

壳聚糖/明胶食品保鲜复合膜的热稳定性研究

刘莉莉¹, 李思东¹, 唐冰^{2,3}, 杨锡洪^{1,*}, 李普旺², 杨子明²

- (1. 广东省水产品加工与安全重点实验室, 广东普通高等学校水产品深加工重点实验室, 广东海洋大学食品科技学院, 广东湛江 524088;
2. 中国热带农业科学院农产品加工研究所, 广东湛江 524001;
3. 华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070)

摘要: 采用溶液共混法制备壳聚糖/明胶复合膜, 测定复合膜的透光率及水溶性, 并用热重分析法系统研究了复合膜的热降解性能。结果表明, 随着明胶含量的增加, 复合膜的透光率上升, 水溶性增强, 热稳定性提高。热分析结果显示, 复合膜在氮气中的热降解为两步反应, 降解温度(T)随着明胶含量(X)的增加而升高, 起始降解温度 $T_0=0.03467X+246.5$, 最大速率降解温度 $T_p=0.3460X+282.1$, 终止降解温度 $T_f=1.001X+311.9$; 对应于 T_p 的降解率 C_p 不受 X 的影响, 平均值为 $35.32\%\pm 2.54\%$, 对应于 T_f 的降解率 C_f 也不受 X 的影响, 平均值为 $56.28\%\pm 1.56\%$; 复合膜热降解反应的活化能(E)和频率因子(A)随反应程度的增加而改变, 分三个过程。

关键词: 壳聚糖, 明胶, 壳聚糖/明胶复合膜, 热降解, 热稳定性

Study on the thermal stability of chitosan/gelatin composite films for food preservation

LIU Li-li¹, LI Si-dong¹, TANG Bing^{2,3}, YANG Xi-hong^{1,*}, LI Pu-wang², YANG Zi-ming²

- (1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Aquatic Product Processing and Safety, Key Laboratory of Advanced Processing of Aquatic Products of Guangdong Higher Education Institution, College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China;
2. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China;
3. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Chitosan/gelatin composite films were prepared by solution blending, then the light transmittance, the water-solubility and the thermal degradation by thermogravimetry analysis of composite films were determined. Results showed that the light transmittance, the thermal stability and water-solubility of composite films rose with the increment of the content of gelatin. Thermal analysis results showed that the thermal degradation of composite films in the nitrogen was a two-steps reactions, and the degradation temperature(T) rose with the gelatin content(X); the initial temperature of weight loss $T_0=0.03467X+246.5$, the temperature at the maximum weight loss rate $T_p=0.3460X+282.1$ and the final temperature at weight loss $T_f=1.001X+311.9$. C_p and C_f were the degradation rates which correspond to T_p and T_f separately, they were not affected by X , and the average value of C_p and C_f were $35.32\%\pm 2.54\%$ and $56.28\%\pm 1.56\%$, respectively. The activation energy(E) and frequency factor(A) of the thermal degradation of composite films changed during the three reaction processes.

Key words: chitosan; gelatin; chitosan/gelatin composite films; thermal degradation; thermal stability

中图分类号: TS206

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)08-0310-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.08.062

石油基食品保鲜膜如聚氯乙烯等的广泛使用不

仅给环境带来了巨大的污染, 而且在高温加热时易释放出对人体有害的物质, 因此以天然无毒生物材料制造的可降解保鲜膜已成为绿色包装领域的研究热点。可用于制备食品包装膜的天然高分子包括纤维素^[1]、淀粉^[2-3]、壳聚糖^[4]、明胶^[5]等, 其中壳聚糖无毒、成膜性好、可生物降解及抑菌性良好, 已被公认为是一种颇具潜力的绿色包装材料^[6]。但壳聚糖单独成膜干燥后

