

# 海泡石填充PE保鲜膜的研制及其在平菇保鲜中的应用

周晓媛, 曾 欧, 唐文评, 王桥医

(湖南工业大学包装与印刷学院, 湖南株洲 412008)

**摘 要:**以 LDPE/LLDPE(4:1)为基材,选择具有调湿性能的酸活化海泡石为无机填充剂,针对改善薄膜的透气性和透湿性,制备了不同添加量的海泡石 PE 保鲜膜。结果表明:随着海泡石添加量的增多,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率不断降低,但薄膜的透氧率和透湿性能得到改善。通过对平菇保鲜实验,证明酸活化处理的海泡石填充膜对平菇的保鲜效果优于未包装的对照组。以填充 40 份酸活化处理的海泡石填充膜包装的平菇保鲜效果最好,其包装的平菇的呼吸高峰出现最晚,且呼吸峰值最低(383.6mL/kg·h),第 6d 的失重率为 5.34%,在 15℃ 左右下可保鲜 7d,比未包装的对照组延长了 5d。

**关键词:**保鲜膜,海泡石,平菇

## Development of sepiolite filled fresh-keeping film and its application to fresh-keeping of mushroom

ZHOU Xiao-yuan, ZENG Ou, TANG Wen-ping, WANG Qiao-yi

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

**Abstract:** The LDPE/LLDPE (4:1) material was used as a substrate and the acidification sepiolite as inorganic filler to improve the gas and vapor transmission rate of PE film. The results showed that as the amounts of acidification sepiolite increased, the tensile strength and the elongation rate at break of the films were reduced gradually, but the gas and vapor permeation rate of the films increased gradually. By testing the respiration rate, percentage of losing-weight, and sensory quantity, it was indicated that the film with 40 share acidification sepiolite was the best for preservation of mushrooms. The respiration peak of mushroom appeared the latest, the peak value was the lowest at 383.6mL/kg·h, and the percentage of weight loss of mushrooms amounts to 5.34% after 6d. At about 15℃, the mushrooms could keep fresh for 7d, which was 5d longer than CK.

**Key words:** fresh-keeping film; acidification sepiolite; mushroom

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)07-0199-04

保鲜膜的应用在极大程度上延长了果蔬的贮藏期。不同的果蔬对保鲜膜的要求不同,反应在透气率和透湿率上最为明显。新鲜平菇含水量为 90% 左

收稿日期: 2007-11-13

作者简介: 周晓媛(1969-),女,硕士,副教授,从事食品科学与食品包装科技的教学与研究工作。

基金项目: 湖南省科技厅基金资助项目(2007NK3131);湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3089)。

growth in ground beef extended with varying levels of textured soy protein[J]. Journal of Food Science, 1978, 43(4): 1125~1129.

[7] Ishikawa Y, Hirata Y, Hasegawa T. Development of simple gas permeability measurement for polymeric films; On high gas permeability films for MA packaging of fresh produce[J]. Journal of Package Science Japan, 1997(6): 213~220.

右,呼吸作用强,易腐烂变质。利用气调保鲜技术降低贮藏环境中的 O<sub>2</sub> 浓度、提高 CO<sub>2</sub> 的浓度可明显抑制其呼吸作用、水分的蒸腾作用和营养物质的降解。现有的薄膜大都不能满足平菇透气率和透湿率的要求,所以改进薄膜透气率和透湿率是生产保鲜膜的关键。微孔技术的应用是改进薄膜透气率的直接方法之一,而在薄膜中添加无机矿物质,使其产生微孔,也是具有广泛前景的研究方向<sup>[1]</sup>。海泡石是一种纤维状镁硅酸盐粘土矿物质,理论结构式为

[8] 蔡莹,卢立新. 果蔬气调保鲜包装气调包装技术机理[J]. 机电信息, 2004(5): 37~41.

[9] Makin Y, Hirate T. A theoretical model for oxygen consumption in fresh produce under an atmosphere with carbon dioxide[J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 1996, 65(1): 193~203.

$Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ 。在其结构单元中,硅氧四面体和镁氧八面体相互交替,具有层状和链状的过渡型特征。海泡石材料属于无机吸附材料,具有很强的吸附能力,经计算,海泡石的表面积可达  $800 \sim 900 g/m^2$ ,其中内表面积  $500 g/m^2$ ,外表面积  $400 g/m^2$ 。在它的通道和孔洞中可以吸附大量的水或极性物质,包括低极性物质,并且经酸活化的海泡石具有自调湿性能。因此把海泡石添加到保鲜膜中可以起到吸附异味、防雾和调湿的作用。本实验以 LDPE/LLDPE(质量比 80/20)为基材,以经酸活化的海泡石为无机填充剂,针对改善薄膜的透气性和透湿性,研制保鲜膜;并用此膜对平菇进行保鲜实验,以延长平菇的保鲜期。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE) 广东茂名化学用品有限公司;二甲苯分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;海泡石( $> 200$ 目)、硅烷偶联剂(KH550) 工业级,市售;浓硫酸分析纯。

SXLL-3 型数显加热磁力搅拌器 巩义市黄峪于华仪器厂;GZX-9070MBE 型数显鼓风干燥箱 上海博迅实业有限公司医疗设备厂;精密顶空分析仪 广州标际包装设备有限公司;CH-1-S 型台式千分测厚仪 上海六菱仪器厂;XLW(L)-PC 型智能电子拉力机 济南兰光机电技术有限公司;WGT-S 型透光率/雾度测定仪 上海精密科学仪器有限公司;BTY-B1 型透气仪及 TSY-T1 型透湿性测定仪 济南兰光机电技术有限公司;多功能自动塑料薄膜连续封口机 兄弟包装机械。

