

壳聚糖纳米氧化锌涂膜保鲜苹果的研究

洪英, 钟泽辉, 薛琼

(湖南工业大学, 株洲 412008)

摘要: 对壳聚糖膜和壳聚糖纳米氧化锌复合膜的抗拉强度、伸长率、透气性、透湿性进行测试,并用含纳米氧化锌5%(质量分数)的壳聚糖复合溶液制成涂膜液对苹果进行保鲜研究。结果表明:含纳米氧化锌质量分数为5%的壳聚糖复合膜的成膜性,优于壳聚糖膜;涂膜苹果在贮藏期间,壳聚糖纳米氧化锌涂膜组的感官评分、腐烂指数、失重率和维生素C含量的变化,均比壳聚糖膜组和对照组的小;相对于对照组,壳聚糖膜约延长保质期6 d,壳聚糖纳米氧化锌复合膜约延长保质期9 d。

关键词: 壳聚糖纳米氧化锌复合膜; 苹果; 保鲜

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)07-0043-04

Study on Apple Preservation with Nano-ZnO/Chitosan Coating

HONG Ying, ZHONG Ze-hui, XUE Qiong

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China)

Abstract: The properties of chitosan film and nano-ZnO/chitosan complex film were tested, including tensile strength, elongation, water vapor permeability, and oxygen permeability. The effects of 5% nano-ZnO and chitosan complex film on apple preservation were studied. The results showed that the film formation performance of the complex film is better than that of chitosan film; the reduce of sensory indicator, rotten index, weight loss rate, and vitamin C content of coated apples were less than the uncoated apples and apples coated with chitosan film. Compared with the uncoated apples, the storage life of apples coated with chitosan film and nano-ZnO/chitosan complex film extend by 6 days and 9 days respectively.

Key words: nano-ZnO/chitosan complex film; apple; preservation

苹果果味芳香、酸甜可口、营养丰富,与葡萄、柑橘、香蕉一起被誉为四大“水果之王”,但由于贮藏不善、运输不及时等原因而引起的腐烂和损失相当大,因此探索苹果的保鲜技术具有重大意义。可食性涂膜保鲜技术是现今最受欢迎也是最环保经济的保鲜技术,壳聚糖膜因安全、无毒、无污染,具有良好的成膜性能、选择透过性和抗菌作用,成为果蔬保鲜的热点^[1]。单纯的壳聚糖膜也有部分缺点,它的保鲜效果不甚完美,比如透气量过大、溶解性差、抗菌效果不佳等。

纳米 ZnO 是一种新型的功能性纳米材料,与传统 ZnO 相比较,具有比表面积大、化学性高、产品粒度为纳米级等特点。纳米 ZnO 在阳光下,尤其在紫

外线照射下能与多种有机物发生氧化反应(包括细菌内的有机物),从而把大多数病菌和病毒杀死。因为纳米氧化锌颗粒细、活性高,具有抗红外线、紫外线和杀菌功能,并且无毒可食,已被广泛应用于防晒型化妆品、抗菌防臭的屏蔽材料中。并且纳米 ZnO 不分解、不变质,热稳定性好,价格便宜,因此在壳聚糖中引进纳米氧化锌无机填料,可增强壳聚糖复合膜的抗菌效果,从而导致膜的其他性能也发生变化^[2]。

通过选用改性后的纳米氧化锌与壳聚糖复配组成复合保鲜液,对苹果涂膜处理,并对其保鲜效果进行研究,通过保鲜指标的测定找到最佳方案,以为生产实践提供新思路。

收稿日期: 2010-11-25

作者简介: 洪英(1978—),女,湖南株洲人,硕士,湖南工业大学讲师,主要从事化学化工与包装材料的教学与研究。

1 实验

1.1 材料与设备

苹果,挑选大小均匀、成熟度和着色基本一致,无损伤及病虫害的果实。化学试剂:壳聚糖,工业级;纳米氧化锌(粒径 47 μm);冰醋酸、无水乙醇、甘油,均为分析纯;硅烷偶联剂(KH550)。

仪器:XLW(PC)智能电子拉力试验机、TSY-T3 透湿性测试仪、BTY-B1 透气性测试仪,均产自济南三光机电技术有限公司;6600 型 O_2/CO_2 精密顶空分析仪,广州标际包装设备有限公司;电热恒温水浴锅,巩义市英峪予华仪器厂;无极调速搅拌器、SHB-III 型循环水式多用真空泵,均产自郑州长城科工贸有限公司;PL6000-S 型电子分析天平,上海恒平科学仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂。

