

文章编号:1673-2383(2018)04-0020-06

网络出版网址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/41.1378.N.20180814.1403.008.html

网络出版时间:2018-8-14 14:04:08

玉米醇溶蛋白膜增塑剂的选择优化及其对膜体阻湿性能的影响

王 雪^{1,2}, 魏 倩¹, 王莺颖¹, 阎 欣¹, 郭兴凤^{1,2*}

(河南工业大学 1. 河南省谷物资源转化与利用重点实验室; 2. 粮油食品学院, 河南 郑州 450001)

摘要:选择合适的增塑剂制备玉米醇溶蛋白膜,并对成膜条件进行优化,改善蛋白膜的阻湿性能。以甘油作为基础增塑剂,研究丙二醇、聚乙二醇、柠檬酸添加量对玉米醇溶蛋白膜性能的影响。结果表明,柠檬酸作为增塑剂制备的玉米醇溶蛋白膜具有较好的机械性能和阻湿性能,当柠檬酸添加量为 0.2 g/g 时,蛋白膜吸湿率和水蒸气透过率最低。在此基础上,研究了甘油添加量、成膜温度、乙醇体积分数对玉米醇溶蛋白膜阻湿性能的影响。随甘油添加量的增加,膜的吸湿率和水蒸气透过率均逐渐上升,甘油添加量 0.1 g/g 时最小;随成膜温度的升高,蛋白膜的吸湿率和水蒸气透率先上升后下降,60 ℃最小;随乙醇体积分数的增加,蛋白膜吸湿率和水蒸气透率先下降后上升,乙醇体积分数为 70%时最小。采用响应面法对玉米醇溶蛋白膜的制备条件进行优化,得出当柠檬酸添加量为 0.28 g/g、甘油添加量 0.11 g/g、成膜温度 61.06 ℃、乙醇体积分数 65.04%时,水蒸气透过率最小,为 6.28 g·mm·m⁻²·d⁻¹·kPa⁻¹。因此,添加柠檬酸可以改善玉米醇溶蛋白膜的阻湿性能。

关键词:玉米醇溶蛋白膜;柠檬酸;丙二醇;聚乙二醇;机械性能;阻湿性

中图分类号:TS201.2

文献标志码:B

0 前言

玉米醇溶蛋白(zein)独特的氨基酸组成使其具有良好的成膜性,但制成的膜较脆、易破碎,必须添加合适的增塑剂,制备成的膜才能满足包装材料对机械性能的需求^[1]。在此基础上改善其阻湿性能,可防止包装物褐变、氧化、降解以及微生物生长等,延长食品保质期。

增塑剂是一类可增加高分子材料柔韧性的助剂,以蛋白质为基料制备的蛋白质膜中常用的增塑剂可分为如下几类:小分子的糖类,如单糖、二糖或寡糖;多元醇,如甘油、山梨糖醇、甘油基衍生物和聚乙二醇等;脂质及其衍生物,如磷脂、脂肪酸和表面活性剂等^[2]。关于甘油、丙二醇和聚乙二醇等多元醇对玉米醇溶蛋白膜机械性能的影响已

有诸多的研究^[3-5],这类多元醇分子在成膜时可插入玉米醇溶蛋白分子链间,使蛋白质分子的刚性结构得到有效舒展,增加膜的柔韧性。柠檬酸是一种多羧基化合物,能在高温下与蛋白中的羟基发生酯化反应,产生分子间的交联^[6]。聚乙二醇具有良好的生物相容性,与玉米醇溶蛋白分子之间形成次级力,削弱蛋白质分子之间的相互作用,从而提高蛋白膜的柔韧性,起到良好的增塑作用^[7]。

本课题组前期对玉米醇溶蛋白膜的成膜性能、机械性能、储藏稳定性等进行了系列研究。在选择增塑剂时发现,不添加甘油的玉米醇溶蛋白膜放置一段时间后很容易破碎,因此在前期研究的基础上,选择甘油作为基础增塑剂,研究丙二醇、聚乙二醇、柠檬酸对玉米醇溶蛋白膜机械性能和阻湿性能的影响,并采用响应面方法优化玉米醇溶蛋白膜的制备条件。