### 1.2 薄膜的制备

#### 1.2.1 空白膜

1.2.1.1 工艺流程 LDPE + LLDPE + 二甲苯 → 加热溶解 → 流延 → 干燥 → 基本性能测试

1.2.1.2 加工条件 溶解温度为  $120^\circ C$ ;烘箱温度为  $130^\circ C$ 。

#### 1.2.2 海泡石填充膜(H类膜)

##### 1.2.2.1 工艺流程

海泡石 → 过筛 }  
LDPE + LLDPE 树脂 } → 混合 → 加热溶解 → 流延 → 干燥 →  
二甲苯 }

基本性能测试

1.2.2.2 加工条件 溶解温度为  $120^\circ C$ ;烘箱温度为  $130^\circ C$ 。

#### 1.2.3 偶联剂处理的海泡石填充膜(O类膜)

##### 1.2.3.1 工艺流程

海泡石 → 过筛 → 偶联剂处理 }  
LDPE + LLDPE 树脂 } → 混合 → 加热溶解 → 流延  
二甲苯 }

→ 干燥 → 基本性能测试

1.2.3.2 加工条件 溶解温度为  $120^\circ C$ ;烘箱温度为  $130^\circ C$ 。

1.2.3.3 偶联剂处理 将过筛后的海泡石和硅烷偶联剂(添加量为海泡石用量的 1%)倒入水中,搅拌、干燥、碾碎,过 200 目筛。

#### 1.2.4 酸活化处理的海泡石填充膜(S类膜)

##### 1.2.4.1 工艺流程

酸活化海泡石 → 过筛 → 偶联剂处理 }  
LDPE + LLDPE 树脂 } → 加热溶解 → 流延  
二甲苯 }

→ 干燥 → 基本性能测试

1.2.4.2 加工条件 溶解温度为  $120^\circ C$ ;烘箱温度为  $130^\circ C$ 。

1.2.4.3 海泡石的酸活化处理<sup>[2]</sup> 将海泡石与一定浓度的硫酸按一定质量比例(海泡石/硫酸:1/15)混合,常温下用磁力搅拌器搅拌 6~14h 后,用循环水式多用真空泵和布氏漏斗抽滤,得到滤饼。将滤饼粉碎,与一定量的去离子水混合,然后搅拌、清洗、抽滤,并用硝酸钡溶液检验滤液中的  $SO_4^{2-}$  离子;反复重复此步骤,直到滤液中检验不出  $SO_4^{2-}$  离子,停止清洗。将滤饼放入电热真空干燥箱,在  $105^\circ C$  下真空烘干至恒重。将烘干后的滤饼放入恒温干燥箱中,在一定温度下( $160^\circ C$ )加热焙烧,进行热活化,处理时间为 8h。然后取出,粉碎,得到调湿材料。

### 1.3 薄膜基本性能的测定及标准

厚度测定标准 GB6673;力学性能测定标准 GB13022-91;薄膜透光率和雾度测定标准 GB2410;透气性能测定标准 GB1038-87;透湿性能测定标准 GB1037-88。

### 1.4 平菇贮藏保鲜实验

将刚采收的新鲜平菇立即在  $2^\circ C$  下预冷 12~24h;预冷后的平菇进行分拣,挑选菇体完整、菇盖未开伞、子实体大小基本一致、无病虫害和机械损伤的平菇,用自制的 PE 保鲜膜在常温( $15^\circ C$ 左右)自然条件下进行实验。

1.4.1 平菇感官评定标准<sup>[3]</sup> 平菇感官评定标准见表 1。按此标准进行评分,最高分为 17 分,低于 10 分则判定为变质品。

1.4.2 呼吸强度的测定 薄膜包装中果蔬的呼吸强度可以通过密闭法测定<sup>[4]</sup>。

1.4.3 平菇失重率的测定 设贮藏前平菇质量为  $m_0$ ,贮藏  $i$  天后平菇质量为  $m_i$ ,按下式计算失重率:

表 1 平菇感官评定标准

鲜度评分	级别	朵形	肉质	褐变	霉变	气味
14~17	1	完整、圆形铜锣形、无机械损伤	肥厚,有弹性	无	无	正常平菇味
10~14	2	朵形基本正常,有轻微卷边	肉质微软,失弹性	轻微褐变	无	正常
5~10	3	卷边较严重	肉质变软	轻微褐变	少量霉斑出现	轻微异味
<5	4	严重卷边	肉质软,褶皱出现烂斑	严重褐变	霉斑明显	有臭味

$$\text{失重率} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%$$

## 2 结果与分析

### 2.1 海泡石对薄膜基本性能的影响

#### 2.1.1 海泡石对薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

经测厚仪测定,各种膜的平均厚度为 0.03mm。不同添加量的海泡石对薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响见图 1 和图 2。可以看出,随着海泡石添加量的增加,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率都有较大的下降。在填充塑料中填料为分散相,实际上是被分割在基体树脂构成的连续相中。在外力作用下基体树脂从填料颗粒表面被拉开,因承受外力的总面积减小,所以填充塑料的拉伸强度较未填充体系有所下降。海泡石等无机矿物填料本身是刚性的,没有在外力作用下变形的可能,所以较未填充体系其断裂伸长率出现明显下降。从图中还可以看出,经过偶联剂处理的海泡石填充薄膜无论是拉伸强度还是断裂伸长率的值,都要比未处理的高。

