

水杨酸/季磷盐双改性壳聚糖抗菌保鲜剂的制备及表征

阮湘梅^{1,2}, 杨子明², 李普旺^{2*}, 张怡^{1,3}, 周闯², 何祖宇², 刘运浩², 宋书会², 王超^{2*}

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建福州 350000) (2. 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所, 广东湛江 524091) (3. 闽台特色海洋食品加工及营养健康教育工程研究中心, 福建福州 350002)

摘要: 该研究以天然高分子壳聚糖(CS)为基体, 首先分别用水杨酸(SA)和季磷盐(TPPB)接枝改性壳聚糖, 通过单因素实验确定壳聚糖和水杨酸、季磷盐的最佳摩尔比, 得到SA-CS和TPPB-CS聚合物, 再以水杨酸壳聚糖衍生物为底物, 加入不同摩尔比的季磷盐, 通过水溶性分析选出最佳摩尔比, 得到SA-CS-TPPB聚合物; 并通过红外光谱、核磁共振、X射线衍射和热重分析等对所得到的三个聚合物进行结构性能表征, 最后通过抑菌圈实验分析SA-CS、TPPB-SA和SA-CS-TPPB聚合物的抗菌性能。结果表明, 最优反应摩尔比CS:TPPB:SA为1:1:0.75; 所得壳聚糖衍生物有很好的溶解性和抗菌性, 溶解性可达100.00%, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌有很好的抑制效果, 且对金黄色葡萄球菌的抑制效果优于大肠杆菌。SA对提高CS抗菌性要比TPPB效果好, 季磷盐对提高壳聚糖水溶性比水杨酸好, 采用水杨酸和季磷盐共同改性壳聚糖对提高其水溶性和抗菌性有协同增效作用, 所得壳聚糖衍生物比壳聚糖有更好的成膜性能, 为壳聚糖改性在果蔬涂膜保鲜中的应用提供理论依据。

关键词: 改性壳聚糖; 保鲜; 抗菌; 季磷盐; 水杨酸

文章篇号: 1673-9078(2022)06-145-151

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.6.1299

Preparation and Characterization of Salicylic Acid/Quaternary

Phosphonium Salt-modified Chitosan as an Antibacterial Preservative

RUAN Xiangmei^{1,2}, YANG Ziming², LI Puwang^{2*}, ZHANG Yi^{1,3}, ZHOU Chuang², HE Zuyu²,
LIU Yunhao², SONG Shuhui², WANG Chao^{2*}

(1.College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350000, China)

(2.Institute of South Subtropical Crops, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524091, China)

(3.Engineering Research Center of Fujian and Taiwan Specialty Marine Food Processing and Nutrition Health, Ministry of Education, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Natural polymer chitosan (CS) was modified using salicylic acid (SA), then quaternary phosphonium salt (TPPB). Single-factor experiments were then carried out to determine the optimal molar ratios of CS to SA and TPPB and to acquire SA-CS and TPPB-CS polymers. Following this, SA-CS derivatives were adopted as substrates and mixed with TPPB at different molar ratios to obtain the optimal molar ratio based on the water solubility results. Eventually, SA-CS-TPPB polymers were obtained. The three different polymers were subjected to infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis to analyze their structures and properties. Finally,

引文格式:

阮湘梅,杨子明,李普旺,等.水杨酸/季磷盐双改性壳聚糖抗菌保鲜剂的制备及表征[J].现代食品科技,2022,38(6):145-151,+115

RUAN Xiangmei, YANG Ziming, LI Puwang, et al. Preparation and characterization of salicylic acid/quaternary phosphonium salt-modified chitosan as an antibacterial preservative [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(6): 145-151, +115

收稿日期: 2021-11-21

基金项目: 海南省科技厅科技项目(ZDYF2021XDNY145); 云南省李普旺专家工作站(202005AF150007); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金(1630062022006; 1630062022023); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项资金(2019KJ140); 广东省农业科技创新体系管理项目(0835-190Z22404211C1)

作者简介: 阮湘梅(1996-), 女, 硕士生, 研究方向: 壳聚糖抗菌改性, E-mail: 769204646@qq.com

通讯作者: 李普旺(1974-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 生物高分子材料, E-mail: puwangli@163.com; 共同通讯作者: 王超(1990-), 男, 研究实习员, 研究方向: 新型纳米缓控释肥, E-mail: 18575915972@163.com

according to the zone of inhibition results, the antibacterial performances of SA-CS, TPPB-CS, and SA-CS-TPPB were examined. The results demonstrate that the optimal molar ratio (CS:TPPB:SA) is 1:1:0.75 and all the CS derivatives exhibit excellent solubility and antibacterial performances. Their solubility can reach up to 100.00%, and they show satisfactory inhibitory effects against *Escherichia coli* but even more so against *Staphylococcus aureus*. SA can better enhance the antibacterial performance of CS compared to TPPB, whereas TPPB is more effective at increasing CS solubility than SA. By modifying CS using both SA and TPPB, the solubility and antibacterial activity of CS can be improved synergistically. The CS derivatives acquired also have better film forming characteristics than CS alone. These findings are of theoretical importance for future CS modification and its application as a coating for fruit and vegetable preservation.

