DOI:10.12441/spyswjs.20221203001 [文章编号] 1673-1689(2024)08-0041-09

酸刻蚀埃洛石纳米管/丁香精油混合负载物对PBAT/PPC复合薄膜性能的影响

凌 玉[1] 范欣怡[1] 谢 晶[1,2,3,4] 陈晨伟[1,2,3,4*]

(1. 上海海洋大学食品学院,上海 201603; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心,上海 201306; 3. 农业部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室,上海 201306; 4. 上海海洋大学食品科学与工程国家级实验教学示范中心,上海 201306)

摘要:为探究丁香精油和酸刻蚀埃洛石纳米管(halloysite nanotubes,HNTs)/丁香精油混合负载物(HNTs-4M-clove)对PBAT/PPC复合薄膜性能的影响,首先对HNTs进行酸刻蚀处理,然后将丁香精油与酸刻蚀HNTs负载混合,得到HNTs-4M-clove。丁香精油和HNTs/丁香精油混合负载物的加入使薄膜呈现黄绿色,薄膜的透明性和气体阻隔性略有下降,但对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和腐败希瓦氏菌展现出良好的抗菌性。相较于仅添加丁香精油的薄膜,含HNTs/丁香精油的薄膜在抗拉强度和气体阻隔性方面有所提升。同时,HNTs有助于丁香精油在薄膜中的分散,在一定程度上减缓了丁香精油的释放。因此,酸刻蚀HNTs/丁香精油混合负载物不仅赋予PBAT/PPC薄膜良好的抗菌性,还可减缓薄膜中丁香精油的释放,为可降解缓释型活性包装薄膜的开发提供了参考。

关键词:活性包装薄膜;埃洛石纳米管;丁香精油;缓释性;抑菌性

Effect of Acid-Etched Halloysite Nanotubes/Clove Oil on the Properties of PBAT/PPC Composite Films

LING Yu[1] *FAN Xinyi*[1] *XIE Jing*[1,2,3,4] *CHEN Chenwei*[1,2,3,4*]

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China; 3. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Aquatic Products on Storage and Preservation, Ministry of Agriculture, Shanghai 201306, China; 4. National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Science and Engineering, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: To elucidate the effects of clove essential oil or acid-etch halloysite nanotubes/clove oil (HNTs-4M-clove) on the properties of poly-butylene adipate-co-terephthalate/poly-propylene carbonate (PBAT/PPC) composite films, HNTs-4M-clove was obtained by mixing the acid-etched HNTs with clove essential oil. With the addition of clove essential oil or HNTs-4M-clove, the color of the films became yellow-green, and their transparency and gas barrier properties decreased, while the films exhibited good antibacterial activity against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Sivarella putrefaciens*. The film containing HNTs-4M-clove demonstrated higher tensile strength and gas barrier properties compared to the film with clove essential oil. Additionally, HNTs promoted the dispersion of clove essential oil in the film and slowed down its release rate.

基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2018YFD0400701);上海海洋大学青年教师科研启动经费项目(A1-2801-19-100310009);上海市大学生创新基金项目(A1-2049-20-0003)。

通信作者:陈晨伟(1983—),男,副教授,硕士研究生导师,主要从事食品包装研究。E-mail:cwchen@shou.edu.cn

收稿日期:2022-12-03 **修回日期:**2022-12-30

Therefore, HNTs-4M-clove gave the PBAT/PPC film a good antibacterial activity with a retarded release rate of clove essential oil, which provided a reference for the development of biodegradable slowed-release active packaging film.
Keywords: antimicrobial packaging film; halloysite nanotubes; clove essential oil; slow release; antibacterial activity

抗菌活性包装薄膜是以薄膜材料为基材，加入抗菌剂、抗氧化剂等活性物质，采用薄膜成型技术制备的具有抗菌、抗氧化等功能活性的薄膜。这种薄膜能够改善食品品质、延长食品货架期及提高食品安全性[1]。随着不可降解包装材料导致的环境污染问题日益严重，可生物降解包装材料的研究受到了国内外学者的广泛关注。因此，以生物可降解材料为基材的抗菌活性包装薄膜成了食品包装领域的研究热点。己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物（PBAT）是应用最广泛的生物可降解材料之一，它兼具己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的性能，具有良好的柔韧性和延展性，但气体阻隔性较差，在一定程度上限制了其在包装领域的应用[2]。聚碳酸亚丙酯（PPC）是以二氧化碳和环氧丙烷为原料聚合而成的脂肪族聚碳酸酯，具有良好的生物可降解性和气体阻隔性。将 PBAT 和 PPC 共混可以弥补它们单独使用时性能上的缺陷，提高 PBAT 薄膜的气体阻隔性，从而得到综合性能优异的复合薄膜材料[3]。

