



壳聚糖/纳米SiO_x复合保鲜膜性能衰减的研究

李姗姗^{1,2}, 王明力^{1,2*}, 吴映梅²

(1. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵阳 550025;
2. 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵阳 550025)

摘要: 为了研究壳聚糖/纳米SiO_x(CTSS)复合保鲜剂性能的衰减, 采用流延法制备研究壳聚糖/纳米SiO_x复合膜, 并分别放置于4、14、24、34、44 °C恒温环境中24 h, 测定其pH值、氧气透过系数(OP)、二氧化碳透过系数(CP)和水蒸气透过系数(WVP)以及对青霉、酵母菌的抑菌性; 同时, 在4 °C条件下, 用CTSS和CTS分别涂膜处理草莓, 并测定草莓腐烂率。结果表明: 低温4 °C贮藏10 d后, CTSS膜处理的草莓比CTS膜组腐烂指数降低了21.4%; 纳米SiO_x/壳聚糖复合膜随着放置温度的提高, pH值上升; 复合膜OP、CP和WVP增大, 44 °C比4 °C的OP、CP和WVP分别增加了13.02、27.54、25.56 mg/cm²·d; 对酵母、青霉的抗菌性能减弱; 壳聚糖/纳米SiO_x复合膜对气体分子的通透阻力减小, 从而导致壳聚糖/纳米SiO_x复合保鲜剂性能降低。

关键词: 壳聚糖; 纳米SiO_x; 性能衰减

中图分类号: TS 206.4 文献标志码: A 文章编号: 1005-9989(2014)08-0238-04

Attenuation performance of chitosan nano-SiO_x composite membrane in preservation

LI Shan-shan^{1,2}, WANG Ming-li^{1,2*}, WU Ying-mei²

(1. College of Brewing and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025; 2. Guizhou Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biological Pharmacy, Guiyang 550025)

Abstract: In order to study the attenuation properties of the composite chitosan/nano-SiO_x solution (CTSS), they were placed at 4, 14, 24, 34, 44 °C, then were prepared by flow casting method. The pH value, the oxygen permeability(OP), carbon dioxide permeability(CP) and water permeability of the prepared CTSS/nano-SiO_x film were examined. The CTSS composite preservation agent was placed in the constant temperature of 25 °C and the antibacterial properties of Penicillium, yeast at different temperatures were examined. The results show that after 10 d storage at 4 °C, the decay index of strawberries was 21.4% lower than that of the Hongyan strawberry coated with CTS. In comparison with the CTSS coating placed at 4 °C, the OP, CP and WVP of CTSS coating which were placed at 44 °C were increased respectively 13.02, 27.54, 25.56 mg/cm²·d; the pH value increased, and the antibacterial properties of Penicillium, yeast decreased. Permeability of preservative film to gas molecules was reduced, resulting in

收稿日期: 2014-03-11

*通讯作者

基金项目: 国家自然科学基金项目(31060299)。

作者简介: 李姗姗(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为果蔬贮藏与加工技术。



the attenuation of preservation properties of chitosan composite solution.

Key words: chitosan; nano-SiO_x; attenuation performance

壳聚糖膜是最有前景的可食生物活性膜之一，可与抗菌肽和多糖、植物和动物蛋白、纳米材料等不同的材料结合，在食品保鲜中受到广泛关注^[1]。纳米材料具有抗菌杀毒、低透湿率、低透氧率、阻隔CO₂与良好的力学性能等优良特性^[2]。将改性纳米材料，如纳米TiO₂^[3]、纳米SiO_x等加入壳聚糖涂膜保鲜剂中，能够改善壳聚糖膜强度和韧性，且能有效延长果蔬贮藏保鲜期。王明力等^[4]研究了纳米SiO_x对壳聚糖膜的修饰，添加纳米SiO_x提高了壳聚糖膜的机械性能和阻湿性。

