

## 可食性复合膜制备工艺的研究

孟 滕<sup>1,2</sup>, 刘丹丹<sup>1</sup>, 李海云<sup>1</sup>, 欧 俊<sup>1</sup>, 郝再彬<sup>1</sup>, 张厚瑞<sup>3</sup>

(1. 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004; 2. 黑龙江农业职业技术学院, 黑龙江 佳木斯 154007; 3. 广西植物研究所, 广西 桂林 541004)

**摘要:**以大豆分离蛋白(SPI)和甘蔗木聚糖(Xylan)为成膜材料,研究成膜材料配比、增塑剂种类和浓度、溶液 pH 以及干燥温度等因素对膜的抗张强度(TS)、抗氧化性(POP)、水溶性、透光率、伸长率(E)以及水蒸气转移速率(WVTR)等特性的影响,以确定可食性复合膜的最佳制备工艺。结果表明:大豆分离蛋白:木聚糖=8:2、5%甘油、pH9.0、干燥温度 60℃ 是制膜的最优条件。

**关键词:**大豆分离蛋白;甘蔗木聚糖;可食性复合膜

**中图分类号:**TS201.2

**文献标识码:**A

**文章编号:**1000-9841(2014)02-0277-04

## Processing Technology of Edible Composite Membranes

MENG Teng<sup>1,2</sup>, LIU Dan-dan<sup>1</sup>, LI Hai-yun<sup>1</sup>, OU Jun<sup>1</sup>, HAO Zai-bin<sup>1</sup>, ZHANG Hou-rui<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541007, China; 2. Heilongjiang Agricultural Vocational and Technical College, Jiamusi 154007, China; 3. Guangxi Institute of Botany, Guilin 541007, China)

**Abstract:** Soy protein isolated(SPI) and sugar cane xylan(Xylan) were made to form edible packaging film. The effects of proportion of soy protein and xylan, the sort and concentration of plasticizer, the pH of solution and the drying temperature of membrane on tensile strength(TS), prevent oxygen permeability(POP), water soluble rate, light transmittance, elongation(E) and water vapour transfer rate(WVTR) of the film were studied to determine the best technology of edible composite films. Experimental results showed soybean protein: xylan = 8: 2, 5% glycerol, pH9.0 and drying temperature 60℃ were the optimal condition for preparation of membrane.

**Key words:** Soy protein isolated; Sugar cane xylan; Edible composite membrane

传统化学塑料制品因其价格低廉和性质稳定而广泛应用于食品包装及保鲜。但是,此类塑料包装不易被降解,容易造成“白色污染”。此外,有的塑料食品包装容易产生有害气体和异味,对人体有一定的毒副作用。近年来,随着人们环保意识的增强及对食品品质要求的提高,采用新型可食性膜包装取代塑料包装,可将环境污染程度减少到最小,并发挥其更优异的综合性能<sup>[1-6]</sup>。

可食性膜分为复合型和单一型两种,前者有很多优点,它通过不同分子间相互作用形成一种稳定的乳状液,通过干燥使溶剂挥发而形成薄膜<sup>[7-8]</sup>。在众多成膜材料中,大豆分离蛋白和木聚糖受到研究者的重视,成为可食膜研究的焦点<sup>[9-11]</sup>。木聚糖不被胃肠液消化,能被结肠上的多糖菌群分解<sup>[10]</sup>,具有膳食纤维功能<sup>[11]</sup>。因此,以木聚糖和蛋白制备的复合膜,不仅膜的性能优良,而且还具备一定的生理功能。

本文以木聚糖和大豆分离蛋白为材料,研究成膜的最佳工艺条件,旨在为新型可食膜的开发和应

用提供一定的参考。

### 1 材料与试剂

#### 1.1 材料

甘蔗木聚糖(含量 90%,广西植物研究所张厚瑞研究员提供);大豆分离蛋白(含量 90%,哈高科生物技术有限公司)。

甘油(AR,西陇化工厂有限公司);D-山梨醇(BR,国药集团化学试剂有限公司)。

紫外可见分光光度计(TU-1901型,北京普析通用设备责任有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070型,上海精宏实验设备有限公司);电子万能试验机(AG-20I,日本岛津公司);透湿杯。

