

番茄皮渣/玉米淀粉膜的制备与研究

孙玉廷, 王家俊, 帅宁, 周灵青

(浙江理工大学, 杭州 310018)

摘要:目的 以番茄皮渣为原料,玉米淀粉为增稠剂,甘油为增塑剂,采用流延法制备番茄皮渣/玉米淀粉膜。方法 研究番茄皮渣、玉米淀粉和甘油含量对番茄皮渣/玉米淀粉膜性能的影响。结果 随着番茄皮渣含量的增加,番茄皮渣/玉米淀粉膜的抗张强度和氧气透过率增大,断裂伸长率和水溶性减小,经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值减小,抗氧化性提高;随着淀粉含量的增加,番茄皮渣/玉米淀粉膜的抗张强度增大,断裂伸长率和水溶性减小,氧气透率先减小后增大,经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值变化不大;随着甘油含量的增加,番茄皮渣/玉米淀粉膜的抗张强度减小,断裂伸长率、氧气透过率和水溶性增大,经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值变化不大。结论 番茄皮渣/玉米淀粉膜的适宜制备工艺条件为番茄皮渣质量分数为2.5%~3%、玉米淀粉质量分数为3%~4%、甘油质量分数为1.5%~2%。

关键词: 番茄皮渣; 玉米淀粉; 制备; 抗氧化性

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)13-0035-05

Preparation and Research of Tomato Peel Waste-corn Starch Films

SUN Yu-ting, WANG Jia-jun, SHUAI Ning, ZHOU Ling-qing

(Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: This research aimed to prepare tomato peel waste-corn starch films by using casting method with tomato peel waste as the raw material, corn starch and glycerol as additives. The effects of tomato peel waste content, corn starch content and glycerol content on the properties of tomato peel waste-corn starch films were explored. The results showed that with the increase of tomato peel waste content, the tensile strength and the oxygen permeability of the tomato peel waste-corn starch films were increased, but the breaking elongation and solubility in water of the films were decreased; the peroxide value of the oil packaged by tomato peel waste-corn starch films was decreased and the oxidation resistance of the oil was improved. With the increase of corn starch content, the tensile strength of the tomato peel waste-corn starch films increased, but the breaking elongation and solubility in water of the films were decreased; the oxygen permeability of the films was decreased first and then increased, but there were no big changes in the peroxide value of the oil packaged by tomato peel waste-corn starch films. With the increase of glycerol content, the tensile strength of the tomato peel waste-corn starch films was decreased, but the breaking elongation, solubility in water and the oxygen permeability of the films were increased and while there were no obvious changes in the peroxide value of the oil packaged by tomato peel waste-corn starch films. The proper preparation conditions of tomato peel waste-corn starch films were tomato peel waste content of 2.5%~3%, corn starch content of 3%~4% and glycerol content of 1.5%~2%.

KEY WORDS: tomato peel waste; corn starch; preparation; antioxidant activity

环境污染日益严重,环境友好型生物材料越来越受到重视。其中,可食性包装材料以其无污染、原料来源广泛、可食等特点,成为食品、药品包装等领域研

究的热点^[1-2]。番茄是最常见的一种蔬菜,它可以作为水果直接食用,也可以作为加工原料,在欧洲和美国,番茄通常作为加工果汁、果酱等的原料^[3]。据统计,

收稿日期: 2014-10-14

作者简介: 孙玉廷(1988—),女,吉林人,浙江理工大学硕士生,主攻包装材料。

通讯作者: 王家俊(1963—),男,浙江杭州人,博士,浙江理工大学教授、博导,主要研究方向为可降解包装材料、高分子与复合材料。

2012年世界种植番茄的总产量达到3300万t,其中约四分之一的番茄作为加工原料,并在加工过程中产生了大量的番茄皮渣。番茄皮中含有许多具有抗氧化性的成分,比如酚类化合物、维生素E、番茄红素等^[4]。George等学者的研究表明,番茄皮中含有酚类化合物、番茄红素等抗氧化成分的量比番茄果肉中还多^[5]。番茄皮渣中含有较多的抗氧化成分,作为食品包装材料的原料,具有较大的实际价值。

