

# 壳聚糖/尼泊金酯共混膜的制备及性能研究

## Preparation and properties of chitosan/paraben composite films

刘婧<sup>1</sup> 胡长鹰<sup>1,2</sup> 曾少甫<sup>2</sup>

LIU Jing<sup>1</sup> HU Chang-ying<sup>1,2</sup> ZENG Shao-fu<sup>2</sup>

(1. 暨南大学包装工程研究所包装与物流重点实验室, 广东 珠海 519070;

2. 暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632)

(1. Key Laboratory of Product Packaging and Logistics of Packaging Engineering, Jinan University, Zhuhai, Guangdong 519070, China; 2. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China)

**摘要:** 研究不同浓度的尼泊金酯对壳聚糖/尼泊金酯共混膜性能的影响, 通过红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)对共混膜结构进行表征, 同时测定共混膜的厚度、透光性、色度、力学性能、水蒸气透过率、溶胀性和抑菌性能。结果表明, 随着尼泊金酯浓度的增加, 共混膜的透光性降低, 颜色呈暗黄色。当尼泊金酯浓度为 5%(WT)和 25%(WT)时, 拉伸强度和断裂伸长率最大, 分别为 37.0 MPa 和 55%; 当尼泊金酯浓度为 5%(WT)时, 水蒸气透过系数最低, 仅为  $7.5 \times 10^{-14}$  g/(m<sup>2</sup>·s·Pa), 该浓度下共混膜具有良好的阻气性和溶胀性。研究还发现共混膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生长具有抑制作用, 且高浓度尼泊金酯/壳聚糖膜对金黄色葡萄球菌的抑制效果更为明显, 其抑菌圈直径可达 10.8 mm。

**关键词:** 壳聚糖; 尼泊金酯; 共混膜; 结构表征; 性能测定

**Abstract:** The influence of different concentration of paraben on properties of chitosan/paraben composite films was studied. The structure characterizations of films were characterized by FT-IR and SEM. Transmittance, color, mechanical properties, water vapor permeability, swelling degree and antibacterial properties were also tested. Results: with the increasing of concentration of paraben, the transmittance of composite film decreased and the color became yellow. The highest tensile strength was 37.0 MPa, and the elongation at the break was 55% when the concentration of paraben were 5%(WT) and 25%(WT), respectively. The water vapor permeability was  $7.5 \times 10^{-14}$  g/(m<sup>2</sup>·s·Pa) when concentration of paraben was 5%(WT), in which case composite films witness a good swelling degree and gas barrier property. The antibacterial property of chitosan/paraben composite films

on *Staphylococcus aureus* was better than on *Escherichia coli*, the maximum value of bacteriostatic circle diameter was 10.8 mm.

**Keywords:** chitosan; paraben; composite films; structural characterization; properties

随着社会的不断发展, 人们越来越关注食品的质量安全以及生态环境保护, 生物可降解包装材料的出现及发展在一定程度上缓解了环境污染问题。生物可降解材料具有与传统包装相似的功能特性, 如机械性能、阻隔性能等, 在微生物作用下可分解为水和二氧化碳, 在医学、食品、农业等领域有广泛的应用前景。可降解抗菌膜主要基材成分多为淀粉<sup>[1]</sup>、纤维素<sup>[2]</sup>、壳聚糖<sup>[3]</sup>、蛋白质<sup>[4]</sup>等, 抗菌剂多采用植物精油<sup>[5]</sup>、食品防腐剂<sup>[6]</sup>、细菌素<sup>[7]</sup>等。目前, 将食品防腐剂与可降解包装材料结合是国内外研究的热点。Ramos 等<sup>[8]</sup>研究了添加苯甲酸钠的乳清蛋白膜对新鲜乳酪的防腐作用, 发现其对乳酪表面霉菌具有良好的抑制效果, 并得到最低抑菌浓度为 7.5 g/L; Da Rocha 等<sup>[9]</sup>将山梨酸、苯甲酸与凤尾鱼蛋白膜混合, 其断裂伸长率、水蒸气透过率、透明度有所提高, 对大肠杆菌和李斯特菌抑制效果明显, 分别降低了 6 lg CFU/g 和 5 lg CFU/g; 李学红等<sup>[10]</sup>对尼泊金乙酯和苯甲酸的环糊精包合物在包装材料中应用的可能性进行了探讨, 试验结果证明环糊精对尼泊金酯的包埋率可达到 83.1%, 提高了尼泊金酯在包装材料中的溶解度和热稳定性, 与聚乳酸膜混合后应用于肉产品包装, 有效延长了肉类的保质期。壳聚糖作为可降解材料具有良好的生物相容性、抗菌性、成膜性, 无毒且来源广泛, 是符合食品安全要求的包装材料, 受到国内外学者的青睐<sup>[11-13]</sup>。已有研究将山梨酸钾<sup>[14]</sup>、植物精油<sup>[15]</sup>等与壳聚糖混合制备包装薄膜/涂膜, 得到优良的抗菌性和综合性能。

