

食品流通与包装

生物质增强聚乙烯醇在食品包装领域的应用研究进展

黄浩河, 黄崇杏, 许扬帆, 郑丹彤

(广西大学 轻工与食品工程学院, 南宁 530004)

摘要: **目的** 为制备性能良好和绿色环保的聚乙烯醇薄膜提供一定的理论依据。**方法** 分类介绍壳聚糖、纳米纤维素、可降解塑料、蛋白质等生物质材料增强聚乙烯醇薄膜及其在食品包装领域的研究现状。**结果** 虽然通过与不同的生物质材料共混改性, 可获得性能较为优良的聚乙烯醇薄膜, 且用作食品包装时, 具有抗菌与抗氧化、智能标签和整体保鲜的效果, 但成本问题制约了实际生产。**结论** 利用生物质材料可以增强聚乙烯醇薄膜的综合性能, 在食品包装领域有较好的发展前景。

关键词: 聚乙烯醇; 生物质; 食品包装

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)21-0109-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.21.015

Research Progress on the Application of Biomass-enhanced Polyvinyl Alcohol in Food Packaging

HUANG Hao-he, HUANG Chong-xing, XU Yang-fan, ZHENG Dan-tong

(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to provide a certain theoretical basis for preparation of polyvinyl alcohol films with good performance and environmental protection. The biomaterials reinforced polyvinyl alcohol film including chitosan, nano-cellulose, degradable plastics, protein and its research status in food packaging were introduced as per classification. Although polyvinyl alcohol film with better performance can be obtained through modification by blending with different biomass materials, and it had the effects of antibacterial and anti-oxidation, smart labels and overall preservation when used as food packaging. Cost issues restricted the actual production. Biomass materials can enhance the comprehensive properties of polyvinyl alcohol films. It a good prospect in food packaging.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; biomass; food packaging

聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA) 是一种线性高分子材料, 具有绿色环保、无毒以及优异的耐化学性、水溶性、成膜性等^[1], 因此, 广泛应用于医学和食品领域^[2-3]。将聚乙烯醇应用于包装领域, 可减少不可降解化合物带来的污染。聚乙烯醇本身的物理性能易受到成膜工艺和自身亲水性的影响, 这导致其水蒸气阻隔性能和湿态环境下的力学性能较低^[4]。虽

然化学交联可以在一定程度上提高聚乙烯醇的耐水性, 但化学交联剂往往具有刺激性气味和毒性^[5], 因此, 国内外学者开始利用壳聚糖、纤维素、可降解塑料以及其他无机物质等生物质材料增强聚乙烯醇薄膜, 以提高聚乙烯醇薄膜的力学性能以及疏水、阻湿和阻氧等性能^[6]。聚乙烯醇与天然聚合物混合可制备相容性较好的复合薄膜^[7], 利用天然聚合物材料增强

收稿日期: 2020-03-08

基金项目: 广西自然科学基金 (2019JJD120012)

作者简介: 黄浩河 (1995—), 男, 广西大学硕士生, 主攻抗菌包装及果蔬包装安全。

通信作者: 黄崇杏 (1977—), 女, 博士, 广西大学教授, 主要研究方向为包装材料及食品包装安全。

聚乙烯醇薄膜,可在减少污染的同时赋予其抗菌、抗氧化以及智能标签等功能^[8],扩展了其在食品领域的应用。文中主要介绍近年来利用壳聚糖、纤维素、可降解塑料和其他无机物质等生物质材料增强和功能化聚乙烯醇的研究,重点对其在食品包装领域的应用进行综述。

1 环保型材料增强聚乙烯醇的力学性能

1.1 壳聚糖

壳聚糖是由甲壳素经脱乙酰化生成的产物,来源丰富,且具有生物降解性、生物相容性和抗菌性等特点^[9-11]。虽然由壳聚糖制备的单一薄膜脆性较大^[12-13],但壳聚糖和聚乙烯醇间存在氢键作用^[14](见图1),因此,通过聚乙烯醇和壳聚糖共混可制备相容性较好的复合薄膜,改善两者性能,并赋予聚乙烯醇膜抗菌性能。

由于壳聚糖可溶于酸性水溶液,聚乙烯醇也具备极佳的水溶性,且复合膜制备工艺简单,因此,可利用传统工艺对壳聚糖和聚乙烯醇进行增强改性,进而节省生产成本。王淑瑶等^[15]利用涂布法,分别将不同浓度的壳聚糖溶液涂布在均一的聚乙烯醇薄膜上,制备了均一的双层复合薄膜,并对薄膜的性能进行了测试。研究发现,在涂布2.5%(质量分数)的壳聚糖溶液后,聚乙烯醇薄膜具有较好的断裂伸长率和微弱的抗菌能力;简单的复合工艺不仅增强了聚乙烯醇薄膜的强度,而且赋予了其抗菌能力;薄膜的涂布工艺接近于现代包装复合方式,且薄膜还具有食品包装所需的抗菌特性,因此具有很好的应用潜力。刘文霞等^[16]将聚乙烯醇和壳聚糖按不同的质量比共混制备薄膜,制得薄膜具有优异的成膜性,表面较为平整;壳聚糖的加入不仅使聚乙烯醇薄膜的力学性能和阻隔性能得到提高,而且对薄膜本身的透光率影响不大,可以通过调整壳聚糖的含量保持一定的透光性。综上,可以利用传统方式改善聚乙烯醇薄膜的性能,其加工工艺简单,且与现代薄膜的生产方式较为接近。

