

# 聚乳酸-纳米氧化锌复合疏水抗菌食品包装纸的制备及其在鲜肉保鲜中的应用

王飞杰<sup>1</sup>, 王利强<sup>1,2\*</sup>, 张新昌<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 江南大学机械工程学院 江苏无锡 214122)

(<sup>2</sup> 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室 江苏无锡 214122)

**摘要** 为改良纸在食品包装中存在机械性能差,疏水性和抑菌性较弱等缺陷,通过将聚乳酸和纳米氧化锌复配后采用涂布工艺制备食品包装纸,通过抗张强度、水接触角以及抑菌性等指标,对疏水抗菌食品包装纸性能进行评估,并应用于鲜猪肉保鲜。结果表明:冷藏第 6 天,空白组和对照组的样品已经变质,而试验组仍保持较好的品质,直到第 10 天该组样品才完全变质。这说明该食品包装纸能有效抑制细菌活性,较好地保持鲜肉颜色,明显降低鲜肉的汁液流失率,从而延长鲜肉的保质期。与未经处理过的食品包装纸相比,该疏水抗菌食品包装纸具有较好的保鲜效果。

**关键词** 聚乳酸; 纳米氧化锌; 疏水; 抗菌; 保鲜

**文章编号** 1009-7848(2022)05-0228-11 **DOI**: 10.16429/j.1009-7848.2022.05.025

近年来,环保和可持续性发展理念深入人心,对来自可再生资源的可降解包装材料的需求逐渐增加<sup>[1]</sup>。许多可自然降解的材料在医疗和食品包装领域受到重视,其中聚乳酸(Polylactic acid, PLA)和纸是比较有前途的材料<sup>[2]</sup>。纸因可降解、强度高以及易处理等优点而应用于多领域,然而其亲水性强,纤维易滋生细菌等缺点,影响食品的质量安全,从而限制了其应用范围。

作为聚酯材料中的一种,PLA 可通过细菌发酵生产,因其生物降解性、安全卫生性以及低廉的价格等优点而逐渐应用于各领域<sup>[3-4]</sup>。PLA 的部分官能团不溶于水,使其具有一定的疏水性,而 PLA 对有机气体、水蒸气、CO<sub>2</sub> 等气体的渗透性较好,常常添加纳米填料以改善其性能(如紫外线吸收性和抗菌性)<sup>[5-7]</sup>。比如,PLA 中加入薄荷精油后可以很好地保持樱桃的水分活度,延长保质期<sup>[8]</sup>。张沛宇等<sup>[9]</sup>发现加入纳米氧化硅的聚乳酸包装材料可维持抗氧化酶活性,延缓叶绿素降解,延长小白菜的货架。

纳米填料具有很大的表面积,如氧化锌纳米

粒子(ZnO NPs)具有无毒、稳定性高和强大的抗菌活性等多种优良特性<sup>[10]</sup>,被认为是可改善食品包装材料性能的潜在候选材料之一<sup>[11]</sup>。有研究报告<sup>[12]</sup>,对 ZnO NPs 硅烷化处理,可以很好地保留 ZnO NPs 固有分子参数和相关的理化特性,薄膜中混有 ZnO NPs 会降低表层光滑度,从而提升基材的疏水性<sup>[13]</sup>。侯桂香等<sup>[14]</sup>研究发现添加 ZnO NPs 的没食子酸环氧树脂生物膜,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的活性有较强的抑菌效果。

综合国内外研究成果,本文将加入纳米氧化锌的聚乳酸溶液采用涂布工艺制备食品抗菌包装纸,该纸阻隔性、抗菌性良好而且在使用环境下对人体无害。这种抗菌纸的涂层不易脱落,制备工艺简单,成本低廉,安全卫生,便于工业化生产。探究其在鲜肉保鲜中的应用效果,为肉制品保鲜提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

PLA,东莞市樟木头领丰塑胶原料商行;三氯甲烷(化学纯级),国药集团化学试剂有限公司;ZnO NPs[(50±10)nm],上海阿拉丁生物科技股份有限公司;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌,江南大学食品学院国家重点实验室;LB 肉汤、7.5%氯化钠肉汤,青岛海博生物技术有限公司;鲜猪肉,购自无锡市欧尚超市;白卡纸,定量 280 g/m<sup>2</sup>,上海扬盛

收稿日期: 2021-05-18

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUS-  
RP21115);江苏省食品先进制造装备技术重点实验室自主研究课题(FMZ201902)

作者简介: 王飞杰(1994—),男,硕士生

通信作者: 王利强 E-mail: wlqcom@163.com

印务有限公司。

## 1.2 试验仪器

ZY-TB-B 涂布试验机, 济南中仪仪器有限公司; LRX Plus 万能电子材料试验机, 英国 LLOYD 公司; JC2000D1 接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; D2 PHASER X 射线衍射仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; SHP-250 生化培养箱, 上海精宏试验设备有限公司; LDZM 立式压力蒸汽灭菌锅, 上海申安医疗器械厂; ALPHA-T 傅里叶红外光谱仪, 德国 BRUKER OPTIK GMBH 公司。

## 1.3 PLA/ZnO NPs 涂布纸及其薄膜的制备

用超声细胞粉碎机将纳米氧化锌(ZnO NPs) 通过超声处理均匀分散到 50 mL 的氯仿中, 超声 0.5 h, ZnO NPs 用量分别为 PLA 质量的 1%, 2%, 3%, 4%。然后将 2 g PLA 溶于配置好的 ZnO NPs 溶液, 加入 0.5 g 卵磷脂, 在调速度多用振荡器振荡 1 h。用涂布机分别涂布到白卡纸和玻璃板上, 涂布量为 15.86 g/m<sup>2</sup>。置于通风阴凉处待风干 24 h 后, 恒温恒湿处理测定涂布纸和薄膜的性能。

## 1.4 试验方法

### 1.4.1 食品包装纸结构表征和性能测试

1.4.1.1 红外光谱测试 采用傅里叶红外光谱仪在 4 000~500 cm<sup>-1</sup> 范围对涂层进行测试。

1.4.1.2 涂层的结晶度测试 将试样切成(1 cm×1 cm)并直接放置在射线曝光台上, 使用 X 射线衍射仪以 2θ=10°~90°的衍射角进行 XRD 分析, 在室温下扫描速度为 0.2°/s, 扫描步长为 0.02°, 测试波长为 0.154 nm。

1.4.1.3 机械性能测试 将 100 mm×15 mm 的试样在测试设备下测量抗张强度和断裂伸长率, 测试温度为 23 °C, 拉伸速度为 100 mm/min。

