

绿色增塑 / 交联对壳聚糖膜性能的调控及保鲜应用

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2026.1005

郭禄祯 石 璞 王潇楠
邓金明 夏 霜 张 丹

湖南工业大学
包装工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 壳聚糖基薄膜在食品保鲜中具有绿色可降解的优势,但其脆性和功能单一问题限制了应用。为此,提出以甘油-氯化胆碱组成的低共熔溶剂(DES)为增塑剂、 CaCl_2 为交联剂,构建了多功能壳聚糖基复合膜及涂膜体系。当甘油-氯化胆碱摩尔比为1.5:1.0、 Ca^{2+} 质量分数为2%时,复合膜的断裂伸长率达142.96%且遮光能力显著增强。通过浸渍的方式进行保鲜性能测试,结果表明涂膜处理可有效抑制草莓失重率,贮藏至第5天时其硬度与可溶性固形物保持更优水平,且霉斑产生时间延缓2 d。 Ca^{2+} 可通过配位壳聚糖氨基形成交联网络,协同DES的氢键作用增强薄膜韧性,同时激活果实钙调素(CaM)信号通路,维持细胞壁完整性。所设计的壳聚糖膜为绿色高效保鲜材料。

关键词: 壳聚糖; 钙离子; 低共熔溶剂; 涂膜; 草莓

中图分类号: TB484.6; TS254.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2026)01-0039-08

引文格式: 郭禄祯, 石 璞, 王潇楠, 等. 绿色增塑 / 交联对壳聚糖膜性能的调控及保鲜应用 [J]. 包装学报, 2026, 18(1): 39-46.

1 研究背景

草莓作为全球重要的经济型浆果作物,其种植面积与产量持续增加。草莓因经济效益良好,而成为农民种植的主要经济型水果之一^[1]。中国作为世界上最大的草莓生产国,2023年种植面积约14.75万公顷,产值占水果总收入的12%以上。草莓果实富含维生素C、花青素等成分,具有抗氧化和预防慢性病等功效,被国际食品营养学会列为“超级食物”。但草莓在采摘后容易腐败,储藏能力差,导致商品率下降并造成每年超200亿元的经济损失^[2]。

目前果蔬保鲜技术主要有热处理^[3]、低温贮藏^[4]和气调贮藏^[5]等,这些技术虽然在一定程度上延长了草莓的保质期,但仍存在高能耗、高运行成本以及

食品安全争议等产业化瓶颈。因此,开发复合涂膜保鲜技术不仅具有技术适配性,满足了保鲜的功能集成需求,采用天然成膜剂(壳聚糖(CS)、果胶)还可替代传统石油基材料,响应生物基材料的推广要求和国家可持续发展战略。

壳聚糖是天然碱性大分子物质,具有无毒、优异的成膜性、可降解性和生物相容性等优势。然而,其力学性能差和功能单一限制了应用,通过添加增塑剂和交联剂协同改性则可以对其性能进行优化^[6]。常见的增塑剂包含甘油^[7]、山梨糖醇^[8]、丙二醇单醋酸酯^[9]以及低共熔溶剂(DES)等。其中,DES具有绿色、无毒、易生物降解的特性,其常作为溶剂、试剂和催化剂,被认为是天然聚合物中最有前途的增塑剂^[10],这些优势是用于食品包装的主要考量因素^[11]。

收稿日期: 2025-10-25

作者简介: 郭禄祯,男,硕士生,主要研究方向为食品保鲜包装材料的制备及应用, E-mail: edgbetter@gmail.com

通信作者: 张 丹,女,讲师,主要从事无机功能材料研究, E-mail: choudiu@163.com

Yu J. H. 等^[10]将不同类型的 DES 加入到壳聚糖膜中并分析了其对紫外屏蔽的影响。研究结果显示, 添加了不同 DES 的薄膜呈现出更好的抗紫外性能。A. Kyriakidou 等^[12]将 DES 提取物作为增塑剂掺入壳聚糖薄膜中, 研究了不同 DES 含量下的薄膜力学性能。结果表明, DES 含量为 25% 的薄膜在拉伸试验中表现出高拉伸强度和低断裂伸长率。

常用的交联剂有戊二醛^[13]、柠檬酸钠^[14]、CaCl₂^[15]等, 其中 CaCl₂ 具有无毒且价格低廉的优势, 常作为壳聚糖的交联剂。Ca²⁺ 通过配位作用可以改变壳聚糖的结构和性质, 形成的壳聚糖-Ca²⁺ 组成了适度的网络结构, 可以提高薄膜韧性并能有效附着在果蔬表面, 减小果蔬与外部环境的接触面积。此外, Ca²⁺ 可通过果胶酸钙来延缓果实软化以维持果实硬度, 并还可作为第二信使参与生理代谢过程^[16]。张少飞等^[17]通过 Ca²⁺ 交联壳聚糖和魔芋精粉制备樱桃可食用涂膜, 以延长樱桃的贮存和保鲜时间。贺庆辉等^[18]研究了含 Ca²⁺ 的壳聚糖涂膜对鲜切莴苣的保鲜性能, 发现壳聚糖/CaCl₂ 涂膜能一定程度上维持鲜切莴苣的感官品质, 使其保质期延长至 2 d。

