

提高多糖类可食性膜机械性能的研究进展

高丹丹¹,江连洲^{1,*},张超²,马越²,赵晓燕²

(1.东北农业大学,黑龙江哈尔滨 150030;

2.北京市农林科学院蔬菜研究中心,北京 100097)

摘要:多糖类可食性膜的机械强度强于蛋白类可食性膜,但是还不足以应用到食品包装中。影响多糖类可食性膜机械性能的主要因素有成膜原料中各组分性质、制膜工艺以及贮藏条件等。可通过添加增塑剂、交联剂和改进成膜工艺,来提高多糖类可食性膜的机械性能。

关键词:多糖,可食性膜,机械性能

Research progress on improving mechanical properties of edible polysaccharides film

GAO Dan-dan¹,JIANG Lian-zhou^{1,*},ZHANG Chao²,MA Yue²,ZHAO Xiao-yan²

(1.Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

2.Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Vegetable Research Center, Beijing 100097, China)

Abstract:The mechanical properties of edible polysaccharides film were superior to edible proteins film, but its mechanical properties were not enough to apply in food packaging. The main factor affecting the mechanical properties of edible polysaccharides film, including components of film-forming liquid, filming technology and storage conditions that were described. The mechanical properties of edible polysaccharides film could be improved by modifying filming process and the addition of plasticizer and cross-linking agent.

Key words: polysaccharide; edible film; mechanical properties

中图分类号:TS201.2⁺3

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2012)06-0432-03

可食性包装膜是以可食性生物大分子物质为主要基质,辅以可食性的增塑剂,通过一定的处理工序使各成膜剂分子间相互作用,使之在干燥后形成一种具有一定力学性能和选择透过性结构致密的薄膜^[1]。可食性膜能通过防止气体、水分和油脂等的迁移来保持食品的质量,延长贮藏期。它还可以作为食品风味料、营养强化剂、抗氧化剂、抗微生物制剂的载体,改善食品品质和感官性能^[2]。由于塑料包装使用后的废弃物以及对包装食品的风味影响,使得塑料包装向可食性包装发展是一个必然趋势。可食性膜按其基质大致可分为多糖类可食性膜、蛋白质类可食性膜、类脂可食性膜、微生物共聚酯可食性膜以及复合型可食性膜。其中多糖类可食性膜来源广泛、阻油好、机械性能高,且较蛋白膜透明等优点,但是多糖膜机械性能强度还不足以应用到食品包装中,机械性能亟待提高,本文主要介绍提高多糖类可食性膜机械性能的方法。

1 多糖类可食性膜的成膜特性

多糖类可食性膜以动、植物多糖和微生物多糖为主,常用的有淀粉膜、改性纤维素膜、动植物胶膜、壳聚糖膜、魔芋葡甘聚糖膜、褐藻酸钠膜及微生物多糖膜等。这类膜通常具有良好的机械性能和透明度。多糖膜依靠分子间氢键、分子内氢键和多糖特殊的长链螺旋分子结构,使其化学性质稳定,但它们都属亲水性聚合物,阻湿性不好,导致该类膜在较高的湿度环境下容易吸潮而发黏,而且热封性也较差,机械性能也有待提高,这些是限制多糖可食性膜应用的重要因素^[3]。

2 提高多糖类可食性膜机械性能的方法

2.1 改变多糖类可食性膜的组成

2.1.1 添加增塑剂 对膜的柔韧性影响最大的是分子量和分子结构。膜的抗拉强度随着分子量的降低而增加,但是随着分子量进一步的减少抗拉强度降低,断裂延伸率则呈相反的趋势^[4]。为此,添加适量的小分子增塑剂可以降低聚合物的分子量。

