

含微胶囊的抗菌淀粉膜制备工艺及性能研究

闫丹丹¹, 钱怡^{1,2}

(1. 江南大学, 无锡 214122; 2. 国家轻工业包装制品质量监督检测中心, 无锡 214122)

摘要: **目的** 研究一种含微胶囊的抗菌淀粉膜制备工艺, 并对其性能进行评价。 **方法** 以淀粉作为成膜基材, 加入具有抗菌性的微胶囊, 以及明胶、甘油、CaCl₂等助剂, 采用流延法制备出含微胶囊的抗菌淀粉膜。将淀粉/甘油/明胶的质量比、微胶囊含量、CaCl₂含量、干燥温度作为影响因素, 进行正交试验, 选取膜的水溶性、力学性能、抗菌性能作为指标, 对其性能进行检测和综合评价。 **结果** 当淀粉/甘油/明胶质量比为6:3:1, 微胶囊质量分数为20%, CaCl₂质量分数为2%, 干燥温度为50℃时, 薄膜具有较好的综合性能。 **结论** 通过加入丁香精油微胶囊, 制得的淀粉基薄膜具有抗菌性。

关键词: 微胶囊; 抗菌; 淀粉膜

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)09-0026-05

Preparation and Properties of Starch-based Antimicrobial Films Containing Microcapsules

YAN Dan-dan¹, QIAN Yi^{1,2}

(1. Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. China National Control and Test Center for Packaging Quality, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The preparation process of an antimicrobial starch-based film containing microcapsule was introduced, and the properties of the film were investigated. In this paper, starch was used as the base material of film, and then antimicrobial microcapsules as well as auxiliary agents including gelatin, glycerin and CaCl₂ were added into it to prepare the antimicrobial starch-based films containing microcapsule by casting technique. Using $m(\text{starch}):m(\text{gelatin}):m(\text{glycerin})$, content of microcapsule and CaCl₂, reaction temperature as factors, orthogonal experiments were conducted. After the preparation, the water solubility, mechanical property and antimicrobial property were selected as indicators to test the films and evaluate the comprehensive performance of the films. When $m(\text{starch}):m(\text{gelatin}):m(\text{glycerin})$ was 6:3:1, the content of microcapsule was 20%, the content of CaCl₂ was 2%, and the reaction temperature was 50℃, the film had relatively good comprehensive performance. The starch-based films incorporated with microcapsule showed good antimicrobial property.

KEY WORDS: microcapsule; antimicrobial; starch-based film

淀粉被认为是最具发展前景的生物降解包装材料之一^[1]。淀粉经糊化、流延、干燥后制成的淀粉膜具有拉伸性能好、透明度高等优点, 但用于包装时仍存在抗菌性不好的缺点^[2-3]。植物精油具有良好的抗菌性能, 并且可以应用于食品的抗菌包装^[4]。多项研究表明, 可以通过复合的方式对淀粉薄膜的抗菌性能进

行改善^[5-6]。Mehran等^[7]将植物精油添加到玉米淀粉薄膜中, 并研究了其对薄膜力学性能和阻隔性能的影响。丁香精油具有较强的抑菌效果, 但难溶于水, 稳定性较差, 易氧化、挥发, 一定程度上限制了其抗菌效果^[8]。王利强等^[9]制备了添加丁香油的马铃薯淀粉基抗菌膜, 结果表明添加丁香精油的复合膜, 对大肠杆

收稿日期: 2015-08-17

作者简介: 闫丹丹(1989—), 女, 河北人, 江南大学硕士生, 主攻包装材料。

通讯作者: 钱怡(1962—), 女, 硕士, 江南大学副教授, 主要研究方向为运输包装、包装材料与结构研究。

菌和金黄色葡萄球菌均有较强的抑制作用。

目前关于淀粉与抗菌剂结合的方式主要有3种:涂膜、化学键合及直接添加。微胶囊技术是一种用成膜材料把固体或液体包覆使之形成微小粒子的技术^[10-11]。利用微胶囊技术将抗菌材料包裹在壁材中,可以起到一定的缓释作用^[12]。将抗菌微胶囊直接添加到淀粉中,可以在改善淀粉膜抗菌性的同时,延长淀粉膜的抗菌时效。

