

基于壳聚糖磁性纳米复合材料的制备及在水果保鲜中应用

左海根, 张德继, 陈美君, 刘小玉, 王和雨, 杜永琴, 李凌 (南昌师范学院化学与食品科学学院, 江西南昌 330032)

摘要 建立了一种基于壳聚糖的磁性纳米复合材料制备方法、表征及其应用。将氯化铁和氯化亚铁在加热条件下与氨水反应得到磁性微球。将磁性微球与壳聚糖交联, 加入纳米二氧化钛粉体, 在搅拌条件下依次滴加硝酸银溶液和甲醛溶液将银纳米颗粒复合到材料, 在外磁场作用下进行分离, 得到磁性纳米复合材料。采用红外光谱法、热重分析仪、磁强度计、比表面测定仪等对材料结构进行表征, 并将该材料应用于香蕉保鲜剂, 结果表明该材料可降低香蕉中水分损失和延缓水果的腐烂。

关键词 壳聚糖; 磁性; 纳米复合材料; 制备; 水果保鲜; 应用

中图分类号 TS255.3 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2021)08-0181-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.08.047



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Preparation of Magnetic Nanocomposites Based on Chitosan and Its Application on Fruit Preservation

ZUO Hai-gen, ZHANG De-ji, CHEN Mei-jun et al (College of Chemistry and Food Science, Nanchang Normal University, Nanchang, Jiangxi 330032)

Abstract A method for preparation of a magnetic nanocomposite based on chitosan was established, and its characterization and application were also studied. The solution of iron chloride and ferrous chloride was mixed and reacted with ammonia water under heating condition to obtain magnetic microspheres. Magnetic microspheres were cross-linked with chitosan, the nano-titanium dioxide particles and the nano-silver particles were also combined in the magnetic composites, which could be easily separated under external magnetic field. The structure of the material was characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analyzer, magnetometer, surface area tester, etc., and the material was applied to banana preservatives. The results showed that the material can reduce water loss in bananas and delay fruit rot.

Key words Chitosan; Magnetic; Nanocomposites; Preparation; Fruit preservation; Application

我国人口众多, 食品消耗总量大, 由于保鲜技术方面的欠缺, 我国果蔬因腐烂造成的损失巨大, 因而开发新型保鲜材料具有十分重要的意义^[1]。纳米二氧化钛(TiO₂)具有性质稳定、成本低、毒性小、光催化性、对环境友好等特点而受到关注^[2-4], 但在其应用方面主要集中于环境污染物的去除^[5]。纳米TiO₂在果蔬保鲜方面具有一定的应用, 它不但能通过破坏微生物的细胞壁、细菌膜等结构使其分解, 起到抑制甚至杀死微生物的作用, 而且能将果蔬贮存过程中释放的乙烯分解成水和二氧化碳以延长贮存时间^[6-7]。壳聚糖是甲壳素脱乙酰基的产物, 它具有安全无毒、价格低廉等优点, 而且具有良好生物可降解性、抑菌性, 在食品储存、环境保护等领域有一定的应用^[8-10]。纳米银作为一种重要的纳米材料, 它通过使微生物蛋白质结构遭到破坏, 造成微生物死亡或使其产生功能性障碍, 从而达到抗菌效果^[10]。

目前, 水果保鲜材料已开始壳聚糖和纳米TiO₂抗菌材料的制备以及抗菌机理研究^[11-12], 但对于多种抗菌复合材料的制备及性能研究不多。该研究基于磁性纳米颗粒, 制备壳聚糖、纳米二氧化钛和银纳米的复合材料, 该材料具有磁分离和水果保鲜的特点, 并对其结构进行表征和应用效果进行研究。

1 材料与方

1.1 仪器 JB-1A 磁力搅拌器, BSA2202S 天平, HJ-3 数显

基金项目 南昌师范学院 2019 年国家级大学生创新创业项目(201914437005); 江西省教育厅科技项目(CJ191120); 南昌师范学院 2019 年学生科研项目(0906900044)。

作者简介 左海根(1979—), 男, 湖南醴陵人, 副教授, 博士, 从事食品安全检测研究。

收稿日期 2020-12-15

恒温磁力搅拌器, LC-223 干燥箱, WQF-510A 型红外光谱仪, 769YP-15A 型压片机, 8121 同步热分析仪, 7404 型磁强度分析仪, APAS2460 全自动比表面和孔隙分析仪。

