

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.08.040

大豆生物解离纤维素可食性膜制备与成膜机理研究

江连洲 徐 靛 张 莉 隋晓楠 李 杨 陈惠惠
(东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030)

摘要:大豆生物解离技术提取油脂和蛋白后,产生的残渣主要是大豆不溶性纤维素。合理利用该部分纤维素有益于提高生物解离技术的经济可行性。以大豆生物解离纤维素为成膜基材,加入柠檬酸、丙三醇制备可食性膜,研究了柠檬酸添加量、丙三醇添加量及交联时间对生物解离纤维素可食性膜拉伸强度、断裂伸长率、水蒸气透过率的影响,并通过响应面法建立了上述三因素对可食性膜水蒸气透过率影响的模型。通过模型分析得出,三因素对可食性膜水蒸气透过率的影响程度从大到小依次为:丙三醇添加量、交联时间、柠檬酸添加量。经优化得到的最佳工艺条件为柠檬酸添加量20%、丙三醇添加量36%、交联时间5 min;在此条件下进行试验,得到可食性膜的水蒸气透过率为 $1.81\text{ g}\cdot\text{m}/(\text{h}\cdot\text{Pa}\cdot\text{m}^2)$;通过可食性膜扫描电镜图得出,在最优工艺条件下制备的可食性膜表面较为平整光滑。此外,红外光谱结果表明,可食性膜拉伸强度及水分阻隔性的增加是由于柠檬酸与生物解离纤维素发生了交联酯化反应,丙三醇的添加可能会影响柠檬酸与纤维素的反应。大豆生物解离纤维素可以作为基料制备出具有较好机械性的可食性膜,研究结果可为大豆生物解离纤维素可食性膜的生产提供参考。

关键词:大豆生物解离;纤维素;可食性膜;响应面法;红外光谱分析

中图分类号:TS214.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1298(2017)08-0335-08

Preparation of EAEP Fiber Films and Its Mechanism of Film Formation

JIANG Lianzhou XU Liang ZHANG Li SUI Xiaonan LI Yang CHEN Huihui
(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Enzyme-assisted aqueous extraction processing (EAEP) is an alternative method to extract oil which is safer and more environmental-friendly. EAEP results in four fractions; free oil, oil-in-water emulsion, liquid fraction (skim), and residual fraction. The surplus amounts of residual are the limitation of EAEP. The residue contains a large amount of fiber. EAEP residue fiber based edible films containing citric acid and glycerol was prepared. In the single-factor experiment, the effect of citric acid concentration, glycerol concentration, crosslink time on the tensile strength, elongation at break, water vapor permeability of EAEP residue fiber based edible films was studied. In order to optimize the process parameters and investigate the interrelationship between the three factors and water vapor permeability, response surface methodology was employed. Results indicated that the water vapor permeability was influenced the most by glycerol concentration, crosslink time and the least by citric acid concentration. The optimum conditions were as follows; citric acid concentration of 20%, glycerol concentration of 36% and the crosslink time of 5 min. Under the optimum conditions, the water vapor permeability of the EAEP residue based edible film was $1.81\text{ g}\cdot\text{m}/(\text{h}\cdot\text{Pa}\cdot\text{m}^2)$. The scanning electron microscopy showed that the edible film prepared under the optimum process conditions had a relatively smooth surface. The infrared spectrum analysis indicated that crosslink may have taken place between citric acid and the fiber of EAEP residue. Glycerol may affect the reaction between citric acid and the fiber. The results can provide a reference for the production of EAEP residue based edible film.

Key words: EAEP of soybeans; fiber; edible film; response surface methodology; infrared spectrum analysis

引言

生物解离技术是一种利用机械和酶解手段破坏

细胞壁和油脂体膜,使油脂得以释放的一种油脂提取方式^[1]。大豆生物解离技术提取油脂过程中会产生油脂、乳状液、水解液及大量大豆不溶性纤维

素,每生产1 L油脂,会产生约4.4 L的大豆不溶性纤维素^[2],而大部分大豆不溶性纤维素被当作废料弃掉,造成资源浪费。因此,研究大豆生物解离纤维素的合理应用能够有效提高生物解离法的经济效益。

可食性膜因其具有环保、易降解等特点得到广泛关注,其可利用植物来源的纤维素为基料制备^[3-4]。AZEREDO等^[5]利用麦秸半纤维素为基料,通过向其中添加柠檬酸制备出水蒸气阻隔性较好的生物膜材料,同时发现柠檬酸不仅作为交联剂与麦秸半纤维素发生交联反应,提高材料的水蒸气阻隔性,还作为增塑剂增加了成膜分子之间的间隙,提高了麦秸半纤维膜的柔韧性。陈珊珊等^[6]利用葵花籽壳纳米纤维素制备出具有良好机械性及阻隔性的可食性膜,并发现丙三醇作为小分子增塑剂,能够破坏原来成膜分子的结构,使其分子间作用力减弱,改善可食性膜的柔韧性。IDROVO等^[7]利用胡萝卜纤维制备出抗氧化性质较好的可食性膜。RAMBABU等^[8]利用松果纤维素制备出机械性良好的复合膜材料。然而大豆生物解离纤维素作为一种来源广、价格低的纤维素来源,以其为基料制备可食性膜的研究鲜有报道,且关于大豆生物解离膳食纤维可食性膜成膜机理的研究也尚属空白。

