

ϵ -聚赖氨酸盐酸盐接枝淀粉薄膜的制备及性质研究

刘勇^{a,b}, 马文雅^a, 刘孝芳^a, 陈霄汉^a, 李立^{a,b*}

(上海海洋大学 a.食品学院 b.食品热加工工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: **目的** 对淀粉接枝抑菌肽, 得到抑菌淀粉, 并挤出成膜, 表征其性质, 为淀粉的应用提供参考。**方法** 借助偶联剂, 将 ϵ -聚赖氨酸盐酸盐 (ϵ -polylysine-HCl, ϵ -PLH) 接枝到玉米淀粉上, 分析其化学结构、微观结构、热性能及抑菌性。通过熔融挤出法将接枝淀粉与聚乳酸 (Polylactic acid, PLA)、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (Poly butylene adipate-co-terephthalate, PBAT) 共混改性成膜, 表征其力学性能、抑菌性能。**结果** FTIR 显示, ϵ -PLH 被成功接枝到淀粉分子上; 热重分析 (TGA) 结果显示, 接枝淀粉的起始分解温度有所下降; 含有 30% 接枝淀粉的 PBAT/PLA 薄膜具有更高的拉伸强度。此外, 接枝淀粉添加量为 30% 的薄膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑制率分别达到了 46.53%、68.81%。**结论** 接枝 ϵ -聚赖氨酸盐酸盐是一种有效的淀粉改性途径, 接枝淀粉/PBAT/PLA 薄膜具有良好的应用前景。

关键词: 玉米淀粉; ϵ -聚赖氨酸盐酸盐; 接枝; 改性; 淀粉膜

中图分类号: TB484.9 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)13-0035-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.13.005

Preparation and Characterization of ϵ -polylysine-HCl Grafted Starch-based Antimicrobial Films

LIU Yong^{a,b}, MA Wenya^a, LIU Xiaofang^a, CHEN Xiaohan^a, LI Li^{a,b*}

(a. College of Food Science and Technology, b. Engineering Research Center of Food Thermal-Processing Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: The work aims to graft ϵ -polylysine-HCl (ϵ -PLH) onto corn starch so as to prepare antimicrobial starch, and prepare films based the grafted starch and characterize the properties of both grafted starch and films to provide reference for application of starch. Coupling agent was utilized to graft starch and ϵ -PLH and the chemical structure, micromorphology, thermal stability and antimicrobial properties of grafted starch were determined. Films were prepared by the modified starch, polylactic acid (PLA) and poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) through melt extrusion process. The mechanical and antimicrobial properties of films were determined. FTIR results showed that ϵ -PLH was grafted onto starch successfully, and thermogravimetric analysis (TGA) showed decrease in the initial decomposition temperature of grafted starch. The films with 30% grafted starch presented better tensile strength. Moreover, the films with 30% grafted starch showed 46.53% and 68.81% inhibitory rate against *E.coli* and *S.aureus* respectively. In conclusion, grafting ϵ -PLH is an approach that effectively modifies starch and the grafted starch/PBAT/PLA films have great practical potential.

KEY WORDS: corn starch; ϵ -polylysine-HCl; grafting; modification; starch film

收稿日期: 2024-02-23

基金项目: 上海市科技创新行动计划 (23N31900200)

*通信作者

淀粉是一种天然多糖基化合物,其主要优点是原料来源广泛、成本较低且易于降解^[1]。淀粉广泛应用于工业领域,尤其在薄膜应用方面,包括溶液流延^[2]、熔融挤出^[3]及涂膜^[4]等。 ϵ -聚赖氨酸(ϵ -polylysine, ϵ -PL)是一种常见的抑菌多肽,目前主要通过白色链霉菌发酵法制备,它具有广谱抑菌性^[5],其抑菌机理在于与细菌细胞表面发生静电相互作用,导致细胞膜畸变,扰乱细菌生理活动,使其失活^[6]。 ϵ -PL 的稳定性较差,常采用盐酸盐的形式^[7]。

可将抑菌材料分为接触型、释放型^[8]。其中,释放型抑菌材料的作用机理是通过自然挥发、触发等方式将抑菌剂扩散出来,以发挥抑菌作用^[9]。当包装内环境抑菌剂的浓度下降到一定阈值后,会失去抑菌能力。接触型抑菌材料的作用机理是通过物理或化学方法将抑菌剂固定于材料表面^[10],材料与抑菌剂的结合较为稳定,可以保持长效的抑菌能力,包装材料与菌体接触,从而发挥抑菌作用。

