



\* 文章编号:2096-398X(2020)06-0124-09

# 膨润土在传统领域及抗菌材料中的应用研究进展

林 涛, 王 俊, 殷学风, 魏潇瑶

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**膨润土因其独特的性质,在传统领域中已具有广泛的应用.近年来,随着科技的发展和研究方法的不断完善,膨润土在抗菌领域的应用亦越来越广泛.天然膨润土并没有抑菌和杀菌的作用,但将其它具有抑菌和杀菌作用的阳离子交换至膨润土层间,就因此而具有了抗菌的功效.本文重点阐述了膨润土在抗菌领域的应用.膨润土可以作为抗菌剂载体、复合材料填料,以及通过阳离子交换法,而应用在涂料、抗菌剂、包装和控释剂等方面,由此赋予了材料更好的力学性能、吸附性能和抗菌性能.最后,文章对膨润土的未来研究和发 展情况进行了展望.

**关键词:**膨润土;传统领域;抗菌领域;涂料;抗菌剂;包装;控释剂

中图分类号:TS761.7

文献标志码:A

DOI:10.19481/j.cnki.issn2096-398x.2020.06.021

## Research progress on application of bentonite in traditional fields and antibacterial materials

LIN Tao, WANG Jun, YIN Xue-feng, WEI Xiao-yao

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Bentonite has been widely used in traditional fields because of its unique properties. With the development of science and technology and the improvement of research methods in recent years, bentonite has been widely used in the field of antimicrobial resistance. The natural bentonite does not have antibacterial and bactericidal effects. Only by exchanging other cations with antibacterial properties between bentonite layers can bentonite materials have antibacterial effects. This paper summarized the application of bentonite in the field of antibacterial, introduced bentonite as antibacterial carrier and compound filler, and through cation exchange method applied in coating, antibacterial agent, packaging and controlled release formula (CRF), can give the material better mechanical properties, adsorption properties and antibacterial properties. Outlook and prospects are provided as well.

**Key words:** bentonite; traditional fields; antibacterial fields; coating; antibacterial agent; packaging; CRF

\* 收稿日期:2020-09-29

基金项目:国家自然科学基金项目(21978161)

作者简介:林 涛(1977-),男,湖北京山人,教授,博士,研究方向:生物乳胶开发、纸张加工与涂布技术

## 0 引言

膨润土是国内外开发最早、应用范围最广泛的非金属矿产之一,是以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿产。蒙脱石结构是由两个硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成的2:1型晶体结构,由于蒙脱石晶格四面体中的 $\text{Si}^{4+}$ 易被 $\text{Al}^{3+}$ 置换,八面体中的 $\text{Al}^{3+}$ 易被 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等低价阳离子置换,这样使晶格中离子不平衡,促使晶格之间吸附阳离子,故膨润土具有较好的离子交换性<sup>[1,2]</sup>。由于离子的吸附,晶层间距离增大,更易吸收水分,使得膨润土具有很强的吸湿性,能吸附相当于自身体积8~20倍的水量而膨胀至三十余倍<sup>[3]</sup>。由于阳离子交换量(CEC)较高,膨润土一般可被阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂及其混合物插层<sup>[4-6]</sup>。因此,这种矿产因其众多的特性而受到广泛关注。

随着科学技术的迅速发展以及研究方法和手段的不断完善,对膨润土的成分、性质、性能的深入了解和社会发展对矿物原料需求的增加,膨润土的应用越来越广<sup>[7]</sup>。本文综述了膨润土在传统领域上的应用和近几年国内外将改性膨润土应用在抗菌材料中的进展,膨润土抗菌材料充分利用了中国丰富的膨润土资源,拓展了膨润土的利用价值,创造了巨大的经济效益。

## 1 膨润土在传统领域的应用

膨润土在传统领域上应用广泛,目前来看其主要应用领域有铸造砂、钻井泥浆、铁矿球团、土木工程、废水处理及动物和家禽饲料等<sup>[8]</sup>。

在铸造砂方面,预拌砂浆主要用于抹面和砌筑等用量大的工程。为了改善砂浆的可操作性和保水能力,保水增稠剂、防水剂等是砂浆中不可或缺的功能型外加剂<sup>[9]</sup>。而膨润土因为具有优异的吸水膨胀性、触变增稠性和离子交换性等特性,在预拌砂浆领域可以作为保水增稠剂、防水剂和触变润滑剂。因此膨润土在砂浆领域多有应用。Hu Yang等<sup>[10]</sup>研究了膨润土对水泥砂浆空隙结构和渗透性的影响,实验将不同含量膨润土加入到砂浆中,测定了膨润土水泥砂浆的抗压强度、抗折强度和抗渗压力,并与普通水泥砂浆试件进行了对比。试验结果表明,添加8%膨润土可使抗压强度、抗折强度和抗渗压力分别提高61.48%、42.09%和76.47%。其中抗渗压力的提高主要是因为膨润土对水泥砂浆孔隙结构的细化。

在钻井泥浆方面,膨润土粉是配制水基钻井液

的重要基础材料,膨润土与水以一定比例混合后经过化学处理,就可以成为符合要求的钻井液<sup>[11-13]</sup>。钻井液通常就是泥浆,在钻探油井中,通常将膨润土添加到泥浆中以控制其粘度,降低过滤损失<sup>[14]</sup>。如Luciana Avelino Ratkiewicz等<sup>[15]</sup>用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)改性过的膨润土用作植物油基钻井液的增粘剂。这种改性改善了膨润土和流体的有机相之间的相互作用,使膨润土更好的分散到钻井液的连续相中,提高了钻井操作的效率。

在铁矿球团方面,球团矿是高炉的重要炉料,为了增加球团矿的强度,需要在球团矿中添加某种粘结剂。膨润土作为最常见的粘结剂,具有热稳定性好、粘度高、廉价易得的特点<sup>[16,17]</sup>。单独使用膨润土作为粘结剂会导致铁矿球团品味降低、还原性下降。针对这个问题,冯惠敏等<sup>[18]</sup>以腐殖酸和钙基膨润土为原料采用半干法制备了腐殖酸改性膨润土复合粘结剂,改善了膨润土添加量大和腐殖酸持水能力差的缺点。

