http://pmse.scu.edu.cn

聚乙烯醇/香芹酚抗菌复合膜的制备及在蓝莓保鲜中的应用

胥 秋[1], 马仕凯[1], 张 黎[2], 高成涛[2], 宝冬梅[1], 李 剑[2]
(1. 贵州民族大学 化学工程学院,贵州 贵阳 550025;2. 贵州省材料产业技术研究院,贵州 贵阳 550014)

摘要: 利用乳清蛋白与菊糖提高香芹酚(Car)与聚乙烯醇(PVA)的相容性,通过溶剂浇铸法制备了PVA/Car抗菌复合膜。采用红外光谱、扫描电镜和热重分析对复合膜的结构、形貌和热稳定性进行了表征,并对其光学、力学、抗氧化、抗菌及保鲜等性能进行了测试。结果表明,Car的加入能赋予薄膜优异的抗菌活性和抗氧化性,但会减弱复合膜的力学性能和透明度。当香芹酚质量分数为2%时,薄膜断裂伸长率为82.2%,拉伸强度为34.85 MPa,可见光透过率为67.9%,自由基清除率为61.5%,在保鲜实验中相较空白组,PVA/Car-2组蓝莓失重率峰值降低了32.2%,腐败率峰值降低了40.0%,多聚半乳糖醛酸酶活性峰值降低了27.3%,果胶裂解酶活性峰值降低了10.2 nmol/(min·g),能很好地延缓蓝莓的腐败,保持蓝莓的商业价值。

关键词: 聚乙烯醇;香芹酚;抗菌活性;蓝莓保鲜
中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)06-0096-09

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol,PVA)是典型的高分子水溶性材料,具有良好的生物相容性、气体阻隔性及优异的力学性能,广泛应用于食品包装、医疗器械及工程建筑等领域[1~4]。随着人们对食品安全越来越重视,相比有机(硫化物、有机胺类等)或无机(银、锌等)抗菌剂改性PVA存在抗菌剂表面迁移而危害食品安全的问题,天然抗菌剂因成分天然纯净,对人体无毒副作用等优点而备受青睐[5]。香芹酚(Carvacrol,Car)是一种提取自芳香植物的单萜烯酚,常用作食品调味和化妆品配方中的香料成分[6]。

蓝莓是一种富含多种维生素、花青素、黄酮类等物质的具有高商业价值的浆果,其采后腐坏主要由真菌和细菌类病原体侵入果体引起。目前蓝莓的保鲜工作主要是通过向传统石油基保鲜袋内充入CO_2等气体来抑制霉菌生长或采用涂层处理果实表面等途径避免真菌、细菌类病原体的侵害,从而达到保鲜的目的[7]。但通过涂层处理果实表面等手段对蓝莓进行保鲜往往存在破坏蓝莓风味的风险,且传统石油基保鲜袋的使用也会带来环保方面的挑战。

因此,为缓解蓝莓保鲜中石油基包装薄膜对环境造成的压力,降低涂层等其它果体处理破坏方式蓝莓风味的风险,本文在PVA基体中引入Car,利用乳清蛋白与菊糖提高Car与PVA的相容性,制备了可抑制真菌、细菌类病原体增殖并具有良好生物降解性的PVA/Car复合薄膜,在良好保存蓝莓以提升其商业价值的同时,缓解了传统包装材料给环境带来的压力。

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

聚乙烯醇:1799,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;香芹酚:生物试剂,吉安市国光香料厂;菊糖:生物试剂,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乳清蛋白:生物试剂,麦克林生化科技有限公司;2,2-

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0079
收稿日期:2024-06-24
基金项目:贵州省科技支撑项目(黔科合支撑[2023]一般079、一般229,[2024]一般048);贵州省科技成果应用及产业化项目(黔科合成果[2023]一般051、一般054);贵州省烟草公司安顺市公司科技项目(2024ASXM08)
通讯联系人:宝冬梅,主要从事聚合物基复合材料研究,E-mail: dongtian1314521@163.com;
高成涛,主要从事聚合物结构与性能研究,E-mail: chengtaogao@163.com

联苯基-1-苦基肼基(DPPH):分析纯,麦克林生化科技有限公司;多聚半乳糖醛酸酶活性试剂盒(Ploygalacturonase,PG)、果胶裂解酶活性试剂盒(Pectinate lyases,PL):上海联祖生物科技有限公司;新鲜蓝莓:贵州省贵阳市白云区。

涂布试验机:TBJ-B4-XB,山东中仪仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet-6700,美国Nicolet公司;紫外分光光度计:UV-721,上海菁华科技仪器有限公司;热重分析仪:TGA Q50,美国杜邦公司;微机控制电子万能试验机:CMT6104,美特斯工业系统(中国)有限公司;扫描电子显微镜:KYKY-EM6000,北京中科科仪技术发展有限责任公司;高压蒸汽灭菌锅:CLG-32L,日本ALP公司。

