

银系抗菌剂对包装原纸性能的影响

贾文静, 王毓彤, 徐朝阳
(南京林业大学, 南京 210037)

摘要: **目的** 研究银系抗菌剂对包装原纸抗菌性能、白度和力学性能的影响。**方法** 选用乙酸银、纳米银、磺胺嘧啶银等3种不同的银系抗菌剂, 采用表面涂布的方法制备出抗菌纸; 选用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌检测其抗菌性能; 比较抗菌纸和空白试样的力学性能。**结果** 3种抗菌纸对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有一定的抗菌效果, 抑菌圈直径为0.35~5.46 mm, 其中对金黄色葡萄球菌的抗菌效果最为明显; 当抗菌液的质量分数为0~0.5%时, 随着浓度的增加, 乙酸银抗菌纸的抗菌性能随之增加; 当抗菌液的质量分数为0~10%时, 随着浓度的增加, 纳米银抗菌纸的抗菌性能也逐渐增加; 当抗菌液的质量分数为0.6%时, 磺胺嘧啶银抗菌纸抗菌性能达到最佳; 抗菌剂对包装原纸白度有一定影响, 但对力学性能的影响不明显。**结论** 3种抗菌纸对金黄色葡萄球菌的抗菌效果比大肠杆菌的优良, 抗菌纸的抗菌性能与抗菌剂种类和浓度有关; 抗菌处理对包装原纸的力学性能和表面结构影响不大, 但乙酸银和纳米银抗菌剂会导致纸张白度的下降。

关键词: 抗菌纸; 抗菌性能; 乙酸银; 纳米银; 磺胺嘧啶银

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)05-0103-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.05.013

Effects of Silver Antibacterial Agent on Properties of Packaging Base Paper

JIA Wen-jing, WANG Yu-tong, XU Zhao-yang
(Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT: The paper aims to study effects of silver antibacterial agents on the antibacterial properties, whiteness and mechanical properties of packaging paper. Three different silver antibacterial agents of silver acetate, silver nanoparticles and silver sulfadiazine were selected and the antibacterial paper was prepared by surface coating method. *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* were selected to study the antibacterial properties and the physical properties of the antibacterial paper compared with the blank samples. These three kinds of antibacterial paper had antibacterial effects on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* especially for *Staphylococcus aureus*. The diameter of bacteriostatic ring was 0.35 mm to 5.46 mm. When the mass fraction was 0 to 0.5%, the antibacterial properties of silver acetate antibacterial paper were increased. When the mass fraction was 0 to 10%, the antibacterial properties of nano silver antibacterial paper were increased too. When the mass fraction was 0.6%, the antibacterial property of silver sulfadiazine antibacterial paper was the best. The antibacterial agent had no obvious effect on the mechanical properties except the whiteness. The antibacterial effects of the three kinds of antibacterial paper on *Staphylococcus aureus* are better than that of *Escherichia coli*. The antibacterial performance of the antibacterial paper is related to the concentration and species of the antibacterial

收稿日期: 2018-06-14

基金项目: 江苏省苏北科技专项 (SZ-SQ2017013); 国家自然科学基金 (31770607)

作者简介: 贾文静 (1997—), 女, 南京林业大学本科生, 主攻包装材料。

通信作者: 徐朝阳 (1979—), 男, 南京林业大学教授, 主要研究方向为生物质材料。

agent. The antibacterial treatment has little effect on the mechanical properties of the packaging paper, but silver acetate and silver nanoparticles will lead to a decrease in the whiteness of the paper.

KEY WORDS: antibacterial paper; antibacterial properties; silver acetate; silver nanoparticles; silver sulfadiazin

纸质包装材料制成的包装容器在各个行业中都广泛应用。由于在生产和加工处理的过程中,通常会有一些细菌等微生物侵入使得包装原纸受到污染,进而污染其内装物^[1],因此赋予包装原纸“抗菌”这一性能是非常必要的。目前绝大多数的包装用纸是不具备抗菌性能的,因此研究高效的抗菌型包装原纸有一定的研究意义。

