包装材料

可食性干酪包装膜的制备及性能研究

赵浩,刘敏,范贵生 (内蒙古农业大学,呼和浩特 010010)

摘要:目的 研究酪蛋白酸钠、壳聚糖、甘油添加量对可食膜性能的影响。方法 以酪蛋白酸钠和壳聚糖为原料,甘油作为增塑剂,制备可食性干酪包装膜,以膜的水溶性及力学性能为指标,通过单因素及正交试验,确定各成膜成分的最佳配比。结果 当用质量分数为5%的酪蛋白酸钠水溶液、质量分数为2%的壳聚糖冰乙酸溶液和质量分数为2%的甘油混合液进行成膜,所得可食膜的综合性能较优,其水溶性为35.8%,断裂伸长率为75.4%,拉伸强度为10.58 MPa,弹性模量为13.47 MPa。结论 随着酪蛋白酸钠含量的增加,膜的水溶性变化不大,膜的断裂伸长率先增大后减小,拉伸强度和弹性模量均随之增大;随着壳聚糖含量的增加,膜的水溶性逐渐下降,膜的断裂伸长率、拉伸强度、弹性模量均随之增大;随着甘油含量的增加,膜的水溶性逐渐减小,膜的断裂伸长率逐渐增大,拉伸强度和弹性模量逐渐减小。

关键词:可食性膜;酪蛋白酸钠;壳聚糖;性能

中图分类号: TS206.4 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2016)05-0073-05

Preparation of Edible Cheese Packaging Film and Its Properties

ZHAO Hao, LIU Min, FAN Gui-sheng

(Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010010, China)

ABSTRACT: This work was aimed to study the effect of sodium caseinate, chitosan, glycerol addition on the properties of edible film. Taking sodium caseinate and chitosan as the base materials and glycerol as the plasticizer, an edible cheese packaging film was prepared. The optimal proportions of the membrane components were determined through single–factor and orthogonal experiments using the mechanical properties and water solubility of the films as the indexes. The edible film with good comprehensive performance was obtained with 5% sodium caseinate, 2% chitosan acetate and 2% glycerol. The water solubility of the film was 35.8%, the elongation at break was 75.4%, the tensile strength was 10.58 MPa and the elastic modulus was 13.47 MPa. With increasing sodium caseinate content, the water solubility of the membrane did not change much, the elongation at break first increased and then decreased, the tensile strength and elastic modulus increased; with the increasing chitosan content, the water solubility of the membrane decreased, while the elongation at break, tensile strength and elastic modulus increased; with the increasing glycerol content, the water solubility of the membrane decreased, the elongation at break increased, while the tensile strength and elastic modulus decreased.

KEY WORDS: edible film; sodium caseinate; chitosan; properties

干酪的贮存、包装、保质是制约干酪工业发展的一个重要因素,所以探究延长干酪保质期的方法对干

酪的生产、贮藏、销售有着重要的意义,寻求高效、无 毒乃至纯天然可食性干酪防腐包装已成为干酪贮藏

收稿日期: 2015-11-26

基金项目: 国家自然科学基金(31260382)

作者简介: 赵浩(1993—),女,内蒙古呼和浩特人,内蒙古农业大学硕士生,主攻食品包装与储运。

通讯作者: 范贵生(1957-),男,内蒙古人,内蒙古农业大学教授,主要研究方向为食品包装与储运。

研究的热点[1-3]。

酪蛋白酸钠又称酪朊酸钠,是一种营养丰富、多 功能的纯天然食品添加剂,它在食品中的应用越来越 广泛。在1970年,一些相关的食品部门就对酪蛋白酸 钠进行了安全评价:用食品级试剂按良好加工操作制 得者可视为食品,无需毒理学资料,其ADI无需特殊 规定。之后外国学者Holt(1993年)、Fabra(1997年)和 Schou(2005年)对以酪蛋白酸钠为基料制成膜的包装 力学性能进行了研究,结果表明这种无毒纯天然的可 食材料具有良好的成膜性和阻气性[4-6]。Elham Rezvani 等人对酪蛋白酸钠-硬脂酸可食膜的水蒸气 透过率和力学性能做了研究,结果6g/(100g)酪蛋 白酸钠和2g/(100g)的硬脂酸混合制得的可食膜的 水蒸气透过率为 1.368 (g·mm/(m²·h·kPa))^[7]。 Khwaldia(2004年)和Pavlath(2009年)将酪蛋白当作 可食性涂层、纸包装材料的阻挡层应用于食品包 装,也取得了一些成就[8-9]。

