

鱼皮明胶/羧甲基壳聚糖复合膜的制备工艺优化

郑彦钊, 陈复生*, 李新欣

(河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要: **目的** 优化鱼皮明胶/羧甲基壳聚糖复合膜的制备工艺。**方法** 选择成膜液浓度、鱼皮明胶:羧甲基壳聚糖质量比、甘油:山梨醇质量比、pH、增塑剂比例、增塑剂浓度、加热温度、加热时间等因素,以拉伸强度、断裂伸长率为优化指标,结合单因素和正交实验,得到最佳制备工艺参数。**结果** 成膜液浓度为5%、鱼皮明胶与羧甲基壳聚糖质量比8:2、pH 7.9、增塑剂浓度40%、甘油和山梨醇质量比1:1、加热温度60°C、加热时间80 min为最佳制备工艺,复合膜拉伸强度为(22.83±0.80) MPa,断裂伸长率为138.36%±1.53%。**结论** 本研究确定了复合膜的最佳制备工艺条件,得到满足GB/T 21302—2007《包装用复合膜、袋通则》食品内包装强度要求的复合膜,拉伸力达到国家4级要求,断裂伸长率达到国家3级要求,为保护生态环境和水产资源副产物的开发利用提供新的参考。

关键词: 鱼皮明胶; 复合膜; 拉伸强度; 断裂伸长率

Optimization of preparation process of fish gelatin/carboxymethyl chitosan composite film

ZHENG Yan-Zhao, CHEN Fu-Sheng*, LI Xin-Xin

(College of Food Science and Engineering, Hennan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: Objective To optimize the preparation process of fish gelatin/carboxymethyl chitosan composite film. **Methods** The film forming solution concentration, the mass ratio of fish gelatin to carboxymethyl chitosan, the mass ratio of glycerol to sorbitol, pH, plasticizer ratio, plasticizer concentration, heating temperature, heating time and other factors were selected, and the optimal preparation process parameters were obtained by taking the tensile strength and elongation at break as the optimization indexes, combining single factor and orthogonal test. **Results** The concentration of the film forming solution was 5%, the mass ratio of fish gelatin to carboxymethyl chitosan was 8:2, pH 7.9, the concentration of plasticizer was 40%, the mass ratio of glycerol and sorbitol was 1:1, and the heating under the conditions of temperature 60°C and heating time of 80 min, the tensile strength of the composite film was (22.83±0.80) MPa, and the elongation at break was 138.36%±1.53%. **Conclusion** In this study, the optimum preparation process conditions of the composite film are determined, and the composite film meeting the strength requirements of the food inner packaging in GB/T 21302—2007 *General principles of composite film and bag for packaging* is obtained. The breaking force reaches the national level 4 requirements, and the elongation at break reaches the national level 3 requirements, which provides a new reference for the protection of the ecological environment and

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点支持项目(U21A20270)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China Regional Innovation and Development Joint Fund Key Support Project (U21A20270)

*通信作者: 陈复生, 博士, 教授, 主要研究方向为蛋白质资源开发与利用。E-mail: fushengc@haut.edu.cn

*Corresponding author: CHEN Fu-Sheng, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, No.100 Lianhua Street, High-tech Zone, Zhengzhou 450001, China. E-mail: fushengc@haut.edu.cn

the development and utilization of the by-products of aquatic resources.

KEY WORDS: fish gelatin; composite film; tensile strength; elongation at break

0 引言

当前,以石油等不可再生资源为原料的包装材料在各个领域被广泛使用。塑料包装在给人们日常生活带来方便的同时,也带来一系列问题,如环境污染、资源枯竭、资源浪费等。除此之外,塑料包装中使用的邻苯二甲酸酯类增塑剂可能带来潜在的食品安全问题^[1-2]。根据相关报道,以天然生物大分子为原料的薄膜不仅在减少环境影响方面显示出巨大的潜力,且具有可食性,能够被动物和人类所消化,在食品、医药、化妆品等不同领域具有广泛应用前景^[3-6]。目前,研究并开发一种以蛋白质、多糖、脂类等为原料的新型食品包装材料作为石油基塑料包装薄膜的替代品成为热点问题^[7-9]。

胶原蛋白由 3 条螺旋的 α 多肽链通过右手螺旋形成,同时含有多种氨基酸,在人体中可作为保护和支撑人体肌腱、皮肤、骨骼等部位的重要结构蛋白^[10]。胶原蛋白部分降解获得的明胶是研究最多的生物聚合物之一,其成膜能力和适用性作为保护食品免受干燥、光和氧气侵害的外部覆盖物。从水生动物如鱼骨、鱼皮等提取得到的鱼皮明胶(fish gelatin, FG)还具有优良的氨基酸组成和较高的生物效价,因其良好的相容性、生物降解性以及成膜性等作为可食性薄膜备受关注^[11-12]。我国水产加工供应链增长的同时,鱼类或甲壳类生物的产量可占到水产品副产物的 70%,FG 的广泛使用能够极大地提高水产品副产物的利用率,而且能够减少因宗教信仰、动物疾病以及致敏性等带来的不良影响。

壳聚糖在 pH 低于 6 的稀酸中可溶,但不溶于中性水以及一般有机溶剂,这大大限制了其应用^[13]。将壳聚糖通过羧甲基化反应得到的羧甲基壳聚糖(carboxymethyl chitosan, CMCS)是一种具有线性大分子结构的水溶性壳聚糖衍生物^[14],室温下具有较好的溶解能力,具有高黏度、良好的生物相容性和生物降解性,是一种极具吸引力的包装成膜材料。

