

含纳米银粒子的壳聚糖季铵盐复合膜 在圣女果保鲜中的应用

杨颖, 朱增科, 郭秀兰, 袁腾*

(华南农业大学材料与能源学院, 生物基材料与能源教育部重点实验室, 广州 510642)

摘要: **目的** 将紫薯花青素-银纳米颗粒 (PSPA-AgNPs) 作为抑菌剂, 制备具有抗氧化和抗菌性的可降解复合膜, 并探讨其对圣女果的保鲜效果。**方法** 采用水热法制备 PSPA-AgNPs, 将其作为抗菌剂加入壳聚糖季铵盐等基质中制备全生物基可降解复合膜; 通过复合膜力学性能、阻隔性能、光学特性、抗氧化和抗菌性等指标测定, 研究 PSPA-AgNPs 对复合膜的影响; 并以圣女果失重率、硬度、总可溶性固形物含量、可滴定酸含量和维生素 C 含量为指标, 考察复合膜的保鲜效果。**结果** PSPA-AgNPs 的添加, 使得复合膜的阻隔性能、抗氧化性和抗菌性得到明显改善。其中, 当 PSPA-AgNPs 添加量 (质量分数) 为 10% 时, 复合膜的阻隔性能最佳; 当 PSPA-AgNPs 添加量达到 30% 时, 复合膜抑菌率达 99%, 增加了 1 倍; 抗氧化活性从 29.87% 增至 50.27%, 提高了 68.30%。此外, 复合膜的保鲜效果可与 PE 保鲜膜相媲美, 能有效减缓圣女果质量、硬度以及营养成分含量下降的速率。**结论** Q/S/H-AgNPs 复合膜有效提高了圣女果的贮藏品质, 延长保质期, 具备制备全生物基可降解活性包装材料的潜力。

关键词: 银纳米材料; 可降解复合膜; 抗菌性; 水果保鲜

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2024)23-0054-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.23.007

Application of Chitosan Quaternary Ammonium Composite Membrane Containing Silver Nanoparticles in the Preservation of Cherry Tomatoes

YANG Ying, ZHU Zengke, GUO Xiulan, YUAN Teng*

(Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of the Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare degradable composite membranes with antioxidant and antibacterial properties by using PSPA-AgNPs as antimicrobial agent and investigate their preservation effects on cherry tomatoes. PSPA-AgNPs was prepared by hydrothermal method and then added into chitosan quaternary ammonium salt and other matrices as antimicrobial agent to prepare fully bio-based degradable composite membranes. The effects of PSPA-AgNPs on the composite membranes were investigated through the determination of mechanical properties, barrier properties, optical properties, antioxidant and antimicrobial properties of the composite membranes. The preservation effects of the composite membranes were examined by taking the weight loss rate, hardness, total soluble solids content, titratable acid content and vitamin C content of the cherry tomatoes as the indexes. The barrier property and antioxidant and antimicrobial properties of the composite membranes were significantly improved with the addition of PSPA-AgNPs. Among them, the barrier property of the composite membranes was the best when the content of PSPA-AgNPs was 10%.

收稿日期: 2024-10-11

基金项目: 广东省自然科学基金重点项目 (2020B1515120099)

*通信作者

The bacterial inhibition rate of the composite membranes reached 99% when the content of PSPA-AgNPs reached 30%, increasing by a factor of 1. The antioxidant activeness increased from 29.87% to 50.27%, which was improved by 68.30%. In addition, the preservation effect of Q/S/H-AgNPs composite membrane was comparable to that of PE preservation membrane, which could effectively slow down the rate of decline in the quality, hardness, and nutrient content of cherry tomatoes. Therefore, the Q/S/H-AgNPs composite membrane effectively improves the storage quality and prolongs the shelf life of the cherry tomatoes, and possesses the potential for the preparation of fully bio-based biodegradable active packaging materials.

KEY WORDS: silver nanomaterials; degradable composite membrane; antimicrobial properties; fruit preservation

保鲜膜作为一种常见的包装材料,主要用于食品保鲜和包装,防止食物接触空气和细菌,延长食品保质期,但市面上常见的聚乙烯(PE)、聚氯乙烯^[1]等石油基塑料保鲜膜难以降解,长期使用会对环境造成巨大的污染。在“双碳”大背景下,为了保护环境,人们越来越倾向于使用全生物基可降解保鲜膜替代传统石油基塑料保鲜膜。因此,使用淀粉、纤维素、壳聚糖、小麦蛋白、海藻酸钠等多种生物基原材料^[2-3]开发全生物基可降解活性包装材料尤为重要。

单一多糖膜的力学性能往往不佳,混合2种及以上多糖膜进行互补和交联^[4-5]形成更致密的网络结构,能有效改善复合膜的性能。壳聚糖季铵盐(Quaternary Chitosan, QCS)是由壳聚糖接枝季铵盐基团而得到的,既保留了壳聚糖固有特性,又提高了溶解性和抗菌性,其结构如图1a所示^[5]。羟丙基甲基纤维素(Hydroxypropyl Methylcellulose, HPMC)是经过羟丙基化处理的纤维素衍生物,能够在冷水中溶解,具有良好的稳定性、可调节的黏度以及安全性等,其结构如图1b所示^[6]。醋酸酯淀粉(Starch Acetate, SA)是乙酸乙烯酯或醋酸与淀粉经过酯化反应制得的改性淀粉,改善了糊化性能、稳定性和防凝沉性^[7],提高了复合膜的透明度,其结构如图1c所示。因此,本研究采用上述3种原料为基材制备Q/S/H复合膜。

银纳米颗粒(AgNPs)材料对多种细菌和真菌具有很强的抑制作用^[8-9],作为一种优良的填料,AgNPs能改善复合膜的机械性能,因此广泛用于食品包装材料的研究^[10]。然而,由于在制备的过程中使用到表面活性剂、还原剂和稳定剂等化学试剂,AgNPs具有一定的化学毒性。为了降低AgNPs毒性,本研究选用紫薯花青素作为还原剂和稳定剂,采用水热法制备紫薯花青

素-银纳米胶体溶液(PSPA-AgNPs);同时紫薯花青素能够稳定AgNPs并使其缓慢释放,达到持久抗菌的效果^[11]。

本研究将PSPA-AgNPs作为抗菌剂,结合Q/S/H复合膜制备Q/S/H-AgNPs复合膜,对其力学性能、阻隔性能、抗菌抗氧化性能和银离子释放行为等进行表征,同时研究对圣女果的保鲜效果,为制备全生物基可降解活性包装材料提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要材料:QCS(取代度98%),上海麦克林生化科技股份有限公司;HPMC,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;SA,自制;紫薯花青素,陕西本禾生物工程有限公司;丙三醇(分析纯),天津市百世化工有限公司;抗坏血酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;2,6-二氯酚钠盐(分析纯),飞净生物科技有限公司;圣女果,购于当地生鲜超市。

主要仪器:UTM4204电子万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司;TG209F1LibraTM热重分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;NicoletIS10傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技(Thermo Fisher Scientific)公司;UV2600i紫外分光光度计,日本岛津仪器有限公司;Agilent7700电离耦合等离子体质谱仪,安捷伦科技有限公司;TH-100雾度仪,德恩斯仪器科技有限公司;C360M水蒸气透过率测定仪,济南兰光机电技术有限公司;GTR-701R氧气透过率测定仪,济南思克测试技术有限公司,GY-4水果硬度计,乐清市艾德堡仪器有限公司。