在土木建筑工程方面,膨润土具有触变特性和屈服应力,使土壤颗粒保持悬浮状态,可用于水利工程的水平防渗,也可用于各类楼房的地下室、水下工程地下垂直以及水平墙面的内外侧,具有很好的防渗效果<sup>[19,20]</sup>。例如建筑工程中常用到自密实混凝土。自密实混凝土有很好的强度和弹性模量,但是作为一种脆性材料,它本身具有高强度性能的同时却拥有较差的适应变形能力。当应用于防渗墙时,自密实混凝土不能随着周围土体的变形产生变形,这会导致混凝土材料的破坏<sup>[21,22]</sup>。为了改善混凝土的力学性能和耐久性,Bilal Masood等<sup>[23]</sup>来自建筑废料的再生混凝土与膨润土混合,使再生混凝土有了更好的施工性能。Adeyemi Oluwaseun Adeboje等<sup>[24]</sup>评价了改性膨润土-橡胶粉混凝土的力学性能,改性膨润土-橡胶粉混凝土显示出与普通混凝土相当的机械和微观结构性能,可适用于车道、地板和人行道的施工。

水是人类生活必不可少的物质,随着工业的发展,自然界的水含有越来越多的重金属、有害非金属、氟化物等无机污染物<sup>[25,26]</sup>。为了治理水污染,去除水中不可降解的污染物是首要解决的问题之一。膨润土具有优良的离子交换性和吸附性以及高孔隙率,膨润土经过改性后,其对重金属的吸附能力都有所增加<sup>[27]</sup>。将其应用在水清洁工程中可以有效去除水中的无机污染物。例如将膨润土与黏土结合,开发出陶瓷过滤器,可以降低水中的镉水平<sup>[28]</sup>。此外,将膨润土用 $\text{Fe}^{3+}$ 和十六烷基三甲基

胺(HDTMA)改性后,改性膨润土对农药的吸附性也有一定程度的提高<sup>[29]</sup>. 另外,二维 MMT 纳米片由于其优异的稳定性和亲水性、低成本、机械强度高和独特的电荷性质,常被用作构建复合聚合物膜的填充材料达到过滤水的作用<sup>[30]</sup>.

在家禽饲料方面,膨润土是一种可供饲用的非金属矿物<sup>[31]</sup>. 膨润土含有常量元素和大量的微量元素,大多数元素是禽畜生长必需的营养元素,可提高动物增重和饲料转化率<sup>[32]</sup>. 膨润土已广泛应用于改善禽畜的生产性能,吸附有毒有害物质,改善饲料球团的粘结质量,也有用作瘤胃缓冲剂来缓解酸中毒和牛奶脂肪抑制<sup>[33,34]</sup>. 例如可用膨润土作为霉菌毒素吸附剂处理霉变饲料<sup>[35,36]</sup>.

上述膨润土的大部分应用是基于其在一定的 pH 范围内具有的优良的膨胀性和触变性,一旦 pH 过高或过低这些指标将会衰减或消失,所以控制好膨润土 pH 环境是非常有必要的.

## 2 膨润土在抗菌材料中的应用

### 2.1 膨润土在涂料方面的应用

威胁健康的疾病很多是由细菌引起的,控制和消灭有害细菌的生长与繁殖,保护人类的健康已经成为热门话题,研制抗菌材料也已经成为科研领域的热门课题. 虽然天然的膨润土并没有抑菌和杀菌的作用,但是将其他具有抑菌和杀菌作用的阳离子交换到膨润土层间,就具有抗菌的功效. 当膨润土作为抗菌材料的载体时,能起到固定、稳定和分散的作用,从而有效提高抗菌材料的抗菌性<sup>[37-40]</sup>. 膨润土用在涂料中比较广泛,当前世界涂料的发展方向和产品结构朝着环保方向发展,抗菌、有益于空气净化及污染小的抗菌涂料的开发也越来越受到重视.

镁合金是航空器、航天器和火箭导弹制造工业中使用的最轻金属结构材料. 为了解决镁合金对外界环境的耐候性,以镁(Mg)合金 AZ31 为骨架材料, Yu Hong Zou 等<sup>[41]</sup>采用锌离子插层钠基蒙脱土(Na-MMT)水热法制备负载锌的蒙脱土(Zn-MMT)涂层,如图 1 所示. 涂层显著改善了镁合金的耐腐蚀性、生物相容性和抗菌性,如图 2 所示,从测定的抑菌区来看, Zn-MMT 涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用高于 Na-MMT,且 Zn-MMT 涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的良好抑制作用可能是由于 Zn<sup>2+</sup>从涂层中缓慢而持续地释放到培养基中(可达 144 h),导致大肠杆菌和金黄色葡萄球菌菌膜严重破损,细菌细胞释放细

胞质物质.

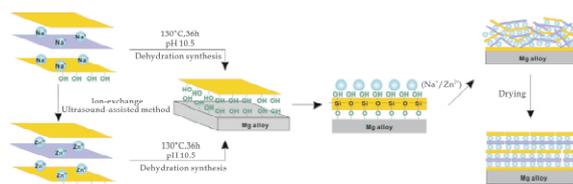
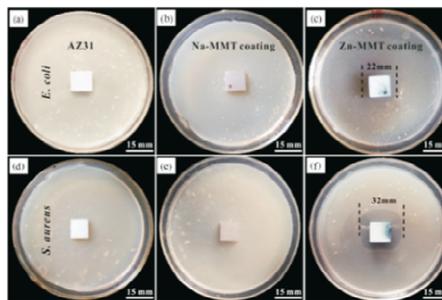


图 1 Zn-MMT 和 Na-MMT 包覆镁合金的制备原理图<sup>[41]</sup>



(a)AZ31 对大肠杆菌的抑制区 (b)钠-蒙脱土对大肠杆菌的抑制区 (c) 锌-蒙脱土对大肠杆菌的抑制区 (d)AZ31 对金黄色葡萄球菌的抑制区 (e) 钠-蒙脱土对金黄色葡萄球菌的抑制区 (f) 锌-蒙脱土对金黄色葡萄球菌的抑制区

