文章编号:1009-038X(2000)04-0354-04

生物可降解包装膜

陈 洁1, 曹春雨2, 吴海芳1

(1. 无锡轻工大学食品学院,江苏无锡 214036; 2. 丹尼斯克(中国)有限公司,江苏昆山 215300)

摘 要:以明胶和壳聚糖作为成膜介质、探讨了交联剂质量浓度、pH、增塑剂质量浓度、成膜温度、成膜材料质量浓度等对膜的抗拉强度、穿刺强度和水溶性的影响,得到了具有良好抗水抗油能力并具有一定强度的明胶膜和壳聚糖膜.

关键词:明胶 壳聚糖 膜

中图分类号:TS206.4

文献标识码:A

Preparation of Biodegradable Package Film

CHEN Jie¹, CAO Chun-yu², WU Hai-fang¹

(1. School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036 2. Danisco China) Co. Ltd., Kunshan 215300)

Abstract: Biodegradable package films with good water resistance and oil – resistance were prepared in this paper. The effects of some parameters on tensile strength, puncture strength and water solubility of the films were studied in details.

Key words: gelatin ;chitosan ;film

近年来,随着人们环保意识的提高,"白色污染"问题成为社会关注的热点.采用生物可降解材料用作包装膜无疑是解决该问题行之有效的方法.目前,生物可降解材料包括多糖如纤维素、变性淀粉、海藻酸钠、壳聚糖等以及蛋白质如大豆蛋白质、玉米蛋白质、小麦醇溶蛋白质和明胶等^{1~3}].这些降解材料主要用于水果保鲜、肉类保鲜、食品包装,并可直接食用^{1~3}].

作者对具有良好抗水抗油性质、并有一定机械强度的可降解包装材料的制备方法及影响因素进行了研究,以期将该种材料用作纸饭盒的内包装及各种食品的外包装等.

1 材料与方法

1.1 实验材料

明胶 化学纯,上海化学试剂公司生产;壳聚糖 启东甲壳素厂生产,分子式量 200 000~300 000 脱乙酰化度为 78%~80%;戊二醛溶液武汉有机合成化工厂生产;甘油 分析纯,上海化学试剂采购供应站分装厂分装;体积分数为 95%的乙醇 分析纯,上海振兴化工一厂生产;体积分数为 36%的乙酸 分析纯,中国医药上海化学试剂站生产.

1.2 测定方法

1.2.1 抗拉强度 将膜切成 $2.5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的矩形 采用 INSTRON 测定膜能承受的拉力,以单位

横截面积上承受的最大拉力表示 (N/mm^2) ,拉伸速度为 15 mm/min.

- 1.2.2 穿刺强度 将膜切成直径为2.5 cm 的圆形 绷在小三角瓶口,采用 INSTRON 测定膜能承受的压力,以单位横截面积上承受的最大压力表示(N/mm²).钻头直径为13 mm,下降速度为50 mm/min.
- 1.2.3 水溶性 称取一定质量(m_1 ,干基)的膜^{3]}, 浸泡于水中 24 h ,取出烘干后称重(m_2 ,干基). 水溶性用下式表示 ($m_1 m_2$)/ m_1 .
- 1.2.4 膜厚度 游标卡尺测定.
- 1.2.5 透油性 将膜覆盖在滤纸上,在膜上加 5 mL 食用植物油 30 min 后观察油的渗透性.
- 1.3 试验方法
- 1.3.1 成膜方法 称取一定质量的成膜物质 ,加水(或溶剂)溶解后 ,加一定量甘油 ,定容、过滤 ,然后加交联剂或不加 ,涂布后在一定温度下干燥成膜 剥离备用.
- 1.3.2 成膜原料的筛选试验 分别采用如下原料 压米蛋白质、大豆蛋白质、海藻酸钠、果胶、明胶、壳聚糖、淀粉,按1.3.1 方法在不锈钢板上成膜 观察各种原料的成膜性、剥离性、水溶性和透油性.
- 1.3.3 成膜介质的筛选试验 以明胶为原料,按 1.3.1 方法分别在不锈钢板、玻璃板和有机玻璃板 上成膜,观察剥离性.
- 1.3.4 戊二醛加量对膜性质的影响 在 pH 5.0, 明胶质量浓度 10 g/dL ,甘油添加量 1 g/dL 的条件下 ,以及壳聚糖质量浓度 3 g/dL ,甘油添加量 1 g/dL 的条件下 ,分别向这两种膜材料中加入戊二醛溶液使最终质量浓度达 0.1~0.2~0.3~0.4~0.5~g/dL ,然后在 60~C~下按 1.3.1~方法成膜 ,测定膜的抗拉强度、穿刺强度和水溶性.
- 1.3.5 pH 对膜性质的影响 在明胶质量浓度为 10 g/dL, 付油添加量为 1 g/dL 的条件下,分别将明胶溶液 pH 调节为 $3.0 \text{ $5.0 \ 7.0 \ 8.0 \ 9.0}$ 然后加入 0.4 g/dL 戊二醛 在 $60 \text{ \mathbb{C}}$ 下按 1.3.1 方法成膜,测定膜的抗拉强度、穿刺强度和水溶性.
- 1.3.6 成膜温度对膜性质的影响 在 pH 7.0 ,明胶质量浓度为 10 g/dL,甘油添加量为 1 g/dL,戊二醛添加量为 0.4 g/dL 的条件下;以及 3 g/dL 壳聚糖质量浓度,1 g/dL 甘油质量浓度,戊二醛添加量为 0.3 g/dL 的条件下,分别将这两种膜材料在 20 ,40 60 80 100 飞下按 1.3.1 方法成膜,然后测定膜的抗拉强度与禁机强度和水溶性.

