

基底物质对大豆分离蛋白/黄原胶复合膜结构和性能的影响

高杰, 曾馨俞, 薛艺璇, 赵萍, 赵瑛, 刘小春, 汪瑞, 刘冰, 何海宁

Effects of Matrices on the Structure and Properties of Composite Films of Soy Protein Isolates/Xanthan Gum

GAO Jie, ZENG Xinyu, XUE Yixuan, ZHAO Ping, ZHAO Ying, LIU Xiaochun, WANG Rui, LIU Bing, and HE Haining

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023110158>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

黄原胶对壳聚糖精油复合膜的性能及精油释放的影响

Effects of Xanthan Gum on Properties and Essential Oil Release of Chitosan Essential Oil Composite Films

食品工业科技. 2020, 41(10): 178-183 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.10.029>

黄原胶对大豆分离蛋白凝胶流变特性和微观结构的影响

Effects of Xanthan Gum on Rheological Properties and Microstructure of Soy Protein Isolate Gel

食品工业科技. 2022, 43(4): 65-72 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021060103>

乳清浓缩蛋白与卵清蛋白复合膜的制备及其性能

Preparation and Properties of Whey Protein Concentrate and Egg White Protein Composite Film

食品工业科技. 2022, 43(22): 105-110 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022030058>

魔芋胶对大豆分离蛋白-肌原纤维蛋白复合凝胶结构及流变性质的影响

Effect of Konjac Gum on the Gel Structure and Rheological Properties of Myofibrillar Protein-Soy Protein Isolate Composite

食品工业科技. 2024, 45(16): 121-128 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023100237>

黄原胶对柠檬醛Pickering乳液膜制备及其理化性能的影响

Effect of Xanthan Gum on the Preparation and Physicochemical Properties of Citral Pickering Emulsion Film

食品工业科技. 2022, 43(16): 59-64 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021110164>

大豆分离蛋白-卡拉胶-黄原胶三元复合Pickering乳液的制备与特性分析

Preparation and Characterization of Pickering Emulsion of Soybean Protein Isolate-Carrageenan-Xanthan Terpolymer

食品工业科技. 2023, 44(15): 16-24 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023010181>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

高杰, 曾馨俞, 薛艺璇, 等. 基底物质对大豆分离蛋白/黄原胶复合膜结构和性能的影响 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(21): 1-9. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110158

GAO Jie, ZENG Xinyu, XUE Yixuan, et al. Effects of Matrices on the Structure and Properties of Composite Films of Soy Protein Isolates/Xanthan Gum[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(21): 1-9. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110158

·特邀主编专栏—生物基材料在食品包装领域的应用(客座主编:任海伟、徐丹、王建国)·

基底物质对大豆分离蛋白/黄原胶复合膜结构和性能的影响

高杰¹, 曾馨俞¹, 薛艺璇¹, 赵萍^{1,*}, 赵瑛², 刘小春¹, 汪瑞¹, 刘冰¹, 何海宁³

(1. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃兰州 730050;

2. 甘肃省农业科学院生物技术研究所, 甘肃兰州 730070;

3. 甘肃省商业科技研究所有限公司, 甘肃兰州 730010)

摘要: 本文研究大豆分离蛋白(SPI)和黄原胶(XG)与不同基底添加物成膜的结构和性能。以SPI和XG为基材, 加入海藻酸钠(SA)、羧甲基纤维素(CMC)、明胶(GEL)、果胶(PEC)和琼脂(Agar)制备复合膜, 对复合膜厚度、机械性能、透气性和不透明度进行测定, 并对其结构进行表征。结果表明, 添加1.5 g不同添加物的复合膜厚度显著增高($P<0.05$), 拉伸强度最大为SPI/XG-Agar膜 5.90 ± 0.32 MPa ($P<0.05$), 透气性显著降低($P<0.05$), 不透明度最低为SPI/XG-Agar膜 0.45 ± 0.09 Abs₆₀₀/mm ($P<0.05$)。SEM显示, SPI/XG-Agar复合膜表面平坦光滑且无颗粒, 而其他复合膜表面有颗粒和褶皱。红外光谱显示, 基材之间均有良好的相容性。SPI/XG-Agar复合膜的拉伸强度、不透明度及SEM结果优于其他复合膜。

关键词: 大豆分离蛋白, 黄原胶, 复合膜, 机械性能, 添加物

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)21-0001-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110158



本文网刊:

Effects of Matrices on the Structure and Properties of Composite Films of Soy Protein Isolates/Xanthan Gum

GAO Jie¹, ZENG Xinyu¹, XUE Yixuan¹, ZHAO Ping^{1,*}, ZHAO Ying², LIU Xiaochun¹, WANG Rui¹,
LIU Bing¹, HE Haining³

(1. School of Life Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Institute of Biotechnology, Gansu Academy of Agricultural Science, Lanzhou 730070, China;

3. Gansu Institute of Business and Technology, Lanzhou 730010, China)

Abstract: The structures and properties of the composite films formed by soy protein isolate (SPI) and xanthan gum (XG) with different other matrices were investigated. The composite films were prepared with SPI and XG by adding sodium alginate (SA), carboxymethyl cellulose (CMC), gelatin (GEL), pectin (PEC) and agar (Agar), respectively. The thickness, mechanical properties, oxygen permeability and opacity of the composite films were measured, and their structures were characterized. The results showed that the thicknesses of composite films with 1.5 g of different other matrices were significantly higher ($P<0.05$) than the film of SPI/XG, and the maximum tensile strength was 5.90 ± 0.32 MPa for SPI/XG-Agar film ($P<0.05$), the oxygen permeabilities of them were significantly reduced ($P<0.05$), and the lowest opacity was 0.45 ± 0.09 Abs₆₀₀/mm for SPI/XG-Agar film ($P<0.05$). The photograph of SEM showed that the surface of SPI/XG-Agar composite film was flat, smooth and free of particles, while the other composite films were with particles and folds on the

收稿日期: 2023-11-16

基金项目: 陇原青年人才项目。

作者简介: 高杰(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 生物资源综合利用, E-mail: 846451032@qq.com。

* 通信作者: 赵萍(1964-), 女, 硕士, 教授, 研究方向: 农产品加工与副产物综合利用, E-mail: pingzhaogdqg@163.com。

surface. The infrared spectroscopy analysis showed that there was good compatibility between all the matrices. The results of tensile strength, opacity and SEM for the SPI/XG-Agar film were superior to other films.

