

## 技术专论

## 柠檬酸/PVA抗菌薄膜性能的研究

张燕, 杨福馨, 蒋硕, 杨辉, 李娜, 关彦红

(上海海洋大学, 上海 201306)

**摘要:** **目的** 研究柠檬酸添加量对聚乙烯醇薄膜性能的影响。**方法** 将柠檬酸颗粒溶解到质量分数为10%的PVA母液中,通过流延法制备柠檬酸/PVA抗菌薄膜。**结果** 添加柠檬酸可降低薄膜吸水性和溶解性,随着柠檬酸质量分数的增加,透湿系数减小。观察扫描电镜表明,柠檬酸在聚乙烯醇中溶解均匀。以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为指标的抗菌性能测试表明,柠檬酸对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均有较强的抑制作用。**结论** 柠檬酸的添加可降低PVA薄膜的吸水性、溶解性和水蒸气透过系数,并使薄膜具有抗菌性。

**关键词:** 抗菌薄膜; 柠檬酸改性; 包装性能; 电镜扫描分析

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)21-0010-05

## Properties of Citric Acid-loaded PVA Antibacterial Films

ZHANG Yan, YANG Fu-xin, JIANG Shuo, YANG Hui, LI Na, GUAN Yan-hong

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the effect of citric acid addition on the properties of polyvinyl alcohol film. **Methods** Citric acid was dissolved in the PVA mother liquor with a mass fraction of 10%. Citric acid / PVA antimicrobial films were prepared by casting. **Results** The results showed that addition of citric acid could reduce the water absorption and solubility of PVA film. With the increase of the citric acid proportion, the water vapor permeability of PVA films decreased. Observation of scanning electron microscopy showed that citric acid was evenly dispersed in PVA films. With *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* as indices of the antibacterial properties, the test results showed that the Citric acid-loaded PVA antibacterial films had good antibacterial activity. **Conclusion** Citric acid addition could reduce the water absorption, solubility and the water vapor permeability of the PVA film, and grant the films with antibacterial properties.

**KEY WORDS:** antibacterial film; citric acid modification; packaging performance; scanning electron microscopy

塑料制品属于一种高分子包装材料,它给人们的生活带来了许多便利<sup>[1]</sup>,但同时也带来了“白色污染”。目前,寻找一种可降解、安全无毒的包装材料是解决环境问题的关键措施之一。聚乙烯醇是一种生物降解性材料,它可分解为水、二氧化碳等物质,对环境不产生污染,是一种公认的环保包装材料<sup>[2-3]</sup>,且价

廉易得,被广泛应用于食品包装、农业生产、医药工业等领域<sup>[4-5]</sup>。由于聚乙烯醇具有水溶性的特点,因而这极大地制约了它的生产应用<sup>[6]</sup>。Yeon-Hum Yun<sup>[7]</sup>等发现含有羟基的物质可提高薄膜的性能。

柠檬酸是一种多羟基化合物,它能与聚乙烯醇发生酯化和交联反应<sup>[8]</sup>,从而提高薄膜的耐水性<sup>[9]</sup>。同

收稿日期: 2014-06-30

基金项目: 国家高技术研究发展863计划基金资助(2012AA0992301); 上海市科委工程中心建设(11DZ2280300); 上海高校一流建设项目

作者简介: 张燕(1989—),女,甘肃人,上海海洋大学硕士生,主攻食品包装技术。

通讯作者: 杨福馨(1958—),男,贵州人,博士,上海海洋大学教授、硕士生导师,主要研究方向为包装机械、包装工程理论与技术。

时,柠檬酸又是一种安全无毒的防腐剂,被广泛应用于食品保鲜中,Marcela Chiumarelli<sup>[10]</sup>等发现柠檬酸对鲜切芒果具有较好的保鲜效果。柠檬酸是一种酸性物质,对细菌的生长具有较好的抑制作用,同时柠檬酸在80℃条件下,可杀死细菌的芽孢体,且柠檬酸具有天然的清香气味,可增进人的食欲。文中通过在聚乙烯醇母液中添加柠檬酸,测试其对薄膜溶解性、微观结构以及抗菌性的影响。

