

静电纺蛋白质和多糖纳米纤维及其在食品行业的应用进展

吴虹, 冯坤, 朱定和, 杨欢, 温棚, 宗敏华

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 静电纺丝技术是一种简单且有效地制备纳米纤维的方法, 所得纳米纤维具有纤维直径可控、孔隙率高及比表面积大等优良特性, 在生物医学、过滤材料、传感器、酶固定化及食品包装等领域具有良好的应用前景。应用于食品行业的电纺纳米纤维必须生物相容性好、毒性低且可生物降解, 故目前常采用蛋白质和多糖等天然聚合物进行静电纺丝。本文主要综述了含蛋白质(大豆分离蛋白、玉米醇溶蛋白、乳清蛋白等)或多糖(壳聚糖、透明质酸、淀粉、普鲁兰多糖等)电纺纳米纤维的制备过程、电纺过程中各主要因素对纤维形貌的影响, 所得纳米纤维的特性及其在食品行业, 包括抗菌保鲜、抗氧化和控制释放等方面的潜在应用, 并展望了静电纺蛋白质和多糖纳米纤维未来的研究方向。

关键词: 静电纺丝; 蛋白质; 多糖; 食品

文章篇号: 1673-9078(2016)07-295-303

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.7.044

Progress of Electrospun Protein and Polysaccharide Nanofiber Application in Food Industry

WU Hong, FENG Kun, ZHU Ding-he, YANG Huan, WEN Peng, ZONG Min-hua

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Electrospinning is an easy and effective method for preparing polymer nanofibers. Electrospun nanofibers possess excellent properties such as adjustable diameter, high porosity, and large specific surface area, and have shown promise in the fields of biomedicine, filtration materials, sensors, enzyme fixation, and food packaging, among others. The electrospun nanofibers used in food industry should have good biocompatibility, low toxicity, and controllable biodegradability; thus, proteins, polysaccharides, and other natural polymers are commonly used natural polymers for electrospinning. The development of methods to prepare electrospun protein (soy protein isolate, zein, whey protein, etc.) or polysaccharide (chitosan, hyaluronic acid, starch, pullulan, etc.) nanofibers; effect of major factors on the electrospinning process, such as the morphology of nanofibers; and properties of nanofibers and their potential applications in the food industry, including antibacterial, antioxidant, controlled release applications, are summarized in this paper. Additionally, future research directions for electrospun polysaccharide and protein nanofibers are discussed.

Key words: electrospinning; polysaccharide; protein; food

静电纺丝是连续制备纳米纤维的一种技术, 制备过程中聚合物溶液或者熔体在高压供电装置的作用下受到诱导而加速喷射到带有相反极性的收集板上形成纳米纤维膜^[1]。静电纺丝装置由高压静电发生器、微量注射泵、注射器、针头及接收装置共同组成, 如图1所示^[2]。纺丝过程中带电液体受到表面张力和电场力的共同作用, 在针头处形成锥体, 锥体的电荷密度和

收稿日期: 2015-07-27

基金项目: 广东省科技计划项目(2013B010404005); 广东省自然科学基金项目(2015A030313217)

作者简介: 吴虹(1971-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品化工、生物化工

高度随着电压强度的增强而增加, 当电压超过临界电压时, 表面张力和电场力之间的平衡被破坏, 产生泰勒锥, 泰勒锥处的带电液滴喷射形成纤维束, 并沿着电场力的方向被进一步拉伸, 同时伴随着纤维的劈裂细化和鞭动, 最终纤维固化沉积在收集板上^[3-4], 所得纤维直径在纳米范围内^[5], 且具有较大的比表面积、孔隙率、长径比等。与其他制备纳米纤维的方法, 如抽丝法、自组装法、模板合成法等相比, 静电纺丝法具有设备简单、操作方式温和、过程易控、成本低廉等优点。由于静电纺丝过程中可将很多功能性物质加入到纺丝溶液中, 因此所制备的纳米纤维具有广泛的用途, 可望应用于生物医学、膜过滤、传感器、酶固

定化及食品包装等领域^[6-9]。

目前用于静电纺丝的聚合物材料包括合成的、天然的以及二者的混合物^[6]。与合成聚合物(如聚氨酯、聚乳酸、聚己内酯等)相比,天然聚合物(如多糖、蛋白质和脂类等)具有良好的生物相容性,低毒性、可再生及可控生物降解性^[10]。目前静电纺丝中应用最多的天然聚合物主要包括蛋白质和多糖类物质。静电纺天然聚合物不仅拥有纳米材料的独特性能,还具有良好的安全性和可降解性,故在食品领域中具有广阔的应用前景。本文综述了静电纺蛋白质和多糖类纳米纤维的研究进展及其在食品行业中的潜在应用。

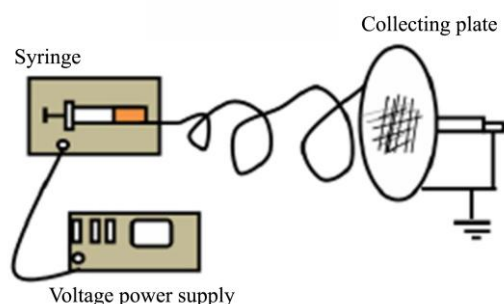


图1 静电纺丝原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrospinning

1 静电纺蛋白质纳米纤维及其在食品行业中的应用

1.1 蛋白质静电纺丝的研究

目前用于静电纺丝的蛋白质主要是大豆分离蛋白(SPI)、玉米醇溶蛋白(Zein)、乳清蛋白(WPI)、溶菌酶等^[3, 11, 12],然而由于蛋白质复杂的二级和三级结构,直接用蛋白进行静电纺丝比较困难^[13],而且所得纳米纤维的机械强度比较差,难于实际应用。因此,常将蛋白质与一些有机聚合物混合进行静电纺丝。