对羟基苯甲酸酯俗称尼泊金酯, 是一类低毒、高效、广谱的防腐剂。中国于 1987 年正式批准尼泊金乙酯和尼泊金丙酯为食品添加剂<sup>[16]</sup>。由于尼泊金酯分子内的羧基已经酯

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(编号: 31571762); 国家质检总局科技项目(编号: 2014IK078)

**作者简介:** 刘婧, 女, 暨南大学在读硕士研究生。

**通讯作者:** 胡长鹰(1968-), 女, 暨南大学教授, 博士。

E-mail: hucy0000@sina.com

**收稿日期:** 2015-12-07

化,不再电离,其在 pH 4~8 范围有较好的抑菌效果。尼泊金酯的抑菌效果随着烷基链的增长而增强,但其溶解性随之下降<sup>[17]</sup>。针对该特点,邹玉萍等<sup>[18]</sup>研究了尼泊金单酯及尼泊金复合酯对常见菌的抑制作用,在蒸煮袋熟鱼的保鲜试验中,发现采用尼泊金乙酯:尼泊金丙酯:尼泊金丁酯=1:1:3(*m:m:m*)的配方可达到最优抑菌效果,能使蒸煮袋熟鱼在 4℃保存下延长 10 d 保质期。

近年来,国内外研究学者<sup>[19]</sup>对尼泊金酯暴露量进行研究,发现其在环境、人体内以及人体外均有检出。进一步研究<sup>[20]</sup>结果表明,尼泊金酯对人体内分泌系统有所影响,但并未对生物体繁殖、发育和稳态有阻碍,低浓度使用不会导致机体失衡;在乳腺组织中检测到的尼泊金酯能诱导体外细胞增殖,其有可能参与肿瘤形成。因此,直接食用添加尼泊金酯的食品对人体健康存在安全隐患,而将其与可降解膜共混作为食品包装材料,既可以达到对食品的保鲜作用,又能够降低食用量。目前,国内外并未出现尼泊金酯类防腐剂与生物可降解膜共混的研究,考虑此类膜具有明显抑菌效果并可降解。本试验拟研究不同尼泊金酯浓度的壳聚糖/尼泊金酯共混膜的制备,并以共混膜结构表征、物理性能、机械性能以及抗菌性等性能评价获取最优共混膜,并在后续试验中应用于果蔬、肉类等食品的保鲜包装,探讨对货架期的延长效果。旨在将抗菌剂与包装材料混合从而代替直接食用,以减少对人体的危害。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

壳聚糖:脱乙酰度≥90.0%,上海伯奥生物科技有限公司;

尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

甘油、乙酸、吐温 80:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

乙醇:分析纯,广州化学试剂厂;

胰蛋白胨大豆琼脂、胰蛋白胨大豆肉汤:分析纯,青岛高科园海博生物技术有限公司;

大肠杆菌、金黄色葡萄球菌:由暨南大学食品系提供。

#### 1.1.2 主要仪器设备

成膜器:15 cm×25 cm 有机玻璃板,本实验室自制;

定时恒温磁力搅拌器:90-2 型,上海沪西分析仪器厂有限公司;

单人单面净化工作台:SW-CJ-1B 型,苏州净化设备有限公司;

手提式压力蒸汽灭菌器:XY-280A 型,合肥华泰医疗设备有限公司;

生化培养箱:PYX-250S-B 型,韶关市科力仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:101A-1 型,上海试验仪器厂有限公司;

电子天平:JA200 型,上海精密科学仪器有限公司;

数显电子分析天平:FA1104N 型,上海精科科学仪器有限公司;

电子万能试验机:CMT2203 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

数显厚度测定仪:DRK204A 型,山东德瑞克仪器有限公司;

透湿仪:PERMATRAN-W3/33 型,美国 MOCON(膜康)公司;

紫外可见分光光度计:UV-1800 型,北京瑞利分析仪器有限公司;

便携式积分球式分光光度计:SP64 型,XRITE(上海)股份有限公司;

傅立叶红外光谱仪:EQUINOX55 型,德国布鲁克光谱仪器公司;

扫描电子显微镜:PHILIPS XL30ESEM 型,荷兰飞利浦公司。

### 1.2 壳聚糖/尼泊金酯共混膜的制备

将一定量壳聚糖溶解于 0.5%(WT)乙酸溶液中配制成 1.5%(WT)的壳聚糖溶液,在 60℃下搅拌至壳聚糖完全溶解,加入 40%(WT)的甘油作为增塑剂,以及一定量的尼泊金酯复配液,持续搅拌 2 h,至溶液均匀,静置脱气,取 120 mL 的混合膜液倒入自制成膜器中,置于 50℃的恒温电热鼓风干燥箱中干燥 12 h 成膜。于 RH(50±1)%,温度(25±1)℃条件下平衡 48 h,待用。

