

改性聚乳酸的性能特点及其在果蔬保鲜中的应用

程赤云¹, 马骏², 阎瑞香¹

(1.天津科技大学 轻工科学与工程学院, 天津 300222; 2.天津农作物研究所, 天津 300112)

摘要: **目的** 介绍改性聚乳酸在果蔬保鲜包装中的研究现状, 对其未来在果蔬保鲜包装领域的发展方向进行展望, 为改性聚乳酸材料的研发和应用提供参考。**方法** 阐述聚乳酸物理改性和化学改性的方法、改性聚乳酸的性能特点及其在果蔬保鲜领域的应用, 总结近几年聚乳酸复合包装薄膜在果蔬保鲜包装上的研究进展。**结果** 聚乳酸经过改性, 性能得到了极大的改善, 制备的聚乳酸复合薄膜可以有效延缓果蔬衰老, 保持果蔬的品质, 延长贮藏期。**结论** 由于聚乳酸具有可生物降解的特性, 在未来绿色包装领域具有非常大的应用潜力, 对改性聚乳酸还需要进行安全高效、创新环保方面的深入研究。

关键词: 聚乳酸; 改性方法; 性能特点; 果蔬保鲜; 复合薄膜

中图分类号: S609⁺.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)19-0136-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.19.018

Performance Characteristics of Modified Polylactic Acid and Its Application in Fruit and Vegetable Preservation

CHENG Chi-yun¹, MA Jun², YAN Rui-xiang¹

(1.School of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China;
2.Tianjin Crops Research Institute, Tianjin 300112, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the current research status of modified polylactic acid in fruit and vegetable preservation packaging, to provide an outlook on its future development direction in the field of fruit and vegetable preservation packaging, and to provide a reference for the development and application of modified polylactic acid materials. The methods of physical and chemical modification of PLA, the performance characteristics of modified PLA and its application in fruit and vegetable preservation are described, and the research progress of PLA composite packaging films in fruit and vegetable preservation packaging in recent years is explored. The results show that the performance of PLA has been greatly improved after modification, and the prepared PLA composite film can effectively delay the aging of fruits and vegetables, maintain the quality of fruits and vegetables, and extend the shelf life. Since PLA has biodegradable properties, it has very great potential for future applications in the field of green packaging, and more in-depth research on modified PLA is needed for safer and more efficient, innovative and environmentally friendly applications.

KEY WORDS: polylactic acid; modification method; performance characteristic; fruit and vegetable preservation; composite film

收稿日期: 2021-03-08

基金项目: 天津市科技支撑重点项目 (18YFZCNC01150, 20YFZCSN00620)

作者简介: 程赤云 (1997—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻食品活性包装。

通信作者: 阎瑞香 (1973—), 女, 博士, 天津科技大学教授, 主要研究方向为农产品物流保鲜包装。

与金属、玻璃、陶瓷、木材等其他材料相比, 塑料具有成本低、可塑性强、加工性能优异等优点, 在各大产业和领域得到广泛应用, 且产量和消耗巨大。据经合组织 (OECD) 测算, 目前全球生产的一次性塑料制品中, 仅 10% 能被回收利用, 12% 被焚烧, 超过 70% 被直接丢弃在土壤、空气和海洋中, 造成的污染为自然环境带来了巨大的压力。当下, 限塑、禁塑已经成为全球推进可持续发展过程中的重要举措, 开发新型可降解塑料代替传统石油基塑料, 并应用于人民日常生活中, 也将成为未来塑料材料领域的发展方向。

我国水果、蔬菜产量均居世界前列, 由于采收不当和采后保鲜技术落后, 每年果蔬损耗达上亿吨, 造成的经济损失和资源浪费难以估量。为了同时满足可降解材料的要求和果蔬保鲜的需求, 研究开发新型的绿色包装材料已经成为不可逆转的趋势。聚乳酸材料具有来源广泛、绿色环保、可完全生物降解的特性, 在包装领域备受关注, 是当前最热门的可降解材料之一。

1 聚乳酸

聚乳酸 (PLA) 作为一种绿色环保的新型高分子材料, 由乳酸通过化学合成的途径加工制备而成, 其中乳酸主要由植物中的淀粉原料糖化后得到的葡萄糖与某些菌株发酵制成。PLA 具有良好的生物降解特性, 当所处的环境温度超过 55 °C 时, 废弃的 PLA 制品可以通过堆肥处理的方式, 在自然界中被各种微生物完全降解成 CO_2 和 H_2O , 进入土壤后被植物吸收, 达到零污染^[1], 从而实现循环, 见图 1。

PLA 的耐热性和耐化学溶剂性良好, 加工方式多样, 如吹塑、热塑、双轴拉伸、纺丝等, 制成的产品除了能够被生物降解外, 同时还具备优良的力学性能、光学性能和生物相容性, 被广泛应用于生物医学^[2-4]、涂料^[5]、工业材料、电子^[6]、3D 打印^[7]、农业^[8-9]和包装^[10-12]等领域。目前 PLA 在果蔬保鲜包装行业中应用前景广阔, 是研究和利用最广泛的可降解材料^[1]。

目前, PLA 在果蔬包装领域的研究仍处于开发阶段, 由于成本、工艺和材料性能等原因, 其在市场上未能得到大量应用。PLA 与其他几种常用塑料的价格对比见表 1, PLA 材料的成本相较于其他常用塑料略高。随着国内“限塑令”政策的实施, 可降解塑料的市场日益增大, PLA 材料的需求和产量逐渐增长, 加工技术也不断增进, 未来 PLA 材料在成本方面有望减少。

2 PLA 的改性方法

PLA 的纯度越高, 脆性越强, 同时力学强度和热变形温度会变低^[14]。在实际应用过程中, 为了改善单一 PLA 材料的力学性能和加工性能, 并尽可能降低成本, 需要对 PLA 进行改性^[15]。国内外有许多关于 PLA 改性方法的研究报道, 目前的研究主要包括物理法和化学法这两大类^[16]。