图 2 各样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制区<sup>[41]</sup>

Ali Olad 等<sup>[42]</sup>将纳米 TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> 交换蒙脱土复合材料作为添加剂用于工业级聚丙烯酸乳液涂料,并且以不同比例的 TiO<sub>2</sub> 与 Ag<sup>+</sup> 交换蒙脱土作为自洁剂和抑菌剂制备出自清洁的抗菌涂层. 实验利用红外光谱、紫外可见光谱、X 射线衍射谱和 FESEM 表征了纳米复合材料和涂层的组成和结构. 证明了采用 TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> 交换蒙脱土为添加剂制备的聚丙烯酸涂料,具有较好的紫外光和可见光吸收性、亲水性、有机污染物的光降解性、水稳定性和抗菌性能. Fatima Zahra Semlali Aouragh Hassani 等<sup>[43]</sup>以棕榈纤维为第一层,以改性粘土(MMT-TBZ)为生物复合膜为第二层,研制了一种双层无毒环保的棕榈纤维包衣托盘,如图 3 所示. 噻苯达唑(TBZ),一个属于苯并咪唑衍生物的抗菌药物,具有抗增殖活性,是一种用于治疗动物和人的真菌和蠕虫感染的驱虫剂和抗真菌药<sup>[44-46]</sup>. 在蒙脱土层间插入的杀菌剂噻苯唑对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌有一定的抑菌作用. 从图 4 可以清楚地看到,与未涂覆的纤维(图 4(a))相比,涂覆托盘(图 4(b))与生物复合材料外表皮呈三明治式结构. 试验抑菌圈测试法结果也显示相比未涂层托盘,涂层赋予了托盘良好的抗菌性,未包覆的棕榈纤维没有抗菌作用. 为此涂覆托盘可作为智能包装行业中潜在的材料.

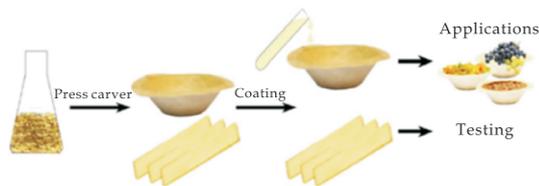
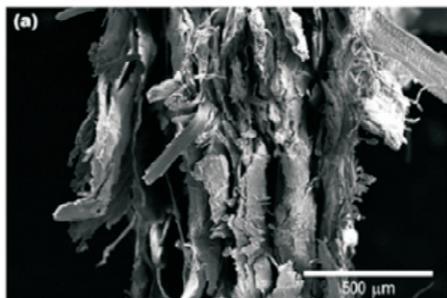
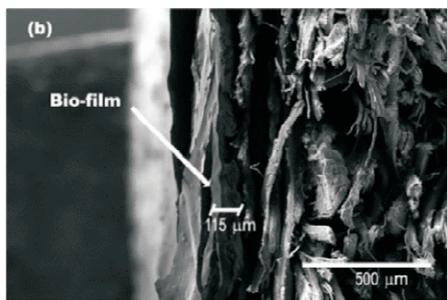


图 3 涂覆托盘的工艺设计<sup>[43]</sup>



(a) 无涂层棕榈纤维



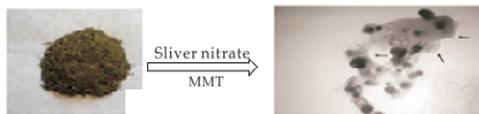
(b) 有涂层棕榈纤维

图 4 两种纤维的 SEM 图像<sup>[43]</sup>

### 2.2 膨润土在抗菌剂方面的应用

纳米技术出现,使银在纳米状态下的杀菌能力产生了质的飞跃,极少的纳米银可产生强大的杀菌作用,广谱杀菌且无任何的耐药性,且能够促进伤口的愈合、细胞的生长及受损细胞的修复,无任何毒性反应,对皮肤也未发现任何刺激反应,是最新一代的天然抗菌剂<sup>[47]</sup>. Setareh Ghiassi 等<sup>[48]</sup>采用快速、环保、生物的方法以植物提取液为还原剂,在蒙脱石的层状空间中合成 Ag-NPs(蒙脱石用于防止纳米粒子聚集),成功制得了纳米银蒙脱土复合材料.如图 5(a)所示,是其实验图解.

从图 5(b)可以看出,复合材料成球形,并且由于粘土的结构和银离子对这些层的影响,银纳米颗粒的直径很小.试验中用分离纯化的 Ag/MMT 纳米复合材料和卡那霉素、万古霉素对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌进行了抗菌试验(最小杀菌浓度(MBC)法),结果显示 Ag/MMT 纳米复合材料对大肠杆菌(革兰氏阴性)和金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性)的抗菌性能更好.



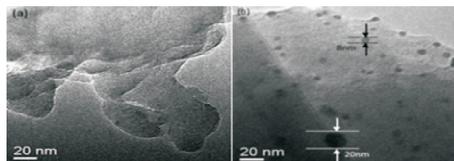
(a) 纳米银蒙脱土复合材料实验示意图



(b) Ag/MMT 纳米复合材料的 SEM 图像

图 5 Ag/MMT 纳米复合材料<sup>[48]</sup>

同样地,朱岳<sup>[49]</sup>制备了膨润土载纳米银抗菌剂,如图 6 所示.利用稀酸改性膨润土(使膨润土片层间距离增大,利于 Ag<sup>+</sup> 进入片层间),将硝酸银溶液与酸改性膨润土进行离子交换反应,膨润土做模板,十二烷基苯磺酸钠做分散剂和稳定剂,紫外光照射协同作用,通过光还原法成功制备得到了膨润土载纳米银抗菌剂.制得的膨润土载纳米银抗菌剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌有很好的抗菌性能.对大肠杆菌的最小抑菌浓度(MIC)为 25 μg/mL,对金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度(MIC)为 50 μg/mL.其原因主要是纳米银的抗菌性能优异,粒径更小的纳米银活性更高,且能更好的与细菌接触或者吸附,甚至穿透细胞壁直接进入细胞内部,与细菌内细胞酶结合,使细菌窒息而死.



