

稀土镧掺杂纳米 ZnO 复合保鲜包装薄膜的制备及其性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.06.001

郭韵恬¹ 王汉青²

1. 湖南工业大学
城市与环境学院
湖南 株洲 412007
2. 南华大学
土木工程学院
湖南 衡阳 421001

摘要: 制备稀土镧掺杂纳米 ZnO (La^{3+} -ZnO) 粒子, 将其分散于 PVA 水溶液中, 利用溶液浇铸法制备 La^{3+} -ZnO 复合保鲜薄膜, 并将其应用于草莓和姬松茸的保鲜研究中。XRD、LPSA 和 TEM 表征显示, 稀土镧的掺杂引起了纳米 ZnO 晶格的畸变, 其粒径变小, 表面能增大, 分散性提高。水蒸气透过率和透氧率检测结果表明, 当 La^{3+} -ZnO 的添加质量分数为 1.2% 时, 复合薄膜阻隔性能最佳, 与纯 PVA 薄膜相比, La^{3+} -ZnO 复合保鲜薄膜的水蒸气透过率降低了 42.7%, 透氧率降低了 35.6%。抗菌率测试结果显示, 稀土镧的掺杂拓宽了纳米 ZnO 对光谱的利用范围, 复合保鲜薄膜在自然光下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到 96.9% 和 99.3%。保鲜实验结果表明, 复合保鲜薄膜可有效抑制草莓贮存过程中的果实腐坏, 降低其质量损失, 以其包裹的草莓常温下的保质期从 5 d 延长至 10 d 左右; 同时它可减缓姬松茸贮藏过程中的自溶和褐变等现象, 以其包裹的姬松茸常温下的保质期从 2 d 延长至 4 d 左右。

关键词: 稀土镧; 纳米 ZnO; La^{3+} -ZnO 复合薄膜; 阻隔性能; 保鲜性能

中图分类号: TQ325.9

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)06-0001-08

0 引言

目前, 我国已成为全球最大的果蔬生产国, 但是果蔬采后保鲜技术不完善。统计资料显示, 我国每年因果蔬腐烂造成的直接经济损失高达 1 000 亿元^[1], 加之近年来果蔬跨区域流通量骤增, 这些都对果蔬保鲜包装技术提出了更高的要求。保鲜包装技术是延长果蔬产品货架期、降低产品损失率并保持其商业价值的有效途径。调节果蔬呼吸作用、控制水分蒸发和抑制微生物繁殖是评价保鲜包装技术的 3 个关键因素^[2]。针对果蔬包装保鲜问题, 国内外学者对气调保鲜^[3-5]、

可食性保鲜薄膜^[6]、预处理^[7-8]和涂膜保鲜^[9-12]等技术进行了大量的研究。

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 薄膜以其优异的气体阻隔性、生物降解性和安全性, 被广泛用于食品包装领域。由于 PVA 分子链易吸水溶胀, 从而使膜的致密性和阻隔性下降, 对其包装功能产生负面影响。因此, 学者们提出添加纳米粒子对 PVA 进行改性, 以提高其耐水性。孟祥胜等^[13]采用改性纳米 SiO_2 与 PVA 熔融共混制备复合薄膜, 实验结果表明, 该复合薄膜的耐水性提高了约 2.4 倍。S. Singh 等^[14]制备了纳米 ZnO/PVA 复合薄膜, 实验结果表明, 当

收稿日期: 2017-09-22

基金项目: 湖南省研究生创新基金资助项目 (CX2016B634)

作者简介: 郭韵恬 (1990-), 女, 湖南湘潭人, 湖南工业大学博士生, 主要从事抗菌包装材料方面的研究,

E-mail: gyt.hyacinth@163.com

纳米 ZnO 的添加质量分数为 5% 时, 该复合薄膜具有较好的阻隔性能。杨伟等^[15]将层状双羟基氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs) 和酸化碳纳米管 (acid treated carbon nanotubes, aCNTs) 杂化材料作为填料来制备 PVA 杂化薄膜, 实验结果表明, PVA 杂化薄膜的吸水率降低了约 58%。以上研究显示, 纳米粒子在 PVA 基体中易团聚, 这影响了其自身的性能和所制备材料的功能, 因而研究如何对纳米粒子的分散性进行改善具有重要的意义。

由于稀土元素具有未充满电子的 f 轨道和 d 轨道结构, 所以其能在纳米材料的晶格中引入缺陷位或改变结晶度^[16-17]。因此, 本课题组拟对纳米 ZnO 进行稀土镧掺杂改性, 再采用溶液浇铸法将稀土镧掺杂纳米 ZnO (La^{3+} -ZnO) 与 PVA 水溶胶共混来制备复合薄膜, 将制备的复合保鲜薄膜分别包装草莓和姬松茸, 分析复合保鲜薄膜的阻隔性、抗菌性等性能, 以期对果蔬保鲜提供参考。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

