

基于番茄皮渣微晶膳食纤维改性可食性膜的研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.03.001

郭韵恬¹ 王汉青^{2,3}

1. 湖南工业大学

城市与环境学院

湖南 株洲 412007

2. 中南林业科技大学

土木工程学院

湖南 长沙 410000

3. 建筑环境控制技术湖南省

工程实验室

湖南 衡阳 421001

摘要:以番茄皮渣为原料制备了微晶膳食纤维素(TMCC),并以TMCC为添加剂,采用流延法制备可食性膜;运用红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)表征TMCC的形貌和可食性膜的结晶结构,通过检测薄膜的吸湿性能、力学性能、阻隔性能和热封性能,分析TMCC对基体包装性能的影响。结果表明,在SEM图中TMCC呈50~70 μm的短粗棒状,表面存在分丝纵裂现象;TMCC与可食性膜基体相容性较好,且TMCC的加入使可食性膜的结晶度增加、吸湿性降低;同时TMCC的添加有助于可食性膜力学性能、阻隔性能和热封性能的提升,当添加量约为8%时,薄膜综合性能最佳,且TMCC在高湿度条件下对材料的力学性能具有良好的保持作用。

关键词:可食性膜;番茄皮渣;微晶膳食纤维素;包装性能

中图分类号:TS209

文献标志码:A

文章编号:1674-7100(2020)03-0001-09

引文格式:郭韵恬,王汉青.基于番茄皮渣微晶膳食纤维改性可食性膜的研究[J].包装学报,2020,12(3):1-9.

0 引言

目前,由塑料包装造成的资源压力及其废弃物造成的环境污染日益严重,环境友好型包装材料的开发越来越受到重视^[1-3]。其中,可食性材料以其原料来源广泛、安全可食、零废弃等特点,成为食品、药品包装等领域研究的热点^[4-7]。壳聚糖(chitosan, CS)被公认为一种极具潜力的绿色包装材料,具有无毒可食、易于成膜、广谱抗菌等特点,但其制品也存在机械强度低、耐水性差等天然生物基材料的通用缺点。为拓展壳聚糖的生产与应用范围,学术界针对其热性能^[8-11]、机械性能^[12-16]和抗菌保鲜性能^[17-22]的优化展开了大量基础研究。其中,微晶纤维素^[23-26](microcrystalline cellulose, MCC)由于来源广泛、质轻、强度高、可降解,常被用于壳聚糖的改性研究^[27-30]。

番茄皮渣中总膳食纤维含量丰富,约占其干重的70%~80%,极具提取与应用价值^[31]。然而目前学术界仅有番茄皮渣与玉米淀粉复合的可食性材料的相关报道,且该研究中番茄皮渣在材料体系中仅起到物理填料的作用^[32]。因而对番茄皮渣中的纤维成分进行提取和微晶化改性研究,拓展其在可食性包装领域的应用,为包装材料提供新的微晶纤维素来源具有重大意义。

本研究从番茄皮渣中分离可溶性膳食纤维(tomato soluble dietary fiber, TSDF)和不溶性膳食纤维(tomato insoluble dietary fiber, TIDF),并以TIDF为原料制备微晶膳食纤维素(tomato microcrystalline cellulose, TMCC),再以CS和TSDF为基体、TMCC为添加剂、辅以甘油制备可食性薄膜,并考察TMCC对薄膜基本性能的影响,旨在得到综合包装功能良好的可食性包装材料。

收稿日期:2019-11-12

作者简介:郭韵恬(1990-),女,湖南湘潭人,湖南工业大学博士生,主要从事抗菌包装材料方面的研究,

E-mail: gyt.hyacinth@163.com

1 实验

1.1 主要材料与仪器

1) 主要材料

番茄皮渣,已提取番茄红素,购于新疆天业公司番茄酱厂;壳聚糖,脱乙酰度不低于95%,购于江苏澳新生物工程有限公司;食品级冰醋酸,纯度不低于99.5%,购于济南清华化工有限公司;甘油(丙三醇),分析纯,购于上海国药集团化学试剂有限公司;NaOH,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,购于科密欧化学试剂有限公司。

2) 主要仪器

超声波清洗仪,1990QTD型,巩义市科华仪器设备有限公司生产;真空干燥箱,DZF-6020型,上海齐欣科学仪器有限公司生产;傅里叶变换红外光谱仪(fourier transform infrared spectrometer, FTIR spectrometer),Spectrum one-B型,美国珀金埃尔默公司生产;X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD),XRD-6100型,日本岛津公司生产;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),JSM-64602V型,英国牛津仪器公司生产;恒温恒湿箱,SPX-150-C型,上海博讯实业有限公司生产;电子式万能实验机,WD-5D型,长春第二实验机有限责任公司生产;透氧率测试仪,OX-TRAN1/50型,美国MOCON公司生产;透湿杯,承德市科承试验机有限公司生产;热封试验测试仪,HST-03型,济南赛成电子科技有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 TIDF 和 TSDF 的分离

1) 番茄皮渣干燥、研磨后过80目筛,得到番茄皮渣粉末;将粉末置于质量分数为5%的NaOH溶液中,在超声波清洗仪中于60℃条件下处理50 min后,将产物进行真空抽滤,滤渣离心洗涤至中性后冷冻干燥,得到TIDF。

