

多糖基广谱抗菌薄膜的制备及性能研究

Preparation and properties of polysaccharide-based broad-spectrum antibacterial films

李志明¹ 文昌典¹ 魏甜甜¹

LI Zhi-ming¹ WEN Chang-dian¹ WEI Tian-tian¹

宋雪健^{1,2} 张东杰^{1,2,3}

SONG Xue-jian^{1,2} ZHANG Dong-jie^{1,2,3}

(1. 黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江 大庆 163319;

2. 黑龙江省杂粮加工及质量安全工程技术研究中心, 黑龙江 大庆 163319;

3. 黑龙江八一农垦大学国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江 大庆 163319)

(1. College of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 2. Heilongjiang Engineering Research Center for Coarse Cereals Processing and Quality Safety, Daqing, Heilongjiang 163319, China; 3. National Coarse Cereals Engineering Research Center of Heilongjiang Bayi Agriculture University, Daqing, Heilongjiang 163319, China)

摘要:目的:开发具有优良抗菌、理化性能的多糖基复合抗菌薄膜,提高食品的货架期。方法:以卡拉胶、琼脂、魔芋胶及果胶为成膜基材,纳他霉素、纳米 MgO 为抗菌剂,考察抗菌剂对薄膜物理、力学、抗菌等性能及葡萄保鲜的影响。结果:加入抗菌剂后,薄膜厚度、拉伸强度、雾度增大,透气性升高,断裂伸长率降低;水溶性、溶胀度、透湿性下降;透光率及光泽度降低,颜色趋向黄绿色;与薄膜填料间相容良好;能有效抑制毛霉、根霉、黑曲霉、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、志贺氏菌和沙门氏菌的生长繁殖,其中各指标良好的卡拉胶/纳他霉素/纳米 MgO 复合薄膜(CNM)、琼脂/纳他霉素/纳米 MgO 复合薄膜(ANM)均能延缓葡萄的失水速率、改善硬度下降和可溶性固形物含量减少的状况,保证葡萄的外观及营养品质。结论:ANM 膜和 CNM 膜适用于延长食品保质期的抗菌包装材料,可开发成具备抗菌保鲜功能的果蔬保鲜膜。

关键词:抗菌包装膜;多糖基材;纳他霉素;纳米 MgO;葡

萄;保鲜

Abstract: Objective: This study aimed to develop polysaccharide-based composite antibacterial films with excellent antibacterial and physicochemical properties to effectively improve the shelf life of food. **Methods:** Carrageenan, agar, konjac gum and pectin were used as film-forming substrates and natamycin and nano-MgO were used as antibacterial agents to investigate the effects of adding antimicrobial agents on the physical, mechanical and antibacterial properties of the films and the preservation of grapes. **Results:** After the addition of antibacterial agents, the film thickness, tensile strength and haze increased, air permeability increased and elongation at break decreased, water solubility, swelling and moisture permeability decreased, light transmission and gloss decreased and the color tended to yellow-green, good compatibility with the film filler. It can effectively inhibit the growth and reproduction of *Trichoderma*, *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Shigella* and *Salmonella*, among which carrageenan/natamycin/nano-MgO composite membrane (CNM) and agar/natamycin/nano-MgO composite membrane (ANM) with good indicators can delay the water loss rate of grapes, improve the decline in hardness and the reduction of soluble solids content, and ensure the appearance and nutritional quality of grapes. **Conclusion:** ANM and CNM films are suitable for use as antibacterial packaging materials to extend the shelf life of food products, and are expected to be developed into fruit and vegetable preservation

基金项目:大庆市指导性科技计划项目(编号:zd-2021-77);黑龙江八一农垦大学自然科学人才支持计划(编号:ZRCPY202108);黑龙江省大学生创新创业训练计划项目(编号:202110223051)

作者简介:李志明,男,黑龙江八一农垦大学在读硕士研究生。

通信作者:宋雪健(1991—),男,黑龙江八一农垦大学实验师,硕士。E-mail:byndsj@126.com

张东杰(1966—),男,黑龙江八一农垦大学教授,博士生导师,博士。E-mail:byndzj@126.com

收稿日期:2022-08-11 **改回日期:**2022-12-04

films with antibacterial preservation functions.

Keywords: antibacterial packaging film; polysaccharide substrates; natamycin; Nano MgO; grape; preservation

多糖基材的包装材料具有高化学稳定性、来源广泛、成本低、可食用和绿色环保等优点,这种具有成膜能力的优质天然生物聚合物在食品包装领域引起了极大关注^[1]。多糖胶(卡拉胶、琼脂、魔芋胶、果胶)、壳聚糖、淀粉常作为成膜基材用于食品包装薄膜的制作。与传统石油基包装材料相比,多糖基材料的低加工适应性、高吸水性以及富含营养成分,促微生物滋生等缺陷限制了其在食品包装中的应用^[2]。因此,可混合增塑剂、增强剂、抗菌剂等对多糖基材料进行性能优化和优势互补^[3]。

甘油作为增塑剂被广泛运用于多糖聚合物基质薄膜的研制^[4],能有效提高薄膜的力学、阻隔等性能;明胶是一种水溶性蛋白质,能与多糖混合制备高力学、高屏障性能的复合生物薄膜^[5],可作为一种薄膜增强剂;纳他霉素(NTC)作为特有的抗真菌剂被广泛运用于食品行业^[6],将其加入至生物聚合薄膜中,具有较好的抗菌及食品保鲜效果^[7-8];纳米 MgO 因具有纳米粒子的高抗菌性、增强薄膜内聚合物链间作用而备受关注^[9-10]。目前,将 NTC 和纳米 MgO 用于抗菌食品包装多糖基薄膜的研究尚未见报道。

研究拟采用卡拉胶、琼脂、魔芋胶和果胶 4 种多糖成膜基材,以甘油为增塑剂,明胶为增强剂,NTC 和纳米 MgO 为抗菌剂,制备 4 种具有抗菌活性的生物复合薄膜,考察薄膜的力学、耐水、阻隔、光学和抗菌等性能,明确抗菌剂的加入对 4 种多糖基薄膜的性能影响,并初步验证复合薄膜对葡萄的保鲜效果,以期对 NTC、纳米 MgO 在卡拉胶、琼脂、魔芋胶和果胶抗菌薄膜中的应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

卡拉胶、琼脂粉、魔芋胶、果胶、明胶:生化级,上海源叶生物科技有限公司;

甘油:分析纯,沈阳华东试剂厂;