本课题组已经开展了壳聚糖/纳米SiO_x(CTSS)复合保鲜膜对艳红桃、草莓^[5-6]等果实保鲜作用的研究，发现CTSS膜在果蔬保鲜方面具有一定效果，但CTSS膜的保鲜效果受温度影响较大。由于壳聚糖是分子结构规整的线型高分子，结晶度高，使得溶解性非常差，一般只溶于稀酸水溶液中^[7]，且壳聚糖的糖苷键是半缩醛结构，这种半缩醛结构对酸是不稳定的，另外，壳聚糖的酸性溶液在放置过程中会发生酸催化的水解反应，壳聚糖分子的主链不断降解，使其相对分子质量逐渐变小，从而对其保鲜应用效果产生影响。因此，研究CTSS膜的稳定性在果蔬保鲜中至关重要。本文通过测定壳聚糖/纳米SiO_x复合保鲜剂的一些指标来研究其性能衰减，为壳聚糖/纳米SiO_x复合膜的保鲜性能研究及其在果蔬保鲜中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

壳聚糖(CTS)：脱乙酰度 90.0%，黏度 < 200 mPa·s，相对分子质量=9.16 × 10⁴，浙江澳兴生物科技有限公司；纳米SiO_x：15~20 nm，舟山明日纳米材料科技有限公司；“红颜”草莓：贵阳市花溪区草莓场；十二烷基磺酸钠(SDS)、单甘酯、甘油、氢氧化钠、冰乙酸及检测试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

SIB 1200H超声波分散器：上海科导超声仪器有限公司；PHB-3数字式酸度计：上海虹益仪器仪表有限公司；DF-101S恒温加热磁力搅拌器：

河南予华仪器有限公司；MJ-160B-II霉菌恒温恒湿培养箱：上海跃进医疗器械厂；DB-206SG电热鼓风恒温干燥箱：成都天宇实验设备有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 纳米SiO_x/壳聚糖复合保鲜剂的制备 参照张洪^[8]的方法，制备了壳聚糖(CTS)和纳米SiO_x/壳聚糖(CTSS)保鲜剂，并分别分装200 mL于5个烧杯中，然后分别置于4、14、24、34、44、54 恒温环境中24 h，测定保鲜剂的pH，并进行抑菌试验；低温4 下，用CTSS和CTS分别涂膜处理草莓，测定其腐烂率。

1.3.2 纳米SiO_x/壳聚糖复合膜的制备 1.3.1步骤中，分别定量量取4、14、24、34、44 的保鲜剂，在水平玻璃板上流延成膜，红外灯下干燥，置于0.03 mol/L NaOH溶液中浸泡一定时间，流水冲洗后揭膜，室温下凉干(厚度为20 ± 2 μm)测定CTS膜和CTSS膜的OP、CP和WVP^[9]。

1.3.3 草莓的处理 将草莓运回后，选无机械损伤，大小、成熟度一致的草莓随机分成两组：一组用CTSS涂抹处理，另一组用CTS涂抹处理。置于冰箱内，温度为4 ，用于测定腐烂指数。

1.3.4 草莓腐烂指数测定 0级：无腐烂、无损伤的鲜草莓；1级：烂斑小于1/4草莓面积的果实；2级：烂斑大于1/4但小于1/2草莓面积的果实；3级：烂斑大于1/2但小于3/4草莓面积的果实；4级：烂斑大于3/4草莓面积的果实^[10]。

$$\text{腐烂指数}(\%) = \frac{\sum[\text{腐烂级别} \times \text{该级草莓数}]}{(\text{最高腐烂级别} \times \text{总草莓数})} \times 100$$

1.4 数据处理与分析

试验数据采用Excel2010和Origin 8.0统计分析软件进行统计，并用SPSS(19.0)软件进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖溶液pH随温度的变化

壳聚糖在乙酸溶液中H⁺的催化作用下会发生水解反应。水解过程中，每一缩醛键断裂产生一个缩醛基和一个羟基^[11]。壳聚糖酸水解反应过程如图1所示，由于壳聚糖在乙酸溶液中H⁺的作用下发生水解，生成缩醛基和羟基，所以CTSS保鲜剂

