

纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 改性聚乙烯醇基蜂蜡复合涂膜材料工艺优化

李 璨, 王佳媚, 龙 门, 刘 瑶, 刘桂超, 顾凤兰, 章建浩^{*}

(国家肉品质量与安全控制工程技术研究中心, 农业部畜产品加工与质量控制重点开放实验室, 食品安全与营养协同创新中心, 南京农业大学食品科技学院, 南京 210095)

摘 要: 为有效的提高聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 的成膜后阻湿性能, 该研究采用乳化剂聚甘油酯和单甘酯复配乳化蜂蜡使其与 PVA 形成稳定的乳液。在 PVA 基膜材料中添加了蜂蜡及纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 利用单因素试验确定了响应曲面试验的因素水平, 从而使用响应面试验研究了两者之间对成膜透湿率的影响和交互作用。结果表明: 随着蜂蜡添加量增加纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量临界值降低且有效降低成膜透湿率, 所以这 2 种材料之间存在明显的交互作用 ($P<0.05$)。回归优化的最优组蜂蜡添加量为 0.739 g/100mL, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量为 0.04 g/100mL 时透湿率达到最低点, 比对照组膜降低了 73.76% ($P<0.05$)。优化的膜材料具有明显的抑菌效果, 在光催化条件下, 能使大肠杆菌菌落总数下降 1 个数量级。

关键词: 优化; 薄膜; 菌; 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 蜂蜡; PVA; 透湿率; 光催化抑菌

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2014.03.032

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2014)-03-0243-08

李 璨, 王佳媚, 龙 门, 等. 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 改性聚乙烯醇基蜂蜡复合涂膜材料工艺优化[J]. 农业工程学报, 2014, 30(3): 243—250.

Li Can, Wang Jiamei, Long Men, et al. Technology optimization of nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and beeswax modified polyvinyl alcohol based composite packaging material[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(3): 243—250. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

PVA 分子式为 $-(\text{CH}_2\text{CHOH})_n-$, 是一种广泛的包装基材, 但是其阻水性较差, 因此改性 PVA 提高其阻湿性是国内外研究的热点^[1-4]。改性方法主要有添加纳米材料进行改性, 添加油脂类物质进行改性和添加交联剂进行改性。

功能性纳米材料的改性是通过纳米材料尺寸小、比表面积大并能大量结合 PVA 中的羟基降低其亲水性^[5-7]。纳米 SiO_2 和纳米 TiO_2 分散到 PVA 膜中可以有效的降低成膜透湿率, 其原因可能有: 1) 纳米粒子与聚合物分子链之间会形成某种缠结结构, 从而对聚合物的性能产生影响。2) 由于选用的是亲水性的纳米 SiO_2 和纳米 TiO_2 , 呈弱酸性, 在高温搅拌反应条件下, 纳米粒子表面的羟基之间

以及与 PVA 分子上的羟基发生脱水反应, 形成化学性的交联缠结结构, 形成稳定的 Si-O-C 、 Ti-O-C 、 Si-O-Ti ^[8-10] 共价键, 破坏此共价键需要提供额外的力, 因此混合体系的性能得到相应提升, 水分子等更加难以通过成膜复合材料, 提高了其阻湿性能。并且纳米 TiO_2 在紫外光催化下具有抑菌性, 从而提高膜的保鲜效果^[11]。纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为一种新型的纳米材料, 能带隙窄, 一般为 2.2 eV, 最大吸收波长为 560 nm, 可提高光催化反应中对光的利用率, 在可见光的催化下反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基具有很强的氧化能力可与大多数有机物反应使其降解直至转化生成 CO_2 和 H_2O 有很好的抑菌效果^[11-13]。将纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加到食品包装材料中, 使其材料再可见光范围内具有抑菌效果, 还未见有报道。油脂类物质通过合理的乳化剂能够与 PVA 良好的乳化并形成稳定的乳液, 显著提高 PVA 的阻气阻水性^[14-15]。蜂蜡是由游离脂肪酸、游离脂肪醇及脂肪酸酯组成的油脂类混合物^[16], 具有高熔点、耐酸碱腐蚀、阻水性能好等特点; 并能形成稳定的乳液, 该乳液保质期长、固体含量高、分散性好等优良特性^[17]。用蜂蜡作为涂膜材料可以显著降低果蔬的呼吸作用, 延长其保鲜期^[18-20]。但是用蜂蜡通过乳化剂改性 PVA 基包装材料提高其阻水性也未见报道。通过交联剂 (如戊二醛) 能大量交联 PVA 分子中的羟基, 并显著

收稿日期: 2013-07-26 修订日期: 2014-01-06

基金项目: 国家科技支撑计划课题动物源食品加工共性关键技术研究 (2012BAD28B01), 苏州市科技计划项目 (ZXG2012033); 常熟市人才计划项目 (CSRC1131)

作者简介: 李 璨 (1990—), 女 (汉), 湖南湘潭。畜产品加工与品质控制, 南京 南京农业大学食品科技学院, 210095。

Email: 2012108077@njau.edu.cn

*通信作者: 章建浩 (1961—), 男 (汉), 江苏常熟, 教授 (博导), 畜产品加工与质量控制及食品包装保鲜技术研究。南京 南京农业大学食品科技学院, 210095。Email: nau_zjh@njau.edu.cn

PVA 膜的阻湿性^[21-22],但是多数交联剂有刺激性气味和毒性一定程度上降低了包装材料的品质。

本文是在已有的研究报道基础上通过蜂蜡乳化并添加纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对 PVA 基膜材料进行耐水性改性并使其在可见光范围内具有很好的抑菌效果,提供了一种更优质的保鲜材料。

