

肉桂精油可食性膜的制备与性能分析

李继蕊¹, 孙 骞² (1. 东营市农业农村局, 山东东营 257091; 2. 东营市广饶县林业发展服务中心, 山东东营 257300)

摘要 [目的] 研制一种具有抗氧化性的新型可食性包装材料。[方法] 利用壳聚糖和玉米醇溶蛋白为成膜材料, 以肉桂精油作为抗氧化成分, 制备不同精油添加量的壳聚糖/玉米醇溶蛋白可食性膜, 研究精油添加量对膜的阻隔性能(透气性、透水性)、机械特性(抗拉强度、断裂伸长率)、抗氧化性以及微观结构的影响。[结果] 添加精油后, 膜液黏度下降, 有更好的铺展性, 添加9%精油的膜断裂伸长率最好, 为44.05%。随着精油含量的增大, 膜的阻隔性和抗氧化能力均有所增强, 其中含12%精油的膜自由基清除率最大, 为90.12%。SEM结果表明复合膜中壳聚糖与玉米醇溶蛋白分子相容性较好, 表面光滑平整。[结论] 该研究可为肉桂精油复合膜的开发提供科学依据。

关键词 可食膜; 肉桂精油; 性能分析

中图分类号 TS 206 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2021)20-0189-03

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2021.20.049



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Preparation and Performance Analysis of Edible Film with Cinnamon Essential Oil

LI Ji-rui¹, SUN Qian² (1. Dongying Agricultural and Rural Bureau, Dongying, Shandong 257091; 2. Guangrao Forestry Development Service Center, Dongying, Shandong 257300)

Abstract [Objective] To develop a new edible packaging material with antioxidant properties. [Method] Chitosan and zein were used as film-forming materials and cinnamon essential oil was used as antioxidant components to prepare the edible films with different amount of essential oil. The physical properties, barrier properties and mechanical properties of the films were studied. The influence of essential oil on mechanical properties, oxidation resistance and microstructure were analyzed. [Result] The results showed that the viscosity of film decreased after adding essential oil, and the elongation at break of the membrane with 9% essential oil was the best, which was 44.05%. With the increase of essential oil content, the barrier property and antioxidant capacity of film were enhanced. The free radical scavenging rate of film containing 12% essential oil was the highest, which was 90.12%. The results of microscopic observation showed that the molecular compatibility of chitosan and zein was good, and the surface was smooth. [Conclusion] This study can provide a scientific basis for the development of cinnamon essential oil composite membrane.

Key words Edible film; Cinnamon essential oil; Performance analysis

随着人们生活水平的提高, 食品安全问题逐渐进入大众的视野, 并受到了广泛关注, 如何开发出一种可食用、可降解、无毒害、无污染的新型包装材料, 成为当前的研究热点^[1]。壳聚糖是甲壳素经过脱乙酰作用得到, 含有大量的活性羟基和氨基, 可发生烷基化、水解、缩合和络合等化学反应, 研究表明, 壳聚糖是一种具有良好的生物相容性和抗菌性的材料, 可用于医用涂敷材料、保鲜抗菌包材等方面^[2]。玉米醇溶蛋白是玉米中主要的一种蛋白质, 可溶于乙醇, 但不溶于水, 其中富含含硫氨基酸, 蛋白质分子间以较强的二硫键、疏水键相连, 使玉米醇溶蛋白具有相对良好的成膜特性^[3]。壳聚糖/玉米醇溶蛋白共混膜性能优于单一成分膜^[4]。在此基础上, 为了增强共混膜的抗氧化性, 添加肉桂精油可以获得性能更为优良的可食性包装膜。因此, 笔者以壳聚糖和玉米醇溶蛋白为成膜材料, 以肉桂精油作为抗氧化活性成分, 研究肉桂精油添加量对膜液黏度、膜性能及其抗氧化性的影响, 以期开发肉桂精油复合膜提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 主要材料与试剂 壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 90\%$, 相对分子质量 8×10^5), 上海蓝季生物公司; 玉米醇溶蛋白(蛋白质量分数为92%), 南京都莱试剂有限公司; 冰乙酸、无水氯化钙、乙醇, AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司; 聚乙二醇-400, AR, 烟台市双双化工有限责任公司; 肉桂精油, 烟台