DES 来源广泛, 具有独特的性能, 可有效改善壳聚糖性能。CaCl₂ 作为交联剂, 不仅可以增强分子间的相互作用, 提高薄膜的机械强度和稳定性, 还能在涂膜时减小分子链间距, 通过提高阻隔性进一步提升薄膜的保鲜性能。因此, 本研究将 DES 增塑剂与 Ca²⁺ 交联剂协同应用, 探究其对壳聚糖薄膜性能优化及果蔬生理代谢调控的双重作用机制。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

草莓, 九成熟、大小均一、无损伤及无病虫害, 从农贸市场购买。壳聚糖(实用级)、乙酸(纯度为 90%, 下同)、甘油($\geq 99\%$), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水氯化钙, $\geq 98\%$, 国药集团化学试剂有限公司; 氯化胆碱, $\geq 98\%$, 上海麦克林生化科技股份有限公司。以上试剂均为分析纯, 使用前无需进一步处理。

2.2 仪器与设备

电热鼓风干燥箱, SX2-5-12NP, 上海一恒科学仪器有限公司; 扫描电子显微镜, Nova Nanosem 230, 美国 FEI 公司; 手持式厚度计, Labthink CHY-C2, 济南兰光机电技术有限公司; 傅里叶变

换红外光谱仪(FTIR), Nicolet iS50, 塞默飞世尔科技公司; 通用电子试验机, CMT4104, 中国深圳 SANS; 紫外-可见分光光度计, Shimadzu UV-2700, 上海硅仪生化科技有限公司; 手持水果硬度计, GY-3, 衢州艾普计量仪器有限公司; 手持折光仪, ATC, 上海淋誉贸易有限公司; 数显黏度计, NDJ-9S, 上海力辰邦西仪器科技有限公司。

2.3 实验方法

2.3.1 低共熔溶剂的制备

将甘油和氯化胆碱按一定摩尔比(0.5:1.0, 1.0:1.0, 1.5:1.0, 2.0:1.0)混合, 在 60 °C 下搅拌 6 h, 将制备好的 DES 在黑暗中常温保存备用。

2.3.2 复合膜的制备

取一定量的壳聚糖粉末, 加入到 100 mL 乙酸溶液中, 得到壳聚糖质量分数为 1.5% 的溶液, 分别添加质量分数为 20% (以壳聚糖质量为基准) 的甘油和氯化胆碱以及不同摩尔比的 DES, 在 60 °C 下搅拌 3 h。向壳聚糖溶液中逐滴加入, 直至 CaCl₂ 溶液(质量分数 2%) 体积分数为 1.5%, 继续搅拌 1 h 得到壳聚糖复合溶液。真空消泡后, 将 30 g 复合溶液浇注在一次性塑料培养皿上, 于 40 °C 下干燥 8 h。将干燥后的薄膜从塑料培养皿中取出, 并在 (25 ± 3) °C 温度和 50% 相对湿度下平衡 2 d。将制备的壳聚糖薄膜、甘油薄膜、氯化胆碱薄膜和不同 DES 含量的薄膜分别命名为 CS-Ca, CS-Ca-G, CS-Ca-ChCl, CS-Ca-D_{0.5}, CS-Ca-D_{1.0}, CS-Ca-D_{1.5}, CS-Ca-D_{2.0}。

为了研究不同 CaCl₂ 浓度对壳聚糖薄膜性能的影响, 在制备过程中保持 DES(摩尔比为 1.5:1.0) 的添加量不变, 通过改变 CaCl₂ 浓度(0%, 2%, 4%, 6%, 8%) 系统评估其对薄膜性能的影响, 其余操作和反应条件均不改变。所制备的壳聚糖薄膜分别命名为 CS-0Ca-D_{1.5}, CS-2Ca-D_{1.5}, CS-4Ca-D_{1.5}, CS-6Ca-D_{1.5}, CS-8Ca-D_{1.5}。

2.3.3 涂膜液的制备及草莓保鲜试验

按上述方法制备 CS-2Ca-D_{1.5} 涂膜液, 并将草莓随机分组。第一组将草莓浸入 CS-2Ca-D_{1.5} 涂膜液中 30 s, 取出后室温干燥; 第二组为对照组(CK), 未进行任何处理。每组 10 份, 贮藏温度为 (25 ± 3) °C, 相对湿度为 50%。试验流程图如图 1 所示。