1.2 试剂 TiO₂ 纳米粉末(99.7%, 粒径<25 nm), 甲醇、乙酸、硝酸银为分析纯, 次氯酸钠溶液(8%)、甲醛、四水氯化亚铁、无水三氯化铁、蔗糖脂肪酸酯、壳聚糖均为化学纯。0.1 mol/L 的硝酸银溶液: 取 1.69 g 硝酸银溶解于 100 mL 水中, 混匀。1% 乙酸: 5 mL 乙酸(分析纯)用蒸馏水稀释至 500 mL。1% 壳聚糖溶液: 4 g 壳聚糖加入 1% 乙酸 400 mL, 搅拌溶解。0.1% 次氯酸钠溶液: 10 mL 次氯酸钠溶液(8%)用蒸馏水稀释至 800 mL。1.5% 蔗糖脂肪酸酯溶液: 取 15 g 蔗糖脂肪酸酯溶解于 1 000 mL 蒸馏水中, 50 °C 水浴加热 15 min 后混匀, 储存备用。

1.3 材料合成 称取 1.7 g 无水三氯化铁(FeCl₃)和 1.5 g 四水氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O)于三角瓶中, 加入 80 mL 蒸馏水溶解, 置于 60 °C 恒温下磁力搅拌 30 min, 90 °C 恒温逐滴加入 10 mL 氨水, 恒温搅拌 30 min, 在外磁场下分离后得到四氧化三铁磁性纳米颗粒, 颗粒分别用 20 mL 蒸馏水洗涤 3 次, 再用 20 mL 甲醇洗涤 3 次。

向磁性颗粒中加入 1% 壳聚糖溶液 100 mL, 磁力搅拌 30 min, 再加 0.5 g 纳米二氧化钛后搅拌 80 min, 然后加入 50 mL 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液, 搅拌 80 min, 逐滴滴加 4 mL 30% 甲醛溶液, 溶液逐渐变黑, 持续搅拌 280 min, 在外磁场下分离得到基于壳聚糖的磁性纳米复合材料, 分别用 20 mL 蒸馏水洗涤 3 次, 再用 20 mL 甲醇洗涤 3 次, 70 °C 干燥。

1.4 材料表征及性能研究

1.4.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测定。称取溴化钾约 200 mg 和样品 1 mg(溴化钾和样品测定前于 110 °C 下烘烤

2 h,贮存于干燥器中备用)在研钵中研碎后,采用压片机压片,采集 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱图。

1.4.2 聚合物热稳定性分析。称取样品约 6.5 mg,测定其在 $40\sim 880\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的热失重及热失重速率,确定材料的热稳定性性能。

1.4.3 磁强度的测定。准确称量样品 19.3 mg,采用振动样品磁强计进行测定,测定温度为常温,施加磁场强度为 $-17\ 860\sim 17\ 860\text{ Oe}$ 。

1.4.4 聚合物孔隙度测定。称取 0.1 g 样品于样品管中, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下脱气 2 h 后,采用全自动比表面和孔隙分析仪测定材料的 BET 比表面积、BJH 孔容和孔径,测定温度为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5 材料应用 取 0.1 g 制备的纳米磁性材料溶于 10 mL 1.5%蔗糖脂肪酸酯溶液,混匀后得到水果保鲜处理液。

取 6 根大小相近、无病虫害和机械损伤的待成熟香蕉,用 0.1%次氯酸钠溶液表面消毒 10 min,晾干,分为 2 组,每组 3 个样品。一组为不用任何处理的对照组,另一组用水果保鲜处理液处理香蕉样品。同时测定样品的失重率和观察样品的腐烂程度。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析 从图 1 可以得出, 580 cm^{-1} 为 Fe-O 伸缩振动,说明复合材料中含有 Fe_3O_4 磁性颗粒。 $3\ 493\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是由纳米 TiO_2 的 -OH 伸缩振动和壳聚糖的 -NH₂ 对称伸缩振动共同引起的。 $2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是由壳聚糖分子中 -CH₂-亚甲基对称伸缩振动引起的。 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 为 $\sigma(\text{N-H})$ 基团特征吸收峰。 $780, 1\ 191$ 和 $1\ 150\text{ cm}^{-1}$ 为 Ti-O 的特征峰。证明该材料由 TiO_2 、 Fe_3O_4 和壳聚糖复合而成。由于银无红外吸收,故红外光谱图中无纳米银的吸收峰。

