

聚乙烯醇水溶性包装薄膜生物降解性研究

郝喜海, 彭笑

(湖南工业大学, 株洲 412007)

摘要: **目的** 研究聚乙烯醇 (PVA) 水溶性包装薄膜的生物降解性。 **方法** 通过培养、筛选、分离、纯化等工序, 获得其中降解效率最高的菌株, 并对 PVA 的降解效果进行研究。同时通过控制变量法和正交实验, 研究 PVA 水溶性包装薄膜组分中各种助剂对其降解性的影响。 **结果** 青霉菌对 PVA 水溶性包装薄膜的降解性效果最为明显; PVA 水溶性包装薄膜组分中各种助剂含量在一定质量浓度下对 PVA 的降解效果有促进作用。 **结论** 丙三醇的质量分数为 1.7%, 十二烷基硫酸钠的质量分数为 1.2%, 吐温的质量分数为 1.4% 时, 青霉菌对 PVA 降解效果最为明显。

关键词: PVA 水溶性包装薄膜, 青霉菌, PVA 降解

中图分类号: X798

文献标识码: A

Study of water-soluble polyvinyl (PVA) alcohol packaging film biodegradability

HAO Xi-hai, PENG Xiao

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: Objective To study the biodegradable of packaging film of water-soluble polyvinyl alcohol (PVA). **Methods** Through the process of training, screening, isolating and purifying of different types of bacterial strains, the research is to gain the strain with the highest degradation efficiency and observe its degradation effect on PVA. The research also studies the effect of additives on the degradation of PVA packaging film with the methods of controlling variable and orthogonal experiment. **Results** The strain of *Penicillium* has the strongest ability in the degradation of water-soluble PVA packaging film. Content of various additives in the polyvinyl alcohol (PVA) water soluble packaging film has role in promoting effect on PVA degradation at a certain concentration. **Conclusion** The degradation effect is most obvious when the content of glycerol, sodium dodecyl sulfate and Tween are 1.7%, 1.2% and 1.4%, respectively.

Key words: water-soluble polyvinyl alcohol (PVA) packaging film; *Penicillium*; PVA degradation

聚乙烯醇 (PVA) 因其具有良好的水溶性、生物降解性以及优良的机械物理性能^[1], 广泛应用于在水中使用的产品的包装、刺绣^[2]及水转印等工艺。目前, 据不完全统计, 世界 PVA 产量达 500 万吨以上, 而且年产量以 3.5% 的速度增加。就 PVA 包装薄膜使用情况而言, 年消费量在 30 万吨左右^[3-4]。水溶性 PVA 包装薄膜的使用特点是, 使用后被水溶解然后进入土壤或河流, 由于其本身的可生化性较差, 自然条件下的生物降解功能较缓慢, 在环境中堆积, 导致环境污染^[5-6]。同时, PVA 包装薄膜中, 为改善膜的加工工艺以及机械物理性能, 添加了一些助剂, 如甘油、十二烷基硫酸钠、淀粉等, 对其生物降解性能都有一定的影响。研究其生物降解性以及助剂对降解性的影响, 对于提高 PVA 的生物降解性、减少环境污染有着重要的作用。这里通过培养、筛选、分离、纯化等过程, 研究降解 PVA 效率最高的菌株, 同时通过控制变量法^[7]研究 PVA 包装薄膜中各种助剂对其降解效果的影响。

1 实验

1.1 主要原料及培养基

含菌株样品取自水溶膜专业生产厂家株洲蓝海包装有限公司排污口污泥。

培养基成分: PVA(1788) 1.0 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.0 g/L, NaCl 0.05 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g/L, CaCl_2 0.1 g/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g/L, 琼脂 15~20 g, 葡萄糖 20 g, 马铃薯 200 g, 蒸馏水 1000 mL, 自然 pH。

1.2 实验仪器

实验仪器: 生物培养箱, 香港赛普泰克有限公司 INCU 型; 紫外可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司 723 型; 离心机, 贺默(上海)仪器科技有限公司 TGL20 型; 落地式恒温振荡器, 太仓华利达实验室设备公司 HZ-9311KG 型; 垂直流洁净工作台, 青岛海尔集团 HCB-1300 型。