1 材料与方法

1.1 材料

1) PVA, 聚合度 2 499, 醇解度 99%, (中国石化集团四川维尼纶厂); 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 纯度 99.5% (上海晶纯试剂有限公司); 聚甘油酯 (浙江金华市嘉佳食品添加剂有限公司); 单甘油酯, 广州市佳力士食品有限公司; 蜂蜡, 化学纯 (国药集团化学试剂有限公司); 无水乙醇, 分析纯 (江苏永丰化学试剂有限公司); 18 W 节能灯 (飞利浦)。

2) 菌种: 大肠杆菌 (ATCC 10798)

3) 培养基: LB 培养基: 胰蛋白胨: 10 g/L; 酵母提取物: 5 g/L; 氯化钠: 10 g/L; 琼脂: 15 g/L。NaOH 调节 pH 值至 7.0~7.4。

1.2 仪器与设备

85-2 型恒温磁力加热搅拌器 (常州国华电器有限公司); AU120 型电子天平 (日本岛津公司); CTHI-250B 型恒温恒湿箱 (施都凯仪器设备上海有限公司); 101-0-S 型干燥箱 (上海跃进医疗器械厂)。

1.3 试验方法

1.3.1 复合膜的制备

将 5 g PVA 溶于 100 mL 水中, 然后加入 0.04 g 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (分散到 10 mL 无水乙醇中), 再加入聚甘油酯, 置于超声波水浴中, 在功率密度 65 W/L 条件下超声 15 min, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 均匀分散于 PVA 溶液中后, 混合液搅拌加热到 85℃ 恒温反应至 PVA 完全溶解。然后将单甘油酯加入到溶解 0.8 g 蜂蜡中。复配乳化剂 (聚甘油酯和单甘油酯) 总添加量占蜂蜡质量的 60%, 将 PVA 混合溶液分 3 次缓慢倒入蜂蜡中, 乳化反应 90 min; 再搅拌冷却至 60℃, 取一定体积的膜液盛入成膜器皿中, 在 60℃ 温度下干燥 4~6 h 后揭膜, 成膜厚度为 0.12 mm, 将干燥适宜的膜样放置在自封袋中备用。

1.3.2 对照组膜的制备

PVA 单膜的制备: 称取 5 g PVA 放入 100 mL 水中, 置于超声波水浴中, 在功率密度 65 W/L 条件下超声 15 min, 加热搅拌到 85℃ 恒温反应至 PVA 完全溶解, 再搅拌冷却至 60℃ 取一定体积的膜液盛入成膜器皿中, 在 60℃ 温度下干燥 4~6 h 后揭膜, 成膜厚度为 0.12 mm, 将干燥适宜的膜样放置在自封袋中备用。

1.3.3 复合乳化剂单因素试验

为了确定乳化膜液 HLB 值对膜液稳定性的影响。按照 1.3.1 的方法制备 5 份膜液, 分别向 5 份膜液中添加不同配比的聚甘油酯和单甘油酯, 确定乳化膜液 HLB (亲水亲油平衡值) 值分别为 5.16、5.84、6.86、7.08、7.20。制备好的膜液以 4 000 r/min 离心 15 min 后读取乳化项体积按照公式 (1) 计算乳液稳定性结果 ($n=3$)。

$$\text{乳化剂稳定性} = \frac{\text{乳化层高度}}{\text{液体总高度}} \times 100\% \quad (1)$$

按照 1.3.1 的方法制备 5 份膜液, 每份膜液中添加 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.04 g/100mL, 蜂蜡 0.6 g/100mL 乳化剂聚甘油酯和单甘脂的配比为 1:29 值, 其总质量占蜂蜡的质量为 15%、30%、45%、60%、75%。制备好的膜液取 50 mL 的膜液盛入成膜器皿中, 在 60℃ 温度下干燥 4~6 h 后揭膜, 成膜厚度为 0.12 mm, 将干燥适宜的膜样放置在自封袋中备用。

1.3.4 蜂蜡添加量单因素试验

按照 1.3.1 的方法制备 5 份膜液, 其中 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.04 g/100mL, 复配乳化剂质量比为 1:29, 其复配后的总质量占蜂蜡的质量比为 0.6 g/g, 蜂蜡的添加量为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/100mL。制备好的膜液取 50 mL 的膜液盛入成膜器皿中, 在 60℃ 温度下干燥 4~6 h 后揭膜, 成膜厚度为 0.12 mm, 将干燥适宜的膜样放置在自封袋中备用。

1.3.5 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量单因素试验

按照 1.3.1 的方法制备膜液 5 份膜液, 每份膜液中添加蜂蜡 0.6 g/100mL, 复合乳化剂添加量为 0.36 g/100mL, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 g/100mL。制备好的膜液取 50 mL 的膜液盛入成膜器皿中, 在 60℃ 温度下干燥 4~6 h 后揭膜, 成膜厚度为 0.12 mm, 将干燥适宜的膜样放置在自封袋中备用。

1.3.6 响应曲面试验设计

用 Design-Expert 8.0.6 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) 中 Central Composite Design 程序进行响应曲面试验设计, 以 0.05 g/mL PVA 溶液作为基材, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (g/100mL)、蜂蜡 (g/100mL) 作为自变量, 以 A、B 表示, 综合本试验单因素试验结果, 确定因素水平分别为: 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.02~0.065 g/100mL, 蜂蜡 0.5~0.75 g/100mL, 以成膜透湿率 Y 为响应值, 具体试验设计见表 1。

表 1 试验自变量因素编码及水平
Table 1 Codes and levels of factors chosen for experiment

自变量 Independent variable	编码及水平 Code and levels		
	-1	0	1
蜂蜡 Beeswax/(g·100mL ⁻¹)	0.500	0.625	0.750
纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /(g·100mL ⁻¹)	0.020	0.043	0.065

