

草莓防腐保鲜可食用膜的制备与研究

曹佳媛 胡玮楠 程金菊*

(东北农业大学食品学院,黑龙江哈尔滨 150030)

摘要 以乳清浓缩蛋白为基质、黄原胶作为增稠剂、甘油作为增塑剂制备可食用膜,包裹在新鲜草莓表面,以期达到防腐保鲜的目的。同时,探讨了乳清浓缩蛋白浓度、黄原胶添加量和膜液 pH 值对蛋白膜性能的影响。在单因素试验的基础上,优化制备可食用膜的原料配比和工艺参数,得出最佳工艺条件为乳清浓缩蛋白 12%、黄原胶添加量 0.3%、pH=7。此时,可食用膜具有膜厚度低、透湿系数低及溶解率适中的特点。

关键词 草莓;乳清蛋白可食用膜;黄原胶;膜液 pH 值;原料配比

中图分类号 S668.4;TS205.9 **文献标识码** A **文章编号** 1007-5739(2019)12-0223-04

Preparation and Study of Strawberry Antiseptic and Fresh-keeping Edible Film

CAO Jia-yuan HU Wei-nan CHENG Jin-ju*

(College of Food Science and Technology, Northeast Agricultural University, Harbin Heilongjiang 150030)

Abstract We used whey protein concentrate as matrix, xanthan gum as thickener, glycerin as plasticizer to prepare edible films, which was wrapped on the surface of fresh strawberries, in order to achieve the purpose of preservation. The effects of whey protein concentration, xanthan gum addition and membrane pH on protein membrane properties were investigated. On the basis of single factor experiment, the ratio of raw materials and process parameters of edible film were optimized, and the optimal process conditions were as follows: whey protein concentrate 12%, xanthan gum added 0.3%, pH=7. At this moment, the edible film is characterized by the feature of low film thickness, low moisture permeability coefficient, and moderate dissolution rate.

Key words strawberry; whey protein edible film; xanthan gum; membrane pH; raw material ratio

随着社会快速发展,生活水平的不断提高,人们更加重视水果的新鲜度和营养价值,对水果的食用品质也提出了越来越高的要求。

延长水果的贮藏时间并保持其良好的食用品质已成为人们普遍关心并亟待解决的问题。根据文献报道,我国由于保鲜处理不当,导致果品每年的腐烂损耗率在 20%~25%之间^[1]。因此,开发和研究新型水果防腐保鲜技术具有非常重要的实际意义。

草莓中富含 V_C、V_E,被称为“水果皇后”^[2],具有极高的营养价值。但草莓含水量高达 89%以上,呼吸代谢旺盛,采后极易因受白粉病菌和灰葡萄孢霉、根霉等病菌感染以及机械损伤而腐烂变质。

草莓采摘后的正常代谢时间为 2~3 d,3 d 后由于膜脂过氧化酶(SOD)和非酶促(ASA)2 类防御系统迅速衰退,所以果实进入代谢紊乱和组织衰老阶段。草莓极不耐贮藏运输,其鲜销率在 29 ℃下存放 8 h 后就下降 32%;在常温下(25 ℃)存放 1~3 d,果实就会因变色变味而失去原有的风味和商品价值^[3-4]。

目前,常用的草莓保鲜方法为低温法和化学保鲜法,但都存在弊端,一是许多品种对低温贮藏反应敏感,不易保留原有口感;二是利用化学物质过氧乙酸进行保鲜,其使用量不好控制,过低对草莓没有保鲜效果;过高则草莓果实易发生脱色反应,失去原有光泽,组织结构受损,抗菌性下降,更易腐败。

可食用膜保鲜果蔬技术由于其无害和方便被广泛研究和关注^[5],即通过研究制备一种天然无害的以蛋白质为基质的可食用膜,用于草莓的防腐和保鲜。

本文选取乳清浓缩蛋白(WPC-80)为成膜基质,研究乳清蛋白浓度、黄原胶浓度以及 pH 值对膜性能的影响,并测定可食用膜对草莓保鲜的效果,为乳清蛋白可食用膜的应用提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