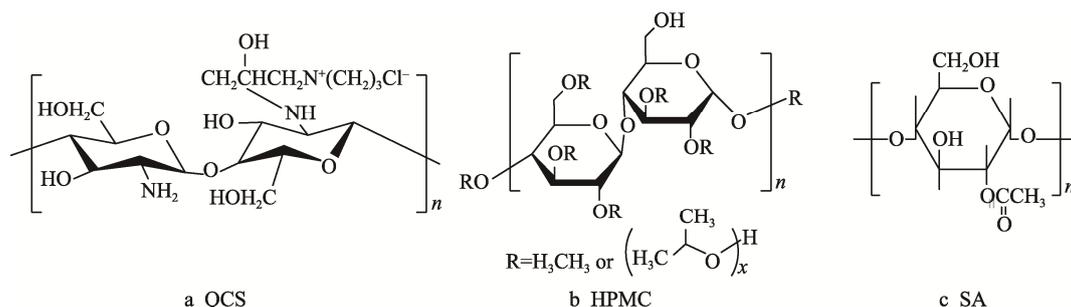


图1 QCS、HPMC和SA结构图
Fig.1 Structure of QCS, HPMC and SA

1.2 实验方法

1.2.1 PSPA-AgNPs 的制备

配制 0.64 mmol/L 的紫薯花青素溶液 50 mL, 加入 1% 的硝酸银溶液 0.5 mL, 调节 pH 为 6.0, 采用水热合成法, 于 140 °C 恒温干燥箱中反应 4 h, 自然冷却至室温, 得到 PSPA-AgNPs^[11-12]。

1.2.2 Q/S/H-AgNPs 复合膜的制备

按照表 1, 称取一定量的 QCS、SA、HPMC、PSPA-AgNPs 和甘油, 加入去离子水使其总质量达到 100 g, 于 80 °C 的油浴锅中反应 2 h, 然后倒入 10 cm×10 cm 的正方形模具中, 室温干燥, 脱膜, 将其保存在恒温恒湿箱中备用。

表 1 Q/S/H-AgNPs 复合膜配方
Tab.1 Formula of Q/S/H-AgNPs composite membrane

编号	QCS	SA	HPMC	甘油	PSPA-AgNPs	%
CK	3.5	1.5	0.6	0.8	0	
S1	3.5	1.5	0.6	0.8	5	
S2	3.5	1.5	0.6	0.8	10	
S3	3.5	1.5	0.6	0.8	15	
S4	3.5	1.5	0.6	0.8	20	
S5	3.5	1.5	0.6	0.8	25	
S6	3.5	1.5	0.6	0.8	30	

1.2.3 PSPA-AgNPs 的表征

采用溴化钾压片法, 使用 NicoletIS10 傅里叶变换红外光谱仪分别对 PSPA 和 PSPA-AgNPs 进行表征; 使用 UV2600i 紫外分光光度计对 PSPA-AgNPs 进行吸收光谱检测; 将 PSPA-AgNPs 冷冻干燥得到固体粉末, 使用 X 射线衍射仪分析 AgNPs 的晶体结构。

1.2.4 Q/S/H-AgNPs 复合膜的表征

1.2.4.1 力学性能

根据国家标准《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件》(GB/T 1040.3—2006), 用 UTM4204 电子万能试验机测试复合膜的拉伸强度和断裂伸长率。

1.2.4.2 接触角

将复合膜放置在接触角测试仪上, 测定水滴与复合膜接触 10 s 时的接触角^[13-14]。

1.2.4.3 透光率和雾度

根据国家标准《透明塑料透光率和雾度的测定》(GB/T 2410—2008) 测定复合膜的透光率和雾度。使用 UV2600i 紫外分光光度计测定复合膜在 200~800 nm 波长内的透光率, 采用 TH-100 雾度仪进行复合膜雾度测试。

1.2.4.4 水蒸气透过率和氧气透过率

水蒸气透过率根据国家标准《塑料薄膜与薄片水蒸气透过性能测定 杯式增重与减重法》(GB/T 1037—2021), 采用 C360M 水蒸气透过率测定仪进行测试; 氧气透过率根据国家标准《塑料制品 薄膜和薄片 气体透过性试验方法 第 1 部分: 差压法》(GB/T 1038.1—2022), 使用 GTR-701R 氧气透过率测定仪进行测试。

1.2.4.5 热稳定性

采用 TG209F1LibraTM 热重分析仪对复合膜在氮气流速下进行 30~700 °C 热稳定性分析。

1.2.4.6 抗氧化性

参考李双健等^[15]的方法, 称取复合膜 0.2 g 于 6 mL DPPH⁺ 溶液中, 室温暗处静置 30 min 后测定在 517 nm 处的吸光度, 计算得到复合膜对 DPPH⁺ 自由基的清除率; 称取复合膜 0.1 g 于 20 mL ABTS⁺ 工作液, 室温暗处静置 15 min 后测定在 734 nm 处的吸光度, 计算得到复合膜对 ABTS⁺ 自由基的清除率。

1.2.4.7 抗菌性

采用共培养法, 取一定量活化后的菌液, 稀释使其吸光度达到特定的值后, 分别加入 10 mg 复合膜, 继续培养 3 h。随后, 将菌液稀释一定倍数, 取 100 μL 进行涂布, 37 °C 培养 16 h, 对形成的菌落数量进行统计, 计算其抑菌率。抑菌率计算公式为:

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

式中: W 为无膜组 (空白) 培养 16 h 后的菌落数; Q 为样品组膜培养 16 h 后的菌落数。

1.2.4.8 Ag⁺ 释放行为

使用水溶液、3% 醋酸溶液、10% 乙醇溶液和 95% 乙醇溶液模拟银离子 (Ag⁺) 在中性、酸性、碱性和高脂食物中的释放情况。取 Q/S/H-AgNPs (质量分数为 20%) 复合膜 500 mg 浸泡在 70 mL 食品模拟剂中, 室温放置 7 d, 隔 1 d 取 15 mL 液体, 用 Agilent7700 电离耦合等离子体质谱仪检测 Ag⁺ 含量。

1.2.5 Q/S/H-AgNPs 复合膜水果保鲜性能测试

挑选成熟度、色度、大小一致的圣女果放入杯中, 用 Q/S/H 复合膜和 Q/S/H-AgNPs (质量分数为 20%) 复合膜进行封口, 室温贮藏 14 d, 每 2 d 测一次, 以 PE 保鲜膜为对照组、无复合膜为空白组。

1.2.5.1 失重率

用重量法测定水果在贮藏期间的失重情况。失重率计算公式为:

$$\text{失重率}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W₀ 为圣女果开始时的质量, g; W₁ 为圣女果经过一定贮藏时间后的质量, g。

1.2.5.2 硬度

采用 GY-4 水果硬度计测定圣女果的硬度, 其数

值以牛顿(N)表示。每次实验的压缩速度为 0.5 mm/s, 压缩距离为 10 mm。

1.2.5.3 总可溶性固形物含量

取一定量的匀浆汁, 用手持式阿贝折射仪测定贮藏期间圣女果总可溶性固形物含量。

1.2.5.4 可滴定酸

采用酸碱滴定法^[16], 称取 10 g 匀浆汁加入去离子水至 70 mL, 取滤液 20 mL, 用 NaOH 标准溶液进行滴定, 以酚酞为指示剂, 测定圣女果贮藏期间可滴定酸含量。