2) 收集上述过滤液与离心洗涤的上层滤液,蒸发浓缩后加入4倍于溶液体积的乙醇,收集沉淀物,离心后真空抽滤,得到的滤渣经冷冻干燥,研磨过筛后得到TSDF。

1.2.2 TMCC 的制备

以TIDF为原料,按料液比1 g:15 mL的比例加入质量分数为8%的稀盐酸,置于超声波清洗仪中,在80℃条件下反应60 min,静置待其固液分层后过

滤,将滤渣用蒸馏水离心洗涤至中性,然后将滤渣在50℃条件下干燥至恒重,研磨粉碎,过150目筛,得到TMCC。

1.2.3 可食性薄膜的制备

分别配制质量分数为1.5%的TSDF溶液和4.0%的CS溶液,两者按体积比1:1制成混合膜液;取适量混合膜液分别加入不同质量的TIDF和TMCC,在50℃条件下超声处理30 min,再加入混合膜液质量10%的甘油,继续超声30 min;然后将混合膜液置于真空干燥箱中脱泡,流延至聚四氟乙烯模具中,于鼓风干燥箱中干燥3 h,继续常温干燥12 h后揭膜,得到壳聚糖-膳食纤维可食性膜(CS-TIDF)和壳聚糖-微晶膳食纤维可食性膜(CS-TMCC)。

1.3 表征与测定

1) 利用傅里叶变换红外光谱仪,采用KBr压片法对TIDF和TMCC的结构及组成进行表征,扫描范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,获得其红外光谱图。

2) 利用扫描电子显微镜,在加速电压15 kV、放大100倍和1 000倍的条件下,观察CS膜和CS-TMCC膜表面和断面的形貌,以及TIDF和TMCC的微观形貌。

3) 利用X射线衍射仪表征CS膜和不同TMCC添加量CS-TMCC膜的结晶结构,测试条件为Cu靶、管压36 kV、管流20 mA、扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 、扫描范围 $10^\circ\sim 60^\circ$ 。

4) 根据HB 7401—1996《树脂基复合材料层合板湿热环境吸湿试验方法》中的方法测定材料的吸湿性,相对湿度由不同饱和盐溶液进行调节。

5) 根据GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测定第3部分:薄膜和薄片的试验条件》中的方法,测定材料在不同TMCC添加量和不同湿度下的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速度为1 mm/min。

6) 根据GB/T 19789—2005《包装材料 塑料薄膜和薄片氧气透过性试验 库仑计检测法》中的方法,在温度为23℃、相对湿度为50%的条件下,测定材料的氧气透过率。

7) 根据GB 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法(杯式法)》中的方法,在23℃的条件下测定材料的水蒸气透过率。

8) 根据QB/T 2358—1998《塑料薄膜包装袋热合强度试验方法》中的方法,测定材料的热封性能。

2 结果与分析

2.1 FTIR 分析

利用傅里叶变换红外光谱仪, 对实验制得的 TIDF 和 TMCC 进行表征, 所得的 FTIR 谱图如图 1 所示。

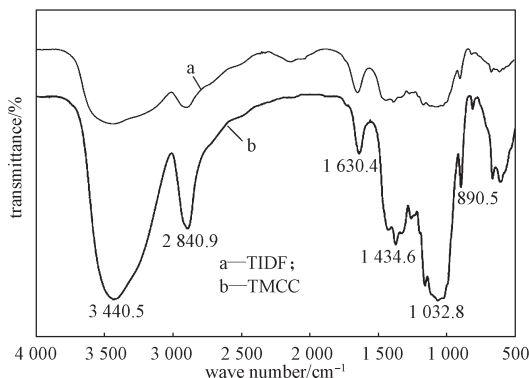


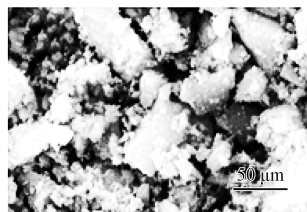
图 1 TIDF 和 TMCC 的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of TIDF and TMCC

由图 1 可知, a、b 分别为 TIDF 与 TMCC 的红外光谱, 二者具有相似的红外吸收峰。图 1 中 b 在 3440.4 cm^{-1} 附近的强宽峰为 —OH 的伸缩振动吸收峰, 是纤维素的特征吸收峰; 在 2919.7 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—H 和 —CH_2 的伸缩振动峰; 在 1635.4 cm^{-1} 附近的吸收尖峰为纤维素中吸附水的弯曲振动峰, 它的存在说明纤维素和水之间存在较强的相互作用; 在 1425.2 cm^{-1} 附近的强谱带代表与 —CH_2 和 —OCH 相关的弯曲振动; 在 1033.7 cm^{-1} 附近的强尖峰为 C—O 和 —OH 的伸缩振动峰, 对应于葡萄糖环的骨架振动; 在 896 cm^{-1} 处的吸收峰是 β 吡喃糖 C—H 变角振动的特征吸收峰, 这些相似特征峰的存在说明 TMCC 在结构上同 TIDF 基本保持一致。但是从图 1a~b 的对比也可以看出, TMCC 的吸收峰强度较 TIDF 明显增强, 这主要是因为微细化处理使 TMCC 单位质量的产品表面暴露的官能团数量增多, 使得其吸收强度增加。

