

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104693811 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201510137884.X

(22)申请日 2015.03.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104693811 A

(43)申请公布日 2015.06.10

(73)专利权人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路
南一段24号

(72)发明人 李德富 叶友鑫 葛黎明 穆畅道

(51)Int.Cl.

C08L 89/00(2006.01)

C08K 9/10(2006.01)

C08B 37/16(2006.01)

审查员 刘璐

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种功能性明胶食品包装膜及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种功能性明胶食品包装膜及其制备方法，属于食品包装领域。本方法首先以过氧化氢氧化法制备羧基化 β -环糊精，然后将溶于乙醇溶液的天然活性物质滴加至溶于乙醇溶液的羧基化 β -环糊精中，超声后静置，抽滤并洗涤，冷冻干燥得到包埋天然活性物质的包埋型羧基化 β -环糊精；将包埋型羧基化 β -环糊精与明胶溶液共混搅拌均匀，冷冻后取出完全溶解，先后加入甘油和双醛羧甲基纤维素各反应10~40分钟，脱泡后倒入模具并干燥，得到功能性明胶食品包装膜。本发明制备的明胶食品包装膜具有抑菌、抗氧化以及良好的机械性能和热稳定性；产品安全保健，无毒副作用；该膜可被降解，利于环保，具有潜在的市场应用前景。

1.一种功能性明胶食品包装膜,其特征是制备方法如下:

(1) 在搅拌状态下,将过氧化氢喷洒于 β -环糊精中,并滴加质量分数为0.01~1%的硫酸铜溶液,40°C反应3~10分钟,之后于70°C反应5~30分钟,然后将反应物溶于100°C沸水中并反应30分钟,待溶液降至室温后,离心并将上清液用无水乙醇沉淀,以10~40%的乙醇溶液洗涤沉淀后,将沉淀冷冻干燥,得到羧基化 β -环糊精;

(2) 30~60°C下,将羧基化 β -环糊精于10~50%的乙醇溶液中搅拌溶解,同时将天然活性物质于0~30%的乙醇溶液中搅拌溶解,并滴加至上述羧基化 β -环糊精溶液中,于10~30°C超声2~6小时,之后于4°C静置12小时,然后抽滤并以10~40%的乙醇溶液洗涤3次,将滤饼冷冻干燥,得到包埋天然活性物质的包埋型羧基化 β -环糊精;

(3) 将包埋型羧基化 β -环糊精与明胶溶液共混搅拌均匀,于-20°C冷冻12~72小时,取出于30~50°C下完全溶解,加入明胶干重5~30%的甘油反应10~40分钟后,再加入明胶干重0.1~10%的双醛羧甲基纤维素反应10~40分钟,得到功能性明胶食品包装膜基质溶液;

(4) 将上述基质溶液脱泡后倒入模具,在20~60°C下,于湿度为10~50%的流动空气中干燥1~5天,得到功能性明胶食品包装膜。

2.根据权利要求1所述的功能性明胶食品包装膜,其特征是所述天然活性物质为葡萄籽提取物、迷迭香提取物、 β -胡萝卜素、番茄红素、紫草素、阿魏酸、茶多酚、蜂胶黄酮醇、薄荷醇、黑胡椒树脂、茶树油、香柠檬油、生姜油、辣根油、姜黄油、香葱油、洋甘菊油、茴香油、洋葱油及大蒜油中任意一种或几种混合物。

