

分心木碳点/聚乙烯醇复合膜的制备及其在草莓保鲜的应用

郑晓凤, 高秋杰, 涂心睿, 孙天懿, 周见朗, 郑中召, 徐丽*
(南京林业大学 材料科学与工程学院, 南京 210000)

摘要: **目的** 制备不同浓度碳点的未掺杂分心木碳点(1-CDs)/聚乙烯醇复合膜和氮掺杂分心木碳点(2-CDs)/聚乙烯醇复合膜,以延长草莓的货架期。**方法** 采用流延法制备复合膜,探讨不同浓度CDs对复合膜的光致发光行为、疏水性、力学性能、紫外吸收性能和阻隔性能的影响,并比较不同薄膜对草莓的保鲜效果。**结果** 碳点和聚乙烯醇分子内或分子间发生了较强的相互作用,碳点的加入增强了复合膜的疏水性和紫外吸收性能,2-CDs/PVA-6复合膜在60 s时的接触角为 65.3° ,断裂伸长率和拉伸强度分别为 $(220.6\pm 6.3)\%$ 、 $(107.55\pm 4.9)\text{MPa}$,2-CDs/PVA-6复合膜在波长300 nm时的紫外可见光透过率接近0,该复合膜对草莓的保鲜效果最好。**结论** 作为包装材料,2-CDs/PVA-6复合膜表现出潜在的应用价值,能够延长草莓的货架期。

关键词: 分心木; 碳点; 复合膜; 保鲜

中图分类号: TB383 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)01-0071-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.01.009

Preparation of Diaphragma Juglandis Carbon Dots/Polyvinyl Alcohol Composite Film and Its Application in Strawberry Preservation

ZHENG Xiaofeng, GAO Qiujie, TU Xinrui, SUN Tianyi, ZHOU Jianlang,
ZHENG Zhongzhao, XU Li*

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare undoped diaphragma juglandis carbon dots (1-CDs)/PVA composite films and nitrogen-doped diaphragma juglandis carbon dots (2-CDs)/PVA composite films with different concentrations of carbon dots to extend the shelf life of strawberries. The composite films were prepared by tape casting and the effects of different concentrations of CDs on photoluminescence, hydrophobicity, UV absorption and barrier properties of the composite films were studied. The preservation effects of different films on strawberry were compared. The strong intramolecular or intermolecular interaction occurred between carbon dots and PVA. The addition of carbon dots enhanced the hydrophobicity and UV absorption properties of the composite films. The contact angle of 2-CDs/PVA-6 composite film at 60 s was 65.3° , the elongation at break and the tensile strength were $(220.6\pm 6.3)\%$ and $(107.55\pm 4.9)\text{MPa}$, respectively. The ultra-violet and visible light transmit of 2-CDs/PVA-6 composite film was close to 0 at 300 nm wavelength. The composite film had the best preservation effect on strawberry. As a packaging material, 2-CDs/PVA-6 composite film shows the potential to extend the shelf life of strawberries.

KEY WORDS: diaphragma juglandis; carbon dots; composite film; preservation

收稿日期: 2023-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(32071703)

*通信作者

2022年10月,国家统计局资料显示,我国是世界上第一大水果生产国。由于缺乏高效、实用、节能、安全的果蔬保鲜技术,我国每年果蔬腐烂变质造成的损耗高达1亿多吨,经济损失达750亿元^[1],因此安全、有效地减少果蔬等生鲜食品的腐烂成为人们亟待解决的问题。采用活性食品包装膜能够显著减缓微生物、灰尘、气体、光和水分在外部环境中引起的变质,引起了研究人员和食品工业的广泛关注^[2]。近年来,随着传统塑料使用和食品安全问题的加剧,可再生、可回收和可生物降解的生物基包装材料^[3]已成为研究的焦点。与可食用涂层相比,生物基包装材料通常具有较高的水蒸气阻隔性能和较低的过敏风险^[4]。

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)是一种无毒、生物相容性好、可生物降解、水溶性良好的高分子聚合物,可由聚乙烯醇水解而成^[5]。近年来,聚乙烯醇因其较好的物理和化学稳定性,良好的柔韧性和可塑性^[6],在果蔬包装中得到广泛应用。然而,聚乙烯醇膜的高透光性、亲水性和水溶性不能满足部分食品包装的关键标准,限制了其应用。为了扩大聚乙烯醇的应用范围,制备功能性聚乙烯醇薄膜已成为一个重要的研究课题^[7]。在PVA薄膜中引入纳米材料是生产包装材料的一个很好的选择。PVA的结构中含有氢键基团,适合与其他活性纳米材料形成新的氢键,从而提高其阻隔功能^[8]。

碳点(Carbon Dots, CDs)是一类新型的尺寸小于10 nm的碳基纳米材料,其表面富含氨基、羟基、羧基等有机官能团。生物质基碳点具有优良的水溶性、生态友好、低成本和稳定的荧光性能等优点,在生物成像、有机分析和临床医学^[9]等诸多领域具有潜在的应用前景。分心木是核桃果仁中的木质隔膜,含有黄酮、蛋白质、糖类、氨基酸等多种成分,其中黄酮的含量最高^[10-11],具有良好的抗氧化性能,已广泛应用于疾病治疗和食品添加剂等方面。文中以分心木为碳源制备碳点,分别制备不同浓度CDs的分心木CDs/PVA复合膜,对其形貌特征、力学性能、光学性能、耐水性和紫外阻隔性能进行表征,探究制备分心木碳点/聚乙烯醇复合膜的最佳工艺,以及它在食品包装工业中的潜在应用。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:聚乙烯醇(1799型,阿拉丁试剂有限公司)、分心木(铭杰生物科技有限公司)、邻苯二胺(上海麦克林生化科技股份有限公司)。主要仪器:磁力搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司;真空干燥箱,上海秋佐科技仪器有限公司;聚四氟乙烯,上海凌科实业发展有限公司;ZF-1三用紫外分析仪,上海力辰科技有限公司;CMT 4204万能力学试验机,

深圳市新三思材料检测有限公司; Nicolet i S10 傅里叶红外光谱仪,美国尼高力公司; LS55 荧光分光光度计,美国 Perkin Elmer 公司; Lambda 950 紫外-可见光吸收光谱仪,美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 方法

1) 分心木碳点溶液(1-CDs)的制备。将分心木放入105℃干燥机内干燥至质量恒定,再用粉碎机粉碎后过90目网筛,得到90目分心木粉。将木粉放入烘箱中干燥,直至绝干状态,然后取出并密封保存。称取绝干的90目分心木粉1g于烧杯中,向烧杯中加入44 mL去离子水,磁力搅拌30 min,将得到的均一混合物转入不锈钢高压反应釜中,并置于200℃烘箱中加热反应8 h。然后,将高压反应釜自然冷却至常温常压状态,取出反应液,并放入转速为10 000 r/min的高速离心机中离心15 min,沉淀反应液中的大颗粒,用微孔滤膜(0.22 μm)过滤反应液,记为1-CDs溶液。

