

# 中心组合试验优化葛根淀粉-壳聚糖复合膜性能

尹璐<sup>1</sup>, 彭勇<sup>1</sup>, 于华宁<sup>2</sup>, 李云飞<sup>1,3,\*</sup>

(1.上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240; 2.上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240;  
3.上海交通大学陆伯勋食品安全研究中心, 上海 200240)

**摘要:** 利用玻璃板延流法制取葛根淀粉-壳聚糖复合膜, 运用流变仪、质构仪等仪器测定葛根淀粉、壳聚糖、甘油不同配比下复合膜的成膜特性, 并通过响应面法分析和优化3种物料的配比。结果表明, 以抗拉强度、延伸率、水蒸气透过率和透明度为评价指标, 通过Design-Expert软件分析得到在葛根淀粉质量分数1.5%, 壳聚糖质量分数1.29%, 甘油质量分数24.27%时, 葛根淀粉-壳聚糖复合膜的性能最好。

**关键词:** 葛根淀粉; 壳聚糖; 响应面法; 配比

## Optimization of Properties of Chitoan-Kudzu Starch Blend Films

YIN Lu<sup>1</sup>, PENG Yong<sup>1</sup>, YU Hua-ning<sup>2</sup>, LI Yun-fei<sup>1,3,\*</sup>

(1. School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;  
2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;  
3. Bor Luh Food Safety Center, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Chitosan-kudzu starch blend films were prepared by casting on a glass plate in the present study. Film-forming properties of blend films composed of different proportions of kudzu starch, chitosan and glycerol were examined with a rheometer and a texture analyzer. Furthermore, response surface methodology was applied to optimize film composition using the software Design-expert. Edible films consisting of 1.5% kudzu starch, 1.29% chitosan and 24.27% glycerol showed the best properties of tensile strength, elongation at rupture, water vapor permeability (WVP) and opacity.

**Key words:** kudzu starch; chitosan; response surface method (RSM); composite concentration

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)08-0006-06

可食性包装膜是以天然可食性生物大分子为原料, 通过添加一定的辅助剂而形成具有一定网络结构的可食用薄膜<sup>[1]</sup>。与传统的化学合成包装材料相比, 可食性膜具有可食性、生物相容性、改善食品外观、阻隔性好、无毒、无污染以及成本低等优点<sup>[2-3]</sup>。

葛根为豆科属植物, 具有解毒、生津止渴之功效, 是卫生部批准的药食同源的野生植物之一<sup>[4]</sup>。葛根淀粉因其丰富的异黄酮和其特有的保健特性成为食品领域研究的热点。由葛根淀粉制成的可食性膜不仅有无毒无害、可生物降解、绿色环保、可延长食品的保质期和提高食品质量等优点, 还具有营养和保健价值。但由于葛根淀粉膜的机械性能和阻水、阻气性能较差, 故常添加天然高分子物质制成复合膜来改善这些性能。壳聚糖因其无毒、可降解和生物相容性高等特点, 已被广泛应用到食品保鲜盒包装等领域。并且已有研究<sup>[5]</sup>证明壳聚糖和葛根淀粉可以形成均一稳定的复合膜, 且此复合膜性能较

好。此外, 为了提高膜材料的机械性能, 常常添加增塑剂如甘油、山梨醇等改善复合膜的柔性<sup>[6]</sup>。

由于淀粉、壳聚糖、甘油三者间的不同配比与膜的各种性能密切相关<sup>[7]</sup>, 国内外已有研究学者针对复合膜配比对膜性能的影响做了研究, 如Chillo等<sup>[8]</sup>通过中心组合试验证明壳聚糖和甘油在质量分数分别为0.55%和0.5%时, 木薯淀粉-壳聚糖复合膜的性能最好; Liu Fujun等<sup>[9]</sup>通过测定淀粉-壳聚糖复合膜的机械性能和透气性等, 得出淀粉和壳聚糖比例为5:4时最佳; Pelissarif等<sup>[10]</sup>运用共混料实验设计, 探讨了木薯淀粉、壳聚糖、甘油三者不同浓度对复合膜性能的影响。而目前还未有关于葛根淀粉、壳聚糖、甘油三者间不同配比对于复合膜性能影响的研究, 本实验在前人研究的基础上, 采用响应面法设计试验, 利用流变仪、质构仪等仪器分别测定了复合膜溶液的黏度以及复合膜的机械性能, 同时测定了水蒸气透过率和透明度等指标, 反映了葛根淀粉、壳聚糖、

收稿日期: 2011-12-31

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2008BAD91B00)

作者简介: 尹璐(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。E-mail: yinlu0816@sjtu.edu.cn

\*通信作者: 李云飞(1954—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品质构与流变学。E-mail: yfli@sjtu.edu.cn