为了提高淀粉的理化性能及实用性,通常对淀粉进行改性处理。常用的理化方法包括但不限于塑化、交联、酯化及接枝等^[11],处理后淀粉的性质将永久改性。直接将 ϵ -PLH 与淀粉共混,由于 ϵ -PLH 具有高水溶性,因此难以稳定发挥抑菌作用。为了解决这一问题,以异佛尔酮二异氰酸酯(Isophorone isocyanate, IPDI)为偶联剂,将 ϵ -PLH 接枝至淀粉,获得抑菌淀粉,淀粉中的葡萄糖单元含有的大量羟基,有利于接枝反应。本文通过将 ϵ -聚赖氨酸盐酸盐接枝到玉米淀粉,探究接枝对淀粉抑菌性能的影响,通过熔融挤出法制备接枝淀粉/PBAT/PLA 膜。通过 TGA、SEM、FTIR 等表征分析接枝淀粉及薄膜的理化指标,此外还表征分析了接枝淀粉薄膜的抑菌性能。

1 实验

1.1 材料、试剂、仪器

主要材料和试剂:玉米淀粉(试剂级),熔点约为 257 °C,上海麦克林生化科技股份有限公司; ϵ -聚赖氨酸盐酸盐,浙江新银象生物工程有限公司;二甲亚砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)、异佛尔酮二异氰酸酯、二月桂酸二丁基锡(Dibutyltin dilaurate, DBTDL)等试剂,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;金黄色葡萄球菌 ATCC6538、大肠杆菌 ATCC25922、聚乳酸(PLA 721),熔点约为 160 °C,浙江海正生物材料股份有限公司;聚己二酸对苯二甲酸二丁酯(PBAT 1200),熔点约为 130 °C,上海胜翔国际贸易有限公司;扩链剂 ADR4468,德国巴斯夫集团。

主要仪器:FTIR spotlight 400 傅里叶红外光谱仪,美国 PerkinElmer;SU5000 热场发射扫描电子显微镜,日本 HITACHI;Synergy2 自动酶标仪,美国 BioTek

公司;SDT Q600 热重分析仪,美国 TA Instruments;LSSJ-20 双螺杆挤出机、LY-300 流延机,上海科创橡塑机械设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 接枝淀粉的制备

量取 5 mL IPDI 于烧瓶中,加入 0.1 mL 的 DBTDL,用作催化剂,加入 1 g 的 ϵ -PLH,于 80 °C 油浴下搅拌反应 1 h,使用二甲苯洗涤过滤,得到中间产物。称取 10 g 玉米淀粉,加入含有 100 mL DMSO 的烧瓶中,于 80 °C 下油浴搅拌至充分溶解。将中间产物加入上述 DMSO 溶液中继续反应 3 h。使用无水乙醇沉淀并洗涤产物,产物经离心(4 000 r/min, 3 min)、抽滤及干燥(60 °C)后,得到接枝淀粉。

1.2.2 接枝淀粉的表征

1.2.2.1 傅里叶红外光谱

使用红外光谱仪得到并分析样品的红外光谱,首先将 10 mg 待测粉末与 200 mg 溴化钾粉末混合研磨,使用压片机对混合粉末进行压合处理,待成型后测试。

1.2.2.2 淀粉的微观结构

使用 SU5000 热场发射扫描电子显微镜在 20 kV 加速电压下观察原淀粉和接枝淀粉的微观形貌。

1.2.2.3 淀粉的热稳定性

使用 SDT Q600 热重分析仪测试淀粉样品的热性能,样品质量约为 5 mg,温度为 20~800 °C,升温梯度为 10 °C/min。

1.2.2.4 淀粉抑菌性的测定

参考 Ren 等^[12]的方法,并稍作修改。用 0.4 g 淀粉与 10 mL 去离子水,分别配制原淀粉和接枝淀粉悬液,经紫外灯照射 30 min 杀菌。取 100 μ L 浓度为 10^7 CFU/mL 的大肠杆菌、金黄色葡萄球菌悬液,涂布于琼脂固体培养基表面;在琼脂上打出直径为 6 mm 的圆孔,取 2 种淀粉悬液各 100 μ L,加入孔洞,在 37 °C 恒温培养箱中培养 24 h 后观察抑菌圈。

