

# PVA-甜玉米芯多糖纳米银复合薄膜的 制备及草莓保鲜应用

王鑫, 周卓, 岳振歌, 修伟业, 王景阳, 马永强\*

(黑龙江省谷物食品与谷物资源重点实验室 哈尔滨商业大学 食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150028)

**摘要:** 以聚乙烯醇 (PVA) 和可溶性淀粉为成膜基质、甘油为增塑剂、甜玉米芯多糖 (SCP) 为原料制备的纳米银 (AgNPs) 为填料, 通过流延成膜法制备了复合薄膜 PVA-AgNPs。以抗拉伸强度为指标, 通过单因素实验和响应面实验探究了 PVA-AgNPs 的最佳制备工艺, 采用 FTIR、SEM 对 PVA-AgNPs 进行了表征, 对其性能进行了测试, 评价了 PVA-AgNPs 在草莓保鲜中的应用。结果表明, PVA、可溶性淀粉、甘油和 AgNPs 用量分别为 2.3 g、2.0 g、4.0 mL 和 4.0 mg 时制备的 PVA-AgNPs 具有最高抗拉伸强度 [(14.08±0.58) MPa] 和断裂伸长率 (223.10%±5.29%), 其水接触角 (50.04°±0.03°) 高于 PVA 薄膜 (25.72°±0.69°), 其在水中的溶解率 (61.87%±0.17%) 低于 PVA 薄膜 (69.44%±0.16%), PVA-AgNPs 的水蒸气透过率 (2.0%~2.5%) 比 PVA 薄膜 (0.8%~2.3%) 更稳定, 其在室温土壤中 30 d 的降解率为 44.67%±2.51%。用 PVA-AgNPs 包覆草莓, 降低了草莓的失重率、腐败率, 减少了草莓硬度、可溶性固形物含量与 V<sub>C</sub> 含量的损失, 稳定了草莓的 pH。PVA-AgNPs 表面粗糙, 有轻微的褶皱, 内部存在部分孔隙和裂纹; AgNPs 通过覆盖 PVA 表面亲水性基团增强了复合薄膜疏水性, 通过改变水蒸气透过的通路, 降低了 PVA-AgNPs 在水中的溶解率, 通过对可见光的吸收, 加深了复合薄膜的颜色, 降低了其透光率; AgNPs 的添加改善了 PVA-AgNPs 对可见光、水与氧气的阻隔性, 实现了对草莓的保鲜。

**关键词:** 甜玉米芯多糖; 纳米银; 聚乙烯醇; 保鲜; 薄膜; 食品化学品

中图分类号: TS255.3; TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-2018-13

## Preparation of PVA-sweet corncob polysaccharide nano-silver composite film and its application in strawberry preservation

WANG Xin, ZHOU Zhuo, YUE Zhen'ge, XIU Weiye, WANG Jingyang, MA Yongqiang\*

(Key Laboratory of Cereal Food and Cereal Resources in Heilongjiang Province, School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, Heilongjiang, China)

**Abstract:** A polyvinyl alcohol-silver nanoparticles (PVA-AgNPs) composite film was prepared via tape casting method using PVA and soluble starch as film-forming matrix, glycerol as plasticizer, and AgNPs, which were obtained from sweet corncob polysaccharide (SCP), as filler. The preparation process of PVA-AgNPs was optimized by single factor experiment and response surface experiment taking tensile strength as index. The PVA-AgNPs obtained was characterized by FTIR and SEM, and evaluated for its performance in strawberry preservation. The results showed that the PVA-AgNPs, prepared from 2.3 g PVA, 2.0 g soluble starch, 4.0 mL glycerol and 4.0 mg AgNPs, exhibited the highest tensile strength [(14.08±0.58) MPa] and elongation at break (223.10%±5.29%), larger water contact angle (50.04°±0.03°) and lower water solubility (61.87%±0.17%) as well as more stable water vapor transmission rate (2.0%~2.5%) than PVA film (25.72°±0.69°, 69.44%±0.16%, 0.8%~2.3%), respectively. Meanwhile, the PVA-AgNPs showed a 30-day degradation rate of 44.67%±2.51% in soil at room temperature. PVA-AgNPs used as a packaging material for strawberries reduced the weight loss rate, spoilage rate, the loss of hardness, soluble solid

收稿日期: 2023-09-27; 定用日期: 2023-12-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230818

基金项目: 哈尔滨商业大学“青年创新人才”支持计划项目 (2019CX31); 哈尔滨商业大学产业化项目 (22CZ16)

作者简介: 王鑫 (1984—), 女, 副教授, E-mail: wangxinfood@163.com。联系人: 马永强 (1963—), 男, 教授, E-mail: qym126@163.com。

content and  $V_C$  content of strawberries, and stabilized the pH of strawberry. PVA-AgNPs was rough with slight folds in surface, while had pores and cracks inside. AgNPs enhanced the hydrophobicity of the composite film by covering the hydrophilic groups on the surface of PVA, and reduced the solubility of PVA-AgNPs in water by changing the water vapor transmission path. Through the absorption of visible light, the color of the composite film was deepened and its light transmittability was reduced. The addition of AgNPs improved the barrier property of PVA-AgNPs to visible light, water and oxygen, and achieved the preservation of strawberry.

**Key words:** sweet corn cob polysaccharides; nano silver; polyvinyl alcohol; preservation; thin films; food chemicals

草莓果实颜色鲜艳、汁水充足、味道酸甜适宜,但由于没有保护果肉的外皮,草莓的外表层较脆弱,在采后的运输、储存、销售等过程中,易受机械伤、呼吸作用、微生物等影响,3 d左右草莓便开始失去风味与水分,因此包装材料对草莓保存至关重要。目前,市售保鲜膜多以聚乙烯(PET)为母料,存在抑菌效果差、不易降解等诸多问题。因此,制备性能优异、环境友好的包装材料成为研究热点<sup>[1-2]</sup>。

随着包装材料研发速度的加快,利用可降解聚合物材料制备环保包装材料受到越来越多的关注。聚乙烯醇(PVA)是一种具有良好成膜性能的可降解大分子聚合物,由于其无臭、透明、无毒、优良的成膜能力,非常适用于包装等方面,近年来被越来越多地用于制备食品包装膜。由于PVA结构中存在许多羟基,使其具有较高的亲水性并可溶于水,一般将其与木质纤维素基增强元素(纤维素纤维、淀粉等)和各种蛋白质混合使用,但高亲水性在一定程度上限制了其使用<sup>[3]</sup>。贵金属纳米颗粒(NPs),如AgNPs、AuNPs、PtNPs与PbNPs等,与其他金属形态相比具有良好的生物相容、抗炎和抗菌等独特性能,将其添加到薄膜材料中可以提高包装材料的物理和化学特性,延长被包装食品的保质期<sup>[4]</sup>。NPs的分散性和形状是影响包装膜力学性能、屏障性能和热稳定性的主要因素<sup>[5]</sup>。AgNPs在杀菌方面具有广谱、无耐药性、无pH影响等优点,添加AgNPs制备抗菌包装膜已成为近年的研究热点,尤其是利用多糖作为还原剂制备AgNPs,引起了研究者的关注。这是因为,多糖不仅可作为还原剂,还可作为AgNPs的稳定剂<sup>[5]</sup>。甜玉米芯多糖(SCP)是从甜玉米芯中提取的一种水溶性多糖,具有体内外抗糖基化作用<sup>[6]</sup>,能够抑制小肠内葡萄糖消化酶活性<sup>[7]</sup>,以其制备的纳米乳涂膜能够抑制水果腐烂<sup>[8]</sup>,是一种具有良好生物活性的物质。

本文拟通过将PVA与可溶性淀粉、甘油和AgNPs结合的方法来制备应用于草莓保鲜的食品包装薄膜PVA-AgNPs。通过响应面法优化制备配方,获取PVA-AgNPs的最佳制备条件。利用扫描电子显

微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对PVA-AgNPs薄膜表面形貌与结构进行分析,并对其物理性质(水蒸气透过率、力学性能、溶解性、透光性等)进行测试。最后将PVA-AgNPs用于包装草莓并在4℃下储存8 d,评估草莓贮藏期间的外观和营养状况,以此评价PVA-AgNPs的包装性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

甜玉米芯,石家庄森明农业开发有限公司;草莓,市售;无水乙醇(质量分数99.5%)、丙三醇(DG),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;NaOH、硫酸铁铵、硫氰酸钾,分析纯,天津市天新精细化工开发中心;硝酸(质量分数68%),分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;可溶性淀粉,食品级,天津市致远化学试剂有限公司;硝酸银,分析纯,上海精细化工材料研究所;PVA,食品级,天津市光复科技发展有限公司;PE保鲜薄膜,食品级,任丘扬图商贸有限公司;2,6-二氯靛酚(DCIP,质量分数≥97%),合肥千盛生物科技有限公司;大孔树脂(D101型),天津市汇达化工有限公司。

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器、C110001型手持式折光仪,上海力辰邦西仪器科技有限公司;UV-5200型紫外-可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;Alpha 2-4 LD Plus型冷冻干燥机,德国CHRIST公司;FA1104B型电子天平,上海越平科学仪器有限公司;Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪,美国Perkin Elmer仪器有限公司;KQ-250DE型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;DRS-50KG型拉力试验机,东莞市东日仪器有限公司;TH110型电子硬度计,北京市联创仪器有限公司;GL20M型高速冷冻离心机,常州市新春兰科学仪器有限公司;PHS-3C实验型酸度计,上海市舍岩仪器有限公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 SCP的制备