本文以大豆生物解离纤维素为基料,选用丙三醇作为增塑剂提高其拉伸强度,柠檬酸作为交联剂改善其机械特性,通过单因素分析及响应面法优化,得到制备大豆生物解离纤维素可食性膜的最优工艺。利用傅里叶变换红外光谱测定柠檬酸羧基与纤维素中羟基的交联反应及丙三醇对成膜的影响,并通过扫描电镜观察大豆生物解离纤维素可食性膜的表面微观结构,旨在为大豆生物解离纤维素可食性膜的生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆,市售;Protex 6L碱性蛋白酶,诺维信生物技术有限公司;柠檬酸,分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;丙三醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津市光复科技发展有限公司;盐酸,分析纯,扬州市华富化工有限公司。

1.2 仪器与设备

YP-201N型电子天平,江苏天翊仪器有限公司;RET control-visc型磁力搅拌器,德国IKA公司;HH-4型数显恒温水浴锅,常州赛普实验仪器

厂;Sigma 3-16KL型冷冻离心机,德国西格玛公司;Nicolet iS10型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;SU8020型扫描电子显微镜,日本Hitachi公司;UTM5305型电子万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司;W3/230型红外透湿仪,济南兰光测试仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 大豆生物解离纤维素的制备

采用YANG等^[9]最佳工艺,制备大豆生物解离纤维素,其主要流程如下:大豆粉碎后过60目筛进行挤压膨化预处理,将挤压膨化后原料豆粉与水以1:5的体积比加入烧杯中,将烧杯置于55℃恒温水浴锅中混匀,用2 mol/L NaOH将pH值调至9.0。加入2%的Protex 6L碱性蛋白酶(以挤压膨化原料豆粉质量计),以80 r/min的速度在恒定温度及pH值条件下搅拌4 h,得酶解液。酶解液以转速4 500 r/min离心20 min后收集下方沉淀。沉淀用4倍体积的蒸馏水冲洗,以去除其中可溶性组分,重复3次后,置于40℃干燥箱中放置24 h,得到干燥状态的大豆生物解离纤维素,经测定其中含有约93.6%纤维素。

1.3.2 大豆生物解离纤维素可食性膜的制备

大豆生物解离纤维素可食性膜的制备参照AZEREDO等^[5]的方法并做适当修改。准确称取4 g干燥大豆生物解离纤维素,加入适量丙三醇、柠檬酸,催化剂次磷酸钠添加质量与柠檬酸的质量比为1:1,再向烧杯中加入100 mL蒸馏水,搅拌均匀后真空脱气1 h,得到成膜溶液。将成膜溶液倾倒入玻璃板上均匀流延,于室温(20℃)条件下水平放置12 h成膜。将可食性膜从玻璃板上取下,置于150℃干燥箱中处理10 min,得到大豆生物解离纤维素可食性膜。将成品可食性膜在23℃、相对湿度50%环境下放置48 h进行状态平衡,以备指标测定。

1.3.3 大豆生物解离纤维素可食性膜的制备工艺单因素试验

利用大豆生物解离纤维素、丙三醇、柠檬酸、次磷酸钠按照上述可食性膜制备工艺流程进行制备,单因素试验按照表1进行(柠檬酸、丙三醇添加量以占干燥大豆生物解离纤维素质量分数计),利用可食性膜的各项指标作为标准进行评价。所有试验进行3次,试验结果取3次平均值。

1.3.4 大豆生物解离纤维素可食性膜的制备工艺响应面法优化

通过单因素试验测定的结果,应用Box-Behnken设计原理,以柠檬酸添加量、丙三醇添加量、交联时

间 3 个因素作为反应因素,以生物解离纤维素可食性膜水蒸气透过率作为响应值,设计三因素三水平的响应面试验,优化生物解离纤维素可食性膜的制备工艺条件。响应面试验因素编码如表 2 所示。

表 1 大豆生物解离纤维素可食性膜制备单因素试验水平

Tab.1 Single factor experiment levels of EAEP residue films			
水平	因素		
	柠檬酸添加量/%	丙三醇添加量/%	交联时间/min
1	5	30	1
2	10	40	3
3	15	50	5
4	20	60	7
5	25	70	9

表 2 大豆生物解离纤维素可食性膜制备工艺响应面试验因素编码

Tab.2 Factors and levels for response surface analysis of EAEP residue films			
编码	因素		
	柠檬酸添加量 x_1 /%	丙三醇添加量 x_2 /%	交联时间 x_3 /min
-1	15	30	3
0	20	40	5
1	25	50	7

1.3.5 可食性膜性质的测定

(1) 机械强度

机械强度的测定参考 DAUDT 等^[10]的方法,利用万能试验机对可食性膜的拉伸强度 (Tensile strength, TS) 和断裂伸长率 (Elongation at break, EB) 进行测定。将可食性膜剪成宽度 13 mm、长度 170 mm 的形状,在测定前,置于温度 25℃、相对湿度 50% 的环境平衡 48 h。用以固定样品的夹子间初始距离为 10 mm,上端夹子上升速度为 5 mm/min。每个样品测试 3 次。

