

玉米醇溶蛋白 - 乙基纤维素复合薄膜的 制备工艺优化及其表征和应用

张书凝, 周家劲, 许盼盼, 闫枫丹, 毕艳兰, 彭 丹, 李 军

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:为制备一种可用于高含油食品的涂膜保鲜包装材料,以玉米醇溶蛋白和乙基纤维素为原料制备复合薄膜,通过单因素实验研究玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比、乙醇体积分数、增塑剂种类及添加量和固化温度对复合薄膜机械性能和阻隔水蒸气、氧气性能的影响,对复合薄膜的制备工艺进行优化,对复合薄膜的断面形貌、化学结构、表面水接触角进行表征,并探究复合薄膜的应用效果。结果表明:复合薄膜的最佳制备工艺条件为玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比 3:7、乙醇体积分数 87%、增塑剂为油酸、油酸添加量 0.2 g/g(以总固体质量计)、固化温度 60℃,在此条件下复合薄膜的拉伸强度为 23.29 MPa,断裂伸长率为 12.03%,水蒸气透过率为 $5.99 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$,此薄膜密封的桐油过氧化值增长率为 299.40%;复合薄膜相容性良好,2 种成膜基材发生物理复合。复合薄膜水接触角较原料薄膜升高,为 82.0°,表明其表面疏水性有所提升;60℃加速氧化储藏实验结果显示,相比初始过氧化值,未包膜花生碎中油脂的过氧化值上升 1.53 倍,包膜花生碎中油脂的过氧化值上升 1.32 倍,证明复合薄膜包被可减缓花生碎氧化速率。综上,制得的可食用薄膜包衣机械性能良好,具有隔水、隔氧能力,可提升高含油食品的抗氧化能力,延长其货架期。

关键词:玉米醇溶蛋白;乙基纤维素;可食用薄膜;阻隔性能;花生碎氧化酸败;包衣保鲜

中图分类号:TS206.4;TS222+.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2025)06-0055-10

Optimization of preparation process of zein - ethyl cellulose composite film and its characteristics and application

ZHANG Shuning, ZHOU Jiajin, XU Panpan, YAN Fengdan,
BI Yanlan, PENG Dan, LI Jun

(College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract:To prepare a coating preservation packaging material applied in foods with high oil content, zein and ethyl cellulose (EC) were used as the raw materials to prepare composite film, the effects of mass ratio of zein to EC, ethanol volume fraction, type and dosage of plasticizers, and curing temperature on the mechanical properties, water vapor and oxygen barrier property of the composite film were investigated by single factor experiment to optimize the preparation process of the composite film. Cross-sectional morphology, chemical structure, and surface water contact angle of the composite film were analyzed. The applied effects of the composite film were also investigated. The results showed that the optimal preparation conditions were as follows: mass ratio of zein to EC 3:7, ethanol volume fraction 87%, oleic acid as plasticizer with the dosage of 0.2 g/g (based on the total solid mass), and curing

temperature 60℃. Under these conditions, the tensile strength of the composite film was 23.29 MPa, elongation at break was 12.03%, water vapor permeability was $5.99 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$, and the growth rate of peroxide value of tung oil sealed with the prepared film was

收稿日期:2024-03-25;修回日期:2025-02-21

基金项目:国家自然科学基金(32201938)

作者简介:张书凝(1999),女,在读硕士,研究方向为脂质化学与品质(E-mail)2021930541@stu.haut.edu.cn。

通信作者:彭 丹,教授(E-mail)pengdantju@163.com;
李 军,副教授,博士(E-mail)lijun1989730@haut.edu.cn。

299.40%。The composite film was well-compatible, the two film-forming substrates were physically compounded. The water contact angle of the composite film was 82.0° , which was higher than that of the zein or EC film, indicating that its surface hydrophobicity was improved. Accelerative oxidation experiment at 60°C showed that compared with the initial peroxide value, the peroxide value of uncoated peanut chunks increased by 1.53 times, while the peroxide value of coated peanut chunks increased by 1.32 times, demonstrating that film coating can slow down the oxidation rate of peanut chunks. In summary, an edible film with excellent mechanical and water and oxygen barrier properties for coating preservation is successfully prepared, which can improve the oxidative stability of foods with high oil content and extend their shelf life.

Key words: zein; ethyl cellulose; edible film; barrier property; oxidative rancidity of peanut chunks; coating preservation

坚果中脂肪含量(40%~80%)较高,且主要由不饱和脂肪酸组成^[1],这赋予坚果丰富的口感和香气以及较高的营养价值,因此坚果深受消费者喜爱。然而,不饱和脂肪酸不稳定,在空气、水、热、微生物等作用下,易发生水解或氧化反应,产生醛、酮和酸类物质,使坚果变质并产生异味。同时,坚果零食在加工时通常伴随炒制、水煮、烘烤等加热过程。这些加工方法虽提升了坚果的口感,但也改变了坚果的微观结构,导致坚果中的油脂更易渗出^[2-3],进而与外界环境中的氧气、水、微生物等接触而发生变质。与生坚果相比,烘焙坚果产品的稳定性大幅降低。因此,根据产品自身特性以及油脂酸败规律,从原料采前、产品加工、产品储藏等方面进行调整,改善烘焙坚果易酸败的缺陷,延长产品货架期^[4-9]逐渐成为研究热点。

涂膜保鲜技术是一种包装技术,该技术以大分子物质为主要原料,通过浸渍、喷洒、涂抹等方式在食品表面固化,形成一层结构紧密、半封闭、具有保护作用的半透性薄膜,可以在外包装被破坏或无外包装时给予食品持续保护,且其具有可食用的优点,无需在食用时与被涂食品分离^[10],应用具有便利性。根据使烘焙坚果可存储于空气体系的目的,需要应用的可食用膜需要达到以下要求:①无毒、安全、可食用;②有良好的感官特性,适口性好;③适度的机械性和塑性,防止加工运输过程中破损;④隔气、隔水性好,能阻挡食品与外界环境中的氧气、水蒸气直接接触,进而减缓油脂酸败变质,延长产品货架期。

可食用膜种类多样,按成膜材料可将其大体分为多糖类可食用膜、蛋白质类可食用膜、脂质类可食用膜和复合型可食用膜。与多糖类、脂质类可食用膜相比,蛋白质类可食用膜有突出的隔气性能、优秀的机械性能以及理想的外观和口感。其中,醇溶蛋