1.4.1.4 热封强度测试 将涂布纸在脉冲密封机上进行加热封合, 选用与测量抗张强度试样宽度大小一样的纸板条, 将纸板条的涂布面彼此覆盖, 覆盖面积为 40 mm×15 mm, 在密封机下进行热封, 热封温度为 200 °C, 热封压力为 200 N, 热封时间为 0.5 s。将热封好的样品放到人工气候箱(23 °C, 50%相对湿度)中 24 h。将样品在万能试验机按照抗张强度测试方法测定纸板条被拉开时的最大拉力, 热封强度由最大拉力与热封面积之间的比值

来确定, 重复进行测量 5 次。

1.4.1.5 油脂透过率 向试管中加入 3 mL 花生油, 用涂布纸将管口密封, 倒置后存储于 25 °C, 50%相对湿度环境中, 每天测量透过率。

$$\text{油脂透过率}(10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{d}) = \frac{\Delta m \times d}{A \times t} \quad (1)$$

式中, Δm——滤纸质量变化, g; d——涂布纸厚度, mm; A——涂布纸面积, m<sup>2</sup>; t——时间, d。

1.4.1.6 接触角和卡勃(Cobb)值测量 使用接触角分析仪测试样品的接触角, 将大约 10 μL 的水滴在纸样上, 并测量接触角; 然后根据 GB/T 1540-2002《纸和纸板吸水性的测定 可勃法》的方法测量纸板 60 s 的吸水率, 对 10 个重复样品进行测试, 并取平均值。

1.4.1.7 抗菌性能测试 将用于抗微生物试验的各样品分别裁成 1 cm×1 cm 大小, 用紫外线照射 20 min 后, 将大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别接种在 LB 和 7.5%氯化钠肉汤中, 然后在 37 °C 下孵育 16 h。将每种培养液以 2 000 r/min 离心 10 min, 并将细菌沉淀分别加入 100 mL 无菌 LB 和 7.5%氯化钠肉汤中, 并用无菌蒸馏水稀释 10 倍。将 50 mL 稀释的肉汤(10<sup>6</sup>~10<sup>7</sup> CFU/mL)放入装有试样的 100 mL 锥形瓶中, 然后在 37 °C 轻微摇动下孵育 12 h。将没有样品的相同的稀释肉汤用作对照。通过培养 0, 3, 6, 9, 12 h 和 15 h 后计数板上的细菌菌落来计算测试微生物的细胞生存力。

1.4.2 食品包装纸对鲜肉保鲜应用 将购买的新鲜肉块切成方块置于装有纸板的培养皿中, 空白试样使用未涂布纸, 对照组选用未添加 ZnO NPs 的聚乳酸食品包装纸, 试验组选用 ZnO NPs 添加量为 4% 的包装纸, 置于 4 °C 环境下冷藏, 在第 0, 2, 4, 6, 8, 10 天进行取样, 参照 GB/T 4789.2-2016《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数》测定鲜肉中菌落总数, 评价标准为: 一级鲜肉 ≤4 lg(CFU/g), 二级鲜肉 4~6 lg(CFU/g), 变质肉 >6 lg(CFU/g)。分别依据 GB/T 9695.5-2008《肉与肉制品 pH 测定》、GB 5009.228-2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》测试鲜肉的 pH 值、挥发性盐基氮(TVB-N)变化并记录鲜肉在冷藏过程中外观品质(颜色、失重率等)的变化, 评定标准如表 1 所示。

表1 感官评定标准

Table 1 Sensory evaluation standards

评分	色泽	气味	状态
5	鲜红,有光泽	浓重鲜肉特有气味	弹性好,光滑
4	鲜红,光泽暗淡	鲜肉特有气味较淡	弹性较好,较光滑
3	暗红,无光泽	稍有异味	弹性一般,有点黏
2	暗灰,无光泽	异味较浓	无弹性,有点黏
1	暗褐,无光泽	异味刺鼻	松弛,黏手

## 2 结果与讨论

### 2.1 疏水抗菌食品包装纸的结构表征和性能测试

2.1.1 疏水抗菌食品纸涂层的红外表征 通过红外光谱图可以分析涂层的官能团组成推测材料之间的相互作用。从图1中可以看到谱图中呈现出的峰强弱不一,其中在 $3\ 723\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了小峰,由PLA中的O-H的伸缩振动导致<sup>[15]</sup>,然而峰比较平缓,说明PLA中乳酸单体较少。在 $2\ 943\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的峰对应于PLA上的甲基的C-H不对称伸缩振动<sup>[16]</sup>。 $1\ 751\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的峰比较强,这取决于酯基中的C=O伸缩振动<sup>[17]</sup>,因为大部分乳酸单体都通过酯化反应连接到一起,PLA中酯基中C=O偶极矩较强,所以峰比较尖。PLA在 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 364\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的两个相邻典型吸收峰分别是归因于 $\text{CH}_3$ 的非对称和对称变形振动<sup>[18]</sup>。图中在 $1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 079\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的两个较强的峰是由C-O基团和C-O-C基团的伸缩振动引起的<sup>[19-20]</sup>,而 $865\ \text{cm}^{-1}$ 和 $754\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的峰表明PLA中既有非结晶区也有结晶区<sup>[21]</sup>。从图1中可以看出ZnO NPs的加入并没有与PLA发生反应形成新的官能团,所以峰的位置并没有移动,只是与PLA之间形成了一些键能较弱的键,增强了某些峰的峰强<sup>[22]</sup>。

2.1.2 疏水抗菌食品包装纸涂层 XRD 图像 图2为PLA/ZnO NPs涂层的XRD图谱,可以直观看出所有涂层均显示出较强的衍射强度,其中衍射强度在 $2\theta=17^\circ$ 左右出现最大值,因此PLA涂层主要为非晶态<sup>[23]</sup>,添加了ZnO NPs的涂层在衍射强度为 $30^\circ\sim 40^\circ$ 之间显示出清晰的衍射峰,其原因是由于ZnO NPs在(100)、(002)和(101)处引起的特征衍射峰。由于纯PLA涂层中没有添加纳米氧化