文中以番茄皮渣为原料,玉米淀粉为增稠剂,甘油为增塑剂,采用流延法制备番茄皮渣/玉米淀粉膜,研究番茄皮渣、玉米淀粉及甘油含量对番茄皮渣/玉米淀粉膜性能的影响。

1 实验

1.1 材料

材料:番茄皮渣,市售;碳酸氢钠,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司;玉米淀粉,食品级,郑州大田食品添加剂有限公司;甘油,分析纯,天津永大化学试剂有限公司;猪油,由生猪板油自行炼制而得。

1.2 仪器

仪器:PL602-S电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;78-1A磁力加热搅拌器,杭州仪表电机厂;DHG-9140A电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;JJ-1精密增力电动搅拌器,金坛市江南仪器厂;DZF-6050真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;CHY-CA厚度测试仪,济南兰光机电技术有限公司;XLW智能电子拉力试验机,济南兰光机电技术有限公司;VAC-V1气体渗透测试仪,济南兰光机电技术有限公司。

1.3 方法

将番茄皮渣置于80~95℃的碳酸氢钠溶液(质量分数为0.2%)中漂烫3~5 min后取出,立即用冷水冷却。将番茄皮渣放入鼓风干燥箱中,在50℃条件下干燥到恒重。将干燥后的番茄皮渣倒入粉碎机中进行粉碎,10~15 min后取出碎料,用100目的筛子进行过筛,储存待用。用蒸馏水将一定量的玉米淀粉充分溶解,并在温度为75~80℃下加热搅拌,使其充分糊化,温度冷却至50℃,加入一定量的番茄皮渣及其他成分,再加入一定量的甘油,摇匀。将膜液静置12 h,用天平称量30 g的膜液,于直径为140 mm的塑料器皿中

流延成型,放入50℃的烘箱中干燥成膜。

在其他成分不变的条件下,把番茄皮渣、淀粉、甘油作为单一变量进行试验,其中三者定量时的质量分数分别为3%,3%,2%。相同试验条件下,做5组样品,取它们的平均值。

1.4 性能测试

1) 厚度。参照GB/T 6672—2001《塑料薄膜和薄片厚度测定机械测量法》^[6],用CHY-CA型厚度测试仪来测定,测试分辨率为0.1 μm。

2) 力学性能。参照GB 13022—91《塑料薄膜拉伸性能试验方法》^[7],准备长为80 mm,宽为10 mm的样品,夹具长60 mm,拉伸速度为100 mm/min,采用济南兰光机电技术有限公司的XLW智能电子拉力试验机。

3) 氧气透过率。参照GB/T 1038—2000《塑料薄膜和薄片气体透过性实验方法-压差法》^[8],准备样品直径97 mm,测量面积38.46 cm²,使用VAC-V1气体渗透仪测试样品的氧气透过率。

4) 水溶性。水溶性定义为薄膜在水中浸泡24 h后,溶解在水里那部分所占的质量分数^[9-10]。将样品制成50 mm×50 mm大小放于200 mL烧杯中,样品与烧杯一起放在60℃烘箱中干燥至恒重,称量并记录样品的质量 m_0 及样品与烧杯的总质量 m_1 ,之后在烧杯中加入100 mL蒸馏水,室温条件下浸泡24 h,倒掉烧杯中的水,再将样品和烧杯干燥至恒重,称量样品与烧杯的总质量 m_2 。水溶性以 S 表示,计算公式: $S=(m_1-m_2)/m_0 \times 100\%$ 。

5) 抗氧化性。文中实验抗氧化能力采用Schaal烘箱法^[11]来检测。选用新鲜猪油为内装物用番茄皮渣/玉米淀粉膜进行包裹贮藏,另取新鲜猪油为内装物用不含番茄皮渣的可食性膜进行包裹贮藏作为对照油样,并且放于60℃烘箱中,在不同时间段内取样测量油脂的过氧化值(POV),具体的测定方法参见文献[12]。样品油样的POV值低于对照油样品的POV值,说明实验所制样品具有抗氧化性。