缓释型抗菌活性包装薄膜能够通过调控活性物质的释放速率实现缓慢且持续的释放，从而延长活性物质的作用时间，进而延长食品货架期。利用 MCM-41、SBA-15、HNTs 等作为吸附载体，将活性物质负载于吸附载体上开发缓释型活性包装薄膜是一种有效的方法。HNTs 是一种天然的管状黏土矿物，平均长度和外径分别为 200~1 000 nm 和 50~70 nm，内表面分布着 Al—O 八面体，外表面分布着 Si—O 四面体[4]，其空管状结构和硅铝酸盐结构赋予了 HNTs 优良的负载性能和缓释性能，因此被广泛用于活性物质、药物缓释等领域[5-6]。尽管埃洛石本身具有一定的负载性能和缓释性能，但在精油的负载应用中存在负载量低等问题。有研究发现，通过酸刻蚀处理可以扩大 HNTs 管腔容积，从而有效增加负载率[6]。

作者首先对 HNTs 进行酸刻蚀处理，然后将丁香精油与 HNTs 进行负载混合处理，以 PBAT 和 PPC 为成膜基材，通过熔融挤出流延工艺制得含丁香精油或酸刻蚀 HNTs/丁香精油混合负载物的 PBAT/PPC 复合薄膜，通过测定薄膜的结构形貌、光学性能、力学性能、阻隔性能、缓释性能和抗菌性能，研究了丁香精油和酸刻蚀 HNTs/丁香精油混合负载物对薄膜性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

丁香精油：郑州市惠济区芥子食品公司；HNTs（纯度 99.96%）：广州润禾材料科技有限公司；PBAT、扩链剂 ADR-4368：巴斯夫有限公司；PPC：河南天冠生物新材料有限公司。

1.2 仪器与设备

转矩流变仪：XSS-300 型，上海科创橡塑机械设备有限公司；双螺杆挤出装置：LSSHJ-20 型，上海科创橡塑机械设备有限公司；切粒机：SG-20 型，上海科创橡塑机械设备有限公司；塑料挤出装置：LSJ-20 型，上海科创橡塑机械设备有限公司；色度计：CR-400 型，宇宏光电科技有限公司；透光率/雾度测定仪：WGT/S 型，上海精科仪器公司；智能电子拉力机：XLW 型，山东济南蓝光机电技术有限公司；热场发射扫描电镜（SEM）：SU5000 型，日本 Hitachi 有限公司；傅里叶变换红外光谱仪：Nicolet iS5 型，美国 Thermo Fisher 公司；紫外分光光度计：SP-756P 型，上海 Unico 仪器有限公司；透射电镜：JEM1230 型，日本 JEOL 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 HNTs/丁香精油混合负载物制备

将 10 g HNTs 与 120 mL、4 mol/L 的 HCl 溶液混合，在 80 ℃下磁力搅拌 8 h，冷却至室温，超声（53 kHz）处理 30 min，之后于 5 500 r/min 离心 10 min，去除上清液。用乙醇洗涤沉淀，再次离心，重复此过程 4 次。最后，将剩余的沉淀物在 80 ℃下干燥至恒重，得到了酸刻蚀 HNTs（标记为 HNTs-4M）。将 HNTs-4M 与丁香精油按质量比 1∶2 混合，超声（53 kHz）处理 30 min，去除气泡。在 −0.98~−0.95 MPa 气压下维持 30 min，然后恢复至大气压，重复此过程 4 次，最终得到 HNTs 与丁香精油的混合物（标记为 HNTs-4M-clove）。

1.3.2　薄膜制备

将PBAT和PPC按质量比7∶3混合，复合薄膜的添加成分及质量分数见表1。首先使用双螺杆挤出机进行造粒，然后通过单螺杆挤出流延机将混合物流延成膜。最终得到3种薄膜，分别标记为PBAT/PPC、PBAT/PPC/clove和PBAT/PPC/HNTs-4M-clove。

表1　PBAT/PPC复合薄膜的添加成分及质量分数

Table 1　Component contents and mass fraction of the PBAT/PPC composite films

薄膜	添加质量分数/%			
	PBAT/PPC	ADR	HNTs-4M	clove
PBAT/PPC	98.0	2.0	0	0
PBAT/PPC/clove	93.0	2.0	0	5.0
PBAT/PPC/HNTs-4M-clove	90.5	2.0	2.5	5.0

1.3.3　丁香精油负载率测定

将HNTs-4M-clove以5 000 r/min的转速离心5 min，分离出悬浮液中的固相，然后用乙醇离心洗涤2次，以去除外表面吸附的丁香精油。真空干燥8 h，研磨成粉状，得到HNTs-4M负载丁香精油的负载物粉末。采用相同方法处理未经酸刻蚀的HNTs负载丁香精油，经离心分离、乙醇洗涤、真空干燥得到HNTs负载丁香精油的负载物粉末。参照Alkan等[7]的研究，利用超声破碎法测定HNTs和HNTs-4M对丁香精油的负载率。

1.3.4　薄膜性能的测定

1）厚度：采用螺旋测微仪在薄膜上随机选取5个点进行厚度测定，计算平均值。

2）颜色与不透明性：用色差仪测量薄膜的L^*，a^*，b^*值，每组样品测定3次，按式（1）计算薄膜的色差值。

$$\Delta E=\left[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2\right]^{0.5} \quad (1)$$

