

新材料技术

生物基抗菌剂的制备及其改性 PVA 薄膜保鲜研究

吴桐雨, 刘尔康, 吴刘一顺, 刘跃军, 王天舒, 石璞, 冯建湘
(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: **目的** 为了增加聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA) 薄膜作为食品包装材料的抗菌性能, 促进生物基绿色环保助剂发展和应用, 推动绿色包装理念。**方法** 以香草醛、色氨酸、半胱氨酸、酪氨酸、苏氨酸、苯丙氨酸等为原料设计合成系列生物基多官能席夫碱型抗菌剂, 制备相应的席夫碱抗菌剂薄膜, 并对抗菌剂进行结构表征、热学性能测试, 对抗菌复合薄膜进行力学性能、透湿性能、抗菌性能、保鲜性能的测试和表征。**结果** 5 种新型氨基酸席夫碱抗菌剂均具有较好的抗菌性能, 制备的薄膜延长了圣女果的货架期 2~4 d。**结论** 新型绿色环保生物基席夫碱抗菌剂具有十分优异的抗菌性能, 改善了 PVA 的抗菌性能, 延长了圣女果的货架期, 推动了绿色包装的发展。

关键词: 抗菌剂; 生物基; 香草醛; 氨基酸; 绿色包装

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)19-0088-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.19.009

Preparation of Bio-based Antibacterial Agent and Fresh-keeping Performance of Modified PVA Film

WU Tong-yu, LIU Er-kang, WULIU Yi-shun, LIU Yue-jun, WANG Tian-shu, SHI Pu, FENG Jian-xiang

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Hunan Zhuzhou 412007, China)

ABSTRACT: The work aims to increase the antibacterial performance of polyvinyl alcohol (PVA) film as food packaging material, promote the development and application of bio-based green additives and facilitate the concept of green package. A series of bio-based multifunctional Schiff base antibacterial agents were designed and synthesized with vanillin, tryptophan, cysteine, tyrosine, threonine and phenylalanine as raw materials. Then, corresponding Schiff base antibacterial agent film was prepared and structural characterization and thermal property test were carried out to antibacterial agent. Finally, the mechanical property, moisture permeability and antibacterial and fresh-keeping performance of antibacterial composite film were tested and characterized. 5 novel amino acid Schiff base antibacterial agents had good antibacterial performance, and the prepared film prolonged the shelf life of cherry tomatoes by 2 ~ 4 days. The novel green bio-based Schiff base antibacterial agent has excellent antibacterial performance, which improves the antibacterial performance of PVA, prolongs the shelf life of cherry tomatoes and promotes the development of green package.

KEY WORDS: antibacterial agent; bio-based; vanillin; amino acid; green package

塑料包装虽然为人们的生活带来了许多便利, 但同时也出现了成分有害不易降解等诸多问题。随着人

们环保意识的不断增强, 采用环境友好型可降解塑料来替代传统塑料包装材料已成为大势所趋^[1-2]。聚乙

收稿日期: 2022-01-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51805524); 湖南省教育厅科学研究项目 (19B163); 创新平台开放基金项目 (20K043); 湖南工业大学研究生科研创新项目资助 (CX2004)

作者简介: 吴桐雨 (1997—), 女, 硕士生, 主攻生物基助剂。

通信作者: 冯建湘 (1983—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物基高分子材料、添加剂及包装应用。

烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA) 薄膜是一种绿色的环境友好型包装材料, 以其优异的水溶性和生物可降解性, 引起了人们高度关注^[3-4]。同时, PVA 薄膜还具有十分优良的力学性能、抗静电性、耐有机溶剂和透湿阻气性能, 被广泛应于各个行业, 是目前市售应用较为广泛的薄膜之一, 在欧美和日本等国家已有成熟的包装工业生产线上^[5]。PVA 作为食品包装, 本身并不具备抗菌性能, 需要添加抗菌剂进行改性, 满足抗菌要求^[6-7]。抗菌剂主要分为有机抗菌剂、无机抗菌剂和天然抗菌剂^[8-9]。天然抗菌剂与其他 2 种抗菌剂相比, 具有绿色环保、原料天然、来源广泛、抑菌谱广、安全性高、无毒无害、生物相容性良好等优点, 因而成为抗菌剂研究发展的主要方向^[10-11], 提高抗菌效率是生物基抗菌剂应用的重要前提。

席夫碱是指含有亚胺或甲亚胺特性基团 ($-RC=N-$) 的一类有机化合物, 通常由等物质的量的醛和胺的缩合反应形成^[12], 在催化化学、分析化学和光致变色等领域都被广泛应用^[13-15]。席夫碱具有一定的药理学和生理学活性, 对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌都有较好的抗菌性能, 在医学和抗菌领域成为研究的热点^[16-18]。目前, 席夫碱抗菌剂的研究, 原料大多都取自于石油基, 并添加了重金属离子, 对包装的安全性有一定的影响^[19-21]。文中所采用的香草醛是一种从芸香科植物香荚兰豆中提取的天然有机物, 通常由木质素降解制备而成^[22]。色氨酸、半胱氨酸、酪氨酸、苏氨酸和苯丙氨酸这一系列氨基酸, 广泛地存在于高等植物和动物的蛋白质之中, 可通过蛋白质水解精制合成, 是十分绿色环保的生物基原料^[23-24]。文中设计并制备系列绿色环保的生物基多官能席夫碱型抗菌剂, 并制备 PVA 绿色复合抗菌薄膜。所使用的所有原料均为天然生物基原料, 积极响应国家“绿色化学新材料”和“持续可再生”的口号号召, 为推动人与自然和谐发展做出贡献。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 香草醛、氢氧化钾和无水乙醇, 于上海阿拉丁生化科技股份有限公司购买; 色氨酸、半胱氨酸、酪氨酸、苏氨酸和苯丙氨酸, 于上海萨恩化学技术有限公司购买; PVA, 于上海麦克林生化科技有限公司购买; 丙三醇, 于湖南汇虹世纪有限公司购买; 大肠杆菌 ATCC25922 和金黄色葡萄球菌 ATCC6538, 于上海鲁微科技有限公司购买; 所有试剂和药品均为分析纯。

