

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2025.06.009

秦艺璇, 史馥毓, 黎治伶, 等. PBAT 气调保鲜膜的制备及其在血橙保鲜中的应用 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2025, 47(6): 90-101.

# PBAT 气调保鲜膜的制备及其在血橙保鲜中的应用

秦艺璇<sup>1</sup>, 史馥毓<sup>1</sup>, 黎治伶<sup>1</sup>, 陈世广<sup>1</sup>,  
王添<sup>1</sup>, 吴习宇<sup>1,2</sup>, 任丹<sup>1,2</sup>, 徐丹<sup>1,2</sup>

1. 西南大学 食品科学学院, 重庆 400715; 2. 川渝共建特色食品重庆市重点实验室, 重庆 400715

**摘要:** 可生物降解薄膜在果实采后保鲜中具有替代合成塑料的巨大潜力。以聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯 (PBAT) 为基材, 以沸石咪唑类金属有机框架 (ZIF-8) 和蒙脱土 (MMT) 为调控气体透过性的填料, 采用挤出吹塑制备复合膜, 考察其在血橙果实套袋保鲜中的应用效果。结果表明: 添加 ZIF-8 和 MMT 虽然降低了薄膜的力学性能, 但显著提高了其氧气和二氧化碳的透过率。采用复合膜套袋贮藏的果实, 其腐烂率均显著降低。贮藏 20 d 时, 相较于 PE 组和 CK 组, 0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 组果实腐烂率分别降低了 45% 和 35%, 其包装顶空中的 O<sub>2</sub> 浓度与 CO<sub>2</sub> 浓度介于 PBAT 膜和 PE 膜之间; 同时, 复合膜套袋能较好地维持果实硬度, 以及可溶性固形物、维生素 C 和可滴定酸含量。

**关键词:** PBAT 薄膜; 金属有机框架; 蒙脱土; 血橙; 保鲜

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1673-9868(2025)06-0090-12

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Preparation of PBAT Gas-permeable Preservation Film and Its Application in Blood Orange Preservation

QIN Yixuan<sup>1</sup>, SHI Fuyu<sup>1</sup>, LI Zhiling<sup>1</sup>, CHEN Shiguang<sup>1</sup>,  
WANG Tian<sup>1</sup>, WU Xiyu<sup>1,2</sup>, REN Dan<sup>1,2</sup>, XU Dan<sup>1,2</sup>

1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Key Laboratory of Specialty Food Co-Built by Sichuan and Chongqing, Chongqing 400715, China

**Abstract:** Biodegradable films hold significant potential for replacing synthetic plastics in post-harvest fruit

收稿日期: 2024-11-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(32172264)。

作者简介: 秦艺璇, 硕士研究生, 主要从事食品贮藏与保鲜研究。

通信作者: 徐丹, 博士, 教授。

preservation. In this study, polyterephthalate-butanediol adipate (PBAT) was used as the base material, while zeolite-imidazole-like metal-organic framework (ZIF-8) and montmorillonite (MMT) were employed as fillers to regulate gas permeability. The composite films were prepared through extrusion and blow molding techniques. Results demonstrated that the incorporation of ZIF-8 and MMT led to a decrease in mechanical properties, but significantly enhanced the oxygen and carbon dioxide transmission rates. The decay rate of stored fruits bagged with composite film exhibited a notable reduction. After 20 days of storage, compared to the PE group and CK group, the decay rate of fruits in the 0.5% ZIF-8/MMT/PBAT group decreased by 45% and 35%, respectively, while the oxygen and carbon dioxide concentrations in the packaging headspace is between that of observed with PBAT film and PE film packaging. Additionally, composite film packaging can better maintain fruit hardness, and the contents of soluble solids, ascorbic acid and titratable acid.

**Key words:** PBAT film; metal-organic framework; montmorillonite; blood orange; preservation

柑橘是目前世界上第一大类水果,因其口感清爽、营养丰富而备受消费者青睐。血橙(*Citrus sinensis* L. Osbeck)是甜橙中唯一含有花青素的品种<sup>[1]</sup>,其色泽诱人、酸甜适口,且具有抗氧化等保健作用<sup>[2]</sup>。相较于其他橙类果实,血橙的果皮较薄且软,贮运过程中容易受到机械损伤,同时易被病原菌侵染而腐烂。实践中通常使用塑料膜袋对血橙进行套袋后贮藏,在避免机械损伤的同时,可降低其失水速率,也可减少果实之间的交叉感染,从而显著提高血橙的贮藏品质<sup>[3]</sup>。目前最常用的膜袋材质为难以降解的合成高分子聚乙烯(Polyethylene, PE),其具有良好的水蒸气阻隔性和透气性,且价格低廉,但因其用量大且质轻,难以回收而被大量丢弃在环境中<sup>[4]</sup>。采用生物可降解材料来制作果实套袋可有效解决这一问题<sup>[5]</sup>,尽管生物可降解材料具有耐候性差和成本高等缺点,但生鲜果蔬的贮藏期一般较短,对耐候性的要求相对较低;同时,可降解材料的功能性可延长生鲜果蔬的货架期,一定程度上弥补了其成本劣势。

气调包装是通过改变包装容器内的气体成分,控制 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 和湿度等因素,从而延长食品保鲜期的一种包装技术。果蔬包装中气调的建立有主动和被动两种方式,主动气调是将果蔬放入袋中后,除去部分或全部空气,并在袋中充入适合此种果蔬贮藏的混合气体;被动气调是利用薄膜的气体选择性和果蔬的呼吸作用之间的平衡,自动将包装袋内的 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 维持在适宜的水平,以降低果蔬采后的生理代谢,延缓其衰老和腐烂速率<sup>[6-7]</sup>,具有无需特殊设备、易操作、效果好等特点。聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(Polyterephthalate-Butanediol Adipate, PBAT)是石油基可降解材料,具有优良的生物降解性能,在工业堆肥条件下降解速率大(180 d 降解超过 90%),但在自然环境中降解速率显著下降(土壤中 12 个月降解约 60%~80%)。在 PBAT 中添加填料如纳米粒子等增强剂,由于填料与 PBAT 的相互作用,对 PBAT 的降解速率有一定影响,但不会影响其可生物降解的特性。如 Wang 等<sup>[8]</sup>发现添加 ZnO 纳米粒子会加快 PBAT 膜的降解,原因在于 Zn<sup>2+</sup> 的存在催化了 PBAT 中酯键的水解。PBAT 既具有脂肪族聚酯的柔韧性,也具有芳香族聚酯的优良力学性能和耐热性<sup>[5]</sup>,其韧性与 PE 较为接近<sup>[9]</sup>,有望作为 PE 膜的替代品用作果蔬包装。PBAT 膜的阻氧能力较强,为匹配果蔬的呼吸强度以实现被动气调,可通过添加填料等方式来调控其气体的透过性。金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOF)是由金属离子或簇与有机配体通过配位键形成的晶态多孔材料<sup>[10]</sup>,其中沸石咪唑类金属有机框架(ZIF-8)具有高比表面积和高孔隙率等特点,常用作气体吸附剂<sup>[11]</sup>;同时,ZIF-8 具有孔径约为 1.16 nm 的大孔和 0.34 nm 的小孔,有利于氧气透过,因此,将 MOF 添加到高分子薄膜基材中以改进薄膜的渗透性,是近年来气体分离膜中的研究热点之一<sup>[12]</sup>。

