

成军, 刘群, 高亚惠, 等. 聚乙烯醇/壳聚糖/芒果皮提取物复合膜的制备与表征 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 95–102. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021010198

CHENG Jun, LIU Qun, GAO Yahui, et al. Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan/Mango Peel Extract Composite Film [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(12): 95–102. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021010198

· 研究与探讨 ·

聚乙烯醇/壳聚糖/芒果皮提取物复合膜的制备与表征

成 军¹, 刘 群¹, 高亚惠², 张玉苍^{2,*}

(1. 海南大学化学工程与技术学院, 海南海口 570228;

2. 集美大学食品与生物工程学院, 福建厦门 361021)

摘 要: 为了探究芒果皮废弃物的高值化利用, 采用微波工艺制备了芒果皮提取物 (MPE)。壳聚糖 (CS) 使用冰醋酸 (AAG) 或柠檬酸 (CA) 溶解后, 将 MPE 与聚乙烯醇 (PVA)、CS 共混, 采用溶液浇铸法制备了 PVA/CS/MPE 复合膜。利用 UV、FT-IR、SEM 和 TG 对复合膜的结构、形貌和热性能进行表征分析, 对复合膜的力学性能、耐水性、抗菌性、抗氧化性和降解性能进行了测定。实验结果表明: 相比于普通搅拌提取 (35 °C, 500 r/min, 4 h, 产率 13.86%), 微波工艺 (35 °C, 300 r/min, 1 h) 下 MPE 的产率提升至 38.26%; 复合薄膜各组分之间主要通过氢键作用结合, 相容性较好, 无明显的相分离; 复合膜均表现出良好的抗菌活性和可降解性; CA 体系的复合膜拉伸伸长率较纯 PVA 膜提升近一倍, 添加 MPE 后拉伸伸长率更高; 而 MPE 能显著改善 AAG 体系复合膜的耐水性, 同时, MPE 提高了复合膜的抗紫外、抗氧化能力。因此, 所制备的 PVA/CS/MPE 复合薄膜在医药、食品包装等行业有着广泛的应用前景。

关键词: 微波法, 芒果皮提取物, 聚乙烯醇, 壳聚糖, 复合膜

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)12-0095-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021010198

Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Chitosan/Mango Peel Extract Composite Film

CHENG Jun¹, LIU Qun¹, GAO Yahui², ZHANG Yucang^{2,*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. College of Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to explore the high-value utilization of mango peel waste, mango peel extract (MPE) was used by microwave technology. Chitosan (CS) was dissolved in glacial acetic acid (AAG) or citric acid (CA), then MPE was blended with polyvinyl alcohol (PVA) and CS. The PVA/CS/MPE composite film was prepared by solution casting. The structure, morphology and thermal properties of the composite film were characterized by UV, FT-IR, SEM and TG to determined the mechanical properties, water resistance, antibacterial, anti-oxidation and degradation properties of the composite film. The experimental results showed that: Compared with ordinary stirring (35 °C, 500 r/min, 4 h, yield 13.86%), the yield of MPE under the microwave process (35 °C, 300 r/min, 1 h) increased to 38.26%. The components of the composite film were mainly combined through hydrogen bonding with good compatibility and without obvious phase separation. The composite film showed good antibacterial activity and degradability. The elongation at break of the composite film of the CA system was nearly double that of the pure PVA film, and the elongation at break was higher after adding MPE. MPE could significantly improve the water resistance of the composite film in AAG system. Meanwhile,

收稿日期: 2021-01-25

基金项目: 国家自然科学基金 (21978059)。

作者简介: 成军 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 植物中有效成分的分离提取及固体废弃物资源化利用, E-mail: juncheng1994@hainanu.edu.cn。

* 通信作者: 张玉苍 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 废弃物资源化利用, E-mail: yczhang@jmu.edu.cn。

MPE improved the UV resistance and oxidation resistance of the composite film. Therefore, there are the extensive prospect in medicine and food packaging about the PVA/CS/MPE composite film.

Key words: microwave method; mango peel extract; polyvinyl alcohol; chitosan; composite film

芒果是世界第二大热带水果,据联合国粮农组织(FAO)统计,2018 年世界芒果产量达 5538 万吨,并以 6% 左右的速度逐年增长。芒果皮占鲜果质量的 15%~20%^[1],是芒果加工行业主要的废弃物之一。研究表明,芒果皮中含有大量多糖化合物^[2]、酚类化合物、类胡萝卜素和类黄酮^[3]等,具有抗菌^[4]、抗氧化^[5]、抗癌^[6]和免疫调节^[7]等作用。目前,芒果皮提取物(MPE)的制备主要采用水蒸气蒸馏^[8]、溶剂萃取^[9]、超声辅助萃取^[10]等,但是提取工艺复杂、耗时长、产率低。因此,芒果皮主要还是被简单处理后丢弃,或用于堆肥、饲料等^[11],不仅造成了资源的浪费,也带来了环境问题。

研究发现,将 MPE 添加至薄膜材料中,可以赋予薄膜抗菌、抗氧化等功能^[12-14],但薄膜较差的机械性能以及石油基薄膜材料难降解的特性限制了其应用。聚乙烯醇(PVA)是一种可由非石油原料大规模生产的高分子材料,具有优异的机械性能、生物相容性和气体阻隔性^[15],被广泛应用于医用、薄膜材料行业。但是 PVA 薄膜没有抗菌抗氧化等生物活性,且耐水性差、降解时间长,直接应用于食品包装效果较差^[16]。

壳聚糖(CS)是由甲壳素脱乙酰基制备的衍生物,来源丰富^[17],具有良好的生物相容性、抗菌性和生物降解性^[18]。有报道称,PVA 与 CS 之间可形成氢键,两者共混有望改善 PVA 的降解性与 CS 的脆性^[19],同时,柠檬酸作为一种含有多羟基的天然有机酸,不仅可以作为酸溶解 CS,还可以对 PVA 进行复合改性,提升薄膜的各项性能^[20-21]。