#### 1.2 成膜条件单因素试验

1.2.1 成膜材料配比 分别以 10:0,9:1,8:2,7:3,6:4 的比例准确称取大豆分离蛋白和甘蔗木聚糖总量 50 g,置于 500 mL 烧杯中,向杯中加入 250 mL 蒸馏水,加入总体积 5% 的甘油,搅拌均匀,调节溶液 pH9.0,继续搅拌 30 min,然后在 70℃ 条件下

收稿日期:2013-08-27

基金项目:广西新材料及其制备新技术重点实验室项目(桂科能 0842003-35)。

第一作者简介:孟滕(1970-),男,硕士,讲师,主要从事生物技术教学和研究工作。E-mail:lmengteng@163.com。

通讯作者:郝再彬(1958-),男,教授,博士生导师,主要从事天然产物的开发与利用研究。E-mail:haozaibin2010@126.com。

水浴 20 min,冷却,脱气。取 5 mL 的上述混合液放入有机玻璃板(20 cm 长×10 cm 宽)上,置于恒温恒湿箱器中 60℃ 干燥成膜,干燥后取出,保存在相对湿度为 75% 的干燥器中以备检测,考察不同成膜材料对比复合膜性能的影响。

1.2.2 增塑剂种类 分别选用甘油、山梨醇、山梨醇和甘油等量混合物为增塑剂制备复合膜,成膜材料比例 8:2,增塑剂含量 5%,制备过程同 1.2.1。

1.2.3 甘油用量 甘油用量分别为 4%、5%、6%、8% 制备复合膜,成膜材料比例 8:2,制备过程同 1.2.1。

1.2.4 成膜液 pH 分别选用成膜液 pH7,8,9,10,11 制备复合膜,成膜材料比例 8:2,制备过程同 1.2.1。

1.2.5 干燥温度 将制备膜分别置于室温、40℃、60℃ 和 80℃ 干燥箱中进行干燥,增塑剂含量 5%,成膜材料比例 8:2,制备过程同 1.2.1。

### 1.3 测定项目与方法

1.3.1 膜透光率 采用比色法测定,将膜切成 5 cm×3 cm 大小,贴在比色皿(1 cm)的一侧,在 500 nm 波长下测定其透光率,以空皿作为空白对照。

1.3.2 膜的水溶率 将膜在 100℃ 的条件下干燥至恒重,称重后放入盛有蒸馏水的烧杯中,在室温下溶解 24 h,取出在 100℃ 的条件下再干燥至恒重,称重,根据质量变化计算水溶性。水溶率(%) =  $(m_0 - m_1)/m_0 \times 100$ 。式中: $m_0$ —溶解前干重(g), $m_1$ —溶解后干重(g)。

1.3.3 膜的水蒸气转移速率(WVTR) 根据 GB/1037-1970,在 25℃ 下,在杯子中放入无水  $\text{CaCl}_2$ ,将薄膜盖在杯口,密封,再将杯子置于底部有一定量水的干燥器中,使试样两侧保持一定的蒸汽压差,测量通过试样的蒸汽量,计算水蒸气转移速率,公

式:  $\text{WVTR} = (\Delta m \cdot d)/(A \cdot t \cdot \Delta p)$ 。式中: $\Delta m$ —t 时间内的质量增量(g), $d$ —试样厚度(cm), $A$ —试样透水蒸汽的面积( $\text{cm}^2$ ), $\Delta p$ —试样两侧的压力差(Pa)。

1.3.4 膜的阻氧性 依据 GB/T5538-1995,称取 20 mL 左右的花生油置于聚乙烯塑料杯中,用制备的膜封口,石蜡密封。置于 50℃ 恒温箱中,7 d 后揭膜测定油样的过氧化值(POV 值)。同时以敞口的油样作对照。

1.3.5 膜的抗拉强度和伸长率 按照 GB/13022-1991 方法测定。将膜裁成 12 cm×1 cm 条,用微机控制电子万能试验机作拉伸测定,有效拉伸长度为 40 mm,拉伸速度  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,测试条件为 20℃,RH=75%。记录膜断裂时的抗拉力和伸长的距离。每组做 5 个平行实验,取平均值作其结果。抗拉强度计算:  $TS = FS$ ; 伸长率计算:  $E = (L_1 - L_0) \times 100\% / L_0$

式中: $TS$ —抗拉强度(MPa); $F$ —膜断裂时的拉力读数(N); $S$ —被测膜的横截面积( $\text{m}^2$ ); $E$ —断裂伸长率(%); $L_0$ —膜原来的长度(mm); $L_1$ —膜断裂后的长度(mm)。