单一蛋白质或者多糖为成膜基质所形成的薄膜往往在机械性能方面较差,限制其应用^[15]。天然明胶膜在较干燥的条件下变得易碎,也极大地限制其应用范围^[16]。采用两种或两种以上天然大分子物质作为成膜基质,各基质间可以优势互补,在合适的配比条件下,添加少量增塑剂从而得到机械性能、阻隔性能优良的复合膜。目前研究多集中于使用蛋白质、碳水化合物和酚类等来改善复合膜的物理和生物学特性^[17-19]。例如,HOSEINI 等^[20]研究发现,FG 和壳聚糖配比为 60:40 时,复合膜的拉伸强度(tensile strength, TS)为(16.60±1.19) MPa、断裂伸长率(elongation at break, EAB)为 25.3%±5.0%,此时蛋白质与多糖之间的相

互作用最好。而以 FG、CMCS 为原料制备复合膜的研究较少。因此,本研究将 FG 和 CMCS 复合成膜,并优化成膜工艺,以期得到机械性能较好的复合膜,提高复合膜的使用价值,同时提高水产品副产物综合利用价值,为“绿色生活”“低碳环保”的发展方式提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

FG(蛋白含量 94%,越南永和股份有限公司);CMCS(取代度 $\geq 80\%$,上海麦克林生化科技有限公司);甘油(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);山梨醇(分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

QUINTIX224 型分析天平(精度 0.0001 g,德国 Sartorius 公司);DZF-1 型真空干燥箱(北京市永光明医疗仪器有限公司);HJ-6 型六联磁力加热搅拌器(金坛华峰仪器有限公司);DHG-9246A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);HH6SC 型恒温数显磁力搅拌水浴锅(常州普天仪器制造有限公司);GM-280F 型测厚仪(测量精度为 0.0001 mm,华清仪器仪表深圳有限公司);TA-TX PlusC 型物性测定仪(英国 Surface Measurement Systems 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 FG/CMCS 复合膜的制备

以 FG 和 CMCS 为主要成膜基质,流延法为成膜方式。参考李新欣等^[18]的实验方法并改进。先称取合适质量的甘油和山梨醇,加入 100 mL 去离子水缓慢搅拌均匀。根据原料的溶解度差异,再称取合适质量的 CMCS,室温条件下搅拌 2 h 直至原料完全溶解为透明微黄的溶液,然后再加入一定质量的 FG,继续搅拌溶胀 2 h。随后在不同加热温度下加热搅拌不同时间,得到溶解完全且蛋白浓度不同的成膜液。将成膜液置于 0.09 MPa 的真空干燥箱中脱气 15 min 后倒入一次性聚碳酸酯培养皿(90 mm)中,在室温条件下水平静置 2 h 后,放入 50℃烘箱中干燥 12 h 成膜,该过程需继续保持培养皿水平放置。烘干后在相对湿度(50%±3%)的恒温恒湿箱中平衡 48 h 揭膜,储存在盛有饱和 $Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$ 溶液的干燥器中待测。

1.3.2 单因素实验

确定成膜液浓度、FG:CMCS 质量比($m:m$)、pH、增塑剂比例(甘油:山梨醇质量比)(Gly:Sorb, $m:m$)、增塑剂浓度、加热温度、加热时间 7 种不同单因素,研究不同单因素变化对复合膜机械性能的影响,单因素设计见表 1。

表 1 单因素设计表
Table 1 Single factor design

成膜液浓度/%	FG:CMCS (<i>m:m</i>)	pH	增塑剂比例(Gly:Sorb, <i>m:m</i>)	增塑剂浓度/%	加热温度/°C	加热时间/min
2	9:1	5.9	3:0	30	40	40
3	8:2	6.9	2:1	40	50	60
4	7:3	7.9	1:1	50	60	80
5	6:4	8.9	1:2	60	70	100
6	5:5	9.9	0:3	70	80	120

1.3.3 厚度的测定

参考 GB/T 6672—2001《塑料薄膜和薄片 厚度测定 机械测量法》，选择表面光滑、厚度较为均匀的复合膜样品。用薄膜测厚仪测定其厚度。每个膜样品对称选取 9 个点(其中 1 点必须为膜中心点)，做 3 次平行，以平均值作为膜厚度(单位 mm)。

1.3.4 机械性能的测定

参照 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测试》，并在李新欣等^[18]基础上稍加修改。将薄膜样品裁剪成大小为 50 mm×10 mm，设定质构仪上下探头初始夹距 30 mm，每次做 6 个平行样，取平均值。复合膜的 TS 和 EAB 计算公式如(1)、(2)：

$$TS = \frac{F}{a \times b} \quad (1)$$

式中，TS 为膜样品抗拉强度，MPa；

F 为膜在断裂时所承受的最大拉力，N；

a 为膜的横截面厚度，mm；

b 为膜的横截面宽度，mm。

$$EAB = \frac{(L_1 - L_0)}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中，EAB 为膜样品断裂伸长率，%；

L_0 为膜样品的长度，mm；

L_1 为膜断裂时的长度，mm。

1.3.5 FG 与 CMCS 复合膜制备工艺的优化

在单因素实验的基础上，根据正交实验原理，对 FG 与 CMCS 的质量比(A)、增塑剂浓度(B)、加热温度(C)、加热时间(D) 4 个因素，并选取相对应的 3 个水平，设置四因素三水平正交实验表，如表 2 所示。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交因子水平表
Table 2 $L_9(3^4)$ Orthogonal factor level table