2 结果与讨论

2.1 番茄皮渣含量不同对番茄皮渣/玉米淀粉膜性能的影响

番茄皮渣含量不同的番茄皮渣/玉米淀粉膜的性能见图1,从图1a可以看出,随着番茄皮渣含量的增加抗张强度逐渐增大,主要是因为番茄皮渣中含有大量

的膳食纤维,提高了膳食纤维与添加剂相互作用的机会。断裂伸长率逐渐减小,可能是因为随着番茄皮渣含量的增加,添加剂对番茄皮渣的粘结力下降,韧性降低。由图1b可知,随着番茄皮渣含量的增加,氧气透过率逐渐增大,可能是番茄皮渣分布不均匀引起的。水溶性逐渐减小,可能是番茄皮渣膳食纤维这种不溶性物质增多导致的。

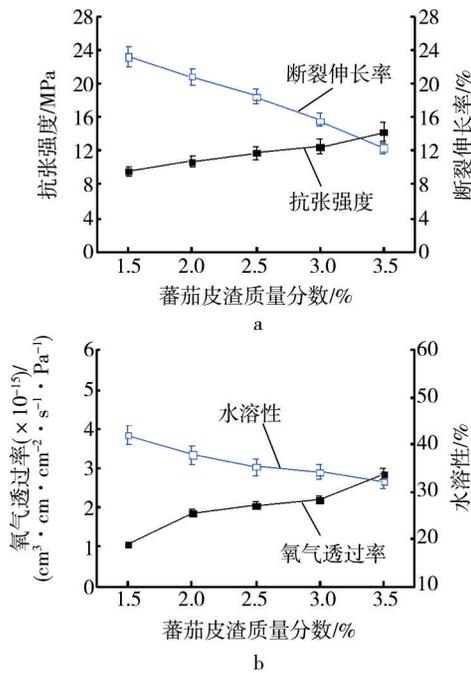


图1 番茄皮渣/玉米淀粉膜中番茄皮渣质量分数不同时的性能

Fig.1 Properties of tomato peel waste-corn starch films with different contents of tomato peel waste

图2可知,样品油样的过氧化值明显低于对照油样的过氧化值,说明实验所制样品具有抗氧化性。随着番茄皮渣含量的增加,经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值逐渐减小,过氧化值越小抗氧化性越强。过氧化值变化幅度不是很大,可能是由于随着番茄皮渣含量的增加氧气透过率逐渐增大,也可能是番茄皮渣含量过多导致番茄红素在番茄皮渣膜中分布不均。

采用Schhal烘箱测试法^[11]来测量番茄皮渣/玉米淀粉膜的抗氧化性。根据Arrhenius经验公式:

$$k = Ae^{-E_a/(RT)} \quad (1)$$

式中: k 为速率常数; E_a 为活化能; R 为气体常数; T 为热力学温度。通过式(1)来计算反应温度对抗氧化反应速率的影响,进而评估食品的货架寿命。对于一般化学反应,温度升高10℃,反应速率升高1倍,即 $k_{[T+10℃]}/k_{[T]}=2$ 。有研究表明^[13],反应速率常数 k 与食品货架寿命 N 成反比,即:

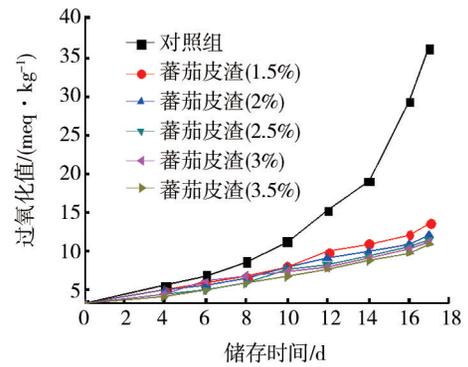


图2 经不同质量分数番茄皮渣的番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值

Fig.2 POV of oil packaged by tomato peel waste-corn starch films with different contents of tomato peel waste

