

豆渣可食性膜的制备及性能研究

潘旭琳¹, 卞雪¹, 曹龙奎^{1,2}

(1. 黑龙江八一农垦大学, 大庆 163319; 2. 黑龙江省农产品加工工程技术研究中心, 大庆 163319)

摘要: 以豆渣为基材, 海藻酸钠和羧甲基纤维素为成膜剂, 甘油为增塑剂, 研究了成膜剂和增塑剂对膜性能的影响, 并通过正交试验, 优选了可食性膜的配方。结果表明, 豆渣的添加量为 2.0 g, 羧甲基纤维素为 1.4 g, 海藻酸钠为 1.0 g, 甘油为 1 mL 时, 可食性复合膜的综合性能良好。豆渣可食性膜的研究, 既实现了废物利用, 又保护了环境, 具有广阔的发展前景。

关键词: 豆渣; 可食性膜; 性能研究

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)11-0034-04

Soybean Residue Edible Film Preparation and Performance Study

PAN Xu-lin¹, BIAN Xue¹, CAO Long-kui^{1,2}

(1. Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China; 2. Research Center of Agricultural Product Processing Engineering Technology of Heilongjiang Province, Daqing 163319, China)

Abstract: Soybean residue was used as substrate, sodium alginate and carboxymethyl cellulose as film-former, glycerin as plasticizer, to prepare edible film. The influence of film-former and plasticizer on the film performance was studied. The optimum edible film formula was determined with orthogonal test. The result showed that when soybean residue is 2.0 g, carboxymethyl cellulose is 1.4 g, sodium alginate is 1.0 g, glycerin is 1 mL, and the comprehensive performance of composite edible film is good. The purpose of this study was to recycle and protect environment.

Key words: soybean residue; edible film; performance study

化学合成塑料制品以其来源丰富、产品美观、质轻、卫生、加工方便、价廉、性质稳定而广泛应用于食品包装及保鲜^[1], 大量的工业塑料制品给人类带来福祉的同时, 因其丢弃后不能自然降解, 也带来日益威胁人类生存的环境污染。随着绿色包装的提倡, 可降解的环境友好材料的研究与开发, 受到了人们的关注与重视。可食性包装是食品包装方便化和无公害化相结合而迅速发展起来的一种新型食品包装, 是未来食品包装工业发展的主要方向, 也是世界食品工业科技发展的一个主要趋势。

豆渣是豆腐或豆奶生产过程的副产品, 据统计, 按每加工 1 t 大豆产生 2 t 湿豆渣计算, 我国大豆食品业每年约产生 2 000 万 t 湿豆渣^[2]。干豆渣一般含有(质量分数)纤维素 51.8%、蛋白质 19.32% 和脂肪 12.4%; 尤其是含有丰富的膳食纤维, 是制备可食性

膜的优质原料。豆渣含有各种营养成分, 营养价值甚高, 在安全性上也无问题, 仍是一个尚未充分利用的宝贵原料, 如不加以回收利用, 不仅造成资源的浪费, 还会造成严重的环境污染^[3]。

1 试验

1.1 材料

豆渣: 取制备豆浆后新鲜豆渣, 于 50 °C 烘箱内干燥, 粉碎, 过 100 目筛, 备用; 羧甲基纤维素: AR, 武汉福德精细化工有限公司; 海藻酸钠: AR, 天津市大茂化学试剂厂; 甘油: AR, 济南金田化工有限公司。

1.2 仪器

电子天平(AL204): 梅特勒-托利多仪器有限公司; 气体测试仪(BTY-B1P): 济南兰光机电技术有限

收稿日期: 2011-03-18

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11551323)

作者简介: 潘旭琳(1970—), 女, 山东人, 硕士, 黑龙江八一农垦大学副教授, 主要从事食品工程学研究。

公司;胶体磨(TMF110-2A):天津市鑫普机械制造有限公司;薄膜厚度检测仪(CHY-C2),济南兰光机电技术有限公司;质构仪(TMS):美国 FTC 公司;鼓风干燥箱(DHG-9030):上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 可食性复合膜的制备工艺

准确称取一定质量的羧甲基纤维素和海藻酸钠置于 100 mL 蒸馏水中,50 °C 恒温水浴并高速搅拌,使其充分溶解,完全溶解后,加入豆渣和甘油,边加热边搅拌 30 min,使各物质充分溶解后过胶体磨 1~2 次,-0.09 MPa 下脱气 30 min,去除溶液中的气泡。最后用流延法将溶液涂布于 15 cm×15 cm 自制带边框的玻璃板上,自然干燥 30 min,65 °C 下烘干 2.5 h,回湿后揭膜,将豆渣可食性膜保存于温度为 25 °C,相对湿度为 65% 的干燥器内,待测。

