doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2019.05.010　　文章编号:2095-6002(2019)05-0077-06
引用格式:李洁,郑诗钰,张美清,等.低甲氧基果胶/壳聚糖复合膜的制备及特性研究[J].食品科学技术学报,2019,37(5):77-82.
LI Jie, ZHENG Shiyu, ZHANG Meiqing, et al. Study on preparation and characterization of low methoxy pectin/chitosan composite membrane[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019,37(5):77-82.

低甲氧基果胶/壳聚糖复合膜的制备及特性研究

李　洁,　郑诗钰,　张美清,　叶妍琦,　曾繁森,　费　鹏*
(闽南师范大学 生物科学与技术学院,福建 漳州　363000)

摘　要: 通过流延法制备了低甲氧基果胶/壳聚糖复合膜,研究了复合膜的形成机理,并探讨了果胶添加量、壳聚糖添加量以及甘油添加量对复合膜结构与性能的影响。实验结果表明,果胶中的—COOH 和壳聚糖的—NH_2结合并促进成膜;随着果胶添加量的增加,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先上升后下降的趋势,其添加量均为 4 g 时,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率达到最大,分别为 4.12 MPa 和 33.24%;当壳聚糖添加量增加时,复合膜的拉伸强度同样先上升后下降,在添加量为 4 g 时拉伸强度达到最大,为 4.13 MPa,而断裂伸长率却一直降低;当甘油添加量为 1 mL 时,复合膜拉伸强度极大,达到 24.32 MPa,但断裂伸长率极低,仅为 4.86%,随着甘油添加量增加,复合膜的拉伸强度急剧降低,而断裂伸长率迅速上升。

关键词: 壳聚糖; 低甲氧基果胶; 甘油; 复合膜; 力学性能; 高分子材料
中图分类号: TS206.4; TB33　　**文献标志码:** A

天然高分子材料来源广泛、廉价易得、安全可靠,近年来被大量应用于保鲜膜的研究[1]。壳聚糖和果胶是常见的两类天然高分子材料,无毒,且具有良好的生物相容性和可降解性[2]。壳聚糖具有良好的成膜性、渗透性、抑菌性,且价廉无毒[3];果胶不仅具有良好的凝胶性和乳化稳定性,而且还具有良好的抗腹泻、抗癌等作用,是医药不可缺少的辅料[4],因此被广泛应用于食品工业和医药业。而聚氯乙烯薄膜是目前使用最广泛的一种包装材料[5],这种薄膜容易产生有害气体,而且使用后遗弃在环境中降解困难,会造成"白色污染"[6-7],因此利用果胶壳聚糖代替聚氯乙烯制膜,提高了膜的环保性和安全性。

在适当体系下,果胶和壳聚糖之间会发生复合反应,生成果胶/壳聚糖聚电解质复合凝胶[8-9]。目前对于壳聚糖与果胶复合物应用方面的研究较多,如 Medeiros 等[10]将果胶和壳聚糖纳米膜用于 Tommy Atkins 芒果的保鲜,货架期可以达到 45 d;王虹霞等[11]将果胶、壳聚糖、魔芋胶共混,制备出的膜降解快,且具有一定抗菌性。可以看出,果胶壳聚糖复合膜作为胶囊膜材料和可食性包装材料具有很大的潜力。

自然界中的果胶多为高甲氧基果胶(甲酯化度 > 50%),大多数研究也直接以高甲氧基果胶和壳聚糖为原料制备食品包装膜。高甲氧基果胶与低甲氧基果胶在物理化学性质及凝胶机理上存在很大差异,但很少有学者关注到低甲氧基果胶(简称果胶)与壳聚糖之间的作用及其在食品包装膜方面的作用。因此,课题组通过果胶、壳聚糖及甘油共混制备复合膜,并研究了壳聚糖、果胶、甘油不同添加量后的成膜特性,分析了成膜条件与膜结构之间的关系,以

收稿日期: 2019-03-12
基金项目: 福建省自然科学青年基金资助项目(2019J05109); 福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JAT170355); 福建省大学生创新创业训练计划项目(1040276)。
第一作者: 李　洁,女,本科生,研究方向为食品保鲜与包装。
*通信作者: 费　鹏,男,讲师,博士,主要从事食品包装与农产品废弃资源综合利用方面的研究。