甘油三者间不同对比对复合膜性质的影响,并试从机理层面解释三者对于复合膜性能的影响,最后利用Design-Expert软件优化得出成膜的最佳配比,为工业化生产可食性葛根淀粉-壳聚糖复合膜提供一定的理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

葛根淀粉(食品级) 井冈山市井竹青实业有限公司;壳聚糖(脱乙酰度80%~95%) 国药集团化学试剂有限公司;甘油和乙酸均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

TA-XT2i质构仪 英国Stable Microsystems公司;R/S plus流变仪 美国Brookfield公司;UV-1800型紫外-可见分光光度计 上海美谱达仪器有限公司;WSC-S测色色差仪 上海精密科学仪器有限公司。

### 1.3 测试指标

#### 1.3.1 膜的制备工艺

按照Zhong Yu等<sup>[5]</sup>方法制备葛根淀粉-壳聚糖复合膜,甘油质量按照壳聚糖和葛根淀粉总质量的百分比添加。充分搅拌混合液2h后,用真空度1.0MPa的真空泵脱气2h,将200mL混合溶液倾倒入平板(25cm×25cm)中,(25±1.5)℃干燥至少16h,成膜后揭膜,放入盛有Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>饱和溶液(25℃,RH53%)的干燥器中保存48h备用。

#### 1.3.2 膜液的表现黏度

使用流变仪测定葛根淀粉、壳聚糖和甘油不同配比下膜液的表现黏度,读取350s<sup>-1</sup>下的黏度值。参数设定为25℃,剪切速率变化为5min内0~512s<sup>-1</sup>,转子采用CC 25,每个样品平行做3次。使用Ostwald模型来拟合实验数据,如式(1)所示:

$$\tau = A\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

式中:τ为剪切力/Pa;A为稠度系数/(Pa·s<sup>n</sup>); $\dot{\gamma}$ 为剪切速率/s<sup>-1</sup>;n为流动系数。

#### 1.3.3 机械性能

根据GB13022—1991《塑料薄膜拉伸性能试验》的方法并对其改进,采用质构仪进行测量。测定前先将膜在53%的相对湿度下平衡48h,将膜裁成大小为20mm×80mm的长条,固定在拉伸夹具(A/TG)上,夹距设定为50mm,拉引速度设定为0.8mm/s,分别测定膜的抗拉强度(MPa)和延伸率(%).每个样品做8个平行。

#### 1.3.4 水蒸气透过率

根据GB1037—1970《塑料透湿性试验》方法,采用拟杯子法并加以改进,在25℃条件下,于测试杯(1384.74mm<sup>2</sup>×25mm)中放入无水氯化钙(粒度小于2mm),氯化钙与杯口距离小于5mm,用复合膜封住测试杯口。将称量后的测试杯放入装有饱和氯化钠溶

液(25℃,RH 75%)的干燥器里,使膜内外两侧保持一定的蒸气压差,每隔1d取出称量,直到质量变化小于0.001g,每个样品做5个平行。水蒸气透过率(water vapor permeability, WVP)计算方法见式(2)<sup>[11]</sup>:

$$WVP = \frac{mL}{At\Delta P} \quad (2)$$

式中:m为透过膜的水分的质量/g;L为膜的厚度/m;A为透过水分的膜面积/m<sup>2</sup>;t为水分透过时间/s;ΔP为膜两侧水分蒸气压/Pa。

#### 1.3.5 透明度

将膜剪成20mm×50mm的长条,紧贴于紫外-可见分光光度计玻璃皿一侧,以空白玻璃皿为对照,600nm波长处测定其透光率(T),每个试样做3个平行。按式(3)计算透明度<sup>[12]</sup>:

$$\text{透明度}/\% = \frac{\lg T_{600}}{L} \times 100 \quad (3)$$

式中:T<sub>600</sub>为600nm波长处的透光率;L为膜的厚度/mm。

#### 1.3.6 颜色

参照CIELAB表色系统来表示复合膜的颜色,用WSC-S色差仪测定。将膜样品放在白色校正板上,然后将色差仪测试头放在样品上,记录颜色值。每个样品做5个平行。

## 1.4 试验设计

### 1.4.1 单因素试验设计

固定葛根淀粉质量分数2%、壳聚糖质量分数1.5%、甘油质量分数25%,固定其他条件,比较不同葛根淀粉质量分数(0.5%~3.5%)、壳聚糖质量分数(0.5%~3.5%)、甘油质量分数(10%~40%)对复合膜各项性能的影响。

### 1.4.2 响应面试验设计

在单因素试验基础上,根据响应面法的中心组合试验(central composite design, CCD)设计,选取葛根淀粉、壳聚糖和甘油含量3个因素,采用3因素5水平的响应面分析方法,共15个试验,每个试验做3个重复,分别测定相应的表现黏度、抗拉强度、延伸率、水蒸气透过率、透明度和颜色。试验因素和水平见表1。