纳他霉素:生化级,南京森贝伽生物科技有限公司;

纳米 MgO:50 nm,阿拉丁化学试剂有限公司;

夏黑葡萄:市售。

1.2 仪器与设备

智能电子拉力试验机:XLW 型,济南兰光机电技术有限公司;

光泽仪:DMN 型,天津市其立科技有限公司;

透光/雾度测定仪:WGT-S 型,上海仪电物理光学仪器有限公司;

透气性测试仪:BYT-B1 型,济南兰光机电有限公司;

透湿性测试仪:TSY-T1H 型,济南兰光机电有限公司;

紫外可见分光光度计:TU-1810 型,北京普板通用有限责任公司;

阿贝折射仪:2WAJ 型,上海光学仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 抗菌薄膜的制备 100 ℃水浴条件下,将质量分数为 0.2% 的纳米 MgO 加入 220 mL 蒸馏水中,电动搅拌 2 min,分别取质量分数为 1.6% 的卡拉胶、琼脂、魔芋胶、果胶,0.2% 明胶,0.6% 甘油,缓慢加入对应溶液中,并用保鲜膜覆盖,300 r/min 匀速搅拌 20 min,待烧杯中各试剂充分混合后,加入 30 mL 溶有质量分数为 0.016% 的 NTC 的蒸馏水,共混搅拌 1~2 min,流延于铺有特氟龙的特制玻璃板上(长 29 cm,宽 23 cm),待其冷却凝固后,35 ℃干燥 8 h,分别得到 CNM、ANM、魔芋胶/纳他霉素/纳米 MgO(KNM)及果胶/纳他霉素/纳米 MgO(PNM)复合薄膜。

1.3.2 复合薄膜理化特性薄膜表征

(1) 厚度:采用 5 点测量法。

(2) 力学性能:参照 GB/T 1040.3—2006。

(3) 水分含量:根据 Kanmani 等^[11]的方法。

(4) 水溶性:参照卢鹏^[12]的方法并修改。将复合抗菌膜剪成 2 cm×2 cm 的正方形,100 ℃干燥 24 h,将各复合抗菌膜置于 200 mL 蒸馏水中浸泡 15 h,100 ℃干燥 8 h。按式(1)计算复合抗菌膜的水溶性。

$$W_s = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

W_s ——薄膜水溶性,%;

m_1 ——薄膜初始质量,g;

m_2 ——薄膜烘干后质量,g。

(5) 溶胀度:参照卢鹏^[12]的方法并修改。复合抗菌膜剪成 2 cm×2 cm 的正方形,65 ℃干燥至恒重,将各复合抗菌膜置于 200 mL 蒸馏水中浸泡 2 h,用滤纸吸干表面水分后称重。按式(2)计算复合抗菌膜的溶胀度。

$$S_R = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

S_R ——薄膜溶胀度,%;

W_1 ——薄膜溶胀前质量,g;

W_2 ——薄膜溶胀后质量,g。

(6) 阻隔性能:参照 GB/T 16928—1997 和 GB/T 1038—2000。

(7) 光学性能:参照 GB/T 2410—2008 和 GB/T 8941—2007。

(8) 复合薄膜颜色特征:采用全自动测色色差仪对薄膜颜色进行测定^[13],按式(3)计算薄膜的总色差值。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}, \quad (3)$$

式中:

ΔE ——薄膜总色差;

L ——薄膜亮度;

a ——薄膜发红度;

b ——薄膜发黄度。

(9) 微观结构:采用扫描电子显微镜(SEM)进行薄膜微观结构观察。

1.3.3 复合薄膜抗菌性能的测定

(1) 菌种活化:酵母菌、黑曲霉、毛霉和根霉在 PDA 固体培养基上(28 ℃)培养 3 代;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、沙门氏菌和志贺氏菌在 LB 肉汤培养基上(37 ℃)培养 3 代。

(2) 抗真菌试验:将活化菌种稀释至 10^6 CFU/g,涂布法接种至 PDA 培养基上,将直径为 6 mm 的圆形薄膜置于培养基的中心位置,根据抑菌圈大小考察复合薄膜的抗真菌性能^[14]。

(3) 抗细菌试验:将活化菌种稀释至 10^5 CFU/g,吸取 1 mL 菌液注入 100 mL LB 肉汤中,并向 LB 肉汤中放入已剪碎的 4 cm×4 cm 的复合薄膜,培养 0,4,6,8,10,12,24 h 时取样,测定 600 nm 处吸光度值,通过吸光度大小来反映细菌生长状况^[15]。

1.4 葡萄保鲜试验

1.4.1 试验设置 设置空白组、CNM 膜组、ANM 膜组,分别取 100 g 夏黑葡萄,空白组葡萄置于平整玻璃板上;CNM 膜组和 ANM 膜组葡萄放入由薄膜制成的 23 cm×14 cm 的薄膜袋中,双面胶封边,试验温度为 25 ℃。

1.4.2 失重率测定 每隔 1 d 取样称重,按式(4)计算失重率。

$$G = (M - M_n) / M \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

G ——葡萄在试验期间的失重率, %;

M ——葡萄初始质量, g;

M_n ——葡萄最终质量, g。

1.4.3 可溶性固形物含量(SSC)测定 采用折射仪法。

1.4.4 硬度测定 采用果实硬度计对葡萄正反两面进行测定。

1.5 数据处理与分析

数据采用均值±标准差表示。采用 IBM SPSS statistics 22.0 进行数据处理;利用单因素方差分析(one-way ANOVA)和两两比较均值(Duncan)进行分析;利用 GraphPad Prism 8 软件制作图表。

2 结果与分析

2.1 复合薄膜的厚度、力学性能及耐水性能

由表 1 可知,添加 NTC 和纳米 MgO 后,复合薄膜厚度增大,主要是由于两种抗菌剂的加入使得成膜液中干物质含量升高,从而使薄膜密度升高^[16]。复合薄膜的厚度大小依次为 KNM 膜>PNM 膜>ANM 膜>CNM 膜,以魔芋胶为基材的复合薄膜厚度最大,可能与魔芋胶和纳米 MgO 形成的特有结构紧密相关^[17]。

