

防霉聚乙烯醇改性薄膜的制备及性能

张勇, 杨福馨, 户帅锋, 李少玮

(上海海洋大学, 上海 201306)

摘要: **目的** 研究以聚乙烯醇(PVA)为基材,通过柠檬酸(CA)改性制备出具有防霉效果的改性PVA薄膜。**方法** 通过调整加热时间、加热温度及搅拌转速等参数,发现制备改性PVA母液规律性,并经溶液流延法加工制备出酸性防霉PVA改性薄膜,通过光学、力学性能研究其物理性能,通过半干鱼保鲜实验研究其防霉效果。**结果** 得到的酸性防霉PVA改性薄膜均具有良好的光学及力学性能,在半干鱼实验中相对于对照组,实验组均体现了良好的防霉效果,其中含有质量分数为2%的柠檬酸的改性PVA薄膜防霉效果最佳。**结论** PVA改性薄膜在其制备过程中具有一定规律性,得到的酸性PVA改性薄膜具有良好的防霉效果。

关键词: 聚乙烯醇; 柠檬酸; 改性; 防霉; 半干鱼

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)05-0035-04

Preparation and Properties of Modified Polyvinyl Alcohol Films

ZHANG Yong, YANG Fu-xin, HU Shuai-feng, LI Shao-wei

(Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: This work was aimed to prepare modified polyvinyl alcohol (PVA) films with antifungal effects by adding citric acid (CA) to PVA. By adjusting the heating time, heating temperature, stirring speed and other parameters, the regularity of the preparation of the modified PVA colloid was found. And the acidic antifungal modified PVA films were prepared by flow-casting method. The physical properties were studied using the optical and mechanical parameters, and the antifungal effects were studied using the preservation experiment of semi-dried fish. The acidic antifungal modified PVA films obtained all had good optical and mechanical properties. For the antifungal effects in preservation of semi-dried fish during storage period, the modified PVA films all showed better antifungal effects than the control group, among which the antifungal capacity of the films modified with 2% CA was the best. The modified CA-PVA films had certain regularity in its preparation process and showed good antifungal effects in packaging semi-dried fish.

KEY WORDS: polyvinyl alcohol; citric acid; modified; antifungal; semi-dried fish

近年来,食品安全问题得到了广大消费者的重视。传统的食品保鲜一般通过化学保鲜达到,即在食品贮藏过程中,通过直接向食品内加入一定量的防腐剂或抗菌抗氧化剂,以达到抑制食品氧化或微生物繁殖等效果,从而延长食品的货架期,但是所添加的防

腐剂或抗菌抗氧化剂存在极大的食品安全隐患。基于此,文中通过对聚乙烯醇(PVA)薄膜进行改性研究,制备出具有防霉效果的酸性PVA改性薄膜,将其应用到食品包装上,通过其在包装环境中缓慢释放具有抗菌防霉作用的柠檬酸(CA)成分,从而抑制包装环

收稿日期: 2015-12-11

基金项目: 上海高校一流学科项目; 国家863项目(2012AA0992301); 上海市科委工程中心建设(11DZ2280300); 上海市助推计划(2013CL1312HY)

作者简介: 张勇(1991—),男,安徽人,上海海洋大学硕士生,主攻食品包装工程理论与技术。

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

境内的霉菌生长,在达到延长食品货架期目的的同时,大大降低了传统食品保鲜带来的食品安全隐患,具有一定的实际意义。

1 概述

霉菌是丝状真菌的俗称。构成霉菌体的基本单位为菌丝,生长在固体培养基上的霉菌菌丝大致可分为营养菌丝、气生菌丝和繁殖菌丝等。大量菌丝交织成絮状或网状形成菌丝体,其丝体常呈白色、灰色、褐色,或呈鲜艳的颜色,有的可产生色素使基质着色。霉菌繁殖迅速,常造成食品贮藏中发生大量霉腐,黄淑霞等^[1]的研究表明小麦等谷物在其贮藏过程中极易发生霉腐变质。

PVA是一类水溶性高分子聚合物,由于其分子内和分子间含有大量氢键,PVA分子具有高度的结晶性、化学稳定性、热稳定性等,有着非常广泛的应用^[2-3]。作为包装材料,由于PVA薄膜具有很好的力学性能,高氧气阻隔性,无毒害,可生物降解等优点,广泛用于各种产品包装。目前,国内外已有学者以PVA树脂作为基材制备出功能性PVA薄膜,并对其进行了研究^[4]。