白因含有占比极高的疏水性氨基酸并且缺乏碱性氨基酸和酸性氨基酸^[11]而具有很强的疏水性,所制得的醇溶蛋白膜具有良好的隔水、隔气特性,因此在食品(如果蔬、肉类、坚果等)保鲜包装以及药物缓释等领域应用广泛。目前,玉米醇溶蛋白因产量大、生产工艺较成熟等优势在食品涂膜保鲜领域研究应用较多。然而,单一的玉米醇溶蛋白膜存在质地硬脆、塑性较差、对储存环境敏感、稳定性差等缺陷,在湿度较大的环境中使用时机械性能急剧下降,易发生溶胀破损团聚从而失去阻隔效果。为满足应用要求,常通过改性手段改善薄膜特性。常见的蛋白膜改性方法有酶法、物理法、化学法等^[12-14],其中,通过物理法与其他可食用材料复合是更加安全的改性方法^[15]。乙基纤维素(Ethyl cellulose, EC)是一种纤维素衍生物,具有无味、耐水性好、成膜性好、生物相容性好等特点,已被列入联合国粮食及农业组织/世界卫生组织批准的食品添加剂清单中^[16]。

本文以玉米醇溶蛋白与乙基纤维素为原料制备可食用复合薄膜,以机械性能和阻隔性能为指标,优化复合薄膜的制备工艺,并对复合薄膜进行表征和应用评价,以期制备出能用于高含油食品的涂膜保鲜包装材料,解决传统外包装破损时无法持续保护食品的问题,以提高含油食品的储藏稳定性,延长货架期。

1 材料与方法

1.1 实验材料

熟花生碎(半粒),山东德宝食品有限公司。玉米醇溶蛋白(纯度92%),上海源叶生物科技有限公司;聚乙二醇(平均分子质量400)、乙基纤维素,化学纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;油酸(纯度85%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;丙三醇、无水乙醇,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公

司;一次性塑料培养皿,常德比克曼生物科技有限公司。

KQ-300B 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;LT-1000 全功能材料试验机,济南辰驰试验仪器有限公司;HWS-100F 智能恒温恒湿箱,宁波普朗特仪器有限公司;WGL-125B 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 玉米醇溶蛋白-乙基纤维素复合薄膜的制备

将玉米醇溶蛋白和乙基纤维素按照一定质量比混合,按照总固形物含量为 7 g/100 mL 加入一定体积分数乙醇溶液,然后加入一定量(以总固体质量计)增塑剂,75 °C 水浴加热搅拌回流 30 min,超声排气 15 min,得到包衣涂膜液。取 7 mL 包衣涂膜液于聚苯乙烯培养皿(直径 90 mm)中,微微倾斜使涂膜液铺满培养皿底部,在一定温度的烘箱中固化 30 min,揭下,得复合薄膜,将其储存在 25 °C、相对湿度 55% 的恒温恒湿箱中(至少平衡 12 h)。按上述方法制备单一的玉米醇溶蛋白薄膜和乙基纤维素薄膜。

1.2.2 复合薄膜机械性能测试

将平衡后的复合薄膜裁成 10 mm 宽的窄条,用全功能材料试验机对薄膜进行力学性能测试,平行测定 5 次,结果取平均值。测试条件:标距 20 mm,拉伸速度 1 mm/s。分别按公式(1)、(2)计算复合薄膜拉伸强度(T_s)和断裂伸长率(E_B)。

$$T_s = F_m / S \quad (1)$$

$$E_B = (L_b - L_0) / L_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: F_m 为最大力,N; S 为试样横截面积, mm^2 ; L_b 为试样标距拉断时的长度,mm; L_0 为标距,mm。

1.2.3 复合薄膜氧气阻隔能力测试

参考 Zahedi 等^[17]的方法并稍加改动。向实验室定制的铝合金杯中加入 15.0 g 桐油,用平衡后的复合薄膜(直径 5 cm)覆盖瓶口,并用与复合薄膜尺寸相同的定性滤纸衬在复合薄膜下方,加盖密封(杯口用橡胶条辅助密封),于 50 °C 烘箱中放置 72 h 加速桐油氧化,参照 GB 5009.227—2016 测定加速氧化前后桐油的过氧化值,用过氧化值增长率间接表征薄膜的氧气阻隔能力。平行测定 3 次,结果取平均值。

1.2.4 复合薄膜水蒸气透过率测试

参考 GB/T 1037—2021《塑料薄膜与薄片水蒸

气透过性能测定 杯式增重与减重法》进行测定,并稍作修改。将平衡后的复合薄膜裁成直径 5 cm 的圆片,并测量厚度。向实验室定制的铝合金杯(杯口直径 4 cm、杯深 4 cm)中放置 20.0 g 无水 CaCl_2 ,用裁好的复合薄膜覆盖瓶口,并用一张与复合薄膜尺寸相同的定性滤纸衬在薄膜下方,以支撑复合薄膜,防止复合薄膜破裂,加盖密封(杯口用橡胶条辅助密封),称量此时装置的质量,于 25 °C、相对湿度 80% 的恒温恒湿箱中放置 2 d,再次称量质量。平行测定 3 次,结果取平均值。按公式(3)计算复合薄膜水蒸气透过率(V)。

$$V = \frac{W \times d}{t \times A \times \Delta P} \quad (3)$$

式中: W 为测试前后装置增加的质量,g; d 为试样的厚度平均值,mm; t 为测试时间,d; A 为复合薄膜测试面积, m^2 ; ΔP 为复合薄膜内外水蒸气压差,该实验中为 3.181 2 kPa。

1.2.5 复合薄膜微观结构观察

先将薄膜用液氮浸泡后进行脆断,并进行喷金处理(10 kV,60 s),均匀喷镀后在扫描电子显微镜(SEM)下观察其断面形貌。

1.2.6 复合薄膜水接触角测定

采用接触角测量仪测量薄膜的表面水接触角。利用仪器附带的注射器针头,将待测液滴滴在薄膜上,利用光学放大作用将液滴吸附的影像投射在屏幕上,记录液滴图像并用液滴轮廓拟合方法获得水接触角数据。

1.2.7 复合薄膜傅里叶红外光谱(FT-IR)分析

采用傅里叶红外变换光谱仪,以空气为背景对薄膜试样进行扫描,光谱采集范围为 400~4 000 cm^{-1} ,扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.2.8 复合薄膜应用效果测定

花生碎复合膜包被:在最优条件下制备涂膜液,对花生碎进行包被。花生碎包被过程共分 3 次。第 1 次将花生碎浸于涂膜液中超声 30 s,排气的同时清理花生仁上黏附的少量碎屑,取出后置于离型纸上送入一定温度的烘箱中固化 30 min,待花生碎可完整从离型纸剥离后对其进行第 2、3 次包被。第 2、3 次包被均采用浸沾的方法,即用镊子夹取花生碎,缓慢浸入涂膜液中,浸泡 2 s 后取出,置于离型纸上送入一定温度的烘箱中固化 30 min,然后小心将花生碎与离型纸剥离并翻转放置,进行第 3 次包被,用塑料滴管吸取涂膜液,补涂至未被涂膜液浸润的花生碎表面后,再次送入烘箱烘干固化。将包被好的花生碎置于 25 °C、相对湿度 55% 的恒

