

壳聚糖 / 羧甲基淀粉 / 醋酸酯淀粉可食共混膜的制备

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.06.010

周志涵 刘文勇 钟环宇
吴梦君 杨明明 戴炳丰
周晓媛

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要:以壳聚糖(CTS)、醋酸酯淀粉(SA)、羧甲基淀粉(CMS)为基材,制备用于果蔬保鲜的可食共混膜。探讨不同共混比、增强剂丙酸钙含量对共混膜性能和保鲜效果的影响。结果表明:85℃条件下,当质量配比 $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}=2:2:1$ 时,共混膜的拉伸强度最大,为42.30 MPa;当 $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}=1:1:3$ 时,共混膜的拉伸强度最小,为26.70 MPa,但是其断裂伸长率最大,为28.50%;当 $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}=3:1:1$ 时,共混膜的水蒸气透过量较好。通过添加丙酸钙,共混膜的断裂伸长率及水蒸气透过量等性能得到改善,并且对四季豆具有较好的保鲜效果。

关键词:壳聚糖;醋酸酯淀粉;羧甲基淀粉;可食共混膜

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)06-0068-08

0 引言

近年来,随着人们环保意识的增强及国内外对各种包装废弃物造成的白色污染的重视,开发新型的健康、无毒、可降解的绿色包装材料成为材料领域的研究热点^[1-3]。在食品包装及保鲜领域,研制出性能优异的可食性膜,可满足食品包装和绿色包装的要求。可食性膜以天然的糖类、淀粉、蛋白质等为原料,通过添加成膜助剂,控制成膜条件,在果蔬表面涂覆或直接成膜而制得^[4-6]。膜基材中的淀粉及其衍生物有着良好的性能,比如,羧甲基淀粉(carboxymethyl starch, CMS)是用羧甲基醚化的变性淀粉,具有易糊化、透明度高的特性;醋酸酯淀粉(starch acetate, SA)是在淀粉中引入少量酯基团而制备的变性淀粉,具有成膜后柔软的特点;此外,两者都具有易溶于水、乳化性能优良、成膜性能较好等

特性^[7-9]。B. Ghanbarzadeh等^[10]通过流延法制备了羧甲基淀粉膜,加入的改性剂提高了共混膜的水蒸气透过量和拉伸强度等性能。戴小敏等^[11]采用溶液浇铸法制备了醋酸酯淀粉膜,利用扫描电镜考察了醋酸酯淀粉取代度、铸膜液溶剂及铸膜液浓度等因素对醋酸酯淀粉膜制备的影响,并研究了该膜的耐水性能。结果表明,醋酸酯淀粉取代度越大,铸膜液溶剂挥发速度越低,其耐水性能越好。

以淀粉为基材制备的可食性膜成本低、可降解,但是其机械性能和吸湿性能较差,从而限制了其应用。壳聚糖(chitosan, CTS)是甲壳素脱乙酰基的降解产物,来源丰富,具有无毒、生物相容性好、可降解及较强的抑菌性能等特点,是制造可食性包装材料的潜力原料^[12]。N. B. Gol等^[13]利用壳聚糖、羧甲基淀粉共混制备了可食共混膜,壳聚糖的加入提高了可食性膜的力学性能、吸湿性能以及抗菌性能。此外,

收稿日期: 2017-08-25

基金项目: 湖南省教育厅高校科研开放基金资助项目(15K034), 国家级大学生创新创业训练计划基金资助项目(201611535003)

作者简介: 周志涵(1992-), 男, 山东济宁人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为可降解材料,

E-mail: zhihanzhouwy@163.com

通信作者: 刘文勇(1979-), 男, 湖南邵阳人, 湖南工业大学副教授, 主要从事可降解材料的教学与研究,

E-mail: lwy@iccas.ac.cn

G. A. El 等^[14]将经过壳聚糖涂抹处理的草莓置于 3 ℃ 的环境中保存, 发现壳聚糖保鲜膜对草莓类水果能起到很好的防腐保鲜作用。

CTS 中存在大量的氨基 (—NH₂), 可与 CMS 和 SA 中的羟基 (—OH) 形成强烈的氢键作用, 从而改善 CTS、CMS、SA 共混膜的机械性能。因此, 本研究拟用 CTS、CMS、SA 3 种基材, 糊化后流延成膜, 通过对其力学性能及水蒸气透过量等的测试, 确定单膜的最佳浓度、共混膜的最佳配比及增强剂丙酸钙的含量等, 以此来制备一种性能优异的可食共混膜, 以期能为食品包装、水果保鲜^[15-17]等提供新的材料。

1 实验部分

1.1 实验原料

CTS (脱乙酰度不低于 95%)、SA (分析纯)、CMS (分析纯), 阿拉丁上海晶纯生化科技股份有限公司;

冰醋酸, 分析纯, 博迪化工股份有限公司;

