

两亲性壳聚糖/改性结冷胶复合膜的制备与表征

管晨^{1,2}, 周闯², 杨子明^{2*}, 何祖宇², 王超², 刘运浩², 李秀娟¹, 于丽娟³, 李雪瑞³, 屈云慧³, 李普旺^{2*}
(1. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北武汉 430070) (2. 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所保鲜重点实验室, 广东湛江 524091) (3. 云南省农业科学院农产品加工研究所, 云南昆明 650000)

摘要: 为开发性能更优、可生物降解的食品保鲜材料, 以壳聚糖和结冷胶为原料制备可食用性复合膜。该研究通过羧甲基化和胆酸改性壳聚糖, 使其具有两亲性, 并使改性后壳聚糖易溶于水; 再进行羧甲基化改性结冷胶, 使其在常温下为均一水溶性材料, 不再形成凝胶状, 利用傅里叶红外光谱, 核磁共振等对其结构进行表征; 该研究以改性壳聚糖为主要成膜材料, 结冷胶为增强相, 丙三醇为增塑剂, 制备了两亲性壳聚糖/改性结冷胶复合膜, 并对复合膜进行力学、热学、光学性能进行探究。结果表明, 在 55 °C 干燥 24 h 条件下, 当两亲性壳聚糖与改性结冷胶质量比为 5:2, 丙三醇添加量为 2%, 此时复合膜最大热降解速率推迟到 260 °C 左右, 透明度达到 84%, 同时机械性能的拉伸强度值达到最大 3.35 MPa, 断裂伸长率达到 111.00%。此条件下的复合膜热稳定性和机械性能最优, 透明度保持较高, 感观评定较好, 结冷胶的加入改善了壳聚糖的热稳定性与机械性能。

关键词: 壳聚糖; 结冷胶; 复合膜; 透明度; 机械性能

文章编号: 1673-9078(2022)03-176-184

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.3.0991

Preparation and Characterization of Amphiphilic Chitosan/Modified Gellan Gum Composite Membranes

GUAN Chen^{1,2}, ZHOU Chuang², YANG Ziming^{2*}, HE Zuyu², WANG Chao², LIU Yunhao², LI Xiujuan¹,
YU Lijuan³, LI Xuerui³, QU Yunhui³, LI Puwang^{2*}

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2. South Subtropical Crop Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524091,

China) (3. Agricultural Product Processing Research Institute of Yunan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650000, China)

Abstract: To develop food preservation materials with better performance and biodegradability, edible composite membranes were prepared using chitosan and gellan gum as raw materials. In the present work, chitosan was modified via carboxymethylation and cholic acid, which conferred amphiphilic properties and allowed ready dissolution of the modified chitosan in water. Gellan gum was modified via carboxymethylation to prevent gel formation and make it uniformly water-soluble at room temperature. The structures of the modified materials were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. The modified chitosan was used as the main film-forming material, gellan gum as the reinforcing phase, and glycerol as the plasticizer in the preparation of amphiphilic chitosan/modified gellan gum composite membranes. Subsequently, the mechanical, thermal, and optical properties of the composite membranes were investigated. Results indicated that, under conditions of drying at 55 °C for 24 h wherein the mass ratio of amphiphilic chitosan to modified

引文格式:

管晨,周闯,杨子明,等.两亲性壳聚糖/改性结冷胶复合膜的制备与表征[J].现代食品科技,2022,38(3):176-184

GUAN Chen, ZHOU Chuang, YANG Ziming, et al. Preparation and characterization of amphiphilic chitosan/modified gellan gum composite membranes [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(3): 176-184

收稿日期: 2021-09-03

基金项目: 海南省科技厅科技项目 (ZDYF2021XDNY145); 云南省李普旺专家工作站 (202005AF150007); 广东省基础与应用基础研究基金资助 (2019A1515010714); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项 (2019KJ140)

作者简介: 管晨(1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 有机高分子功能材料, E-mail: 1750739343@qq.com

通讯作者: 李普旺(1974-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 生物质高分子材料, E-mail: puwangli@163.com; 共同通讯作者: 杨子明(1986-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 生物质高分子材料, E-mail: yangziming2014@163.com

gellan gum was 5:2 and the content of added glycerol was 2%, the temperature at which the thermal degradation rate of the composite membrane reached a maximum was increased to approximately 260 °C. Moreover, a membrane transparency of 84% was achieved. Tensile strength reached a maximum of 3.35 MPa, and the elongation at break was increased to 111.00%. Under these conditions, the composite membrane achieved optimum thermal stability and mechanical properties, high transparency, and good sensory evaluation results. Therefore, the addition of gellan gum improved the thermal stability and mechanical properties of chitosan.

Key words: chitosan; gellan gum; composite film; transparency; mechanical property

壳聚糖 (CS) 是甲壳素经脱部分乙酰基产生, 呈现双螺旋结果特征^[1]。它天然无害、易降解、成膜性佳, 因此广泛应用于各种功能高分子材料中^[2]。然而, 其在水中的溶解性很差, 需要在酸性溶液中溶解, 导致结构中的氨基质子化 ($R-NH^3+$)^[3], 这可能在体外和体内应用时引起毒性反应^[4]。在现存的各类壳聚糖衍生物中, 羧甲基壳聚糖是一种重要的水溶性、生物相容性和生物降解性的物质, 有效避免质子化现象并在市场上较易获取^[5]。使用羧甲基壳聚糖所制备的可食用性复合膜可以保持食品的固有风味, 增加食品的保质期^[6]。因此, 对壳 CS 改性具有一定实用价值, 使其具备了新的性能, 以拓展其应用领域。国内外许多文献中已经对壳 CS 的改性有了较为细致的研究, 如 Zhang 等^[7]将 CS 烷基化与氧化石墨复合制备产物, 具有较好的生物相容性和力学性能; Wang 等^[8]改性了五种不同的水溶性季铵盐壳聚糖, 该类 CS 衍生物提升了抗菌性能并有良好生物相容性。根据壳 CS 的分子结构将其化学改性方法分为酯化、接枝、酰化、席夫碱反应以及季铵盐反应等^[9]。胆酸 (CA) 是天然存在于人与动物体内的有机物, 因其化学结构上含有羟基和长链羧基使其具有亲水与憎水的双性质^[10,11], 将 CA 接枝到 CS 氨基上, 可使壳 CS 具备两亲性, 两亲性壳聚糖自组装形成的纳米微胶囊在溶液中稳定存在, 可用于包埋难溶于水的物质^[12,13]。而单一组分的壳聚糖成膜机械性能差膜脆易断裂, 采用聚合物增强力学性能是制备薄膜材料常用的方法之一^[14]。

