

# 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

曹立好, 陈澄, 周治\*, 窦思颖, 孙芸, 朱本伟, 姚忠  
(南京工业大学食品与轻工学院, 江苏南京 211816)

**摘要:** 采用铸膜法制备了一种羧甲基壳聚糖/氧化羧甲基纤维素/姜黄素 (CMCHS/OCMC/CR) 三元复合材料。红外光谱和扫描电子显微镜分析显示, 复合膜断面结构均匀, 无分层, 但表面粗糙度有所增大。与不添加姜黄素相比, 复合材料具有更好的断裂应力 (20.10 MPa), 断裂伸长率 (18.97%), 抗真菌性能 (黑曲霉抑菌圈 15.33 mm, 青霉抑菌圈 14.58 mm) 和透水性 ( $2.11 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )。草莓保鲜实验结果表明, CMCHS/OCMC/CR 复合材料涂膜可减缓贮藏过程中的失重率和可滴定酸、可溶性固形物、还原糖含量的下降。经贮藏 8 d, 草莓失重率比较空白对照减少了 11.38%, 较阳性对照减少了 1.27%, 硬度, 可滴定酸、可溶性固形物、还原糖含量的下降分别较空白对照减少了 10.00%、42.72%、7.39%、9.32%, 较阳性对照分别减少了 5.54%、7.42%、2.39%、11.12%。因此 CMCHS/OCMC/CR (1%, m/m) 复合膜显示出良好护色和抑制霉菌生长的保鲜作用, 可作为良好的涂膜抗菌材料应用于食品包装材料中。

**关键词:** 涂膜保鲜材料; 羧甲基壳聚糖; 氧化羧甲基纤维素; 姜黄素; 草莓

文章编号: 1673-9078(2022)12-247-254

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.12.0101

## Fabrication of a Carboxymethyl Chitosan/Oxidized Carboxymethylcellulose/Curcumin Composite Film and Its Application in the Film-Coating Preservation of Strawberry

CAO Liyu, CHEN Cheng, ZHOU Zhi\*, DOU Siying, SUN Yun, ZHU Benwei, YAO Zhong

(College of Food Science and Light Industry, Nanjing Technology University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** A water-soluble chitosan hydrogel, carboxymethyl chitosan/oxidized carboxymethylcellulose/curcumin (CMCHS/OCMC/CR) ternary composite, was prepared by the casting method. FTIR and SEM showed that the cross-section structure of the composite film was uniform without stratification, but the surface roughness was higher than that of the CMCHS/OCMC film. Compared to the film with no curcumin, CMCHS/OCMC/CR showed better fracture stress (20.10 MPa), elongation at break (18.97%), anti-fungal properties (*Aspergillus niger* inhibition zone 15.33 mm, *Penicillium* inhibition zone 14.58 mm), and water vapor permeability ( $2.11 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ). The film-coating experiments indicated that coating with CMCHS/OCMC/CR composite could effectively decelerate the weight loss as well as the decrease in titratable acid, soluble solids, and reducing sugar contents in strawberry during storage. After storage for eight days, the weight loss rate of strawberry in the CMCHS/OCMC/CR group decreased by 11.38% and 1.27% compared to those in the blank and positive control groups. Moreover, the hardness, titratable acid, soluble solids, and reducing sugar of strawberry in the CMCHS/OCMC/CR group decreased by 10.00%, 42.72%, 7.39%, and 9.32% compared to the blank control and by 5.54%, 7.42%, 2.39% and 11.12% compared to the positive control, respectively. Therefore, the CMCHS/OCMC/CR (1%, m/m) composite film showed good preservative effects of color preservation and

引文格式:

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 Liyu, CHEN Cheng, ZHOU Zhi, et al. Fabrication of a carboxymethyl chitosan/oxidized carboxymethylcellulose/curcumin composite film and its application in the film-coating preservation of strawberry [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(12): 247-254

收稿日期: 2022-01-27

作者简介: 曹立好 (1997-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品包装材料, E-mail: 601427876@qq.com

通讯作者: 周治 (1977-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 食品科学、生物化工, E-mail: 567735@qq.com

inhibition of mold growth and could be used as an effective antibacterial coating material in food packaging materials.

**Key words:** coating preservation material; carboxymethyl chitosan; oxidized carboxymethyl cellulose; curcumin; strawberry

草莓富含丰富的维生素、果胶、果酸等营养物质,其含有的酚类化合物和 Vc 具有高抗氧化性能<sup>[1]</sup>。但草莓质地柔软,对机械损伤敏感,易腐败变质。草莓在采后会继续进行呼吸作用和蒸腾作用,进而影响贮藏期间果实的品质变化,导致果实失水。当失重率达到 3%~6%时,果实会出现皱缩,萎蔫。草莓的外表皮极薄且没有可抑制水分蒸发的蜡质层,因此采后失水速度很快<sup>[2]</sup>。水分流失除了造成重量的变化和使草莓出现皱缩外,还会加速草莓的生理活动导致果实成熟衰老<sup>[3]</sup>。因此,采后贮藏过程中对呼吸作用的控制和抑制表面微生物的生长是减少损失和保持品质的关键。亟需综合不同种类草莓的贮藏、运输方法,有针对性的研究保鲜技术,延长草莓的货架期,减少经济损失。