2) 氮掺杂分心木碳点溶液(2-CDs)的制备,与1-CDs的合成步骤基本相同。不同的是,氮掺杂分心木碳点溶液的初始反应混合物为1g的分心木粉、40 mL去离子水、4 mL的邻苯二胺。将水热反应得到反应液离心、过滤,最终得到的溶液为浅棕色,记为2-CDs溶液。

3) 聚乙烯醇溶液的配制。称取9 g聚乙烯醇固体颗粒,加入100 mL去离子水中,在水浴温度为90℃的水浴锅中,用磁力搅拌机以20 r/min搅拌2 h,直至聚乙烯醇完全溶解,得到质量分数为10%的聚乙烯醇溶液。

4) 复合膜的制备。取配制好的聚乙烯醇溶液10 mL,加入体积分别为0、0.1、0.2、0.6、1、1.5、2、4 mL的1-CDs溶液,分别记为1-CDs/PVA-0、1-CDs/PVA-1、1-CDs/PVA-2、1-CDs/PVA-3、1-CDs/PVA-4、1-CDs/PVA-5、1-CDs/PVA-6、1-CDs/PVA-7;加入体积分别为0、0.1、0.2、0.6、1、1.5、2、4 mL的2-CDs溶液,分别记为2-CDs/PVA-0、2-CDs/PVA-1、2-CDs/PVA-2、2-CDs/PVA-3、2-CDs/PVA-4、2-CDs/PVA-5、2-CDs/PVA-6、2-CDs/PVA-7。将混合溶液搅拌并超声30 min,经超声均质后转移至直径为90 mm的培养皿中。将培养皿放入烘箱内干燥2 h,将烘箱的温度设置为60℃,待培养皿内的混合溶液完全干燥成膜后,取出复合薄膜,将薄膜放入封口袋内密封保存。

1.3 测试与表征

1.3.1 三用紫外分析仪

采用ZF-1三用紫外分析仪为荧光分析提供强烈发射的254 nm和365 nm紫外光。观察不同碳点浓度复合膜的荧光亮度。紫外分析仪灯管发射的紫外光,经滤光片后可滤去可见光,当带有荧光物质的材料被

照射时会发出荧光。

1.3.2 荧光光谱

采用 LS55 荧光分光光度计, 在发射波长为 360 nm 的区域, 测定不同含量复合膜的荧光强度。

1.3.3 傅里叶红外光谱

采用 Nicolet i S10 傅里叶红外光谱仪, 测定碳点与复合膜所包含的特征基团。旋紧红外探头, 扫描空白, 去除背景, 再分别放置碳点和复合膜进行红外吸收测试。设置分辨率为 4 cm^{-1} , 测试范围为 $1\,000\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.4 紫外可见光吸收光谱

采用 Lambda 950 紫外-可见光吸收光谱仪, 测量复合膜的吸光度和透过率, 并对不同含量的碳点复合膜进行分析。将薄膜切割成 $30\text{ nm}\times40\text{ nm}$ 的样品, 扫描范围为 $200\sim800\text{ nm}$, 测定复合膜的紫外阻隔性能。

1.3.5 接触角测试

采用 OCA40 型全自动单一纤维接触角测量仪器, 将复合膜样品裁剪为边长为 10 mm 的正方形, 测量不同含量碳点复合膜的接触角。将薄膜裁切为 $100\text{ nm}\times100\text{ mm}$ 的样品, 在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥数小时, 再进行测量。

1.3.6 吸湿性测试

将样品裁切成 $20\text{ nm}\times20\text{ mm}$, 并烘干称量 (m_i), 在室温下浸入蒸馏水中 24 h , 擦干样品表面的水后, 再次称量 (m_f)。通过式 (1) 计算吸水率 A 。

$$A = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_i 为初始膜烘干后的质量; m_f 为膜浸入水后的质量。

1.3.7 复合膜力学性能的测试

使用 CMT4204 型万能力学试验机对复合膜进行力学性能测试实验, 测定复合膜的拉伸强度和断裂伸长率。取其薄膜 3 个不同位置厚度的平均值作为薄膜的厚度, 选取 3 个平行实验的平均值。

1.4 复合膜对草莓保鲜的实验

从市场买来同批次草莓样品, 将形状、大小、成熟程度相似的草莓随机分配成 4 组, 每组 10 个草莓, 放入烧杯中。第 1 组为空白对照组, 将草莓置于烧杯中, 并完全暴露在空气中。第 2 组用纯 PVA 薄膜包覆杯口。第 3 组取性能测试中性能最优异的 2-CDs-6/PVA 复合薄膜包覆杯口。第 4 组采用普通家用聚乙烯塑料薄膜包覆杯口。最后, 将这 4 组草莓样品置于 $28\sim29\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下, 在每天同一时间进行观察。

1.4.1 草莓腐烂率的测定

每隔 1 d 分别对 4 组草莓的腐烂情况进行统计, 腐烂数量以时间进行叠加, 每个样品重复测 3 次, 取其平均值。

1.4.2 草莓硬度的测定

草莓硬度用 CT3 4500 型质构仪测定。选定圆柱形探针, 设置测试速度为 0.2 mm/s , 负载为 50 g , 形变目标值为 5% 。每组每次测定用草莓果实 3 个, 每颗草莓只测 1 次, 取平均值。

1.4.3 草莓 Vc 含量的测定

采用 GB 5009.86—2016《食品安全国家标准食品中抗坏血酸的测定》中 2, 6-二氯酚酚滴定法对草莓中的 Vc 含量进行测定。

2 结果与分析

2.1 碳点的表征

2.1.1 碳点浓度的测试

称量初始盖玻片和载玻片的质量, 记为 m_2 。量取 0.5 mL 未掺杂分心木碳点原溶液, 滴在干净的载玻片上, 然后盖上盖玻片, 并放在烘箱内干燥数小时, 直至质量恒定, 记此时的质量为 m_1 。根据式 (2) 计算未掺杂分心木碳点原溶液的浓度。

$$C = (m_1 - m_2) / 0.5 \quad (2)$$

式中: C 为未掺杂碳点原溶液的浓度; m_1 为载玻片、盖玻片和未掺杂碳点干燥后的总质量; m_2 为载玻片和盖玻片的质量。

按式 (2) 分别进行 3 组实验, 取平均值, 最后计算出未掺杂碳点原溶液的质量浓度约为 49 mg/mL 。采用同样的方法测得氮掺杂碳点原溶液的质量浓度约为 55 mg/mL 。

2.1.2 三用紫外分析仪分析

未掺杂碳点溶液 (1-CDs) 在日光灯的照射下, 颜色接近透明 (如图 1a), 将溶液放在三用紫外分析仪下照射, 在 365 nm 紫外光照射下溶液为蓝色 (如图 1b)。氮掺杂碳点溶液 (2-CDs) 在日光灯的照射下, 颜色呈淡黄色 (如图 1c), 将溶液放在三用紫外分析仪下照射时溶液发出较强的绿色荧光 (如图 1d)。