结冷胶 (GG) 也叫凯可胶是一种天然阳离子多糖, 包含摩尔比为 1:1:2 的葡萄糖醛酸、鼠李糖和葡萄糖残基组成的四糖单元线性多糖^[15], 它具有高透明、耐酸广、强稳定性、凝胶性、风味释放性、耐高温等性能^[16,17]。由于酰基的存在, 天然结 GG 柔软而有弹性^[18], 通过添加 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ 等阳离子或控制结 GG 的浓度可以调节聚合物机械性能^[19,20]。GG 作为一种安全、高效、高性能的凝胶, 近年来在医药、食品、日用品等行业得到了广泛的应用^[21]。例如 GG 作为增稠剂、稳定剂应用于酸奶、果酱、果冻布丁、调味料等食品中^[22,23]。但 GG 在常温下溶解易成凝胶的特性使其应用受到限制, 羧甲基化改性后, 在室温下溶解

度增强, 结晶度增加, 随着表面粗糙度的增加, 阳离子诱导的凝胶作用并没有降低生物相容性。本文将制备的水溶性羧甲基壳聚糖中加入 CA 改性, 然后将改性 CS 与改性 GG 共混制备成膜, 探究其成膜性能。

1 材料与方法

1.1 原料

结冷胶 (GG, 低酰基)、丙三醇 (Glycerol)、壳聚糖 (CS, 脱乙酰度 >90%)、氯乙酸 (Chloroacetic acid), 均采购于上海源叶试剂有限公司; 异丙醇 (Isopropyl alcohol)、氢氧化钠 (NaOH)、无水甲醇 (Methanol)、无水乙醇 (Ethanol), 都购买于上海麦克林试剂有限公司; 无水胆酸 (Cholic acid 98%)、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺 [1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC]、N-羟基琥珀酰亚胺 (N-hydroxysuccinimide, NHS), 上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 仪器设备

傅里叶红外光谱仪, 天津港东公司; 核磁共振 (NMR) 仪, 苏州纽迈公司; 紫外分光光度仪, 上海菁华分析仪器有限公司; 恒温水浴加热磁力搅拌器, 杭州大力科教仪器有限公司; 真空冷冻干燥机, 北京照生行仪器设备有限公司; 电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; 电子万能试验机, 扬州德瑞仪器设备有限公司; 热重分析仪, 北京北光宏远公司。

1.3 试验方法

1.3.1 羧甲基化壳聚糖的合成

水溶性羧甲基壳聚糖 (CMCS) 的合成如图 1 所示, 氯乙酸在碱性条件下反应, 羧甲基部分取代 CS 上的氨基。称取 1 g 壳聚糖 (CS) 加入 100 mL 三口烧瓶中, 加入 20 mL 异丙醇, 于恒温水浴磁力搅拌器上 25 °C 下搅拌 30 min 使其溶胀, 然后边搅拌边缓慢滴加 20% 氢氧化钠溶液进行碱化。称取 5 g 的氯乙酸溶解于 50 mL 蒸馏水中, 分批滴加到以上溶液中,

60 °C加热反应 3 h。将圆底烧瓶中物质移入烧杯，加入冰醋酸调节 pH 为 7.0，进行抽滤，用无水乙醇多次

洗涤，所得产物在冷冻干燥下后得到淡黄色 CMCS^[24]。

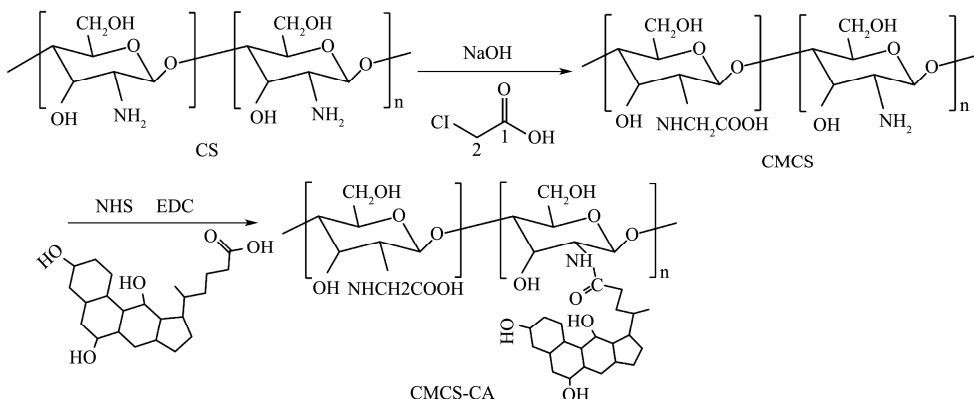


图 1 两亲性壳聚糖的合成

Fig.1 Synthesis of amphiphilic chitosan

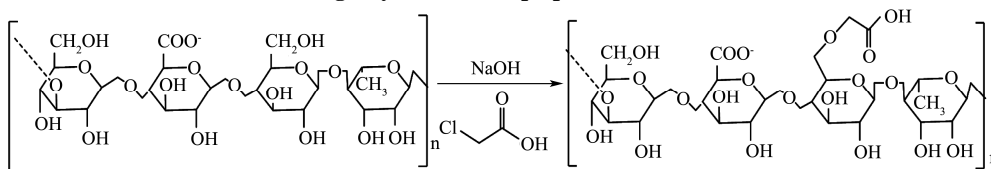


图 2 羧甲基结冷胶 (CMGG) 合成

Fig.2 Synthesis of carboxymethylgellan gum

1.3.2 两亲性壳聚糖的合成

两亲性壳聚糖 (CMCA-CA) 的合成如图 1 所示，先用氯乙酸在碱性条件下反应，羧甲基部分取代 CS 上的氨基，再进行催化 CA 接枝。按文献方法^[25]，称取 1 g 的 1.3.1 中制备的水溶性 CMCS，加入 50 mL 去离子水磁力搅拌使其充分溶解。另称取 0.25 g 的 CA，加入无水甲醇充分溶解，分别称取 0.25 g 的催化剂 EDC 和 NHS 用甲醇溶解。然后，将 CA、EDC 与 NHS 溶液分别缓慢滴加到溶解后的 CMCS 溶液中，室温下搅拌反应 24 h。将反应产物用去离子水透析（截留分子量 7000 Da）3 d，最后，将透析后的溶液预冻后再真空冷冻干燥，得到 CMCS-CA^[26]。