乳清浓缩蛋白(WPC-80),新西兰恒天然乳业有限公司生产;黄原胶,鄂尔多斯市中轩生化股份有限公司生产;Tris 试剂、HCl、甘油、无水 CaCl₂、BaCl₂ 等药品均为分析纯,由天津市致远化学试剂有限公司生产。

有机玻璃板(聚甲基丙烯酸甲酯,PMMA),由哈尔滨市钟艺有机玻璃厂生产;烘箱、pH 计、温度计、干燥器、透湿杯、电子天平、布氏漏斗、螺旋测微器、恒温水浴锅、酸碱滴定管、磁力搅拌器,由东北农业大学食品学院提供。

1.2 试验方法

1.2.1 Tris-HCl 缓冲溶液的制备。Tris 为弱碱,通过向 Tris 碱性水溶液中加入 HCl 调节不同 pH 值。

1.2.2 可食用膜的制备。用电子天平称取适量 WPC-80 加入 Tris-HCl 缓冲溶液中,磁力搅拌 15 min 使其充分溶解,配制成不同浓度梯度的 WPC 溶液。水浴加热至 80 ℃并保持 15 min,冷却后加入黄原胶和甘油,搅拌均匀并除去气泡,于有机玻璃板(聚甲基丙烯酸甲酯,PMMA)上涂膜,保证膜面厚度适中,均匀且透明。涂抹后静置 15 min,在 60 ℃的干燥箱中干燥 5 h,干燥后揭膜。

1.2.3 单因素试验。首先以 WPC 浓度为变量进行单因素试验,设置浓度分别为 9%、10%、11%、12%、13%。确定其他变量及工艺:成膜液中 Tris-HCl 缓冲液 pH=7,黄原胶浓度为 0.3%,甘油浓度为 25 g/L,变性温度为 80 ℃、时间为 15 min,干燥温度为 60 ℃、时间为 5 h。每个浓度做 3 组平行试验,测量所得的膜厚度、透湿系数和溶解性,并取平均值。

基金项目 黑龙江省大学生创新创业训练计划省级项目(201810224076)。

* 通信作者

收稿日期 2019-03-10

确定成膜液中的 WPC 最佳浓度后,以黄原胶浓度为变量进行单因素试验,设置浓度分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%,其他工艺参数同上,研究可食用膜的各项性能。

确定成膜液中的最佳原料配比后,以 Tris-HCl 缓冲溶液的 pH 值为变量进行单因素试验,设置缓冲液中 pH 值分别为 5、6、7、8、9,其他工艺参数同上,研究可食用膜的各项性能。

1.2.4 正交试验。在单因素试验的基础上,为确定最优成膜方案,本试验进行 $L_9(3^3)$ 正交试验,试验设计如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素		
	WPC 浓度(A)/%	黄原胶浓度(B)/%	pH 值(C)
1	10	0.2	7
2	11	0.3	8
3	12	0.4	9