2.1 PLA 的物理改性

PLA 的物理改性多指材料的共混改性, 目前共混改性技术是国内外应用最广泛的一种改性方法, 它能够在保持聚合物原有优异性能的同时, 改善某些力学性能方面的缺陷, 还能够在一定程度上降低生产成本。

目前在 PLA 改性中, 熔融共混的方式最常用, 同时根据共混材料的不同, 又可大体分成增塑剂共混、成核剂共混、无机填料共混、天然纤维类共混和其他可降解材料共混等。

2.1.1 增塑剂共混

增塑剂共混改性指在 PLA 材料中添加高沸点、低挥发性且能够与其混合相容的小分子物质, 从而增加 PLA 分子的可塑性, 使其柔韧性增强, 易于加工。王文玲等^[17]将丙烯酸树脂与 PLA 共混制备成复合材料, 增塑剂的加入使 PLA 的拉伸性能和柔韧性有所提高, 断裂强度增大, 同时透明性保持不变。龚新怀等^[18]将乙酰柠檬酸丁酯 (ATBC) 与 PLA 共混, 同时

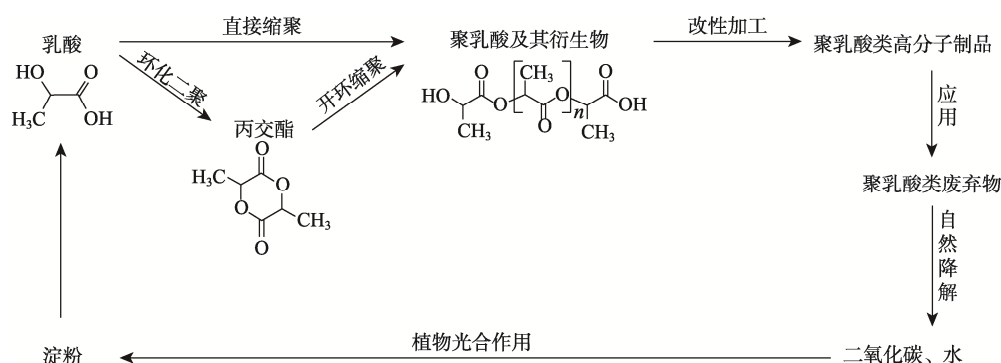


图 1 PLA 材料的合成、应用和降解的循环

Fig.1 Cycle of synthesis, application and degradation of PLA materials

表 1 PLA 与其他常用塑料的价格对比
Tab.1 Comparison of the price of PLA with other commonly used plastics

类别	价格/(万元·t ⁻¹)
PLA	2.8~3.6
PS	0.9~1.3
PP	0.8~1.0
PET	0.6~0.9
HIPS	0.9~1.2

添加天然竹粉,制备成的复合材料的韧性和断裂伸长率显著提高,力学性能得到了很大的改善。

2.1.2 成核剂共混

在熔融状态下,成核剂的加入使聚合物从均相成核变成异相成核,加速 PLA 结晶,同时控制其形成特定的物理力学性能。虽然 PLA 可以结晶,但通常结晶度不高也不完善,分子量分布过宽,如果加入成核剂,并结合退火工艺,可以提升结晶度,改善耐热性能和力学性能。栗贵萍^[19]为提高 PLA 制品的耐热性,将有机杂化钙盐分别与超细滑石粉和改性棉花纤维复配组成复配成核剂(分别记为 MTN 和 MCN),并与 PLA 共混,研究表明 PLA 改性后结晶性能得到提高。

2.1.3 无机填料共混

高岭土和蒙脱土都属于层状硅酸盐,可与 PLA 复合制备成 PLA/层状硅酸盐纳米复合材料,碳酸钙和羟基磷灰石等均可作为 PLA 的改性材料,可提高其断裂强度、耐冲击性和热稳定性,同时降低成本。邢剑等^[20]制备了 PLA/有机化蒙脱土(OMMT)纳米复合材料,研究发现,MMT 片层改善了 PLA 的结晶性能和热稳定性。Stefano Molinaro 等^[21]将半晶聚乳酸与不同类型的 OMMT 混合制备纳米复合薄膜,研究发现,复合薄膜的阻隔性能得到很大改善,同时增加了对紫外线辐射的阻隔性能,热性能受到轻微的影响。

2.1.4 天然纤维类共混

一些天然高分子(如纤维素、木粉、椰子壳等)与 PLA 共混能提高其力学性能和热稳定性,同时天然纤维素更有利于自然降解,不会造成环境污染。张帆^[22]利用静电纺丝技术制备 PLA/NCC 复合薄膜,结果表明,复合薄膜在热学和力学性能上均有明显的提升,活化改性后的 NCC-CDI 增强效果更佳。尹兴等^[23]制备了 PLA-CNF 复合薄膜,结果表明当 CNF 质量分数达到 2%时,其增强效果最好。

2.2 PLA 的化学改性

化学改性指通过化学方法使 PLA 与活性单体或

官能团相结合,形成共价键,这种改性方法使高分子材料间的结合力更强。化学改性可以大致分成共聚改性、扩链改性、接枝改性、交联改性等。

2.2.1 共聚改性

共聚是获得性能独特的高分子材料的有效途径,其通过调整分子结构、共聚单体的组合次序,调整乳酸和其他单体的比例,从而提高材料的力学性能、结晶性能和疏水性等。Jérémy Odent 等^[24]将 ϵ -己内酯(ϵ -CL)与 D,L-丙交酯单体进行开环聚合反应,再与 PLA 熔融共混制成复合材料,结果表明,PLA 共混物的抗冲击强度和断裂强度显著提升,材料的韧性得到了很大的改善。

2.2.2 扩链改性

扩链改性是 PLA 分子链上的官能团与扩链剂之间发生的反应,使 PLA 分子链得到扩展的同时,增大其分子量,改性后的聚合物特性粘度会增加,加工性能也得到改善。晏梦雪等^[25]通过添加一定的环氧扩链剂,提高了 PLA 的粘度,同时增强其力学性能和加工性能。刘洒文等^[26]将聚左旋乳酸(PLLA)与聚丁二酸丁二酯(PBS)共混,再用反应型扩链剂 PBO 和 MDI 合成新的嵌段聚合物。结果表明,经过扩链改性后,PLLA 和 PBS 的相容性和热稳定性得到增强,脆性降低,抗冲击性显著提高。

