

明胶质量浓度及凝冻强度对槟榔涂膜性能的调控作用

文 泉^{1,2}, 汪雪娇^{1,2}, 张晓鸣^{1,2}, 吴一奇³, 夏书芹^{*1,2}

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 江苏省食品安全与质量控制协同创新中心, 江苏 无锡 214122; 3. 皇爷食品有限公司, 湖南 湘潭 411100)

摘要: 采用明胶对槟榔涂膜处理有助于提高槟榔的光泽和保水性, 然而明胶质量浓度及凝冻强度对涂膜性能的影响目前尚不清晰。作者剖析了明胶基薄膜在光学、机械性能与阻水性等方面的差异, 并借助红外光谱及 X 射线衍射探索了涂膜性能差异的原因。结果表明, 质量浓度为 100~150 g/L 的明胶涂膜溶液不仅将槟榔表皮光泽度提高了 8~15 倍, 而且赋予薄膜良好的机械性能和阻水性。虽然明胶凝冻强度的提高有助于增加槟榔涂膜光泽度, 但对薄膜机械性能及阻水性无显著影响。薄膜中分子间氢键和三螺旋结构相对含量的差异是明胶成膜后性质不同的重要内因。此外, 质量浓度为 100~150 g/L 的涂膜溶液的黏度与凝固温度更适于提高涂膜的均匀性, 为槟榔涂膜性能的调控和涂膜剂的合理选择提供一定的依据。

关键词: 明胶; 槟榔涂膜; 光泽度; 机械性能; 三螺旋结构

中图分类号: TS 213.3 文章编号: 1673-1689(2024)01-0060-09 DOI: 10.12441/spyswjs.20220125002

Regulation of Areca Nut Coating Properties by Mass Concentration and Bloom Strength of Gelatin

WEN Quan^{1,2}, WANG Xuejiao^{1,2}, ZHANG Xiaoming^{1,2}, WU Yiqi³, XIA Shuqin^{*1,2}

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Collaborative Innovation Center of Food Safety and Quality Control in Jiangsu Province, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 3. Huangye Food Co., Ltd., Xiangtan 411100, China)

Abstract: The coating of areca nut with gelatin helps to enhance its gloss and water retention. However, the influence of gelatin concentration and bloom strength on coating performance is not yet clear. This study analyzed the differences in optical, mechanical, and water-barrier properties of gelatin-based films, and explored the causes of the variations in coating performance by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The results showed that the gelatin solution with the mass concentration of 100~150 g/L not only increased the gloss of areca nut by 8~15 times, but also endowed the film with good mechanical properties and water resistance. Although an increase in gelatin bloom strength enhanced the gloss of areca nut film, it had no significant effect on the mechanical properties and water resistance of the film. Differences in the content of intermolecular

收稿日期: 2022-01-25 修回日期: 2022-05-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0400801)。

* 通信作者: 夏书芹(1979—), 女, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事食品加工与配料研究。E-mail: sqxia@jiangnan.edu.cn

hydrogen bonding and triple helix structure in the film were crucial internal factors accounting for the different properties of gelatin coatings after film formation. Furthermore, the viscosity and coagulation temperature of the coating solution with a mass concentration of 100~150 g/L were more suitable for enhancing the uniformity of the coating film. This study can provide a scientific basis for the regulation of areca nut coating film performance and the rational selection of coating agents.

Keywords: gelatin, areca nut coating, gloss, mechanical properties, triple helix structure

槟榔作为一种休闲食品,有着广泛的消费群体。槟榔经过深加工后,以更加安全、多样化的方式进入市场。可食用涂膜是在食品表面形成的一种薄层包装材料,用于增强视觉外观或防止环境变化影响食品质量^[1]。槟榔的原始表皮暗淡、粗糙、疏松、多孔,在加工过程中,通常使用明胶作为涂膜剂,在槟榔表面形成一层薄膜^[2],这不仅可以使槟榔的外观更明亮、更有吸引力,还可以防止水分流失,从而保持咀嚼时的口感。然而,夏季南方空气潮湿,槟榔涂膜干燥后,在储存和加工过程中容易吸水和脱落。

明胶是一种天然高分子化合物,由胶原蛋白部分水解而成。它来源广泛、成本低、成膜性能好,适合生产和应用^[3-6]。成膜原理主要是肽链间氢键作用形成稳定的三维网络结构,除去体系中部分水后形成透明的薄膜^[7]。在脱水和成膜过程中,明胶膜形成紧密的三螺旋结构,这使得明胶膜在低湿度下具有良好的阻气性^[8-9]。明胶膜的性能和稳定性受多种因素影响,包括明胶来源、质量浓度、凝冻强度、外部环境(温度、湿度)等。不同类型明胶的氨基酸组成不同,制备的明胶膜的性质和稳定性也不同。一般来说,猪皮和牛皮明胶膜比鱼皮明胶膜具有更高的机械性能和更低的水溶性^[10-11]。明胶质量浓度主要通过影响分子间相互作用的强度来影响薄膜的性能和稳定性。随着明胶质量浓度的提高,薄膜的厚度和拉伸强度逐渐增加,但质量浓度过高会导致成膜溶液的黏度增加,薄膜柔韧性和阻水性降低^[10]。明胶可根据凝冻强度进行分类,对不同凝冻强度的罗非鱼皮明胶膜性能的研究表明,该值越大,相对分子质量越高,相应明胶膜的拉伸强度和阻水性越高,但断裂伸长率降低^[12]。成膜温度会影响成膜过程中三螺旋结构的形成量,从而影响明胶膜的机械性能^[13-14]。此外,明胶质量浓度和凝冻强度的差异也会改变涂膜溶液的黏度,从而对其在食材表面的黏附量以及成膜厚度造成影响。明胶膜相比于多糖膜含

