



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107082896 A

(43)申请公布日 2017.08.22

(21)申请号 201710301118.1

(22)申请日 2017.05.02

(71)申请人 上海海洋大学

地址 201306 上海市浦东新区沪城环路999号

(72)发明人 谢晶 唐智鹏 陈晨伟 王金锋
张玉晗

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08L 29/04(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 5/1545(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法

(57)摘要

一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法,步骤为:先制备聚乙烯醇母液,再加入纳米二氧化钛制备成PVA-纳米TiO₂混合溶液,充分搅拌后通过溶液流延在玻璃平板上,烘箱干燥成膜,测其力学性能和抑菌性能,筛选出最优纳米TiO₂加入比例,然后单独制备紫甘薯花青素溶液,并将其加入到最优PVA-纳米TiO₂混合比例的溶液中,充分搅拌后通过溶液流延在玻璃平板上,烘箱干燥成膜。该薄膜相对于其他糖类和蛋白质类薄膜具有良好的力学性能,其抗菌性能和抗氧化性能的结合能够更好的延长食品的货架期,并且该薄膜能在不同pH环境下表现出不同的颜色变化该薄膜结合了显色、抗菌、抗氧化的性能,在食品包装方面具有广泛的用途。

1. 一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法,其特征在于:先制备聚乙烯醇母液,再加入纳米二氧化钛制备成PVA-纳米TiO₂混合溶液,充分搅拌后通过溶液流延在玻璃平板上,烘箱干燥成膜,测其力学性能和抑菌性能,筛选出最优纳米TiO₂加入比例,然后单独制备紫甘薯花青素溶液,并将其加入到最优PVA-纳米TiO₂混合比例的溶液中,充分搅拌后通过溶液流延在玻璃平板上,烘箱干燥成膜,其具体步骤包含:

(1) 聚乙烯醇母液的制备:

准确称取22g PVA放于烧杯中,加入200ml去离子水,121℃反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

(2) PVA-TiO₂混合溶液的制备:

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,水浴磁力搅拌2h,以避免纳米粒子的聚合;将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液;

(3) 纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的制备以及最优纳米TiO₂的添加比例的确定:

将制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,室温条件下自然干燥,揭膜后将其放入真空干燥箱内,37℃烘干5h后,将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用;通过力学性能和抑菌性能筛选出最优的纳米TiO₂的添加比例;

(4) 紫甘薯花青素溶液的制备:

用5~10ml,pH=3的盐酸分别溶解不同质量的紫甘薯花青素,在室温下磁力搅拌4h,调整转速为30rpm,获得紫甘薯花青素溶液,将溶液放于锥形瓶并用铝箔纸包裹以避免光照;

(5) 紫甘薯花青素/纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的制备:

将PVA-纳米TiO₂混合溶液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向其中加入制备好的紫甘薯花青素溶液,水浴磁力搅拌20分钟后将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到花青素/纳米TiO₂/PVA母液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,先在40℃下的烘箱中放置12h以除去溶剂,然后将溶液与饱和溴化钠溶液,一起在干燥器中储存48h后得到最终的薄膜,揭膜后将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

2. 根据权利要求1所述的一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法,其特征在于:所用材料聚乙烯醇聚合度为1799;纳米TiO₂为30nm。

3. 根据权利要求1所述的一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法,其特征在于:步骤(2)中纳米TiO₂添加量为PVA用量的0.5%~3%。

4. 根据权利要求1所述的一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法,其特征在于:步骤(2)中纳米TiO₂添加量为PVA用量的1%。

5. 根据权利要求1所述的一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法,其特征在于:步骤(4)中紫甘薯花青素添加量为PVA用量的10%~30%。

6. 根据权利要求1所述智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜的制备方法,其特征在于:步骤(4)中紫甘薯花青素添加量为PVA用量的26%。

一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法

技术领域

[0001] 本发明专利属于食品包装材料领域,具体涉及一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法。

