

聚乳酸/茶多酚复合包装膜的制备及性能

陈婕, 梅林玉

(中北大学 机械工程学院, 太原 030051)

摘要: **目的** 对比不同制备方法对复合包装膜性能的影响, 以获取具有优良保鲜性能的食品包装膜及其制备方法。**方法** 以可降解生物材料聚乳酸(PLA)为基材, 掺杂茶多酚(TP)活性物质, 分别采用静电纺丝法和流延法制备不同质量比的 PLA/TP 复合包装膜, 通过扫描电镜、接触角测试、溶胀性测试、水蒸气透过性测试及抗氧化性测试分析薄膜的形貌和理化性能, 并对 2 种方法制备的复合膜的 TP 释放行为和草莓保鲜性能进行对比分析。**结果** 流延膜呈致密多孔结构, 纺丝膜呈多层纳米纤维叠加结构; 2 种复合膜的接触角均随 TP 质量分数的增加而减小, 当 TP 质量分数从 0% 增加至 20% 时, 流延膜的接触角从 $62.70^{\circ} \pm 3.09^{\circ}$ 减小至 $44.08^{\circ} \pm 2.24^{\circ}$, 呈亲水性, 纺丝膜的接触角从 $124.39^{\circ} \pm 1.69^{\circ}$ 减小至 $112.90^{\circ} \pm 2.42^{\circ}$, 呈疏水性, 且流延膜的水蒸气透过量随 TP 质量分数增加而增大, 当 TP 质量分数为 20% 时, 水蒸气透过量增大至 $(396.93 \pm 16.36) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 纺丝膜的溶胀性远高于流延膜, 当 TP 质量分数为 20% 时, 纺丝膜的溶胀率高达 $347.63^{\circ} \pm 5.36^{\circ}$, 流延膜的溶胀率仅为 $13.36^{\circ} \pm 0.56^{\circ}$; 随着 TP 质量分数增加, 流延膜和纺丝膜的 1, 1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基清除率均逐渐提高, 最高分别达 $(89.76 \pm 1.4)\%$ 和 $(97.26 \pm 1.25)\%$; 2 种膜中 TP 的释放行为均符合先快后慢的规律, 且随着 TP 质量分数增加而增大, 不同流延膜在 720 h 后累积释放百分比范围为 50%~85%, 纺丝膜在 240 h 后基本释放完全, 累积释放百分比为 75%~95%; 流延膜比纺丝膜对草莓的保鲜效果更优, 分别将草莓的货架寿命延长至 18 d 和 9 d。**结论** 流延法制备的复合膜具有亲水性、高水蒸气透过性、高抗氧化性能和优异缓释性能, 能有效延长草莓的货架寿命至 18 d; 纺丝膜制备的复合膜具有疏水性、高溶胀率、优异抗氧化性能, 但释放速率快, 能有效延长草莓的货架寿命至 9 d。

关键词: 茶多酚; 聚乳酸; 静电纺丝; 流延法; 保鲜性能

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)23-0100-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.23.014

Preparation and Properties of Polylactic Acid/Tea Polyphenol Composite Packaging Film

CHEN Jie, MEI Lin-yu

(School of Mechanical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT: The work aims to compare the effects of different preparation methods on the properties of composite packaging film so as to obtain food packaging film with excellent fresh-keeping performance and its preparation method. PLA/TP composite packaging films with different mass ratios were prepared by electrospinning and tape casting,

收稿日期: 2021-08-17

基金项目: 山西省研究生教育创新项目(2020SY346); 中北大学自然科学基金(XJJ201924)

作者简介: 陈婕(1996—), 女, 硕士生, 主攻功能纳米包装材料。

通信作者: 梅林玉(1981—), 女, 中北大学教授, 主要研究方向为功能纳米包装材料。

with biodegradable material polylactic acid (PLA) as substrate and tea polyphenol (TP) as active material. The morphology and physical and chemical properties of the films were analyzed by SEM, contact angle test, swelling test, water vapor permeability test and oxidation resistance test. The TP release behavior and the fresh-keeping properties of strawberry of the composite films prepared through the aforementioned two methods were compared and analyzed. The casting film had a dense porous structure and the electrospinning film had a multi-nano-fiber superimposed structure. The contact angle of the two composite films decreased with the increase of TP mass fraction. When the TP mass fraction increased from 0 to 20%, the contact angle of casting film decreased from $62.70^{\circ} \pm 3.09^{\circ}$ to $44.08^{\circ} \pm 2.24^{\circ}$, which was hydrophilic. The contact angle of electrospinning film decreased from $124.39^{\circ} \pm 1.69^{\circ}$ to $112.90^{\circ} \pm 2.42^{\circ}$, which was hydrophobic. The water vapor transmittance increased with the increase of TP mass fraction. When the TP mass fraction was 20%, the water vapor transmittance increased to $(396.93 \pm 16.36) \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; The swelling rate of electrospinning film was far higher than that of casting film. When the TP mass fraction was 20%, the swelling rate of electrospinning film was $347.63^{\circ} \pm 5.36^{\circ}$, and the swelling rate of casting film was only $13.36^{\circ} \pm 0.56^{\circ}$. With the increase of TP mass fraction, the 1,1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazyl (DPPH) radical scavenging rate of casting film and electrospinning film gradually increased up to $(89.76 \pm 1.4)\%$ and $(97.26 \pm 1.25)\%$ respectively. The release kinetics of TP in the two films were first fast and then slow, and increased with the increase of TP mass fraction. The accumulative release percentage of TP mass fraction in casting film after 720 h was 50%~85%. The electrospinning film was basically fully released after 240, and its accumulative release percentage was 75%~95%. Casting film had better fresh keeping performance of strawberry than electrospinning film. The shelf life of strawberry was prolonged to 18 d and 9 d respectively. The composite film prepared by tape casting has hydrophilic property, high water vapor permeability, high anti-oxidation property and excellent slow-release property, which can effectively extend the shelf life of strawberry to 18 d. The composite film prepared by electrospinning has the advantages of hydrophobicity, high swelling rate and excellent oxidation resistance, but the release rate is fast and the shelf life of strawberry can be extended to 9 d.

