

响应面法优化胡麻可溶性膳食纤维-壳聚糖复合膜的机械性能

冯赛赛, 柳利平, 李焕洋, 张亮亮*, 徐建国*

(山西师范大学食品科学学院, 山西太原 030031)

摘要: 胡麻可溶性膳食纤维 (Flaxseed Soluble Dietary Fiber, fSDF) 是胡麻加工副产物——胡麻粕中的重要组成成分之间, 胡麻可溶性膳食纤维具有一定的成膜性, 但是单一组分膜的机械性能较差。基于此, 采用响应面法优化胡麻可溶性膳食纤维-壳聚糖复合膜的制备工艺, 以提升复合膜的机械性能。以 fSDF 浓度、甘油浓度、冰乙酸浓度、壳聚糖浓度作为变量, 进行单因素实验, 并以 fSDF 浓度、甘油浓度、壳聚糖浓度作为响应面实验设计的三个因素, 以拉伸强度和断裂伸长率作为衡量指标进行实验。结果表明胡麻可溶性膳食纤维-壳聚糖复合膜的最佳制备工艺为壳聚糖质量浓度为 20.7 g/L、SDF 质量浓度为 7.8 g/L、甘油质量浓度为 7.4 g/L、冰乙酸质量浓度为 12 g/L, 最佳制备工艺条件下得到的复合膜拉伸强度为 26.14 MPa、断裂伸长率为 210.89%。综上所述, 与单一膜相比, 复合膜的机械性能得到了显著改善。

关键词: 响应面法; 亚麻籽可溶性膳食纤维; 壳聚糖; 复合膜

文章编号: 1673-9078(2024)07-145-154

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.7.0840

Optimization of Mechanical Properties of Flaxseed Soluble Dietary Fiber-Chitosan Composite Films by Response Surface Methodology

FENG Saisai, LIU Liping, LI Huanyang, ZHANG Liangliang*, XU Jianguo*

(School of Food Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China)

Abstract: Flaxseed soluble dietary fiber (fSDF), one of the main components of flaxseed meal, a by-product of flaxseed, exhibits film-forming ability. However, single-component fSDF film has poor mechanical properties. Based on this, the preparation parameters of fSDF-chitosan composite films were optimized using the response surface method to improve mechanical properties of the films. The fSDF, glycerol, acetic acid, and chitosan concentrations were used as variables in single-factor experiments. Except for the acetic acid concentration, the other three factors were adopted as variables in the response surface experiments. The tensile strength and elongation at break of the films were used as the response values. The results showed that the optimal parameters were 20.7 g/L of chitosan, 7.8 g/L of fSDF, 7.4 g/L of glycerol, and 12 g/L

引文格式:

冯赛赛, 柳利平, 李焕洋, 等. 响应面法优化胡麻可溶性膳食纤维-壳聚糖复合膜的机械性能[J]. 现代食品科技, 2024, 40(7): 145-154.

FENG Saisai, LIU Liping, LI Huanyang, et al. Optimization of mechanical properties of flaxseed soluble dietary fiber-chitosan composite films by response surface methodology [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(7): 145-154.

收稿日期: 2023-07-13

基金项目: 山西省自然科学基金 (202103021223256); 来晋优博科研经费 (02010011/0113)

作者简介: 冯赛赛 (1991-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品微生物, E-mail: fengsaisai@outlook.com

通讯作者: 张亮亮 (1987-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 特色农产品加工, E-mail: uc8811@126.com; 徐建国 (1971-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 天然产物和农产品资源开发利用, E-mail: xjg71@163.com

of acetic acid. The tensile strength and elongation at break of the composite film prepared with the optimal parameters were 26.14 MPa and 210.89% respectively. These results indicate conclusively that the composite film has markedly improved mechanical properties compared to the single-component film.

Key words: response surface method; flaxseed soluble dietary fiber; chitosan; composite film

壳聚糖是由氨基-葡萄糖和 N-乙酰葡萄糖胺随机分布, 通过 β -1,4 糖苷键结合而成的一种无毒、生物可降解、环境友好型的线性多糖多聚物。壳聚糖是甲壳素在一定程度上脱乙酰化制备而来的高分子聚合物, 分子量一般在 3 800~20 000 u, 在 1859 年由法国人 Rouget 首次制备得到^[1]。由于其独特的理化特性, 壳聚糖被广泛应用于医药化妆、组织工程、食品包装领域等^[2-4]。塑料包装材料引起了广泛和严峻的生态、环境和健康危害, 因此开发新型可降解、无毒无害的食品包装材料成为必然。壳聚糖作为满足上述条件的材料之一, 已被广泛应用于果蔬及肉制品保鲜中^[5]。值得一提的是, 不同食品基质对包装材料性能的要求不尽相同, 因此通过多种方式改变膜的理化特性具有重要意义。壳聚糖-多糖复合膜以壳聚糖和多糖作为成膜基质, 往往呈现出不同的理化特性, 常用多糖有淀粉、纤维素、果胶、环糊精、木聚糖等。在酸性条件下, 壳聚糖中的氨基被质子化, 与带负电荷的果胶发生分子间静电相互作用, 因此, 壳聚糖-果胶复合膜具有更强的机械性能、亲水性和较低的降解速度^[6]。壳聚糖-淀粉复合膜表面呈现淀粉的颗粒状模式, 具有更低的水蒸气透过率和更好的弹性^[7]。壳聚糖-环糊精膜则具有包埋和缓释特性^[8]。

胡麻 (*Linum usitatissimum*), 又称亚麻, 为一年生草本植物, 是世界十大油料作物之一, 山西是中国胡麻的主产区之一^[9]。胡麻主要加工品为胡麻油, 胡麻油加工副产物称为胡麻粕, 围绕胡麻粕开发高值化产品具有重要意义。胡麻籽中膳食纤维含量高达 28%, 其中可溶和不可溶性膳食纤维的比例在 20:80~40:60^[10,11]。胡麻粕作为脱脂产物, 其可溶性膳食纤维含量更高且更易提取^[12]。胡麻可溶性膳食纤维主要包含中性的阿拉伯木聚糖、酸性的鼠李半乳糖醛酸聚糖, 两者组成比例约为 3:1, 具有一定的成膜性, 可用于制备可食用膜, 但是拉伸强度和阻水性能较差、断裂伸长率较高^[13-16]。功能上, 胡麻可溶性膳食纤维具有抗氧化、抗炎、增强免疫、改善糖脂代谢等功效^[17-19]。

