

# 不同浓度大豆分离蛋白对壳聚糖-纳米纤维可食膜结构及性能的影响

亓伟杰<sup>1</sup>, 连子腾<sup>1</sup>, 代世成<sup>1</sup>, 廖培龙<sup>1</sup>, 郑环宇<sup>2</sup>, 王欢<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>东北农业大学食品学院 哈尔滨 150030

<sup>2</sup>黑龙江省绿色食品科学研究院 哈尔滨 150030)

**摘要** 多糖常被用于食品可降解包装材料。壳聚糖与纤维素纳米纤维作为可食膜基质具有较好防水性能,然而在机械性能及理化性质等方面有所不足。本试验将不同(0%,0.5%,1%,1.5%,2%)的大豆分离蛋白(SPI)与壳聚糖和纤维素纳米纤维混合制备可食膜,通过傅里叶红外光谱、X射线衍射、差示扫描量热法、扫描电子显微镜等方法研究可食膜的微观结构、静电作用以及对其性能的影响。结果表明,SPI与壳聚糖和纤维素纳米纤维主要以氢键以及静电相互作用为主,SPI添加量为1%时相互作用最强,网络结构致密,横截面变得更加光滑。在SPI添加量为1%时,可食膜的拉伸强度增至6.42 MPa,断裂伸长率增至97.47%,不透明度与接触角显著变大( $P<0.05$ ),水蒸气透过率和氧气透过率分别降至 $0.86 \text{ g}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$ 和 $10.63 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ,吸水性能和溶解性能明显减弱。结论:加入1%的SPI可使可食膜的性能达到最优,试验结果为蛋白多糖可食膜的制备及应用提供理论参考。

**关键词** 大豆分离蛋白;壳聚糖;纤维素纳米纤维;可食膜;结构性能

**文章编号** 1009-7848(2023)06-0267-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.06.027

近年来,我国绿色科技迅速发展,环保成为发展主流。人们在追求简便、高效的同时,更注重对环境的保护,对可再生、可降解包装材料的兴趣日益剧增<sup>[1]</sup>。传统的食品包装材料虽在保藏和运输过程中起关键性作用,但其难降解,严重污染环境等缺陷与“绿色、健康、可持续”的发展理念相违背。可食膜主要是因生物聚合物之间的相互作用而形成,其可解决传统包装材料带来的问题。

研究表明,大豆分离蛋白、壳聚糖以及纳米纤维均是良好的成膜材料。壳聚糖具有天然、安全、无毒等特点,其分子之间存在大量氨基和羟基形成氢键作用力,易形成一层连续的薄膜结构,阻隔性能较好<sup>[2]</sup>。纤维素纳米纤维的结构是单个或聚集的长链,它是通过交替连接结晶区和非结晶区而形成的,作为优良的控释剂和稳定剂可以显著提高可食用包装膜的抗氧化和抗菌性能<sup>[3]</sup>。壳聚糖-纤维素纳米纤维可食膜应用在高水分食品领域具有较大的防水和抑菌潜力,而在拉伸强度、断裂伸长率等机械性能方面有所不足<sup>[4]</sup>。李帅等<sup>[5]</sup>成功制备的大豆蛋白壳聚糖可食膜表现出较好的伸展

性,防水性能有所缺陷。Han等<sup>[6]</sup>将纳米纤维素加入大豆蛋白膜中,结果表明薄膜的可溶性物质和溶胀特性显著降低,机械性能得到明显改善,在阻隔性能不足。大豆分离蛋白与壳聚糖以及纤维素纳米纤维虽都具有良好的相容性,但单一原料或两者结合制成的包装膜均无法满足食品包装要求<sup>[7]</sup>。将3种成膜材料结合起来,利用其相互作用可提高可食膜的相关性能。

目前采用大豆分离蛋白、壳聚糖、纤维素纳米纤维三者复合来制备可食性薄膜的研究还较少。本研究采用不同浓度的大豆分离蛋白与壳聚糖、纤维素纳米纤维混合制备可食膜,利用FTIR(傅里叶红外光谱)、XRD(X射线衍射)、SEM(扫描电子显微镜)及DSC(差示扫描量热)分析其结构变化;研究蛋白浓度对其拉伸强度和断裂伸长率机械性能、膜的厚度、不透明度、水蒸气透过率、氧气透过率、亲水性能、溶解性及接触角等理化性质的变化,揭示大豆分离蛋白、壳聚糖和纳米纤维素分子相互作用以及对可食膜的性能影响,为蛋白多糖膜的发展研究提供技术理论支持。

收稿日期: 2022-06-03

基金项目: 中国博士后面上资助项目(2021M690944);中国博士后特别资助项目(2022T150199)

第一作者: 亓伟杰,男,博士

通信作者: 王欢 E-mail: whname@neau.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

大豆分离蛋白(纯度 $\geq 90\%$ ),壳聚糖(脱乙酰

度>90%),上海源叶生物科技有限公司;纤维素纳米纤维(水凝胶状),广东中山纳纤丝新材料有限公司;甘油(食品级),上海源叶生物科技有限公司;无水氯化钙,天津市致远化学试剂有限公司;亚油酸,上海源叶生物科技有限公司;其它试剂均为国产分析纯。