1) 主要材料

聚乙烯醇, PVA-1799, 中国石化上海石油分公司生产;

纳米 ZnO, 上海翰思化工有限公司生产;

氯化镧 ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 科密欧化学试剂有限公司生产;

大肠杆菌 (ATCC 25922), 金黄色葡萄球菌 (CMCC(B) 26003), 均是斜面标准菌种, 上海鲁微科技有限公司生产;

牛肉膏、蛋白胨、琼脂, 均为生化试剂, 天津市致远化学试剂有限公司生产;

草莓, 购于株洲市天元区草莓基地;

姬松茸, 昆明云珍菌业, 云南省香格里拉县生产。

2) 主要仪器

超声波清洗机, 1990QTD, 巩义市科华仪器设备有限公司生产;

透湿性测试仪, TSY-T1, 济南兰光机电技术有限公司生产;

透氧率测试仪, OX-TRAN1/50, 美国 MOCON 公司生产;

X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), XRD-6100, 日本岛津公司生产;

激光粒度分析仪 (laser particle size analysis, LPSA), Mastersizer 3000, 英国马尔文仪器有限公司生产;

透射电镜 (transmission electron microscope, TEM), JEM-2100, 日本电子株式会社公司生产;

恒温培养箱, PSH525, 河北邢台润联机械设备有限公司生产。

1.2 复合保鲜薄膜的制备方法

1) La^{3+} -ZnO 制备

称取适量纳米 ZnO 加入去离子水中, 超声处理 1 h, 使其充分分散; 按物质的量比 $n(\text{La}^{3+}): n(\text{纳米 ZnO})=1:20$ 加入氯化镧, 在 80 °C 下恒温搅拌直至溶剂挥发完全; 挥发后的固体物质置于电热恒温干燥箱中, 在 110 °C 下干燥 4 h, 再放入箱式电阻炉中, 在 700 °C 下煅烧 2 h, 取出研磨, 过 200 目筛即得 La^{3+} -ZnO, 密封备用。

2) PVA 纳米溶胶配制

配制质量分数为 10% 的 PVA 溶胶, 搅拌均匀, 水浴升温至 95 °C 以上, 保温直至固体完全溶解; 分别加入纳米 ZnO、 La^{3+} -ZnO, 配制质量分数为 0~2% 的 PVA 纳米溶胶, 每搅拌 30 min 超声处理 30 min, 重复 3~4 次, 直至纳米粉体分散均匀。

3) 复合保鲜薄膜制备

采用溶液浇筑法制备复合保鲜薄膜。先将 PVA 纳米溶胶置于真空干燥箱中脱泡, 然后流延于聚四氟乙烯模具中, 常温下干燥 2 d, 揭膜后置于 50 °C 干燥箱中熟化 24 h, 即得复合保鲜薄膜。

1.3 表征与检测

利用 XRD 分别测定纳米 ZnO 和 La^{3+} -ZnO 的 X 射线衍射图, 扫描范围为 10°~60°, 扫描速率为 5°/min。

利用 LPSA 分别测定纳米 ZnO 和 La^{3+} -ZnO 的粒径分布。

利用 TEM 分别观测纳米 ZnO 和 La^{3+} -ZnO 的微观形貌和分散性, 放大倍数为 10⁵ 倍。

根据 GB 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法》中的方法测试复合保鲜薄膜的水蒸气透过率 (water vapor permeability, WVP)。

根据 GB/T 19789—2005《包装材料 塑料薄膜和薄片氧气透过性试验 库仑计检测法》中的方法测试复合保鲜薄膜的透氧率 (oxygen permeability rate, OPR)。

大肠杆菌和金黄色葡萄球菌是抗菌测试标准菌种, 采用 GB/T 21510—2008《纳米无机材料抗菌性能检测方法》中的贴膜法检测复合保鲜薄膜的抗菌率。

本课题组选取大小均匀、成熟度一致、无机械损伤和无病虫害的草莓, 以 8 个为 1 组, 平行实验 5 组, 分别用本文制备的复合保鲜薄膜包裹, 并与用纯 PVA 薄膜包裹的对照组进行比较, 通过草莓的烂果率和失重率表征薄膜的保鲜效果。烂果率计算方法参照文献 [18]。

本课题组选取无病虫害、无损伤、大小形状基本

一致、未开伞、约 7~8 分成熟的姬松茸, 以 1 个为 1 组, 平行实验 5 组, 用本文制备的复合保鲜薄膜包裹, 并与用纯 PVA 薄膜包裹的对照组进行比较, 通过姬松茸的褐变度、失重率和感官评价表征薄膜的保鲜效果。褐变度用吸光度值表示, 具体测定方法参见文献 [10]。根据 LY/T 1696—2007《姬松茸》中所列举的各项指标, 选择气味、硬度、颜色、开伞、霉变度 5 项作为感官评价的指标, 每项指标均分为 4 个等级, 满分 20 分, 由 10 人组成感官评价小组, 每日进行 3 次评分, 评分标准如表 1 所示。

