

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.029

聚乙烯醇基抗菌包装膜研究进展

单艳茹¹, 刘艳飞², 杨春萍³, 李娟²

(1. 贵州省材料技术创新基地, 贵阳 550000; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550000; 3. 贵州省分析测试研究院, 贵阳 550000)

摘要:随着人们对食品安全和环保要求的提升,聚乙烯醇(PVAL)因其优良生物降解性、成膜性和加工性,成为理想的绿色食品包装材料。本文回顾了聚乙烯醇(PVAL)膜作为传统石化基塑料替代品的应用潜力及抗菌活性缺失的核心局限,综述了近十年研究者通过无机抗菌剂、有机抗菌物质及复合抗菌剂三种策略,制备抗菌改性PVAL膜的作用机制。指出了三类抗菌剂改性策略的侧重点,其中无机-有机协同复合是提升PVAL膜综合性能的关键路径。提出未来应聚焦绿色制备工艺与智能技术的融合,进一步优化PVAL基抗菌包装膜的性能稳定性与应用适配性。

关键词:聚乙烯醇;抗菌改性;食品包装膜;可降解材料;复合抗菌剂

中图分类号:TQ317 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)04-0247-07

Research progress on polyvinyl alcohol-based antibacterial packaging films

SHAN Yanru¹, LIU Yanfei², YANG Chunping³, LI Juan²

(1. Guizhou Provincial Innovation Base of Materials Technology, Guiyang 550000, China; 2. Guizhou Provincial Research Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550000, China; 3. Guizhou Provincial Research Institute of Analysis and Testing, Guiyang 550000, China)

Abstract : With the increasing requirements for food safety and environmental protection, polyvinyl alcohol (PVAL) has become an ideal green food packaging material due to its excellent biodegradability, film-forming property and processability. The application potential of PVAL films as alternatives to traditional petrochemical-based plastics and their core limitation of lacking antibacterial activity were reviewed. The technologies such as casting and electrospinning to prepare the antibacterial modified PVAL films by researchers over the past decade were summarized through three strategies (inorganic antibacterial agents, organic antibacterial substances and composite antibacterial agents). The improvement effects of various strategies on the antibacterial property, barrier property and mechanical property of PVAL films were analyzed, as well as the mechanism of action for extending food shelf life. The focus points of the three types of antibacterial agent modification strategies were pointed out, among which inorganic-organic synergistic composite is the key path to improve the comprehensive performance of PVAL films. It was proposed that future research should focus on the integration of green preparation processes and intelligent technologies to further optimize the performance stability and application adaptability of PVAL-based antibacterial packaging films.

Keywords : polyvinyl alcohol ; antimicrobial modification ; food packaging film ; degradable material ; composite antibacterial agent

食品安全与环保意识提升推动绿色功能包装材料成为研究热点,聚乙烯醇(PVAL)因兼具生物可降解性、优良成膜性、反应活性及易加工性,成为替代传统石化基塑料包装的优选材料,相关研究近年高度活跃。但PVAL本身缺乏天然抗菌活性,限制了其在易腐食品包装中的应用,因此抗菌改

性成为核心研究方向。近十年,通过引入无机抗菌剂、有机抗菌物质及复合抗菌剂等改性体系,显著提升了PVAL膜的抗菌性,同时改善了其综合性能;本文系统总结了近十年PVAL食品包装膜抗菌改性的研究进展,聚焦不同策略的原理、构效关系与优劣势,展望发展趋势与应用前景,为相关研

基金项目: 贵州省科技支撑项目(黔科合支撑[2023]一般354),贵阳市科技计划项目(筑科合同[2023]13-14号)

通信作者: 李娟,研究员,硕士生导师,研究方向为聚合物材料共混改性和可生物降解材料改性

收稿日期: 2026-02-08

引用格式: 单艳茹,刘艳飞,杨春萍,等. 聚乙烯醇基抗菌包装膜研究进展[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 247-253.

SHAN Yanru, LIU Yanfei, YANG Chunping, et al. Research progress on polyvinyl alcohol-based antibacterial packaging films[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 247-253.

究提供理论参考,推动绿色抗菌包装材料发展。后续将围绕这三类改性方法,系统梳理其代表性成果、抗菌机理、结构设计及性能表现,深入对比各类方式的优劣势,为高性能绿色抗菌PVAL包装材料开发提供理论依据与技术启示。