有研究^[2]表明,金属离子具有一定的抗菌性能。在全部金属离子中,按照抗菌能力排序,银离子的能力最强,其他的离子的抗菌能力依次降低,因此银离子是一种较为高效的抗菌剂。按照载体的差异^[3],可以将银离子抗菌剂分为沸石抗菌剂^[4-5]、磷酸复盐抗菌剂^[6]、膨润土抗菌剂^[7]、可溶性玻璃抗菌剂等几大类^[9-10]。近年来,纳米技术^[12]在抗菌产品上也得到了广泛应用,其提升了抗菌产物各方面的性能。降泉等^[12]研究表明纳米级抗菌剂的抑制效果比微米级抗菌剂要强许多,这是因为纳米级抗菌剂的比表面积较高,导致对微生物的结合作用增强,从而有较高的抑菌作用。

无机银离子抗菌剂的抗菌机理主要有溶出型抗菌机理和氧化型抗菌机理,其主要原理是利用银离子杀灭或减缓细菌的增长,从而产生抗菌作用。根据已有研究表明,银离子对 12 种革兰氏阴性菌、8 种革兰氏阳性菌、6 种霉菌均有杀灭效果^[13-15]。文中选用乙酸银、纳米银、磺胺嘧啶银等 3 种不同的抗菌剂,对抗菌纸的抗菌性能进行测试,研究银系抗菌剂对包装原纸抗菌性能、白度和力学性能的影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

实验材料主要有磺胺嘧啶银(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、纳米银(100 nm,南京大光明器化玻经营部)、乙酸银(AR,上海思域化工科技有限公司)、牛肉膏、蛋白胨、琼脂粉、氯化钠(AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、大肠杆菌(实验室保存菌种)、金黄色葡萄球菌(实验室保存菌种)、印刷包装用纸(江苏凤丝实业有限公司)。

实验仪器主要有 AFA-II 自动涂膜机(东莞市优图仪器设备有限公司)、Quanta 200 环境扫描电子显微镜(美国 FEI)、YXQ-LS-50SII 立式高压灭菌锅(徐州怀博科学仪器有限公司)、SW-CJ-1FD 无菌工作台(苏净集团苏州安泰空气技术有限公司)、HWS-70BX 恒温恒湿培养箱(天津泰斯特仪器有限公

司)、YQ-Z-48A 白度颜色测定仪、WZL-300 纸张拉力仪(中国杭州轻通仪器开发公司)、YQ-Z-31 耐折仪(中国四川长江造纸厂)。

1.2 抗菌纸的制备

1) 抗菌剂的制备。根据抗菌剂抗菌效果的差异性,该实验分别制备了不同质量分数的抗菌液。制备了质量分数为 0.5%, 0.4%, 0.3%, 0.2%, 0.1% 的乙酸银抗菌剂,将乙酸银溶解在去离子水中,超声分散 1 h,制得所需浓度的乙酸银分散液。制备了质量分数为 1.0%, 0.8%, 0.6%, 0.4%, 0.2% 的磺胺嘧啶银抗菌剂,将磺胺嘧啶银溶解在去离子水中,超声分散 1 h,制得所需浓度的磺胺嘧啶银分散液。制备质量分数为 10%, 8%, 6%, 4%, 2% 的纳米银抗菌剂:将纳米银溶解在去离子水中,超声分散 1 h,制得所需浓度的纳米银分散液,以蒸馏水作为空白对照组。

2) 抗菌纸的制备。将包装原纸裁成 15 cm×15 cm 的纸片,采用单面涂布法,涂布量为 3 mL。

1.3 抗菌纸的抗菌性能测试

实验采用直径为 10 mm 的圆形试样纸片,选用大肠杆菌及金黄色葡萄球菌作为测试菌种,采用抑菌环法进行测试。具体方法如下,将配制好的固体培养基放入灭菌锅中灭菌 2 h 后取出,培养基冷却至 40 °C 时分别按质量比为 300:1 的比例加入 1.5 ml 的大肠杆菌(ATCC25922)和金黄色葡萄球菌(ATCC25923)活化菌(大肠杆菌和金黄色葡萄球菌菌液用培养液按 1:100 稀释,再培养成活化菌),摇晃并倒入表面皿中。随后将试样放入琼脂平板的中间,然后依次放入余下试样,轻轻地压实,让试样与平板充分接触,但不能破坏培养基的表面。然后倒置,将处理好的琼脂平板放入 37 °C 恒温培养箱中培养 24 h,观察是否有抑菌圈。用式(1)来计算抑菌环宽度。