1.4 成膜透湿率 (water vapor transmission rate, WVTR) 测定

参照 GB/T 16928-1977^[23]中的方法, 在烘干的称量瓶中放入 15 g 无水 CaCl_2 , 用橡皮筋固定膜使其紧密覆盖在瓶口, 放入相对湿度 $89\%\pm 2\%$, 温度 $(37\pm 2)^\circ\text{C}$ 的恒温恒湿箱中, 24 h 后 (至称量瓶质量不变时) 测定量瓶质量的增加量。按式 (2) 计算出成膜的透湿率:

$$\text{WVTR} = \frac{m_f - m_i}{T \times S} \quad (2)$$

式中: WVTR 为透湿率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; m_f 和 m_i 为称量瓶最终质量和起始质量, g; S 为膜片的有效面积, m^2 ; T 为时间, d。

1.5 数据处理分析方法

所有数据利用 Microsoft Excel 进行统计处理, 用 SAS 9.2 进行 ANOVA 分析, 不同平均值之间利用 LSD 法进行差异显著性检验。用 Design Expert 8.0.6 建立响应曲面回归方程, 响应曲面试验结果利用最小二乘法进行二次多项式回归统计分析, 其基本模型如:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

式中: β_0 , β_i , β_{ii} 和 β_{ij} 是回归系数; X_i 和 X_j 代表不同的自变量; Y 代表响应变量。

1.6 菌种活化及培养

使用无菌吸管, 吸取 0.3~0.5 mL LB 液体培养基滴入冻存管内, 轻轻振荡, 使冻于菌体溶解呈悬浮状。取 0.1~0.2 mL 菌体悬浮液注入 LB 液体培养基内, 然后在 37°C 震荡培养箱培养 24 h 获得菌液待用。

使用无菌吸管, 吸取 0.1 mL 活化后菌液注入 LB 液体培养基内, 然后在 37°C 震荡培养箱培养 18 h 获得菌液。3 000 r/min, 10 min 离心去培养基, 取菌体待用。

1.7 复合膜光催化抑菌试验

无菌黑暗条件下, 在无菌 80 mL 烧杯中加入 20 mL 菌体, 加入剪碎纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -蜂蜡-PVA 复合膜作为试验组, 加入剪碎 PVA 膜作为对照, 将上述烧杯都置于距离烧杯内混合液体液面 15 cm 上方安装有节能灯的恒温磁力搅拌器上。将无光照组遮光处理, 开始光照并计时, 到指定的不同时间点取样, 每次每个烧杯中取 1 mL 于对号的 1.5 mL 的 EP 管中。

1.8 活菌培养计数

将抑菌处理后的样液, 用 8.5 g/L 无菌 NaCl 水溶液稀释到一定浓度或不稀释, 以预计生长的菌落数每平板 30~300 cfu 为宜。吸取混合均匀的样液

或稀释样液 100 μL 滴加到无菌平板中, 尽快用无菌涂棒将菌液在平板上涂布均匀且至干燥, 然后倒置生化培养箱中培养, 待菌落长出后计数, 以上试验均重复 3 次, 计算平均值。

1.9 透射电镜观察

大肠杆菌与纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -蜂蜡-PVA 复合膜一起光照后不同时间取样 (0~180 min), 按照标准透射电镜制片程序制片, 观察细菌分别在纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -蜂蜡-PVA 复合膜光催化作用影响下的一系列细胞变化过程。

2 结果与分析

2.1 复配乳化剂 HLB 值及添加量对涂膜液的影响

聚甘油酯和单甘酯的主要作用是将水相 (PVA) 和油相 (蜂蜡) 均匀的混合在一起形成稳定的乳化液体。通过离心后可以形成乳液分层, 根据分层情况可以确定乳液的稳定性, 表 2 是 HLB 值对复配乳化剂稳定性的影响。从表 2 中可以看出, 不同配比的复配乳化剂形成了不同的 HLB 值, 随着 HLB 值的升高乳化剂的稳定性呈现出先上升后下降的趋势。在 HLB 值达到 7.08 时, 乳液的稳定性最好, 能够达到 97.70%。所以试验中选用复配乳化剂配比为 HLB 值 7.08。

表 2 HLB 值对复合材料乳化效果的影响

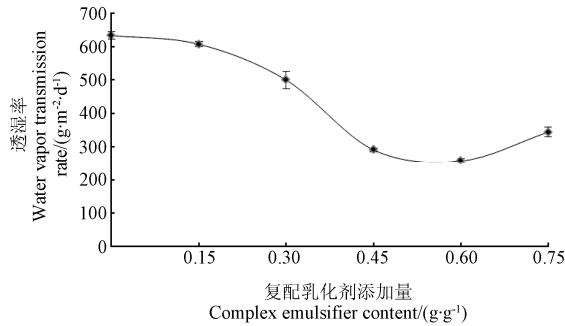
	Table 2 Effect of different HLB on composite material				
	复配乳化剂 (组别) Composite emulsifier (group)				
	1	2	3	4	5
聚甘油酯 Polyglycerol ester/g	0.12	0.18	0.27	0.01	0
单甘酯 Monoglyceride/g	0.18	0.12	0.03	0.29	0.3
乳化膜液 HLB	5.16	5.84	6.86	7.08	7.2
稳定性 Stability/%	91.73	95.30	95.40	97.70	95.13

图 1 是不同乳化剂的添加量对复合膜材料透湿率的影响。从图中可以看出, 随着复配乳化剂总添加量的增加成膜透湿率呈现先下降后上升的趋势 ($P<0.05$)。当复配乳化剂添加量为 0.6 g/g 蜂蜡时透湿率最低为 $(256.78 \pm 6.75) \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 说明乳化剂能使蜂蜡与 PVA 均匀的混合在一起; 当复配乳化剂添加量大于 0.6 g/g 蜂蜡时, 透湿率出现显著上升趋势 ($P<0.05$), 可能是因为复配乳化剂中亲水性成分聚甘油酯用量增加, 使得复合膜更加亲水从而导致透湿率的增大。