2.4 表征与测试方法

2.4.1 含水率和水溶性

将制备的薄膜在 105 °C 下干燥至恒重, 在室温下

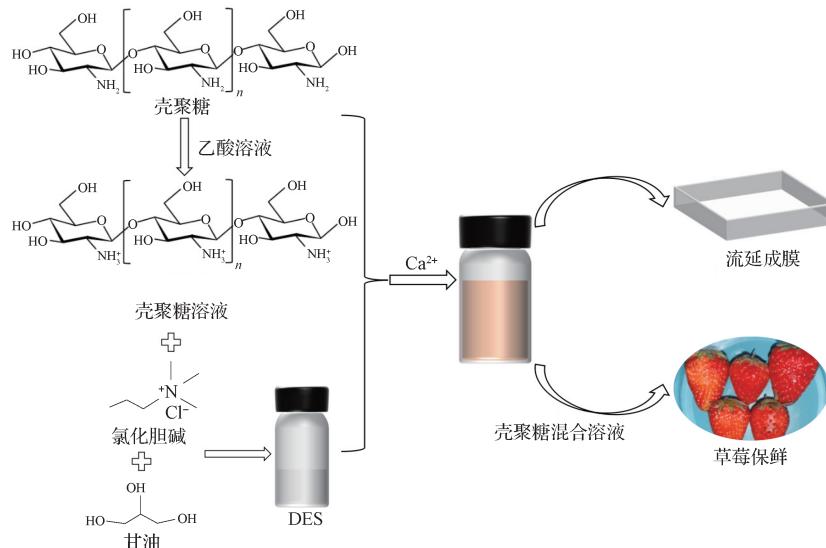


图 1 试验制备流程图

Fig. 1 Experimental preparation flow chart

将样品浸泡在去离子水中 24 h，并再次在 105 ℃下干燥 24 h 至恒重^[19]。含水率 (ω) 和水溶性 (η) 为

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: m_1 为制备薄膜的质量; m_2 为干燥后薄膜的质量; m_3 为先浸泡再干燥后薄膜的质量。

2.4.2 力学性能

薄膜的拉伸强度 (σ) 和断裂伸长率 (ε) 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》进行测量。拉伸速率为 10 mm/min, 每个试样测量 5 次, 取平均值^[20]。 σ 、 ε 计算式^[21]为

$$\sigma = \frac{F_{\max}}{A}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\%, \quad (4)$$

式中: F_{\max} 为断裂时最大应力; A 为样品原始横截面积; L_0 为样品原始标距长度; L_1 为样品断裂时标距长度。

2.4.3 傅里叶变换红外光谱

采用衰减全反射红外光谱仪对样品结构进行表征。将薄膜置于红外光谱仪上, 光谱测量范围为 400~4000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。

2.4.4 不透明度

用紫外-可见分光光度计测定薄膜在 200~800

nm 处的透过率。将薄膜样品 (1 cm × 4 cm) 放置于试管壁内侧, 以空白石英试管为对照, 每个薄膜样品测试 3 次。不透明度^[22]为

$$O_{\text{opacity}}(\%) = \frac{A_{600 \text{ nm}}}{d} \times 100, \quad (5)$$

式中: $A_{600 \text{ nm}}$ 为 600 nm 处测得的吸光度; d 为薄膜厚度。

2.4.5 涂膜溶液黏度

使用智能黏度测试仪测量不同增塑剂比例及交联剂浓度下的壳聚糖复合溶液黏度。测量温度为 25 ℃, 每个样品测量 3 次。

2.4.6 草莓果实硬度和可溶性固形物

采用水果硬度计测定果实硬度, 以最大峰值力作为硬度的指标。每组测试 5 个草莓果实, 硬度单位为 N。将果实样品在研钵中研磨成浆液, 并滴加在折光仪上, 以此测定样品可溶性固形物 (TSS) 含量, 重复 3 次^[23]。

2.4.7 草莓表面色泽和质量损失率

表面色泽是衡量果实品质的一个重要指标^[24]。质量损失率测定采用固定果实进行跟踪测试, 每个果实测量 3 次, 每次测量 3 个果实。质量损失率为

$$\eta = \frac{m_0 - m_n}{m_0} \times 100\%, \quad (6)$$

式中: m_0 为初始质量; m_n 为第 n 次取样质量。

3 结果与讨论

3.1 理化性质和力学性能

食品包装膜的理化性质是包装保鲜膜的一项重

要指标。不同增塑剂和 CaCl_2 浓度下复合膜的理化性能和力学性能见表 1~2。

表 1 不同增塑剂下复合膜的理化性能和力学性能

Table 1 The physical-chemical properties and mechanical properties of composite membrane under different plasticizers

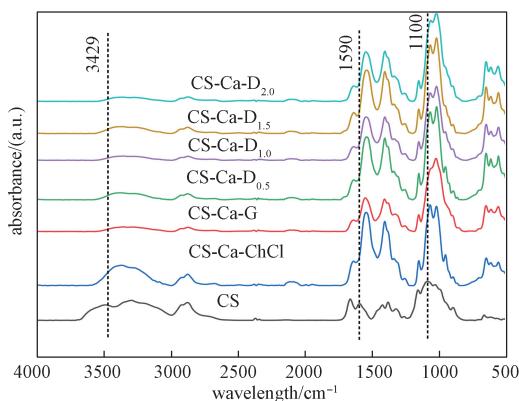
样品	含水率 /%	水溶性 /%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
CS-Ca	16.86 ± 0.22	10.11 ± 0.08	42.98 ± 5.62	30.77 ± 3.12
CS-Ca-G	16.88 ± 0.31	24.97 ± 0.11	22.13 ± 2.51	120.50 ± 5.20
CS-Ca-ChCl	14.71 ± 0.15	26.98 ± 0.09	28.79 ± 4.32	114.37 ± 4.48
CS-Ca-D _{0.5}	11.48 ± 0.13	25.23 ± 0.21	17.84 ± 2.07	138.92 ± 15.75
CS-Ca-D _{1.0}	11.11 ± 0.21	25.93 ± 0.10	22.61 ± 3.42	149.84 ± 8.21
CS-Ca-D _{1.5}	11.05 ± 0.22	25.65 ± 0.08	32.93 ± 2.55	142.96 ± 18.05
CS-Ca-D _{2.0}	11.37 ± 0.15	26.50 ± 0.17	28.68 ± 2.53	128.71 ± 38.15