温恒湿箱中调节 12 h 后备用。对照组为未包膜花生碎。

过氧化值测定:将包膜/未包膜的花生碎放入自封袋中,敞口置于 60℃ 烘箱中进行加速储藏 8 d。参照 GB 5009.227—2016 测定储藏前后花生碎油脂的过氧化值。平行测定 2 次,结果取平均值。

1.2.9 数据处理

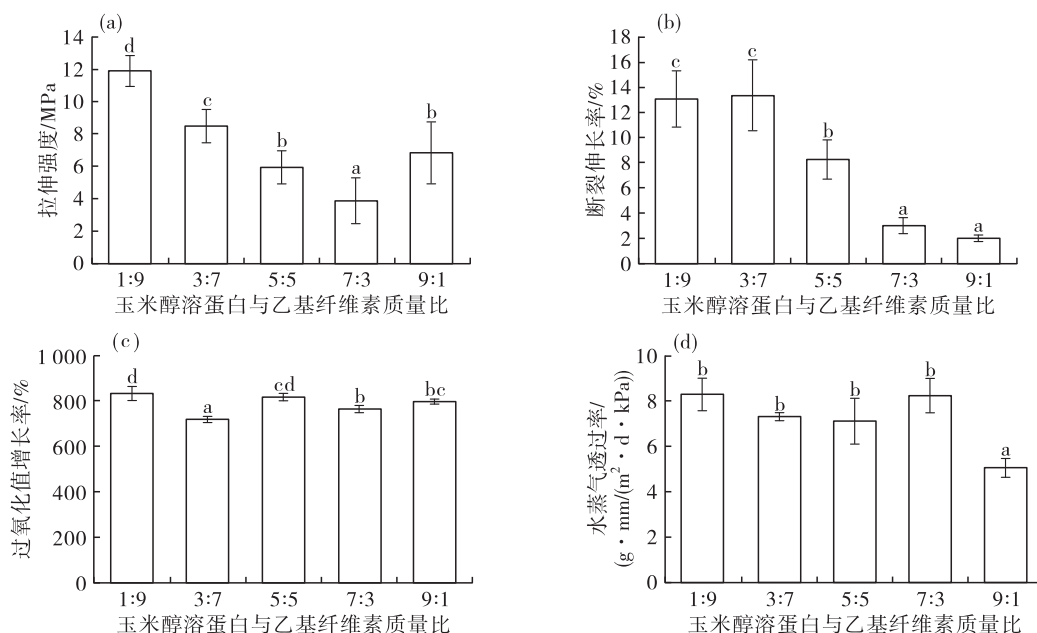
所有数据结果均采用 Excel 和 SPSS 软件进行统计分析以及显著性差异($p < 0.05$)评价,用 Origin 2024 软件作图。

2 结果与分析

2.1 复合薄膜制备单因素实验

2.1.1 玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比对复合薄膜性能的影响

玉米醇溶蛋白与乙基纤维素在薄膜中可通过骨架-填充的结构进行复合,复合比例会对薄膜性能造成影响。在乙醇体积分数 90%、增塑剂为油酸、油酸添加量 0.3 g/g、固化温度 50℃ 的条件下,考察玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比对复合薄膜机械性能及阻隔性能的影响,结果见图 1。



注:不同字母表示具有显著差异($p < 0.05$)。下同

Note: Different letters indicate significant differences($p < 0.05$). The same below

图 1 玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比对复合薄膜机械性能及阻隔性能的影响

Fig. 1 Effects of the mass ratio of zein to EC on the mechanical properties and barrier properties of the composite films

由图 1a 可知,随着原料中蛋白质比例的增加,复合薄膜拉伸强度先下降后上升,且在玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 1:9 时最大,其次是玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 3:7,质量比为 7:3 时最小。由图 1b 可知,复合薄膜的断裂伸长率随着原料中蛋白质比例的增加总体逐渐下降,在玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 3:7 时达到最大。乙基纤维素与玉米醇溶蛋白均可形成质地均一的质密薄膜,当玉米醇溶蛋白与乙基纤维素复合时,占比小的成分形成微粒,均匀分散在薄膜中,占比大的成分形成网状骨架结构,作为复合薄膜的主体起到包裹和支撑作用。当玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 1:9 时,乙基纤维素形成网状骨架结构,玉米醇溶蛋白作为微粒分散在乙基纤维素中,随着玉米醇溶蛋白比例增加,微粒尺寸变大,分散性变差,复合薄

膜结构变松散,因此其拉伸强度、断裂伸长率均减小。在玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 7:3 时膜结构反转,玉米醇溶蛋白形成网状骨架结构,包裹乙基纤维素颗粒,但玉米醇溶蛋白薄膜较硬脆,机械性能较差,复合薄膜中玉米醇溶蛋白无法紧实地包裹颗粒较大的乙基纤维素,因此此时复合薄膜的机械性能下降。当玉米醇溶蛋白比例继续增大占据主体时,乙基纤维素颗粒体积减小,此时复合膜结构质密,因此薄膜的拉伸强度有所提升。

由图 1c 可知,玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比对桐油的过氧化值增长率有一定影响,其中玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 3:7 时桐油的过氧化值增长率最低,其次是玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 7:3 时,此时薄膜的氧气阻隔能力高。这可能是由于薄膜是通过物理复合而成的,氧气可通过

薄膜间微粒-网状结构间隙、薄膜分子间和分子内间隙进行传递,当玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 3:7 或 7:3 时,大小适中的玉米醇溶蛋白或乙基纤维素颗粒在薄膜中形成填充物,此时薄膜孔隙度较玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比 1:9 或 9:1 时有所下降,阻碍了氧气在膜内传递,因此氧气阻隔能力上升;当玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 5:5 时,两种成膜基材等量,玉米醇溶蛋白聚集为大块,同时乙基纤维素无法形成稳定的网状结构包裹玉米醇溶蛋白,薄膜结构不稳定,因此氧气阻隔能力下降。

由图 1d 可知,当玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 9:1 时,复合薄膜的水蒸气透过率显著低于其他质量比的,这可能是因为相较于乙基纤维素,玉米醇溶蛋白形成的膜结构更为致密均一,因此当膜中原料以玉米醇溶蛋白为主时,复合薄膜的水蒸气透过率较低,但当玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 7:3 时,复合薄膜的机械性能过低(图 1a 和 1b),测量