我国作为第二大芒果产量国,每年产生大量的芒果皮废弃物,但是对于芒果皮废弃物的高值化利用,研究却较少,制备成薄膜材料的报道更少。因此,本文采用微波法高效制备了 MPE,将 MPE 与 PVA、CS 共混,制备了 PVA/CS/MPE 复合膜,对复合物的理化性能进行了系统性研究,并探讨了 MPE 和不同酸(柠檬酸、冰醋酸)对复合膜性能的影响,以期为芒果皮废弃物的高值化利用提供一定的参考。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

聚乙烯醇 1799 型、3-氧代-2-苯基-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-1-氧(PTIO)、无水柠檬酸(CA, ≥99.5%)

分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;壳聚糖 脱乙酰度 ≥95%,上海麦克林生化科技有限公司;乙酸乙酯、无水乙醇、冰醋酸(AAG) 分析纯,广东光华科技股份有限公司;蛋白胨、琼脂粉、牛肉浸膏 生化试剂,上海生物工程股份有限公司;大肠埃希菌、金黄色葡萄球菌 上海鲁微科技有限公司;芒果皮

取自海南某市场。

GPS-1000C 型微波反应装置 日本 EYELA 公司;SB-3200 DTD 超声波清洗机 中国宁波新芝生物技术公司;Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR) 美国 Nicolet 公司;3340 型万能拉力试验机 美国 Instron 公司;UV3600 plus 型紫外分光光度计 日本 Shimadzu 公司;SU8020 型扫描电子显微镜(SEM) 日本 HITACHI 公司;STA 449 F3 Jupiter 型热重分析仪 德国 NETZSCH 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 MPE 的制备

1.2.2 芒果皮粉末的制备 选取新鲜无虫害的芒果皮,清洗干净,放入 60 ℃ 恒温烘箱里干燥 24 h,干燥后放入高速多功能粉碎机中粉碎,过筛至 60 目,然后将芒果皮粉末密封在储物瓶中,置于干燥器中避光保存。

1.2.3 不同工艺对 MPE 提取率的影响 在覃丽俭^[22]对芒果皮中多糖、多酚和类黄酮活性物质的提取工艺基础上进行优化。将无水乙醇和乙酸乙酯(v:v=3:1)加入烧瓶中,然后加入一定量制备好的芒果皮粉末,充分摇匀。为探究超声和微波对提取率的影响,以普通搅拌提取作为对照(35 ℃,500 r/min,4 h);超声辅助提取采用先将混合液超声处理(35 ℃,59 kHz,2 h),然后继续搅拌(35 ℃,500 r/min,2 h);微波提取则使用低转数和短时间进行比较(35 ℃,300 r/min,1 h)。提取后的混合物使用过量无水乙醇进行洗涤,并用布氏漏斗对其过滤,滤液于 60 ℃ 下旋转蒸发去除乙醇和乙酸乙酯得到 MPE。提取残渣在 60 ℃ 真空干燥箱干燥 24 h 至恒重,提取率按公式(1)进行计算:

$$\text{提取率}(\%) = \left(1 - \frac{M}{M_0}\right) \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中,M 表示提取残渣质量,g;M₀ 表示芒果皮粉末原料质量,g。

1.3 PVA/CS/MPE 复合膜的制备

在装有搅拌子、冷凝管的烧瓶中,按照表 1 中的配比,加入 PVA、CS、AAG 或 CA 以及去离子水,加热至 94 ℃ 后搅拌 2 h,待 PVA 完全溶解后,降温至 70 ℃,再加入 0.5 g MPE,恒温搅拌 2 h 至共混液充分混匀。取 50 g 共混溶液倒入玻璃板中,流延均匀后于室温下静置至凝固,然后转移到 40 ℃ 电热恒温干燥箱中,12 h 后得到均一的薄膜样品,各种共混膜命名及配比如表 1 所示。将制备的薄膜在 25 ℃,相对湿度为 40%±5% 下放置 3 d 后,再分析测试各项性能。

表 1 复合膜的原料配比
Table 1 Raw material ratio of composite film

薄膜名称	PVA (g)	CS (g)	AAG (mol)	CA (mol)	MPE (g)	H ₂ O (g)
PVA	5	0	0	0	0	120
PVA/CS-AAG	5	1.5	0.025	0	0	120
PVA/CS-AAG/MPE	5	1.5	0.025	0	0.5	120
PVA/CS-CA	5	1.5	0	0.025	0	120
PVA/CS-CA/MPE	5	1.5	0	0.025	0.5	120

1.4 复合膜的表征

1.4.1 复合膜的厚度 按照国标《塑料薄膜和薄片厚度测定-机械测量法》(GB/T6672-2001)测定。取完整均匀复合膜,使用精度为 0.001 mm 的测厚仪在薄膜随机取 7 个点,测定其厚度,计算平均值、标准差。

1.4.2 FT-IR 分析 采用溴化钾压片法($M_{KBr}:M_{MPE}=100:1$)对 MPE 进行红外分析,薄膜采用配有 ATR 附件的傅里叶变换红外光谱仪进行扫描。扫描波数为 500~4000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

1.4.3 复合膜透明度测试 取硫酸钡充填积分球,先测背景峰,然后将薄膜样品压平到硫酸钡表面,用漫反射方法测量紫外光谱,测量范围 200~800 nm,步长 1 nm。按照式(2)计算薄膜在 600 nm 处的不透明度^[23]。

$$\text{不透明度}(\%) = \frac{\text{Abs}}{X} \quad \text{式 (2)}$$

式中, Abs 为薄膜在 600 nm 处的吸光度, X 为薄膜的厚度, mm。

1.4.4 SEM 分析 使用液氮对复合膜进行脆断,然后对断面喷金处理后,使用扫描电镜对复合膜脆断面进行微观形貌分析。

1.4.5 力学性能测试 按照国标《塑料拉伸性能的测定》(GB/T 1040.3-2006)测定。薄膜样品被裁剪成长 75 mm,宽 4 mm 的哑铃型,测试夹具间距 50 mm,拉伸速度为 50 mm/min。