KEY WORDS: tea polyphenols; polylactic acid; electrospinning; tape casting; fresh keeping performance

塑料在食品包装中的广泛应用使得其对环境造成的压力日益严重。研究可降解材料在食品包装中的应用,寻找新的可降解、环境友好型包装材料是持续的研究热点^[1]。聚乳酸(PLA)是一种新型的可降解材料,具有易加工、易成型、透明性好、光泽度高和耐热性好等优点,有广阔的应用前景^[2-4]。由于 PLA 缺乏抗菌、抗氧化等关键生化性能,因此作为食品包装材料有局限性。为提高 PLA 膜的包装性能,使其适用于食品包装,通常将 PLA 与其他物质结合进行改性^[5-6]。茶多酚(TP)是茶叶中多酚类物质的总称,具有抗氧化能力强、无毒副作用、无异味等优点^[7],能够保护食品中的色素和维生素,使食品色泽和营养保持较长时间,进而延长食品的保质期^[8],是优异的 PLA 改性材料。

PLA 和 TP 作为易成膜的安全物质,已有研究证实 PLA/TP 复合膜在食品包装材料中展现出优异的性能。润湿性能、水蒸气渗透性能和溶胀性能是重要的包装性能参数,不同食品对包装膜的润湿性能和溶胀性能有不同要求,如酸奶、蜂蜜、果汁、茶等通常需要包装膜具备疏水性和低水蒸气透过性^[9-10],但为了更快降解包装膜,还需要具备较好的亲水性和高水蒸气透过性^[11];大多数肉类包装膜需要具备较高

的溶胀性^[12],而有些食品则需要包装膜具有较低的溶胀性等^[13]。文中分别采用流延法和静电纺丝法 2 种主流方法制备不同 PLA/TP 质量比的复合包装膜,重点对比不同制备方法对包装膜的润湿性、水蒸气透过性、溶胀性、抗氧化性、TP 释放规律以及草莓保鲜性能的影响,为不同应用背景下包装膜的制备方法选择提供依据,以获得综合性能最优的复合包装膜。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: PLA, $M_w=1.6 \times 10^5$, 合肥思品科技有限责任公司; TP, 纯度 99%, 国药集团化学试剂有限公司; 二氯甲烷(DCM)与 N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

主要仪器: MPLR-702, 磁力搅拌器, 金坛大地自动化仪器厂; JP-010T, 超声波清洗机, 洁盟清洗设备有限公司; 101-00AB, 电热鼓风干燥箱, 天津市赛得利斯实验分析仪器制造厂; C311-300, 接触角测量仪, Biolin Scientific; UV759S, 紫外-可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; SU8010, 场

发射扫描电子显微镜,日立高新技术公司;DW-P503-1ACDF0,高压电源,东文高压电源股份有限公司;78-9200,微量双头注射泵,KD Scientific。

1.2 方法

1.2.1 复合包装膜的制备

溶液配备:称取一定量的PLA加入DCM与DMF混合溶剂(DCM与DMF质量比为7:3)中,磁力搅拌6 h,得到质量分数为6%的PLA溶液。在溶液中分别按照PLA干质量的0%,5%,15%,20%加入TP,超声20 min后磁力搅拌2 h使其充分混合,静置得到PLA/TP混合溶液。

流延法制备复合膜:取10 mL不同配比的PLA/TP混合溶液缓慢流延至直径为10 cm的培养皿,在45 °C电热鼓风干燥箱中干燥6 h后,冷却揭膜,得到不同质量分数TP的复合流延膜,分别用LY-PLA-TP(0%),LY-PLA-TP(5%),LY-PLA-TP(10%),LY-PLA-TP(15%),LY-PLA-TP(20%)表示。

静电纺丝法制备复合膜:将10 mL溶液注入注射器中,在纺丝电压为15 kV,流速为1 mL/h,接收距离为18 cm的条件下制备复合静电纺丝膜,再置于45 °C电热鼓风干燥箱中干燥6 h,得到不同质量分数TP的复合纺丝膜,分别用JD-PLA-TP(0%),JD-PLA-TP(5%),JD-PLA-TP(10%),JD-PLA-TP(15%),JD-PLA-TP(20%)表示。

1.2.2 形貌表征

用导电胶复合膜样品固定在电镜台上,进行喷金处理后,在场发射扫描电子显微镜上对复合膜形貌进行表征。

1.2.3 润湿性能测试

采用接触角测量仪对复合膜表面接触角进行测试,将薄膜裁剪为正方形(10 mm×10 mm),置于载玻片上,测试方法为停滴法,液体为蒸馏水,液滴进样量为4 μL,随机选取3个位置进行测试,结果取平均值。

1.2.4 溶胀性测试

溶胀率(SR)可以反映薄膜的溶胀性能。参照Liu等^[14]的方法进行测试,将薄膜裁剪为正方形样品,置于恒温鼓风干燥箱中以温度为60 °C的条件干燥24 h后取出,称量干燥后的质量,随后将样品浸没在含有30 mL蒸馏水的培养皿中,在温度为25 °C条件下静置24 h后取出,用吸水纸擦拭薄膜表面水分后,再次称量薄膜的质量,并按照式(1)计算。

$$SR = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为薄膜干燥后的质量(g); m_2 为薄膜吸水膨胀后的质量(g)。

1.2.5 水蒸气透过性测试

根据GB 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法 杯式法》测定复合膜的水蒸气透过性^[15],测试在温度为23 °C,相对湿度为90%的环境中进行,每组3个平行样,随机选取5个点测量薄膜厚度,水蒸气透过量(WVT)的计算见式(2),水蒸气透过系数(P_v)的计算式(3)。

$$WVT = \frac{24 \cdot \Delta m}{A \times t} \quad (2)$$

$$P_v = 1.157 \times 10^{-9} \times \frac{WVT \cdot d}{\Delta p} \quad (3)$$

式中: t 为时间(h); Δm 为水的增量(g); A 为膜的面积(m²); d 为膜的厚度(cm); Δp 为内外水蒸气压差(Pa)。

1.2.6 抗氧化性能测试

采用1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基清除能力来评价薄膜抗氧化性能,参照Peng等^[16]的方法进行抗氧化性能测试。将复合膜裁剪成50 mm×50 mm,浸入盛有50 mL蒸馏水的棕色广口瓶中,置于磁力搅拌器上搅拌,以蒸馏水为空白对照,取1 mL试样溶液加入4 mL DPPH甲醇溶液(75 μmol/L)中振荡混匀,避光静置60 min后,用紫外分光光度计测定517 nm处的吸光度。每组3个平行样,取平均值,计算见式(4)。

$$\text{DPPH自由基清除率} = \left(1 - \frac{A_{\text{实验}}}{A_{\text{对照}}}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: $A_{\text{实验}}$ 为实验组的吸光度(L/(g·cm)); $A_{\text{对照}}$ 为对照组的吸光度(L/(g·cm))。