2.2.3 接枝改性

接枝改性指在 PLA 的主链上通过自由基聚合反应与其他聚合物的支链或极性、功能性侧基结合,从而使 PLA 获得优异的综合性能^[27]。赵宇超等^[28]利用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),对 PLA 进行复合改性,改性后的接枝共聚物的拉伸性能和韧性得到了很大的改善。Qi 等^[29]制备了 SEBSg-PLA 接枝共聚物,结果表明,共聚物的拉伸强度和断裂强度均得到提高,增韧效果显著。

2.2.4 交联改性

交联改性指通过交联链段的方式,使 PLA 材料形成网络结构,从而增强 PLA 的力学性能和热稳定性。Bhardwaj Rahul 等^[30]以聚酐(PA)为交联剂,与 PLA 进行交联改性,结果表明,交联后的共混物 HAP/PLA/PA 断裂伸长率得到极大提高,柔韧性有明显的改善。

3 改性 PLA 的性能特点

研究人员通过复合改性,增强 PLA 材料的机械强度、透气性、抗菌性、缓冲性等,使 PLA 材料能够满足果蔬产品包装的需求。

3.1 机械强度

虽然纯 PLA 材料有较好的力学强度和模量,但

其韧性较差、质地硬脆、不耐热，这极大地限制了其在各大领域的应用，需要对其进行增韧改性。

目前的研究多采用柔性聚合物与 PLA 共混进行增韧，如聚乙二醇（PEG）^[31]、聚己内酯（PCL）^[32]、聚丁二酸丁二醇酯^[26]、聚 3-羟基丁酸酯-4-羟基 J 酸酯（P3,4HB）^[33]和聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯（PBAT）^[34]等，或者添加一些有机分子，如柠檬酸三丁酯^[35]、天然植物精油等。何娇等^[36]采用 PEG 共混改性 PLA，研究发现，随着 PEG 含量的增加，共混物的断裂强度显著提升，模量和强度有所降低，PLA 的柔韧性得到改善。常悦等^[37]使用 D,L-丙交酯和聚（ε-己内酯）二醇合成 PLA 多嵌段共聚物，然后制备立构复合物薄膜（sc-PLCL/PDCD），结果表明复合薄膜的韧性得到显著提高。

3.2 透气性

为使 PLA 材料满足新鲜果蔬自发式气调包装的要求，需要具备一定的透气性和水蒸气透过性。云雪艳等^[38]利用化学改性的方法，将聚乙二醇和聚己内酯与 PLA 共聚，制备成三嵌段共聚物，制成的复合薄膜具有良好的韧性和加工性能，同时提高了薄膜的 CO₂/O₂ 选择透过性和水蒸气透过性，可以将其应用于气调包装中保持果蔬新鲜度，延长保质期。道日娜^[39]采用化学合成和共混的方法，制备了不同拓扑结构的 PLA/聚乙二醇共聚物薄膜，对圣女果进行保鲜实验，研究发现在贮藏期间，包装袋内气体浓度较适合于圣女果的气调保鲜，能有效延长圣女果的贮藏期。

3.3 抗菌性

将安全有效的抗菌剂与 PLA 材料复合制备成活性包装，可以降低微生物有害菌对果蔬造成的损伤，是一种新型的果蔬保鲜方式。由图 2 可知，常用于食品包装材料的抗菌剂主要为无机抗菌剂和天然抗菌

剂，植物精油和有机酸是果蔬保鲜包装中应用最广的抗菌剂。

将抗菌剂与 PLA 复合制备成复合薄膜，可以提高薄膜的抗菌性和抗氧化活性，进一步改善果蔬的保鲜效果。沈春华等^[40]通过将聚羟基脂肪酸酯（PHA）与 PLA 共混，同时添加茶树精油和尤加利精油等抗菌物质，制备抗菌复合薄膜，研究发现，复合薄膜能有效延长蓝莓的贮存期。张蓉等^[41]在 PLA 中添加了壳聚糖（CS）、茶多酚（TP）等天然抗菌剂，所制备的复合膜具有较好的热封性和水蒸气透过性，同时具备优异的抗菌性能，使无花果的贮存期延长至 13 d 以上。尹敏等^[42]将纳米二氧化钛和纳米载银二氧化钛与 PLA 共混，制成纳米抗菌复合薄膜用于双孢蘑菇的包装，其能够保持蘑菇良好的品质，并延长其货架期，然后又以 PLA、纳米 TiO₂、纳米银（Ag）、迷迭香精油（REO）为原料，制备成纳米复合薄膜，发现复合抗菌膜对双孢蘑菇和金耳的保鲜效果较好，可以显著延长其贮藏期。

3.4 缓冲性能

为了避免运输过程中振动冲击对产品造成的机械损伤，通常会采用泡沫塑料、气垫薄膜、海绵等材料进行缓冲。以 PLA 为基材制备缓冲包装，在达到缓冲减震作用的同时，可生物降解的特性使其在废弃处理时可自然降解，在电商物流包装带来环境压力的当下，若能得到广泛应用，则可以适当减轻塑料污染。

通过改性增强 PLA 的结晶性能，使发泡材料具备更细密均匀的孔结构，从而得到更高的体积膨胀率和优异的缓冲性能^[43]。李昕蒙^[44]利用超临界 CO₂ 发泡技术，制备了 PLA/纳米纤维素泡沫材料（FPLA/NCC）。纳米纤维素三维网络提高了复合材料的粘弹性和熔体强度，导致气泡的生长阻力变大，限制了泡孔的成长，泡孔直径降低，同时增大了泡孔密度，有效地改善了泡沫性能，使泡孔直径分布更加均匀。