$$W=(T-D)/2 \quad (1)$$

式中:W 为抑菌环宽度;T 为抑菌圈直径;D 为被测试样直径。

1.4 抗菌纸的物理力学性能测试

1) SEM 测试。将试样裁成 1 cm×1 cm 的方形纸片,烘干后将纸片粘在样品座上的导电胶带上。将样品座放入样品交换室后抽真空,当真空值达到 1~10 Pa 内固定停止,开始拍摄电镜图。

2) 白度。实验采用长宽为 75 mm×150 mm 的矩形试样纸片,根据 GB/T 7974—2013 对抗菌纸进行白度测试。

3) 耐折次数。实验采用长宽为 15 mm×150 mm 的矩形试样纸片, 根据 GB/T 457—2008 对各样品进行耐折性能测试。

4) 抗张强度。实验采用长宽为 15 mm×250 mm 的矩形试样纸片, 根据 GB/T 12914—2008 对抗菌纸进行抗张强度测试。

2 结果与讨论

2.1 抗菌效果

3 种抗菌纸的抗菌效果见图 1。图 1a 是 3 种抗菌纸作用于大肠杆菌的抗菌效果图, 纳米银、乙酸银和磺胺嘧啶银这 3 种不同浓度的抗菌纸周围都存在着抑菌圈, 并且随着浓度的增加, 抑菌圈也在发生变化。无论如何变化, 抑菌圈都是存在的。图 1b 是 3 种抗菌纸作用于金黄色葡萄球菌的抗菌效果图, 可以看出在抗菌纸的周围也都存在着抑菌圈。说明在该研究选

择的浓度范围内, 这 3 种抗菌纸对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都具有抗菌效果。

这 3 种抗菌纸在一定浓度范围内的抑菌环宽度见图 2。空白试样没有抑菌圈, 表明不涂布抗菌剂的包装原纸对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌这 2 种菌不具有抗菌作用。由图 2 可知, 3 种抗菌纸对 2 种菌的抗菌效果随着抗菌剂浓度的变化而变化。

乙酸银抗菌纸的抑菌效果见图 2a 和图 2d, 随着乙酸银浓度的增加, 抗菌纸的抑菌作用也逐渐增强。在实验选取浓度范围内, 当质量分数为 0.5% 时, 抑菌环达到最大, 抗菌性能最优良。纳米银抗菌纸的抑菌作用见图 2b 和图 2e, 随着纳米银抗菌剂的浓度不断增加, 抗菌纸的抑菌作用也逐渐增强。这主要是因为银粒子粒径为纳米级, 可以穿透细胞壁, 破坏细胞中酶的合成, 从而杀死细菌, 因此随着浓度的增加, 纳米银的抗菌效果增强。同样, 在实验选取浓度范围内, 当质量分数为 10% 时, 抑菌环最大, 因此, 该浓

