

魔芋葡甘聚糖与

瓜尔豆胶共混膜材料研究

吴绍艳^{1,2}, 张升晖²*

(1. 华中师范大学化学学院, 湖北武汉 430079; 2. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 湖北恩施 445000)

摘要:魔芋葡甘聚糖与瓜尔豆胶共混后成膜, 当魔芋胶与瓜尔豆胶共混浓度为 1%, 共混比例为 60:40 时, 共混膜性能最佳。与未共混膜相比, 共混膜的强度、抗水性、耐洗刷性、透明度、感官性能等各项性能显著提高。用红外光谱、X-射线和扫描电镜分析了膜的结构, 阐明了结构和功能的关系, 并对葡萄作了常温涂膜保鲜实验。结果表明, 共混膜对果蔬有一定保鲜作用。

关键词:魔芋葡甘聚糖, 瓜尔豆胶, 共混膜

Abstract: Konjac Glucomannan (KGM) and Guaran gum were blended for membrane. There is the best properties while the blend content was 1% and the mixed ratio of KGM and Guaran gum was 60/40. The blend membranes showed better properties in tensile strength, water resistance and resisting water rush, transparency test and organoleptic properties test than that of pure Konjac Glucomannan (KGM) and Guaran gum. By means of infrared absorption spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscope, the relationship between structures and functional properties was discussed. A study on the conservation of fruit by the blend membranes was carried out under room temperature. The results show that blend membranes have fresh-keeping affection.

Key words: konjac glucomannan; guaran gum; blend membrane

中图分类号: TS206.4 文献标识码: A
文章编号: 1002-0306(2005)09-0057-03

魔芋葡甘聚糖的水溶胶在适当条件下成膜, 可作为一种可食性和自然降解的膜材料, 但直接用未经改性的魔芋精粉作膜材料, 其缺点是膜强度低、抗水性及耐洗刷性差。本研究通过魔芋葡甘聚糖与瓜尔豆胶在一定条件下共混后成膜, 使膜的强度、抗水性、耐洗刷性、透明度、感官性能等各项性能均显著提高。本法改性条件温和、操作简便、成本低、效果明

显, 而且膜是可食用的。

1 材料与方法

1.1 实验材料

魔芋精粉 恩施宏业魔芋精粉厂生产, 并用乙醇纯化; 瓜尔豆胶 武汉食品化工原料公司提供; 无水乙醇(AR) 购于武汉江北化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 共混膜的制备 将魔芋葡甘聚糖和瓜尔豆胶分别加入到水中并搅拌一定时间至粘稠, 分别制得一定浓度的魔芋葡甘聚糖水溶胶(I)和瓜尔豆胶水溶胶(II)。将 I 和 II 按预定比例混合, 搅拌 1h 后减压脱气, 然后在玻璃上流延成膜。将玻璃板浸入水-无水乙醇-NaOH(9:10:1 质量比)的凝固液中, 15min 后取下膜, 并用水冲洗, 于 50℃真空干燥得到透明膜。通过调节 I 和 II 的重量比为 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8。用上述同样的办法制备出一系列的共混膜, 并分别标记为 KGM-GG1、KGM-GG2、KGM-GG3、KGM-GG4、KGM-GG5、KGM-GG6、KGM-GG7, 纯魔芋葡甘聚糖和纯瓜尔豆胶分别标记为 KGM-0 和 GG-0。

1.2.2 膜抗拉强度测定^[1] 据 GB1040-79, 将膜裁成 12×1cm 的长条, 在岛津 10KNA 强度测试仪上测定膜的抗拉强度和断裂伸长率, 测速 100mm/min。

1.2.3 膜抗水性能测定^[2] 将膜干燥称重(干重), 放入去离子水中浸泡一定时间, 取出膜, 用滤纸吸干表面水分后称重(湿重)。溶胀倍数=(湿重-干重)/干重。

1.2.4 膜耐洗刷性能测试 将浓度 1%(wt) 魔芋葡甘聚糖溶胶、瓜尔豆胶溶胶及共混溶胶在光滑平整的玻璃板上流延成膜并干燥后不揭膜, 用裹 50g 砝码的湿绸布均匀用力, 水平擦拭至膜出现穿透, 测定其洗刷次数。