背景技术

[0002] 食品由于发生腐败变质,导致食品营养价值降低,从而缩短了食品货架期。近年来,活性包装技术的运用越来越广泛,将抗菌剂、抗氧化剂直接加入或涂布于塑料薄膜上,形成具有抗菌、抗氧化功能的功能型包装薄膜,利用在食品贮藏过程中从薄膜内向食品中释放活性物质,起到抑制微生物生长繁殖、防止食品氧化腐败、延长食品货架期的作用。但是,当用保鲜膜包装食品时,并不能直观的看出食品是否已发生腐败,从而达不到及时处理食品的效果。因此,开发一种当食品开始发生变质时,能够显色的保鲜膜,具有重要的市场应用价值。

[0003] 紫甘薯花青素(PSPC)是从紫甘薯的块根和茎叶中浸提出来的一种天然花青素,属于花色苷类物质。PSPC色泽鲜艳自然、无毒、无特殊气味,具有抗突变、抗氧化、缓解肝功能障碍、抗高血糖等营养、药理和保健功能,是一种理想的天然食用色素资源。并且,PSPC还具有特殊的酸碱指示性能,可以随着环境的酸碱改变颜色,遇酸性则偏红,遇碱性则偏蓝。

[0004] 纳米二氧化钛(TiO_2)由于其稳定性高、自清洁、自消毒、光催化剂、抗微生物性能而被广泛研究应用于药品、化妆品、食品和包装工业等领域。并且,由于其本身的光催化活性, TiO_2 在可见光或紫外线照射后具有更大的带隙能,并在 TiO_2 颗粒的表面上产生电子-空穴对,那些电子-空穴对可以诱导氧化还原反应杀死或者抑制细菌的生长。

[0005] 聚乙烯醇(PVA)是一种用途相当广泛的水溶性高分子聚合物,具有独特的强力粘接性、平滑性、气体阻隔性、耐磨性以及经过处理后具有耐水性的功能,且使用之后能被自然界中的微生物完全降解,因此通常用做为包装材料的基质,被广泛应用于食品包装领域。虽然也有研究通过以花青素为显色材料制备的薄膜,但是以聚乙烯醇为基材,同时结合纳米 TiO_2 和紫甘薯花青素,制备出同时具有智能显色、抗菌、抗氧化性能的薄膜尚未见报道。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜制备方法,具体的技术方案在于:先制备聚乙烯醇母液,再加入纳米二氧化钛制备成PVA-纳米 TiO_2 混合溶液,充分搅拌后通过溶液流延在玻璃平板上,烘箱干燥成膜,测其力学性能和抑菌性能,筛选出最优纳米 TiO_2 加入比例,然后单独制备紫甘薯花青素溶液,并将其加入到最优PVA-纳米 TiO_2 混合比例的溶液中,充分搅拌后通过溶液流延在玻璃平板上,烘箱干燥成膜,其具体步骤包含:

(1) 聚乙烯醇母液的制备:

准确称取22g PVA放于烧杯中,加入200ml去离子水,121℃反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最

终得到PVA母液。

[0007] (2) PVA-TiO₂混合溶液的制备:

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,水浴磁力搅拌2h,以避免纳米粒子的聚合;将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液。

[0008] (3) 纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的制备以及最优纳米TiO₂的添加比例的确定:

将制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,室温条件下自然干燥,揭膜后将其放入真空干燥箱内,37℃烘干5h后,将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用;通过力学性能和抑菌性能筛选出最优的纳米TiO₂的添加比例。

[0009] (4) 紫甘薯花青素溶液的制备:

用5~10ml, pH=3的盐酸分别溶解不同质量的紫甘薯花青素,在室温下磁力搅拌4h,调整转速为30rpm,获得紫甘薯花青素溶液,将溶液放于锥形瓶并用铝箔纸包裹以避免光照。

[0010] (5) 紫甘薯花青素/纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的制备:

将PVA-纳米TiO₂混合溶液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向其中加入制备好的紫甘薯花青素溶液,水浴磁力搅拌20分钟后将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到花青素/纳米TiO₂/PVA母液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,先在40℃下的烘箱中放置12h以除去溶剂,然后将溶液与饱和溴化钠溶液,一起在干燥器中储存48h后得到最终的薄膜,揭膜后将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0011] 所用材料聚乙烯醇聚合度为1799;纳米TiO₂为30nm。

