

## 农产品保鲜与食品包装

## 高柔性聚乳酸薄膜的制备及对口蘑的保鲜效果

郑燕, 胡健, 云雪艳, 董同力嘎\*

(内蒙古农业大学 食品科学与工程学院, 呼和浩特 010018)

**摘要:** **目的** 为了改善聚 L-乳酸 (PLLA) 的柔韧性和气体选择透过性, 将聚富马酸二元醇酯 (PNF) 作为柔性链段以熔融共聚方式引入 PLLA 中对其进行改性。**方法** 以 PLLA 为主体, 加入 PNF, 并改变其中二元醇链段长度制备一系列聚乳酸-共富马酸二元醇酯 (PLNF) 共聚物, 随后将其制备成薄膜, 测试其力学性能、气体透过性能和水蒸气透过性, 并对口蘑进行贮藏试验。**结果** PNF 的加入使 PLLA 的力学性能、气体选择透过性及透湿性均得到改善, 且断裂伸长率是随着二元醇链段的增加而逐渐增大。与 PLLA 相比, 聚乳酸-共富马酸癸二醇酯 (PLDF) 的断裂伸长率可达 346.4%, 聚乳酸-共富马酸丁二醇酯 (PLBF) 的  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  选择透过比从 3.0 升高到 4.4, 且在口蘑贮藏期间可维持其形态, 呈现较好的感官品质, 在 15 d 内仍具食用价值。**结论** PNF 的引入有效改善了 PLLA 的性能, 延长了口蘑的货架期, 为 PLLA 薄膜进一步用于生鲜果蔬包装提供了参考。

**关键词:** 聚乳酸; 富马酸二元醇酯; 口蘑; 保鲜

中图分类号: TB484 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)11-0080-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.11.009

## Preparation of Highly Flexible Poly (Lactic Acid) Films on the Storage Quality of Portobello *Tricholoma Mongolicum Imai*.

ZHENG Yan, HU Jian, YUN Xueyan, DONG Tungalag\*

(College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

**ABSTRACT:** The work aims to introduce poly (N-diol fumarate) (PNF) into PLLA as a flexible chain segment by melt copolymerization to complete the modification, so as to improve the flexibility and gas selective permeability of PLLA. A series of poly (L-lactic acid-diol fumaric) (PLNF) copolymers were prepared with PLLA as the main component by adding PNF and changing the length of the diol chain segments therein, which were subsequently prepared into films, tested for mechanical properties, gas permeability, and water vapor permeability, and subject to storage tests on portobello *Tricholoma mongolicum Imai*. The mechanical properties, gas selective permeability, and moisture permeability of PLLA were improved by the addition of PNF. Compared with PLLA, the elongation at break of poly (L-lactic acid-decanediol fumaric) (PLDF) could reach 346.4%, the selective permeability ratio of  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  of poly (L-lactic acid-butyrate fumaric) (PLBF) increased from 3.0 to 4.4. During the whole storage process, the *Tricholoma mongolicum Imai*. could maintain morphology, present better sensory quality, and still have edible value within 15 d. The addition of PNF effectively improves the properties of PLLA and increases the shelf life of *Tricholoma mongolicum Imai*., which provides a reference

收稿日期: 2024-03-07

基金项目: 内蒙古自治区青年科技人才发展项目 (创新团队) (NMGIRT2310); 内蒙古自治区科技计划项目 (2021GG0337); 国家自然科学基金 (21965026)

\*通信作者

for the further use of PLLA films for fresh fruit and vegetable packaging.

**KEY WORDS:** poly (L-lactic acid); poly (N-diol fumarate); *Tricholoma mongolicum Imai.*; preservation

在可持续发展的战略布局下,随着“限塑令”的实施和人们对食品质量的高度重视,研究和开发无污染、可工业化生产的生物基绿色包装材料已成为食品包材研发的主要趋势<sup>[1-2]</sup>。作为一种可生物降解的新型环保材料,聚(L-乳酸)(PLLA)具有良好的生物相容性和易加工特性,因而在替代传统石油基聚合物方面拥有巨大的潜力<sup>[3-6]</sup>。

然而,PLLA 作为包装材料时,拉伸强度较高,延展性较差,PLLA 的断裂伸长率通常介于 2%~15%,气体透过性中等,它的 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 仅为 3.0,在果蔬贮藏期间,无法为其提供足够的气体阻隔性和透过性能<sup>[7-8]</sup>;现在丙交酯开环聚合是生产 PLLA 的主要方式,与传统塑料相比价格高昂,限制了其推广<sup>[9]</sup>。因此,为进一步提高 PLLA 材料的包装和实际应用,对其进行改性显得至关重要。在前期工作中,通过引入气体选择性聚乙二醇(PEG)作为中间嵌段制备了一系列聚(L-乳酸)-聚(乙二醇)-聚(L-乳酸)(PLLA-PEG-PLLA)三嵌段共聚物薄膜,实现约 17.3 的最高 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 选择渗透比,同时薄膜的最高断裂伸长率可达 600%<sup>[10]</sup>,然而,在较低温度下,膜对 O<sub>2</sub> 的渗透性能有所降低。Hu 等<sup>[11]</sup>研究的  $\epsilon$ -己内酯和 L-丙交酯共聚合成的三臂聚(L-丙交酯-g- $\epsilon$ -己内酯,PLGC)制备成薄膜后的拉伸测试结果显示,其断裂伸长率是 PLLA 的 40.8 倍,有效改善了 PLLA 韧性差的缺陷,但是这种以丙交酯共聚的方式生产成本又有所提高。