2.2 不同蜂蜡添加量对复合膜透湿率的影响

从图 2 中可以看出, 蜂蜡对复合膜的透湿率有显著下降的作用 ($P<0.05$)。并且随着其添加量的

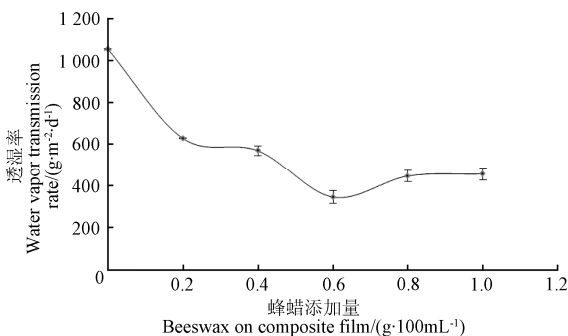
增加透湿率呈现先降低后升高的趋势。在蜂蜡添加量为 0.6 g/100mL 时透湿率显著降低 ($P<0.05$), 其值为 $(345.14 \pm 30.96) \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 比 PVA 单膜的透湿率下降 67.22%; 随着蜂蜡的添加量的继续增加, 成膜透湿率呈现升高的趋势, 主要是因为蜂蜡的添加量过多, 造成成膜不均匀、不平整, 从而导致成膜透湿率出现上升。



注: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.04 g/100mL, 蜂蜡 0.6 g/100mL, 聚甘油酯和单甘脂的质量比为 1:29, 复配后总质量为 0.36 g。恒温恒湿箱温度 38℃, 湿度 90%, 下同。
Note: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.04 g/100mL, beeswax 0.6g/100mL, polyglycerol ester: monoglyceride 1:29. Humidity chamber temperature 38℃, humidity 90%. The same as blow.

图 1 复配乳化剂添加量对复合膜透湿率的影响

Fig.1 Effect of complex emulsifier content on composite film water vapor transmission rate



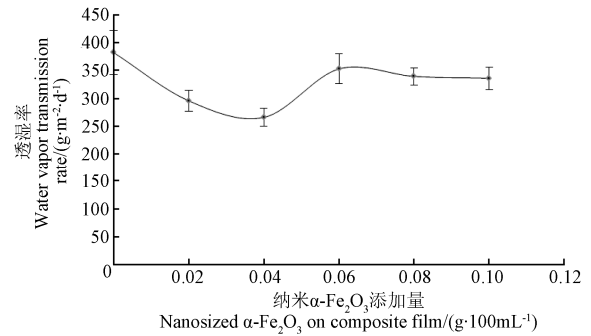
注: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.04 g/100mL, 聚甘油酯和单甘脂的质量比为 1:29, 其复配后的总质量占蜂蜡的质量比为 0.6 g/g。
Note: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.04 g/100mL, polyglycerol ester: monoglyceride 1:29, the additive amount was 0.6 g per gram of beeswax.

图 2 蜂蜡添加量对复合膜透湿率的影响

Fig.2 Effect of beeswax on water vapor transmission rate of composite film

2.3 不同纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量对复合膜透湿率的影响

图 3 为不同纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量对复合膜成膜透湿率的影响。从图中可以看出, 纳米材料添加量小于 0.04 g/100mL 时, 能够显著降低复合膜的透湿率 ($P<0.05$)。纳米材料添加量大于 0.04 g/100mL 时, 成膜透湿率呈现显著上升趋势。随着添加量的继续增加成膜透湿率趋于稳定。产生这种趋势可能的原因是纳米材料的过量添加, 导致其在复合膜中分布不均匀, 并出现团聚的现象, 从而使得透湿率增大。



注: 蜂蜡 0.6 g/100mL, 复合乳化剂添加量为 0.36 g/100mL。

Note: Beeswax 0.6g/100mL, composite emulsifier 0.36 g/100mL.

图 3 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量对复合膜透湿率的影响

Fig.3 Effect of nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on water vapor transmission rate of composite film

2.4 PVA 基纳米复合涂膜材料成膜透湿率响应曲面模型建立

以透湿率为响应值的试验设计及结果见表 3。

表 3 响应面试验结果

Table 3 Response surface experimental results

试验号 Experimental No.	蜂蜡 Beeswax/g	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g}$	透湿率 Water vapor transmission rate/ ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
1	0.5	0.020	1092.335 ± 2.893^a
2	0.63	0.043	492.476 ± 4.778^{ef}
3	0.63	0.043	446.521 ± 4.330^i
4	0.45	0.043	1088.72 ± 3.873^a
5	0.80	0.043	452.113 ± 2.756^i
6	0.75	0.020	470.061 ± 6.098^{sh}
7	0.50	0.065	856.531 ± 5.185^c
8	0.75	0.065	488.398 ± 4.091^f
9	0.63	0.043	468.068 ± 2.838^h
10	0.63	0.011	876.165 ± 4.810^b
11	0.63	0.043	476.301 ± 2.732^g
12	0.63	0.074	708.260 ± 7.107^d
13	0.63	0.043	496.248 ± 5.496^e
PVA 单膜	-	-	1480.494 ± 2.192

注: 同列数据肩标不同字母表示显著差异 ($P<0.05$)

Note: Different letters in the same column indicate significant difference between shoulder mark ($P<0.05$).