水平	因素			
	FG:CMCS (A) (<i>m:m</i>)	增塑剂浓度 (B)/%	加热温度 (C)/°C	加热时间 (D)/min
1	9:1	40	40	40
2	8:2	50	50	60
3	7:3	60	60	80

1.4 数据处理

每组实验结果至少重复 3 次，采用 SPSS 16.0 软件进

行显著性分析，并标注不同字母表示。采用 Origin 2018 进行数据绘图。

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果

2.1.1 成膜液浓度对复合膜机械性能的影响

成膜液浓度直接影响溶液的黏度，而且制备过程中成膜溶液脱气的难易程度也受到影响。一般情况下，黏度较高，成膜液中的气泡脱除较难，所形成的薄膜质地不均，机械性能易受到影响。成膜液浓度较低时，溶液整体的流动性增强，薄膜干燥过程中，当成膜容器放置的水平程度稍有变化，薄膜的厚度不均，实验误差较大，机械性能也会受到影响。因此，需要将成膜液浓度控制在合适的范围。在其他因素(FG 与 CMCS 质量比 1:1、增塑剂浓度 50%、增塑剂比例为 1:1、pH 7.9、加热温度 50°C、加热时间 60 min)不变的情况下，成膜液浓度(2%、3%、4%、5%、6%)对 FG/CMCS 复合膜机械性能的影响见图 1-I。当成膜液浓度为 2%时，复合膜具有较低的 TS 和 EAB，随着浓度的不断升高，TS 和 EAB 也不断提高，当成膜液浓度为 6%时，TS 为 (24.21±1.08) MPa，EAB 为 150.4%±9.89%，可能是因为随着成膜液中蛋白质、多糖浓度的升高，分子间相互作用力加强，形成的网络结构越来越紧密，机械性能提高。薄膜厚度随成膜溶液浓度的升高也逐渐增加，且薄膜的外观颜色因为 CMCS 浓度提高逐渐呈现淡黄色。成膜液浓度为 6%时，虽然薄膜的机械性能较为优良，但复合膜整体较厚，颜色较深，烘干时间长，成本增加，应用于食品包装时影响产品整体的外观效果，降低消费者对产品的欢迎程度。最终，经过反复实验研究，选择成膜液浓度为 5%开展后续实验。

2.1.2 FG 与 CMCS 质量比对复合膜机械性能的影响

包装膜作为食品流通过程中必不可少的部分，对维持食品良好感官品质、延长食品货架期起着至关重要的作用。良好的食品包装膜除承受运输、储藏或销售过程中的常规应力外，还应该具有一定的延展性，从而更好满足复杂条件下对食品的保护作用。机械性能较差的包装膜容易出现破损、裂纹等问题，薄膜的阻隔性能同样也受到影响。在其他因素(成膜液浓度为 5%、增塑剂浓度 50%、增塑剂比例为 1:1、pH 7.9、加热温度 50°C、加热时间 60 min)不变的情况下，FG 与 CMCS 质量比对复合膜机械性能的影响

见图 1-II。对于薄膜的机械性能, TS 和 EAB 是相互依赖的, TS 增大, 其 EAB 相对就要减小^[21]。FG 是一种来源于天然胶原蛋白的膜材料, 明胶分子凭借氢键在疏水相互作用中生成三股螺旋结构, 自身具有一定的机械性能^[22]。在前期实验研究中发现, 其他工艺参数不变, 纯 FG 膜具有较高的 EAB, 但 TS 与 FG/CMCS 复合膜相比较低。当 FG:CMCS 质量比为 9:1 时, 复合膜具有最高的 EAB (145.88%±6.85%) 和最低的 TS [(11.96±1.99) MPa]。随着 CMCS 含量的逐渐增加, 复合膜的 EAB 显著降低, TS 整体呈现上升趋势。当 FG:CMCS 质量比为 5:5 时, 具有最高的 TS 为(33.45±1.36) MPa, 最低的 EAB 为 46.46%±5.97%。可能是因为 FG 与 CMCS 之间存在一定的作用位点, 随着 CMCS 的不断加入, 可以与 FG 的-OH、-NH₂、-C=O 等基团形成氢键结合, 明胶膜的 TS 得到改善。成膜过程中, FG 的线性高分子基团与 CMCS 基团相互缠绕盘结, 分子间作用力增强, 所形成的聚合物网络结构更加紧密, 渗透性更低, 分子流动性下降, 可能导致复合膜的 EAB 逐渐降低^[23]。实验中, CMCS 含量较高的复合膜成膜液较浓稠, 且成膜后容易发生黏连, 同时兼顾成本, 最终选定 FG/CMCS 质量比为 9:1、8:2、7:3 进行正交设计实验。