聚富马酸丁二酯(PBF)作为生物基脂肪族聚酯的一种,结构类似于聚丁二酸丁二醇酯(PBS),以富马酸(FA)与 1,4-丁二醇(BDO)作为单体,利用共聚方式制成。不同的是,PBF 其单体富马酸含有反式 C=C 不饱和双键,结构稳定<sup>[12-14]</sup>,如果将其引入到 PLLA 主链中,可赋予 PLLA 分子链更高的刚性及尺寸稳定性。现阶段对 PBF 的研究主要集中在其结构、结晶性能和力学性能<sup>[2,15]</sup>。对改变其中二元醇链段长度得到 PNF 共聚物,并利用共聚方式将其引入到 PLLA 主链中来改善 PLLA 性能的研究少有报道。因此,设想将 PNF 共聚物引入 PLLA 主链中,并通过改变二元醇链段长度来调控其力学和气体透过性能。

本文以改善 PLLA 力学和气体选择透过性为目的,通过熔融缩聚法将 PBF 柔性链段以及通过改变其中二元醇链段长度得到的系列富马酸二元醇酯(PNF)分别引入到 PLLA 主链中,最终得到聚乳酸-共富马酸二元醇酯(PLNF)共聚物,随后将其制备成薄膜。探究 PNF 对 PLLA 薄膜的力学和气体透过性的影响,并以口蘑为包装对象,进而探究低温贮藏

条件下 PLNF 共聚薄膜对口蘑的保鲜效果。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

主要材料:L-乳酸,纯度 $\geq 90.0\%$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;富马酸(FA),纯度 $\geq 99.0\%$ ,购自美国西格玛-奥德里奇公司;1,10-癸二醇(DDO),1,8-辛二醇(ODO)和 1,4-丁二醇(BDO),纯度 $\geq 99.0\%$ ,统一购自中国上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯仿,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:核磁共振氢谱仪,400 MHz Advance 2B,德国 Bruker;VAC-V2 压差法透气仪,济南兰光机电技术有限公司;智能电子拉力试验机,XLW-EC,济南蓝光机电技术有限公司;Permatran-w3/61 透湿仪,美国膜康公司;DBF-900 热封机,温州市鼎力包装机械制造有限公司;SC-30 冷柜,海尔集团有限公司;CR-20 手持色差仪,日本柯尼卡美能达公司。

### 1.2 共聚物及薄膜的制备与性能表征

#### 1.2.1 低聚乳酸(OLA)的制备

称取 700 g L-乳酸到配备有搅拌器和冷凝回流装置的反应釜中,组装仪器并测试气密性,真空反应体系下,在 110 °C、40 kPa 下反应 1 h 随后升温至 150 °C,将压力降至 13 kPa 反应 2 h,再于 4 kPa 下反应 4 h 制备出 OLA。

#### 1.2.2 聚富马酸二元醇酯(PBF、POF、PDF)的制备

二元醇分别与富马酸按照物质的量之比为 1:1 的分别添加到 3 个 250 mL 的三口烧瓶中,对装置进行密封并测试密封性,待气密性达标后进行氮气置换,随后将反应温度升至 150 °C 并计时 2 h,再经过 4 h 抽真空脱水最终得到 PBF、POF、PDF 预聚物。

#### 1.2.3 PLBF、PLOF、PLDF 共聚物的制备

将 1.2.1 节中的反应釜恢复至常压,依次加入预聚物、质量比为 0.5%的 SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 与 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S·H<sub>2</sub>O (质量比为 1:1),升温至 180 °C,继续反应 24 h,反应结束后所得产物即为 PLBF、PLOF、PLDF 共聚物。取部分产物溶于氯仿,随后用无水乙醇进行纯化、室温干燥备用。

#### 1.2.4 PLBF、PLOF、PLDF 共聚物薄膜的制备

利用溶剂浇铸法制膜。取 0.9 g 聚合物溶于置有

50 mL 的氯仿中,并置于磁力搅拌器上搅拌,待充分溶解后,将溶液倒入玻璃板中(水平放置),室温干燥后揭下薄膜,在真空干燥箱中保存备用来测试性能指标。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 核磁共振氢谱测定 ( $^1\text{H NMR}$ )

采用德国公司的核磁共振氢谱仪进行  $^1\text{H NMR}$  分析,在室温下以氘代氯仿为溶剂、四甲基硅烷为化学位移进行测试。

#### 1.3.2 力学性能测试

使用智能电子拉伸机(XLW(EC)Labthink有限公司,中国济南),且采用 GB/T 528—2009 来测定聚合物薄膜的力学性能。将光滑无破损的待测薄膜样品制成有效长度为 28 mm×5 mm 的条带,并在室温下以 10 mm/min 的测试速度进行测试,每个样品有 10 个平行样品。测试结果屈服强度及断裂伸长率可直接获得,弹性模量可根据拉升曲线计算得出。

#### 1.3.3 气体阻隔性能测试

使用 VAC-V2 型压差法透气仪,且根据 GB/T 1038—2000 将薄膜分别进行  $\text{O}_2$  与  $\text{CO}_2$  透过性能测定,每组测定 3 个平行样,结果取测定平均值,并计算透过系数比。