基于此,本研究将具有良好机械强度的纳米蒙脱土(Montmorillonite, MMT)以及不同质量分数的 ZIF-8 添加到 PBAT 中,通过挤出吹塑制备可降解复合膜,在对薄膜的结构和气体透过性等性能进行表征后,将其用于血橙套袋保鲜,以评价该复合膜在血橙贮藏保鲜中的潜力。

# 1 材料与方法

## 1.1 主要材料与试剂

血橙,采摘于重庆长寿果园,于实验当天采摘后常温下运送至实验室,单果质量为120~130 g,为可采成熟度;PBAT(C1200)、多元环氧扩链剂(ADR: Joncryl<sup>®</sup> ADR 4370F),德国巴斯夫集团;PE膜袋,脱普日用化学品有限公司,尺寸为170 mm×140 mm,厚度为20 μm;MMT(WSG-PN06),蒙皂石黏土(包括钙基、钠基、钠-钙基、镁基蒙脱土)经过剥片分离、提纯改性、超细分级获得,上海万照精细化工有限公司;其他试剂均为分析纯。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 PBAT膜的制备

采用小型双螺杆挤出机(HTGD-20,广州市哈尔技术有限公司)将PBAT进行挤出造粒,设置挤出机各区温度分别为90、110、130、140、150、150、150、150、150 °C,螺杆转速为70 r/min;然后将制备的PBAT粒料使用小型吹膜机(HTBS-20,广州市哈尔技术有限公司)吹塑成型,吹膜机各区温度从130 °C逐步升高至145 °C,螺杆转速为30 r/min,牵引转速为20 r/min,收料转速为35 r/min<sup>[13]</sup>。

### 1.2.2 PBAT/MMT/ZIF-8复合膜的制备

#### 1.2.2.1 ZIF-8的制备

首先将六水合硝酸锌1.17 g溶解在8 g去离子水中;然后将2-甲基咪唑22.70 g溶解在另外80 g去离子水中;在搅拌过程中将以上两种溶液混合后继续搅拌5 min,通过离心收集产物,然后用去离子水洗涤3次;将离心产物冷冻干燥12 h后密封保存<sup>[14]</sup>。

#### 1.2.2.2 PBAT/MMT/ZIF-8复合膜和膜袋的制备

将PBAT、MMT粉末在60 °C下干燥4 h,然后将PBAT、MMT、ZIF-8分别以100:0:0、100:3:0.1、100:3:0.3、100:3:0.5的比例混合,并加入质量比为混合物总量1%的ADR粉末,将各物料混合均匀后加入小型双螺杆挤出机中进行挤出造粒,挤出机各区温度分别为130、140、150、160、170、175、175、175、175 °C,螺杆转速为80 r/min;然后使用小型吹膜机将造粒得到的粒料吹塑成膜,吹膜机各区温度分别为130、140、150、155、155 °C,螺杆转速为35 r/min,牵引转速为25 r/min,收料转速为35 r/min。得到的复合膜分别记为PBAT膜、0.1% ZIF-8/MMT/PBAT膜、0.3% ZIF-8/MMT/PBAT膜、0.5% ZIF-8/MMT/PBAT膜。将得到的薄膜使用手压式封口机(SJ2003,深圳优雅蓝品)在200 °C下热封1 s制备成17 cm×14 cm的膜袋。

### 1.2.3 ZIF-8和PBAT复合膜的特征

#### 1.2.3.1 力学性能

参照《塑料拉伸性能的测定 第3部分:薄膜和薄片的试验条件》(GB/T 1040.3—2006),将薄膜裁切成15 mm×150 mm的长条形状,使用测厚仪(7327A,日本三丰公司)测定各薄膜的厚度,每种膜等距选取5个点测量,结果取平均值。采用电子拉力机(SCW-500,济南兰光机电技术有限公司)进行测试,夹具间隔固定为50 mm,拉伸速度设置为50 mm/min,测定薄膜的拉伸强度和断裂伸长率。

#### 1.2.3.2 红外光谱

将ZIF-8粉末和薄膜在60 °C下干燥8 h去除水分后,使用傅里叶变换红外光谱仪(Spectrum Two,美国Perkin Elmer公司)ATR模式测定粉末和薄膜的傅里叶变换红外光谱,扫描范围为400~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为32次。

#### 1.2.3.3 X射线衍射

将ZIF-8粉末和薄膜干燥后,使用X射线衍射仪(通达TD3500,丹东通达科技有限公司)测定,扫描范围为5~50°,扫描速度为10(°/min)。

#### 1.2.3.4 微观形貌

将 ZIF-8 粉末和薄膜干燥后,固定于样品台上,喷金后使用扫描电子显微镜(Phenom Pro, Phenom World)观察微观形貌。

#### 1.2.3.5 水蒸气透过率

将薄膜在温度为 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 90% 的环境中平衡 24 h 后,采用水蒸气透过率测试系统(W3/060, 济南兰光机电技术有限公司)测定薄膜的水蒸气透过率(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)。

#### 1.2.3.6 氧气透过率

将薄膜在温度为 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 50% 的环境中平衡 24 h 后,使用氧气透过率测试系统(C230H, 济南兰光机电技术有限公司)测定薄膜的氧气透过率(Oxygen Transmission Rate, OTR)。

#### 1.2.3.7 二氧化碳透过率

将薄膜在温度为 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 50% 的环境中平衡 24 h 后,采用二氧化碳透过率测试系统(C106H, 济南兰光机电技术有限公司)测定薄膜的二氧化碳透过率(Carbon Dioxide Transmission Rate,  $\text{CO}_2\text{TR}$ )。

### 1.2.4 薄膜在血橙包装中的应用

#### 1.2.4.1 血橙样品处理

单果套袋的处理:挑选大小和成熟度相近的血橙清洗干净并于室温下晾干表面水分后,随机分为 6 组,每组 150 个果实。其中一组不做任何处理,记为 CK 组;一组使用市售的 PE 袋进行单果套袋,记为 PE 组;一组用 PBAT 膜热封制得的膜袋进行单果套袋包装,记为 PBAT 组;其余 3 组分别使用 0.1% ZIF-8/MMT/PBAT 膜、0.3% ZIF-8/MMT/PBAT 膜、0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 膜制成的膜袋进行单果套袋包装,分别记为 0.1% ZIF-8/MMT/PBAT 组、0.3% ZIF-8/MMT/PBAT 组、0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 组。将以上各组果实置于温度为  $20^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 50% 的环境中,每隔 4 d 对各组进行取样,测定失质量率、呼吸强度和营养指标。

#### 1.2.4.2 血橙样品指标测定

##### 1) 包装顶空 $\text{O}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 浓度

随机取 3 个血橙放入容量为 500 mL、底部衬有吸水纸的聚丙烯无盖保鲜盒内,一共 15 盒,随机分为 5 组,每组顶部分别采用尺寸为  $18\text{ cm} \times 14\text{ cm}$  的 PE 保鲜膜、PBAT 膜、0.1% ZIF-8/MMT/PBAT 膜、0.3% ZIF-8/MMT/PBAT 膜、0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 膜密封,周围缠绕胶带保证密封。每隔一段时间采用顶空气体分析仪(CheckMate 3, 美国 MOCON 公司)测定每组样品保鲜盒顶空中的  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  浓度。测试前在膜上粘附硅胶圆形垫片,测试时探针穿过垫片再穿过薄膜进行测量。每组重复测试 3 次,结果取平均值。

