

金属-多酚网络的组装、功能特性及其在食品领域中的应用研究进展

焦婷^{1,2}, 王稳航³, 程芸², 张海艳^{1,2}, 张文晖¹, 张红杰^{2,*}

(1.天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457; 2.中国制浆造纸研究院有限公司, 北京 100102;

3.天津科技大学食品科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 多酚与金属离子形成的金属-多酚网络(metal-polyphenol network, MPN)能发挥金属与多酚的协同效应, 既具有金属离子赋予的特定功能, 又具有多酚结构对各种表面的高亲和力, 能吸附在纳米材料和生物界面等多种表面上, 且结构更加稳定。近年来MPN发展迅猛, 在很多领域都得到了广泛的应用。本文首先概述了MPN的组装机制和组装原材料(主要是单宁酸和铁离子), 简要介绍了一步共混沉积法和层层组装法两种组装方法及常见的表征方法, 详细论述了MPN的抗菌性、抗氧化性、吸附性和pH值响应性等特性及其在食品领域的应用等, 并对MPN的未来发展趋势进行了展望。

关键词: 金属-多酚网络; 薄膜; 单宁酸; 铁离子

Construction and Functional Characterization of Metal-Polyphenol Network and Its Application in Food Field: A Review of Recent Literature

JIAO Ting^{1,2}, WANG Wenhong³, CHENG Yun², ZHANG Haiyan^{1,2}, ZHANG Wenhui¹, ZHANG Hongjie^{2,*}

(1. School of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. China National Pulp and Paper Research Institute Co., Ltd., Beijing 100102, China;

3. College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The metal-polyphenol network (MPN) formed by polyphenols and metal ions combines the specific functions of metal ions and high affinity of polyphenol structures to various surfaces synergistically. MPN can be adsorbed on various surfaces such as nanomaterials and biological interfaces, with more stable structure. In recent years, MPN has developed rapidly and been widely used in many fields. This article summarizes the assembly mechanism and components (mainly tannic acid and iron ion) of MPN, and briefly introduces readers to the common assembly methods of one-step blending deposition and layer-by-layer assembly, as well as the common characterization methods. Particularly, the antimicrobial activity, antioxidant effect, adsorptive property and pH response of MPN are discussed, with focus on its application in food field. Finally, this article gives an outlook on future trends in the development of MPN.

Keywords: metal-polyphenol network; film; tannin acid; iron ion

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200814-182

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2022)01-0232-08

引文格式:

焦婷, 王稳航, 程芸, 等. 金属-多酚网络的组装、功能特性及其在食品领域中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(1): 232-239. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200814-182. <http://www.spkx.net.cn>

JIAO Ting, WANG Wenhong, CHENG Yun, et al. Construction and functional characterization of metal-polyphenol network and its application in food field: a review of recent literature[J]. Food Science, 2022, 43(1): 232-239. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200814-182. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2020-08-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31771994)

第一作者简介: 焦婷(1996—)(ORCID: 0000-0003-1378-1830), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能性食品环保包装材料。

E-mail: 838162788@qq.com

*通信作者简介: 张红杰(1976—)(ORCID: 0000-0001-6395-2701), 男, 副教授, 博士, 研究方向为天然植物纤维基食品包装材料。E-mail: hongjiezhang@cnppri.com

多酚广泛存在于自然界的多种植物中,具有抗氧化活性、抗菌活性和pH值响应性等。多酚可与金属离子螯合,通过调控这一现象可用于制备金属-多酚网络(metal-polyphenol network, MPN),进而可以形成不同形状和功能的薄膜或涂层,并应用于药物递送、生物医学、污水净化和食品工业等领域。由于酚类具有的独特性质,基于多酚类化合物制备的MPN受到越来越多的关注。其中由于单宁酸(tannic acid, TA)具有多羟基界面修饰性能^[1],多巴胺(dopamine, DA)具有超强的黏附能力^[2],以TA和DA为代表的植物多酚及其衍生物与金属离子络合制备MPN逐渐成为研究热点。

TA是含有5个共价连接在中心葡萄糖核上的二丙酰酯基的高分子质量水溶性多酚,被美国食品药品监督管理局列为通常认为安全(generally regarded as safe, GRAS)的食品添加剂^[3],可作为功能成分添加到营养保健品中,还可作为抗菌剂添加到食品包装材料中,以延长食品的货架期并提高食品的安全性。TA的多个酚羟基结构赋予其独特的生理活性和化学特性,如两性性^[4]、与多种金属离子发生静电和络合作用和清除自由基等能力(包括清除1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基、2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)阳离子自由基和过氧化氢^[5]等)。DA是贻贝等海洋生物所分泌黏液的重要组成部分,具有很强的黏附性,在有机或无机材料(包括惰性金属、聚合物、陶瓷、氧化物和细胞等^[6])表面均能形成涂层,含邻苯二酚基团的DA类衍生物如聚多巴胺(polydopamine, PDA)同样具有与DA类似的强黏附性^[7],由此发展起来的利用PDA与金属配位形成的MPN涂层已在诸多领域得到应用^[8]。

多酚和金属配位形成的MPN具有多种独特的功能,如抑制细菌生长、呈递药物和去除重金属离子等,因此在生物医药、污水净化和防腐保鲜等方面有着广泛的应用。作为便于调控的功能材料,MPN还可用于固定纳米银离子于反渗透膜上,以达到抑菌效果^[9]。食品工业中,多酚与微量元素(如铁、锌等)可以添加到产品中用于营养强化。

为此,本文根据近些年的相关研究回顾MPN的发展历史,介绍MPN的组装机理、组装机理以及制备方法,阐述MPN的抗菌性、抗氧化性、吸附性能和pH值响应性等功能特性及其在食品领域的潜在应用等,并对MPN未来的发展趋势进行展望,旨在为MPN在食品领域中的应用提供参考。