式中：

ΔE——薄膜总色差值；

ΔL^*——薄膜与白板的L^*值差值；

Δa^*——薄膜与白板的a^*值差值；

Δb^*——薄膜与白板的b^*值差值。

测试薄膜（1 cm×3 cm）在600 nm处的吸光度，每组样品测定3次，按式（2）计算薄膜的不透明性。

$$O=A_{600}/t \quad (2)$$

式中：

O——薄膜的不透明度；

A_{600}——薄膜在600 nm处的紫外吸光度；

t——薄膜的厚度，mm。

3）扫描电镜：使用扫描电子显微镜观察薄膜的表面和横截面。为了获得薄膜的横截面图像，将样品放入液氮中断裂处理。测试前，用导电胶将薄膜的表面和横截面样品粘贴在铜台上，并使用磁控溅射金属对薄膜进行喷金处理。

4）力学性能：使用智能电子拉力机测试薄膜（20 mm×150 mm）的抗拉强度和断裂伸长率，拉伸速率设为50 mm/min，每组测试6次。

5）气体透过性：参照作者所在实验室之前的研究[8]，采用压差法气体渗透仪测定薄膜的氧气透过率；采用水蒸气透过率仪测定薄膜的水蒸气透过率。每个指标测试3个样品。

6）释放性能：参照Requena等[9]的方法，选用体积分数50%乙醇溶液为食品模拟液，将2 g薄膜浸入100 mL模拟液中，置于25 ℃避光保存。不定期抽取释放液测定其在300 nm处的吸光度，根据丁香精油的标准曲线（3），计算丁香精油的释放量。

$$A_{300}=0.247\ 6X-0.000\ 05 \quad (3)$$

式中：

A_{300}——溶液在300 nm处的吸光度；

X——丁香精油的体积分数，uL/mL。

7）抗菌活性：参照作者所在实验室之前的方法[8]评价薄膜的抗菌活性。选择大肠杆菌（ATCC 25922）、金黄色葡萄球菌（ATCC 6538）和腐败西瓦氏菌（WS13）作为3种典型病原菌。细菌在37 ℃摇床中培养5 h，将经过灭菌处理的薄膜样品（1 g）放入无菌瓶中，并将1 mL的菌悬液（1×10^4~2×10^4 CFU/mL）与薄膜样品混合，孵育36 h。接着将菌液用生理盐水稀释1 000倍，并将其涂抹在胰蛋白胨大豆琼脂培养基上，然后在37 ℃下孵育10 h。计算每个培养皿上的菌落数，按式（4）计算薄膜的抑菌率。

$$Y=(A-B)/A\times100\% \quad (4)$$

式中：

Y——抑菌率，%；

A——空白组细菌的菌落数，CFU/mL；

B——测试组细菌的菌落数，CFU/mL。

2 结果与讨论

2.1 酸刻蚀对丁香精油负载率的影响

HNTs对丁香精油的负载率为4.5%，而HNTs-4M的负载率为16.2%，见图1。这表明酸刻蚀处理显著提高了HNTs对丁香精油的负载率。主要是由于HNTs经过酸刻蚀处理后，Si—O四面体较为稳定，不容易被酸腐蚀，同时内腔内的Al—OH被酸刻蚀除去，使内腔扩大，因此能够负载更多的丁香精油。这与苏英杰等[10]的研究结果一致。

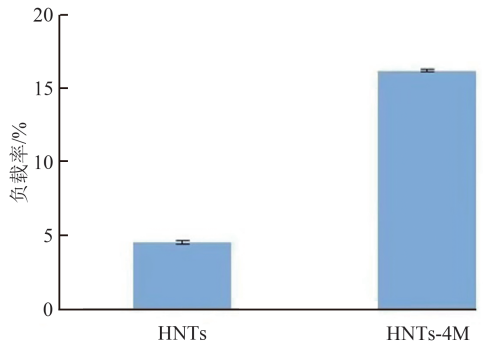


图1 HNTs和HNTs-4M对丁香精油的负载率

Fig. 1 Loading rate of HNTs and HNTs-4M on clove essential oil

2.2 薄膜颜色与不透明性

PBAT/PPC复合薄膜的颜色和不透明性见表2。3种薄膜的L^*值相差较小，表明薄膜亮度变化较小。与PBAT/PPC薄膜相比，PBAT/PPC/clove和PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜的a^*值显著减小，b^*值显著增大，表明薄膜呈现黄绿色趋势，这主要是由于丁香精油本身为淡黄色[11]。PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜较PBAT/PPC/clove薄膜颜色略有加深，主要是由于前者除了丁香精油外，HNTs颜色也会对薄膜颜色产生影响。将丁香精油加到聚乙烯醇薄膜[12]或鱼蛋白膜[13]中，薄膜也呈现出黄绿色趋势，并且颜色随丁香精油添加量的增加而加深。

薄膜透明性是包装材料的一个重要特性，随着丁香精油和负载丁香精油HNTs的加入，薄膜的不透明度增加，表明薄膜的透明性下降。一方面是因为薄膜中的丁香精油阻碍了光的透过，从而影响了薄膜的透明性。精油对薄膜透明性的影响已在其他研究中得到了证实[14-15]。Limpisophon等[16]发现添加丁香精油会造成蓝鲨鱼皮明胶薄膜透明性下降。另一方面是薄膜中HNTs对光的阻碍作用，由于HNTs颗粒尺寸大于可见光波长，因此会阻碍光线的透过，从而降低了薄膜的透明性。

