

文章编号:2095-7386(2023)03-0010-06

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2023.03.002

聚乙烯醇/花青素/纳米氧化锌膜的 制备及在智能包装上的应用

陈志伟,李亚娜

(武汉轻工大学 机械工程学院,武汉 430023)

摘要:通过流延法制备聚乙烯醇/花青素/纳米氧化锌复合膜,对该复合膜进行表征测试及考察其在智能包装上的应用。结果发现:复合膜具有 pH 敏感性,添加纳米 ZnO 使得复合膜的机械性能增强,但水阻隔性、抗氧化性和溶胀率降低。采用纳米 ZnO 浓度分别为 0%、5% 与 10% 的聚乙烯醇/花青素/纳米氧化锌复合膜对鸡胸肉进行包装,纳米 ZnO 作为抑菌剂可以增强复合膜的抑菌性,延长鸡胸肉的货架寿命。

关键词:纳米 ZnO;花青素;聚乙烯醇;智能包装

中图分类号:TS 206.4

文献标识码:A

Preparation of polyvinyl alcohol/anthocyanin/nano-ZnO film and application in intelligent packaging

CHEN Zhiwei, LI Yana

(School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Polyvinyl alcohol/anthocyanin/nano-ZnO composite film was prepared by casting method, and the characterization of the composite film and its application in intelligent packaging were tested. The study finds that by adding nano-ZnO, the mechanical properties of the composite film can be enhanced, but the water barrier, oxidation resistance and swelling rate are reduced. The composite film is pH sensitive, indicating that the composite film has potential application in intelligent packaging. Chicken breasts are packaged with composite films with nano-ZnO concentrations of 0%, 5% and 10%, respectively. Nano-ZnO as a bacteriostatic agent can enhance the antibacterial performance of composite films and prolong the shelf life of chicken breasts.

Key words: nano-ZnO; anthocyanins; polyvinyl alcohol; intelligent packaging

1 引言

近年来,活性智能食品包装受到广泛关注。由

于其含有生物活性化合物,如抗菌剂和抗氧化剂,能够延长食品包装的货架寿命,同时监测食品条件或其周围的环境,如检测食品的物理、化学或生物变

收稿日期:2023-05-10.

作者简介:陈志伟(1997-),男,硕士研究生,E-mail:790678503@qq.com.

通信作者:李亚娜(1980-),女,教授,E-mail:MYLLYN@126.com.

化,从而对食品质量即时评估^[1]。它一般由聚合物基体、活性物质和颜料组成。

聚乙烯醇(PVA)由于具有良好的生物相容性和生物降解性^[2],常常被用于食品包装应用。然而,由于 PVA 属于高度亲水聚合物,对潮湿环境的抵抗力较差^[3]。同时,PVA 也没有抑菌性,且机械性能和热性能较差^[4]。许多研究通过将 PVA 与其他材料混合以尽量减少这些不足,如添加纳米氧化锌(ZnO)等纳米无机粒子^[5]。花青素是一种天然色素,具有抗氧化性。由于花青素能够随外界 pH 值的变化而颜色发生改变,因此常被用来制作活性智能食品包装^[6]。

本研究将花青素加入 PVA/纳米 ZnO 中赋予其 pH 敏感性及抗氧化性,探究不同纳米 ZnO 含量对复合膜的力学性能、接触角、含水率、pH 敏感度和抗氧化性的影响,并考察其在食品智能包装应用上的可行性。

2 材料与方法

2.1 主要材料与仪器

纳米氧化锌(ZnO),南京海泰纳米有限公司;花青素,安徽拜森生物科技有限公司;聚乙烯醇(PVA),天津市凯通化学试剂有限公司;无水乙醇,天津市博华通化工产品销售中心;甘油,天津市百世化学试剂有限公司。

主要仪器:S21-1 恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥机,上海新苗医疗器械制造有限公司;DZF-6020 型真空干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司;SHA-C 水浴恒温振荡器,金坛市科析仪器有限公司;JCY-3 接触角测定仪,上海方瑞仪器有限公司;MB120 水分测定仪,奥豪斯仪器(常州)有限公司;色度仪,杭州新叶光电公司;W3/031X 水蒸汽透过率测试仪,济南兰光机电技术有限公司;电子万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司。

