

层层自组装可食用保鲜膜的性能探究

刘雪帆¹, 葛宇启², 董世香¹, 葛丽芹¹, 章建浩³

(1.东南大学, 南京 21009; 2.江苏省泗阳中学, 宿迁 223700; 3.南京农业大学, 南京 210095)

摘要:目的 对可食用保鲜膜的性能进行拓展。方法 采用层层自组装静电沉积法制备可食用水果保鲜膜, 并对膜进行表征, 探究膜的微观结构、透明度、亲疏水性、自修复性等。结果 该可食用膜结构致密, 具有较好的透明度, 透光率在 90%以上; 具有较好的疏水性, 接触角 θ 约为 102° ; 能实现形貌和力学性能上的修复, 修复前后的膜都能负载 200 g 的砝码, 同时都无法负载 300 g 的砝码。结论 可食用保鲜膜的这些性能提高了该可食用膜的保鲜效果。

关键词: 可食用膜; 层层自组装; 自修复

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2017)09-0013-06

Performance of Edible Preservative Film Based on Layer-by-layer Self-assembly Technique

LIU Xue-fan¹, GE Yu-qi², DONG Shi-xiang¹, GE Li-qin¹, ZHANG Jian-hao³

(1.Southeast University, Nanjing 210096, China; 2.Siyang Middle School of Jiangsu Province, Suqian 223700, China;

3.Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

ABSTRACT: The work aims to extend the properties of edible fresh-keeping film. Edible fruit fresh-keeping film was prepared with the layer-by-layer self-assembly electrostatic deposition technology. Meanwhile, the microstructure, transparency, hydrophilic-hydrophobic property and self-healing ability of the edible film were characterized. The edible film was of dense microstructure and high transparency, with the transmittance above 90%; the film was of high hydrophobicity and the contact angle θ was about 102° ; the edible film could self-heal morphologically and mechanically and the edible film and self-healed film could hold the weight of 200 g and could not hold the weight of 300 g. It is concluded that these properties of edible fresh-keeping film have improved the fresh-keeping effect of the edible film.

KEY WORDS: edible film; layer-by-layer self-assembly; self-healing

水果中含有丰富的营养物质,且其种类繁多、口味独特。由于人们对水果需求量的增加,水果的地域性和季节性也随之增加,因而其保鲜问题也越来越显著。目前市面上常见的保鲜膜有聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等,这些保鲜膜便宜易得,但是缺点也非常显著:易产生有毒有害的物质,易对环境和人体造成危害。目前全球正致力于绿色低碳安全的生活方式,这些可能对环境 and 人体健康造成危害的保鲜膜必然会被其他的绿色材料所取代。

可食用保鲜膜不仅可以食用,而且具有包装保鲜功能,其制备原料多由天然的可食性多糖、蛋白质及

类脂单独或复合组成^[1],不仅能很好地满足水果保鲜的需求,而且不会对环境造成污染,能被人体消化吸收^[2]。可食用保鲜膜通过控制水果中水分、气体、有机挥发物等与外界环境的交换,减少水果水分和质量的降低,有效保持水果色泽、新鲜度和饱满度,从而有效延长水果的采后寿命^[3-4]。许多研究人员目前正致力于研究更加安全高效的水果保鲜方法,可食用保鲜膜也因此受到越来越多的关注。Hadar Arnon 等^[5-6]探究了层层自组装可食用保鲜膜对橘子的保鲜效果,发现通过羧甲基纤维素钠(CMC)和壳聚糖(CS)自组装制备的复合保鲜膜比 CMC 或者 CS 膜的效果

收稿日期: 2017-03-03

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划子课题(2015BAD16B05-5); 江苏省农业科技自主创新资金(CX(15)1049)