表1 中心组合试验因素水平编码表  
Table 1 Variables and their levels for central composite design

水平	因素		
	葛根淀粉含量/%	壳聚糖含量/%	甘油含量/%
-2	1	0.5	15
-1	1.5	1	20
0	2	1.5	25
1	2.5	2	30
2	3	2.5	35

### 1.4.3 数据处理及分析

利用Design-Expert 8.0软件中的多元线性回归分析程序,拟合二阶多项式方程,按式(4)<sup>[13]</sup>计算:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + b_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

式中:  $Y$ 为预测值;  $b_0$ 为常数项;  $b_i$ 为线性系数;  $b_{ii}$ 为二次项系数;  $b_{ij}$ 为交互作用项系数。将获得的二阶多项式方程转化为响应曲面,进一步分析试验因素及水平对响应值的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验设计及分析

#### 2.1.1 壳聚糖含量对复合膜性能的影响

表2 壳聚糖含量对复合膜性能的影响

Table 2 Effect of chitosan concentration on properties of kudzu starch-chitosan edible films

壳聚糖含量/%	抗拉强度/MPa	延伸率/%	水蒸气透过率/(g/(m <sup>2</sup> ·s·Pa))	透明度/%
0.5	16.760	52.047	3.99×10 <sup>-11</sup>	36.422
1	19.845	55.876	4.98×10 <sup>-11</sup>	26.439
1.5	26.984	61.200	6.73×10 <sup>-11</sup>	17.143
2	26.542	63.147	6.98×10 <sup>-11</sup>	16.743
2.5	26.024	65.695	6.07×10 <sup>-11</sup>	11.350
3	25.879	64.548	5.87×10 <sup>-11</sup>	10.632
3.5	23.217	59.487	5.42×10 <sup>-11</sup>	9.548

淀粉含量2%、甘油含量25%的条件下,不同壳聚糖含量对复合膜成膜特性的影响如表2所示。在壳聚糖为1.5%时,抗拉强度达到最大值,延长率和WVP等指标均较好,因为随着壳聚糖含量的增加,单位体积中性线结构增多,膜的抗拉强度增大;当壳聚糖含量超过1.5%时,膜液黏度增加,导致结构缺乏均一性,线性分子间会产生类似淀粉老化作用而产生的结晶区,造成膜的性能有所下降,此时复合膜表现为厚、硬、透明度下降,故此单因素的最优条件为1.5%。

#### 2.1.2 葛根淀粉含量对复合膜性能的影响

表3 葛根淀粉含量对复合膜性能的影响

Table 3 Effect of kudzu starch concentration on properties of kudzu starch-chitosan edible films

葛根淀粉含量/%	抗拉强度/MPa	延伸率/%	水蒸气透过率/(g/(m <sup>2</sup> ·s·Pa))	透明度/%
0.5	33.891	48.694	5.84×10 <sup>-11</sup>	19.843
1	32.343	50.771	6.07×10 <sup>-11</sup>	19.531
1.5	28.765	56.745	6.35×10 <sup>-11</sup>	18.972
2	26.984	61.200	6.73×10 <sup>-11</sup>	17.143
2.5	25.870	57.389	6.79×10 <sup>-11</sup>	16.348
3	22.057	55.345	6.93×10 <sup>-11</sup>	15.951
3.5	20.687	52.784	6.85×10 <sup>-11</sup>	13.852

壳聚糖含量1.5%、甘油含量25%的条件下,不同葛根淀粉含量对复合膜成膜特性的影响如表3所示。当淀粉含量为2%时,膜的延伸率最大。抗拉强度、水蒸气透过率和透明度均随葛根淀粉含量变化呈单一变化趋势,当淀粉

浓度继续增大时,膜液的黏度变大,延流性变差,导致膜质地不均,且变得脆、硬,故淀粉的最优条件为2%。

#### 2.1.3 甘油含量对复合膜性能的影响

淀粉含量2%、壳聚糖含量1.5%的条件下,甘油含量对复合膜成膜特性的影响如表4所示。随甘油含量增加,膜质地逐渐变得柔软,抗拉强度变小,延伸率增加,甘油在25%时,膜的各项指标均较好,当甘油含量达到35%时,膜变得很黏而且不易被完整地揭起,故此单因素的最优解是25%。

表4 甘油含量对复合膜性能的影响

Table 4 Effect of glycerol concentration on properties of kudzu starch-chitosan edible films

