

茶末/CMC-Na/AL-Na 复合膜制备及性能测定

陈龙^{1,2}, 陈晖^{1,2}, 夏渠程¹, 朱静^{1,2*}

(1.信阳农林学院 食品学院, 河南 信阳 464000;

2.河南省大别山特色食物资源综合利用工程技术研究中心, 河南 信阳 464000)

摘要: **目的** 为改善传统保鲜膜带来的环境污染问题, 开发出具有较好力学性能和抗菌性的食品包装材料提供理论依据。**方法** 采用海藻酸钠(AL-Na)和羧甲基纤维素钠(CMC-Na)为主要成膜材料, 辅助添加茶末通过流延成膜法制备复合膜, 以拉伸强度、断裂伸长率等为依据, 通过单因素和响应面试验确定茶末/CMC-Na/AL-Na复合膜的最佳工艺。**结果** 当CMC-Na与AL-Na的体积比为84:16、茶末添加量为1.43%、干燥温度为50℃、干燥时间为7h时, 复合膜综合性能最优, 拉伸强度为16.60 N/mm², 断裂伸长率为19.11%, 具有较好的力学性能、耐水性、抗氧化性和抑菌性。**结论** 制备的茶末/CMC-Na/AL-Na复合膜具有较好的力学性能和抗氧抑菌性能。

关键词: 茶末; 海藻酸钠; 羧甲基纤维素钠; 复合膜; 理化特性

中图分类号: TB484

文献标识码: A

文章编号: 1001-3563(2023)19-0121-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.19.016

Preparation and Property of Tea Powder/Carboxymethyl Cellulose Sodium/Sodium Alginate Composite Membranes

CHEN Long^{1,2}, CHEN Hui^{1,2}, XIA Qu-cheng¹, ZHU Jing^{1,2*}

(1. Food College, Xinyang Agriculture and Forestry University, Henan Xinyang 464000, China; 2. Henan Province Dabie Mountain Characteristic Food Resources Comprehensive Utilization Engineering Technology Research Center, Henan Xinyang 464000, China)

ABSTRACT: The work aims to alleviate the environmental pollution caused by traditional plastic wrap, and provide a theoretical basis for the development of food packaging materials with better mechanical properties and antibacterial properties. With sodium alginate and sodium carboxymethyl cellulose as the main membrane forming materials, composite membranes were prepared by the casting film method with the addition of tea powder. Based on tensile strength, elongation at break, single factor and response surface tests were conducted to determine the best technology of tea powder /CMC-Na/AL-Na composite membranes. The results showed that when the CMC Na: AL Na ratio was 84:16, the tea powder addition was 1.43%, the drying temperature was 50 °C, and the drying time was 7 hours, the composite membrane had the best comprehensive property, with a tensile strength of 16.60 N/mm² and an elongation at break of 19.11%, showing good mechanical properties, water resistance, antioxidant properties, and antibacterial properties. In conclusion, the prepared tea powder/CMC-Na/AL-Na composite membrane has good mechanical properties, antioxidant properties, and antibacterial properties.

KEY WORDS: tea powder; alginate sodium; carboxymethyl cellulose sodium; composite membrane; physicochemical properties

收稿日期: 2023-06-16

基金项目: 河南省科技攻关项目(212102110314); 河南省高等学校重点科研项目(23B550006); 信阳农林学院2019年度学校青年基金项目(2019LG002); 信阳农林学院高水平科研孵化器建设基金(FCL202110, FCL202014); 河南省青年科学基金项目(212300410228); 河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2019GGJS264)

随着人们环保意识逐渐增强,使用塑料保鲜膜对人类健康及环境的潜在危害受到了社会各界的广泛关注,因此寻找新的可代替塑料的成膜材料刻不容缓^[1]。可食用膜通过在食品表面形成屏障,从而阻隔食品与环境中的氧气及污染物接触,从而达到抑制食品变质的目的。将天然复合膜用于食品保鲜,有利于缓解使用塑料保鲜膜带来的土壤及水体污染等不良影响^[2],是具有潜力的延长食品腐败变质的措施之一^[3]。

海藻酸钠(AL-Na)具有良好的成膜性、生物降解性和生物相容性,被广泛用于肉类产品的涂膜保鲜,制膜具有强度高、隔热性好、安全性高等特点^[4]。羧甲基纤维素钠(CMC-Na)具有聚电解质、水溶性好、无毒、生物相容性好的特点,在食品保鲜^[5]、药物载体^[6]等方面均有所运用。单独使用AL-Na或CMC-Na制成的薄膜的力学性能较差^[7-8],可将二者联合使用,并添加功能性物质进行改性^[9],以此提高复合膜的力学性能、阻隔性能和抑菌抗氧化性能。

