

微孔壳聚糖保鲜膜的制备及保鲜效果研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.04.001

薛琼 邓靖 陈沪沪

湖南工业大学

包装与材料工程学院

包装新材料与技术重点实验室

湖南 株洲 412007

摘要:以壳聚糖为基材,采用不同成孔方式制备壳聚糖微孔膜,并将其应用于圣女果保鲜中。采用扫描电镜、红外光谱、光学显微镜等表征技术对膜的微观结构进行了研究,同时对膜的性能和保鲜效果进行了评定。研究结果表明:在壳聚糖中添加致孔剂纳米氧化锌、聚乙二醇或者通入氮气,均能获得性能较好的微孔膜;其中纳米氧化锌质量分数为4%、经水洗处理的微孔膜其氧气透过系数为 $37.90 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 接近市场PE保鲜膜透气系数;其对圣女果保鲜效果优于市场PE保鲜膜,相较于空白组其保鲜期延长了6 d。

关键词:壳聚糖;微孔膜;致孔剂;保鲜效果

中图分类号: O636.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)04-0001-09

引文格式: 薛琼,邓靖,陈沪沪.微孔壳聚糖保鲜膜的制备及保鲜效果研究[J].包装学报,2019,11(4):01-09.

0 引言

壳聚糖(chitosan, CS)作为一种安全可食保鲜材料早已进行了报道,由于其良好的抗菌性和成膜性,尤其是形成的膜具有气体选择透过性,而且涂抹工艺简单,因此被广泛地应用在果蔬保鲜研究中^[1-4]。本课题组前期对壳聚糖保鲜膜与市场购买的LLDPE(linear low-density polyethylene)、LDPE(low density polyethylene)、PVDC(polyvinylidene chloride)树脂类保鲜膜保鲜效果进行了比较研究,发现壳聚糖膜在贮藏前期保鲜效果较好,后期不太理想,相对树脂类保鲜膜保鲜期减少2~3 d^[5]。其可能是由于壳聚糖保鲜膜氧气透过系数仅为 $1.95 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,比市场常用的PE(polyethylene)透气系数 $47.92 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 小得多,在后期可能会造成水果无氧呼吸;同时壳聚糖结构中含

有大量羟基^[3]而导致透湿量较大,果蔬在贮藏过程中容易蒸腾失水。这也许是壳聚糖用于保鲜一直处于研究状态而未被实际应用的原因。

目前,微孔膜材料的研究受到了科研人员的关注,但研究主要集中在吸附性能^[6-7]、污水处理^[8]、医用生物膜^[9]、气体分离^[10]等方面,在果蔬保鲜方面的研究鲜有报道。因此,本文采用充填纳米氧化锌(ZnO)、聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)、氮气(N₂)的方式来增大壳聚糖保鲜膜的透气量,并对其膜的性能和保鲜效果进行研究。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料与仪器

1) 主要化学试剂

壳聚糖,生化试剂,国药集团化学试剂有限公司;

收稿日期:2019-06-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31501538),湖南省教育厅科学研究基金资助项目(17C0460),湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ4061)

作者简介:薛琼(1981-),女,湖南益阳人,湖南工业大学讲师,主要研究方向为功能包装材料和包装材料测试技术, E-mail: 43653378@qq.com

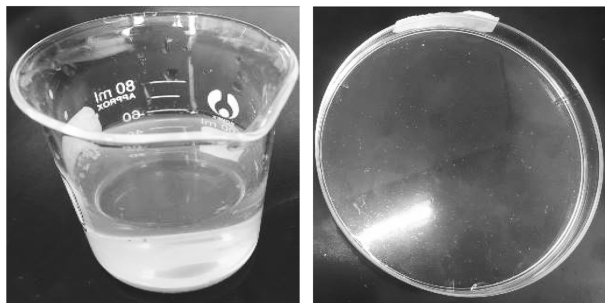
冰醋酸, 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司; 丙三醇, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 聚乙二醇 6000, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 戊二醛水溶液, 质量分数为 50%, 分析纯, 湖南汇虹试剂有限公司; 氢氧化钠, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 纳米氧化锌 ZnO, 质量分数为 99%, 不超过 100 nm, 阿拉丁试剂有限公司; 氮气 (N_2), 体积分数为 99.9%, 湖南株洲华龙特种气体有限公司。

2) 主要仪器

电子分析天平, DF-101S 型, 梅特勒-托利多上海仪器有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 河南予华仪器有限公司; 真空干燥箱, DZF-6050 型, 上海一恒科学仪器有限公司; 恒温水浴锅, HH-ZK4 型, 巩义市予华仪器有限公司; 超声波清洗器, KQ118 型, 昆山市超声仪器有限公司; 台式千分测厚仪, CH-1-S 型, 上海六菱仪器厂; 生物显微镜, OLTMPUSBX51 型, 日本奥林巴斯; 扫描电子显微镜, PHENOM G2 PRO 型, 荷兰飞纳公司; 傅里叶变换红外光谱仪, NICOLET380 型, 美国热电-尼高力仪器公司; PC 型智能电子拉力机, XLW(L)-500N 型, 济南兰光机电技术有限公司; 透光率/雾度测定仪, WGT-5 型, 上海精密科学仪器有限公司; 透气性测试仪, BTY-B1 型, 济南兰光机电技术发展公司; 透湿性测试仪, TSY-T3 型, 济南兰光机电技术发展公司; 数显果实硬度计, GY-4 型, 乐清市爱德堡仪器有限公司。

