

PBAT/PLA/姜黄素可降解包装膜的制备及其光动力抗菌保鲜性能

宋丽瑶^{1,2}, 耿树香³, 宁德鲁³, 孙秀兰^{1,2}, 盛利娜^{1,2*}

(¹江南大学食品学院 江苏无锡 214122

²国家市场监督管理总局重点实验室(食品安全风险物质甄别与防控) 北京 100176

³云南省林业和草原科学院 昆明 650201)

摘要 柑橘为在全球广泛生产的水果之一,容易腐败,采用传统的包装薄膜已不能完全阻挡其被致病致腐微生物侵袭,而且不可降解包装薄膜会对地球生态环境造成严重危害。针对上述问题,本研究利用可降解材料成功制备聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯/聚乳酸/姜黄素(PBAT/PLA/Cur)复合薄膜。结果表明,Cur 复合薄膜对指状青霉、沙门氏菌和单增李斯特菌的光动力杀菌效果达到 99%。通过扫描电镜、X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、差示扫描量热法、力学性能等测试,发现 Cur 复合薄膜具有均匀的微孔结构和优异的拉伸性能,PBAT/PLA/Cur,PBAT/PLA/0.25%Cur,PBAT/PLA/0.5%Cur 膜的平均孔径分别为(222±64),(275±83),(356±89)nm,薄膜拉伸强度可达(7.35±2.1)MPa,断裂伸长率达(333±19)%。此外,Cur 复合薄膜包裹的柑橘果实水分流失率低,接种指状青霉的柑橘覆膜后,腐败率降低 60%,货架期可延长 4 d。结论:Cur 复合薄膜可以有效保持柑橘品质,提高果实的贮藏抗性,在柑橘保鲜领域具有广阔的应用前景。

关键词 姜黄素; 包装膜; 可降解; 柑橘; 抗菌保鲜

文章编号 1009-7848(2026)01-0234-13 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2026.01.021

柑橘是全球生产最广泛的水果,分布在大约全球 140 个国家^[1-2]。国家统计局的数据显示,2022 年中国柑橘总产量达到 600.39 万 t,其果园面积为 299.58 亿 m²,占全国园林水果面积的 23.03%。新鲜农产品通常种植在开放露天环境,容易受到粪便、灌溉水、土壤和家养动物的致病微生物和腐败微生物的污染^[3]。统计数据表明,2010—2017 年,美国共发生 1 797 起食源性暴发事件,主要原因包括食物媒介和病原体,其中约 12.7%(228 起)与新鲜农产品相关^[4-5]。根据 2015 年我国的一项调查显示,1 年内由农产品引起的食源性疾病暴发案例高达 2 000 起,导致 139 人死亡^[6]。此外,柑橘贮运过程中容易受到真菌侵袭,导致腐烂变质,由此引发的总产量损失率为 30%~40%^[7]。其中,霉菌侵袭对柑橘的威胁最为严重,占采后腐烂总量的 90%^[8]。柑橘表面致病微生物和腐败微生物的防控是亟待解决的问题。

单果套袋是我国较常用的柑橘贮存方法。该方法始于我国 20 世纪 70 年代,近 50 年在全国范围内得到广泛应用^[9]。聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯等是广泛使用的套袋包装材料,具有质量轻、成本低等优点^[10-11]。然而,这些塑料在自然环境中很难降解。据估计,到 2050 年,全球将产生约 33 亿 t 塑料,其中约 120 亿 t 塑料垃圾将被丢弃在垃圾填埋场和自然环境中,对地球生态环境、食品安全和动物健康造成重大危害^[12]。

近年来,可生物降解塑料包装材料受到极大关注,可用于代替塑料制品^[13]。可生物降解聚合物可被微生物降解为二氧化碳和水,最终成为自然碳循环的一部分^[14-15]。一些常用的生物降解塑料主要包括聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(Polybutylene adipate terephthalate,PBAT)、聚乳酸(Polylactic acid,PLA)、聚己内酯、聚乙烯醇和聚乙醇酸等^[16-17]。单一物质制成的可生物降解包装材料的功能性能往往有限。目前已有对复合材料的开发和测试^[18-19]。PBAT 是一种可完全生物降解的芳香族聚合物,具有优异的抗拉强度^[20],有望成为不可生物降解聚合物包装材料的替代品。然而其熔体黏度高,结晶速度慢,限制了在工业中的应用^[21]。PBAT 通常与其它生物聚合物混合,以克服这些缺点来得到高

收稿日期: 2024-12-30

基金项目: 云南省重大科技专项计划项目(202202AE090007);
江苏省基础研究计划项目(BK20231041);中央
高校基本科研计划项目(JUSRP123046)

第一作者: 宋丽瑶,女,硕士生

通信作者: 盛利娜 E-mail: linasheng@jiangnan.edu.cn

性能复合材料。PLA 具有可生物降解性、生物相容性、高透明度、良好的机械性能、适度的防水性能等特点,被认为是适合与 PBAT 结合互补的材料^[22],在食品包装领域具有一定的发展优势。虽然 PBAT/PLA 复合薄膜具有良好的拉伸强度等机械性能^[23-25],但是抗菌性能不足限制了其在食品包装应用中的发展。通过添加合适的抗菌剂,可以提高复合薄膜的抗菌性能,从而拓宽其在食品包装等领域的应用。

姜黄素 (Curcumin, Cur) 是一种天然多酚类化合物,具有很强的抗微生物和抗氧化特性,被世界卫生组织批准为食品添加剂^[26]。美国食品和药物管理局认为 Cur 是安全的^[27]。根据《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760—2024),Cur 被列为着色剂。Cur 也是一种光敏剂,可在波长 400~475 nm 的蓝光下活化产生高毒性活性氧 (ROS),如过氧化氢、羟自由基、超氧化物和单线态氧,ROS 可以破坏细胞结构,损害亚细胞功能,引起毒性作用,并导致细胞死亡^[28]。正由于其功能特性,不少学者尝试将姜黄素与复合材料混合制

成功能性薄膜。例如,Luo 等^[29]开发了一种 Cur 壳聚糖膜,可将柑橘类水果的保质期延长 9 d 以上;Cao 等^[30]研究聚乙烯醇 Cur 薄膜,发现在正常贮存条件下,它能够有效保持收获后香蕉和苹果的品质稳定性,具有优异的抗氧化、阻隔和抗菌性能。Botalo 等^[31]也指出,Cur 的存在显著提高了薄膜的防紫外线性能,延长了苹果的保质期,显著减少了苹果的失重,更有效地保持了苹果的新鲜度。然而,关于 PBAT/PLA/Cur 复合薄膜在食品包装领域的研究还比较有限,开发具有抗菌性能的复合薄膜是一个重要的研究方向。

本研究制备 Cur 复合薄膜,采用扫描电镜、红外光谱和热分析验证其形态和结构的均匀性。通过分析其机械性能来证实薄膜的拉伸性能,通过抑菌试验来证实薄膜对致病菌的抑制效果。此外,在正常贮藏条件下,测定 7 d 内包装薄膜后柑橘的硬度、颜色和失重率,验证薄膜的阻隔性能及其对柑橘品质稳定性的影响。薄膜对柑橘的抗菌特性使用柑橘腐败率来验证,以此证实薄膜延长柑橘货架期的可行性。