表 1 姬松茸感官评价的评分标准

Table 1 Scoring criteria for sensory evaluation of agaricus blazei

指 标					分值
气 味	硬 度	褐变度	开伞度	霉变度	
气味清香	菌柄坚硬, 菌盖弹性好	菌柄乳白, 无褐变	无开伞	无霉	4
无香味, 无异味	菌柄较硬, 菌盖弹性较好	菌柄颜色正常, 轻微褐变	个别开伞	轻微霉点	3
略有异味	菌盖、菌柄开始软化	菌柄变暗, 局部褐变	小部分开伞	局部生霉	2
异味严重	菌盖、菌柄软化严重, 产生自溶现象	严重褐变	大多数开伞	严重生霉, 甚至生蛆	1

2 结果与分析

2.1 La³⁺-ZnO 的 XRD 分析

纳米 ZnO 和 La³⁺-ZnO 的 X 射线衍射检测结果如图 1 所示。

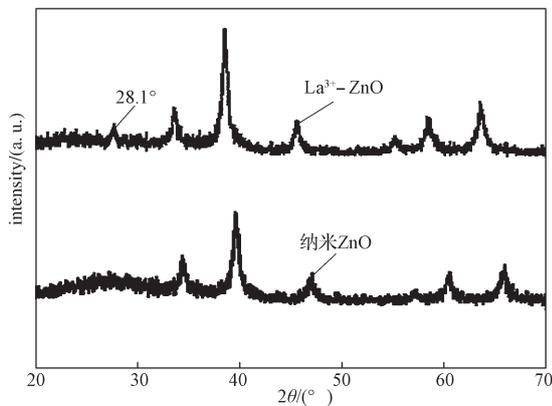


图 1 纳米 ZnO、La³⁺-ZnO 的 XRD 谱图
 Fig. 1 XRD of nano- ZnO and La³⁺-ZnO

由图 1 可以看出: 在 $2\theta=28.1^\circ$ 处出现镧的特征衍射峰, 这说明 La³⁺ 成功对纳米 ZnO 进行掺杂改性; 经稀土镧掺杂改性后, 纳米 ZnO 的特征衍射峰变宽且位置左移, 这主要是由纳米 ZnO 的晶格膨胀畸变引起, 在高温煅烧作用下, 纳米 ZnO 晶格膨胀, La³⁺ 进入晶格实现掺杂时, 使纳米 ZnO 晶格进一步膨胀, 让更多的 La³⁺ 加入反应。

2.2 La³⁺-ZnO 的微观形貌分析

纳米 ZnO 和 La³⁺-ZnO 的 LPSA 检测结果如图 2 所示, TEM 检测结果如图 3 所示。

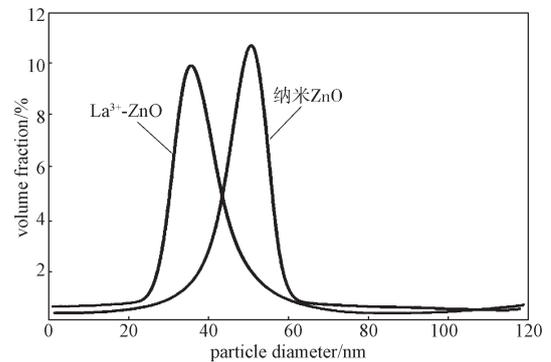
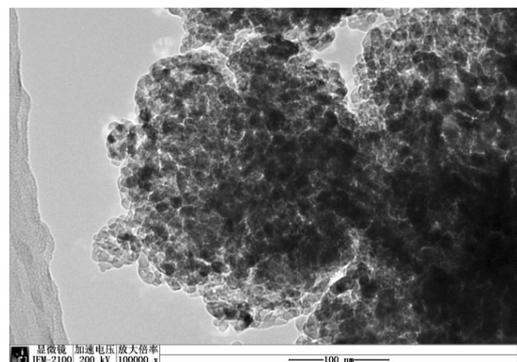
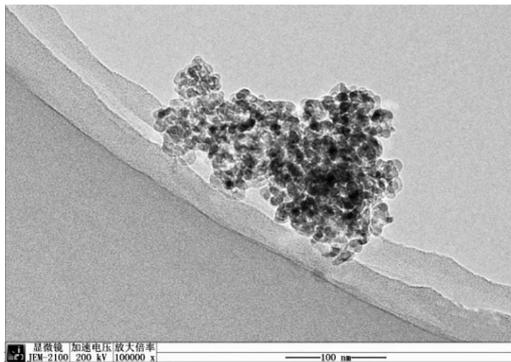