1.1.1 大豆分离蛋白(SPI)静电纺丝

赵亮等^[14]运用静电纺丝技术对SPI和聚乙烯醇(PVA)进行电纺,发现甘油的加入降低了溶液的粘度,提高了其可纺性,且随溶液中甘油含量的增加溶液的电导率和表面张力均下降,珠丝减少,纤维直径稍有增大,同时SPI/PVA电纺膜的拉伸强度随甘油含量的增加而降低,而伸长率则呈增加的趋势。严江殷等^[15]研究了SPI和聚乙烯(PEO)共混配比和过程参数对静电纺丝过程的影响,并通过SEM对纤维形态进行表征,结果表明随着溶液中PEO含量的增加,体系的粘度增大,电导率下降,得到的纤维形态均一,直径分布较窄,明显改善了SPI的可纺性,电

压、溶液流速和接收距离过高或过低都会导致纤维形貌的变化,形成串珠或颗粒。所得纳米纤维膜作为一种绿色可降解材料在食品等行业有广阔的应用前景。Cho等^[16]通过静电纺丝获得SPI/PVA纳米纤维膜,研究了SPI含量及pH对SPI/PVA纳米纤维膜的影响,发现电纺纳米纤维膜的机械强度随SPI含量的增加而增加,然而当SPI含量高于50%时纤维会有大量的串珠结构,当SPI含量相同时,较高的pH会促使蛋白质变性,导致纤维机械强度大幅下降。Cho等^[17]还研究了温度、加热时间及pH对SPI/PVA膜中蛋白质的变性影响,结果发现当温度超过80℃时会破坏大豆蛋白的碳链结构,然而加热时间超过30min不会进一步改变溶液的粘度,混合液中SPI浓度的增加会促进剪切稀化,有利于电纺得到纤维,同时pH的增加会减少电纺纤维中串珠的形成,这种可降解的纤维有望用于空气除尘和病毒捕获。Vega-Lugo等^[11]制备了乙硫氰酸烯丙酯(AITC)/SPI、AITC/聚乳酸(PLA)、AITC/环糊精/SPI电纺膜,发现当AITC浓度高于3%时得到串珠纤维,并研究了AITC在不同相对湿度和纤维形态条件下的释放动力学,表明AITC的释放量随着湿度的增加而增加,而在干燥状态下的释放可以忽略,利用环糊精包埋AITC能够降低电纺过程中的蒸发损失,在提高AITC负载率的同时还能够影响其控制释放,该纤维膜有望应用于活性包装。

1.1.2 玉米醇溶蛋白(Zein)静电纺丝

Mori等^[18]通过静电纺丝技术制备了Zein/单宁纳米纤维,SEM分析表明所得纳米纤维膜具有均一结构,单宁的加入会使溶液的粘度降低进而使纤维的直径减小,X射线分析结果表明纳米纤维中存在Zein晶体,而单宁的加入会提高纤维膜的玻璃转化温度。该纳米纤维具有良好的热性能兼具单宁的化学特性,且可以与一些疏水性聚合物介质相兼容,有望用于空气净化、抗菌、药物控制释放。Torres-Giner等^[19]研究了pH对电纺Zein纳米纤维形态的影响,发现在酸性条件下,溶液的粘度会因蛋白质的聚集而增加,酸化的Zein醇溶液比Zein醇溶液电纺得到的纳米纤维具有更高的玻璃转化温度,而且所得纳米纤维膜与流延膜相比具有更高的热稳定性,这种Zein醇溶液易电纺,所得纳米纤维可望用于食品活性包装等。Jiang等^[20]以N-N二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂制备了电纺Zein纳米纤维膜,通过改变纺丝参数来获得无串珠纤维,纤维的直径随着溶液浓度的增大而增加,随着电压的增加而增大,纺丝距离对纤维直径的影响不大。并利用同轴静电纺丝技术以PCL为核材,Zein为壳材制得核壳结构的复合纳米纤维膜,该纤维膜与Zein电纺膜

具有相似的润湿性,且 PCL 的存在能够提高 Zein 电纺膜的机械性能,而复合纤维膜良好的机械性能能够拓宽其应用范围。

1.1.3 丝素蛋白静电纺丝

Dou 等^[21]将丝素蛋白和不同比例的壳聚糖共纺得到丝素蛋白/壳聚糖纳米纤维膜,发现加入壳聚糖增加了溶液的电导率,导致纤维的直径减小。以金黄色葡萄球菌和大肠杆菌为受试菌研究其抗菌性,结果表明在纺丝过程中丝素蛋白发生构象转变,丝素蛋白和壳聚糖之间形成氢键,丝素蛋白电纺膜的抑菌率低于 50%,而丝素蛋白/壳聚糖电纺膜在壳聚糖含量为 4 wt%时,抑菌率大于 95%,这种复合纳米纤维膜可广泛用于伤口敷料、过滤及环境净化等方面。Kim 等^[22]以甲酸为溶剂静电纺丝得到丝素蛋白纳米纤维,利用 SEM、广角 X 射线衍射(WAXD)、衰减全反射傅里叶红外光谱(ATR-IR)、核磁共振(NMR)研究了纳米纤维的形貌、孔隙率及构象,发现纤维具有较高的孔隙率(76.1%),经甲醇处理,丝素纳米纤维的构象在 10min 内由无规则卷曲转变为 β 折叠,甲醇处理 60min 纤维膜的孔隙率有所下降。Yao 等^[23]通过静电纺丝技术制备 Zein/丝素蛋白复合纳米纤维,所得纤维比 Zein 纳米纤维的直径小,而且直径分布范围比较窄,纤维直径随丝素蛋白含量的增加而增大,复合纤维膜的拉伸强度随着丝素蛋白含量的增加而增加,同时该复合纳米纤维膜无细胞毒性且具有良好的生物相容性,具有生物医学材料应用潜力。