参考马永强等<sup>[6]</sup>的方法提取多糖,并稍作修改。

以粉碎后的甜玉米芯为原料,经脱脂、水提、浓缩、脱蛋白、醇沉、取沉淀离心、冷冻干燥,最后收集研磨得到白色粉末状固体,即为 SCP。

### 1.2.2 AgNPs 的制备

参考 JIAN 等<sup>[9]</sup>的方法,采用绿色合成方法制备 AgNPs。将 0.6 g SCP 溶于 100 mL 蒸馏水中,持续搅拌 10 min 充分溶解,于 4000 r/min 离心 5 min 以去除不溶物,收集清液即为质量浓度为 6 g/L 的多糖水溶液。将质量浓度为 6 g/L 的多糖水溶液与浓度为 1 mmol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液等体积混合,在磁力搅拌器上搅拌混匀,搅拌下在混合溶液中滴加浓度为 0.50 mol/L 的 NaOH 溶液,调节溶液 pH 至 10.0,当溶液颜色从无色变为红棕色后,停止反应。在体积分数 80% 的乙醇中沉降 12 h,收集沉淀置于烘箱中,50 °C 避光干燥 8 h,得到 AgNPs 粉末。

### 1.2.3 PVA-AgNPs 的制备

参考 JUNLAPONG 等<sup>[10]</sup>方法并稍作修改。将 2.0 g 的 PVA 和 30 mL 蒸馏水加入到烧杯中,在 350 r/min 磁力搅拌下水浴升温至 90~95 °C 加热 30 min,至 PVA 完全溶解得到 PVA 溶液;另外,将 2.0 g 可溶性淀粉和 20 mL 蒸馏水加入到烧杯中,水浴升温至 85 °C 磁力搅拌 10 min 至糊化,得到淀粉糊化液。将 PVA 溶液与淀粉糊化液混合均匀,再加入 4.0 mL 甘油和 4.0 mg AgNPs 粉末,置于 85 °C 水浴磁力搅拌 5 min 使其混合均匀,此时整个体系约 50 mL。将体系温度降至 75 °C,超声(功率 100 W)分散 30 min 以完全去除气泡,在硅胶模具中流延成膜,于 75 °C 烘干 1 h,降至室温揭膜,即得复合薄膜 PVA-AgNPs。

## 1.3 影响因素的考察实验

### 1.3.1 单因素实验

根据 1.2.3 节制备方法,分别考察 PVA、可溶性淀粉、甘油和 AgNPs 添加量对薄膜抗拉伸强度的影响。

固定可溶性淀粉添加量 2.0 g、甘油添加量 4.0 mL、AgNPs 添加量 5.0 mg,考察 PVA 添加量分别为 0.5、1.5、2.5、3.5、4.5 g 时对薄膜抗拉伸强度的影响。

固定 PVA 添加量 2.0 g、甘油添加量 4.0 mL、AgNPs 添加量 5.0 mg,考察可溶性淀粉添加量为 0.5、1.5、2.5、3.5、4.5 g 对薄膜抗拉伸强度的影响。

固定 PVA 添加量为 2.0 g、可溶性淀粉添加量 2.0 g、AgNPs 添加量 5.0 mg,考察甘油添加量为 1.0、1.5、3.0、4.5、6.0 mL 对薄膜抗拉伸强度的影响。

固定可溶性淀粉添加量 2.0 g、甘油添加量 4.0 mL、PVA 添加量 2.0 g,考察 AgNPs 添加量为 2、3、4、5、6 mg 对薄膜抗拉伸强度的影响。

### 1.3.2 响应面实验

以单因素实验结果为基础,以 PVA 添加量(A)、

可溶性淀粉添加量(B)、甘油添加量(C)、AgNPs 添加量(D)为因素,以薄膜抗拉伸强度(Y)为响应值,对 4 个因素分别设置 3 个水平,用“-1、0、+1”表示,PVA 添加量、可溶性淀粉添加量、甘油添加量、AgNPs 添加量根据单因素研究结果中心点取值。

## 1.4 PVA-AgNPs 的性能测试和表征

### 1.4.1 机械性能测定

在薄膜上随机取 5 个点位,使用游标卡尺测量厚度,取算数平均值。读数精确至 0.001 mm。

将薄膜裁剪成 14.0 cm×5.0 cm 的条形样条,设定原始拉伸距离为 20 mm,拉伸速率 0.5 mm/s,使用拉力试验机测量薄膜的抗拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EAB)。

### 1.4.2 水接触角与溶解率测定

使用接触角测量仪对复合薄膜表面的亲疏水性进行测试。将薄膜裁剪成 20.0 mm×10.0 mm,随后将待测膜固定在测试台测量水滴与样品表面的夹角,测试水滴体积为 2.5 μL,加速电压为 1 kV。

将薄膜裁剪成 25 mm×25 mm 样条,置于 50 °C 鼓风干燥箱中干燥 24 h 后称其质量  $m_0$ (g)。室温下,将干燥后的薄膜浸泡于 30 mL 蒸馏水中 24 h 后取出,继续在 50 °C 下干燥 24 h,称其质量  $m_1$ (g)。溶解率(%)通过公式(1)计算。

$$\text{溶解率}/\% = (m_0 - m_1)/m_0 \times 100 \quad (1)$$

### 1.4.3 水蒸气透过率(WVP)测试

参考 SEONG 等<sup>[11]</sup>的方法:向 50 mL 容量瓶中注入 30 mL 蒸馏水,选择表面均匀、无损坏薄膜封容量瓶瓶口并称其质量,室温下静置,每 2 d 称重 1 次。水蒸气透过率(WVP,%)通过公式(2)计算。

$$\text{WVP}/\% = (m_i - m_{i+1})/m_i \times 100 \quad (2)$$

式中, $m_i$ 、 $m_{i+1}$ 分别为第  $i$ 、 $i+1$  次所测质量,g。

### 1.4.4 透光率测试

参考 SEONG 等<sup>[11]</sup>的方法并稍作改动:将薄膜裁剪成 10 mm×50 mm 的矩形样条,贴于比色皿透光一侧的内表面,以空比色皿为对照,用紫外-可见分光光度计记录薄膜在 600 nm 波长处的吸光度。

### 1.4.5 FTIR 表征

扫描波数范围 4000~500 cm<sup>-1</sup>,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 64 次。

### 1.4.6 SEM 表征

用 SEM 观察 PVA-AgNPs 薄膜的表面形貌。放大倍数为 5000 倍,加速电压为 2 kV。

### 1.4.7 土壤降解能力测试

参考 LAN 等<sup>[12]</sup>的方法:将薄膜裁剪成 14.0 cm×10.0 cm 的矩形样条,称其质量  $m'_0$ (g);取地下 10 cm 处土壤,将薄膜样条埋入装有土壤的容器中,室温降解 30 d;实验过程中,保持土壤相对湿度 ≥ 50%,

每5 d取样1次,缓慢清除薄膜表面杂物,第*i*次取样称其质量为 $m_i'$ (g)。土壤降解实验的薄膜降解率(%)根据公式(3)计算。

$$\text{降解率}/\% = (m_0' - m_i')/m_0' \times 100 \quad (3)$$

### 1.5 PVA-AgNPs 保鲜草莓实验

参照汲雪宁<sup>[13]</sup>的方法进行草莓保鲜处理:挑选成熟度接近、外形规整、无机械损伤草莓进行实验;将草莓分成3个覆膜的处理组(PE保鲜薄膜组、PVA薄膜组、PVA-AgNPs组)和1个未覆膜的对照组,每组15颗,放入保鲜盒中,处理组分别用市售0.1 mm的PE保鲜薄膜、PVA薄膜、PVA-AgNPs进行覆盖,将所有样品置于4℃避光保存;共储存8 d,分别在第0、2、4、6、8 d对4组草莓样品指标进行测定。

### 1.6 草莓品质综合指标测定

#### 1.6.1 失重率

分别在第0 d和第*i*(*i*=2、4、6、8) d使用分析天平对4组草莓称重,分别记为 $m_0''$ (g)、 $m_i''$ (g)(*i*=2、4、6、8),通过公式(4)计算草莓的失重率(%)。

$$\text{失重率}/\% = (m_0'' - m_i'')/m_0'' \times 100 \quad (4)$$

#### 1.6.2 腐败率

分别在第0、2、4、6、8 d对草莓的腐败率进行测定。草莓表面出现菌丝或腐烂斑点均记为烂果,通过公式(5)计算草莓的腐败率(%)。

$$\text{腐败率}/\% = \text{烂果数量}/15 \times 100 \quad (5)$$

#### 1.6.3 硬度

使用硬度计分别在第0、2、4、6、8 d对草莓的硬度进行测定。

#### 1.6.4 可溶性固形物(TSS)含量和pH

称取草莓果肉20 g放入小型榨汁机中,加20 g蒸馏水打浆。之后,称取20 g浆汁于100 mL容量瓶中,以蒸馏水定容至100 mL。接着将草莓汁于高速冷冻离心机4℃下、10000 r/min离心10 min,废弃沉淀杂质,澄清液用于TSS含量和pH测定。

TSS含量测定:使用手持式折光仪对草莓果实的可溶性固形物含量进行测定。

pH测定:用pH计测定草莓澄清液的pH,待数字稳定后记录。

#### 1.6.5 $V_C$ 含量

参考2,6-二氯酚(DCIP)法<sup>[14]</sup>测定 $V_C$ 含量,具体操作如下:称取草莓果肉20 g,加入100 mL质量分数为2%的草酸水溶液(4℃保存)在黑暗处打浆,打浆5 s停2~3 s,循环10次进行;之后,称取20 g浆汁于100 mL容量瓶中,用质量分数为2%的草酸水溶液定容至100 mL。接着将草莓汁用高速冷冻离心机在4℃、10000 r/min离心10 min,弃掉沉淀杂质,所得澄清液用于 $V_C$ 含量测定。

DCIP溶液标定:取5 mL深蓝色的DCIP溶液置于50 mL烧杯中,用质量浓度为0.1 g/L的 $V_C$ 标准溶液滴定至溶液颜色退去,15 s内不改变终点颜色。通过公式(6)计算DCIP溶液的等效 $V_C$ 质量浓度( $T$ )。

$$T = \rho \times V/V_1 \quad (6)$$

式中: $T$ 为DCIP溶液的等效 $V_C$ 质量浓度,即滴定单位体积DCIP溶液所需 $V_C$ 标准溶液中 $V_C$ 的质量,g/L; $\rho$ 为 $V_C$ 标准溶液的质量浓度,0.1 g/L; $V$ 是滴定DCIP溶液消耗的 $V_C$ 标准溶液的体积,mL; $V_1$ 是DCIP溶液体积,5 mL。