[0012] 步骤(2)中纳米TiO₂添加量为PVA用量的0.5%~3%。

[0013] 步骤(2)中纳米TiO₂添加量为PVA用量的1%。

[0014] 步骤(4)中紫甘薯花青素添加量为PVA用量的10%~30%。

[0015] 步骤(4)中紫甘薯花青素添加量为PVA用量的26%。

[0016] 本发明的有益效果与已有的技术相比,本发明所采用的制膜工艺易于控制、所制备的聚乙烯醇母液流动性、粘度合适。

[0017] 本发明采用的制备和保存紫甘薯花青素溶液的方法对其抗氧化性能、显色效果的影响可忽略。

[0018] 本发明采用的集热式恒温加热磁力搅拌器,能够很好地促进聚乙烯醇与活性物质的充分混合。

[0019] 本发明相对于其他糖类和蛋白质类薄膜具有良好的力学性能,其抗菌性能和抗氧化性能的结合能够更好地延长食品的货架期,并且该薄膜能在不同pH环境下表现出不同的颜色变化,能够直观地知道被包装食品是否已开始发生酸败,具体表现为从pH=2的深红色,随着酸性的减弱,颜色逐渐变浅,当至pH=7时变为淡紫红色,随着碱性的增强,颜色逐渐变深,直至pH=11的深蓝色,该薄膜结合了显色、抗菌、抗氧化的性能,在食品包装方面具有广泛的用途。

具体实施方式

[0020] 为使本发明实现的操作流程与创作特征易于明白了解,下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。

[0021] 本发明所用材料聚乙烯醇购于上海精析化工有限公司,聚合度为1799;纳米二氧化钛购于上海迈特化工有限公司,30nm;紫甘薯花青素购于河北润步生物科技有限公司。制备步骤如下:

(1) 聚乙烯醇母液的制备:

准确称取22g PVA于烧杯中,加入200ml去离子水,于121℃反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

(2) PVA-TiO₂混合溶液的制备:

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,其添加量为PVA用量的0.5%~3%,水浴磁力搅拌2h以避免纳米粒子的聚合。将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液;

(3) 纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的制备:

将制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,室温条件下自然干燥,揭膜后将其放入真空干燥箱内,37℃烘干5h后,将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用;通过力学性能和抑菌性能筛选出最优的纳米TiO₂的添加比例。

[0022] (4) 紫甘薯花青素溶液的制备:

用5~10ml pH=3的盐酸分别溶解不同质量的紫甘薯花青素,其添加量为PVA用量的14%~26%,在室温下磁力搅拌4h,调整转速为30rpm,获得紫甘薯花青素溶液,将溶液放于锥形瓶并用铝箔纸包裹以避免光照。

[0023] (5) 紫甘薯花青素/纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的制备:

将PVA-纳米TiO₂混合溶液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向其中加入制备好的紫甘薯花青素溶液,水浴磁力搅拌20分钟后将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到花青素/纳米TiO₂/PVA母液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,先在40℃下的烘箱中放置12h以除去溶剂,然后将溶液与饱和溴化钠溶液,一起在干燥器中储存48h后得到最终的薄膜,揭膜后将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0024] 本发明测定指标及其测定方法如下:

1. 拉伸性能测定

测试时薄膜被裁成长约35mm,宽为5mm的试样,测定方法根据GB1040-79《塑料拉伸实验方法》,采用LRX-PLUS型电子材料试验机,设置测试速度为1mm/s,由式(1)计算抗拉伸强度。

$$[0025] \quad Ts = \frac{P}{b \times d} \quad (1)$$

式中,Ts为抗拉强度/MPa、P为最大拉力/N、b为薄膜样品的宽度/mm、d为薄膜样品的厚度/mm。

[0026] 2. 显色反应

将薄膜样品裁切成1cm × 1cm的正方形,然后将其浸没在pH范围为2.0~7.0的盐酸溶

液和pH范围为8.0~11.0的氢氧化钠溶液中,浸没5分钟,观察薄膜的显色情况。

[0027] 3. 抗氧化性能测定

在避光条件下,将3mg DPPH加入到100ml无水甲醇中,配制成75 μ mol/L的DPPH-甲醇溶液,放入冰箱冷藏(4 $^{\circ}$ C)备用。

[0028] 将薄膜样品裁剪成3cm \times 3cm大小,放入盛有100 ml蒸馏水的烧杯中,置于恒温磁力搅拌器上,温度控制在25 $^{\circ}$ C,转速控制在150r/min,取样1ml溶液加入到4ml的DPPH-甲醇(75 μ mol/L)溶液中混均匀,避光静置50min,使自由基清除反应充分反应,用紫外分光光度计测定516nm处的吸光度值。DPPH自由基清除率(%)公式如式(2)下:

$$\text{DPPH自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_{\text{样品}}}{A_{\text{空白}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

