

文章编号:1673-1689(2007)05-0010-04

改性壳聚糖保鲜涂膜透水率的研究

王明力^{1,2}, 沈丹³, 王文平³, 赵德刚¹

(1. 贵州大学 发酵工程与生物制药省重点实验室 550003; 2. 贵州大学 教育部绿色农药与农业生物工程重点实验室 550025; 3. 贵州大学 化学工程学院, 550003)

摘要: 利用纳米 SiO_x 对壳聚糖涂膜进行改性, 采用三因素二次旋转组合正交设计研究了壳聚糖、纳米 SiO_x 和单甘酯等因素对壳聚糖保鲜膜透水率的影响, 得到相应单指标二次回归模型。结果表明: 当壳聚糖用量 1.547 g、 SiO_x 用量 0.028 g、单甘酯用量 0.015 g 时, 具有较低的透水率, 膜的综合性能最好, 室温下果蔬保鲜时间明显延长。

关键词: 壳聚糖; 纳米 SiO_x ; 保鲜; 透水率

中图分类号: Q 539

文献标识码: A

Study on the Water Permeability Rate of Modified Chitosan Fresh-Keeping Film

WANG Ming-li^{1,2}, SHEN Dan³, WANG Weng-pin³, ZHAO De-gang¹

(1. Province Key Laboratory of Fermentation Technology and Biological Pharmacy, Guizhou University, 550003; 2. Key Laboratory of Green Pesticide and Agricultural Biological Engineering, Ministry of Education, Guizhou University, 550025; 3. College of Chemistry Engineering, Guizhou University, 550003, China)

Abstract: Chitosan were modified by adding nano- SiO_x , a dopting 3 factors quadratic orthogonal and rotational combination design, the effects of nano- SiO_x , glycerel monostearte on the water permeability rate of the fresh-keeping film were studied. Relevant quadratic regression models were developed. The results showed that chitosan films have the lower water permeability rate. The optimal condition for the film with comprehensive function as follows: chitosan content 1.574 g, nano- SiO_x content 0.028 g, glycerel monostearte content 0.015 g. The fruit and vegetable fresh-keeping time was increased obviously

Key words: chitosan; nano- SiO_x ; fresh-keeping; water permeability rate

壳聚糖具有许多优良的功能性质和潜在的应用价值^[1], 其中最为引人关注的特性就是成膜性和抗菌防腐作用^[2], 这两种独特性质使其广泛应用于果蔬的涂膜保鲜中。但是, 单一的壳聚糖保鲜膜,

由于存在透水率高的缺点, 在果蔬表面涂被时, 果实易失水焉萎, 已难与满足室温下果蔬保水保鲜的要求, 因此, 壳聚糖涂膜保鲜果蔬的关键在于改善和降低膜的透水率^[3]。Kittur^[4]等研究表明在较低

收稿日期: 2006-12-15.

基金项目: 贵州省优秀科技教育人才省长基金项目(200619), 贵州省科技攻关项目(NGY065).

作者简介: 王明力(1961-), 女, 河南济源人, 教授, 食品科学与加工博士研究生。

通讯作者: 赵德刚(1961-), 男, 贵州贵阳人, 教授, 博导, 主要从事基因工程、食品生物技术研究。

Email: dgzhao@gzu.edu.cn

的水分活度下,壳聚糖膜的透水率相应较低,Anker^[5]报道在成膜剂中加入脂类物质也可降低膜的透水性,保鲜膜的低透水率对提高果蔬的贮存期非常重要。纳米 SiO_x 是一种无毒、无味、无污染的白色粉末非金属材料,目前已被国家批准为食品添加剂^[6],也是目前有机材料改性中应用最为广泛的无机纳米材料之一。文献报道^[7]在聚苯乙烯塑料薄膜中添加纳米 SiO_x,能降低透水性。从目前我们所能查寻到的资料上看,用纳米 SiO_x 改性壳聚糖并应用于果蔬涂膜保鲜方面的研究未见报道。

用纳米 SiO_x 与壳聚糖复合,产生改性的壳聚糖涂膜,对复合膜电镜透射,发现纳米 SiO_x 粒子分散均匀,表明纳米 SiO_x 与壳聚糖涂膜具有良好的相容性,壳聚糖保鲜涂膜这种纳米化改性,能降低壳聚糖涂膜的透水性。本研究采用二次旋转组合正交设计研究了纳米 SiO_x、单甘酯等因素对壳聚糖膜透水率的影响,得到相应二次回归模型,应用于室温下果蔬涂膜保鲜,保鲜效果明显。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