2.3 薄膜微观形貌

3种薄膜的表面均较为平整紧密，没有明显的差异，见图2。PBAT/PPC薄膜横截面有颗粒状结构，表面分布着颗粒状凸起，汪锋[17]在制得的PBAT/PPC共混薄膜中也观察到类似的结构，这是由于在挤出成膜的过程中，维持薄膜基质分子间作用力的分子链间缠结作用被削弱。与PBAT/PPC薄膜相比，在PBAT/PPC/clove和PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜横截面观察到细小的油滴状小孔结构，这可能是丁香精油在薄膜制备和SEM薄膜样品制备过程中挥发导致的[1]，同时也表明丁香精油能较好地分散在薄膜中。将丁香精油加到壳聚糖[18]、聚乙烯醇[12]等薄膜中也出现了类似的现象。与PBAT/PPC/clove薄膜相比，PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜横截面上的油滴小孔更细小，截面更加平整，表明HNTs在薄膜中分散性较好，同时也促进了丁香精油在薄膜中的分散。Lee等[19]以丁香精油作为活性剂制备壳聚糖基薄膜，用HNTs作为精油的稳定剂，发现HNTs可以阻碍油滴的聚集。

表2 PBAT/PPC复合薄膜的颜色和不透明性

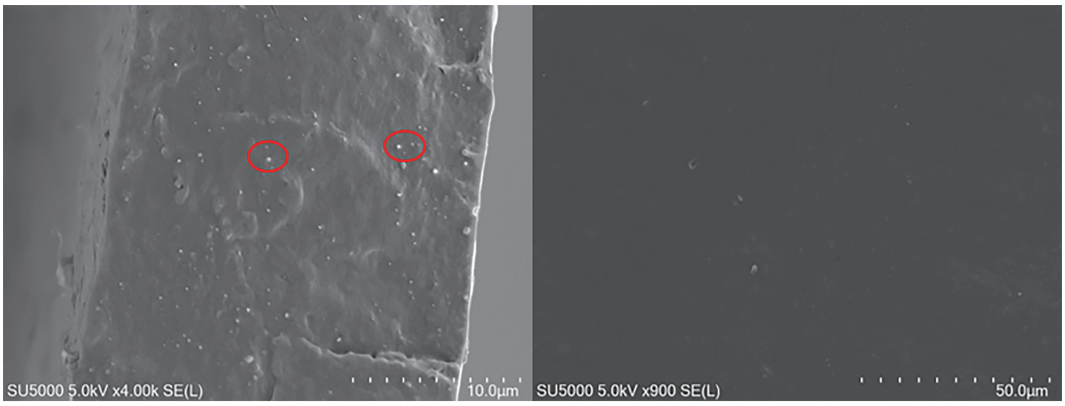
Table 2 Color and opacity of the PBAT/PPC composite films

薄膜	L^*	a^*	b^*	ΔE	O
PBAT/PPC	95.74±0.34^{b}	−2.13±0.05^{a}	4.34±0.02^{a}	3.26±0.06^{c}	10.54±0.12^{a}
PBAT/PPC/clove	95.62±0.12^{b}	−4.17±0.09^{b}	8.73±0.01^{b}	2.34±0.09^{a}	11.44±0.05^{ab}
PBAT/PPC/HNTs-4M-clove	95.08±0.06^{a}	−4.21±0.05^{b}	9.13±0.02^{c}	2.82±0.01^{b}	12.40±0.95^{b}