高分子形成的气凝胶或静电纺丝薄膜具有较高的比表面积。近期,有部分学者利用气凝胶和静电纺丝的方式开发壳聚糖和聚乙烯醇复合材料的新功能。Zhang等^[17]利用壳聚糖和聚乙烯醇交联生成了壳聚糖-聚乙烯醇复合气凝胶,具有压缩性能优异、质地轻、隔热性能优良等优点,其性能明显优于传统包装薄膜,在特定包装以及温度阻隔性包装材料中具有较大的应用潜力。采用静电纺丝形成的薄膜具有比表面积大、孔隙率高等优点,杨梅^[18]将壳聚糖和聚乙烯醇等按不同质量比共混,采用静电纺丝的方式将共混液纺成了薄膜,具体过程见图2。研究发现,壳聚糖和聚乙烯醇通过交联增强了薄膜的力学性能,拉伸强度由5.18 MPa提高至12.55 MPa;薄膜具有较高的比表面积,在负载食品保鲜物质上具有一定的潜力。相较于传统工艺,虽然气凝胶和静电纺丝制备的聚乙烯醇材料具有更好的功能性,但制作工艺较为复杂,成本较高。

壳聚糖和聚乙烯醇具有良好的相容性,通过共混流延的简单工艺便可制备性能良好、成本低廉,且具备抗菌性能的复合薄膜。由于两者均具有大量的氢键,且吸水性较强,因此,薄膜的疏水性能和水蒸气阻隔性能较差。

1.2 纳米纤维素

纳米纤维素指维度达到纳米级别的纤维素,不仅有较高的硬度,还有优良的拉伸强度。纳米纤维素不仅可以增强壳聚糖薄膜和淀粉薄膜的物理性能^[19-20],还可以改善聚乙烯醇薄膜以及聚乙烯醇与壳聚糖等物质复合薄膜的力学性能和热稳定性^[21-22]。

尺寸较小的纤维素存在尺寸效应,可以改善薄膜的物理性能。Ibrahim等^[23]利用稻草制备纤维素和羧甲基纳米纤维素,并将其与聚乙烯醇共混制备了复合膜,发现与聚乙烯醇薄膜相比,纤维素/聚乙烯醇以及羧甲基纤维素/聚乙烯醇复合薄膜的水吸收率分别下降了14.2%和35.4%,且纤维素和羧甲基纤维素均改善了薄膜的水蒸气阻隔性,对解决聚乙烯醇亲水性问题具有一定的参考意义。Wang等^[24]将稻草纤维制备成微米纤维素(CMFs)和纳米纤维素(CNFs),

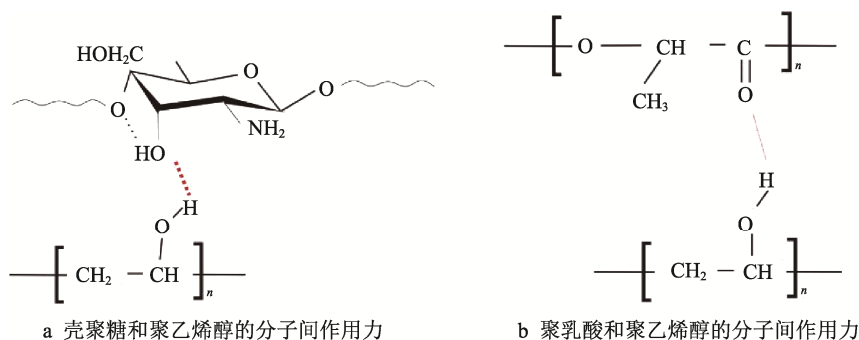


图1 壳聚糖和聚乙烯醇、聚乳酸和聚乙烯醇的分子间作用力

Fig.1 Intermolecular force of chitosan and polyvinyl alcohol, polylactic acid and polyvinyl alcohol

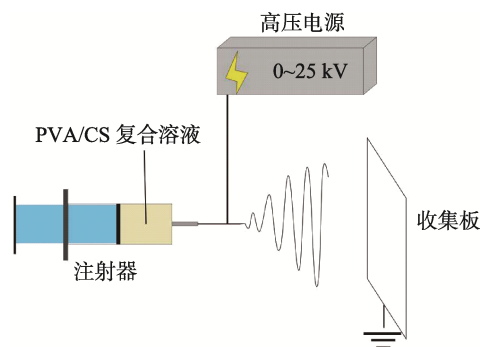


图 2 聚乙烯醇与壳聚糖复合溶液的静电纺丝过程
Fig.2 Electrospinning process of composite solution of polyvinyl alcohol and chitosan

与聚乙烯醇共混制备了复合薄膜，对比两者的力学性能和分散性发现，CNFs 在聚乙烯醇中的分散性优于 CMFs 的分散性，CNFs 复合薄膜的力学性能优于 CMFs。由于纳米纤维素与壳聚糖具有良好的相容性，因此，添加纳米纤维素可以进一步改善壳聚糖/聚乙烯醇复合薄膜的力学性能。李桂娟等^[25]使用 30%（质量分数）的壳聚糖与聚乙烯醇共混，随后又使用经硅烷偶联剂改性的椰壳纳米纤维素晶须增强复合薄膜。研究发现含有 3%（质量分数）和未添加纳米纤维素晶须的复合原膜拉伸强度分别为 23.28 MPa 和 21.96 MPa；2 种薄膜对小鼠细胞都有较好的相容性，这说明壳聚糖与聚乙烯醇共混后，添加纳米纤维素能进一步增强薄膜的力学性能，并保留生物质材料无毒无害的特性。