1.2　样品制备

向50 mL去离子水中添加2 g菊糖和乳清蛋白,室温搅拌24 h形成均一溶液,将不同质量分数(1%,2%,3%)的香芹酚逐滴加入上述均一溶液,超声搅拌1 h。另取适量PVA与去离子水配置成质量分数8%的PVA水溶液,90 ℃溶解后加入到香芹酚混合溶液中,超声搅拌2 h,真空脱泡后进行刮膜,40 ℃恒温鼓风干燥24 h后取出。制得的PVA/Car复合薄膜分别标记为PVA/Car-1,PVA/Car-2,PVA/Car-3。

1.3　测试与表征

1.3.1　*力学性能测试*:按国标GB/T 1040.3—2006进行测试。试验速度为50 mm/min。

1.3.2　*红外分析*:用傅里叶变换红外光谱仪测定膜样品在400~4000 cm^{-1}波数范围的光谱图。

1.3.3　*热重分析*:测试温度为50～700 ℃,升温速率为10 ℃/min,N_2气氛,气体流量为50 mL/min。

1.3.4　*形貌表征*:采用扫描电子显微镜观察样品形态(对表面进行真空喷金处理,加速电压为20 kV)。颜色测定:根据文献[8]测定复合膜的色差,采用标准白板作背景(L^*=94.68,a^*=－1.08,b^*=0.05)测定复合薄膜参数a、b、L,通过式(1)计算全色差

$$\Delta E=\sqrt{(L^*-L)^2+(a^*-a)^2+(b^*-b)^2} \tag{1}$$

式中:L——明暗度;a——红绿色;b——黄蓝色。

1.3.5　*抗氧化活性测试*:根据文献[9],8000 r/min离心浸没样品的乙醇液15 min,取上层清液与0.02 mmol/L DPPH溶液混合,暗处静置30 min后在517 nm测试吸光度。通过式(2)计算DPPH自由基清除率

$$\text{DPPH Radical Scanvenging Rate}=\frac{A_C-A_B}{A_C} \tag{2}$$

式中:A_C和A_B——分别为对照组和样品组的吸光度。

1.3.6　*紫外屏蔽性能测试*:利用紫外分光光度计在室温测试样品在200～800 nm波长范围内的透射光谱。

1.3.7　*抗菌性能测试*:参照文献[10]对薄膜的抗菌性能进行测试。将PVA、PVA/Car-1、PVA/Car-2、PVA/Car-3膜裁成直径为11 mm的圆片,紫外线辐照30 min后,用无菌钳将膜片贴附于含测试菌种的培养基上,37 ℃培养24 h,观察培养基上细菌生长情况。

1.3.8　*蓝莓保鲜实验*:将鲜蓝莓随机分为10组(5组对照组,5组处理组),每组15颗,其中对照组为无膜组,处理组为PVA/Car-2膜封装组,室温贮藏8 d,每隔2 d测试蓝莓相关理化指标。

1.3.9　*失重率测试*:蓝莓质量由分析天平测得,采用式(3)进行样品失重率(W)的计算

$$W=\frac{m_0-m_n}{m_0} \tag{3}$$

式中:m_0——室温储藏第0天蓝莓的质量,g;m_n——室温储藏第n天蓝莓的质量,g。

1.3.10　*腐败率测试*:每2 d观察一次蓝莓的表面状态,若表面出现霉菌,视为腐败果,通过式(4)计算腐败率(R)

$$R=\frac{N_n}{N} \tag{4}$$

式中:N——每组蓝莓的总个数;N_n——室温储藏第n天时蓝莓腐败果的总数。

1.3.11　*可溶性固形物测定*:采用手持阿贝折光仪进行测定,按国标GB/T12295-90换算测试结果,测定温度不在20 ℃时,所得折光率通过式(5)进行校正

$$A=\alpha+0.00013\times(t-20) \tag{5}$$

式中:A——校正后的折光率;α——测定折光率;t——测定温度。

1.3.12　*多聚半乳糖醛酸酶活性测定*:准确称取0.1 g蓝莓组织,参照上海联祖生物科技有限公司多聚半乳糖醛酸酶活性试剂盒测定。在40 ℃,pH值为6.0时,每克样本每小时分解果胶酸产生1 mg半乳糖醛酸为1个酶活力单位。

