

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.80327

壳聚糖—大豆分离蛋白复合膜制备工艺优化 及对芒果的保鲜效果

郭培锋^{1,2} 吴雨威³ 谢杏婵^{1,2} 徐影^{1,2} 王瑞^{1,2} 曾新安^{1,2}

(1. 佛山大学食品科学与工程学院, 广东 佛山 528225; 2. 广东省智能制造重点实验室, 广东 佛山 528225;
3. 广东白云学院外国语学院, 广东 广州 510000)

摘要: [目的] 优化壳聚糖(chitosan, CS)—大豆分离蛋白(soy protein isolate, SPI)复合膜制备工艺, 提高其综合性能并考察 CS-SPI 复合膜对芒果的保鲜效果。[方法] 选择 CS 和 SPI 为成膜基质, 以复合膜的拉伸强度、断裂伸长率、水蒸气透过率、氧气透过量、二氧化碳透过量及透光率为评价指标, 通过模糊综合评价计算复合膜综合性能 K 值。采用响应面分析法, 以复合膜的 K 值为响应值, 优化 CS-SPI 复合膜的配方。[结果] CS-SPI 复合膜的最佳制备工艺条件为: pH 为 2.9, CS 添加量 1.9 g/100 mL, SPI 添加量 22.7 mg/mL, 甘油添加量 2.2 g/100 mL。以该工艺制备的 CS-SPI 复合膜综合性能 K 值达 0.904, 复合膜内部网络结构更为致密, 能够有效阻止膜内外水分和气体的迁移。将 CS-SPI 复合膜应用于芒果常温保鲜中, 其货架期可延长至 15 d。[结论] 优化工艺制备的 CS-SPI 复合膜综合性能显著提升, 且表现出较好的芒果保鲜能力。

关键词: 壳聚糖; 大豆分离蛋白; 复合膜; 模糊综合评价; 保鲜

Optimization of chitosan-soy protein isolate composite film fabrication and its preservation effect on mangoes

GUO Peifeng^{1,2} WU Yuwei³ XIE Xingchan^{1,2} XU Ying^{1,2} WANG Rui^{1,2} ZENG Xin'an^{1,2}

(1. College of Food Science and Technology, Foshan University, Foshan, Guangdong 528225, China;

2. Guangdong Key Laboratory of Food Intelligent Manufacturing, Foshan, Guangdong 528225, China;

3. Faculty of Foreign Languages, Guangdong Baiyun University, Guangzhou, Guangdong 510000, China)

Abstract: [Objective] To optimize the fabrication process of chitosan (CS) and soy protein isolate (SPI) composite films, enhance their comprehensive performance, and evaluate their impact on the preservation of mangoes. [Methods] CS and SPI were used as the film-forming substrates. The tensile strength, elongation at break, water vapor transmission rate, oxygen permeability, carbon dioxide permeability, and light transmittance of the composite film were used as evaluation indexes. The K -value of the composite film's comprehensive performance was calculated using fuzzy comprehensive evaluation. Response surface analysis was applied to optimize the formulation of the CS-SPI composite film, with the K -value as the response variable. [Results] The optimal preparation conditions for the CS-SPI composite film were as follows: 1.9 g/100 mL of CS, 22.7 mg/mL of SPI, and 2.2 g/100 mL of glycerol at pH 2.9. Under these conditions, the K -value of the CS-SPI composite film reached 0.904. The internal network structure of the composite film was denser, effectively preventing the migration of water and gases. When applied to mango preservation at room temperature, the CS-SPI composite film extended the shelf life of the mangoes to 15 days. [Conclusion] The CS-SPI composite film prepared with the optimized process exhibited significantly improved comprehensive performance and demonstrated excellent preservation capabilities for mangoes.