1 无机物改性PVAL膜

1.1 金属离子型抗菌剂

Tran等^[1]以硼氢化钠为还原剂,原位合成了负载在壳聚糖/氧化石墨烯(CS/GO)基体上的粒径小于10 nm的银纳米颗粒(AgNPs)。系统研究了不同银含量以及CS与GO的质量比对各种薄膜的力学性能、耐水性、光学性能、热稳定性和抗菌活性的影响。与纯PVAL薄膜相比,当银纳米颗粒负载量为0.5%(质量分数)且CS与GO的比例为5:1时制得的复合薄膜,其拉伸强度显著提高(达到33.07 MPa,是原来的1.7倍),水溶胀率降低(降至原来的1/2.4),接触角增大(从53.54°增至71.08°),热稳定性增强。此外,这些复合薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出优异的杀菌和抑菌活性,抑菌圈直径分别为10.09 mm和12.66 mm。Chen等^[2]开发了由PVAL、可溶性淀粉(SS)和AgNPs组成的抗菌膜,其中AgNPs被柠檬汁(LJ)从AgNO₃原位还原,以对抗微生物腐败,与PVAL/SS和PVAL/SS/LJ薄膜相比,PVAL/SS/LJ/AgNPs薄膜具有更好的拉伸强度和断裂伸长率,但水蒸气渗透性、吸湿性和透射率较低。Ali等^[3]以可生物降解且性能独特的PVAL为理想基材,采用原位还原法(以PVAL为还原剂、环境无害水为溶剂),将不同类型盐(Cu、Ag、Zn盐)按不同用量(5%、10%)与PVAL复合,制备出Ag/CuO@PVAL纳米复合独立薄膜,圆盘扩散分析表明薄膜对革兰氏阴性菌、革兰氏阳性菌及真菌病原体均具优异抗菌活性。

1.2 金属氧化物型抗菌剂

ZnO因具有光氧化和光催化能力,是纳米复合材料中常用的抗菌剂。Factori等^[4]报道了一种微波辅助溶胶-凝胶法制备的PVAL/ZnO纳米复合膜,通过调控微波辐射的功率和时间来调控PVAL和ZnO纳米颗粒之间的水解交联反应。ZnO颗粒通过与PVAL链之间形成缩醛桥而锚定在PVAL链上。制备的ZnO-PVAL薄膜具有透明特性,可有效阻挡波长小于260 nm的紫外线;同时对多种细菌展现出抗菌性能。同时,ZnO与PVAL等多种材料的联合使用也是一种常见的改性方法^[5-6]。如Tran等^[7]把芦荟包覆的ZnO纳米颗粒掺入PVAL/CS膜中,所制备的膜不仅对紫外线有着良好的阻挡效果,而且实现了对青苹果和青樱桃番茄的长时间保存,效果均优于商业化的聚乙烯包装膜。Duan等^[8]将PVAL/ZnO纳米颗粒混合溶液涂敷在聚乳酸(PLA)膜表面并分别探究了所制备膜在室温和冷藏时对包裹的猪肉表面细菌数量影响。结果发现猪肉表面细菌的抑制效率与ZnO浓度和保存时间相关,高浓度有利于更长时间保存。ZnO改性的PVAL膜的抗菌能力源于ZnO纳米颗粒能够有效降低细菌黏附和使细菌破裂,进一步的亚急性毒性实验表明,ZnO纳米颗粒对小鼠的毒性较低,最大剂量为200 mg/mL。这一结果表明,ZnO

纳米颗粒在抗菌食品包装领域存在着潜在的应用。此外,ZnMn₂O₄纳米颗粒改性的PVAL膜也被报道对真菌和细菌有着较强的抑制作用^[9]。

1.3 其他无机抗菌剂

除了以上研究,Tran等^[10]制备了PVAL/CS/GO/Ag复合薄膜,可作为易制备的活性多功能食品包装材料,该薄膜以NaBH₄为还原剂在CS/GO基体中原位合成粒径小于10 nm的AgNPs,并系统考察了Ag添加量与CS/GO质量比对薄膜力学、耐水、光学、热稳定及抗菌性能的影响;结果显示,在AgNPs负载量0.5%、CS:GO=5:1的条件下,复合薄膜较纯PVAL薄膜拉伸强度提升1.7倍(33.07 MPa)、水溶胀性降低2.4倍、接触角由53.54°提高至71.08°,热稳定性显著增强,且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有优异抗菌活性,抑菌圈分别为10.09 mm和12.66 mm,10 μg/mL成膜分散体中无活菌存在;同时该薄膜紫外阻隔效果优异,可在10 d内有效保护青梅免受紫外线损伤,用于针叶樱桃包装时,相较于商用聚乙烯薄膜,能更好维持果实新鲜度、延缓成熟并抑制微生物生长。

Souza等^[11]以PVAL薄膜为原料,通过掺入亚硝酸钠制备出活性包装薄膜,对其进行表征后将其应用于25 °C条件下储存6 d的猪肉保鲜中;傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征结果表明,亚硝酸盐与PVAL在实验条件下未发生化学反应,且亚硝酸盐的加入并未改变PVAL薄膜的物理性能;添加100×10⁻⁶亚硝酸盐的PVAL薄膜可使冷藏猪肉的脂肪氧化变质的指标值由对照组的0.63 μmol MDA/g降至0.49 μmol MDA/g,经薄膜包装的肉样品均出现颜色变化,整体结果显示该改性薄膜在生鲜猪肉保鲜中具有积极的应用潜力。