#### 1.3.4 水蒸气透过性能测试

采用 PEermatran-w3/61 型透湿,以 GB/T 26253—2010 作为测试标准,对待测薄膜进行水蒸气透过性能测定,每组 3 个平行样,取平均值作为最终结果。

### 1.4 口蘑的采后包装处理

将自制的 PLLA、PLNF 薄膜以及购买的 PE 薄膜(17 cm×19 cm),热封制袋备用。将新鲜预冷后的口蘑装入到包装袋内,每个包装袋口蘑的质量为(90±5)g,将包装好的口蘑平铺放置于温度为 4 °C、相对湿度为 65%的立式冷藏柜中。以无任何保护措施的口蘑作为 CK 组,每隔 3 d 进行测试。

### 1.5 贮藏期间包装袋内气氛测定

采用顶空气体分析仪测试贮藏期间包装袋内

$\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  含量。

### 1.6 感官评分的变化

10 名经过专业培训的学生根据表 1 对贮藏期间口蘑感官变化进行评价。

### 1.7 色差以及褐变指数测定

在贮藏期间,使用色差仪对口蘑进行色差测试,褐变指数根据文献中公式计算<sup>[16]</sup>。

### 1.8 质量损失率测定

口蘑贮藏期间的质量损失率根据失重法测得并计算。

### 1.9 数据处理与分析

实验数据的汇总及作图分别用 Office Excel 和 Origin 2019 完成,差异显著性分析由 SPSS 26.0 完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 核磁结果分析

利用  $^1\text{H-NMR}$  来表征共聚物的化学结构和共聚单体单元的组成。如图 1 所示, g( $\delta=5.15$ )和 h( $\delta=1.57$ )处的共振峰归属于 PLLA 的次甲(—CH—)和甲基(— $\text{CH}_3$ —)质子共振峰;在引入富马酸与二元醇之后,在 a( $\delta=6.85\sim 6.96$ )位置的峰为聚富马酸二元醇酯中 FA 反式碳碳双键的次甲基(—CH—)质子共振峰;a 处的峰为多重峰,这可能是因为它处于链端,也可能是因为它在共聚物中所占比重较小,所得 PNF 的分子量较低且分布较宽,且是以无规形式分布在主链中,因此而导致多重共振峰的出现<sup>[17]</sup>。在  $\delta=4.05\sim 4.25$  (b, —O— $\text{CH}_2$ —)、 $\delta=1.76\sim 1.81$  (c, — $\text{CH}_2$ —)和  $\delta=1.23\sim 1.51$  (d, e, f, — $\text{CH}_2$ —)处的质子共振峰证明了二元醇的存在,且都达到了预期的化学位移值,也表明 PLNF 共聚物的成功聚合。但是值得注意的是,核磁谱图上没有观察到马来酸(MA)顺式碳碳双键的质子共振峰(6.22 处),这意味着在聚合过程中,富马酸的反式 C=C 没有发生异构化反应,也就没有生成马来酸的顺式 C=C<sup>[18]</sup>,这对获得的聚合物具有较高相对分子质量有积极作用。

表 1 口蘑贮藏期间感官评分标准

Tab1. Sensory evaluation scoring criteria of *Tricholoma mongolicum Imai.* during storage

外观	接受程度	气味	质地	评分
菌盖白亮	80%~<100%接受	味道正常	饱满有弹性	8~<10
稍微变暗	60%~<80%接受	稍有异味	略有弹性	6~<8
微小褐变	40%~<60%接受	有微酸味	没弹性且微黏	4~<6
褐变明显	20%~<40%接受	有霉腐味	略黏,开始腐烂	2~<4
严重褐变	0~<20%不能接受	异味严重	严重腐烂	0~<2

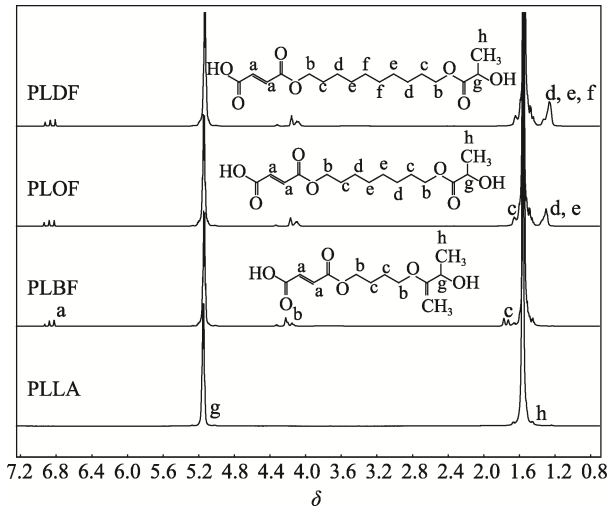


图 1 PLLA、PLBF、PLOF 和 PLDF 的 <sup>1</sup>H-NMR 图谱  
Fig.1 <sup>1</sup>H NMR Spectra of PLLA, PLBF, PLOF and PLDF copolymers