涂膜保鲜技术是通过在果蔬表面涂布一层高分子膜,可隔离果蔬与空气进行气体交换,从而降低了果实的呼吸作用,减少营养物质的消耗,改善了果实的硬度和新鲜饱满程度,并减少病原菌的侵染而造成的腐烂。同时,该技术还具有操作简便,成本低的优点,在果蔬保鲜方面应用广泛。目前,用于果蔬涂膜保鲜的材料主要是一些生物基的有机高分子聚合物,如果腊、壳聚糖、纤维素等。这些涂膜材料安全、无毒,且具有生物可降解性,符合可持续和绿色环保的要求。其中,壳聚糖(Chitosan, CS)来源丰富,生物相容性和降解性良好,且具有一定的抗菌活性,在果蔬防腐保鲜的应用得到了广泛的研究<sup>[4]</sup>,然而天然壳聚糖很难溶于水,不利于涂层膜的形成或分解<sup>[5]</sup>。为此,研究人员通过化学修饰制备了壳聚糖的水溶性衍生物—羧甲基壳聚糖(CMCHS),但其力学性能和抗菌活性并不理想<sup>[4]</sup>,氧化羧甲基纤维素中的醛基可以与 CMCHS 中的氨基交联形成希夫碱化合物,可以提高复合材料的力学性能;姜黄素作为天然物质,具有良好的抗菌性,抗氧化性,抗炎性和抗癌等性质被广泛的应用于食品和药品领域,可以提高复合材料的抗菌效果。

为此,本文尝试以 CMCHS 和氧化羧甲基纤维素(Oxidized Carboxymethyl Cellulose, OCMC)交联聚合制备 CMCHS/OCMC 水凝胶,并添加天然抑菌物质姜黄素,得到了一种新型的羧甲基壳聚糖/氧化羧甲基纤维素/姜黄素(CMCHS/OCMC/CR)三元复合材料,目前还没有关于 CMCHS/OCMC/CR 复合膜的研究。考察了 CMCHS/OCMC/CR 薄膜的结构、拉伸性能、透水性能、透光性能和抗菌性能,并在此基础上评估了 CMCHS/OCMC/CR 涂膜对草莓的保鲜效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

羧甲基壳聚糖(化学纯,取代度 $\geq 80\%$ ),羧甲基纤维素(化学纯,粘度 800~1 200 mPa·s, 20 g/L, 25 °C)。姜黄素、甘油、高碘酸钠、氯化钠、乙二醇、以上试剂均为分析纯。马铃薯葡萄糖培养基为生物试剂。

### 1.2 主要仪器

Nicolet380 红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司;JEM-6510 扫描电子显微镜,日本电子株式会社;VK-X1000 形状测量激光显微系统,日本基恩士公司;CMT2103 微机控制电子万能试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司;INFINITE E PLEX 酶标仪,帝肯奥地利有限责任公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 制备氧化羧甲基纤维素(OCMC)

根据文献采用 NaIO<sub>4</sub> 氧化法<sup>[6]</sup>。将 5 g CMC 溶于去离子水中,30 °C 搅拌 12 h 形成溶液后,加入 CMC 的 2 倍摩尔量=的 NaIO<sub>4</sub> 溶于 40 mL 去离子水(约 8.833 g),震荡溶解后加入 CMC 溶液。避光反应 2.5 h,加乙二醇 10 mL 终止反应 1 h。使用 3.5 ku 透析袋,透析 72 h 后将样品溶液旋蒸浓缩至约 400 mL,冻干 72 h 可得样品。样品放入干燥器保存。取不同批次的 OCMC,根据盐酸羟胺法<sup>[7]</sup>测定氧化度为 14.06%。

#### 1.3.2 CMCHS/OCMC/CR 复合膜的制备及优化

根据文献<sup>[8]</sup>,采用铸膜法制备复合膜。在基础成膜液(CMCHS 1.5% m/V, OCMC 0.8% m/V, 甘油 0.5% m/V)中加入不同浓度的姜黄素(为 CMCHS 浓度的 1%~5%),制得 CMCHS/OCMC/CR 成膜液。取 15 mL 成膜液注入直径 90 mm 的塑料培养皿中,放入 50 °C 烘箱,烘干 8 h 取出。未添加姜黄素的 CMCHS/OCMC 复合膜颜色呈透明或微黄且透明,CMCHS/OCMC/CR 复合膜颜色呈橙红色且分布均匀,透明,厚度均匀约为 0.05 mm,表面光滑无褶皱纹裂。将膜保存在相对湿度 50%±10%的干燥器中(饱和碳酸钾溶液,25 °C,43.16%±0.39%),稳定 24 h 后测试薄膜的拉伸性能和抑菌性能。

#### 1.3.3 膜的力学性能测试

使用万能试验机测定膜的断裂伸长率和断裂应

力<sup>[9]</sup>。断裂伸长率 (Breaking Elongation,  $BE$ , %) 和断裂应力 (Fracture Strength,  $FS$ , MPa) 公式如下:

$$BE = \frac{S}{L} \times 100\% \quad (1)$$

$$FS = \frac{F}{A} \quad (2)$$

式中:

$S$ ——膜被拉伸的长度, mm;

$L$ ——原长, mm;

$F$ ——膜断裂时所能承受的最大拉力, N;

$A$ ——膜拉伸前的横截面积, mm<sup>2</sup>。

### 1.3.4 膜的抑菌试验

选择黑曲霉 (*Aspergillus niger* AS3.3928), 扩展青霉 (*Penicillium expansum* AS3.4042) 来验证膜的抑菌性。使用琼脂孔洞法, 加入 1.0 mL 浓度约为 10<sup>5</sup> CFU/mL 的霉菌孢子悬液于 20 mL PDA 培养基 (35 °C) 中, 然后倒入培养皿, 冷却至室温后, 使用牛津杯在培养基上打三个孔, 分别注入成膜液 60 μL。在 28 °C 下培养 48 h 后, 测量抑菌圈直径 (mm)。