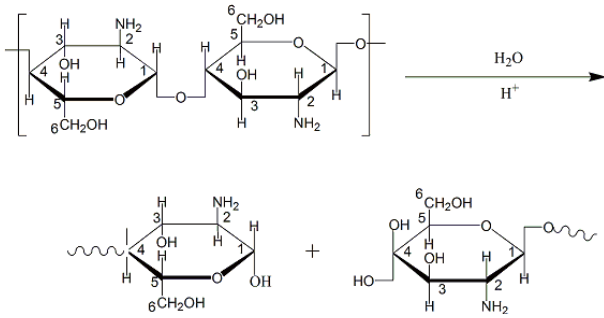


图1 壳聚糖酸水解反应

在各种温度下，随着水解的发生， H^+ 逐渐消耗，而 OH^- 浓度逐渐增加，从而使溶液pH值逐渐增大。CTSS溶液和CTS溶液pH值随温度的变化见图2。壳聚糖溶液放置温度在4 到24 之间pH值变化较小，复合溶液稳定性较好。而随着温度的提高，pH值明显增大，但CTSS复合溶液比CTS溶液的pH变化小，且差异显著($P < 0.05$)。这说明壳聚糖溶液和壳聚糖/纳米SiO_x复合溶液随着温度的增加，其稳定性均降低，但添加纳米SiO_x的壳聚糖复合溶液比壳聚糖单一溶液稳定性好。

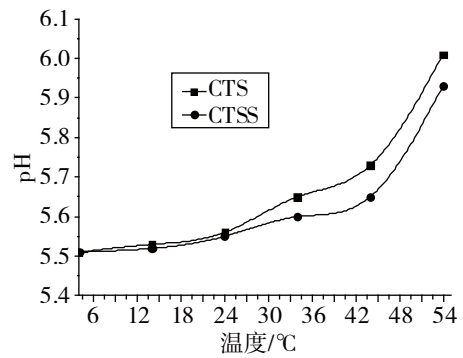


图2 温度对CTS和CTSS溶液pH的影响

2.2 壳聚糖溶液抑菌性随温度的变化

温度对CTSS溶液和CTS溶液抗青霉、抗酵母菌性的影响分别如图3~图6所示。一方面，随着温度的提高，CTS溶液和CTSS复合溶液对酵母和青霉的抑菌性明显降低，这说明壳聚糖溶液和壳聚糖/纳米SiO_x复合溶液随着温度的增加，其抑菌保鲜性能均明显下降。另一方面，CTSS膜上的菌落数少于CTS膜上的菌落数，这说明添加纳米SiO_x提高了壳聚糖膜对酵母和青霉的抗菌性，纳米SiO_x