2.1.3 傅里叶红外光谱分析

1-CDs 与 2-CDs 的红外光谱图如图 2 所示。在 $3\,490\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 O—H 的伸缩振动, 在 $3\,280\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰对应 C—H 的伸缩振动, 在 $1\,450\sim1\,640\text{ cm}^{-1}$ 之间的多吸收特征峰对应 C=O 的伸缩振动。分心木碳点具有不饱和碳结构, 氮修饰的碳点表面含有大量的 C=O 官能团, 逐步形成了碳点的共轭 π 域^[12]。分心木中的黄酮类、酚酸类物质较多, 具有显著的抗氧化性能。研究发现, 常见的 ABTS⁺、DPPH、羟基自由基、超氧阴离子、过氧化氢等自由基在与分心木碳点反应时可被清除^[13]。

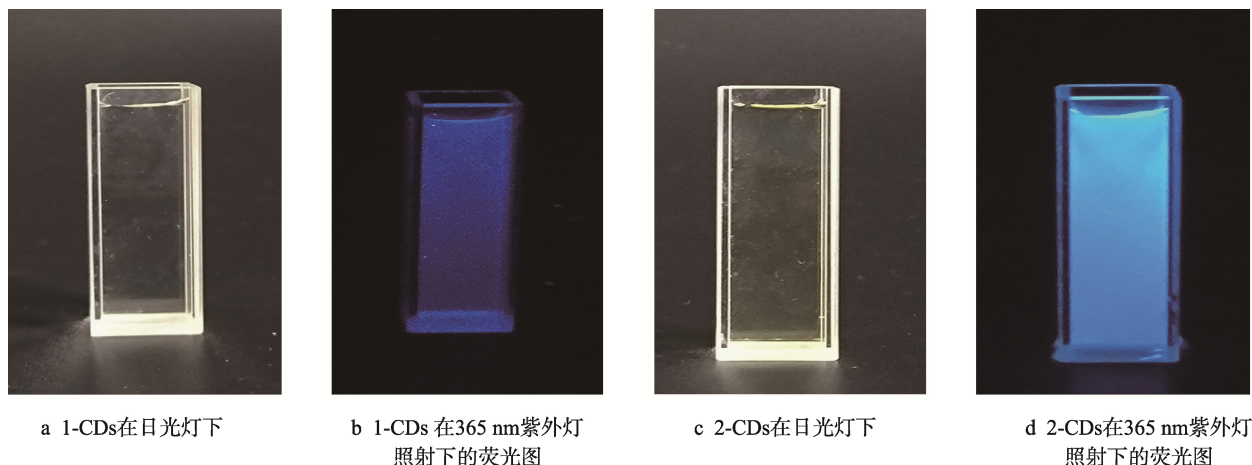


图1 碳点在日光灯和 365 nm 紫外灯照射下的荧光图

Fig.1 Fluorescence spectra of carbon dots under fluorescent lamp and 365 nm ultraviolet lamp

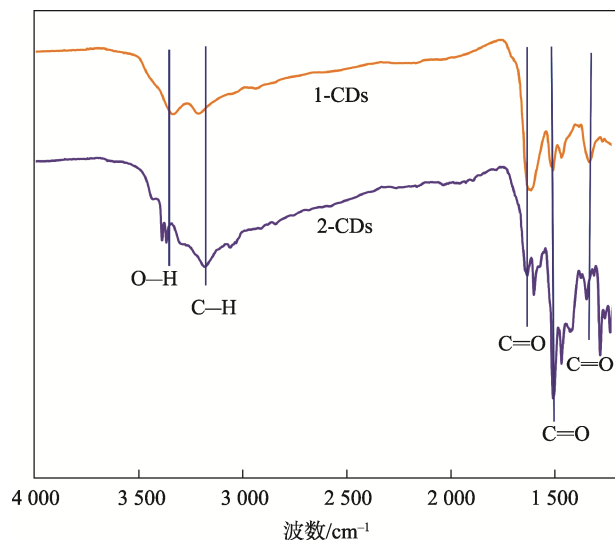


图2 1-CDs、2-CDs 的红外光谱

Fig.2 Infrared spectra of 1-CDs and 2-CDs

2.2 薄膜的分析

2.2.1 三用紫外分析仪

未掺杂碳点/聚乙烯醇(1-CDs/PVA)复合膜在日光灯的照射下,薄膜颜色接近透明,如图3a所示。将复合膜放在三用紫外分析仪下照射,在365 nm紫外光照射下1~5号薄膜随着碳点浓度的增加,荧光亮度增强,6~8号薄膜基本不随薄膜浓度的变化而变化,如图3b所示。

2-CDs/PVA复合薄膜在日光灯的照射下呈淡黄色,如图3c所示。随着碳点浓度的增加,薄膜的颜色逐渐变深。将复合薄膜放在三用紫外分析仪下照射,薄膜发出了较强的绿色荧光,如图3d所示。实验测试表明,通过水热法制备的分心木碳点具有荧光效应。随着加入碳点浓度的增大,复合膜的荧光性变强,但是当碳点浓度增至一定值时,荧光强度基本不再变化。

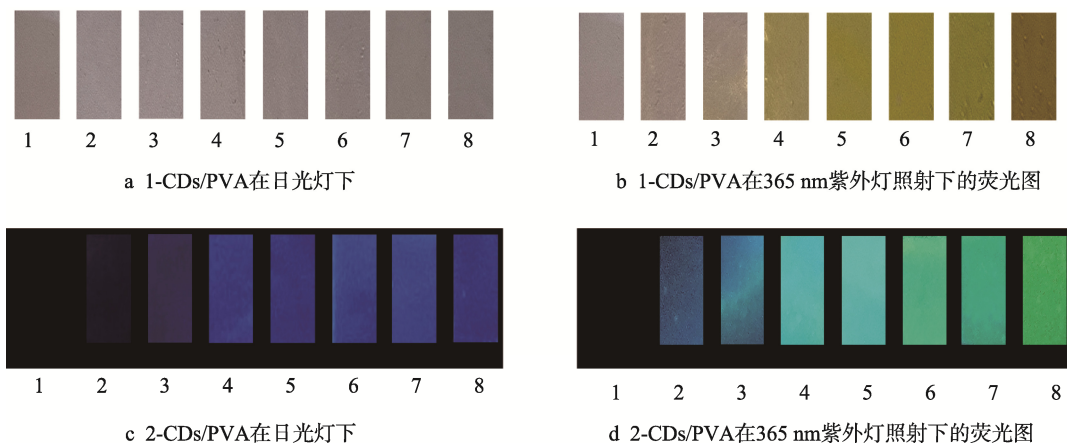


图3 复合膜在日光灯和 365 nm 紫外灯照射下的荧光图

Fig.3 Fluorescence spectra of composite film under fluorescent lamp and 365 nm ultraviolet lamp