添加两种抗菌剂后,各复合薄膜的拉伸强度显著提高($P < 0.05$),断裂伸长率显著降低($P < 0.05$)。纳米氧化物与生物基形成的聚合物链之间存在表面相互作用,可将施加在薄膜上的作用应力沿着聚合物链传导到纳米氧化物上,从而提升拉伸性能^[18-19],但同时也会导致作用应力主要集中在抗菌剂上,致使薄膜延伸受阻,最终使薄膜更易断裂^[20]。PNM 膜的断裂伸长率最大,主要是由果胶基材成膜后的低模量和高柔韧性所致^[21]。综上,NTC 和纳米 MgO 的加入能一定程度上提升多糖基薄膜的力学性能。

添加两种抗菌剂后,CNM膜、ANM膜和PNM膜的

表 1 薄膜的厚度、力学性能及耐水性能[†]

Table 1 Thickness, mechanical properties and water resistance capacity of films

薄膜	厚度/mm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	水分含量/%	水溶性/%	溶胀度/%
卡拉胶膜	0.075±0.009 ^{Ba}	19.61±1.12 ^{Bb}	17.33±0.67 ^{Ac}	16.52±0.45 ^{Ac}	53.63±2.80 ^{Ac}	1 252.42±70.27 ^{Aa}
琼脂膜	0.090±0.011 ^{Ba}	22.62±0.47 ^{Ba}	12.43±0.78 ^{Ad}	18.87±0.33 ^{Ab}	42.92±2.58 ^{Ad}	289.12±16.13 ^{Ab}
魔芋胶膜	0.100±0.022 ^{Ab}	8.10±0.59 ^{Bc}	27.11±1.54 ^{Ab}	19.10±0.77 ^{Ab}	65.38±2.37 ^{Ab}	—
果胶膜	0.088±0.008 ^{Ba}	6.29±0.55 ^{Bd}	36.22±1.68 ^{Aa}	20.41±1.00 ^{Aa}	73.93±3.26 ^{Aa}	—
CNM 膜	0.114±0.013 ^{Aa}	30.02±4.23 ^{Ab}	7.97±0.66 ^{Ba}	14.80±0.35 ^{Bc}	47.03±1.56 ^{Bc}	947.28±13.42 ^{Bc}
ANM 膜	0.125±0.019 ^{Ab}	38.54±2.09 ^{Aa}	6.67±0.67 ^{Bb}	16.63±0.47 ^{Bd}	29.02±2.36 ^{Bd}	313.89±3.66 ^{Ad}
KNM 膜	0.151±0.017 ^{Ab}	11.47±1.37 ^{Ac}	19.21±0.53 ^{Bc}	17.92±0.13 ^{Aa}	66.36±0.99 ^{Ab}	1 358.71±19.71 ^b
PNM 膜	0.129±0.010 ^{Ab}	9.27±0.44 ^{Ac}	26.89±2.14 ^{Bc}	18.39±0.45 ^{Ba}	76.04±0.97 ^{Aa}	2 331.06±139.55 ^a

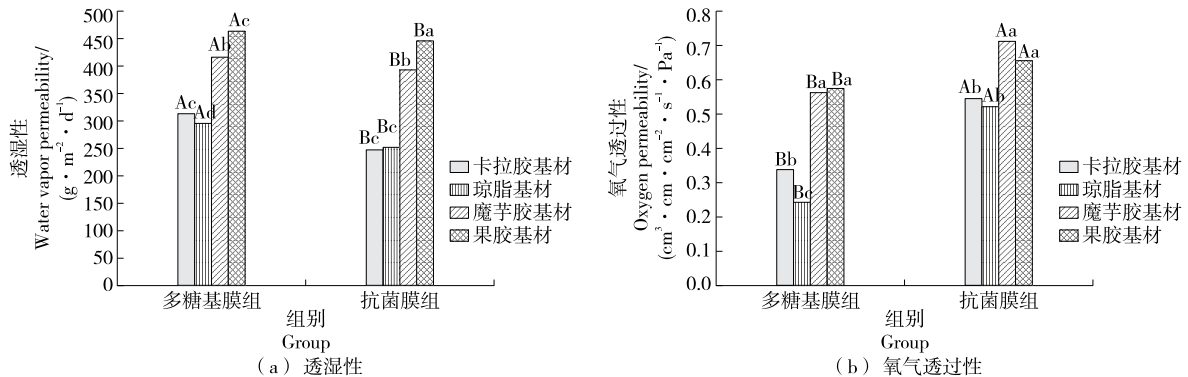
[†] 同列大写字母不同表示同种多糖基材制备的薄膜间各指标差异显著($P < 0.05$);同列小写字母不同表示不同多糖基材制备的薄膜间(分多糖基膜组和多糖复合薄膜组)各指标差异显著($P < 0.05$)。

水分含量显著下降 ($P < 0.05$), KNM 膜的升高 ($P > 0.05$), 水分含量由高到低依次是 PNM 膜、KNM 膜、ANM 膜、CNM 膜。Chakravartula 等^[14]发现加入抗菌剂后, 各复合薄膜的水溶性下降, 疏水能力增强, 其中 PNM 膜和 KNM 膜的水溶性较高, 分别为 ANM 膜的 2.62, 2.29 倍。NTC 的加入降低了淀粉/壳聚糖薄膜的水分含量, 主要是因为薄膜内低吸湿性的 NTC 取代了甘油的吸湿作用。一方面纳米 MgO 可提升薄膜的结晶度, 使得结晶聚合物分子链排列趋于规整致密, 范德华力增强, 限制了聚合物分子的解离和溶剂分子对薄膜的渗透, 另一方面 NTC 自身具有亲脂性多烯大环内酯结构, 水溶性低 (30~50 mg/L), 成膜后进一步降低了薄膜水溶性^[22-23]。Rhim 等^[24]研究发现, 纯多糖基薄膜的水溶性依次为魔芋胶膜 > 卡拉胶膜 > 琼脂膜, 与试验结果一致。对比溶胀度发现, 魔芋胶膜和果胶膜因成膜基材化学结构中存在大量亲水性的羟基^[25-26], 有极高的亲水倾向, 遇水后解离溶解, 导致溶胀度无法测定; 加入抗菌剂后, 水溶能力

下降, 能较为完整地测量 CNM 膜和 PNM 膜的溶胀度, 其中 PNM 膜的最高。各复合薄膜溶胀度的降低与加入 NTC 和纳米 MgO 后膜结构中形成的氢键有关^[17,27]。综上, NTC 和纳米 MgO 的加入提升了多糖基膜的耐水性能, 提高了复合膜在高水分食品中的应用可行性。