Keywords: chitosan; soybean isolated protein; composite films; fuzzy comprehensive evaluation; preservation

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点支持项目(编号: U23A20267); 广东省科技创新战略专项资金(编号: 2022B1212010015); 佛山大学学生学术基金(编号: xsjj202408kjb08)

通信作者: 王瑞(1994—), 男, 佛山大学讲师, 博士。E-mail: ruiwang@fosu.edu.cn

曾新安(1972—), 男, 佛山大学教授, 博士。E-mail: xazeng@scut.edu.cn

收稿日期: 2024-04-09 改回日期: 2024-12-25

中国农业发展长期秉承对农产品生产期的高度重视,以确保农作物的质量和产量。相比之下,农产品采摘后的保鲜与贮藏环节却未能得到同等程度的重视,这导致了在农产品价值链中出现失衡,种植业无法摆脱经济效益转换率低的问题。据报道^[1],中国果蔬损耗率达 20%~30%,远高于发达国家的 5%。中国果蔬高损耗率主要是由于保鲜成本较高,保鲜方法繁琐、保鲜应用场景受到限制等原因,使农产品“最先一公里”建设严重滞后,难以被广泛应用。基于一种或多种的可食性成分(多糖、蛋白质、脂质等)为成膜基质开发的可食用膜应用于果蔬保鲜,因其抑制气体交换,降低果蔬呼吸强度,减少水分流失、抑制微生物污染,延长货架期等特性,是一种有效降低果蔬高损耗率的方法。而且这一类材料还具有绿色环保、无毒、使用方便等特点,有潜力取代传统塑化保鲜膜在果蔬保鲜中广泛应用。

大豆分离蛋白(soy protein isolate, SPI)和壳聚糖(chitosan, CS)是较为常见的可食用膜基质,来源丰富且廉价易得^[2-3]。SPI和CS均能单独成膜,CS基薄膜具有良好的油脂阻隔能力和透明视觉效果,但其阻隔气体性能不足;相反SPI基薄膜气体阻隔性良好,但机械性能存在缺陷,限制了其在实际生产中的应用。研究^[4-5]表明,将CS、SPI两种成膜基材共混复合,复合膜的机械性能、理化性能、阻隔性能得到改善。CS和SPI共混复合是一种具有发展前景的生物基材料。

现阶段针对CS-SPI复合膜主要集中在其单一性能的研究,Qi等^[6]研究了壳聚糖—纤维素纳米纤维薄膜中添加不同浓度的大豆分离蛋白增强复合膜疏水性和抗氧化特性;Zhao等^[7]利用逐层组装策略在纸上组装CS-SPI复合膜,有效提升了复合膜气体阻隔性能;Hu等^[8]研究发现,预热大豆分离蛋白制备薄膜可提高薄膜拉升强度和疏水性,但对CS-SPI复合膜综合包装性能评价及两者详细添加配比还尚不清晰。研究拟以SPI和CS为成膜基材,以复合膜的综合包装性能为评价标准,利用模糊综合评价结合响应面法,研究pH、CS添加量、SPI添加量和甘油添加量对膜性能的影响,明确最优配方工艺以期适宜应用于生物基膜的工业化生产,为CS-SPI复合膜应用于芒果保鲜的进一步研究提供技术参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

SPI:蛋白含量>90%,泓科生物科技有限公司;

CS:脱乙酰度≥95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

冰醋酸:分析纯,天津富宇精细化有限公司;

甘油:分析纯,西陇科学股份有限公司;

氢氧化钾:分析纯,广州化学试剂厂;

亚油酸:纯度≥95%,上海麦克林生化科技有限公司;

芒果:市售。

1.2 仪器与设备

电子分析天平:FA2204T型,上海精其仪器有限公司;

电位滴定仪器:ZDJ-5B型,上海仪分科学仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:LOI-9418型,上海龙跃仪器设备有限公司;

恒温恒湿培养箱:HW-250型,绍兴市尚诚仪器制造有限责任公司;

紫外—可见分光光度计:Evolution 30型,赛默飞世尔科技公司;

场发射电子显微镜:Quattro S型,赛默飞世尔科技公司;

万能材料试验机:1008E型,东莞力显仪器科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 膜制备工艺流程及操作要点 将大豆分离蛋白进行溶解,同时将壳聚糖溶解于2%醋酸溶液中,待两种物质在溶剂中完全溶解后,将两种溶液混合均匀,加入甘油后调节pH,置于磁力搅拌器中进行搅拌,溶液混合均匀后停止搅拌,静置除去溶液中混入的空气。将所得溶液倒入洗净干燥的玻璃板中,放入50℃干燥箱成膜,待干燥后回软揭膜备用。

