

# PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂的制备、表征及其在水果贮藏中的应用

赵静\*

(威海海洋职业学院食品与药品系, 山东省高等学校海洋食品药品资源开发新技术研发中心威海市医用调理功能食品加工技术重点实验室, 山东威海 264300)

**摘要:** 该实验以聚多巴胺 (PDA)、CaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 组成复合纳米光热剂, 以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为实验菌株, 探究 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合纳米光热剂对水果中的优势菌的抑菌性能。该文在温和条件下成功制备出 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合纳米光热剂, 并用 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、场发射扫描电子显微镜、Brunauer-Emmett-Teller 对样品进行一系列表征。对比了 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合纳米光热剂和 CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的抑菌效果。实验结果表明, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂具备卓越的光热转换性能, 并在 8 min 内实现温度快速上升至 47.5 °C。经 1.2 W/cm<sup>2</sup> 功率的近红外光照 8 min 后, CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 对大肠杆菌的杀菌率分别达到了 90.40% 和 97.34%。经过 3 次重复实验后, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂抑菌率仍可达 90% 以上。含有 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂的保鲜膜抑菌试验表明, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂可以有效抑制水果表面的大肠杆菌, 水果经贮藏 4 d 后, 抑菌率仍为 97.34%。PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂生物相容性好。该研究证明了 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂对大肠杆菌的抑菌性能, 为水果中可降解光热抗菌剂的研发提供理论支持。

**关键词:** PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; 水果贮藏; 抗菌性能; 光热杀菌

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.10.1089

## Preparation, Characterization and Application of PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Compound Antibacterial Agent in Fruit Storage

ZHAO Jing\*

(Department of Food and Medicine, Shandong University Marine Food and Drug Resources Development New Technology Research and Development Center, Weihai Key Laboratory of Medical Functional Food Processing Technology, Weihai Ocean Vocational College, Weihai 264300 China)

**Abstract:** In this experiment, polydopamine (PDA), CaCO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> were used to form nano photothermal agent, and Escherichia coli and Staphylococcus aureus were used as experimental strains to explore the antibacterial performance of PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nano photothermal agent on dominant bacteria in fruits. In this paper, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nano-photothermal agent was successfully prepared under mild conditions, and the samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and Brunauer Emmett Teller analysis, etc. The bacteriostatic effects of PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite nano photothermal agent and CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> were compared. The experimental results showed that PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite antibacterial agent had excellent photothermal conversion performance, and the temperature rapidly risen to 47.5 °C within 8 min. After 8 min of NIR irradiation with 1.2 W/cm<sup>2</sup> power, the bactericidal effects of CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> on *E. coli* reached 90.40% and 97.34% respectively. The antibacterial rate of PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> compound antibacterial agent could still reach more than 90% after three repeated experiments. The antibacterial test of plastic wrap containing PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> showed that PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> could effectively inhibit Escherichia coli on the surface of fruits, and the antibacterial rate was 97.34% after 4 days of storage. PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite antibacterial agent has good biocompatibility. This study demonstrated the antibacterial

收稿日期: 2024-07-26; 修回日期: 2024-10-26; 接受日期: 2024-10-28

基金项目: 山东省高等学校海洋食品药品资源开发新技术研发中心科研开放专项资金项目 (SDSY20240007); 威海市医用调理功能食品加工技术重点实验室 2024 年度科研开放专项资金项目 (WHYY20240007)

作者简介: 赵静 (1992-), 女, 硕士, 助教, 研究方向: 食品安全, E-mail: 2550293102@qq.com

performance of PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> composite antibacterial agent on Escherichia coli, and provided theoretical support for the research and development of biodegradable photothermal antibacterial agents in fruits.

**Key words:** PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; fruit storage; antibacterial properties; photothermal sterilization

水果是人们日常饮食的重要组成部分,在膳食健康和营养均衡方面发挥着重大作用<sup>[1-4]</sup>。水果在贮存过程中,如果受到细菌的污染,不仅影响风味,还会给人体健康造成危害<sup>[5-9]</sup>。如何有效控制生鲜水果中致病微生物的污染,已经成为目前迫切需要解决的重要问题<sup>[10-12]</sup>。为了解决这一安全隐患,迫切需要探索高效、安全且不易引发耐药性的绿色新型抗菌剂<sup>[13-18]</sup>。

抗菌剂一般分为有机抗菌剂、天然抗菌剂、高分子抗菌剂和无机抗菌剂<sup>[19]</sup>。有机抗菌剂易水解;天然抗菌剂杀菌率低;高分子抗菌剂存在被污染的风险。无机抗菌剂不但性质稳定,还具备安全性高等优点。复合纳米光热剂就是一种无机抗菌剂。复合纳米光热剂是指在接受激光或太阳光照射之后能够发挥抗菌作用的纳米材料。高温对细菌的繁殖及活性具有明显的抑制作用,基于此,能够产生高温的光热治疗成为可替代抗生素疗法的新型抗菌方法<sup>[20-22]</sup>。目前被广泛研究的光热剂(PTAs)主要分为四大类:贵金属纳米材料、碳基纳米材料、硫族化合物纳米材料以及聚合物基纳米材料,其中PDA在体内环境中表现出良好的生物相容性、高光热转换能力以及可降解性<sup>[23]</sup>。2007年,PDA被首次报道,现目前已被广泛应用于生物材料、医疗等领域<sup>[24-26]</sup>,但在食品贮藏保鲜的研究鲜少报道。