## 1.2 仪器与设备

AL204型分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;PHS-3C型实验室pH计,中国上海雷磁公司;测厚规(精度0.001 mm),日本岛津公司;数显式电热恒温水浴锅,金坛市双捷实验仪器厂;磁力搅拌器,广州仪科实验仪器有限公司;质构仪,英国Stable Micro Systems公司;TU-1800紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;Empyrean X射线衍射仪,马尔文帕纳科公司;S-3400N扫描电子显微镜,日本日立公司;OCA20视频接触角测定仪,德国Dataphysics公司;Magna-4R 560傅里叶变换红外光谱,日本岛津公司;DSC3差示量热扫描仪,瑞士梅特勒公司。

## 1.3 大豆分离蛋白-壳聚糖-纤维素纳米纤维可食膜的制备

用100 mL 1%冰乙酸溶解3 g壳聚糖,搅拌均匀;将大豆分离蛋白溶于100 mL蒸馏水中制得质量分数为0%,1.5%,3%,4.5%,6%的大豆分离蛋白溶液,并于80℃水浴搅拌30 min,之后用2 mol/L盐酸溶液将壳聚糖及大豆分离蛋白溶液pH值调至3.0。精确称量15.0 g纤维素纳米纤维溶于100 mL蒸馏水,搅拌30 min备用<sup>[8]</sup>。将不同浓度的大豆分离蛋白溶液与壳聚糖和纤维素纳米纤维溶液按照1:1:1(体积比)的比例混合均匀,此时蛋白分别为0%,0.5%,1%,1.5%,2%,后加入2%甘油,混合搅拌1 h后,静置除去气泡后流延成膜,最后经60℃鼓风干燥5~6 h成膜。以不加大豆分离蛋白的壳聚糖纤维素纳米纤维可食膜作为对照<sup>[9]</sup>。

## 1.4 结构测定

1.4.1 傅里叶红外光谱分析(FTIR) 使用傅里叶红外光谱仪对膜进行扫描。将膜剪切成1 cm×1 cm规格大小,在400~4 000 cm<sup>-1</sup>范围内测定,以4 cm<sup>-1</sup>的分辨率获得32次扫描的平均值<sup>[10]</sup>。

1.4.2 X射线衍射分析(XRD) 根据李彤等<sup>[11]</sup>的方法,干燥后的可食膜置于XRD分析仪上进行分

析,2θ范围为5°~40°,放射源为Cu-Kα射线(λ=0.154 nm),扫描速率为3°/min。

1.4.3 差示扫描量热分析(DSC) 将可食膜放在经25℃和50%相对湿度条件下处理2 d过密封的约5 mg标准铝盘中,并用液氮快速冷却至-10℃。DSC曲线在0~300℃的温度范围内,在干燥氮气流下,以20℃/min的加热速率测得<sup>[12]</sup>。

1.4.4 扫描电子显微镜观察(SEM) 采用场发射扫描电子显微镜观察膜的横截面形态,取2 mm×2 mm膜样品固定,喷金,扫描电镜下观察,加速电压5 kV<sup>[10]</sup>。

## 1.5 性能测定

1.5.1 厚度的测定 根据陈姗姗<sup>[9]</sup>的方法,在可食膜的4角及中央各取1点,用测厚规测量每个点的厚度,单位为mm,用于膜机械性能计算。每个样品测量不少于3次。

1.5.2 不透明度的测定 参照罗爱国等<sup>[13]</sup>的方法,使用分光光度计测定膜的透光率。把可食膜制成10 mm×50 mm的长条状,放在比色皿的一侧,并利用无膜的比色皿作为空白。在600 nm处测吸光度(A),按照公式计算透光率。

$$\text{不透明度} = \frac{A_{600}}{d} \quad (1)$$

式中:A<sub>600</sub>——600 nm处测得的吸光值;d——膜的厚度,mm。

1.5.3 拉伸强度和断裂伸长率的测定 将可食膜剪切成1 cm×5 cm的长条状,确保测试样品完整无破损。将两端用医用胶带粘住,将两端夹在两个探头之间使其保持紧绷状态,固定在质构仪器上。设定可食膜的初始夹距在3 cm,力臂为5 kg。记录膜断裂时的最大拉力F数值以及断裂伸长率。

$$\text{TS} = \frac{F}{d \times l} \quad (2)$$

式中:TS——膜的拉伸强度,MPa;F——膜断裂时的最大作用力,N;d——膜的厚度,mm;l——膜的夹距,mm。

1.5.4 水蒸气透过率的测定 根据GB-1037-70,采用拟杯子法<sup>[14]</sup>进行水蒸气透过率测定。水蒸气透过系数(WVP)计算公式为:

$$\text{WVP} = \frac{q \times d}{t \times s \times \Delta p} \quad (3)$$

式中:WVP——水蒸气透过系数,g·mm/(h·

$m^2 \cdot kPa$ );  $q/t$ ——单位时间内锥形瓶增加质量的算术平均值,  $g/h$ ;  $d$ ——膜的厚度,  $mm$ ;  $S$ ——膜的试验面积,  $m^2$ ;  $\Delta p$ ——试样两侧的蒸汽压差,  $kPa$ 。