1.3.13　*果胶裂解酶活性测定*:准确称取0.1 g蓝莓组

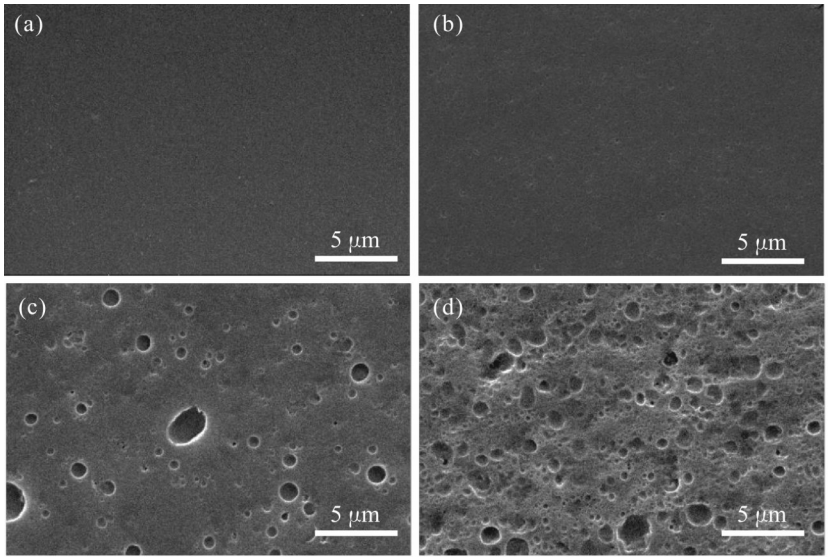


Fig. 1 SEM images of (a) PVA, (b) PVA/Car-1, (c) PVA/Car-2 and (d) PVA/Car-3

织，参照上海联祖生物科技有限公司果胶裂解酶活性试剂盒。在40 ℃，pH值为5.5时，每克组织每分钟分解果胶产生1 nmol不饱和半乳糖醛酸所需的酶量为1个酶活力单位。

1.4 统计分析

通过SPSS软件对数据进行方差分析。平均值之间的比较通过Duncan多范围检验确定($p < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 薄膜结构表征与性能测试

2.1.1 微观形貌分析：PVA和PVA/Car复合薄膜表面微观结构如Fig.1所示。PVA薄膜表面光滑致密，无孔隙和裂纹，表明PVA具有优良的成膜性。与Kong[11]的研究结果相似。加入Car后的复合膜出现孔洞，膜面变得粗糙，且随着Car添加量的增加薄膜表面结构变化越显著。这主要是Car和去离子水在薄膜烘干过程中挥发所致。精油的存在会导致膜的多孔外观，且精油复合膜表面孔洞的分布能反映精油在基质中的分布。复合薄膜中的均匀孔隙分布表明，PVA/Car复合膜中Car未发生聚集。

2.1.2 FT-IR分析：Car、PVA及PVA-Car薄膜的FTIR谱图如Fig.2所示。Fig.2结果显示，香芹酚的特征峰为3383 cm^{-1}(—OH)，2960 cm^{-1}(C—H)，1252 cm^{-1}(C—O)，1620 cm^{-1}，1459 cm^{-1}，866 cm^{-1}和613 cm^{-1}(C=C)，PVA的特征峰为3290 cm^{-1}(—OH)，2947 cm^{-1} (C—H)，1422 cm^{-1} (C—O)和1092 cm^{-1}(C—O—C)[12]，PVA/Car复合薄膜中羟基峰(—OH)形成了蓝移(3275 cm^{-1})，这可能是PVA与香芹酚之间形成氢键，游离的羟基数减少所致；1651 cm^{-1}和1548 cm^{-1}处出现的新峰可能是乳清蛋白和菊糖的吸收峰，制备PVA/Car复合膜过程中，菊糖与乳清蛋白的亲水与亲油性能提高Car与PVA的相容性，促进Car在PVA中均匀分布，这与SEM分析中得出的Car在膜中分布均匀的结论一致。

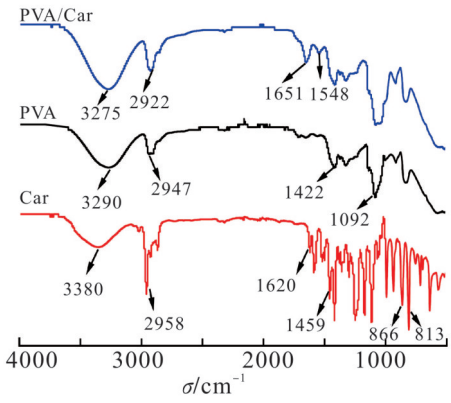


Fig. 2 Infrared spectra of PVA/Car film, PVA film and Car

2.1.3 热稳定性分析：Fig.3是PVA及PVA/Car复合膜的TG及DTG曲线。从Fig.3(b)可知，PVA的热失重经历了3个阶段。30~140 ℃，该阶段的质量损失主要归因于薄膜的水分蒸发；208~407 ℃，该阶段的质量损失主要归因于PVA链的解体；415~500 ℃，该阶段的质量损失主要归因于PVA主链的分解[13]。与