信阳毛尖加工废弃物(茶末)是茶叶在加工制造和烘焙过程中被挤压脱落的粉末,其基本保留了茶叶中的营养成分^[10]:含有质量分数为6%以上的茶多酚、质量分数为1%~2%的咖啡碱等^[11],具有良好的抗氧化活性和抑菌性^[12]。多数茶末作为废弃物被丢弃,会造成资源浪费,但对环境的污染很小。

茶涂膜或茶保鲜膜功能成分主要是茶多酚、茶多糖。李奉国等^[13]以聚乳酸、壳聚糖为基质,茶多酚为功能性成分以流延成膜法制作复合膜;孟令伟等^[14]将不同浓度的茶多酚加入明胶中制成涂抹液,用于山楂保鲜。仅发现1例报道利用茶末加工生产茶叶包装盒或罐成品^[15]。目前,将茶末直接作为涂膜或保鲜材料的研究较少。因此本研究采用信阳毛尖茶末、CMC-Na和AL-Na为基质,甘油为增塑剂,用CaCl₂交联后制成复合膜。考察复合膜的力学性能、阻隔性能、抗氧化性能和抑菌性能,以期为废弃茶末再利用提供一种新的思路,为天然成分复合膜的制备和性能改善提供理论基础。

1 试验

1.1 材料与仪器

主要材料:茶末,来自河南省信阳市信阳毛尖夏茶加工废料;海藻酸钠,青岛明月海藻酸钠集团有限公司;羧甲基纤维素钠,上海长光企业发展有限公司;大肠杆菌(*Escherichia coli*, CMCC(B)44568),广东环凯微生物科技有限公司。无水氯化钙,分析纯,国药集团有限公司;无水乙醇,分析纯,武汉市中天化工有限责任公司;营养琼脂培养基,生物纯,杭州滨和微生物试剂有限公司;DPPH,生化纯,上海麦克

林生化科技有限公司;0.5麦氏比浊管,珠海贝索生物技术有限公司。

主要仪器:CP214分析天平,上海奥豪斯仪器有限公司;A390紫外分光光度计,上海翱艺仪器有限公司;LDZM-80L立式高压灭菌锅,上海申安医疗器械厂;XMTD-7000电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器有限公司;MQL-621R生化培养箱,上海旻泉仪器有限公司;JC101-2A电热恒温鼓风干燥箱,上海跃进医疗器械厂;iS5傅里叶红外变换色谱仪,赛默飞世尔科技公司;DZF-6090真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;YS6003色差仪,深圳市三思时科技有限公司;TMS-PRO质构仪,北京盈盛恒泰科技有限责任公司;LS182太阳膜测试仪,深圳市林上科技有限公司;TC600覆层检测仪,上海高致精密仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 复合膜制作工艺

参照孙瑶等^[16]的试验方法略作改动,将成膜材料加入100 mL蒸馏水(含1.5 mL甘油)的烧杯中,用磁力搅拌器在60℃下搅拌至膜液完全溶解,敷上保鲜膜(留约5 mm的透气孔),在真空度为-97 kPa、温度为40℃的真空干燥箱中放置30 min,待膜液中的气泡完全消除后取出,水浴加热至60℃,将膜液趁热倒入定制的模具中,在真空度为-55 kPa、温度为60℃的条件下干燥7 h,取出模具,加入20 mL质量分数为2%的氯化钙交联2 min,用蒸馏水冲洗4次,洗去氯化钙溶液,将膜慢慢揭下,铺在平整的PVC板上,在室温下通风晾干,形成薄膜,放置在干燥器中备用。

1.2.2 单因素试验设计

按1.2.1节方法制备复合膜,以前期试验确定的各单一膜最佳质量分数(CMC-Na为1.5%、AL-Na为1.5%)为基础,按照AL-Na与CMC-Na体积比为9:1、8:2、7:3、6:4和5:5,干燥时间为5、6、7、8和9 h,干燥温度为40、50、60、70、80℃,茶末添加量为0%、1.0%、1.5%、2.0%和2.5%(茶末粉碎后依次过120目和250目筛,分别按质量分数加入AL-Na·CMC-Na共混膜液中完全混匀)进行单因素试验。以拉伸强度和断裂伸长率为主要依据^[17],结合厚度、透光率和水蒸气透过系数等指标进行综合评价,确定单因素的最佳水平。

1.2.3 响应面试验设计

在单因素试验的基础上,利用Box-Behnken响应面设计,在上述4个单因素变量中选取3个影响显著的因素作为响应面分析的自变量,以拉伸强度和断裂伸长率为响应值,对茶末/CMC-Na/AL-Na复合膜的制备工艺进行优化。

1.2.4 膜性能的测定方法

1.2.4.1 厚度和透光率

用涂膜覆层仪测定其厚度, 每张膜选取 3 个点, 使用太阳膜测定仪测定膜的透光率。

1.2.4.2 拉伸强度和膜断裂伸长率

将膜裁剪成 10 mm×60 mm 的大小, 使用 TMS-PRO 质构仪测定膜拉伸强度和膜断裂伸长率。测试条件: 测试速度为 50 mm/min, 起始力为 0.2 N, 拉伸距离为 50 mm, 有效拉伸长度为 30 mm。

