

大豆球蛋白-马铃薯淀粉可食膜的微观结构及机械性能

成晓祎^{1,2}, 孙铭悦¹, 任轩雨¹, 刘晏玮¹, 王欢^{1*}, 江连洲¹

¹东北农业大学食品学院 哈尔滨 150030

²东北农业大学文理学院 哈尔滨 150030

摘要 以不同质量比马铃薯淀粉(PS)和大豆球蛋白(11S)为原料制备 PS-11S 复合可食膜,通过 X-射线衍射、傅里叶红外光谱、质构、光学性能、透气性、扫描电子显微镜对可食膜组分间作用力、微观结构和机械性能进行多尺度研究。结果表明,通过 X-RD 和 FTIR 光谱分析,11S 和 PS 通过疏水作用和氢键相互交联,形成网状结构,促进可食膜的形成。随着 11S 含量的增加,可食膜机械性能出现先升高后降低的趋势。在 11S 和 PS 比例为 2:15 时,可食膜断裂伸长率达到最大值 46.69%,水蒸气透过率达到最小值 5.63 mm/m²·d·kPa,氧气透过率和二氧化碳透过率分别降低为 8.48 g/d·m² 和 12.47 g/d·m²。当 11S 含量过大时,可食膜孔隙增加,甚至产生裂缝。结论:当 11S 和 PS 比例为 2:15 时,可食膜软硬适中,空间结构紧密,机械性能优异,研究结果为蛋白-淀粉基复合可食膜的制备提供了研究数据。

关键词 可食膜;大豆球蛋白;马铃薯淀粉;微观结构;机械性能

文章编号 1009-7848(2023)06-0276-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.06.028

随着生活水平的提高,人们对食品安全愈发重视。使用环境友好型物质代替塑料等不易降解材料,被越来越多的研究人员关注。可食膜为一种新型的包装材料,具有安全、卫生、易降解等优点,通常以生物大分子为原料,添加增塑剂或交联剂,通过流延、喷涂等方法制备而成^[1]。可食膜基质来源广泛,按照成分可大体分为多糖基、脂质基、蛋白基 3 类。然而,单一可食膜在一些方面存在缺陷,如淀粉基可食膜机械性能差,蛋白基可食膜阻隔性能差等,具备功能特性的复合可食膜应运而生。复合材料制成的可食膜具有优异的性能,例如较好的断裂伸长率,优异的阻隔性能,从而减缓食品腐败速度^[2]。将两种或两种以上的物质通过共混法、涂层法和层压法制备可食膜,使所得可食膜机械性能和生物功能性达到最佳,应用范围更广泛^[3]。

淀粉为来源广泛,廉价易得,易生物降解的天然聚合物,被广泛应用于可食性薄膜的研究。然而,由于淀粉内部存在结晶区,使淀粉膜脆性较大,水蒸气透过率高,导致机械性能差,限制了其

在工业生产中的应用^[4]。马铃薯淀粉(Potato starch,PS)中直链淀粉含量较高,分子间以氢键连接,常温下不溶于水,糊化温度 65 ℃左右,糊化后具有高溶解度和糊黏度^[5],作为涂膜材料具有广阔的应用前景。

大豆球蛋白(Glycinin,11S)是大豆分离蛋白(Soybean protein isolated,SPI)重要的组成部分,在碱性(pH 7.0~12.0)条件下,11S 分子间通过静电斥力维持蛋白质溶液稳定。郭宽等^[6]制备不同 7S/11S 比例的大豆分离蛋白膜,结果发现,11S 含量高的膜具有较高的抗张强度及在水中的稳定性较高。因此将 11S 应用于薄膜中可以达到改善薄膜性质的作用^[7]。

一般来说,由单一聚合物制成的可食膜在某些方面表现出良好的性能,而在另一些方面表现出较差的性能,使用多种生物聚合物制备可食膜可有效改善这一缺点。通过蛋白和多糖结合获得可食膜的方法,成为科技人员研究的热点之一。Xu 等^[8]通过研究不同豌豆淀粉-南瓜籽蛋白比例复合膜的形态,发现适当比例的豌豆淀粉-南瓜籽蛋白复合物添加聚苯乙烯制备的复合膜具有包装油性食品的潜力。Li 等^[9]将不同浓度纳米颗粒添加到大豆蛋白和玉米淀粉膜中,结果发现添加结构与膜基质相似的纳米填料可以更好地改善膜的功能特性。Azevedo 等^[10]研究了不同比例的热塑性淀粉-

收稿日期:2022-06-05

基金项目:黑龙江省“百千万”工程科技重大专项项目
(2019ZX08B01)

第一作者:成晓祎,女,博士生

通信作者:王欢 E-mail:whname@neau.edu.cn

乳清蛋白可食膜的物理性能,发现淀粉和蛋白比例为 7:3 时制备的可食膜具备更高的耐磨性和更好的柔韧性,为后续研究提供了参考依据。

为获得微观形态好,机械性能强的复合可食膜,本文以不同比例大豆球蛋白和马铃薯淀粉为原料,采用热诱导交联的方法,在碱性条件下制备可食膜,并测定其微观结构和机械性能。本研究旨在为蛋白-淀粉复合膜的制备提供新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

脱脂豆粕,山东高唐蓝山集团总公司;马铃薯淀粉,上海源叶生物科技有限公司;甘油,上海源叶生物科技有限公司;亚油酸,上海麦克林生化科技有限公司;无水氯化钙,天津市致远化学试剂有限公司,其它试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器