胡麻可溶性膳食纤维中的鼠李半乳糖醛酸聚糖

在线性条件下可能与壳聚糖中质子化的氨基产生静电相互作用, 中性的阿拉伯木聚糖与其他多糖上的氨基、羧基、羟基发生分子间氢键作用, 构成了复合膜网络的基础, 从而改变壳聚糖膜的机械性能。此外, 胡麻可溶性膳食纤维的加入可以赋予壳聚糖膜更多潜在功效。综上, 本研究以壳聚糖、胡麻可溶性膳食纤维为原料, 以拉伸强度和断裂伸长率为衡量指标, 通过响应面法优化得到了复合膜的最佳制备工艺, 为壳聚糖-胡麻可溶性膳食纤维复合膜的开发和利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

胡麻饼购自山西省神池县合什得绿色生态开发有限公司; 壳聚糖(脱乙酰化度 $\geq 85\%$)购自山东奥康生物科技有限公司; 所用试剂均为国产分析纯。

YC7144 真空泵购自浙江黄岩天龙真空泵厂; IKA 旋转蒸发器购自艾卡(广州)仪器设备有限公司; FJ200-S 高速均质机购自杭州齐威仪器有限公司; Texture Exponent 32 物性测试仪购自北京微讯超技仪器技术有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 胡麻饼可溶性膳食纤维提取工艺

参照熊敏^[20]的方法利用碱法提取胡麻饼可溶性膳食纤维。主要流程如下: 将胡麻粉碎后用石油醚(料液比 1:3)脱脂 2~3 次, 并在摇床上持续摇 3 h, 脱脂的胡麻粉风干去除残余石油醚, 然后在 45 °C 干燥, 得到脱脂的胡麻粉; 保存在密封袋以备; 将脱脂的胡麻粉按照料液比 1:10 (g/mL) 的比例与 5% 的 NaOH 溶液混合, 40 °C 超声处理 2 h; 过滤并用去离子水洗涤滤渣至中性, 收集所有滤液蒸发浓缩后, 用 4 倍于浓缩液体积的无水乙醇沉淀多糖, 收集沉淀 55 °C 烘干得到胡麻可溶性膳食纤维。

1.2.2 胡麻可溶性膳食纤维-壳聚糖复合膜的制备流程

复合膜的制备工艺流程如图 1 所示。主要流程如下: 一定质量的壳聚糖或胡麻可溶性膳食纤维分

别使用不同浓度的冰乙酸溶液和蒸馏水溶解；将溶解后的壳聚糖溶液和胡麻可溶性膳食纤维溶液等比例混合均匀；在混合液中加入不同质量的甘油和吐温-80后搅拌均匀。将样品置于真空干燥器中，在真空表指示值为-0.09 MPa~-0.08 MPa下脱气并静置，重复数次直至膜液中气泡脱除完毕。准确吸取10 mL膜液，流延至聚四氟乙烯板（10 cm×5 cm×0.2 cm）中，在40 °C的温度下干燥5~6 h。将膜样品存放于温度为（23±1）°C，相对湿度为56%±1%的干燥器中以备用。

1.2.3 复合膜机械性能测定

复合膜机械性能的测定参照 Zhang 等^[21]的方法。将制备好的复合膜剪成100 mm×100 mm的条状，测量每个样品的厚度。将薄膜置于物性测试仪上，设置仪器的初始夹距为25 mm，拉伸速度设定为0.5 mm/s。每种薄膜重复测量3次，分别按照公式（1）和（2）计算薄膜的拉伸强度（Tensile Strength, TS）和断裂伸长率（Elongation at Break, EAB）。

$$B = \frac{P}{A} \quad (1)$$

式中：

B——拉伸强度（TS），MPa；

P——最大负荷，N；

A——测试前试样的横截面积，mm²。

$$D = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

D——断裂伸长率（EAB），%；

ΔL——薄膜断裂时伸长长度，mm；

L₀——膜的初始长度，mm。

1.2.4 单因素实验

以胡麻可溶性膳食纤维质量浓度、甘油质量浓

度、冰乙酸质量浓度、壳聚糖质量浓度作为因素，拉伸强度和断裂伸长率作为考查指标，研究四个因素对复合膜机械性能的影响。

1.2.4.1 胡麻可溶性膳食纤维质量浓度对复合膜机械性能的影响

配置壳聚糖乙酸溶液，即每100 mL蒸馏水溶液中添加3 g的壳聚糖和1.6 g的冰乙酸；配置不同质量浓度的胡麻可溶性膳食纤维溶液，即每100 mL蒸馏水中分别添加0、0.75、1.5、2.25、3 g胡麻膳食纤维；将壳聚糖乙酸溶液和不同质量浓度的胡麻膳食纤维溶液按照等比例混合后，按照1.2.2所述流程制备复合膜，复合膜中甘油的质量浓度为11.2 g/L。复合膜成膜液中胡麻膳食纤维的质量浓度分别为0、3.75、7.5、11.25、15 g/L。

1.2.4.2 甘油质量浓度对复合膜机械性能的影响

配置壳聚糖-冰乙酸溶液，即每100 mL蒸馏水溶液中添加3 g的壳聚糖和1.6 g的冰乙酸；配置胡麻可溶性膳食纤维溶液，即每100 mL蒸馏水溶液中加入1.5 g的胡麻可溶性膳食纤维；将壳聚糖乙酸溶液和胡麻膳食纤维溶液按照等比例混合后，按照1.2.2所述流程制备复合膜，其中甘油添加量（即为复合膜成膜液中的甘油质量浓度）分别为0、3.75、7.5、11.25、15 g/L。