1.4 测试指标

1.4.1 膜厚度测定

可食性膜的厚度直接影响膜的物理及表面性质,并对膜的机械强度、阻隔性能有影响。按照 GB/T 6672-2001 进行测定,取其平均值,读数时准确到 0.001 mm^[4]。

1.4.2 膜抗拉强度的测定

抗拉强度表征可食性膜试样在测试方向上能承受的最大张力,以拉伸应力表示。选取厚度一致、平整、无破漏的薄膜,将膜裁成 15 cm×8 cm 的试样条,置于 25 °C,相对湿度为 65% 的环境中平衡 48 h。然后固定于质构仪上,设定试样条的拉伸距离为 30 mm,速度为 30 mm/min,记录膜破碎时的最大拉力,试验做 3 个平行样,取其算术平均值。计算公式为:

$$T_s = F \times 10^{-6} / S$$

式中: T_s 为抗拉强度(MPa); F 为断裂时最大张力(N); S 为试样的截面积(宽度×厚度)(m²)。

1.4.3 水蒸气透过系数的测定

采用拟杯子法^[5]。

1.4.4 氧气透过系数的测定

可食性复合膜氧气透过系数测试参照 GB/T 1038-2000,选取表面平整、清洁,无压痕、无皱褶、无划伤的待测膜,试样尺寸为直径 7 cm 的圆片^[6]。

2 结果与分析

2.1 豆渣添加量对膜性能的影响

豆渣添加量对膜性能的影响见图 1。

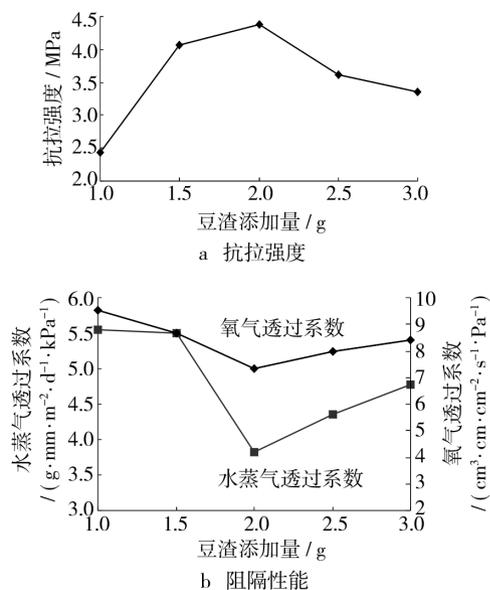


图 1 豆渣添加量对膜性能的影响

Fig. 1 The effect of soybean residue amount on film performance

豆渣添加到复合膜中可以明显改善其机械性能,所以豆渣的添加量对复合膜性能至关重要。如果添加量过小,所成膜抗拉强度改善不明显。由图 1a 可以看出,随着膜液中豆渣含量的增多,膜的抗拉强度上升,豆渣是膜的主要成分,其含量上升,则可食性膜的致密性与连续性上升,也就可以构成一个良好的内部结构,使抗拉强度增大。但当豆渣含量大于 2.0 g 时,膜的抗拉强度反而下降,这是由于添加量过大,膜液黏度增大,流动性差,不易流延,造成膜厚度不均匀,抗拉强度下降。

由图 1b 可知,可食性膜的水蒸气透过系数和氧气透过系数先减小后增大,这是由于豆渣的加入,使复合膜高分子链间的相互作用增强,分子间交联变得更加紧密,可食性膜的致密性与连续性增强,膜内部形成了一个良好的刚性结构;但随着豆渣添加量的逐渐增大,黏度增大,产生气泡,膜的透性增大了。所以豆渣用量为 2.0 g 时,膜的综合性能良好。

2.2 羧甲基纤维素添加量对膜性能的影响

以豆渣为单一的膜基材制备的可食性包装膜性能较差,在成膜过程中需向膜液中添加成膜剂,起到增强的作用,使可食性膜的结构更加致密、均匀,从而提高膜的综合性能。羧甲基纤维素是利用成膜基质的凝胶特性及分子结构特点,通过氢键和基团与基材分子结合,连接在聚合链段上,使线性分子相互连接

