

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.03.020

柠檬烯—玉米淀粉复合膜的制备及性能研究

Preparation and properties of limonene-corn starch composite film

王 玥 王 建 川 皮 涵 邓 悦

WANG Yue WANG Jian-chuan PI Han DENG Yue

李 睿 梁 雪 王 毅 豪 刘 耀 文

LI Rui LIANG Xue WANG Yi-hao LIU Yao-wen

(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:采用流延成膜法,利用玉米淀粉、柠檬烯及甘油制备一种新型可降解复合包装膜——柠檬烯—玉米淀粉复合膜。通过测试复合膜的力学性能、水蒸气透过率、吸水率等指标来分析复合膜的综合性能。结果表明,相比纯玉米淀粉膜,柠檬烯的加入使复合膜的透光率降低,力学性能和阻湿性能均得到改善,尤其是大大提高了复合膜的断裂伸长率。在玉米淀粉添加量 20 g,甘油添加量 6 g、柠檬烯添加量 1.6 g 时断裂伸长率最高,为 42.92%,且拉伸强度最高,为 15.02 MPa。该复合包装膜预期能够用作新型食品包装材料。

关键词:可降解;玉米淀粉;复合膜;食品包装

Abstract: A new type of degradable composite packaging film, limonene-corn starch composite film, was prepared by casting film forming method using corn starch, limonene and glycerin. The comprehensive properties of the composite membrane were analyzed by testing its mechanical properties, water vapor transmission rate, water absorption rate and the like. Results: compared with the pure corn starch film, the addition of limonene reduces the light transmittance of the composite film, and the mechanical properties and moisture barrier properties are improved, especially the elongation at break of the composite film is greatly improved. With the addition of corn starch of 20 g, glycerin added of 6 g, and limonene of 1.6 g, the elongation at break was the highest of 42.92%, and the tensile strength was the highest of 15.02 MPa. The composite packaging film is expected to be useful

as a novel food packaging material.

Keywords: degradable; corn starch; composite film; food packaging

随着人们食品安全意识的逐渐增强,生态环境问题的日益突出以及石油等能源的严重匮乏,对生物可降解材料的研究得到了越来越多的关注。常见的生物降解高分子材料有人工高分子材料和天然高分子材料^[1]。人工高分子材料是根据天然高分子的性能和结构,用化学方式聚合而成的材料,如聚乳酸,聚己内酯等^[2],常用于医学领域^[3-4]。天然高分子多存在于自然界动、植物及微生物中,如淀粉、壳聚糖、纤维素、丝素蛋白、明胶等,对环境无污染且来源丰富^[5-6]。

淀粉是自然界来源极广且具有生物可降解性的天然高分子材料之一,因其广泛的可用性、低成本和功能特性,常被用作稠化剂,胶凝剂,稳定剂等^[7-8]。但单一成膜后保鲜、抑菌等效果不佳,存在一定的缺陷使其应用受限。目前已有较多对淀粉复合材料及其改性的研究^[9-10]。柠檬烯常温下是一种无色油状液体,具有透明和清新的柑橘香味,常用作饮料及食品的添加剂,其广谱抑菌性已被国内外大量学者^[11-13]证实。

王利强等^[14]发现淀粉膜阻湿性能较差,机械强度不足,加入不同质量分数的甘油作为增塑剂,结果表明,随着甘油含量的增加,水蒸气透过率、断裂伸长率、溶解度等均逐渐增加,但抗拉强度减小。田莉雯等^[15]在玉米淀粉和小麦淀粉复合膜中加入山梨醇,发现复合膜的断裂伸长率随山梨醇的增加而增加,但拉伸强度略有下降。

目前关于柠檬烯和玉米淀粉复合应用于包装领域的材料还尚未见报道。本试验拟采用流延法,以复合膜的厚度、密度、力学性能等为指标,研究柠檬烯、玉米淀粉及甘油复合后所得复合膜的性能效果,为柠檬烯—玉米淀

基金项目:四川省教育厅项目(编号:16ZB0044,035Z1373);省级大学生创新训练项目(编号:201810626156);四川省科技厅苗子工程项目(编号:2018RZ0107);四川省科技计划资助项目(编号:2018R20034)