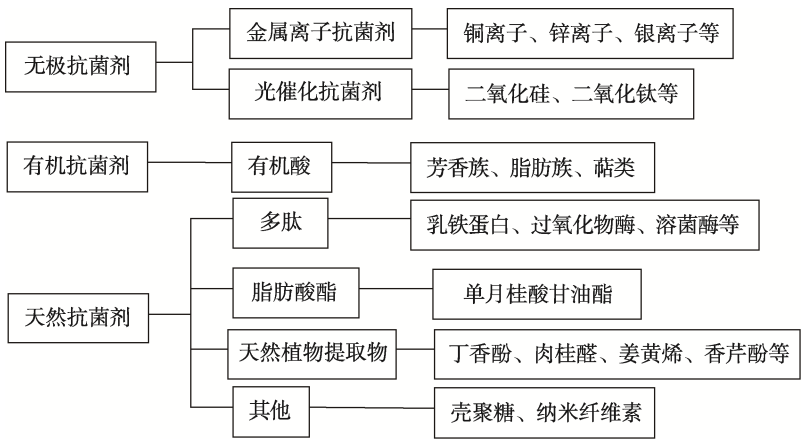


图 2 食品包装材料常用抗菌剂
Fig.2 Commonly used antimicrobial agents for food packaging materials

4 改性 PLA 在果蔬保鲜中的应用

我国作为果蔬生产和消费大国,果蔬保鲜问题一直是食品保鲜行业的发展难题。新鲜果蔬在采摘之后,会受到自身因素(如呼吸作用,生理老化)、物理因素(如温度,水分,光)、化学因素(如酶,乙烯,氧化作用)、生物学因素(如微生物,昆虫,寄生虫)和其他因素(如机械损伤、外源污染物)等的影响,在贮运过程中会发生营养成分的消耗和水分丢失,从而导致果实收缩、褐变和变质^[45]。目前,贮藏保鲜果蔬的方法主要有气调处理^[46-47]、低温贮藏^[48]、辐照处理^[49]、涂膜处理^[50]、化学药剂处理^[51]等,其中,保鲜膜封装与低温贮藏相结合的方式能够延长果蔬的货架期,在生产中被大量应用。

果蔬自发式气调包装指通过薄膜的透气效果和果蔬的呼吸作用自发调节包装内 O_2 和 CO_2 浓度,使

包装内部维持低浓度 O_2 和一定浓度 CO_2 的气体环境,使果蔬呼吸作用减弱,从而延缓营养物质的消耗,延长保质期。保鲜膜的性能直接影响果蔬保鲜效果。PLA 果蔬包装产品以改性复合包装薄膜方面的研究居多,研究人员开发制备具有抗氧化性、抗菌性、透气性、透湿性等 PLA 基复合薄膜用于果蔬保鲜包装。近年来在果蔬保鲜中改性 PLA 复合薄膜的相关研究和应用见表 3,主要将 PLA 材料与其他改性材料物理共混或化学改性,添加部分助剂,然后采用挤出流延、溶剂蒸发、溶液浇注等方法制备成复合薄膜,探究复合薄膜的力学性能、透气性能、抗氧化性能、抗菌性能等,及其在不同果蔬保鲜中的效果。研究结果表明,通过复合改性后的 PLA 复合薄膜可以有效延缓果蔬营养物质的损失,保持果蔬的品质,延长贮藏期,同时基于其可生物降解的特性,在绿色包装领域具有非常大的应用潜力。

表 3 改性 PLA 复合薄膜在果蔬保鲜中的相关研究和应用

Tab.3 Relevant studies and applications of modified PLA composite films in fruit and vegetable preservation

改性方法	改性材料	复合薄膜的性能特点	果蔬种类	保鲜效果	文献来源
增塑剂共混 扩链改性	聚 3-羟基丁酸酯-4-羟基 J 酸酯 (P3,4HB)、增塑剂(BXA)、扩链剂 (ADR4300)	提升 PLA 的韧性、透气性和水蒸气透过性,提高复合薄膜的抗氧化性能,并改善热力学性能	水蜜桃	呼吸作用降低,延缓了可溶性固形物含量、果实硬度的下降,抗氧化水平较高,延长了保质期	[33]
增塑剂共混 扩链改性	聚丁二酸丁二醇酯-聚己二酸丁二醇酯共聚物(PBSA)、生姜精油、茶树精油	改善 PLA 的脆性,并提升柔韧性,抗氧化能力强,薄膜具有较高的 CO_2/O_2 气体透过率比 (30:1)	西兰花	有效延缓了叶绿素、Vc 含量的损失,抑制了 MDA 含量的增加,延长了西兰花货架期 2~3 d	[33]
增塑剂共混	柠檬三丁酯和硫氰酸烯丙基 (AIT)	强度较低,刚度较小,柔韧性较强, O_2 和 CO_2 透过率较低,紫外线吸收率较高	小白菜	小白菜颜色变化和叶绿素损失较小,有效延长了小白菜的保质期	[35]
天然纤维类共混 添加抗菌剂	乙酰化纳米纤维素 (ANCC)、纳米银	力学性能和阻隔性能提高,透气性降低,抗菌性增强	桑葚	有效减缓了果实腐烂速度,保持了果实的水分,显著延长了桑葚的保质期	[52]
增塑剂共混 添加抗菌剂	聚丁二酸丁二醇酯-聚己二酸丁二醇酯共聚物(PBSA)、葡萄柚精油(GEO)	拉伸强度降低,断裂伸长率增大,柔韧性增强,具备一定的透气性	水蜜桃	有效延缓可溶性固形物的分解,并抑制了有机酸含量的降低,有效延长了水蜜桃货架期	[31]
添加抗菌剂	高活性纳米 TiO_2	断裂强度增加,良好的阻隔过滤性能,在光催化条件下表现出良好的抗菌性能	草莓	降低了草莓的质量损失率和腐烂速率,延缓营养物质的消耗,有助于延长草莓的贮藏期限	[53]
共聚改性 增塑剂共混	聚乙二醇 (8-PEG)、六甲基二异氰酸酯	改善 PLLA 的脆性,柔韧性增强,具有较好的水蒸气透过性和较高的 CO_2/O_2 的选择透过比	冬枣	保持冬枣较好的感官品质,硬度和色差,延长保鲜期到 40 d	[54]
增塑剂共混 无机填料共混	聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯 (PBAT)、碳酸钙、二氧化硅	拉伸强度增强,断裂伸长率略有下降,水蒸气透过率和 CO_2 透过率显著提高	芹菜	抑制芹菜失水,延缓 Vc 含量的降低,维持较高的叶绿素水平,保持芹菜的新鲜品质	[34]

