

壳聚糖/普鲁兰多糖/聚乙烯醇/胶原蛋白 食品膜的理化性质及结构特征

刘磊¹, 孙卫东¹, 黄利华^{2*}, 张友胜³, 陈帅³, 张业辉^{3*}

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

(2. 广州城市职业学院食品科学与美食养生学院, 广东广州 510405) (3. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业农村部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610)

摘要: 为了研究壳聚糖 (Chitosan, CS)/普鲁兰多糖 (Pullulan, LP)/聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA)/胶原蛋白 (Collagen, GL) 食品包装膜理化性质及结构特征, 该研究以 CS、LP、PVA 和 GL 为原料, 按一定比例混合, 采用流延成膜法制备多元复合膜, 测定复合膜的机械性能、水溶性、溶胀率、色度和透光率等指标, 并利用红外光谱、X 衍射光谱和扫描电镜表征膜的结构。结果表明: CS、LP 和 CS-LP 膜材分别添加到 PVA-GL 中, 复合膜厚度逐渐增加, 拉伸强度逐渐降低, 而断裂伸长率呈递增的趋势, 其中四元膜厚度为 142.50 μm , 抗拉强度为 11.21 MPa, 断裂伸长率为 169.24%; 提高复合膜的膨胀率, 降低了复合膜的溶解度, 四元膜的膨胀率最高, 溶解度最低, 分别为 368.16%, 58.64%; 色度及不透明度的测量发现, 四元膜亮度较亮和色差小的特点, 且该膜不透明度最小, 为 2.28 UA/mm; 测量其波长在 200~800 nm 范围内紫外可见光的透光率发现, 该膜具有良好的紫外线阻隔能力; 红外光谱、X 衍射光谱及扫描电镜分析结果显示, CS 和 LP 能与 PVA-GL 相互作用, 降低 CS 和 LP 的结晶度, 形成结构致密的均相体系。研究结果为 CS/PL/PVA/GL 食品包装膜的进一步研究提供了可以借鉴的科学依据。

关键词: 壳聚糖; 普鲁兰多糖; 聚乙烯醇; 胶原蛋白; 流延成膜法; 食品包装膜

文章编号: 1673-9078(2023)05-81-88

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.5.0778

Physicochemical Properties and Structural Characteristics of a Chitosan/Pullulan/Polyvinyl Alcohol/Collagen Food Film

LIU Lei¹, SUN Weidong¹, HUANG Lihua^{2*}, ZHANG Yousheng³, CHEN Shuai³, ZHANG Yehui^{3*}

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 53004, China) (2. College of Food Science and Health, Guangzhou City Polytechnic, Guangzhou 510405, China) (3. Sericulture & Agri-food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)

Abstract: The physicochemical properties and structural characteristics of chitosan (CS)/pullulan (LP)/polyvinyl alcohol (PVA)/collagen (GL) food packaging films were studied using CS, LP, PVA, and GL as raw materials and mixed at certain proportions. A multi-component composite film was prepared using the film casting method, and the mechanical properties, water solubility, swelling rate, chromaticity, and light

引文格式:

刘磊, 孙卫东, 黄利华, 等. 壳聚糖/普鲁兰多糖/聚乙烯醇/胶原蛋白食品膜的理化性质及结构特征[J]. 现代食品科技, 2023, 39(5): 81-88.

LIU Lei, SUN Weidong, HUANG Lihua, et al. Physicochemical properties and structural characteristics of a chitosan/pullulan/ polyvinyl alcohol/collagen food film [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(5): 81-88.

收稿日期: 2022-06-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31972021); 岭南重点实验室项目 (NZ2021033); 广东省重点研发计划项目 (2019B020212003; 2021B0202060001); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项 (2022KJ117); 佛山市科技项目 (基塘农业关键技术研究与示范. 多源光谱图像信息融合的草鱼生鱼片快速智能检测技术研发与应用); 广东省农业科学院水产中心建设项目

作者简介: 刘磊 (1994-), 男, 在读硕士, 研究方向: 食品科学, E-mail: 451021570@qq.com

通讯作者: 黄利华 (1979-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 食品营养与健康, E-mail: hlh@gcp.edu.cn; 共同通讯作者: 张业辉 (1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品加工, E-mail: zhangyhgx@163.com

transmittance of the composite film were measured. The structure of the film was characterized via infrared spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy, and scanning electron microscopy. When CS, LP, and CS-LP membranes were added to PVA-GL in that order, the thickness and elongation at break of the composite film increased gradually but tensile strength decreased gradually. The thickness of the quaternary membrane was 142.50 μm , its tensile strength was 11.21 MPa, and elongation at break was 169.24%. The expansion rate of the composite film was increased but its solubility was reduced. The expansion rate of the quaternary film was the highest and its solubility was the lowest, at 368.16% and 58.64%, respectively. The measurements of chromaticity and opacity revealed that the quaternary film was brighter and showed a smaller color difference, with the lowest opacity of 2.28 UA/mm. The transmittance of UV and visible light in the wavelength range of 200~800 nm was measured, and the film showed excellent UV-blocking ability. Finally, infrared spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy, and scanning electron microscopy revealed that CS and LP interacted with PVA-GL, reduced the crystallinity of CS and LP, and formed a dense homogeneous system. These findings provide a scientific basis for further research on CS/PL/PVA/GL food packaging films.