尼泊金酯复配液:尼泊金乙酯、尼泊金丙酯、尼泊金丁酯质量比为 1:1:3<sup>[18]</sup>,使用乙醇溶解,添加吐温 80(尼泊金酯:吐温 80=1:0.8(*m:m*))作为乳化剂。根据共混膜中尼泊金酯相对于壳聚糖基材的质量分数 5%,25%,50%,100%(WT)分别记为 CN 1、CN 2、CN 3、CN 4,纯壳聚糖膜记为 CN 0。

### 1.3 共混膜结构表征及性能测试

#### 1.3.1 结构表征

(1) 红外光谱(FT-IR):使用 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围是 500~4 000 cm<sup>-1</sup>,对共混膜进行检测。

(2) 扫描电镜(SEM):将膜片裁成直径 6 mm 圆片,通过导电胶固定在铜台上,真空下进行溅射镀金,利用 1 万倍扫描电镜在 20 kV 扫描电压下观测共混膜样品表面形貌。

1.3.2 厚度测定 利用 DRK204A 型数显厚度测定仪,根据 GB/T 6672—2001,每张膜选择 5 个均匀分布的点进行测量,每组 6 个平行。

1.3.3 透光性测定 用 UV-1800 紫外分光光度计进行透光性测定:在 600 nm 波长下测定其吸光值,根据式(1)计算不透明度值,该值越低表示膜的透光性能越好<sup>[21-22]</sup>。

$$OPA = A_{600} / x, \quad (1)$$

式中:

OPA——不透明度值;

A<sub>600</sub>——600 nm 的吸光值;

x——膜的厚度,mm。

1.3.4 色度测定 采用便携式积分球分光光度仪分析比较添加物对颜色的影响<sup>[23]</sup>,根据式(2)计算 ΔE 值。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}, \quad (2)$$

式中:

$\Delta E$ ——色差;

$\Delta L^*, \Delta a^*, \Delta b^*$ ——样本与白色标准板( $L^* = 94.87, a^* = -1.41, b^* = -0.93$ )之间的颜色差异参数。

1.3.5 力学性能测定 参考 ASTM D882-02, 将材料裁成长 120 mm、宽 15 mm 的样条, 置于  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、湿度为  $(50 \pm 1)\%$  的环境中平衡 48 h。在电子万能试验机上进行拉伸性能的测试, 拉伸速度为 50 mm/min, 夹具间距为 50 mm。根据式(3)和(4)计算得到拉伸强度和断裂伸长率数值<sup>[24]</sup>。

$$TS = \frac{F}{S}, \quad (3)$$

$$EAB = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

TS——拉伸强度, MPa;

EAB——断裂伸长率, %;

F——断裂时最大拉力, N;

S——膜断裂时的横截面积,  $\text{mm}^2$ ;

L——断裂时膜长度, mm;

$L_0$ ——初始长度, mm。

1.3.6 水蒸气透过率测定 依据 ASTM F1249-90 和文献<sup>[25]</sup>的方法, 利用 PERMATRAN-W3/33 透湿仪测定薄膜的水蒸气透过率和水蒸气透过系数。仪器预热平衡 48 h 后, 将待测薄膜置于仪器恒温腔内, 样品测试面积为  $5 \text{ cm}^2$ , 在恒温  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$  恒湿  $(50\% \pm 1\%)$  常压 (0.1 MPa) 条件下, 由传感器分析腔内湿度变化, 通过连续多次测量, 由式(5)和(6)计算得到水蒸气透过率及水蒸气透过系数。

$$WVTR = \frac{\Delta m}{t \times A}, \quad (5)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times L_p}{\Delta p}, \quad (6)$$

式中:

WVTR——水蒸气透过率,  $\text{g}/\text{m}^2$ ;

WVP——水蒸气透过系数,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ;

$L_p$ ——膜的厚度, m;

A——膜的面积,  $\text{m}^2$ ;

t——时间间隔, s;

$\Delta m/t$ ——时间内的水蒸气透过量, g;

$\Delta p$ ——膜两侧之间的水蒸气压力, Pa。

1.3.7 溶胀度测定 将膜样裁成  $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$  称重 ( $m_1$ ), 室温下浸入 100 mL 蒸馏水中, 24 h 后小心取出膜片, 用滤纸迅速吸去表面水分, 称重 ( $m_2$ ), 根据式(7)计算溶胀度 (SR)<sup>[26]</sup>。

$$SR = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%, \quad (7)$$

式中:

SR——溶胀度, %;

$m_1$ ——膜初始重量, g;