1.1.4 乳清蛋白(WPI)静电纺丝

Vega-Lugo 等^[24]将 WPI 和 PEO 进行静电纺丝,随着 PEO 加入到 WPI 溶液中,溶液的粘度和表面张力增加,而电导率的变化不大。研究发现较高的粘度和较低的表面张力、电导率能够得到无串珠纤维,而且蛋白质二级结构、溶液粘度、电导率及表面张力随 pH 的变化而改变,并对电纺具有显著影响。Sullivan 等^[25]制备了电纺 WPI/PEO 纳米纤维膜,SEM 结果表明纤维直径随着聚合物溶液浓度的增加而增加,当 WPI 浓度达到最高值(75 m/m%)时,所得纤维直径不均一。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析表明随着 WPI 浓度及 pH 的改变,WPI 的二级结构会发生变化,光电子能谱(XPS)分析显示 WPI 存在于纤维的表面,而且当温度超过 160 °C(该温度已高于 PEO 的熔点),WPI/PEO 纤维形态仍未被破坏,使用高于蛋白质凝胶化温度处理纤维能够提高其热稳定性,延长加热时间,由于乳清蛋白发生交联使得纤维膜在水中的溶解度降低,这种复合纤维膜在多个领域具有广阔的应用前景。

1.1.5 明胶静电纺丝

Dhandayuthapani 等^[26]静电纺丝得到明胶/壳聚糖纳米纤维,考察了纺丝参数和聚合物溶液性质对纤维形貌的影响,当溶液的浓度降低时,其粘度也随之降低,此时易形成串珠纤维,而当电压较低不足以克服表面张力时溶液不能形成泰勒锥,也会影响纺丝。同时对比研究了复合纳米纤维与明胶纳米纤维及壳聚糖纳米纤维的力学性能,SEM 和差热扫描量热仪(DSC)分析表明壳聚糖和明胶没有发生相分离,分子间氢键提高了二者的可混合性,同时较强的分子间和分子内氢键使纤维具有较强的拉伸性能,复合纳米纤维的拉伸前强度比明胶纳米纤维高,与人类的皮肤相当,因此可望应用于皮肤修复领域。安可婧等^[4]利用从斑点叉尾鲷鱼皮中提取的明胶进行静电纺丝制备明胶纳米纤维膜及明胶/左旋聚乳酸(PLLA)复合纳米纤维膜,通过探索鱼皮明胶静电纺丝的工艺参数,发现当甲酸浓度为 70%~85%,明胶浓度 12%~23%,电压 13~24 kv,极距为 8~16 cm 时可获得形貌良好的纤维。发现复合纳米纤维膜较鱼皮明胶纳米纤维膜更能满足组织工程支架的结构要求且复合纳米纤维的三维结构更有利于细胞的生长粘附和增殖,使得这种纳米纤维在组织工程领域具有一定的应用前景。颜静等^[27]将明胶和 PLA 电纺成复合纤维膜,研究了不同的溶液配比对复合纤维膜的表面性能、孔隙结构及力学性能的影响,并考察了这种纤维膜的细胞粘附性。结果表明加入 PLA 使纺丝液的电导率和表面张力降低,粘度增加,复合纤维直径减小且直径分布变窄,纤维膜的接触角增大,平均含水量降低,有效提高了复合纤维膜的拉伸性能。这种纤维膜具有良好的细胞相容性和较好的力学性能,有望作为角膜移植材料。

1.1.6 其它蛋白质静电纺丝

Tran 等^[28]将纤维素酶通过同轴纺丝制得具有核壳结构的纤维,纤维素酶在壳的内部通过戊二醛交联,PEO 在壳的外部,这种纤维中交联酶的活力是游离酶的 24%。Maretschek 等^[29]将聚-L-乳酸(PLLA)与细胞色素 C 制备成含蛋白质纳米无纺布(NNs),纤维的直径及其均一性随着聚合物浓度的增加而增加。通过 SEM 和气体吸附实验研究 Nns 的形貌及表面特性。结果表明,纤维直径在纳米范围内,且 Nns 具有疏水性表面,蛋白质的释放取决于表面张力,可通过调节疏水性聚合物的添加量来调节 Nns 表面的疏水性,这种 Nns 可以作为高分子药物的载体。Ji 等^[30]分别采用同轴静电纺丝和共混静电纺丝制备聚己内酯(PCL)/牛血清蛋白纳米纤维,研究表明同轴静电纺丝所得纤维形貌均匀且蛋白质分布均匀,而共混静电纺丝纳米纤维具有串珠结构,蛋白质分布不均匀,两种方法都会

使蛋白质的活性降低,当加入聚乙二醇后,同轴静电纺丝纳米纤维中的蛋白质能够保留 75% 的活性,因此可用作组织工程支架或作为一种药物输载体。

1.2 静电纺蛋白质纳米纤维在食品行业中的应用

对于静电纺蛋白质纳米纤维,其在食品工业中的应用主要是作为一种活性包装材料,实现抗菌、抗氧化等功能;其次,还可以作为保健品或药物的包衣材料,应用于胃肠道的控制释放。