主要仪器: TENSOR II 傅立叶红外光谱分析仪, 德国 Bruker 公司; Q50 型热重分析仪, 美国 TA 仪器公司; ETM502B-EX 微机控制膜材电子万能试验机, 深圳万测试验设备有限公司; WGL-230B 电热鼓风干

燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; HNY-200D 智能恒温培养振荡器, 天津欧诺仪器股份有限公司; MJ-250I 霉菌培养箱, 上海一恒科技有限公司; HD-E702-150B40 程式恒温恒湿试验箱, 海达国际仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 生物基席夫碱的制备

将色氨酸 (5 mmol, 1.021 2 g) 和氢氧化钾 (5 mmol, 0.280 6 g) 溶于 40 mL 乙醇中, 在 60 °C 下冷凝回流 30 min 后停止加热, 混合液体呈无色透明; 冷却至室温后缓慢滴入 25 mL 香草醛 (5 mmol, 0.760 8 g) 的乙醇溶液, TCL 监测反应 2 h 后, 旋蒸多余溶剂并进行重结晶, 在 80 °C 下烘干 3 h 得到橙色粉末 1.875 6 g (产率为 91%), 命名为 Trp.SB。

半胱氨酸、酪氨酸、苏氨酸和苯丙氨酸合成席夫碱方法与色氨酸类似, 所制备的席夫碱分别为淡橘色粉末 1.502 7 g (产率为 91%, 命名为 Cys.SB)、褐色粉末 1.796 3 g (产率为 92%, 命名为 Tyr.SB)、金色粉末 1.526 5 g (产率为 93%, 命名为 Thr.SB) 和黄色粉末 1.693 0 g (产率为 91%, 命名为 Phe.SB)。

1.2.2 抗菌复合薄膜的制备

按照将 4.5 g PVA 充分溶于 90 g 去离子水内, 配成质量分数为 5% 的溶液, 在质量分数为 1% 和 20% 的 PVA 的膜液内添加 0.045 g 抗菌剂 Trp.SB 和 0.9 g 丙三醇, 在 90 °C 下加热溶解 1 h 后得到均匀溶液, 然后倒入玻璃皿内, 在 80 °C 下干燥 5 h, 水分完全烘干后将干燥的薄膜从玻璃皿内剥离出来, 得到 PVA/Trp.SB 薄膜。同样的方法制备得到 PVA/Cys.SB 薄膜、PVA/Tyr.SB 薄膜、PVA/Thr.SB 薄膜和 PVA/Phe.SB 薄膜。

1.3 测定与表征

1.3.1 红外吸收光谱测试

生物基席夫碱用 KBr 压片法进行红外吸收光谱测试, 设置光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 热学性能测试

利用热重分析仪进行热重测试, 称取 5 ~ 10 mg 生物基席夫碱粉末, 在氮气环境, 升温速率为 10 °C/min 条件下进行测试, 测试温度为 $40 \sim 600 \text{ °C}$ 。利用差示扫描量热仪进行差示扫描量热测试, 称取 30 ~ 50 mg 的薄膜, 在氮气环境, 升温速率为 10 °C/min 条件下进行测试, 测试温度为 $25 \sim 190 \text{ °C}$ 。

1.3.3 力学性能测试

抗菌复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率是利用万能试验机, 参照 GB/T 1040.2—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的实验条件》中

的方法进行测定,将薄膜制成5B型小样条,夹距为25 cm,每组样品平行测试5个样条,取平均值。

1.3.4 透湿性能测试

抗菌复合薄膜的透湿性能是利用调温调湿箱,参照GB/T 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法 杯式法》中的方法进行测定,水蒸气透过的薄膜半径为0.043 m,设定温度为38 ℃、相对湿度为90%,15 h后取样,每组样品平行测试3个样,取平均值。水蒸气透过量计算式为:

$$WVT = \frac{24 \cdot \Delta m}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中:WVT为水蒸气透过量, g/(m²·24 h); t为质量变化稳定后2次间隔时间, h; Δm为t时间内的质量增量, g; A为试样水蒸气透过面积, m²。

1.3.5 抗菌性能测试

生物基席夫碱抗菌剂的抗菌性能按照GB/T 38483—2020《微生物源抗生素类次生代谢产物抗菌活性测定 抑菌圈法》进行测定,每组样品平行测试3次,取平均值。抗菌复合薄膜的抗菌性能则参考蒋硕等^[25]的方法,将抗菌薄膜裁制成直径为6 mm的圆片,用紫外灯照射2 h充分灭菌后,在培养基中涂布100 μL浓度为1.0×10⁶ CFU/mL的菌液,再将无菌的薄膜平贴在培养基内,倒置培养,观察薄膜表面细菌生长情况。