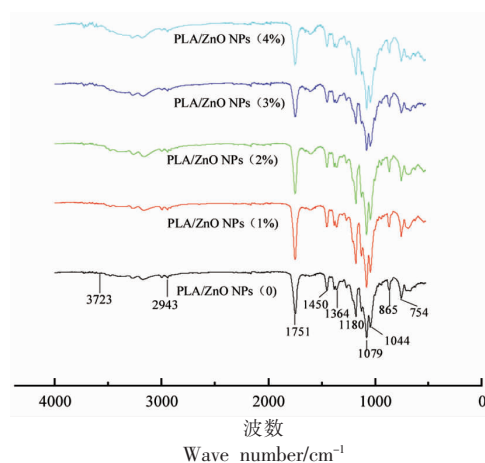


图1 食品抗菌包装纸涂层的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of food antibacterial packaging paper coating

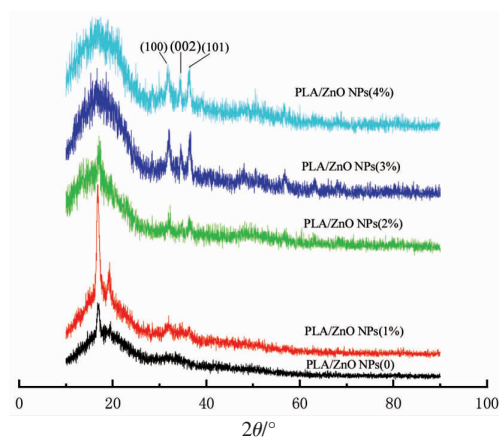


图2 食品抗菌包装纸涂层 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction pattern of food antibacterial packaging paper coating

锌,所以在此扫描范围内未出现特征衍射峰。Vi-rovska等<sup>[24]</sup>发现在混合有ZnO NPs的PLA薄膜的XRD图像中,(100)、(002)和(101)晶面与 $31.8^\circ$ 、 $34.5^\circ$ 和 $36.4^\circ$ 处出现的特征衍射峰相对应,本图出



现特征衍射峰的位置正好与该结论相吻合。

表 2 是通过 MDI jade 软件对 XRD 图谱分析计算得出的涂层结晶度,从数据可以看出,ZnO NPs 添加量从 0 增加到 1%时,结晶度提高,此时达到最大值,在图谱中最强衍射强度附近观察,只有纯 PLA 的涂层在  $2\theta=16.8^\circ$ 附近出现了明显的结晶峰,这可能是 PLA 在(200)或(110)处的典型正交晶体的平面导致的<sup>[25-26]</sup>。添加 ZnO NPs 达到 1%时,结晶峰明显增强,正好与 Shankar 等<sup>[27]</sup>研究结果一致,ZnO NPs 添加量较小时,有助于提高

PLA/ZnO NPs 共混膜的结晶度,可能因为 PLA 的非均相成核或 PLA 中的纳米填料充当成核剂,增强了 PLA 链的冷结晶。然而,ZnO NPs 继续添加却减弱了涂层的结晶度。综上,添加量大于 2%时,涂层呈现出几乎是非晶态结构,结晶度极小,将 ZnO NPs 添加到 PLA 基质中虽不会改变 PLA 的晶体结构,但是 PLA 聚合物链的排列方式随着纳米氧化锌含量的增加而更无序,可能因为由于形成了长链支化结构而扰乱了链的堆积所致<sup>[28]</sup>。

表 2 食品抗菌包装纸涂层结晶度

涂层	PLA/ZnONPs (0)	PLA/ZnO NPs (1%)	PLA/ZnO NPs (2%)	PLA/ZnO NPs (3%)	PLA/ZnO NPs (4%)
结晶度/%	4.1	4.6	3.0	2.8	2.6

2.1.3 疏水抗菌食品纸的机械性能 优良的机械强度不但对内装物起到良好的保护性,而且可适当增强其通用性<sup>[29]</sup>。图 3 表明纯 PLA 包装纸机械性能较高,抗张强度为 16.538 N/mm,添加量增加到 1%时,抗张强度达到最大值 16.728 N/mm,添加量继续增大,抗张强度骤减,这一现象与 Murar-iu 等<sup>[30]</sup>的结论一致,未经表面处理的 ZnO NPs 对 PLA 的影响不一,当添加量大于 1%时,薄膜的机械性能随添加量增大而逐渐减小,这可能因为纳米填充物质与 PLA 之间的界面能较低,因此涂布纸的抗张强度逐渐减小。来自杂原子键性质和极性化学键将在聚合物链之间产生非常强的分子间相互作用,只需添加少量经过表面处理或未经表面处理的 ZnO 纳米填料,即可略微提高 PLA 基质的结晶度,该结晶度为连接链提供了锚点,而高分子质量的链结产生了更多的纠缠,从而提升强度。断裂伸长率的变化与抗张强度正好相反,纳米氧化锌添加量为 1%,断裂伸长率最小,可能因为结晶度提升降低了涂层的韧性,所以断裂伸长率与结晶度变化相反。

2.1.4 疏水抗菌食品纸的热封强度测试 热封性能是制造封装纸制品不可忽视的性能,并且热封强度对其应用性至关重要<sup>[31]</sup>。在热封过程中,两个涂布纸的表面由于加热而熔融,冷却后合并为单一基质,这可能会促进整个接触表面之间相互作用,

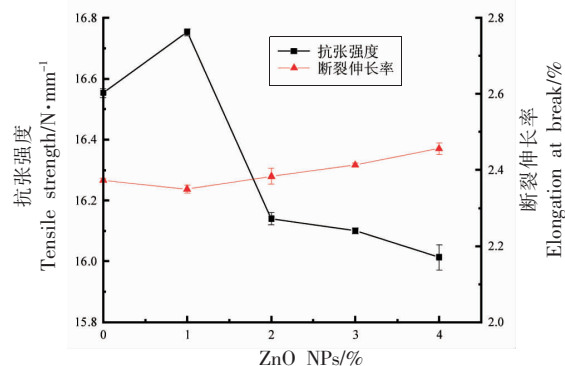


图 3 食品抗菌包装纸机械性能

Fig.3 Mechanical properties of food antibacterial packaging paper

从而为涂层产生足够的热封强度<sup>[32-33]</sup>。图 4 表示了不同 ZnO NPs 添加量的对热封强度的影响。纳米粒子的添加量为 1%时,涂布纸热封强度的较佳,这是由于共混物更高的链迁移率以及在膜界面中更高的扩散所致。为了进行热封,晶体中的链必须熔化,扩散穿过界面,缠结然后再结晶。PLA 和 ZnO NPs 混合物的热封强度主要是由于它们的重复基团具有高极性,从而增强分子间作用力,提升材料结晶度,有研究表明<sup>[34]</sup>,聚合物结晶度提升,有利于增强涂层的热封强度。涂层干燥后,PLA 分子与纤维缠绕在一起,从而牢固的附着在纸板上,提升热封强度。然而,涂布量较少,涂层极