2.2 复合薄膜的阻隔性能

由图 1(a)可知, 加入两种抗菌剂后, 薄膜的透湿性显著下降 ($P < 0.05$)。CNM 膜和 ANM 膜处于较低的透湿性水平, 分别为 247.58, 252.07 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; KNM 膜和 ANM 膜的透湿性达到了 400 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 远高于 CNM 膜和 ANM 膜的。加入纳米 MgO 后, 薄膜内部呈现曲折路径, 为水分子的透过增加了阻力; 同时填补了薄膜网络中的空隙, 与多糖基材分子形成稳定氢键, 减缓水分子的渗透^[18]。同时, NTC 在多糖基质中易形成结晶, 从而影响复合薄膜的水蒸气透过率^[28]。由于 PNM 膜对水的吸附能力较强, 薄膜整体塑化效果更佳, 水分子更易透过 PNM 膜, 导致水蒸气透过率较高^[29]。



大写字母不同表示同种多糖基材制备的薄膜间对应指标差异显著 ($P < 0.05$); 小写字母不同表示同组不同基材薄膜对应指标差异显著 ($P < 0.05$)

图 1 薄膜的透湿性和氧气透过性

Figure 1 Water vapor permeability and breathability of films

由图 1(b)可知, 添加抗菌剂后, 氧气透过性显著提高 ($P < 0.05$), 依次为 KNM 膜 > PNM 膜 > CNM 膜 > ANM 膜。加入游离的 NTC 可与基质作用产生额外的位点, 增加了自由体积, 有利于氧的通过^[30]。对于 KNM 膜的高透氧率, 是在 KGM 与其他填料共混成膜时, 因其凝胶特性会形成粗 KGM 链, 造成薄膜中较大空隙的分子网络, 从而体现出高透氧率^[31]。

2.3 复合薄膜的光学性能

由表 2 可知, 加入抗菌剂后, 复合薄膜的透光率显著下降, 雾度显著上升 ($P < 0.05$)。复合薄膜的透光率为 40.3%~45.9%, 低于刘文龙等^[32]研制的聚乳酸/MgO 复合膜的 (71.5%~79.7%); NTC 因其自身的双键和单键共轭结构对光线的吸收, 可提升复合薄膜在可见光区域对光线的屏障 ($T = 50\%$), 与 Luciano 等^[33]的结论一致。

表 2 薄膜的光学性能[†]

Table 2 Optical properties of films

薄膜	透光率/%	雾度/%	光泽度/Gs
卡拉胶膜	61.8±0.38 ^{Aa}	0.79±0.17 ^{Bb}	58.00±1.85 ^{Ab}
琼脂膜	61.8±0.25 ^{Aa}	0.82±0.14 ^{Bb}	64.47±1.56 ^{Aa}
魔芋胶膜	61.0±0.42 ^{Aa}	0.95±0.05 ^{Bb}	38.63±0.64 ^{Ad}
果胶膜	58.6±0.65 ^{Ab}	4.47±0.56 ^{Ba}	41.33±0.50 ^{Ac}
CNM 膜	40.4±0.75 ^{Bc}	26.48±0.05 ^{Ad}	36.53±1.31 ^{Ba}
ANM 膜	40.3±0.42 ^{Bc}	35.45±0.31 ^{Ab}	22.90±2.91 ^{Bb}
KNM 膜	45.9±0.56 ^{Ba}	29.96±1.41 ^{Ac}	25.50±1.45 ^{Bb}
PNM 膜	43.2±0.36 ^{Bb}	37.01±0.19 ^{Aa}	16.90±2.57 ^{Bc}

[†] 同列大写字母不同表示同种多糖基材制备的薄膜间各指标差异显著 ($P < 0.05$); 同列小写字母不同表示不同多糖基材制备的薄膜间(分多糖基膜组和多糖复合薄膜组)各指标差异显著 ($P < 0.05$)。

一般来说,透光率和雾度成反比,白色的纳米 MgO 和淡黄色的 NTC 会影响凝胶膜结构,导致雾度上升^[34]。综上,纳他霉素和纳米 MgO 的加入降低了复合薄膜的透光率,提升了雾度。加入抗菌剂后,由于纳米 MgO 的团聚现象^[35]和 NTC 与基质的结晶效应,导致各复合薄膜光泽度均下降,其中 ANM 膜的下降幅度最明显(64.48%)。

2.4 复合薄膜的颜色

由表 3 可知,各复合薄膜的 L^* 、 a^* 均显著下降($P < 0.05$), b^* 一定程度上升,说明复合薄膜亮度下降,表面颜色逐渐偏向黄绿色,与 Luciano 等^[33]的结论一致。其中 PNM 膜的颜色指数较高(11.66 ± 0.35),可能与果胶粉组成的多样性、复杂的多糖结构有关。有研究^[36]表明,NTC 的加入会影响薄膜的总色差。

2.5 复合薄膜的微观结构

由图 2 可知,CNM 膜、ANM 膜、KNM 膜及 PNM 膜的表面无明显的物理缺陷,结构紧密。与其他 3 种薄膜

相比,CNM 膜表面更光滑,结构更致密;其次是 ANM 膜,由于 ANM 膜中纳米 MgO 与成膜基质相容性更佳^[37],能完全与琼脂基质结合,但与 CNM 膜和 PNM 膜一样,出现了波浪形形态,可归因于膜内的 NTC 和纳米 MgO 使膜结构发生扭曲和扭转^[34]。KNM 膜和 PNM 膜的表面情况较差,嵌有纳米 MgO 颗粒;PNM 膜有凹陷,推测是干燥时薄膜不同位置的水分蒸发速率存在差异,导致薄膜结构不规整。

2.6 复合薄膜的抗真菌效果

由图 3 可知,各复合薄膜对毛霉、根霉、黑曲霉和酵母有明显的抑制效果,对各真菌的抑制直径均 > 20 mm,抑菌能力较为优良。其中 NTC 的抗真菌活力主要是由于多烯结构可与真菌细胞上的麦角甾醇发生不可逆结合,形成具有改变细胞膜通透性的多烯-甾醇复合物,致使细胞中必需离子、氨基酸等内容物外泄从而影响菌体生长^[38]。曹丽娟等^[39]研究表明,添加 0.03% NTC、