丙酸钙, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

1.2 实验仪器设备

集热式恒温磁力搅拌器, DF-101S 型, 巩义市科瑞仪器有限公司生产;

手动冲压机, SPEC JH-120 型, 福建省中泰集团公司生产;

台式千分测厚仪, CH-1-S 型, 上海六菱仪器厂生产;

智能电子拉力机, XLW (L)-500N 型, 济南蓝光机电技术有限公司生产;

透光率 / 雾度测定仪, WGT-S 型, 上海精密科学仪器有限公司生产。

1.3 单膜的制备

称取一定质量的 CTS, 分别溶于质量分数为 2% 的乙酸水溶液, 在集热式恒温磁力搅拌器中于 85 ℃ 条件下搅拌溶解, 配制成质量分数分别为 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 的 CTS 溶液, 待溶解完全后静置脱泡, 并将其分别在培养皿上流延成膜, 干燥后揭膜。

称取一定质量的 SA 溶于适量水中, 分别配制成质量分数为 1%, 2%, 3%, 4%, 5% 的 SA 溶液, 糊化后流延成膜。

称取一定质量的 CMS 溶于适量水中, 分别配制成质量分数为 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 的 CMS 溶液,

糊化后流延成膜。

1.4 共混膜的制备

将 CTS、SA、CMS 按照表 1 所示的质量配比制备可食共混膜并编号, 静置、消泡, 糊化后流延成膜, 并通过力学性能测试, 确定较佳质量配比。

表 1 共混膜的质量配比

Table 1 The ratio of blend

| 编号 | $m_{\text{CTS}}:m_{\text{SA}}:m_{\text{CMS}}$ | 编号 | $m_{\text{CTS}}:m_{\text{SA}}:m_{\text{CMS}}$ |
|----|---|----|---|
| 1 | 0:0:1 | 6 | 3:1:1 |
| 2 | 0:1:0 | 7 | 1:2:2 |
| 3 | 1:0:0 | 8 | 2:1:2 |
| 4 | 1:1:3 | 9 | 2:2:1 |
| 5 | 1:3:1 | | |

1.5 丙酸钙用量的确定

取 5 等份 CTS、SA、CMS 较佳配比的成膜液, 固定其它成膜条件, 分别添加质量分数为 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 的丙酸钙, 在集热式恒温磁力搅拌器中于 75 ℃ 条件下加热搅拌, 待丙酸钙完全溶解后趁热流延成膜, 放置在通风口, 待膜干后揭膜。

1.6 性能测试

1.6.1 厚度测定

可食共混膜厚度的测定参照 GB/T 6672—2001 《塑料薄膜与薄片厚度测定 机械测量法》进行。沿样品的纵向距离端部 10 mm 的位置, 横向截取试样。试样宽度约为 100 mm, 保证试样无折痕、无其它缺陷。在试样上取 5 个点, 使用测厚仪测量试样厚度, 记录结果并取平均值。

1.6.2 力学性能测试

可食共混膜力学性能的测试参照 GB/T 1040.3—2006 《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件》进行。用手动冲压机截取试样为 II 型样品, 按 GB/T 2918—1998 《塑料试样状态调节和试验的标准环境》将样品在标准环境湿度下调湿, 调湿时间在 4 h 以上, 然后将处理过的样品在智能电子拉力机上进行拉伸试验, 拉伸速度为 (200 ± 20) mm/min, 夹具间距为 85 mm。

拉伸强度 (P) 按式 (1) 计算。

$$P = \frac{F}{b \times d}, \quad (1)$$

式中: F 为试样拉断时所承受的最大拉力, N;

b 为试样宽度, mm;

d 为平均试样厚度, mm。

断裂伸长率 (ε) 按式 (2) 计算。

$$\varepsilon = \frac{L}{L_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中： L 为试样被拉伸后的长度，mm；

L_0 为试样未拉伸的长度，mm。

1.6.3 透光率和雾度测定

可食共混膜透光率和雾度的测定方法参照 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》进行。将共混膜裁切成 50 mm × 50 mm 的样品备用；调整好仪器，按下电源按钮，当指示灯由红色变为绿色时，测试空气的透光率为“P100”，雾度为“H0.00”；再按测试按钮，听到“嗒”响声时，将试样展平放于试样夹上，记录数据。每种试样测试 3 次取平均值。