近年来壳聚糖在保鲜涂膜中得到了广泛的应用,主要是因为壳聚糖具有良好的成膜性和显著的抑菌性。研究表明,将大豆分离蛋白和壳聚糖混合,以甘油为增塑剂制得的可食膜有良好的力学性能和阻湿性能¹¹⁰。Ghaoth等人将壳聚糖应用于草莓的保鲜,证明了壳聚糖具有明显的抑制草莓腐烂的效果,在13℃下,经过29 d贮存,涂壳聚糖的草莓腐烂率仅为20.0%,而对照则高达82.0%¹¹¹。之后又有学者证实,1.0%壳聚糖对草莓有较好的保鲜作用,常温下可延长草莓保鲜期2 d以上¹¹²。

酪蛋白酸钠良好的力学性能和壳聚糖良好的成 膜性能以及抑菌性是制备可食性抑菌膜极具潜力的 材料,而文中则以酪蛋白酸钠和壳聚糖为成膜基料, 甘油为增塑剂混合制成可食性抑菌膜,不仅充分利用 了各组分的长处,而且达到了较好的成膜效果。

1 实验

1.1 材料与试剂

材料与试剂:酪蛋白酸钠(东京化成工业株式会社)、壳聚糖(食品级,脱乙酰度≥90%,干燥质量损失率≤8.0%)、甘油(河南滨海实业有限责任公司)、冰乙酸(北京金辉通业化工公司)。

1.2 仪器

仪器:万能拉伸试验机(型号Xn-8750,东莞市星

江电子有限公司)、切试片机(型号Xn-8821,东莞市星 江电子有限公司)、调温磁力搅拌器(型号TWCL-D, 巩义市予华仪器有限责任公司)、凯达离心机(型号 TD52,湖南凯达科学有限公司)、电子数显千分尺(上 海九量五金工具有限公司)、鼓风干燥箱(上海乐傲试 验仪器有限公司)。

1.3 膜的制备方法

1.3.1 不同酪蛋白酸钠添加量膜的制备

称取不同量的酪蛋白酸钠,用100 mL蒸馏水磁力搅拌至溶解,得到质量分数为2.0%,3.0%,3.5%,4.0%,4.5%,5.0%,5.5%,6.0%,6.5%,7.0的水溶液(分别标记为F1一F8,),1.5 g壳聚糖用100 mL体积分数为1%的冰乙酸磁力搅拌至溶解,两者的溶液各取50 mL混合并用调温磁力搅拌器搅拌,搅拌过程中加入甘油(2.5%),待混合液共融后离心,取适量的混合液后倒入规格130 cm×130 cm的一次性塑料平皿中,置于30℃鼓风干燥箱中干燥6 d揭膜,揭下的膜在室温下平衡1 d后测定参数。

1.3.2 不同壳聚糖添加量膜的制备

称取 4.0 g 酪蛋白酸钠,用 100 mL 蒸馏水磁力搅拌至溶解,不同量的壳聚糖用 100 mL体积分数为 1%的冰乙酸磁力搅拌至溶解,得到质量分数为 1.0%, 1.5%,2.0%,3.0%的溶液(分别标记为 C1—C4),两者的溶液各取 50 mL混合并用调温磁力搅拌器搅拌,搅拌过程中加入 2.5%甘油,待混合液共融后离心,取适量的混合液后倒入 130 cm×130 cm 规格的一次性塑料平皿中,置于 30 ℃鼓风干燥箱中干燥 6 d 揭膜,揭下的膜在室温下平衡 1 d 后测定参数。

1.3.3 不同甘油添加量膜的制备

称取 4.0 g 酪蛋白酸钠,用 100 mL蒸馏水磁力搅拌至溶解,1.5 g壳聚糖用 100 mL体积分数为 1%的冰乙酸磁力搅拌至溶解,两者的溶液各取 50 mL混合并用调温磁力搅拌器搅拌,搅拌过程中加入质量分数为 2.0%,2.5%,3.0%,4.0%,5.0%,6.0%的甘油(分别标记为 G1—G6),待混合液共融后离心,取适量的混合液倒入 130 cm×130 cm规格的一次性塑料平皿中,置于 30 ℃鼓风干燥箱中干燥 6 d揭膜,揭下的膜在室温下平衡 1 d后测定参数。