## 1 实验

### 1.1 材料和设备

实验材料:聚乙烯醇,PVA,牌号为1799,中国石化上海石油化工股份有限公司;柠檬酸,CA,上海山浦化工有限公司。

实验设备:水蒸气透过率测试仪,PERMATRANW1/5,美国膜康公司;扫描电子显微镜,S3400N,Hitachi(日立)公司;热能触发式流延机(自制),南通三信有限公司;电子天平,YP202N,上海精密科学仪器有限公司;恒温鼓风干燥箱,GX-ZGF101,上海贺德实验设备有限公司;数显电热培养箱,HPX-9052MBE,上海博讯实业有限公司。

### 1.2 过程

称取100 g PVA,将其溶解于900 mL的蒸馏水中,配制成PVA母液,在95℃,300 r/min条件下搅拌溶解4 h,冷却至65℃,加入不同浓度的柠檬酸溶液(分别称取A:0,B:2.5 g,C:5 g,D:7.5 g溶解于100 mL蒸馏水中),并在此温度下继续搅拌反应3 h,使柠檬酸与聚乙烯醇充分酯化。将配制好的PVA溶液涂布在表面温度为50℃的流延机上,使之干燥成膜。

## 2 性能测试

### 2.1 吸水性测试

参考GB/T 1034—2008塑料吸水性的测试<sup>[11]</sup>。将薄膜切成尺寸大小为50 mm×50 mm的试样,并置于50℃的烘箱中,烘至恒重。然后在500 mL的蒸馏水(24℃)中浸泡24 h,取出试样,用滤纸迅速将表面的

水吸干,称其质量。吸水率为 $(m_2-m_1) \times 100\%/m_1$ , $m_1$ 为浸泡前干燥后试样的质量(mg), $m_2$ 为浸泡后试样的质量(mg)。

### 2.2 溶解性测试

将经过吸水性试验的样品置于50℃烘箱中干燥24 h,称其质量。溶解率<sup>[12-13]</sup>为 $(m_1-m_2) \times 100\%/m_1$ , $m_1$ 为浸泡前干燥后试样的质量(mg), $m_2$ 为浸泡后干燥后试样的质量(mg)。

### 2.3 扫描电镜微观分析

将制成的薄膜裁剪为尺寸大小为0.5 mm×0.25 mm的试样,用导电胶固定在样品台上,使用5 kV加速电压,通过扫描镜观察薄膜的横截面结构<sup>[14]</sup>。

### 2.4 抗菌性能分析

用打孔器将制成的薄膜裁剪成直径约0.7 mm的圆片,经灭菌处理,将薄膜贴在培养基表面中心位置(培养基之前已用涂布发均匀接种了大肠杆菌和金黄色葡萄球菌),上述操作均在无菌环境中完成。然后将培养基倒置,在37℃恒温箱中培养24 h,观察培养基表面细菌生长情况及抑菌圈大小<sup>[5]</sup>。

### 2.5 水蒸气透过率测试

使用PERMATRANW1/5型膜康透湿仪,在相对湿度为10%的条件下,测试膜的水蒸气透过量,以ASTM E398为校正方法,通过公式计算得到水蒸气透过系数<sup>[15]</sup>。公式为 $a_{wvp}=b_{wvtr} \times n/\Delta p$ ,其中, $a_{wvp}$ 为水蒸气透过系数(g/(m·s·Pa)),水蒸气透过率 $b_{wvtr}$ 由测试仪直接测出(g/(m<sup>2</sup>·d)), $n$ 为膜的厚度(mm), $\Delta p$ 为测试压力(约为0.2 MPa)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 柠檬酸含量对薄膜吸水性的影响