1.6.4 水蒸气透过量测定

将不同样品薄膜裁成标准试样，并固定于装有蒸馏水的透湿杯上，称得此时质量，记为 M_0 ，室温条件下静置 24 h，再次称量质量，记为 M_{24} ，则膜的水蒸气透过量 (W) 按式 (3) 计算。

$$W = \frac{M_0 - M_{24}}{S \times t}, \quad (3)$$

式中： W 为水蒸气透过量，g/(m²·24 h)；

S 为透湿杯口内切面积，m²；

t 为 24 h。

W 值越大，说明膜的水蒸气透过量越好。

1.6.5 耐水性能测试

将膜固定在一次性杯杯口，在膜表面滴 6 滴水，记录膜被浸透直至漏下水滴所需的时间。

1.7 果蔬保鲜实验

从果蔬超市购买同一品种的四季豆，新鲜无损伤、大小等同。用共混溶液对其涂抹，并设置一组空白对照实验，将处理好的四季豆一同放置于无阳光直射处，每天依靠感官判定检测共混膜对四季豆的保鲜效果。由 5 个人对所测定的四季豆打分，取平均值为四季豆的感官评分。感官评分越高，说明共混膜对四季豆保鲜效果越好，反之则表明采用此共混膜包装对四季豆保鲜效果越差。

2 结果与分析

2.1 浓度对 3 种可食性单膜性能的影响

表 2 为不同浓度 CTS 溶液的成膜性能研究结果。由表可知，CTS 的浓度对可食性单膜的色泽、透明度及成膜情况影响较大。当 CTS 溶液的浓度较低时，

CTS 能够较快地溶解，制备的膜较薄，但强度较差。当 CTS 的质量分数为 3% 时，膜性能最佳，但是超过 3% 后，所成的膜较厚且不均匀。因此，CTS 溶液的质量分数为 3% 是最合适的。

表 2 不同浓度 CTS 溶液的成膜性能

Table 2 Film forming properties of chitosan solution with different concentrations

| CTS 质量分数 /% | 色泽与透明度 | 成膜情况 |
|-------------|-----------|--------|
| 1 | 黄色，透明 | 较薄，不起皱 |
| 2 | 金黄色，透明 | 较薄，不起皱 |
| 3 | 金黄色，透明 | 适中，不起皱 |
| 4 | 金黄色，透明 | 较厚，不起皱 |
| 5 | 金黄色，少量悬浮物 | 很厚，不起皱 |

表 3 为不同浓度 SA 溶液的成膜性能研究结果。当 SA 的质量分数为 1%、2%、3% 时，SA 溶液由于黏度小，难以成膜或成膜性较差；SA 的质量分数为 5% 时，SA 膜较厚，韧性较差。因此，质量分数为 4% 的 SA 溶液成膜性能较好。

表 3 不同浓度 SA 溶液的成膜性能

Table 3 Film forming properties of SA solution with different concentrations

| SA 质量分数 /% | 糊化时现象 | 成膜情况 |
|------------|--------------|-------------|
| 1 | 黏度很小，溶液变为透明状 | 溶液太稀，不易成膜 |
| 2 | 黏度较小，有一些轻微气泡 | 膜较薄，软而脆，难揭下 |
| 3 | 黏度一般，溶液为半透明状 | 膜一般，力学性能较差 |
| 4 | 黏度适中，有轻微气泡 | 膜厚均匀，力学性能好 |
| 5 | 黏度较大，存在较大气泡 | 膜较厚，韧性差 |

表 4 为不同浓度 CMS 溶液的成膜性能研究结果。由表可知，当成膜液质量分数偏低(如 2%)或偏高(如 10%) 时，成膜性能和机械性能均较差；质量分数为 6% 和 8% 的 CMS 溶液均能成膜，且成膜较好。因此，CMS 溶液的最佳质量分数是 8%。

表 5 为 CTS、SA、CMS 3 种可食性单膜均为最佳质量分数时的成膜性能研究结果。由表可知，CMS 断裂伸长率最大，透明度也较高。CTS 的拉伸强度、耐水性、水蒸气透过量均较好，是由于 CTS 内部存在大量—NH₂，形成强烈的氢键，使得分子间的距离变小，膜较为致密。SA 是被乙酰基取代后的酯化淀粉，剩余的—OH 较少，与水形成的氢键作用力没有 CTS 大，所以其力学强度一般。

表 4 不同浓度 CMS 溶液的成膜性能

Table 4 Film forming properties of CMS solution with different concentrations

| CMS 质量分数 / % | 成膜情况 | 拉伸强度 / MPa |
|--------------|------------------------|------------|
| 2 | 成膜液稀, 流动性好, 成膜较薄, 强度差 | 1.5 |
| 4 | 黏度较稀, 易于流延, 成膜一般 | 2.0 |
| 6 | 溶液较均匀, 流动性较好 | 3.1 |
| 8 | 成膜液黏度较好, 成膜光滑平整, 厚度均匀 | 8.2 |
| 10 | 黏度较大, 搅拌困难, 难以流延, 成膜偏厚 | 6.1 |