壳聚糖 CTS(脱乙酰度为 95%),浙江澳兴生物科技有限公司;纳米 SiO_x(15~20nm),舟山明日纳米材料技术有限公司;十二烷基磺酸钠(SDS)、氢氧化钠、冰醋酸和各种检测用试剂均为分析醇。

1.2 试验方法

1.2.1 试验方案 对壳聚糖改性的 3 个关键因素纳米 SiO_x、壳聚糖和单甘脂的不同的用量进行三元二次回归旋转正交组合设计试验优化,试验重复 3 次。试验因子的水平和编码见表 1。

表 1 二次回归旋转正交组合设计的变量水平编码
Tab.1 Variable levels coding of the quadratic regression rotatable orthogonal design

单甘脂用量	X ₁ (CTS, g)	X ₂ (SiO _x , g)	X ₃ (单甘酯, g)
上星号臂 γ	2	0.05	0.06
上水平 1	1.797	0.041 9	0.051 9
零水平 0	1.5	0.03	0.04
下水平-1	1.203	0.018 1	0.028 1
下星号臂-γ	1	0.01	0.02

1.2.2 膜的制备 参照表 2,分别将改性纳米 SiO_x 加入到 0.60%100 mL 的乙酸水溶液中,超声分散均匀后,加入相应量的壳聚糖和单甘酯,充分溶解,调 pH 值为 5.6,制得 SiO_x/壳聚糖复合膜溶液,磁

力加热搅拌,使其充分复合制得壳聚糖溶液。将壳聚糖溶液超声脱气 10 min,定量在水平玻璃板上流延成膜,红外灯下干燥,在 0.02 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 30 min,流水冲洗后揭膜于室温下凉干待用。

1.2.3 透水率测定 称取 20 g 无水 CaCO₃ 置于 250 mm 量瓶中,将膜紧密覆盖在量瓶口,并用橡皮筋固定,放入相对湿度为 100%的密封容器中,24 h 测定量瓶的增重量,按以下公式计算出膜的透水率^[8]。

$$P = (W_t - W_i) / (d \times S) \quad (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}) \quad (1)$$

式中 P 水蒸气透速率;W_t和 W_i 为称量瓶最终和起始重量;S 为膜片的有效面积;d 为天数。

1.2.4 透射电镜分析 利用日本电子公司 JEM-2000FX 型高分辨率透射电镜的透射电子成像分析技术,结合能谱选区成分分析技术,在 180KV 加速电压下对壳聚糖复合膜中纳米的分散情况进行分析检测。

1.2.5 保鲜实验 选择新鲜成熟适中,无机械损伤和病虫害,大小均匀的草莓、黄瓜随机分为大 10 组,每组 10 个,在室温条件下(20~22 ℃)进行简单膜、复合膜的涂膜保鲜实验并与空白对照。

2 结果与分析

各条件下壳聚糖膜透水率实验结果见表 2。

表 2 参试因子试验结构矩阵及结果

Tab.2 Experimental structural matrix and results of all factors

试验号	X ₁ (CTS, g)		X ₂ (CTS, g)		X ₃ (CTS, g)		透水率/%
	编码	实际	编码	实际	编码	实际	
1	1	1.797	1	0.041 9	1	0.051 9	0.005 05
2	1	1.797	1	0.041 9	-1	0.028 1	0.006 95
3	1	1.797	-1	0.018 1	1	0.051 9	0.006 60
4	1	1.797	-1	0.018 1	-1	0.028 1	0.005 60
5	-1	1.203	1	0.041 9	1	0.051 9	0.003 95
6	-1	1.203	1	0.041 9	-1	0.028 1	0.002 65
7	-1	1.203	-1	0.018 1	1	0.051 9	0.001 65
8	-1	1.203	-1	0.018 1	-1	0.028 1	0.006 10
9	γ	2	0	0.03	0	0.04	0.007 25
10	-γ	1	0	0.03	0	0.04	0.008 00
11	0	1.5	γ	0.05	0	0.04	0.011 90
12	0	1.5	-γ	0.01	0	0.04	0.006 30

续表 2

试验号	X ₁ (CTS, g)		X ₂ (CTS, g)		X ₃ (CTS, g)		透水率/%
	编码	实际	编码	实际	编码	实际	
13	0	1.5	0	0.03	γ	0.06	0.007 70
14	0	1.5	0	0.03	-γ	0.02	0.003 65
15	0	1.5	0	0.03	0	0.04	0.005 10
16	0	1.5	0	0.03	0	0.04	0.004 80
17	0	1.5	0	0.03	0	0.04	0.005 95
18	0	1.5	0	0.03	0	0.04	0.005 90
19	0	1.5	0	0.03	0	0.04	0.003 20
20	0	1.5	0	0.03	0	0.04	0.005 30