PDA中存在吡啶-5,6-醌结构,这一结构会随着带隙以及5,6-二羟基吡啶的变动而调整其光吸收特性,同时,由于吡啶-5,6-醌的共轭构造,PDA显示出卓越的近红外吸收效率和优良的光热转换性能<sup>[27-29]</sup>。这种能力使细菌膜及其内部蛋白质的变性,破坏细菌细胞膜的完整性<sup>[28]</sup>。除此之外,PDA还可以利用自身的官能团进行抗菌<sup>[28]</sup>。PDA还利用质子胺基,导致细菌溶解和细胞内容物流出<sup>[28]</sup>。PDA表面拥有大量的活性位点,可以方便地与其他物质结合,形成复合纳米材料,这一特性使得它在增强抗菌性能方面表现卓越<sup>[30,31]</sup>。

本文利用PDA纳米粒子的黏附性,与无机纳米材料结合的方式,制备了具有协同抗菌作用的PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>复合抗菌材料,达到快速杀灭细菌与长期抑制细菌生长的有效结合。并通过SEM、XRD等技术对复合纳米光热剂形貌及结构特性进行表征分析,以水果为研究对象,采用平板计数法对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)进行实验,开发一种新型光热抗菌剂抑制细菌。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验试剂

CaCl<sub>2</sub>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub>(分析纯),上海试一化学药剂厂;浓盐酸(分析纯),西陇化工股份有限公司;C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O、NaCl(分析纯),上海展云化工厂;氨丁三醇(分析纯),上海起发试剂厂;营养琼脂、肉汤,上海麦克林生化科技有限公司。

琼脂:称量32g琼脂粉于1L水中,搅拌均匀,121℃下高压灭菌25min;肉汤:称量3.6g肉汤粉于200mL水中,搅拌均匀,121℃下高压灭菌25min,备用。

### 1.2 菌种

革兰氏阴性大肠杆菌(ATCC 25922)和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌(ATCC 25923)(中国工业微生物菌种保藏管理中心);取1个菌落于3mL肉汤中,37℃下恒温培养培养24h,稀释至细菌浓度为10<sup>7</sup>CFU/mL。

### 1.3 实验仪器

LE104E/02电子分析天平,梅特勒-托利多公司;Nano-ZS90 Zeta电位分析仪,英国马尔文设备有限公司;UV-1800紫外-可见光谱仪,上海美谱达仪器有限公司;Rigaku Ultima IV X射线衍射仪,日本株式会社理学公司;MERLIN Compact扫描电镜仪,德国卡尔蔡司;CA100光学接触角测量仪,广东北斗精密仪器有限公司;Nicolet iS20傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技分子光谱。

### 1.4 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>复合纳米抗菌剂的制备

### 1.4.1 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 的制备

分别称量 0.1661 g CaCl<sub>2</sub>、0.01 g 稻壳灰和 6 g NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>，并将它们置于烧杯中。向烧杯中加入 50 mL 无水乙醇，并用保鲜膜将烧杯口紧密封住。利用磁力搅拌器对混合物进行连续搅拌，持续时间为 7 h。待反应完全结束后，用无水乙醇与超纯水以交替的方式对产物进行彻底清洗，总共清洗 10 次。清洗完成后，将产物放入真空烘箱中，在 60 °C 的温度下，干燥 12 h，得到产物。

### 1.4.2 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合纳米抗菌剂的制备

合成 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>：分别称量 0.01 g CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 0.1214 g 三羟甲基氨基甲烷，放置于烧杯中，加入 100 mL 超纯水，调节溶液酸碱度至 pH 值为 8.5。将烧杯置于超声波清洗机超声 5 min。超声结束后，再往烧杯中加入 0.2 g 盐酸多巴胺，用玻璃棒搅拌均匀。反应结束后，用无水乙醇与超纯水交替洗涤 10 次。洗涤完成后，放于真空烘箱 60 °C 干燥 12 h，得到产物。

## 1.5 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合纳米抗菌剂的测试与表征

为探究所制备 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的微观形貌、晶体结构以及元素组成，本实验的表征手段主要包括扫描电子显微镜分析、X 射线衍射分析、傅立叶变换红外光谱仪分析、Zeta 电位和粒径仪分析、紫外-可见分光光度仪分析。

## 1.6 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合纳米材料的抗菌性能研究实验

### 1.6.1 近红外光照抗菌性能测试

对 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 在近红外光照射下进行抗菌性能研究：先将材料配置成质量浓度 1 mg/mL 的溶液，并在超声清洗机中超声均匀。在超净台中将 1×10<sup>5</sup> CFU/mL 的大肠杆菌菌液稀释 100 倍备用。向 2 mL 的 EP 管中加入 500 μL 的 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 500 μL 稀释 100 倍大肠杆菌菌液，将混合液中材料浓度调整至 0.5 mg/mL；向 2 mL 的 EP 管中加入 500 μL 的生理盐水和 500 μL 稀释 100 倍大肠杆菌菌液，将大肠杆菌稀释为 200 倍。向 96 孔板中分别加入 200 μL 的 0.5 mg/mL PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 200 μL 稀释 200 倍大肠杆菌菌液，平行进行两组，经 1.2 W/cm<sup>2</sup> 的近红外光照射 8 min 后，取 10 μL 溶液加入到 490 μL 生理盐水中，充分混和以确保溶液均匀。从这混合均匀的溶液中再取出 20 μL，并将其涂布在培养皿的表面上。完成涂布后，将培养皿放入设定温度为 37 °C 培养箱中，进行 18~24 h 的培养，观察抗菌结果，实验重复三次。对 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 材料也进行同样操作。为了评估材料的抗菌稳定性，上述步骤重复了三次进行循环实验。