Key words: soy protein isolate; xanthan gum; composite film; mechanical property; matrices

大豆分离蛋白(Soy protein isolate, SPI)、黄原胶(Xanthan gum, XG)、海藻酸钠(Sodium alginate, SA)、羧甲基纤维素(Carboxymethylcellulose, CMC)、明胶(Gelatin, GEL)、果胶(Pectin, PEC)和琼脂(Agar)均是良好的成膜材料。SPI 具有质优价廉、来源丰富、成膜良好等特点,其分子结构为紧密卷曲的球状,在水中相对稳定,但 SPI 膜具有机械强度低、阻隔性能较差、易溶于水、容易吸湿^[1],且易滋生细菌的特点,导致其应用十分有限^[2-4]。XG 又称汉生胶,是一种由革兰氏阴性菌弯曲黄单胞菌 NRRL B-1459 产生的胞外多糖,可作为稳定剂、增稠剂和乳化剂等^[5],然而关于 SPI 和 XG 复合膜的研究较少。SA 是从褐藻或马尾藻中提取的一种天然多糖物质,具有良好的生物降解性、凝胶性、成膜性和相容性^[6]。可与蛋白、多糖和脂类等大分子物质复合制成具有良好性能的复合膜^[7]。Zhu 等^[8]在 SPI/SA 复合膜的基础上研究不同添加量的硬脂酸对复合膜的影响,发现硬脂酸能改善膜的水蒸气渗透性和接触角,但断裂伸长率、水蒸气透过率显著下降。CMC 具有良好水溶性^[9],它由一个疏水多糖主链和亲水羧基组成,使其具有两亲性^[10]。Han 等^[11]在 SPI 的基础上添加 CMC,使复合膜具有更强的拉伸强度,并降低了水蒸气渗透性,但透明度显著下降。GEL 经胶原蛋白水解而成,三股螺旋结构经水解后变为单链分子。在其结构中可以观察到大量的氨基(-NH₂)、羧基(-COOH)和羟基(-OH)^[12],使 GEL 膜具有很强的机械和阻隔性能,其结构中存在的不同氨基酸容易吸收紫外辐射并保护包装食品免受氧化损伤^[13]。Bai 等^[14]研究不同添加比的 GEL 和 SPI 对复合膜的影响,发现在 SPI 基质中加入 10%~30% 的明胶,薄膜具有良好的视觉性能、高表面疏水性、力学性能和显著的隔水性,但复合膜仍然具有高度的水敏感性。PEC 是一种存在于自然界中的天然可溶性的复杂的阴离子多糖,广泛存在于植物的初生细胞层和细胞壁^[15],常用作胶凝剂、稳定剂及饮品中的增稠剂^[16],且来源广泛。Amado 等^[17]研究 SPI 与不同高氧基 PEC 及 pH 对复合膜的影响,表明随着高甲氧基 PEC 的添加比例增高,改善了复合膜的机械性能,但复合膜的水溶性增加。Agar 是红藻类(红藻科)的胶状产物,是加工相同主链结构的相关多糖的异质复杂混合物,具有可再生性和生物降解性^[18-19],以及巨大的胶凝能力,是一种安全无毒,且成膜性好的可食性多糖。Tian 等^[20]将 Agar 加入到 SPI 中制膜,发现 Agar 与 SPI 之间存在氢键相互作用,具有优越的力学性能,但随着 Agar 的添加比例增加,复合膜表面出现的褶皱越多。SPI 与 XG 以及 SA、CMC、GEL、

PEC、Agar 都具有良好的相容性,但单一基质或两者结合制成的复合膜均无法满足食品包装要求。将三种成膜基材结合起来,利用其相互作用可提高复合膜的相关性能。

目前,物理、化学、酶法、纳米改性方法存在操作复杂、安全性低和成本高等问题,二元复合膜仍有结构和性能的不足,而三元复合制备复合膜的研究鲜有报道。本研究以 SPI 和 XG 为基材,分别与 SA、CMC、GEL、PEC、Agar 制备三元共混改性复合膜,并对其结构和性能测定,以揭示基材之间的相互作用以及对复合膜的性能影响,以期为 SPI 膜应用发展提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

SPI(蛋白质含量≥90%) 购自哈尔滨高科技大豆食品有限公司;黄原胶 购自国药集团化学试剂有限公司;焦磷酸钠、甘油 购自上海迈瑞尔技术有限公司;海藻酸钠 购自成都市科龙化工试剂厂;羧甲基纤维素 购自天津市元力化工有限公司;明胶 购自上海明胶厂;果胶 购自北京索莱宝科技有限公司;琼脂 购自中国北京兰杰柯科技有限公司。

STA449F3 同步热分析仪 德国 NETZSCH 公司;Nexus 870 红外光谱仪 美国 Nicolet 仪器公司;ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪 中国赛默飞世尔科技公司;JSM-5600LV 扫描电子显微镜 日本电子光学公司;AD300L-H 高速分散均质机 中国上海昂尼仪器仪表有限公司;102-2A 电热鼓风干燥箱 中国北京科伟永兴仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不同基底材料复合膜的制备 按一定比例分别称取 1.5 g SPI、0.018 g 的黄原胶、2 g 甘油和 0.009 g 的焦磷酸钠,加入 70 mL 去离子水,再分别加入 1.5 g 的 SA、CMC、GEL、PEC 和 Agar,用高速分散均质机 8000 r/min 搅拌 5 min,得到均匀的混合溶液。将混合溶液置于 100 ℃ 烘箱烘烤 1 h,取出放至室温,使用超声细胞破碎仪超声处理,功率 360 W,超声 30 min,得到均匀透明的膜液,在培养皿中倒入 20 mL 膜液均匀流延在培养皿上成膜,膜厚度约 0.1~0.5 mm,放置在 50 ℃ 烘箱干燥 48 h 成膜。揭下的复合膜放入真空袋中密封,室温下保存,备用。

1.2.2 复合膜物理性能测定

1.2.2.1 复合膜厚度测定 参考 Liu 等^[21]的方法测定膜厚度。使用千分尺随机测量膜样品上 10 个位置的厚度,精确到 0.001 mm,计算平均值。

1.2.2.2 复合膜机械性能测定 参考 Rachtanapun 等^[22]的方法稍作修改, 测量薄膜的拉伸强度(Tensile stress, TS)和断裂伸长率(Elongation at break, EAB), 将膜切成 3.2×9.5 cm 的条带, 初始夹具距离为 40 mm, 以 30 mm/min 的速度进行拉伸, 至复合膜破裂。TS 和 EAB 的计算公式如下:

$$TS(\text{MPa}) = \frac{F}{D \times L} \quad \text{式 (1)}$$

式中: TS 为拉伸强度, MPa; F 为最大力, N; D 为膜的厚度, mm; L 为样品膜宽度, mm。

$$EAB(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

式中: EAB 为断裂伸长率, %; L_0 为薄膜的最初长度, mm; L 为薄膜拉伸断裂前的最终长度, mm。

1.2.2.3 复合膜含水率及水溶性测定 参考 Chen 等^[23]的方法测定复合膜的含水率(Moisture content, MC)及水溶性(Water solubility, WS)。计算公式如下:

$$MC(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad \text{式 (3)}$$

式中: M_1 为复合膜初始重量; M_2 为烘干后复合膜重量。

$$WS(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad \text{式 (4)}$$

式中: W_1 为烘干后复合膜重量; W_2 为浸泡烘干后复合膜重量。

1.2.2.4 复合膜水蒸气透过率测定 参考 Li 等^[24]的方法稍作修改, 称取 5 g 无水 CaCl_2 装入 40 mm×25 mm 称量瓶中, 用橡皮筋将复合膜固定于瓶口处, 测定膜的水蒸气透过率(Water vapor permeability, WVP)。计算公式如下:

$$WVP(\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}) = \frac{\Delta m \times d}{A \times \Delta p \times t} \quad \text{式 (5)}$$