在本实验中,膜的抗拉强度和断裂伸长率均由电脑自动读出。调节环境相对湿度的大小是通过相应的饱和盐溶液来实现的,氯化钠的饱和盐溶液相对湿度(RH)为 75%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 成膜材料对比对膜性能的影响

如表 1 所示,随着木聚糖含量的增加,膜的水溶率、透光率、抗拉强度、伸长率和水蒸气转移速率均逐渐降低;当大豆分离蛋白与木聚糖的比例为 8:2 时,POV 值最小,膜的保鲜效果最好。

表 1 不同成膜材料对比对复合膜性能的影响

Table 1 Influence of different material ratio on the composite membrane performance

大豆分离蛋白:木聚糖 Soybeanprotein:Xylan (W/W)	水溶率 WSR /%	透光率 LT /%	抗拉强度 TS /MPa	伸长率 ER /%	水蒸气转移速率 WVTR / $\text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	过氧化值 POV /Meq·kg <sup>-1</sup>
10:0	38.4±1.6	77.6±3.2	6.98±0.12	216.6	8.6±0.1	30.3±0.1
9:1	34.4±1.8	64.1±4.2	5.27±0.15	150.4	8.4±0.1	32.3±0.1
8:2	34.6±2.0	63.7±4.7	4.59±0.09	145.3	8.3±0.1	28.0±0.1
7:3	31.5±2.4	58.1±3.6	4.61±0.21	139.3	8.2±0.0	33.2±0.2
6:4	30.2±2.1	50.5±3.9	4.30±0.13	121.8	8.0±0.1	37.5±0.2

WSR: water soluble rate; LT: light transmittance; TS: tensile strength; ER: elongation rate; WVTR: water vapour transfer rate; POV: peroxide value. The same below.

### 2.2 增塑剂种类对膜性能的影响

如表 2 所示,在 3 种增塑剂中,以甘油为增塑剂

的复合膜,水溶率、透光率、抗拉强度和过氧化值最小,伸长率和水蒸气转移速率最大;以山梨醇为增

塑剂时,抗拉强度及过氧化值均为最大值;以甘油和山梨醇的等量混合物为增塑剂,其水溶率和透光率值最大。说明添加山梨醇为增塑剂时,抗拉强度

和过氧化值明显增加。从抗拉强度和过氧化值的角度考虑,选定甘油为增塑剂。

表 2 不同增塑剂对膜性能的影响

Table 2 Effects of different plasticizers on film's performance

增塑剂 Plasticizer	水溶率 WSR /%	透光率 LT /%	抗拉强度 TS /MPa	伸长率 ER /%	水蒸气转移速率 WVTR /g·cm·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	过氧化值 POV /Meq·kg <sup>-1</sup>
甘油 Glycerin	39.3 ± 3.8	65.3 ± 3.5	4.6 ± 3.3	126.7 ± 3.2	8.2 ± 4.1	32.1 ± 3.2
山梨醇 Sorbitol	45.0 ± 3.4	71.6 ± 3.5	8.9 ± 3.5	102.3 ± 3.5	7.2 ± 3.6	39.2 ± 3.9
甘油 + 山梨醇 Glycerin and sorbitol	46.2 ± 3.5	76.9 ± 3.8	8.7 ± 3.6	107.5 ± 3.3	8.0 ± 3.8	38.5 ± 3.7

2.3 甘油用量对膜性能的影响

随着甘油用量的增加,膜的透光率、抗拉强度均逐渐降低;水溶率、伸长率、水蒸气转移速率和过

氧化值都逐渐增加(表 3)。从 6 项指标综合考虑,选定甘油用量为 5%。

表 3 甘油用量对膜性能的影响

Table 3 Effects of glycerin amount on film's performance

甘油量 Amount of glycerin /%	水溶率 WSR /%	透光率 LT /%	抗拉强度 TS /MPa	伸长率 ER /%	水蒸气转移速率 WVTR /g·cm·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	过氧化值 POV /Meq·kg <sup>-1</sup>
4	33.2 ± 1.8	64.0 ± 3.1	4.7 ± 0.1	99.6	8.2 ± 0.1	24.4 ± 0.1
5	34.9 ± 1.5	65.3 ± 2.3	4.6 ± 0.2	101.7	8.5 ± 0.1	25.4 ± 0.0
6	40.4 ± 2.3	57.9 ± 2.6	4.5 ± 0.1	108.8	9.2 ± 0.1	26.1 ± 0.1
7	45.0 ± 3.1	53.2 ± 3.3	4.5 ± 0.1	115.3	9.8 ± 0.1	28.8 ± 0.0
8	47.3 ± 1.4	47.3 ± 1.9	4.0 ± 0.1	121.1	11.2 ± 0.1	29.3 ± 0.1