### 1.6.2 细菌的微观形貌变化

先将 1×10<sup>5</sup> CFU/mL 的大肠杆菌菌液稀释 10 倍。将经近红外光照射后的样品静置 2 h，以使细菌沉降到底部。向每个样品孔中加入 100 μL 的磷酸盐缓冲溶液 (PBS)，并静置 15 min。在每个样品孔中加入 100 μL 戊二醛溶液，在室温下对细菌进行固定化处理，持续时间为 2 h。为了进行脱水处理，依次使用体积分数为 30%、50%、70%、90% 和 100% (2 次) 的乙醇溶液，每次脱水时间为 5 min。然后将处理过的样品放置于 60 °C 烘箱中，使其自然烘干至完全干燥。待样品完全干燥后，进行喷金以增强其导电性，从而更清晰地观察样品表面。然后利用扫描电子显微镜对各样品的表面进行细致观察，以了解细菌在其表面的形貌特点。

对于实验所需的对照组设置，如仅有菌液而不进行光照处理、添加菌液但不进行光照、同时添加材料和菌液但不进行光照等，这些对照组的操作步骤与上述处理流程保持一致，以确保实验结果的准确性和可比性。

## 1.7 水果保鲜试验

在当地市场 (山东，威海) 购买新鲜小番茄，选取同一批次中品相良好，无机械损伤的小番茄。一份小番茄作为对照组，不作任何处理，其他分别用 PE、PE-CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>、PE-PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜处理，在近红外光照下，密封并置于 25 °C 环境中贮存 4 天后，考察对小番茄中的 *E.coli* 抗菌效果。

## 1.8 膜透氧率试验

薄膜的透氧率测试是衡量薄膜材料对氧气透过性能的重要指标。了解薄膜的透氧率有助于评估其在包装、医疗、航空航天等领域的应用性能。本文计算膜的透氧率的方法如下：将要测量的膜切成 4 份，用千分尺测

量 4 份膜的厚度, 求平均值, 将膜封装于装有 3 g 脱氧剂 (0.5 g 铁粉、1 g 活性炭、1.5 g 氯化钠) 的离心管口, 使用封口膜固定, 记录重量, 随后置于室温下放置 48 h, 再记录一次重量。膜的透氧率通过以下公式进行计算:

$$OTR = \frac{W_0 d}{A t} \times 24 \quad (1)$$

式中:

OTR——透氧率,  $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ;

$W_0$ ——损失的质量, g;

$d$ ——材料的厚度, mm;

$A$ ——材料的面积,  $\text{m}^2$ ;

$t$ ——时间, h。

## 1.9 数据分析

每组实验进行三次平行实验, 分别采用 Microsoft Office Excel 2010 和 Origin 2021 收集和数据处理数据, SPSS 19.0 软件对数据进行统计学分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂的表征

为了更深入了解所合成的 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料的微观结构特征, 采用扫描电子显微镜技术对其进行了细致的观察与分析。图 1 分别呈现了放大倍数为 1 万倍的 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 样品的微观形貌。通过观察图 1a, 可以看出采用经沉淀法合成 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 呈现出立方形结构; 图 1b 可以发现在立方形结构上附着了许多纳米球, 进一步证实了 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂的成功合成。

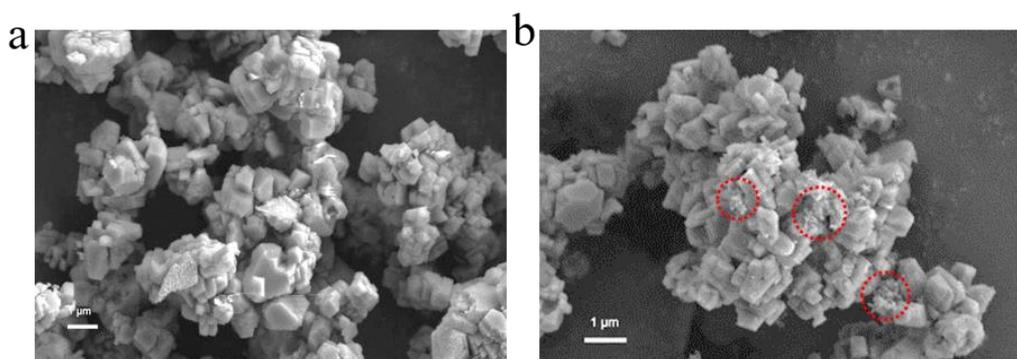


图 1 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的扫描电子显微镜形貌图

Fig.1 SEM images of CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> and PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

图 2a 为 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 XRD 图, 所有的样品均能与标准卡片 CaCO<sub>3</sub> (PDF#85-0849) 匹配, CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 样品主要衍射峰的位置位于  $2\theta=29.465^\circ$ 、 $39.488^\circ$ 、 $48.613^\circ$ , 分别对应 CaCO<sub>3</sub> 材料的 (104)、(113)、(116) 晶面。