时膜内外水蒸气含量不同,薄膜不同基材溶胀程度不同产生形变,导致薄膜无法承受变形力从而出现裂隙,因此此时复合薄膜的水蒸气透过率并未下降。

综上,结合复合薄膜机械性能和阻隔性能的变化,选择玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比为 3:7 进行后续研究。

2.1.2 乙醇体积分数对复合薄膜性能的影响

研究表明,玉米醇溶蛋白基本可溶于体积分数为 60%~90% 的乙醇溶液中,其溶解度受玉米品种和提取方法差异等影响而上下浮动^[18]。乙基纤维素可溶于有机溶剂,其溶解度受乙氧基含量影响。涂膜液中乙醇体积分数会对 2 种成膜基材的溶解以及共混产生影响,从而影响复合薄膜性能。基于此,在玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比 3:7、增塑剂为油酸、油酸添加量 0.3 g/g、固化温度 50℃ 的条件下,考察乙醇体积分数对复合薄膜机械性能和阻隔性能的影响,结果见图 2。

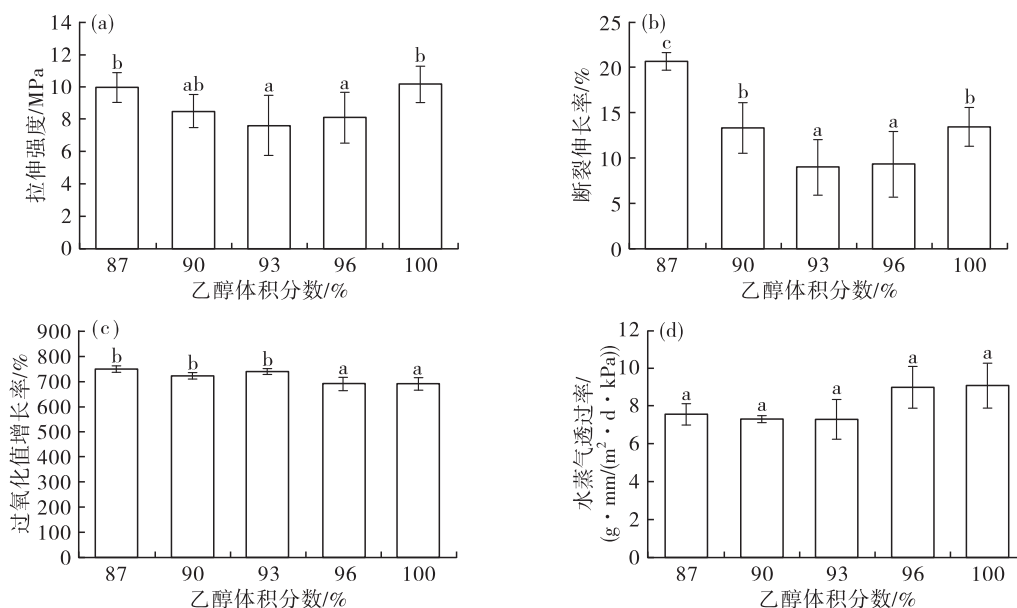


图 2 乙醇体积分数对复合薄膜机械性能和阻隔性能的影响

Fig. 2 Effects of ethanol volume fraction on the mechanical properties and barrier properties of the composite films

由图 2a、图 2b 可知,随着乙醇体积分数的增大,复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先降低后升高的趋势,且均在乙醇体积分数为 93% 时达到最小值,此时拉伸强度为 7.60 MPa,断裂伸长率为 9.36%。乙醇体积分数会影响玉米醇溶蛋白与乙基纤维素分子间相互作用。随着乙醇体积分数增加,玉米醇溶蛋白分子在溶液中的展开程度降低,玉米醇溶蛋白与乙基纤维素间形成的氢键减少,分子间交联变得松散,且由于乙醇挥发速度快,分子重排时间缩短,薄膜结构不稳定,因此复合薄膜的机械性

能下降,这与 Wu 等^[19] 的实验结果相似。但乙醇体积分数超过 93% 时,玉米醇溶蛋白溶解度降低,乙基纤维素形成的网状骨架结构更加稳定,因而复合薄膜的机械性能增强。由图 2c 可知,随乙醇体积分数的增大,桐油的过氧化值增长率总体呈下降趋势,表明复合薄膜的氧气阻隔能力有所提升。随着乙醇体积分数升高,乙基纤维素的溶解效果增强,薄膜的骨架结构更加稳定,同时部分玉米醇溶蛋白分子开始析出,无法溶解于涂膜液中,形成细小的微粒,堵塞在薄膜孔隙之间,阻碍氧气传递,从而提升薄膜氧

气阻隔能力。由图 2d 可知,随着乙醇体积分数的增大,薄膜的水蒸气阻隔能力呈现先上升后下降趋势,但不具有显著差异。

综上,结合复合薄膜机械性能和阻隔性能的变化,选择乙醇体积分数为 87% 用于后续研究。

2.1.3 增塑剂种类对复合薄膜性能的影响

玉米醇溶蛋白薄膜和乙基纤维素薄膜均有硬度过大的缺点,限制了其在食品工业中的应用,可以

通过加入增塑剂来改善。添加增塑剂可降低薄膜分子间作用力,增强分子间移动性,增塑剂种类和用量对其改善效果均有很大影响。在玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比 3:7、乙醇体积分数 87%、固化温度 50 ℃、增塑剂添加量 0.3 g/g 的条件下,考察丙三醇(Gly)、聚乙二醇(PEG)、油酸(OA)3 种增塑剂对复合薄膜机械性能和阻隔性能的影响,结果见图 3。