1.3.3 羧甲基结冷胶的合成

羧甲基结冷胶 (CMGG) 合成如图 2 所示。称取 2 g GG 和 10 g 氢氧化钠加入到 50 mL 蒸馏水中，在 50 °C 下搅拌 30 min 制备成为水性分散体，磁力搅拌下滴加 50 mL 浓度为 20% 氯乙酸水溶液。然后在水浴磁力搅拌下将反应混合物加热至 70 °C，反应 30 min，冷却后倒入透析袋（截留分子量 7000 Da），透析 3 d，去除多余的氢氧化钠使溶液呈中性，预冻后再进行冷冻干燥得到 CMGG。在 0 °C 下，当 CMGG 溶液浓度达到 10% 以上时，也不会再形成凝胶状^[27]。

1.3.4 取代度与接枝率

(1) 羧甲基化取代度的测定：羧甲基化取代度通过酸碱滴定法计算^[28]。具体步骤如下：新制备的

CMGG 样品通过透析后冷冻干燥得到。称取 1.0 g 的 CMGG，加入 0.1 mol/L 的氢氧化钠标准溶液 10 mL，搅拌充分溶解，再加入两滴 0.5% 酚酞。再用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定消耗过量氢氧化钠，溶液变为无色，记录此时盐酸的体积 V。

$$\text{羧甲基化取代度计算：} DS = \frac{0.162(10 - V)}{1 - 0.058(10 - V)}$$

式中：

10-V——每克 CMGG 所需的氢氧化钠的毫升数。

(2) 壳聚糖接枝率：准确称取 CS 50 mg，用 10 mL 0.5 mol/L 的醋酸溶解，待 CS 完全溶解后再用 0.5 mol/L 的醋酸定容至 100 mL。制备 CS 标准溶液的浓度为 0.5 g/L，再准确移取 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL CS 标准溶液加入到 10 mL 比色管中，并依次分别加入 1.0 mL pH 值为 5.5 的醋酸钠缓冲液和 1% 茚三酮试剂，加去离子水补足 5.0 mL。摇匀后于沸水浴加热 20 min，直到变为紫色后取出冷却，加蒸馏水定容到 10 mL，摇匀，以去离子水为空白在 570 nm 处测定吸光度^[29]。得到吸光度 A 与样品浓度 C 的线性回归方程为 C=aA+b。按 2 mg/mL 浓度配制两亲性壳聚糖 (CMCS-CA) 溶液，分别测定其吸光度，由线性回归方程 C=aA+b，可以计算出相应的游离氨基量 C，则接枝率 Y=100%-C^[29]。

1.3.5 两亲性壳聚糖/羧甲基结冷胶薄膜的制备

(1) CMCS-CA 水溶液: 称取五份 0.5 g 冷冻干燥得到的 CMCS-CA 样品于烧杯, 加入 20 mL 蒸馏水, 常温磁力搅拌下充分溶解, 制备成 CMCS-CA 水溶液。

(2) CMGG 水溶液: 以 CMCS-CA 为标准, 称取 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g 五个不同质量的 CMGG 样品, 加入 20 mL 去离子水, 常温下磁力搅拌充分溶解后制备成 CMGG 水溶液。

(3) 复合膜的制备: 将上述的溶液混合, 得到 CMCS-CA 和 CMGG 为 5:0、5:1、5:2、5:3、5:4、5:5 六个不同质量比的复合涂膜溶液, 向其中分别加入 2% 的甘油, 磁力搅拌 30 min 充分混合。将得到的均匀复合膜溶液倒入直径为 90 mm 玻璃培养皿中, 在室温下放置 1 h 以消除气泡。最后放入 55 °C 的鼓风干燥箱中, 24 h 干燥成膜^[30]。

1.3.6 测试与表征

(1) FT-IR 测试: 采用傅里叶变换红外光谱仪表征。样品进行 KBr 压片法制备, 再从 4000 cm^{-1} 到 500 cm^{-1} 波长下进行扫描, 扫描间距为 4 cm^{-1} , 分别测定 CMCS-CA 及 CMGG 的化学基团。

(2) ^1H NMR 分析: 分别取一定量 CS 衍生物及 GG 衍生物溶于适量的 D_2O 混合液中, 待样品完全溶解后进行测定核磁图谱。

(3) 热重分析 (TGA): TGA 主要用来了解复合物的热稳定, 热分解情况的变化。通入氮气在 50~600 °C 的温度范围内, 以 20 °C/min 的速率均匀加热。

(4) 透光率: 采用紫外分光光度计检测复合膜的透光率, 将复合膜尺寸裁剪为 10 mm×50 mm 的矩形, 将膜样品附着在比色皿光滑面外侧, 在 500 nm 下测试膜的透光率, 以空气作为空白对照, 每个样品均进行三次平行实验。

(5) 吸水率分析: 将复合膜裁剪成 20 mm×20 mm 的正方形, 烘箱 55 °C 使膜表面干燥, 用分析天平进行称量, 然后将其放入等重的蒸馏水中, 直到形状变化较小无破裂吸水完全, 用滤纸蘸去膜表面水分, 称重直至恒重, 每个样品均进行三次平行实验 (同时进行)。

(6) 机械性能: 将复合膜裁剪为 40 mm×10 mm 的长条, 保存于恒温恒湿试验箱中, 测试取出。把样品安装在适合的夹具上, 夹具间长度为 20 mm, 再分别测试每个样品的拉伸性能, 拉伸速度为 10 mm/min, 每个样品均进行三次平行实验。

(7) 感官性能评价: 通过表面光滑度、揭膜难易、颜色透明度、气味综合评分满分为 12 分; 揭膜难易度分 3 级评分, 即易、一般、难, 分值分别为 3、2、1

