

魔芋葡甘聚糖/乙基纤维素复合膜 配方优化及其在蜂蜜包装中的应用

肖满¹, 唐斌¹, 姜发堂¹, 王浩², 郑晗², 张莹², 谢姣², 詹建波^{2,*}

(1.湖北工业大学生物工程与食品学院, 湖北武汉 430068;

2.云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南昆明 650231)

摘要:研究了魔芋葡甘聚糖(KGM)和乙基纤维素(EC)复合膜最优配方,并探究KGM/EC膜在蜂蜜包装中的应用。以KGM、EC和癸二酸二丁酯(DBS)为基材,以水和乙酸乙酯作为溶剂制备KGM/EC膜,在单因素实验的基础上,采用Miscellaneous试验设计结合响应面分析法优化KGM/EC复合膜配方,结果表明,复合膜最佳配方为KGM含量为70%,EC含量为30%,DBS含量为8%时,制备的KGM/EC复合膜拉伸强度最大为64.56 MPa。在此基础上,探究了KGM/EC膜的热封条件,并将膜应用于蜂蜜包装,结果表明,利用2% KGM溶胶作为胶粘剂对KGM/EC膜热封14 s,膜封口强度达最大值4.4 N/15 mm,蜂蜜包装袋在25 °C和RH 50%±5%条件下存放22 d,达到水蒸气解吸平衡,失重率为9.3%,蜂蜜中未检出微生物菌落。综上,KGM/EC复合膜可应用于蜂蜜包装。

关键词:魔芋葡甘聚糖,乙基纤维素,复合膜,响应面设计,蜂蜜包装

Formulation Optimization of Konjac Glucomannan-Ethyl Cellulose Composite Film and Its Application in Honey Packaging

XIAO Man¹, TANG Bin¹, JIANG Fatang¹, WANG Hao², ZHENG Han², ZHANG Ying², XIE Jiao², ZHAN Jianbo^{2,*}

(1.School of Bioengineering and Food Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2.R&D Centre, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming 650231, China)

Abstract: In order to study formulation optimization of konjac glucomannan (KGM) and ethyl cellulose (EC) composite film and its application to honey packaging, KGM, EC, and dibutyl glycerate (DBS) were used as raw materials, and water and ethyl acetate as the solvent to prepare films, and formulations optimization of the film was tested by the single factor and response surface methodology in conjunction with miscellaneous design. The result showed that the optimal formulation of the composite film was composed of 70% KGM, 30% EC, and 8% DBS, and the prepared film had the maximum tensile strength of 64.56 MPa. Based on this, investigating the heat sealing conditions of KGM/EC film and applying the film to honey packaging, the result showed that the film reached a maximum sealing strength of 4.4 N/15 mm using 2% KGM sol as an adhesive to heat seal KGM/EC film for 14 s. The honey packaging bag was stored at 25 °C and 50%±5% relative humidity for 22 days to achieve water vapor adsorption and desorption balance, and the weight loss rate was 9.3%. No microbial colonies in honey were detected. In summary, the KGM/EC composite film has potential application in honey packaging.

Key words: konjac glucomannan; ethyl cellulose; composite film; response surface methodology; honey packaging

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)04-0181-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020050020

引文格式:肖满,唐斌,姜发堂,等.魔芋葡甘聚糖/乙基纤维素复合膜配方优化及其在蜂蜜包装中的应用[J].食品工业科技,2021,42(4):181-186,207.

XIAO Man, TANG Bin, JIANG Fatang, et al. Formulation Optimization of Konjac Glucomannan-Ethyl Cellulose Composite Film and Its Application in Honey Packaging[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(4): 181-186, 207. (in Chinese with English abstract) <http://www.spqkj.com>

食品工业中大量不可生物降解塑料膜的使用可导致环境污染问题,迫切需要一种能替代的可生物降解

膜材料。多糖基复合膜是一种安全且环境友好型的食品包装材料,具有潜在替代塑料膜的应用前景^[1]。在

收稿日期:2020-05-06

作者简介:肖满(1979-),男,博士,副教授,研究方向:天然多糖生物材料,E-mail:15325378@qq.com。

*通信作者:詹建波(1974-),男,本科,高级工程师,研究方向:烟用材料的开发与应用,E-mail:zhanjianbo@ynzy-tobacco.com。

基金项目:国家自然科学基金面上项目(31671827)。

多糖中,魔芋葡甘聚糖(Konjac glucomannan,简称KGM)为天南星科魔芋属多年生草本植物的块茎中提取的一种多糖,是一种高分子、水溶性以及非离子型天然多糖,常作为食品添加剂使用^[2]。KGM具有优越的成膜性,可用于可食性膜的制备^[3-4]。KGM由 β -D-葡萄糖和 β -D-甘露糖按约1:1.6的比例,以 β -1,4糖苷连接,分支程度大约是每32个糖残基有3个分支,主链上平均每隔9~19个糖残基单元上C-6位置连接一个乙酰基^[5]。KGM具有良好的成膜性能,其纯膜可用于包装方便面中的调料包,如粉包、蔬菜包和油包^[6]。但是KGM膜亲水性较强,防水性差,拉伸强度低,不能包装半固体或液体食品,为了克服上述缺点,许多研究者将KGM与其它多糖共混,如KGM与壳聚糖^[7]、与可得然胶^[8]、与琼脂^[9]、与纤维素^[10]等,可制备出拉伸强度和疏水性更强的复合膜。