式中: WVP 为水蒸气透过率; Δm 为水分透过质量, g; d 为膜厚, mm; A 为水蒸气透过的面积, m^2 ; t 为间隔时间, s; Δp 为膜两侧的压强差, $\Delta p = 3179 \text{ Pa}$ 。

1.2.2.5 复合膜透氧性测定 参考 Zhou 等^[25]的方法测定复合膜的透氧性(Oxygen permeability, OP)。计算公式如下:

$$OP(\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}) = \frac{m_1 - m_0}{t \times A} \quad \text{式 (6)}$$

式中: OP 为复合膜的透氧性; m_1 为薄膜的最终质量, g; m_0 为初始质量, g; t 为时间间隔, s; A 为称量瓶瓶口面积, m^2 。

1.2.2.6 复合膜透光率测定 用紫外-可见分光光度计检测样品的透光率, 扫描范围为 200~800 nm。

1.2.2.7 复合膜颜色 参考 Yong 等^[26]的方法测定复合膜的色差。计算公式如下:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad \text{式 (7)}$$

式中: $\Delta L^* = L^* - L_0^*$, $\Delta a^* = a^* - a_0^*$, $\Delta b^* = b^* - b_0^*$; L^* , a^* , b^* 为不同基底复合膜的值; L_0^* , a_0^* , b_0^* 为标准白板的值。

1.2.2.8 复合膜不透明度测定 参照 Liu 等^[27]的方法测定复合膜的不透明度(Opacity, O)。计算公式如下:

$$O(\text{Abs}_{600}/\text{mm}) = \frac{\text{Abs}_{600}}{d} \quad \text{式 (8)}$$

式中: O 为不透明度; Abs_{600} 为复合膜在 600 nm 处的吸光度; d 为膜的厚度, mm。

1.2.2.9 复合膜热重分析 参考 Riahi 等^[28]的方法, 精确称量 6 mg 样品置于陶瓷坩埚中, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 600 $^{\circ}\text{C}$, 以氮气作为保护气体。

1.2.3 复合膜结构的表征

1.2.3.1 复合膜扫描电镜分析 参考 Salarbashi 等^[29]的方法对复合膜进行扫描电镜分析。测试条件: 抽真空 30 s, 喷金 20 s, 加速电压为 20 kV, 放大倍数 2000 $\times$ 。

1.2.3.2 复合膜傅里叶变换红外光谱分析 参考 Vicentini 等^[30]的方法使用傅里叶变换红外光谱仪对薄膜进行光谱表征, 扫描范围设置 400~4000 cm^{-1} , 每个样品重复扫描 32 次, 分辨率为 0.1 cm^{-1} 。

1.2.3.3 复合膜 X-射线衍射分析 参考 Huang 等^[31]的方法对复合膜进行 X-射线衍射分析。测试条件: 模式为 $2\theta/\theta$, 步长为 0.02 $^{\circ}/\text{min}$, 扫描范围为 5 $^{\circ}$ ~100 $^{\circ}$ 。

1.3 数据处理

实验数据表示为平均值 $\pm$ 标准偏差(Mean $\pm$ SD), 数据处理和分析使用 IBM SPSS 23.0 和 Excel 进行。采用单因素方差分析(ANOVA)来检验实验结果。P<0.05, 为差异有统计学意义。使用 Origin 2023 b 绘图, 每组实验重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 复合膜物理性能

2.1.1 薄膜的厚度及机械性能 厚度是影响食品包装膜的机械性能和水蒸气透过率的重要因素^[26]。如图 1A 可知, SPI/XG 膜的厚度最小, SPI/XG-Agar 膜的厚度最大, 加入不同基底材料后, 复合膜的厚度都显著增加(P<0.05), 厚度大小顺序为 SPI/XG-Agar 膜>SPI/XG-PEC 膜>SPI/XG-CMC 膜>SPI/XG-SA 膜>SPI/XG-GEL 膜>SPI/XG 膜, 这表明膜的厚度主要与成膜基质有关, 造成不同复合膜厚度之间的差异可能是不同基材与 SPI/XG 的胶体性质以及组分之间的相互作用^[32]。

食品包装薄膜需要优良的性质来保证食品的运输及安全性, TS 和 EAB 是衡量机械性能的重要参数, 可用于评价包装膜的实用性^[33]。由图 1B 可知, 不同基底材料的复合膜的 TS 和 EAB 具有显著差异

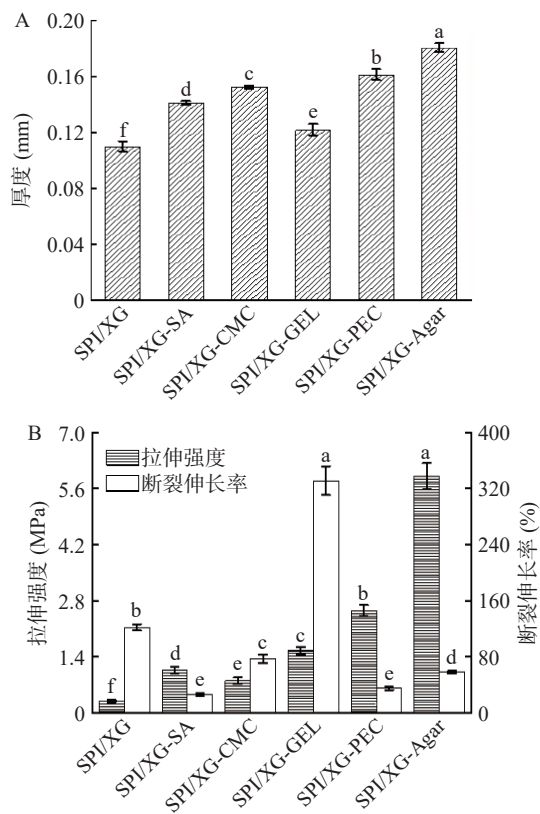


图1 不同基底材料膜的厚度(A)和机械性能(B)

Fig.1 Thickness (A) and mechanical properties (B) of the films with different matrices