2.2.2 荧光图谱分析

1-CDs/PVA 和 2-CDs/PVA 复合膜在激发波长为 360 nm 区域内的荧光光谱如图 4 所示。1-CDs/PVA 和 2-CDs/PVA 都具有良好的光致发光行为, 当发射波长从 410 nm 增至 435 nm 时, 其荧光强度呈先增大后减小的趋势, 2-CDs/PVA-6 在波长为 425 nm 下的荧光强度最高。表明氮掺杂增加了发射跃迁通道中的光激发电子, 提高了辐射跃迁概率和荧光强度^[12]。结合所制备 1-CDs 和 2-CDs 的化学结构和光学特性, 可以推测激发态分子内转移 (ESIPT) 反应通常发生在 O—H 型分子, 广泛存在于酚基 (近杂环基) 和羟基 (黄酮化合物的第 3 位) 等官能团^[14]的光激发过程中。其中, 2-CDs/PVA-6 复合膜在 425 nm 波长激发下的荧光强度最大, 对草莓的保鲜效果也最好, 表明电子迁移效率增强, 有利于更多的光生电荷迁移至表面, 并参与氧化还原反应, 提高了光生灭菌的效率, 从而达到了保鲜的目的^[15]。

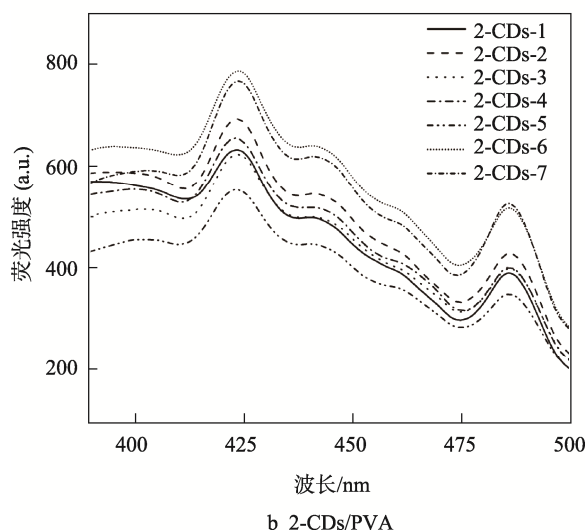
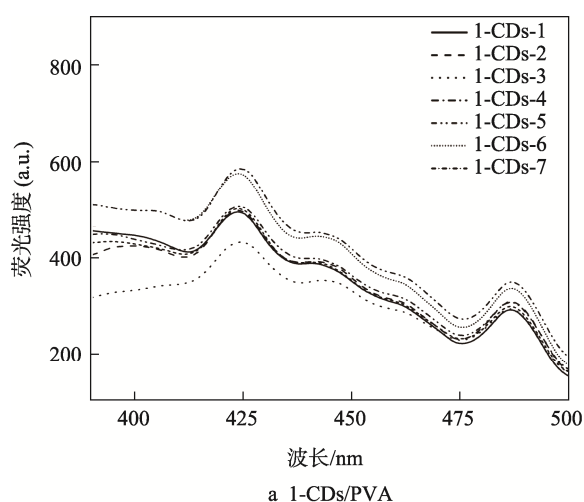


图 4 不同含量复合膜的荧光光谱
Fig.4 Fluorescence spectra of composite films with different contents

2.2.3 傅里叶红外光谱分析

1-CDs/PVA、2-CDs/PVA 复合膜的红外光谱如图 5 所示, O—H 伸缩振动的波数为 3 500~3 100 cm^{-1} , C=O 伸缩振动大约在 1 695 cm^{-1} 处, 苯骨架 C=O 伸缩振动的波数为 1 650~1 510 cm^{-1} 处^[16]。从图 5 中可见, 复合膜中 O—H 伸缩振动的特征峰出现在 3 300 cm^{-1} 处, CH—OH 弯曲振动的特征峰出现在 1 250 cm^{-1} 处, 在 1 380 cm^{-1} 位置的特征峰表示 C=O 伸缩振动。在波数 1 731、2 915 cm^{-1} 处为 C—H 的弯曲振动和伸缩振动的吸收峰^[17]。

对于含有非零体积碳点的 1-CDs/PVA 和 2-CDs/PVA 复合膜, 在 3 500~3 000 cm^{-1} 处出现了 O—H 伸缩振动敏感区域, 在 1 200~1 000 cm^{-1} 处出现 C—O 伸缩振动的敏感区域。与 1-CDs/PVA 膜相比, 2-CDs/PVA 膜红外光谱中的 O—H 拉伸振动峰移动至 3 252 cm^{-1} 处。这可能归因于氮掺杂碳点, 使得 O—H 拉伸振动与 N—H 拉伸振动发生了重叠^[18-19]。

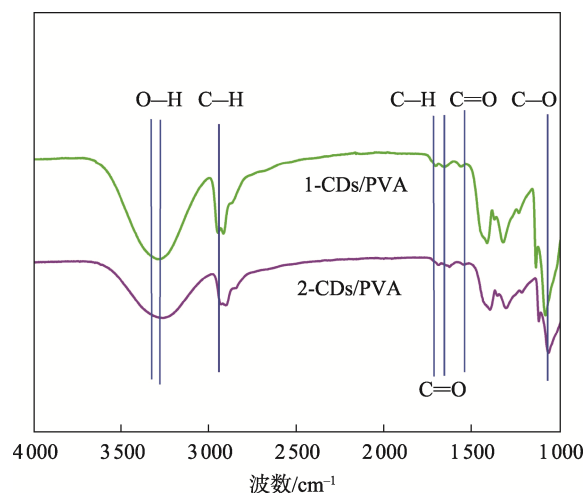


图 5 1-CDs/PVA 复合膜、2-CDs/PVA 复合膜的红外光谱

Fig.5 Infrared spectra of 1-CDs/PVA composite film and 2-CDs/PVA composite film

2.2.4 紫外可见光吸收光谱分析

光照不利于食物品质和营养的维持, 特别是在紫外线照射下食物中的油脂会氧化, 导致酸败, 食物中的天然色素被氧化。由此可见, 许多食品在储存过程中不仅需要阻隔气体, 还需要阻隔紫外线。1-CDs/PVA 复合膜的紫外吸收光谱如图 6a 所示。纯 PVA 膜在紫外-可见光区的吸收度最低, 加入碳点的复合膜的紫外吸收度增大, 表明碳点作为 PVA 的紫外吸收剂, 具有协同效应。CDs 是一种对紫外线有很强吸收效果的纳米材料, 它可以通过吸收特征波长来改变光的能量^[20]。2-CDs/PVA 复合膜的紫外吸收光谱如图 6b 所示。2-CDs/PVA 在整个可见光区域表现出较宽的吸收范围, 吸收峰主要出现在 220~290 nm 处。