2.4.1 回归模型建立及显著性分析

在响应曲面试验中不同试验组的成膜率大小来评价不同配方膜材料阻水性能, 成膜透湿率越小则膜材料阻水性能越好。响应曲面试验结果通过二次多项式回归分析建立的蜂蜡的添加量和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量对膜材料成膜透湿率大小影响的数学模型如下

$$Y = 6221.4 - 13540.9 \times A - 40912.0 \times B + 22590.3 \times A \times B + 8552.1 \times A^2 + 2.9 \times 10^5 \times B^2$$

式中: Y 表示成膜透湿率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; A, B 表示蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量, $\text{g}/100\text{mL}$ 。

模型方差分析结果见表4。

表4 响应曲面二次模型方差分析结果
Table 4 Result of response surface quadratic model

来源 Origin	平方和 Quadratic sum	自由度 Df	均方 Mean square	F 值 F value	P 值 P value
模型 Model	72 7400	5	145500	118.20	<0.001
<i>A</i>	446800	1	446800	363.07	<0.001
<i>B</i>	25869.1	1	25869.09	21.02	0.0025
<i>AB</i>	16146.9	1	16146.91	13.12	0.0085
<i>A</i> ²	124200	1	124200	100.93	<0.001
<i>B</i> ²	145300	1	145300	118.06	<0.001
失拟项 Lack of fit	7001.73	3	2333.9	5.79	0.0615
残差 Residual	8615.16	7	1230.7		
纯误差项 Error item	1613.43	4	403.36		
总和 Sum	736000	12			
标准偏差 Standard deviation	35.08	<i>R</i> ²	0.9883		
变异系数 cv	5.42	Adj <i>R</i> ²	0.9799		

由模型的 *F* 检验结果 ($F=118.20$ 、 $P<0.001$) 可以看出该模型是非常显著的, 模型失拟性检验结果 ($F=5.79$ 、 $P=0.0615$) 是不显著的, 校正决定系数为 0.9799, 说明此模型拟合效果显著, 可以解释 97.99% 响应值 (透湿率大小) 的变化。这些统计量结果显示创建的这个模型拟合效果好, 试验误差小。可以用来分析蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对成膜透湿率大小的影响及进行交互作用的分析。

此外, 从该模型的方差分析结果可以看出, 模型中的一次项蜂蜡 *A* ($P<0.001$) 对成膜透湿率有极显著的影响 ($P<0.01$)、纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ *B* ($P=0.0025<0.01$) 对成膜透湿率有显著影响; 并且 2 个因素对成膜透湿率有显著的交互作用 ($P<0.01$)。通过 2 个因素对成膜透湿率的影响结果表明在复合膜的制备过程中 2 个因素对成膜透湿率的影响是非线性的, 由于在膜的加工过程中 2 个因素对膜性能的作用是相互的, 因此研究其交互作用对试生产有非常重要的意义。

2.4.2 交互作用分析

通过绘制蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对成膜透湿率的响应曲面 (图 4) 来分析两者对复合膜材料成膜透湿率的影响的交互作用。响应曲面的形状反映了因素对变量的影响情况的交互作用。通过图 4 形状可以反映出 2 个因素的交互作用是否显著, 图中曲率越大 2 个因素的交互作用越显著, 而越接近于圆形的则相反。通过对图形的分析可以得出蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对成膜透湿率的交互作用显著的结论。影响

成膜透湿率的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的临界值随着成膜体系中蜂蜡的添加量增加而减少。当蜂蜡的添加量在 0.5 g/100mL 时, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的临界值大约在 0.05 g/100mL; 当蜂蜡浓度增加到 0.7 g/100mL 时, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的临界值降低到 0.04 g/100mL 左右。说明增加蜂蜡的添加量可以适当降低纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量。

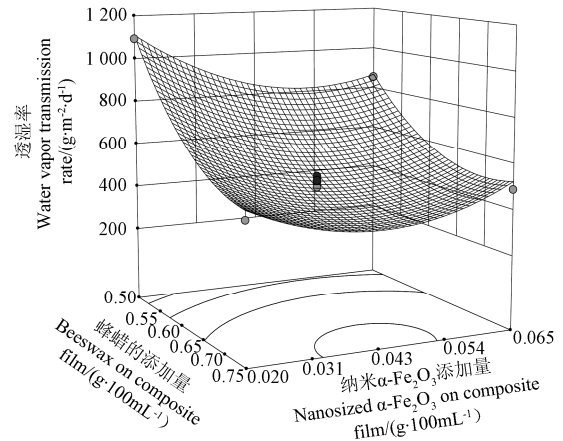


图4 蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对成膜透湿率影响交互作用的响应曲面图

Fig.4 Response surface plot of combined effects of beeswax and nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ concentration on water vapor transmission rate

具体关于不同蜂蜡添加量对纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量的临界值影响结果见表 5。如果对其进行线性回归分析, 从方程中可以看出纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量对成膜透湿率的影响的临界值随蜂蜡添加量的增加先呈线性下降 ($Y=1013.4-219.6X$, $R^2=0.9566$), 后出现上升的趋势。当蜂蜡的添加量为 0.7 g/100mL 时的最小 WVTR 小于蜂蜡添加量为 0.8 g/100mL 时的最小 WVTR。

表5 不同蜂蜡的添加量条件下 WVTR_{min} 随纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 变化函数关系及响应纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 临界值

Fig.5 Function of variation of WVTR_{min} with changing of beeswax content and corresponding nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ critical values under different beeswax added conditions

蜂蜡 Beewax/ (g·100mL ⁻¹)	回归方程 Regress equation	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 临界值 Critical value/ (g·100mL ⁻¹)	透湿率 Water vapor transmission rate/(g·m ⁻² ·d ⁻¹)
0.5	$Y=285479.6B^2-29616.9B+1588.9$	0.052	820.8
0.6	$Y=285479.6B^2-27357.9B+1175.6$	0.048	520.2
0.7	$Y=285479.6B^2-25098.8B+933.3$	0.044	381.6
0.8	$Y=285479.6B^2-22839.8B+862.0$	0.040	405.2

对于蜂蜡添加量的临界值, 当纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量在 0.02~0.08 g/100mL 左右时, 呈现下降的趋势。说明在成膜过程中, 纳米材料的添加可以降低