草莓样品中 $V_C$ 含量的测定:准确吸取5 mL深蓝色的DCIP溶液倒入50 mL烧杯中,加入10 mL蒸馏水稀释后,用得到的草莓澄清液滴定至深蓝色退去为无色。通过公式(7)计算草莓样品中 $V_C$ 含量(mg/100 g)。

$$V_C \text{ 含量} = T \times V \times V_2 \times 100 / (m \cdot V_1) \quad (7)$$

式中: $T$ 为DCIP溶液的等效 $V_C$ 质量浓度,g/L; $V$ 为DCIP溶液的体积,5 mL; $V_2$ 是滴定所消耗澄清液体积,mL; $m$ 是草莓果肉质量,20 g; $V_1$ 是滴定消耗的草莓澄清液体积,mL。

#### 1.6.6 草莓感官评价

观察草莓在贮藏期间的变化,并从草莓果实表面的颜色、光泽度、有无水渍型的斑点、草莓整体失水的干缩程度、草莓顶部花萼萎缩的情况等几个方面对草莓的感官进行打分评定(表1)。当评定分数 $\geq 3$ 时,表示草莓还有食用价值,当评定分数 $< 3$ 时,表示草莓已经无法再被食用<sup>[15]</sup>。

表1 感官评价分数表

Table 1 Sensory evaluation score table

评价分数/分	果实现象
9	表面为红色,无水渍斑;颗粒饱满光亮,并且带有绿色不萎缩的花萼
7	表面小部分颜色加深,有光泽但是总体颜色略暗淡,无水渍类型的斑点;整体略微失水,并且具有绿色轻微萎缩的花萼
5	表面呈红紫色,颜色暗淡无光,出现1~3个水渍型斑点;整体发生失水萎缩现象,并且具有绿色萎缩稍微严重的花萼
3	表面部分由红色转为褐色,暗淡无光,>1/4的表面出现了水渍类型的斑点;整体呈现严重萎缩状态,并且具有绿色萎缩严重的花萼
1	表面变为褐色,颜色暗淡无光,>1/2的表面出现水渍类型的斑点;果实整体完全萎缩,并且具有绿色完全萎缩的花萼
0	完全腐烂

### 1.7 银残留量测定

参照GB/T 9735—2008《化学试剂 重金属测定

通用方法》，测定 4 组草莓样品第 8 d 的银残留量，每个草莓样品测定 3 次，取算术平均值。按照 GB5749—2006《国家生活饮用水卫生标准》进行结果分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验结果分析

图 1 为单因素的实验结果。

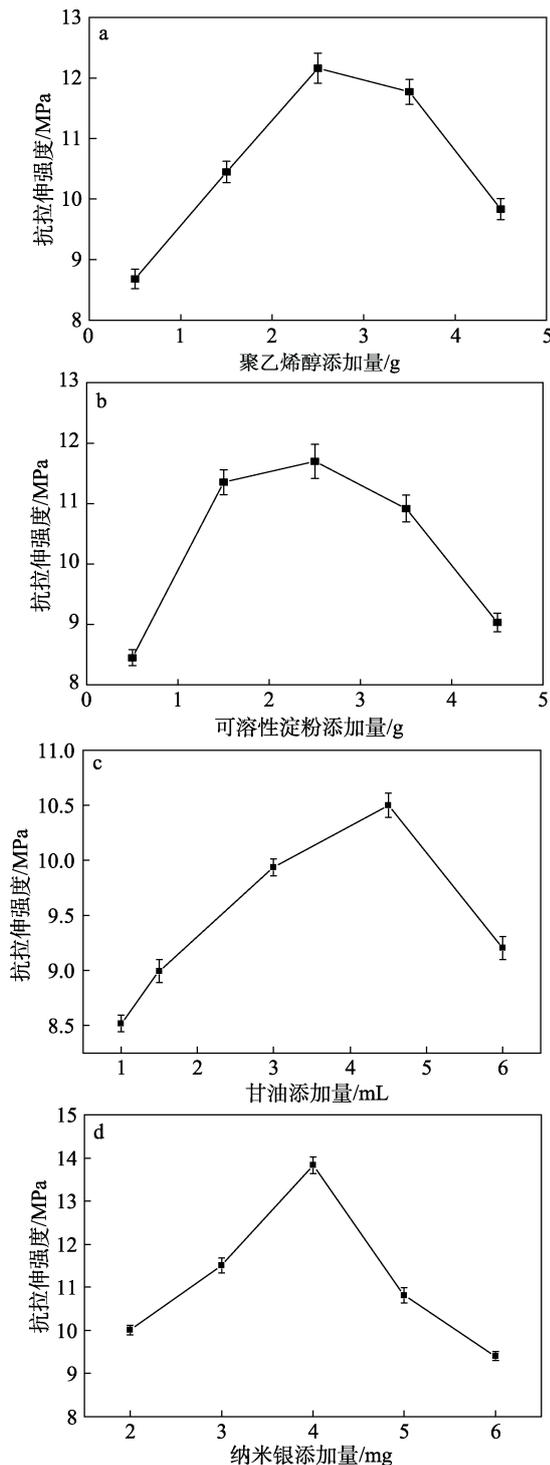


图 1 单因素实验结果

Fig. 1 Single factor experiment results

从图 1 可以看出，在各单因素考察实验中，随着 PVA 添加量(0.5~4.5 g)、可溶性淀粉添加量(0.5~4.5 g)、甘油添加量(1.0~6.0 mL)、AgNPs 添加量(2.0~6.0 mg)的增大，薄膜抗拉伸强度均各自呈先增大再减小的趋势。

当 PVA 添加量为 2.5 g 时，薄膜抗拉伸强度为(12.16±0.25) MPa，达最高点(图 1a)。抗拉伸强度先增大可能是由于薄膜的形成有一个临界值，当 PVA 添加量超过临界值后，抗拉伸强度逐渐减小，薄膜形成效果不好，可能是由于过量的 PVA 破坏了薄膜淀粉分子间的螺旋结构<sup>[16]</sup>。

当可溶性淀粉添加量为 2.5 g 时，薄膜抗拉伸强度为(12.01±0.28) MPa，达最高点(图 1b)。这可能是因为淀粉添加量增加时，PVA 和淀粉分子链上含有的大量羟基间形成氢键，增强了分子间作用力，进而提高了薄膜抗拉伸强度与延展性，故抗拉伸强度增加；淀粉本身的抗拉伸强度和断裂伸长率相对 PVA 较差，当淀粉添加量超过一定值后，造成薄膜力学性能的降低，抗拉伸强度减小<sup>[16]</sup>。

当甘油添加量为 4.5 mL 时，薄膜抗拉伸强度为(10.52±0.11) MPa，达最高点(图 1c)。甘油作为增塑剂，能够提高薄膜的韧性，但甘油添加量超过 4.5 mL 后，甘油分子与可溶性淀粉分子之间相互作用的面积增加，削弱了淀粉分子间的作用力，导致膜的抗拉伸强度降低<sup>[17]</sup>。

当 AgNPs 添加量为 4.0 mg 时，薄膜抗拉伸强度为(13.82±0.19) MPa，达最高点(图 1d)。AgNPs 颗粒均匀填充在薄膜网络结构中，提高了其稳定性和抗拉伸强度；随着 AgNPs 添加量的继续增加，抗拉伸强度降低，可能由于部分 AgNPs 颗粒发生了团聚现象，妨碍高分子链的自由移动，从而影响了薄膜力学性能<sup>[18]</sup>。

通过单因素实验得到 PVA-AgNPs 最佳的制备条件为：PVA 添加量 2.5 g，可溶性淀粉添加量 2.5 g，甘油添加量 4.5 mL，AgNPs 添加量为 4.0 mg。

### 2.2 响应面实验结果分析

#### 2.2.1 响应面实验结果

表 2 为响应面实验的因素与水平设计；表 3 为响应面实验结果。

采用 Design-Expert 13 软件对表 3 中的数据进行二项式拟合，并对模型进行方差分析，得到多元回归二项式拟合方程为：

$$Y = -71.68 + 4.27A + 9.85B + 18.54C + 15.89D - 0.78AB + 0.16AC + 0.73AD - 0.34BC - 0.06BD + 0.11CD - 1.34A^2 - 1.56B^2 - 2.29C^2 - 2.17D^2$$

表 2 响应面实验的因素与水平  
Table 2 Response surface test factors and levels

因素	编码	水平		
		1	0	-1
PVA 添加量/g	A	1.0	2.0	3.0
可溶性淀粉添加量/g	B	1.0	2.0	3.0
甘油添加量/mL	C	3.0	4.0	5.0
AgNPs 添加量/mg	D	3.0	4.0	5.0

表 3 响应面实验设计与结果  
Table 3 Response surface test design and results

序号	编码值				Y/MPa
	A	B	C	D	
1	0	-1	1	0	9.96
2	-1	0	0	1	9.58
3	1	1	0	0	11.07
4	1	0	1	0	11.89
5	0	0	-1	1	9.19
6	0	0	0	0	13.49
7	0	-1	0	1	9.57
8	0	1	0	-1	10.70
9	0	0	0	0	14.27
10	0	0	0	0	13.84
11	-1	0	-1	0	8.76
12	0	0	1	1	10.02
13	0	0	0	0	13.62
14	0	1	1	0	10.52
15	-1	-1	0	0	9.23
16	1	0	-1	0	10.62
17	0	-1	0	-1	8.79
18	-1	0	1	0	9.41
19	0	1	-1	0	10.92
20	0	0	0	0	14.09
21	1	-1	0	0	12.87
22	0	-1	-1	0	9.01
23	-1	1	0	0	10.56
24	1	0	0	-1	9.83
25	1	0	0	1	12.02
26	0	0	1	-1	9.33
27	0	1	0	1	11.24
28	-1	0	0	-1	10.31
29	0	0	-1	-1	8.95