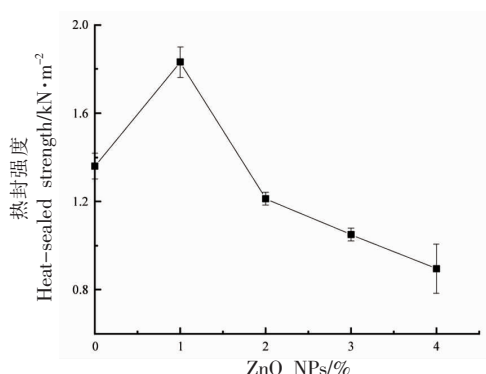


图4 食品抗菌包装纸的热封强度

Fig.4 Heat seal strength of food antibacterial packaging paper

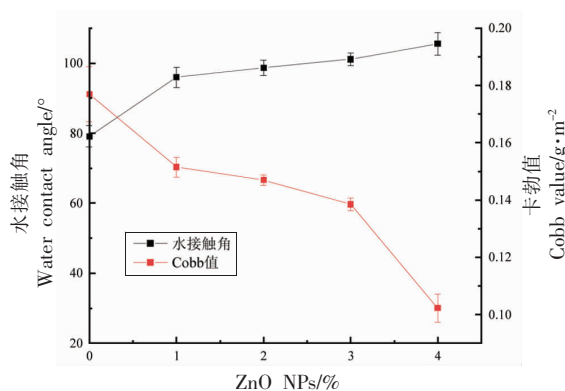


图5 食品抗菌包装纸防水性

Fig.5 Water resistance of food antibacterial packaging paper

薄,所以热封强度较小。随着 ZnO NPs 继续添加,热封强度逐渐降低,可能由于涂层结晶度降低。

**2.1.5 疏水抗菌食品纸的抗润湿性** PLA 的疏水性虽然降低了其生物相容性,但是在食品和工业产品包装领域的应用却得到广泛关注,阻气性较差在某种程度上减弱了其疏水性<sup>[30]</sup>。ZnO NPs 的加入可以使涂层光滑表面变得凹凸不平从而提升涂层的疏水能力。从图 5 可以看出水接触角随纳米氧化锌添加量增大而增大,接触角可以直观反应样品的抗润湿性能,添加量达到 4%时,涂布纸的水接触角增至 105.531°,此时涂布纸可作为疏水材料,ZnO NPs 的添加有助于增强纸的抗润湿能力。

Cobb 值可以直接反应纸的吸水能力,从图可以看出 ZnO NPs 增加后,涂布纸的 Cobb 值明显变小,说明涂布纸的吸水性降低,添加量从 0 增加到 3%时,Cobb 值从 0.177 g/m<sup>2</sup> 降低至 0.139 g/m<sup>2</sup>,添加量从 3%增加到 4%,Cobb 值和接触角变化都比较大,因为 PLA 本身水溶性很差,形成的涂层可有效减弱纸板的吸水性,而无机纳米材料可以改善聚合物的阻隔性,可降低水蒸气透过的能力<sup>[24]</sup>,因此食品包装纸的抗润湿性大幅提高。

**2.1.6 疏水抗菌食品纸的油脂渗透率** PLA 虽然可降解,在各个领域应用较广泛,但阻隔性较差限制了在一些方面的应用。PLA 由缩聚、开环或者固相聚合反应制得,产物中有大量亲油性的酯基,因此材料阻止油脂穿透能力相对较差,图 6 反映了抗菌纸的油脂透过率与 ZnO NPs 添加量的关系,

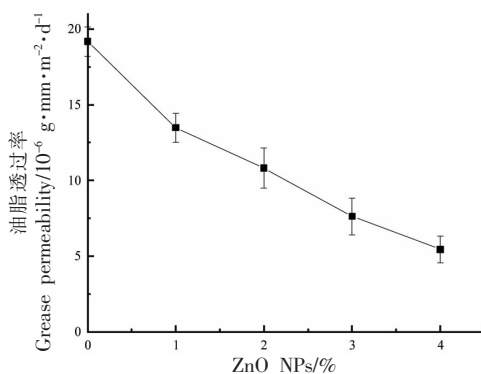


图6 食品抗菌包装纸油脂透过率

Fig.6 Grease permeability of food antibacterial packaging paper

ZnO NPs 的加入有助于减弱食品抗菌包装纸的油脂渗透率,可能是因为无机纳米材料可以改善材料的阻隔性,ZnO NPs 的加入使得油脂分子穿透路径变得更加曲折<sup>[35]</sup>,进而降低材料油脂渗透率。

**2.1.7 疏水抗菌食品纸的抗菌性能** 测试了涂布纸的抗菌性能,结果如图 7 所示。未添加 ZnO NPs 的试样试验结果与空白试样相似,说明 PLA 不影响细菌的活性。添加 ZnO NPs 的试样随添加量增大,抗菌效果逐渐明显,添加量达到 4%,抑菌效果最显著。各种添加 ZnO NPs 涂布纸都在试验 6 h 之后,产生了抑菌效果,随时间推移,细菌活性逐渐减弱。已知 ZnO NPs 对微生物的毒性也取决于各种因素,例如 ZnO NPs 的大小,生长培养基的组成和其它理化参数<sup>[36]</sup>。