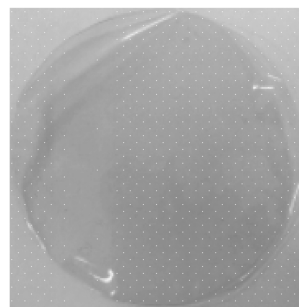
1.2 膜的制备工艺

将 1.5 g 壳聚糖溶于 100 mL 质量分数为 1.5% 的醋酸溶液中, 加入 0.5 mL 丙三醇后于 60 °C 水浴加热, 并以转速为 800 r/min 搅拌 1.5 h。将 30 mL 壳聚糖溶液倒入直径为 90 mm、高度为 15 mm 的洁净塑料培养皿中真空脱泡处理, 40 °C 真空干燥 24 h 后揭膜。制膜流程如图 1 所示。



a) 配制铸膜液

b) 流涎干燥



c) 揭膜

图 1 制膜流程

Fig. 1 Membrane making process

1.3 纳米 ZnO/壳聚糖微孔膜的制备

将 1.5 g 壳聚糖溶于 100 mL 质量分数为 1.5% 的醋酸溶液中, 再加入 0.5 mL 丙三醇和一定量 (分别为壳聚糖质量的 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 20%) 的纳米 ZnO, 60 °C 水浴加热并以转速为 800 r/min 搅拌 1.5 h, 超声 15 min, 真空脱泡干燥成膜 (参见 1.2 膜的制备工艺)。

将膜用去离子水清洗后放入 NaOH (0.1 mol/L) 溶液中, 再超声处理 1 h, 然后将膜用去离子水清洗后滤纸吸取表面水分再室温干燥。

1.4 PEG/壳聚糖微孔膜的制备

将 1.5 g 壳聚糖溶于 100 mL 质量分数为 1.5% 的醋酸溶液中, 再加入 0.5 mL 丙三醇和一定量 (与壳聚糖质量比分别为 1:2, 1:1, 2:1) 的 PEG, 60 °C 水浴加热并以转速为 800 r/min 搅拌 1.5 h, 超声干燥成膜 (参见 1.2 膜的制备工艺)。将成膜放置于抽滤装置中, 用 85 °C 热水抽提 10 h, 用滤纸吸取表面水分后室温干燥。抽提时发现膜易碎且 PEG 分布不均匀, 在上述实验过程中加入稀释后质量分数为 2% 戊二醛 1 mL, 利用醛基与壳聚糖、PEG 中的羟基发生缩醛反应, 改善膜的水溶性。

1.5 N_2 /壳聚糖微孔膜的制备

按 1.2 节方法配制 4 份壳聚糖溶液, 1 份直接成膜做为对照组, 另外 3 份边搅拌边通入氮气, 控制通氮时间分别为 0.5, 1.0, 2.0 h, 再倒入培养皿中 40 °C 干燥 24 h 后揭膜。

1.6 涂膜工艺

取果实新鲜、大小均匀、表面无损伤的留蒂圣女果, 用去离子水清洗干净后晾干备用。选用市面上 PE 保鲜膜、自制壳聚糖膜和 1.3~1.5 节中自制的 3 种微孔膜, 对圣女果进行包裹作为 5 个保鲜膜组, 把未经过任何处理的圣女果作为空白组, 每组圣女果数量

为 5 个。将各组圣女果放在室温且无阳光直射的地方贮藏 12 d。

1.7 膜的测试与保鲜效果评定

1.7.1 膜的结构表征与性能测试

1) 结构表征 膜的生物显微镜样制备: 取一部分溶液于洁净载玻片上流延干燥后待测; 将覆膜的载玻片经不同条件水洗处理后待测(水洗膜)。

采用生物显微镜于放大 700 倍条件下拍照, 采用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪(500~4 000 cm⁻¹)对膜的结构进行表征。

2) 性能测试 膜的力学性能测试按标准 GB/T 1040—2006《塑料 拉伸性能的测定》进行, 透明性测试按标准 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》进行, 透气性测试按标准 GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法 压差法》进行, 透湿性测试按标准 GB/T 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法 杯式法》进行。

1.7.2 膜的保鲜效果评定

膜的保鲜效果评定采用以下方法:

1) 法感官评分 由 10 名同学每 2 d 按表 1 所示的圣女果感官指标评分标准^[11]观察 12 d, 根据圣女果的外观(如颜色、光泽、有无汁液溢出、有无霉变、腐烂等)变化, 给出评分并取平均值。

2) 失重率测定 利用梅特勒-托利多上海仪器有限公司生产 DF-101S 型电子分析天平, 采用称重法^[9]测算出圣女果的失重率, 每 2 d 测一次。

表 2 纳米 ZnO 含量不同的纳米 ZnO/壳聚糖膜的性能参数

Table 2 The performance indexes of nano-ZnO/chitosan microporous membranes with different nano-ZnO contents