1.2.1 玉米醇溶蛋白电纺膜的应用

Zein 是玉米中的一种储藏蛋白质,由于其含有丰富的含硫氨基酸,使得蛋白质之间可以较强作用的二硫键和疏水键连接,因此具有很好的成膜性^[31]。Zein 作为一种可再生的高分子蛋白,具有良好的生物相容性和生物降解性,不仅可以单独用作保鲜膜,而且还可以薄膜涂层的方式用于食品保鲜。Pérez-Masiá 等^[32]研究了含有相变材料(正十二烷)的 Zein 电纺纤维,发现正十二烷能够很好地包埋在纤维中,单轴纺丝纤维结构中存在相转变和多重结晶过程,同轴纺丝得到的纤维比单轴纺丝的具有更好的包埋率,且潜热达到 25 J/g,因此可望作为一种智能包装材料用于冷链等食品工业中控制温度。Neo 等^[33]通过静电纺丝制备了载有天然活性物质没食子酸的 Zein 纤维膜,该纤维膜具有较低的水活度,在 21.5 °C、相对湿度为 58% 的条件下,存放 60 d 仍能保持良好的化学稳定性和热稳定性;由于纤维膜具有较大的表面积,存在于表面的没食子酸能够快速释放,故可用于包装干货食品。此外,该纳米纤维膜无细胞毒性且具有一定抗菌性,可望用于食品活性包装。Li 等^[34]静电纺 Zein 得到纳米纤维,然后以其为载体包埋儿茶素。电纺后存放的时间和相对湿度是决定与水直接接触时儿茶素稳定性的重要因素,常温干燥条件下存放至少一天才能够有效地固定儿茶素,分子间氢键、疏水相互作用及纤维的物理包埋能够提高儿茶素的保留率,由于儿茶素具有抗氧化、抗菌等特性,利用静电纺丝技术能够提高儿茶素的稳定性,因此在食品行业具有一定应用前景。Fabra 等^[35]成功制备了一种多层膜,它以聚羟基丁酸戊酯(PHBV)膜作为外层,以电纺 Zein 纤维膜作为中间的夹层,对比研究了压缩成型和流延法制备的 PHBV 膜作为外层结构的效果,结果表明电纺 Zein 膜能够提高多层结构膜的透氧性,而对于水蒸气和柠檬精油的通透性则影响较小,并指出这种新型膜可以用于食品包装。Fernandez 等^[36]也利用静电纺丝技术制备了

Zein/ β 胡萝卜素纤维,这种纤维结构的截面处于微米和纳米范围内,共焦拉曼成像色谱分析表明, β 胡萝卜素是稳定的,而且广泛分散在 Zein 纤维中,在紫外线的照射下被包埋的 β 胡萝卜素的光稳定性得到很大程度地提高,这种包埋技术可以提高一些具有食用价值的光敏性食品成分的稳定性,在食品及营养成分、食品活性包装、食品加工行业具有潜在的应用前景。Moomand 等^[37]将电纺 Zein 纤维用于包埋鱼油,并研究了不同温度储存条件下 14 d 内鱼油氧化稳定性。结果表明,与未包埋鱼油相比,包埋鱼油较有更高的氧化稳定性,而温度是决定鱼油氧化的一个重要因素;基于乙醇和异丙醇两种溶剂得到的 Zein 纳米纤维具有较高的鱼油包埋率,分别达到 91% 和 96%,由于鱼油易氧化且具有不良气味,电纺 Zein 纳米纤维具有较高的鱼油包埋率和负载率,可以很好地保护鱼油,故该纤维可作为一种具有良好前景的载体用于营养强化食品。

1.2.2 蛋清蛋白电纺膜的应用

蛋清蛋白是一种廉价的天然蛋白质,Wongsasulak 等^[38]将其与醋酸纤维素一起静电纺丝,由于蛋清蛋白的缠绕度不够,且具有较高的表面张力,因此不易形成纳米纤维,而加入醋酸纤维素和表面活性剂能够降低共混液的电导率和表面张力,从而得到纳米纤维。他们考察了不同比例的醋酸纤维素和蛋清蛋白对混合溶液的性质及所得纤维形貌的影响,FT-IR 和 TGA 分析表明所得纤维包含醋酸纤维素和蛋清蛋白两种成分,而纤维的连续性随着蛋清蛋白比例的增大而增加。这种可食性多糖-蛋白质复合纳米纤维能够保证被包装食品的安全,同时还可望应用于保健品和药品在体内的控制释放。

2 多糖静电纺丝及其在食品行业中的应用

2.1 多糖静电纺丝的研究

静电纺丝中应用较多的另一种天然聚合物是多糖,主要包括壳聚糖、透明质酸、淀粉、普鲁兰多糖等^[39-42]。与蛋白质电纺相类似,这些多糖大多与合成聚合物混合后进行静电纺丝,也有将多糖与蛋白质或者两种多糖混合后用于静电纺丝。

2.1.1 壳聚糖静电纺丝

Pakravan 等^[43]将乙酰度为 97.5 的壳聚糖与 PEO 在中温条件下(40~80 °C)通过静电纺丝制备出平均直径在 60~120 nm 的纤维,研究发现该温度能够稳定射流且提高壳聚糖溶液的可纺性,中等温度(40 °C~70 °C)有助于获得较少串珠的纤维,随壳聚糖含量的