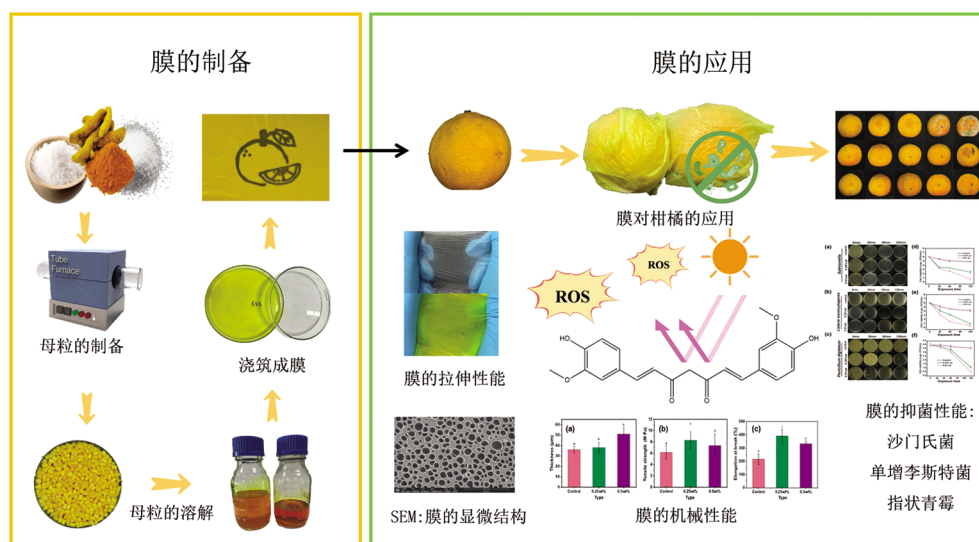


图 1 膜的制备与应用流程图

Fig.1 Films preparation and application flow chart

1 材料与方法

1.1 材料

柑橘,购自江苏省无锡市农产品市场。磷酸盐缓冲盐水(PBS)、二氯甲烷、姜黄素、PLA、PBAT,碧云天生物科技有限公司;Luria Bertani(LB)培养

基,中国医药集团化学试剂有限公司。其它所有化学品都是分析纯级。

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(FEI Scios 2 HiVac 型),美国 FEI 公司;FTIR 光谱仪 (Thermo Fisher Scien-

tific Nicolet iS20型),美国 Thermo Fisher 公司;X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE),日本 Rigaku 公司;差示扫描量热仪(DSC 2500),美国 TA 公司;接触角/表面张力测量仪(SDC 350KS),昆山晟鼎工业智能科技有限公司;双螺杆挤出机(SHJ20/46),南京杰亚挤出装备有限公司;SCM 吹膜实验机(SCM25),张家港市联江机械有限公司;双柱台式测试系统(5967X),美国英斯特朗公司;酶标仪(H1),美国伯腾仪器(BioTek)有限公司;数字千分尺,日本三丰(Mitutoyo)公司。

1.3 母粒的制备

PBAT、PLA 和 Cur 在 65 °C 下干燥得到备用材料,干燥的 PBAT、PLA 和 Cur 在双螺杆挤出机中熔化并挤压成颗粒。首先,将干燥的 PLA 和 PBAT 按 1:3 的比例放入金属容器中,分别加入 0, 2.5, 5 mg/mL 的 Cur, 混合物料倒出后,记录为空白、0.25% Cur、0.5% Cur。造粒过程中,先将上述 3 组物料分别放入料斗中,在给料机运转后,物料从料斗缓慢进入螺杆后变为熔融状态,然后,熔融物料通过双螺杆挤出,对其进行冷却、切割,得到改性空白母粒、0.25% Cur 母粒和 0.5% Cur 母粒。

1.4 膜的制备

将改性空白母粒、0.25% Cur 母粒和 0.5% Cur 母粒在 65 °C 烘箱中干燥得到备用母粒;将 4 g 干母粒溶于 100 mL 二氯甲烷中,先将混合溶液搅拌均匀,然后在室温下用磁力搅拌器搅拌一夜,最后用超声波处理混合溶液以去除气泡,将 25 mL 混合物倒入 15 cm × 30 cm 的不锈钢板上,均匀地涂在不锈钢板的整个表面,避免气泡,等溶液蒸发并形成可撕裂的薄膜后,小心地将其剥离,以获得可生物降解的包装薄膜。上述所有操作应在通风良好的地方进行,撕下膜后,可在室温常压下干燥,得到 0.25% Cur 薄膜和 0.5% Cur 薄膜。

1.5 膜的机械性能

薄膜厚度的测量采用最小分辨率为 0.001 mm 的数字千分尺。随机选择胶片的 9 个位置进行测量,采用《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)标准对薄膜的力学性能进行测试,薄膜的拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EAB)采用双柱台式测试系统 5967X 进行测试。首先,将薄膜样品切割成矩形条

(20 mm × 5 mm),并将其夹在初始距离为 10 mm 的夹具上,薄膜将以 5 mm/min 的速度进行测试,直到它破裂^[32],在室温下对每种薄膜配方进行至少 7 次拉伸试验并取平均值。

1.6 膜的水敏性分析

测量薄膜的含水量(WC)、溶解度(SD)和溶胀率(WS)。将薄膜裁剪为 2 cm × 2 cm 的大小,称量薄膜的初始质量(m_0),然后在干燥箱 105 °C 环境中干燥 24 h,最后称量质量(m_1)。然后将干燥后的膜浸入 30 mL 超纯水中 24 h(25 °C),称量质量记为 m_2 。超纯水中的膜需要在 105 °C 烘箱中再次干燥 24 h,称量质量记为 m_3 。每个处理使用 5 个样本测量含水量(WC)、溶解度(SD)和溶胀率(WS)^[33-34]。计算公式如下:

$$WC(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

$$SD(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 \quad (2)$$

$$WS(\%) = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100 \quad (3)$$

1.7 膜的表征

通过扫描电子显微镜(SEM)观察 Cur 薄膜的表面形貌和横截面,可以了解薄膜的微观结构和形态特征,使用 FTIR 光谱仪在 4 000~400 cm^{-1} 的光谱范围内获得 Cur 薄膜的 FTIR 光谱,通过分析吸收峰,可以确定 Cur 薄膜中的化学成分和结构,采用 X 射线衍射仪(XRD)在 5°~50° 的衍射角度范围内获得衍射峰来了解 Cur 薄膜的晶体结构和相组成,通过同步热分析仪获得的 DSC 曲线来分析 Cur 薄膜的热稳定性和热特性信息。接触角/表面张力测量仪用于测量样品的表面疏水性,通过座滴法测试膜的水接触角,可以评估 Cur 薄膜的表面润湿性,测量方法是将膜固定在玻璃载玻片上,用微注射器将水滴置于样品表面,并在不同时间间隔捕捉液滴的数字图像,这些图像可以用来测量和计算水接触角(WCA)值,通常需要在薄膜的随机位置测量 5 次以获得准确的平均值。

1.8 膜的抗菌活性测定

采用活菌落计数法测定 Cur 薄膜对食源性致病菌单增李斯特菌(*Listeria monocytogenes*)和沙门氏菌(*Salmonella Typhimurium*)的抗菌活性。首先,在无茵环境下将菌株接种到 LB 肉汤中,在摇床

上 37 ℃ 孵育过夜, 得到目标菌液 ($10^8 \sim 10^9$ CFU/mL)^[35]。将膜切成 1 cm × 1 cm 大小的样品, 在膜上滴入 50 μL 稀释菌液 ($10^5 \sim 10^6$ CFU/mL), 分别光照 0, 30, 60, 120 min, 再用 PBS 将膜上的菌液洗掉, 稀释涂板, 观察菌落计数。本试验的对照组为不添加 Cur 的 PBAT/PLA 薄膜。