CA是一种多羧基化合物,它能与聚乙烯醇发生酯化和交联反应,从而提高薄膜的力学性能、耐水性及热稳定性等^[5]。此外,有机酸类物质处理是延长肉类及其制品贮藏期的一种简便有效方法^[6-7],CA作为有机酸的一种,对人体无毒害作用,对细菌的生长有较好的抑制作用,被广泛应用于食品保鲜中,郑小林等^[8]发现CA能有效延缓芒果采后果实的成熟进程,并且抑制果实腐烂发生。由此,文中选择CA作为改性剂,通过液体流延法加工制备出改性CA-PVA薄膜,并对该改性薄膜在食品包装方面,特别是半干食品防霉保鲜方面进行研究。

2 实验

2.1 材料及设备

实验材料:PVA,聚合度1799,上海精析化工科技有限公司;CA,上海山浦化工有限公司;甘油,分析纯,国药试剂集团;平板计数琼脂培养基(PCA),化学纯,国药试剂集团;蒸馏水、去离子水,实验室自制。

实验设备:恒温鼓风干燥箱,GX-ZGF101,上海贺德实验设备有限公司;常压不锈钢反应釜(自制),南通三信有限公司;热能触发式流延机(自制),南通三

信有限公司;电子数显螺旋测微仪,L-0305型,0~25 mm,桂林广陆数字测控有限责任公司;电脑测控抗张实验机,DCP-KZ300型,四川成都名驰仪器有限公司;透光率雾度测定仪,WGT-S型,上海精科仪器有限公司;超净工作台,美国Labconco公司。

2.2 薄膜制备

将PVA颗粒经蒸馏水洗净后,送入恒温鼓风干燥箱于70℃条件下恒温干燥12 h。量取8.8 L蒸馏水于反应釜中加热至60℃,准确称取1.2 kg干燥后的PVA颗粒至反应釜中,并在转速为30 n/min条件下恒温溶胀1 h,再向反应釜中分别加入不同质量比的CA粉末和甘油,具体配方为:向A、B、C、D等4种薄膜母液中均加入质量分数为10%的PVA,质量分数为1%的甘油,并分别加入质量分数为0、0.1%、0.2%、0.3%的柠檬酸粉末,在相同转速下加热至95℃后恒温搅拌3 h制得CA-PVA母液。所得CA-PVA母液在-0.1 MPa下脱气1 h,使用流延法于60℃下干燥3 h成膜,得到的所有膜样品置于相对湿度为53%和温度为25℃的恒温恒湿箱平衡48 h后,进行性能测试。

2.3 薄膜基本性能检测

2.3.1 光学性能测定

参考ASTM D882—09的方法^[9],使用透光率雾度测定仪对样品进行光学性能测定,每个样品随机选取10个点进行测量,结果取平均值。

2.3.2 力学性能测定

参考ASTM D1003—61^[10]的方法,使用电脑测控抗张实验机对样品的力学性能进行测定,拉伸速率为300 mm/min,夹距为50 mm,环境温度为25℃,相对湿度为50%,每个样品测7次,结果取平均值。按式(1)计算抗拉强度:

$$T_s = F/S \quad (1)$$

式中: T_s 为抗拉强度(MPa); F 为样品抗张力(N); S 为样品横截面积(m²)。

2.4 半干鱼防霉实验

2.4.1 样品前处理

新鲜鲫鱼在预冷至4℃的水中暂养1~2 h,低温放血后去头、尾、鳞和内脏,预冷无菌水清洗干净后去皮待用^[11-12]。在预实验中已得到新鲜鲫鱼在60℃鼓风干燥箱中的“时间-水分含量”变化曲线,在该实验中即按该曲线将准备好的鲫鱼干燥至水的质量分数为40%的半干鱼待用。

每种保鲜薄膜制成10个保鲜膜袋,标准尺寸为 $(15\pm1)\text{cm}\times(20\pm1)\text{cm}$,每个保鲜袋中装有半干鱼肉50 g。随后将这些装袋的鱼肉置于常温下保藏,每隔2 d进行半干鱼肉聚落总数的测定分析。

2.4.2 菌落总数测定

参考GB/T 4789.2—2008《食品微生物学检验:菌落总数的测定》进行测定^[13]。具体测定方法为:取225 mL无菌生理盐水并加入25 g半干鱼肉后均质,经10倍梯度稀释后选取适宜稀释度的样品匀液1 mL加入无菌培养皿内,每皿内加入15~20 mL平板计数琼脂培养基,待琼脂凝固后将平板翻转,在 $(30\pm1)\text{℃}$ 条件下培养 $(72\pm3)\text{h}$ 后,进行菌落计数,并以菌落形成单位cfu表示。

3 结果与分析

3.1 改性PVA胶体制备工艺

改性PVA胶体在其制备过程中体现了一定的规律性,从加入PVA颗粒后整个胶体制备过程大致可以分为3个阶段:低温恒温溶胀阶段(1 h)、加热搅拌阶段(3 h)、高温恒温搅拌阶段(3 h)。在低温恒温溶胀阶段,干燥的PVA母粒迅速吸水溶胀,但并未完全溶解于水中形成胶体。此时加入适量甘油作为增塑剂和不同浓度的CA作为改性剂,经3 h加热搅拌阶段加热至95 ℃后,PVA颗粒基本溶于水中,但形成的混合胶体流动性比较差,再在95 ℃条件下经3 h高温恒温搅拌可得到改性PVA母液。该胶体有着非常好的透明性及流动性,可进一步通过流延加工制备出改性PVA薄膜。