1 MPN发展历程

20世纪90年代末,复合纳米颗粒得到快速发展,这种颗粒由涂有不同化学成分的外壳和有机或无机内核组成,可应用于药物递送、催化及酶和蛋白质保护等^[10]领域。最常见构建纳米颗粒的方法是层层组装(layer-by-layer assemble, LbL)技术,该技术的基础是带电粒子之间的静电吸引^[11]。然而,这种多层结构的形成大多是在平面底物上进行的(如石英或金),且费时费力(表1),使其应用领域受到一定限制。随着研究的深入,人们发现了一种新型的制备具有网络结构材料的方法——介孔硅(mesoporous silica, MS)复制法。MS是一种具有极大表面积的多孔材料^[12],由于其独特的孔结构,可用于金属和金属氧化物的模板合成。但是MS的尺寸、形状和孔隙率等受模板的限制,且颗粒较小时容易发生聚集,商业可用的MS模板较少,使其应用存在一定的局限。若能制备出尺寸、形态和孔隙率等均可调的MS模板,将在生物催化、分离和药物递送中发挥更大的作用。

表1 组装纳米粒子的主要方法

Table 1 Major methods of assembling nanoparticles

方法	制备过程	优势	面临的问题
LbL	互补材料在粒子模板上顺序沉积	制备简单、非常通用	费时、费力、难以规模化
MS复制	聚合物渗透进MS颗粒模板	从模板中制备粒子很容易、MS模板合成的方法较多	需要MS合成的技术(很少有商业可用的MS模板)
MPN构建	在底物表面形成网络结构	快速、简单、多酚和金属的选择较多	可供参考的文献较少

在前两种方法的基础上,墨尔本大学的Ejima等^[13]在2013年首次利用天然多酚和铁离子(Fe^{3+})的底物表面快速形成多功能MPN涂层,即金属离子和多酚通过配位键络合而成的超分子网络结构。其中金属离子一般为 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Ag^{+} 等过渡元素或镧系金属元素离子,多酚结构物质包括TA、表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)、DA、PDA和阿魏酸等。MPN的形成是由多酚的吸附和pH值依赖的多价配位键引导的,结合了金属离子赋予的特定功能及多酚类物质对各种表面的高亲和力^[14]。当有界面存在时,MPN可以在界面上形成纳米涂层薄膜^[4]。近些年MPN的发展非常迅猛,由于其制备过程简便快速、绿色环保,金属离子和多酚物质的可选择性多^[15],近年来MPN开始作为一种多功能的表面涂层材料,广泛应用于制备薄膜、微胶囊和凝胶^[5]等,还可以用于固定金属纳米粒子于薄膜表面^[12]以及对薄膜进行表面功能化改性。由于其具有抑制微生物生长、清除自由基和阻隔紫外线等功能,且细胞毒性低^[16],在食品工业领域也具有很大的发展潜力。

2 MPN的组装

2.1 MPN的组装机制

MPN的组装主要基于邻苯二酚基团与作为交联单元的金属离子之间的配位键的pH值依赖性^[17]。酚类化合物中存在的邻苯二酚或没食子酰基团为金属离子的螯合提供了结合位点^[18]。因此,含没食子酰基团的TA等多酚类物质可以与 Fe^{3+} 等金属离子形成高度稳定的络合物^[19-20]。根据pH值的不同,可以形成单络合物、双络合物或三络合物^[21]。在pH值一定时,络合物的性质主要取决于多酚的浓度及其电离度^[22]。多酚中两个相邻的酚羟基能以氧负离子的形式与金属离子络合形成稳定的五元环螯合物,邻苯三酚结构中的第三个酚羟基虽然没有参与络合,但可以促进另外两个酚羟基的解离,从而有助于络合物的形成及稳定^[23],其中,高氧化态的金属离子与多酚形成的配位网络更加稳定^[24]。

2.2 MPN的原材料

MPN由多酚类物质和金属离子通过螯合作用组装而成,酚类化合物在自然界中分布广泛,是植物重要的次级代谢产物^[25]。具有多酚结构的物质主要包括TA、DA、PDA和EGCG等^[26],它们被用作MPN合成的基础材料。构成MPN的原料种类如表2所示,其中金属离子主要包括 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ti^{4+} 和 Ag^{+} 等。目前的研究主要集中在使用DA和TA合成MPN。

表2 构成MPN的不同种类金属或多酚的优缺点及应用范围
Table 2 Advantages, disadvantages and application scope of metals and polyphenols used to assemble MPN

原料	优点	缺点	应用范围
Fe^{3+}	来源广泛、获取方便,对人体无毒副作用	—	多领域广泛应用
Al^{3+}	来源广泛、价格低廉	可能产生可迁移性 Al^{3+} ,对人体有害	应用较少
Ti^{4+}	生物相容性好	价格昂贵	医学领域应用较多
Ce^{4+}	抗菌效果好	价格昂贵、不易获得	新型仿生抗菌涂层
TA	制备简单、来源广泛	—	应用范围广泛
PDA	在各种材料的表面迅速成膜,黏附性极强	—	较难改性的材料表面

注:—未见报道。

2.2.1 TA和 Fe^{3+} 配位形成MPN

TA是自然界中最容易获得的多酚之一,和许多其他多酚一样,金属螯合性是TA的一个显著特征,在此基础上,它可以作为金属离子配位的多齿配体^[27]。TA与 Fe^{3+} 络合形成的MPN材料具有孔径和比表面积大的特性^[17]。

Fe^{3+} 和TA可以在不同形状及不同尺寸的底物表面进行组装,得到二维或三维结构的TA- Fe^{3+} 网络结构^[28]。当有模板存在时, Fe^{3+} 和TA可以在模板表面自组装形成一层TA- Fe^{3+} 涂层,去除模板后得到胶囊状的TA- Fe^{3+} 复合物^[29]。因为 Fe^{3+} 具有来源广泛、获取方便和对人体无毒副作用等