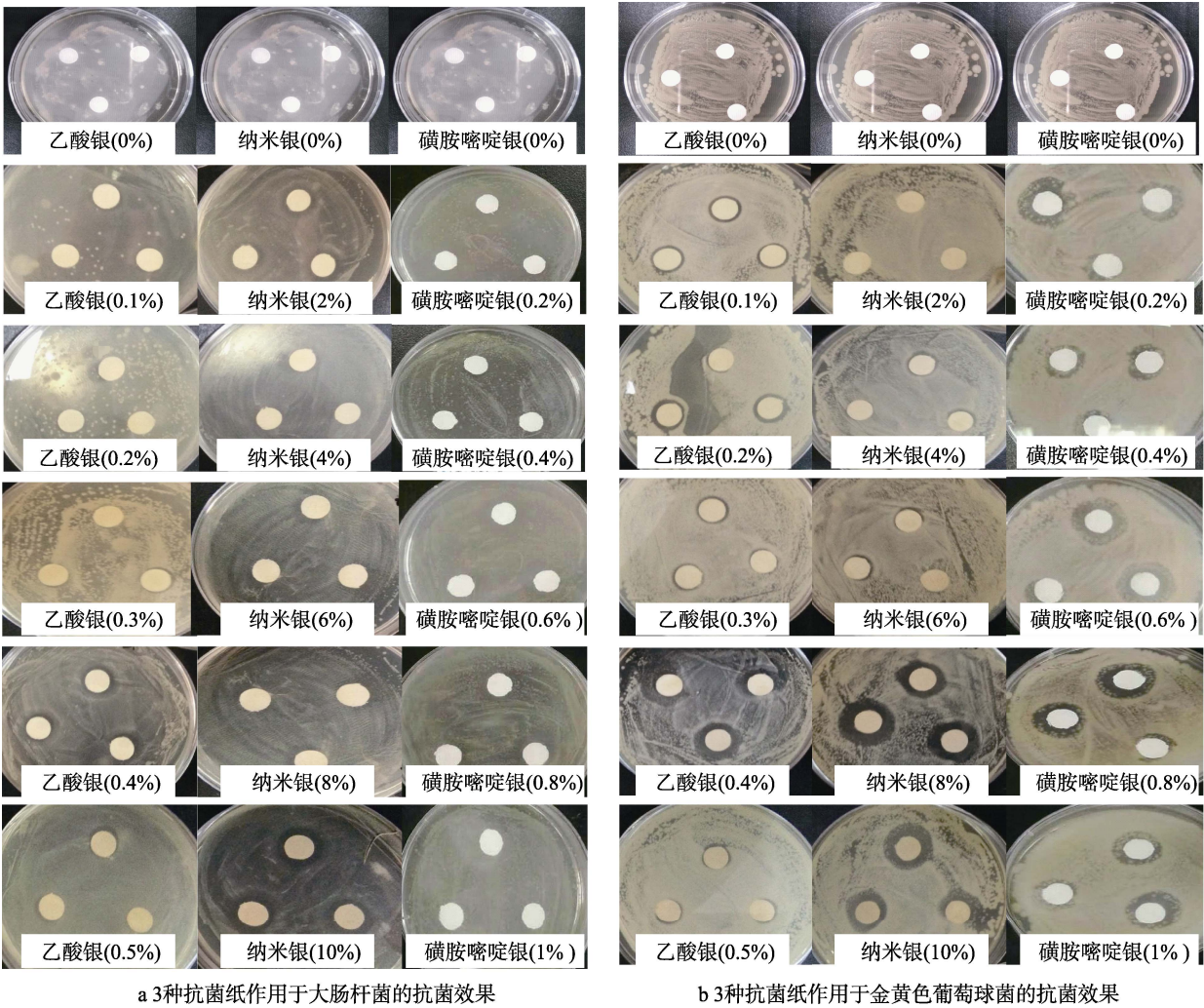


图 1 3 种抗菌纸的抗菌效果

Fig.1 Antiseptic effect of three kinds of antibacterial paper

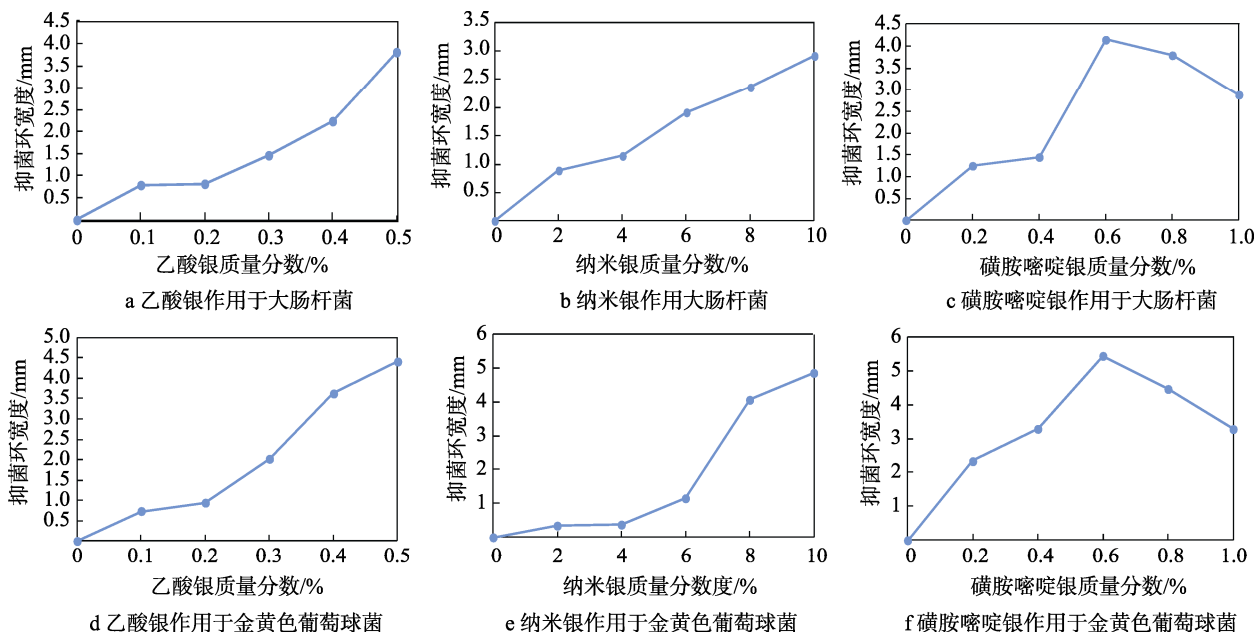


图2 3种抗菌纸的抑菌效果
Fig.2 Bacteriostasis effect of three kinds of antibacterial paper

度较佳。磺胺嘧啶银抗菌纸的抑菌作用见图2c和图2f,随着磺胺嘧啶银抗菌剂浓度不断提高,抑菌作用也随之提高,但当磺胺嘧啶银抗菌剂的质量分数增加到0.6%时,抑菌作用达到最高值,当浓度继续提高时,抑菌作用下降。磺胺嘧啶银抗菌纸的杀菌机理是溶出型抗菌机理,磺胺嘧啶银会析出银离子,从而完成杀菌过程。当抗菌剂浓度太高时,容易出现磺胺嘧啶银分散不均的现象,导致抗菌效果有所下降,因此,磺胺嘧啶银抗菌纸的最佳质量分数为0.6%。

比较图2a和图2d、图2b和图2e、图2c和图2f,可以看出,3种抗菌纸作用于金黄色葡萄球菌所产生的抑菌环要大于作用于大肠杆菌时产生的抑菌环。由此得出,3种抗菌纸对金黄色葡萄球菌的抗菌作用比大肠杆菌优良。