纳米 ZnO 质量分数 /%	抗拉强度 /MPa	透光率 /%	雾度 /%	氧气透过系数 /(cm ³ ·cm/(cm ² ·s·Pa))	水蒸汽渗透率 /(g/(m ² ·24h))
0	15.08	92.30	5.21	1.95 × 10 ⁻¹⁵	1 567.80
2	20.30	89.20	3.62	4.43 × 10 ⁻¹⁵	1 356.70
4	30.50	88.50	0.25	6.12 × 10 ⁻¹⁵	1 201.50
6	33.41	89.70	1.60	4.70 × 10 ⁻¹⁵	1 185.40
8	20.53	90.20	1.59	2.38 × 10 ⁻¹⁵	1 313.70
10	14.37	89.20	2.74	2.29 × 10 ⁻¹⁵	1 443.20
20	12.67	89.30	3.24	2.14 × 10 ⁻¹⁵	1 533.30
4 (水洗)	37.06	83.20	2.67	37.90 × 10 ⁻¹⁵	1 723.30

纳米 ZnO 含量不同的纳米 ZnO/壳聚糖膜的直观图和光学显微镜图分别如图 2 和图 3 所示。从图 3 可以看出, 当纳米 ZnO 质量分数为 4% 时, 其在壳聚糖中分散比较均匀, 随后增大含量容易导致在壳聚糖中团聚, 从而形成空隙的几率减小, 导致氧气

表 1 圣女果感官指标评分标准

Table 1 Scoring standards of sensory index for cherry tomatoes

得分	感 官 表 现
9	好: 表皮有光泽且鲜艳, 果实饱满, 无病斑痕迹, 无皱缩现象, 气味芳香
7	较好: 表皮开始变暗, 有点皱缩, 有零星霉点
5	一般: 表皮暗褐, 皱缩多, 有一些黑斑, 散发乙烯气味
3	较差: 表皮暗褐, 有干皱发绵现象, 很多霉点, 局部腐烂, 有霉酸味, 几乎不可食用
1	极差: 腐烂严重, 不可食用

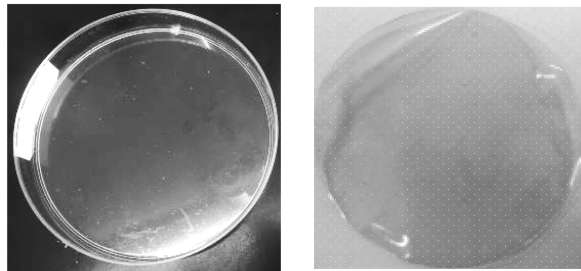
3) 硬度测定 利用乐清市爱德堡仪器有限公司生产 GY-4 数显果实硬度计, 对水果在保鲜前后进行硬度测试。

2 结果与分析

2.1 纳米 ZnO/壳聚糖微孔膜的性能分析

纳米 ZnO/壳聚糖微孔膜是利用无机相和有机相相容性不好^[12], 揭膜过程中在外力拉伸作用下纳米 ZnO 微粒与壳聚糖之间形成空隙, 从而适当增加膜的透气量。纳米 ZnO 含量不同的纳米 ZnO/壳聚糖膜的性能参数如表 2 所示。由表 2 可知, 随着纳米氧化锌含量的增加, 对纳米 ZnO/壳聚糖微孔膜的透明性影响不大; 力学强度明显增强; 氧气透过系数呈现先增大后减小的趋势, 在纳米 ZnO 质量分数为 4% 时达到最大, 约为纯壳聚糖膜的 3 倍。

透过系数反而下降。将纳米 ZnO 质量分数为 4% 的膜, 在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中超声 1 h 后水洗晾干(见图 2c), 其氧气透过系数增大至 37.90 × 10⁻¹⁵ cm³·cm/(cm²·s·Pa), 已接近市场 PE 保鲜膜的氧气透过系数 47.92 × 10⁻¹⁵ cm³·cm/(cm²·s·Pa)。



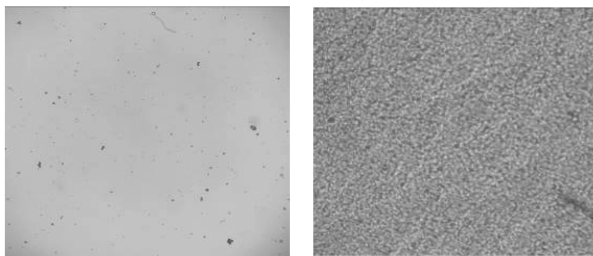
a) 质量分数为 0%

b) 质量分数为 4%



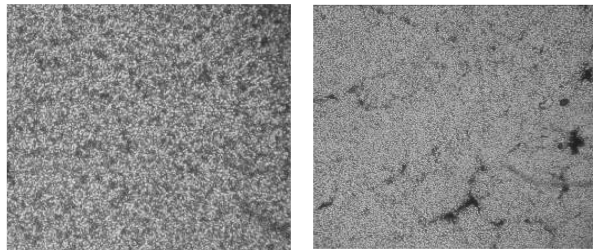
c) 质量分数为 4% (水洗)

图 2 纳米 ZnO 含量不同的纳米 ZnO/壳聚糖膜直观图
Fig. 2 Visual diagrams of nano-ZnO/chitosan microporous membranes with different nano-ZnO contents



a) 质量分数为 0%

b) 质量分数为 2%



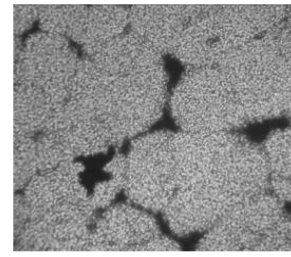
c) 质量分数为 4%

d) 质量分数为 6%

表 3 不同情形下 PEG/壳聚糖微孔膜的性能参数

Table 3 The performance indexes of PEG/chitosan microporous membranes under different conditions