除了传统的植物纳米纤维素外，Castro 等^[26]还使用细菌纤维素原位组装了聚乙烯醇薄膜。在添加 14%（质量分数）的细菌纤维素时，拉伸强度提高了 680%，这主要是由于聚乙烯醇与细菌纤维素间存在氢键和交联作用。此外，薄膜的热稳定性得到提升，复合材料的吸水率降低了 36%。细菌纤维素是一种新型纤维素，是一种具有精细结构的细菌分泌物，属于可再生资源，因此，加大细菌纤维素的使用同样具有重要意义。

羧甲基纤维素、植物纤维纳米纤维素和细菌纤维素均可在很大程度上提高聚乙烯醇薄膜的力学性能，且纳米纤维素对薄膜的水蒸气阻隔性也具有一定的改善作用。此外，纤维素材料来源广泛，且绿色健康，提高纤维素的利用率有助于推进植物生物质资源的使用。纳米纤维素由于尺寸较小，且制备过程中会产生一定的化学污染，导致制备较为困难，因此，与其他材料相比，其制备成本较高。此外，添加纳米纤维素会降低薄膜的透光性，这需要进一步改善。

1.3 可降解塑料

用于增强聚乙烯醇（PVA）的可降解塑料主要有聚乳酸（PLA）和聚羟基丁酸酯（PHB）。虽然 PLA 和 PHB 都是可降解塑料，但拉伸强度过低。与聚乙

烯醇共混或者复合后，材料整体可保持可降解性。此外，PVA 的羟基与 PLA 链上酯基的氧原子之间形成了较强的氢键^[27]（见图 1b），使薄膜材料的性能得到改善。

舒友等^[28]将聚乳酸与聚乙烯醇共混，以季戊四醇和甘露醇为增塑剂，改善了聚乙烯醇薄膜的力学性能。在聚乙烯醇和聚乳酸的质量比为 100:4 时，相比于聚乙烯醇薄膜，复合薄膜的断裂伸长率和冲击强度分别提高了 36% 和 25 kJ/m²，且能够保持拉伸强度不变，对聚乳酸与聚乙烯醇共混制备增强薄膜的研究具有一定的参考意义。PLA 溶液粘度较高，易静电纺丝，因此，PLA 和 PVA 在静电纺丝领域的应用具有较大优势。Alharbi 等^[29]采用 PLA 和 PVA 同轴电纺制备了 PLA 为核、PVA 为壳的电纺丝纤维薄膜，所得复合薄膜的拉伸强度可达 14.0 MPa，相比于纯 PLA 和 PVA 的 4.25 MPa 和 10.2 MPa，都有一定提高；复合薄膜的耐热性和抗蠕变性能也得到了改善，这有益于 PVA 在静电纺丝下成膜，为聚乳酸改性增强聚乙烯醇薄膜提供了一种新途径。

相比于 PLA，PHB 对 PVA 的阻隔性和稳定性具有促进作用。Ol'khov 等^[30]将不同配比的 PVA 和 PHB 熔融共混挤出成膜，发现当 PVA 和 PHB 的质量比为 80:20 时，可以改善聚乙烯醇薄膜的透氧性，同时对薄膜的拉伸强度无太大影响。李婷^[31]利用海藻酸钠、吸附剂活性炭和聚羟基丁酸酯，并将循环冷冻解冻法与硼酸法相结合，制备了聚乙烯醇复合水凝胶，其具有较好的吸附性和稳定性；对水凝胶进行稳定性测试，在同一条件下，与硼酸法制备的水凝胶相比，冷冻解冻法与硼酸法相结合制备的水凝胶在 99 h 后的总有机碳（TOC）损失量从 0.315 g/g 减少到 0.033 g/g。

聚乙烯醇和聚乳酸等可降解塑料组成复合薄膜，既能维持可降解性，又可改善两者的缺点，提高力学性能、耐热性和阻隔性。与其他生物质材料相比，可降解塑料与不可降解塑料的部分性能较为相近，可降解塑料的市场应用潜力较高。由于聚乙烯醇是水溶性聚合物，聚乳酸等物质不溶于水，因此两者的复合工艺趋向熔融共混或者使用化学溶剂溶解，后者损耗和成本较高。

1.4 其他材料

除了壳聚糖、纤维素和可降解塑料外，淀粉^[32]、蛋白质^[33]、无机物^[34]以及其他生物质材料等也可以用于聚乙烯醇的增强改性，此类生物质资源来源广泛、成本低廉，见表 1。利用生物质材料提高聚乙烯醇薄膜的性能，可以提高对资源的利用率以及拓宽聚乙烯醇薄膜的应用领域。

Eaysmine 等^[35]采用酸水解法将纯天然马铃薯制备成马铃薯淀粉，并采用热压法将不同质量的马铃薯

表 1 不同复合材料的加工优势对比
Tab.1 Comparison of processing advantages of different composite materials

生物质材料	优势	劣势	加工特性	参考文献
壳聚糖	材料相容性、工艺简单	疏水性能和水蒸气阻隔性能较差	抗菌性	[15—16]
纳米纤维素	原材料来源广泛	制备成本较高、透明性低	阻隔性	[23—24]
可降解塑料	市场潜力高	不溶于水性溶剂、加工成本高	抗蠕变性	[28—29]
淀粉、蛋白质和无机物	成本低廉、来源广泛和种类繁多	透明性低和研究少	仿生超疏水	[35—36,37]