### 1.3.5 膜的透湿性能测试

根据国标 GB/T 1037-1988<sup>[10]</sup>修改方法, 计算通过薄膜的  $WVP$  (水蒸气透过率)。

$$WVTR = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (3)$$

$$WVP = \frac{WVTR \times d}{\Delta P} \quad (4)$$

式中:

$WVP$ ——水蒸气透过率;

$\Delta m$ ——测试前后质量变化量, g;

$T$ ——测试持续时间, h;

$A$ ——被测试样面积, m<sup>2</sup>;

$D$ ——膜厚, mm;

$\Delta P$ ——薄膜试样的分压差, kPa。

### 1.3.6 红外光谱 (FT-IR)

采集 CMCHS/OCMC 复合材料和 CMCHS/OCMC/CR 复合材料的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)。将 KBr 标准品提前干燥与冻干后的样品混合后压片。扫描范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3.7 扫描电子显微镜 (SEM) 和白光干涉分析

采用扫描电子显微镜 (SEM) 在高真空和 10 kV 加速电压条件下观察样品的横截面形貌。将薄膜切成 10 mm×10 mm 的正方形, 喷金 180 s。采用形状测量激光显微系统分析对薄膜试样的表面粗糙度进行了研究。

### 1.3.8 草莓保鲜实验

在当地市场 (江苏, 南京) 购买 “红颜” 草莓。

选取同一批次中品相良好, 草莓籽金黄, 草莓果实呈均匀红色无泛白泛青且果香浓郁, 无机械损伤的草莓果实。将草莓果实浸入涂膜液中 60 s 后拿出, 自然晾干 20 min。将两种涂膜组草莓和不进行任何处理的对照组的草莓于 20 °C 下贮藏 8 d, 分别在第 0 天、第 2 天、第 4 天、第 6 天、第 8 天分析不同涂膜对草莓的保鲜作用并拍照记录。以不进行任何处理的对照组的草莓作为空白对照组, 使用 CMCHS/OCMC 涂膜液浸涂的草莓作为阳性对照组; 使用 GY-1 硬度计测定草莓果实的硬度, 测定草莓果实的失重率<sup>[11]</sup>、可溶性固形物含量<sup>[12]</sup>、可滴定酸含量<sup>[13]</sup>、还原糖含量<sup>[14]</sup>、Vc 含量<sup>[15]</sup>。

### 1.3.9 数据处理

所有实验均重复 3 次, 数据以平均值±标准差 (SD) 表示。使用 Origin 9.0 软件对统计数据进行评估。

## 2 结果与讨论

### 2.1 姜黄素浓度对复合膜力学性能的影响

姜黄素浓度对 CMCHS/OCMC/CR 复合膜力学性能的影响如图 1 所示。由图可知, 随着姜黄素浓度的提高, 拉伸断裂应力逐渐减小, 断裂伸长率先减小后增大。这可能是由于随着姜黄素浓度的增加, CMCHS/OCMC 凝胶网络结构中聚合物之间的相互作用被较弱的聚合物-姜黄素-聚合物相互作用部分取代, 导致拉伸断裂应力下降, 断裂伸长率的提高<sup>[16]</sup>。添加姜黄素质量为 CMCHS 质量的 1% 时, 复合膜的断裂伸长率显著最大 ( $p < 0.05$ ), 达 18.98%, 此时的拉伸断裂应力 (20.10±4.01) MPa, 根据图中所示, 拉伸断裂应力与对照和姜黄素浓度为 CMCHS 质量的 4% 和 5% 对比差异并不显著 ( $p < 0.05$ )。

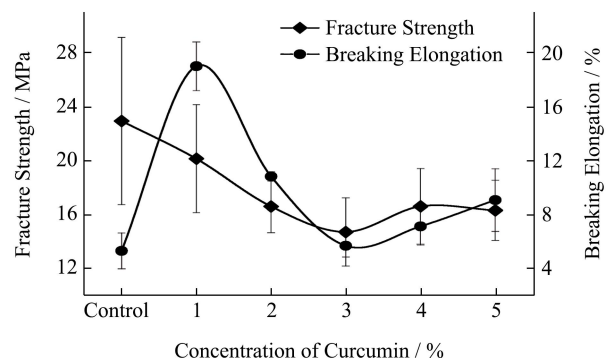


图 1 姜黄素的浓度对 CMCHS/OCMC/CR 复合膜力学性能的影响  
Fig.1 Effect of curcumin concentration on mechanical properties of CMCHS/OCMC/CR composite films

### 2.2 姜黄素浓度对复合膜抑菌性能的影响

姜黄素具有的酚羟基和β-二酮两个活性部位, 在一

定浓度下可以诱导细胞的一系列变化,包括膜去极化、Ca<sup>2+</sup>流入和DNA断裂<sup>[17]</sup>。在蓝光照射下姜黄素可引起光毒性,抑制细菌生长,此外,姜黄素可能与细胞壁结合破坏其完整性,从而达到抑菌作用<sup>[18]</sup>。

姜黄素浓度对CMCHS/OCMC/CR复合膜抗真菌性能的影响如图2所示。由图2a可知,姜黄素浓度为CMCHS质量的1%时,CMCHS/OCMC/CR成膜液对黑曲霉的抑制效果最好,抑菌圈直径达到了15.33 mm,但随着姜黄素浓度的提高,对黑曲霉的抑制效果逐渐下降,这有可能是随着姜黄素浓度增加导致了希夫碱浓度的降低。由图2b可知,随着姜黄素浓度的提高,CMCHS/OCMC/CR成膜液对青霉的抑制效果呈先减小后增大的趋势,当姜黄素浓度为CMCHS质量的1%时,CMCHS/OCMC/CR成膜液对青霉的抑制效果与对照组,2%、3%、4%相比显著最好( $p < 0.05$ ),抑菌圈直径达到了14.58 mm;在浓度为2%、3%、4%时,CMCHS/OCMC/CR成膜液对于青霉的抑制效果有所下降,与黑曲霉抑菌实验的结论一致,虽然当姜黄素浓度为CMCHS质量的5%时,抑菌圈直径分别达到了14.76 mm,但其标准差较大,与1%、2%、3%、4%浓度相比均无显著差异( $p < 0.05$ )。综合对两种真菌的抑制效果,本文选取姜黄素添加浓度为CMCHS质量的1%。