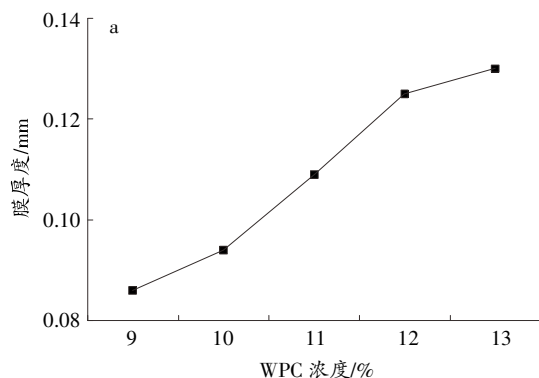
1.3 膜的性质测定

1.3.1 膜厚度的测定。选择从有机玻璃板上揭下的完好、均匀的膜,随机取 5 个点,用螺旋测微器测量其厚度,取平均值。膜厚度越薄,所对应的浓度配比越好。

1.3.2 透湿系数的测定。采用修正的 ASTM (american society for testing and materials) 法进行测定。将 $BaCl_2$ 饱和溶液放入干燥器底部,将无水 $CaCl_2$ 进行粉碎处理和烘干至恒重后放入透湿杯内。将待测薄膜覆盖于透湿杯上,在 25 °C 下放入干燥器内,每隔 1 h 称量透湿杯的重量,做透湿杯重和时间的关系曲线,得到二者的线性关系,其斜率即为水蒸气透过速率 $C(g/h)^{[6]}$ 。使用 1.3.1 所测得的膜厚度计算透湿系数,计算公式如下:

$$WVP = C \times X / A \times \Delta P$$

式中, WVP —透湿系数 [$g \cdot mm / (m^2 \cdot h \cdot kPa)$]; X —膜厚 (mm);



ΔP —膜两侧水蒸气压差,查阅文献得 25 °C 时水蒸气的饱和蒸汽压为 3.168 4 kPa。

1.3.3 溶解性的测定。称取约 0.2 g 重量的膜 W_1 ,加入 20 mL 蒸馏水使其充分溶解,密封静置 24 h 后,使用布氏漏斗进行抽滤。抽滤后将滤纸和不溶的物质放入烘箱中干燥 24 h。用电子天平称取滤纸重量为 W_2 ,烘干物总质量为 W_3 ,可食用膜溶解率计算公式如下:

$$FS = (W_1 - (W_3 - W_2)) / W_1 \times 100$$

式中, FS —膜的溶解度 (%); W_1 —称取膜的重量 (g); W_2 —滤纸的重量 (g); W_3 —烘干物的总质量 (g)。

1.4 数据处理

使用 Origin8 进行数据处理及绘图,使用 SPSS Statistics 19 进行数据差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 WPC 浓度对膜性能的影响

WPC 为大分子蛋白质,其主要通过离子键和分子间氢键等多种相互作用来影响膜的性能。由图 1(a)可以看出,可食用膜的厚度会随着 WPC 浓度的增大而增大,这主要是由分子间相互作用力增大造成的。当 WPC 浓度为 9% 时,形成的膜薄且脆,不易从有机玻璃板上揭下,多为细小的碎片;当 WPC 浓度为 13% 时,蛋白质分子互相缠绕,连接成空间网状结构,形成凝胶,不易成膜。由图 1(b)可以看出,在成膜液分子结构不发生变化的情况下,随着 WPC 浓度的增大,可食用膜的透湿系数和溶解率都呈下降趋势,但差异不显著 ($P > 0.05$)。在浓度为 12% 时降到最低,透湿系数可达到 $0.435 g \cdot mm / (m^2 \cdot h \cdot kPa)$,溶解率可达到 15.18%;当浓度大于 12% 时,由于形成凝胶状态,膜厚、透湿系数和溶解率均进一步增大。在对草莓的防腐及延长贮存期过程中,低透湿系

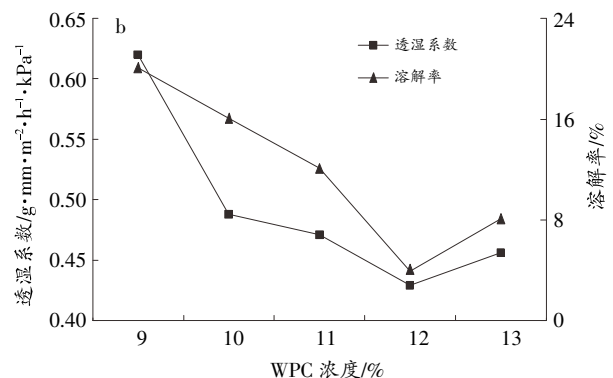


图 1 不同 WPC 浓度对膜厚度(a)、透湿系数及溶解率(b)的影响

数和溶解率将降低草莓的水分流失,延缓呼吸代谢作用,防止草莓失水枯萎、变色变味、品质下降,对草莓的保鲜及储运起到了良好的作用。因此,在控制其他变量不变的情况下,WPC 的最佳浓度为 12%,这与任举等^[9]、杨坤^[8]的研究结果较为一致。