缠绕形成一定的网络结构,分子内与分子间的作用力增强,从而达到改善可食性膜抗拉强度的目的。

羧甲基纤维素添加量对膜性能的影响见图 2。

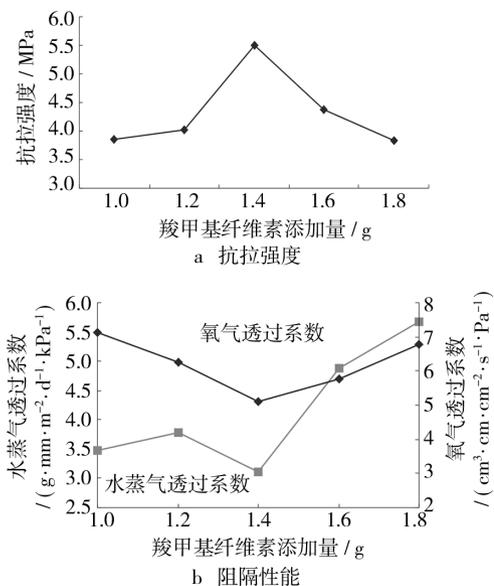


图 2 羧甲基纤维素添加量对膜性能的影响

Fig. 2 The effect of carboxymethyl cellulose amount on film performance

由图 2b 可知,在豆渣可食性膜的制备过程中,随着 CMC 添加量的增加,可食性膜的水蒸气透过系数和氧气透过系数先减小后增大,CMC 为 1.4 g 时,膜的水蒸气透过率和氧气透过率最小,CMC 膜结构致密度高,膜的透过率低;但当 CMC 添加量过大,复合膜液脱气困难,形成的可食性复合膜不均匀有气孔,反使膜的透过率增大。故实验确定 CMC 的添加量为 1.4 g,此时,可食性膜的机械性能和阻隔性能良好。

2.3 海藻酸钠添加量对膜性能的影响

随着海藻酸钠的加入量的增大,可食性复合膜的性能得到一定的改善,见图 3a。这是因为随着海藻酸钠加入量的增加,以特定的键和基团与成膜基质结合,连接于聚合链段之上,使线性分子相互连接形成一定的空间网状结构,分子内及分子间相互作用力增强所致。海藻酸钠的量大于 1.5 g 时,膜的抗拉强度下降。

海藻酸钠可增强膜的阻隔性,随着海藻酸钠添加量的增加,可食性复合膜的水蒸气透过系数和氧气透过系数先降低后增加,见图 3b。这是由于单位体积内的线性结构增多,大分子之间相互缠绕,并且相互之间存在着氢键作用,故形成了致密的网状结构,使得膜具有较好的阻隔性;但海藻酸钠是增稠剂,黏度

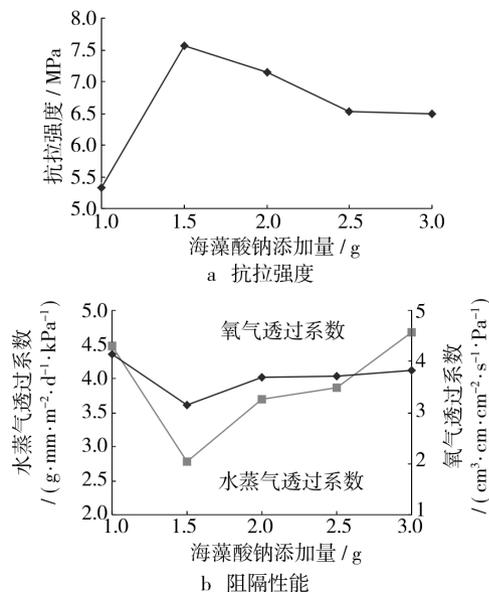


图 3 海藻酸钠添加量对膜性能的影响

Fig. 3 The effect of sodium alginate amount on film performance

较大,当海藻酸钠的用量大于 1.5 g 时,膜液的黏度增加,增强组分难以分散均匀,导致膜液脱气困难,干燥后的薄膜结构缺乏均一性,性能有所下降。所以单因素实验确定海藻酸钠质量为 1.5 g。

2.4 甘油对膜性能的影响

随着甘油添加量的增加,可食性膜的抗拉强度总体呈下降趋势,见图 4a。当甘油用量为 1.0 mL 时,抗拉强度略有上升,幅度不大。这是因为甘油增多,降低了海藻酸钠和 CMC 之间的缠绕,降低了分子间的相互作用力,软化了可食性膜的结构,导致可食性膜的抗拉强度下降^[7]。

在甘油用量为 1 mL 时可食性膜的水蒸气透过系数和氧气透过系数达到最小,随着甘油含量的增加,水蒸气和氧气透过系数总体呈逐渐上升趋势。这种变化可能是因为甘油是小分子亲水性增塑剂,随着甘油的加入,甘油能轻易进入成膜基质的分子链间,使复合膜的结构变得疏松;同时甘油可使膜的亲水基团增多^[8],因而也表现出随甘油量的增加,分子间的相互作用削弱,使膜的致密性、结构及连续性变差,从而膜的水蒸气透过系数和氧气透过系数也增加,最终确定添加甘油 1.0 mL。