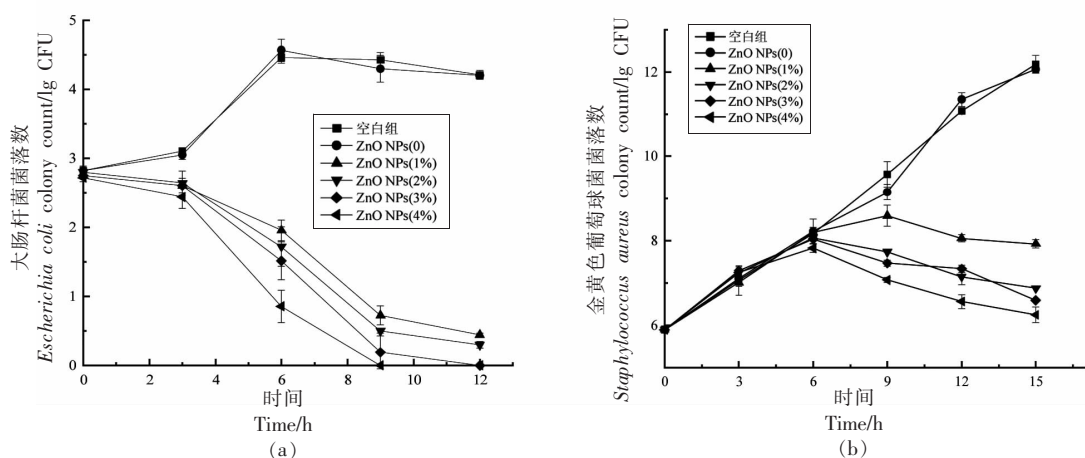


图7 食品抗菌包装纸的抗菌性

Fig.7 Antibacterial properties of food antibacterial packaging paper

## 2.2 疏水抗菌食品包装纸对鲜肉保鲜应用

基于对上述试验的综合考虑,在实际应用中要求食品包装纸有较好的疏水性和抗菌性,因此本研究选用 ZnO NPs 添加量为 4% 的食品包装纸进行下一步试验。

**2.2.1 鲜肉菌落总数分析** 鲜肉在冷藏中菌落数变化如图 8 所示,随时间增加,各肉品的菌落总数都呈上升趋势,其中空白组和对照组试样的菌落总数在第 6 天均超过 6.0 lg (CFU/g),成为变质肉,说明这两种包装纸保鲜效果均不佳。对照组菌落总数更多,原因是涂布了聚乳酸的对照组对水的阻隔性良好,鲜肉在冷藏中流出的肉汁聚集在纸表面,加速了细菌的繁殖。空白组未经表面处理,对肉汁和水分的吸附性较好,细菌的生长环境相对受限。从图 5 看出添加 ZnO NPs 的包装纸防水性增强,所以肉汁和水分留着率更高,理论上细菌的生长更快。从图中可以看出试验组在第 8 天鲜肉菌落总数为 5.89 lg (CFU/g)变为二级鲜肉,说明 ZnO NPs 的加入提升了包装纸的保鲜效果, Zn<sup>2+</sup>离子的释放可以抑制氨基酸代谢并破坏酶系统,从而破坏细菌的完整性<sup>[37-38]</sup>,另外紫外线下的 ZnO NPs 产生的光毒对细菌生长有较好的抑制效果<sup>[39]</sup>,故添加了 ZnO NPs 的包装纸对鲜肉的保鲜效果比较明显。

**2.2.2 鲜肉 pH 值变化** 鲜肉 pH 值评价标准: 5.8~6.2 为一级鲜肉,6.2~6.7 为二级鲜肉,>6.7 为变质肉。如图 9 所示,鲜肉在冷藏期内,pH 值均在第 2 天下降,然后随时间增加而上升,其原因是鲜

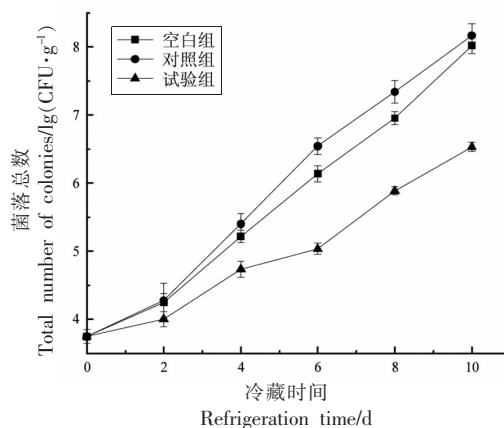


图8 食品包装纸对鲜肉菌落总数的影响

Fig.8 The effect of food packaging papers on the total number of fresh meat colonies

肉中的肌糖原经无氧糖酵解后产生乳酸,三磷酸腺苷会降解产生磷酸和肌苷酸等酸性物质导致肉的 pH 值下降,在蛋白酶和微生物的继续分解下使得肉组织中的蛋白质等物质转变为胺类等碱性物质,导致 pH 值不断上升<sup>[40]</sup>。从第 6 天开始,试验组鲜肉 pH 值显著低于其它 2 组 ( $P < 0.05$ ),对照组和空白组试样 pH 值均大于 6.7,属于变质肉,而试验组鲜肉在第 10 天的 pH > 6.7,说明 ZnO NPs 加入延长了将鲜肉的保质期延长了 4 d。

**2.2.3 鲜肉 TVB-N 分析** TVB-N 是微生物对鲜肉中蛋白质分解产生的碱性物质,可作评价肉品新鲜度的参考指标。从图 10 看出,随时间增加,各组的 TVB-N 值也随之上升。在第 6 天,空白组和对照组的 TVB-N 值显著高于试验组 ( $P < 0.05$ ),样

品中的 TBV-N 值大于 20 mg/100 g, 已变成变质肉<sup>[4]</sup>, 并且在感官上可以闻到一股腐臭味。而试验组在第 6 天 TVB-N 值为 14.8 mg/100 g, 按照国家卫生标准要求, 此时依然为鲜肉, 而且在第 8 天

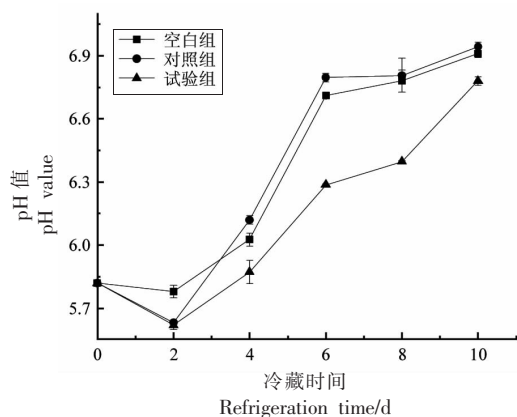


图9 食品包装纸对鲜肉 pH 值的影响

Fig.9 The effect of food packaging paper on the pH value of fresh meat

2.2.4 鲜肉感官评定 鲜肉在储存过程中, 鲜肉感官品质受微生物分解和空气氧化等作用而发生改变。冷藏条件下研究不同包装纸对鲜肉的感官评定得分影响如图 11 所示, 随储藏时间增加, 试验组感官评定得分明显高于其它 2 组, 在第 6 天, 空白和对照组肉已经变质, 有异味, 颜色暗淡, 而试验组鲜肉等级将近 4 级, 仍为鲜肉。在第 10 天, 试验组鲜肉此时稍有异味, 颜色暗红。而其它 2 组已经完全变质, 散发浓重刺激性异味, 弹性完全丧失。整体来看, 在测试期间, 试验组感官评定得分相对其它 2 组变化较小, 食品包装纸对能较好地保持鲜肉的品质, 延缓鲜肉的腐败。