3.根据权利要求1所述的功能性明胶食品包装膜,其特征是过氧化氢与 β -环糊精的质量比例为1:(5~500)。

4.根据权利要求1所述的功能性明胶食品包装膜,其特征是天然活性物质与羧基化 β -环糊精的比例按干重为1:(1~500)。

5.根据权利要求1所述的功能性明胶食品包装膜,其特征是包埋型羧基化 β -环糊精与明胶的比例按干重为1:(1~1000)。

一种功能性明胶食品包装膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及食品包装领域。具体而言，涉及一种具有抑菌、抗氧化以及良好机械性能和热稳定性的功能性明胶食品包装膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 资源、环境、人口是制约我国21世纪可持续发展的三大主要因素。环境保护、资源节约已经成为世界各国实施可持续发展的基本战略。但是，我国人口总数大，经济增长迅速，对于食品包装膜的需求急剧增长，对环境与资源形成了巨大的挑战。因此，研究开发以天然生物材料为原料的食品包装产品逐渐成为包装领域的研究热点。天然食品包装膜是以生物大分子为主要基质，辅以增塑剂，通过一定的处理工序使各成膜分子间相互作用，形成的一种致密薄膜。其主要通过防止气体、水汽、溶质和芳香成分等物质的迁移来避免被包装食品在储存和运输过程中发生风味及质构等方面的变化，达到保证食品的质量及延长保质期等作用。近年来，常见的食品包装膜有包装糖果的糯米纸，包装冰激凌的玉米烘烧包装杯，包装肉菜用的豆腐皮及包装肉馅的肠衣等。可见包装膜在生活中用途非常广泛，具有潜在的市场应用前景。

[0003] 由于具有良好的生物相容性和可降解性等优点，蛋白质类包装膜在近些年逐渐受到了广泛认可。而在众多蛋白质类包装膜中以明胶膜最为瞩目。明胶是一种将胶原蛋白三股螺旋结构转化为无规则链的蛋白质，主要通过高等动物的皮、骨等结缔组织中的胶原蛋白水解得到，富含人体必须氨基酸，营养价值极高。明胶的热水可溶性以及溶胶与凝胶可逆性是其它成膜胶体无法比拟的。此外，明胶来源广泛、制备容易、价格低廉，为明胶的广泛应用提供必要的条件。但单纯明胶膜的应用范围受到其活性单一化的限制。因此，活性化明胶的研究具有很大意义。

[0004] 大多数天然活性物质具有对空气、日光及温度敏感，易氧化变质，易挥发，在水中溶解度低等缺点，如茶树油不稳定易挥发，具有强烈的刺激性气味，其中的成分萜烯在光或氧作用下，生成具有皮肤刺激性的p-异丙基苯，性质发生改变；阿魏酸是一种具有抗氧化特性的多酚衍生物，具有明显的抗氧化、清除自由基、抗感染和神经保护等药理作用，但是其暴露于空气、紫外线和热之后，很容易被氧化，产生功能和感官上的变化，影响其使用。因此，此类活性物质的应用受到了严重的限制。

[0005] β -环糊精是由7个D型吡喃葡萄糖通过 α -1,4-糖苷键连接而成，单体以环状形式束缚在一起，形成一个外部为具有亲水性的表面，而内部为具有一定尺寸的手性疏水空腔的闭合筒状结构。但 β -环糊精微溶于水的缺陷，限制了其应用范围，因此，通过过氧化氢氧化 β -环糊精，制成羧基化 β -环糊精，从而提高其水溶性。利用羧基化 β -环糊精内腔的疏水特性将天然活性物质包含在其内部，形成主客体包含物。在包含物形成之后，可以使天然活性物质免受外界光、氧气、热等环境的影响，提高其稳定性、降低挥发总量，从而达到缓慢释放的效果；通过羧基化 β -环糊精疏水性内腔包含天然活性物质，而外部的亲水性表面间接地提高天然活性物质的溶解性。因此，羧基化 β -环糊精的使用为扩展天然活性物质的应用提供

了一条好的途径。

[0006] 本发明利用羧基化 β -环糊精和天然活性物质制成包合物；将包合物与明胶溶液共混，制成具有功能性明胶食品包装膜基质溶液；将该基质溶液脱泡注入模具，在20~60°C下，干燥1~5天，最后制成一种功能性明胶食品包装膜。本发明制备的食品包装膜具有抑菌、抗氧化和提高免疫力等特性；还具有特殊芳香气味、能提高食品营养价值。目前为止，尚未有相关文献或发明对此研究进行过相关报道。

发明内容

[0007] 为了提高 β -环糊精的水溶性以及发挥天然活性物质的效果，本发明采用羧基化 β -环糊精包埋天然活性物质，从而提高天然活性物质的稳定性及溶解性，与明胶通过一系列过程制成功能性明胶食品包装膜。

[0008] 本发明通过以下技术方案实现，除特别说明外，所涉及的份数均为重量份数，百分比均为重量百分比。

[0009] 本发明提供一种功能性明胶食品包装膜，其制备方法如下：

[0010] (1) 在搅拌状态下，将过氧化氢喷洒于 β -环糊精中，并滴加质量分数为0.01~1%的硫酸铜溶液，40°C反应3~10分钟，之后于70°C反应5~30分钟，然后将反应物溶于100°C沸水中并反应30分钟，待溶液降至室温后，离心并将上清液用无水乙醇沉淀，以10~40%的乙醇溶液洗涤沉淀后，将沉淀冷冻干燥，得到羧基化 β -环糊精；