1.5.5 氧气透过率的测定 根据 ASTM D3985-95<sup>[15]</sup>方法并稍作修改,在常压室温条件下往锥形瓶中加入 1 mL 亚油酸,用可食膜包住瓶口并用石蜡密封。测量试验膜的面积,每隔 24 h 测量锥形瓶的质量,直至不再变化。氧气透过率(OP)的计算方式为:

$$OP = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (4)$$

式中:OP——氧气透过率,  $g/(m^2 \cdot d)$ ;  $\Delta m$ ——亚油酸增加的质量,  $g$ ;  $S$ ——膜的面积,  $m^2$ ;  $t$ ——试验的时间,  $d$ 。

1.5.6 接触角的测定 根据支雅雯等<sup>[16]</sup>的方法稍加修改,将膜剪切成 1 cm×2 cm 规格大小,使用两个载玻片夹住。采用液滴法通过接触角测量仪测定。测量范围 0~180°,滴水量为 0.5  $\mu L$ 。

1.5.7 吸水能力的测定 将可食膜剪切成 3 cm×3 cm 规格,吸干水分称重  $W_1$ ,将其放置在盛有 30 mL 蒸馏水的平底皿中,2 h 后取出并用纸巾沥干水分,称重记为  $W_2$ 。吸水率计算公式为

$$\text{吸收率} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (5)$$

1.5.8 溶解性的测定 根据王亚珍等<sup>[17]</sup>的方法,将可食膜剪切成 3 cm×3 cm 规格,在干燥器中放至恒重称重为  $W_1$ ,然后将其放入盛有 30 mL 蒸馏水的平板中,在室温下(25  $^{\circ}C$ )溶解 12 h 后,将膜取出吸干水分放入干燥器至恒重称重  $W_2$ 。

$$\text{溶解率} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (6)$$

## 1.6 数据统计与分析

所有试验重复 3 次,结果采用平均值±标准差表示。数据的统计处理和分析由 SPSS 软件完成,并用 Origin 8.0 作图进行数据分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜的 FTIR 影响

图 1 显示了不同大豆分离蛋白浓度可食膜在 4 000~500  $cm^{-1}$  范围内的 FTIR 图。空白组分别在 3 250  $cm^{-1}$ 、1 600  $cm^{-1}$  (C=O 伸缩振动)、1 530  $cm^{-1}$

(N-H 弯曲振动)有特征振动吸收峰,3 250  $cm^{-1}$  处的峰是由于 C-N 和 O-H 的伸展弯曲<sup>[18]</sup>。当大豆分离蛋白为 1% 时,在 3 250  $cm^{-1}$  的吸收峰红移至 3 290  $cm^{-1}$ ,相对于其它 3 组移动范围最大,这是由于大豆蛋白和壳聚糖的氨基与纤维素纳米纤维的羟基之间发生了分子键合<sup>[19]</sup>,宏观表现为具有较好的拉伸强度以及断裂伸长率。1 540  $cm^{-1}$  是壳聚糖氨基基团的振动引起的,结果表明壳聚糖与纤维素纳米纤维之间有静电作用<sup>[8]</sup>。FTIR 证实了大豆分离蛋白、壳聚糖、纤维素纳米纤维通过氢键及静电相互作用共同维持网状结构且蛋白为 1% 时,三者更好的结合,结构更稳定<sup>[20]</sup>。

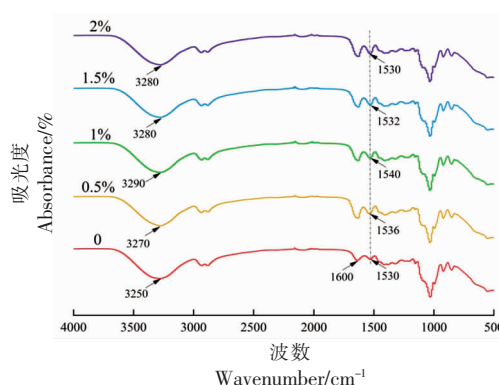


图 1 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜的 FTIR 影响  
Fig.1 Effects of different concentrations of soybean protein isolate on FTIR of edible membrane

### 2.2 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜的 XRD 影响

XRD 一般用于晶体结构以及复合物成分之间的相容性分析,从图 2 可以看出随着蛋白浓度的增大可食膜 XRD 的变化规律。纳米纤维素本身就是结晶和非结晶组合体<sup>[21]</sup>,对膜的结晶度也有着一定的影响。添加 1% 蛋白使得  $2\theta$  从 22.45 $^{\circ}$  移至 22.25 $^{\circ}$ ,峰值强度达到最大,说明蛋白的加入增加了分子之间有序性,结晶度升高,膜的强度增大<sup>[22]</sup>,蛋白更好的与两种多糖相结合。而随着蛋白浓度的升高使得峰值降低,结晶度下降,破坏了分子有序性。以上说明 1% 的大豆分离蛋白可使可食膜结晶度提高,分子结构变得更为紧密,分子之间距离减小,可食膜中蛋白分子二级结构发生变化<sup>[11]</sup>,这也导致了可食膜机械性能和阻隔性能的变化。