2.2 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜的制备

取 2 g PVA 于 100 mL 去离子水中,室温条件下磁力搅拌器搅拌 4 h,转速 800 r/min,制得 PVA 溶液。然后称取 0.2 g 的花青素(基于 PVA 的 w/w)加入 PVA 溶液中,搅拌 4 h,得到 PVA/花青素溶液。分别加入 0 g、0.02 g、0.06 g、0.10 g、0.14 g、0.20 g 的纳米 ZnO 和 1 mL 丙三醇搅拌 4 h 后得到不同浓度

的 PVA/花青素/纳米 ZnO 溶液。将溶液过滤后静置 24 h,再放入超声波振荡器中振荡 30 min,最后倒入塑料平皿中干燥成膜。

2.3 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜的表征

2.3.1 机械性能

将样品处理成 15 mm×100 mm 的矩形试样,使用万能电子拉力机进行测试,拉伸速度为 30 mm/min,进行 3 次平行试验。

2.3.2 水接触角

按照 GB/T 30693—2014《塑料薄膜与水接触角的测量》测定水接触角。测试水滴为 20 μ L,重复 3 次,结果取平均值。

2.3.3 含水率和水蒸汽透过率

使用快速水分测定仪,通过在 105 $^{\circ}$ C 下将薄膜样品干燥至恒定质量来确定薄膜的水分含量^[7]。按照 GB/T 1037—88《塑料薄膜和片材透水蒸汽性实验方法杯式法》测定水蒸汽透过率,实验温度为 38 $^{\circ}$ C,相对湿度为 90%,进行 3 次平行实验。

2.3.4 抗氧化性

通过 DPPH 自由基清除率(DRSR)实验测定膜的抗氧化性^[7]。取 0.2 g 的薄膜加入到 10 mL 的 95%乙醇溶液在 65 $^{\circ}$ C 萃取 3 h,配制 100 mL 的 1.00 mg/mL 的 DPPH(1,1-二苯基-2-三硝基苯肼)溶液,称取 0.1 g 的 DPPH 放入 100 mL 的容量瓶,再加入 95%的乙醇到定容刻度线,超声溶解,将 1.00 mg/mL 的 DPPH 溶液浓度稀释到 0.100 mg/mL,取 0.1 mL 的萃取液和 5 mL 的 DPPH 溶液(0.100 mg/mL)充分混合,暗处反应 0.5 h,于紫外分光光度计 515 nm 处测量,记作吸光度 A_0 ,控制样本将 95%的乙醇替换萃取液作为空白组,记作吸光度 A_s 。

DPPH 自由基清除率的计算公式为:

$$DRSR = \frac{A_s - A_0}{A_s} \times 100\% \quad (1)$$

其中, A_0 为样品的吸光度, A_s 为空白组的吸光度。

2.3.5 溶胀率

薄膜的溶胀率(SI)由 Li 等^[8]描述的方法测定。将样品薄膜(2 cm×2 cm)置于装有硅胶的干燥器中静置 7 d,以除去其中的水分,并测定每个样品的干重(M_0)。然后将样品在 23 $^{\circ}$ C 的 pH 缓冲液(pH=2、4、7、9 或 12)中分别浸泡 1、2 和 4 min。最后,从

溶液中取出样品,除去任何多余的水并测定它们的质量(M_s)。这些实验步骤重复 3 次。溶胀率由公式(2)计算:

$$SI = \frac{M_s - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, M_0 为样品的干重, M_s 为吸水后样品的质量。

2.3.6 颜色反应

先将 4 cm×4 cm 的正方形复合膜放入 pH 2~12 的缓冲溶液中,30 s 后在摄影棚中拍照记录,观察颜色变化。

2.4 复合膜在智能包装上的应用

2.4.1 鸡胸肉的包装及贮藏

采用 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜对鸡胸肉贮藏过程中的新鲜度进行监测。将复合膜裁切成 2 cm×2 cm 的方形,置于培养皿的内表面,然后取 10 g 鸡胸肉样品于培养皿中。分别放在常温与冷藏两种环境中,每隔 24 h 观察各种浓度与环境下鸡胸肉颜色以及测定 pH 值。