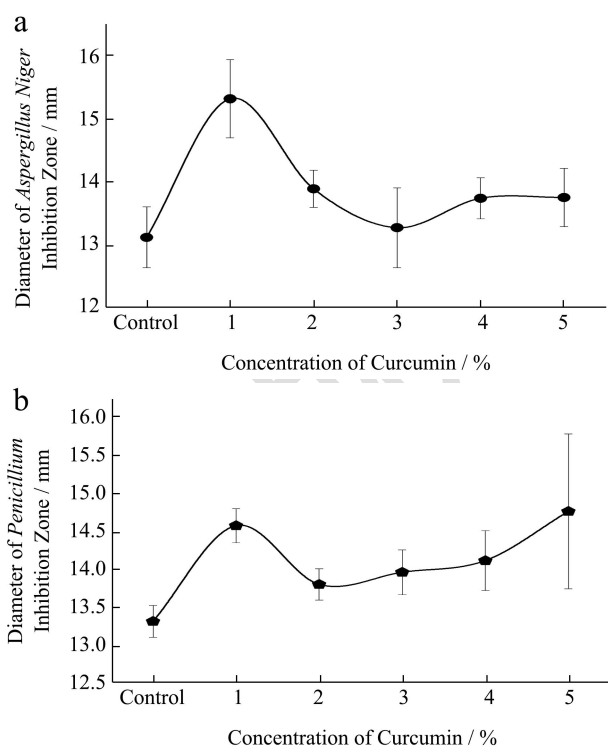


图2 姜黄素的浓度对CMCHS/OCMC/CR复合膜抗真菌(a)黑曲霉(b)青霉性能的影响

Fig.2 Effect of curcumin concentration on the antifungal performance of CMCHS/OCMC/CR composite films against (a) *Aspergillus niger* (b) *Penicillium*

### 2.3 姜黄素浓度对复合膜透湿性能的影响

食品包装对于水蒸气的透过性会影响食品的货架期,WVP反映了薄膜对水蒸气的阻隔性能<sup>[19]</sup>。如图3,随着姜黄素的浓度增加,复合膜的WVP呈先增大后减小的趋势。当姜黄素的浓度为CMCHS的2%时,膜的WVP值显著最高( $p < 0.05$ ),达到了 $2.27 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在添加姜黄素分子之后,削弱了CMCHS/OCMC的凝胶网络结构中聚合物之间的相互作用,降低膜的致密性,提高了水分子通过薄膜扩散的速率,使得WVP值提高。一般来说,生物聚合物分子中的-OH可与水分子形成氢键,并促进水蒸气通过薄膜扩散<sup>[20]</sup>,因此随着姜黄素浓度进一步增加,其结构中的酚羟基可能与CMCHS中-OH的形成氢键,使得CMCHS与水蒸气结合能力降低从而导致WVP值的下降。

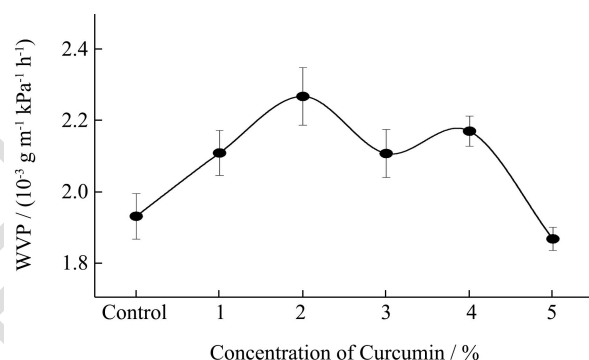


图3 姜黄素的浓度对CMCHS/OCMC/CR复合膜透水性的影响  
Fig.3 Effect of curcumin concentration on WVP of CMCHS/OCMC/CR composite films

### 2.4 红外光谱

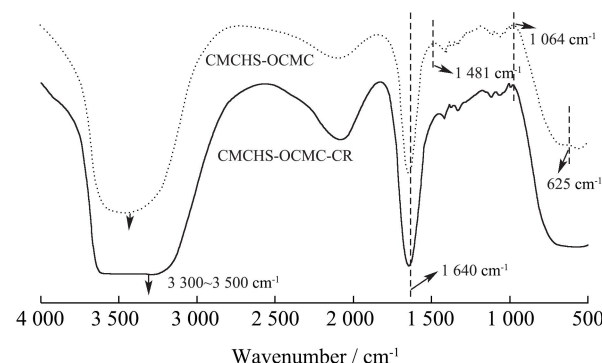


图4 CMCHS/OCMC和CMCHS/OCMC/CR(1%, m/m)复合膜红外图  
Fig.4 FT-IR of CMCHS/OCMC and CMCHS/OCMC/CR (1%, m/m) composite films

由图4可知,在 $1640 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1064 \text{ cm}^{-1}$ 处的尖峰是-C=N-和-C-N-基团的振动,在 $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处有-NH<sub>2</sub>伸缩振动峰,说明在CMCHS/OCMC和CMCHS/OCMC/CR(1%, m/m)复合材料中有席夫碱化合物的