有更多的干物质,因此其表面光滑并且光泽度更高^[15]。虽然有颇多关于明胶基可食用膜性质以及明胶与多糖复配作为涂膜材料对特定食品保鲜效果影响的报道^[16],但迄今为止,尚未有明胶属性与涂膜槟榔表观属性关系的报道。

作者研究了明胶质量浓度与凝冻强度对涂膜光泽度、厚度、机械性能以及阻水性的调控作用,借助红外光谱、X射线衍射等方法从分子间相互作用的角度探索其影响涂膜槟榔表观属性的原因,在此基础上,通过流变特性比较进一步揭示涂膜溶液的稳态剪切黏度以及凝固温度的差异,从而为明胶类涂膜材料的性能改善与合理选择提供一定的依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

未涂膜的槟榔及市售涂膜槟榔:皇爷食品有限公司;牛皮明胶(食品级):成都经典明胶有限公司;甘油(食品级):河南万邦科技有限公司;无水氯化钙(分析级):国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

HH-2 型数显式恒温磁力搅拌水浴锅:国华电器有限公司;HWS-150 型恒温恒湿箱:上海森信实验仪器有限公司;NHG60M 型光泽度仪:深圳三恩市科技有限公司;TA-XT plus 型物性分析仪:英国 SMS 公司;DHR-3 型流变仪:美国沃特世公司;X1VM51 型电子数显千分尺:上海川陆量具有限公司;EL204/EL303 型分析天平:梅特勒-托利多仪器有限公司;NEXUS 型傅里叶变换红外光谱仪:美国尼高力仪器公司;D2 PHASER 型 X 射线衍射仪:德国布鲁克 AXS 有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 涂膜溶液的制备 称量不同质量的牛皮明胶于烧杯中,然后放置在 60 ℃恒温磁力搅拌水浴锅中,搅拌 30 min,加入甘油使其质量浓度为 50 g/L,

然后对明胶溶液进行超声处理(40 W, 10 min)以消除气泡,制备质量浓度为 50、100、150、200 g/L 的明胶溶液(凝冻强度为 260 g)和不同凝冻强度(200、220、240、260 g)的 100 g/L 明胶溶液。

1.3.2 薄膜的制备 采用溶液流延法。准确量取 1.3.1 中不同的明胶溶液 10 mL,并将其倒入方形培养皿(10 cm×10 cm)中均匀平铺,然后将其置于通风橱中自然风干 12 h 成膜,最后将风干后的薄膜揭膜放入密封袋中,然后置于恒温恒湿箱中平衡 48 h,备用。

1.3.3 槟榔涂膜 将未涂膜的槟榔原果浸泡在采用 1.3.1 的方法制得的不同明胶溶液中 2~5 min,用镊子小心夹取后置于通风橱中自然风干 12 h,将槟榔切开去核并放置于密封袋中密封,然后置于恒温恒湿箱保存,备用。

1.3.4 薄膜红外光谱(FTIR)分析 将 1.3.2 中的薄膜切成方形(2 cm×2 cm),置于傅里叶变换红外光谱仪中,在 400~4 000 cm⁻¹(分辨率 4 cm⁻¹)下,记录薄膜的光谱。

1.3.5 薄膜 X 射线衍射(XRD)分析 将 1.3.2 中的薄膜切成方形(4 cm×4 cm),用 X 射线衍射仪分析薄膜晶体结构的变化。测试条件:采用铜靶 Cu K α ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$)、测试管压为 40 kV,管流 40 mA,步长为 0.02°,速度 4 (°)/min,测量范围 4°~50°。

1.3.6 涂膜槟榔光泽度测量 采用光泽度仪(60°入射角模式)测定明胶涂膜槟榔的光泽度,分别取 10 个具有统计学意义的不同位置测定,以平均值±标准差(SD)表示。

1.3.7 薄膜机械性能测量 将 1.3.2 中薄膜切成矩形长条(1.0 cm×8 cm),用电子数显千分尺(精确度 0.001 mm)测量其厚度并记录。根据 ASTM1997,使用物性分析仪测量薄膜的拉伸强度(T_s)和断裂伸长率(EAB)。测试条件:上下夹板间的距离为 50 mm,拉伸速率为 50 mm/min,拉伸载荷为 10 kg。拉伸强度(T_s)和断裂伸长率(EAB)由下式求得。

$$T_s = \frac{F}{b \times d} \times 100 \quad (1)$$

$$E_{AB} = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: T_s 为拉伸强度,MPa; E_{AB} 为断裂伸长率,%; b 为薄膜的宽度,mm; d 为薄膜的厚度,mm; F 为薄膜断裂前承受的最大拉伸力,N; L 为薄膜断裂前拉伸

的长度,mm; L_0 为薄膜拉伸前长度,mm。

1.3.8 薄膜阻水性测量 将 5 g 无水氯化钙(使用前干燥至质量恒定)放入 50 mL 离心管(管口面积为 482.8 mm²)中,然后将薄膜切成 5 cm×5 cm 的小方块,用胶带将薄膜固定在离心管管口上,密封,然后将其置于相对湿度(80±2)%、温度(20±2) °C 的恒温恒湿箱中。每隔一段时间称量离心管的总质量,直至质量恒定。然后绘制离心管的质量与时间的关系图,水蒸气透过速率 C (g/h) 由线性斜率得出,水蒸气透过率(WVP)通过下式(3)计算。

$$W_{VP} = \frac{C \times d}{A \times \Delta p} \quad (3)$$

式中: W_{VP} 为水蒸气透过率,g/(h·m·kPa); A 为有效薄膜面积,m²; Δp 是薄膜两侧的水蒸气压力差,kPa; C 为水蒸气透过速率,g/h; d 为薄膜的厚度,mm。