1 材料与方 法

1.1 材料

玉米醇溶蛋白(蛋白质含量 92.3%,N×6.25):

收稿日期:2017-09-20

基金项目:河南省谷物资源转化与利用重点实验室开放课题(PL2017002)

作者简介:王雪(1992—),女,河南南阳人,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂与植物蛋白工程。

* 通信作者:郭兴凤,教授,E-mail:guoxingfeng@haut.edu.cn

南京都莱生物技术有限公司;无水乙醇、丙三醇(甘油)、1-2丙二醇、柠檬酸、聚乙二醇-400、无水CaCl₂、K₂CO₃、KNO₃、NaNO₂等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

AY-120 电子分析天平:日本岛津公司;81-2型磁力搅拌器:上海市司乐仪器有限公司;HH-2型电热恒温水浴锅:金坛市华峰仪器有限公司;螺旋测微器(0.001 mm):上海量具刃具厂;TA.XT2i物性测定仪:英国 SMS。

1.3 方法

1.3.1 玉米醇溶蛋白膜的制备

称取 4 g 玉米醇溶蛋白,溶于 50 mL 乙醇溶液中,搅拌均匀,加入增塑剂,密封搅拌 20 min,80 °C 水浴加热后继续搅拌 15 min,制成成膜溶液。将 10 mL 蛋白质量分数为 8% 的成膜液倒入培养皿中,水浴加热干燥成膜。制备的玉米醇溶蛋白膜放入相对湿度 43% (饱和 K₂CO₃ 控制相对湿度) 的密闭容器中平衡 48 h,测定其性能。

1.3.2 玉米醇溶蛋白膜厚度的测定

将膜裁成 10 mm × 50 mm 的长条,在膜上随机选取 8 个点测量其厚度,取平均值。

1.3.3 玉米醇溶蛋白膜机械性能的测定

膜机械性能由物性测定仪进行测定。使用 A/TG 探头,有效拉伸长度设置为 30 mm,测试速率为 1.0 mm/s,拉伸强度(tensile strength, *TS*)的计算公式^[7]如下:

$$TS = \frac{F}{\delta \times W},$$

式中:*TS* 为膜的拉伸强度,MPa;*F* 为抗拉力,N; δ 为薄膜的厚度,mm;*W* 为膜的宽度,mm。

断裂延伸率(elongation at break, *EB*)的计算公式^[7]如下:

$$EB = \frac{L_1}{L_0} \times 100\%,$$

式中:*EB* 为膜的断裂延伸率,%;*L*₀ 为膜拉伸前的有效长度,30 mm;*L*₁ 为膜断裂时被拉伸的长度,mm。

1.3.4 水蒸气透过率的测定

将平衡 48 h 的膜密封在直径 3.0 cm,高 6.0 cm,内置 3 g 无水 CaCl₂ 的称量瓶口,将其放置在室温下相对湿度 90% (KNO₃ 饱和溶液) 的密闭容器中,放置 48 h,称量瓶子和 CaCl₂ 的质量,计算其增加的质量,表示 CaCl₂ 吸收的水分。水蒸气透过率(water vapor permeability, *WVP*)计算公式^[7]如下:

$$WVP = \frac{W \times L}{t \times A \times \Delta P},$$

式中:*WVP* 为水蒸气透过率,g·mm·m⁻²·d⁻¹·kPa⁻¹;

W 为称量瓶和 CaCl₂ 增加的质量,g;*L* 为膜厚度,mm;*t* 为测试时间,d;*A* 为膜的测试面积,m²; ΔP 为膜内外水蒸气压差,kPa, ΔP 取值为 1.268 kPa。

1.3.5 吸湿性的测定

参考 Jagadish 等^[8]的方法。取平衡后厚度均匀、表面平整的蛋白膜,裁成 20 mm × 20 mm 的形状,置于表面皿上,放入干燥器中平衡 48 h,称质量,然后置于 RH 65% 的密闭容器内(NaNO₂ 饱和溶液控制相对湿度)72 h,称质量。