淀粉与聚乙烯醇共混制备了复合薄膜。结果显示,当马铃薯淀粉质量分数为 6%时,与聚乙烯醇薄膜相比,复合薄膜的拉伸强度从 16.7 MPa 增强到 19.7 MPa,且断裂伸长率得到了一定提升。淀粉的成本较低,因此,利用淀粉生物质资源增强聚乙烯醇力学性能有一定的市场前景。Guo 等^[36]采用甘油熔融法将大豆分离蛋白(SPI)与聚乙烯醇共混制备了复合薄膜,由于大豆分离蛋白和聚乙烯醇之间会形成氢键,因此,随着大豆分离蛋白含量的提高,复合薄膜的热稳定性逐渐提高;与聚乙烯醇薄膜相比,力学性能明显下降。不同种类天然生物质资源具有不同特性,使材料在特定的情况下具有独特的性能,因此,调整加工工艺可以使薄膜具有独特的结构和性能^[38]。Meng 等^[37]使用卡拉胶(CG)与聚乙烯醇接枝成膜,加入香蕉提取液(增塑剂),再利用钙离子(Ca^{2+})和钾离子(K^{+})对卡拉胶/聚乙烯醇复合薄膜进行增强。研究发现, Ca^{2+} 和 K^{+} 对薄膜的断裂伸长率均有一定提高作用; K^{+} 将 CG/PVA 复合薄膜的拉伸强度从 19.43 MPa 提高至 44.30 MPa。此外,在 Ca^{2+} 增强之前,先将薄膜置于二氧化碳密闭环境中静置处理,生成 CaCO_3 ,使薄膜表面变粗糙,提高了力学性能;随后采用仿生超疏水方式提高薄膜的疏水性。

使用无机物、淀粉和蛋白质等物质增强聚乙烯醇薄膜的性能,可很好地提高天然生物质资源的利用率;同时,相较于壳聚糖、纳米纤维素和可降解塑料,其产量丰富、健康环保、成本较低(见表 1),还保持了聚乙烯醇薄膜绿色环保的特性。蛋白质、淀粉和无机物等物质会降低薄膜的透明度^[39—40],这限制了薄膜在透明包装领域的应用。目前,在无机物增强聚乙烯醇薄膜的研究中,同一种类无机物的研究较少,因此,还需进行大量的研究探索工作。

2 增强后的聚乙烯醇薄膜在食品包装中的应用

基于聚乙烯醇复合薄膜的功能,食品包装分为抗菌和抗氧化性包装、智能包装、食品保鲜包装。

2.1 抗菌和抗氧化性包装

抗菌和抗氧化是食品保鲜中比较重要的部分。纳

米氧化物^[41]和部分从天然植物中提取的食品添加剂具有抗菌或者抗氧化性^[42—43],加入聚乙烯醇薄膜中可以使薄膜具有抗菌或者抗氧化性能。

聚乙烯醇在经过增强改性之后,添加一定量的活性物质可以赋予复合薄膜抗菌和抗氧化性能,其中,添加纳米金属氧化物是目前最常用的一种方式。由于纳米金属氧化物具有优异的抗菌性能,因此,添加纳米金属氧化物会使薄膜具有优异的抗菌性能。Hezma 等^[44]先采用溶胶-凝胶法制备了氧化锌纳米粒子(ZnO-NPs),将其掺杂进壳聚糖和聚乙烯醇共混溶液中,随后通过熔融浇筑法制备了 CS/PVA/ ZnO-NPs 复合薄膜。在添加纳米氧化锌粒子之后,薄膜的热稳定性和力学性能得到很大提高。相较于 CS/PVA 薄膜,CS/PVA/ ZnO-NPs (ZnO-NPs 的质量分数为 15%)复合薄膜的拉伸强度从 63.24 MPa 提高到了 83.45 MPa,且对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、白色念珠菌和黑曲霉等菌种具有良好的抗菌活性,在食品包装领域具有一定的应用潜力。Mathew 等^[45]先使用生姜提取液将硝酸银(AgNO_3)还原成纳米银颗粒(AgNPs),然后将 AgNPs 加入聚乙烯醇溶液,制备了 AgNPs/PVA 复合薄膜。 AgNPs 的添加提高了薄膜的力学性能,并使其对致病菌有很好的抗菌效果,对紫外光具有一定的阻隔能力。

天然植物提取物来源较广、无毒,可将具有抗菌性能和抗氧化性能的天然提取物添加至薄膜,赋予薄膜抗菌和抗氧化性能,因此,在聚乙烯醇薄膜的改性增强领域具有巨大的应用潜力。Singh 等^[46]在天然植物罗勒叶中萃取汁液,将其加入由海藻制备的纳米纤维素晶体和聚乙烯醇复合溶液中,制备了复合薄膜。罗勒叶提取物的添加使复合薄膜的水蒸气阻隔性和拉伸强度得到轻微提高,还赋予了薄膜抗菌性能和抗氧化性能。Cano 等^[47]将牛至精油加入淀粉/聚乙烯醇共混溶液,待溶液分散均匀,将其熔融浇筑成膜。在牛至精油质量分数为 6.7%时,虽然薄膜具有优异的抗细菌和真菌效果,且抗菌效果会随精油含量的增加而提高,但力学性能和透明度受到了一定负面影响,因此,精油的含量不宜过高。虽然纳米氧化物和天然提取物均具有优异的抗菌性能,但相比于纳米氧化物,天然提取物的来源广泛,且具有的抗氧化性是纳米氧化物不可替代的。

虽然纳米氧化物和天然物质的添加可以赋予薄膜抗菌性或者抗氧化性,但纳米氧化物的成本较高,天然提取物不易保存,因此,还需进一步深入研究,以降低成本,进而推动企业大规模生产。

