

参赛队员姓名： 黄正农

中学： 广东实验中学

省份： 广东省

国家/地区： 中国/南部赛区

指导教师姓名： 胡正勇

论文题目： 半乳甘露聚糖基食品包装材料及其功能化研究

半乳甘露聚糖基食品包装材料 及其功能化研究

黄正农

摘要

本课题以可食用半乳甘露聚糖类天然产物为基材, 首先研究了食品级甘油和天然纳米纤维素对膜材料的增塑和增强作用。实验结果表明, 在半乳甘露聚糖基材:甘油:纳米纤维素的质量比为 1:0.3:0.06 时, 可制得力学性能、疏水性能、透光性能、阻氧性能、崩解性能和降解性能较好的复合膜材料, 与市面上某聚丙烯类塑料包装材料性能相近, 具有作为环保可食用食品包装材料的应用潜能。其次, 进一步对半乳甘露聚糖基膜材料开展了功能化研究: 1) 通过向膜材料中引入以茶多酚为代表的天然活性物质, 赋予可食用膜抗菌、抗氧化功能, 以延长被包装食物的保质期并维持其良好感官品质; 2) 通过向膜材料中引入紫甘蓝提取物, 制备了在巴氏杀菌乳变质过程中具有明显 pH 变色响应性质的功能性膜材料, 并将其成功应用于该类牛奶新鲜程度的快速检测中。结果表明, 在巴氏杀菌乳变质过程中, 采用色度仪测定和肉眼观察到的功能膜材料颜色的变化趋势, 与采用国家标准检测方法检测到的牛奶酸度变化趋势具有对应性。综上, 本课题对半乳甘露聚糖基膜材料的制备及其功能化进行了较系统的研究, 不仅为解决传统塑料制品造成的生态破坏和环境污染问题提供了新的思路和方法, 而且为食品安全储存和新鲜程度检测提供了一种新的方法和技术手段, 具有明显的创新性。

关键词: 半乳甘露聚糖; 食品包装材料; 茶多酚; 甘蓝红; 变色响应; 可视标签

目 录

摘要.....	I
目录.....	II
1 研究背景和意义	1
1.1 课题研究背景	1
1.2 国内外研究现状.....	1
1.3 课题研究意义	2
1.4 课题研究内容	3
1.5 课题创新点	4
2 实验部分	5
2.1 实验材料与仪器设备	5
2.2 实验过程	6
2.2.1 半乳甘露聚糖溶液制备.....	6
2.2.2 半乳甘露聚糖基膜材料制备	6
2.2.3 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料制备	6
2.2.4 半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料制备	6
2.2.5 天然的 pH 变色响应物质的提取	6
2.2.6 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料制备	7
2.3 分析与测试方法	7
2.3.1 黏度测试.....	7
2.3.2 红外光谱测试.....	7
2.3.3 扫描电镜测试.....	7
2.3.4 透光性能测试.....	7
2.3.5 力学性能测试.....	7
2.3.6 疏水性能测试.....	7
2.3.7 热稳定性能测试.....	7
2.3.8 阻氧性能测试.....	8
2.3.9 崩解性能测试.....	8
2.3.10 降解性能测试.....	8
2.3.11 抗菌性能测试.....	8
2.3.12 抗氧化性能测试.....	8
2.3.13 巴氏杀菌乳模拟变质过程中酸度和 pH 的测定	8
2.3.14 X-射线衍射测试	8

2.3.15 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料应用于巴氏杀菌乳模拟变质过程检测	8
3 结果与讨论	10
3.1 半乳甘露聚糖基食品包装材料研究	10
3.1.1 半乳甘露聚糖成膜特性研究	10
3.1.2 半乳甘露聚糖基膜材料性能研究	11
3.1.3 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料性能研究	12
3.1.4 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料与其它包装膜材料性能比较	17
3.1.5 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料手工样品展示	17
3.2 半乳甘露聚糖基膜材料功能化研究	17
3.2.1 半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料	18
3.2.2 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料	20
4 结论与展望	26
4.1 结论	26
4.2 展望	27
参考文献	28
附录	30
致谢	35
学术诚信声明	36

1 研究背景和意义

1.1 课题研究背景

2015 年 10 月, 一则题为《可怜! 巨型抹香鲸台湾搁浅, 胃里全是塑料袋》的新闻引起了我的注意, 经过网络搜索, 发现此类报道多得让人触目惊心! 原来生活中随处可见的塑料包装袋垃圾不仅影响着城市美观, 而且正危害着那么多可爱生物的生命啊! 塑料包装材料大多是由来自石油化工的聚苯乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等高分子化合物加工而成, 它们不仅不能被动物消化, 而且在自然界中需要几十年甚至上百年才能降解。据统计, 我国每年对塑料的需求量都很大, 仅 2015 年我国塑料制品行业即累计完成产量 7560 万吨; 据《中国资源综合利用年度报告(2014)》^[1], 2009-2013 年我国废塑料回收利用率仅有 23%~29%, 而那些巨量的废弃塑料制品是造成如今越来越严重的环境污染问题的罪魁祸首之一。另一方面, 传统塑料包装材料加工过程中通常需添加大量不环保的增塑剂, 如邻苯二甲酸酯、己二酸二酯等, 这些物质对人体和环境的危害性较大, 易从包装材料迁移到食品表面, 从而产生食品安全隐患, 危害消费者的健康, 这类事件也经常诉诸于报端。由此, 我思考和提出的问题是: 如果这些包装材料容易降解, 甚至能够被动物或人类所食用, 同时采用食品级增塑剂代替不环保的增塑剂, 那问题不就得到解决了吗? 那么该如何找到一种易被自然界降解甚至可食用的新型材料来代替传统的高分子塑料呢? 为此, 我对国内外研究现状进行了文献调研。

1.2 国内外研究现状

通过查阅文献发现^[2, 3], 20 世纪前的包装材料多来自生物资源, 作为石油衍生物的塑料制品出现后才逐步替代生物质包装制品。石油衍生资源为不可再生资源, 同时, 合成高分子制品的难降解性也给生态和环境带来了巨大的压力, 而无毒、安全、环保的天然高分子材料的开发与研究为解决该问题提供了新的方法。20 世纪 90 年代初, 陆续出现的淀粉填充型降解塑料、全淀粉塑料、淀粉和其他天然高分子以及以微生物发酵法合成的聚酯类共混材料, 共同构成了淀粉类天然高分子可降解材料^[4]。随后, 人们开始日益重视天然可降解材料的发展与应用。近年来, 出现了以蛋白质、多糖、脂质等来自植物或动物的可食性物质为成膜基质, 以甘油、乙二醇、聚乙二醇、山梨醇等环境友好型化合物为增塑剂, 通过一定的处理使增塑剂均匀分散于膜基体材料中, 再以涂布、包裹等方式制备成可食用包装膜材料^[5-7]。在此, 对相关文献的报道简要介绍如下:

(1) 以蛋白质为基体的可食用膜材料

以蛋白质为成膜基体的可食用膜材料主要包括植物蛋白和动物蛋白两类。因蛋白质本身具有亲水性质, 故蛋白膜的疏水性较差, 在湿度较高的环境下容易吸潮, 使蛋白质结构变得松散, 水分子更加容易透过, 并且水分子的存在使膜溶氧量增大, 会同时降低膜的强度和阻气性, 从而使其综合应用性能下降。

(2) 以多糖为基体的可食用膜材料

国内外对多糖类天然高分子膜材料的研究和应用都比较早，主要是以植物多糖为成膜基体的可食性膜，包括植物胶、淀粉以及改性纤维素等。多糖具有成膜性好、透明度高、阻隔性强以及强度高特点，同时具备独特的热封性、印刷性、水溶性，有利于工业化生产。因其分子呈特殊的长链螺旋状结构，其化学性质也比较稳定，能长期储存于各种环境，但由于多糖内含有大量的羟基，故其亲水性能较强，使得多糖膜的应用范围在一定程度上受到限制。

(3) 以脂质为基体的可食用膜材料

脂质类天然高分子膜材料是采用致密性较高的脂肪组织纤维制成的包装材料。根据脂肪来源的不同，可分为蜡质型薄膜、动物脂型薄膜以及植物油型薄膜，它主要被用于制备要求疏水性能较强的膜材料。然而，脂类物质单独成膜时，均匀性较差，并且透明性及机械性能也较差，目前的研究较少以其单独成膜，通常将其作为助剂添加在蛋白或者多糖中使用，以改善蛋白类和多糖类膜材料的疏水性能。

在查阅相关文献的过程中^[8]，我还了解到赋予食品包装材料一些特殊的功能也是当前重点研究与发展方向之一。随着人们生活水平的进一步提高，人们也期望包装材料除了具有一定的抗菌及抗氧化等基本性能外，还能监测食品环境、告知食品新鲜程度等信息。因此，对食品包装材料提出了更新、更高的要求。

1.3 课题研究意义

面对种类繁多的天然高分子可降解材料，该选择哪种物质作为研究对象呢？在初步查阅资料后，我拜访了我家乡附近几家有影响力的科研机构和学校，其中一家企业技术中心的鲍博士很热心地给了我较多建议，我决定采用多糖类天然产物作为研究对象。通过该技术中心的一位博士请教了四川大学的天然产物和农副产品化学改性及深加工利用方面的专家，他告诉我刺云实豆为一种多糖类化合物，在食品行业中有着较广泛的应用，建议我围绕该方向做研究。通过查阅文献得知^[9]，来自刺云实豆的刺云实胶是一种天然植物类水溶性膳食纤维多糖，在国外食品工业中经常添加在雪糕、果冻、奶油和乳制品中用作增稠剂、胶凝剂和稳定剂。刺云实胶中总糖量约占其总质量的 80%以上，且甘露糖与半乳糖质量之比约为 3:1，在学术上将其归为半乳甘露聚糖，而且，该物质具有良好的成膜性能^[10]。这不正是我苦苦寻找的天然物质吗？自然界中能够获取这种多糖的天然灌木原产于南美洲的秘鲁等国，我国近些年才开始引种并在云南等省区开始大面积种植。该类灌木的生长周期较短，投入较少，产值较高，是综合了经济效益、生态效益和社会效益的经济林木品种^[11]。此外，我还了解到，早在 1986 年食品添加剂联合专家委员会、农业组织和世界卫生组织等即对刺云实胶的安全性进行了评估，指定刺云实胶的每日允许摄入量无限制。我国 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》目录中也包括刺云实胶（CNS:20.041，INS:417）。与此同时，通过查阅资料发现，因我国刺云实

树的种植引入较晚, 对刺云实胶的成膜性研究尚处于早期阶段。基于上述刺云实胶的诸多优点, 非常值得选择其作为主要成膜物质, 来探究其在制备可食用、安全、环保包装材料上的应用潜力。本课题如能开发成功, 不仅可进一步提升刺云实树资源的经济价值, 提高种植林木所在地农民的收入, 而且有望为解决传统石油制品造成的生态及环境问题提供新的思路。刺云实树、刺云实豆荚和刺云实胶等实物如图 1-1 和图 1-2 所示。



图 1-1 刺云实树和刺云实豆荚



图 1-2 刺云实豆和刺云实胶粉

此外, 在文献查阅过程得知^[12], 植物胶中的半乳甘露聚糖经微生物产生的 β -甘露聚糖酶催化水解, 得到甘露糖以及半乳甘露低聚糖。而半乳甘露低聚糖能显著地促进人体以及动物肠道内双歧杆菌等有益菌的增殖, 同时能够调节人体以及动物的免疫反应, 达到改善人体健康水平、提高动物饲养价值的目的。因此, 如能探索成功, 本课题制备的包装膜材料将有望作为人类食物、动物饲料或细菌养料, 这些物质经人、动物、细菌代谢后可进一步作为植物肥料, 从而在自然界形成一个完整的闭路循环, 使其真正走上循环经济的道路。