1.3.9 涂膜溶液稳态剪切黏度与凝固温度测量 在室温(25 °C)下,用流变仪在 0.1~100 s⁻¹ 剪切速率下测量涂膜溶液的黏度变化,在应变为 0.01%、20~45 °C(降温速率为 1 °C/min)、频率为 1 Hz 的条件下扫描,测定涂膜溶液的模量与温度之间的变化关系,即储能或弹性模量(G')、损耗或黏性模量(G'')与温度之间的关系。

1.3.10 数据分析 采用 Excel 进行处理数据,Origin 制作图表,采用 SPSS 20.0 软件对数据进行统计和差异分析,显著性界值为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 明胶质量浓度与凝冻强度对涂膜性质的影响

2.1.1 明胶涂膜对槟榔表观属性的影响 光泽是评定槟榔外观质量的重要指标,传统上由观察者目视判断。为了明确涂膜溶液中明胶质量浓度、凝冻强度对槟榔表观光泽特性的影响,采用光泽度仪进行定量分析。不同属性明胶涂膜后的槟榔如图 1 所示,相应的光泽度如表 1 所示。通过比较发现,当涂膜剂中明胶质量浓度为 50 g/L 时,槟榔表面的光泽度是未涂膜槟榔的近 5 倍;当涂膜剂中明胶质量浓度为 100 g/L 时,其光泽度比未涂膜槟榔高约 8 倍;当明胶质量浓度继续增加至 150、200 g/L 时,槟榔表面整体光泽度显示出进一步显著增强的趋势(分别约为未涂膜槟榔的 15 和 23 倍)。这可能是因为明胶溶液的黏度随质量浓度的增加而提高,将槟榔浸泡取出后明胶基质在其表面黏附越多,涂膜中明胶

分子之间自身交联程度则越高,薄膜也越为厚实且表面粗糙度低。然而,涂膜溶液质量浓度高于100 g/L时,光泽度的标准偏差较大,这表明槟榔表面存在成膜不均匀的现象,可能是部分区域黏附的成膜液在槟榔表面铺展开前就已形成凝胶,导致干燥后形成致密性及厚薄不均的涂膜。在将涂膜溶液中明胶质量浓度固定为100 g/L的基础上,选择不同凝冻强度的体系进行比较。结果表明,随着明胶凝冻强度的减小,涂膜槟榔表面光泽度逐渐降低。然而,从实物图的视觉效果来看,不同凝冻强度的涂膜槟榔之间的光泽差异并不明显,这表明明胶质量浓度相比于凝冻强度对槟榔涂膜的表现属性影响更为显著。

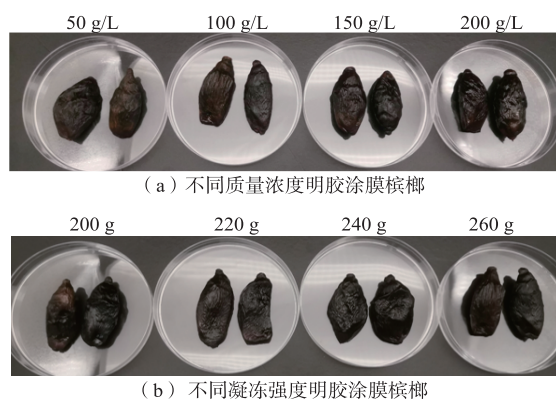


图1 明胶质量浓度及凝冻强度对涂膜槟榔表现属性的影响
Fig. 1 Effects of mass concentration and bloom strength of gelatin on the apparent properties of coated areca nut

表1 不同质量浓度及凝冻强度的明胶涂膜槟榔的光泽度
Table 1 Gloss values of gelatin-coated areca nut with different mass concentrations and bloom strengths

明胶质量浓度/(g/L)	光泽度	凝冻强度/g	光泽度
0	0.65±0.23 ^d	200	2.82±0.68 ^d
50	3.07±0.68 ^{cd}	220	3.74±0.52 ^c
100	5.42±0.53 ^c	240	4.56±0.51 ^b
150	9.91±3.76 ^b	260	5.42±0.53 ^a
200	15.21±5.78 ^a		

注:不同上标字母表示有显著性差异($P<0.05$)。

2.1.2 不同明胶质量浓度与凝冻强度下涂膜性能的差异 在涂膜溶液干燥后,槟榔将进行切开去核过程,如果涂膜的厚度薄、机械性能较差,部分涂膜在人工操作时会脱落,从而削弱涂膜的光学性能和对槟榔的保护作用。当成品槟榔的水分质量分数控

制在26%~28%时,可达到良好的咀嚼口感,水蒸气透过率可以反映水分透过涂膜的能力。在高湿度条件下,若涂膜水蒸气透过率越大,则槟榔容易吸收水分,从而影响涂膜槟榔的性能。由于槟榔涂膜无法直接对上述性能进行量化,因此,作者采用溶液流延法制备模拟薄膜,以其厚度、机械性能、阻水性为指标,进一步剖析明胶质量浓度、凝冻强度对涂膜性质的调控作用。