表 3 薄膜的颜色[†]
Table 3 Color of films

薄膜	L^*	a^*	b^*	ΔE
卡拉胶膜	93.67 ± 0.45^{Aa}	-0.35 ± 0.02^{Ab}	3.34 ± 0.13^{Ac}	3.28 ± 0.18^{Bd}
琼脂膜	92.81 ± 0.70^{Aa}	-0.45 ± 0.03^{Ab}	5.46 ± 0.38^{Ba}	5.43 ± 0.43^{Bc}
魔芋胶膜	87.92 ± 0.45^{Ac}	-0.93 ± 0.03^{Bb}	3.76 ± 0.06^{Ac}	7.64 ± 0.40^{Bb}
果胶膜	90.92 ± 0.67^{Ab}	13.94 ± 0.93^{Aa}	4.37 ± 0.28^{Bb}	14.63 ± 0.74^{Ba}
CNM 膜	81.52 ± 0.64^{Bb}	-0.55 ± 0.04^{Bb}	3.53 ± 0.07^{Ad}	13.20 ± 0.60^{Ab}
ANM 膜	85.45 ± 0.46^{Ba}	-0.84 ± 0.03^{Bb}	7.81 ± 0.14^{Aa}	11.65 ± 0.29^{Ac}
KNM 膜	84.42 ± 0.38^{Ba}	-0.85 ± 0.04^{Ab}	3.85 ± 0.08^{Ac}	10.56 ± 0.34^{Ad}
PNM 膜	82.55 ± 0.73^{Bb}	11.66 ± 0.35^{Ba}	5.54 ± 0.19^{Ab}	17.16 ± 0.44^{Aa}

† 同列大写字母不同表示同种多糖基材制备的薄膜间各指标差异显著($P < 0.05$); 同列小写字母不同表示不同多糖基材制备的薄膜间(分多糖基膜组和多糖复合薄膜组)各指标差异显著($P < 0.05$)。

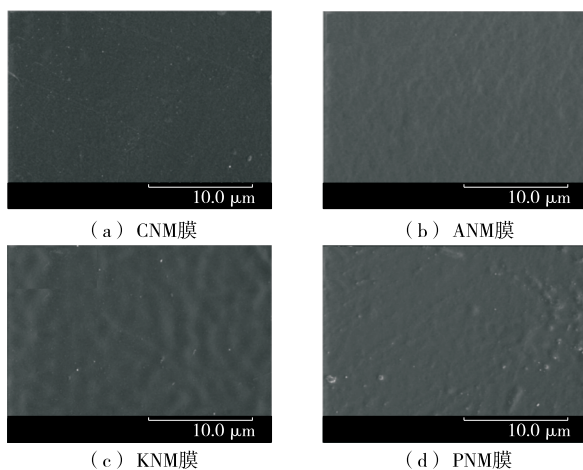
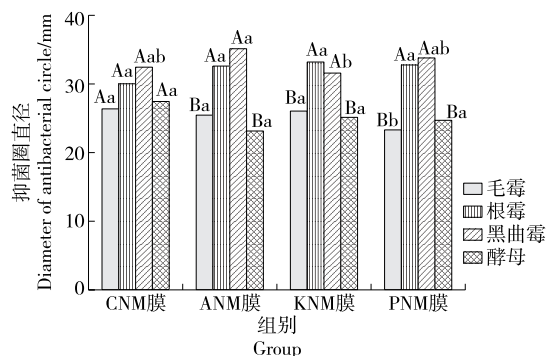


图 2 复合薄膜的 SEM 图
Figure 2 SEM image of composite films



大写字母不同表示同种成膜基材对不同真菌的抑制效果差异显著($P < 0.05$);小写字母不同表示不同种成膜基材对同一种真菌的抑制效果差异显著($P < 0.05$)

图 3 复合薄膜对真菌抑菌直径的影响
Figure 3 Effects of composite films on diameter of inhibition zone of fungi

0.06%溶菌酶的壳聚糖/海藻酸钠/羧甲基纤维素钠复合抗菌膜对酵母菌和黑根霉的抑制直径分别 25.2, 32.7 mm,对酵母和根霉的抑制能力与试验结果相近,但其 NTC 用量是试验的近两倍。各抗菌膜对黑曲霉的抑制能力强于 Wu 等^[40]制备的明胶-NTC 抗菌膜。不同多糖基复合薄膜对不同真菌间的抑制情况存在差异,这与抗菌剂在薄膜上的迁移、释放速率和不同真菌对抗菌剂的敏感性有关。其中 CNM 膜和 ANM 膜的抗真菌效果比较稳定,说明这两种膜在抗真菌食品包装上具有一定的应用前景。

2.7 复合薄膜的抗细菌效果

由图 4 可知,各复合薄膜对大肠杆菌、沙门氏菌、志贺氏菌(均为革兰氏阴性菌)及金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性菌)有明显抑制效果,生长速率和最终菌液浓度均低于空白组。各复合薄膜对金黄色葡萄球菌的抑制效果明显强于其他 3 种细菌,延滞期明显延长,其吸光度也远低于空白组,这一现象归因于革兰氏阴性菌的金黄色葡萄球菌比其他 3 种革兰氏阳性菌外层多了一层由脂多糖和磷脂组成的外膜,拥有更强的抵抗能力^[41]。

ANM 膜和 CNM 膜的抑制效果强于 KNM 膜和 PNM 膜。魔芋胶多糖膨胀时会在细菌周围形成水膜,纳米 MgO 粒子通过水膜受阻,从而限制了 KGM 膜的抗菌活性^[42];由于富含羧基的果胶基材使共混溶液呈酸性,破坏了纳米 MgO 营造的微碱环境,从而削弱了 PNM 膜的

抗细菌活性^[26]。综上,复合薄膜的优良抗细菌活性使其应用于抗食源致病菌食品包装中有更大可行性,尤其是 ANM 膜和 CNM 膜。

2.8 CNM 膜和 ANM 膜对葡萄的保鲜效果

由图 5 可知,经 CNM 膜和 ANM 膜处理后贮藏第 6 天,葡萄的水分流失速率低于空白组。处理组能使葡萄保持低失水速率,主要是由于 CNM 膜和 ANM 膜的阻隔性和持水性可延缓散失水分子的透膜效率,同时将水分子固定在薄膜内部,维持葡萄内部水分和薄膜包装内部水分的动态平衡,从而防止水分过度丧失。

由图 6 可知,可溶性固形物(SSC)含量在贮藏 0~2 d 因葡萄的进一步熟化和糖分的积累而呈上升趋势,贮藏第 2~6 天因葡萄的无氧呼吸和糖酵解^[43],SSC 含量持续降低。贮藏第 2~6 天,CNM 膜和 ANM 膜处理下的 SSC 含量明显优于空白组,且贮藏第 6 天,ANM 膜处理下的 SSC 含量最高,为 15.81%;SSC 含量下降幅度由大到小依次为空白组>CNM 膜组>ANM 膜组。综上,ANM 膜和 CNM 膜均能延缓葡萄贮藏期内 SSC 的损失速率。