(2) 水蒸气透过率

水蒸气透过率 (Water vapor permeability, WVP) 参照徐慧等^[11]的方法进行测定。测定温度 25℃、直径 3 cm 的圆,水蒸气透过率计算公式为

$$W_{WVP} = \frac{\Delta m d}{A t \Delta p}$$

(1)

式中 Δm —— t 时间内的质量增量, g

d ——试样厚度, m

A ——试样透水蒸气的面积, m^2

t ——质量增量稳定后的 2 次间隔时间, h

Δp ——试样两侧的水蒸气压差, Pa

(3) 傅里叶红外光谱

利用傅里叶红外光谱仪对可食性膜的红外吸收光谱进行采集。25℃ 环境下,以 4 cm^{-1} 分辨率,在 500 ~ 4 000 cm^{-1} 波数范围内,扫描 32 次,得到红外吸收光谱^[12]。

(4) 表面微观结构

可食性膜的表面微观结构通过扫描电子显微镜进行测定。可食性膜样品用导电胶固定至样品台,真空状态下镀金,随后在 1.0 kV 加速电压下,放大 400 倍观察。

2 结果与讨论

首先利用单因素试验考察柠檬酸添加量、丙三醇添加量及交联时间对生物解离纤维素可食性膜拉伸强度、断裂伸长率、水蒸气透过率的影响,并确定优选参数。通过响应面法建立了上述三因素对可食性膜水蒸气透过率影响的模型,进一步分析三因素对可食性膜水蒸气透过率的影响程度,并选择制备可食性膜的最优工艺。利用红外光谱深入探究成膜原料纤维素与丙三醇及柠檬酸之间的相互作用,并通过扫描电镜对可食性膜表面微观结构进行观察。

2.1 单因素试验

2.1.1 柠檬酸添加量

柠檬酸是一种较为常见的交联剂,能够与蛋白、多糖等分子发生交联反应,提高材料的机械性质^[4,8,13]。在丙三醇添加量 40%、交联时间 5 min 条件下,柠檬酸添加量对可食性膜特性的影响如图 1 所示。随着柠檬酸添加量从 5% 增加至 25%,可食性膜的拉伸强度表现为先增加后降低的趋势,而断裂伸长率的趋势与拉伸强度相反,表现为先降低后增加的趋势,这与王帅阳^[14]研究结果一致。这可能是由于柠檬酸经过次磷酸钠催化作用,其分子间相邻的 2 个羧基脱水生成了活性较高的环状酸酐,随后,该环状酸酐与大豆生物解离纤维素中的羟基发生交联反应生成酯^[15-18]。交联作用连接了柠檬酸分子与纤维素分子,降低了原料分子之间的间隙及聚合物的移动性,因此提高了可食性膜的拉伸强度,降低了断裂伸长率。而当柠檬酸添加量大于 20% 时,过量的柠檬酸在成膜过程中作为增塑剂,增强了分子链的移动性^[4],因此,导致可食性膜拉伸强度降低,断裂伸长率增加。

随着柠檬酸添加量的增加,可食性膜的水蒸气透过率表现为先降低后增加的趋势。这可能是由于豆渣中纤维分子上含有亲水性的一OH,随着柠檬酸添加量的增加,柠檬酸与纤维的交联反应增加,有效

减少了纤维分子上—OH 的含量,降低了可食性膜的亲水性,进而影响可食性膜的水蒸气透过率^[19]。当柠檬酸添加量增加到使纤维素几乎全部与柠檬酸发生交联反应时,剩余的柠檬酸将作为增塑剂存在,

使得分子链结构变得松散,因此当柠檬酸添加量过多时,表现出水蒸气透过率增加的趋势。综合考虑可食性膜的拉伸强度、断裂伸长率及水蒸气透过率,在优化柠檬酸添加量时选择 20% 作为中心点。

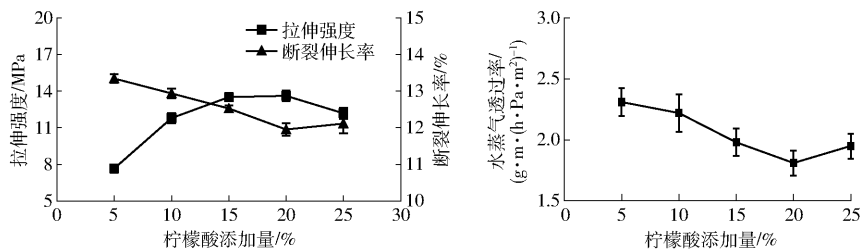


图 1 柠檬酸添加量对可食性膜性能的影响

Fig. 1 Influences of citric acid concentration on performance of edible films

2.1.2 丙三醇添加量

丙三醇常作为一种增塑剂添加至可食性膜中,能有效提高可食性膜断裂增长率。在柠檬酸添加量 20%、交联时间 5 min 条件下,丙三醇添加量对可食性膜特性的影响如图 2 所示。由图 2 可知,可食性膜的拉伸强度随丙三醇添加量的增加而逐渐降低,其断裂伸长率随丙三醇添加量的增加而增加。该结果与陈珊珊等^[6] 向大豆分离蛋白可食性膜中添加不同含量的丙三醇所得结果一致。产生这一现象的原因可能是丙三醇分子量低,使其能够占据成膜大分子间的空间,导致成膜大分子之间分子作用力减弱,增加了可食性膜的柔韧性,降低了可食性膜的拉