特点,相比其他金属, Fe^{3+} 在制备MPN方面拥有更广泛的应用。TA- Fe^{3+} 可以根据底物形状的不同制成粒子状、胶囊状或平面状^[20]MPN。

2.2.2 TA和其他金属配位形成MPN

TA与 Fe^{3+} 发生配位反应构成MPN的报道较多,除此之外,TA还能和 Ce^{4+} 、 Ti^{4+} 和 Cu^{2+} 等金属离子络合制备MPN。

医疗器械表面易黏附微生物而形成生物膜,极易增加感染风险甚至危及生命,传统抗菌方法存在固有缺陷,TA- Ce^{4+} 新型仿生抗菌涂层可用于抗细菌黏附和生物膜的形成^[30]。金属离子的氧化态越高,配位网络越稳定,由此得到的氧化态和电荷更高的TA- Ti^{4+} 网络比TA- Fe^{3+} 网络结构更稳定^[31]。

2.2.3 DA与金属配位形成MPN

与TA类似,DA也具有邻苯二酚基团,因此也能在各种底物表面形成MPN涂层,但与TA通过配位键驱动形成MPN不同,DA是通过氧化自聚合作用形成MPN^[32]。含邻苯二酚基团且与DA结构相似的DA类衍生物^[33]PDA同样可以与金属或金属氧化物^[34]螯合形成MPN。

海洋生物贻贝通过其足腺分泌的具有超强黏附性能的蛋白质,即使在海水这种潮湿环境中也能牢固黏附在各种材料的表面^[7]。受此黏附蛋白的启发,研究人员发现PDA具有类似于贻贝黏附蛋白的结构和超强黏附性能。在碱性条件下,PDA可在各种材料的表面迅速成膜,其中含有大量亲水的羟基和氨基官能团,可提高材料表面的亲水性和化学多功能性^[35]。此外,由于PDA具有良好的生物相容性,在生物材料表面改性中也有较多的应用,例如,将DA- Cu^{2+} 应用于体外医疗设备,使其具有协同抗炎症、抗菌和抗血栓的功能^[36]。

2.3 MPN的制备方法

通常,组装MPN可以采取LbL^[23,37-38]和一步共混沉积法^[13]两种方式进行。所采取的组装方式不同,MPN的结构和理化性质(如渗透性、硬度和可降解性)等存在显著差异^[4]。以TA和 Fe^{3+} 为原材料分别采取一步共混沉积法和LbL法制备薄膜结构,虽然制备MPN的原材料相同,但MPN的微观结构、金属离子分布情况及其理化性质均存在明显不同。

2.3.1 LbL法组装MPN

LbL法中,过量的TA分子首先吸附到模板的表面,然后反复水洗除去游离的TA分子,再加入过量的 Fe^{3+} ,通过反复水洗除去未吸附的游离TA分子和 Fe^{3+} ,这样交替加入过量的TA分子和 Fe^{3+} ^[39-40],最终完成LbL过程^[41]。LbL法制得的膜分子质量和杨氏模量较小,耗时较长,一般需要数小时。相比于一步共混沉积法,LbL法可以通过控制循环时间而很好地控制涂层的厚度,但一步共混沉积法制备简单、耗时较短的特性使其比LbL法的应用范围更广。

2.3.2 一步共混沉积法组装MPN

一步共混沉积法就是将所有原料混合在一起,然后通过配位作用或氧化自组装作用制得MPN。一步共混沉积法具有操作简单、快速、杨氏模量高的优点,一般只需几秒即可完成,但制得的膜较厚,分子质量较大。该方法是一种通用的涂层方法,既适用于胶囊状MPN的形成,也适用于平面状MPN的组装。相比于LbL法,一步共混沉积法为材料表面的修饰提供了一种更简便、快捷且普适的方法。

2.4 MPN的表征方法

MPN涂层作为薄膜材料的一种,其自身结构的相关特性对其应用有着非常重要的影响,包括厚度、机械强度、透光率、化学组成和微观形貌等,因此用合适的手段对膜进行表征,对于更好地发挥膜的作用十分重要。紫外-可见分光光度计和拉曼光谱可以用来探测分子水平上金属和多酚之间的反应,包括单络合物到三络合物存在形式的相对变化、金属-多酚配位形式和键长。X射线光电子能谱能够用来确定金属-多酚的化学计量数和金属离子在最终膜或胶囊上的氧化状态^[11]。表征MPN涂层相关性质的常用方法如表3所示。

表3 MPN常用的表征方法

Table 3 Common characterization methods for MPN

检测指标	表征方法
微观形貌	扫描电子显微镜
化学结构	傅里叶变换红外光谱
元素分布	能量色散X射线光谱
热稳定性	热重分析
机械强度	断裂延伸率和拉伸强度
对水的阻隔能力	水蒸气透过率
对氧气的阻隔能力	氧气透过率
对紫外线的阻隔能力	紫外-可见光谱
抗氧化性	对DPPH自由基的清除能力
抑菌性	抑菌圈直径

3 MPN的功能特性

MPN不仅保留了多酚和金属离子单独存在时的性质,如抗菌性、抗氧化性和金属离子螯合性等,还具有一些新的性质,如pH值响应性、各种表面的通用黏附性和抗蛋白吸附及抗生物膜的形成等。

3.1 MPN的抗菌性

TA具有抗菌功能,其抗菌活性可以通过多种途径发挥作用,如破坏细胞膜的稳定性、渗透细胞膜或抑制酶活性。TA的这种抗菌模式可以避免微生物产生耐药性,使得TA具有成为新型抗生素的潜力。MPN不仅对单个细菌有抑制作用,在防止细菌形成菌落方面也具有较好的效果。