膜的 $m(\text{CS}):m(\text{PEG})$ 及交联水洗情形	抗拉强度 /MPa	透光率 /%	雾度 /%	氧气透过系数 $/(\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}))$	水蒸汽渗透率 $/(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h}))$
1.5:0	15.08	92.30	5.21	1.18×10^{-15}	1 567.80
2:1	6.93	88.30	27.35	2.79×10^{-15}	1 453.20
1:1	8.74	89.40	74.96	10.40×10^{-15}	1 962.30
1:2	13.25	86.70	39.38	7.25×10^{-15}	1 786.70
2:1 (交联)	8.96	76.30	1.34	4.28×10^{-15}	1 027.90
1:1 (交联)	11.23	80.30	0.77	7.16×10^{-15}	1 386.60
1:2 (交联)	14.27	71.30	2.47	6.99×10^{-15}	1 263.10
1:1 (交联水洗)	15.36	78.60	1.25	86.85×10^{-15}	1 478.20



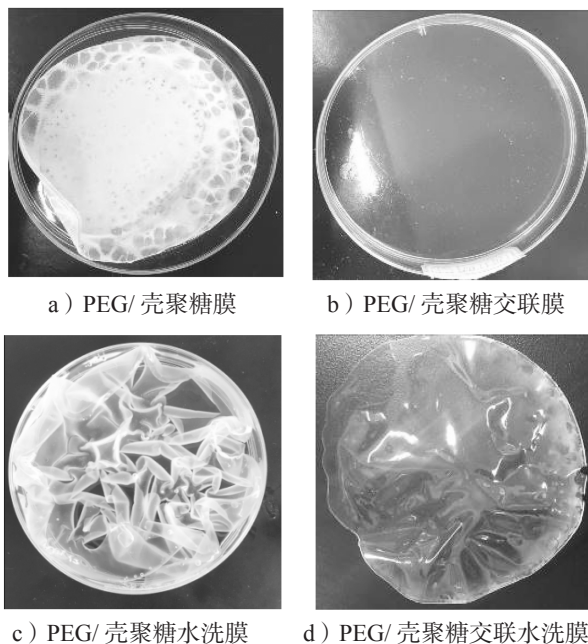
e) 质量分数为 8%

图 3 纳米 ZnO 含量不同的纳米 ZnO/壳聚糖膜光学显微镜图

Fig. 3 Optical microscope diagrams of nano-ZnO/chitosan microporous membranes with different nano-ZnO contents

2.2 PEG/壳聚糖微孔膜的性能分析

PEG/壳聚糖微孔膜是利用 PEG 在壳聚糖中占位后再热水抽提洗去 PEG 形成微孔^[13]。不同情形下, PEG/壳聚糖微孔膜的直观图和光学显微镜图分别如图 4 和图 5 所示, PEG/壳聚糖微孔膜的性能参数如表 3 所示。从图 4~5 和表 3 可知, PEG 与壳聚糖的相容性差, PEG 加入壳聚糖后膜表面不均匀且有大量白色物质(见图 4a), 复合膜的透明性下降; 复合膜的力学性能下降明显, 但 PEG 分子中含有羟基能够与壳聚糖形成氢键^[14], 随着 PEG 含量的增加膜的力学性能有所回升。PEG/壳聚糖复合膜水洗后仍为乳白色膜, 其水溶性好无法保持膜的完整性(见图 4c), 且显微镜下可见膜有泡胀现象(见图 5c)。加入戊二醛交联后复合膜力学性能得到提高; 膜呈半透明微黄色(见图 4b), 雾度下降明显, 透明度提高; 交联后对复合膜透气性影响不大。但交联水洗后仍能保持了膜的完整性(见图 4d), 且交联水洗膜的氧气透过系数得到了明显增大, 达到了 $86.85 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 在显微镜下有明显的微孔结构(见图 5d)。



a) PEG/壳聚糖膜

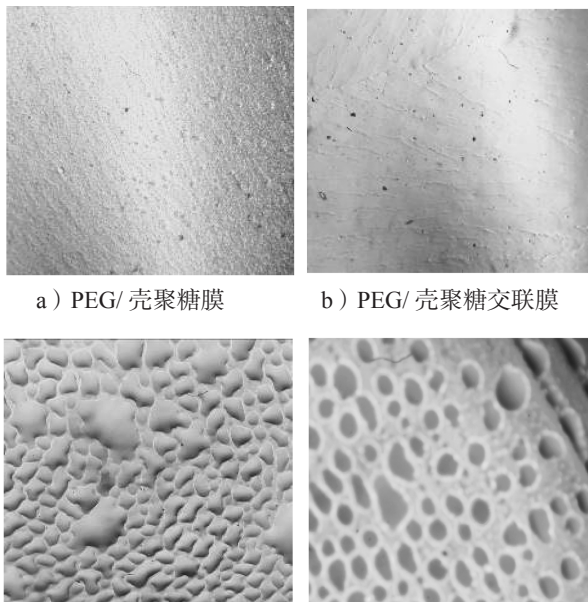
b) PEG/壳聚糖交联膜

c) PEG/壳聚糖水洗膜

d) PEG/壳聚糖交联水洗膜

图 4 不同情形下 PEG/壳聚糖微孔膜的直观图

Fig. 4 Visual diagrams of PEG/chitosan microporous membranes under different conditions