2.2 黄原胶浓度对膜性能的影响

黄原胶是由假黄单胞菌属产生的单孢多糖,具有极强的亲水性,但易抱团而形成不溶胶体,是一种集增稠、悬浮、乳化和稳定于一体的生物多糖,对成膜液的黏度和流动性等都起到很大作用,进而影响可食用膜的性质^[9]。

由图 2(a)可以看出,膜的厚度随着黄原胶浓度的增大而增大,黄原胶浓度在 0.2%~0.5% 时可形成完整膜。当黄原胶浓度为 0.1% 时,溶液黏度过小,不易交联成膜;当黄原胶浓度为 0.5% 时,成膜液中黏度过大,在有机玻璃板上涂膜时较难脱除气泡,导致不易形成薄且均一透明的膜。由图 2(b)可以看出,可食用膜的透湿系数和溶解率都随黄原胶浓度的增大而增大,且差异不显著 ($P > 0.05$),其主要原因是黄原胶为亲水性物质,可以改善膜的阻水性能,因其极性极强且不易形成致密分子的网状结构,所以会使水蒸气的透过率上升,也在一定程度上弥补了 WPC 膜不易溶于水的缺点^[10]。互补

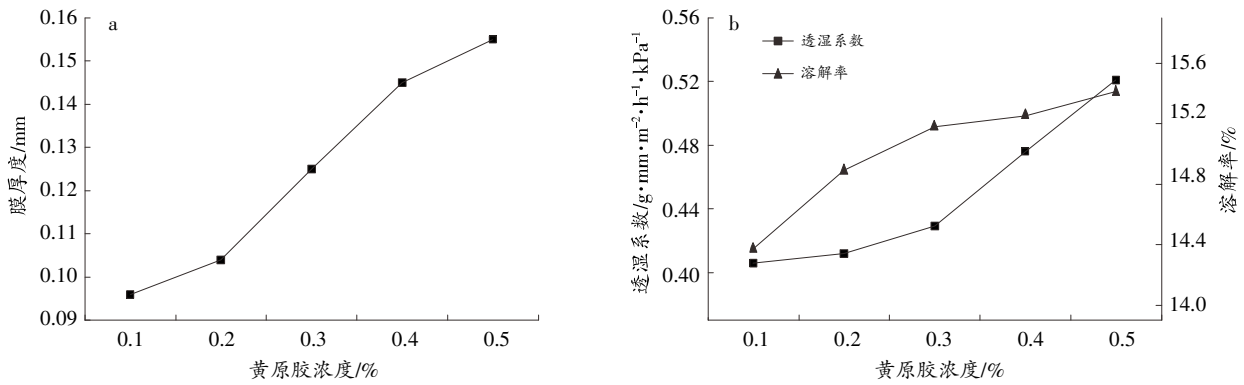


图2 不同黄原胶浓度对膜厚度(a)、透湿系数及溶解率(b)的影响

过后可使覆盖在草莓表面的可食用膜入口即溶,不影响草莓的食用口感,这与王振宇等^[11]、李 瑜等^[12]的研究结果较为一致。

2.3 成膜液 pH 值对膜性能的影响

pH 值主要通过影响 WPC 和黄原胶的溶解度、分子构型来影响膜的性质^[13-14]。因为 WPC 的等电点为 4.9,黄原胶的

等电点为 4.7,所以在 pH=5 时,成膜液中多为絮状沉淀,不是均一介质无法干燥成膜。由图 3(a)可以看出,膜的厚度随 pH 值的变化不大,差异不显著($P>0.05$)。由图 3(b)可以看出,随 pH 值升高,溶解率呈缓慢上升趋势,主要是由于离成膜基质的等电点越远,分子间相互作用力越强,所带的电荷也增多,易于与水分子团发生反应,溶解性增大。透湿系数在