2.2.5 鲜肉的色泽分析 鲜肉颜色是直观上判定鲜肉新鲜程度的重要参考指标, 鲜肉的颜色主要由肌红蛋白颜色决定, 鲜肉中的肌红蛋白与氧气结合后变成鲜红色, 与氧气接触较长时间后, 会进一步氧化成其它褐色的高铁肌红蛋白<sup>[42-43]</sup>。鲜肉颜色可由  $L^*$ (亮度)、 $a^*$ (红度)、 $b^*$ (黄度) 参数表征, 从感官上看, 鲜肉随冷藏时间增加, 颜色逐渐加深。从图中可以看出随时间增加,  $L^*$  和  $a^*$  逐渐下降,  $b^*$  在缓慢增加, 相比较而言, 试验组中鲜肉的  $L^*$  和  $a^*$  值始终高于其它 2 组, 而且  $b^*$  值涨幅相比其它样品较小, 说明添加 ZnO NPs 的疏水抗菌食品包装纸能有效延缓肉品血红蛋白氧化, 继而延长保

质期<sup>[44-46]</sup>。TBV-N 值仍未达到 20 mg/100 g, 说明 ZnO NPs 有效地抑制了鲜肉中的 TBV-N 生成速度, 延缓了鲜肉的腐败变质进程。

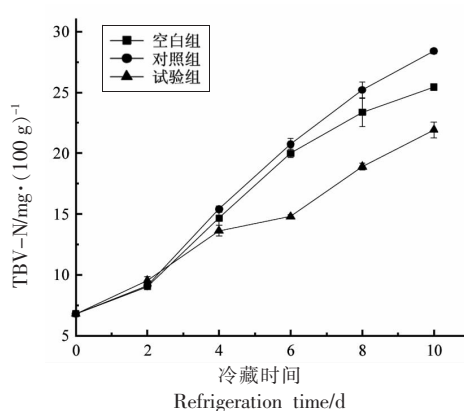


图10 食品包装纸对鲜肉 TVB-N 的影响

Fig.10 The effect of food packaging paper on the TVB-N of fresh meat

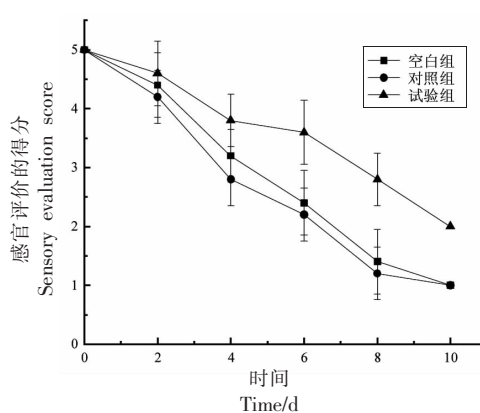


图11 鲜肉感官评定得分

Fig.11 Fresh meat sensory evaluation score

质期<sup>[44-46]</sup>。

2.2.6 鲜肉汁液流失率 从图中可以看出, 随储藏时间增加, 用包装纸包装鲜肉的汁液流失率呈上升趋势。空白组在第 2 天样品的汁液流失率与其它两组相比差异显著 ( $P < 0.05$ ), 达到 9.91%, 因为未经表面处理的包装纸吸水性较好, 与鲜肉接触后产生浓度差, 鲜肉组织水分丧失严重<sup>[44-47]</sup>。而另外两组包装纸经 PLA 表面改性后, 对水的阻隔性良好, 对鲜肉的水分吸附能力大幅减弱, 对照组和试验组的鲜肉汁液流失率差异不显著 ( $P > 0.05$ )。冷藏过程中, 鲜肉被微生物不断分解, 细胞结构遭



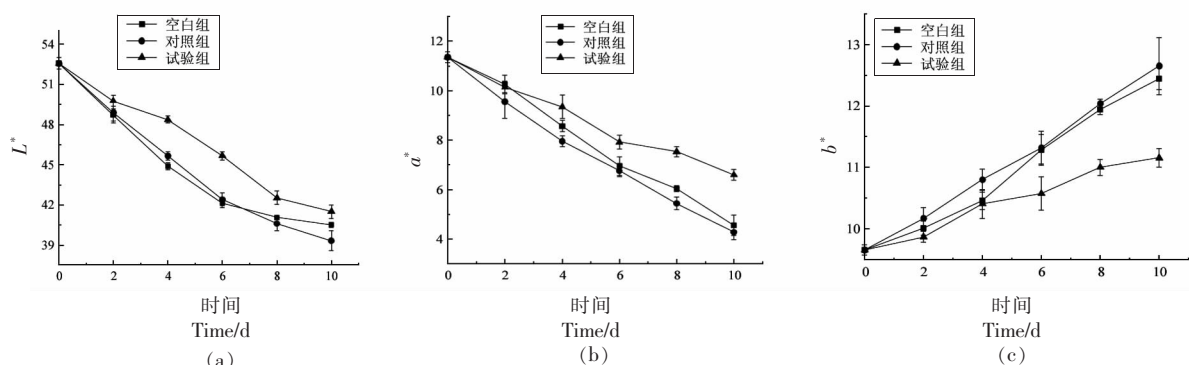


图 12 食品包装纸对鲜肉颜色的影响

Fig.12 The effect of food packaging paper on the color of fresh meat

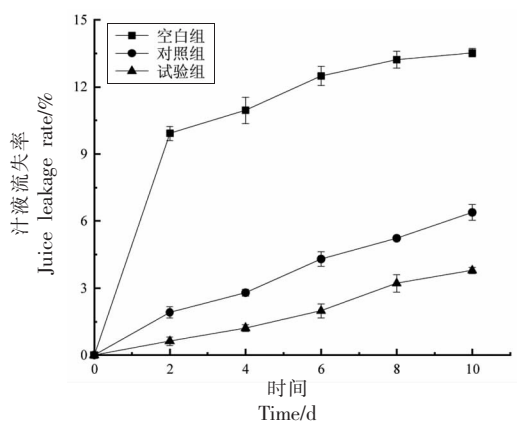


图 13 食品包装纸对鲜肉汁液流失率的影响

Fig.13 The effect of food packaging paper on the weight loss rate of fresh meat

到破坏,因此冷藏期间,汁液流失率会逐渐增加,而试验组的包装纸添加 ZnO NPs,可以有效抑制细菌生长,因此制备的疏水抗菌食品包装纸可有效地延缓鲜肉分解,降低鲜肉汁液流失率<sup>[48-49]</sup>。