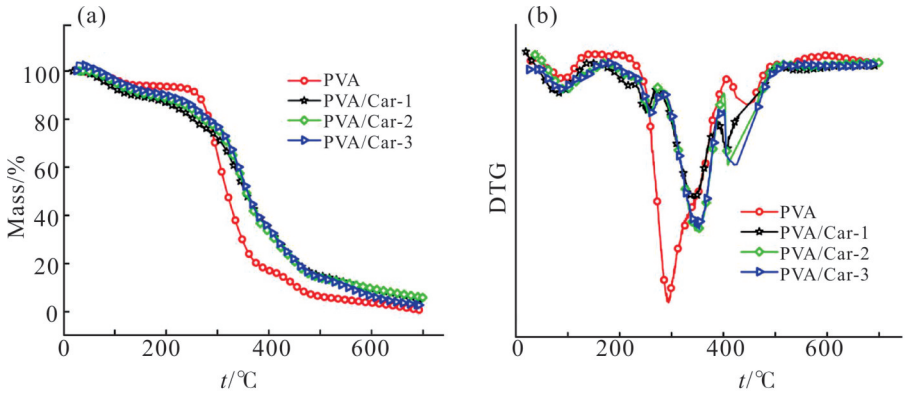


Fig. 3 (a) TGA and (b) DTG curves of PVA and PVA/Car composite films

Tab. 1 Color of PVA and PVA /Car composite films

Samples	*L*	*a*	*b*	Δ*E*	Appearance
PVA	94.94±0.47^{a}	-1.06±0.03^{d}	0.13±0.02^{b}	0.27±0.03^{c}	
PVA/Car-1	94.06±0.44^{c}	-1.39±0.01^{a}	2.08±0.03^{d}	2.14±0.05^{c}	
PVA/Car-2	94.35±0.55^{b}	-1.56±0.07^{c}	3.52±0.04^{a}	3.51±0.03^{b}	
PVA/Car-3	93.24±0.36^{d}	-1.66±0.06^{b}	3.79±0.06^{c}	4.04±0.02^{d}	

note: different lowercase letters in the same column indicate significant differences (p<0.05)

PVA 膜相比，PVA/Car 复合膜经历了 4 个热失重阶段。30~140 ℃，该阶段的质量损失与薄膜的水分蒸发有关；第二阶段为235~280 ℃，该阶段的质量损失与 Car 的蒸发有关[14]；285~400 ℃，该阶段的质量损失与 PVA 链分解有关，第四阶段在 402~501 ℃，该阶段的质量损失主要归因于 PVA 链的解体。值得注意的是，在第三阶段，添加了 Car 的复合膜热降解速率均低于纯 PVA 膜，最大热降解温度均高于纯 PVA 膜，这可能是因为 PVA 与 Car 之间的相互作用提高了薄膜的热稳定性，这有助于减少精油在储存和使用过程中的表面迁移。

2.1.4 复合薄膜的光学性能分析：Tab.1 是复合薄膜的颜色测量结果。由 Tab.1 可知，不同 Car 添加量的复合膜颜色参数与对照组有明显差异。随着 Car 添加量的增加，复合薄膜逐渐表现为白色，膜的不透明度也随之增大，这是因为基体中 Car 油滴对光具有散射作用，较高雾滴密度会造成较大的光散射，从而使薄膜透明度降低[15]。

2.1.5 力学性能分析：测试不同配比的 PVA/Car 复合薄膜的拉伸性能。由 Tab.2 可知，随着 Car 添加量的增加，薄膜的拉伸强度由 39.90 MPa 降低到 26.90 MPa，这表明 Car 的加入显著降低了薄膜的力学性能。但添加了 Car 后，薄膜的断裂伸长率由 82.8%提高到了 87.3%，这是由于 Car 的引入使聚合物分子链段间的作用力减弱，形成了一种柔性结构域，从而导致膜的断裂伸长率提高，拉伸强度下降。Car 可以像

Tab. 2 Mechanical properties of PVA and PVA/Car composite films

Samples	Thickness/mm	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
PVA	0.035±0.002^{d}	41.58±0.57^{b}	101.60±1.55^{c}
PVA/Car-1	0.032±0.001^{c}	39.90±0.38^{d}	82.80±1.23^{b}
PVA/Car-2	0.034±0.003^{a}	34.85±0.45^{c}	85.50±1.42^{b}
PVA/Car-3	0.035±0.002^{d}	26.90±0.13^{a}	87.30±1.35^{c}

note: different lowercase letters in the same column indicate significant differences (p<0.05)

甘油一样起到增塑的作用，降低聚合物链之间的分子间作用力和内部氢键作用，增加聚合物链的分子体积和迁移率，形成更柔韧的薄膜，但Car挥发后形成的孔洞破坏了PVA基体的连续性，导致其力学性能相较PVA膜有所下降。

2.1.6 抗氧化性分析：为了探究Car添加量对薄膜抗氧化性能的影响，对复合膜进行了DPPH自由基清除能力测试，结果如Fig.4所示。加入2%的Car后，其DPPH自由基清除能力可达61.5%，较PVA膜提高了58.8%。复合膜自由基清除能力与Car的添加量呈正相关，PVA/Car-3复合膜的DPPH自由基清除能力最佳(75.3%)。这可能因为复合膜中含有较多的酚羟基，这些酚羟基可以捕捉羟基自由基，从而产生良好的抗氧化效果，使复合膜表现出优异的自由基清除能力。