## 2.2 拉伸性能分析

图 2 是 PLLA、PLBF、PLOF 和 PLDF 薄膜的应力-应变曲线图, 相关的力学性能值见表 2。纯 PLLA 薄膜的屈服强度为 49.1 MPa, 断裂伸长率仅为 18.3%, 在较低的应变下直接发生断裂, 延展性较差, 是典型的脆性材料, 弹性模量高达 1 653.0 MPa, 表现出较强的刚性, 这也意味着其抵抗形变能力较弱。随着富马酸和二元醇的引入, 薄膜在拉伸出现先进入屈服阶段发生弹塑性形变后最终获得较高的断裂应变。PLBF、PLOF、PLDF 薄膜的断裂方式均属于韧性断裂, 均具有优于 PLLA 的柔韧性。随着加入富马酸和二元醇, 薄膜的断裂伸长率显著提高至 250.2%~346.4%。其中 PLBF 的断裂伸长率提高为 250.2%, 是 PLLA 的 13 倍多, 弹性模量降低至 632.4 MPa, 改善了 PLLA 薄膜脆性大且缺乏柔性的缺点。PLDF 的屈服强度和弹性模量分别为 15.8、409.9 MPa, 断裂伸长率为 PLLA 的 18.9 倍。结构影响性能, PLLA 膜力学性能的改变是因为受到其链结构的影响。富马酸与二元醇的引入使 PLLA 的分子链变得柔顺, 而二元醇链段的增长赋予了材料更好的柔韧性。因此, 富马酸和二元醇的引入可以有效改善 PLLA 的刚性, 提升其抗形变能力。

## 2.3 薄膜的气体透过性能和水蒸气透过性能分析

表 3 为 PLLA、PLBF、PLOF 和 PLDF 薄膜的二氧化碳和氧气的气体透过性能及水蒸气透过性能。可以看出纯 PLLA 膜的 CDTR 和 OTR 值分别为 1 393 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d) 和 488 cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d)。与 PLLA 薄膜相比, PLBF 薄膜的 CDTR 值和 OTR 值分别降低了 24.8% 和 50.4%, PLDF 的 CDTR 值和 OTR 值相应值约提高为 PLBF 的 25.8% 和 40.5%。随着二元醇的链段长度的增加,

分子链段运动能力增强, 使得薄膜的气体渗透性也进一步提升。此外, 纯 PLLA 的 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 的选择渗透比仅为 3.0, PLBF 的 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 选择渗透比提升至 4.4。PLOF 和 PLDF 的薄膜的 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 选择渗透比值呈现下降趋势, 但仍高于 PLLA。这可能是由于渗透性和选择性二者之间相互制约, 即薄膜的气体选择性随着渗透性的增加而降低。纯 PLLA 薄膜的 WVTR 值显著低于其他 3 组, 仅为 216 g/(m<sup>2</sup>·d), 当引入富马酸与二元醇时, WVTR 值随二元醇的链段长度增加而增大, PLDF 的 WVTR 值为 391 g/(m<sup>2</sup>·d), 相比于纯 PLLA, 增加了 81.0%。制备的 PLNF 薄膜均具有良好的气体选择透过性和透湿性, 可以满足果蔬的包装要求。

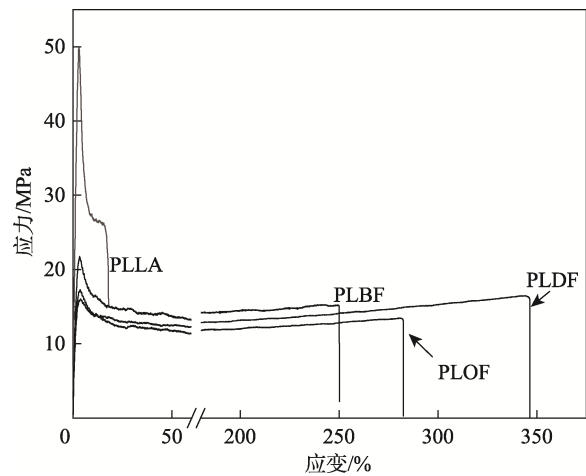


图 2 PLLA、PLBF、PLOF 和 PLDF 薄膜的力学性能  
Fig.2 Mechanical properties of PLLA, PLBF, PLOF and PLDF films

表 2 PLLA、PLBF、PLOF 和 PLDF 薄膜的力学性能  
Tab.2 Mechanical properties of PLLA, PLBF, PLOF and PLDF films

样品	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
PLLA	49.1±3.7 <sup>c</sup>	18.3±1.5 <sup>a</sup>	1 653.0±48.2 <sup>d</sup>
PLBF	21.7±2.0 <sup>b</sup>	250.2±22.7 <sup>b</sup>	632.4±34.3 <sup>c</sup>
PLOF	16.9±1.4 <sup>a</sup>	282.6±18.4 <sup>c</sup>	473.8±27.3 <sup>b</sup>
PLDF	15.8±1.2 <sup>a</sup>	346.4±21.4 <sup>d</sup>	409.9±24.1

注: 字母不同表示同列差异显著 ( $P < 0.05$ )。

## 2.4 贮藏期间包装内气体组分分析

包装袋内适宜的气体组成在口蘑采后贮藏期间可以延缓其成熟与衰老过程, 减少营养物质的消耗, 有效维持其品质而顺利延长其货架期。如图 3a 所示, 在贮藏初期, 袋内 O<sub>2</sub> 体积分数逐渐下降, 这是因为口蘑在采后贮藏期间还进行强烈的呼吸作用, 消耗 O<sub>2</sub> 产生 CO<sub>2</sub>, 而包装袋内的 O<sub>2</sub> 足够呼吸作用消耗。在贮藏 3 d 后, 包装袋内形成了一个相对稳定的气氮