1.2.3 接枝淀粉/PBAT/PLA 膜的制备

取一定量淀粉与甘油,按质量比 10:3 混合,得到塑化淀粉。另取 PBAT、PLA 的质量比为 4:1 的混合塑料粒子,与塑化淀粉以质量比 7:3 混合,然后额外添加质量分数为 1%的扩链剂,通过挤出流延机制备厚度为(60 $\pm$ 5) μ m 的薄膜。仪器 1 区到 7 区的温度分别为 145、155、155、165、160、160、160 °C,螺杆转速为 80 r/min。空白对照组为质量分数 30%的原淀粉;实验组中,淀粉配比(均用质量分数表示)为 10%原淀粉和 20%接枝淀粉,20%原淀粉和 10%接枝淀粉,30%接枝淀粉等 3 组。

1.2.3.1 薄膜的形貌分析

使用扫描电子显微镜观察不同接枝淀粉含量薄膜的表面及截面形态(薄膜的截面通过液氮脆断获

得)。在实验过程中, 电镜的加速电压为 10 kV。

1.2.3.2 薄膜的力学性能测试

依据美国材料与试验学会的标准 ASTM D882-18 (2012 年) [13], 使用智能电子拉力试验机测量薄膜的拉伸强度 (Tensile strength, TS) 和断裂伸长率 (Elongation at break, EAB), 受试前将薄膜裁成 120 mm×15 mm 的条形试样, 测试环境温度为 25 °C。

1.2.3.3 薄膜抑菌性测试

使用摇瓶法测定接枝淀粉的抑菌性, 裁取 10 cm² 的薄膜, 使用紫外照射杀菌, 并剪碎加入 5 mL 浓度为 10⁶ CFU/mL 的菌悬液中, 将菌液置于 37 °C、150 r/min 的摇床中培养 12 h, 取出后使用 Synergy 2 酶标仪观察菌液在 600 nm 处的吸光度 (Optical density, A), 薄膜的抑菌率 (%) 计算见式 (1)。

$$\text{抑菌率} = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为空白对照组菌液的吸光度; A_i 为实验组菌液的吸光度。

1.3 数据统计与分析

使用 Origin 2021、SPSS Statistics 25 分析处理数据, 所有数据均采用单因素方差分析, 显著性 $P < 0.05$ 。所有实验均重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 淀粉的傅里叶红外光谱分析

使用 FTIR 对接枝后的淀粉进行表征, 结果如图 1 所示。从原淀粉图谱可以看出, 在 3 000~3 600 cm⁻¹ 之间有一个宽峰, 这是淀粉的 O—H 伸缩振动; 2 926 cm⁻¹ 处反映了淀粉中葡萄糖—CH₂ 的伸缩振动 [14]。从 ϵ -PLH 和接枝淀粉的光谱可以观察到, 在 1 650、1 560、1 390 cm⁻¹ 处都有特征峰, 分别对应 ϵ -PLH 上酰胺 I、II、III 键 [15]。在 2 800~3 500 cm⁻¹ 处, 接枝淀粉的图谱也出现了吸收峰, 其中在 3 100~3 600 cm⁻¹ 处的吸收峰相较于原淀粉变窄, 这是因为接枝发生在淀粉的—OH 处, 减少了淀粉—OH 的数量, 并且峰强度增大。在 ϵ -PLH 中 N—H 键伸缩振动, 在 2 926 cm⁻¹ 附近为 ϵ -PLH 和原淀粉上存在的—CH₂。这些现象表明, ϵ -PLH 成功被共价接枝到淀粉上。

2.2 淀粉的微观结构及形貌分析

为了观察接枝过程对原淀粉微观形貌的影响, 对原淀粉和接枝淀粉进行了 SEM 表征, 结果如图 2 所示。如图 2a、c 所示, 原淀粉的形态主要呈现球形、椭球型及不规则的饱满多边形, 颗粒的直径集中分布在 3~20 μm 。淀粉的形貌因其原料及生产方法的不同而存在差异 [16], 经接枝改性处理后, 淀粉的形态发生了极大的改变。如图 2b、d 所示, 接枝淀粉颗粒表面