文中先以丁香精油为芯材,β-环糊精为壁材,制备出具有抗菌性的微胶囊。随后将微胶囊加入到淀粉基材中,并添加明胶、甘油、CaCl₂等助剂,采用流延法制备出含微胶囊的抗菌淀粉膜,并检验膜的水溶性、力学性能以及抗菌性能。

1 实验

1.1 制备材料

材料和试剂:丁香精油,生化试剂,BR,国药集团化学试剂有限公司;β-环糊精,化学纯,CP,国药集团化学试剂有限公司;马铃薯淀粉,生化试剂,BR,国药集团化学试剂有限公司;明胶,化学纯,CP,国药集团化学试剂有限公司;甘油,分析纯,AR,国药集团化学试剂有限公司;无水CaCl₂,分析纯,AR,国药集团化学试剂有限公司。采用的微胶囊为实验室自制。芯材为丁香精油,壁材为β-环糊精,芯壁质量比为1:6,制得率为72.86%。

采用的助剂主要有明胶、甘油、CaCl₂,以及起辅助作用的相关试剂。明胶具有良好的胶凝性和可生物降解性,有利于淀粉膜的成型和降解,需要在80℃下水浴搅拌溶解后加入淀粉溶液中。甘油是一种性能良好的增塑剂^[13]。甘油可以提高淀粉的塑性,使得制成的淀粉膜具有更好的透明度、柔软度和韧性。CaCl₂加入淀粉膜中作为交联剂,可以加强成膜材料分子间或分子内的相互作用,使分子之间产生交联,膜的结构更加均匀、致密,有利于改善膜的力学性能和阻湿性能。

1.2 制备方法

文中用单因素试验方法初步确定淀粉/甘油/明胶、微胶囊含量、CaCl₂含量和干燥温度等4个因素的范围。为了研究这4个因素对制得的抗菌淀粉膜试样性能的综合影响,设计了四因素三水平正交试验。各因素水平见表1。

表1 正交试验因素水平
Tab.1 Levels and factors of orthogonal experiment

因素水平	淀粉、甘油、明胶的质量比	微胶囊质量分数/%	CaCl ₂ 质量分数/%	干燥温度/℃
1	4:3:3	0	0	50
2	5:3:2	10	2	60
3	6:3:1	20	4	70

根据试验条件,按图1所示的实验流程,称取相应质量的淀粉,溶于100 mL水。在80℃下搅拌糊化20 min后形成淀粉溶液。加入一定量明胶后继续搅拌溶解20 min,制得成膜基液。接着将甘油、CaCl₂、微胶囊等按要求添加到基液中,在50℃下搅拌20 min混合均匀。冷却到室温后倒入自制的模具中,水平流延1 min,然后放入干燥箱中干燥至恒重,揭膜即可制得抗菌淀粉膜。



图1 抗菌淀粉膜制备工艺流程
Fig.1 The flow chart of antibacterial starch film preparation process

1.3 性能测试与方法

作为食品包装材料,抗菌膜除了应具备良好的抗菌性能,力学性能也需满足自降解性等包装的要求,为此进行了相应的测试分析。

1) 水溶性测试。将可食膜裁剪成50 mm×50 mm的膜片,放入烧杯中与烧杯一起干燥至恒重,称量可食膜的质量 m_0 及可食膜与烧杯的总质量 m_1 。在烧杯中加入100 mL水,在室温下浸泡24 h,倒掉水后将可食膜与烧杯一起干燥至恒重,称量可食膜与烧杯的总质量 m_2 ,根据可食膜的质量变化计算其水溶性(以百分含量计)^[14]。每组做3个平行实验,结果取平均值。水溶性计算公式如下:

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100\%$$

(1)