1.4 性能测试方法

1.4.1 膜厚度的测试

在膜上选取5个点(中间1个,四周4个)用数显千分尺测其厚度,结果取平均值。

1.4.2 水溶性的测定

根据 Gontard 的方法并加以改进,将膜样(2 cm×2 cm)在 100 ℃条件下干燥至恒重,记 m_1 ,然后将膜样放入盛有 50 mL蒸馏水的烧杯中并放入磁力搅拌子,在室温下置于调温磁力搅拌器上浸泡 24 h(隔一段时间搅动烧杯)。将没有溶解的膜样取出来,用滤纸吸干表面的水分,在 100 ℃条件下干燥至恒重,记 m_2 。根据两次干重之差求出膜的水溶性[13 ,每组试样做 3 个平行实验,结果取其平均值。

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%$$

1.4.3 薄膜力学性能的测试

可食膜的断裂伸长率、拉伸强度、弹性模量的测定参照 GB 13022—91进行^[14],每组试样平行做 15次重复实验,结果取其平均值。

2 结果与分析

2.1 可食膜的组成配比单因素变化对膜特性的影响

2.1.1 酪蛋白酸钠添加量对可食膜的成膜性的影响

不同酪蛋白酸钠添加量对膜厚度、水溶性、断裂伸长率、拉伸强度、弹性模量的影响结果见图 1—3。由图 1 可知,酪蛋白酸钠的含量对膜的厚度几乎没有影响,这也表明酪蛋白酸钠的变化对制膜工艺影响甚微;由图 2 可看出,不同酪蛋白酸钠含量的膜,其水溶性变化较小;同样从图 2 可知,随着膜中酪蛋白酸钠含量的增大,膜的断裂伸长率呈先增大后减小的趋势,代号为 F3 的膜的断裂伸长率最大,F5 次之;从图 3 可看出,随着酪蛋白酸钠添加量的增大,膜的拉伸强度和弹性模量均随之增大,但当其含量增大到F5 时弹性模量增大的幅度变小,同时膜的拉伸强度达到极值,其后又下降。故综合考虑,最终确定 F5 为最佳成膜配方。

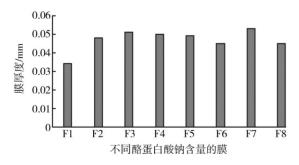


图1 酪蛋白酸钠含量对膜厚度的影响

Fig.1 Effect of sodium caseinate content on the thickness of the film

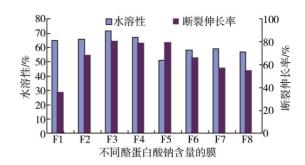


图 2 酪蛋白酸钠含量对膜水溶性和断裂伸长率的影响 Fig.2 Effect of sodium caseinate content on the water solubility and elongation at break of the film

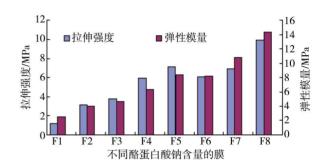


图 3 酪蛋白酸钠含量对膜拉伸强度和弹性模量的影响 Fig.3 Effect of sodium caseinate content on the tensile strength and Young's modulus of the film

2.1.2 壳聚糖添加量对可食膜成膜性的影响

不同壳聚糖添加量对膜厚度、水溶性、断裂伸长率、拉伸强度、弹性模量的影响结果见图4—6。由图4可知,壳聚糖含量的变化对成膜厚度影响不明显。从图5得知,随着壳聚糖含量的增加,膜的水溶性下降,反之,膜的断裂伸长率随着壳聚糖含量的增加而增大,但当壳聚糖含量增加到C3时,膜的断裂伸长率增大的幅度不明显,这一结论与张超华等人的结论相似¹⁵。从图6看出,膜的拉伸强度和弹性模量均随着壳聚糖含量的增加而增大,主要是由于随着壳聚糖浓度的增大,壳聚糖分子间的相互作用更有利于壳聚糖链的规整排列,使其结晶发生变化。综合壳聚糖添加量对膜各项性能的影响,结果确定C2为最佳成膜配方。

2.1.3 甘油添加量对可食膜成膜性的影响

在可食膜中,甘油作为增塑剂使用,其添加量对可食膜的膜厚、水溶性、断裂伸长率、拉伸强度、弹性模量的影响见图7—9。如图7显示,甘油添加量的变化对膜的厚度影响甚微。从图8可知,随着甘油含量的增加膜的水溶性逐渐降低,当甘油含量增加到G2时,膜的水溶性降低的幅度不是很明显。同样从图8可见,膜的断裂伸长率随可食膜中甘油含量的增加而