Guadalupe等^[5]分别以果糖、甘油、山梨醇和聚乙二醇为增塑剂添加到褐藻酸钙膜中,甘油塑化的膜

收稿日期:2011-04-12 * 通讯联系人

作者简介:高丹丹(1986-),女,硕士研究生,研究方向:粮食、油脂与植物蛋白工程。

抗拉强度和断裂延伸率值最高,故甘油是最适合海藻酸钙膜的增塑剂,其中抗拉强度随甘油含量的增加而降低,而断裂延伸率随甘油含量的增加而增加。Jia 等^[6]对魔芋葡甘聚糖-壳聚糖-大豆分离蛋白可食性膜, Carmen 等^[7]对纤维素-淀粉复合膜以及 Li 等^[8]对魔芋葡甘聚糖-明胶膜进行了研究,结果表明,甘油能提高膜的机械性能。Eleana 等^[9]指出以山梨醇塑化的普鲁兰多糖膜的杨氏模数增大,抗拉强度增强,但是断裂延伸率骤降。Abdorrezza 等^[10]将西米淀粉膜分别添加山梨醇、甘油以及山梨醇-甘油不同的混合比为塑化剂,研究表明:山梨醇塑化的机械性能好于甘油,而山梨醇-甘油以 3:1 混合塑化膜时具有最高的机械性能。所以有时复合增塑剂对于膜机械性能的改善优于单一增塑剂的使用效果。

2.1.2 添加交联剂 目前应用 in 多糖膜上的交联剂大多以钙交联、戊二醛交联、环氧丙烷交联和酶交联为主,其中钙离子交联应用的效果最为显著, Huang 等^[11]对水性聚氨酯和羧甲基瓜尔多胶进行钙离子交联,交联前复合膜的抗拉强度为 11.6MPa,交联后达到 56.5MPa;而断裂延伸率交联前为 1201.6%,交联后骤降 10.1%。Mariana 等^[12]研究了钙离子交联的藻酸盐和果胶复合膜,交联前复合膜的抗拉强度和断裂延伸率分别为 39.7MPa 和 2.1%,交联后达到 61.5MPa 和 19.8%。这可能是因为两种聚合物和钙离子螯合物之间产生了强烈的氢键,使得机械性能显著提高。

2.1.3 采用复合膜 成膜材料的选择主要是依据目标食品的生理生化特性,选择合适的膜材料,并且辅以适合的增塑剂复配成膜,这样不仅可以强化膜的机械性能,而且还能提高膜的其它特性,如阻水性、阻油性、热封性以及抑菌性。可依据可食性膜机械性能的参数,来挑选多种多糖复合成膜,也可以添加蛋白类原料进行复配成膜,相互取长补短,充分发挥两类膜的优势,提高膜的适用性。可食性膜的机械性能参数见表 1。

表 1 可食性膜的机械性能参数表

Table 1 Parameter of edible film mechanical properties

膜	含水量 (%)	TS (MPa)	E (%)	杨氏模数 (MPa)
壳聚糖 ^[16]	15	100	16	1481
玉米淀粉 ^[17]	12	48	2	1229
k-卡拉胶 ^[18]	19	57	7	1110
木薯淀粉 ^[19]	12	1	67	22
海藻酸钠 ^[20]	24	72	4	-
魔芋葡甘聚糖 ^[15]	-	68	10	-
普鲁兰多糖 ^[21]	-	67	11	-
大豆分离蛋白 ^[22]	-	11	4	-
玉米醇溶蛋白 ^[23]	-	33	2	1710

Carmen 等^[7]将纤维素添加到淀粉膜中,与不含纤维素的淀粉膜(6.7MPa)相比,复合膜的抗拉强度增加了 18 倍,并且水蒸气透过比降低。

Li 等^[8]研究了魔芋葡甘聚糖-明胶膜,复配之后的膜其抗拉强度和断裂延伸率能达到 60.4MPa 和 25.7%,比纯的魔芋葡甘聚糖膜的抗拉强度和断裂延

伸率都增加了 16.7%,并且在保持机械性能和透明度的同时,提高了膜的热封性和降低了膜的水蒸气透过比。

Babak 等^[13]研究指出纯淀粉膜的极限抗拉强度是 6.6MPa,将羧甲基纤维素添加到改性淀粉中后,其抗拉强度增加到 16.1MPa,增加了约 59.2%,并且断裂延伸率没有降低,为 65.6%,同时降低了复合膜的水蒸气透过比。

Lu 等^[14]将魔芋葡甘聚糖与聚二甲基二烯丙基氯化铵混合,制备的复合膜抗拉强度和断裂延伸率能达到 106.5MPa 和 32.0%,比纯魔芋葡甘聚糖膜的抗拉强度提高了 39.5%,断裂延伸率提高了 81.2%,且可以抑制枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌和大肠杆菌。