类似的方法也用于指状青霉, 培养 4~5 d 后, 收获指状青霉孢子, 稀释至 10^4 CFU/mL, 将细菌溶液滴在薄膜上进行光照射, 然后涂板计数, 其它操作步骤和细菌一致, 对照组为不添加 Cur 的 PBAT/PLA 薄膜。

1.9 膜对柑橘的保鲜抗菌性能研究

1.9.1 膜对柑橘的保鲜作用 柑橘失重率的测定: 记录当天柑橘的初始质量, 每隔 48 h 再次测量 1 次, 损失率计算公式如下^[36]: 损失率 (%) = (初始质量 - 贮存期质量) / 初始质量 × 100。柑橘显色指数 (CI) 的测定, 首先使用色度计 “CIE Lab” 系统校准白色校准板的中心, 校正后, 测量柑橘赤道部分的 L^* 、 a^* 和 b^* 值^[37]。柑橘的硬度测量: 在柑橘的赤道处均匀地切下 3 个 1 cm × 1 cm 长的块 (不损伤果肉), 用硬度计将合适的压头均匀垂直压入柑橘中, 当压力头到达刻度线 (10 mm) 时读数。每个柑橘测量 3 次, 取平均值^[29]。

1.9.2 膜对柑橘的抗菌作用 将柑橘用蒸馏水洗净后自然晾干, 划出直径为 1.5 cm 的圆, 将稀释后的沙门氏菌和单增李斯特菌液 (1×10^5 CFU/mL) 点滴到圆圈里, 静置 4 h, 再分别用空白薄膜、Cur 薄膜将柑橘包裹后, 用可见光照射 120 min, 再将圆圈部分的橘皮切割下来用 PBS 洗脱涂板, 观察菌落数量。

将柑橘用蒸馏水洗净后自然晾干, 用无菌手术刀在果实赤道处等距离划 2 个 (3 mm × 3 mm) “十” 字伤口, 每个伤口分别接种浓度为 1×10^5 CFU/mL 指状青霉, 接种后静置 4 h, 将柑橘分别用空白薄膜、Cur 薄膜包裹后, 用可见光照射 120 min, 将柑橘放置在环境温度为 (25 ± 2) ℃, 湿度为 85%~90% 的环境下贮藏, 每组 10 个果实, 重复 3 次, 每天测定柑橘的腐烂率。

1.10 统计分析

所有数据采用 SPSS Statistics 26 (IBM, New York) 进行统计分析, 采用单因素方差分析 (ANO

VA), 随后采用邓肯检验进行事后多重比较。若 $P < 0.05$, 认为差异有统计学意义^[38]。

2 结果与分析

2.1 膜的机械性能分析

从图 2 可以看出, 纯 PBAT/PLA 薄膜和 0.25% Cur 薄膜的厚度保持在 (36 ± 3) μm 左右, 而 0.5% Cur 薄膜有轻微增厚, 说明低浓度 Cur 的加入对膜的密度没有显著影响。添加 Cur 后, PP 膜的拉伸强度显著提高 ($P < 0.05$), 说明复合膜具有更高的强度, 复合膜可以通过氢键增加膜组分之间的附着力, 从而增加破膜所需的力^[39]。然而, 添加较高浓度 Cur 的膜的断裂伸长率略有下降 ($P < 0.05$), 表明 Cur 的刚性通常会降低分子迁移率和膜的柔韧性^[40]。

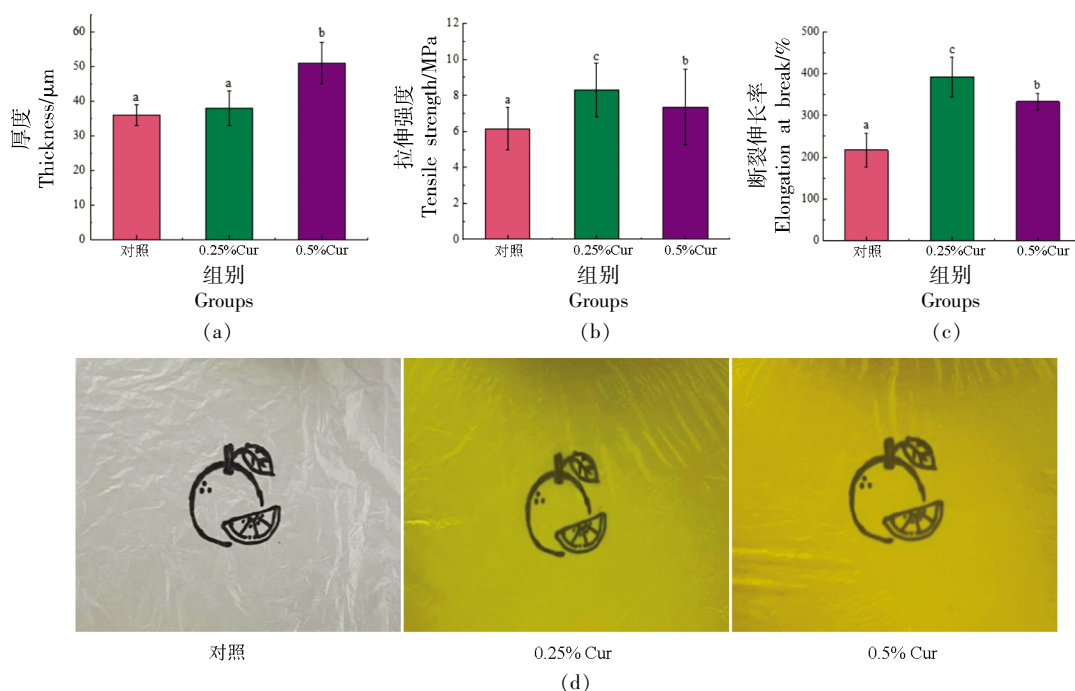
2.2 膜的水敏性分析

从表 1 可以看出, 添加 Cur 显著改变了薄膜的含水量 ($P < 0.05$), 先前的研究指出, 由于 Cur 的疏水性, 用 Cur 增强复合膜可以降低含水量^[41-42], 这种现象可能是由于离子增强后, 形成了致密的膜网, 阻碍了一些亲水性基团与水分子的接触, 削弱了 Cur 薄膜的捕水能力。Cur 膜的水溶性低于对照组的膜, 表明膜的耐水性有所提高, 添加 Cur 后薄膜的水溶性降低是由于 Cur 的疏水性, Cur 可以提高膜基质的凝聚力, 并作为物理屏障阻止水分子进入膜^[43]。含有 Cur 的薄膜含有许多羟基, 使其很容易与更多的水结合, 导致高度膨胀。0.5% Cur 薄膜的溶胀率最高, 而对照组薄膜的溶胀率最低, 添加 Cur 显著提高了薄膜的溶胀率。薄膜在水中的溶解度和溶胀率反映了薄膜在高水分环境下的完整性, 低水溶性和轻度溶胀是薄膜应用的基本要求。

2.3 膜的微观形貌

图 3a 为薄膜表面的 SEM 图像, 添加 Cur 填料使薄膜表面更加均匀, 增大了孔隙直径, 有可能是因为 Cur 的填充效应, 与薄膜基质之间的分子交联和界面相互作用^[44]。在对照组的膜和 Cur 膜中都是柔韧透明且表面均匀光滑的, 无明显缺陷, SEM 结果表明, Cur 可以均匀分散在薄膜基体中^[45]。

薄膜截面的 SEM 图像如图 3b 所示, SEM 图像显示, 添加 Cur 的薄膜表面微观结构中出现了



注:不同字母代表不同组别具有显著差异($P<0.05$)。

图2 膜的厚度(a)、拉伸性能(b)、伸长断裂率(c)和代表性照片(d)