[0011] (2) 30~60°C下，将羧基化 β -环糊精于10~50%的乙醇溶液中搅拌溶解，同时将天然活性物质于0~30%的乙醇溶液中搅拌溶解，并滴加至上述羧基化 β -环糊精溶液中，于10~30°C超声2~6小时，之后于4°C静置12小时，然后抽滤并以10~40%的乙醇溶液洗涤3次，将滤饼冷冻干燥，得到包埋天然活性物质的包埋型羧基化 β -环糊精；

[0012] (3) 将包埋型羧基化 β -环糊精与明胶溶液共混搅拌均匀，于-20°C冷冻12~72小时，取出于30~50°C下完全溶解，加入明胶干重5~30%的甘油反应10~40分钟后，再加入明胶干重0.1~10%的双醛羧甲基纤维素反应10~40分钟，得到功能性明胶食品包装膜基质溶液；

[0013] (4) 将上述基质溶液脱泡后倒入模具，在20~60°C下，于湿度为10~50%的流动空气中干燥1~5天，得到功能性明胶食品包装膜。

[0014] 在上述技术案中所述的天然活性物质为葡萄籽提取物、迷迭香提取物、 β -胡萝卜素、番茄红素、紫草素、阿魏酸、茶多酚、蜂胶黄酮醇、薄荷醇、黑胡椒树脂、茶树油、香柠檬油、生姜油、辣根油、姜黄油、香葱油、洋甘菊油、茴香油、洋葱油及大蒜油中任意一种或几种混合物。

[0015] 在上述技术案中，所述的过氧化氢与 β -环糊精的质量比例为1:(5~500)。

[0016] 在上述技术案中，所述的天然活性物质与羧基化 β -环糊精的比例按干重为1:(1~500)。

[0017] 在上述技术案中，所述的包埋型羧基化 β -环糊精与明胶的比例按干重为1:(1~1000)。

[0018] 本发明与已有技术相比，具有多方面的积极效果和优点，可归纳概括如下：

[0019] (1) 本发明提供的功能性明胶食品包装膜，其基本原料为天然材料，无毒副作用，是一种可食性包装膜；

[0020] (2) 本发明提供的功能性明胶食品包装膜,用过氧化氢氧化的 β -环糊精,得到的羧基化 β -环糊精,可提高 β -环糊精的水溶性,拓宽其应用范围;

[0021] (3) 本发明提供的功能性明胶食品包装膜,通过羧基化 β -环糊精的包埋作用,不仅可使天然活性物质免受外界环境的干扰,提高其理化稳定性,充分发挥其应有的特性,还可提高天然活性物质的溶解性,扩展其应用范围;

[0022] (4) 本发明提供的功能性明胶食品包装膜,可以对包埋的天然活性物质起到控释作用,使其长期缓慢释放,达到长效的作用;

[0023] (5) 本发明提供的功能性明胶食品包装膜,以明胶作为主要原料复合羧基化 β -环糊精和天然活性物质,加入甘油和双醛羧甲基纤维素,得到的食品包装膜具有良好的热稳定性、阻隔性和机械性能;

[0024] (6) 本发明提供的功能性明胶食品包装膜,其羧基化 β -环糊精包埋的天然活性物质具有抑菌、抗氧化及保健等功效,包装膜可以减少食品细菌滋生,避免食品的二次污染,延长食品的保质期;

[0025] (7) 本发明提供的功能性明胶食品包装膜,具有良好的生物相容性和可降解性,能够很好的替代以石油为基质的塑料膜,并且废弃物不会造成环境污染;

[0026] (8) 本发明提供的功能性明胶食品包装膜,原料来源广泛,成本低廉,膜的制作工艺简单易行,具有潜在的经济效益,利于广泛使用。

[0027] 具体实施方法

[0028] 下面给出本发明的三个实施例,通过实施例对本发明进行具体描述。有必要在此指出的是,实施例只用于对本发明进行进一步的说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术熟练人员可以根据上述本发明的内容做出一些非本质的改进和调整。