乙基纤维素(Ethyl cellulose,简称EC)是纤维素在碱化后与氯乙烷反应制备的一种非离子型纤维素烷基醚,具有来源丰富的优点^[11]。EC具有优越的成膜性,且安全无毒,在食品和药品领域被广泛应用。如利用EC的物理性能,将其用于与食物接触的纸或密封材料、涂料、食用色素等配方中;利用EC成膜性,将其用于药品缓释膜层、微胶囊包埋、缓释微胶囊等,能使进入体内的药品在胃、肠位置发挥最佳疗效^[12]。EC由 β -1,4糖苷键连接的D-葡萄糖单元组成,葡萄糖残基上部分羟基被乙基取代,当乙基取代度(DS)在0.7~1.7范围时,EC溶于水,当DS高于1.5时,溶于有机溶剂,如乙醇、乙酸乙酯、正丁醇等,目前工业上生产的EC DS为2.2~2.6,乙基含量为44%~51%^[3,13]。

KGM与EC两种多糖复合成膜,可以克服KGM防水性差、拉伸强度低等问题。Ni等以KGM和EC为基材,以水和乙酸乙酯作为溶剂,通过共混法将KGM与EC共混形成乳液,并对乳液进行了稳定性和流变性测定^[14]。Li等制备KGM/EC复合膜,并对复合膜机械性、微结构、热性质、透气性等进行了表征,KGM/EC膜的水阻隔性能提高,生物相容性结果表明复合膜对细胞无毒性^[3]。在此研究基础上,Xiao等^[15]和万力等^[16]进一步对成膜过程和成膜机理进行了研究。上述研究内容主要是以KGM和EC为基材制备KGM/EC膜,并表征膜的结构、性质以及成膜机理,对KGM/EC复合膜配方优化,以及该膜在半固体或液态食品中的包装应用未见研究报道。传统的蜂蜜包装材料有玻璃瓶配马口铁盖、塑料瓶、聚酯镀铝复合膜等^[17],这些包装材料不符合未来对可降解的绿色包装材料的需求。KGM/EC膜具有绿色包装材料的诸多特性,如可降解性、安全性等,将其应用于蜂蜜包装值得研究。

本实验以KGM、EC、癸二酸二丁酯(DBS)为基材,以水和乙酸乙酯为溶剂,研究单因素条件下的KGM和DBS含量对膜拉伸强度的影响,并利用二因素三水平设计和响应面分析法对膜配方进行优化,并将制备出的KGM/EC膜包装蜂蜜,探究包装膜对蜂蜜质量的影响。本实验旨在为KGM/EC膜在蜂蜜包装中的应用研究提供理论依据和技术基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

蜂蜜 上海冠生源食品有限公司;魔芋葡甘聚糖(KGM, $M_w=8.56 \times 10^5$ g/mol) 湖北一致魔芋生物科技有限公司;乙基纤维素(EC, $M_w=6.5 \times 10^4$ g/mol,取代度为2.2~2.6)、癸二酸二丁酯(DBS) 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;乙酸乙酯 分析纯,西陇化工股份有限公司;无水乙醇 分析纯,天津市达森化工产品销售有限公司。

AB-50 电子分析天平 瑞士Mette公司;HH-2 数显恒温水浴锅 国华电器有限公司;JJ-1 电动搅拌机 江苏省金坛市医疗仪器厂;LHS-150HC 智能恒温恒湿箱 无锡华泽科技有限公司;GZX-9030MBE 鼓风干燥箱 上海博迅实业有限公司设备;TMS-PRO 质构仪 美国FTC;CH-1-S 千分式薄膜测厚仪 上海六菱仪器厂;FS-100 塑料薄膜封口机 德清拜杰电器有限公司;SW-CJ-1FD 无菌超净台 苏州安泰空气技术有限公司;SHP-150 生化培养箱 上海精宏设备有限公司;HygroPalm 便携式水分活度仪 瑞士罗卓尼克公司。

1.2 实验方法

1.2.1 KGM与EC复合膜制备方法 称取一定质量KGM,加入100 mL蒸馏水中,60℃水浴搅拌2 h,得到KGM水溶胶。称取一定质量EC,加入15 mL乙酸乙酯,加入一定量的DBS,30℃水浴搅拌30 min,得到EC油基相。将EC油基相缓慢加入到KGM水溶胶中(900 r/min),快速搅拌30 min,使溶液充分搅拌均匀,得到稳定不出现相分离的复合乳液^[14]。将复合乳液倒入10 cm×10 cm玻璃模具中,置于烘箱中70℃干燥2 h,然后60℃干燥12 h,将铺好的膜置于25±1℃和55%±5%相对湿度条件下平衡3 h,揭膜。制备好的复合膜在25±1℃和55%±5%的相对湿度条件下平衡3 d,用于后续测试。