柠檬酸含量对聚乙烯醇薄膜吸水性的影响见表1,与未添加柠檬酸的薄膜相比,添加柠檬酸后大大降低了薄膜的吸水性。当柠檬酸的质量分数为0时,薄膜吸水率为215.2%;当柠檬酸的质量分数为2.5%,5.0%,7.5%时,薄膜吸水率分别为98.8%,101.1%,

表1 柠檬酸含量对薄膜吸水性的影响

Tab.1 Effects of citric acid proportion on the water absorption of PVA films

| 柠檬酸的质量分数/% | 吸水率/% |
|------------|-------|
| 0          | 215.2 |
| 2.5        | 98.8  |
| 5.0        | 101.1 |
| 7.5        | 72.1  |

72.1%,较对照组降低了116.4%,114.1%和143.1%,其原因可能是因为柠檬酸使聚乙烯醇薄膜结构更加致密,从而减少了对水分子的吸收。

3.2 柠檬酸含量对薄膜溶解性的影响

柠檬酸含量对聚乙烯醇薄膜溶解性的影响见表2,随着柠檬酸质量分数的增加薄膜溶解率先减小后增大。当柠檬酸的质量分数为0时,溶解率为10.4%;当柠檬酸的质量分数为2.5%时,溶解率为6.4%,较对照组薄膜降低了4%;当柠檬酸的质量分数为7.5%时,薄膜溶解率上升为11.3%,溶解率高于对照组,这可能是因为当添加少量的柠檬酸时,薄膜中的聚乙烯醇分子受交联作用,分子间作用力增强,溶解性降低,之后溶解率上升可能是因为过量的柠檬酸溶解所致。

表2 柠檬酸含量对薄膜溶解性的影响

Tab.2 Effects of citric acid proportion on the solubility of PVA films

| 柠檬酸的质量分数/% | 吸水率/% |
|------------|-------|
| 0          | 10.4  |
| 2.5        | 6.4   |
| 5.0        | 8.8   |
| 7.5        | 11.3  |

3.3 扫描电镜微观分析

不同质量分数的柠檬酸对PVA薄膜扫描电镜的微观结构见图1。由图1可知,柠檬酸在聚乙烯醇树脂中分布均匀,薄膜横截面结构致密,无气孔和断裂。这说明柠檬酸与聚乙烯醇薄膜相容性较好,也表明抗菌薄膜具有抗菌均一性。

3.4 柠檬酸对受试菌种的抑菌效果

不同质量分数的柠檬酸PVA薄膜对受试菌种的抑菌作用的影响见表3。由表3可知,当未添加柠檬酸

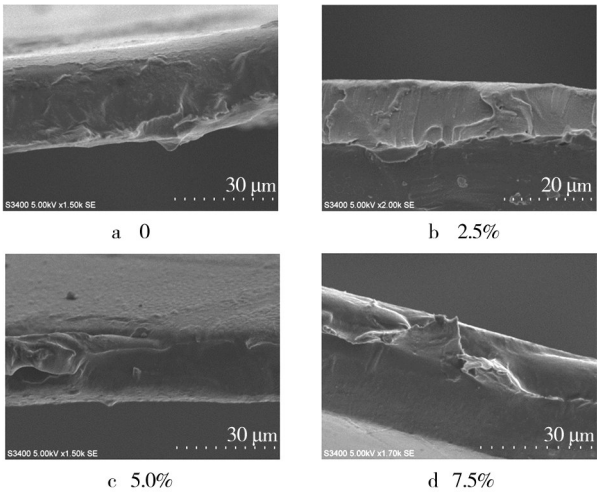


图1 抗菌薄膜的横切面微观图

Fig.1 Cross-section morphologies of the antibacterial film

时,聚乙烯醇薄膜不具有抗菌性;当添加柠檬酸后,薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有抗菌性。随着柠檬酸质量分数的增加,薄膜对大肠杆菌的抑菌圈直径先增加后减小,对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径逐渐减小。聚乙烯醇薄膜之所以具有抗菌性,可能是因为添加柠檬酸后,改变了培养基的pH值。有研究表明,有机酸类抗菌剂的抗菌机理主要是与细菌的细胞膜发生离子结合,破坏细菌中蛋白质和细胞膜合成系统,以此达到抑制细菌繁殖的目的。