Key words: chitosan; pullulan; polyvinyl alcohol; collagen; cast film method; food packaging film

近年来,随着环保压力的增大,食品包装领域对可生物降解性复合膜的研究逐渐增多,在包装基材中添加生物活性因子来提升薄膜性能是其中重要的方法^[1,2]。聚乙烯醇(PVA)是一种无毒易溶于水,具有良好的生物相容性和可降解性的高分子材料,其化学性质稳定且易于成型是良好的成膜材料^[3]。明胶(GL)和壳聚糖(CS)也都是来源丰富、生物相容性良好和可生物降解的天然聚合物^[4]。GL和CS具有易溶于水和相对较弱的凝聚性能,可以与其他材料复合来改善膜的特性。高喜平等^[5]通过流延成膜法制备PVA与GL复合膜改善一元膜的化学性能和热稳定性。在食品包装领域,通过添加天然高分子的天然聚合物成分,PVA-GL包装膜的生物学特性和物理学特性可展现新的性能^[6-9]。

食品包装膜的研究热点聚焦于低毒高生物相容性、高生物降解能力、机械性能卓越、使用安全绿色环保和经济耐用等方向,研究者发现天然生物源性材料食品包装膜可改善膜的性能^[10-13]。其中,前期研究发现普鲁兰多糖(LP)具有高水溶性、可降解性、良好的成膜性和阻氧性。近年来LP膜材的研究成为食品包装及生物化工领域的新星,但将LP膜材与多种成膜性良好的膜材复配形成多元膜,尚未见到相关报道^[14]。本研究以PVA、GL、CS和LP为原料,按一定比例混合,通过流延成膜法制备多元复合膜,测定复合膜的机械性能、水溶性、溶胀率、色度和透光率指标,并利用红外光谱、X衍射光谱和扫描电镜表征膜的结构,旨在为研制安全绿色环保的多元食品包装膜的探索提供可以借鉴的科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

胶原蛋白,山东隆贝生物科技有限公司;胃蛋白

酶,阿拉丁试剂公司;聚乙烯醇,天津市科密欧化学试剂有限公司;壳聚糖、普鲁兰多糖,阿拉丁试剂公司;磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、甘油、盐酸、乙醇、氢氧化钠,天津市大茂化学试剂厂。

1.2 实验设备

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱,德国Bruker公司;L&W 250 厚度仪,瑞典Lorentzen & Wettre公司;UltraScan VIS 色度仪,美国Hunter Lab公司;UV-1800 紫外分光光度计,日本岛津公司;INSTRON 5565 型拉伸压缩材料测试机,美国INSTRON公司;ST85B3-1 型真空冷冻干燥机,美国Milirock公司;Rigaku Ultima-IV X射线衍射仪,德国Bruker公司;S-3400 型扫描电子显微镜,中国Hitachi高新技术有限公司。

1.3 方法

1.3.1 鱼鳞胶原蛋白复合膜的制备

采用王晶等^[15]所述的方法,并略作修改。称取一定量的GL粉末,在40℃条件下水浴加热30 min,磁力搅拌至完全溶解,配制成10 g/100 mL的GL水溶液。称取10 g PVA,加入200 mL蒸馏水,在85℃条件下水浴加热2 h,磁力搅拌至完全溶解,得到5 g/100 mL的PVA水溶液。将以上GL溶液和PVA溶液分别按体积比1:9(S1)、2:8(S2)、3:7(S3)、4:6(S4)、5:5(S5)混合,在40℃条件下水浴加热,搅拌30 min,使其相互交联,得到混合溶液,向上述冷却混合溶液加入1 mL/100 mL甘油,得到GL-PVA溶液。分别在(S5)GL-PVA溶液中添加0.5 g/100 mL CS、0.5 g/100 mL LP和CS-LP等体积混合液,依次得到S6、S7和S8成膜溶液。将以上各组成膜溶液置于35℃条件下搅拌10 min,用0.1 mol/L柠檬酸溶液调节混合液pH值

至 4.0, 在 40 W 超声功率下超声 20 min 去除气泡。取 30 mL 混合液至直径 100 mm 的培养皿中, 在 35 °C, 50% RH 条件下干燥。烘干后揭取成膜, 得到 8 组复合膜, 并放 4 °C 冰箱中保存备用。

