

甘油对中试魔芋葡甘聚糖流延膜性能的影响

王恒¹, 肖满¹, 吴考¹, 倪学文¹, 姜发堂¹, 黄静²

(1.湖北工业大学, 武汉 430068; 2.湖北轻工职业技术学院, 武汉 430070)

摘要: **目的** 解决可食性魔芋葡甘聚糖膜在连续化生产过程中出现的皱缩、易破损的问题。**方法** 向魔芋葡甘聚糖料液中添加一定量的甘油, 改善其平整度、柔韧性、拉伸性。**结果** 当甘油添加量达到魔芋葡甘聚糖质量的 25% 时, 制备出了皱缩率最低达 0 和断裂伸长率最高达 65% 的薄膜, 该膜具有平整、透明度高以及拉伸性能好的特性。**结论** 随着甘油添加量的增加, 膜的皱缩率和拉伸强度降低; 膜厚度、透明性、断裂伸长率和透湿系数增大。

关键词: 魔芋葡甘聚糖; 甘油; 内包装; 可食性膜; 中试

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)07-0059-05

Effects of Glycerol Contents on Properties of Konjac Glucomannan Casting Film in Pilot-scale Experiment

WANG Heng¹, XIAO Man¹, WU Kao¹, NI Xue-wen¹, JIANG Fa-tang¹, HUANG Jing²

(1.Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Hubei Light Industry Technology Institute, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: The work aims to solve the problems of shrinkage and frangibility of edible konjac glucomannan (KGM) film prepared in a continuous production process. A certain amount of glycerol was added to KGM sol to improve the film's flatness, flexibility and tensile strength. When the added glycerol reached 25% of KGM weight, the films with the lowest shrinkage rate of 0 and the highest elongation at break of 65% were prepared. Additionally, the film showed good uniformity, high transparency and good tensile strength. With the increasing content of glycerol, the shrinkage rate and tensile strength of KGM films are decreased, and the thickness, transparency, elongation at break and water vapor permeability are increased.

KEY WORDS: konjac glucomannan; glycerol; inner packaging; edible film; pilot-scale experiment

塑料制品在人们日常生活中被大量使用, 每年全球塑料制品生产量超过 24 亿 t, 近 50% 使用 1 次后就被丢弃, 其中绝大部分为塑料膜制品^[1]。据中国塑料加工业协会统计, 北京市 2013 年废弃的塑料袋就有 23 亿个, 产生塑料垃圾 14 万 t^[2]。由于丢弃的塑料袋无法自然降解, 对自然环境产生严重的污染^[3], 同时塑料薄膜用于食品包装也存在一定的安全隐患^[4]。

为了减少塑料袋的使用, 以可食性多糖基^[5]和蛋白基^[6-7]为材料制备的可食性膜的研究和开发, 将是未来包装材料的发展趋势。为了满足可食性膜在实际使用过程中需要好的拉伸性能的需求, 可添加增塑剂来增加膜的断裂伸长率。甘油由于其无毒无害以及价

格低廉的优点, 作为增塑剂被广泛应用于各种可食性膜的制备^[8-11]。文中以魔芋葡甘聚糖为基材, 以甘油为增塑剂, 通过定制的流延机连续生产魔芋葡甘聚糖可食性膜, 研究甘油添加量对膜性能的影响, 确定魔芋葡甘聚糖膜制备工艺中最佳的甘油添加量。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 魔芋葡甘聚糖精粉, 湖北强森魔芋科技有限公司; 甘油, 国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器: HH-2 型数显恒温水浴锅, 国华电器

收稿日期: 2016-08-30

基金项目: 湖北省科技支撑计划 (2014BBB019)

作者简介: 王恒 (1991—), 男, 湖北工业大学硕士生, 主攻食品工程。

通讯作者: 黄静 (1969—), 女, 硕士, 湖北轻工职业技术学院副教授, 主要研究方向为食品添加剂数据库开发。

有限公司; JJ-1 型电动搅拌器, 江苏省金坛市医疗仪器厂; TMS-PRO 质构分析仪, 美国 FTCCH-1-S; CH-1-S 千分式薄膜测厚仪, 上海六菱仪器厂; 流延机, 定制。

