

# 甲壳素纳米晶须/聚乳酸纳米纤维膜 对草莓保鲜效果的影响

魏 静, 万玉芹, 王鸿博\*, 高卫东

(江南大学 生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**采用静电纺丝法,制备一种具有良好保鲜作用的甲壳素纳米晶须/聚乳酸(CNW/PLA)纳米纤维膜,分别用PE保鲜膜、纯PLA纳米纤维膜及CNW/PLA纳米纤维膜对草莓进行包装处理,并在贮藏期间,观察草莓的外观变化,测定其腐烂指数、失重率、可滴定酸含量及维生素C质量分数的变化来比较各种包装材料对草莓保鲜效果的影响。结果表明:CNW/PLA纳米纤维膜可在一定程度上延缓草莓的失重、抑制可滴定酸质量分数及维生素C质量分数的下降,具有显著的抗菌保鲜效果。

**关键词:**甲壳素纳米晶须;聚乳酸;纳米纤维膜;草莓;保鲜

中图分类号:S 37 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2012)011—1184—05

## Effect of Chitin Nanowhisker/Polylactic Acid Nanofiber Film on the Preservation of Strawberries

WEI Jing, WAN Yu-qin, WANG Hong-bo\*, GAO Wei-dong

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textiles Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** In this manuscript, the effect of chitin nanowhisker (CNW)/polylactic acid (PLA) nanofiber film on the preservation of strawberries was investigated. The decay index, weight loss, titratable acidity content and VC content of strawberries packaged with CNW/PLA nanofiber films were determined and compared, and the results indicated that CNW/PLA nanofiber film could decrease the decay index and weight loss, and delay the decline of titratable acidity and vitamin C contents. Furthermore, CNW/PLA nanofiber film exhibited strong antiseptic preservation on the strawberries.

**Keywords:** Chitin nanowhisker, polylactic acid, nanofiber film, strawberry, preservation

草莓是一种外观呈心形的浆果类水果,其色泽鲜美红嫩,果肉多汁,并富含钾、铁、维生素C等多

种营养成分。由于草莓水分含量高,果实皮薄,组织娇嫩,采摘后极易受到机械损伤和微生物侵染而腐

收稿日期:2012-03-01

基金项目:教育部长江学者和创新团队发展计划项目(IRT1135);中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP21001);生态纺织教育部重点实验室资助课题(KLET1007);纤维材料改性国家重点实验室资助课题(LK1005)。

\*通信作者:王鸿博(1963—),男,江苏启东人,教授,博士研究生导师,主要从事纺织纳米复合材料研究。E-mail:wxwanghb@163.com

坏变质,因而不宜贮藏。目前,保鲜草莓主要使用的是冷藏、气调、辐射等方法<sup>[1-4]</sup>,但是这些方法均操作复杂,成本较高。

静电纺丝是一种直接、连续性纳米纤维生产技术,其所生产的纳米纤维在生物医用、防护过滤及食品工程等领域具有巨大的应用潜力<sup>[5-6]</sup>。静电纺纳米纤维膜所组成的纤维直径小、孔隙率高、比表面积大,这些特点使其在具备高呼吸性的同时,还有优异的细菌、尘埃阻隔性能,因此将其作为果蔬保鲜包装材料的应用具有广阔的发展前景。

聚乳酸(PLA)是一种合成的脂肪族聚酯类高分子材料,其生物相容性良好,对人体安全无毒副作用,同时可生物降解性能优异<sup>[7]</sup>。甲壳素纳米晶须(Chitin nanowhisker, CNW)则是以单晶形式存在的甲壳素,具有很好的生物相容性,优良的吸湿、透湿性,独特的抗菌性及可生物降解性,并且在自然界中含量极为丰富<sup>[8-10]</sup>。通过静电纺丝制备甲壳素纳米晶须/聚乳酸纳米纤维膜,有望赋予 PLA 纳米纤维膜较好的吸湿性和抗菌性,使其在果蔬保鲜方面发挥巨大的应用价值。据此,作者采用静电纺丝法制得了具有良好呼吸性及优异抗菌性并且绿色环保的甲壳素纳米晶须/聚乳酸纳米纤维膜,并探讨了其对草莓保鲜效果的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与设备