伸强度^[20-21]。当丙三醇添加量为 30% 时,可食性膜的水蒸气透过率最低,随着丙三醇添加量的增加,可食性膜的水蒸气透过率逐渐增加。这可能是由于丙三醇的添加,改变了柠檬酸与纤维交联形成的三维空间结构,削弱了分子之间的氢键作用,增加了分子链的移动性和灵活性,使得薄膜结构变得相对松散,因此丙三醇添加量的增加导致可食性膜具有较高的水蒸气透过率^[22]。在选择较低水蒸气透过率的同时,还应考虑较为合理的拉伸强度及断裂伸长率,因此在优化丙三醇添加量时选择 40% 作为中心点。

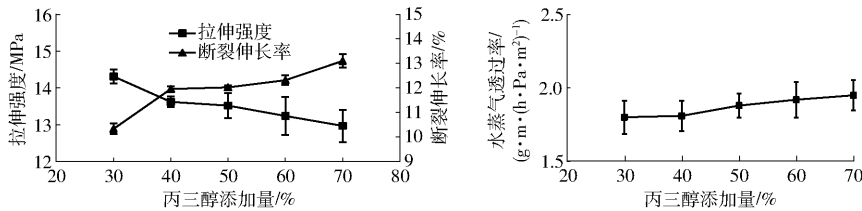


图 2 丙三醇添加量对可食性膜性能的影响

Fig. 2 Influence of glycerol concentration on performance of edible films

2.1.3 交联时间

交联时间是影响柠檬酸与纤维素反应程度的一个重要因素。在丙三醇添加量 40%、柠檬酸添加量 20% 的条件下,交联时间对可食性膜特性的影响如图 3 所示。由图 3 可知,在交联时间为 5 min 时,可食性膜的拉伸强度达到最高值,断裂伸长率、水蒸气透过率达到最低值。这是由于柠檬酸与纤维素的交联反应属于酯化反应,而酯化过程中需要吸收热量来进行反应,随着交联时间的增加,提供的热量增加,促进柠檬酸与豆渣中纤维素交联反应的进行,从而导致可食性膜拉伸强度的增加,断裂伸长率、水蒸气透过率的降低^[23]。当交联时间超过 5 min 时,可食性膜的拉伸强度降低,断裂伸长率、水蒸气透过率增加,这可能是由于当交联时间达到 5 min 时,柠檬

酸与纤维素的交联反应已趋于完全,长时间高温使其中游离水分蒸发,并且可能破坏了其中大豆生物解离纤维素的结构。综合考虑,在优化交联时间时选择 5 min 作为中心点。

2.2 响应面法优化

水蒸气透过率是食品包装膜的一个重要指标,在实际应用中,食品包装膜应具有较低的水蒸气透过率。而利用多糖制备的可食性膜通常水分阻隔性较差,因此,提高其水分阻隔性是生物解离纤维素膜应用至实际生产中的前提^[4]。因此,选择柠檬酸添加量、丙三醇添加量、交联时间 3 个因素,采用 Box - Behnken 设计原理,进行响应面法优化分析。试验设计方案与结果如表 3 所示,表中 X_1 、 X_2 、 X_3 为 x_1 、 x_2 、 x_3 的编码值。

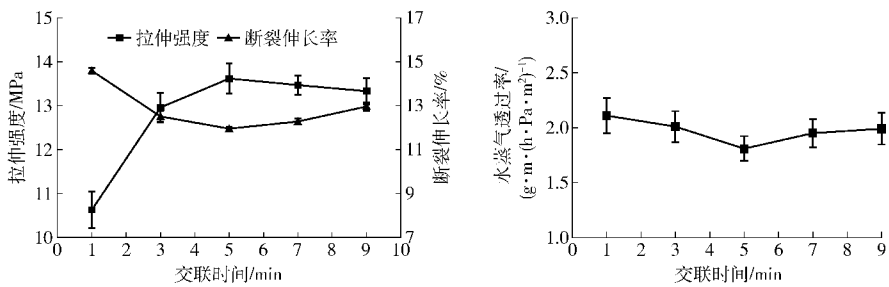


图 3 交联时间对可食性膜性能的影响

Fig. 3 Influence of crosslink time on performance of edible films

表 3 Box – Behnken 试验设计与结果

Tab. 3 Experimental design and corresponding results of Box – Behnken

试验序号	X_1	X_2	X_3	水蒸气透过率/ ($\text{g}\cdot\text{m}\cdot(\text{h}\cdot\text{Pa}\cdot\text{m}^2)^{-1}$)
1	-1	-1	0	2.06
2	1	-1	0	2.06
3	-1	1	0	2.13
4	1	1	0	2.18
5	-1	0	-1	2.09
6	1	0	-1	2.09
7	-1	0	1	2.11
8	1	0	1	2.12
9	0	-1	-1	1.91
10	0	1	-1	1.88
11	0	-1	1	1.85
12	0	1	1	1.98
13	0	0	0	1.81
14	0	0	0	1.82
15	0	0	0	1.80
16	0	0	0	1.80
17	0	0	0	1.81