分; 颜色和透明度分为透明 3 分, 微黄透明 2 分, 黄色透明 1 分; 异味分 3 级评分, 即: 有、微有、无, 分值分别为 1、2、3 分; 表面光滑度为 3 级评分, 即: 好、一般、差, 分值分别为 3、2、1。

1.3.7 数据统计分析

实验结果中采用 Excel 软件和 MestReNova 进行数据处理和分析, Origin 8.5 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖与结冷胶取代度

GG 与氯乙酸质量比 1:5 反应产物通过酸碱滴定法测得消耗氢氧化钠标准溶液 $V=6\text{ mL}$, CMGG 的取代度根据 1.3.4 公式计算得到 $\text{DS}\approx 0.84$ 。CMCS 的取代度通过酸碱滴定法确定在约 80%, 再通过茚三酮比色法测定 CS 原料的氨基含量获得线性回归方程如图 3 所示, $y=0.00703x+0.04641$, $R^2=0.9992$ 。吸光度 A 与样品浓度 C 的关系为 $C=142.2A-6.60$, 测样品 A 为 0.12, 接枝率为 89.54%, CA 接枝率约为 9.54%。

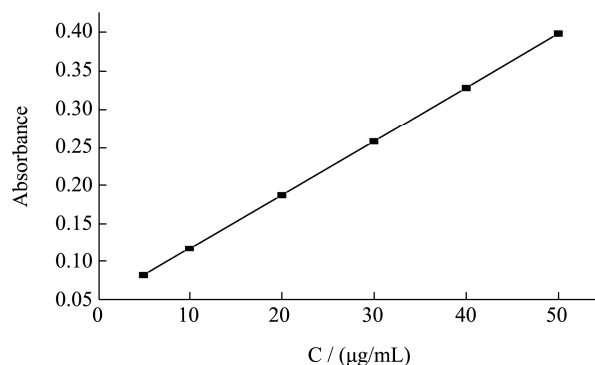


图3 壳聚糖 (CS) 标准曲线

Fig.3 Standard curve of chitosan (CS)

2.2 壳聚糖与结冷胶衍生物的红外光谱分析

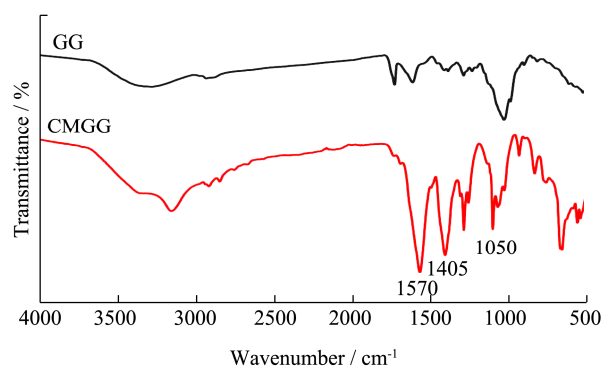


图4 结冷胶 (GG) 与羧甲基结冷胶 (CMGG) 红外光谱

Fig.4 Infrared spectra of gellan gum (GG) and carboxymethylgellan gum (CMGG)

图4为GG和CMGG傅里叶红外图谱的比较,

3300 cm^{-1} 、2890 cm^{-1} 等处的峰属于-OH、-CH₂ 伸缩振动宽展峰；1570 cm^{-1} 、1405 cm^{-1} 、1050 cm^{-1} 等处分别属于 C=O、COO⁻、C-O 伸缩振动峰。这些峰强度均有增强。表明，羧甲基成功修饰到结冷胶上。

图 5 为 CS 与 CMCS 及 CMCS-CA 的红外图谱比较，CMCS 中的 3408 cm^{-1} 左右的强宽吸收峰为-OH 和-NH₂ 的伸缩振动吸收峰，在 2920 cm^{-1} 左右的吸收峰是 C-H 键的伸缩振动，1607 cm^{-1} 左右和 1420 cm^{-1} 左右分别对应羧基的不对称和对称吸收峰，1062 cm^{-1} 为 C-O-C 键的伸缩振动峰。在图 5 中 CMCS-CA 出现新的峰 1690 cm^{-1} 处于酰胺 I 带，酰胺基存在，表示 CA 接枝成功。

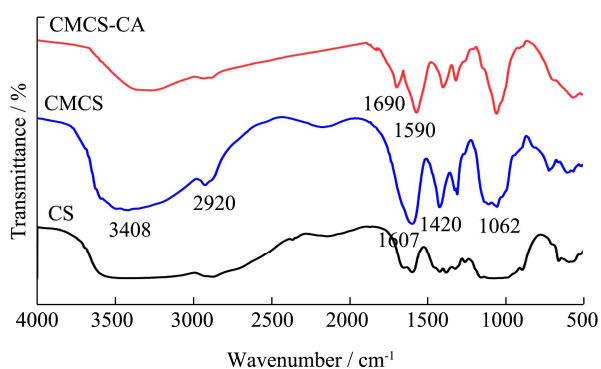


图 5 壳聚糖(CS)、羧甲基壳聚糖(CMCS)、两性亲性壳聚糖(CMCS-CA) 红外光谱

Fig.5 Infrared Spectra of chitosan (CS), carboxymethyl chitosan (CMCS) and cholic acid-carboxymethyl chitosan (CMCS-CA)

2.3 壳聚糖与结冷胶衍生物的核磁氢谱分析

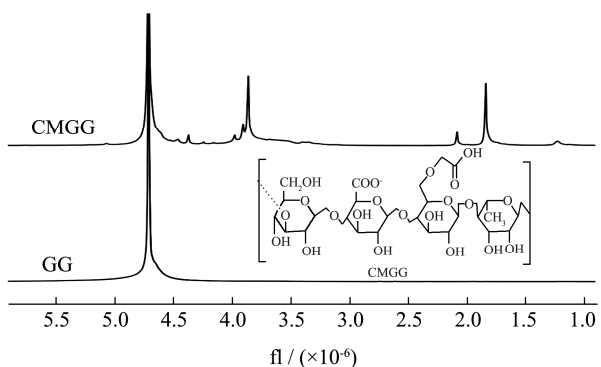


图 6 结冷胶(GG)与羧甲基结冷胶(CMGG)核磁共振氢谱

Fig.6 ¹H NMR spectra of gellan gum (GG) and carboxymethylgellan gum (CMGG)

