

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.05.040

多金属氧酸盐生物活性及其在食品保鲜中应用研究进展

Research progress on application of polyoxometalates in food preservation

周 凤¹ 张佳雯¹ 刘海雄² 胡嘉淼¹

ZHOU Feng¹ ZHANG Jia-wen¹ LIU Hai-xiong² HU Jia-miao¹

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建 福州 350002; 2. 福建农林大学金山学院, 福建 福州 350002)

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China;

2. Jinshan College of Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

摘要:文章综合阐述了近年来国内外有关多金属氧酸盐生物活性的研究成果,并从抑菌、抑酶两个生物活性出发,指出了多金属氧酸盐在食品保鲜领域的应用研究进展,并展望了多金属氧酸盐在食品工业中的应用趋势及研究方向。

关键词:多金属氧酸盐;抑酶;抑菌;食品保鲜

Abstract: This paper comprehensively expounds the research achievements on the biological activity of polyoxometalates at home and abroad in recent years, and points out the research progress of the application of polyoxometalates in the field of food preservation based on their anti-bacterial and enzyme-inhibitory activities. The application trend and research direction of polyoxometalate in food industry are also prospected.

Keywords: polyoxometalates; enzyme-inhibitory; anti-bacterial; food preservation

中国果蔬和水产品总量近 10 年来一直位居世界第一^[1]。由于酶和微生物等不良作用^[2],2010 年,中国果蔬、肉类、水产品流通腐损率分别达 20%~30%,12%,15%,仅果蔬一类每年损失就达 1 000 亿元人民币以上^[3]。

多金属氧酸盐(Polyoxometalats, POMs)通常被称为多酸,是过渡金属(如 Mo^{VI}、W^{VI}、V^V、Nb^V、Ta^V等)通过氧连接而形成的金属—氧簇类化合物,呈四面体或八面体,这些多面体通过共边、共面或者共角的形式形成了结构和功能多样性的多核金属氧簇化合物^[4-5]。目前,被公认的多金属氧酸盐有 6 种构型:Keggin、Well-Dawson、

Anderson、Waugh、Silverton、Lindquist^[6](见图 1)。此外,多金属氧酸盐衍生结构也不断出现,如 Strandberg 型和 Weakly 型^[7]。由于其特殊的结构及性质,多金属氧酸盐被广泛应用于化学催化^[8-9]、传感器^[10-11]、染料/颜料^[12-13]等行业。此外,在抗肿瘤^[14-15]、抗病毒^[16-17]方面的活性也得到广泛的研究。文章拟重点从多金属氧酸盐的抑酶、抑菌角度介绍其在食品保鲜领域的相关研究进展,为进一步探究和研发多金属氧酸盐在食品工业的应用提供参考^[18-20]。

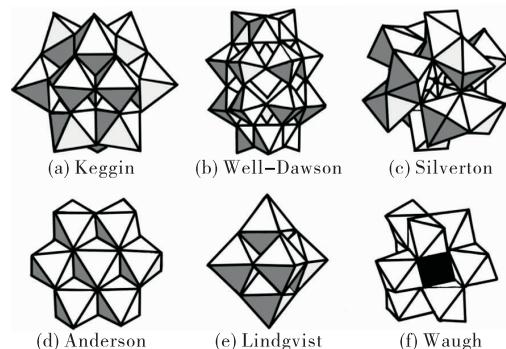


图 1 6 种类型多金属氧酸盐

Figure 1 Six types of polyoxometalates

1 多金属氧酸盐的抑酶能力

1.1 在果蔬保鲜中的应用

近年来,基于多金属氧酸盐显著的抑酶能力不断被开发并应用于食品保鲜等领域,如在果蔬保鲜领域中,多金属氧酸盐可延缓果蔬褐变,延长保质期等。Chen 等^[21]发现 $\alpha\text{-Na}_8\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{40}$ 对蘑菇酪氨酸酶具有明显的抑制作用($P < 0.05$),存在剂量—效应关系,且为不可逆的竞争性缓蚀剂;POM 在保持鲜切苹果营养成分的同时,显著减缓了苹果切片的褐变速率和 PPO 活性。Xing 等^[22]

基金项目:国家自然科学基金项目(编号:81703065)