图 2 纳米 ZnO、La³⁺-ZnO 的粒径分布图
 Fig. 2 Size distribution of nano-ZnO and La³⁺-ZnO



a) 纳米 ZnO



b) La³⁺-ZnO

图3 纳米 ZnO、La³⁺-ZnO 的 TEM 图

Fig. 3 TEM of nano- ZnO and La³⁺-ZnO

由图 2 可知：掺杂改性前，纳米 ZnO 的粒径主要分布在 45~55 nm；掺杂改性后，La³⁺-ZnO 粒径变小，主要集中在 30~40 nm。一般来说，粒径越小，比表面积越大，纳米粒子的分散性越好^[19]。可知，La³⁺-ZnO 的分散性更好。

由图 3 可知：改性前纳米 ZnO 团聚严重，其团聚体的尺寸远大于 100 nm，超出了纳米材料级别；而 La³⁺-ZnO 的部分粒子边缘可以分辨，分散性得到提高。

2.3 复合保鲜薄膜的阻隔性能分析

纳米 ZnO 复合薄膜和 La³⁺-ZnO 复合薄膜的水蒸气透过率如图 4 所示，透氧率如图 5 所示。

由图 4~5 可知：

1) La³⁺-ZnO 复合薄膜的阻隔性能优于纳米 ZnO 复合薄膜。主要原因为：一方面，由于 La³⁺-ZnO 具有更大的比表面积，在 PVA 基体中可产生更强的异相成核作用，因而 La³⁺-ZnO 复合薄膜的结构更为致密，这增大了水蒸气和氧气的透过难度；另一方面，由于 La³⁺-ZnO 的分散性更好，其在 PVA 基体中增加了氧气分子与水分子透过薄膜时与其发生碰撞的几率，使其迁移路径更长，从而降低了 La³⁺-ZnO 复合薄膜的水蒸气透过率和透氧率。

2) La³⁺-ZnO 复合薄膜的水蒸气透过率和透氧率随着纳米粉体含量的增加呈现先急剧下降后缓慢上升的趋势。当 La³⁺-ZnO 的添加质量分数为 1.2% 时，La³⁺-ZnO 复合薄膜的水蒸气透过率和透氧率达到最小，与纯 PVA 薄膜相比，分别降低了约 42.7% 和 35.6%。当 La³⁺-ZnO 的添加质量分数大于 1.2% 时，复合薄膜的水蒸气透过率和透氧率呈现缓慢上升趋势。这是由于纳米粒子具有极高的表面能和较强的

吸附作用，当含量较高时，部分粒子间会产生团聚现象，这些团聚体造成 PVA 基体张力不均，破坏了 PVA 薄膜均匀致密的结构，导致水蒸气透过率和透氧率升高。当纳米 ZnO 的添加质量分数大于 0.8 时，纳米 ZnO 复合薄膜的水蒸气透过率和透氧率也出现回升现象，这从另一方面说明了纳米 ZnO 更易团聚，其分散性不及 La³⁺-ZnO。

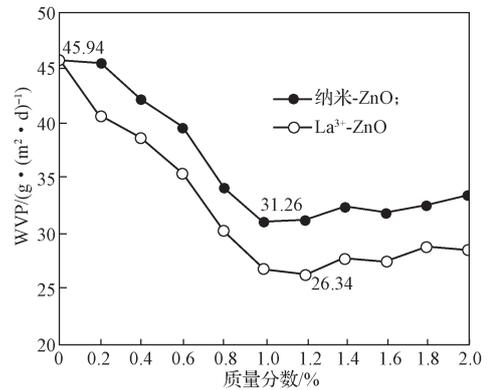


图4 复合保鲜薄膜的水蒸气透过率

Fig. 4 WVP of composite films

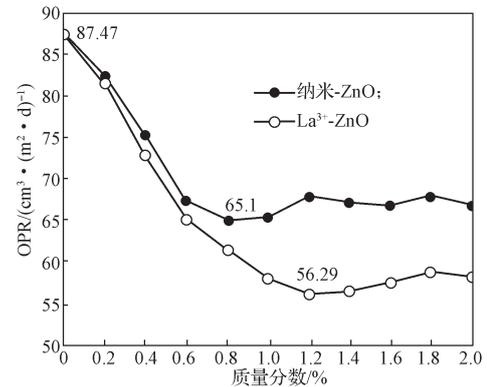


图5 复合保鲜薄膜的氧气透过率

Fig. 5 OPR of the composite films

2.4 复合保鲜薄膜的抗菌性能分析

纳米 ZnO 复合薄膜(A 组)、La³⁺-ZnO 复合薄膜(B 组)和纯 PVA 薄膜(对照组)在不同光照条件对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率检测结果见表 2。

表 2 3 种薄膜的抗菌率检测结果

Table 2 Antibacterial rate of the 3 types of films %

名称	大肠杆菌			金黄色葡萄球菌		
	避光	自然光	紫外光	避光	自然光	紫外光
A 组	87.9	88.5	97.8	92.1	92.8	98.6
B 组	92.1	96.9	99.6	94.9	99.3	99.9
对照组	0.4	0.6	2.2	0.2	1.7	5.8