1.3.2 单因素试验

(1) pH的确定:根据杨欧等^[9]的方法,并作修改。在SPI添加量30 mg/mL(以H₂O质量计),CS添加量1.5 g/100 mL,甘油添加量2 g/100 mL的条件下研究溶液pH对复合膜性能的影响。

(2) CS添加量的确定:在pH 3,SPI添加量30 mg/mL(以H₂O质量计),甘油添加量2 g/100 mL的条件下研究CS添加量对复合膜性能的影响。

(3) SPI添加量的确定:在pH 3,CS添加量1.5 g/100 mL,甘油添加量2 g/100 mL的条件下研究SPI添加量对复合膜性能的影响。

(4) 甘油添加量的确定:在pH 3,SPI添加量30 mg/mL(以H₂O质量计),CS添加量1.5 g/100 mL的条件下研究甘油添加量对复合膜性能的影响。

1.3.3 响应面试验设计 基于单因素试验结果,以复合膜的整体性能评价指标K值作为衡量标准,依据Box-Behnken中心设计原理来设计四因素三水平的试验。

1.3.4 膜指标测定

(1) 膜厚度:根据GB/T 6672—2001测定复合膜的厚度。选择完整、光滑、无褶皱的试样薄膜,在膜上随机选取10点,用螺旋测微器(0.001 mm)测定膜厚度,取其平

均值。

(2) 拉伸强度、拉伸断裂率:采用万能材料试验机测定。仪器参数设定:选择下拉模式,复合膜宽度 20 mm,标距 40 mm,拉伸速度 30 mm/min。

(3) 水蒸气透过率:无水氯化钙(4.00 g)置入 50 mL 广口三角瓶中,使用待测复合膜对三角瓶密封后置于(25 °C)恒温、相对湿度(60%)恒温恒湿箱中。监测锥形瓶质量的变化,根据文献[10]的方法计算水蒸气透过率。

(4) 透光率:将待测复合膜样品剪切成 50 mm、宽 10 mm 的矩形,贴于比色皿的一侧。使用紫外分光光度计在 650 nm 处测定复合膜的吸光度(A),根据文献[11]的方法计算透光率。

(5) 气体透过量:根据 Fan 等[12]的方法测定 O₂ 透过量;测定 CO₂ 透过量时,锥形瓶中盛饱和氢氧化钾(5 mL)。用复合膜覆盖锥形瓶并做石蜡密封处理后放置于温度 25 °C、相对湿度 60% 的恒温恒湿环境下,测定锥形瓶质量增加量,按文献[12]的方法计算气体透过量。

(6) 膜综合性能 K 值评价:采用基于复合膜物理特性的模糊综合评价方法对 CS-SPI 复合膜进行整体性能评价。参照赵晓彤等[13]的方法,对复合膜试样的正效应、负效应指标应用式(1)、式(2)进行模糊变换,并整合为累加加权隶属度 $K = \sum X_{(u)} \cdot Y$ 的形式。试验中重点关注复合膜的多项性指标,包括拉伸强度、断裂伸长率、水蒸气透过率、O₂ 透过量、CO₂ 透过量及透光率。依据各个指标对膜性能影响程度,确保权重集合能够准确反映各指标在膜性能评价中的作用,将综合评分的权重子集 Y 设定为 {0.3, 0.3, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1}。

$$X_{(u)} = \frac{X_1 - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}}, \quad (1)$$

$$X_{(u)} = 1 - \frac{X_1 - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}}, \quad (2)$$

式中:

$X_{(u)}$ ——待分析点的隶属度函数值;

X_1 ——待分析点的数据值;

X_{\max} ——待分析点所在数列的最大值;

X_{\min} ——待分析点所在数列的最小值。

(7) 复合膜微结构表征:利用环境扫描场发射电镜对复合膜的表面和断面结构进行观察。测试前对待测样品进行干燥和喷金处理,设定加速电压为 5.0 kV[14]。

(8) 复合膜保鲜性能:挑选色泽正常、无畸形、无机械损伤、无霉变、果实大小一致的芒果置于 1 000 mL 商业聚丙烯保存盒中,将(0.105±0.020) mm 的 CS-SPI 复合膜覆盖于聚丙烯保存盒上并密封,以市售聚乙烯保鲜膜作为对照(PE 组)。将包装好的芒果置于 25 °C 环境下贮藏,定期观察芒果外表颜色变化。