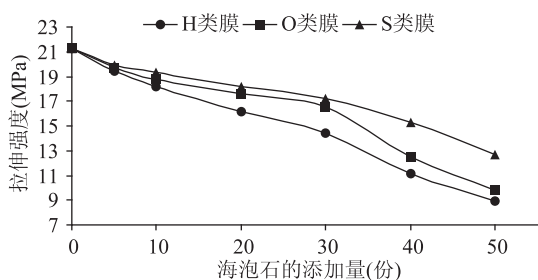


图1 海泡石添加量对 PE 薄膜拉伸强度的影响

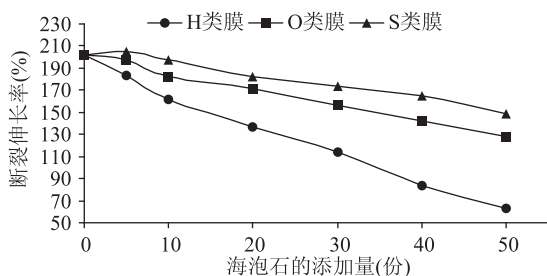


图2 海泡石添加量对 PE 薄膜断裂伸长率的影响

#### 2.1.2 海泡石的添加对薄膜透光率及雾度的影响

PE 保鲜膜的透光率和雾度随海泡石添加量的变化见图 3 和图 4。可以看出,填充膜的透光率随着海泡石(经偶联剂处理和未处理)添加量的增加,呈下降趋势;雾度随着添加量的增加,呈上升趋势。这是因为无机填料不具有透明性,填充到树脂中呈分散相,降低了薄膜的透光率,提高了薄膜的雾度。

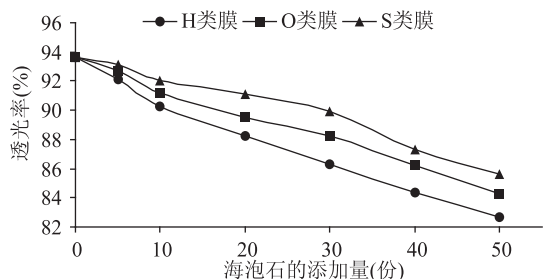


图3 海泡石添加量对 PE 薄膜透光率的影响

#### 2.1.3 海泡石对薄膜透气性能的影响

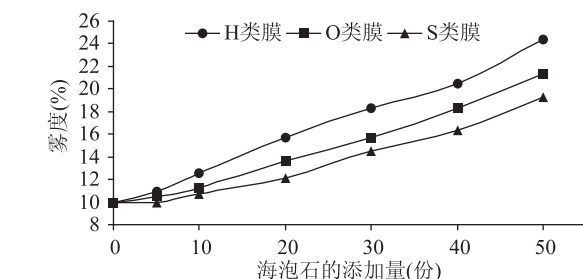


图4 海泡石添加量对 PE 薄膜雾度的影响

平均厚度为 0.03mm,不同处理的海泡石添加量对 PE 保鲜膜的透氧率的影响见图 5。由图 5 可知,O 类和 S 类膜其透氧率增加的幅度要小于 H 类膜。未经处理的海泡石由于与基体树脂之间的界面粘结不好,使得两相之间存在明显的缺陷,而这一缺陷却可以使得气体分子透过聚合物薄膜,从而改善薄膜的气体透过性;经过偶联剂处理后的海泡石由于与基体树脂之间的粘结相对较牢固,使得气体分子不易透过,但由于海泡石本身为多孔矿物,具有较强的透气性,使得添加经偶联剂处理的海泡石薄膜的透氧率仍然增加;酸活化的改性处理使得海泡石与树脂之间能够更好的粘结,所以 S 类膜的透氧率在前期不如另外两种薄膜,然而酸活化不仅加强了海泡石与树脂之间的粘结性,还大大增加了海泡石的孔径和比表面积,因此随着海泡石添加量的增多,S 类膜的透氧率超过了 O 类膜。