作者简介:王玥,女,四川农业大学在读本科生。

通信作者:刘耀文(1987—),男,四川农业大学副教授,博士。

E-mail:237202800@qq.com

收稿日期:2018-12-02

粉复合膜的研究提供试验基础,以期为新型食品包装材料提供原料以减少塑料内包装的使用,缓解生态压力。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

甘油:食品级,纯度 99.97%,密度 1.26 g/cm³,成都市科龙化工试剂厂;

无水乙醇:食品级,有效物质含量为 99%,成都市科龙化工试剂厂;

玉米淀粉:食品级,成都市双流县城东食品有限公司;

柠檬烯:食品级,吉安市聚鹏天然香料油提取有限公司。

1.2 仪器与设备

电热恒温鼓风干燥箱:DRP-8801 型,苏州德瑞普烘箱制造有限公司;

厚度测试仪:ZUS-4 型,长春市月明小型试验机有限责任公司;

水蒸气透过率测试仪:W3/031 型,济南兰光机电技术有限公司;

加热磁力搅拌器:CMS-20A 型,郑州长城科工贸易有限公司;

超微粉碎机:ZNC-300 型,北京燕山正德机械设备有限公司;

恒温恒湿箱:HD-E702-100 型,北京燕山正德机械设备有限公司;

拉力试验机:HD-B609B-S 型,海达国际仪器有限公司;

全自动测色色差仪:TCP2 型,北京奥依克光电仪器有限公司;

光电雾度仪:WGW 型,海达国际仪器有限公司。

1.3 柠檬烯淀粉复合膜的制备

用电子天平称取玉米淀粉 20 g 于 400 mL 蒸馏水中,分别加入 0,2,4,6,8,10 g 甘油,混合均匀后,再用烧杯称取 1.6 g 柠檬烯,并使其溶解于 4 g 无水乙醇,再将其加于甘油、玉米淀粉混合液中。另外,用电子天平称取玉米淀粉 20 g 于 400 mL 蒸馏水中,加入 6 g 甘油,混合均匀后,再用烧杯分别称取 0.4,0.8,1.2,1.6,2 g 柠檬烯,使其溶解于 4 g 无水乙醇,再将其加于甘油、玉米淀粉混合液中。将混合后的膜液于 80 ℃ 下磁力搅拌 1 h 使玉米淀粉完全糊化。待膜液冷却至室温后用量筒取 80 mL 均匀倒于有机玻璃板上,在 55 ℃ 烘箱中放置 6~7 h,基本干燥后将其取出,在通风处放置约 0.5 h 后,揭膜得到成品,置于恒温恒湿箱中平衡 2 d,设置相对湿度 57%、温度 23 ℃,以备测试。

1.4 性能测试

1.4.1 扫描电镜分析(SEM) 采用 SEM 分析复合膜的

表面形态,将复合膜裁剪成 3 mm×3 mm,在扫描电子显微镜下观察其表面形貌。

1.4.2 厚度、密度测试 根据 GB/T 6672—2001《塑料薄膜和薄片 厚度测定 机械测量法》,用测厚仪对每张复合膜进行厚度测定,在试样中心及周围均匀取 10 个点,精确至 0.001 mm,以平均值作为复合膜的厚度值 t 。

将复合膜裁成 2 mm×2 mm 大小的正方形,用电子天平测量每种试样的质量,精确到 0.000 1 g,利用式(1)计算复合膜的密度,每张复合膜试样重复测量 3 次,结果取平均值。

$$\rho = m \div (s \times t), \quad (1)$$

式中:

ρ ——试样密度,g/cm³;

m ——试样质量,g;

s ——试样面积,cm²;

t ——试样厚度,cm。

1.4.3 吸水率 将复合膜裁剪成 2 cm×2 cm 的样品,置于培养皿中,倒入 20 mL 蒸馏水使膜完全浸泡在蒸馏水中,6 h 后将水倒掉,用纸将其表面水擦干后称重,按式(2)计算吸水率。

$$S = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

S ——吸水率,%

M_1 ——浸泡前膜样的质量,g;

M_2 ——浸泡前膜样和培养皿的质量,g;