1.2.4.3 傅里叶变换红外光谱分析

将复合膜裁成 20 mm×20 mm 正方形, 然后平放于红外光谱仪样品架上进行扫描, 扫描波长为 4 000~500 cm⁻¹。

1.2.4.4 水蒸气透过系数测定

称取 5 g 无水氯化钙, 置于恒质量称量瓶中, 再将待测膜密封于称量瓶表面, 称取其质量, 将称量瓶置于温度为 25 ℃、相对湿度为 60% 培养箱中, 然后室温下保存 24 h 称量。根据式 (1) 计算水蒸气透过系数。

$$K_{WVP} = \frac{\Delta m}{t \times A} \times \frac{x}{\Delta p} \tag{1}$$

式中: K_{WVP} 为水蒸气透过系数, g·mm/(cm²·d·Pa); Δm 为测试前后称量瓶的质量变化, g; t 为时间, d; A 为受测膜面积, cm²; x 为膜的厚度, mm; Δp 为膜两侧水蒸气压差, 在温度为 25 ℃、相对湿度为 60% 时 Δp 取 1 896 Pa。

1.2.4.5 色差

采用色差计测定复合膜的色泽差异, L^* 代表明度; a^* 代表红绿色度, 正值表示红色程度, 负值表示绿色程度; b^* 代表黄蓝色度, 正值表示黄色程度, 负值表示蓝色程度。用标准白板 GSB A67002—86 ($L=99.77$ 、 $a=0.03$ 、 $b=0.30$) 校正, 根据式 (2) 计算色差值 ΔE 。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \tag{2}$$

1.2.4.6 抗氧化性能

将复合膜裁成 40 mm×40 mm 大小的方块, 置于盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中, 90 ℃ 磁力搅拌至完全溶解, 将温度降至室温备用。以乙醇为空白对照, 取上述溶液 1 mL 加入到 4 mL DPPH 储备液 (0.1 mmol/L, 现

配现用) 中震荡混匀, 避光静置处理 1 h, 在波长 517 nm 处测定吸光度值。按式 (3) 计算 DPPH 自由基清除率。

$$P = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0} \right) \times 100\% \tag{3}$$

式中: P 为 DPPH 自由基清除率, %; A_1 为加膜后 DPPH 溶液的吸光度; A_2 为空白组的吸光度; A_0 为对照组的吸光度。

1.2.4.7 抑菌性能

将复合膜裁成直径大小为 30 mm 的圆形膜样放入超净工作台中紫外灯照射灭菌 2 h, 将大肠杆菌液均匀涂布于整个培养基表面, 用镊子夹取膜样置于平皿中央, 放在 37 ℃ 培养箱中倒置培养 24 h, 用螺旋测微尺测量圆形膜样的抑菌圈直径。

1.2.5 数据处理

每组试验进行 3 次平行, 试验结果使用 SPSS 26 数据处理软件和 Origin 2021 软件进行处理, 并绘制图表, 使用 Design Export 12 软件进行响应面设计、结果计算, 并绘制响应面优化图。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 不同 AL-Na/CMC-Na 添加比对复合膜性能的影响

由表 1 可知, 当 AL-Na/CMC-Na 体积比为 9:1 时, 复合膜的断裂伸长率达到最高值, 为 22.42%, 而后断裂伸长率随 CMC-Na 含量的增大而减小。当 AL-Na/CMC-Na 体积比为 8:2 时, 其拉伸强度处于最高水平, 为 15.41 N/mm², 之后随着 CMC-Na 比例的增加, 拉伸强度显著下降。由此可知, AL-Na 与 CMC-Na 共混后, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均有明显变化, 并且当 AL-Na/CMC-Na 体积比为 9:1 和 8:2 时, 膜的水蒸气透过系数、厚度、透明度均处于中上水平。综合复合膜的性质, AL-Na/CMC-Na 最佳体积比应设置在 9:1 与 8:2 之间, 这个结果与 Brindle 等^[18] 的混合薄膜的研究结果相符。

表 1 不同 AL-Na/CMC-Na 体积比对复合膜性能的影响
Tab.1 Effect of different addition ratios of AL-Na/CMC-Na on properties of composite membranes

体积比	厚度/ μm	透明度/%	拉伸强度/(N·mm ⁻²)	断裂伸长率/%	水蒸气透过系数/($\times 10^{-9}$ g·mm·cm ⁻² ·d ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
10:0	44.8±6.78 ^b	57.50±3.59 ^a	12.15±0.25 ^b	8.45±1.85 ^a	2.67±0.41 ^b
9:1	48.6±2.82 ^{ab}	53.15±2.77 ^{ab}	13.24±1.36 ^b	9.87±1.25 ^a	3.46±0.70 ^b
8:2	42.9±1.26 ^b	51.54±0.89 ^b	15.34±1.27 ^a	5.14±0.35 ^b	3.80±0.53 ^b
7:3	52.9±6.55 ^{ab}	37.95±2.74 ^d	5.98±0.75 ^c	5.06±0.21 ^b	4.06±0.30 ^b
6:4	57.5±4.22 ^a	45.37±3.16 ^c	5.09±0.84 ^{cd}	4.87±0.47 ^b	4.26±0.30 ^a
5:5	50.0±5.19 ^{ab}	51.55±1.64 ^b	4.33±0.53 ^d	4.76±0.65 ^b	4.46±0.50 ^a