2.2.2 模型拟合与方差分析

表 4 为方差分析及其显著性分析结果。

从表 4 可以看出, 模型  $P$  值  $<0.0001$ , 达到了极显著水平。分析 4 个因素对薄膜的抗拉伸强度的影响, 一次项  $A$  和  $B$  在 0.01 水平对抗拉伸强度有极显著影响, 交互项  $AD$  在 0.05 水平对薄膜影响显著,  $A^2$ 、 $B^2$ 、 $C^2$  和  $D^2$  在 0.01 水平对抗拉伸强度影响极显著。用该模型进行合理预测, 结果表明, 4 个因素对抗拉伸强度的影响顺序由大到小依次为  $A>B>D>C$ 。失拟项  $P$

值  $=0.1305>0.05$ , 失拟项不显著, 表明该模型的真实值与预测值之间具有较高的相关性, 对实验评价对象的影响不显著, 说明该方程模拟较好, 可以初步评估该方程具有一定的可靠性。 $R^2=0.9543$ , 适当调整后的  $R^2$  为 0.9086, 响应值的变异系数 (CV) 较低, 仅为 4.85%, 说明实验可靠性较高。综上, 说明回归方程为 PVA-AgNPs 制备提供了合适的参考模型。

表 4 方差分析结果  
Table 4 Results of variance analysis

变异来源	平方和	自由度	均方值	F 值	P 值	显著性
模型	80.33	14	5.74	20.88	$<0.0001$	**
A	9.10	1	9.10	33.11	$<0.0001$	**
B	2.59	1	2.59	9.44	0.0083	**
C	1.13	1	1.13	4.11	0.0622	○
D	1.15	1	1.15	4.17	0.0604	○
AB	2.45	1	2.45	8.91	0.0098	*
AC	0.09	1	0.09	0.34	0.5638	○
AD	2.13	1	2.13	7.75	0.0146	*
BC	0.45	1	0.45	1.66	0.2188	○
BD	0.01	1	0.01	0.05	0.8223	○
CD	0.05	1	0.05	0.18	0.6743	○
$A^2$	11.71	1	11.71	42.59	$<0.0001$	**
$B^2$	15.73	1	15.73	57.22	$<0.0001$	**
$C^2$	34.01	1	34.01	123.72	$<0.0001$	**
$D^2$	30.57	1	30.57	111.22	$<0.0001$	**
残差	3.85	14	0.27			
失拟项	3.43	10	0.34	3.30	0.1305	○
纯误差	0.41	4	0.10			
总和	84.18	28				

注: “\*” 表示差异显著,  $P<0.05$ ; “\*\*” 表示差异极显著,  $P<0.01$ ; “○” 表示差异不显著,  $P>0.05$ 。

2.2.3 响应面分析

采用 Design-Expert 13 软件绘制 PVA-AgNPs 抗拉伸强度、PVA 添加量、可溶性淀粉添加量、甘油添加量以及 AgNPs 添加量之间的三维曲面图, 结果如图 2 所示, 基础条件为 PVA 和可溶性淀粉添加量均为 2.0 g、甘油添加量为 4 mL、AgNPs 添加量为 4 mg。由图 2 可见, 两两交互影响的图形均呈现开口向下中间高四周低的凸形光滑曲面, 并且随着 PVA、可溶性淀粉、甘油和 AgNPs 添加量的增加, 薄膜的抗拉伸强度均呈现先增大后减小的趋势, 均存在最优值。交互项  $AB$  响应面图形曲面坡度陡峭, 图像形状的上凸明显,  $P$  值为  $0.0098<0.01$ , 等高线图更加近似椭圆状, 说明 PVA 添加量与可溶性淀粉添加量的交互作用对薄膜抗拉伸强度影响极显著。交互

项 AD 响应面图形曲面坡度较高, 图像形状上凸较明显,  $P$  值为  $0.0146 < 0.05$ , 等高线图近似椭圆状, 说明 PVA 添加量与 AgNPs 添加量的交互作用对薄膜抗拉伸强度影响显著。其余交互项响应面形状的上凸状

不明显, 交互项  $P$  值  $> 0.05$ , 等高线图为圆形或近似圆形, 说明交互项对薄膜抗拉伸强度影响不显著。该结论验证了方差分析的正确性, PVA 添加量对薄膜抗拉伸强度的影响程度高于可溶性淀粉添加量。

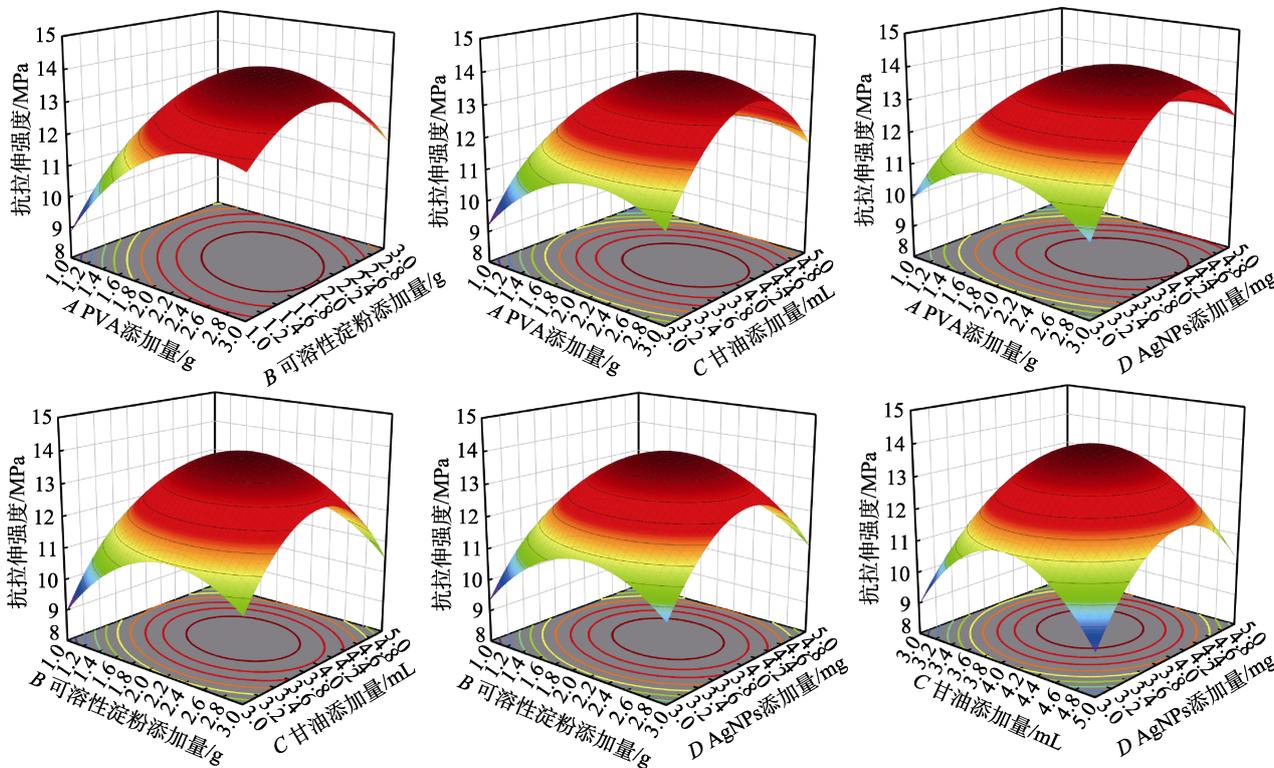


图 2 两因素间交互作用对 PVA-AgNPs 抗拉伸强度影响的等高线图和响应面图

Fig. 2 Contours and response surface plots of the effect of interaction between two factors on the tensile strength of PVA-AgNPs

经 Design-Expert 13 软件分析结果, 预测 PVA-AgNPs 的最佳制备条件为: PVA 添加量 2.35 g、可溶性淀粉添加量 2.05 g、甘油添加量 4.08 mL、AgNPs 添加量 4.13 mg。在此工艺下涂膜的抗拉伸强度理论值为 14.06 MPa。根据预测最佳工艺条件并考虑实际可操作性, 将工艺条件修正后为: PVA 添加量 2.3 g、可溶性淀粉添加量 2.0 g、甘油添加量 4.0 mL、AgNPs 添加量 4.0 mg, 在该条件下制备的 PVA-AgNPs 抗拉伸强度为  $(14.08 \pm 0.58)$  MPa, 实验值与预测值差距不大, 证明采用响应面优化后的薄膜制备工艺可行, 具有可操作性。后续性能测试都使用最佳工艺条件制备的复合薄膜。

### 2.3 PVA-AgNPs 性能分析

#### 2.3.1 机械性能

薄膜厚度 5 次测量值分别为 0.0998、0.0995、0.1100、0.1080、0.1020 mm, 平均值为 0.1040 mm。薄膜厚度适中, 总体差异不大、均匀一致, 达到 GB/T 21302—2007 薄膜包装使用标准。

在最佳工艺条件下制备的 PVA-AgNPs 具有良

好的力学性能, 其抗拉伸强度为  $(14.08 \pm 0.58)$  MPa, 断裂伸长率为  $223.10\% \pm 5.29\%$ 。以 PVA 和可溶性淀粉作为膜基底, 薄膜分子形成了致密网络结构并增加了膜厚度。甘油提高了淀粉分子链移动性, 并破坏了薄膜结晶区, 使非结晶区域占比增加, 薄膜的韧性得到加强, 从而提高了抗拉伸强度和断裂伸长率。同时, AgNPs 作为一种增塑剂也提高了 PVA 薄膜的力学性能<sup>[19]</sup>。