质构仪,英国 Stable Micro Systems 公司;视频光学角,德国 Dataphysics 公司;S-3400N 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM),日本 Hitachi 公司;MAGNA-IR560 型傅里叶红外光谱仪,美国尼高丽公司;X-射线衍射仪,日本日立公司。

1.3 方法

1.3.1 大豆球蛋白提取 挤压膨化大豆→破碎→过 60 目筛→液固比 0.1 mL/mg→调节 pH 值→离心分离 (10 000 g, 30 min)→上清液加 NaHSO₃→调节 pH 值→4 °C 储存过夜→离心分离 (6 500 g, 20 min)→得到沉淀→溶解后调节 pH 值为 7.5→透析 24 h→冷冻干燥→大豆球蛋白 (11S)

1.3.2 复合膜制备 按照魏倩等^[11]的方法稍作修改,将 11S 和 PS 按 0:15,1:15,2:15,3:15,4:15 和 5:15 的不同比例精确称量,与蒸馏水充分混合 (PS 含量为质量分数 4%),磁力搅拌器中速搅拌 30 min,添加一定质量分数的甘油 (2%) 作为增塑剂,继续搅拌 30 min,并用 1 mol/L NaOH 调节 pH 值至 9,之后在 75 °C 油浴锅中磁力搅拌 45 min,使其糊化,冷却至室温。取 25 mL 成膜液倒入边长 12 cm 硅胶板中静置至其均匀铺开,置于 60 °C 的电热鼓风干燥箱中,干燥 6 h。之后将硅胶板放入 25 °C 和 50% 相对湿度下的干燥器中 (下部装有饱

和 Mg(NO₃)₂ 溶液) 储藏 6 h,揭膜。

1.3.3 X-射线衍射 参照 Lopez^[12]的方法,将可食膜置于 X-RD 仪上进行分析,扫描范围 2θ 在 5~60° 之间,电压为 40 kV,电流为 30 mA。

1.3.4 傅里叶红外光谱 根据 Xu 等^[13]的方法稍作修改,将干燥处理后的膜置于傅里叶红外光谱仪中扫描,波长范围为 4 000~5 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹。

1.3.5 复合膜质构测定

1.3.5.1 拉伸强度 (TS) 测定 将膜裁成 5 cm×1 cm 的长条,用质构仪做拉伸测定,有效拉伸长度为 50.0 mm,拉伸速率为 0.5 mm/s。拉伸强度按下式计算^[6]:

$$TS = \frac{F}{S} \quad (1)$$

式中:TS——膜的拉伸强度;F——样品断裂时承受的最大张力,N;S——试样的截面积,m²。

1.3.5.2 断裂伸长率 (EB) 测定 通过拉力计测定复合膜样品断裂时被拉伸的长度,拉伸速率为 50 mm/min。断裂伸长率按下式计算^[6]:

$$EB = \frac{\Delta G}{G} \quad (2)$$

式中:EB——复合膜的断裂伸长率,%;ΔG——样品断裂时膜被拉伸的长度,mm;G——样品的初始长度,mm。

1.3.6 光学性能 取出复合膜样品至合适尺寸 (长 400 mm,宽 100 mm),贴于比色皿的一侧,置于紫外分光光度计中,测定其 500 nm 波长处的吸光度 (A),透光率 (T) 按下式计算^[14]:

$$T = 0.1^A \times 100 \quad (3)$$

1.3.7 水蒸气透过率 (WVP) 水蒸气透过率的测定参考 Ni 等^[15]的方法稍作修改,将待测薄膜盖在含有 (5.0 ± 0.1) g 无水氯化钙的锥形瓶口,并密封。然后将锥形瓶放入含有饱和 KCl 的干燥器中 (温度保持在 25 °C ± 5 °C)。锥形瓶每 24 h 称重一次,直到质量变化稳定。WVP 由以下等式计算:

$$WVP = \frac{\Delta m \times d}{\Delta t \times S \times \Delta P} \quad (4)$$

式中:Δm——初始和最终的质量差,g;d——薄膜的平均厚度,mm;S——薄膜的渗透面积,m²;Δt——试验时间,h;ΔP——薄膜两侧的水蒸气压差,kPa。

1.3.8 透气性

1.3.8.1 氧气透过率 取 1 mL 亚油酸于 25 mL 锥形瓶中,将复合膜盖紧锥形瓶,用石蜡密封,置于 $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 环境,直至锥形瓶质量恒定, O_2 透过率计算公式如下^[16]:

$$P_{\text{O}_2} = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (5)$$

式中: P_{O_2} ——氧气透过率, $\text{g}/\text{d}\cdot\text{m}^2$; Δm ——锥形瓶质量增加量, g ; A ——膜面积, m^2 ; t ——试验时间间隔, d 。

1.3.8.2 二氧化碳透过率 参照 Ni 等^[15]的方法,取 8 g 无水氯化钙装入 50 mL 广口锥形瓶中,用复合膜包紧锥形瓶,密封后置于室温下,通过锥形瓶质量的增加量来计算水蒸气透过率,具体按下式计算:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (6)$$

式中: P_{CO_2} ——氧气透过率, $\text{g}/\text{d}\cdot\text{m}^2$; Δm ——锥形瓶质量增加量, g ; A ——膜面积, m^2 ; t ——试验时间间隔, d 。

1.3.9 接触角 参考 Lin 等^[17]的方法,使用视频光学角测定仪测定膜的接触角,在载玻片上平铺 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的复合膜样品,保持样品表面平整。操作参数为:接触角测量范围 $0\sim 180^{\circ}$,测量精度 $\pm 0.1^{\circ}$,注射针滴水量 $0.5\ \mu\text{L}$,其角度算法为拉普拉斯·杨法。