与 2-CDs/PVA-0 相比, 2-CDs/PVA-6 在紫外区的吸收度更强。2-CDs/PVA-6 出现了红移现象, 一般来说, 红移程度与化学键的键长和键强度有关。当键长增加或键强度减小时, 通常会导致吸收峰向长波方向移动, 即 $C=O$ 或其他基团可在一定程度上阻挡紫外线的吸收, 导致 $\pi-\pi^*$ 吸收峰向长波发生移动, 从而发生吸收峰红移现象^[21]。对于复合膜在 285 nm 处的特征峰归因于 CDs 的 $\pi-\pi^*$ 吸收峰, 起源于碳环的共轭 π 轨道, 并与晶体碳核有关^[22]。

1-CDs/PVA 复合膜的紫外可见光透过率曲线如图 6c 所示。由图 6c 可见, 纯 PVA 膜在紫外-可见区基本无阻隔作用, 随着 1-CDs/PVA 复合膜中 CDs 浓度的增大, 复合膜的紫外阻隔性不断增强。2-CDs/PVA 复合膜的紫外可见光透过率曲线如图 6d 所示, 在 300~310 nm 区间, 2-CDs/PVA-6 的可见光透过率接近 0, 表明该膜可以在一定程度上阻挡紫外线。与纯 PVA 膜相比, 1-CDs/PVA、2-CDs/PVA 复合膜的紫外阻隔性能较好, CDs 的引入赋予了聚乙烯醇优异的紫外阻隔性能。2-CDs/PVA 在 230~280 nm 和 360 nm 范围内的峰对应杂环氢和芳香碳的信号, 证实了 π 共轭结构的存在。在 430 nm 处的共振信号表

明芳香族碳原子在边缘位点与 $-OH$ 结合^[23]。

2.2.5 耐水性分析

纯 PVA 膜、1-CDs/PVA-6 复合膜和 2-CDs/PVA-6 复合膜的接触角测试结果如图 7 所示, 从图 7 可见, 纯 PVA 膜的接触角最小, 且迅速吸水卷翘, 表明纯 PVA 膜最亲水。与纯 PVA 膜相比, 1-CDs/PVA-6 复合膜的接触角较大, 说明 1-CDs/PVA-6 复合膜的润湿性比 PVA 膜的润湿性低, 表明加入少量分心木碳量子点可以降低膜的润湿性能。2-CDs/PVA-6 复合膜的接触角更大, 表明 2-CDs/PVA 复合膜的润湿性比 1-CDs/PVA 复合膜的润湿性低。2-CDs/PVA 复合膜与 1-CDs/PVA 复合膜相比, 其接触角的变化较小, 且在 0、60 s 时接触角变化不大。表明 2-CDs/PVA 复合薄膜的亲水性比 1-CDs/PVA 复合薄膜的亲水性小, 且具有一定水阻隔渗透性。

CDs 的加入可能导致 CDs 与 PVA 分子之间形成氢键, 从而限制 PVA 与水分子之间羟基的键合, 并阻止亲水性分子物质有效溶解于水中^[24]。CDs 的加入也可能增加了 PVA 分子之间的结合程度, 这会降低薄膜的溶解度。具有疏水性能的包装材料可以长时间保持阻隔性能, 较大程度地减少果蔬的腐烂变质现象。

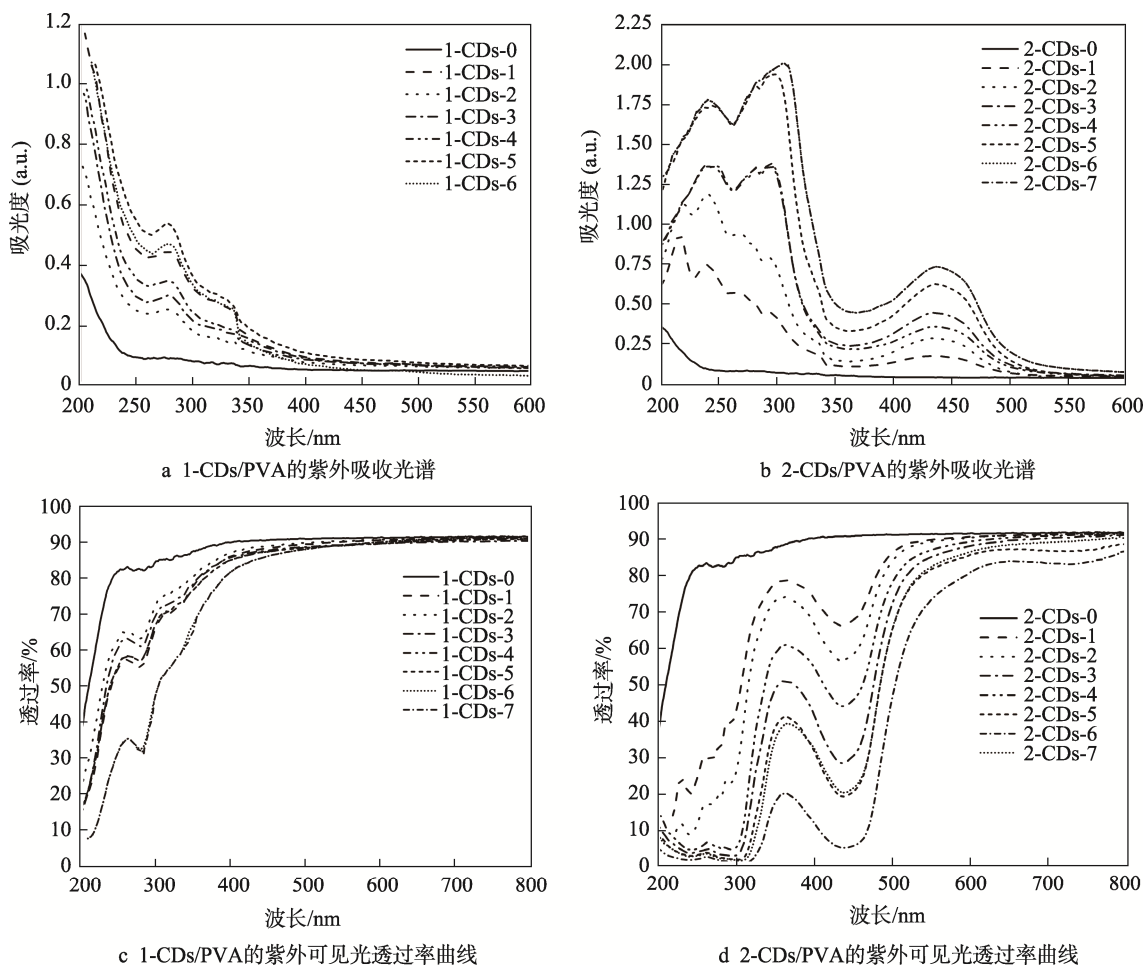


图 6 复合膜的紫外吸收光谱和紫外可见光透过率曲线

Fig.6 UV absorption spectra and UV visible transmittance curves of composite films