Fig.2 Thickness of film (a), tensile properties (b), elongation break rate (c), and representative photos (d)

表1 薄膜的含水量、溶解度及膨胀度

Table 1 Water content, solubility, and expansion of the films

类别	含水量/%	溶解度/%	溶胀率/%
对照	3.02 ± 0.10^a	1.72 ± 0.17^a	13.92 ± 0.13^{ab}
0.25% Cur	2.93 ± 0.19^a	1.27 ± 0.14^b	14.31 ± 0.35^b
0.50% Cur	1.27 ± 0.04^b	1.15 ± 0.07^b	18.81 ± 0.57^a

注:不同字母代表每一列不同组别具有显著差异($P<0.05$)。

明显的孔隙,这是由于薄膜表面存在 Cur 晶体所致,原因是其用量增加,与 PBAT/PLA 的相容性降低,并且由于其疏水性而聚集^[46]。对照组的膜和 Cur 膜的横截面图像伴有一些气泡,这可能与脱气操作时间短有关^[47]。

利用 Nano Measurer 软件对 SEM 图像中 Cur 薄膜和空白膜的粒径进行测量,如图 3c 所示,空白膜的粒径主要分布在 1~2 μm 之间,0.5% Cur 薄膜的粒径略大于 0.25% Cur 薄膜,分别在 2~3 μm 和 3~4 μm 之间,这证实了膜中相当大比例的微孔空间被 Cur 占据^[48]。

2.4 膜的 FTIR 和 XRD 分析

图 4a 为膜的 FTIR 谱图,PBAT/PLA 薄膜在

2 946 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 O—H 拉伸振动和 C—H 拉伸振动^[49]。在对照组薄膜的光谱中,1 715 cm^{-1} 为 C=O 拉伸振动峰,723 cm^{-1} 为 $-(\text{CH}_2)_4$ 振动峰,仅当 1 条链上有 4 个或 4 个以上 CH_2 基团时才存在,C—O 键的拉伸振动在 1 300~1 050 cm^{-1} 处产生峰值,在 1 253 cm^{-1} 处的特征峰对应芳烃 C—O 的拉伸振动^[46]。—CH—不对称拉伸振动的吸收峰在 2 946 cm^{-1} ,—CH(CH_3)面内弯曲振动的吸收峰在 1 451 cm^{-1} ^[50]。通过观察光谱,发现加入活性物质后,光谱上只有细微的差异,这应该是因为活性物质只与材料物理混合,既没有形成新的官能团,也没有形成新的物质,对薄膜的红外光谱几乎没有影响。

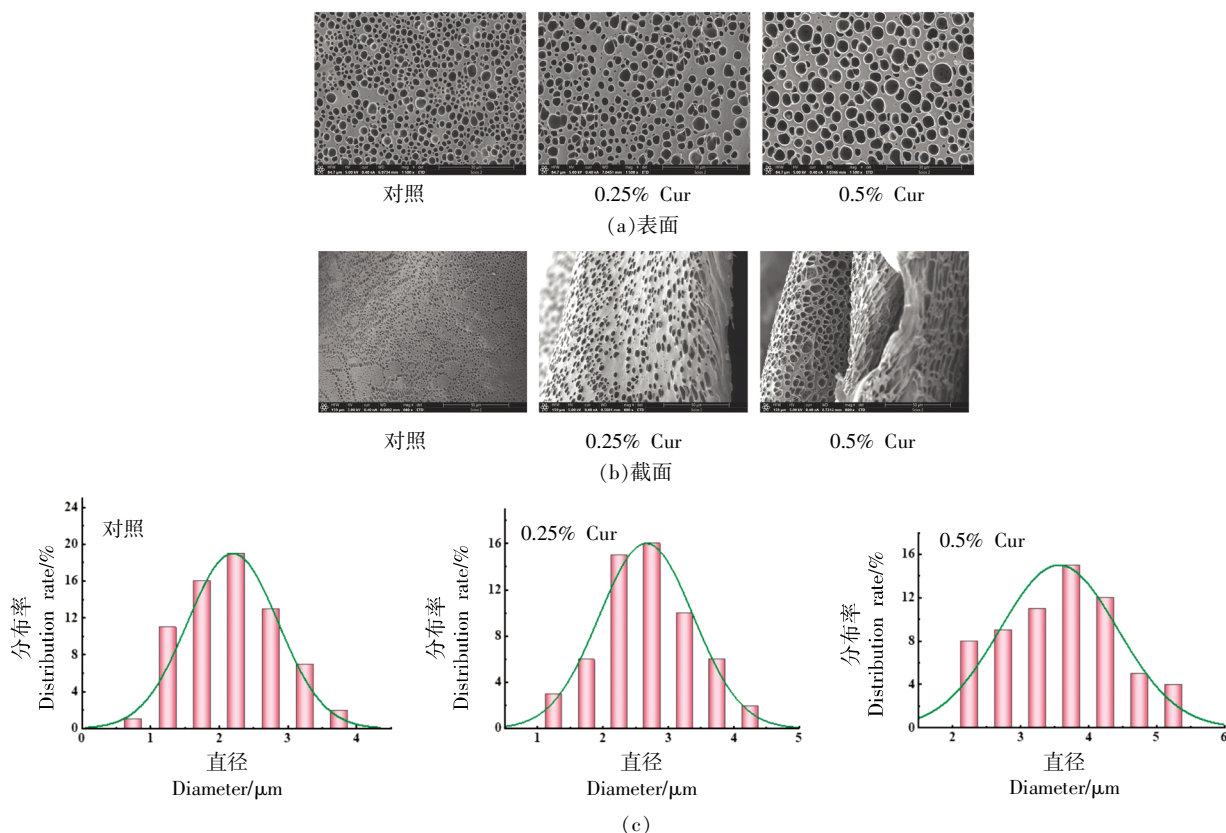


图 3 膜的扫描电镜图(a,b)与 Cur 直径分布图(c)

Fig.3 SEM images of films (a, b) and Cur diameter distribution diagram (c)

图 4b 为膜的 XRD 谱图,薄膜在 $2\theta = 23.2^\circ$ 附近有 1 个尖锐的衍射峰,为 PLA 特征峰,加入 Cur 的薄膜在 $2\theta = 17.6^\circ$ 处出现了 Cur 特征峰^[46],与 0.25% Cur 膜和 0.5% Cur 膜相比,对照组薄膜的

峰值强度略高,说明其结晶性能更好。在 $2\theta = 20.4^\circ$ 处出现了 PBAT 的晶体结构特征峰,0.25% Cur 薄膜的衍射峰强度在 $2\theta = 20.4^\circ$ 处最低,这可能是由于在该 Cur 浓度下 PLA 和 PBAT 结晶所致^[51]。