1.3.6 保鲜性能分析

抗菌复合薄膜的保鲜性能分析方法,首先挑选新鲜圣女果用去离子水洗涤,再分别用抗菌复合薄膜对圣女果进行包装,每组样品薄膜平行测试3组,每组3个圣女果,并设置包裹纯PVA膜和不包裹膜的圣女果作为对照,将包装好的圣女果置于温度为(25±2) ℃、相对湿度为45%~60%条件下保存。参考母军等^[26]的方法,对圣女果外观形貌进行评价,质量损失率则参考谢东宏的方法^[27]进行计算,质量损失率计算公式为:

$$F = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:F为质量损失率,%; m₀为圣女果的初始质量, g; m为圣女果取样时的质量, g。结合质量损失率和圣女果的硬度与色泽来综合评价抗菌复合薄膜的保鲜性能。

2 结果与分析

2.1 抗菌剂结构表征

图1是Trp.SB、Cys.SB、Tyr.SB、Thr.SB和Phe.SB的红外光谱图,可以看出原料香草醛在1 661 cm⁻¹处—C=O—伸缩振动峰消失^[28],而色氨酸、半胱氨

酸、酪氨酸、苏氨酸和苯丙氨酸在1 282、1 137、1 229、1 117 cm⁻¹和1 024 cm⁻¹处的—NH₂—伸缩振动也消失了,而Trp.SB、Cys.SB、Tyr.SB、Thr.SB和Phe.SB分别在1 570、1 580、1 580、1 621、1 553 cm⁻¹处表现出了席夫碱—C=N—的伸缩振动特征峰^[29]。Trp.SB在3 400 cm⁻¹处为吡啶基团上—N—H—的伸缩振动,739 cm⁻¹处有较强的—CH—弯曲振动也来自吡啶基团。Cys.SB在862 cm⁻¹处的峰为—S—H—的伸缩振动,在632 cm⁻¹处峰为—C—S—的弯曲振动。Tyr.SB在838 cm⁻¹和788 cm⁻¹处的双重峰为苯环上—CH—的弯曲振动和—C—C—的弯曲振动。Phe.SB在741、696、675 cm⁻¹处是苯环上的—CH—的弯曲振动和—C—C—的弯曲振动。红外结果表明,Trp.SB、Cys.SB、Tyr.SB、Thr.SB和Phe.SB均合成成功。

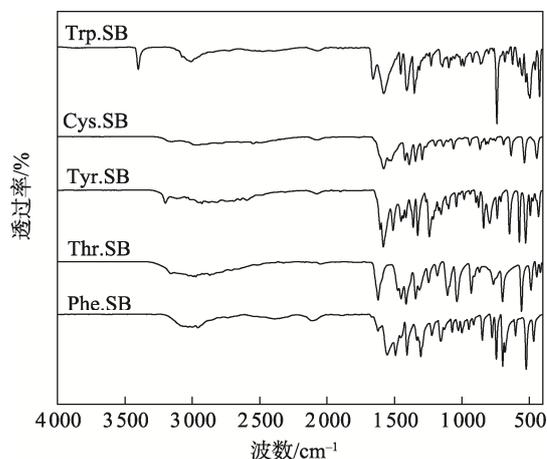


图1 生物基席夫碱红外图
Fig.1 FTIR spectra for bio-based Schiff base

2.2 抗菌剂和薄膜热性能

Trp.SB、Cys.SB、Tyr.SB、Thr.SB和Phe.SB的热学性能见图2a和表1,可知5种席夫碱中,在热失重为5%时,Cys.SB的热稳定性最好,Tyr.SB的热稳定性最差。在热失重为10%时Trp.SB的热稳定性最好,Tyr.SB的最差。在热失重为50%时,热稳定性最好的是Thr.SB,最差的依旧是Tyr.SB,且随着温度的升高Tyr.SB不断分解。Trp.SB、Cys.SB、Tyr.SB、Thr.SB和Phe.SB在质量损失率为1%时的分解温度分别为148、114、130、94、134 ℃,这是由于分子结构的不同所导致的起始分解温度不同,色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸中存在吡啶基团和苯环,使得他们的分子链柔顺性低,因此起始分解温度较高,结构较为稳定。

PVA、PVA/Trp.SB、PVA/Cys.SB、PVA/Tyr.SB、PVA/Thr.SB和PVA/Phe.SB薄膜的热学性能见图2b,可以看出,制备的5种抗菌剂添加到PVA薄膜之后,熔点与纯PVA薄膜相比均有所下降,证明添加

了抗菌剂的薄膜结晶规整性降低, 熔融峰变大, 表明结晶度增加。

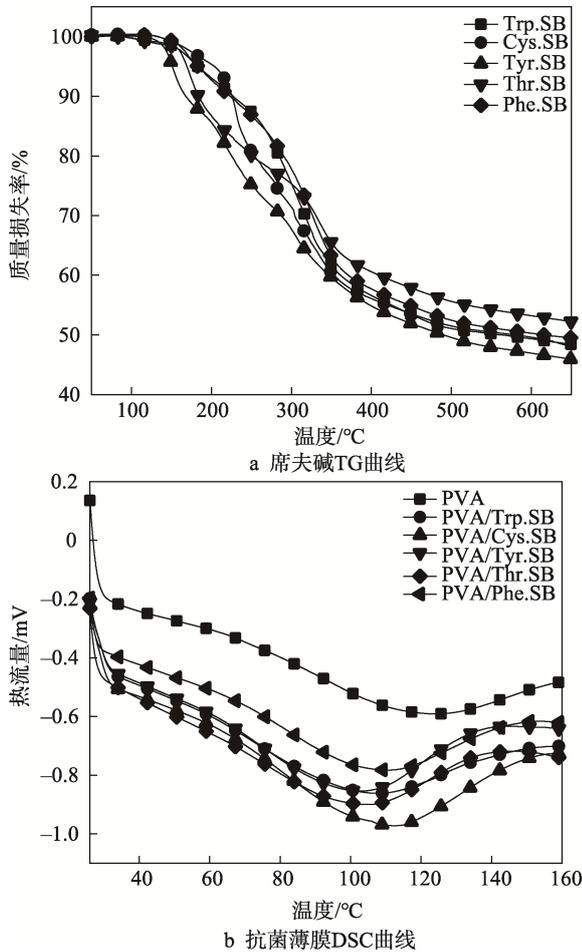


图 2 生物基席夫碱抗菌剂和抗菌薄膜热性能
Fig.2 Thermal properties of bio-based Schiff base antibacterial agent and antibacterial film

