

罗爱国, 庆祎帆, 胡变芳, 等. 纳米二氧化硅改性藻多糖与壳聚糖复合膜的性能研究 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 243-250. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080137

LUO Aiguo, QING Yifan, HU Bianfang, et al. Properties of Nano-silica Modified *Spirulina platensis* Polysaccharide and Chitosan Composite Film[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(9): 243-250. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080137

· 包装与机械 ·

纳米二氧化硅改性藻多糖与壳聚糖 复合膜的性能研究

罗爱国¹, 庆祎帆^{1,*}, 胡变芳^{1,*}, 赵红梅¹, 田艳花², 杨兆艳², 郝建伟¹, 时晓丽¹, 杨博雯¹

(1. 晋中学院生物科学与技术系, 山西晋中 030619;

2. 山西药科职业学院食品工程系, 山西太原 030031)

摘要: 为开发具有良好性能的藻多糖-壳聚糖复合膜 (PSP/CH-film), 本研究将纳米 SiO₂ 与 PSP/CH-film 进一步复合, 制备成纳米 SiO₂ 改性藻多糖-壳聚糖复合膜 (SiO₂/PSP/CH-film), 研究不同质量含量和不同粒子直径的纳米 SiO₂ 对 SiO₂/PSP/CH-film 的结构、物理性能、机械性能、抑菌性和生物降解能力的影响。结果表明: 纳米 SiO₂、壳聚糖及藻多糖有很好的相容性, SiO₂/PSP/CH-film 表面光滑平整。添加质量含量为 0.05%~0.15%, 粒径为 30 nm 的纳米 SiO₂ 可以改善 SiO₂/PSP/CH-film 的抗拉强度和抑菌性, 增大了膜厚度、溶胀度及不透明度, 但延缓了其生物降解性, 降低了断裂伸长率。当纳米 SiO₂ 质量含量为 0.1%, 粒径尺寸为 30 nm 时, SiO₂/PSP/CH-film 展现出优良的抑菌性和抗拉强度, 对延长食品货架期和提高膜的耐用性有良好效果。当纳米 SiO₂ 质量含量一定, 添加粒径为 500 nm 的纳米 SiO₂ 时, 仅有断裂伸长率随着粒径的增大而增高。可见, 纳米 SiO₂ 作为良好的改性材料能够很好地分散在藻多糖复合膜共混体系中, 增强其网状结构, 提高复合膜的综合性能。

关键词: 纳米 SiO₂, 螺旋藻多糖, 复合膜, 物理性能, 机械性能, 生物降解性

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)09-0243-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080137



本文网刊:

Properties of Nano-silica Modified *Spirulina platensis* Polysaccharide and Chitosan Composite Film

LUO Aiguo¹, QING Yifan^{1,*}, HU Bianfang^{1,*}, ZHAO Hongmei¹, TIAN Yanhua², YANG Zhaoyan²,
HAO Jianwei¹, SHI Xiaoli¹, YANG Bowen¹

(1. Department of Biological Science and Technology, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China;

2. Department of Food Engineering, Shanxi Pharmaceutical College, Taiyuan 030031, China)

Abstract: To develop the polysaccharides from *Spirulina platensis*-chitosan composite film (PSP/CH-film) with good performance, nano-SiO₂ modified SiO₂/polysaccharides from *Spirulina platensis*-chitosan composite film (SiO₂/PSP/CH-film) was developed. The effect of different mass concentrations and different particle diameters of nano-SiO₂ on the structure, physical properties, mechanical properties, bacteriologists and biodegradability of SiO₂/PSP/CH-film were explored. The results showed that: Nano-SiO₂ had good compatibility with chitosan and polysaccharides from *Spirulina platensis*, and the surface of SiO₂/PSP/CH-film was smooth and flat. The addition of nano-SiO₂ with a mass concentration of 0.05%~0.15% and the particle size of 30 nm improved the tensile strength and antibacterial properties of SiO₂/PSP/CH-film, increased the thickness, swelling degree and opacity, but it delayed the biodegradability and decreased the elongation

收稿日期: 2021-08-12 +并列第一作者

基金项目: 2020 年度山西省高等学校科技创新项目 (2020L0589); 山西省科技厅应用基础研究计划面上自然科学基金项目 (201901D111302); 山西省省筹资金回国留学人员科研资助项目 (2020-146) 资助。

作者简介: 罗爱国 (1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 植物活性成分开发及利用, E-mail: lag@jzxy.edu.cn。

庆祎帆 (1998-), 女, 本科, 研究方向: 生物基食品包装材料开发, E-mail: qingyifan2020@163.com。

* 通信作者: 胡变芳 (1979-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 植物资源开发及利用, E-mail: 83661494@qq.com。

at break. When the mass concentration of nano-SiO₂ was 0.1% and the particle size was 30 nm, the SiO₂/PSP/CH-film exhibited excellent antibacterial properties and tensile strength, which was beneficial to prolong the shelf life of food and improving the actual durability of the film. When the mass concentration of nano-SiO₂ was constant and nano-SiO₂ with a particle size of 500 nm was added, only the elongation at break increased with the increase of the particle size. Therefore, nano-SiO₂, as a good modified material, could be well dispersed in the blending system of PSP/CH-film, improved network structure and comprehensive performance of the composite film.