1.2 壳聚糖膜的制备

将 6 g 壳聚糖溶于 300 mL 体积分数为 1% 的醋酸溶液中,60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热,搅拌 3 h。待壳聚糖完全溶解后,加入 2 mL 甘油,60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 30 min 后取出真空脱泡 3 min。然后将制好的壳聚糖涂膜溶液均匀涂布于干净平整的玻璃板上,室温环境下静置 18 h 后干燥成膜。

1.3 改性纳米氧化锌的制备

将一定量的纳米氧化锌分散在水中,搅拌均匀,配成质量分数为 0.2% 的溶液,然后加入质量分数为 5% 的硅烷偶联剂,在恒温 40 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 5 h,烘干研磨过筛 300 目备用。

1.4 壳聚糖纳米氧化锌复合膜的制备

将 6 g 壳聚糖溶于 300 mL 体积分数为 1% 的醋酸溶液中,60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热,搅拌 3 h 使壳聚糖完全溶解得到壳聚糖溶液。称取一定量的经改性的纳米氧化锌,放入 100 mL 烧杯中,倒入 30 mL 的无水乙醇,用玻璃棒搅拌 5 min 后倒入壳聚糖溶液中,再加入 2 mL 甘油,60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 30 min 后真空脱泡 3 min。然后均匀涂布于干净平整的玻璃板上,室温静置 18 h 后干燥成膜。根据此方法,分别制备含纳米氧化锌质量分数为 1%,3%,5%,7.5%,10% 的壳聚糖纳米氧化锌复合膜。

1.5 涂膜工艺

将苹果浸入到壳聚糖溶液和壳聚糖纳米氧化锌

复合溶液中 1~2 min 后迅速捞出,冷风风干后室温贮藏。

1.6 测试项目

膜性能测试:力学性能(GB 1040-92)、透湿性(GB 1037-88)、透气性(GB 1038-2000)。

保鲜指标测试:果实感官指标的评分、果实腐烂指数、果实失重率、VC 含量。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖纳米氧化锌复合膜的性能分析

2.1.1 力学性能

壳聚糖纳米氧化锌膜具有一定的抗拉强度和伸长率,所以能在苹果表面形成一层膜。若抗拉强度和伸长率不足,则在成膜过程中容易断裂形成裂缝,影响涂膜对苹果的保鲜效果^[3]。各种膜的抗拉强度和伸长率见表 1。

表 1 纳米氧化锌质量分数

对复合膜的抗拉强度和伸长率的影响

Tab. 1 The influence of nano-ZnO mass fraction on tensile strength and elongation of the complex film

纳米氧化锌质量分数/%	抗拉强度/MPa	伸长率/%
0	32.82	12.06
1	33.09	12.71
3	35.33	13.78
5	38.31	14.96
7.5	36.52	14.11
10	33.17	12.75

从表 1 中可以看出,随着纳米氧化锌含量的增大,壳聚糖纳米氧化锌膜的抗拉强度和伸长率慢慢变大;当纳米氧化锌质量分数增至 5% 以后抗拉强度和伸长率反而变小了。这是因为影响抗张强度的有关因素是聚合物的结构、平均相对分子质量和其分子排列^[4]。加入纳米氧化锌后壳聚糖分子间的作用力增强,同时由于纳米氧化锌异相成核的作用使壳聚糖复合膜结晶度增高,所以加强了膜的力学性能。但是随着纳米氧化锌用量增大,分散就越不均匀,有可能导致纳米氧化锌颗粒团聚,致使复合膜的力学性能反而下降。

2.1.2 透湿性

涂膜在苹果表面形成一层膜,阻碍了苹果的蒸腾作用,从而减少了水分的损失。如果涂膜的透湿性过

大,苹果的失水和失重就会很快,起不到保鲜作用。因此涂膜的透湿性越小,保鲜效果越好。各种膜的透湿量和透湿系数见表 2。

表 2 纳米氧化锌质量分数对复合膜的透湿性的影响

Tab. 2 The influence of nano-ZnO mass fraction on water vapor permeability of the complex film

纳米氧化锌 质量分数/%	透湿量/(g· m ⁻¹ ·(24h) ⁻¹)	透湿系数/(g· cm·cm ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
0	2 067.83	25 544.32
1	1 856.76	24 867.25
3	1 701.53	24 275.37
5	1 685.44	23 753.75
7.5	1 813.74	24 643.68
10	1 943.27	25 257.31