$m_2$ ——溶胀后重量, g。

1.3.8 抗菌性能测定 采用抑菌圈法和菌落总数测定法研究不同尼泊金酯浓度共混膜的抑菌效果。试验所用器具经

$121^\circ\text{C}$ , 0.1 MPa 高压灭菌后使用。

取金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 和大肠杆菌 (*E. coli*) 于  $37^\circ\text{C}$  活化 24 h 待用。将 0.1 mL  $10^6 \sim 10^7$  CFU/mL 的菌悬液均匀涂布于牛肉膏琼脂蛋白胨培养基上, 取已紫外灭菌的直径为 6 mm 膜片贴在培养基表面, 平板放置于  $37^\circ\text{C}$  的恒温培养箱中培养 24 h, 测量抑菌圈的大小 (mm)<sup>[27]</sup>。

根据 GB 4789.2—2010, 取菌悬液 (*S. aureus* 或 *E. coli*) 0.1 mL 加入 10 mL 牛肉膏蛋白胨培养基中, 将  $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$  已灭菌的膜片放入其中, 振荡培养 12 h, 稀释一定倍数后取 0.1 mL 培养液于琼脂培养基继续培养 24 h, 计算菌落总数, 并以  $\lg(\text{CFU}/\text{mL})$  记录。

#### 1.4 数据分析

采用 SPSS 21.0 版统计软件对数据进行统计分析, 数据均用平均值  $\pm$  标准差表示。使用 Origin 9.0 版进行制图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

2.1.1 红外光谱分析 共混膜性能取决于各组分的性质、形态和相界面, 改善相界面和提高共混组分的相容性是赋予其高性能的关键<sup>[28]</sup>。图 1 中  $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是一 OH 和氨基中 N—H 键伸缩振动相互叠加的结果, 随着尼泊金酯浓度的增大, 该处吸收峰变宽并向低波数方向移动, 这是由于壳聚糖分子与尼泊金酯分子间强氢键作用而形成。在  $1705 \text{ cm}^{-1}$  处明显增强的 C=O 键伸缩振动吸收峰, 以及  $1272 \text{ cm}^{-1}$  处出现的 C—O—C 键反对称伸缩振动峰证明尼泊金酯与壳聚糖形成化学键作用, 二者具有一定的相容性。 $1550 \text{ cm}^{-1}$  和  $1400 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰与氨基中 N—H 键的弯曲振动以及—OH 平面弯曲有关, 吸收峰逐渐变宽, 可认为受氢键强烈作用所导致。由此可知, 尼泊金酯与壳聚糖分子良好的结合, 对提高共混膜的综合性能有所促进。

2.1.2 扫描电镜分析 在 1 万倍的 SEM 下观察壳聚糖膜及共混膜发现表面均出现裂纹, 其为光束长时间照射膜表面所致, 不进行对比讨论。图 2 为空白壳聚糖膜, 该膜表面平整均一, 结构致密。图 3 为壳聚糖/尼泊金酯共混膜, 其中吐温 80 的加入使得非水溶性的尼泊金酯分散更加均匀, 但同时膜表面出现细小颗粒和乳滴状结构, 并随尼泊金酯含量的增加而增加。从电镜扫描结果来看, 尼泊金酯浓度为 5%

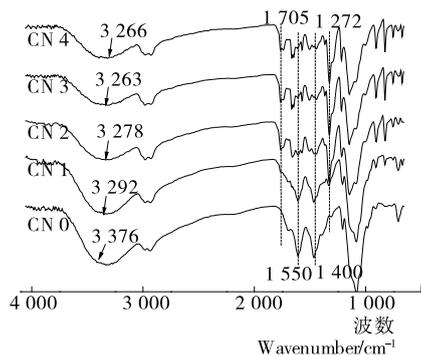


图 1 壳聚糖膜及壳聚糖/尼泊金酯共混膜的红外光谱图  
Figure 1 FTIR spectra of chitosan and chitosan/paraben composite films

和25%(WT)时共混膜表面结构相对平整,微小空洞增加了共混膜的柔韧性,使其机械性能略有提高。

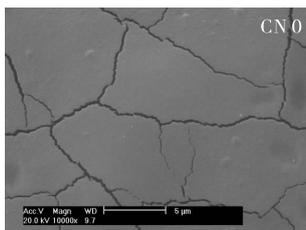


图2 壳聚糖膜的扫描电镜图

Figure 2 SEM image of chitosan film (×10 000)

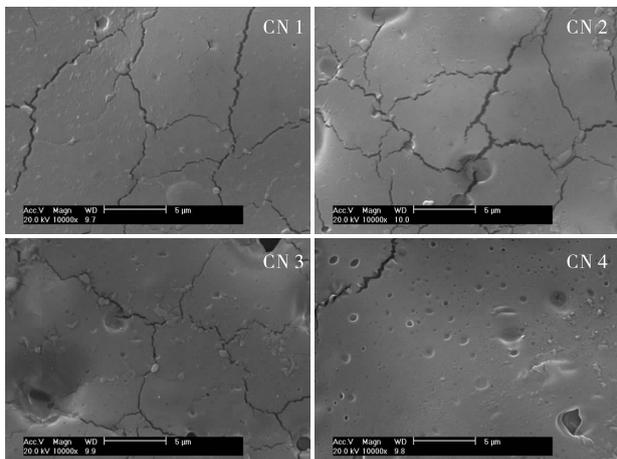


图3 壳聚糖/尼泊金酯共混膜的扫描电镜图

Figure 3 SEM image of chitosan/paraben composite films (×10 000)