表 2 不同 CaCl_2 浓度下复合膜的理化性能和力学性能

Table 2 The physical-chemical properties and mechanical properties of composite membrane under different CaCl_2 concentrations

样品	含水率 /%	水溶性 /%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
CS-0Ca-D _{1.5}	13.05 ± 0.45	29.67 ± 0.12	19.33 ± 3.05	107.2 ± 10.50
CS-2Ca-D _{1.5}	11.05 ± 0.22	25.65 ± 0.08	32.93 ± 2.55	142.96 ± 18.05
CS-4Ca-D _{1.5}	14.71 ± 0.15	23.60 ± 0.04	24.32 ± 3.47	83.65 ± 6.18
CS-6Ca-D _{1.5}	9.46 ± 0.50	20.67 ± 0.13	29.32 ± 1.84	74.76 ± 5.69
CS-8Ca-D _{1.5}	10.28 ± 0.25	20.61 ± 0.24	22.09 ± 5.01	70.55 ± 13.24
CS-Ca-D _{1.5}	11.05 ± 0.22	25.65 ± 0.08	32.93 ± 2.55	142.96 ± 18.05
CS-Ca-D _{2.0}	11.37 ± 0.15	26.50 ± 0.17	28.68 ± 2.53	128.71 ± 38.15

1) 如表 1 所示, 壳聚糖膜与甘油膜具有较高的含水率, 这可归因于壳聚糖分子上存在的大量亲水性基团及甘油的亲水性。加入氯化胆碱和 DES 后薄



a) 不同增塑剂下复合膜的吸光度

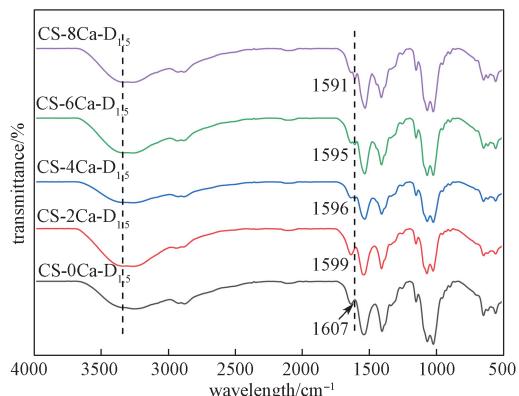
膜的含水率降低, 一方面是由于胆碱基通过离子相互作用降低了壳聚糖分子链间距, 阻碍水分子渗透; 另一方面是因为胆碱基和甘油通过氢键紧密结合, 减少了甘油和壳聚糖与水分子的氢键作用, 从而降低了含水率。

2) 当加入甘油、氯化胆碱和 DES 后, 复合膜的水溶性都大幅度增加。这是因为甘油和氯化胆碱的强亲水性导致了复合膜的溶解性增加^[25]。而 Ca^{2+} 浓度的增加使复合膜的含水率和水溶性有所降低(见表 2), 这是因为 Ca^{2+} 与壳聚糖上的氨基或羟基基团通过配位交联降低了复合膜的溶解能力^[26~27]。

3) 如表 1 所示, 增塑剂的添加虽然降低了复合膜的拉伸强度, 但其断裂伸长率得到提升^[28]。壳聚糖膜易碎的缺点得到改善, 提高了包装薄膜的柔韧性, 符合活性包装膜的特性。当甘油和氯化胆碱的摩尔比为 1.5:1.0 时达到了协同增效作用, 此时增塑剂与壳聚糖形成了更多氢键, CS-Ca-D_{1.5} 膜的拉伸强度和断裂伸长率均表现良好。表 2 数据表明, 低浓度的 Ca^{2+} 与壳聚糖形成适度的交联网络, 此条件下复合膜的结构均匀且有弹性, 拉伸强度和断裂伸长率均得到提升; 但高浓度的 Ca^{2+} 会形成过度交联, 降低了薄膜的柔韧性, 导致脆性增加。因此, 在甘油和氯化胆碱摩尔比为 1.5:1.0、 Ca^{2+} 质量分数为 2% 时, 制备的 CS-2Ca-D_{1.5} 复合膜具有良好的强度和延展性, 有望实现对包装内容物的有效保护。

3.2 复合膜红外光谱分析

为系统评估 DES 及 Ca^{2+} 对壳聚糖基复合膜化学结构的影响, 采用 FTIR 对复合膜进行表征分析, 结果如图 2 所示。



b) 不同 CaCl_2 浓度下复合膜的 FTIR 曲线

图 2 DES 及 Ca^{2+} 对壳聚糖基复合膜化学结构的影响

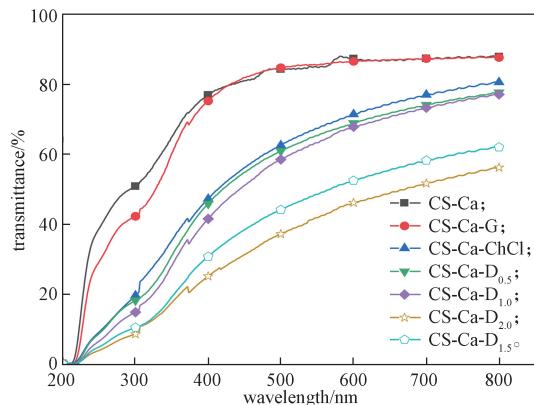
Fig. 2 The influences of DES and Ca^{2+} on the chemical structure of chitosan-based composite membranes