#### 2.3.2 水接触角与溶解率

图 3 为 PVA 薄膜与 PVA-AgNPs 水接触角测试图。

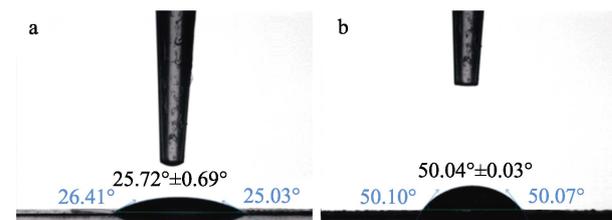


图 3 PVA 薄膜 (a) 及 PVA-AgNPs (b) 的水接触角  
Fig. 3 Water contact angle of PVA film (a) and PVA-AgNPs (b)

PVA 薄膜与 PVA-AgNPs 水接触角均 $<90^\circ$ , 具有亲水性。PVA 薄膜(图 3a)水接触角为  $25.72^\circ \pm 0.69^\circ$ , PVA-AgNPs(图 3b)水接触角为  $50.04^\circ \pm 0.03^\circ$ 。相较于 PVA 薄膜, PVA-AgNPs 水接触角明显增大, 说明随着 AgNPs 的加入, 复合薄膜疏水性明显增强, 这可能是由于复合薄膜大多数表面亲水性基团被均匀分布的 AgNPs 所覆盖<sup>[20]</sup>。

复合薄膜成分中 PVA、甘油、淀粉都具有良好的亲水性, 故所制备的薄膜水溶性良好。在薄膜的浸泡过程中, PVA 薄膜与 PVA-AgNPs 均吸水溶胀, 溶解率分别为  $69.44\% \pm 0.16\%$  和  $61.87\% \pm 0.17\%$ , 这说明 PVA 与 PVA-AgNPs 均具有良好的水溶解性, 但 AgNPs 的加入使复合薄膜的溶解率相较 PVA 降低约 7.6%, 这是由于 PVA 的亲水位点被 AgNPs 大量占据所致<sup>[20]</sup>。

### 2.3.3 水蒸气透过率

图 4 为 PVA 薄膜与 PVA-AgNPs 的水蒸气透过率测试结果。

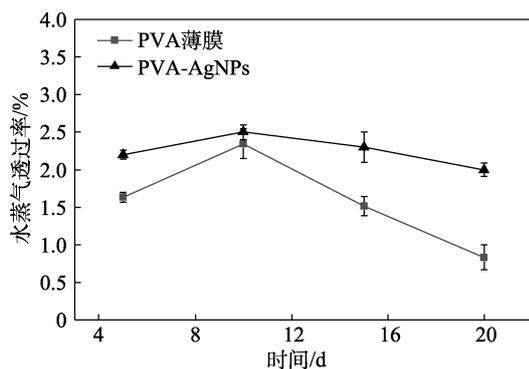


图 4 PVA 薄膜及 PVA-AgNPs 的水蒸气透过率

Fig. 4 Water vapor transmittance of PVA film and PVA-AgNPs

从图 4 可以看出, 随着时间的变化, PVA-AgNPs 的水蒸气透过率 (2.0%~2.5%) 比 PVA 薄膜 (0.8%~2.3%) 变化更小, 说明复合薄膜的水蒸气吸收和释放较为平衡、稳定, 受外界环境影响较小。这是因为, 甘油是亲水性增塑剂, 含有亲水性羟基, 且对淀粉分子间相互作用形成的结晶干扰作用大, 使薄膜形成更多的无定形区, 水分子更易穿透, 促使复合薄膜的水蒸气透过率增大<sup>[19]</sup>, 但不连续相 AgNPs 的加入改变了水蒸气通过的通路, 使其变得更加曲折, 部分 AgNPs 屏蔽了薄膜中淀粉水敏羟基的暴露部分, 提高了复合薄膜的疏水性<sup>[21]</sup>。这说明复合薄膜具有良好的水蒸气阻隔性能, 可以减少食品腐败变质及水分流失。

### 2.3.4 透光率

图 5 为用于透光率测试的 PVA 薄膜与 PVA-AgNPs 的实物照片。

使用紫外-可见分光光度计测定 PVA 薄膜在波

长 600 nm 处的吸光度为 0.061, 透光率为 87%; PVA-AgNPs 的吸光度为 0.090, 透光率为 81%。PVA 薄膜透光率高, 几乎无色(图 5a), 这可能是由于制备 PVA 薄膜时, 甘油分子上亲水性羟基与淀粉分子链上羟基形成新的氢键, 破坏了淀粉分子的结晶结构, 使薄膜结晶度下降, 致密性降低, 透光率升高<sup>[22]</sup>。而 PVA-AgNPs 中加入的 AgNPs 对可见光有一定的吸收, 使薄膜颜色加深(图 5b), 透光率降低。由于 AgNPs 对可见光的阻隔性, 将 AgNPs 添加入食品包装中, 可在特殊情况下降低光线对食品的损坏, 如脂质的变色、过氧化等<sup>[23]</sup>。

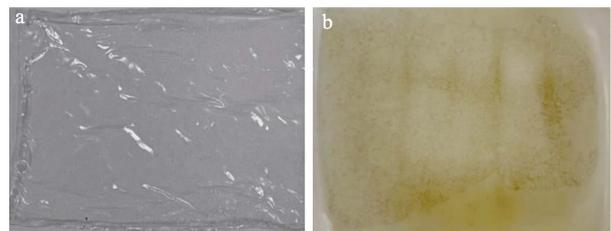


图 5 PVA 薄膜(a)与 PVA-AgNPs(b)的实物照片  
Fig. 5 Physical photos of PVA film (a) and PVA-AgNPs (b)

### 2.3.5 土壤降解能力

图 6 为 PVA-AgNPs 土壤降解能力实验结果。

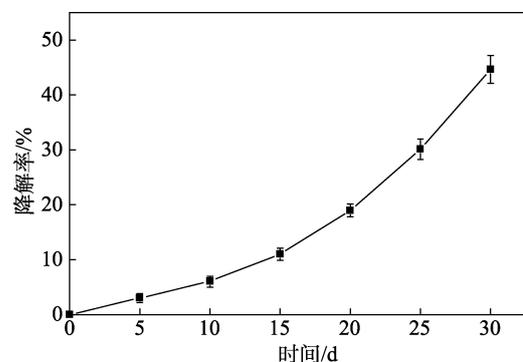


图 6 PVA-AgNPs 降解率随着时间的变化

Fig. 6 Change of degradation rate of PVA-AgNPs with time

从图 6 可以看出, 随着降解时间的增加, 复合薄膜的降解率逐渐增大, 且增大速率越来越快。这是因为, PVA-AgNPs 降解初期, 主要是附着在其表面的微生物通过水、热作用和生物代谢作用对复合薄膜发生初级降解, AgNPs 可能部分抑制了土壤微生物对复合薄膜的降解作用, 所以降解速率相对缓慢。降解第 10 d 时, 复合薄膜的降解率为  $6.01\% \pm 1.10\%$ ; 随着附着微生物的分裂繁殖, 微生物数量增多, 复合薄膜的表面结构开始被更多的微生物破坏, 进而增大了复合薄膜与微生物的接触面积, 导致复合薄膜的降解率急剧增加<sup>[24]</sup>; 当降解第 30 d 时, 复合薄膜的降解率达到  $44.67\% \pm 2.51\%$ 。

## 2.4 复合薄膜的结构表征

### 2.4.1 FTIR 分析

图 7 为 PVA 薄膜与 PVA-AgNPs 的 FTIR 谱图。可以看出, 1030  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 PVA 的非晶区的 C—O 的伸缩振动, 2934  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应淀粉的 C—H 的伸缩振动, 3305  $\text{cm}^{-1}$  处的峰对应 PVA 的 O—H 的伸缩振动<sup>[25]</sup>。金属在红外光谱中没有吸收谱带, 红外光无法透射纳米金属薄膜, 故与不含 AgNPs 的 PVA 薄膜相比, PVA-AgNPs 的透光率显著降低, 有良好的光阻隔性能。由于制备的 PVA 薄膜和 PVA-AgNPs 有相似的官能团和化学键, FTIR 光谱特征峰没有明显变化, 表明没有新的化学键形成, 但随着 AgNPs 的添加, PVA-AgNPs 在 1408  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值发生变化, 表明 AgNPs 分子与聚合物链之间存在范德华力<sup>[26]</sup>。

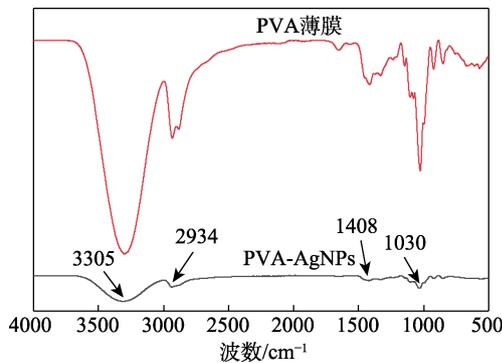
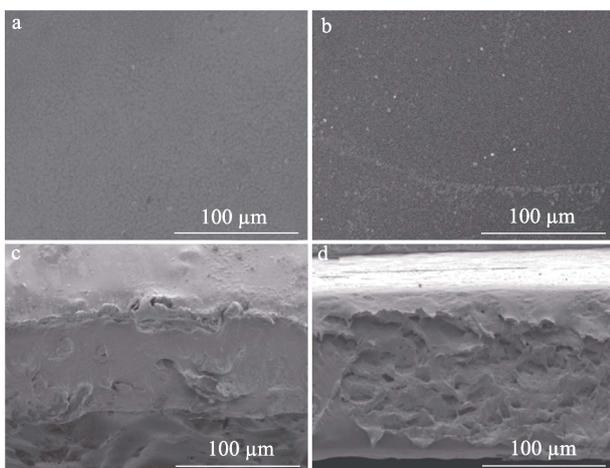


图 7 PVA 薄膜与 PVA-AgNPs 的 FTIR 谱图  
Fig. 7 FTIR spectra of PVA film and PVA-AgNPs

### 2.4.2 SEM 分析

图 8 为 PVA 薄膜与 PVA-AgNPs 的 SEM 图。



a、c—PVA 薄膜; b、d—PVA-AgNPs

图 8 PVA 薄膜和 PVA-AgNPs 的表面 (a、b) 和截面 (c、d) SEM 图

Fig. 8 Surface (a, b) and cross section (c, d) SEM images of PVA film and PVA-AgNPs