图 2b 为 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的红外光谱图,  $3450\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰代表 O-H 的伸缩振动特征峰;  $2510\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则是 N-H 键的伸缩振动的标识; 波数为  $1800\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰表明存在方解石型碳酸根中的 C=O 伸缩振动峰;  $1630\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C=O 的伸缩振动与 -NH<sub>2</sub> 的弯曲振动共同产生的重叠峰;  $1430\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则是方解石型碳酸钙晶体特有的  $\nu_3$  特征吸收峰, 它反映 C-O 键的不对称伸缩振动;  $875\text{ cm}^{-1}$  和  $712\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰分别为方解石型碳酸钙晶体中的  $\nu_2$  和  $\nu_4$  吸收峰, 这是由于 C-O 键的弯曲振动。

粒径分析是用来分析合成材料粒径大小, 一般粒径越小, 材料的稳定性越好。图 2c 为 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和

PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>的粒径分析图, CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>最大粒径为1100 nm, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>的最大粒径为825 nm, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>稳定性更好。

图2d为CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>和PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>的Zeta电位测量结果,从图中可以看出CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>为正电位, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>为负电位, CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>的电位为4.45 mV, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>电位为-14.87 mV, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>的电位绝对值最大,显示出较好的稳定性。

图2e为CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>和PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>的紫外-可见光分光光度分析图,这两个样品在全光谱范围内均呈现出吸收特性,充分证明近红外光辐照杀菌技术对实验材料的有效性,且得到的抗菌结果是有有效的。在两者之中, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>对近红外光的吸收尤为突出,其更强的吸收性能可能预示着它具备更为卓越的抗菌性能。

对CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>和PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>粉末压片处理,进行接触角测试,图2f为CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>和PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>的接触角分析图, CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>的接触角为61.5°、61.7°, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>的接触角为54.1°、54.1°,它们的接触角皆小于90°,可以得出这两种材料均为亲水性材料。

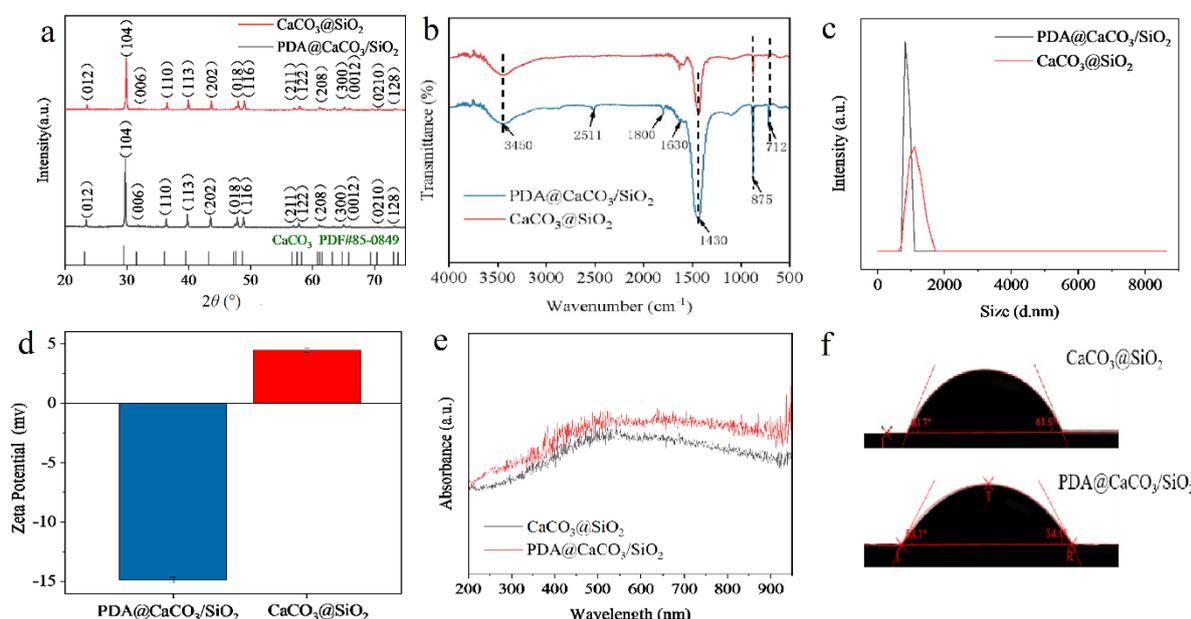


图2 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>和PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>的表征图

Fig.2 Characterization of CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

注: a: X射线衍射图; b: 傅里叶变换红外光谱分析图; c: 粒径分析图; d: Zeta电位分析图; e: 紫外-可见光分光光度分析图; f: 接触角分析图。

## 2.2 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 抗菌性能分析

图3呈现了CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>和PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>在1.2 W/cm<sup>2</sup>功率的近红外光照8 min后的抗菌活性测试结果, CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>和PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>这两种材料对大肠杆菌均展现出了良好的抗菌能力,特别是PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>,其抗菌性能相较于CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>更为出色,对于金黄色葡萄球菌的抗菌效果一般,这可能是金黄色葡萄球菌细胞壁较厚的原因。图4为CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>和PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>复合抗菌剂对大肠杆菌的数据图,对照组为仅经近红外光照射处理的大肠杆菌,其杀菌率为27.28%。实验组为CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>和PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>两种材料,它们对于大肠杆菌的杀菌效果分别达到了90.40%和97.34%,PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>复合抗菌剂的抗菌能力更加优异。