综上, 本课题拟充分利用环境友好的生物质资源, 以可食用天然高分子刺云实胶为原料, 探究开发一种半乳甘露聚糖基可食用食品包装材料, 以部分替代传统的石油化工高分子包装材料, 为保护动物、缓解环境压力和保障食品安全做出积极贡献; 在此基础上, 进一步探索可食用食品包装材料的功能化, 如赋予膜材料抗菌、抗氧化及 pH 变色响应等功能, 以拓展其应用领域。因此, 本课题的研究不仅具有较大的学术价值, 而且具有重大的现实意义和社会经济价值。

1.4 课题研究内容

在制备半乳甘露聚糖基食品包装材料之前, 首先, 我初步考察了刺云实胶与其它不同种类天然多糖如淀粉、可得然胶等物质的成膜性能。实验发现, 淀粉膜在干燥过程中易碎裂, 不能形成完整的膜; 可得然胶膜在揭膜过程中因脆性大而破裂; 刺云实胶膜虽然也较脆, 但可完整无损地揭下。可见, 刺云实胶类物质具有较好的成膜性能。在文献查阅过程中我了解到, 作为食品包装材料, 通常对其力学、疏水以及气体阻隔等性能有较高要求, 而单一使用刺云实胶作为成膜基质难以完全达到这些要求, 须辅以适当的添加剂才可满足用作食品包装材料的要求。为此, 我课题的研究内容主要分为以下两个

部分:

(1) 以刺云实胶为制备可食用食品包装材料的主体原料, 根据其成膜特性, 针对性地选择并添加食品级助剂, 以提高其成膜性能、力学性能、疏水性能和阻隔性能, 并通过单因素实验确定各种添加剂的最佳用量, 然后与市面上某些包装用途的材料进行比较, 考察其作为可食用食品包装材料和环保包装材料的应用可能性。此外, 参照国家标准及中国药典的检测方法, 测试该包装材料的降解和崩解性能, 据此评估其降解性以及误食动物的影响。

(2) 在成功制备半乳甘露聚糖基食品包装材料的基础上, 通过添加功能性或指示性天然物质, 实现膜材料的功能化, 即通过向膜材料中引入茶多酚等天然活性物质, 赋予其较好的抗菌或抗氧化特性; 通过向膜材料中引入紫甘蓝等天然植物提取物, 赋予其 pH 变色响应功能。

上述研究内容中涉及的文献调研、实验研究和大部分的样品分析检测与性能表征, 是我利用寒暑假、周六日、五一节、国庆节等节假日, 于当地一家企业技术中心完成的。样品的阻氧和降解性检测我分别委托了江南大学国家轻工业包装制品质量监督检测中心和广东省微生物分析检测中心等单位测试完成。

1.5 课题创新点

本课题研究的主要创新点如下:

(1) 以可食用半乳甘露聚糖类天然产物为基材, 通过添加具有增塑作用的食物级甘油和具有增强作用的天然纳米纤维素(以下简称纳米纤维素), 制得了力学、疏水、透光、阻氧、崩解及降解等性能良好的复合膜材料, 其力学性能与市面上某聚丙烯类塑料包装材料的性能相近, 具有作为可食用食品包装材料和环保包装材料的应用潜能。这一研究成果有望应用于部分传统塑料制品的替代, 为提升食品包装安全水平和减轻合成塑料制品造成的生态和环境压力, 提供了新的研究思路和方法。

(2) 以半乳甘露聚糖类天然产物为主要基材, 通过向膜材料中引入以茶多酚为代表的天然活性物质, 在不改变其力学性能的同时赋予可食用膜抗菌、抗氧化功能, 用作食品包装材料后, 有利于延长食品保质期、维持感官品质, 满足当今食品市场绿色安全的要求; 通过向膜材料中引入紫甘蓝提取物, 制备了在巴氏杀菌乳变质过程中具有明显 pH 变色响应性质的功能性膜材料, 并将其成功应用于该类牛奶新鲜程度的快速检测中。这一研究成果不仅拓展了半乳甘露聚糖基膜材料的应用范围, 而且为食品新鲜程度的检测提供了一种快速、安全、高效、便捷的方法和技术手段, 具有明显的创新性。

2 实验部分

2.1 实验材料与仪器设备

表 2-1 实验材料与仪器设备

原料/设备名称	规格型号	生产厂家
刺云实胶	食品级	佛山市顺德区粤亨新材料有限公司
甘油	食品级	广州市灿联化工有限公司
纳米纤维素	25-75 nm	开翊新材料科技（上海）有限公司
茶多酚	食品级	上海强圣医药科技有限公司
丁香酚	食品级	上海创赛科技有限公司
维生素 E	食品级	美国 Sigma-Aldrich 有限公司
紫甘蓝	食物	乐购超市
黑加仑葡萄	食物	乐购超市
巴氏灭菌奶	食物	广东燕塘乳业股份有限公司
色度仪	Xrite2600d	MI, 美国
旋转蒸发仪	R-205	上海申胜生物技术有限公司
pH 计	SevenCompact S220	梅特勒-托利多
精密电子天平	FA2004	上海舜宇恒平科学仪器有限公司
搅拌机	HD2010W	上海司乐仪器有限公司
旋转流变仪	DHR	美国 TA 仪器
台式数控超声波细胞粉碎机	JY99-IIDN	宁波新芝生物科技股份有限公司
高速乳化机	IKA T18 basic	IKA, 德国
高压均质机	GYB-40-10s	上海东华高压均质机厂
薄膜厚度测量仪	ID-C112XBS	日本三丰公司
电子万能试验机	UTM14209	深圳三思纵横科技股份有限公司
视频光学接触角测量仪	OCA20	德国 Dataphysics 仪器公司
傅里叶变换红外光谱仪	Thermo Nicolette 6700	美国 Thermo Fisher Scientific company
扫描电子显微镜	SU3500	Hitachi, 日本
紫外光谱仪	UV-2600	日本岛津有限公司
热重分析仪	TGA Q500	美国 TA 仪器

2.2 实验过程

2.2.1 半乳甘露聚糖溶液制备

用天平称量一定量的刺云实胶粉末, 于搅拌条件下缓慢溶于 600 mL 去离子水中, 然后在 45°C 水浴条件下搅拌 3 h, 分别配置成浓度为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%和 2.0%的半乳甘露聚糖溶液。

2.2.2 半乳甘露聚糖基膜材料制备

用天平称量 6 g 刺云实胶粉末, 于搅拌条件下缓慢溶于 600 mL 去离子水中, 然后在 45°C 水浴条件下搅拌 3 h。以刺云实胶粉末为基准, 再分别加入 0%、10%、20%、30%、40% (w/w) 的食品级甘油, 搅拌 30 min。将得到的溶液在超声清洗设备中消泡 20 min 后置于铺膜模具中, 静置 1 h 后, 置于 50°C 烘箱中烘干, 制得半乳甘露聚糖基膜材料^[13], 在室温下, 置于干燥器中保存。

2.2.3 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料制备

用天平称量 6 g 刺云实胶粉末, 于搅拌条件下缓慢溶于 600 mL 去离子水中, 然后在 45°C 水浴条件下搅拌 3 h。以刺云实胶粉末为基准, 再分别加入 0%、2%、4%、6%、8% (w/w) 的纳米纤维素, 然后加入 30% (w/w) 的食品级甘油, 搅拌 30 min 后结束。将得到的溶液在超声清洗设备中消泡 20 min 后置于铺膜模具中, 静置 1 h 后, 置于 50°C 烘箱中烘干, 制得半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料, 在室温下, 置于干燥器中保存。

2.2.4 半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料制备

用天平称量 6 g 刺云实胶粉末, 于搅拌条件下缓慢溶于 600 mL 去离子水中, 然后在 45°C 水浴条件下搅拌 3 h。以刺云实胶粉末为基准, 分别加入 20% (w/w) 的茶多酚、丁香酚和维生素 E, 然后加入 30% (w/w) 的食品级甘油, 搅拌 30 min。含丁香酚和维生素 E 的成膜溶液分别在高速乳化机 18000 rpm 的转速下乳化 4 min, 随后在高压均质机 35 MPa 压力下均质 3 次。将得到的溶液分别在超声清洗设备中消泡 20 min 后置于铺膜模具中, 静置 1 h 后, 置于 50°C 烘箱中烘干, 制得三种半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料, 在室温下, 置于干燥器中保存。

2.2.5 天然的 pH 变色响应物质的提取

(1) 从姜黄中提取姜黄素的实验过程: 称取 10 g 干燥后的姜片, 磨成粉末并放置于烧杯中, 加入 400 mL 质量分数为 1.0%的氢氧化钠溶液, 在 20°C 下密封浸提 28 h 后, 将溶液在 3000 r/min 的条件下离心 5 min 除去杂质, 得到深红色上层澄清液, 即姜黄素溶液。

(2) 从葡萄皮中提取花青素的实验过程: 将黑加仑葡萄皮用水冲洗后, 低温干燥, 用万能粉碎机粉碎, 按照 1:2 的质量比加入乙醇水溶液 (水:乙醇=3:7, 体积比), 然后用 1 mol/L 盐酸溶液调节混合液的 pH 值至 2。用铝箔纸包好, 放入冰箱中浸提 12 h 后, 将溶液以 3000 r/min 离心 5 min 除去杂质, 在 40°C 下用旋转蒸发仪除去绝大部分乙醇, 得

到花青素溶液。

(3) 从紫甘蓝中提取甘蓝红的实验过程：紫甘蓝用水冲洗后，切碎。按照固液质量比 1:25 加入预先配制好的 pH = 1 的盐酸水溶液。于 50°C 下超声浸提 50 min，离心除去杂质，过滤得到甘蓝红溶液。

2.2.6 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料制备

用天平称量 6 g 刺云实胶粉末，于搅拌条件下缓慢溶于 600 mL 去离子水中，然后在 45°C 水浴条件下搅拌 3 h。加入 9 g 浓度为 1% (w/w) 的紫甘蓝提取物溶液和 30% (w/w) 的食品级甘油后，搅拌 30 min，用 0.1 mol/L 氢氧化钠调节溶液 pH 为 8.0。将得到的溶液在超声清洗设备中消泡 20 min 后置于铺膜模具中，静置 1 h 后，置于 50°C 烘箱中烘干，制得半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料。

2.3 分析与测试方法

2.3.1 黏度测试

采用旋转流变仪测定不同浓度下半乳甘露聚糖溶液的静态流变学特性。选择直径为 40 mm 的 2° 锥平板，并控制间隙为 48 μm，剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 控制在 0.1~400 s⁻¹，测试温度为 25°C。

2.3.2 红外光谱测试

傅里叶变换红外光谱仪配备有衰减全反射棱镜附件。光谱的波数范围为 400~4000 cm⁻¹，自动信号增益的分辨率为 4 cm⁻¹。

2.3.3 扫描电镜测试

复合膜材料样品用双面胶带固定在观察台上，并溅射黄金使其导电；加速电压 10 kV。通过扫描电子显微镜观察制备样品表面形貌。

2.3.4 透光性能测试

将待测膜材料裁成 40 mm × 20 mm 的试样，用紫外光谱仪在 200~800 nm 范围内对膜材料的透光性能进行测试，参比物为空气，测试温度为 25°C。