##### 2) 失质量率

第 0 d 时测定套袋包装各组血橙的初始质量,每次实验当天再次称各组血橙的质量,失质量率( $M_{\text{失}}$ )计算公式为:

$$M_{\text{失}} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: $m_0$  为第 0 d 时该组血橙的质量; $m_t$  为第  $t$  天时该组血橙的质量。

##### 3) 呼吸强度

套袋包装样品中每组随机取 4 个血橙,称质量后将其放入呼吸皿中,使用保鲜膜覆盖皿口并用橡皮筋捆紧,盖上盖确保密封,使用顶空气体分析仪测定呼吸皿内部的初始  $\text{CO}_2$  浓度,2 h 后再次测量呼吸皿内部的  $\text{CO}_2$  浓度,呼吸强度( $R$ )计算公式为:

$$R = \frac{(\varphi_t - \varphi_0) \times 0.01 \times V \times M}{V_m \times t \times m} \times 1\,000 \quad (2)$$

式中:  $\varphi_t$  为 2 h 后呼吸皿内  $\text{CO}_2$  浓度(%);  $\varphi_0$  为 0 h 时呼吸皿内  $\text{CO}_2$  浓度(%);  $V$  为空间体积(mL);  $M$  为  $\text{CO}_2$  的摩尔质量(44 g/mol);  $V_m$  为气体摩尔体积(22.4 L/mol);  $t$  为测试间隔时间(h);  $m$  为果实质量(g)。

#### 4) 硬度

套袋包装样品每组取 4 个血橙, 使用硬度计(GY-4, 乐清市艾德堡仪器有限公司)在血橙表面等距取 3 个位置进行硬度测定, 结果取平均值。

#### 5) 维生素 C

维生素 C 含量的测定参考《果蔬采后生理生化实验指导》<sup>[15]</sup>, 采用 2,6-二氯酚靛酚滴定法进行。套袋包装样品各组随机选取 4 个血橙, 每个果实取一部分榨汁后吸取 5 mL 用 20 g/L 草酸定容至 100 mL, 静置 10 min 后过滤, 吸取 5 mL 滤液用已标定的 2,6-二氯酚靛酚滴定至出现微红色, 且 15 s 不褪色为止; 同时以 5 mL、20 g/L 的草酸溶液作为空白对照, 按照同样的方法进行滴定, 重复 3 次。维生素 C 含量( $C_{\text{vc}}$ )计算公式为:

$$C_{\text{vc}} = \frac{(V_1 - V_0) \times V \times \rho}{V_s \times m} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $V_1$  为每组血橙滴定消耗的染料体积(mL);  $V_0$  为对照滴定消耗的染料体积(mL);  $V$  为对照提取液的总体积(mL);  $\rho$  为 1 mL 染料溶液相当于维生素 C 的质量(mg/mL);  $V_s$  为滴定时所取样品溶液体积(mL);  $m$  为样品质量(g)。

#### 6) 可溶性固形物

套袋包装样品中每组选取 4 个血橙, 各取一部分进行榨汁, 4 层纱布过滤后使用滴管吸取 1 mL 滤液滴加到糖度计上进行测定, 糖度计使用前用纯水校准。

#### 7) 可滴定酸

可滴定酸含量的测定参考《果蔬采后生理生化实验指导》<sup>[15]</sup>。套袋包装样品每组随机取样进行榨汁后, 取 10 g 果汁于 100 mL 容量瓶中, 使用纯水定容, 静置 30 min 后过滤, 取 10 mL 滤液于锥形瓶后滴加 2 滴 1% 的酚酞, 摇匀后用已标定的 NaOH 滴定至溶液呈现微粉色, 且在 30 s 内不褪色为止; 同时以纯水替代样品滤液进行滴定, 作为空白对照, 重复 3 次。可滴定酸含量( $C_{\text{可滴定酸}}$ )计算公式为:

$$C_{\text{可滴定酸}} = \frac{V \times c \times (V_1 - V_0) \times f}{V_s \times m} \times 100 \quad (4)$$

式中:  $V$  为样品提取液的总体积(mL);  $c$  为 NaOH 滴定液浓度(mol/L);  $V_1$  为每组血橙滴定消耗的染料体积(mL);  $V_0$  为对照滴定消耗的染料体积(mL);  $f$  为折算系数(g/mmol);  $V_s$  为滴定时所取样品溶液体积(mL);  $m$  为样品质量(g)。

### 1.2.5 数据处理

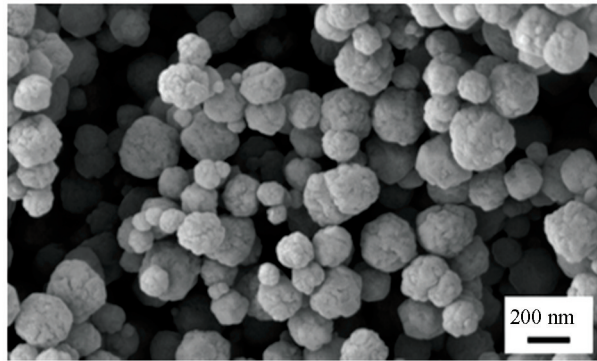
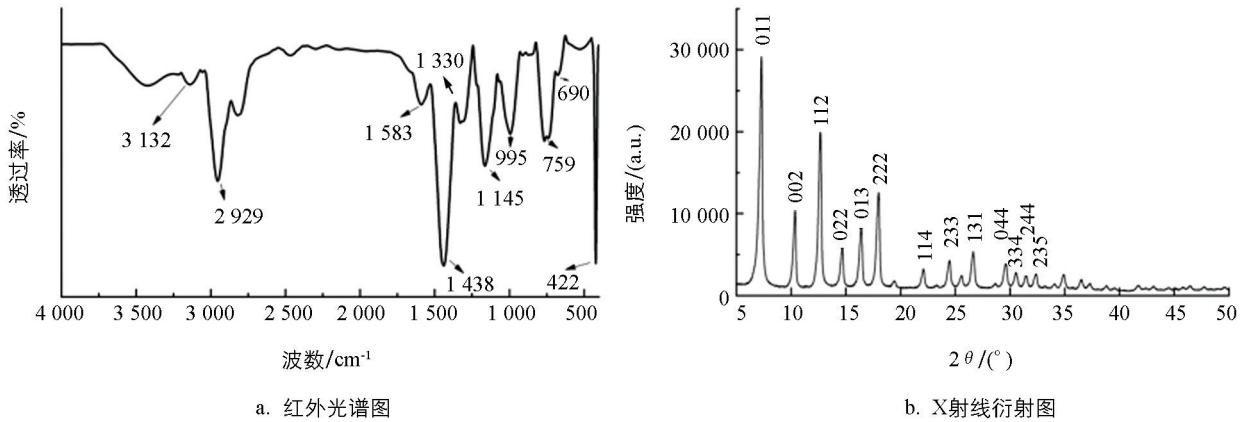
实验均重复 3 次, 结果以  $\bar{x} \pm s$  表示。采用单因素方差分析对数据进行显著性检验, 采用 Duncan 法进行多重比较,  $p < 0.05$  为差异有统计学意义。