1.2.7 释放规律研究

分别以水和体积分数为50%乙醇(乙醇与水体积比为1:1)作为水性和含酒精类的食品模拟液。参照陈晨伟^[17]的方法进行缓释试验,缓释试验采用浸泡法。首先分别配置水和体积分数为50%乙醇的食品模拟液50 mL置于棕色广口玻璃瓶,随后将2种复合薄膜样品裁剪成40 mm×40 mm,每组取10片薄膜样品加入50 mL食品模拟液中,置于电热鼓风干燥箱中以25 °C密封保存,间隔一定时间(2,3,6,24,48,120,240,480,720 h)从中移取0.5 mL模拟液,采用福林酚法^[28]测定其吸光度值,并补足待测液。每组测3个平行样,取平均值,经计算得到食品模拟物中茶多酚的累积释放百分比。

1.2.8 草莓保鲜实验

购买新鲜草莓,剔除病果,选取大小、成熟度相近的草莓。包装形式为薄膜直接包覆于草莓表面,实验组为LY-PLA/TP-20组和JD-PLA/TP-20组复合膜包装的草莓,在相同室温条件下进行实验,每3 d拍摄1组照片,通过感官评价和质量损失率来评价草莓

的保鲜度。

1.2.8.1 感官评价标准

对草莓保鲜效果的感官评价见表 1。

表 1 草莓感官评价标准

Tab.1 Sensory evaluation criteria for strawberry

等级	感官变化
A	风味良好，硬度为硬，无霉菌
B	风味轻度变味，硬度为稍软，霉菌 10%以上
C	风味中度变味，硬度为较软，霉菌 20%以上
D	风味完全变味，硬度为软，霉菌 50%以上

1.2.8.2 质量损失率计算

每 3 d 对 3 组草莓称量 1 次，每组测 5 次取平均值，草莓的质量损失率计算见式（5）。

草莓质量损失率 = $\frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\%$ (5)

式中： m_0 为草莓的初始质量（g）； t 为存储时间（d）； m_t 为储存时间 t 后的草莓质量（g）。

2 结果与分析

2.1 形貌分析

PLA/TP 流延膜与纺丝膜的 SEM 照片见图 1。纯 PLA 流延膜表面光滑平整，随着 TP 的加入，流延膜表面出现不同大小的微孔结构；不同 TP 质量分数的纺丝膜均有较好的纤维形态，纤维表面光滑且均匀，说明 PLA/TP 有良好的可纺性；同时，由于纤维随机排布，层层堆叠，使得纺丝膜在空间排布上存在大量纳米孔隙。

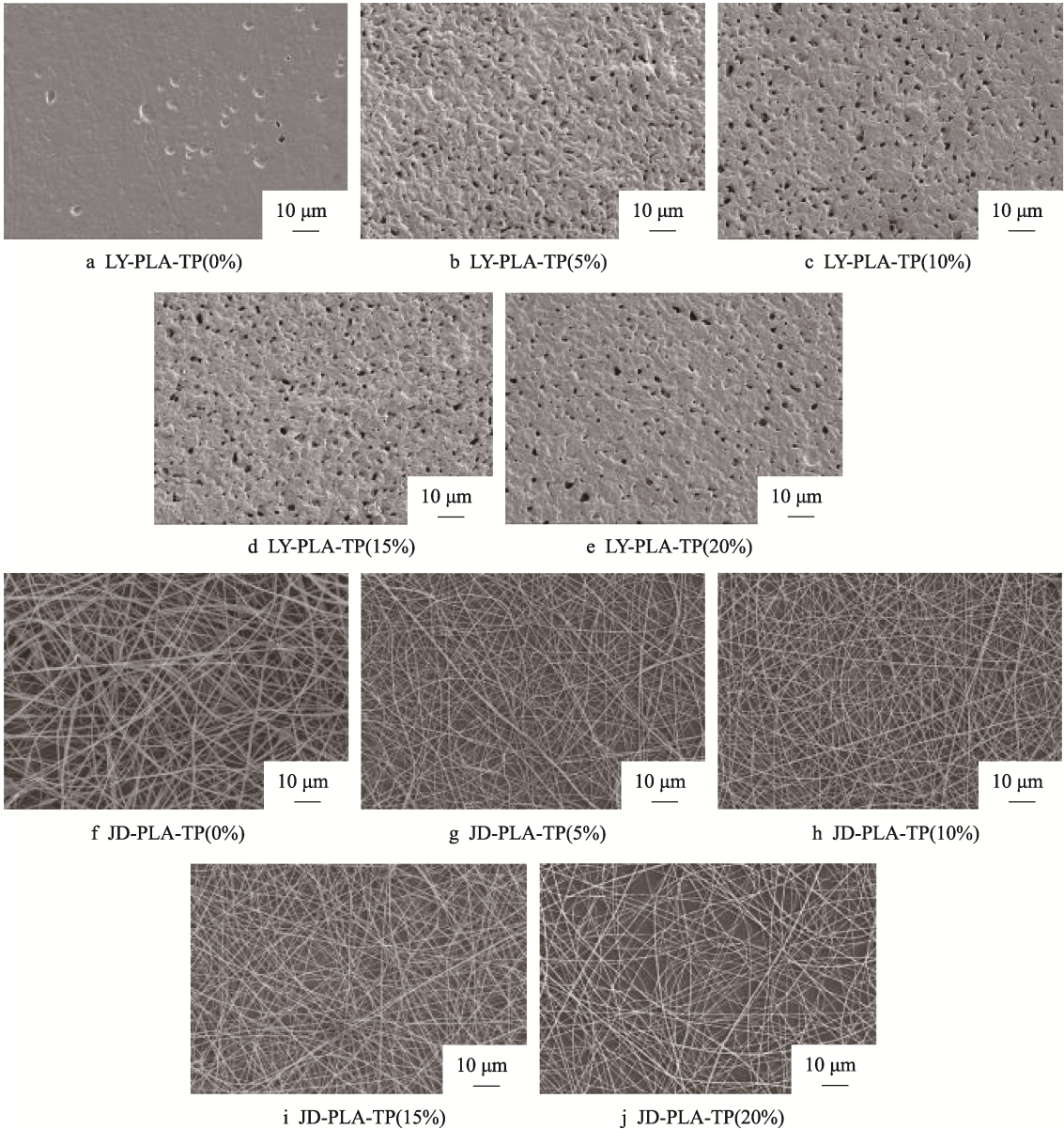


图 1 PLA/TP 流延膜与静电纺丝膜的 SEM 图
Fig.1 SEM images of PLA/TP casting and electrospinning films