式中: m_0 为溶解前可食膜干物质的质量; m_1 、 m_2 分别为溶解前后可食膜与烧杯的总质量。

2) 力学性能测试。根据GB/T 1040.3—2006,将抗菌淀粉膜裁成宽15 mm、长150 mm的试样。随机选取膜上5个点,用千分尺测量其厚度取平均值。在LLOYD公司的LR×PLUS—5KN万能材料试验机以

50 mm/min 的速度测定可食膜的力学性能,每组做3个平行实验计算平均值。最大拉伸应力计算公式如下:

$$\sigma = \frac{W}{bh}$$

(2)

式中: W 为断裂点处的载荷; b 为材料宽度; h 为材料厚度。

抗菌性能测试:选取大肠杆菌作为目标菌种,用移液枪吸取0.2 mL的菌悬液(10^7 cfu/mL)均匀涂布在培养基平板上,干燥10 min。用打孔器将抗菌淀粉膜打成直径为6.5 mm的圆片,并进行灭菌,用无菌镊子夹起可食膜放入含菌培养皿中。每个培养皿分别放置一片可食膜,平行做3个培养皿。将培养皿盖好,倒置于37 ℃的生化培养箱中培养24 h左右。用游标卡尺测量抑菌圈的直径(包括膜片)并计算抑菌圈面积 A ,用于评价抗菌淀粉膜对大肠杆菌的抗菌效果。

$$A = \frac{\pi(D^2 - d^2)}{4}$$

(3)

式中: D 为抑菌圈的直径; d 为抗菌淀粉膜的直径。

根据3个指标对性能的影响的重要程度,运用赋权法分别给厚度变化率、最大破坏应力和接触角赋权为0.15,0.25,0.6,并且按照百分制对所制得材料性能进行综合评分^[15]。计算公式如下:

$$P = \frac{S_{\min}}{S_x} \times 15 + \frac{\sigma_x}{\sigma_{\max}} \times 25 + \frac{A_x}{A_{\max}} \times 60$$

(4)

式中: $S_{\min}$ 为所有试验测得的水溶性最小值; S_x 为当次试验测得的水溶性值; $\sigma_{\max}$ 为所有试验测得的最大拉伸应力中的最大值; σ_x 为当次试验测得的应力值; $A_{\max}$ 为所有试验测得的最大抑菌圈面积; A_x 为当次试验测得的抑菌圈面积。

2 分析与讨论

通过测试和计算,不同条件下制备的抗菌淀粉膜的水溶性、最大破坏应力和抑菌圈面积的结果见表2。

表2 正交试验结果

Tab.2 The results of orthogonal experiment

编号	因素水平				试验结果			
	质量比	微胶囊质量分数/%	CaCl ₂ 质量分数/%	干燥温度/℃	水溶性/%	最大破坏应力/MPa	抗菌面积/mm ²	综合评分
1	4:3:3	0	0	50	27.66	6.21	0	24.47
2	4:3:3	10	2	60	39.51	7.59	47.48	69.81
3	4:3:3	20	4	70	36.65	13.32	43.36	75.70
4	5:3:2	0	2	70	29.67	15.55	0	38.49
5	5:3:2	10	4	50	30.30	8.59	39.27	66.29
6	5:3:2	20	0	60	30.17	7.73	55.80	81.49
7	6:3:1	0	4	60	26.69	12.10	0	34.46
8	6:3:1	10	0	70	26.95	13.79	35.21	72.24
9	6:3:1	20	2	50	32.52	14.83	60.00	96.16

2.1 水溶性分析

制得淀粉膜水溶性的均值为31.12%,根据表2中的数据绘制各试验因素的水溶性极差图,见图2,各因素对水溶性的影响大小为:CaCl₂含量>微胶囊含量>质量比>干燥温度。计算各因素3个水平下水溶性的平均值,当 m (淀粉): m (甘油): m (明胶)为6:3:1,微胶囊质量分数为0,CaCl₂质量分数为0,干燥温度为50 ℃时,薄膜水溶性最低。