将—OH/—NH₂的伸缩振动峰（位于3429 cm⁻¹附近）和—NH₂的弯曲振动峰（位于1590 cm⁻¹附近）的面积比值用于衡量氢键强弱程度。对图2a进行处理后发现，当DES配比为1.5:1.0时面积比值最小（1.19），此时位于3300 cm⁻¹附近的峰变宽且向低波数移动。

从图2b可以看出，当Ca²⁺质量分数从0%增加至8%时，—NH₂基团对应的特征峰波段从1607 cm⁻¹移至1591 cm⁻¹处，且羟基特征峰（3400 cm⁻¹）变宽，这些变化反映了Ca²⁺已与壳聚糖发生交联。由此可以推测出，CaCl₂对壳聚糖起到了配位交联作用，并提高了壳聚糖膜的综合性能。此外，随着Ca²⁺浓度的增加，在712, 876, 1425 cm⁻¹附近出现属于CO₃²⁻振动的特征峰，表明随着Ca²⁺浓度的增加，可能形成了碳酸根沉淀^[29]。

3.3 复合膜紫外光谱分析

图3是复合膜在可见光（400~800 nm）和紫外

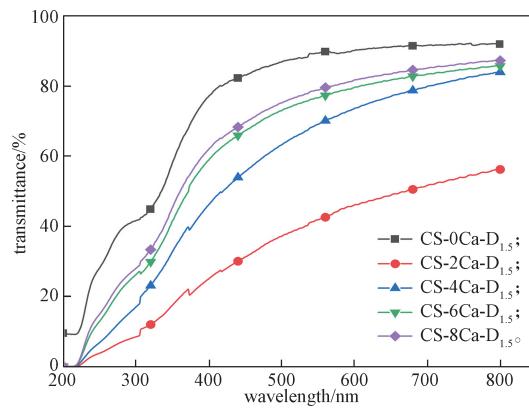


a) 不同增塑剂浓度下复合膜的透光率

光（200~400 nm）范围内的透光率曲线。由图3a可以看出，改性后所有复合膜的透光率都有所下降。含有DES的薄膜在200~400 nm处的透光率显著降低，说明其可以在食品包装中抑制由紫外线引起的脂质氧化，以此形成一种良好屏障。同时，CS-2Ca-D_{1.5}复合膜的紫外屏蔽能力最优，这可能是因为DES的带隙能量对应的波长均位于紫外光范围内，因此可以通过吸收波长实现紫外屏蔽^[30]。由图3b可以看出，适度交联后壳聚糖分子链的间距缩短，对光线有屏蔽作用，可为光敏食品、药品包装和果蔬等提供保护。

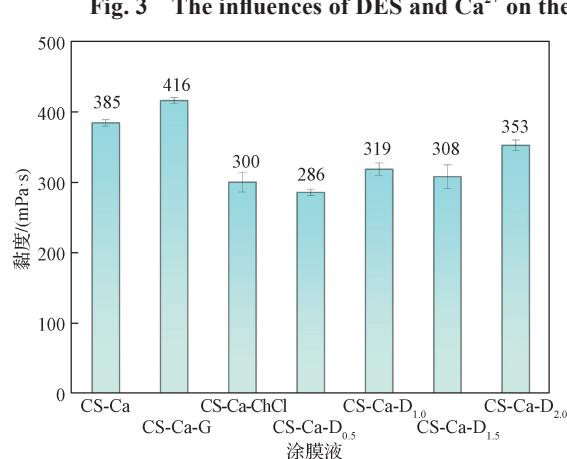
3.4 涂膜液的黏度测试

涂膜保鲜技术是将成膜物质复合在果蔬表面，形成一种均匀的高分子薄膜，从而起到延长果蔬货架期的目的。黏度是决定薄膜性能及其涂覆效果的关键因素。为此，对不同增塑剂和CaCl₂浓度下的壳聚糖基薄膜进行黏度测试，结果如图4所示。

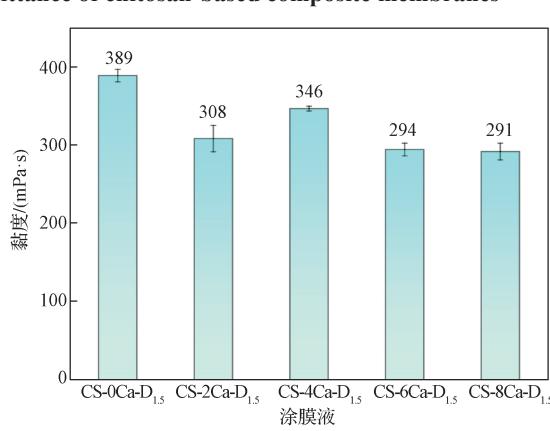


b) 不同CaCl₂浓度下复合膜的透光率

Fig. 3 The influences of DES and Ca²⁺ on the transmittance of chitosan-based composite membranes



a) 不同增塑剂浓度下



b) 不同CaCl₂浓度下

Fig. 4 The influences of DES and Ca²⁺ on the viscosity of chitosan-based composite membranes