2.5 正交试验研究

以膜的抗拉强度为主要指标,以水蒸气透过系数和氧气透过系数为辅助指标,在单因素试验基础上,

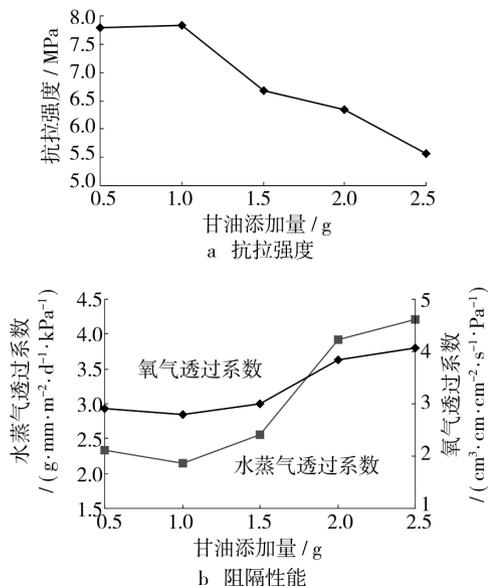


图4 甘油添加量对膜性能的影响

Fig. 4 The effect of glycerin amount on film performance

进行 L₉(3⁴) 正交试验, 因素水平表见表 1, 实验结果见表 2 和 3。

表 1 正交试验因素水平

Tab. 1 Table of orthogonal experiment

因素水平	A 豆渣 /g	B 羧甲基纤维素/g	C 海藻酸钠 /g	D 甘油 /mL
1	1.5	1.2	1.0	0.5
2	2.0	1.4	1.5	1.0
3	2.5	1.6	2.0	1.5

表 2 正交试验结果

Tab. 2 The result of orthogonal experiment

试验号	A 豆渣	B CMC	C 海藻酸钠	D 甘油	抗拉强度 /MPa
1	1	1	1	1	2.01
2	1	2	2	3	3.84
3	1	3	3	2	3.05
4	2	1	2	2	6.37
5	2	2	3	1	6.89
6	2	3	1	3	7.45
7	3	1	2	3	4.62
8	3	2	1	2	6.26
9	3	3	3	1	5.50
k ₁	2.633	4.333	5.240	4.800	
k ₂	6.903	5.663	5.237	5.303	
k ₃	5.460	5.000	4.520	4.893	
极差 R	4.270	1.330	0.720	0.503	

由极差分析可知, 豆渣可食性膜中的各种成分对可食性膜性能的影响的主次顺序为: 豆渣 > 羧甲基纤

表 3 方差分析

Tab. 3 ANOVA table

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
A	28.306	2	65.828	19.000	*
B	2.653	2	6.170	19.000	
C	1.032	2	2.400	19.000	
D	0.430	2	1.000	19.000	
误差	0.43	2			

维素 > 海藻酸钠 > 甘油, 豆渣是主要影响因素, 羧甲基纤维素、海藻酸钠及甘油对豆渣可食性膜的抗拉强度影响不显著。

通过极差及方差分析可知, 以膜的抗拉强度为指标, 最佳组合为 A₂B₂C₁D₂, 即添加豆渣 2.0 g, 羧甲基纤维素 1.4 g, 海藻酸钠 1.0 g, 甘油 1 mL。以此配方制得的豆渣可食性膜的抗拉强度为 8.27 MPa, 水蒸气透过系数为 1.367 g·mm/(m²·d·kPa), 氧气透过系数为 2.056 cm³·cm/(cm²·s·Pa), 可食性复合膜的性能较好。

3 结论

豆渣可食性复合膜具有优良的性能, 抗拉强度为 8.27 MPa, 水蒸气透过系数为 1.367 g·mm/(m²·d·kPa), 氧气透过系数为 2.056 cm³·cm/(cm²·s·Pa)。豆渣可食性膜具有丰富的营养价值, 是一种绿色环保、无毒无害、可生物降解的新型包装材料, 应用于食品内包装中, 能够延长食品的货架期, 必将成为新的研究热点, 并得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] 卞雪, 曹龙奎. 马铃薯薯渣制备可食性内包装膜技术研究[J]. 包装工程, 2010, 31(1): 47-50.
- [2] 张振山, 叶素萍, 李泉, 等. 豆渣的处理与加工利用[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 400-406.
- [3] 祝团结, 郑为完. 大豆豆渣的研究开发现状与展望[J]. 食品研究与开发, 2004(4): 25-28.
- [4] GB/T 6672-2001, 塑料薄膜和薄片厚度测定[S].
- [5] 任举. 乳清浓缩蛋白可食用膜的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [6] 韩永生, 赵丽美. 变性淀粉-壳聚糖可食性膜的包装性能研究[J]. 包装工程, 2009, 30(12): 34-36.
- [7] 谷宏, 马涛, 赵增煜. 高直链玉米淀粉可食性膜的研制[J]. 包装工程, 2007, 28(5): 15-17.
- [8] 田春美. 木薯淀粉/壳聚糖可食复合膜性能及在鲜切菠萝蜜中的应用研究[D]. 儋州: 华南热带农业大学, 2007.