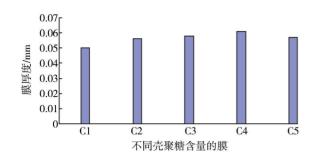


图 4 壳聚糖含量对膜厚度的影响

Fig.4 Effect of chitosan content on the thickness of the film

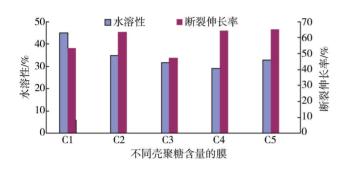


图 5 壳聚糖含量对膜水溶性和断裂伸长率的影响

Fig.5 Effect of chitosan content on the water solubility and elongation at break of the film

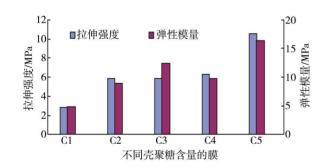


图 6 壳聚糖含量对膜拉伸强度和弹性模量的影响

Fig.6 Effect of chitosan content on the tensile strength and Young's modulus of the film

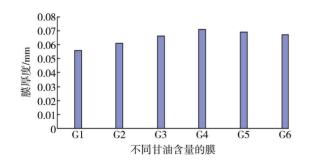


图7 甘油含量对膜厚度的影响

Fig.7 Effect of glycerol content on the thickness of the film

增大,主要是由于甘油的加入破坏了膜中原有大分子链结构,致使分子之间相互作用减弱,从而软化了膜

的刚性结构,增加了膜的柔韧性。由图9显示,随着甘油用量的增加,可食膜的拉伸强度和弹性模量逐渐降低,但当可食膜中甘油含量大于G3时,膜的拉伸强度和弹性模量下降较为显著,这可能是由于甘油分子内含有大量羟基,能和膜中原有的分子形成链间氢键,减小了膜中分子间力,从而降低可食膜的拉伸强度。综合考虑,最终确定G2为最佳成膜配方。

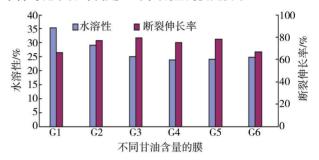


图 8 甘油含量对膜水溶性和断裂伸长率的影响

Fig.8 Effect of glycerol content on the water solubility and elongation at break of the film

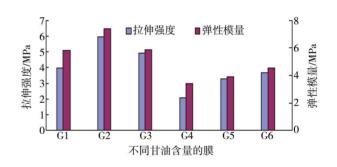


图9 甘油含量对膜拉伸强度和弹性模量的影响

Fig.9 Effect of glycerol content on the tensile strength and Young's modulus of the film

2.2 正交试验优化酪蛋白酸钠-壳聚糖可食膜的配比

通过单因素试验结果,选综合考虑酪蛋白酸钠含量(A)、壳聚糖含量(B)、甘油含量(C)3个因素为对可食膜的水溶性、断裂伸长率、拉伸强度和弹性模量4个指标影响的适当水平作为正交试验水平,采用三因素三水平的正交分析,试验因素与水平设计见表1。

表 1 可食膜正交试验因素水平
Tab.1 Factors and levels of the edible film orthogonal test

			/0
水平	A酪蛋白酸钠	B壳聚糖	C甘油
/\ \ \ \	(质量分数)	(质量分数)	(质量分数)
1	3	1	2
2	4	1.5	2.5
3	5	2	3

由表2可以看出,各因素对可食膜包装性能的影响的主次关系为壳聚糖(B)>甘油(C)>酪蛋白酸钠(A),从而确定了可食膜的最佳配比组合,其中水溶性的最优组合为A3B3C2,断裂伸长率的最优组合为A3B3C3,拉伸强度的最优组合为A3B3C1,弹性模量的最优组合为A3B3C1,综合考虑,本实验的最优组合为A3B3C1,即质量分数5%的酪蛋白酸钠水溶液、2%的

壳聚糖冰乙酸溶液和2%的甘油混合制得的可食膜综合性能最优。按照最优组合A3B3C1进行了3次验证实验,3次验证实验的结果没有显著性差异,得到的结果为:可食膜的水溶性为35.8%、断裂伸长率为75.4%、拉伸强度为10.58 MPa、弹性模量为13.47 MPa。按此配方制成的膜各项性能均为优良。