## 2 结果与分析

### 2.1 ZIF-8 的表征

ZIF-8 红外光谱结果如图 1a, 其光谱中的  $1\,330\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,583\text{ cm}^{-1}$  是由咪唑环伸缩振动所引起,  $600 \sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$  则可归因于其弯曲振动,  $1\,438\text{ cm}^{-1}$  和  $995\text{ cm}^{-1}$  的峰归因于 C—N 键的拉伸,  $422\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于 ZIF-8 中 Zn—N 的特征振动, 与文献<sup>[16]</sup>中 ZIF-8 的红外光谱一致。ZIF-8 的 X 射线衍射结果如图 1b, 可看出 ZIF-8 在  $2\theta = 7.38^\circ$ 、 $10.35^\circ$ 、 $12.71^\circ$ 、 $14.7^\circ$ 、 $16.39^\circ$ 、 $18.05^\circ$ 、 $22.14^\circ$ 、 $24.42^\circ$ 、 $26.7^\circ$  处

具有尖锐的衍射峰,分别对应于 ZIF-8 的 011、002、112、022、013、222、114、233 和 131 晶面,与标准射线衍射峰一致<sup>[16]</sup>,说明 ZIF-8 被成功合成。ZIF-8 的扫描电镜结果如图 1c,可看出 ZIF-8 呈正十二面体方钠石结构<sup>[17]</sup>,但边角较圆滑,颗粒大小较为均匀,粒径为 100 ~ 300 nm。



c. 扫描电镜图

图 1 ZIF-8 的红外光谱、X 射线衍射与扫描电镜图

## 2.2 PBAT 复合膜的结构与性能表征

### 2.2.1 微观结构

由图 2 可以看出, PBAT 膜表面较为光滑平整, 添加了 ZIF-8 和 MMT 后, 复合膜表面出现微米级的颗粒, 可能是 ZIF-8 粒子和 MMT 的团聚体。由于是采用挤出吹塑工艺制备的薄膜, 挤出过程中的搅拌混合时间较短, 因此填料难以在基材中非常均匀地分散。随着 ZIF-8 浓度的增加, 团聚体的尺寸也有所增加, 但团聚体被基材所包裹和覆盖。所有复合膜均无明显裂纹和孔洞, 填料与基体结合紧密, 未出现界面分离现象, 说明两种填料与 PBAT 之间具有良好的相容性。

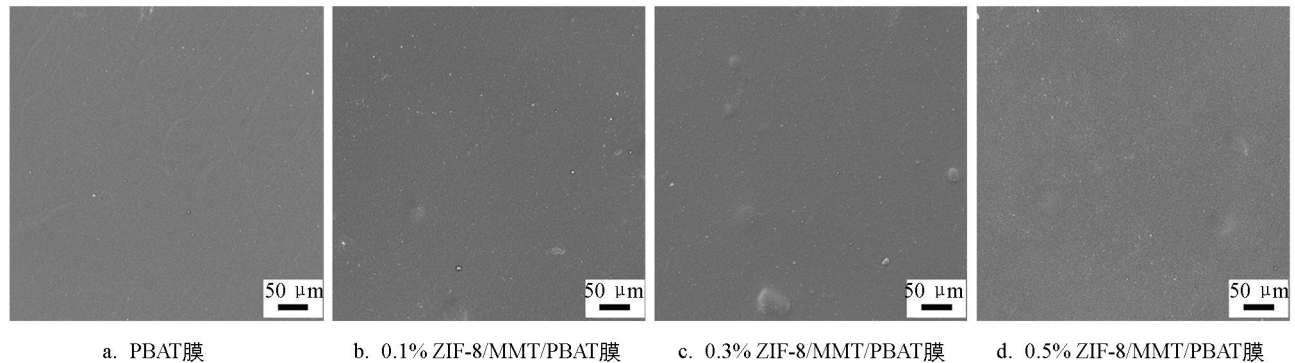


图 2 各薄膜的表面微观形貌

### 2.2.2 FTIR 图谱

傅里叶变换红外光谱(FTIR)用来对复合膜中各组分的相互作用进行定性分析。图 3a 是 MMT 粉末和各薄膜的红外光谱图, PBAT 膜在  $727\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 713\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 871\text{ cm}^{-1}$  和  $2\ 958\text{ cm}^{-1}$  处出现了特征峰, 其中  $727\text{ cm}^{-1}$  对位双取代苯环上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰,  $1\ 713\text{ cm}^{-1}$  可能是 C=O 键伸缩振动引起,  $2\ 871\text{ cm}^{-1}$  和  $2\ 958\text{ cm}^{-1}$  处则可能为亚甲基伸缩振动吸收峰。MMT 粉末在  $450\text{ cm}^{-1}$  和  $520\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰可归因于 Si—O 的弯曲振动。添加 ZIF-8 和 MMT 后, 复合膜在  $3\ 408\text{ cm}^{-1}$  和  $450\text{ cm}^{-1}$  处出现新的峰, 可分别归因于 ZIF-8 中的 N—H 键伸缩振动和 MMT 中 Si—O 键的弯曲振动。

### 2.2.3 XRD 图谱

X 射线衍射(XRD)可以反映薄膜的晶体结构。图 3b 是各薄膜的 X 射线衍射图, PBAT 在  $16.1^\circ$ 、 $17.6^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $22.9^\circ$  和  $24.7^\circ$  处具有衍射峰, 分别对应于 PBAT 晶体的 011、010、110、100 和 111 晶面<sup>[18]</sup>。添加 ZIF-8 和 MMT 的复合膜中, 以上衍射峰均有所减弱并变宽, 可能是由于 ZIF-8 和 MMT 分散在 PBAT 中, 阻碍了高分子链的运动, 干扰了结晶的形成。