作者简介:周凤,女,福建农林大学在读硕士研究生。

通信作者:胡嘉淼(1984—),男,福建农林大学讲师,博士。

E-mail: jiamiao.hu@fafu.edu.cn

收稿日期:2020-03-06

合成了两种含甘氨酸的 Keggin 多金属氧酸盐,分别为 $(\text{HGly})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (GPW) 和 $(\text{HGly})_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (GSiW), 这两种化合物均具有显著的抑酶活性,其中 GSiW 抑酶活性更强。Xing 等^[23]以铁取代磷钼酸 $(\text{Na}_5\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{40}, \text{PMo}_{11}\text{Fe})$, 通过非变性聚丙烯酰胺凝胶电泳发现随着多金属氧酸盐浓度的增加,酪氨酸酶活性染色条带逐渐消失,显示出显著的抑酶活性,且 PMo_{11}Fe 以非共价键的形式可逆的与酶结合,导致酶活性降低;短期内(0~10 d), PMo_{11}Fe 能显著延缓莲藕片的褐变速度,抑制多酚氧化酶活性,提高过氧化物酶和超氧化物歧化酶活性。郑阿萍^[24]研究发现 Keggin 型多金属氧酸盐 $(\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$ 对山药多酚氧化酶具有非竞争型抑制作用, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (SiW_{12})、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PW_{12})、 $\alpha\text{-1, 2, 3-K}_6\text{H}[\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$ (SiW_9V_3)、 $\alpha\text{-K}_5[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]$ (SiW_{11}V) 4 种多金属氧酸盐可抑制红毛丹果实的褐变与腐烂,其中 PW_{12} 的效果最佳。

1.2 在水产保鲜中的应用

卢晶晶等^[25]研究发现, $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{36}\text{O}_{108}(\text{NO})_4(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (Mo_{36}) 和 $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{OH})_{16}(\text{H}_2\text{bipy})_4] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mo}_{36}\text{-bipy}$) 2 种高核钼簇对酪氨酸二酚酶活性具有抑制作用,且 $\text{Mo}_{36}\text{-bipy}$ 对酪氨酸二酚酶的抑制作用弱于 Mo_{36} , 抑制类型分别为可逆混合性抑制和可逆性竞争抑制;采用 Mo_{36} 和 $\text{Mo}_{36}\text{-bipy}$ 对凡纳滨对虾进行处理后,其贮藏期延长至 5~7 d,延缓了对虾的黑变现象,其中 $\text{Mo}_{36}\text{-bipy}$ 的保鲜效果更好。

2 多金属氧酸盐的抑菌能力

食源性致病菌是影响食品安全和保鲜的重要因素之一,存在于食品加工、储存、运输以及销售等各个环节^[26]。目前,中国食品标准体系已明确制定出食品中沙门氏菌、金黄色葡萄球菌、单核细胞增生李斯特菌、大肠杆菌 O157/H7、侵袭性大肠希氏菌、坂崎肠杆菌、副溶血性弧菌、志贺氏菌等的限量标准。

2.1 多金属氧酸盐的抑菌活性

吕宝兰等^[27]报道了 8 种多金属氧酸盐 $(\text{CoW}_{11}, \text{CoW}_{11}\text{Zn}, \text{FeW}_{11}, \text{FeW}_{11}\text{Co}, \text{La}_2\text{P}_2\text{TiW}_{10}, \text{SiW}_6\text{Mo}_6, \text{SiW}_{12}, \text{PW}_{12})$ 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果,除 SiW_6Mo_6 、 SiW_{12} 组不能凝固培养基无法比较外,其余多金属氧酸盐皆表现出了明显的抑菌能力,其中 PW_{12} 对两种细菌的抑菌能力最强, $\text{La}_2\text{P}_2\text{TiW}_{10}$ 的抑菌效果最差。陈丙年等^[28]利用纸片扩散法测量抑菌圈发现,3 种钼取代的硅钨酸盐 $(\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}, \text{SiW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}, \text{SiW}_{11}\text{VO}_{40})$ 以及钨酸盐 (SiW_{12}) 对青霉抑菌效果不明显,但对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌等均具有明显的抑菌效果。Xing 等^[29]合成了 Keggin 型铜取代磷钼酸 $(\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{CuO}_{40}, \text{PMo}_{11}\text{Cu})$ 并通过牛津杯法发现 PMo_{11}Cu 对黄链球菌、金

黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌和大肠杆菌具有不同程度的抑菌活性,且受细胞结构影响表现出对球菌的抑制效果更好。谢乐芳等^[30]以 PMo_{12} 母体合成了 PMo_{11}Mn 、 PMo_{11}Fe 、 PMo_{11}Zn 、 PMo_{11}Co 、 PMo_{11}Ni 5 种衍生物,并通过牛津杯法发现 6 种化合物对藤黄八叠球菌、金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌和大肠杆菌均具有明显的抑制活性,且由于细菌细胞结构的不同,多酸对球菌的抑制活性强于杆菌的。