1.4.6 耐水性测试 将薄膜样品裁剪成 5 cm×5 cm 大小,放置在 70 ℃ 真空干燥箱中干燥至恒重,称得干膜质量记为 W_0 ,然后将薄膜浸没于去离子水中,2 h 后取出,用滤纸吸干薄膜表面水分后称重得 W_1 ,然后再将薄膜放置在 70 ℃ 真空干燥箱中干燥至恒重,称得最终质量 W_2 。吸水率与水溶率按照式(3)与式(4)计算^[24]。

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{式 (3)}$$

$$\text{水溶率}(\%) = \frac{W_0 - W_2}{W_0} \times 100 \quad \text{式 (4)}$$

1.4.7 热重分析 测试前将复合膜剪碎置于 70 ℃ 真空干燥箱中干燥过夜,然后在 N_2 氛围中使用热重分析仪对薄膜进行测试。测试温度范围 40~800 ℃,升温速率 10 ℃/min。

1.4.8 抗菌测试 使用抑菌圈法测定薄膜的抑菌活性。将薄膜制成直径为 5 mm 的圆片,分别贴在接种了大肠埃希菌与金黄色葡萄菌的牛肉膏蛋白胨琼脂培养基上;或将共混溶液浓缩,吸取 100 μL 至牛津杯中。24 h 后拍照观察抑菌效果,并使用游标卡尺测定抑菌圈直径。

1.4.9 抗氧化测试 配制 1 mmol/L 的 PTIO 水溶液,移取 5 mL PTIO 溶液加入装有 0.100 g 薄膜样品的试管中,充分摇匀后,置于黑暗条件下反应 2 h,于 555 nm 处测定溶液吸光度,PTIO 原始溶液做空白对照。自由基清除率按式(5)计算:

$$\text{自由基清除率}(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad \text{式 (5)}$$

式中, A_0 为 PTIO 溶液吸光度, A 为样品吸光度。

1.4.10 可降解实验 将薄膜裁剪成 5 cm×5 cm 的正方形,于 70 ℃ 的真空干燥箱中烘至恒重,称得质量记为 M_0 ,然后埋入 10 cm 深的泥土中,每隔 6 d 取出薄膜,处理干净后烘至恒重,称得质量记为 M,按照式(6)计算降解率:

$$\text{降解率}(\%) = \frac{M_0 - M}{M_0} \times 100 \quad \text{式 (6)}$$

1.5 数据处理

所有实验重复 5 次,计算平均值与标准差,结果以均数±标准差表示。所得数据采用 Origin 9.0 绘图,示意图采用 PowerPoint 绘制。

2 结果与分析

2.1 不同工艺对芒果皮提取物提取率的影响

由表 2 可以看出,利用超声辅助提取,提取率得到大幅度提高,这是由于超声产生了机械、空化以及热效应,从而增大分子移动速度,提高分子间的有效碰撞,促使芒果皮中活性物质能加速溶解在提取液中。而使用微波萃取,提取率进一步提高,这是由于微波辐射能使芒果皮细胞内部迅速升温、破裂,细胞内物质流出,而且微波所产生的电磁场能加速物质运动,从而进一步提高提取率。超声辅助和微波萃取在一定范围内都不会破坏植物中的活性物质^[25-26],因此,可以使用微波萃取工艺对芒果皮中活性物质进行高效提取。

表 2 不同提取工艺下的提取率
Table 2 Extraction rates of different extraction processes

提取工艺	搅拌提取	超声辅助提取	微波提取
提取率(%)	13.86±1.59	23.12±1.26	38.26±2.12

2.2 复合膜的 FT-IR 分析

研究了 MPE 中主要吸收峰,比较了薄膜各组分之间的特征吸收峰和相互作用,结果如图 1 所示。图 a 为 MPE 的红外吸收图,图中 3305 cm^{-1} 处的吸收峰为 MPE 中缔合状态下 OH 伸缩振动^[27],1725 cm^{-1} 归因于 C=O 的振动吸收峰,1450 cm^{-1} 为-OH 面内

弯曲振动峰, 1029 cm^{-1} 为酚中 C-O 伸缩振动, 在 1200 , 874 和 810 cm^{-1} 处的吸收归属于 α -糖苷和 D-半乳糖^[28]。

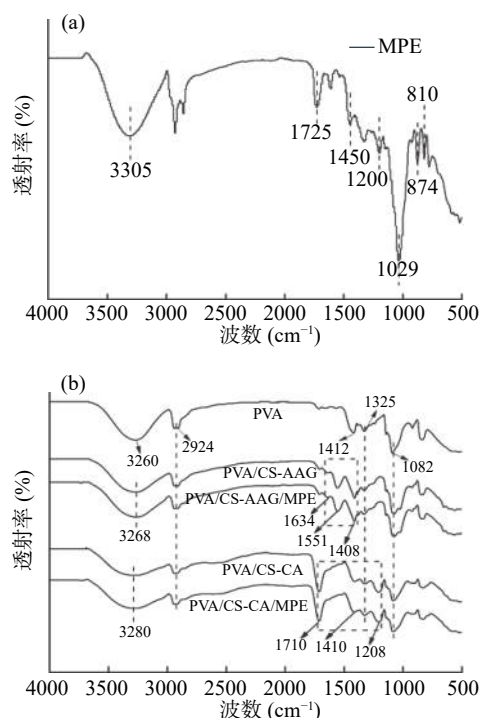


图 1 MPE 和薄膜的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of MPE and thin films

薄膜的红外吸收峰如图 b 所示, 五种薄膜有儿处共同的吸收峰, 2924 、 1325 cm^{-1} 处归因于 C-H 对称伸缩振动和面内弯曲振动吸收峰, 1082 cm^{-1} 为 C-O 的伸缩振动峰。在 AAG 体系中, 可以观察到 CS 中仲酰胺在 1634 cm^{-1} (酰胺 I 带)、 1551 cm^{-1} (酰胺 II 带) 两处特征吸收峰^[29], 未出现羧酸的特征吸收峰, 说明未反应的 AAG 在薄膜干燥过程中全部挥发。在 CA 体系中, 1710 cm^{-1} 处为 CA 羧基中 C=O 吸收峰, 1208 cm^{-1} 归因于羧酸上 C-O 的伸缩振动峰。因为所处化学环境差异, 1410 cm^{-1} 左右的 -OH 面内弯曲振动峰在不同薄膜间出现了几个波数的移动。在纯 PVA 薄膜中 3260 cm^{-1} 处强吸收峰归因于氢键缔合状态下 OH 的伸缩振动, 添加了 CS 的复合膜由于 -NH₂ 和羧基上 -OH 的叠加效应, 使得 -OH 伸缩振动峰变宽, 往高波数移动。