期为食品包装行业寻求一种方便、安全的包装材料。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

壳聚糖(生物试剂),国药集团化学试剂有限公司;低甲氧基果胶(半乳糖醛酸含量 74%,甲酯化度 33.7%),简称果胶,上海源叶生物科技有限公司;丙三醇(分析纯),乙酸(分析纯)和氢氧化钠(分析纯),西陇科学股份有限公司。

1.2 仪器与设备

CT3-10K 型质构仪,美国博勒飞公司;Nicolet-is-10 型傅立叶红外分光光度计,美国赛默飞世尔公司;Rigaku Uitima IV 型 X 射线衍射仪,日本理学株式会社。

1.3 实验方法

1.3.1 低甲氧基果胶-壳聚糖复合包装膜的制备

在 100 mL 去离子水中放入一定量的壳聚糖,再加入 2.0 mL 乙酸,用磁力搅拌器搅拌 60 min,其溶液澄清且呈现为淡黄色;在 200 mL 去离子水中放入一定量的甘油和果胶,再磁力搅拌 60 min;为了使膜溶液均匀,将壳聚糖溶液超声处理 5 min 脱气,再在常温下磁力搅拌 5 min;将上述的壳聚糖溶液和果胶溶液混合,然后磁力搅拌 60 min,最后得到混合膜溶液;从混合膜溶液中量取 20 mL,倒入 9 cm 玻璃平皿中,置于 40 ℃鼓风烘箱中干燥 12 h,取出备用。

1.3.2 机械性能分析

通过 CT3-10K 型质构仪分析复合包装膜的机械性能,探讨添加不同量的果胶、壳聚糖、甘油对复合包装膜力学强度的影响。

1.3.3 表面基团表征

通过 IS10 型全反射红外光谱(ATR-FTIR)表征复合包装膜的表面基团,波数为 4 000 ~ 400 cm^{-1},扫描次数为 64 次,分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.4 X 射线衍射分析

通过 Rigaku Uitima IV 型 X 射线衍射仪表征复合包装膜的结晶结构,来探讨果胶和壳聚糖对复合包装膜结晶结构的影响。

2 结果与分析

2.1 低甲氧基果胶-壳聚糖复合包装膜成膜机理分析

果胶、壳聚糖及果胶/壳聚糖复合膜的红外光谱如图 1(a)。由图 1(a)可以看出,果胶在 3 444 cm^{-1} 有一个宽而强的峰,这是由果胶上的—OH 伸缩振动导致的[12-13];在 1 642 cm^{-1} 处有一个较强的峰,这是离子化羧基的伸缩振动特征峰[14],与文献中果胶的红外光谱对比,未能在图 1(a)中观察到酯基特征峰(1 700 cm^{-1}),这是由于本文使用的果胶甲酯化程度极低,无可供观测到的酯基。壳聚糖同样在 3 400 cm^{-1} 有一个宽而强的吸收峰,相较于果胶的—OH 峰,此峰向小波数红移,这是该吸收峰由壳聚糖上的—OH 与—NH_2 叠加形成;壳聚糖在 1 636 cm^{-1} 和1 412 cm^{-1} 处的吸收峰分别是由仲酰胺 C═O 伸缩振动与伯胺 N—H 面内弯曲振动导致的。当果胶和壳聚糖交联形成复合膜时,其在 1 640 cm^{-1}、1 561 cm^{-1} 和 1 414 cm^{-1} 处分别出现了酰胺 C═O伸缩振动特征峰(酰胺Ⅰ带)、酰胺的 N—H 面内弯曲振动(酰胺Ⅱ带)以及酰胺的 C—N 伸缩振动特征峰(酰胺Ⅲ带),由此可以推断果胶中的—COOH 和壳聚糖的—NH_2 反应生成酰胺并成膜[9-14];另外,果胶/壳聚糖复合膜—OH 特征峰出现在 3 297 cm^{-1} 处,相较于壳聚糖和果胶,发生了大幅红移,这可能也是由于果胶的—COOH 和壳聚糖