1.2.4.3 冰乙酸质量浓度对复合膜机械性能的影响

配置壳聚糖-不同质量浓度的冰乙酸溶液，即每100 mL蒸馏水溶液中加入3 g的壳聚糖和1.2、1.6、2、2.4、2.8 g的冰乙酸；配置胡麻可溶性膳食纤维溶液，即每100 mL蒸馏水溶液中加入1.5 g的胡麻可溶性膳食纤维；将壳聚糖乙酸溶液和胡麻膳食纤维溶液按照等比例混合后，按照1.2.2所述流程制备复合膜，甘油的质量浓度为8 g/L。复合膜成膜液中冰乙酸的质量浓度分别为6、8、10、12、14 g/L。

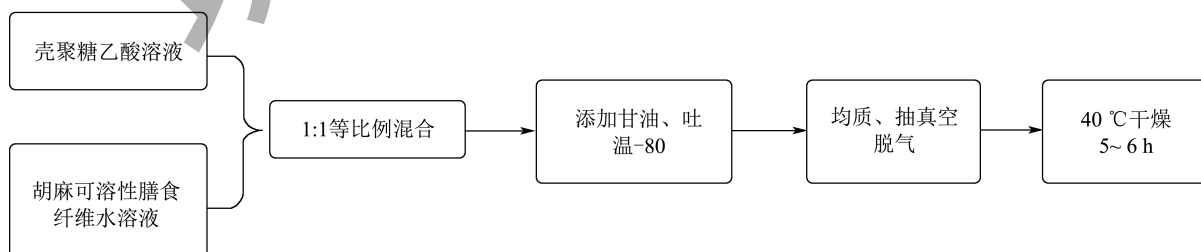


图1 胡麻可溶性膳食纤维-壳聚糖复合膜的制备工艺流程

Fig.1 Scheme of preparation process of flaxseed-soluble-dietary-fiber incorporated chitosan composite films

1.2.4.4 壳聚糖质量浓度对复合膜机械性能的影响

配置不同质量浓度的壳聚糖-冰乙酸溶液,即每 100 mL 蒸馏水溶液中添加 1.6 g 的冰乙酸和 1、2、3、4、5 g 壳聚糖;配置胡麻可溶性膳食纤维溶液,即每 100 mL 蒸馏水中添加 1.5 g 胡麻膳食纤维;将不同质量浓度的壳聚糖-冰乙酸溶液和胡麻膳食纤维溶液按照等比例混合后,按照 1.2.2 所述流程制备复合膜,复合膜中甘油的为 15 g/L。复合膜成膜液中壳聚糖的质量浓度分别为 5、10、15、20、25 g/L。

1.2.5 响应面实验

在单因素实验的基础上,选择壳聚糖质量浓度(A)、fSDF 质量浓度(B)、甘油质量浓度(C)为研究因素,根据 Box-Behnken 原理设计三因素三水平的响应面分析实验,以拉伸强度和断裂伸长率为衡量指标,两个响应值所占权重各为 50%,设计如表 1 所示的实验方案。

表 1 Box-Behnken 实验因素与水平

Table 1 Factors and levels of Box-Behnken test			
水平	因素		
	A 壳聚糖质量浓度/(g/L)	B fSDF 质量浓度/(g/L)	C 甘油质量浓度/(g/L)
-1	15	3.75	3.75
0	20	7.50	7.50
1	25	11.25	11.25

1.3 数据分析

每次试验重复 3 次取均值,分别利用 SPSS 25.0 软件、Origin 2018、R 软件进行数据分析与作图,通过 Design Expert 8.0 软件设计响应面实验方案并进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果分析

2.1.1 胡麻膳食纤维质量浓度对复合膜机械性能的影响

在成膜液中壳聚糖质量浓度为 15 g/L、冰乙酸质量浓度为 8 g/L、甘油浓度为 11.2 g/L 的条件下,分析胡麻可溶性膳食纤维质量浓度对复合膜机械性能的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可知,复合膜的拉伸强度随着 fSDF 的基本呈现降低的趋势。当 fSDF 质量浓度为 3.75 g/L 时,复合膜的拉伸强度为 19.44 MPa,略高于纯壳聚糖膜的拉伸强度,但差异不显著;当 fSDF 质量浓度在 7.5 g/L 到 12.5 g/L 之间时,

复合膜的拉伸强度显著降低,在 13.95~16.48 MPa 之间;当 fSDF 质量浓度增加到 15 g/L 时,复合膜的拉伸强度急剧降低至 4.61 MPa。

纯壳聚糖膜的断裂伸长率为 144.19%,而 fSDF-壳聚糖复合膜的断裂伸长率在 146.51%~208.45% 之间。fSDF 的添加均增加了壳聚糖膜的断裂伸长率,且随着 fSDF 质量浓度的增大,呈现先增加后降低的趋势,fSDF 质量浓度为 11.25 g/L 时,复合膜的断裂伸长率最大,为 201.24%。

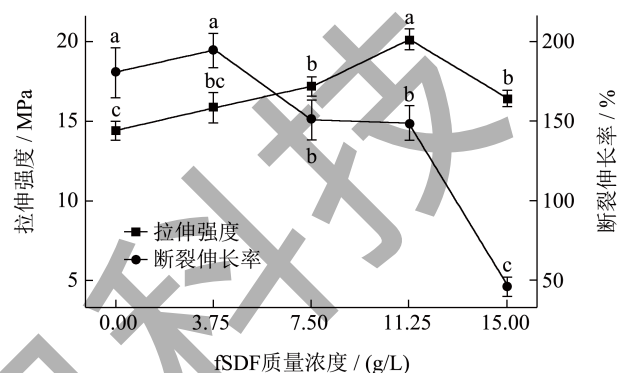


图 2 胡麻可溶性膳食纤维质量浓度对复合膜拉伸强度和伸长断裂率的影响

Fig.2 Effect of mass concentration of flaxseed-soluble-dietary-fiber on the tensile strength and elongation at break of the composite films