2.2 SEM 分析

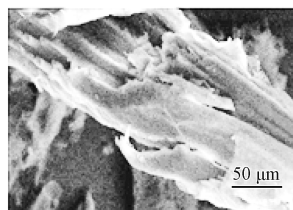
TIDF、TMCC 微观形貌的 SEM 图如图 2 所示。



a) TIDF



b) 100 倍率下的 TMCC



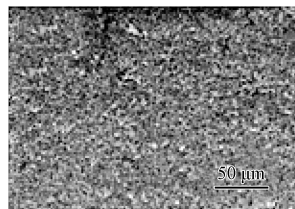
c) 1 000 倍率下的 TMCC

图 2 样品的 SEM 图

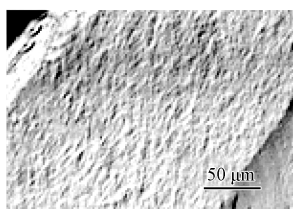
Fig. 2 SEM of samples

如图 2a 所示, 经超声波 - 碱法制备的 TIDF, 其形貌整体呈现块状, 部分呈现片层状。由图 2b 可以看出, 1) TMCC 整体呈现短而粗的棒状, 其形貌较酸解前有了较大的改变; 2) TMCC 的长度较为均匀, 约在 $50\sim70\text{ }\mu\text{m}$, 在微晶纤维素的范畴内; 3) 图中部分微晶纤维素发生团聚现象, 这是由于酸解作用导致纤维素长链结构被破坏, 其分子量减少, 比表面积有所增加, 在分子力的作用下易于团聚。由图 2c 可以看出, TMCC 表面不光滑, 存在不规则的裂纹和沟壑, 同时还伴随着分丝纵裂现象, 这将使 TMCC 表面暴露的化学基团增多, 进一步改变其物理化学性能。

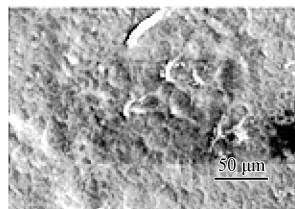
CS 膜与可食性膜的表面和截面形貌如图 3 所示。



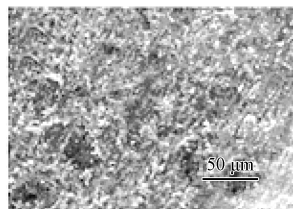
a) CS 膜表面



b) CS 膜截面



c) CS-TMCC 膜表面



d) CS-TMCC 膜截面

图 3 CS 膜与可食性膜的 SEM 图

Fig. 3 SEM of CS films and edible films

对比图 3a 和 3c 可以看出, CS 膜表面质地均匀, 未见明显的结晶颗粒物, 可知其成膜性能较好, 但表面略为粗糙; CS-TMCC 的可食性膜表面平整度明显增加。这是因为 TMCC 表面存在分丝纵裂的结构, 其表面暴露的大量羟基可与 CS 分子链上的羟基形成氢键, 使二者具有较好的相容性, 因而薄膜表面趋于平整。但是由于 TMCC 尺寸小, 具有较高的表面能,

在添加量较大时易于团聚,因此薄膜表面出现了少量TMCC的团聚体。

对比图3b和3d可以看出,CS膜断面更为平整,质地更为均匀;CS-TMCC可食性膜断面图片中有大量白点,这是因为TMCC在基体中的异相成核作用使其周围结晶度较高,因而折断时出现了应力集中点,使得断面不够平整。但是CS-TMCC可食性膜的断面并未见TMCC和CS间出现相分离,这说明二者之间相容性较好。

2.3 XRD 分析

不同TMCC添加量的可食性膜的XRD表征结果如图4所示。

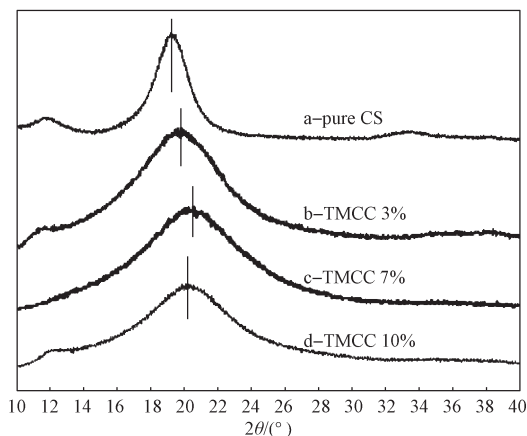


图4 CS-TMCC可食性膜的X射线衍射图

Fig. 4 XRD of CS-TMCC edible films

从图4曲线a可看出,纯CS膜在 2θ 为 19.7° 左右出现了II型结晶峰,同时 11.7° 左右出现了较小的水合结晶衍射峰,在 34° 左右的峰是由于纯CS膜非晶区的存在而产生的弥散峰,这些衍射峰的存在表明了CS膜半结晶聚合物的结构特征。曲线b~d分别为添加TMCC质量分数为3%、7%和10%可食性膜的XRD。理论上来说,如果TMCC和CS分子链间没有相互作用,则可食性膜的衍射峰应为TMCC和CS衍射峰的叠加,且位置不发生变化。但是从图中可以看出,CS膜的水合结晶衍射峰在可食性膜中几乎没有体现,II型结晶峰的位置也向高角度移动。根据布拉格方程可知,衍射角向大角度偏移代表晶面间距变小,这主要是因为TMCC的化学组成单元重复而均一,且吡喃葡萄糖环上有大量的羟基,与CS分子链间的氢键作用可以提高可食性膜内部分子的排列规整度,使得晶面间距变小。同时由于TMCC在CS基体中起到异相成核的作用,使得CS分子在TMCC表面产生结晶行为,因而水合结晶衍射峰消失。