2.2 影响多金属氧酸盐抑菌活性的因素

Inoue 等^[31]探究了 Keggin 和非 Keggin 结构的多金属氧酸盐和多钼酸盐对药物敏感和耐药幽门螺杆菌菌株的抗菌活性影响,发现多钨酸盐(特别是高负电荷的 Keggin 结构的 As_4W_{40} 和 Sb_9W_{21}) 对阿莫西林(AMX)、克拉霉素(CLR)和甲硝唑(MTZ)敏感、CLR 抗性和 MTZ 抗性的幽门螺杆菌菌株显示出较强的抗菌活性,进入细菌后诱导细菌形态向 U 型或球状转变,随后产生杀菌作用(如 As_4W_{40} 、 Sb_9W_{21}) 或抑菌作用(如 SiW_{11})。冯珍鸽^[32]研究发现,多金属氧酸盐的钼含量、钼取代量未对细菌的抗菌活性产生影响,对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌产生显著的抗菌活性;当温度为 28 °C 时,多金属氧酸盐中心原子价态影响细菌的抗菌活性,对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌、酵母菌和黑曲霉有不同程度的抗菌效果;不同钼含量的多金属氧酸盐对黑曲霉菌抑制效果不显著,而不同钼取代量和中心原子价态的多金属氧酸盐仅对青霉菌抑制效果差。Gu 等^[20]研究了几种具有不同阴离子结构的多金属氧酸盐对金黄色葡萄球菌(YB57)、尿肠球菌(SA2 和 SA3)、金黄色葡萄球菌(USA300)、粪肠球菌(FA2 和 FA3)、鲍曼不动杆菌(ABC3)和肺炎链球菌(SP)等菌的抗菌活性,发现含铈元素的多金属氧酸盐化合物具有较好的抗菌活性,邻菲咯啉的无机-有机杂化化合物中 $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})(\text{Mo}_3\text{O}_{10})]$ 具有更宽的抑菌谱,且对 ABC3、FA2、FA3、YB57、USA300 有抑菌效果;而 $[\{\text{Cu}(\text{phen})_2\}_2(\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40})]$ 只对 FA2 有抑菌效果;单取代 Keggin 类化合物 $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 对 YB57、USA300 有抑菌效果;单一的 Lindquist 阴离子与镧系元素的配合物 $\text{Na}_7\text{CeW}_{10}\text{O}_{35} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 对 SA5、SA1、SP、USA300 有抑菌效果;单空腔 Keggin 阴离子与镧系元素的配合物 $\text{K}_{13}[\text{Ce}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 对 SA5、SA1、SP、USA300 有抑制效果,而 $\text{K}_{13}[\text{La}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 只对 YB57、USA300 有抑菌效果;电镜扫描发现多金属氧酸盐处理后的 USA300 表面形态发生了明显的变化,由光滑的球形变为龟裂的扁平球形。

2.3 多金属氧酸盐的抑菌机制

Inoue 等^[33]报道了 $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (P_2W_{18})、 $\text{K}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SiMo_{12}) 和 $\text{K}_7[\text{PTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{PTi}_2\text{W}_{10}$) 与苯唑西林联用,对耐甲氧西林金黄色

葡萄球菌(MRSA)和万古霉素耐药金黄色葡萄球菌(VRSA)具有协同抑制作用;X射线能谱分析表明 P_2W_{18} 处理的菌株多金属氧钨原子定位在细胞外围,而 P_2W_{18} 和 $SiMo_{12}$ 的生物还原在 MRSA 和 VRSA 细胞内进行,多金属氧酸盐可以穿透由肽聚糖组成的细胞壁,到达细胞膜;RT-PCR 电泳分析证实多金属氧酸盐可能通过抑制 *mecA* 和 *pbp* 基因对 mRNAs 的转录过程,实现抑菌作用增强。Li 等^[34]利用静电作用将阳离子肽(L1)与多金属氧酸盐 $H_4SiW_{12}O_{40}$ (HSiW)进行离子自组装合成 L1/HSiW 纳米纤维,提高了短肽的生物稳定性,并通过对光密度监测发现 L1/HSiW 纳米纤维对大肠杆菌的抗菌活性显著高于母体,且最小抑制浓度为 60 mmol/L;激光扫描共聚焦显微镜结果显示,L1/HSiW 纳米纤维处理后,大肠杆菌细胞膜发生破裂,细菌死亡。郭栓丽^[35]发现两种多酸化合物 $Ag_3PW_{12}O_{40}$ 和 $Zn_3(FLC)_6V_{10}O_{18}[Zn(flc)]$ 对病原真菌白色念珠菌、热带念珠菌等临床分离菌有体外抑制活性,且具有明显的剂量和时效效应;两种多酸作用白色念珠菌 HL963 后,其细胞膜麦角固醇生成受到抑制,其中 Zn(flc)的抑制效果强于 $Ag_3PW_{12}O_{40}$ 的,抑制率高达 $(92.02 \pm 2.22)\%$,麦角固醇合成通路上的基因水平 (*ERG1*、*ERG7*、*ERG11* 等)较正常组显著上调,最终达到抑制效果。