注: 小写字母表示差异显著 ($P<0.05$), 下同。

2.1.2 不同茶末添加量对复合膜性能的影响

由表 2 可知,随着茶末添加量的增大,复合膜的拉伸强度呈先升高后降低的趋势,当茶末添加量为 1.5%时,复合膜的拉伸强度达到最大。当茶末添加量大于 1.5%时,其断裂伸长率显著降低。膜的透明度随着茶末添加量的增加而显著降低,综上,暂以茶末添加量 1.5%为最佳水平进行后续分析。

2.1.3 不同干燥时间对膜性能的影响

由表 3 可知,当干燥温度为 60℃,干燥时间少于 7 h 时膜液干燥不完全,需要再次晾干,干燥时间达 7 h 时,膜液干燥完全,测试其各项性能均无显著差异。出于节省时间的目的,选择干燥时间为 7 h。

2.1.4 不同干燥温度对膜性能的影响

由表 4 可知,随着温度的升高,复合膜拉伸强度和断裂伸长率呈先上升后下降的趋势,在温度为 60℃时达到最大,分别为 12.25 N/mm²和 22.42%。复合膜的水蒸气透过系数随温度升高呈先降低后升高趋势。这可能是因为在这个温度范围内,膜液中的水分蒸发速率比较稳定,从而使 AL-Na、CMC-Na 和甘油分子能够充分地拉伸、缠绕、穿插,从而使膜的致密性和结晶度得到改善^[19]。当温度在 50~60℃时,温度的升高使聚合物断块的运动速度加快,使渗透水分子的能级增大^[20]。当温度高于 60℃时,膜液的流动性增大,水分快速蒸发,AL-Na 和 CMC-Na 大分子运动速度过快,排列不稳定从而提前沉淀,薄膜不能形成均匀的立体网格结构,导致水蒸气透过系数增大^[21]。

表 2 不同茶末添加量对复合膜性能的影响
Tab.2 Effect of different tea powder additions on properties of composite membranes

添加量/%	厚度/ μm	透明度/%	拉伸强度/($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	断裂伸长率/%	水蒸气透过系数/($\times 10^{-9}\text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
0.5	46.97 $\pm$ 3.00 ^c	15.50 $\pm$ 1.15 ^a	13.89 $\pm$ 1.73 ^c	16.14 $\pm$ 1.70 ^a	2.73 $\pm$ 0.41 ^a
1.0	72.43 $\pm$ 5.05 ^d	5.28 $\pm$ 0.22 ^b	14.45 $\pm$ 0.68 ^c	18.12 $\pm$ 0.83 ^a	2.93 $\pm$ 0.23 ^a
1.5	85.78 $\pm$ 3.98 ^c	3.45 $\pm$ 0.13 ^c	25.13 $\pm$ 1.62 ^a	16.89 $\pm$ 1.06 ^a	2.13 $\pm$ 0.30 ^b
2.0	99.99 $\pm$ 0.33 ^b	2.13 $\pm$ 0.09 ^d	16.74 $\pm$ 2.01 ^{bc}	5.97 $\pm$ 0.21 ^b	1.47 $\pm$ 0.11 ^c
2.5	109.37 $\pm$ 3.09 ^a	1.97 $\pm$ 0.08 ^d	17.67 $\pm$ 1.58 ^b	6.28 $\pm$ 0.80 ^b	1.87 $\pm$ 0.11 ^{bc}

注:小写字母表示差异显著($P<0.05$),下同。

表 3 不同干燥时间对复合膜性能的影响
Tab.3 Effect of drying time on properties of composite membranes

干燥时间/h	干燥情况	厚度/ μm	透明度/%	拉伸强度/($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	断裂伸长率/%	水蒸气透过系数/($\times 10^{-9}\text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
5	未干燥	—	—	—	—	—
6	部分未干燥	—	—	—	—	—
7	干燥完全	45.6 $\pm$ 2.62 ^a	52.33 $\pm$ 2.27 ^a	12.38 $\pm$ 0.81 ^a	21.42 $\pm$ 1.68 ^a	3.36 $\pm$ 0.68 ^a
8	干燥完全	47.6 $\pm$ 1.84 ^a	52.15 $\pm$ 1.97 ^a	11.98 $\pm$ 1.11 ^a	22.42 $\pm$ 1.43 ^a	3.46 $\pm$ 0.72 ^a
9	干燥完全	46.6 $\pm$ 1.42 ^a	53.04 $\pm$ 1.77 ^a	12.22 $\pm$ 0.91 ^a	21.53 $\pm$ 1.55 ^a	3.36 $\pm$ 0.70 ^a