注: 图中不同小写字母表示差异显著 $P < 0.05$; 图2、图3同。

($P < 0.05$)。不同基底复合膜的 TS 大小依次为 SPI/XG-Agar 膜>SPI/XG-PEC 膜>SPI/XG-GEL 膜>SPI/XG-SA 膜>SPI/XG-CMC 膜>SPI/XG 膜。膜的 TS 大小与膜分子结晶结构以及氢键有着密切的关系^[34]。SPI/XG-Agar 膜表现出最高的抗拉强度, 其抗拉强度的提高可能是由于 SPI 与 Agar 之间分子间氢键的形成, 以及复合膜紧凑均匀的三维结构, 而其 EAB 相较于其他基底材料低的原因可能是 Agar 占据了更多的空隙位点, 减少了水分子与基质的交联^[35]。而 SPI/XG 膜的 TS 最低可能是因为没有添加其他基材相互作用, 导致拉伸强度低。从 EAB 来看, SPI/XG-GEL 膜的 EAB 最大, 而 SPI/XG-SA 膜的 EAB 最低。不同基底复合膜的 EAB 大小顺序为 SPI/XG-GEL 膜>SPI/XG 膜>SPI/XG-CMC 膜>SPI/XG-Agar 膜>SPI/XG-PEC 膜>SPI/XG-SA 膜, 其中 SPI/XG-GEL 膜的 EAB 最大, 可能是 GEL 大分子松弛, SPI/XG 与 GEL 相互作用的结果^[36-37]。SPI/XG-SA 膜 EAB 最低可能与 MC 的降低和蛋白质链间空间位阻相互作用的增加有关, 原因是 SPI 和海藻酸钠能够形成良好的网络结构, 增强了蛋白质链之间的空间位阻, 这导致 EAB 降低^[38]。

2.1.2 复合膜的含水率及水溶性 包装薄膜的水分含量与控制微生物繁殖生长和包装内食品的质量密切相关^[39]。由图2A可知, MC 最大的为 SPI/XG-Agar 膜达到了 58.73%, 而 SPI/XG-CMC 膜的 MC

最低为 49.35%。SPI/XG-CMC 膜、SPI/XG-GEL 膜的 MC 相较于 SPI/XG 膜、SPI/XG-SA 膜、SPI/XG-PEC 膜和 SPI/XG-Agar 膜低, 可能是因为复合膜成膜基质之间形成更多的氢键, 使得复合膜内部结构更稳定, 抑制了与水分子之间的相互作用, 使 MC 显著降低^[40]。

WS 可用以评价复合膜的耐水性和物理阻隔性, 对于水活度高的产品需要提高薄膜的水不溶性以保证薄膜的完整性及食品的最佳状态。由图2B可知, WS 较低的有 SPI/XG-CMC 膜、SPI/XG-GEL 膜和 SPI/XG-Agar 膜, 而最高的为 SPI/XG-SA 膜, 其 WS 高的原因可能是 SA 具有很大的亲水性、内部结构松散且 SA 与 SPI/XG 间的相互作用较弱, 从而增加薄膜的 WS^[41-42]。

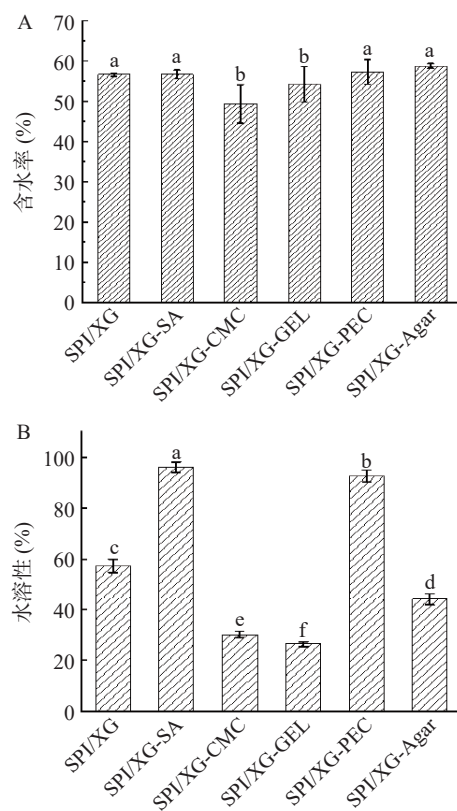


图2 不同基底材料膜的水分含量(A)和水溶性(B)
Fig.2 Moisture contents (A) and water solubilities (B) of the films with different matrices

2.1.3 复合膜的水蒸气透过率及透氧性 WVP 是包装膜的一个关键特性。因为食品在储存过程中需要减少与外界的水汽交换^[43], 而水蒸气的传递行为包括水的吸附和水的扩散。由图3A可知, WVP 最大的是 SPI/XG-Agar 膜, 而 WVP 最小的是 SPI/XG-CMC 膜, 可能是 SPI/XG 与 CMC 发生了交联反应, 从而使水蒸气通过膜的曲径比其他膜更长以及疏水性更强^[44], 而其他基材与 SPI/XG 交联具有亲水性, 导致 WVP 高, 这也与 Galus 等^[32]的研究结果相似。

OP 对于维持食品质量极为重要, 因为食品在流通过程中容易被氧化。由图3B可知, SPI/XG 膜的

OP 值最高,这可能是由于 SPI 的主要组成为球蛋白,导致形成的蛋白网络结构松散,从而 OP 值高。而其他膜的 OP 值比 SPI/XG 膜低的原因可能是在 SPI 和 XG 的基础上加入了其他的基底材料,使 SPI 和 XG 与相应的基底材料进行结合,形成了大量的氢键,使膜具有亲水性,这使得它们对氧和其他非极性化合物具有阻隔性,从而使其他膜相较于 SPI/XG 膜的 OP 值低。

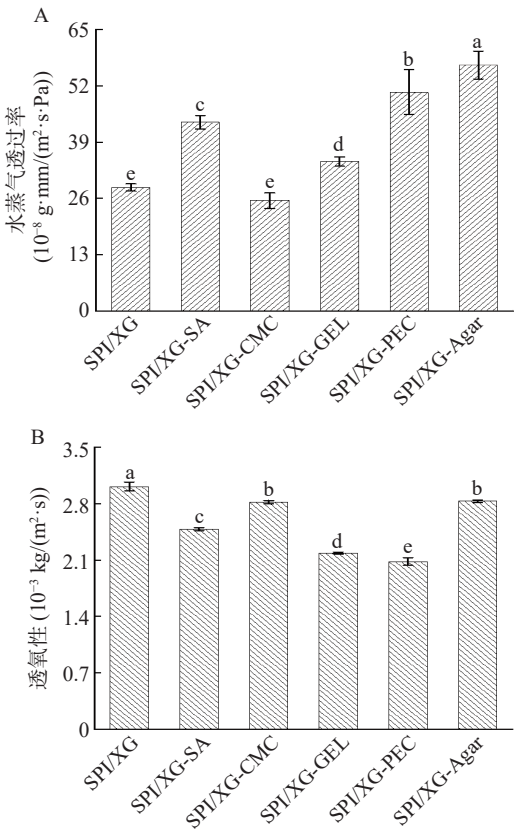


图 3 不同基底材料膜的水蒸气透过率(A)和透氧性(B)
Fig.3 WVPs (A) and OPs (B) of the films with different matrices