2.1 各参试因子与膜透水率的关系

2.1.1 模型建立与检验 通过 SAS6.1 软件统计分析,得到模型参数估计结果,见表 3。

表 3 回归模型参数估计值

Tab. 3 Parameter estimates of the regression model

参数	自由度	参数估计	标准误	t 值	P 值
截距	1	0.040 871	0.005 378	7.600	0.000 1
X ₁	1	-0.032 255	0.004 367	-7.385	0.000 2
X ₂	1	-0.715 619	0.101 001	-7.085	0.000 2
X ₃	1	-0.273 622	0.106 672	-2.565	0.037 3
X ₁ * X ₁	1	0.008 144	0.001 162	7.008	0.000 2
X ₂ * X ₁	1	0.163 663	0.049 590	3.300	0.013 1
X ₂ * X ₂	1	8.215 685	0.726 101	11.315	0.000 0
X ₃ * X ₁	1	0.164 045	0.048 101	3.410	0.011 3
X ₃ * X ₂	1	0.475 146	1.200 503	0.396	0.704 0
X ₃ * X ₃	1	0.215 685	0.726 101	0.267	0.775 1

α=0.05

由表 3 得出壳聚糖膜透水率变化回归模型方程为(2):

$$y = 0.040\,871 - 0.032\,255X_1 - 0.715\,619X_2 - 0.273\,622X_3 + 0.008\,144X_1X_1 + 0.163\,663X_2X_1 + 8.215\,685X_2X_2 + 0.164\,045X_3X_1 + 0.475\,146X_3X_2 + 0.215\,685X_3X_3$$
 (2)

回归模型显著性检验 F 值为 25.35, P = 0.000 2 (P < 0.05), 决定系数 R² = 0.970 2, 说明模型的拟合检测高度显著, 模型可信度好; 而失拟项检验 F 值为 1.924, P = 0.2673 (P > 0.05), 差异不显著, 表明回归方程无失拟因素存在, 回归模型适应于本反应性状的分析, 可以用该方程式预测透水率的变化。

一次项 P = 0.001 1 (P < 0.05), 二次项 P < 0.000 1, 交互项的 P = 0.011 9 (P < 0.05) 说明各

因素以及各因素之间的交互作用对透水率也有显著的影响。壳聚糖(X₁)和 SiO_x(X₂)对透水率有非常显著的影响, 单甘酯(X₃)对其有一定的影响, 三个因素由大到小依次为: 壳聚糖(X₁) > SiO_x(X₂) > 单甘酯(X₃)。

2.1.2 影响膜透水率的主因子效应分析 由(2)用“降维法”可得出各参试组分影响膜透水率的偏回归解析子模型, 并作图 1, 由图看出, 0 水平以下, 随着 SiO_x 的用量的增加, 透水率迅速下降。

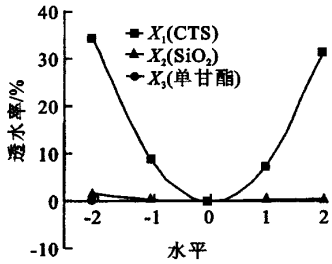
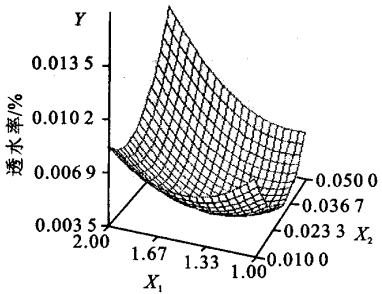


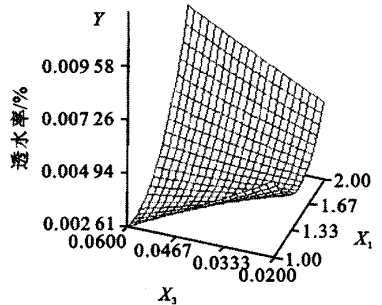
图 1 透水率为指标的主因子效应

Fig. 1 Principal factor effect of water permeability rate

2.1.3 影响膜透水率的双因子效应分析 由(2)知, 壳聚糖和 SiO_x 的交互作用项(X₁X₂)、壳聚糖和单甘酯的交互作用项(X₁X₃)都对透水率有显著的影响, 对其进行响应面绘图分析, 作图 2。



(a) 壳聚糖(X₁)和 SiO_x(X₂)