1.2.5.5 抗坏血酸含量

采用 2,6-二氯酚酚滴定法^[16], 称取匀浆汁 5 g 用草酸溶液(20 g/L)定容至 50 mL, 取 10 mL 滤液, 用已标定的 2,6-二氯酚酚溶液滴定至出现微红色, 以草酸溶液作为空白, 测定圣女果贮藏期间抗坏血酸含量。

1.2.6 数据处理

每组样品应进行至少 3 次平行实验, 取平均值。实验数据通过 Excel、SPSS stats 统计软件进行分析处理, 数据以“均值±标准偏差”的形式呈现, 使用 Origin 8.1 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 PSPA-AgNPs 结构分析

PSPA-AgNPs 与 PSPA 的红外光谱如图 2a 所示, PSPA-AgNPs 与 PSPA 的红外光谱图比较接近, PSPA 在 3448 cm^{-1} 处出现酚羟基的特征峰, 在 1632 cm^{-1} 处出现苯环 C=C 伸缩振动的特征峰。然而 PSPA-AgNPs 酚羟基的特征峰移至 3455 cm^{-1} , 这是存在于 AgNPs 颗粒表面的自由电子和光子之间的相互作用引起的^[17]; 苯环 C=C 伸缩振动的特征峰增强移至 1646 cm^{-1} , 表明 Ag^+ 与紫薯花青素中的羟基发生了离子化作用^[11-12]。PSPA-AgNPs 与 PSPA 的紫外-可见光光谱如图 2b 所示, PSPA-AgNPs 在 438.5 nm 处出现强的吸收峰, 而 PSPA 没有出现该吸收峰, 这是由紫薯花青素在 Ag^+ 表面的吸附作用, 产生离子共振引

起的^[11]。PSPA-AgNPs 与 PSPA 的 XRD 光谱如图 2c 所示, 在 38° 、 44° 、 64° 、 77° 和 81° 处的衍射峰, 分别对应面心立方银晶体结构的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)面, 表明合成的 PSPA-AgNPs 具有高度结晶结构^[18]。

2.2 Q/S/H-AgNPs 复合膜性能分析

2.2.1 PSPA-AgNPs 添加量对复合膜力学性能的影响

PSPA-AgNPs 添加量对复合膜力学性能的影响如图 3 所示, 与空白组相比, 添加 PSPA-AgNPs 的复合膜力学性能得到改善。随着 PSPA-AgNPs 添加量的增加, 复合膜的力学性能先增强后降低, 当 PSPA-AgNPs 添加量为 20% 时, 复合膜力学性能达到最佳, 拉伸强度和断裂伸长率分别达到 12.02 MPa 和 120.26%。AgNPs 材料作为一种填料, 能形成致密的网络结构, 从而改善复合膜的力学性能^[10], 同时 AgNPs 能与其他成分中的羟基形成氢键, 使得膜的力学性能得到增强^[19]。

2.2.2 PSPA-AgNPs 添加量对复合膜亲疏性的影响

接触角是衡量材料表面亲疏水特性的一个重要指标。PSPA-AgNPs 添加量对复合膜接触角的影响如图 4 所示, Q/S/H-AgNPs 复合膜的接触角 $< 90^\circ$, 随着与水接触时间的延长, 其接触角角度呈下降趋势。这是因为 QCS、SA、HPMC 都是比较常见的水溶性高分子化合物, 但是随着 PSPA-AgNPs 添加量的增加, 接触角呈现先上升后下降的趋势。PSPA-AgNPs 作为填料帮助复合膜形成致密的网络结构, 延长了水分的扩散路径^[20], 从而使疏水性能得到提升。PSPA-AgNPs 添加量对复合膜含水量、溶解度的影响如表 2 所示, Q/S/H-AgNPs 复合膜含水量和溶解度分别为 20% 和 40%, 表明该复合膜水溶性较好, 为制备可清洁涂层提供了一定的思路。

2.2.3 PSPA-AgNPs 添加量对复合膜光学性能的影响

Q/S/H-AgNPs 复合膜在 200~800 nm 波长下透光率变化曲线如图 5b 所示, 在可见光区域(555 nm)

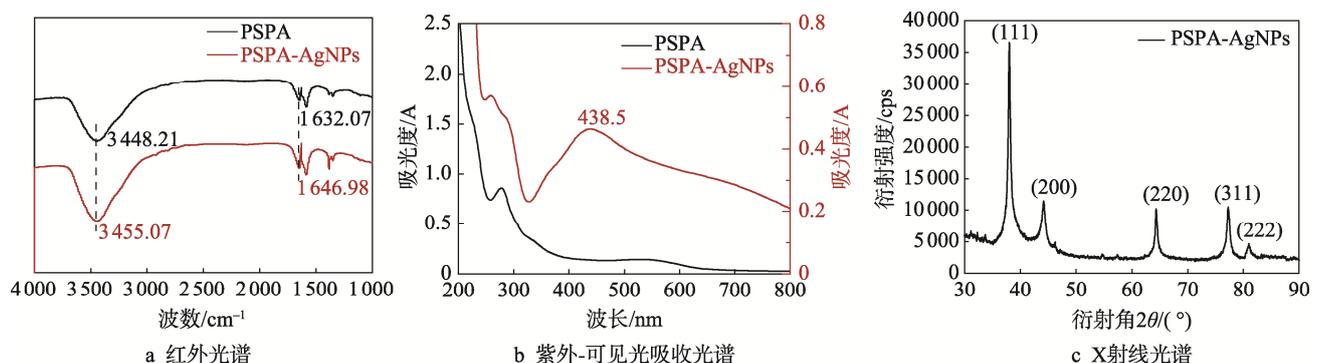


图 2 PSPA-AgNPs 表征
Fig.2 Characterization of PSPA-AgNPs

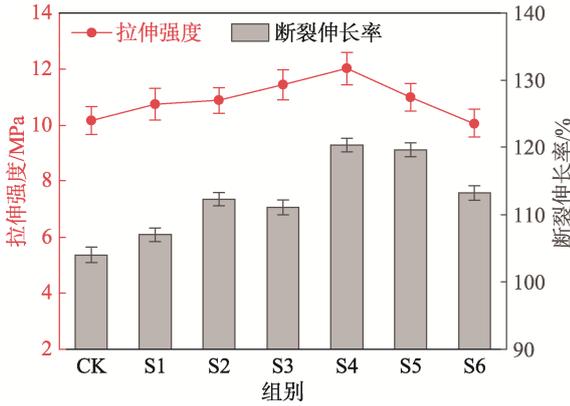


图3 PSPA-AgNPs添加量对复合膜力学性能的影响
Fig.3 Effect of PSPA-AgNPs content on the mechanical properties of composite membranes