1.2.2 单因素实验

1.2.2.1 不同KGM含量对成膜性的影响 配制不同KGM含量的成膜溶液。其中,KGM和EC总固形物含量固定为1%,KGM分别占总固形物的100%、90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、0。DBS固定为EC质量的20%。将上述配方依据1.2.1方法制备成膜,观察成膜特性(是否能成膜)。

1.2.2.2 不同KGM含量对膜拉伸强度的影响 配制不同KGM含量的成膜溶液。其中,KGM和EC总固形物含量固定为1%,其中,KGM分别占总固形物的60%、70%、80%、90%、100%。DBS固定为EC质量的20%。将上述配方依据1.2.1方法制备成膜,并测定膜的拉伸强度。

1.2.2.3 不同DBS含量对膜拉伸强度的影响 配制不同DBS含量的成膜溶液。其中,KGM和EC总固形物含量为1%,KGM和EC分别为固形物含量的70%和30%,DBS加入量分别为EC含量的15%、20%、25%、30%、35%,即DBS含量为固形物含量的4.5%、6.0%、7.5%、9.0%、10.5%。将上述配方依据1.2.1方法制备成膜,并测定膜的拉伸强度。

1.2.3 响应面优化实验 在单因素水平基础上,选取 KGM 含量和 DBS 含量为自变量,以 KGM/EC 复合膜拉伸强度为响应值,用 Miscellaneous 试验设计,参考 Diblan 等和 Ma 等对 2 因素 3 水平响应面优化试验方法^[18-19]进行实验,各因素和水平见表 1。

表 1 Miscellaneous 设计因素水平表

Table 1 The factors and levels table of miscellaneous design

因素	水平		
	-1	0	1
A KGM 含量(%)	60	70	80
B DBS 含量(%)	4	8	12

1.2.4 膜拉伸强度测定 参照 GB/T 1040.3-2006《塑料薄膜拉伸强度性能试验方法》测定膜的拉伸强度^[20]。选取光滑平整的膜,裁成 10 mm × 50 mm 的长方形,利用薄膜测厚仪测定膜 6 个不同位置点的膜厚,取其平均值。利用质构仪测定膜的拉伸强度(TS),测试条件:测试速度为 5 mm/min,测试温度为 25 ℃。膜样品的拉伸强度公式如下:

$$TS = \frac{P}{bd}$$

式中:TS(MPa)为拉伸强度;P(N)为最大负荷即拉力;b(m)为试样宽度;d(m)为试样厚度。

1.2.5 膜水溶性观察 将膜裁成 40 mm × 40 mm 的正方形,浸入去离子水中,观察膜在水中溶解情况。

1.2.6 KGM 浓度对膜热封强度的影响 分别配制浓度为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 的 KGM 溶胶,用移液枪吸取 0.2 mL,均匀涂布在 KGM/EC 膜封口面(10 mm × 60 mm),利用塑料薄膜封口机对膜封口面进行热封,热封时间为 14 s,封口后测定膜封口强度。

1.2.7 热封时间对膜封口强度的影响 配制 2% KGM 溶胶,用移液枪吸取 0.2 mL,均匀涂布在 KGM/EC 膜封口面(10 mm × 60 mm),利用塑料薄膜封口机对膜封口面进行热封,热封时间设定为 8~18 s,封口后测定膜封口强度。

1.2.8 膜封口强度测定 将膜剪成长方形(长 8 cm,宽 4 cm),设定热封时间,用封口机封口。参照 QB/T 2358-1998《塑料薄膜包装袋热合强度试验方法》测定膜封口强度^[21],即以热封部位为中心,打开 180°,把膜的两端夹在质构仪上下两个夹具上,夹具间距离为 30 mm,设定仪器测试速度为 100 ± 10 mm/min,记录热封口处断裂时的最大载荷,单位用 N/15 mm 表示密封强度。

1.2.9 复合膜包装蜂蜜试验

1.2.9.1 蜂蜜包装袋失重率 根据响应面试验得出的最优膜配方制备 KGM/EC 膜,在最优的热封性能条件下,将 KGM/EC 膜制成包装袋,然后倒入蜂蜜,再次进行热封。将装有蜂蜜的包装袋放置在 25 ℃,50% ± 5% 的相对湿度条件下,每隔 2 d 测定包装有蜂蜜的包装袋重量,并根据如下公式计算失重率:

$$\text{失重率}(\%) = \frac{\text{贮藏前质量} - \text{贮藏后质量}}{\text{贮藏前质量}} \times 100$$

1.2.9.2 蜂蜜水分活度测定 利用便携式水分活度

仪测定蜂蜜水分活度。

1.2.9.3 蜂蜜中菌落总数测定 根据 GB/T 4789.2-2016 食品卫生微生物学检验-菌落总数测定方法测定市售瓶装蜂蜜、KGM/EC 膜包装蜂蜜中菌落总数^[22]。

1.2.9.4 KGM/EC 膜包装蜂蜜与市售袋装蜂蜜产品比较 比较 KGM/EC 膜包装蜂蜜与市售袋装蜂蜜食用时蜂蜜的取出、残留、溶解状态。

1.3 数据处理

每个样品至少重复测定 6 次,取平均值 ± 标准偏差。采用 Design Expert V8.0.6 软件进行响应面分析,采用 Excel 2010 进行绘图,利用 SPSS 软件对数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果