2.2 多糖类可食性膜成膜工艺的优化

多糖类可食性膜可通过调整膜液浓度、成膜的原料比和塑化剂的类型与含量,最后浇铸成膜。成膜溶液在酸溶液介质中稳定性较好,所以有时需要对膜液进行酸修饰。Cheng 等^[4]将盐酸溶液添加到魔芋葡甘聚糖膜液中,结果表明,随着盐酸的逐渐添加,膜的弹性模量和抗拉强度逐渐增加;其断裂延伸率是相反的变化趋势。Jia 等^[6]研究发现成膜溶液的 pH 控制在 3 或 4 时,魔芋葡甘聚糖-壳聚糖-大豆分离蛋白膜的机械强度最高。另外膜液均一性直接影响成膜后膜的机械性能,所以需要对其进行搅拌均匀。搅拌均匀会使膜液产生过多的气泡,气泡的存在会使膜的机械性能降低,所以需要对其膜液进行脱气处理。在用于食品包装之前一般需要对膜进行表面灭菌,有时表面辐照也能增加膜的机械性能。Li 等^[15]研究表明 γ -射线能提高魔芋葡甘聚糖-壳聚糖膜机械性能,使其抗拉强度达到 111.3MPa,断裂延伸率为 10.8%。

3 结论

多糖类可食性膜因其透明度高、阻油好,且机械性能和感官评价较好,所以一直是研发的热门。但是成膜后,环境相对湿度、贮存时间和贮存温度都会对膜机械性能有一定程度的影响,限制了膜在食品包装上的应用。所以需要开发多种多糖复合膜或与蛋白复合成膜,并添加具有防腐与保鲜作用的天然可食性防腐剂,在强化膜机械性能的同时,改善阻水性、阻油性、热封性以及抑菌性,这对可食性膜的商品化应用有重大的现实意义和良好的应用前景。

参考文献

- [1] 王海鸥.可食性膜及其在食品工业中的应用[J].食品与机械,2002(5):4-8.
- [2] 杨坤,陈树兴,赵胜娟,等.可食性蛋白膜研究进展[J].2009,30(7):174-178.
- [3] 汤虎,徐志宏,孙智达,等.可食性膜的研究现状与展望[J].农产品加工·学刊,2007(2):20-25.
- [4] Cheng L H, Abd K A, Seow C C. Effects of acid modification on physical properties of konjac glucomannan (KGM) films[J]. Food Chemistry, 2007, 103: 994-1002.

- [5] Guadalupe I O, Gustavo V, Barbosa C. Alginate – calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity [J]. LWT, 2008, 41: 359–366.
- [6] Jia D, Fang Y, Yao K. Water vapor barrier and mechanical properties of konjac glucomannan – chitosan – soy protein isolate edible films [J]. Food and Bioproducts Processing, 2009, 87: 7–10.
- [7] Carmen M O. Müller, J B, Fabio Y. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch – based films at different relative humidity values [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 293–299.
- [8] Li B, Kennedy J F, Jiang Q G, et al. Quick dissolvable, edible and heatsealable blend films based on konjac glucomannan – Gelatin [J]. Food Research International, 2006, 39: 544–549.
- [9] Eleana K, Costas G. Physical properties of starch nanocrystal – reinforced pullulan films [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68: 146–158.
- [10] Abdorreza M N, Cheng L H, Karim A A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25: 56–60.
- [11] Huang Y, Yu H, Xiao C. Effects of Ca^{2+} crosslinking on structure and properties of waterborne polyurethane – carboxymethylated guar gum films [J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 66: 500–513.
- [12] Mariana A S, Andréa C K, Theo G K. Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca^{2+} ions: Effect of the plasticizer concentration [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 736–742.
- [13] Babak G, Hadi A, Ali A. Physical properties of edible modified starch – carboxymethyl cellulose films [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2010 (11): 697–702.
- [14] Lu J, Wang X, Xiao C. Preparation and characterization of KGM – poly (diallyldimethylammonium chloride) antibacterial films [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 73: 427–437.
- [15] Li B, Li J, Xia J, et al. Effect of gamma irradiation on the condensed state structure and mechanical properties of konjac glucomannan – chitosan blend films [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83: 44–51.
- [16] Lazaridou A, Biliaderis C G. Thermophysical properties of chitosan, chitosan – starch and chitosan – pullulan films near the glass transition [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 48: 179–190.
- [17] Mali S, Grossmann M V, Garcia M A, et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources [J]. Food Engineering, 2006, 75: 453–460.
- [18] Lafargue D, Lourdin D, Doublier J L. Film – forming properties of a modified starch – carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70: 101–111.
- [19] Müller C M, Laurindo J B, Yamashita F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch – based films at different relative humidity values [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 293–299.
- [20] Olivas G I, Barbosa G V. Alginate – calcium films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer and relative humidity [J]. LWT, 2008, 41: 359–366.
- [21] Tong Q, Xiao Q, Lim L T. Preparation and properties of pullulan – alginate – carboxymethylcellulose blend films [J]. Food Research International, 2008, 41: 1007–1014.
- [22] Atarés L, De Jesús C, Talens P A. Characterization of SPI – based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils [J]. Food Engineering, 2010, 99: 384–391.
- [23] Kim S, Sessa D J, Lawton J W. Characterization of zein modified with a mild cross – linking agent [J]. Industrial Crops and Products, 2004 (20): 291–300.