2.4.2 膜对鸡胸肉新鲜度的指示

每隔 24 h,将鸡胸肉样品取出,在摄影棚中拍照,观察复合膜的颜色变化。

2.5 统计学分析

结果以平均值±标准差表示。使用 Origin 2021 进行分析。

3 结果与分析

3.1 薄膜的机械性能

PVA/花青素/纳米 ZnO 膜的机械性能可以通过拉伸强度和断裂伸长率定量分析。图 1 描述了随着 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜中纳米 ZnO 含量的增加,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率明显增强,拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EB)通常分别用于反映食品包装的机械阻力和易脱性。TS 的改变可能与膜的结晶结构和分子间作用力相关,而 EB 的改变则可能是与形成层基质的分子间作用力相关,因为纳米 ZnO 能够与 PVA 产生致密结合从而减少 PVA 的迁移率。而且添加花青素提取物可以增强 PVA 膜的机械阻力和较低的流动性。花青素和膜基质之间氢键的形成可以提高机械阻力^[9],所以在花青素浓度一定的情况下,通过增加纳米 ZnO 的含量,能提升薄膜的机械性能,从而改善复合膜在智能包装上的应用。

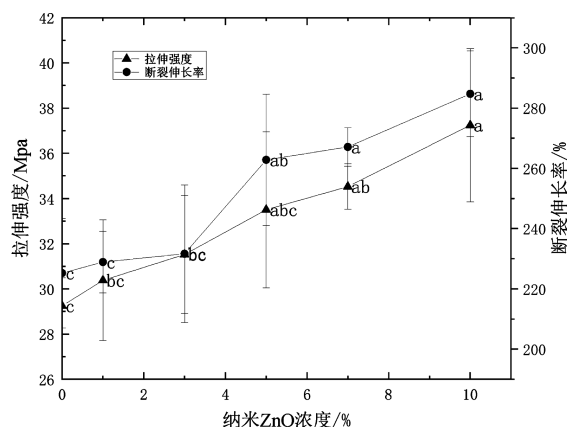


图 1 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 1 Tensile strength and elongation at break of PVA/anthocyanin/nano ZnO films

3.2 水接触角

水接触角可以表征材料的亲水(疏水)性,若 $\theta < 90^\circ$,表明材料表面具有亲水性,且接触角越小,亲水性越好。由图 2 可知,随着纳米 ZnO 浓度的增加,薄膜的水接触角先增加后降低。这是由于添加适量纳米 ZnO 时,ZnO 与 PVA/花青素膜中的羟基之间形成氢键,减少了膜中羟基基团数量,从而使薄膜变得更为疏水^[10]。然而,当过量的纳米 ZnO 不断分散到基体中时,致密的基体结构由于纳米 ZnO 的团聚而变得松散,并出现裂纹。在这种情况下,水分子很容易穿透基质表面,从而降低接触角,增加亲水性^[11]。

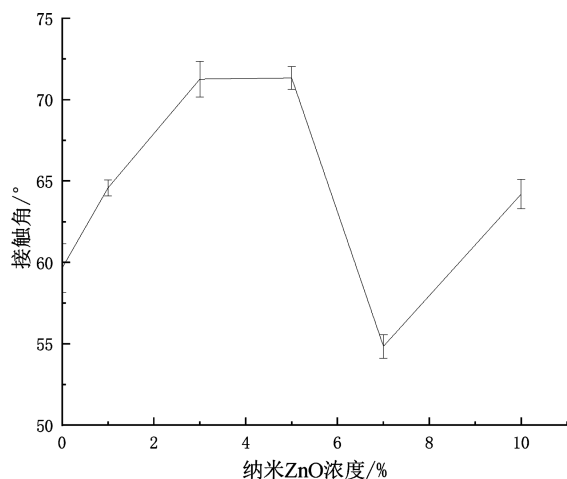


图 2 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜的接触角

Fig. 2 Contact angle of PVA/anthocyanin/nano ZnO films

3.3 含水率和水蒸汽透过率

由图 3 和图 4 可知,随着纳米 ZnO 的含量增加,复合膜的含水率和水蒸汽透过率均增加。复合

膜的含水率增加是由于纳米 ZnO 颗粒与羟基之间形成了配位效应^[12]。而水蒸汽透过率的增加,一方面是由于复合膜的亲水性会在水分子透过的过程中吸取一部分水分子,从而使透湿量增加^[13],而另一方面,随着纳米 ZnO 含量的逐渐增加,体系中亲水性基团数量相应增加,分子间氢键被破坏。因此,系统中的相互作用减少,薄膜结构变得松散,使得水蒸气透过率逐渐增加^[11]。