表 1 生物基席夫碱抗菌剂热失重温度
Tab.1 Thermogravimetric temperature of bio-based Schiff base antibacterial agent

席夫碱	$t_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$t_{50\%}/^{\circ}\text{C}$
Trp.SB	183.06±0.26	227.26±0.24	560.72±0.22
Cys.SB	203.65±0.28	225.74±0.07	579.91±0.22
Tyr.SB	151.09±0.17	167.83±0.16	490.08±0.09
Thr.SB	169.19±0.09	183.92±0.12	695.41±0.19
Phe.SB	182.85±0.19	223.55±0.33	616.52±0.19

2.3 薄膜力学性能

拉伸强度和断裂伸长率揭示了薄膜的强度和韧性。添加了抗菌剂 Trp.SB、Cys.SB、Tyr.SB、Thr.SB、Phe.SB 的薄膜, 以及未添加抗菌剂的薄膜平均厚度依次分别为 0.275、0.172、0.167、0.167、0.103 和 0.136 mm。PVA、PVA/Trp.SB、PVA/Cys.SB、PVA/Tyr.SB、PVA/Thr.SB 和 PVA/Phe.SB 薄膜的力学性能见图 3。

与未添加抗菌剂的 PVA 薄膜相比, 只有 PVA/Trp.SB 的拉伸强度略微下降了 2.1%, 其余的薄膜拉伸强度分别提升了 35.6%、30.6%、54.4%和 11.7%。相较于未添加抗菌剂的 PVA 薄膜, PVA/Trp.SB、PVA/Cys.SB、PVA/Tyr.SB、PVA/Thr.SB 和 PVA/Phe.SB 薄膜的断裂伸长率分别下降了 1.7%、25.0%、13.6%、42.6%和 20.5%。薄膜的拉伸性能很大程度上取决于分散度、晶体结构和分子间的相互作用等因素, PVA/Trp.SB 的拉伸强度降低可能是由于 Trp.SB 的添加导致 PVA 的交联密度下降, 所以抵抗外力的能力减弱; 反之其他 4 种席夫碱抗菌剂薄膜由于交联密度提升, 导致其拉伸强度增强^[30]。断裂伸长率的基体下降可能是由于薄膜的结晶度较高, 从而导致了薄膜断裂伸长率降低。与未添加抗菌剂的 PVA 薄膜相比, 添加了抗菌剂的薄膜拉伸强度都得到了一定的提升, 且均满足使用需求。