### 2.3 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜的 DSC 影响

DSC 评价了可食膜的热性能,通过分析差示量热扫描曲线得知其玻璃化转变温度以及聚合物相容性,玻璃化转变温度是指由高弹态转变为玻璃态或玻璃态转变为高弹态所对应的温度<sup>[8]</sup>。图 3 显示了可食膜的差示扫描量热曲线以及确定的玻璃化转变温度。从图中可以看出,加入 1% 的大豆分离的可食膜相对于空白组来说变化不显著,变性温度为 117 °C 时的玻璃化转变温度较高,这种现象的变化可能是 3 种聚合物之间相互作用稳定的结果,导致无定形聚合物链的自由旋转减少<sup>[23]</sup>。添加 2% 蛋白的可食膜玻璃化转变温度变化最显著 ( $P < 0.05$ ),可能是过量带正电荷的蛋白分子削弱三者之间氢键作用,结构不稳定,与 Samir 等<sup>[24]</sup> 研究结果相符。

### 2.4 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜的 SEM 影响

利用扫描电子显微镜对可食膜的微观结构进行观察,如图 4 所示,添加 1% 大豆分离蛋白的可食膜横截面结构较均匀致密,孔洞较少,堆积紧密,表明 1% 的蛋白可食膜可能具有良好的阻隔性能和机械性能。同时,图中也显示,当添加的蛋白浓度过高时,横截面出现空隙,凹凸不平,这是由于未结合的游离蛋白发生聚集,网状结构被破坏,加速了水分子以及其它分子的进入<sup>[23]</sup>,导致水蒸气和氧气等分子的进入。因此蛋白浓度为 1% 时有利于与壳聚糖以及纤维素纳米纤维的相容。

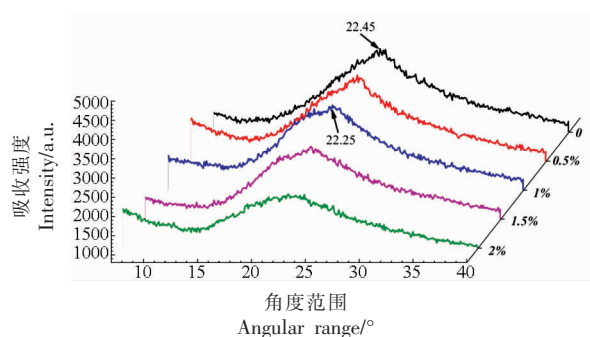


图 2 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜的 XRD 影响

Fig.2 XRD effects of different concentrations of soybean protein isolate on edible film

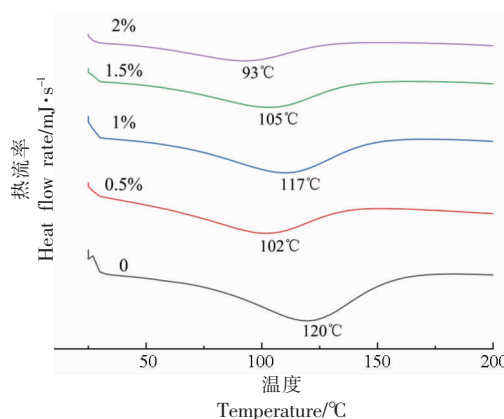


图 3 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜的 DSC 影响

Fig.3 DSC effect of different concentration of soybean protein isolate on edible membrane

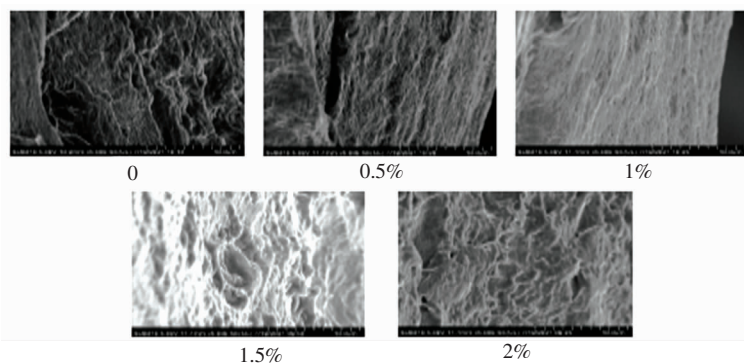


图 4 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜的 SEM 影响

Fig.4 SEM effects of different concentrations of soybean protein isolate on edible membrane

### 2.5 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜厚度和不透明度的影响

厚度是影响可食膜品质的重要指标之一。厚

度过大不但浪费原料,并且不宜包装食品;厚度过小,影响膜的阻隔性能,不能更好阻挡水分子渗透<sup>[25]</sup>。因此,控制厚度大小是制备可食膜的关键所

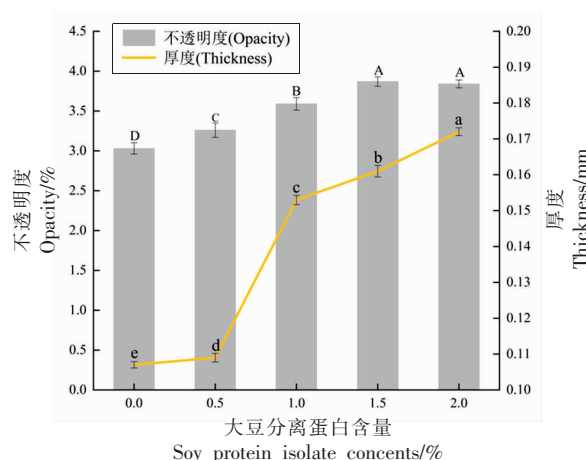
在<sup>[7]</sup>。由图 5 可以看出,随着大豆分离蛋白浓度的增加,可食膜的厚度呈现上升趋势,这是由于蛋白浓度越大,单位体积内的成膜液干物质含量越多,使得可食膜厚度越来越厚<sup>[7]</sup>。可食膜的组分对厚度有较大影响,蛋白基质中添加适量的纳米纤维素使得可食膜厚度增大<sup>[8]</sup>。