(a) 膨润土原样 (b) 膨润土载纳米银

图 6 膨润土原样和膨润土载纳米银的 HRTEM 像<sup>[49]</sup>

此外,Sh. Sohrabnezhad 等<sup>[50]</sup>研究了蒙脱石(MMT)中卤化银(AgX, X = Cl, Br, I)的制备方法. AgNO<sub>3</sub> 被用作银的前体.利用 x 射线衍射(XRD)对纳米复合材料(NCs)进行了表征.采用扩散法研究了 NCs 对革兰氏阳性菌、金黄色葡萄球菌、黄体微球菌和革兰氏阴性菌、大肠杆菌、铜绿假单胞菌的抗菌活性,并把卤化银对这些细菌的抗菌能力做出了排序.对金黄色葡萄球菌、黄体微球菌和大肠杆菌的抑菌作用依次为: AgCl-MMT > Ag-Br-MMT > AgI-MMT,对铜绿假单胞菌无抗菌活性,氯化银对这些细菌的抗菌作用最强. El Refaie Kenawy 等<sup>[51]</sup>以蒙脱土为原料,经季铵盐对 N, N-

二甲基氨基苯甲醛的反应,制备了具有席夫碱形态的改性功能蒙脱土复合材料,席夫碱是由伯胺与羰基缩合而成,一些席夫碱以及配合物具有抑菌和杀菌的效果.通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)和 x 射线衍射(XRD)对新制备的复合材料进行了结构表征.采用“cut plug”法对革兰氏阴性菌如大肠杆菌、沙雷杆菌、阴沟肠杆菌、痢疾志贺氏菌、肠沙门氏菌、普通变形杆菌和枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌等革兰氏阳性菌进行抗菌实验,复合材料在相对较低的浓度下表现出较高的抗菌活性(2.5~20 mg/mL),与非取代粘土相比,所有改性复合材料对所有筛选菌株都表现出较高的生物杀灭活性,可以作为水处理的抗菌剂.

### 2.3 膨润土在包装材料方面的应用

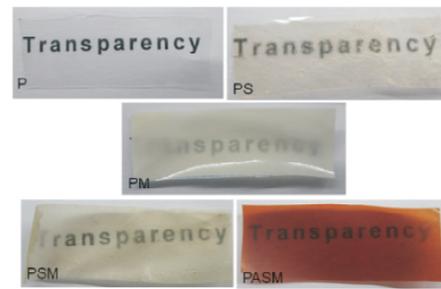
全球可降解塑料正处于快速发展阶段,在降解塑料的应用市场方面,生物降解塑料主要用于包装领域.应用膨润土复合材料可以降低生物降解材料的成本以及减少不可再生资源的使用.

膨润土的总负电荷可以通过阳离子交换过程得到补偿.采用离子交换法将膨润土粉与硝酸银溶液混合,可以制备银-膨润土复合材料,且复合材料对金黄色葡萄球菌的抑菌率极高<sup>[52]</sup>.Clegg 等<sup>[53]</sup>将银/钠膨润土加入用于包装的淀粉-塑浆-粘土涂层,制备了淀粉基抗微生物涂料,并将其应用于食品包装中,并评估了抗菌性能、屏障和分散性能.在涂层中加入 0.03 wt% 的银/钠膨润土,与大肠杆菌初始  $2.1 \times 10^5$  CFU/物相比,可减少 4.4log.

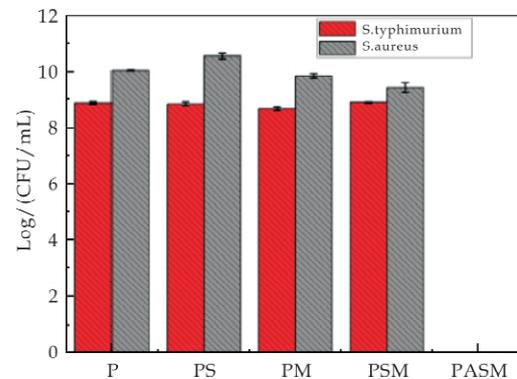
聚乙烯醇(PVA)是一种人工半晶态水溶性成膜聚合物,具有广泛的应用前景.PVA 的生物降解率低,机械性能和防潮性能差.因此,人们对聚乙烯醇的材料工程进行了大量的研究,以提高聚乙烯醇的性能.实现这一目标的有效方法之一是将层状硅酸盐掺入聚合物基体<sup>[54,55]</sup>.如图 7(a)所示,Shiji Mathew 等<sup>[56]</sup>以水煮大米淀粉为调合剂,对聚乙烯醇的理化性质进行改性,利用阳光直射在聚合物基质中快速原位生成 AgNPs,开发的蒙脱土(MMT)/聚乙烯醇(PVA)/水煮大米淀粉混合材料显示出对食源性致病菌沙门氏菌、伤寒沙门氏菌和金黄色葡萄球菌有良好的抗菌活性(如图 7(b)所示),表明了材料具有作为食品包装膜的潜力,以确保食品安全和延长货架期.

Mojtaba Koosha 等<sup>[57]</sup>探讨了壳聚糖/PVA 膜含黑胡萝卜花青素作为天然 pH 指示剂和膨润土

作为纳米填料在智能包装中的应用潜力.试验中将黑胡萝卜花青素引入壳聚糖/PVA/膨润土纳米复合材料中制备 pH 敏感膜.pH 值变化后,在含花青素的膜中检测到可见的颜色变化,如图 8 所示.由于采用插层方法,在膨润土的存在下,膜的抗拉强度下降.同时,含花青素薄膜的拉伸强度高于无花青素薄膜.此外,添加膨润土和花青素可以有效抑制不良细菌的生长.这种薄膜具有应用于智能活性食品包装的潜力.