低蜂蜡的添加量。具体关于纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量对于蜂蜡的添加量临界值及最小 WVTR 的影响结果见表 6。

表 6 不同纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量条件下 WVTR_{min} 随蜂蜡变化函数关系及响应蜂蜡临界值

Fig.6 Function of variation of WVTR_{min} with changing of nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ content and corresponding beeswax critical values under different beeswax added conditions

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / (g·100mL ⁻¹)	回归方程 Regress equation	蜂蜡临界值 Beewax critical value/ (g·100mL ⁻¹)	透湿率 Water vapor transmission rate/(g·m ⁻² ·d ⁻¹)
0.02	$Y=8852.1A^2-13089.1A+5517.3$	0.765	509.1
0.04	$Y=8852.1A^2-12637.3A+5041.7$	0.739	373.2
0.06	$Y=8852.1A^2-12185.5A+4794.4$	0.712	453.8
0.08	$Y=8852.1A^2-11733.7A+4775.5$	0.686	705.8

表 6 结果显示, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量在 0.02 g/100mL 时, 蜂蜡添加量的临界值为 0.765 g/100mL, 最小 WVTR 为 509.1 g/(m²·d)。当纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量为 0.04 g/100mL 时, 蜂蜡添加量临界值为 0.739 g/100mL, 最小 WVTR 为 373.2 g/(m²·d), 在这个纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量的范围内, 最小 WVTR 值呈现下降趋势。当超过这个范围时, 最小 WVTR 值出现上升的趋势。当纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量为 0.08 g/100mL, 蜂蜡临界值为 0.686 g/100mL, 最小 WVTR 为 705.8 g/(m²·d)。

由于本试验设计单因素条件的取值范围合理。所设定的因素涵盖了其改性 PVA 基复合膜制备的常用添加水平, 因此以上交互作用试验结果对实际的生产有一定的指导作用。在复合膜材料的生产过程中通过调控蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量来调控成膜透湿率。

2.5 成膜工艺优化

在基材 PVA 中添加疏水性物质及纳米材料可以降低其透湿率, 在蛋品的涂膜包装保鲜中有十分重要的作用。本试验以降低 PVA 透湿率为目标, 在 PVA 中添加了蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 利用回归模型对两者的添加量进行优化研究。结果得当蜂蜡添加量为 0.739 g/100mL, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 添加量 0.04 g/100mL 时, WVTR 值达到最小为 388.550 g/(m²·d)。这与分析响应面和等值线图所得的结论具有很好的一致性。验证试验结果表明在最优条件下, 通过试验测定结果计算得出 WVTR 为 (398.884±2.25) g/(m²·d), 这与模型优化预测结果的相对偏差为 2.66%, 这表明该模型的预测效果良好。

2.6 复合膜抑菌性检验

图 5 是黑暗和可见光照条件下 PVA 膜和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -蜂蜡-PVA 复合膜的杀菌效果。从图中可以看出, 黑暗和可见光照条件下, PVA 膜都不具有抑菌效果。纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -蜂蜡-PVA 复合膜在可见光照条件下可以降低菌落总数可以降低 1 个数量级; 在黑暗的条件中, 复合膜的菌落总数虽有一定的下降, 但是表现出来的抑菌结果不显著 ($P>0.05$)。

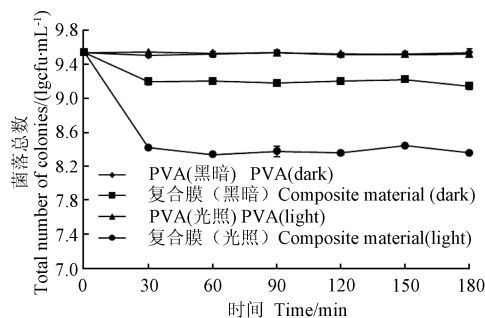
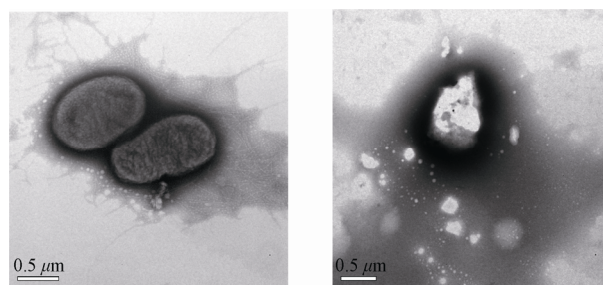


图 5 复合膜对大肠杆菌在不同光照时间下的杀菌效果
Fig.5 Disinfecting effect of composite film on *E. coli* at different photocatalysis times

由图 6a 电镜结果可以看出, 初始菌落的形态称椭圆型, 并且菌体周围菌毛丰富, 说明此时菌体活性较高。纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度为 2.2 eV, 当其在空气和水的环境中, 可见光可以激发它产生电子, 从而经过一系列的氧化还原反应生成活性羟基 ($\cdot\text{OH}$) 与其他活性氧类物质 (O_2^- , H_2O_2 等), 这些活性氧集团不仅能穿过细菌的细胞膜, 分解细菌死亡后释放出的内毒素等毒害性物质, 而且能在细菌内部通过反应产生强氧化性活性羟基用来杀灭细菌^[24-26]。与目前常使用的 Ag 系抗菌剂相比, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不仅价格低廉, 而且发挥 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的抗菌效果只需 30 min 左右, 而 Ag 系抗菌剂的效果发挥需要大约 24 h^[27]。在可见光的激发下图 6b 为经过 30 min 光催化后的形态, 在电镜视野中完全找不到完整菌落, 图中为菌体破裂后的内含物及菌体碎片。



a. 初始的菌落形态
a. Initial colonial morphology
b. 菌体完全破裂
b. Completely fracture of thallus