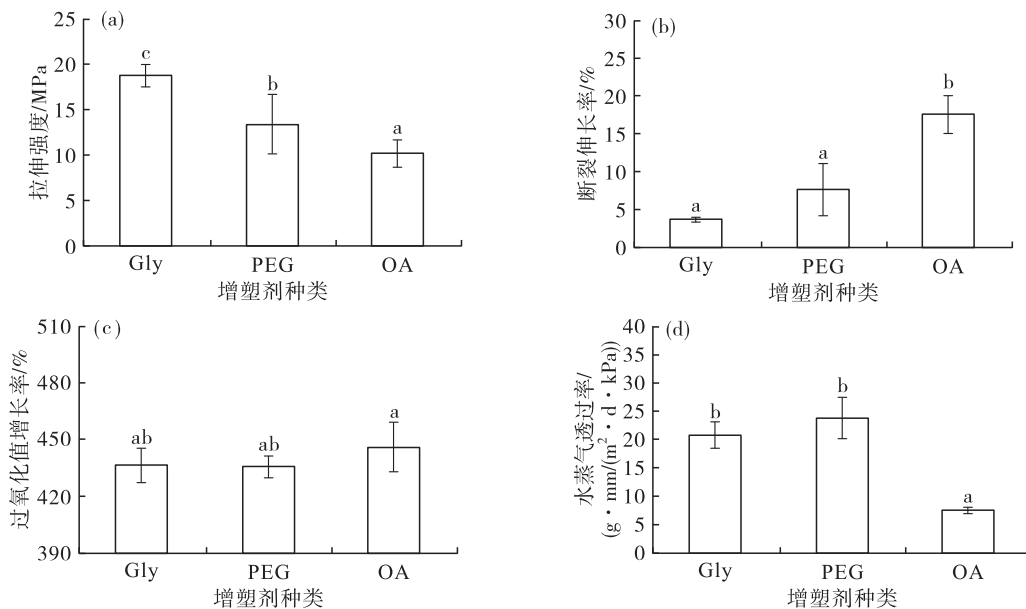


图 3 增塑剂种类对复合薄膜机械性能和阻隔性能的影响

Fig. 3 Effects of the type of plasticizers on the mechanical properties and barrier properties of the composite films

由图 3a、图 3b 可知,油酸对复合薄膜的增塑效果最好,其次是聚乙二醇、丙三醇。由图 3c 可知,以油酸为增塑剂,桐油的过氧化值增长率高于以聚乙二醇和丙三醇为增塑剂的,但不具有显著差异。增塑剂的增塑效果与其自身的极性以及被增塑基材的极性相关^[20],塑化剂的亲/疏水性不同,与玉米醇溶蛋白和乙基纤维素分子的结合能力也不同。3 种增塑剂中丙三醇极性最强,聚乙二醇次之,油酸最弱,且玉米醇溶蛋白和乙基纤维素分子均有较强的疏水性,因此油酸分子能很好地与玉米醇溶蛋白和乙基纤维素的疏水基团稳定结合,形成疏水作用力,而亲水性强的丙三醇无法与薄膜进行疏水结合,在成膜过程中暂存在玉米醇溶蛋白与乙基纤维素分子间,并在成膜后被“挤出”膜外,造成增塑剂析出,增塑能力变弱,导致薄膜呈现“硬脆”的效果^[21]。而析出的增塑剂一定程度上阻碍了氧气的进入,因此以丙三醇和聚乙二醇为增塑剂的复合薄膜的氧气阻隔能力优于以油酸为增塑剂的复合薄膜的。由图 3d 可知,以油酸为增塑剂的复合薄膜的水蒸气透过率显著低于以丙三醇及聚乙二醇为增塑剂的,这是因

为丙三醇和聚乙二醇具有亲水性,使薄膜更容易吸附并转移水蒸气,而油酸的添加则与之有相反效果。

综上,结合复合薄膜机械性能和阻隔性能的变化,选择油酸作为增塑剂用于后续研究。

2.1.4 油酸添加量对复合薄膜性能的影响

在玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比 3:7、乙醇体积分数 87%、固化温度 50 ℃ 的条件下,考察油酸添加量对复合薄膜机械性能和阻隔性能的影响,结果见图 4。

由图 4a、图 4b 可知,随着油酸添加量的增加,复合薄膜的拉伸强度呈下降趋势,断裂伸长率呈上升趋势,即复合薄膜整体越来越柔软,这是因为增塑剂的加入减小了分子间作用力,在薄膜中起到“润滑”作用,薄膜延展能力提升^[22]。对于可食用薄膜的应用场景来说,需要薄膜有足够的拉伸强度,持续给予被涂食品有效保护,而拉伸强度过高的薄膜则会产生咀嚼困难、吞咽困难等适口性差的问题,同时也要求薄膜有一定的断裂伸长率,防止薄膜在经受外力时发生脆断,失去对被涂食品的保护能力。由图 4c、图 4d 可知,油酸添加量的增加对复合薄膜的

阻隔能力影响总体不明显,这可能是由于油酸的加入使复合薄膜结构变得松散的同时也起到了一定的填充作用,并且由于油酸自身极性较小,其在增加玉

米醇溶蛋白-乙基纤维素分子活动度的同时也为薄膜添加了疏水性成分。

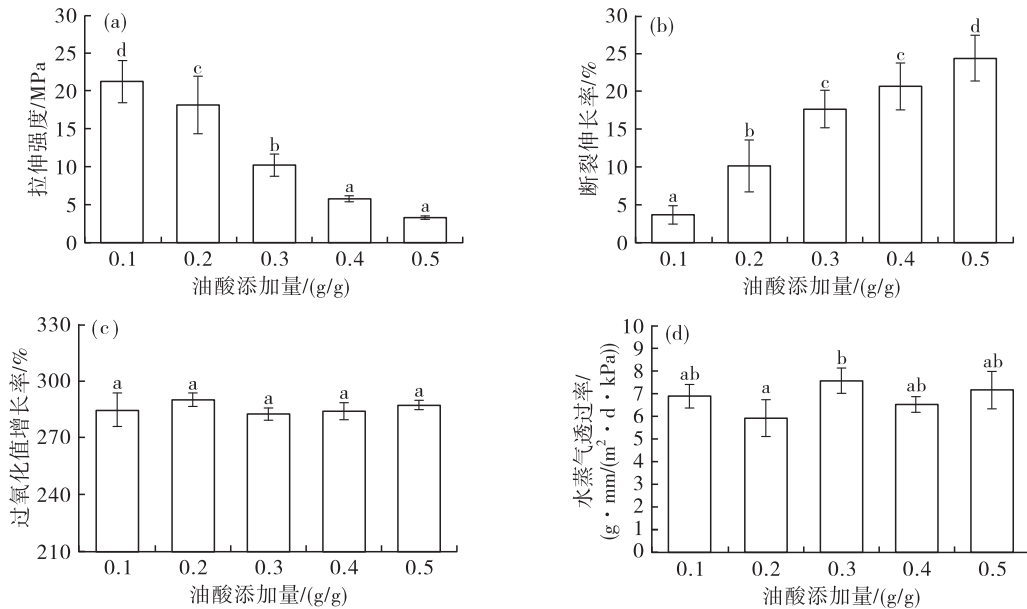


图4 油酸添加量对复合薄膜机械性能和阻隔性能的影响

Fig. 4 Effects of the dosage of OA on the mechanical properties and barrier properties of the composite films