图 6 是 GG 和 CMGG 的核磁氢谱图。CMGG 和 GG 比较，在 4.26×10^{-6} 处，出现新的峰，羧酸钠中 CH₂ 的化学位移为 4.30×10^{-6} 。表明羧甲基成功修饰到结冷胶上。

图 7 是 CS、CMCS 与 CMCS-CA 的核磁氢谱图，

在 CMCS 的 ¹H NMR 中，在 $3.50 \times 10^{-6} \sim 4.00 \times 10^{-6}$ 间出现了典型的 C₂ 位取代的羧甲基质子的信号峰 (-NHCH₂COOH)，说明羧甲基被成功接枝到 CS 上。CS 的特征峰 4.75 ppm (糖环 H-1)、 $3.30 \times 10^{-6} \sim 3.90 \times 10^{-6}$ (糖环 H-3、H-4、H-5、H-6)。而 $0.60 \times 10^{-6} \sim 2.00 \times 10^{-6}$ 间出现的多重峰为 CA 的核磁共振峰，表明在聚合物中有 CA 基团存在。

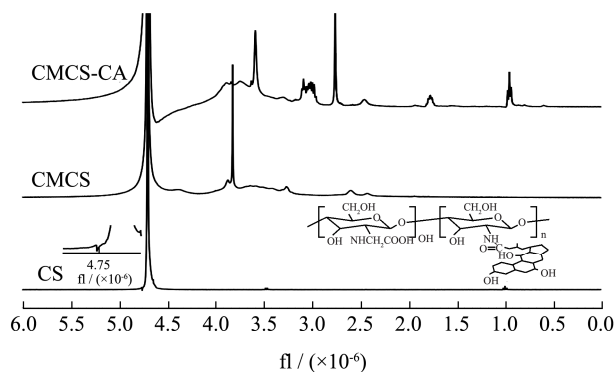


图 7 壳聚糖(CS)、羧甲基壳聚糖(CMCS)、两性亲性壳聚糖(CMCS-CA)的核磁共振氢谱

Fig.7 ¹H NMR spectra of chitosan (CS), carboxymethyl chitosan (CMCS), amphiphilic chitosan (CMCS-CA)

2.4 壳聚糖与结冷胶衍生物复合膜的热重曲线图

图 8 和图 9 是为 CMGG 与 CMCS-CA 不同比例的复合膜的 TG 和 DTG 图谱。不同比例的复合膜的热降解过程类似，均分为三个阶段。其中第一阶段温度 50~105 $^{\circ}\text{C}$ 加热复合膜，质量减少 10.70% 表明复合膜表面所含水分的蒸发，膜中含有的水分(含结合水)的汽化以及成膜体系中增塑剂的挥发吸收热量。第二阶段降解起始点约为 150 $^{\circ}\text{C}$ ，最大降解速率在 235 $^{\circ}\text{C}$ 左右达到，在 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右结束，此阶段热降解速率最快。这主要是交联成膜聚合物的降解和成膜焦炭的形成。第三阶段发生在 >400 $^{\circ}\text{C}$ 以上，主要是复合膜对应的碳块的热降解。综上所述，五条曲线的分解过程是连续的，其最大热降解温度分别达到 230、260、240、235、235 $^{\circ}\text{C}$ ，CMCS-CA 与 CMGG 的复合膜具有良好的热稳定性。

在图中五个不同比例中热降解过程基本类似，第一阶段除 5:3 比例外均失重较多，约 20%，并且在 GG 比例不断增多时第二阶段的最大降解速率均推迟，CMCS-CA:CMGG=5:2 比例最大降解速率推迟最为明显达到 260 $^{\circ}\text{C}$ 左右。因此，CMGG 添加到适当比例可以增加 CS 的热稳定性，提升热降解温度并减缓了其热降解的速率。这一结果的出现是不同的生物大分子间发生强

烈相互作用而导致，也可能由于 GG 带着负电基团 COO⁻，壳聚糖带正电存在静电相互作用而形成^[31]。

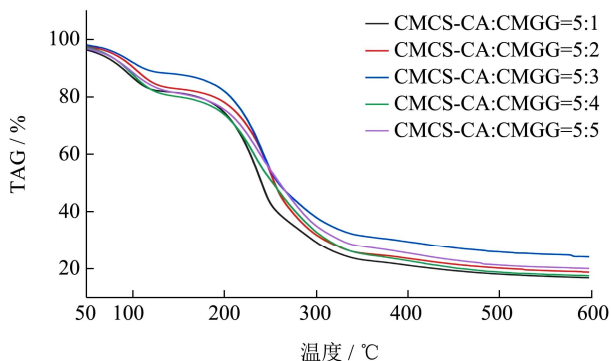


图8 不同比例羧甲基结冷胶(CMGG)与两性性壳聚糖(CMCS-CA)复合膜的热重 TG 曲线图

Fig.8 Thermogravimetric TAG curves of carboxymethylgellan gum and amphiphilic chitosan composite membrane with different proportions

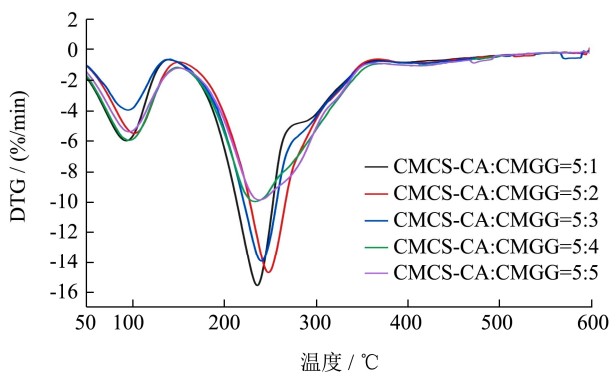


图9 不同比例羧甲基结冷胶(CMGG)与两性性壳聚糖复合膜(CMCS-CA)的热重 DTG 曲线图

Fig.9 Thermogravimetric DTG curves of carboxymethylgellan gum and amphiphilic chitosan composite membrane with different proportions