收稿日期: 2013-09-10 * 通讯联系人

作者简介: 刘莉莉(1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 海洋生物资源利用化学。

基金项目: 国家自然科学基金项目(31271938); 海南省自然科学基金项目(513151, 512106)。

易卷曲,且潮湿天气下颜色会变黄,降解性能不够理想,而与其他材料复合可制得综合性能较好的共混膜^[7]。

明胶是动物的皮、骨等经提纯并降解后而制得的高分子多肽混合物^[8]。明胶作为可替代石油基产品的天然可再生资源之一,其来源广泛,具有优良的可生物降解性和成膜性^[9],在食品保鲜包装膜方面有着潜在的应用价值^[10]。但明胶单膜易溶于水,耐高温性不佳,限制了其应用范围^[9,11],因此有必要对明胶膜进行共混改性,利用共混组分各自的优点来克服单膜存在的缺点^[12]。壳聚糖与明胶共混可制成可生物降解食品保鲜复合膜,宋慧君等^[13-14]对复合膜的性能及结构等进行了研究,结果表明壳聚糖与明胶间有良好的相容性,但有关复合膜热降解和相关动力学的研究国内外还鲜有报道。

无毒且耐热性高的保鲜包装膜可满足食品微波加热或蒸煮杀菌等的特殊要求,本研究采用溶液共混法制备壳聚糖/明胶复合膜,并系统研究了复合膜的透光率、水溶性及热稳定性,为壳聚糖/明胶复合保鲜膜的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

壳聚糖 南通兴成生物制品厂,分子量 1.0×10^5 ,脱乙酰度>90%;明胶 厦门华恒明胶有限公司,凝固强度200Bloom;冰醋酸 分析纯,广东光华科技股份有限公司。

DF-II型集热式磁力加热搅拌器 江苏金坛市宏凯仪器厂;HJ-3型恒温磁力搅拌器 江苏金坛市新航仪器厂;101-1A型数显电热鼓风干燥箱 上海沪南科学仪器联营厂;UV-1100型紫外可见分光光度计 上海美谱达仪器有限公司;TG/DTA6300型热重分析仪 美国Perkin Elmer公司。

1.2 壳聚糖/明胶复合膜的制备

称取14.00g壳聚糖粉末,置于700mL的1% (v/v) 醋酸水溶液中,磁力搅拌溶解制得2% (w/v) 壳聚糖溶液;称取6.00g明胶粉末溶于100mL蒸馏水中,得6% (w/v) 明胶溶液,在60℃水浴条件下磁力搅拌30min至其完全溶解。将上述两溶液按一定比例混合后得到明胶比例分别为0%、15%、30%、45%和60%的混合液,将混合液搅拌均匀,静置除去气泡后铺膜,置于50℃烘箱中干燥2d,揭膜后得壳聚糖/明胶复合膜,置于干燥器中备用。

1.3 透光率^[15]和水溶性^[16]测定

将膜样剪成1cm×4.5cm的矩形,用透明胶带将其贴于比色皿外侧表面,用分光光度计在480nm波长下,以空比色皿为参照物,分别测定膜样的透光率,并测定膜样厚度,每个样品做3组平行实验取均值。

将膜样剪成2cm×2cm小块,105℃下鼓风干燥24h后称重得 W_i ,再将干燥后的膜样置于30mL蒸馏水中,室温搅拌溶解24h后用过滤纸过滤,不溶碎片在105℃下烘干24h后称重得 W_r 。膜的水溶性(%)=($W_i - W_r$)/ $W_i \times 100$,每个样做3次平行取平均值。

1.4 热重分析

热重分析在TG/DTA6300热重分析仪上进行,样

品重7~8mg,以氮气作为载气,流速是50mL·min⁻¹,实验温度从30℃到800℃,升温速率为20℃·min⁻¹,记录得热重(TG)曲线和微分热重(DTG)曲线。采用Friedman方法^[17]处理TG数据来获得反应动力学参数。