$$k=B/N \quad (2)$$

式中: B 为系数。从式(2)可知,反应速率越大,食品的货价寿命越短,由 $N_{[T]}/N_{[T+10℃]}$ 可得猪油在60℃下储存1d,相当于在20℃室温下储存16d。食用油脂卫生标准规定POV值的上限值为11.8 meq/kg,对照组油样的POV值在10d已接近上限值,12d时油样的POV值为15.33 meq/kg,已超过卫生标准规定的上限值。故在60℃储存条件下,未添加番茄皮渣的可食性膜包裹的油样保质期为10d。经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油样保质期为16~17d,根据Arrhenius经验公式,结合油样在60℃储存条件下的诱导时间,推测其在20℃室温条件下的储存保质期可得,经番茄皮渣包裹的油样比对照油样的保质期延长3个多月。

综合以上性能,当番茄皮渣质量分数为2.5%~3%时,番茄皮渣/玉米淀粉膜综合性能较好。

2.2 玉米淀粉含量不同对番茄皮渣/玉米淀粉膜性能的影响

玉米淀粉含量不同的番茄皮渣/玉米淀粉膜的性能见图3,由图3a可知,不加玉米淀粉制备出的番茄皮渣/玉米淀粉膜的粘结力差,抗张强度和断裂伸长率都较低。加入玉米淀粉后,粘接力增强,改善了膜液的流动性,另外玉米淀粉和纤维都是多羟基天然高分子化合物^[14],化学结构相似,能与番茄皮渣中的纤维形成氢键,显著地提高番茄皮渣/玉米淀粉膜的抗张强度。玉米淀粉是刚性聚合物,其含量越高番茄皮渣/玉米淀粉膜的柔韧性越差,断裂伸长率越低。

由图3b可知,随着淀粉含量的增加氧气透率先减小后增大。淀粉与番茄皮渣中的纤维之间形成氢键,提高了分子间作用力,使结构变得紧密。玉米淀粉质量分数高于3%时,氧气透过率大幅度增大,可能

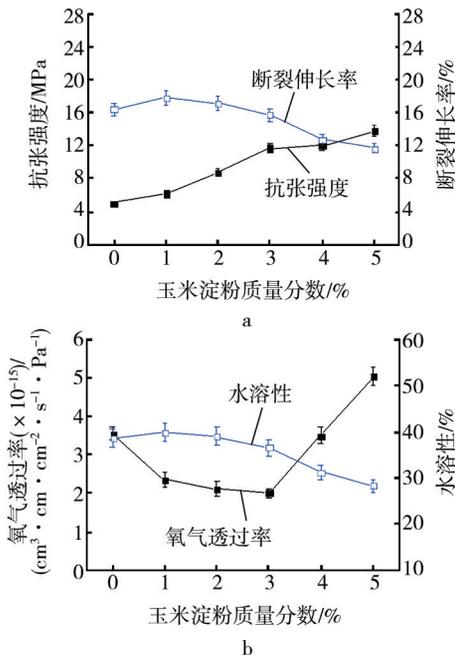


图3 番茄皮渣/玉米淀粉膜中玉米淀粉质量分数不同时的性能
Fig.3 Properties of tomato peel waste-corn starch films with different contents of corn starch

是淀粉形成了更多的分子内氢键而不是分子间氢键。随着玉米淀粉含量的增加,番茄皮渣/玉米淀粉膜的水溶性逐渐减小,这种现象主要是因为与膜液中其他添加剂相比玉米淀粉不易溶于水,随其添加量的增加水溶性逐渐减小。

由图4可知,随着淀粉含量的增加,经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值变化不大。

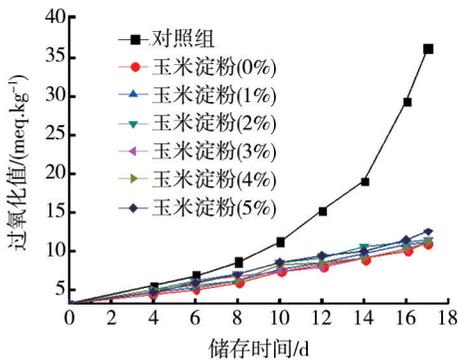


图4 经玉米淀粉含量不同的番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值
Fig.4 POV of oil packaged by tomato peel waste-corn starch films with different contents of corn starch