- 1.3.7 甘油添加量对膜性质的影响 在 pH 7.0 , 明胶质量浓度为 10 g/dL ,戊二醛添加量为 0.4 g/dL 的条件下 ;以及在 3 g/dL 壳聚糖质量浓度、戊二醛添加量为 0.5 g/dL 的条件下 ,分别在这两种膜材料中添加 0.5 ,1 ,1.5 ,2.0 ,2.5 g/dL 的甘油 ,在 60 \mathbb{C} 按 1.3.1 方法成膜 ,然后测定膜的抗拉强度、穿刺强度和水溶性.
- 1.3.8 明胶质量浓度对明胶膜性质的影响 在 pH 7.0 ,甘油添加量为 1 g/dL 的条件下 ,分别将相 同体积的成膜溶液中的明胶质量浓度调节为 8 ,10 , 12 ,15 ,17 g/dL ,然后加入 0.4 g/dL 的戊二醛 ,在 60 ℃下按 1.3.1 方法成膜 ,测定膜的抗拉强度、穿刺强度和水溶性.
- 1.3.9 壳聚糖质量浓度对壳聚糖膜性质的影响在甘油添加量为1 g/dL 的条件下 ,分别将壳聚糖溶液质量浓度调节为 1 ,2 ,3 ,4 ,5 g/dL ,然后加入 0.5 g/dL 戊二醛 ,在 60 ℃下按 1.3.1 方法成膜 ,测定膜的抗拉强度、穿刺强度和水溶性.

2 结果与讨论

2.1 成膜材料的筛选

成膜材料的筛选结果见表 1.

表 1 成膜材料筛选结果

Tab. 1 Selection of the membrane materials

材料	成膜性	剥离性	水溶性	透油性
玉米蛋白	好	好	不溶	微透
大豆蛋白	差	差	溶	_
海藻酸钠	好	较好	溶	微透
果胶	差	差	溶	_
明胶	好	好	溶	微透
明胶(交联)	好	好	不溶	不透
売聚糖(交联)	好	好	不溶	不透
壳聚糖	好	好	溶涨	微透
淀粉	较好	较好	溶	微透

可以看出,交联明胶和交联壳聚糖的抗水抗油性能较好,具有进一步研究的价值.

2.2 成膜介质的选择

明胶在不同成膜介质上的成膜性见表 2.

表 2 明胶在不同介质上的成膜性

Tab. 2 The effects of media on the membrane-forming capacity of gelation

成膜介质	成膜性		
不锈钢板	膜均匀 剥离性较差		
有机玻璃板	膜较均匀 剥离性很好		
玻璃板	膜不均匀 剥离性较差		

由于膜材料与成膜介质的亲和能力不同^{78]},成膜介质将影响膜的剥离性及膜性质.由表2可以看出,对明胶而言,虽然在不锈钢板上成膜均匀,但剥离性差,因此宜采用有机玻璃板成膜.

2.3 交联剂添加量对膜性质的影响

明胶是一种蛋白质,含有大量的甘氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸和羟赖氨酸,成膜后阻湿性较差.通过交联反应降低明胶分子链段的流动性,成膜后阻湿性提高.文献[4,5]表明,采用鞣酸、乙二醛和戊二醛等交联剂处理,膜的阻湿性会大大提高.

本研究采用戊二醛作为明胶膜的交联剂 "从图 $1\sim3$ 可以看出 ,随着交联剂用量的增加 ,明胶膜的抗拉强度、穿刺强度和抗水溶性均有明显提高. 但若戊二醛添加量超过 0.5 g/dL ,交联反应发生太快 0.5 h 内溶液变成半凝固状 ,不利于成膜操作 ,因此 ,戊二醛用量应为 0.5 g/dL .

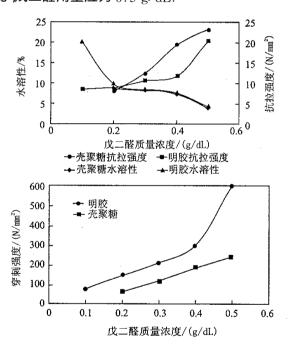


图 1 戊二醛质量浓度对明胶膜和壳聚糖膜性质的影响 Fig. 1 The effects of glntaraldehyde concentration on the properties of gelatin membrane and chitosan membrane