同样,壳聚糖与纳米纤维素的结合对可食膜厚度也有一定的作用<sup>[26]</sup>。对于不透明度而言,在食品中的应用同样至关重要,其保护食品免受紫外线辐射引起的氧化,但是可食膜的高不透明度也会导致消费者对食物的视觉模糊<sup>[3]</sup>。可食膜不透明度结果如图 5 所示,随着蛋白浓度的增大,不透明度呈快速上升趋势,蛋白浓度为 1% 时达到 3.59%,较对照组提高 16.67%。随后上升趋势增长减缓,主要是因为随着蛋白浓度的提高,蛋白与壳聚糖及纤维素纳米纤维相互作用趋向饱和,过量的蛋白会导致可食膜网络结构参差不齐(见图 4),影响可见光的透过,由于大豆分离蛋白带入过多正电荷使纳米纤维素团聚,引起光的散射,导致可食膜不透明度的升高<sup>[3]</sup>。结果显示,1% 的添加量不仅可以满足食品的可见度,同时降低了光线对食品的透射氧化,对光敏食品也具有一定阻光性<sup>[13]</sup>。

## 2.6 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

可食膜的机械性能决定了其在食品包装实际应用范围。通常,拉伸强度和断裂伸长率用于表示它的最大应力强度和柔韧性,主要与基体内部结构与相互作用力有关<sup>[27]</sup>。不同浓度的大豆分离蛋白可食膜拉伸强度和断裂伸长率如图 6 所示,蛋白质量分数为 1%,1.5%,2% 时,拉伸强度无显著变化。蛋白添加量为 1% 的可食膜拉伸强度为 6.42 MPa,比未添加提高 44.45%,这是由于其内部分子相互作用,大豆蛋白与壳聚糖较容易形成分子间的网状结构<sup>[28]</sup>,纤维素纳米纤维与蛋白质可发生键合和交联作用<sup>[29]</sup>,三者通过氢键以及静电相互作用形成稳定结构。但由于过量的蛋白加入,壳聚糖与纳米纤维素结合位点趋于饱和状态,氢键逐渐被较弱的静电相互作用而取代。与空白组相比,1% 蛋白的加入使得可食膜断裂伸长率高达 98.75%,提高 25.68%,原因可能是由于膜的刚

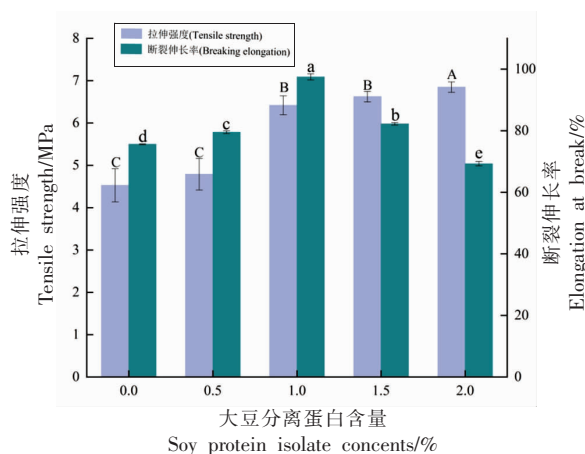
性结构受其柔韧性影响,而纳米纤维素是否在基质内均匀分散又影响着膜的刚性和柔性,较多带有正电荷蛋白的加入使得纳米纤维素因静电作用发生团聚,其小尺寸效应逐渐明显,这些因素导致分子间距离变小,可食膜柔性降低,从而减小膜的断裂伸长率<sup>[30]</sup>。



注:不同大小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。

图 5 不同含量的大豆分离蛋白对可食膜厚度和不透明度的影响

Fig.5 Effects of different concents of soybean protein isolate on thickness and opacity of edible film



注:不同大小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。

图 6 不同含量的大豆分离蛋白对可食膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig.6 Effects of different concents of soybean protein isolate on tensile strength and elongation at break of edible film