a) PEG/壳聚糖膜

b) PEG/壳聚糖交联膜

c) PEG/壳聚糖水洗膜

d) PEG/壳聚糖交联水洗膜

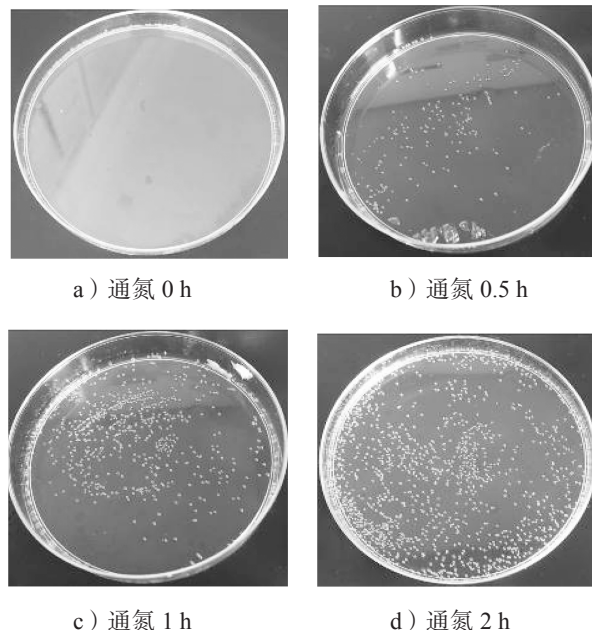
图 5 不同情形下 PEG/壳聚糖微孔膜的光学显微镜图

Fig. 5 Optical microscope diagrams of PEG/chitosan microporous membranes under different conditions

2.3 N_2 /壳聚糖微孔膜的性能分析

不同通氮时间条件下,壳聚糖微孔膜的性能参数如表 4 所示,壳聚糖微孔膜的直观图和显微镜图分别如 6 和图 7 所示。从图 6~7 和表 4 可知,壳聚糖溶液未经真空脱泡处理制备出的膜氧气透过系数为

$7.33 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$;通氮后微孔膜的氧气透过系数增加显著,当通氮时长为 2 h 时,氧气透过系数达到 $40.91 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,但微孔膜的力学性能和透明性能受到一定影响。



a) 通氮 0 h

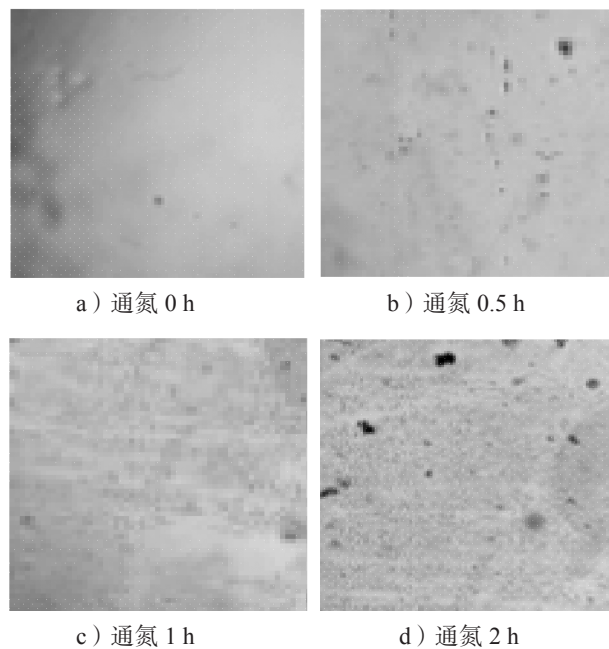
b) 通氮 0.5 h

c) 通氮 1 h

d) 通氮 2 h

图 6 不同通氮时间条件下壳聚糖微孔膜的直观图

Fig. 6 Visual diagrams of chitosan microporous membranes under different nitrogen filling time conditions



a) 通氮 0 h

b) 通氮 0.5 h

c) 通氮 1 h

d) 通氮 2 h

图 7 不同通氮时间条件下壳聚糖微孔膜的显微镜图

Fig. 7 Optical microscope diagrams of chitosan microporous membranes under different nitrogen filling time conditions

表 4 不同通氮时间条件下壳聚糖微孔膜的性能参数

Table 4 The performance indexes of chitosan microporous membranes under different nitrogen-passing time conditions

通氮时间/h	抗拉强度/MPa	透光率/%	雾度/%	氧气透过系数/($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)	水蒸汽渗透率/($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$)
0	14.67	84.50	8.76	7.33×10^{-15}	1 567.80
0.5	14.58	88.40	6.22	23.33×10^{-15}	1 724.30
1	12.67	88.90	3.58	28.46×10^{-15}	1 913.70
2	6.93	88.00	5.13	40.91×10^{-15}	2 015.30

2.4 各类微孔膜的结构表征和性能分析

图 8 为壳聚糖基保鲜膜的红外光谱图。由图可知, 4 种材料在 $3\,300$, $2\,900$, $1\,650$, $1\,550$, $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 附近含有壳聚糖的特征峰。纳米 ZnO 与壳聚糖复合后, 在 $1\,408$, $1\,563$, $3\,302\text{ cm}^{-1}$ 处都是羟基的伸缩振动峰, 相对于壳聚糖在此处的特征峰强度有所增加, 峰变宽且有向低波数偏移趋势, 这是归因于纳米 ZnO 和壳聚糖之间形成了氢键。同时 ZnO/壳聚糖水洗膜仍然保留 ZnO 在 $700\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰, 说明 ZnO 未被完全抽提。PEG/壳聚糖膜在 842 , 961 , $1\,101$, $1\,325\text{ cm}^{-1}$ 出现了 PEG 的特征峰, 而 PEG/壳聚糖交联水洗膜在此处无明显特征峰, 说明 PEG 大部分被抽提去除。