表2 可食膜正交试验结果

Tab.2 Results of the orthogonal test of edible film

实验组	A	В	С	水溶性/%	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	弹性模量/MPa
1	1(3)	1(1)	1(2)	49.02	43.62	2.78	6.14
2	1	2(1.5)	2(2.5)	32.40	60.83	5.48	8.64
3	1	3(2)	3(3)	44.28	73.31	7.21	8.55
4	2(4)	1	2	46.05	48.41	3.07	5.81
5	2	2	3	50.80	51.79	3.39	5.95
6	2	3	1	33.03	71.72	12.74	15.66
7	3(5)	1	3	49.06	59.36	2.87	4.55
8	3	2	1	33.49	56.70	7.11	11.36
9	3	3	2	34.15	65.27	9.47	13.18
水溶性R ₁	4.39	10.89	10.51				
断裂伸长率 R_2	3.14	19.64	4.14				
拉伸强度 R_3	1.33	6.90	3.05				
弹性模量 R_4	1.92	6.96	4.70				

3 结语

单因素实验结果表明,F5配方的可食性干酪包装膜的各项性能较佳,其水溶性为50.9%,断裂伸长率为79.36%,拉伸强度为7.11 MPa,弹性模量为8.42 MPa;C2配方的可食性干酪包装膜的各项性能较佳,其水溶性为34.95%,断裂伸长率为63.4%,拉伸强度为5.84 MPa,弹性模量为8.95 MPa;G2配方的可食性干酪包装膜的各项性能较佳,其水溶性为29.01%,断裂伸长率为76.96%,拉伸强度为5.98 MPa,弹性模量为7.39 MPa。

正交实验结果表明,质量分数为5%的酪蛋白酸钠水溶液、质量分数为2%的壳聚糖冰乙酸溶液和质量分数为2%的甘油混合制得的可食膜的综合性能最佳,其水溶性为35.8%,断裂伸长率为75.4%,拉伸强度为10.58 MPa,弹性模量为13.47 MPa。

参考文献:

[1] FOX PF, LAW J, MCSWEENEY PLH, et al. Biochemistry of Cheese Ripening, Cheese, Chemistry, Physics and Microbi-

- ology[J]. Chapman and Hall, 1993: 389-438.
- [2] 郭本恒. 现代乳品加工学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
 - GUO Ben-heng. Modern Dairy Processing[M]. Beijing; China Light Industry Press, 2001.
- [3] McHUGH T H. Protein-lipid Interactions in Edible Films and Coatings[J]. Nahrung, 2000, 44(3): 148—151.
- [4] HOLT C, SAWYER L. Caseins as Rheomorphic Proteins: Interpretation of the Primary and Secondary Structures of the as 1-, $\beta-$, and $\kappa-$ caseins[J]. Journal of the Chemical Society, 1993, 89(15):2683—2692.
- [5] SCHOU M, LONGARES A, MONTESINOS-HERRERO C, et al. Properties of Edible Sodium Caseinate Films and Their Application as Food Wrapping[J]. Lwt-Food Science and Technology, 2005,38(6),605—610.
- [6] FABRA M J, TALENS P, CHIRALT A. Water Sorption Isotherms and Phasetransitions of Sodium Caseinate-lipid Films as Affected by Lipid Interactions[J]. Food Hydrocolloids, 2010,24:384—391.
- [7] REZVANi E, SCHLEINING G, SMEN G, et al. Assessment of Physical and Mechanical Properties of Sodium Caseinate and Stearic Acid Based Film-forming Emulsions and Edible (下转第109页)

- Post-harvest Quality of Fresh Strawberries Cv.Mara Des Bois and Gariguette[J]. Refrigeration, 2009, 32(6):1495—1504.
- [44] 高梦祥,王春萍. 交变磁场对草莓保鲜效果的影响[J]. 食品研究与开发,2010,31(1):155—158.