2 有机抗菌剂改性PVAL膜

2.1 天然有机抗菌剂

Han等^[12]研究了大黄乙醇提取物和肉桂精油添加比例对提高聚丙烯/PVAL共挤复合薄膜在保持牛肉新鲜品质方面的应用价值,得益于这两种天然物质的抗菌活性,将抗菌膜应用于鲜牛肉包装后可有效减少微生物数量并延长保质期,后期需通过实验评估抗菌成分的释放速率,并优化控释机制,从而提升抗菌膜的长效防护性能。Chen等^[13]制备了不同含量丁香油(CO)改性的活性PVAL膜,系统评估其结构、力学、阻隔性和热稳定性变化,结果显示,随着CO含量增加,膜结构变得不均匀,力学性能略有下降,但在气相中表现出显著的抗菌和抗氧化活性,9%CO的PVAL膜可延长带鱼货架期2 d,并有效减少脂质氧化,该膜具有开发为非接触式食品包装材料的潜力,适用于构建保护性气氛以延长食品保鲜期。Mohamed等^[14]研发了一种新型抗菌包装材料,通过将非织造棉布浸渍于含有PVAL与酪蛋白钠复合溶液,并进一步引入姜黄素、虫漆及银纳米颗粒(Ag-NPs)等生物添加剂,最终通过醋酸交联制备复合涂层。该涂层在提高热稳定性、对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、白色念珠菌和黑曲霉的抗

菌性以及力学性能方面表现优异,且显著增强了疏水性与水汽阻隔性。毒性评估显示该材料整体低毒,适合应用于食品包装。综述可知,天然抗菌物质更加绿色环保,然而这类物质普遍存在易挥发、光敏感、抗菌持续时间短等问题,仍需通过结构设计进一步优化。Suganthi等^[15]详细研究了草酸、琥珀酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸和乳酸等不同有机酸对PVAL膜物理化学性质和生物活性的影响,发现交联密度的增加减少了表面自由体积,静电和亲水/疏水的细菌-底物相互作用为细菌黏附过程提供了深入见解。

Chen等^[16]研究发现添加绿茶提取物(GTE)的PVAL活性包装膜,兼具吸湿与抗氧化功能,当GTE质量浓度为2%时,包装膜在抑制鳗鱼干的吸湿与脂质氧化方面表现最佳,显著降低了其质量损失率和氧化指标,该膜可作为复合包装结构的内层或中间层,适用于高脂肪、易吸湿食品的保鲜包装,具备替代传统干燥剂与防腐剂的潜力。Kanatt等^[17]开发了一种兼具活性与智能功能的PVAL-明胶食品包装膜,加入莧菜叶提取物(ALE)后,膜具备抗菌、抗氧化和可视化变色能力,在鱼/鸡肉冷藏保存中,该膜可将保质期延长至12 d,并能随食品腐败发生从红变黄的颜色变化,便于消费者实时判断食品新鲜度,体现其在质量监测方面具有良好可靠性,ALE的引入还改善了膜的力学性能和阻隔性能,降低了溶解度,该膜有望用于肉类等生鲜食品的高性能智能包装材料。此外,研究者们还对肉桂纳米植体和玉米淀粉对PVAL基薄膜的抗菌性能的增强进行了广泛研究。Lan等^[18]开发并测试了各种抗菌PVAL/茶多酚(TP)膜,旨在延长包装草莓的保质期,体积比分别为10/0、9/1、8/2、7/3、6/4和5/5的PVAL/TP膜均采用流延浇铸法制备,对其红外光谱、拉伸强度、透氧性、水溶性、生物降解性和抗菌性能进行了表征,随后根据水果的失重、腐烂率、硬度、pH值、可滴定的酸度和可溶性固形物评估了各种膜的效果,结果表明,PVAL/TP-8/2膜有效地抑制了果实的质量和硬度损失,明显阻碍了可滴定的酸和可溶性固形物的流失及微生物繁殖,在测试的各种抗菌复合膜中,PVAL/TP-8/2复合膜作为包装材料具有巨大的潜力,可延长草莓的保质期。Chaudhary等^[19]以废弃大蒜皮和PVAL为原料开发活性食品包装膜,通过将大蒜皮提取物(GPE)与PVAL复合制备薄膜,系统检测其抗菌活性、紫外-可见光阻隔性能、微观结构、热稳定性、力学性能、抗氧化性及细胞生物相容性,重点考察了薄膜对金黄色葡萄球菌和肺炎克雷伯菌的抗菌效果;结果显示,GPE的加入显著提升了薄膜性能,6%GPE/PVAL薄膜对两类细菌的抗菌活性达91%~92%(空白PVAL薄膜仅约55%),UPF值从空白PVAL的1.022提升至79.058,扫描电子显微镜观察到其表面更致密,且随着GPE浓度增加,薄膜的不透明度、热稳定性和力学性能均得到改善,同时具备良好的抗氧化性和细胞生物相容性,表明该GPE/PVAL薄膜可作为传统石化塑料的替代品,在食品包装领域具有广泛商业应用潜力。