上述结果表明, MPE 中含有多糖、多酚和黄酮类物质, 复合膜组分间主要以氢键形式连接。

2.3 复合膜 UV 分析

透明度是薄膜应用的关键指标, 特别是作为包装行业的薄膜材料。表 3 中可以发现复合膜的厚度逐渐增加, 薄膜厚度较为均匀, 说明 CS、MPE 与 PVA 相容性良好, 而 CA 不容易挥发残留下来与基体相互作用导致厚度进一步增大。图 2 中薄膜在 $400\sim 800\text{ nm}$ 可见光区吸光度几乎没有增加, 计算 600 nm 处薄膜的不透明度分别为 0.36% 、 0.44% 、 0.57% 、 0.46% 和 0.62% , 这表明薄膜在可见光区透

表 3 薄膜厚度和不透明度

Table 3 Film thickness and opacity

薄膜名称	厚度(mm)	不透明度(%)
PVA	0.113 ± 0.008	0.36 ± 0.02
PVA/CS-AAG	0.127 ± 0.009	0.44 ± 0.02
PVA/CS-AAG/MPE	0.134 ± 0.011	0.57 ± 0.04
PVA/CS-CA	0.147 ± 0.007	0.46 ± 0.02
PVA/CS-CA/MPE	0.151 ± 0.005	0.62 ± 0.04

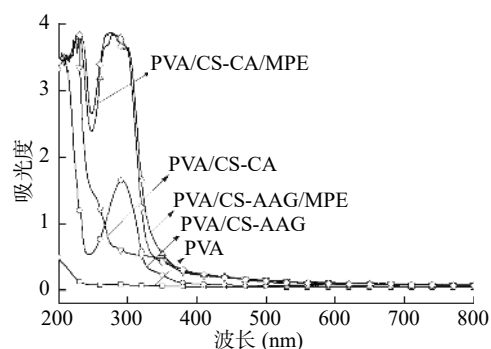


图 2 薄膜的紫外-可见光谱图

Fig.2 UV-vis spectrum of thin film

光性良好, 如果进行食品包装不会影响消费者对食品的视觉判断; 在 $200\sim 400\text{ nm}$ 的紫外光区, PVA/CS-AAG 薄膜吸光度逐渐增大, 这是由 CS 吸收紫外光所致^[30], 而 CA 中羰基能诱导 $n\text{-}\pi^*$ 跃迁, 从而使 PVA/CS-CA 薄膜在 300 nm 左右处出现吸收峰^[31], PVA/CS-AAG/MPE 薄膜由于 MPE 含有羰基也出现这一现象。添加 MPE 的复合膜, 吸光度进一步增大, 这主要是由于 MPE 中多酚类化合物吸收紫外光能力较强, 以及共混膜组分间形成的氢键降低了入射光的穿透量^[32]。因此制备的复合膜可以有效防止紫外光引发的光化学反应, 从而对食品起到一定的保护作用。

2.4 复合膜的微观形貌

从图 3 薄膜的截面微观形貌可以观察到, 纯 PVA 膜结构紧密, 基体自组装过量导致出现皱褶; PVA/CS-AAG 膜, 截面均匀无突出的颗粒和相分离, 这说明 CS 与 PVA 相容性良好, AAG 挥发过程缓慢未产生气泡; 进一步添加 MPE 的 PVA/CS-AAG/MPE 膜可以发现, 截面变得更为细腻, 能观察到网络结构, 说明 MPE 的加入进一步促进了组分间的相容性。CA 因为含有三个羧基和一个羟基, 可以与 PVA、CS 之间形成氢键作用达到增塑的作用^[33], PVA/CS-CA 膜截面能清晰发现过量 CA 堆积导致截面褶皱明显, 但是组分间分布均匀未出现相分离; 而添加 MPE 后, MPE 与组分之间结合, 改善了 CA 堆积的情况, 使得 PVA/CS-CA/MPE 薄膜截面无明显皱褶, 变得光滑。综上所述, 推测复合膜组分之间结构示意图可能如图 3 示意图中所示。

2.5 薄膜机械性能分析

拉伸强度和断裂伸长率是表征薄膜力学性能两个重要指标。薄膜的力学性能结果如图 4 所示。

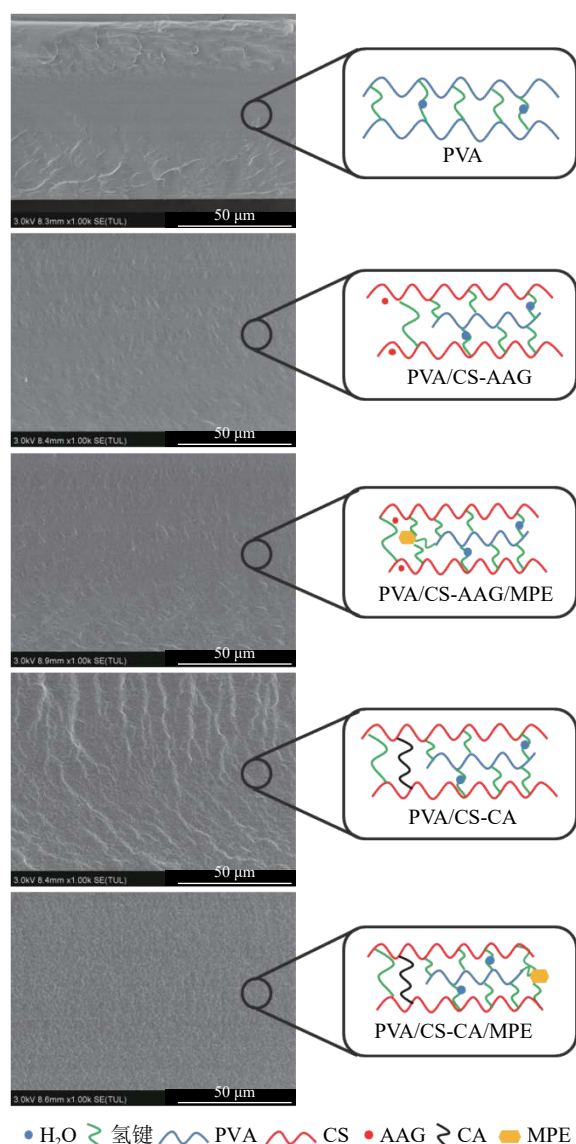


图 3 复合膜截面微观形貌与结构示意图

Fig.3 Micro-morphology and structure diagram of the cross section of the composite film

