

麦麸纤维/小麦麸质蛋白复合膜碱性乙醇成膜体系影响因素研究

Influence of alkaline-ethanol filming system for wheat gluten-based films containing wheat-bran cellulose

余国贤 肖力源 吴贺君 黎杉珊 罗擎英

YU Guo-xian XIAO Li-yuan WU He-jun LI Shan-shan LUO Qing-ying

刘兴艳 陈安均 申光辉 张志清

LIU Xing-yan CHEN An-jun SHEN Guang-hui ZHANG Zhi-qing

(四川农业大学食品学院, 四川 雅安 625014)

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an, Sichuan 625014, China)

摘要: 将小麦麸质蛋白(wheat gluten, WG)和麦麸纤维(wheat-bran cellulose, WC)通过溶液共混于碱性乙醇系统,采用流延成膜法制备复合膜。探讨成膜体系中料液比、麦麸纤维含量、甘油添加量、乙醇浓度、体系pH值及黄原胶添加量对复合膜物理性能抗拉强度(tensile strength, TS)、断裂伸长率(elongation at break, EAB)、水蒸气透过系数(water vapor permeability, WVP)、水溶性和透光性等的影响。结果表明:添加麦麸纤维能明显增强小麦麸质蛋白膜的抗拉强度,降低其水蒸气透过系数和水溶性,抗拉强度最高为20.44 MPa,比纯小麦麸质蛋白膜($TS = 8.65$ MPa)提高了140%;成膜体系各因素对复合膜各物理性能都存在不同程度的影响,其中甘油添加量影响最大,其次为麦麸纤维含量,黄原胶添加量影响最小。该研究可为进一步制备性能优异的小麦麸质蛋白复合膜提供技术参考。

关键词: 复合膜;小麦麸质蛋白;麦麸纤维;成膜体系;影响因素;物理性能

Abstract: Wheat gluten and wheat-bran cellulose were mixed into alkaline-ethanol system. The blend dispersions were used to prepare composite films using a film casting method in this study. The effects of solid-liquid ratio, wheat-bran cellulose content, the additive amount of glycerol, ethanol concentration, pH values and xanthan gum content in film forming system on physical properties of com-

posite films were investigated. The physical properties contain tensile strength, elongation at break, water vapor permeability, water solubility and light transmittance etc. In the results, wheat-bran cellulose could significantly enhance the tensile strength, and decreased the water vapor permeability and water solubility. The highest tensile strength was 20.44 MPa, which was 140% higher than pure wheat gluten film. The factors of film forming system have different effects on the physical properties of the composite films. The glycerol content was the most important for the physical properties, followed by wheat-bran cellulose content and xanthan gum minimum. The results have carried on the preliminary exploration to wheat gluten composite films with excellent properties.

Keywords: composite films; wheat gluten; wheat-bran cellulose; film forming system; influence factor; physical properties

小麦麸质蛋白(wheat gluten, WG)又称小麦面筋蛋白、谷朊粉,是湿法生产小麦淀粉过程产生的副产物,主要由麦谷蛋白和麦醇溶蛋白组成^[1],溶于水中形成网络结构,具有优良的黏弹性、延伸性、吸脂乳化性等物理特性^[2],制备的膜具有良好的热封性、阻氧性和阻油性^[3-5]。但由于蛋白质本身的亲水性及亲水性增塑剂的添加,小麦麸质蛋白膜的机械强度低、阻水性较差,限制了其更大范围的应用^[6-8]。因此,进一步提高小麦麸质蛋白膜机械性能和阻水性能,对于拓展其应用范围具有重要意义。

植物纤维素作为天然可降解资源,分子结构中含有大量的—OH,在与其他天然大分子共混流延成膜时易形成分子间及分子内氢键,从而使共混材料的结构更加稳定,非常适合作为环保型可降解复合膜的增强材料,近年来受到了国内

基金项目: 广东省应用型科技研发专项(编号:2016B020233003);四川农业大学学科双支计划(编号:03572107)

作者简介: 余国贤,女,四川农业大学在读硕士研究生。

通信作者: 张志清(1976—),男,四川农业大学教授,博士生导师,博士。E-mail: zqzhang721@163.com

收稿日期: 2017-11-27

外研究者的广泛关注。Wang等^[9]通过向大豆分离蛋白成膜体系中添加改性麦麸纤维制备复合膜,结果表明,麦麸纤维明显提高了麦麸纤维/大豆分离蛋白复合材料的强度及耐水性。陈姗姗等^[10]将葵花籽壳纳米纤维素添加至大豆分离蛋白和壳聚糖中制备了复合膜,结果表明,添加纤维素可提高膜机械性能,降低透水性。Oliveira等^[11]研究表明,纤维素可提高蛋白质基膜的拉伸强度。孙海涛等^[12]研究表明,添加一定浓度玉米秸秆纤维素可提高玉米磷酸酯淀粉膜的抗拉强度。

麦麸是小麦加工的主要副产品,纤维素含量高达40%~60%^[13],资源丰富,是纤维素良好的来源,但是麦麸纤维(wheat-bran cellulose, WC)与小麦麸质蛋白共混,用于膜性能改善的研究还鲜见报道。本试验以小麦麸质蛋白为成膜基材,以小麦麸皮中提取的麦麸纤维为膜性能增强填料,采用碱性-乙醇成膜系统,应用流延成膜工艺制备性能优异的麦麸纤维/小麦麸质蛋白复合膜,探讨主要成膜体系对复合膜性能指标的影响,旨在为小麦麸质蛋白膜性能的改善提供参考依据,同时为小麦加工副产物的综合利用开辟新途径。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

小麦麸质蛋白:粗蛋白含量 $\geq 75\%$,封丘华丰粉业有限公司;

麦麸:市售;

无水乙醇、丙三醇、氢氧化钠、盐酸、硝酸镁(六水)、溴化钾、无水氯化钙:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