2.2 合成有机抗菌剂

用天然物质改性PVAL包装膜以增强其抗菌性能,具有多方面的优势,主要体现在以下几个方面:生物安全性高,来源广泛、可再生,多重抗菌机制,与PVAL良好的复配性,赋予PVAL膜多空能性,最重要的是这些材料符合绿色环保发展趋势。CS是具有多维特性的氨基多糖,具备生物相容性、可生物降解性、抗菌性、无毒性和黏膜附着性、吸附性能等特性,因此在多个领域得到广泛应用^[20-21]。Lu等^[22]把黄芩苷脂质体悬浮液添加至PVAL/CS溶液中,通过静电纺丝法制备出了纳米纤维薄膜,脂质体的存在避免了黄芩素的低溶解性问题,由于黄芩苷脂质体与PVAL-CS基体的分子相互作用,形成了光滑均匀的纳米膜结构,研究表明脂质体将黄芩苷递送至细菌细胞后引发的杀菌作用,致使膜对大肠杆菌和葡萄球菌表现出显著抗菌效果,此外,复合膜不仅能抑制蘑菇的质量流失、褐变、腐败及细菌生长,还能有效保持其营养成分。同时, ϵ -聚赖氨酸盐酸盐等^[23-24]也被引入PVAL或PVAL/CS复合膜中以提高薄膜的抗菌性能,提升了面包和冷冻鸡肉保存效果。Yin等^[25]为开发抗菌及抗菌黏附膜,通过在CS链上接枝共聚甲基丙烯酸甜菜碱合成磺基甜菜碱改性CS(CS-SBMA),以提升CS的抗菌黏附力与抗菌性能,随后采用浇铸法将CS-SBMA与聚乙烯醇(PVAL)复合制备薄膜;借助¹H NMR和FTIR表征CS-SBMA的结构,通过FTIR、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜、力学、光学及耐水性能测试表征复合膜,确定CS-SBMA/PVAL的适宜比例为1/1和1/2,且该复合膜展现出优异的抗菌、抗菌黏附及生物膜控制功能,其中CS-SBMA/PVAL(1/1)薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的菌落数分别减少94.15%和94.27%,60 min内对两类细菌的灭活率分别达94.87%和92.93%,表明其具备潜在的抗菌及抗菌黏附应用价值,适用于食品包装材料。Ning等^[26]合成了绿色小檗碱/植酸盐(BPA),并将其聚集于PVAL薄膜中,旨在赋予薄膜荧光与光动力抗菌特性;相较于盐酸小檗碱(BHL),BPA因植酸(PA)限制了BHL的分子内运动及分子间 π - π 堆积而表现出更强荧光,分子动力学模拟证实BHL与PA在PVAL基质中通过静电相互作用聚集,且随着BPA含量增加,薄膜的紫外线、水蒸气及氧阻隔性与荧光性能提升,但拉伸强度和断裂伸长率下降;经辐照后,PVAL-BPA薄膜对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、柠檬单胞菌和黑曲霉的最高抗菌率分别达100%、100%、86.14%和66.24%,用该薄膜辐照包装的熟鸡肉和橙子中微生物菌落总数分别仅为PVAL薄膜包装组的87.54%和29.21%,该研究为制备绿色光动力介导的食品包装薄膜提供了新的可行策略,助力实现安全有效的食品保鲜。Wen等^[27]为缓解不可降解塑料问题,采用简单有效的方法,以柠檬酸(CA)作为交联剂与性能增强剂,构建羧甲基壳聚糖(CMCS)/PVAL交联网络,制备出兼具可生物降解、防雾和抗菌性能的多功能食品包装膜;CA通过与PVAL、CMCS形成氢键促进交联,当CA质量含量为5%时,薄膜拉伸强度从21.03 MPa提升至29.65 MPa,拉伸

弹性模量从3.71 MPa增至10.87 MPa,同时复合膜热稳定性改善、水蒸气渗透性和溶胀性降低,且CMCS与CA的加入会影响PVAL结晶并促进薄膜的土壤微生物降解;该薄膜可延缓草莓和樱桃番茄的水分流失、减少细菌滋生以延长其保质期,为食品保鲜与包装领域提供了新型解决方案,展现出良好应用潜力。

3 复合抗菌剂改性PVAL膜

3.1 无机有机杂化抗菌剂

金属有机框架(MOF)材料因其高度可调控的结构、多孔性和丰富的表面官能化手段,近年来在抗菌领域的研究引起了广泛关注^[28-29]。当前研究表明,MOF的抗菌机制主要包括金属离子释放作用:如MOF在水或生理条件下逐渐释放出具有抗菌活性的 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等金属离子,破坏细菌细胞壁、蛋白质或DNA,导致细菌死亡;而活性氧(ROS)诱导杀菌则通过Ti-based、Zr-based等MOF材料可在光照或近红外辐射下产生活性氧物种;物理接触杀菌则利用MOF表面的纳米结构或正电性与细菌细胞膜接触,导致膜破裂或离子失衡,起到“接触式杀菌”作用^[30]。为提高其可加工性和生物安全性,研究者通常将MOF与CS、明胶、PVAL、PLA等天然高分子复合制备包装薄膜或涂层,实现材料的可降解、可食用与环保性能。目前,MOF基包装材料已在肉类、水果、乳制品等保鲜研究中取得积极进展。例如,Fu等^[31]开发了一种新型双层食品包装膜,以PLA为外层,聚乙烯醇-季铵壳聚糖为内层,引入了MOF衍生的 $\text{CuO}@\text{沸石咪唑酯骨架8}$ 纳米复合材料($\text{CuO}@\text{ZIF-8}$)纳米粒子作为抗菌剂。该材料具有良好的力学性能、紫外阻隔性、较低的水蒸气透过率和优异的抗菌活性,可有效抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长,延长了樱桃番茄的保质期,通过细胞毒性测试表明该膜具备良好的生物相容性,显示出其在可降解食品包装领域的应用潜力。Zhang等^[32]采用香豆酸修饰壳聚糖(P-CS/ $\text{Ag}@\text{MOF}$)为上层,PVAL/淀粉(PVAL/ST)为下层膜,成功制备了一种双层复合膜。所制备的P-CS/ $\text{Ag}@\text{MOF}$ 双层膜表现出更高的抗菌活性和良好的生物相容性,研究发现该复合膜的抗菌机制可能为,首先MOF穿透细菌细胞导致细胞结构破坏,然后 Ag^+ 与巯基蛋白的相互作用引起细菌膜损伤,细菌细胞内 Mg^{2+} 离子与有机配体中的功能基团之间结合,最后活性氧释放。Zhuang等^[33]采取有机/无机杂化策略,构建由CuZnAl复合金属氧化物(CuZnAl- MMO)纳米粒子增强的CS和PVAL的复合纳米薄膜。通过分析纳米薄膜的形态结构、力学性能、疏水性能和阻隔性能,证明了CuZnAl- MMO 与CS/PVAL发生了自组装,增强了纳米薄膜的力学性能和疏水性。相较于CS/PVAL-0% MMO 纳米薄膜,CS/PVAL-6% MMO 纳米薄膜的拉伸强度增加了35%,接触角从 43.4° 上升到了 67.9° 。此外,CS/PVAL-6% MMO 纳米薄膜的水蒸气透过率和氧气透过率比CS/PVAL-0% MMO 纳米薄膜分别下降了43.2%和80.3%。这是自组装过程导致了薄膜内碳链通道的重组,从