壳聚糖是氨基葡萄糖通过 β-1 A 糖苷键连接的无规则线性聚合物 ,本身成膜性好 ,但壳聚糖膜具有半透性 ,这可通过交联反应改变 . 从图 $1\sim3$ 可以看出 ,与明胶膜类似 ,随着交联剂用量的增加 ,壳聚糖膜的抗拉强度、穿刺强度和抗水溶性均明显提高 . 但当戊二醛添加量超过 0.5 g/dL 时 ,交联反应发生太快 ,不利于成膜操作 ,因此 ,戊二醛用量也选择为 0.5 g/dL . L

方方数据

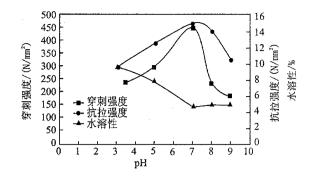


图 2 pH 对明胶膜性质的影响

Fig. 2 The effects of pH on the properties of gelatin membrane

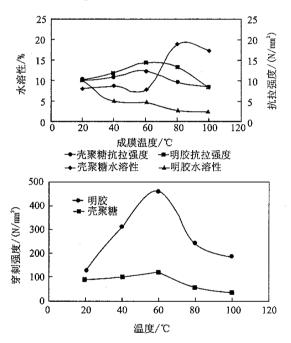


图 3 成膜温度对明胶膜和壳聚糖膜性质的影响

Fig. 3 Effects of temperature on the properties of gelatin membrane and chitosan membrane

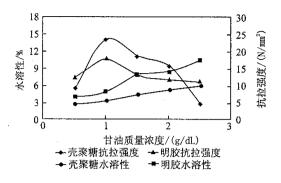
2.4 成膜条件对膜性质的影响

由图 4 可以看出 ,pH 对明胶膜性质的影响很大 在 pH 7 左右时 ,明胶膜的各项性质都达到最佳状态.

成膜温度对膜的性质影响也较大. 图 5 表明,在 60 \mathbb{C} 时,两种膜的各项性质都达到最佳. 除了水溶性以外,温度对明胶膜的影响比对壳聚糖膜的影响要大得多.

为了改善高分子材料的成型加工性能,一般需要加入一些小分子材料作为增塑剂,以改善流动性和柔韧性等 61. 从图 4 可以看出,甘油的加入可使膜的脆性大大降低,柔韧性提高,抗拉强度和穿刺强度也大大提高,两种膜合适的添加量均为 1 g/dL.

成膜材料的质量浓度对膜的性质也有影响,这可能与膜的厚度有关(图 5 .6). 虽然膜强度随着成膜材料质量浓度的增加而增加,但成膜材料的溶解



度是其限制因素,研究发现,明胶的质量浓度不宜超过 15 g/dL,壳聚糖的质量浓度不宜超过 3 g/dL, 否则所成的膜有不均匀的倾向.

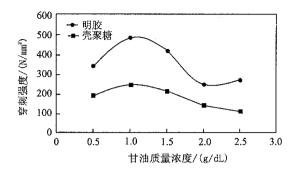


图 4 甘油质量浓度对明胶膜和壳聚糖膜性质的影响

Fig. 4 The effects of glycerin concentration on the properties of gelatin membrane and chitosan membrane

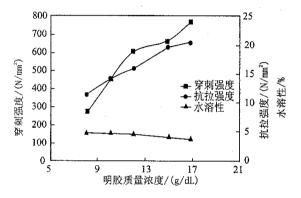


图 5 明胶质量浓度对明胶膜性质的影响

Fig. 5 The effects of gelatin concentration on the properties of gelatin membrane

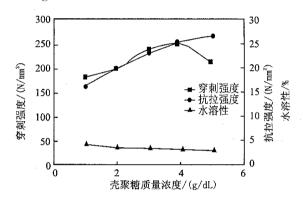


图 6 壳聚糖质量浓度对壳聚糖膜性质的影响

Fig. 6 The effects of chitoson concentration on the properties of chitosan membrane

3 结论

本研究以明胶和壳聚糖作为成膜介质,探讨了

交联剂质量浓度、pH、增塑剂质量浓度、成膜温度、成膜材料质量浓度等对膜的抗拉强度、穿刺强度和水溶性的影响。得到了良好的成膜条件.

参考文献

- [1]章继华.可食性包装的发展[1]中国食品工业 ,1996(6)34.
- [2]杜伟成,徐丽萍,殷丽君,玉米醇溶蛋白成膜工艺条件的探讨[1].食品科学,1997,18(1):15~18.
- [3] G RNANASAMBANDAM, N S HETLIARACHECHY, M COLEMAN. Mechanical and barrier properties of rice bran films [1]. Journal of Food Science 1997, 60(2) 395.
- [4] G NATHALIE, G STEPHANE, L JEAN. Edible what gluten films: influence of the main process variables of film properties using response surface J. J. Journal of Food Science, 1992, 57(1):190~195.
- [5]沈同. 生物化学[M]. 北京 高等教育出版社 ,1990.
- [6]谢文心 邬李南 蒋云峰,高分子物理 M].北京 国防工业出版社 1989.
- [7]陈燕燕 顺正彪.淀粉与蛋白质塑料包装材料[1]食品科学 1996 17(9) 62~65.
- [8]王淑珍.可食性淀粉包装膜 J]. 食品科学 ,1993 ,14(3) 21~23.

(责任编辑:李春丽)