升高,溶液的粘度下降,电导率升高,使得纤维直径减小,高含量的壳聚糖纳米纤维膜可以用于抗菌包装。Hang等^[44]将Ag离子加入壳聚糖和PVA的混合溶液中进行静电纺丝,通过FE-SEM观察了纳米纤维的形态,随着壳聚糖浓度的增加,纺丝液的电荷密度增大,得到的纤维直径减小且直径分布范围变窄,并由X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)证实了Ag纳米颗粒存在于纤维表面,Ag/PVA/壳聚糖无纺布比PVA/壳聚糖具有更强的抗菌性。Peesan等^[45]利用静电纺丝技术制备PCL纤维、己酰化壳聚糖纤维及己酰化壳聚糖/PLA纤维,发现纺丝液粘度随己酰化壳聚糖含量的增加而降低,当己酰化壳聚糖含量 $\leq 50\%$ 时,所得纤维直径随其含量增加而减小。Dilamin等^[46]制备了壳聚糖/PEO/聚六亚甲基双胍盐酸盐(PHMB)电纺膜,研究了PHMB对壳聚糖和PEO共混体系可纺性及壳聚糖/PEO纤维膜抗菌性的影响,发现加入PHMB降低了壳聚糖和PEO纺丝液的零剪切粘度,最大降幅可达20%,同时增加了溶液的电导率,且能够提高电纺壳聚糖/PEO纳米纤维的抗菌性,壳聚糖/PEO/PHMB纳米纤维膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌性,PHMB在1h内能够实现突释,因此,该复合纳米纤维可以作为一种生物材料用于药物传递、伤口愈合、组织工程等领域。

2.1.2 透明质酸静电纺丝

刘洋等^[40]利用静电纺丝技术分别制备了纯透明质酸纳米纤维无纺布和透明质酸基载药纳米纤维,研究了不同溶剂对电纺的影响,发现加入DMF可降低纺丝液的表面张力,提高其可纺性。紫杉醇包埋在透明质酸纳米纤维中,具有一定的缓释作用,且该载药纤维具有良好的细胞相容性,能够促进细胞的粘附和增殖,可以用于药物控制释放和组织工程领域。陈梅等^[47]利用静电纺丝技术制备了丝素/透明质酸纳米纤维膜,研究了该纳米纤维膜的表面形态、聚集态结构及力学性能。透明质酸溶液黏度大,适量加入后可以提高纺丝液的黏度,有利于射流的分化和拉伸,但是过多加入会造成纺丝液表面张力增加,黏度增大,不利于纺丝。结果表明,当透明质酸和丝素的比例相同时,纤维直径随透明质酸分子量的增大而增大;另外,纤维直径随着透明质酸在共混体系中所占比例的增加而减小,但力学性能有所提高,同时所得复合纳米纤维膜能够为细胞提供良好的生长环境且无细胞毒性,在生物医学领域具有很好的应用前景。

2.1.3 淀粉静电纺丝

Wang等^[48]静电纺制备PVA/氧化淀粉纤维。氧化淀粉是一种阳离子多糖,在酸性和中性条件下会电离,

因此,氧化淀粉的添加会影响溶液的电导率,且纤维的直径会随溶液电导率的升高而减小。SEM分析表明,纤维形态和直径受溶液浓度、PVA和氧化淀粉质量比的影响,PVA和氧化淀粉质量比下降,纤维的平均直径减小,当低于1:3时有梭形串珠形成,当溶液浓度低于18%同样会形成梭形串珠,而超过20%不能正常纺丝,FI-TR分析发现,PVA和壳聚糖之间有氢键形成,纤维的热稳定性随氧化淀粉含量的升高而降低。朱永号等^[41]将纯淀粉通过静电纺丝技术制备成纳米纤维膜,并研究了戊二醛的交联对纤维膜性能的影响,结果发现戊二醛和淀粉分子间发生缩醛化交联反应,淀粉纤维膜经戊二醛蒸汽交联后仍能较好地保留纤维形态,而且纤维的拉伸性能和耐水性也有一定程度地提高。刘福红等^[49]采用高压静电纺丝将柠檬酸酯化交联的玉米淀粉糖制备成纳米纤维,研究了纤维的结构及柠檬酸的含量对纤维直径的影响,发现纤维直径随柠檬酸含量的增加而减小,而纤维的均匀度有所提高,70℃加热对纤维的形貌没有影响。

2.1.4 普鲁兰多糖静电纺丝

孙晓斌等^[42]通过静电纺丝技术成功地制备出普鲁兰多糖纳米纤维膜,并探索了戊二醛交联对多糖纳米纤维膜稳定性的影响,结果表明交联后纤维的直径变大,纤维在水中的稳定性显著提高,吸水率随交联时间的延长先升高后降低,交联剂浓度过高,过量的交联剂填充纤维空隙使纤维的自由体积减小,交联剂过少不能使纤维充分交联,导致纤维部分溶解,纤维吸水率下降。Qian等^[5]将普鲁兰多糖水溶液电纺得到纳米纤维,发现纤维平均直径随纺丝液浓度升高而增大,纤维的形态也随纺丝液浓度升高,由含串珠纤维变为光滑纤维,纤维的分布呈正态分布,并指出普鲁兰多糖纳米纤维膜有望用于食品包装材料。