Key words: nano-SiO₂; *Spirulina platensis* polysaccharide; composite film; physical properties; mechanical properties; biodegradability

食品包装膜在食品的运输、贮藏中扮演着极其重要的角色,为人们的生活带来了极大的便利。现如今,在食品包装领域,大多是以石化为原料制成的聚乙烯,聚氯乙烯等作为食品包装膜,这类产品因其价格低廉、轻便美观而得到广泛应用。但是,利用这些材料制备的食品包装膜不仅会消耗石油资源,而且其中含有的害物质,会使人体致癌,同时,在使用后不易被降解,也会造成白色污染。因此,随着人们对食品安全、低碳生活、保护环境的关注度日益重视,利用可再生资源开发安全、可生物降解的包装材料是当前研究热点^[1]。研究者们发现,以纤维素及衍生物、多糖、脂质、蛋白质等可再生资源为原料制成的绿色可食性膜具有生物可降解性,废弃后也可被土壤微生物分解,解决了包装废弃物的污染问题^[2-3]。壳聚糖(Chitosan, CH)作为可再生生物资源,是虾、蟹、昆虫等节肢动物外壳的重要组成部分甲壳素的脱乙酰产物^[4],其来源丰富、成本低廉、可生物降解、无毒害和具有可再生性,目前已被广泛应用于食品添加剂、医药、饲料、环保、化妆品等多个领域^[5-6]。石彬等^[7]研究了不同壳聚糖复合膜和不同剂量辐照保鲜技术对贵长猕猴桃的保鲜效果,发现壳聚糖复合膜在短期内保鲜效果较好。但纯壳聚糖膜因机械性能、阻光性及抑菌性等问题,大大限制了其作为食品包装材料的广泛应用^[8]。目前,研究领域主要通过复合活性材料、改性剂等,开发性能优良的复合膜,以拓宽食品包装材料壳聚糖膜的应用。

钝顶螺旋藻(*Spirulina platensis*)属于蓝藻门螺旋藻属,其中,富含丰富的藻蓝蛋白、多糖等活性物质,同时具有易培养、成本低、占地面积小、生长速度快等优势,因此可以实现大规模工业化养殖^[9-11]。钝顶螺旋藻多糖(polysaccharides from *Spirulina platensis*, PSP)具有抗肿瘤、抗氧化等多种生物活性,所以将PSP与CH等活性物质共混可赋予复合膜更优的性能,例如:抗菌性和保鲜性等^[12-13]。Tavassolik等^[14]研究发现食用薄膜可在水果周围形成保护层,发挥其抗氧化、抗菌的作用,使其避免水分流失、组织软化和微生物污染。孙彦峰等^[15]发现绿球藻多糖提取和壳聚糖-绿球藻多糖复合膜有良好的阻湿性、抗氧化性和保鲜性,再一次印证了藻多糖与壳聚糖复合可赋予复合膜更佳的性能。

然而,目前关于可食性多糖类膜的研究基本集

中在简单的材料组合、共混和配比上,并且存在机械性能较弱、耐候性较差等缺陷。因此,深入研究基材的改性,拓宽可食性膜研究与应用的重要性不容忽视。当前可增强复合物理化性质的改性材料种类繁多,而其中颇受欢迎的便是被称为“环境友好型材料”的纳米二氧化硅(SiO₂)。纳米SiO₂具有较大的比表面积、力学强度和耐老化性,表面因含有大量的活性硅羟基,所以其广泛应用于涂料、塑料、包装材料、橡胶中的改性粘结剂^[16-17]。对无机纳米粒子通过涂覆、包覆和吸附等方法进行表面改性,将其添入其它材料中可以增强复合材料的理化性能^[18-20]。基于纳米改性的保鲜膜技术在杨梅、马蹄和鲜切荸荠中已经得到研究证明,改性膜材料也可展现出强CO₂阻隔、抗菌、低透氧等有利于食品保鲜的许多性质^[21-22]。

基于此,本研究以期利用SiO₂改善藻多糖-壳聚糖复合膜的理化性质,探究不同质量含量、粒子直径的纳米SiO₂对改性复合膜各性能的影响,旨在开发性能优异的复合包装膜,提高复合膜的耐用性,为包装领域提供环保型复合新材料。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

钝顶螺旋藻多糖(PSP, 含量≥98%) 西安优硕生物科技有限公司;壳聚糖(CH, 脱乙酰度:90%) 山东陆海蓝圣生物科技有限公司;30、50、500 nm粒径的纳米SiO₂粉末 上海麦克林生化有限公司;大肠杆菌(ATCC 25922) 中国普通微生物菌种保藏管理中心;牛肉膏蛋白胨(成分含量≥99%) 北京鸿润宝顺科技有限公司;其他试剂均为分析纯;所用水为超纯水。

UV-1100 紫外/可见分光光度计 上海美析仪器有限公司;91531 螺旋测微仪 世达工具(上海)有限公司;UTM2502 电子万能试验机 深圳三思纵横科技股份有限公司;WQF-510A 傅里叶变换红外吸收光谱仪 上海精学科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 螺旋藻多糖-壳聚糖复合膜(PSP/CH-film)的制备 复合膜的制备按照 Ubonrat 等^[23]的方法,并做部分修改。壳聚糖溶液:100 mL 1%的乙酸溶液以60℃,1200 r/min 水浴磁力搅拌30 min 溶解2 g

壳聚糖和 1 g 甘油。藻多糖溶液 5 g/L; 100 mL 60 ℃ 的蒸馏水溶解 5 g 螺旋藻多糖并在热水浴中持续搅拌, 将此溶液进行抽滤后贮存于试剂瓶中备用, 每次使用时取 1 mL 并用超纯水将其稀释至 10 mL。藻多糖-壳聚糖复合溶液: 以 0.2 g 明矾加入 10 mL 藻多糖液和 90 mL 壳聚糖液的共混液并持续水浴搅拌至均匀, 然后置于超声波清洗机除气泡。PSP/CH-film 制备: 分别取 45 mL 上述壳聚糖溶液、藻多糖-壳聚糖溶液缓慢倒入 15 cm×7.5 cm 玻璃成膜模具, 水平放置, 60 ℃ 水浴干燥 2.5 h 得到成膜, 制备成壳聚糖膜(CH-film)、螺旋藻多糖-壳聚糖复合膜(PSP/CH-film)。揭膜后将其置于 5 ℃ 冰箱中, 平衡 48 h, 测定膜的各项性能指标。