注:不同字母表示存在差异显著($P < 0.05$)。下同。

植物或微生物来源的多糖,如果胶、淀粉、卡拉胶等,对壳聚糖复合膜机械性能的影响与制备流程、多糖理化及结构特性、壳聚糖乙酰化程度、壳聚糖与多糖的比例、成膜液 pH 值、干燥方法等因素均相关,因此不同研究中报道的结果也不尽相同。白芨多糖为中性线性多糖,Li 等^[22]比较了白芨多糖-壳聚糖复合膜的理化特性和机械性能,发现白芨多糖的使得壳聚糖膜表面变得粗糙、不光滑,白芨多糖制备的膜具有较低的拉伸强度和断裂伸长率,而复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均显著高于单一膜,且强度与白芨多糖的加入量有关,复合膜的抗氧化、抑菌活性也显著提高。Lian 等^[23]比较了黄原胶、普鲁兰多糖、黄芪胶、阿拉伯胶对壳聚糖膜机械性能的影响,发现这些多糖的加入均显著降低了壳聚糖膜的拉伸强度和断裂伸长率。Zhang 等^[24]则分析褐藻多糖加入对壳聚糖膜的影响,研究表明普通褐藻多糖降低了复合膜的拉伸强度和断裂伸长率,而褐藻多糖纳米粒可以显著增加壳聚糖的拉伸强度、进一步降低了复合膜的断裂伸长率。fSDF 是

酸性多糖和中性多糖构成的混合物，糖链结构上含有大量的羟基。而壳聚糖膜的机械性能在很大程度上取决于分子间和分子内氢键的三维互作网络。因此，fSDF 的加入会破坏壳聚糖分子间原有的氢键互作网络，从而增加膜的流动性和延展性，使得复合膜的 TS 下降，而 EAB 增加^[25]。但是过多的 fSDF 会导致团聚现象的发生，减弱其与壳聚糖分子间的相互作用，甚至造成相分离，复合膜的 TS 进一步降低，EAB 也因此下降^[26]。

2.1.2 甘油质量浓度对复合膜机械性能的影响

在成膜液中壳聚糖质量浓度为 15 g/L、冰乙酸质量浓度为 8 g/L、胡麻可溶性膳食纤维质量浓度为 7.5 g/L 的条件下，分析甘油添加量对复合膜机械性能的影响，结果如图 3 所示。由图可知，甘油质量浓度在 0~15 g/L 时，复合膜的拉伸强度在 5.13~36.62 MPa 之间，断裂伸长率在 24.63%~263.85% 之间，拉伸强度随着甘油质量浓度的增加而显著降低，断裂伸长率随着甘油质量浓度的降低而显著增加。甘油作为壳聚糖膜中最常用的塑化剂，甘油的加入可以改变壳聚糖膜、水分子的互作网络，已被报道可以增加复合膜的断裂伸长率、即弹性，同时降低膜的拉伸强度，即应力值，同时也会增加膜的水蒸气透过率^[27-29]。

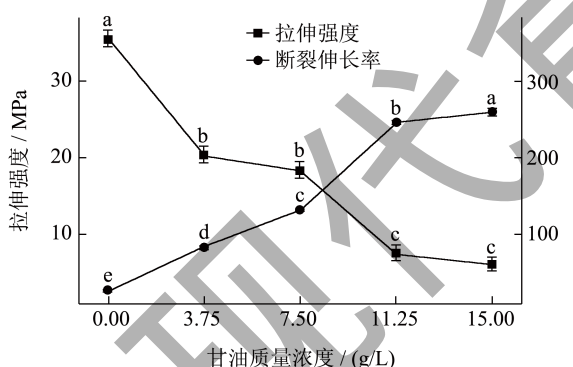


图 3 甘油质量浓度对复合膜拉伸强度和伸长断裂率的影响

Fig.3 Effect of mass concentration of glycerol on the tensile strength and elongation at break of the composite films

Chen 等^[30]研究了不同浓度甘油及其它几种离子型塑化剂对壳聚糖机械性能的影响。结果表明在不同塑化剂处理后，壳聚糖膜的拉伸强度与断裂伸长率呈现负相关。低浓度的甘油可以与壳聚糖分子中葡萄糖胺单元形成氢键，从而打破了壳聚糖基质本身的氢键互作网络，降低了结晶度，增加了膜的延展性，同时降低了膜的拉伸强度^[30]。随着甘油浓度的进一步增加，壳聚糖分子的结晶区遭到显著破坏，

甚至呈现无定型态，扩大了分子链间的间隙，从而导致膜的致密性下降，抗拉强度进一步下降^[31]。

2.1.3 冰乙酸质量浓度对复合膜机械性能的影响

在成膜液中壳聚糖质量浓度为 15 g/L、胡麻可溶性膳食纤维质量浓度为 7.5 g/L、甘油质量浓度为 8 g/L 的条件下，分析冰乙酸质量浓度对复合膜机械性能的影响，结果如图 4 所示。由图可知，冰乙酸质量浓度在 6~14 g/L 时，复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先增加后降低的趋势。当冰乙酸的质量浓度达到 12 g/L 时，复合膜的机械性能最佳，具有最大的拉伸强度和断裂伸长率。壳聚糖膜的制备一般选择将壳聚糖溶解在酸性溶液中，常见的酸性溶液有：甲酸、乙酸、丁酸、苹果酸、柠檬酸、乳酸、草酸、丙酸、琥珀酸等，乙酸是其中使用最为广泛的一种^[32-33]。壳聚糖分子中大量的氨基在酸性介质中以质子化的形式存在，而氨基质子化的比例取决于酸性溶液中 H^+ 的溶度，而质子化的氨基比例直接影响着壳聚糖分子网络中分子间和分子内相互作用，如氢键相互作用、静电相互作用、离子键等，最终影响膜的结构和理化特征。在一定浓度范围内，随着乙酸浓度的增加，氨基质子化程度上升，增加了壳聚糖分子链的延展性，使得壳聚糖分子分布更加均匀，复合膜的 TS 和 EAB 均显著增加；但是随着冰乙酸浓度的继续增大，溶液中过高的 H^+ 浓度使得壳聚糖分子之间产生静电排斥力，复合膜的机械性能均呈现降低趋势^[34]。