2.2 智能包装

智能标签是重要的智能包装之一。食品的变质与否对消费者非常重要,智能标签可以将包装内产品的变质程度通过不同方式展示出来。在聚乙烯醇薄膜中添加花青素等天然物质^[48—49],使薄膜可以在不同 pH 值的环境下显示不同的颜色,从而起到智能包装的作用。

果蔬和肉制品在变质过程中产生的物质会在一定程度上影响 pH 值。Jayakumar 等^[50]先制备了纳米氧化锌颗粒 (ZnONPs),使用甲醇提取了海南蒲桃汁液,随后分别将 ZnONPs、ZnONP 与肉豆蔻精油的混合溶液、海南蒲桃汁液加入淀粉/聚乙烯醇复合薄膜中。在加入试剂之后,薄膜的拉伸强度从 19.21 MPa 分别提高到了 21.11, 25.13, 26.18 MPa;与淀粉/聚乙烯醇复合薄膜相比,3 种复合薄膜均具有较好的抗菌性能。此外,海南蒲桃汁液会随着 pH 值的变化产生不同响应,即在酸性、碱性以及中性条件下分别呈樱桃红、黄色和浅绿色。由于果蔬在变质时会产生酸性物质,影响 pH 值,因此,利用植物天然提取物赋予薄膜功能性在果蔬智能包装研究中具有一定的参考价值。

Vo 等^[51]以三聚磷酸钠为交联剂增强壳聚糖/聚乙烯醇复合薄膜的性能,并加入从红甘蓝中提取的花青素,赋予薄膜 pH 指示功能。三聚磷酸钠的添加可以在一定程度上提高薄膜的拉伸强度和膨胀度;在 pH 值为 1~3, 4~6, 7~9 和 10~13 时,添加花青素的薄膜分别呈现红色、紫色、蓝色和绿色。在室温下,将部分薄膜置于猪肉上,观察 12 h 内的薄膜颜色。研究发现,猪肉的变质会使薄膜的颜色从蓝绿色变为粉色。肉制品的 pH 会受变质程度影响,因此,该薄膜在肉制品的智能标签领域具有一定的应用潜力。Kang 等^[52]使用由秋葵提取的多糖增强了聚乙烯醇薄膜的力学和阻隔性能,再用玫瑰花提取的花青素赋予了薄膜智能标签功能。加入 3% (质量分数) 的秋葵多糖后,薄膜的拉伸强度、透气性和透水性都有较大提升。此外,花青素的加入,不仅会使薄膜颜色随着 pH 的变化而变化,而且还使薄膜具有了氨气敏感性。在氨气环境下,颜色会随着时间的变化从紫色变成蓝绿色再变成黄色。将薄膜用作刀额新对虾新鲜度的智能标签,在 32 h 内,薄膜会随着虾的变质从紫色变成蓝色再变成黄绿色。综上所述,花青素/植物多糖/聚乙烯醇复合薄膜可以应用于海鲜类的包装,除 pH 值外,海鲜类变质过程中还会产生氨气,也会导致薄膜

颜色发生变化,从而提示消费者是否变质。虽然智能包装可以通过天然物质使薄膜具有智能标签功能,但是乙烯醇基智能包装的研究目前较少,因此还需学者进一步研究。

2.3 食品保鲜包装

食品的各项特性是包装效果的直观表现,决定了包装内产品有无变质,因此,食品在包装中的各项指标变化体现了食品包装的质量。

果蔬保鲜一直是食品包装领域的研究热点,果蔬中各项指标的改变是果蔬品质变化的重要体现。董林利等^[53]将丁香精油- β -环糊精包合物加入聚乙烯醇中,用流延法制备了 PVA 活性包装膜。将圣女果袋装于 PE, PVA 和 PVA 活性包装膜中,测试了其 14 d 内的质量损失率、腐败率、维生素 C 及总糖含量等各项指标,发现 PVA 活性包装膜具有很好的保鲜效果,6 d 内具有较佳的保鲜效果。范方方^[54]将分别占聚乙烯醇质量 10%, 15% 的壳聚糖、膨润土加入聚乙烯醇,制备了膨润土/壳聚糖聚乙烯醇复合薄膜;分别使用复合薄膜和 PE 薄膜包装芒果,观察芒果的质量损失率、腐烂指数、呼吸强度、固形物含量、可滴定酸含量以及维生素 C 等各项品质指标,发现复合薄膜对芒果的保鲜性能优于 PE 薄膜。Lo'ay 等^[55]制备了聚乙烯醇/果胶/抗坏血酸共混溶液,然后将柑橘浸泡在复合溶液中,表面会形成一层涂膜,随后对柑橘的各项指标进行测试。实验结果显示,该涂层在 60 d 内可以减缓柑橘的冷害率以及可溶性固形物、可滴定酸、多种酶含量的减少,可以很好地延缓果实的变质。上述对水果采用简单方便的包装方式,为聚乙烯醇基复合薄膜的包装应用提供了一种新思路。在上述学者的研究中,均直观展示出改性聚乙烯醇薄膜在果蔬包装中的保鲜效果,可以很好地延缓果蔬的变质,为聚乙烯醇薄膜在果蔬包装领域的大规模应用提供了理论支撑。此外,食品储存过程中容易滋生微生物,严重影响了食品品质,Azizi-Lalabadi 等^[56]使用沸石掺杂氧化锌和二氧化钛在明胶溶液中进行沸腾,使氧化锌、二氧化钛和明胶溶液均匀共混,再与聚乙烯醇溶液共混制备具有纳米颗粒的明胶聚乙烯醇薄膜,纳米颗粒的存在赋予了薄膜抗菌性能;使用薄膜将鲜虾包裹储存,随后测试虾上的总菌落数。结果表明,掺杂了纳米粒子的薄膜可以较好地抑制南美白对虾上的细菌生长,为海鲜保鲜包装提供了一种新途径。