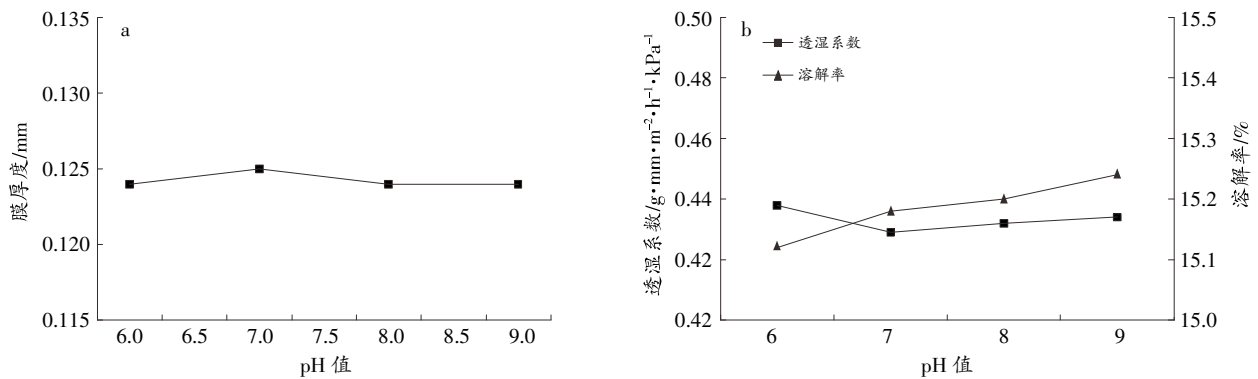


图3 不同 pH 值对膜厚度(a)和透湿系数及溶解率(b)的影响

pH=7 时达到最小,为 $0.427 \text{ g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{kPa})$,此时膜的保鲜贮存性能较好,这与李慧^[15]的观点较为一致。

2.4 正交试验

由表 2 可知,在以膜厚度为评价指标时,影响因素从大到小依次为 WPC 浓度>黄原胶浓度>pH 值,最优的水平组合为 WPC 浓度 10%、黄原胶浓度 0.3%、pH=7,此时可食用膜厚度最薄,对于草莓色泽等影响最小。由表 3 可知,在以透湿系数为评价指标时,影响因素为 WPC 浓度=黄原胶浓度>pH 值,最优的水平组合为 WPC 浓度 12%、黄原胶浓度 0.2%、pH=7,此时可食用膜透湿系数最小,对草莓的防腐保鲜起到一定作用;由表 4 可知,在以溶解率为评价指标时,影响因素为 WPC 浓度>黄原胶浓度>pH 值,最优的水平组合为 WPC 浓度 11%、黄原胶浓度 0.3%、pH=9,此时可食用膜溶解度适中,不会在水蒸气较高的环境中发生自溶现象,既能起到保护作用,又可在食用时入口即溶,不会对草莓口感造成影响。

通过加权分析综合评价,得出对于可食用膜各指标影响因素为 WPC 浓度>黄原胶浓度>pH 值,最优的水平组合为 WPC 浓度 12%、黄原胶浓度 0.3%、pH=7,此时膜具有膜厚度低、透湿系数低和溶解率适中的特点。

表 2 以膜厚度为评价指标的正交试验表及数据分析

试验号	WPC 浓度(A) %	黄原胶浓度(B) %	pH 值(C)	膜厚 mm
1	1	1	1	0.107
2	1	2	2	0.094
3	1	3	3	0.121
4	2	1	1	0.112
5	2	2	3	0.119
6	2	3	2	0.126
7	3	1	3	0.118
8	3	2	1	0.125
9	3	3	2	0.131
K_1	0.322	0.344	0.344	极差分析
K_2	0.357	0.338	0.351	$R_A>R_B>R_C$
K_3	0.374	0.378	0.358	最佳水平组合
k_1	0.107	0.115	0.115	$A_1B_2C_1$
k_2	0.119	0.113	0.117	
k_3	0.125	0.126	0.119	
R	0.018	0.013	0.004	

