

食品工业科技

SCIENCE AND TECHNOLOGY OF FOOD INDUSTRY

- 荷兰《文摘与引文数据库》(Scopus)
- 瑞典开放存取期刊目录 DOAJ
- 美国《化学文摘》CA
- 英国《食品科技文摘》FSTA
- 日本科学技术振兴机构数据库JST
- 世界期刊影响力指数(WJCI)报告
- 食品科学与工程领域高质量科技期刊分级目录第一方阵T1
- 北大核心期刊
- 中国精品科技期刊
- 中国科技核心期刊CSTPCD
- 中国核心学术期刊RCCSE
- 中国农林核心期刊A
- 中国生物医学Sino Med

半月刊 ISSN 1002-0306 CN 11-1759/TS

邮发代号: 2-399

负载儿茶素的聚乙烯醇/壳聚糖电纺膜的构建及性能分析

方超逸, 肖菲菲, 陈宇桦, 邓仕彬

Construction and Properties of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Electrospun Film Loaded with Catechins

FANG Chaoyi, XIAO Feifei, CHEN Yuhua, and DENG Shibin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070207>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

方超逸, 肖菲菲, 陈宇桦, 等. 负载儿茶素的聚乙烯醇/壳聚糖电纺膜的构建及性能分析 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(4): 10–23. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070207

FANG Chaoyi, XIAO Feifei, CHEN Yuhua, et al. Construction and Properties of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Electrospun Film Loaded with Catechins[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(4): 10–23. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070207

· 特邀主编专栏—生物基材料在食品包装领域的应用 (客座主编: 任海伟、徐丹、王建国) ·

负载儿茶素的聚乙烯醇/壳聚糖电纺膜的构建及性能分析

方超逸^{1,2,3}, 肖菲菲¹, 陈宇桦¹, 邓仕彬^{1,2,3,*}

(1. 莆田学院环境与生物工程学院, 福建莆田 351100;

2. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 福建莆田 351100;

3. 生态环境及其信息图谱福建省高等学校重点实验室, 福建莆田 351100)

摘要: 为开发新型生物基食品包装材料, 提高天然酚类化合物的生物利用度, 本文以儿茶素 (Catechin, CT)、聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, PVA) 和壳聚糖 (Chitosan, CS) 为基材, 通过静电纺丝法制备负载儿茶素的电纺膜。利用扫描电镜分析电纺膜的微观形貌与直径分布; 通过傅里叶红外光谱、X 射线衍射、热分析等表征技术探讨 CT 与成膜基材之间的相互作用; 以电纺膜的机械性能、气体透过率及抗氧化活性为参数, 考察 CT 的添加量对电纺膜理化性能的影响; 最后将电纺膜应用于草莓保鲜研究, 通过感官评价并结合失水率、可滴定酸含量等指标分析电纺膜的保鲜效果。结果表明, CT 与 CS 之间相互作用形成分子间氢键, 疏水性能提高; 当 CT 浓度为 0.8% 时, 电纺膜的综合性能最佳: 其形貌良好、结构致密, 具有较好的热稳定性; 此时其拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值, 分别为 12.89 MPa 和 62.45%; 其水溶性、水蒸气透过率和 CO₂ 透过率均最低, 分别为 29.51%、0.1532 g·mm·(m²·h·kPa)⁻¹ 和 5.9 g·(m²·h)⁻¹; 此时 DPPH 自由基清除率也达到最大值 71.02%; 并且电纺膜存在缓释作用, 当 CT 浓度为 0.8% 时, 其累积释放率最高; 保鲜研究结果表明, 电纺膜能有效延缓草莓的腐烂变质, 并且 0.8% CT 浓度的电纺膜其保鲜效果最佳。综上, 0.8% CT 浓度的电纺膜, 其综合性能最佳, 具有一定的抗氧化性和保鲜效果。

关键词: 静电纺丝, 聚乙烯醇, 壳聚糖, 儿茶素, 性能研究

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)04-0010-14

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070207



本文网刊:

Construction and Properties of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Electrospun Film Loaded with Catechins

FANG Chaoyi^{1,2,3}, XIAO Feifei¹, CHEN Yuhua¹, DENG Shibin^{1,2,3,*}

(1. School of Environment and Biological Engineering, Putian University, Putian 351100, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Ecotoxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian 351100, China;

3. Key Laboratory of Ecological Environment and Information Mapping of Fujian Provincial Universities, Putian 351100, China)

Abstract: In order to develop a new bio-based food packaging material and improve the bioavailability of natural phenolic compounds, an electrospinning film loaded with Catechin was prepared by electrospinning using catechin (CT), polyvinyl alcohol (PVA) and chitosan (CS) as substrates. The microstructure and diameter distribution of the electrospun films were

收稿日期: 2023-07-24

基金项目: 福建省教育厅中青年教师教育科研项目 (JAT200506); 福建省自然科学基金项目 (2022J0111161)。

作者简介: 方超逸 (1991-), 女, 硕士, 研究方向: 食品科学, E-mail: 1209695024@qq.com。

* 通信作者: 邓仕彬 (1992-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品化学, E-mail: sbindeng@126.com。

analyzed by scanning electron microscopy. The interaction between CT and film forming substrate was studied by Fourier infrared spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis. The effects of CT addition on the physical and chemical properties of the electrospun film were investigated by taking the mechanical properties, gas permeability and antioxidant activity of the film as parameters. Finally, the preservation effect of electrospun film was analyzed by sensory evaluation, water loss rate and titrable acid content. The results showed that the intermolecular hydrogen bond was formed between CT and CS, and the hydrophobic property was improved. When the concentration of CT was 0.8%, the comprehensive performance of the electrospun film was the best. It had good morphology, dense structure and good thermal stability. At this point, the tensile strength and elongation at break reached the maximum, which were 12.89 MPa and 62.45% respectively. The water solubility, water vapor transmittance and CO_2 transmittance were the lowest, which were 29.51%, $0.1532 \text{ g}\cdot\text{mm}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})^{-1}$ and $5.9 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, respectively. Besides, the scavenging rate of DPPH free radical also reached the maximum value, which was 71.02%. Moreover, the electrospun membrane had sustained release effect. When the CT concentration was 0.8%, its cumulative release rate was the highest. The preservation research results showed that the electrospun film could effectively delay the deterioration of strawberry, and the electrospun film with 0.8% CT concentration had the best preservation effect. In conclusion, the electrospun film with 0.8% CT concentration had the best comprehensive performance, and it had certain antioxidation and fresh-keeping ability.

Key words: electrospun; polyvinyl alcohol; chitosan; catechin; performance study

食品活性包装是食品工业的研究热点之一,传统的食品包装材料大多以乙烯为原料制备,仅可隔绝外界环境与食品的接触,减少食品品质的破坏,但本身不具有任何功能特性。随着科技的不断发展,食品行业希望食品包装材料可以提供更好的性能^[1-2],除了提供抵御外界环境的物理屏障,还需具备绿色、安全、抑菌、抗氧化、可生物降解等功能。有研究表明,将抑菌剂、抗氧化剂等活性物质添加到包装材料中,通过共混流延法可制得具备抗菌、抗氧化等功能的包装材料^[3]。然而通过聚合物与活性物质共混烘干制得的活性包装材料,要求抑菌生物活性物质具有较高的热稳定性,并且生物活性物质在聚合物材料中存在聚集、分散不均等问题,这会导致内部功能活性被破坏,起不到良好的抑菌效果^[4]。

静电纺丝是利用高压静电场的作用,将聚合物溶液进行拉伸、细化,最终固化为超细纳米纤维的一项技术,该技术具备操作简单、易于控制、可连续制备等优点,可制得孔隙率高、孔径小、比表面积大的纳米材料。已有相关研究表明,将生物活性物质包埋于纳米纤维中,能显著提高活性物质的功能稳定性和利用度^[5]。如 Hosseini 等^[6]将抗氧化肽包埋于壳聚糖/PVA 纳米纤维中并用于食品活性包装,结果表明包封率高达 94%,且纳米纤维的抗氧化性能显著提高。Wang 等^[7]使用玉米醇溶蛋白纳米纤维包埋姜黄素,使得玉米醇溶蛋白纳米纤维的抗菌性得到提高,具备食品活性包装的潜力。Li 等^[8]将白藜芦醇包埋于明胶/玉米醇溶蛋白纳米纤维中用于猪肉的抗菌保鲜,结果表明该电纺膜可以显著延长猪肉的货架期。Aydogdu 等^[9]制备了没食子酸/羟丙基甲基纤维素/聚环氧乙烷电纺膜,该纤维膜有效抑制了贮存过程中核桃的氧化变质。

壳聚糖(chitosan, CS)为天然多糖甲壳素脱去部分乙酰基后形成的产物,具有生物相容性,不仅可被生物降解,而且还具有许多的生理功能,例如抑菌、

降脂和提高免疫力等^[10]。采用静电纺丝技术制备的含 CS 的电纺膜抗菌性能更加优良^[11],此外,将壳聚糖与其他大分子物质复合能够显著改善壳聚糖的抗氧化性及抑菌性能,因而在食品保鲜领域得到了普遍利用^[12]。聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)是聚乙酸乙烯酯的水解产物,由于其生物可降解性,可以用来制成环保、安全的包装材料。PVA 具有较高的机械强度、良好的柔韧性、可纺性及阻隔性^[13],具有乳化性和黏合性,常被用作食品包装膜的基材^[14],通过将 CS 和 PVA 进行复配可以提高共混膜的综合机械性能和透气性,使其具备高阻水性抗菌性^[15-16]。

儿茶素(Catechins, CT),是一类源于天然植物的活性多酚类化合物,是茶叶中茶多酚的主要成分^[17],经研究发现,CT 的多羟基结构使其拥有抗肿瘤、抗氧化、抑菌以及保护心脑血管器官等^[18]独特药理效应,在复合膜上负载 CT 可以提高复合膜的抑菌性能、机械性能、抗氧化性能等。例如 Nilswan 等^[19]将 CT 负载在明胶电纺膜中,结果表明电纺膜的机械性能和抗氧化性明显提高。Yong 等^[20]利用 CT 与 CS/DAS 偶联,提高了薄膜的阻隔性能,并且增强其拉伸强度和抗氧化性。但是,目前将 CT 作为增强剂,使其与 CS/PVA 聚合物共混制备电纺膜包装材料的研究鲜见报道。因此,本文将 CT 作为增强剂,添加到 PVA 和 CS 的混合膜液中,通过静电纺丝工艺,制备一种负载 CT 的新型电纺膜,研究 CT 含量的变化对电纺复合膜微观结构、机械性能、抗氧化性等的影响,并对其保鲜功能进行初步探讨,以期开发出一种在食品包装领域具有极大应用潜力的电纺膜,为开发新型可生物降解的纳米包装材料提供理论和实践依据,推动纳米抗菌材料在食品包装领域的应用与发展。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖 黏度 50~800 MPa·s, 国药集团化学试剂