2.4 多金属氧酸盐的改性或协同抑菌研究

黄群增等^[36]利用液相法将钨磷酸和甲壳低聚糖合成新型低聚糖,且新型低聚糖对酵母菌、黑曲菌以及金黄色葡萄球菌具有一定的抑菌能力,并推测其广谱的抑菌能力是因为新型低聚糖较母体具有更强的强固着力,更容易通过胞吞作用进入细菌细胞,影响细胞正常呼吸作用和营养物质摄入,导致细胞死亡。Yang 等^[37]以 Keggin 型多金属氧酸盐 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ (POM) 和多孔竹炭(BC)为基体,通过活化和固定化工艺制备了纳米复合材料(BC/POM),并探究了 BC/POM 对革兰氏阴性铜绿假单胞菌、环丙沙星耐药铜绿假单胞菌、大肠埃希菌和大肠杆菌 JM109 的抗菌活性。结果表明,培养 24 h 后,BC/POM 对细菌的抑制区为 9.4~27.0 mm,而 BC 未显示任何抑菌区;BC/POM 复的 MIC 值为 4~128 $\mu\text{g}/\text{mL}$,MBC 值为 16~256 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。BC/POM 对革兰氏阴性铜绿假单胞菌、环丙沙星耐药铜绿假单胞菌、大肠埃希菌 JM109 有较强的抑菌活性,提示 POM 的高负电荷很可能会刺激细胞,导致细菌形态容易从菌状转变为球状,最终导致细菌死亡。Wu 等^[38]研究以 Keggin 型多金属氧酸盐 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 和氨基硅改性硅酸盐[Ormosil 和 Ormosil($NR_{4+}Cl^-$)]杂化材料为基础合成了纳米杂化膜,并采用抑菌圈法、最低抑菌浓度(MIC)法等研究了纳米杂化膜对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌的抑菌效果。研究发现 Ormosil/POM 和 Ormosil($NR_{4+}Cl^-$)/POM 杂

化膜或者浸渍物对革兰氏阴性铜绿假单胞菌、环丙沙星耐药铜绿假单胞菌、大肠杆菌和大肠杆菌 JM109 以及革兰氏阳性金黄色葡萄球菌、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌具有抑菌效果。杂交物的抗菌活性大小为 Ormosil ($NR_{4+}Cl^-$)/POM > Ormosil/POM > Ormosil,POM 含有 Ormosil 和带负电荷的阴离子是其抗革兰氏细菌活性的重要因素,再次证实了 POM 的高负电荷更能刺激细胞死亡。

多金属氧酸盐与其他化合物联合使用后,两者具有协同抗菌作用,可增强抗菌活性。Hemant 等^[39]报道了多金属氧酸盐(POM)对银纳米颗粒(AgNPs)进行表面修饰后,可以提高其抗菌潜力,酪氨酸还原型 AgNPs ($AgNPs^Y$)能充当 POMs 的载体和稳定剂,而 POMs 表面电晕增强了对细菌细胞的物理损伤,AgNPs 和 POMs 具有协同抗菌作用。Liu 等^[40]合成了一种特殊的基于多金属氧酸盐(POMS)和钴-一加替沙星(GT)的无机-有机抗菌配合物 $[Co^II(C_{19}FH_{22}N_3O_4)_3][C_{19}FH_{23}N_3O_4][HSiW_{12}O_{40}] \cdot 23H_2O$,若复合物中的 GT 组分与游离 GT 控制在相同的摩尔浓度,复合物可产生最大的抗菌面积;杂多阴离子与 GT 的整合对抗菌活性具有协同作用。Yu 等^[41]通过静电逐层自组装方法,将多金属氧酸盐 $(NH_4)_5H_4PV_6Mo_6O_{40} \cdot 6H_2O$ (PV_6Mo_6) 和甲基紫(MV)制成的有机-无机复合膜具有明显的大肠杆菌抑制作用;单层 PEI 和 {PEI/(PSS/MV)} 薄膜的抗菌测试未显示出抗菌活性,而 {PEI/(PV_6Mo_6/MV)_n} ($n=40$) 膜具有明显的抑制区域,表明 MV 可通过与多金属亚钨酸盐结合而固定在 LBL 多层膜上,从而表现出很好的针对大肠杆菌的抗菌活性。

3 多金属氧酸盐其他生物活性的应用

3.1 多金属氧酸盐的抗肿瘤应用

1826 年,Berzerius 等发现了多金属氧酸盐,随后其生物活性逐渐被应用于各个领域^[42]。Raynaud 等^[43]发现多金属氧酸盐(硅钨酸盐)对小鼠白血病肉瘤病毒具有抑制作用。在 Yamase 等^[44]研究的基础上,Ogata 等^[45]合成制备了 $[NH_3Pr^I]_6[Mo_7O_{24}]_3 \cdot H_2O$ (PM-8),并证实 PM-8 可抑制人胰腺癌细胞系 AsPC-1 生长并引起细胞 DNA 断裂。谭荣欣等^[46]利用水溶液法合成了 4 种 Keggin 型含钛多金属氧酸盐 (γ - $GeTi_2$ 、 α - $GeTi_3$ 、 γ - $SiTi_2$ 、 α - $SiTi_3$),并证实这 4 种化合物对 H₂₂ 肝癌细胞和 S₁₈₀ 肉瘤细胞增殖具有良好的抑制作用。Li 等^[15]研究发现 5 个 Keggin 类型的含稀土多金属氧酸盐 (HPB 1-5) 对 6 种肿瘤细胞株 (HepG2、U87、U251、A549、Hela、MCF7) 具有显著的杀伤作用。Sabarinathan 等^[47]合成的钨硅簇合物配位的有机-无机杂化材料 $[Cu(Dmbpy)]_2[SiW_{12}O_{40}] \cdot 8H_2O$ (POM-TMC) 对人皮肤癌细胞 (A375) 具有抗增殖