表 5 CTS、SA 及 CMS 成膜性能比较

Table 5 Comparison of film forming performance among CTS, SA and CMS

| 成膜材料 | 拉伸强度 / MPa | 断裂伸长率 / % | 透明度 / % | 耐水性 / min | 水蒸气透过量 / $(\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot 24 \text{h})^{-1})$ |
|------|------------|-----------|---------|-----------|---|
| CTS | 18.0 | 7.0 | 88 | $+\infty$ | 较好 |
| SA | 10.2 | 7.2 | 80 | 25.0 | 一般 |
| CMS | 8.2 | 10.3 | 95 | 0.5 | 较差 |

2.2 不同对比对可食共混膜性能的影响

2.2.1 力学性能

保持 CTS 的质量分数为 3%, 通过调整 SA 和 CMS 的质量配比, 检测可食共混膜的拉伸强度和断裂伸长率, 结果如图 1 所示。

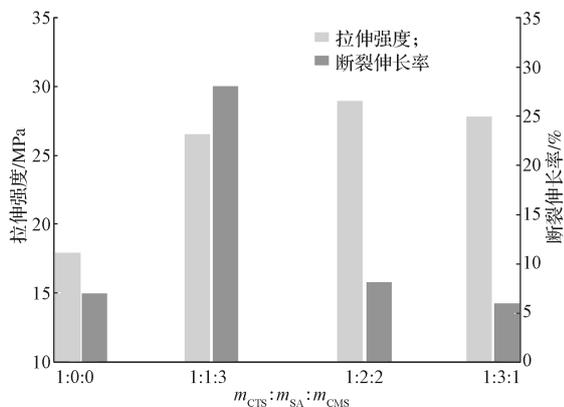


图 1 SA 和 CMS 含量对共混膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 1 Effects of the content of SA and CMS on tensile strength and elongation at break

由图 1 可知, 随着 SA 含量的增加和 CMS 含量的减少, 共混膜的拉伸强度先增大后减小, 共混膜的断裂伸长率则逐渐减小。由于 SA 含量的增加和 CMS 含量的减少, 两者开始时与 CTS 之间相容性较

好, 使得形成的共混膜较致密, 力学性能提高; 但随着 SA 含量的进一步增加, CMS 含量的进一步减少, 三者的相容性逐渐下降, 导致膜的致密性下降, 力学性能降低。

保持 SA 的质量分数为 4%, 通过调整 CTS 和 CMS 的质量配比, 检测可食共混膜的拉伸强度和断裂伸长率, 结果如图 2 所示。

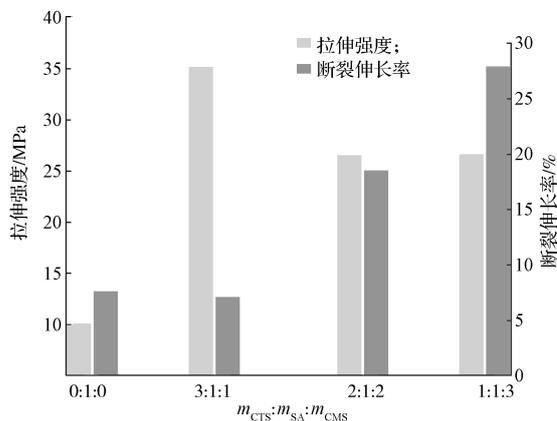


图 2 CTS 和 CMS 含量对共混膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 2 Effects of the content of CTS and CMS on tensile strength and elongation at break

由图 2 可知, 随着 CTS 含量的减少和 CMS 含量的增多, 共混膜的拉伸强度逐渐较小, 而断裂伸长率却逐渐增大。由于 CTS 中存在大量的 $-\text{NH}_2$, 与 CMS 和 SA 中的 $-\text{OH}$ 形成强烈的氢键作用, 故三者共混配比为 3:1:1 时, 拉伸强度最高。随着 CTS 的含量减少, 共混膜体系中的氨基逐渐减少, 导致氢键作用减弱, 分子间距离增大, 拉伸强度降低。随着 CMS 含量的增加, 分子链柔顺性逐渐增加, 使得共混膜的断裂伸长率增大。

图 3 为 CTS、SA、CMS 不同质量对比对共混膜拉伸强度和断裂伸长率的影响。由图可知, 当 $m_{\text{CTS}}:m_{\text{SA}}:m_{\text{CMS}}=2:2:1$ 时, 共混膜的拉伸强度最大, 为 42.30 MPa, 相较于 CTS 单膜其拉伸强度提升了 1.35 倍, 较 SA 单膜提升了 3.15 倍, 较 CMS 单膜提升了 4.16 倍; 而当 $m_{\text{CTS}}:m_{\text{SA}}:m_{\text{CMS}}=1:1:3$ 时, 共混膜的拉伸强度最小, 为 26.70 MPa。当 $m_{\text{CTS}}:m_{\text{SA}}:m_{\text{CMS}}=1:1:3$ 时, 共混膜的断裂伸长率最高, 为 28.50%, 相较于 CTS 的单膜其断裂伸长率提高了 3.07 倍, 较 SA 单膜提高了 2.96 倍, 相较于 CMS 的单膜提高了 1.77 倍。原因是, 共混膜之间形成了氢键作用, 相容性较好, 使得膜更为致密, 共混膜的拉伸强度和断裂伸长率都