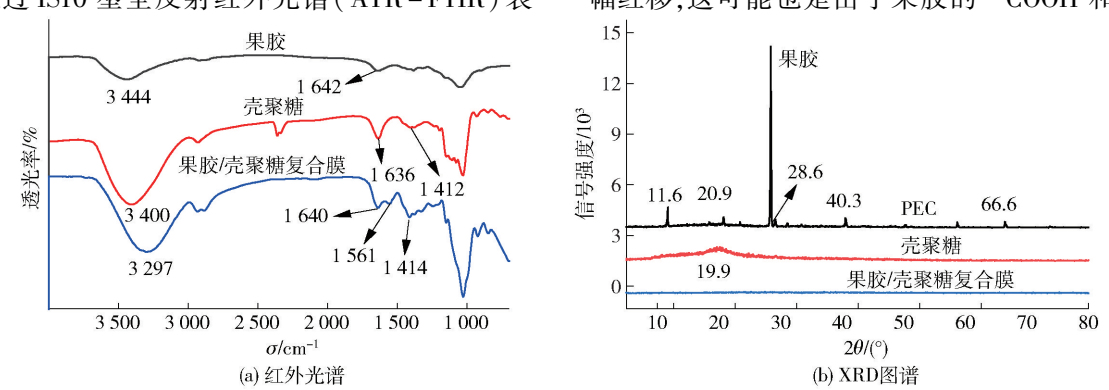


图 1 果胶、壳聚糖及果胶/壳聚糖复合膜的红外光谱和 XRD 图谱

Fig. 1 Infrared spectra and XRD spectra of pectin, chitosan, and pectin/chitosan composite membrane

的—NH_2反应生成酰胺导致的。

图 1(b)为果胶、壳聚糖及果胶/壳聚糖复合膜的 XRD 图。由图 1(b)可以看出，果胶在 2θ 为 28.61°处有一个很强的结晶峰，且分别在 2θ 为 11.63°、20.92°、40.32°、66.65°处均有较为明显的结晶峰，这表明果胶分子的结晶度极高且晶体结构十分完整。壳聚糖在 2θ 为 19.93°有一个宽而弱的结晶峰，其分子排列规整度不如果胶，但也较为良好。通过 Jade 6.0 计算，本文使用壳聚糖结晶度为 70.19%。而壳聚糖和果胶交联形成复合膜几乎没有被观察到结晶峰，这可能是由于在成膜过程中，果胶的—COOH 和壳聚糖的—NH_2结合，形成凝胶网络结构，从而抑制了果胶及壳聚糖的重结晶，导致其结晶结构几乎完全被破坏[12-17]。

2.2　果胶添加量对复合包装膜力学性能的影响

当果胶添加量为 1 g 时，果胶/壳聚糖复合膜的拉伸强度为 3.12 MPa，断裂伸长率为 20.63%，随着果胶添加量的上升，复合膜的拉升强度和断裂伸长率逐渐上升，如图 2。当果胶添加量为 4 g 时，复合膜的拉伸强度为 4.12 MPa，断裂伸长率为 33.24%。这可能是由于果胶中的—COOH 和壳聚糖—NH_2结合形成酰胺，当果胶添加量较低时，壳聚糖处于过量状态，膜的总体强度和弹性均较弱。随着果胶添加量的增加，果胶分子与壳聚糖分子间的交联越来越强，导致膜的拉伸强度和断裂伸长率不断上升。为了进一步验证上述推论，本文通过 ATR-FTIR 表征了不同果胶添加量下复合膜表面基团的变化，如图 3。复合膜在 1 638 cm^{-1}和 1 557 cm^{-1}处的吸收峰分别是由酰胺中的酰胺 C═O伸缩振动特征峰(酰胺Ⅰ带)，酰胺的 N—H 面内弯曲振动(酰胺Ⅱ带)造成的。由图 3(b)可以看出，随着果胶添加量的上升，这两处吸收峰的峰强度也不断增加，印证上述推论。