续表 3

改性方法	改性材料	复合薄膜的性能特点	果蔬种类	保鲜效果	文献来源
增塑剂共混 添加抗菌剂	聚 3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯 (P34HB)、硅藻土负载薄荷精油	改善 PLA 的脆性, 并提升其柔韧性, 氧气透过率增加	樱桃	有效抑制樱桃 MDA 含量的增加, 降低营养物质的消耗速率, 有效减缓果实衰老变质, 延长了樱桃的贮藏期	[32]
共聚改性	聚乙二醇 (PEG)	提高 PLLA 的柔韧性, 改善加工性能, 复合薄膜具有高气体透过性和良好的透湿性	樱桃番茄	果实在 20 d 内维持了较好的感官品质和营养成分	[55]
共聚改性	聚己内酯 (PCL)	改善 PLLA 的脆性, 柔韧性和抗形变能力得到极大提高, 水蒸气透过性高	咖啡黄葵	果实质量损失率低且保持平稳状态波动小, 能在延长咖啡黄葵贮藏期的同时保持其商品价值	[56]
天然高分子共混	豌豆淀粉、辛烯基琥珀酸酐	韧性和拉伸强度显著增强, 断裂伸长率明显下降, 热稳定性升高	圣女果	果实质量损失率增加速度、腐烂程度、可溶性固形物含量均显著降低, 保鲜效果明显	[57]
添加抗菌剂	山竹精油(BEO)、纳米 TiO ₂ 、纳米 Ag	极大地改善抗菌性能和抗氧化性能	芒果	有效延缓芒果硬度在整个贮藏期间的损失, 延缓颜色、总酸度、维生素 C 和微生物特性的有害变化, 使其采后寿命延长至 15 d	[58]
添加抗菌剂	麝香草酚(thymol)	抗菌性能优异	蓝莓	延缓可溶性固形物含量的下降, 减少果实营养物质的消耗, 保持蓝莓果实品质	[59]
天然纤维类共混 增塑剂共混	纳米纤维素、聚乙二醇 (PEG)	结晶度增大, 拉伸强度和模量降低, 断裂伸长率明显提高, 对水蒸气及 O ₂ 分子表现出一定的阻隔性, 雾度增加较明显	西兰花	有效防止霉菌滋生, 显著抑制 Vc 损失和叶绿素降解, 较好地保留西兰花的风味口感, 使其常温贮存寿命较无包延长了 2~3 d	[60]
增塑剂共混 添加抗菌剂	聚丁烯琥珀酸(PBS)、牛至精油(OEO)	韧性增强, 抗菌性和抗氧化性显著提高	生菜	生菜的营养物质和品质在保质期内得以保存, 最长可保存 8 d	[61]
天然纤维类共混	甘蔗渣羧甲基纤维素 (CMC _B)	水蒸气透过性增强, 抗氧化性能显著提高	芒果	降低果实理化指标和呼吸速率, 使芒果在出口条件下的货架期延长 42 d	[10]

5 结语

随着我国经济的高速进步和健康发展, 可持续发展理念逐渐深入人心, PLA 作为新型可生物降解材料得到了广泛的关注和研究, 可生物降解的特性、良好的力学性能和加工性能使其在果蔬包装领域备受青睐, 在实际生产过程中, 制备工艺和成本方面的问题限制了其大规模应用。目前的研究还是以改性 PLA 复合包装薄膜为主, 形式较为单一。未来对于 PLA 在果蔬包装领域的研究可以从下述几个方向努力: 简化 PLA 产品的制作工艺, 降低生产成本, 为工业化生产提供可能性; 研发新型的具备实用性的 PLA 产品包装形式; 对于 PLA 复合薄膜, 在提高对果蔬保鲜方面的性能 (如抗菌性、抗氧化性) 的同时, 增强

薄膜的力学性能 (如韧性) 和热力学性能等; 结合智能包装, 研究开发创新型果蔬包装, 例如以 PLA 为基材的可降解果蔬新鲜度指示标签; 解决 PLA 废弃物在实际降解过程中的可堆肥问题, 达到完全降解。未来对 PLA 材料的研究仍会是包装领域研究的重点, 以可生物降解塑料代替传统普通塑料将成为各大领域的发展趋势。

参考文献:

[1] KARAMANLIOGLU M, PREZIOSI R, ROBSON G D. Abiotic and Biotic Environmental Degradation of the Bioplastic Polymer Poly(Lactic Acid): A Review[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 137: 122—130.