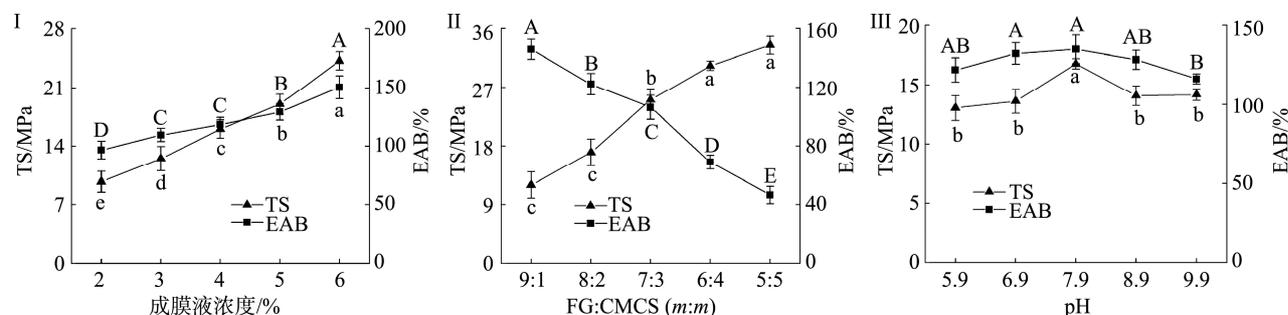
2.1.3 pH 对复合膜机械性能的影响

CMCS 是壳聚糖经酰化后的衍生物, 具有较好的生物相容性和生物可降解性, 而且克服了壳聚糖只能溶于酸性溶液的缺点。在其他因素(成膜液浓度为 5%、FG 与 CMCS 质量比为 8:2, 增塑剂浓度 50%、增塑剂比例为 1:1、加热温度 50°C、加热时间 60 min)不变的情况下, pH 对复合膜机械性能的影响如图 1-III 所示。CMCS 是一种阴离子多糖, 完全溶解时溶液的 pH 呈碱性, 且 CMCS 的溶解性以及复合膜的透明度等与 pH 有很大关系。实验结果表明, 常温条件下, FG 与 CMCS 共混后所形成的成膜液 pH 为 7.9。在此条件下的复合膜具有较好的机械性能, TS 为(16.77±0.43) MPa, EAB 为 134.96%±8.95%。当 pH 从 7.9 逐渐降低时, 复合膜的 TS 逐渐降低, 而且复合膜的透明度明显降低, 整体呈现发白、雾度增大的现象, 无法满足生产生活的要求。当 pH 从 7.9 逐渐升高时, 复合膜的透明度略有提高, 但是复合膜的 TS 却逐渐降低。可能是由于 pH 变化引起成膜溶液黏度

的变化, 产生的静电相互作用, 降低了蛋白质与多糖间的相互作用, 影响了致密网络结构的形成, 使复合膜的机械性能发生变化。为了方便工厂化的连续生产, 降低生产成本, 并结合其机械性能, 最终选定成膜液的初始 pH 7.9 用于后续实验研究。

2.1.4 增塑剂比例(甘油与山梨醇质量比)对复合膜机械性能的影响

在复合膜的制备过程中, 增塑剂主要作用于蛋白质、多糖等成膜基质中。在成膜基质内部, 增塑剂作为一种小分子物质能够削弱分子内、分子间作用力。分子链的流动性和所形成的网络结构自由体积得到改善, 复合膜材料表现出更好的延展性、柔韧性。有研究发现, 使用多种类增塑剂的增塑效果明显优于单一类型增塑剂的增塑效果^[24], 而且所用增塑剂必须与成膜基质的高聚物分子具有一定的亲和性且易溶于水和乙醇等溶剂中^[25]。在其他因素(成膜液浓度为 5%、FG 与 CMCS 质量比 8:2, 增塑剂浓度 50%、pH 7.9、加热温度 50°C、加热时间 60 min)不变的情况下, 甘油与山梨醇质量比对 FG/CMCS 复合膜机械性能的影响见图 2-I。随着山梨醇比例的升高, FG/CMCS 复合膜的 TS 逐渐增大, EAB 逐渐降低。增塑剂的分子结构、分子量大小、羟基的数量等能够不同程度地影响与蛋白质、多糖等成膜基质的相互作用效果^[19]。山梨醇的分子量较大, 且山梨醇的分子结构与葡萄糖的分子结构相似, 羟基数目较多, 因此可能容易与 CMCS 发生相互作用, 起到填充网络结构的作用, 使复合膜的 TS 得到改善。当混合增塑剂中甘油比例增加时, 复合膜的 EAB 变化趋势较大, 由此可见甘油对复合膜的延伸性影响较为明显。有研究表明, 增塑剂的分子量越小增塑效果越明显^[18]。与山梨醇相比, 甘油的分子量较小, 因此可以更好地混溶在复合膜结构中, 软化膜的刚性结构, 降低分子间相互作用, 使分子链间的间隔增大, 流动性增强, 复合膜的 EAB 逐渐提高^[26]。通过单因素分析发现, 在甘油与山梨醇质量比为 1:1 的条件下, 可以改善薄膜延展性的效果, 而且获得 TS 较好的复合膜。FG/CMCS 复合膜的 TS 为 (20.42±1.67) MPa, EAB 为 135.35%±3.23%。因此, 选定甘油与山梨醇的质量比为 1:1 作为后续实验条件。



注: 图中不同大写字母代表 EAB 之间差异显著, 不同小写字母代表 TS 之间差异显著, $P < 0.05$; 图 2 同。

图 1 成膜液浓度(I)、质量比(II)、pH (III)对 FG/CMCS 复合膜机械性能的影响($n=6$)

Fig.1 Effects of film-forming solution concentration (I), mass ratio (II) and pH (III) on the mechanical properties of FG/CMCS composite films ($n=6$)