2.1.4 复合膜的透光率 食品的外观是影响消费者购买的最重要评价指标。良好的透明度可以确保食品的真实性质得到反映。紫外线会引起许多光化学反应,对食物有害,特别是光敏食品^[45]。而如果包装膜具有紫外-可见光阻隔性能,则能有效保护包装食品免受光辐射的影响^[46]。不同基底材料膜的透光率

如图 4 所示。在波长为 350 nm 时, SPI/XG-Agar 膜的透光率最高达到 40.03%, 而 SPI/XG-PEC 膜的透光率最低为 0.99%。其大小顺序为 SPI/XG-Agar 膜> SPI/XG 膜>SPI/XG-GEL 膜>SPI/XG-CMC 膜>SPI/XG-SA 膜>SPI/XG-PEC 膜。在波长为 300 nm 时, 6 种膜的透光率均接近于 0, 这表明 6 种材料都具有一定的防紫外线性。而在波长为 600 nm 时, SPI/XG-Agar 膜的透光率最高为 83.17%, SPI/XG-PEC 膜的透光率最低为 24.03%。其大小顺序为 SPI/XG-Agar 膜>SPI/XG 膜>SPI/XG-CMC 膜>SPI/XG-SA 膜>SPI/XG-GEL 膜>SPI/XG-PEC 膜。综上所述, SPI/XG-Agar 膜相对于其他基材的抗紫外能力弱,但在可见光范围的透光率远远高于其他基材。造成这样的原因可能是 Agar 和 SPI/XG 相容性较好,形成均匀的网络,并且光线更容易通过^[36]。而其他膜的透光率较低可能是基材存在多种结构,从而吸收紫外线/可见光^[46]。虽然 SPI/XG-PEC 膜的透光率最低,但仍可以清晰地显示其背后的文本。

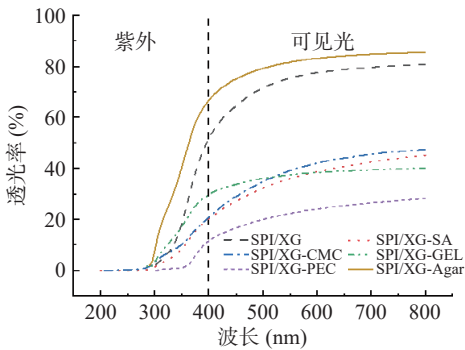


图 4 不同基底材料膜的透光率
Fig.4 Transmittances of the films with different matrices

2.1.5 复合膜的颜色及不透明度 颜色是食品包装膜的重要表现特性,会直接影响消费者对于包装食品的接受度。表 1 列出了不同膜的颜色参数及不透明度。从表中可以看出 SPI/XG-SA 膜、SPI/XG-GEL 膜和 SPI/XG-PEC 膜的 L^* 没有显著差异 ($P>0.05$), 但 a^* 、 b^* 和 ΔE 具有显著差异 ($P<0.05$)。相比 SPI/XG-GEL 膜, SPI/XG-SA 膜和 SPI/XG-PEC 膜的 b^* 值较大,偏黄色,这主要是因为它们的基质有轻微的黄色。 ΔE 值大小表示感觉色差程度,当 ΔE 值大于 3 时,人的视觉器官对于色差就会感觉明显,而表中

表 1 复合膜的颜色参数及不透明度
Table 1 Color parameters and opacities of the composite films

膜	L^*	a^*	b^*	ΔE	不透明度(Abs ₆₀₀ /mm)
SPI/XG	88.108±2.226 ^{ab}	0.834±0.465 ^c	11.886±4.941 ^{ab}	11.742±5.076 ^b	1.163±0.075 ^d
SPI/XG-SA	85.206±2.351 ^c	1.860±0.549 ^a	13.616±3.386 ^a	14.426±3.990 ^a	2.953±0.115 ^c
SPI/XG-CMC	87.200±1.545 ^b	1.429±0.382 ^b	10.464±0.952 ^b	10.716±1.181 ^b	3.120±0.285 ^{bc}
SPI/XG-GEL	85.293±1.791 ^c	0.003±0.190 ^d	3.517±0.708 ^d	6.038±1.156 ^c	3.330±0.262 ^b
SPI/XG-PEC	84.931±0.773 ^c	0.779±0.121 ^c	7.662±0.710 ^c	9.760±0.917 ^b	3.873±0.057 ^a
SPI/XG-Agar	88.757±0.510 ^a	0.567±0.084 ^c	4.077±0.818 ^d	5.473±0.793 ^c	0.447±0.093 ^c

注: 表中的数值均表示为平均值±标准偏差; 同列不同小写字母表示有显著性差异 ($P<0.05$)。

6 种膜的 ΔE 均大于 5, 表明膜的色差都很明显。同时, 从表中可以看出, SPI/XG-Agar 膜的透明度最高, 而 SPI/XG-PEC 膜的透明度最低, 透明度的差异主要与膜内部结构相关^[47]。

2.1.6 复合膜的热重分析 热重分析 (Thermogravimetric analysis, TGA) 是指在一定的升温速率条件下, 对样品进行连续检测, 得到样品的质量变化和温度之间的函数关系, 可反映材料的热稳定性。各复合膜的 TGA, 如图 5A 所示, 可划分为三个阶段, 第一主要的降解阶段(35~120 °C)是由于复合膜中吸收的

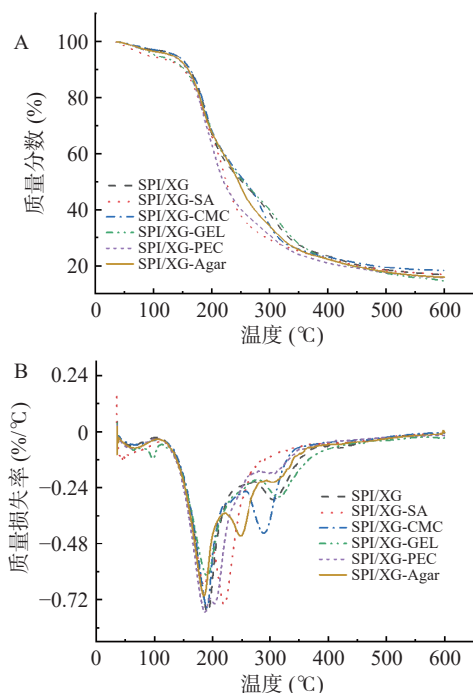


图 5 不同基底材料膜的热失重曲线(A)和热失重速率曲线(B)

Fig.5 Curves of TGAs (A) and the rates of TGA (B) of the films with different matrices