1.3 透明圈实验

在硼酸存在的条件下, PVA 与 $\text{I}_2\text{-KI}$ 反应时会形成蓝绿色络合物。将生长旺盛的待测菌株点种于以 PVA 为唯一碳源的固体培养基中, 置避光条件下让其与培养基中的 PVA 充分反应 5 min, 再观察透明圈的有无及大小, 30°C 下培养 3 天, 然后取硼酸-碘-碘化钾显色剂 5~6 mL, 喷洒在 PVA 固体培养基上。有透明圈的表示有 PVA 降解酶的产生, 透明圈越大表示产生的 PVA 降解酶越多^[8]。

1.4 PVA 含量测定

取一定量的发酵培养液, 在 20°C 下 10000 r/min 离心 5 min, 取 1 mL 上清液加到 9 mL 去离子水中, 摇匀静置 10 min。此时, 发酵液被稀释 10 倍。然后取 1 mL 稀释液于 10 mL 离心管中, 再加 3 mL 硼酸, 0.3 mL 碘-碘化钾溶液, 最后加 5.7 mL 去离子水, 摇匀静置 10 min。此时, 发酵液被稀释 100 倍。690 nm 处用紫外分光光度计进行检测^[10], 然后将吸光度值与标准曲线进行换算, 再乘以稀释倍数(100 倍)即得降解后 PVA 质量浓度 $C^{[9]}$ 。

$$\text{PVA 降解率} (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为降解前 PVA 质量浓度, 单位为 mg/L; C 为降解后 PVA 质量浓度, 单位为 mg/L。

1.5 标准曲线绘制

1) 测试原理^[11]: PVA(1788)水溶液在硼酸存在下能立即与碘生成蓝绿色络合物, 当 PVA

在一定浓度范围内时，生成的络合物的吸光度与 PVA 的浓度关系符合比耳定律。

2) 硼酸溶液的配制：用天平精确称取 25 g 硼酸，溶于水中，然后转移至 1000 mL 容量瓶中，加入去离子水定容，制成质量浓度为 25 g/L 的硼酸溶液。

3) 碘-碘化钾溶液 (0.1 mol/L) 的配制：用天平精确称取 1.27 g 碘和 2.5 g 碘化钾，溶于去离子水中，然后转移到 100 mL 容量瓶中，加入去离子水定容；溶解后转移到 100 mL 棕色广口瓶中。

4) 制作标准溶液：准确称取聚乙烯醇(PVA 1788) 0.1 g，加入 1000 mL 去离子水，移入 1000 mL 容量瓶中待用，制得标准的 PVA 溶液，该溶液质量浓度为 0.1 g/L。

5) PVA 标准曲线的绘制：依次移取一定量的 PVA 标准溶液到 10 只 50 mL 容量瓶中，加入 25 g/L 的硼酸溶液 15 mL，0.1 mol/L 的碘-碘化钾溶液 1.5 mL，摇匀、静置，用比色皿在 690 nm 处测量 PVA 标准溶液的吸光度，并绘制出 PVA 浓度与吸光度的标准曲线^[12]。