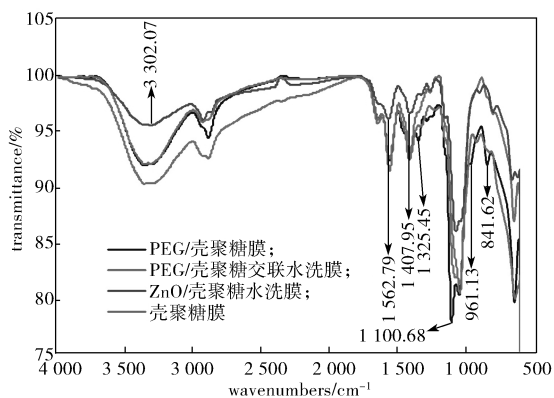


图 8 壳聚糖基保鲜膜红外光谱图

Fig. 8 The FTIR spectra of chitosan based fresh-keeping membranes



彩图

图 9 为壳聚糖基保鲜膜的扫描电镜图。

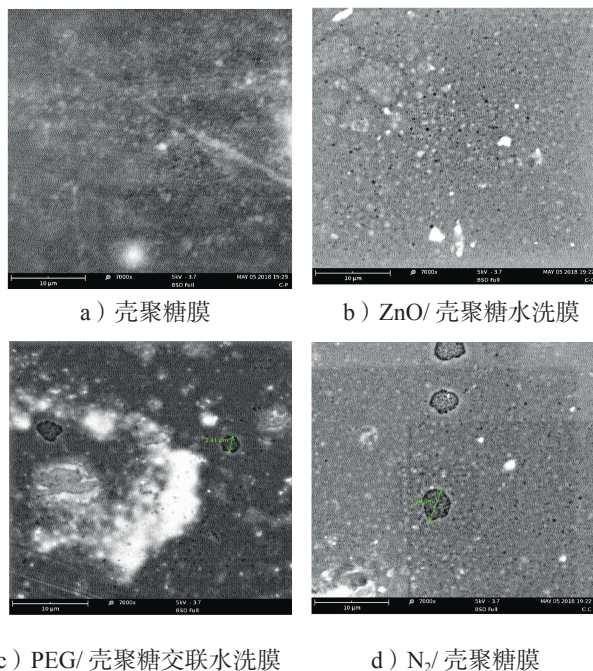


图 9 壳聚糖基保鲜膜扫描电镜图

Fig. 9 The SEM photograph of chitosan based fresh-keeping membranes

由图 9 可以看出, 壳聚糖膜表面没有微孔结构(见图 9a); 由于纳米 ZnO 分散不均匀且没有被完全洗出, 导致 ZnO/壳聚糖水洗膜表面存在少量微孔结构且孔隙较小(见图 9b); PEG/壳聚糖交联水洗膜表面存在较多微孔且孔隙较大(见图 9c); N_2 /壳聚糖膜表面存在较多且较大的空隙(见图 9d)。

不同制备条件下保鲜膜的性能参数如表 5 所示。

表 5 不同制备条件下保鲜膜的性能参数

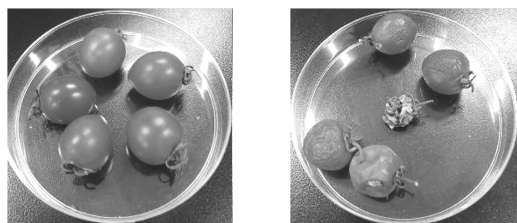
Table 5 The performance indexes of fresh-keeping membranes under different preparation conditions

保鲜材料	抗拉强度/MPa	透光率/%	雾度/%	氧气透过系数/($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)	水蒸汽渗透率/($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$)
PE 膜	26.80	92.70	1.70	47.92×10^{-15}	68.00
CS 膜	15.08	92.30	5.21	1.95×10^{-15}	1 567.80
CS/ZnO 水洗膜 (4%)	37.06	83.20	2.67	37.90×10^{-15}	1 723.30
CS/PEG 交联水洗膜 (1:1)	15.36	78.60	1.25	86.85×10^{-15}	1 478.20
CS/ N_2 膜 (2 h)	6.93	88.00	5.13	40.91×10^{-15}	2 015.30

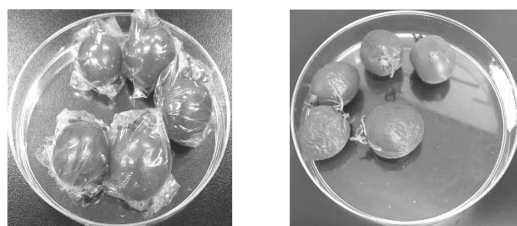
由表 5 可知: 采用添加纳米 ZnO、PEG, 以及充 N_2 的 3 种方式都能形成壳聚糖微孔膜, 使膜的氧气透过系数与市场上购买的 PE 保鲜膜接近, 但壳聚糖基保鲜膜的水蒸汽渗透率都比 PE 膜大。壳聚糖微孔膜的透明性稍有下降, 但添加纳米 ZnO 会增强壳聚糖膜的力学性能。PEG 和壳聚糖交联后水洗不会降低膜的力学性能, 而充 N_2 会导致壳聚糖膜的力学性能下降。