1.2 膜的中试生产

1.2.1 流延机结构及工作原理

文中实验定制流延机的结构见图 1。结构主要由烘道、抽湿风机(用于抽走烘道内蒸发出来的水蒸气)、刮刀、料槽、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基带等组成。流延机的工作原理是将浆料从料槽流至基带表面, 通过基带与刮刀的相对运动形成坯膜, 将坯膜连同基带送入烘干室, 蒸发水分, 形成薄膜, 然后薄膜和基带剥离, 进行薄膜收卷。

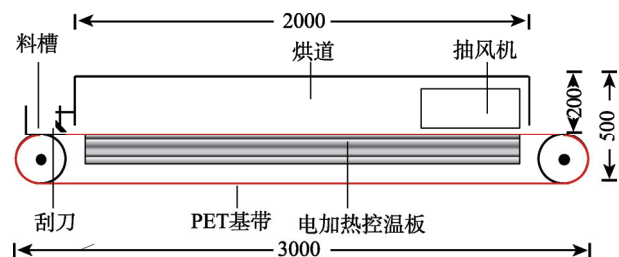


图 1 流延机结构

Fig.1 The structure of film casting machine

1.2.2 KGM 膜的制备

将 5 g KGM 加入 400 mL 的蒸馏水中, 然后分别添加占 KGM 质量的 5%, 10%, 15%, 20% 和 25% 的甘油, 在 60℃ 水浴中以 700 r/min 的转速搅拌 1 h 后, 将溶胶置于真空脱泡机中脱泡 10 min。调节流延机的刮刀高度, 使料液流延厚度为 2 mm。将流延机的烘干温度设定为 60℃, 抽湿风机的抽风速度设定为 15 Hz (抽风速度以风机的频率表示)。开启电机转速使流延速度(基带相对刮刀的运动速度)为 0.45 m/min, 将脱泡后的料液倒入储料槽, 完成流延后将电机关闭, 待料液干燥成膜后, 进行收卷备用。

1.3 膜性能的表征

1.3.1 表面平整度

膜的平整度用皱缩率表示, 其计算公式为:

$$\sigma = \frac{A_z}{A} \times 100\%$$

式中: σ 为皱缩率; A_z 为皱缩面积; A 为总面积。

1.3.2 膜厚

在膜表面随机均匀选取 10 个测量点, 用测厚仪测量膜的厚度, 并计算平均值。

1.3.3 膜透明度

按照 Siripatrawan 和 Harte^[12]的方法, 利用紫外分光光度计在波长为 600 nm 处测定透光率。膜透明度计算公式为:

$$T = -\lg T_{600} / d$$

式中: T_{600} 为样品在波长 600 nm 波长下测得的透光率(%); d 为膜的厚度(μm)。每个样品重复测定 3 次。

1.3.4 膜力学性能

测试前, 膜样品在 25℃, 相对湿度为 50% 的条件下平衡 3 d。选取光滑平整的膜, 用刀片裁成 10 mm×50 mm 的长方形, 测定其膜厚。根据 GB/T 13022—1991《塑料薄膜拉伸强度性能试验方法》, 用质构仪测定膜的拉伸强度。测试速度为 30 mm/min, 测试温度为 25℃, 有效拉伸长度为 30 mm。膜的拉伸强度计算公式为:

$$E_{TS} = \frac{F}{bd_1}$$

式中: E_{TS} 为拉伸强度(MPa); F 为拉力(N); b 为试样宽度(mm); d_1 为试样厚度(mm)。

膜的断裂伸长率为:

$$\eta = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\%$$

式中: η 为断裂伸长率(%); L_0 为试样原始标线距离(mm); L 为试样断裂时的标线间的距离(mm)。

1.3.5 透湿性

采用拟杯子法^[13]测定膜的透湿性。在 25 mm×40 mm 的称量瓶中, 放入 3 g 无水 CaCl_2 , 选用不同含量甘油的 KGM 薄膜进行封口, 利用橡皮筋固定瓶口后, 放入底部盛有饱和 NaCl 溶液的干燥器中, 并将干燥器置于 23℃ 的恒温箱中。干燥器中的温度和湿度平衡后, 相对湿度为 75%。以透湿系数(P_v)来衡量透湿性(WVP)大小, 水蒸气透过系数计算公式为:

$$P_v = \frac{\Delta m \cdot d_m}{A_f \cdot t \cdot \Delta p}$$

式中: P_v 为水蒸气透过系数($\text{g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$); t 为质量增量不变时的前后 2 次时间间隔(s); Δm 为 t 时间内的质量增量(g); d_m 为膜厚(cm); A_f 为封口面积($A_f = 4.5216 \text{ cm}^2$); Δp 为 23℃ 下膜两面的水蒸气压差(2081.325 Pa)。