M_3 ——擦干后膜样和培养皿的质量,g。

1.4.4 透光率 参照 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》执行,将复合膜膜剪成 5 cm×5 cm 正方形试样,均匀选取试样中心及周围 5 个点进行测试,按式(3)计算透光率:

$$T_t = \frac{T_2}{T_1} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

T_t ——透光率,%;

T_1 ——入射光通量,lm;

T_2 ——通过试样的总透射光通量,lm。

1.4.5 力学性能测试 参照 GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测试》测试复合膜的拉伸性能和断裂伸长率。将复合膜裁成 10 mm×150 mm 的条状,设置初始夹距 50 mm,测试速度 50 mm/min。抗拉强度和断裂伸长率按式(4)、(5)计算:

$$TS = LP \div a \times 10^{-6}, \quad (4)$$

式中:

TS ——抗拉强度,MPa;

LP ——膜断裂时承受的最大张力,N;

a ——膜的有效面积,m²,

$$E = \frac{\Delta L}{L} \times 100\%, \quad (5)$$

式中：

E ——膜的断裂伸长率，%；

ΔL ——膜断裂时长度的增加值，mm；

L ——膜的原有有效长度，mm。

1.4.6 水蒸气透过率测试 根据 GB/T 26253—2010，采用水蒸气透过率测试仪测定复合膜的阻湿性能。

1.4.7 氧气透过率测试 根据 GB/T 19789—2005 和 GB/T 1038—2000，采用压差法气体渗透仪测定复合膜的阻气性能。试验气体纯度为 99% 的氧气，复合膜样品测试面积为 115.44 cm²，每个样品重复测量 3 次，计算平均值。

1.5 数据处理

数据采用 Excel 2010 软件进行试验数据统计，并应用 Origin 8.5 软件对数据进行作图分析。

2 结果与分析

2.1 SEM 分析

由图 1 可知，甘油含量对复合膜的形态具有一定的影响。甘油的添加量在一定范围内，会与复合膜具有良好的相容性，结构较为致密，无孔隙、气泡、缝隙。当甘油含量继续增加，过量的甘油破坏了复合膜的致密结构，并可能在复合膜表面堆积，使表面出现不同程度裂纹。

2.3 密度分析

密度可用于衡量复合膜的均匀程度和致密程度。测试发现，同种复合膜的密度差别较小，说明组分相同时，复合膜的质地均一。由图 2 可知，当甘油添加量为 6 g 时，复合膜密度最大，为 2.77 g/cm³，而甘油添加量为 2、10 g 时，密度较小，分别为 1.07、1.04 g/cm³。说明甘油添加量为 6 g 时复合膜致密程度较高，因此，后续试验中采用甘油添加为 6 g 来测定部分性能。

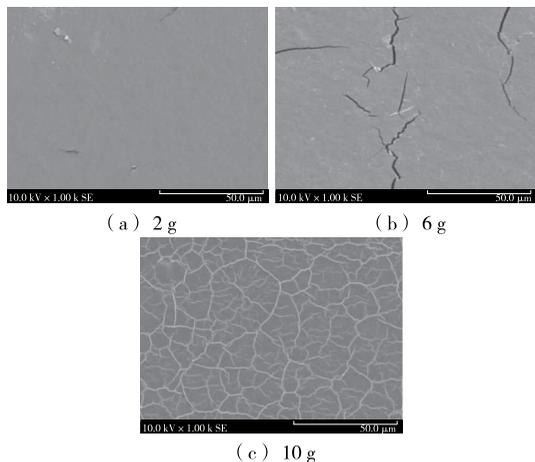


图 1 不同甘油含量的复合膜扫描电镜形貌

Figure 1 Scanning electron microscopy morphology of different composite membranes with glycerol content