2.2 力学性能分析

用拉伸试验测得的最大破坏应力作为力学性能的特征,平均最大破坏应力为11.08 MPa,并根据试验结果绘制各因素的最大破坏应力极差图,见图3。从

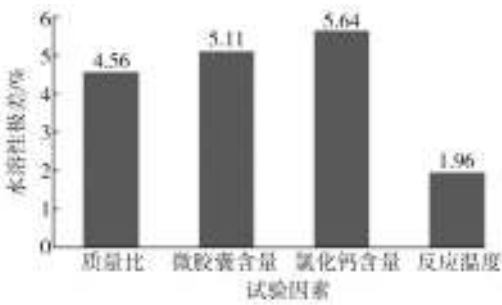


图2 各试验因素薄膜水溶性极差

Fig.2 The water solubility extreme difference of each experiment factor

图3可以看出,各因素对水溶性的影响大小依次为:干燥温度>质量比>CaCl₂含量>微胶囊含量。计算各因素3个水平下最大破坏应力的平均值,当淀粉/

甘油/明胶质量比为6:3:1,微胶囊质量分数为20%,CaCl₂质量分数为2%,干燥温度为70℃时,薄膜具有最大拉伸应力。

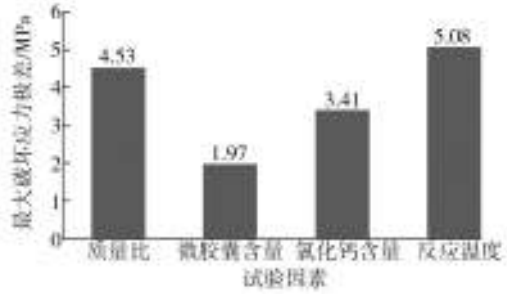


图3 各试验因素最大破坏应力极差

Fig.3 The maximum breaking stress extreme difference of each experiment factor

2.3 抗菌性能分析

通过测量抑菌圈面积表征薄膜对大肠杆菌的抗菌性能,抑菌圈平均面积为31.24 mm²。根据试验结果绘制各因素制得薄膜对大肠杆菌的抑菌圈面积极差图,见图4。从图4中可以看出,各因素对大肠杆菌抗菌性能的影响大小为:微胶囊含量>CaCl₂含量>干燥温度>质量比。计算各因素3个水平下抗菌面积的平均值,当淀粉/甘油/明胶质量比为6:3:1,微胶囊质量分数为20%,CaCl₂质量分数为2%,干燥温度为60℃时,薄膜对大肠杆菌的抑菌圈面积最大。

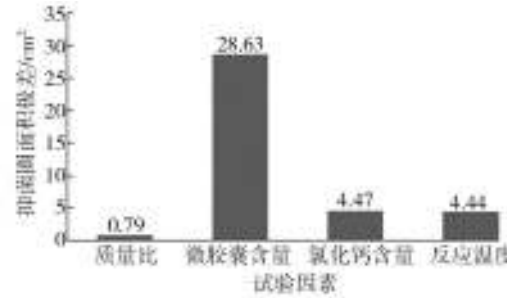


图4 各试验因素薄膜对大肠杆菌抑菌圈面积极差

Fig.4 The extreme difference of antimicrobial area to Escherichia coli of each experiment factor

2.4 综合评价分析

用赋权法对薄膜的综合性能进行评分,并根据结果绘制各因素制得薄膜综合评分的极差图,见图5。从图5可以看出,各因素对大肠杆菌抗菌性能的影响大小为:微胶囊含量>质量比>CaCl₂含量>干燥温度。当淀粉/甘油/明胶质量比为6:3:1,微胶囊质量分数为20%,CaCl₂质量分数为2%,干燥温度为50℃时,