游离水和结合水的损失以及氢键的断裂^[48], 样品质量损失率约为 10%。第二降解阶段(120~196 °C)中, 可归因于甘油的降解、焦磷酸钠的热分解^[49], 样品质量损失率约为 20%; 第三阶段的降解表现为两种情况, 第一种情况膜在(196~256 °C)时出现第三个波谷(图 5B), 分别是 SPI/XG-CMC 膜、SPI/XG-SA 膜、SPI/XG-PEC 膜和 SPI/XG-Agar 膜, 样品质量损失率约为 20%, 其最大分解速率时的温度分别为 225.78、220.57、203.58 和 248.32 °C, 造成它们提前产生波谷的原因可能是添加的基底材料开始热分解; 第二种情况是 SPI/XG 膜、SPI/XG-GEL 膜(196~390 °C), 它们的最大分解速率时的温度分别为 307.31 °C 和 315.9 °C, 这两种膜的质量减轻主要是膜内主要材质开始分解且质量快速损失, 主要是蛋白质主链的分解以及相应材质的分解, 样品质量损失率约为 40%。其中第一种情况的膜进行了第四次降解阶段(256~414 °C), 它们的最大分解速率时的温度与第二种情况的第三次降解的最高分解速率时的温度近似, 这表明第一种情况膜中添加的基质比 SPI 更早热分解。

2.2 复合膜结构的表征

2.2.1 复合膜的扫描电镜分析 扫描电镜 (Scanning electron microscopy, SEM) 可以清晰地观察出复合膜结构、形态、尺寸、分布等信息, 从而根据共混高聚物中两相断裂性质的差异来判断材料间的相容性^[50]。生物相容性较好时复合膜表面应呈现平整光滑的图像, 若相容性不好, 可能会观察到明显的分界或表面颗粒析出^[51]。图 6(A~E)有明显的颗粒物, 说明复合膜基质间相容性较差, 同时, 图 6(D 和 E)出现褶皱, 也代表 GEL 和 PEC 与 SPI 的相容性较差。图 6(F)中没有明显颗粒且无褶皱, 同时薄膜表面较为平坦光滑, 表明 Agar 与 SPI 的相容性较好,

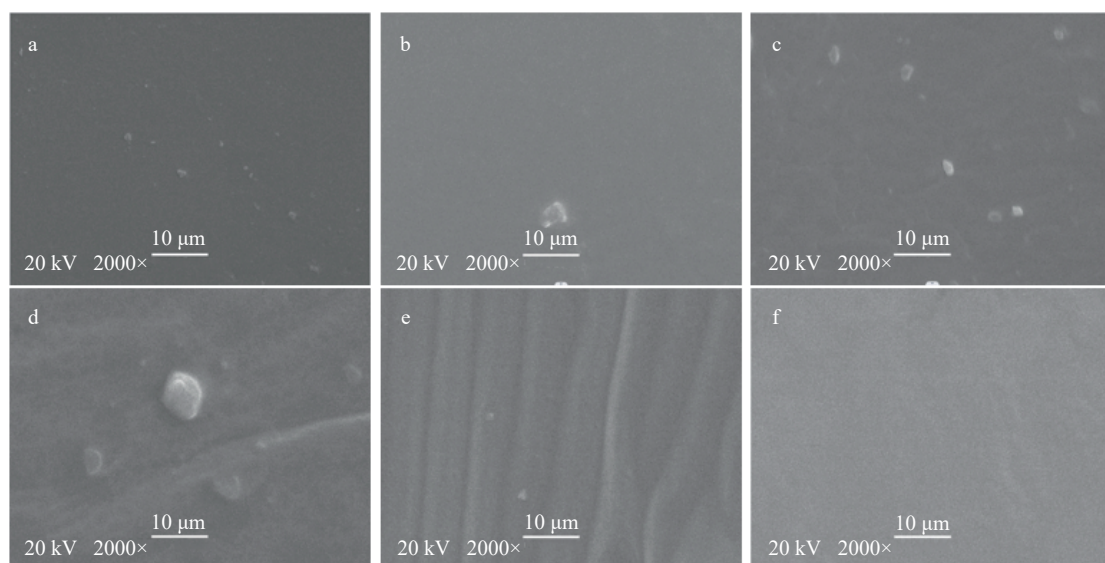


图 6 不同基底材料膜的表面扫描电镜显微图

Fig.6 SEM photographs of films with different matrices

注: a, SPI/XG 膜; b, SPI/XG-SA 膜; c, SPI/XG-CMC 膜; d, SPI/XG-GEL 膜; e, SPI/XG-PEC 膜; f, SPI/XG-Agar 膜。

形成较为致密的结构,这也从机械性能有所体现。

2.2.2 复合膜的红外光谱分析 傅里叶红外变换光谱分析是一种微区分技术,根据光谱中出现的峰的位置反映测试样品的化学结构^[52]。同时,红外光谱可以反映复合薄膜基质之间的相互作用情况,不同成膜基质混合会使复合膜的峰型发生移动和变化^[53]。如图 7 所示,所有膜都在 3280 cm^{-1} 左右出现强宽峰,这是由于 -OH 键的伸缩振动^[54]。在 2900 cm^{-1} 附近出现波峰是因为 C-H 键的伸缩振动,以及在 1600 cm^{-1} 左右出现波峰是由于 C=O 键的伸缩振动。加入其他基底材料后,吸收峰(3281 cm^{-1} 和 2932 cm^{-1})向高波数偏移,这可能是 SPI/XG 与不同基材之间存在氢键相互作用, SPI 和 XG 分子链上的活性位点可能是羰基中的氧原子^[20]。SPI/XG 膜、SPI/XG-GEL 膜、SPI/XG-PEC 膜和 SPI/XG-Agar 膜有明显的三个酰胺特征峰: 1652 cm^{-1} 处出现 C=O 伸缩振动峰(酰胺 I 带)、 1549 cm^{-1} 处出现 N-H 弯曲峰(酰胺 II 带)、 1413 cm^{-1} 处出现 N-H 弯曲振动峰和 1200 cm^{-1} 处出现 C-N 伸缩振动峰(酰胺 III 带)^[38],说明复合膜基质已成功地与增塑剂甘油结合。SPI/XG-PEC 膜在 1750 cm^{-1} 处的峰与酯的 C-O 和 C=O 键有关。所有膜在波数 1032 cm^{-1} 左右出现波峰是由于 SPI 与甘油发生氢键作用。结果表明,各曲线具有极高的相似性,基质之间相容性良好。

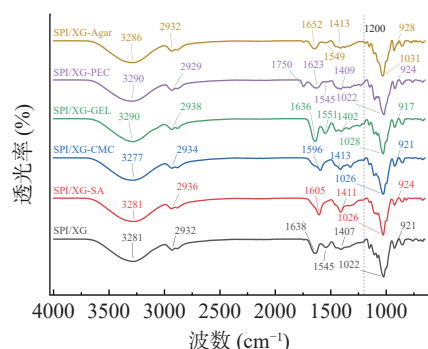


图 7 不同基底材料膜的 FTIR 图

Fig.7 FTIR diagrams of the films with different matrices

2.2.3 复合膜的 X-射线衍射分析 通过 X 射线衍射研究样品的结晶度。结晶度较高的聚合物表现出

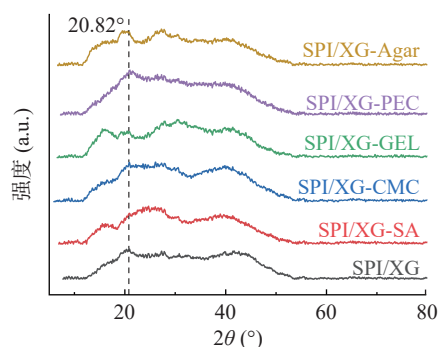


图 8 不同基底材料膜的 XRD 图

Fig.8 XRD diagrams of the films with different matrices

更尖、更高的峰,而更低、更宽的峰则代表聚合物存在非晶态区域,即无定形区域^[55]。如图 8 所示,在 2θ 为 20° 左右时, SPI 膜有强的衍射峰,代表了 SPI 二级结构的 β -折叠^[56]。而 SPI/XG-SA 膜、SPI/XG-GEL 膜和 SPI/XG-Agar 膜的强衍射峰在 15° 左右出现,膜的强衍射峰位置不同,表明成膜物质之间发生了交联, SA、GEL 和 Agar 的加入影响了 SPI/XG 的结晶行为,从而改变了其非晶结构。而 CMC 和 PEC 的加入并没有改变 SPI/XG 的晶体结构。