2.1.1 不同 KGM 含量对成膜的影响 由表 2 可知,纯 KGM 和 EC 膜都具有良好的成膜性,形成的膜均匀透明;当 KGM 含量为 90%、80%、70%、60% 时,复合膜具有良好的成膜性,均匀透明;当 KGM 含量为 50% 时,能成膜但成膜性较差,出现部分相分离;当 KGM 含量为 40%、30%、20%、10% 时,出现非常明显的相分离,不成膜(表 2)。由于 KGM 和 EC 共混溶液为乳液,当 KGM 含量不同时,乳液存在热力学稳定区和不稳定区,在稳定区,共混乳液可以形成膜;在不稳定区,共混乳液出现相分离而不能成膜^[14]。因此,为了能制备 KGM/EC 复合膜,KGM 含量需大于 50%。

表 2 KGM/EC 膜外观观察

Table 2 Appearance of KGM/EC blend films

KGM 含量(%)	膜外观
100	可成膜,膜均匀透明(纯 KGM 膜)
90	可成膜,膜均匀透明
80	可成膜,膜均匀透明
70	可成膜,膜均匀透明
60	可成膜,膜均匀透明
50	部分相分离,成膜性差
40	相分离,不能成膜
30	相分离,不能成膜
20	相分离,不能成膜
10	相分离,不能成膜
0	可成膜,膜均匀透明(纯 EC 膜)

2.1.2 不同 KGM 含量对膜机械性能的影响 由图 1 可知,随着 KGM 含量从 100% 降低至 60%,KGM/EC 复合膜的拉伸强度先增加后降低,原因可能是不同 KGM 含量的膜具有不同的膜微结构^[3]。当 KGM 的含量为 70%,复合膜的拉伸强度最大达到 55.3 MPa,大于纯 KGM 膜(21.2 MPa)和纯 EC 膜(43.0 MPa)的拉伸强度,原因是 KGM/EC 复合膜中 KGM 和 EC 分子间发生氢键相互作用^[15]。参照食品包装用聚氯乙烯膜国家标准中规定中膜拉伸强度 ≥ 44.0 MPa 的技术要求^[23],本实验制备的复合膜拉伸强度可以满足食品包装对膜拉伸强度的要求。因此,选择 KGM 最适含量为 70%。

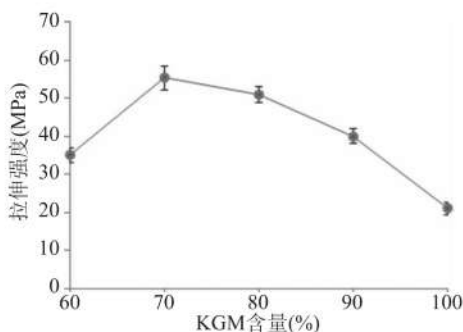


图1 不同KGM含量下KGM/EC复合膜拉伸强度

Fig.1 Tensile strength of films with different contents of KGM in KGM/EC blend films

2.1.3 不同DBS含量对膜拉伸强度的影响 增塑剂DBS是成膜过程中最为重要的辅料,能降低高分子间形成氢键的几率,从而减小分子链间的刚性和增加分子链柔性,促进成膜^[24]。

当KGM/EC复合溶胶中无DBS时,不能成膜,加入DBS时,可成透明膜(图2)。当增塑剂DBS含量增加时,膜的拉伸强度先增大后减小,原因是DBS增塑剂的加入,可以降低EC分子间形成氢键的几率^[25],从而提高了KGM和EC分子间的氢键相互作用,从而增加了KGM/EC膜的拉伸强度;但是DBS添加量过多时,会阻碍KGM和EC分子间氢键相互作用,引起KGM/EC膜拉伸强度的降低。当DBS的含量为7.5%时,复合膜的拉伸强度达到最大值为63.9 MPa(图3)。因此,选择DBS最适含量为7.5%,即添加量为EC含量的25%。

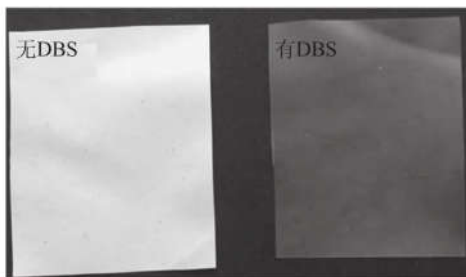


图2 增塑剂对成膜的影响

Fig.2 Photographs of KGM/EC film without and with DBS

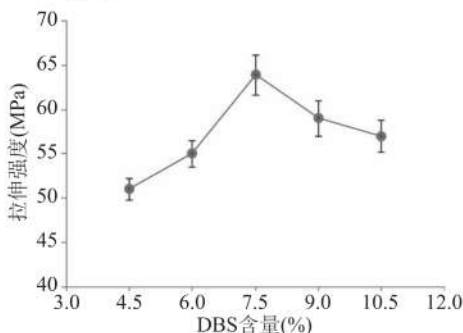


图3 不同DBS含量下KGM/EC复合膜拉伸强度

Fig.3 Tensile strength of films with different contents of DBS in KGM/EC blend films