表3 柠檬酸对受试菌种的抑菌作用

Tab.3 Effect of citric acid on the antimicrobial activity against the bacteria tested

| 柠檬酸的添加量/% | 大肠杆菌  |     | 金黄色葡萄球菌 |     |
|-----------|-------|-----|---------|-----|
|           | 抑菌圈   | 表面生 | 抑菌圈     | 表面生 |
|           | 直径/mm | 长状况 | 直径/mm   | 长状况 |
| 0         | 0     | —   | 0       | ++  |
| 1         | 13    | —   | 13      | —   |
| 2         | 20    | --  | 12      | —   |
| 3         | 15    | —   | 9       | —   |

3.5 柠檬酸含量对薄膜水蒸气透过率的影响

由表4可知,与对照组相比,随着柠檬酸的加入,薄膜的水蒸气透过系数逐渐降低。当未添加柠檬酸时,薄膜的水蒸气透过系数为 $0.4019 \times 10^{-13} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ;当柠檬酸的质量分数为7.5%时,薄膜水蒸气透过系数最低,为 $0.1279 \times 10^{-13} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ,比未添加柠檬酸

的薄膜水蒸气透过系数降低了68.18%。由此表明,添加柠檬酸能降低PVA薄膜的水蒸气透过系数。这可能是因为柠檬酸与聚乙烯醇发生交联作用,增强了分子间的相互作用力,使薄膜结构更加致密,有效阻止了水分的通过,从而降低了薄膜的水蒸气透过系数。

表4 柠檬酸含量对薄膜水蒸气透过率的影响  
Tab.4 Effect of citric acid proportion on the water vapor permeability of PVA films

| 柠檬酸的<br>添加量/% | 厚度/mm | 水蒸气透过系数<br>( $\times 10^{-13}$ )/(g·m <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ) |
|---------------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0             | 0.07  | 0.4019                                                                                   |
| 2.5           | 0.10  | 0.2813                                                                                   |
| 5.0           | 0.07  | 0.1327                                                                                   |
| 7.5           | 0.07  | 0.1279                                                                                   |

4 结语

随着柠檬酸含量的增加,薄膜的吸水性和溶解性呈下降趋势。当柠檬酸质量分数为7.5%时,薄膜溶解性略有升高。通过扫描电镜微观分析可知,柠檬酸在聚乙烯醇薄膜中分散均匀。抑菌实验表明,柠檬酸薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有抗菌性,柠檬酸的添加可降低薄膜的水蒸气透过系数。

参考文献:

[1] 陈志周,贾云芝,于志彬. 增强剂对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能的影响[J]. 食品工业科技,2012,33(13):291—293.  
CHEN Zhi-zhou, JIA Yun-zhi, YU Zhi-bin. Effect of Intensifier on the Properties of Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Film[J]. Food Science and Technology, 2012, 33(13): 291—293.

[2] 郝喜海. 水溶性塑料包装薄膜的研究开发与应用[J]. 包装工程,2004,25(5):144—147.  
HAO Xi-hai. The Current Situation of the Study, Development and Application of the Soluble Plastic Packing Film[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(5): 144—147.

[3] ALEXY P, LACI K I, IMKOV B, et al. Effect of Melt Processing on Thermo-mechanical Degradation of Polyvinyl Alcohols [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85 (2) : 823—830.

[4] 史翠平. PVA缓释/控释包装薄膜的研究[D]. 株洲:湖南工

业大学,2012.