从表 2 可以看出,膜的透湿系数都较大。这是因为壳聚糖本身含有亲水基团,容易吸水,而且膜是用流涎法工艺制成的,它是属于“无取向”的分子排列^[5]。加入少量的纳米氧化锌增强了壳聚糖分子间的作用力,使壳聚糖分子排列得更紧密,因此壳聚糖纳米氧化锌膜的透湿性要比壳聚糖膜(0%)的小。当纳米氧化锌质量分数大于 5%以后,透湿系数反而变大,这是由于随着纳米氧化锌用量的增大,纳米氧化锌在壳聚糖中容易团聚,影响其分散效果,透湿性能反而增大。

2.1.3 透气性

壳聚糖膜能在果蔬表面形成一层致密的保护膜,阻止环境中的 O₂ 进入果蔬内部以及果蔬产生的 CO₂ 向环境的迁移,利于形成一个低 O₂ 高 CO₂ 的微环境,抑制果蔬的呼吸消耗,延缓衰老。因此涂膜的透气性越小,其保鲜效果就越好。各种膜的氧气透过系数的变化见图 1。

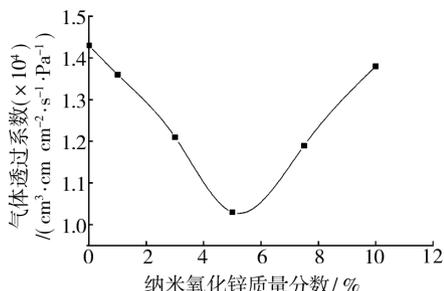


图 1 纳米氧化锌质量分数对复合膜的氧气透过系数的影响

Fig. 1 The influence of nano-ZnO mass fraction on oxygen permeability coefficient of the complex film

从图 1 可看出,壳聚糖纳米氧化锌膜的气密性比壳聚糖膜(0%)的好。经过纳米氧化锌的改性后,壳聚糖分子间作用力增强,因此较之壳聚糖单膜,复合膜的气密性要好得多。但是当质量分数增至 5%以后,气体透过系数反而会变大,这是因为,随着纳米氧化锌用量的增大,影响了其在壳聚糖溶液里的分散效果,有可能使得氧化锌颗粒团聚,壳聚糖分子间间隙变大,所以气密性反而会变差。

2.2 壳聚糖纳米氧化锌涂膜对苹果保鲜的效果评价

2.2.1 贮藏期感官变化

通过感官评定可以得出涂膜的保鲜效果评价指标,这是目前国际上最通用的方法^[6]。苹果在贮藏 30 d 期间的感官评定得分见图 2。

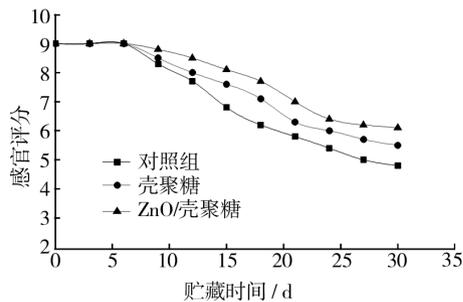


图 2 苹果在贮藏期间的感官评分

Fig. 2 The grade of apple's organoleptic investigation during preservation period

从图 2 看出,壳聚糖纳米氧化锌复合膜的感官评定分高于壳聚糖膜和对照组的感官评定分,说明复合膜对苹果的保鲜效果比较优良。

2.2.2 贮藏期腐烂指数的变化

苹果的腐烂主要原因是呼吸消耗得过快以及细菌繁殖和生长。苹果在贮藏 30 d 期间的腐烂指数的变化见图 3。

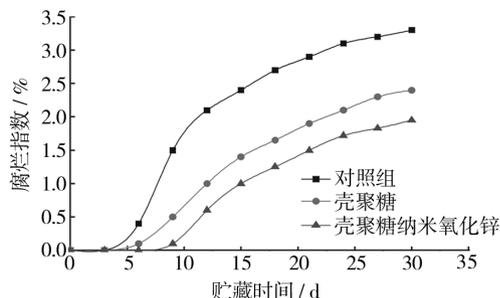


图 3 苹果贮藏期间的腐烂指数的变化

Fig. 3 The change of apple's rotten index during preservation period

由图 3 可看出,同时期涂膜组的腐烂指数比对照组的要小。壳聚糖有一定的杀菌功能,涂膜后在苹果表面形成一层致密膜,阻止了氧气大量进入膜内,在杀灭苹果表皮的细菌的同时抑制了苹果自身的呼吸作用,从而推迟了苹果的腐烂^[7]。而改性的纳米氧化锌加入到壳聚糖溶液后,增强了杀菌作用,壳聚糖膜的分子间作用力变大,增强了涂膜的机械性能和阻隔性,延缓了苹果的腐烂。