2.2 SEM测试

扫描电镜图见图3。原纸的SEM图见图3a,其表面是由交织的纤维组成,且纤维的尺寸长短不一,同时在其表面还存在着孔隙结构。乙酸银抗菌纸的电镜图见图3b,交织的纤维结构清晰可见,但孔隙结构较少。由此可见,表面涂布抗菌剂不会改变原纸的表面结构。纳米银抗菌纸的电镜图见图3c,可以观察到交织的纤维结构,但由于抗菌剂的涂布,孔隙结构被覆盖。磺胺嘧啶银抗菌纸的扫描电镜图见图3d,其表面的纤维结构存在,但由于涂布了抗菌剂,因此孔隙结构被抗菌剂覆盖,可观察到的孔隙变少。

2.3 抗菌纸的白度

抗菌纸的白度见图4。加入乙酸银的包装原纸白

度会有所下降,这是因为乙酸银暴露在空气中易被氧化变为浅紫红色,所以导致白度下降。随着乙酸银浓度的增加,抗菌纸的白度随之下降。添加纳米银的包装原纸白度降低最为显著,纳米银浓度越高,白度越低,这是由于纳米银粉末是黑色的,在抗菌溶液中的颜色较深。磺胺嘧啶银抗菌纸的白度近似等于空白试样的白度,因为磺胺嘧啶银是白色粉末,在抗菌溶液中呈现乳白色,而且其暴露在空气中不会被氧化而变色,因此白度不会有明显变化。综上所述,纳米银对白度的影响较大。