SHI Cui-ping. Research on PVA Slow-release/Controlled-release Packing Film[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.

[5] 张恒光,杨福馨,卢叶. 热能触发式变色薄膜研制和性能的研究[J]. 包装工程,2013,34(11):35—38.  
ZHANG Heng-guang, YANG Fu-xin, LU Ye. Preparation and Performance of Heat Triggered Color Changing Film[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(11): 35—38.

[6] 孙森. 基于丁香精油/ $\beta$ -环糊精包合物的聚乙烯醇抗菌膜的制备及性能研究[D]. 株洲:湖南工业大学,2012.  
SUN Miao. The Preparation and Properties Research on the Antimicrobial Film of Polyvinyl Alcohol Based on Clove Oil  $\beta$ -cyclodextrin Inclusion[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.

[7] YUN Y H, NA Y H, YOON S D. Mechanical Properties with the Functional Group of Additives for Starch/PVA Blend Film [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2006, 14 (1) : 71—78.

[8] 王凤仙,杨福馨,刘雪梅. 均匀设计法优化聚乙烯醇/甲基纤维素薄膜吸湿性的研究[J]. 包装工程,2012,33(19):32—34.  
WANG Feng-xian, YANG Fu-xin, LIU Xue-mei. Study on Moisture Absorption of Polyvinyl Alcohol-methyl Cellulose Film Optimized by Uniform Design Method[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(19): 32—34.

[9] 赵劲彤,张学俊,邱玉静. 柠檬酸改性聚乙烯醇制备可生物降解膜的研究[J]. 塑料助剂,2009(6):28—33.  
ZHAO Jin-tong, ZHANG Xue-jun, DI Yu-jing. Study on Bio-degradable Membranes from Citric Acid Modified Polyvinyl Alcohol[J]. Plastic Additive, 2009(6): 28—33.

[10] CHIUMARELLI M, PEREIRA L M, FERRARI C C, et al. Cassava Starch Coating and Citric Acid to Preserve Quality Parameters of Fresh-cut "Tommy Atkins" Mango[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(5):297—304.

[11] 贾云芝,陈志周. 还原剂对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能的影响[J]. 农业工程学报,2012,28(1):312—316.  
JIA Yun-zhi, CHEN Zhi-zhou. Effects of Reducing Agents on Common Properties of Soy Protein/Polyvinyl Alcohol Films[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(1): 312—316.

[12] 孟祥胜,王鹏,毛桂洁,等. 复配增塑剂对聚乙烯醇薄膜性能的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2007,39(8):1276—1279.  
MENG Xiang-sheng, WANG Peng, MAO Gui-jie. Effect of