2.1.5 增塑剂浓度对复合膜机械性能的影响

增塑剂是食品包装中的常见添加剂。未添加增塑剂的单一基质薄膜或者复合膜的质地较脆,韧性较差,容易断裂,且增塑剂浓度对薄膜的影响较大。增塑剂的选择和添加量也应考虑分子间的相容性,否则可能会影响其破坏分子链间氢键的能力,难以得到理想的增塑效果^[27]。一般情况下,随着增塑剂浓度升高,薄膜的 TS 降低, EAB 升高^[28]。适量加入增塑剂赋予复合膜适当的柔韧性不至于过硬过脆,而且使膜的 EAB 有所增加。其他因素(成膜液浓度为 5%、FG 与 CMCS 质量比 8:2, 增塑剂比例为 1:1、pH 7.9、加热温度 50°C、加热时间 60 min)不变的情况下,增塑剂浓度对 FG/CMCS 复合膜机械性能的影响见图 2-II。前期实验研究表明,当增塑剂浓度在 30%以下时,对复合膜的增塑效果不明显,可能是由于增塑剂只改变一部分 FG 和 CMCS 大分子中的刚性结构。随着增塑剂浓度的不断升高,FG/CMCS 复合膜 EAB 提高,TS 下降,可能是由于甘油和山梨醇为多元醇类增塑剂,多元醇的加入导致聚合物网络结构的改变^[29]。多元醇增塑剂作用于天然聚合物分子链之间,且容易与 FG 和 CMCS 分子中的-OH、-NH₂形成氢键^[30]。因此,FG-多元醇、CMCS-多元醇之间的氢键作用破坏了 FG 与 CMCS 之间的氢键作用,分子有序性发生变化,降低成膜基质间相互作用密度,降低大分子运动所需的能量,提高天然大分子的移动性。实验研究表明,当增塑剂浓度为 30%时,复合膜具有较大的 TS 为(31.23±0.13) MPa 和较小的 EAB 为 60.68%±0.13%,随着增塑剂浓度升至 60%时,复合膜的 TS 显著降至(12.92±1.00) MPa,而 EAB 显著上升至 169.88%±7.85%。甘油和山梨醇等多元醇类增塑剂具有较强

的吸湿性,当增塑剂浓度过高时,会从空气中吸收部分水蒸气,使薄膜质地发生变化,不便于日常的保存和使用,且有可能出现甘油等增塑剂析出的情况。最终,选定增塑剂浓度为 40%、50%、60%进行正交设计实验。

2.1.6 加热温度对复合膜机械性能的影响

配制好的成膜液进行水浴加热处理,可以增加天然大分子间相互碰撞结合的机率,加快反应速率,有助于日后产业化、连续化生产。其他因素(成膜液浓度为 5%、FG 与 CMCS 质量比 8:2, 增塑剂比例为 1:1、增塑剂浓度 50%、pH 7.9、加热时间 60 min)不变,图 2-III所示为加热温度对 FG/CMCS 复合膜机械性能的影响。随着加热温度的逐渐升高,复合膜的 TS、EAB 均呈现先逐渐升高后逐渐降低的情况。实验研究发现,在 60°C时,复合膜具有较高的 TS 为(16.68±1.53) MPa,在 50°C时,复合膜具有较好的延展性,EAB 为 130.89%±9.94%。可能是由于在较低的加热温度下,FG 和 CMCS 等大分子运动不活跃,FG 分子中的-NH₂、-COOH 等亲水性基团未充分打开,分子间相互作用较弱。随着加热温度的升高,成膜基质分子自运动速度加快,同时蛋白质的二、三级结构发生变化逐渐展开,复合膜的 EAB 逐渐升高,同时所形成的网络结构更加致密,TS 逐渐升高。当加热温度过高时,超过了 FG 和 CMCS 形成的交联产物的热变性温度(75°C),可能导致复合膜机械性能的降低^[31]。因此,选择合适的加热温度可以加强分子内或分子间的相互作用,分子内部的疏基、疏水基团暴露,有助于形成致密的网络结构,得到机械性能优良的复合膜。最终,选定加热温度为 40、50、60°C进行正交设计实验。

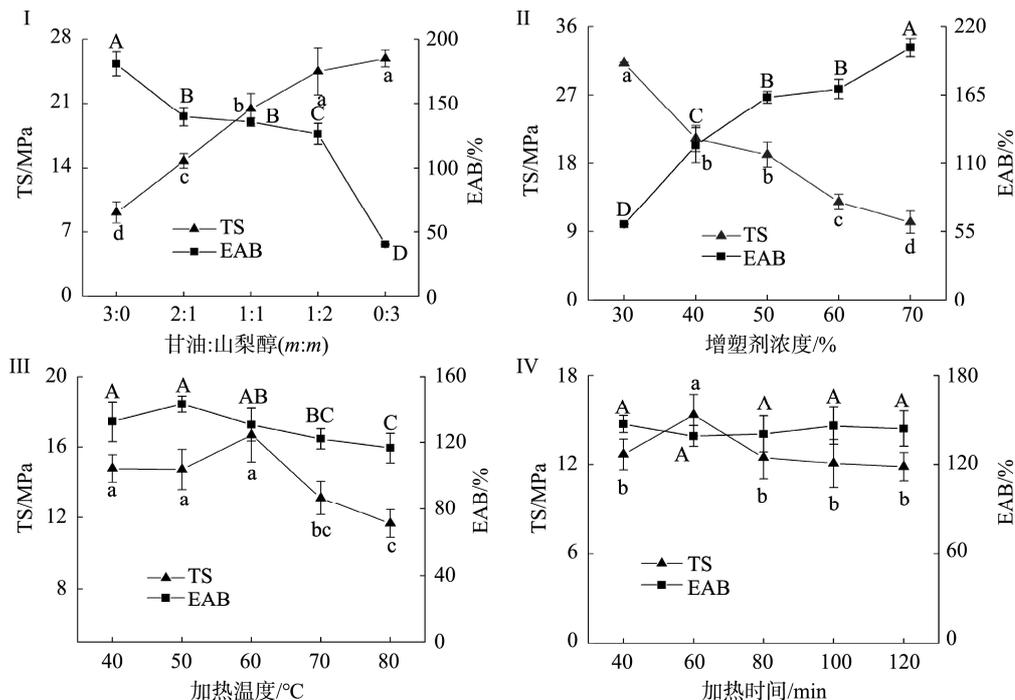


图 2 增塑剂比例(I)、增塑剂浓度(II)、加热温度(III)、加热时间(IV)对 FG/CMCS 复合膜机械性能的影响($n=6$)