使用生物质资源改性聚乙烯醇薄膜,随后对果蔬和肉类食品进行包装和指标测试,发现可以延缓包装内产品的变质。此外,此研究方法接近食品保鲜包装的实际生产方式,可以为食品保鲜包装提供一种新途径,并拓宽聚乙烯醇复合薄膜在食品包装领域的应用。

3 结语

聚乙烯醇具有绿色环保、无毒以及优异的耐化学性、水溶性、成膜性等多种优点,在食品包装领域具有很好的应用前景。利用壳聚糖、纳米纤维素、可降解塑料以及蛋白质、淀粉等生物质资源增强聚乙烯醇薄膜,可以提高聚乙烯醇薄膜的力学性能、阻隔性能、稳定性,拓宽聚乙烯醇薄膜在食品包装领域的应用。此外,添加纳米氧化物和天然提取物可以赋予薄膜抗菌性能和抗氧化性能,因此,在智能包装、果蔬包装和肉制品包装领域具有一定的应用潜力。由于聚乙烯醇和共混材料均为绿色环保的生物质资源,因此可以保证材料整体的环保性。大部分材料的添加都会导致薄膜透明度降低,这限制了材料在透明包装领域的应用;可以使用PLA等可降解塑料进行PLA/PVA/PLA方式的层层复合,即在低成本和材料整体可降解的情况下,解决了可降解塑料拉伸强度过低和聚乙烯醇薄膜具有亲水性等问题。此外,添加精油、花青素和纳米氧化物等物质虽然可以赋予薄膜功能,但其制备成本较高,因此,将其应用于实际生产还需进一步研究。

参考文献:

- [1] GAUTAM A, KOMAL P. Synthesis of Montmorillonite Clay/Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposites and Their Mechanical Properties[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(12): 8071—8077.
- [2] XIE M Z, WANG J H, ZHAO H. A PVA Film for Detecting Lipid Oxidation Intended for Food Application[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 273: 260—263.
- [3] BERSANETTI P A, ESCOBAR V H, NOGUEIRA R F, et al. Enzymatically Obtaining Hydrogels of PVA Crosslinked with Ferulic Acid in the Presence of Lac-case for Biomedical Applications[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 610—618.
- [4] LI J H, LI Y S, SONG Y N, et al. Ultrasonic-assisted Synthesis of Polyvinyl Alcohol/Phytic Acid Polymer Film and Its Thermal Stability, Mechanical Properties and Surface Resistivity[J]. *Ultrason Sonochem*, 2017, 39: 853—862.
- [5] 魏书静, 黄赟, 查刘生. 改善聚乙烯醇薄膜耐水性的研究进展[J]. *化工进展*, 2017, 36(7): 2540—2546.
WEI Shu-jing, HUANG Yun, ZHAO Liu-sheng. Research Progress on Improving Water-resistance of Poly (Vinyl Alcohol) Film[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(7): 2540—2546.
- [6] CHEN X, TAGUCHI T. Enhanced Skin Adhesive Property of Hydrophobically Modified Poly (Vinyl Alcohol) Films[J]. *Acs Omega*, 2020, 5(3): 1519—1527.
- [7] KAUSAR A. Scientific Potential of Chitosan Blending with Different Polymeric Materials: a Review[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2017, 33(4): 384—412.
- [8] LIU B, XU H, ZHAO H Y, et al. Preparation and Characterization of Intelligent Starch/PVA Films for Simultaneous Colorimetric Indication and Antimicrobial Activity for Food Packaging Applications[J]. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 842—849.
- [9] VEGA-CAZAREZ C A, LOPEZ-CERVANTES J, SANCHEZ-MACHADO D I, et al. Preparation and Properties of Chitosan-PVA Fibers Produced by Wet Spinning[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(3): 946—958.
- [10] ARASUKUMAR B, PRABAKARAN G, GUNALAN B, et al. Chemical Composition, Structural Features, Surface Morphology and Bioactivities of Chitosan Derivatives from Lobster (*Thenus Unimaculatus*) Shells[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 135: 1237—1245.
- [11] PANG Y C, QIN A, LIN X F, et al. Biodegradable and Biocompatible High Elastic Chitosan Scaffold Is Cell-friendly both in Vitro and in Vivo[J]. *Oncotarget*, 2017, 8(22): 35583—35591.
- [12] SOFLA M S K, MORTAZAVI S, SEYFI J. Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Blends Plasticized and Compatibilized by Glycerol/Polyethylene Glycol[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 232: 115784.
- [13] WU J F, ZHANG L Y. Dissolution Behavior and Conformation Change of Chitosan in Concentrated Chitosan Hydrochloric Acid Solution and Comparison with Dilute and Semidilute Solutions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121: 1101—1108.
- [14] 祝二斌, 辛梅华, 李明春, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的氢键和相容性[J]. *化工进展*, 2012, 31(5): 1082—1087.
ZHU Er-bin, XIN Mei-hua, LI Ming-chun, et al. Hydrogen-bonding and Compatibility of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Blend Films[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(5): 1082—1087.
- [15] 王淑瑶, 卢瑞, 兰维杰, 等. 不同壳聚糖含量对壳聚糖/聚乙烯醇复合塑料薄膜性能影响的研究[J]. *塑料工业*, 2017, 45(7): 94—97.
WANG Shu-yao, LU Rui, LAN Wei-jie, et al. Effect of Different Chitosan Content on Properties of Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) Composite Films[J]. *China Plastics Industry*, 2017, 45(7): 94—97.
- [16] 刘文霞, 徐冬美, 时芳芳, 等. 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的制备与性能[J]. *包装工程*, 2016, 37(7): 40—44.
LIU Wen-xia, XU Dong-mei, SHI Fang-fang, et al. Preparation and Properties of Chitosan/PVA Blend