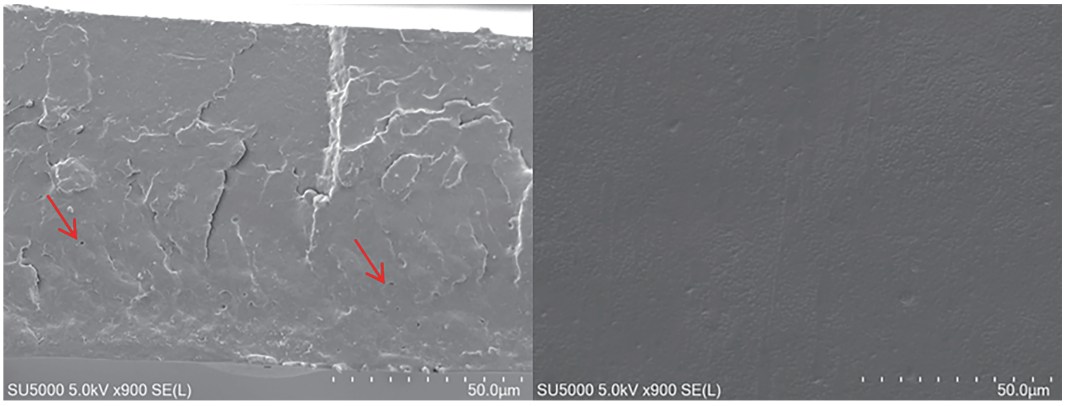
注：同列不同字母表示差异显著（P<0.05）。

2.4 薄膜力学性能

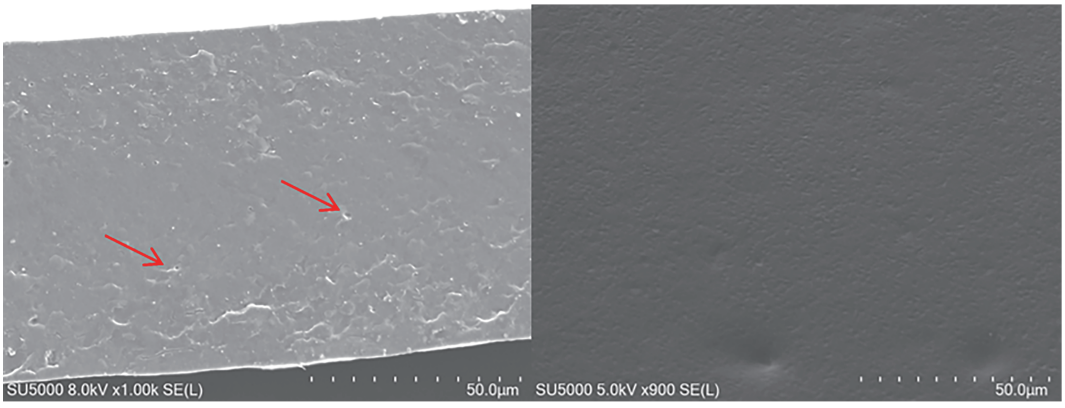
与PBAT/PPC薄膜相比，PBAT/PPC/clove薄膜的抗拉强度略有下降，而断裂伸长率显著增大（P<0.05），见表3，这表明虽然丁香精油的加入降低



(a) PBAT/PPC薄膜



(b) PBAT/PPC/clove薄膜



(c) PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜

图2　PBAT/PPC复合薄膜的截面和表面SEM显微照片

Fig. 2　SEM micrographs of cross-section and surface of the PBAT/PPC composite films

了薄膜的强度，但显著提高了其延展性。将丁香精油加到聚乙烯醇薄膜中也得到了相似的结果[12]。此外，其他类型的精油如百里香、迷迭香、牛至等的加入也会导致薄膜抗拉强度降低和断裂伸长率提高[20]。这主要是由于游离的精油打断了薄膜基材聚合物的部分分子链，导致薄膜结构不连续，从而使薄膜的强度下降；同时精油的加入对薄膜起到了一定的增塑作用，增加了聚合物分子间的流动性，从而提高了薄膜的延展性[21]。与PBAT/PPC/clove薄膜相比，PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜的抗拉强度显著提高（$P<0.05$），断裂伸长率显著降低（$P<0.05$），这说明HNTs的加入增强了薄膜的强度但减弱了其延展性。这主要是因为HNTs增加了薄膜的刚性，并且其在薄膜中分散均匀，当薄膜受到

拉伸时，HNTs能够有效地传递应力，从而提高薄膜的抗拉强度。然而，由于HNTs本身的刚性限制了薄膜基质分子间的流动性，并且薄膜在受到拉伸时容易在HNTs处产生应力集中，导致薄膜断裂，从而降低了薄膜的断裂伸长率。梅军[22]也发现添加负载了香芹酚的HNTs可以提高玉米醇溶蛋白薄膜的抗拉强度，降低其断裂伸长率，且薄膜的力学性能与HNTs添加量及其分散状态有关。

表3 PBAT/PPC复合薄膜的厚度、力学性能、氧气透过率和水蒸气透过率

Table 3 Thickness, mechanical properties, oxygen transmittance rate(OTR) and water vapor transmittance rate(WVTR) of the PBAT/PPC composite films

薄膜	厚度/mm	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	OTR/(×10^{-13}cm^3·cm/(cm^2·s·Pa))	WVTR/(×10^{-13} g/(cm·s·Pa))
PBAT/PPC	0.087±0.002^a	11.09±0.03^a	306.30±1.89^b	3.13±0.04^a	3.05±0.43^a
PBAT/PPC/clove	0.086±0.002^a	10.67±0.43^a	333.65±0.30^c	10.22±0.11^c	4.57±0.23^b
PBAT/PPC/HNTs-4M-clove	0.087±0.004^a	13.40±0.23^b	300.06±2.80^a	8.39±0.03^b	4.01±0.16^b