2.3.5 力学性能测试

按照国家标准 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》对膜材料进行力学性能测试。所用仪器设备为：精度为 0.001 mm 的薄膜厚度测量仪和电子万能试验机。每个样品测 5 次，取其平均值。

2.3.6 疏水性能测试

使用 OCA20 视频光学接触角测量仪，按照国家标准 GB/T 30693-2014《塑料薄膜与水接触角的测量》，对膜材料的表面润湿性能进行测试。

2.3.7 热稳定性测试

采用热重分析仪进行测试，升温速率为 10°C /min，扫描温度范围为室温~600°C。

2.3.8 阻氧性能测试

将待测膜材料裁剪成直径为 100 mm 的圆形试样, 按照国家标准 GB/T 1038-2000《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法》, 采用氧气透过率测试仪测定膜材料氧气阻隔性能, 测试温度为 23°C, 相对湿度为 51%。

2.3.9 崩解性能测试

裁剪 2 cm × 2 cm 的半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料 6 片, 将其浸泡在仿胃酸环境溶液中 (用去离子水将 16.4 mL 盐酸稀溶液稀释到 1 L), 37°C 下摇振一定时间, 摇振频率 30 次/min, 观察复合膜材料崩解情况。具体试验过程参照《中国药典 2015 版》0921 崩解时限检查法。

2.3.10 降解性能测试

复合膜材料的降解性测试委托广东省微生物分析检测中心进行, 按照国家标准 GB/T 27852-2011《化学品 生物降解筛选试验 生化需氧量》, 测试其生化需氧量; 参考国家标准 GB/T 27849-2011《化学品 降解筛选试验 化学需氧量》, 测试其化学需氧量。

2.3.11 抗菌性能测试

待测膜材料裁剪成直径为 10 mm 的圆形试样, 将膜样置于接种有 10⁴ CFU/mL 浓度的菌悬液的营养培养基表面, 于 37 °C 培养箱中培养 24 h, 观察菌落生长情况, 并量取抑菌圈的大小。

2.3.12 抗氧化性能测试

将待测膜材料裁剪成 2 cm × 2 cm 的试样, 溶于 20 mL 的去离子水中。参考文献^[14], 分别测定不同膜材料水溶液对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH) 自由基的清除能力和铁离子螯合能力, 进而用其来评估膜材料的抗氧化特性。

2.3.13 巴氏杀菌乳模拟变质过程中酸度和 pH 的测定

首先, 将市购巴氏杀菌乳鲜牛奶敞口置于 40°C 烘箱中, 以加快其变质速度, 便于实验考察。然后, 按照 GB/T 5413.34-2010《食品安全国家标准—乳和乳制品酸度的测定》测定牛奶变质过程中的酸度值, 同时使用 pH 计测定牛奶变质过程中相应的 pH 值。巴氏杀菌乳酸度测定试验过程如下: 称取 10 g 巴氏杀菌乳奶样于 150 mL 三角瓶中, 加 20 mL 经煮沸冷却后的蒸馏水, 混匀, 加入 2.0 mL 的酚酞指示剂后, 摇匀, 用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至微红色, 并且保证微红色于 30 s 内不褪色。滴定酸度 (°T) 为 10 乘以消耗的 0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积数 (单位毫升)。

2.3.14 X-射线衍射测试

采用 X 射线衍射仪测定添加甘蓝红前后半乳甘露聚糖基膜材料的 X 射线衍射图谱。采用铜靶 (Cu K α 1.542 Å), 电压为 40 kV, 电流为 40 mA。扫描范围 (2 θ) 为 3-60°, 步长为 0.02°, 扫描速率为 4°min⁻¹。

2.3.15 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料应用于巴氏杀菌乳模拟变质过程检测

(1) 将添加了甘蓝红的半乳甘露聚糖基膜材料剪成长条形, 备用。

(2) 购买巴氏杀菌乳鲜牛奶, 记录生产日期, 备用。

(3) 将巴氏杀菌乳置于小烧杯中, 每个烧杯约 30 mL, 然后将烧杯置于 40°C 烘箱中, 以加快其变质速度。然后每隔一段时间, 取出一个烧杯进行测试, 记录时间。

(4) 按照国家标准对巴氏杀菌乳的酸度值进行测试。每个样品测定 3 次, 取其平均值, 计算滴定酸度, 同时测定烧杯剩余奶样的 pH 值。

(5) 将长条形 pH 变色响应功能膜材料的一端浸泡在剩余的奶样中, 浸泡 5 s 后立即取出观察变色情况并拍照, 然后用色度仪测定膜材料变色前后的 L、a、b 值。

3 结果与讨论

3.1 半乳甘露聚糖基食品包装材料研究

3.1.1 半乳甘露聚糖成膜特性研究

探索性实验发现, 以刺云实胶为代表的半乳甘露聚糖具有较好的成膜性能但同时存在韧性差、脆性大等缺点。为了弄清楚原因, 我对半乳甘露聚糖的成膜特性展开了一些研究。

3.1.1.1 半乳甘露聚糖成膜机理分析

查阅文献得知^[10], 刺云实胶的主体成分是由 *D*-甘露糖通过 β -(1 $\rightarrow$ 4)糖苷键连接构成主链和由 *D*-半乳糖通过 α -(1 $\rightarrow$ 6)糖苷键连接形成侧链而构成的多分枝结构的半乳甘露聚糖, 其分子结构如图 3-1 所示, 其中甘露糖与半乳糖质量之比约为 3:1。

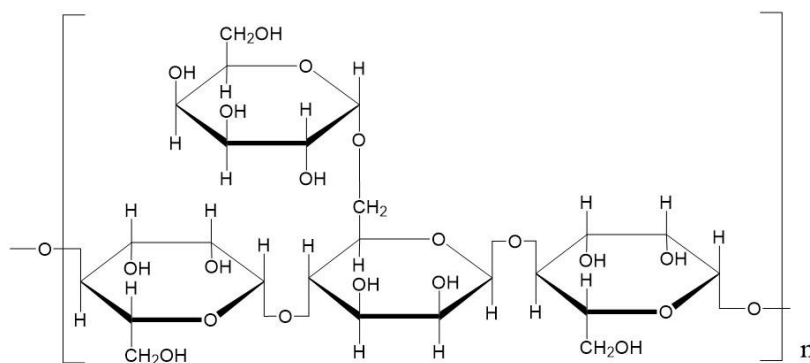


图 3-1 刺云实胶主体成分的分子结构示意图

经请教专业老师得知, 天然高分子链间的氢键作用与其成膜特性紧密相关, 通常线性非离子的多糖类高分子可形成高强度的膜。同瓜尔豆胶和葫芦巴胶等天然半乳甘露聚糖相比, 刺云实胶中的半乳糖取代度较低, 分子链间具有更小的位阻。同时, 刺云实胶分子结构中含有较多的羟基, 在水溶液中可通过分子间氢键作用而定向排布, 形成有序的胶束结构, 将水圈闭并固定在其内部。对刺云实胶溶液而言, 在成膜干燥过程中自由水被大量蒸发, 半乳甘露聚糖的浓度逐渐增大, 分子链段的相互接触越来越紧密, 并形成三维穿插缠绕的网络结构; 随着干燥时间的进一步延长, 与半乳甘露聚糖分子形成分子间氢键的那部分水也受到影响, 逐渐被蒸发, 于是半乳甘露聚糖分子链间形成的氢键增多, 进一步相互作用形成致密的三维物理交联网络, 赋予其良好成膜能力, 从而获得了强度高、韧性低的薄膜。

3.1.1.2 半乳甘露聚糖成膜机理探究

为了模拟验证上述机理, 我考察了半乳甘露聚糖溶液的黏度随浓度变化情况, 结果如图 3-2 所示。

由图可知, 在相同剪切速率下, 随着半乳甘露聚糖溶液浓度的提高, 溶液的黏度逐渐升高, 这是由于随着溶液浓度的增大, 半乳甘露聚糖分子间氢键作用逐渐增强, 溶液

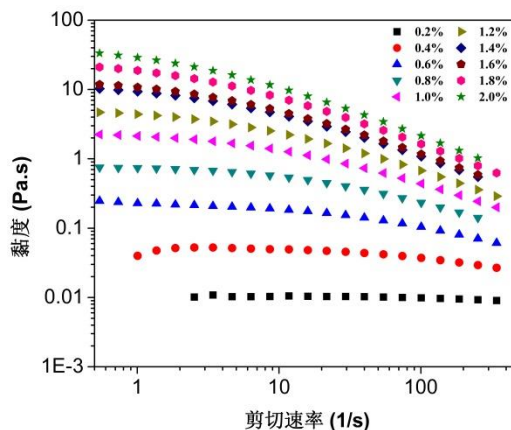


图 3-2 不同浓度的半乳甘露聚糖溶液黏度随剪切速率变化

中形成缠绕的网络结构逐渐增多, 从而导致溶液黏度增大。由此证实了半乳甘露聚糖溶液在干燥过程中, 随着半乳甘露聚糖浓度的逐渐增大, 分子链段的相互接触越来越紧密, 并形成了三维穿插缠绕的网络结构, 从而赋予其良好成膜能力。此外, 由上图也可发现, 对同一浓度半乳甘露聚糖溶液而言, 随着剪切速率的增加, 溶液黏度逐渐下降, 而且起始溶液浓度越高, 下降越明显。这是由于随着剪切速率的增加, 剪切力的作用破坏了半乳甘露聚糖分子间的氢键作用, 从而导致溶液黏度下降。因此, 对半乳甘露聚糖水溶液而言, 分子间的氢键为其重要的作用力, 这对其成膜能力很重要。

3.1.2 半乳甘露聚糖基膜材料性能研究

在半乳甘露聚糖成膜过程中, 高分子链间可形成较多的氢键作用, 赋予膜较好的机械强度, 但却以损失膜的延展性和柔韧性为代价。如何改善膜材料的延展性和柔韧性呢? 经请教, 老师建议我向成膜基质中引入小分子增塑剂, 以填充高分子链间的空隙, 减弱半乳甘露聚糖分子内、分子间的氢键, 削弱聚合物分子链中的应力, 增加聚合物分子链的移动性, 提高三维网络结构的柔韧性, 从而提高其成膜性能和力学性能。经查阅资料得知, 常用的食品级增塑剂主要有甘油、甘露醇以及丙二醇等, 其中, 甘油因价格低廉、亲和性好、易溶于水, 被广泛应用^[5]。此外, GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》目录中规定, 甘油最大使用量可按生产需要适量使用。因此, 本课题选择食品级甘油作为半乳甘露聚糖基膜材料的增塑剂, 按照 2.2 节所述实验步骤制备半乳甘露聚糖基膜材料, 并对其力学和润湿性能进行测试, 结果如表 3-1 所示。

表 3-1 半乳甘露聚糖基膜材料的力学性能与疏水性能测试结果

甘油添加量/%	膜厚度/mm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	接触角/°
0	0.082	-	-	60.2
10	0.085	-	-	59.6
20	0.083	29.4	14	57.4
30	0.086	28.8	17	55.8
40	0.082	23.3	21	49.4

实验发现, 未添加食品级甘油和添加量为 10% 的半乳甘露聚糖基膜材料较脆; 随着甘油添加量的继续增大, 膜材料的脆性有所下降, 断裂伸长率有所增加。这是由于甘油的加入, 削弱了半乳甘露聚糖大分子间、内的氢键作用力, 增加了大分子链的移动性, 减弱了大分子网络结构的刚性, 从而提高了膜材料的柔韧性。综合考虑, 当甘油的添加量为 30% 时, 膜材料性能较佳。因此, 本课题确定甘油的添加量为 30%。