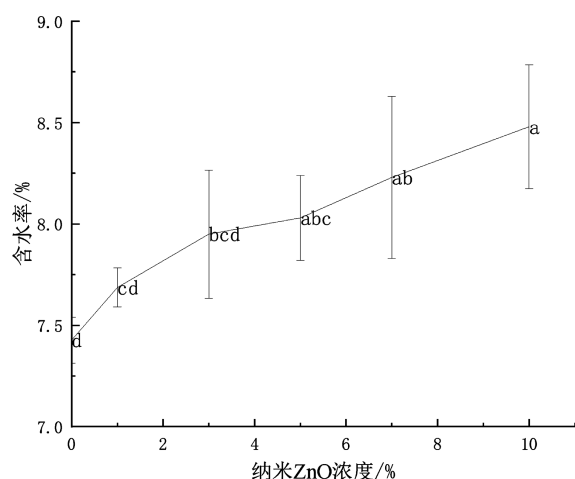


图3 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜的含水率

Fig. 3 Water content of PVA/anthocyanin/nano ZnO films

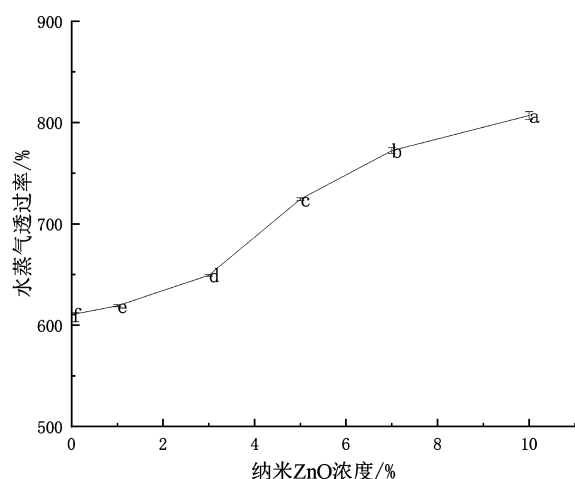


图4 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜的水蒸气透过率

Fig. 4 Water vapor transmittance of PVA/anthocyanin/nano ZnO films

3.4 抗氧化性

分析 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜的抗氧化性,采用 DPPH 自由基清除率的方法。用 515 nm 紫外波长的吸光度值分析了所有样品的还原能力,图 5 显示了 DPPH 的清除活性。不含纳米 ZnO 的 PVA/花青素膜的抗氧化性较高,随着纳米 ZnO 浓

度的增加,复合膜的自由基清除活性显著降低,而 PVA 无抗氧化性,说明纳米 ZnO 抑制了花青素的抗氧化性。这些结果表明,复合膜的抗氧化性主要归功于花青素^[14]。为使复合膜保证一定的抗氧化性,应控制加入的纳米 ZnO 含量,使其在增加机械性能的同时具有一定的抗氧化性。

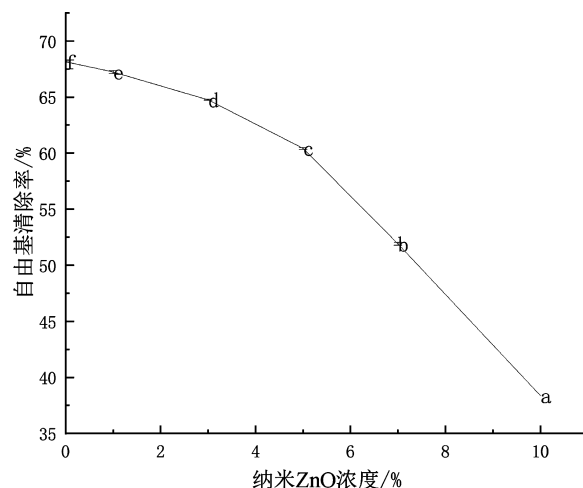


图5 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜的 DPPH 自由基清除率

Fig. 5 DPPH radical scavenging rate of PVA/anthocyanin/nano ZnO films

3.5 溶胀率

从图 6 可以发现,随着纳米 ZnO 含量的增加,纳米 ZnO/花青素/PVA 复合膜溶胀率呈现下降趋势,而相同 pH 条件下,复合膜的溶胀率会随着纳米 ZnO 浓度增加而显著降低。这可能是由于纳米 ZnO 会与花青素、PVA 生成交联结构,从而降低了复合膜的吸水性^[15]。