有限公司; 聚乙烯醇 醇解度 87.0mol%~89.0mol%, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 儿茶素 浙江一诺生物科技有限公司; 无水乙醇、盐酸、冰乙酸等试剂 均为国产分析纯。

AR124CN 电子天平 奥豪斯仪器(常州)有限公司; DGG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱 上海森信实验仪器有限公司; HWS-150 恒温恒湿培养箱 上海森信实验仪器有限公司; SU8010 扫描电子显微镜

日本株式会社日立制作所(HITACHI); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 郑州长城科工贸有限公司; 85-2A 数显恒温测速磁力搅拌器 常州荣华仪器制造有限公司; SDT650 热重分析仪 美国沃特斯公司; KSD-G2 高压静电纺丝仪 福建科盛达科技有限公司; XRD-6100XX 射线衍射仪 日本岛津公司; CT3-4500 质构仪 美国 Ametek 公司; TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱仪 德国 Bruker 公司; TU-1810 紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限公司; WYA(2WJ)阿贝折射仪 上海仪电物理光学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 CT-PVA/CS 电纺膜的制备 参考李硕^[21]的方法并稍作修改, 将 1 g CS 在室温下溶于 1% 的乙酸溶液中, 用磁力搅拌器搅拌至 CS 完全溶解, 配置质量分数为 1% 的 CS 溶液; 取 10 g 的 PVA 溶于水, 用磁力搅拌器在 85 °C 下搅拌至完全溶解, 制备质量分数为 10% 的 PVA 溶液, 备用。将儿茶素按复合膜液总量的 0、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1% 分别加入到 CS 溶液中搅拌至完全溶解, 备用。然后将不同浓度的 CS/CT 溶液和 PVA 溶液按 3:7 的比例混合搅拌 4~6 h 制成混合纺丝液, 静置 12 h 备用。采用静电纺丝技术制备电纺膜, 纺丝速率为 1.5 mL/h, 接收距离为 14~16 cm, 正高压为 20 kV, 负高压为-1.5 kV, 选用滚筒接收装置, 表面包一层锡箔纸, 针头到滚筒距离为 14 cm, 纺丝时间为 12 h^[22], 将形成的电纺膜放在干燥箱中, 50 °C 干燥 8 h, 以除去残留的溶剂, 再将电纺膜揭下放在密封袋中备用。

1.2.2 电纺膜的性能表征

1.2.2.1 红外光谱测定 使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR Spectromete, FTIR)测定各电纺膜及单组分, 在 400~4000 cm⁻¹ 范围内、分辨率为 4 cm⁻¹ 下测量样品光谱变化。

1.2.2.2 电纺膜的形貌测定 使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对上述制备的电纺膜进行表征, 裁取不同浓度梯度的电纺膜并将其分别贴于导电胶上, 喷金后在 15 kV 加速电压下观察, 分析不同 CT 浓度对 PVA/CS 复合膜的结构影响。以扫描电镜图为模板, 利用 Nano Measurer 等相关软件进行纤维直径分析。

1.2.2.3 结晶度测定 使用 X 射线衍射仪(X-Ray

Diffraction)对共纺电纺膜及单组分进行 X 射线衍射分析, 观察并分析其结晶度。扫描范围为 5~70°, 扫描速率为 4°/min。

1.2.2.4 热重性能测定 根据梅佳林等^[22]的方法并稍作修改, 用分析天平称取 10 mg 电纺膜及 30 mg 单组分样品, 在 40~700 °C 的环境下采用热重分析仪(Thermal Gravimetric Analyzer, TG)进行测定, 升温速率为 10 °C/min。

1.2.3 电纺膜机械性能测定 根据 GB/T 1040.1-2018《塑料拉伸性能的测定第 1 部分: 总则》, 将制备的复合电纺膜裁剪成 20 mm×80 mm 的薄膜条, 采用质构仪测定膜的拉伸强度(tensile strength, TS)和断裂伸长率(elongation at break, EAB), 测试速度为 100 mm/min。

1.2.4 电纺膜的抗氧化能力测定 参考黄依然等^[23]的方法, 将制备的电纺膜裁剪成约 20 mg 薄膜样品, 浸入在 10 mL 无水乙醇中, 并把它们放置在 24 h 的黑暗环境。然后, 提取 1 mL 的薄膜溶液与 4 mL DPPH-乙醇溶液(DPPH 浓度为 0.1 mmol/L)进行混合。然后, 将混合溶液振荡并放置在黑暗中反应 30 min。用紫外-可见分光光度计在 517 nm 处测定溶液的吸光度。DPPH 的清除率按公式(1)计算:

$$\text{DPPH 自由基清除率(\%)} = \frac{A_0 - A}{A} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中: A_0 为空白膜的吸光度, Abs; A 为添加有 CT 的复合膜的吸光度, Abs。

1.2.5 电纺膜的水溶性测定 根据彭勇等^[24]的研究, 稍作调整。将电纺膜裁成 20 mm×20 mm 的正方形, 并放在 50 °C 干燥箱中干燥至恒重, 称量记为 m_1 。将电纺膜分别浸入装有 100 mL 蒸馏水的三角瓶中, 并在室温下溶解 48 h, 取出后在 50 °C 干燥箱中干燥, 再次称量记为 m_2 。水溶性 WS(%)按公式(2)计算为:

$$\text{WS(\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中: m_1 为电纺膜浸泡前干燥后的质量, g; m_2 为电纺膜浸泡后干燥所得的质量, g。

1.2.6 电纺膜的气体透过率测定

1.2.6.1 水蒸气透过率(water vapor permeability, WVP) 参考崔琢玉等^[25]的研究方法并稍作调整, 采用杯试法测定。在称量瓶中称取 3.0 g 无水 CaCl₂, 然后用膜密封瓶口。将样品放置于恒温恒湿箱中, 温湿度分别设置为 25 °C 和 50 °C, 观察 7 d, 并于每天同一时间记录称量瓶质量变化。WVP 按公式(3)计算:

$$\text{WVP} = \frac{\Delta m \times L}{A \times t \times \Delta p} \quad \text{式(3)}$$

式中: WVP 为水蒸气透过系数, g·mm·(m²·h·kPa)⁻¹; Δm 为称量瓶质量变化, g; L 为膜厚度, mm;

A 为薄膜的面积, m^2 ; t 为测试时间, h; Δp 为试样两侧的蒸气压差, 1.58 kPa。

1.2.6.2 CO_2 透过率(CO_2 permeability, Q_{CO_2}) 参考韩笑^[26]的方法并稍作修改, 采用强碱吸收法测定。在称量瓶中称取 3.0 g KOH, 然后用膜密封瓶口。将样品置于恒温恒湿箱中, 温湿度分别设置为 25 °C 和 50 °C, 观察 7 d, 并于每天同一时间记录称量瓶质量变化。 Q_{CO_2} 按公式(4)计算:

$$Q_{CO_2} = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad \text{式 (4)}$$

式中: Q_{CO_2} 为 CO_2 透过率, $g \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$; Δm 为称量瓶质量变化, g; t 为测试时间, h; A 为薄膜面积, m^2 。

1.2.7 CT-CS/PVA 电纺膜中儿茶素的释放规律研究

参考苏春儒^[27]的方法并稍作修改, 以 100 mL 50% 的乙醇作为释放介质, 将不同浓度的电纺膜移入透析袋(MD34, 1000), 然后将透析袋完全浸泡在释放介质中。在 37 °C, 120 r/min 的条件下进行体外模拟释放, 在设定的 4、8、12、16、20、24 和 28 h 时间下依次取样 0.5 mL, 同时添加 0.5 mL 新鲜的释放介质。测定取出的混合液的吸光度。根据刘坤等^[28]的方法, 在 506 nm 处绘制标准曲线, 得到线性回归方程 $y=0.0013x-0.0527$, $R^2=0.9981$, 计算电纺膜在不同释放阶段中儿茶素释放的浓度。计算公式如式(5)和式(6):

$$Q_n = C_n \times V_0 + (C_1 + C_2 + \dots + C_{n-1}) \times V \quad \text{式 (5)}$$

$$\text{累积释放率}(\%) = \frac{Q_n}{M} \times 100 \quad \text{式 (6)}$$

式中: Q_n 为第 n 个采样点的累积释放量, μg ; M 为儿茶素的总量, μg ; C_n 为儿茶素的浓度, $\mu g/mL$; V_0 为释放介质的体积, mL; V 为每次的取样体积, mL。

1.2.8 CT-PVA/CS 电纺膜对草莓保鲜效果

1.2.8.1 草莓处理 挑取新鲜草莓, 将草莓分 7 组, 每组 20 颗, 保证每个草莓的新鲜状态和硬度基本相似, 无表皮损伤, 无凹凸不平, 大小均匀, 清洗并晾干水分。然后分别用 CT 浓度为 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1% 的 CT-CS/PVA 复合电纺膜进行包装处理, 置于室温环境下, 以未包装的一组作为空白对照组, 同样条件下自然放置。在贮藏后的 6 d 内进行相关指标的测定, 研究不同 CT 浓度的电纺膜对草莓保鲜效果的影响。

1.2.8.2 感官评价 参考邢宏杰等^[29]的研究, 对草莓的色泽、气味、组织状态进行感官评价。评价标准如表 1 所示, 每个指标最高分均为 10 分, 三项满分为 30 分。

1.2.8.3 失重率的测定 对草莓采用称量法, 按公式(7)计算:

$$\text{失重率}(\%) = \frac{m_0 - m_i}{m_0} \times 100 \quad \text{式 (7)}$$

式中, m_0 为初始重量, g; m_i 为第 i d 的重量, g。

表 1 感官评价标准
Table 1 Sensory evaluation criteria

评分(分)	色泽	气味	组织状态
9-10	色泽鲜艳	香甜浓郁有草莓特有的气味	草莓果实饱满, 组织正常
7-8	色泽较鲜艳	味道较浓郁有草莓特有的气味	果实较饱满, 组织正常
5-6	颜色变浅	草莓气味淡	果实发软, 组织产生白色发霉
3-4	色泽褪色变白	气味丧失, 无味	果实变软, 腐烂
1-2	无光泽	气味丧失且有异味	果实失水腐烂成汁液

1.2.8.4 腐烂率的测定 对实验的草莓果实进行观察, 记录产生腐烂情况的草莓个数, 如草莓表面出现霉菌、破损或塌软等均属于腐烂, 按照下列公式(8)计算草莓腐烂率:

$$\text{腐烂率}(\%) = \frac{\text{腐烂的果实数}}{\text{初始的总果实数}} \times 100 \quad \text{式 (8)}$$