有提高。

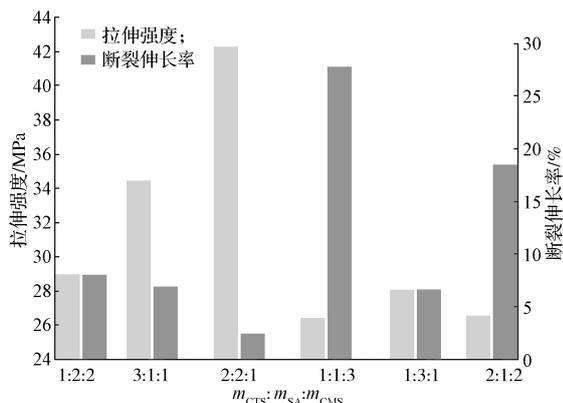


图3 不同质量对比对共混膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 3 Effect of different proportions on tensile strength and elongation of fracture membrane

2.2.2 透光率 / 雾度

雾度又称为浊度，表示透明或半透明材料不清晰的程度，是材料内部或者表面由于光散射造成的云雾状或混浊的外观，以散射光通量与透过材料的光通量之比的百分数表示。透光率以材料的光通量与入射的光通量之比的百分数表示^[18]。不同质量对比对共混膜的透光率和雾度的影响，如表6所示。

表6 不同对比对共混膜的透光率和雾度的影响

Table 6 Effect of different proportions on transmittance and haze of blended membrane

| 编号 | $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}$ | 透光率 / % | 雾度 / % |
|----|--------------------------|---------|--------|
| 1 | 0:0:1 | 88 | 21 |
| 2 | 0:1:0 | 89 | 23 |
| 3 | 1:0:0 | 88 | 22 |
| 4 | 1:1:3 | 91 | 21 |
| 5 | 1:3:1 | 90 | 23 |
| 6 | 3:1:1 | 89 | 24 |
| 7 | 1:2:2 | 88 | 22 |
| 8 | 2:1:2 | 90 | 21 |
| 9 | 2:2:1 | 89 | 22 |

由表6可知，不同质量对比对共混膜透光率和雾度没有很大影响，共混膜的透光率保持在90%左右，雾度保持在22%左右，共混膜的透明度高，说明共混膜各组份间的相容性好。

2.2.3 水蒸气透过量

CTS、SA、CMS不同质量对比对共混膜水蒸气透过量的影响，如图4所示。

由图4可以看出，当CTS的含量一定时，共混膜的水蒸气透过量随着SA含量的增加和CMS含量

的减少而增大；当SA的含量一定时，水蒸气透过量随着CTS含量的增加和CMS含量的减少而增大；当CMS的含量一定时，水蒸气透过量随着CTS含量的增大和SA含量的减少而增大。当 $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}=3:1:1$ 时，共混膜的水蒸气透过量最高，为 $296 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 。实验测得共混膜水蒸气透过量比任意单膜都高。原因可能是，CTS、SA、CMS都有一OH，共混之后形成氢键，分子间力作用增强，使得水蒸气透过量较高。

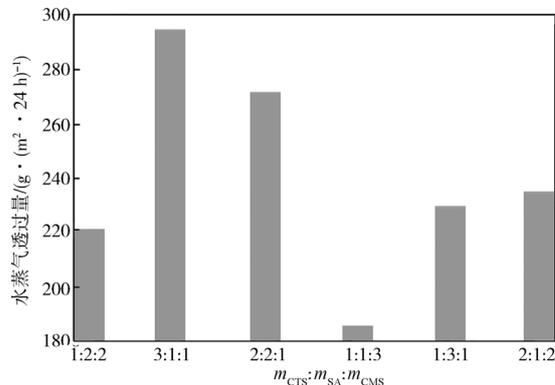


图4 不同质量对比对共混膜水蒸气透过量的影响

Fig. 4 Effect of different proportions on water vapor permeance of fracture membrane

2.3 丙酸钙含量对可食共混膜性能的影响

2.3.1 力学性能

选定CTS、SA、CMS质量配比为2:2:1，加入不同质量分数的丙酸钙作为增强剂，检测共混膜的力学性能随丙酸钙含量的变化，结果如图5所示。

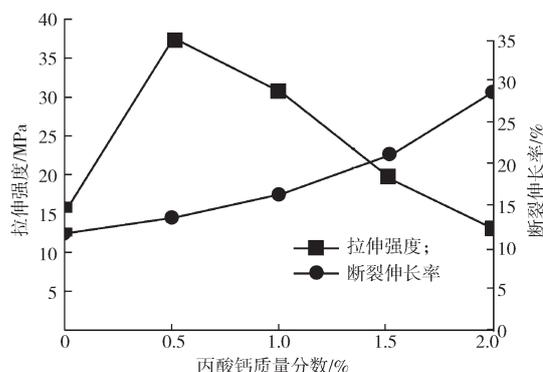


图5 丙酸钙含量对共混膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 5 Effect of calcium propionate content on tensile strength and elongation of fracture membrane