2 结果与分析

2.1 明胶含量对复合膜透明度和水溶性的影响

复合膜的透光率和水溶性如表1所示,从表1中可以看出,随着复合膜中明胶含量的增加,膜的透光率有所上升,明胶含量为60%时膜的透明度最好,说明明胶可以改善复合膜的透明度。这可能是明胶使壳聚糖的结晶度下降,导致复合膜的透明度提高。由于明胶的水溶性好,所以当复合膜中明胶比例上升时,复合膜的水溶性增强。

表1 明胶含量对壳聚糖/明胶复合膜透光率和水溶性的影响

Table 1 Effect of gelatin content on transmittance and water-solubility of chitosan/gelatin composite film

样品	厚度(mm)	透光率(%)	水溶性(%)
1	0.140±0.004	37.2±0.3	19.0±0.5
2	0.141±0.002	41.9±0.9	25.0±1.5
3	0.139±0.001	43.4±0.7	27.3±1.2
4	0.143±0.001	46.3±0.3	33.4±1.3
5	0.137±0.001	50.1±0.1	50.2±1.5

注:样品1~5:明胶含量=0%、15%、30%、45%、60%;图2、图3同。

2.2 复合膜的热降解过程

图1为壳聚糖/明胶复合膜(明胶含量30%)在升温速率为20℃·min⁻¹下的热降解TG/DTG曲线。由图1可知,复合膜的失重大致可分成3个阶段。第1阶段在100℃附近,随温度的升高,复合膜中的水分逐渐蒸发,DTG曲线出现一小峰;第2阶段是150~400℃,在该阶段内复合膜发生显著的失重,是热降解过程的主要阶段,TG曲线急剧下滑,对应的DTG曲线出现一个大峰,这是复合膜中壳聚糖分子主链糖苷键的断裂降解及明胶肽键热解所致^[11]。最后一个阶段是500~725℃,这是复合膜炭化残渣的分解。

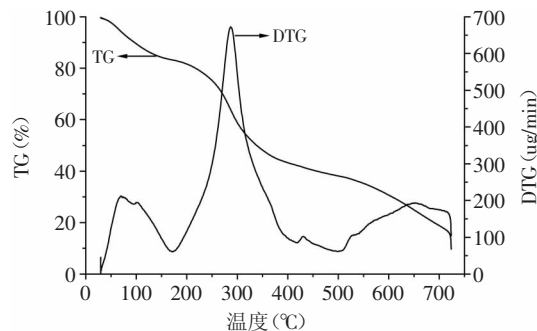


图1 壳聚糖/明胶复合膜热降解的TG/DTG曲线

Fig.1 TG and DTG curves of thermal degradation of chitosan/gelatin composite films

2.3 明胶含量对复合膜热降解的影响

图2为不同明胶含量的壳聚糖/明胶复合膜在氮气中发生热降解时的TG曲线。从图2中可以看出,TG

曲线为一条平滑曲线且有3个台阶,相对应的DTG曲线上有3个峰(见图3)。第一个峰出现在100℃附近,是样品中水分的蒸发^[18]。第二和第三峰是壳聚糖及明胶的降解峰,这说明壳聚糖/明胶复合膜的热降解为两步反应。随着明胶含量的增加,TG与DTG曲线向高温方向移动,五种明胶比例的降解情况类似。