Key words: modified chitosan; preservation; antibacterial; quaternary phosphonium salt; salicylic acid

随着经济的不断发展,人们对果蔬新鲜的需求也随之提高。果蔬保鲜技术的发展对果蔬在运输过程中和货架期中保持新鲜是至关重要的,如何保持果蔬采后的新鲜和防止果蔬腐败是该领域面对的难题。涂膜保鲜是在果蔬表面形成一种有阻隔性的膜,来调控果蔬的呼吸,隔离有害微生物,提高保鲜效果。涂膜保鲜是在果蔬表面形成一种有阻隔性的膜,来调控果蔬的呼吸,阻隔有害微生物,提高保鲜效果^[1]。壳聚糖(CS)作为天然的碱性多糖,具有一定的成膜性、抗菌性能和良好的生物相容性,已被广泛应用在医药、食品、化工等领域^[2,3]。壳聚糖是一种氨基多糖,这种分子结构为改性提供了先决条件。单纯的壳聚糖抗菌效果一般,而且壳聚糖是一种只能溶于无机酸和有机酸的多糖,这极大地限制了其应用。因此对壳聚糖进行改性对于改善水溶性和提高抗菌性以及拓宽壳聚糖的应用具有重要意义。水杨酸(SA)是小分子酸,渗透性强,具有杀菌防腐的作用,常被当作食品保鲜剂和防腐剂使用。研究表明水杨酸具有可降低水果在贮藏期间的呼吸强度、增强保护酶活性、抑制乙烯合成,抑制真菌活性等特性^[4,5]。研究表明在壳聚糖分子结构上引入酚羟基可以增加接枝产物的抗氧化活性。

季磷盐(TPPB)作为新一代高效、广谱、低毒杀菌剂,其P元素与季铵盐的N元素属于同族元素,并且与季铵盐具有相似的分子结构和化学性质,但其耐热性更好,具有泡沫少、pH值适用范围广等优异性能^[6,7]。有研究表明,季磷盐因P元素的电负性比季铵盐的N元素大,所以,其对细菌或真菌的电子吸附能力更强,抑菌效果更好^[8,9]。

传统果蔬保鲜技术多采用高成本的冷藏保鲜、塑料保鲜膜、毒性大且功能单一的化学试剂^[10]。因此,本文针对上述的问题,以天然高分子壳聚糖为基体材料,通过脱水缩合和酰胺化法将水杨酸和季磷盐对壳聚糖进行双重抗菌改性,制备具有高效抗菌效果的涂膜保鲜剂。

1 材料与与方法

1.1 材料与试剂

壳聚糖(CS,脱乙酰度:≥95%,粘度100~200 mPa·s)、(3-羧丙基)三苯基溴化磷(TPPB)、1-羟基苯并三唑-水合物(HOBt),均采购自上海麦克林生化科技有限公司;水杨酸,美国阿拉丁工业公司;乙酸,西陇科学股份有限公司;试剂均为分析纯。

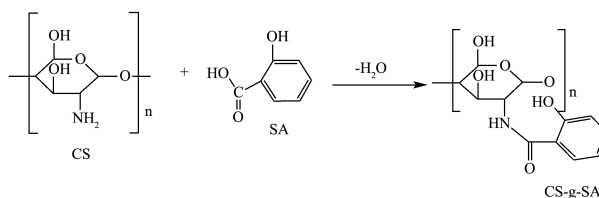
1.2 仪器与设备

Nicolet iS5型傅里叶变换红外光谱仪,日本岛津公司;Bruker 400M型核磁共振,德国布鲁克公司;恒温加热磁力搅拌器,杭州大力科教仪器有限公司;梅特勒TGA/DSC 3+型热重分析仪,瑞士梅特勒公司;Zetasizer Nano ZS90纳米粒度及Zeta电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司;电热恒温培养箱,上海一恒科技有限公司;冷冻干燥机,德国Christ公司。

1.3 实验方法

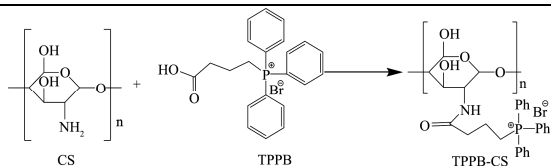
1.3.1 水杨酸改性壳聚糖

将壳聚糖溶于1%乙酸溶液中,浓度为0.75%,搅拌至粘稠状,然后加入不同摩尔比的水杨酸,经55~60℃下搅拌1.5 h^[11],然后用截留分子量为3500的透析袋透析2~3 d,最后冷冻干燥得产品(SA-CS)。