其中:A样品为样品溶液的吸光度;A空白为空白的吸光度。

[0029] 4. 抗菌性能测定

LB培养基的制备:蛋白胨1g,酵母提取物0.5g,氯化钠1g,蒸馏水95ml,摇动容器直至溶质溶解,用5mol/L NaOH调pH至7.4,用蒸馏水定容至100ml,125 $^{\circ}$ C灭菌25min。

[0030] 马铃薯固体培养基的制备:马铃薯20g,去皮,切成块加入到100ml蒸馏水中,煮沸30min(注意控制火力的控制,可适当补水),用纱布过滤,滤液中加入蔗糖2g,琼脂2g,pH自然(约为6.0),用蒸馏水定容至100ml,装入三角瓶,125 $^{\circ}$ C灭菌25min。

[0031] 大肠杆菌的富集培养:在无菌室中将菌种接到LB培养基中,设置全温振荡培养箱参数为38 $^{\circ}$ C,100r/min,摇瓶培养16h。

[0032] 抑菌圈实验:将培养的大肠杆菌用接种环接种在灭菌的马铃薯固体培养基表面,且在其表面涂布均匀。打孔器将样品薄膜打成若干个直径为1cm的小圆片然后将小薄膜圆片铺在平板上,使其紧密附着在培养斤上,盖上盖子,放入38 $^{\circ}$ C恒温恒湿培养箱中12~20h,观察有无抑菌圈并记录。

[0033] 实施例1:

准确称取22g PVA于烧杯中,加入200ml去离子水,于121 $^{\circ}$ C反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90 $^{\circ}$ C后,将烧杯取出后置于40 $^{\circ}$ C的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

将PVA母液置于40 $^{\circ}$ C的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,其添加量为PVA用量的0.5%,水浴磁力搅拌2h以避免纳米粒子的聚合。将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液;

将制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液,溶液流延于30cm \times 30cm的玻璃平板上,室温条件下自然干燥,揭膜后将其放入真空干燥箱内,37 $^{\circ}$ C烘干5h后,将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0034] 测定纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的拉伸强度和抗菌性能,薄膜的拉伸强度见表1、抗菌性能见表2。

[0035] 实施例2:

准确称取22g PVA于烧杯中,加入200ml去离子水,于121 $^{\circ}$ C反压高温蒸煮锅中高压处

理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,其添加量为PVA用量的1%,水浴磁力搅拌2h以避免纳米粒子的聚合。将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液;

将制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,室温条件下自然干燥,揭膜后将其放入真空干燥箱内,37℃烘干5h后,将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0036] 测定纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的拉伸强度和抗菌性能,薄膜的拉伸强度见表1、抗菌性能见表2。

[0037] 实施例3:

准确称取22g PVA于烧杯中,加入200ml去离子水,于121℃反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,其添加量为PVA用量的2%,水浴磁力搅拌2h以避免纳米粒子的聚合。将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液;

将制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,室温条件下自然干燥,揭膜后将其放入真空干燥箱内,37℃烘干5h后,将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0038] 测定纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的拉伸强度和抗菌性能,薄膜的拉伸强度见表1、抗菌性能见表2。

[0039] 实施例4:

准确称取22g PVA于烧杯中,加入200ml去离子水,于121℃反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,其添加量为PVA用量的3%,水浴磁力搅拌2h以避免纳米粒子的聚合。将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液;

将制备得到PVA-纳米TiO₂混合溶液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,室温条件下自然干燥,揭膜后将其放入真空干燥箱内,37℃烘干5h后,将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0040] 测定纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的拉伸强度和抗菌性能,薄膜的拉伸强度见表1、抗