1.3.2 不同成膜液形成的多元复合薄膜厚度和机械性能的测定

样品的厚度使用 L&W 厚度仪测定。每个样品均随机取 20 个点测定, 取均值。

样品的机械性能参照 GB/T 1040.3-2006 的方法, 使用拉伸压缩材料测试机设备进行测定。将膜裁剪成 30 mm×10 mm, 测试仪夹距设定为 5 mm, 拉伸速度设定为 50 mm/s。分别测定抗拉强度 (MPa) 和断裂伸长率 (%)。

1.3.3 不同成膜液形成的多元复合薄膜溶解度的测定

样品膜的溶解度采用 Jiang 等^[16]所述的方法, 并略作修改。将每张膜切成 1 cm×5 cm 的尺寸, 称其质量并在 105 °C 的烘箱中干燥 24 h, 将重新获得的薄膜称质量, 即为初始干质量 W_i 。然后将其浸泡在 30 mL 蒸馏水中, 并在室温环境下轻轻摇动, 最后, 用 Whatman No.1 过滤, 将滤纸和未溶解的部分在 105 °C 的烘箱中干燥 24 h 后称其质量。根据公式 (1) 计算其溶解度, 对每组薄膜测量重复 3 次。

$$FS = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

FS—溶解度, %;

W_i —初始干膜的质量, g;

W_f —最终干膜的质量, g。

1.3.4 不同成膜液形成的多元复合薄膜膨胀率的测定

样品膜的膨胀率采用 Pei 等^[17]所述的方法, 并略作修改。将 2 cm×2 cm 样品膜称其干质量 W_d , 然后入浸 30 °C, 25 mL 蒸馏水中来评估溶胀动力学。在 2 h 后用滤纸轻轻吸干样品膜的水, 直到达到平衡之前, 测量溶胀后膜的质量。根据公式 (2) 计算其溶胀率, 对每组薄膜测量重复 3 次。

$$SR = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

SR—溶胀率, %;

W_s —溶胀后薄膜样品的质量, g;

W_d —干燥样品的质量, g。

1.3.5 不同成膜液形成的多元复合薄膜色度及不透明度的测量

样品膜的色度使用色度仪测定。随机取点测定, 记录 L^* 、 a^* 、 b^* 值。测量值表示为 L^* 值 (亮度)、 a^* 值 (红度) 和 b^* 值 (黄色)。白色标准彩板 ($L=94.61$, $a=-0.89$, $b=0.57$) 用于校准仪器, 并在测量过程中作为背景。记录每组薄膜的三个测量值的平均值, 并根据等式 (3) 计算总色差 (ΔE):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (3)$$

式中:

$\Delta a^*=a^*-a_0$, $\Delta b^*=b^*-b_0$, $\Delta L^*=L^*-L_0$; a_0 、 b_0 和 L_0 为对照组的数值。

样品膜的不透明度根据公式 (4) 计算:

$$Y = \frac{Abs_{600}}{x} \quad (4)$$

式中:

Y—不透明度;

Abs_{600} —在 600 nm 处的吸光度值;

x—膜厚度, mm。

1.3.6 不同成膜液形成的多元复合薄膜透光率的测定

用紫外-可见分光光度计扫描, 在紫外和可见光范围 (200~800 nm) 下穿过样品薄膜 (1 cm×4 cm) 的透光率。

1.3.7 不同成膜液形成的多元复合薄膜傅立叶变换红外光谱分析

使用傅立叶变换红外光谱仪测定样品膜的 FT-IR 谱图。仪器参数设置为: 分辨率 4 cm^{-1} , 波数范围: 4 000~500 cm^{-1} 。

1.3.8 不同成膜液形成的多元复合薄膜的 X 射线衍射光谱分析

使用 X 射线衍射仪测定样品膜的 XRD 谱图。在 2θ 为 0~60 ° 的范围内记录样品膜的 XRD 谱图。

1.3.9 不同成膜液形成的多元复合薄膜微观结构的测定

取待测样品, 用刀片切成 3 mm×2 mm 的方形薄膜, 将其依次放在样品台上喷金处理, 使用扫描电子显微镜, 观察样品膜的微观结构。

1.4 数据分析

采用 SPSS 17.0, Origin 7.5 和 Excel 软件进行数据处理, 所有结果以平均值±标准偏差表示。指标内部的均值比较, 采用单因素方差分析 (ANOVA) 对

数据进行分析,用 Tukey 检验法检验显著性,95%置信度 ($P<0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 不同成膜液形成的多元复合薄膜对膜厚度和机械性能的影响