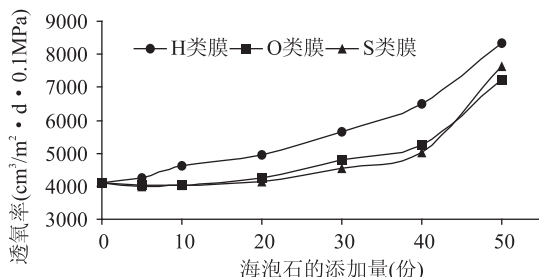


图5 海泡石添加量对 PE 薄膜透氧率的影响

#### 2.1.4 海泡石对薄膜透湿性能的影响

所制薄膜的平均厚度为 0.03mm,不同处理的海泡石添加量对薄膜透湿量的影响见图 6。由图 6 可知,随着海泡石的添加量的增多,薄膜透湿量不断增大,O 类膜的透湿量低于 H 类薄膜。海泡石本身为孔状物,具有极大的表面比,本身对水蒸汽有较强的吸附力,所以水蒸汽透过率是增加的;而经过偶联剂处理后的海泡石,由于与基体树脂之间的粘结相对较牢固,使得水蒸汽不易透过;S 类膜的透湿量是三种膜中最大的,因为酸活化可以起到剥离纤维束、增加单个纤维的数量的作用,并且使纤维断裂、变短,从而增强纤维的外比表面积,而且短、细的纤维会互相交叉堆积,致使堆积疏松,有利于空气的流动,利于水蒸汽的透过。

### 2.2 酸活化处理的海泡石填充膜对平菇保鲜效果的影响

同时经酸活化和偶联剂处理的海泡石填充膜(S 类膜)的透气和透湿性均比空白膜有较大的改善,其机械性能也满足保鲜膜的要求,故用 S 类膜对平菇

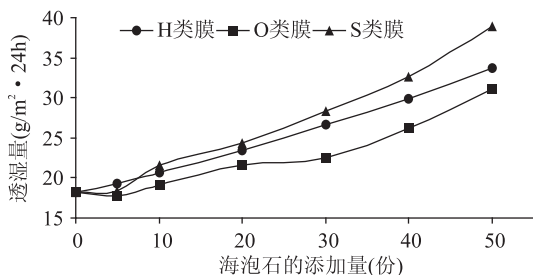


图6 海泡石添加量对PE薄膜透湿量的影响

进行包装,测试平菇的感官指标、呼吸强度、失重率。

**2.2.1 对平菇的感官评定的影响** 海泡石填充膜包装的平菇的感官评分见图7。由图7可知,保鲜膜包装的平菇感官评分比未采用包装的平菇(对照组)要高;海泡石填充薄膜包装的平菇,其感官评分均高于空白膜,且添加量为40份的保鲜膜的感官评分最高,在第6d时感官评分仍能达到11.7分。在对平菇进行感官评定前,先对薄膜表面的水珠凝结情况进行观察。在常温条件下,第1d空白膜上就开始凝结水珠,到第3d时整个空白膜上布满了细小的水珠;S类膜上凝结水珠的情况随着海泡石添加量的增多而得到改善,添加量在30份以上的薄膜,没有出现凝结水珠的现象。平菇的贮藏环境不能有水珠凝结,当薄膜透湿量过低时,大量的水蒸气将凝结成水,这样将促进细菌的繁殖,使得平菇发霉、衰败速度加快。当海泡石添加量达到40份时,薄膜的透气性、透湿量和调湿性能能够较好的满足平菇贮藏的要求,相对于对照组平菇贮藏期得到5d左右的延长。