注:小写字母表示差异显著($P<0.05$),下同。

表 4 不同干燥温度对复合膜性能的影响
Tab.4 Effect of different drying temperatures on properties of composite membranes

干燥温度/ $^{\circ}\text{C}$	厚度/ μm	透明度/%	拉伸强度/($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	断裂伸长率/%	水蒸气透过系数/($\times 10^{-9}\text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)
40	50.19 $\pm$ 0.08 ^a	49.09 $\pm$ 0.77 ^a	4.44 $\pm$ 0.29 ^d	16.75 $\pm$ 0.28 ^b	4.93 $\pm$ 0.30 ^a
50	50.60 $\pm$ 0.78 ^a	49.53 $\pm$ 1.68 ^a	8.62 $\pm$ 0.09 ^b	17.73 $\pm$ 0.60 ^{ab}	2.60 $\pm$ 0.31 ^b
60	51.13 $\pm$ 0.48 ^a	50.90 $\pm$ 0.14 ^a	12.25 $\pm$ 0.52 ^a	22.42 $\pm$ 2.18 ^a	2.26 $\pm$ 0.15 ^b
70	50.24 $\pm$ 0.64 ^a	50.23 $\pm$ 0.71 ^a	6.37 $\pm$ 0.27 ^c	16.02 $\pm$ 4.44 ^b	4.56 $\pm$ 0.05 ^a
80	50.26 $\pm$ 1.46 ^a	50.15 $\pm$ 1.07 ^a	4.05 $\pm$ 0.66 ^d	10.67 $\pm$ 2.24 ^c	4.53 $\pm$ 0.11 ^a

注:小写字母表示差异显著($P<0.05$),下同。

不同干燥温度下复合膜傅里叶红外扫描结果见图 1。由图 1 可知, 不同干燥温度下膜的峰有明显平移, 说明其内部基团有强弱变化。在干燥温度为 50 ℃ 时, 在 1 486 cm⁻¹ 处出现了 1 个新峰, 推断为在此温度下 AL-Na、CMC-Na 和甘油之间形成了新的聚合形式。综上, 确定最适干燥的温度在 50 ℃ 到 60 ℃ 之间。

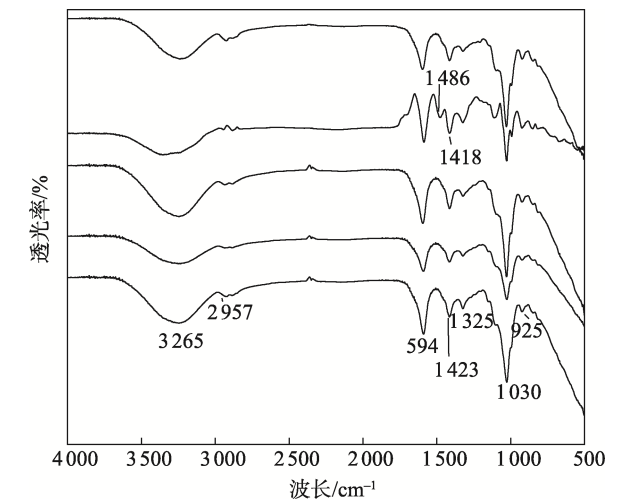


图 1 不同干燥温度膜的傅里叶红外光谱图
Fig.1 FI-TR spectra of membranes at different drying temperatures

2.2 响应面试验结果

2.2.1 响应面试验设计及结果

基于上述单因素试验结果, 以拉伸强度 (Y₁) 和

断裂伸长率 (Y₂) 为响应值, 采用 Box-Behnken 设计, 选择 AL-Na/CMC-Na 体积比 (A)、茶末添加量 (B)、干燥温度 (C) 为因素, 设计三因素三水平响应面分析试验, 因素及水平如表 5 所示。对模型进行方差分析, 得出最佳工艺参数, 建立响应曲面回归模型。试验设计和分析结果如表 6、表 7 所示。

运用 Design-Expert 12 软件进行多元回归拟合, 确定多元二次响应面回归方程模型如下:

$$Y_1=17.08-0.51A+1.98B-0.21C-2.4AB+0.73AC-0.64BC-2.77A^2-2.65B^2-2.64C^2$$

$$Y_2=17.49-1.92A-1.92B-2.64C-0.57AB-4.63AC-3.97BC-3.14A^2-0.64B^2+3.74C^2$$

由表 7 可知, 2 个模型的 P 值分别为 0.034 6、0.004 3, 响应模型分别为显著和极显著; R² 分别为 0.845 6、0.920 3, 校正后 R_{adj}² 分别为 0.647 2、0.817 8, 模型相关性良好, 失拟项均不显著。表明 2 个模型拟合度均较高, 能很好地预测结果。3 个因素之间的交互作用对断裂伸长率的影响不显著。