## 2.7 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜氧气透过率和水蒸气透过率的影响

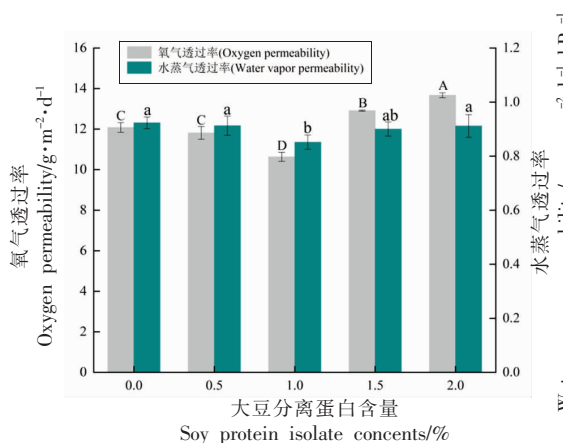
不同大豆蛋白浓度制备可食膜的氧气透过率和水蒸气透过率的变化情况如图7所示。空白组水蒸气透过率高达  $0.92 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ , 当添加1%的大豆分离蛋白时可食膜的水蒸气透过率达到最低, 为  $0.86 \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ , 可能是由于蛋白均匀分散到基质里, 蛋白与壳聚糖和纳米纤维素充分结合, 形成的可食膜结构比较致密, 而且大豆分离蛋白的加入, 让水分子在扩散和溶解过程中路径变得曲折, 有效阻碍了水蒸气在可食膜中的扩散<sup>[31]</sup>, 水蒸气透过率因此降低; 当蛋白浓度高于1%时, 水蒸气透过率升高, 这是由于蛋白与两种多糖结合位点有限, 随着蛋白浓度的增加使得结合位点饱和, 过量的蛋白分子游离在结构之外, 可食膜结构松散, 水分子更容易穿透可食膜<sup>[7]</sup>。1%蛋白添加量的可食膜氧气透过率低至  $10.63 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , 同样是由于可食膜结构因蛋白浓度不同结构不一致, 致密程度决定氧气透过率的大小, 变化规律与水蒸气透过率形成一致。

## 2.8 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜接触角的影响

研究可食膜的接触角大小也是研究其水分敏感性的重要方法之一, 接触角越大说明可食膜表面疏水能力越强, 反之, 接触角越小说明可食膜亲水性越好<sup>[32]</sup>。从表1可以看出, 在加入0.5%质量分数蛋白和1%质量分数蛋白都会显著增强可食膜的疏水作用, 其中蛋白质量分数为1%的可食膜接触角最高达到  $88.32^\circ$ , 说明三者复合物表面亲水基团减少, 而过高浓度蛋白的加入使得接触角变小, 是因为出现大量游离氨基酸, 减弱疏水性, 现象原因与可食膜的吸水性能变化的原因一致。

## 2.9 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜吸水能力和溶解性的影响

食品中通常有一定量的水分, 可食膜本身的结构受到水分子的影响, 作为食品包装材料若有较高的亲水性最终可能会自行崩解<sup>[33-34]</sup>。不同大豆分离蛋白浓度对可食膜的吸水性能和溶解性变化规律如图8所示, 随着大豆分离蛋白浓度的增大, 可食膜吸水率呈现先降低再增大的趋势, 其中1%大豆分离蛋白可食膜吸水率最低, 为347.82%, 这



注:不同大小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。

图7 不同含量的大豆分离蛋白对可食膜氧气透过率和水蒸气透过率的影响

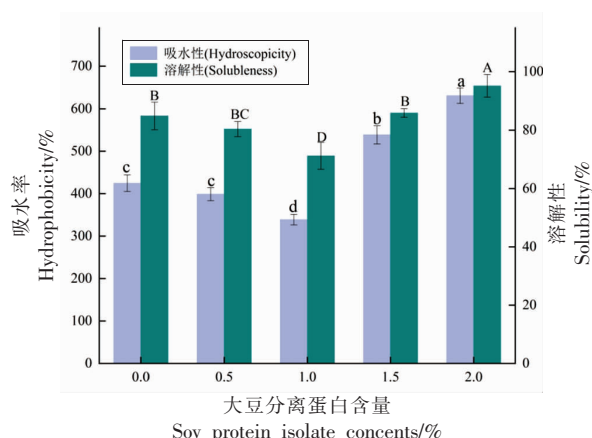
Fig.7 Effects of different contents of soybean protein isolate on oxygen and water vapor permeability of edible membrane

表1 不同浓度大豆分离蛋白对可食膜接触角的影响  
Table 1 Effects of different concentrations of soybean protein isolate on contact angle of edible membrane

SPI 质量分数/%	接触角/ $^\circ$	接触角图示
0	$74.31 \pm 0.55^d$	
0.5	$87.58 \pm 0.31^b$	
1.0	$88.32 \pm 0.26^a$	
1.5	$77.25 \pm 0.15^c$	
2.0	$59.28 \pm 0.33^e$	

注:不同小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。

是由于大豆分离蛋白、壳聚糖与纤维素纳米纤维发生静电以及氢键相互作用使得纳米纤维表面-OH被结合<sup>[35]</sup>, 可食膜表面亲水基团减少, 吸水性能降低。对于溶解性而言, 由图8可以观察到随着蛋白浓度添加至1%溶解性低至51.26%, 这可能是三者相互作用形成致密结构并减少亲水基团, 形成后的结构难溶于水, 而低于或高于1%蛋白浓度均增大了可食膜的亲水及溶解性, 原因是形成的结构不紧密以及过高蛋白浓度对结构的破坏, 对保证高水分含量食品安全、防止食品的污染起到了关键性作用<sup>[36-37]</sup>。



注:不同大小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。

图 8 不同含量的大豆分离蛋白对可食膜的吸水性能和溶解性的影响

Fig.8 Effects of different concents of soy protein isolate on water absorption and solubility of edible membrane