(上接第 431 页)

- 54–59.
- [13] 毛胜凤, 张新风, 余树全. 不同成熟期野菊花提取物抑菌效果比较研究 [J]. 浙江林业科技, 2006, 26 (5): 43.
- [14] 张骏艳. 野菊花总黄酮的抗炎免疫作用及部分机制研究 [D]. 安徽: 合肥工业大学, 2005: 3.
- [15] 黄勇, 苏楹, 陈丽, 等. 野菊花颗粒抗炎、镇痛作用的实验研究 [J]. 甘肃中医学院学报, 2009, 26 (5): 5.
- [16] 张俊艳, 李俊, 张磊, 等. 野菊花总黄酮体外对佐剂性关节炎大鼠的免疫调节作用 [J]. 安徽医科大学学报, 2007, 42 (4): 409–411.
- [17] 张俊艳, 张磊, 金涌, 等. 野菊花总黄酮抗炎作用及部分机制 [J]. 安徽医科大学学报, 2005, 40 (5): 405–408.
- [18] 金沈锐, 祝彼得, 秦旭华. 野菊花注射液对人肿瘤细胞 SMMC7721、PC3、HL60 增殖的影响 [J]. 中药药理与临床, 2005, 21 (3): 39–40.
- [19] 王丹. 药用植物野菊花的研究现状及发展前景 [J]. 现代中药研究与实践, 2007, 21 (4): 59–62.
- [20] 吴钉红, 杨立伟, 苏薇薇. 野菊花化学成分及药理研究进展 [J]. 中药材, 2002, 20 (2): 142–144.
- [21] 石兰萍, 田琳琳, 袁劲松, 等. 野菊花的研究概况 [J]. 中西医结合心脑血管病杂志, 2005, 3 (5): 434–436.
- [22] 陈日炎, 关雄泰, 江黎明, 等. 野菊花抗血小板聚集有效成分的筛选 [J]. 广东医学院学报, 1993, 11 (3): 101–103.
- [23] Keum HH, Chang EJ, Choi DK, et al. Neuroprotective activities of *Chrysanthemum indicum* L [J]. FASEB J, 2007, 21 (6): 1082.
- [24] Chun HS, Kin JM, Choi EH, et al. Neuroprotective effects of several Korean medicinal plants traditionally used for stroke remedy [J]. J Med Food, 2008, 11 (2): 249.
- [25] 金沈锐, 祝彼得, 秦旭化, 等. 丹参、黄芪及野菊花注射液对正常人肝细胞增殖的影响 [J]. 四川生理科学杂志, 2005, 27 (1): 19–20.
- [26] 张淑萍, 李雅玲, 郑芳. 中药野菊花对家兔模型 SIL–2R、IL–6、TNF– α 的影响 [J]. 天津中药, 2000, 17 (2): 34–36.