2.5 各类微孔保鲜膜的保鲜效果评定

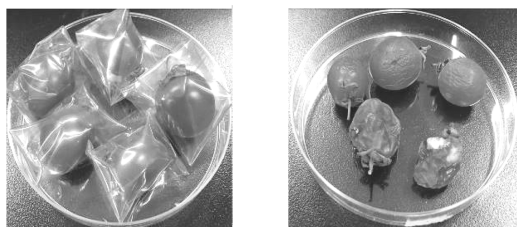
采用 5 种保鲜膜对圣女果进行保鲜处理, 5 个保鲜组和空白组保鲜前后实物如图 10 所示, 硬度变化如图 11 所示。圣女果在贮藏期间的感官评分和失重率变化分别如图 12 和图 13 所示。



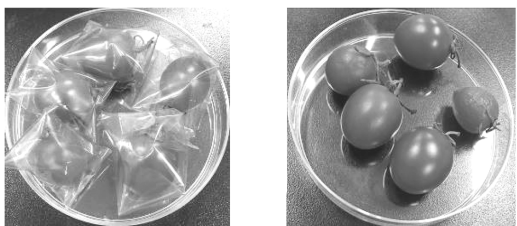
a) 空白组



b) PE 膜组



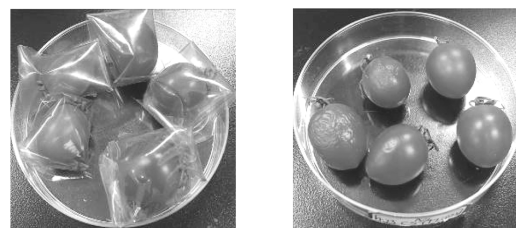
c) 壳聚糖膜组



d) ZnO/壳聚糖水洗膜组



e) PEG/壳聚糖交联水洗膜组



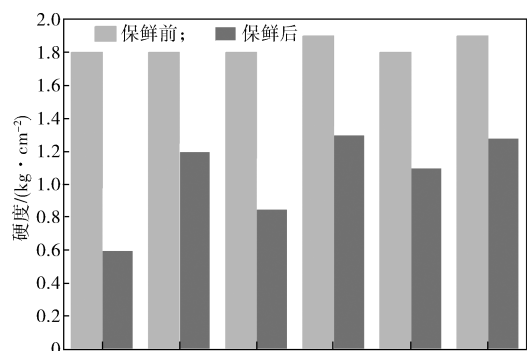
f) N_2 /壳聚糖膜组

图 10 圣女果保鲜前后实物图

Fig. 10 Cherry tomatoes before and after preservation



彩图



1—空白组; 2—PE膜组; 3—壳聚糖膜组; 4—ZnO壳聚糖水洗膜组; 5—PEG壳聚糖交联水洗膜组; 6— N_2 壳聚糖膜组

图 11 圣女果保鲜前后硬度变化

Fig. 11 Changes of hardness of cherry tomatoes before and after preservation

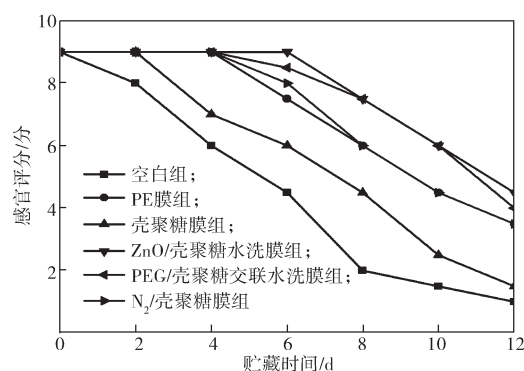


图 12 圣女果在贮藏期间的感官评分情况

Fig. 12 Sensory scores of cherry tomatoes during preservation

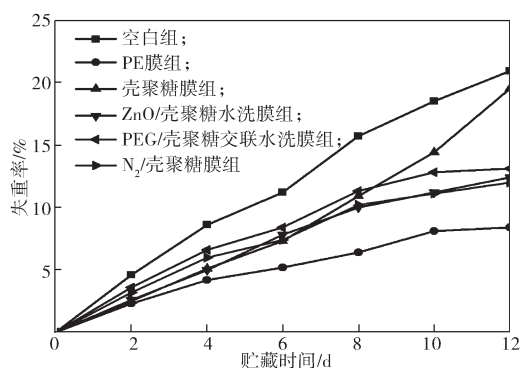


图 13 圣女果在贮藏期间的失重率变化情况

Fig. 13 Changes of weight loss rate of cherry tomatoes during preservation



彩图

由图 10~13 可知, 5 组保鲜膜组的圣女果的新鲜度优于空白对照组。保鲜膜组中感官评分结果由优到劣依次为: ZnO/壳聚糖水洗膜组、PEG/壳聚糖交联水洗膜组、N₂/壳聚糖膜组、PE 膜组、壳聚糖膜组。由此可见, 适当增大保鲜膜氧气透过量, 可避免圣女果无氧呼吸, 从而延长保鲜期; 合适的气体透过量 and 抗菌效果兼具的保鲜膜的保鲜效果更优, 其中 ZnO/壳聚糖水洗膜保鲜效果最佳, 相对于空白组保鲜期可延长 6 d, 这可能是膜中残余纳米 ZnO 和壳聚糖起到协同抗菌的作用。