2.4 pH 对膜性能的影响

由表 4 可知,随着 pH 的增加、膜的透光率、抗拉强度、伸长率都在逐渐升高;过氧化值逐渐降低;

pH = 9 时水溶率和水蒸气转移速率具有最大值,分别为(37.2 ± 1.6)和(9.0 ± 0.2)。因此选定 pH = 9。

表 4 pH 对膜性能的影响

Table 4 Response of film's performance to different pH

pH	水溶率 WSR /%	透光率 LT /%	抗拉强度 TS /MPa	伸长率 ER /%	水蒸气转移速率 WVTR /g·cm·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	过氧化值 POV /Meq·kg <sup>-1</sup>
7	36.4 ± 1.5	35.6 ± 2.1	3.2 ± 0.0	86.5	8.6 ± 0.1	30.0 ± 0.1
8	36.8 ± 1.4	38.5 ± 2.4	3.5 ± 0.1	88.9	8.9 ± 0.1	29.9 ± 0.1
9	37.2 ± 1.6	41.8 ± 1.8	4.0 ± 0.0	90.1	9.0 ± 0.2	27.4 ± 0.1
10	35.9 ± 1.1	50.7 ± 1.5	4.3 ± 0.1	109.3	8.6 ± 0.2	26.7 ± 0.2
11	34.9 ± 0.9	56.4 ± 2.2	4.6 ± 0.0	145.3	8.2 ± 0.1	25.4 ± 0.1

2.5 不同干燥温度对膜性能的影响

分别设置 80℃、60℃、40℃ 和室温 4 个温度下制备膜,结果表明:室温下的膜难揭下,80℃ 干燥 2 h,60℃ 干燥 6 h,40℃ 干燥 12 h,各膜的性能见表

5。随着温度的升高,膜的透光率有所升高;水溶率变化不大;抗拉强度逐渐增大;当温度为 60℃ 时,伸长率最大,为 126.3%;水蒸气转移速率和过氧化值的变化都较小。因此选定制膜温度为 60℃。

表 5 不同干燥温度对膜性能的影响

Table 5 Response of film's function to different temperature

温度 Temperature /℃	水溶率 WSR /%	透光率 LT /%	抗拉强度 TS /MPa	伸长率 ER /%	水蒸气转移速率 WVTR /g·cm·cm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup>	过氧化值 POV /Meq·kg <sup>-1</sup>
40	36.3 ± 3.8	35.4 ± 2.7	3.8 ± 0.3	111.7 ± 3.2	8.1 ± 1.4	35.5 ± 1.7
60	34.6 ± 4.1	63.7 ± 4.6	4.6 ± 0.2	126.3 ± 3.4	8.2 ± 3.4	36.6 ± 1.2
80	36.5 ± 3.8	63.4 ± 5.0	5.2 ± 0.3	94.7 ± 2.1	8.5 ± 2.1	37.0 ± 2.1

### 3 结 论

以木聚糖和大豆分离蛋白为基料制备可食性复合膜,通过比较膜的性能,得到最佳制备工艺为:木聚糖和大豆分离蛋白比例为 8:2(W/W),甘油为增塑剂,用量为 5%,成膜液 pH9,膜液干燥温度为 60℃。