2.5 草莓防腐保鲜可食用膜的感官评定

通过正交试验确定可食用膜最优化的成膜配方为乳清浓缩蛋白 12%、黄原胶添加量 0.3%、pH=7。在此基础上进行草莓防腐保鲜可食用膜的感官评定。

根据丁 华等^[16]制定的草莓感官评价标准(表 5)进行感官评定,采取 10 分标准,评价员为期 5 d 分别对正常放置的

表3 以透湿系数为评价指标的正交试验表及数据分析

试验号	WPC 浓度 (A)/%	黄原胶浓度 (B)/%	pH 值 (C)	透湿系数 $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$
1	1	1	1	0.446
2	1	2	2	0.449
3	1	3	3	0.465
4	2	1	1	0.440
5	2	2	3	0.444
6	2	3	2	0.459
7	3	1	3	0.424
8	3	2	1	0.432
9	3	3	2	0.445
K_1				极差分析
K_2				$R_A=R_B>R_C$
K_3				最佳水平组合
k_1				$A_3B_1C_1$
k_2				
k_3				
R				

表4 以溶解度为评价指标的正交试验表及数据分析

试验号	WPC 浓度(A) %	黄原胶浓度(B) %	pH 值 (C)	溶解率 %
1	1	1	1	15.40
2	1	2	2	15.52
3	1	3	3	15.55
4	2	1	1	15.27
5	2	2	3	15.40
6	2	3	2	15.41
7	3	1	3	15.09
8	3	2	1	15.16
9	3	3	2	15.20
K_1	46.47	45.76	45.83	极差分析
K_2	46.08	46.08	46.13	$R_A>R_B>R_C$
K_3	45.45	46.16	46.04	最佳水平组合
k_1	15.49	15.25	15.28	$A_3B_2C_3$
k_2	15.36	15.36	15.38	
k_3	15.15	15.39	15.35	
R	0.34	0.14	0.10	

表5 草莓感官评价标准

评分/分	外观	色泽	气味
$8 < x \leq 10$	外观好,果实有光泽	色泽鲜艳,呈鲜红色	有水果清香
$6 < x \leq 8$	外观好,果实部分失水	色泽稍淡	有轻微的水果清香
$4 < x \leq 6$	失水更重,萎蔫	果实暗红色	稍有酸腐味
$2 < x \leq 4$	部分腐烂,长霉	果实变黑	有些许霉味
$0 < x \leq 2$	全部腐烂,长霉	果实变黑腐烂	全是霉烂味道

草莓和由可食用膜覆盖的草莓进行感官评分,所得分数取平均值,绘制图。

从图4可以看出,无论是有膜还是无膜,草莓的感官评分都随着天数的增多而显著下降。当草莓覆盖防腐保鲜可食用膜时,第1天的感官评分没有新鲜草莓高,因为食用膜具有淡黄色,对新鲜草莓的外观产生一定影响^[17-18]。但随着天数的增加,有食用膜的草莓明显比无食用膜草莓的感官评分要高,特别是从第3天开始,无食用膜覆盖的草莓品质呈直线式下降,这主要是由于膜脂过氧化的酶促(SOD)和非酶促(ASA)2类防御系统迅速衰退,果实进入代谢紊乱和组织衰老阶段,与于天颖等^[9]的观点相吻合。到达第5天,无膜草莓的评分低至3.8分,而有膜草莓仍保持在6.5分,处于保存品质及格线以上,这说明了乳清蛋白可食用膜对草莓的品质保护起到了一定的作用。