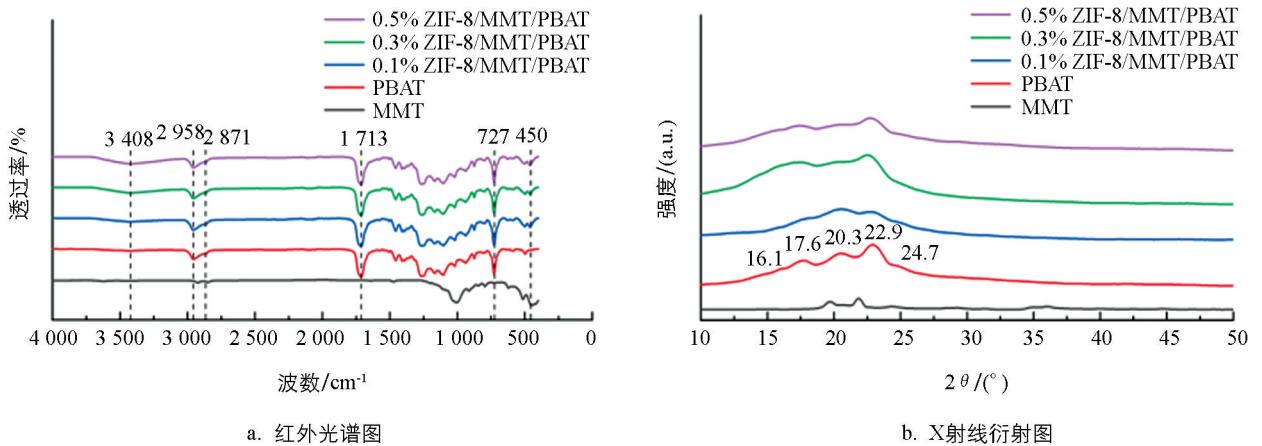
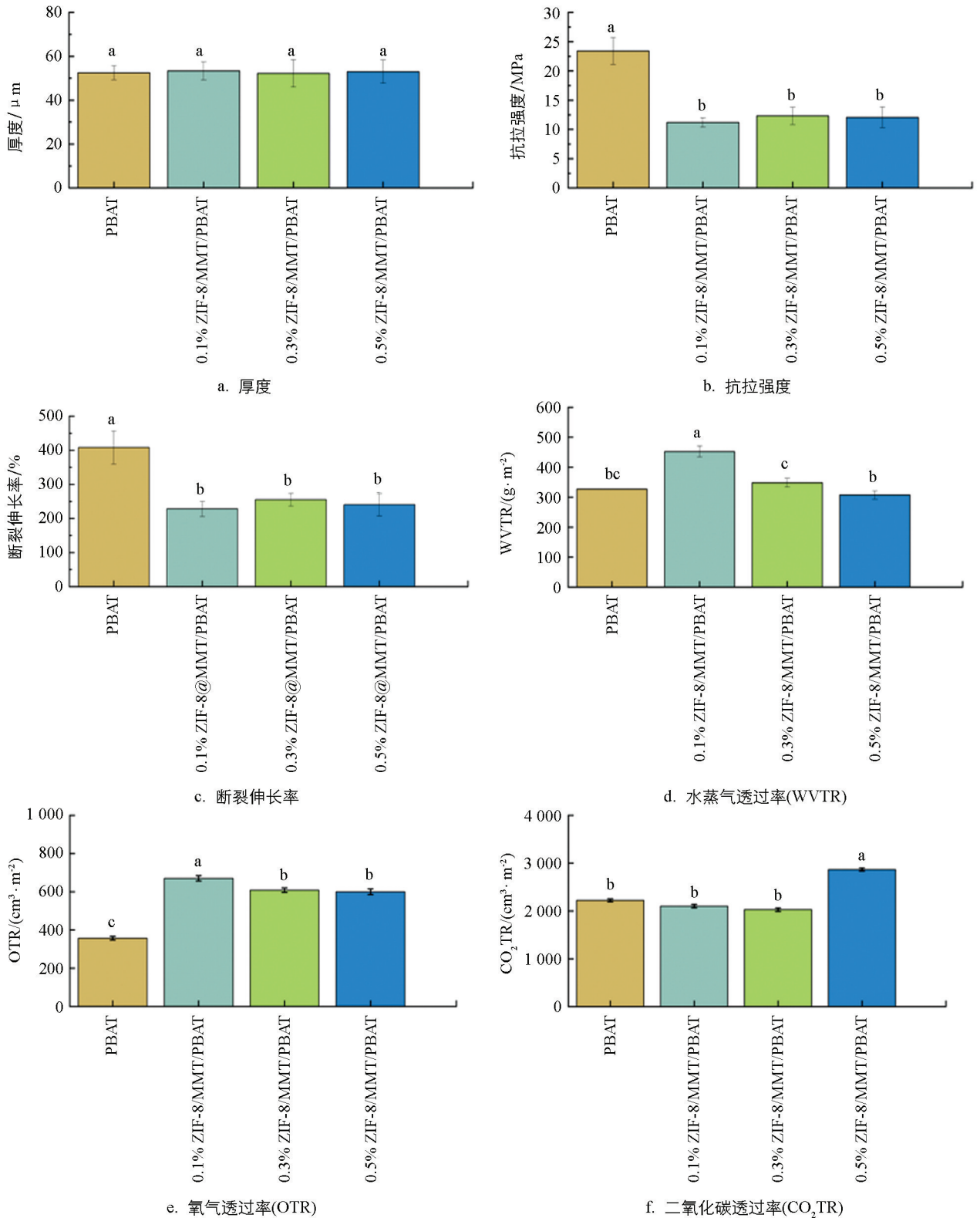


图 3 MMT 粉末与各薄膜的红外光谱图和 X 射线衍射图

### 2.2.4 拉伸性能与透过性能

由图 4 可知, PBAT 的拉伸强度较低, 但具有较高的断裂伸长率, 说明其刚性弱, 延展性好。在加入 MMT 和 ZIF-8 之后, PBAT 复合膜的厚度无显著变化( $p > 0.05$ ), 但抗拉强度和断裂伸长率相较于 PBAT 均显著下降( $p < 0.05$ )。这可能是由于两种填料的添加降低了复合膜的结晶度, 从而降低了其力学性能, 但 ZIF-8 的添加量不同对复合膜的力学性能无显著影响( $p > 0.05$ )。

从复合膜的水蒸气透过率变化可知,  $0.1\%$  ZIF-8/MMT/PBAT 膜的水蒸气透过率显著升高( $p < 0.05$ ), 但当 ZIF-8 添加量增至  $0.3\%$  和  $0.5\%$  时, 复合膜的水蒸气透过率则降低至与 PBAT 膜接近。复合膜结晶度降低会导致其对水蒸气的阻隔性降低, 由于 ZIF-8 具有较高的疏水性, 当其添加量增加时会提高薄膜的疏水性, 从而可增强薄膜的水蒸气阻隔性能<sup>[16]</sup>。从各薄膜的氧气透过率可知, 添加 ZIF-8 和 MMT 后, 复合膜的氧气透过率显著升高,  $0.1\%$  ZIF-8/MMT/PBAT 膜的透过率最高, 相较于 PBAT 膜增加了  $87.89\%$ , 之后随着 ZIF-8 含量的增加氧气透过率有所降低, 但仍显著高于 PBAT 膜( $p < 0.05$ )。ZIF-8 结构具有  $1.16\text{ nm}$  的大孔和  $0.34\text{ nm}$  的小孔, 氧气的动力学直径约为  $0.34\text{ nm}$ , 因此氧气分子可从 ZIF-8 的孔中透过。随着 ZIF-8 含量增大, 其在薄膜中发生团聚, 使得氧气的透过的路径变得曲折, 因此复合膜的氧气透过率下降; 同时, 添加  $0.1\%$  的 ZIF-8 对复合膜的结晶影响最大, 可能也是其具有最高氧气透过率的原因。根据薄膜二氧化碳透过率可知, 当 ZIF-8 添加量为  $0.1\%$  和  $0.3\%$  时, 复合膜的二氧化碳透过率无显著变化( $p > 0.05$ ), 但当其添加量增至  $0.5\%$  时, 复合膜的透过率显著增加了  $29\%$ ( $p < 0.05$ ), 可能是由于 ZIF-8 具有良好的  $\text{CO}_2$  渗透性<sup>[19]</sup>, 使得复合膜二氧化碳透过率增大。