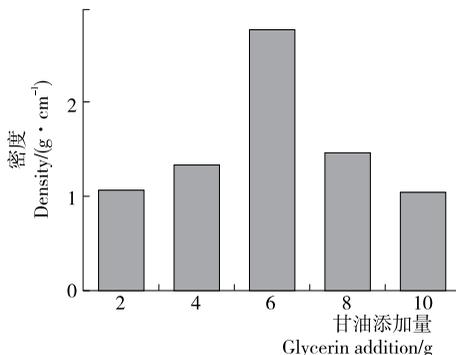


图 2 不同甘油含量复合膜的密度

Figure 2 Density of composite film with different glycerol content

2.4 吸水率

吸水率是评判复合膜能否作为食品包装膜的重要因素，一定程度上也反映了复合膜的阻湿性能。由图 3 可知，复合膜的吸水率随甘油的增加呈先增加后降低的趋势，这是因为甘油是亲水性物质，甘油的加入使复合膜更加亲水，随着甘油含量的进一步增加，分子间氢键作用加强，形成更加致密的网状结构，吸水率又出现降低趋势。当甘油添加量为 10 g 时，复合膜吸水率比纯玉米淀粉膜降低了 36.91%。

2.5 透光率

透光率是透过试样的光通量与射到试样上的光通量之比，用百分数表示。透光率的大小一定程度上反应复合膜的致密程度，透光率越小，说明致密程度越高。丁克毅等^[16]也做了类似的分析。试验发现，柠檬烯对复合膜透光率的影响更为明显。由图 4 可知，当向复合膜中加入 0.4 g 柠檬烯时，透光率略有升高，但随着柠檬烯的增多，柠檬烯的不饱和双键之间形成共轭双键，使结构更加致密，透光率总体呈下降趋势，但下降程度不大，当柠檬烯添加量为 2 g 时，透光率为 88.96%，比纯玉米淀粉膜降低了 4.44%。

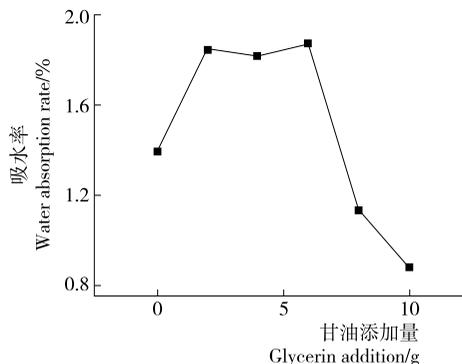


图 3 不同甘油含量复合膜的吸水率

Figure 3 Water absorption rate of composite film with different glycerol content

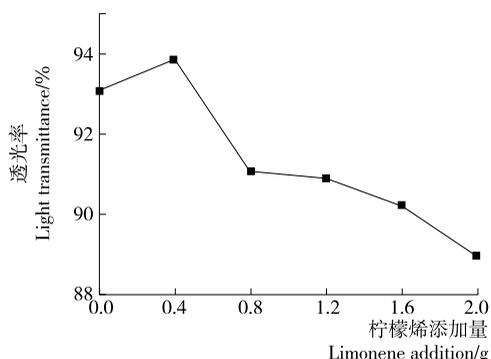


图 4 不同柠檬烯含量复合膜的透光率

Figure 4 Light transmittance of composite film with different limonene content

2.6 力学性能

由于甘油添加为 0 g 时,膜易脆,不易用于力学性能的测试,不作考虑。由表 1 可知,随着甘油添加量的增加,复合膜的抗拉强度总体呈减小趋势,而断裂伸长率逐渐增加后出现缓慢降低现象。这可能是在复合膜中加入增塑剂甘油后,甘油可以插入到各基质之间,取代复合膜中部分分子间的相互作用,与玉米淀粉的羟基形成氢键,从而改变复合膜的力学性能。试验发现复合膜的断裂伸长率普遍较高,在甘油添加量为 6 g 时最高,为 42.92%。此外,为研究柠檬烯对复合膜柔韧性的影响,设定甘油添加量为 6 g,柠檬烯添加分别为 0.4,0.8,1.2,1.6,2.0 g 来初步验证该推测,试验结果见表 2。分析可知,柠檬烯的加入可能会形成共轭双键,使分子更加稳定,空间位阻小,各基质之间相容性更好,从而使复合膜的柔韧性大大增加。这与许卉佳等^[17]在研究马铃薯淀粉复合膜时得到的规律一致。当柠檬烯含量进一步增加,可能导致分子链间间距增大,从而降低断裂伸长率。而随着柠檬烯添加量的增加,抗拉强度由最小的 4.93 MPa 升高到 15.02 MPa,升高了 2.05%。综合分析推测柠檬烯最佳添加量可能为 1.6 g。