2.2 润湿性能分析

接触角是反映薄膜表面润湿性能的重要指标。有报道证实,薄膜亲水性有助于缩短降解周期。接触角是衡量液体在固体表面润湿性能的参数,其数值大小取决于固体表面特性。随着 TP 质量分数增加,PLA/TP 流延膜与静电纺丝膜的静态接触角,均呈现液滴距薄膜表面距离减小、接触面宽度增大的现象,且静电纺丝膜的液滴高度明显高于流延膜,见图 2。

具体的接触角值见表 2,流延法和静电纺丝法制备的纯 PLA 薄膜的接触角分别为 $62.70^{\circ}\pm 3.09^{\circ}$ 和 $124.39^{\circ}\pm 1.69^{\circ}$,随着 TP 质量分数的增加,接触角显著变小,当 TP 质量分数为 20%时,复合膜接触角分别减小至 $44.08^{\circ}\pm 2.24^{\circ}$ 和 $112.90^{\circ}\pm 2.42^{\circ}$ 。TP 的加入,使得复合膜极性基团增加,极性增强,润湿性能得到改善。而静电纺丝方法制备的复合膜因其大量的纳米孔隙结构导致表面粗糙度较高,进而表现出疏水性。

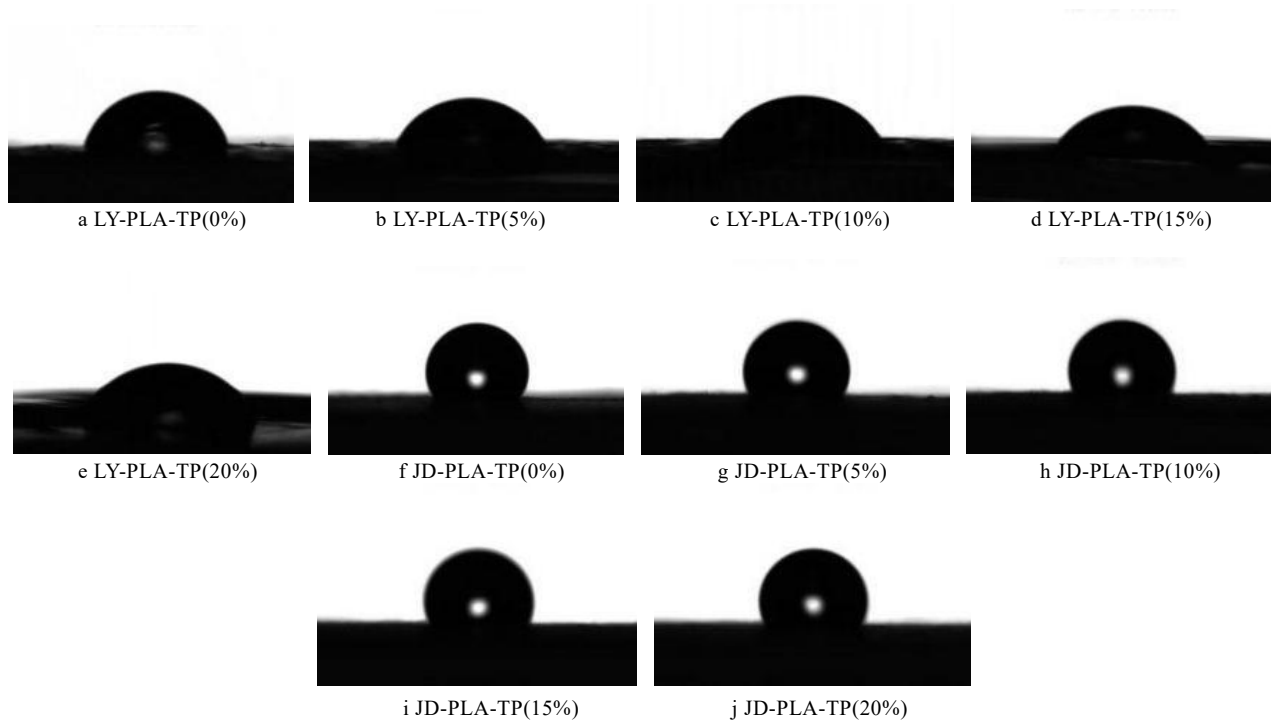


图 2 PLA/TP 流延膜与 PLA/TP 纺丝膜的静态接触角

Fig.2 Static contact angle of PLA/TP films prepared by tape casting or electrospinning