由图 7 可知,CNM 膜和 ANM 膜对葡萄硬度的保持效果显著优于空白组,空白组的硬度下降幅度高达 46.43%,远大于 CNM 膜组(29.63%)和 ANM 膜组(13.35%)。添加有抗菌组分的 CNM 膜和 ANM 膜在葡萄贮藏期间不仅能抑制腐败菌的滋长,还减缓了葡萄内生物代谢活动,减少了水分和营养成分的流失,保证了葡

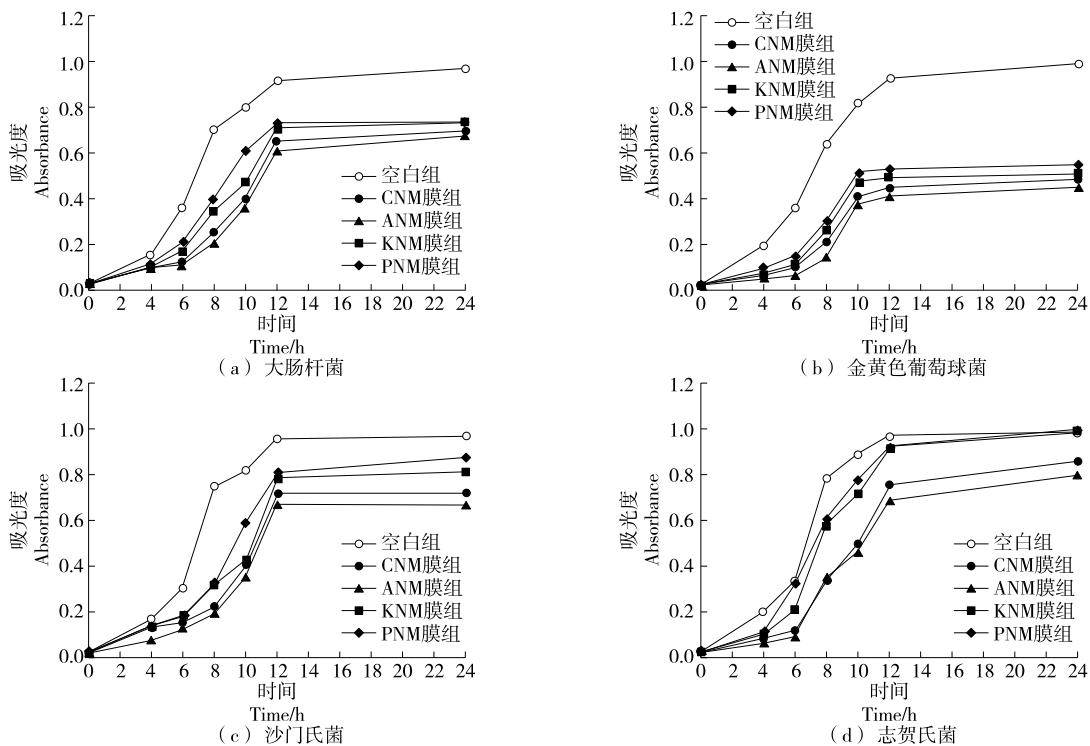


图 4 复合薄膜对细菌的抑制效果

Figure 4 Inhibitory effects of composite films on bacteria

萄自身硬度。综上,ANM膜和CNM膜的保鲜处理能保证葡萄的失水率、SSC和硬度等基本指标的的稳定,减缓水分、养分等物质的损耗,保持葡萄品质,综合来看,ANM膜的效果最优。

3 结论

通过向多糖基生物薄膜中添加纳他霉素和纳米MgO,提升了薄膜的耐水、力学、阻隔性能,但透明性和光

泽度下降,复合薄膜表面颜色偏黄绿,SEM显示抗菌剂与基质相容良好,有出色的抗真菌、抗细菌活性。综合比较,卡拉胶/纳他霉素/纳米MgO复合薄膜和琼脂/纳他霉素/纳米MgO复合薄膜的各性能均保持优良。卡拉胶/纳他霉素/纳米MgO复合薄膜和琼脂/纳他霉素/纳米MgO复合薄膜能在6d的贮藏期内保持葡萄的基本营养和食用指标稳定,具有良好的保鲜效果,其中琼脂/纳他霉素/纳米MgO复合薄膜的效果最优。综上,试验制备的卡拉胶/纳他霉素/纳米MgO复合薄膜和琼脂/纳他霉素/纳米MgO复合薄膜(尤其是琼脂/纳他霉素/纳米MgO复合薄膜)是一类环境友好型抗菌保鲜薄膜,其包装性能优越,葡萄保鲜效果显著,有广泛的研究前景。试验在纳他霉素及纳米MgO与4种多糖相互作用机理研究上不够深刻,且未深入探究两种抗菌剂在复合薄膜中的迁移动力学。后续可通过红外光谱、X射线衍射等技术明晰抗菌剂与多糖间的互作机制,进一步对复合薄膜结果进行表征;并建立数学模型用以阐明抗菌剂在复合薄膜中的扩散规律。