 GAO Meng-xiang, WANG Chun-ping. Preservation Study and Fresh Strawberries by Alternating Magnetic Filed[J]. Food Research and Development,2010,31(1):155—158.
- [45] 王纪忠,张绍铃,周青,等. 几种常用保鲜方法对草莓保鲜效果的研究[J]. 食品研究与开发,2012,33(1):179—181. WANG Ji-zhong, ZHANG Shao-ling, ZHOU Qing, et al. The Effect of Six Post Harvest Treatment Methods on Strawberry Fruit Quality[J]. Food Research and Development, 2012, 33 (1):179—181.
- [46] ADAY M S, TEMIZKAN R, BUYUKCAN M B, et al. An Innovation Technique for Extending Shelf Life of Strawberry: Ultrasound[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 52 (2):93—101.
- [47] ADAY M S, BUYUKCAN M B, TEMIZKAN R, et al. Role of Ozone Concentrations and Exposure Times in Extending Shelf Life of Strawberry[J]. The Journal of International Ozone Association, 2014, 36(1):43—56.
- [48] NECHET K D L, HECK D W, TERAO D, et al. Effect of Increase of UV-B Radiation on Strawberry Fruit Quality[J]. Scientia Horticulturae, 2015, 193;7—12.
- [49] 李英华,袁海英,巴图尔,等.新疆草莓采后主要致腐病原

- 真菌的鉴定及正乙醇处理对其抑制作用[J]. 新疆农业大学学报,2008,32(1):60—63.
- LI Ying-hua, YUAN Hai-ying, BA Tu-er, et al. Identification of Pathogenic Fungi from the Post-harvest Strawberry and Effect of Hexanol Treatment on Them[J]. Journal of Xinjiang Agricultural University, 2008, 32(1):60—63.
- [50] CAI Zi-kang, YANG Rong, XIAO Hong-mei, et al. Effect of Preharvest Application of Hanseniaspora Uvarum on Postharvest Diseases in Strawberries[J]. Postharvest Biology and Technology, 2015 (100):52—58.
- [51] ZHANG Xiao-yun, SUN Yu, YANG Qi-ya, et al. Control of Postharvest Black Rot Caused by Alternaria Alternata in Strawberries by the Combination of Cryptococcus Laurentii and Benzo- (1, 2, 3) -thiadiazole-7-carbothioic Acid S-methyl Ester[J]. Biological Control, 2015, 90:96—101.
- [52] 刘伟,卢立新,李大鹏. 综合保鲜处理对草莓保鲜效果的影响[J]. 包装工程,2011,32(1):18—21. LIU Wei, LU Li-xin, LI Da-peng. Effect of Comprehensive Preservation Treatment on Strawberry[J]. Packaging Engineering,2011,32(1):18—21.
- [53] ADAY M S, CANER C. Individual and Combined Effects of Ultrasound, Ozone and Chlorine Dioxide on Strawberry Storage Life[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 57 (1):344—351.

(上接第77页)

Film[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(2): 598—605.

- [8] KHWALDIA K, PEREZ C, BANON S, et al. Milk Proteins for Edible Films and Coatings[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2004, 44(4), 239—251.
- [9] PAVLATH A E, ORTS W. Edible Films and Coatings: Why, What, and How[M]. New York: Springer, 2009: 1—23.
- [10] 孙秀秀, 马中苏. 大豆分离蛋白/壳聚糖可食膜的制备及其性能的研究[J]. 中国农业科技导报,2009,11(6):80—85. SUN Xiu-xiu, MA Zhong-su. Preparation and Properties of Chitosan/soy Protein Isolate Edible Films[J]. China Agricultural Science and Technology, 2009,11(6):80—85.
- [11] GHAOUTH A E L, ARUL J, PONNAMPALA R. Chitosan Coating Effect on Storability and Quality of Fresh Strawberries [J]. Journal of Food Science, 1991, 56(6):1618.
- [12] 曾名勇,刘树青,于广利,等.关于壳聚糖涂膜保鲜草莓的

研究[J]. 制冷学报,1996(1):47-52.

ZENG Ming-yong, LIU Shu-qing. YU Guang-li, et al. Research on Chitosan Coating Preservation Strawberry[J]. Journal of Refrigeration, 1996(1):47—52.

- [13] GONTARD N, GUILBERT S, CUQ J L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variable on Film Properties Using Response Surface Methodology[J]. Journal of Food Science, 1992, 57(1):190—195.
- [14] GB/T 1040—2006/ISO 527—3:1995,拉伸性能的测试[S]. GB/T 1040—2006/ISO 527—3:1995, Tensile Properties of the Test[S].
- [15] 张超华,薛伟. 壳聚糖/牛蒡提取物复合膜的制备及应用[J]. 云南大学学报:自然科学版,2014,36(6):883—890. ZHANG Chao-hua, XUE Wei. Preparation and Application of Chitosan/Burdock Extract Composite Film[J]. Yunnan University: Natural Science, 2014,36(6):883—890.