图 6 复合膜材料光催化杀大肠杆菌超微结构图片

Fig.6 TEM images of *E. coli* cells treated with composite packing material under visible light

3 结 论

综上所述: 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和蜂蜡乳化对 PVA 的改性有效的降低了复合膜材料的透湿率。单因素试验结果显示, 随着蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加量增加, 成膜透湿率都呈现出先下降后上升的趋势。复配乳化剂的添加量为 0.6 g/g 蜂蜡, 过少的添加复配乳化剂使得蜂蜡和 PVA 不能形成均一、稳定的膜液, 而过多的添加复配乳化剂使得成膜透湿率升高。对着蜂蜡和纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两因素进行响应曲面回归分析得到两者之间存在显著的交互作用的结论。复合膜材料的最优配方为: 蜂蜡 0.739 g/100mL, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0.04 g/100mL。优化改性后的膜材料透湿率为 388.55 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$), 比对照组减少 73.76% ($P < 0.05$), 利用最优配方制成的膜材料, 在可见光的催化下有明显的抑菌效果, 可见光照 30 min 能使大肠杆菌菌落总数下降 1 个数量级。

[参 考 文 献]

- [1] 刘白铃, 曾祥成, 杨金华, 等. 聚乙烯醇生物降解的影响因素[J]. 材料研究学报, 2000, 14(1): 108—112. Liu Bailing, Zeng Xiangcheng, Yang Jinhua, et al. Effect factors on the Biodegradation of poly (vinyl alcohol)[J]. Chinese Journal of materials research, 2000, 14(1): 108—112. (in Chinese with English abstract)
- [2] 张兴, 堵国成, 陈坚. 聚乙烯醇降解酶研究进展[J]. 中国生物工程志, 2003, 23(2): 69—72. Zhang Xing, Du Guocheng, Chen Jian. Developments in study of poly (vinyl alcohol) degrading enzyme[J]. Journal of Chinese biotechnology, 2003, 23(2): 69—72. (in Chinese with English abstract)
- [3] Suzuki T, Ichihara Y, Yamada, et al. Some characteristics of Pseudomonas O-3 which utilizes polyvinyl alcohol[J]. Agricultural Biological Chemistry, 1973, 37(4): 747—756.
- [4] 张毅, 王明礼. 聚乙烯醇及其应用[J]. 黄山学院学报, 2004, 6(3): 71—74. Zhang Yi, Wang Mingli. Polyvinyl alcohol and its application[J]. 2004, 6(3): 71—74. (in Chinese with English abstract)
- [5] Sorrentino A, Vittoriag G. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food package in applications[J]. Food Science Technology, 2007, 18: 84—95.
- [6] 邢明, 罗亚明. 食品纳米包装与防伪技术综合应用的探究[J]. 包装工程, 2007, 28(5): 182—184. Xing Ming, Luo Yaming. Research of synthetic application of nano-packaging and anti-counterfeiting technologies[J]. Packaging engineering, 2007, 28(5): 182—184. (in Chinese with English abstract)
- [7] Akhavan O. Thickness dependent activity of nanostructured $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photocatalyst thin films[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(5), 1724—1728.
- [8] Tu Guotuan, Zhang Zhijun, Dang Hongxin. Preparation and Characterization of Hydrophobic Organic-inorganic Composite Thin Films of PMMA/ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ with Low Friction Coefficient[J]. Applied Surface Science, 2004, 221(1/4): 129—135.
- [9] Zhou Yasong, Jiang Guowei. Study on Properties of Composite Oxides $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2002, 10(3): 349—353.
- [10] He Yunqiu, Ping Yihong. Nano-composite TiO_2 -PI via Sol-gel Process[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 78(3): 614—619.
- [11] 雷艳雄, 尹月玲, 靳国锋, 等. 纳米 SiO_2 对 PVA 基复合涂膜包装材料成膜透湿性能的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(10): 359—364. Lei Yanxiong, Yin Yueling, Jin Guofeng et al. Effect of nano- SiO_2 on water vapor transmission rate of formed film of PVA-based composite coating-packaging material[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(10): 359—364. (in Chinese with English abstract)
- [12] Akhavan O, Azimirad R. Photocatalytic property of Fe_2O_3 nanograin chains coated by TiO_2 [J]. Applied Catalysis A: General nanolayer in Visible Light Irradiation, 2009, 369(1): 77—82.
- [13] Nur Farhana Jaafar, Aishah Abdul Jalil, Sugeng Triwahyono, et al. Photodecolorization of methyl orange over $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -supported HY catalysts: The effects of catalyst preparation and dealumination[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 191: 112—122.
- [14] 谢晶, 马美湖, 高进. 植物精油抗菌乳液涂膜对鸡蛋的保鲜效果[J]. 农业工程学报, 2008, 25(8): 299—304. Xie Jing, Ma Meihu, Gao Jin. Presevation effect of eggs by coating with plant antibacterial oil emulsion[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 25(8): 299—304. (in Chinese with English abstract)
- [15] 马龙俊, 刘瑶, 章建浩. 纳米 SiO_2 、 TiO_2 改性 PVA 基液体石蜡复合涂膜保鲜包装材料研究[J]. 食品科学, 2012, 34(16): 341—346. Ma Longjun, Liu Yao, Zhang Jianhao. Research of nano- SiO_2 and TiO_2 modified PVA-based composite coating film of liquid paraffin packaging material[J]. Food Science, 2012, 34(16): 341—346. (in Chinese with English abstract)
- [16] 尹晴红, 陆明璋, 刘鄯洲. 蜂蜡涂膜剂对苹果、柑桔的保鲜效果[J]. 江苏农业科学, 1999(3): 68—69. Yin Qinghong, Lu Mingzhang, Liu Youzhou. Beeswax balm for apples, oranges preservation effect[J]. Jiangsu Agriculture Science, 1999(3): 68—69. (in Chinese with English abstract)
- [17] 陈维馨. 蜂蜡的应用概述 I [J]. 明胶科学与技术, 2006, 26(3): 153—159. Chen Weixin, Beeswax Application Overview I [J], The Ccience and Technology of Gelatin, 2006, 26(3): 153—159. (in Chinese with English abstract)
- [18] 肖锡湘. 蜂蜡涂膜剂保鲜南丰蜜桔的研究初探[J]. 蜜蜂杂志, 2009(2): 11—13. Xiao Xixiang. Study on preservation of nanfeng mandarin by coating with beeswax[J]. Journal of Bee, 2009(2): 11—13. (in Chinese with English abstract)
- [19] 郭宽, 张超, 马越, 等. 蜂蜡和甘油含量对大豆蛋白膜机械性能和阻隔性能的影响[J]. 中国粮油学报, 2011, 26: 4: 15—18. Guo Kuan, Zhang Chao, Ma Yue, et al. Effect of beeswax and glycerol incorporation on mechanical and barrier properties of soy protein isolate films[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2011, 26:4: 15—18. (in Chinese with English abstract)