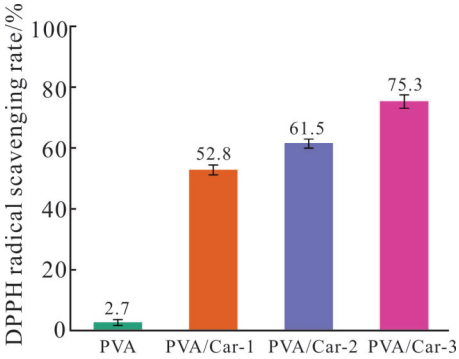


Fig. 4 Free radical scavenging rate of PVA and PVA/Car composite films

2.1.7 紫外屏蔽性能：薄膜的紫外线屏蔽性能和不透明度是影响食品在储存和运输过程中氧化变质的关键因素[16]。不同添加量Car复合膜的紫外可见光谱测试结果见Fig.5。如Fig.5所示，所有PVA/Car复合膜的透过率都比PVA膜低，特别是在波长范围为200～400 nm的紫外光区，PVA/Car-3复合膜几乎完全吸收紫外光。在可见光范围内，相较PVA膜86.9%的透过率，随着Car添加量的增加，PVA/Car膜的透过率由85.2%下降到22.8%，这意味着PVA/Car薄膜不仅具备出色的紫外屏蔽能力，还具备一定的透明度。PVA/Car薄膜紫外线透过率大幅下降的原因可能是Car中苯环的存在增强了n→π*跃迁，同时Car油滴对光的散射也会降低薄膜的透过性。与紫外区一样，可见光区也表现出同样的规律。

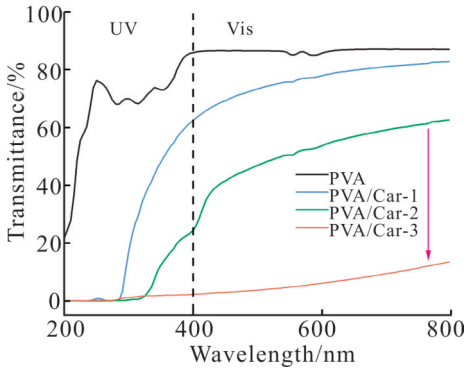


Fig. 5 UV-shielding properties of PVA and PVA/Car composite films

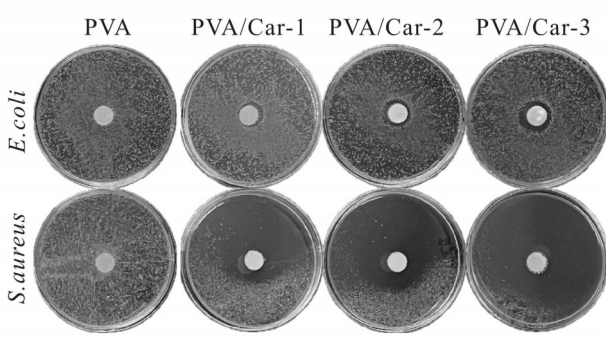


Fig. 6 Antibacterial test of PVA and PVA/Car composite films

2.1.8 复合薄膜的抑菌性分析：大肠杆菌(*E.coli*)和金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)是常见的导致食品腐败的微生物。Fig.6展示了不同Car含量的PVA膜对*S.aureus*和*E.coli*的抗菌测试结果。如Fig.6所示，PVA/Car复合膜对*S.aureus*和*E.coli*的生长均有抑制作用，且Car添加量越高，复合膜的抗菌活性越