FT-IR 表征中表明 AAG 体系薄膜中 AAG 在干燥制膜过程中已全部挥发, 因此, PVA/CS-AAG 薄膜力学性能变化主要是 CS 的加入破坏了 PVA 之间的氢键, 形成了新的分子间氢键, 使得薄膜拉伸强度下降, 拉断伸长率提高^[34]; 而添加 MPE 后, MPE 与组分间形成网络结构, 增加了薄膜的刚性, 因此拉伸强度有所提高, 而网络结构使得薄膜的延展性下降, 因此薄膜拉断伸长率的轻微减低。CA 体系中, 因为 CA 与 PVA, CS 之间相互作用, 分子间氢键数量增多, 加上 CA 自身堆积, 因而削弱了聚合物基体间的相互作用, 减低了薄膜的刚性, 薄膜的拉伸强度下降, 而分子间氢键能够滑动, 从而提高了聚合物链之间吸收外力的能力, 能在不破裂链的前提下发生塑性变形, 使得拉断伸长率提高^[35]; MPE 可与 CA 相互作用, 因此 MPE 的加入, 改善了 CA 的堆积情况, 组分间混合更为均匀, 分子间可滑动的氢键变多, 薄膜刚性下降, 延展性进一步提高。在 SEM 中可以发现上述情况。

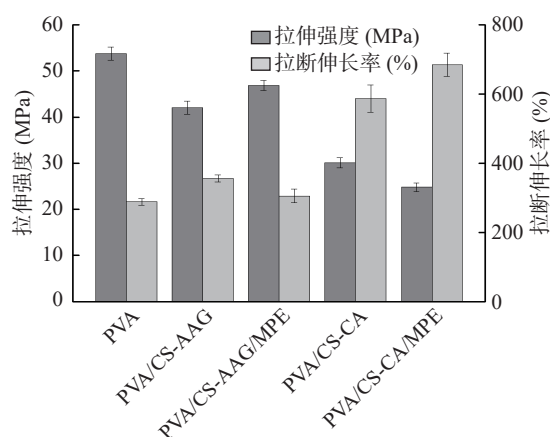


图 4 薄膜力学性能结果

Fig.4 Results of mechanical properties of thin films

2.6 薄膜耐水性分析

薄膜耐水性优劣对薄膜的应用至关重要, 图 5 为薄膜吸水率与水溶率的结果图。AAG 体系中, AAG 干燥过程挥发, 无法提供交联作用, 而 CS 与 PVA 结合的氢键不牢固, 因此该薄膜基体中暴露的亲水基团较多, 使得薄膜吸水率大幅度提高^[36], 实验中甚至出现薄膜破裂、溶解情况; 而添加 MPE 直接改变了薄膜耐水性, 这是由于 MPE 与基体中亲水基团形成更多牢固的氢键, 薄膜组分间交联更为紧密, 从 SEM 和机械性能表征中也可以得到印证。而在 CA 体系中, 虽然 CA 与基体结合, 使得基体亲水基团减少, 但是 CA 自身亲水性也较强, 因此薄膜吸水率增大^[37]; 而 MPE 的加入改善了 CA 的堆积情况, 使得水分子更好的进入, 因此吸水性进一步增加, 但是 CA 体系下的薄膜都没有出现破裂情况, 说明 CA 与组分间的氢键较强, 这为 CA 体系制备复合膜的应用提供了条件。

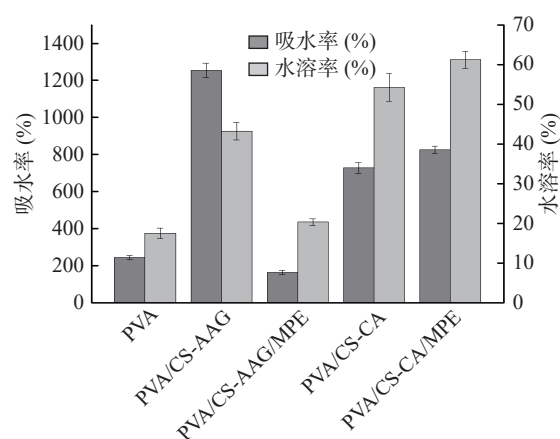


图 5 薄膜耐水性结果

Fig.5 The result of water resistance of the film

2.7 薄膜热稳定性分析

通过热重 (TG) 和热重一阶微商曲线 (DTG) 考察了复合膜的热稳定性, 结果如图 6 所示。从图可以看出, 纯 PVA 膜出现两个明显的热分解阶段, 因为薄膜样品测试前已经烘干, 所以在 40~240 °C 阶段只有微量水分子损失; 241~376 °C 主要是 PVA 侧链

的断裂^[38]; 377~495 °C 为 PVA 聚合物骨架裂解^[39]。与 CS 共混后的复合膜呈现出三个热分解阶段, 第一阶段 CA 体系的薄膜表现出更宽的温度范围, 这主要是 CA 自身分解吸热, 因此需要更高的温度^[40]; 第二阶段复合膜组分侧链的断裂温度较纯 PVA 薄膜高, 特别是 CA 与 PVA、CS 之间形成了更多氢键, 降解温度达到 280 °C 以上; 第三阶段主链的断裂温度有所升高, 彻底的断裂温度都在 530 °C 以上, 这说明 CS 的加入提高了薄膜的热稳定性。对比添加 MPE 的薄膜, 可以发现薄膜的热稳定未出现较大变化, 说明 MPE 的加入不会影响薄膜的热稳定性。