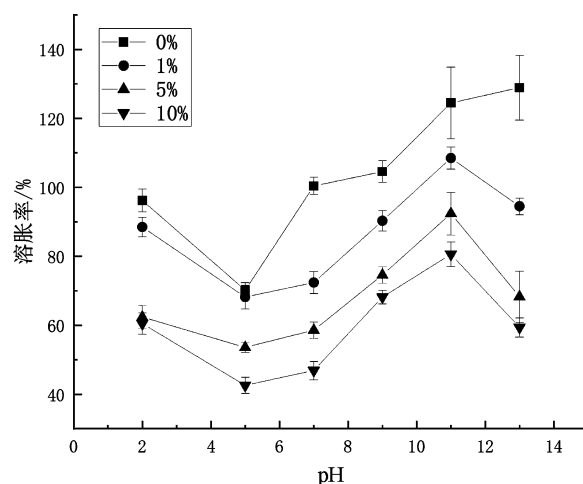


图6 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜在不同 pH 下的溶胀率

Fig. 6 Swelling index of PVA/anthocyanin/nano ZnO films at different pH

3.6 颜色反应

由图 7, 可以发现 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜在 pH2 的条件下颜色变化最明显, 变为粉红色, 在 pH3~pH11 时, 颜色变化不明显, 在 pH12 的条件