吸湿率(rate of moisture absorption, *RA*)的计算公式如下:

$$RA = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%,$$

式中:*RA* 为吸湿率,%;*m*₁ 为吸湿前样品的质量,g;*m*₂ 为吸湿后样品的质量,g。

1.3.6 数据处理

响面面试验设计和分析采用 Design-Expert 8.0,用 Excel 软件进行数据处理和作图。每个样品至少测定 3 次,试验结果以平均值±标准偏差表示。

2 结果与讨论

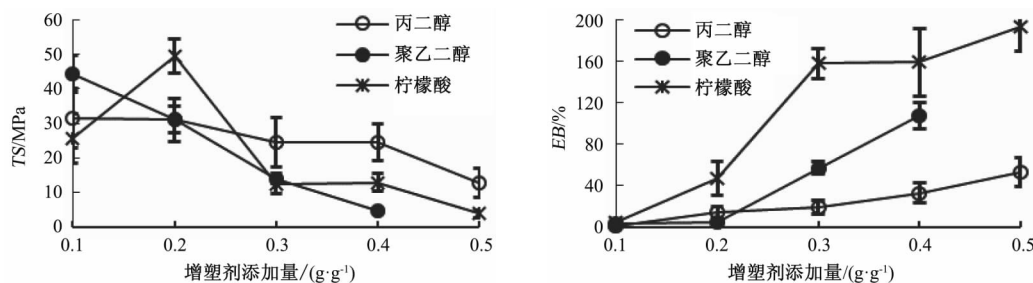
2.1 增塑剂的选择

2.1.1 增塑剂对玉米醇溶蛋白膜机械性能的影响

丙二醇、聚乙二醇以及柠檬酸的添加量对玉米醇溶蛋白膜 *TS* 和 *EB* 的影响如图 1 所示。随丙二醇添加量的增加,玉米醇溶蛋白膜的 *TS* 随之下降,*EB* 则逐渐上升,周颖^[3]在研究丙二醇对玉米醇溶蛋白膜的增塑效果时也得出相同的结论。试验中发现,聚乙二醇添加量大于 0.4 g/g 时,蛋白膜出现黏腻褶皱现象,因此,不再研究聚乙二醇添加量大于 0.4 g/g 时蛋白膜的性能。由图 1 可以看出,随聚乙二醇添加量的增加,玉米醇溶蛋白膜的 *TS* 呈现下降、*EB* 呈现上升的趋势。这可能是因为:一方面,聚乙二醇和丙二醇具有亲水性,使膜在形成过程中结合更多水分子,膜中水分含量增加,使蛋白膜塑性增加;另一方面,醇类小分子可插入蛋白分子链间,减弱醇溶蛋白分子内或分子间的相互作用,提高蛋白分子链流动性,软化蛋白膜刚性结构,使膜得以有效地稀释、伸展从而具有相应的柔韧性^[9]。鲁亚楠^[7]用聚乙二醇-400 增塑玉米醇溶蛋白膜得到的结果与本试验结果相一致。随着柠檬酸添加量增加,玉米醇溶蛋白膜 *TS* 先上升后下降,而 *EB* 则逐渐上升。柠檬酸加热成膜过程中,可以形成中间环状酸酐,与蛋白质发生酯化反应和

交联,改变蛋白膜机械性能^[10-11]。Khalil 等^[5]研究发现,添加琥珀酸酐和柠檬酸增塑玉米醇溶蛋白膜时,蛋白膜拉伸强度下降且断裂延伸率逐渐升高,并指出是因为增塑剂的渗透使蛋白聚合物网络内