1.3.6 方便面调料包装试验

将市售袋装方便面包拆包, 取出调料包, 用剪刀剪开后取出调料包内的调料, 并用甘油质量分数为 25% 的 KGM 薄膜对调料进行包装和封口, 再放回方便面袋中进行封口。将方便面包在室温条件下储藏 60 d 后, 用剪刀剪开方便面袋, 取出并称取用 KGM 膜包装的调料包的质量。

2 结果与讨论

2.1 成膜平整度

随着甘油添加量的增加, KGM 膜外观形貌逐渐变得平整, 见图 2, 皱缩率由 30% 减小至 0, 见图 3。

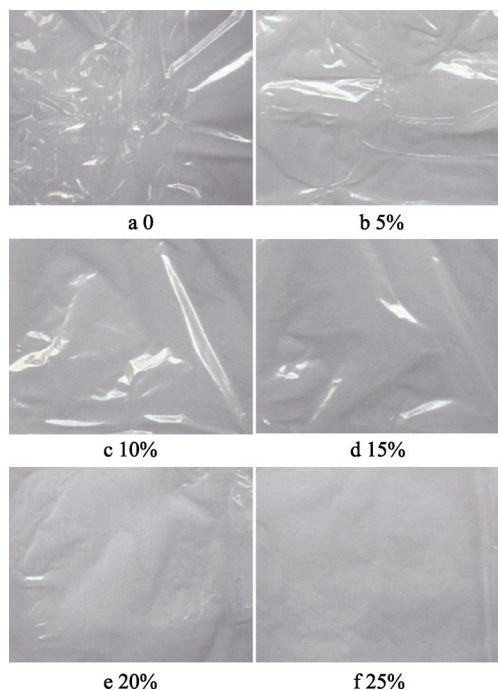


图 2 不同甘油质量分数的 KGM 膜
Fig.2 Photographs of KGM films containing different glycerol contents

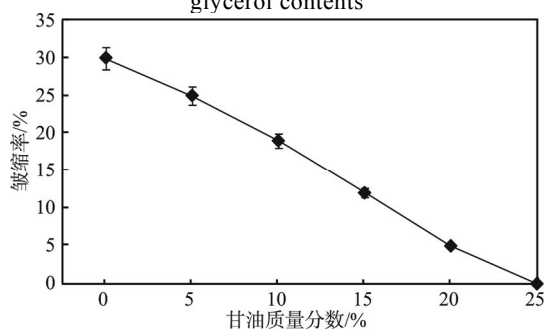


图 3 不同甘油质量分数的 KGM 膜皱缩率
Fig.3 Shrinkage rates of KGM films containing different glycerol contents

当甘油的质量分数达到 25% 时, 料液经流延机干燥箱烘干后, 形成一张平整、皱缩率为 0 的薄膜。KGM 膜中加入甘油, 膜的平整度增加, 这是因为纯 KGM 的料液在干燥过程中随着水分蒸发, KGM 分子之间的距离逐渐缩小, 并以氢键的形式交联在一起。甘油加入后, 它分布在 KGM 分子链之间, 可降低 KGM 分子链间的相互作用, 阻碍 KGM 分子链间的氢键, 降低 KGM 结晶度, 导致 KGM 分子自由体积增大^[14], 从而在宏观上可降低 KGM 膜的收缩程度, 减小膜的皱缩率。

2.2 膜厚和透明度

不同甘油质量分数的膜厚和透明度见图 4。随着甘油添加量的增加, 膜的厚度逐渐增加, 由 14.1 μm 增加至 20.3 μm 。这是因为甘油作为增塑剂, 可以阻碍 KGM 分子间的氢键, 增加 KGM 分子的自由体积。同时甘油可以增强膜的持水性, 使得膜的含水量增加^[15], 因而膜的厚度随着甘油添加量的增加而增大。

随着甘油添加量的增加, 透明度从 0.021 下降至 0.014, 薄膜变得更加透明, 这是因为随着甘油添加量的增加, 干燥所得薄膜的平整度得到改善, 形成的膜也更加均匀, 因此薄膜变得更加透明。