2.2 静电纺多糖纳米纤维在食品行业中的应用

利用多糖进行静电纺丝所制备的纳米纤维在食品的抗菌保鲜包装材料方面也有较多应用。甲壳素纳米晶须(CNW)是甲壳素的一种单晶形式,它具有较好的吸湿性和透湿性、良好的生物相容性和生物降解性,以及独特的抗菌性能^[50-52]。魏静等^[53]通过静电纺丝技术将CNW和PLA制备成纳米纤维膜,发现所得的CNW/PLA纳米纤维膜具有很好的抗菌性以及良好的通透性,对草莓具有较好的防腐保鲜效果,表明该纤维膜是一种非常有潜力的果蔬保鲜材料。

壳聚糖,由甲壳素脱乙酰化而得,无毒且具有较

宽的抗菌谱、较高的抗菌活性及较好的生物降解性^[54, 55], 同时壳聚糖亦具有较好的成膜性^[56]。研究发现, 对于一些常见的细菌(大肠杆菌、梭状芽胞杆菌等), 低分子量的壳聚糖比高分子量的表现出更好的抗菌活性^[57]。Ge 等^[9]利用静电纺丝技术制备了 PVA/壳聚糖/茶提取物/葡萄糖氧化酶纳米纤维膜, 结果表明, 该纳米纤维膜对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均具有明显的抗菌活性, 由于这种纳米纤维膜具有较高的抗菌活性及脱氧能力, 在食品包装行业具有良好的应用前景。Park 等^[58]将壳聚糖和 PVA 电纺成纳米纤维, 然后通过氢氧化钠处理, 将溶菌酶固定在纤维上, 结果发现室温条件下 80 d 后固定化溶菌酶的相对活性仍高达 75.4%, 而游离溶菌酶已失活, 表明这种溶菌酶/壳聚糖纳米纤维是一种极具前景的抗菌材料。Huang 等^[59]利用静电纺丝技术制备带负电醋酸纤维素(CA)纳米纤维膜, 然后将带正电的溶菌酶、壳聚糖和有机累托石(OREC)混合溶液及带负电的藻朊酸钠通过层层自组装技术修饰上述纤维膜, 并研究了该纤维膜对猪肉的抗菌保鲜效果, 结果表明, OREC 的加入能够加强复合膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用, 且能够将猪肉的货架期延长 3 d, 故该纳米复合膜可望作为一种有效的食品抗菌包装材料。

3 结论

目前, 应用于食品行业的静电纺纳米纤维主要由多糖和蛋白质类聚合物构成。该类纤维具有良好的生物相容性和生物降解性, 同时还具有良好的机械加工性能。此外, 由于某些多糖或蛋白质本身具有一定抗菌性, 因此, 所制备的纳米纤维可望作为新型抗菌包装材料, 用于食品活性包装, 延长食品货架期。然而, 在蛋白质和多糖静电纺丝过程中仍存在一些需要进一步深入研究, 如使用的挥发性溶剂污染环境、天然聚合物可纺性差等。因此在今后的研究中要寻找合适的绿色纺丝溶剂, 减少其对环境的污染; 此外, 将静电纺丝与其他一些技术如层层自组装技术相结合, 解决天然聚合物可纺性差这一问题, 同时赋予纳米纤维更多的功能, 拓展静电纺丝的应用范围。

参考文献

[1] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique [J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(3): 325-347

[2] 温棚. 静电纺聚合物/肉桂精油纳米纤维膜的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014

WEN Peng. Study on preparation of electrospun

polymers/cinnamon essential oil nanofibrous films and their properties [D]. Guangzhou: South china university of technology, 2014

- [3] 刘永佳. 静电纺丝法制备系列玉米醇溶蛋白纳米纤维及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014
- LIU Yong-jia. Preparation and characterization of serial electrospun zein nanofibers [D]. Changchun: Ji lin university, 2014
- [4] 安可婧. 鱼皮明胶纳米纤维膜的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010
- AN Ke-jing. Study on nanofibers made of fish gelatin by electrospinning [D]. Wuxi: Jiang nan university, 2010
- [5] Qian Y F, Zheng L J, Song R Y, et al. Electrospinning of Pullulan Nanofibers for Food Package Materials [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 821-822: 1321-1325
- [6] Barnes C P, Sell S A, Boland E D, et al. Nanofiber technology: designing the next generation of tissue engineering scaffolds [J]. *Advanced drug delivery reviews*, 2007, 59(14): 1413-1433
- [7] 梁幸幸, 杨颖, 许德平. 静电纺丝法制备空气过滤膜及应用[J]. *化学工业与工程*, 2015, 32(3): 59-67
- LIANG Xing-xing, YANG Ying, XU De-ping. Preparation and application of air filtration membrane by electrospinning [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2015, 32(3): 59-67
- [8] 郭晓明, 王根礼, 叶伟林, 等. 基于脱乙酰基魔芋葡甘聚糖固定酶的 H₂O₂ 生物传感器[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(6): 581-584
- GUO Xiao-ming, WANG Gen-li, YE Wei-lin, et al. Hydrogen peroxide biosensor based on immobilizing enzyme with deacetyled konjac glucomannan [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 27(6): 581-584
- [9] Ge L, Zhao Y S, Mo T, et al. Immobilization of glucose oxidase in electrospun nanofibrous membranes for food preservation [J]. *Food Control*, 2012, 26(1): 188-193
- [10] Doyle J J, Choudhari S, Ramakrishna S, et al. Electrospun Nanomaterials: Biotechnology, Food, Water, Environment, and Energy [J]. *Conference Papers in Materials Science*, 2013, 2013: 1-14
- [11] Vega-Lugo A C, Lim L T. Controlled release of allyl isothiocyanate using soy protein and poly(lactic acid) electrospun fibers [J]. *Food Research International*, 2009, 42(8): 933-940
- [12] López-Rubio A, Lagaron J M. Whey protein capsules obtained through electrospinning for the encapsulation of bioactives [J]. *Innovative Food Science and Emerging*