表1 壳聚糖膜及壳聚糖/尼泊金酯共混膜的厚度、不透明度和颜色分析<sup>†</sup>

Table 1 Thickness, opacity, color analysis of chitosan and chitosan/paraben composite films (n=6)

样品名称	厚度/mm	不透明度	$\Delta L^*$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E^*$
CN 0	0.048±0.007	0.61±0.11	-4.92±0.82	-0.95±-0.15	+6.63±1.21	8.34±1.29
CN 1	0.055±0.003	0.78±0.41	-5.71±0.87	-0.85±0.26	+8.89±2.63	10.64±2.63
CN 2	0.067±0.001	2.22±0.58	-6.14±1.20	-0.63±0.30	+11.23±2.62	12.83±2.83
CN 3	0.056±0.003	5.75±0.86	-6.97±1.61	-0.40±0.22	+14.71±2.96	16.28±3.35
CN 4	0.060±0.005	8.89±1.84	-6.44±0.52	-0.52±0.07	+14.49±1.32	15.87±1.40

<sup>†</sup> 根据 CIE1976L\* a\* b\* 色度空间理论<sup>[22]</sup>,  $\Delta a$  为正表示红色,为负表示绿色;  $\Delta b$  为正表示黄色,为负表示蓝色;  $\Delta L^*$  为正表示明,为负表示暗。

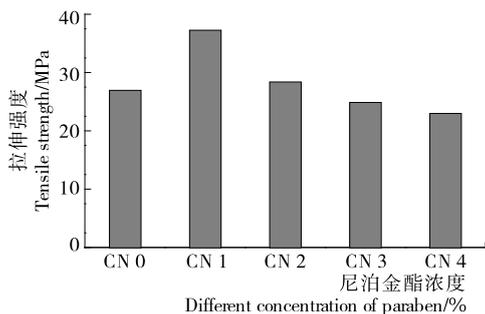


图4 壳聚糖膜及壳聚糖/尼泊金酯共混膜的拉伸强度图

Figure 4 Tensile strength of chitosan film and chitosan/paraben composite films

## 2.2 厚度、透光性和色度分析

分析表1中膜的厚度可知,尼泊金酯浓度对共混膜的厚度影响并不明显( $P>0.05$ )。

由表1中薄膜的不透明度值可看出,与纯壳聚糖膜相比较,壳聚糖/尼泊金酯共混膜的不透明度随尼泊金酯浓度增大而增大,其透光率呈明显下降趋势( $P<0.05$ )。

随着尼泊金酯浓度的增加共混膜颜色明显偏暗黄色( $P<0.05$ ),且色差感强烈( $\Delta E^*>6$ )。

综合而言,尼泊金酯浓度为5%和25%(WT)时共混膜的透明度和色差良好,且5%(WT)浓度共混膜的视觉感受最为舒适,与普通薄膜接近。

## 2.3 共混膜的力学性能分析

尼泊金酯添加量对共混膜的力学性能影响从拉伸强度和断裂伸长率两个指标进行分析。由图4可知,随着尼泊金酯浓度的增大,共混膜的抗拉强度表现出先增大后减小的趋势,尼泊金酯浓度为5%(WT)时,抗拉强度达到最高37.0 MPa。结合共混膜的红外光谱图可知,尼泊金酯与壳聚糖分子间形成氢键,可在一定范围内提高膜的性能。当尼泊金酯与吐温含量继续增加时,通过扫描电镜的图像可看到共混膜中出现乳滴状不平整结构,降低了共混膜的拉伸强度。

由图5可知,共混膜的断裂伸长率较纯壳聚糖膜呈先升高后降低的趋势。低浓度尼泊金酯的加入使共混膜更加柔软和富有弹性,尼泊金酯浓度为25%(WT)共混膜的断裂伸长率高出纯壳聚糖膜15%。共混膜中尼泊金酯浓度超过50%(WT)时,其断裂伸长率较纯壳聚糖膜明显降低( $P<0.05$ ),最终降低至纯壳聚糖膜的50%。

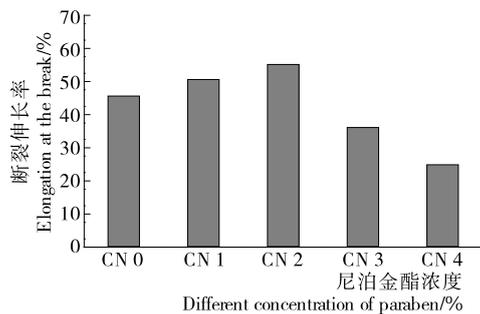


图5 壳聚糖膜及壳聚糖/尼泊金酯共混膜的断裂伸长率图

Figure 5 Elongation at the break of chitosan film and chitosan/paraben composite films