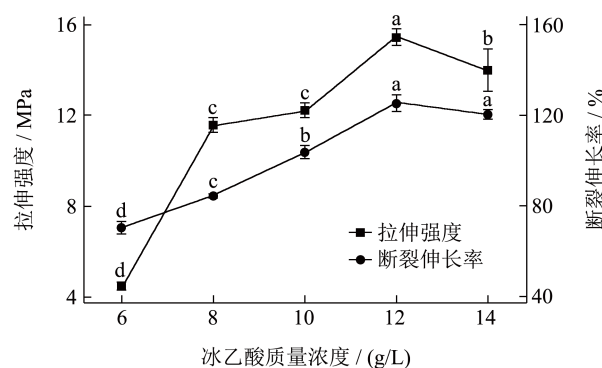


图 4 冰乙酸质量浓度对复合膜拉伸强度和伸长断裂率的影响

Fig.4 Effect of mass concentration of acetic acid on the tensile strength and elongation at break of the composite films

2.1.4 壳聚糖质量浓度对复合膜机械性能的影响

在成膜液中胡麻可溶性膳食纤维质量浓度为 7.5 g/L、甘油质量浓度为 8 g/L、冰乙酸质量浓度为 8 g/L 的条件下，分析壳聚糖质量浓度对复合膜机械性能的影响，结果如图 5 所示。由图可知，在

壳聚糖质量浓度在 5~25 g/L 的范围内, 复合膜断裂伸长率的变化并不剧烈, 而断裂伸长率均随着壳聚糖添加量的增加不断增大。壳聚糖质量浓度在 10~20 g/L 的范围内, 复合膜断裂伸长率没有显著变化。壳聚糖质量浓度为 20 g/L 时, 断裂伸长率最大, 为 234.69%; 壳聚糖质量浓度达到 25 g/L 时, 断裂伸长率显著降低, 为 208.71%, 降低为最大值的 88%。壳聚糖质量浓度在 5~10 g/L 的范围内, 壳聚糖膜的拉伸强度之间差异不显著; 壳聚糖质量浓度继续增加, 拉伸强度显著增加; 壳聚糖质量浓度在 25 g/L 时, 拉伸强度最大, 为 15.31 MPa。壳聚糖作为成膜主体, 其添加量的多少决定了单位面积内甘油、乙酸、fSDF 及壳聚糖分子内部及分子间相互作用的方式和强度。当壳聚糖添加量低于一定阈值时, 随着壳聚糖浓度的增加, 可以与膜中甘油分子、fSDF 及乙酸发生相互作用的基团不断增加, 分子间相互作用变强, 分子排列紧密, 膜的拉伸强度和断裂延伸率增加; 当壳聚糖浓度继续增大呈现过饱和状态时, 可能导致基质中不同分子间互作网络呈现不稳定性, 分子排列混乱, 从而使得膜的拉伸强度下降^[35]。

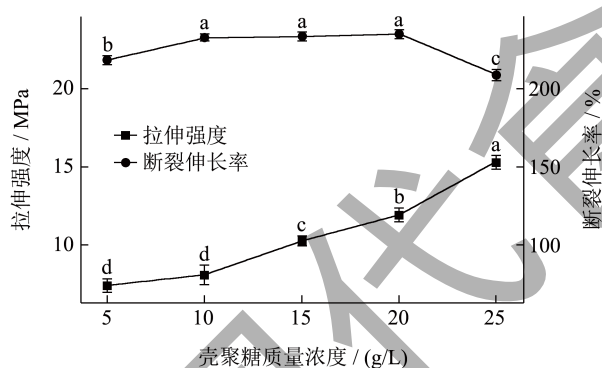


图 5 壳聚糖添加量对复合膜拉伸强度和伸长断裂率的影响

Fig.5 Effect of the addition of chitosan on the tensile strength and elongation at break of the composite films

2.2 响应面实验结果与分析

2.2.1 胡麻膳食纤维质量浓度对复合膜机械性能的影响

根据单因素实验的结果, 固定冰乙酸质量浓度为 12 g/L, 利用 Design-Expert 8.0 进行响应面实验设计和结果分析。响应面实验中选择的 3 个变量分别为壳聚糖质量浓度 (A)、fSDF 质量浓度 (B)、

甘油质量浓度 (C), 每个变量设置 3 个平行, 以膜的拉伸强度和断裂伸长率作为响应值, 权重各占 50%, 实验设计和结果如表 2 所示。

2.2.2 拉伸强度回归方程的构建、方差分析及交互作用分析

根据表 2 中的结果, 构建关于拉伸强度 (Y_1) 与壳聚糖质量浓度 (A)、胡麻可溶性膳食纤维质量浓度 (B)、甘油质量浓度 (C) 的三元二次回归方程如下:

$$Y=27.748-2.2195A-1.81325B-4.68375C+2.086AB+4.684AC+0.7575BC-6.72575A^2-6.94325B^2-2.94225C^2$$

方差分析结果如表 3 所示。由表 3 可知, 模型的 P 值为 0.000 6, 极显著 ($P<0.01$)。模型失拟项 P 值为 0.072 0, 不显著, 表明无失拟因素存在。此外, 模型相关系数 R^2 为 0.596, 说明模型拟合良好。根据各个因素的 F 值大小可知, 三个因素对复合膜拉伸强度的影响从大到小排列分别为 C (甘油质量浓度, $P=0.0007$) > A (壳聚糖质量浓度, $P=0.0301$) > B (胡麻可溶性膳食纤维质量浓度, $P=0.0622$)。不同因素之间交互作用对壳聚糖复合膜拉伸程度的影响不尽相同, 其中甘油质量浓度和壳聚糖质量浓度交互作用对复合膜拉伸强度的影响显著, 且远大于其他两种交互作用 (不显著) 的影响。两两因素之间的交互作用对拉伸强度影响的响应面图和二维等高线图如图 6 所示。二维等高线图中心越接近圆形, 说明两因素之间交互作用对响应值的影响越不显著; 二维等高线图中心椭圆形, 说明两因素之间的交互作用对响应值的影响越显著^[36]。在三维图中, 两因素之间交互作用的显著与否与三维图的陡峭程度相关, 越陡峭, 交互作用越强^[36]。图 6 为三因素相互作用对复合膜拉伸强度影响的三维响应面图和二维等高线图, 与方差分析结果一致, 该图结果表明壳聚糖质量浓度与甘油质量浓度之间的交互作用对复合膜的拉伸强度影响更大。

根据回归模型寻找拉伸强度最大时的工艺参数为: 壳聚糖质量浓度为 19.5 g/L、fSDF 质量浓度为 5.9 g/L、甘油质量浓度为 4.5 g/L, 此时得到拉伸强度的理论值为 29.54 MPa。在此条件下对试验进行验证, 确立所建模型与试验是否具有相符性, 最后测得 TS 为 28.25 MPa, 该试验值与理论预测值相差较小, 证明了该模型是合理有效的。

表 2 Box-Behnken实验设计与结果

Table 2 Experimental design and results of Box-Behnken test

试验号	A: 壳聚糖质量浓度/(g/L)	B: 膳食纤维质量浓度/(g/L)	C: 甘油质量浓度/(g/L)	TS/MPa	EAB/%
1	0 (20)	0 (7.5)	0 (7.5)	26.23	219.31
2	0	0	0	28.67	196.42
3	0	0	0	29.29	185.51
4	0	1 (11.25)	1 (11.25)	11.24	190.02
5	1 (25)	0	-1 (3.75)	22.02	143.68
6	1	-1 (3.75)	0	13.426	130.31
7	1	1	0	15.73	176.32
8	-1 (15)	0	1	4.78	215.48
9	0	0	0	28.18	221.94
10	-1	-1	0	16.6	174.6
11	0	-1	-1	26	65.88
12	-1	0	-1	23.5	20.92
13	-1	1	0	10.56	190.27
14	0	1	-1	19.1	130.56
15	0	0	0	26.37	207.31
16	0	-1	1	15.11	110.21
17	1	0	1	22.02	136.31

表 3 拉伸强度的方差分析

Table 3 Variance analysis of tensile strength

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	821.85	9	91.32	17.05	0.000 6**
A- 壳聚糖质量浓度	39.41	1	39.41	7.36	0.030 1*
B- 胡麻膳食纤维质量浓度	26.30	1	26.30	4.91	0.062 2
C- 甘油质量浓度	175.50	1	175.50	32.77	0.000 7**
AB	17.41	1	17.41	3.25	0.114 4
AC	87.61	1	87.61	16.36	0.004 9**
BC	2.30	1	2.30	0.43	0.533 6
A ²	190.47	1	190.47	35.57	0.000 6**
B ²	202.98	1	202.98	37.91	0.000 5**
C ²	36.45	1	36.45	6.81	0.035 0*
残差	37.48	7	5.35		
失拟项	29.87	3	9.96	5.23	0.072 0
误差项	7.62	4	1.90		
总和	859.33	16			

注: ** 差异极显著, $P < 0.01$; * 差异显著, $P < 0.05$ 。

表 4 断裂伸长率的方差分析

Table 4 Variance analysis of elongation at break

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	46 232.53	9	5 136.5	9.06	0.004 1**
A- 壳聚糖质量浓度	26.83	1	26.83	0.05	0.834 0
B- 胡麻膳食纤维质量浓度	5 313.26	1	5 313.26	9.37	0.018 3*
C- 甘油质量浓度	10 583.67	1	10 583.67	18.67	0.003 5**
AB	230.13	1	230.13	0.41	0.544 3
AC	10 193.93	1	10 193.93	17.99	0.003 8**
BC	57.23	1	57.23	0.10	0.759 9
A ²	1 166.76	1	1 166.76	2.06	0.194 5
B ²	1 960.19	1	1 960.19	3.46	0.105 3
C ²	15 337.29	1	15 337.29	27.06	0.001 3**
残差	3 967.33	7	566.76		
失拟项	3 022.80	3	1 007.60	4.27	0.097 4
误差项	944.52	4	236.13		
总和	50 199.85	16			

注: ** 差异极显著, $P < 0.01$; * 差异显著, $P < 0.05$ 。

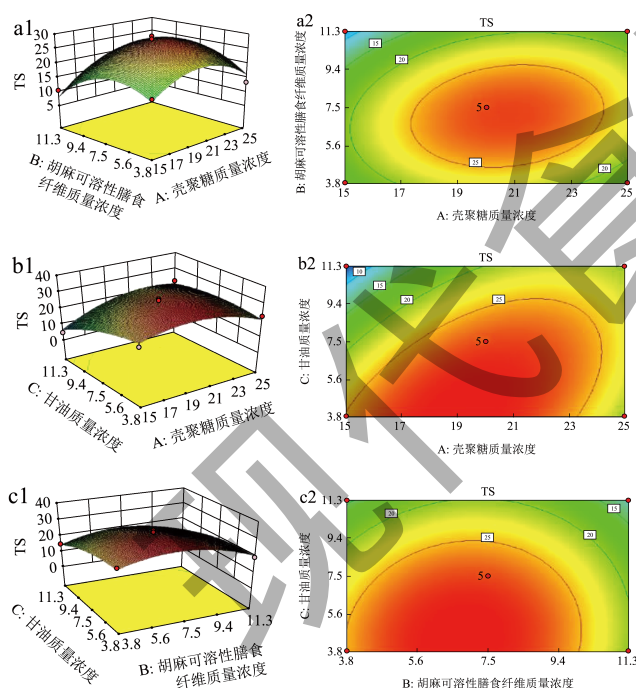


图 6 三因素间交互作用对复合膜拉伸强度影响的响应面图和等高线图

Fig.6 The response surface and contour plots of three-factor-interaction effects on the tensile strength of the composite films