综合以上性能,当玉米淀粉质量分数为3%~4%时,番茄皮渣/玉米淀粉膜综合性能较好。

2.3 甘油含量不同对番茄皮渣/玉米淀粉膜性能的影响

不添加甘油时,番茄皮渣/玉米淀粉膜成形不完

整、成形质量差。由图5a可以看出,随着甘油添加量的增加,断裂伸长率逐渐增大、抗张强度逐渐减小。可能是因为甘油能起到润滑作用,分散在聚合物中,使聚合物分子间的运动更加容易,增加体系中的自由体积,甘油作为增塑剂能降低聚合物链间的相互作用,导致膜的强度下降,柔韧性升高^[15]。

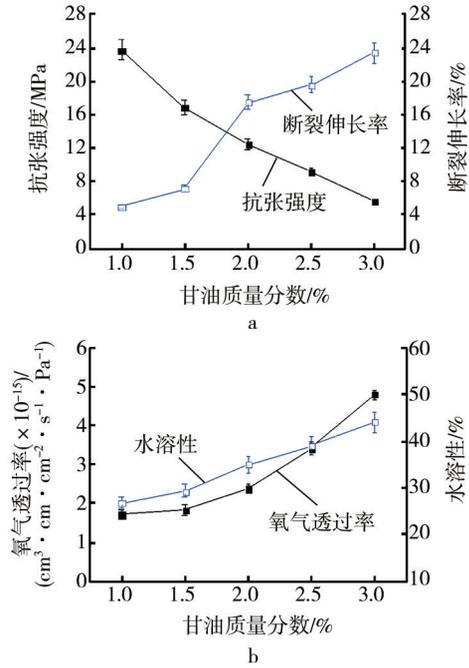


图5 番茄皮渣/玉米淀粉膜在甘油质量分数不同时的性能
Fig.5 Properties of tomato peel waste-corn starch films with different contents of glycerol

由图5b可以看出,随着甘油含量的增加氧气透过率逐渐增大。甘油作为小分子,插入到大分子链之间,使膜的致密性降低。随着甘油含量的增加水溶性逐渐增大,甘油属于亲水性物质,甘油含量的增加使易溶于水中的物质逐渐增加^[16]。由图6可知,随着甘油含量的增加,经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的

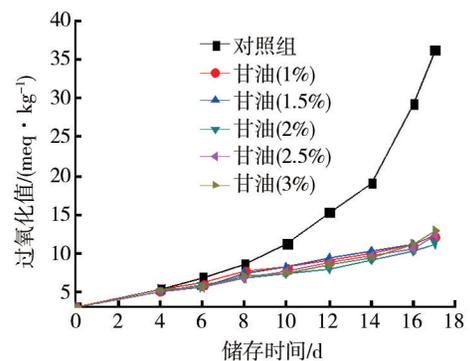


图6 经不同质量分数甘油的番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值
Fig.6 POV of oil packaged by tomato peel waste-corn starch films with different contents of glycerol

过氧化值变化不大,说明甘油含量对番茄皮渣/玉米淀粉膜抗氧化性的影响不大。

综上所述,当甘油质量分数为1.5%~2%时,番茄皮渣/玉米淀粉膜综合性能较好。

3 结语

1) 随着番茄皮渣含量的增加,番茄皮渣/玉米淀粉膜的抗张强度和氧气透过率逐渐增大,断裂伸长率和水溶性逐渐减小,经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值逐渐减小,即抗氧化性逐渐增强。根据Arrhenius经验公式,结合油样在60℃储存条件下的诱导时间,推测其在20℃室温条件下的储存保质期可得,经番茄皮渣包裹的油样比对照油样的保质期延长了3个多月。

2) 随着淀粉含量的增加,番茄皮渣/玉米淀粉膜的抗张强度逐渐增大,断裂伸长率和水溶性逐渐减小,氧气透过率先减小后增大,经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值变化不大,对番茄皮渣/玉米淀粉膜抗氧化性的影响不大。