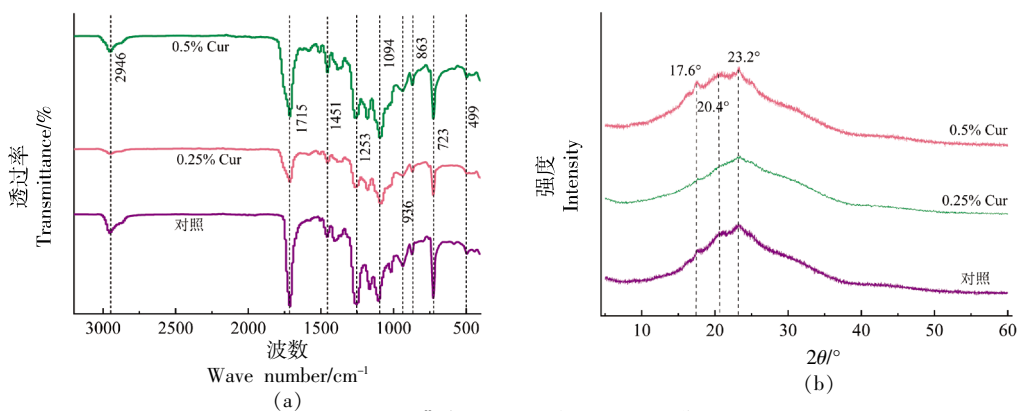


图 4 膜的 FTIR(a)与 XRD(b)谱图

Fig.4 FTIR (a) and XRD (b) spectrum patterns of films

2.5 膜的 DSC 和 WCA 分析

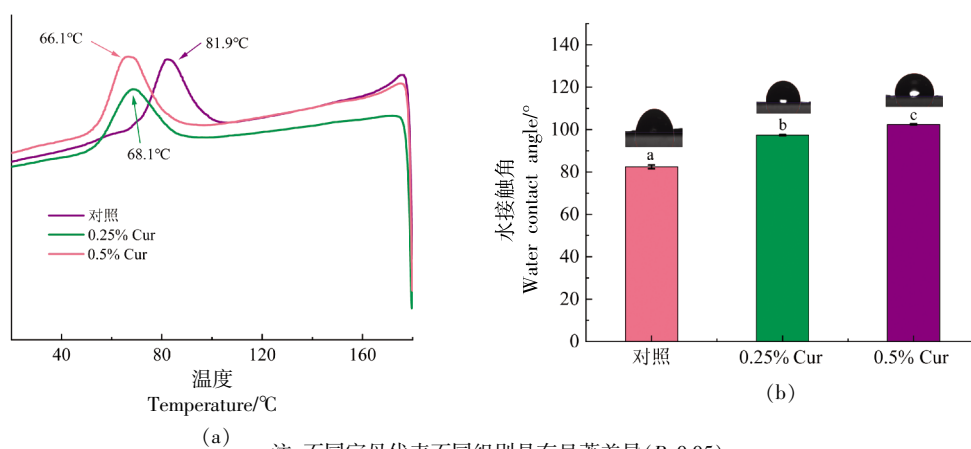
DSC 分析如图 5a 所示,对照组薄膜的熔化温

度略高于 0.25% Cur 膜和 0.5% Cur 膜,峰值走向一致,表明组分的相容性和薄膜的均匀性^[52]。复合

膜的热峰在增加 Cur 后转移到较低的温度,而随着 Cur 含量从 0.25% 增加到 0.5%,膜的玻璃化转变温度和熔化温度没有显著差异,这可归因于聚合物链的流动性和链间自由体积的增加^[53]。另一方面,复合膜热稳定性参数的变化可能是由于组分之间不相容导致聚合物基体中形成弱网络^[46]。此外,含 Cur 薄膜的热峰值降低可能是由于组分之间形成了氢键,氢键的形成会使薄膜热峰的温度降到更低。

采用水接触角测量方法分析膜的耐水性,结果如图 5b 所示,WCA 低于 65°的薄膜通常被认为

是亲水的,对照膜的 WCA 为 $(82.41 \pm 0.88)^\circ$,而 0.25% Cur 膜和 0.5% Cur 膜的 WCA 分别为 $(97.36 \pm 0.33)^\circ$ 和 $(102.45 \pm 0.32)^\circ$ 。添加 Cur 可显著提高膜的疏水性,这可以通过 Cur 的羟基与 PBAT/PLA 材料的极性基团之间的相互作用来解释,导致极性基团朝向膜的内部结构^[54]。随着 Cur 含量的增加,复合膜表面的接触角增大,表明 Cur 进一步增强了复合膜的疏水性,复合膜的表面亲水性/疏水性取决于所使用的生物聚合物和填料^[55]。



注:不同字母代表不同组别具有显著差异($P < 0.05$)。

图 5 膜的 DSC(a)与 WCA(b)值

Fig.5 DSC (a) and WCA (b) of films

2.6 膜的抗菌作用

结果表明,该膜对食源性致病菌沙门氏菌和单增李斯特菌有显著的抑制作用,通过菌落数量的换算得出细菌浓度下降了 $3.5 \lg(\text{CFU/mL})$,

抑制效果达 99.9%,如图 6 所示,加入 Cur 后,Cur 膜的抗菌活性明显高于相应的对照膜,而 0.5% Cur 膜表现出更显著的抗菌活性,这主要是由于 Cur 具有较强的抗菌作用,可以灭活细菌,此前在