1.3.10 扫描电子显微镜 根据 Mandal 等^[18]的方法稍作修改,将干燥后的膜喷金处理后置于扫描电镜下,观察其表面和横截面(表面放大倍数为 1.00 k,横截面放大倍数为 1.00 k)。

1.3.11 数据统计及分析 所有数据均为 3 次重复试验结果,表示为平均值 \pm 标准差。采用 Origin 2019 软件进行图表绘制,SPSS 23.0 用于数据分析,显著性水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的 X-RD 分析

复合膜材料热学特性的改变在一定程度上反映其内部结晶结构的变化,通过 X-RD 分析可对复合材料内部结构特性进行表征^[4]。

不同比例条件下 11S-PS 可食膜的 X-RD 如图 1 所示,呈现较宽的衍射峰。在 11S-PS 可食膜比例为 0:15 时形成的可食膜有明显衍射峰,具有半结晶聚合物的特征,说明 PS 经糊化处理时,螺旋结构打开,结晶结构被破坏^[19]。在 2θ 为 17.0° 附近出现一个衍射峰,此时可食膜形成了 B 型晶体^[4]。随着可食膜 11S-PS 比例的增加,B 型晶体衍射峰逐渐减弱,在 2:15 时结晶度下降为 19.2%,这可能是复合物中氢键的变化改变了结晶区的形成,进而导致结晶度下降^[2],也说明了 11S 和 PS 两种大分子之间具有很好的生物相容性。 $2\theta = 19.65^{\circ}$ 附近的峰表示直链淀粉在加工冷却后形成的 Vh 型结晶峰,随着 11S 含量的增加,Vh 型结晶峰变窄,说明晶粒变大,结晶度变好,这一现象表明 PS 和 11S 形成了较稳定复合物^[20]。可食膜在 $2\theta = 22.34^{\circ}$ 附近处显示衍射峰,随着 11S-PS 可食膜比例从 0:15 增加到 2:15,光谱中特征吸收峰的强度增强。然而,从 2:15 到 5:15,峰值强度的增强并不显著,这反映了 2:15 可能是最合适的复合比^[15]。因此,向淀粉膜中加入适量 11S 可以适当降低结晶度,缓解薄膜脆性,增大柔韧性,这与可食膜机械性能的测定结果相对应。

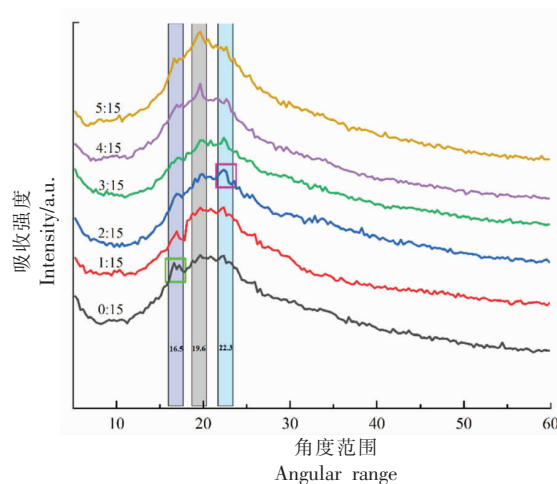


图 1 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的 X-RD
Fig.1 X-RD diffraction of 11S-PS edible films
in different proportions

2.2 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的 FTIR 光谱分析

FTIR 是用来表征分子间相互作用的一种方法,可以反映样品之间特征基团的不同^[4]。为了评

估不同比例 11S 和 PS 可能的相互作用, 通过 FTIR 光谱分析所有可食膜中分子间作用力。

如图 2 为不同比例条件下 11S-PS 可食膜的 FTIR 光谱, 所有可食膜都显示了相似的图谱, 因为加入一定量的 11S 后, 蛋白的大部分特征峰出现在与淀粉相同的位置^[21]。3 300 cm^{-1} 附近出现的极宽峰来自 O-H 的对称和不对称伸缩振动^[22]。随着 11S 含量的增加, 膜材料在 3 300 cm^{-1} 附近的峰值发生蓝移, 且强度增加, 且在 1:15 和 2:15 峰值较大, 表明了 11S 和 PS 官能团之间相互作用的增强, 吸收信号增加。这可能是由于蛋白的引入形成了氢键作用力, 淀粉中大量的羟基可能与蛋白中的氨基也形成了氢键作用, 增大了物质之间的相互作用力^[21]。在 2 930 cm^{-1} 处观察到的峰是碳氢键拉伸的特征, 源于淀粉亚甲基 C-H 不对称伸缩振动, 当淀粉分子羟基以氢键的形式与其它物质结合, 羟基对亚甲基上两个氢原子的吸引力减小^[23]。在 1 700~800 cm^{-1} 处为多糖特征吸收峰, 随着可食膜中 11S 含量的增加, 在 1 640 cm^{-1} 处 C=O 的振动峰有明显的波动并逐渐变大, 这可能是羰基与某些基团产生了化学相互作用, 这些结果证明了两种聚合物的相容性^[4]。