与金黄色葡萄球菌作用的样品在0、1、2、3、4、5、6、7、8 min时的温度分别为26、30.1、33.5、36.6、39.1、40.9、42.2、43.5和44.2 °C。与大肠杆菌作用的样品在0、1、2、3、4、5、6、7、8 min时的温度分别为26、31.5、35.2、38.6、40.8、43.3、45.1、46.4和47.5 °C。从数据可以看出,随时间增长,与大肠杆菌作

用的样品温度增长梯度较大，所对应的抗菌效果最好。PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂具有优异的光热转换能力，可以将光能转换为热能，在短时间使温度快速升高，从而使大肠杆菌细菌膜上及细菌内部的蛋白质变性，导致细胞膜损伤及内物质泄露，细菌死亡，如图 5 所示。PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂在 1.2 W/cm<sup>2</sup> 的近红外光的照射下进行抗菌，随时间增长，材料与细菌作用的温度也逐渐上升。

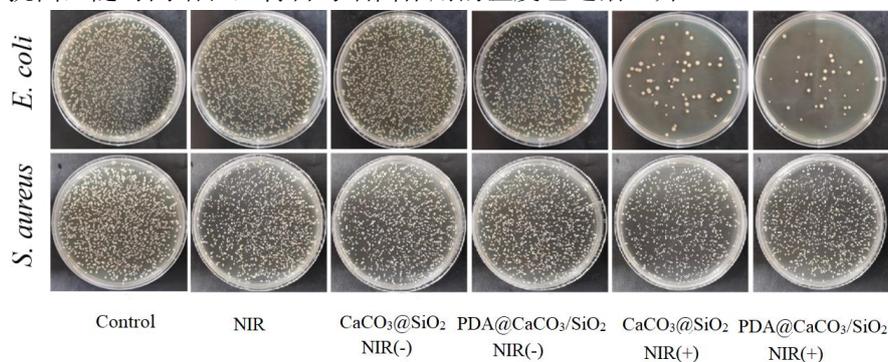


图 3 材料的抗菌活性图

Fig.3 Antibacterial activity of the materials

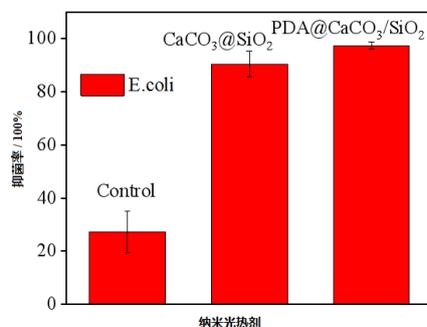


图 4 材料对大肠杆菌的抗菌活性数据图

Fig.4 Antibacterial activity of materials

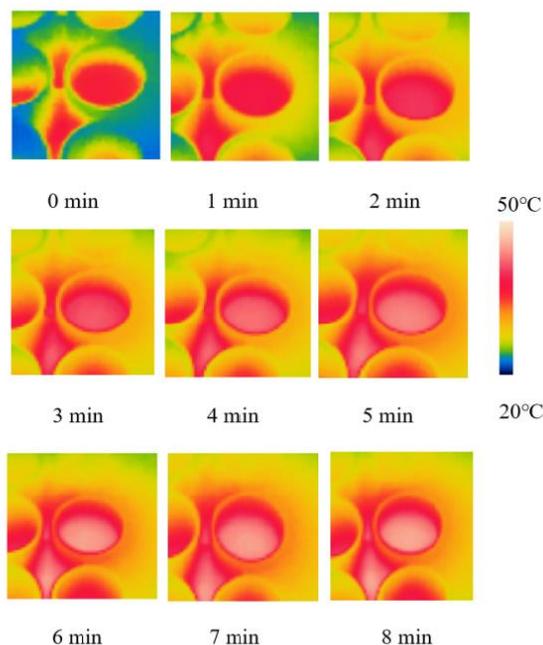


图 5 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>的热成像图

Fig.5 Thermal images of PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

根据图 6a 所示, 可以观察到在没有近红外光照的情况下, 细菌结构完整, 处于活着状态。根据图 6b 的展示, 在近红外光照的条件下, 大肠杆菌呈现出断裂的现象。根据图 6c 和 6d 所示, 小部分金黄色葡萄球菌细胞内容物流出。对比大肠杆菌和金黄色葡萄球菌, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合纳米光热剂对革兰氏阴性菌 (大肠杆菌) 的抑菌效果更强。