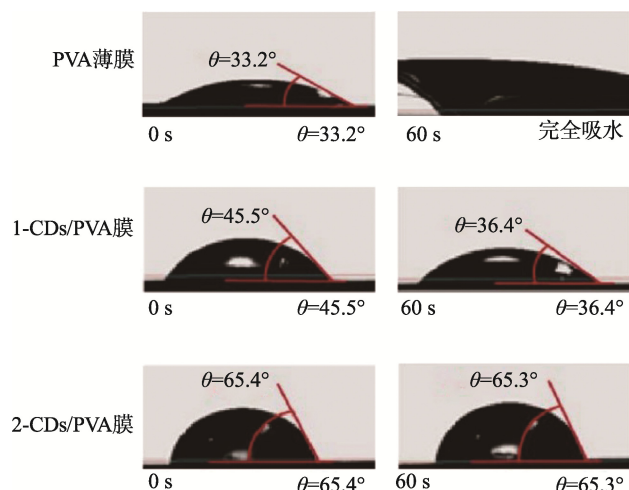


图 7 PVA、1-CDs/PVA、2-CDs/PVA

复合膜的接触角

Fig.7 Contact angle of PVA, 1-CDs/PVA and 2-CDs/PVA composite films

2.2.6 复合膜吸水率分析

3 种不同复合膜的吸水率如图 8 所示。纯 PVA 膜的水溶性最高, 达到了 90%, 2-CDs/PVA 的水溶性最低, 约为 72%。这与复合膜的接触角分析结果一致, 2-CDs/PVA 复合膜的亲水性最小。3 种复合膜的吸水率都在 2 h 后达到最大值。碳点的加入可能导致 PVA 与水分子之间通过羟基键合, 阻止亲水性分子物质溶解于水中, 也可能增加了 PVA 分子之间的结合程度, 降低了薄膜的溶解度^[25]。

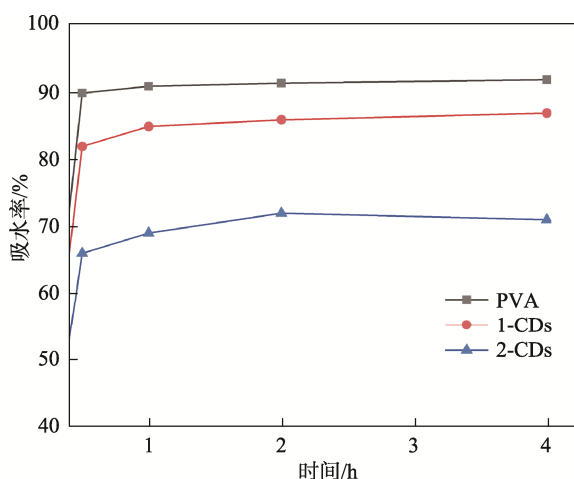


图 8 PVA、1-CDs/PVA、2-CDs/PVA

复合膜的吸水率

Fig.8 Water absorption of PVA, 1-CDs/PVA and 2-CDs/PVA composite films

2.2.7 复合膜的力学性能分析

对各组样品的结果取平均值, 得到 PVA、1-CDs/PVA 和 2-CDs/PVA 薄膜的断裂伸长率和拉伸强度, 如图 9 所示。纯 PVA 膜的断裂伸长率和拉伸

强度分别为 $(202.05 \pm 4.6)\%$ 和 $(59.96 \pm 3.3)\text{MPa}$, 加入 CDs 后薄膜的拉伸强度和断裂伸长率有所增强, 1-CDs/PVA 薄膜的断裂伸长率和拉伸强度分别为 $(216.06 \pm 3.4)\%$ 、 $(90.87 \pm 5.1)\text{MPa}$ 。氮掺杂核桃分心木薄膜的力学性能最优异, 2-CDs/PVA 薄膜的断裂伸长率和拉伸强度分别为 $(220.6 \pm 6.3)\%$ 、 $(107.55 \pm 4.9)\text{MPa}$, 比纯 PVA 薄膜分别增加了 18.55%、47.59 MPa。说明 CDs 与 PVA 分子链在一定混合比例下, 内部可能形成氢键交联网络结构, 可以有效增强 PVA 膜的拉伸性能, 提高纳米复合薄膜的力学性能^[26]。

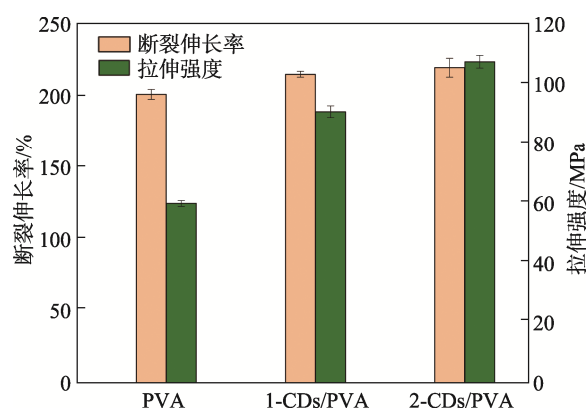


图 9 PVA、1-CDs/PVA 和 2-CDs/PVA

复合膜的断裂伸长率和拉伸强度

Fig.9 Elongation at break and tensile strength of PVA, 1-CDs/PVA and 2-CDs/PVA composite films

2.3 复合膜草莓保鲜实验

2.3.1 复合膜对草莓腐烂率的影响

草莓在贮藏 6 d 期间的腐烂速率如图 10 所示。每组样品的腐烂程度都呈上升趋势, 空白组草莓的腐烂率最高, 使用 2-CDs/PVA-6 复合膜覆盖草莓的腐烂率最低, 为 $(35 \pm 2.4)\%$, 其余 2 组复合膜覆盖草莓的腐烂率差异不明显。可见, 氮掺杂碳点的复合膜具有较强的抑菌性, 可以减缓草莓的腐烂速度^[27]。

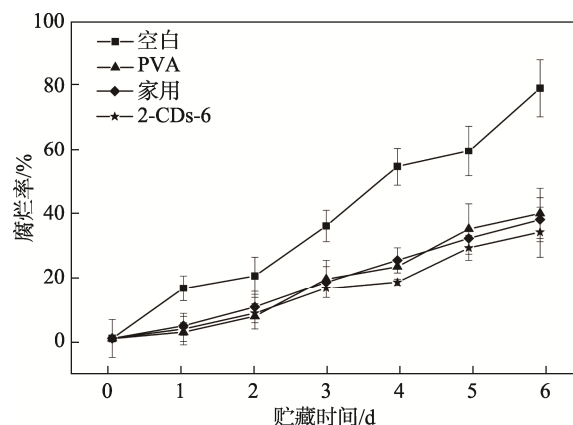


图 10 不同处理下草莓在贮藏期间的腐烂率

Fig.10 Decay rate of strawberries during storage under different treatments

2.3.2 复合膜对草莓硬度的影响

由图 11 可知, 各组草莓样品的硬度在贮藏期间都随着时间的增加呈下降趋势, 特别是空白组草莓硬度的下降幅度远超其他覆膜处理组草莓硬度的下降幅度。草莓样品经覆膜处理后, 它们的呼吸作用被抑制、代谢减慢, 因此硬度的下降幅度较小。结果表明, 2-CDs/PVA-6 复合膜能够有效抑制草莓的软化。