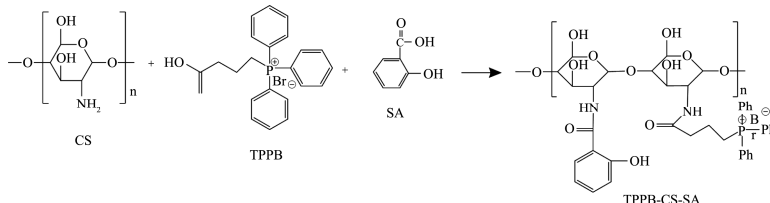
1.3.2 季磷盐改性壳聚糖

采用酰胺化法制备季磷盐-壳聚糖聚合物^[12],将壳聚糖溶于1%乙酸溶液中,充分搅拌使之完全溶解,浓度为0.75%,加入引发剂HOBt反应0.5 h,再加入季磷盐,在N₂环境下进行,反应温度为80℃,反应时间为24 h,然后用截留分子量为3500的透析袋透析2~3 d,最后进行冷冻干燥即得所需样品(TPPB-CS)。



1.3.3 水杨酸/季磷盐改性壳聚糖

采用酰胺化法制备水杨酸/季磷盐-壳聚糖聚合



1.3.4 SA-CS-TPPB 水溶性测定

称取 0.01 g 左右的干燥样品溶于 10 mL 水中，震荡溶解 2 h 后离心，所得沉淀经冷冻干燥后称重，计算溶解性。

1.3.5 SA-CS-TPPB 取代度测定

采用酸碱滴定法测定取代度，通过测定氨基含量的变化来确定壳聚糖的修饰程度。首先取 0.3 g 左右的样品溶解于 30 mL 0.1 mol/L 的标准盐酸溶液中，加入 2~3 滴甲基橙-苯胺蓝指示剂，用 0.1 mol/L 的标准 NaOH 溶液滴定游离的 HCl 溶液。另取一份壳聚糖置于 105 °C 烘干至恒重，测量壳聚糖的含水量。每个样品做三个平行。计算：

$$\text{NH}_2/\% = (C_1V_1 - C_2V_2) \times 0.016 / (100 - H) \times 100\%$$

式中：

C_1 ——标准盐酸浓度，mol/L；

V_1 ——标准盐酸体积，L；

C_2 ——标准氢氧化钠浓度，mol/L；

V_2 ——标准氢氧化钠体积，L；

H ——壳聚糖含水量，%。

$$\text{取代度} / \% = \frac{T_1 - T_0}{T_1} \times 100\%$$

式中：

T_1 ——壳聚糖的氨基含量，%；

T_0 ——样品的氨基含量，%。

1.3.6 结构表征

1.3.6.1 傅里叶红外光谱 (FT-IR)

将样品与 KBr 研磨成粉压片，对产物进行红外光谱的定性表征， $E > 10$ (V)，扫描波数范围 4000~400 cm^{-1} 。

1.3.6.2 核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$)

将壳聚糖、水杨酸和季磷盐/水杨酸壳聚糖接枝物分别溶于 D_2O 中配成 10 mg/mL 的溶液，用核磁共振仪扫描得到 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

1.3.6.3 X 射线衍射 (XRD)

使用 Cu-K 辐射 (40 kV, 30 mA)，扫描速度为

物，首先将 0.75 g 壳聚糖溶于 100 mL 1% 乙酸溶液中，加入引发剂 HOBt 反应 0.5 h 后加入季磷盐，在 N_2 环境下进行，反应温度为 80 °C，反应时间 22 h，然后加入 0.45 g 的水杨酸，继续反应 0.5 h，之后用截留分子量为 3500 的透析袋透析 2~3 d，最后进行冷冻干燥即得所需样品 (SA-CS-TPPB)。

5 °C/min，室温。衍射测量范围为 1°~90°，角度分辨率为 0.0001°，时间为 30 min，分析材料的晶体结构。

1.3.6.4 热重分析 (TG)

TG-209 热重分析仪，称取 10 mg 的试样，在氮气氛围下，将试样以 10 °C/min 的升温速率升至 600 °C，得到热失重曲线。

1.3.6.5 机械性能测试

将样品制成宽×厚×长为 10 mm×0.6 mm×30 mm 的膜，经电子万能试验机测试，测试速度为 10 mm/min，夹距为 15 mm。

1.3.7 抗菌性测定

抑菌圈法：把样品制备成 1 mg/mL 的溶液，将灭好菌的 6 mm 滤纸片放入其中浸泡 1 h，然后置于涂好菌悬液的平板上，在 37 °C 培养 24 h 后，观察并测量在滤纸片周围会形成菌生长禁止圈 (即抑菌圈)。抑菌圈的面积越大，抗菌效果越好，并用游标卡尺测量抑菌圈直径。

1.4 数据统计分析

使用 OriginPro 8.5 软件和 MestReNova-3 作图，数值以平均值±SD 表示。当获得的 $p < 0.05$ 时表示有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 水溶性

从图 1 可以看出，随着水杨酸比例的增加，聚合物水溶性呈现先上升后下降的趋势，在 CS:SA 为 1:0.75 时水溶性最高，达到 84.4%，原因可能是壳聚糖接枝少量水杨酸可在一定程度上破坏壳聚糖原有的分子链规整度，使溶解性上升，而水杨酸是小分子物质，很容易接枝到壳聚糖上，若接枝过量水杨酸会使水杨酸的羟基与壳聚糖的氨基形成更稳定的分子内氢键，从而使壳聚糖聚合物溶解性下降。因此，选出的