- [2] CESUR S, OKTAR F N, EKREN N, et al. Preparation and Characterization of Electrospun Poly(lactic Acid)/Sodium Alginate/Orange Oyster Shell Composite Nanofiber for Biomedical Application[J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2020, 56: 533—543.
- [3] MUSHTAQ M. Synthesis and Characterization of PLA/OMMT Composites for Biomedical Textile Applications[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020: 18—20.
- [4] WEISMAN J A, NICHOLSON J C, KARTHIK T, et al. Antibiotic and Chemotherapeutic Enhanced Three-Dimensional Printer Filaments and Constructs for Biomedical Applications[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2015, 10(1): 357—370.
- [5] WAN Lu, LI Chang-xin, SUN Ce, et al. Conceiving a Feasible Degradation Model of Poly(lactic Acid)-Based Composites Through Hydrolysis Study to Poly(lactic Acid)/Wood Flour/Polymethyl Methacrylate[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181: 107675—107685.
- [6] SHAHIRUDDIN, HASSAN M A, SINGH M, et al. Poly Lactic Acid, Poly Acrylic Acid and Ethanol Based Bio-Materials for PCF Design[J]. *Materials Science Forum*, 2020, 4863: 377—383.
- [7] MANZANARES-PALENZUELA C L, HERMANOVA S, SOFER Z, et al. Proteinase-Sculptured 3D-Printed Graphene/Poly(lactic Acid) Electrodes as Potential Biosensing Platforms: Towards Enzymatic Modeling of 3D-Printed Structures[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(25): 12124—12131.
- [8] 金潇明, 陆小成. 基于聚乳酸技术开发的可持续农业产业化战略[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(32): 10538—10539.
JIN Xiao-ming, LU Xiao-cheng. Sustained Agricultural Industrialization Strategy Based on Technology Development of Poly(lactic Acid)[J]. *Anhui Agricultural Science*, 2007, 35(32): 10538—10539.
- [9] ORELLANA J L, WICHART D, KITCHENS C L, et al. Mechanical and Optical Properties of Poly(lactic Acid) Films Containing Surfactant-Modified Cellulose Nanocrystals[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 4: 1—12.
- [10] KAMTHAI S, MAGARAPHAN R. Development of an Active Poly(lactic Acid) (PLA) Packaging Film by Adding Bleached Bagasse Carboxymethyl Cellulose (CMC_B) for Mango Storage Life Extension[J]. *Packaging Technology and Science*, 2019, 32(2): 103—116.
- [11] HANAFI, SIRAIT S M, IRAWAN C, et al. Poly(Lactic Acid) Packaging Modified Curcumin as Bioactive Substance in Tea Drink (*Camelia Sinensis*)[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2017, 30(1): 145—147.
- [12] PISCOPO A, ZAPPALÀ A, BRUNO A D, et al. Use of Biodegradable Materials as Alternative Packaging of Typical Calabrian Provolone Cheese[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 21: 100351.
- [13] 唐多, 翁云宣, 刁晓倩, 等. 环境友好型材料增韧改性聚乳酸研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2020, 50(12): 1769—1780.
TANG Duo, WENG Yun-xuan, DIAO Xiao-qian, et al. Research Progress on Toughening and Modification of Poly(lactic Acid) with Environmentally Friendly Materials[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2020, 50(12): 1769—1780.
- [14] BAIARDOM, FRISONIG, SCANDOLAM, et al. Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly (L-Lactic Acid)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 90(7): 1731—1738.
- [15] 李欣, 郑化安, 付东升. 聚乳酸材料的合成, 改性及应用[J]. *橡塑资源利用*, 2015(2): 18—22.
LI Xin, ZHENG Hua-an, FU Dong-sheng. Synthesis, Modification and Application of PLA Materials[J]. *Rubber and Plastic Resources Utilization*, 2015(2): 18—22.
- [16] 欧亚梅. 绿色塑料的制备及其在包装领域的应用[J]. *食品工业*, 2020, 41(11): 250—252.
OU Ya-mei. Preparation of Green Plastics and Their Applications in Packaging[J]. *Food Industry*, 2020, 41(11): 250—252.
- [17] 王文玲, 李义, 王志刚, 等. 高透明聚乳酸油瓶的制备及性能[J]. *绿色包装*, 2017(12): 37—41.
WANG Wen-ling, LI Yi, WANG Zhi-gang, et al. Preparation and Performance of Highly Transparent PLA Oil Bottles[J]. *Green Packaging*, 2017(12): 37—41.
- [18] 龚新怀, 戴忠豪, 赵升云, 等. 乙酰柠檬酸丁酯增韧竹粉/聚乳酸生物质复合材料的制备与性能[J]. *高分子通报*, 2017(11): 67—73.
GONG Xin-huai, DAI Zhong-hao, ZHAO Sheng-yun, et al. Preparation and Properties of Toughened Bamboo Powder/PLA Biomass Composites with Butyl Acetyl Citrate[J]. *Polymer Bulletin*, 2017(11): 67—73.
- [19] 粟贵萍. 复配成核剂对聚乳酸结晶性能影响[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2020: 26—36.
SU Gui-ping. Effect of Compound Nucleating Agents on the Crystallization Performance of PLA[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2020: 26—36.
- [20] 邢剑, 叶争, 徐珍珍, 等. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的制备与热学性能研究[J]. *安徽工程大学学报*, 2019, 34(6): 16—22.
XING Jian, YE Zheng, XU Zhen-zhen, et al. Preparation and Thermal Properties of PLA/Montmorillonite Nanocomposites[J]. *Journal of Anhui University of Engineering*, 2019, 34(6): 16—22.
- [21] MOLINARO S, ROMERO M C, BOARO M, et al. Effect of Nanoclay-Type and PLA Optical Purity on the