2.3 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的质构分析

具有较高机械性能的可食膜能抵抗其在食品加工、运输和贮藏中的压力, 维持其结构的完整性和较好的保护性能^[24]。不同比例条件下 11S-PS 可食膜的拉伸强度和断裂伸长率如图 3 所示, 天然马铃薯淀粉膜柔软易断裂, 因此拉伸强度低, 随着 11S 含量的增加, 可食膜的拉伸强度显著增加 ($P < 0.05$), 由 1.35 MPa 增加到 3.61 MPa。这主要是由于蛋白质-多糖的相互作用, 增加了聚合物链的流动性, 一定的拉伸强度可以使材料具有更大的柔韧性。当可食膜中 11S 含量增加, 断裂伸长率呈先增大后减小的趋势, 在复合比例为 1:15 和 2:15 时, 可食膜的断裂伸长率较大, 分别为 46.69% 和 43.76%, 说明断裂伸长率在 1:15 和 2:15 之间没有差异显著性。原因是 PS 本身含水量较高, 适量添加 11S 可填充 PS 骨架之间的空隙, 另一方面淀粉网络结构与适量 11S 可形成氢键作用, 使得膜结构更致密^[25]。继续添加 11S 后, 可食膜断裂伸长率显著下降, 甚至低于马铃薯淀粉膜, 此时可食膜

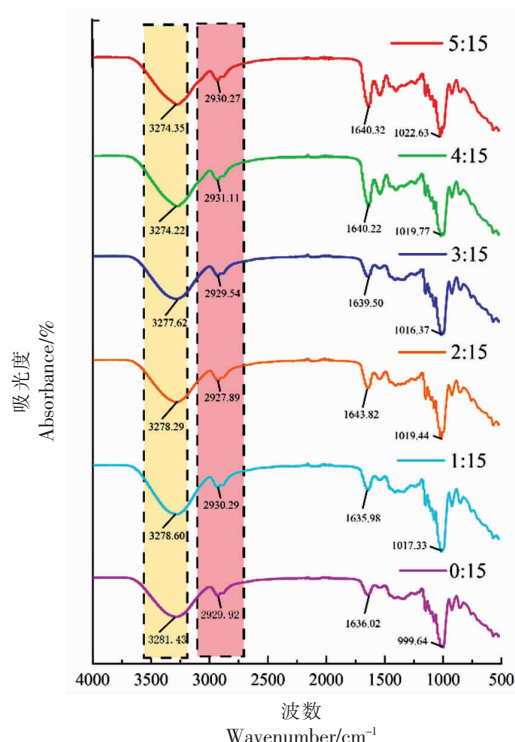
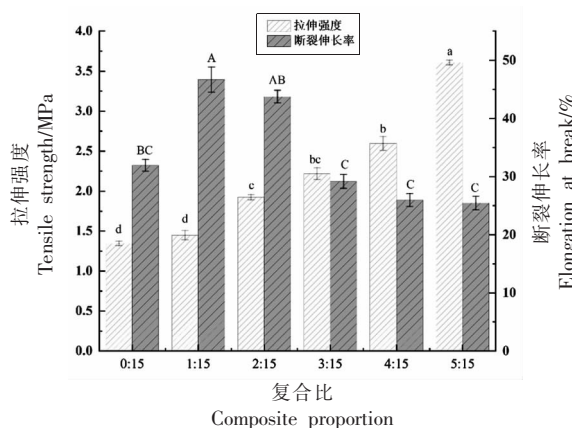


图 2 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的 FTIR 光谱
Fig.2 FTIR spectrum of 11S-PS edible films in different proportions



注:不同大写英文字母(A, B, C, D)表示不同 11S 添加量可食膜 EB 之间的差异显著 ($P < 0.05$), 不同小写英文字母(a, b, c, d)表示可食膜 TS 之间的差异显著 ($P < 0.05$)。

图 3 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig.3 Tensile strength and elongation at break of 11S-PS edible films in different proportions

硬度过大, 不具有弹性且易断裂, 可能是高比例 11S 的加入会削弱聚合物的网络结构。Wang 等^[26]分别在果胶-海藻酸钠和魔芋葡甘聚糖-玉米醇溶

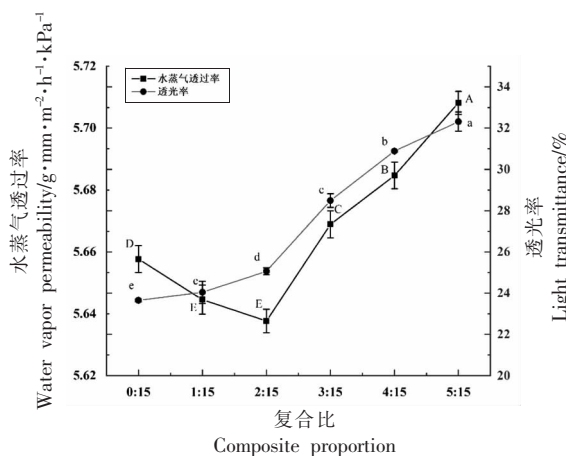
蛋白的共混膜中报道了类似的结果。

2.4 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的透光率和水蒸气透过率分析

透光率和水蒸气透过率是评估食品包装膜包装性的重要指标。不同比例条件下 11S-PS 可食膜的水蒸气透过率和透光率如图 4 所示,随着 11S 含量的增加,可食膜的 WVP 呈现先下降后上升的趋势,当 11S 与 PS 比例为 2:15 时,可食膜的 WVP 达到最小值,为 $5.63 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa}$,其与马铃薯淀粉膜相比降低了 0.35%。继续添加 11S 后可食膜的 WVP 又显著升高($P < 0.05$),当复合物比例为 5:15 时,WVP 达到最大值 $5.70 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa}$ 。这归因于这种亲水性的蛋白具有较低的极性,且因为交联作用使得分子间的间隔减小,从而限制了水分子在可食膜中的迁移速率^[27]。在可见光波长为 580 nm 处,随着 11S 含量的增加,可食膜的透光率呈现增加趋势。当 11S-PS 可食膜比例从 0:15 变化至 2:15 的过程中,透光率增加速率缓慢,比例大于 2:15 时,透光率以较快速率增加,这说明添加 11S 可以增加可食膜的透光率。陈观福寿^[28]研究发现当物质之间的界面作用效果增加时,复合材料的透光率也会增加,其原因是界面会影响光的折射和反射情况。综上可知,11S 与 PS 比例对可食膜比透光性能和 WVP 具有显著影响,且比例为 2:15 可食膜的 WVP 最低。