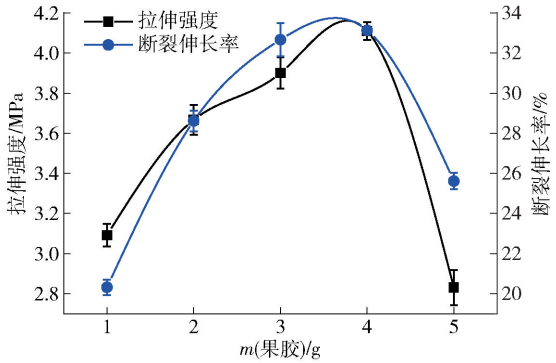


图 2　果胶添加量对复合膜力学性能的影响

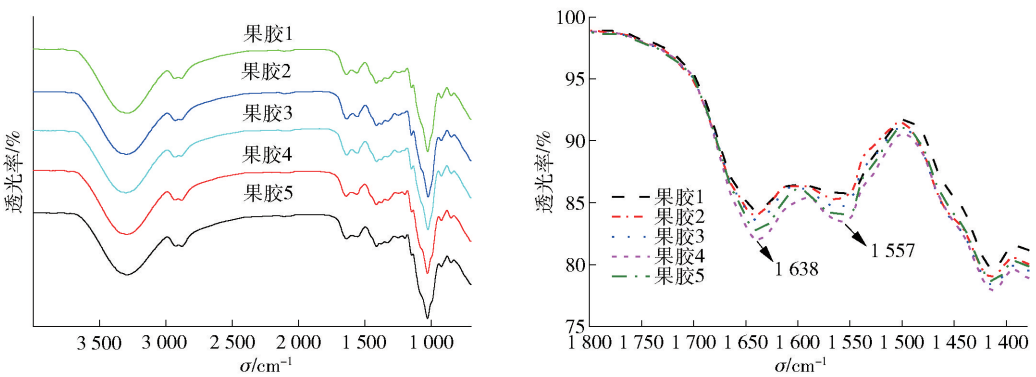
Fig. 2　Effect of pectin addition on mechanical properties of composite membranes

另外，当果胶添加量达到 5 g 时，复合膜的拉伸强度和断裂伸长率发生了小幅降低，这可能是由于果胶过量造成的。

2.3　壳聚糖添加量对复合包装膜力学性能的影响

当壳聚糖添加量为 1 g 时，果胶/壳聚糖复合膜的拉伸强度为 3.21 MPa，断裂伸长率为 40.64%，如图 4。随着壳聚糖添加量的上升，复合膜的拉伸强度逐渐上升，当壳聚糖的添加量为 4 g 时，复合膜的拉伸强度达到最大，为 4.13 MPa，这主要是因为果胶分子与壳聚糖交联结合造成的。随着壳聚糖添加量的增加，果胶分子与壳聚糖分子间的交联越来越强，导致膜的拉伸强度不断上升；同时，随着壳聚糖添加量的增加，复合膜的断裂伸长率逐渐下降，这表明，果胶可能通过其凝胶特性为复合膜提供延展性。因此，当果胶浓度随着壳聚糖添加量的增加而被不断稀释时，复合膜的断裂伸长率不断降低。

不同壳聚糖添加量下复合膜表面基团的变化如



(a) FTIR光谱　　(b) FTIR局部光谱

图 3　果胶的添加量对果胶/壳聚糖复合膜表面分子基团的影响

Fig. 3　Effect of pectin addition on molecular groups on surface of pectin/chitosan composite membranes

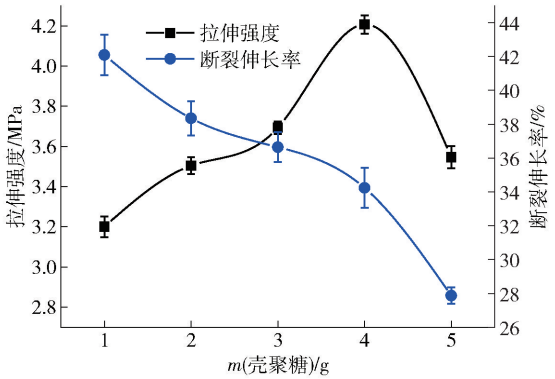
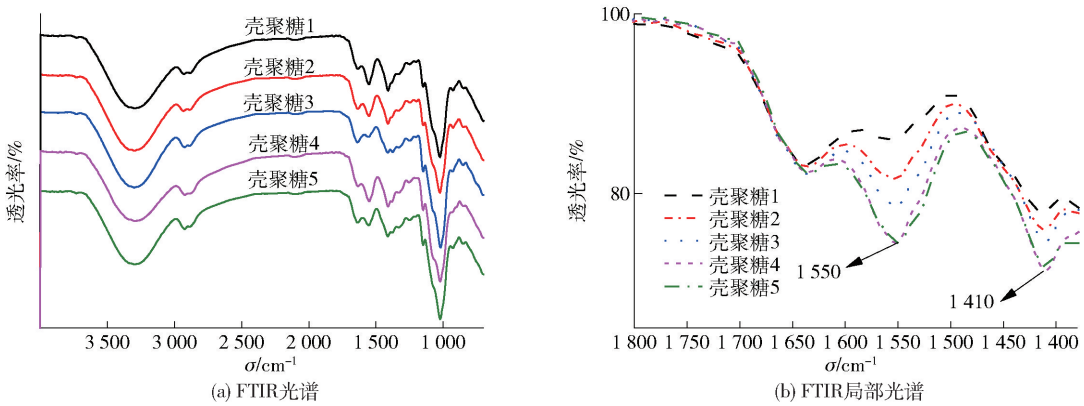