### 3 结论

本试验将 PLA 与 ZnO NPs 复配后制备一种新型疏水抗菌食品包装纸,该包装纸机械性能疏水性、抗菌性和耐油性均较佳,并探索了该包装纸在鲜肉保鲜中的应用效果,通过测定鲜肉在储存期间的各项指标,结果表明,在试验范围内,随着 ZnO NPs 添加量不断增大,包装纸的抑菌性、疏水性以及感官评定等其它指标越好。其制备工艺简单、安全卫生可降解,可以为将该包装纸应用于食品保鲜领域提供参考。

### 参 考 文 献

- [1] DUNCAN T V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 363(1): 1-24.
- [2] IKADA Y, TSUJI H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21(3): 117-132.
- [3] TSUJI H, IKADA Y. Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (*L*-lactide) and poly (*E*-caprolactone) in phosphate-buffered solution[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 67(3): 405-415.
- [4] KULINSKI Z, PIORKOWSKA E, GADZINOWSKA K, et al. Plasticization of poly (*L*-lactide) with poly (propylene glycol)[J]. Biomacromolecules, 2006, 47(7): 2128-2135.
- [5] TAWAKKAL I S M A, CRAN M J, MILTZ J, et al. A review of poly(lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging [J]. Journal of Food Science, 2014, 79(8): 1447-1490.
- [6] FORTUNATI E, RINALDI S, PELTZE M, et al. Nano-biocomposite films with modified cellulose nanocrystals and synthesized silver nanoparticles [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101(30): 1122-1133.
- [7] PANTANI R, GORRASI G, VIGLIOTTA G, et al. PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(11): 3471-3482.
- [8] 李洋洋, 宋文龙, 邵海燕, 等. 聚乳酸活性抗菌薄膜



- 的性能及其对樱桃保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(17): 216-222.
- LI Y Y, SONG W L, GAO H Y, et al. Properties of antimicrobial polylactic acid-based film and its effects on cherry quality preservation[J]. Food Science, 2020, 41(17): 216-222.
- [9] 张沛宇, 王帆帆, 林琼, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 和聚乳酸/己二酸-对苯二甲酸-丁二酯共聚物复合材料包装袋对小白菜货架期品质的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2020, 46(1): 93-100.
- ZHANG P Y, WANG F F, LIN Q, et al. Effects of nano-SiO<sub>2</sub> and polylactide/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) packaging bags on quality of Chinese cabbage (*Brassica chinensis* L.) during shelf life[J]. Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci.), 2020, 46(1): 93-100.
- [10] SHANKAR S, TENG X, LI G, et al. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 45(3): 264-271.
- [11] DÍEZ-PASCUAL A M, DÍEZ-VICENTE A L. ZnO-reinforced poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bionanocomposites with antimicrobial function for food packaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(12): 9822-9834.
- [12] JIN K Y, TANG Y J, ZHU X M, et al. Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 162(1): 1109-1117.
- [13] TANG Z Y, FAN F L, CHU Z Z, et al. Barrier properties and characterizations of poly (lactic acid)/ZnO nanocomposites [J]. Chemicals & Chemistry, 2020, 25(6): 136-148.
- [14] 侯桂香, 谢建强, 姚少巍, 等. 生物基没食子酸环氧树脂/纳米氧化锌抗菌涂层的制备与性能[J]. 材料工程, 2020, 48(3): 34-39.
- HOU G X, XIE J Q, YAO S W, et al. Preparation and properties of bio-based gallic epoxy resin/nano-ZnO antibacterial coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(3): 34-39.
- [15] MALLAKPOUR S, NOURUZI N. Effect of modified ZnO nanoparticles with biosafe molecule on the morphology and physicochemical properties of novel polycaprolactone nanocomposites[J]. Polymer, 2016, 89(20): 94-101.
- [16] AL-ITRY R, LAMNAWAR K, MAAZOUZ A. Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends[J]. Rheologica Acta, 2014, 53(7): 501-517.
- [17] AHMADZADEH Y, BABAEI A, GOUDARZI A. Assessment of localization and degradation of ZnO nano-particles in the PLA/PCL biocompatible blend through a comprehensive rheological characterization [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 158(12): 136-147.
- [18] 张鹏飞, 陈晓东. 贻贝启发蒙脱石-银/聚乳酸抗菌膜的制备及其性能[J]. 精细化工, 2019, 36(2): 295-301.
- ZHANG P F, CHEN X D. Preparation and properties of mussel-inspired MMT-AgNPs/polylactic acid composite antibacterial film[J]. Fine Chemicals, 2019, 36(2): 295-301.
- [19] MOFOKENG J P, LUYT A S. Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(hydroxybutyrate-co-valerate)(PHBV)/poly(ε-caprolactone)(PCL) biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO<sub>2</sub> as filler[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(10): 3812-3824.
- [20] 史军华, 姚进, 李知函, 等. 改性纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备及性能[J]. 精细化工, 2020, 37(1): 45-50, 79.
- SHI J H, YAO J, LI Z H, et al. Preparation and performance of modified cellulose nanocrystal/poly(lactic acid) composite materials[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(1): 45-50, 79.
- [21] AURAS R, HARTE B, SELKE S. An overview of polylactides as packaging materials[J]. Macromolecular Bioscience, 2004, 4(9): 835-864.
- [22] COPINET A, BERTRAND C, GOVINDIN S, et al. Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films [J]. Chemosphere, 2004, 55(5): 763-773.
- [23] PLUTA M. Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization [J]. Polymer, 2004, 45(24): 8239-8251.
- [24] VIROVSKA D, PANEVA D, MANOLOVA N, et al. Photocatalytic self-cleaning poly(L-lactide) materials based on a hybrid between nanosized zinc oxide and expanded graphite or fullerene[J]. Materials Science