由表 2 可知：

1) 不同光照条件下，复合薄膜的抗菌效果明显

优于对照组。这是由于复合薄膜中的纳米 ZnO 具有离子溶出机理和光催化机理的协同抗菌作用, 且镧的掺杂具有增强纳米 ZnO 光催化抗菌活性的效果。

2) 光源对纳米 ZnO 的抗菌性能有一定影响。避光条件下, 由于金属离子溶出机理的作用, 纳米 ZnO 具有较好的抗菌能力; 自然光条件下, 纳米 ZnO 复合薄膜的抗菌率与避光条件下的差别不大, 这说明未改性的纳米 ZnO 不能有效利用自然光源以提高其抗菌性能; 而紫外光照射下, 由于光催化机理作用的加入, 纳米 ZnO 的抗菌作用显著提高。

3) 镧的掺杂对纳米 ZnO 的抗菌性提高具有较大作用。在避光条件下, La^{3+} -ZnO 复合薄膜的抗菌率与纳米 ZnO 复合薄膜的相比, 有一定提高, 这说明 La^{3+} 可能也发挥了金属离子抗菌作用; 在自然光下, La^{3+} -ZnO 复合薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到 96.9% 和 99.3%, 这说明掺杂改性的纳米 ZnO 能利用自然光源来提高抗菌性能, 其原因是 La^{3+} 在 ZnO 晶格中引入缺陷位, 造成晶格畸变, 影响空穴电子对的复合, 有效延长了光致电子和空穴存在的寿命, 同时也提高了 ZnO 表面羟基位, 拓宽了纳米 ZnO 对光谱的利用范围; 在紫外光条件下, La^{3+} -ZnO 复合薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均超过了 99.5%, 这进一步说明稀土镧的掺杂提高了纳米 ZnO 的光催化抗菌活性。

4) 在相同光照条件下, 复合薄膜对金黄色葡萄球菌的抗菌率更高。这归因于 2 种细菌的细胞壁组成成分不同。金黄色葡萄球菌细胞壁主要含肽聚糖和磷壁酸, 其易于水解和降解。大肠杆菌的细胞壁层次较多, 成分较复杂, 主要成分有膜蛋白、磷脂质、脂多糖和脂蛋白等, 因而其降解困难。同时金黄色葡萄球菌是革兰氏阳性菌, 而大肠杆菌属革兰氏阴性菌, 在呈弱碱性的培养基中, 革兰氏阳性菌带有更多的负电荷, 因而溶出的金属离子可更多地与金黄色葡萄球菌进行结合, 发挥更好的杀菌效果。

2.5 复合薄膜对草莓的保鲜效果分析

草莓贮藏过程中, 由于机体的呼吸作用和蒸发作用, 使得自身水分损失, 导致果实组织细胞膨压下降甚至失去膨压, 呈现萎蔫、疲软的状态, 且失去光泽, 从而失去其商品价值。因此, 本课题组分别用 La^{3+} -ZnO 复合薄膜、纯 PVA 薄膜 (对照组) 包裹草莓, 自然条件下贮藏 13 d, 检测其烂果率和失重率, 检测结果如图 6~7 所示。

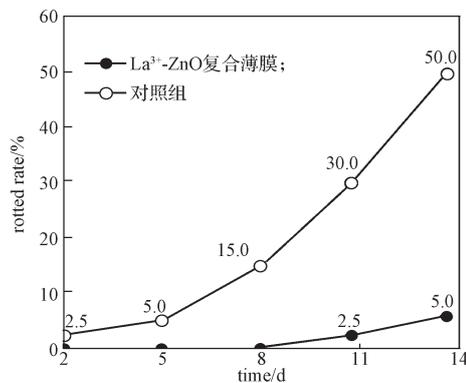


图 6 草莓的烂果率

Fig. 6 Rotted rate of the strawberry

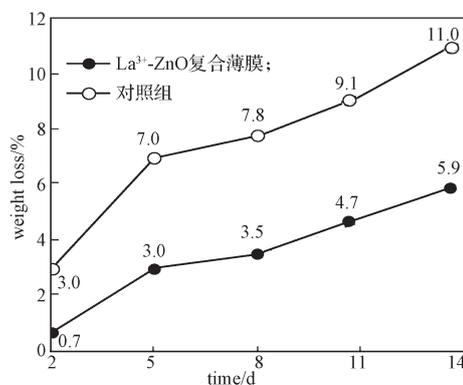


图 7 草莓的失重率

Fig. 7 Weight loss rate of the strawberry

由图 6~7 可知:

1) La^{3+} -ZnO 复合薄膜对草莓腐坏的抑制效果比纯 PVA 薄膜更好, 草莓在 8 d 内无腐烂, 第 13 天草莓的烂果率也仅为 5%。其主要原因是 La^{3+} -ZnO 的光催化机理和离子溶出机理的协同作用抑制了草莓中微生物的滋生, 减缓了因微生物造成的腐坏。

2) 经 La^{3+} -ZnO 复合薄膜包裹的草莓失重率远小于对照组。

3) 经 La^{3+} -ZnO 复合薄膜包裹的草莓, 其保质期从 5 d 延长至 10 d 左右。

可见, La^{3+} -ZnO 复合薄膜能够抑制果实与外界的气体交换, 降低草莓的呼吸强度, 减少水分的蒸发损失^[20]。由此可得, La^{3+} -ZnO 复合薄膜对草莓的保鲜效果较好。

2.6 复合薄膜对姬松茸保鲜效果分析

姬松茸在贮藏过程中发生褐变的原因主要是多酚氧化酶引起的酶促褐变。采摘后的姬松茸仍然是活的有机体, 保持着较强的呼吸作用, 这将导致其大量水分的散失。氧气的存在加快了菌体中微生物的

滋长, 导致姬松茸腐烂变质^[10,21]。因此, 本课题组分别用 La³⁺-ZnO 复合薄膜、纯 PVA 薄膜 (对照组) 包裹姬松茸, 自然条件下贮藏 5 d, 每隔 1 d 检测其褐变度, 每天检测其失重率, 并对其进行感官评价。姬松茸的褐变度、失重率检测结果如图 8~9 所示, 感官评分结果如表 3 所示。

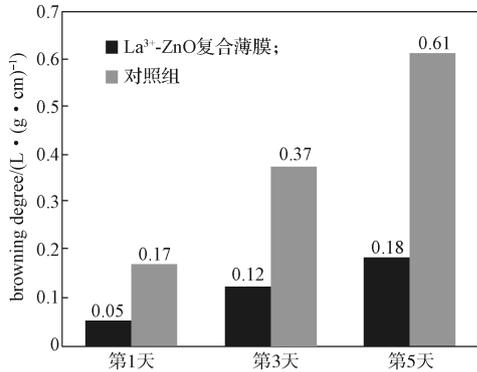


图 8 姬松茸的褐变度

Fig. 8 Browning degree of agaricus blazei

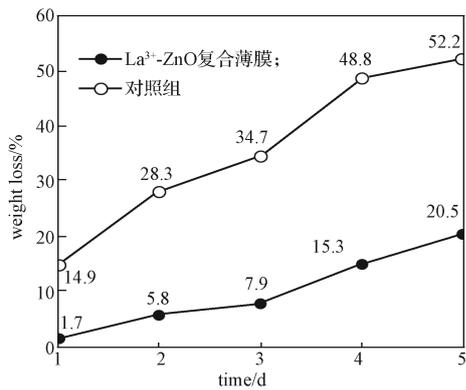


图 9 姬松茸的失重率

Fig. 9 Weight loss rate of agaricus blazei

表 3 姬松茸保鲜效果的感官评价

Table 3 Sensory evaluation of agaricus blazei

复合薄膜	第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 4 天	第 5 天
La ³⁺ -ZnO 复合薄膜	19.7	19.1	17.2	15.0	11.4
对照组	19.0	15.1	9.2	5.1	1.8

由图 8~9 可知, La³⁺-ZnO 复合薄膜具有较好的防褐变与减少质量损失的效果。原因有三: 其一, 复合薄膜阻止了空气中氧气与果实成分间所发生的氧化作用, 同时起到气调效果, 抑制果实的呼吸作用, 阻止了微生物的滋生; 其二, La³⁺ 的引入提高了纳米 ZnO 的综合抗菌性能; 其三, 由于 La³⁺ 能与纳米 ZnO 表面吸附的羟基发生化学反应, 这在一定程度上使薄膜中的成分具有抗氧化、抑制自由基的作用, 减少了自由基对细胞膜的损伤, 从而延缓了姬松茸实

体细胞的衰老和软化。

由表 3 可知, 在贮藏的第 3 天, 对照组的姬松茸发生褐变、开伞、霉变等现象, 且较为严重, 产品已失去食用价值与商业价值; 但经 La³⁺-ZnO 复合薄膜包裹的姬松茸在贮藏 4 d 后仍能获得较高的评分, 姬松茸的保质期从 2 d 延长至 4 d 左右, 这说明本文制备的 La³⁺-ZnO 复合薄膜的保鲜效果较好。

3 结论

本课题组先制备了稀土镧掺杂纳米 ZnO (La³⁺-ZnO) 粒子, 再将 La³⁺-ZnO 与 PVA 水溶胶共混, 经溶液浇铸法制备 La³⁺-ZnO 复合保鲜薄膜。在高温煅烧作用下, La³⁺ 成功进入纳米 ZnO 晶格, 引起其晶格膨大畸变, 从而使纳米 ZnO 粒径变小, 表面能增大, 分散性提高。复合保鲜薄膜的测试分析结果如下:

1) 复合保鲜薄膜的阻隔性能测试结果显示, 当 La³⁺-ZnO 的添加质量分数为 1.2% 时, 复合薄膜阻隔性能最佳, 与纯 PVA 薄膜相比, 其水蒸气透过率降低了 42.7%, 透氧率降低了 35.6%。

2) 复合保鲜薄膜的抗菌率测试结果显示, 稀土镧的掺杂拓宽了 ZnO 对光谱的利用范围, La³⁺-ZnO 复合保鲜薄膜在自然光下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到 96.9% 和 99.3%。

3) 保鲜实验结果表明, La³⁺-ZnO 复合保鲜薄膜能有效抑制果蔬贮藏过程中的氧化作用、呼吸作用和微生物的滋生, 对草莓和姬松茸均起到良好的保鲜效果; La³⁺-ZnO 复合保鲜薄膜可有效抑制草莓贮存过程中的果实腐坏和质量损失, 以其包裹的草莓常温下的保质期从 5 d 延长至 10 d 左右; 其可减缓姬松茸贮藏过程中的自溶、褐变和开伞等, 以其包裹的姬松茸常温下的保质期从 2 d 延长至 4 d 左右。

综上所述, 本文制备的复合薄膜在 La³⁺-ZnO 含量较低的情况下, 能获得较好的阻隔性能和抗菌性能, 起到良好的保鲜效果。本文对复合保鲜薄膜的果蔬和菌类保鲜作用机理的讨论还不够深入, 未来的研究工作将继续完善, 以期进一步优化材料保鲜成分的配方, 并提高其综合性能。

参考文献:

[1] 肖 玮, 孙智慧, 刘 洋, 等. 果蔬涂膜保鲜包装材料及应用研究进展 [J]. 包装工程, 2017, 38(9):

- 7-12.
XIAO Wei, SUN Zhihui, LIU Yang, et al. Application Research Progress of Fresh-Keeping Packaging Material and Technology of Fruit and Vegetable Film[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(9): 7-12.
- [2] 卢立新. 果蔬保鲜技术专题: 序 [J]. 包装工程, 2017, 38(17): 10.
LU Lixin. Special Topics on Preservation Techniques of Fruits and Vegetables: An Introduction[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(17): 10.
- [3] ADAY M S, CANER C. The Shelf Life Extension of Fresh Strawberries Using an Oxygen Absorber in the Biobased Package[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 52(2): 102-109.
- [4] 薛伟, 王悦. 气调保鲜包装对松茸生理特性的影响 [J]. 食品科学, 2013, 34(12): 327-330.
XUE Wei, WANG Yue. Influence of Modified Atmosphere Packaging on Physiological Characteristics of Tricholoma Matsutake[J]. Food Science, 2013, 34(12): 327-330.
- [5] KARTAL S, ADAY M S, CANER C. Use of Microperforated Films and Oxygen Scavengers to Maintain Storage Stability of Fresh Strawberries[J]. Postharvest Biology & Technology, 2012, 71(1): 32-40.
- [6] 陈妮娜, 曾稍稍. 柚皮果胶-海藻酸钠可食复合膜对草莓的保鲜 [J]. 食品科技, 2017, 42(3): 60-64.
CHEN Nina, ZENG Shaoqiao. Preservation of Strawberry with Edible Composite Film Based on Pomelo Pectin and Sodium Alginate[J]. Food Science and Technology, 2017, 42(3): 60-64.
- [7] AN D S, PARK E, LEE D S. Effect of Hypobaric Packaging on Respiration and Quality of Strawberry and Curled Lettuce[J]. Postharvest Biology & Technology, 2009, 52(1): 78-83.
- [8] 罗晓莉, 张沙沙, 邓雅元, 等. 减压预处理对松茸采后酶活性和品质的影响初探 [J]. 食品工业科技, 2014, 35(17): 329-331.
LUO Xiaoli, ZHANG Shasha, DENG Yayuan, et al. Preliminary Effect of Pretreatment with Hypobaric on Enzyme Activities and Quality of Tricholoma Matsutake[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(17): 329-331.
- [9] GOL N B, PATEL P R, RAO T V R. Improvement of Quality and Shelf-Life of Strawberries with Edible Coatings Enriched with Chitosan[J]. Postharvest Biology & Technology, 2013, 85(3): 185-195.
- [10] 黄德智, 张玉苍, 马英冲, 等. 松茸菇涂膜保鲜技术的研究 [J]. 长春工业大学学报 (自然科学版), 2007, 28(3): 350-353.
HUANG Dezhi, ZHANG Yucang, MA Yingchong, et al. Study on Edible Film Fresh-Keeping of Trichotoma Matsutake Sing[J]. Journal of Changchun University of Technology (Natural Science Edition), 2007, 28(3): 350-353.
- [11] 袁唯, 邵金良, 杨枝高, 等. 壳聚糖涂膜处理松茸保鲜技术的研究 [J]. 中国食用菌, 2016, 25(1): 46-49.
YUAN Wei, SHAO Jinliang, YANG Zhigao, et al. Study on Chitosan Preservation Films Coating Tricholoma Matsutake Sing[J]. Edible Fungi of China, 2006, 25(1): 46-49.
- [12] GARCIA L C, PEREIRA L M, DE LUCA S, et al. Effect of Antimicrobial Starch Edible Coating on Shelf-Life of Fresh Strawberries[J]. Packaging Technology and Science, 2012, 25(7): 413-425.
- [13] 孟祥胜, 王鹏, 毛桂洁, 等. 聚乙烯醇/纳米二氧化硅复合薄膜的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 133-136.
MENG Xiangsheng, WANG Peng, MAO Guijie, et al. Preparation and Property of Composite Films of Polymer-Polyvinyl Alcohol/nm-Silica[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2007, 23(1): 133-136.
- [14] SINGH S, GAIKWAD K K, LEE Y S. Antimicrobial and Antioxidant Properties of Polyvinyl Alcohol Bio Composite Films Containing Seaweed Extracted Cellulose Nano-Crystal and Basil Leaves Extract[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.057.
- [15] 杨伟, 刘跃军. PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的制备及其性能研究 [J]. 包装学报, 2017, 9(3): 43-49.
YANG Wei, LIU Yuejun. Preparation and Performance Study of PVA/LDH-aCNTs Hybrid Film[J]. Packaging Journal, 2017, 9(3): 43-49.
- [16] 王洪奎. 稀土元素与表面处理技术平 [J]. 表面工程资讯, 2014, 14(1): 13-15.
WANG Hongkui, Rare Earth Element and Surface Modified Technology[J]. Information of Surface Engineering, 2014, 14(1): 13-15.
- [17] ZHAN Wangcheng, GUO Yun, GONG Xueqing, et al. Current Status and Perspectives of Rare Earth Catalytic Materials and Catalysis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(8): 1238-1250.
- [18] 陆胜民, 席均芳, 金勇丰, 等. 采后处理对青梅果实的生理和品质的影响 [J]. 园艺学报, 2000, 27(5): 326-330.