远东精细化工有限责任公司。

1.2 主要仪器与设备 UV-2550 型紫外分光光度计, 日本岛津公司; BSC-150 型恒温恒湿箱, 上海博讯实业有限公司; Kinexus lab+旋转流变仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; TA-XT 质构仪, 北京微讯超技仪器技术有限公司。

1.3 试验条件

1.3.1 膜液及膜的制备。 室温下, 用1%乙酸制备20 g/L壳聚糖膜液, 用90%乙醇制备20 g/L玉米醇溶蛋白膜液, 将2种膜溶液按照体积比1:1混合并搅拌均匀, 加入30%聚乙二醇-400, 然后分别向复合膜液中加入0、3%、6%、9%、12%的肉桂精油(以复合膜液中壳聚糖和玉米醇溶蛋白的总质量为基准), 混合均匀, 冷却至室温, 待测。

量取100 mL复合膜液, 流延铺平于方形塑料板上(25.0 cm \times 25.0 cm \times 1.8 cm), 然后于50 $^{\circ}$ C干燥12 h, 取出干燥好的复合膜。

1.3.2 膜液的黏度。 采用旋转流变仪用平板-锥系统测定不同膜液在温度为25 $^{\circ}$ C, 剪切速率($\dot{\gamma}$)为0~300 s $^{-1}$ 黏度的变化, 其中锥板直径为40 mm, 在角度为4 $^{\circ}$ 的条件下, 可得到膜液在不同剪切速率下的流变曲线。

1.3.3 膜的机械性能。 按照GB/T 4456—96在TMS-2000物性分析仪上测定膜的抗拉强度(TS)。测试速率为1.00 mm/s, 夹具间距离为50 mm。每种处理的膜作3组平行, 取平均值^[5]。延伸率按以下公式计算: $\delta = \Delta L / L \times 100\%$ 。式中, ΔL 为试样拉伸断裂后标距段的总变形长度, mm; L 为原标距长度, mm。

作者简介 李继蕊(1986—), 男, 山东临清人, 农艺师, 硕士, 从事果蔬栽培及保鲜技术推广研究。

收稿日期 2021-02-19

1.3.4 膜的阻隔性能。水蒸气透过性根据 Zhang 等^[6]的方法测定。膜的氧气透过性利用脱氧剂吸附法测定。用干燥器将温湿度分别保持在 23 ℃ 和 75%, 然后将 3 g 脱氧剂称重, 放入测试瓶中。随后, 用薄膜密封, 称完初始重量后, 将测试瓶置于干燥器中, 48 h 后取出测试瓶, 称重。参照 Zhang 等^[4]的方法进行计算。

1.3.5 膜的抗氧化性。将 25 mg 膜剪成小块加入 3 mL 蒸馏水中, 浸提 24 h 后, 放入离心机, 以 8 000 r/min 离心 10 min, 将膜提取液 2.8 mL 与 0.2 mL DPPH 溶液(0.1 mmol/L)混合。混合液在室温下避光保存 30 min, 在波长 517 nm 处测定吸光度^[7]。

1.3.6 膜的微观结构(SEM)。对制得的膜进行表面喷金处理, 用扫描电子显微镜在加速电压为 5 kV 条件下放大, 观测其表面形态^[8]。

2 结果与分析

2.1 膜液黏度 成膜液的流动性质可以影响到液体镀层的性质, 如铺展性、厚度、均匀性及力学性能, 因此成膜液的流变特性也是膜的重要指标之一^[9]。肉桂精油-壳聚糖/玉米醇溶蛋白混合液的表现黏度随剪切速率的变化情况见图 1。从图 1 可见, 成膜液的黏度随着剪切速率的增大而减小, 表现出非牛顿流体剪切稀化的特点, 这是由于高速剪切作用下分子间纠缠结构的破坏, 且破坏的结构在短时间内不能重新组装^[10], 以不添加肉桂精油的膜液黏度最高。

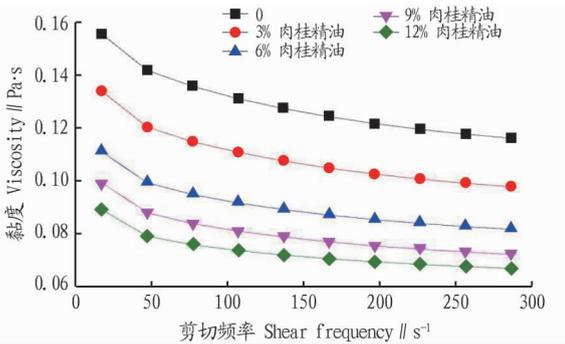


图 1 不同处理膜液的黏度随剪切频率的变化曲线

Fig.1 Variation curve of viscosity of membrane solution of different treatments with shear frequency