利用 Design – Expert 软件,对表 3 中试验数据进行多元拟合,得到水蒸气透过率 W_{WVP} 对柠檬酸添加量(x_1)、丙三醇添加量(x_2)、交联时间(x_3)的实际因素二次多项回归方程为

$$W_{\text{WVP}} = 7.31 - 0.41x_1 - 0.052x_2 - 0.19x_3 + 2.50 \times 10^{-4}x_1x_2 + 2.50 \times 10^{-4}x_1x_3 + 2.00 \times 10^{-3}x_2x_3 + 9.94 \times 10^{-3}x_1^2 + 5.10 \times 10^{-4}x_2^2 + 0.012x_3^2$$

进一步对该模型进行方差分析,分析结果如表 4 所示。由表 4 分析结果可知,所得回归模型 $P < 0.0001$,表明响应面回归模型极显著;失拟项 $P > 0.05$,表明失拟项不显著。模型的决定系数 $R^2 = 0.9952$,说明有 99.52% 的响应值变化来源于所选因素,模型与实际试验拟合较好,利用该模型能够很好地对实际生物解离纤维素可食性膜的生产进行分析和预测。由表 4 可知,一次项 x_2 影响显著 ($P < 0.05$),说明丙三醇添加量对可食性膜水蒸气透过率的线性影响显著,通过各因素回归系数的大小判断,3 因素对可食

性膜水蒸气通过率的影响从大到小依次为:丙三醇添加量、交联时间、柠檬酸添加量。交互项 x_2x_3 影响显著 ($P < 0.05$),表明各参数对可食性膜水蒸气透过率的影响不仅是线性关系。 x_1^2 影响极显著, x_2^2 、 x_3^2 影响显著,说明柠檬酸添加量及交联时间这 2 个因素对可食性膜水蒸气透过率的曲面效应显著。

表 4 水蒸气透过率的方差分析

Tab. 4 ANOVA of water vapor permeability

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	0.310	9	0.035	161.75	<0.0001
x_1	4.500×10^{-4}	1	4.500×10^{-4}	2.09	0.1912
x_2	0.011	1	0.011	48.90	0.0002
x_3	1.013×10^{-3}	1	1.013×10^{-3}	4.71	0.0666
x_1x_2	6.250×10^{-4}	1	6.250×10^{-4}	2.91	0.1320
x_1x_3	2.500×10^{-5}	1	2.500×10^{-5}	0.12	0.7431
x_2x_3	6.400×10^{-3}	1	6.400×10^{-3}	29.77	0.0009
x_1^2	0.260	1	0.260	1209.35	<0.0001
x_2^2	0.011	1	0.011	50.94	0.0002
x_3^2	8.909×10^{-3}	1	8.909×10^{-3}	41.44	0.0004
残差	1.505×10^{-3}	7	2.150×10^{-4}		
失拟	1.225×10^{-3}	3	4.083×10^{-4}	5.83	0.0607
纯误差	2.800×10^{-4}	4	7.000×10^{-5}		
总和	0.310	16	$R^2 = 0.9952$	$R^2_{\text{adj}} = 0.9891$	

由响应面三维曲面图(图 4)看出,各曲面均为向上开口凹面,说明该范围内存在可食性膜水蒸气透过率的最低值。

利用回归方程预测,得到生物解离纤维素可食性膜的最佳工艺参数为:柠檬酸添加量 19.97%、丙三醇添加量 36.41%、交联时间 5.06 min,在此条件下制备的可食性膜水蒸气透过率预估值为 $1.80 \text{ g}\cdot\text{m}/(\text{h}\cdot\text{Pa}\cdot\text{m}^2)$ 。考虑实际操作可行性,将上述条件修正为柠檬酸添加量 20%、丙三醇添加量 36%、交联时间 5 min,在此条件下进行试验,得到可食性膜的水蒸气透过率为 $1.81 \text{ g}\cdot\text{m}/(\text{h}\cdot\text{Pa}\cdot\text{m}^2)$,与模型预测值较为接近,说明该模型预测结果与实际试验结果接近,具有一定参考价值。