活性, POM-TMC 作用后的细胞呈浓缩缩小形态, 且对肿瘤细胞的 IC_{50} 值为 68.31 mg/mL, 显示出良好的开发利用价值。

3.2 多金属氧酸盐的抗病毒应用

Qi 等^[48]发现杂多钨酸盐 $[K_4(H_2O)_8Cl][K_4(H_2O)_4PTi_2W_{10}O_{40}] \cdot NH_2OH$ 在体外能有效抑制 HepG2 细胞中乙型肝炎病毒(HBV)的复制。Qi 等^[49]发现 $Cs_2K_4Na[SiW_9Nb_3O_{40}] \cdot H_2O$ (POM-12)可以在纳米分子范围内特异性抑制丙型肝炎病毒(HCV)感染, 但对水泡性口炎病毒(VSV)感染没有显著影响, 对流感病毒感染的抑制作用较弱; POM-12 可破坏 HCV 包膜, 从而破坏病毒颗粒的完整性。Wang 等^[50]报道了(POM-12)对流感病毒、单纯疱疹病毒和 HIV-1 具有广泛高效的抗病毒活性, 其机制为多金属氧酸盐能直接作用于细胞表面。Li 等^[16]发现 POM-12 可显著降低小鼠血清 HBV DNA、HBsAg 和肝脏 HBsAg 水平, 但治疗后, 肝组织 HBV RNA 未见明显下降; 治疗 28 d 后, 血清 HBV DNA 下降 98%, 且对 HBV DNA 的抑制率高于相同剂量的 ADV, 提示 POM-12 具有成为新型抗病毒药物的潜力。

4 多金属氧酸盐的安全性研究

多金属氧酸盐由于其在抑菌、抑酶等方面所表现出的显著活性, 在食品化学、果蔬保鲜、医学等领域有着巨大的应用潜力, 同时, 国内外对多金属氧酸盐的安全性也有所研究。刘霞等^[51-52]研究发现, 低浓度(100 μ g/mL 以下)的含磺胺多金属氧酸盐对人胚胎成纤维细胞无明显毒性。Sabarinathan 等^[47]发现钨硅簇合物配位的有机-无机杂化材料对正常细胞系(Vero)的 IC_{50} 值显著高于人皮肤癌细胞的, 且对正常细胞的细胞毒性较低。此外, 多金属氧酸盐也被应用于临床人体试验, 用于探索其抗 HIV 病毒活性^[53]。

5 总结与展望

近年来, 多金属氧酸盐在食品化学、果蔬保鲜、营养学、医学等领域的研究表明, 多金属氧酸盐具有多种显著的生物活性。同时, 多金属氧酸盐以其显著的抑菌和抑酶活性, 以及实惠易得等特性有望成为新型食品保鲜剂或与其他食用膜等联合, 用于生鲜食品保鲜等, 以减少食品公共卫生安全问题。但多金属氧酸盐在生物体内的代谢过程中, 是否会产生其他不利于生物体的衍生产物和有害物质以及对内环境的影响作用尚不明确, 对体内的活性研究存在不足。

参考文献

[1] 朱海莉, 冯立芳, 王彦波, 等. 基于细菌群体感应的生鲜食品腐败机制[J]. 中国食品学报, 2017, 17(3): 225-234.
[2] 南海娟, 高愿军. 鲜切水果保鲜研究进展[J]. 食品与机械,

2005, 22(4): 69-71.