1.2.2 纳米二氧化硅改性藻多糖-壳聚糖复合膜(SiO₂/PSP/CH-film)的制备 以 1.2.1 中藻多糖-壳聚糖复合液为基体, 向其中加入整体混合液的不同质量含量和粒径的纳米 SiO₂, 以 40 ℃, 800 r/min 磁力搅拌 30 min。将改性复合膜液定量 45 mL 趁热倒在已预热的 15 cm×7.5 cm 自制玻璃成膜模具上, 水平置于 60 ℃ 水浴锅上干燥 2.5 h 得到成膜。揭膜后将其置于 5 ℃ 冰箱中, 平衡 48 h, 测定膜的各项性能指标。在考察 SiO₂ 质量含量对复合膜性能影响时, 采用粒径为 30 nm, 质量含量分别为 0.05%、0.1% 及 0.15%; 在考察 SiO₂ 粒径大小对复合膜性能影响时, 采用质量含量为 0.1%, 粒径大小分别为 30、50 及 500 nm。

1.2.3 PSP/CH-film 与 SiO₂/PSP/CH-film 的红外光谱扫描 将 PSP/CH-film 与 0.1% 的 30 nm SiO₂/PSP/CH-film 样品裁剪为适宜大小, 平铺于傅立叶变换红外光谱仪样品架上, 进行扫描模式与透射模式的分析。扫描波数, 500~4000 cm⁻¹; 扫描次数, 8 次; 分辨率, 2 cm⁻¹。

1.2.4 PSP/CH-film 与 SiO₂/PSP/CH-film 的物理性能测定

1.2.4.1 膜的厚度、密度测定 采用孙彦峰等^[15]的方法。选择平整、均质、干燥、大小相同的复合膜和改性膜各 3 个, 取各膜四角及中心 5 个点分别测厚度, 取均值。将各膜切割为 2 cm×2 cm 的大小, 电子天平称重, 计算各膜的密度见公式:

$$\rho = \frac{m}{s \times d}$$

式中: ρ 为密度, g/cm³; m 为样品膜的质量, g; s 为样品膜的面积, cm²; d 为样品膜的厚度, cm。

1.2.4.2 膜的不透明度测定 采用 Park 等^[24]的方法并做修改。取平整、均质的 PSP/CH-film 与 SiO₂/PSP/CH-film 各 3 个, 将膜裁剪成 4.5 cm×0.8 cm 的条状, 使其垂直紧贴比色皿内壁且不留气泡。选定不贴膜的比色皿为空白对照。紫外/可见分光光度计设定波长为 600 nm。计算各膜的不透明度见公式:

$$O = \frac{\text{Abs}_{600}}{d}$$

式中: O 为不透明度, μm^{-1} ; Abs_{600} 为 600 nm 处膜的吸光值; d 为膜的厚度, μm 。

1.2.4.3 膜的吸水性能测定 采用 Pornpimon 等^[25]的方法并稍作修改。将 PSP/CH-film 与 SiO₂/PSP/CH-film 切割为 2 cm×2 cm 的 4 个正方块。放入 85 ℃ 电热恒温鼓风干燥箱使其恒重 w_i , 接下来放置于超纯水中室温 30 min。滤纸擦去表面水分, 分别放于电子天平上称重取平均值 w_f 。计算各膜的溶胀度见公式:

$$SI = \frac{w_f - w_i}{w_i} \times 100$$

式中: SI 为溶胀度, %; w_i 为膜吸水前的质量, g; w_f 为膜吸水后的质量, g。

1.2.5 PSP/CH-film 与 SiO₂/PSP/CH-film 的机械性能测定 采用 GB/T1040.3-2006《塑料拉伸性能的测定第 3 部分: 薄膜和薄片的条件》方法对各膜的机械性能进行测定^[26]。测定前将复合膜置于冰箱中平衡 2 d, 裁剪膜为 1 cm×15 cm 的条状, 用电子万能试验机测定膜的抗拉强度、断裂伸长率, 膜样品测定重复 3 次, 记录膜断裂时的最大长度与最大拉力。设定电子万能试验机参数: 原始标距 100 mm, 试验速度 50 mm/min。计算拉伸强度与断裂伸长率公式分别如下:

$$TS = \frac{F_{\max}}{bd} \times 100$$

式中: TS 为抗拉强度, MPa; $F_{\max}$ 为膜断裂时的最大拉力, N; b 为膜的宽度, cm; d 为膜的厚度, cm。

$$EB = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

式中: EB 为断裂伸长率, %; L 为膜断裂时的最大长度, cm; L_0 为膜的初始长度, cm。

1.2.6 PSP/CH-film 与 SiO₂/PSP/CH-film 的生物降解性能测定 选择均质干燥的 PSP/CH-film 与 SiO₂/PSP/CH-film 分别切割为 3 cm×3 cm 正方块, 放置于 85 ℃ 电热恒温鼓风干燥机使其恒重, 记为 m_0 。选择草坪等距离挖坑, 各膜分别埋入土中, 并做好标记。分别在第 3、6、9 d 挖出各膜观察降解情况, 第 10 d 时全部取出并小心用水冲洗灰土, 再次将各膜放入 85 ℃ 电热恒温鼓风干燥箱使其恒重 m 。计算各膜的失重率见公式:

$$W = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100$$

式中: W 为失重率, %; m_0 为各膜土埋前的质量, g; m 为各膜土埋降解后的质量, g。

1.2.7 PSP/CH-film 与 SiO₂/PSP/CH-film 的抑菌性能测定 复合膜的抑菌活性测定方法参考陈桂芸等^[27]的方法并稍作修改。将融化良好的牛肉膏蛋白胨培养基倒入培养皿并冷却到凝固, 加入 0.1 mL

10倍稀释法制备的大肠杆菌(*Escherichia coli*)菌悬液,均匀涂布并制平板。裁剪各膜的直径为0.8 cm并紧贴于平板中央,倒置于37℃的培养箱中24 h。根据抑菌圈直径大小判断抑菌效果。

1.3 数据处理

所有试验做三组重复,数据用Mean±SE形式,分析处理采用DPS 9.01进行Duncan's新复极差法方差分析, $P<0.05$,有显著性差异。作图采用Microsoft Office 2016。