从图 8 可以看出, PVA 薄膜表面光滑、均匀, 无气泡或任何断裂 (图 8a), 表明薄膜基质中 PVA 和可溶性淀粉等成分具有良好的相容性。当加入 AgNPs 后 PVA-AgNPs 的表面变得粗糙, 有轻微的褶皱, 并出现不同的浅暗毡 (图 8b)。这可能是由于嵌入在聚合物网络中的 AgNPs 分散所致。与 PVA 薄膜横截面 (图 8c) 相比, 由于 AgNPs 存在, PVA-AgNPs 横截面 (图 8d) 形态较为粗糙, 说明薄膜内部存在部分孔隙和裂纹<sup>[27]</sup>。

## 2.5 复合薄膜对草莓保鲜结果分析

### 2.5.1 失重率分析

失重率是衡量果实在储存期间品质变化的重要指标, 草莓的呼吸作用和水分蒸发是导致其质量降低的主要原因<sup>[28]</sup>。图 9 为各组草莓样品失重率随时间变化的情况。

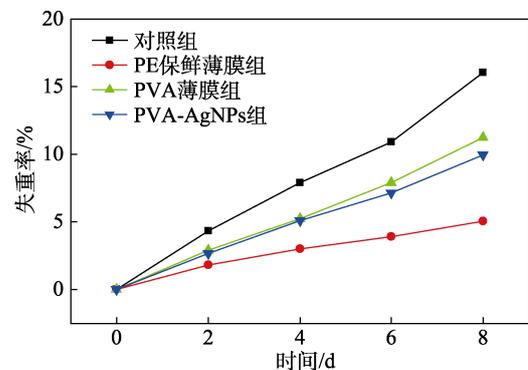


图 9 4 个测试组草莓样品失重率随时间的变化  
Fig. 9 Change of weight loss rate of strawberry samples with time in 4 test groups

从图 9 可以看出, 4 个实验组的草莓样品在储存期间均呈现连续失重现象, 对照组草莓失重率一直高于其他 3 个处理组, 说明草莓果皮较薄, 容易快速失去水分。包装材料可以有效降低草莓的氧化反应速率与呼吸作用, 其中, PE 保鲜薄膜组失重率最低, PVA 薄膜组与 PVA-AgNPs 组的失重率介于对照组和 PE 保鲜薄膜之间, 说明 PVA 薄膜与 PVA-AgNPs 也能有效阻止水分流失。这是因为, PVA 薄膜具有良好的阻隔水分迁移能力, PVA 和淀粉间的相互作用增强了水蒸气屏障作用; PVA-AgNPs 中的 AgNPs 改变了水蒸气透路径<sup>[21]</sup>, 致使水蒸气更加难以穿透薄膜内部空间, 从而减少了水分散失。

### 2.5.2 腐败率分析

果实的腐败率是衡量储存品质最直观指标。图 10 为各组草莓样品腐败率随时间变化的情况。

从图 10 可以看出, 与 PVA 薄膜组和 PVA-AgNPs 组相比, 对照组和 PE 保鲜薄膜组的草莓样品腐败率显著较高。这是因为, 一方面, PVA 薄膜在限制草莓水分转移的同时, 可以保护草莓免受机械损伤

及密封性的小伤口,降低草莓的真菌感染几率;另一方面,添加的 AgNPs 能够提高 PVA 薄膜的水蒸气阻隔性,同时增加 PVA 薄膜的抗氧化能力和抗菌能力,能够形成更加有效的阻隔屏障,降低草莓的腐败率。第 8 d 时,PE 保鲜薄膜组草莓样品腐败率达到 86.67%,原因可能是 PE 保鲜薄膜的低透水性和透气性,导致储藏环境中  $O_2$  被迅速消耗,草莓组织进行厌氧呼吸产生酒精加速了腐败<sup>[29]</sup>。此现象与汲雪宁<sup>[13]</sup>发现使用 PE 保鲜薄膜反而会加速果实腐败变质的研究结果相似。

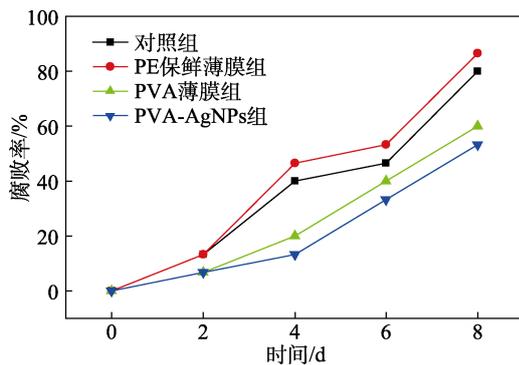
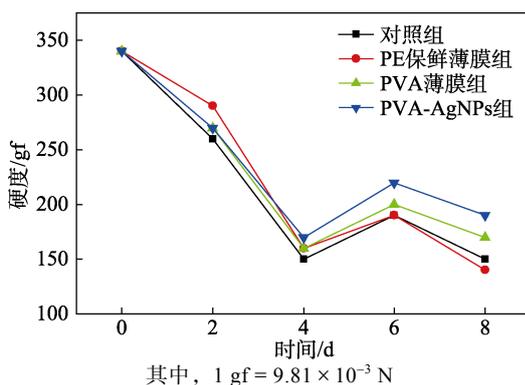


图 10 4 个测试组草莓样品腐败率随时间的变化

Fig. 10 Change of spoilage rate of strawberry samples with time in 4 test groups

### 2.5.3 硬度分析

硬度是草莓的重要质量参数,由于皮质层薄壁细胞的细胞壁中间层退化,草莓在成熟过程中易软化,导致其在储存过程中更易受到病菌的感染。图 11 为各组草莓样品硬度随时间变化的情况。



其中,  $1 \text{ gf} = 9.81 \times 10^{-3} \text{ N}$

图 11 4 个测试组草莓样品硬度随时间的变化

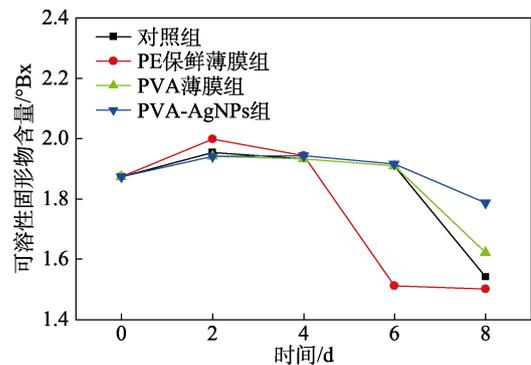
Fig. 11 Change of hardness of strawberry samples with time in 4 test groups

从图 11 可以看出,实验 4 d 内,各组草莓样品硬度均明显下降。在第 2 d 时,PE 保鲜薄膜组草莓样品硬度下降最少,这是由于 PE 薄膜水分与气体阻隔性更强,而随着储存时间再延长,PE 保鲜薄膜并未体现优势,PVA 薄膜组与 PVA-AgNPs 组表现更好,草莓样品的硬度损失较小。已有报道表明,

在生物聚合物基底中加入 AgNPs 能显著改善纳米复合薄膜的水与氧气阻隔性,以此改变储藏封闭的大气环境,降低果蔬的呼吸速率,可以减缓果蔬硬度的损失<sup>[30]</sup>。

### 2.5.4 TSS 含量分析

图 12 为各组草莓样品 TSS 含量随时间变化的情况。



其中,  $1^\circ\text{Bx}$  相当于 100 g 溶液中可溶性固形物质的质量占总质量的 1%

图 12 4 个测试组草莓样品可溶性固形物含量随时间的变化

Fig. 12 Change of soluble solid content of strawberry samples with time in 4 test groups

从图 12 可以看出,储存过程中,所有草莓样品的 TSS 含量均出现了先上升后下降的趋势。草莓样品的 TSS 含量在 0~2 d 上升,这是由于代谢初期,草莓内部合成蔗糖,可溶性固体增加<sup>[31]</sup>。第 2~8 d,所有样品 TSS 含量均降低,其中 PE 保鲜薄膜组下降趋势最为明显,主要是因为 PE 保鲜薄膜的水分和气体阻隔性,导致草莓在代谢前期消耗了环境中的  $O_2$ ,而在储存后期,样品在低氧条件下快速进行厌氧呼吸,加快蔗糖消耗,因此,表现为 TSS 含量的快速下降<sup>[29]</sup>。而 PVA 薄膜组和 PVA-AgNPs 组草莓样品的 TSS 含量在储存后期下降较不明显。此外,PVA-AgNPs 组草莓样品在实验结束后,TSS 含量较高,说明 PVA-AgNPs 薄膜能为草莓储存营造合适环境,减缓呼吸作用和腐败菌生长。

### 2.5.5 pH 分析

图 13 为各组草莓样品 pH 随时间变化的情况。

从图 13 可以看出,储存 8 d 后,所有组的草莓样品 pH 均升高,这一结果与 OLIVEIRA 等<sup>[32]</sup>的报道一致,pH 的变化被认为是糖和有机酸的代谢消耗导致的。对照组 pH 变化较大,PVA-AgNPs 组变化最小。VAN DE VELDE 等<sup>[33]</sup>的研究表明, $O_2$  和  $CO_2$  浓度的变化会影响草莓贮藏的 pH,少量草莓样品水分流失有利于 pH 的稳定。PVA 薄膜作为半渗透屏障,能有效调节环境的气体 ( $O_2$  和  $CO_2$ ) 浓度和减

少水分流失,降低草莓的呼吸频率,而 AgNPs 提高了 PVA 薄膜的机械性能,赋予其抗菌和抗氧化能力,延缓果实腐败,保持 pH 更稳定。草莓样品 pH 变化趋势与 DAT 等<sup>[34]</sup>制备 AgNPs 复合膜用于香蕉保鲜实验效果相似。