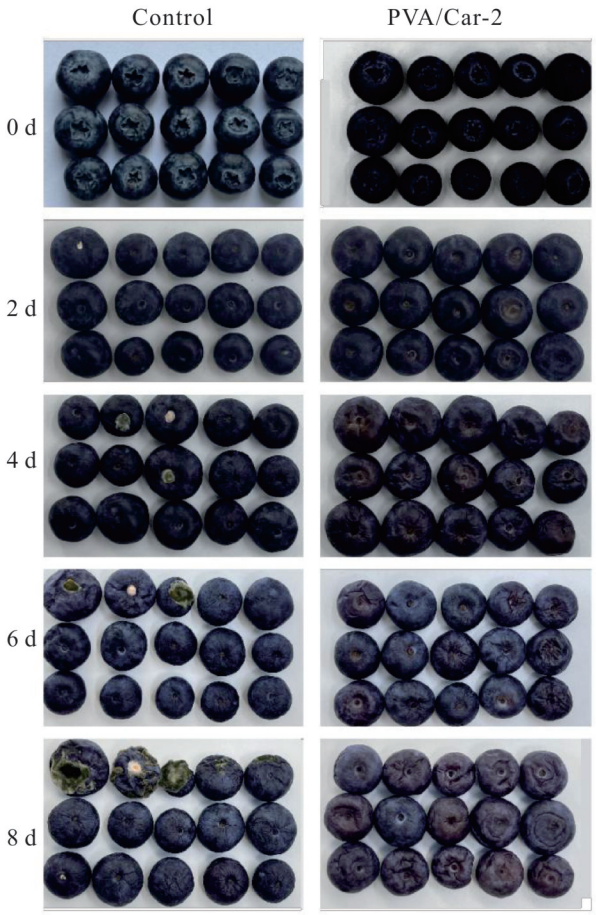


Fig. 7 Fruit appearance of blueberry during different storage periods

强,这可能与复合膜中Car的释放有关。在图中还观察到,PVA/Car复合膜对*S.aureus*的抗菌活性显著强于*E.coli*,这是由于Car游离的酚羟基会形成氢桥并释放质子,破坏*S.aureus*膜的完整性从而导致*S.aureus*死亡;而*E.coli*有主要由脂多糖组成的特殊外膜,该膜会限制Car的渗透,导致Car对*E.coli*的抗菌活性较弱[17,18]。

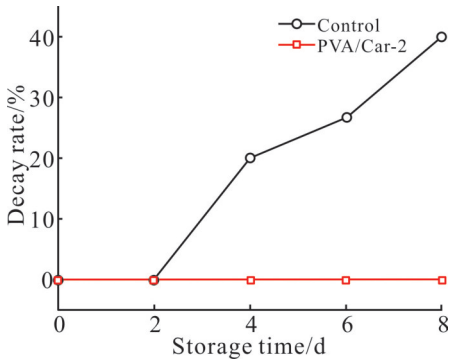


Fig. 8 Spoilage rate of blueberry during storage

2.2 复合薄膜保鲜包装蓝莓

2.2.1 蓝莓果实外观变化:Fig.7和Fig.8分别为蓝莓不同贮藏时间对照组与实验组的外观变化和腐烂率。对照组第4 d出现腐烂,霉菌滋生,第8 d腐败率达到峰值40.0%。PVA/Car-2包装的蓝莓出现皱缩,但并未腐败,这是因为包装膜的抗菌作用抑制了蓝莓表面或内部微生物和真菌的繁殖。

2.2.2 失重率分析:失重率是衡量果蔬在贮存和运输过程中水分流失或蒸发的物理量。通常情况下,这个指标可以用来评估产品的新鲜程度和商品价值。由Fig.9可以看出,随着贮藏时间的延长,对照组和PVA/Car-2组处理的蓝莓失重率均上升;贮藏8 d后对照组和PVA/Car-2组蓝莓的失重率均达到峰值(对照组:18.0%;PVA/Car-2组:12.2%),在整个贮藏期间,PVA/Car-2处理组的蓝莓失重率均低于对照组的失重率,这可能是因为包装膜的阻隔作用使得蓝

莓的蒸腾作用受到抑制，降低了蓝莓的失重率。

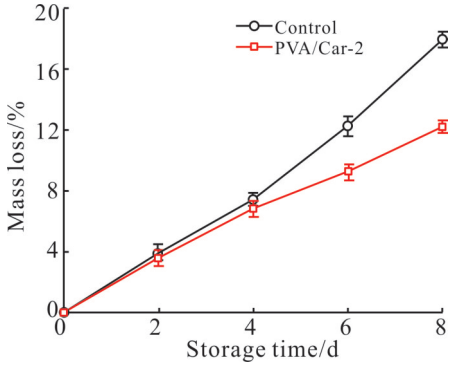


Fig. 9 Mass loss rate of bluerry during storage

2.2.3 可溶性固形物分析：果蔬中的可溶性固形物通常是指在水中可以溶解的固体物质的总和，这一指标通常用来评估果蔬的甜度和口感，是衡量果蔬成熟度和品质的重要指标之一。Fig.10为蓝莓贮藏期间可溶性固形物含量的变化。由图可知，对照组与PVA/Car-2处理组其可溶性固形物含量均呈现先上升后下降的趋势，这是因为随着贮藏时间的延长，蓝莓果实由成熟走向腐烂，在成熟过程中，多糖水解产生蔗糖和果糖等水溶性固形物为果实提供甜度，而随着贮藏时间的进一步延长，水果的呼吸作用消耗了果实内营养物质，造成蓝莓可溶性固形物含量的降低；PVA/Car-2处理组可溶性固形物含量上升趋势较为平缓，这说明蓝莓的成熟阶段被延长，且在贮藏期间对照组的可溶性固形物含量显著高于PVA/Car-2处理组，由此可见，PVA/Car-2膜能够较好地保持蓝莓的风味，延缓蓝莓营养物质的消耗。