1.2.8.5 可滴定酸含量的测定 采用 NaOH 滴定法, 参照刘悦^[30]的方法并加以修改。将草莓果实进行捣碎后, 用四层纱布进行过滤, 收集滤液定容到 100 mL, 再用滤纸进行第二次过滤。取 5 mL 滤液并加入 1% 的酚酞指示剂 1~2 滴, 用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至微红色, 且 30 s 不褪色即为滴定终点, 记录 NaOH 的用量, 重复滴定三次, 取平均值, 按下列公式(9)计算:

$$\text{可滴定酸含量}(\%) = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH} \times K \times 20}{m_{\text{样品}}} \times 100 \quad \text{式 (9)}$$

式中, C_{NaOH} 为 NaOH 的浓度, mol/L; V_{NaOH} 为 NaOH 的用量, mL; $m_{\text{样品}}$ 为所选草莓的重量, g; K 换算为适当酸系数(浆果类果实 $K=0.070$)。

1.2.8.6 可溶性固形物的测定 用手持式折光仪对每个草莓果实进行测定, 记录数据, 试验三次平行取平均值, 即得该果实的可溶性固形物含量。

1.3 数据处理

每个实验均重复三次, 实验分析结果均表示为平均值±标准差, 采用 SPSS 18.0 统计分析软件进行相关性与显著性分析($P<0.05$), 采用 Origin 2021 等软件进行数据处理并绘图。

2 结果与分析

2.1 CT-CS/PVA 电纺膜表征分析

2.1.1 CT-PVA/CS 电纺膜的红外分析 采用 FTIR 分析电纺膜各组分之间的官能团作用及分子间作用力, CT 与成膜基材之间的相互作用是保持电纺膜稳定性的关键。图 1 所示为 CS、PVA、CS-PVA 及不同浓度的 CT-CS/PVA 电纺膜的红外光谱图。由图 1 可知, 2861 cm^{-1} 处对应 CS 中 CH_2 -的伸缩振动, 1585 cm^{-1} 处为酰胺 II 弯曲振动吸收峰, 在 1370 cm^{-1}

处为 C-N 键伸缩振动峰、1156 cm^{-1} 处为 C-O 键伸缩振动峰、此外在 1015 cm^{-1} 处出现 CS 吡喃环中 C-O 键特征峰^[31]。PVA 在 3600~3200 cm^{-1} 有一个较宽的吸收峰,主要归因于 O-H 的伸缩振动,在 2930 cm^{-1} 处表现为亚甲基中的-C-H 的伸缩振动峰,在 1729 cm^{-1} 处为未脱乙酰化的酰胺键中的 C=O 双键伸缩振动峰,在 1091 cm^{-1} 处表现为 C-O 键伸缩振动峰^[32],在 842 cm^{-1} 处为 C-C 键特征吸收峰。CT 的活性基团主要是羟基,在 3255 cm^{-1} 处为-OH 伸缩振动峰,1625 cm^{-1} 处属于苯环骨架 C=C 伸缩产生的吸收峰。CS 和 PVA 复合纺丝后,没有出现新的特征峰,仅表现出了峰值的增强或减弱,在 1091 cm^{-1} 处,峰值显著增加,此处为 CS 吡喃环中 C-O 键特征峰,说明 CS 和 PVA 共纺取得了良好的效果^[32]。加入 CT 后,在 CT-CS/PVA 共纺膜的红外谱图中,3600~3200 cm^{-1} 的特征峰得以保留,并且随着 CT 浓度的增大,O-H 特征峰往波数低的方向移动,说明三种物质具有良好的相容性,并且分子间的相互作用增强。随着 CT 质量分数的增大,在 2930、1719、1626、1091、842 cm^{-1} 处的特征峰越来越明显,到 0.8% CT 时峰值最大,说明随着 CT 含量的增多,各体系之间的氢键作用越来越强;然而在 1% 时又呈现下降趋势,表明过量的 CT 加入后有少量析出,各体系之间的相互作用减弱。刘松奇等^[33] 制备负载百里香酚的明胶/玉米醇溶蛋白电纺膜,红外光

谱显示百里香酚特征峰吸收强度变大,未出现新的特征峰,证明百里香酚与成膜基材发生氢键作用且相容性良好,这与本文研究结果相一致。

2.1.2 CT-CS/PVA 电纺膜的形貌分析 不同 CT 浓度的电纺膜的形貌结构如图 2 所示。从总体上来看,CS 和 PVA 混合膜的纤维直径光滑均匀,无明显串珠生成,说明 CS 和 PVA 交联性较好。添加了 CT 后,电纺膜的纤维直径变小,并且有串珠粘连,纤维变得有些杂乱,但依旧形成的是致密的电纺膜,从图 3 的横截面图中也可以明显看出其致密的结构,说明 CT 加入后和 CS/PVA 发生了相互作用,对电纺膜的形貌产生了影响。根据图 4 可以直观的看出纤维直径的分布,当 CT 未添加到 CS/PVA 中时,纤维

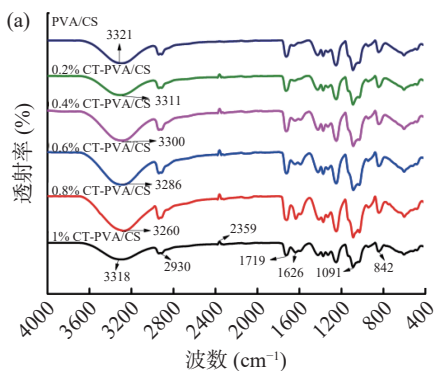
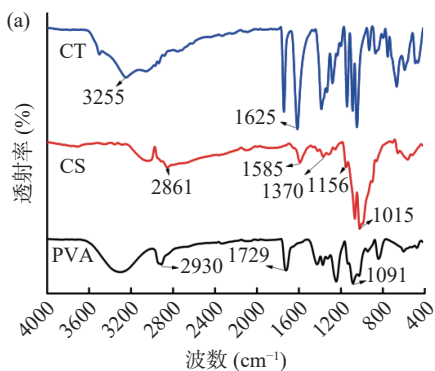


图 1 单组分及不同 CT 浓度电纺膜的红外图谱

Fig.1 Infrared spectra of electrospun films with single component and different CT concentrations