薄膜综合评分最高。

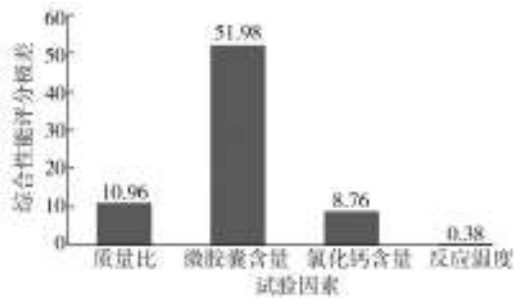


图5 各试验因素薄膜综合评分极差

Fig.5 The comprehensive score extreme difference of each experiment factor

2.5 其他性能分析

采用土埋法,将薄膜裁成40 mm×40 mm大小,埋在10 cm深的土壤中并掩盖好。7 d后取出并在60℃下烘干,测得其失重率为32.27%,表明薄膜可降解性良好。

对抗菌薄膜的缓释性能进行了初步实验:在37℃恒温条件下,每隔24 h对含微胶囊(包埋有0.2 g丁香精油)的抗菌薄膜及含0.2 g丁香精油的薄膜的抗菌性能进行检测,5 d后,含丁香精油的薄膜中精油的挥发率达到55.2%,而含微胶囊抗菌薄膜中精油的挥发率仅为18.6%,说明含微胶囊的薄膜具有一定的缓释性。

3 结语

该研究以淀粉作为成膜基材,将丁香精油微胶囊作为抗菌成分,并添加明胶、甘油、CaCl₂等助剂,采用流延法制成抗菌淀粉膜,并对抗菌淀粉膜的各项性能指标进行检测和综合评价。结果表明:当淀粉、甘油、明胶质量比为6:3:1,微胶囊质量分数为20%,CaCl₂质量分数为2%,干燥温度为50℃时,薄膜具有最好的综合性能。研究中也发现,抗菌淀粉薄膜的最大破坏应力不尽理想,需要进一步的研究以提高其力学性能。

参考文献:

[1] 王燕辉,康勇刚,王平. 热塑性淀粉片材的制备及性能研究[J]. 包装工程,2010,31(3):10—13.
WANG Yan-hui, KANG Yong-gang, WANG Ping. Preparation of Thermoplastic Starch Sheet and Study of Its Property [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 10—13.
[2] MALI S, GROSSMANN M V E, GARC A M A, et al. Mechanical and Thermal Properties of Yam Starch Films[J]. Food Hy-