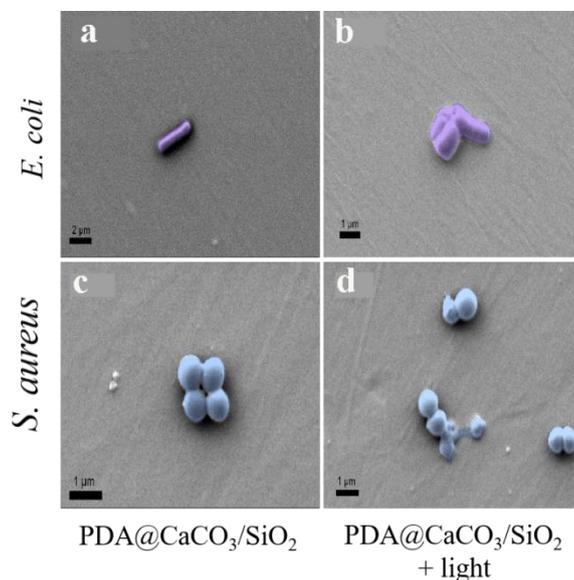


图 6 抗菌实验后的细菌形貌图

Fig.6 SEM images of bacteria after treatment with PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

### 2.3 膜的透氧率 (OTR) 分析

氧气在水果储存时具有重要影响, 水果在储存过程中需要进行呼吸作用, 消耗氧气并产生二氧化碳, 并且氧气会加速水果的氧化反应, 从而缩短水果的储存期限。使用铸膜法<sup>[32]</sup>制备厚度均匀约为 0.05 mm 的复合膜 (PE-CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>、PE-PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>), 本实验测量了不同处理组膜的透氧率值。PE-PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 组膜的透氧率值为 2.854 2 g mm m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>, 低于 PE-CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 组膜 (3.316 4 g mm m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>) 的透氧率值。因此 PE-PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 膜储存水果时, 膜与水果之间的氧含量较低, 可以降低细胞的呼吸速率, 有效减缓水果的腐败过程, 维持水果的新鲜度及口感, 图 7 为 21 d 内小番茄的贮存状态。

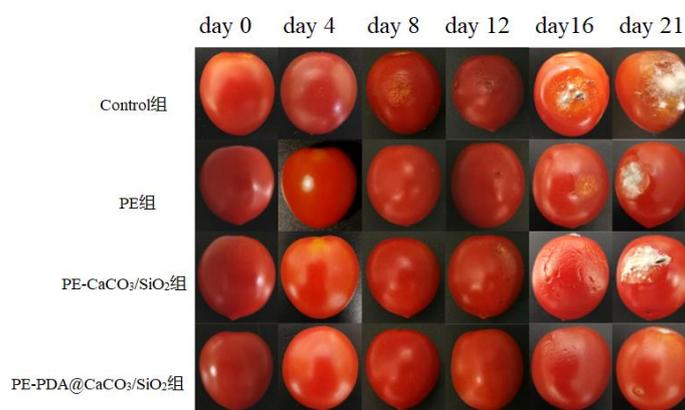


图 7 21 天内水果贮存状态

Fig.7 Storage status of fruits within 21 days

### 2.4 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合膜在水果表面的抗菌试验

以小番茄为例, 选取 4 份 50 g 新鲜小番茄, 用去离子水清洗干净并用滤纸吸干表面水分。一份小番茄作为对照组, 不作任何处理, 其他分别用 PE、PE-CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>、PE-PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜处理, 在近红外光照下, 密封并置于 25 °C 环境中贮存 4 天后, 考察对小番茄中的 *E.coli* 抗菌效果。实验结果显示, 和对照组比较, PE 膜对小番茄表面 *E. coli* 的抑制率仅有 27%, 含 CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 PE 膜对小番茄表面的 *E.coli* 抑制率达到 90.01%, 含 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂的 PE 膜对小番茄表面的 *E.coli* 抑制率达到 97.34%, PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 抑菌效果最好, 对比三种膜抑菌效果, 差异性显著 ( $P < 0.05$ ), 如图 8 所示。

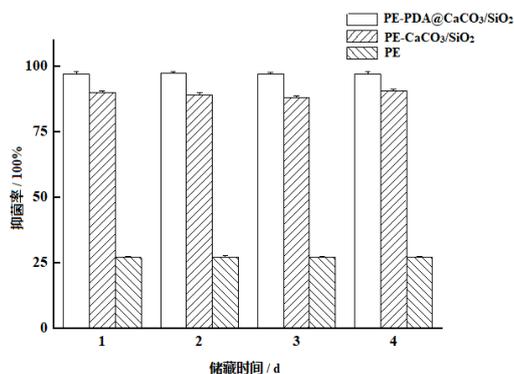


图 8 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂对大肠杆菌的抑制效果

Fig.8 Effect of PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> compound antibacterial agent on Escherichia coli

### 2.5 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂对水果品质的影响

以水果失重率和甜度值为指标, 以小番茄为例, 考察 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂小番茄贮藏品质的影响。小番茄在储存的过程中, 重量会降低, 其原因有以下几点: 呼吸作用、营养物质流失等, 使用保鲜膜能够减缓水分的蒸发, 防止空气与番茄表面直接接触等, 从而降低失重率, 因而失重率可以作为衡量小番茄新鲜程度的一个指标。图 9a 为四种不同处理组小番茄失重率随时间的变化。实验结果显示, Control 组、PE 组、PE-CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 组、PE-PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 组在第 21 天储存时的失重率分别为 9.20%、7.20%、7.15%、6.12%。对比四组的失重率, 差异性显著 ( $P < 0.05$ )。PDA 并未对水果的品质造成不良影响, 并且 PE-PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 组小番茄的保鲜效果最好, 失重率最低。