作者简介: 刘雪帆(1992—),女,东南大学硕士生,主攻高分子材料。

通讯作者: 葛丽芹(1974—),女,东南大学教授、博导,主要研究方向生物医学工程。

更好,同时该可食用膜能抑制橘子腐坏,提高橘子光泽度,降低橘子质量损失率,是良好的水果保鲜膜。

CS 是自然界中存在的天然高分子物质,在酸性条件下,CS 中的一 NH_2 被质子化为 $-\text{NH}_3^+$,因此 CS 溶液带正电荷^[7]。CS 具有良好的成膜性、生物相容性和生物可降解性^[8],被广泛应用于可食用膜和生物可降解用膜中。CS 形成的薄膜能抑制水果内外侧气体、水分等的交换,提高水果周围 CO_2/O_2 的含量比值,降低水分散失,进而延长水果的货架期。CMC 成膜性能好,具有良好的生物相容性和可降解性。CMC 上的羧基($-\text{COOH}$)在溶液中形成 $-\text{COO}^-$,因此带有负电荷,可以用于层层组装技术制备多糖类可食用膜^[9]。

层层自组装(LBL self-assemble)技术是制备多层膜及微胶囊的主要方法之一。层层自组装静电沉积技术以离子间的静电作用为成膜驱动力。在制备多层膜时,可以通过控制溶液的浓度、pH 值、组装次数等参数控制膜的结构和厚度,另外,由于静电作用的非特异性,可以轻易地在膜中添加具有不同功能的功能性物质。可食用保鲜膜不仅应具有有效的保鲜效果,而且应能更好地保持水果的原色,抑制外界的水分、机械损伤等的影响。透明度高的膜能较好地保持水果的原色,使水果更符合广大消费者的要求。水果在存放和运输过程中难免会受到外界水分和尘埃等的影响,如果水果保鲜膜具有较好的疏水作用,则该疏水膜能有效抑制水分和外界尘埃在水果表面的吸附作用,提高水果的安全性。当水果表面的保鲜膜破损以后,水果内的许多生物活动会因此大幅度增加,严重时会导致水果质量的降低和营养成分的流失。当保鲜膜受到损伤后能及时修复损伤,就能阻止水果直接暴露在空气中,进而可以有效实现保鲜作用。鉴于以上原因,采用层层自组装的方法制备基于 CS 和 CMC 的可食用保鲜膜,探究该保鲜膜的微观结构、透明度、亲疏水性、自修复性,希望能进一步提高保鲜膜对水果的保护作用。

1 实验

1.1 实验仪器

实验仪器:鼓风干燥箱,DHG-9245A,上海一恒科技有限公司;纯水仪,Millipore-Q,美国 Millipore 公司;扫描电子显微镜,Ultra Plus,德国 Zeiss 公司;真空冷冻干燥机,FD-1D-50,北京博医康实验仪器有限公司;电子天平,FA1004,上海精科天平有限公司;磁力搅拌器,RHDKT/C,德国 IKA 公司;体视显微镜,MVX10,日本 OLYMPUS 公司;接触角测量仪,JC2000D1,上海中晨数字技术设备有限公司;金相显微镜,BX51,美国 OLYMPUS 公司;恒温恒湿箱,HPX-16085-III,上海新苗医疗器械制造有限公

司;佳能数码相机,EOS 5D Mark II,佳能(中国)有限公司。

1.2 可食用膜的制备

准备干净的玻璃基底(25.4 mm×76.2 mm),在玻璃基底上制备可食用膜,其制备过程见图 1,制备的具体步骤如下所述。^[10]

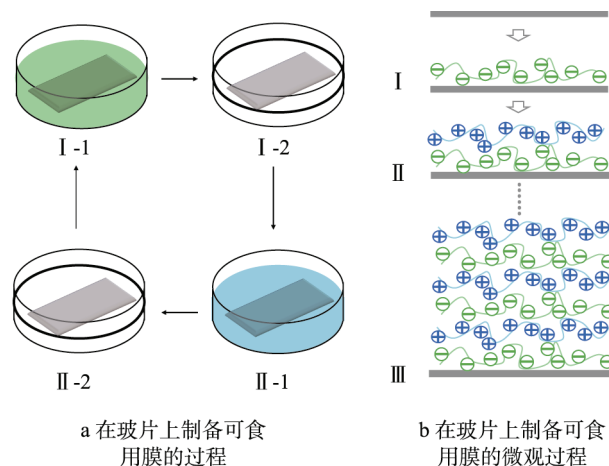


图 1 层层自组装可食用膜的制备过程

Fig.1 The preparation process of layer-by-layer self-assembly edible film

1) 准确配制 8 mg/mL 的 CS (相对分子质量为 12.5 万,脱乙酰化程度为 85%)聚阳离子(CS 溶于醋酸体积分数为 1%的溶液中)和等体积的 4 mg/mL 的 CMC 聚阴离子溶液,将 2 种溶液分别倒入 10 cm 的培养皿中,见图 1a。