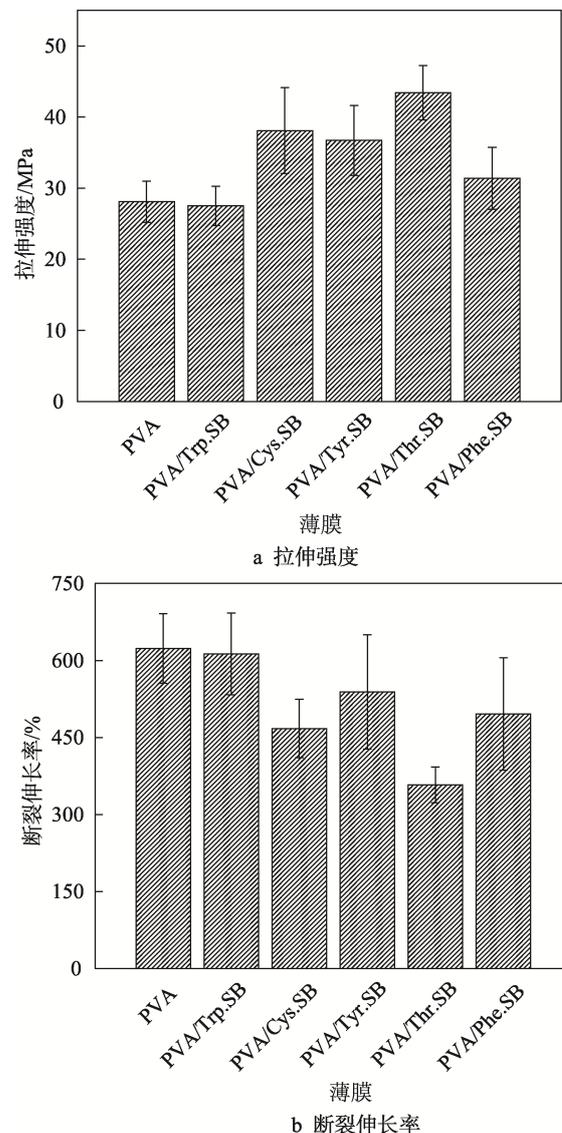


图 3 抗菌复合薄膜的力学性能
Fig.3 Mechanical properties of antibacterial composite film

2.4 薄膜透湿性能

水蒸气透过量 (WVT) 是包装膜保鲜能力的重要参数, PVA/Trp.SB、PVA/Cys.SB、PVA/Tyr.SB、PVA/Thr.SB、PVA/Phe.SB 和 PVA 薄膜的阻水性能数据见表 2。与 PVA 相比, 添加了抗菌剂的复合薄膜的 WVT 分别增加了 46.2%、43.7%、29.0%、64.6% 和 52.6%。随着生物基抗菌剂的添加 WVT 显著性增加, PVA 的透湿性能得到改善。透湿性能与分子极性有关, 水蒸气是极性分子, 水蒸气分子会与极性聚合物形成氢键, 氢键则是聚合物材料内的主要分子间作用力, 因此聚合物的极性会影响到水蒸气的透过量^[31]。Trp.SB、Cys.SB、Tyr.SB、Thr.SB 和 Phe.SB 由于其内部的羧基和钾离子有较大吸湿, 均不同程度地提升了材料的极性, 使 PVA 的透湿性能得到提升, 有效防止了结露。包装薄膜内的结露往往会给微生物的生长繁殖提供一张“天然温床”, 因此透湿性的提升一定程度上增加了包装的抗菌性能。

表 2 抗菌复合薄膜透湿性能
Tab.2 Moisture permeability of antibacterial composite film

薄膜	$\Delta m/g$	WVT/[g·(m ² ·24 h) ⁻¹]
PVA	0.158 0±0.005 8	43.54±1.63
PVA/Trp.SB	0.230 9±0.019 7	63.63±5.42
PVA/Cys.SB	0.227 0±0.009 9	62.56±2.73
PVA/Tyr.SB	0.203 8±0.005 8	56.16±1.59
PVA/Thr.SB	0.260 0±0.014 2	71.65±3.90
PVA/Phe.SB	0.241 1±0.010 8	66.44±2.97

2.5 抗菌剂与薄膜抗菌性能

对代表革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别进行了抗菌活性测试。在抑菌圈试验中, 抑制区的直径与微生物对抗菌剂的敏感性有关, 通常抑菌圈越大, 抗菌性能越好^[28]。生物基席夫碱的抗菌效果与性能见图 4 和表 3, 总的来说 Trp.SB、Tyr.SB 和 Phe.SB 的抗菌性能较好, 其抑菌圈直径稍大于 Cys.SB 与 Thr.SB。这是由于在结构上, 色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸中都带有了苯环结构, 且色氨酸中还有吡啶基团, 这些结构均会提升抗菌剂的抗菌性能。从菌种上来看, 5 种抗菌剂对革兰氏阴性菌的抗菌性能比对革兰氏阳性菌的抗菌性能更好, 这是因为革兰氏阳性菌细胞壁较厚, 对抗菌剂的敏感性更低^[32]。薄膜抗菌性能实验图见图 5, 可以看出, 未添加抗菌剂的薄膜上仍有细菌生长, 添加了抗菌剂的薄膜覆盖区域内未有受试菌的生长, 且只有覆盖区域内未生长。说明了添加了抗菌剂的薄膜能很好地发挥其抗菌作用, 且薄膜内的抗菌剂在固体培养基中的迁

移量不足以抑制受试菌种生长, 甚至可能没有发生迁移, 证明薄膜的生物相容性较好^[33]。

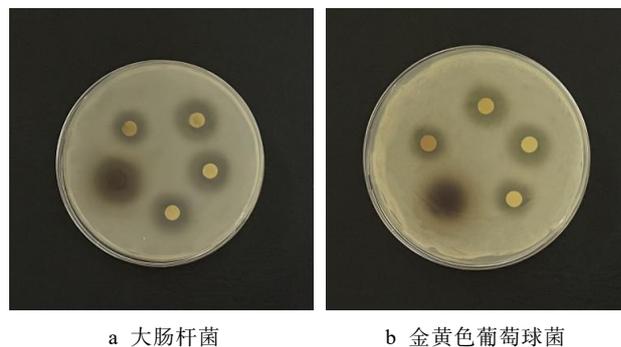


图 4 生物基席夫碱抗菌性能
Fig.4 Antibacterial performance of bio-based Schiff base

表 3 生物基席夫碱抗菌性能
Tab.3 Antibacterial performance of bio-based Schiff base

席夫碱	大肠杆菌/mm	金黄色葡萄球菌/mm
Trp.SB	14.80±0.06	13.77±0.10
Cys.SB	13.78±0.10	11.37±0.03
Tyr.SB	16.63±0.13	14.04±0.06
Thr.SB	12.65±0.13	12.02±0.06
Phe.SB	15.90±0.17	13.78±0.14



图 5 薄膜对金黄色葡萄球菌抗菌性能
Fig.5 Antibacterial performance of the film against Staphylococcus aureus

生物基席夫碱抗菌剂的抗菌机理见图 6。微生物的细胞膜由双层磷脂基团构成, 主要带负电荷, 席夫碱亚胺基的杂化轨道上具有孤对电子, 席夫碱与阴离子或巯基结合反应, 影响生物膜的合成, 从而抑制了微生物的生长和繁殖。香草醛属于天然生物基酚类物质, 苯环上带有的羟基使其可能具有一定的抑菌效果, 使细胞质发生凝聚, 降低了质子的运行动力, 与席夫碱的亚氨基起到了协同抗菌的作用^[34], 因此制备出的 5 种抗菌剂抗菌效率高且抗菌性能优异。

2.6 保鲜性能分析

市售圣女果在运输和储藏的过程中的腐烂通常是由于其表皮较脆弱和呼吸作用, 导致表皮破裂后水分流失, 为细菌和真菌的入侵提供了条件。圣女果的外观变化情况及其质量损失率分别见表 4 和表 5, 可