(a) 纳米复合共混膜的数字图像



(b) 纳米复合膜对沙门氏菌和金黄色葡萄球菌的 Log CFU/mL (P 表示纯 PVA, PS 表示 PVA/大米淀粉混合物, PM 表示 MMT/PVA, PSM 表示 MMT/PVA/大米淀粉, PASM 表示 MMT/大米淀粉/PVA/AgNP 大米淀粉)

图 7 纳米复合共混膜<sup>[56]</sup>

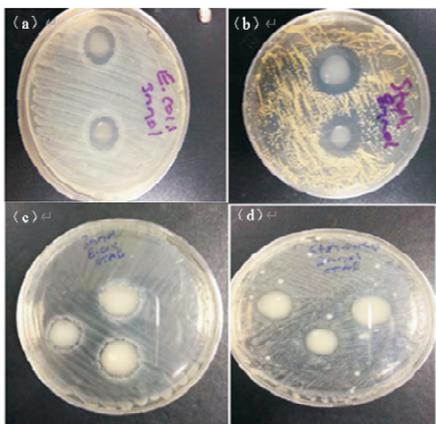
膨润土作为填料在聚合物基质中使用,经过季铵盐改性的膨润土不仅可以增强聚合物基质的力学性能,也可以增强其抗菌性能.Gulay Baysal 等<sup>[58]</sup>以蒙脱土(MMT)为原料,经十六烷基三甲基溴化磷(HD)和十六烷基三甲基溴化铵(CT)改性,制备了食品包装用抗菌纳米复合膜并测定复合膜对金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和大肠杆菌(*E. coli*)的抑菌活性.如图 9 所示,经两种季铵盐分别改性后的淀粉(CS)/蒙脱土膜的抗菌性能良好,与季铵盐复合的淀粉薄膜具有作为纳米结构材料应用于食品包装的潜力.

另外,Afsaneh Nouria 等<sup>[59]</sup>采用简便、环保的



图 8 智能薄膜浸在酸性溶液(pH3)和碱性溶液(pH13)中的颜色变化<sup>[57]</sup>

方法制备了蒙脱石-铜氧化物(MMT-CuO)纳米复合材料,并将其引入壳聚糖(Cs)基体中,以提高其光学、机械和抗菌性能.用 XRD 和 SEM 等测试对材料进行了表征.实验中只有 3% 的 MMT-CuO-nanocomposite 的掺入增加了壳聚糖膜对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌的抗菌活性,而 MMT-CuO 纳米复合材料的抗菌活性对两种革兰氏阴性菌(大肠杆菌和铜绿假单胞菌)的致死率超过 99%.故壳聚糖-MMT-CuO 纳米复合膜有望成为一种新型的活性食品包装材料.同样,Bourakadi K E 等<sup>[60]</sup>以壳聚糖/聚乙烯醇(CS/PVA)和改性硫代苯并咪唑-膨润土(MMT)为基材,采用铸造法制备了一种新型的生物复合膜.



(a)、(b)分别是 CS/HD-MT 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性 (c)、(d)分别是 CS/CT-MT 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性

图 9 CS/HD-MT 和 CS/CT-MT 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性<sup>[58]</sup>

如表 1 所示,相比于纯膜(CS/PVA)而言,复合膜对试验所用的所有细菌(铜绿葡萄球菌、金黄色葡萄球菌和大肠杆菌)均具有较好的抗菌活性,在活性包装应用方面具有一定的潜力.范方方等<sup>[61]</sup>以膨润土为载体,壳聚糖为杀菌剂制备了膨润土/壳聚糖/PVA 保鲜膜.通过对贮藏期间芒果的腐烂指数、呼吸强度等指标的测定,研究了保鲜膜对芒果的保鲜效果,并与市面上的保鲜膜保鲜效果进行了对比.结果表明,与市售保鲜膜相比,其自制保鲜膜保鲜效果更佳.因此,将壳聚糖加入保鲜膜中,制备出抗菌性较好的薄膜,可以减少芒果在运输和贮藏过程中的腐烂率.

表 1 CS/PVA 纯膜和 CS/PVA-MMTcn 膜的抗菌活性(MIC/( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ))

Compounds	E. coli	P. aeruginosa	S. aureus
tC <sub>8</sub>	NA	NA	NA
tC <sub>12</sub>	50	50	25
tC <sub>14</sub>	50	50	50
tC <sub>16</sub>	100	100	25
Chloromphenicol	25	50	25

注:NA 在最高检出浓度为 200  $\mu\text{g}/\text{ml}$  时无抑菌作用.

#### 2.4 膨润土在缓释剂方面的应用

为了减少药物的突释现象,降低不良反应,可将药物制成缓释制剂(CRF)<sup>[62]</sup>.CRF 是通过缓释衣膜定时、定量、匀速地向体外释放药物的一种剂型,使血药浓度恒定,体内释药不受 pH 影响.CRF 的原则是随着时间的推移逐步输送活性物质,目的是限制可立即用于运输和降解过程的数量<sup>[63]</sup>.CRF 作为一种特殊释药系统一直在药剂专业范围内被广泛关注.目前其理论与技术发展日益成熟,有关研究论文大量出现.

MMT 是一种安全无毒的黏土类矿物质,阳离子药物可以以离子交换的形式插入 MMT 的层间,从而使药物缓慢释放出来,目前国外已做了一些初步探索.四环素盐酸盐(TCH)通常用于对抗细菌感染,为了有效的治疗,应在靶向部位提供最佳剂量,同时药物活性应持续较长一段时间.但在全身性给药中,药物在没有适当控制释药速率的情况下会立即释放,因此也出现了许多副作用.为了解决这些副作用,对药物的局部和可控的给药方式变得越来越重要.