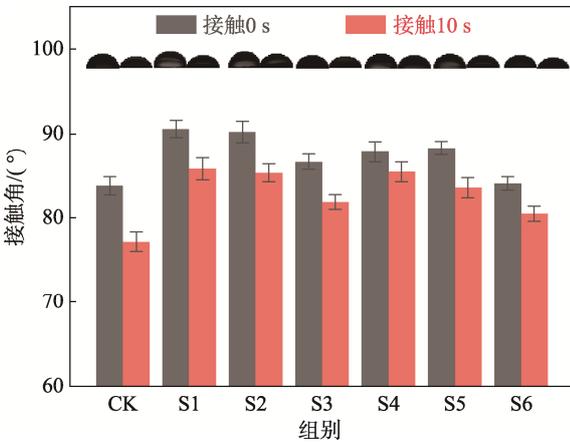


图4 PSPA-AgNPs添加量对复合膜接触角的影响
Fig.4 Effect of PSPA-AgNPs content on the contact angle of composite membranes

和近紫外光区域(280 nm)的透光率如表3所示。由表3可知,在可见光区域555 nm处,随着PSPA-AgNPs添加量的增加,复合膜的透光率降低,这是因为PSPA-AgNPs本身呈现黄褐色,影响了复合膜的颜色;PSPA-AgNPs的含量越多,复合膜的颜色越深,其透光率下降,能降低光线对食物的影响。与可见光区域的透光率相比,近紫外光区域280 nm处的透光率明

表2 PSPA-AgNPs添加量对复合膜含水量、溶解度的影响
Tab.2 Effect of PSPA-AgNPs content on water content and solubility of composite membranes %

编号	含水量	溶解度
CK	21.19±0.11 ^a	41.67±0.81 ^a
S1	20.69±0.08 ^a	40.47±0.81 ^a
S2	21.98±1.37 ^a	40.39±1.41 ^a
S3	22.48±1.36 ^a	40.81±0.60 ^a
S4	22.22±0.71 ^a	40.74±0.82 ^a
S5	22.16±0.13 ^a	40.47±0.97 ^a
S6	21.47±0.45 ^a	40.29±1.13 ^a

注:同一列不同的字母表示差异显著(P<0.05),下同。

显下降,表明Q/S/H-AgNPs复合膜具有一定的紫外屏蔽能力。另外,从结构角度来说,PSPA-AgNPs填充了网络结构的空隙,使结构变得更紧密^[21],从而导致整体透光率下降,薄膜雾度越高,其光泽度和透明度越低。PSPA-AgNPs的添加使复合膜的雾度降低,光泽度和透明度得到提高。

2.2.4 PSPA-AgNPs添加量对复合膜阻隔性能的影响

Q/S/H-AgNPs添加量对复合膜阻隔性能的影响如图6所示。随着PSPA-AgNPs添加量的增加,Q/S/H-AgNPs复合膜的水蒸气透过率和氧气透过率呈现先降低后增大的趋势。当PSPA-AgNPs添加量为10%时,复合膜表现出优异的阻隔效果,其水蒸气透过率为532.27 g/(m²·d),氧气透过率为67.34 (cm³/m²·d·0.1 MPa)。少量的PSPA-AgNPs填充了网络结构的空隙,使结构变得更加紧密,减少了水蒸气和氧气的透过率,起到良好的保鲜效果;但过多的PSPA-AgNP会导致复合膜的微观结构紊乱和松散,使更多的水蒸气和氧气能够通过,这一结果与负载鞣皮素有机骨架纳米材料-氧化石墨烯-银纳米粒子复合膜^[22]相似。

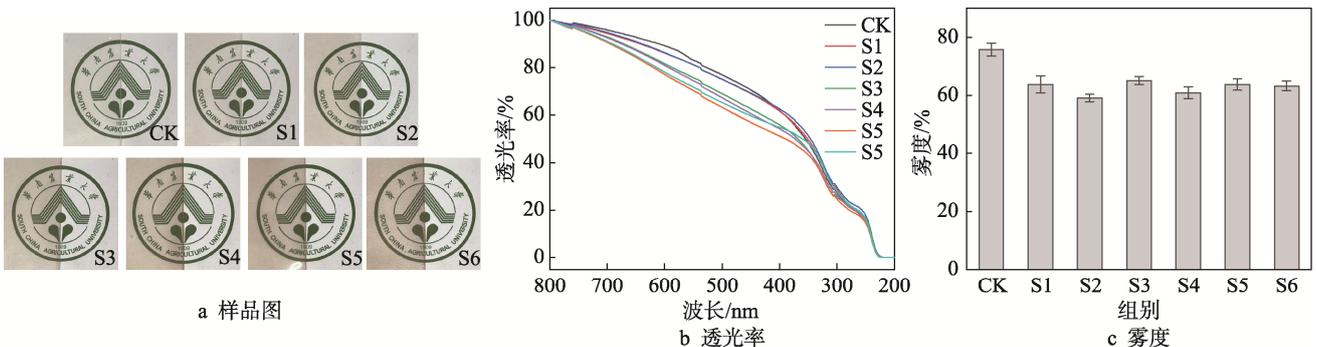


图5 PSPA-AgNPs添加量对复合膜光学特性的影响
Fig.5 Effect of PSPA-AgNPs content on the optical properties of composite membranes

表 3 复合膜在可见光区域 (555 nm) 和近紫外光区域 (280 nm) 的透光率
Tab.3 Transmittance of the composite membrane in the visible region (555 nm) and near-ultraviolet region (280 nm) %

样品	可见光区域 (555 nm)	近紫外光区域 (280 nm)
CK	85.78±2.87 ^a	26.68±1.41 ^a
S1	81.68±1.00 ^a	22.51±1.61 ^a
S2	81.81±1.81 ^a	22.74±1.44 ^a
S3	75.62±2.12 ^b	20.74±1.02 ^a
S4	72.74±2.42 ^b	18.55±1.91 ^a
S5	71.55±1.43 ^b	20.65±1.45 ^a
S6	71.12±1.39 ^b	18.90±1.26 ^a

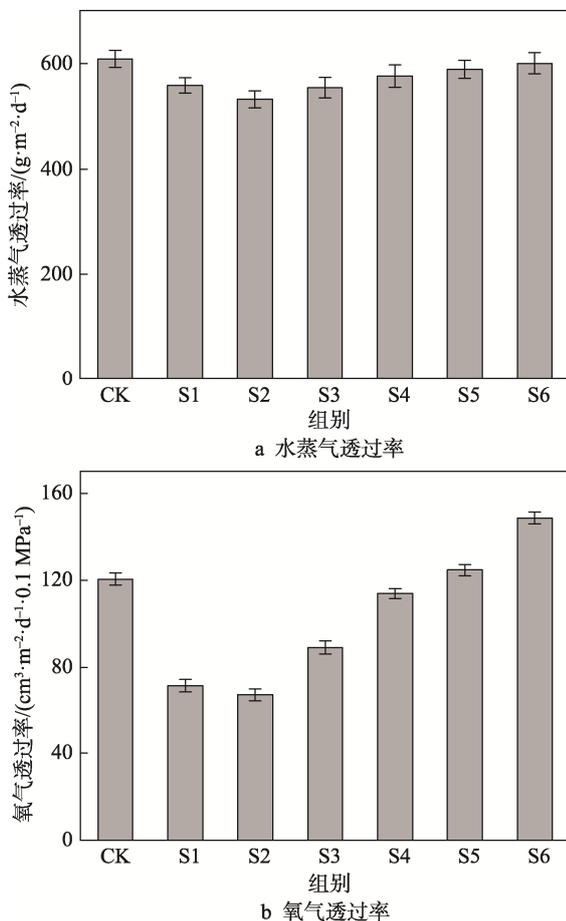


图 6 PSPA-AgNPs 添加量对复合膜阻隔性能的影响
Fig.6 Effect of PSPA-AgNPs content on the barrier properties of composite membranes