2 结果与分析

2.1 外观结构观察

如图1所示,壳聚糖膜呈现无色透明状;PSP/CH-film由于有藻多糖的加入,藻多糖去色不够完全,所以导致其呈现淡绿色状;在PSP/CH-film基础上添加质量含量为0.1%、粒径为30 nm的SiO₂,制备出的SiO₂/PSP/CH-film呈现较透明的灰绿色状,外观上与PSP/CH-film无明显差异。各类膜质地均匀,质感柔软光滑。

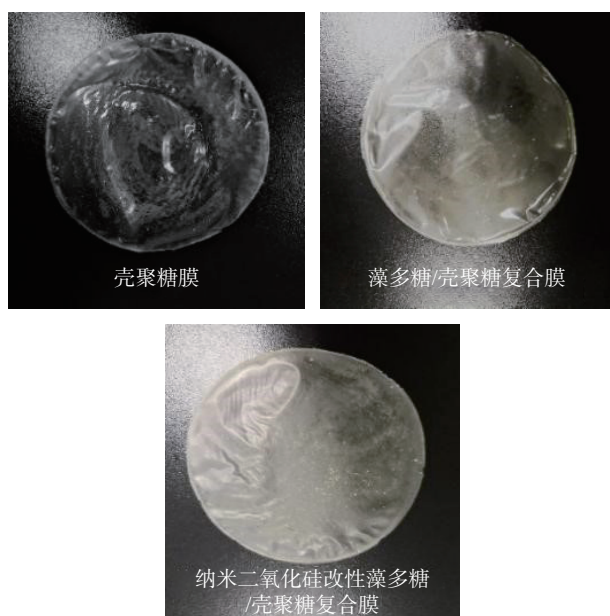


图1 CH-film、PSP/CH-film、SiO₂/PSP/CH-film的外观

Fig.1 Appearance of CH-film, PSP/CH-film and SiO₂/PSP/CH-film

2.2 傅里叶红外光谱分析

傅里叶红外光谱分析可以反映高分子聚合物之间的相容性及各组分的特征基团间相互作用^[28]。PSP/CH-film与质量含量为0.1%的30 nm粒径的SiO₂制备的SiO₂/PSP/CH-film傅里叶红外光谱分析如图2所示。PSP/CH-film在3500~3700 cm⁻¹处有着强吸收峰,这是由于藻多糖中-OH与壳聚糖中-NH₂相互作用,缔合成氢键^[29]。随着SiO₂的加入, SiO₂/PSP/CH-film在此处也有较强的吸收峰,这说明SiO₂的游离-OH与PSP/CH-film中游离-OH结合成氢键,两者具有较好的相容性^[30]。1723.61 cm⁻¹的吸收峰是羧基的伸缩振动峰, PSP/CH-film与

SiO₂/PSP/CH-film在2251.49 cm⁻¹和1723.61 cm⁻¹两处的峰值强度几乎相同,且无新吸收峰出现,吸收峰归因于藻多糖和壳聚糖在聚集状态下的晶体结构。表明SiO₂/PSP/CH-film复合过程中形成一定的氢键,各基团间有良好的相容性和协同性。

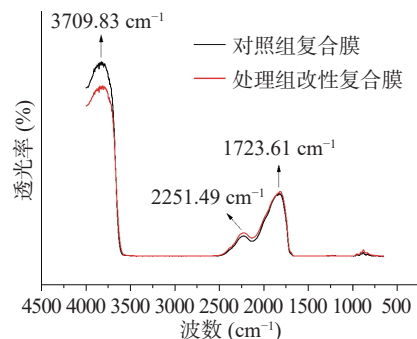


图2 PSP/CH-film与SiO₂/PSP/CH-film的红外分析图谱
Fig.2 IR of PSP/CH-film and SiO₂/PSP/CH-film

2.3 SiO₂添加量对复合膜性能的影响

2.3.1 SiO₂添加量对复合膜物理性能的影响 由表1可以看出,改性剂纳米粒子30 nm SiO₂的添加对改性膜的厚度、密度、不透明度、溶胀度有显著影响($P<0.05$)。这可能是由于小粒径的SiO₂可以更均匀分散于藻多糖和壳聚糖基质的网络结构中,填补了分子之间的间隙,使膜的结构更为紧密,并且小粒径分子更易团聚,从而导致改性膜的厚度增加^[31]。同时SiO₂添加量达到阈值后,部分SiO₂已不能继续与壳聚糖和藻多糖相容形成致密网状结构,独立分散在各分子间,使得膜变得蓬松。由于膜的厚度的增加,膜的体积增大,所以密度随SiO₂的增加而减少。此外,改性膜的厚度增大,降低了可见光的透过率,并且SiO₂自身呈白色,所以SiO₂的添入使得SiO₂/PSP/CH-film颜色逐渐灰化,最终导致透明度逐渐降低。由于纳米SiO₂表面存在较多的活性硅基团,具有良好的亲水性,同时,可能由于纳米SiO₂与壳聚糖和藻多糖之间形成分子间氢键,破坏原有分子间的定向结构,导致水分子更易进入膜中,并且SiO₂中的羟基可以使

表1 不同纳米SiO₂添加量对复合膜厚度、密度、不透明度和溶胀度的影响

Table 1 The effect of different nano-SiO₂ additions on the thickness, density, opacity and swelling degree of the composite films

样品	厚度(μm)	密度(g/cm ³)	不透明度(μm ⁻¹)	溶胀度(%)
PSP/CH-film	250±29 ^c	4.85±0.108 ^a	4.21±0.070 ^c	365.53±8.467 ^d
0.05%的30 nm SiO ₂ /PSP/CH-film	410±31 ^b	3.46±0.164 ^b	4.27±0.086 ^c	2195.89±20.897 ^b
0.1%的30 nm SiO ₂ /PSP/CH-film	567±27 ^a	3.00±0.162 ^b	6.00±0.102 ^b	2714.15±47.410 ^a
0.15%的30 nm SiO ₂ /PSP/CH-film	610±6 ^a	2.90±0.224 ^b	9.98±0.434 ^a	2015.97±23.005 ^c