综上,结合复合薄膜机械性能和阻隔性能的变化,选择油酸添加量 0.2 g/g 用于后续研究。

2.1.5 固化温度对复合薄膜性能的影响

在玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比 3:7、乙

醇体积分数 87%、油酸添加量 0.2 g/g 的条件下,考察固化温度对复合薄膜机械性能和阻隔性能的影响,结果见图 5。

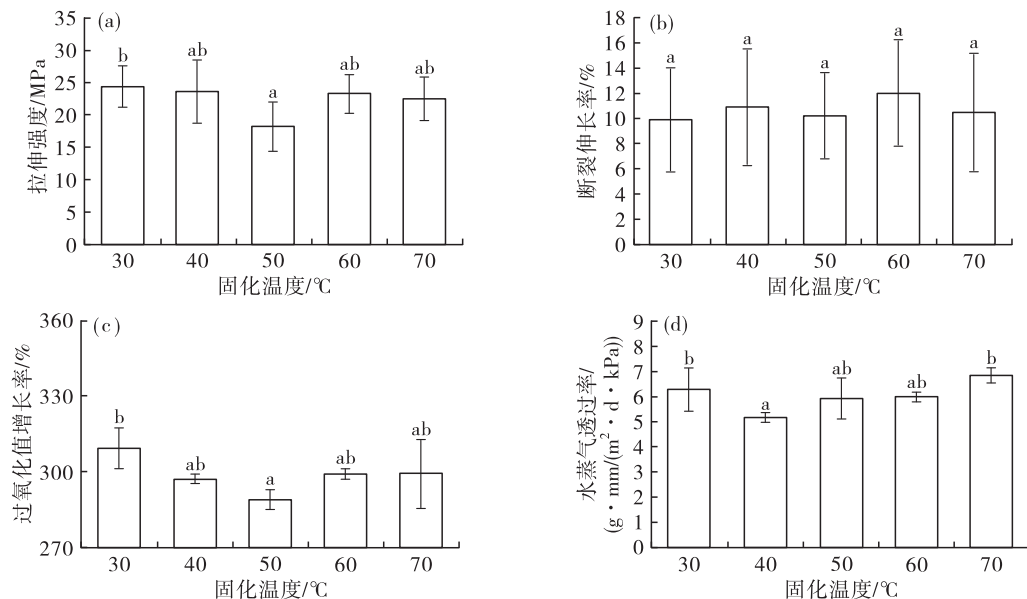


图5 固化温度对复合薄膜机械性能和阻隔性能的影响

Fig. 5 Effects of curing temperature on the mechanical properties and barrier properties of the composite films

涂膜液固化时,溶剂挥发,同时溶液中的玉米醇溶蛋白和乙基纤维素分子伸展,分子内部的疏水性基团、—SH 基团暴露,逐渐形成新的 S—S 键、氢键、疏水作用力等,形成具有均匀立体结构的薄膜。由图 5a、图 5b 可知,固化温度对复合薄膜的机械性能

总体无显著影响。由图 5c 可知,随着固化温度的升高,桐油过氧化值增长率整体呈先降后升的趋势,在固化温度 50 °C 时最低,此时复合薄膜的氧气阻隔能力最强。由图 5d 可知,固化温度 30、70 °C 时复合薄膜的水蒸气透过率显著高于固化温度 40 °C 时的。

这可能是由于当固化温度过高时,溶剂的挥发速度快,导致分子重排时间短,无法进行有序交联以形成结构稳定的薄膜,导致薄膜阻隔水蒸气能力下降;当固化温度过低时,无法形成结构稳定的薄膜,薄膜阻隔水蒸气能力下降。贾祥祥^[23]研究发现,相较于在80℃下固化薄膜,在相同条件下采用90℃固化薄膜时,薄膜的力学性能下降,水溶性上升,与本研究结果相似。

综上,结合复合薄膜机械性能和阻隔性能的

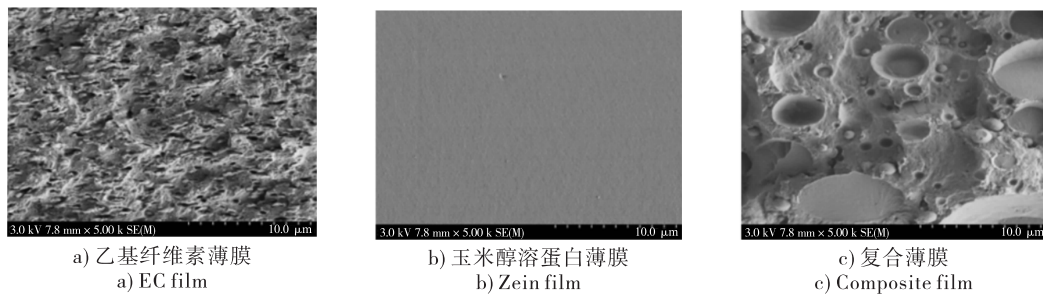


图6 乙基纤维素薄膜、玉米醇溶蛋白薄膜、复合薄膜的断面形貌

Fig. 6 Cross-sectional SEM images of EC, zein and composite films

由图6a可以看出,乙基纤维素薄膜断面平整,内部结构紧实质密,纤维素呈片状交错堆叠。由图6b可以看出,玉米醇溶蛋白薄膜断面平整,内部结构光滑质密。由图6c可以看出,当玉米醇溶蛋白与乙基纤维素复合时,占比较大的乙基纤维素形成网状骨架,占比较小的玉米醇溶蛋白形成微粒分散在薄膜中,两者依靠物理嵌套形成致密复合薄膜。Lu等^[24]也在玉米醇溶蛋白和乙基纤维素复合电纺丝

变化,并考虑到制膜效率,最终选择固化温度60℃为最佳条件,将在此条件下制得的复合薄膜用于后续实验。在此条件下所得复合薄膜的拉伸强度为23.29 MPa,断裂伸长率为12.03%,水蒸气透过率为 $5.99 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$,此薄膜密封的桐油过氧化值增长率为299.40%。

2.2 薄膜形貌分析

玉米醇溶蛋白薄膜、乙基纤维素薄膜、复合薄膜的断面形貌见图6。

薄膜的研究中指出,这2种基材复合后并未产生新的化学结构,主要依靠疏水作用力以及氢键交联。

2.3 薄膜水接触角分析

水接触角为固-液界面和气-液界面在固、液、气交界处的角度,利用水滴在薄膜表面的张力差异来对薄膜表面的亲/疏水性进行表征,水接触角越小则表示液体更容易浸润薄膜表面。3种薄膜的水接触角测试结果见图7。