较高黏度形成的薄膜虽能提高力学强度与柔韧性，但黏度过高会增加成本和涂覆难度；低黏度的涂膜工艺价格低廉且方便。添加甘油后壳聚糖溶液的黏度增加，这是由于甘油与壳聚糖分子形成了更稳定的氢键网络^[31]。氯化胆碱作为盐类物质，加入壳聚糖溶液后会增加溶液的离子强度，其通过静电排斥，使得分子链的排列更加紧密，从而降低了黏度^[32]。当DES摩尔比为1.5:1.0、Ca²⁺质量分数为2%时，黏度下降至308 mPa。其黏度降低机理与氯化胆碱的一致。因此，采用CS-2Ca-D_{1.5}溶液进行后续涂膜实验。

3.5 浸渍涂膜对草莓保鲜效果

采用浸渍涂膜法在草莓表面形成均匀的薄膜。草莓涂膜保鲜组与CK组的实验数据如表3所示，保鲜效果如图5所示。

涂膜液凭借其优异的表面覆盖率，可促进Ca²⁺渗透至果实表皮层激活钙调素(CaM)的信号通路，并通过果胶分子的羧基交联形成果胶酸钙，该结构可增强细胞壁的强度^[18]。第5天时，涂膜保鲜组的草莓硬度(5.34 N)高于CK组(4.32 N)，且失重率显著低于CK组(见表3)，说明涂膜形成的阻水层能有效抑制因蒸腾导致的干物质损失^[33]。虽然涂膜保鲜组与CK组草莓的TSS含量均呈下降趋势，但涂膜保鲜组保持了较高水平，这是因为涂膜在一定程度上降低了果实的呼吸强度，延缓了糖类代谢。由图5可知，在贮藏初期，所有处理组的草莓均呈现较高色泽度，没有损伤和霉斑。随着贮藏时间的延长，

CK组在第4天时出现霉斑，第5天时霉斑显著增大，果实表面出现塌陷现象，表明CK组已经受到微生物侵染。涂膜保鲜组在第4天时出现表皮失水皱缩现象，第5天时出现色斑。然而，涂膜组未见大面积霉斑的形成。尽管涂膜保鲜组草莓的果实品质随时间推移有所下降，但保鲜效果仍优于CK组，表明涂膜可以在一定程度上延缓草莓的腐败。

综上，壳聚糖基复合膜液通过增强果实细胞壁硬度、构建阻水层、适度抑制呼吸代谢三重机制协同维持果实品质。

表3 涂膜保鲜与CK组对草莓硬度、TSS、质量损失率的影响

Table 3 Effects of membrane coating preservation and CK group on strawberry hardness, TSS, and weight loss rate

贮藏时间/d	处理	硬度/N	TSS/%	质量损失率/%
1	保鲜	10.73 ± 0.50	8.20 ± 0.20	2.18 ± 0.10
	CK	9.30 ± 0.10	8.20 ± 0.10	2.72 ± 0.05
2	保鲜	9.04 ± 0.10	7.81 ± 0.30	3.28 ± 0.10
	CK	8.12 ± 0.20	7.56 ± 0.25	4.97 ± 0.15
3	保鲜	7.40 ± 0.10	7.73 ± 0.15	4.28 ± 0.20
	CK	6.60 ± 0.20	7.43 ± 0.20	6.65 ± 0.25
4	保鲜	6.90 ± 0.20	7.65 ± 0.25	5.21 ± 0.15
	CK	4.52 ± 0.05	7.20 ± 0.15	8.08 ± 0.25
5	保鲜	5.34 ± 0.10	7.56 ± 0.10	6.09 ± 0.10
	CK	4.32 ± 0.05	7.04 ± 0.20	9.20 ± 0.10

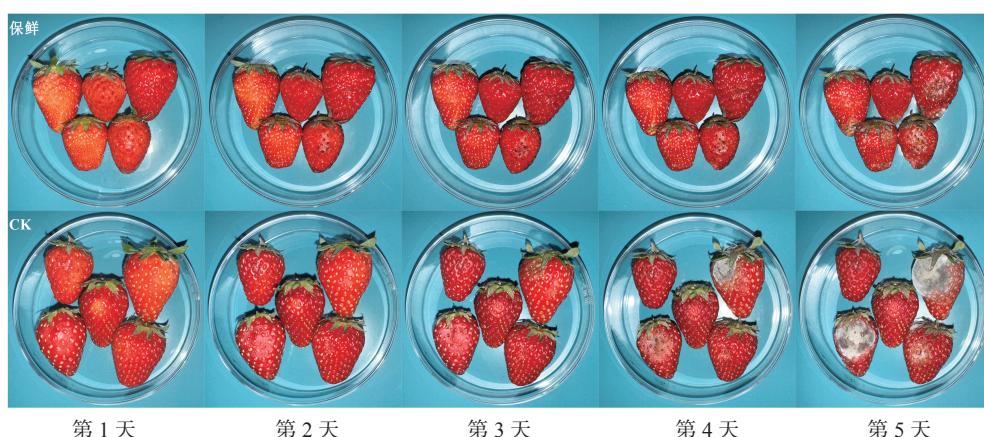


图5 涂膜保鲜与空白对照组对草莓表现色泽的影响

Fig. 5 Effects of membrane coating preservation and blank control group on the apparent color of strawberries