2) 使玻片在 CMC 溶液中完全浸泡 15 min (见图 1a 中 I-1)。由于溶液的吸附作用,阴离子物质能吸附在玻片表面(见图 1b 中 I)。

3) 用清水浸泡洗涤玻片 5 min,以除去表面吸附不紧密的聚电解质物质。

4) 将玻片浸泡入带有 CS 溶液中 15 min,此时聚阴离子和聚阳离子通过静电相互作用进行组装形成一层膜,同时膜表面的电荷发生反转。

5) 用清水浸泡洗涤玻片,此时,在玻片表面成功制备了一层可食用膜。

6) 重复步骤 2—5 两次就可以得到三层可食用膜。

可食用膜制备完成后,在 60 °C 烘箱中干燥,同时保证可食用膜在性能测试实验之前在温度 23 °C,相对湿度 50%环境中存放 48 h 以上^[11]。可食用膜的透光率测试、膜的染色、膜的微观自修复观察直接在玻片上进行,即可食用膜不需从玻片上揭下,其他性能表征则在没有基底的可食用膜上进行,揭膜时借助干净的小刀片,从玻片边缘开始将膜从玻片上完整揭下。

1.3 可食用膜的表征

1.3.1 SEM 表征

扫描电子显微镜(SEM)图像是一种微观形貌观

察手段,可直接进行微观成像。用电镜观察前,将样品在 $(-45 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的冷冻干燥机中干燥 10 h,冷冻干燥机的真空度保持在 (6 ± 2) Pa。将样品用干净的实验剪刀剪成 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的方块,并借助导电胶将样品固定在扫描电镜的样品台上(可食用膜横截面的观察方法是将膜贴在样品台的侧面),在高真空度的条件下观察膜上的表面形貌和截面形貌,并通过 SEM 尺寸测量工具测量膜的厚度。

1.3.2 透光率表征

可食用膜的透光率在金相显微镜上测量,测量透光率时,调节金相显微镜的光源为下光源,光强调节至最强,以与玻璃基底同一批次的玻片为对照设置明暗场,将膜样品放置于金相显微镜载物台上。通过 SpectraSuite 软件测量膜在可见光范围内的透光率,通过透光率的值来表示膜的透光情况,600 nm 处的吸光度表示膜的透明度^[12],透光率值越大说明膜的透明度越好。

1.3.3 接触角表征

采用液滴法借助连接电脑显示器的 JC2000D1 型接触角测量仪来测量可食用膜的接触角^[13]。注射器吸取适量超纯水,安装于测量仪的夹持器上,将可食用膜放在测量仪载物台上,调节注射器上下控制旋钮,使一滴 $4\text{ }\mu\text{L}$ 的水滴滴落在膜表面,并在 10 s 内冻结水滴的图像^[14],计算接触角值,在 3 个不同位置测量 3 个值,并用其均值表示接触角值($^\circ$)。

1.3.4 宏观自修复表征

该实验中膜的宏观自修复(肉眼观察)表征的实验具体步骤如下所述。

1) 准备一片制备好的可食用膜,将其沿与长轴垂直的方向平均分为两半,其中一半从玻片上完整揭下,另一半用罗丹明 B 染色 10 min。

染色结束后,将膜在 60°C 烘箱中干燥,在温度 23°C ,相对湿度 50%环境中存放 48 h 后,借助工具刀将膜从玻片上完整地揭下。

3) 将半块染色膜和半块未染色的膜侧端重叠(重叠部分约为 2 mm),使 2 块膜相互接触,轻轻挤压重叠部分,并在重叠部分滴加超纯水,使膜在常温下放置^[15]。