根据表 1 所示, PVA-GL 膜的厚度都小于加入多糖的复合膜,其中 PVA-GL-CS-LP 复合膜厚度最大,为 142.50 μm ,说明 CS、LP 和 CS-LP 膜材的添加提高了复合膜的厚度。其次也影响了复合膜的抗拉伸强度和断裂伸长率。如表 1 所示,CS、LP 和 CS-LP 膜材分别添加到 PVA-GL 中复合膜拉伸强度逐渐降低,而断裂伸长率呈递增的趋势,其中 PVA-GL-CD-LP 膜抗拉强度为 11.21 MPa,断裂伸长率为 169.24%。Patil 等^[18]在研究淀粉和 PVA 复合制备高分子材料时也得到了相似的变化趋势。抗拉伸强度的降低可能是由于 CS、LP 和 CS-LP 使 PVA-GL 分子间的结合位点减少,分子内相互作用减弱造成。而断裂伸长率增大是由于 CS、LP 和 CS-LP 导致 PVA-GL 分子的结合位点减少,从而使复合物流动性增强,断裂伸长率增大^[19]。由此可知, PVA-GL-CD-LP 膜用作食品包装材料在物理特性上优势较大。

表 1 不同成膜液的成分形成的复合膜对膜厚度及机械性能的影响

Table 1 Effect of composite film formed by different film-forming liquid components on film thickness and mechanical properties

样品	厚度/ μm	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
S1	49.47 \pm 4.41 ^a	16.31 \pm 6.50 ^b	20.13 \pm 1.53 ^a
S2	48.13 \pm 3.62 ^a	16.30 \pm 2.55 ^b	33.17 \pm 1.64 ^a
S3	60.83 \pm 10.35 ^a	17.53 \pm 0.73 ^b	35.14 \pm 1.67 ^a
S4	78.60 \pm 10.88 ^b	17.56 \pm 4.24 ^b	39.87 \pm 2.99 ^a
S5	87.20 \pm 3.25 ^b	20.08 \pm 1.30 ^b	51.78 \pm 5.24 ^a
S6	121.30 \pm 5.17 ^c	12.64 \pm 4.55 ^a	120.09 \pm 3.33 ^b
S7	135.13 \pm 13.69 ^c	11.83 \pm 3.26 ^a	141.60 \pm 8.64 ^b
S8	142.50 \pm 1.06 ^c	11.21 \pm 2.64 ^a	169.24 \pm 5.69 ^c

注:同列不同小写字母表示具有显著性差异 ($P<0.05$),下同。

2.2 不同成膜液形成的多元复合薄膜对膜膨胀率的影响

根据表 2 可知,随着 PVA-GL 膜中 GL 含量由 90%

减少到 50%,复合膜的溶胀率也随之减小。分别添加 CS、LP 和 CS-LP 膜材后的复合膜溶胀率相对较高。这是由于 GL 是亲水性的,具有较强的吸水能力,而添加 CS、LP 和 CS-LP 的复合膜表现出较高的膨胀率,其中 PVA-GL-CS-LP 复合膜的膨胀率最高,为 368.16%。这可能是由于 CS 和 LP 分子中的羟基与 PVA-GL 分子之间形成了氢键所致^[20]。

表 2 不同成分的成膜液形成的复合膜对膜膨胀率和溶解度的影响

Table 2 Effects of composite membranes formed by film-forming solutions of different compositions on membrane expansion rate and solubility

样品	水溶性/%	溶胀率/%
S1	77.58 \pm 1.73 ^b	263.97 \pm 8.51 ^b
S2	75.18 \pm 1.08 ^b	170.38 \pm 2.75 ^b
S3	70.02 \pm 1.31 ^{ab}	135.35 \pm 6.14 ^b
S4	82.58 \pm 1.21 ^c	130.68 \pm 3.68 ^b
S5	81.73 \pm 1.16 ^c	63.53 \pm 4.18 ^a
S6	67.70 \pm 0.64 ^{ab}	314.32 \pm 4.62 ^c
S7	71.41 \pm 1.12 ^{ab}	285.57 \pm 12.25 ^b
S8	58.64 \pm 1.24 ^a	368.16 \pm 2.49 ^c

2.3 不同成膜液形成的多元复合薄膜对膜溶解度的影响

膜的溶解度是衡量薄膜对水的抵抗力的指标,食品包装膜的亲水性高时食品被污染的可能性很高,因此,膜的溶解度是食品包装的重要参数^[21]。根据表 2 所示, PVA-GL 膜在水中的溶解度都在 70%以上,高于文献中复合膜 57.3%的溶解度^[22]。这可能是复合物各组分浓度和制膜方法的差异所致,从而影响复合膜的最终性能。CS、LP 和 CS-LP 的添加改善了 PVA-GL 膜的耐水性,由于 CS 的疏水性,CS 的添加导致复合膜的溶解度降低,而 PL 的添加导致 LP 与 PVA-GL 形成分子间氢键,减少了复合膜中亲水基团的比例,复合膜中的游离羟基数量减少,限制了聚合物分子通过羟基与水分子结合,复合膜的溶解度随之降低^[23,24]。CS、LP 的添加使 PVA-GL 膜溶解性降低了 17.95%~25.35%,其中 PVA-GLCS-LP 溶解度最低,为 58.64%。