而提高了阻隔性能。这种重组有利于樱桃储存的微环境的形成,既提高了纳米薄膜的防潮性,又促进了气体改良气氛的形成。研究发现,随着CuZnAl- MMO 在纳米薄膜中含量的逐渐增加,纳米薄膜对革兰氏阴性菌大肠杆菌、革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌和灰霉菌的抗菌性能逐渐增强。CuZnAl- MMO 复合纳米薄膜对微生物的抑制效果和对樱桃保鲜性能的提升表明,这种新型保鲜方法具有一定的应用前景。

3.2 无机有机复配抗菌剂

通过有机与无机抗菌剂等复配实现协同增效,既借助有机成分实现速效杀菌,又依靠无机成分维持长效抗菌,该类膜能兼顾抗菌性与耐水性、力学强度和阻隔性的显著提升,且可通过组分调整实现多功能化的改性,适配伤口敷料、长效食品包装等复杂场景,解决了单一改性膜的性能局限^[34-37]。Suhag等^[38]采用有机-无机溶胶-凝胶工艺,开发出一种新型阻隔涂层。将含有交联剂的PVAL与正硅酸乙酯制备混合溶液涂敷在双向拉伸聚丙烯膜的表面显著提升了的阻隔性能。涂层后的膜雾度改善12%,光泽度达到90 GU,摩擦系数为0.4,具备良好的印刷适性,氧气透过率由 $1\ 880\ \text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 降至 $0.9\ \text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,水蒸气透过率由 $10\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 降至 $5.9\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,阻隔性能大幅提升。将面包包装于该膜中保存9 d后,微生物显著减少,表明其优异的防腐性能。该研究为BOPP膜在食品包装中的高性能阻隔涂层提供了有效方案,具有良好应用前景。

Liu等^[39]通过原位绿色合成方法制备了具有可充电抗菌活性的N-卤胺化合物接枝PVAL电纺纳米纤维膜。该方法具有可充电的N-卤胺部分,二羟甲基-5,5-二甲基乙内酰脲(DMDMH)共价结合到PVAL纳米纤维上,使膜具有高杀菌活性和耐久性。由此产生的氯化DMDMH接枝PVAL纳米纤维膜(CPDNM-Cl)表现出可充电氯化容量($>4\times 10^{-3}$)、长期耐久性和强大的力学强度的综合特性,即使经过5次重复的氯化消毒循环,也可以在1 min内将大肠杆菌减少6 log CFU,用于食品包装垫,大大地延长了食品的保质期。

Zheng等^[40]通过铜催化叠氮-炔烃环加成反应(CuAAC)与原位生长法合成水溶性银-聚赖氨酸-二乙基阿魏酸酯(Ag-PLL-DEF)聚合物以提升二乙基阿魏酸酯(DEF)的水溶液分散性,进而将该聚合物与PVAL复合制备 Ag-PLL-DEF/PVAL 复合薄膜;结果显示,DEF的掺入显著增强了复合膜的抗紫外线性,0.8%掺量的复合膜紫外屏蔽率达98.62%且经30 d连续紫外照射仍保持优异光稳定性,Ag与PLL的协同作用赋予复合膜显著抗菌活性,该复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径分别为 $(3.3\pm 0.2)\ \text{mm}$ 和 $(2.75\pm 0.15)\ \text{mm}$,同时食品保鲜实验证实该复合膜可有效抑制细菌生长、减少光氧化,将草莓保质期延长7 d,也显著延长了牛奶和枣的保质期,为兼具抗紫外线与抗菌性能的复合薄膜开发及活性食品包装技术推进提供了宝贵见解与可行框架。