1.2.5 膜透明度测试 将膜一层一层地折叠起来, 盖在用计算机新色带打印的长 1.5cm、宽 0.5cm、间隔 0.3cm 的黑白相间条纹上, 到看不见条纹为止。用游标卡尺测定其厚度, 每 0.02mm 指标定为 1。指数越

收稿日期: 2004-09-21 *通讯联系人

作者简介: 吴绍艳(1979-), 女, 硕士研究生, 主要从事天然高分子化合物的研究。

基金项目: 湖北省教育厅青年项目资助(2004Q001)。

高,透明度越高。

1.2.6 膜感官指标评定 感官指标检测前,由 5 人组成评定小组,制定出统一的颜色、气味、光泽的评定标准。将光泽(反光性)分为好、一般、差三个等级。

1.2.7 红外光谱分析 用 AVATAR-370 型傅立叶红外变换光谱仪记录共混膜的红外光谱。

1.2.8 X-射线衍射分析 样品在玻璃板上成膜后,用 JDX-10PA 型 X-射线衍射仪对膜进行纤维衍射。

1.2.9 扫描电子显微镜 (SEM) 分析 将膜样品在 0.1 τ 的真空度下喷金,然后用扫描电子显微镜 (ISI-SX-40, Hitachi, Japan) 观察膜的表面形貌并拍照。

1.2.10 膜保鲜实验^[3,4] 取 1%(wt)KGM 溶胶及共混溶胶各 100mL,分别加 200mL 水稀释后,用磁力搅拌器搅拌 30min 制得保鲜液 1 和保鲜液 2。把新采摘熟透、饱满的葡萄分成两组,每组 20 个。其中一组葡萄在配置的保鲜溶液 1 中浸泡 2min,然后取出在空气中自然晾干,保鲜液在葡萄表面形成一层保护膜。另一组葡萄在保鲜溶液 2 中浸泡后经过相同的操作,定义经过保鲜溶液 1 浸泡的葡萄组为对照组,保鲜溶液 2 浸泡的葡萄组为试验组。试验组和对照组均在室温 32 $^{\circ}$ C 和相对湿度为 63% 环境保存,隔天观察葡萄果皮表面的颜色和硬度变化。葡萄的失重率按下式计算:失重率=(W_0-W)/ W_0 \times 100%,式中 W_0 和 W 分别是整个葡萄组的起始重量和储存相应天数后测量的重量。

2 结果与分析

2.1 魔芋精粉溶胀成膜适宜浓度及 pH

在共混成膜反应中,共混浓度、共混比例、共混温度均影响共混溶胶的粘度及共混膜的性质。正交试验表明,魔芋胶与瓜尔豆胶共混浓度为 1%、共混比例为 60:40、共混温度为 50 $^{\circ}$ C 时共混膜性能最佳。

2.2 膜抗拉强度

表 1 纯膜及共混膜的拉伸强度和断裂伸长率比较

| 膜样品 | 拉伸强度(MPa) | 断裂伸长率(%) |
|---------|-----------|----------|
| 纯 KGM 膜 | 11.30 | 32.14 |
| 纯 GG 膜 | 12.23 | 33.68 |
| 共混膜 | 32.28 | 35.27 |

见表 1。从表 1 中看出,共混膜的拉伸强度和断裂伸长率有所提高。这归因于魔芋葡甘聚糖和瓜尔豆胶之间产生了较强的分子间氢键,并形成较强的三维空间网状结构,故成膜时能形成更多有序而致密的结构,膜的力学性能得到明显改善。

2.3 膜抗水性能

见表 2。从表 2 可以看出,纯 KGM 膜及纯 GG 膜浸水 10min 就溶胀分解。共混膜浸水 2h 仍然未分解,并可测出其溶胀倍数,表明共混膜分子之间形成致密的空间网络结构,膜的抗水性增强,但这种抗水

表 2 纯膜及共混膜抗水性能比较

| 膜样品 | 浸水 10min 后膜的性状及溶胀倍数 | 浸水 2h 后膜的性状及溶胀倍数 |
|---------|---------------------|------------------|
| 纯 KGM 膜 | 溶胀分解 | 溶胀分解 |
| 纯 GG 膜 | 溶胀分解 | 溶胀分解 |
| 共混膜 | 4.63 倍 | 8.26 倍 |