菌性能见表2。

[0041] 实施例5:

准确称取22g PVA于烧杯中,加入200ml去离子水,于121℃反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,其添加量为PVA用量的1%,水浴磁力搅拌2h以避免纳米粒子的聚合。将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂的混合溶液;

用5.5ml pH=3的盐酸溶解紫甘薯花青素,其添加量为PVA用量的14%,在室温下磁力搅拌4h,调整转速为30rpm,之后用铝箔纸包裹以避免光照;

将PVA-纳米TiO₂混合溶液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向其中加入制备好的紫甘薯花青素溶液,水浴磁力搅拌20分钟后将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到花青素/纳米TiO₂/PVA母液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,先在40℃下的烘箱中放置12h以除去溶剂,然后将溶液与饱和溴化钠溶液,一起在干燥器中储存48h后得到最终的薄膜,揭膜后将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0042] 测定紫甘薯花青素/纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的显色反应和抗氧化性性能。薄膜的显色反应见表3、抗氧化性能见表4。

[0043] 实施例6:

准确称取22g PVA于烧杯中,加入200ml去离子水,于121℃反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,其添加量为PVA用量的1%,水浴磁力搅拌2h以避免纳米粒子的聚合。将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂的混合溶液;

用6.5ml pH=3的盐酸溶解紫甘薯花青素,其添加量为PVA用量的18%,在室温下磁力搅拌4h,调整转速为30rpm,之后用铝箔纸包裹以避免光照;

将PVA-纳米TiO₂混合溶液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向其中加入制备好的紫甘薯花青素溶液,水浴磁力搅拌20分钟后将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到花青素/纳米TiO₂/PVA母液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,先在40℃下的烘箱中放置12h以除去溶剂,然后将溶液与饱和溴化钠溶液,一起在干燥器中储存48h后得到最终的薄膜,揭膜后将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0044] 测定紫甘薯花青素/纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的显色反应和抗氧化性性能。薄膜的显色反应见表3、抗氧化性能见表4。

[0045] 实施例7:

准确称取22g PVA于烧杯中,加入200ml去离子水,于121℃反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,其添加量为PVA用量的1%,水浴磁力搅拌2h以避免纳米粒子的聚合。将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂的混合溶液;

用7.5ml pH=3的盐酸溶解紫甘薯花青素,其添加量为PVA用量的22%,在室温下磁力搅拌4h,调整转速为30rpm,之后用铝箔纸包裹以避免光照;

将PVA-纳米TiO₂混合溶液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向其中加入制备好的紫甘薯花青素溶液,水浴磁力搅拌20分钟后将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到花青素/纳米TiO₂/PVA母液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,先在40℃下的烘箱中放置12h以除去溶剂,然后将溶液与饱和溴化钠溶液,一起在干燥器中储存48h后得到最终的薄膜,揭膜后将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0046] 测定紫甘薯花青素/纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的显色反应和抗氧化性性能。薄膜的显色反应见表3、抗氧化性能见表4。

[0047] 实施例8:

准确称取22g PVA于烧杯中,加入200ml去离子水,于121℃反压高温蒸煮锅中高压处理40min,待蒸煮锅中温度下降至90℃后,将烧杯取出后置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时使用移液枪加入1ml甘油作为增塑剂,最终得到PVA母液;

将PVA母液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向PVA母液中加入一定比例的纳米TiO₂,其添加量为PVA用量的1%,水浴磁力搅拌2h以避免纳米粒子的聚合。将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到PVA-纳米TiO₂的混合溶液;

用8.5ml pH=3的盐酸溶解紫甘薯花青素,其添加量为PVA用量的26%,在室温下磁力搅拌4h,调整转速为30rpm,之后用铝箔纸包裹以避免光照;

将PVA-纳米TiO₂混合溶液置于40℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,调整转速为50rpm,在水浴磁力搅拌的同时向其中加入制备好的紫甘薯花青素溶液,水浴磁力搅拌20分钟后将共混溶液超声处理10分钟以除去溶液中的气泡,最终制备得到花青素/纳米TiO₂/PVA母液,溶液流延于30cm×30cm的玻璃平板上,先在40℃下的烘箱中放置12h以除去溶剂,然后将溶液与饱和溴化钠溶液,一起在干燥器中储存48h后得到最终的薄膜,揭膜后将它们装入高阻隔袋中抽真空密封后放入干燥器内备用。