Wang等^[41]以CS和PVAL为基体,加入TiO₂,通过自组装制备出一种抗菌水凝胶薄膜,TiO₂的引入虽然在一定程度上削弱了CS与PVAL之间的交联作用,导致薄膜断裂伸长率下降,但0.20% TiO₂的加入显著提升了薄膜的拉伸强度、水阻隔性、吸水性及热稳定性,该复合膜对冷藏猪肉中假单胞菌和不动杆菌表现出显著的抑菌活性,延缓微生物繁殖,同时提高肉品的保水性,使其保质期延长至15 d,凝胶薄膜的柔软、透明和可控释放的特性,也使其适用于果蔬、肉类、水产品等多种食品的智能或活性包装。Wang等^[42]通过还原和紫外线辅助方法将AgNPs掺入细菌纳米纤维素(BNC)中,开发了一种环保型抗菌薄膜,通过与3%的聚乙烯醇(PVAL)溶液混合,薄膜的断裂伸长率是纯BNC薄膜的20倍,且表现出更高的氧气阻隔能力,同时略微改善了水蒸气渗透性,从薄膜中观察到对大肠杆菌O157:H7的抗菌活性,在液体培养基和生牛肉上分别减少了7 log CFU/mL和3 log CFU/mL,一项生牛肉保质期研究表明,这些薄膜能够在4℃下抑制天然细菌的生长至少10 d。Han等^[43]开发了冰鲜猪肉保鲜用光动力抗菌食品包装材料,通过以聚多巴胺(PDA)为中间层将5,10,15,20-四(4-羧基苯基)卟啉(TCPP)固定在苯-1,3,5-三羧酸铜(CuBTC)表面制备CuBTC-PDA-TCPP,再将其加载到PVAL/蚕丝素蛋白(PVAL/SF)基体中,成功制备出PVAL/SF-MOF光动力抗菌复合膜;该薄膜在光动力刺激下对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率达99.99%,用于冰鲜猪肉包装时细菌抑制率为79.6%,展现出良好的保鲜与抗菌效果,且具备低细胞毒性和低Cu²⁺迁移风险,为光活化智能抗菌食品包装的开发提供了有前景的策略。

3.3 有机复配抗菌剂改性PVAL膜

Dong等^[44]通过层压技术制备了左旋聚乳酸(PLLA)/PVAL/聚己内酯(PCL)(LVC)三层抗菌复合膜,茶多酚、山梨酸钾和海藻糖的引入显著提升了包装膜的阻隔性、力学性能与保鲜效果。其中,LVC/山梨酸钾膜使冷藏肉的保质期延长至31 d,综合性能最优,展现出替代不可降解包装材料的潜力,适用于冷藏肉类的高性能食品包装。主要通过山梨酸钾抑制微生物细胞膜功能、阻断营养物质摄取、抑制酶活性与DNA复制等方式起到防腐抑菌作用。

Gong等^[45]通过将具有功能特性的GP(没食子酸-藻蓝蛋白)纤维网状水凝胶嵌入PVAL基质中合成了一种水果保鲜膜(GPP),制备的GPP水凝胶基薄膜具有出色的紫外线和水蒸气阻隔能力、力学稳定性、抗外部机械应力、通用表面附着力、抗菌功效和按需去除属性,同时没有潜在的毒性危害,以葡萄和蓝莓为代表水果,结果表明GPP水凝胶膜显著保留了水果的硬度、pH值、总可溶性固形物含量,并最大限度地降低了失重速度,从而在常温下将葡萄的保质期延长至13 d,蓝莓的保质期延长至20 d,具有广阔的应用前景。Gao等^[46]在氧化葡聚糖(ODE)和乙二胺的稳定作用下,通过乳化制备了包覆柠檬醛的抗菌纳米粒子(ANPs),然后采用溶剂浇注策

略,以CS、羧甲基葡聚糖(CMG)、PVAL和ANPs为原料,制备了具有高透明度、良好水蒸气阻隔性以及力学和抗菌性能的复合薄膜,该复合薄膜具有90%的高透明度,断裂伸长率高达167%,应力高达32 MPa,具备优异的水蒸气阻隔性能,同时,ANPs的加入赋予了薄膜优异的抗菌和紫外线阻隔能力,用以包装水果,可减少水果霉变,延长水果的保质期,同时该薄膜溶液可直接喷涂或浸渍在水果上作为食品储存涂层,以提高食品保质期。Zhao等^[47]围绕银耳多糖-大豆分离蛋白(TFP-SPI)、天然抗菌剂ε-聚赖氨酸(PL)与PVAL杂化膜的理化性质、抗氧化及抗菌活性及其蓝莓保鲜应用展开探讨,通过制备TFP-SPI并将其与PL、PVAL混合制成纳米纤维膜,经FTIR表征证实TFP-SPI存在氢键相互作用,理化性能测试表明TFP-SPI的加入提升了膜的亲水性、力学性能及水蒸气阻隔性能,体外实验验证该膜具有抗氧化活性和抗菌效果(尤其对金黄色葡萄球菌抑制作用显著),蓝莓保鲜试验进一步证实其能有效延长果实货架期并维持良好品质,由此表明PVAL/TFP-SPI/PL膜是一种具有广阔应用前景的潜在活性包装材料。Yang等^[48]采用溶剂浇铸法制备了含1%、2%、3%木质素纳米颗粒(LNP)的PVAL纳米复合膜,并分别以戊二醛(GA)和柠檬酸(CA)为交联剂,系统探究了交联剂类型与LNP含量对该类活性食品包装用膜的光学、热学、力学、抗氧化及抗菌性能的影响;结果显示,3% LNP添加量下,P-GA-3LNP和P-CA-3LNP膜的UV-B/UV-C透射率均降至0,所有纳米复合膜因LNP与PVAL在交联剂作用下的强相互作用而热稳定性提升,GA和CA交联均实现膜的增塑效果,P-GA-3LNP和P-CA-3LNP的拉伸强度分别从纯PVAL的26.0 MPa提升至38.1 MPa和32.7 MPa,且三者断裂伸长率稳定在229%~240%之间,同时P-GA-3LNP膜的抗菌、抗氧化能力及通过紫外线照射荧光测量验证的虾新鲜度保持效果均优于P-CA-3LNP膜。