2.3 扫描电镜图分析

扫描电镜能够观测可食性膜的微观表面形态,

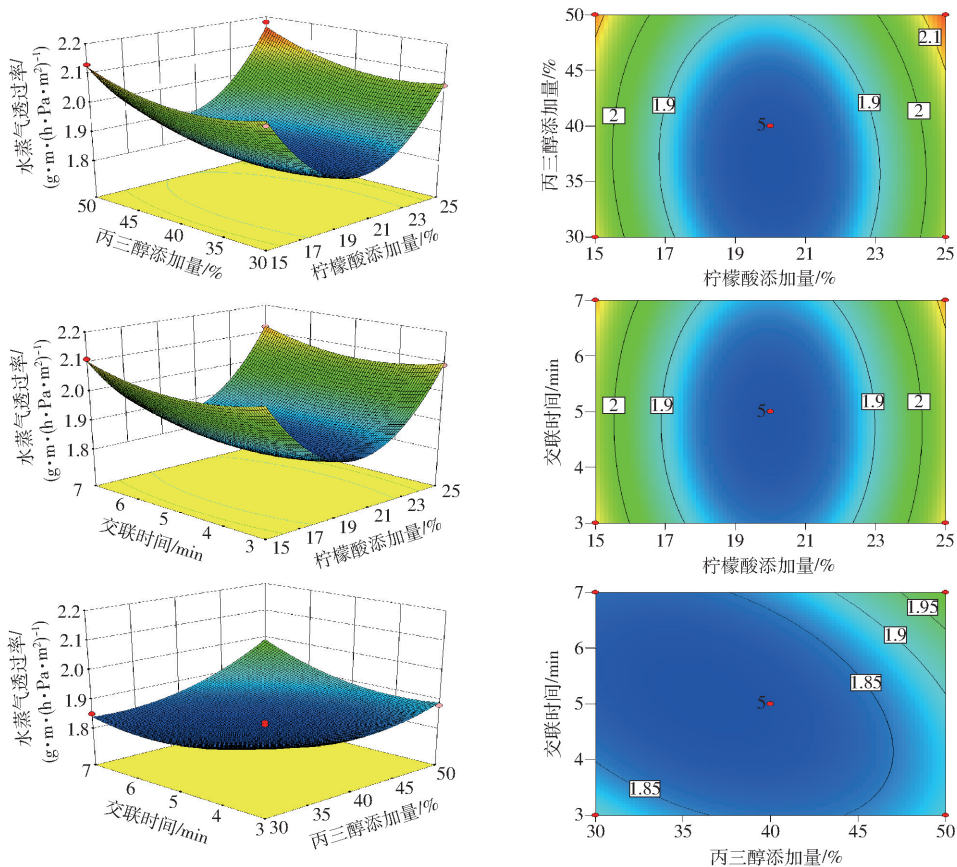


图 4 成膜工艺参数对可食性膜水蒸气透过率影响的响应曲面和等高线图

Fig. 4 Response surfaces and contour plots exhibiting effects of film formation parameters on water vapor permeability of edible films

且反映其均一性及致密性。由响应面分析可知,丙三醇添加量对可食性膜的影响最为显著,因此,本试验重点对添加不同含量丙三醇可食性膜的微观进行了观察。图 5 为不同条件下制备出生物解离纤维素可食性膜的表面扫描电镜图。由图可以看出,添加丙三醇的可食性膜(图 5b~5e)与未添加丙三醇的可食性膜(图 5a)相比,表面均一性与致密性更好。与最优条件下的可食性膜表面形态(图 5e)相比,两者均一性及平整性相近,但最优条件下制备的可食性膜表面空洞数量略少。随着丙三醇添加量的增加,可食性膜表面趋于平滑,且孔洞更少,这可能是由于丙三醇小分子进入到成膜大分子之间,降低了原料分子之间的间隙,增加成膜分子结构的移动性,因此,宏观表现为表面更为平整,这与上述单因素分析及降维分析趋势一致。

2.4 红外光谱分析

红外吸收光谱能够对成膜分子间的结构变化进行研究,并推测成膜机理。由响应面分析可知,丙三醇添加量对可食性膜的影响最为显著,因此,本试验利用红外吸收光谱重点对不同丙三醇添加量的可食性膜进行测定。图 6 为不同条件下制备的大豆生物解离纤维素可食性膜及大豆生物解离纤维素的红外

光谱图。其中,在 $3\,305\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰为—OH 键和—NH 键伸缩振动的多重吸收峰^[24]; $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由 C—H 键不对称伸缩振动产生的^[25]; $1\,740\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应酯键羰基伸缩振动^[26-27],该处吸收峰在所有样品中都存在,在可食性膜样品中该处峰被增强,这说明纤维素中含有酯键,当向其中添加柠檬酸和不同浓度甘油制备可食性膜时,柠檬酸分子间相邻的 2 个羧基脱水生成环状酐酐并与纤维素中的羟基发生交联反应产生新的酯键,导致该处吸收峰强度在可食性膜样品中的增强。然而,当丙三醇添加量增加至 50% 时,该处峰值显著降低,这可能是由于丙三醇分子较小,比较容易进入成膜大分子链间,破坏柠檬酸与纤维素之间的交联反应,该结果与单因素分析及降维分析相同; $1\,150\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应为 C—OH 中 C—O 键伸缩振动,该处峰在添加柠檬酸的可食性膜样品中出现,这与 OLIVATO 等^[18]研究结果相一致; $1\,023\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应 C—O—C 中 C—O 键的振动。上述结果表明,柠檬酸与生物解离纤维素发生了交联反应,丙三醇的添加会影响柠檬酸与纤维素之间的交联反应。