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$); 表2~表5同。

得复合膜的吸水率增加^[32],促进了膜的溶胀。但过量的 SiO₂ 与藻多糖和壳聚糖结合不完全,分子间氢键减少,独立的纳米 SiO₂ 具有强疏水性,所以当纳米 SiO₂ 添加量为 0.15% 时溶胀度下降。

2.3.2 SiO₂ 添加量对复合膜机械性能的影响 复合膜的机械性能主要包括抗拉强度和断裂伸长率,良好的机械性能有助于抵抗流动过程中的压力,延长膜的使用期^[33]。其中,抗拉强度反映了膜的力学强度,而断裂伸长率是反映膜的柔韧性^[34]。从表 2 可以看出,当 SiO₂ 添加量为 0.1% 时, SiO₂/PSP/CH-film 的抗拉强度最高。随着 SiO₂ 的添加量持续增加到 0.15% 时,抗拉强度下降到了 6.3 MPa,但是仍高于对照组。Rhim 等^[35] 的研究也证明,通过纳米粘土的改性作用提升了壳聚糖薄膜的抗拉强度和阻隔性能。SiO₂/PSP/CH-film 的抗拉强度显著提高,表明改性膜中纳米 SiO₂ 颗粒表面高活性硅羟基与藻多糖和壳聚糖的羧基形成氢键,增强了分子间相互作用,三者在水浴中不断搅拌溶解,加速藻多糖-壳聚糖与纳米 SiO₂ 颗粒的分子间的聚合作用,使得分子链相互交织形成彼此强有力的网络结构,提高了膜的力学性能,进而达到改善膜机械性能的目的。膜的力学性能主要是由分子力来决定的,所以即使密度减小,但是抗拉强度在增大。但当添加量过大时, SiO₂ 团聚率升高,导致共混液分散不均匀,进而导致改性复合膜的拉伸强度下降。同时,随着纳米 SiO₂ 含量的增加, SiO₂/PSP/CH-film 的断裂伸长率下降,此结果与 Tang 等^[36] 采用纳米 SiO₂ 对淀粉/聚乙烯醇共混膜性能的研究结果一致,可能是由于改性复合膜中的网络结构在外力作用下分子延展性弱,从而导致改性膜的断裂伸长率下降。

表 2 不同纳米 SiO₂ 添加量对复合膜机械性能的影响
Table 2 The effect of different nano-SiO₂ additions on the mechanical properties of composite films

样品	抗拉强度(MPa)	断裂伸长率(%)
PSP/CH-film	5.64±1.04 ^d	12.37±4.73 ^a
0.05%的30 nm SiO ₂ /PSP/CH-film	5.70±0.73 ^c	5.34±1.25 ^b
0.1%的30 nm SiO ₂ /PSP/CH-film	7.65±0.52 ^a	2.78±0.22 ^c
0.15%的30 nm SiO ₂ /PSP/CH-film	6.30±0.15 ^b	3.82±1.01 ^c

2.3.3 SiO₂ 添加量对复合膜生物降解性能和抑菌性能的影响 SiO₂/PSP/CH-film 的生物降解性能和抑菌性结果如表 3 所示,由表中可以看出, SiO₂/PSP/CH-film 的失重率显著小于 PSP/CH-film 的失重率($P<0.05$)。并且随着 SiO₂ 添加量的增加, SiO₂/PSP/CH-film 的失重率逐渐降低。这表明纳米 SiO₂ 可以减缓薄膜的生物降解性,纳米 SiO₂ 作为一种无机刚性纳米材料,其自身性能稳定且耐老化性强,此外,添加纳米 SiO₂ 增加了藻多糖和壳聚糖之间的混溶性和相容性,并可以形成致密网状结构,从而降低了微生物的渗透速度。此结果与 Yao 等^[30] 和 Tang 等^[36] 对 SiO₂

表 3 不同纳米 SiO₂ 添加量对复合膜失重率、抑菌性的影响

样品	失重率(%)	抑菌直径(cm)
PSP/CH-film	78.21±1.49 ^a	1.61±0.06 ^a
0.05%的30 nm SiO ₂ /PSP/CH-film	69.42±0.55 ^b	1.65±0.07 ^a
0.1%的30 nm SiO ₂ /PSP/CH-film	63.63±1.31 ^c	1.70±0.03 ^a
0.15%的30 nm SiO ₂ /PSP/CH-film	59.39±0.70 ^d	1.90±0.13 ^a

改性膜的研究结果相一致。

食品的腐败变质主要是因为微生物的繁殖所导致的,所以衡量膜的抑菌性能是极其重要的^[37]。由表 3 可知, SiO₂/PSP/CH-film 的抑菌圈直径随着纳米 SiO₂ 添加量的增加而增大,即表明抑菌活性在增强,与 PSP/CH-film 有差异但并不显著($P>0.05$)。因为壳聚糖分子结构中的氨基基团可通过静电力粘附在细胞膜上,使壳聚糖对细菌外膜产生干扰从而起到抑菌作用,并且藻多糖也有较好的抗氧化性,因此,壳聚糖和藻多糖在膜中起到了主要的抑菌作用, SiO₂/PSP/CH-film 与 PSP/CH-film 均有良好的抑菌性。此外, SiO₂ 的添加可能进一步破坏了细菌外膜^[38-39],使细菌的 DNA 和脂质等遭到氧自由基的攻击,导致细菌死亡^[40]。所以 SiO₂/PSP/CH-film 的抑菌性略优于 PSP/CH-film。

2.4 粒径对复合膜性能的影响

2.4.1 粒径对复合膜物理性能的影响 为进一步研究在添加相同质量含量的前提下,不同粒径的纳米 SiO₂ 对 PSP/CH-film 改性的影响。选择质量含量为 0.1%,但粒子直径分别为 50 和 500 nm 的纳米 SiO₂ 粉末制备的改性复合膜,进而与 30 nm 改性膜比较物理性能和机械性能。不同粒径的纳米 SiO₂ 复合膜各物理性能如表 4 所示。由表 4 可知,随着纳米 SiO₂ 粒径尺寸的增大, SiO₂/PSP/CH-film 的厚度、密度、和溶胀度随之降低,但是不透明度与纳米 SiO₂ 粒径大小呈正相关关系。由于小颗粒容易团聚^[41],且小颗粒更容易分散在壳聚糖基质结构中形成致密网络结构,所以小粒径的改性膜密度较大。同时,随着纳米 SiO₂ 粒径的增大粒子表面由比较粗糙逐渐变为形状规整的球形且比表面积下降^[42],因此, SiO₂/PSP/CH-film 的厚度随纳米 SiO₂ 粒径尺寸的增大而减小。改性膜的不透明度呈现出显著的升高趋势($P<$