甘油含量/%	抗拉强度/MPa	延伸率/%	水蒸气透过率/(g/(m <sup>2</sup> ·s·Pa))	透明度/%
10	46.785	38.956	5.14×10 <sup>-11</sup>	19.796
15	51.545	42.820	5.46×10 <sup>-11</sup>	19.220
20	40.547	53.785	5.37×10 <sup>-11</sup>	18.482
25	26.984	61.200	6.73×10 <sup>-11</sup>	17.143
30	24.876	68.654	7.89×10 <sup>-11</sup>	16.639
35	17.753	74.633	9.82×10 <sup>-11</sup>	15.309
40	16.549	76.983	9.46×10 <sup>-11</sup>	14.984

### 2.2 响应面试验对复合膜性能的研究及分析

响应面试验结果见表5。

表5 中心组合试验设计与复合膜厚度、黏度和颜色结果

Table 5 CCD and response values of thickness, viscosity and color parameters

试验号	葛根淀粉含量/%	壳聚糖含量/%	甘油含量/%	厚度/ $\mu\text{m}$	黏度/(mPa·s)	颜色		
						$L^*$	$a^*$	$b^*$
1	3	1.5	25	62.50±0.11	86.70±0.28	88.72±0.08	-0.45±0.13	8.28±0.23
2	2	1.5	35	58.00±0.14	71.65±0.34	89.18±0.08	-2.09±0.19	8.68±0.11
3	2	1.5	25	56.00±0.32	77.25±0.29	89.56±0.14	-1.68±0.28	8.23±0.30
4	2	0.5	25	33.30±0.16	16.40±0.87	89.68±0.17	-1.43±0.19	7.76±0.17
5	2	1.5	15	48.00±0.03	66.40±0.65	89.56±0.11	-1.92±0.05	8.40±0.28
6	1.5	1	30	42.00±0.21	1324.95±0.45	89.10±0.29	-2.27±0.36	8.92±0.24
7	2.5	1	30	57.20±0.13	61.30±0.36	88.86±0.26	-1.70±0.37	8.68±0.23
8	2.5	2	20	77.00±0.17	132.45±0.22	88.28±0.62	-2.09±0.12	10.23±0.20
9	1.5	1	20	40.00±0.13	34.40±0.30	89.06±0.07	-2.03±0.50	9.05±0.14
10	1.5	2	20	60.00±0.09	89.50±0.42	89.07±0.18	-2.94±0.23	9.38±0.25
11	2	2.5	25	75.00±0.34	16.32±0.13	88.53±0.47	-2.30±0.36	10.31±0.33
12	2.5	1	20	52.20±0.27	54.85±0.68	89.19±0.21	-1.28±0.69	8.53±0.44
13	1.5	2	30	62.50±0.15	76.60±0.35	88.38±0.86	-2.66±0.23	9.96±0.22
14	1	1.5	25	37.50±0.19	47.70±0.76	89.36±0.18	-2.53±0.11	8.95±0.14
15	2.5	2	30	78.00±0.32	120.05±0.54	88.06±0.28	-1.58±0.29	10.38±0.28

注:数据表示3个测量值的“平均值±标准偏差”。

#### 2.2.1 膜液的表现黏度

图1为3号样品(葛根淀粉2%、壳聚糖1.5%、甘油25%)剪切力随剪切速率的变化趋势。采用Ostwald模型<sup>[8]</sup>得到其回归方程为:  $\tau = 1 \times \dot{\gamma}^{0.6503}$ , 其中 $\dot{\gamma}$ 为剪切速率/s<sup>-1</sup>,  $\tau$ 为剪切力/Pa, 表征了该样品符合假塑性流体的性质( $n < 1$ ), 测定的其他样品均表现出假塑性流体的性质。剪切速率350s<sup>-1</sup>下膜液的黏度随葛根淀粉、壳聚糖和甘油含量的变化的拟合方程如表6所示。由方程可知, 葛根淀粉和壳聚糖