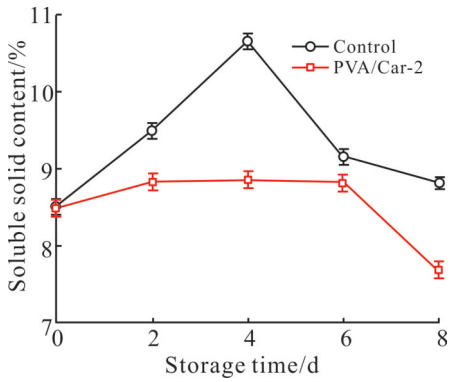


Fig. 10 Soluble solids content of blueberry during storage

2.2.4 多聚半乳糖醛酸酶活性分析：多聚半乳糖醛酸酶(Ploygalacturonase，PG)是一种可降解果胶分子中多聚半乳糖醛酸果胶的酶类，常用于反映水果的软化情况。Fig.11为贮藏期间对照组和PVA/Car-2处理组蓝莓PG的活性。由图可知，对照组和PVA/Car-2处理组蓝莓PG的活性均先增加后下降，对照组PG活性在贮藏期间均强于PVA/Car-2组，且在第4 d对照组和PVA/Car-2处理组蓝莓PG活性达到峰值。由此可见，PVA/Car-2膜用于蓝莓保鲜可以在贮藏期间减缓蓝莓多聚半乳糖醛酸链的解聚，减缓蓝莓风味的丧失。

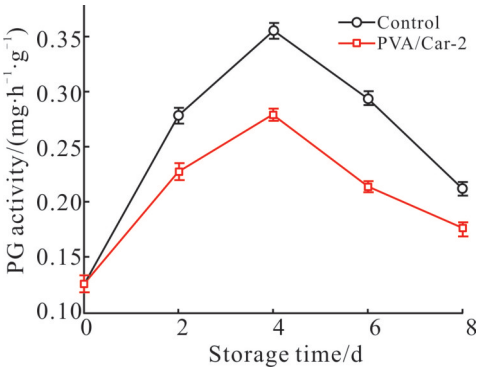


Fig. 11 Activity of PG in blueberry during storage

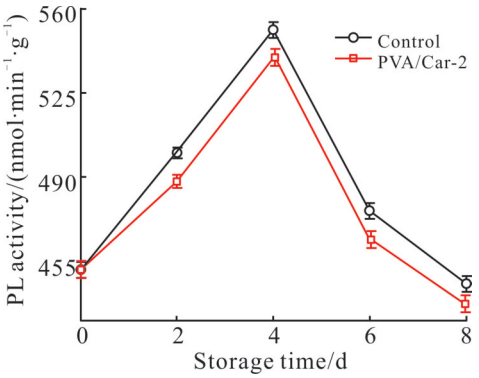


Fig. 12 PL activity of blueberry during storage

2.2.5 果胶裂解酶活性分析：果胶裂解酶活性(Pectinate lyases，PL)也是衡量水果软化的指标之一。Fig.12为贮藏期间对照组和PVA/Car-2处理组蓝莓PL的活性。由图可以看出，对照组和PVA/Car-2处理组蓝莓PL的活性均先增加后下降，对照组PL活性在贮藏期间均强于PVA/Car-2组，这与PG活性测试结果一致，且均在第4天观察到对照组和PVA/Car-2处理组蓝莓PL活性峰值(对照组：551.2 nmol/(min·g)；PVA/Car-2处理组：541.0 nmol/(min·g))。由此可见，PVA/Car-2膜用于蓝莓保鲜可以抑制蓝莓细胞壁的降解，从而延缓果实软化。

3 结论

本文通过添加不同含量的香芹酚制备了PVA/

Car天然抗菌复合膜,探究了Car对复合膜性能的影响,并应用于蓝莓保鲜包装。结果表明,Car的加入赋予了薄膜良好的紫外屏蔽性能、抗氧化活性、抗菌活性,提高了薄膜的热稳定性和力学性能。将其应用于蓝莓的保鲜包装,能够防止蓝莓保鲜过程中微生物入侵导致的果肉酶解和腐败变质,维持蓝莓果实的饱满和水果风味,延长蓝莓的保鲜时效,具有较高的应用价值。

参考文献:

[1] 计烨, 杨建军, 吴庆云, 等. 单宁酸-纤维素/聚乙烯醇/聚丙烯酸双网络水凝胶的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1):17-24.

Ji Y, Yang J J, Wu Q Y, *et al*. Preparation and properties of tannic acid- cellulose/polyvinyl alcohol/polyacrylic dual network hydrogels[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 17-24.

[2] 刘洋, 拜雪梅, 陈美娟, 等. 可见光激发下具有增强抑菌作用的聚乙烯醇/石墨氮化碳复合纳米纤维膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 71-79.

Liu Y, Bai X M, Chen M J, *et al*. Fabrication and visible-light-activated bacteriostasis of polyvinyl alcohol/g-C_3N_4 composite nanofiber membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 71-79.

[3] 王锦全, 张蕾, 何立, 等. 高强韧聚乙烯醇/聚丙烯酰胺导电水凝胶的制备及在应变传感器中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(11): 129-136.

Wang J Q, Zhang L, He L, *et al*. Preparation of tough and conductive polyvinyl alcohol/polyacrylamide hydrogel and its application for strain sensor[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(11): 129-136.