注：同列不同字母表示差异显著(P<0.05)。

2.5 薄膜的气体透过性

PBAT/PPC复合薄膜的氧气透过率和水蒸气透过率见表3。PBAT/PPC/clove和PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜的氧气与水蒸气透过率均显著高于PBAT/PPC(P<0.05)，表明丁香精油和负载丁香精油HNTs混合物的加入使薄膜的阻隔性能下降。这可能与薄膜结构的不连续性有关，因为丁香精油油滴嵌在聚合物网络中，聚合物基质之间较强的作用力被较弱的基质-丁香精油作用力所取代，在薄膜基质-丁香精油作用界面更有利于气体的扩散透过，导致薄膜的气体透过率升高，从而降低了薄膜的气体阻隔性。这与其他学者的研究结果一致，如丁香精油添加到明胶基膜和琼脂基膜中都表现出水蒸气阻隔性的降低[23-24]。与PBAT/PPC/clove薄膜相比，PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜的OTR显著降低(P<0.05)，WVTR略有下降(P>0.05)，表明HNTs在一定程度上提高了薄膜的气体阻隔性。主要是由于薄膜中的HNTs使气体分子的扩散路径更加曲折，增加了气体透过薄膜的距离，导致气体分子的渗透性下降[25]。HNTs对提高薄膜气体阻隔性的作用已被许多研究证实。Risyon等[26]研究表明HNTs的加入提高了聚乳酸薄膜的氧气和水蒸气阻隔性。Shankar等[27]将经过表面功能化的碱刻蚀埃洛石复合物添加到海藻酸钠复合膜中，使其水蒸气透过率显著降低。此外，一部分丁香精油经过埃洛石装载后直接分散在PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜中游离状态的精油较PBAT/PPC/clove薄膜减少，且油滴更细小，使丁香精油对薄膜透气性的负面影响减小，因此提高了薄膜的气体阻隔性。

2.6 薄膜释放性能

PBAT/PPC复合薄膜在体积分数50%乙醇食品模拟液中，丁香精油的释放曲线见图3。丁香精油从薄膜向食品模拟液中的释放过程主要分为两个步骤：1)当薄膜与模拟液接触时，模拟液缓慢渗透到薄膜基质中，弱化和疏松薄膜的网络结构；2)薄膜中的丁香精油分子缓慢扩散溶解到食物模拟液中，并逐渐达到平衡[28]。两种薄膜的释放曲线相似，前期丁香精油均释放较快，然后慢慢达到平衡状态。对比两种薄膜，PBAT/PPC/clove薄膜较PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜更快地达到释放平衡，前者约在16 h达到平衡，而后者约为40 h，表明

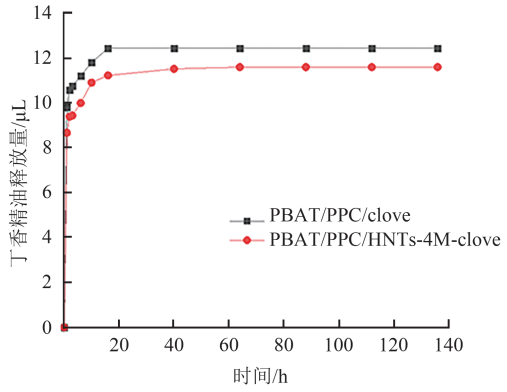


图3 PBAT/PPC复合薄膜在食品模拟液中的释放曲线

Fig. 3 Release curve of the PBAT/PPC composite films in food simulated solution

加入HNTs在一定程度上减缓了丁香精油的释放速率。一方面是由于含HNTs的薄膜对水蒸气阻隔性较低，导致食品模拟液向PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜渗透较向PBAT/PPC/clove薄膜渗透更为困难，一定程度上延长了疏松薄膜网络结构的时间，从而延缓了丁香精油的释放。另一方面，部分丁香精油装载于HNTs中，在释放过程中需要先从HNTs中迁移出后再释放到模拟液中，从而增加了丁香精油向食品模拟液中扩散的距离，降低了其释放速率。Gorrasi[29]比较了迷迭香精油直接和经过埃洛石装载后分散在果胶中的迷迭香精油释放特性，结果表明后者延缓了迷迭香精油的释放。对比两种薄膜达到释放平衡时模拟液中丁香精油的体积，PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜略低于PBAT/PPC/clove薄膜，说明加入HNTs影响了丁香精油在薄膜和食品模拟液间的分配。在含HNTs负载药物的壳聚糖基薄膜释放性能研究中，发现HNTs负载药物的薄膜比未经HNTs负载的释放量低[30-32]。

2.7　薄膜抗菌活性

不同PBAT/PPC复合薄膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和腐败希瓦氏菌的抑菌率见表4。含丁香精油的复合薄膜具有良好的抑菌性，其主要是通过薄膜中的丁香精油释放到菌悬液中发挥抗菌作用。丁香精油的主要成分是丁香酚，丁香酚能够分解革兰氏阴性菌的体外膜并释放脂多糖；另外，丁香酚可改变革兰氏阳性菌细胞膜的阳离子渗透性，能够穿透细菌细胞膜破坏细胞结构[33]，因此，对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌具有广谱抗菌效果。相关研究表明，含丁香精油的鱼蛋白膜对李斯特菌和腐败希瓦氏菌具有明显的抑菌效果[13]，含质量分数1.5%丁香精油的壳聚糖基薄膜对肠炎沙门氏菌、李斯特菌、金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌均具有抑菌效果[34]。此外，薄膜对金黄色葡萄球菌的抑菌效果优于大肠杆菌，这主要是由丁香精油对两种菌的抑菌效果的差异性所致。因为大肠杆菌属于革兰氏阴性菌，其外层包覆有一层脂多糖，可以抑制疏水性化合物进入细菌，而金黄色葡萄球菌属于革兰氏阳性菌，其对丁香精油的敏感度要高于大肠杆菌[35]。对比PBAT/PPC/clove和PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜对3种菌的抑菌效果，PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜的抑菌率略低于PBAT/PPC/clove薄膜，可能是由于含HNTs的PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜对丁香精油的缓释作用，导致相同时间内菌悬液中的丁香精油浓度略低，从而降低了其抑菌性，这与2.6中薄膜释放性能的结果一致。Lee等[36]对比了百里香精油和经埃洛石负载后的百里香精油对大肠杆菌O157：H7生长的抑制效果，结果发现前者具有更强的抗菌效果，这与作者的结论一致。