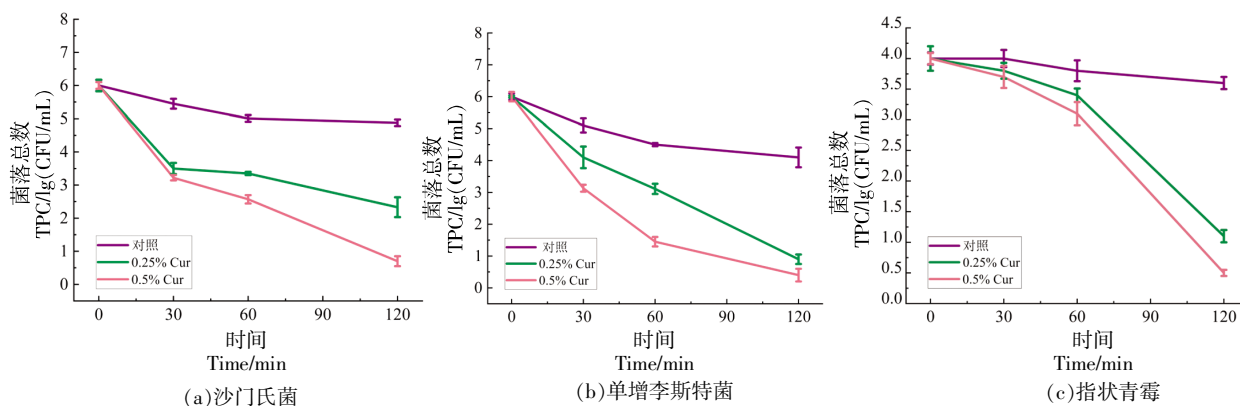


图 6 膜的抗菌能力

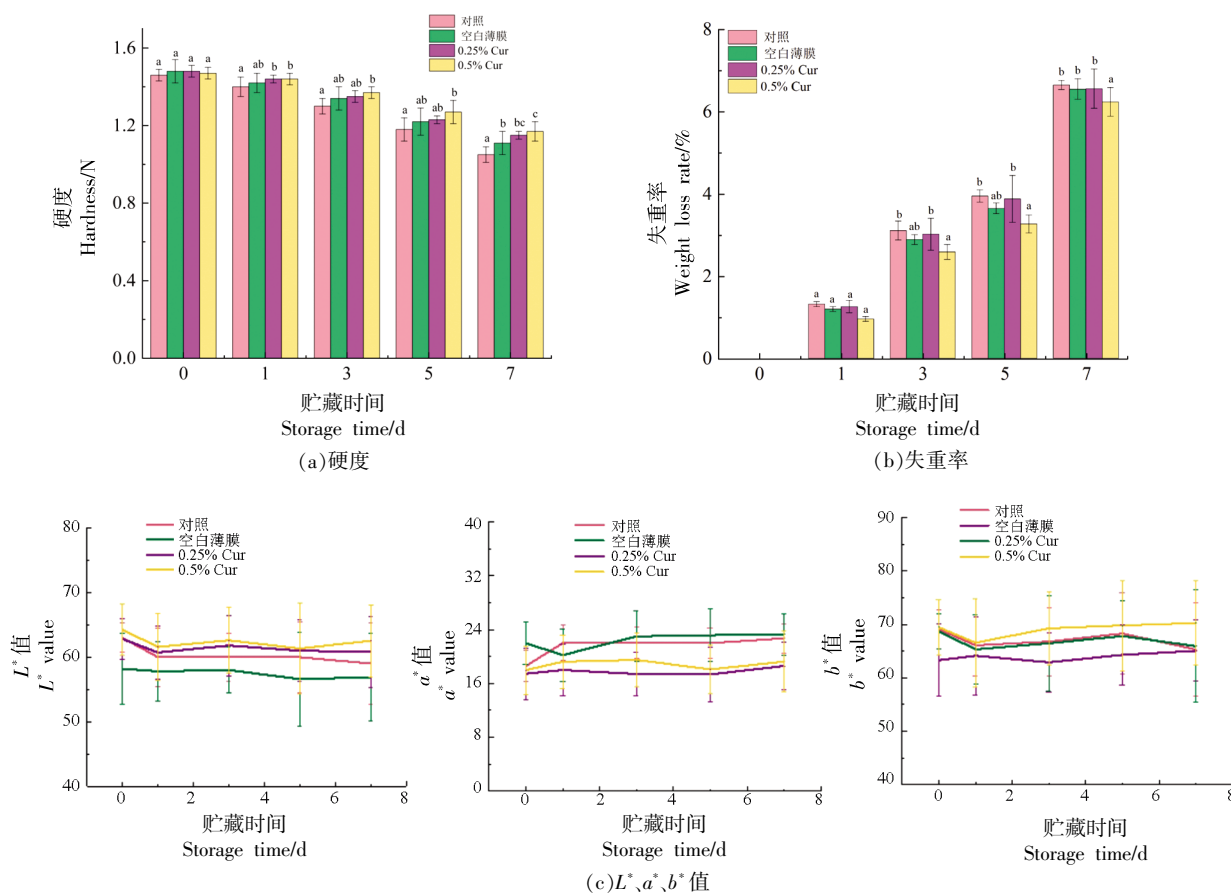
Fig.6 Antibacterial activity of the membrane

含有姜黄素的纤维素复合膜中也观察到了抗微生物活性的报告^[56]。Cur 对指状青霉菌也有较好的抑制作用,经 Cur 膜处理后,菌落数量降低了 3.5 lg (CFU/mL),Cur 膜对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌和真菌均有良好的抑制作用,Cur 具有抗菌作用的原因之一是它能够阻止细菌细胞分裂和破坏细菌膜^[57]。

2.7 膜对柑橘的保鲜性能

2.7.1 膜对柑橘的保鲜作用 如图 7a 所示,经过 0.5% Cur 薄膜处理的柑橘硬度高于其它组别,证实了 0.5% Cur 薄膜的保水功能。如图 7b 所示,随着贮藏时间的延长,柑橘样品的失重率逐渐增大,对照组和处理组的失水率均持续增加。贮藏 7 d

后,未包装薄膜组失水率最高,这可以归因于未包装的柑橘易受呼吸和蒸腾过程引起的脱水和干燥的影响。空白薄膜组和 0.5% Cur 薄膜处理组的失水率分别为 $(6.55 \pm 0.25)\%$ 和 $(6.24 \pm 0.35)\%$,而 0.25% Cur 薄膜处理组失水率最高为 $(6.56 \pm 0.25)\%$,并没有起到柑橘保鲜的作用。0.5% Cur 薄膜中的 Cur 可有效增强复合包装膜的疏水性,具有较低气体渗透性的薄膜可以使柑橘保存更长时间,对柑橘保鲜有明显效果。如图 7c 所示, L^* 可代表柑橘表面的明暗度, a^* 代表红绿度, b^* 代表黄蓝度。柑橘果实贮藏期间,薄膜覆盖的橘子色度指标变化并没有显著差异,薄膜对柑橘颜色的影响较小。



注:不同字母代表每个时间点不同组别具有显著差异($P < 0.05$)。

图 7 柑橘贮藏过程中的变化

Fig.7 Changes of citrus during storage

2.7.2 膜对柑橘的抗菌作用 薄膜对柑橘果实的抗菌作用结果如图 8a 所示,0.5% Cur 薄膜对柑

橘上的沙门氏菌和单增李斯特菌有明显的抑制作用,抑制率达到 99%以上,而 0.25% Cur 薄膜抑菌

效果略逊色,抑制率达90%以上,对于空白薄膜和不做处理的对照组,没有观察到有利于柑橘保存的抑菌作用。图8b为薄膜对于柑橘接种指状青霉菌的腐败抑制作用,在第3天柑橘发生了腐败,不做处理的对照组在第7天腐败率达到了80%,空白薄膜组没有起到明显的抑制腐败效果,0.25%

Cur薄膜组的柑橘在第7天的腐败率为30%,而0.5% Cur薄膜组的柑橘在第7天的腐败率为20%,表明0.5% Cur薄膜对柑橘上的指状青霉具有显著的抑制作用,不做处理的柑橘在第3天发生腐败迹象,而0.5% Cur薄膜组在第7天才有明显腐败,有效将柑橘的货架期延长了4d。

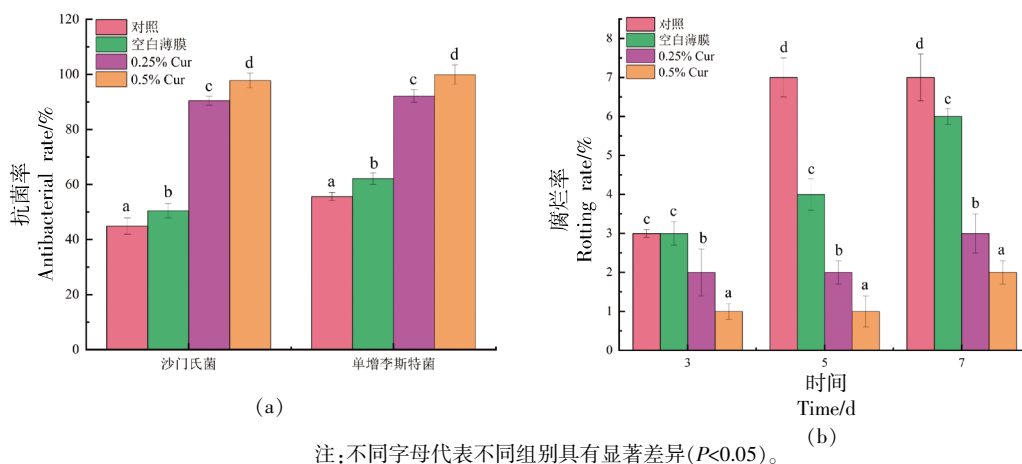


图8 膜对柑橘的接种细菌的抑制作用(a)与接种指状青霉的腐败情况(b)

Fig.8 Inhibition of inoculated bacteria (a) and spoilage of inoculated *Penicillium digitatum* (b)