3.1.3 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料性能研究

由表 3-1 可知, 无论添加甘油与否, 半乳甘露聚糖基膜材料的表面疏水性能均较差, 同时其力学性能也有很大的提升空间。因此, 为获得具有良好性能的可食用膜材料, 须想办法进一步提高半乳甘露聚糖基膜材料的力学性能、疏水性能和阻隔性能。过去的 20 年间, 研究者们开展了大量研究^[15], 通过采用加热变性、化学改性、酶法交联及高分子共混等方法来提高此类大分子膜材料的力学、疏水和阻隔性能, 但是, 这些方法都无法获得满意的效果。虽然酶法交联可提高力学性能和阻隔性能, 但只有在与酶具有特异反应的大分子中才适用, 且成本较高; 高分子共混虽然能在一定程度上能提高膜的力学和阻隔性能, 但需要添加的另一种高分子改性剂的用量较大, 且共混易受到高分子材料之间相容性的限制。经请教专业老师和查阅文献^[16], 纳米填料因具有小尺寸效应、表面效应等独特的物理化学特性, 可使得膜结构变得更致密, 不仅能提高力学性能而且可改善阻隔性能。我进一步了解到纳米纤维素是一种天然的生物质基纳米材料, 因其具有高纯度、高强度、疏水性好、可降解及可再生等特性, 非常适于作为高性能复合材料的填充物。此外, GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》目录中规定微晶纤维素在奶油中的最大使用量可按生产需要适量使用, 表明该种材料可作为安全的食品添加剂。于是, 本课题拟在半乳甘露聚糖基膜材料中引入纳米纤维素, 以期提高膜材料的力学、疏水及阻隔性能。

3.1.3.1 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的红外光谱

半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的红外光谱测试结果如图 3-3 所示。

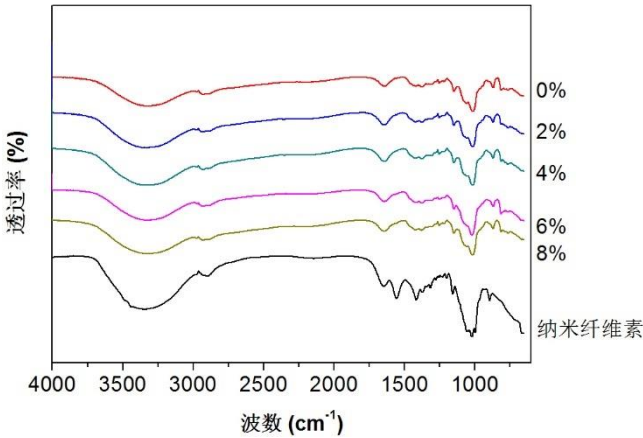


图 3-3 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的红外光谱图

0%、2%、4%、6%、8%: 分别代表纳米纤维素添加量为 0%、2%、4%、6%、8% 的复合膜材料

由图 3-3 可知, 在 3320 cm^{-1} (O-H 伸缩)、 2890 cm^{-1} (C-H 弯曲) 和 $950\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ (C-O, C-O-C 糖苷和 C-O-H 带) 下可观察到半乳甘露聚糖的特征吸收峰。添加了纳米纤维素后, 膜材料在 $950\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰变得更尖锐和更强, 这是由于纳米纤维素与半乳甘露聚糖谱带重叠引起的。此外, 由图可见, 纳米纤维素添加前后所有峰的出峰位置基本不变, 说明半乳甘露聚糖中纳米纤维素的加入并未破坏彼此的结构, 而是分别以各自的状态, 通过一定的氢键相互作用, 均匀的物理分散在膜材料中。

3.1.3.2 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的扫描电镜

半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的扫描电镜结果如图 3-4 所示。

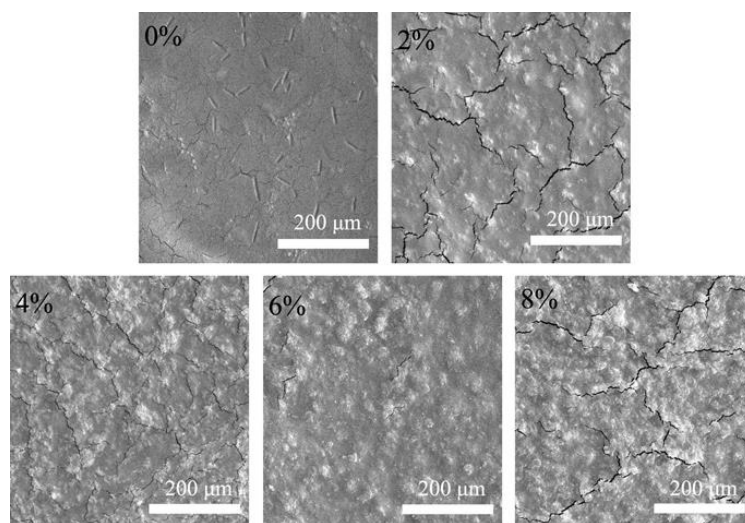


图 3-4 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的扫描电镜图

0%、2%、4%、6%、8%: 分别代表纳米纤维素添加量为 0%、2%、4%、6%、8%的复合膜材料

由上图可知, 未添加纳米纤维素的膜材料表面比较光滑和均匀, 而添加了纳米纤维素后, 复合膜材料的表面变得粗糙, 并且膜表面的粗糙度随纳米纤维添加量的提高而增大。当纳米纤维素添加量较小时, 纳米纤维素基本能均匀分散在半乳甘露聚糖基膜材料中, 而当添加量增大到 8% 时, 纳米纤维的聚集体大幅增多, 破坏了膜的致密性, 从而导致膜表面粗糙度大幅提高。此外, 添加了纳米纤维素后, 膜在不同程度上出现一些裂纹, 而其中以纳米纤维素添加量为 6% 时, 裂纹最少。因此, 为保证半乳甘露聚糖基膜材料的完整性, 纳米纤维素在其中的添加需适量。

3.1.3.3 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的透光性能

半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的透光性测试结果如图 3-5 所示。

由图 3-5 可知, 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的透光性较好。随着纳米纤维素用量的增加, 其透光率呈先增大后减小的趋势。这是因为纳米纤维素与半乳甘露聚糖分子之间有较强的相互作用力, 当纳米纤维素含量适中时, 其在共混及成膜过程中可较均匀的分散于复合膜材料中; 而纳米纤维素的添加量进一步增大后, 由于部分纳米纤维素发生聚集, 其在复合膜材料中分散的均匀性下降, 导致透过率略有降低。

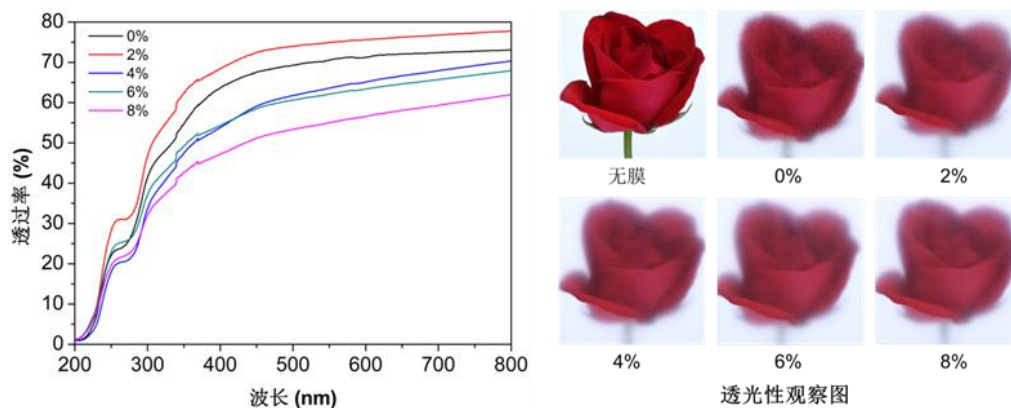


图 3-5 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料透光性的测试结果

0%、2%、4%、6%、8%：分别代表纳米纤维素添加量为 0%、2%、4%、6%、8%的复合膜材料

3.1.3.4 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的力学性能和疏水性能

本课题对半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的力学性能和表面疏水性能进行了测试，结果如表 3-2 所示。

表 3-2 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的力学性能和疏水性能测试结果

纳米纤维素 添加量/%	膜厚度/mm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	接触角/ $^{\circ}$	接触角示例图
0	0.086	28.8	17	55.8	
2	0.085	29.0	19	97.0	
4	0.082	36.5	24	110.0	
6	0.084	65.7	20	113.2	
8	0.086	44.5	18	114.3	

由表 3-2 可知，加入纳米纤维素后，半乳甘露聚糖基膜材料的力学性能有所提高，并且随着纳米纤维素添加量的增大，复合膜材料的拉伸强度和断裂伸长率均先增大后减小。综合而言，当纳米纤维素添加量为 6% 时，力学性能较佳。这是由于纳米纤维素具有尺寸小、比表面积大、表面活性高以及吸附能力强等特性，添加到成膜基质中后纳米纤维素会渗透到高分子链间，并与半乳甘露聚糖分子间产生强氢键相互作用，从而提高了膜材料的力学性能。但随着纳米纤维素添加量的继续提升，其容易发生聚集，导致纳米纤维素在基体材料中的分散能力降低，从而与半乳甘露聚糖基质间的接触面积减小，相互作用力减弱，导致力学性能降低。此外，实验发现，纳米纤维素加入的同时复合膜材料的疏水性能也得到了提升，当纳米纤维素添加量增大至 6% 时，其接触角达到 113.2 $^{\circ}$ 。这主要是由于纳米纤维素具有较好的结晶性，随着其用量的增加，不仅增加了膜材料表面的粗糙度，而且由于纳米纤维素与半乳甘露聚糖分子间的氢键作用位点增多，使得成

膜基体半乳甘露聚糖分子中的自由羟基数目减少，因而复合膜材料的疏水效果更佳。综合而言，本课题确定纳米纤维素的较佳添加量为 6%。

3.1.3.5 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的热稳定性能

按照 2.3 节所述实验步骤对半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的热稳定性进行了测试，结果如图 3-6 所示。

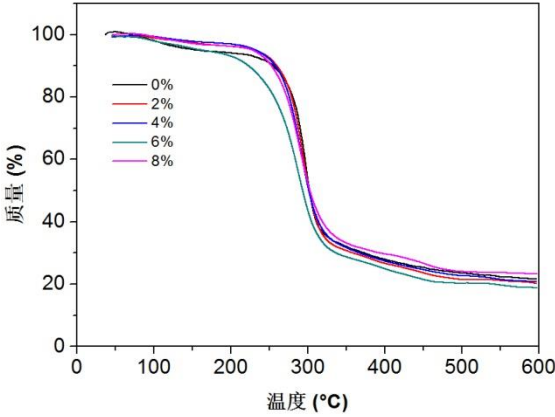


图 3-6 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的热重曲线

0%、2%、4%、6%、8%：分别代表纳米纤维素添加量为 0%、2%、4%、6%、8%的复合膜材料

从图 3-6 知，半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料降解分为几个阶段：在 50°C~100°C 之间，膜材料质量变化甚微，主要为水分蒸发，膜材料性能比较稳定；在 110°C~230°C 之间，质量发生变化的原因是膜材料中增塑剂的丢失；在 230°C~350°C 之间，膜材料质量变化明显，这可归因于半乳甘露聚糖以及纳米纤维素的分解；在 500°C 左右时，膜材料的质量不再发生变化。以上测试结果表明，复合膜材料在温度低于 100°C 时具有良好的热稳定性，有利于该膜材料将来的工业化生产。