2.5 复合膜的透光率和吸水率分析

透光率是指光透过透明体或者半透明体的透过光与其入射光量的百分比。它对人们的视觉效果有直接影响，尤其是在食品包装领域是较为重要的参考指标。当复合膜应用在果蔬保鲜，要考虑成膜后对果蔬的颜色影响。图 10 可知 CMGG 的添加对透光率的影响。紫外分光光度计在 500 nm 处检测复合膜的透光率，CMCS-CA:CMGG 比例为 5:0、5:1、5:2、5:3、5:4、5:5 对应的复合膜的透光率为 92.20%、86.10%、84%、77.50%、70%、60%。总体上呈下降趋势，当复合膜的透光率达到 80%以上，才属于透明性材料。透光率可能因为随着 CMGG 含量的增加而下降，因此复合膜的混合比例取 5:1、5:2 时可保持较高的透光率。

CMGG 添加量对 CMCS-CA/CMGG 复合膜的吸

水率影响较大，由图 10 可知随着 CMGG 的含量的增加，CMCS-CA/CMGG 复合膜的吸水率呈上升趋势。在整个吸水膨胀的过程中发现，复合膜起始吸水速度较快，大约在 12 h 左右吸水溶胀达到平衡之后变化较小或发生破裂，而纯 CMCS-CA 在 12 h 内已经部分破裂溶解无法进行测量称重。上述五个比例复合膜取平衡时吸水率进行比较，CMCS-CA/CMGG 比例在 5:4 和 5:5 时吸水率最大，达到 700%以上，说明 CMGG 的加入对复合膜的吸水性影响较大，应该与 GG 的保水性有关，结合复合膜的透光性能，复合膜的 CMGG 的比例在 5:1~5:3 范围内较好。

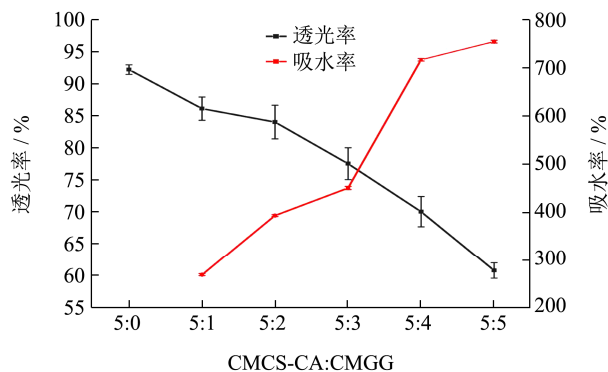


图10 不同比例羧甲基结冷胶(CMGG)添加量对复合膜透光率和吸水率的影响

Fig.10 Effect of addition amount of carboxymethylgellan gum in different proportion on light transmittance of and water absorption of composite membrane

2.6 机械性能

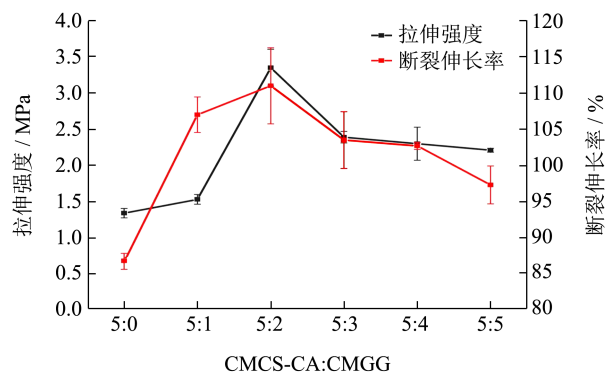


图11 羧甲基结冷胶添加量对复合膜机械性能的影响

Fig.11 Effect of carboxymethylgellan gum addition on mechanical properties of composite membrane

复合膜的机械性能用拉伸强度和断裂延伸率来表示，对比可见单一 CMCS-CA 膜的机械性能较差，而添加 CMGG 的复合膜中 CMCS-CA:CMGG 的比例为 5:2 时成膜的机械性能最优，拉伸强度最大为 3.35 MPa，同时其断裂延伸率达到 111.0%。适量的 CMGG 的加入增强复合膜的机械性能，这可能是因为引入了

更多的羟基官能团,使其与羟基或氨基官能团相互作用而使膜结合更加紧密^[32]。同时适量的增塑剂可使复合膜分子间相互作用更加紧密,从而提高其机械性能。

图 11 是关于在不同 CMGG 的添加量中复合膜的断裂伸长率和拉伸强度变化曲线图。从图中可以看出,一定范围内,随着 CMGG 的添加复合膜机械性能先

升高后下降,添加比例达到 5:2 时,成膜的机械性能最优,继续添加其拉伸强度和断裂伸长率开始下降,说明 CMGG 的添加控制在适当浓度可调节膜的机械性能。

2.7 感观性能

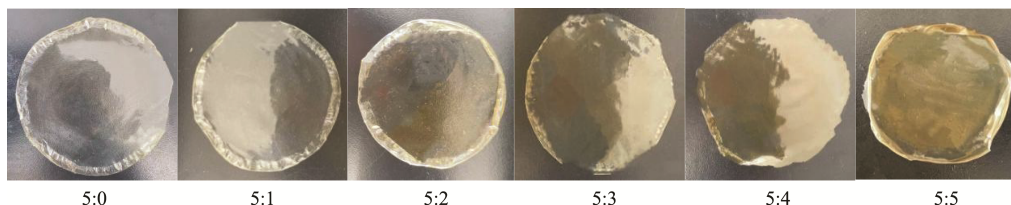


图 12 不同结冷胶配比的复合膜

Fig.12 Composite membrane with different gellan gum ratio

表 1 不同比例的复合膜感观质量的影响

Table 1 Effect of different proportion of composite membrane on sensory quality

| CMCS-CA:CMGG | 揭膜难易 | 颜色和透明度 | 表面光滑度 | 异味 | 评分 |
|--------------|------|--------|-------|----|----|
| 5:0 | 一般 | 透明 | 较好 | 无 | 10 |
| 5:1 | 一般 | 透明 | 好 | 无 | 11 |
| 5:2 | 易 | 微黄透明 | 好 | 无 | 11 |
| 5:3 | 易 | 黄色较透明 | 好 | 无 | 10 |
| 5:4 | 易 | 黄色较透明 | 好 | 无 | 10 |
| 5:5 | 易 | 黄色较透明 | 较好 | 轻微 | 8 |