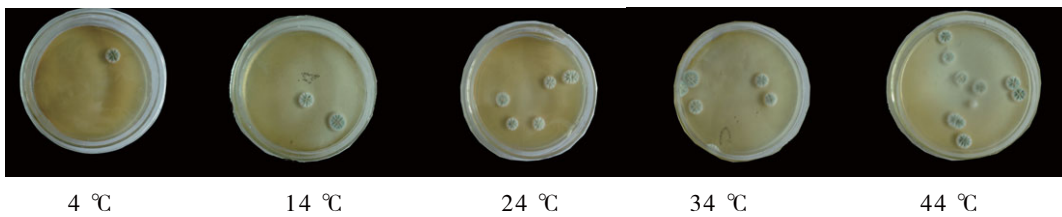


图3 温度对CTSS溶液抗青霉的影响

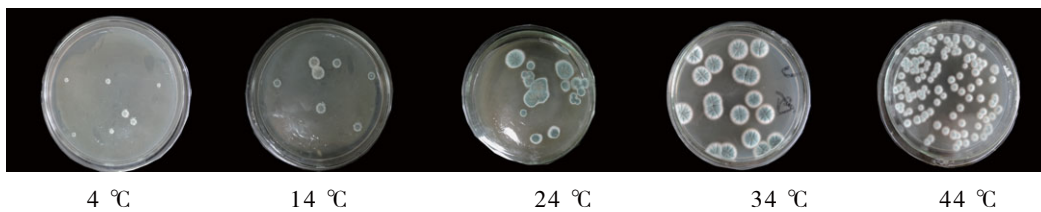


图4 温度对CTS溶液抗青霉的影响

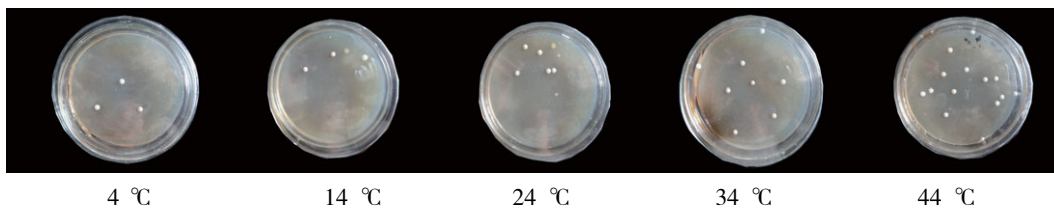


图5 温度对CTSS溶液抗酵母菌性的影响

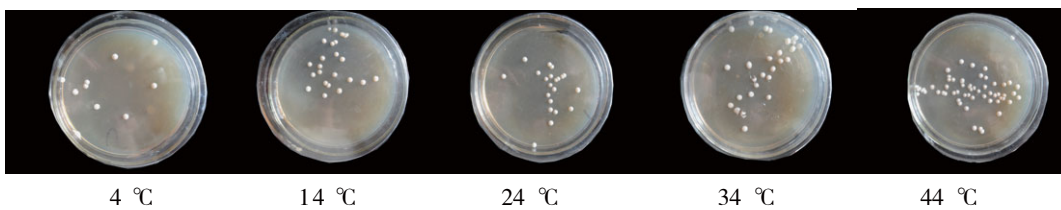


图6 温度对CTS溶液抗酵母菌性的影响

和壳聚糖的共混在抑菌性上协同增效。

2.3 腐烂指数的测定

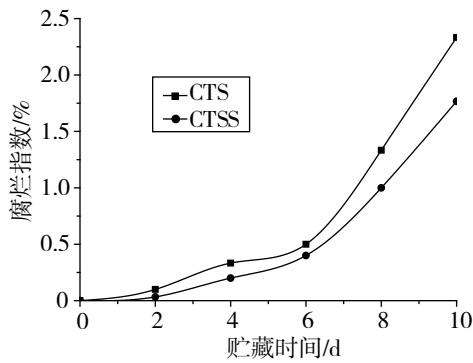


图7 草莓腐烂指数的变化

选择低温4℃条件下,进行草莓腐烂率测定试验。如图7所示,贮藏10 d后,CTSS膜组草莓和CTS膜组草莓的腐烂指数分别为:2.332、2.968,CTSS膜组比CTS膜组腐烂指数降低了21.4%,且差异达到显著($P < 0.05$)。这说明CTSS比CTS保鲜效果好。