壳聚糖:水杨酸的最佳摩尔比为 1:0.75。

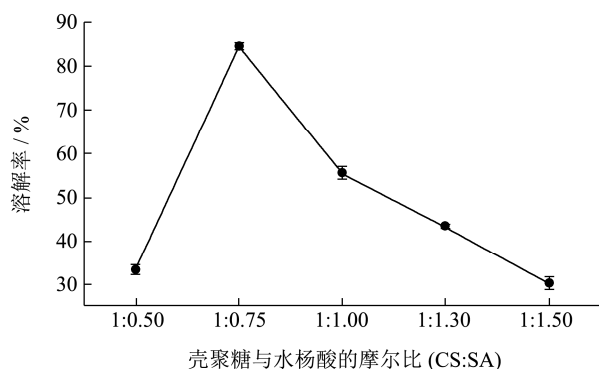


图1 SA-CS 的溶解性

Fig.1 Solubility of SA-CS

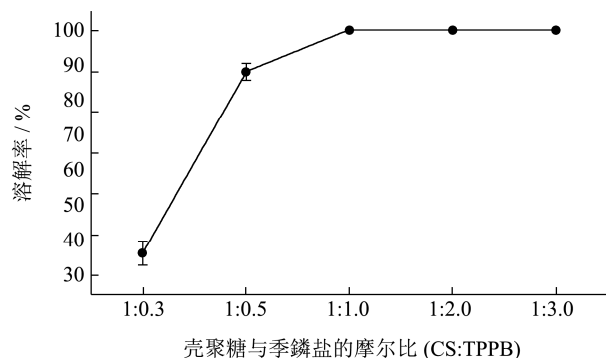


图2 TPPB-CS 的溶解性

Fig.2 Solubility of TPPB-CS

从图2可以看出,随着季磷盐量的增加,聚合物水溶性曲线逐渐增加,最后趋于水平,即在CS:TPPB为1:1的时候,聚合物达到了100%,完全溶解,经分析原因可能是加入的季磷盐达到一定量后壳聚糖取代度不再提高,季磷盐分子量比水杨酸较大,且不会和壳聚糖的氨基形成分子内氢键,因此不会像水杨酸接枝壳聚糖一样溶解性随着摩尔比的增加而下降,而是达到最大溶解度后不再变化。选出的壳聚糖:季磷盐的最佳摩尔比为1:1。

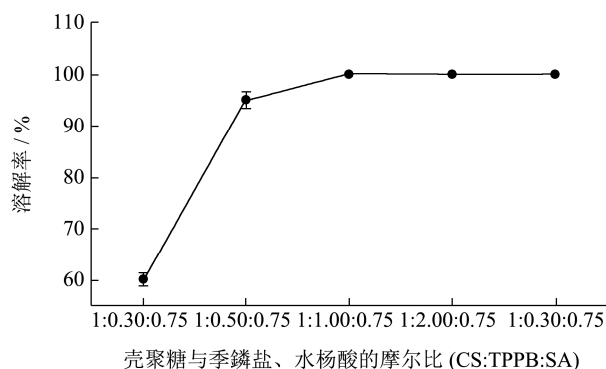


图3 SA-CS-TPPB 的溶解性

Fig.3 Solubility of SA-CS-TPPB

由图3可知,在确定壳聚糖和水杨酸的摩尔比后,SA-CS-TPPB聚合物的溶解性和TPPB-CS的溶解性曲

线一致,溶解性随着季磷盐含量的增加而增大,在达到完全溶解前,在CS:TPPB:SA为1:0.3:0.75时溶解率为60.00%,大于TPPB-CS摩尔比为1:0.3的45.00%溶解性,但小于SA-CS摩尔比为1:0.75时的84.40%溶解性,CS:TPPB:SA为1:0.5:0.75溶解率为95.00%,大于TPPB-CS摩尔比为1:0.5的90.00%和SA-CS摩尔比为1:0.75的84.40%溶解性,在CS:TPPB:SA为1:1:0.75时聚合物溶解性已达到完全溶解。说明水杨酸和季磷盐同时改性壳聚糖对壳聚糖溶解性的提高不是简单的叠加,而是相互作用后呈现一定的规律性,水杨酸和季磷盐同时接枝改性壳聚糖效果比单个对壳聚糖的改性好;水杨酸和季磷盐同时改性壳聚糖最佳摩尔比为CS:TPPB:SA为1:1:0.75。

2.2 取代度和 Zeta 电位

表1 CS、SA-CS、TPPB-CS及SA-TPPB-CS的取代度及Zeta电位

Table 1 Substitution degree and Zeta potential of CS, SA-CS, TPPB-CS and SA-TPPB-CS