表3 PLLA、PLBF、PLOF 以及 PLDF 薄膜的气体透过性能和水蒸气透过性  
Tab.3 Gas permeability and water vapor permeability of PLLA, PLBF, PLOF and PLDF films

样品	CDTR 值/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )	CDP 值/ ( $10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	OTR 值/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )	OP 值/ ( $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	CDP/OP	WVTR 值/ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ )
PLLA	1 393±121 <sup>b</sup>	2.0±0.1 <sup>a</sup>	488±39 <sup>b</sup>	6.6±0.7 <sup>b</sup>	3	216±20 <sup>a</sup>
PLBF	1 047±98 <sup>a</sup>	1.5±0.2 <sup>a</sup>	242±32 <sup>a</sup>	3.4±0.4 <sup>a</sup>	4.4	269±38 <sup>a</sup>
PLOF	1 239±143 <sup>a</sup>	1.6±0.1 <sup>a</sup>	301±27 <sup>a</sup>	4.0±0.1 <sup>a</sup>	4	342±43 <sup>b</sup>
PLDF	1 317±127 <sup>b</sup>	1.7±0.2 <sup>a</sup>	340±43 <sup>a</sup>	4.4±0.3 <sup>a</sup>	3.9	391±41 <sup>b</sup>

注：字母不同表示同列差异显著 ( $P < 0.05$ )

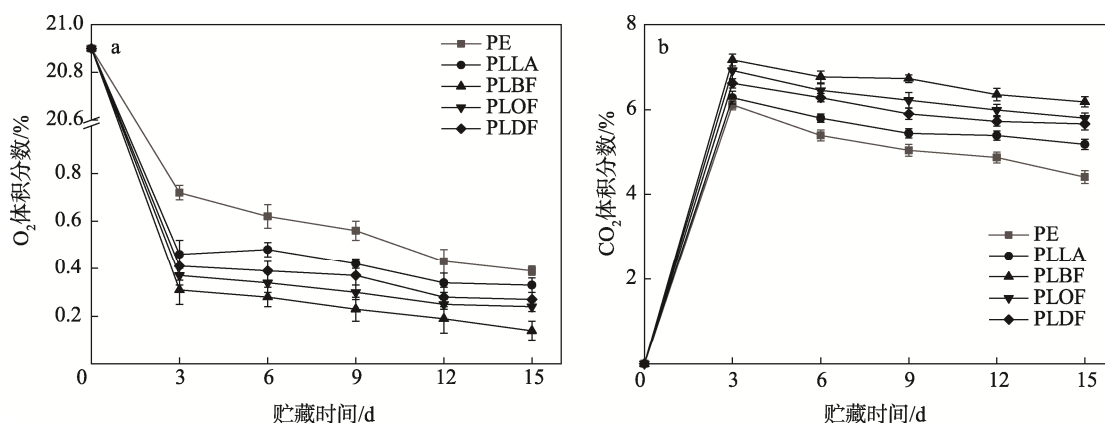


图3 口蘑贮藏期间包装袋内 O<sub>2</sub> (a) 和 CO<sub>2</sub> (b) 体积分数变化  
Fig.3 Changes of O<sub>2</sub> (a) and CO<sub>2</sub> (b) content in *Tricholoma mongolicum* Imai packages during storage

环境, PE 组 O<sub>2</sub> 的体积分数由 0.72% 下降至 0.39%, CO<sub>2</sub> 体积分数在 6.61%~4.41% 之间波动, PLLA 组 O<sub>2</sub> 体积分数处于 0.46%~0.33%, PLOF 和 PLDF 包装组的氧气体积分数分别为 0.37%~0.24%、0.41%~0.27%。PE 的 O<sub>2</sub> 浓度最高是因为其较好的氧气透过性。通常情况下, 较低的 O<sub>2</sub> 浓度会减缓蘑菇的生理变化而延长贮藏时间。PLBF 包装组由于较低的 OP 抑制了口蘑的呼吸作用。且有研究表明, 在包装袋内 O<sub>2</sub> 体积分数低于 1% 时, 依旧能维持食用菌品质且延长其货架期<sup>[16]</sup>。从图 3b 可以看出, 各包装组的 CO<sub>2</sub> 体积分数逐渐上升, 体积分数均在第 3 天时达到最高, 从此以后逐渐降低, 最后袋内气氛保持动态平衡。包装袋内形成的高 O<sub>2</sub> 低 CO<sub>2</sub> 浓度的环境, 可抑制口蘑的呼吸作用, 阻止其品质发生劣变。当贮藏时间为 6~15 d 时, PLBF 包装组的 CO<sub>2</sub> 体积分数依旧最高, 处于 6.18%~7.17%, 而其他处理组 CO<sub>2</sub> 体积分数分别基本维持在 5.8%~6.92%、5.66%~6.62% 和 5.18%~6.28%, 这是由于薄膜的 CO<sub>2</sub> 透过性能不同。一般来讲, 低于 12% 的 CO<sub>2</sub> 可以降低嗜热细胞的生长和繁殖、抑制蘑菇的呼吸速率, 从而维持其品质。