表 2 PLA/TP 流延膜与静电纺丝膜的性能

Tab.2 Performances of PLA/TP films prepared by tape casting or electrospinning

样品	接触角/(°)	溶胀率/%	厚度/mm	水蒸气透过量/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	水蒸气透过系数 ($\times 10^{-12}$)/($\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
LY-PLA-TP(0%)	$62.70\pm 3.09^{\text{d}}$	$6.96\pm 1.23^{\text{h}}$	$0.38\pm 0.07^{\text{b}}$	$139.07\pm 11.32^{\text{c}}$	$1.93\pm 0.12^{\text{e}}$
LY-PLA-TP(5%)	$58.86\pm 1.38^{\text{d}}$	$8.39\pm 0.96^{\text{g}}$	$0.45\pm 0.02^{\text{a}}$	$224.69\pm 6.32^{\text{d}}$	$3.69\pm 0.65^{\text{d}}$
LY-PLA-TP(10%)	$56.66\pm 1.37^{\text{d}}$	$10.29\pm 0.36^{\text{f}}$	$0.43\pm 0.11^{\text{a}}$	$288.35\pm 5.25^{\text{c}}$	$4.53\pm 1.85^{\text{c}}$
LY-PLA-TP(15%)	$52.02\pm 4.33^{\text{e}}$	$11.96\pm 1.02^{\text{f}}$	$0.42\pm 0.09^{\text{a}}$	$316.85\pm 14.23^{\text{b}}$	$4.86\pm 1.31^{\text{b}}$
LY-PLA-TP(20%)	$44.08\pm 2.24^{\text{f}}$	$13.36\pm 0.56^{\text{e}}$	$0.39\pm 0.12^{\text{b}}$	$396.93\pm 16.36^{\text{a}}$	$5.66\pm 2.32^{\text{a}}$
JD-PLA-TP(0%)	$124.39\pm 1.69^{\text{a}}$	$7.19\pm 1.01^{\text{h}}$	$0.28\pm 0.04^{\text{c}}$	$79.48\pm 6.84^{\text{h}}$	$0.81\pm 0.25^{\text{i}}$
JD-PLA-TP(5%)	$120.72\pm 2.86^{\text{b}}$	$242.75\pm 5.63^{\text{d}}$	$0.25\pm 0.02^{\text{c}}$	$101.35\pm 5.14^{\text{g}}$	$0.93\pm 0.16^{\text{h}}$
JD-PLA-TP(10%)	$115.95\pm 0.44^{\text{c}}$	$256.28\pm 8.52^{\text{c}}$	$0.26\pm 0.11^{\text{c}}$	$102.11\pm 4.36^{\text{g}}$	$0.97\pm 0.12^{\text{h}}$
JD-PLA-TP(15%)	$114.68\pm 0.50^{\text{c}}$	$294.69\pm 13.25^{\text{b}}$	$0.30\pm 0.02^{\text{c}}$	$100.29\pm 9.78^{\text{g}}$	$1.10\pm 0.06^{\text{g}}$
JD-PLA-TP(20%)	$112.90\pm 2.42^{\text{c}}$	$347.63\pm 5.36^{\text{a}}$	$0.29\pm 0.05^{\text{c}}$	$128.66\pm 12.20^{\text{f}}$	$1.36\pm 0.09^{\text{f}}$

注: a—i 表示同列的平均值显著性差异, $P<0.05$

2.3 溶胀性能分析

溶胀率是衡量包装材料稳定性和质量变化的重要参数^[18]。流延法和静电纺丝法制备的纯 PLA 膜溶胀率分别为 $(6.96 \pm 1.23)\%$ 和 $(7.19 \pm 1.01)\%$ ，由于 PLA 本身含有大量疏水酯基导致纯 PLA 膜有极低的溶胀率，见表 2。添加 TP 后，复合流延膜仍然呈现出较低的溶胀率，而复合静电纺丝膜表现出较高的溶胀率。这是由于 TP 的亲水性在一定程度上提高了复合膜的溶胀率，但流延膜结构致密，提高程度有限；而纺丝膜的纳米微孔吸附大量水分子，使薄膜的溶胀性能大幅提高。

2.4 水蒸气透过性分析

薄膜的水蒸气渗透性是延长保鲜期的重要指标^[19]，果蔬包装需要薄膜具有较高的水蒸气透过性。如表 2 所示，流延法和静电纺丝法制备的纯 PLA 膜的 WVT 分别为 $(139.07 \pm 11.32) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $(79.48 \pm 6.84) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，随着 TP 的添加，两者的 WVT 和 P_v 均有不同程度的提高，且流延膜增幅较大，在 TP 质量分数为 20% 时，流延膜 WVT 达到 $(396.93 \pm 16.36) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ， P_v 为 $(5.66 \pm 2.32 \times 10^{-12}) \text{g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，这是由于其具有良好的润湿性能以及 TP 亲水基团的增加促进了水蒸气的渗透作用，使得流延膜呈现出高于纺丝膜的水蒸气透过性。

2.5 抗氧化性能分析

DPPH 自由基清除能力评价是测定物质抗氧化能力的标准方法之一^[20]。由图 3 可知，由于 PLA 不具备抗氧化性能，故 DPPH 自由基清除率为 0%，未在图中体现。随着 TP 质量分数增加，2 种复合膜的 DPPH 自由基清除率均不断提高，TP 质量分数由 5% 增大至 20% 的过程中，流延膜由 $(80.6 \pm 1.3)\%$ 增加至

$(89.8 \pm 1.4)\%$ ，纺丝膜由 $(92.45 \pm 1.24)\%$ 增加至 $(97.26 \pm 1.25)\%$ 。相同质量分数下纺丝膜的抗氧化性能优于流延膜，这是由于静电纺丝膜呈现出高溶胀性，当薄膜浸泡在水中时，薄膜迅速溶胀，从而使得薄膜在测试周期内释放出较多的 TP，起到清除 DPPH 自由基的作用，且随 TP 含量增多，浓度梯度增大，TP 释出量逐渐增大，因此 DPPH 自由基清除率有上升的趋势。

2.6 复合膜中茶多酚的释放行为分析

PLA/TP 流延膜累积释放百分比见图 4a—b。流延膜在水中和体积分数为 50% 乙醇中的释放趋势基本相似，初期以较大释放速率累积增长，一段时间后，释放速度减缓，累积释放率随时间增大而增大；随着 TP 质量分数增大，释放速度也随之加快，这是由于 TP 具有亲水性极易溶于水，随着薄膜溶胀，会逐渐扩散到介质中，且薄膜表面浓度和介质浓度之间的 TP 浓度梯度增大，也会加速 TP 释放。流延膜中 TP 向不同食品模拟液释放 720 h 后，累积释放百分比仅为 50%~85%，这是由于其溶胀率较低导致薄膜浸泡后变松质的周期略长，故 TP 在较长时间持续释放，促使流延膜表现出优异的缓释性能。PLA/TP 纺丝膜累积释放百分比见图 4a—b，释放规律与流延膜相似，纺丝膜中 TP 在 240 h 累积释放百分比为 75%~95%，这是由于 PLA/TP 纺丝膜的溶胀率较高，纺丝膜于食品模拟液中浸泡后快速膨胀，促使 TP 较快释放。

2.7 草莓保鲜实验分析

PLA/TP 流延膜与纺丝膜对草莓保鲜包装的感官变化和腐败过程见表 4—5，流延膜保鲜效果明显优于纺丝膜，前者在 21 d 时草莓开始出现轻微腐败迹象，在第 21 天降为 B 级；纺丝膜在第 12 天时草莓颜