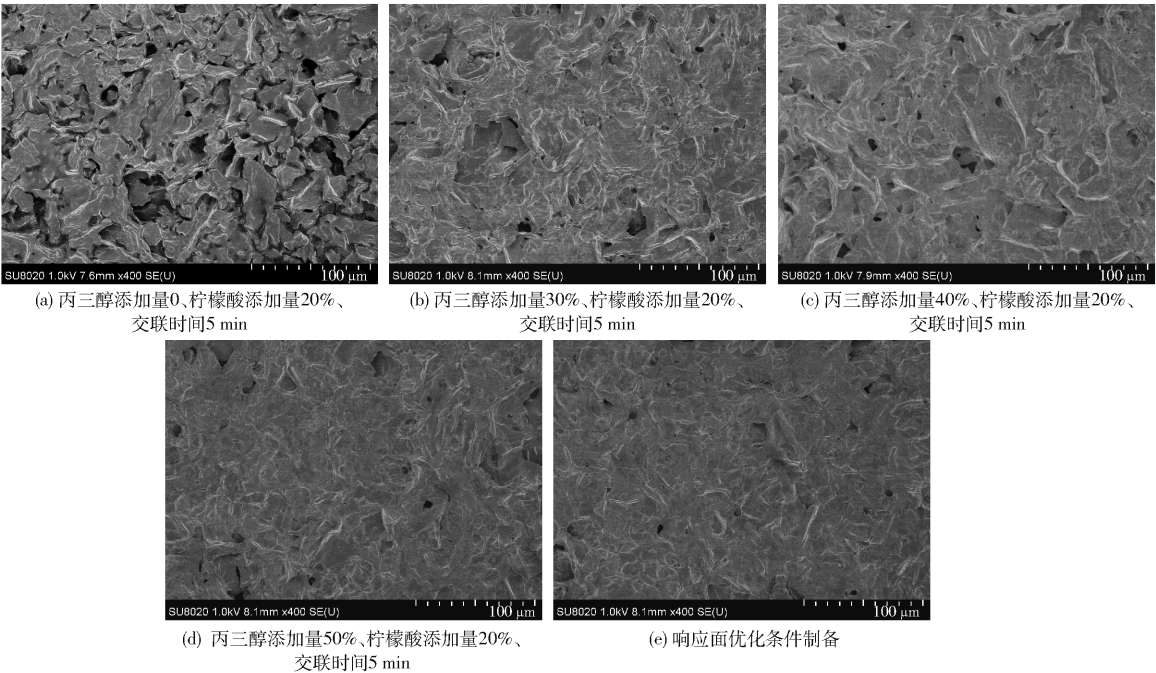


图 5 生物解离纤维素可食性膜扫描电镜图

Fig.5 SEM images of EAEP residue edible films

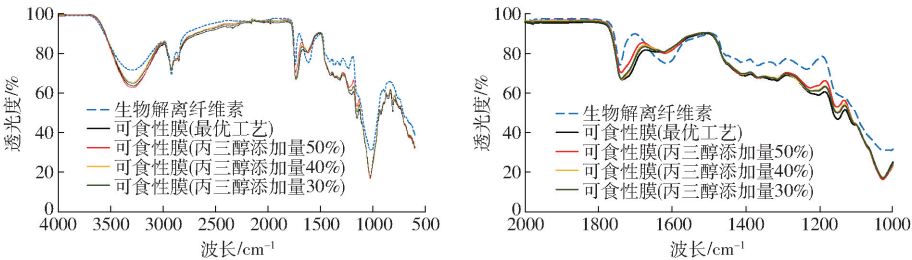


图 6 大豆生物解离纤维素及可食性膜红外光谱图

Fig.6 FTIR diagrams of EAEP residue and edible film

3 结论

(1)大豆生物解离纤维素制备可食性膜的单因素试验表明,柠檬酸添加量、丙三醇添加量、交联时间三因素对可食性膜水蒸气透过率均有较显著影响,可食性膜的水蒸气透过率随着柠檬酸添加量的增加先降低后增加,随丙三醇添加量的增加持续增加,随交联时间的延长先降低后增加。

(2)在单因素试验基础上,通过响应面法建立了柠檬酸添加量、丙三醇添加量、交联时间三因素对可食性膜水蒸气透过率影响的模型。三因素对可食性膜水蒸气透过率的影响程度从大到小依次为:丙三醇

添加量、交联时间、柠檬酸添加量。经优化得到的最佳工艺条件为柠檬酸添加量 20%、丙三醇添加量 36%、交联时间 5 min,在此条件下进行试验,得到可食性膜水蒸气透过率为 1.81 g·m/(h·Pa·m²)。

(3)通过扫描电镜图可以看出,在最优工艺条件下制备的可食性膜表面较为平整光滑,丙三醇的添加降低了原料分子之间的间隙。

(4)红外光谱结果表明,可食性膜拉伸强度及水分阻隔性的增加可能是由于柠檬酸与大豆生物解离纤维素发生了交联反应,丙三醇的添加可能影响了柠檬酸与纤维素之间的反应。

参 考 文 献

1 WU J, JOHNSON L A, JUNG S. Demulsification of oil-rich emulsion from enzyme-assisted aqueous extraction of extruded soybean flakes[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(2): 527-533.

2 SEKHON J K, JUNG S, WANG T, et al. Effect of co-products of enzyme-assisted aqueous extraction of soybeans on ethanol production in dry-grind corn fermentation. [J]. Bioresource Technology, 2015, 192(2):451-460.

3 王亚静. 绿豆皮纳米纤维素的制备及其在可食膜中的应用[D]. 长春:吉林大学, 2016.