聚乳酸(PLA)切片,片材级,相对分子质量为10万;甲壳素纳米晶须:按参考文献<sup>[11]</sup>自制;二氯甲烷(DCM);N,N-二甲基甲酰胺(DMF),Span 80:均为分析纯试剂。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 静电纺 CNW/PLA 纳米纤维膜的制备** 称取一定量的 PLA 切片,溶于 DCM 和 DMF 的混合纺丝溶剂(DCM 和 DMF 的体积比为 7:3),在室温下磁力搅拌 12 h,配制质量分数 8%PLA 溶液。同时往 PLA 纺丝液中加入相当于 PLA 质量分数 7%的 CNW 胶体及微量 Span80 乳化剂,并经过超声处理得到均匀的混合纺丝溶液。

将配置好的的纺丝液导入注射器进行静电纺丝,纺制 12 h 分别制备出纯 PLA 及 CNW/PLA 纳米纤维膜。纺丝工艺参数:喷丝口径为 0.7 mm,喷丝口到接收屏的距离为 17 cm,电压为 18 kV,纺丝速度

为 1.0 mL/h。

**1.2.2 试验设计** 先将上述静电纺制得的纯 PLA 纳米纤维膜及 CNW/PLA 纳米纤维膜置于真空干燥箱内 24 h,使其纺丝溶剂完全挥发。然后分别用 PE 保鲜膜、纯 PLA 纳米纤维膜及 CNW/PLA 纳米纤维膜对新鲜甜查理草莓逐个进行包装处理(每个草莓重量均在 7 g 左右),并将其置于 20 ℃的环境下。相关指标测试分别于贮藏后第 1~6 d 进行,探究 CNW/PLA 纳米纤维膜对草莓保鲜效果的影响。

**1.2.3 测试方法** 感官评定:观察草莓的外观变化,从其色泽、气味及有无霉菌等方面进行。腐烂指数:根据腐烂面积的大小将果实划分为 4 级<sup>[12]</sup>:0 级,无腐烂;1 级,果实表面有 1~3 个小腐烂斑点;2 级,腐烂面积占果实面积的 1/4~1/2;3 级,腐烂面积占果实面积的 1/2 以上;并计算腐烂指数,腐烂指数/%= $\sum(\text{腐烂级别} \times \text{该级别果实数})/(\text{腐烂最高级} \times \text{调查总果实数}) \times 100\%$ 。失重率:采用称重法,失重率/%= $[(\text{草莓质量}-\text{初始质量})/\text{初始重量} \times 100]$ <sup>[13]</sup>。可滴定酸质量分数的测定:用 NaOH 滴定法<sup>[14]</sup>。维生素 C 质量分数的测定:用 2,6-二氯酚酚滴定法<sup>[14]</sup>。以上各品质指标测定均重复 3 次,取其平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 感官评定

由表 1 可知,未包装的草莓和 PE 保鲜膜包装的草莓在 20℃条件下贮藏 6d 已经全部腐烂,而静电纺纳米纤维膜包装的草莓保鲜时间相对较长,其中 CNW/PLA 纳米纤维膜的保鲜时间最长。这是由于草莓的腐烂主要是由霉菌造成的,而 CNW 作为一种可生物降解的绿色天然抗菌材料能够有效抑制霉菌的生长,使草莓在贮藏过程中不易产生霉变而腐坏,从而达到了良好的抗菌保鲜效果。

### 2.2 腐烂指数评定

经不同包装处理的草莓腐烂指数的变化如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着贮藏时间的延长,不同处理的草莓腐烂指数均增加。未包装的草莓在贮藏 2 d 后,腐烂指数急剧增加,至第 3 d 时,腐烂指数达到 67.8%。PE 保鲜膜包装的草莓在贮藏初期腐烂指数较低,但在后期腐烂指数迅速增加,这主要是因为 PE 保鲜膜的密闭性较好,草莓代谢作用所产生的热量、水分不能及时排出,在保鲜膜表面形成水珠,水珠与草莓接触使其腐烂速率急剧加快。两种