以看出, 未包裹任何包装的圣女果在第 2 天已经明显发软, 第 3 天开始出现表皮破裂缺陷, 第 5 天开始生长菌落, 已经属于腐坏变质的食品了, 5 天内一直伴随着质量损失增加和颜色变暗。包裹了 PVA 薄膜的圣女果在第 5 天才出现变软的迹象, 在第 9 天时出现裂纹缺陷并伴随着汁液流出, 第 11 天时生长菌落, 已属于腐坏变质食品。包裹了 PVA/Trp.SB、PVA/Cys.SB 和 PVA/Tyr.SB 薄膜的圣女果在第 7 天出现变软迹象, 并在第 9 天出现裂纹缺陷并伴随着汁液

流出, 但始终没有生长出菌落。包裹了 PVA/Thr.SB 和 PVA/Phe.SB 薄膜的圣女果均在第 11 天才出现变软迹象, 且在第 15 天内并未有裂纹缺陷。综合可以看出, 包装薄膜在一定程度上减少了圣女果与外界气体的接触, 且添加了生物基席夫碱抗菌剂的薄膜能有效地阻止菌落的生长, 甚至在圣女果破裂并且伴随着汁液流出的情况下仍能抑制微生物的生长, 与未添加生物基席夫碱抗菌剂的薄膜相比, 延长了圣女果 2~4 d 的货架期。

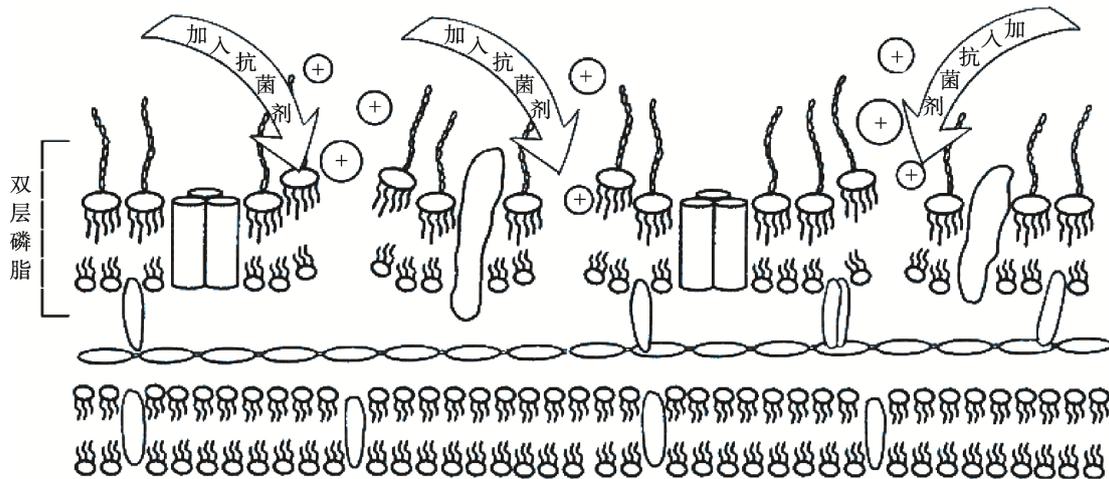


图 6 抗菌机理

Fig.6 Antibacterial mechanism

表 4 储藏过程中圣女果外观变化

Tab.4 Appearance change of cherry tomato in the storage process

编号	无膜		PVA		PVA/Trp.SB		PVA/Cys.SB		PVA/Tyr.SB		PVA/Thr.SB		PVA/Phe.SB	
	色泽	硬度	色泽	硬度	色泽	硬度	色泽	硬度	色泽	硬度	色泽	硬度	色泽	硬度
第1天	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00
第2天	4.56±0.16	3.67±0.27	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00
第3天	3.44±0.42	1.67±0.27	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00
第5天	—	—	5.00±0.00	4.56±0.16	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00
第7天	—	—	4.67±0.27	3.33±0.27	5.00±0.00	4.56±0.31	5.00±0.00	4.88±0.16	5.00±0.00	4.78±0.16	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00
第9天	—	—	4.56±0.16	2.11±0.16	4.88±0.16	4.22±0.16	5.00±0.00	4.44±0.16	5.00±0.00	3.88±0.16	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00
第11天	—	—	—	—	4.78±0.16	3.22±0.31	4.88±0.16	3.88±0.16	4.88±0.16	3.44±0.42	5.00±0.00	4.88±0.16	5.00±0.00	4.88±0.16
第13天	—	—	—	—	4.44±0.16	3.11±0.16	4.44±0.16	3.11±0.16	3.44±0.42	2.44±0.16	5.00±0.00	4.78±0.16	5.00±0.00	4.78±0.16
第15天	—	—	—	—	3.88±0.16	2.44±0.16	4.00±0.27	2.55±0.16	3.11±0.16	2.11±0.16	4.88±0.16	4.67±0.27	4.78±0.16	3.88±0.16