注:(a):PVA、CS、CT 的红外光谱图;(b):CT-CS/PVA 红外图谱。

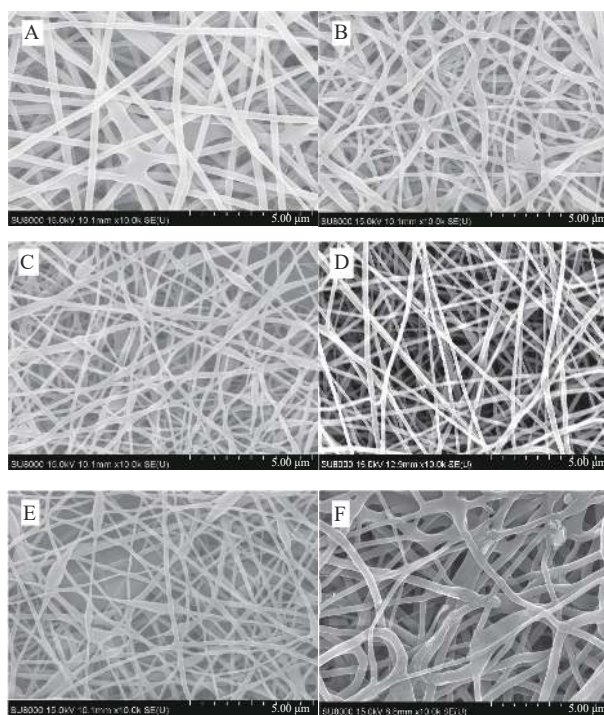


图 2 不同 CT 浓度的电纺膜 SEM 图

Fig.2 SEM spectra of electrospun films with different CT concentrations

注:A:CS/PVA;B:0.2%CT-CS/PVA;C:0.4%CT-CS/PVA;D:0.6%CT-CS/PVA;E:0.8%CT-CS/PVA;F:1%CT-CS/PVA。

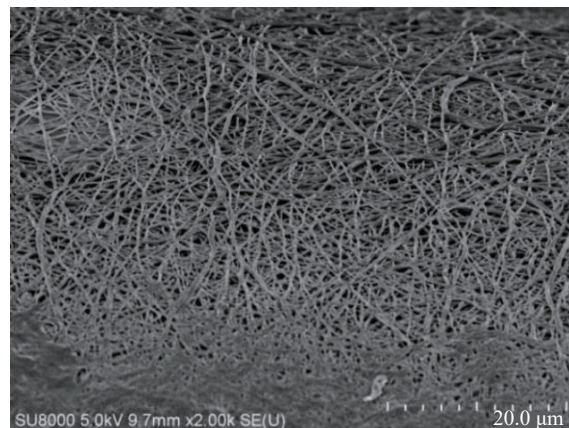


图 3 CT-CS/PVA 电纺膜的横截面图

Fig.3 Cross section of CT-CS/PVA electrospun films

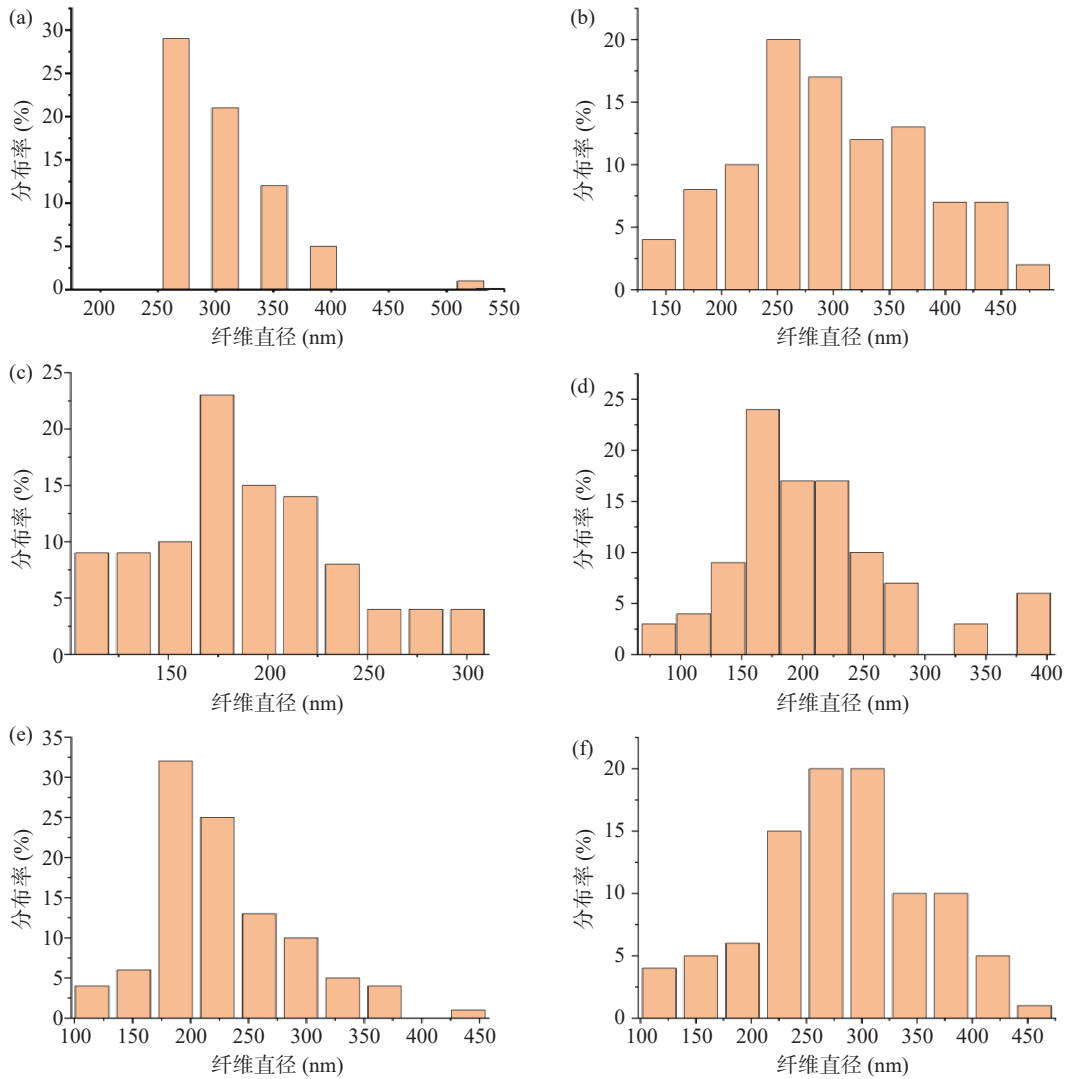


图 4 不同 CT 浓度的电纺膜纤维直径图

Fig.4 Fiber diameter map of electrospun films with different CT concentrations

注: (a): PVA/CS; (b): 0.2% CT-CS/PVA; (c): 0.4% CT-CS/PVA; (d): 0.6% CT-CS/PVA; (e): 0.8% CT-CS/PVA; (f): 1% CT-CS/PVA。

直径主要分布在 275~475 nm 之间; 当 CT 浓度为 0.8% 时, 纤维直径主要分布在 175~275 nm 之间, 这种变化表明, CT 中存在的极性基团会提高溶液的电导率, 并进一步增加喷射流间的静电斥力, 最终使得纤维细化的程度更高, 从而收集到直径更细的纤维^[34]; 但是电导率增加的同时, 会导致纺丝液表面张力下降, 可能过度细化某些喷射流, 以至于喷射流细化程度不同, 最终导致纤维之间的均匀性降低^[35]。而当 CT 浓度到 1% 时, 从 SEM 图谱中可以看到有少量析出, 纤维直径变粗, 过量的 CT 加入导致形貌变差。费燕娜等^[35] 研究溶液性质对聚乳酸/茶多酚电纺膜的影响, 结果表明随着茶多酚质量分数的增加, 电纺膜纤维直径变小, 这与本文研究结果相一致。

2.1.3 CT-CS/PVA 电纺膜 XRD 分析 如图 5 所示, CS 在 2θ 为 19.80° 处出现较宽的吸收峰, 说明 CS 有一定的半结晶性; PVA 在 2θ 为 19.80° 出现的吸收峰较弱; CS 和 PVA 共纺后, 在 2θ 为 19.80° 出现的衍射峰较 CS 弱, 说明加入 PVA 后 CS 的结晶结构被破坏, 导致 CS/PVA 膜的结晶度下降。CT 在

2θ 为 12.94° 、 21.48° 、 25.64° 、 38.74° 、 47.32° 、 61.18° 处均出现明显高且窄的衍射峰, 说明 CT 具有结晶性但为无定型结构^[36]。CT-CS/PVA 共纺电纺膜的特征峰出现在 19.80° 处左右, CT 的特征峰均未体现出来, 说明 CT 在电纺膜中不是以结晶态分布, 而是包埋在膜中, 表明共纺电纺膜不仅仅是非晶态的无定形物, 而且结构中还有一定的有序性。当 CT 添加量为 1% 时, 其特征峰反而变小, 可能是因为 CT 的添加量过多导致, 与红外的分析结果一致。在共纺电纺膜的 XRD 图中, CT 和 CS 的各衍射峰均在一定程度上被削弱或消失, 证明反应体系中各组分之间存在强烈的相互作用, 从而导致单一组分的结晶特性发生变化^[22]。刘松奇等^[33] 制备负载百里香酚的明胶/玉米醇溶蛋白电纺膜, XRD 测定结果显示随着百里香酚的添加未出现新的特征峰, 且衍射峰较弱结晶性降低, 这与本文研究结果类似。

2.1.4 CT-CS/PVA 电纺膜热力学分析 通过 TG 法对电纺膜的热力学性能进行测定, 可得到 TG 图和微熵热重分析(Derivative Thermogravimetry, DTG)图,

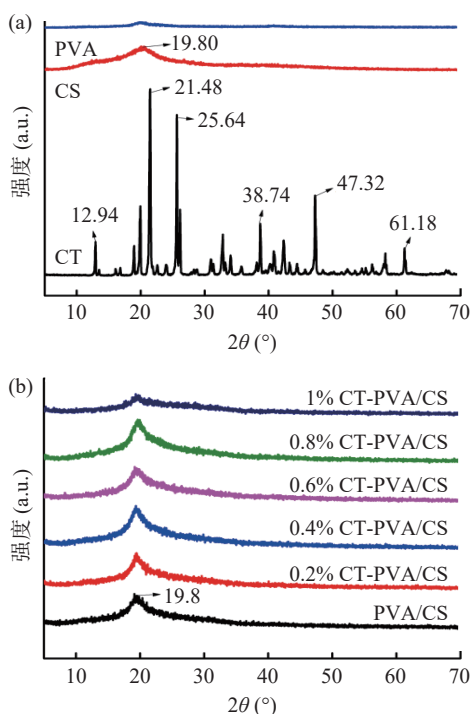


图5 单组分及电纺膜的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of single-component and electrospun films
注: (a): PVA、CS、CT的XRD图谱; (b): CT-CS/PVA电纺膜的XRD图谱。

DTG图的物理意义为失重速率与温度的关系,DTG曲线峰顶点与TG曲线拐点相对应,为失重速率最大值点。由图6可知,CS第一阶段主要是水分的蒸发导致了质量的下降,在250℃时,质量损失约为10%;第二阶段CS质量骤减,质量损失约60%,这一部分的主要原因是由于CS的化学键断裂以及糖环脱水,从DTG图中也可看出,此阶段失重速率最大时温度为316℃;第三阶段CS质量损失较为平缓,主要是碳化作用,最终是以残渣的形成存在^[33]。PVA属于亲水材料,第一阶段主要是脱水导致质量下降;因为PVA是多羟基聚合物中含有大量的乙酸基团,所以第二阶段主要是分解乙酸基团;第三阶段是PVA链裂解的环化反应,逐渐碳化分解;由DTG图可知,其在400℃时失重速率最快。由TG图可知,CT在较低温度处就开始分解,同样DTG图也显示在237℃左右即出现第一个峰,说明其热稳定性较差此时分解速率已达到最大值;CT分解第一阶段以水分蒸发为主,质量损失约为10%;第二阶段发生大量热分解,质量损失约为25%;第三阶段较为平缓,最终以残渣的形式存在。图7为不同CT浓度电纺膜的TG图和DTG图,由TG图可知,不同CT浓度电纺膜之间的失重趋势相差不大,但随着CT浓度的增加,电纺膜的热稳定性有略微的下降,其对应的DTG曲线也显示峰顶处的温度呈下降趋势,这主要是由于酚类物质的热稳定性较差所导致^[37],与上述CT单体热稳定较差的结果相符。电纺膜失重的第一阶段主要为脱水阶段,质量损失为10%左右;第二阶段为化学键断裂分解所致,质量损失为65%左右;

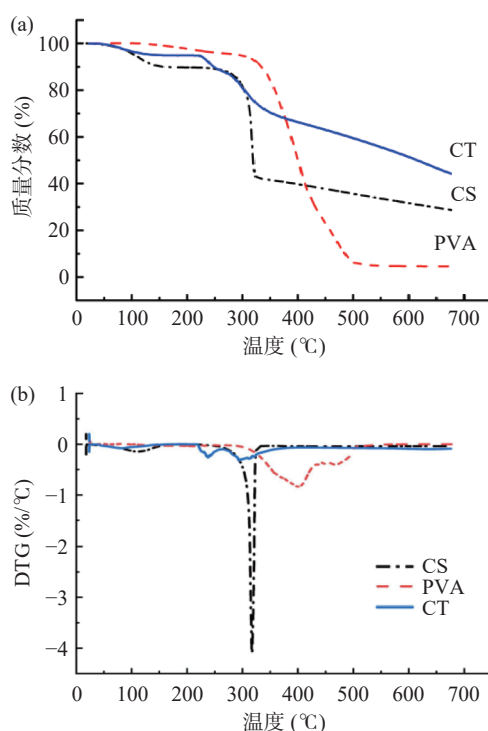


图6 单组分基材的TG图和DTG图

Fig.6 TG diagram and DTG diagram of single component substrate

注: (a): PVA、CS、CT的TG图; (b): PVA、CS、CT的DTG图。

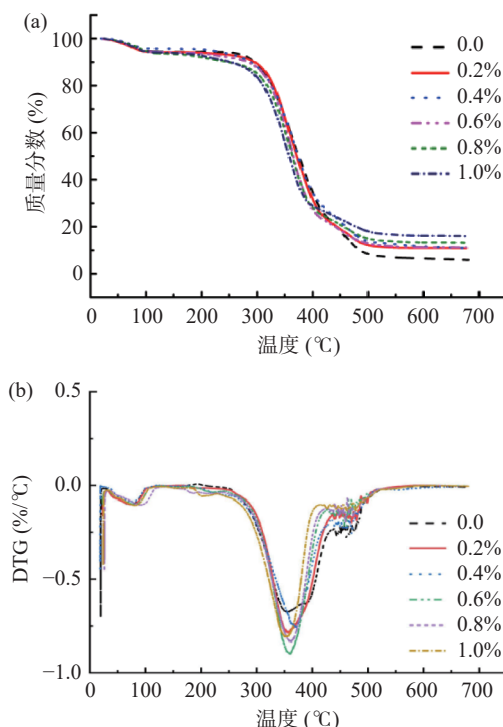


图7 不同CT浓度电纺膜的TG图和DTG图

Fig.7 TG diagram and DTG diagram of electrospun films with different CT concentration