表 4 不同粒径纳米 SiO₂ 对复合膜物理性能的影响

Table 4 The effect of nano-SiO₂ with different particle size on the physical properties of composite films

样品	厚度(μm)	密度(g/cm ³)	溶胀度(%)	不透明度(μm ⁻¹)
30 nm 的SiO ₂ /PSP/CH-film	567±27 ^a	3.46±0.16 ^a	2714.15±47.41 ^a	5.99±0.10 ^c
50 nm 的SiO ₂ /PSP/CH-film	570±12 ^a	3.10±0.24 ^a	2103.32±36.97 ^b	11.83±0.30 ^b
500 nm 的SiO ₂ /PSP/CH-film	460±32 ^b	1.02±0.16 ^b	834.63±30.53 ^c	21.72±1.09 ^a

0.05),可能是由于大粒径的 SiO_2 在改性膜中逐渐形成一定的连续相,因此,对可见光的透过率逐渐下降,也从侧面反映出纳米 SiO_2 在改性膜中有较好的分散与分布程度。Rahman等^[43]认为随着粒子粒径的增大, SiO_2 表面的羟基数量虽然增加,但 SiO_2 的比表面积和表面 Si-OH 浓度下降。因此,复合薄膜的吸水率减小,所以溶胀度也随之降低。

2.4.2 粒径对复合膜机械性能、降解性能及抑菌性的影响 不同粒径纳米 SiO_2 对复合膜机械性能和失重率、抑菌性的影响见表5。由表5可以看出,随着纳米 SiO_2 粒径的增大,复合膜的抗拉强度显著降低($P<0.05$),断裂伸长率增大但变化不显著($P>0.05$)。可能是由于当纳米 SiO_2 粒子的粒径小于30 nm时,其表面的 Si-OH 主要以孤立的形式存在^[44],孤立的 Si-OH 小粒径纳米 SiO_2 容易与壳聚糖和藻多糖之间形成网络结构,并且其比表面积大,表面粗糙也可能增加了摩擦力,所以30 nm的纳米 SiO_2 复合膜抗拉强度较大。纳米 SiO_2 是一种的高刚度的粘结剂,随着粒径的增大,其表面变为形状规整的球形,柔韧度提高,所以500 nm的纳米 SiO_2 复合膜的断裂伸长率升高。当 SiO_2 粒子尺寸大于60 nm时,大部分的 Si-OH 是以主要以氢键的方式结合^[45],抗老化性能好,所以500 nm的纳米 SiO_2 复合膜失重率显著降低($P<0.05$),说明此时复合膜的降解速率降低。此外,抑菌结果表明,不同粒径(30、50、500 nm)的纳米 SiO_2 对改性膜抑菌性无显著性影响($P>0.05$)。

表5 不同粒径的纳米 SiO_2 对复合膜机械性能、失重率和抑菌性的影响

Table 5 The effect of nano- SiO_2 with different particle size on the mechanical properties, weight loss rate and antibacterial activity of composite films

样品	抗拉强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	失重率 (%)	抑菌直径 (cm)
30 nm的 SiO_2 / PSP/CH-film	7.65±0.52 ^a	2.78±0.22 ^b	63.63±1.31 ^a	1.68±0.05 ^a
50 nm的 SiO_2 / PSP/CH-film	5.63±0.40 ^b	3.96±1.43 ^{ab}	60.71±0.27 ^{ab}	1.70±0.04 ^a
500 nm的 SiO_2 / PSP/CH-film	2.40±0.37 ^c	5.30±1.68 ^a	56.01±0.90 ^b	1.71±0.08 ^a

3 结论

本文研究了纳米 SiO_2 对PSP/CH-film的影响,通过傅里叶红外光谱分析对 SiO_2 /PSP/CH-film进行表征,结果表明: SiO_2 /PSP/CH-film中 SiO_2 与壳聚糖和藻多糖间发生了氢键的相互作用,具有较好的相容性和协同作用。通过 SiO_2 的改性,可以提高 SiO_2 /PSP/CH-film的抗拉强度和抑菌性,也增加了厚度、溶胀度和不透明度,但同时也延缓了其生物降解性,降低了断裂伸长率。当纳米 SiO_2 质量含量为0.1%,粒径尺寸为30 nm时,制备的 SiO_2 /PSP/CH-film有较好的抑菌性和抗拉强度,可提高膜的实际耐用性。此外,为进一步考察不同粒子直径的纳米 SiO_2 对 SiO_2 /

PSP/CH改性复合膜的影响,发现添加粒径为500 nm的 SiO_2 /PSP/CH-film,尽管厚度变薄,但大粒径的 SiO_2 /PSP/CH-film与小粒径的 SiO_2 /PSP/CH-film相比,断裂伸长率增大。因此,优化 SiO_2 /PSP/CH-film的制备工艺,使其更充分展现优良性能的研究有待更深入的思考与探索。上述研究结果也可为 SiO_2 在可食用膜和保鲜领域的应用提供理论依据。