2.5 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的透气性分析

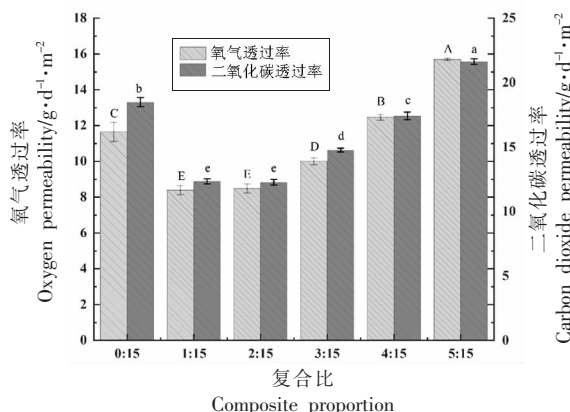
包装膜的氧气透过率低可以延缓食品由于发生氧化而造成的腐败变质,较低的二氧化碳透过率有利于充气包装^[29]。如图 5 所示,11S-PS 可食膜比例为 0:15 时的氧气透过率和二氧化碳透过率较高,为 $11.65 \text{ g}/\text{d} \cdot \text{m}^2$ 和 $18.49 \text{ g}/\text{d} \cdot \text{m}^2$,随着 11S 含量的增加,可食膜的氧气透过率呈先降低后升高的趋势,在比例为 1:15 和 2:15 时透过率较低,分别为 $8.39 \text{ g}/\text{d} \cdot \text{m}^2$ 和 $8.40 \text{ g}/\text{d} \cdot \text{m}^2$,没有差异显著性。可食膜的二氧化碳透过率与氧气透过率趋势相同,在比例为 2:15 时达到最小值,为 $12.27 \text{ g}/\text{d} \cdot \text{m}^2$ 。这可能是干燥后 PS 呈现网状结构,随着 11S 的加入,分子间的间隙减小,从而使可食膜中的基质更加致密,降低气体分子的扩散速率,此外热诱导交联增强了淀粉颗粒的结构,通过限制淀粉链



注:不同大写英文字母(A, B, C, D, E)表示不同 11S 添加量可食膜水蒸气透过率之间的差异显著($P < 0.05$);不同小写英文字母(a, b, c, d, e)表示可食膜透光率之间的差异显著($P < 0.05$)。

图 4 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的水蒸气透过率和透光率

Fig.4 Water vapor transmittance and light transmittance of 11S-PS edible films in different proportions



注:不同大写英文字母(A, B, C, D, E)表示不同 11S 添加量可食膜氧气透过率之间的差异显著($P < 0.05$);不同小写英文字母(a, b, c, d, e)表示可食膜二氧化碳透过率之间的差异显著($P < 0.05$)。

图 5 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的氧气透过率和二氧化碳透过率

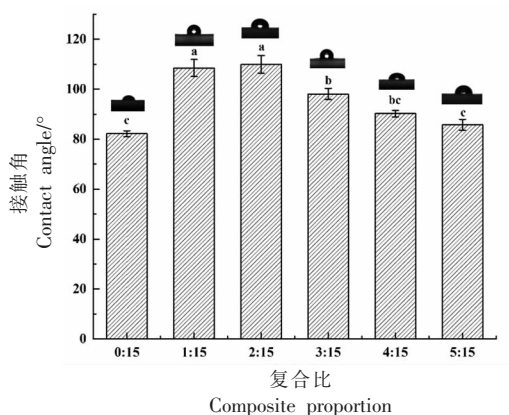
Fig.5 Oxygen and carbon dioxide transmittance of 11S-PS edible films in different proportions

在无定形区域的移动性来减少气体的传输^[30]。Woggum 等^[31]有类似发现,改性淀粉和木塑复合材料之间交联的形成以及在聚合物基质中引入车前壳作为填料导致更小的自由体积和气体分子通过其扩散,因此改善了改性淀粉复合膜的气体阻隔

性能。

2.6 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的接触角分析

膜材料的疏水性在一定程度上可以通过可食膜接触角来体现。一般情况下,可食膜的接触角值 $>90^\circ$,说明其表面具有较强的疏水作用和较低的湿润性^[17]。根据在可食膜表面上测量的接触角,计算平均值如图 6 所示。发现添加 11S 的可食膜比马铃薯淀粉膜表面疏水性强,随着可食膜中 11S 含量的增加,接触角从 $(82.16\pm 1)^\circ$ 增加到 $(109.98\pm 1)^\circ$,在比例为 2:15 时达到最大。这可能是因为蛋白的加入减少了体系中游离 $-NH_2$ 和 $-OH$ 基团的数量,使 11S 和 PS 之间有较好的交联效果,可食膜的连续性增强,形成了十分紧密的空间结构,进而使可食膜的接触角增大^[32]。然而,当添加高于 2:15 时,接触角从 $(109.98\pm 1)^\circ$ 下降到 $(85.73\pm 1)^\circ$ 。这是因为亲水性的 11S 会聚集在膜表面,含有许多不能形成氢键的游离 $O-H$ 键,从而导致接触角在一定程度上呈减小趋势。在携带茶多酚的淀粉膜中也观察到类似的结果^[25]。综上,