- LU Shengmin, XI Yufang, JIN Yongfeng, et al. Effect of Postharvest Treatments on Physiology and Quality of Green Mume Fruit(*Prunus Mume* Sieb. et Zucc)[J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2000, 27(5): 326-330.
- [19] 李 阳. 纳米二氧化硅粒径相关的细胞毒性作用 [D]. 长春: 吉林大学, 2010.
- LI Yang. Size-Dependent Cytotoxicity of Silica Nanoparticles[D]. Changchun: Jilin University, 2010.
- [20] TIAN Shiping, JIANG Aili, XU Yong, et al. Responses of Physiology and Quality of Sweet Cherry Fruit to Different Atmospheres in Storage[J]. *Food Chemistry*, 2004, 87 (1): 43-49.
- [21] ARES G, LAREO C, LEMA P. Modified Atmosphere Packaging for Postharvest Storage of Mushrooms: A Review[J]. *Fresh Produce*, 2007, 1 (1): 32-40.

Composite Films Containing Rare Earth Lanthanum Doped Nano-ZnO as Efficient Materials for Packaging Preservation

GUO Yuntian¹, WANG Hanqing²

(1. School of Urban and Environmental Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang Hunan 412001, China)

Abstract: Lanthanum doped nano-ZnO (La^{3+} -ZnO) was firstly prepared and dispersed into PVA sol to produce packaging composite films by solution pouring method, and its preservation performances for strawberry and agaricus blazei were investigated. Characterizations of La^{3+} -ZnO were done by XRD, TEM and LPSA. The distortion occurred in lattice of ZnO with the particle size reduced, surface energy increased and dispersibility improved, all caused by doping with La^{3+} . Barrier performance of the composite films was improved by adding La^{3+} -ZnO, and it was revealed that the composite films obtained the optimal barrier performance with mass fraction of La^{3+} -ZnO being 1.2%. The water vapor permeability and oxygen permeability were decreased by 42.7% and 35.6% respectively. Utilization range of spectrum for ZnO was widened by lanthanum doping, so that the antibacterial rate of the composite films against *E. coli*. and *S. aureus* reached 96.9% and 99.3% respectively in natural light. The strawberries were well preserved for 10 d at room temperature with the composite film, while the rotted rate and weight loss rate were both controlled below 5%. The shelf life of agaricus blazei was also extended from 2 d to 5 d at room temperature, since the composite films slowed down the browning, autolysis and other phenomena during the storage of agaricus blazei.

Keywords: rare earth lanthanum; nano-ZnO; La^{3+} -ZnO composite film; barrier property; preservation performance