下颜色会变为黄绿色。复合膜这种在强酸和强碱性环境下变色明显的性能表明了其在智能包装上的应用潜力。

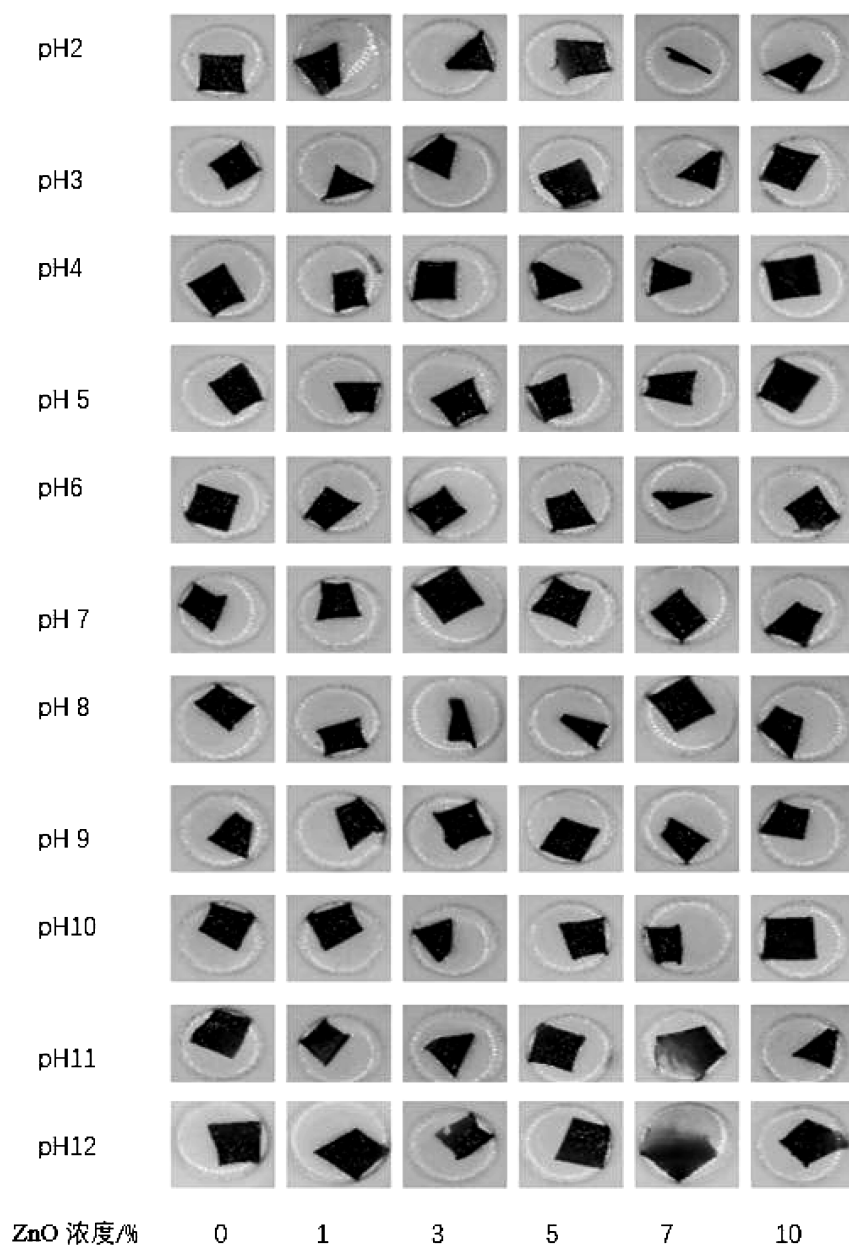


图 7 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜在不同 pH 下的显色反应

Fig. 7 Color reaction of PVA/anthocyanin/nano ZnO films at different pH

3.7 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜对鸡胸肉新鲜度的指示

由图 8 所示, 左侧为常温贮藏, 右侧为冷藏。PVA/花青素/纳米 ZnO 膜在第 0 天呈现黑绿色, 随着贮藏天数的增加, 薄膜的颜色变浅, 逐渐变为黄色。

且相较于冷藏, 常温条件下薄膜的颜色变化更快, 这是由于鸡胸肉在常温下更容易变质。同时, 纳米 ZnO 的添加能延缓薄膜的颜色变化, 这表明 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜在延长鸡胸肉储存期上有一定的应用潜力, 且对鸡胸肉的新鲜度有一定的指示能力。