2.4 吸湿性能分析

不同TMCC添加量的可食性膜在 20°C 下的等温吸湿曲线如图5所示。

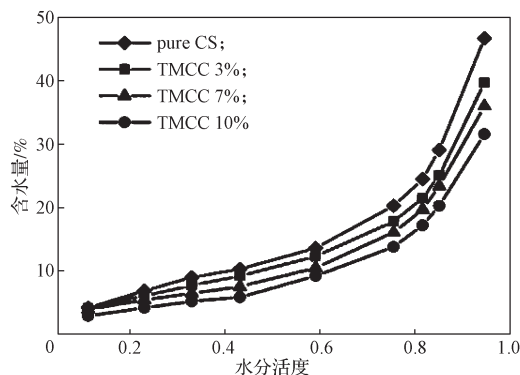


图5 CS-TMCC可食性膜的等温吸湿曲线

Fig. 5 Isothermal moisture absorption curve of CS-TMCC edible film

由图5可以看出,随着水分活度(a_w)的增大,CS-TMCC可食性膜的吸湿曲线呈S形,这是亲水性高分子聚合材料的典型吸附曲线形状,其吸湿过程可分为三段:低湿度段($0 < a_w < 0.35$),可食性膜的含水率呈现近线性增长,水分子主要和可食性膜中的亲水离子基团牢固结合,为化学吸附作用;中等湿度段($0.35 \leq a_w < 0.80$),可食性膜含水率呈曲线缓慢增加,主要靠水分子之间及水与分子链羟基的氢键作用缔合;高湿度段($a_w \geq 0.80$),可食性膜含水率呈曲线迅速增大,此阶段吸附水的结构主要为毛细管作用凝聚的自由水。

由图5中各曲线可看出,相同水分活度下,添加了TMCC的可食性膜的吸湿量较纯CS膜的小,且随着TMCC添加量增加,可食性膜的吸湿量减小。这主要是因为纯CS膜中存在较多游离的酰胺基团和羟基,其表现出较强的吸湿性,而TMCC的加入使得CS和纤维素分子链间形成大量的氢键,其表面暴露的亲水基团减少,使得吸湿量较低。

为了进一步探究材料的吸湿机理,采用吸湿模型中G.A.B模型(如式1)分析全水分活度范围内材料的吸湿特性,并计算出模型的能量常数。

$$EMC = \frac{m_0 \times C \times K \times a_w}{(1 - K \times a_w) [1 + (C - 1) \times K \times a_w]} \quad (1)$$

式中:EMC为平衡含水率,%; a_w 为水分活度; m_0 为单分子层含水率,%; C 、 K 为模型能量常数。

根据G.A.B模型的方程,设参数 $X_0 = \frac{1}{m_0 CK}$,

$X_1 = \frac{1}{m_0} \left(1 - \frac{2}{C} \right)$, $X_2 = \frac{K}{m_0} \left(\frac{1}{C} - 1 \right)$, 将 G.A.B 模型转化为二次方程如式 2 所示。

$$X_2 a_w^2 + X_1 a_w + X_0 = \frac{a_w}{m} \quad (2)$$

利用 SPSS 软件进行二次多项式回归, 得到回归曲线如图 6 所示。计算回归系数 X_0 、 X_1 和 X_2 如表 1 所示。可食性膜的参数 m_0 、 C 和 K 如表 2 所示。

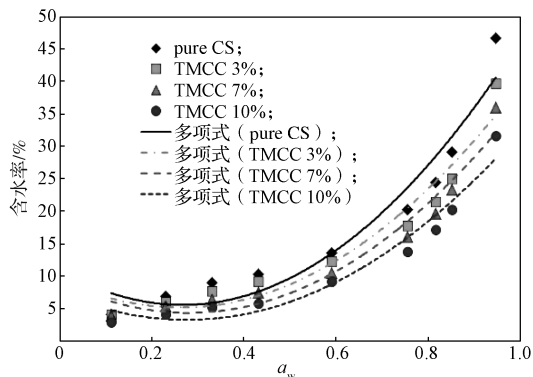


图 6 可食性膜 G.A.B 吸湿模型二次多项式回归曲线

Fig. 6 Quadratic polynomial regression of G.A.B hygroscopicity model of CS-TMCC edible films

表 1 可食性膜 GAB 模型回归方差分析表

Table 1 Variance analysis of G.A.B model regression of the edible films

可食性膜	X_0	X_1	X_2	R^2
pure CS	1.40	11.33	-11.14	0.963
TMCC 3%	1.28	13.74	-13.19	0.991
TMCC 7%	1.03	18.17	-17.56	0.994
TMCC 10%	1.95	20.16	-20.40	0.970

表 2 GAB 模型参数 ($a_w=0\sim0.9$)

Table 2 Parameter of GAB model ($a_w=0\sim0.9$)

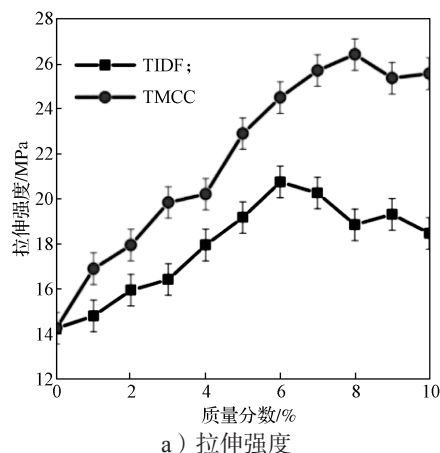
可食性膜	C	m_0	K
pure CS	11.12	7.26	0.89
TMCC 3%	13.86	6.25	0.89
TMCC 7%	21.77	4.99	0.92
TMCC 10%	13.45	4.21	0.93