3 结论

(1)通过单因素试验,评定了WPC浓度、黄原胶浓度及

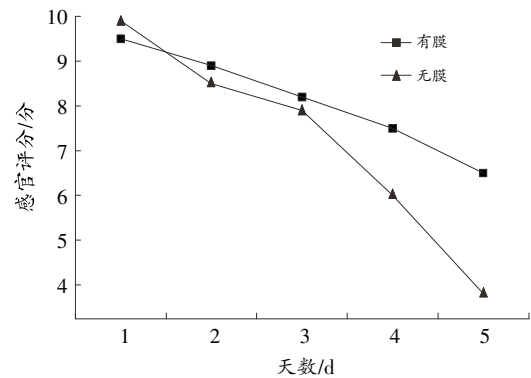


图4 不同天数有膜和无膜草莓的感官评分

pH值对膜性能的影响,得知WPC浓度为10%~12%、黄原胶浓度为0.2%~0.4%、pH值为6~9时,可形成较完整、薄且均一透明的可食用膜,为可接受范围。本试验在此成膜基础上优化原料配比和工艺参数。

(2)通过正交试验,综合各方面理化因素分析,得出对于可食用膜各指标的影响因素依次为WPC浓度>黄原胶浓度>pH值,最佳成膜工艺为WPC浓度12%、黄原胶浓度0.3%、pH=7。此时制得的草莓防腐保鲜可食用膜厚度较薄,不影响草莓色泽;透湿系数最低,可以延缓草莓组织衰败;溶解率适中,入口可溶,对口感并未造成较大影响。

(3)对有膜包被的新鲜草莓和无膜包被的新鲜草莓进行感官分析,随着天数的增加,前者评分明显高于后者,这说明乳清蛋白可食用膜对草莓的品质保护起到了一定作用。

4 参考文献

- [1] 车建美,刘波,郑雪芳,等.水果保鲜技术及其保鲜机理的研究进展[J].保鲜与加工,2012,12(1):44-50.
- [2] 傅阳.草莓的贮藏保鲜技术及其进展[J].农家科技,2011(增刊1):7.
- [3] 程秀玮.草莓的贮藏保鲜技术[J].农产品加工,2009(8):79-80.
- [4] 于天颖,陈玉成,张锐.草莓贮藏保鲜技术[J].农业科技与装备,2012(8):77-79.
- [5] 左贯杰,陈复生,张丽芬,等.复合型可食用膜的研究进展[J].食品工业,2016,37(11):190-194.
- [6] 任举.乳清浓缩蛋白可食用膜的研究[D].无锡:江南大学,2008.
- [7] 任举,王新保,卢蓉蓉,等.乳清浓缩蛋白可食用膜成膜工艺的研究[J].食品与发酵工业,2008(1):55-59.
- [8] 杨坤.可食性乳清蛋白膜工艺及复合膜抑菌性研究[D].洛阳:河南科技大学,2009.
- [9] 何东保,詹东风,张文举.魔芋精粉与黄原胶协同相互作用及其凝胶化的研究[J].高分子学报,1999,1(4):460-464.
- [10] 王莉莉,闵洁,沈秋惠,等.海藻酸钠和黄原胶糊料粘弹性行为的研究[J].印染助剂,2011,28(4):11-14.
- [11] 王振宇,王会友.响应面优化桔梗多糖可食用复合膜的制备[J].化工进展,2010,29(2):297-303.
- [12] 李瑜,乔明武.黄原胶单一膜及复合膜涂膜保鲜蒜米效果研究[J].食品发酵工业,2008,34(10):92-94.
- [13] 田丰伟,任举,卢蓉蓉,等.乳清浓缩蛋白可食用膜的应用研究[J].乳业科学与技术,2009,32(3):106-109.
- [14] 顾璐萍.食品蛋白质的性质对其成膜性能的影响[D].无锡:江南大学,2013.
- [15] 李慧.一种蛋白质/多糖可食性膜的制备及性能研究[D].无锡:江南大学,2009.
- [16] 丁华,王建清,王玉峰,等.不同性能薄膜对草莓气调保鲜效果的影响[J].北方园艺,2016(18):126-130.
- [17] 孙庆申,王璞,贺阳,等.大豆分离蛋白薄膜对草莓保鲜效果评价[J].食品工业科技,2010(1):327-329.
- [18] 叶轻超.纳米粒子改性LDPE薄膜的研制和保鲜性能研究[D].杭州:浙江大学,2014.