4 结论

采用DES为增塑剂，CaCl₂为交联剂，通过平板

流延法制备了壳聚糖基复合膜，探究了DES和Ca²⁺对薄膜的遮光性能和力学性能的影响，并对比分析了涂膜组和CK组对草莓的保鲜效果。所得结论如下：

1) 当 DES (甘油和氯化胆碱的摩尔比为 1.5:1.0) 与 CaCl_2 (浓度为 2%) 协同作用时, 复合膜表现出较优的综合力学性能, 其断裂伸长率达 142.96%, 拉伸强度为 32.93 MPa。

2) DES 的引入增加了氢键数量, 有效提高了膜材的柔韧性; Ca^{2+} 与壳聚糖分子形成适度交联网络结构, 不仅有效降低了复合膜的水溶性和含水率, 其在 200~400 nm 波段的透光率也显著降低。

3) 涂膜保鲜组在减缓草莓硬度、TSS 以及质量损失率下降方面, 显著优于 CK 组, 且霉菌出现时间较 CK 组推迟 2 d。

综上所述, 以 DES 为增塑剂, CaCl_2 为交联剂制备的复合膜不仅具有良好的力学性能和遮光能力, 其涂膜液还能有效延长草莓的货架期。

参考文献:

- [1] ZHANG W L, JIANG H T, CAO J K, et al. Advances in Biochemical Mechanisms and Control Technologies to Treat Chilling Injury in Postharvest Fruits and Vegetables[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 113: 355–365.
- [2] 程然, 生吉萍. 草莓果实成熟衰老影响因子及其调控机制研究进展 [J]. 食品科学, 2015, 36(9): 242–247.
- [3] 李家琪, 张东红, 韩爱云. 鲜切苹果保鲜技术研究进展 [J]. 保鲜与加工, 2023, 23(3): 75–80.
- [4] 虎云青, 巩芳娥, 朱建朝, 等. 鲜核桃低温贮藏保鲜工艺优化 [J]. 农村新技术, 2023(4): 64.
- [5] 张四普, 王欣锐, 崔巍, 等. 气调贮藏对金桃猕猴桃货架品质的影响 [J]. 河南农业科学, 2022, 51(12): 162–171.
- [6] 曹前荣, 孙建明, 李林林, 等. 壳聚糖基涂膜技术在草莓贮藏保鲜中的应用 [J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(2): 75–82.
- [7] 巩雪, 马欣雨, 杜彩霞, 等. 添加剂对可食用性芹菜包装纸机械性能的影响 [J]. 包装学报, 2020, 12(5): 21–26.
- [8] 常然然, 葛胜菊, 杨洁, 等. 淀粉纳米颗粒在不同增塑剂中的糊化与流变特性研究 [J]. 现代食品科技, 2016, 32(10): 102–108.
- [9] JANIK W, LEDNIEWSKA K, NOWOTARSKI M, et al. Chitosan-Based Films with Alternative Eco-Friendly Plasticizers: Preparation, Physicochemical Properties and Stability[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 301(Pt A): 120277.
- [10] YU J H, XU S L, GOKSEN G, et al. Chitosan Films Plasticized with Choline-Based Deep Eutectic Solvents: UV Shielding, Antioxidant, and Antibacterial Properties[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108196.
- [11] LEROY E, DECAEN P, JACQUET P, et al. Deep Eutectic Solvents as Functional Additives for Starch Based Plastics[J]. Green Chemistry, 2012, 14(11): 3063–3066.
- [12] KYRIAKIDOU A, MAKRIS D P, LAZARIDOU A, et al. Physical Properties of Chitosan Films Containing Pomegranate Peel Extracts Obtained by Deep Eutectic Solvents[J]. Foods, 2021, 10(6): 1262.
- [13] DOUSTDAR F, OLAD A, GHORBANI M. Effect of Glutaraldehyde and Calcium Chloride as Different Crosslinking Agents on the Characteristics of Chitosan/Cellulose Nanocrystals Scaffold[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 208: 912–924.
- [14] JÓZWIAK T, FILIPKOWSKA U, SZYMCZYK P, et al. Effect of Ionic and Covalent Crosslinking Agents on Properties of Chitosan Beads and Sorption Effectiveness of Reactive Black 5 Dye[J]. Reactive and Functional Polymers, 2017, 114: 58–74.
- [15] 崔子杰, 刘丹飞, 陈思源, 等. 微胶囊化脂肪酶型 TTI 的制备及其性能研究 [J]. 包装学报, 2022, 14(3): 60–68.
- [16] ZHANG Y Q, KONG Q, NIU B, et al. The Dual Function of Calcium Ion in Fruit Edible Coating: Regulating Polymer Internal Crosslinking State and Improving Fruit Postharvest Quality[J]. Food Chemistry, 2024, 447: 138952.
- [17] 张少飞, 王都留, 杨建东, 等. 钙离子交联壳聚糖/魔芋精粉涂膜在樱桃保鲜中的应用研究 [J]. 园艺与种苗, 2018, 38(9): 20–22.
- [18] 贺庆辉, 李亚娜, 刘琛, 等. 含钙离子壳聚糖涂膜对鲜切莴苣的保鲜性研究 [J]. 中国酿造, 2015, 34(6): 114–117.
- [19] QIU C, CHEN B C, YIN W Q, et al. Effect of Cinnamaldehyde-Tannic Acid-Zinc Acetate Nanoparticles and Aldehyde Crosslinking on Properties of Chitosan Films and Their Application for Beef Preservation[J]. Food Hydrocolloids, 2025, 161: 110881.
- [20] 方健. 壳聚糖基膜材料的制备、性能与结构表征 [D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
- [21] PANDEY S, SEKAR H, GUNDABALA V. Development and Characterization of Bilayer Chitosan/Alginate Cling Film Reinforced with Essential Oil Based Nanocomposite for Red Meat Preservation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 279(Pt 4): 135524.