- Films[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(7): 40—44.
- [17] ZHANG S Z, FENG J Z, FENG J, et al. Ultra-low Shrinkage Chitosan Aerogels Trussed with Polyvinyl Alcohol[J]. *Materials & Design*, 2018, 156: 398—406.
- [18] 杨梅. 静电纺壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及性能研究[D]. 西安: 西安工程大学, 2019: 29—40.
- YANG Mei. Preparation and Properties of Electrospun Chitosan/Polyvinyl Alcohol Nanofiber Membrane[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2019: 29—40.
- [19] DE ANDRADE M R, NERY T B R, SANTANA T I D E, et al. Effect of Cellulose Nanocrystals from Different Lignocellulosic Residues to Chitosan/Glycerol Films[J]. *Polymers*, 2019, 11(4): 685.
- [20] CHEN Q F, LIU Y Y, CHEN G X. A Comparative Study on the Starch-based Biocomposite Films Reinforced by Nanocellulose Prepared from Different Non-wood Fibers[J]. *Cellulose*, 2019, 26(4): 2425—2435.
- [21] SOLIKHIN A, HADI Y S, MASSIJAYA M Y, et al. Properties of Poly (Vinyl Alcohol)/Chitosan Nanocomposite Films Reinforced with Oil Palm Empty Fruit Bunch Amorphous Lignocellulose Nanofibers[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(8): 3316—3333.
- [22] FAHMA F, HORI N, IWATA T, et al. PVA Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanofibers from Oil Palm Empty Fruit Bunches (OPEFBs)[J]. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 2017, 29(5): 323—329.
- [23] IBRAHIM M M, KOSCHELLA A, KADRY G, et al. Evaluation of Cellulose and Carboxymethyl Cellulose/Poly (Vinyl Alcohol) Membranes[J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 95(1): 414—420.
- [24] WANG Z Y, QIAO X Y, SUN K. Rice Straw Cellulose Nanofibrils Reinforced Poly (Vinyl Alcohol) Composite Films[J]. *Carbohydr Polym*, 2018, 197: 442—450.
- [25] 李桂娟, 夏伟, 罗海希, 等. 纳米纤维素晶须-壳聚糖/聚乙烯醇复合膜性能与细胞相容性[J]. *化工进展*, 2020, 39(1): 356—364.
- LI Gui-juan, XIA Wei, LUO Hai-xi, et al. Properties and in Vitro Cell Compatibility of NCW-CS/PVA Composite Membranes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(1): 356—364.
- [26] CASTRO C, VESTERINEN A, ZULUAGA R, et al. In Situ Production of Nanocomposites of Poly (Vinyl Alcohol) and Cellulose Nanofibrils from Gluconacetobacter Bacteria: Effect of Chemical Crosslinking[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1745—1756.
- [27] LIU Y, WEI H H, WANG Z, et al. Simultaneous Enhancement of Strength and Toughness of PLA Induced by Miscibility Variation with PVA[J]. *Polymers*, 2018, 10(10): 1178.
- [28] 舒友, 林红卫, 王铭亮, 等. 热塑性聚乙烯醇的制备及其性能[J]. *塑料*, 2018, 47(4): 32—34.
- SHU You, LIN Hong-wei, WANG Ming-liang, et al. Preparation and Properties of Thermoplastic Polyvinyl Alcohol[J]. *Plastics*, 2018, 47(4): 32—34.
- [29] ALHARBI H F, LUQMAN M, FOUAD H, et al. Viscoelastic Behavior of Core-shell Structured Nanofibers of PLA and PVA Produced by Coaxial Electrospinning[J]. *Polymer Testing*, 2018, 67: 136—143.
- [30] OL'KHOV A A, IORDANSKII A L, DANKO T P. Morphology of Poly (3-Hydroxybutyrate)-Polyvinyl Alcohol Extrusion Films[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2015, 35(8): 765—771.
- [31] 李婷. 聚乙烯醇复合载体的制备及其固定化高效降解菌的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013: 18—56.
- LI Ting. Preparation of Polyvinyl Alcohol Composite Carriers for the Immobilization of Effective Microorganisms[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013: 18—56.
- [32] LOPEZ-CORDOBA A, ESTEVEZ-ARECO S, GOYANES S. Potato Starch-based Biocomposites with Enhanced Thermal, Mechanical and Barrier Properties Comprising Water-resistant Electrospun Poly (Vinyl Alcohol) Fibers and Yerba Mate Extract[J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 215: 377—387.
- [33] LIMPAN N, PRODPRAN T, BENJAKUL S, et al. Influences of Degree of Hydrolysis and Molecular Weight of Poly (Vinyl Alcohol) (PVA) on Properties of Fish Myofibrillar Protein/PVA Blend Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 29(1): 226—233.
- [34] DU W H, JIANG T, SHI M K, et al. Structure and Properties of Starch/Poly (Vinyl Alcohol) Film Modified by Different Inorganic Salts[J]. *Chemistryselect*, 2019, 4(2): 600—607.
- [35] EAYSMINE S, HAQUE P, FERDOUS T, et al. Potato Starch-reinforced Poly (Vinyl Alcohol) and Poly (Lactic Acid) Composites for Biomedical Applications[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2016, 29(11): 1536—1553.
- [36] GUO G P, ZHANG C, DU Z J, et al. Structure and Properties of Poly (Vinyl Alcohol)/Soy Protein Isolate Blend Film Fabricated through Melt Processing[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2015, 23(2): 183—189.
- [37] MENG F R, ZHANG Y C, XIONG Z H, et al. Mechanical, Hydrophobic and Thermal Properties of an Organic-inorganic Hybrid Carrageenan-polyvinyl Alcohol Composite Film[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 143: 1—8.
- [38] ZHENG X M, FU S Y. Reconstructing Micro/Nano Hierarchical Structures Particle with Nanocellulose for Superhydrophobic Coatings[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 2019, 560: 171—179.
- [39] SU J F, YUAN X Y, HUANG Z, et al. Properties Stability and Biodegradation Behaviors of Soy Protein