2.2.5 PSPA-AgNPs 添加量对复合膜热稳定性的影响

Q/S/H-AgNPs 复合膜的热降解过程主要分为 2 个阶段: 第 1 个阶段主要为复合膜分子内氢键的断裂过程, 包括自由水与结合水的降解, 发生在 30~170 °C 范围内; 第 2 阶段是复合膜分子间氢键断裂并逐渐降解的过程, 这一阶段降解速度最快、降解量最大, 发

生在 200~500 °C 范围内。PSPA-AgNPs 添加量对复合膜热稳定性的影响如图 7 所示, PSPA-AgNPs 添加量不同, 其复合膜最快降解速率温度也不同, 但差异并不显著 ($P>0.05$), 主要集中在 252~255 °C。当温度超过 600 °C 后, 主要为炭渣的降解, 残碳率在 26%~29% (见表 4), 表明复合膜在高温下仍能保持较好的热稳定性。

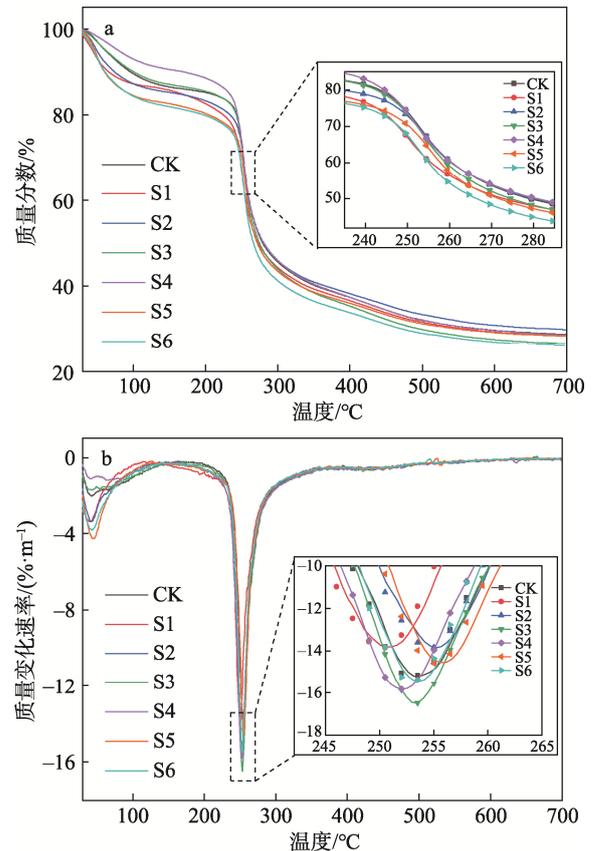


图 7 PSPA-AgNPs 添加量对复合膜热稳定性的影响
Fig.7 Effect of PSPA-AgNPs content on the thermal stability of composite membranes

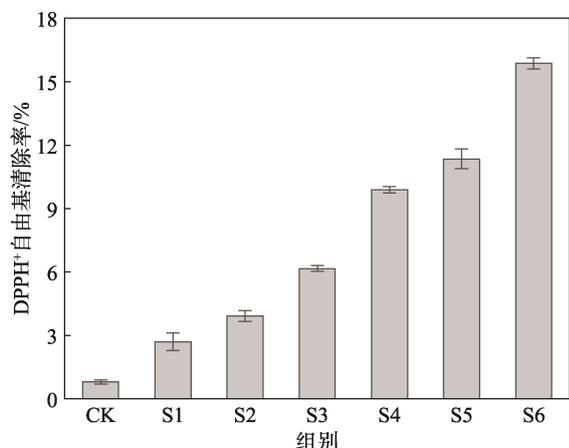
表 4 复合膜热稳定性特征指标
Tab.4 Characteristic indicators of thermal stability of composite membranes

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	残碳率/%	最快降解温度/ $^{\circ}\text{C}$
CK	61.03	279.03	28.79	252.8
S1	46.22	265.22	28.49	253.3
S2	48.94	279.94	29.87	254.5
S3	63.54	276.04	26.63	254.8
S4	80.75	282.25	28.59	253.9
S5	46.35	271.35	28.37	255.0
S6	46.53	268.03	26.13	255.0

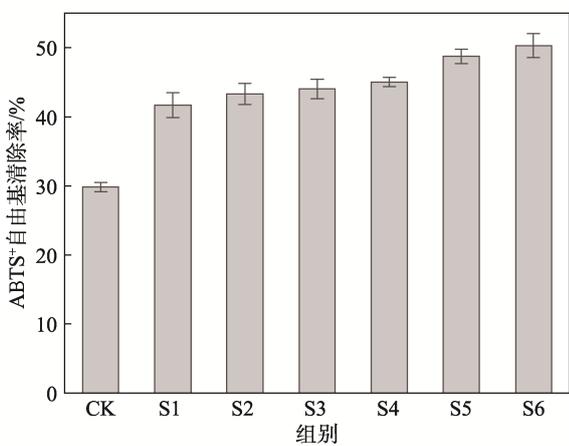
2.2.6 PSPA-AgNPs 添加量对复合膜抗氧化性的影响

Q/S/H 复合膜中, QCS 存在 $-\text{NH}_2$ 基团^[23]、羟丙

基甲基纤维素^[24]等天然抗氧化物质,其本身具有一定的抗氧化能力。 Ag^+ 具有一定的抗氧化作用^[25],PSPA-AgNPs添加量对复合膜抗氧化性的影响如图8所示,随着PSPA-AgNPs添加量的增加,复合膜的抗氧化性不断增强,DPPH⁺自由基清除率从0.80%增加到15.87%,提高了18.83倍;ABTS⁺自由基清除率从29.87%增加至50.27%,提高了68.30%,表明PSPA-AgNPs的添加使复合膜的抗氧化性得到显著提高。此外,PSPA-AgNPs复合膜的ABTS⁺自由基清除率比DPPH⁺自由基清除率偏高,其原因是Q/S/H-AgNPs复合膜在DPPH⁺乙醇溶液中溶解度低,导致抗氧化活性物质释放量少。



a DPPH⁺自由基清除率



b ABTS⁺自由基清除率

图8 PSPA-AgNPs添加量对复合膜抗氧化性的影响
Fig.8 Effect of PSPA-AgNPs content on the antioxidant properties of composite membranes

2.2.7 PSPA-AgNPs添加量对复合膜抗菌性的影响

Q/S/H-AgNPs复合膜的抗菌效果如图9所示,季铵盐基团带有正电荷,能够吸附至细菌表面,进而破坏细菌的细胞膜,导致细菌死亡^[26],因此Q/S/H-AgNPs复合膜本身已具有一定的抗菌效果。Q/S/H-AgNPs复合膜的抗菌效果与PSPA-AgNPs抗菌剂的添加量呈正相关,这是因为PSPA-AgNPs抗菌剂中的 Ag^+ 释放并吸附到细菌上,破坏膜的渗透性^[27],从而达到杀菌的效果。

当PSPA-AgNPs的添加量达到30%时,Q/S/H-AgNPs复合膜对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)的抑制效果显著,分别达到了99.68%和98.97%,显示出良好的抗菌性能。