## 2.5 贮藏期间口蘑感官品质的变化

图 4 是口蘑贮藏期间的感官评分变化图, 可以看出, CK 组品质急剧下降, 在第 6 天时感官评分就已

经低于最低商业评分 (6 分)<sup>[19]</sup>。这是因为口蘑在无任何保护措施下直接暴露于空气中, 呼吸及蒸腾作用均未受到抑制, 营养物质消耗过快, 失水萎蔫导致表皮失去弹性开始皱缩、氧化褐变, 致使其失去商业价值。由于 PLLA 的 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 透过比仅为 3.0, 无法平衡袋内外气体透过, 致使 PLLA 组感官评分明显下降。而在贮藏末期, PE 组在打开包装袋后存在黏稠液体, 有腐败味, 这是因为较差的水蒸气透过性使得包装袋结露, 给微生物提供了良好的生存环境, 菌体受到污染变软甚至腐败。PLOF 和 PLDF 组直至贮藏末期的感官评分都维持在 7 分以上。而 PLBF 包装组不仅具有 4.4 的 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 透过比, 还具有适宜的水蒸气透过性, 使得其可以调控包装袋内外的气体交换, 这很好地抑制了口蘑的呼吸作用, 使口蘑在整个贮藏过程中与其他包装组相比感官评分最高, 且保持着较白色泽、质地良好, 没有异味产生并且成功延缓了口蘑的衰老。图 5 为第 15 天口蘑照片, CK 组因为失水严重表皮皱缩, PE 组因为较差的水蒸气透过性导致口蘑腐烂变质, 而 PLBF 组的口蘑仍保持较好的感官质地。

## 2.6 贮藏期间口蘑色泽和褐变指数的变化

口蘑色泽白亮, 在无保护措施下极易褐变, 其品质主要取决于颜色的洁白度和风味等。而白度值是其新鲜程度的主要表现, 绝大多数消费者都能接受 L\*



为 80 以上的口蘑。从图 6a 中整体来看, CK 组的白度值显著低于其他包装组 ( $P<0.05$ )。在贮藏到第 6 天时  $L^*$  急剧下降到 75.2, 这是因为 CK 组不当的储存条件, 即完全暴露在空气中, 失水褐变严重, PE、PLLA、PLOF 和 PLDF 包装组在第 6 天仍保持较好的色泽,  $L^*$  分别为 87.2、88.9、90.2 和 89.6。这是因为包装袋使口蘑与空气隔绝防止其氧化褐变, 从而起到保护作用。贮藏 15 d 后, PLBF 的白度值仍高达 85.9, 这表明 PLBF 包装可以有效地控制口蘑的呼吸作用, 减缓其生理变化, 控制其氧化褐变从而呈现出较好的色泽。

口蘑含水量高达 90% 以上, 含水量越高越容易褐变。且随着贮藏时间的延长, 口蘑的褐变度也会随之增加。图 6b 为口蘑贮藏期间褐变指数的变化。从图中可以看出, CK 组的褐变度变化明显, 这是因为口蘑缺乏保护完全暴露于空气中, 与氧气直接接触而发生氧化褐变以及自身营养物质的消耗及衰老等。PE 组是因为其较差的水蒸气透过性导致袋内结露、滋生细菌。而直到贮藏后期, PLBF、PLOF 和 PLDF 的褐变度均低于 PE 组和 PLLA 组, 且 PLBF 包装组的褐变度最低, 也是因为 PLBF 组可以延缓衰老以及抑制多酚氧化酶的急剧增多。

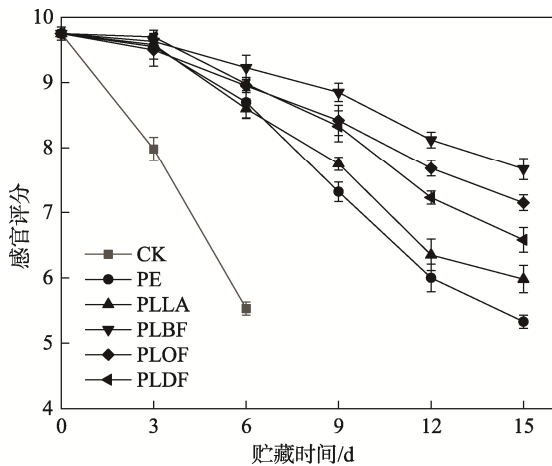


图 4 口蘑贮藏期间感官评分变化趋势  
Fig.4 Trends in sensory scores of *Tricholoma mongolicum Imai.* during storage

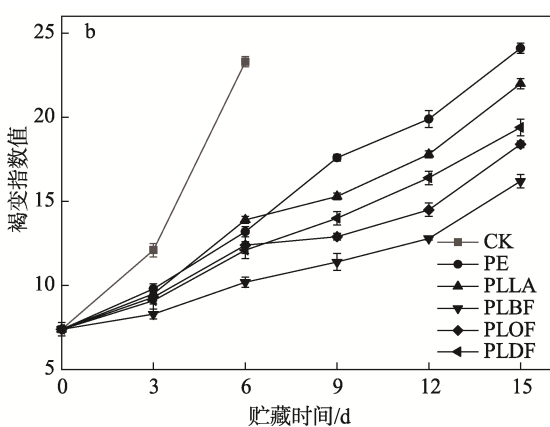
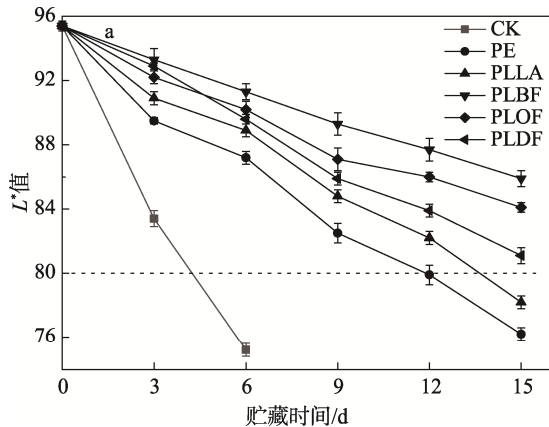