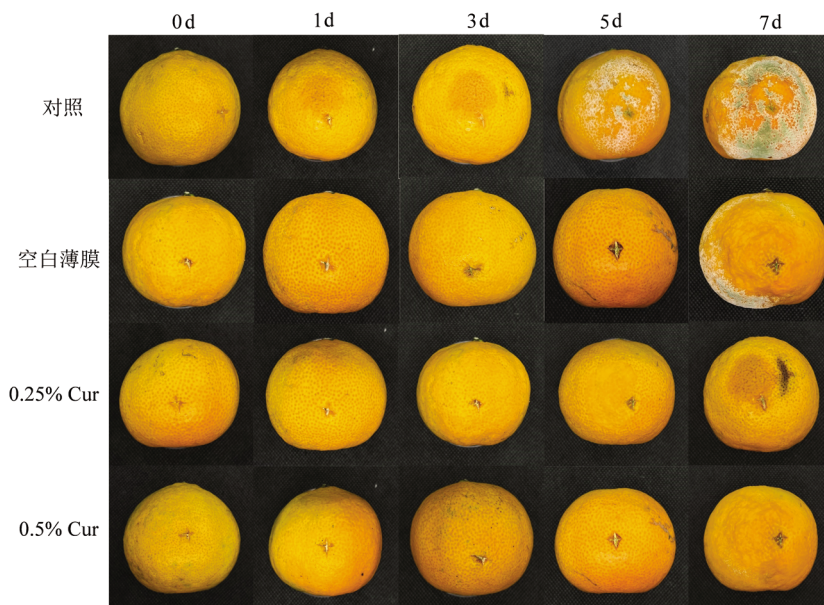


图9 柑橘腐败情况

Fig.9 Spoilage of citrus

3 结论

以PBAT、PLA和Cur为原料,采用溶液浇铸法制备了不同浓度梯度的Cur复合薄膜。SEM和

FTIR测试结果表明,Cur均匀地分散在材料基体中,可形成性能优良的复合薄膜,没有引起明显的化学结构的改变,增加了空白薄膜的颗粒纳米直

径。添加 0.5% Cur 对薄膜的热性能没有影响,并且优化了薄膜的机械性能和水敏感性。此外,薄膜溶胀率增加,水溶性降低,更加符合薄膜应用的基本要求。添加 Cur 后显著提高了膜的抗菌活性和阻隔性能,在柑橘贮藏期间,柑橘的失重率、硬度、色度显著优于对照组, Cur 薄膜显著抑制了柑橘接种细菌与真菌的生长,可延长柑橘货架期 4 d,因此, Cur 薄膜可作为一种新型的抗菌保鲜的食品(柑橘)包装。

参 考 文 献

- [1] LI Q, QI J J, QIN X J, et al. CitGVD: A comprehensive database of citrus genomic variations[J]. Horticulture Research, 2020, 7(1): 12.
- [2] CAI Q Z, LIU C Z, YUAN M, et al. HLB induce changes in the tree physiology of citron (*Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* Swingle)[J]. Physiology and Molecular Biology of Plants, 2022, 28(2): 517-531.
- [3] WADAMORI Y, GOONERATNE R, HUSSAIN M A. Outbreaks and factors influencing microbiological contamination of fresh produce[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 97(5): 1396-1403.
- [4] CARSTENS C K, SALAZAR J K, DARKOH C. Multistate outbreaks of foodborne illness in the United States associated with fresh produce from 2010 to 2017[J]. Frontiers in Microbiology, 2019, 10: 1.
- [5] SHENG L N, ZHANG Z, SUN G, et al. Light-driven antimicrobial activities of vitamin K3 against *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella* Enteritidis[J]. Food Control, 2020, 114: 107235.
- [6] 苏涛, 毛永杨, 李智高, 等. 国内外食源性疾病监测与负担估计的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5940-5946.
SU T, MAO Y Y, LI Z G, et al. Research progress on surveillance and burden estimation of foodborne diseases at home and abroad[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2019, 10(17): 5940-5946
- [7] LIN Y L, FAN L Q, XIA X H, et al. Melatonin decreases resistance to postharvest green mold on citrus fruit by scavenging defense-related reactive oxygen species[J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 153: 21-30.
- [8] PHAM B T T, TRAN N Q, HUYNH N Y T, et al. Multifunctional coating films of gelatin/d-glucose/agarose reinforced by *Piper* L. leaf extract: Physicochemical properties and mandarin preservation[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 192: 108509.
- [9] 邹运乾, 林子桢, 许让伟, 等. 替代柑橘聚乙烯薄膜单果套袋的涂膜剂研发及保鲜效果评价[J]. 中国农业科学, 2022, 55(12): 2398-2412.
ZOU Y K, LIN Z Z, XU R W, et al. Development of a coating agent for single fruit bagging instead of polyethylene film and evaluation of its preservation effect[J]. Chinese Journal of Agricultural Sciences, 2022, 55(12): 2398-2412
- [10] SUNDQVIST-ANDBERG H, ÅKERMAN M. Sustainability governance and contested plastic food packaging - An integrative review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 306: 127111.
- [11] WEI R, ZIMMERMANN W. Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: How far are we?[J]. Microbial Biotechnology, 2017, 10(6): 1308-1322.
- [12] ROCHMAN C M, BROWNE M A, HALPREN B S, et al. Policy: Classify plastic waste as hazardous[J]. Nature, 2013, 494(7436): 169-171.
- [13] MILLER S A. Sustainable polymers: Opportunities for the next decade[J]. ACS Macro Letters, 2013, 2(6): 550-554.
- [14] GREENE J. Biodegradation of compostable plastics in green yard-waste compost environment[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15(4): 269-273.
- [15] 谢亚妮, 白茜. 生物降解塑料产业的发展机遇与挑战[J]. 塑料助剂, 2022(2): 59-61.
XIE Y N, BAI Q. Development opportunities and challenges of the biodegradable plastics industry[J]. Plastics Additives, 2022(2): 59-61.
- [16] CHAUDHARY P, FATIMA F, KUMAR A. Relevance of nanomaterials in food packaging and its advanced future prospects[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020, 30(12): 5180-5192.
- [17] BARRON A, SPARKS T D. Commercial marine-

- degradable polymers for flexible packaging[J]. *iScience*, 2020, 23(8): 101353.
- [18] KUMAR L, RAMAKANTH D, AKHILA K, et al. Edible films and coatings for food packaging applications: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 20(1): 875–900.
- [19] PELLIS A, COMERFORD J W, WEINBERGER S, et al. Enzymatic synthesis of lignin derivable pyridine based polyesters for the substitution of petroleum derived plastics[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1762.
- [20] LI N, YANG X B, LIN D H. Development of bacterial cellulose nanofibers/konjac glucomannan-based intelligent films loaded with curcumin for the fresh-keeping and freshness monitoring of fresh beef[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 34: 100989.
- [21] QIU S, ZHOU Y K, WATERHOUSE G I N, et al. Optimizing interfacial adhesion in PBAT/PLA nanocomposite for biodegradable packaging films[J]. *Food Chemistry*, 2021, 334: 127487.
- [22] VATANSEVER E, ARSLAN D, NOFAR M. Polylactide cellulose-based nanocomposites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 912–938.
- [23] HAMONTREE C, SRITHAM E, PHUNSOMBAT P, et al. Tensile properties of PLA/PBAT blends and PLA fibre-reinforced PBAT composite[J]. *MATEC Web of Conferences*, 2018, 192: 03014.
- [24] SU S. Prediction of the miscibility of PBAT/PLA blends[J]. *Polymers*, 2021, 13(14): 2339.
- [25] JIAN J, ZENG X B, HUANG X B. An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(1): 19–26.
- [26] WHO. Safety evaluation of certain food additives[EB/OL]. 2013. [2024–10–23]. <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/Home/Chemical/1355>.
- [27] FDA. GRAS Notices[EB/OL]. 2019. [2024–10–23]. <https://www.hfpappexternal.fda.gov/scripts/fdcc/index.cfm?set=GRASNotices&id=822>.
- [28] LEGABÃO B C, GALINARI C B, SANTOS R S D, et al. *In vitro* antifungal activity of curcumin mediated by photodynamic therapy on *Sporothrix brasiliensis*[J]. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2023, 43: 103659.
- [29] LOU S N, NI X W, XIAO W L, et al. Physical stability, microstructure and antimicrobial properties of konjac glucomannan coatings enriched with *Litsea cubeba* essential oil nanoemulsion and its effect on citrus preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 256: 128306.
- [30] CAO S T, LIU H Z, QIN M, et al. Development and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan crosslinked malic acid composite films with curcumin encapsulated in β -cyclodextrin for food packaging application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 278: 134749.
- [31] BOTALO A, INPRASIT T, UMMARTYOTIN S, et al. Smart and UV-resistant edible coating and films based on alginate, whey protein, and curcumin[J]. *Polymers*, 2024, 16(4): 447.
- [32] ZHOU Q Y, KAN Y, YU F, et al. A new small punch test method to predict tensile properties of steels: Representative stress-strain method[J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2024, 133: 104587.
- [33] WU K, WAN Y, LI X, et al. Impact of heating and drying temperatures on the properties of konjac glucomannan/curdlan blend films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 1544–1551.
- [34] YANG X H, ZHANG M Z, ZHAO B D, et al. Development, characteristics and biological activities of bilayer composite film based on gelatin/ κ -carrageenan loading curcumin and ϵ -polylysine[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 150: 109646.
- [35] ROY S, SHANKAR S, RHIM J W. Melanin-mediated synthesis of silver nanoparticle and its use for the preparation of carrageenan-based antibacterial films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 88: 237–246.
- [36] LIU Y H, LIU M Y, ZHANG L L, et al. Preparation and properties of biodegradable films made of cationic potato-peel starch and loaded with curcumin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 130: 107690.
- [37] ZHOU Y F, LIU R Q, ZHOU C M, et al. Dynamically crosslinked chitosan/cellulose nanofiber-based films integrated with γ -cyclodextrin/curcumin inclusion complex as multifunctional packaging materials for perishable fruit[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 144: 108996.