3.1.3.6 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的阻氧性能

食品包装材料阻氧性能的优劣直接影响易氧化食品的货架期及其质量，高氧气透过率会加速敏感食品的氧化变质。于是，我委托江南大学国家轻工业包装制品质量监督检测中心测试了复合膜材料的氧气透过量及其透过系数，结果见表 3-3 所示。

表 3-3 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的阻氧性能测试结果

样品	膜厚度/mm	氧气透过量/ $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa}$	氧气透过系数/ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) \times 10^{-11}$
复合膜材料 1#	0.067	2.61	2.03
复合膜材料 2#	0.082	1.66	1.57
低密度聚乙烯膜*	-	-	21.60
高密度聚乙烯膜*	-	-	4.94

*数据来自于参考文献[17]。

由表 3-3 可知，随着膜材料厚度的增大，氧气透过量明显降低，氧气透过系数也略

有降低。这可能是由于纳米纤维素定向均匀分散在膜基质中后可形成“弯曲路径”^[18]，较厚的膜中分散有更多的纳米纤维素，形成的“弯曲路径”更长，导致氧气在其中渗透扩散所耗费的时间也更长。通过查阅文献^[17]，本课题制备的复合膜材料氧气透过系数比低密度聚乙烯膜小一个数量级，约为高密度聚乙烯膜的一半。因此，与聚乙烯膜相比较，半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料具有更优异的阻氧性能。

3.1.3.7 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的崩解性能

为了评估半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料对误食动物的影响，参照《中国药典 2015 版》0921 崩解时限检查法，对复合膜材料做了崩解时限检查，结果如图 3-7 所示。

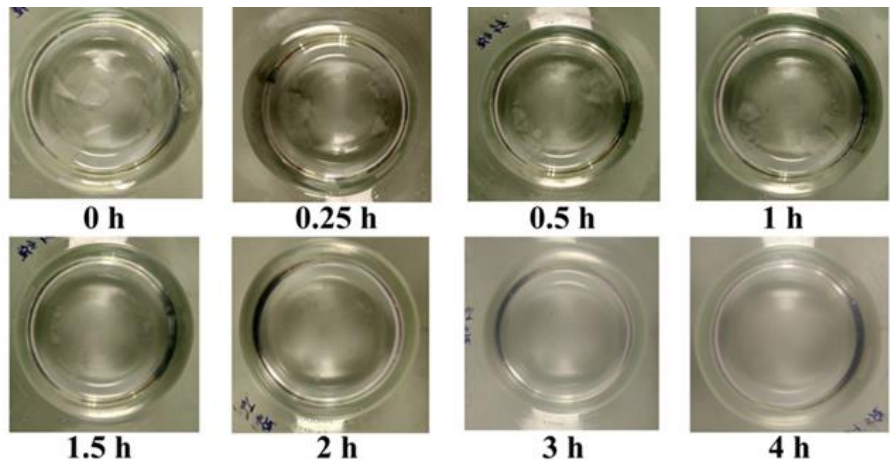


图 3-7 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料不同时间下的崩解情况

由图 3-7 可知，在进行崩解试验 3 h 后，容器中已经观察不到片状的复合膜材料，说明复合膜材料基本完全分散在胃酸模拟溶液中。由此表明，采用该复合膜材料制备的包装袋对动物不具有安全隐患。

3.1.3.8 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的降解性能

我委托广东省微生物分析检测中心进一步测试了复合膜材料的生化需氧量 BOD 和化学需氧量 COD_{Cr} ，以考察其降解性能。BOD/ COD_{Cr} 比值一定程度上能够反映材料的生物降解能力。半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料降解试验结果见表 3-4。

表 3-4 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的降解试验结果

序号	检测项目	检测结果	单位	检测方法
1	COD_{Cr}	0.820	mg/mg	GB/T 27849-2011
2	BOD_5	0.43	mg/mg	GB/T 27852-2011
3	BOD_{10}	0.49	mg/mg	GB/T 27852-2011
4	BOD_5/COD_{Cr}	0.53		
5	BOD_{10}/COD_{Cr}	0.60		

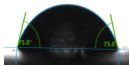
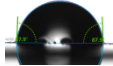
由表 3-4 可知，半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料的 $BOD_5/COD_{Cr} = 0.53$ ，表明在较短的五天内，复合膜材料降解率已达 50% 以上； $BOD_{10}/COD_{Cr} = 0.60$ ，表明在十天内，

复合膜材料降解率可达 60%。由此表明，该复合膜材料在自然界中容易降解，基本可达到生物降解材料标准要求的 BOD_{10}/COD_{Cr} 大于 60%。

3.1.4 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料与其它包装膜材料性能比较

将优化条件下制备的半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料与市面上某聚丙烯塑料包装膜材料和不同厂家的可食用淀粉包装纸进行了相关性能比较，结果见表 3-5。

表 3-5 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料与其它包装膜材料性能的比较

物理指标	纳米纤维素复合膜	聚丙烯塑料包装膜	可食淀粉纸 1#	可食淀粉纸 2#
拉伸强度/MPa	65.7	49.0	21.1	17.6
断裂伸长率/%	20	18	2	1
接触角/ $^{\circ}$	113.2	105.2	77.6	88.8
接触角示例图				

由表 3-5 可知，单位厚度复合膜材料的拉伸强度比某包装用途的聚丙烯塑料包装膜材料的拉伸强度略大，而两者的断裂伸长率和接触角相近。与不同厂家生产的可食淀粉包装纸相比，复合膜材料的接触角更高，且拉伸强度和断裂伸长率更具优势。

3.1.5 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料手工样品展示

在上述研究基础上，我将本课题制备的半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料通过手工方法制成了简易包装袋，如图 3-8 所示。由图可知，该包装袋具有一定的透光性和力学强度，初步具备了将其应用于方便面调味包等可食用食品包装材料和环保包装材料的应用潜质。



图 3-8 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料手工制作的包装袋

a: 糖果包; b: 方便面调味包; c: 速溶紫菜蛋花包; d: 茶叶包

3.2 半乳甘露聚糖基膜材料功能化研究

尽管来自于石油化工的塑料包装材料的难降解性给人类健康和生态环境带来了巨大的压力与威胁，然而这类包装膜材料确具有较好的防菌性、阻氧性能和稳定性等优势。因此，我期望我将来制备的包装材料，在可食可降解的基础上能同时具备这些优势。为此，我对半乳甘露聚糖基膜材料的功能化进行了研究。

3.2.1 半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料

食源性疾病是由食品遭受微生物和化学物质污染引起的疾病，是目前世界上分布最广的常见疾病之一。食品在生产和储运阶段，表面易滋生细菌、霉菌等多种致病菌微生物，从而导致人们在进食这类食物后易引起食物中毒。除微生物外，油脂氧化是导致食品腐败变质的另一重要因素。油脂作为食品的最主要组成成分之一，是人类营养中不可缺少的物质，不仅决定了食品的色、香、味及质构，而且还赋予了食品饱腹感。然而，油脂及其产品在生产和储运过程中会经历氧化、酸败，导致一系列不利的变化，从而导致其产品感官特性恶化（如酸败、颜色和质构变化）、营养价值下降、健康风险和经济损失增加^[19]。因此，本节在前面成功制备可食用食品包装材料的基础上，通过向膜材料中引入抗菌、抗氧化天然活性物质，提高半乳甘露聚糖基膜材料对食品的保护作用，从而进一步拓展其应用范围和领域。

3.2.1.1 半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料成膜溶液干燥前后差异

半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料成膜溶液干燥前后变化如图 3-9 所示。

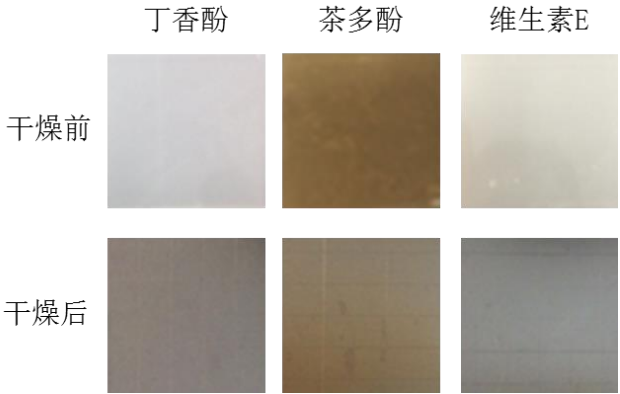


图 3-9 半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料成膜溶液干燥前后差异

由图 3-9 可知，添加丁香酚和维生素 E 的成膜溶液呈乳浊状，而添加茶多酚的成膜溶液呈现透明状，这是因为丁香酚和维生素 E 为油状液体，在水溶液中不溶，通常需借助乳化及均质等手段使其均匀分散在溶液中。然而，干燥后所有膜都变得较为相似，表面均匀，其中，添加茶多酚的膜，由于其自身呈棕色，干燥后的膜也呈现浅棕色。

3.2.1.2 半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料的力学性能

对半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料力学性能进行测试，结果如表 3-6 所示。

表 3-6 半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料的力学性能测试结果

天然活性物质	丁香酚	茶多酚	维生素 E
拉伸强度/MPa	57.3	76.1	46.2
断裂伸长率/%	16	9	22

由表 3-6 可知，引入茶多酚的功能膜材料的拉伸强度最大，其次为丁香酚，引入维生素 E 的功能膜材料最低。这是由于茶多酚为水溶性多酚类化合物，在水溶液中以分子

状态存在, 茶多酚分子中的羟基可与半乳甘露聚糖分子间发生较强的氢键相互作用。然而, 丁香酚和维生素 E 却以液滴的形式分散于半乳甘露聚糖分子网络中, 削弱了大分子间、内的氢键, 从而提高了膜的延展性。此外, 丁香酚具有挥发性, 在干燥成膜过程中会有一定程度的损失, 从而可能使得其对膜的影响较维生素 E 小。

3.2.1.3 半乳甘露聚糖基功能膜材料的抗菌特性

丁香酚和茶多酚均为天然植物来源的抗菌活性物质, 其抗菌特性已被研究者们广泛证实。采用营养琼脂平板法测定了半乳甘露聚糖基功能膜材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果, 结果如表 3-7 所示。

表 3-7 半乳甘露聚糖基功能膜材料的抑菌效果

天然活性物质	抑菌圈直径/mm	
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
丁香酚	17.3	16.2
茶多酚	13.5	12.4

由表 3-7 可知, 丁香酚和茶多酚的抗菌活性在成膜过程中得到了良好的保护。其中, 由于丁香酚自身的挥发特性, 挥发出的丁香酚气体可与更多细菌接触, 从而可获得较茶多酚更强的抗菌特性。此外, 抗菌功能膜材料对大肠杆菌的抗菌特性要强于金黄色葡萄球菌, 这可能与两者细胞壁结构的差异有关, 从而导致其对功能膜材料敏感性不同所致。

3.2.1.4 半乳甘露聚糖基功能膜材料的抗氧化特性

抗氧化活性物质通常可通过淬灭自由基及螯合金属离子等途径起到抑制油脂氧化的效果。本课题通过 DPPH 自由基清除能力和铁离子螯合能力评估天然活性物质的抗氧化功能, 结果如表 3-8 所示。

表 3-8 半乳甘露聚糖基功能膜材料的抗氧化特性

天然活性物质	抗氧化特性	
	DPPH 自由基清除能力/%	铁离子螯合能力/%
丁香酚	32.8	15.2
茶多酚	46.8	23.3
维生素 E	20.1	10.3