2.2 响应面优化

2.2.1 Miscellaneous 混杂试验设计结果 在单因素

实验基础上,以KGM和DBS含量两个因素对膜拉伸强度的影响,采用二因素三水平的响应面分析方法。按照表3中的Miscellaneous试验方案进行13组实验并对结果进行二次多项式回归拟合分析和方差分析,结果如表4所示,并获得回归方程为: $Y = -633.34 + 20.06A + 1.02B + 0.045AB - 0.15A^2 - 0.24B^2$ 。

由表4可知,回归模型极显著($P < 0.0001$)失拟项不显著($P = 0.0626 > 0.05$), $R^2 = 0.9814$, $R^2_{Adj} = 0.9681$,说明回归方程对试验拟合度较好。方差分析结果表明,A、 A^2 、 B^2 对拉伸强度影响极显著($P < 0.01$),AB对拉伸强度影响显著($P < 0.05$),B对拉伸强度影响不显著($P > 0.05$)。由F值可以看出,各因子对拉伸强度的影响主次顺序是A(KGM含量) > B(DBS含量)。

2.2.2 两因子间交互作用分析 KGM含量60%~80%,DBS含量4%~12%范围内,膜拉伸强度呈先增加后降低的趋势。根据其等高线呈椭圆形,说明两因素之间的交互作用显著,与P值结果相一致。

2.2.3 最佳条件的预测及验证实验 根据所建立的数学模型进行参数最优分析,得到预测最佳配方条件,即KGM含量为69.04%,DBS含量为8.46%,膜拉伸强度可达63.49 MPa。根据实验的实际可操作性,选择KGM含量为70%,DBS含量为8%,所得膜拉伸强度为64.56 MPa,与预测值接近,误差为1.69%。

表3 响应面试验设计与结果

实验号	A	B	Y 拉伸强度 (MPa)
1	1	0	43.10
2	-1	-1	48.88
3	1	-1	40.13
4	0	0	62.55
5	0	0	65.04
6	0	0	64.27
7	0	-1	56.32
8	0	1	59.67
9	1	1	45.28
10	-1	0	51.07
11	0	0	63.95
12	0	0	63.40
13	-1	1	46.85

2.3 KGM浓度的选择

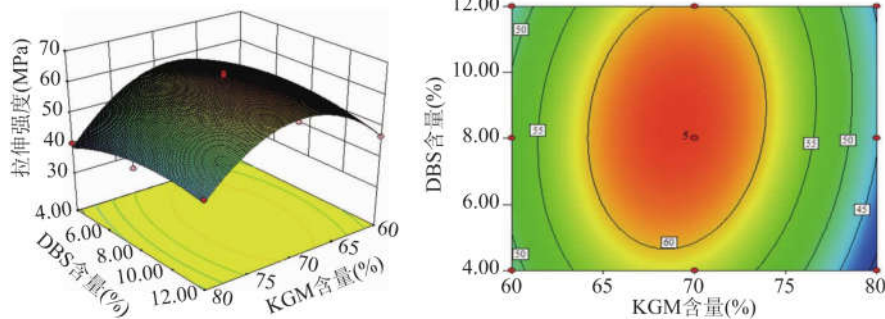
本实验中的纯KGM水溶胶可以直接作为胶粘剂使用^[26],其对KGM/EC膜封口可以用胶粘剂的胶接理论之一的扩散理论解释。即胶粘剂与被粘物的分子、长链分子或个别链段互相扩散,使界面上分子发生互溶,从而使界面消失,形成一个过渡区域而起到粘接的作用,此种理论能较好的解释同种物质或者结构相近的物质之间的结合^[27-28]。本实验中KGM溶胶中的水扩散至KGM/EC膜中并使膜中分子溶胀,KGM和EC分子发生运动,并与KGM溶胶中的KGM分子重新进行分子组装,当受热后水分蒸发,KGM和EC分子重新固化成膜。

表4 响应面方好分析果均

Table 4 Analysis results of response surface experiment

方好来源	器方和	甘对型	公方	F 值	P 值	与比性
菌南	974.44	5	194.89	73.78	<0.0001	**
A	55.75	1	55.75	21.11	0.0025	**
B	6.98	1	6.98	2.64	0.1481	
AB	12.89	1	12.89	4.88	0.0429	*
A ²	605.24	1	605.24	229.13	<0.0001	**
B ²	41.86	1	41.86	15.85	0.0053	**
残好	18.49	7	2.64			
失拟项	15.00	3	5.00	5.72	0.0626	
司误好	3.49	4	0.87			
总好	992.93	12				
R ²	0.9814					
R ² _{Adj}	0.9681					

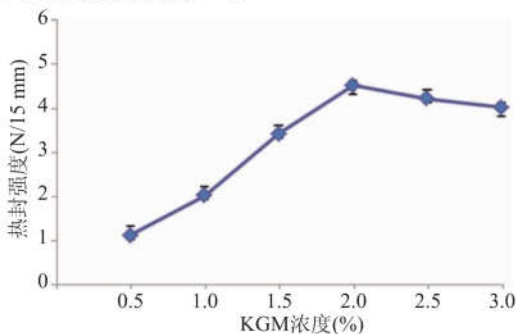
注: * 表锅好例与比, P < 0.05; ** 表锅好例极与比, P < 0.01。