通过力学性能分析,得到尼泊金酯浓度为 5% 和 25% (WT)时,共混膜的拉伸强度和断裂伸长率较好。

#### 2.4 水蒸气透过率与溶胀性分析

对食品包装材料而言,高水蒸气阻隔性的材料对食品的保鲜效果起着重要作用。尼泊金酯添加量对共混膜水蒸气透过系数的影响见图 6。由图 6 可知,随着尼泊金酯浓度增大,水蒸气透过系数呈先降低后升高的趋势。其中尼泊金酯浓度为 5% (WT)时,水蒸气透过率最低,比纯壳聚糖膜的水蒸气透过系数降低了 12%。低浓度尼泊金酯的加入对共混膜表面结构无明显影响,且尼泊金酯为疏水性物质,因此其水蒸气透过率有所下降。由于尼泊金酯和吐温 80 浓度的增大共混膜表面出现微小乳滴,疏松了膜的表面结构,这在一定程度上增大了水蒸气透过系数,导致共混膜的水蒸气阻隔性随之降低。

由此考虑,尼泊金酯浓度为 5% (WT)时,共混膜阻隔水蒸气的效果最好。

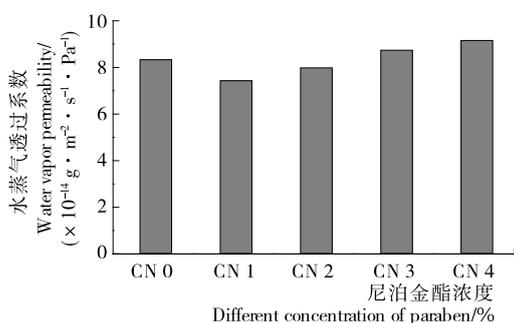


图 6 壳聚糖膜及壳聚糖/尼泊金酯共混膜的水蒸气透过率图

Figure 6 Water vapor permeability of chitosan film and chitosan/paraben composite films

溶胀度可以反映共混膜的亲疏水性。由图 7 可知,随尼泊金酯浓度的增加,共混膜中疏水基团不断增多,使得共混膜的溶胀度呈下降趋势,当尼泊金酯浓度高于 50% (WT)时,其溶胀度与纯壳聚糖膜相比显著降低( $P < 0.05$ )。因此,尼泊金酯浓度在 5% ~ 25% (WT)范围内溶胀度较好,符合后续试验研究标准。

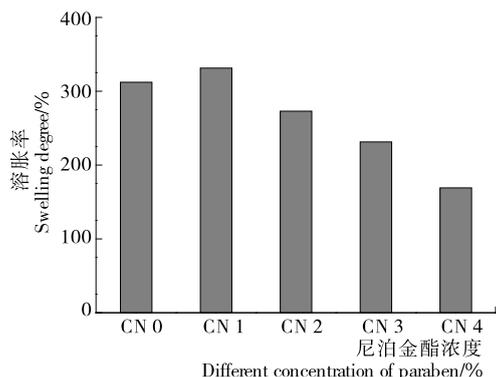


图 7 壳聚糖膜及壳聚糖/尼泊金酯共混膜的溶胀率图

Figure 7 Swelling degree of chitosan film and chitosan/paraben composite films

#### 2.5 抑菌性能

尼泊金酯的抑菌机理与苯酚类似,通过破坏微生物的细胞膜,使细胞内蛋白质变性,并抑制微生物细胞的呼吸酶系和电子传递酶的活性<sup>[29]</sup>。表 2 显示了尼泊金酯浓度变化对共混膜抑菌效果的影响。由表 2 可知,共混膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌都具有一定的抑菌活性,且对金黄色葡萄球菌的抑制效果更为突出。观察两种试受菌的抑菌圈直径和菌落总数可发现,尼泊金酯浓度为 5% 和 25% (WT)时已使得共混膜具有明显的抑菌性,随着尼泊金酯浓度的继续增大,抑菌效果无明显增强。

从抑菌效果来考虑,共混膜中尼泊金酯浓度在 5% 和 25% (WT)时抑菌圈直径达到 10.2 mm 和 8.5 mm,抑菌效果优良。

表 2 壳聚糖膜及壳聚糖/尼泊金酯共混膜的抑菌性能<sup>†</sup>

Table 2 Antibacterial activity of chitosan film and chitosan/paraben composite films ( $n=3$ )