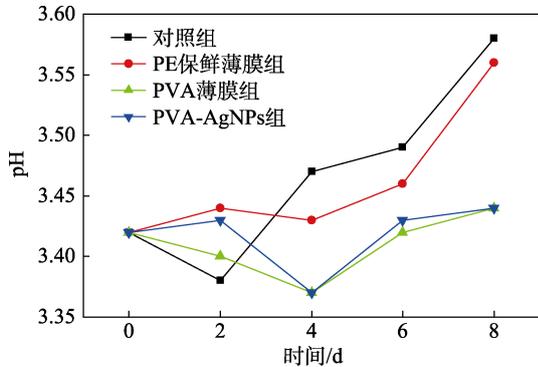


图 13 4 个测试组的草莓样品 pH 随时间的变化

Fig. 13 Change in pH of strawberry samples with time in 4 test groups

2.5.6 V<sub>C</sub> 含量分析

V<sub>C</sub> 是一种非酶抗氧化物质,对减少活性氧的积累具有一定作用,它是评估草莓质量好坏的重要指标之一。图 14 为各组的草莓样品 V<sub>C</sub> 含量随时间变化的情况。

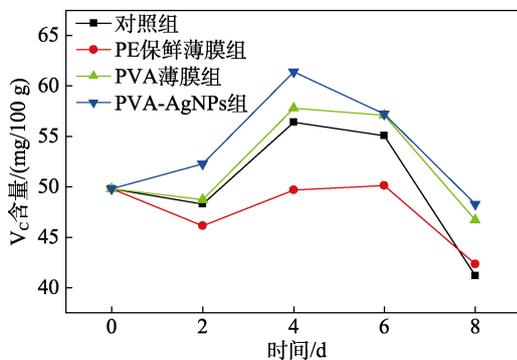


图 14 4 个测试组的草莓样品 V<sub>C</sub> 含量随时间的变化

Fig. 14 Change of V<sub>C</sub> content in strawberry samples with time in 4 test groups

从图 14 可以看出,实验过程中,所有组草莓样品 V<sub>C</sub> 含量均出现了先上升后下降的趋势。V<sub>C</sub> 含量在第 0~4 d 时出现上升是由于果实中 D-葡萄糖合成了抗坏血酸 (V<sub>C</sub>)。在 LUO 等<sup>[35]</sup>的研究中发现,温度和草莓品种的不同都会导致在储存过程中 V<sub>C</sub> 含量呈现先上升后下降趋势,而在其他水果储存期间也出现同样变化趋势,本实验结果与之相似。PE 保鲜薄膜维持草莓 V<sub>C</sub> 含量能力并不优异,这可能是由于 PE 保鲜薄膜气体阻隔性较强,储藏环境内 O<sub>2</sub> 逐渐消耗,一般认为,在这种气氛中会对草莓样品的总 V<sub>C</sub> 含量产生不利影响<sup>[36]</sup>。而 PVA 薄膜与 PVA-

AgNPs 能有效维持草莓样品 V<sub>C</sub> 含量的稳定。在储存第 8 d, PVA-AgNPs 组的草莓样品表现出最高的 V<sub>C</sub> 含量 (48.3 mg/100 g)。

2.5.7 感官评价

图 15 为各组的草莓样品感官评价分数随时间变化的情况。可以看出,在贮藏过程中,所有组草莓样品感官评价分数逐渐下降,经过 8 d 贮藏,PVA-AgNPs 组感官评分最高,对照组感官评价分数最低。

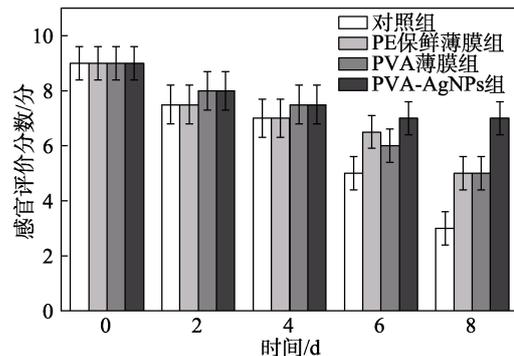


图 15 4 个测试组的草莓样品感官评价分数随时间的变化

Fig. 15 Changes of sensory evaluation scores of strawberry samples with time in 4 test groups

图 16 为各组草莓样品随时间变化的实物图片。可以看出,所有草莓样品颜色逐渐暗沉,失去光泽。其中,对照组样品在第 6 d 时出现腐败迹象,腐烂区域占果皮表面 1/4;第 8 d 时,样品腐烂程度加深,出现明显菌丝。而 PE 保鲜薄膜组样品在第 8 d 时除颜色略微加深外,外观形态保持较好。PVA 薄膜组样品在第 8 d 时,出现轻微斑点。PVA-AgNPs 组样品外观形态保持较好。这主要归因于 PVA-AgNPs 良好的物理阻隔性和 AgNPs 的抑菌性能。

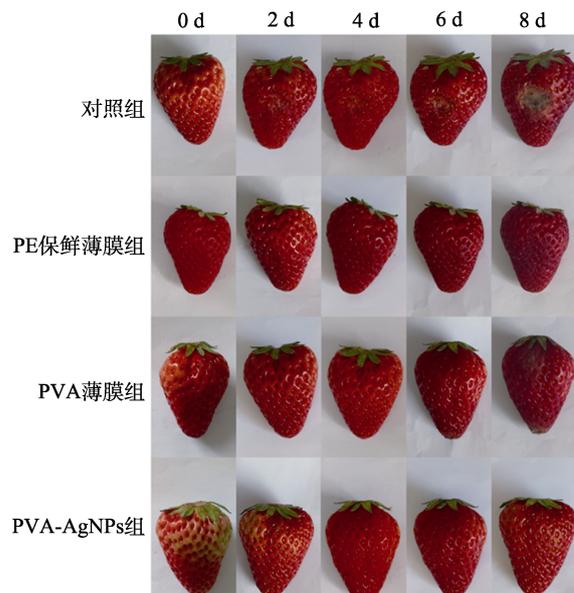


图 16 4 个测试组的草莓样品外观随时间的变化

Fig. 16 Change of appearance of strawberry samples with time in 4 test groups

## 2.6 纳米银残留量分析

贮藏第8 d时, PVA-AgNPs组草莓中Ag残留量为0.00188 mg/kg, 远低于GB5749—2006《国家生活饮用水卫生标准》中的最低检出限0.05 mg/kg。综上所述, 本文制备的PVA-AgNPs具备食品安全性, 可用于草莓保鲜。

## 3 结论

以PVA、可溶性淀粉为成膜基质, 甘油为增塑剂, 采用流延法制备了负载AgNPs的复合薄膜PVA-AgNPs。

(1) 以抗拉伸强度为指标, 通过单因素与响应面法优化PVA-AgNPs制备工艺, 得到最优合成工艺为PVA添加量2.3 g、可溶性淀粉添加量2.0 g、甘油添加量4.0 mL、AgNPs添加量4.0 mg。在此工艺条件下得到的PVA-AgNPs抗拉伸强度为(14.08±0.58) MPa。