存在。CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 的红外图中在 1 481  $\text{cm}^{-1}$  和 625  $\text{cm}^{-1}$  位置出现了两个新的吸收峰, 分别对应了姜黄素中酚羟基的面内和面外弯曲振动。

### 2.5 扫描电子显微镜 (SEM) 和白光干涉分析

图 5a 和 5b 分别为 CMCHS/OCMC 和 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 复合膜的断面扫描电镜图。由图可知, CMCHS/OCMC 复合膜的断面结构较为粗糙, 有明显的纹裂和分层, 而 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 复合膜的结构则比较致密, 没有明显的分层, 分布更加均匀。这有可能是因为姜黄素的酚羟基与 CMCHS 中的-NH<sub>3</sub> 相互作用, 适当减弱了 CMCHS 与 OCMC 的相互作用, 使得复合膜均匀分布。在图 5c 和图 5d 分别为 CMCHS/OCMC 和 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 复合膜的光干涉图。由图可知, 加入姜黄素后复合膜的表面粗糙度 Ra 由 5.73 增加至 14.34, 粗糙度的增大可能是由于姜黄素结晶所致。

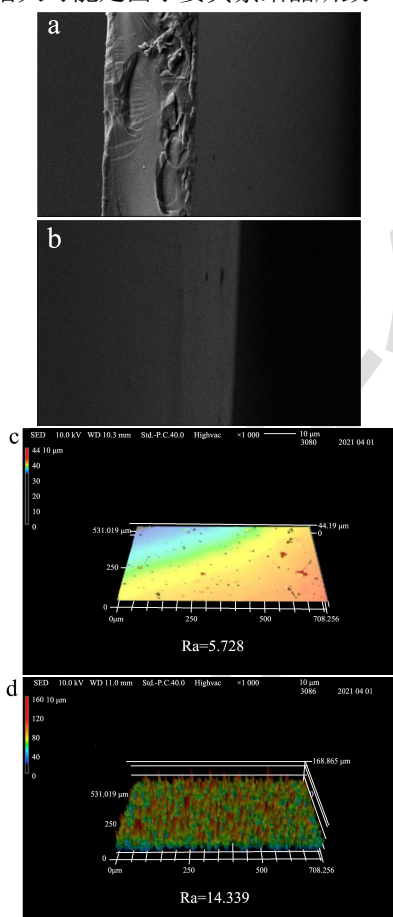


图 5 (a) CMCHS/OCMC 和 (b) CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 复合膜 SEM 图, (c) CMCHS/OCMC 和 (d) CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 复合膜白光干涉图

Fig. 5 (a) SEM of CMCHS/OCMC and (b) CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) composite films, (c) white light interference of CMCHS/OCMC and (d) CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) composite films

### 2.6 保鲜实验

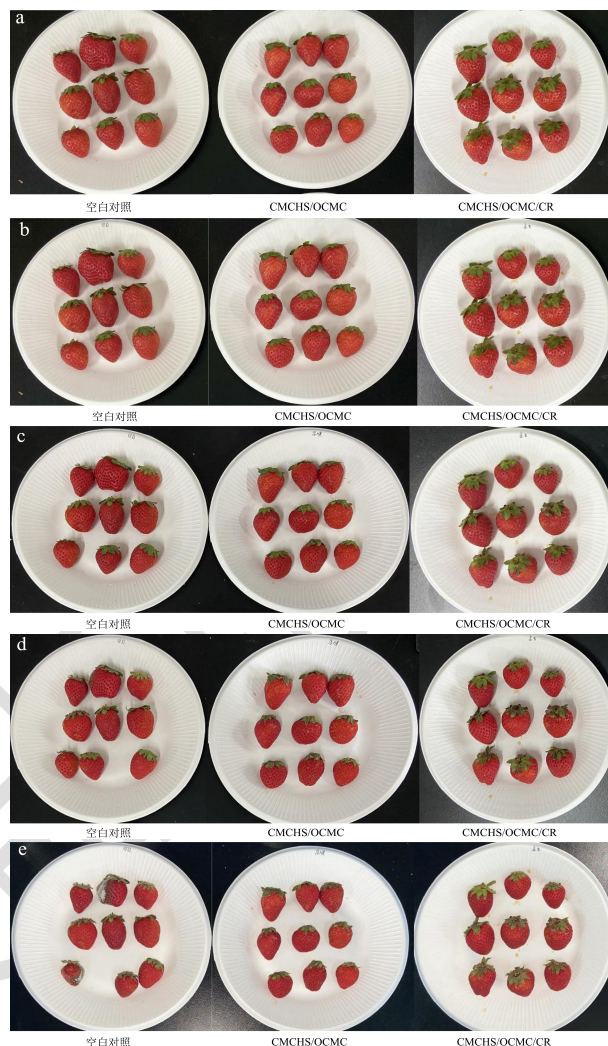


图 6 (a) 第 0 天 (b) 第 2 天 (c) 第 4 天 (d) 第 6 天 (e) 第 8 天草莓贮存状态

Fig.6 Storage status of strawberry (a) 0 d (b) 2 d (c) 4 d (d) 6 d (e) 8 d

草莓果实的新鲜度和营养价值受到其腐败程度的影响, 同时草莓果实腐败程度可以直观体现涂膜保鲜的效果, 图 6 为不同涂膜处理对贮藏期内草莓果实状态的影响。由图可知, 贮藏初期 (第 0 天), 草莓果实红润饱满, 叶片含水量较高且柔软。至第 4 天, 空白对照组草莓果实的表面出现皱缩, 因失水叶片变脆, 果实表面颜色变深, CMCHS/OCMC 涂膜组和 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 涂膜组果实颗粒较为饱满且有光泽。第 6 天, 空白对照组草莓果实的表面出现少量霉斑, CMCHS/OCMC 涂膜组未出现霉斑但果实表面出现皱缩, 叶片失水变脆, 而 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 涂膜组未出现霉斑且果实饱满。第 8 天, 空白对照组草莓果实的表面出现大量霉斑, CMCHS/OCMC 涂膜组未出现霉斑但果实表面明显皱缩失去光泽, 叶片易