表 6 葛根淀粉、壳聚糖和甘油浓度对复合膜性质影响的最佳拟合方程

因变量	拟合方程	F值	标准偏差	R <sup>2</sup>
黏度	$\eta = -3493.56 + 472.45A + 191.14B + 243.56C + 664.80AB - 64.18AC - 66.115BC$	3.12	218.32MPa·s	0.5898
抗拉强度	$\sigma = -43.70 + 9.98A + 31.60B + 3.54C + 3.19AB - 0.05AC - 0.09BC - 4.2A^2 - 11.41B^2 - 0.08C^2$	3.77	3.18MPa	0.8289
延伸率	$L^* = 27.60 - 2.64A + 8.75B + 1.10C$	11.92	4.13%	0.7334
$L^*$	$L^* = 82.59 + 3.13A + 3.10B + 0.20C - 0.50AB + 4.87 \times 10^{-3}AC - 0.03BC - 0.70A^2 - 0.64B^2 - 3.73 \times 10^{-3}C^2$	5.34	0.45	0.7299
$a^*$	$a^* = -2.95 + 0.93A - 0.47B - 2.72 \times 10^{-3}C$	2.96	0.36	0.7269
$b^*$	$b^* = 6.80 - 0.11A + 1.23B + 0.02C$	18.26	0.28	0.7739
水蒸气透过率	$WVTR = 7.13 \times 10^{-11} + 1.01 \times 10^{-11}A - 1.80 \times 10^{-11}B + 3.16 \times 10^{-12}C + 2.07 \times 10^{-12}AB + 6.97 \times 10^{-13}AC - 8.30 \times 10^{-14}BC + 2.29 \times 10^{-12}A^2 + 3.54 \times 10^{-12}B^2 + 1.47 \times 10^{-13}C^2$	34.40	$3.304 \times 10^{-12}$ g/(m·s·Pa)	0.9687
透明度	$T = 63.15 - 4.29A - 38.23B - 0.12C + 2.30AB + 0.03AC + 0.28BC - 0.61A^2 + 5.54B^2 - 0.01C^2$	7.55	2.73%	0.8718

注：拟合方程中 A 代表葛根淀粉，B 代表壳聚糖，C 代表甘油。

的交互作用与复合膜液黏度成正比例关系，可能是因为在乙酸溶液中，壳聚糖骨架中的-NH<sub>2</sub>质子化，形成NH<sub>3</sub><sup>+</sup>，淀粉分子的有序结构在糊化过程中被破坏，导致-OH基团更容易与NH<sub>3</sub><sup>+</sup>接触而反应形成分子内氢键，增大了分子间相互作用力，表现为黏度增大<sup>[9]</sup>。甘油与葛根淀粉，甘油与壳聚糖的交互作用与复合膜液黏度成反比例关系，这主要是由于甘油分子较小，均匀分散在溶液中，起到润滑的作用，增大了体系的自由体积，使得分子链段的运动性提高，对膜材分子起稀释作用，表现为黏度下降<sup>[14]</sup>。

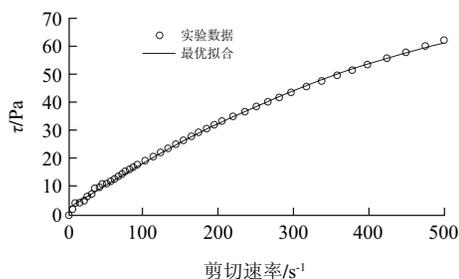


图 1 3号样品剪切力随剪切速率变化图

Fig.1 Plot of shear stress against shear rate for sample 3 from the CCD

### 2.2.2 抗拉强度

抗拉强度与3种物料含量的响应面模型如图2所示，直观的反映出了3种物料对复合膜抗拉强度的影响关系：响应面曲线陡峭则交互作用明显，曲线平缓交互作用较弱<sup>[15]</sup>。图2A曲线最陡，表明葛根淀粉与壳聚糖的交互作用是三者间最主要的交互作用。图中还可看出壳聚糖和淀粉比例接近1:1时抗拉强度是最大的。这与Xu等<sup>[16]</sup>的研究是一致的。结合表6中抗拉强度的拟合方程可知，葛根淀粉与壳聚糖的交互作用与抗拉强度呈正比例关系，说明两者有协同作用，原因除前面提到的葛根淀粉的-OH和壳聚糖的-NH<sub>2</sub>反应形成分子内氢键外，两者分子-OH间较强的氢键作用也导致复合膜抗拉强度增大。甘油与葛根淀粉，甘油与壳聚糖间的相互作用均与膜抗拉强度成反比例关系。一方面，可能是因为在甘油影响下，淀粉形成微量晶体<sup>[10]</sup>；另一方面，随着甘油含量的增加，甘油分子与高聚物分子之间的相互作用增