- & Engineering C Materials for Biological Applications, 2016, 60(3): 184-194.
- [25] WU T M, WU C Y. Biodegradable poly (lactic acid)/chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization [J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(9): 2198-2204.
- [26] 刘文龙, 雷英杰, 晏宸然, 等. 抗菌性聚乳酸复合膜在食品包装上的研究进展[J]. 包装工程, 2020, 41(7): 113-119.
- LIU W L, LEI Y J, YAN C R, et al. Research progress of antibacterial polylactic acid composite film in food packaging [J]. Packaging Engineering, 2020, 41(7): 113-119.
- [27] SHANKAR S, WANG L F, RHIM J W. Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films[J]. Materials Science & Engineering C, 2018, 93(1): 289-298.
- [28] MURARIU M, PAINT Y, RAQUEZ J, et al. Current progress in the production of PLA-ZnO nanocomposites: Beneficial effects of chain extender addition on key properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(48): 1-11.
- [29] TAIPALE T, MONIKA Ö, ANTTI N, et al. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength [J]. Cellulose, 2010, 17(5): 1005-1020.
- [30] MURARIU M, DOUMBIA A, BONNAUD L, et al. High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(5): 1762-1771.
- [31] RHIM J W, KIM J H. Properties of poly (lactide)-coated paperboard for the use of 1-way paper cup [J]. Journal of Food Science, 2009, 74 (2): 197-203.
- [32] TONGNUANCHAN P, BENJAKUL S, PRODPRAN T, et al. Mechanical, thermal and heat sealing properties of fish skin gelatin film containing palm oil and basil essential oil with different surfactants [J]. Food Hydrocolloids, 2016, 56(5): 93-107.
- [33] NILSUWAN K, BENJAKUL S, PRODPRAN T. Properties, microstructure and heat seal ability of bilayer films based on fish gelatin and emulsified gelatin films[J]. Food Biophysics, 2017, 12(2): 1-10.
- [34] TSUJII T, ISHIAKU U S, KITAGAWA K, et al. Characterisation of heat-sealing part of laminated oriented nylon and polyethylene films [J]. Plastics, Rubber and Composites, 2005, 34(4): 189-195.
- [35] ZHU L X, QIU J H, LIU W D, et al. Mechanical and thermal properties of rice Straw/PLA modified by nano Attapulgit/PLA interfacial layer[J]. Composites Communications, 2019, 13(6): 18-21.
- [36] SIRELKHATIM A, MAHMUD S, SEENI A, et al. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism[J]. Nano-Micro Letters, 2015, 7(3): 219-242.
- [37] ZHANG L L, JIANG Y H, DING Y L, et al. Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids)[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2007, 9 (3): 479-489.
- [38] PASQUET J, CHEVALIER Y, PELLETIER J, et al. The contribution of zinc ions to the antimicrobial activity of zinc oxide [J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2014, 457 (5): 263-274.
- [39] RAGHUPATHI K R, KOODALI R T, MANNA A C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles[J]. Langmuir, 2011, 27 (7): 4020-4028.
- [40] ARANCIBIA M Y, LÓPEZ-CABALLERO M E, GÓMEZ-GUILLÉN M C, et al. Chitosan coatings enriched with active shrimp waste for shrimp preservation[J]. Food Control, 2015, 54(8): 259-266.
- [41] KANATT S R, MAKWANA S H. Development of active, water-resistant carboxymethyl cellulose-poly vinyl alcohol - Aloe vera packaging film [J]. Carboxymethyl Cellulose, 2020, 227(1): 115303.
- [42] 张盼, 王俊平. 壳聚糖-普鲁兰多糖复合抗菌保鲜膜对冷鲜牛肉的保鲜效果[J]. 中国食品学报, 2020, 20(6): 194-201.
- ZHANG P, WANG J P. Effect of chitosan-pullulan composite antibacterial-films on fresh-keeping of chilled beef[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(6): 194-201.
- [43] 施昌谷, 邵明聪, 李文娟, 等. 壳聚糖/氧化石墨烯复合涂膜食品包装纸的研究[J]. 中国食品学报, 2019, 19(7): 192-200.

- SHI C G, SHAO M C, LI W J, et al. Studies on food cellulose paper coated by chitosan/graphene oxide[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(7): 192-200.
- [44] 姚倩儒, 陈历水, 李慧, 等. 冷鲜肉保鲜包装技术现状和发展趋势[J]. *包装工程*, 2021, 42(9): 194-200.
- YAO Q R, CHEN L S, LI H, et al. Current situation and development trend of packaging technology for chilled fresh meat [J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(9): 194-200.
- [45] 王雅妮, 丁洁, 徐赵萌, 等. 食品保鲜膜的改性及其研究进展[J]. *包装工程*, 2021, 42(1): 1-7.
- WANG Y N, DING J, XU Z M, et al. Modification and research progress of food preservation films [J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(1): 1-7.
- [46] 张晨宇, 王利强. 添加 LDH-ZnO 的海藻酸钠基抗菌复合材料研究综述[J]. *包装工程*, 2020, 41(23): 76-82.
- ZHANG C Y, WANG L Q. Review on research of sodium alginate-based antibacterial composites added with LDH-ZnO[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(23): 76-82.
- [47] 郭梦雅, 李晓意, 易凯, 等. 纳米氧化锌的制备及抗菌性能研究[J]. *包装工程*, 2019, 40(19): 172-179.
- GUO M Y, LI X Y, YI K, et al. Preparation and antibacterial properties of zinc oxide nanoparticles[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(19): 172-179.
- [48] 宋洪泽, 林勤保. 抗菌塑料包装的应用及安全评估研究进展[J]. *包装工程*, 2019, 40(17): 63-71.
- SONG H Z, LIN Q B. Application and safety assessment research progress of antimicrobial plastic packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(17): 63-71.
- [49] 段瑞侠, 刘文涛, 陈金周, 等. 包装用聚乳酸的改性研究进展[J]. *包装工程*, 2019, 40(5): 109-116.
- DUAN R X, LIU W T, CHEN J Z, et al. Research progress of polylactic acid modification for packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2019, 40(5): 109-116.

## Preparation of Poly(lactic Acid)/Nano-zinc Oxide Composite Hydrophobic and Antibacterial Food Packaging Paper and Its Application to Fresh Meat Preservation

Wang Feijie<sup>1</sup>, Wang Liqiang<sup>1,2\*</sup>, Zhang Xinchang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu*

<sup>2</sup>*Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, Jiangsu*

**Abstract** In order to improve the paper's poor mechanical properties, poor hydrophobicity and weak bacteriostasis in food packaging, food packaging paper was prepared by compounding poly(lactic acid) and nano-zinc oxide using a coating process. The performance of packaging paper for food was evaluated by indicators such as tensile strength, water contact angle and antibacterial, and the paper was applied to fresh pork preservation. The results showed that the samples of the blank group and the control group had deteriorated in the 6th day of refrigeration time, while the test group still maintained good quality, and the samples of this group were not completely deteriorated until the 10th day. It showed that the food packaging paper could effectively inhibit the activity of bacteria, maintain a better color of fresh meat, and could significantly reduce the juice loss rate of fresh meat, and better maintain the sensory quality of fresh meat, thereby extending the shelf life of fresh meat. Compared with the untreated food wrapping paper, the hydrophobic antibacterial food wrapping paper had better fresh-keeping effect.

**Keywords** poly(lactic acid); nano-zinc oxide; hydrophobic; antibacterial; preservation