表 5 因素水平
Tab.5 Factor level

水平	因素		
	AL-Na/CMC-Na 体积比 (A)	茶末添加量 (B) /%	干燥温度 (C) /℃
-1	8 : 2	1.00	50
0	8.5 : 1.5	1.25	55
1	9 : 1	1.50	60

表 6 响应面试验设计及结果
Tab.6 Response surface design and result

序号	A	B	C	拉伸强度/(N·mm ⁻²)	断裂伸长率/%
1	1	0	1	13.46±0.26	6.68±0.63
2	0	0	0	18.70±0.43	17.44±0.24
3	0	-1	1	8.51±0.46	25.01±0.26
4	-1	-1	0	7.92±0.21	16.67±0.32
5	0	-1	-1	10.99±0.34	19.27±0.28
6	0	1	1	11.29±0.28	13.97±0.52
7	1	1	0	10.57±0.47	9.61±0.36
8	0	0	0	16.74±0.18	16.44±0.45
9	0	0	0	17.06±0.16	15.89±0.30
10	1	-1	0	11.52±0.35	15.33±0.14
11	-1	1	0	16.58±0.19	13.24±0.28
12	0	0	0	15.13±0.63	19.23±0.19
13	-1	0	1	12.82±0.18	21.15±0.25
14	0	1	-1	16.37±0.45	24.12±0.19
15	0	0	0	17.77±0.32	18.44±0.15
16	1	0	-1	9.05±0.51	24.31±0.41
17	-1	0	-1	11.35±0.16	20.25±0.17

表 7 响应面方差分析结果
Tab.7 Response surface analysis of variance results

方差来源	拉伸强度					断裂伸长率				
	自由度	平方和	F 值	P 值	显著性	自由度	平方和	F 值	P 值	显著性
模型	9	162.88	4.26	0.034 6	*	9	362.17	8.98	0.004 3	**
A	1	2.08	0.490 5	0.506 3		1	29.57	6.60	0.037 1	
B	1	31.51	7.42	0.029 6		1	29.41	6.57	0.037 4	
C	1	0.358 5	0.084 4	0.779 8		1	55.86	12.47	0.009 6	
AB	1	23.05	5.43	0.052 7		1	1.31	0.292 6	0.605 3	
AC	1	2.15	0.506 2	0.499 8		1	85.84	19.16	0.003 2	
BC	1	1.69	0.396 8	0.548 7		1	63.12	14.09	0.007 1	
A ²	1	32.39	7.63	0.028 0		1	41.39	9.24	0.018 9	
B ²	1	29.67	6.99	0.033 3		1	1.73	0.385 2	0.554 5	
C ²	1	29.25	6.89	0.034 2		1	59.04	13.18	0.008 4	
残差	7	29.73				7	31.36			
失拟项	3	22.70	4.31	0.096 2	#	3	23.77	4.17	0.1006	#
纯误差	4	7.03				4	7.60			
总离差	9	162.88	4.26	0.034 6		16	393.53			

注：表中*为显著（ $P<0.05$ ），**为极显著（ $P<0.01$ ），#为不显著（ $P>0.05$ ）。

2.2.2 验证试验

通过响应面分析得到的优化配方：AL-Na/CMC-Na 体积比为 8.38：1.62，茶末添加量为 1.427%，干燥温度为 50℃。结合实际情况调整最佳配方及工艺：AL-Na/CMC-Na 体积比为 8.4：1.6，茶末添加量为 1.43%，干燥温度为 50℃，干燥时间为 7 h，预测的拉伸强度为 15.72 N/mm²，断裂伸长率为 24.30%。

在上述条件下制备复合膜进行 5 次试验，测定拉伸强度和断裂伸长率分别为 15.68 N/mm² 和 23.32%，与预测值的相对误差分别为 0.04%和 0.98%。说明采取响应面法优化的复合膜配方及工艺的数学模型准确可靠，并且能较好地优化复合膜的性能。

2.3 优化后复合膜的性能测定

2.3.1 复合膜的基础性能

复合膜的基础性能如表 8 所示。该膜厚度适中，具有较低的透明度，可以一定程度避光。复合膜的水蒸气透过系数较低，为 1.64×10⁻⁹ g·mm/(cm²·d·Pa)，

可有效防止内容物受潮变质。复合膜具有较好的拉伸强度和断裂伸长率，能满足使用的要求。

2.3.2 复合膜的色差值

复合膜的色差如表 9 所示，L 代表亮度，L 值越大，表示膜亮度越好。对照组颜色稍偏黄绿，由于使用的 AL-Na 和 CMC-Na 均为食品级，其溶液为无色，所以膜的颜色为茶末本身色泽决定，是茶叶中含有的茶绿色素造成的。3 d 后再进行的色差测定，其偏差不超过 1%，说明该膜具有较好的色差稳定性。