部结构发生改变,从而导致膜的机械性能有所改变,这与本试验的结果具有一致性。柠檬酸增塑的玉米醇溶蛋白膜机械性能优于聚乙二醇和丙二醇增塑的玉米醇溶蛋白膜。



成膜条件:乙醇体积分数 70%,甘油添加量 0.2 g/g,成膜温度 70 °C。

图 1 增塑剂对玉米醇溶蛋白膜拉伸强度和断裂延伸率的影响

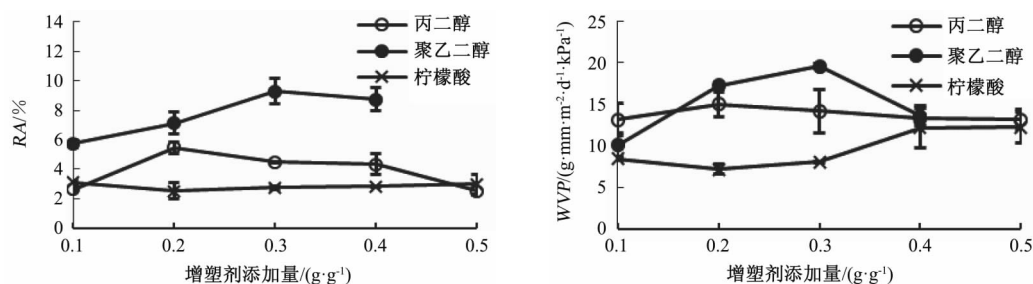
Fig.1 Effect of plasticizers on *TS* and *EB* of zein film

2.1.2 增塑剂对玉米醇溶蛋白膜吸湿率和水蒸气透过率的影响

丙二醇、聚乙二醇以及柠檬酸的添加量对玉米醇溶蛋白膜吸湿性和 *WVP* 的影响如图 2 所示。随丙二醇添加量的增加,玉米醇溶蛋白膜吸湿率和 *WVP* 均呈现先上升后趋于平缓的趋势。聚乙二醇增塑时,玉米醇溶蛋白膜的吸湿率和 *WVP* 逐渐增加,在添加量为 0.3 g/g 后略有所下降。膜的吸湿率和 *WVP* 取决于膜的材质以及水分子在蛋白膜中的扩散速率和溶解度,同时 *WVP* 还受到结构中是否存在裂缝或空隙的影响^[12-13]。丙二醇和聚乙二醇作为小分子醇类可以通过干扰蛋白分子链之间的分子间相互作用而简单地渗透到聚合物基质中,从而增加水和其他分子迁移到膜结构的自由体积;同时由于聚乙二醇和丙二醇具有亲水性,会

增加玉米醇溶蛋白膜对水的吸附作用^[14],使蛋白膜的吸湿率和水蒸气透过率有所增加。随着聚乙二醇与丙二醇的继续添加,对玉米醇溶蛋白膜的增塑效果使其内部形成了均匀的网络结构,从而吸湿率和水蒸气透过率略有下降,这与其机械性能所表现出来的结果相一致。随柠檬酸添加量的增加,玉米醇溶蛋白膜的吸湿率变化不明显,而水蒸气透过率则在添加量为 0.3~0.4 g/g 时有所提升,这可能是因为添加大量柠檬酸时所形成的蛋白膜黏性较大,从而与水结合的能力增强,水蒸气透过率略有增加。

由图 2 可以看出,玉米醇溶蛋白膜较适宜的增塑剂为柠檬酸,其添加量为 0.2 g/g。因此,选择柠檬酸为增塑剂,研究甘油添加量和成膜条件对玉米醇溶蛋白膜阻湿性能的影响。



成膜条件:乙醇体积分数 70%,甘油添加量 0.2 g/g,成膜温度 70 °C。

图 2 增塑剂对玉米醇溶蛋白膜吸湿率和水蒸气透过率的影响

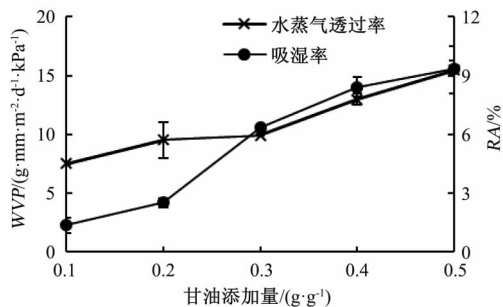
Fig.2 Effect of plasticizers on *RA* and *WVP* of zein film

2.1.3 甘油添加量对玉米醇溶蛋白膜吸湿性和水蒸气透过率的影响

甘油添加量对玉米醇溶蛋白膜吸湿性和 *WVP* 的影响如图 3 所示。由于甘油本身具有亲水性,与

水结合的能力较强,因此随甘油添加量的增加,玉米醇溶蛋白膜的吸湿率和 *WVP* 均逐渐上升。Tih-minlioglu 等^[15]研究了甘油对玉米醇溶蛋白膜性能的影响,也得出甘油的加入会增加膜的 *WVP*,并认