注:不同小写英文字母(a, b, c)表示可食膜接触角之间的差异显著($P<0.05$)。

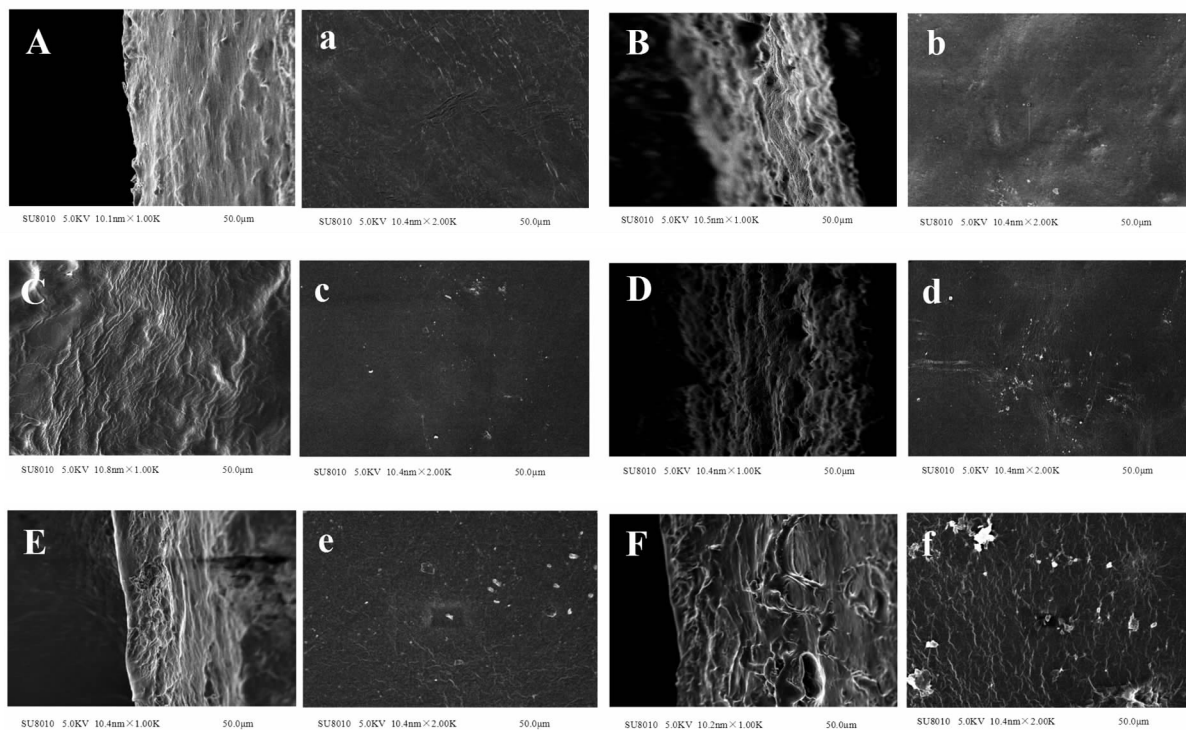
图 6 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的接触角

Fig.6 Contact angle of 11S - PS edible films in different proportions

11S 会改变可食膜的疏水性,此结论与 11S 对可食膜的水蒸气透过性和透气性的影响相吻合。

2.7 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的 SEM 分析

膜的均一性在一定程度上表现了膜的优劣,



注:A-F 表示 11S-PS 可食膜比例为 0:15, 1:15, 2:15, 3:15, 4:15 和 5:15 的横截面;a-f 为相同比例可食膜的表面图。

图 7 不同比例条件下 11S-PS 可食膜的 SEM 图像

Fig.7 SEM image of 11S - PS edible films in different proportions

均一性好表明膜更光滑,膜性能更优^[15]。利用 SEM 图像揭示了与成膜基质微观结构相关的一些信息,从而更清晰地解释力学性能、水蒸气透过率、透气性等宏观性能的变化原因。

如图 7 所示,11S-PS 可食膜比例为 0:15 时,可食膜截面均匀,结构较松散,这是由于 PS 具有较高的结晶度,经过糊化后仍未被完全破坏,导致可食膜的横截面出现褶皱现象^[33]。11S 含量的增加引起可食膜截面微观结构发生变化(图 7A~7F)。当 11S 和 PS 比为 1:15 和 2:15 时,可食膜致密性提高。且 11S 和 PS 比为 2:15 时表现出较好的致密性和均匀的形貌。这可能是由于蛋白聚集到淀粉表面,填补了可食膜表面空隙。然而,11S 和 PS 比超过 2:15 时,大量的蛋白会增加可食膜截面孔隙度和非均质性。这种现象可以归结为 11S 过量导致的聚集,从而破坏了可食膜的均匀性^[15]。图 7a~7f 为可食膜的表面形态,可食膜比例为 0:15 时,可食膜表面有轻微裂痕,随着 11S 含量的增加,可食膜表面逐渐光滑,且出现大小不同的颗粒状物质。主要是由于 PS 和 11S 中存在的-OH 基团反应,因此增加了复合物的交联度^[30]。