注: (a): TG图; (b): DTG图。

第三阶段较为缓和,最终都以残渣形式存在。

2.2 CT-CS/PVA电纺膜力学性能分析

拉伸强度反映的是分子间的相互作用力及相容性,断裂伸长率反映的是膜的柔韧性^[38]。如图8所

示,随着 CT 浓度的增加,TS 及 EAB 均呈现先增后减的变化趋势。当 CT 质量分数为 0.8% 时,其拉伸强度和断裂伸长率达到最大,这得益于 PVA 良好的成膜特性,其结构中含有较多的亲水基团,与 CS 复合后,其氢键与 CS 交联,使复合膜的结构更加紧密。将 CT 添加到复合膜中,CT 作为多酚类物质,与 CS 形成共价键,使得其机械性能有所提高。而当 CT 的质量分数为 1% 时,其机械性能反而下降,其原因可能是由于过量的 CT 添加到复合膜中,可能会有少量析出,使得 PVA 和 CS 之间产生物质分离现象^[39],降低复合膜的拉伸强度及断裂伸长率。丁艳红等^[40]研究发现,随着茶多酚含量的增加,电纺膜的抗拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,过量的茶多酚在复合膜中会使得两相物质分离趋势增大,与本文的研究结论相一致。

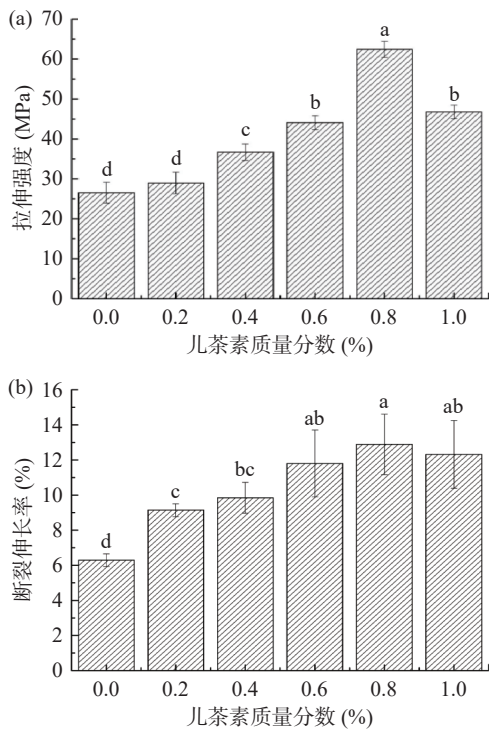


图 8 CT 浓度对电纺膜 TS 和 EAB 的影响
Fig.8 Effects of CT concentrations on TS and EAB of electrospun films

注: (a): CT 浓度对电纺膜 TS 的影响; (b): CT 浓度对电纺膜 EAB 的影响; a~d 表示 CT 浓度对电纺膜机械性能的影响具有显著差异($P < 0.05$)。

2.3 CT-CS/PVA 复合膜抗氧化性能分析

DPPH 自由基清除率是一个重要的指标,反映了化合物的抗氧化活性^[13]。质量分数不同的 CT 对电纺膜的 DPPH 自由基清除率的影响如图 9 所示。从图中可以看到,添加了 CT 的共纺电纺膜的抗氧化性能呈现先增后减的趋势。当 CT 的质量分数为 0.8% 时,DPPH 自由基清除率达到最高值为 71.02%;而当 CT 质量分数大于 0.8% 时,过量的 CT 会在共纺电纺膜的表面析出,由于酚羟基的存在,会被空气中的氧所吸附,从而导致 DPPH 自由基清除率开始降

低。郭梅英等^[41]将 CT 加入到 PVA/CS 复合膜中,随着 CT 质量比例的提升,复合膜的 DPPH 自由基清除率也会有所提升,到 0.8% 时自由基清除率达到最高值,与本文研究结论一致。

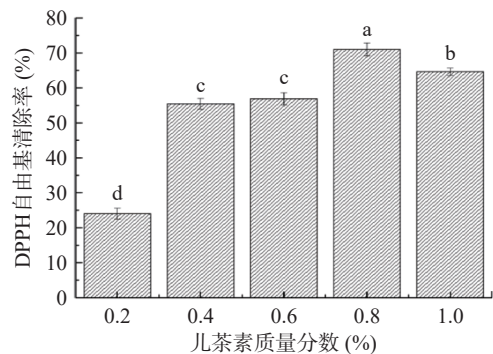


图 9 CT 浓度对电纺膜 DPPH 自由基清除率的影响
Fig.9 Effects of CT concentrations on DPPH free radical clearance of electrospun films

注: a~d 表示 CT 浓度对电纺膜抗氧化性能的影响具有显著差异($P < 0.05$)。

2.4 CT-CS/PVA 电纺膜水溶性分析

CT 质量分数对电纺膜的水溶性有着至关重要的影响,可以反映出材料的亲水特性。如图 10 所示,当 CT 质量分数增加时,电纺膜的水溶性呈现先降后升的趋势。随着 CT 质量分数的增大,电纺膜的水溶性最低可达 29.51%,这说明当 CT 与 PVA 及 CS 共同作用时,它们之间相互作用形成的共价键减少了电纺膜中游离的羟基数目,进而限制了水分子与羟基的结合作用,导致电纺膜的水溶性显著降低。另外,由于 CT 中含有疏水基团苯环,增强了电纺膜的疏水性^[42]。但是当 CT 的质量分数超过 0.8% 之后,复合膜的水溶性呈上升趋势。这说明 CT 的添加量过多会阻碍分子间的相互作用^[43],使得游离的羟基基团增多,即电纺膜中的亲水基团增多,这加大了电纺膜与水分子的作用,导致其水溶性增加。

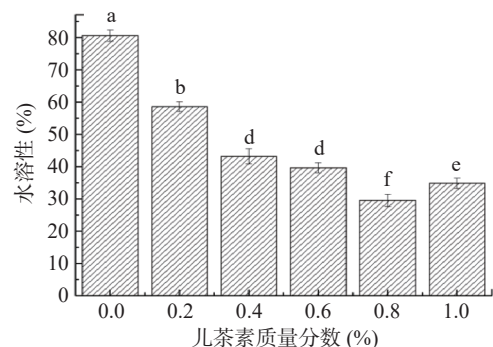


图 10 CT 浓度对电纺膜水溶性的影响
Fig.10 Effect of CT concentration on water solubility of electrospun films

注: a~e 表示 CT 浓度对电纺膜水溶性的影响具有显著差异($P < 0.05$)。

2.5 CT-CS/PVA 电纺膜气体透过率的分析

2.5.1 水蒸气透过率 包装材料的阻水性能是衡量食品与环境之间水分转移能力的重要指标^[44]。由

图 11 可知,随着 CT 含量的增加,水蒸气透过率逐渐下降,电纺膜的阻水性能加强,当 CT 添加量为 0.8% 时,水蒸气的透过率最低,为 $0.1532 \text{ g}\cdot\text{mm}(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})^{-1}$,这表明 CT 加入后产生了强烈的相互作用,分子间的相互作用减少了游离的亲水基团羟基的数量,使得它们的结构更为紧密,从而降低其对水的吸附能力及渗透性。而当 CT 的添加量达到 1% 时,水蒸气透过率呈现上升趋势,这说明当 CT 添加量过高时,CT 会从电纺膜中析出,导致羟基数目增多从而结合更多的水分子,导致复合膜的阻水性能下降,水蒸气透过率上升。此结果和上述水溶性的结果一致,充分说明了当 CT 的质量分数为 0.8% 时,电纺膜的性能最好。

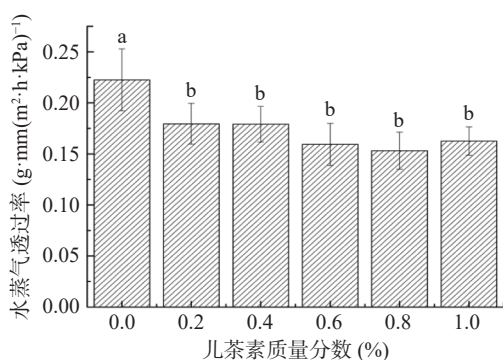


图 11 CT 浓度对电纺膜 WVP 的影响

Fig.11 Effects of CT concentrations on WVP of electrospun films

注: a-b 表示 CT 浓度对电纺膜水蒸气透过率的影响具有显著差异 ($P < 0.05$)。

2.5.2 CO_2 透过率 如图 12 可知,CT 的添加量同样可以影响电纺膜的透气性,透气性对于食品保鲜起到十分重要的作用。实验结果表明,随着 CT 质量分数的增大,电纺膜的 CO_2 透过率会出现先下降后上升的趋势。当 CT 添加量为 0.8% 时电纺膜的 CO_2 透过率最低,约为 $5.9 \text{ g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$,说明 CT 可以增加电纺膜的阻隔性能。当 CT 的添加量为 1% 时,电纺膜的透过率呈上升趋势,其原因可能是 CT 的酚羟基

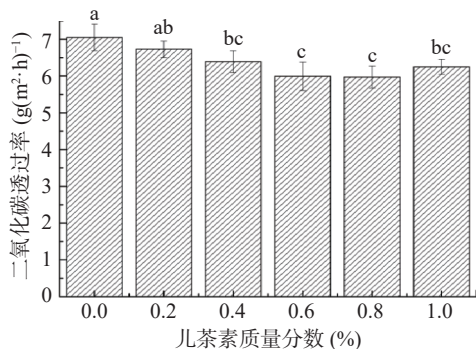


图 12 CT 浓度对电纺膜 CO_2 透过率的影响

Fig.12 Effects of CT concentrations on CO_2 transmittance of electrospun films

注: a-b 表示 CT 浓度对电纺膜二氧化碳透过率的影响具有显著差异 ($P < 0.05$)。

与二氧化碳结合,增加了它的透过率。

2.6 CT-CS/PVA 电纺膜儿茶素累积释放率的分析

图 13 为负载不同 CT 浓度的电纺膜的儿茶素的累积释放曲线。在相同的条件下,随着 CT 质量分数的增大,儿茶素的累积释放率呈现先增后减的总趋势。可以明显看到,CT 浓度为 0.8% 的电纺膜,其儿茶素累积释放率最大,最高约为 60% 左右。这也说明了当 CT 的质量分数为 0.8% 时,电纺膜的抗氧化性能最好,这与上述 DPPH 自由基清除率的研究结论一致;而当 CT 的浓度为 1% 时,少量的 CT 会从电纺膜表面析出,导致累积释放率下降。由图 13 可知,所有曲线的释放特性呈较为平缓的趋势,并且在经过了 28 h 的反应后其累积释放率仍未达到 100%,这说明 CT 已负载在 PVA/CS 电纺膜上,并且在复合膜中获得缓释效果,从而当其用于保鲜时可延长食品的货架期。

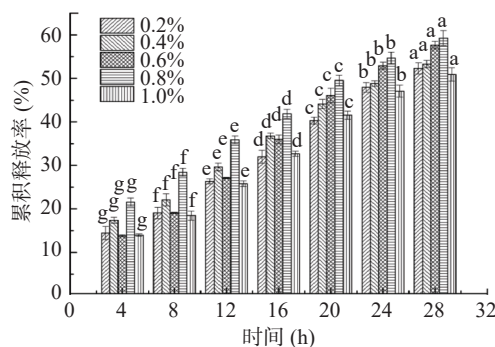


图 13 CT 浓度对电纺膜儿茶素累积释放率的影响

Fig.13 Effects of CT concentrations on the cumulative release rate of catechins in electrospun films