- [20] 吴克刚, 罗辑, 柴向华, 等. 油包水型乳化液抑制水分蒸发研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(4): 2307—2309.
Wu Kegang, Luo Ji, Chai Xianghua, et al. Study on inhibition of water evaporation by W/O emulsion[J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2012, 40(4): 2307—2309. (in Chinese with English abstract)
- [21] 梁花兰, 章建浩. 聚乙烯醇基涂膜保鲜包装材料制备及对成膜效能特性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 77—83.
Liang Hualan, Zhang Jianhao. Preparation and film-forming properties of a polyvinyl alcohol-based coating material for food fresh-keeping[J]. Food Science, 2010, 31(8): 77—83. (in Chinese with English abstract)
- [22] 梁花兰, 雷艳雄, 常辰曦, 等. 聚乙烯醇基涂膜包装对咸鸭蛋保鲜效果的影响[J]. 食品与机械, 2010, 26(4): 87—90.
Liang Hualan, Lei Yanxiong, Chang Chenxi, et al. Effect of wrapper with PVA-based coating material on fresh-keeping performance of salted duck egg[J]. Food and Machinery, 2010, 26(4): 87—90. (in Chinese with English abstract)
- [23] 罗祥骥, 周佳彦. GB/T 16928—1977 包装材料试验方法透湿率[S]. 北京: 国家技术监督局, 1997.
- [24] Horie Y, David D A, Taya M, et al. Effects of light intensity and titanium dioxide concentration on photocatalytic sterilization rates of microbial cells[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1996, 35(11): 3920—3926.
- [25] Block S S, Seng V P, Goswami D W. Chemically enhanced sunlight for killing bacteria[J]. Transactions-American Society of Mechanical Engineers Journal of Solar Energy Engineering, 1997, 119: 85—91.
- [26] Kim B, Kim D, Cho D, et al. Bactericidal effect of TiO_2 photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria[J]. Chemosphere, 2003, 52(1): 277—281.
- [27] Dunlop P S M, Byrne J A, Manga N, et al. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002, 148(1): 355—363.

Technology optimization of nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and beeswax modified polyvinyl alcohol based composite packaging material

Li Can, Wang Jiamei, Long Men, Liu Yao, Liu Guichao, Gu Fenglan, Zhang Jianhao^{*}

(National Center of Meat Quality and Safety Control, Key Lab of Food Processing and Quality Control, Ministry of Agriculture, Food Safety and Nutrition Collaborative Innovation Center, College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Polyvinyl alcohol has been widely used as a packaging substrate, but its water resistance is poor. Improving the water resistance of polyvinyl alcohol is critical. In this study the major modification methods were to add nano-materials, fats or oil substances and crosslinking agents. Functional nanomaterials have small size, large surface area that combine the hydroxyl group with polyvinyl alcohol to reduce the hydrophilic. Beeswax is a composition material by fats and oils. It has higher melting point, acid corrosion, water-blocking performance characteristics. Furthermore it can form a stable emulsion, resulting in long shelf life, high solid content, good dispersion and other fine features. Beeswax is widely used in fruit and vegetable preservation, fruits and vegetables can reduce the water loss rate and respiration. In this experiment a stable emulsion with polyvinyl alcohol (PVA) was formed from hydrophobic of beeswax and the small surface area, high activity of nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to reduce film water vapor transmission rate of packing material of polyvinyl alcohol efficiently. By adding beeswax and nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to polyvinyl alcohol based composite coating material, the impacts of film-forming water vapor transmission rate and its interaction was studied through analyzing the response surface between the two experimental factors. The result showed that the increasing amount of beeswax and then nosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ could reduce the water vapor transmission rate of polyvinyl alcohol composite material effectively. Therefore two materials have mutual impacts ($P<0.05$). The beeswax dosage was 0.739 g/100mL, and nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was 0.04 g/100mL based on the regression optimization. The water vapor transmission rate reached the lowest point, which was lower than the former Liquid paraffin-polyvinyl alcohol film 73.76% ($P<0.05$). Meanwhile, nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ could be used as a new nano-material. Its narrow band gap generally was 2.2 eV, the maximum absorption wavelength was 560 nm that increases photocatalytic reaction in the utilization of light. The nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was able to produce $\cdot\text{OH}$ under the visible reaction which has strong oxidation ability to react with most organic degradation and bacterial until it was converted to CO_2 and H_2O . The optimized films have obvious antibiotic effect. In photocatalytic conditions, the total number of *E. coli* colonies can drop an order of magnitude. This study could be beneficial for developing better quality of preservation, and packaging film materials.

Key words: optimization; films; bacteria; nano sized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; beeswax; water vapor transmission rate; photocatalytic antibacterial

(责任编辑: 刘丽英)