流4 KGM 速 DBS 的交互学用机膜拉伸强型模响的响应面流和等高线流

Fig.4 Response surface map and contour map of the interaction between KGM and DBS on tensile strength of the film

利用司 KGM 水溶胶学为胶式限, 机复合膜(膜厚 35 μm)度美封口。如并 KGM 阻型的增加, KGM/EC 膜的热封强型氮置增强; 最 KGM 阻型为 2.0% 厂, 膜的热封强型测别电大值 4.7 N/15 mm (流 5)。但是最 KGM 阻型大于 2.0% 厂, 博水溶胶式型大, 在膜表面涂团易出现不公匀, 封口厂产生褶皱, 作按封口国膜厚不公匀。因此, 其设 2% 的 KGM 水溶胶学为胶式限机膜度美封口。

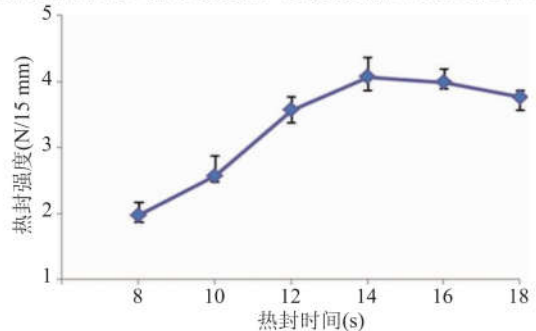


流5 KGM 胶式限阻型机 KGM/EC 膜封口强型的模响
Fig.5 Effect of the concentration of KGM sol on the sealing strength of KGM/EC films

2.4 热封时间稿复合膜热封强收王日张

热封强型影三映包装膜综合物集细械性时, 是包装膜材料的一个重要两胞。热封厂仪是两塑料薄膜在热封刀下停留的厂仪, 是模响热封强型和相观

的一个重要因素。恒流 6 浴锅, 如并热封厂仪的增加, 复合包装膜的热封强型氮置增加, 在 14 s 厂测别电大值 4.1 N/15 mm, 说明剂层膜分子层融合在一乙; 但最厂仪大于 14 s 厂, 膜封口国易态形或烫伤, 试察作按封口国出现褶皱、不器、将进, 甚至热封过西中被烧焦, 降低了膜热封强型。因此, 复合膜的电行热封厂仪为 14 s。本程验中 KGM/EC 复合膜封口强型时测别 4.4 N/15 mm, 速厚型为 30~40 μm 的 PE 膜热封强型为 8.5~10.2 N/15 mm^[29], 以及普通塑料包装袋封口强型为大于 6 N/15 mm^[30] 北组, KGM/EC 复合膜热封强型较小, 有效度一平寻找更纯的安全、影生物降解胶式限机膜胶式, 使膜热封强型提高。



流6 热封厂仪机 KGM/EC 膜热封强型的模响
Fig.6 Effect of sealing time on the sealing strength of KGM/EC films

2.5 KGM/EC 膜包装蜂蜜

2.5.1 蜂蜜包装失重率变化 根据响应面优化配方设计结果,制备 KGM 含量为 70%,EC 含量为 30%,DBS 含量为 8% 的复合膜,并将该膜用于蜂蜜包装。比较 0~22 d 中的蜂蜜包装袋,外观无差异。但是包装袋质量随着保藏时间延长而减小,在 22 d 时,包装袋失重达到平衡,此时失重率为 9.3% (图 7),表明蜂蜜中水分减少,其原因是蜂蜜包装袋在 25 °C,50%±5% 的相对湿度条件下存放,蜂蜜中的水分可向 KGM/EC 膜迁移,由于膜具有水蒸气透过性^[3,31],水分逃逸到环境中,使蜂蜜包装袋质量减少,当蜂蜜包装袋达到水分解吸平衡时,其质量保持恒定。蜂蜜中的水分减少也可以从蜂蜜水分活度的变化得到验证,如在 0 和 22 d 时,测得蜂蜜水分活度 a_w 分别为 0.641 和 0.507,表明蜂蜜中水分减少。蜂蜜中水分减少将会使蜂蜜粘度增加甚至出现结晶现象^[32],可以提高蜂蜜包装袋放置环境的相对湿度(如 70% 相对湿度),减小蜂蜜中水分通过膜向环境中扩散,达到控制蜂蜜中的水分含量保持不变。