高效切片石蜡:上海华申康复器材有限公司。

1.2 主要仪器设备

电子分析天平:ER-182型,日本AND公司;

增力电动搅拌器:DJ1C-40型,江苏麦普龙仪器制造有限公司;

旋片式真空泵:2XZ-1型,临海市永昊真空设备有限公司;

超微粉碎机:ZNC-300型,北京永恒鑫盛科技公司;

高速分散机:FJ200-SH型,上海标本模型厂;

高压均质机:GJJ型,郑州玉祥食品机械有限公司;

电热鼓风干燥箱:101型,北京永光明医疗仪器有限公司;

酸度计:PHS-3C型,天津市塞得利斯试验分析仪器有限公司;

电子数显千分尺:0~25 mm,东莞市景有模具五金有限公司;

冷冻离心机:ST16R型,赛默飞世尔科技有限公司;

质构仪:TA-XT Plus型,英国Stable Micro Systems公司;

紫外-可见分光光度计:UV-3100型,上海美谱达仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 麦麸纤维的制备 参照王喆^[14]的方法并加以改动:将麦麸水洗去除残留淀粉等杂质,60℃烘干粉碎过80目筛,备用。称取一定量麦麸与蒸馏水按1:10(g/mL)的比例混合,煮沸10 min,用2 mol/L氢氧化钠调pH值至12~13,置

于80℃水浴浸提4~5 h,6 000 r/min离心10 min,弃上清液,沉淀水洗3次后加入2 mol/L盐酸调pH值至1~2,60℃水浴反应2~3 h,用滤布趁热抽滤,水洗滤渣至中性。滤渣用75%乙醇脱水,50℃干燥,超微粉碎得麦麸纤维,过120目筛,干燥处保存备用。

1.3.2 复合膜的制备方法 在总量一定的情况下,按一定比例称取WG和麦麸纤维备用。取称好的WG溶于一定量和体积分数的乙醇溶液中,置于45℃水浴加热搅拌,使其分散均匀,调节pH值,置于80℃水浴反应15 min进行热碱改性,45℃保温备用。取麦麸纤维素分散于蒸馏水中,用高速分散机以10 000 r/min分散5 min备用。将上述麦麸纤维分散液缓慢加入小麦麸质蛋白液中,电动搅拌器不断搅拌使之混合均匀,量取一定体积无水乙醇将乙醇液补齐到相同体积分数的乙醇溶液,调节pH值与改性小麦麸质的溶液pH一致,加入适量甘油和黄原胶(以小麦麸质蛋白与麦麸纤维素总质量分数计),用高速分散机10 000 r/min预分散5 min,再于25~30 MPa高压均质10 min,将均质后的膜液在0.09 MPa真空度下脱气直至气泡完全消失。取一定体积膜液倒入15 cm×15 cm有机玻璃框均匀流延,静置30 min,于55℃下干燥4~6 h揭膜。复合膜置于相对湿度53%±1%(内装饱和硝酸镁溶液保持其湿度)的干燥器中,于(23±2)℃下平衡48 h后测定各性能指标。

1.3.3 膜性能指标测定

(1) 厚度:根据GB/T 6672—2001《塑料薄膜和薄片厚度测定 机械测量法》,采用电子数显千分尺,选取膜的4个顶点和中心点测定,取其平均值,用于各项性能计算。

(2) 机械性能:将待测膜样裁成50 mm×10 mm长方形,用质构仪测定膜的抗拉强度(tensile strength, TS)和断裂伸长率(elongation at break, EAB),夹距间距30 mm,测试速度1 mm/s^[15]。每个膜样重复测量6次,按式(1)、(2)分别计算抗拉强度和断裂伸长率,取平均值。

$$TS = \frac{P}{b \times d}, \quad (1)$$

$$EAB = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

TS——抗拉强度,MPa;

P——测试过程中的最大负荷,N;

b——试样宽度,mm;

d——试样厚度,mm;

EAB——断裂伸长率,%;

L_0 ——试样原始标线间距离,mm;

L——试样断裂时距离标线间距离,mm。

(3) 含水量和水溶性:将膜样剪成3 cm×3 cm大小,并称其质量(W_0),95℃干燥至恒重,称其质量(W_1),将烘干后的膜样置于25 mL烧杯中,加25 mL蒸馏水,25℃静置溶解24 h,弃水,膜样95℃干燥至恒重,称其质量(W_2),分别按式(3)、(4)计算膜含水量和水溶性^[16-17]。

$$R = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%, \quad (3)$$

$$Y = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

R ——含量量, %;

Y ——水溶性, %。

(4) 水蒸气透过系数(water vapor permeability, WVP): 采用拟杯子法^[18]。用双面胶、封口胶和石蜡将完整均匀的膜样密封在装有无水氯化钙的 50 cm×30 cm 的称量瓶口处,无水氯化钙的加入量为距离试样表面 3~4 mm,膜外露面积为 19.6 cm²。将封好的称量瓶置于(25±1) °C,相对湿度 83%的干燥器中(内装溴化钾饱和溶液保持其湿度),每 24 h 称其质量,连续 7 d。通过称量瓶质量的增加,按式(5)计算水蒸气透过系数。

$$WVP = \frac{W \times d}{A \times T \times \Delta P}, \quad (5)$$

式中:

WVP——水蒸气透过系数, g/(cm·s·Pa);

W ——称量瓶增加的质量, g;

d ——膜的厚度, cm;

A ——试样外露面积, cm²;

T ——称量时间间隔, s;

ΔP ——膜两侧的水蒸气气压差, Pa。

(5) 透过率和透明度:将膜样紧贴于比色皿一侧,以空白比色皿为对照,测定膜样在 600 nm 处的透过率值,每个样品重复测定 5 次,计算其平均值^[16]。按式(6)计算膜透明度。

$$R = -\frac{\log T_{600}}{d}, \quad (6)$$

式中:

R ——透明度值;

T_{600} ——波长 600 nm 处的透过率;

d ——膜厚度, cm。

透明度值越大,表明膜透明度越小。

1.4 数据处理与分析

所有数据结果以平均值±标准差形式表示;采用 SPSS 20.0 和 Origin 9.0 软件进行数据处理和绘图;采用方差分析进行 Duncan's 多重比较分析,显著性水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 料液比对复合膜性能的影响

图1和表1各显示了不同料液比对复合膜的TS、EAB、

WVP、含水量、水溶性和透明度的影响。结果表明,随着料液比的增加,复合膜的TS呈降低的趋势;EAB、含水量和透明度呈升高的趋势;水溶性在轻微降低后升高,但降低趋势不显著,升高趋势显著($P < 0.05$);而WVP表现出明显的先降低后升高的趋势。当料液比从1:10(g/mL)到1:11(g/mL)时,TS急剧下降,EAB和WVP表现出明显的上升趋势。试验还发现,料液比为1:10~1:11(g/mL)时,复合膜液明显变稀,流动性增加。推测,在此料液比区间存在一个最佳料液比临界点。

料液比对流延成膜效果具有重要影响。料液比过高时,膜液浓度过高。一方面,WG溶解不充分,影响蛋白质网络结构的形成;另一方面,膜液非常浓稠,脱气效果差,且在流延成膜时,会出现铺膜不均的现象,从而影响复合膜的机械性能、阻水性等。料液比过低时,膜液浓度过低,流动性大,铺膜静置过程中,物料易凝聚成团,导致基料在膜两侧分布不均匀。烘膜过程由于膜液流动性大,易造成复合膜基料分层沉降、厚度不均等不良现象,且干燥时间变长,最终导致复合膜的机械性能、阻水性能降低、含水量和水溶性都升高。

实际应用中希望机械性能和阻水性能越高越好,其具体指标体现在TS和EAB都越大且WVP越低越好;含水量和水溶性都越小越好^[19]。

2.2 麦麸纤维含量对复合膜性能的影响

图2和表2表明了麦麸纤维含量对复合膜的TS、EAB、WVP、透明度、含水量和水溶性的影响。随着麦麸纤维含量

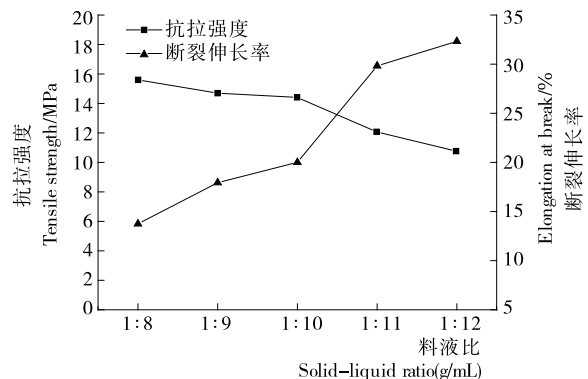


图1 料液比对复合膜抗拉强度(TS)和断裂伸长率(EAB)的影响

Figure 1 Effects of solid-liquid ratio on TS and EAB of composite films

表1 料液比对复合膜透明度值、含水量、水溶性和水蒸气透过系数(WVP)的影响[†]

Table 1 Effects of solid-liquid ratio on transparency, moisture content, water solubility and WVP of composite films

料液比(g/mL)	透明度值	含水量/%	水溶性/%	WVP/(×10 ⁻¹² g·cm ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹)
1:8	4.104±0.111 ^a	9.16±0.04 ^c	22.72±0.53 ^{ab}	1.545±0.023 ^c
1:9	3.935±0.051 ^b	9.31±0.14 ^c	22.10±0.10 ^b	1.550±0.002 ^c
1:10	3.726±0.025 ^c	9.33±0.16 ^c	22.09±0.02 ^b	1.501±0.024 ^d
1:11	3.707±0.014 ^c	9.76±0.28 ^b	22.57±0.22 ^{ab}	1.746±0.027 ^b
1:12	3.635±0.035 ^c	11.01±0.39 ^a	23.23±0.30 ^a	2.085±0.008 ^a

[†] 同列不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

表2 麦麸纤维含量对复合膜透明度值、含水量、水溶性和水蒸气透过系数(WVP)的影响[†]

Table 2 Effects of wheat-bran cellulose content on transparency, moisture content, water solubility and WVP of composite films

麦麸纤维含量/%	透明度值	含水量/%	水溶性/%	WVP/($\times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
0	1.866 \pm 0.075 ^f	10.93 \pm 0.42 ^b	22.39 \pm 0.09 ^{bc}	1.665 \pm 0.024 ^b
10	2.067 \pm 0.126 ^e	9.86 \pm 0.14 ^{cd}	21.64 \pm 0.57 ^{cd}	1.663 \pm 0.008 ^b
20	2.976 \pm 0.077 ^d	9.72 \pm 0.05 ^d	21.00 \pm 0.53 ^d	1.632 \pm 0.023 ^b
30	3.753 \pm 0.078 ^c	9.70 \pm 0.21 ^d	21.45 \pm 0.44 ^d	1.512 \pm 0.044 ^c
40	4.076 \pm 0.052 ^b	10.41 \pm 0.27 ^{bc}	22.75 \pm 0.68 ^b	1.681 \pm 0.053 ^b
50	5.072 \pm 0.092 ^a	12.40 \pm 0.47 ^a	26.66 \pm 0.38 ^a	2.028 \pm 0.114 ^a