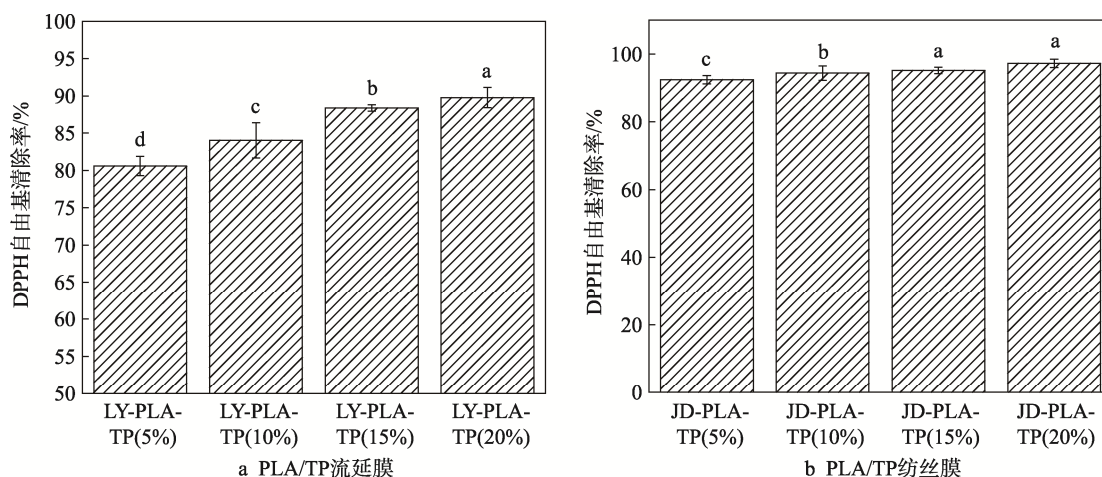


图 3 PLA/TP 流延膜与纺丝膜的 DPPH 自由基清除率

Fig.3 DPPH free radical scavenging rate of PLA/TP films prepared by tape casting or electrospinning

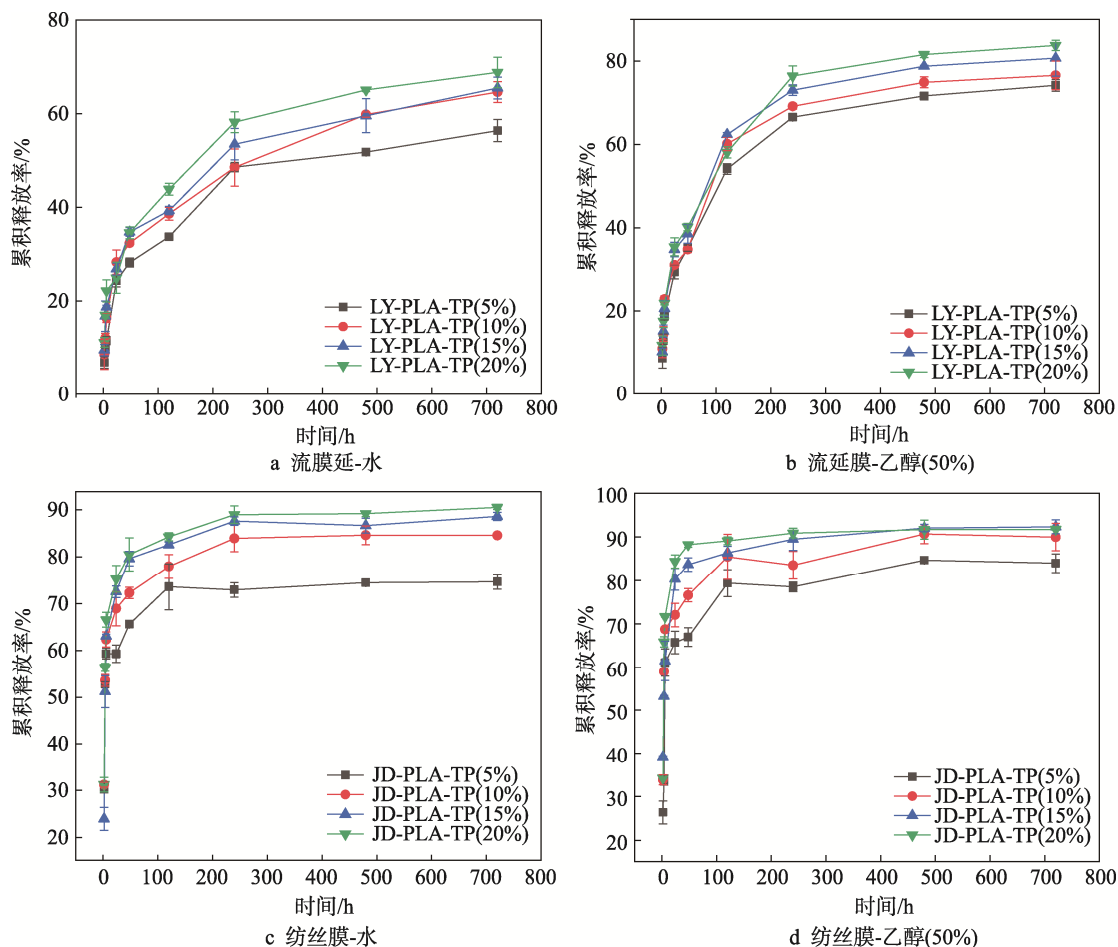


图 4 PLA/TP 流延膜和纺丝膜中 TP 在不同食品模拟液中的累积释放率

Fig.4 Cumulative release ratio of TP from PLA/TP films prepared by tape casting or electrospinning in different food simulators

表 4 PLA/TP 流延膜与纺丝膜包装下草莓的感官评价

Tab.4 Sensory evaluation of strawberry packed by PLA/TP casting or electrospinning films

测试周期/d	LY-PLA-TP(20%)	JD-PLA-TP(20%)
0	A	A
3	A	A
6	A	A
9	A	A
12	A	B
15	A	C
18	A	D
21	B	D

色变为深红且出现少量霉点, 感官评价降为 B 级。这是由于草莓本身含有丰富的水分, 随着呼吸作用和蒸腾作用, 释放水分至包装膜表面, 形成水滴滋生细菌, 而流延膜具备良好的润湿性能和较高的水蒸气透过率, 可以减少水滴的聚集, 使其在草莓保鲜应用中表现更加优异。