3.2 改性PVA薄膜基本性能

3.2.1 基本光学性能

由表1可知,与纯PVA薄膜相比,CA对PVA薄膜的透光率影响较小,但对薄膜雾度影响较大,改性PVA薄膜雾度随着CA浓度的增大而不断增大,这与张燕等^[14]的研究结果具有一致性,但改性PVA薄膜总体仍然体现了较好的光学性能,可应用于食品包装中。

3.2.2 基本力学性能

如图1所示,CA对于PVA薄膜的力学性能影响较为明显,随着CA浓度的增加,改性PVA薄膜的抗张强度逐渐变大,而其断裂生长率则逐渐降低,并且下降趋势逐渐平缓。其中含有质量分数为3% CA的PVA

表1 薄膜的透光率及雾度
Tab.1 Transmittance and haze of the films

组别	透光率/%	雾度/%
A	91.31	0.93
B	89.57	3.74
C	88.24	7.98
D	88.72	9.57

改性薄膜的抗张强度为27.11 MPa,相较于纯PVA薄膜提高了40.9%。这主要是因为CA分子中含有3个羧基,可与PVA分子中的羟基在高温中发生交联酯化反应,使得原PVA分子间结合更为紧密,这大大增强了薄膜的力学性能,特别是对于薄膜抗张强度提高较为明显^[15]。

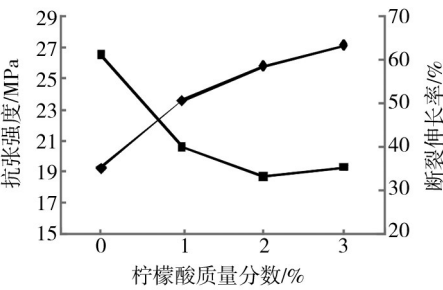


图1 薄膜的抗张强度及断裂伸长率

Fig.1 Tensile strength and elongation rate at breakage of the films

3.3 半干鱼菌落总数变化

水产品保鲜中菌落总数的变化是衡量其品质与腐败程度的重要指标^[16],而对于半干鱼产品,霉菌的繁殖成为影响其品质的重要因素。由图2可以看出,所有鱼肉样品组的细菌总数都随着保藏时间的延长而逐渐升高。在整个21 d的实验期内,对照组细菌总数都要高于实验组。其中含有质量分数为0.2% CA的改性薄膜具有最好的防腐效果。这可能一方面是由于CA与PVA的酯化交联反应使PVA薄膜分子间相互结合更为紧密,提高了薄膜的力学性能和耐水性,因而具有更好的包装效果;另一方面由于柠檬酸的加入会降低薄膜的pH值,并且改性PVA薄膜可能会在其包装过程中缓慢释放出少量具有抗菌效果的柠檬酸成分到包装环境中,从而抑制了霉菌的生长。同时含有质量分数0.2% CA的改性薄膜,其防腐效果要略好于含0.3% CA的改性薄膜,这说明CA与PVA分子间的结合存在一个限量,过量的CA可能会破坏原PVA分子之间结合的紧密性,从而使其薄膜包装效果及防腐效果在一定程度上降低。

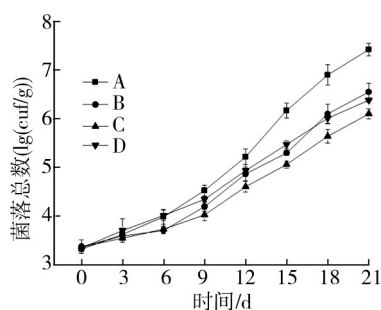


图2 保藏过程中半干鱼鱼肉菌落总数的变化

Fig.2 Changes in total plate counts of the half dried fish during storage

4 结语

实验结果表明,利用反应釜制备改性PVA胶体过程,以及利用流延法制备改性PVA薄膜过程存在一定的规律性。同时该实验中利用CA对PVA进行改性研究,制备出酸性PVA改性薄膜,薄膜的抗张强度和断裂伸长率等性能均得到了一定程度的提高,将其应用在半干鱼保鲜中发现,相较于对照组,改性PVA薄膜具有良好的抑菌防霉效果,其中含有质量分数为0.2% CA的改性薄膜效果最佳。这进一步表明,通过对传统的包装材料进行改性研究,可以有效延长食品的货架期,同时减小传统化学保鲜带来的食品安全隐患,提高食品的安全性,具有一定实际意义。

参考文献:

- [1] 黄淑霞,蔡静平,田海娟. 主要粮食品种储藏期间霉菌活动特性研究[J]. 中国粮油学报, 2010(1):99—102.
HUANG Shu-xia, CAI Jing-ping, TIAN Hai-juan. Mould Development Characters of Different Stored Grains[J]. Journal of The Chinese Cereals and Oils Association, 2010(1):99—102.
- [2] 张勇,杨福馨,户帅锋,等. 聚乙烯醇/蒙脱土纳米复合薄膜的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(11): 11144—11147.
ZHANG Yong, YANG Fu-xin, HU Shuai-feng, et al. Preparation and Properties of Montmorillonoid/Polyvinyl Alcohol Nanocomposite Films[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(11): 11144—11147.
- [3] 王会芬,郝喜海,李奎. PVA热收缩包装薄膜的研究与应用[J]. 包装学报, 2012(4):21—25.
WANG Hui-fen, HAO Xi-hai, LI Kui. Research and Application of PVA Shrinkable Packaging Film[J]. Packaging Journal, 2012(4):21—25.
- [4] HAO X H, JIANG P. The Application of PVA Antibacterial Film with Clove Oil/ β -Cyclodextrin Inclusion Complex in Fruit Packaging[C]// Advanced Materials Research, 2013, 655: 1971—1974.

- [5] 赵劲彤. 柠檬酸接枝改性聚乙烯醇(PVA)薄膜的制备和表征[D]. 太原:中北大学, 2010.
ZHAO Jin-tong. Preparation and Characterization of Citric Acid Grafted Polyvinyl Alcohol (PVA) Membranes[D]. Taiyuan: North University of China, 2010.
- [6] 蒋云升,薛党辰. 有机酸应用于盐水鹅保鲜的初步研究[J]. 食品科技, 2005(3):46—48.
JIANG Yun-sheng, XUE Dang-chen. Study on the Organic Acid Multi-freshness-preserving Agent of Saltwater-stewed Geese[J]. Food Science and Technology, 2005(3):46—48.
- [7] SHRESTHA S, MIN Z. Effect of Lactic Acid Pretreatment on the Quality of Fresh Pork Packed in Modified Atmosphere[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 72(3):254—260.
- [8] 郑小林,吴小业. 柠檬酸处理对采后芒果保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2010(18):381—384.
ZHENG Xiao-lin, WU Xiao-ye. Preservative Effect of Citric Acid Treatment on Storage of Mango Fruits at Room Temperature[J]. Food Science, 2010(18):381—384.
- [9] ASTM D882—09, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheetings[S].
- [10] ASTM D1003—61, Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics[S].
- [11] 成媛媛,刘永乐,王建辉,等. 普鲁兰多糖在草鱼鱼肉保鲜中的应用[J]. 食品科学, 2012, 33(2):272—275.
CHENG Yuan-yuan, LIU Yong-le, WANG Jian-hui, et al. Application of Pullulan Polysaccharide in Preservation of Grass Carp[J]. Food Science, 2012, 33(2):272—275.
- [12] 蒋硕,杨福馨,张燕,等. 聚乙烯醇抗菌包装薄膜对鳊鱼冷藏保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2015(6):43.
JIANG Shuo, YANG Fu-xin, ZHANG Yan, et al. Effect of Antibacterial Polyvinyl Alcohol Packaging Films on Quality of Bream during Cold Storage[J]. Food Science, 2015(6):43.
- [13] GB/T 4789.2—2008, 食品微生物学检验:菌落总数的测定[S].
GB/T 4789.2—2008, National Food Safety Standard, Food Microbiological Examination: Aerobic Plate Count[S].
- [14] 张燕,杨福馨,蒋硕,等. 柠檬酸改性对变色聚乙烯醇流延膜性能的影响[J]. 中国塑料, 2014(4):12.
ZHANG Yan, YANG Fu-xin, JIANG Shuo, et al. Influence of Citric Acid on Properties of Color Changing Cast PVA Films[J]. China Plastics, 2014(4):12.
- [15] 高洋,冯屏,田晓慧,等. 以柠檬酸作交联剂改善丝胶/聚乙烯醇热固化膜的性能[J]. 蚕业科学, 2010, 36(1):91—96.
GAO Yang, FENG Ping, TIAN Xiao-hui, et al. Improvement of Film-forming Property of Sericin/Polyvinyl Alcohol Molded Under High Temperature by Using Citric Acid as Cross-linking Agent[J]. Science of Sericulture, 2010, 36(1):91—96.
- [16] HUANG Y R, SHIAU C Y, HUNG Y C, et al. Change of Hygienic Quality and Freshness in Tuna Treated with Electrolyzed Water and Carbon Monoxide Gas during Refrigerated and Frozen Storage[J]. Journal of Food Science, 2006, 71(4): M127—M133.