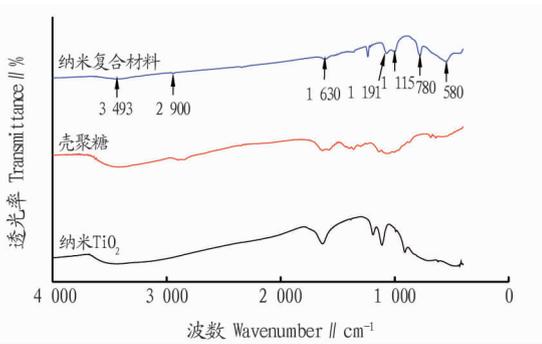


图 1 红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum

2.2 热失重分析 热重分析是测定材料热稳定性和材料成分的重要手段。通过热重分析可以确定聚合物的使用温度范围。从聚合物的热失重曲线(图 2)可以看出,磁性复合材料的热重曲线是由 3 个降解过程所组成的。第 1 阶段为 $40\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这个过程中少量的质量损失是由于聚合物结构中分子有机溶剂的解吸和水分蒸发。第 2 阶段为 $>150\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近降解速率最快,这一范围内出现较大的质量损失是由于材料中有机成分热分解所致。第 3 阶段为 $>700\sim 880\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在此范围内出现少量的质量损失是由于四氧化三铁在高温下被还原生成气体导致质量下降。其中 $150\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$

的失重主要由于壳聚糖分解所致,因而可得到的壳聚糖含量约占总量的 2.5%。

2.3 磁强度 试验表明,当未受到外磁场作用下,样品颗粒分散在水中,使水呈黑色浑浊状态;当存在外磁场时,可以明显看出水中的颗粒全部被磁铁吸附至一侧,溶液重新变澄清。由此可证明所制备的材料具有一定的顺磁性。为了表示材料的磁性强度,磁滞回线如图 3 所示,从图 3 可以得出,样品具有很好的矫顽力,而狭窄的滞后环说明制备的样品具有灵敏的磁响应性^[13],饱和磁化强度为 8.6 emu/g ,结果表明合成的纳米球不仅稳定,而且具有良好的超顺磁性,在外加磁场作用下,能够快速与溶液分离。

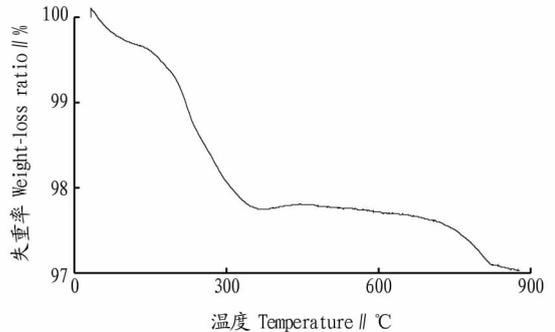


图 2 热失重变化曲线

Fig.2 Thermal weight loss curve

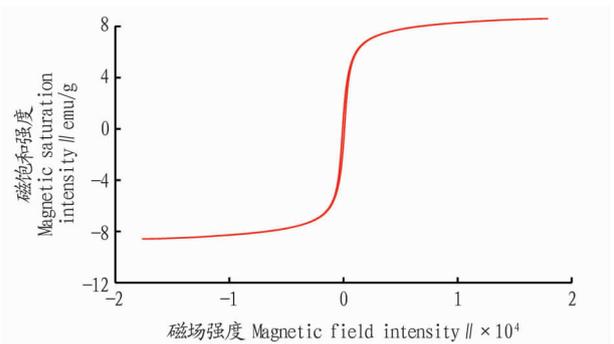


图 3 样品磁滞回线

Fig.3 Magnetization curves of sample

2.4 材料比表面积及孔隙度测定 壳聚糖是一种良好的抗菌材料,其比表面和孔隙度影响到材料的保鲜效果,该研究采用氮吸附法测定材料的比表面和孔隙度。采用多点 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法测定比表面积,多点 BJH (Barrett, Joyner, Halenda) 模型测定材料的孔容和平均孔径,测定结果表明 BET 比表面积为 $5.3\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔容为 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 17 nm。从图 4 可以得出该材料属于介孔材料,具有明显的滞后环。

2.5 水分含量变化 从图 5 可以看出,空白组香蕉较经过磁性复合材料处理的试验组香蕉减重明显,该磁性复合材料对水果呼吸作用有明显的抑制作用,从而达到保鲜目的。

2.6 防腐效果 对样品进行防腐处理表明,样品随着储存时间的增加,外表面由绿色变黄,再变黑;而对照组变得更快。从香蕉防腐 16 d 时横截面图(图 6)可以得出,通过对 2 组香蕉横切观察,对照组腐烂明显,香蕉内部肉质软烂,且有明显

异味;而处理组虽表皮变黑,但内部肉质紧实,无明显异味。

3 结论

本研究建立了一种基于壳聚糖的磁性纳米复合材料制备方法,该材料在外磁场作用下进行分离而且具有一定的保

鲜性能。采用红外光谱法、热重分析仪、磁强度计、比表面测定仪等对材料结构进行表征,结果表明该材料是具有一定热稳定性能的介孔磁性材料。该材料应用于香蕉保鲜剂,可降低香蕉中水分损失和延缓其腐烂。