由表 3-8 可知, 添加茶多酚的功能膜材料具有最佳的 DPPH 自由基清除能力(46.8%)和铁离子螯合能力 (23.3%), 抗氧化能力约为添加维生素 E 功能膜材料的 2 倍; 添加有丁香酚的功能膜材料的抗氧化能力介于茶多酚与维生素 E 之间。此外, 对铁离子螯合能力而言, 天然活性物质表现出较强的自由基清除能力, 这可能是由于酚羟基更易提供氢原子与自由基反应生成稳定的物质有关。此外, 茶多酚为水、醇溶性抗氧化活性物质, 在抗氧化特性测定液中可与自由基和铁离子充分接触, 从而获得了更佳的抗氧化性能。

3.2.2 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料

在上节实验中我发现, 添加酚类物质的抗菌、抗氧化功能膜材料容易因温度和 pH 的变化而发生颜色改变, 那我能否借助这一原理, 通过向膜材料中添加这种对温度或 pH 具有变色响应性质的天然物质, 来进一步拓展半乳甘露聚糖基膜材料的应用范围呢? 在食品安全问题频繁出现的今天, 每个消费者都希望买到并吃到放心且新鲜的食物。食物是否发生变质, 消费者主要通过颜色、硬度、沉淀、气味等性状方面的变化来鉴别, 但仅有这些手段是远远不够的。就牛奶而言, 其在变质前后的表观特性并没有明显变化。如果依靠仪器或化学分析等手段来完成, 不但耗时、操作复杂, 而且需要由专业的检测机构和测试人员完成; 而采用化学滴定、试剂盒等化学分析方法检测, 则需要较多的试验步骤及熟练的技术人员; 使用普通的 pH 试纸则存在安全隐患及灵敏度问题。因此, 联想到一次喝了过期牛奶导致拉肚子的经历, 本节拟在前面研究基础上, 探究开发一种可用于牛奶变质快速检测的 pH 变色响应性功能膜材料, 以进一步拓展膜材料的应用领域。

3.2.2.1 巴氏杀菌乳模拟变质过程中酸度和 pH 变化关系曲线

通过查阅资料得知^[20], 牛奶酸度值是反映牛奶新鲜程度的重要指标之一, GB/T 19645-2010《食品安全国家标准—巴氏灭菌乳》规定牛乳酸度指标范围为 12 °T~18 °T, 乳制品企业也通常将酸度作为牛奶是否合格的必检指标。通过请教老师得知, 食品酸度的变化通常与其 pH 的变化紧密相关。为此, 首先测试了巴氏杀菌乳模拟变质过程中其酸度与 pH 的变化关系, 实验结果见表 3-9。

表 3-9 巴氏杀菌乳模拟变质过程中其酸度和 pH 的测定结果

奶样在烘箱中停留时间/h	酸度/ °T	pH
0	13.2	6.977
2	13.3	6.954
17	14.3	6.877
19	15.7	6.813
20	16.1	6.752
21	17.3	6.733
22	18.9	6.614

由表 3-9 可知, 随着巴氏杀菌乳在烘箱中停留时间的延长, 牛奶的酸度值逐渐增大, pH 值则逐渐减小。根据本实验测试结果, 在国家标准规定的合格牛奶酸度标准指标范围内, 与之相对应的奶样 pH 变化范围约在 6.6~7.0 之间。由此表明, 巴氏杀菌乳在由合格至变质变化过程中, 对应的 pH 变化范围约在 6~7。此外, 将奶样的酸度值 (y) 与 pH 值 (x) 数据进行拟合, 发现两者具有较好的线性关系, 结果为:

$$y = -16.15x + 125.64, R^2 = 0.9794$$

式中, R 为相关系数。上述拟合结果进一步表明, 巴氏杀菌乳在由合格至变质过程中,

奶样酸度与其 pH 值之间具有较好的相关性。因此, 通过测试牛奶溶液 pH 的变化, 可以间接反映出牛奶酸度的变化情况, 据此可对巴氏杀菌乳是否新鲜做出判断。

3.2.2.2 天然的 pH 变色响应物质的筛选

相比于化学合成物质, 若 pH 指示材料能取自于天然的可食用植物, 则将具有更高的安全性。从日常生活经验, 我发现苜蓿菜、紫甘蓝、红心火龙果这些蔬菜或水果具有鲜艳的颜色, 并且随着生长及环境变化会发生颜色的变化。进一步查阅文献发现^[21], 来源于姜黄根茎的姜黄素、来源于蓝莓和葡萄皮的花青素均为来自天然植物的 pH 指示剂。为此, 我分别对上述物质进行了提取, 并观察各提取液在不同 pH 下的变色情况。通过比较发现, 在巴氏杀菌乳由合格至变质区间范围 ($\text{pH} = 6 \sim 7$), 由紫甘蓝提取物得到的甘蓝红溶液对 pH 的变化其颜色变化响应最为灵敏, 如图 3-10 所示。为此, 本课题决定选用紫甘蓝提取物作为 pH 变色响应物质, 进行半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料的探究。

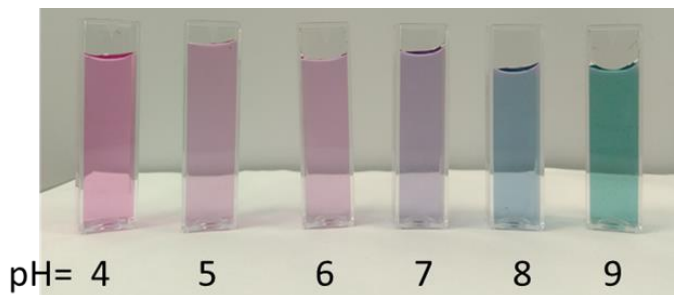


图 3-10 紫甘蓝提取物溶液在不同 pH 下的颜色变化情况

3.2.2.3 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料的红外图谱

半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料的红外光谱测试结果如图 3-11 所示。

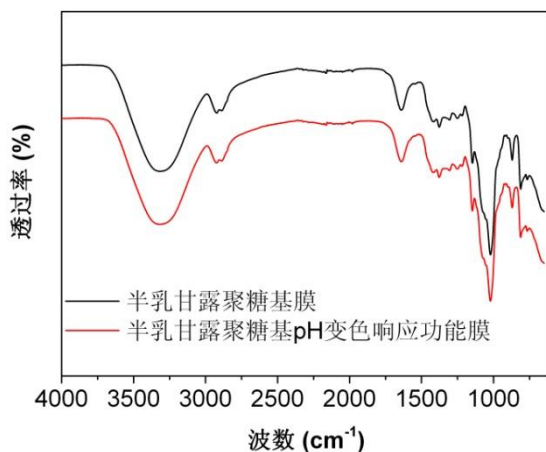


图 3-11 添加紫甘蓝提取物前后半乳甘露聚糖基膜材料的红外光谱图

由图可知, 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料在 $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰为 O-H 的伸缩振动峰; $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 C-H 的伸缩振动峰; $1132\text{--}981\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰为 C-O 的伸缩振动峰; 812 和 871 cm^{-1} 处的峰为半乳甘露聚糖的特征峰。添加紫甘蓝提取物后, 功能膜材料的红外光谱未发生显著变化, 且峰位置也未发生明显偏移, 表明紫

甘蓝提取物不影响半乳甘露聚糖基膜材料的化学结构，且均匀分布在膜基质中。

3.2.2.4 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料的 X-射线衍射图谱

为进一步研究紫甘蓝提取物对半乳甘露聚糖基膜材料的影响，采用 X 射线衍射对膜材料进行了表征，如图 3-12 所示。

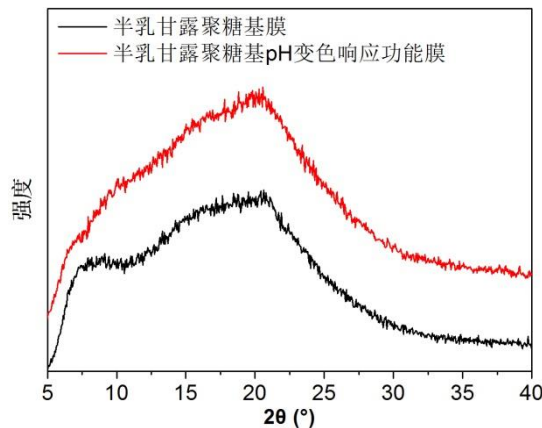


图 3-12 添加甘蓝红前后半乳甘露聚糖基膜材料的 XRD 图谱

由图 3-12 可知，半乳甘露聚糖基膜材料具有两个特征峰，分别为 $2\theta = 8.14^\circ$ 和 20.47° 。其中， $2\theta = 20.47^\circ$ 处的宽峰表明半乳甘露聚糖基膜材料具有无定形区，而 $2\theta = 8.14^\circ$ 处的小尖峰表明半乳甘露聚糖基膜材料具有结晶区。然而，与红外光谱图谱不同的是，添加甘蓝红的半乳甘露聚糖基膜材料在 $2\theta = 8.14^\circ$ 处的峰消失了，但在 $2\theta = 20.47^\circ$ 处的峰变得尖锐了。根据先前的报道^[22]，同时结合红外光谱图谱的结果， $2\theta = 8.14^\circ$ 和 20.47° 处峰强度的变化很可能与半乳甘露聚糖基膜材料中水分含量的变化有关，导致了半乳甘露聚糖基膜材料结晶性的变化。

3.2.2.5 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料的力学性能

拉伸强度和断裂延伸率是反映膜材料力学性能的重要指标。半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料的力学性能如表 3-10 所示。

表 3-10 添加紫甘蓝提取物前后半乳甘露聚糖基膜材料的力学性能

膜样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
半乳甘露聚糖基膜	28.8	17
半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜	20.1	31

由表 3-10 可知，甘油增塑后的半乳甘露聚糖基膜材料具有适宜的强度和柔韧性。当添加紫甘蓝提取物后，半乳甘露聚糖基膜材料的拉伸强度有 30.2% 的降低，而断裂延伸率却有 83.8% 的提高。这可能与紫甘蓝提取物的多酚羟基结构有关，一方面酚羟基与半乳甘露聚糖基膜材料分子间的氢键相互作用削弱了半乳甘露聚糖基膜分子链间的氢键相互作用；另一方面，酚羟基作为亲水性基团，吸收的水分也对半乳甘露聚糖基膜材料起到了塑化作用，增加了分子链的移动性，减弱了网络结构的刚性，从而进一步提高了半

乳甘露聚糖基膜材料的柔韧性。

3.2.2.6 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料在不同 pH 巴氏杀菌乳溶液中的变色响应性

通过人为调节 pH 的方法，模拟测试了 pH 变色响应功能膜材料在不同 pH 巴氏杀菌乳溶液中的变色情况，并采用色度仪对功能膜材料变色前后的 L、a、b 值进行测试，以考察膜材料色度值变化与巴氏杀菌乳溶液 pH 变化之间的关系，实验结果见表 3-11。

表 3-11 pH 变色响应功能膜材料在不同 pH 巴氏杀菌乳溶液中的 L、a、b 值

pH	膜色度 L*值		膜色度 a*值		膜色度 b*值	
	测前	测后	测前	测后	测前	测后
6.887	73.40	74.27	-14.77	-4.66	6.60	-4.51
6.711	71.34	72.05	-16.55	-5.78	6.92	-4.20
6.540	73.32	74.91	-14.28	-2.60	5.47	-6.36
6.352	73.22	74.31	-15.16	-1.72	6.39	-6.20
6.151	72.04	73.63	-15.48	-0.62	7.38	-6.19
5.919	72.64	75.54	-15.94	1.37	7.80	-6.57
5.726	71.67	75.36	-16.63	1.69	7.84	-7.72