[†] 同列不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。

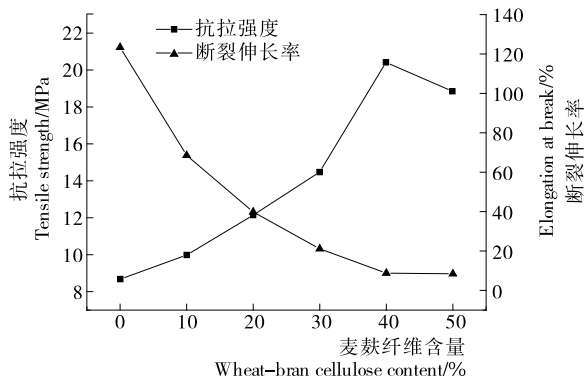


图2 麦麸纤维含量对复合膜抗拉强度(TS)和断裂伸长率(EAB)的影响

Figure 2 Effects of wheat-bran cellulose content on TS and EAB of composite films

的增加,TS呈现出先增加后降低的趋势,EAB一直呈减小的趋势,WVP、含水量和水溶性呈先降低后增加的趋势。复合膜的TS在纤维含量为40%达最大值,为20.44 MPa,相对纯WG膜的抗拉强度(8.65 MPa)提高了140%。WVP在麦麸纤维含量为30%时最低,为 $1.512 \times 10^{-12} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,与对照相比差异显著(P<0.05)。

WG在碱性乙醇溶液中有良好的溶解性,易形成蛋白质分子间的网络结构,麦麸纤维作为微小颗粒可有效地填充到网状结构空隙之间,形成更加致密的分子结构;麦麸纤维具有特殊的长链分子螺旋结构^[20],分子链本身不易发生流动,且表面含有大量的羟基^[21],成膜过程中能与WG分子暴露出来的氨基、羧基等基团形成氢键,减小了复合膜的韧性,从而提高其TS,降低了EAB。WG与麦麸纤维形成的致密膜结构使得水蒸气分子透过复合膜的路径变得曲折,延长了有效扩散路径的长度,使其通过时间延长^[9],降低了复合膜的WVP值,阻水性能得到提高。同时,致密膜结构也影响着复合膜的含水量和水溶性,水分子主要是通过氢键结合于复合膜链之间,麦麸纤维羟基与蛋白质残基作用,使得水分子无基团可以键合,复合膜的含水量降低,疏水性增加。当纤维含量过高时,由于空间效益及与WG分子中能与纤维分子羟基形成氢键的极性基团数量减少,导致纤维分子发生自聚集,在蛋白质网络结构中分布不均,原先致密的结构变得松散,使得复合膜TS下降,WVP值明显升高,含水量和水溶性

也相应升高。

复合膜的透明度随着麦麸纤维含量的增加而降低。这是因为提取的麦麸纤维含有少量黄色色素成分,通过碱性-乙醇溶液的处理,麦麸纤维的色素会不断溶出,使得复合膜的颜色变黄变深,透明度也随之降低。

2.3 甘油添加量对复合膜性能的影响

图3和表3为甘油添加量对复合膜TS、EAB、WVP、含水量、水溶性和透明度的影响。复合膜的TS随着甘油添加量的增加而降低,EAB随甘油添加量的增加而增加,WVP、含水量、水溶性和透明度都随甘油添加量的增加一直呈上升趋势。甘油作为一种小分子增塑剂,易穿插于复合膜的大分子链之间,破坏了蛋白质分子间的网络结构,削弱分子间的相互作用力,增加了膜的柔韧性^[3],导致复合膜的TS降低,EAB增加,水溶性也增加。甘油的加入增加了膜基质间的相互空隙,从而增加了水蒸气的透过率,使得WVP上升。由于甘油分子具有良好的亲水性,导致复合膜的含水量随着甘油添加量的增加而增加。同时,甘油的加入破坏了复合膜大分子链间相互作用,降低了复合膜的结晶度,使得复合膜的光透过率增加^[22],从而导致复合膜的透明度增加。

2.4 乙醇浓度对复合膜性能的影响

由图4可知,随着乙醇浓度的增大,复合膜的TS先增大后减小,EAB也呈现出类似的变化趋势。TS在乙醇浓度为30%时达最大,为14.44 MPa。从表4看出,随乙醇浓度的增

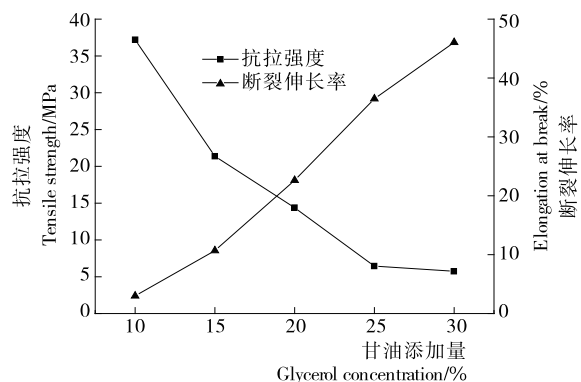


图3 甘油添加量对复合膜抗拉强度(TS)和断裂伸长率(EAB)的影响

Figure 3 Effects of glycerol concentration on TS and EAB of composite films

表 3 甘油添加量对复合膜透明度值、含水量、水溶性和水蒸气透过系数(WVP)的影响[†]

Table 3 Effects of glycerol concentration on transparency, moisture content, water solubility and WVP of composite films

甘油添加量/%	透明度值	含水量/%	水溶性/%	WVP/($\times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
10	4.168 \pm 0.050 ^a	8.13 \pm 0.19 ^d	18.76 \pm 0.13 ^e	0.885 \pm 0.028 ^e
15	3.867 \pm 0.083 ^b	8.47 \pm 0.16 ^d	20.02 \pm 0.24 ^d	1.051 \pm 0.022 ^d
20	3.713 \pm 0.060 ^c	9.23 \pm 0.14 ^c	21.25 \pm 0.36 ^c	1.511 \pm 0.007 ^c
25	3.539 \pm 0.098 ^d	10.29 \pm 0.23 ^b	22.72 \pm 0.22 ^b	1.978 \pm 0.040 ^b
30	3.273 \pm 0.127 ^e	11.71 \pm 0.23 ^a	24.25 \pm 0.31 ^a	2.961 \pm 0.170 ^a