名称	投料摩尔比	取代度/%	Zeta 电位/mV
CS	-	-	13.36±0.26
SA-CS	1:0.75	54.53±0.08	47.13±0.12
TPPB-CS	1:1	44.54±0.012	45.00±2.21
SA-CS-TPPB	1:1:0.75	55.75±0.011	53.6±1.14

表1是对优化后的壳聚糖衍生物做了一个取代度及Zeta电位比较分析,Zeta电位从高到低分别为:SA-CS-TPPB>SA-CS>TPPB-CS。由表可知,聚合物取代度相对较高,Zeta电位也比较高,即对菌的吸附能力更强;SA-CS的取代度比TPPB-CS的取代度高,水杨酸用量比季磷盐少,而取代度却更高,是因为水杨酸是小分子酸,分子量比季磷盐小,更容易接枝到壳聚糖上。

2.3 傅里叶红外光谱

由图4可知,四条曲线的吸收峰基本相同,在保留壳聚糖特征吸收峰的同时,也体现了季磷盐和水杨酸的特征吸收峰。衍生物光谱上1720~1770 cm⁻¹处没有观察到酯类的C=O双键的伸缩震动吸收峰,说明它们的反应主要在壳聚糖的氨基上,而非与壳聚糖的羟基发生副反应,以酯基键的形式接枝到壳聚糖上。

TPPB-CS谱图在1528 cm⁻¹出现了苯环C=C的骨架峰,750 cm⁻¹处出现了苯环的C-H振动吸收峰,说明季磷盐成功改性壳聚糖。

SA-CS谱图中1570 cm⁻¹和1484 cm⁻¹出现了水杨酸苯环骨架的特征吸收峰1621 cm⁻¹处出现N-H振动吸收峰,说明水杨酸成功接枝到壳聚糖上。

SA-CS-TPPB 谱图均出现了季磷盐和水杨酸的特征吸收峰, 分别是 1527 cm^{-1} 、 747 cm^{-1} 和 1621 cm^{-1} 、 1486 cm^{-1} 、 1456 cm^{-1} , 说明季磷盐和水杨酸成功共同改性了壳聚糖。

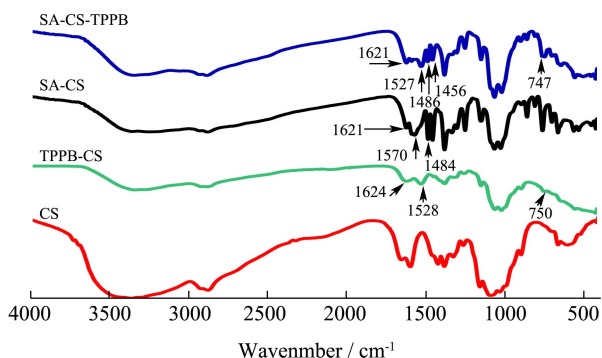


图4 CS、SA-CS、TPPB-CS 及 SA-CS-TPPB 的 FT-IR 谱

Fig.4 FT-IR spectra of CS, SA-CS, TPPB-CS and SA-CS-TPPB

2.4 核磁共振

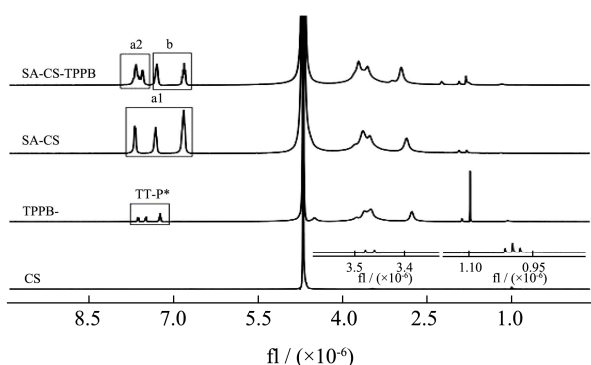


图5 CS、SA-CS、TPPB-CS 及 SA-CS-TPPB 的 $^1\text{H-NMR}$ 图

Fig.5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of SA-CS, TPPB-CS and SA-CS-TPPB in D_2O

图5 为各样品的核磁共振氢谱图, 2.7×10^{-6} 是 CS 的 H-2 特征峰, 在 $3.2 \sim 3.5$ 之间属于壳聚糖在 H-3、H-4、H-5 和 H-6 位置的氢吸收峰。对比 CS 的 $^1\text{H-NMR}$ 发现, 在 SA-CS、TPPB-CS 和 SA-CS-TPPB 谱图均有壳聚糖的特征吸收峰; SA-CS 在 $6.82 \times 10^{-6} \sim 7.22 \times 10^{-6}$ 处有明显的特征吸收峰 a1 出现, 这是水杨酸上不同芳氢的吸收峰, 说明水杨酸成功接枝到壳聚糖上; 在 TPPB-CS 谱图在 $7.5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}$ 之间出现了新的信号峰 H-p*, 这是在季磷盐上的侧链基团苯环的特征吸收峰。表明壳聚糖的骨架上引入了季磷基; 而在 SA-CS-TPPB 谱图既有水杨酸的特征峰 a1, 也有季磷盐的特征峰 b, 且吸收峰的位置由于季磷盐的电子吸附作用发生了轻微位移, a2 左移, b 右移。通过核磁进一步说明水杨酸和季磷盐都成功接枝到壳聚糖上。