- Characteristics of PLA-Based Nanocomposite Films[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 117(1): 113—123.
- [22] 张帆. 静电纺丝制备改性纳米纤维素增强聚乳酸复合薄膜的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2019: 34—45.
ZHANG Fan. Preparation of Modified Nanocellulose Reinforced PLA Composite Films by Electrostatic Spinning[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019: 34—45.
- [23] 尹兴, 孙诚, 李悦, 等. 纳米纤维素/聚乳酸复合包装薄膜的制备及表征[J]. *包装工程*, 2016, 37(17): 70—74.
YIN Xing, SUN Cheng, LI Yue, et al. Preparation and Characterization of Nanocellulose/PLA Composite Packaging Films[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(17): 70—74.
- [24] ODENT J, LECLÈRE P, RAQUEZ J M, et al. Toughening of Polylactide by Tailoring Phase-Morphology with P[CL-co-LA] Random Copolyesters as Biodegradable Impact Modifiers[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(4): 914—922.
- [25] 晏梦雪, 陈开源, 周南桥. 聚乳酸扩链/支化改性研究[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(12): 32—35.
YAN Meng-xue, CHEN Kai-yuan, ZHOU Nan-qiao. Study on Chain Expansion/Branching Modification of PLA[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2013, 41(12): 32—35.
- [26] 刘洒文, 高山俊, 沈春晖, 等. 聚乳酸/聚丁二酸丁二酯扩链改性材料研究[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(3): 7—13.
LIU Sa-wen, GAO Shan-jun, SHEN Chun-hui, et al. Study on PLA/Polybutylene Succinate Chain-Expanding Modified Materials[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2020, 48(3): 7—13.
- [27] 张玥珺, 余晓磊, 赵西坡, 等. 聚乳酸共聚增韧研究及其应用进展[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(10): 280—283.
ZHANG Yue-jun, YU Xiao-lei, ZHAO Xi-po, et al. Research on PLA Copolymer Toughening and Its Application Progress[J]. *Chemical New Materials*, 2018, 46(10): 280—283.
- [28] 赵宇超, 张举, 吴智华. 甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸共聚物的制备与表征[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(1): 18—22.
ZHAO Yu-chao, ZHANG Ju, WU Zhi-hua. Preparation and Characterization of Glycidyl Methacrylate Grafted PLA Copolymers[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2014, 42(1): 18—22.
- [29] QI Rong-rong, LUO Meng-ni, HUANG M. Synthesis of Styrene-Ethylene-Bbutylene-Styrene Triblock Copolymer-g-Polylactic Acid Copolymer and Its Potential Application as a Toughener for Polylactic Acid[J]. 2011, 120(5): 2699—2706.
- [30] BHARDWAJ R, MOHANTY A K. Modification of Brittle Polylactide by Novel Hyperbranched Polymer-Based Nanostructures[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(8): 2476—2484.
- [31] 李逸, 王子鑫, 韩延超, 等. 可降解包装膜的制备及在水蜜桃保鲜中的应用[J]. *包装工程*, 2019, 40(23): 23—31.
LI Yi, WANG Zi-xin, HAN Yan-chao, et al. Preparation and Application of Degradable Film in Peach Preservation[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(23): 23—31.
- [32] 李洋洋, 宋文龙, 邵海燕, 等. 聚乳酸活性抗菌薄膜的性能及其对樱桃保鲜效果的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(17): 216—222.
LI Yang-yang, SONG Wen-long, GAO Hai-yan, et al. Properties of Antimicrobial Polylactic Acid-Based Film and Its Effect on Cherry Quality Preservation[J]. *Food Science*, 2020, 41(17): 216—222.
- [33] 蒋金勇. 聚乳酸可降解活性包装在果蔬保鲜中的应用研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020: 21—46.
JIANG Jin-yong. Polylactic Acid (PLA) Biodegradable Active Packaging and Its Application in Fruits and Vegetables[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020: 21—46.
- [34] 蒋佳男, 李海登, 李继兰, 等. 可降解高透 CO₂ 透湿果蔬保鲜膜的研制与应用[J]. *食品工业*, 2019, 40(11): 138—141.
JIANG Jia-nan, LI Hai-deng, LI Ji-lan, et al. Development and Application of Biodegradable Films with Degradable High CO₂ Moisture Permeability[J]. *Food Industry*, 2019, 40(11): 138—141.
- [35] GAO Hai-yan, FANG Xiang-jun, CHEN Hang-jun, et al. Physiochemical Properties and Food Application of Antimicrobial PLA Film[J]. *Food Control*, 2017, 73: 1522—1531.
- [36] 何娇, 曾方, 何洪林, 等. 聚乙二醇共混改性聚乳酸纤维性能研究[J]. *合成纤维*, 2020, 49(12): 8—12.
HE Jiao, ZENG Fang, HE Hong-lin, et al. Study on the Performance of Polyethylene Glycol Blended Modified PLA Fibers[J]. *Synthetic Fibers*, 2020, 49(12): 8—12.
- [37] 常悦, 陈支泽, 杨一奇. 聚乳酸-聚己内酯多嵌段立构复合物薄膜的制备及熔融稳定性[J]. *材料导报*, 2019, 33(16): 2808—2812.
CHANG Yue, CHEN Zhi-ze, YANG Yi-qi. Preparation and Melt Stability of PLA-Polycaprolactone Multi-Block Riser Complex Films[J]. *Materials Direct*, 2019, 33(16): 2808—2812.
- [38] 云雪艳. 高韧性, 高选择透过性聚乳酸薄膜的制备及其对果蔬的气调保鲜效果[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2017: 65—82.
YUN Xue-yan. High Toughness and Permselective Poly(Lactic Acid) Membranes and Its Beneficial Effect