明胶质量浓度对薄膜厚度、机械性能和水蒸气透过率的影响如表2所示。结果表明,在所研究的明胶质量浓度范围内,薄膜厚度随着明胶质量浓度的提高而显著增加,这可能是由于流延法制膜时相同体积明胶溶液中明胶基质增多。这也与表1中的光泽度变化的趋势一致,进一步说明了槟榔表面光学属性的改变是膜厚度增加、表面粗糙度降低所致。拉伸强度和断裂伸长率能够反映材料因环境变化抵抗外力而不发生内部开裂的能力^[17],其机械特性与涂膜干燥后薄膜在槟榔表面的黏附稳定性相关。明胶膜的厚度对其机械性能和阻隔性能有显著影响^[8]。从表2可以看出,当涂膜液中明胶质量浓度增加时,拉伸强度先增加后略有下降,而断裂伸长率则逐渐降低。这可能是因为当明胶质量浓度较低时,分子间的相互作用程度较弱,在形成的三维网络结构中,明胶主要与甘油相互作用,明胶膜的断裂伸长率较大,拉伸强度较低。随着明胶质量浓度的提高,明胶与甘油之间的相互作用程度降低,明胶分子之间的相互作用程度增加,从而产生更多的交联,形成独特的网络结构,薄膜的稳定性越好,明胶膜的拉伸强度增加,脆性也相应增加,因此拉伸强度和断裂伸长率分别呈上升和下降趋势。然而,当明胶质量浓度达到150 g/L以上时,拉伸强度略有降低,这可能是因为蛋白质膜中形成的三维网络结构到达极限,密集的网络结构导致分子间流动性降低。当质量浓度继续升高时,明胶膜的水蒸气透过率增加,阻水性降低,这可能是由于明胶分子的亲水性,使其与水分子发生氢键相互作用^[18],因此,随着明胶质量浓度的增加,薄膜对水分子的吸附增加。因此,以质量浓度100~150 g/L的牛皮明胶制备的薄膜性能更优良。

表3显示了明胶凝冻强度对明胶膜的厚度、机械性能与水蒸气透过率的影响。结果表明,当质量浓度一定、凝冻强度在200~260 g时,随着凝冻强度

表 2 不同质量浓度明胶膜的厚度、机械性能与水蒸气透过率

Table 2 Thickness, mechanical properties and water vapor permeability of gelatin films with different mass concentrations

明胶质量浓度/(g/L)	薄膜厚度/ μm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	水蒸气透过率/($\text{g}/(\text{h}\cdot\text{m}\cdot\text{kPa})$)
50	40.0 \pm 1.0 ^d	21.03 \pm 4.25 ^d	61.80 \pm 8.04 ^a	0.458 \pm 0.003 ^d
100	80.0 \pm 3.0 ^c	33.30 \pm 3.35 ^c	19.12 \pm 2.94 ^b	0.948 \pm 0.034 ^c
150	120.0 \pm 4.0 ^b	46.17 \pm 2.03 ^a	5.98 \pm 1.99 ^c	1.353 \pm 0.026 ^b
200	150.0 \pm 9.0 ^a	43.04 \pm 0.79 ^b	5.66 \pm 0.34 ^c	1.703 \pm 0.012 ^a

注:不同上标字母表示有显著性差异($P<0.05$)。

增加,所形成的明胶膜的厚度和拉伸强度略有增加,断裂伸长率和水蒸气透过率均略有下降,但没有显著差异。因此,明胶凝冻强度的改变对于薄膜的厚度及阻水性未造成显著影响。而就拉伸强度而言,其随明胶凝冻强度的增加呈现上升趋势,这与

廖伟在罗非鱼明胶凝冻强度与薄膜拉伸强度关系的研究^[12]中发现的现象相似。这可能是因为明胶的相对分子质量越高,凝冻强度越大,成膜后在膜中形成的三维蛋白质网络结构越密集,明胶膜的性质越稳定,这可以用成膜后三螺旋结构的相对含量来解释。

表 3 不同凝冻强度明胶膜的厚度、机械性能与水蒸气透过率

Table 3 Thickness, mechanical properties and water vapor permeability of gelatin films with different bloom strengths

凝冻强度/g	薄膜厚度/ μm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	水蒸气透过率/($\text{g}/(\text{h}\cdot\text{m}\cdot\text{kPa})$)
200	80.0 \pm 1.0 ^a	27.09 \pm 5.67 ^a	19.12 \pm 2.94 ^a	0.948 \pm 0.034 ^a
220	82.0 \pm 5.0 ^a	28.83 \pm 5.33 ^a	18.70 \pm 0.63 ^a	0.932 \pm 0.004 ^a
240	81.0 \pm 3.0 ^a	29.07 \pm 5.71 ^a	18.49 \pm 0.91 ^a	0.922 \pm 0.026 ^a
260	84.0 \pm 2.0 ^a	33.30 \pm 3.34 ^a	18.13 \pm 2.53 ^a	0.913 \pm 0.021 ^a

注:不同上标字母表示有显著性差异($P<0.05$)。

2.2 明胶膜分子相互作用分析

2.2.1 红外光谱分析 红外光谱用于反映成膜过程中可能的分子相互作用,结果如图 2 所示。从图中可以看出,所有薄膜都显示出酰胺 A 带(3 300~3 500 cm^{-1})的特征峰,这是由 O—H 和 N—H 的拉伸振动引起的,酰胺 A 带的移动可以表明明胶膜中氢键的变化^[19],图 2(a)和图 2(b)中酰胺 A 带向更高波数的移动(如表 4 所示)代表了更多氢键的形成,氢键的形成有利于改善明胶膜的性能,表明随着明胶质量浓度的增加,明胶膜中的氢键作用力越强,随着凝冻强度的增大,氢键作用力越强。此外,1 600~1 700 cm^{-1} 处的峰由酰胺 I 带引起,属于 C=O 拉伸振动^[20],这是蛋白质二级结构的特征峰,主要包括 β -折叠、无规则卷曲、 α -螺旋和三螺旋结构,其中明胶膜的特性与无规则卷曲和三螺旋结构相对含量的比值有关。当膜中无规则卷曲转变为三螺旋结构时,可以在膜中形成更稳定有序的三维空间结构,相应的膜性能越好^[21]。不同属性的明胶膜中酰胺 I 带波数(如表 4 所示)呈现出一定程度的位移,表明膜中蛋白质的二级结构随质量浓度或凝冻强度