以大肠杆菌作为革兰氏阴性菌的代表,枯草芽孢杆菌作为革兰氏阳性菌的代表,对MPN进行抗菌性

实验发现,MPN对革兰氏阴性菌和阳性菌均具有明显的抑制作用,对于革兰氏阳性菌还有促进血浆凝固的功能^[9],所以对革兰氏阳性菌的抑制效果比对革兰氏阴性菌更强。将纳米银离子固定到MPN改性的PEI膜上可进一步提高其抗菌性。MPN不仅能抑制细菌生长,还能防止细菌黏附。研究发现,未经处理的底物表面有大量细菌黏附^[32];仅使用TA涂层的底物与未处理底物类似,依然有大量细菌黏附;而用TA-Fe³⁺涂层后的底物,抗菌性显著增强,主要是由于表面亲水性基团的大量增加而提高了表面润湿性。与TA-Fe³⁺涂层的底物相比,涂有TA-Ce⁴⁺底物表面的抗细菌性能更强,这是由于亲水性基团数量进一步增加和表面Ce⁴⁺离子的引入。进一步研究表明,MPN涂层对底物表面的改性是抗细菌黏附作用的结果,而不是杀菌作用。

当细菌在材料表面黏附过多时会形成菌落,进而形成生物膜,生物膜是耐抗生素的,它的形成为细胞在恶劣环境中生存提供了保护^[42],但对材料是有害的。TA的没食子酰基团是使材料表面具备抗细菌黏附性能的关键因素,其作用机制是通过氢键、静电作用和疏水相互作用与蛋白质发生反应^[43]。以大肠杆菌为代表的革兰氏阴性菌和以金黄色葡萄球菌为代表的革兰氏阳性菌在未经任何处理的纯苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer, SEBS)表面大量繁殖并积累,形成大量生物膜,而具有TA-Ce⁴⁺涂层的SEBS表面没有明显的生物膜形成。说明TA-Ce⁴⁺络合物具有抗细菌黏附的作用,进一步可防止生物膜的形成。

3.2 MPN的抗氧化性

TA含有大量的酚羟基,其中一个酚羟基用来和Fe³⁺络合,形成稳定的MPN结构,其余的酚羟基可使MPN具有抗氧化能力,用MPN涂层改性纳米纤维素膜或纳米颗粒等底物,可使底物也具有抗氧化能力。将MPN膜加入到DPPH溶液中后,在515 nm波长处DPPH自由基的特征吸收峰明显下降^[44],说明MPN膜具有清除DPPH自由基的能力。

MPN涂层的抗氧化性可以通过对DPPH自由基的清除能力来判断,通过分析DPPH自由基在515 nm波长处的吸光度降低与否,或通过观察在抗氧化物存在下,DPPH溶液是否从紫色变成黄色,从直观上较为粗略地判断其抗氧化能力。在MPN与DPPH自由基发生反应的过程中,MPN将DPPH还原成DPPH-H。强酸性条件下,MPN对DPPH自由基的清除率较高,超过90%^[45],随着pH值的升高,抗氧化性逐渐下降,当pH值增加至9,清除率只有10%~20%。由此可见,MPN在酸性条件下有较强的抗氧化能力。

3.3 MPN的吸附性能

3.3.1 MPN吸附金属离子的能力

利用TA和Zr离子通过物理交联形成MPN络合物可作为一种吸附体系,吸收水体中的多种重金属污染物。该吸附体系具有较高的吸附性能,且制备简单快速、成本低廉,具有稳定性高、吸附容量大、吸附效率高、易再生等特点。能有效去除28种金属离子,去除率超过99%^[46],该体系可作为涂层、薄膜或湿凝胶捕获金属离子,吸附剂和捕获的金属离子均可再生或直接用作复合催化剂。

MPN能吸附包括贵金属、有毒金属、过渡金属和稀土金属在内的28种金属离子,去除率高达99%,这种高去除率可能是由于在较高的pH值下TA具有较高的去质子化状态,有利于配位相互作用^[46]。MPN体系的广谱金属离子捕获能力可以归因于体系中丰富的邻苯二酚和没食子酰基团形成的金属螯合或氧化还原配合物。吸附动力学实验进一步表明,MPN对金属离子的吸附符合Langmuir吸附模型^[46]。

3.3.2 MPN在底物表面的吸附能力

MPN可在几乎任何材料表面形成一层浅棕或浅蓝色涂层,包括玻璃^[47]、硅片、金片等无机材料, TiO₂、SiO₂^[48]等氧化物,聚碳酸酯、聚四氟乙烯、聚醚醚酮和聚苯乙烯等高分子有机聚合物材料以及酵母^[49]等活细胞表面。即使是极低表面能的超疏水表面,MPN也能对其进行改性。在固体和液体界面上通过邻苯二酚和氨基基团的协同盐置换^[50]是MPN在各种材料表面均能表现出涂层能力的重要机理之一。此外,根据材料表面化学性质的不同,MPN与底物的结合机制也不同,如配位作用、静电相互作用、 π - π 反应、氢键和共价反应^[51-54]。与LbL方法相比,MPN方法不需要进行复杂的表面处理,也不需要涂层沉积之前对底物进行彻底清洗,因此更简便高效。

3.4 MPN的pH值响应性

MPN在不同pH值条件下形成的络合物形式不同,当pH<2时,主要以单络合物形式存在;当pH值在3~6时,主要以双络合物形式存在;当pH>7时,主要以三络合物的形式存在。另一方面,在碱性条件下,MPN的三络合物结构稳定,而在低pH值条件下,多酚分子上大多数酚羟基被质子化^[23],从而形成了质子氢和金属离子之间的竞争螯合,导致MPN结构不稳定甚至解体,这种特性使得MPN在作为药物载体时有巨大的优势。