* 表中，L、a、b 值代表 pH 变色响应功能膜材料在浸泡牛奶前后颜色的变化，其中 L 值（0-100）代表黑白（0 为黑，100 为白）；a 值代表红绿色（正值为红色，负值为绿色）；b 值代表黄蓝色（正值为黄色，负值为蓝色）。

将表 3-11 中 pH 变色响应功能膜材料浸泡于不同 pH 巴氏杀菌乳溶液后的色度值减去浸泡前的色度值，即分别得到 ΔL 、 Δa 、 Δb 值，结果示于表 3-12。同时，分别将膜材料色度值变化 ΔL 、 Δa 和 Δb 与模拟巴氏杀菌乳溶液 pH 数值进行拟合，结果示于图 3-13。

表 3-12 pH 变色响应功能膜材料在不同 pH 巴氏杀菌乳溶液中的 ΔL 、 Δa 、 Δb 值

pH	浸泡前后膜材料颜色	ΔL	Δa	Δb
--		--	--	--
6.887		0.87	10.11	-11.11
6.711		0.71	10.77	-11.12
6.540		1.59	11.68	-11.83
6.352		1.09	13.44	-12.59
6.151		1.59	14.86	-13.57
5.919		2.90	17.31	-14.37
5.726		3.69	18.32	-15.56

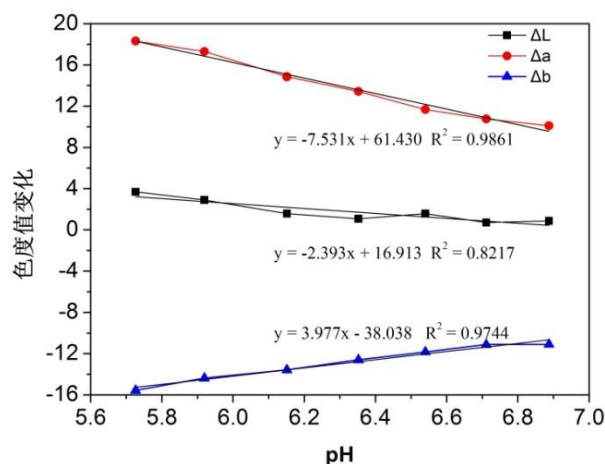


图 3-13 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料在不同 pH 巴氏杀菌乳溶液中的色度值变化

由表 3-11 可知, 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料在 pH 为 6~7 范围内的色度值与 pH 之间有一定的相关性, 随着 pH 的降低, L、a 值逐步升高, b 值逐步降低; 由表 3-12 可知, 随着巴氏杀菌乳溶液 pH 的降低, pH 变色响应功能膜材料测定前后的 ΔL 、 Δa 和 Δb 绝对值均增大, 其中, Δa 值改变的幅度最大, 且从浸泡后膜材料本身的颜色来看, 随着溶液 pH 的降低膜材料红度逐渐增大, 绿度逐渐减小; 由图 3-13 可知, pH 变色响应功能膜材料测定前后的 ΔL 、 Δa 及 Δb 值与模拟巴氏杀菌乳溶液的 pH 呈线性关系, 且拟合程度均比较高。由此表明, pH 变色响应功能膜材料对模拟巴氏杀菌乳溶液 pH 的变化具有较灵敏的变色响应性, 可以将其应用于实际巴氏杀菌乳变质过程的检测。

3.2.2.7 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料在检测巴氏杀菌乳模拟变质过程的应用

在上述研究基础上, 进一步测试了半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料在实际的巴氏杀菌乳模拟变质过程中的应用情况, 实验过程见节 2.2, 实验结果见表 3-13。

表 3-13 巴氏杀菌乳在烘箱中不同放置时间下各项指标的变化情况

鲜奶样在烘箱 中放置时间/h	精密 pH 试纸	功能膜材 料	酸度/ °T	pH	ΔL	Δa	Δb
0			12.13	6.923	1.45	4.53	-6.55
2			12.62	6.882	2.00	6.01	-8.26
4			12.87	6.852	2.07	5.24	-6.63
6			13.72	6.831	2.14	5.59	-6.60
8			14.98	6.670	1.26	6.60	-7.53
9			15.30	6.631	2.04	5.91	-6.98
10			16.72	6.444	1.83	6.13	-5.71
10.5			17.92	6.289	1.04	6.87	-7.98
11			19.99	6.163	4.04	10.89	-11.39
11.5			25.00	5.902	2.66	11.41	-12.16
12			29.62	5.616	2.22	14.52	-14.73

从表 3-13 可看出, 随着巴氏杀菌乳奶样在烘箱中放置时间的延长, 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料的颜色由绿色逐渐变成红色; 当奶样在烘箱中放置的时间达到 11 h 时 (对应的牛奶酸度值已超过国家标准规定范围), 膜材料的颜色变化明显。实验过程中发现, 随着巴氏杀菌乳酸度的增加, 进口精密 pH 试纸 ($\text{pH} = 5.2 - 7.2$) 所指示的颜色也由蓝色向浅绿色变化, 但整体色差变化幅度小于功能膜材料的色差变化幅度。此外, 随着奶样在烘箱中放置时间的延长, 巴氏杀菌乳的酸度值逐渐增大, pH 逐渐减小; 膜材料的 Δa 值逐渐增大, Δb 值逐渐减小, 即 pH 变色响应功能膜材料的红度逐渐增大, 绿度逐渐减小。由此可见, 在巴氏杀菌乳变质过程中, 采用色度仪测定和肉眼观察到的 pH 变色响应功能膜材料颜色的变化趋势, 与采用国家标准所测定的牛奶酸度值的变化趋势相一致。因此, 半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料能够准确检测巴氏杀菌乳变质过程中酸度的变化情况。

基于上述颜色变化规律, 利用 Photoshop 和 L、a、b 值数据制作了巴氏杀菌乳变质检测标准比色卡, 如图 3-14 所示。

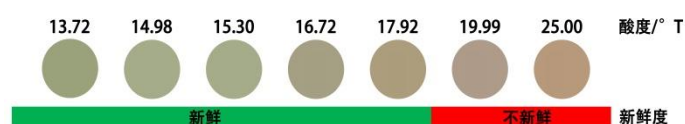


图 3-14 巴氏杀菌乳变质检测标准比色卡

3.2.2.8 pH 变色响应功能膜材料和变质检测标准比色卡的融入设计

本课题进一步针对当前某商品化牛奶包装盒材料, 进行了 pH 变色响应功能膜材料及标准比色卡的融入设计, 以最安全、高效、便捷的方式解决消费者关心的牛奶新鲜程度检测问题。以新鲜屋这类纸盒牛奶包装为例, 可将 pH 变色响应功能膜隐藏在出口处, 在开口的同时露出膜材料, 少量牛奶流经该膜表面时, 便可快速检测该牛奶的新鲜程度。此外, 针对标准比色卡, 可将其图案印制在普通包装的外表面, 或者单独将比色卡制备成为标签粘结在这些外包装表面, 以方便使用和体现简洁性, 如图 3-15 所示。



图 3-15 纸盒装牛奶 pH 变色响应功能膜材料及变质检测标准比色卡的融入设计

4 结论与展望

4.1 结论

本课题以可食用半乳甘露聚糖类天然产物为基体材料, 通过添加具有增塑作用的食物级甘油和具有增强作用的纳米纤维素, 制得了力学性能、疏水性能、透光性能、阻氧性能、崩解性能和降解性能良好的可食用膜材料。在此基础上, 通过在膜材料中添加茶多酚、甘蓝红等天然物质, 赋予了膜材料较好的抗菌、抗氧化以及 pH 变色响应等功能, 进一步拓展了半乳甘露聚糖基膜材料的应用领域。本课题的主要结论如下:

(1) 对半乳甘露聚糖的成膜特性进行了探究, 制备了半乳甘露聚糖膜。通过比较不同浓度半乳甘露聚糖溶液黏度的变化, 证实了分子间氢键在其成膜过程中发挥了重要作用。为解决半乳甘露聚糖膜脆性大的缺点, 根据成膜机理引入了具有增塑作用的食物级甘油。实验发现, 当甘油添加量为半乳甘露聚糖质量的 30% 时, 制得的膜材料具有一定的力学性能, 但疏水性欠佳。

(2) 制备了半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料, 并对其进行了结构表征和性能检测。为进一步提高力学性能及疏水性能, 向半乳甘露聚糖基膜材料中引入了纳米纤维素。实验发现, 当食物级甘油和纳米纤维素的添加量分别为半乳甘露聚糖质量的 30% 和 6% 时, 制备的复合膜材料的拉伸强度为 65.7 MPa, 接触角为 113.2°, 与市面上用于物品包装用途的某聚丙烯类塑料袋的力学性能及疏水性能接近。此外, 该复合膜的氧气透过系数较低, 可有效延缓食品变质过程。因此, 从力学性能、疏水性能、透光性能、阻氧性能看, 半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料在替代传统塑料膜材料上具有巨大的潜力。

(3) 对半乳甘露聚糖-纳米纤维素复合膜材料进行了崩解和降解性检测。根据中国药典以及国家标准测试了复合膜材料的崩解性及可降解性。结果表明, 该材料容易在短时间内崩解和降解。基于半乳甘露聚糖可作为食品添加剂或动物饲料, 因此, 即使其被随意丢弃, 也不会给动物带来安全威胁、给环境带来环保压力。

(4) 制备了半乳甘露聚糖基抗菌、抗氧化功能膜材料, 并考察了其抗菌、抗氧化效果。向半乳甘露聚糖基膜材料中引入丁香酚、茶多酚和维生素 E 后, 均可获得表面均匀的功能膜材料, 且茶多酚在一定程度上对膜材料的强度起到增强作用。三种天然活性物质都能使膜材料获得一定的抗菌或抗氧化效果, 其中丁香酚具有最佳的抗菌效果, 而茶多酚具有最佳的抗氧化效果。

(5) 制备了半乳甘露聚糖基 pH 变色响应功能膜材料, 并将其成功应用于巴氏杀菌乳新鲜程度的快速检测。筛选并考察了姜黄中的姜黄素、葡萄皮中的花青素以及紫甘蓝中的甘蓝红等天然物质的 pH 变色响应性质, 发现甘蓝红在巴氏杀菌乳由合格至变质区间范围内具有明显的 pH 变色性质。通过在半乳甘露聚糖基膜材料中添加甘蓝红, 制备了 pH 变色响应功能膜材料, 并将其成功应用于巴氏杀菌乳新鲜程度的模拟检测和实际检测

中。结果发现, 在巴氏杀菌乳变质过程中, 采用色度仪测定和肉眼观察到的功能膜材料颜色的变化趋势, 与采用国家标准检测方法检测到的牛奶酸度变化趋势具有对应性。因此, 可以将其应用于巴氏杀菌乳新鲜程度的快速检测。

4.2 展望

(1) 在本项目研究基础上, 可围绕茶叶包、汤料包、一次性包装如野外餐饮等可食用食品包装材料在不同场合的应用场景, 与其它天然可食的成膜物质和天然的功能性物质进行配方组合和优化, 赋予膜材料不同的亲水性、疏水性、力学性能、阻隔和易生物降解等性能, 以拓展其应用范围。

(2) 本课题初步制备了 pH 变色响应功能膜材料, 并在巴氏杀菌乳新鲜程度快速检测中进行了应用, 接下来将继续研究和添加其它种类功能性或指示性物质, 以探究其在肉类、鱼类、水果、蔬菜、糕点以及其他饮料食品变质检测过程中的应用。