由图 6 和表 1 分析得到, G.A.B 模型回归曲线的相关系数 R^2 均大于 0.95, 说明该模型在 $a_w=0\sim0.9$ 的范围内可以较为准确地描述可食性膜的吸湿行为。当 G.A.B 模型计算的 K 值在 0.24~1.00、 C 值在 5.67~∞ 区间时, 计算得到的 m_0 和实际 m_0 相差将不超过 15%。由表 2 可知, 本研究可食性膜的 K 和 C 值都在此范围内, 进一步证明吸湿模型可以较好地反应本研究可食性膜的吸湿行为。

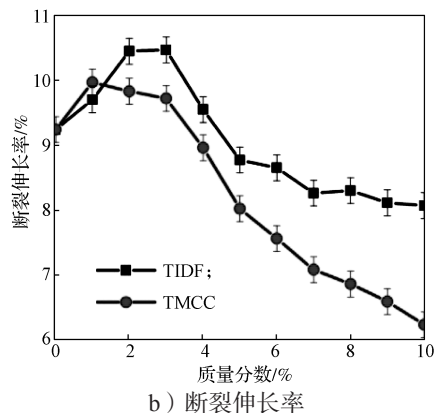
2.5 力学性能分析

2.5.1 膳食纤维种类和添加量对可食性膜力学性能的影响

不同含量 TIDF 和 TMCC 的可食性膜拉伸强度曲线和断裂伸长率曲线如图 7 所示。



a) 拉伸强度



b) 断裂伸长率

图 7 不同添加量的可食性膜的力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of CS-TMCC edible films with different additions

由图 7a 可知, 在一定的添加量范围内, TIDF 和 TMCC 对可食性膜的拉伸强度均具有增强作用, 即两种材料的刚性均有一定程度提高, 且 TMCC 对可食性膜的增强作用更显著; 但当 TIDF 和 TMCC 添加量较大时, 材料的力学性能出现下降趋势。由图 7b 可知, 随着 TIDF 和 TMCC 添加量的增加, 材料的断裂伸长率仅有短暂的提升, 整体呈现负面影响。

当添加 TMCC 质量分数为 8% 时, 可食性膜的拉伸强度较 CS 膜提高了约 85.2%, 这是由于 CS 与 TMCC 之间存在着强烈的氢键作用及良好的相容性, 可食性膜在受到外力作用时, TMCC 在材料中起到承载、分散及传递应力的作用, 其拉伸强度明显提高; 此时可食性膜的断裂伸长率较 CS 膜降低了约

77.6%，这是由于 TMCC 的加入增强的材料的结晶度，限制了分子链间的相对滑动空间，因此其断裂伸长率降低。

当 TIDF 和 TMCC 添加量较大时，材料的拉伸强度出现下降趋势，这是由于 TIDF 和 TMCC 在可食性膜基体中出现了团聚现象，造成材料中出现应力集中点，使材料应力不均匀，出现结构缺陷，导致其力学性能下降。

由 2.2 节的表征可知，TIDF 结构呈块状，其在可食性膜基体中虽然能产生一定补强的效果，但其表面暴露的基团数量远小于 TMCC，与 CS 之间的氢键作用远不如 TMCC 强烈，因而其对 CS 基体力学性能的改善效果不如 TMCC 显著。

2.5.2 环境湿度对可食性膜力学性能的影响

不同湿度下和不同 TMCC 含量可食性膜的拉伸强度和断裂伸长率实验结果分别如图 8 所示。

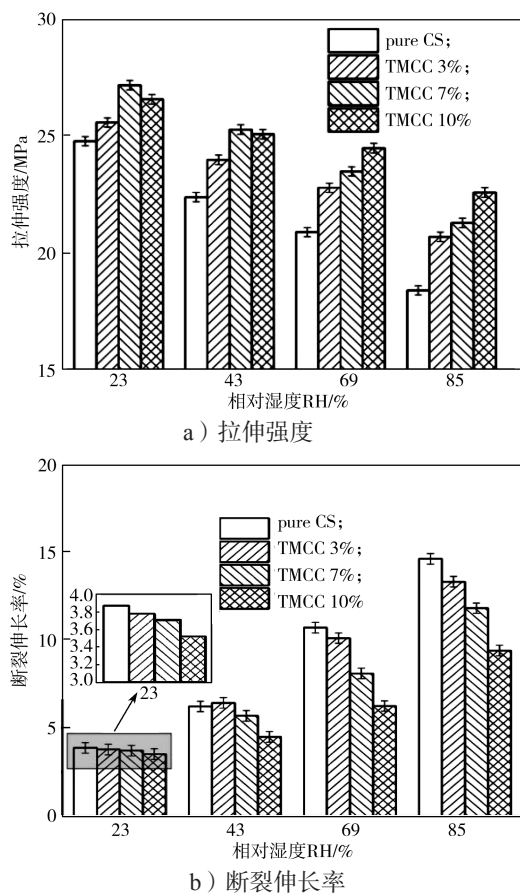


图 8 不同湿度下可食性膜的力学性能

Fig. 8 Mechanical properties of CS-TMCC edible film under different RH

从图 8 可以看出，随着相对湿度的增大，可食性膜的拉伸强度呈现降低的趋势，而断裂伸长率却显著

升高。这主要是因为低湿度环境下，可食性膜无定形区的半结合水将会迅速蒸发，TMCC 和 CS 分子在氢键和范德华力的共同作用下将会结合得更加紧密，因此在低湿度环境下，可食性膜在力学性能上表现为刚性较强而韧性较低；随着湿度的增加，可食性膜将吸收大量的水分，由于水分将使膜基体中的分子链润胀，起到增塑的作用，使得 TMCC 和 CS 分子间作用力减弱，分子链相对滑动的空间变大，可食性膜的柔性变强，即拉伸强度降低，断裂伸长率变大。此外从图中还可以看出，TMCC 添加量较大的可食性膜其拉伸强度在高湿度的下降率小于 CS 膜，这说明 TMCC 在高湿度时对材料力学性能的保持作用较为明显。