2.5 X 射线衍射

由图6可知, 壳聚糖 (CS) 在 $2\theta=20^\circ$ 处出现强而窄的衍射峰, 在 $2\theta=11^\circ$ 处出现弱而宽的衍射峰, 分别对应于晶型 II 和晶型 I。三个壳聚糖衍生物在 $2\theta=20^\circ$ 处的衍射峰强度显著降低, 并且在 $2\theta=11^\circ$ 处的衍射峰几乎消失。这一结果表明, 将水杨酸和季磷盐接枝到壳聚糖上可以显著降低壳聚糖的结晶性, 结晶性的减弱可能是因为接枝水杨酸和季磷盐后的壳聚糖分子上 -OH 和 -NH₂ 间的氢键作用力减弱, 从而其水溶性提高了^[13,14]。从图中也可以看出来, SA-CS 比 TPPB-CS 两个特征衍射峰要高一些, 即 SA-CS 的结晶性比 TPPB-CS 要高, 因此其溶解性低一些, 印证了前面溶解性的相关分析。

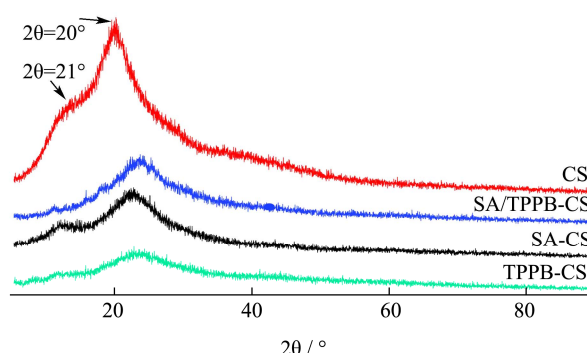
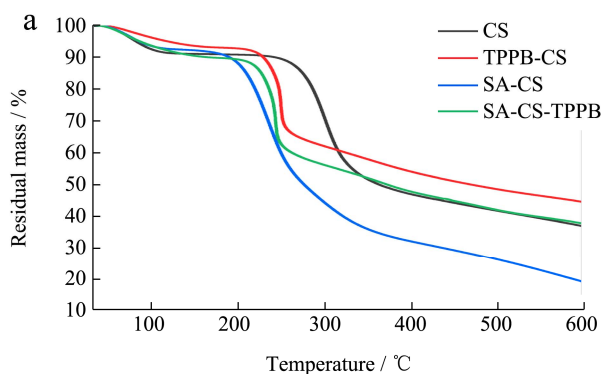


图6 CS、SA-CS、TPPB-CS 和 SA-TTPB-Cs 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of chitosan, SA-Cs, TPPB-Cs and SA-CS-TPPB

2.6 热重分析

热重分析 (TGA) 和导数热重分析 (DTG) 曲线显示了壳聚糖及其衍生物的失重情况, 在加热过程中壳聚糖及其衍生物都发生了失重反应, 图7中, 在所有样品中观察到的初始重量损失 (低于 150°C) 是由于表面水分和内部水的损失。壳聚糖降解温度在 250°C 左右, 最大降解速率值的温度为 300°C , 用水杨酸和季磷盐改性后衍生物的降解温度均有所下降, 最大降解速率温度分别为 237.5°C 、 243°C 和 250°C , 说明水杨酸和季磷盐改性壳聚糖对热稳定性有显著影响, 但并没有完全破坏材料原有的规整度。



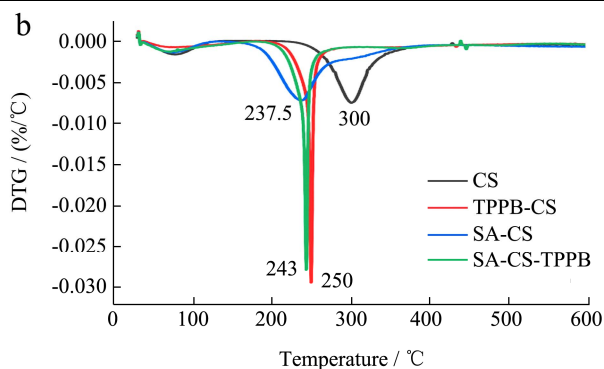


图7 CS、SA-CS、TPPB-CS 和 SA-TPPB-CS 的 TG 和 DTG 曲线
Fig.7 TG and DTG curves of chitosan, SA-Cs, TPPB-Cs and SA-CS-TPPB