小写字母不同表示  $p < 0.05$ , 差异有统计学意义; WVTR、OTR、 $\text{CO}_2\text{TR}$  结果以 24 h 计。

图 4 各薄膜的拉伸性能和透过性能

## 2.3 薄膜在血橙包装中的应用

### 2.3.1 血橙的失质量率、腐烂率、呼吸强度和硬度变化

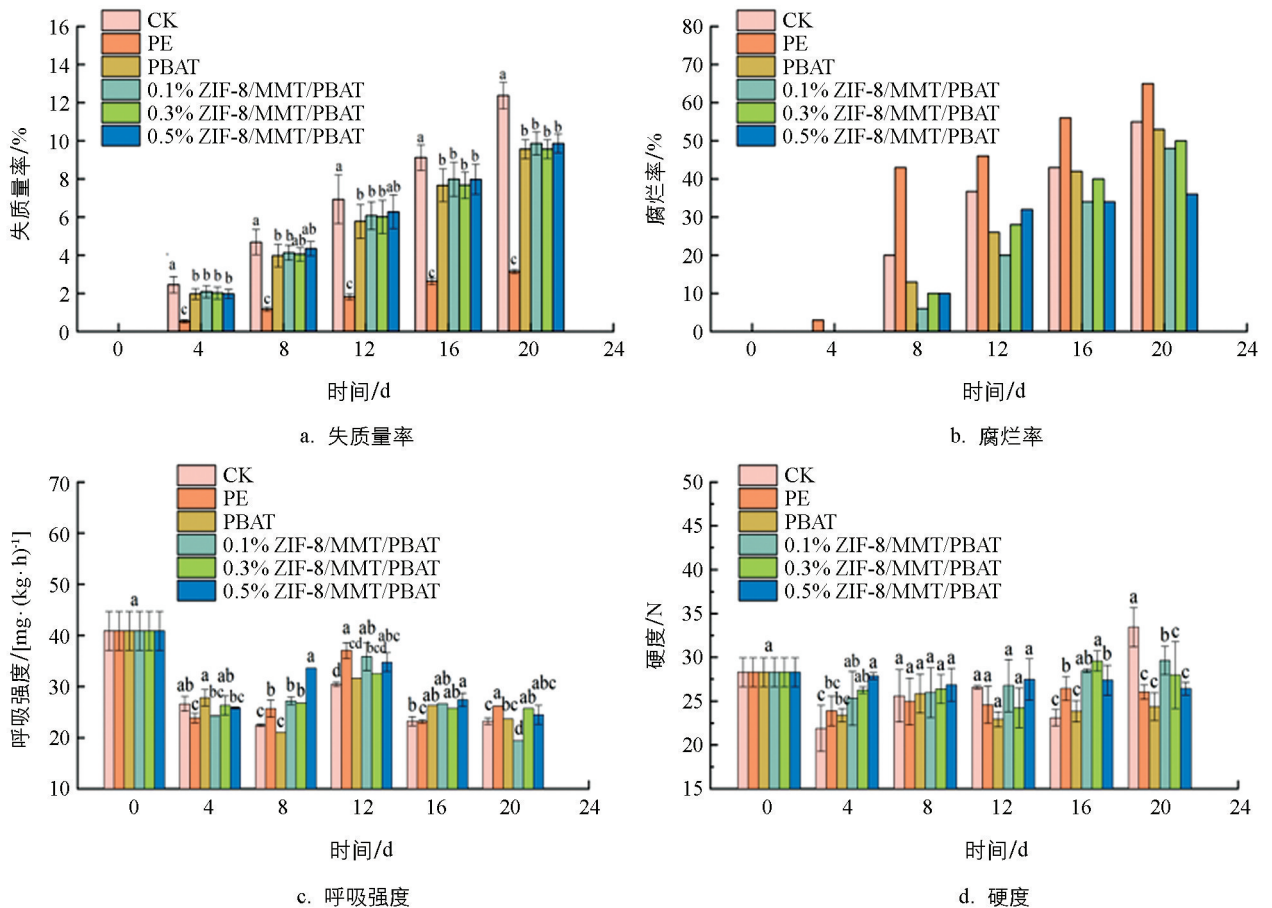
由图 5a 可以看出, CK 组在贮藏期间的失质量率始终保持最高水平, 因其暴露在空气中, 失水较快;

PE 组的失质量率始终为最低, 因为 PE 膜具有优良的水蒸气阻隔性; PBAT 组、0.1% ZIF-8/MMT/PBAT 组、0.3% ZIF-8/MMT/PBAT 组和 0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 组的失质量率低于 CK 组, 且组间差异无统计学意义( $p > 0.05$ )。

由图 5b 可以看出, PE 组在第 4 d 即出现腐烂, 且在此后的贮藏时间内腐烂率均为最高, 第 20 d 时已有 65% 的果实腐烂, 可能是由于 PE 过高的水蒸气阻隔性使得血橙包装内部维持较高的湿度, 为微生物生长繁殖提供了适宜的环境; CK 组的腐烂率仅次于 PE 组, 而 PBAT 和复合膜套袋的各组腐烂率均较低。在前 12 d 内, 0.1% ZIF-8/MMT/PBAT 组的腐烂率最低, 而在贮藏第 20 d 时, 0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 组的腐烂率最低, 且相较于 PE 组和 CK 组分别降低了 45% 和 35%。这可能是由于复合膜相对较高的水蒸气透过性和气体透过性保持了包装内具有较适宜的气体环境, 可延缓果实的腐烂。

由图 5c 可以看出, 在贮藏期间, 果实的呼吸强度呈波动变化, 先下降后在贮藏中期(第 12 d 左右)有所上升, 之后又开始下降。各组果实的呼吸强度虽有一定的差异, 但组间差异在不同贮藏时间均有所不同。总体而言, 0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 组果实在贮藏期间的呼吸强度相对波动较小。

果实的硬度与果实成熟过程中细胞壁结构与组成密切相关<sup>[20]</sup>, 不同处理的血橙失质量率不同, 而果实的失质量会影响细胞的大小和间隙率, 进而对果实的硬度产生不同的影响<sup>[21-23]</sup>。由图 5d 可以看出, CK 组在前期的硬度较低, 但在第 20 d 时迅速上升, 可能是由于失质量率高对果实中细胞的大小和间隙率造成了影响。0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 组在整个贮藏期间均维持了较为稳定且较高的硬度值, 可能是由于该组果实维持了较好的品质, 能较好地保持果实的细胞组织形态。