[0029] 在以下实例中,除特别说明外,所涉及的份数均为重量份数,百分比均为重量百分比。

[0030] 实施例 1

[0031] 在搅拌状态下,将4份过氧化氢喷洒于80份 β -环糊精中,并滴加1份质量分数为0.02%的硫酸铜溶液,40°C反应5分钟,之后于70°C反应15分钟,然后将反应物溶于100°C沸水中并反应30分钟,待溶液降至室温后,离心并将上清液用无水乙醇沉淀,以30%的乙醇溶液洗涤沉淀,将沉淀冷冻干燥,得到羧基化 β -环糊精;在35°C下,将50份羧基化 β -环糊精于20%的乙醇溶液中搅拌溶解,同时将25份天然活性物质于15%的乙醇溶液中搅拌溶解,并滴加至上述羧基化 β -环糊精溶液,于15°C下,超声3小时后,4°C静置12小时,抽滤并以20%的乙醇溶液洗涤3次,冷冻干燥,得到包埋天然活性物质的包埋型羧基化 β -环糊精;将10份包埋型羧基化 β -环糊精与1000份质量分数为1%的明胶溶液共混搅拌均匀,于-20°C中冷冻36小时,取出于40°C下完全溶解,加入明胶干重15%的甘油反应30分钟后,再加入明胶干重5%的双醛羧甲基纤维素反应30分钟,得到功能性明胶食品包装膜基质溶液;将上述基质溶液脱泡后倒入模具,在50°C下,于湿度为30%的流动空气中干燥3天,得到功能性明胶食品包装膜。

[0032] 实施例 2

[0033] 在搅拌状态下,将1份过氧化氢喷洒于50份 β -环糊精中,并滴加1份质量分数为0.3%的硫酸铜溶液,40°C反应8分钟,之后于70°C反应30分钟,然后将反应物溶于100°C沸水中并反应30分钟,待溶液降至室温后,离心并将上清液用无水乙醇沉淀,以20%的乙醇溶液

洗涤沉淀,将沉淀冷冻干燥,得到羧基化 β -环糊精;在45°C下,将10份羧基化 β -环糊精于10%的乙醇溶液中搅拌溶解,同时将1份天然活性物质于30%的乙醇溶液中搅拌溶解,并滴加至上述羧基化 β -环糊精溶液,于10°C下,超声2小时后,4°C静置12小时,然后抽滤并以10%的乙醇溶液洗涤3次,冷冻干燥,得到包埋天然活性物质的包埋型羧基化 β -环糊精;将5份包埋型羧基化 β -环糊精与2000份质量分数为5%的明胶溶液共混搅拌均匀,于-20°C中冷冻24小时,取出于30°C下完全溶解,加入明胶干重20%的甘油反应10分钟后,再加入明胶干重10%的双醛羧甲基纤维素反应20分钟,得到功能性明胶食品包装膜基质溶液;将上述基质溶液脱泡后倒入模具,在60°C下,于湿度为40%的流动空气中干燥3天,得到功能性明胶食品包装膜。

[0034] 实施例 3

[0035] 在搅拌状态下,将5份过氧化氢喷洒于120份 β -环糊精中,并滴加1份质量分数为0.5%的硫酸铜溶液,40°C反应5分钟,之后于70°C反应30分钟,然后将反应物溶于100°C沸水中并反应30分钟,待溶液降至室温后,离心并将上清液用无水乙醇沉淀,以30%的乙醇溶液洗涤沉淀,将沉淀冷冻干燥,得到羧基化 β -环糊精;在35°C下,将25份羧基化 β -环糊精于35%的乙醇溶液中搅拌溶解,同时将0.5份天然活性物质于25%的乙醇溶液中搅拌溶解,并滴加至上述羧基化 β -环糊精溶液,于20°C下,超声4小时后,4°C静置12小时,然后抽滤并以25%的乙醇溶液洗涤3次,冷冻干燥,得到包埋天然活性物质的包埋型羧基化 β -环糊精;将0.2份包埋型羧基化 β -环糊精与1000份质量分数为2%的明胶溶液共混搅拌均匀,于-20°C中冷冻48小时,取出于45°C下完全溶解,加入明胶干重15%的甘油反应30分钟后,再加入明胶干重3%的双醛羧甲基纤维素反应15分钟,得到功能性明胶食品包装膜基质溶液;将上述基质溶液脱泡后倒入模具,在40°C下,于湿度为25%的流动空气中干燥3天,得到功能性明胶食品包装膜。