3 结论

本试验研究了不同质量比条件下 11S-PS 可食膜的性能,随着 11S 含量的增加,11S-PS 可食膜的机械性能和微观结构发生明显变化。11S 和 PS 通过氢键和疏水作用相互结合,加入 11S 可以降低淀粉的结晶度,提高复合物的稳定性。在蛋白淀粉比为 2:15 时,断裂伸长率达到最大,此时透气性较低,接触角最大,疏水性强,可食膜空间结构紧密连续性增强。添加高于 2:15 时,可食膜硬度增大,截面孔隙度和非均质性增加,甚至会产生裂痕。因此,在 11S 和 PS 比例为 2:15 时的可食膜机械性能及微观特性最优,此时 11S 和 PS 发生高强度交联,可食膜软硬适中且不易断裂,具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

[1] 曹侃,王天杰. 可食膜在食品中的应用进展[J]. 武汉轻工大学学报, 2019, 38(1): 22-26, 66.

- CAO K, WANG T J. Progress in the application of edible membrane in food[J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2019, 38(1): 22-26, 66.
- [2] WANG R J, LI X J, LIU L, et al. Preparation and characterization of edible films composed of Dioscorea oppositifolia. Thunb. mucilage and starch[J]. Polymer Testing, 2020, 90: 106708.
- [3] 卞嘉祺,李雪坤,杨维成,等. 基于天然高分子的生物基可降解复合膜的研究进展[J]. 上海塑料, 2021, 49(2): 1-6.
- BIAN J Q, LI X K, YANG W C, et al. Research progress of biodegradable composite membrane based on natural polymer[J]. Shanghai Plastic, 2021, 49(2): 1-6.
- [4] 左贯杰,宋小勇,陈复生,等. 玉米-小麦淀粉/玉米醇溶蛋白双层膜热学及微观特性[J]. 食品科学, 2018, 39(17): 255-262.
- ZUO G J, SONG X Y, CHEN F S, et al. Thermal and microscopic properties of maize - wheat starch/zein bilayers[J]. Food Science, 2018, 39(17): 255-262.
- [5] 杨洁,顾正彪,洪雁. 淀粉结构对其性能的影响及淀粉性能的调控[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 7862-7868.
- YANG J, GU Z B, HONG Y. Effect of starch structure on starch properties and regulation of starch properties [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2019, 10(23): 7862-7868.
- [6] 郭宽,张超,赵晓燕,等. 11S/7S 比例对大豆蛋白膜性能的影响[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(12): 14-17.
- GUO K, ZHANG C, ZHAO X Y, et al. Effects of 11S/7S ratio on properties of soybean protein membrane[J]. Chinese Journal of Cereals and Oils, 2010, 25(12): 14-17.
- [7] 朱建宇,赵城彬,江连洲,等. 碱性条件下大豆 11S 球蛋白溶液的性质和分子结构[J]. 中国食品学报, 2019, 19(7): 85-92.
- ZHU J Y, ZHAO C B, JIANG L J, et al. Properties and molecular structure of soybean 11S globulin solution under alkaline conditions[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(7): 85-92.
- [8] XU X X, LIU H P, DUAN S M, et al. A novel pumpkin seeds protein-pea starch edible film: mechanical, moisture distribution, surface hydrophobic-

- ity, UV-barrier properties and potential application [J]. *Materials Research Express*, 2020, 6 (12): 125355.
- [9] LI X J, JI N, QIU C, et al. The effect of peanut protein nanoparticles on characteristics of protein- and starch-based nanocomposite films: A comparative study [J]. *Industrial Crops & Products*, 2015, 77: 565-574.
- [10] AZEVEDO V M, BORGES S V, MARCONCINI J M, et al. Effect of replacement of corn starch by whey protein isolate in biodegradable film blends obtained by extrusion [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 971-980.
- [11] 魏倩, 王莺颖, 阎欣, 等. 制备条件对大豆分离蛋白-淀粉复合膜机械性能的影响[J]. *河南工业大学学报*, 2019, 40(1): 20-25.
- WEI Q, WANG Y Y, YAN X, et al. Effect of preparation conditions on mechanical properties of soybean protein isolate - starch composite membrane [J]. *Journal of Henan University of Technology*, 2019, 40(1): 20-25.
- [12] LOPEZ O, GARCIA M A, VILLAR M A, et al. Thermo-compression of biodegradable thermoplastic corn starch films containing chitin and chitosan [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 57(1): 106-115.
- [13] XU L N, CAO W H, LI R, et al. Properties of soy protein isolate/nano-silica films and their applications in the preservation of *Flammulina velutipes* [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2019, 43(22): e14177.
- [14] 董峰. 基于果蔬包装的纳米纤维素/壳聚糖复合膜的制备、性能及应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015.
- DONG F. Preparation, properties and application of nanocellulose/chitosan composite membrane based on fruit and vegetable packaging[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015.
- [15] NI Y S, SHI S, LI M, et al. Visible light responsive, self-activated bionanocomposite films with sustained antimicrobial activity for food packaging [J]. *Food Chemistry*, 2021, 362: 130201.
- [16] 张华江, 迟玉杰, 孙波, 等. 大豆分离蛋白食品包装薄膜的制备条件研究[J]. *食品科学*, 2010, 31 (4): 280-285.
- ZHANG H J, CHI Y J, SUN B, et al. Study on preparation conditions of soybean protein isolate food packaging film [J]. *Food Science*, 2010, 31 (4): 280-285.
- [17] LIN W J, LIU H Z, SHI A M, et al. Effect of glycosylation with xylose on the mechanical properties and water solubility of peanut protein films [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52 (10): 6242-6253.
- [18] MANDAL A, CHAKRABARTY D. Characterization of nanocellulose reinforced semi-interpenetrating polymer network of poly (vinyl alcohol) & polyacrylamide composite films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134: 240-250.
- [19] 解明显, 李安平, 毛立波, 等. 3种晶型淀粉与月桂酸复合对其形貌结构和消化特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2021, 36(1): 53-60.
- XIE M Y, LI A P, MAO L B, et al. Effects of three crystalline starch compounds with Lauric acid on morphology, structure and digestion characteristics [J]. *Chinese Journal of Cereals and Oils*, 2021, 36(1): 53-60.
- [20] AVILA -MARTIN L, BELTRAN -OSUNA A A, PERILLA J E. Effect of the addition of citric acid and whey protein isolate in *Canna indica* L. starch films obtained by solvent casting [J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 28(3): 871-883.
- [21] DANG K M, YOKSAN R. Development of thermoplastic starch blown film by incorporating plasticized chitosan [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 575-581.
- [22] JIANG Q Q, GAO W Y, LI X, ZHANG J, et al. Characteristics of native and enzymatically hydrolyzed *Zea mays* L., *Fritillaria ussuriensis* Maxim. and *Dioscorea opposita* Thumb. starches [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(3): 521-528.
- [23] FLORES M A, M. JIMENEZ E, MORA E R, et al. Determination of the structural changes by FT-IR, Raman, and CP/MAS 13C NMR spectroscopy on retrograded starch of maize tortillas [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 61-68.
- [24] CASTILLO L, LOPEZ O, LOPEZ C, et al. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 95(2): 664-674.
- [25] FENG M Y, YU L, ZHU P T, et al. Development and preparation of active starch films carrying tea