2.7 机械性能测试分析

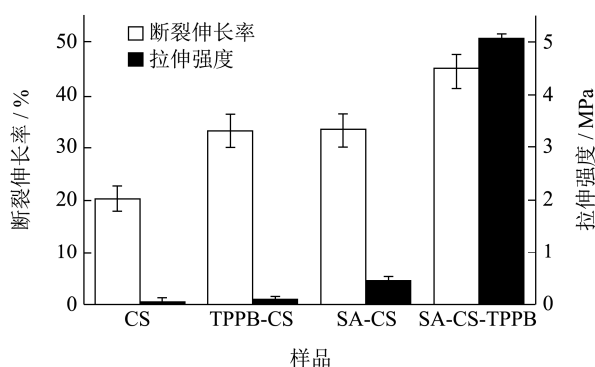


图8 壳聚糖、SA-CS、TPPB-CS 及 SA-CS-TPPB 的机械性能
Fig.8 Mechanical properties of chitosan, SA-Cs, TPPB-Cs and SA-CS-TPPB

由图8中可知,改性后的壳聚糖衍生物成膜力学性能均有不同程度的提高,这是因为季磷盐和水杨酸的引入在一定程度上破坏了壳聚糖分子的结晶性和规整性,影响分子空间结构的排列,使得分子间氢键作用力减小。壳聚糖衍生物力学性能的提高,有助于在果蔬涂膜保鲜形成良好的保鲜膜^[15]。

2.8 抑菌效果

由图9可知,SA-CS、TPPB-CS 和 SA-CS-TPPB 三种聚合物较壳聚糖相比均有很好的抑菌效果,对金黄色葡萄球菌的抑菌效果比大肠杆菌的抑菌效果要好,这可能是因为金黄色葡萄球菌表面所带的负电荷高于大肠杆菌,聚合物对金黄色葡萄球菌的吸附性更强^[16];且金黄色葡萄球菌是革兰氏阳性菌,大肠杆菌是革兰氏阴性菌,从细胞壁的结构来看,革兰氏阳性菌具有很厚的结构粗糙的肽聚糖细胞壁,小分子物质扩散可轻易在此扩散,而革兰氏阴性菌的细胞壁比革兰氏阳性菌的更为复杂,具有一层外膜可选择透过物质,像筛子一样,因此,聚合物对金黄色葡萄球菌抑

菌性能更佳^[17,18]。抑菌性从高到低为: SA-CS-TPPB>SA-CS>TPPB-CS。SA-CS 的抗菌性比 TPPB-CS 要好可能是因为水杨酸和季磷盐的抗菌机理不一样,季磷盐主要是通过电子吸附作用达到抑菌效果;水杨酸是有机小分子酸,有很强的渗透性,酚羟基能通过促使微生物的蛋白质变性,还可以通过诱导机制改变植物或微生物相关酶的活性实现抑菌^[19],而 SA-CS 和 TPPB-CS 都是带正电荷,对菌均有吸附作用,SA-CS 在有吸附作用的基础上还有水杨酸的抗菌机理,因此其抑菌效果比季磷盐的抑菌效果要好。

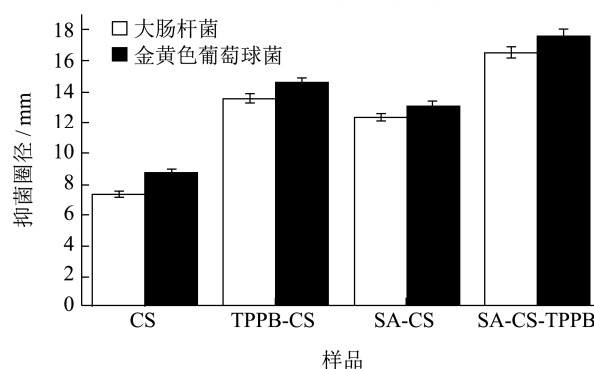
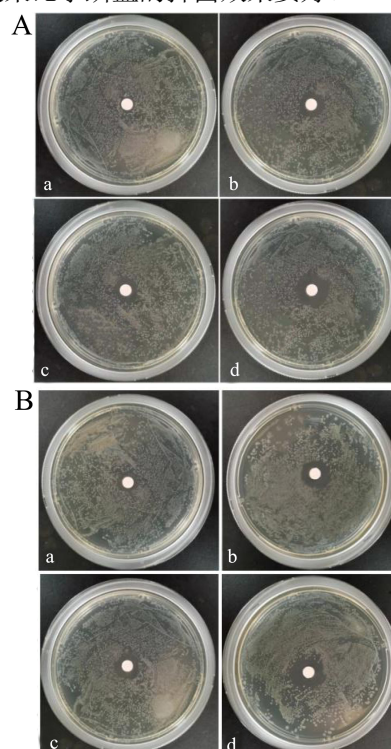


图9 CS、SA-CS、TPPB-CS 及 SA-TPPB-CS 的抑菌效果
Fig.9 Bacteriostatic effects of CS, SA-Cs, TPPB-Cs and SA-TPPB-Cs

注: A: 大肠杆菌; B: 金黄色葡萄球菌; a: CS; b: SA-CS; c: TPPB-CS; d: SA-TPPB-CS。

3 结论

本研究以天然高分子壳聚糖为基体材料,通过脱

水缩合和酰胺化法将水杨酸和季磷盐同时对壳聚糖改性,制备出水杨酸/季磷盐壳聚糖衍生物,改性后的壳聚糖衍生物结晶性和热稳定性有所下降,有效提高了壳聚糖衍生物的水溶性、抗菌性和成膜力学性能,且季磷盐和水杨酸同时改性的壳聚糖衍生物比单个改性的衍生物抑菌效果和机械性能要好,研究得出:

(1) 壳聚糖和季磷盐的最佳摩尔比为 1:1; 壳聚糖和水杨酸的最佳摩尔比为 1:0.75; 即两个同时改性的摩尔比为壳聚糖:季磷盐:水杨酸为 1:1:0.75。

(2) 水杨酸改性壳聚糖可有效提高壳聚糖的抗菌性和溶解性,季磷盐改性壳聚糖可很好的提高壳聚糖的溶解性和抗菌性,TPPB-CS 比 SA-CS 的溶解性好,而 SA-CS 的抗菌性比 TPPB-CS 要好,将水杨酸和季磷盐一起改性可将两者的抗菌优势互补,更好的提高壳聚糖的抗菌性。

综上,壳聚糖经水杨酸和季磷盐改性可对壳聚糖的溶解性和抗菌性有协同增效作用,所得壳聚糖衍生物有很好的水溶性、抗菌性和机械性能,在果蔬涂膜保鲜方面拥有不错的应用前景。

参考文献

- [1] 苏铁青.果蔬涂膜保鲜包装材料及技术应用研究进展[J].科技风,2019,1:225
SU Tieqing. Research progress in coating packaging materials and technology application of fruits and vegetables [J]. Science and Technology Wind, 2019, 1: 225
- [2] Khor E. 2-Chitosan biomedical commercialization [J]. Chitin, 2014: 21-28
- [3] YAN Xiaoliang, Khor Eugene, Lim Leeyong. Chitosan-alginate films prepared with chitosan of different molecular weights [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2001, 58(4): 358-365
- [4] ZHANG Youzuo, ZHANG Meiling, YANG Huqing. Postharvest chitosan-g-salicylic acid application alleviates chilling injury and preserves cucumber fruit quality during cold storage [J]. Food Chemistry, 2014, 174: 558-563
- [5] Sudarshna Kumari, A K Singh, A Kumar, et al. Evaluating the efficacy of chitosan and salicylic acid on photosynthetic pigments and antioxidant enzymes towards resistance of mango malformation [J]. Scientia Horticulturae, 2021, 285: 110160
- [6] Kanazawa A, Ikeda T, Endo T. A novel approach to mode of action of cationic biocides: morphological effect on antibacterial activity [J]. The Journal of Applied Bacteriology, 1995, 78(1): 55-60
- [7] TAN Wenqiang, ZHANG Jingjing, FANG Luan, et al. Design, synthesis of novel chitosan derivatives bearing quaternary phosphonium salts and evaluation of antifungal activity [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 102: 704-711
- [8] ZHU Dan, CHENG Honghao, LI Jiana, et al. Enhanced water-solubility and antibacterial activity of novel chitosan derivatives modified with quaternary phosphonium salt [J]. Materials Science & Engineering C, 2016, 61: 79-84
- [9] TAN Wenqiang, ZHANG Jingjing, LUAN Fang, et al. Design, synthesis of novel chitosan derivatives bearing quaternary phosphonium salts and evaluation of antifungal activity [J]. International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions, 2017, 102: 704-711
- [10] 肖玮,孙智慧,刘洋,等.果蔬涂膜保鲜包装材料及技术应用研究进展[J].包装工程,2017,38(9):7-12
XIAO Wei, SUN Zhihui, LIU Yang, et al. Research progress in coating packaging materials and technology application of fruits and vegetables [J]. Packaging Engineering, 2017, 38(9): 7-12
- [11] 武雪芬,刘伟,芦锰,等.壳聚糖-g-水杨酸的合成[J].合成化学, 2005,13(5):461-463,485
WU Xuefen, LIU Wei, LU Meng, et al. Synthesis of chitosan and g-salicylic acid [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2005, 13(5): 461-463, 485
- [12] 黄浩潮.季磷盐-壳聚糖接枝复合物的抗肿瘤活性及其作用机理的研究[D].广州:暨南大学,2017
HUANG Haochao. Study on anti-tumor activity and mechanism of quaternary phosphonium salt-chitosan graft complex [D]. Guangzhou: Jinan University, 2017
- [13] 宋巍,陈元维,史国齐,等.不同脱乙酰度壳聚糖的制备及结构性能的研究[J].功能材料,2007,38(10):1705-1708
SONG Wei, CHEN Yuanwei, SHI Guoqi, et al. Preparation and structural properties of chitosan with different deacetylation degrees [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(10): 1705-1708
- [14] 曲丽君,张吉强,郭肖青,等.N-乙酰化壳聚糖膜的制备及其结构与性能表征[J].印染助剂,2011,28(9):17-19
QU Lijun, ZHANG Jiqiang, GUO Xiaoqing, et al. Preparation and characterization of n-acetylated chitosan membrane [J]. Auxiliates, 2011, 28(9): 17-19

(下转第 115 页)