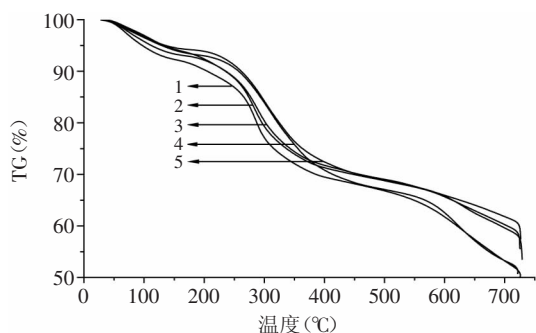


图2 壳聚糖/明胶复合膜热降解的TG曲线

Fig.2 TG curves of thermal degradation of chitosan/gelatin composite films

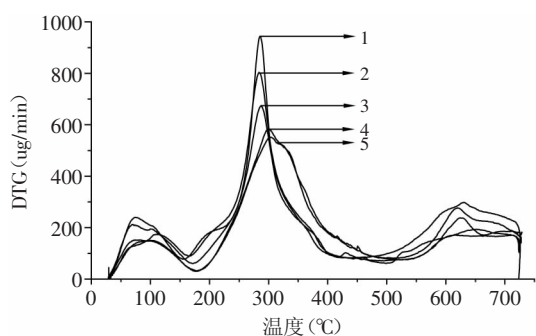


图3 壳聚糖/明胶复合膜热降解的DTG曲线

Fig.3 DTG curves of thermal degradation of chitosan/gelatin composite films

2.4 明胶含量与复合膜热降解温度的关系

图4是由TG曲线用双切线法求得的复合膜热降解第一步反应起始失重温度 T_0 、终止失重温度 T_i 及最大失重速率即DTG曲线峰值温度 T_p 与明胶含量 X 的关系。由图4可知,随着明胶含量的增大,各特征降解温度均呈线性升高,说明此时影响降解温度的主要因

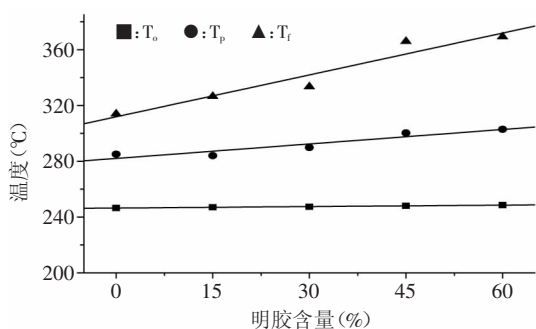


图4 壳聚糖/明胶复合膜热降解特征温度与明胶含量的关系
Fig.4 The relationship between characteristic temperature of thermal degradation and gelatin content of chitosan/gelatin composite films

素是明胶含量,其关系式分别为: $T_0=0.03467X+246.5$ ($R=0.9949$), $T_p=0.3460X+282.1$ ($R=0.9432$), $T_i=1.001X+311.9$ ($R=0.9653$)。

2.5 明胶含量对复合膜热降解率的影响

表2为壳聚糖/明胶复合膜热降解时第一步反应的明胶含量和降解率的关系, C_p 和 C_i 分别是对应 T_p 和 T_i 的热降解率。结果表明:明胶含量对 C_p 和 C_i 影响不大,说明此时 C_p 和 C_i 主要由降解温度决定。 C_p 的平均值为 $35.32\%\pm 2.54\%$, C_i 的平均值为 $56.28\%\pm 1.56\%$ 。

表2 壳聚糖/明胶复合膜热降解时明胶含量(X)与C的关系
Table 2 The relationship between the rate of thermal degradation and gelatin content of chitosan/gelatin composite films

明胶含量(%)	0	15	30	45	60
C_p (%)	38.64	34.60	36.17	35.55	31.64
C_i (%)	57.41	54.50	55.07	58.24	56.19

2.6 复合膜的热降解动力学参数

图5表示壳聚糖/明胶复合膜(明胶含量45%)在热降解过程中活化能(E)及频率因子(A)与分解率(α)之间的关系。由图5可知,反应可分为三个阶段:在第一阶段,分解率为0.05~0.10,E较小(12~15kJ/mol),这是水等低分子量物质挥发所致;在第二阶段,分解率是0.15~0.50,E较为平稳(78~105kJ/mol),这可能是壳聚糖和明胶分子链热降解造成的;在第三阶段,即分解率为0.75~0.85时,E显著升高(175~180kJ/mol),这可能是残炭等分解产生的。从图5中还可以看出, $\lg A$ 随 α 的变化趋势与E的变化趋势相似(见图5)。