- polyphenol[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 196: 162–167.
- [26] WANG K, WU K, XIAO M, et al. Structural characterization and properties of konjac glucomannan and zein blend films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105(1): 1096–1104.
- [27] 沈凯青, 李倩如, 曾绍校, 等. 阿魏酸-米渣蛋白复合膜的结构及性能[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(18): 201–206.
- SHEN K Q, LI Q R, ZENG S X, et al. Structure and properties of ferulic acid-rice residue protein composite membrane[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(18): 201–206.
- [28] 陈观福寿. 纤维素纳米纤维增强大豆分离蛋白透光复合材料的制备与性能研究[D]. 福州: 福建大学, 2009.
- CHEN G F S. Preparation and properties of cellulose nanofiber reinforced soybean protein isolate transmittance composite[D]. Fuzhou: Fujian University, 2009.
- [29] 郭乾初, 欧仕益. 阿魏酸在大豆分离蛋白制备可食性膜中的应用[J]. *食品工业科技*, 2002, 23(1): 24–26.
- GUO Q C, OU S Y. Application of ferulic acid in preparation of edible film from soybean protein isolate [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2002, 23(1): 24–26.
- [30] SUKHIJA S, SINGH S, RIAR C. Development and characterization of biodegradable films form whey protein concentrate, psyllium husk and oxidized, cross-linked, dual modified lotus rhizome starch composite[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(7): 3398–3409.
- [31] WOGGUM T, SIRIVONGPAISAL P, WITTAYA T. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films[J]. *Journal Citation Reports*, 2014, 67: 490–502.
- [32] 章智华, 徐丽娜, 严文冰, 等. 生物甘油基聚酯对大豆分离蛋白复合膜贮藏期间机械性能稳定性的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(15): 207–213.
- ZHANG Z H, XU L N, YAN W B, et al. Effects of bioglycol-based polyesters on mechanical stability of soybean protein isolate composite membranes during storage[J]. *Food Science*, 2018, 39(15): 207–213.
- [32] 刘鹏飞. 淀粉基复合膜的制备及其反应机理的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015.
- LIU P F. Study on preparation and reaction mechanism of starch-based composite membrane[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2015.

The Microstructure and Mechanical Properties of Soybean Globulin-Potato Starch Edible Film

Cheng Xiaoyi^{1,2}, Sun Mingyue¹, Ren Xuanyu¹, Liu Yanwei¹, Wang Huan^{1*}, Jiang Lianzhou¹

⁽¹⁾College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030

⁽²⁾College of Arts and Sciences, Northeast Agricultural University, Harbin 150030)

Abstract PS-11S composite edible film was prepared with potato starch (PS) and soybean globulin (11S) in different proportions (*m/m*). X-RD, FTIR spectrum, texture, optical properties, permeability, scanning electron microscopy were used to study the interforce, microstructure and mechanical properties of edible film components. The results showed that 11S and PS cross-linked with each other through hydrophobic interaction and hydrogen bond to form a mesh structure and promote the formation of edible film by X-RD and FTIR spectrum analysis. With the increase of 11S content, the mechanical properties of edible film increased first and then decreased. When the ratio of 11S and PS was 2:15, the elongation at break of edible film reached the maximum 46.69%, the transmittance of water vapor reached the minimum 5.63 mm/m²d·kPa, and the transmittance of oxygen and carbon dioxide were 8.48 g/d·m² and 12.47 g/d·m², respectively. When the content of 11S is too high, the porosity of the edible membrane system increases and even cracks occur. Therefore, when the ratio of 11S to PS is 2:15, the edible film has moderate hardness, compact spatial structure and excellent mechanical properties, which provides a research basis for the preparation of protein-starch composite edible film.

Keywords edible film; glycinin; potato starch; microstructure; mechanical property