3 结语

综上所述, 在壳聚糖中添加致孔剂纳米 ZnO、PEG 或者通入 N₂ 能够获得性能较好的微孔膜, 微孔膜的氧气透过系数接近市场上的 PE 保鲜膜, 保鲜效果优于壳聚糖单膜和 PE 保鲜膜。其中纳米 ZnO 质量分数为 4% 且经水洗处理的微孔膜保鲜效果最优, 相对于空白组保鲜期可延长 6 d。由此可见, 壳聚糖微孔膜既具有抗菌性, 又增大了氧气透过量从而降低了果蔬无氧呼吸几率。

参考文献:

- [1] 李敏, 陈广学, 俞朝晖, 等. 果蔬保鲜材料研究进展 [J]. 包装学报, 2017, 9(5): 86-94.
LI Min, CHEN Guangxue, YU Zhaohui, et al. Research Progress in Materials for Fruit and Vegetable Preservation[J]. Packaging Journal, 2017, 9(5): 86-94.
- [2] 董泽义, 谭丽菊, 王江涛. 壳聚糖保鲜膜研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(6): 147-151.

- DONG Zeyi, TAN Liju, WANG Jiangtao. The Present Situation of Chitosan Film[J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 40(6): 147-151.
- [3] 冯小强, 李小芳, 杨声, 等. 壳聚糖抑菌性能影响因素、机理及其应用研究进展 [J]. 中国酿造, 2009, 28(1): 19-23.
FENG Xiaoqiang, LI Xiaofang, YANG Sheng, et al. Current Research on Anti-Microbial Mechanisms Related Influencing Factors and Applications of Chitosan[J]. China Brewing, 2009, 28(1): 19-23.
- [4] JIANG X J, LIN H T, SHI J, et al. Effects of a Novel Chitosan Formulation Treatment on Quality Attributes and Storage Behavior of Harvested Litchi Fruit[J]. Food Chemistry, 2018, 252: 134-141.
- [5] 薛琼, 赵德坚, 邓靖, 等. 不同保鲜膜对香蕉贮藏效果影响的研究 [J]. 食品科技, 2015, 40(6): 28-31.
XUE Qiong, ZHAO Dejian, DENG Jing, et al. Effect of Different Preservative Films on Banana Storage[J]. Food Science and Technology, 2015, 40(6): 28-31.
- [6] REIADN A, SALAM O E A, ABADIR E F, et al. Adsorptive Removal of Iron and Manganese Ions from Aqueous Solutions with Microporous Chitosan/Polyethylene Glycol Blend Membrane[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(8): 1425-1432.
- [7] SALEHI E, DARAEI P, ARABI SHAMSABADI A. A Review on Chitosan-Based Adsorptive Membranes[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 152: 419-432.
- [8] 陈志伟, 黄征青. 模板浸取法制备多孔膜的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2014, 42(3): 4-6.
CHEN Zhiwei, HUANG Zhengqing. Research Progress of Porous Membrane Prepared Via Template Leaching[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(3): 4-6.
- [9] 许文玉. 壳聚糖基多孔膜的制备及其结构与性能的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2012.
XU Wenyu. The Preparation and Studies of Structure and Property of Chitosan-Based Porous Membranes[D]. Shanghai: Donghua University, 2012.
- [10] YU S W, LI S C, LIU Y, et al. High-Performance Microporous Polymer Membranes Prepared by Interfacial Polymerization for Gas Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 425-438.
- [11] 黄伟坤. 食品检验与分析 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 30-80.
HUANG Weikun. Food Testing and Analysis[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2002: 30-80.
- [12] VINU M, RAJA D S, JIANG Y C, et al. Effects of Structural Crystallinity and Defects in Microporous Al-

- MOF Filled Chitosan Mixed Matrix Membranes for Pervaporation of Water/Ethanol Mixtures[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 83: 143-151.
- [13] 曾敏峰. 聚合物辅助倒相法制备壳聚糖微孔膜的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- ZENG Minfeng. Study on the Preparation of Microporous Chitosan-Base Membranes Via Polymer-Assisted Phase Inversion Process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [14] 周 敏, 邢爱英. 多孔壳聚糖膜的制备及其微观力学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(1): 108-111.
- ZHOU Min, XING Aiying. Preparation of Porous Chitosan Membranes and Their Micromechanical Properties[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2015, 33(1): 108-111.
- (责任编辑: 邓光辉)

Study on Preparation and Fresh-Keeping Effect of Microporous Chitosan Fresh-Keeping Film

XUE Qiong, DENG Jing, CHEN Huhu

(College of Packaging and Materials Engineering, Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Chitosan microporous membranes were prepared by different pore-forming methods with chitosan as substrate and applied to the preservation of cherry tomatoes. The microstructure of the film was studied by scanning electron microscope, infra-red spectrum and optical microscope. At the same time, the properties and fresh-keeping effect of the film were evaluated. The results showed that the microporous membrane with good performance could be obtained by adding nano-ZnO, polyethylene glycol or nitrogen into chitosan. The air permeability coefficient of washed porous membrane with 4% of mass fraction nano zinc oxide was $37.90 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, which was close to the air permeability coefficient of PE fresh-keeping film, while its fresh-keeping effect for cherry tomatoes was better than that of PE fresh-keeping film, and the preservation period was prolonged 6 days compared with the blank group.

Keywords: chitosan; microporous membrane; pore-forming agent; fresh-keeping effect