表 1 对 CMCS-CA:CMGG=5:0、5:1、5:2、5:3、5:4、5:5 五个比例的复合膜进行揭膜难易、颜色透明度、表面光滑度(指制备薄膜的表面平整度、厚度均匀性、表面气泡和细小颗粒的多少)及气味的比较^[33]。添加 CMGG 的复合膜颜色呈淡黄色,随着添加浓度的升高颜色不断加深,透明度降低,达到一定浓度复合膜会产生轻微异味但表面光滑度都表现良好。同时浓度的增加使薄膜更易脱离揭膜,通过感官质量的比较 CMCS-CA:CMGG=5:1、5:2 的比例复合膜性能表现良好。

3 结论

本文通过 CA 与羧甲基化修饰 CS、羧甲基改性 GG,然后将 CMCS-CA:CMGG 按照五个不同比例(5:1、5:2、5:3、5:4、5:5)混合,加入丙三醇为增塑剂,55℃,24 h 烘干制备成膜。并通过傅里叶红外光谱、核磁氢谱、热重分析、物理机械性能透明度、吸光度、感观质量分析得出以下结论:

(1) CMGG 制备的取代度约为 84%左右,CMCS-CA 制备条件为选定 80%左右取代度的 CMCS,测定 CA 接枝率为 9.54%,并以 CMCS:CA 质量比为 4:1,常温,反应时间 24 h。

(2) CMCS-CA:CMGG 不同比例制备的复合膜

热学、力学、光学性能有着显著的差异。在热重分析中 CMCS-CA:CMGG=5:2 比例的最大降解速率提高最为明显达到 260℃左右,具有最优的热稳定性。复合膜的力学性能曲线中拉伸强度在 5:2 时最大为 3.35 MPa,比其他比例均高,同时其断裂伸长率达到 111.00%,复合膜的机械性能达到最优。同时紫外测定 5:2 比例的复合膜的透明度 84%保持较高,感观评定较好。

(3)本研究中对 GG 进行改性使其具备了易溶于水的性能,同时对 CS 进行两亲性改性使其直接溶于水并为后续研究中包埋难溶于水的物质打下基础,最后将制备的改性 CS 与改性 GG 复合成膜,CMGG 的加入改善了 CMCS-CA 单独成膜的热稳定性与机械性能,同时保持良好的透明度、吸水率和感观质量。

参考文献

[1] Bakshi Prasanna S, Selvakumar D, Kadirvelu K, et al. Chitosan as an environment friendly biomaterial - a review on recent modifications and applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150: 1072-1083

[2] 王子璇,谢晶,薛斌,等.壳聚糖食品包装膜研究进展[J].食品工业科技,2019,40(6):303-307,311

WANG Zixuan, XIE Jing, XUE Bin, et al. Research progress

- of chitosan food packaging film [J]. Food Industry Science and Technology, 2019, 40(6): 303-307, 311
- [3] K Sun, Z H Li. Preparations, properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning [J]. Express Polymer Letters, 2011, 5(4): 342
- [4] Heung Jae Chun, Gun Woo Kim, Chun Ho Kim. Fabrication of porous chitosan scaffold in order to improve biocompatibility [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 69(5): 1573-1576
- [5] 王少晨, 尤静, 苗延青, 等. 羧甲基壳聚糖化学修饰的研究进展[J]. 化工科技, 2021, 29(2): 64-71
WANG Shaochen, YOU Jing, MIAO Yanqing, et al. Research progress on chemical modification of carboxymethyl chitosan [J]. Chemical Technology, 2021, 29(2): 64-71
- [6] Wang Hongxia, Qian Jun, Ding Fuyuan. Emerging chitosan-based films for food packaging applications [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(2): 395-413
- [7] Zhang Y, Guan J, Wu J, et al. N-alkylated chitosan/graphene oxide porous sponge for rapid and effective hemostasis in emergency situations [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 219: 405-413
- [8] WANG Chunhua, LIU Wenshuai, SUN Junfeng, et al. Non-toxic O-quaternized chitosan materials with better water solubility and antimicrobial function [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 84: 418-427
- [9] 彭俊森, 董晓庆, 田欢, 等. 壳聚糖复合涂膜研究现状及其在果蔬保鲜中的应用[J]. 浙江农业科学, 2021, 62(1): 61-68
PENG Junsen, DONG Xiaoqing, TIAN Huan, et al. Research status of chitosan composite coating and its application in fruit and vegetable preservation [J]. Zhejiang Agricultural Science, 2021, 62(1): 61-68
- [10] Ippagunta, Siri M, Kharitononkov, et al. Cholic acid supplementation of a high-fat obesogenic diet suppresses hepatic triacylglycerol accumulation in mice via a fibroblast growth factor 21-dependent mechanism [J]. The Journal of Nutrition: Official Organ of the American Institute of Nutrition, 2018, 148(4): 510-517
- [11] DU Hongliang, YANG Xiaoye, XIN Pang, et al. The synthesis, self-assembling, and biocompatibility of a novel O-carboxymethyl chitosan cholate decorated with glycyrrhetic acid [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111: 753-761
- [12] PAN Zheng, GAO Yunling, HENG Linseng, et al. Amphiphilic N-(2,3-dihydroxypropyl)-chitosan-cholic acid micelles for paclitaxel delivery [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 394-399
- [13] XIONG Yubing, QI Jianing, YAO Ping. Amphiphilic cholic-acid-modified dextran sulfate and its application for the controlled delivery of superoxide dismutase [J]. Macromolecular Bioscience, 2012, 12(4): 515-524
- [14] Jaber Ghaderi, Seyed Fakhreddin Hosseini, Niloufar Keyvani, et al. Polymer blending effects on the physicochemical and structural features of the chitosan/poly(vinyl alcohol)/fish gelatin ternary biodegradable films [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 95: 122-132
- [15] 孟岳成, 李朱承, 徐雪皎, 等. 高、低酰基结冷胶的乳化活性及稳定性[J]. 中国食品学报, 2021, 21(3): 210-216
MENG Yuecheng, LI Zhucheng, XU Xuejiao, et al. Emulsifying activity and stability of high and low acyl gellan gum [J]. Chinese Journal of Food, 2021, 21(3): 210-216
- [16] 张焯, 付艳茹, 高仙灵. 微生物胞外多糖-结冷胶[J]. 轻工科技, 2015, 31(3): 14-15
ZHANG Ye, FU Yanru, GAO Xianling. Microbial extracellular polysaccharide gellan gum [J]. Light Industry Science and Technology, 2015, 31(3): 14-15
- [17] Khalid Mahmood Zia, Shazia Tabasum, Muhammad Faris Khan, et al. Recent trends on gellan gum blends with natural and synthetic polymers: a review [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 109: 1068-1087
- [18] Daniela F Coutinho, Shilpa V Sant, Hyeongho Shin, et al. Modified gellan gum hydrogels with tunable physical and mechanical properties [J]. Biomaterials, 2010, 31(29): 7494-7502
- [19] Bacelar Ana H, Silva Correia Joana, Oliveira Joaquim M, et al. Recent progress in gellan gum hydrogels provided by functionalization strategies [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 4(37): 6164-6174
- [20] WANG Fei, WEN Ying, BAI Tongchun. The composite hydrogels of polyvinyl alcohol-gellan gum-Ca(2+) with improved network structure and mechanical property [J]. Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications, 2016, 69: 268-275
- [21] P Criado, C Frascini, S Salmieri, et al. Free radical grafting of gallic acid (GA) on cellulose nanocrystals (CNCS) and evaluation of antioxidant reinforced gellan gum films [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2016, 118: 61-69
- [22] 汪振法, 包鑫, 董爽, 等. 高酰基结冷胶在常温乳酸菌饮料中的应用研究[J]. 发酵科技通讯, 2018, 47(2): 100-104