4) 借助相机记录下可食用膜重叠部分融合的情况,将成功融合在一起的 2 块膜成为修复后的膜。

5) 通过载重方式探究 2 块膜的修复情况,并比较原始膜和修复后膜的载重情况。

1.3.5 微观自修复表征

可食用膜的微观表征实验的具体步骤如下所述。

1) 将膜放置于体视显微镜载物台上,调节显微镜的光源以及放大倍数调整至合适的状态,记录膜表面的初始状态。

2) 借助干净的刀片在膜上划一个“十”字交叉划

痕,使划痕穿透可食用膜,并到达玻璃的表面,记录膜被划伤的状态。

3) 在划痕交叉处滴加适量超纯水,观察膜划痕的愈合过程,并记录下膜在 5, 10 min 时的状态。

4) 对膜的微观自修复过程进行评价,当划痕全部被重新填满,则认为可食用膜实现了修复。

2 结果与讨论

2.1 可食用膜的 SEM 表征

SEM 图像可用来观察膜的微观表面形貌。从可食用膜的表面 SEM 图可发现,膜的表面平整,结构致密且无明显孔隙,见图 2a。从膜的 SEM 侧面图可以明显观察到层状结构,且结构分为 3 层,膜的总体厚度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$,见图 2b。另外每层结构的厚度相差不大,这个现象可以表明膜的层层自组装过程,CS 与 CMC 经过氢键和离子键结合在一起^[16],但在组装过程中,溶液不会渗透进膜内,而是简单地堆叠在原有的膜结构上,因而形成了这种层厚相近的层状膜结构。该结构能使膜的制备过程更简便易控制,可以通过控制组装的次数来控制膜的厚度,实现不同的膜效果。

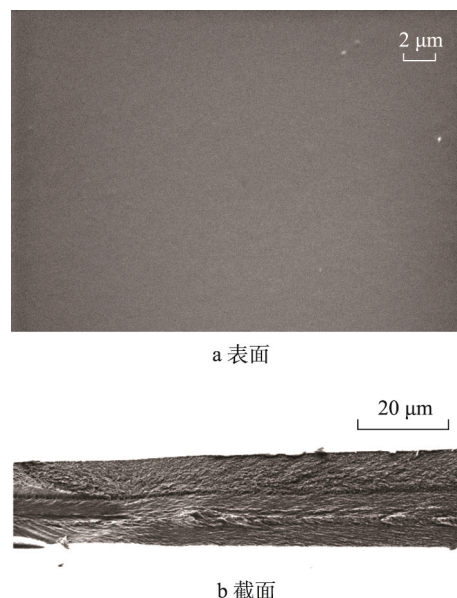


图 2 可食用膜的 SEM 图
Fig.2 SEM images of edible film

2.2 可食用膜的接触角表征

材料的亲疏水性可用接触角来表征,即水对材料的浸润性。若接触角 $\theta < 90^\circ$,则材料表面亲水;若 $\theta > 90^\circ$,则材料表面疏水,即液体不容易润湿材料,容易在表面上移动。该实验测量了膜的接触角大小,从图 3 可看出,膜的静态水接触角 θ 约为 102° ,表现为疏水性。即外界的物质在膜表面易移动,不易粘在上面,也即此可食用膜具有一定的抗污效果,外界的

水分和杂质不易粘在膜上,这样就能有效提高被保鲜水果的安全性。

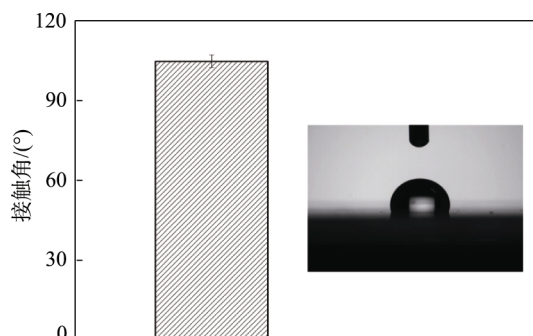


图3 可食用膜的静态水接触角
(插图为水滴在可食用膜的图像)