Fig.2 Effects of plasticizer ratio (I), plasticizer concentration (II), heating temperature (III) and heating time (IV) on the mechanical properties of FG/CMCS composite films ($n=6$)

2.1.7 加热时间对复合膜机械性能的影响

张强等^[32]研究表明, 适当的加热时间处理有助于得到机械性能更优良的复合膜材料。在其他因素(成膜液浓度为 5%、FG 与 CMCS 质量比 8:2, 增塑剂比例为 1:1、增塑剂浓度 50%、pH 7.9、加热温度 50°C)不变的情况下, 加热时间对 FG/CMCS 复合膜 TS 和 EAB 的影响如图 2-IV 所示。随着加热时间的延长, 复合膜的 TS 呈现先升高后降低的趋势。当加热时间为 60 min 时, 复合膜具有较好的 TS, 为 (15.33±2.50) MPa。可能是较短时间内, 天然大分子间相互作用位点逐渐暴露, 相互作用逐渐增强, 分子间发生交联反应, TS 逐渐增加。但随着加热时间延长, 分子间的交联效果可能逐渐被破坏, TS 逐渐降低。而复合膜的 EAB 整体变化不大, 始终保持在一个较高水平。同时, 在工厂化连续生产中需要考虑能量输入等成本问题, 选择合适的加热时间也至关重要。最终, 选定加热时间为 40、60、80 min 进行后续正交设计实验。

2.2 正交实验结果

在单因素实验的基础上, 发现成膜液浓度、增塑剂比例、pH 对复合膜的机械性能的影响较为明显, 可以确定最优水平。而 FG 与 CMCS 的质量比(A)、增塑剂浓度(B)、加热温度(C)、加热时间(D) 4 个因素之间存在交互作用, 需要进一步设计正交实验确定各影响因素的最优水平。根据正交实验原理, 以复合膜的 TS、EAB 为衡量指标, 采用“综合平衡法”, 确定复合膜的最佳制备工艺参数。通过实验所得的 $L_9(3^4)$ 正交实验结果如表 3 所示。

从表 3 可得, 以 TS 为响应指标, 因素的影响主次顺序为 $B>D>A>C$, 得到的最优组合为 $A_2B_1C_2D_3$, 以 EAB 为响应指标, 因素的影响主次顺序为 $B>A>C>D$, 得到的最优组合为 $A_2B_3C_3D_2$ 。实验结果表明, 复合膜的 TS 和 EAB 性能主要受到增塑剂的影响, 影响效果与前期单因素实验研究结果一致。为了验证直观分析结果的可信度, 对 FG/CMCS 复合膜的 TS、EAB 的正交结果进行方差分析如表 4 所示。

表 3 $L_9(3^4)$ 正交实验结果
Table 3 $L_9(3^4)$ orthogonal test results

实验号	A	B	C	D	TS/MPa	EAB/%
1	1 (9:1)	1 (40%)	1 (40°C)	1 (40 min)	18.00	116.06
2	1	2 (50%)	2 (50°C)	2 (60 min)	12.50	177.24
3	1	3 (60%)	3 (60°C)	3 (80 min)	10.97	269.73
4	2 (8:2)	1	2	3	15.82	135.90
5	2	2	3	1	14.18	185.85
6	2	3	1	2	9.48	246.53
7	3 (7:3)	1	3	2	19.55	121.08
8	3	2	1	3	13.14	136.74
9	3	3	2	1	10.26	160.61
TS	k_1	13.82	21.12	13.54	14.15	
	k_2	16.49	13.27	16.19	13.84	
	k_3	14.32	10.24	14.90	16.64	
	R	2.67	10.89	2.65	2.80	
EAB	k_1	187.67	124.35	166.44	154.17	
	k_2	189.43	166.61	157.92	181.62	
	k_3	139.48	225.63	192.22	180.79	
	R	49.95	101.28	34.30	27.44	

表 4 方差分析
Table 4 Analysis of variance

	离差平方和	自由度	均方	F	显著性
A	36.309/14462.641	2/2	18.155/7231.321	13.594/175.410	**/**
B	568.058/46579.315	2/2	284.029/23289.658	212.670/564.937	**/**
C	31.713/5741.693	2/2	15.856/2870.846	11.873/69.638	**/**
D	42.475/4386.662	2/2	21.238/2193.331	15.902/53.204	**/**