MPN溶液的颜色也随着pH值的不同而发生变化,当pH值从1.0变化到8.4时,溶液的颜色从无色到蓝色,然后再到红色。这种颜色的变化归因于单、双、三络合物之间的转变^[55]。在pH 1.0时,由于所有的羟基全部质子化,络合物完全分解成单络合状态。随着pH值的增加,质子化的羟基数量逐渐减少,导致配位键的恢复。当pH值达到7.4时,可以完全恢复三络合物状态。

在不同pH值下MPN对药物的释放行为存在显著差异,在较低的pH值条件下,药物释放效率较高。另外,通过透射电子显微镜图像可以明显观察到pH值对MPN胶囊形态的影响。在pH 7.4时,药物颗粒完整,MPN胶囊将颗粒包裹得很好,而在pH 5.2时,可以观察到胶囊中残留的颗粒较少,因为胶囊开始解体,释放出了部分药物颗粒。MPN在中性pH值下的稳定性可以在药物递送过程中保护药物,药物被靶细胞内吞并到达溶酶体后,溶酶体内的酸性环境会促进药物的释放。MPN具有的这种在中性pH值环境中稳定,在较低pH值条件下可控释放的pH值响应性,使其成为一种具有良好应用前景的药物载体。

4 MPN在食品领域的应用

MPN作为一种新型材料,取材方便、组装简单、功能各异,在多个工业领域(包括食品领域)均具有广泛的应用,主要包括活性功能物质缓释、食品贮藏与保鲜、食品加工设备抑菌和食品工业废水处理等。

4.1 MPN在活性物质缓释方面的应用

许多药物或生物大分子都需要利用一定的手段将其包裹起来,或负载到载体上,才能更好地发挥作用。将MPN制成胶囊应用于药物缓释或营养物质递送是MPN最常见的应用之一。MPN胶囊含有的酚羟基具有高的表面结合能力和金属螯合能力,可以在碱性条件下快速组装,在生理酸性条件下分解并释放包裹的内容物。MPN由于其良好的生物相容性和pH值响应性,在活性物质缓释应用方面十分具有潜力。目前,已证明MPN在药物的表面包覆可以实现药物的缓释和靶向释放,特别是抗肿瘤药物,在呈酸性的肿瘤组织中MPN逐渐降解从而释放出药物。同时MPN可以直接包覆在纳米药物的表面,使得载药量大大提高^[40]。

4.2 MPN在食品贮藏与保鲜方面的应用

可食膜是一种重要的食品保鲜技术,其包覆食品可以隔绝外界环境,延长食品货架期,延缓采后品质下降。以TA-Fe³⁺络合物为例,其作为可食膜既可以补充人体所需的微量元素铁,又具备TA的抗菌、抗氧化和抗病毒等功能。

使用喷雾法将MPN溶液喷涂在橘子和草莓表面,形成MPN涂层,具有延长食品货架期的作用,同时,涂层中的多酚类物质可从薄膜基质释放到包装食品中,进而在食品贮存过程中提供持续的抗氧化和抗菌活性^[56]。在25℃的环境条件下,经过MPN涂层处理的橘子在14 d内保持完好,未经过MPN涂层的橘子则完全腐烂,表面布满绿色的霉菌^[57]。对全部受试橘子进行统计研究,在25℃存放28 d后,未经MPN涂层处理的橘子有27%发生

腐烂,而经过MPN涂层处理的橘子没有腐烂。经感官评价可发现,喷雾涂层处理没有改变草莓的口感和质地。在室温(25℃)和相对湿度32%~45%条件下,将草莓放在聚苯乙烯泡沫盒中贮藏58 h后,可以观察到未经MPN涂层的草莓已发生腐烂,但经MPN涂层处理的草莓完好无损。其中经MPN涂层处理的草莓中有56.3%是可食用的,而未经MPN涂层过的草莓中只有6.3%可食用。总体来说,经MPN涂层处理的橘子和草莓腐烂的数量明显少于未经MPN涂层的,可食用的数量更多。该方法可推广到其他果蔬,为食品保鲜领域提供新思路。

4.3 MPN在食品加工过程中的应用

4.3.1 MPN用于食品加工设备表面的抑菌

由于食品加工过程和环境具有复杂性,如在食品配料与制作、食品灌装与包装的过程中存在诸多可能引发微生物污染的因素。因此,食品加工设备的抑菌工作对于保证食品安全尤为重要。关于细菌形成生物膜的研究近20多年逐渐受到一些学者的重视,但研究范围主要集中在医学领域。食品领域中,直至最近几年,乳品和肉品行业才出现了关于细菌生物膜的相关报道。微生物在各个加工环节都有可能形成生物膜,易造成交叉污染和加工后污染,从而引起食品安全问题。

食品加工设备表面形成生物膜的主要菌种为金黄色葡萄球菌,属革兰氏阳性菌,MPN具有广谱抑菌性,但对革兰氏阳性菌的抑制作用更强^[45],因此适合作为食品加工设备表面的抑菌涂层。

相较于传统的杀菌消毒方法,MPN涂层更加绿色环保,不会对操作人员、设备和周围环境产生不良影响。由于MPN在各种表面均具有强黏附性,因此可使用喷雾涂层的方式将MPN涂覆于设备表面,以抑制细菌黏附和繁殖。涂层厚度受喷雾循环次数、组装MPN的原材料种类、pH值、溶剂种类、多酚与金属的比例和浓度的影响^[57]。MPN具有制备方法简单、效率高的优点,且不受设备形状的限制,在食品设备与器具表面抑菌处理方面具有巨大的发展前景。但目前鲜见其具体应用,应进一步加大研究力度,以推动其商业化发展。