加，从而削弱了高聚物分子间的相互作用，降低了葛根淀粉和壳聚糖之间的交联，软化了膜的刚性结构，导致复合膜的抗拉强度下降<sup>[17]</sup>。

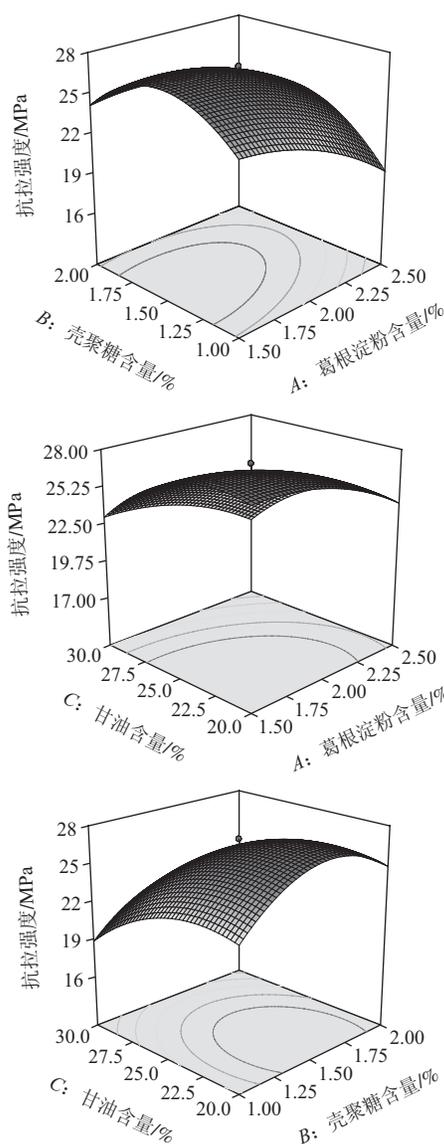


图 2 葛根淀粉、壳聚糖和甘油含量交互作用对抗拉强度影响的响应面图  
Fig.2 Response surface plots for the effects of kudzu starch, chitosan and glycerol concentration on tensile strength

2.2.3 延伸率

葛根淀粉、壳聚糖和甘油浓度对膜延展性的拟合方程见表6, 其呈现线性关系。由方程可知, 壳聚糖和甘油浓度均与膜的延展性呈正比例关系, 葛根淀粉浓度与膜的延展性呈反比例关系。可能是因为壳聚糖本身具有一定黏度, 分子中有较多游离的氨基和羟基, 延展性较好; 而葛根淀粉易溶于水, 所含的直链淀粉易形成三维空间结构, 使得复合膜的脆度变大。壳聚糖和葛根淀粉的交联作用减少了淀粉中的游离基团, 降低了淀粉结晶的形成, 恰好弥补了葛根淀粉脆度较大的不足, 提高了复合膜的柔性。甘油作为增塑剂, 存在于大分子聚合链之间, 强化了体系中的氢键和分子间作用力, 减少了临近聚合链间的相互作用, 使膜变得柔软, 富有弹性。

2.2.4 水蒸气透过率

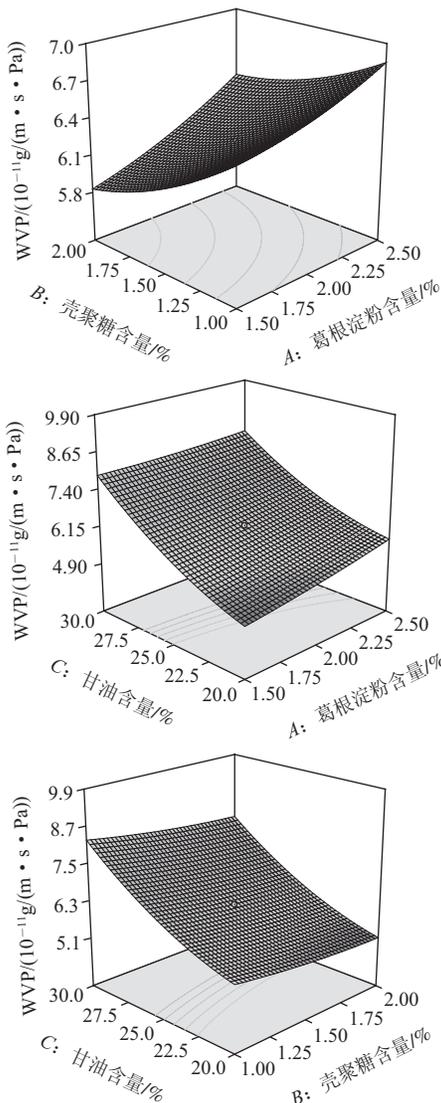


图3 葛根淀粉、壳聚糖和甘油含量交互作用对水蒸气透过率影响的响应面图

Fig.3 Response surface plots for the effects of kudzu starch, chitosan and glycerol concentration on water vapor permeability

水蒸气透过率与3种物料浓度的响应面模型如图3所示, 由三维图的陡峭度可知: 葛根淀粉与壳聚糖的交互作用 > 葛根淀粉和甘油的交互作用 > 甘油和壳聚糖的交互作用。图3还可知水蒸气透过率随甘油和淀粉含量的增加而增加, 而随着壳聚糖含量的增加而减少, 这与Chillo等<sup>[8]</sup>的研究是一致的。聚合物的结晶度、聚合物分子大小、取向以及聚合物的性质都是影响水蒸气透过率的重要因素<sup>[18]</sup>。壳聚糖含量与水蒸气透过率呈反比例关系, 可解释为壳聚糖本身疏水基团较多, 亲水性不强。而葛根淀粉相比壳聚糖, 其亲水性强。甘油作为一种增塑剂, 使分子内部氢键减少, 增大了成膜分子之间的距离, 提高了膜的渗透性。另外, 由于甘油本身为多元醇分子, 带有3个亲水基团, 加入复合膜中, 使膜的亲水基团增多, 也是膜的水蒸气透过率随甘油含量的增加而增加的原因之一。