- Plasticizer on Property of Films of Polymer-polyvinyl Alcohol[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007, 39(8): 1276—1279.
- [13] 任德财, 林鹏, 钱镭, 等. 复配增塑剂对聚乙烯醇薄膜性能的影响[J]. 材料工程, 2012(6): 86—90.  
REN De-cai, LIN Peng, QIAN Lei, et al. Effect of Mixture of Plasticizer on Properties of PVA Films[J]. Materials Engineering, 2012(6): 86—90.
- [14] 卢叶, 杨福馨, 张恒光. 载银抗菌剂/LDPE抗菌薄膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(11): 27—30.  
LU Ye, YANG Fu-xin, ZHANG Heng-guang. Preparation and Properties of Silver-loaded LDPE Antibacterial Films[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(11): 27—30.
- [15] 寻倩男, 雷桥, 包建强, 等. 明胶-酪蛋白酸钠可食性膜的包装性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(15): 40—45.  
XUN Qian-nan, LEI Qiao, BAO Jian-qiang, et al. Packaging Performance of Gelatin-sodium Caseinate Edible Composite Film[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(15): 40—45.
- 
- (上接第9页)
- ZHANG Dong-juan, TANG Wan-you. Research of Image Recognition Algorithm for Hot Stamping Online Detection[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(5): 10—13.
- [7] 蔡叶菁, 彭涛, 何静, 等. 机器视觉在包装检测过程中的应用研究[J]. 包装工程, 2003, 24(2): 45—48.  
CAI Ye-jing, PENG Tao, HE Jing, et al. The Research of Packaging-checking Based on Application of Machine Vision[J]. Packaging Engineering, 2003, 24(2): 45—48.
- [8] 刘振宇, 赵彬, 邹凤山. 机器视觉技术在工件分拣中的应用[J]. 计算机应用与软件, 2011, 29(11): 87—91.  
LIU Zhen-yu, ZAO Bin, ZOU Feng-shan. Applying Machine Vision Technology to Workpieces[J]. Computer Application and Software, 2011, 29(11): 87—91.
- [9] 贺鑫. 小包烟包装质量机器视觉检测关键技术研究[J]. 包装工程, 2007, 28(8): 102—105.  
HE Xin. Study on the Key Technology of Casing Quality Inspection of Small Package Cigarette Based on Machine Vision[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(8): 102—105.
- [10] SEVGEN S, KARABIBER F, YUCEL E, et al. Implementation of a CNN Based Object Counting Algorithm on Bi-i Cellular Vision System[C]// Electrical and Electronics Engineering, 2009. ELECO 2009. International Conference on. IEEE, 2009: II-394—II-397.
- [11] WREN C R, AZARBAYEJANI A J, DARRELL T J, et al. Pfnder: Real-time Tracking of the Human Body[C]// Photonics East'95. International Society for Optics and Photonics, 1996: 89—98.
- [12] 林雯. 基于计算机视觉的物流包装严密程度检测系统[J]. 物流技术, 2014(1): 102.  
LIN Wen. Study on Tightness Checking System of Logistics Packages Based on Computer Vision[J]. Logistics Technology, 2014(1): 102.
- [13] 陈英, 廖涛, 林初靠, 等. 基于计算机视觉的葡萄检测分级系统[J]. 农业机械学报, 2010, 41(3): 175—178.  
CHEN Ying, LIAO Tao, LIN Chu-kao, et al. Grape Inspection and Grading System Based on Computer Vision[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(3): 1000—1298.
- [14] 殷涌光, 丁筠. 基于计算机视觉的蔬菜中活菌总数快速检测[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 249—254.  
YIN Yong-guang, DING Jun. Rapid Method for Enumeration of Total Viable Bacteria in Vegetables Based on Computer Vision[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(7): 249—254.
- [15] 张国华, 谭晓阳, 陈松灿. 基于视频流的复杂场景公交车人头对象计数研究[J]. 山东大学学报: 工学版, 2013, 43(4): 39—45.  
ZHANG Guo-hua, TAN Xiao-yang, CHEN Song-can. Counting Heads from Bus Video Streams under Uncontrolled Conditions[J]. Journal of Shandong University: Engineering Science, 2013, 43(4): 39—45.
- [16] 王耀明, 董建萍, 严炜, 等. 图像阈值分割的统计迭代算法[J]. 桂林电子科技大学学报, 2000, 20(2): 6—7.  
WANG Yao-ming, DONG Jian-ping, YAN Wei, et al. The Image's Segmentation by the Threshold Method[J]. Journal of Guilin Institute of Electronic Technology, 2000, 20(2): 6—7.
- [17] HARITAOGLU I, HARWOOD D, DAVIS L S. W4: Real-time Surveillance of People and Their Activities[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2004, 22(8): 809—830.
- [18] 韩其睿, 杨洪艳. 一种三维编织物表面参数自动测量方法[J]. 天津工业大学学报, 2006, 25(5): 1—2.  
HAN Qi-rui, YANG Hong-yan. A Method of Measuring 3-D Braiding Perform Surface Parameters[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2006, 25(5): 1—2.