参考文献

- [1] 肖玮,孙智慧,刘佳,等.生物降解食品包装材料的研究进展[J].食品工业,2018,39(1):216-218. [XIAO Wei, SUN Zhihui, LIU Jia, et al. Reviewed of biodegradable food packaging materials [J]. The Food Industry, 2018, 39(1): 216-218.]
- [2] 马胜亮,刘文良,胡亮.可食性绿色包装膜的研究进展[J].包装工程,2020,41(23):90-97. [MA Shengliang, LIU Wenliang, HU Liang. Research progress on edible green packaging film [J]. Packaging Engineering, 2020, 41(23): 90-97.]
- [3] WU Si, WANG Wenqi, YAN Kun, et al. Electrochemical writing on edible polysaccharide films for intelligent food packaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 186: 236-242.
- [4] 彭勇.可食性壳聚糖活性包装膜成膜组分研究[D].上海:上海交通大学,2014. [PENG Yong. Study on the critical components of active chitosan-based edible packaging films [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2014.]
- [5] 陈红,李彩云,李侠,等.壳聚糖/微晶蜡可食性复合膜的制备、性能及结构表征[J].食品科学,2017,38(9):91-98. [CHEN Hong, LI Caiyun, LI Xia, et al. Preparation, properties and structural characterization of chitosan/microcrystalline sterol composite edible films [J]. Food Science, 2017, 38(9): 91-98.]
- [6] 刘晨霞,乔勇进,康慧芳,等.低温结合壳聚糖涂膜对夏黑葡萄贮藏品质的影响[J].上海农业学报,2021,37(2):109-115. [LIU Chenxia, QIAO Yongjin, KANG Huifang, et al. Effects of chitosan coating on the storage quality of 'Summer Black' grape during cold storage [J]. Acta Agriculturae Shanghai, 2021, 37(2): 109-115.]
- [7] 石彬,李咏富,龙明秀,等.壳聚糖复合膜与辐照保鲜技术对贵长猕猴桃保鲜效果的研究[J].中国酿造,2020,39(4):171-175. [SHI Bin, LI Yongfu, LONG Mingxiu, et al. Effect of chitosan composite film and irradiation on Guichang kiwifruit preservation [J]. China Brewing, 2020, 39(4): 171-175.]
- [8] 李莹,杨欣悦,王雪羽,等.壳聚糖基复合膜的成膜机理和特性研究进展[J/OL].食品工业科技:1-14 [2021-08-09]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021040015. [LI Ying, YANG Xinyue, WANG Xueyu, et al. Research progress on the film-forming mechanism and characteristics of chitosan-based composite membranes [J/OL]. Science and Technology of Food Industry: 1-14 [2021-08-09]. https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021040015.]
- [9] THENGODKAR R, RAVINDRA M, SIVAKAMI S. et al. Degradation of chlorpyrifos by an alkaline phosphatase from the cyanobacterium *Spirulina platensis* [J]. Biodegradation, 2010, 21(4): 637-644.
- [10] JUAREZ-OROPEZA M A, MASCHER D, TORRES-DURAN P V, et al. Effects of dietary *Spirulina* on vascular reactivity [J].

Journal of Medicinal Food, 2009, 12(1): 15–20.

[11] 何善生, 王力, 李健, 等. 螺旋藻研究进展[J]. 食品工业, 2017, 12(38): 263–268. [HE Shansheng, WANG Li, Li Jian, et al. Advances in *Spirulina* research[J]. The Food Industry, 2017, 12(38): 263–268.]

[12] 杜玲. 钝顶螺旋藻两个生态种多糖的抗菌、抗肿瘤活性及其机理的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2010. [DU Ling. Studies on the effects of polysaccharide from *Spirulina (Arthrospira) platensis* of two different ecogeographic species on antibacteria, antitumor and its mechanism[D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2010.]

[13] 赵飞艳, 敖长金, 杜玲, 等. 钝顶螺旋藻粗多糖抗氧化作用的研究[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2010(17): 14–16. [ZHAO Feiyan, AO Changjin, DU Ling, et al. The anti-oxidative effect of *Spirulina (Arthrospira) patensis* polysaccharide *in vitro*[J]. Heilongjiang Animal Science and Veterinary Medicine, 2010(17): 14–16.]

[14] TAVASSOLIK E, GAMAGE M V, DUMEE L F, et al. Edible films and coatings for shelf life extension of mango: A review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020.

[15] 孙彦峰, 罗爱国, 冯佳, 等. 壳聚糖/绿球藻多糖复合膜的制备及性能研究[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(5): 170–176. [SUN Yanfeng, LUO Aiguo, FENG Jia, et al. Preparation and properties of chitosan/*Chlorococcum* sp. GD polysaccharide composite films[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(5): 170–176.]

[16] 何淑婷, 刘宝春. 纳米二氧化硅改性及其应用研究进展[J]. 材料研究与应用, 2016, 10(2): 72–74. [HE Shuting, LIU Baochun. The research progress of modification and application of nano silica[J]. Materials Research and Application, 2016, 10(2): 72–74.]

[17] ZHENG Peng, KONG Lingxue, LI Sidong. et al. Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15): 3130–3139.

[18] 王雅妮, 丁洁, 徐赵萌, 等. 食品保鲜膜的改性及其研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(1): 1–7. [WANG Yani, DING Jie, XU Zhaomeng, et al. Modification and research progress of food preservation films[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(1): 1–7.]

[19] 罗自生, 李栋栋, 叶轻飏. 纳米二氧化硅改性 LDPE 膜对草莓生理和品质的影响[J]. 核农学报, 2014, 28(7): 1232–1239. [LUO Zisheng, LI Dongdong, YE Qingyang. Effect of nano-SiO₂ modified LDPE film on physiology and quality of strawberry[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2014, 28(7): 1232–1239.]

[20] 张丽霞, 周剑忠, 黄开红, 等. 壳聚糖添加纳米 SiO₂ 复合涂膜保鲜草莓的效果[J]. 江苏农业学报, 2010, 26(1): 152–156. [ZHANG Lixia, ZHOU Jianzhong, HUANG Kaihong, et al. Effects of the coating composite of chitosan and nano-SiO₂ on postharvest quality and physiology of strawberry[J]. Jiangsu J of Agr Sci, 2010, 26(1): 152–156.]

[21] WANGK T, PENG J, SHANGH T, et al. A combination of hot air treatment and nano-packing reduces fruit decay and maintains quality in postharvest Chinese bayberries[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(14): 2427–2432.

[22] 徐庭巧, 罗自生, 解静. 纳米 SiO₂/壳聚糖复合物对鲜切荸荠品质和生理的影响[J]. 中国食品学报, 2011, 11(4): 123–128.