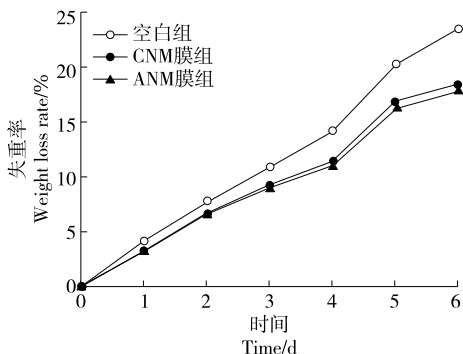


图5 复合薄膜对葡萄失重率的影响

Figure 5 Effects of composite films on weight loss rate of grapes

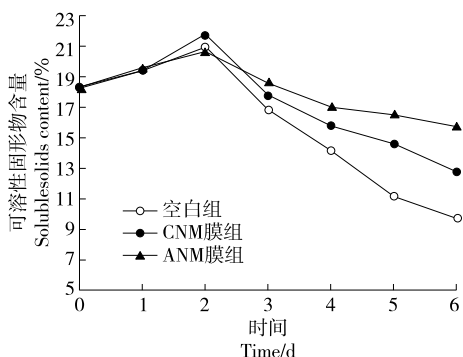


图6 复合薄膜对葡萄可溶性固形物含量的影响

Figure 6 Effects of composite films on soluble solids content of grapes

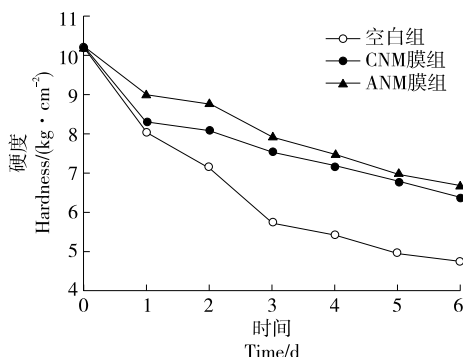


图7 复合薄膜对葡萄硬度的影响

Figure 7 Effects of composite films on hardness of grapes

参考文献

- [1] 孙朋朋, 王薇, 刘英, 等. 多糖类型对泥鳅鱼皮胶原可食膜性能的影响[J]. 食品与机械, 2022, 38(5): 87-93.
SUN P P, WANG W, LIU Y, et al. Effects of different types of polysaccharides on the properties of edible film of collagen from loach (*Misgurnus anguillicaudatus*) skin [J]. Food & Machinery, 2022, 38(5): 87-93.
- [2] MOHAMED S A A, EL-SAKHAWY M, EL-SAKHAWY M A M. Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 238: 116178.
- [3] JANJARASSKUL T, KROCHTA J M. Edible packaging materials [J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2010, 1: 415-448.
- [4] SABERI B, CHOCKCHAIWASDEE S, GOLDING J B, et al. Development of biocomposite films incorporated with different amounts of shellac, emulsifier, and surfactant [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 72: 174-184.
- [5] 徐幸, 童群义. 基于明胶硬胶囊性能评价的明胶-普鲁兰复合膜研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 137-143.
XU X, TONG Q Y. Study on gelatin-pullulan composite films for performance evaluation of gelatin hard capsules [J]. Food & Machinery, 2019, 35(5): 137-143.
- [6] HE C, ZHANG Z, LI B, et al. Effect of natamycin on *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*—Postharvest pathogens of grape berries and jujube fruit [J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 151: 134-141.
- [7] GONZÁLEZ-FORTE L S, AMALVY J I, BERTOLA N. Effect of natamycin on the physicochemical properties of corn starch based films and their effect on *Penicillium* spp. activity [J]. International

- Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2019, 24(1): 63-74.
- [8] GRAFIA A L, VÁZQUEZ M B, BIANCHINATTI M V, et al. Development of an antifungal film by polyethylene surface modification with natamycin[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2018, 18: 191-200.
- [9] GARCIA C V, SHIN G H, KIM J T. Metal oxide-based nanocomposites in food packaging: Applications, migration, and regulations[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 82: 21-31.
- [10] SHANKAR S, REDDY J P, RHIM J W, et al. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 468-475.
- [11] KANMANI P, RHIM J W. Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite films for active packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 68: 258-266.
- [12] 卢鹏.壳聚糖抗菌膜在冷鲜鸡肉保鲜中的应用[D].合肥:安徽农业大学, 2011: 13.
LU P. The effect of chitosan coating on cold fresh chicken refreshing[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2011: 13.
- [13] 王跃猛, 刘安军, 李鑫, 等. 姜精油对明胶-CaCO₃可食膜理化及抑菌特性影响的研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(2): 57-62, 127.
WANG Y M, LIU A J, LI X, et al. Effect of ginger essential oil on the physicochemical and antibacterial properties of a gelatin-calcium carbonate edible film [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 57-62, 127.
- [14] CHAKRAVARTULA S S N, LOURENÇO R V, BALESTRA F, et al. Influence of pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaf extract and/or natamycin on properties of cassava starch/chitosan active films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 24: 100498.
- [15] 罗爱国. 钝顶螺旋藻多糖的分离纯化、生物活性及其在肉制品保鲜中的应用[D]. 太原: 山西大学, 2018: 29-30.
LUO A G. Separation, purification, biological activity of *Arthrospira platensis* polysaccharide and its application in preservation of meat products [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2018: 29-30.
- [16] KADAM D M, THUNGA M, WANG S, et al. Preparation and characterization of whey protein isolate films reinforced with porous silica coated titania nanoparticles [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 117(1): 133-140.
- [17] NGO T M P, DANG T M Q, TRAN T X, et al. Effects of zinc oxide nanoparticles on the properties of pectin/alginate edible films [J]. International Journal of Polymer Science, 2018, 2018: 5645797.
- [18] MARRA A, SILVESTRE C, DURACCIO D, et al. Poly(lactic acid)/zinc oxide biocomposite films for food packaging application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 88: 254-262.
- [19] WU W, WU C K, PENG H, et al. Effect of nitrogen-doped graphene on morphology and properties of immiscible poly (butylene succinate)/polylactide blends [J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 113: 300-307.
- [20] AGUDELO-CUARTAS C, GRANDA-RESTREPO D, SOBRAL P J A, et al. Characterization of whey protein-based films incorporated with natamycin and nanoemulsion of α -tocopherol[J]. Heliyon, 2020, 6(4): e03809.
- [21] HAFIE M H, YUSOF R, SAMSUDIN D, et al. Averrhoa bilimbi pectin-based edible films: Effects of the linearity and branching of the pectin on the physicochemical, mechanical, and barrier properties of the films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 163: 1276-1282.
- [22] WANG Y, CEN C, CEN J, et al. MgO/carboxymethyl chitosan nanocomposite improves thermal stability, waterproof and antibacterial performance for food packaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 236: 116078.
- [23] LI Y F, JIN J, GUO Q, et al. Complexation of synthetic CDM-AM copolymer with natamycin and carbendazim to improve solubility and fungicidal activity [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 125: 288-300.
- [24] RHIM J W, WANG L F. Mechanical and water barrier properties of agar/ κ -carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(1): 71-81.
- [25] SANTOS N L, DE OLIVEIRA RAGAZZO G, CERRI B C, et al. Physicochemical properties of konjac glucomannan/alginate films enriched with sugarcane vinasse intended for mulching applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165: 1717-1726.
- [26] MELLINAS C, RAMOS M, JIMÉNEZ A, et al. Recent trends in the use of pectin from agro-waste residues as a natural-based biopolymer for food packaging applications[J]. Materials, 2020, 13(3): 673.
- [27] GHAFAR A M A, ALI H E, NASEF S M, et al. Effect of gamma radiation on the properties of crosslinked chitosan nano-composite film[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26(8): 3226-3236.
- [28] DA SILVA M A, IAMANAKA B T, TANIWAKI M H, et al. Evaluation of the antimicrobial potential of alginate and alginate/chitosan films containing potassium sorbate and natamycin [J]. Packaging Technology and Science, 2013, 26(8): 479-492.
- [29] SALAZAR A S S, CAVAZOS P A S, PAZ H M, et al. External factors and nanoparticles effect on water vapor permeability of pectin-based films [J]. Journal of Food Engineering, 2019, 245: 73-79.
- [30] CERQUEIRA M A, COSTA M J, FUCIÑOS C, et al. Development of active and nanotechnology-based smart edible packaging systems: Physical-chemical characterization [J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(5): 1472-1482.
- [31] LI C, XIANG F, WU K, et al. Changes in microstructure and