的增加而发生一定程度的变化。为了分离相应的子峰,对明胶膜的红外光谱进行了去卷积和高斯拟合^[10],并将主要子峰分配如下:1 642、1 662 cm^{-1} 分别为无规则卷曲、三螺旋结构。从表 4 可以看出,随着明胶质量浓度的增加,薄膜内蛋白质分子结构中无规则卷曲逐渐变成稳定有序三螺旋结构,当明胶质量浓度达到 150 g/L 时,三螺旋结构的相对含量随明胶质量浓度的增加而降低,随凝冻强度的增加而增加。因此,推测明胶作为涂膜剂的主要原料对涂膜性能的影响与明胶膜的属性有关,不同质量浓度与凝冻强度的明胶成膜性能不同,明胶成膜性能与薄膜中分子间氢键和三螺旋结构的相对含量有关。

2.2.2 XRD 分析 XRD 图谱可以用来评估明胶膜中三螺旋结构相对含量的差异,明胶膜在 8°(2 θ)左右的尖峰强度对应三螺旋结构的相对含量。其强度越大,三螺旋结构的复性水平越高,三螺旋结构相对含量越高^[22],三螺旋结构相对含量的增加将提高明胶膜的性能,峰的位移代表三螺旋结构直径的变化^[23]。如图 3 所示,在 8°(2 θ)左右观察到明胶膜的特

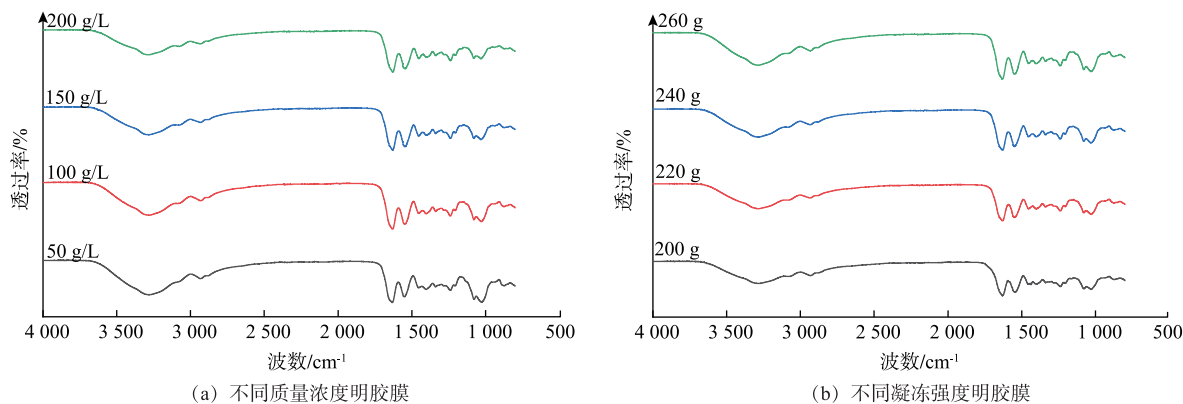


图 2 不同属性明胶膜的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of gelatin films with different properties

表 4 不同属性明胶膜的特征峰波数以及部分二级结构的比例

Table 4 Characteristic peak wavenumbers of gelatin films with different properties and the proportion of partial secondary structure

项目		酰胺 A 带峰位波数/cm ⁻¹	酰胺 I 带峰位波数/cm ⁻¹	无规则卷曲相对含量/%	三螺旋结构相对含量/%
明胶质量浓度/ (g/L)	50	3 280.20	1 626.92	19.78	1.71
	100	3 284.39	1 630.14	14.37	5.94
	150	3 286.29	1 634.30	12.43	6.05
	200	3 292.23	1 626.91	17.82	3.59
凝冻强度/g	200	3 281.46	1 628.06	18.35	4.09
	220	3 282.36	1 629.98	17.29	4.28
	240	3 283.87	1 630.12	15.80	5.65
	260	3 284.39	1 630.14	15.43	5.94

征尖峰,在 $20^{\circ}(2\theta)$ 附近观察到明胶膜的特征宽峰,这与 Liu 报道的明胶膜的 X 射线衍射图谱一致^[24]。明胶膜在 20° 的峰表明胶分子的单个左旋螺旋链结构,这可归因于明胶的无定形部分,其强度与无规则大分子的卷曲有关^[9]。从图 3(a)中可以看出,在凝冻强度一定时,在 8° 处的衍射峰随明胶质量浓度的增加先增大后减小。这是因为随着明胶添加质量浓度的增加,明胶分子与自身交联程度越高,形成独特的网络结构,成膜后明胶膜中形成的三螺旋结构相对含量越高;当质量浓度到达 150 g/L 时,可能是因为明胶膜中形成的三维蛋白质空间网络结构达到极限。此时,如果蛋白质质量浓度再次增加,密集的三维网络结构降低了分子间的流动性,明胶分子不再与自身交联,三螺旋结构的相对含量降低,这也与表 2 中薄膜的机械性能中拉伸强度的结果一致。从图 3(b)中可以看出,在明胶质量浓度一定时,随着凝冻强度的增加,在 8° 处的衍射峰逐渐增大,意味着牛皮明胶膜中三螺旋结构的相对含量逐