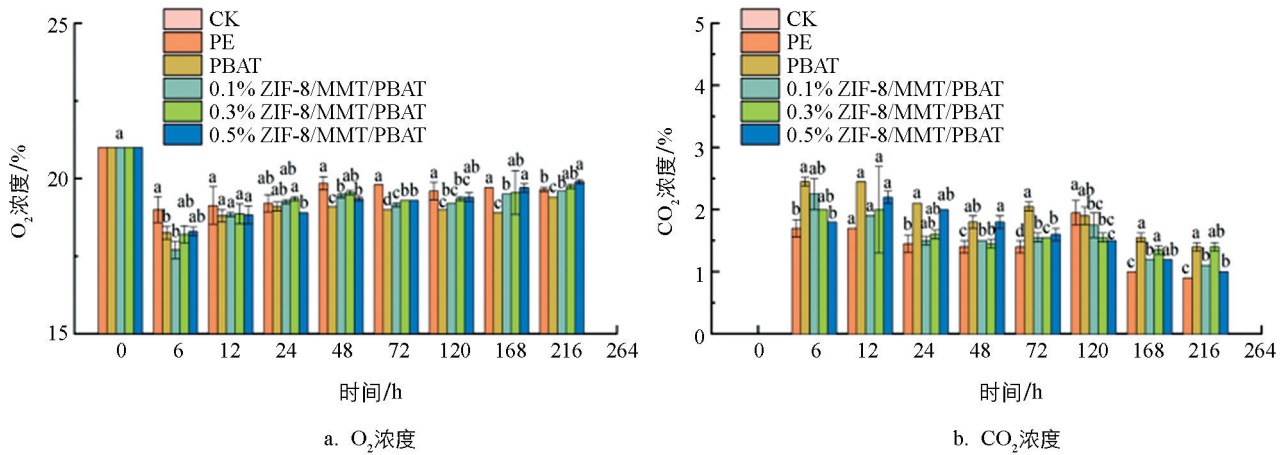


小写字母不同表示  $p < 0.05$ , 差异有统计学意义。

图 5 各组血橙的失质量率、腐烂率、呼吸强度和硬度随贮藏时间的变化

### 2.3.2 包装顶空 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 浓度

包装顶空的 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 浓度主要是由果蔬呼吸作用和包装薄膜的气体透过性之间的动态平衡所决定的。由图 6 可知,在果实的呼吸作用下,采用不同的薄膜将果实密封 6 h 后,顶空中的 O<sub>2</sub> 浓度迅速下降,CO<sub>2</sub> 浓度迅速上升,此后二者的变化减缓,其中 PE 组保持了相对较高 O<sub>2</sub> 浓度和较低的 CO<sub>2</sub> 浓度,这可能是由于 PE 具有较高的气体透过性,有利于外界的 O<sub>2</sub> 进入包装,并使果实呼吸产生的 CO<sub>2</sub> 能迅速渗透出来,但包装内过高的 O<sub>2</sub> 浓度无法对果实起到气调作用。在贮藏 48 h 后,PBAT 组显示出较低的 O<sub>2</sub> 浓度和较高的 CO<sub>2</sub> 浓度,说明其对 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的阻隔性高于 PE 膜。ZIF-8 和 MMT 的添加提高了复合膜的气体透过性,3 种复合膜包装中的 O<sub>2</sub> 浓度和 CO<sub>2</sub> 浓度介于 PE 膜和 PBAT 膜之间。包装内部适宜的 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 浓度可适当减缓果蔬的呼吸速率,减少营养物质的消耗,也能避免因 CO<sub>2</sub> 浓度过高而导致的无氧呼吸<sup>[24-25]</sup>。2.3.1 中数据表明复合膜可降低果实的腐烂率,说明添加了 ZIF-8 和 MMT 的复合膜具有的气体透过性更适于果实的贮藏保鲜,可较好地延缓果实老化。

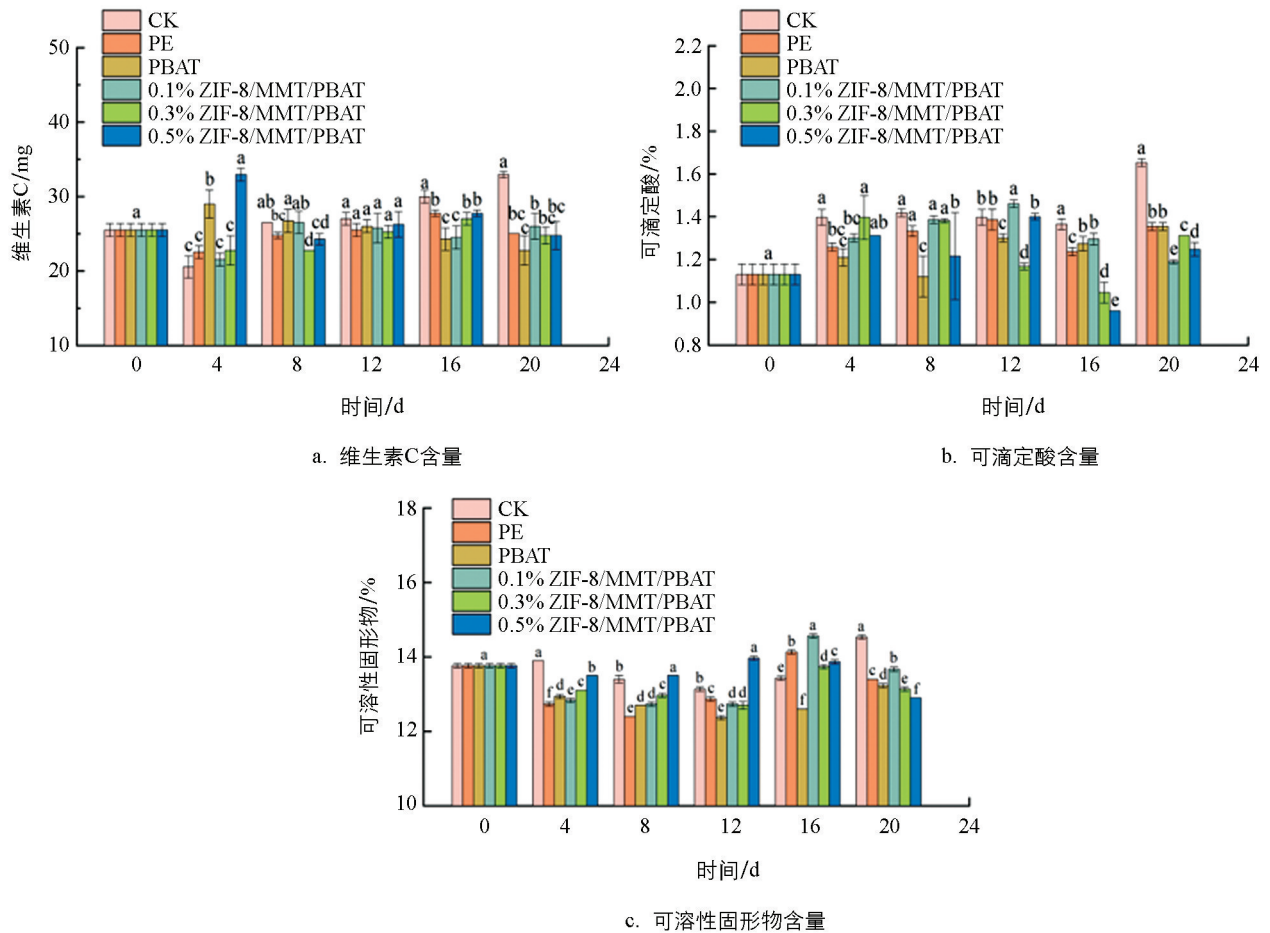


小写字母不同表示  $p < 0.05$ , 差异有统计学意义。

图 6 各组样品中顶空 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 浓度随贮藏时间的变化

### 2.3.3 血橙的营养品质变化

图 7a 为血橙贮藏期间维生素 C 含量的变化,维生素 C 具有强抗氧化性,能够清除和减少自由基的积累,延缓果实衰老,是果实的重要营养物质之一<sup>[26]</sup>。由于果实中的维生素 C 在参与抗氧化等生理活动时被消耗,导致果实中的维生素 C 含量下降<sup>[27]</sup>,但是贮藏过程中果实的成熟、生物合成、氧化和再循环等过程又会导致维生素 C 含量上升<sup>[28]</sup>,因此贮藏过程中果实的维生素 C 含量具有一定的波动性。结果表明,在第 4 d 时,PBAT 组和 0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 组的维生素 C 含量呈增加趋势,其余组均为降低。此后,CK 组的维生素 C 含量持续上升,可能与其较高的失水有关,其余各组果实的维生素 C 含量则相对较为稳定。图 7b 为血橙贮藏期间可滴定酸含量的变化,可滴定酸的主要成分为有机酸,会在血橙呼吸过程中逐渐被消耗,降低风味品质<sup>[29]</sup>。各组果实的可滴定酸含量在贮藏过程中呈波动性变化,可能是由于血橙呼吸作用消耗了有机酸,但是同时又在水解酶的作用下不断生成有机酸<sup>[30]</sup>。复合膜组果实的可滴定酸含量在贮藏后期波动较大,CK 组在第 20 d 后也呈现出显著较高的可滴定酸含量,可能也与其较高的失质量率有关。图 7c 显示贮藏期间各组血橙的可溶性固形物含量总体较为稳定,在贮藏中后期(12~16 d),0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 组和 0.1% ZIF-8/MMT/PBAT 组的含量相对较高,CK 组则由于失水较多在贮藏后期的可溶性固形物含量也呈增长趋势。总体而言,复合膜组果实的维生素 C、可滴定酸、可溶性固形物含量与 PE 组果实较为接近,对果实的营养品质无不良影响。