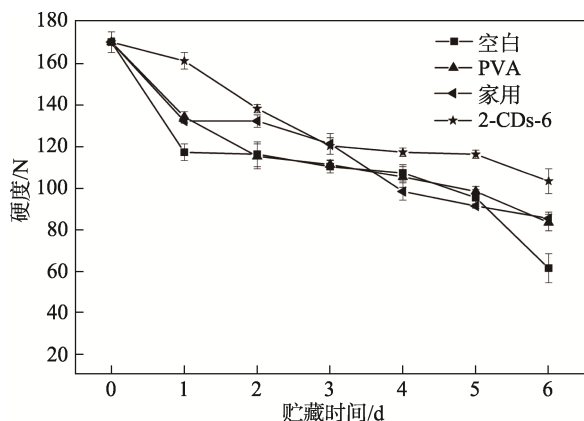


图 11 不同处理下草莓在贮藏期间的硬度

Fig.11 Hardness of strawberries during storage under different treatments

2.3.3 复合膜对草莓 Vc 含量的影响

从图 12 可见, 随着时间的延长, 草莓的 Vc 含量总体上呈现下降趋势, 空白组草莓的 Vc 含量的下降速度快于其他 3 组草莓, 2-CDs/PVA-6 复合膜组草莓的 Vc 含量下降得最慢, 达到 $(52 \pm 2.1) \text{ mg}/100 \text{ g}$ 。结果表明, 在草莓贮藏过程中, 复合膜可以抑制草莓的呼吸作用, 它具有抗氧化活性, 清除了产生的活性氧, 抑制了氧化酶的生成途径, 减缓了 Vc 的氧化^[28]。

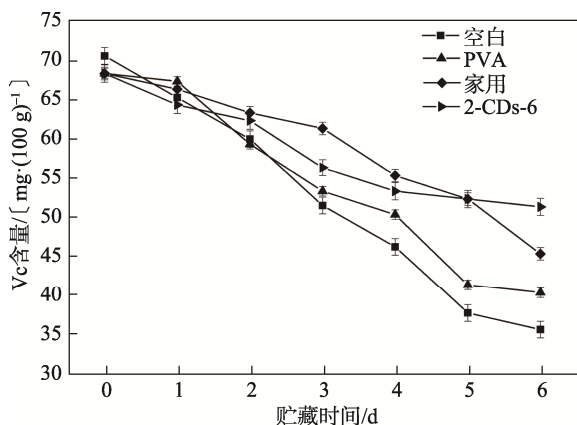
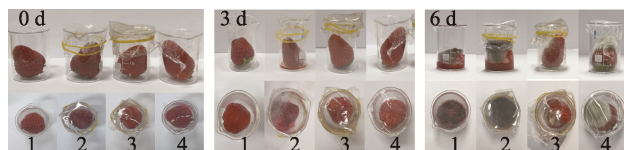


图 12 不同处理组草莓的 Vc 含量

Fig.12 Vc content of strawberries under different treatments

在贮藏前, 4 组实验样品的大小、颜色、成熟程度、气味、质地表现出一致性, 表面饱满光滑、水分充足。如图 13 所示, 在贮藏 3 d 后各组草莓样品出

现不同程度的暗沉氧化现象。第 1 组 (空白对照组) 草莓的质量损失率为 14%, 草莓质量减轻的原因主要是它们的皮薄, 水分从组织中迁移到环境中, 易与空气中的氧气发生反应, 从而出现氧化发霉现象。第 2 组 (纯 PVA 膜组) 草莓样品的质量损失率为 10%, 比空白对照组的情况好, 这是因为 PVA 膜具有一定的防水性。第 2 组草莓出现了占表面积 30% 的霉菌, 这是因为纯 PVA 膜不具备抗菌、抗炎作用。第 3 组 (2-CDs/PVA-6 复合膜组) 和第 4 组 (家用保鲜膜组) 草莓样品均表现良好, 表明加入碳点的 PVA 薄膜和家用保鲜膜可以起到隔离空气、避免快速氧化的作用, 从而抑制细菌滋生。如图 6 所示, 在贮藏 6 d 后, 第 1 组 (空白对照组) 草莓已经完全腐烂; 第 2 组 (纯 PVA 组) 草莓的腐烂面积接近 98%; 第 3 组 (2-CDs/PVA-6 组) 草莓只出现了占总表面积 30% 的霉斑; 第 4 组 (家用保鲜膜组) 草莓出现了占总表面积 50% 的霉斑。说明 2-CDs/PVA-6 的抗菌性能比保鲜膜更优异, 能够抑制霉菌的生长, 在食品保鲜领域具有良好的前景。



注: 1 为空白对照组, 2 为纯 PVA 薄膜组, 3 为 2-CDs/PVA-6 复合膜组, 4 为普通家用聚乙烯塑料薄膜组。

图 13 草莓样品

Fig.13 Strawberry samples

3 结语

采用碳源一步水热法, 以分心木为碳源制备碳点, 分别制备了未掺杂分心木碳点/聚乙烯醇复合膜和氮掺杂分心木碳点/聚乙烯醇复合膜。相对于 1-CDs/PVA 复合膜, 2-CDs/PVA 复合膜的力学性能更好、接触角更大、吸水率更低, 具有较好的耐水性。发射波长在 410~435 nm 时, 2-CDs/PVA 复合膜的荧光强度明显高于 1-CDs/PVA 复合膜的荧光强度。其中, 2-CDs/PVA-6 复合膜在波长 425 nm 激发下的荧光强度最高。针对该膜进行了草莓保鲜实验, 结果表明, 在贮藏 6 d 时草莓的腐烂率最低, 为 $(35 \pm 2.4)\%$; 草莓的 Vc 含量下降得最慢, 为 $(52 \pm 2.1) \text{ mg}/100 \text{ g}$, 能够有效抑制草莓的软化, 延长了草莓的货架期, 为水果保鲜提供了技术保障。

参考文献:

- [1] 莫曾梅. 果蔬采后存在问题及贮藏保鲜技术发展[J].