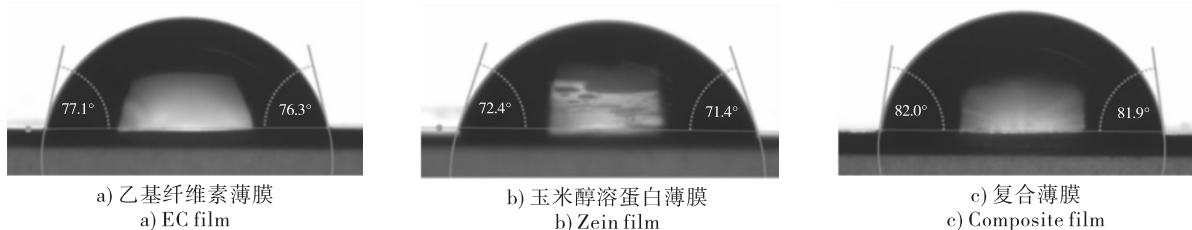


图7 乙基纤维素薄膜、玉米醇溶蛋白薄膜、复合薄膜的水接触角

Fig. 7 Water contact angle of EC, zein and composite films

由图7可知,乙基纤维素薄膜、玉米醇溶蛋白薄膜、复合薄膜的水接触角分别为76.7°、71.9°、82.0°。相比乙基纤维素薄膜,玉米醇溶蛋白薄膜的表面疏水性较弱,这可能与自身结构和会发生吸水溶胀现象有关。值得注意的是,二者复合后薄膜疏水性并未下降,这可能是由于复合后玉米醇溶蛋白颗粒的填充使复合薄膜表面较乙基纤维素薄膜表面更加平整光滑,且复合薄膜中疏水性能较好的乙基纤维素含量达70%,能为复合薄膜提供较高的表面疏水性。

2.4 薄膜傅里叶红外光谱分析

分别对2种基材薄膜和复合薄膜的化学键进行FT-IR表征,结果见图8。

由图8可知,在玉米醇溶蛋白薄膜的FT-IR谱图中 3290 cm^{-1} 处有一个宽峰,代表氨基酸中N-H的伸缩振动,在 1638 cm^{-1} 处的特征峰代表C=O的伸缩振动, 1535 cm^{-1} 处的特征峰代表N-H的弯曲振动和C-N的伸缩振动。在乙基纤维素薄膜的FT-IR谱图中 3465 cm^{-1} 处的吸收峰对应O-H的伸缩振动^[25], $2857 \sim 2974 \text{ cm}^{-1}$ 处范围内的不对

称峰对应 C—H 的伸缩振动, $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 处的小吸收峰属于 C—H 的弯曲振动, $1\,049\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰代表 C—O—C 的伸缩振动^[24]。在复合薄膜中, 2 种基材所对应的特征峰均对应出现且未出现新吸收峰, 结合 SEM 结果(图 6), 说明复合薄膜中 2 种基材发生物理混合, 没有生成新的化合物, 同时, 复合薄膜在 $2\,930\sim 3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值降低代表玉米醇溶蛋白和乙基纤维素分子之间存在较强的氢键相互作用^[26]。

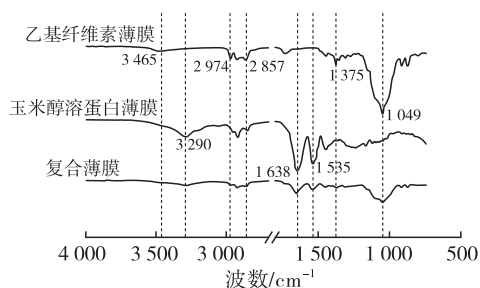


图 8 乙基纤维素薄膜、玉米醇溶蛋白薄膜、复合薄膜的 FT-IR 谱图

Fig. 8 FT-IR spectra of EC, zein and composite films

2.5 复合薄膜应用效果

包膜/未包膜花生碎加速储藏前后其油脂的过氧化值见表 1。

表 1 包膜和未包膜花生碎加速储藏前后其油脂的过氧化值

Table 1 Peroxide value of oils in uncoated and coated peanut chunks before and after accelerated storage

储藏时间/d	过氧化值/(mmol/kg)	
	未包膜花生碎	包膜花生碎
0	12.32 ± 0.41^a	11.45 ± 0.70^a
8	31.20 ± 1.22^a	26.55 ± 1.55^b

注:同行不同字母代表有显著差异($p < 0.05$);第一行采用双边检测,第二行采用单边检测

Note: Different letters in the same row indicate significant difference ($p < 0.05$); two-sided test for data at the first row, one-sided test for data at the second row

GB 19300—2014《食品安全国家标准 坚果与籽类食品》中规定熟制花生坚果中油脂的过氧化值应当不高于 $0.5\text{ g}/100\text{ g}$ ($19.7\text{ mmol}/\text{kg}$)。由表 1 可知,花生碎中油脂的初始过氧化值符合国家标准。在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 加速储藏过程中,包膜和未包膜花生碎中油脂发生氧化酸败,过氧化值均上升,相比初始过氧化值,包膜花生碎中油脂的过氧化值上升 1.32 倍,未包膜花生碎中油脂的过氧化值上升 1.53 倍,未包膜花生碎中油脂的过氧化值增加幅度高于包膜花生碎中油脂的。这说明复合薄膜包被具有延缓坚果中油脂劣变,延长产品货架期的效果。

3 结 论

采用玉米醇溶蛋白和乙基纤维素为原料制备适合用于高含油食品包衣保鲜的复合薄膜,以薄膜的机械性能和阻隔性能为指标,优化薄膜的制备工艺,并通过断面形貌、水接触角、傅里叶红外光谱对薄膜进行表征,并探究其应用效果。结果显示,复合薄膜的最佳制备工艺为玉米醇溶蛋白与乙基纤维素质量比 3:7、乙醇体积分数 87%、增塑剂油酸添加量 $0.2\text{ g}/\text{g}$ 、固化温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$,在此条件下制得的复合薄膜拉伸强度为 23.29 MPa ,断裂伸长率为 12.03% ,水蒸气透过率为 $5.99\text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa})$,此薄膜密封的桐油过氧化值增长率为 299.40% 。复合薄膜相容性良好,2 种成膜基材发生物理复合。复合薄膜的水接触角为 82.0° ,表面疏水性较原料有所提升。加速储藏实验表明,薄膜包被有效延缓了花生碎中油脂过氧化值的升高。综上,本研究制得一种机械性能良好,具有隔水、隔氧能力的可食用薄膜包衣,可提升高含油食品的抗氧化能力,延长其货架期。

参考文献:

- [1] 王芳. 坚果中脂肪含量及脂肪酸组成分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 4105-4111.
- [2] SAKLAR S, UNGAN S, KATNAS S. Microstructural changes in hazelnuts during roasting[J]. Food Res Int, 2003, 36(1): 19-23.
- [3] HARRIS L J. Improving the safety and quality of nuts [M]. Cambridge Abington: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [4] TSANTILI E, KONSTANTINIDIS K, CHRISTOPOULOS M V, et al. Total phenolics and flavonoids and total antioxidant capacity in pistachio (*Pistachia vera* L.) nuts in relation to cultivars and storage conditions [J]. Sci Hortic, 2011, 129(4): 694-701.
- [5] RÁBAGO-PANDURO L M, DE MONTERREY T, MARTÍN-BELLOSO O, et al. Changes in bioactive compounds content and antioxidant capacity of pecan nuts [*Carya illinoensis* (Wangenh. K. Koch)] during storage [J]. Rev Mex Ing Quim, 2020, 19(3): 1439-1452.
- [6] 黄家瀚, 朱德明, 陈静. 澳洲坚果加工综述[J]. 热带作物机械化, 1997, 21(2): 1-4.
- [7] KIRBAŞLAR F G, ERKMEN G. Investigation of the effect of roasting temperature on the nutritive value of hazelnuts [J]. Plant Foods Hum Nutr, 2003, 58(3): 1-10.
- [8] 郜海燕, 陈杭君, 穆宏磊, 等. 坚果类食品氧化及抗氧化研究进展[J]. 中国食品学报, 2017, 17(11): 1-8.
- [9] 范珺. 坚果酸败的包装控制方法[J]. 中国食品, 2015 (12): 108-110.

- [10] 盛灵芝, 曾巧华, 丘建峰, 等. 可食性涂膜保鲜技术在食品中的应用进展[J]. 广东化工, 2017, 44(12): 166-167.
- [11] SHUKLA R, CHERYAN M. Zein: The industrial protein from corn[J]. *Ind Crops Prod*, 2001, 13(3): 171-192.
- [12] 李萍, 张慧君, 郭浩, 等. 糖基化改性玉米醇溶蛋白膜的性能及硬胶囊体外释放分析[J]. 农业工程学报, 2021, 37(14): 302-309.
- [13] WANG Q, CHEN W, MA C, et al. Enzymatic synthesis of sodium caseinate - EGCG - carboxymethyl chitosan ternary film: Structure, physical properties, antioxidant and antibacterial properties [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 222: 509-520.
- [14] SHI K, KOKINI J L, HUANG Q. Engineering zein films with controlled surface morphology and hydrophilicity[J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(6): 2186-2192.
- [15] CASALI D M, YOST M J, MATTHEWS M A. Eliminating glutaraldehyde from crosslinked collagen films using supercritical CO₂[J]. *J Biomedical Materials Res*, 2018, 106(1): 86-94.
- [16] 胡起华, 马传国, 陈小威, 等. 乙基纤维素油凝胶及其在食品中应用的研究进展[J]. 中国油脂, 2020, 45(1): 115-120.
- [17] ZAHEDI Y, GHANBARZADEH B, SEDAGHAT N. Physical properties of edible emulsified films based on pistachio globulin protein and fatty acids[J]. *J Food Eng*, 2010, 100(1): 102-108.
- [18] 王立巧. 玉米醇溶蛋白的特性与应用[J]. 河北化工, 2011, 34(1): 37-39.
- [19] WU K, YAN X, ZHU D, et al. Formation and characterization of konjac glucomannan/ethyl cellulose films by using ethanol and water as the solvents[J/OL]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 241: 124629 [2024-03-25]. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124629>.
- [20] 任聪. 储藏条件对玉米醇溶蛋白膜的性能影响研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2021.
- [21] 李倩宇, 朱婷伟, 郭兴凤, 等. 基于包装油/盐的玉米醇溶蛋白膜中甘油迁移规律及变化机制[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2024, 45(2): 58-65.
- [22] 孙阳, 张利铭, 刘战丽, 等. 油酸对壳聚糖/玉米醇溶蛋白膜性能的影响[J]. 精细化工, 2019, 36(12): 2378-2384.
- [23] 贾祥祥. 制备条件对玉米醇溶蛋白膜性能的影响研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2012.
- [24] LU H, WANG Q, LI G, et al. Electrospun water-stable zein/ethyl cellulose composite nanofiber and its drug release properties[J]. *Mater Sci Eng C*, 2017, 74: 86-93.
- [25] 马欣. 负载生育酚的乙基纤维素颗粒在高温油脂中的抗氧化作用[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2021.
- [26] NIU B, ZHAN L, SHAO P, et al. Electrospinning of zein-ethyl cellulose hybrid nanofibers with improved water resistance for food preservation[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 142: 592-599.

(上接第 42 页)

- [15] 王风艳, 周澍堃, 刘孟涛, 等. 食用油加工过程中 3-氯丙醇脂肪酸酯生成的影响因素研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(10): 106-110, 122.
- [16] LI C, LI L, JIA H, et al. Formation and reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in peanut oil during physical refining[J]. *Food Chem*, 2016, 199: 605-611.
- [17] SHIMIZU M, VOSMANN K, MATTHÄUS B. Generation of 3-monochloro-1, 2-propanediol and related materials from tri-, di-, and monoolein at deodorization temperature[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2012, 114(11): 1268-1273.
- [18] 刘玉兰, 王璐阳, 马宇翔, 等. 不同油脂精炼过程中氯离子、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的变化[J]. 中国油脂, 2020, 45(10): 10-15.
- [19] 黄会娜, 刘玉兰, 刘配莲, 等. 工艺软水中氯离子含量对油脂中氯离子、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的影响[J]. 中国油脂, 2021, 46(7): 92-98.
- [20] 王升帆, 王庭, 郝锋剑, 等. 固定化脂肪酶催化制备甘油三酯型鱼油[J]. 中国油脂, 2021, 46(8): 97-100, 109.
- [21] 刘书成, 鲁海龙, 张林尚, 等. 酶在油脂制取、精炼与改性中的应用[J]. 中国油脂, 2023, 48(12): 31-39.
- [22] DIAS A N, CERQUEIRA M B R, DE MOURA R R, et al. Optimization of a method for the simultaneous determination of glycerides, free and total glycerol in biodiesel ethyl esters from castor oil using gas chromatography[J]. *Fuel*, 2012, 94: 178-183.
- [23] 吕亚萍. 蓖麻油基表面活性剂的制备研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2021.
- [24] 刘瑶, 高彤, 张浩, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定食用油脂中 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯[J]. 中国油脂, 2025, 50(2): 87-94.