表4　PBAT/PPC复合薄膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和腐败希瓦氏菌的抑菌率

Table 4　The bacteriostasis rate of the PBAT/PPC composite films to *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*,and *Sivarella putrefaciens*

薄膜	抑菌率/%		
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	腐败希瓦氏菌
PBAT/PPC	3.16±0.18^{a}	5.92±1.48^{a}	2.99±0.46^{a}
PBAT/PPC/clove	83.54±1.09^{c}	95.19±0.75^{b}	83.78±0.44^{b}
PBAT/PPC/HNTs-4M-clove	80.66±0.93^{b}	93.30±0.37^{b}	83.73±0.07^{b}

注：同列不同字母表示组间结果差异显著（P<0.05）。

3　结论

通过熔融挤出流延工艺制得含丁香精油和HNTs/丁香精油混合负载物的PBAT/PPC复合薄膜。丁香精油和HNTs/丁香精油混合负载物的加入使薄膜呈现黄绿色，透明性和气体阻隔性下降，但对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和腐败希瓦式菌表现出良好的抑菌性。与PBAT/PPC/clove薄膜相比，PBAT/PPC/HNTs-4M-clove薄膜的抗拉强度和气体阻隔性增加，表明HNTs在一定程度上增加了薄膜强度，降低了薄膜的气体透过性。HNTs有利于促进丁香精油在薄膜中的分散，在一定程度上减缓了丁香精油的释放。因此，经酸刻蚀处理的HNTs与丁香精油混合负载物不仅赋予PBAT/PPC薄膜良好的抑菌性，还对薄膜中的丁香精油具有一定的缓释效果，为可降解缓释型活性包装薄膜的开发提供了参考。

参考文献

[1] 陈晨伟，王佳熙，杨福馨，等. 活性包装薄膜中活性物质缓释技术研究进展[J]. 食品与机械，2019，35(1)：6-11.
CHEN C W，WANG J X，YANG F X，et al. Research progress on the controlled release technology of active compounds from active packaging film [J]. Food & Machinery，2019，35(1)：6-11.(in Chinese)

[2] CAMANI P H，SOUZA A G，BARBOSA R F S，et al. Comprehensive insight into surfactant modified-PBAT physico-chemical and biodegradability properties [J]. Chemosphere，2021，269：128708.

[3] 熊凯，焦建，钟宇科，等. 生物降解树脂PBAT的共混改性研究进展[J]. 合成材料老化与应用，2013，42(5)：41-45.
XIONG K，JIAO J，ZHONG Y K，et al. Research progress on blending modification of PBAT[J]. Synthetic Materials Aging and Application，2013，42(5)：41-45.(in Chinese)

[4] ABDULLAYEV E，JOSHI A，WEI W B，et al. Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide[J]. ACS Nano，2012，6(8)：7216-7226.

[5] TAN D Y，YUAN P，ANNABI-BERGAYA F，et al. Loading and *in vitro* release of ibuprofen in tubular halloysite[J]. Applied Clay Science，2014，96：50-55.

[6] 苏英杰. 纳米埃洛石负载香芹酚气相缓释抗菌抗氧化包装膜制备[D]. 无锡：江南大学，2021.

[7] ALKAN T B，SEHIT E，ERDINC T C，et al. Carvacrol loaded halloysite coatings for antimicrobial food packaging applications[J]. Food Packaging and Shelf Life，2019，20：100300.

[8] CHEN C W，TANG Z P，MA Y R，et al. Physicochemical，microstructural，antioxidant and antimicrobial properties of active packaging films based on poly(vinyl alcohol)/clay nanocomposite incorporated with tea polyphenols [J]. Progress in Organic Coatings，2018，123：176-184.

[9] REQUENA R，VARGAS M，CHIRALT A. Release kinetics of carvacrol and eugenol from poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) films for food packaging applications[J]. European Polymer Journal，2017，92：185-193.

[10] 苏英杰，卢立新，潘嘹，等. 埃洛石纳米管-香芹酚复合物制备及其控释性能研究[J]. 食品与发酵工业，2021，47(21)：158-162.
SU Y J，LU L X，PAN L，et al. Preparation and controlled release properties of halloysite nanotube-carvacrol composites[J]. Food and Fermentation Industries，2021，47(21)：158-162.(in Chinese)

[11] YU S H，TSAI B M，LIN B X，et al. Tea catechins-cross-linked methylcellulose active films for inhibition of light irradiation and lipid peroxidation induced β-carotene degradation[J]. Food Hydrocolloids，2015，44：491-505.

[12] CHEN C W，XU Z W，MA Y R，et al. Properties，vapour-phase antimicrobial and antioxidant activities of active poly(vinyl alcohol) packaging films incorporated with clove oil[J]. Food Control，2018，88：105-112.