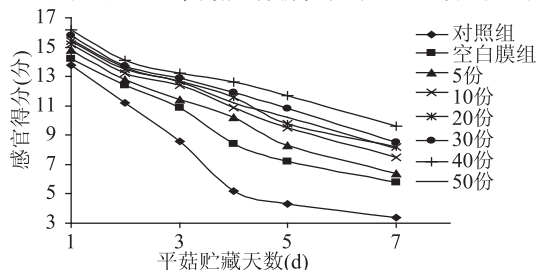


图7 海泡石填充膜对平菇感官评定的影响

**2.2.2 对平菇呼吸强度的影响** 海泡石填充膜包装的平菇呼吸强度随贮藏时间的变化见图8。由图8可知,对照组的平菇呼吸峰值高于使用薄膜包装的平菇呼吸峰值,且其呼吸峰值出现在第2d,呼吸峰值为462.4mL/kg·h;采用经酸活化处理的海泡石填充膜包装的平菇,海泡石添加量为5、10、20份时,平菇的呼吸高峰出现在第3d,呼吸峰值低于未包装的对照组;添加量为30、40、50份时,平菇的呼吸高峰出现在第4d,其中添加量为40份的薄膜包装的平菇的呼吸峰值为383.6mL/kg·h,是所有气调包装中呼吸峰值最低的。实验表明,添加量为40份的薄膜能延缓平菇呼吸高峰的出现,抑制平菇的呼吸强度。这是因为添加量为40份的薄膜的透氧率和透湿量比较符合平菇气调保鲜包装的要求,降低了包装袋内的氧气浓度,提高了二氧化碳浓度,达到抑制平菇呼吸强度的作用。而其它添加量的薄膜的透氧率和透湿量不能很好的符合平菇气调包装的要求范围,透氧率过低,易使平菇进行无氧呼吸,加速腐烂;透氧

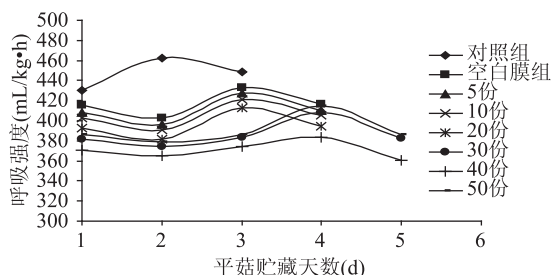


图8 海泡石填充膜对平菇呼吸强度的影响

率过高,使得包装内氧气浓度过高,平菇代谢旺盛,呼吸强度高。

**2.2.3 对平菇失重率的影响** 采用经酸活化处理的海泡石填充膜包装的平菇失重率变化趋势见图9。由图9可见,对照组的平菇失重率的变化非常明显,第3d就超过了10%。这是因为平菇的含水量较大,采摘后仍进行着呼吸作用和蒸腾作用,裸露在空气中的平菇产生较强的呼吸作用和蒸腾作用,使得菇体水分散失严重,有机物消耗加剧,导致未包装的平菇失重较明显。而采用酸活化处理的海泡石填充膜包装的平菇失重率较低,其中失重率最低的是添加量为40份的薄膜,其包装的平菇第6d失重率为5.34%。

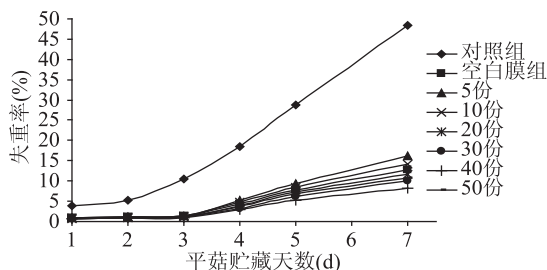


图9 海泡石填充膜对平菇失重率的影响

### 3 结论

**3.1 海泡石填料对聚乙烯微孔薄膜的性能影响较大。**随着填料含量的增加,聚乙烯薄膜的拉伸强度、断裂伸长率和透光率随之下降,而透湿量和透气性能随之增加。

**3.2 平菇的呼吸作用强,对贮藏环境的温度、相对湿度要求较高。**酸活化处理的海泡石填充膜因其调湿性能上的优势,可有效防止包装薄膜水珠凝结的现象产生。由实验可知,当海泡石添加量达到40份时,薄膜的透气性、透湿量和调湿性能能够较好地满足平菇贮藏的要求,在常温(15℃左右)下,相对于对照组平菇贮藏期得到5d左右的延长。

#### 参考文献:

- [1] 曹菲,张蕾. 微孔薄膜在果蔬气调包装中的应用及发展前景[J]. 中国包装,2004,32(2):107~109.
- [2] 李国胜. 海泡石矿物材料的显微结构与自调湿性能研究[D]. 天津:河北工业大学,2005.
- [3] 肖功年,张敏心. 平菇气调包装保鲜[J]. 无锡轻工大学学报,2002,21(6):592~596
- [4] 徐步前,余小林. 薄膜包装中果蔬呼吸强度的测定[J]. 农业工程学报,2000,16(5):110~113.