- Isolate/Poly (Vinyl Alcohol) Blend Films[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(7): 1226—1237.
- [40] ZHANG L D, WANG H L, JIN C Y, et al. Sodium Lactate Loaded Chitosan-polyvinyl Alcohol/ Montmorillonite Composite Film towards Active Food Packaging[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2017, 42: 101—108.
- [41] WAHAB R, KHAN F, AL-KHEDHAIRY A A. Peanut-shaped ZnO Nanostructures: a Driving Force for Enriched Antibacterial Activity and Their Statistical Analysis[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 307—316.
- [42] FORTUNATI E, LUZI F, FANALI C, et al. Hydroxytyrosol as Active Ingredient in Poly (Vinyl Alcohol) Films for Food Packaging Applications[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2017, 5(2): 81—95.
- [43] 黄浩河, 黄崇杏, 张霖云, 等. 姜黄素在食品保鲜中应用的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(7): 320—324.
- HUANG Hao-he, HUANG Chong-xing, ZHANG Lin-yun, et al. Research Progress of Curcumin in Food Preservation Application[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(7): 320—324.
- [44] HEZMA A M, RAJEH A, MANNAA M A. An Insight into the Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on the Structural, Thermal, Mechanical Properties and Antimicrobial Activity of Cs/PVA Composite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 581: 123821.
- [45] MATHEW S, MATHEW J, RADHAKRISHNAN E K. Polyvinyl Alcohol/Silver Nanocomposite Films Fabricated under the Influence of Solar Radiation as Effective Antimicrobial Food Packaging Material[J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(9): 223.
- [46] SINGH S, GAIKWAD K K, LEE Y S. Antimicrobial and Antioxidant Properties of Polyvinyl Alcohol Bio Composite Films Containing Seaweed Extracted Cellulose Nano-crystal and Basil Leaves Extract[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 1879—1887.
- [47] CANO A, CHAFER M, CHIRALT A, et al. Physical and Antimicrobial Properties of Starch-PVA Blend Films as Affected by the Incorporation of Natural Antimicrobial Agents[J]. *Foods*, 2016, 5(1): 3.
- [48] CHEN H Z, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Novel pH-sensitive Films Containing Curcumin and Anthocyanins to Monitor Fish Freshness[J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 100: 105438.
- [49] HAO X P, CHEN S G, QIN D, et al. Antifouling and Antibacterial Behaviors of Capsaicin-based pH Responsive Smart Coatings in Marine Environments[J]. *Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2020, 108: 110361.
- [50] JAYAKUMAR A, HEERA K V, SUMI T S, et al. Starch-PVA Composite Films with Zinc-oxide Nanoparticles and Phytochemicals as Intelligent pH Sensing Wraps for Food Packaging Application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 136: 395—403.
- [51] VO T V, DANG T H, CHEN B H. Synthesis of Intelligent pH Indicative Films from Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol)/Anthocyanin Extracted from Red Cabbage[J]. *Polymers*, 2019, 11(7): 1088.
- [52] KANG S L, WANG H L, XIA L, et al. Colorimetric Film Based on Polyvinyl Alcohol/Okra Mucilage Polysaccharide Incorporated with Rose Anthocyanins for Shrimp Freshness Monitoring[J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 229: 115402.
- [53] 董林利, 邓靖, 汤建新. PVA 活性包装膜对圣女果保鲜性能研究[J]. *包装工程*, 2014, 35(9): 27—31.
- DONG Lin-li, DENG Jing, TANG Jian-xin. Fresh-keeping Performance of Active Polyvinyl Alcohol Packaging Film for Cherry Tomatoes[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(9): 27—31.
- [54] 范方方. 膨润土/壳聚糖/PVA 膜性能及其保鲜芒果的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2015: 39—49.
- FAN Fang-fang. Performance of PVA Film Blend Chitosan and Bentonite and Study on Mango Preservation[D]. Nanning: Guangxi University, 2015: 39—49.
- [55] LO'AY A A, DAWOOD H D. Tolerance of 'Baladi' Mandarin Fruits to Cold Storage by Postharvest Pectin/PVA Blend with Ascorbic Acid Treatment[J]. *Scientia Horticulturae*, 2019, 256: 108637.
- [56] AZIZI-LALABADI M, EHSANI A, GHANBARZADEH B, et al. Polyvinyl Alcohol/Gelatin Nanocomposite Containing ZnO, TiO₂ or ZnO/TiO₂ Nanoparticles Doped on 4A Zeolite: Microbial and Sensory Qualities of Packaged White Shrimp during Refrigeration[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2020, 312: 108375.