小写字母不同表示  $p < 0.05$ , 差异有统计学意义; 维生素 C 含量以每 100 g 计。

图 7 各组血橙果实贮藏期间的维生素 C、可滴定酸、可溶性固形物含量变化

### 3 结论

本研究将 ZIF-8 和 MMT 添加到可生物降解的 PBAT 基材中, 通过挤出吹塑制备了复合膜, 并将其用于血橙果实的套袋贮藏中以评价其对血橙的保鲜效果。结果表明, 与 PBAT 膜相比, 复合膜的力学性能有所降低, 但氧气和二氧化碳透过性得到加强。在用于血橙果实采后贮藏时, 复合膜可为果实提供适宜的气体环境来有效延缓其腐烂。贮藏第 20 d 时, 与 PE 组和 CK 组相比, 0.5% ZIF-8/MMT/PBAT 组的腐烂率分别降低了 45% 和 35%; 同时复合膜也可较好地保持果实的硬度和营养物质含量。本研究通过添加 ZIF-8 和 MMT 调控 PBAT 膜的气体透过性来延长血橙的贮藏期, 提高了其作为一种绿色包装膜在果实采后保鲜中的应用价值。

### 参考文献:

- [1] 杨海健, 周心智, 王武, 等. 光质在血橙果皮花色苷合成中的调控作用 [J]. 南方农业学报, 2022, 53(4): 1102-1111.
- [2] ARABIA A, MUNNÉ-BOSCH S, MUÑOZ P. Ascorbic Acid as a Master Redox Regulator of Fruit Ripening [J]. Post-harvest Biology and Technology, 2024, 207: 112614.
- [3] 周先艳, 龚琪, 李菊湘, 等. 柑橘采后生理及病害研究进展 [J]. 保鲜与加工, 2016, 16(1): 91-96.
- [4] YAO Z, SEONG H J, JANG Y S. Environmental Toxicity and Decomposition of Polyethylene [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 242: 113933.
- [5] GUO C Y, GUO H G. Progress in the Degradability of Biodegradable Film Materials for Packaging [J]. Membranes, 2022, 12(5): 500.

- [6] YAN Y Z, ZHANG Y Y, FANG Z X, et al. Modified Atmosphere Packaging and Plant Extracts Synergistically Enhance the Preservation of Meat: A Review [J]. *Food Control*, 2024, 164: 110622.
- [7] 罗政, 傅红光, 戴凡炜, 等. 自发气调包装对鲜食竹笋采后贮藏品质和木质化的影响 [J]. *广东农业科学*, 2024, 51(2): 152-162.
- [8] WANG T, SHI Y, LI Y C, et al. The Effects of ZnO Nanoparticle Reinforcement on Thermostability, Mechanical, and Optical Properties of the Biodegradable PBAT Film [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2021, 41(10): 835-841.
- [9] 郭佳. (PBAT)生物降解性和毒理性研究进展 [J]. *聚酯工业*, 2021, 34(5): 16-19.
- [10] SUN J J, LI Q Q, CHEN G N, et al. MOF-801 Incorporated PEBA Mixed-Matrix Composite Membranes for CO<sub>2</sub> Capture [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 217: 229-239.
- [11] SASIKUMAR B, BISHT S, ARTHANAREESWARAN G, et al. Performance of Polysulfone Hollow Fiber Membranes Encompassing ZIF-8, SiO<sub>2</sub>/ZIF-8, and Amine-Modified SiO<sub>2</sub>/ZIF-8 Nanofillers for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 264: 118471.
- [12] 张宁, 肖峰, 曹源清, 等. MOF/聚合物复合膜基底的研究进展 [J]. *包装工程*, 2020, 41(3): 138-144.
- [13] 李晓楠. 采用挤出吹塑法制备牛至精油包合物/PBAT 复合膜及其在冰糖橙保鲜中的应用 [D]. 重庆: 西南大学, 2023.
- [14] AHMAD S Z N, SALLEH W N W, YUSOF N, et al. Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Using Different Solvents for Lead and Cadmium Adsorption [J]. *Applied Nanoscience*, 2023, 13(6): 4005-4019.
- [15] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [16] JONNALAGEDDA A, KUNCHARAM B V R. Investigation of ZIF-8, Amine-Modified ZIF-8 and Polysulfone Based Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(45): e54650.
- [17] JIN C X, SHANG H B. Synthetic Methods, Properties and Controlling Roles of Synthetic Parameters of Zeolite Imidazole Framework-8: A Review [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 297: 122040.
- [18] QIU S, ZHOU Y K, WATERHOUSE G I N, et al. Optimizing Interfacial Adhesion in PBAT/PLA Nanocomposite for Biodegradable Packaging Films [J]. *Food Chemistry*, 2021, 334: 127487.
- [19] GAWALI A, GAWALI S, JAMPA S S, et al. Study on Water and Gas Permeation Characteristics with ZIF-8 Mixed Matrix Membranes [J]. *AQUA—Water Infrastructure, Ecosystems and Society*, 2023, 72(7): 1097-1114.
- [20] 吴宝婷, 王娟, 邱雪, 等. 灵武长枣成熟过程中硬度变化的生物力学研究 [J]. *河南农业大学学报*, 2020, 54(5): 770-777.
- [21] 李宏建, 刘志, 王宏, 等. 苹果果实组织结构与果实失重率和硬度变化的关系 [J]. *果树学报*, 2013, 30(5): 753-758.
- [22] 杜倩洁, 杨阔, 周慧琴, 等. 沃柑采用香茅草精油-羧甲基壳聚糖复合液涂膜保鲜的效果 [J]. *中国南方果树*, 2024, 53(3): 28-36.
- [23] 刘萍, 武晓晓, 付慧敏, 等. 不同处理对沙糖桔、沃柑和 W·默科特采后贮藏特性的影响 [J]. *中国南方果树*, 2023, 52(4): 19-26.
- [24] 于泽东. 纳米银/壳聚糖复合涂膜中银的迁移及其对鲜食柑橘贮藏品质的影响 [D]. 重庆: 西南大学, 2022.
- [25] 张玲, 郭玲霞, 张丹, 等. 普通冰糖橙果实 BC 蜡液涂膜保鲜常温贮藏效果 [J]. *中国南方果树*, 2023, 52(6): 31-36.
- [26] ZHENG X Z, GONG M, ZHANG Q D, et al. Metabolism and Regulation of Ascorbic Acid in Fruits [J]. *Plants*, 2022, 11(12): 1602.
- [27] PACIOLLA C, FORTUNATO S, DIPIERRO N, et al. Vitamin C in Plants: From Functions to Biofortification [J]. *Antioxidants*, 2019, 8(11): 519.
- [28] WANG H, CHEN G, GUO X B, et al. Influence of the Stage of Ripeness on the Phytochemical Profiles, Antioxidant and Antiproliferative Activities in Different Parts of *Citrus reticulata* Blanco cv. *Chachiensis* [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2016, 69: 67-75.
- [29] LIGUORI G, GRECO G, GARGANO F, et al. Effect of Mucilage-based Edible Coating Enriched with Oregano Essential Oil on Postharvest Quality and Sensorial Attributes of Fresh-Cut Loquat [J]. *Coatings*, 2023, 13(8): 1387.
- [30] 余易琳, 徐丹, 任丹, 等. 纳米纤维素/壳聚糖复合涂膜在红桔保鲜中的应用 [J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(2): 135-141.