4.3.2 MPN用于食品工业废水处理

食品加工产生的废水中存在微生物、糖类、蛋白质等,通常易腐败,且含有大量有机物和悬浮物,化学需氧量和生物需氧量较高^[58]。膜处理技术是废水处理的方法之一,通常简单高效,还可将食品工业废水中的糖、蛋白质等有用物质回收再利用^[59],因此该技术与传统废水处理技术相比有良好的前景和优势。但膜处理技术目前仍存在易污染、费用高等问题,利用MPN涂层改性废水滤膜具有低成本、低污染的特点^[60],可以应用于食品工业废水处理。

Kim等^[61]首次将TA和Fe³⁺形成的MPN涂层应用于废水滤膜。MPN中的儿茶酚和五倍子醇基团增加了废水滤膜的性能,如防止蛋白质、油和微生物的污染,以及抗菌和去除重金属离子。加入了TA-Fe³⁺涂层的废水滤膜,水通量比原始聚醚砜膜提高了2倍左右,铜绿假单胞菌细胞黏附和存活细胞数量减少了近一半。MPN还能有效去除废水中的NH₄⁺和NO₂⁻,加入TA-Fe³⁺后,NH₄⁺和NO₂⁻的去除率明显提高^[62]。由此可见,MPN涂层对于阳离子和阴离子氮污染物均具有较好的去除效率,能够有效解决食品工业废水处理中的脱氮问题。

5 结 语

本文综述了近年来MPN的组装、功能特性及其在食品领域的研究进展。虽然这种方法还处于起步阶段,但已经有各种各样的底物(包括高分子材料、石墨烯、纳米材料、金纳米粒子、酵母、哺乳动物细胞、牙齿等)使用MPN涂层来赋予其更多的性能^[62]。

MPN在很多领域都展现了独特的应用前景,其应用目前主要集中在生物医学和药物递送领域。MPN在药物递送领域具有的显著优势提示也可将其作为功能活性因子缓释运载体,包裹各种微营养成分和活性物质以用于营养强化与功能提升,在保持功能物质的活性的同时又可以更精准地在不同部位发挥作用。同时,由于植物多酚具有显著的抗氧化性和抑菌性,且来源安全,因此在食品表面涂覆MPN涂层用于保鲜将是未来食品贮藏与保鲜及包装领域的创新性研究之一。其既可以以喷雾的方式将MPN溶液喷涂在果蔬的表面,直接在果蔬表面形成一层具有保鲜作用的保护膜,也可以将MPN作为涂层涂覆于现有的膜材料表面(如使用MPN功能化改性纳米纤维素膜,增加纤维素肠衣的抗菌性和抗氧化性)。此外,相较于传统食品设备消毒的方法,在加工设备表面喷雾涂覆一层MPN膜,可以有效防止细菌黏附,进而防止生物膜形成,该方法简便高效、绿色环保,且不会对加工人员及食品产生毒害作用,也为食品设备消毒提供了新方法。

目前MPN涂层的底物主要是合成高分子聚合物,而在天然生物高分子聚合物表面的涂层鲜有涉及,合成高分子材料易造成环境污染,因此将MPN作为涂层涂覆于天然生物聚合物表面,以更好地适应食品领域的要求将成为未来的重要研究方向之一。为此,随着对MPN结构研究的不断深入,利用MPN涂层的高通用性与模板介导的方法结合,筛选酚类配体,进行多功能响应薄膜材料的开发,不断改进材料性能,拓展应用范围,MPN或将在营养运载与控释、保鲜与储藏、绿色包装、设备清洁等领域发挥越来越重要的作用。

参考文献:

- [1] MAERTEN C, LOPEZ L, LUPATTELLI P, et al. Electrotriggered confined self-assembly of metal-polyphenol nanocoatings using a morphogenic approach[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(22): 9668-9679. DOI:10.1021/acs.chemmater.7b03349.
- [2] SEDÓ J, SAIZ-POSEU J, BUSQUÉ F, et al. Catechol-based biomimetic functional materials[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(5): 653-701. DOI:10.1002/adma.201202343.
- [3] EJIMA H, RICHARDSON J J, CARUSO F. Metal-phenolic networks as a versatile platform to engineer nanomaterials and biointerfaces[J]. *Nano Today*, 2017, 12: 136-148. DOI:10.1016/j.nantod.2016.12.012.
- [4] GUO J L, SUMA T, RICHARDSON J J, et al. Modular assembly of biomaterials using polyphenols as building blocks[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2019, 5(11): 5578-5596. DOI:10.1021/acsbiomaterials.8b01507.
- [5] GÜLÇİN İ, HUYUT Z, ELMASTAŞ M, et al. Radical scavenging and antioxidant activity of tannic acid[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2010, 3(1): 43-53. DOI:10.1016/j.arabjc.2009.12.008.
- [6] LYNCE M E, VAN DER WESTEN R, POSTMA A, et al. Polydopamine: a nature-inspired polymer coating for biomedical science[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(12): 4916-4928. DOI:10.1039/c1nr10969c.
- [7] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318: 426-430. DOI:10.1126/science.1147241.
- [8] ZHAO X T, ZHANG R N, LIU Y N, et al. Antifouling membrane surface construction: chemistry plays a critical role[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551: 145-171. DOI:10.1016/j.memsci.2018.01.039.
- [9] DONG C X, WANG Z, WU J H, et al. A green strategy to immobilize silver nanoparticles onto reverse osmosis membrane for enhanced anti-biofouling property[J]. *Desalination*, 2017, 401: 32-41. DOI:10.1016/j.desal.2016.06.034.
- [10] WANG L, BJÖRNMALM M, HAO J C, et al. Nanoengineering of soft polymer particles for exploring bio-nano interactions[M]// CONDE J. *Handbook of nanomaterials for cancer theranostics*. Amsterdam: Elsevier, 2018: 393-419. DOI:10.1016/B978-0-12-813339-2.00013-X.
- [11] BJÖRNMALM M, CUI J W, BERTLEFF-ZIESCHANG N, et al. Nanoengineering particles through template assembly[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(1): 289-306. DOI:10.1021/acs.chemmater.6b02848.
- [12] WANG Y J, YU A M, CARUSO F. Nanoporous polyelectrolyte spheres prepared by sequentially coating sacrificial mesoporous silica spheres[J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 44(19): 2888-2892. DOI:10.1002/anie.200462135.
- [13] EJIMA H, RICHARDSON J J, LIANG K, et al. One-step assembly of coordination complexes for versatile film and particle engineering[J]. *Science*, 2013, 341: 154-157. DOI:10.1126/science.1237265.
- [14] LIANG H S, ZHOU B, WU D, et al. Supramolecular design and applications of polyphenol-based architecture: a review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 272: 102019. DOI:10.1016/j.cis.2019.102019.
- [15] RAHIM M A, BJÖRNMALM M, SUMA T, et al. Metal-phenolic supramolecular gelation[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55: 14007-14011. DOI:10.1002/anie.201608413.
- [16] LI B X, WANG W C, ZHANG P X, et al. Using coordination assembly as the microencapsulation strategy to promote the efficacy and environmental safety of pyraclostrobin[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(29): 1701841. DOI:10.1002/adfm.201701841.
- [17] XU L Q, NEOH K G, KANG E T, et al. Natural polyphenols as versatile platforms for material engineering and surface functionalization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 87: 165-196. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2018.08.005.
- [18] FAURE E, FALENTIN-DAUDRE C, JEROME C, et al. Catechols as versatile platforms in polymer chemistry[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(1): 236-270. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2012.06.004.
- [19] RAHIM M A, EJIMA H, CHO K L, et al. Coordination-driven multistep assembly of metal-polyphenol films and capsules[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(4): 1645-1653. DOI:10.1021/cm403903m.
- [20] YUN G, RICHARDSON J J, BIVIANO M, et al. Tuning the mechanical behavior of metal-phenolic networks through building block composition[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 6404-6410. DOI:10.1021/acsami.8b19988.
- [21] YUN G, BESFORD Q A, JOHNSTON S T, et al. Self-assembly of nano-to macroscopic metal-phenolic materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(16): 5750-5758. DOI:10.1021/acs.chemmater.8b02616.
- [22] PARK T, KIM W I, KIM J B, et al. Salt-induced, continuous deposition of supramolecular iron(III)-tannic acid complex[J]. *Langmuir*, 2018, 34(41): 12318-12323. DOI:10.1021/acs.langmuir.8b02686.
- [23] YANG W Q, SOUSA A M M, FAN X T, et al. Electrospun ultra-fine cellulose acetate fibrous mats containing tannic acid-Fe³⁺ complexes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1173-1179. DOI:10.1016/j.carbpol.2016.10.078.
- [24] SON H Y, KOO B I, LEE J B, et al. Tannin-titanium oxide multilayer as a photochemically suppressed ultraviolet filter[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(32): 27344-27354. DOI:10.1021/acsami.8b09200.
- [25] REITZER F, ALLAIS M, BALL V, et al. Polyphenols at interfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 257: 31-41. DOI:10.1016/j.cis.2018.06.001.
- [26] RAHIM M A, KRISTUFEK S L, PAN S J, et al. Phenolic building blocks for the assembly of functional materials[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(7): 1904-1927. DOI:10.1002/anie.201807804.
- [27] ZENG T, ZHANG X L, GUO Y Y, et al. Enhanced catalytic application of Au@polyphenol-metal nanocomposites synthesized by a facile and green method[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 36(2): 14807-14811. DOI:10.1039/c4ta02831g.
- [28] XIAO F X, PAGLIARO M, XU Y J, et al. Layer-by-layer assembly of versatile nanoarchitectures with diverse dimensionality: a new perspective for rational construction of multilayer assemblies[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(11): 3088-3121. DOI:10.1039/C5CS00781J.
- [29] RAHIM M A, BJÖRNMALM M, BERTLEFF-ZIESCHANG N, et al. Multiligand metal-phenolic assembly from green tea infusions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7632-7639. DOI:10.1021/acsami.7b09237.
- [30] JIANG R J, YAN S J, TIAN L M, et al. A biomimetic surface for infection-resistance through assembly of metal-phenolic networks[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(5): 576-583. DOI:10.1007/s10118-018-2032-z.
- [31] ZHAO X T, JIA N, CHENG L J, et al. Metal-polyphenol coordination networks: towards engineering of antifouling hybrid membranes via *in situ* assembly[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 435-446. DOI:10.1016/j.memsci.2018.06.014.