注: (a) 胡麻可溶性膳食纤维浓度 × 壳聚糖浓度; (b) 甘油浓度 × 壳聚糖浓度; (c) 甘油浓度 vs. 胡麻可溶性膳食纤维浓度。

2.2.2 断裂伸长率回归方程的构建、方差分析及交互作用分析

根据表 2 中的结果, 构建关于断裂伸长率 (Y_2) 与壳聚糖质量浓度 (A)、胡麻可溶性膳食纤维质量浓度 (B)、甘油质量浓度 (C) 的三元二次回归方程如下:

$$Y_2 = 206.10 - 1.83A + 25.77B + 36.37C + 7.59AB - 50.48AC + 3.78BC - 16.65A^2 - 21.58B^2 - 60.35C^2$$

方差分析结果如表 4 所示, 不同因素之间交互作用对断裂伸长率影响的三维响应面图和二维等高线图如图 7。由图表可知, 拉伸断裂强度的二次响应模型 P 值为 0.004 1, 模型极显著 ($P < 0.01$)。综合单个因素和两两因素之间交互作用, 膜的断裂伸长率与甘油质量浓度 (C , $F=18.67$)、壳聚糖质量浓度与甘油质量浓度间的交互作用 (AC , $F=17.99$)、胡麻可溶性膳食纤维质量浓度 (B , $F=9.37$) 显著相关, 与其他几种因素不相关。三个因素对断裂伸长率的影响按照从大到小排序分别为: C (甘油质量浓度) $> B$ (胡麻可溶性膳食纤维质量浓度) $> A$ (壳聚糖质量浓度)。

对回归模型进行分析可以得出, EAB 为最大值时: 壳聚糖质量浓度为 16.4 g/L、fSDF 质量浓度为 8.5 g/L、甘油质量浓度为 9.5 g/L, 此时得到的

EAB 理论值为 224.87%。在此条件下对预测结果进行实验验证,测得 EAB 的实际值为 225.98%,与理论预测值相差较小,证明该模型合理可靠。

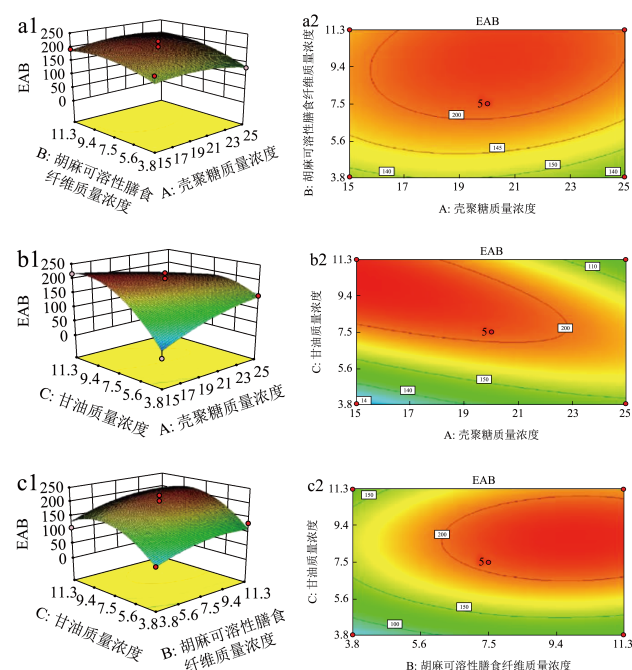


图7 三因素间交互作用对复合膜断裂伸长率影响的响应面图和等高线图

Fig.7 The response surface and contour plots of three-factor-interaction effects on the elongation at break of the composite films

注:(a) 胡麻可溶性膳食纤维浓度×壳聚糖浓度;(b) 甘油浓度×壳聚糖浓度;(c) 甘油浓度 vs. 胡麻可溶性膳食纤维浓度。

2.2.3 响应面实验最优条件的实验验证

以 TS 和 EAB 达到最大值为最优目标,通过软件 Design-Expert 对壳聚糖质量分数、SDF 质量分数以及甘油质量分数 3 个因素综合寻优,当壳聚糖质量分数为 2.07%、SDF 质量分数为 0.78%,以及甘油质量分数为 0.74% 时,可得到 TS 和 EAB 的理论值分别为 27.78 MPa 和 207.41%。在上述优化条件下进行复合膜的制备和机械性能检测测试,进行 3 次平行试验,测得的 TS、EAB 值分别为 26.14 MPa 和 210.89%,实验值与理论预测值差异不显著,表明模型是合理有效。

3 结论

以壳聚糖和胡麻可溶性膳食纤维为成膜基材,利用单因素实验和响应面优化结合的方法评价可溶性膳食纤维添加量、甘油添加量、冰乙酸添加量、壳聚糖添加量等因素对壳聚糖-胡麻可溶性膳食纤

维复合膜机械性能的影响。实验结果表明胡麻可溶性膳食纤维-壳聚糖复合膜的最佳制备工艺为壳聚糖质量分数为 2.07%、SDF 质量分数为 0.78%、甘油质量分数为 0.74%、冰乙酸质量分数为 1.2%,最佳制备工艺条件下得到的复合膜拉伸强度为 26.14 MPa、断裂伸长率为 210.89%,膜的机械性能较单一膜得到了显著改善,可以应用于复合膜的制备,对胡麻粕高值化利用提供思路和理论参考。