图 4 壳聚糖添加量对复合膜力学性能的影响

Fig. 4 Effect of chitosan addition on mechanical properties of composite membranes

图 5。复合膜在 1 550 cm^{-1}和 1 410 cm^{-1}处的吸收峰分别是由酰胺中的酰胺 C ═O 伸缩振动特征峰(酰胺Ⅱ带)和酰胺的 C—N 伸缩振动(酰胺Ⅲ带)造成的,如图 5(b)。随着壳聚糖添加量的上升,其



(a) FTIR光谱 (b) FTIR局部光谱

图 5 壳聚糖的添加量对果胶/壳聚糖复合膜表面分子基团的影响

Fig. 5 Effect of chitosan addition on molecular groups on surface of pectin/chitosan composite membranes

羟基峰(~3 293 cm^{-1})迅速增强,这是由于甘油中含有丰富的羟基导致的(每 1 分子甘油含 3 个羟基)。

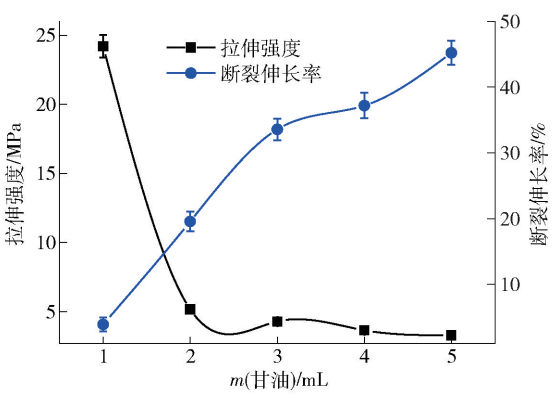


图 6 甘油的添加量对复合膜力学性能的影响

Fig. 6 Effect of glycerol addition on mechanical properties of composite membranes

峰强度亦不断增强,表明了壳聚糖和果胶复合膜的交联程度不断上升。

2.4 甘油添加量对复合包装膜力学性能的影响

当甘油的添加量为 1 mL 时,果胶/壳聚糖复合膜的拉伸强度为 24.32 MPa,断裂伸长率仅为 4.86%,与其他复合膜相比,其强度极大但弹性极差,如图 6。当甘油添加量达到 2 mL 时,复合膜的拉升强度迅速下降至 5.12 MPa,同时断裂伸长率增大至 19.85%。这是由于甘油作为增塑剂,其分子链可以浸入壳聚糖和果胶的结晶结构中,破坏其结晶,增强其非结晶区的分子链强度,同时甘油中的羟基与复合膜中的羟基结合形成氢键,从而降低复合膜的强度而提高其弹性。因此,当甘油添加量过低时,复合膜的拉伸强度极大而断裂伸长率低。图 7 反映了甘油添加量对复合膜表面分子基团的影响。如图 7 可见,随着甘油添加量的增加,复合膜表面的

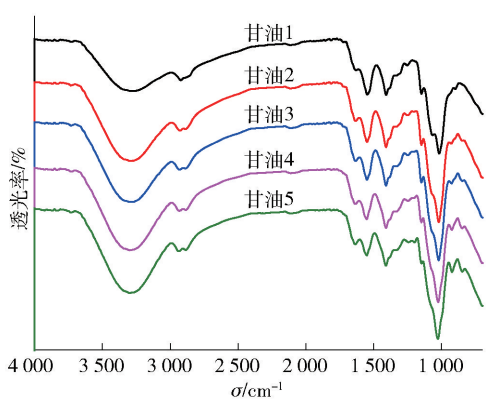


图 7 甘油的添加量对果胶/壳聚糖复合膜表面分子基团的影响

Fig. 7 Effect of glycerol addition on surface molecular groups of pectin/chitosan composite membranes