3 结论

本文以 SPI/XG 为成膜基质,添加 SA、CMC、GEL、PEC 和 Agar 等不同类型的基底材料制膜,对不同类型的复合膜的物理性能、阻隔性能等进行了测试。结果表明,基于不同成膜基质制备的复合膜的水溶性、不透明度、颜色外观、拉伸强度等性能表现具有较大的差异。通过对膜进行红外光谱分析发现,5 种基底材料在成膜基质中分散较好,且基底材料中大量的羟基与成膜基质之间形成了氢键作用。此外, Agar 对复合膜的微观结构有一定的影响,能够改善膜材料的相容性,从而改善复合膜的机械性能。其中,通过上述测试发现, SPI/XG-Agar 膜不透明度为最低,颜色透明度高,外观和机械性能较为优异,因此 SPI/XG-Agar 膜,在食品包装领域具有一定的应用潜力。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] OU S Y, KWOK K C, KANG Y J. Changes in *in vitro* digestibility and available lysine of soy protein isolate after formation of film[J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 64(3): 301-305.
- [2] 王晨,秦辉,王志平.大豆分离蛋白膜改性研究进展[J]. *食品工业*, 2019, 40(3): 244-248. [WANG C, QIN Y, WANG Z P. Research advances in modification of soy protein isolate film[J]. *Food Industry*, 2019, 40(3): 244-248.]
- [3] 毕会敏,徐柠檬,范方宇.花青素/大豆分离蛋白智能包装膜特性及鱼肉新鲜度监测[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(7): 232-240. [BI H M, XU N M, FAN F Y. Characteristics of smart packaging films of anthocyanin/soy protein isolate and monitoring of fish meat freshness[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2023, 49(7): 232-240.]
- [4] 尹兴,朱俊南,陈林,等.可食性大豆分离蛋白膜的制备及其性能研究[J]. *包装工程*, 2020, 41(23): 83-89. [YIN X, ZHU J N, CHEN L, et al. Preparation and properties of edible soy protein isolate film[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(23): 83-89.]
- [5] ELELLA M H, GODA E S, GAB A M A, et al. Xanthan gum-derived materials for applications in environment and eco-friendly materials: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104702.
- [6] 李瑞,刘华,高梦祥,等.不同添加剂对海藻酸钠复合膜性能的影响[J]. *塑料工业*, 2023, 51(8): 122-130,146. [LI R, LIU H, GAO M X, et al. Effects of different additives on properties of sodi-

- um alginate composite film[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(8): 122–130, 146.]
- [7] 任邦来, 秦娜娜. 不同浓度海藻酸钠处理对油桃保鲜效果的影响[J]. *中国食物与营养*, 2016, 22(9): 38–41. [REN B L, QIN N N. Effects of coating with different concentrations of sodium alginate on nectarine fresh-keeping[J]. *China Food and Nutrition*, 2016, 22(9): 38–41.]
- [8] ZHU X, CHEN H, HE M, et al. Effect of stearic acid on properties of soy protein isolate/sodium alginate films[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2022, 53(5): 406–412.
- [9] 姚曜, 孙振炳, 李晓宝, 等. 羧甲基纤维素复合膜的研究现状[J]. *包装工程*, 2022, 43(1): 10–16. [YAO Y, SUN Z B, LI X B, et al. Research status of carboxymethyl cellulose composite film[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(1): 10–16.]
- [10] TOĞRUL H, ARSLAN N. Carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose as a hydrophilic polymer in coating of mandarin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2004, 62(3): 271–279.
- [11] HAN J, SHIN S H, PARK K M, et al. Characterization of physical, mechanical, and antioxidant properties of soy protein-based bioplastic films containing carboxymethylcellulose and catechin[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2015, 24(3): 939–945.
- [12] 杨帅帅. 功能性明胶复合膜的制备及表征[D]. 西宁: 青海民族大学, 2018. [YANG S S. Preparation and characterization of functional gelatin composite films[D]. Xining: Qinghai Minzu University, 2018.]
- [13] 梁宇雯. 纳米银/明胶抗菌膜制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022. [LIANG Y W. Preparation of nano-silver/gelatin antibacterial film and properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.]
- [14] BAI H, XU J, LIAO P, et al. Mechanical and water barrier properties of soy protein isolate film incorporated with gelatin[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2012, 29(2): 174–188.
- [15] 任雯琪. 高强度果胶基食品包装薄膜的制备及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2023. [REN W Q. Preparation and performance of high-strength pectin-based food packaging film[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2023.]
- [16] 黄晟. 果胶修饰鱼明胶制备高性能亲水胶体及其应用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2022. [HUANG S. Pectin-modified fish gelatin to prepare high-performance hydrophilic colloids and its application[D]. Nanchang: Nanchang University, 2022.]
- [17] AMADO L R, SILVA K D S, MAURO M A. Effects of interactions between soy protein isolate and pectin on properties of soy protein-based films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 137(21): 48732.
- [18] MOSTAFAVI F S, ZAEIM D. Agar-based edible films for food packaging applications-A review[J]. *International Journal of Biological Macromolecule*, 2020, 159: 1165–1176.
- [19] 王文娇. 淀粉/琼脂-花青素 pH 响应型包装膜的制备及其性能研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2023. [WANG W J. Preparation and properties of starch/agar-anthocyanin pH responsive packaging films[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2023.]
- [20] TIAN H, XU G, YANG B, et al. Microstructure and mechanical properties of soy protein/agar blend films: Effect of composition and processing methods[J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 107(1): 21–26.
- [21] LIU Y, QIN Y, BAI R, et al. Preparation of pH-sensitive and antioxidant packaging films based on kappa-carrageenan and mulberry polyphenolic extract[J]. *International Journal of Biological Macromolecule*, 2019, 134: 993–1001.
- [22] RACHTANAPUN P, KLUNKLIN W, JANTRAWUT P, et al. Characterization of chitosan film incorporated with curcumin extract[J]. *Polymers*, 2021, 13(6): 963.
- [23] CHEN H Z, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Novel pH-sensitive films containing curcumin and anthocyanins to monitor fish freshness[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105438.
- [24] LI N, YANG X, LIN D. Development of bacterial cellulose nanofibers/konjac glucomannan-based intelligent films loaded with curcumin for the fresh-keeping and freshness monitoring of fresh beef[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 34: 100989.
- [25] ZHOU S, LI N, PENG H, et al. The development of highly pH-sensitive bacterial cellulose nanofibers/gelatin-based intelligent films loaded with anthocyanin/curcumin for the fresh-keeping and freshness detection of fresh pork[J]. *Foods*, 2023, 12(20): 3719.
- [26] YONG H, WANG X, BAI R, et al. Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging films by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 216–224.
- [27] LIU Z, LIN D, LOPEZ S P, et al. Characterizations of bacterial cellulose nanofibers reinforced edible films based on konjac glucomannan[J]. *International Journal of Biological Macromolecule*, 2020, 145: 634–645.
- [28] RIAHI Z, PRIYADARSHI R, RHIM J W, et al. Gelatin-based functional films integrated with grapefruit seed extract and TiO₂ for active food packaging applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106314.
- [29] SALARBASHI D, TAFAGHODI M, BAZZAZ B S F, et al. pH-sensitive soluble soybean polysaccharide/SiO₂ incorporated with curcumin for intelligent packaging applications[J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(4): 2169–2179.
- [30] VICENTINI N M, DUPUY N D, LEITZELMAN M, et al. Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra[J]. *Spectroscopy Letters*, 2005, 38(6): 749–767.
- [31] HUANG J, LIU J, CHEN M, et al. Immobilization of roselle anthocyanins into polyvinyl alcohol/hydroxypropyl methylcellulose film matrix: Study on the interaction behavior and mechanism for better shrimp freshness monitoring[J]. *International Journal of Biological Macromolecule*, 2021, 184: 666–677.
- [32] GALUS S, LENART A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115(4): 459–465.
- [33] RAMBABU K, BHARATH G, BANAT F, et al. Mango leaf extract incorporated chitosan antioxidant film for active food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 126: 1234–1243.
- [34] 彭勇, 李云飞, 项凯翔. 绿茶多酚提高壳聚糖包装膜的抗氧化性能[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(14): 269–276. [PENG Y, LI Y F, XIANG K X. Adding green tea polyphenols enhances antioxidant of chitosan film[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2013, 29(14): 269–276.]
- [35] YOSHIDA C M P, MACIEL V B V, MENDONÇA M E D, et al. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations[J]. *LWT*, 2014, 55(1): 83–89.
- [36] 冯永莉. TG 酶交联大豆蛋白—明胶可食性膜的性质及机理研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2022. [FENG Y L. Properties and mechanism of transglutaminase-crosslinked soy protein isolate-gelatin edible film[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and