2.6 阻隔性能分析

不同 TIDF 和 TMCC 添加量的可食性膜，其氧气透过率和水蒸气透过率测试结果如图 9 所示。

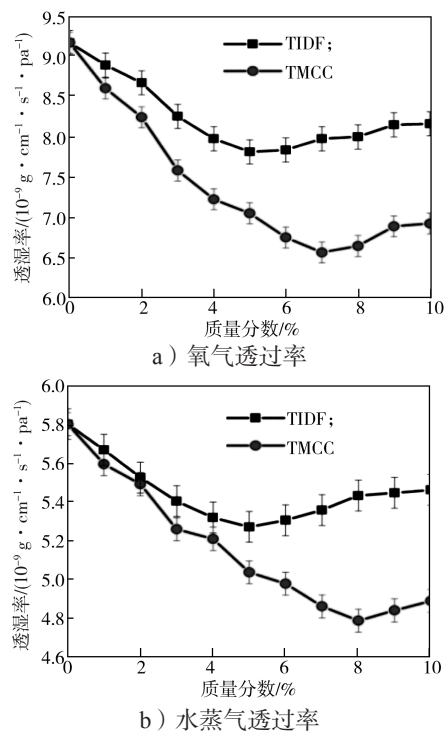


图 9 不同添加量的可食性膜的阻隔性能

Fig. 9 Barrier properties of CS-TMCC edible films with different additions

由图 9 可知，可食性膜的氧气透过率和水蒸气透过率随着 TIDF 和 TMCC 添加量的增加呈现先减小后增大的趋势。这主要是因为 TIDF 和 TMCC 分散在 CS 基体中，增加了氧气分子与水分子透过薄膜时与其发生碰撞的几率，使迁移路径更长，从而氧气透过率和水蒸气透过率降低；但随着 TIDF 和 TMCC

含量的进一步增加, 由于微晶纤维素具有较高的表面能, 其自身之间的相互吸附作用增强, 在 CS 基体中形成团聚体, 破坏了基体均匀致密的结构, 导致薄膜阻隔性能降低。

从图中还可以看出, 在相同的添加量下, 含有 TMCC 的薄膜具有更低的氧气透过率和水蒸气透过率, 这是由于 TMCC 表面分丝纵裂的结构极大增加了暴露羟基的数量, 增大了其与 CS 分子吸附, 键合的面积, 其在 CS 基体中起到了异相成核的作用, 从而使 CS 基体结晶度增加, 材料结构趋于紧密, 分子链的自由空间变小, 氧气和水蒸气透过通道变少, 更大程度地增大了氧气和水蒸气的透过难度。当添加 TMCC 质量分数为 8% 时, 可食性膜的氧气透过率下降约 28.5%, 水蒸气透过率下降约 19.0%, 薄膜的阻隔性能达到最佳。

2.7 热封性能分析

以 CS 膜和添加 TMCC 质量分数为 7% 的可食性膜为例, 在不同温度下其热封强度曲线如图 10 所示。

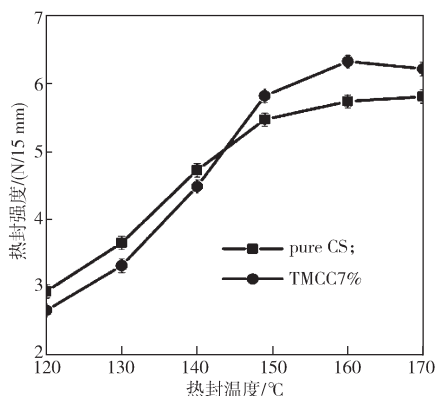


图 10 不同温度下可食性膜的热封强度

Fig. 10 Thermal-sealing strength of edible films under different temperatures

从图 10 可以看出, 整体来说, 对于同一种材料, 随着温度的升高, 其热封强度呈现先显著上升后趋于稳定 (或略有下降) 的趋势。温度较低时, 材料熔融不充分, 热封界面无法完成充分的扩散和渗透过程, 因而冷却后界面的热封强度不高。但温度过高时, 容易造成材料的热糊、卷曲甚至引起断根, 对材料的热封强度造成负面影响。

比较纯 CS 膜和添加 TMCC 质量分数为 7% 的可食性膜的热封强度可知, 在 140 °C 以下时, 相同温度下纯 CS 膜的热封强度高于添加了 TMCC 的可食性膜, 要达到同样的热封强度, 可食性膜的热封温度需要提高 5 °C 左右。这主要是因为 TMCC 的加入提