静电纺纳米纤维膜包装的草莓,其腐烂指数增加的均比较缓慢。CNW/PLA 纳米纤维膜由于所含 CNW

具有优异的抗菌性能,能有效抑制霉菌的滋生,因此其保鲜效果最好。

表 1 由不同膜包装的草莓每天的外观变化

Tab.1 Everyday appearance change of strawberry packaged with different fresh-keeping films

天数	未包装	PE 保鲜膜	纯 PLA 纳米纤维膜	CNW/PLA 纳米纤维膜
1	颜色鲜艳,水分充足,香味浓	颜色鲜艳,水分充足,香味浓	颜色鲜艳,水分充足,香味浓	颜色鲜艳,水分充足,香味浓
2	颜色变暗,稍有变焉,香味变淡	颜色鲜艳,水分充足香味变淡	颜色鲜艳,稍有变焉,香味浓	颜色鲜艳,稍有变焉,香味浓
3	外表皱缩,出现部分霉菌	颜色变暗,稍有变焉,出现部分霉菌	颜色变暗,香味变淡,出现几个霉点	颜色变暗,香味变淡
4	霉菌数量增加,出现腐坏异味	霉菌数量增加,出现腐坏异味	外表皱缩,出现部分霉菌	基本无变化
5	基本全部腐烂,颜色变灰	基本全部腐烂,颜色变灰	霉菌数量增加,出现腐坏异味	颜色变暗,外表皱缩,香味损失
6	全部腐烂	全部腐烂	部分腐烂	表皮变干,无霉菌

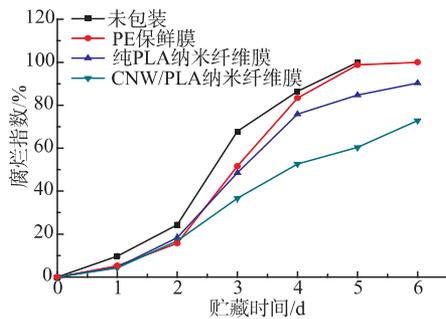


图 1 贮藏期间不同膜包装的草莓腐烂指数的变化

Fig.1 Changes of decay index of strawberries packaged with different fresh-keeping films

2.3 失重率的测定

随着贮藏时间的延长,经不同保鲜膜包装处理的草莓失重率均逐渐增大(见图 2)。与 PE 保鲜膜相比,静电纺纳米纤维膜由于孔隙率高、通透性好,所以对草莓失重速率的抑制效果略差。但这一问题可以通过适当给草莓喷水的方式予以解决,同时 CNW/PLA 纳米纤维膜中由于 CNW 具有优异的抗菌性能,因此充足的给水不仅不会使草莓发生霉变腐坏,而且能够延长其保鲜时间。

2.4 可滴定酸质量分数的测定

从图 3 中可以看出,随着贮藏时间的延长,不同膜包装的草莓可滴定酸质量分数均逐渐降低。与未包装的草莓相比,经包装处理的草莓,其可滴定酸含量的降低均在一定程度上得到了延缓。在贮藏初期,由于 PE 保鲜膜较静电纺纳米纤维膜的密封性好,故可滴定酸质量分数降低得较慢。但在贮藏

3 d 后,由于 PE 保鲜膜包装的草莓开始迅速变质腐烂,可滴定酸质量分数急剧降低。而此时由纳米纤维膜包装的草莓还未变质,可滴定酸质量分数降低得较慢。最终用 CNW/PLA 纳米纤维膜包装的草莓可滴定酸质量分数最高,显示出优异的保鲜性能。

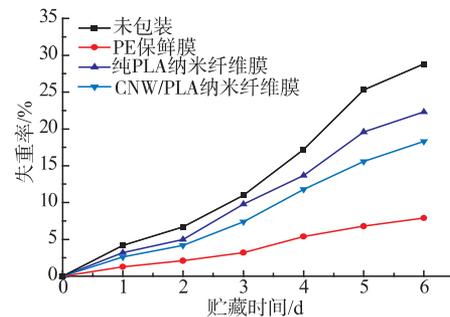


图 2 贮藏期间不同膜包装的草莓失重率的变化

Fig.2 Changes of weight loss of strawberries packaged with different fresh-keeping films