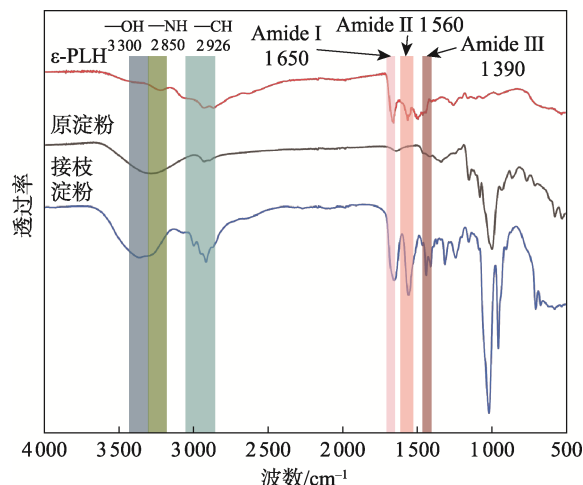


图 1 原淀粉、接枝淀粉及 ϵ -PLH 的红外光谱
Fig.1 FTIR spectrum of native starch, grafted starch and ϵ -PLH

纹理粗糙, 形状分布不规则, 空隙和孔洞增加, 颗粒间更易发生聚集。这是因为 ϵ -PLH 接枝到淀粉上, 加长了淀粉分子链, 影响了淀粉分子的排布, 淀粉颗粒的形状也发生了很大的变化, 表明接枝反应可能发生在淀粉各处。

2.3 淀粉的热稳定性分析

使用热重法分析原淀粉和接枝淀粉的热稳定性, 淀粉的质量保持率和失重速率曲线如图 3 所示。原淀粉和接枝淀粉有 2 个相对接近的快速失重阶段, 分别在 70~135 °C、270~450 °C 处, 前者出现的原因是材料中水分的流失 [17], 后者是淀粉主体逐渐分解。接枝淀粉另有一个 210~250 °C 的热分解区间, 这是因为引入了分解温度更低的 ϵ -PLH [18], 接枝反应也在一定程度上破坏了原淀粉的结构。2 种材料的热分解终点温度在 600 °C 左右, 但接枝淀粉的残余质量大于原淀粉的残余质量。这是因为 ϵ -PLH 的残留灰分大于淀粉 [19], 且粒度更小的原淀粉更易分解。由此可见, 通过接枝引入 ϵ -PLH, 降低了淀粉的起始分解温度, 其适宜的加工温度应低于 210 °C。

2.4 淀粉抑菌性分析

淀粉的抑菌圈照片如图 4 所示。加入孔洞中的 100 μL 淀粉悬液逐渐渗入琼脂, 并呈环形扩散。若悬液中含有抑菌物质, 则会抑制细菌的生长, 表现为孔洞周围出现了一圈无菌生长的区域, 称为抑菌圈 [20]。从图 4 可以看出, 原淀粉组未出现任何抑菌圈, 说明原淀粉本身无论对金黄色葡萄球菌还是大肠杆菌均无抑菌性。接枝淀粉组的 2 种细菌培养基上都出现了明显的抑菌圈, 说明接枝 ϵ -PLH 成功赋予了淀粉抑菌性。

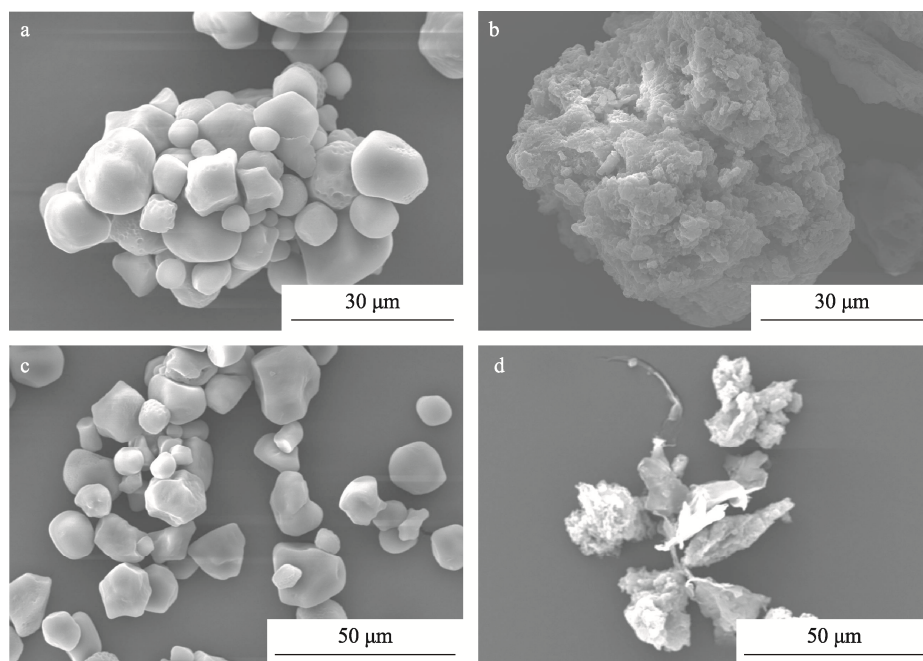


图2 原淀粉 (a、c)和接枝淀粉 (b、d)的 SEM 图
Fig.2 SEM images of native starch (a and c) and grafted starch (b and d)