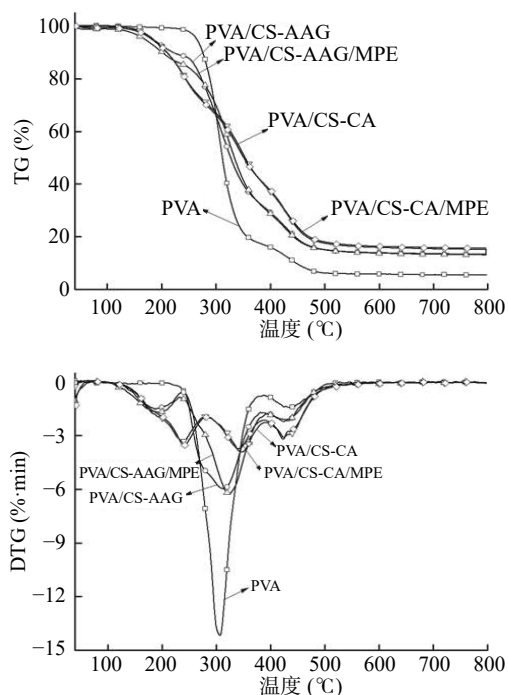


图6 薄膜的TG和DTG曲线图

Fig.6 TG and DTG curves of the film

由上述分析以及表4薄膜热重一阶微商数据可以看出, 复合膜失重50%和最大失重速率时的温度都比纯PVA薄膜高, 同时, 复合膜的残留量都高于PVA薄膜, 说明PVA与CS共混后形成的氢键使得薄膜热稳定性提高, 而MPE的加入数据变化较小, 说明MPE不会影响薄膜的热稳定性。

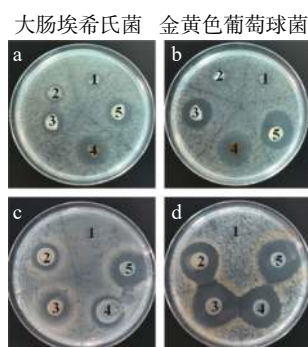


图7 薄膜与薄膜浓缩液抑菌圈照片及抑菌圈大小

Fig.7 Photo of inhibition zone and size of film and film concentrate

注: a和b表示薄膜; c和d表示薄膜浓缩液; 1、2、3、4和5分别对应PVA、PVA/CS-AAG、PVA/CS-CA、PVA/CS-AAG/MPE和PVA/CS-CA/MPE样品。

表4 薄膜热重一阶微商数据

Table 4 First-order derivative data of film thermogravimetry

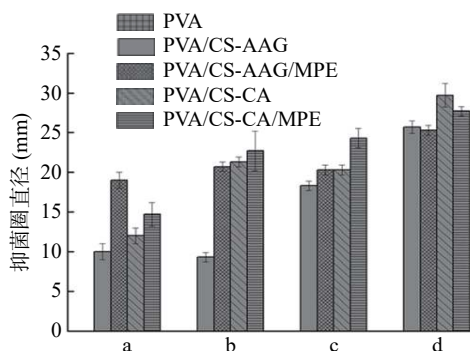
薄膜名称	T _{50%} (°C)	T _{DTGmax} (°C)	残留量(%)
PVA	311.98	306.86	5.49
PVA/CS-AAG	327.36	313.59	13.32
PVA/CS-AAG/MPE	334.16	323.65	13.10
PVA/CS-CA	353.67	346.64	15.13
PVA/CS-CA/MPE	351.37	340.79	16.61

2.8 薄膜抗菌性分析

为了考察复合膜的抗菌活性, 选择了革兰氏阴性菌(大肠埃希氏菌)与革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌), 采用抑菌圈法测定薄膜的抗菌能力。图7为实验抑菌圈实物图和测量的抑菌圈大小, 图中可以看出PVA未发现抑菌圈, 说明PVA不会抑制细菌生长; a、b为薄膜的抑菌效果, 图中可以发现PVA/CS-AAG与PVA/CS-CA薄膜抑菌效果一般, 这主要是薄膜吸水性过高, 内部组分不容易扩散至琼脂表面, 导致抑菌效果差, 与前文耐水性研究一致; PVA/CS-AAG/MPE与PVA/CS-CA/MPE薄膜抑菌效果明显提高, 这是由于薄膜中的MPE具有较强的抑菌效果^[41]。c、d为薄膜浓缩液的抑菌效果, 因为薄膜以溶液形式抑菌, 因此四种复合膜液都表现出良好的抑菌效果。图7中可以发现, 不论是薄膜还是浓缩液, 对革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)抑制效果明显高于革兰氏阴性菌(大肠埃希氏菌)。这是因为复合膜中抑菌机制主要是CS存在的正电基团与细胞壁成分发生离子相互作用, 使得细胞壁中的肽聚糖水解, 引起细胞内电解质泄漏, 导致细胞死亡^[42]。而革兰氏阳性菌因为细胞壁中磷壁酸的存在^[43], 使其带有更多的负电荷, 因此与CS结合力更强, 更容易导致细胞死亡。

2.9 薄膜抗氧化能力比较

为了测定添加MPE后复合膜抗氧化能力的情况, 选择了PTIO水溶性自由基进行测定。图8为不同复合膜对PTIO自由基清除率的结果, 从图中可以看出, 未添加MPE的薄膜对自由基几乎没有清除作用, 而添加MPE的复合膜对自由基清除率几乎一致, 这表明MPE与薄膜结合不会降低自身的抗氧化



性,复合膜的抗氧化性是由溶解在水中的 MPE 以及薄膜结合的 MPE 所提供^[44-45]。抗氧化能力对食品、药物包装有着重要意义,在应用中,可以通过调节 MPE 含量,制备所需的抗氧化复合膜。