- rheological properties of konjac glucomannan/zein blend film-forming solution during drying[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116840.
- [32] 刘文龙, 晏宸然, 危梦, 等. 不同聚乳酸膜的抗菌性比较[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(3): 175-179, 28.
LIU W L, YAN C R, WEI M, et al. Comparison of antibacterial properties of different polylactic acid composite film[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(3): 175-179, 28.
- [33] LUCIANO C G, TESSARO L, LOURENÇO R V, et al. Bi-layer gelatin active films with "Pitanga" leaf hydroethanolic extract and/or natamycin in the second layer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(42): 51246.
- [34] LIU Q, WU X, QIAN F, et al. Influence of natamycin loading on the performance of transglutaminase-induced crosslinked gelatin composite films [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2019, 54(7): 2 425-2 436.
- [35] HOSSEINI S N, PIRSA S, FARZI J. Biodegradable nano composite film based on modified starch-albumin/MgO; antibacterial, antioxidant and structural properties [J]. *Polymer Testing*, 2021, 97: 107182.
- [36] RESA C P O, JAGUS R J, GERSCHENSON L N. Effect of natamycin, nisin and glycerol on the physicochemical properties, roughness and hydrophobicity of tapioca starch edible films[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 40: 281-287.
- [37] DA ROCHA M, ALEMÁN A, ROMANI V P, et al. Effects of agar films incorporated with fish protein hydrolysate or clove essential oil on flounder (*Paralichthys orbignyanus*) fillets shelf-life[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 81: 351-363.
- [38] BERTI S, RESA C P O, BASANTTA F, et al. Edible coatings on Gouda cheese as a barrier against external contamination during ripening[J]. *Food Bioscience*, 2019, 31: 100447.
- [39] 曹丽娟, 张晓杰, 周文博, 等. 壳聚糖复合抑菌保鲜膜的研制及其性能研究[J]. *中国酿造*, 2019, 38(1): 145-148.
CAO L J, ZHANG X J, ZHOU W B, et al. Preparation and property of chitosan compound antibacterial fresh-keeping film[J]. *China Brewing*, 2019, 38(1): 145-148.
- [40] WU X, WANG K, LIU Y, et al. Microstructure of transglutaminase-induced gelatin-natamycin fungistatic composite films[J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(12): 3 191-3 203.
- [41] ZHU X, WU D, WANG W, et al. Highly effective antibacterial activity and synergistic effect of Ag-MgO nanocomposite against *Escherichia coli*[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 684: 282-290.
- [42] NI Y, LIU Y, ZHANG W, et al. Advanced konjac glucomannan-based films in food packaging: Classification, preparation, formation mechanism and function [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 152: 112338.
- [43] WU Y, DENG Y, LI Y. Changes in enzyme activities in abscission zone and berry drop of 'Kyoho' grapes under high O₂ or CO₂ atmospheric storage[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, 41(1): 175-179.
-
- (上接第 54 页)
- [13] 陈青, 魏伯荣, 包德君. 差示扫描量热法单峰测定物质的纯度[J]. *分析仪器*, 2005(3): 42-46.
CHEN Q, WEI B R, BAO D J. Determination of purity of samples by monopeak method of differential scanning calorimetry [J]. *Analytical Instrumentation*, 2005(3): 42-46.
- [14] 池海涛, 刘伟丽, 高峡, 等. 差示扫描量热法及其发展趋势[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(11): 4 374-4 377.
CHI H T, LIU W L, GAO X, et al. Differential scanning calorimetry and its development trend[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(11): 4 374-4 377.
- [15] 李承花, 张奕, 左琴华, 等. 差示扫描量热仪的原理与应用[J]. *分析仪器*, 2015(4): 88-94.
LI C H, ZHANG Y, ZUO Q H, et al. Principle and application of differential scanning calorimeter[J]. *Analysis Instrument*, 2015(4): 88-94.
- [16] 范利静. 影响差示扫描量热仪测试的因素[J]. *上海塑料*, 2016(3): 27-31.
FAN L J. Factors affecting differential scanning calorimeter testing [J]. *Shanghai Plastics*, 2016(3): 27-31.
- [17] 苏小琴, 龙伟, 刘秀兰, 等. 差示扫描量热仪的影响因素及测试技术[J]. *分析仪器*, 2019(4): 74-79.
SU X Q, LONG W, LIU X L, et al. Influencing factors and testing technology of differential scanning calorimeter [J]. *Analysis Instrument*, 2019(4): 74-79.
- [18] 黄钰香, 庞承焕, 林木良. DSC 检测过程影响因素的探讨研究[J]. *广州化工*, 2008, 36(5): 1-6.
HUANG Y X, PANG C H, LIN M L. Study on influencing factors of DSC detection process[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2008, 36(5): 1-6.
- [19] 王彦飞, 王婧莹, 李亚楠, 等. DSC 法测定 2,3,6-三甲基苯酚的纯度及其热力学性质[J]. *天津科技大学学报*, 2018, 33(6): 41-44.
WANG Y F, WANG J Y, LI Y N, et al. Measurement of purity and thermodynamic properties of 2,3,6-trimethylphenol with DSC[J]. *Journal of Tianjing University of Science & Technology*, 2018, 33(6): 41-44.
- [20] 沈紧治, 王政, 苏玉纯. 差示扫描量热法对 5 种硫酸盐类矿物药的分析鉴别研究[J]. *中国医院用药评价与分析*, 2019, 19(6): 717-720.
SHEN J Z, WANG Z, SU Y C. Analysis and identification of five sulfate mineral drugs by differential scanning calorimetry [J]. *Evaluation and Analysis of Drug Use in Chinese Hospitals*, 2019, 19(6): 717-720.