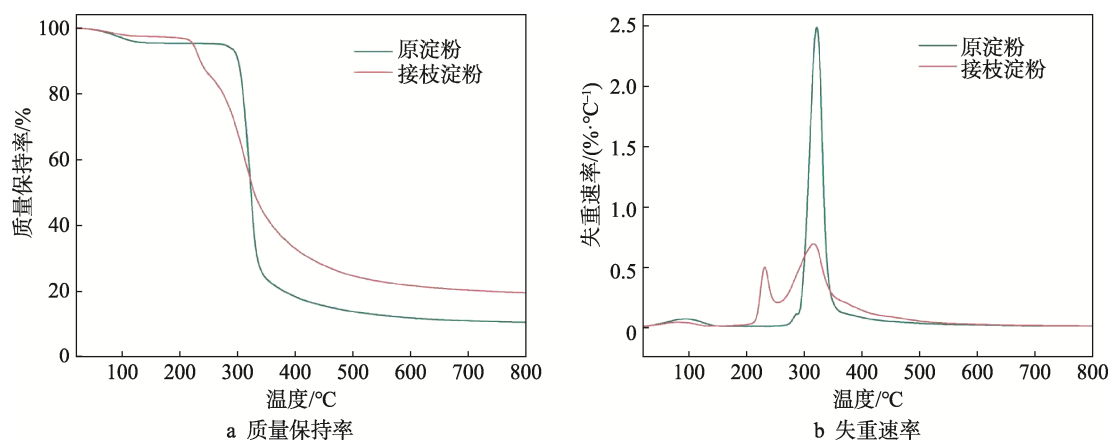


图3 原淀粉及接枝淀粉的热重曲线
Fig.3 Thermogram curves of native starch and grafted starch

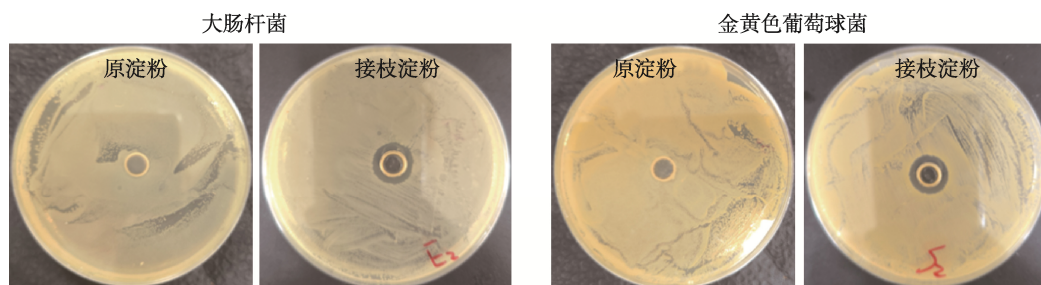


图4 原淀粉及接枝淀粉的抑菌圈照片
Fig.4 Inhibition zone images of native starch and grafted starch

2.5 薄膜的外观及微观结构分析

不同接枝淀粉含量的薄膜外观照片和微观结构如图5所示。随着接枝淀粉含量的增加,薄膜的颜色加深,薄膜表面也更光滑。从微观表面可以看出,原

淀粉/PBAT/PLA 薄膜的表面十分粗糙,存在较多不规则凹凸部分,在含有混合淀粉的薄膜表面也观察到粗糙颗粒,但是含20%接枝淀粉的薄膜明显比10%组光滑,含有30%接枝淀粉的薄膜表面则未观察到明显的颗粒物。这是因为接枝淀粉的加工温度相较于原淀粉

更低, 氢键更易解开, 在熔融共混阶段能够更好地与 PBAT、PLA 粒子混合^[21]; 原淀粉因部分未彻底熔融, 而产生团聚, 在制备薄膜时吸附在薄膜表面。在薄膜的截面图中也观察到同样的趋势, 含有接枝淀粉的薄膜截面比原淀粉薄膜更加致密均一。