### 3 结论

本研究通过将不同浓度的大豆分离蛋白与壳聚糖、纤维素纳米纤维混合制得可食膜,通过 FTIR、XRD、DSC、SEM 探究其结构变化,研究蛋白浓度对可食膜的机械性能、不透明度、水蒸气透过率、氧气透过率及亲水性的影响。FTIR 及 XRD 显示大豆蛋白添加量为 1% 时可食膜内部氢键与静电相互作用更强,亲水基团大幅度减少,分子间距离变小,形成的网络结构更加致密。与其它样品相比,蛋白质量分数为 1% 的可食膜在机械性能、阻隔性能等方面均有显著( $P < 0.05$ )提高,这些性能的提升增强了可食膜的包装应用范围,防止食物的氧化腐烂及水分流失,为食品贮藏运输提供了保障。

### 参 考 文 献

[1] 高文婧,雷桥,曹庆龙,等.普鲁兰多糖的添加对可食性复合蛋白膜的改性研究[J].包装学报,2020,12(3):10-15.  
GAO W J, LEI Q, CAO Q L, et al. Modification of edible composite protein films by pullulan addition[J]. Packaging Journal, 2020, 12(3): 10-15.

[2] DEVLIEGHERE F, VERMEULEN A, DEBEVERE J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with

food components and applicability as a coating on fruit and vegetables[J]. Food Microbiology, 2004, 21(6): 703-714.

[3] ZHANG W, ZHANG Y, CAO J, et al. Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as an additive[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 166: 288-296.

[4] DENG Z, JUNG J, ZHAO Y. Development, characterization, and validation of chitosan adsorbed cellulose nanofiber (CNF) films as water resistant and antibacterial food contact packaging[J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 83: 132-140.

[5] 李帅, 谷雨, 牛春艳, 等. 大豆分离蛋白/壳聚糖可食膜制备及性能研究[J]. 食品工业, 2018, 39(9): 73-77.  
LI S, GU Y, NIU C Y, et al. Development of soy protein isolate/chitosan edible films and study on its properties[J]. The Food Industry, 2018, 39(9): 73-77.

[6] HAN Y, YU M, WANG L. Soy protein isolate nanocomposites reinforced with nanocellulose isolated from licorice residue: Water sensitivity and mechanical strength [J]. Industrial Crops and Products, 2018, 117: 252-259.

[7] 张小涵. 可食性壳聚糖-大豆分离蛋白抑菌膜的研制[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2020.  
ZHANG X H. Development of chitosan-soybean protein isolate edible films with antimicrobial properties [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2020.

[8] XU J, XIA R, ZHENG L, et al. Plasticized hemi-celluloses/chitosan-based edible films reinforced by cellulose nanofiber with enhanced mechanical properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 224: 115-164.

[9] 陈珊珊. 葵花籽壳纳米纤维素的制备及其在大豆分离蛋白基可食膜中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2016.  
CHEN S S. Preparation of sunflower seed hull nanocrystalline cellulose and its application in soy-isolated protein-based edible film[D]. Changchun: Jilin University, 2016.

[10] CHAKRABARTY, DEBABRATA, MANDAL, et al. Characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of poly(vinyl alcohol)

- and polyacrylamide composite films[J]. *Carbohydrate Polymers: Scientific and Technological Aspects of Industrially Important Polysaccharides*, 2015, 134(10): 240–250.
- [11] 李彤, 张宏, 赵晓彤, 等. 大豆分离蛋白/纳米纤维素/阿魏酸复合膜的制备及其包装性能[J]. *食品科学*, 2020, 41(17): 253–260.
- LI T, ZHANG H, ZHAO X T, et al. Preparation and packaging properties of soybean protein isolate/cellulose nanofiber/ferulic acid composite film [J]. *Food Science*, 2020, 41(17): 253–260.
- [12] PARK S I, ZHAO Y. Incorporation of a high concentration of mineral or vitamin into chitosan-based films[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2004, 52(7): 1933–1939.
- [13] 罗爱国, 赵琪, 马建华, 等. 藻蓝蛋白-壳聚糖复合膜的制备及性能表征[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(23): 25–29.
- LUO A G, ZHAO Q, MA J H, et al. Preparation and characterization of phycocyanin-chitosan composite films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(23): 25–29.
- [14] 王强. 大豆分离蛋白基可食性膜性质的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2010.
- WANG Q. Study on the properties of soy protein isolate based edible films[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2010.
- [15] RODIONOVA G, SAITO T, LENES M, et al. Mechanical and oxygen barrier properties of films prepared from fibrillated dispersions of TEMPO-oxidized Norway spruce and Eucalyptus pulps[J]. *Cellulose*, 2012, 19(3): 705–711.
- [16] 支雅雯, 张华江, 王晓琪, 等. 不同增塑剂对大豆蛋白包装薄膜机械性能稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(3): 245–251.
- ZHI Y W, ZHANG H J, WANG X Q, et al. Effect of different plasticizers on mechanical stability of soybean protein packaging films[J]. *Food Science*, 2018, 39(3): 245–251.
- [17] 王亚珍, 谢晶, 李立, 等. 壳寡糖对壳聚糖-明胶-壳寡糖三元复合膜的性能影响研究[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(8): 134–137.
- WANG Y Z, XIE J, LI L, et al. Effect of chitosan oligosaccharide on properties of chitosan-gelatin-chitosan oligosaccharide ternary composite films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(8): 134–137.
- [18] RAFIEIAN F, SIMONSEN J. Fabrication and characterization of carboxylated cellulose nanocrystals reinforced glutenin nanocomposite[J]. *Cellulose*, 2014, 21(6): 4167–4180.
- [19] ZHANG S, XIA C, DONG Y, et al. Soy protein isolate-based films reinforced by surface modified cellulose nanocrystal[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 80: 207–213.
- [20] KHAN A, KHAN R A, SALMIERI S, et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(4): 1601–1608.
- [21] KHALIL H, SAURABHC K, S A A, et al. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications[J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 150(5): 216–226.
- [22] HAN Y, WANG L. Improved water barrier and mechanical properties of soy protein isolate films by incorporation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(113): 147–159.
- [23] CHAICHI M, HASHEMI M, BADI F, et al. Preparation and characterization of a novel bio-nanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157(10): 167–175.
- [24] SAMIR M, ALLOIN F, SANCHEZ J Y, et al. Cellulose nanocrystals reinforced poly (oxyethylene)[J]. *Polymer*, 2004, 45(12): 4149–4157.
- [25] DELGADO J F, PELTZER M A, WAGNER J R, et al. Hydration and water vapour transport properties in yeast biomass based films: A study of plasticizer content and thickness effects[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 99: 9–17.
- [26] ZHAO K, WANG W, TENG A, et al. Using cellulose nanofibers to reinforce polysaccharide films: Blending vs layer-by-layer casting[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 227: 115264–115264.
- [27] ZHANG W, JIANG W. Antioxidant and antibacterial chitosan film with tea polyphenols-mediated green synthesis silver nanoparticle via a novel one-pot method[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 1252–1261.
- [28] SILVA S S, GOODFELLOW B J, BENESCH J, et