如图 10 所示,Koushik Dutta 等<sup>[64]</sup>采用阳离子交换法将不同剂量的 TCH 药物(分别为 MMT 的 0.5 倍、1 倍、2 倍和 3 倍 CEC)加入到 MMT 粘土的层间中,制备了 MMT-TCH 插层纳米复合材

料. 药物分子被插入蒙脱石粘土, 以保护其在体内循环时免受酶的降解. 此外, 在纳米粘土的辅助下, 药物可以很容易地到达目标部位, 实现了 TCH 药物的连续缓释. 如图 11 和图 12 所示, 通过抑菌圈法分析, 这些粘土基制剂对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均具有抗菌活性, 在抗菌治疗的可控给药策略方面具有巨大的潜力. 同样的, 也有将其他药物插层进 MMT 中, 如马来酸 (TM) 和布洛芬 (IBU)<sup>[65,66]</sup>.

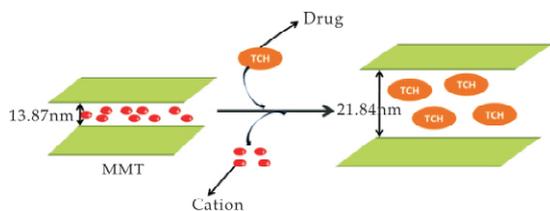


图 10 MMT-TCH 夹层复合材料的结构排列示意图<sup>[64]</sup>

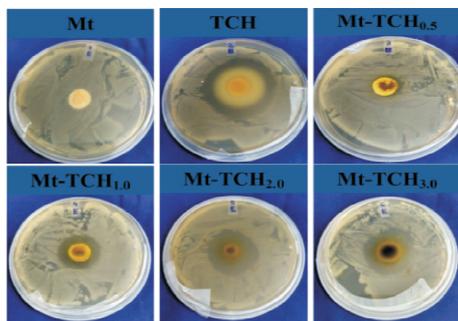


图 11 黏土、TCH 药物和 MMT-TCH 插层纳米复合材料对金黄色葡萄球菌的抗菌活性<sup>[64]</sup>

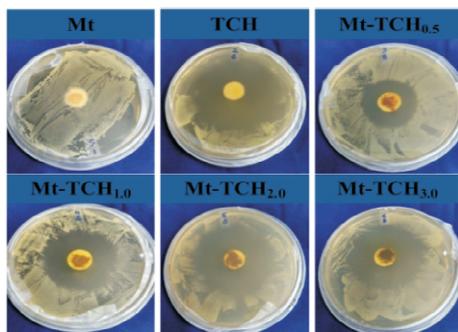


图 12 黏土、TCH 药物和 MMT-TCH 插层纳米复合材料对大肠杆菌的抗菌活性<sup>[64]</sup>

由水构成的水凝胶具有生物相容性、无毒和生物可降解性, 在癌症中有多种应用. Ghorbanali Sharifzadeh 等<sup>[67]</sup>以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺, N,N,N,N-四甲基乙烯二胺和过硫酸铵分别作为交联剂、促进剂和引发剂, 在铝模中开发了以聚丙烯酰胺-羧甲基纤维素钠-蒙脱土纳米颗粒为基础的纳米复合水凝胶环, 用于药物控释. 试验中无论是

否添加不同浓度的蒙脱石 (不同浓度 MMT 的纯环和纳米复合环缩写为 blank、MMT-7、MMT-8、MMT-9 和 MMT-1), 所得的水凝胶环对人皮肤成纤维细胞的细胞毒性都很低. 此外, 进一步研究了空白水凝胶环和纳米复合水凝胶环对大肠杆菌的抗菌活性. 在 48 h 内, MMT-7 和 MMT-8 表现出最大的抗菌活性. 这可能是由于 MMT-7 和 MMT-8 在孵育板中膨胀后, 充分发挥了表面与细菌的相互作用. 然而, 浓度较高的 MMT-9 和 MMT-1 水凝胶环对大肠杆菌没有明显的抗菌活性, 这可能是由于 MMT-9 和 MMT-1 的交联网络较高所致. 所以在水凝胶环中加入蒙脱石可能有应用于药物传递的前景.

### 3 总结与展望

综上所述, 膨润土因其独特的性能在许多领域都有应用. 从传统领域来看, 其主要应用在铸造砂、钻井泥浆、铁矿球团、土木工程、废水处理及动物和家禽饲料等方面. 在抗菌领域上, 膨润土经过各种改性处理后与其他材料复合在一起, 具有很好的抗菌、保鲜性能, 同时兼备改性膨润土优异性能, 是多功能的复合抗菌材料.

可以预计, 随着研究的不断深入, 膨润土广泛应用于抗菌领域是完全可行的. 在将来, 可能会出现越来越多的膨润土抗菌复合材料, 进而提升人民的生活质量. 今后的研究应当继续着力于新型膨润土材料的开发, 在充分发挥膨润土自身优点的同时, 借助其他功能性物质赋予膨润土新的结构和功能. 这不但能够为膨润土的开发提供动力, 而且能够推动膨润土材料的产业化应用推广, 使之服务于国民生产生活.

### 参考文献

- [1] 蒋明俊, 张东浩, 郭小川, 等. 膨润土的改性及膨润土润滑脂制备的实验研究[J]. 润滑与密封, 2017, 42(5): 58-65.
- [2] 刘 阳, 汪永清, 陈 虎, 等. 膨润土的改性及其应用[J]. 中国陶瓷工业, 2001, 8(2): 39-42.
- [3] 陈 艳, 杨 劲, 祝琳华. 膨润土的有机改性及其在纳米复合材料制备中的应用[J]. 河北化工, 2006, 29(9): 3-6.
- [4] G. Zhuang, Z. Zhang, J. Guo, et al. A new ball milling method to produce organo-montmorillonite from anionic and nonionic surfactants[J]. Appl. Clay Sci, 2015, 104: 18-26.
- [5] A. Chevillard, H. Angellier Coussy, V. Guillard, et al. Controlling pesticide release via structuring agropolymer and nanoclays based materials[J]. J. Hazard. Mater, 2012, 205-206: 32-39.