2.6 薄膜的力学性能

薄膜的力学性能决定其耐用性和实用性, 4 种淀粉薄膜的 TS 和 EAB 如图 6 所示。薄膜的横向拉伸性能如图 6a 所示, 薄膜的纵向拉伸性能如图 6b 所示。从横向来看, 只含有原淀粉的薄膜的 TS 值最低, 而 EAB 值最高。随着接枝淀粉含量的增加, 薄膜的 TS 值呈小幅度增大趋势, 而 EAB 值则逐渐降低, 这一特性有利于薄膜承受更大的拉力而产生更小的形变。在薄膜的纵向拉伸对比图中观察到不完全相同的趋势, 含有 30% 接枝淀粉的薄膜仍然具有最高的 TS 值

及最小的 EAB 值, 而含量为 10%、20% 的薄膜相较于原淀粉薄膜, 表现出更低的 TS 值及更高的 EAB 值。原因可能是普通淀粉与接枝淀粉共同存在于薄膜中, 在流延挤出时经过纵向拉伸, 其结合的紧密程度不及含纯淀粉或纯接枝淀粉的薄膜。

2.7 薄膜的抑菌性

添加不同量的接枝淀粉, 薄膜对 *E. coli*、*S. aureus* 的抑菌能力如图 7 所示。随着接枝淀粉添加量的增加, 薄膜的抑菌能力呈升高趋势。当接枝淀粉的添加量为 30% 时, 细菌抑制率最高, 分别达到了 46.53%、68.81%。 ϵ -PLH 含有大量的阳离子氨基, 能够与细菌带负电的表面结合, 发生静电作用, 进而破坏细胞通透性, 最后使菌体失活^[22]。金黄色葡萄球菌带负电量更大, 薄膜更易与菌体吸附发生作用, 因而抑制作用更强。

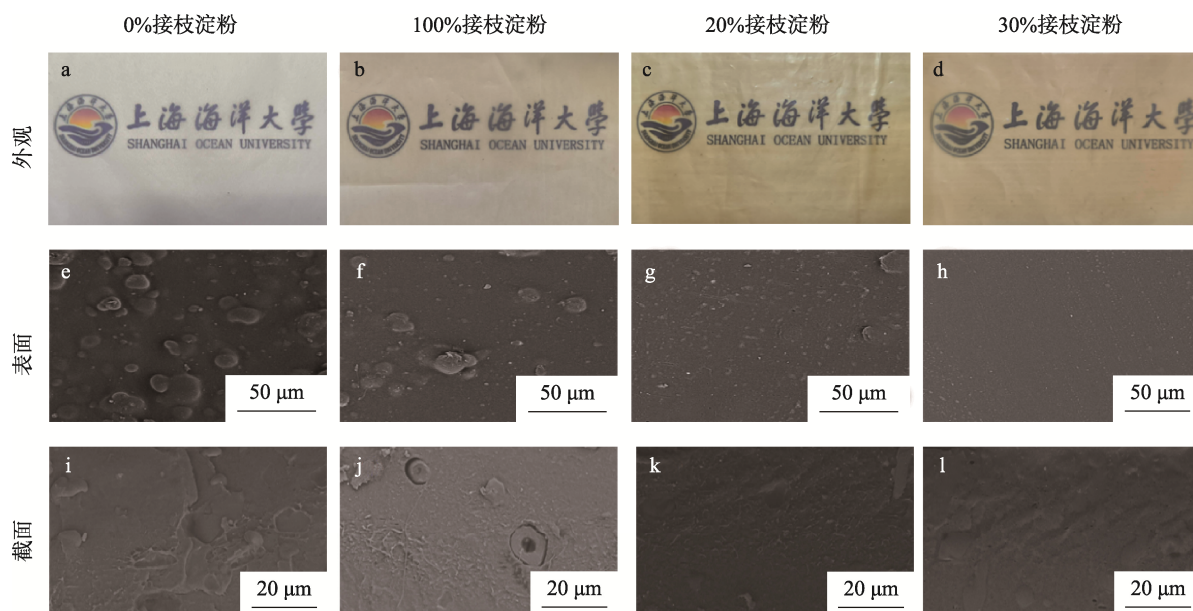
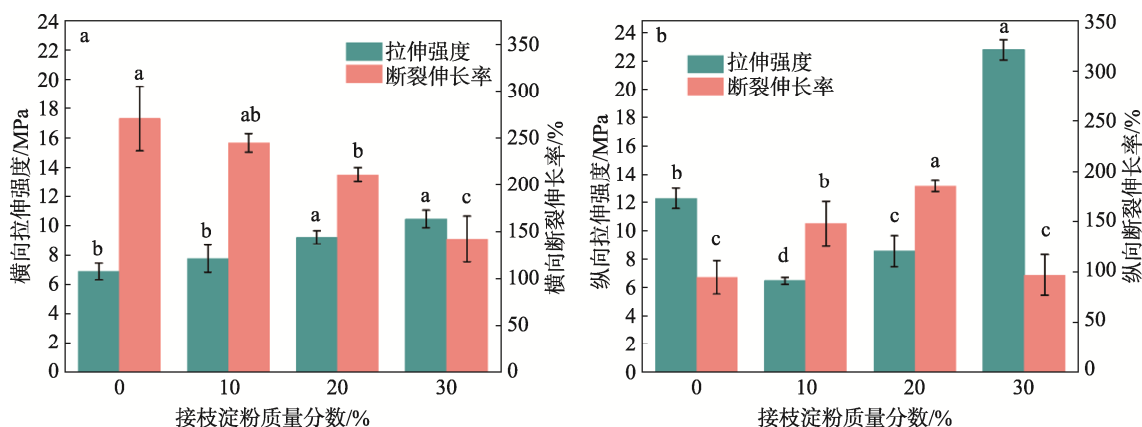