[†] 同列不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

大,复合膜的 WVP、含水量和水溶性都呈现出先降低后增加的趋势,而透明度则一直降低。

WG 主要由麦谷蛋白和麦醇溶蛋白组成,乙醇可增强成膜系统中麦醇溶蛋白的溶解性,有利于形成致密、均一、牢固的复合膜网络结构。但麦麸纤维在乙醇中溶解性差,随着系统中乙醇浓度的增加,不利于纤维素分子中羟基基团的暴露并与 WG 残基形成氢键,影响复合膜结构致密性,从而影响复合膜的机械性能、阻水性和水溶性。另外乙醇使麦麸纤维中的醇溶性色素析出,降低复合膜的透光性,导致复合膜的透明度随乙醇浓度的增大而降低。

试验中还发现,随着乙醇浓度的增加,复合膜液黏度急剧下降,所制得的复合膜表面出现波浪线龟裂,影响复合膜的各项性能。这是由于复合膜液乙醇浓度过高,干燥过程中膜液溶剂蒸发速率过快;此外,在较高乙醇浓度系统中,黄原

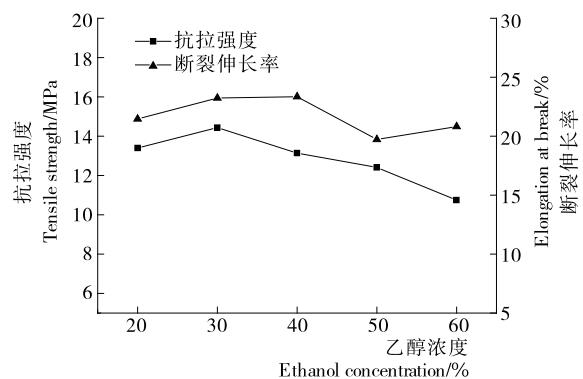


图 4 乙醇浓度对复合膜抗拉强度(TS)和断裂伸长率(EAB)的影响

Figure 4 Effects of ethanol concentration on TS and EAB of composite films

表 4 乙醇浓度对复合膜透明度值、含水量、水溶性和水蒸气透过系数(WVP)的影响[†]

Table 4 Effects of ethanol concentration on transparency, moisture content, water solubility and WVP of composite films

乙醇浓度/%	透明度值	含水量/%	水溶性/%	WVP/($\times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
20	3.477 \pm 0.072 ^c	10.95 \pm 0.01 ^a	24.19 \pm 1.04 ^a	1.595 \pm 0.010 ^c
30	3.611 \pm 0.053 ^c	9.78 \pm 0.13 ^b	22.35 \pm 0.47 ^b	1.481 \pm 0.044 ^d
40	3.929 \pm 0.179 ^b	9.38 \pm 0.22 ^c	22.29 \pm 0.11 ^b	1.451 \pm 0.010 ^d
50	4.593 \pm 0.179 ^a	8.92 \pm 0.09 ^d	20.77 \pm 0.16 ^c	1.750 \pm 0.012 ^b
60	4.662 \pm 0.153 ^a	9.70 \pm 0.24 ^b	21.57 \pm 0.41 ^d	1.973 \pm 0.083 ^a

[†] 同列不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

胶对复合膜液的增稠稳定影响急剧下降而使膜液黏度急剧下降^[23]。

2.5 体系 pH 值对复合膜性能的影响

图 5 和表 5 表明了复合膜液体系 pH 值对复合膜的 TS、EAB、WVP、含水量、水溶性和透明度的影响。随着体系 pH 值的增大,复合膜的 TS、EAB 呈现出先增大后减小的趋势,且 EAB 的趋势显著。复合膜 TS 在体系 pH 值为 11 时,达最大值 14.89 MPa。体系 pH 值为 11 的 EAB(19.72%)比 pH 为 9(EAB=1.79%)的提高了 10 余倍。由表 5 可知,复合膜的 WVP、含水量、水溶性和不透明度都呈现出先降低后增加的趋势。

WG 所含麦谷蛋白和麦醇溶蛋白的等电点分别为 4.0~5.0 和 6.5~7.0,均易溶于稀酸或稀碱^[24]。对 WG 碱性膜液

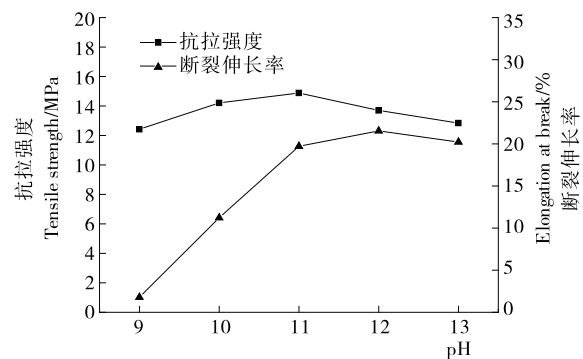


图 5 体系 pH 值对复合膜抗拉强度(TS)和断裂伸长率(EAB)的影响

Figure 5 Effects of pH values on TS and EAB of composite films

表5 体系pH值对复合膜透明度值、含水量、水溶性和水蒸气透过系数(WVP)的影响[†]

Table 5 Effects of pH values on transparency, moisture content, water solubility and WVP of composite films

体系 pH 值	透明度值	含水量/%	水溶性/%	WVP/($\times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
9	6.782±0.131 ^a	10.05±0.01 ^b	24.58±0.24 ^{ab}	1.621±0.025 ^b
10	3.668±0.043 ^d	9.75±0.28 ^c	23.35±0.48 ^b	1.559±0.029 ^c
11	3.835±0.045 ^d	9.23±0.14 ^d	21.35±0.36 ^c	1.504±0.001 ^d
12	4.361±0.095 ^c	9.64±0.09 ^c	19.99±0.30 ^d	1.594±0.019 ^b
13	5.957±0.167 ^b	10.92±0.07 ^a	25.04±0.36 ^a	1.933±0.043 ^a