- [32] DING Y H, FLOREN M, TAN W. Mussel-inspired polydopamine for bio-surface functionalization[J]. *Biosurface and Biotribology*, 2016, 2(4): 121-136. DOI:10.1016/j.bsbt.2016.11.001.
- [33] LIU Y L, AI K L, LU L H. Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(9): 5057-5115. DOI:10.1021/cr400407a.
- [34] 徐又一, 蒋金泓, 朱利平, 等. 多巴胺的自聚-附着行为与膜表面功能化[J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(3): 32-38. DOI:10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2011.03.007.
- [35] RYU J H, MESSERSMITH P B, LEE H. Polydopamine surface chemistry: a decade of discovery[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7523-7540. DOI:10.1021/acsami.7b19865.
- [36] LI X Y, GAO P, TAN J Y, et al. Assembly of metal-phenolic/catecholamine networks for synergistically anti-inflammatory, antimicrobial and anticoagulant coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(47): 40844-40853. DOI:10.1021/acsami.8b14409.
- [37] RINGWALD C, BALL V. Layer-by-layer deposition of tannic acid and Fe^{3+} cations is of electrostatic nature but almost ionic strength independent at pH 5[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 450: 119-126. DOI:10.1016/j.jcis.2015.03.009.
- [38] KIM S, KIM D S, KANG S M. Reversible layer-by-layer deposition on solid substrates inspired by mussel byssus cuticle[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2014, 9(1): 63-66. DOI:10.1002/asia.201301291.
- [39] PING Y, GUO J L, EJIMA H, et al. pH-responsive capsules engineered from metal-phenolic networks for anticancer drug delivery[J]. *Small*, 2015, 11(17): 2032-2036. DOI:10.1002/sml.201403343.
- [40] JU Y, CUI J W, MÜLLNER M, et al. Engineering low-fouling and pH-degradable capsules through the assembly of metal-phenolic networks[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(3): 807-814. DOI:10.1021/bm5017139.
- [41] EJIMA H, RICHARDSON J J, CARUSO F. Phenolic film engineering for template-mediated microcapsule preparation[J]. *Polymer Journal*, 2014, 46(8): 452-459. DOI:10.1038/pj.2014.32.
- [42] FLEMMING H C, WINGENDER J, SZEWCZYK U, et al. Biofilms: an emergent form of bacterial life[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2016, 14(9): 563-575. DOI:10.1038/nrmicro.2016.94.
- [43] CANO A, ANDRES M, CHIRALT A, et al. Use of tannins to enhance the functional properties of protein based films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105443. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105443.
- [44] LIN G, RAHIM M A, LEEMING M G, et al. Selective metal-phenolic assembly from complex multicomponent mixtures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(19): 17714-17721. DOI:10.1021/acsami.9b04195.
- [45] QIN Y, WANG J P, QIU C, et al. Self-assembly of metal-phenolic networks as functional coatings for preparation of antioxidant, antimicrobial, and pH-sensitive-modified starch nanoparticles[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(20): 17379-17389. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b04332.
- [46] RAHIM M A, LIN G, TOMANIN P P, et al. Self-assembly of a metal-phenolic sorbent for broad-spectrum metal sequestration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(3): 3746-3754. DOI:10.1021/acsami.9b19097.
- [47] 张培斌, 唐安琪, 路景驭, 等. 基于贻贝仿生化学的分离功能材料[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(1): 1-14. DOI:10.14133/j.cnki.1008-9357.2017.01.001.
- [48] BARRETT D G, SILEIKA T S, MESSERSMITH P B. Molecular diversity in phenolic and polyphenolic precursors of tannin-inspired nanocoatings[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(55): 7265-7268. DOI:10.1039/c4cc02961e.
- [49] PARK J H, KIM K, LEE J, et al. A cytoprotective and degradable metal-polyphenol nanoshell for single-cell encapsulation[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53: 12628-12633. DOI:10.1002/anie.201405905.
- [50] YOU I, LEE T G, NAM Y S, et al. Fabrication of a micro-omnifluidic device by omniphilic/omniphobic patterning on nanostructured surfaces[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9016-9024. DOI:10.1021/nn502226.
- [51] MAIER G P, RAPP M V, WAITE J H, et al. Adaptive synergy between catechol and lysine promotes wet adhesion by surface salt displacement[J]. *Science*, 2015, 349: 628-632. DOI:10.1126/science.aab0556.
- [52] YANG J, STUART M A C, KAMPERMAN M. Jack of all trades: versatile catechol crosslinking mechanisms[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(24): 8271-8298. DOI:10.1039/C4CS00185K.
- [53] YU J, KAN Y J, RAPP M, et al. Adaptive hydrophobic and hydrophilic interactions of mussel foot proteins with organic thin films[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(39): 15680-15685. DOI:10.1073/pnas.1315015110.
- [54] MIAN S A, YANG L M, SAHA L C, et al. A fundamental understanding of catechol and water adsorption on a hydrophilic silica surface: exploring the underwater adhesion mechanism of mussels on an atomic scale[J]. *Langmuir*, 2014, 30(23): 6906-6914. DOI:10.1021/la500800f.
- [55] ANDERSON T H, YU J, ESTRADA A, et al. The contribution of DOPA to substrate-peptide adhesion and internal cohesion of mussel-inspired synthetic peptide films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(23): 4196-4205. DOI:10.1002/adfm.201000932.
- [56] HUANG H, LI P, LIU C L, et al. pH-responsive nanodrug encapsulated by tannic acid complex for controlled drug delivery[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(5): 2829-2835. DOI:10.1039/C6RA26936B.
- [57] PARK J H, CHOI S, MOON H C, et al. Antimicrobial spray nanocoating of supramolecular Fe(III) -tannic acid metal-organic coordination complex: applications to shoe insoles and fruits[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 6980-6987. DOI:10.1038/s41598-017-07257-x.
- [58] ZHONG Q Z, PAN S J, RAHIM M A, et al. Spray assembly of metal-phenolic networks: formation, growth, and applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(39): 33721-33729. DOI:10.1021/acsami.8b13589.
- [59] 吴丹, 王亚军, 侯式娟, 等. 物化处理食品工业废水的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(6): 364-367; 400. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.06.061.
- [60] YOU F J, XU Y C, YANG X B, et al. Bio-inspired Ni^{2+} -polyphenol hydrophilic network to achieve unconventional high-flux nanofiltration membranes for environmental remediation[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(45): 6128-6131. DOI:10.1039/C7CC02411H.
- [61] KIM H J, KIM D G, YOON H, et al. Polyphenol/ Fe^{III} complex coated membranes having multifunctional properties prepared by a one-step fast assembly[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(14): 1500298. DOI:10.1002/admi.201500298.
- [62] RICHARDSON J J, CUI J W, BJÖRNMALM M, et al. Innovation in layer-by-layer assembly[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(23): 14828-14867. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00627.