2.4 不同成膜液形成的多元复合薄膜对膜色度及不透明度的影响

如表 3 所示,不同成分的成膜液对复合膜光学性质的影响。由表 3 可知, S1-S8 复合膜的 a^* 和 b^* 无显

著性差异, L^* 和 ΔE 显著性差异较小, 其中 S8 膜的亮度最大, 为 51.51, 总色差值在添加 CS、LP 和 CS-LP 的三种膜中最小, 为 8.66。观察 8 组复合膜的不透明度发现, 不透明度值呈现递增的趋势, 其中

PVA-GLCS-LP 膜不透明度达到 2.28 UA/mm。这是复合膜基质收缩的结果, 其中复合物分子链间的间距减小, 从而使较少的光穿过复合膜。

表 3 不同成分的成膜液形成的复合膜对膜色度及不透明度的影响

Table 3 Effects of composite films formed by film-forming liquids with different compositions on film chromaticity and opacity

样品	L^*	a^*	b^*	ΔE	Opacity/(UA/mm)
S1	48.75±0.76 ^a	1.65±0.25 ^a	5.95±0.62 ^a	7.51±0.80 ^a	0.62±0.01 ^a
S2	49.33±0.38 ^{ab}	1.76±0.02 ^a	5.99±0.43 ^a	8.09±0.54 ^{ab}	1.06±0.01 ^b
S3	49.94±0.91 ^{bc}	1.53±0.21 ^a	6.40±0.75 ^a	8.79±1.06 ^{ab}	1.06±0.16 ^b
S4	49.81±0.31 ^{abc}	1.55±0.21 ^a	6.29±0.85 ^a	9.21±0.92 ^b	1.47±0.03 ^c
S5	50.18±0.21 ^{bc}	1.63±0.13 ^a	6.24±0.68 ^a	8.78±0.72 ^{ab}	1.49±0.03 ^c
S6	50.37±0.82 ^{bc}	1.53±0.10 ^a	6.75±0.46 ^a	9.35±0.46 ^b	2.00±0.11 ^c
S7	50.26±0.11 ^{bc}	1.47±0.20 ^a	6.57±0.15 ^a	9.07±0.13 ^b	1.64±0.08 ^d
S8	51.51±0.62 ^c	1.54±0.23 ^a	6.36±0.28 ^a	8.66±0.13 ^{ab}	2.28±0.07 ^f

2.5 不同成膜液形成的多元复合薄膜对膜透光率的影响

率的影响不大, 这些复合膜仍具有良好的光学性质。

2.6 不同成膜液形成的多元复合薄膜傅立叶变换红外光谱的分析

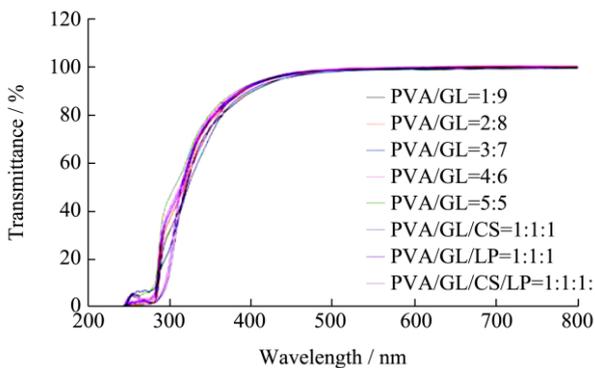


图 1 不同成膜液的成分形成的复合膜对膜透光率的影响

Fig.1 Effect of composite film formed by different film-forming liquid components on film transmittance

由于紫外线是食品储藏中常见的氧化引发剂之一, 因此注意紫外线引起的脂质氧化非常重要^[25]。八种多元凝胶复合膜在 200~800 nm 处的紫外可见光的透光率如图 1 所示, 对于所有薄膜, 紫外线在 200~280 nm 范围内的透光率都很低 (0.02%~10.37%), 而二元膜在 300 nm 处, 随着 GL 的减少透光率从 31.23% 上升到 45.57%, 而添加 CS、LP 和 CS-LP 的三种膜透光率更低, 分别为 23.76%、17.74%、13.34%。这可能是由于 GL 中的络氨酸和色氨酸的含量较高, 而苯丙氨酸含量较低以及能够吸收辐射的二硫键减少了。这结果与以前的报道一致, GL 复合膜具有出色的紫外线阻隔能力, 因此可以防止紫外线照射引起食品的脂质氧化^[26]。紫外线在 450~800 nm 范围内 8 组膜透光率相近, 进而说明添加 CS、LP 对 PVA-GL 复合膜透光