注: 色泽和硬度按级别表示, 5 为最好, 数值越小表示越差; —代表已发生腐坏, 不予评价。

表5 储藏过程中圣女果质量损失率
Tab.5 Weight loss rate of cherry tomato in the storage process

%

薄膜	第1天	第2天	第3天	第5天	第7天	第9天	第11天	第13天	第15天
无膜	—	3.75±0.02	8.72±0.32	10.33±0.37	—	—	—	—	—
PVA	—	—	—	2.12±0.11	6.97±0.11	9.36±0.07	—	—	—
PVA/Trp.SB	—	—	—	—	4.32±0.09	6.78±0.10	7.98±0.14	8.87±0.13	8.98±0.16
PVA/Cys.SB	—	—	—	—	4.12±0.11	6.45±0.21	7.54±0.19	8.64±0.21	8.88±0.06
PVA/Tyr.SB	—	—	—	—	3.68±0.14	6.12±0.05	7.33±0.15	8.34±0.08	8.55±0.12
PVA/Thr.SB	—	—	—	—	—	—	4.87±0.14	6.37±0.07	7.56±0.15
PVA/Phe.SB	—	—	—	—	—	—	4.53±0.07	5.92±0.13	7.12±0.10

注：—代表变化极其微弱或已腐坏，不予评价。

3 结语

用生物基来源的香草醛与5种氨基酸制备了新型天然生物基席夫碱抗菌剂，合成工艺简单、抗菌性能优异、生物相容性好。将天然生物基席夫碱抗菌剂与PVA复合后制备用于圣女果保鲜的薄膜，抗菌剂添加到PVA薄膜后提升了薄膜的透湿性能和抗菌性能，防止了包装结露和微生物侵染所引起的圣女果腐烂，延长了圣女果的货架期。抗菌剂在膜材中的迁出性低，保证了薄膜在使用中的安全性。由于石油资源的不可再生性和“白色污染”问题的出现，研究开发绿色新材料已是大势所趋，文中所有原料均为纯天然可降解，为推动“绿色化学新材料”和“可持续发展”做出积极贡献，拥有十分广阔的应用前景。

参考文献：

- [1] 王健锋. 绿色化学化工的发展策略研究[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(12): 91-92.
WANG Jian-feng. Research on the Development Strategy of Green Chemistry and Chemical Engineering[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(12): 91-92.
- [2] 常艳苹. 绿色化工技术在化学工程中的发展路径分析[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(12): 83-84.
CHANG Yan-ping. Analysis on the Development Path of Green Chemical Technology in Chemical Engineering[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(12): 83-84.
- [3] 李发勇, 谢东, 陈明周, 等. 水溶性聚乙烯醇薄膜的研究综述[J]. 广东化工, 2018, 45(5): 149-151.
LI Fa-yong, XIE Dong, CHEN Ming-zhou, et al. A Review on Water-Soluble Poly(Vinyl Alcohol) Films[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(5): 149-151.
- [4] ASLAM M, KALYAR M A, RAZA Z A. Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites[J]. Polymer Engineering & Science, 2018, 58(12): 2119-2132.
- [5] BEN H N. Poly(Vinyl Alcohol): Review of Its Promising Applications and Insights into Biodegradation[J]. RSC Advances, 2016, 6(46): 39823-39832.
- [6] LEE J S, CHOI I, HAN J. Mathematical Modeling of Cinnamon (Cinnamomum Verum) Bark Oil Release from Agar/PVA Biocomposite Film for Antimicrobial Food Packaging: The Effects of Temperature and Relative Humidity[J]. Food Chemistry, 2021, 363: 130306.
- [7] JOHANA A, CHELO G M, AMPARO C. Effect of Phenolic Acids on the Properties of Films from Poly(vinyl alcohol) of Different Molecular Characteristics[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 29: 100711.
- [8] 赵俊燕, 罗世永, 许文才. 抗菌包装研究进展[J]. 包装工程, 2012, 35(5): 132-137.
ZHAO Jun-yan, LUO Shi-yong, XU Wen-cai. Research Development of Antimicrobial Packaging[J]. Packaging Engineering, 2012, 35(5): 132-137.
- [9] MO Z L, HU R R, WANG Y W, et al. Review of Antibacterial Materials and Their Mechanisms[J]. Mater Rev, 2014, 28(1): 50-52.