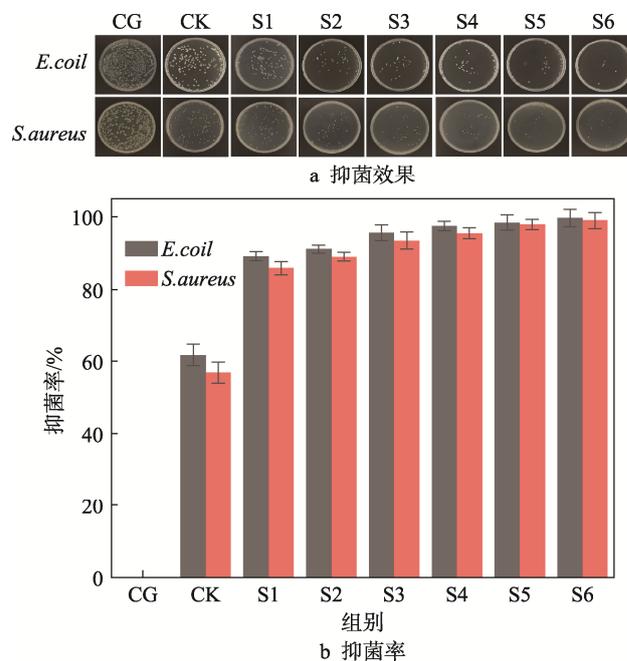


图9 PSPA-AgNPs添加量对复合膜抗菌效果和抑菌率的影响

Fig.9 Effect of PSPA-AgNPs content on the bacterial inhibition effect and bacterial inhibition rate of composite membranes

2.2.8 Ag^+ 释放行为

图10显示了Q/S/H-AgNPs(20%)复合膜中的 Ag^+ 在4种食品模拟剂中的释放行为,前24h释放速度最快,随后缓慢释放,起到持久释放的作用。该复合膜在3%醋酸溶液中的释放速度最快,其次是去离子水和10%乙醇溶液,最后是95%乙醇溶液。根据欧洲标准EN 1186-1:2002《接触食品的材料和制品 塑

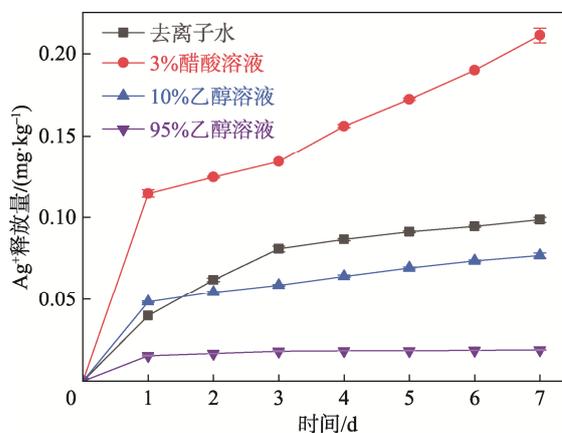


图10 Q/S/H-AgNPs复合膜 Ag^+ 释放行为
Fig.10 Ag^+ release behavior of Q/S/H-AgNPs composite membranes

料 第 1 部分: 全迁移试验条件和试验方法的选择指南》, 食品接触表面包装的总体允许迁移量限制在 60 mg/kg 以内。7 d 后, 3%醋酸溶液中的释放量最大为 0.211 mg/kg, 这可能是因为在介质中较高浓度的 H⁺ 包围了薄膜, 从而增加了 Ag⁺ 的释放量^[28]。去离子水、10%乙醇溶液和 95%乙醇溶液中的释放量分别为 0.099、0.077 mg/kg 和 0.019 mg/kg。其释放量均明显低于欧洲标准 EN 1186-1: 2002 的限量。

2.3 Q/S/H-AgNPs 复合膜水果保鲜效果

Q/S/H-AgNPs 复合膜对圣女果的保鲜效果如图 11 所示。圣女果作为一种呼吸跃变型水果, 在采后仍持续进行呼吸和蒸腾作用, 这会导致水分和营养成分的减少^[29], 因此质量和硬度呈现下降的趋势。经过 14 d 的贮藏, 空白组的失重率高达 8.28%, Q/S/H-AgNPs 复合膜组明显低于空白组, 为 5.82%。但由于复合膜具有一定的亲水性, 复合膜组失重率高于 PE 保鲜膜组。此外, 空白组的硬度下降至 14.25 N, Q/S/H-AgNPs 复合膜组仍保持较高的硬度, 在 16.96 N 左右, 高出空白组硬度 2.7 N, 与 PE 保鲜膜组的保鲜效果相近。

总可溶性固形物含量、可滴定酸含量和维生素 C 含量的变化情况, 可以在一定程度上反映水果在贮藏期间营养物质的变化趋势^[30]。圣女果的总可溶性固形物含量呈现先增加后降低的变化趋势, 同时存在一定波动。具体来看, 空白组、对照组的总可溶性固形物含量分别在第 2 天和第 4 天达到最高值, Q/S/H 复合膜组和 Q/S/H-AgNPs 复合膜组的总可溶性固形物含

量则在第 6 天达到最高值。此外, Q/S/H-AgNPs 复合膜组的总可溶性固形物含量减小幅度明显高于空白组, 与 PE 保鲜膜组的保鲜效果相近。

在贮藏期间, 为维持果实的呼吸作用, 圣女果中的有机酸不断消耗^[31], 同时维生素 C 极易氧化, 造成圣女果营养价值降低^[32]。Q/S/H-AgNPs 复合膜组的可滴定酸含量和维生素 C 含量下降速度较慢, 其值明显高于空白组; 14 d 后, 空白组的可滴定酸含量降至 0.26%, 而 Q/S/H-AgNPs 复合膜组的可滴定酸含量保持在 0.32%, 是空白组的 1.25 倍。空白组的维生素 C 含量下降至 14.42 mg/100 g, Q/S/H-AgNPs 复合膜组的维生素 C 含量与 PE 保鲜膜组的效果一致, 仍高达 17.21 mg/100 g。

圣女果保鲜测试的结果表明: 与空白组相比, Q/S/H 复合膜具有一定的保鲜效果, 但效果不及对照组, 这是因为所制备的复合膜具有一定的亲水性, 水蒸气透过率不及 PE 保鲜膜; 但是, Q/S/H-AgNPs 复合膜的保鲜效果优于 Q/S/H 复合膜和空白组, 与 PE 保鲜膜保鲜效果接近。这是因为抗菌剂 PSPA-AgNPs 的添加, 使复合膜的网络结构更加紧密, 水蒸气透过率和氧气透过率降低, 膜内含氧量降低, 减少了水分流失和营养物质的消耗; 同时 Q/S/H-AgNPs 复合膜具有一定的抗菌作用, 减少了微生物的生长, 从而起到良好的保鲜效果。在生物基纳米银-聚乙烯醇-壳聚糖复合膜^[9]、壳聚糖纳米簇膜^[33]、菊花提取液纳米银抗菌剂壳聚糖复合膜^[34]等生物基复合膜中也具有相似的保鲜效果。