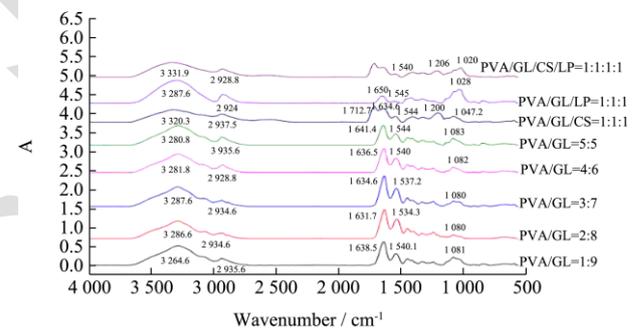


图 2 不同比例的 PVA-GL 膜、PVA-GL-CS 膜、PVA-GL-LP 膜和 PVA-GL-CS-LP 膜的 FT-IR 光谱

Fig.2 FT-IR spectra of PVA-GL film, PVA-GL-CS film, PVA-GL-LP film and PVA-GL-CS-LP film in different proportions

由图 2 可知, PVA-GL 复合膜的 FT-IR 光谱在 3 280、2 938、1 638、1 535 和 1 079 cm^{-1} 处形成特征吸收峰, 分别对应于 O-H 和 N-H 拉伸, C-H 拉伸, 酰胺 I 基团的 C=O 拉伸, 酰胺 II 基团的 N-H 弯曲和 CH_3 对称变形引起的。进一步发现, 随着 GL 的比例减小, 酰胺 II 带的特征峰先蓝移再红移, 这可能是 PVA 与 GL 二者之间形成分子间的氢键导致的^[25]。因此当 PVA 与 GL 的比例为 1:1 时, 分子间氢键的作用力最大。在 1 020、1 206、1 645 和 1 712 cm^{-1} 附近的吸收峰是由于复合膜中多糖分子的结构。在 1 645 cm^{-1} 处的主要特征吸收峰分别是酰胺 I 基团的 C=O 拉伸和酰

胺 II 基团的 N-H 弯曲, $1\ 206\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由于 O-H 弯曲, $1\ 712$ 、 $1\ 020\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰与 CS、LP 的多糖链的 C-O-C 拉伸有关。在将 CS 添加到 PVA-GL 中时羰基和氨基峰从 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 移至 $1\ 634\ \text{cm}^{-1}$, 将 LP 添加到 PVA-GL 中时 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$ 移至 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$, 而将 LP 同时添加到 PVA-GL-CS 中时 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 又移至 $1\ 645\ \text{cm}^{-1}$, 这表明复合膜中两种多糖之间存在相互作用^[27]。通过上述分析可知, CS 和 LP 的官能团之间发生相互作用, 增强了 PVA-GL 复合膜之间的相容性。

2.7 不同成膜液形成的多元复合薄膜的 X 射线衍射光谱的分析

根据图 3 所示, 当 PVA 与 GL 混合时, 膜的晶体结构略有变化。CH 的 XRD 图谱显示出两个主要衍射峰, 分别为典型的半结晶性, $2\theta=10.07^\circ$ 和 $2\theta=23.71^\circ$; 而 PVA 在 $2\theta=22.82^\circ$ 处显示出清晰的晶体反射, 在 46.8° 附近出现弱峰。与 GL 相比, 晶体 II 在 $2\theta=20^\circ$ 附近的结晶峰变得更强烈。该现象说明 PVA 具有增强 GL 的晶体生长的能力。在添加 CS、LP 和 CS-LP 制膜基材后, 图谱中没有观察到新的衍射峰, 表明多元膜中不同组分之间具有良好的相容性和相互作用。还发现加入 CS、LP 后复合膜在 $2\theta=20^\circ$ 附近的衍射峰变宽, 这说明多糖的结晶度降低了, 其结果与之前的研究一致^[28]。

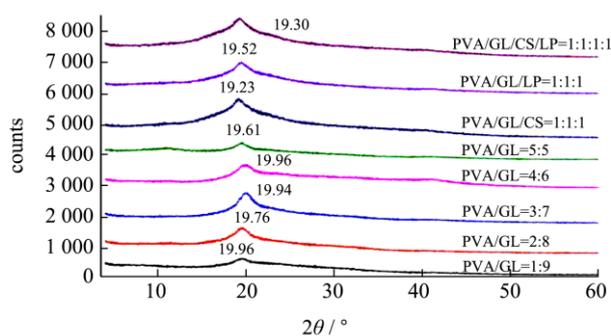


图 3 不同比例的 PVA-GL 膜、PVA-GL-CS 膜、PVA-GL-LP 膜和 PVA-GL-CS-LP 膜的 XRD 光谱

Fig.3 XRD spectra of PVA-GL film, PVA-GL-CS film, PVA-GL-LP film and PVA-GL-CS-LP film in different proportions