2.2.5 透明度和颜色

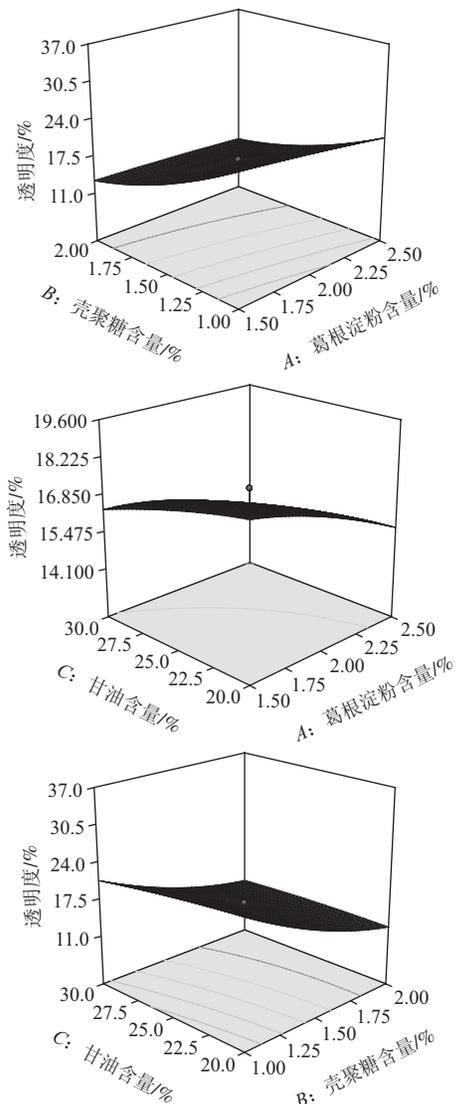


图4 葛根淀粉、壳聚糖和甘油含量交互作用对透明度影响的响应面图

Fig.4 Response surface plots for the effects of kudzu starch, chitosan and glycerol concentration on opacity

可食性膜的颜色和透明度也是判断膜感官效果的一个重要指标,与葛根淀粉、壳聚糖和甘油的配比密切相关。由三维图可以看出:葛根淀粉与壳聚糖的交互作用>甘油和壳聚糖的交互作用>葛根淀粉和甘油的交互作用。由Design-Expert软件得出颜色和透明度的拟合方程如表6所示。由方程可知,复合膜的透明度与葛根淀粉、壳聚糖和甘油含量成二次方程关系。其中壳聚糖对透明度的影响最大,实验中也表现为壳聚糖含量最高时,复合膜的透明度表现为最低。主要是因为壳聚糖与葛根淀粉的交互作用使得结构更加致密,对光的散射增强,透明度降低。由于直链淀粉难溶于水,溶液不稳定,具有较强的凝沉性能,当直链淀粉含量较多时,透明度将下降<sup>[19]</sup>。甘油属于小分子化合物,空间位阻较小,容易嵌入大分子之间,从而加大了分子之间的距离,削弱了膜材分子之间的相互作用,使膜结构的致密性变差,造成各膜的透光率增加。

复合膜颜色随3种物料的配比的拟合方程如表6所示, $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 均与葛根淀粉、壳聚糖和甘油含量呈一次线性关系,且颜色受三者配比影响不大( $P>0.05$ )。

### 2.3 葛根淀粉-壳聚糖复合膜最优配比的确定

二次多项回归模型方程被确定后,以抗拉强度的最大值、延伸率的最大值、水蒸气透过率的最小值和吸水度的最大值为优化目标,由Design-Expert软件分析得到的最优解如表7所示。

表7 葛根淀粉-壳聚糖复合膜最优解组成  
Table 7 Optimal composition of kudzu starch-chitosan edible films

因变量	目标	预测值	计算值	相对残差/%
抗拉强度/MPa	最大值	26.8463	26.9838	0.510
延伸率/%	最大值	61.5329	81.1304	24.156
水蒸气透过率/(g/(m·s·Pa))	最小值	$6.00 \times 10^{-11}$	$5.43 \times 10^{-11}$	10.497
透明度/%	最大值	20.3773	23.3625	12.778