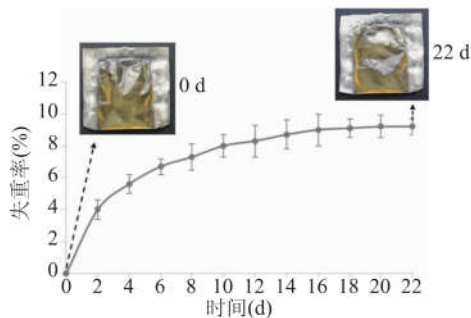


图 7 蜂蜜包装袋失重率
Fig.7 Weight loss rate of honey packaged with KGM/EC film

2.5.2 蜂蜜中菌落总数 将市售蜂蜜和用 KGM/EC 膜包装 22 d 后的蜂蜜进行微生物检测,对照组(空白)、市售瓶装蜂蜜、KGM/EC 膜包装蜂蜜中无菌落生长。蜂蜜中无微生物检出是因为蜂蜜的水分活度为 0.641,在此水分活度下可以抑制绝大多数微生物的繁殖;另外由于蜂蜜水分扩散减少,水分活度下降至 0.507,更能抑制微生物的生长。

2.5.3 KGM/EC 膜包装蜂蜜与市售蜂蜜产品比较 目前市售蜂蜜产品有一部分是用塑料袋包装液态蜂蜜,当食用时,塑料袋中的蜂蜜会粘附在袋内而难以取净,不仅造成蜂蜜的浪费,而且蜂蜜残留在塑料袋内,残留的蜂蜜和塑料袋都会造成环境污染。本实验中 KGM/EC 包装袋可以解决上述问题。由于 KGM/EC 膜吸水溶胀但不崩解,仍能保持膜的完整性(图 8)。原因是 EC 分子疏水性极强,虽然 KGM 分子在水中吸涨,但是 KGM 和 EC 分子整体形成的网络结构在水中能保持比较好的网络结构,KGM/EC 膜不会像 KGM 膜那样在水中吸涨而解体。当 KGM/EC 膜蜂蜜包装袋遇水时,复合膜封口处迅速吸水溶胀开口,而包装袋其它部分仍能保持完整性,通过玻璃棒搅拌包装袋,蜂蜜可迅速溶出,利用筛网取出包装袋丢弃后可以生物降解,不会造成环境污染。因此,KGM/

EC 包装袋用于蜂蜜包装具有潜在应用前景。

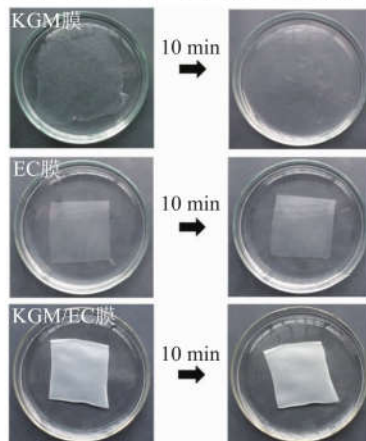


图 8 膜的水溶解图
Fig.8 Dissolution of films in water

3 结论

在单因素实验基础上通过响应面法优化 KGM/EC 膜配方,以膜拉伸强度为响应值,设计了二因素三水平响应面实验。由响应面法得到复合膜最佳配方为 KGM 含量为 70%,EC 含量为 30%,DBS 含量为 8% 时,制备的 KGM/EC 复合膜拉伸强度最大为 64.56 MPa。选取 2% KGM 溶胶作为胶粘剂对 KGM/EC 膜进行热封,热封时间 14 s 时膜封口强度最大为 4.4 N/15 mm。将最优配方制备的 KGM/EC 膜应用于蜂蜜包装,在 25 °C 和 50%±5% 的相对湿度条件下存放 22 D 达到水蒸气解吸平衡,失重率为 9.3%,蜂蜜中未检出微生物菌落。KGM/EC 复合膜可应用于蜂蜜包装,具有潜在应用前景。

参考文献

- [1] Mohamed S A A, El - Sakhawy M, El - Sakhawy A M. Polysaccharides, protein and lipid - based natural edible films in food packaging: A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2020:116178.
- [2] Chua M, Chan K, Hocking T J, et al. Methodologies for the extraction and analysis of konjac glucomannan from corms of *Amorphophallus konjac* K.Koch [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(3):2202-2210.
- [3] Li X, Jiang F T, Ni X W, et al. Preparation and characterization of konjac glucomannan and ethyl cellulose blend films [J]. Food Hydrocolloids, 2015:229-236.
- [4] Du Y, Sun J, Wang L, et al. Development of antimicrobial packaging materials by incorporation of gallic acid into Ca²⁺ crosslinking konjac glucomannan/gellan gum films. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137, 1076-1085.
- [5] Katsuraya K, Okuyama K, Hatanaka K, et al. Constitution of konjac glucomannan: Chemical analysis and ¹³C NMR spectroscopy [J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 53(2):183-189.
- [6] 王恒,肖满,吴考,等.甘油对中试魔芋葡甘聚糖流延膜性能的影响[J].包装工程,2017,38(7):59-63.
- [7] Xiao C, Gao S, Wang H, et al. Blend films from chitosan and konjac glucomannan solutions [J]. Journal of Applied Polymer

(下转第 207 页)

评估[J].吉林中医药,2019,39(7):944-948.

[24]王春雨,张志春,卢九斤,等.柴达木黑果枸杞抗氧化物组分分析[J].西北农业学报,2020,29(5):727-735.

[25]樊光辉,王占林,谢守忠.柴达木盆地白果枸杞果实活性成分测定与分析[J].青程科技,2017,24(1):63-67.