(b) 壳聚糖(X₁)和单甘酯(X₃)

图 2 透水率为指标的双因子效应

Fig. 2 Double factors mutual effect on water permeability rate

由图 2(a)可以看出, 随着在壳聚糖(X₁)和 SiO_x(X₂)加入量的增大, 透水率先减小, 后增大。

图 2(b)随着壳聚糖(X_1)和单甘酯(X_3)加入量的增大,透水率呈现出先下降再增大的趋势。

由二次响应面图和数据处理结果得:最优条件为:壳聚糖 1.547 g、 SiO_x 0.028 g、单甘酯 0.015 g。

2.2 透射电镜分析

透射电镜表征(TEM)壳聚糖复合膜中纳米的微观结构,如图 3 所示,纳米 SiO_x 在壳聚糖涂膜中分散均匀,表明具有良好的分散性和相容性。

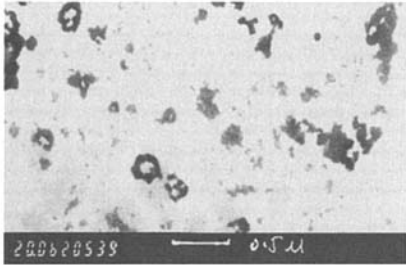


图 3 纳米 SiO_x 壳聚糖涂膜透射电镜照片

Fig.3 TEM images of nano- SiO_x in chitosan film

2.3 保鲜实验

由上述得到的优化配方,分别对黄瓜、草莓进行室温涂膜(20~22℃)保鲜,其每天平均失水率明显降低,保鲜时间得到延长见表 4。

表 4 室温下保鲜时间

Tab.4 Fresh-keeping time at room temperature

处理	黄瓜			草莓		
	贮藏/ d	失率 率/%	好果 率/%	贮藏/ d	失率 率/%	好果 率/%
空白	3—6	30.35	90	2	0.654	80
CTS	12	27.27	90	5	0.571	70
CTS—复	20	18.61	90	8	0.162	75

3 结 语

壳聚糖是一种优良的天然大分子成膜材料,作为果蔬保鲜涂膜时,透水性是重要的性能指标,单一的壳聚糖在实际应用上,透水率较高的缺点较明显。纳米 SiO_x 对壳聚糖涂膜进行改性,通过二次旋转组合正交实验方差分析,当壳聚糖用量 1.547 g、 SiO_x 用量 0.028 g、单甘酯用量 0.015g 时,透水率下降,果蔬保鲜效果明显。

单甘酯乳化剂分子内有亲水和亲油基团,易在水与油的界面形成吸附层,使形成均匀的分散体,本研究中将单甘酯与壳聚糖适当搭配,使各种物质在壳聚糖溶液中均匀分散,有利于成膜和提高膜的阻湿性。

参考文献(References):

[1] Uragami T. Preparation and characteristics of chitosan membranes in chitin[M]. Italy:European Chitin Society,1997,451.
[2] Han Jung H. Antimicrobial Food Packaging[J]. **Food Technology**,2000,54(3):56.
[3] Cancer C., Vergano P. J. and Wiles J. L. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage[J]. **Journal of Science**, 1998,63(6):1049—1053.
[4] F S Kittur, N Saroja. Polysaccharide-based composite coating formulations for shelf-life[J]. **Eur Food Res Technol**,2001, 213:306—311.
[5] Anker M. Mechanical properties water vapor permeability, and moistur Contents of β -Lactoglogulin and when protein films using multivariate an alysis[J]. **J Agric Food Chem**,1998(46):1820—1829.
[6] 国胡花. 食品添加剂应用基础[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
[7] Rong M Z, Zhang M Q, Zeng H M, et al. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites[J]. **Polymer**,2001,42:167.
[8] 王明力,赵德刚,陈汝财. 纳米 SiO_x /单甘脂对壳聚糖保鲜涂膜改性研究[J]. 食品科学,2007,28(3):96—99.
WANG Ming-li, ZHAO De-gang, CHEN Ru-cai. Stand on modification of chitosan keeping films with nano- SiO_x glyorel mono steerte[J]. **Food Sci**,2007,28(3):96—99. (in Chinese)
[9] 连玉晶,赵海田,王静. 壳聚糖可食用膜对豆角贮藏生理的影响[J]. 食品与生物技术学报,2006,25(3):72—74.
LIAN Yu-jing, ZHAO Hai-tian, WANG Jing. Effect of chitosan edible coatingon physiology of snap beans during storage [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2006,25(3):72—74. (in Chinese)

(责任编辑:杨萌)