3　结　论

通过流延法制备了低甲氧基果胶/壳聚糖复合膜，研究了复合膜的形成机理，并以力学性能为指标探讨了果胶添加量、壳聚糖添加量以及甘油添加量对复合膜结构与性能的影响。

实验结果表明：果胶中的—COOH 和壳聚糖的—NH_2反应生成酰胺并成膜，并且抑制了果胶及壳聚糖的重结晶，导致其结晶结构几乎完全被破坏。当果胶添加量较低时，壳聚糖处于过量状态，膜的总体强度和弹性均较弱。随着果胶添加量的增加，复合膜在 1 638 cm^{-1}（酰胺Ⅰ带）和 1 557 cm^{-1}（酰胺Ⅱ带）处产生的吸收峰强度不断上升，表明果胶分子与壳聚糖分子间的交联越来越强，这也造成了膜的拉伸强度和断裂伸长率不断上升。

在果胶添加量为 4 g 时，随着壳聚糖含量的上升，复合膜在 1 550 cm^{-1}（酰胺Ⅱ带）和 1 410 cm^{-1}（酰胺Ⅲ带）处产生的吸收峰强度增强，这同样表明了果胶分子与壳聚糖分子间的交联结构的增加，同样导致膜的拉伸强度上升。但复合膜的断裂伸长率却随之降低，这是由于在复合膜中，果胶的柔性分子链为复合膜提供延展性。随着壳聚糖含量不断上升，果胶的相对含量逐渐降低，从而造成复合膜的弹性下降。

当甘油添加量为 1 mL 时，复合膜的拉伸强度极大而断裂伸长率极低，分别为 24.32 MPa 和 4.86%。而随着甘油添加量的增加，复合膜的拉伸强度迅速上升而断裂伸长率急剧降低，当甘油添加量达到 2 mL 时，复合膜的拉升强度下降至 5.12 MPa，同时断裂伸长率增大至 19.85%。

通过分析各组分对膜拉升强度值、断裂伸长率等指标的影响，确定复合膜的适宜配方为果胶、壳聚糖以及甘油的添加量分别为 4 g、4 g 和 3 mL。此比例的果胶/壳聚糖复合膜的力学性能较优。

参考文献：

[1] ARANCIBIA M Y, LÓPEZ-CABALLERO M E, GÓMEZ-GUILLÉN M C, et al. Chitosan coatings enriched with active shrimp waste for shrimp preservation[J]. Food Control, 2015, 54:259 – 266.

[2] 王卉, 邵东旭, 赵由之, 等. 茶多酚在钙交联果胶/壳聚糖复合膜中的缓释性研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(4):719 – 721.
WANG H, SHAO D X, ZHAO Y Z, et al. Sustained release of tea polyphenols in calcium-crosslinked pectin/chitosan composite membranes [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(4): 719 – 721.

[3] BAL E. Postharvest application of chitosan and low temperature storage affect respiration rate and quality of plum fruits[J]. Journal of Agricultural Science & Technology, 2018, 15(6):1219 – 1230.

[4] 陈妮娜. 协同法提取柚皮果胶及果胶保鲜膜的制备[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6):264 – 266.
CHEN N N. Preparation of pectin and pectin preservation film from pomelo peel by synergistic extraction[J]. New Chemical Materials, 2017, 45 (6): 264 – 266.

[5] 焦逊, 赵鹏, 徐龙华, 等. PVC 保鲜膜中 DEHP 和 DEHA 向猪肉中迁移规律研究[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(4):55 – 60.
JIAO X, ZHAO P, XU L H, et al. Study on the migration of DEHP and DEHA to pork in PVC fresh-keeping film [J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 36(4): 55 – 60.

[6] 王琦琦, 许加超, 高昕, 等. 生物全降解海藻酸钠保鲜膜制备及应用研究[J]. 食品工业, 2017,38(7):88 – 92.
WANG Q Q, XU J C, GAO X, et al. Preparation and application of biodegradable sodium alginate fresh-keeping film [J]. Food Industry, 2017, 38(7): 88 – 92.

[7] KOLAPPAN C, SUBRAMANI R. Association between biomass fuel and pulmonary tuberculosis: a nested case-control study[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2016, 30(8):705.

[8] DAS S, CHAUDHURY A, NG K Y. Preparation and evaluation of zinc-pectin-chitosan composite particles for drug delivery to the colon: role of chitosan in modifying *in vitro* and *in vivo* drug release[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2011, 406(1):11 – 20.

[9] 王虹霞, 丁克毅, 刘军. 制备工艺对果胶/壳聚糖复合膜力学性能的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(1):68 – 73.
WANG H X, DING K Y, LIU J. Effect of preparation process on mechanical properties of pectin/chitosan composite membranes [J]. Journal of Food and Biotechnology, 2015, 34(1): 68 – 73.