[13] TEIXEIRA B，MARQUES A，PIRES C，et al. Characterization of fish protein films incorporated with essential oils of clove，garlic and origanum：physical，antioxidant and antibacterial properties[J]. LWT-Food Science and Technology，2014，59(1)：533-539.

[14] PEREDA M，AMICA G，MARCOVICH N E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films[J]. Carbohydrate Polymers，2012，87(2)：1318-1325.

[15] YANG L，PAULSON A T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film [J]. Food Research International，2000，33(7)：571-578.

[16] LIMPISOPHON K，TANAKA M，OSAKO K. Characterisation of gelatin-fatty acid emulsion films based on blue shark (*Prionace glauca*) skin gelatin[J]. Food Chemistry，2010，122(4)：1095-1101.

[17] 汪锋. 反应增容PPC/PBAT共混物及其薄膜结构与性能研究[D]. 广州：华南理工大学，2020.

[18] HUA L，DENG J Y，WANG Z M，et al. Improving the functionality of chitosan-based packaging films by crosslinking with nanoencapsulated clove essential oil[J]. International Journal of Biological Macromolecules，2021，192：627-634.

[19] LEE M H，KIM S Y，PARK H J. Effect of halloysite nanoclay on the physical，mechanical，and antioxidant properties of chitosan films incorporated with clove essential oil[J]. Food Hydrocolloids，2018，84：58-67.

[20] ZEID A，KARABAGIAS I K，NASSIF M，et al. Preparation and evaluation of antioxidant packaging films made of polylactic acid containing thyme，rosemary，and oregano essential oils[J]. Journal of Food Processing and Preservation，2019，43(10)：e14102.

[21] TONGNUANCHAN P，BENJAKUL S，PRODPRAN T. Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils[J]. Food Chemistry，2012，134(3)：1571-1579.

[22] 梅军. 埃洛石纳米管负载精油及其在抗菌薄膜中的应用[D]. 武汉：武汉工程大学，2022.

[23] KIM H J，ROY S，RHIM J W. Gelatin/agar-based color-indicator film integrated with *Clitoria ternatea* flower anthocyanin and zinc oxide nanoparticles for monitoring freshness of shrimp[J]. Food Hydrocolloids，2022，124：107294.

[24] EJAZ M，ALI ARFAT Y，MULLA M，et al. Zinc oxide nanorods/clove essential oil incorporated Type B gelatin composite films and its applicability for shrimp packaging [J]. Food Packaging and Shelf Life，2018，15：113-121.

[25] 朱晓琪. PBAT/有机蒙脱土纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 株洲：湖南工业大学，2015.

[26] RISYON N P，OTHMAN S H，BASHA R K，et al. Characterization of polylactic acid/halloysite nanotubes bionanocomposite films for food packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life，2020，23：100450.

[27] SHANKAR S，KASAPIS S，RHIM J W. Alginate-based nanocomposite films reinforced with halloysite nanotubes functionalized by alkali treatment and zinc oxide nanoparticles [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2018，118：1824-1832.

[28] FERNÁNDEZ-PAN I，MATÉ J I，GARDRAT C，et al. Effect of chitosan molecular weight on the antimicrobial activity and release rate of carvacrol-enriched films[J]. Food Hydrocolloids，2015，51：60-68.

[29] GORRASI G. Dispersion of halloysite loaded with natural antimicrobials into pectins：characterization and controlled release analysis[J]. Carbohydrate Polymers，2015，127：47-53.

[30] BARMAN M，MAHMOOD S，AUGUSTINE R，et al. Natural halloysite nanotubes/chitosan based bio-nanocomposite for delivering norfloxacin，an anti-microbial agent in sustained release manner [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2020，162：1849-1861.

[31] GORRASI G. Dispersion of halloysite loaded with natural antimicrobials into pectins：characterization and controlled release analysis[J]. Carbohydrate Polymers，2015，127：47-53.

[32] LEVIS S R，DEASY P B. Use of coated microtubular halloysite for the sustained release of diltiazem hydrochloride and propranolol hydrochloride[J]. International Journal of Pharmaceutics，2003，253(1/2)：145-157.

[33] MULLA M，AHMED J，AL-ATTAR H，et al. Antimicrobial efficacy of clove essential oil infused into chemically modified LLDPE film for chicken meat packaging[J]. Food Control，2017，73：663-671.

[34] HOSSEINI M H，RAZAVI S H，MOUSAVI M A. Antimicrobial，physical and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with thyme，clove and cinnamon essential oils[J]. Journal of Food Processing and Preservation，2009，33(6)：727-743.

[35] 林树花，王伟，张菊华，等. 10种植物精油对蓝莓病原菌的体外抑菌活性初筛[J]. 湖南农业科学，2018(2)：73-75.
LIN S H，WANG W，ZHANG J H，et al. The initial screening of ten plant essential oils *in vitro* antibacterial activity of blueberry pathogens[J]. Hunan Agricultural Sciences，2018(2)：73-75.(in Chinese)

[36] LEE M H，SEO H S，PARK H J. Thyme oil encapsulated in halloysite nanotubes for antimicrobial packaging system[J]. Journal of Food Science，2017，82(4)：922-932.

（责任编辑：刘冬梅）