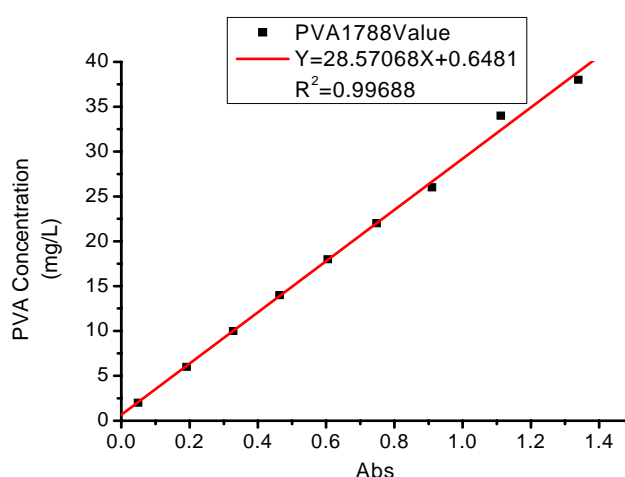


图 1 PVA1788 标准曲线

Fig.1 The standard curve of PVA 1788

1.6 助剂对PVA降解率影响的实验方法

聚乙烯醇水溶性包装薄膜是由水溶性的聚乙烯醇(PVA 1788)为成膜基材，添加增塑剂、表面活性剂、乳化剂、脱模剂等助剂制成。在制膜过程中成膜剂 PVA 与各助剂之间不发生化学变化，改变的只是膜的水溶性和物理机械性能^[13-14]。

通过改变十二烷基硫酸钠、丙三醇及吐温各助剂之间的配额比，使得 PVA 薄膜配方中各助剂的质量分数为 0.5%，1.0%，1.5%，2.0%，2.5%，3.0%，并观察其变化规律。

配置液体培养基，待灭菌后取出进行降解前质量浓度 C_0 检测。从标准溶液中取出适量

液体装入三角瓶配置发酵培养基，然后进行接种，接种量为 10%，用移液枪取 5 mL 的菌液加入三角瓶内，在 25℃，120 r/min 的摇床中培养 3 天，然后取样、离心，利用紫外可见光光度计检测 PVA 的降解后质量浓度，然后按公式（1）计算降解率。

2 实验结果与分析

2.1 PVA 高效降解菌的筛选

通过对株洲蓝海包装有限公司排污口活性污泥进行初步培养，选出 11 株透明圈较大的菌株，再次筛选出 1 株聚乙烯醇降解能力较强的菌株。通过紫外分光光度计测出该菌株在 48 小时内 PVA 降解率为 88.3%。11 株菌株的透明圈和直径的比值见图 2，选取第 5 株菌株作为本次降解所用的菌株。

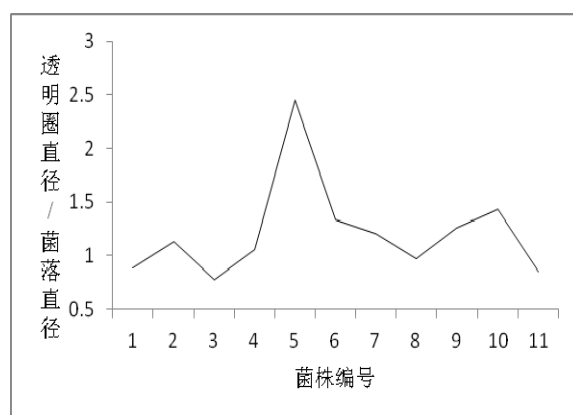


图 2 菌株透明圈与菌落直径比

Fig.2 Diameter ratio between transparent circle of bacterial stain

2.2 PVA 高效降解菌的鉴定

选取再次筛选得到的菌株进行培养，观察图 3-4 可知，菌株的生长速度较快，菌落中心呈蓝绿色，周围呈淡黄色。通过对菌落形态特征和光学显微镜下的形态进行观察，结合《真菌鉴别手册》^[15]可推测第 5 株菌株为青霉菌。

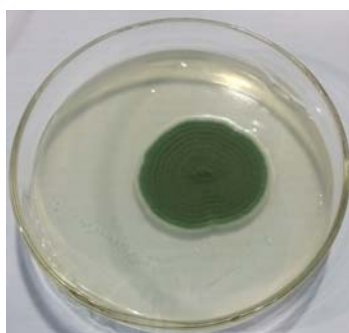


图 3 青霉菌菌落

Fig.3 Bacterial colony of penicillium



图 4 复筛下的显微镜形态图

Fig.4 Screening by Microscope morphological figure

2.3 丙三醇对PVA降解率的影响

由图5可以看出,随着培养基中丙三醇质量分数的增加,降解率呈现出先上升后下降的趋势。丙三醇质量分数从0.5%上升至2.0%时,降解率上升较为明显,当丙三醇质量分数接近2.0%时,降解率最大为6.0%;当丙三醇质量分数继续增加时,降解率开始下降。当丙三醇质量分数达到3.0%时,降解率下降至4.2%。这是由于青霉菌降解PVA与丙三醇质量分数有关,可以看出,青霉菌在降解PVA时,丙三醇质量分数在1.7%至2.0%时,降解效果较好。