- of MAP Packaging of Fruits and Vegetables[D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2017: 65—82.
- [39] 道日娜. 星型 PLLA-PEG-PLLA 结构共聚物对圣女果包装内部气氛环境的调控[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2018: 23—50.
- DAO Ri-na. Star Structure Copolymr of Poly(L-Actic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) and Application in Inteal Modifed Atmosphere Adjusting for Cherry Tomato[D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2018: 23—50.
- [40] 沈春华, 李立, 杜云飞. PLA/PHA 活性抗菌薄膜对蓝莓低温保鲜效果的影响[J]. 食品与机械, 2018, 34(7): 121—126.
- SHEN Chun-hua, LI Li, DU Yun-fei. Effect of PLA/PHA Active Films on Preservation of Blueberries during Cold Storage[J]. Food and Machinery, 2018, 34(7): 121—126.
- [41] 张蓉, 王淑瑶, 王毅豪, 等. 聚乳酸-壳聚糖-茶多酚复合膜的制备及其性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(6): 46—51.
- ZHANG Rong, WANG Shu-yao, WANG Yi-hao, et al. Preparation and Properties of Poly(Lactic Acid)-Chitosan-Tea Polyphenols Composite Membrane[J]. Engineering Plastics Applications, 2017, 45(6): 46—51.
- [42] 尹敏, 楚状状, 覃宇悦, 等. 聚乳酸纳米复合包装对双孢蘑菇保鲜效果的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(17): 260—263.
- YIN Min, CHU Zhuang-zhuang, QIN Yu-yue, et al. Preservation Effect of Polylactic Acid Nano Composite Packaging on Agaricus Bisporus[J]. Food Industry Science and Technology, 2017, 38(17): 260—263.
- [43] MIHAI M, HUNEAULT M A, FAVIS B D. Crystallinity Development in Cellular Poly(Lactic Acid) in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide[J]. John Wiley & Sons, Ltd, 2009, 113(5): 2920—2932.
- [44] 李昕蒙. 纳米纤维素三维网络在聚乳酸中的构建及其发泡过程的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 40—51.
- LI Xin-meng. Construction of Nanocrystalline Cellulose Three Dimensional Network in Polylactic Acid and Its Effect on Foaming Process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018: 40—51.
- [45] 甄泽康, 付铮, 闫铭铭. 浅谈果蔬的低温保鲜技术[J]. 南方农机, 2019, 50(13): 74.
- ZHEN Ze-kang, FU Zheng, YAN Ming-ming. Introduction to Low-Temperature Preservation Technology of Fruits and Vegetables[J]. Southern Agricultural Machinery, 2019, 50(13): 74.
- [46] GHOSH T, KSHIROD K D. Modeling on Respiration Kinetics and Modified Atmospheric Packaging of Fig Fruit[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14(2): 1092—1104.
- [47] ZINASH A B, OLUWAFEMI J C, UMEZURUIKE L O. Influence of Initial Gas Modification on Physicochemical Quality Attributes and Molecular Changes in Fresh and Fresh-Cut Fruit during Modified Atmosphere Packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 21: 100359.
- [48] REY F, ZACARÍAS L, RODRIGO M J. Carotenoids, Vitamin C, and Antioxidant Capacity in the Peel of Mandarin Fruit in Relation to the Susceptibility to Chilling Injury during Postharvest Cold Storage[J]. Antioxidants, 2020, 9(12): 1296—1296.
- [49] NGUYEN T T, UTHAIRATANAKIJ A, SRILAONG V, et al. Impact of Electron Beam Irradiation on the Chlorophyll Degradation and Antioxidant Capacity of Mango Fruit[J]. Applied Biological Chemistry, 2021, 64(1): 19—31.
- [50] MEDEROS TEODOSIO A E M, CARLOS ROCHA A R H, FIGUEIREDO LIMA SANTOS B G, et al. Effects of Edible Coatings of Chlorella Sp Containing Pomegranate Seed Oil on Quality of Spondias Tuberosa Fruit during Cold Storage[J]. Food Chemistry, 2021, 338: 127916.
- [51] 吕成军. 浅谈化学保鲜剂在果蔬贮藏保鲜中的应用[J]. 南方农机, 2020, 51(9): 86—87.
- LYU Cheng-jun. Introduction to the Application of Chemical Preservatives in the Storage and Preservation of Fruits and Vegetables[J]. Southern Agricultural Machinery, 2020, 51(9): 86—87.
- [52] 孟令馨. 纳米纤维素/银/聚乳酸复合膜制备及对桑葚保鲜的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016: 38—61.
- MENG Ling-xin. NCC/Nano-Silver/PLA Composite Film Preparation and Application of Mulberry Preservation[D]. Harbin: Northeastern Forestry University, 2016: 38—61.
- [53] 王雪芳. TiO₂/聚乳酸纳米纤维膜的制备及其应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014: 39—59.
- WANG Xue-fang. Preparation and Application Research of Electrospun TiO₂/PLA Nanofiber Membranes[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014: 39—59.
- [54] 张靳. 具有拓扑结构的聚乳酸薄膜对冬枣保鲜效果的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2020: 20—52.
- ZHANG Jin. Study on the Fresh-Keeping Effect of Poly(L-Lactic Acid) Film with Topological Structure on Winter Jujube[D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2020: 20—52.
- [55] 云雪艳, 李晓芳, 刘孟禹, 等. 聚乳酸薄共聚膜对樱桃番茄自发气调保鲜的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(20): 100—105.

- YUN Xue-yan, LI Xiao-fang, LIU Meng-yu, et al. Effect of PLA Copolymer Films on Spontaneous Gas Preservation of Cherry Tomatoes[J]. Food and Fermentation Industry, 2019, 45(20): 100—105.
- [56] 徐畅. PLLA/PCL 拓扑结构聚合物的合成及其薄膜对咖啡黄葵保鲜效果的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2018: 16—48.
- XU Chang. Studies on PLLA/PCL Topology Polymers and Their Effects on the Freshness of Okra[D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2018: 16—48.
- [57] 周晓明. 可生物降解淀粉/聚乳酸多层复合膜的制备及其应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018: 45—77.
- ZHOU Xiao-ming. Preparation and Applications of Biodegradable Starch/Polylactic Acid Multilayer Composite Films[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018: 45—77.
- [58] CHI Hai, SONG Shi-xu, LUO Man, et al. Effect of PLA Nanocomposite Films Containing Bergamot Essential Oil, TiO₂ Nanoparticles, and Ag Nanoparticles on Shelf Life of Mangoes[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 249: 192—198.
- [59] 潘怡丹, 郜海燕, 陈杭君, 等. 麝香草酚/聚乳酸抗菌包装对蓝莓保鲜效果的影响[J]. 核农报, 2018, 32(4): 715—722.
- PAN Yi-dan, GAO Hai-yan, CHEN Hang-jun, et al. Effect of Muscimol/PLA Antimicrobial Packaging on the Freshness of Blueberries[J]. Core Agricultural Journal, 2018, 32(4): 715—722.
- [60] 何依谣. 聚乳酸/纳米纤维素可降解食品包装薄膜的研究及其在西兰花保鲜中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2018: 35—62.
- HE Yi-yao. Study on Poly(Lactic Acid)/ Nano Crystalline Cellulose Biodegradable Food Packaging Films and the Application of Broccoli Preservation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018: 35—62.
- [61] LLANA-RUÍZ-CABELLO M, PUERTO M, PICHARDO S, et al. Preservation of Phytosterol and PUFA during Ready-to-Eat Lettuce Shelf-Life in Active Bio-Package[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 22: 100410.