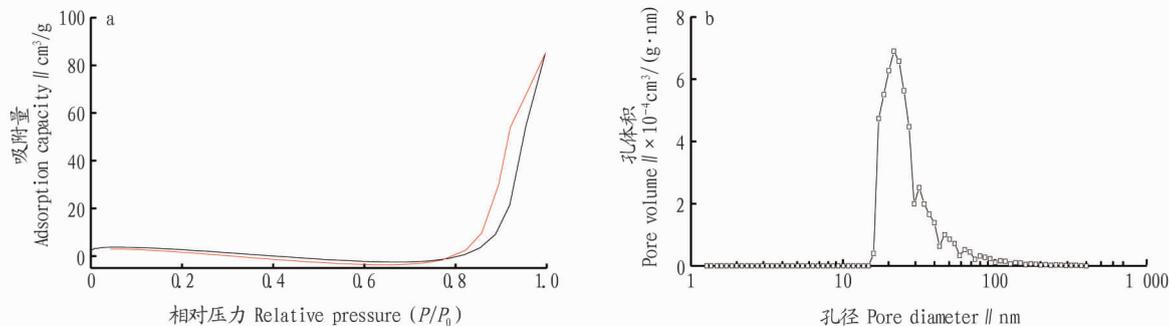


图 4 吸附等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig.4 Adsorption isotherm (a) and pore size distribution (b)

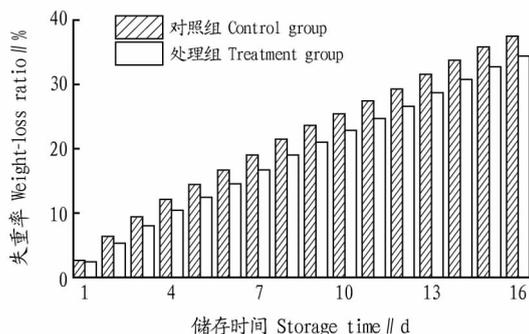


图 5 水分含量变化

Fig.5 Changes of moisture content



图 6 对照组 (a) 和处理组 (b) 香蕉防腐效果 (16 d)

Fig.6 Banana preservative effect (16 d) of control group (a) and treatment group (b)

参考文献

- [1] 曲俐俐,王加晶,王宏伟.食品保鲜技术的现状及前景[J].食品工业,2015,36(8):239-242.
- [2] 冯颖,解芳,廖芳丽,等.基于二氧化钛/石墨烯纳米复合物的光电化学适体传感器测定土霉素[J].分析测试学报,2019,38(10):1193-1199.
- [3] WEI S T, HU X L, LIU H L, et al. Rapid degradation of Congo red by molecularly imprinted polypyrrole-coated magnetic TiO₂ nanoparticles in dark at ambient conditions[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 294: 168-176.
- [4] SMITH Y R, RAY R S, CARLSON K, et al. Self-ordered titanium dioxide nanotube arrays: Anodic synthesis and their photo/electro-catalytic applications [J]. Materials, 2013, 6(7): 2892-2957.
- [5] FIORENZA R, DI MAURO A, CANTARELLA M, et al. Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO₂ photocatalysts[J/O]. Chemical engineering journal, 2020, 379(1) [2020-07-15]. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.12309.
- [6] 何潇,高巧侠,张正周.纳米 TiO₂ 在果蔬包装中的应用研究进展[J].保鲜与加工,2017,17(4):101-107.
- [7] 黄瑜.纳米 TiO₂ 保鲜包装材料的研究进展[J].包装与食品机械,2012,30(4):58-61.
- [8] SAIFUDDIN N, NUR Y A A, ABDULLAH S F. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide molecular imprinting polymer for selective removal of 17 β -estradiol at trace concentration[J]. Asian journal of biochemistry, 2010, 6(1): 38-54.
- [9] 刘瑞麟,徐淑艳,方海峰,等. Ag⁺/纳米 TiO₂/壳聚糖复合膜制备及其对桑葚的保鲜效果[J].食品工业科技,2015,36(9):331-334.
- [10] 曹馨月,齐海萍,邵伟,等.壳聚糖涂膜在果蔬保鲜中的应用研究进展[J].安徽农业科学,2012,40(33):16336-16338.
- [11] DÍAZ-VISURRAGA J, MELÉNDREZ M F, GARCÍA A, et al. Semitransparent chitosan-TiO₂ nanotubes composite film for food package applications[J]. Journal of applied polymer science, 2010, 116(6): 3503-3515.
- [12] 张显策,张顺花,李慧艳.壳聚糖/纳米 TiO₂ 复合膜的制备及其性能分析[J].浙江理工大学学报,2007,24(6):621-624.
- [13] HUANG H L, WANG X H, GE H, et al. Multifunctional magnetic cellulose surface-imprinted microspheres for highly selective adsorption of artesunate[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2016, 4(6): 3334-3343.