高了材料的结晶度, 其分子链排列紧密, 分子间作用力较强, 因而材料抗外力变化的能力也相应提高, 其熔融温度提高, 因而要达到相同的热封强度, 必须提高热封温度。但是, 当温度高于 150 °C 时, 可食性膜的热封强度反而比 CS 膜更高, 这主要是因为虽然可食性膜所需的熔融温度较高, 但其冷却重结晶过程中由于 TMCC 的存在, 其融合界面的结晶度较纯 CS 膜也有所提高, 因而其热封强度更高。

3 结论

本研究以番茄皮渣为原料制备了番茄皮渣微晶膳食纤维, 并将 TMCC 加入壳聚糖溶液中制备可食性薄膜, 利用 FTIR、SEM、XRD 等表征可食性膜的面貌及结晶结构, 并测试不同可食性膜的吸湿性、力学性能等, 得到以下结论。

1) SEM 结果显示, TMCC 形貌呈 50~70 μm 的短粗棒状, 表面粗糙, 存在分丝纵裂现象, 符合纤维素 I 型结晶结构。

2) XRD 表征可知, TMCC 与 CS 基体相容性好, 且其在基体中起异相成核的作用, 使材料结晶度增加。

3) 对可食性膜的基本包装功能进行研究, 得到 TMCC 的加入使可食性膜吸湿性降低, 且 G.A.B 模型良好模拟了全水分活度内材料的吸湿行为。

4) TMCC 的添加有助于可食性膜力学性能、阻隔性能和热封性能的提升, 当添加 TMCC 质量分数约为 8% 时, 可食性膜综合性能最佳, 其拉伸强度提高约 85.2%, 氧气透过率下降约 28.5%, 水蒸气透过率下降约 19.0%。

本研究制备的番茄皮渣微晶纤维素为包装材料提供了一种新的纤维素来源, 作为增强填充材料, TMCC 具有较理想的形态结构, 以其作为添加剂制备的可食性薄膜具有良好的综合性能, 有望在未来被广泛应用于食品保鲜包装领域。

参考文献:

- [1] 康智勇, 杨浩雄. 我国塑料食品包装的安全性分析 [J]. 中国塑料, 2018, 32(10): 13-19.
KANG Zhiyong, YANG Haoxiong. A Brief Analysis of Safety Concerns for Plastic Food Packaging Materials in China[J]. China Plastics, 2018, 32(10): 13-19.
- [2] ABDUL KHALIL H P S, DAVOUDPOUR Y, SAURABH C K, et al. A Review on Nanocellulosic

- Fibres as New Material for Sustainable Packaging: Process and Applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 64: 823–836.
- [3] MAKHIJANI K, KUMAR R, SHARMA S K. Biodegradability of Blended Polymers: A Comparison of Various Properties[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(16): 1801–1825.
- [4] CAZÓN P, VELAZQUEZ G, RAMÍREZ J A, et al. Polysaccharide-Based Films and Coatings for Food Packaging: A Review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 68: 136–148.
- [5] DAVACHI S M, SHEKARABI A S. Preparation and Characterization of Antibacterial, Eco-Friendly Edible Nanocomposite Films Containing *Salvia Macrosiphon* and Nanoclay[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 113: 66–72.
- [6] PIÑEROS-HERNANDEZ D, MEDINA-JARAMILLO C, LÓPEZ-CÓRDOBA A, et al. Edible Cassava Starch Films Carrying Rosemary Antioxidant Extracts for Potential Use as Active Food Packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 488–495.
- [7] SADEGHI-VARKANI A, EMAM-DJOMEH Z, ASKARI G. Physicochemical and Microstructural Properties of a Novel Edible Film Synthesized from Balangu Seed Mucilage[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 108: 1110–1119.
- [8] PANKAJ S K, BUENO-FERRER C, MISRA N N, et al. Effects of Cold Plasma on Surface, Thermal and Antimicrobial Release Properties of Chitosan Film[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2017, 5(1): 14–20.
- [9] DE SILVA R T, MANTILAKA M M M G P G, RATNAYAKE S P, et al. Nano-MgO Reinforced Chitosan Nanocomposites for High Performance Packaging Applications with Improved Mechanical, Thermal and Barrier Properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 739–747.
- [10] KASAI D, CHOUGALE R, MASTI S, et al. Influence of *Syzygium Cumini* Leaves Extract on Morphological, Thermal, Mechanical, and Antimicrobial Properties of PVA and PVA/Chitosan Blend Films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(17): 46188.
- [11] WORANUCH S, YOKSAN R, AKASHI M. Ferulic Acid-Coupled Chitosan: Thermal Stability and Utilization as an Antioxidant for Biodegradable Active Packaging Film[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 744–751.
- [12] HUANG B, LIU M X, ZHOU C R. Chitosan Composite Hydrogels Reinforced with Natural Clay Nanotubes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 175: 689–698.
- [13] MA X F, LÜ M, ANDERSON D P, et al. Natural Polysaccharide Composites Based on Modified Cellulose Spheres and Plasticized Chitosan Matrix[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 66: 276–285.
- [14] PERUMAL A B, SELLAMUTHU P S, NAMBIAR R B, et al. Development of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Bio-Nanocomposite Films Reinforced with Cellulose Nanocrystals Isolated from Rice Straw[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 449: 591–602.
- [15] SOUZA V G L, PIRES J R A, RODRIGUES P F, et al. Bionanocomposites of Chitosan/Montmorillonite Incorporated with *Rosmarinus Officinalis* Essential Oil: Development and Physical Characterization[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2018, 16: 148–156.
- [16] WANG H L, ZHANG R, ZHANG H, et al. Kinetics and Functional Effectiveness of Nisin Loaded Antimicrobial Packaging Film Based on Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol)[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 127: 64–71.
- [17] KUMAR D, KUMAR P, PANDEY J. Binary Grafted Chitosan Film: Synthesis, Characterization, Antibacterial Activity and Prospects for Food Packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 115: 341–348.
- [18] LIU J, MENG C G, LIU S, et al. Preparation and Characterization of Protocatechuic Acid Grafted Chitosan Films with Antioxidant Activity[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 457–466.
- [19] MOHEBI E, SHAHBAZI Y. Application of Chitosan and Gelatin Based Active Packaging Films for Peeled Shrimp Preservation: A Novel Functional Wrapping Design[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2017, 76: 108–116.
- [20] PÉREZ-CÓRDOBA L J, NORTON I T, BATCHELOR H K, et al. Physico-Chemical, Antimicrobial and Antioxidant Properties of Gelatin-Chitosan Based Films Loaded with Nanoemulsions Encapsulating Active Compounds[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 79: 544–559.
- [21] PRIYADARSHI R, SAURAJ, KUMAR B, et al. Chitosan Film Incorporated with Citric Acid and Glycerol as an Active Packaging Material for Extension of Green Chilli Shelf Life[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 195: 329–338.
- [22] SUN L J, SUN J J, CHEN L, et al. Preparation and Characterization of Chitosan Film Incorporated with Thinned Young Apple Polyphenols as an Active Packaging Material[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 163: 81–91.
- [23] 吴俊红, 王家俊, 厉依俏, 等. 壳聚糖/羟丙基甲基纤维素包装薄膜的结构与性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2010, 27(1): 67–71.