2.2 膜的机械性能 从图 2 可知, 不添加精油的复合膜的抗拉强度和断裂伸长率分别为 30.22 MPa、31.00%。随着肉桂精油浓度的增加, 复合膜的抗拉强度分别为 15.54、18.57、26.56、21.72 MPa, 断裂伸长率分别为 33.27%、35.93%、44.05%、30.57%。可见, 无精油复合膜的抗拉强度最好, 精油的添加会降低膜的抗拉强度, 增大膜的断裂伸长率。这可能是由于精油的添加可能会增大膜的孔径, 从而产生可能的破裂点, 破坏了壳聚糖和玉米醇溶蛋白连续的网络结构^[11]。

2.3 膜的阻隔性能 从图 3 可见, 无精油添加的复合膜的水蒸气透过率为 27.432 g·mm/(h·m²·kPa), 随着肉桂精油添加量的增大, 水蒸气透过性呈下降趋势。水蒸气的转移一般发生在薄膜亲水区域, 因此通常认为向亲水性聚合物薄膜中添加疏水性脂质可以改善膜的阻水性能。而精油对可食用膜的影响类似于疏水性脂类物质, 脂质对膜的微观结构的改

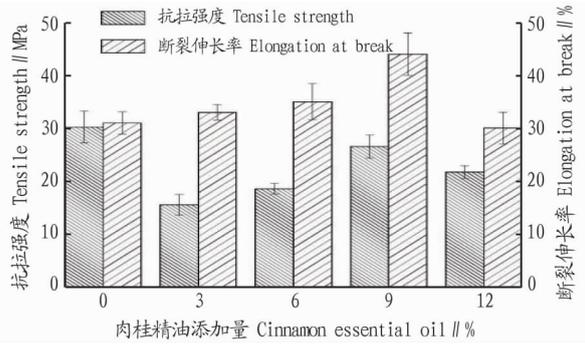


图 2 肉桂精油可食性膜的机械性能

Fig.2 Mechanical properties of edible film of cinnamon essential oil

变是影响膜透水性的决定性因素, 向成膜体系中添加疏水性成分可使薄膜透水性降低^[12]。该结果与 Hosseini 等^[13]一致, 其将牛至精油添加到鱼明胶-壳聚糖膜中后, 发现膜的 WVP 值从 0.41 g·mm/(h·m²·kPa)增加到 0.76 g·mm/(h·m²·kPa), 这是由于脂滴引起聚合物网络不连续, 造成膜的内聚力降低, 从而增加膜的水蒸气透过性。

由图 3 可知, 无精油添加的复合膜的氧气透过性最大, 随着肉桂精油浓度的增大, 氧气透过性随之降低。这说明精油的添加降低了膜的透气性, 在密封性上比无精油添加的复合膜效果更好, 在理论上能够减少外界氧气的透过, 抑制食品氧化现象的发生, 从而有利于食品的保鲜。

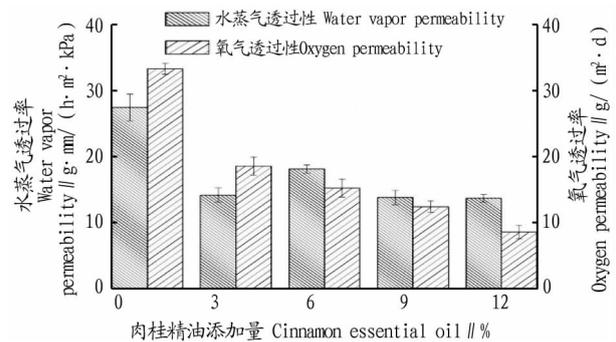


图 3 肉桂精油可食性膜的透气性

Fig.3 Air permeability of edible film of cinnamon essential oil

2.4 膜的抗氧化性 由图 4 可知, 无精油添加的复合膜的自由基清除率为 85.21%。对肉桂-壳聚糖/玉米醇溶蛋白膜来说, 随着肉桂精油浓度的增大, 自由基清除率随之增大, 分别为 87.73%、88.53%、89.14%、90.12%。这可能是由于肉桂精油