- [6] Yan H, Chen X, Bao C, et al. Synthesis and assessment of CTAB and NPE modified organo-montmorillonite for the fabrication of organo-montmorillonite/alginate based hydrophobic pharmaceutical controlled-release formulation [J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2020, 191: 110-114.
- [7] 任建晓, 林涛, 殷学风. 膨润土在环境方面的应用前景 [J]. *湖北造纸*, 2013(2): 41-44.
- [8] 莫伟, 马少健, 农魏魏, 等. 膨润土资源开发利用现状及应用研究现状 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2007(4): 14-17.
- [9] 杨泽青, 李军, 卢忠远, 等. 膨润土保水增稠材料对预拌砂浆性能影响 [J]. *混凝土与水泥制品*, 2019(12): 78-82.
- [10] Hu Yang, Diao Long, Lai Zhenyu, et al. Effects of bentonite on pore structure and permeability of cement mortar [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 224: 276-283.
- [11] 王金芬, 耿东士, 仪晓玲, 等. 钻井液用膨润土评价标准研究 [J]. *钻井液与完井液*, 2018, 35(6): 37-41.
- [12] Richard O. Afolabi, Esther O. Yusuf. Modification of the vipulanandan rheological model with correlation for temperature and electrolyte effect on drilling muds [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(1): 312-322.
- [13] Zhi Jie Fang, Kai Yuan Gou, Man Mo, et al. First-principle study of electronic structure of montmorillonite at high pressure [J]. *Modern Physics Letters B*, 2020, 34(25): 2050263.
- [14] Karim Samadzadeh Hafshejani, Aghil Moslemizadeh, Khalil Shahbazi. A novel bio-based deflocculant for bentonite drilling mud [J]. *Applied Clay Science*, 2016, 127-128: 23-24.
- [15] Luciana Avelino Ratkiewicz, Fernando José Vieira Da Cunha Filho, Eduardo Lins De Barros Neto, et al. Modification of bentonite clay by a cationic surfactant to be used as a viscosity enhancer in vegetable-oil-based drilling fluid [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 135: 307-312.
- [16] 殷志祥, 李秀晨, 白阳, 等. 提纯膨润土制备复合黏结剂用于生产球团试验 [J]. *金属矿山*, 2018(4): 126-130.
- [17] 蓝庆滔, 李要武, 曾文波. 冶金球团用膨润土的加工及质量要求 [J]. *化工技术与开发*, 2011, 40(3): 54-56.
- [18] 冯惠敏, 王勇华. 膨润土在铁矿球团中作用机理 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2009(6): 15-30.
- [19] 何运龙, 阎传宝, 郭帅军. 膨胀土在土木工程中的应用 [J]. *河北水利*, 2017(2): 46-47.
- [20] Yu Yang, Sanjeev Adhikari, Guoyuan Xu. Molecular simulation to discover rheological properties and soil-binding ability of phpa polymer on montmorillonite surface [J]. *Science Letter*, 2020, 52(10): 665-675.
- [21] 田雷, 林宁, 周虎, 等. 膨润土掺量对自密实混凝土强度及变形能力的影响 [J]. *工业建筑*, 2019, 49(11): 108-112.
- [22] 韩存义. 膨胀土地基处理技术在多层建筑中运用分析 [J]. *建材与装饰*, 2018(50): 191.
- [23] Bilal Masood, Ayub Elahi, SalimBarbhuiya, et al. Mechanical and durability performance of recycled aggregate concrete incorporating low calcium bentonite [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 237: 1-8.
- [24] Adeyemi Oluwaseun Adeboje, Williams Kehinde Kupolati, Emmanuel Rotimi Sadiku, et al. Experimental investigation of modified bentonite clay-crumb rubber concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 233: 1-14.
- [25] 张巍. 膨润土在水污染治理中吸附无机污染物的应用进展 [J]. *工业水处理*, 2018, 38(11): 10-16.
- [26] Gupt Chandra Bhanu, Bordoloi Sanandam, Sekharan Sreedeeep, et al. Adsorption characteristics of Barmer bentonite for hazardous waste containment application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 396: 122594.
- [27] Vijay Bahadur Yadav, Ranu Gadi, Sippy Kalra. Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 232: 803-817.
- [28] 曹琦梅. 黏土/膨润土吸附剂处理生活饮用水中镉影响因素研究 [J]. *化学工程师*, 2019(11): 76-79.
- [29] Esperanza Durán, Salvador Bueno, M Carmen Hermosin. Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water [J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 672: 743-751.
- [30] Min Yue Huang, Yan Chen, Xi Yan, et al. Two-dimensional Montmorillonite membranes with efficient water filtration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 614: 64-66, 70.
- [31] 翟永功. 新疆哈密膨润土的饲用性能研究 [J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 1996, 26(6): 537-539.
- [32] 韩怀动, 张军民. 饲料添加剂-膨润土研究进展 [J]. *饲料工业*, 2003, 24(9): 28-31.
- [33] Maria A. Oliveira, Susana P. Alves, José Santos Silva, et al. Effects of clays used as oil adsorbents in lamb diets on fatty acid composition of abomasal digesta and meat [J]. *Animal Feed Science and Technology*, 2016, 213: 64-73.
- [34] 檀传艳, 钟荣珍, 谭支良. 三种矿物添加剂在饲料工业中的研究进展 [J]. *饲料工业*, 2009, 30(20): 8-12.
- [35] 杨玉红, 陈银霞. 饲料中的霉菌毒素及其吸附剂的应用 [J]. *现代农业科技*, 2008(5): 190-191.
- [36] 李守杰, 洪伟, 薛文娟. 玉米赤霉烯酮污染日粮添加膨润土对断奶仔猪生长性能、养分利用率及生殖器官发育的影响 [J]. *中国饲料*, 2019(2): 39-44.
- [37] 陈美梅, 郭荣辉. 抗菌材料的研究进展 [J]. *纺织科学与工程学报*, 2019, 36(1): 153-156.
- [38] 李毕忠. 我国抗菌母粒的发展和现状 [J]. *家电科技*, 2003(1): 36-37.
- [39] 郭登峰, 郭腊梅. 纺织品抗菌整理现状及发展趋势 [J]. *广西纺织科技*, 2006, 35(3): 38-42.
- [40] 舒展, 张毅, 谢虹忆, 等. 硅酸盐黏土矿物在抗菌方面研究进展 [J]. *材料工程*, 2018, 46(4): 23-30.
- [41] Yu Hong Zou, Jian Wang, Lan Yue Cui, et al. Corrosion resistance and antibacterial activity of zinc-loaded montmorillonite coatings on biodegradable magnesium alloy AZ31 [J]. *Acta Biomaterialia*, 2019(98): 196-214.
- [42] Ali Olad, Rahimeh Nosrati, Hamideh Najjari, et al. Preparation and investigation of hydrophilic, photocatalytic, and antibacterial polyacrylic latex coating containing nanostructured  $\text{TiO}_2/\text{Ag}^+$ -exchanged-montmorillonite composite material [J]. *Applied Clay Science*, 2016(123):