- [38] LI H, LI W, ZHANG J J, et al. Preparation and characterization of sodium alginate/gelatin/Ag nanocomposite antibacterial film and its application in the preservation of tangerine [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 33: 100928.
- [39] GONZÁLEZ A, GASTELÚ G, BARRERA G N, et al. Preparation and characterization of soy protein films reinforced with cellulose nanofibers obtained from soybean by-products [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 758–764.
- [40] DE BARROS-ALEXANDRINO T T, TOSI M M, ASSIS O B G. Comparison between chitosan nanoparticles and cellulose nanofibers as reinforcement fillers in papaya puree films: Effects on mechanical, water vapor barrier, and thermal properties[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 59 (S1): E287–E292.
- [41] MARTELLI-TOSI M, MASSON M M, SILVA N C, et al. Soybean straw nanocellulose produced by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 198: 61–68.
- [42] XIE Y M, NIU X N, YANG J W, et al. Active biodegradable films based on the whole potato peel incorporated with bacterial cellulose and curcumin[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 150: 480–491.
- [43] SALARI M, SOWTI KHIABANI M, REZAEI MOKARRAM R, et al. Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 84: 414–423.
- [44] LI S Y, WEI N, WEI J, et al. Curcumin and silver nanoparticles loaded antibacterial multifunctional pectin/gelatin films for food packaging applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 266: 131248.
- [45] LIU X L, XU Y X, LIAO W Y, et al. Preparation and characterization of chitosan/bacterial cellulose composite biodegradable films combined with curcumin and its application on preservation of strawberries[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 35: 101006.
- [46] WANG L, MU R J, LI Y, et al. Characterization and antibacterial activity evaluation of curcumin loaded konjac glucomannan and zein nanofibril films [J]. *LWT*, 2019, 113: 108293.
- [47] LIU Y J, CAI Y X, JIANG X Y, et al. Molecular interactions, characterization and antimicrobial activity of curcumin–chitosan blend films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 564–572.
- [48] KANG L X, LIANG Q F, ABDUL Q, et al. Preparation technology and preservation mechanism of γ -CD-MOFs biological packaging film loaded with curcumin [J]. *Food Chemistry*, 2023, 420: 136142.
- [49] ZHOU X, YU X Z, XIE F, et al. pH-responsive double-layer indicator films based on konjac glucomannan/camellia oil and carrageenan/anthocyanin/curcumin for monitoring meat freshness[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 118: 106695.
- [50] MALI S N, PANDEY A. Development of curcumin integrated smart pH indicator, antibacterial, and antioxidant waste derived *Artocarpus lakoocha* starch-based packaging film[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 275: 133827.
- [51] SUN H B, HUANG Y, CHEN Y Y, et al. Effects of curcumin, phycocyanin, or modified lycopene colorants on the physicochemical and sensory properties of whey protein–cellulose nanocrystal packaging films[J]. *Food Chemistry*, 2023, 412: 135541.
- [52] SHARMA L, SINGH C. Sesame protein based edible films: Development and characterization[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 139–147.
- [53] SUKHIJA S, SINGH S, RIAR C S. Analyzing the effect of whey protein concentrate and psyllium husk on various characteristics of biodegradable film from lotus (*Nelumbo nucifera*) rhizome starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 60: 128–137.
- [54] URANGA J, ETXABIDE A, GUERRERO P, et al. Development of active fish gelatin films with anthocyanins by compression molding[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 84: 313–320.
- [55] SAHRAEE S, MILANI J M, GHANBARZADEH B, et al. Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin–chitin nanoparticles [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 97: 373–381.
- [56] LUO N, VARAPRASAD K, REDDY G V S, et al.

Preparation and characterization of cellulose/curcumin composite films[J]. RSC Advances, 2012, 2(22): 8483–8488.

[57] ROY S, RHIM J W. Preparation of carbohydrate-based functional composite films incorporated with curcumin[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105302.

Preparation of Curcumin/PBAT/PLA Degradable Packaging Film and Its Photodynamic Antibacterial and Fresh-Keeping Properties

SONG Liyao^{1,2}, GENG Shuxiang³, NING Delu³, SUN Xiulan^{1,2}, SHENG Lina^{1,2*}

(¹School of Food Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu

²Key Laboratory of Food Safety Risk Substances Identification and Control, State Administration for Market Regulation, Beijing 100176

³Yunnan Academy of Forestry and Grassland Sciences, Kunming 650201)

Abstract Citrus fruit, one of the most widely cultivated fruits globally, is highly perishable. Traditional packaging films are no longer sufficient to fully prevent its infection by pathogenic and spoilage microorganisms. Furthermore, non-biodegradable packaging films pose a serious threat to the Earth's ecosystem. To solve the above problems, this study successfully prepared polybutylene adipate terephthalate /polylactic acid/ curcumin (PBAT/PLA/Cur) composite films using degradable materials. The results showed that the photodynamic bactericidal effect of the Cur composite film against *Penicillium digitatum*, *Salmonella* Typhimurium and *Listeria monocytogenes* reached 99%. By scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), mechanical properties and other tests, it was found that the Cur composite film has a uniform microporous structure and excellent tensile properties. The average pore sizes of PBAT/PLA/0.5%Cur films were (222±64), (275±83), (356±89) nm, respectively. The tensile strength of PBAT/PLA/0.5% CUR films could reach (7.35±2.1) MPa, and the elongation at break could reach (333±19)%. In addition, the CUR-compound thin-wrapped citrus fruit has a low water loss rate, the spoilage rate of the citrus after inoculation with *P. digitatum* is reduced by 60%, and the shelf life can be extended for 3 days. In summary, the Cur composite film can effectively maintain the quality of citrus, improve the storage resistance of citrus fruit, and have broad application prospects in the field of citrus preservation.

Keywords curcumin; packaging film; biodegradable; citrus; preservation