[XU Tingqiao, LUO Zisheng, XIE Jing. Effects of nano-SiO₂/chitosan complex (NSCC) on the shelf life and quality of fresh-cut chinese water chestnut[J]. Journal of China Institute of Food Science and Technology, 2011, 11(4): 123–128.]

[23] UBONRAT S, WARANYA V. Improving functional properties of chitosan films as active food packaging by incorporating with propolis[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 695–702.

[24] PARK P J, JE J Y, KIM S K. Free radical scavenging activities of differently deacetylated chitosans using an ESR spectrometer[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(1): 17–22.

[25] PORNPIMON M, SAKAMON D. Effects of drying methods and conditions on release characteristics of edible chitosan films enriched with Indian gooseberry extract[J]. Food Chemistry, 2009, 118(3): 594–601.

[26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040.3-2006 塑料拉伸性能的测定第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007. [General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 1040.3-2006 Plastics-Determination of tensile properties-Part 3: Test conditions for films and sheets[S]. Beijing, China Quality and Standards Publishing & Media Co., Ltd., 2007.]

[27] 陈桂芸, 曲亮璠, 赵宇, 等. 抗菌性玉米醇溶蛋白/壳聚糖复合膜的制备与性质[J]. 食品科学, 2017, 38(15): 58–62. [CHEN Guiyun, QU Liangpan, ZHAO Yu, et al. Preparation and properties of antibacterial zein/chitosan composite film[J]. Food Science, 2017, 38(15): 58–62.]

[28] LIN H, KANG S G, DAY D E. et al. The effect of fiber annealing on the properties of an optically transparent PMMA composite[J]. Composites Science and Technology, 1994, 50(3): 367–372.

[29] XU Y X, KIM K M, HANNA M A, et al. Chitosan-starch composite film: Preparation and characterization[J]. Industrial Crops and Products, 2005, 21(2): 185–192.

[30] YAO Kunhua, CAI Jie, LIU Miao, et al. Structure and properties of starch/PVA/nano-SiO₂ hybrid films[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(4): 1784–1789.

[31] XING Yage, YANG Hua, GUO Xunlian, et al. Effect of chitosan/nano-TiO₂ composite coatings on the postharvest quality and physicochemical characteristics of mango fruits[J]. Scientia Horticulturae, 2020, 263: 109135.

[32] 贾延江, 安源程, 张燕, 等. 纳米胶体二氧化硅改性 Kapton 型聚酰亚胺薄膜的制备及性能研究[J]. 绝缘材料, 2021, 11: 100–107. [JIA Yanjiang, AN Yuancheng, ZHANG Yan, et al. Preparation and properties of Kapton-type polyimide films modified with colloidal silica fillers[J]. Insulating Materials, 2021, 11: 100–107.]

[33] 孙宛茹, 贾仕奎, 孙焱焱, 等. 多糖类可食性膜的改性与应用研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(6): 52–55. [SUN Wanru, JIA Shikui, SUN Yaoyao, et al. Progress on modification and application of polysaccharide edible film[J]. Modern Chemical Industry,

2018, 38(6): 52–55.]

[34] 吴佳. 普鲁兰壳聚糖复合可食用膜的性质研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2012. [WU Jia. Characterization of Pullulan-chitosan blend film[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.]

[35] RHIM J W, WANG Longfeng. Mechanical and water barrier properties of agar/k-carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(1): 71–81.

[36] TANG Shangwen, ZOU Peng, XIONG Hanguo, et al. Effect of nano-SiO₂ on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(3): 521–526.

[37] 李帅, 钟耕辉, 刘玉梅. 多糖类可食性膜研究进展[J]. *食品科学*, 2018, 39(3): 309–316. [LI Shuai, ZHONG Genghui, LIU Yumei. Progress in edible films prepared with polysaccharides[J]. *Food Science*, 2018, 39(3): 309–316.]

[38] QIAN Tingting, SU Haijia, Tan Tianwei. The bactericidal and mildew-proof activity of a TiO₂-chitosan composite[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 2011, 218(1): 130–136.

[39] HAJIPOUR M J, FROMM K M, ASHKARRAN A A, et al. Antibacterial properties of nanoparticles[J]. *Trends in Biotechnology*, 2012, 30(10): 499–511.

[40] PHAM T D, LEE B K. Cu doped TiO₂/GF for photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* in bioaerosols under visible light irradiation: Application and mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 296: 15–23.

[41] 冯江波, 王景平, 苑慧莹, 等. 不同粒径 PANI/SiO₂ 对环氧涂层防腐性能的影响 [J/OL]. 材料导报, 2021. DOI:10.11896/cldb.20090290. [FENG Jiangbo, WANG Jingping, YUAN Huiying, et al. Effect of PANI/SiO₂ particle size on anti-corrosion properties of epoxy coating[J/OL]. *Materials Reports*, 2021. DOI:10.11896/cldb.20090290.]

[42] 杨威, 徐本梁, 严顺洪, 等. 纳米二氧化硅粒径尺寸调控及其对表面化学修饰的影响研究 [J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(7): 2321–2325. [YANG Wei, XU Benliang, YAN Shunhong, et al. Regulation of nano SiO₂ and the effect of particle size on surface modification[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(7): 2321–2325.]

[43] RAHMAN I A, VEJAYAKUMARAN P, SIPAUT C S, et al. Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(1): 328–332.

[44] KAMIYA H, MITSUI M, TAKANO H, et al. Influence of particle diameter on surface silanol structure, hydration forces, and aggregation behavior of alkoxide-derived silica particles[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(2): 287–293.

[45] 黄静, 赵琦, 卓坚锐, 等. 交联 PVA/SiO₂ 复合膜的制备及性能 [J]. 塑料, 2010(1): 17–18, 51. [HUANG Jing, ZHAO Qi, ZHUO Jianrui, et al. Synthesis and properties of crosslinked PVA/SiO₂ composite film[J]. *Plastics*, 2010(1): 17–18, 51.]