Technology, 2022.]

[37] CAO N, FU Y, HE J. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21(7): 1153–1162.

[38] YE Q, HAN Y, ZHANG J, et al. Bio-based films with improved water resistance derived from soy protein isolate and stearic acid via bioconjugation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 214: 125–131.

[39] LI K K, YIN S W, YANG X Q, et al. Fabrication and characterization of novel antimicrobial films derived from thymol-loaded zein-sodium caseinate (SC) nanoparticles[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(46): 11592–11600.

[40] ZHAI X, SHI J, ZOU X, et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 69: 308–317.

[41] WANG X J, ULLAH N, SUN X C, et al. Development and characterization of bacterial cellulose reinforced biocomposite films based on protein from buckwheat distiller's dried grains[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 96: 353–360.

[42] 周佳豪, 熊熊, 刘成国, 等. 纳米纤维素添加量及干燥温度对海藻酸钠可食用膜性能的影响[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(20): 45–50. [ZHOU J H, XIONG X, LIU C G, et al. Effect of the amount of nanocellulose and drying temperature on the properties of sodium alginate edible films[J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(20): 45–50.]

[43] ZHENG T, YU X, PILLA S. Mechanical and moisture sensitivity of fully bio-based dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linked soy protein isolate films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1333–1340.

[44] SU J F, HUANG Z, YUAN X Y, et al. Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(1): 145–153.

[45] GOUDARZI V, SHAHABI G I, BABAEI G A. Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization[J]. *International Journal of Biological Macromolecule*, 2017, 95: 306–313.

[46] PERALTA J, BITENCOURT C C M, MACIEL V B V, et al. Aqueous hibiscus extract as a potential natural pH indicator incorporated in natural polymeric films[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 19: 47–55.

[47] VILLALOBOS R, CHANONA J, HERNÁNDEZ P, et al. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films con-

taining surfactants as affected by their microstructure[J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(1): 53–61.

[48] OUN A A, RHIM J W. Characterization of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films reinforced with oxidized nanocellulose isolated using ammonium persulfate method[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174: 484–492.

[49] 阳晖. 仙草胶对可食性蛋白膜功能特性的影响及作用机理[D]. 广州: 华南农业大学, 2016. [YANG H. Effects of hsian-tsao gum upon functional properties of edible protein-based films and their mechanism[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.]

[50] ALIZADEH S M, TAVASSOLI M, MOHAMMADIAN E, et al. pH-responsive color indicator films based on methylcellulose/chitosan nanofiber and barberry anthocyanins for real-time monitoring of meat freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecule*, 2021, 166: 741–750.

[51] 向飞, 夏玉婷, 肖满, 等. 纳米粒子对多糖基复合膜微观结构的影响研究进展[J]. *食品工业科技*, 2021, 42: 358–363. [XIANG F, XIA Y T, XIAO M, et al. Review of the influence of nanoparticles on the microstructure of polysaccharide based blend films[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2021, 42: 358–363.]

[52] 李庆钊, 林柏泉, 赵长遂, 等. 基于傅里叶红外光谱的高温煤焦表面化学结构特性分析[J]. *中国电机工程学报*, 2011, 31: 46–52. [LI Q Z, LIN B Q, ZHAO C S, et al. Chemical structure analysis of coal char surface based on Fourier-transform infrared spectrometer[J]. *Chinese Journal of Electrical Engineering*, 2011, 31: 46–52.]

[53] 刘全娇. 鱼皮明胶—海藻酸钠复合膜的制备、性质和应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018. [LIU Q J. Research on the preparation, properties and application of fish skin gelatin-sodium alginate composite films[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.]

[54] SUN X, WU Q, PICHA D H, et al. Comparative performance of bio-based coatings formulated with cellulose, chitin, and chitosan nanomaterials suitable for fruit preservation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 259: 117764.

[55] KHAMRAI M, BANERJEE S L, KUNDU P P. Modified bacterial cellulose based self-healable polyelectrolyte film for wound dressing application[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174: 580–590.

[56] CHEN J, CHEN X, ZHU Q, et al. Determination of the domain structure of the 7S and 11S globulins from soy proteins by XRD and FTIR[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2013, 93(7): 1687–1691.