[0048] 测定紫甘薯花青素/纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的显色反应和抗氧化性性能。薄膜的显色反应见表3、抗氧化性能见表4。

[0049] 由表1可以看出,该纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜的拉伸强度范围为28.7~35.1MPa,相

对于其他糖类、蛋白质类薄膜具有良好的力学性能,且当纳米TiO₂添加量为聚乙烯醇添加量的1%时,其力学性能最佳。由表2可以看出,通过抑菌圈实验,发现都出现的抑菌圈,说明该薄膜具有抗菌性能。

[0050] 结合表1、表2可以筛选出,纳米TiO₂添加量为聚乙烯醇添加量的1%时为最优添加量。

[0051] 由表3可以看出,该紫甘薯花青素/纳米TiO₂/聚乙烯醇薄膜能在不同pH环境下发生不同的显色反应,具体表现为pH=2时显深红色,随着酸性的减弱,颜色逐渐变浅,pH=3时显浅红色,pH为4~6时显浅粉色,当至pH=7时变为淡紫红色,随着碱性的增强,颜色逐渐变深,pH为8~10时显蓝色,直至pH=11时显深蓝色。

[0052] 由表4可以看出,随着紫甘薯花青素的添加量增加,DPPH自由基清除率逐渐增强,其中含有26%紫甘薯花青素的PVA-纳米TiO₂薄膜的抗氧化能力最强,含有14%紫甘薯花青素的PVA-纳米TiO₂薄膜的抗氧化能力最弱,从DPPH自由基清除能力评价试验可以看出,紫甘薯花青素从薄膜中逐渐释放出来,从而起到清除DPPH自由基的作用,具有抗氧化能力。

[0053] 结合表1、表2、表3、表4可以得出以下结论,以纳米TiO₂添加量为聚乙烯醇添加量的1%,紫甘薯花青素添加量为聚乙烯醇添加量的26%制备的薄膜,其力学性能和抗氧化性能最佳,且具有良好的显色反映和抗菌性能。

[0054] 本发明所述的一种智能显色抗菌抗氧化保鲜薄膜,该薄膜相对于普通薄膜具有良好的力学性能,并且该薄膜同时结合了显色、抗菌、抗氧化的性能,不仅极大地延长了食品的货架期,还能够智能地监测食品的酸败情况,在食品包装方面具有广泛的用途。

[0055] 表1:不同纳米TiO₂添加量的PVA薄膜的拉伸性能

名称	纳米 TiO ₂ 的添加量(g)	拉伸强度(MPa)
纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.11	28.7
纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.22	33.1
纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.44	31.4
纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.66	29.7

表2:不同纳米TiO₂添加量的PVA薄膜的抗菌性能

名称	纳米 TiO ₂ 的添加量(g)	是否出现抑菌圈
纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.11	是
纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.22	是
纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.44	是
纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.66	是

表3:不同紫甘薯花青素添加量的PVA-纳米TiO₂薄膜的显色性能

种类	pH					
	2	3	4~6	7	8~10	11
实施例 5	深红色	浅红色	浅棕色	淡紫红色	蓝色	深蓝色
实施例 6	深红色	浅红色	浅棕色	淡紫红色	蓝色	深蓝色
实施例 7	深红色	浅红色	浅棕色	淡紫红色	蓝色	深蓝色
实施例 8	深红色	浅红色	浅棕色	淡紫红色	蓝色	深蓝色

表4:不同紫甘薯花青素添加量的PVA-纳米TiO₂薄膜的抗氧化性能

名称	纳米TiO ₂ 的添加量(g)	紫甘薯花青素的添加量(g)	DPPH 自由基清除率(%)
紫甘薯花青素/ 纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.22	1.08	50.4
紫甘薯花青素/ 纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.22	1.96	59.7
紫甘薯花青素/ 纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.22	4.84	73.2
紫甘薯花青素/ 纳米 TiO ₂ / 聚乙烯醇	0.22	8.72	81.4