由图5可知，当没有添加丙酸钙时，共混膜的拉伸强度为16.65 MPa，随着丙酸钙的增加，共混膜的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势，在丙酸钙质量分数为0.50%时达最大值，为38.02 MPa。共混膜内部

存在着分子间的相互作用以及支链的影响, 从而导致共混膜的网络结构强度不均匀。在未加入丙酸钙时, 这种网络结构的不均匀性使得共混膜内部结构受力不均匀。当加入丙酸钙以后, 共混膜的韧性增加, 在外力作用下, 共混膜通过分子链段的运动, 使共混膜内部受力趋于均匀, 共混膜的拉伸强度增加; 但当丙酸钙质量分数超过 0.5% 后, 共混膜的内聚力下降, 从而导致共混膜的拉伸强度随丙酸钙的增加而降低, 但随着丙酸钙含量的增加共混膜的断裂伸长率却不断增加。原因可能是丙酸钙加得过多, 使得物质间相容性变差, 共混膜内部结构受力不均匀, 而导致拉伸强度降低; 同时使得分子间的距离逐渐加大, 分子链较为柔顺, 故而断裂伸长率随之增大。

2.3.2 水蒸气透过量

不同质量分数的丙酸钙, 对共混膜的水蒸气透过量影响的变化曲线, 如图 6 所示。

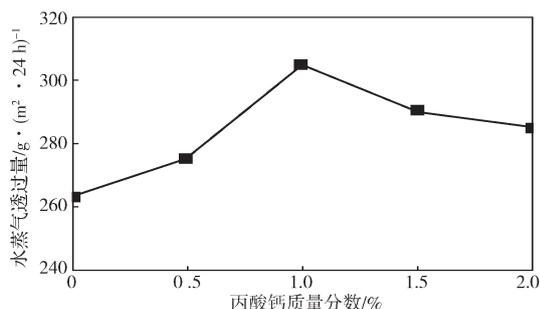


图 6 丙酸钙含量对共混膜水蒸气透过量的影响

Fig. 6 Effect of calcium propionate content on water vapor permeance of blend membrane

由图 6 可以看出, 随着丙酸钙含量的增加, 共混膜水蒸气透过量先增加后降低, 当丙酸钙质量分数为 1.0% 时达到最大值, 为 325 g / (m² · 24h)。当超过 1.0% 时, 共混膜的水蒸气透过量随丙酸钙含量的增加而下降。原因可能是, 当丙酸钙的含量少时, 丙酸钙的加入使得共混膜形成均匀的结构, 从而使得水蒸气透过量增加; 当超过 1.0% 时, 使得相容性较差, 共混膜内部结构受力不均匀, 可能导致局部过于致密, 从而使得水蒸气透过量降低。

2.4 可食共混膜的保鲜效果研究

研究以新鲜四季豆为对象, 用共混溶液对其涂抹, 将处理好的四季豆一同放置于无阳光直射处, 每天检测共混膜对其保鲜效果, 并作出感官评价。为对比研究效果, 实验还需设置一组空白对照组, 具体实验设计如下: 1 组为空白对照组, 即无任何涂抹的四

季豆; 2 组为涂抹 $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}=2:2:1$ 共混溶液的四季豆; 3 组为涂抹 $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}=2:2:1$, 并添加质量分数为 1.0% 的丙酸钙共混溶液的四季豆。通过对四季豆保鲜效果的感官评价 (如表 7) 和失重率表征 (如图 7), 考察共混膜的保鲜效果。

四季豆的感官评价分数为 8~10 分, 说明四季豆比较新鲜, 品质较好; 感官评价分数为 6~<8 分, 表明出现失水, 表皮开始出现皱褶; 感官评价分数为 4~<6 分, 说明已经开始腐烂, 且肉眼可以观察到; 感官评价分数少于 4 分, 说明品质严重下降, 缩水严重, 腐烂程度高, 无可食性。由表 7 可知, 添加质量分数为 1.0% 的共混膜对四季豆保鲜效果最好, 保鲜时间长达 5~6 d。从图 7 可以看出, 随着贮藏时间的延长, 四季豆的失重率持续增加, 空白对照组的四季豆失重率最严重, 13 d 失重接近 37.5%, 含丙酸钙的共混膜保鲜效果最好, 13 d 失重约为 14.0%, 这也跟丙酸钙良好的阻湿性和较适宜的水蒸气透过量有关。共混膜能为四季豆提供一个适宜的环境, 保持一定的湿度, 延缓四季豆腐烂, 因此起到了良好的保鲜作用。