- Technologies, 2012, 13: 200-206
- [13] Nieuwland M, Geerdink P, Brier P, et al. Reprint of "Food-grade electrospinning of proteins" [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2014, 24: 138-144
- [14] 赵亮,唐功文,苏峻峰,等.大豆分离蛋白/聚乙烯醇的电纺研究[J].*高等学校化学学报*,2010,31(4):811-814
ZHAO Liang, TANG Gong-wen, SU Jun-feng, et al. Electrospinning of soy protein isolate/poly (vinyl alcohol) [J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2010, 31(4): 811-814
- [15] 严江殷,万芝力,李庆全,等.聚氧化乙烯对大豆分离蛋白静电纺丝影响的研究[J].*食品工业科技*,2013,34(1):198-200
YANG Jiang-yin, WAN Zhi-li, Li Qing-quan, et al. Study on the effect of Poly (ethylene oxide) on the electrospinning of soy protein isolate [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(1): 198-200
- [16] Cho D, Netravali A N, Joo Y L. Mechanical properties and biodegradability of electrospun soy protein Isolate/PVA hybrid nanofibers [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(5): 747-754
- [17] Cho D, Nnadi O, Netravali A, et al. Electrospun Hybrid Soy Protein/PVA Fibers [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, 295(8): 763-773
- [18] de Oliveira Mori C L S, dos Passos N A, Oliveira J E, et al. Electrospinning of zein/tannin bio-nanofibers [J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 52: 298-304
- [19] Torres-Giner S, Gimenez E, Lagaron J M. Characterization of the morphology and thermal properties of Zein Prolamine nanostructures obtained by electrospinning [J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(4): 601-614
- [20] Jiang H L, Zhao P C, Zhu K J. Fabrication and characterization of zein-based nanofibrous scaffolds by an electrospinning method [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2007, 7(4): 517-525
- [21] Dou H, Yu Z J, Zuo B Q. Structure and Antibacterial Activity of Silk Fibroin/chitosan Nanofibrous Mats Using an Electrospinning Technique [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 332-334: 967-972
- [22] KIM S H, NAM Y S, LEE T S, et al. Silk Fibroin Nanofiber: Electrospinning, Properties, and Structure [J]. *Polymer Journal*, 2003, 35(2): 185-190
- [23] Yao C, Li X S, Song T Y, et al. Biodegradable nanofibrous membrane of zein/silk fibroin by electrospinning [J]. *Polymer International*, 2009, 58(4): 396-402
- [24] Vega-Lugo A C, Lim L T. Effects of poly(ethylene oxide) and pH on the electrospinning of whey protein isolate [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 50(16): 1188-1197
- [25] Sullivan S T, Tang C, Kennedy A, et al. Electrospinning and heat treatment of whey protein nanofibers [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 36-50
- [26] Dhandayuthapani B, Krishnan U M, Sethuraman S. Fabrication and characterization of chitosan-gelatin blend nanofibers for skin tissue engineering [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2010, 94(1): 264-272
- [27] 颜静,高岩,王清,等.明胶/聚乳酸复合纤维膜的制备、表征及作为角膜细胞载体的评价[J].*高等学校化学学报*,2012, 33(2):389-394
YAN Jing, GAO Yan, WANG Qing, et al. Preparation and characterization of gelatin/PLLA composite fibrous scaffold and evaluation for corneal cells supports [J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2012, 33(2): 389-394
- [28] Tran D N, Yang D J, Balkus K J. Fabrication of cellulase protein fibers through concentric electrospinning [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2011, 72(1-2): 1-5
- [29] Maretschek S, Greiner A, Kissel T. Electrospun biodegradable nanofiber nonwovens for controlled release of proteins [J]. *Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society*, 2008, 127(2): 180-187
- [30] Ji W, Yang F, van den Beucken J J J P, et al. Fibrous scaffolds loaded with protein prepared by blend or coaxial electrospinning [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(11): 4199-4207
- [31] 贾祥祥.制备条件对玉米醇溶蛋白膜性能的影响研究[D]. 郑州:河南工业大学,2012
JIA Xiang-xiang. Effects of preparation conditions on the properties of zein films [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2012
- [32] Pérez-Masiá R, López-Rubio A, Lagarón J M. Development of zein-based heat-management structures for smart food packaging [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(1): 182-191
- [33] Neo Y P, Swift S, Ray S, et al. Evaluation of gallic acid loaded zein sub-micron electrospun fibre mats as novel active packaging materials [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 3192-3200
- [34] Li Y, Lim L T, Kakuda Y. Electrospun zein fibers as carriers to stabilize (-)-epigallocatechin gallate [J]. *Journal of Food Science*, 2009, 74(3): C233-240
- [35] Fabra M J, Lopez-Rubio A, Lagaron J M. High barrier