[4] 王鑫, 逄增媛, 徐阳. 聚乙烯醇/有机蒙脱土/硼酸气体阻隔复合膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(12): 64-70.

Wang X, Pang Z Y, Xu Y. Preparation and properties of polyvinyl alcohol/organic montmorillonite/boric acid modified gas barrier composite films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(12): 64-70.

[5] 张莹莹. 静电纺丝法制备纳米纤维材料及其在海鲈鱼贮藏保鲜中的应用研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2022.

Zhang Y Y. Preparation of nanofiber materials by electrospinning and its application in storage and preservation of sea bass[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2022.

[6] Tao R, Sedman J, Ismail A. Characterization and in vitro antimicrobial study of soy protein isolate films incorporating carvacrol[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 122: 107091.

[7] Medina J C, Quintero P C, Díaz-Díaz D, *et al*. Improvement of Andean blueberries postharvest preservation using carvacrol/algina-teedible coatings[J]. Polymers, 2020, 12: 2352.

[8] Wu C, Zhu Y, Wu T, *et al*. Enhanced functional properties of biopolymer film incorporated with curcurmin-loaded mesoporous silica nanoparticles for food packaging[J]. Food Chemistry, 2019, 288: 139-145.

[9] Hosseini S F, Ghaderi J, Gómez M C. Tailoring physico-mechanical and antimicrobial/antioxidant properties of biopolymeric films by cinnamaldehyde- loaded chitosan nanoparticles and their application in packaging of fresh rainbow trout fillets[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107249.

[10] Abaza S F, Elbialy N S, Mohamed N. Incorporating silver nanoshell- coated mesoporous silica nanoparticles improves physicochemical and antimicrobial properties of chitosan films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 189: 792-801.

[11] Kong R, Wang J, Cheng M, *et al*. Development and characterization of corn starch/PVA active films incorporated with carvacrol nanoemulsions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 1631-1639.

[12] Parın F N, Ullah A, Yeşilyurt A, *et al*. Development of PVA–psyllium husk meshes via emulsion electrospinning: preparation, characterization, and antibacterial activity[J]. Polymers, 2022, 14: 149-155.

[13] Hanh P T H, Suwunwong T, Chantrapromma S, *et al*. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol (PVA)- glycerol composite films incorporating nanosilica from municipal solid waste incinerator bottom ash[J]. Heliyon, 2024, 17: 366-377.

[14] Lei Y, Wu H, Jiao C, *et al*. Investigation of the structural and physical properties, antioxidant and antimicrobial activit - y of pectinkonjac glucomannan composite edible films incorporated with tea polyphenol[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 128-135.

[15] Monedero F M, Fabra M J, Talens P, *et al*. Effect of oleic acid-beeswax mixtures on mechanical, optical and barrier properties of soy protein isolate based films[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91: 509-515.

[16] Hosseini S F, Rezaei M, Zandi M, *et al.* Bio-based composite edible films containing origanum vulgare essential oil[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 67: 403-413.

[17] Członka S, Strąkowska A, Kairytė A, *et al*. Nutmeg filler as a natural compound for the production of polyurethane composite foams with antibacterial and anti-aging properties[J]. Polymer Testing, 2020, 86: 106479.

[18] Sánchez-López E, Gomes D, Esteruelas G, *et al*. Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents:anoverview[J]. Nano Materials, 2020, 10: 292-304.

Preparation of Polyvinyl Alcohol/Carvacrol Antibacterial Composite Membrane and Its Application in Blueberry Preservation

Qiu Xu[1], Shikai Ma[1], Li Zhang[2], Chengtao Gao[2], Dongmei Bao[1], Jian Li[2]

(*1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;*

2. Guizhou Materials Industry Technology Research Institute, Guiyang 550014, China)

ABSTRACT: Whey protein and inulin were used to improve the compatibility between carvacrol (Car) and polyvinyl alcohol (PVA), PVA/Car antibacterial composite membranes were prepared by solvent casting method. The structure, morphology and thermal stability of the composite films were characterized by FT-IR, SEM and TG, and its optical, mechanical, antioxidant, antibacterial and preservation properties were tested. The results show that the addition of Car endows the film with excellent antibacterial activity and oxidation resistance, but weakens the mechanical properties and optical transparency of the composite film. When the addition amount of carvacrol is 2%, the elongation at break of the film is 82.2%, the tensile strength is 34.85 MPa, the visible light transmittance is 67.9%, and the free radical scavenging rate is 61.5%. In the preservation experiment, compared with the blank group, the peak value of mass loss rate of blueberry in PVA/Car-2 group is decreased by 32.2%, the peak value of spoilage rate is decreased by 40.0%, the peak value of polygalacturonase activity is decreased by 27.3%, and the peak value of pectin lyase activity is decreased by 10.2 nmol/(min·g), which could delay the spoilage of blueberry and maintain the commercial value of blueberry.

Keywords: polyvinyl alcohol; carvacrol; antibacterial activity; blueberry preservation