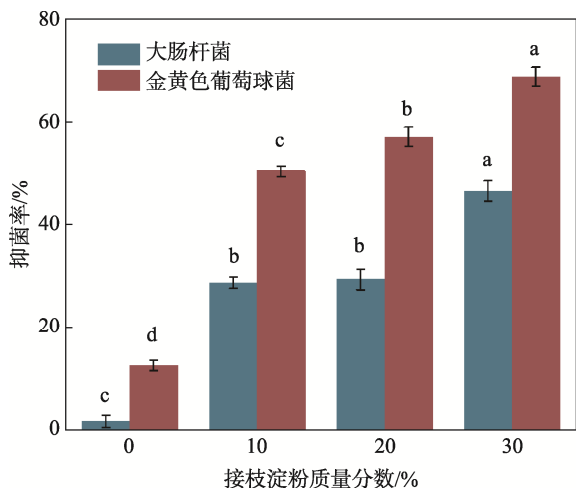
图 5 薄膜外观图片 (a~d)、表面 (e~h) 和截面 (i~l) 的电镜图像
Fig.5 Photos of films (a-d) and SEM images of film surface (e-h) and cross section (i-l)



注: 同一指标内的不同字母表示数值间具有统计学差异 ($P < 0.05$)。

图 6 薄膜的横向 (a) 和纵向 (b) 力学性能

Fig.6 Mechanical properties of films in the horizontal (a) and vertical (b) direction



注：同一指标内的不同字母表示数值间具有统计学差异 ($P < 0.05$)。

图7 薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌性
Fig.7 Bactericidal ratio of the films to *E. coli* and *S. aureus*

3 结语

通过将 ϵ -PLH 接枝至玉米淀粉，赋予其抑菌性，有望拓宽玉米淀粉的应用范围。将接枝淀粉与 PBAT、PLA 粒子共混，制备薄膜，接枝淀粉与 PBAT、PLA 的相容性较好，其熔融挤出薄膜具有更好的拉伸强度，接枝淀粉薄膜具有良好的抑菌性。结果表明， ϵ -PLH 接枝是一种有效的改性淀粉方法，对促进淀粉的应用和淀粉基薄膜的开发具有参考作用。