- WU Junhong, WANG Jiajun, LI Yiqiao, et al. Research on the Structures and Properties of Chitosan/HPMC Packaging Membrane[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2010, 27(1): 67-71.
- [24] 蒲传奋, 唐文婷. 稻壳微晶纤维素/壳聚糖复合膜的制备及表征[J]. 粮食与饲料工业, 2015(12): 9-12.
- PU Chuanfen, TANG Wenting. Preparation and Characterization of Rice Husk Microcrystalline Cellulose/Chitosan Composite Membrane[J]. Cereal & Feed Industry, 2015(12): 9-12.
- [25] REN D, FANG J, LIU P, et al. Preparation and Property Characterization of Chitosan/Microcrystalline Cellulose Antimicrobial Preservative Films[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 200: 416-422.
- [26] NIU X, LIU Y T, SONG Y, et al. Rosin Modified Cellulose Nanofiber as a Reinforcing and Co-Antimicrobial Agents in Polylactic Acid /Chitosan Composite Film for Food Packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 183: 102-109.
- [27] XU K M, LIU C, KANG K Y, et al. Isolation of Nanocrystalline Cellulose from Rice Straw and Preparation of Its Biocomposites with Chitosan: Physicochemical Characterization and Evaluation of Interfacial Compatibility[J]. Composites Science and Technology, 2018, 154: 8-17.
- [28] PERUMAL A B, SELLAMUTHU P S, NAMBIAR R B, et al. Development of Polyvinyl Alcohol/Chitosan Bio-Nanocomposite Films Reinforced with Cellulose Nanocrystals Isolated from Rice Straw[J]. Applied Surface Science, 2018, 449: 591-602.
- [29] LIU Z J, HUANG H H. Preparation and Characterization of Cellulose Composite Hydrogels from Tea Residue and Carbohydrate Additives[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 226-233.
- [30] KHALIFA I, BARAKAT H, EL-MANSY H A, et al. Preserving Apple (Malus Domestica Var. Anna) Fruit Bioactive Substances Using Olive Wastes Extract-Chitosan Film Coating[J]. Information Processing in Agriculture, 2017, 4(1): 90-99.
- [31] DEL VALLE M, CÁMARA M, TORIJA M E. Chemical Characterization of Tomato Pomace[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(8): 1232-1236.
- [32] 孙玉廷. 番茄皮渣可食性包装材料的制备与研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
- SUN Yuting. Preparation and Research of Tomato Peel Waste Edible Packaging Materials[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015.

(责任编辑: 李玉华)

Edible Film Modified by Microcrystalline Dietary Fiber from Tomato Peel Pomace

GUO Yuntian¹, WANG Hanqing^{2,3}

(1. College of Urban and Environmental Science, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. School of Civil Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410000, China;

3. Provincial Engineering Lab of Hunan for Building Environment Control, Hengyang Hunan 421001, China)

Abstract: The microcrystal cellulose (TMCC) was prepared from tomato peel pomace. The edible packaging films was prepared with TMCC as additive by the casting method. FTIR, SEM and XRD were used to characterize the morphology of TMCC and the crystal structure of the films. The moisture absorption, mechanical, barrier and thermal sealing properties of the films were analyzed to research the effects of TMCC on packaging performance of matrix. According to the results, the TMCC prepared showed the morphology of short and thick rod (50~70 μm), with the longitudinal splitting on the surface. A good compatibility between TMCC and chitosan was revealed. The crystallinity of edible films increased, and the moisture absorption decreased with the addition of TMCC. The mechanical, barrier and thermal sealing properties of edible film were improved by addition of TMCC. The results revealed that when the mass fraction of TMCC was about 8%, the films showed the best packaging performance, and TMCC had a good effect on maintaining the mechanical properties of the material under the condition of high humidity.

Keywords: edible packaging film; tomato peel pomace; tomato microcrystal cellulose; packaging performance