草莓的质量损失率是评价草莓营养价值的一项

重要指标^[21], PLA/TP 流延膜与 PLA/TP 纺丝膜包装下草莓的质量损失率见图 5。纺丝膜包装下, 草莓在第 21 天草莓质量损失率达到 10.68%。流延膜因其具有适合于果蔬包装的优异性能, 且结构致密促进活性物质 TP 持久缓慢释放, 使得草莓在长达 21 d 的储存周期内, 质量损失率仅为 7.14%, 对草莓有优异的保鲜性能, 该结果与感官评价结果一致。

表 5 不同储存期间下 PLA/TP 流延膜与纺丝膜包装的草莓照片
Tab.5 Images of strawberry packaged by PLA/TP casting or electrospinning films during different storage periods

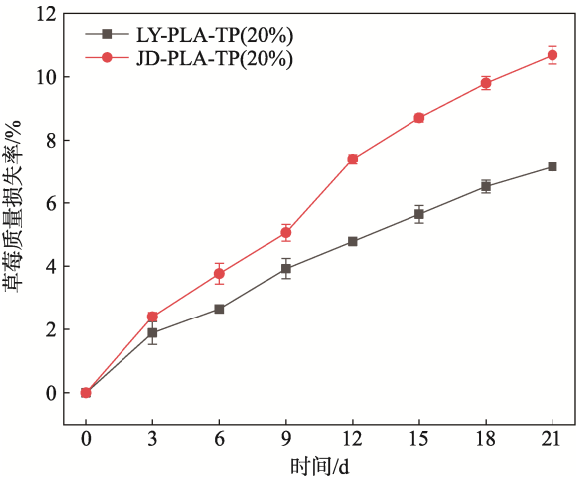
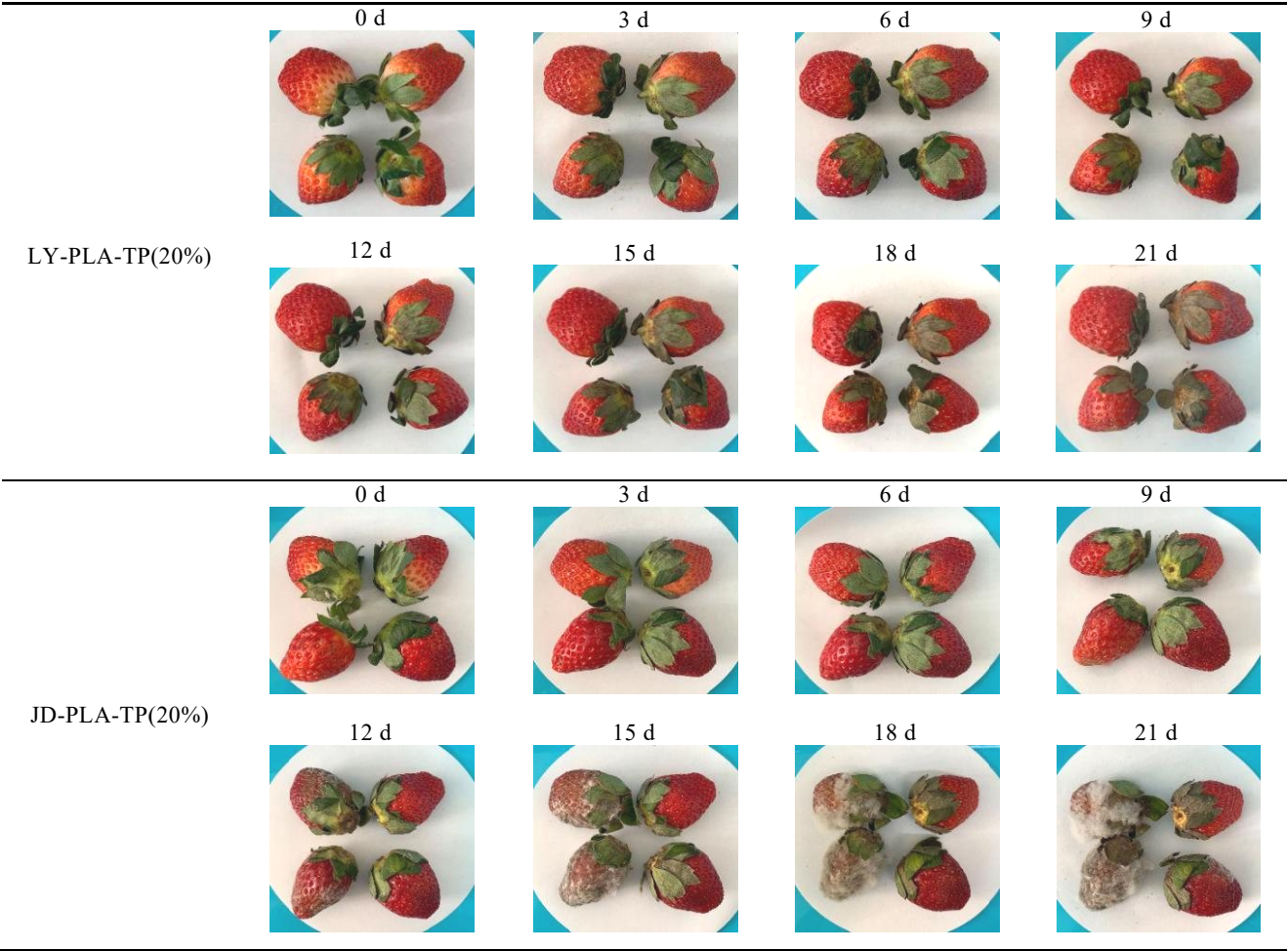


图 5 PLA/TP 流延膜与纺丝膜包装下草莓的质量损失率
Fig.5 Weight loss rate of strawberries packed by PLA/TP tape casting or electrospinning films

3 结语

文中分别采用流延法和静电纺丝法制备了不同质量分数 TP 的 PLA/TP 薄膜，并对复合膜相关性能

进行研究。在相同组分条件下，PLA/TP 流延膜呈现亲水性，静电纺丝膜呈现疏水性和明显高于流延膜的溶胀性，并且均有较强的抗氧化性能。此外，对释放规律进行研究发现，流延膜结构致密，使得活性物质的持续释放周期显著增长，加之良好的润湿性能与较高的水蒸气透过性，使得流延膜呈现出优于静电纺丝膜的草莓保鲜效果。

参考文献：

[1] QIAN Y, BIAN L, WANG K, et al. Preparation and Characterization of Curdlan/Nanocellulose Blended Film and Its Application to Chilled Meat Preservation[J]. Chemosphere, 2021(266): 128948.