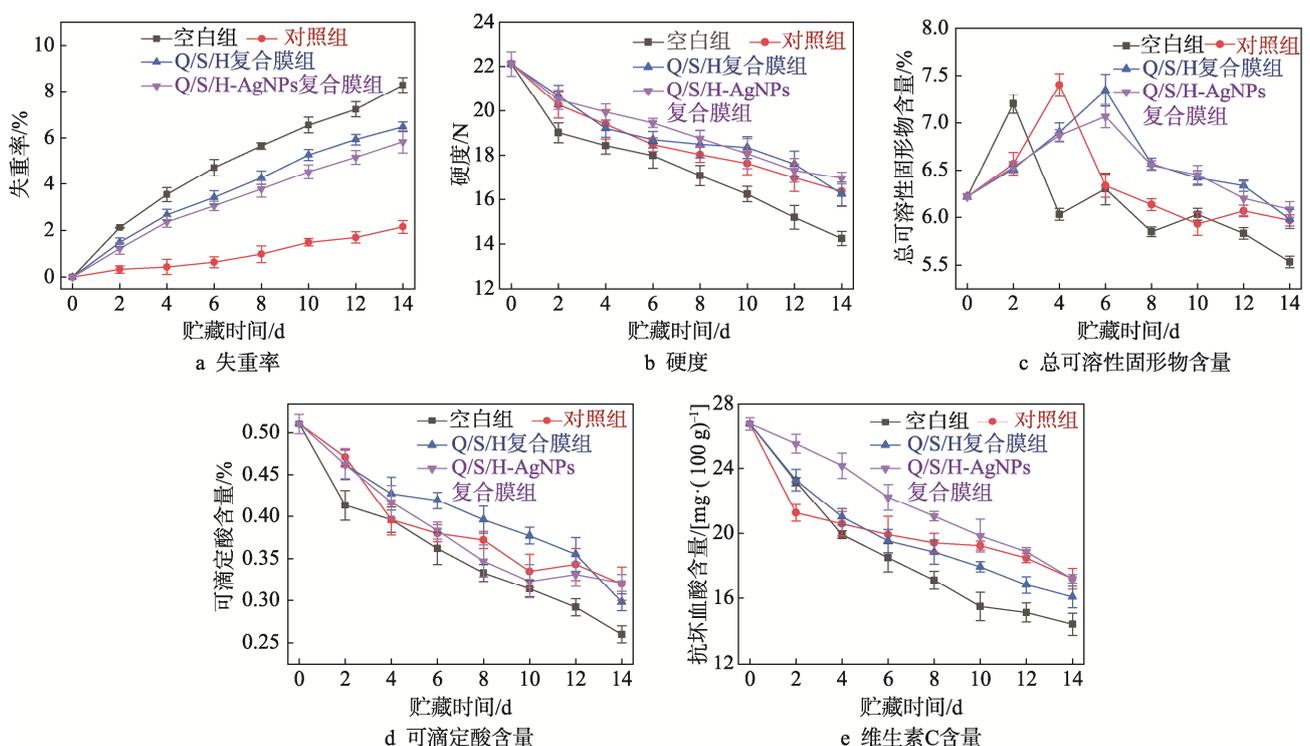


图 11 Q/S/H-AgNPs 复合膜对圣女果的保鲜效果

Fig.11 Preservation effect of Q/S/H-AgNPs composite membrane on cherry tomatoes

3 结语

采用水热合成法制备 PSPA-AgNPs, 作为抗菌剂加入壳聚糖季铵盐等基质中制备 Q/S/H-AgNPs 复合膜。该复合膜具有良好的抗氧化性和抗菌性, 当 PSPA-AgNPs 添加量为 30% 时, 复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率超过 99%。PSPA-AgNPs 的加入, 改善了复合膜的阻隔性能。圣女果保鲜测试结果表明该复合膜能减缓果实质量和营养物质减少的速率, 有效维持已采圣女果的品质, 达到与 PE 保鲜膜相媲美的保鲜效果。此外, 制备该复合膜的原料具有可降解性能, 能减少对环境的污染。综上所述, Q/S/H-AgNPs 复合膜具有制备生物可降解活性包装材料的潜力, 有望应用于食品包装等领域。

参考文献:

- [1] 张剑雄, 余立, 林渊智, 等. 探究 PVC 与 PE 保鲜膜物理化学性能差异的机理[J]. 塑料工业, 2024, 52(4): 142-149. ZHANG J X, YU L, LIN Y Z, et al. Exploring the Mechanisms of the Differences in Physicochemical Properties Between PVC and PE Fresh-Keeping Film[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(4): 142-149.
- [2] 卜嘉祺, 李雪坤, 杨维成, 等. 基于天然高分子的生物基可降解复合膜的研究进展[J]. 上海塑料, 2021, 49(2): 1-6. BIAN J Q, LI X K, YANG W C, et al. Research Progress of Biodegradable Composite Membrane Based on Natural Polymer[J]. Shanghai Plastics, 2021, 49(2): 1-6.
- [3] 卢嘉敏. 绿色可降解食品保鲜材料的研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(S2): 77-81. LU J M. Research Progress of Green Degradable Food Preservation Materials[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(S2): 77-81.
- [4] 张淑瑜, 陈春秀, 李国英. 胶原/氧化羟丙基甲基纤维素复合膜的制备与表征[J]. 现代食品科技, 2022, 38(1): 248-255. ZHANG S Y, CHEN C X, LI G Y. Preparation and Characterization of Collagen/Dialdehyde Hydroxypropyl Methylcellulose Composite Films[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(1): 248-255.
- [5] 刘思聪, 陈志超, 于放, 等. 明胶/壳聚糖/羟丙基甲基纤维素生物降解地膜的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(4): 89-94. LIU S C, CHEN Z C, YU F, et al. Preparation and Performance of Gelatin /Chitosan /Hydroxypropylmethylcellulose Biodegradable Mulch Film[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(4): 89-94.
- [6] CUENCA P, FERRERO S, ALBANI O. Preparation and Characterization of Cassava Starch Acetate with High Substitution Degree[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105430.
- [7] MIN T T, ZHU Z, SUN X L, et al. Highly Efficient Antifogging and Antibacterial Food Packaging Film Fabricated by Novel Quaternary Ammonium Chitosan Composite[J]. Food Chemistry, 2020, 308: 125682.
- [8] GUO Y Y, LI G G, HAO J J, et al. Design of Astaxanthin Cold Application Gel Using Hydroxy Propyl Methyl Cellulose with Superior Release and Antioxidant Properties[J]. Materials Science and Engineering: B, 2024, 299: 116982.
- [9] FENG Q, FAN B, HE Y C, et al. Antibacterial, Antioxidant and Fruit Packaging Ability of Biochar-Based Silver Nanoparticles-Polyvinyl Alcohol-Chitosan Composite Film[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 256: 128297.
- [10] OUNKAEW A, JANAUM N, KASEMSIRI P, et al. Synergistic Effect of Starch/Polyvinyl Alcohol/Citric Acid Films Decorated with *In-Situ* Green-Synthesized Nano Silver on Bioactive Packaging Films[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106793.
- [11] 邢雅艳, 史宇哲, 邓世贤, 等. 儿茶素-银纳米复合材料的制备及其应用[J]. 应用化学, 2020, 37(9): 1062-1068. XING Y Y, SHI Y Z, DENG S X, et al. Preparation and Application of Catechin-Silver Nanocomposites[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2020, 37(9): 1062-1068.
- [12] BIAO L H, TAN S N, ZHANG X W, et al. Synthesis and Characterization of Proanthocyanidins-Functionalized Ag Nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 169: 438-443.
- [13] 左凯, 鞠少栋, 张斌, 等. Sb-SnO₂ 掺杂量对 Al₂O₃-13%TiO₂ 复合陶瓷涂层抗结垢性能的影响[J]. 机械工程材料, 2023, 47(9): 101-105. ZUO K, JU S D, ZHANG B, et al. Effect of Sb-SnO₂ Doping Amount on Anti-Scaling Performance of Al₂O₃-13%TiO₂ Composite Ceramic Coating[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2023, 47(9): 101-105.
- [14] 顾晓华, 李燕, 刘思雯, 等. 茶多酚-聚乳酸/聚碳酸丁二醇酯抗菌复合纤维膜的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(6): 1227-1233. GU X H, LI Y, LIU S W, et al. Preparation and Properties of Tea Polyphenol-Polylactic Acid/Polybutylene Carbonate Antibacterial Composite Fiber Membrane[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2020, 37(6): 1227-1233.
- [15] 李双健, 邸清茹, 龚敏慧, 等. 壳聚糖/玉米醇溶蛋白-花色苷纳米颗粒复合膜的制备及其性能[J]. 中国食品学报, 2024, 24(6): 213-222. LI S J, DI Q R, GONG M H, et al. Preparation and Characterization of Chitosan/Zein-Anthocyanin Nanoparticles Composite Film[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2024, 24(6): 213-222.
- [16] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 118-120. CAO J K, JIANG W B, ZHAO Y M. Guidance on Post-harvest Physiological and Biochemical Experiments of Fruits and Vegetables[M]. Beijing: China Light Industry