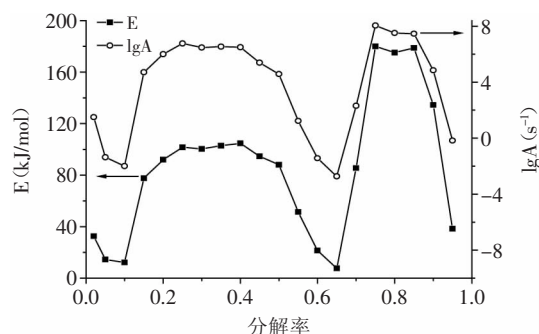


图5 壳聚糖/明胶复合膜热降解活化能与分解率的关系
Fig.5 The relationship between activation energy of thermal degradation and decomposition rate of chitosan/gelatin composite films

3 结论

溶液共混法制备的壳聚糖/明胶复合膜的透光率随明胶含量增大逐渐提高,水溶性随明胶比例升高而增强。复合膜在氮气中的热降解为两步反应,第一步反应的特征降解温度 T_0 、 T_p 及 T_i 随明胶含量 X 的升高而增加,降解率 C_p 和 C_i 均不受明胶含量的影响,明胶的加入明显提高了复合膜的热稳定性。复合膜的热降解反应活化能E和频率因子的对数 $\lg A$ 随分解率 α 的变化而变化。

(下转第327页)

culture on the formation of flavour compounds in dry sausage[J]. Meat Science, 1993, 35: 275-287.

[6] Berger R, Macku C, Geerman G, *et al.* Isolation and identification of dry salami volatiles[J]. Journal of Food Science, 1990, 55: 1239-1242.

[7] Garcia C, Berdague J J, Antequera T, *et al.* Volatile compounds of dry cured Iberian ham[J]. Food Chemistry, 1991, 41: 23-32.

[8] Lopez M O, de la Hoz I, Cambero M I, *et al.* Volatile compounds of dry ham from Iberian pigs[J]. Meat Science, 1992, 31: 267-277.

[9] 余兴军, 童群义. 金华火腿加工过程中肌肉内脂的水解变化研究[J]. 食品发酵与工业, 2005, 31(1): 140-141.

[10] 于海, 秦春君, 葛庆丰, 等. 中式香肠加工及贮藏中脂肪氧化对其品质特性的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(13): 119-125.

[11] 向廷建, 刘晓蓉, 芹洋, 等. 亚硝酸钠在中式香肠中抗氧化作用的研究[J]. 肉类工业, 2013, 384(4): 28-32.

[12] 乔发东, 马长伟, 杨红菊, 等. 宣威火腿加工过程中的理化变化与标准化产技术[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 136-140.

[13] 王振宇, 高晓光, 王晓华, 等. 云南干盐火腿加工过程中肌肉组织理化特性和氧化稳定性研究[J]. 食品科技, 2011, 36(9): 134-143.

[14] Niven C F, Castellani A G, Allanson V. A study of the lactic acid bacteria that cause surface discolorations of sausage[J]. Food Chem, 1949, 58(5): 633-641.

[15] Lars L Hinrichsen, Susanne B. Pedersen relationship among flavor, volatile compounds, chemical changes, and microflora in Italian-Type dry-cured ham during processing[J]. J Agric Food Chem, 1995, 43: 2932-2940.

[16] 鞠波, 王方宪, 郑诚, 等. 出口冻猪肉过氧化值检测方法的探讨[J]. 肉类研究, 2000(4): 43-48.

[17] Witte V C, Krause G F, Bailey M E. A new extraction method

for determining 2-thiobarbituric acid values of pork and beef during storage[J]. Food Science, 1970, 35: 582-585.

[18] Folch J, Lees M, Stanley G H S. A simple method for the isolation and purification of total lipids of animal tissues [J]. Journal of Biological Chemistry, 1957, 226: 497-509.

[19] Gandemer G, Morvanmahi B, Meynier A, *et al.* Quantitative and qualitative analysis of free fatty acids in meat products using ion exchange resin[A]. In proceedings of 37th congress of meat science and technology[C]. Kulmbach, 1991: 1139-1142.