参考文献

- [1] 徐海云. 我国可回收垃圾资源化利用水平比较分析[J]. 环境保护, 2016, 44(19): 39-44
- [2] 戴宏民, 戴佩燕. 食品包装材料生态化发展下的非石油基降解塑料[J]. 包装学报, 2015, 7(1): 1-6
- [3] 罗学刚. 国内外可食性包装膜研究进展[J]. 中国包装, 1999, 15(5): 65-66
- [4] 卜伟, 王春娜, 曲毅, 等. 淀粉和变性淀粉与可降解材料[J]. 商业科技开发, 1996, (3): 19-22
- [5] 李超, 李梦琴, 赵秋艳. 可食性膜的研究进展[J]. 食品科学, 2005, 26(2): 264-269
- [6] 李小勤. 食品的蛋白薄膜和涂层包装[J]. 食品工业科技, 1991, (06): 16-20
- [7] 徐中岳, 何小维, 罗志刚, 等. 多糖可食性包装膜的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(7): 179-182
- [8] 孙媛媛. 食品新鲜度指示型智能包装的研究与应用[J]. 包装学报, 2012, 4(3): 16-20
- [9] 尹胜利, 陈艳燕, 孙瑾, 等. 新型食品添加剂增稠剂-刺云实胶的特性及其在食品中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2007, (04): 108-109
- [10] Embuscado M E, Huber K C. Edible films and coatings for food applications[M]. New York: Springer, 2009, 57-107
- [11] 赵一鹤, 杨文云, 李志国. 刺云实速生丰产林的营造与管理[J]. 中国林副特产, 2000, (01): 21-22
- [12] 李剑芳, 邬敏辰, 夏文水. 微生物 β -甘露聚糖酶的研究进展[J]. 江苏食品与发酵, 2004, (03): 4-9
- [13] Antoniou J, Liu F, Majeed H, *et al.* Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: effect of polyols as plasticizers[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111: 359-365
- [14] Dong S, Wei B, Chen B, *et al.* Chemical and antioxidant properties of casein peptide and its glucose Maillard reaction products in fish oil-in-water emulsions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(24): 13311-13317
- [15] Garc ía M P M, Gómez-Guillén M C, López-Caballero M E, *et al.* Edible films and coatings: fundamentals and applications [M]. CRC Press. 2016, 217-289
- [16] 刘鹤. 纤维素纳米晶体及其复合物的制备及应用研究[J]. 生物质化学工程, 2012, 46(4): 58-59
- [17] Salanile M. Barrier Polymers in the wiley encyclopedia of packaging technology[M]. NewYork: John Wiley&Sons, 1986, 48-54
- [18] Azeredo H M C de. Nanocomposites for food packaging applications[J]. Food Research International, 2009, 42(9): 1240-1253
- [19] Gramza A, Korczak J. Tea constituents (Camellia sinensis L.) as antioxidants in lipid systems[J]. Trends in Food Science & Technology, 2005, 16(8): 351-358
- [20] 夏全, 缪爱龙, 章燕, 等. 牛奶变质过程的观察[J]. 江苏卫生保健, 2007, 9(3): 22-23
- [21] Marco P, Scarminio I. Q-mode curve resolution of UV-vis spectra for structural transformation studies of anthocyanins in acidic solutions[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 583: 138-146

- [22] Yakimets I, Paes S S, Wellner N, et al. Effect of water content on the structural reorganization and elastic properties of biopolymer films: a comparative study [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(5): 1710-1722

附录

半乳甘露聚糖基食品包装材料及食品变质可视标签降解性检测报告



广微测
Gmicro Testing



中国认可
国际互认
检测
TESTING
CNAS L1747

广东省微生物分析检测中心
GUANGDONG DETECTION CENTER OF MICROBIOLOGY
分析检测报告
REPORT FOR ANALYSIS

报告编号 Report №.	2017ES0203R01
样品名称 Name of Sample	样品 1 等
委托单位 Applicant	
检测类型 Test Type	



单位地址: 广州市先烈中路 100 号大院 59 号楼
Address: Building 59, No.100 Central Xian Lie Road, Guangzhou, China
邮政编码: 510070
Postcode:
电话号码: (020)87137666
Tel:
传真号码: (020)87137668
Fax:
网 址: www.gddcm.com
Website:



中国认可
国际互认
检测
TESTING
CNAS L1747

广东省微生物分析检测中心

GUANGDONG DETECTION CENTER OF MICROBIOLOGY

分析检测报告

REPORT FOR ANALYSIS

报告编号 (Report No.) 2017ES0203R01

样品名称 Name of Sample	样品 1 等	检测类型 Test Type	委托检测
委托单位 Applicant	个人	地 址 Address	佛山市顺德区大良金桂园枫林一街 808 号
样品来源 Sample Source	委托方送检	样品数量 Sample Quantity	2 个
样品规格和批号 Spec and Lot No of Sample	—	样品状态和特性 State and Characteristic	片状
接样日期 Sample Received Date	2017-03-29	检测完成日期 Completion Date	2017-04-15
检测依据和方法 Test Standard and Method	GB/T 27849-2011 等		
检测项目 Item Tested	COD _{Cr} 等		
检测结论 Test Conclusion	该样品所检项目的实测数据见本检测报告续页。 The test data of the sample(s) is attached to the page(s) of this report.  签发日期: 2017-04-25 Issue Date (机构盖章 Official Seal)		
备注 Remarks			

制表: 李臻
Editor

审核: 曹国强
Verifier

批准: 朱红
Approver



中国认可
国际互认
检测
TESTING
CNAS L1747

广东省微生物分析检测中心

GUANGDONG DETECTION CENTER OF MICROBIOLOGY

分析检测结果

ANALYSIS AND TEST RESULT

报告编号 (Report No.): 2017ES0203R01

报告编号: Report No.: 2017030203101

序号 No.	样品编号 Sample No.	样品名称 Name of Sample	检测项目 Test Item	检测结果 Test Result	单位 Unit	检测方法 Test Method
1	S01	样品 1	COD _{Cr}	0.820	mg/mg	GB/T 27849-2011
2	S02	样品 2		0.923		
3	S01	样品 1	BOD ₅	0.43	mg/mg	GB/T 27852-2011
4	S02	样品 2		0.50		
5	S01	样品 1	BOD ₁₀	0.49	mg/mg	GB/T 27852-2011
6	S02	样品 2		0.60		
备注	S01 BOD ₅ / COD _{Cr} =0.52; S02 BOD ₅ / COD _{Cr} =0.54; S01 BOD ₁₀ / COD _{Cr} =0.60; S02 BOD ₁₀ / COD _{Cr} =0.65。					

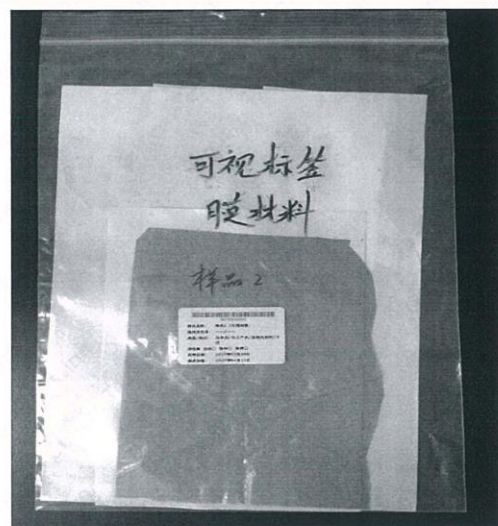
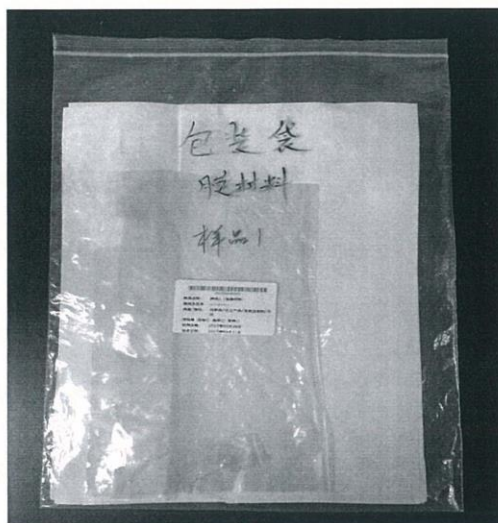
(以下空白 Blank Below)



中国认可
国际互认
检测
TESTING
CNAS L1747

广东省微生物分析检测中心
GUANGDONG DETECTION CENTER OF MICROBIOLOGY
分析检测结果
ANALYSIS AND TEST RESULT

附图





中国认可
国际互认
检测
TESTING
CNAS L1747

报告编号 (Report No.): 2017ES0203R01

注意事项 Notice Items

1. 检验报告无本单位检验专用章、骑缝章无效。
The Test report is invalid if not affixed with Authorized Stamp of Test and Paging Seal.
2. 检验报告无审核人、批准人签字无效。
The Test report is invalid without signature of verifier and approver.
3. 检验报告涂改增删无效。
The Test report is invalid if being supplemented, deleted or altered.
4. 未经本单位书面同意, 不得部分复制 (全部复制除外) 本检验报告。
Without prior written permission, the report cannot be reproduced, except in full.
5. 除非另有说明, 本报告检验结果仅对来样负责。
Unless otherwise stated, the results shown in this test report refer only to the sample(s) submitted.
6. 对检测报告有异议的, 应于收到报告之日起十五日内提出, 逾期不予受理。
Any dispute of the report must be raised to the testing body within 15 days after the report is received, exceeding which the dispute will not be accepted.
7. 对送检样品, 样品信息由委托方提供, 本单位不对其真实性负责。
For the tested sample(s) submitted by the applicant, the sample information in the test report is provided by the applicant and the laboratory is not responsible for its authenticity.

致谢

虽然只是短短一年多的时间，但在即将完成参赛稿的这一刻，我心中仍充满了各种情绪，有开心、激动、斗志满满，但最多的还是感激。

感谢关心环保、热心报道的人们，让我知道了废弃的塑料制品正在严重危害着我们唯一的家园，正在残忍地杀害着那些可爱的生命，让我明白保护生态环境刻不容缓！

更要感谢辅导我参加科技竞赛的指导老师胡老师。在整个科研项目和参赛过程各环节中，胡老师始终认真负责地指导我，帮助我开拓研究思路，鼓励我独立创新，充分发挥自己的潜能，提升了我自己发现问题并自己解决问题的能力。

感谢国家企业技术中心的鲍博士，他像大哥哥一样不厌其烦地帮助我，使我从一知半解的状态慢慢学起，到能够独立完成课题研究，让我有机会像一名真正的科学家一样进行思考、实验探究和实验总结。当我在实验中遇到困难时，他总是尽力鼓励我、引导我寻找解决方案，给我最大的信心与支持。

还要感谢的是四川大学石院士对我课题选题及研究方向给予的建议，他渊博的专业知识和深入浅出的说明，让我对刺云实豆有了更深刻的理解。还有中国农业大学牛奶专家张教授在牛奶检测方面也提供了宝贵经验和过程指导，使我对牛奶检测原理和方法有了更透彻的认识。

感谢家人对我无私的爱和各种支持，让我在遇到困难的时候不气馁、不放弃！正是他们多年默默的关怀和鼓励，才让我不断前行，去实现自己的梦想。

最后，感谢东润丘成桐科学奖组委会和评委老师给了我一个这么好的锻炼机会，我将全力以赴！虽然参赛资料的撰写暂告一段落，但我的探究实验还将继续！

学术诚信声明

本参赛团队声明所提交的论文是在指导老师指导下进行的研究工作和取得的研究成果。尽本团队所知，除了文中特别加以标注和致谢中所罗列的内容以外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果。若有不实之处，本人愿意承担一切相关责任。

参赛队员： 黄正发 指导老师： 刘正芳

2017 年 9 月 10 日