2.7 水蒸气透过率

水蒸气透过率是衡量包装膜阻隔性能的重要指标,

表 1 甘油添加量对力学性能的影响

Table 1 Effect of glycerin addition on mechanical properties

甘油添加量/g	厚度/mm	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
2	0.091	16.21	26.43
4	0.137	10.19	29.11
6	0.128	15.02	42.92
8	0.173	10.19	35.65
10	0.184	7.54	38.92

表 2 柠檬烯添加量对力学性能的影响

Table 2 Effect of the amount of limonene added on mechanical properties

柠檬烯添加量/g	厚度/mm	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
0.4	0.094	4.93	16.43
0.8	0.133	6.26	25.19
1.2	0.145	10.14	29.81
1.6	0.128	15.02	42.92
2.0	0.154	13.66	37.96

食品包装膜应具备较低的水蒸气透过率。设定柠檬烯含量为 1.6 g,由图 5 可知,随着甘油添加量的增加,复合膜的水蒸气透过率逐渐变大,阻湿性能降低。原因是甘油具有亲水性,使复合膜更加亲水,另一方面,甘油作为增塑剂,进入玉米淀粉分子之间,一定程度上破坏了其原有的范德华交联结点,使分子间距离增大,水蒸气更易透过。总体而言,复合膜的阻湿性能有待进一步提高。

2.8 氧气透过率

氧气透过率也是食品包装膜的重要物理性能指标之一,适当的氧气透光率能延缓食品氧化变质。由图 6 可

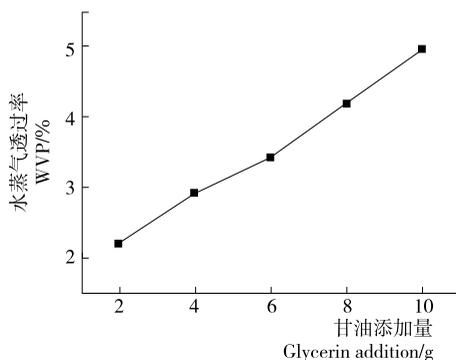


图 5 不同甘油含量复合膜的水蒸气透过率

Figure 5 Water vapor transmission rate of composite film with different glycerin content

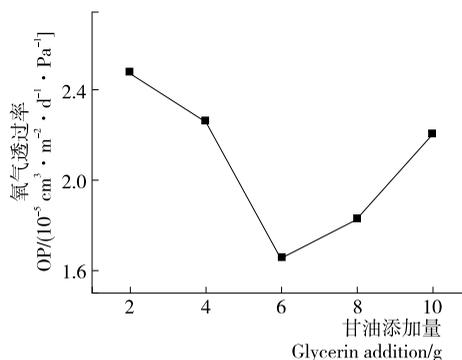


图 6 不同甘油含量复合膜氧气透过率

Figure 6 Oxygen transmission rate of composite film with different glycerin content

知,随着甘油含量的增加,复合膜的氧气透过率先减小后增大,在甘油添加量为 6 g 时,出现最低的氧气透过率,为 $1.65 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ 。这是由于在一定范围内,甘油的增加使得复合膜各基质间作用加强,增加了分子间作用力,使复合膜结构更加致密,当甘油进一步增加时,过多的甘油可能会破坏复合膜原有的晶体结构,也可能形成分子内氢键,从而使氧气透过率逐渐变大。

3 结论

本试验采用流延成膜法,以玉米淀粉为成膜基质,甘油为增塑剂,添加柠檬烯制备一种新型可降解复合包装膜——柠檬烯—玉米淀粉复合膜。通过探究甘油、柠檬烯的添加量对复合膜密度、透光率、吸水率、力学性能、水蒸气透过率、氧气透过率的影响,结合 SEM 分析复合膜的表现性能,发现复合膜的综合性能良好。从力学性能来看,当甘油添加量一定,柠檬烯添加 1.6 g 时,断裂伸长率最大,复合膜韧性较好,说明适当的柠檬烯含量对复合膜的柔韧性有所提高。从阻隔性能来看,柠檬烯添加量一定,甘油添加 6 g 时,复合膜阻湿性能适中,阻氧性能优良。综合阻隔性能和力学性能来看,复合膜的配比为甘油/柠檬烯为 6/1.6(g/g)时,综合性能最佳。但复合膜水蒸气透过率仍有待进一步提高,在后续研究中,可将此复合膜用于桑葚、草莓等易腐烂水果的保鲜包装中,一定的吸湿透湿性能能够吸附水果呼吸作用产生的水,延长水果的货架期。也可以通过加入精油类疏水物质,对其进行改性,从而提高其阻湿性能^[18]。综上所述,本试验复合膜预期能够用作新型食品包装材料,用于食品内包装领域,以减少塑料内包装的使用,缓解生态压力发展前景广阔。