折断, CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 涂膜组未出现霉斑, 果实表面出现皱缩。综上, 涂膜处理可以有效抑制草莓贮藏期霉变, CMCHS/OCMC 中希夫碱结构可以有效抑制霉菌的生长; CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 涂膜液中由于加入了姜黄素, 可进一步改善对霉菌的抑制作用, 同时也可作为护色剂维持草莓果实光泽。

### 2.6.1 失重率

失重是水果在贮藏过程中的一种自然特征, 主要由呼吸过程中二氧化碳形成时碳的损失和水分蒸发引

起的水分流失引起, 导致果实收缩脱水, 促进果实老化, 影响果实外观<sup>[21]</sup>。由图 7a 可知, 在空白对照组, CMCHS/OCMC 涂膜组和 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 涂膜组中, 草莓的失重率在 8 d 内都呈现出显著的上升趋势, 但空白对照组的失重率显著高于两种涂膜组, 而两种涂膜组的失重率差异不明显, 表明涂膜处理能有效地降低草莓果实表面水分蒸发和氧气的渗透率, 抑制呼吸作用, 减少草莓果实的水分损失和有机质消耗<sup>[22]</sup>。

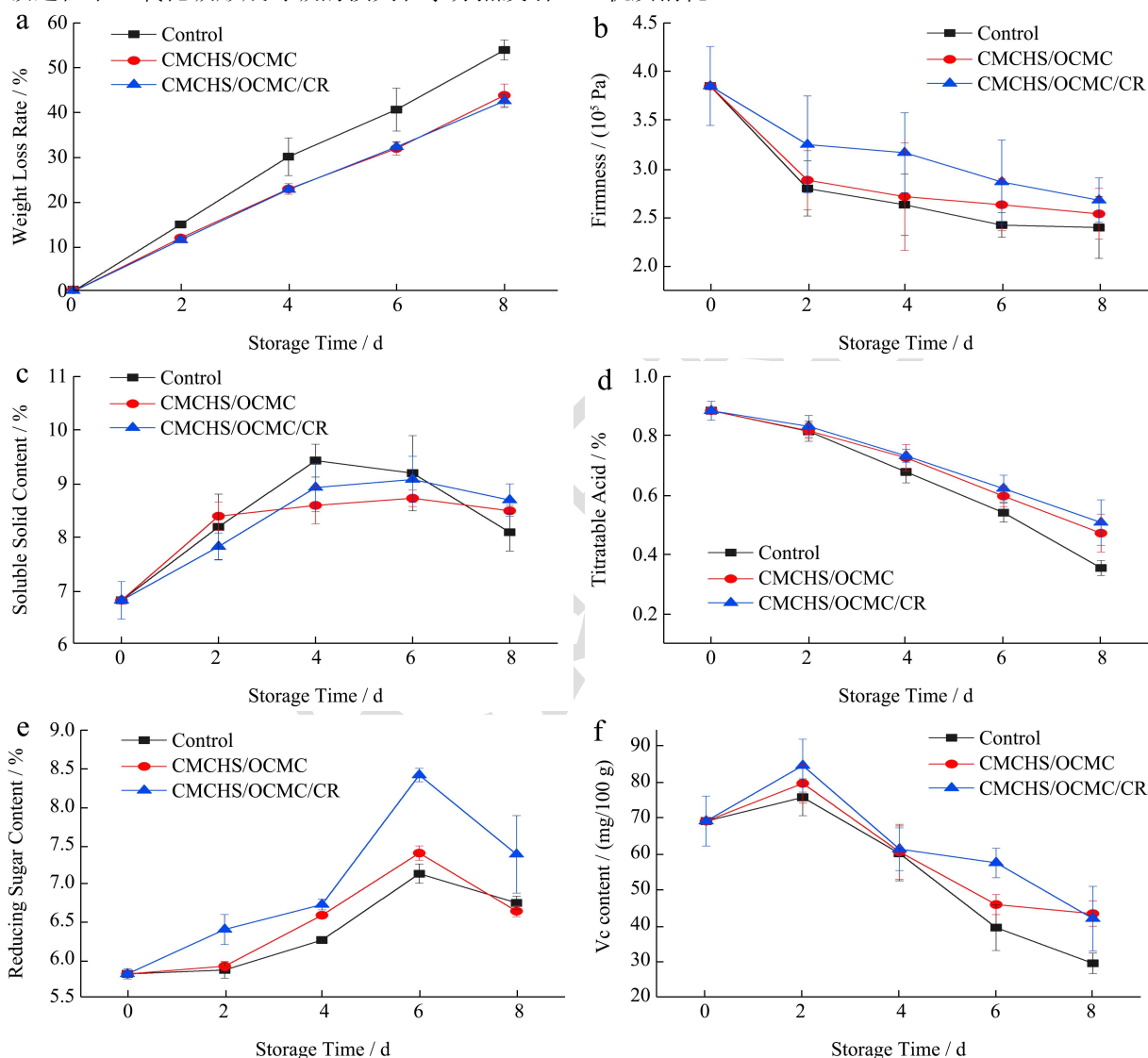


图 7 不同涂膜方法对贮藏期间草莓 (a) 失重率、(b) 硬度、(c) 可溶性固含物、(d) 可滴定酸、(e) 还原糖和 (f) Vc 含量的影响

Fig.8 Effects of different coating methods on (a) weight loss rate, (b) hardness, (c) soluble solid content, (d) titratable acid, (e) reducing sugar and (f) Vc contents of strawberry during storage