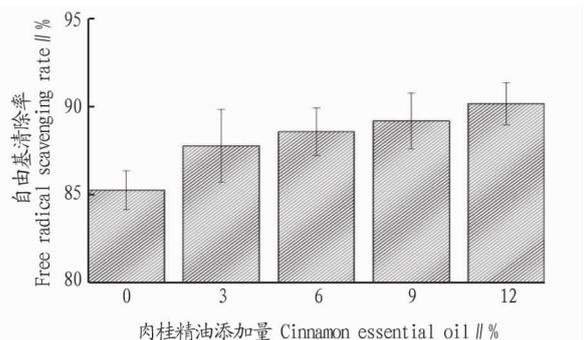


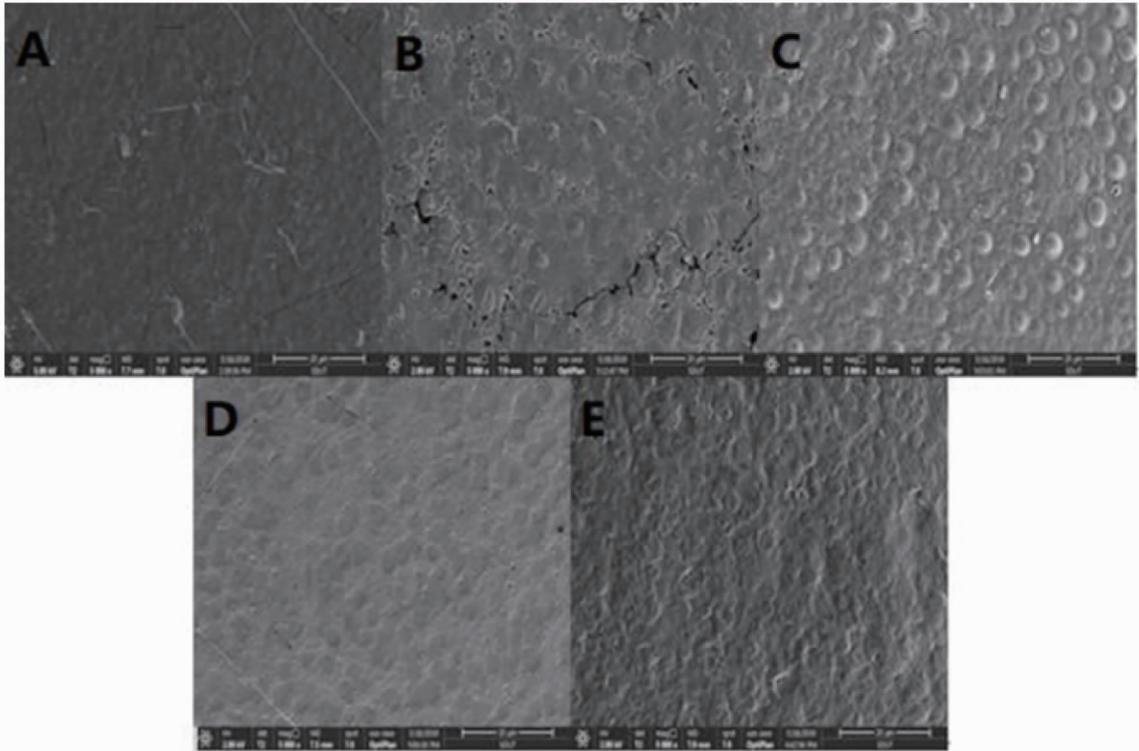
图 4 肉桂精油可食性膜的抗氧化性

Fig.4 Antioxidant activity of edible film of cinnamon essential oil

的主要成分为肉桂醛,具有一定的抗氧化作用,植物精油中含有的抗自由基活性成分是清除自由基的关键,抗自由基活性成分的含量越高,精油清除自由基的效果也越好^[14]。

2.5 膜的微观结构 膜的微观结构反映了表面的微观形貌。

由图 5 可知,无精油添加的复合膜表面比较光滑,气泡较少,但是有少许裂痕。与添加精油处理相比,精油添加量为 9% 的复合膜表面平整光滑,说明膜的致密性和均一性较好,制备的膜也会有较高的抗拉强度^[15],这与抗拉强度测定结果一致。