2.8 不同成膜液形成的多元复合薄膜对膜微观结构的影响

不同成膜液的成分形成的复合膜表面的微观结构如图 4 所示。通过观察发现, 各组膜表面总体比较

光滑且均匀, 但局部都存在小点和裂痕, 其中在 PVA-GL 各组膜中, 随着 PVA 在成膜液中所占比例由 90% 下降到 50% 时, 膜表面的小点和裂痕越来越少。这说明 PVA 和 GL 在一定程度上存在不相容性, 与先前的研究报道一致。然而, 分别添加 CS、LP 和 CS-LP 的多元复合膜表面变得光滑且均匀, 这是由于 CS 和 LP 分子与 PVA 分子上的羟基、GL 分子上的羰基或氨基存在氢键相互作用, 从而增强了成膜基质溶液的相容性^[29]。

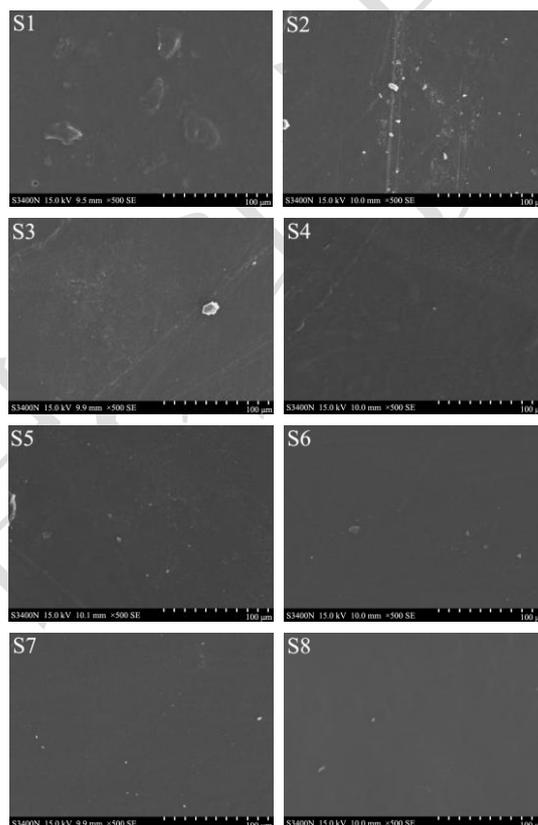


图 4 不同成分的成膜液形成的复合膜对膜微观结构的影响

Table 4 Effect of composite film formed by film-forming solution of different composition on the microstructure of the film

3 结论

本文以 PVA、GL、CS 和 LP 为原料, 按一定比例混合, 采用流延成膜法制备多元复合膜, 其中四元膜 PVA-GL-CS-LP 的理化性质及结构特性都有显著优势。CS、LP 和 CS-LP 膜材分别添加到 PVA-GL 中, 复合膜厚度逐渐增加, 拉伸强度逐渐降低, 而断裂伸长率呈递增的趋势, 其中四元膜厚度为 $142.50\ \mu\text{m}$, 抗拉强度为 $11.21\ \text{MPa}$, 断裂伸长率为 169.24% ; 提高复合膜的膨胀率, 且降低了复合膜的溶解度, 其中四元膜的膨胀率最高, 溶解度也最低, 分别为 368.16% , 58.64% ; 通过色度及不透明度的测量发现, 四元膜有

亮度较亮和色差小的特点,且该膜不透明度最小,为2.28 UA/mm;测量其波长在200~800 nm范围内紫外可见光的透光率发现,该膜具有良好的紫外线阻隔能力;红外光谱、X衍射光谱及扫描电镜分析结果显示,CS和LP能与PVA-GL相互作用,降低CS和LP的结晶度,形成结构致密的均相体系。综上所述,PVA-GL-CS-LP膜具有良好的理化特性且各组分之间具有良好的相容性,CS和LP是PVA-GL膜理想的改性基材。