是由于极性化合物的添加使蛋白膜疏水作用减弱引起的。李秀明^[16]在对玉米醇溶蛋白膜/PPC复合膜的研究中,也得出甘油含量增加,吸湿率逐渐增加的结论,并指出虽然玉米醇溶蛋白本身不具有亲水性,但是甘油分子含有3个羟基,是强极性分子,极易吸引水分子,同时甘油与玉米醇溶蛋白的结合,使得分子内部空隙增大,这也易于水分子进入薄膜内部,导致吸湿率增加。因此,综合甘油对玉米醇溶蛋白膜吸湿率和WVP的影响,选取甘油添加量为0.1 g/g。



成膜条件:乙醇体积分数70%,柠檬酸添加量0.2 g/g,成膜温度70℃。

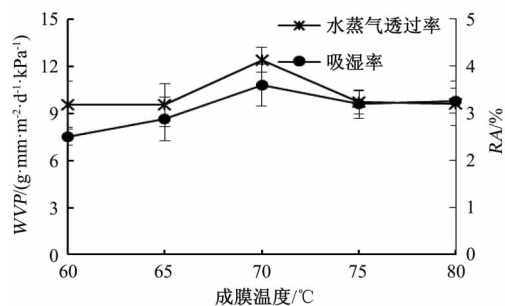
图3 甘油添加量对玉米醇溶蛋白膜水蒸气透过率和吸湿率的影响

Fig.3 Effect of glycerol on RA and WVP of zein film

2.2 成膜条件的优化

2.2.1 成膜温度对玉米醇溶蛋白膜吸湿率和水蒸气透过率的影响

成膜温度对玉米醇溶蛋白膜吸湿率和WVP的影响如图4所示。随温度的升高,玉米醇溶蛋白膜的吸湿率和WVP均先上升后下降。不同温度下制备的玉米醇溶蛋白膜吸湿率的差异可能与其微观



成膜条件:乙醇体积分数70%,柠檬酸添加量0.2 g/g,甘油添加量0.1 g/g。

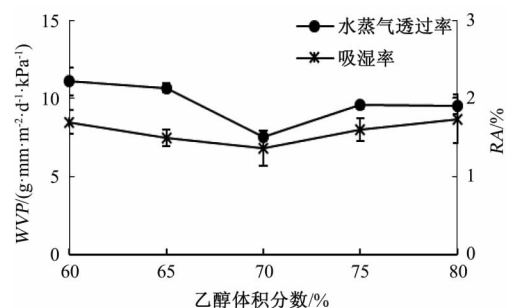
图4 成膜温度对玉米醇溶蛋白膜吸湿率和水蒸气透过率的影响

Fig.4 Effect of film forming temperature on RA and WVP of zein film

网络结构的交联度和紧实程度以及蛋白质的疏水基团有关^[17]。温度的升高会增加成膜溶液流动性,使得溶剂蒸发过快,蛋白分子在形成有序交联之前便过早沉积,难以形成稳定的网络结构^[18]。因此,70℃以前吸湿率和水蒸气透过率不断上升。成膜温度继续增加,成膜过程中从蛋白质分子内部暴露出的疏水基团也持续增加,导致本身疏水性较强的玉米醇溶蛋白的亲水性在一定程度上继续减弱,引起蛋白膜的吸水性有所降低^[17],因此70℃以后玉米醇溶蛋白膜的吸湿率和水蒸气透过率又有所下降。综合考虑蛋白膜的吸湿率和水蒸气透过率,选取成膜温度为60℃。