注:A.不添加精油的复合膜;B.精油添加量为3%的复合膜;C.精油添加量为6%的复合膜;D.精油添加量为9%的复合膜;E.精油添加量为12%的复合膜

Note:A.Composite membrane without essential oil; B.Composite membrane with 3% essential oil; C.Composite membrane with 6% essential oil; D.Composite membrane with 9% essential oil; E.Composite membrane with 12% essential oil

图 5 肉桂精油可食性膜的 SEM 扫描电镜

Fig.5 SEM of edible film of cinnamon essential oil

3 结论

以精油作为抗氧化剂制备复合膜,膜液静态流变学特性结果表明,膜液的黏度随剪切速率的增大均逐渐降低,具有剪切稀化的特点,复合膜液为非牛顿假塑性流体,且精油含量增大,膜液黏度减小。通过对膜性能的研究发现,加入精油可以提高复合膜的断裂伸长率和阻隔性能,但是会使膜的抗拉强度下降。该研究结果将为壳聚糖/玉米醇溶蛋白/肉桂精油复合膜的进一步研究及生产应用提供理论参考。

参考文献

- [1] DEHGHANI S, HOSSEINI S V, REGENSTEIN J M. Edible films and coatings in seafood preservation: A review [J]. *Food chemistry*, 2018, 240(1): 505-513.
- [2] 陈桂芸, 曲亮璠, 赵宇, 等. 抗菌性玉米醇溶蛋白/壳聚糖复合膜的制备与性质 [J]. *食品科学*, 2017, 38(15): 58-62.
- [3] 崔慧, 李佳文, 陈美思. 蛋白质类可食性涂膜保鲜果蔬技术的进展 [J]. *食品安全导刊*, 2016(21): 40.
- [4] ZHANG L M, LIU Z L, WANG X Y, et al. The properties of chitosan/zein blend film and effect of film on quality of mushroom (*Agaricus bisporus*) [J]. *Postharvest biology and technology*, 2019, 155: 47-56.
- [5] NUR HANANI Z A, AELMA HUSNA A B. Effect of different types and concentrations of emulsifier on the characteristics of kappa-carrageenan films [J]. *International journal of food microbiology*, 2018, 114: 710-716.
- [6] ZHANG P P, ZHAO Y, SHI Q L. Characterization of a novel edible film

- based on gum ghatti: Effect of plasticizer type and concentration [J]. *Carbohydrate polymers*, 2016, 153: 345-355.
- [7] JOANNE KAM W Y, MIRHOSSEINI H, ABAS F, et al. Antioxidant activity enhancement of biodegradable film as active packaging utilizing crude extract from durian leaf waste [J]. *Food control*, 2018, 90: 66-72.
- [8] LIANG T Q, SUN G H, CAO L L, et al. Rheological behavior of film-forming solutions and film properties from *Artemisia sphaerocephala* Krasch. gum and purple onion peel extract [J]. *Food hydrocolloids*, 2018, 82: 124-134.
- [9] 张利铭, 刘战丽, 王相友, 等. 壳聚糖/玉米醇溶蛋白膜液的流变与膜热性能 [J]. *精细化工*, 2019, 36(3): 374-379, 392.
- [10] MA Q Y, DU L, YANG Y, et al. Rheology of film-forming solutions and physical properties of tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA) [J]. *Food hydrocolloids*, 2017, 63: 677-684.
- [11] MORADI M, TAJIK H, RAZAVI RPHANI S M, et al. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with *Zataria multiflora* Boiss essential oil and grape seed extract [J]. *LWT-Food science and technology*, 2012, 46(2): 477-484.
- [12] 肖力源, 张淑瑶, 周湘媛, 等. 肉桂精油-玉米淀粉基抗菌膜的制备及其性能 [J]. *食品科学*, 2019, 40(2): 40-45.
- [13] HOSSEINI S F, REZAEI M, ZANDI M, et al. Bio-based composite edible films containing *Origanum vulgare* L. essential oil [J]. *Industrial crops and products*, 2015, 67: 403-413.
- [14] BONILLA J, ATARÉS L, VARGAS M, et al. Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: Possibilities and limitations [J]. *Journal of food engineering*, 2012, 110(2): 208-213.
- [15] 赵亚, 张平平, 石启龙. Nisin 对印度树胶可食性膜性能的影响 [J]. *食品工业科技*, 2017, 38(23): 69-73, 78.