注: ** $P<0.01$, 表示差异极显著。

由表 4 可知, 以 TS 和 EAB 作为响应值, F 分析结果得到的影响因素主次顺序与直观分析保持一致。一般认为 $P < 0.01$ 时, 该因素具有极显著影响。因此, 影响因素 A 、 B 、 C 、 D 均达到极显著水平。薄膜在包装、储藏等使用过程中需要具有良好的综合性能, 以 TS 为相对主要指标, 同时兼顾 EAB, 采用“综合平衡法”, 计算公式如式(3):

$$D_i = \frac{T_i}{T_n} \times 60\% + \frac{E_i}{E_n} \times 40\% \quad (3)$$

式中: D_i 为第 i 组的综合评分结果, 其中第 i 组复合膜的 TS 为 T_i , EAB 为 E_i , 所有 n 组实验中, 复合膜的 TS 最大值为 T_n , EAB 最大值为 E_n 。

根据公式(3)计算结果, 得出 FG/CMCS 复合膜的最佳制备工艺参数为 $A_2B_1C_3D_3$, 即最优工艺组合为原料质量比为 8:2, 增塑剂浓度为 40%, 加热温度为 60°C, 加热时间为 80 min。但是所得最佳制备工艺条件在正交实验中并没有体现, 因此进一步进行验证实验确定最佳制备工艺条件下所制备的复合膜的 TS、EAB 指标。

验证实验表明, 以 TS 为响应指标, 最优组合条件 ($A_2B_1C_2D_3$) 所制备的复合膜 EAB 为 135.90%±3.77%。以 EAB 为响应指标, 最优组合条件 ($A_2B_3C_3D_2$) 所制备的复合膜 TS 仅为 (7.36±1.15) MPa。GB/T 21302—2007《包装用复合膜、袋通则》中规定 TS 分为 5 级, 第 5 级为 5 N/mm, 经计算复合膜只满足国家第 4 级要求, 其机械性能难以满足包装使用要求。最佳制备工艺参数 ($A_2B_1C_3D_3$) 下, 所制备复合膜的 TS 为 (22.83±0.80) MPa, EAB 为 138.36%±1.53%。因此, 通过“综合平衡法”优化所得的实验结果明显优于单一响应指标的优化结果。参考 GB/T 21302—2007, 对食品内包装强度要求的等级划分, 所制备 FG/CMCS 复合膜的 TS 达到 4 级要求, EAB 达到 3 级要求, 可以满足复合膜包装使用要求。

3 结 论

FG/CMCS 复合膜的最佳制备工艺条件为: 成膜液浓度为 5%、FG 与 CMCS 质量比 8:2、pH 7.9、增塑剂浓度 40%、甘油和山梨醇质量比 1:1、加热温度 60°C、加热时间 80 min, 在此条件下经过验证实验得到复合膜 TS 为 (22.83±0.80) MPa, EAB 为 138.36%±1.53%。对 TS 的影响程度为: 增塑剂浓度>加热时间>FG 与 CMCS 的质量比>加热温度, 对 EAB 的影响程度为: 增塑剂浓度>FG 与 CMCS 的质量比>加热温度>加热时间。优化后, 复合膜的 TS 提高了约 20.03%, EAB 提高了约 7.11%。可降解复合膜的研究可以有效缓解当今社会所面临的“白色污染”等环境压力, 本研究为可降解复合膜的研究开发提供理论基础, 且提高了水产品副产物的利用率, 为资源的开发利用提供了新的参考。

参考文献

- [1] HASSAN B, CHATHA SAS, HUSSAIN AI, *et al.* Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review [J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 109: 1095–1107.
- [2] CAO N, FU YH, HE JH. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films [J]. *Food Hyd*, 2007, 21(7): 1153–1162.
- [3] 郑彦钊, 陈复生. 大豆分离蛋白基可降解膜的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(9): 198–204.
ZHENG YZ, CHEN FS. Progress in research on soybean protein isolate-based degradable films [J]. *Food Res Dev*, 2022, 43(9): 198–204.
- [4] ZHANG WL, ZHANG YQ, CAO JK, *et al.* Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as an additive [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 166: 288–296.
- [5] MOHAMED SAA, EL-SAKHAWY M, EL-SAKHAWY MAM. Polysaccharides, protein and lipid -based natural edible films in food packaging: A review [J]. *Carbohydr Polym*, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116178
- [6] MARINIELLO L, DI PIERRO P, ESPOSITO C, *et al.* Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase [J]. *J Biotechnol*, 2003, 102(2): 191–198.
- [7] YAO F, GAO Y, CHEN F, *et al.* Preparation and properties of electrospun peanut protein isolate/poly-L-lactic acid nanofibers [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2022, 153: 112418.
- [8] 王存堂, 李子钰, 林新, 等. 玉米淀粉/卡拉胶/甘油复合膜的最佳成膜工艺研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(3): 799–804.
WANG CT, LI ZY, LIN X, *et al.* Study on the optimal film forming process of corn starch/carrageenan/glycerol composite film [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(3): 799–804.
- [9] ZHENG YZ, YAO F, CHEN F, *et al.* Curcumin-loaded electrospun peanut protein isolate/poly-L-lactic acid nanofibre membranes: Preparation and characterisation and release behaviour [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2022. DOI: 10.1016/j.lwt.2022.113978
- [10] 刘全娇. 鱼皮明胶—海藻酸钠复合膜的制备、性质和应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
LIU QJ. Preparation, properties and application of fish skin gelatin-sodium alginate composite films [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
- [11] SAID NS, SARBON NM. Physical and mechanical characteristics of gelatin-based films as a potential food packaging material: A review [J]. *Membranes*, 2022, 12(5): 442.
- [12] OTALORA MC, WILCHES-TORRES A, CASTANO JAG. Preparation and physicochemical properties of edible films from gelatin and Andean potato (*Solanum tuberosum* Group Phureja) starch [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2021, 56(2): 838–846.
- [13] ZHOU W, HE YX, LIU F, *et al.* Carboxymethyl chitosan-pullulan edible films enriched with galangal essential oil: Characterization and application in mango preservation [J]. *Carbohydr Polym*, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117579