3) 随着甘油含量的增加,番茄皮渣/玉米淀粉膜的抗张强度逐渐减小,断裂伸长率、氧气透过率和水溶性逐渐增大,经番茄皮渣/玉米淀粉膜包裹的油脂的过氧化值变化不大,对番茄皮渣/玉米淀粉膜抗氧化性的影响不大。

4) 当番茄皮渣质量分数为2.5%~3%、玉米淀粉质量分数为3%~4%、甘油质量分数为1.5%~2%时,番茄皮渣/玉米淀粉膜综合性能较好。

参考文献:

- GARCIA M A, MARTINO M N, ZARITZKY N E. Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coating[J]. *Journal of Food Science*, 2000, 65(6): 941—947.
- PEREZ-GAGO M B, KROCHTA J M. Water Vapor Permeability of Whey Protein Emulsion as Affected by PH[J]. *Journal of Food Science*, 1999, 64(4): 695—698.
- NAVARRO-GONZ LEZ I, GARC A-VALVERDE V, GARC A-ALONSO J, et al. Chemical Profile, Functional and Antioxidant Properties of Tomato Peel Fiber[J]. *Food Research International*, 2011, 44: 1528—1535.
- ERDMAN J, NIKKI A F, LINDSHIELD B I. Are the Health Attributes of Lycopene Related to Its Antioxidant Function[J]. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2009, 483: 229—235.
- GEORGE B, KAUR C, KHURDIYA D S, et al. Antioxidants in Tomato (*Lycopersium Esculentum*) as a Function of Genotype[J]. *Food Chemistry*, 2004, 84: 45—51.
- GBT 6672—2001, 塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法[S].
GBT 6672—2001, Plastic Film and Sheeting—determination of Thickness by Mechanical Scanning[S].
- GB 13022—91, 塑料 薄膜拉伸性能试验方法[S].
GB 13022—91, Plastics Determination of Tensile Properties of Films[S].
- GB/T 1038—2000, 塑料薄膜和薄片气体透过性实验方法 压差法[S].
GB/T 1038—2000, Gas Permeability Experiment Method of Plastic Film and Sheeting Differential Pressure Method[S].
- BABAK G, HADI A, ENTEZAMI A. Improving the Barrier and Mechanical Properties of Corn Starch-based Edible Films: Effect of Citric Acid and Carboxymethyl Cellulose[J]. *Industrial Crops and Products*, 2011, 33(1): 229—235.
- MOHAMMAD J, FARIDEH T Y, SEYED A M, et al. Physical, Barrier and Antioxidant Properties of a Novel Plasticized Edible Film from Quince Seed Mucilage[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 62: 500—507.
- FENNEMA O R. Principles of Food Science[M]. Nancy: Goodheart Wilcox Publisher, 1976.
- YANISHLIEVA N V, MARINOVA E M. Stabilization of Edible Oils with Natural Antioxidants[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2001, 103: 752—767.
- 魏东. 微胶囊多不饱和脂肪酸粉末的氧化物稳定性研究[J]. *食品工业科技*, 2007, 28(7): 88—93.
WEI Dong. Study on the Stability of the Microcapsules Oxide Powder Polyunsaturated Fatty Acids[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2007, 28(7): 88—93.
- 郝素娥, 庞满坤, 钟耀光, 等. 食品添加剂的制备与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
HAO Su-e, PANG Man-kun, ZHONG Yao-guang, et al. The Preparation and Application of Food Additive[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- SOTHORNVIT R, KROCHTA J M. Oxygen Permeability and Mechanical Properties of Films from Hydrolyzed Whey Protein[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(9): 3913—3916.
- 王利强, 贾超, 卢立新, 等. 正交试验优化马铃薯淀粉基复合膜制备工艺及包装性能测定[J]. *食品科学*, 2013, 34(14): 80—85.
WANG Li-qiang, JIA Chao, LU Li-xin, et al. Preparation and Packaging Performance Measurement of Orthogonal Experiment to Optimize the Potato Starch Based Composite Membrane[J]. *Food Science*, 2013, 34(14): 80—85.