WANG Yajing. The preparation of mung bean hull nanocrystalline cellulose and its application in edible films[D]. Changchun: Jilin University, 2016. (in Chinese)

- 4 陈野. 玉米黄粉/豆渣挤压成型制作可降解塑料的研究[J]. 农业机械学报, 2007, 38(7):75-77.
CHEN Ye. Preparation and properties of the corn gluten meal/soybean dreg biodegradable plastics by extrusion[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(7):75-77. (in Chinese)
- 5 AZEREDO H M C, KONTOU-VRETTOU C, MOATES G K, et al. Wheat straw hemicellulose films as affected by citric acid[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 50:1-6.
- 6 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.
CHEN Shanshan, TAO Hongjiang, WANG Yajing, et al. Process optimization of soy protein isolate-based edible films containing nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull and chitosan[J]. Transactions of the CSAE, 2016, 32(8):306-314. (in Chinese)
- 7 IDROVO E A M, BASANTA M F, FISSORE E N, et al. Carrot fiber (CF) composite films for antioxidant preservation: particle size effect[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136:1041-1051.
- 8 RAMBABU N, PANTHAPULAKKAL S, SAIN M, et al. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films[J]. Industrial Crops & Products, 2016, 83:746-754.
- 9 YANG L, YAN Z, MEI W, et al. Simplex-centroid mixture design applied to the aqueous enzymatic extraction of fatty acid-balanced oil from mixed seeds[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2013, 90(3):349-357.
- 10 DAUDT R M, AVENA-BUSTILLOS R J, WILLIAMS T, et al. Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60:279-287.
- 11 徐慧, 陈野. 电场下乙醇对玉米醇溶蛋白膜性质的影响[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(10):298-303. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20151040&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.10.040.
XU Hui, CHEN Ye. Effects of ethyl alcohol concentrations on properties of zein films produced by casting under electric field[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(10):298-303. (in Chinese)
- 12 高丹丹, 徐学玲, 江连洲, 等. 普鲁兰多糖-明胶可食性膜的特性[J]. 食品科学, 2014, 35(1):69-73.
GAO Dandan, XU Xueling, JIANG Lianzhou, et al. Properties of pullulan-gelatin composite films[J]. Food Science, 2014, 35(1):69-73. (in Chinese)
- 13 BONILLA J, TALÓN E, ATARÉS L, et al. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch-chitosan films[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 118(3):271-278.
- 14 王帅阳. 添加剂对聚乙烯醇/木聚糖复合膜性能的影响[D]. 广州:华南理工大学, 2014.
WANG Shuaiyang. Influence of additives on properties of poly vinyl alcohol/xylan composite films[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014. (in Chinese)
- 15 王拓一. 改性大白菜纤维基蔬菜纸的研究[D]. 长春:吉林大学, 2007.
WANG Tuoyi. Vegetable paper based on modified chinese cabbage fiber[D]. Changchun: Jilin University, 2007. (in Chinese)
- 16 HASHEM M, SHARAF S, ABD EL-HADY M M, et al. Synthesis and characterization of novel carboxymethylcellulose hydrogels and carboxymethylcellulose-hydrogel-ZnO-nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1):421-427.
- 17 RÓZ A L D, ZAMBON M D, CURVELO A A S, et al. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: the effect of molar mass on thermal and mechanical properties[J]. Industrial Crops & Products, 2011, 33(1):152-157.
- 18 OLIVATO J B, GROSSMANN M V E, BILCK A P, et al. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90(1):159-164.
- 19 ABDILLAHI H, CHABRAT E, ROUILLY A, et al. Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly (lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms[J]. Industrial Crops & Products, 2013, 50(10):104-111.
- 20 VIEIRA M G A, SILVA M A D, SANTOS L O D, et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: a review[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(3):254-263.
- 21 SANYANG M L, SAPUAN S M, JAWAID M, et al. Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch[J]. Polymers, 2015, 7(6):1106-1124.
- 22 刘鹏飞, 孙圣麟, 王文涛, 等. 增塑剂甘油对甘薯淀粉膜性能的影响研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(10):15-20.
LIU Pengfei, SUN Shenglin, WANG Wentao, et al. Effect of glycerol plasticizer on the properties of sweet potato starch-based films[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(10):15-20. (in Chinese)
- 23 OLSSON E, HEDENQVIST M S, JOHANSSON C, et al. Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(2):765-772.
- 24 WEBSTER F X. Spectrometric identification of organic compounds[J]. Journal of Chemical Education, 2015, 92(10):826-827.
- 25 PRANOTO Y, RAKSHIT S K, SALOKHE V M. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin[J]. LWT - Food Science and Technology, 2005, 38(8):859-865.
- 26 孔令娟. 柠檬酸交联淀粉和小麦醇溶蛋白的研究[D]. 上海:东华大学, 2014.
SUN Lingjuan. Quantitative analysis of the crosslinking reaction between starch, gliadin with citric acid[D]. Shanghai: Donghua University, 2014. (in Chinese)
- 27 BAGHERI L, YARMAND M, MADADLOU A, et al. Transglutaminase-induced or citric acid-mediated cross-linking of whey proteins to tune the characteristics of subsequently desolvated sub-micron and nano-scaled particles [J]. Journal of Microencapsulation, 2014, 31(7):636-643.