2.3.3 复合膜的抑菌性和抗氧化性

由表 10 可知，响应面试验优化后的茶末/AL-Na/CMC-Na 复合膜的 DPPH 自由基清除率为 75.3%，对大肠杆菌抑菌圈直径为 30.72 mm，相比未添加茶末的复合膜具有优异的自由基清除率和抑菌性。这可能是由于茶末中茶多糖、茶多酚等活性成分有很好的抗氧化和抑菌活性。说明制备出的复合膜可以有效防止氧化变质，一定程度上能抑制食品的腐败变质。

表 8 优化后复合膜的性能指标
Tab.8 Performance indicators of optimized composite membranes

性能指标	厚度/μm	透明度/%	拉伸强度/ (N·mm ⁻²)	断裂伸长率/%	水蒸气透过系数/ (×10 ⁻⁹ g·mm·cm ⁻² ·d ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
复合膜	73.57±1.36	4.18±.028	16.60±0.69	19.11±2.43	1.64±0.72

表 9 优化后复合膜的色差分析

Tab.9 Color difference analysis of optimized composite membranes

测试时间	L^*	a^*	b^*
初始	62.88	5.97	67.96
3 d 后	62.97	5.87	67.84
差值	0.01	-0.01	-0.03

表 10 优化后复合膜的抗氧化和抑菌性能

Tab.10 Antioxidant and antibacterial properties of optimized composite membranes

复合膜	DPPH 清除率/%	大肠杆菌抑菌圈直径/mm
AL-Na/CMC-Na	53.24±0.62	18.36±0.16
茶末/AL-Na/CMC-Na	75.36±0.85	30.72±0.42

3 结语

本研究通过单因素和响应面试验优化茶末/AL-Na/CMC-Na 复合膜的加工工艺, 其综合性能得到了一定的提升。该复合膜整体呈浅绿色, 有茶叶的清香味, 有较好的力学性能及透光率; 能有效抑制大肠杆菌的生长, 抗氧化性能强; 其较低的水蒸气透过系数也能有效减少细菌的活动和减少食品水分的流失, 在常温下较低含水率更有利于食品的保存干燥。本研究为复杂成分复合膜的制备提供了一定的试验数据, 并且为信阳毛尖加工废弃物的开发利用形式提供新的参考, 但仅关注了复合膜优化后基础性能变化, 没有进一步探究其在相应食品保鲜中的应用情况。后续将对复合膜的热稳定性、不同菌株的抗菌特性进一步深入研究, 该复合膜有望成为新型多功能包装材料被应用在食品包装领域中。

参考文献:

[1] SHI Cheng-mei, ZHUANG Chen, CUI Yue-zhi, et al. Preparation and Characterization of Gelatin Film Modified by Cellulose Active Ester[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(9): 3505-3525.

[2] STEINMETZ Z, WOLLMANN C, SCHAEFER M, et al. Plastic Mulching in Agriculture Trading Short-Term Agronomic Benefits for Long-Term Soil Degradation[J]. The Science of the total environment, 2016, 550(4): 609-705.

[3] 刘伟. 姜酚抑菌作用及姜酚-壳聚糖复合膜性质与应用研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2015: 5-9.

LIU Wei. Studies on Bacteriostasis Of Gingerols, Prop-

erties and Applications of Gingerols-Chitosan Composite Films[D]. Beijing: China Agricultural University, 2015: 5-9.

[4] 冉超, 王佳程, 李猛, 等. 近红外光响应的二硫化钼/海藻酸钠纳米复合凝胶的制备与止血抗菌性能研究[J]. 陆军军医大学学报, 2022(8): 749-756.

RAN Chao, WANG Jia-cheng, LI Meng, et al. Preparation of Near-Infrared Light Responsive Molybdenum Disulfide/Sodium Alginate Nanocomposite Gel and Its Hemostatic and Antibacterial Properties[J]. Journal of Army Medical University, 2022(8): 749-756.

[5] ZHANG Ci-jian, CHI Wen-rui, MENG Fan-song, et al. Fabricating an Anti-Shrinking K-Carrageenan/Sodium Carboxymethyl Starch Film by Incorporating Carboxylated Cellulose Nanofibrils for Fruit Preservation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 706-713.

[6] SHENG Yan-shan, GAO Jun, YIN Zheng-zhi, et al. Dual-Drug Delivery System Based on the Hydrogels of Alginate and Sodium Carboxymethyl Cellulose for Colorectal Cancer Treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 269: 118325.

[7] RAHMAN S, CHOWDHURY D. Guar Gum-Sodium Alginate Nanocomposite Film as a Smart Fluorescence-Based Humidity Sensor: A Smart Packaging Material[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022(216): 571-582.