参考文献

- [1] GRÉGORIO C. Historical review on chitin and chitosan biopolymers [J]. Environmental Chemistry Letters, 2019, 17(4): 1623-1643.
- [2] SRIVIDYA G, NEHA D, SUDHANSHU S, et al. Chitosan-based microneedles as a potential platform for drug delivery through the skin: trends and regulatory aspects [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 184: 438-453.
- [3] RUCHIR P, JONG W R. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2020, 62: 102346.
- [4] MD M I, MD S, SHANTA B, et al. Chitosan based bioactive materials in tissue engineering applications-a review [J]. Bioactive Materials, 2020, 5(1): 164-183.
- [5] MAHER Z E, ENTSAR S A. Chitosan based edible films and coatings: a review [J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2013, 33(4): 1819-1841.
- [6] CHEN P H, KUO T Y, KUO J Y, et al. Novel chitosan-pectin composite membranes with enhanced strength, hydrophilicity and controllable disintegration [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82: 1236-1242.
- [7] XU Y X, KI M K, Hanna M A, et al. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization [J]. Industrial Crops and Products, 2005, 21(2): 185-192.
- [8] SUN X X, SUI S Y, CHRISTOPHER F, et al. Antimicrobial and mechanical properties of beta-cyclodextrin inclusion with essential oils in chitosan films [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(35): 8914-8918.
- [9] 元新娣. 山西胡麻产业现状及发展对策[J]. 中国农技推广, 2012, 28(5): 7-8.
- [10] SINGH K K, DEVI M, JAGBIR R, et al. Flaxseed: a potential source of food, feed and fiber [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2011, 51(3): 210-222.
- [11] MARTINCKIK A N, BATURIN A K, ZUBTSOV V

- V, et al. Nutritional value and functional properties of flaxseed [J]. *Voprosy Pitaniia*, 2012, 81: 4-10.
- [12] CAMPOS-VEGA R, OOMAH B D, VERGARA-CASTANEDA H A. Food wastes and by-products: nutraceutical and health potential [M]. John Wiley & Sons, 2020: 267-289.
- [13] KRISTENSEN M, SAVORANI F, CHRISTENSEN S, et al. Flaxseed dietary fibers suppress postprandial lipemia and appetite sensation in young men [J]. *Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases*, 2013, 23(2): 136-143.
- [14] SNEH P B, AJAY S, MONICA T, et al. Process parameter optimization and characterization for an edible film: flaxseed concern [J]. *Coatings*, 2021, 11(9): 1106.
- [15] WANG Y, LI D, WANG L J, et al. Dynamic mechanical properties of flaxseed gum based edible films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(2): 499-504.
- [16] NATÁLIA S P, INGRID S V, THIAGO A L S, et al. Nanocomposite films based on flaxseed gum and cellulose nanocrystals [J]. *Materials Research*, 2018, 21(6): 20180134.
- [17] BUSHRA S, PANGZ H, LIU X Q, et al. Flaxseed gum: extraction, bioactive composition, structural characterization, and its potential antioxidant activity [J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2019, 43(11): e13014.
- [18] YUAN B, HAN J N, CHENG Y L, et al. Identification and characterization of antioxidant and immune-stimulatory polysaccharides in flaxseed hull [J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126266.
- [19] LUO J M, QI J M, WANG W J, et al. Antiobesity effect of flaxseed polysaccharide via inducing satiety due to leptin resistance removal and promoting lipid metabolism through the AMP-activated protein kinase (AMPK) signaling pathway [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(25): 7040-7049.
- [20] 熊敏.提取方法对石榴皮可溶性膳食纤维的影响及其在红薯淀粉中的应用[D].雅安:四川农业大学,2022.
- [21] ZHANG X Y, ZHANG Z, WU W Y, et al. Preparation and characterization of chitosan/Nano-ZnO composite film with antimicrobial activity [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2021, 44(6): 1193-1199.
- [22] LI Y, MA Z H, YANG X, et al. Investigation into the physical properties, antioxidant and antibacterial activity of *Bletilla striata* polysaccharide/chitosan membranes [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182: 311-320.
- [23] LIAN H, SHI J Y, ZHANG X Y, et al. Effect of the added polysaccharide on the release of thyme essential oil and structure properties of chitosan based film [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 23: 100467.
- [24] ZHANG K, CHEN Q, XIAO J, et al. Physicochemical and functional properties of chitosan-based edible film incorporated with *Sargassum pallidum* polysaccharide nanoparticles [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 138: 108476.
- [25] 连欢.控释抗菌壳聚糖精油复合膜的制备、性能及在桃果实上的应用[D].泰安:山东农业大学,2020.
- [26] 郭韵恬.基于番茄皮渣膳食纤维的绿色保鲜包装薄膜的研究[D].株洲:湖南工业大学,2019.
- [27] SANDRA G M, LAURA C D, MARIA A G, et al. An insight into the role of glycerol in chitosan films [J]. *Food Biophysics*, 2016, 11(2): 117-127.
- [28] CHEN P, XIE F W, TANG F Z, et al. Glycerol plasticisation of chitosan/carboxymethyl cellulose composites: Role of interactions in determining structure and properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 163: 683-693.
- [29] 赵郁聪,靳刘萍,陈满儒,等.甘油对壳聚糖-淀粉复合可食性膜力学性能的影响[J].包装工程,2019,40(21):68-73.
- [30] CHEN M J, TROY R, WANG L L, et al. Hydrogen bonding impact on chitosan plasticization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 115-121.
- [31] 白旭.壳聚糖明胶活性膜的制备及应用[D].晋中:山西农业大学,2018.
- [32] QIAO C D, MA X G, WANG X J, et al. Structure and properties of chitosan films: effect of the type of solvent acid [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 135: 109984.
- [33] ZHONG Y, SONG X Y, LI Y F. 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.
- [34] 张一妹.壳聚糖可食膜的制备及其对蓝莓的保鲜作用[D].青岛:中国海洋大学,2013.
- [35] 曾少甫.肉桂醛/壳聚糖抗菌膜的性能及其在生鲜猪肉保鲜中的应用[D].广州:暨南大学,2016.
- [36] 孙小斌.响应面法优化牛皮胶原蛋白复合膜的制备工艺研究[J].食品科技,2022,47(4):143-151.