渐增加。这可能是因为凝冻强度越大,蛋白质中相对质量较高的分子比例越高,表明明胶成膜后更多的转化为三螺旋结构,这也与表 3 中的结果一致,明胶膜的机械性能和阻水性越好。

2.3 明胶属性对涂膜溶液性质及与槟榔表面黏附性的影响

2.3.1 涂膜溶液的稳态剪切黏度分析 涂膜溶液的流变特性可以反映其在槟榔上的铺展能力以及相应涂膜的均匀性^[25-26]。在高剪切速率下,剪切变稀现象有利于涂膜溶液的泵送和填充,因为大分子链的缠结破坏了大分子的取向^[27];在低剪切速率下,黏度较高的涂膜溶液更有利于提供较好的咀嚼口感。采用流变仪研究了明胶属性对涂膜溶液稳态剪切黏度的影响,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,当明胶质量浓度为 50 g/L 时,明胶溶液在剪切速率变化范围内基本保持不变,类似于牛顿流体;当明胶质量浓度高于 50 g/L 时,发生明显的剪切变稀现象。这表明当明胶质量浓度低于 50 g/L 时,涂

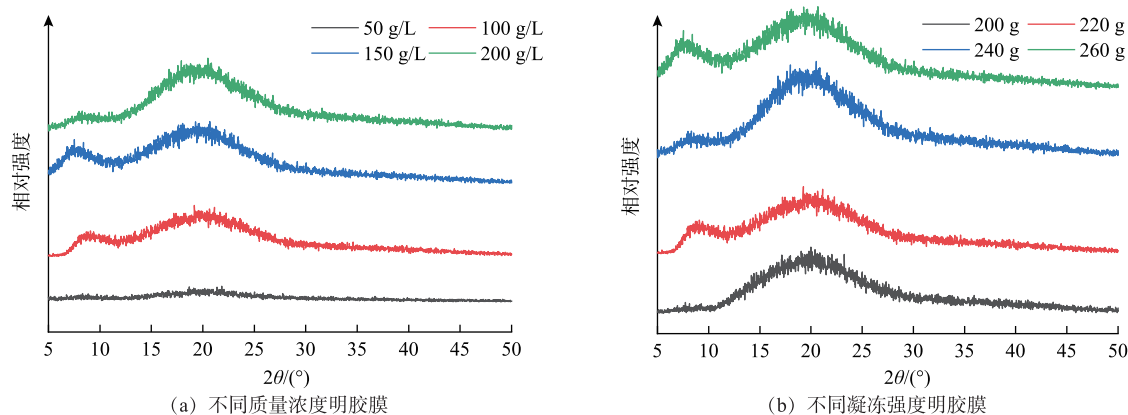


图3 不同属性明胶膜的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of gelatin films with different properties

膜溶液黏度过低,在固体表面流动性较强,黏附量较少,涂膜效果不佳;但明胶质量浓度过高时,涂膜溶液黏度增加,黏附量较高,这会导致涂层出现局部过厚、不均匀性增加的问题。明胶质量浓度在100~150 g/L时涂膜效果相对较佳,这也与表2中不

同质量浓度的明胶膜的基本属性结果一致。在凝冻强度200~260 g时,不同涂膜溶液都呈现明显的剪切变稀的趋势;在低剪切速率下,随着凝冻强度的增加,明胶溶液的黏度增加,但差别不及明胶质量浓度的影响明显。

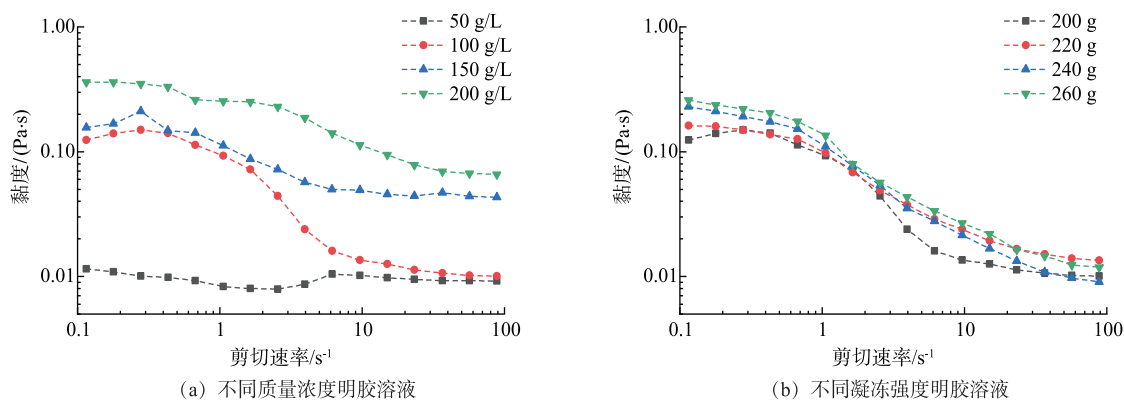
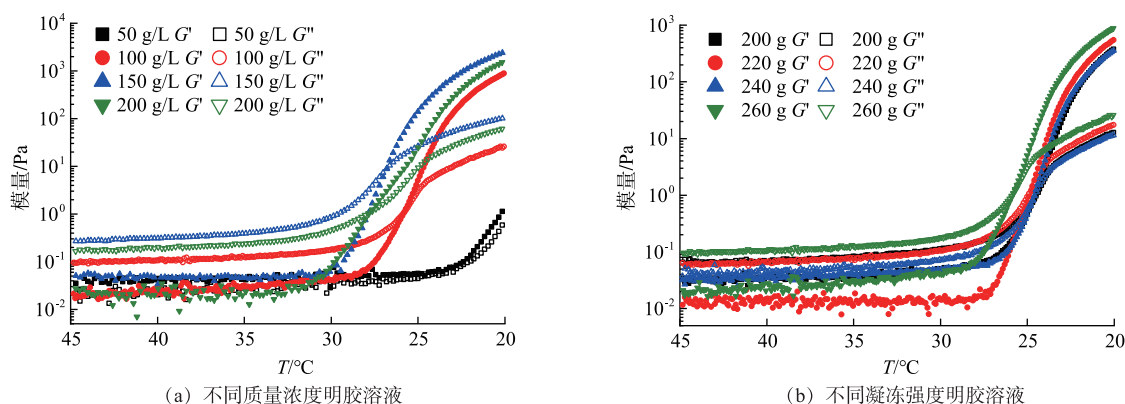