[8] ZHAO X, CLIFFORD A, POON R, et al. Carboxymethyl Cellulose and Composite Films Prepared by Electrophoretic Deposition and Liquid-Liquid Particle Extraction[J]. Colloid and Polymer Science, 2018, 296(5): 927-934.

[9] 戴照琪, 罗元鑫, 许俊齐, 等. 茶多酚-壳聚糖复合涂膜对秀珍菇保鲜效果的影响[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(22): 42-47.

DAI Zhao-qi, LUO Yuan-xin, XU Jun-qi, et al. Effect of Chitosan-Tea Polyphenol Composite Coating on the Preservation of Pleurotus Geesteranus[J]. Food Research and Development, 2022, 43(22): 42-47.

[10] 孟洋, 陈莉, 卢红梅. 茶叶副产物中的有效成分、功效及综合利用研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(5): 207-212.

MENG Yang, CHEN Li, LU Hong-mei. Research Progress on Active Components, Efficacy and Comprehensive Utilization of Tea By-Products[J]. Food Research and Development, 2020, 41(5): 207-212.

[11] 冯欢欢. 机械化学法辅助提取茶末有效成分的工艺研

- 究[D]. 荆州; 长江大学, 2015: 1-5.
- FENG Huan-huan. Process of Bioactive Compounds from Tea Dust with Mechanochemical Extraction[D]. Jingzhou, Yangtze University, 2015: 1-5.
- [12] 吴金松, 耿广威, 陈晓培, 等. 信阳毛尖茶末多糖的分离纯化和体外抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(13): 181-186.
- WU Jin-song, GENG Guang-wei, CHEN Xiao-pei, et al. Isolation, Purification and in Vitro Antioxidant Activity of Tea Dust Polysaccharide from Xinyangmaojian[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(13): 181-186.
- [13] 李奉国, 徐程程, 李冠喜. 壳聚糖基复合茶多酚衍生物涂膜保鲜技术在平菇保鲜中的应用[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(2): 176-178.
- LI Feng-guo, XU Cheng-cheng, LI Guan-xi. Application of Chitosan Based Composite and Polyphenol Derivative Film Fresh-Keeping Technology on Pleurotus Ostreatus[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2019, 47(2): 176-178.
- [14] 孟令伟, 张东杰, 王洪江, 等. 茶多酚复合溶液对山楂涂膜保鲜效果的研究[J]. 包装与食品机械, 2018, 36(4): 1-4.
- MENG Ling-wei, ZHANG Dong-jie, WANG Hong-jiang, et al. Research of Preservation Effect of Tea Polyphenol Complex Solution on Hawthorn Coating[J]. Packaging and Food Machinery, 2018, 36(4): 1-4.
- [15] 李韵奇, 季忠翼. 一种用红茶碎末制造茶叶包装盒或罐的工艺方法及产品: China, 106084650A[P]. 2016-11-09.
- LI Yun-qi, JI Zhong-yi. Process for Using Black Tea Dust to Manufacture Tea Leaf Packing Box or can and Product: China, 106084650A[P]. 2016-11-09..
- [16] 孙瑶, 王瑞, 腾飞, 等. 海藻酸钠-羧甲基纤维素-山梨酸钾复合抗菌膜的制备[J]. 食品工业科技, 2013, 34(9): 90-93.
- SUN Yao, WANG Rui, TENG Fei, et al. Preparation of Sodium alginate-Sodium Carboxymethyl Cellulose-Potassium Sorbate Compound Antibacterial Film[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(9): 90-93.
- [17] 张宇晨. 可降解活性包装膜的制备、性能及其在食物无损检测中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020: 15-27.
- ZHANG Yu-chen. Preparation and Properties of Degradable Active Packaging Film and Its Application in Non-destructive Detection of Food[D]. Changchun: Jilin University, 2020: 15-27.
- [18] BRINDLE L P, KROCHTA J M. Physical Properties of Whey Protein—Hydroxy propyl methyl cellulose Blend Edible Films[J]. Journal of Food Science, 2008, 73(9): 446-454.
- [19] LAN Wen-ting, HE Li., LIU Yao-wen. Preparation and Properties of Sodium Carboxymethyl Cellulose/Sodium Alginate/Chitosan Composite Film[J]. Coatings, 2018, 8(8), 291-307.
- [20] 向飞, 王岩, 夏玉婷, 等. 干燥温度对魔芋葡甘聚糖/纳米玉米醇溶蛋白复合膜微观结构和理化性能的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 243-249.
- XIANG Fei, WANG Yan, XIA Yu-ting, et al. Effect of Drying Temperature on Microstructure and Physico-chemical Properties of Konjac Glucomannan/Zein Nanoparticles Blend Films[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(6): 243-249.
- [21] 张晨宇. 海藻酸钠基 LDH-ZnO 抗菌复合材料的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021: 13-26.
- ZHANG Chen-yu. Preparation and Properties of LDH-ZnO Antibacterial Composite Material Based on Sodium Alginate[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021: 13-26.

责任编辑: 曾钰婵