- [3] 俞岚. 中国农产品产后腐损严重 果蔬类每年损失逾千亿元 [DB/OL]. (2010-07-28) [2020-01-04]. <http://www.chinanews.com/cj/2010/07-28/2431755.shtml>.
- [4] MIZUNO N, MISONO M. Heterogeneous catalysis [J]. Chemical Reviews, 1998, 98(1): 199-218.
- [5] 王恩波. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 1-6.
- [6] 费斐. 多钨酸盐化合物的合成、结构及催化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018: 1-7.
- [7] 孙树成. 多金属氧酸盐催化性能及稳定性的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2019: 1-57.
- [8] WILKE T J, BARTEAU M A. Development of thermodynamic activity coefficients to describe the catalytic performance of supported polyoxometalate catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2020, 382(5): 286-294.
- [9] ALI B, MCCORMAC T, MACCATO C, et al. Multilayer assemblies of a Cu-phthalocyanine with Dawson type polyoxometalates (POMs) for the electrocatalytic reduction of phosphate[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 858(12): 113 770-113 780.
- [10] 鹿洁, 郭永先, 于丽. 表面活性剂与多金属氧酸盐基于离子自组装制备的响应型超分子纳米材料[C]//中国化学会第十六届胶体与界面化学会议论文摘要集——第一分会: 两亲分子有序组合体. 北京: 中国化学学会, 2017: 145-146.
- [11] JIAO Jia, ZUO Jing-wei, PANG Hai-jun, et al. A dopamine electrochemical sensor based on Pd-Pt alloy nanoparticles decorated polyoxometalate and multiwalled carbon nanotubes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 827 (9): 103-111.
- [12] 陈黎. 多金属氧酸盐及其衍生物在染料/量子点敏化太阳能电池中的应用研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2018: 1-128.
- [13] 陈长云. 多金属氧酸盐染料膜材料的制备和性质[D]. 长春: 东北师范大学, 2011: 1-45.
- [14] DONG Zhi-xiong, YANG Yang, LIU Shu-xia, et al. HDAC inhibitor PAC-320 induces G2/M cell cycle arrest and apoptosis in human prostate cancer [J]. Oncotarget, 2017, 9 (1): 512-523.
- [15] LI Xiao-hong, CHEN Wei-lin, LI Yang-guang, et al. Multifunctional rare earth-containing polyoxometalates achieving high-efficiency tumor therapy and visual fluorescence monitoring [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2019, 104(6): 40-47.
- [16] LI Qing-mei, ZHANG Hong, QI Yan-fei, et al. Antiviral effects of a niobium-substituted heteropolytungstate on hepatitis B virus-transgenic mice [J]. Drug Development Research, 2019, 80(1): 1 062-1 070.
- [17] FRANCESE R, CIVRA A, RITTÁ M, et al. Anti-zika virus activity of polyoxometalates [J]. Antiviral Research, 2019, 163 (1): 29-33.
- [18] KATSOLIS E D. A Survey of applications of polyoxo-