图4 明胶属性对涂膜溶液稳态剪切黏度的影响

Fig. 4 Effects of gelatin properties on steady-state shear viscosity of coating solution

2.3.2 涂膜溶液的凝固温度差异分析 凝固温度是评价明胶在食品中应用的重要指标,用流变仪研究了明胶属性对涂膜溶液凝固温度的影响,结果如图5所示。从图5中可以看出,随着温度的降低, G' 和 G'' 先缓慢升高,在达到一定温度时, G' 和 G'' 急剧上升,这意味着明胶黏性溶液向黏弹性凝胶转变,明胶分子链间通过氢键形成了大量三维网络结构。 G' 开始上升的点对应于三维网络结构,此时开始发生溶胶-凝胶的转变^[28], G' 与 G'' 交叉点所对应的温度与溶胶-凝胶的转变点相对应。冷却过程中,形成三螺旋结构,使明胶分子缠结,从而形成胶凝^[29-30]。从图5(a)中可以看出,随着明胶质量浓度的增加, G' 和 G'' 之间的交点向左移动,表明凝固温度正在升

高,推测可能是因为明胶质量浓度越高,形成的凝胶中三螺旋结构相对含量越多,构建的三维网络结构越强,所需要的温度越高。从图5(b)中可以看出明胶质量浓度一定时,在凝冻强度200~260 g时,随着明胶凝冻强度的增加, G' 和 G'' 的交点略微向左移动,表明凝固温度略微升高。由于明胶膜的干燥速度较慢,200~260 g的凝冻强度对凝固温度影响不大。但是在实际生产过程中,在涂膜溶液均匀黏附于槟榔表面后的干燥过程中,若凝固温度过低,涂膜干燥速度较慢;凝固温度过高,形成凝胶速率较快,但凝胶速率过快时,涂膜过程中涂膜溶液在槟榔表面均匀流延前已成凝胶,易造成局部涂膜过厚、不均匀性增加。综上,选择100~150 g/L、较高凝



(a) 不同质量浓度明胶溶液

(b) 不同凝冻强度明胶溶液

图 5 明胶属性对涂膜溶液凝固温度的影响

Fig. 5 Effects of gelatin properties on coagulation temperature of coating solution

冻强度(240、260 g)的明胶用于槟榔表皮涂膜。

3 结 语

通过比较不同质量浓度及凝冻强度的明胶膜的基本性能,发现质量浓度 100~150 g/L、较高凝冻强度的明胶基薄膜具有更好的光学、机械性能和阻水性。借助红外光谱和 X 射线衍射剖析明胶基薄膜分子间的相互作用显示,造成涂膜性能差异的内因

是明胶成膜后膜内分子间氢键和三螺旋结构相对含量的不同。对涂膜溶液流变学特性的分析发现,质量浓度为 100~150 g/L 的涂膜溶液的黏度与凝固温度更适于增强涂膜的均匀性,在凝冻强度 200~260 g 时不同凝冻强度明胶溶液属性无显著差异。后续研究将在维持体系高光泽度和机械性能的前提下,通过物理或化学方式对明胶膜进行改性,以进一步增强涂膜的稳定性和附着性。

参考文献:

- [1] MOHAMED S A A, EL-SAKHAWY M, EL-SAKHAWY M A M. Polysaccharides, protein and lipid-based natural edible films in food packaging: a review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 238: 116178.
- [2] 黄群, 高晓婷, 简小鹏. 槟榔保鲜及深加工工艺研究进展[J]. *食品工业*, 2021, 42(2): 251-254.
HUANG Q, GAO X T, JIAN X P. Research progress on preservation and deep processing technology of areca nut[J]. *The Food Industry*, 2021, 42(2): 251-254. (in Chinese)
- [3] 徐宏蕾, 王亚珍, 谢晶, 等. 壳寡糖对壳聚糖-明胶复合膜的牛肉保鲜性能影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2018, 37(10): 1048-1053.
XU H L, WANG Y Z, XIE J, et al. Effect of chitosan oligosaccharide on preservation of beef of gelatin-chitosan composite films [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2018, 37(10): 1048-1053. (in Chinese)
- [4] GALLEGO M, ARNAL M, TALENS P, et al. Effect of gelatin coating enriched with antioxidant tomato by-products on the quality of pork meat[J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1032.
- [5] 丁克毅. 转谷氨酰胺酶改性明胶高强度薄膜的制备[J]. *食品与生物技术学报*, 2007, 26(1): 25-28.
DING K Y. Enhanced films prepared from microbial transglutaminase modified gelatin [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2007, 26(1): 25-28. (in Chinese)
- [6] 丁克毅, 刘军, BROWN M E, 等. 转谷氨酰胺酶(mTG)改性明胶可食性薄膜的制备[J]. *食品与生物技术学报*, 2006, 25(4): 1-4.
DING K Y, LIU J, BROWN E M, et al. Edible films prepared from microbial transglutaminase modified gelatins[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2006, 25(4): 1-4. (in Chinese)
- [7] CUQ B, AYMARD C, CUQ J L, et al. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties[J]. *Journal of Food Science*, 1995, 60(6): 1369-1374.
- [8] 彭林. 基于非共价、共价双交联策略的明胶膜性能改善及其机制[D]. 重庆: 西南大学, 2021.