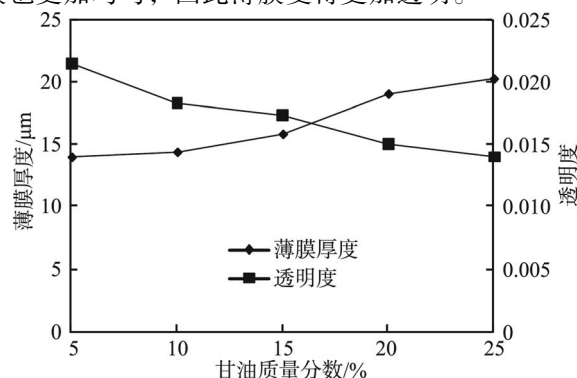


图 4 不同甘油质量分数的薄膜厚度和透明度
Fig.4 Thicknesses and transparencies of KGM films with different glycerol contents

2.3 膜力学性能

不同甘油质量分数的 KGM 膜力学性能见图 5。随着甘油添加量的增加, KGM 膜的拉伸强度由 152.5 MPa 下降至 84.3 MPa, 断裂伸长率由 14.8% 增加至 63.9%, 这是因为甘油是小分子物质, 可进入 KGM 分子链之间, 阻碍 KGM 分子链间的结构与排列, 降低 KGM 分子链之间的相互作用, 使得 KGM 膜拉伸强度下降。KGM 膜的刚性结构减弱, 分子链间的流动性增加, 膜的柔韧性及延展性得到提高^[16], 因而膜的断裂伸长率增加。

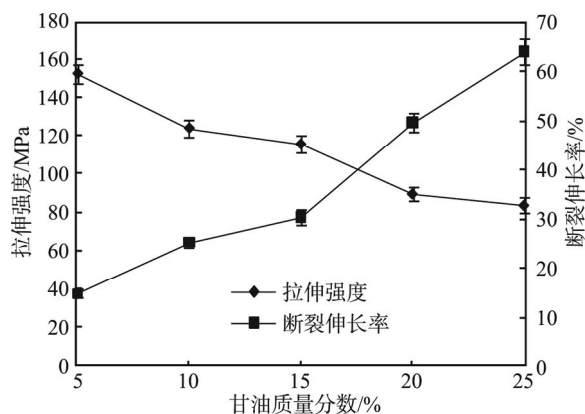


图 5 不同甘油质量分数的 KGM 膜力学性能
Fig.5 Mechanical properties of KGM films with different glycerol contents

2.4 水蒸气透过系数

不同甘油质量分数的 KGM 膜水蒸气透过系数见图 6。随着甘油添加量的增加, KGM 膜水蒸气透过系数由 2.67×10^{-14} 增加至 $4 \times 10^{-14} \text{ g} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 这是因为甘油是亲水性的多羟基小分子物质, 可增加膜的极性, 因而降低膜的防潮性^[17-19]。另外, 甘油也可减弱 KGM 分子链间的相互作用, 使得 KGM 分子

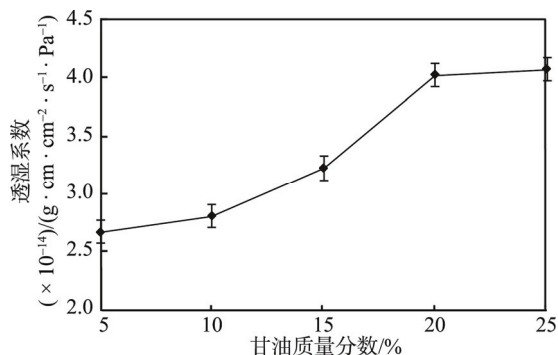


图6 不同甘油质量分数的 KGM 膜水蒸气透过系数

Fig.6 Water vapor permeation coefficient of KGM films with different glycerol contents

链柔性增加,分子的热运动速率增大,由于热运动的加剧,分子链之间的间隙变大,从而也会导致水蒸气透过率增大。

2.5 KGM 膜包装袋的变化

比较 60 d 和 0 d 的 KGM 膜包装袋,见图 7—8,其外观和质量均无变化,表明 KGM 膜可以替代方便面中的塑料包装膜。另外, KGM 是一种膳食纤维^[20—21],具有良好的水溶性^[22],将其作为免拆调料包装袋,可直接投入热水中与面饼一起食用,不仅可以避免因油包挤不干净而造成的浪费,而且消费者可更方便地食用方便面。