Fig.3 Static water contact angle of the edible film
(The illustration is the image of water on edible film)

2.3 可食用膜的透光率表征

在可见光范围内,膜的透光率在90%左右变化,且均大于80%(见图4),说明膜的透光率维持在较高水平。膜的透明度与其在600 nm处的透过率呈正相关,膜在600 nm处的透光率为96%。即96%的可见光都能透过该可食用保鲜膜,该现象表明膜具有很

高的透明度,从未染色膜的外观光学图像也可看出此可食用膜具有较高的透明度(见图5),能更直接显示被包裹水果本身的颜色。

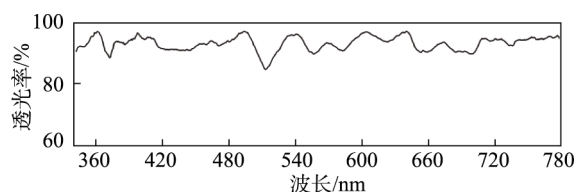


图4 可食用膜在320~780 nm波长范围内的透光率
Fig.4 Transmittance of the edible film at the wavelength range of 320~780 nm

2.4 可食用膜的宏观自修复表征

可食用膜在水的刺激下实现修复过程见图5。从膜的宏观修复情况看,2块相互分离的膜部分相互重叠,滴加水后,随着水分的干燥,2块膜能逐渐溶为一体(见图5a-3),且膜的融合部分不会往外扩散,当膜完全干燥时即可发现2块膜完全融合在一起了。2块膜叠加修复后就很难分开,修复前后的涂层都能承载200 g的砝码(见图5b-2, c-2),但是都无法承载300 g的砝码。这个现象说明修复后的膜与原来的