- 156-165.
- [43] Fatima Zahra Semlali Aouragh Hassani, Khadija El Bourakadi, Nawal Merghoub, et al. Effect of chitosan/modified montmorillonite coating on the antibacterial and mechanical properties of date palm fiber trays[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148: 316-323.
- [44] Graycelye R. S. Cavalcanti, Maria G. Fonseca, Edson C, et al. Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release systems[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 176: 249-255.
- [45] Khadija El Bourakadi, Nawal Merghoub, Meriem Fardioui, et al. Chitosan/polyvinyl alcohol/thiabendazole-montmorillonite bio-nanocomposite films: Mechanical, morphological and antimicrobial properties[J]. *Composites Part B*, 2019, 172: 103-110.
- [46] Mothilal K K, Karunakaran Chandran, Rajendran Ayyapan, et al. Synthesis, X-ray crystal structure, antimicrobial activity and photodynamic effects of some thiabendazole complexes[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2004, 98(2): 322-332.
- [47] Ki Hyuk Jang, Young Joon Yu, Young Ha Lee, et al. Antimicrobial activity of cellulose-based nanofibers with different Ag phases[J]. *Materials Letters*, 2014, 116: 146-149.
- [48] Setareh Ghiassi, Sajjad Sedaghat, Masoud Mokhtary, et al. Plant-mediated bio-synthesis of silver-montmorillonite nanocomposite and antibacterial effects on gram-positive and negative bacteria[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2018, 8(3): 353-357.
- [49] 朱岳. 膨润土载纳米银抗菌剂的制备及性能研究[J]. *功能材料与器件学*, 2018, 4(1): 56-57.
- [50] Sh. Sohrabnezhad, M. Rassa, A. Mohammadi. Spectroscopic study of silver halides in montmorillonite and their antibacterial activity[J]. *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*, 2016, 163: 150-155.
- [51] El Refaie Kenawy, Mohamed Azaam, Khalil Saad Allah, et al. Preparation of organophilic montmorillonite-based dimethylamino benzaldehyde-schiff-base as antibacterial agents[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 12(3): 405-412.
- [52] Kathrina Lois M. Taaca, Luigi A. Dahonog, Vina B. Argayosa, et al. Antimicrobial, assessment of antimicrobial and cytotoxic activities of ion exchanged Ag-modified bentonite[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 16: 1 782-1 788
- [53] Clegg, Breen, Muranyi, et al. Antimicrobial, starch based barrier coatings prepared using mixed silver/sodium exchanged bentonite[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 179: 105-144.
- [54] Xiaozhi Tang, Sajid Alavi. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(1): 7-16.
- [55] Roli Purwar, Subha Sharma, Priyadarshan Sahoo, et al. Flexible sericin/polyvinyl alcohol/clay blend films[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(4): 761-768.
- [56] Shiji Mathew, Snigdha S., Jyothis Mathew, et al. Poly(vinyl alcohol): Montmorillonite: Boiled rice water (starch) blend film reinforced with silver nanoparticles; characterization and antibacterial properties[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 161: 464-473.
- [57] Mojtaba Koosha, Sepideh Hamed. Intelligent chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 338-347.
- [58] Gülay Baysal, Burç Yılmaz çelik. Synthesis and characterization of antibacterial bio-nano films for food packaging[J]. *Journal of Environmental Science and Health: Part B*, 2018, 54(2): 79-88.
- [59] Afsaneh Nouri, Mohammad Tavakkoli Yaraki, Mohammad Ghorbanpour, et al. Enhanced antibacterial effect of chitosan film using montmorillonite/CuO nanocomposite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018(109): 1 219-1 231
- [60] Bourakadi K E, Merghoub N, Fardioui M, et al. Chitosan/polyvinyl alcohol/thiabendazole-montmorillonite bio-nanocomposite films: Mechanical, morphological and antimicrobial properties[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 172: 103-110.
- [61] 范方方, 刘 琨. 膨润土/壳聚糖/PVA 保鲜膜对芒果保鲜效果的影响[J]. *食品科技*, 2017, 42(3): 54-59.
- [62] 邓春兰, 李 伟, 江 涛, 等. 载药蒙脱石/海藻酸钠凝胶球的制备和释放性能[J]. *应用化工*, 2012, 41(1): 144-147.
- [63] Ildikó Fejér, Mihály Kata, István Erős, et al. Interaction of monovalent cationic drugs with montmorillonite[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2002, 280(4): 372-379.
- [64] Koushik Dutta, Kasturi Saha, Priyabrata Sarkar, et al. Antibactericidal nanoclay-based biomaterial for sustained delivery of tetracycline hydrochloride[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2020, 43(1): 1-11.
- [65] Ghanshyam V. Joshi, Bhavesh D. Kevadiya, Hasmukh A. Patel, et al. Montmorillonite as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of timolol maleate[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 374(1): 53-57.
- [66] J. P. Zheng, L. Luan, H. Y. Wang, et al. Study on ibuprofen/montmorillonite intercalation composites as drug release system[J]. *Applied Clay Science*, 2007, 36(4): 297-301.
- [67] Ghorbanali Sharifzadeh, Hadi Hezaveh, Ida Idayu Muhammad, et al. Montmorillonite-based polyacrylamide hydrogel rings for controlled vaginal drug delivery[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2020, 110: 110 609.

【责任编辑: 蒋亚儒】