小番茄在采摘后贮藏的过程中, 因为其在进行呼吸作用的过程中, 会消耗糖分, 导致小番茄甜度值降低。使用保鲜膜后, 可以抑制小番茄的呼吸作用, 降低小番茄的水分蒸发速度, 减小其甜度值降低幅度, 保持小番茄的新鲜程度, 故甜度值也可以作为小番茄新鲜程度的一个衡量指标。图 9b 结果显示, Control 组的甜度值降低幅度最大, 保鲜效果最差, PDA 并未对水果的品质造成不良影响, 并且 PE-PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 组的甜度值降低幅度最小, 保鲜效果更好。对比四组的甜度值降低幅度, 差异性显著 ( $P < 0.05$ )。

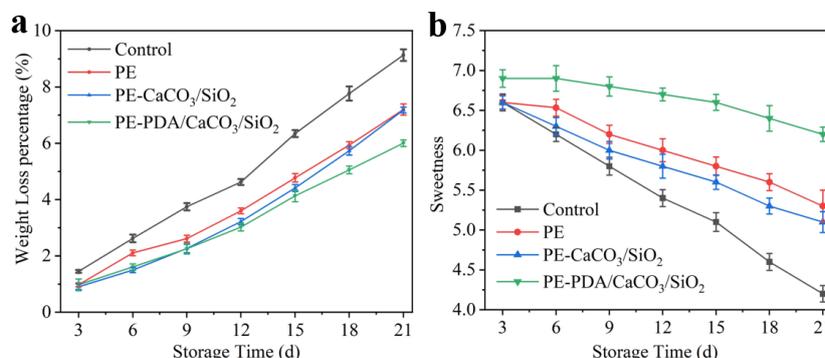


图 9 不同处理组对小番茄失重率和甜度值的影响

Fig.9 Effect of different treatment groups on weight loss rate (a) and the sweetness values (b) of cherry tomato

### 2.6 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂的生物相容性

用质量浓度 100 mg/mL PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 对处理后的 HUVEC 细胞进行分析, 存活率为 100%, 说明 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂安全性高。

## 2.7 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂稳定性和循环性能测试

材料的稳定性对于其应用有重要意义, 根据图 10a, 可以看出 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 在近红外光的照射下, 经过 3 次不间断重复循环实验, 其温度均能随着照射时间的增长而稳定上升, 说明样品具有良好的稳定性, 具备重复利用的特性。图 10b 展示了 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂进行连续三次近红外抗菌实验的结果, 三次循环相比均无显著差异 ( $P>0.05$ )。

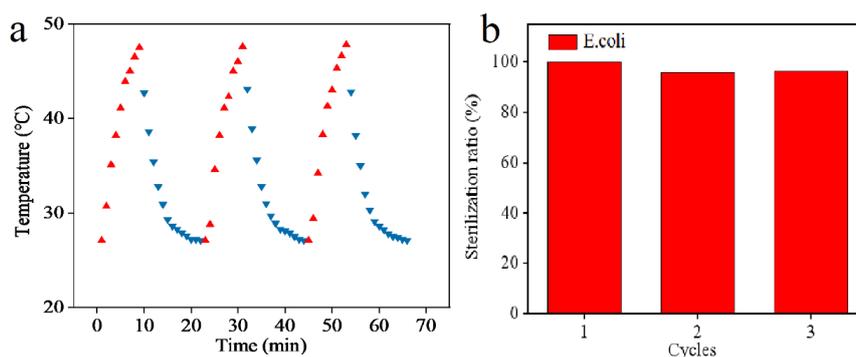


图 10 循环温度曲线和稳定性实验

Figure 10 cycle temperature curve and Stability test

## 3 结论

光热抗菌可有效避免滥用农药和抗生素所带来的耐药菌等问题。本文通过沉淀法制备 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 的复合抗菌材料。利用 SEM、XRD、FT-IR 等多种技术手段对 CaCO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 和 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合材料的形貌特征及结构特性进行表征分析。制备的 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 光热抗菌剂呈现纳米球结构, 抗菌效果更优、稳定性更好。PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合抗菌剂用于水果贮藏, 抑菌率达到 97.34%, 优于 CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>。多模式协同抗菌体系可以发挥多组分协同作用, 克服单一模式的不足, 甚至做到有的放矢, 从而实现安全有效的抗菌过程。下一步将 PDA@CaCO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 光热抗菌剂拓展到其他食品贮藏方面的应用。

## 参考文献

- [1] 曹立好,陈澄,周治,等.羧甲基壳聚糖/氧化羧甲基纤维素/姜黄素复合膜的制备及其在草莓涂膜保鲜中的应用[J].现代食品科技,2022,38(12):247-254.
- [2] 刘芳,闫晨卉,陈莹莹,等.纳米 TiO<sub>2</sub> 保鲜液对冬枣烂果病及生理品质的影响[J].现代食品科技,2023,39(3):202-208.
- [3] 袁璐.降解农药与抗菌保鲜双效 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-plasma 纳米纤维的研究[D].江苏大学,2018.
- [4] LIMA F E, LATORRE M R, COSTA M J, et al. Diet and cancer in Northeast Brazil: evaluation of eating habits and food group consumption in relation to breast cancer [J]. Cadernos De Saude Publica, 2008, 24(4): 820-828.
- [5] 杨野,于丹,都晓伟.农作物和食品中链格孢毒素污染及其脱毒方法研究进展[J].食品安全质量检测学报,2023,14(3):215-223.
- [6] 王立东,张思林,熊帮照,等.美国沙门氏菌事件对我国果蔬微生物性食品安全的启示[J].农产品质量与安全,2008,6:38-40.
- [7] 郝涤非.水果蔬菜中致病微生物及其污染控制[J].农业机械,2012,14:99-103.
- [8] SCHIKORA A, GARCIA A V, HIRT H. Plants as alternative hosts for Salmonella [J]. Trends in Plant Science, 2012, 17(5): 245-249.
- [9] ZHENG Y, HOU L, LIU M, et al. Effects of silver nanoparticles on nitrification and associated nitrous oxide production in aquatic environments [J]. Science Advances, 2017, 3(8): 1603229-1603235.
- [10] ZHANG Y, DUAN X M. Chemical precipitation of heavy metals from wastewater by using the synthetical magnesium hydroxy carbonate [J]. Water Science and Technology, 2020, 81(6): 1130-1136.