3.4 多功能控释型复合抗菌剂改性PVAL膜

为开发具有长效抗菌活性的生物基包装薄膜,Zheng等^[49]制备并表征了含不同浓度(0、1%、2%、3%、4%、5%)的β-环糊精/肉桂醛(β-CD/CA)包合物的液化球磨虾壳甲壳素/PVAL(LBSC/PVAL)混合膜,系统探讨了β-CD与CA的主客体相互作用及CA的缓释行为,同时研究了薄膜的理化性质、抗菌活性与食品保鲜性能;结果显示,CA通过主客体相互作用成功包埋于β-CD空腔中,显著提升了CA的缓释效果,其中3% β-CD/CA/LBSC/PVAL共混膜表现出最优力学性能(拉伸强度41.5 MPa、断裂伸长率810%),且β-CD/CA包合物的加入有效增强了共混膜的抗菌活性与食品保鲜性能,该浓度共混膜的抗菌持久性及樱桃番茄保鲜效果明显优于3%CA/LBSC/PVAL共混膜,证实了β-CD在延迟CA释放中的关键作用,表明新型β-CD/CA/LBSC/PVAL共混薄膜在活性食品包装领域具有潜在应用价值。Wen等^[50]聚焦食品级抗菌包装薄膜的开发,以PVAL/明胶(PVAL/Gel)为基材,采

用玉米醇溶蛋白辛烯基琥珀酸酐改性淀粉复合纳米颗粒(ZS)作为稳定剂,制备了11 d未分层且物理稳定性优异的紫苏醛(PAE)负载Pickering乳液(ZS-PAE),该乳液对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度与最低杀菌浓度分别为3.125 $\mu\text{L/mL}$ 和6.25 $\mu\text{L/mL}$,生物相容性良好,其抗菌机制通过改变细胞膜通透性和抗生物膜实现;随后将不同量的ZS-PAE掺入PVAL/Gel复合膜,经FTIR和XRD分析证实ZS-PAE与基材具有良好相容性,制备的PGZP复合膜在防紫外线、阻水、抗氧化及抗菌性能上均得到强化,将其应用于草莓保鲜时,相比市售保鲜膜可有效抑制病原体生长繁殖,使草莓保质期延长5 d,上述研究表明Pickering乳液是极具前景的活性包装抗菌剂递送系统,所开发的复合薄膜有望为食品保鲜时长延长提供新的解决方案。Zheng等^[51]将银-聚L-赖氨酸-二乙基阿魏酸酯聚合物与PVAL复合制备薄膜,0.8%掺量下紫外屏蔽率达98.62%,抗菌活性优异,可有效延长草莓、牛奶和枣的保质期;Han等^[52]将铜均苯三甲酸MOF-聚多巴胺-四(4-羧基苯基)卟啉加载到PVAL/蚕丝素蛋白基体中,制备的光动力抗菌复合膜对细菌抑制率达99.99%,用于冰鲜猪肉包装时细菌抑制率为79.6%,具备良好的生物安全性。

4 结语

PVAL凭借优异的成膜性、生物相容性与可降解性,已成为新一代食品包装材料的核心基材。为弥补其缺乏抗菌功能的固有局限,研究者通过多元改性策略实现了性能的全面升级,通过使用无机抗菌剂、有机抗菌剂及复合抗菌剂三大改性体系,结合凝胶化、纳米纤维化、浇铸、静电纺丝、层压、原位合成等制备技术,赋予抗菌、性能强化、功能集成的协同效应,实现了安全性、功能性、智能性与可持续性的统一,是食品包装领域向绿色化、高性能化转型的重要发展方向,展现出替代传统不可降解包装材料的巨大潜力。未来需进一步聚焦绿色合成工艺开发、控释机制升级及与智能包装技术的深度融合,推动其从实验室研究走向产业化应用,为食品保鲜与包装行业的可持续发展提供核心支撑。