- [22] YIN W Q, YAN R Y, ZHOU X Y, et al. Preparation of Robust, Water-Resistant, Antibacterial, and Antioxidant Chitosan-Based Films by Incorporation of Cinnamaldehyde-Tannin Acid-Zinc Acetate Nanoparticles[J]. Food Chemistry, 2023, 419: 136004.
- [23] 凌晨. 外源钙和钙调素拮抗剂处理对冷藏桃果实耐冷性的影响及机理研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2019.
- [24] 梁燕. 高锰酸钾和次氯酸钙对桃保鲜效果的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2018.
- [25] ALMEIDA C M R, MAGALHÃES J M C S, SOUZA H K S, et al. The Role of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvent and Curcumin on Chitosan Films Properties[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 81: 456–466.
- [26] FEYISSA Z, EDOSSA G D, GUPTA N K, et al. Development of Double Crosslinked Sodium Alginate/Chitosan Based Hydrogels for Controlled Release of Metronidazole and Its Antibacterial Activity[J]. Heliyon, 2023, 9(9): e20144.
- [27] TAVAKOL M, VASHEGHANI-FARAHANI E, HASHEMI-NAJAFABADI S. The Effect of Polymer and CaCl₂ Concentrations on the Sulfasalazine Release from Alginate-N, O-Carboxymethyl Chitosan Beads[J]. Progress in Biomaterials, 2013, 2(1): 10.
- [28] 王磊. 壳聚糖基复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [29] LE GOUÉ E, HAM-PICHAVANT F, GRELIER S, et al. Functional Chitosan–Calcium Carbonate Coatings for Enhancing Water and Fungal Resistance of Paper Materials[J]. Molecules, 2022, 27(24): 8886.
- [30] MANNU A, DI PIETRO M E, MELE A. Band-Gap Energies of Choline Chloride and Triphenylmethylphosphoniumbromide-Based Systems[J]. Molecules, 2020, 25(7): 1495.
- [31] SMITH D R, ESCOBAR A P, ANDRIS M N, et al. Understanding the Molecular-Level Interactions of Glucosamine-Glycerol Assemblies: A Model System for Chitosan Plasticization[J]. ACS Omega, 2021, 6(39): 25227–25234.
- [32] CHO J, HEUZEY M C, BÉGIN A, et al. Viscoelastic Properties of Chitosan Solutions: Effect of Concentration and Ionic Strength[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(4): 500–515.
- [33] 兰霜, 黎厚斌, 吴习宇. 壳聚糖复合涂膜对板栗保鲜效果的影响研究[J]. 包装学报, 2017(1): 85–92.

(责任编辑: 李涛)

Regulation of Properties and Fresh-Keeping Application of Chitosan Films via Green Plasticization/Crosslinking

GUO Luzhen, SHI Pu, WANG Xiaonan, DENG Jinming, XIA Shuang, ZHANG Dan

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

Abstract: Chitosan-based films exhibit green and biodegradable advantages in food preservation, but the brittleness and single function limit their practical applications. A multifunctional chitosan composite film and coating system was constructed using a deep eutectic solvent (DES) composed of glycerol and choline chloride as a plasticizer and CaCl₂ as a crosslinker. It was found that when the molar ratio of glycerol to choline chloride was 1.5:1.0 and the Ca²⁺ concentration was 2%, the fracture elongation of the composite film reached 142.96%, and its light-shielding ability was significantly enhanced. Through immersion coating for preservation performance testing, the results showed that the coating treatment could effectively inhibit the weight loss of strawberries. By the 5th day of storage, the hardness and soluble solids maintained at a better level, and the time of mold spot formation was delayed by 2 days. Ca²⁺ formed a crosslinked network by coordinating with chitosan amino groups, synergistically enhancing film toughness with the hydrogen bonding effect of DES. Meanwhile, it activated the calcium/calmodulin-dependent protein kinase (CaM) signaling pathway in fruits, maintaining cell wall integrity. The rational design of chitosan films provides theoretical support and practical references for the development of green and efficient preservation materials.

Keywords: chitosan; calcium ion; deep eutectic solvent; coating; strawberry