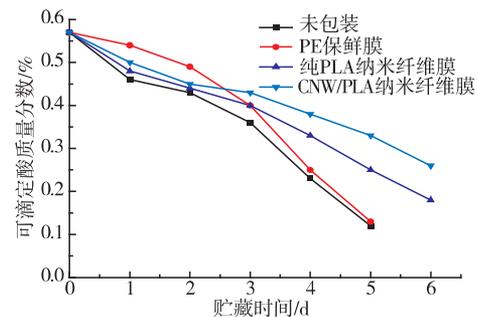


图 3 贮藏期间不同膜包装的草莓中可滴定酸质量分数的变化  
Fig.3 Change of titratable acidity content of strawberries packaged with different fresh-keeping films

## 2.5 维生素 C 质量分数的测定

随着贮藏时间的延长,经不同包装处理的草莓 VC 质量分数均逐渐降低(见图 4)。其中 CNW/PLA 纳米纤维膜对抑制草莓中 VC 的降解效果最好,其次是纯 PLA 纳米纤维膜。这主要是因为相比与 PE 保鲜膜,静电纺纳米纤维膜的通透性较好,在贮藏初期,其抑制草莓中 VC 降解的效果不甚明显,但随着时间的延长,PE 保鲜膜包装的草莓很快腐坏变质,VC 急速降解,此时静电纺纳米纤维膜具有明显的优势,同时 CNW/PLA 纳米纤维膜中 CNW 的存在,防止了霉菌对草莓的侵染,更好的抑制了 VC 的降解。

## 3 结语

通过对不同包装处理的草莓的失重率、腐烂指数、可滴定酸质量分数及 VC 质量分数等保鲜指标

的测定,证实了静电纺 CNW/PLA 纳米纤维膜对草莓具有明显的防腐保鲜效果,是一种极具潜力的新型果蔬保鲜包装材料,并有必要对其保鲜能力和保鲜机理做进一步深入的研究,以推动静电纺纳米纤维在果蔬食品包装上的应用和发展。

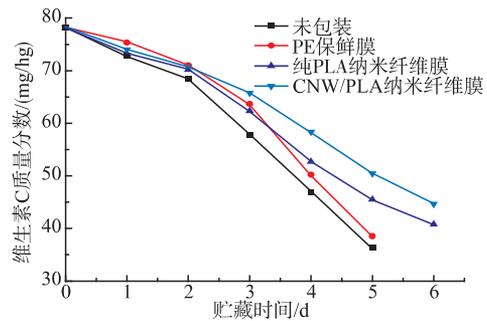


图 4 草莓中维生素 C 质量分数的变化  
Fig.4 Change of VC content of strawberries packaged with different fresh-keeping films

## 参考文献:

- [1] Elena Torrieri, Pramod V Mahajan, Silvana Cavella, et al. Mathematical modeling of modified atmosphere package: An engineering approach to design packaging systems for fresh cut produce[J]. *Advances in Modeling Agricultural Systems*, 2009, 25: 1-29.
- [2] Raffo A, Nardo N, Tabilio M R, et al. Effects of cold storage on aroma compounds of white and yellow fleshed peaches[J]. *European Food Research and Technology*, 2008, 226: 1503-1512.
- [3] Muhammad Amjad, Muhammad Akbar Anjum. Effect of post irradiation ageing on onion seeds[J]. *Acta Physiologiae Plantarum*, 2007, 29(1): 63-69.
- [4] 李文香, 张愨, 陶菲, 等. 真空预冷终温对草莓短期保鲜贮藏的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2006, 25(4): 72-76.  
LI Wen-xiang, ZHANG Min, TAO Fei, et al. Effect of vacuum precooling end-temperature on short-term fresh preservation of strawberry[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2006, 25(4): 72-76. (in Chinese)
- [5] 孟庆杰, 张兴祥. 静电法超细纤维的性能与应用研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(6): 15-19.  
MENG Qing-jie, ZHANG Xing-xiang. Research and application of electrospun ultra-fine fibers[J]. *Polymer materials science and engineering*, 2004, 20(6): 15-19. (in Chinese)
- [6] 罗益锋. 纳米纤维对其未来世界的影响[J]. *高科技纤维与应用*, 2004, 29(2): 1-6.  
LUO Yi-feng. Nanofiber and its influences to the future world[J]. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2004, 29(2): 1-6. (in Chinese)
- [7] Ozan Avinc, Akbar Khoddami. Overview of Poly(lactic acid)(PLA) fiber[J]. *Fibre Chemistry*, 2009, 41(6): 391-401.
- [8] Yimin Fan, Tsuguyuki Saito, Akira Isogai. Individual chitin nano-whiskers prepared from partially deacetylated  $\alpha$ -chitin by fibril surface cationization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010(79): 1046-1051.
- [9] LIU Yong-shang, WENG Li-hui, ZHANG Li-na. Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers[J]. *Biomacromolecules*, 2004(5): 1046-1051.
- [10] LIU T G, LI B, HUANG W, et al. Effects and kinetics of a novel temperature cycling treatment on the N-deacetylation of chitin in alkaline solution[J]. *Carbohydrate polymers*, 2009(77): 110-117.
- [11] Jitrawadee Sriupayo, Pitt Supaphol, John Blackwell, et al. Preparation and characterization of  $\alpha$ -chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films with or without heat treatment[J]. *Polymer*, 2005(46): 5637-5644.
- [12] 庞斌, 杨中平, 胡志超, 等. 臭氧水处理对草莓腐烂及品质的影响[J]. *中国农机化*, 2010(1): 88-92.