- Press, 2007: 118-120.
- [17] LIU Z G, WANG Y L, ZU Y G, et al. Synthesis of Polyethylenimine (PEI) Functionalized Silver Nanoparticles by a Hydrothermal Method and Their Antibacterial Activity Study[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 42: 31-37.
- [18] WANG F Y, DU D X, LIU S, et al. Revealing the Hemispherical Shielding Effect of $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ Composite Nanospheres to Improve the Surface Enhanced Raman Scattering Performance[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(9): 2209.
- [19] ISWARYA S, BHARATHI M, HARIRAM N, et al. Solid Polymer Electrolyte and Antimicrobial Performance of Polyvinyl Alcohol/Silver Nanoparticles Composite Film[J]. *Results in Chemistry*, 2024, 7: 101431.
- [20] ZHENG L M, LIU L M, YU J H, et al. Intelligent Starch/Chitosan-Based Film Incorporated by Anthocyanin-Encapsulated Amylopectin Nanoparticles with High Stability for Food Freshness Monitoring[J]. *Food Control*, 2023, 151: 109798.
- [21] WEN F Z, LI P Y, YAN H J, et al. Turmeric Carbon Quantum Dots Enhanced Chitosan Nanocomposite Films Based on Photodynamic Inactivation Technology for Antibacterial Food Packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 311: 120784.
- [22] YIN C, DING X, LIN Z H, et al. Preparation and Characterization of Quercetin@ZIF-L/GO@AgNPs Nanocomposite Film for Room-Temperature Strawberry Preservation[J]. *Food Chemistry*, 2024, 450: 139411.
- [23] 沈巍, 王建新, 赵成英. 壳聚糖季铵盐合成及其抗氧化性能研究[J]. *天然产物研究与开发*, 2007, 19(3): 465-469.
- SHEN W, WANG J X, ZHAO C Y. Synthesis and Antioxidative Activity of Quaternized Chitosan[J]. *Natural Product Research and Development*, 2007, 19(3): 465-469.
- [24] 张艳平, 王家俊, 余丽萍, 等. 天然抗氧化羟丙基甲基纤维素水溶性包装薄膜[J]. *包装学报*, 2017, 9(3): 50-57.
- ZHANG Y P, WANG J J, YU L P, et al. Water-Soluble Natural Antioxidant Hydroxypropyl Methyl Cellulose-Based Packaging Film[J]. *Packaging Journal*, 2017, 9(3): 50-57.
- [25] MANIKANDAN V, MIN S C. Roles of Polysaccharides-Based Nanomaterials in Food Preservation and Extension of Shelf-Life of Food Products: A Review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 252: 126381.
- [26] 包艳玲. 壳聚糖季铵盐的制备及抑菌性能研究[J]. *化工管理*, 2020(14): 10-11.
- BAO Y L. Preparation of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan and Its Antibacterial Activity[J]. *Chemical Enterprise Management*, 2020(14): 10-11.
- [27] DEUS D, KEHRENBURG C, SCHAUDIEN D, et al. Effect of a Nano-Silver Coating on the Quality of Fresh Turkey Meat During Storage After Modified Atmosphere or Vacuum Packaging[J]. *Poultry Science*, 2017, 96(2): 449-457.
- [28] KADAM D, MOMIN B, PALAMTHODI S, et al. Physicochemical and Functional Properties of Chitosan-Based Nano-Composite Films Incorporated with Biogenic Silver Nanoparticles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 211: 124-132.
- [29] 戚英伟, 王玲, 陈飞平, 等. 可食性涂膜性能及其水果保鲜应用研究进展[J]. *保鲜与加工*, 2022, 22(1): 110-120.
- QI Y W, WANG L, CHEN F P, et al. Recent Advances of Edible Coatings Properties and Its Application in Fruit Preservation[J]. *Storage and Process*, 2022, 22(1): 110-120.
- [30] ZHOU W, HE Y X, LIU F, et al. Carboxymethyl Chitosan-Pullulan Edible Films Enriched with Galangal Essential Oil: Characterization and Application in Mango Preservation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 117579.
- [31] 冉娅琳, 赵志永, 贾晓昱, 等. 纳米抗菌复合薄膜研制及葡萄货架保鲜效果研究[J]. *食品科技*, 2022, 47(2): 55-61.
- RAN Y L, ZHAO Z Y, JIA X Y, et al. Study on the Preparation of Antibacterial Nanocomposite Films and Its Application in Table Grape Shelf Preservation[J]. *Food Science and Technology*, 2022, 47(2): 55-61.
- [32] 李雯霞, 于司达, 诸葛斌, 等. 芍药花提取物对果蔬腐败菌的抑菌活性及其在樱桃番茄保鲜中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(2): 228-232.
- LI W X, YU S D, ZHUGE B, et al. Antimicrobial Activity of Paeonia Lactiflora Flower Extracts on Spoilage Organisms in Fruit and Vegetable and Its Application in Preservation of Cherry Tomato[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2018, 44(2): 228-232.
- [33] GAO N, WANG X X, TIAN J J, et al. Chitosan/Nanoclusters Membrane-Based Sensors with Antibacterial Properties for Rapid Detection of Bacterial Viability and Food Preservation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 154: 110144.
- [34] 张朝涛, 王春慧, 高光晔, 等. 用于樱桃番茄保鲜的纳米银复合膜材料研究与应用[J]. *生物技术进展*, 2023, 13(6): 925-933.
- ZHANG Z T, WANG C H, GAO G Y, et al. Research and Application of Silver Nanocomposite Film Materials for Cherry Tomato Preservation[J]. *Current Biotechnology*, 2023, 13(6): 925-933.