- 农产品加工, 2019(7): 78-80.
- MO Z M. Postharvest Problems of Fruits and Vegetables and Development of Storage and Preservation[J]. *Farm Products Processing*, 2019(7): 78-80.
- [2] 张娜. 微生物技术在果蔬防腐保鲜中的应用研究[J]. *中国食品工业*, 2022(13): 110-113.
- ZHANG N. Study on the Application of Microbial Technology in the Preservation of Fruits and Vegetables[J]. *China Food Industry*, 2022(13): 110-113.
- [3] BRIASSOULIS D, GIANNOULIS A. Evaluation of the Functionality of Bio-Based Food Packaging Films[J]. *Polymer Testing*, 2018, 69: 39-51.
- [4] CHACHA J S, OFOEDU C, XIAO K J. Essential Oil-Based Active Polymer-Based Packaging System: A Review on Its Effect on the Antimicrobial, Antioxidant, and Sensory Properties of Beef and Chicken Meat[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 46(11): 1-28.
- [5] ZHAO L L, ZHANG M, MUJUMDAR A S, et al. Preparation of a Novel Carbon Dot/Polyvinyl Alcohol Composite Film and Its Application in Food Preservation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(33): 37528-37539.
- [6] CHU X H, WANG M Q, SHI S Z, et al. A Review on Properties and Antibacterial Applications of Polymer-Functionalized Carbon Dots[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(27): 12752-12781.
- [7] FU D S, DING Y Z, GUO R J, et al. Polylactic Acid/Polyvinyl Alcohol-Quaternary Ammonium Chitosan Double-Layer Films Doped with Novel Antimicrobial Agent CuO@ZIF-8 NPs for Fruit Preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 195: 538-546.
- [8] ZEINALI T, ALEMZADEH E, ZARBAN A, et al. Fabrication and Characterization of Jujube Extract-Loaded Electrospun Polyvinyl Alcohol Nanofiber for Strawberry Preservation[J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(11): 6353-6361.
- [9] ZHAO L L, ZHANG M, MUJUMDAR A S, et al. Application of Carbon Dots in Food Preservation: A Critical Review for Packaging Enhancers and Food Preservatives[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2023, 63(24): 6738-6756.
- [10] 何旭华, 阚欢, 黄陆繁, 等. 云南核桃分心木黄酮提取及抗氧化性研究[J]. *现代食品*, 2020(19): 204-209.
- HE X H, KAN H, HUANG L Y, et al. Study on Extraction and Antioxidant Activity of Flavonoids from Distracted Wood in *Juglans Sigilata*[J]. *Modern Food*, 2020(19): 204-209.
- [11] 王纪辉, 耿阳阳, 刘亚娜, 等. 不同溶剂浸提下核桃果实不同部位多酚物质响应及其组成[J]. *南京师大学报(自然科学版)*, 2022, 45(3): 35-45.
- WANG J H, GENG Y Y, LIU Y N, et al. Polyphenols Response and Composition of Walnut Fruit at Different Parts under Different Solvents Immersion[J]. *Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition)*, 2022, 45(3): 35-45.
- [12] ZHAN Y, GENG T, LIU Y L, et al. Near-Ultraviolet to Near-Infrared Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Dots with Two-Photon and Piezochromic Luminescence[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(33): 27920-27927.
- [13] 刘鹏, 刘睿婷, 王震, 等. 核桃分心木活性成分及其功效研究进展[J]. *现代养生*, 2023, 23(20): 1521-1524.
- LIU P, LIU R T, WANG Z, et al. Research Progress on Active Components and Efficacy of Diaphragma *Juglandis Fructus*[J]. *Health Protection and Promotion*, 2023, 23(20): 1521-1524.
- [14] NAGAOKA S I, ENDO H, OHARA K, et al. Correlation between Excited-State Intramolecular Proton-Transfer and Singlet-Oxygen Quenching Activities in 1-(Acylamino)Anthraquinones[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(6): 2525-2532.
- [15] QI H J, TENG M, LIU M, et al. Biomass-Derived Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots: Highly Selective Fluorescent Probe for Detecting Fe^{3+} Ions and Tetracyclines[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 539: 332-341.
- [16] ZHANG H C, ZHAO Y Y. Preparation, Characterization and Evaluation of Tea Polyphenol-Zn Complex Loaded B-Chitosan Nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 48: 260-273.
- [17] CHENARI H M, KANGARLOU H. Electrospun Tungsten Oxide NPs/PVA Nanofibers: A Study on the Morphology and Kramers-Kronig Analysis of Infrared Reflectance Spectra[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2016, 499: 38-43.
- [18] UTHIRAKUMAR P, DEVENDIRAN M, YUN J H, et al. Role of Carbon Quantum Dots and Film Thickness on Enhanced UV Shielding Capability of Flexible Polymer Film Containing Carbon Quantum Dots/N-Doped ZnO Nanoparticles[J]. *Optical Materials*, 2018, 84: 771-777.

- [19] ZHANG X Y, XU H Q, LI Y H, et al. Carbon-Dot-Based Thin Film with Responses Toward Mechanical Stimulation and Acidic/Basic Vapors[J]. ACS Omega, 2020, 5(21): 12144-12147.
- [20] SUN H Q, WANG S B. Research Advances in the Synthesis of Nanocarbon-Based Photocatalysts and Their Applications for Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbon Fuels[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(1): 22-36.
- [21] XU N, GAO S Y, XU C Y, et al. Carbon Quantum Dots Derived from Waste Acorn Cups and Its Application as an Ultraviolet Absorbent for Polyvinyl Alcohol Film[J]. Applied Surface Science, 2021, 556: 149774.
- [22] MURUGAN N, PRAKASH M, JAYAKUMAR M, et al. Green Synthesis of Fluorescent Carbon Quantum Dots from *Eleusine Coracana* and Their Application as a Fluorescence 'Turn-off' Sensor Probe for Selective Detection of Cu^{2+} [J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 468-480.
- [23] RECKMEIER C J, WANG Y, ZBORIL R, et al. Influence of Doping and Temperature on Solvatochromic Shifts in Optical Spectra of Carbon Dots[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(19): 10591-10604.
- [24] STANKOVIĆ N K, BODIK M, ŠIFFALOVIČ P, et al. Antibacterial and Antibiofouling Properties of Light Triggered Fluorescent Hydrophobic Carbon Quantum Dots Langmuir-Blodgett Thin Films[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(3): 4154-4163.
- [25] CAZÓN P, VÁZQUEZ M, VELAZQUEZ G. Composite Films of Regenerate Cellulose with Chitosan and Polyvinyl Alcohol: Evaluation of Water Adsorption, Mechanical and Optical Properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 117: 235-246.
- [26] HU F, LU H L, XU G S, et al. Carbon Quantum Dots Improve the Mechanical Behavior of Polyvinyl Alcohol/Polyethylene Glycol Hydrogel[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(34): 52805-52817.
- [27] KALANIDHI K, NAGARAJ P. N-Doped Carbon Dots Incorporated Chitosan/Polyvinylpyrrolidone Based Polymer Film for Advanced Packaging Applications[J]. Chemical Physics Letters, 2022, 805: 139960.
- [28] EZATI P, RHIM J W, MOLAEI R, et al. Cellulose Nanofiber-Based Coating Film Integrated with Nitrogen-Functionalized Carbon Dots for Active Packaging Applications of Fresh Fruit[J]. Postharvest Biology and Technology, 2022, 186: 111845.