(2) 添加AgNPs能够提高PVA薄膜的力学性能、耐水性、阻隔紫外线与水蒸气能力; 此外, 土壤降解实验表明, PVA-AgNPs薄膜具有可降解性。

(3) PVA-AgNPs包覆有效延长了草莓在4℃时的保质期, 草莓的外观和营养状况都优于未覆膜组草莓, 部分指标优于市售PE保鲜薄膜包覆的草莓。

PVA-AgNPs有望成为延长收获后果实货架期的有效材料。复合薄膜的抑菌能力和纳米银对包装食品的迁移及其副作用有待进一步研究。

## 参考文献:

- [1] LIU B D, ZHANG J H, GUO H G, *et al.* Research progress of polyvinyl alcohol water-resistant film materials[J]. *Membranes (Basel)*, 2022, 12(3): 347.
- [2] ASLAM M, KALYARR M A, RAZA Z A. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2018, 58(12): 2119-2132.
- [3] CWAB C, GE C, QAB Y, *et al.* Bioactive and functional biodegradable packaging films reinforced with nanoparticles[J]. *Journal of Food Engineering*, 2022, 312: 110752.
- [4] ARIF R, JADOUN S, UDDIN R. A review on recent developments in the biosynthesis of silver nanoparticles and its biomedical applications[J]. *Medical Devices & Sensors*, 2021, 4(1): e10158.
- [5] WASILEWSKA A, KLEKOTKA U, ZAMBRZYCKA M, *et al.* Physico-chemical properties and antimicrobial activity of silver nanoparticles fabricated by green synthesis[J]. *Food Chemistry*, 2023, 400: 133960.
- [6] MA Y Q (马永强), WANG X (王鑫), GAO S (高爽), *et al.* Extraction and anticoagulant activities of polysaccharides from sweet corn[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2016, 37(21): 114-118, 188.
- [7] MA Y Q (马永强), ZHANG K (张凯), WANG X (王鑫), *et al.* Hypoglycemic effect of sweet corn polysaccharide on diabetic rats[J]. *Food Science (食品科学)*, 2020, 41(13): 169-173.
- [8] WANG X (王鑫), LUO Y (罗钰), XIU W Y (修伟业), *et al.* Preparation and fruit preservation performance of sweet corn polysaccharide nano emulsion coating[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1520-1531.
- [9] JIAN W J, MA Y, WU H Y, *et al.* Fabrication of highly stable silver nanoparticles using polysaccharide-protein complexes from abalone viscera and antibacterial activity evaluation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019(128): 839-847.
- [10] JUNLAPONG K, BOONSUK P, CHAIBUNDIT C, *et al.* Highly water resistant cassava starch/poly(vinyl alcohol) films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 137: 521-527.
- [11] SEONG D M, LEE H, KIM J, *et al.* High oxygen and water-vapor transmission rate and *in vitro* cytotoxicity assessment with illite-polyethylene packaging films[J]. *Materials*, 2020, 13(10): 2382.
- [12] LAN W J, WANG S Y, CHEN M R, *et al.* Developing poly(vinyl alcohol)/chitosan films incorporate with D-limonene: Study of structural, antibacterial, and fruit preservation properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 145: 722-732.
- [13] JI X N (汲雪宁). Preparation of tea polysaccharide film and application of fresh-keeping activity[D]. Xianyang: Northwest A & F University (西北农林科技大学), 2019.
- [14] LI R F (李润丰), ZHAO X Y (赵希艳), GAO Y D (高亚弟). Determination of ascorbic acid content of fruits and vegetables with Red Color by 2,6-dichlorophenolindophenol converse titration method[J]. *Journal of Nutrition (营养学报)*, 2012, 34(5): 507-509.
- [15] SINGH R, HANO C, NATH G, *et al.* Green biosynthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Carissa carandas* L. and their antioxidant and antimicrobial activity against human pathogenic bacteria[J]. *Biomolecules*, 2021, 11(2): 299-309.
- [16] YENG C M, CHUN K S. Crosslinked glutinous rice starch filled polyvinyl alcohol films[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2019, 25(4): 359-365.
- [17] TIAN H F, YUAN L, ZHOU D, *et al.* Improved mechanical properties of poly(vinyl alcohol) films with glycerol plasticizer by uniaxial drawing[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(10): 2612-2618.
- [18] YANG D M, LIU Q, GAO Y H, *et al.* Characterization of silver nanoparticles loaded chitosan/polyvinyl alcohol antibacterial films for food packaging[J]. *Food hydrocolloids*, 2023, 136: 108305.
- [19] HOSSEINI N, SHARIF F, MAZINANI S. Mechanical properties of poly(vinyl alcohol) nanocomposite films improved by graphene oxide-assisted nanoclay dispersion[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2021, 30(10): 1053-1061.
- [20] CAI R, TAO G, HE H W, *et al.* One-step synthesis of silver nanoparticles on polydopamine-coated sericin/polyvinyl alcohol composite films for potential antimicrobial applications[J]. *Molecules*, 2017, 22(5): 721.
- [21] GÓMEZ-ALDAPA C A, VELAZQUEZ G, GUTIERREZ M C, *et al.* Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 239: 122027.
- [22] DAI H J, HUANG Y, HUANG H H, *et al.* Enhanced performances of polyvinyl alcohol films by introducing tannic acid and pineapple peel-derived cellulose nanocrystals[J]. *Cellulose*, 2018, 25: 4623-4637.
- [23] NAKKALA J R, MATA R, SADRAS S R. Green synthesized nano silver: Synthesis, physicochemical profiling, antibacterial, anticancer activities and biological *in vivo* toxicity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 499: 33-45.
- [24] ISKALIEVA A, YESMURAT M, AL AZZAM K M, *et al.* Effect of polyethylene glycol methyl ether methacrylate on the biodegradability of polyvinyl alcohol/starch blend films[J]. *Polymers*, 2023, 15(15): 3165.
- [25] SHAFIEI M, HAJIAN M. Poly(vinyl butyral)/zeolitic imidazole framework-8/poly(vinyl alcohol) thin-film nanocomposite nanofiltration membrane: Synthesis and characterization[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2019, 28(8): 659-672.

- [26] CHOO K W, DHITAL R, MAO L, *et al.* Development of polyvinyl alcohol/chitosan/modified bacterial nanocellulose films incorporated with 4-hexylresorcinol for food packaging applications[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 30: 100769.
- [27] PHAM B T T, DUONG T H T, NGUYEN T T, *et al.* Development of polyvinyl (alcohol)/D-glucose/agar/silver nanoparticles nanocomposite film as potential food packaging material[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28: 1-14.
- [28] HERNANDEZ-MUNOZ P, ALMENAR E, DEL VALLE V, *et al.* Effect of chitosan coating combined with postharvest calcium treatment on strawberry (*Fragaria×ananassa*) quality during refrigerated storage[J]. *Food Chemistry*, 2008, 110(2): 428-435.
- [29] PASHA H Y, MOHTASEBI S S, TAJEDDIN B, *et al.* The effect of a new bionanocomposite packaging film on postharvest quality of strawberry at modified atmosphere condition[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2023, 16: 1246-1257.
- [30] KANIKIREDDY V, VARAPRASAD K, RANI M S, *et al.* Biosynthesis of CMC-guar gum-Ag<sup>0</sup> nanocomposites for inactivation of food pathogenic microbes and its effect on the shelf life of strawberries[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 236: 116053.
- [31] NGUYEN T T, NGUYEN T H, PHAM B T, *et al.* Development of poly(vinyl alcohol)/agar/maltodextrin coating containing silver nanoparticles for banana (*Musa acuminata*) preservation[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, 29: 1-11.
- [32] OLIVEIRA A, GOMES M H, ALEXANDRE E M C, *et al.* Phytochemicals preservation in strawberry as affected by pH modulation[J]. *Food Chemistry*, 2015, 170: 74-83.
- [33] VAN DE VELDE F, ESPOSITO D, OVERALL J, *et al.* Changes in the bioactive properties of strawberries caused by the storage in oxygen-and carbon dioxide-enriched atmospheres[J]. *Food Science & Nutrition*, 2019, 7(8): 2527-2536.
- [34] DAT N M, NAM N T H, CONG C Q, *et al.* Chitosan membrane drafting silver-immobilized graphene oxide nanocomposite for banana preservation: Fabrication, physicochemical properties, bioactivities, and application[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 124607.
- [35] LUO Y, LIN Y X, MO F, *et al.* Sucrose promotes strawberry fruit ripening and affects ripening-related processes[J]. *International Journal of Genomics*, 2019, 2019: 9203057.
- [36] JALALI A, LINKE M, GEYER M, *et al.* Shelf life prediction model for strawberry based on respiration and transpiration processes[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 25: 100525.

(上接第 2005 页)

- [28] RAO K M, KUMAR A, SUNEETHA M, *et al.* pH and near-infrared active; Chitosan-coated halloysite nanotubes loaded with curcumin-Au hybrid nanoparticles for cancer drug delivery[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 112: 119-125.
- [29] WANG N, ZHANG C, WU J H, *et al.* Carboxymethyl chitosan and octadecylamine-coated liposome-containing WPTS: Design, optimization, and evaluation[J/OL]. *Journal of Liposome Research*, 2023, 1-11 [2024-01-03]. <https://doi.org/10.1080/08982104.2023.2246057>. DOI: 10.1080/08982104.2023.2246057.
- [30] ZHU Y, LING J H, XU X Y, *et al.* Redox and pH dual sensitive carboxymethyl chitosan functionalized polydopamine nanoparticles loaded with doxorubicin for tumor chemo-photothermal therapy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 240: 12448.
- [31] JAIN A, JAIN S K. *In vitro* release kinetics model fitting of liposomes: An insight [J]. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2016, 201: 28-40.
- [32] CONCHA L, RESENDE P A L, MORAES A M, *et al.* Cost function analysis applied to different kinetic release models of *Arabidoea* *chica verlot* extract from chitosan/alginate membranes[J]. *Polymers*, 2022, 14(6): 1109.
- [33] CORSARO C, NERI G, MEZZASALMA A M, *et al.* Weibull modeling of controlled drug release from Ag-PMA nanosystems[J]. *Polymers*, 2021, 13(17): 2897.
- [34] KOBRYN J, SOWA S, GASZTYCH M, *et al.* Influence of hydrophilic polymers on the beta factor in weibull equation applied to the release kinetics of a biologically active complex of *Aesculus hippocastanum*[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2017(3): 1-8.
- [35] PAPADOPOULOU V, KOSMIDIS K, VLACHOU M, *et al.* On the use of the Weibull function for the discernment of drug release mechanisms[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2006, 309(1/2): 44-50.
- [36] LIU F, LI M, LIU C, *et al.* pH-sensitive self-assembled carboxymethyl chitosan-modified DNA/polyethylenimine complexes for efficient gene delivery[J]. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2014, 10(11): 3397-3406.
- [37] LI J X (李佳欣). Neutrophil-mediated paclitaxel liposome for non-small cell lung cancer treatment[D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2023.

(上接第 2017 页)

- [29] MEIRELLES L M A, DE MELO B R, DE ALMEIDA J R F, *et al.* Biocomposite for prolonged release of water-soluble drugs[J]. *Pharmaceutics*, 2023, 15(6): 1722.
- [30] SAMANTA A K, AGARWAL P, SINGHEE D, *et al.* Application of single and mixtures of red sandalwood and other natural dyes for dyeing of jute fabric: Studies on colour parameters/colour fastness and compatibility[J]. *Journal of the Textile Institute*, 2009, 100(7): 565-587.
- [31] TAI Y F, SHI C J, WANG C H. Preparation and characterization of anion-cation organopalygorskite for 2-naphthol removal from aqueous solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 195: 116-124.
- [32] WANG Z H, WU Z K, ZHI X J, *et al.* TiO<sub>2</sub>/CTS/ATP adsorbent modification and its application in adsorption-ultrafiltration process for dye wastewater purification[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(42): 59963-59973.
- [33] YAN J S (颜家松). A review of measurement and influencing factors of optical hiding power of paper coating[J]. *East China Pulp & Paper Industry (华东纸业)*, 2016, 47(1): 32-38.
- [34] NGAMWONGLUMBERT L, DEVAHASTIN S, CHIEWCHAN N, *et al.* Color and molecular structure alterations of brazilein extracted from *Caesalpinia sappan* L. under different pH and heating conditions[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 12386.
- [35] SILVA G T M, DA SILVA K M, SILVA C P, *et al.* Highly fluorescent hybrid pigments from anthocyanin- and red wine pyranoanthocyanin-analogs adsorbed on sepiolite clay[J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2020, 18(7): 1750-1760.
- [36] NGAMWONGLUMBERT L, DEVAHASTIN S. Brazilein as an alternative pigment: Isolation, characterization, stability enhancement and food applications[J]. *Food Chemistry*, 2023, 398: 133898.