- polyhydroxyalcanoate food packaging film by means of nanostructured electrospun interlayers of zein [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(1): 106-114
- [36] Fernandez A, Torres-Giner S, Lagaron J M. Novel route to stabilization of bioactive antioxidants by encapsulation in electrospun fibers of zein prolamine [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(5): 1427-1432
- [37] Moomand K, Lim L T. Oxidative stability of encapsulated fish oil in electrospun zein fibres [J]. *Food Research International*, 2014, 62: 523-532
- [38] Wongsasulak S, Patapeejumruswong M, Weiss J, et al. Electrospinning of food-grade nanofibers from cellulose acetate and egg albumen blends [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 98(3): 370-376
- [39] Deng H B, Lin P H, Xin S J, et al. Quaternized chitosan-layered silicate intercalated composites based nanofibrous mats and their antibacterial activity [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(2): 307-313
- [40] 刘洋.静电纺丝法制备透明质酸基纳米纤维及其性能的研究[D].常州:常州大学,2012
LIU Yang. Preparation and application of hyaluronic acid-based electrospun nanofibers [D]. Changzhou: Changzhou University, 2012
- [41] 朱永号,王闻宇,金欣,等.静电纺淀粉纳米纤维的交联改性研究[J].*功能材料*,2015,46(5):5048-5051
ZHU Yong-hao, WANG Wen-yu, JIN Xin, et al. Studies on the crosslinking of electrospun starch nanofibers [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(5): 5048-5051
- [42] 孙晓斌,贾堤,康卫民,等.普鲁兰多糖纳米纤维膜制备及交联工艺研究[J].*合成纤维*,2014,43(3):36-40
SUN Xiao-bin, JIA Di, KANG Wei-min, et al. Preparation of pullulan nanofiber mats and its crosslinking research [J]. *Synthetic Fiber in China*, 2014, 43(3): 36-40
- [43] Pakravan M, Heuzey M C, Aji A. A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning [J]. *Polymer*, 2011, 52(21): 4813-4824
- [44] Hang A T, Tae B, Park J S. Non-woven mats of poly(vinyl alcohol)/chitosan blends containing silver nanoparticles: Fabrication and characterization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(2): 472-479
- [45] Peesan M, Rujiravanit R, Supaphol P. Electrospinning of hexanoyl chitosan/polylactide blends [J]. *Journal Biomaterials Science Polymer Edition*, 2006, 17(5): 547-565
- [46] Dilamian M, Montazer M, Masoumi J. Antimicrobial electrospun membranes of chitosan/poly (ethylene oxide) incorporating poly (hexamethylene biguanide) hydrochloride [J]. *Carbohydrate polymers*, 2013, 94(1): 364-371
- [47] 陈梅.静电纺丝素-透明质酸共混纳米纤维的结构性能研究[D].苏州:苏州大学,2012
CHEN Mei. Studies on structure and property of electrospun silk-hyaluronic acid nanofibers [D]. Suzhou: Soochow University, 2012
- [48] Wang H L, Wang W J, Jiang S W, et al. Poly(vinyl alcohol)/Oxidized Starch Fibres via Electrospinning Technique: Fabrication and Characterization [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2011, 20(7): 551-558
- [49] 刘福红,曹菲,王暑文,等.玉米淀粉糖纳米纤维的制备及性质表征[J].*玉米科学*,2011,19(6):149-152
LIU Fu-hong, CAO Fei, WANG Shu-hong, et al. Preparation of corn starch sugar nanofibers and their properties characterization [J]. *Jouanal of Maize Sciences*, 2011, 19(6): 149-152
- [50] Fan Y, Saito T, Isogai A. Individual chitin nano-whiskers prepared from partially deacetylated α -chitin by fibril surface cationization [J]. *Carbohydrate polymers*, 2010, 79(4): 1046-1051
- [51] Lu Y S, Weng L H, Zhang L N. Morphology and properties of soy protein isolate thermoplastics reinforced with chitin whiskers [J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(3): 1046-1051
- [52] Liu T G, Li B, Huang W, et al. Effects and kinetics of a novel temperature cycling treatment on the N-deacetylation of chitin in alkaline solution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(1): 110-117
- [53] 魏静,万玉芹,王鸿博,等.甲壳素纳米晶须/聚乳酸纳米纤维膜对草莓保鲜效果的影响[J].*食品与生物技术学报*, 2012, 31(11): 1184-1188
WEI Jing, WAN Yu-qin, WANG Hong-bo, et al. Effect of chitin nanowhisker/polylactic acid nanofiber film on the preservation of strawberries [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2012, 31(11): 1184-1188
- [54] Badawy M E I, Rabea E I. A Biopolymer Chitosan and Its Derivatives as Promising Antimicrobial Agents against Plant Pathogens and Their Applications in Crop Protection [J]. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2011, 2011: 1-29.
- [55] 董浩,符绍辉.壳聚糖对于肉类食品防腐和保鲜的应用研究进展[J].*肉类研究*,2013,27(10):37-39
DONG Hao, FU Shao-hui. Review on chitosan as preservation for meat production:antimicrobial activity and application [J]. *Meat Research*, 2013, 27(10): 37-39

- [56] Peniche C, Argüelles-Monal W, Peniche H, et al. Chitosan: An Attractive Biocompatible Polymer for Microencapsulation [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2003, 3(10): 511-520
- [57] 冯小强,杨声,李小芳,等.不同分子量壳聚糖对五种常见菌的抑制作用研究[J].*天然产物研究与开发*,2008,20(2): 335-338
FENG Xiao-qiang, YANG Sheng, LI Xiao-fang, et al. Study on antibacterial activity of chitosan with different molecular weights to five common bacterium and mechanism [J]. *Natural Product Research and Development*, 2008, 20(2): 335-338
- [58] Park J M, Kim M, Park H S, et al. Immobilization of lysozyme-CLEA onto electrospun chitosan nanofiber for effective antibacterial applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 54: 37-43
- [59] Huang W J, Xu H J L, Xue Y, et al. Layer-by-layer immobilization of lysozyme-chitosan-organic rectorite composites on electrospun nanofibrous mats for pork preservation [J]. *Food Research International*, 2012, 48(2): 784-791

现代食品科技