力只在短时间内有效,长时间浸水后明显下降,这一特性为其作为一种缓释性膜奠定了理论基础。

2.4 膜耐洗刷性能测试

表 3 纯膜及共混膜耐水洗刷性能比较

| 膜样品 | 水洗刷次数(次) |
|---------|----------|
| 纯 KGM 膜 | 37 |
| 纯 GG 膜 | 29 |
| 共混膜 | 71 |

见表 3。由表 3 可知,纯 KGM 膜的耐水洗刷次数为 37 次,纯 GG 膜的耐水洗刷次数为 29 次,共混膜的耐水洗刷次数达 71 次,比纯 KGM 膜提高近 1 倍,比纯 GG 膜提高 1 倍多,表明共混膜耐水洗刷性能明显增强。

2.5 膜透明度指数

表 4 纯膜及共混膜透明度指数测定结果

| 膜样品 | 透明度指数 |
|---------|-------|
| 纯 KGM 膜 | 38 |
| 纯 GG 膜 | 35 |
| 共混膜 | 51 |

见表 4。表 4 可以看出,共混膜具有较高的透明度,这为制作包装膜材料提供了更多的选择。

2.6 感官性能比较

表 5 纯膜及共混膜感官性能观察结果

| 膜样品 | 颜色 | 气味 | 光泽 |
|---------|----|-----|----|
| 纯 KGM 膜 | 乳白 | 带腥味 | 无 |
| 纯 GG 膜 | 乳黄 | 无 | 一般 |
| 共混膜 | 乳白 | 一般 | 强 |

见表 5。由表 5 可知,共混膜的颜色、气味、光泽明显优于纯 KGM 膜及纯 GG 膜。

2.7 膜保鲜实验

表 6 葡萄在存贮期间的失重率(%)

| 时间(d) | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|------|------|------|------|------|------|
| 对照组 | 0.65 | 1.24 | 3.50 | 4.45 | 5.46 | 7.92 |
| 试验组 | 0.34 | 0.95 | 1.18 | 2.72 | 3.29 | 4.08 |

见表 6。从表 6 可以看出,试验组的葡萄比对照组的葡萄失重率明显减小。由表 7 可以看出,对照组经过涂膜处理,在室温下放置 6d 后就开始逐渐变软、萎缩而失去脆性和弹性。经过共混液涂膜处理的葡萄其硬度变化明显比对照组低,放置 10d 硬度变化很小。实验结果表明,KGM/GG 共混膜对葡萄有一定的保鲜作用,这归因于共混液对葡萄的涂膜处理

表7 葡萄在存贮期间的硬度变化

| 时间(d) | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 |
|-------|----|----|----|------|------|------|
| 对照组 | 正常 | 正常 | 较软 | 很软 | 开始腐烂 | 完全腐烂 |
| 试验组 | 正常 | 正常 | 正常 | 基本正常 | 略软 | 较软 |