图7 甘油质量分数为 25% 的 KGM 调料包外观变化

Fig.7 Appearance changes of KGM seasoning bag containing 25% glycerol contents

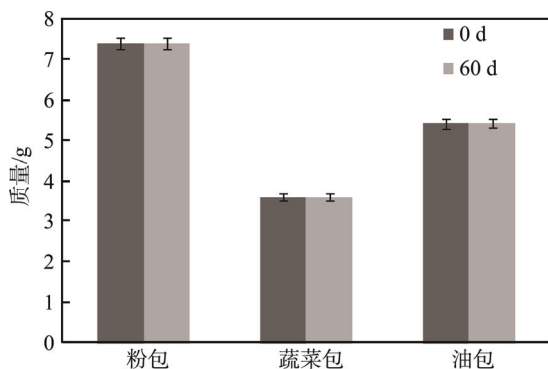


图8 甘油质量分数为 25% 的 KGM 调料包质量变化

Fig.8 Mass changes of KGM seasoning bag containing 25% glycerol contents

3 结语

甘油作为增塑剂,可以很好地改善 KGM 膜的柔韧性,解决膜在烘干过程中出现皱缩的问题,当甘油的质量达到 KGM 质量的 25% 时,可以得到平整均匀

的 KGM 薄膜。随着甘油添加量的增加,膜厚、透湿系数、断裂伸长率增加,拉伸强度和透明度减小。将甘油质量分数为 25% 的 KGM 薄膜用于方便面调料的包装,贮藏 60 d 后,调料的质量和外观均无变化,表明其具有较好的应用前景。对 KGM 调料包装膜在更长时间贮藏期内的产品质量的变化,可以进一步深入研究。

参考文献:

- [1] PETTIPAS S, BERNIER M, WALKER T R. A Canadian Policy Framework to Mitigate Plastic Marine Pollution[J]. Marine Policy, 2016(8): 117—122.
- [2] 张立杰. 塑料袋在欧美的使用与禁用[J]. 生态经济, 2014, 30(5): 2—5.
ZHANG Li-jie. The Use and Forbiddance of Plastic Bag in Europe[J]. Ecological Economy, 2014, 30(5): 2—5.
- [3] 张朝娟. 浅谈“白色污染”对环境的危害及防治[J].