- drocolloids, 2005, 19(1): 157—164.
- [3] 王长安, 邹永德, 陈晓翔. 抗菌食品包装研究进展[J]. 包装工程, 2009, 30(10): 121—124.
WANG Chang-an, ZOU Yong-de, CHEN Xiao-xiang. Advances in Research of Antimicrobial Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(10): 121—124.
- [4] BURT S. Essential oils: Their Antibacterial Properties and Potential Applications in Foods: A Review[J]. International Journal of Food Microbiology, 2004, 94(3): 223—253.
- [5] ATAR S L, DEJES S C, TALENS P, et al. Characterization of SPI-based Edible Film Incorporated with Cinnamon or Ginger Essential Oils[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 99(3), 384—391.
- [6] KECHICHIAN V, DITCHFIELD C, VEIGA-SANTOS P, et al. Natural Antimicrobial Ingredients Incorporated in Biodegradable Films Based On Cassava Starch[J]. LWT—Food Science and Technology, 2010, 43(7): 1088—1094.
- [7] GHASEMLOU M, ALIHEIDARIC N, FAHMID R, et al. Physical, mechanical and barrier properties of Corn Starch Films Incorporated with Plant Essential Oils[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 1117—1126.
- [8] 张慧芸, 郭新宇, 康怀彬, 等. 添加适量丁香精油提高大豆分离蛋白膜性能[J]. 农业工程学报, 2014, 30(4): 247—255.
ZHANG Hui-yun, GUO Xin-yu, KANG Huai-bin, et al. Characteristics of Isolate Soy Protein Films Incorporated with Clove Essential Oil[J]. Transaction of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(4): 247—254.
- [9] 王利强, 贾超, 卢立新, 等. 添加麝香草酚和丁香油的马铃薯淀粉基抗菌膜的制备及性能研究[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(1): 86—90.
WANG Li-qiang, JIA Chao, LU Li-xin, et al. The Preparation and Property Study of Potato Starch-Based Antimicrobial Film Added with Thymol and Clove Essential Oil[J]. Food and Fermentation Industry, 2013, 39(1): 86—90.
- [10] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
LIANG Zhi-qi. Microcapsule Technology and Application[M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 1999.
- [11] 钱军浩. 在包装中运用微胶囊技术的研究[J]. 包装工程, 2000, 21(2): 128—132.
QIAN Jun-hao. The Study on New Methods of Microencapsulation Technology Using in Packaging[J]. Packaging Engineering, 2000, 21(2): 128—132.
- [12] 邓婧, 谭兴和, 薛琼. 丁香精油 β -环糊精微胶囊制备工艺条件的优化[J]. 包装工程, 2010, 31(11): 19—22.
DENG Jing, TAN Xing-he, XUE Qiong. Optimization of Microcapsule Preparation Technology Condition of Clove Oil- β -Cyclodextrin[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11): 19—22.
- [13] 孟令, 曹龙奎. 高速混合条件下不同增塑剂对热塑性淀粉结构及性能的影响[J]. 食品工业科技, 2011, 32(1): 112—114.
MENG Ling, CAO Long-kui. Effect of Plasticizers on the Structure and Properties of TPS Under the Condition of High-speed Mixing[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(1): 112—114.
- [14] 贾超, 王利强, 卢立新, 等. 增塑剂对马铃薯淀粉基复合膜物理机械性能的影响[J]. 包装工程, 2012, 33(13): 48—52.
JIA Chao, WANG Li-qiang, LU Li-xin, et al. Effect of Plasticizers on Physical and Mechanical Properties of Potato Starch-based Composite Films[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(13): 48—52.
- [15] 邱轶兵. 试验设计与数据处理[M]. 第2版. 北京: 中国科技大学出版社, 2008.
QIU Yi-bin. Experiment Design and Data Processing[M]. Second Edition. Beijing: China Science and Technology University Press, 2008.

(上接第25页)

- 能涂层的制备和性能研究[J]. 影像科学与光化学, 2011, 29(5): 372—382.
WANG Dong, HE Jun-hui, LIU Hong-ying. Preparation and Properties of Superhydrophobic Composite Coatings of SiO₂ Nanoparticles/Silicone Resin[J]. Imaging Science and Photochemistry, 2011, 29(5): 372—382.
- [12] 翟玉福. 浅析纸张的力学性能及其对印刷的影响[J]. 今日印刷, 2007(9): 71—72.
ZHAI Yu-fu. Mechanical Properties of the Paper and Its Impact on Printing[J]. Print Today, 2007(9): 71—72.
- [13] 成培芳, 王秋利, 王立军. 接触角法测评纸张表面施胶聚合物的性能[J]. 试验研究, 2006, 25(2): 27—31.
CHENG Pei-fang, WANG Qiu-li, WANG Li-jun. Characterization of Polymers for Paper Surface Sizing Using Contact Angle Methods[J]. Trial and Research, 2006, 25(2): 27—31.
- [14] 张雪. 纤维表面改性对纸张性能的影响[J]. 国际造纸, 2013, 32(5): 73—79.
ZHANG Xue. The Impact of Cellulose Fibre Surface Modification on Some Physico-chemical Properties of the Ensuing Papers[J]. World Pulp and Paper, 2013, 32(5): 73—79.
- [15] 赵苏, 王倩, 富尔康, 等. 纳米 SiO₂ 改性环氧树脂增强抛光磨料性能的研究[J]. 材料与冶金学报, 2012(3): 212—216.
ZHAO Su, WANG Qian, FU Er-kang, et al. Performance of Nano SiO₂ Modified Epoxy Resin Polishing Abrading Agent[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2012(3): 212—216.