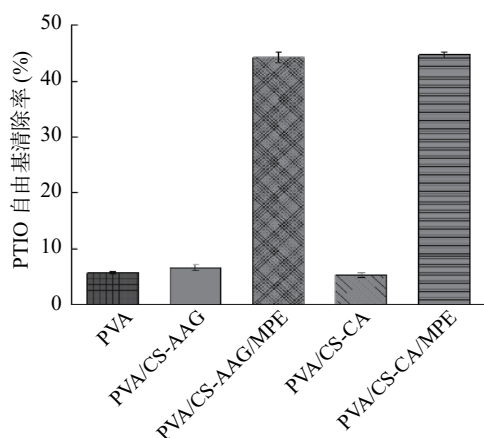


图 8 复合膜对 PTIO 自由基的清除结果
Fig.8 Scavenging results of PTIO free radicals by composite membrane

2.10 薄膜降解性能分析

图 9 为复合膜降解率与埋土时间关系图。由图可知, PVA 的降解性较慢, 主要是泥土中水分对其溶解, 使得质量下降^[46]。添加 CS 后的复合膜降解率迅速升高, 这主要是 CS、AAG、CA 和 MPE 四种成分都会被微生物释放的酶所降解^[47-48], 使薄膜表面呈多孔状, 有利于复合膜的降解, 而且这些物质能作为泥土中微生物的营养物质, 使得微生物和水分粘附在复合膜表面, 加速复合膜的降解速率。

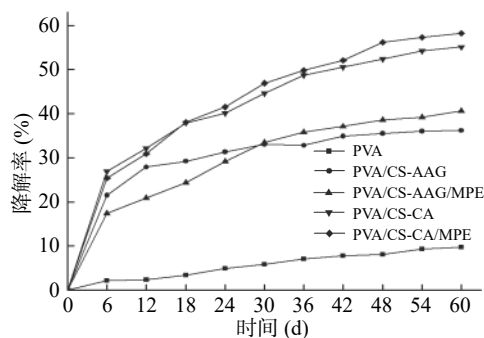


图 9 复合膜降解率与埋土时间关系图
Fig.9 Relationship between composite membrane degradation rate and soil burying time

3 结论

本文证明了微波工艺可以大幅度提高 MPE 的提取率, 可以选择微波工艺高效的制备 MPE。FT-IR 表明 AAG 在薄膜干燥过程中已全部挥发, 各组分之间主要以氢键作用结合。SEM 可以发现各组分相容性良好, MPE 能使组分直接分散更为均匀。AAG 体系的薄膜在添加 MPE 后, 耐水性得到大幅度改善, 且有着媲美纯 PVA 膜的机械性能, 并且具有良好的透光性、抗紫外、耐水性、抗菌性、抗氧化性和可降解性, 有望在食品包装行业得到应用。CA 体系的复合膜优异的吸水性, 且吸水后不会破

碎, 同时抗菌性和可降解性良好, MPE 进一步赋予了薄膜抗氧化性, 可以在此基础上进一步添加药物分子(如止血、消炎药物等), 在伤口敷料中得以应用。两种体系的薄膜为芒果皮废弃物不同利用方向提供了一定参考价值。

参考文献

- [1] Ajila C M, Rao U J S P. Mango peel dietary fibre: Composition and associated bound phenolics[J]. *Journal of Functional Foods*, 2013, 5(1): 444-450.
- [2] Maran J P, Swathi K, Jeevitha P, et al. Microwave-assisted extraction of pectic polysaccharide from waste mango peel[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 123: 67-71.
- [3] Rojas R, Alvarez-Perez O B, Contrer-Esquivel J C, et al. Valorisation of mango peels: Extraction of pectin and antioxidant and antifungal polyphenols[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2020, 11(1): 89-98.
- [4] Suleman M, Ali J S, Haq I U, et al. Antioxidative, protein kinase inhibition and antibacterial potential of seven mango varieties cultivated in Pakistan[J]. *Pak J Pharm Sci*, 2019, 32(4): 1687-1695.
- [5] Jahurul M H A, Zaidul I S M, Ghafoor K, et al. Mango (*Mangifera indica* L.) by-products and their valuable components: A review[J]. *Food Chemistry*, 2015, 183: 173-180.
- [6] Naguib D M, Tantawy A A. Anticancer effect of some fruits peels aqueous extracts[J]. *Oriental Pharmacy and Experimental Medicine*, 2019, 19(4): 415-420.
- [7] Rasouli B, Movahhedkhah S, Seidavi A, et al. Effect of sage (*Salvia officinalis* L.) aqueous leaf extract on performance, blood constituents, immunity response and ileal microflora of broiler chickens[J]. *Agroforestry Systems*, 2020, 94(4): 1179-1187.
- [8] 梁秀媚, 胡卓炎, 赵雷, 等. 提取方法对芒果皮精油化学成分的影响[J]. *食品与机械*, 2017, 3(33): 160-164, 178.
- [9] Villacis C J, Elst K, Van C J, et al. Valorization of byproducts from tropical fruits: Extraction methodologies, applications, environmental, and economic assessment: A review (Part I: General overview of the byproducts, traditional biorefinery practices, and possible applications)[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2020, 19(2): 405-447.
- [10] Guandalini B B V, Rodrigues N P, Marczak L D F. Sequential extraction of phenolics and pectin from mango peel assisted by ultrasound[J]. *Food Research International*, 2019, 119: 455-461.
- [11] Perotto G, Ceseracciu L, Simonutti R, et al. Bioplastics from vegetable waste via an eco-friendly water-based process[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(4): 894-902.
- [12] Nor Adilah A, Noranizan M A, Jamilah B, et al. Development of polyethylene films coated with gelatin and mango peel extract and the effect on the quality of margarine[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020: 26.
- [13] Kanatt S R, Chawla S P. Shelf life extension of chicken packed in active film developed with mango peel extract[J]. *Journal of Food Safety*, 2017, 38(1): e12385.
- [14] Rambabu K, Bharath G, Banat F, et al. Mango leaf extract incorporated chitosan antioxidant film for active food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 126:

1234-1243.

[15] 储李娜, 敖先权, 陈前林, 等. 改性聚乙烯醇添加酒糟制备缓释肥包膜材料的表征及其性能[J]. 化工进展, 2020, 39(2): 627-634.