- 科技与企业, 2014(19): 72—72.
- ZHANG Chao-juan. The Harm and Prevention of "White Pollution"[J]. Technology and Enterprise, 2014(19): 72—72.
- [4] 曲卉, 李赫然, 张馨. 分析塑料食品包装材料的安全性研究[J]. 生物技术世界, 2015(2): 37.
- QU Hui, LI He-ran, ZHANG Xin. The Safety of Plastic Food Packaging Materials[J]. A World of Biotechnology, 2015(2): 37.
- [5] FERNANDO L A, POBLETE M R, ONGKIKO A G, et al. Chitin Extraction and Synthesis of Chitin-Based Polymer Films from Philippine Blue Swimming Crab (*Portunus Pelagicus*) Shells[J]. Procedia Chemistry, 2016(9): 462—468.
- [6] SHARMA L, SINGH C. Sesame Protein Based Edible Films: Development and Characterization[J]. Food Hydrocolloids, 2016(1): 139—147.
- [7] EBRAHIMI S E, KOOCHEKI A, MILANI E, et al. Interactions between *Lepidium Perfoliatum* Seed Gum-Grass PEA Protein Isolate in Composite Biodegradable Film[J]. Food Hydrocolloids, 2016(4): 302—314.
- [8] BOY R, MANESS C, KOTEK R. Properties of Chitosan/Soy Protein Blended Films with Added Plasticizing Agent as a Function of Solvent Type at Acidic pH[J]. International Journal of Polymeric Materials, 2015, 65(1): 11—17.
- [9] 李振华, 王金水, 赵谋明, 等. 对以甘油为增塑剂所制小麦面筋蛋白膜特性的研究[J]. 粮食加工, 2005, 30(6): 50—54.
- LI Zhen-hua, WANG Jin-shui, ZHAO Mou-ming, et al. Studies of Glycerol (Plasticizer) on Properties of Wheat Gluten Protein Films[J]. Grain Processing, 2005, 30(6): 50—54.
- [10] 李娟, 魏春红, 王琴, 等. 增塑剂甘油对陈米粉可食性包装薄膜性能的研究[J]. 农产品加工·综合刊, 2015(2): 1—3.
- LI Juan, WEI Chun-hong, WANG Qin, et al. Experimental Research of Stocked Rice Edible Packaging Film Based on Glycerol[J]. Farm Products Processing, Comprehensive Journal, 2015(2): 1—3.
- [11] 段林娟, 卢立新. 甘油含量对MC/WG可食性复合膜性能的影响[J]. 包装工程, 2011, 32(1): 43—45.
- DUAN Lin-juan, LU Li-xin. Effects of Glycerol Content on Properties of MC/WG Edible Film[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(1): 43—45.
- [12] SIRIPATRAWAN U, HARTE B R. Physical Properties and Antioxidant Activity of an Active Film from Chitosan Incorporated with Green Tea Extract[J]. Food Hydrocolloids, 2010, 24(8): 770—775.
- [13] 刘鹏飞, 董海洲, 侯汉学, 等. 普鲁兰多糖对挤压流延法制备淀粉膜性能的影响[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(2): 37—40.
- LIU Peng-fei, DONG Hai-zhou, HOU Han-xue, et al. The Effect of Pullulan on the Properties of Extrusion Starch Films[J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(2): 37—40.
- [14] 高翔. 多糖可食用包装膜的制备与应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- GAO Xiang. Preparation and Application of the Edible Film Based on Polysaccharides[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [15] 张诚博. 魔芋葡甘聚糖生物复配膜的研究及其在芒果保鲜中的应用[D]. 福州: 福建农林大学, 2010.
- ZHANG Cheng-bo. Konjac Portuguese Kennedy with Chitosan Membrane Biological Research and Application in Fresh Mango[D]. Fuzhou: Fujian Agricultural and Forestry University, 2010.
- [16] 张业聪, 杨永珍, 付丽红, 等. 甘油-明胶膜的制备及其性能研究[J]. 皮革与化工, 2015, 32(1): 8—10.
- ZHANG Ye-cong, YANG Yong-zhen, FU Li-hong, et al. Study on the Preparation and Properties of Glycerol-gelatin Films[J]. Leather and Chemicals, 2015, 32(1): 8—10.
- [17] 林琼. 魔芋葡甘聚糖改性膜及其在龙眼保鲜中的应用研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2008.
- LIN Qiong. Study on the Modified Membranes of Konjac Glucomannan and Application in the Fresh-keeping of Longan[D]. Fuzhou: Fujian Agricultural and Forestry University, 2008.
- [18] TONG Q Y, XIAO Q, LIM L T. Preparation and Properties of Pullulan-alginate-arboxymethylcellulose Blend Films[J]. Food Research International, 2008(1): 1007—1014.
- [19] JIA D Y, FANG Y, YAO K. Water Vapor Barrier and Mechanical Properties of Konjac Glucomannan-chitosan-soy Protein Isolate Edible Films[J]. Food and Bio-products Processing, 2009(7): 7—10.
- [20] 谢建华, 庞杰, 朱国辉, 等. 魔芋葡甘聚糖功能研究进展[J]. 食品工业科技, 2005, 26(12): 180—183.
- XIE Jian-hua, PANG Jie, ZHU Guo-hui, et al. The Study Process on Function of Konjac Glucomannan[J]. Science and Technology of Food Industry, 2005, 26(12): 180—183.
- [21] 曹晖. 魔芋葡甘聚糖的特性及其应用[J]. 扬州大学烹饪学报, 2005, 22(4): 61—64.
- CAO Hui. Characteristics of KGM and Its Application[J]. Culinary Science Journal of Yangzhou University, 2005, 22(4): 61—64.
- [22] 李娜, 罗学刚. 魔芋葡甘聚糖理化性质及化学改性现状[J]. 食品工业科技, 2005, 26(10): 188—191.
- LI Na, LUO Xue-gang. The Physical and Chemical Properties and Chemical Modification Status Quo of Konjac Glucomannan[J]. Science and Technology of Food Industry, 2005, 26(10): 188—191.