参考文献：

- [1] ZHANG M H, CHEN H Y. Development and Characterization of Starch-Sodium Alginate-Montmorillonite Biodegradable Antibacterial Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123462.
- [2] KOSHY R R, KOSHY J T, MARY S K, et al. Preparation of pH Sensitive Film Based on Starch/Carbon Nano Dots Incorporating Anthocyanin for Monitoring Spoilage of Pork[J]. Food Control, 2021, 126: 108039.
- [3] ZHAO M Y, ZHANG Z K, CAI H, et al. Controlled Moisture Permeability of Thermoplastic Starch/ Poly-lactic Acid/Poly Butylene Adipate-Co- Terephthalate Film for the Autolysis of Straw Mushroom Volvariella Volvacea[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131409.
- [4] DA COSTA J C M, BRUNI A R S, JESUS G A M, et al. Enhancing Fresh Pear Preservation with UV-Blocking Film Coatings Based on K-Carrageenan, Cassava Starch, and Copper Oxide Particles[J]. Journal of Food Engineering, 2024, 368: 111853.
- [5] WANG L, ZHANG C Y, ZHANG J H, et al. Epsilon-Poly-L-Lysine: Recent Advances in Biomanufacturing and Applications[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2021, 9: 748976.
- [6] CHEN Y, MIAO W H, LI X X, et al. The Structure, Properties, Synthesis Method and Antimicrobial Mechanism of E-Polylysine with the Preservative Effects for Aquatic Products[J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 139: 104131.
- [7] 辛若竹, 石金娥, 丁梅, 等. 液相色谱测定生湿面制品中聚赖氨酸盐酸盐含量的研究[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(4): 224-229.
- [8] XIN R Z, SHI J E, DING M, et al. Determination of Polylysine Hydrochloride in Wet Noodle Products by Liquid Chromatography[J]. China Food Additives, 2022, 33(4): 224-229.
- [9] OJOGBO E, WARD V, MEKONNEN T H. Functionalized Starch Microparticles for Contact-Active Antimicrobial Polymer Surfaces[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115422.
- [10] WANG J, SUN X, ZHANG H, et al. Dual-Functional Intelligent Gelatin Based Packaging Film for Maintaining and Monitoring the Shrimp Freshness[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107258.
- [11] HUANG Y, WANG Y, LI Y, et al. Covalent Immobilization of Polypeptides on Polylactic Acid Films and Their Application to Fresh Beef Preservation[J]. Journal of Agriculture Food Chemistry, 2020, 68(39): 10532.
- [12] HU H, YONG H, YAO X, et al. Highly Efficient Synthesis and Characterization of Starch Aldehyde-Catechin Conjugate with Potent Antioxidant Activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 173: 13-25.
- [13] REN F, LIU X, WANG J, et al. Preparation and Characterization of Chemically Modified Tapioca Starch-Ionic Liquid Antibacterial Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 324: 121519.
- [14] US Department of Defense. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting: ASTM D882-18[S]. West Conshohocken: AST International, 2012.
- [15] ZHUANG Y, WANG Y, YANG H. Characterizing Digestibility of Potato Starch with Cations by SEM, X-ray, LF-NMR, FTIR[J]. Food Chemistry, 2023, 424: 136396.
- [16] SCEGLOVS A, WYCHOWANIEC J K, SKADINS I, et

- al. Effect of Steam Sterilisation on Physico-Chemical Properties of Antibacterial Covalently Cross-Linked ϵ -Polylysine/Hyaluronic Acid Hydrogels[J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2023, 6: 100363.
- [16] 闫溢哲, 周亚萍, 刘华玲, 等. 淀粉颗粒形貌表征研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(8): 318-323.
- YAN Y Z, ZHOU Y P, LIU H L, et al. Progress on Characterization of Starch Granule Morphology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(8): 318-323.
- [17] RUGGERO F, CARRETTI E, GORI R, et al. Monitoring of Degradation of Starch-Based Biopolymer Film under Different Composting Conditions, Using TGA, FTIR and SEM Analysis[J]. Chemosphere, 2020, 246: 125770.
- [18] 张旭松, 高鹏, 黄天悦, 等. 一株产 ϵ -聚赖氨酸菌株的鉴定和发酵优化[J]. 武汉工程大学学报, 2021, 43(1): 30-37.
- ZHANG X S, GAO P, HUANG T Y, et al. Identification and Fermentation Optimization of One Strain Producing- ϵ -Polylysine[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2021, 43(1): 30-37.
- [19] GAO S, ZHAI X, WANG W, et al. Material Properties and Antimicrobial Activities of Starch/PBAT Composite Films Incorporated with ϵ -Polylysine Hydrochloride Prepared by Extrusion Blowing[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 32: 100831.
- [20] LI Q, AI R, FAN J, et al. AgNPs-Loaded Chitosan/Sodium Alginate Hydrogel Film by In-situ Green Reduction with Tannins for Enhancing Antibacterial Activity[J]. Materials Today Communications, 2024, 38: 107927.
- [21] YANG N, GAO W, ZOU F, et al. The Relationship between Molecular Structure and Film-Forming Properties of Thermoplastic Starches from Different Botanical Sources[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 230: 123114.
- [22] PARK Y J, KANG C E, KIM J H, et al. Antibacterial Mechanism of Mixed Natural Preservatives (ϵ -Polylysine, Cinnamon Extract, and Chestnut Inner Shell Extract) against *Listeria Monocytogenes*[J]. Lwt-Food Science & Technology, 2023, 177: 114572.