[16] 魏书静, 黄赞, 查刘生. 改善聚乙烯醇薄膜耐水性的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(7): 2540-2546.

[17] 雷宏宇, 范雪荣, 王强, 等. 壳聚糖-透明质酸复合凝胶的制备[J]. 化工进展, 2014, 33(9): 2398-2402.

[18] Kurak M, Garofulic I E, Bakic M T, et al. Development and evaluation of a novel antioxidant and pH indicator film based on chitosan and food waste sources of antioxidants[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 84: 238-246.

[19] 翟伟坤, 王源升, 王轩. 聚乙烯醇/壳聚糖季铵盐薄膜的制备及其对黄骨鱼保鲜效果研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(6): 239-243.

[20] Uranga A I, Puertas A, Etxabide M T, et al. Citric acid-incorporated fish gelatin/chitosan composite films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018; 86.

[21] Shadpour M, Najmeh J. Mechanical, thermal and optical properties of nanocomposite films prepared by solution mixing of poly(vinyl alcohol) with titania nanoparticles modified with citric acid and vitamin C[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2015, 32(3): 365-372.

[22] 覃丽俭. 芒果皮提取物抑菌活性初步研究[D]. 海口: 华南热带农业大学, 2007.

[23] Hanyu W, Yu-I H, Taka-Aki A, et al. Antioxidant activity and physical properties of pH-sensitive biocomposite using poly(vinyl alcohol) incorporated with green tea extract[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 178: 109215.

[24] Zhang J, Xu W R, Zhang Y C, et al. Liquefied chitin/polyvinyl alcohol based blend membranes: Preparation and characterization and antibacterial activity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018; 180.

[25] Martinez R T, Benedito F J, Watson N J, et al. Effect of solvent composition and its interaction with ultrasonic energy on the ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from Mango peels (*Mangifera indica* L.)[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2020, 122: 41-54.

[26] Jenit M L T, Arturo N O, Montserrat C S, et al. Preparative scale extraction of mangiferin and lupeol from mango (*Mangifera indica* L.) leaves and bark by different extraction methods[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(10): 4625-4631.

[27] 祝二斌, 新梅华, 李明春, 等. 壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的氢键和相容性[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1082-1087.

[28] Han Y L, Gao J, Yin Y Y, et al. Extraction optimization by response surface methodology of mucilage polysaccharide from the peel of *Opuntia dillenii* Haw. fruits and their physicochemical properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 381-391.

[29] 刘文霞, 徐冬美, 时芳芳, 等. 壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的制备与性能[J]. 包装工程, 2016(7): 40-44.

[30] Ren L L, Yan X X, Zhou J, et al. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105: 1636-1643.

[31] Bhat V G, Narasagoudar S S, Masti S P, et al. Hydroxy citric

acid cross-linked chitosan/guar gum/poly(vinyl alcohol) active films for food packaging applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 177: 166-175.

[32] Yuan L, Li S, Zhou W, et al. Effect of morin-HP- β -CD inclusion complex on anti-ultraviolet and antioxidant properties of gelatin film[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 137(APR.): 140-146.

[33] 胡天娇, 陆晔婷, 彭亚倩, 等. 柠檬酸交联处理对壳聚糖纤维的增强作用[J]. 丝绸, 2020, 57(12): 15-20.

[34] Azwar E, Yin B, Hakkarainen M. Liquefied biomass derived plasticizer for polylactide[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013, 88(88): 897-903.

[35] Fanrong Meng, Yucang Zhang, Zengheng Xiong, et al. Mechanical, hydrophobic and thermal properties of an organic-inorganic hybrid carrageenan-polyvinyl alcohol composite film[J]. *Composites Part B*, 2018, 143: 1-8.

[36] 曾嵘, 管蓉, 李凯, 等. 交联壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的制备及表征[J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(6): 1435-1443.

[37] Yang Liu, Xin Shen, Huan Zhou, et al. Deng. Chemical modification of chitosan film via surface grafting of citric acid molecular to promote the biomineralization[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 370: 270-278.

[38] Kurun F, Iklan N. Synthesis, characterization, and swelling behavior of poly (N-hydroxymethylacrylamide) grafted poly(vinyl alcohol)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020: 49014.

[39] Yang H G, Xu S B, Jiang L, et al. Thermal decomposition behavior of poly (vinyl alcohol) with different hydroxyl content[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 2012, 51(3): 464-480.

[40] Madihan Y, Junidah L, Rokiah H, et al. Flame retardancy of particleboards made from oil palm trunk-poly(vinyl) alcohol with citric acid and calcium carbonate as additives[J]. *Construction and Building Materials*, 2020: 263.

[41] 黄社健, 阮玉凤, 罗宝芳, 等. 微波辅助提取芒果核多酚及其抑菌活性的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(12): 295-298.

[42] Goy R C, Morais S T B, Assis O B G. Evaluation of the antimicrobial activity of chitosan and its quaternized derivative on E-coli and *S. aureus* growth[J]. *Revista Brasileira De Farmacognosia-Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 2016, 26(1): 122-127.

[43] Eaton P, Fernandes J C, Eulalla P, et al. Atomic force microscopy study of the antibacterial effects of chitosans on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*[J]. *Ultramicroscopy*, 2008, 108(10): 1128-1134.

[44] Kim H, Moon J Y, Kim H, et al. Antioxidant and antiproliferative activities of mango (*Mangifera indica* L.) flesh and peel[J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(2): 429-436.

[45] 李曉博, 胡文忠, 姜爱丽, 等. 芒果果肉抗氧化成分测定及其对自由基清除能力的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(10): 161-164.

[46] 周向阳, 贾德民, 戈明亮, 等. 淀粉/PVA在自然土壤环境下的生物降解性能研究[J]. 塑料科技, 2011, 39(4): 77-80.

[47] 魏风军, 刘瑞超. 可生物降解PVA膜及其复合改性研究进展[J]. 今日印刷, 2020(6): 55-57.

[48] Palma-Ramirez D, Torres-Huerta A M, Dominguez-Crespo M A, et al. Data supporting the morphological/topographical properties and the degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends[J]. *Data in Brief*, 2019, 25: 104012.