[†] 同列不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。

进行适度热改性处理,可使蛋白质分子内部的基团得以彻底暴露,增强蛋白质分子间的作用力。同样,碱性条件也有利于纤维素大量羟基的暴露,穿插于蛋白质网络结构中,与其残基相互键合,形成更加致密的复合膜结构。结果表明,在pH为11~12时,复合膜的整体性能最优。TS和EAB的最大值,WVP、含水量和水溶性的最小值都出现在膜液体系pH值为11或12时。而随着碱性条件不断增大,对麦麸纤维素的溶出有益,从而影响其透光率,致使复合膜的透明度最大出现在体系pH为10时。

2.6 黄原胶添加量对复合膜性能的影响

图6和表6表明黄原胶的添加量对复合膜的TS、EAB、WVP、含水量、水溶性和不透明度的影响。黄原胶的加入对复合膜的TS和EAB影响显著(P<0.05),整体都出现先增加后降低的趋势。当黄原胶的添加量>0.075%时,复合膜的WVP和透明度变化差异显著(P<0.05)。其中,WVP呈现出先降低后升高的趋势,而透明度呈现持续下降的趋势。黄原胶的加入与对照相比,复合膜的含水量差异不显著;水溶性差异显著(P<0.05),但不同黄原胶添加量之间差异不显著。

黄原胶属于对酸碱十分稳定的多糖类物质,是食品工业中常用的稳定剂和增稠剂^[25]。本试验发现,当pH值>11时,膜液黏度才会发生轻微变化,是此膜液体系中良好增稠剂、稳定剂的选择。在适宜的添加量下,黄原胶可与WG和麦麸纤维素形成良好的复合凝胶体系,提高膜液中物料的分散均一度,从而提高复合膜的机械性能、阻水性等。试验过程中也发现,未添加黄原胶时,经脱气的复合膜液静置30 min,透过容器底部可以看到有少量的麦麸纤维素析出。由于黄原胶是非常高效的增稠剂,添加过多使得膜液黏度过

高,脱气效果差,在铺膜过程中不利于均匀流延,导致膜厚度不均,且干燥膜中存在气孔残留,对复合膜整体网络结构造成一定程度的破坏,降低膜的机械性能、阻水性能等。此外,黄原胶溶液呈淡黄色,随着黄原胶添加量的增加,一方面膜液增稠效果明显,另一方面色素带入量的增加,影响复合膜的透光性能。

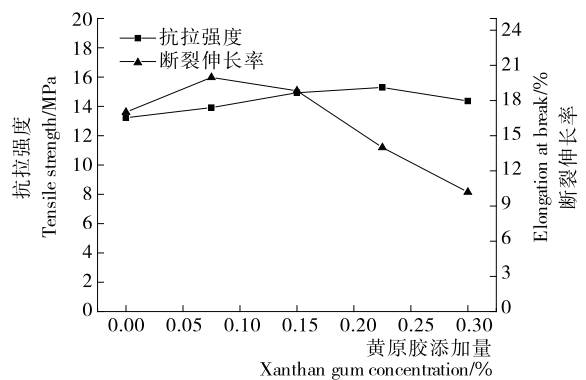


图6 黄原胶添加量对复合膜抗拉强度(TS)和断裂伸长率(EAB)的影响

Figure 6 Effects of xanthan gum concentration on TS and EAB of composite films

2.7 膜性能影响因素重要性比较分析

为比较各因素对复合膜性能指标影响的大小,使用SPSS 20.0软件,以各性能指标为因变量,采用逐步回归法对成膜系统影响因素的所有数据进行多元线性回归分析,各影响因素的标准偏相关系数及其t检验见表7。标准偏相关系数绝对值越大,表明该因素对复合膜性能指标变量的影响越大。由表7可知,各因素对复合膜的不同性能指标的影响不

表6 黄原胶添加量对复合膜透明度值、含水率、水溶性和水蒸气透过系数(WVP)的影响[†]

Table 6 Effects of xanthan gum concentration on transparency, moisture content, water solubility and WVP of composite films

黄原胶/%	透明度值	含水量/%	水溶性/%	WVP/($\times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
0.000	3.691±0.024 ^d	9.51±0.26 ^a	23.40±0.06 ^a	1.575±0.014 ^a
0.075	3.668±0.040 ^d	9.40±0.37 ^a	22.91±0.32 ^{ab}	1.545±0.009 ^a
0.150	3.814±0.065 ^c	9.21±0.13 ^a	22.24±0.08 ^b	1.495±0.036 ^b
0.025	4.094±0.097 ^b	9.03±0.30 ^a	22.28±0.11 ^b	1.446±0.021 ^c
0.300	4.482±0.046 ^a	8.98±0.56 ^a	22.14±0.62 ^b	1.587±0.031 ^a

[†] 同列不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。

表 7 多元线性回归分析的影响因素标准偏相关系数及其 t 检验结果[†]Table 7 The standardized coefficients and t test results based on multiple linear regression analysis

性能指标	TS		EAB		WVP		透明度值		水溶性		含水量	
	标准偏回归系数	t 检验	标准偏回归系数	t 检验	标准偏回归系数	t 检验	标准偏回归系数	t 检验	标准偏回归系数	t 检验	标准偏回归系数	t 检验
麦麸纤维含量	0.339	0.000**	-0.823	0.000**	0.091	0.073	0.587	0.000**	0.340	0.000**	0.122	0.153
甘油添加量	-0.846	0.000**	0.278	0.000**	0.838	0.000**	-0.138	0.058	0.481	0.000**	0.558	0.000**
体系 pH 值	0.003	0.929	0.109	0.011*	0.132	0.011*	-0.149	0.044*	-0.121	0.151	0.101	0.236
料液比	0.109	0.003**	-0.111	0.010*	-0.184	0.000**	0.056	0.449	-0.043	0.610	-0.222	0.011*
乙醇浓度	-0.016	0.654	-0.001	0.990	0.139	0.007**	-0.015	0.841	-0.249	0.004**	-0.195	0.024*
黄原胶添加量	0.033	0.348	-0.043	0.312	-0.013	0.805	0.117	0.110	-0.097	0.253	-0.089	0.299