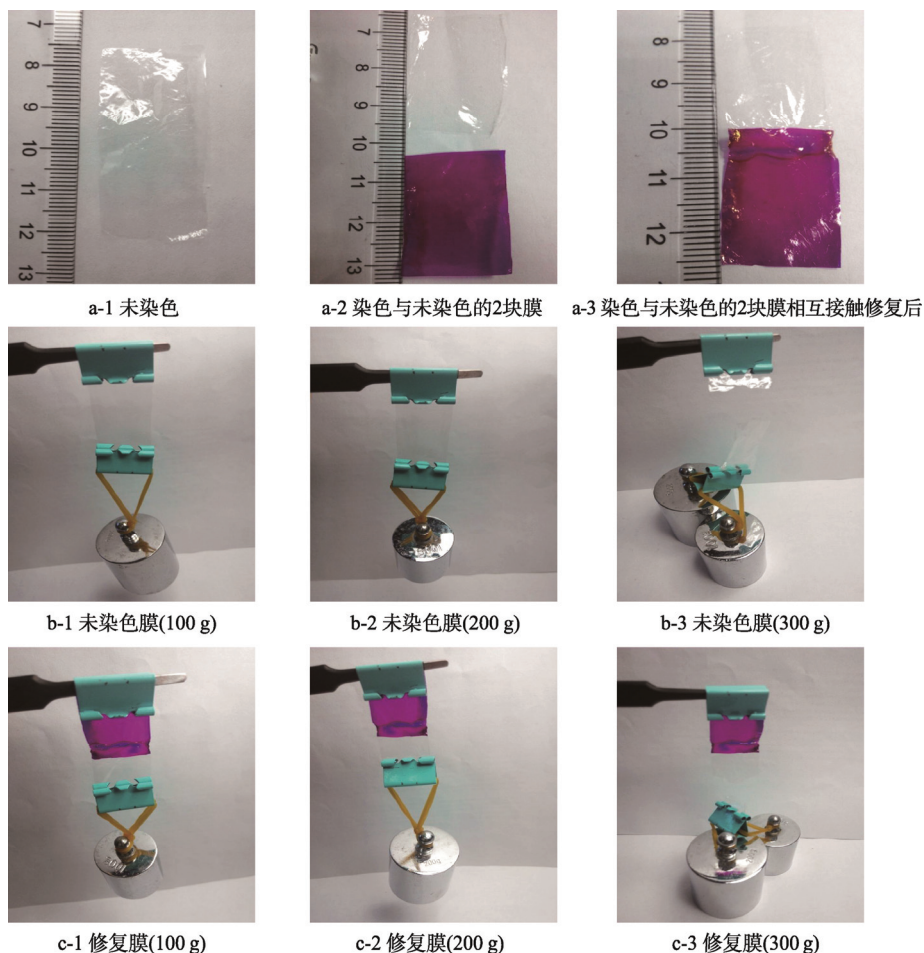


图5 可食用膜的宏观自修复过程

Fig.5 Macroscopical self-healing process of edible film

膜力学性能类似,即该可食用膜实现了力学性能上的修复。

2.5 可食用膜的微观自修复表征

可食用膜的微观修复过程见图6,膜在受到外界机械损伤后(见图6b),活性基端在大分子链断裂的

条件下暴露出来成为自由基。在受到外界修复因子(水)刺激时,膜具有一定的流动性,这些自由基就能相互接触,形成新的氢键和离子键,进而实现膜损伤的修复^[17]。膜在滴加水后5 min的状态见图6c,膜在滴加水后10 min的状态见图6d,可以发现膜划伤后(划痕宽约为100 μm),在损伤处滴加一滴水,随着水分在常温下干燥,膜的平整度绝大部分完全修复了(见图6)。整个修复过程只需10 min,修复后的可食用膜与膜的原始状态相差不大,较好实现了膜的形貌修复。以上自修复的结果表明,可食用膜不仅能实现表面形貌的损伤修复,也能实现力学性能的修复,具有很好的自修复性能,且修复速度快,对水果的保鲜具有重大的意义。

3 结语

通过层层自组装法制备了可食用保鲜膜,并对膜进行了表征,探究了膜的微观结构、透明度、亲疏水性、自修复性等。发现该可食用膜结构致密,表面没有明显的空隙结构,在可见光范围内具有较高的透光率,因此具有较好的透明度,在受到外界损伤后能快速实现形貌上和力学性能上的修复。膜的这些性质均表明该可食用膜具有很好的性能,能应用于水果的保鲜。

参考文献:

- [1] 贺利民,仇厚媛.可食用性膜(涂层)研究进展[J].适用技术市场,1999(9):4—6.
HE Li-min, QIU Hou-yuan. The Research Progress of Edible Film(coating)[J]. Applicable Technology Market, 1999(9): 4—6.
- [2] PAVLATH A E, ORTS W. Edible Films and Coatings: Why, What, and How? In M E Embuscado & K C Huber (Eds)[C]// Edible Films and Coatings for Food Applications, New York: Springer, 2009: 1—23.
- [3] BALDWIN E A, HAGENMAIER R, BAI J. Edible Coating and Films to improve Food Quality[M]. USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011.
- [4] PARK H J. Development of Advanced Edible Coatings for Fruits[J]. Trends in Food Science and Technology, 1999, 10: 254—260.
- [5] ARNON H, GRANIT R, PORAT R, et al. Development of Polysaccharides-based Edible Coatings for Tangerines[J]. A layer-by-layer approach. Food Chemistry, 2015, 166: 465—472.
- [6] ARNON H, ZAITSEV Y, PORAT R, et al. Effects of Carboxymethyl Cellulose and Chitosan Bilayer Edible Coating on Postharvest Quality of Citrus Fruit[J]. Postharvest Biol Technol, 2014, 87: 21—26.
- [7] 张锐.羧甲基纤维素-壳聚糖复合物的制备及对乳糖酶的固定化研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2010.