- WANG Zhenfa, BAO Xin, DONG Shuang, et al. Application of high acyl gellan gum in normal temperature lactic acid bacteria beverage [J]. *Fermentation Science and Technology Communication*, 2018, 47(2): 100-104
- [23] Osmalek Tomasz, Froelich Anna, Tasarek Sylwia. Application of gellan gum in pharmacy and medicine [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2014, 466(1-2): 328-340
- [24] 郭睿,刘爱玉,郭煜,等.响应面法优化羧甲基壳聚糖的制备工艺[J].*精细化工*,2016,33(8):872-879
- GUO Rui, LIU Aiyu, GUO Yu, et al. Optimization of preparation process of carboxymethyl chitosan by response surface methodology [J]. *Fine Chemical Industry*, 2016, 33(8): 872-879
- [25] 李广鲁.羧甲基壳聚糖的制备技术及应用[J].*西部皮革*, 2020,42(15):137
- LI Guanglu. Preparation technology and application of carboxymethyl chitosan [J]. *Western Leather*, 2020, 42(15): 137
- [26] 宋丽洁,郭谦,李想,等.两亲性胆酸化壳聚糖微胶囊包埋 VA [J].*食品科学*,2018,39(5):121-127
- SONG Lijie, GUO Qian, LI Xiang, et al. Amphiphilic cholic acid chitosan microcapsule embedding VA [J]. *Food Science*, 2018, 39(5): 121-127
- [27] 蔡坤淇.结冷胶的改性及性能研究[D].福州:福建农林大学, 2018
- CAI Kunqi. Study on modification and properties of gellan gum [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018
- [28] Munish Ahuja, Seema Singh, Ashok Kumar. Evaluation of carboxymethyl gellan gum as a mucoadhesive polymer [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 53: 114-121
- [29] 王慧,杨子明,何祖宇,等.两亲性壳聚糖/槲皮素纳米胶束的制备及其理化性质研究[J].*热带作物学报*,2019,40(5):980-986
- WANG Hui, YANG Ziming, HE Zuyu, et al. Preparation and physicochemical properties of amphiphilic chitosan/ quercetin nano micelles [J]. *Journal of Tropical Crops*, 2019, 40(5): 980-986
- [30] 李海朝,杨帅帅.明胶/壳聚糖复合膜的制备与表征[J].*化工新型材料*,2019,47(2):228-231
- LI Haichao, YANG Shuaishuai. Preparation and characterization of gelatin/chitosan composite membrane [J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(2): 228-231
- [31] 王萍,吕勇,龙柱.壳聚糖/氧化羧甲基纤维素冷冻干燥薄膜的制备以及结构表征[C]//2013 江苏省造纸学会第十二届学术年会论文集,2013:112-118
- WANG Ping, LYU Yong, LONG Zhu. Preparation and structural characterization of chitosan/oxidized carboxymethyl cellulose freeze-dried films [C]// *Proceedings of the 12th Academic Annual Meeting of Jiangsu Papermaking Society in 2013*, 2013:112-118
- [32] Wang B B, Yang X D, Qiao C D, et al. Effects of chitosan quaternary ammonium salt on the physicochemical properties of sodium carboxymethyl cellulose-based films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 184(15): 37-46
- [33] 郭浩麒,罗文翰,肖乃玉,等.半纤维素/壳聚糖/明胶绿色抗菌包装膜的制备与表征[J].*仲恺农业工程学院学报*,2021, 34(2):17-22
- GUO Haoqi, LUO Wenhan, XIAO Naiyu, et al. Preparation and characterization of hemicellulose/chitosan/gelatin green antibacterial packaging film [J]. *Journal of Zhongkai Institute of Agricultural Engineering*, 2021, 34(2): 17-22

(上接第 40 页)

- [23] Cheng Q, Fang L, Feng D, et al. Memantine ameliorates pulmonary inflammation in a mice model of COPD induced by cigarette smoke combined with LPS [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2019, 109(1): 2005-2013
- [24] Zhang T, Hu J, Wang X, et al. MicroRNA-378 promotes hepatic inflammation and fibrosis via modulation of the NF- κ B-TNF α pathway [J]. *Journal of Hepatology*, 2019, 70(1): 87-96
- [25] Forrester S J, Kikuchi D S, Hernandez M S, et al. Reactive oxygen species in metabolic and inflammatory signaling [J]. *Circulation Research*, 2018, 122(6): 877-902
- [26] Zhao L, Tao X, Qi Y, et al. Protective effect of dioscin against doxorubicin-induced cardiotoxicity via adjusting microRNA-140-5p-mediated myocardial oxidative stress [J]. *Redox Biology*, 2018, 16(1): 189-198
- [27] Pall M L, Levine S, University W S, et al. Nrf2, a master regulator of detoxification and also antioxidant, antiinflammatory and other cytoprotective mechanisms, is raised by health promoting factors [J]. *Acta Physiologica Sinica*, 2015, 67(1): 1-18