† “**”表示显著性水平 $P < 0.01$; “*”表示显著性水平 $P < 0.05$ 。

同,其中麦麸纤维含量和甘油添加量对复合膜 TS、EAB 和水溶性的影响均达到了极显著水平 ($P < 0.01$),且大于其他因素;甘油添加量还对复合膜的 WVP 和含水量影响达极显著水平 ($P < 0.01$);麦麸纤维含量对复合膜的透明度值达极显著水平 ($P < 0.01$);体系 pH 值对复合膜的 EAB、WVP 和透明度值影响显著 ($P < 0.05$);料液比对复合膜的 TS 和 WVP 影响极显著 ($P < 0.01$),对 EAB 和含水量影响显著 ($P < 0.05$);乙醇浓度对复合膜的水溶性和 WVP 影响极显著 ($P < 0.01$),对含水量影响显著 ($P < 0.05$)。综合来看,甘油添加量对复合膜 TS、WVP、含水量和水溶性指标影响最大;麦麸纤维含量对复合膜 EAB 和透明度值的影响最大;黄原胶对添加量对复合膜各性能影响指标影响都较小。

3 结论

(1) 本试验通过流延成膜法制备麦麸纤维/小麦麸质蛋白复合膜,并对复合膜的机械性能、阻水性能、含水量、水溶性等性能进行分析,在碱性乙醇系统中,麦麸纤维素作为增强材料,能明显提高膜的抗拉强度和阻水性能,降低其含水量和水溶性,特别是抗拉强度比纯 WG 膜提高了 140%,有效改善了小麦麸质蛋白单一膜机械性能、阻水性能等物理性能不足的缺陷。

(2) 复合膜液成膜体系的料液比、麦麸纤维含量、甘油添加量、乙醇浓度、体系 pH 值、黄原胶添加量对复合膜各性能指标均有不同程度的影响。具体体现为:对抗拉强度、WVP、含水量和水溶性指标影响最大的为甘油添加量;对断裂伸长率和透明度值指标影响最大的为麦麸纤维含量;黄原胶添加量对各性能指标影响都较小。

(3) 本试验只是对复合膜碱性乙醇成膜体系中的 6 个因素对复合膜物理性能的影响进行了研究,通过适当的试验设计和综合评价方法,得到复合膜综合物理性能最优的配方还有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 王雪红,潘泳康,王庆海,等.可降解小麦麸质蛋白材料交联反应过程[J].华东理工大学学报:自然科学版,2010,36(2):234-238.
- [2] 李梦琴,艾志录,张平安,等.干燥温度对谷朊粉膜性能的影响

响[J].食品科学,2005,26(4):103-106.

- [3] CHO S W, ULLSTEN H, GÄLLSTEDT M, et al. Heat-sealing properties of compression-molded wheat gluten films[J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2007, 1(1): 56-63.
- [4] TÜRE H, GÄLLSTEDT M, JOHANSSON E, et al. Wheat-gluten/montmorillonite clay multilayer-coated paperboards with high barrier properties[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 51(6): 1-6.
- [5] 敖利刚,吴磊燕,赖富饶.植物蛋白膜的应用及研究进展[J].现代食品科技,2007,23(8):86-89.
- [6] MASTROMATTEO M, CHILLO S, BUONOCORE G G, et al. Influence of spelt bran on the physical properties of WPI composite films[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 92(4): 467-473.
- [7] ZHANG Xiao-qing, HOOBIN P, BURGAR I, et al. pH effect on the mechanical performance and phase mobility of thermally processed wheat gluten-based natural polymer materials[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(12): 3 466-3 473.
- [8] ZHANG Chun-hong, CHANG Nan, LI Chen, et al. Effects of zein on film-forming ability and properties of wheat gluten films[J]. Advanced Materials Research, 2013, 750-752: 1 582-1 585.
- [9] WANG Zhe, SUN Xiu-xiu, LIAN Zi-xuan, et al. The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the properties of soy protein isolate/microcrystalline wheat-bran cellulose film [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 114(2): 183-191.
- [10] 陈珊珊,陶宏江,王亚静,等.葵花籽壳纳米纤维素/壳聚糖/大豆分离蛋白可食膜制备工艺优化[J].农业工程学报,2016,32(8):306-314.
- [11] OLIVEIRA T G, MAKISHI G L A, CHAMBI H N M, et al. Cellulose fiber reinforced biodegradable films based on proteins extracted from castor bean (*Ricinus communis* L.) cake[J]. Industrial Crops & Products, 2015, 67: 355-363.
- [12] 孙海涛,邵信儒,姜瑞平,等.玉米磷酸酯淀粉/秸秆纤维素可食膜的制备及物理性能[J].食品科学,2016,37(24):21-28.
- [13] 史建芳,胡明丽.小麦麸皮营养成分及利用现状[J].现代面粉工业,2012,26(2):25-28.
- [14] 王喆.超声波-微波联合调控作用对大豆分离蛋白基膜性能影响[D].长春:吉林大学,2014:31.