2.4 复合膜透性随温度的变化

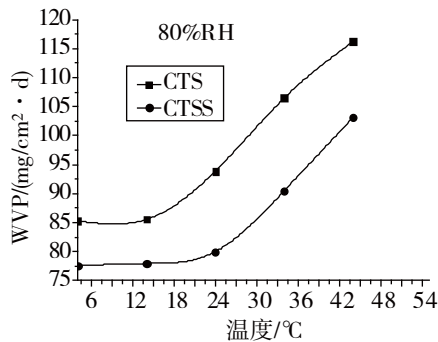


图8 温度对CTSS和CTS膜WVP的影响

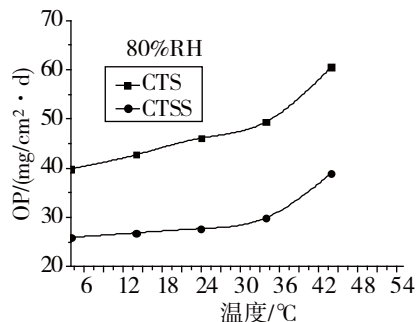


图9 温度对CTSS和CTS膜OP的影响

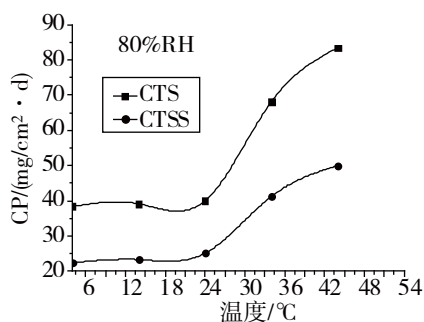


图10 温度对CTSS和CTS膜CP的影响

贮藏中,果蔬的水分和气体运输是通过表皮

系统进行的,表皮系统包括角质层和气孔等。涂抹处理即在果蔬表面形成一种阻隔性薄膜,类似于角质层,使果蔬在贮藏期间水分损失较少,因而涂膜可防止水分散失。同时,果蔬呼吸作用使膜内 O_2 浓度下降, CO_2 浓度上升,当其吸入 O_2 和放出 CO_2 的速度与膜对二者的渗透速度相等时,膜内分压不再变化。若该混合气体符合产品贮藏的适宜气体条件,便起到自发气调作用,抑制呼吸,延缓衰老^[12]。因此,壳聚糖/纳米 SiO_x 复合膜的OP、CP和WVP对其保鲜效果至关重要。

不同温度下CTS膜和CTSS膜的透性如图8~图10。随着温度的增加,CTS和CTSS膜的OP、CP和WVP增大,CTSS复合膜比CTS膜的OP、CP、WVP分别增加了13.02、27.54、25.56 $mg/cm^2 \cdot d$,但CTSS膜的OP、CP和WVP低于CTS组,且差异均达到显著($P < 0.05$)。这说明壳聚糖溶液和壳聚糖/纳米 SiO_x 复合溶液随着温度的增加,其保鲜性能均降低,但添加纳米 SiO_x 的壳聚糖复合膜比壳聚糖单一膜保鲜性能好。

3 结语

本试验研究表明,壳聚糖/纳米 SiO_x 复合溶液,在34℃后,pH值明显升高,温度在44℃后pH达到6.0附近,溶液稳定性降低;随温度升高,CTSS复合溶液对酵母和青霉的抑菌性明显降低,且所制备CTSS膜OP、CP和WVP逐渐增大。综上所述,低温4℃壳聚糖/纳米 SiO_x 复合溶液保鲜性能较好,但随着温度升高其保鲜性能衰减。

参考文献:

- [1] 季锦林,汤立新,钱清华.间歇法提取虾壳素和制备壳聚糖的工艺优化[J].食品科技,2013,38(4):200-204
- [2] 梁宏宇,胡迪,肖红梅.纳米技术在果蔬贮藏保鲜中的应用[J].保鲜与加工,2008,8(5):51-54
- [3] 袁志,王明力,王丽娟.改性壳聚糖纳米 TiO_2 复合保鲜膜透性的研究[J].中国农学通报,2010,26(11):67-72
- [4] 王明力,陶希芹,王文平.壳聚糖保鲜涂膜纳米 SiO_x 修饰工艺优化的研究[J].高校化学工程学报,2009,23(2):314-320
- [5] 张洪,王明力,和岳,等.纳米 SiO_x -壳聚糖涂膜对艳红桃酶活性变化的影响[J].食品科学,2012,40(11):46-49
- [6] 袁志,王明力,李霞.纳米 SiO_2 壳聚糖复合膜保鲜草莓的研究[J].现代食品科技,2011,27(1):11-15
- [7] 蒋小妹,莫海涛,苏海佳,等.甲壳素及壳聚糖在农业领域方面的应用[J].中国农学通报,2013,29(6):170-174
- [8] 张洪,王明力,和岳,等.壳聚糖/纳米 SiO_x 复合膜对艳红桃的保鲜研究[J].食品科学,2012,33(22):319-323
- [9] 雷艳雄,伊月玲,靳国锋,等.纳米 SiO_x 对PVA复合涂膜