### 参考文献

- [1] 陈荔红,郑宝东. 多糖类可食性膜的研究进展[J]. 农产品加工,2008(11):35-38. (Cheng L H,Zheng B D. The research progress of polysaccharide edible film[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing,2008(11):35-38.)
- [2] 宗时. 利用酪蛋白制可食性包装膜[J]. 中国包装工业,2007(1):14-15. (Zong S. To manufacture edible packaging film by using casein[J]. China Packaging Industry,2007(1):14-15.)
- [3] 梁锦丽. 可食性膜在果蔬保鲜中的应用[J]. 农村新技术,2010(22):24-26. (Liang J L. The application of edible membrane in fresh fruits and vegetables[J]. New Rural Technology,2010(22):24-26.)
- [4] 林松毅. 可食性保鲜膜应用现状分析[J]. 吉林工程技术师范学院学报,2004,20(6):52-54. (Lin S Y. The analysis of situation of edible film application[J]. Journal of Jilin Teachers Institute of Engineering and Technology,2004,20(6):52-54.)
- [5] 刘琳. 可食性抗菌膜在肉类食品保鲜中的应用[J]. 肉类研究,2007(12):44-47. (Liu L. Application of edible antimicrobial film in meat preservation[J]. Meat Research,2007(12):44-47.)
- [6] 师雯. 可食性膜在包装中的应用[J]. 中国包装工业,2006(4):42-44. (Shi W. The application of edible membrane in packaging[J]. China Packaging Industry,2006(4):42-44.)
- [7] 安晓琼,李梦琴,张剑,等. 食性膜改性研究进展[J]. 安徽农业科学,2007,35(21):6583-6584. (An X Q,Li M Q,Zhang J,et al. The modication research of the edible membrane[J]. Anhui Agricultural Science,2007,35(21):6583-6584.)
- [8] 张赞彬,江娟. 可食膜的研究进展[J]. 中国食品添加剂,2010,191-198. (Zhang Y B,Jiang J. The process of edible film research[J]. China's Food Additives,2011(1):191-198.)
- [9] 朱选,许时婴,王璋. 可食用膜的通透性及其应用[J]. 食品与发酵工业,1997,23(3):50-55. (Zhu X,Xu S Y,Wang Z. The permeability and its application of edible membrane[J]. Food and Fermentation Industries,1997,23(3):50-55.)
- [10] 陈雪,邹锁柱,曾荣妹. 用普鲁兰酶改进淀粉膜质量的研究[J]. 食品工业科技,2002,23(10):20-22. (Chen X,Zou S Z,Zeng R M. The research of improving quality of starch film with pullulan enzymes[J]. Science and Technology of Food Industry,2002,23(10):20-22.)
- [11] Abdellatif M,Jingyuan X. Effect of ionic strength and pH on the thermal and rheological properties of soyprotein-amylopectin blend[J]. Food Chemistry,2003,83(2):227-236.

(上接第 276 页)

### 参考文献

- [1] 朱峰. 生产中影响大豆蛋白分离得率因素的分析[J]. 粮食加工,2007,32(6):52. (Zhu F. Analysis of soybean protein isolated yield factors in production[J]. Food Processing,2007,32(6):52.)
- [2] 张海生. 浅析我国大豆产业现状及发展对策[J]. 农产品加工·创新版,2012(1):51. (Zhang H S. Soybean industry status and development strategies of Chinese[J]. The Processing of Agricultural Products·New Edition,2012(1):51.)
- [3] 郭心义. 我国大豆蛋白生产现状及前景展望[J]. 粮油加工与食品机械,2004(3):13. (Guo X Y. The current status and Prospect of soybean production in China[J]. Food and Machinery,2004(3):13.)
- [4] 王晓强,李桂菊,解晓燕,等. 大豆蛋白质提取工艺中碱溶 pH 值的简单效应分析[J]. 现代农业科技,2010(22):349-350. (Wang X Q,Li G J,Xie X Y,et al. The analysis of simple effect in extraction process of alkali soluble pH value of soybean protein[J]. Modern Agricultural Science and Technology,2010(22):349-350.)
- [5] 刘顺湖,李桂菊,王晓强,等. 大豆蛋白质提取工艺中酸沉 PH 值的简单效应分析[J]. 济宁学院学报,2010,31(6):50-52. (Liu S H,Li G J,Wang X Q,et al. Soybean protein extraction in the process of analysis of simple effects of acid precipitation pH[J]. Journal of Jining University,2010,31(6):50-52.)
- [6] 李桂菊,王晓强,何启刚,等. 碱溶时间对大豆蛋白提取率和得率的影响[J]. 安徽农业科学,2011,39(4):2292-2293. (Li G J,Wang X Q,He Q G,et al. Effects of rate and yield of soybean protein extraction of alkali soluble time[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences,2011,39(4):2292-2293.)
- [7] 邵佩兰,徐明. 提取大豆分离蛋白的工艺研究[J]. 粮油加工与食品机械,2005(9):47-51. (Shao P L,Xu M. Study on the extraction technology of soybean protein isolate[J]. Food and Machinery,2005(9):47-51.)