使果实表面形成一层极薄而光亮透明的保护膜,使果实处于休眠状态,减缓了果实呼吸所产生 CO₂ 的向外扩散,有效地抑制了呼吸作用,起到一定的抑菌保鲜作用。

2.8 红外光谱分析

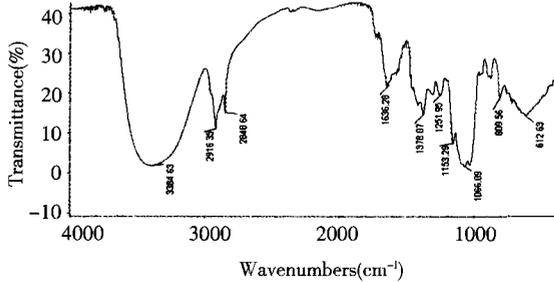


图1 共混比例 60:40 的 KGM/GG 共混膜 FT-IR 谱图

魔芋胶与瓜尔豆胶共混比例为 60:40 时形成的 KGM/GG 共混膜 FT-IR 谱图如图 1 所示,由谱图可知,共混比例为 60:40 时,其羟基伸缩振动峰为 3384cm⁻¹,与纯 KGM 的羟基伸缩振动峰^[9]3529cm⁻¹ 相比,羟基伸缩振动峰随瓜尔豆胶的加入偏移向低波数,并且峰形逐渐变宽。另外,1720cm⁻¹ 处归属于 KGM 分子中的 -COCH₃ 基团的伸缩振动峰在共混膜中有所削弱,这归因于共混膜两种分子间形成了新的较强的氢键,主要是 KGM 分子中的 -COCH₃ 基团和 -OH 基团与瓜尔豆胶分子中的羟基相互作用并因此产生了良好的相容性,这是多糖分子间相互作用的结果,表现为共混多糖协同作用明显提高,共混膜的拉伸强度、耐洗刷性等各项性能得到明显改善。

2.9 X-射线衍射分析

X-射线衍射图显示 KGM 与瓜尔豆胶共混后形成的共混膜与纯膜的衍射图并没有明显区别,均表

现为近似的无定形 a-光谱型式。这说明二者共混后虽然形成了新的空间网络结构,但并没有形成新的结晶区。

2.10 扫描电镜观察

从纯 KGM 膜及 KGM/GG 共混膜扫描电镜照片(略)看出,KGM 膜表面排列无序、松散,且有许多明显溶胀不足的颗粒状物质;而 KGM/GG 为 6:4 共混膜表面排列比较有序、致密,仅有少量颗粒状物质存在,同时可见充分溶胀的较大粒状轮廓物,表明共混多糖协同作用明显提高,共混膜的溶胀、成膜均匀性、相容性较好,故膜的性能得到明显改善。

3 结论

将 1wt% 的 KGM 溶胶与 1wt% 的瓜尔豆胶溶胶按不同比例共混,得出最佳共混比,即魔芋葡甘聚糖:瓜尔豆胶=6:4。共混膜的强度、抗水性、耐洗刷性、透明度、感官性能等各项性能显著提高。用 KGM 和瓜尔豆胶共混液对葡萄的涂膜保鲜实验表明,该共混膜具有良好的保鲜效果,可望应用于食品保鲜领域。

参考文献:

- [1] 李波,谢笔均. 魔芋葡甘聚糖可食性膜材料研究[J]. 食品科学,2000,11(1):19-20.
- [2] HALS BI AIR. Chitosan and Modified Chitosan Membrane [J]. J of Applied Polymer Sci, 1987, 33:641-656.
- [3] 王明力,杨丽娜. 壳聚糖复合涂膜用于蔬菜的保鲜研究[J]. 食品工业科技,2003(11):9-11.
- [4] 耐芹,马希汉,陈本文. 改性魔芋葡甘聚糖对葡萄等保鲜效果的研究[J]. 西北林学院学报,1997(12):20-22.
- [5] 郭振楚,韩永生,封惠侠,等. 三种多糖的光谱鉴定、化学改性及活性[J]. 光谱学与光谱分析,1999,12(1):25-27.

(上接第 56 页) 由表 4 可知,与氨基酸需要量模式相比,风鸭产品中的氨基酸含量较低,但除了色氨酸未检出外,必需氨基酸的含量比与氨基酸模式很接近。

3 结论

3.1 风鸭肉是一种高蛋白低脂肪的营养肉制品,其蛋白质和脂肪含量分别为 27.75% 和 4.47%。

3.2 风鸭肉 A_w 值 0.86,鸭皮 A_w 值 0.72,属于 A_w 值低于 0.90 的半干食品,具备良好的非制冷可贮性。

3.3 风鸭产品中游离脂肪酸总含量为 1.452%,显著高于鲜鸭(0.216%)。虽然其不饱和脂肪酸含量略低

于鲜鸭,但差异不显著,而其必需脂肪酸的含量较鲜鸭高 3.74%。

3.4 风鸭中游离氨基酸总量为 29.4%,显著高于鲜鸭(22.1%)。风鸭中含有 Lys、Leu、Ile、Met、Phe、Thr、Val、His 必需氨基酸,未检出 Tre,其必需氨基酸总含量为 10.99%,高于鲜鸭。

3.5 与氨基酸需要量模式相比,风鸭产品中的氨基酸含量较低,但除了色氨酸未检出外,风鸭产品中必需氨基酸的含量比与氨基酸模式很接近。

参考文献:略