- metalates[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 98(1): 359-388.
- [19] ZONG Lu-yan, WU Hui-xia, LIN Han, et al. A polyoxo-metalate-functionalized two-dimensional titanium carbide composite Mxene for effective cancer theranostics[J]. *Nano Research*, 2018, 11(8): 4 149-4 168.
- [20] GU Jing-min, ZHANG Lei, YUAN Xiao-feng, et al. Synthesis and antibacterial activity of polyoxometalates with different structures[J]. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018, 2 018(5): 1-6.
- [21] CHEN Bing-nan, RUI Xing, WANG Fang, et al. Inhibitory effects of α - $\text{Na}_8\text{SiW}_{11}\text{CoO}_{40}$ on tyrosinase and its application in controlling browning of fresh-cut apples[J]. *Food Chemistry*, 2015, 188(5): 177-183.
- [22] RUI Xing, WANG Fang, ZHENG A-ping, et al. Biological evaluation of two Keggin-type polyoxometalates containing glycine as mushroom tyrosinase inhibitors [J]. *Biotechnology & Applied Biochemistry*, 2016, 63 (1): 746-752.
- [23] RUI Xing, ZHENG A-ping, WANG Fang, et al. Functionality study of $\text{Na}_6\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{40}$ as a mushroom tyrosinase inhibitor[J]. *Food Chemistry*, 2015, 175(11): 292-299.
- [24] 郑阿萍. Keggin 型多金属酸盐的抑酶活性及果蔬保鲜应用[J]. *内蒙古民族大学学报: 自然科学版*, 2018, 33(3): 204-208.
- [25] 卢晶晶, 陈丙年, 王力, 等. 2 种钼簇化合物对酪氨酸酶的抑制作用及对凡纳滨对虾的保鲜效果研究[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(1): 44-51.
- [26] 赵德镔, 张帆, 李杜娟. 致病菌检验和鉴定技术在食品安全保障中的应用[J]. *食品安全导刊*, 2019(34): 38-41.
- [27] 吕宝兰, 吴鹏, 石鹤, 等. 多金属酸盐的合成、表征及其抑菌活性的研究[J]. *湖北师范学院学报: 自然科学版*, 2007, 27(4): 5-7.
- [28] 陈丙年, 冯珍鸽, 王力. 含硅多金属酸盐的抑菌作用[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(5): 1 033-1 036.
- [29] RUI Xing, WANG Fang, DONG Le, et al. Inhibitory effects of $\text{Na}_7\text{PMo}_{11}\text{CuO}_{40}$ on mushroom tyrosinase and melanin formation and its antimicrobial activities[J]. *Food Chemistry*, 2016, 197(11): 205-211.
- [30] 谢乐芳, 邢蕊, 王芳, 等. 6 种多金属酸盐的抑菌作用[J]. *应用化学*, 2017, 34(6): 700-704.
- [31] INOUE M, SEGAWA K, MATSUNAGA S, et al. Antibacterial activity of highly negative charged polyoxotungstates, $\text{K}_{27}[\text{KAs}_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]$ and $\text{K}_{18}[\text{KSb}_9\text{W}_{21}\text{O}_{86}]$, and Keggin-structural polyoxotungstates against *Helicobacter pylori*[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2005, 99(5): 1 023-1 031.
- [32] 冯珍鸽. 多金属酸盐的制备及抑菌抑酶性能研究[D]. 厦门: 集美大学, 2011: 1-69.
- [33] INOUE M, SUZUKI T, FUJITA Y, et al. Enhancement of antibacterial activity of β -lactam antibiotics by $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, and $[\text{Pt}_{12}\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{7-}$ against methicillin-resistant and vancomycin-resistant *Staphylococcus aureus* [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2006, 100(7): 1 225-1 233.
- [34] LI Jing-fang, CHEN Zhi-jun, ZHOU Meng-cheng, et al. Polyoxometalate-driven self-assembly of short peptides into multivalent nanofibers with enhanced antibacterial activity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (7): 2 592-2 595.
- [35] 郭栓丽. 多金属酸盐体外抗念珠菌作用及其机制研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018: 12-52.
- [36] 黄群增, 王世铭, 卓立宏, 等. 新型磷钨酸盐的合成、表征及其抑菌性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2007, 19(1): 81-83.
- [37] YANG Fu-chu, WU Kuo-hui, LIN Wen-po, et al. Preparation and antibacterial efficacy of bamboo charcoal/polyoxometalate biological protective material[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2019, 118(1/2/3): 467-472.
- [38] WU Kuo-hui, CHANG Yin-chiung, WANG Je-chuang. Preparation of polyoxometalate-doped aminosilane-modified silicate hybrid as a new barrier of chem-bio toxicant[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2019, 199(6): 110 788-110 796.
- [39] DAIMA H K, SELVAKANNAN P R, KANDJANI A E, et al. Synergistic influence of polyoxometalate surface corona towards enhancing the antibacterial performance of tyrosine-capped Ag nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2013, 6 (2): 758-765.
- [40] LIU Hong, ZOU Yu-long, ZHANG Lei, et al. Polyoxometalate cobalt-gatifloxacin complex with DNA binding and antibacterial activity [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2014, 67(13): 2 257-2 270.
- [41] YU Xia, CHEN Chang-yun, PENG Jun, et al. Antibacterial-active multilayer films composed of polyoxometalate and Methyl Violet: Fabrication, characterization and properties[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 571(9): 69-74.
- [42] 丁益, 方辉. 钼酸盐的制备及在催化中的应用[J]. *化学通报*, 2014, 77(4): 302-305.
- [43] RAYNAUD M, CHERMANN J C, PLATA F, et al. Inhibitors of the murine leukemia sarcoma group viruses. Silicotungstates [J]. *Comptes Rendus Des Séances De L'académie Des Sciences Série D: Sciences Naturelles*, 1971, 272(2): 347-348.
- [44] YAMASE T, IKAWA T. Photochemical study of the alkylammonium molybdates III: Preparation and properties[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1977, 50(3): 746-749.
- [45] OGATA A, MITSUI S, YANAGIE H, et al. A novel anti-tumor agent, polyoxomolybdate induces apoptotic cell death in AsPC-1 human pancreatic cancer cells[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2005, 59(5): 240-244.

(下转第 236 页)