- PANG Bin, YANG Zhong-ping, HU Zhi-chao, et al. Effect of ozonated water treatments on fruit decay and quality in post-harvest[J]. **Chinese Agricultural Mechanization**, 2010, (1): 88-92. (in Chinese)
- [13] 罗海莉, 王清章, 严守雷, 等. 壳聚糖及其与纳米 SiO<sub>2</sub> 复合涂膜对莲藕贮藏品质的影响[J]. **食品与生物技术学报**, 2011, 30(4): 518-522.
- LUO Hai-li, WANG Qing-zhang, YAN Shou-lei, et al. Effect of chitosan and chitosan-based coatings on the storage quality of lotus rhizomes[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2011, 30(4): 518-522. (in Chinese)
- [14] 冯双庆, 赵玉梅. 果蔬保鲜技术及常规测试方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

## 科技信息

### 欧盟食品安全局就采用概率法建立农残膳食暴露模型发布指南

10月5日, 欧盟食品安全局专家组就采用概率法建立农残膳食暴露模型发布了指南, 本指南包括对影响农药膳食暴露的可变与不确定的物质进行量化的概率统计方法, 以及概率暴露评估报告所涉及主要问题的清单。

[信息来源] 食品伙伴网. 欧盟食品安全局就采用概率法建立农残膳食暴露模型发布指南 [EB/OL]. (2012-10-13). <http://www.foodmate.net/news/daodu/2012/10/215859.html>.

### 澳新修订食品标准法典中的多项标准

据澳新食品标准局(FSANZ)消息, 10月11日澳新食品标准局发布 No.135号修正案, 修订了《澳新食品标准法典》中的17项标准, 涉及食品标识、食品添加剂、加工助剂、营养信息、污染物与毒素等多项规定。

[信息来源] 食品伙伴网. 澳新修订食品标准法典中的多项标准 [EB/OL]. (2012-10-11). <http://www.foodmate.net/news/yujing/2012/10/215695.html>.

### 欧盟修订食用香精香料法规

据欧盟网站消息, 10月1日欧盟委员会发布(EU)No (EU) No 872/2012, 将(EC) No 2232/96号条例中的食用香精香料清单并入(EC) No 1334/2008号条例中的附件1, 废除欧委会(EC)No 1565/2000条例与1999/217/EC号决议。新规定将自公布20天后生效, 从2013年4月22日起实施, 适用于所有成员国。

[信息来源] European Union.

COMMISSION IMPLEMENTING REGULATION (EU) No 872/2012 of 1 October 2012. adopting the list of flavouring substances provided for by Regulation (EC) No 2232/96 of the

European Parliament and of the Council, introducing it in Annex I to Regulation (EC) No

1334/2008 of the European Parliament and of the Council and repealing Commission Regulation (EC) No 1565/2000 and Commission Decision 1999/217/EC. (2012-10-1). <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:267:0001:0161:EN:PDF>