2.2.2 乙醇体积分数对玉米醇溶蛋白膜吸湿率和水蒸气透过率的影响

乙醇体积分数对玉米醇溶蛋白膜的吸湿率和WVP影响如图5所示。随乙醇体积分数的升高,玉米醇溶蛋白膜的水蒸气透过率和吸湿率均先下降后逐渐上升。玉米醇溶蛋白在不同体积分数的乙醇溶液中溶解度不同,导致蛋白膜渗透性不同^[19]。随乙醇体积分数的增加,玉米醇溶蛋白完全溶解,增大了蛋白分子之间的结合力,形成膜特有的性质,同时由于分子间较强的相互作用使分子紧密连接,降低膜的WVP^[20]。较高的乙醇体积分数允许在蛋白质链之间形成更大的分子间力,防止水蒸气通过膜迁移^[21]。因此,当乙醇体积分数小于70%时,随着乙醇体积分数升高,玉米醇溶蛋白膜吸湿率和水蒸气透过率均有所下降。当乙醇体积分数继续升高时,吸湿率和水蒸气透过率略有所上升。这可能是由于乙醇体积分数的继续增加使玉米醇溶蛋白的溶解度下降,即成膜溶液中玉米醇溶蛋白含量减少,膜结构松散不紧致,分子间空隙增大引起的。因此,乙醇适宜的体积分数为70%。



成膜条件:柠檬酸添加量0.2 g/g,甘油添加量0.1 g/g,成膜温度65℃。

图5 乙醇体积分数对玉米醇溶蛋白膜吸湿率和水蒸气透过率的影响

Fig.5 Effect of ethanol concentration on RA and WVP of zein film

2.3 响应面优化试验

单因素试验结果表明,各种制备条件对蛋白膜的水蒸气透过率和吸湿率的影响趋势是一致的,优化设计中以 *WVP* 为响应值进行试验设计,筛选 *WVP* 最低的成膜条件,确定玉米醇溶蛋白膜的最佳制备工艺条件。以柠檬酸添加量(*A*)、甘油添加量(*B*)、成膜温度(*C*)、乙醇体积分数(*D*)为变量,采用 Box-Behnken 中心组合试验设计方法设计了四因素三水平共计 29 个点的试验方案。试验方案及结果见表 1。

表1 响应面试验设计和结果

序号	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>WVP</i>
1	0.2	0.1	60	70	9.65±1.10
2	0.3	0.1	65	70	6.48±0.88
3	0.2	0.2	60	75	10.90±0.30
4	0.3	0.2	70	70	11.77±2.09
5	0.3	0.2	65	65	9.79±0.95
6	0.2	0.3	60	70	13.57±0.77
7	0.2	0.3	70	70	19.40±0.42
8	0.1	0.2	65	75	7.63±0.73
9	0.2	0.1	65	65	8.50±0.36
10	0.2	0.2	65	70	7.16±0.49
11	0.2	0.2	65	70	14.88±0.55
12	0.2	0.1	65	75	14.59±0.76
13	0.3	0.3	65	70	33.71±1.12
14	0.1	0.2	60	70	14.61±1.57
15	0.2	0.2	60	65	14.46±1.24
16	0.2	0.3	65	75	16.31±1.64
17	0.2	0.2	65	70	10.47±1.31
18	0.1	0.2	70	70	15.01±2.32
19	0.2	0.2	70	75	15.04±2.05
20	0.3	0.2	60	70	17.15±3.81
21	0.2	0.2	65	70	12.88±0.37
22	0.1	0.3	65	70	17.60±1.23
23	0.3	0.2	65	75	10.95±0.39
24	0.2	0.2	65	70	12.13±0.67
25	0.1	0.2	65	65	14.01±2.40
26	0.1	0.1	65	70	16.44±0.71
27	0.2	0.1	70	70	17.49±0.11
28	0.2	0.2	70	65	11.53±1.49
29	0.2	0.3	65	65	16.99±2.62

根据所得试验数据,采用软件 Design-Expert 8.0 进行回归拟合,得到水蒸气透过率的二次多项回归方程如下:

$$Y = 11.50 + 0.38A + 3.70B + 0.83C + 0.011D + 6.52AB - 1.45AC + 1.88AD - 0.50BC - 1.69BD + 1.77CD + 1.83A^2 + 3.77B^2 + 1.25C^2 - 1.23D^2.$$