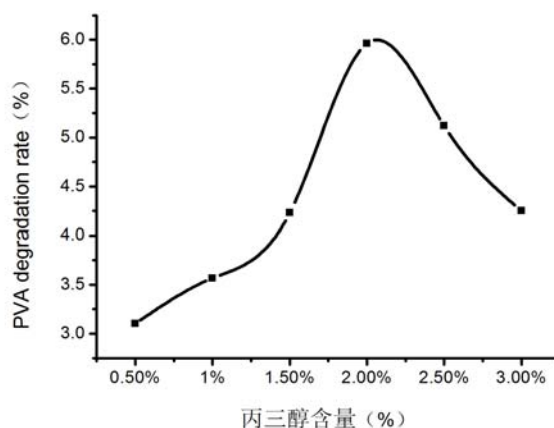


图 5 丙三醇对 PVA 降解率的影响

Fig.5 The effect of glycerol on the degradation of PVA

2.4 十二烷基硫酸钠对PVA降解率的影响

由图 6 可以看出,随着十二烷基硫酸钠质量分数的上升,降解率呈现出先上升后下降的趋势。在十二烷基硫酸钠质量分数接近 1.0%时,降解率达到最大值,为 27.5%,在十二烷基硫酸钠质量分数达到 2.5%时,降解率最低,值为 15.3%。在十二烷基硫酸钠含量较低时,对青霉菌生长影响小,降解率较高;在十二烷基硫酸钠含量较高时,对青霉菌生长影响较大,降解率较低,因此十二烷基硫酸钠最佳含量在 0.7%~1.2%。

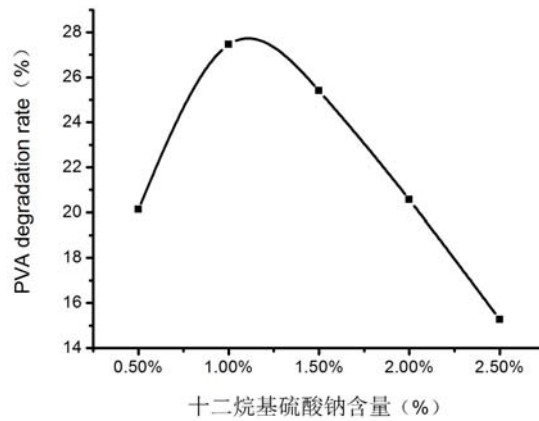


图 6 十二烷基硫酸钠对 PVA 降解率的影响

Fig.6 The effect of sodium dodecyl sulfate on the degradation of PVA

2.5 吐温对PVA降解率的影响

由图 7 可知，随着吐温含量的提高，PVA 的降解率大体上呈现出先上升后下降的趋势。当吐温含量在 1.5%左右时，降解率达到最大值。随着吐温含量的继续上升，对 PVA 降解率的影响越来越明显，有明显下降现象。从图中可以看出，在青霉菌降解 PVA 的条件下，吐温含量在 1.3%~1.5%之间变化时，降解效果最好。