- [10] 郭新华, 张子勇. 食品包装的抗菌保鲜膜的应用研究[J]. 包装工程, 2004, 25(5): 8-10.
GUO Xin-hua, ZHANG Zi-yong. Applications of Antimicrobial Fresh Keeping Film in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(5): 8-10.
- [11] GARG S, ROY A. A Current Perspective of Plants as an Antibacterial Agent: A Review[J]. Current Pharmaceutical Biotechnology, 2020, 21(15): 1588-1602.
- [12] 陈自兵, 李玲, 方彦杰, 等. 席夫碱在抗菌材料中的应用研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(2): 89-92.
CHEN Zi-bing, LI Ling, FANG Yan-jie, et al. Application Research Progress of Schiff Base in Antibacterial Materials[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2021, 39(2): 89-92.
- [13] 刘晓菊, 李霄, 陈锦中, 等. L-缬氨酸席夫碱金属配合物的合成及光催化性质[J]. 工业催化, 2018, 26(3): 18-22.
LIU Xiao-ju, LI Xiao, CHEN Jin-zhong, et al. Syntheses and Photocatalytic Properties of Schiff Base Metal Complexes with L-Valine Ligand[J]. Industrial Catalysis, 2018, 26(3): 18-22.
- [14] 司雷雷, 高建, 殷允杰, 等. 水杨醛席夫碱荧光化合物的合成及其印花性能[J]. 精细化工, 2021, 38(12): 2458-2464.
SI Lei-lei, GAO Jian, YIN Yun-jie, et al. Synthesis and Printing Properties of Salicylaldehyde Schiff Base Fluorescent Compounds[J]. Fine Chemicals, 2021, 38(12): 2458-2464.
- [15] SAKTHIVEL A, JEYASUBRAMANIAN K, THANGAGIRI B, et al. Recent Advances in Schiff Base Metal Complexes Derived from 4- Aminoantipyrine Derivatives and Their Potential Applications[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1222: 128885.
- [16] KUMAR J, RAI A, RAJ V. A Comprehensive Review on the Pharmacological Activity of Schiff Base Containing Derivatives[J]. Organic & Medicinal Chemistry International Journal, 2017, 1(3): 88-102.
- [17] XU Y, SHI Y, LEI F, et al. A Novel and Green Cellulose-Based Schiff Base-Cu (II) Complex and Its Excellent Antibacterial Activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 230: 115671.
- [18] EL-GAMMAL O A, MOHAMED F S, REZK G N, et al. Synthesis, Characterization, Catalytic, DNA Binding and Antibacterial Activities of Co (II), Ni (II) and Cu (II) Complexes with New Schiff Base Ligand[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 326: 115223.
- [19] YOUSIF E, MAJEED A, AL-SAMMARRAE K, et al. Metal Complexes of Schiff Base: Preparation, Characterization and Antibacterial Activity[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2013, 10: S1639-S1644.
- [20] PAN Y Q, ZHANG Y, YU M, et al. Newly Synthesized Homomultinuclear Co (II) and Cu (II) Bissalamo-Like Complexes: Structural Characterizations, Hirshfeld Analyses, Fluorescence and Antibacterial Properties[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(3): 5441.
- [21] ROSNIZAM A N, HAMALI M A, Low A L M, et al. Palladium (II) Complexes Bearing N, O-Bidentate Schiff base ligands: Experimental, in-Silico, Antibacterial, and catalytic Properties[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1260: 132821.
- [22] 周姚红, 张晓华, 熊万明. 木质素催化氧化制备芳香醛研究进展[J]. 精细化工, 2022(3): 442-453.
ZHOU Yao-hong, ZHANG Xiao-hua, XIONG Wan-ming. Research Progress of Preparation of Aromatic Aldehydes by Catalytic Oxidation of Lignin[J]. Fine Chemicals, 2022(3): 442-453.
- [23] 李钰莹, 于锦, 孙硕. 香草醛与氨基酸缩合席夫碱对纯铝的缓蚀作用[J]. 材料保护, 2021, 54(3): 28-33.
LI Yu-ying, YU Jin, SUN Shuo. Corrosion Inhibition of Vanillin and Amino Acid Shrinks Schiff Base on Pure Aluminum[J]. Materials Protection, 2021, 54(3): 28-33.
- [24] AL-HUSSEIN M F I, ADAM M S S. Catalytic Evaluation of Copper (II) N-Salicylidene-Amino Acid Schiff Base in the Various Catalytic Processes[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(6): 5598.
- [25] 蒋硕, 杨福馨, 张燕, 等. 改性抗菌聚乙烯醇包装薄膜的性能研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(3): 114-117.
JIANG Shuo, YANG Fu-xin, ZHANG Yan, et al. Research on Antibacterial Properties of Antibacterial Modified Polyvinyl Alcohol Packaging Films[J]. Food & Machinery, 2014, 30(3): 114-117.
- [26] 母军, 张立. 壳聚糖/竹酢液对圣女果的保鲜效果研究[J]. 包装工程, 2010, 31(17): 61-64.
MU Jun, ZHANG Li. Research on the Fresh-Keeping Effect of Chitosan/Bamboo Vinegar on Cherry-Tomato[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(17): 61-64.
- [27] 谢东宏. 壳聚糖基防雾抗菌包装膜及其应用性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020: 57-58.
XIE Dong-hong. Study on Chitosan-Based Antifogging and Antibacterial Packaging Film and Its Application Per-

- formance[D]. Nanning: Guangxi University, 2020: 57-58.
- [28] FUGU M B, NDAHI N P, PAUL B B, et al. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Studies of Some Vanillin Schiff Base Metal (II) Complexes[J]. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2013, 5(4): 22-28.
- [29] OYAMA K, HAN J, MORIWAKI H, et al. Synthesis of Ahod Moiety of Ralstonin a Using Amino Acid Schiff Base Ni (II)-Complex Chemistry[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2020, 103(7): 2000077.
- [30] 苏伟, 戴佰林, 王武, 等. PVA/竹纤维素复合膜的制备及性能研究[J]. *山东化工*, 2021, 50(22): 27-30.
SU Wei, DAI Bai-lin, WANG Wu, et al. Preparation and Properties Study of PVA/Bamboo Cellulose Composite Membrane[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(22): 27-30.
- [31] LI T T, LI J, ZHANG Y, et al. A study on Artemisia Argyi Oil/Sodium Alginate/PVA Nanofibrous Membranes: Micro-Structure, Breathability, Moisture Permeability, and Antibacterial Efficacy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 13450-13458.
- [32] KONDORI T, AKBARZADEH-T N, FAZLI M, et al. A Novel Schiff Base Ligand and Its Copper Complex: Synthesis, Characterization, X-Ray Crystal Structure and Biological Evaluation[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1226: 129395.
- [33] 户帅锋, 杨福馨, 张勇, 等. 山梨酸-LDPE 抗菌薄膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2016, 37(5): 15-19.
HU Shuai-feng, YANG Fu-xin, ZHANG Yong, et al. Preparation and Properties of Sorbic Acid-LDPE Antibacterial Films[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(5): 15-19.
- [34] 马超, 吴瑛. 抗菌剂抗菌机理简述[J]. *中国酿造*, 2016, 35(1): 5-9.
MA Chao, WU Ying. Research on Antimicrobial Agents and Their Mechanism of Actions[J]. *China Brewing*, 2016, 35(1): 5-9.

责任编辑: 曾钰婵