- al. Morphology and miscibility of chitosan/soy protein blended membranes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 70(1): 25–31.
- [29] MILENA M T, MASSON M M, SILVA N C, et al. Soybean straw nanocellulose produced by enzymatic or acid treatment as a reinforcing filler in soy protein isolate films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 198: 61–68.
- [30] SILVÉRIO H, NETO W, DANTAS N O, et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 44: 427–436.
- [31] AZEREDO H, MATTOSO L, WOOD D, et al. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers[J]. *Journal of Food Science*, 2009, 74(5): 202–206.
- [32] 苏峻峰. 环境友好大豆分离蛋白共混薄膜材料研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.  
SU J F. Environmental-friendly soy protein isolate blend films[D]. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [33] AZEREDO H, ROSA M F, MATTOSO L. Nanocellulose in bio-based food packaging applications[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 6: 64–71.
- [34] ZHANG W, LI X, JIANG W. Development of antioxidant chitosan film with banana peels extract and its application as coating in maintaining the storage quality of apple[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 154: 1205–1214.
- [35] ERONEN, JUNKKA, LAINE, et al. Interaction between water-soluble polysaccharides and native nanofibrillar cellulose thin films[J]. *Bioresources*, 2011, 6(4): 4200–4217.
- [36] 高美玲. 海洋多糖生物可降解膜的制备与应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.  
GAO M L. Preparation and application of biodegradable films based on marine polysaccharides[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [37] MAHMOOD A S, AREZOU K, ALI E. Fabrication and characterization of the bionanocomposite film based on whey protein biopolymer loaded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles, cellulose nanofibers and rosemary essential oil[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 124: 300–315.

### Effects of Different Concentrations of Soybean Protein Isolate on the Structure and Properties of Chitosan-nanofiber Edible Membrane

Qi Weijie<sup>1</sup>, Lian Ziteng<sup>1</sup>, Dai Shicheng<sup>1</sup>, Liao Peilong<sup>1</sup>, Zheng Huanyu<sup>2</sup>, Wang Huan<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030

<sup>2</sup>Heilongjiang Academy of Green Food Science, Harbin 150030

**Abstract** Polysaccharides are often used as food degradable packaging materials. Chitosan and cellulose nanofibers as edible film substrates have good waterproof performance, but lack of mechanical properties and physical and chemical properties. In this experiment, different concentrations (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%) of soybean protein isolate (SPI) were mixed with chitosan and cellulose nanofibers to prepare edible membranes. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and other methods were used to study the microstructure, electrostatic action and the influence on the properties of edible films. The results show that the interaction between SPI and chitosan and cellulose nanofibers is mainly hydrogen bond and electrostatic, and the interaction is the strongest when the SPI content is 1%. The network structure is dense and the cross section becomes smoother. When SPI content is 1%, the tensile strength and elongation at break of edible membrane are significantly increased to 6.42 MPa and 97.47%, the opacity and contact angle are significantly increased, the water vapor transmittance and oxygen transmittance are decreased to 0.86 g·mm·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·kPa<sup>-1</sup> and 10.63 g·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>, respectively. Water absorption and solubility are obviously weakened. The above analysis shows that adding 1% SPI can optimize the performance of the edible membrane. This experiment provides theoretical reference for the preparation and application of the proteoglycan edible membrane.

**Keywords** soy protein isolate; chitosan; cellulose nanofibers; edible film; structure property