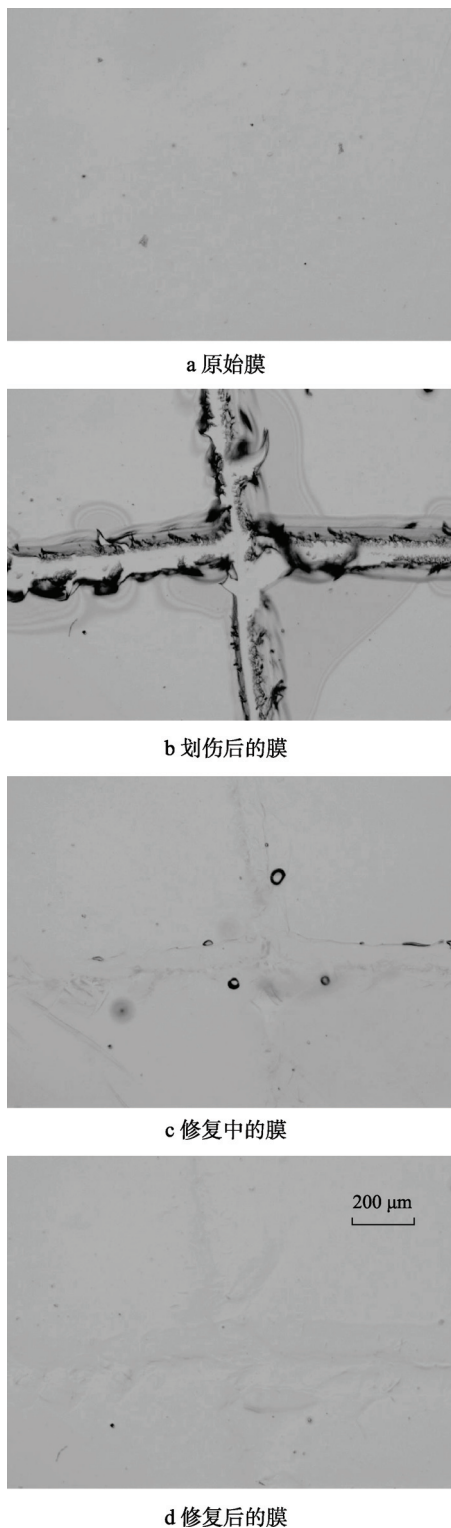


图6 可食用膜的微观自修复过程
Fig.6 Microscopical self-healing process of the edible film

- ZHANG Rui. The Fabrication of Carboxymethylcellulose-Chitosan Compound and Its Immobilization Research to Lactase[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2010.
- [8] ZENG M, FANG Z. Preparation of Sub-micrometer Porous Membrane from Chitosan/polyethylene Glycol Semi-IPN[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 245: 95—102.
- [9] NURAJE N, ASMATULU R, COHEN R E, Rubner M F. Durable Antifog Films from Layer-by-layer Molecularly Blended Hydrophilic Polysaccharides[J]. Langmuir, 2011, 27: 782—791.
- [10] DECHER G, HONG J D. Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-assembly Process, Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles on Charged Surfaces[J]. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 46: 321—327.
- [11] WU T, FARNOOD R. Cellulose Fibre Networks Reinforced with Carboxymethyl Cellulose/chitosan Complex Layer-by-layer[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 114: 500—505.
- [12] FANG Y, TUNG M A, BRITT I J, et al. Tensile and Barrier Properties of Edible Films Made from Whey Proteins[J]. Journal of Food Science, 2002, 67:188—193.
- [13] NEWMAN A W, KWOK D Y. Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation[J]. Adv Colloid Interface Sci, 1999, 81: 167—249.
- [14] RIBEIRO C, VICENTE A A, TEIXEIRA J A, et al. Optimization of Edible Coating Composition to Retard Strawberry Fruit Senescence[J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 44: 63—70.
- [15] REUTENAUER P, BUHLER E, BOUL P J, et al. Room Temperature Dynamic Polymers Based on Diels-Alder Chemistry[J]. Chem Eur J, 2009, 15: 1893—1900.
- [16] ZHANG R, FANG G, MA Y, et al. Characterization of Chitosan-carboxymethyl Cellulose Blended Membrane[J]. Chem Ind For Prod, 2010, 30: 43—48.
- [17] YING Y, MAREK W, U, 2013. Self-healing Polymeric Materials[J]. Chem Soc Rev, 2013, 42: 7446—7467.