表 7 四季豆保鲜效果的感官评价

Table 7 Sensory evaluation of fresh-keeping effect of bean

| 实验组别 | 时间 / d | | | | |
|------|--------|------|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 组 | 10.0 | 8.5 | 6.0 | 4.5 | 2.5 |
| 2 组 | 10.0 | 10.0 | 8.0 | 7.0 | 4.0 |
| 3 组 | 10.0 | 10.0 | 9.5 | 8.5 | 8.0 |

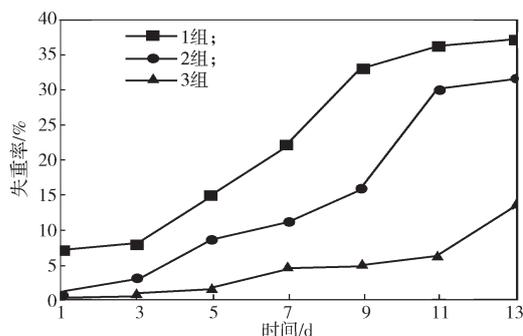


图 7 不同共混膜对四季豆失重率的影响

Fig. 7 Effect of different blend membrane on weight loss rate of green bean

3 结论

本文制备了可食共混膜, 通过测定其性能并检测其对四季豆的保鲜效果, 得出如下结论:

1) CTS 溶液的质量分数为 3%, SA 溶液的质量分数为 4%, CMS 溶液的质量分数为 8% 时, 均达到最佳成膜效果。

2) 当 $m_{\text{CTS}}:m_{\text{SA}}:m_{\text{CMS}}=2:2:1$ 时, 共混膜的拉伸强度最大, 为 42.30 MPa, 其断裂伸长率为 3.00%; 当 $m_{\text{CTS}}:m_{\text{SA}}:m_{\text{CMS}}=1:1:3$ 时, 共混膜的拉伸强度最小, 为 26.70 MPa, 但是其断裂伸长率最大, 为 28.50%; 当 $m_{\text{CTS}}:m_{\text{SA}}:m_{\text{CMS}}=3:1:1$ 时, 共混膜的水蒸气透过量最高, 为 296 g/(m²·24h)。

3) 共混膜中随着丙酸钙含量的增加, 共混膜的拉伸强度先增大后减小, 断裂伸长率不断增加, 在其质量分数为 1.0% 时二者效果适中, 同时也可以适当增加共混膜的水蒸气透过量。

4) 共混膜对四季豆具有很好的保鲜效果, 当共混膜中添加质量分数为 1.0% 的丙酸钙时, 对四季豆的保鲜效果最佳, 可以保鲜 5~6 d。

参考文献:

- [1] THARANATHAN R N. Biodegradable Films and Composite Coatings: Past, Present and Future[J]. Trends in Food Science and Technology, 2003, 14(3): 71-78.
- [2] 连丽娜, 张平, 纪淑娟, 等. 果蔬可食性涂膜保鲜研究现状与展望[J]. 保鲜与加工, 2003, 3(4): 14-16.
LIAN Lina, ZHANG Ping, JI Shujuan, et al. Research Situation and Prospect in Edible Coating for Fruits and Vegetable[J]. Storage and Process, 2003, 3(4): 14-16.
- [3] 韩永生, 赵丽美. 变性淀粉-壳聚糖可食性膜的包装性能研究[J]. 包装工程, 2009, 30(12): 34-36.
HAN Yongsheng, ZHAO Limei. Study of Packaging Performance of Modified Starch-Chitosan Edible Film[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(12): 34-36.
- [4] RAHMAWATI P, NI' MATURROHMAH D, SARI L P, et al. Preparation and Properties of Arenga Starch-Chitosan Based Edible Film[J]. Materials Science and Engineering, 2016. DOI:10.1088/1757-899X/107/1/012047.
- [5] SIRACUSA V, ROCCULI P, ROMANI S, et al. Biodegradable Polymers for Food Packaging: A Review[J]. Trends in Foods Science & Technology, 2008, 19(12): 634-643.
- [6] HORN M M, MARTINS V C, PLEPIS A M. Effects of Starch Gelatinization and Oxidation on the Rheological Behavior of Chitosan/Starch Blends[J]. Polymer International, 2011, 60(6): 920-923.
- [7] 张权, 张婉玉, 尹进, 等. 可食性淀粉/壳聚糖复合膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(13): 40-46.
ZHANG Quan, ZHANG Wanyu, YIN Jin, et al. Preparation and Properties of Edible Starch/Chitosan Composite Films[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(13): 40-46.
- [8] 资名扬, 邱礼平, 胡碧君, 等. 甘油与甲基纤维素对高直链玉米淀粉-壳聚糖复合膜性能的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(17): 81-85.
ZI Mingyang, QIU Liping, HU Bijun, et al. Effects of Glycerol and Methylcellulose on the Properties of High-Amylose Corn Starch-Chitosan Edible Films[J]. Food Science, 2010, 31(17): 81-85.
- [9] 周斌. 果蔬保鲜膜的研究进展[J]. 包装学报, 2012, 4(4): 16-20.
ZHOU Bin. Research Review of Preservation Film for Fruits and Vegetables[J]. Packaging Journal, 2012, 4(4): 16-20.
- [10] GHANBARZADEH B, ALMASI H, ENTEZAMI A A. Physical Properties of Edible Modified Starch/Carboxymethyl Cellulose Films[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2010, 11(4): 697-702.
- [11] 戴小敏, 左秀锦, 刘袖洞, 等. 高取代醋酸酯淀粉膜的制备及其耐水性能研究[J]. 大连大学学报, 2012, 33(3): 34-36.
DAI Xiaomin, ZUO Xiujin, LIU Youdong, et al. Study on Preparation and Water-Resistance of Membranes of Starch Acetate with High Degree Substitution[J]. Journal of Dalian University, 2012, 33(3): 34-36.
- [12] 岳晓华, 沈月新. 可食性壳聚糖膜性能的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(8): 62-67.
YUE Xiaohua, SHEN Yuexin. Study on Properties of Edible Chitosan Membrane[J]. Food Science, 2002, 23(8): 62-67.
- [13] GOL N B, PATEL P R, RAO T V R. Improvement of Quality and Shelf-Life of Strawberries with Edible Coatings Enriched with Chitosan[J]. Postharvest Biology & Technology, 2013, 85(3): 185-195.
- [14] EL G A, ARUL J, PONNAMPALAM R, et al. Chitosan Coating Effect on Storability and Quality of Fresh Strawberries[J]. Journal of Food Science, 1991, 56(6): 1618-1620.
- [15] 马修钰, 王玉峰, 王建清, 等. 1-MCP 保鲜纸的制备及其在油桃保鲜中的应用[J]. 包装学报, 2017, 9(1): 79-84.

- MA Xiuyu, WANG Yufeng, WANG Jianqing, et al. Preparation of 1-MCP Preservative Paper and Its Application in Nectarine Preservation[J]. Packaging Journal, 2017, 9(1): 79-84.
- [16] 周园园, 舒祖菊, 马楠, 等. 壳聚糖浓度对改性无纺布草莓包装保鲜效果的影响[J]. 包装学报, 2016, 8(2): 28-33.
ZHOU Yuanyuan, SHU Zuju, MA Nan, et al. Effect of Chitosan Concentration on Preservation of Strawberry in Modified Non-Woven Packages[J]. Packaging Journal, 2016, 8(2): 28-33.
- [17] 陶永元, 舒康云, 吴加美, 等. 茶多酚与壳聚糖复配对草莓保鲜效果的影响[J]. 中国食品添加剂, 2012(5): 224-230.
TAO Yongyuan, SHU Kangyun, WU Jiamei, et al. Study on the Strawberry Preservation Effects of Tea Polyphenol and Chitosan Mixture[J]. China Food Additives, 2012(5): 224-230.
- [18] 景丽荣. LDPE 薄膜雾度和透光率测试的影响因素[J]. 化学工程师, 2003(3): 50-51.
JING Lirong. Influencing Factor of Determination in LDPE Film Cloud Point and Transmission[J]. Chemical Engineer, 2003(3): 50-51.

Preparation of Chitosan / Carboxymethyl Starch / Acetate Starch Edible Blend Membrane

ZHOU Zhihan, LIU Wenyong, ZHONG Huanyu, WU Mengjun, YANG Mingming,

DAI Bingfeng, ZHOU Xiaoyuan

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Chitosan, starch acetate, and carboxymethyl starch were used as raw materials to prepare edible blended films with excellent properties for preserving fresh fruits and vegetables. The effects of blending ratio and calcium propionate on the properties and preservation of blended films were researched. The results showed: Under the condition of 85 °C, with $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}=2:2:1$, the blended membrane performed the best in tensile strength and reached 42.30 MPa. With $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}=1:1:3$, the tensile strength of the blend membrane was the minimum as 26.70 MPa, and the breaking elongation of the blended membrane was the maximum as 28.50%; With $m_{CTS}:m_{SA}:m_{CMS}=3:1:1$, blend membrane demonstrated the higher water vapor transmittance. Elongation at break and water vapor permeability of the blended membrane could be improved by adding calcium propionate, and the coating film had excellent preservation effect on beans.

Keywords: chitosan; starch acetate; carboxymethyl starch; edible; blend membrane