样品名称	抑菌圈/mm		菌落总数/(lg CFU · mL <sup>-1</sup> )	
	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌
CN 0	6.2 ± 0.3 <sup>b</sup>	6.2 ± 0.3 <sup>c</sup>	7.0 ± 0.6 <sup>a</sup>	8.0 ± 0.6 <sup>a</sup>
CN 1	9.7 ± 1.5 <sup>a</sup>	7.7 ± 0.3 <sup>b</sup>	7.0 ± 0.6 <sup>a</sup>	8.0 ± 0.6 <sup>a</sup>
CN 2	10.2 ± 0.8 <sup>a</sup>	8.3 ± 0.6 <sup>ab</sup>	5.0 ± 0.6 <sup>b</sup>	6.0 ± 0.6 <sup>b</sup>
CN 3	10.3 ± 2.5 <sup>a</sup>	8.5 ± 0.5 <sup>a</sup>	5.0 ± 0.6 <sup>b</sup>	6.0 ± 0.6 <sup>b</sup>
CN 4	10.8 ± 0.8 <sup>a</sup>	8.0 ± 0.0 <sup>ab</sup>	4.0 ± 0.0 <sup>b</sup>	6.0 ± 1.0 <sup>b</sup>

<sup>†</sup> 同列中,a,b,c 表示差异的显著性,ab 表示与 a,b 均无显著性差异。

### 3 结论

壳聚糖/尼泊金酯共混膜相较于纯壳聚糖膜而言,结构和性能有着不同的变化。随着尼泊金酯浓度的增加,共混膜透明性明显降低,颜色偏暗黄。低浓度尼泊金酯的共混膜,由于分子间氢键的作用,膜的力学性能有所提高,其拉伸强度最高可达 37.0 MPa,断裂伸长率最大可达到 55%。通过结构表征以及尼泊金酯的疏水性特征可得,低浓度尼泊金酯的共混膜水蒸气透过率较低,阻隔性能优于纯壳聚糖膜和高浓度尼泊金酯共混膜。由抑菌试验发现,共混膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均具有一定的抑菌作用,且对金黄色葡萄球菌的抑制作用更明显。

综合而言,尼泊金酯浓度为 5% 和 25% (WT)时,共混膜各项性能较为优良,可作为共混膜的优化结果进行后续抗菌剂迁移规律的研究,并进一步探讨其抗菌机理。

#### 参考文献

- [1] López O V, Giannuzzi L, Zaritzky N E, et al. Potassium sorbate controlled release from corn starch films[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2013, 33 (3):1 583-1 591.
- [2] Gemili S, Yemencioğlu A, Altunkaya S A. Development of cellulose acetate based antimicrobial food packaging materials for controlled release of lysozyme[J]. Journal of Food Engineering,

2009, 90(4): 453-462.

[3] Sánchez-González L, Cháfer M, González-Martínez C, et al. Study of the release of limonene present in chitosan films enriched with bergamot oil in food simulants[J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 105(1): 138-143.

[4] Hu Chang-ying, Chen Mo, Wang Zhi-wei. Release of thymol, cinnamaldehyde and vanillin from soy protein isolate films into olive oil[J]. *Packaging Technology & Science*, 2012, 25(2): 97-106.

[5] Rodriguez F, Sepulveda H M, Bruna J, et al. Development of cellulose eco-nanocomposites with antimicrobial properties oriented for food packaging[J]. *Packaging Technology & Science*, 2013, 26(3): 149-160.

[6] Jipa I M, Stoica-Guzun A, Stroescu M. Controlled release of sorbic acid from bacterial cellulose based mono and multilayer antimicrobial films[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2012, 47(2): 400-406.

[7] Pintado C M B S, Ferreira M A S S, Sousa I. Control of pathogenic and spoilage microorganisms from cheese surface by whey protein films containing malic acid, nisin and natamycin[C]// 4th European Symposium of IAFP. [S. l.]: *Food Control*, 2008: 240-246.

[8] Ramos S L, Santos A C, Leão M V, et al. Antimicrobial activity of edible coatings prepared from whey protein isolate and formulated with various antimicrobial agents[J]. *International Dairy Journal*, 2012, 25(2): 132-141.

[9] Rocha M D, Loiko M R, Tondo E C, et al. Physical, mechanical and antimicrobial properties of Argentine anchovy (*Engraulis anchoita*) protein films incorporated with organic acids[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 37(2): 213-220.

[10] 李学红. 环糊精在抗菌食品包装中的基础应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007: 55-67.

[11] 屠洁, 刘冠卉, 李前龙, 等. 壳聚糖-甘油-丝素共混膜的制备及性能研究[J]. *食品与机械*, 2010, 26(6): 34-36.

[12] Singh T P, Chatli M K, Sahoo J. Development of chitosan based edible films: process optimization using response surface methodology[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2014, 52(5): 2 530-2 543.

[13] 李崇高, 黄建初, 薛海波, 等. 改性葡甘聚糖/壳聚糖共混膜在甜玉米保鲜中的应用[J]. *食品与机械*, 2013, 29(3): 202-205.

[14] Sangsuwan J, Rattanapanone N, Pongsirikul I. Development of active chitosan films incorporating potassium sorbate or vanillin

to extend the shelf life of butter cake[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2014, 50(2): 323-330.