注: a-f 表示 CT 浓度对电纺膜中 CT 累积释放率的影响具有显著差异 ($P < 0.05$)。

2.7 CT-CS/PVA 电纺膜保鲜效果分析

通过静电纺丝工艺制备的抗菌电纺膜具有多种应用,可作为食品包装材料用于食品的保鲜^[45],尤其适合用于果蔬类产品,它能够有效地防止水分和营养物质的流失,从而使它们能够长期稳定地储藏,从而达到更好的营养价值。因此采用抗菌电纺膜作为果蔬食品的包装材料,来延缓食品的腐烂变质。草莓因其风味独特,颜色鲜艳且营养价值高受到多数人喜爱。然而由于草莓的水分较多,所以草莓在采摘或者运输过程中极易受到外界的伤害而引发细菌滋生进而导致腐败变质,削弱草莓的食用价值。本实验以草莓作为研究对象,分析电纺膜对果蔬的保鲜效果。

2.7.1 感官评价 感官评价是直接评价水果新鲜度的一个重要指标,可以反映水果的利用价值^[46]。图 14 和图 15 为不同组草莓的保鲜情况及不同浓度的 CT-CS/PVA 电纺膜对草莓感官品质的影响,在观察过程中,丢弃腐烂不成型的草莓,留下成型的草莓进行拍照记录。随着储藏时间的延长,草莓果实会出现白霉、果实腐烂及水分丧失现象,其色泽、组织状态

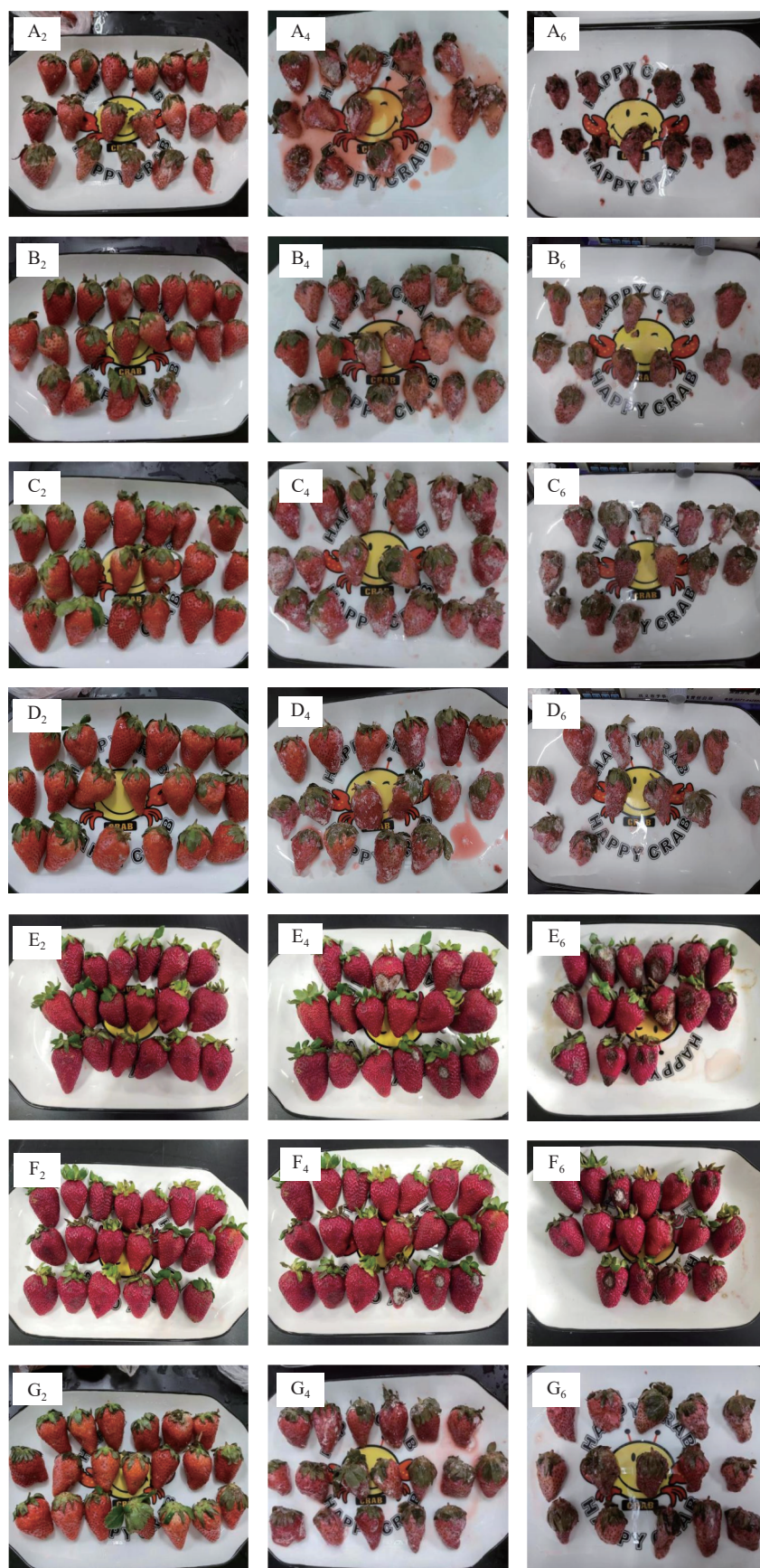


图 14 不同电纺膜包裹的草莓的外观变化

Fig.14 Appearance changes of strawberries ackaged with different electrospun films

注: A₂~A₆ 分别代表空白组草莓第 2、4、6 d 的外观变化; B₂~B₆ 分别代表 0% CT-CS/PVA 电纺膜处理组草莓第 2、4、6 d 的外观变化; C₂~C₆ 分别代表 2% CT-CS/PVA 电纺膜处理组草莓第 2、4、6 d 的外观变化; D₂~D₆ 分别代表 4% CT-CS/PVA 电纺膜处理组草莓第 2、4、6 d 的外观变化; E₂~E₆ 分别代表 6% CT-CS/PVA 电纺膜处理组草莓第 2、4、6 d 的外观变化; F₂~F₆ 分别代表 8% CT-CS/PVA 电纺膜处理组草莓第 2、4、6 d 的外观变化; G₂~G₆ 分别代表 1% CT-CS/PVA 电纺膜处理组草莓第 2、4、6 d 的外观变化。

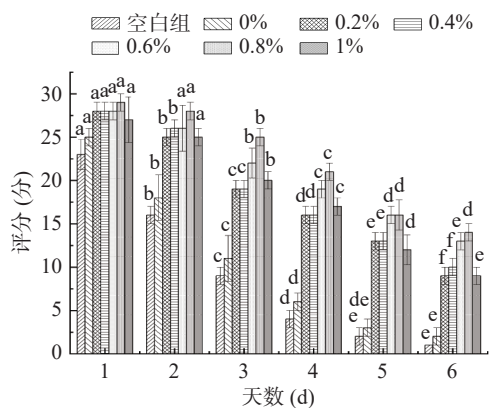


图 15 不同电纺膜对草莓感官评价的影响

Fig.15 Effects of different electrospun membranes on sensory evaluation of strawberries

注: a~f 表示不同 CT 浓度的电纺膜对草莓感官评价的影响具有显著差异 ($P < 0.05$)。

等都会降低, 营养价值也会越低。由图 14 可知, 空白组草莓在第 4 d 时就已经全部腐烂, 可以明显看到其果实失水且长有白霉; 而用适宜浓度电纺膜包裹的实验组草莓腐烂得较慢, 保鲜效果及感官评价分数整体优于空白组, 这是由于电纺膜具有一定的疏水性和较大的孔隙率, 草莓呼吸作用产生的水分可及时蒸发而不在表面聚集, 并且 CT 具有一定的抗氧化性, 可降低呼吸作用带来的氧化和腐烂。由图 15 可知, 当 CT 浓度为 0.8% 时, 其感官评价的分值最高, 保鲜效果最佳, 这也与上述电纺膜相关性研究结果相一致。

2.7.2 失重率分析 失重率是反映果实在贮藏前后因水分蒸发而失重的百分率, 水分蒸发包括蒸腾作用和呼吸作用, 可以反映果实的保鲜情况。从图 16 可以看出, 草莓果实的失重率随着贮藏天数的增加而呈现不断上升的趋势, 到第 6 d 时, 空白组的草莓的失重率高达 77.48%, 这是由于草莓本身的呼吸作用产生了水分。但是用电纺膜包裹的草莓失重率明显比空白组的草莓要小, 这是因为 CT 本身具有的抗氧化性延缓了草莓的呼吸作用, 降低了草莓果实的失重

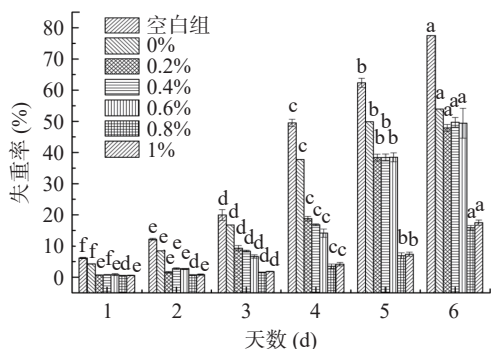


图 16 不同电纺膜对草莓失重率的影响

Fig.16 Effects of different electrospun membranes on the weight loss rate of strawberries

注: a~e 表示不同 CT 浓度的电纺膜对草莓失重率的影响具有显著差异 ($P < 0.05$)。

率; 用 CT 浓度为 0.8% 的电纺膜包裹的草莓其失水率最低, 在第 6 d 时失重率仅为 15.86%, 说明其能产生较强的抗氧化性及有效降低水蒸气透过率, 这与上述抗氧化性和水蒸气透过率的研究结果相一致。本部分研究结果也与冯文婕等^[46]的研究结论一致。

2.7.3 可滴定酸含量分析 有机酸作为水果呼吸作用的基质, 可在呼吸作用过程中被分解, 因此可滴定酸含量可以作为衡量水果成熟度的一个重要指标, 也能反映水果中的营养物质分解消耗的程度^[47]。如图 17 所示是草莓中可滴定酸含量的变化曲线。从图 17 中可明显看出, 草莓果实的可滴定酸含量整体呈下降趋势, 其中空白组的草莓中可滴定酸含量最低并且下降的速度最快, 主要是由于草莓的呼吸作用使其营养物质被消耗。相比之下, 电纺膜组的草莓中可滴定酸的含量下降较慢, 这是因为 CS 本身具有一定抗氧化性和抑菌性^[47], 延缓了草莓的呼吸作用; 添加了 CT 后, 抗氧化性能得到进一步的增强, 抑制了呼吸作用、降低可滴定酸的分解, 并且 CT 浓度为 0.8% 组的草莓其可滴定酸含量下降最慢处于较高水平, 其效果最佳。这与梁杰等^[39]的研究结论相一致。