参考文献

- [1] 刘雨萱,陈媛,李美良,等.罗非鱼鱼鳞胶原蛋白的研究进展[J].食品工业科技,2019,21(3):1-13.
- [2] Pal G K, Suresh P V. Sustainable valorisation of seafood by-products: Recovery of collagen and development of collagen-based novel functional food ingredients [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2016, 37: 201-215.
- [3] 庞琬月.改性复合聚乙烯醇食品包装膜研究进展[J].食品安全导刊,2021,21:149-152.
- [4] 李鑫,李军,张露,等.鱼明胶基可食用膜改性方法及应用研究进展[J].中国食品学报,2021,21(12):369-378.
- [5] 高喜平,刘捷,汤克勇,等.明胶/聚乙烯醇共混复合膜的相容性[J].高分子材料科学与工程,2013,29(7):110-113.
- [6] 陈丽萍.壳聚糖/PVA/明胶复合膜的制备及性能优化[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [7] Hco A, Cmea C, Icn A, et al. Packaging and degradability properties of polyvinyl alcohol/gelatin nanocomposite films filled water hyacinth cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2021, 6(2): 168-185.
- [8] Van D, Knoop R, Kappen F, et al. Chitosan films and blends for packaging material [J]. *Carbohydr Polymer*, 2015, 116: 237-242.
- [9] Numata K, Yamazaki S, Katashima T, et al. Silk-pectin hydrogel with superior mechanical properties, biodegradability, and biocompatibility [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2014, 14(6): 799-806.
- [10] Chen G G, Qi X M, Guan Y, et al. High strength hemicellulose-based nanocomposite film for food packaging applications [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(4): 1985-1996.
- [11] Soubhagya A S, Balagangadharan K, Selvamurugan N, et al. Preparation and characterization of chitosan/carboxymethyl pullulan/bioglass composite films for wound healing [J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2022, 36(7): 1151-1163.
- [12] Fu B, Mei S, Su X, et al. Integrating waste fish scale-derived gelatin and chitosan into edible nanocomposite film for perishable fruits [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 1164-1174.
- [13] Gpu A, Sm A, Bs A, et al. Biopolymers and composites: Properties, characterization and their applications in food, medical and pharmaceutical industries [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 926-933.
- [14] 黄娇丽,刘嘉欣,易有金,等.鱼腥草丁香普鲁兰多糖复配保鲜剂对柑橘青霉病及贮藏品质的影响[J].现代食品科技,2021,37(12):120-135.
- [15] 王晶,王江,张可喜,等.淀粉/壳聚糖/聚乙烯醇/明胶共混膜的制备及表征[J].材料导报:纳米与新材料专辑,2012,26(1): 274-276.
- [16] Jiang Y, Lan W, Sameen D E, et al. Preparation and characterization of grass carp collagen-chitosan-lemon essential oil composite films for application as food packaging [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 160: 268-276.
- [17] Pei Y, Yang J, Liu P, et al. Fabrication, properties and bioapplications of cellulose/collagen hydrolysate composite films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1752-1760.
- [18] Patil S, Bharimalla A K, Mahapatra A, et al. Effect of polymer blending on mechanical and barrier properties of starch-polyvinyl alcohol based biodegradable composite films [J]. *Food Bioscience*, 2021, 36(4): 197-205.
- [19] Hosseini S F, Rezaei M, Zandi M, et al. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films [J]. *Food Chemistry*, 2013, 136(3-4): 1490-1495.
- [20] 张书艳,侯菲翔,麦俊熙,等.淀粉链/支比对淀粉-壳聚糖交联薄膜结构及性质的影响[J].现代食品科技,2020,36(6):82-89.
- [21] Qi A, Mah A, Yz A, et al. Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review [J]. *Journal of Food Engineering*, 2021, 313: 110762-110770.
- [22] Roy S, Rhim J W. Preparation of antimicrobial and antioxidant gelatin/curcumin composite films for active food packaging application [J]. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 2020, 188: 110761-110769.
- [23] Gomez-Estaca J, Gomez-Guillen M C, F Fernandez-Martín, et al. Effects of gelatin origin, bovine-hide and tuna-skin, on the properties of compound gelatin-chitosan films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(6): 1461-1469.
- [24] Pereda M, Ponce A G, Marcovich N E, et al. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial

- activity [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(5): 1372-1381.
- [25] Yu W P, Wong J P, Chang T. Sustained drug release characteristics of biodegradable composite poly(d,l)lactic acidpoly(l)lactic acid microcapsules containing ciprofloxacin [J]. *Artificial Cells Blood Substitutes & Immobilization Biotechnology*, 2000, 28(1): 39-52.
- [26] El-Alfy E A, El-Bisi M K, Taha G M, et al. Preparation of biocompatible chitosan nanoparticles loaded by tetracycline, gentamycin and ciprofloxacin as novel drug delivery system for improvement the antibacterial properties of cellulose based fabrics - science direct [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 161: 1247-1260.
- [27] Mlc A, Gp B, Gai A, et al. Chitosan-bacterial cellulose patch of ciprofloxacin for wound dressing: Preparation and characterization studies [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 147: 1136-1145.
- [28] Nassima El Miri, Abdelouahdi K, Barakat A, et al. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 129: 156-167.
- [29] Pc A, Gv B, Mv A. Novel composite films from regenerated cellulose-glycerol-polyvinyl alcohol: mechanical and barrier properties [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 481-491.