### 2.6.2 硬度

草莓果实的硬度下降主要是由水分流失和果胶等细胞壁成分的降解, 从而导致细胞壁结构解体<sup>[23]</sup>, 而涂膜处理可以通过抑制水分流失和氧气的渗透, 并通过降低呼吸等代谢反应来保持草莓果实硬度<sup>[24]</sup>。如图 7b 所示, 两种涂膜处理对草莓果实软化的抑制作用

优于空白对照组, 其中 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 处理组对草莓果实软化的抑制作用优于 CMCHS/OCMC 处理组, 这可能是因为 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 的机械强度优于 CMCHS/OCMC, 可在果实表面形成了一层致密且强度更高的薄膜<sup>[25]</sup>。

### 2.6.3 可溶性固形物含量

可溶性固形物含量可以反映草莓果实的成熟度和风味品质<sup>[26]</sup>。在贮藏初期,果实内部部分淀粉转化为水溶性糖以及水分流失<sup>[27]</sup>,导致可溶性固形物含量增加;而贮藏后期,因部分水溶性糖呼吸作用被消耗,导致草莓果实可溶性固形物含量下降<sup>[28]</sup>。由图 7c 可知,贮藏期内,各组的可溶性固形物含量呈均先增加再减小的趋势,而空白对照组中可溶性固形物增加的幅度高于两个处理组。这可能是由于空白对照组的水分流失速度较快,从而引起可溶性固形物含量的迅速增加,而涂膜处理组延缓了果实的失水,因此延缓了可溶性固形物的升高。此外,两个涂膜处理组中可溶性固形物下降的趋势也较空白对照组更缓慢,这可能是由于涂膜处理抑制了可溶性固形物的呼吸消耗,而经 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 处理后,草莓中可溶性固形物的含量在贮藏第 8 天时仍高达 8.70%,优于 CMCHS/OCMC 处理组。

### 2.6.4 可滴定酸含量

如图 7d 所示,各组草莓果实的可滴定酸含量在贮藏过程中均呈现下降趋势,至贮藏第 8 天时,CMCHS/OCMC 和 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 处理组的可滴定酸含量均高于空白对照组。这可能是由于涂膜处理后,草莓果实表面形成了一层具有适当透气性的薄膜,降低了果实与膜之间微环境中的氧,从而延缓草莓果实在贮藏过程中的呼吸作用,因为在贮藏期间可滴定酸被当作呼吸底物消耗,或者转化为糖,所以草莓贮存时间越长,可滴定酸含量越少,抑制呼吸作用可使得可滴定酸的消耗降低<sup>[29]</sup>。

### 2.6.5 还原糖含量

还原糖不仅是草莓果实中的营养成分,也是主要的呼吸底物,因此还原糖含量的变化可以反映草莓果实贮藏期间的呼吸和代谢。如图 7e 所示,贮藏期间还原糖的含量随着时间的先上升后下降。在贮藏前 6 d,各组草莓中还原糖的含量均持续增加,其主要原因是多糖类物质的水解;在第 8 天各组的还原糖含量均较第 6 天有所下降,但 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 涂膜组仍保持较高的还原糖含量达到 7.39%,显著高于空白对照组和 CMCHS/OCMC 涂膜组。

### 2.6.6 Vc 含量

Vc 的存在有助于提升草莓的整体抗氧化能力<sup>[30]</sup>。如图 7f 所示,在贮藏期间三组草莓果实中 Vc 含量都在第 2 天略微上升后呈下降趋势。至第 6 天时,CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 处理组草莓果实中 Vc 含量为 57.36 mg/100 g,显著高于空白对照组和 CMCHS/OCMC 涂膜组。第 8 天时,空白对照组的 Vc

含量已下降了初始值(0 d)的 57.48%,而 CMCHS/OCMC 和 CMCHS/OCMC/CR (1%, *m/m*) 处理组中的 Vc 含量仅下降了约 36.37%和 38.36%。

## 3 结论

本文以可溶性壳聚糖衍生物 CMCHS 为基底材料,以 OCMC 为交联剂并添加天然抑菌物质姜黄素,制备了 CMCHS/OCMC/CR 三元复合材料,并对 CMCHS/OCMC/CR 的成膜性、膜材料的力学性能、透光性、透水性以及抑菌、保鲜性能进行了研究,结果表明:

(1) CMCHS/OCMC/CR 复合膜的结构均匀,表面粗糙度较 CMCHS/OCMC 有所增大。CMCHS/OCMC/CR 复合膜应力分布均匀,拉伸性能更好,透水性也得到了增强。当姜黄素为 CMCHS 质量分数的 1%时,断裂伸长率 18.98%,拉伸断裂应力为 20.10 MPa,透水性为  $2.11 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(2) 抑菌试验表明,CMCHS/OCMC/CR 复合膜对黑曲霉和青霉均有良好的抑制作用,其中姜黄素添加量为 CMCHS 的 1%时抑菌效果最佳。