参考文献

- [1] TRAN Nguyen Thi, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142. DOI:10.1002/app.56677.
- [2] CHEN Qiaoling, et al. Food Chemistry, 2021. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130517.
- [3] ALI S A, et al. Surfaces and Interfaces, 2024. DOI: 10.1016/j.surf.2024.105587.
- [4] FACTORI I M, et al. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4:7 371–7 383.
- [5] DUAN Luoyan, et al. ACS Omega, 2022, 7:44 657–44 669.
- [6] HASHEM A H, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 249. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126011.
- [7] TRAN Nguyen Thi, et al. Colloid and Polymer Science, 2025, 303: 1 189–1 204.
- [8] DUAN Luoyan, et al. ACS Omega, 2022, 7:44 657–44 669.
- [9] ALGHAMDI A M, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 271. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.132689.
- [10] TRAN Nguyen Thi, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142. DOI:10.1002/app.56677.
- [11] SOUZA R D, et al. Food Chemistry, 2024, 437. DOI: 10.1016/j.foodchem.2023.137811.
- [12] HAN Chao, et al. Meat Science, 2014, 96:901–907.
- [13] CHEN Chen, et al. Food Control, 2018, 88:105–112.
- [14] MOHAMED Sayed A. A, et al. Scientific Reports, 2025, 15. DOI: 10.1038/s41598-025-97975-4.
- [15] SUGANTHI Sathya, et al. Applied Water Science, 2020, 10. DOI: 10.1007/s13201-020-1162-y.
- [16] CHEN Wei, et al. Journal of Food Processing and Preservation, 2018, 42. DOI:10.1111/jfpp.13374.
- [17] KANATT Shilpa R, et al. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 24. DOI:10.1016/j.fpsl.2020.100506.
- [18] LAN Weijie, et al. LWT-Food Science and Technology, 2019. DOI:10.1016/j.lwt.2019.108297.
- [19] CHAUDHARY Bhawana U, et al. Waste and Biomass Valorization, 2022. DOI:10.1007/s12649-022-01804-y.
- [20] TRAN Nguyen Thi, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142. DOI:10.1002/app.56677.
- [21] CHENG Shuang, et al. Food Packaging and Shelf Life, 2024, 46. DOI:10.1016/j.fpsl.2024.101414.
- [22] LU Shaobing, et al. Food Chemistry, 2022, 371. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131372.
- [23] WANG Debao, et al. Food Chemistry, 2025, 477. DOI: 10.1016/j.foodchem.2025.143608.
- [24] ZHANG Xueqin, et al. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2022, 10. DOI:10.3389/fbioe.2022.989893.
- [25] YIN Maoli, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.129465.
- [26] NING Yuping, et al. Advanced Functional Materials, 2024. DOI: 10.1002/adfm.202411314.
- [27] WEN Lishan, et al. Polymer, 2021. DOI:10.1016/j.polymer.2021.124048.
- [28] KONG Rui, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164:1 631–1 639.
- [29] ARUNKUMAR T, et al. Chemical Engineering & Bioengineering Reviews, 2024, 11. DOI:10.1002/cben.202400006.
- [30] GUO Lei, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 261. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2024.129799.
- [31] FU Dawei, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 195:538–546.
- [32] ZHANG Min, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 202:80–90.
- [33] ZHUANG Lin, et al. Journal of Food Science and Technology,

- 2025, 43(1):126–136.
- [34] MEENU Madhavi, et al. Sustainable Food Technology, 2025, 3: 414–424.
- [35] ZHANG Yuwei, et al. Carbohydrate Polymers, 2023, 316. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.121073.
- [36] GONG Wei, et al. Food Chemistry, 2025, 463. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.141404.
- [37] LU Zewen, et al. Food Chemistry, 2025, 475. DOI: 10.1016/j.foodchem.2025.143266.
- [38] SUHAG A, et al. Progress in Organic Coatings, 2022, 163. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106662.
- [39] LIU Mei, et al. Composites Communications, 2020. DOI: 10.1016/j.coco.2019.11.018.
- [40] ZHENG Lingyan, et al. Food Research International, 2025. DOI: 10.1016/j.foodres.2025.116367.
- [41] WANG Debao, et al. Food Packaging and Shelf Life, 2024, 45. DOI: 10.1016/j.fpsl.2024.101328.
- [42] WANG Debao, et al. Food Packaging and Shelf Life, 2024, 46. DOI: 10.1016/j.fpsl.2024.101360.
- [43] HAN Chen, et al. Food Chemistry, 2025. DOI: 10.1016/j.foodchem.2025.146417.
- [44] DONG Tungalag, et al. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41. DOI: 10.1111/jfpp.13151.
- [45] GONG Wei, et al. Food Chemistry, 2024. DOI: 10.1016/j.foodchem.2024.141404.
- [46] GAO Tianhe, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.129755.
- [47] ZHAO Xiaofang, et al. Food Packaging and Shelf Life, 2023. DOI: 10.1016/j.fpsl.2023.101163.
- [48] YANG Weijun, et al. Reactive & Functional Polymers, 2021. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104873.
- [49] ZHENG Qian, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.06.052.
- [50] WEN Jiaxin, et al. Chemical Engineering Journal, 2025. DOI: 10.1016/j.ccej.2025.161638.
- [51] ZHENG Lingyan, et al. Food Research International, 2025. DOI: 10.1016/j.foodres.2025.116367.
- [52] HAN Chen, et al. Food Chemistry, 2025. DOI: 10.1016/j.foodchem.2025.146417.