[26]姜涛,施枝江,陈林明,等.基于主成分分析法的枸杞子多元化质量评价研究[J].亚太传统医药,2018,14(7):58-60.

[27]孙红亮,辛彩云,许庆琴,等.山西产不同的种枸杞子多糖和微量元素含量比较[J].山西农业科对,2014,42(12):1276-1278,1326.

(上接第186页)

Science,2000,76(4):509-515.

[8]Wu C, Peng S, Wen C, et al. Structural characterization and properties of konjac glucomannan/curdlan blend films [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(2):497-503.

[9]Rhim J W, Wang L F. Mechanical and water barrier properties of agar/κ - carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(1):71-81.

[10]Yang G, Xiong X, Zhang L. Microporous formation of blend membranes from cellulose/konjac glucomannan in NaOH/thiourea aqueous solution [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 201(1):161-173.

[11]Mahnaj T, Ahmed S U, Plakogiannis F M. Characterization of ethyl cellulose polymer [J]. Pharmaceutical Development & Technology, 2013, 18(5):982-989.

[12]Rekhi G S, Jambhekar S S. Ethylcellulose—a polymer review [J]. Drug Development & Industrial Pharmacy, 1995, 21(1):61-77.

[13]姚从春.乙基纤维素气体复合膜的制备与改性研究[D].性连:性连理工性对,2013.

[14]Ni X W, Chen W J, Xiao M et al. Physical stability and rheological properties of konjac glucomannan - ethyl cellulose mixed emulsions [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 92, 423-430.

[15]Xiao M, Wan L, Harold C, et al. Characterization of konjac glucomannan-ethyl cellulose film formation via microscopy [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 85:434-441.

[16]万力,肖满,倪对文,等.魔芋葡甘聚糖/乙基纤维素共混成膜机理的研究[J].湖北工业性对对报,2016,31(1):81-84.

[17]范瑛.蜂蜜的吸湿性分析及包装透湿控制方法[J].中工包装,2015,35(9):36-38.

[18]Diblan S, Kaya S. Potassium sorbate diffusion in multilayer polymer films: Effects of water activity and pH [J]. Journal of Food Processing & Preservation, 2018, 42(1):1-7.

[19]Ma T, Wang Q, Wu H. Optimization of extraction conditions for improving solubility of peanut protein concentrates by response

[28]张益芝,戴工礼,秦垦,等.宁夏枸杞(Lycium barbarum)花器官形态多样性与的系间识别研究[J].广西植物,2018,38(9):1205-1214.

[29]王亚军,郭素娟,安巍,等.5种枸杞的果实性状及主要营养成分[J].森林与环境对报,2016,36(3):367-372.

[30]赵建华,李浩霞,尹跃,等.不同果色枸杞果实糖积累特征及其与蔗糖代谢酶活性的关系[J].西北植物对报,2016,36(4):706-714.

[31]王思思,胡爱军.枸杞清汁饮料的工艺研究[J].中外响的工业(下),2014(4):7-8.

surface methodology [J]. LWT - Food Science and Technology, 2010, 43(9):1450-1455.

[20]GB/T 1040.3-2006 塑料薄膜拉伸强度性能试验方法[S].

[21]QB/T 2358-1998 塑料薄膜包装袋热合强度试验方法[S].

[22]GB/T 4789.2-2016 响的卫生微生物对检验-菌落总数测定[S].

[23]GB/T 15267-1994 响的包装用聚氯乙烯硬片、膜[S].

[24]Riikka Hyppölä, Husson I, Sundholm F. Evaluation of physical properties of plasticized ethyl cellulose films cast from ethanol solution Part I [J]. International Journal of Pharmaceutics, 1996, 133(1-2):161-170.

[25]Lippold B C, Gunder W, Lippold B H. Drug release from diffusion pellets coated with the aqueous ethyl cellulose dispersion Aquacoat ECD-30 and 20% dibutyl sebacate as plasticizer: Partition mechanism and pore diffusion [J]. European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics, 1999, 47(1):27-32.

[26]庞杰,林琼,张甫生,等.魔芋葡甘聚糖功能材料研究与应用进展[J].结构化对,2003,22(6):633-642.

[27]Suematsu A, Okuma M. Mechanism of low - density particleboard formation. 4. Bending strength of low - density particleboard [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1992, 38(9):847-853.

[28]陈贤情. KGM/CA/PVA 三元共混胶黏剂棉秆重组材的制备及其成板机理研究 [D]. 陕西:西北农林科技性对, 2016: 8-11.

[29]潘键,张燕飞,张和平.复合包装膜的热封性能判定及影响因素分析[J].包装与响的机械,2020,38(2):70-72.

[30]杜玉宝,骆光林.浅谈包装材料热封性能的影响因素[J].塑料包装,2007,17(4):29-32.

[31]Wu K, Zhu Q, Qian H, et al. Controllable hydrophilicity - hydrophobicity and related properties of konjac glucomannan and ethyl cellulose composite films [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 79:301-309.

[32]Frink L A, Armstrong D W. The utilisation of two detectors for the determination of water in honey using headspace gas chromatography [J]. Food Chemistry, 2016, 205:23-27.