图 6 口蘑贮藏期间色差 (a) 和褐变指数 (b) 的变化  
Fig.6 Changes of  $L^*$  (a) and BI (b) value of *Tricholoma mongolicum Imai.* packages during storage

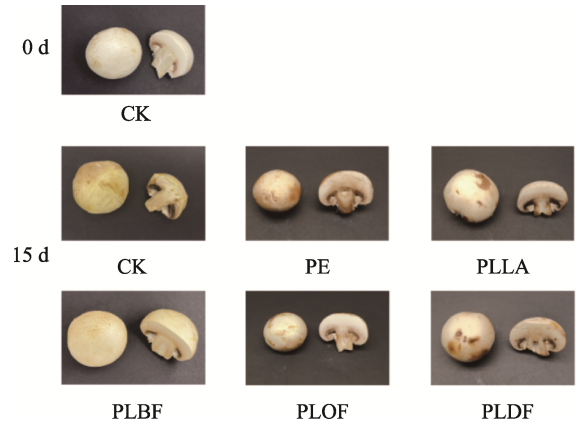


图 5 口蘑贮藏期间不同处理组照片  
Fig.5 Pictures of *Tricholoma mongolicum Imai.* in different treatment groups during storage

## 2.7 贮藏期间口蘑质量损失率变化

新鲜的口蘑含水量高达 90%, 贮藏过程中发生的分解代谢反应导致的水分和营养物质的消耗会使口蘑表皮皱缩失水, 从而影响其商品价值<sup>[20]</sup>。由图 7 可知, CK 组在贮藏初期质量损失最快, 且贮藏到第 6 天时, 质量损失率高达 44.68%, 与其他包装组存在显著性差异 ( $P<0.05$ )。质量损失与薄膜的 WVTR 值密切相关。一般来说, WVTR 值越大, 质量损失越大。PE 包装组的质量损失在整个贮藏期均处于一个较低且较为平稳的水平, 基本平衡在 0.55%~2.3%。这是因为 PE 膜的水蒸气透过性差, 内部形成的高湿度环境使蒸腾作用有所降低, 但是过量的水蒸气使包装内部结露, 促进了微生物的生长, 加速口蘑腐败变质。贮藏时间为 3~6 d 时, PLOF 与 PLDF 包装组的质量损失率没有显著差异, 而随着贮藏时间的延长, 在贮藏第 15 天时质量损失率分别为 10.12% 和 8.64%, PLBF 的质量损失率保持在 7.23%, 这与它们材料的 WVTR 值的生长结果一致。一般认为, 蘑菇在贮藏期间的质量损失率低于 10% 时被消费者认作可接受范围极限。在贮藏结束时, 只有 PLDF 的质量损失率超过了 10%, 其余包装组均保持在合理范围内。

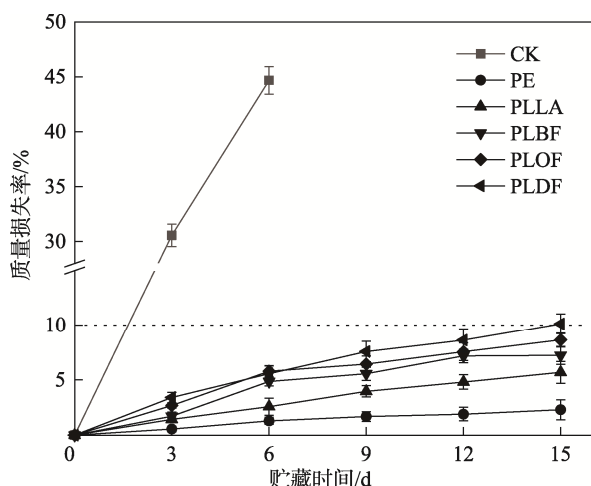


图7 口蘑贮藏期间质量损失率变化  
Fig.7 Changes in *Tricholoma mongolicum*  
*Imai.* weight loss during storage

### 3 结语

本实验使用熔融缩聚方式, 将 PNF 作为柔性链段引入到 PLLA 中, 并通过改变 PNF 中二元醇的链段长度合成了系列 PLNF 共聚物, 并利用溶剂浇铸法将其制备成薄膜对口蘑进行保鲜。结果表明, PNF 链段的引入提高了薄膜的柔韧性, 且柔韧性随着二元链段的生长而升高, 断裂伸长率最高可达 346.4%, 同时薄膜的  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  的选择渗透比增长为 3.9~4.4。将 PNF 应用于口蘑保鲜进一步发现, PLNF 薄膜营造了一个较适宜的气氛条件, 可以有效抑制口蘑的呼吸速率以及阻止水分蒸发, 维持较好的感官品质, 从而延迟口蘑的腐败变质, 将其货架期延长至 15 d。这对 PLLA 薄膜进一步用于生鲜果蔬保鲜的开发具有潜在价值。