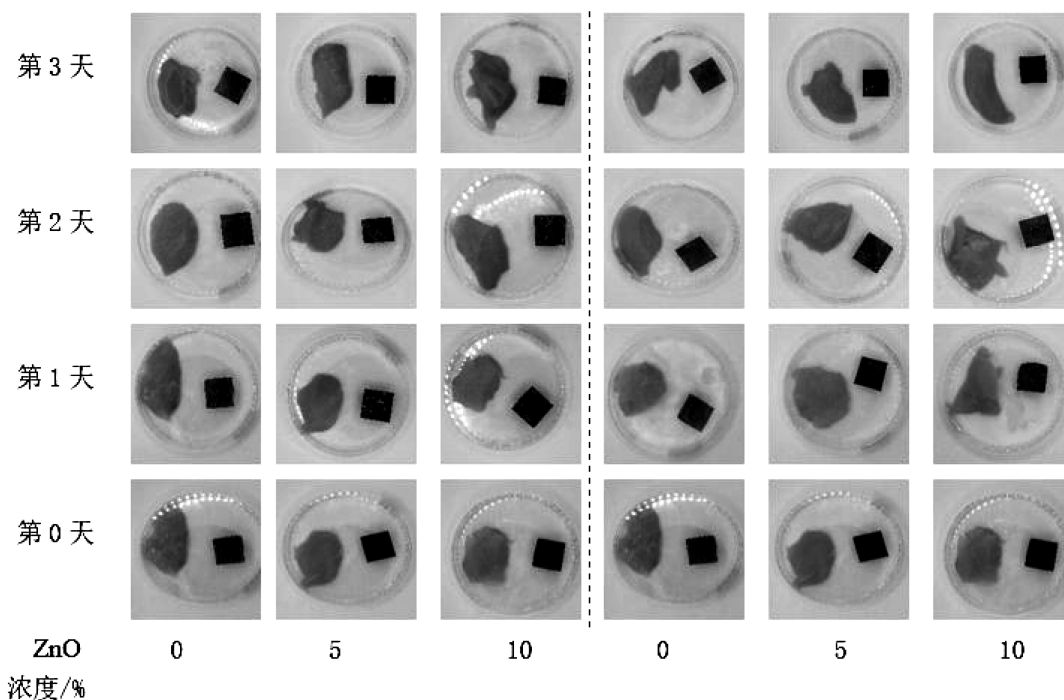


图 8 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜随贮藏天数的颜色变化

Fig. 8 Color changes of PVA/anthocyanin/nano ZnO films with storage days

4 结论

本研究采用环境友好的流延法,成功制备了 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜。在 PVA/花青素中加入纳米 ZnO,改善了薄膜的机械性能。水蒸气透过率和含水率的结果说明了纳米 ZnO 的加入能从一定程度上改善薄膜的亲水性。而抗氧化性的结果又表明过量的纳米 ZnO 会使得复合膜的抗氧化性显著降低。同时,选择 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜对鸡胸肉进行包装试验。发现 PVA/花青素/纳米 ZnO 膜显著延长了鸡胸肉的新鲜度,且对于鸡胸肉的新鲜度变化有比较明显的指示性。综上所述,在 PVA 中加入花青素和纳米 ZnO 使薄膜具有抗氧化性和抑菌性,通过控制纳米 ZnO 的含量,改善复合膜的机械性能和水阻隔性,从而使薄膜在食品包装领域具有更大的应用潜力。

参考文献:

[1] Rahmadiawan D, Abrial H, Yesa W H, et al. White ginger nanocellulose as effective reinforcement and antimicrobial polyvinyl alcohol/ZnO hybrid biocomposite films Additive for Food Packaging Applications[J]. Journal of Composites Science, 2022, 6(10): 316.

[2] Oner B, Meral R, Ceylan Z. Determination of some quality indices of rainbow trout fillets treated with nisin-loaded polyvinylalcohol-based nanofiber and packed with polyethylene package[J]. Lwt, 2021, 149: 111854.

[3] Lee H, You J, Jin H J, et al. Chemical and physical reinforcement behavior of dialdehyde nanocellulose in PVA composite film: A comparison of nanofiber and nanocrystal[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 232: 115771.

[4] Abrial H, Atmajaya A, Mahardika M, et al. Effect of ultrasonication duration of polyvinyl alcohol (PVA) gel on characterizations of PVA film[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(2): 2477-2486.

[5] Rong Z, Yihao W, Donghui M, et al. Effects of ultrasonication duration and graphene oxide and nano-zinc oxide contents on the properties of polyvinyl alcohol nanocomposites [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 59: 104731.

(下转第 33 页)

- [18] Liu W, Wang Z, Liu X, et al. A survey of deep neural network architectures and their applications [J]. *Neurocomputing*, 2017, 234:11-26.
- [19] Biau G, Scornet E. A random forest guided tour[J]. *Test*, 2016, 25(2):197-227.
- [20] Sagi O, Rokach L. Approximating XGBoost with an interpretable decision tree[J]. *Information sciences*, 2021, 572:522-542.
- [21] Tharwat A, Schenck W. A conceptual and practical comparison of PSO-style optimization algorithms [J]. *Expert Systems with Applications*, 2021, 167:114430.

(上接第 15 页)

- [6] Koop B L, Zenin E, Cesca K, et al. Intelligent labels manufactured by thermo-compression using starch and natural biohybrid based. [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2022, 220:964-972.
- [7] Huimin Y, Jun L. Recent advances in the preparation, physical and functional properties, and applications of anthocyanins-based active and intelligent packaging films [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26: 100550.
- [8] Li Y, Wu K, Wang B, et al. Colorimetric indicator based on purple tomato anthocyanins and chitosan for application in intelligent packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 174:370-376.
- [9] 孙理, 李亦欣, 纪祥月, 等. 花青素-明胶/聚乙烯醇-淀粉复合膜制备与表征[J]. *包装工程*, 2021, 42(23):109-115.
- [10] Mathew S, Brahmakumar M, Abraham T E. Microstructural imaging and characterization of the mechanical, chemical, thermal, and swelling properties of starch-chitosan blend films. [J]. *Biopolymers*, 2006, 82(2): 176-187.
- [11] Li J, Zhang G, Zhang D. Structural optimization of sorghum straw powder/ZnO/PVA nanocomposite films[J]. *Coatings*, 2022, 12(8):1226.
- [12] 张启忠, 陈佐钧, 孙元波. 淀粉-聚乙烯醇生物降解薄膜的制备研究[J]. *科技视界*, 2014(35):166-167.
- [13] 叶青青. 壳聚糖/聚赖氨酸复合膜的制备表征及其保鲜性研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2017.
- [14] Dai L, Li R, Liang Y, et al. Development of pomegranate peel extract and Nano ZnO Co-Reinforced polylactic acid film for active food packaging [J]. *Membranes*, 2022, 12(11):1108.
- [15] 张晨宇. 海藻酸钠基 LDH-ZnO 抗菌复合材料的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.