方差分析结果如表 2 所示,水蒸气透过率模型显著 ($P < 0.05$),可用于试验优化。失拟项不显著,说明此模型对试验实际拟合较好,因此可以用该模型对玉米醇溶蛋白膜的水蒸气透过率进行预测。

表2 水蒸气透过率模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>Prob>F</i>	显著性
Model	526.47	14	37.61	2.54	0.0464	*
残差	207.6	14	14.83			
失拟项	173.96	10	17.4	2.07	0.2521	
纯差	33.64	4	8.41			
总和	734.07	28				

注:* 为差异显著 ($P < 0.05$)。

通过响应面分析确定以水蒸气透过率为响应值时,最佳成膜条件为:柠檬酸添加量 0.28 g/g,甘油添加量 0.11 g/g,温度 61.06 °C,乙醇体积分数 65.04%时,水蒸气透过率达到最小值为 6.28 $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。将成膜温度调整为 61 °C,乙醇体积分数调整为 65%,进行验证试验,得到水蒸气透过率为 (6.55±0.78) $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$,证明该模型可靠。

3 结论

本研究对比了柠檬酸、聚乙二醇、丙二醇 3 种增塑剂对玉米醇溶蛋白膜机械性能及阻湿性能的影响,发现柠檬酸、聚乙二醇、丙二醇均能改善玉米醇溶蛋白膜的性能,但添加柠檬酸的玉米醇溶蛋白膜的阻湿性最佳,添加聚乙二醇的玉米醇溶蛋白膜的阻湿性最弱,因此,选择柠檬酸和甘油作为复合增塑剂制备玉米醇溶蛋白膜。采用响应面方法优化的玉米醇溶蛋白膜制备条件为柠檬酸添加量 0.28 g/g,甘油添加量 0.11 g/g,温度 61.06 °C,乙醇体积分数 65.04%,在此条件下制备的玉米醇溶蛋白膜的水蒸气透过率预测值最小,为 6.28 $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$,验证试验得到膜的水蒸气透过率为 (6.55±0.78) $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。研究表明,以柠檬酸和甘油为增塑剂制备出的玉米醇溶蛋白膜具有良好的机械性能和阻湿性能,为玉米醇溶蛋白膜在生产实践中的进一步应用提供了依据。

参考文献:

- [1] HUO W, WEI D, ZHU W, et al. High-elongat-

- ion zein films for flexible packaging by synergistic plasticization: Preparation, structure and properties [J]. *Journal of Cereal Science*, 2018, 79: 354-361.
- [2] SOTHORNVIT R, KROCHTA J M. Plasticizers in edible films and coatings [M]. Mexico: Academic Press, 2005: 403-433.
- [3] 周颖. 玉米黄粉中醇溶蛋白的提取纯化及增塑成膜研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- [4] 贾祥祥. 制备条件对玉米醇溶蛋白膜性能的影响研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2012.
- [5] KHALIL A A, DERAZ S F, ELRAHMAN S A, et al. Enhancement of mechanical properties, microstructure, and antimicrobial activities of zein films cross-linked using succinic anhydride, eugenol, and citric acid [J]. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 2015, 45(6): 551-567.
- [6] 赵劲彤, 张学俊, 邱玉静. 柠檬酸改性聚乙烯醇制备可生物降解膜的研究 [J]. *塑料助剂*, 2009(6): 28-33.
- [7] 鲁亚楠. 可食性玉米醇溶蛋白复合膜性能的研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2013.
- [8] JAGADISH R S, RASTOGI N K, RAJ B. Moisture sorption characteristics of chitosan/polyethylene oxide blended films [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18(3): 266-276.
- [9] 白红超, 郭兴凤, 张娟娟. 制备条件对玉米醇溶蛋白和小麦谷朊粉复合膜性能的影响 [J]. *粮食加工*, 2010, 35(1): 60-62.
- [10] DEMITRI C, SOLE R D, SCALERA F, et al. Novel superabsorbent cellulose-based hydrogels crosslinked with citric acid [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(4): 2453-2460.
- [11] XIE X, LIU Q. Development and physicochemical characterization of new resistant citrate starch from different corn starches [J]. *Starch-Stärke*, 2004, 56(8): 364-370.
- [12] WANG Q, PADUA G W. Properties of zein films coated with drying oils [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(9): 3444-3448.
- [13] GONTARD N, DUCHEZ C, CUQ J L, et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 1994, 29(1): 39-50.
- [14] BECK M I, TOMKA I, WAYSEK E. Physico-chemical characterization of zein as a film coating polymer: A direct comparison with ethyl cellulose [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 1996, 141: 137-150.
- [15] TIHMINLIOGLU F, ATIK İ D, ÖZEN B. Water vapor and oxygen-barrier performance of corn-zein coated polypropylene films [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 96(3): 342-347.
- [16] 李秀明. 可降解性 Zein/PPC 复合保鲜膜制备及性质研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2012.
- [17] 崔和平. 环境条件对玉米醇溶蛋白膜性能的影响研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2014.
- [18] 贾祥祥, 郭兴凤, 鲁亚楠, 等. 制备条件对玉米醇溶蛋白膜机械性能的影响 [J]. *粮食与饲料工业*, 2012(7): 36-40.
- [19] 杜悦. 挤压成型玉米醇溶蛋白膜的制备及性质研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2009.
- [20] 曹思远, 陈修红, 王军. 玉米醇溶蛋白膜的制备研究 [J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(35): 17314-17315.
- [21] PENA-SERNA C, LOPES-FILHO J F. Influence of ethanol and glycerol concentration over functional and structural properties of zein-oleic acid films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 142: 580-585.