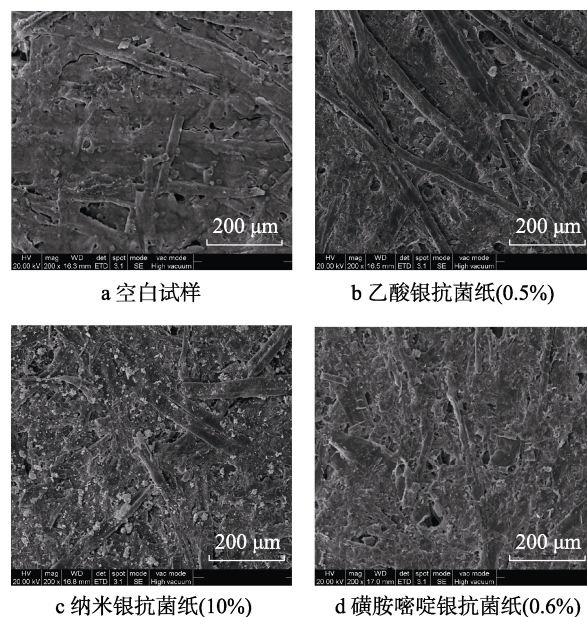


图3 包装纸的扫描电镜图
Fig.3 Scanning electron microscopy of packaging paper

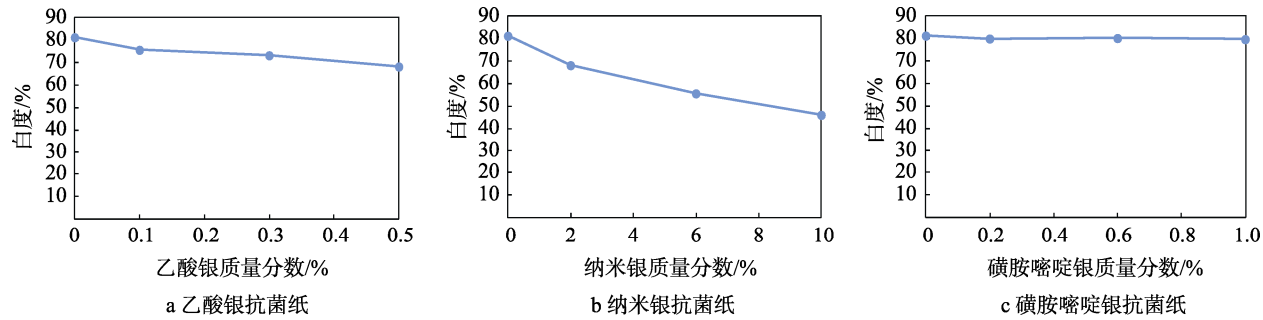


图 4 3 种抗菌纸的白度
Fig.4 Whiteness of three kinds of antibacterial paper

2.4 抗菌纸的耐折次数

抗菌纸的耐折次数见图 5。3 种抗菌纸的耐折次数与空白试样测试值相近,说明抗菌剂含量的多少对耐折次数没有明显影响。此外,曲线有波动是由于在制备抗菌纸时,需要对抗菌溶液采用表面涂布的方式将其移到原纸上,之后自然阴干抗菌纸。在这个过程中,由于相对湿度的变化导致纸张含水量发生改变,因此测得的耐折次数大小有所波动,但由于影响耐折次数的其他因素未改变,所以抗菌剂的种类和含量均

对包装原纸的耐折次数无明显影响。

2.5 抗菌纸的抗张强度

抗菌纸的抗张强度见图 6。3 种抗菌纸的抗张强度数值都在空白试样测试值周围上下小幅度地波动,均相差不大。这是由于原纸水分的不同,导致纤维间的结合发生改变,从而改变了原纸的抗张强度。但由于含水量变化不会太大,因此影响较小,可以得出抗张强度与抗菌剂含量没有关系。综上所述,抗菌剂的种类和含量均对原纸的抗张强度无明显影响。