[20] Morrison, Smith. Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride-methanol[J]. Journal of Lipid Reserch, 1964(5): 600-608.

[21] Sorensen B B. Lipolysis of pork fat by the meat starter culture *Staphylococcus xylosus* at various environmental conditions[J]. Food Microbiology, 1997, 14: 153-160.

[22] Hammes W P, Hertel C. New developments in meat starter cultures[J]. Meat Science, 1998, 49(1): S125-S138.

[23] 沈清武, 李平兰. 微生物酶与肉组织酶对干发酵香肠中游离脂肪酸的影响[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(12): 1-5.

[24] 程燕, 杨勇, 廖定容, 等. 腐生葡萄球菌 S25 对四川香肠自然晾晒成熟过程中脂肪和蛋白质的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 223-227.

[25] 张雪梅. 四川香肠生产过程中理化特性、微生物特性及产葡萄球菌的筛选与应用[D]. 雅安: 四川农业大学, 2010.

[26] Timon M L, Ventanas J, Carrampiso A I, *et al.* Subcutaneous and intermuscular fat characterization of dry-cured Iberian hams [J]. Meat Science, 2001, 58: 85-91.

[27] Coppola S, Mauriello G, Aponte M, *et al.* Microbial succession during ripening of Naples-type salami, a southern Italian fermented sausage[J]. Meat Science, 2000, 56: 321-329.

(上接第312页)

参考文献

[1] 徐寅, 王家俊, 刘幸幸, 等. 纳米纤维素晶须/壳聚糖天然可降解复合膜的制备与性能[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(6): 841-845.

[2] 杜易阳, 孙庆申, 韩德权, 等. 淀粉壳聚糖膜的研制及结构性能分析[J]. 食品工业科技, 2011, 32(12): 276-279.

[3] 高凌云, 张本山. 木薯氧化淀粉-壳聚糖复合膜的成膜特性研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(10): 322-324.

[4] 宫志强, 李彦春, 祝德义. 增塑剂对壳聚糖-明胶复合膜物理性能的影响[J]. 食品工业科技, 2008, 29(3): 231-233.

[5] 陈丽, 李八方, 赵雪, 等. 可食性狭鳕鱼皮明胶-褐藻胶复合膜的性质与结构表征[J]. 食品工业科技, 2009, 30(10): 275-278.

[6] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1-64.

[7] 苑静. 改性纤维素和壳聚糖共混膜的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2009, 37(6): 43-46.

[8] 李志强. 生皮蛋白质化学基础[M]. 成都: 四川大学出版社, 1998: 1-4.

[9] 靳园敏, 王鸿儒. 水性聚氨酯/明胶共聚物的制备及表征[J]. 精细化工, 2011, 28(12): 1145-1153.

[10] 曹娜, 符玉华, 贺军辉. 明胶膜的性能研究进展[J]. 高分子

通报, 2007(8): 1-6.

[11] 高喜平, 刘捷, 汤克勇, 等. 明胶/聚乙烯醇共混复合膜的相容性[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7): 110-113.

[12] 刘登峰, 付登洲, 杨志远. 醋酸纤维素-壳聚糖共混膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(10): 75-77.

[13] 宋慧君, 孟春丽, 汤克勇. 明胶-壳聚糖复合膜的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8): 165-167.

[14] 宋慧君, 高玉梅, 汤克勇. 明胶-壳聚糖共混膜的性能研究[J]. 中国皮革, 2012, 41(15): 25-28.

[15] 岳晓华. 可食性壳聚糖-淀粉复合膜的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(增刊): 7-10.

[16] Hosseini S F, Rezaei M, Zandi M, *et al.* Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films [J]. Food Chemistry, 2013, 136: 1490-1495.

[17] Yang M H. On the thermal degradation of poly(styrene sulfone) s. V. thermogravimetric kinetic simulation of polyacrylamide pyrolysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(7): 1540-1548.

[18] López F A, Mere A L R, Alguacil F J, *et al.* A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 91(2): 633-639.