albumin content decreased; globulin content increased; gliadin content increased firstly and then decreased; glutenin had no significant change; a part of small molecular weight (mainly in albumin and globulin region) disappeared. The content of A starch and the relative crystallinity of starch were higher in wheat flour with smaller particle size. In wheat flour with 180~200 mesh range, endosperm block mass and starch particle were uniformly distributed; gliadin content was higher; the ratio of A/B starch was close to that of original wheat flour; the afforded patch had higher energy storage modulus and loss modulus. The types and contents of starch and proteins in wheat flour with different particle size had significant difference, which would have different effects on the various wheat flour products.

Key words: particle size; wheat flour; starch; protein; dynamic characteristics

(上接第 25 页)

SELECTION AND OPTIMIZATION OF PLASTICIZERS AND THEIR EFFECTS ON MOISTURE BARRIER PROPERTY OF ZEIN FILM

WANG Xue, WEI Qian, WANG Yingying, YAN Xin, GUO Xingfeng

(1. Henan Key Laboratory of Cereal Resource Transformation and Utilization;

2. School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The suitable plasticizers were chosen to prepare zein film and the film forming conditions were optimized to improve the moisture resistance. For this purpose, glycerin was used as basic plasticizer, and the influences of propylene glycol, polyethylene glycol and citric acid on the mechanical properties and moisture barrier property of zein film were investigated. The result showed that zein film showed better mechanical properties and moisture barrier properties using citric acid as plasticizer, and the membrane moisture absorption rate and water vapor transmission rate were the lowest when citric acid was 0.1 g/g. On this basis of these results, effects of the ratio of glycerol, film forming temperature and ethanol concentration on the rate of moisture absorption and water vapor permeability of zein film were investigated. The results indicated that rate of moisture absorption (*RA*) and water vapor permeability (*WVP*) of film gradually increased with the addition of glycerol amount, the minimum value was observed when glycerin was 0.1 g/g; *RA* and *WVP* increased firstly and then decreased with the increase of film forming temperature, the minimum was at 60 °C; *RA* and *WVP* decreased first and then increased with the increase of ethanol concentration, the minimum was at 70%. Response surface methodology was employed to optimize the film preparing conditions, and the result showed that the optimized conditions were as follows: the ratio of citric acid was 0.28 g/g, the ratio of glycerol was 0.11 g/g, the film forming temperature was 61.06 °C, and the ethanol concentration was 65.04%. *WVP* of zein film prepared under these conditions was 6.28 g·mm·m⁻²·d⁻¹·kPa⁻¹. These results indicated that citric acid could improve the moisture barrier property of zein film.

Key words: zein film; citric acid; propylene glycol; polyethylene glycol; mechanical properties; moisture barrier property