- [9] DAI H J, LI X Y, DU J, et al. Effect of interaction between sorbitol and gelatin on gelatin properties and its mechanism under different citric acid concentrations[J]. **Food Hydrocolloids**, 2020, 101:105557.
- [10] 杨晖. 兔皮明胶膜的制备及特性研究[D]. 重庆:西南大学, 2017.
- [11] ETXABIDE A, URANGA J, GUERRERO P, et al. Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: a review[J]. **Food Hydrocolloids**, 2017, 68:192-198.
- [12] 廖伟. 基于罗非鱼皮明胶理化性质的花色苷活性智能包装膜的制备[D]. 海口:海南大学, 2018.
- [13] 刘飞. 茶多酚-壳聚糖纳米粒明胶复合膜的制备及抗氧化应用特性研究[D]. 无锡:江南大学, 2017.
- [14] CHOI I, LEE S E, CHANG Y, et al. Effect of oxidized phenolic compounds on cross-linking and properties of biodegradable active packaging film composed of turmeric and gelatin[J]. **LWT-Food Science and Technology**, 2018, 93:427-433.
- [15] WARD G, NUSSINOVITCH A. Characterizing the gloss properties of hydrocolloid films[J]. **Food Hydrocolloids**, 1997, 11(4):357-365.
- [16] 桑煜, 张慊, 过志梅. 壳聚糖复合涂膜联合气调对迷你黄瓜保鲜的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(12):123-128.
SANG Y, ZHANG M, GUO Z M. Effect of chitosan composite coatings combined with MAP on the quality of mini-cucumbers [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2019, 38(12):123-128. (in Chinese)
- [17] NAGAR M, SHARANAGAT V S, KUMAR Y, et al. Development and characterization of elephant foot yam starch-hydrocolloids based edible packaging film: physical, optical, thermal and barrier properties[J]. **Journal of Food Science and Technology**, 2020, 57(4):1331-1341.
- [18] HOQUE M S, BENJAKUL S, PRODPRAN T. Effect of heat treatment of film-forming solution on the properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin[J]. **Journal of Food Engineering**, 2010, 96(1):66-73.
- [19] MA M S, MA L, YU W, et al. Research on rapid gelatinization of rabbit skin collagen as effect of acid treatment[J]. **Food Hydrocolloids**, 2018, 77:945-951.
- [20] YU W, WANG X M, MA L A, et al. Preparation, characterisation and structure of rabbit (Hyla rabbit) skin gelatine [J]. **International Journal of Food Science & Technology**, 2016, 51(3):574-580.
- [21] FERNANDES F M, MANJUBALA I, RUIZ-HITZKY E. Gelatin renaturation and the interfacial role of fillers in bionanocomposites[J]. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2011, 13(11):4901-4910.
- [22] BIGI A, PANZAVOLTA S, RUBINI K. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films[J]. **Biomaterials**, 2004, 25(25):5675-5680.
- [23] HAROUN A A, GAMAL-ELDEEN A, HARDING D R K. Preparation, characterization and *in vitro* biological study of biomimetic three-dimensional gelatin-montmorillonite/cellulose scaffold for tissue engineering[J]. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 2009, 20(12):2527-2540.
- [24] LIU Q, WU X M, QIAN F, et al. Influence of natamycin loading on the performance of transglutaminase-induced crosslinked gelatin composite films[J]. **International Journal of Food Science & Technology**, 2019, 54(7):2425-2436.
- [25] SILVA-WEISS A, BIFANI V, IHL M, et al. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract[J]. **Food Hydrocolloids**, 2013, 31(2):458-466.
- [26] MOSTAFAVI F S. The surface characteristics of biopolymer-coated tomato and cucumber epicarps: effect of guar, Persian and tragacanth gums[J]. **Journal of Food Measurement and Characterization**, 2019, 13(1):840-847.
- [27] WU C H, TIAN J H, LI S, et al. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions of chitosan gallate for food packaging[J]. **Carbohydrate Polymers**, 2016, 146:10-19.
- [28] LAU M H, TANG J, PAULSON A T. Effect of polymer ratio and calcium concentration on gelation properties of gellan/gelatin mixed gels[J]. **Food Research International**, 2001, 34(10):879-886.
- [29] CHIOU B S, AVENA-BUSTILLOS R J, BECHTEL P J, et al. Effects of drying temperature on barrier and mechanical properties of cold-water fish gelatin films[J]. **Journal of Food Engineering**, 2009, 95(2):327-331.
- [30] BADII F, MACNAUGHTAN W, MITCHELL J R, et al. The effect of drying temperature on physical properties of thin gelatin films[J]. **Drying Technology**, 2014, 32(1):30-38.