[2] MARTINS G, GOGOLA J L, BUDNI L H, et al. 3D-Printed Electrode as a New Platform for Electrochemical Immunosensors for Virus Detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2021(1147): 30—37.

[3] BENDOUROU F E, SURESH G, LAADILA M A, et al. Feasibility of the Use of Different Types of Enzymatically Treated Cellulosic Fibres for Polylactic Acid (PLA) Recycling[J]. Waste Management, 2021(121):

- 237—247.
- [4] HAN Y, JIA B, LIAN M, et al. High-Precision, Gelatin-Based, Hybrid, Bilayer Scaffolds Using Melt Electro-Writing to Repair Cartilage Injury [J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(7): 2173—2186.
 - [5] ZHANG L, HUANG C, XU Y, et al. Synthesis and Characterization of Antibacterial Polylactic Acid Film Incorporated with Cinnamaldehyde Inclusions for Fruit Packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020(164): 4547—4555.
 - [6] CERRO D, BUSTOS G, VILLEGAS C, et al. Effect of Supercritical Incorporation of Cinnamaldehyde on Physical-Chemical Properties, Disintegration and Toxicity Studies of PLA/Lignin Nanocomposites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021(167): 255—266.
 - [7] YAN Z, ZHONG Y, DUAN Y, et al. Antioxidant Mechanism of Tea Polyphenols and Its Impact on Health Benefits[J]. *Animal Nutrition*, 2020, 6(2): 115—123.
 - [8] SHAO P, NIU B, CHEN H, et al. Fabrication and Characterization of Tea Polyphenols Loaded Pullulan-CMC Electrospun Nanofiber for Fruit Preservation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018(107): 1908—1914.
 - [9] 张雨晴, 王玺傲, 王兴, 等. 木质素基超疏水涂层的制备与表征[J]. *中国造纸学报*, 2019, 34(3): 18—23.
ZHANG Yu-qing, WANG Xi-ao, WANG Xing, et al. Preparation and Characterization of Lignin-Based Superhydrophobic Coatings[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2019, 34(3): 18—23.
 - [10] 宗琳, 陈晨伟, 陈智杰, 等. 淀粉/聚乙烯醇活性包装薄膜及其在食品包装应用中的研究进展[J]. *中国塑料*, 2020, 34(8): 101—112.
ZONG Lin, CHEN Chen-wei, CHEN Zhi-jie, et al. Research Progress in Starch/Poly (vinyl alcohol) Active Packaging Film and Its Application in Food Packaging[J]. *China Plastics*, 2020, 34(8): 101—112.
 - [11] KESHK S M A S, EL-ZAHHAR A A, ABU HAIJA M, et al. Synthesis of a Magnetic Nanoparticles/Dialdehyde Starch-Based Composite Film for Food Packaging[J]. *Starch-Starke*, 2019, 71(1/2): 1800035.
 - [12] PAPADOPOULOU E L, PAUL U C, THI NGA T, et al. Sustainable Active Food Packaging from Poly(Lactic Acid) and Cocoa Bean Shells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(34): 31317—31327.
 - [13] 马新秀, 胡文忠, 冯可, 等. 多糖类可食性膜在鲜切果蔬包装中的应用[J]. *包装工程*, 2017, 38(17): 43—47.
MA Xin-xiu, HU Wen-zhong, FENG Ke, et al. Application of Polysaccharide Edible Films in the Packaging of Fresh-Cut Fruits and Vegetables[J]. *Packaging engineering*, 2017, 38(17): 43—47.
 - [14] LIU G C, SONG Y, WANG J M, et al. Effects of Nanoclay Type on the Physical and Antimicrobial Properties of PVOH-Based Nanocomposite Films[J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2014, 57(2): 562—568.
 - [15] 尹忠琳, 陈桂芸, 曲亮璠, 等. 抗菌性无定型纳米二氧化钛/聚乳酸膜的制备及表征[J]. *食品科学*, 2019, 40(8): 8—14.
YIN Zhong-lin, CHEN Gui-yun, QU Liang-fan, et al. Preparation and Properties of Antibacterial Amorphous Titanium Dioxide-Polylactic Acid Composite Films[J]. *Food Science*, 2019, 40(8): 8—14.
 - [16] PENG Yong, WU Yan, LI Yun-fei. Development of Tea Extracts and Chitosan Composite Films for Active Packaging Materials[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013(59): 282—289.
 - [17] 陈晨伟. 基于多层复合控释技术的 PP/PVA/PP 活性包装复合薄膜制备分析及其应用研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018: 68—69.
CHEN Chen-wei. Study on the Preparation and Application of PP/PVA/PP Active Packaging Film based on Multilayer Controlled Release Technology[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018: 68—69.
 - [18] LIU Fei, AVENA B R J, CHIOU B S, et al. Controlled-Release of Tea Polyphenol from Gelatin Films Incorporated with Different Ratios of Free/Nanoencapsulated Tea Polyphenols into Fatty Food Simulants[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017(62): 212—221.
 - [19] 张靳, 道日娜, 王莉梅, 等. 聚乙二醇/聚乳酸共聚物的拓扑结构对聚乳酸水蒸气透过性的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(6): 31—38.
ZHANG Jin, DAO Ri-na, WANG Li-mei, et al. Effect of Topological Structure of Poly(Ethylene Glycol)/Poly(L-Lactic Acid) Copolymer on Mechanical Properties, Thermal Properties and Water Vapor Transmission of Poly(L-lactic Acid)[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(6): 31—38.
 - [20] ABDOLLAHI M, REZAEI M, FARZI G. A Novel Active Bionanocomposite Film Incorporating Rosemary Essential Oil and Nanoclay into Chitosan[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 111(2): 343—350.
 - [21] K TENIOUDAKI A, O'DONNELL C P, NUNES M C. Modelling the Biochemical and Sensory Changes of Strawberries During Storage under Diverse Relative Humidity Conditions[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019(154): 148—158.