[10] MEDEIROS B G D S, PINHEIRO A C, CARNEIRO-DA-CUNHA M G, et al. Development and characterization of a nanomultilayer coating of pectin and chitosan-evaluation of its gas barrier properties and application on 'Tommy Atkins' mangoes[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(3):457 – 464.

[11] 王虹霞, 丁克毅, 刘军. 果胶/壳聚糖/魔芋胶三元复合膜的结构及应用性能分析[J]. 食品与生物技术学

报, 2015, 34(4):407 - 412.
WANG H X, DING K Y, LIU J. Structure and application performance analysis of pectin/chitosan/konjac gum ternary composite membranes [J]. Journal of Food and Biotechnology, 2015, 34 (4): 407 - 412.
[12] 丁克毅, 王虹霞, 刘军, 等. 果胶/壳聚糖抗菌膜结构及性能分析[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2014, 40(5):680 - 685.
DING K Y, WANG H X, LIU J, et al. Analysis on the structure and practice properties of pectin/chitosan composite membrane[J]. Journal of Southwest University for Nationalities (Natural Science Edition), 2014, 40(5): 680 - 685.
[13] 吴丽, 王皓, 朱小花, 等. 匀浆对果胶-壳聚糖复合膜性能的影响[J]. 中国食品学报, 2017,17(5):115 - 123.
WU L, WANG H, ZHU X H, et al. Effects of homogenate on properties of pectin-chitosan composite membranes [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(5): 115 - 123.
[14] COIMBRA P, FERREIRA P, SOUSA H C D, et al. Preparation and chemical and biological characterization of a pectin/chitosan polyelectrolyte complex scaffold for possible bone tissue engineering applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48 (1):112 - 118.
[15] 靳镭, 梁桂贤, 丁红, 等. 果胶-钙-壳聚糖游离膜的制备及特性研究[J]. 中国现代医生, 2010, 48 (18):8 - 12.
JIN L, LIANG G X, DING H, et al. Preparation and characterization of pectin-calcium-chitosan free membranes [J]. Modern Chinese Doctor, 2010, 48(18): 8 - 12.
[16] FAN L, SUN Y, XIE W, et al. Oxidized pectin cross-linked carboxymethyl chitosan: a new class of hydrogels [J]. J Biomater Sci Polym Ed, 2012, 23(16):2119 - 2132.
[17] 黄生权, 付萌,张洁,等. 石墨烯-壳聚糖复合材料修饰电极检测己烯雌酚[J]. 食品科学技术学报, 2016, 34(1):66 - 71.
HUANG S Q, FU M, ZHANG J, et al. Detection of diethylstilbestrol with graphene-chitosan composite modified electrode [J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 34(1): 66 - 71.

Study on Preparation and Characterization of Low Methoxy Pectin/Chitosan Composite Membrane

LI Jie, ZHENG Shiyu, ZHANG Meiqing, YE Yanqi, ZENG Fansen, FEI Peng*
(*School of Biological Science and Biotechnology*, *Minnan Normal University*, *Zhangzhou* 363000, *China*)

Abstract: Low-methoxy pectin/chitosan composite membranes were prepared through the tape casting method. The formation mechanism of the composite membranes and effects of pectin, chitosan, and glycerol on the structure and properties of the membranes were discussed. The results showed that —COOH in pectin bounded to —NH_2 in chitosan and promoted the formation of the composite membranes. The tensile strength and elongation at break of the composite membranes were increased firstly and then decreased with the increasing amount of pectin. And the composite membranes reached their maximum tensile strength (4.12 MPa) and elongation at break (33.24%) when the addition of pectin was 4 g. With the increasing chitosan addition, the elongation at break of the composites membranes was decreased, while the tensile strength was firstly increased and then decreased. The composites membranes attained its maximum tensile strength (4.13 MPa) when the addition of chitosan was 4 g. When the glycerol addition was 1 mL, the composites membranes got a great tensile strength of 24.32 MPa, with a poor elongation at break (4.86%). With the increase of glycerol addition, the tensile strength of the composites membranes was sharply decreased, while the elongation at break was rapidly increased.

Keywords: chitosan; low methoxy pectin; glycerol; composite membrane; mechanical property; high polymer material

(责任编辑:檀彩莲)