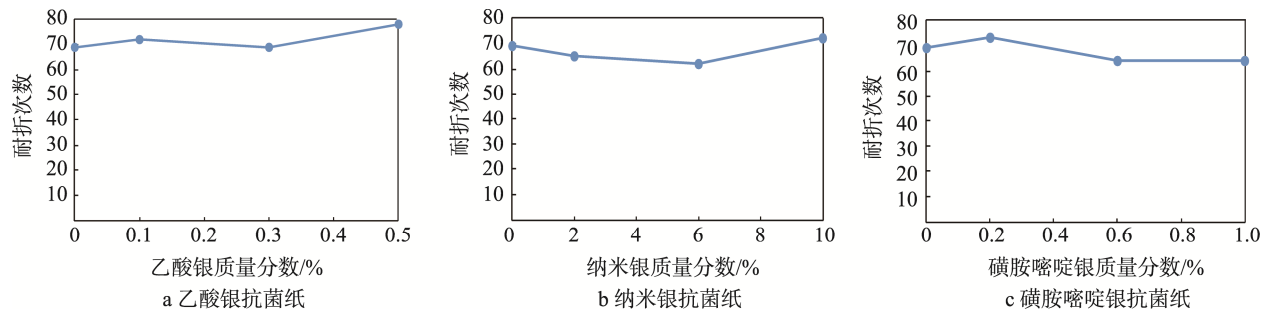


图 5 3 种抗菌纸的耐折次数
Fig.5 Folding resistance of three kinds of antibacterial paper

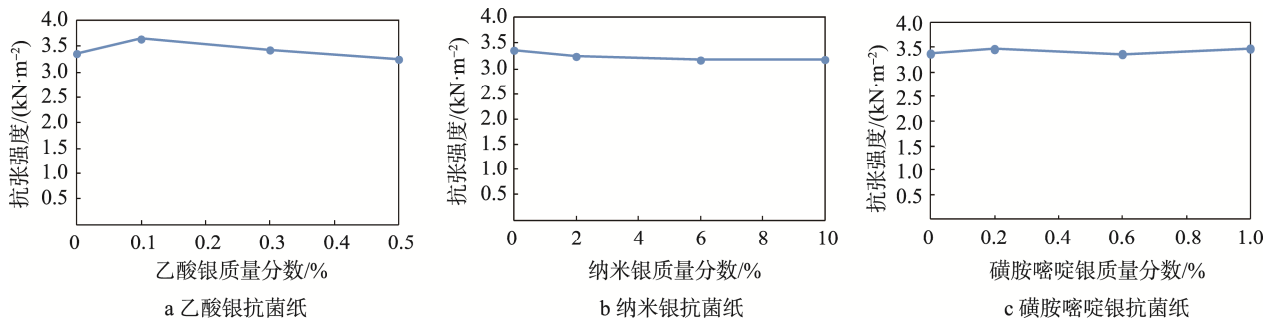


图 6 3 种抗菌纸的抗张强度
Fig.6 Tensile strength of three kinds of antibacterial paper

3 结语

1) 3 种抗菌纸对金黄色葡萄球菌的抗菌效果均比大肠杆菌优良,相同浓度的抗菌纸作用于金黄色葡萄

球菌的抑菌效果要强于大肠杆菌。

2) 包装原纸经抑菌处理后,抑菌效果与抗菌剂的种类和含量有关。在实验选取浓度范围内,纳米银和乙酸银抗菌纸的抑菌效果随着浓度的增加而增加,对于乙酸银抗菌纸,质量分数为 0.5%时达到最佳抑

菌效果;纳米银抗菌纸质量分数为10%时,达到最佳抑菌效果;磺胺嘧啶银抗菌纸的最佳质量分数为0.6%。

3) 抗菌处理对包装原纸的物理力学性能和表面结构影响不大,但抗菌剂纳米银和乙酸银会导致纸张白度有所下降。

参考文献:

- [1] 刘延莉,黎继烈,李忠海,等. 纸质食品包装材料的研究现状[J]. 包装工程, 2010, 31(7): 108—113.
LIU Yan-li, LI Ji-lie, LI Zhong-hai, et al. Research Status of Paper Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(7): 108—113.
- [2] 周亮. 抗菌纸的研究进展[J]. 包装工程, 2005, 26(5): 103—104.
ZHOU Liang. Research Progress in Antibacterial Paper[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(5): 103—104.
- [3] MATSUURA T, ABE Y, SATO K, et al. Prolonged Antimicrobial Effect of Tissue Conditioners Containing Silver-zeolite[J]. Journal of Dentistry, 1997, 25(5): 33—77.
- [4] 杨飞,陈克复,陈仁党,等. 载银沸石抗菌剂的性能及其对纸张性能的影响[J]. 中华纸业, 2007, 28(7): 58—60.
YANG Fei, CHEN Ke-fu, CHEN Ren-dang, et al. Properties of Silver Carrying Zeolite Antibacterial Agent and Its Effect on Paper Properties[J]. Zhonghua Paper, 2007, 28(7): 58—60.
- [5] 李婷,钟泽辉,卞喻,等. 无机载银抗菌沸石对涂料流变性能的影响[J]. 包装学报, 2012, 4(1): 19—23.
LI Ting, ZHONG Ze-hui, BIAN Yu, et al. Effect of Inorganic Silver Loaded Antibacterial Zeolite on the Rheological Properties of Coatings[J]. Journal of Packaging, 2012, 4(1): 19—23.
- [6] YOOJIN C, HYUN-A K, KYOUNG-WOONG K. Comparative Toxicity of Silver Nanoparticles and Silver Ions to Escherichia Coli[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 66: 50—60.
- [7] LI T, ZHANG Y Y, SONG Z Y. Preparation and Characterization of Antibacterial Silver Loaded Montmorillonite under Microwave Irradiation[J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2013, 20(1): 15—22.
- [8] HOSONO H, ABE Y. Silver Ion Selective Porous Lithium Titanium Phosphate Glass-ceramics Exchange- and Its Application to Bacteriostatic Materials[J]. Materials Research Bulletin, 1994, 29(11): 1157—1162.
- [9] 袁鹏,何宏平. 银系无机抗菌剂的研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2002(10): 5—9.
YUAN Peng, HE Hong-ping. Research Progress in Silver Based Inorganic Antibacterial Agents[J]. Chemical Minerals and Processing, 2002(10): 5—9.
- [10] 虞振飞,刘吉平. 纳米无机抗菌剂的分类与抗菌机理研究[J]. 中国个体防护装备, 2004(3): 10—12.
YU Zhen-fei, LIU Ji-ping. Classification and Antibacterial Mechanism of Nano Inorganic Antibacterial Agents[J]. China Personal Protective Equipment, 2004(3): 10—12.
- [11] 汤建新,邓靖,李文,等. 纸质基材抗菌包装及性能研究[J]. 湖南工业大学学报, 2011, 25(5): 6—8.
TANG Jian-xin, DENG Jing, LI Wen, et al. Research on Antimicrobial Packaging and Properties of Paper Substrates[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2011, 25(5): 6—8.
- [12] 降泉,郑保忠,周应揆. 新型纳米无机抗菌剂的抗菌性能研究[J]. 功能材料, 2006, 37(2): 274—276.
JIANG Quan, ZHENG Bao-zhong, ZHOU Ying-kui. Research on the Antibacterial Properties of the New Nano Inorganic Antibacterial Agent[J]. Functional Material, 2006, 37(2): 274—276.
- [13] 张文钰. 银的杀菌功能[J]. 金属世界, 2002(3): 20—21.
ZHANG Wen-zheng. Bactericidal Function of Silver[J]. Metal World, 2002(3): 20—21.
- [14] 郑其龙,丁丽,张道坤,等. 五黄膏抑菌作用的实验研究[J]. 浙江中西医结合杂志, 2012(3): 178—179.
ZHENG Qi-long, DING Li, ZHANG Dao-kun, et al. Experimental Study on Bacteriostasis of Five Yellow Paste[J]. Zhejiang Journal of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, 2012(3): 178—179.
- [15] 赵欣,朱健健,李梦,等. 我国抗菌剂的应用与发展现状[J]. 材料导报, 2016, 30(4): 68—73.
ZHAO Xin, ZHU Jian-jian, LI Meng, et al. Application and Development of Antibacterial Agents in China[J]. Material Guide, 2016, 30(4): 68—73.