(下转第 26 页)

- cerebral ischemia-reperfusion injury in rats through its anti-inflammatory effect and modulation of STAT-1[J]. *Mediators of Inflammation*, 2006, 5: 30-49.
- [4] MANGERICH A, KNUTSON C G, PARRY N M, et al. Infection-induced colitis in mice causes dynamic and tissue-specific changes in stress response and DNA damage leading to colon cancer[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(27): E1 820-E1 829.
- [5] 沈丽萍. 茶黄素研究进展[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(1): 134-139.
- [6] 陈虎, 胡英, 周睿, 等. 茶黄素的抗氧化机理的研究进展[J]. *茶叶科学*, 2005, 25(4): 237-241.
- [7] SUR S, PAL D, MANDAL S, et al. Tea polyphenols epigallocatechin gallate and theaflavin restrict mouse liver carcinogenesis through modulation of self-renewal Wnt and hedgehog pathways[J]. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 2016, 27: 32-42.
- [8] LI Xi-can, WEI Gang, WANG Xiao-zhen, et al. Targeting of the shh pathway by atractylenolides promotes chondrogenic differentiation of mesenchymal stem cells[J]. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 2012, 35: 1 328-1 335.
- [9] WANG Ting-ting, ZENG Gong-chang, LI Xi-can, et al. In vitro studies on the antioxidant and protective effect of 2-substituted-8-hydroxyquinoline derivatives against H₂O₂-induced oxidative stress in BMSCs[J]. *Chemical Biological Drug Design*, 2010, 75(2): 214-222.
- [10] LI Xi-can, CHEN Dong-feng, MAI Ying, et al. Concordance between antioxidant activities in vitro and chemical components of Radix Astragali (Huangqi)[J]. *Natural Product Research*, 2012, 26: 1 050-1 053.
- [11] LI Xi-can, LIU Jing-jing, LIN Jian, et al. Protective effects of dihydromyricetin against •OH-induced mesenchymal stem cells damage and mechanistic chemistry[J]. *Molecules*, 2016, 21: 604.
- [12] LI Xi-can, JIANG Qian, WANG Ting-ting, et al. Comparison of the antioxidant effects of quercitrin and isoquercitrin: Understanding the role of the 6"-OH group[J]. *Molecules*, 2016, 21: 1 246.
- [13] LI Xi-can, HAN Lu, LI Yung-rong, et al. Protective effect of sinapine against hydroxyl radical-induced damage to mesenchymal stem cells and possible mechanisms[J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2016, 64: 319-325.
- [14] LI Xi-can, HAN Wei-juan, MAI Wen-qiong, et al. Antioxidant Activity and Mechanism of Tetrahydroamentoflavone in vitro[J]. *Natural Product Communications*, 2013, 8: 787-789.
- [15] WANG Guang-rong, LI Xi-can, ZENG He-ping. Synthesis, antioxidation activity of (E)-9-*p*-Tolyl-3-[2-(8-hydroxyquinol-2-yl)vinyl]-carbazole and (E)-9-(*p*-Anisyl)-3-[2-(8-hydroxyquinol-2-yl)vinyl]-carbazole and their induction proliferation of mesenchymal stem cells[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(9): 974-982.
- [16] CHEN Dong-feng, LI Xi-can, XU Zhi-wei, et al. Hexadecanoic acid from buzhong yiqi decoction induces proliferation of bone marrow mesenchymal stem cells[J]. *Journal of Medicinal Food*, 2010, 13: 967-970.
- [17] LI Xi-can, HU Qiu-ping, JIANG Shu-xia, et al. *Flos Chrysanthemii Indici* protects against hydroxyl-induced damages to DNA and MSCs via antioxidant mechanism: A chemistry study[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2015, 19: 454-460.
- [18] TAN Dun-xian, HARDELAND R, MANCHESTER L, et al. Mechanistic and comparative studies of melatonin and classic antioxidants in terms of their interactions with the ABTS cation radical[J]. *Journal of Pineal Research*, 2003, 34: 249-259.
- [19] LIN Jian, LI Xi-can, CHEN Li, et al. Protective effect against hydroxyl radical-induced DNA damage and antioxidant mechanism of [6]-gingerol: A chemical study[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2014, 6: 1 633-1 638.
- [20] LI Xi-can, MAI Wen-qiong, CHEN Dong-feng, et al. Chemical study on protective effect against hydroxyl-induced DNA damage and antioxidant mechanism of myricitrin[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2014, 61: 383-390.
- [21] LIU Jing-jing, LI Xi-can, LIN Jian, et al. *Sarcandra glabra* (Caoshanhu) protects mesenchymal stem cells from oxidative stress: A bioevaluation and mechanistic chemistry[J]. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 2016, 16: 423.
- [22] VALENT I, TOPOLSKÁ D, VALACHOVÁ K, et al. Kinetics of ABTS derived radical cation scavenging by buccillamine, cysteine, and glutathione: Catalytic effect of Cu²⁺ ions[J]. *Biophysical Chemistry*, 2016, 212: 9-16.

(上接第18页)

- [15] ASTM. D882-01 Standard test method for tensile properties of thinplastic sheeting[S]. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 2005.
- [16] 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): 247-254.
- [17] 张赞彬, 江娟. 大豆分离蛋白可食膜的生产工艺及性能表征[J]. *食品科学*, 2012, 33(6): 100-104.
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 1037—1988 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法杯式法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1988: 1-5.
- [19] 马丹, 赵晓燕, 马越, 等. 不同工艺生产大豆分离蛋白的成膜性能[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(10): 239-242.
- [20] 徐林林, 王岸娜, 吴立根. 谷朊粉可食性膜研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2014(1): 22-25.
- [21] MASTROMATTEO M, CHILLO S, BUONOCORE G G, et al. Effects of spelt and wheat bran on the performances of wheat gluten films[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 88(2): 202-212.
- [22] 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.
- [23] 周盛华, 黄龙, 张洪斌. 黄原胶结构、性能及其应用的研究[J]. *食品科技*, 2008, 33(7): 156-160.
- [24] 郭嘉. 谷朊粉中麦谷蛋白和麦醇溶蛋白的分离及应用研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2011: 3-4.
- [25] 李凤林, 黄聪亮, 余蕾. 食品添加剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 44-45.