2.2.3 贮藏期失重率的变化

苹果含有大量水分,由于呼吸作用和本身水分的蒸腾,在贮藏期间苹果的水分会大量丧失,这是造成苹果失重的主要原因。苹果在贮藏 30 d 期间的失重率变化见图 4。

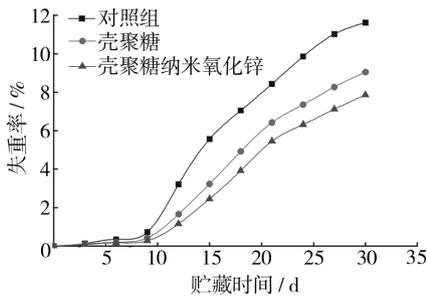


图 4 苹果在贮藏期间的失重率变化

Fig. 4 The change of apple's weight loss rate during preservation period

从图 4 可知,涂膜组苹果的失重率比对照组要小得多,因为涂膜组中的苹果在涂膜的阻隔作用下,呼吸强度下降,蒸腾作用减弱,因此失水较少。加入纳米氧化锌后壳聚糖复合膜阻隔性大大增强,抑制了呼吸作用和蒸腾作用,复合膜组失重率更小,即保鲜效果更好。

2.2.4 贮藏期维 C 含量的变化

维生素 C (VC) 也称抗坏血酸,是一种极易被氧化的维生素,广泛存在于水果和蔬菜中,是一种对人体具有多种功效的营养成分。苹果中 VC 含量丰富,这使得它备受人们的青睐。然而,VC 在贮藏过程中会因被氧化而逐渐损失,进而使营养价值降低^[8]。苹果在贮藏 30 d 期间的 VC 含量变化见图 5。

从图 5 中可看出,随着贮藏时间的增加,VC 含量会逐渐降低,但是同期涂膜处理比对照组要好。这是因为纳米氧化锌的加入,使得壳聚糖膜的阻隔性能大大增强,利于形成一个低 O_2 高 CO_2 的微环境,延缓了苹果的 VC 氧化过程,从而能够延缓苹果 VC 含量

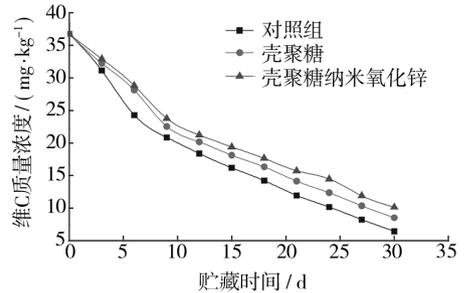


图 5 苹果在贮藏期间的维生素 C 质量浓度的变化

Fig. 5 The change of apple's vitamin C content during preservation period

的降低。

3 结论

纳米氧化锌质量分数为 5% 的壳聚糖复合膜,由于拥有较好的力学性能、气密性和阻湿性而被选为最佳配比的壳聚糖纳米氧化锌涂膜。该复合膜由于纳米氧化锌的加入,使其对气体有较好的选择透过性,以及较优的抗菌性,因此对苹果的保鲜有较好的效果。5% 的壳聚糖纳米氧化锌涂膜对苹果保鲜后的保质期与对照组相比延缓了 9 d,与壳聚糖膜组相比延长了将近 3 d。随着消费者对苹果品质要求的不断提高,壳聚糖复合膜对苹果的涂膜保鲜将有非常广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 张举印. 壳聚糖复合涂膜对红富士苹果保鲜研究[J]. 西北农业学报, 2009, 18(5): 354.
- [2] 齐涵. 纳米氧化锌主要用途及其粒度测量[J]. 中国粉体工业, 2006(6): 15-16.
- [3] 薛琼. 碘化壳聚糖-淀粉复合膜对芒果保鲜效果的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(2): 13-15.
- [4] 岳晓华. 可食性壳聚糖-淀粉复合膜的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(7): 9.
- [5] 钟秋平. 壳聚糖₁MCP 处理对热带水果保鲜的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [6] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 2002.
- [7] 陈亮. 抗菌壳聚糖包装纸的性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2006.
- [8] 王建清. 肉桂壳聚糖涂膜处理对草莓保鲜的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(8): 34-36.