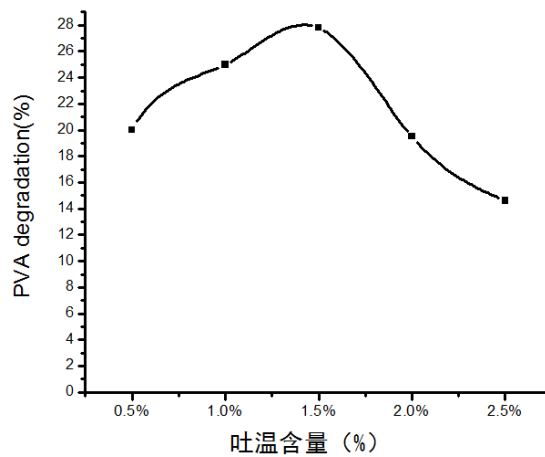


图 7 吐温对 PVA 降解率的影响

Fig.7 The effect of Tween on the degradation of PVA

2.6 助剂的正交优化实验

通过单因素实验表明，增塑剂（丙三醇）、表面活性剂（十二烷基硫酸钠）、乳化剂、脱模剂（吐温），均对青霉菌降解 PVA 均有不同程度的影响。由于乳化剂和脱模剂均为吐温，研究它们组合到一起后对青霉菌降解 PVA 的影响，进行了下列的正交实验。正交因素水平

见表 1。

表 1 正交因素水平
Tab.1 Orthogonal factors level table

水平	因素/ (g · L ⁻¹)		
	丙三醇 (A)	吐温 (B)	十二烷基硫酸钠 (C)
水平 1	0.05	0.10	0.15
水平 2	0.10	0.15	0.20
水平 3	0.15	0.20	0.25

表 2 正交试验结果与分析
Tab.2 Results and analysis of orthogonal experiments

试验编号	因素/ (g · L ⁻¹)			PVA 降解率 /%
	丙三醇 (A)	吐温 (B)	十二烷基硫酸钠 (C)	
1	0.05	0.10	0.15	28.15
2	0.10	0.15	0.20	32.35
3	0.15	0.20	0.25	28.55
4	0.05	0.15	0.25	30.12
5	0.10	0.20	0.15	29.52
6	0.15	0.10	0.20	29.30
7	0.05	0.20	0.20	28.02
8	0.10	0.10	0.25	31.54
9	0.15	0.15	0.15	29.01
k ₁	29.250	30.257	30.520	
k ₂	31.253	29.550	28.052	
k ₃	29.053	29.020	30.423	
极差	2.033	1.557	1.320	
最优组合	A ₂ B ₁ C ₁			

表 2 所示为 PVA 薄膜中助剂的正交试验数据，从表中数据分析可知，最佳处理条件是 A₂B₁C₁，换算成 PVA 薄膜中的质量分数，即当丙三醇的质量分数为 1.7%，十二烷基硫酸钠的质量分数为 1.2%，吐温的质量分数为 1.4%时，青霉菌对 PVA 水溶性包装薄膜的降解率最高。

3 结语

对聚乙烯醇水溶性包装薄膜生物降解性进行研究，以 PVA 作为唯一碳源，对 PVA 生物降解菌株进行筛选和培养，选取其中降解效率最高的菌株并研究 PVA 膜组成成分对降解率的影响，结果表明在含有 PVA 降解环境的污泥中，通过透明圈实验对菌种的培养以及筛选，得到了降解效果最好的菌株，从该菌株的形态特征可知，为青霉菌。

聚乙烯醇水溶性包装薄膜中助剂对青霉菌降解 PVA 薄膜有显著的影响, 其含量在一定浓度下对 PVA 的降解效果有促进作用。据 PVA 助剂优化实验可知, 丙三醇的质量分数为 1.7%, 十二烷基硫酸钠的质量分数为 1.2%, 吐温的质量分数为 1.4% 时, 青霉菌对 PVA 水溶性包装薄膜的降解效果最好。

参考文献:

- [1] 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(4):175-176.
HAO Xi-hai.Study, Development and Application of Soluble Plastic Packing[J].Packaging Engineering,2004,25(4):175-176.
- [2] 杨红娟,郝喜海,吴叙锐,等.水溶性 PVA 载体薄膜应用的现状与展望[J].包装工程, 2007, 28(3):39-41.
YANG Hong-juan,HAO Xi-hai,WU Xu-rui,et al.Present Status and Prospect of Water-soluble PVA Carrier Thin Film Application [J]. Packaging Engineering, 2007, 28(3):39-41.
- [3] 何京.水溶性塑料包装薄膜的性能及应用前景[J].包装工程,2004,25(2):28.
HE Jing.The performance of the Soluble Plastic Packaging Film and Application Prospects[J]. Packaging Engineering,2004,25(2):28.
- [4] 孙义明,周建刚,彭少贤.薄膜用聚乙烯醇改性技术现状与进展[J].包装工程,2004,25(3):4-6.
SUN Yi-ming,ZHOU Jian-gang,PENG Shao-xian.The Recent Situation and Progress of Study on PVA Used for Films[J].Packaging Engineering,2004,25(3):4-6.
- [5] 闻荻江,张兴鹏.水速溶性聚乙烯醇制备研究[J].苏州大学学报,2002,18(2):96-99.
WEN Di-jiang,ZHANG Xing-peng.Study on Preparation of Water Rapid Soluble Polyvinyl-Alcohol[J].Material Engineering Institute of Suzhou University,2002,18(2):96-99.
- [6] 张颖,堵国成,范雪荣,等.聚乙烯醇生物降解研究进展[J].生物技术通报,2007(6):52-58.
ZHANG Ying,DU Guo-cheng,FAN Xue-rong,et al.Progress in Research of PVA Biodegradation[J].Biotechnology Bulletin,2007(6):52-58.
- [7] HAO Xi-hai,YI Xiao-peng,LI ding,et al.Research on the Screening of Degrading Fungi for Poly (Vinyl Alcohol) Film and the Effect of Additives[J].Advanced Materials Research,2015(6):80-88.
- [8] 宋朝霞,张颖,钱鼎.聚乙烯醇降解酶产生菌的筛选及生物多样性的初探[J].食品与生物技术学报,2005,24(4):100-103.
SONG Zhao-xia,ZHANG Ying,QIAN Ding. Study on Diversity of Poly(vinyl alcohol)-Degrading Enzyme Producing Microorganism[J].Journal of Food Science and Biotechnology,2005,24(4):100-103.
- [9] Finley J H.Spectrophotometric Determination of Polyvinyl Alcohol in Paper Coatings[J].Analytical Chemistry,1961(3):1925-1927.
- [10] 郝喜海,衣潇鹏,李丁,等.聚乙烯醇薄膜降解菌的筛选及助剂的影响研究[J].广州化工,2015,43(1):1-17.
HAO Xi-hai,YI Xiao-peng,LI ding,et al. Research on the screening of degrading & Effect of Additives on the Film Degradation of PVA [J]. Guangzhou Chemical Industry,2015,43(1):1-17.
- [11] 简磊,王维,竺美.硼酸-碘分光光度计测量混合印染废水中聚乙烯醇的研究[J].中国环境

监测,2009,25(3):51-54.

JIAN Lei,WANG Wei,ZHU Mei.Standardization Study on Determination of Polyvinyl Alcohol in Dyeing Wastewater by Boric Acid-Iodine Spectrophotometric Method[J].Environmental Monitoring in China,2009,25(3):51-54.

[12] 罗洁,郝喜海.类产碱假单胞菌对不同型号 PVA 的降解特性研究[J].包装学报,2013,5(4):34-38.

LUO Jie,HAO Xi-hai.Studies on Degradation Characters of Pseudomonas Pseudoalcaligenes with Different Types of PVA[J].Packaging Journal,2013,5(4):34-38.

[13] 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 Packaging Film[D]. Zhuzhou:Hunan University of Technology,2012.

[14] 陈志周,王建清.聚乙烯醇成膜性及影响因素研究[J].包装工程,2009,30(1):4-6.

CHEN Zhi-zhou,WANG Jian-qing.Studies on Filming and Effects of Polyvinyl Alcohol[J].Packaging Engineering,2009,30(1):4-6.

[15] 魏景超.真菌鉴定手册[M].上海:科学技术出版社,1979.

WEI Jing-chao.Fungal Identification Manual[M].Shanghai:Science and Technology Press,1979.

投稿日期: 2015-11-26

作者简介: 郝喜海(1962—),男,吉林人,湖南工业大学教授,主要研究方向为生态型功能包装材料和通用包装技术。