(3) CMCHS/OCMC/CR 处理可有效减缓贮藏期间草莓硬度、可滴定酸、可溶性固形物和还原糖含量的降低。贮藏至第 8 天,草莓失重率较空白对照减少了 11.38%,较阳性对照减少了 1.27%,硬度,可滴定酸、可溶性固形物、还原糖含量的下降分别较空白对照减少了 10.00%、42.72%、7.39%、9.32%,较阳性对照减少了 5.54%、7.42%、2.39%、11.12%。贮藏结束时,CMCHS/OCMC/CR 处理组草莓色泽红润,无霉变,表明 CMCHS/OCMC/CR 复合材料良好的抑菌性能和护色作用。因此 CMCHS/OCMC/CR 复合膜可作为良好的涂膜抗菌材料应用于食品包装材料中。

## 参考文献

- [1] Panou A A, Akrida Demertzi K, Demertzis P, et al. Effect of gaseous ozone and heat treatment on quality and shelf life of fresh strawberries during cold storage [J]. International Journal of Fruit Science, 2021, 3: 1-14
- [2] Inselberg H, Nunes M. Using cannabidiol as a potential postharvest treatment to maintain quality and extend the shelf life of strawberries [J]. Postharvest Biology and Technology, 2021, 173(1): 111416
- [3] Ghidelli C, Perezgago M B. Recent advances in modified atmosphere packaging and edible coatings to maintain quality of fresh-cut fruits and vegetables [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 58(4): 662-679

- [4] Mittal H, Ray S S, Kaith B S, et al. Recent progress in the structural modification of chitosan for applications in diversified biomedical fields [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 109: 402-434
- [5] Sun F, Xu M, Li K, et al. Dissolution and chemical modification of chitin and chitosan in ionic liquids [J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(5): 832-837
- [6] Teotia A. Modification of carboxymethyl cellulose through oxidation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 457-460
- [7] Hongli, Tan, Huan, et al. Collagen cryogel cross-linked by naturally derived dialdehyde carboxymethyl cellulose [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 129: 17-24
- [8] Zhou W, He Y, Liu F, et al. Carboxymethyl chitosan-pullulan edible films enriched with galangal essential oil: Characterization and application in mango preservation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 9
- [9] GB/T 1040.3-2006,塑料拉伸性能的测定第3部分:薄膜和薄片的试验条件[S]
- [10] GB/T 1037-2021,塑料薄膜与薄片水蒸气透过性能测定杯式增重与减重法[S]
- [11] Mantilla N, Castellperez M E, Gomes C, et al. Multilayered antimicrobial edible coating and its effect on quality and shelf-life of fresh-cut pineapple (*Ananas comosus*) [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2013, 51(1): 37-43
- [12] 苏布道,金冻栋.荸荠皮壳聚糖复合提取液对香蕉的保鲜作用[J].*江苏农业科学*,2015,43(7):291-293
- [13] 谭福能,金梦飞.羧甲基壳聚糖/海藻酸钠/纳米二氧化硅涂膜保鲜草莓[J].*食品工业*,2020,41(2):155-158
- [14] Miller G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar [J]. *Analytical Chemistry*, 1959, 3: 426-428
- [15] 王海佳.紫外分光光度法研究维生素C的稳定性及蔬果和果汁中含量的测定[D].太原:山西医科大学,2015
- [16] 赵佳艺.明胶/壳聚糖抗菌食品包装膜的制备及性能研究[D].哈尔滨工业大学,2019
- [17] 黄浩河,黄崇杏,张霖雲,等.姜黄素在食品保鲜中应用的研究进展[J].*食品工业科技*,2020,41(7)320-324,331
- [18] Zheng D, Huang C, Huang H, et al. Antibacterial mechanism of curcumin: a review [J]. *Chemistry & Biodiversity*, 2020, 17(8): 14
- [19] Liu Y, Cai Y, Jiang X, et al. Molecular interactions, characterization and antimicrobial activity of curcumin-chitosan blend films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 52: 564-572
- [20] Haghighi H, Biard S, Bigi F, et al. Comprehensive characterization of active chitosan-gelatin blend films enriched with different essential oils [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 33-42
- [21] Tiantian Y, Xiao L, Xiaoxiong W, et al. Electrospinning of carboxymethyl chitosan/polyoxyethylene oxide nanofibers for fruit fresh-keeping [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13: 8
- [22] Xu B, Wu S. Preservation of mango fruit quality using fucoidan coatings [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2021, 143: 6
- [23] Avalosllano K R, Martinbeloso O, Solivafortuny R. Effect of pulsed light treatments on quality and antioxidant properties of fresh-cut strawberries [J]. *Food Chemistry*, 2018, 264: 393-400
- [24] Jiang Y, Yu L, Hu Y, et al. The preservation performance of chitosan coating with different molecular weight on strawberry using electrostatic spraying technique [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 151: 278-285
- [25] 王淑瑶.聚乙烯醇/壳聚糖抗菌膜的制备及对草莓保鲜效果研究[D].成都:四川农业大学,2019
- [26] Benhabiles M S, Tazdait D, Abdi N, et al. Assessment of coating tomato fruit with shrimp shell chitosan and N,O-carboxymethyl chitosan on postharvest preservation [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2013, 7(2): 66-74
- [27] Bodelon O G, Blanch M, Sanchez-ballesta M T, et al. The effects of high CO<sub>2</sub> levels on anthocyanin composition, antioxidant activity and soluble sugar content of strawberries stored at low non-freezing temperature [J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(3): 673-678
- [28] Velickova E, Winkelhausen E, Kuzmanova S, et al. Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa* cv Camarosa) under commercial storage conditions [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2013, 52(2): 80-92
- [29] 丁华,王建清,王玉峰,等.高氧气调包装对草莓保鲜效果的影响[J].*包装与食品机械*,2016,34(2):4-8
- [30] 陈迪新,邓元平,李小静,等.茶叶水提取物对草莓保鲜效果的影响[J].*食品科学*,2014,35(2):310-315