[15] Hosseini M H, Razavi S H, Mousavi M A. Antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oils[J]. *Journal of Food Processing & Preservation*, 2010, 33(6): 727-743.

[16] 王竹天, 宋凤英, 高鹤娟. 食品中对羟基苯甲酸乙酯, 丙酯含量分析方法[J]. *中国食品卫生杂志*, 1989(2): 27-29.

[17] 王金龙. 对羟基苯甲酸丁酯的安全性及其应用瓶颈[J]. *现代食品科技*, 2009, 25(8): 960-963.

[18] 邹玉萍, 夏文水. 尼泊金酯对蒸煮袋熟鱼防腐保藏[J]. *食品与生物技术学报*, 2009, 28(2): 167-171.

[19] 林忠洋, 马万里, 齐迹, 等. 对羟基苯甲酸酯类防腐剂的人体暴露[J]. *化学进展*, 2015(5): 614-622.

[20] 刘慧, 徐诚, 刘倩, 等. 对羟基苯甲酸酯类内分泌干扰效应的研究进展[J]. *卫生研究*, 2016(1): 155-158.

[21] Yu Wen-xi, Wang Zhi-wei, Hu Chang-ying, et al. Properties of low methoxyl pectin-carboxymethyl cellulose based on montmorillonite nanocomposite films[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2014, 49(12): 2 592-2 601.

[22] ASTM. ASTM D1003-2011 Standard test method for haze and luminous transmittance of transparent plastics[S]. Philadelphia, PA: In annual book of ASTM standards, 2011.

[23] 钟宇. 葛根淀粉基可食性包装膜物化与抗菌性能的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012: 57-96.

[24] ASTM. ASTM D882-02 Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting[S]. Philadelphia, PA: In Annual Book of ASTM Standards, 2002.

[25] Hernandez-Munoz P. Mechanical and water barrier properties of glutenin films influenced by storage time 60[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 52(1): 79-83.

[26] 王亚珍, 谢晶, 李立, 等. 壳寡糖对壳聚糖-明胶-壳寡糖三元复合膜的性能影响研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(8): 134-137.

[27] 张智宏, 程春生, 覃宇悦, 等. 壳聚糖/柠檬草精油复合膜的制备及性能研究[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(9): 150-153.

[28] 鲍文毅, 徐晨, 宋飞, 等. 纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J]. *高分子学报*, 2015(1): 49-56.

[29] 陈国安, 杨凯, 彭昌亚, 等. 新型食品防腐剂——尼泊金酯[J]. *中国调味品*, 2003(3): 31-36.

(上接第130页)

参考文献

[1] 姚星伟, 李素文, 王洲, 等. 我国水果萝卜品种类型及产业发展对策[J]. *中国蔬菜*, 2007(8): 42-44.

[2] 张平, 李志文, 王莉, 等. 基于穿刺测试的沙窝萝卜质构特性分析[J]. *食品研究与开发*, 2012, 33(10): 196-199.

[3] 赵肖肖, 王丹, 马越, 等. 温度及包装材料对干辣椒贮藏期间品质的影响[J]. *食品与机械*, 2013, 29(5): 182-184.

[4] 何萌, 王丹, 马越, 等. 不同包装材料对鲜切马铃薯贮藏品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(12): 316-319.

[5] 郜海燕, 陈杭君, 穆宏磊, 等. 生鲜食品包装材料研究进展[J]. *中国食品学报*, 2015, 15(10): 1-7.

[6] 陈志锋, 潘健伟, 储晓刚, 等. 塑料食品包装材料中有毒有害化学残留物及分析方法[J]. *食品与机械*, 2006, 22(2): 3-7.

[7] 李家政, 毕大鹏. 膜包装对鸭梨贮藏品质的影响[J]. *果树学报*,

2010, 27(1): 57-62.

[8] 李家政, 毕大鹏. 不同保鲜膜包装对蜜柚冷藏效果和货架品质的影响[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(1): 315-315.

[9] 范妹含, 王艳颖, 刘鸿靖, 等. 鲜切萝卜在贮藏过程中营养成分变化的研究[J]. *现代园艺*, 2013(1): 11-13.

[10] 谭帼馨. 蔬菜和肉类亚硝酸盐的测定研究及其在贮藏中的变化[D]. 广州: 广东工业大学, 2001: 38-39.

[11] 李寿田, 周健民, 朱世东, 等. 萝卜贮藏期间木质素、纤维素和可溶性糖含量变化及其与糠心的关系[J]. *安徽农业大学学报*, 2001, 28(3): 255-258.

[12] 马丽, 乔勇进, 张娜娜, 等. 不同贮藏温度及薄膜包装对采后金针菇品质的影响[J]. *上海农业学报*, 2015, 31(2): 40-44.

[13] 张洪渊, 万海青. 生物化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 159-163.