参考文献

- [1] PANG Yi-chuan, QIN An, LIN Xian-feng, et al. Biodegradable and biocompatible high elastic chitosan scaffold is cell-friendly both in vitro and in vivo[J]. *Oncotarget*, 2017, 8(22): 35 583-35 591.
- [2] GHIASI M S, CHEN J, VAZIRI A, et al. Bone fracture healing in mech-anobiological modeling: A review of principles and methods[J]. *Bone Rep*, 2017, 6: 87-100.
- [3] ILANGUMARAN G, STRATTON G, RAVICHANDRAN S, et al. Microbial De-gradation of Lobster Shells to Extract Chitin Derivatives for Plant Disease Management [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8(8): 781.
- [4] ANAYIK G A, MAJID I, KUMAR V. Developments in edible films and coatings for the extension of shelf life of fresh fruit[J]. *American Journal of Nutrition and Food Science*, 2015, 2(1): 16-20.
- [5] GYARMATI B, SZILÁGYISZILÁGYI B Á, SZILÁGYI A. Reversible interactions in self-healing and shape memory hydrogels[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 93: 642-669.
- [6] HUANG Hai-rong, WISMEIJER D, HUNZIKE R E B, et al. The Acute Inflammatory Response to Absorbed Collagen Sponge Is Not Enhanced by BMP-2[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2017, 18(3): 498.
- [7] LAFARGE C, BONNOTTE A, LHERMINIER J, et al. Trapping of carvacrol by konjac glucomannan-potato starch gels: stability from macroscopic to microscopic scale, using image processing [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 66: 216-226
- [8] CHARLES A L, CATO K, HUANG T C, et al. Functional properties of arrowroot starch in cassava and sweet potato composite starches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 53: 187-191.
- [9] WIKMAN J, BLENNOW A, BULÉON A, et al. Influence of amylopectin structure and degree of phosphorylation on the molecular composition of potato starch lintners[J]. *Biopolymers*, 2013, 101(3): 257-271.
- [10] SUKHIJA S, SINGH S, RIAR C S. Physicochemical, crystalline, morphological, pasting and thermal properties of modified lotus rhizome (*Nelumbo nucifera*), starch [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 60: 50-58.
- [11] 关天旺, 刘嘉焯. 柠檬烯的防腐作用及抑菌机理研究进展[J]. *保鲜与加工*, 2015(6): 83-87.
- [12] ZAHI M R, HATTAB M E, Liang Hao, et al. Enhancing the antimicrobial activity of d-limonene nanoemulsion with the inclusion of ϵ -polylysine[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 18-23.
- [13] 刘雪, 王静楠, 陈文学, 等. 柠檬烯对铜绿假单胞菌的抑菌活性及其机理[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(7): 1-5.
- [14] 王利强, 贾超, 卢立新, 等. 正交试验优化马铃薯淀粉基复合膜制备工艺及包装性能测定[J]. *食品科学*, 2013, 34(14): 80-85.
- [15] 田莉雯, 陈复生, 宋小勇, 等. 玉米淀粉与小麦淀粉复合可食用膜工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(20): 290-294.
- [16] 丁克毅, 王虹霞, 刘军, 等. 果胶/壳聚糖抗菌膜结构及性能分析[J]. *西南民族大学学报: 自然科学版*, 2014, 40(5): 680-685, 636.
- [17] 许卉佳, 刘仁杰. 可食性马铃薯淀粉抑菌膜的研究[J]. *食品科技*, 2017, 42(3): 195-198.
- [18] LI Jing, YE Fa-yin, LEI Lin, et al. Combined effects of octenylsuccination and oregano essential oil on sweet potato starch films with an emphasis on water resistance[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115: 547-553.