#### 参考文献:

- [1] DONG X, LIANG X, ZHOU Y, et al. Preparation of Poly-lactic Acid/ $\text{TiO}_2$ /GO Nano-Fibrous Films and Their Preservation Effect on Green Peppers[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 177(10): 135-148.
- [2] YU Y, WEI Z Y, LENG X F, et al. Facile Preparation of Stereochemistry-Controllable Biobased Poly(butylene maleate-co-butylene fumarate) Unsaturated Copolyesters: A Chemoselective Polymer Platform for Versatile Functionalization via Aza-Michael Addition[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(45): 5426-5441.
- [3] SUN C, WEI S Y, TAN H Y, et al. Progress in Upcycling Polylactic Acid Waste as an Alternative Carbon Source: A Review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136881.
- [4] ZHANG Y, CHEN J, FU Q, et al. Novel Strategy to Improve the Performance of Poly(l-lactide): The Synergistic Effect of Disentanglement and Strong Shear Field[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(26): 9630-9642.
- [5] VATANPOUR V, DEHQAN A, PAZIRESH S J S, et al. Poly(lactic Acid) in the Fabrication of Separation Membranes: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 296:121433.
- [6] ZHAO X P, LIU J C, LI J C, et al. Strategies and Techniques for Improving Heat Resistance and Mechanical Performances of Poly(lactic acid) (PLA) Biodegradable Materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 218: 115-134.
- [7] ZHANG T, YU Q, FANG L, et al. All-Organic Multi-layer Coatings for Advanced Poly(lactic acid) Films with High Oxygen Barrier and Excellent Antifogging Properties[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1: 3470-3476.
- [8] DONG T, SONG S, LIANG M, et al. Gas Permeability and Permselectivity of Poly(L-Lactic Acid)/ $\text{SiO}_x$  Film and Its Application in Equilibrium-Modified Atmosphere Packaging for Chilled Meat[J]. Journal of Food Science, 2017, 82: 92-107.
- [9] YU J M, XU S C, LIU B, et al. PLA Bioplastic Production: From Monomer to the Polymer[J]. European Polymer Journal, 2023, 193: 112076.
- [10] YUN X Y, LI X F, PAN P J, et al. Nanostructured Poly(l-lactic acid)-Poly(ethylene glycol)-Poly(l-lactic acid) Triblock Copolymers and Their  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  Permselectivity[J]. RSC Advances, 2019, 9(22): 12354-12364.
- [11] HU J, DONG T, BU H Y, et al. Construction of Gas Permeable Channel in Poly(l-lactic acid) Membrane and Its Control of the Micro Atmosphere in Okra Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 219: 519-529.
- [12] TIMMER M D, HORCH R A, AMBROSE C G, et al. Effect of Physiological Temperature on the Mechanical Properties and Network Structure of Biodegradable Poly(propylene fumarate)-Based Networks[J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 2003, 14(4): 369-382.
- [13] ZHENG L, WANG Z, LI C, et al. Synthesis, Characterization and Properties of Novel Linear Poly (butylene fumarate) Bearing Reaction Double Bonds [J]. Polymer, 2013, 54: 631-638.
- [14] ZHAO M L, LU X Y, ZONG H, et al. Itaconic Acid

- Production in Microorganisms[J]. *Biotechnology Letters*, 2018, 40(3): 455-464.
- [15] FARMER T J, CASTLE R L, CLARK J H, et al. Synthesis of Unsaturated Polyester Resins from Various Bio-Derived Platform Molecules[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015, 16(7): 14912-14932.
- [16] SUN T, BIAN J X, WANG Y Y, et al. Soft Packaging Films with Selective Gas Permeability Based on a One-Step Synthesis of Vpoly(L-lactic acid)-Based are Useful for Storing White Mushrooms (*Agaricus Bisporus*)[J]. *Foods*, 2023, 12(3): 586.
- [17] 胡健, 白佳鑫, 云雪艳, 等. 高柔韧性 PLLA/P(LA-BF) 薄膜的制备及其热学性能、力学性能和流变性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(9): 44-53.
- HU J, BAI J X, YUN X Y, et al. Preparation of Highly Flexible PLLA/P(LA-BF) Membranes and Their Thermal, Mechanical, and Rheological Properties, 2023, 39(9): 44-53.
- [18] TANG T, MOYORI T, TAKASU A. Isomerization-Free Polycondensations of Cyclic Anhydrides with Diols and Preparation of Polyester Gels Containing Cis or Trans Carbon Double Bonds via Photo-Cross-Linking and Isomerization in the Gels[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(14): 5464-5472.
- [19] 王洋洋. 聚乳酸呼吸包装膜对巨峰葡萄花色苷的保护及葡萄保鲜效果的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2022: 10-25.
- WANG Y Y. Study on the Protection of Anthocyanin in Kyoho Grapes by Poly(L-Lactic Acid) Breathable Packaging Film and Its Preservation Effect on Grape Freshness[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2022: 10-25.
- [20] GONG D K, YANG F, HAN Y T, et al. Development of Vitamin C/Polyurethane Composite Films for Efficient Preservation of Grapes with Controllable Respiration[J]. *LWT*, 2023, 184: 115086.