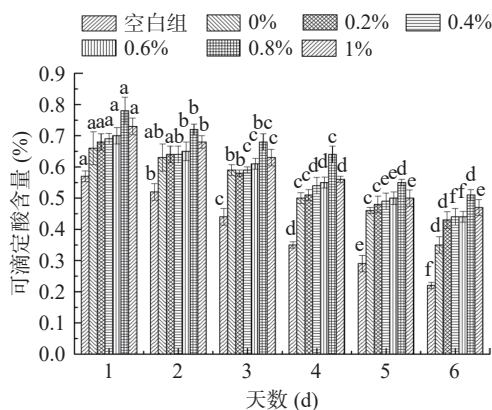


图 17 不同电纺膜对草莓可滴定酸含量的影响

Fig.17 Effects of different electrospun membranes on titratable acid content of strawberries

注: a~e 表示不同 CT 浓度的电纺膜对草莓可滴定酸的影响具有显著差异 ($P < 0.05$)。

2.7.4 可溶性固形物含量分析 可溶性固形物是液体或流体食品中所有可溶于水的化合物的总称。在评价草莓果实的好坏时, 可溶性固形物是一个常用的指标。研究表明, 草莓的可溶性固形物含量会随着贮藏天数的延长而降低, 如图 18 所示为不同浓度的 CT-CS/PVA 电纺膜对草莓的可溶性固形物含量的影响。从图 18 中可以看到, 随着贮藏时间的延长, 各组草莓的可溶性固形物含量都呈下降趋势, 这是因为草莓果实进行呼吸作用产生代谢分解^[48], 草莓的营养物质受到的损失, 其营养成分下降。用电纺膜包裹的草莓其可溶性固形物含量相较于空白组来说含量更高, 并且下降的速率更缓, 这是由于电纺膜在草莓果实表面形成了一层保护膜, 减缓了其腐烂速率。

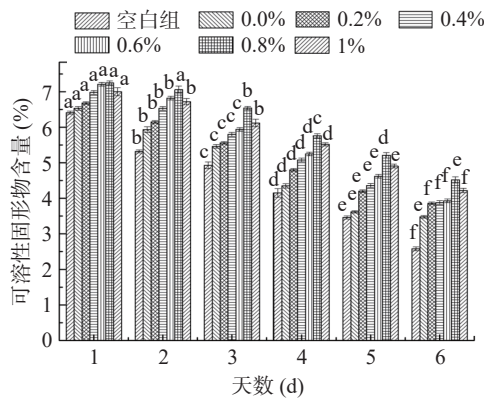


图 18 不同电纺膜对草莓可溶性固形物的影响

Fig.18 Effects of different electrospun membranes on soluble solids of strawberries

注: a-f 表示不同 CT 浓度的电纺膜对草莓可溶性固形物含量的影响具有显著差异 ($P < 0.05$)。

CT 浓度为 0.8% 的电纺膜其可溶性固形物含量最高,这也与上述研究结果相一致。

3 结论

本文采用静电纺丝技术制备负载生物活性物质 CT 的 CS/PVA 电纺膜,通过对电纺膜进行表征并测定其理化性能,探明 CT 对电纺膜综合性能的影响,并进一步将电纺膜应用于草莓保鲜实验。结果表明,CT 加入后与 CS 之间形成氢键,电纺膜形貌良好、结构致密;CT 的添加,使得电纺膜的各项性能在一定程度上都有所提高,当 CT 浓度为 0.8% 时,其理化性能达到最佳;保鲜实验结果表明,相较于空白对照组,用电纺膜包裹的草莓其腐烂程度明显降低,对草莓失水率、腐烂率等指标进行测定并结合感官评价可知,0.8% CT 浓度的电纺膜其保鲜效果最佳。综上所述,0.8% CT 浓度的电纺膜,其综合性能最佳,具备保鲜效果,可在一定程度上延长草莓的保质期。通过本文的研究,以为静电纺丝技术包埋生物活性物质用于食品包装领域的研究提供一定的参考依据。静电纺丝技术在食品行业开发特定功能的产品上具有较大的发展潜力,但其研究水平与生产实践及应用仍存在较大的差距,还需要深入研究。

参考文献

- [1] 张群. 生物基可降解食品包装材料关键技术研究[J]. 食品与生物技术学报, 2016, 35(7): 784. [ZHANG Q. Research on key technologies of biodegradable food packaging materials[J]. Journal of Food and Biotechnology, 2016, 35(7): 784.]
- [2] 倪永标, 宋锦柱, 向斌, 等. 食品包装用可生物降解高分子材料的应用进展[J]. 中国包装, 2018, 38(10): 54-57. [NI Y B, SONG J Z, XIANG B, et al. Progress in the application of biodegradable polymer materials for food packaging[J]. Chinese Packaging, 2018, 38(10): 54-57.]
- [3] 李寅莹. 聚乳酸在食品包装中的研究进展与应用[J]. 绿色包装, 2023, 86(2): 15-19. [LI Y X. Research progress and application of PLA in food packaging[J]. Green Packaging, 2023, 86(2): 15-19.]
- [4] 王娟, 于桂凤, 刘瑞娟, 等. 壳聚糖电纺膜的制备及其过滤细颗粒物性能[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版), 2022, 39(4):

293-297. [WANG J, YU G F, LIU R J, et al. Preparation of chitosan nanofiber membrane and its PM_{2.5} filtration performance[J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science Edition), 2022, 39(4): 293-297.]

[5] ZHAO L Y, DUAN G G, ZHANG G Y, et al. Electrospun functional materials toward food packaging applications: A review [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 150.

[6] HOSSEINI S F, NAHVI Z, ZANDI M. Antioxidant peptide-loaded electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol) nanofibrous mat intended for food biopackaging purposes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 89: 637-648.

[7] WANG H L, HAO L L, WANG P, et al. Release kinetics and antibacterial activity of curcumin loaded zein fibers[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 437-446.

[8] LI L L, WANG H L, CHEN M M, et al. Gelatin/zein fiber mats encapsulated with resveratrol: Kinetics, antibacterial activity and application for pork preservation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105577.

[9] AYDOGDU A, SUMNU G, SAHIN S. Fabrication of gallic acid loaded hydroxypropyl methylcellulose nanofibers by electrospun technique as active packaging material[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 208: 241-250.

[10] 曹立好, 陈澄, 周治, 等. 羧甲基壳聚糖/氧化羧甲基纤维素/姜黄素复合膜的制备及其在草莓涂膜保鲜中的应用[J]. 现代食品科技, 2022, 38(12): 247-254. [CAO L Y, CHEN C, ZHOU Z, et al. Fabrication of a carboxymethyl chitosan/oxidized carboxymethyl cellulose oxide/curcumin composite film and its application in the film-coating preservation of strawberry[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2022, 38(12): 247-254.]

[11] 鲍泽霖, 杨凯, 马少梅, 等. 聚乙烯醇/壳聚糖纳米纤维复合织物的制备及性能[J]. 上海纺织科技, 2022, 50(1): 32-36.

[BAO Z L, YANG K, MA S M, et al. Preparation and properties of PVA/CS nanofiber composite fabric[J]. *Shanghai Textile Technology*, 2022, 50(1): 32-36.]

[12] AJIBOYE T O, MOHAMMED A O, BELLO S. A, et al. Antibacterial activity of syzygium aromaticum seed: Studies on oxidative stress biomarkers and membrane permeability[J]. *Microbial Pathogenesis*, 2016, 95: 98-102.

[13] 朱明秀, 黄崇杏, 蓝鸿雁, 等. 茶多酚对壳聚糖/聚乙烯醇复合膜性能的影响[J]. 包装工程, 2018, 39(5): 110-114. [ZHU M X, HUANG C X, LAN H Y, et al. Effect of tea polyphenols on properties of chitosan/polyvinyl alcohol composite films[J]. *Packaging Engineering*, 2018, 39(5): 110-114.]

[14] 鹿琬月. 改性复合聚乙烯醇食品包装膜研究进展[J]. 食品安全导刊, 2021, 314(21): 149-152. [PANG W Y. Research progress of modified composite polyvinyl alcohol food packaging film [J]. *Food Safety Guide*, 2021, 314(21): 149-152.]

[15] RAFIQUE A, ZIA K M, ZUBER M, et al. Chitosan functionalized poly (vinyl alcohol) for prospects biomedical and industrial applications: A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 87: 141-154.

[16] 马源, 唐善虎, 李思宁, 等. 基于 β -环糊精/壳聚糖/聚乙烯醇负载牛至油缓释膜的制备及其性能评价[J]. 食品科学, 2023, 44(19): 190-197. [MA Y, TANG S H, LI S N, et al. Preparation and performance evaluation of oregano oil sustained-release film based on β -cyclodextrin/chitosan/polyvinyl alcohol[J]. *Food Science*, 2023, 44(19): 190-197.]

[17] 李光达, 王婧, 许晶, 等. 基于免疫调节探讨茶多酚及表没食子儿茶素没食子酸酯的抗肿瘤机制[J]. 中国药房, 2022, 33(24):