- [14] JIE YL, CHEN FS, ZHU TW, *et al.* High internal phase emulsions stabilized solely by carboxymethyl chitosan [J]. *Food Hyd*, 2022. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.107554
- [15] 董宇豪, 陈浩, 刘世永, 等. 甜菜果胶-鱼明胶复合可食膜的制备及特性研究[J]. *食品科学技术学报*, 2019, 37(2): 88–93, 101.
DONG YH, CHEN H, LIU SY, *et al.* Preparation and properties of sugar beet pectin-fish gelation edible composite film [J]. *J Food Sci Technol*, 2019, 37(2): 88–93, 101.
- [16] WANG HX, DING FY, MA L, *et al.* Edible films from chitosan-gelatin: Physical properties and food packaging application [J]. *Food Biosci*, 2021. DOI: 10.1016/j.bio.2020.100871
- [17] LUO QY, HOSSEN MA, ZENG YB, *et al.* Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review [J]. *J Food Eng*, 2022. DOI: 10.1016/j.foodeng.2021.110762
- [18] 李新欣, 陈复生, 张强, 等. 淀粉-聚乙烯醇水溶性膜的制备工艺优化[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(2): 69–77.
LI XX, CHEN FS, ZHANG Q, *et al.* Optimization of preparation process of starch-polyvinyl alcohol water-soluble film [J]. *Eng Plast Appl*, 2022, 50(2): 69–77.
- [19] LU Y, LUO Q, CHU Y, *et al.* Application of gelatin in food packaging: A review [J]. *Polymers*, 2022. DOI: 10.3390/polym14030436
- [20] HOSSEINI SF, REZAEI M, ZANDI M, *et al.* Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films [J]. *Food Chem*, 2013, 136(3–4): 1490–1495.
- [21] 吴磊燕, 温其标, 杨晓泉. 塑化剂对玉米醇溶蛋白膜表面及机械性质的影响[J]. *化工学报*, 2010, 61(1): 137–145.
WU LY, WEN QB, YANG XQ. Effect of plasticizer on surface and mechanical properties of zein films [J]. *J Chem Eng*, 2010, 61(1): 137–145.
- [22] 李越. 鲢鱼皮明胶性质分析、改性及可食性明胶复合膜的制备[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
LI Y. Study on The properties and modification of gelatin from skin of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) and preparation and properties of gelatin-based edible films [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016.
- [23] ZHONG QP, XIA WS. Physicochemical properties of edible and preservative films from chitosan/cassava starch/gelatin blend plasticized with glycerol [J]. *Food Technol Biotechnol*, 2008, 46(3): 262–269.
- [24] 支雅雯, 张华江, 王晓琪, 等. 不同增塑剂对大豆蛋白包装薄膜机械性能稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(3): 245–251.
ZHI YW, ZHANG HJ, WANG XQ, *et al.* Effect of different plasticizers on mechanical stability of soybean protein packaging films [J]. *Food Sci*, 2018, 39(3): 245–251.
- [25] 方育. 可食性魔芋葡甘聚糖—壳聚糖—大豆分离蛋白复合膜的研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
FANG Y. Development and property characterization of konjac glucomannan-chitosan-soyprotein isolate edible compound film [D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [26] 王新伟, 赵仁勇, 马中苏, 等. 不同增塑剂对大豆分离蛋白膜选择透气性的影响[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(6): 15–19.
WANG XW, ZHAO RY, MA ZS, *et al.* Effects of different plasticizers on the selective permeability of soy protein isolate films [J]. *J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2020, 41(6): 15–19.
- [27] 吴婷婷, 李乐凡, 赵鹏飞, 等. 天然高分子基可食性膜研究进展[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(2): 10–12.
WU TT, LI YF, ZHAO PF. Development of edible film based nature polymer [J]. *New Chem Mater*, 2017, 45(2): 10–12.
- [28] RUI S, BI J, ZHANG Z, *et al.* The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature [J]. *Carbohydr Polym*, 2008, 74(4): 763–770.
- [29] ARVANITOYANNIS IS, PSOMIADOU E, NAKAYAMA A, *et al.* Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols [J]. *Food Chem*, 1997, 60(4): 593–604.
- [30] 宋慧君. 明胶—壳聚糖基可生物降解膜的制备、结构与性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
SONG HJ. Preparation, structure and properties of gelatin-chitosan based biodegradable films [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015.
- [31] OLIVEIRA RD, ASB S, CGA L, *et al.* DC conductivity and dielectric permittivity of collagen-chitosan films [J]. *Mater Chem Phys*, 2006, 99(2–3): 284–228.
- [32] 张强, 殷丽君, 陈复生. L-阿拉伯糖、增塑剂复合改性鱼皮明胶可食用膜制备工艺研究[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(12): 90–96.
ZHANG Q, YIN LJ, CHEN FS. Studies of preparation methods for fish skin gelatin edible film modified with L-arabinose and plasticizer [J]. *Food Res Dev*, 2021, 42(12): 90–96.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



郑彦钊, 硕士研究生, 主要研究方向为蛋白质资源开发与利用。
E-mail: 18338187509@163.com



陈复生, 博士, 教授, 主要研究方向为蛋白质资源开发与利用。
E-mail: fushengc@haut.edu.cn