注:相对残差 $1\% = [(实际值 - 预测值) / 实际值] \times 100$ 。

与此最优解相对应的葛根淀粉、壳聚糖、甘油三者的最优配比分别为:葛根淀粉1.50%、壳聚糖1.29%、甘油24.27%。为验证RSM法的可靠性,对该优化条件进行验证实验,实际测得的抗拉强度、延伸率、水蒸气透过率和透明度分别为27.875MPa、58.643%、 $5.6 \times 10^{-11}$ g/(m·s·Pa)和22.352%,二者相对误差仅分别为3.69%、4.92%、7.14%和8.83%,均小于10%。这一结果证实实验优化得到的工艺参数是可靠的,可为葛根淀粉-壳聚糖复合膜成膜的工业化生产提供数据支持。

## 3 结论

3.1 本研究运用Design-Expert软件以中心组合试验方法设计实验,建立了葛根淀粉-壳聚糖复合膜的表现黏度、

机械性能、水蒸气透过率、透明度和颜色随复合膜葛根淀粉、壳聚糖、甘油含量变化的回归模型;以拉伸强度、延伸率、水蒸气透过率和透明度为评价指标,优化得到复合膜的最佳配比条件为葛根淀粉1.50%、壳聚糖1.29%、甘油24.27%。

3.2 根据响应面分析结果,从机理角度解释了复合膜中葛根淀粉、壳聚糖、甘油三者分别以及相互间作用对复合膜性能的影响,其中葛根淀粉和壳聚糖的交互作用在提高膜的性能方面表现出了很好的效果,为可食用膜包装领域中的应用提供了一定的理论依据和数据支撑。

### 参考文献:

- [1] 田春美,钟秋平.木薯淀粉-壳聚糖可食复合膜的制备及性能研究[J].食品研究与开发,2006,27(7):25-29.
- [2] 资名扬,胡碧君,温其标,等.高直链玉米淀粉/壳聚糖可食性复合膜的制备与性能研究[J].食品工业科技,2011,42(4):97-99.
- [3] VÁSCONEZ M B, FIORED S K, CAMPOS C A, et al. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings[J]. Food Research International, 2009, 42(7): 762-769.
- [4] 张建新,杜双奎,段旭昌,等.超高压处理对太白葛根淀粉理化特性的影响[J].农业工程学报,2007,23(4):269-271.
- [5] ZHONG Yu, SONG Xiaoyong, LI Yunfei. Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch-chitosan composite films as a function of acid solvent types[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1): 335-342.
- [6] 谌小立,赵国华.增塑剂对甘薯淀粉膜机械及渗透性能的影响[J].包装与机械,2009,30(6):255-258.
- [7] BANGYEKAN C, ANT-ONG D, SRIKUL K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films[J]. Carbohydrate Polymers, 2006, 63(1): 61-71.
- [8] CHILLO S, FLORES S, MASTROMATTEO M, et al. Influence of glycerol and chitosan on tapioca starch-based edible film properties[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 88(2): 159-168.
- [9] LIU Fujun, QIN Bing, HE Linghao, et al. Novel starch/chitosan blending membrane: antibacterial, permeable and mechanical properties[J]. Carbohydrate Polymers 2009, 78(1): 146-150.
- [10] PELISSARI F M, YAMASHITA F, GARCIA M A, et al. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch-chitosan blown films[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 108(2): 262-267.
- [11] TALJA R A, HELÉ H, ROOS Y H, et al. Effect of type and content of binary polyol mixtures on physical and mechanical properties of starch-based edible films[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(2): 269-276.
- [12] LEE J W, SON S M, HONG S I. Characterization of protein-coated polypropylene films as a novel composite structure for active food packaging application[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 86(4): 484-493.
- [13] 宋佳明,陈海华.响应面法优化卡拉胶-明胶复合膜拉伸特性的研究[J].食品与机械,2009,25(6):169-173.
- [14] 周秋娟.木薯淀粉-壳聚糖成膜特性的研究[D].无锡:江南大学,2007.
- [15] 陈文平,江贵林,汪超,等.响应面优化魔芋葡甘聚糖膜力学性能研究[J].食品科学,2010,31(10):95-100.
- [16] XU Y X, KIM K M, HANNA M A, et al. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization[J]. Industrial Crops and Products, 2005, 21(2): 185-192.
- [17] 田春美.木薯淀粉壳聚糖可食复合膜性能及在鲜切菠萝蜜中的应用研究[D].儋州:华南热带农业大学,2005.
- [18] 岳晓华,沈月新,寿霞,等.壳聚糖-甲基纤维素复合膜的制作研究与性能测定[J].农产品加工:学刊,2005(3):28-30.
- [19] 薛琼,向贤伟,黄曦平.碘化壳聚糖-淀粉复合膜对芒果保鲜效果的研究[J].包装工程,2009,30(2):12-18.