- 3067-3072. [LI G D, WANG J, XU J, et al. Investigation on anti-tumor mechanism of tea polyphenols and epigallocatechin gallate based on immune regulation[J]. Chinese Pharmacy, 2022, 33(24): 3067-3072.]
- [18] 于莎莎, 丁阳平, 罗赛, 等. 儿茶素衍生物合成及药理作用研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(17): 318-326. [YU S S, DING Y P, LUO S, et al. Research advances in synthesis and pharmacological effects of catechin derivatives[J]. Food Science, 2012, 33(17): 318-326.]
- [19] NILSUWAN S K, BENJAKUL S, PRODPRAN T, et al. Fish gelatin monolayer and bilayer films incorporated with epigallocatechin gallate: Properties and their use as pouches for storage of chicken skin oil[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 783-791.
- [20] YONG H M, XU F F, YUN D W, et al. Antioxidant packaging films developed by in-situ cross-linking chitosan with dialdehyde starch-catechin conjugates[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 222: 3203-3214.
- [21] 李硕. 静电纺聚乙烯醇/壳聚糖电纺膜及其结构与性能[D]. 苏州: 苏州大学, 2017. [LI S. Electrospun polyvinyl alcohol/chitosan nanofiber membranes and its structure and properties[D]. Suzhou: Suzhou University, 2017.]
- [22] 梅佳林, 刘权伟, 李婷婷, 等. 壳聚糖/香兰素/聚乙烯醇共纺电纺膜的性质及其在大菱鲆保鲜中的应用[J]. 食品科学, 2021, 42(5): 221-227. [MEI J L, LIU Q W, LI T T, et al. Characteristics of chitosan/vanillin/polyvinyl alcohol composite electrospun nanofiber film and its application in the preservation of turbot[J]. Food Science, 2021, 42(5): 221-227.]
- [23] 黄依然, 陈晓婷, 潘南, 等. 添加剂改性玉米醇溶蛋白复合膜的制备与表征[J]. 精细化工, 2022, 39(12): 2431-2440, 2423. [HUANG Y R, CHEN X T, PAN N, et al. Preparation and characterization of additive-modified zein composite films[J]. Fine Chemical Industry, 2022, 39(12): 2431-2440, 2423.]
- [24] 彭勇, 李云飞, 项凯翔. 绿茶多酚提高壳聚糖包装膜的抗氧化性能[J]. 农业工程学报, 2013(14): 269-276. [PENG Y, LI Y F, XIANG K X. Adding green tea polyphenols enhances antioxidant of chitosan film[J]. Transactions of Agricultural Engineering, 2013(14): 269-276.]
- [25] 崔琢玉, 李洋, 冯鑫, 等. 负载茶多酚的壳聚糖-聚乙烯吡咯烷酮水凝胶膜的表征及其 pH 响应释放[J/OL]. 复合材料学报, 1-10[2024-01-17]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.002>. [CUI Z Y, LI Y, FENG X, et al. Characterization and pH-responsive release of chitosan-polyvinylpyrrolidone hydrogel films loaded with tea polyphenols[J/OL]. Journal of Composite Materials, 1-10[2024-01-17]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230417.002>.]
- [26] 韩笑. 抑菌性聚乙烯醇膜对冷鲜猪肉的保鲜研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020. [HAN X. Study on preservation of cold fresh pork by polyvinyl alcohol film[D]. Nanning: Guangxi University, 2020.]
- [27] 苏春儒. 玉米醇溶蛋白/多糖复合凝聚型包埋体系的构建及其应用研究[D]. 广州: 广州大学, 2022. [SU C R. Construction and application of zein/polysaccharide complex coacervated embedding system[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2022.]
- [28] 刘坤, 伏圣青, 高华, 等. 茶叶中儿茶素含量的快速测定方法研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2010, 25(4): 87-90. [LIU K, FU S Q, GAO H, et al. The research of catechins in tea rapid determination[J]. Journal of Qingdao University (Engineering Technology Edition), 2010, 25(4): 87-90.]
- [29] 邢宏杰, 狄华涛, 蔡琰, 等. 基于乙醇质量分数的草莓果实腐烂指数预测模型[J]. 农业工程学报, 2010, 26(5): 352-356. [XING H J, DI H T, CAI Y, et al. Prediction model for decay index of strawberry fruit based on ethanol content[J]. Journal of Agricultural Engineering, 2010, 26(5): 352-356.]
- [30] 刘悦. 柑橘果实发育过程中糖酸含量的测定以及果实品质近红外无损检测模型的建立[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010. [LIU Y. Dynamic changes of soluble sugar and organic acid content during development of citrus fruits and the construction of non-destructive determination model by near infrared spectroscopy[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010.]
- [31] JIANG K, ZHOU X S. Preparation, characterization, and cytotoxicity evaluation of zinc oxide bacterial cellulose-chitosan hydrogels for antibacterial dressing[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2020, 221(21): 1-12.
- [32] ALL A S, CONFER M, DIXON D, et al. Effect of initially-irradiation on infrared laser ablation of poly (vinylalcohol) studied by infrared spectroscopy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 181: 1-8.
- [33] 刘松奇, 向慧, 吴京京, 等. 静电溶吹制备明胶/玉米醇溶蛋白/百里香酚纳米纤维及其表征[J]. 食品科学, 2023, 44(12): 50-59. [LIU S Q, XIANG H, WU J J, et al. Preparation and characterization of gelatin/zein/thymol nanofibers by electrolysis[J]. Food Science, 2023, 44(12): 50-59.]
- [34] 王丹, 单小红, 裴要果. 壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及表征[J]. 上海纺织科技, 2016, 44(9): 47-50. [WANG D, SHAN X H, PEI Y G. Preparation and characterization of CS/PVA nanofibers by electrospinning[J]. Shanghai Textile Technology, 2016, 44(9): 47-50.]
- [35] 费燕娜, 倪春峰, 于勤. 溶液性质对电纺聚乳酸/茶多酚复合电纺膜形貌的影响[J]. 山东化工, 2015, 44(16): 17-21. [FEI Y N, NI C F, YU Q. Effect of solution properties on morphology of PIA/TP composite nanofiber films via electrospinning[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(16): 17-21.]
- [36] 蒋龙伟. 儿茶素/ β -环糊精包合物的制备及其在玉米醇溶蛋白膜中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2020. [JIANG L W. Preparation of catechin/ β -cyclodextrin inclusion complex and application in zein films[D]. Changchun: Jilin University, 2020.]
- [37] 张婷婷. 基于儿茶素/壳聚糖微胶囊的抗菌微纳米纤维的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022. [ZHANG T T. Preparation and properties of antibacterial micro-nanofibers based on catechin/chitosan microcapsules[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.]
- [38] 吴杨林, 孙理, 李亦欣, 等. 聚乙烯醇-壳聚糖基抑菌指示膜的制备及在冷鲜肉中的应用[J]. 食品科学, 2022, 43(23): 202-210. [WU Y L, SUN L, LI Y X, et al. Preparation of antibacterial indicator films based on polyvinyl alcohol and chitosan and its application in chilled pork[J]. Food Science, 2022, 43(23): 202-210.]
- [39] 梁杰, 赵晓旭, 刘涛, 等. 茶多酚-壳聚糖复合膜的制备及保鲜效果研究[J]. 热带作物学报, 2022, 43(6): 1267-1279. [LIANG J, ZHAO X X, LIU T, et al. Preparation and fresh-keeping effect of tea polyphenol-chitosan composite film[J]. Journal of Tropical Crops, 2022, 43(6): 1267-1279.]
- [40] 丁艳红, 张婉莹, 何雪, 等. 茶多酚/还原石墨烯纳米复合物增强羧甲基壳聚糖薄膜性能的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(2): 108-113. [DING Y H, ZHANG W Y, HE X, et al. Research on the enhancement of carboxymethyl chitosan film with tea polyphenol/reduced graphene nanocomposites[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2023, 14(2): 108-113.]
- [41] 郭梅英, 余亮, 夏彩芬. 儿茶素/壳聚糖复合膜的抗氧化性分

析[J]. *湖北工程学院学报*, 2020, 40(6): 9-14. [GUO M Y, SHE L, XIA C F. Study on antioxidant resistance of catechin/chitosan composite film[J]. *Journal of Hubei Institute of Technology*, 2020, 40(6): 9-14.]

[42] WU J L, CHEN S F, GE S Y, et al. Preparation, properties and antioxidant activity of an active film from silver carp (*hypophthalmichthys molitrix*) skin gela-tin incorporated with green tea extract[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(1): 42-51.

[43] 高艳阳, 赖仰洲, 李昭昭, 等. 基于茶多酚的壳聚糖基抗氧化复合膜的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(6): 178-180. [GAO Y Y, LAI Y Z, LI Z Z, et al. Study on the preparation and performance of chitosan matrix antioxidant composite film based on tea polyphenol[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(6): 178-180.]

[44] 刘晓丽, 郭曹羽, 林锴立, 等. 壳聚糖基抑菌抗氧化活性复合膜的制备及其性能研究[J]. *轻工学报*, 2023, 38(4): 27-36. [LIU X L, GUO C Y, LIN K L, et al. Preparation and properties of chitosan-based antibacterial and antioxidative composite films[J]. *Journal of Light Industry*, 2023, 38(4): 27-36.]

[45] 冯坤, 皇甫露露, 相启森, 等. 静电纺丝技术在食品抗菌保鲜

中的应用研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(20): 6554-6562. [FENG K, HUANG FU L L, XIANG Q S, et al. Research progress on the application of electrospinning technology in food antibacterial preservation[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2022, 13(20): 6554-6562.]

[46] 冯文婕, 阙斐, 陈岭, 等. 茶多酚-壳聚糖复合涂膜液对草莓保鲜效果的研究[J]. *现代农业科技*, 2016, 684(22): 260-262. [FENG W J, Q F, C L, et al. Study on effects of coating composite of tea polyphenol-chitosan on preservation for strawberry[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2016, 684(22): 260-262.]

[47] 郭莎莎. 紫苏在圣女果防腐保鲜中的应用研究[D]. 成都: 四川农业大学, 2018. [GUO S S. Study on the application of *Perilla frutescens* in the preservation of cherry tomatoes[D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2018.]

[48] 曹前荣, 孙建明, 李林林, 等. 壳聚糖基涂膜技术在草莓贮藏保鲜中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(2): 75-82. [CAO Q R, SUN J M, LI L L, et al. Application of chitosan-based coating technology in strawberry storage and preservation[J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2023, 14(2): 75-82.]

客座主编



任海伟, 兰州理工大学生命科学与工程学院副院长, 教授, 博士生导师。首批陇原青年英才, 甘肃省高等学校创新创业教育名师, 第十五批“西部之光”访问学者、中国科学院“西部青年学者”、陇原青年创新创业人才、甘肃省“三区”科技人才。《食品工业科技》青年编委。主持国家自然科学基金 2 项, 中国博士后科学基金特别资助和一等资助、甘肃省自然科学基金重点项目等各类项目 12 项, 在农业工程学报、食品科学、中国食品学报、*International Journal of Biological Macromolecules* 等国内外期刊发表学术论文 50 余篇 (SCI 和 EI 收录 28 篇), 授权国家发明专利 9 项, 参编出版专著和教材 6 部。主要研究方向为生物基包装材料、地标农产品资源开发与评价、微生物资源及其代谢工程等。



徐丹, 西南大学食品科学学院教授, 博士生导师, 包装工程系主任, 新加坡南洋理工大学博士, 美国马萨诸塞大学访问学者; 担任第八届中国振动工程学会包装动力学专业委员会委员、《*Packaging Technology & Science*》和《包装工程》杂志青年编委。主持国家自然科学基金 3 项, 省部级等各类项目 8 项, 在国内外期刊发表学术论文 40 余篇 (SCI 和 EI 收录 20 篇), 授权国家发明专利 1 项, 参编英文专著 1 本; 2017 获中国振动工程学会包装动力学专业委员会成立三十周年包装科教先进个人奖。主要研究方向为活性包装材料、绿色包装材料、农产品贮藏与保鲜。



王建国, 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 教授, 博士生导师。研究方向为天然产物的综合开发与利用。现为国家自然科学基金函评专家、陕西省食品协会理事、陕西省高新技术企业评审专家、陕西省三区人才、新疆昌吉自治州博峰精英计划领军人才。主持国家自然科学基金 2 项、省部级课题 9 项, 发表 SCI 学术论文 30 余篇, 编写教材 2 部、申请国家发明专利 2 件。