- [11] ZHOU L J, WU Q L, ZHANG B B, et al. Occurrence, spatiotemporal distribution, mass balance and ecological risks of antibiotics in subtropical shallow Lake Taihu, China [J]. *Environmental Science-processes & Impacts*, 2016, 18(4): 500-513.
- [12] 黄国中,王琴,马路凯,等.超声-微波辅助解冻对杨梅保鲜品质的影响[J].*现代食品科技*,2023,39(3):186-193.
- [13] ZHANG X Y, SUN G H, JIA S S, et al. Intrinsic carbon defects induced nickel phosphate/carbon photocatalyst for high performance bacterial disinfection [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135624.
- [14] SUN G H, JIA S S, ZHANG X Y, et al. Anchoring core-shell Cu@Cu<sub>2</sub>O nanoparticles to two-dimensional carbon nanosheets for bacterial disinfection [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(9): 9831-9841.
- [15] ZHANG X Y, HE X S, KANG Z W, et al. Waste eggshell-derived dual-dunctional CuO/ZnO/eggshell nanocomposites: (Photo)catalytic reduction and bacterial inactivation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, 7(18): 15762-15771.
- [16] 张群利,罗灏,崔琳琳,等.鱼鳞明胶/壳聚糖/薰衣草精油抗菌复合膜的制备及性能[J].*精细化工*,2022,39(11):2259-2267.
- [17] 张金丽,陈子和,陈燕婷,等.鱼鳞明胶-琼脂-AgNPs 复合膜对枇杷的保鲜效果[J].*集美大学学报(自然科学版)*,2020,25(6):411-419.
- [18] WU X, ZHOU J, LIU Z, et al. Constructing a biodegradable carrageenan based food packaging film according to the synergistic strategies between peppermint essential oil and thymol [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023, 253: 127537.
- [19] 张慧敏.CuO/CaMoO<sub>4</sub> 复合抗菌剂的制备、表征及其在黄瓜贮藏中的应用[J].*现代食品科技*,2024,40(5):142-149.
- [20] 王英泮,李开准,殷茂力,等.纳米光热材料在抗菌领域的研究进展[J].*精细化工*,2023,6(61):1-14.
- [21] 张先盛.基于光热效应的多模式协同抗菌材料的设计及其性能的研究[D].杭州:浙江理工大学,2019.
- [22] 张艳梅,齐琪,赵瑞楠,等.基于光活性纳米材料的光杀菌技术研究进展[J].*化学教育*,2024,45(4):10-18.
- [23] XU L, CHENG L, WANG C .Conjugated polymers for photothermal therapy of cancer [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5(5): 1573-1580.
- [24] ZHU Z, GAO Q, LONG Z, et al. Polydopamine/poly(sulfobetaine methacrylate) Co-deposition coatings triggered by CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on implants for improved surface hemocompatibility and antibacterial activity [J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6: 2546-2556.
- [25] LI J, LI L, ZHOU J, et al. 3D printed dual-functional biomaterial with self-assembly micro-nano surface and enriched nano argentum for antibacterial and bone regeneration [J]. *Appl. Mater. Today*, 2019, 17: 206-215.
- [26] LEI W, REN K, CHEN T, et al. Polydopamine nanocoating for effective photothermal killing of bacteria and fungus upon near-infrared irradiation [J]. *Adv. Mater. Interfaces*, 2016, 3: 1600767-1600772.
- [27] WANG H, WANG C, ZOU Y. Natural polyphenols in drug delivery systems: Current status and future challenges [J]. *Giant*, 2020, 3: 100022-100039.
- [28] FU Y, YANG L, ZHANG J, et al. Polydopamine antibacterial materials [J]. *Mater. Horiz*, 2021, 8: 1618-1632.
- [29] LIU M, ZENG G, WANG K, et al. Recent developments in polydopamine: an emerging soft matter for surface modification and biomedical applications [J]. *Nanoscale*, 2016, 8: 16819-16840.
- [30] 王英泮,李开准,殷茂力,等.纳米光热材料在抗菌领域的研究进展[J].*精细化工*,2023,6(61):1-14.
- [31] 程雪丹.聚多巴胺复合抗菌材料的制备及性能研究[D].郑州:河南大学,2022.
- [32] ZHOU W, HE Y, LIU F, et al. Carboxymethyl chitosan-pullulan edible films enriched with galangal essential oil: Characterization and application in mango preservation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 9.