- 发, 2019(9): 29.
- [49] 孙园园. 花青素与癌症预防[J]. 轻工科技, 2012, 28(1): 17-18.
- [50] 林杨, 杨平, 张琦, 等. 蓝莓花色苷对脂多糖诱导 RAW 264.7 细胞炎症及结肠癌细胞增殖、凋亡的影响[J/OL]. 食品科学. [2019-10-28]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20191012.1122.040.html>.
- [51] 杨晗, 孙晓红, 吴启华, 等. 野生蓝莓和花青素提取物对高脂饮食小鼠肠道菌群的影响[J]. 微生物学通报, 2015, 42(1): 133-141.
- [52] 曾画艳, 马思思, 王娟秀, 等. 花青素抑制肥胖作用机制研究进展[J]. 食品科技, 2014, 39(6): 214-218.
- [53] 吴涛. 花色苷对肥胖的干预及其相关机理的研究[D]. 浙江: 浙江大学, 2014: 128-129.
- [54] 潘利华, 王建飞, 叶兴乾, 等. 蓝莓花青素的提取工艺及其免疫调节活性[J]. 食品科学, 2014, 35(2): 81-86.
- [55] 杨柯君. 常食用红葡萄和蓝莓可增强免疫力[J]. 上海医药, 2013, 34(22): 36.
- [56] 胡向阳, 舒晓春, 马义. 紫檀芪对应激负荷具有高脂血症模型小鼠血脂及免疫功能的影响[J]. 中成药, 2011, 33(8): 1400-1402.
- [57] 田密霞, 李亚东, 胡文忠, 等. 蓝莓花色苷对实验性糖尿病小白鼠肝脏抗氧化功能的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(1): 210-213.
- [58] 郑万明. 蓝莓果酒制备工艺优化研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2018: 49.
- [59] 张方艳. 蓝莓-猕猴桃复合果酒酿造工艺的研究[J]. 酿酒科技, 2016(12): 87-90.
- [60] 夏其乐, 陈剑兵, 邢建荣. 蓝莓大果果酱开发工艺研究[J]. 食品科技, 2017, 42(9): 86-91.
- [61] 寇灿, 莫新春, 李琼, 等. 低糖型蓝莓玫瑰花复合保健果酱的研制[J]. 食品工业, 2017, 38(7): 134-137.
- [62] 邓怡, 孙汉巨, 谢玉鹏, 等. 蓝莓复合保健饮料的工艺研究[J]. 饮料工业, 2015, 18(4): 29-34.
- [63] 刘君军. 人参蓝莓饮料的制备及其抗疲劳活性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017: 41.
- [64] 伍锦鸣, 卓浩廉, 普元柱, 等. 蓝莓花青素超声提取工艺优化及在卷烟中的应用研究[J]. 食品工业, 2012, 33(4): 30-33.

(上接第 220 页)

- [46] 谭荣欣, 崔术新, 王慧, 等. 4 种含钛的多金属酸盐的合成及抗肿瘤活性研究[J]. 分子科学学报, 2013, 29(2): 152-155.
- [47] SABARINATHAN C, KARTHIKEYAN M, HARISMA B R, et al. One pot synthesis of luminescent polyoxometalate supported transition metal complex and biological evaluation as a potential larvicidal and anti-cancer agent [J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 127(22): 486-495.
- [48] QI Yan-fei, ZHANG Hong, WANG Juan, et al. In vitro anti-hepatitis B and SARS virus activities of a titanium-substituted-heteropolytungstate[J]. Antiviral Research, 2012, 93(1): 118-125.
- [49] QI Yue, XIANG Yu, WANG Juan, et al. Inhibition of hepatitis C virus infection by polyoxometalates[J]. Antiviral Research, 2013, 100(2): 392-398.
- [50] WANG Juan, LIU Yang, XU Kun, et al. Broad-spectrum antiviral property of polyoxometalate localized on a cell surface[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(12): 9785-9789.
- [51] 刘霞, 赵军, 冯长根. 含有磺胺的多金属酸盐的合成及抑制前列腺癌细胞 PC-3M 作用的研究[J]. 化学学报, 2006, 64(19): 1988-1991.
- [52] 刘霞, 赵军, 熊宇迪. 磺胺多金属酸盐对人宫颈癌 Hela 细胞的抑制作用[J]. 化学研究, 2008, 19(2): 96-98.
- [53] TATIANA M. Applications of polyoxometalates in medicine and their putative mechanisms of action[D]. Faro: Universidade do Algarve, 2015: 10-35.

(上接第 230 页)

- [35] CAI Xian-bin, HAYASHI S H, FANG Chong-ye, et al. Pu-erh tea extract-mediated protection against hepatosteatosis and insulin resistance in mice with diet-induced obesity is associated with the induction of de novo lipogenesis in visceral adipose tissue[J]. J Gastroenterol, 2017, 52(12): 1240-1251.
- [36] KUBOTA K, SUMI S, TOJO H, et al. Improvements of mean body mass index and body weight in preobese and overweight Japanese adults with black Chinese tea (Pu-Erh) water extract[J]. Nutr Res, 2011, 31(6): 421-428.
- [37] JENSEN G S, BEAMAN J L, HE Y, et al. Reduction of body fat and improved lipid profile associated with daily consumption of a Puer tea extract in a hyperlipidemic population: A randomized placebo-controlled trial [J]. Clin Interv Aging, 2016, 11: 367-376.
- [38] 陈亚蓝. 普洱茶茶色素对 SD 大鼠脂质代谢的影响及其作用机理研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2016: 19-56.
- [39] WU En-kai, ZHANG Ting-ting, TAN Chao, et al. Theabrownin from Pu-erh tea together with swinging exercise synergistically ameliorates obesity and insulin resistance in rats[J]. Eur J Nutr, 2019, DOI: 10.1007/s00394-019-02044-y.
- [40] HU Wen-yi, MA Xiao-hui, ZHOU Wang-yi, et al. Preventive effect of Silibinin in combination with Pu-erh tea extract on non-alcoholic fatty liver disease in ob/ob mice[J]. Food Funct, 2017, 8(3): 1105-1115.