1.3.5 数据分析 所有试验均平行进行 3 次,结果以平均值±标准差表示。利用 Excel 2019、Design Expert 11.0 软件对结果进行图表的绘制及分析处理。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 pH 对复合膜性能的影响 CS/SPI 添加量不变,pH 为 2~4 时,CS-SPI 复合膜溶液的透明度逐渐下降;当 pH>5 时,溶液开始出现分层状态。壳聚糖的氨基解离常数在 pH 6.5 左右,膜液 pH 6 时,壳聚糖带有大量正电荷,而大豆分离蛋白带有负电荷,两者之间由于静电作用力产生聚集沉淀,使得复合溶液出现明显分层[15]。当膜溶液碱性过大会使蛋白质侧链的负电荷加大,蛋白质之间排斥力增强,导致蛋白质分子难以有序排列和有效交联,进而影响膜材料的构建及其整体的稳固性,不利于膜的形成[16]。由表 1 可知,复合膜的拉伸强度、断裂伸长率、CO₂/O₂ 透过量在 pH 为 2~5 时,均呈先上升后下降的趋势,且差异显著;水蒸气透过率则先下降后上升。其中 pH 为 2~3 时复合膜的 K 值较高,综合性能较好,此时 CS、SPI 在膜液中溶解度高且相互结合最终形成具有较强综合性能的 CS-SPI 复合膜。当 pH 为 4~5 时,复合膜的综合性能下降,因为大豆分离蛋白的等电点(pI)位于 4~5,使得大豆分离蛋白在特定条件下呈现出净电荷为零的特性,此时,大豆分离蛋白分子间的疏水作用成为主导力,促使分子间相互接近并发生凝聚作用,形成球状颗粒结构,表现为外部

表 1 pH 对膜性能的影响[†]

Table 1 Effect of pH on film performance

pH	厚度/mm	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	水蒸气透过率/ ($\times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	O ₂ 透过量/ ($\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	CO ₂ 透过量/ ($\text{g} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	透光率/%	综合性 能 K
2	0.103±0.006 ^{bc}	12.233±0.765 ^b	13.272±1.186 ^d	1.088±0.014 ^a	11.513±0.812 ^b	103.625±0.965 ^d	20.861±0.114 ^a	0.256
3	0.102±0.002 ^c	17.116±0.513 ^a	16.845±0.771 ^b	0.574±0.019 ^c	9.630±0.529 ^c	114.839±0.579 ^b	16.854±0.277 ^b	0.813
4	0.104±0.001 ^b	13.197±0.977 ^b	18.719±0.928 ^a	0.685±0.027 ^b	9.973±0.731 ^{bc}	120.134±0.258 ^a	15.324±0.272 ^c	0.754
5	0.108±0.005 ^a	8.748±1.125 ^c	15.635±0.823 ^c	1.079±0.024 ^a	12.357±0.617 ^a	106.620±0.732 ^c	13.121±0.206 ^d	0.150

[†] 同列字母不同表示差异显著(P<0.05)。

为亲水性,而内部为疏水性。这种结构的形成有利于颗粒在水相中的稳定性,但随着颗粒体积的逐渐增长,其内部的疏水性逐渐占主导地位,颗粒最终从水相中脱离并沉淀,导致复合膜的综合性能下降^[17]。因此,选择 pH 2~4 进行响应面优化试验。

2.1.2 CS 添加量对复合膜性能的影响 由表 2 可知,随着 CS 添加量的提高,复合膜的拉伸强度呈逐步增强的趋势。断裂伸长率呈先增后减趋势,与赵晓彤等^[13]的研究结果一致。当 CS 添加量为 1.5 g/100 mL 时,断裂伸长率最大。CS 作为复合膜的结构基础,与 SPI 之间的相互作用通常发生在特定的结合点。两种成分之间的相互作用达到最大化时,分子间连接最紧密,该状态下的复合膜具有最大的断裂伸长率^[18]。随着 CS 的添加,CO₂ 气体透过量呈先升高后降低的趋势,而 O₂ 的变化趋势则相反,说明复合膜对 CO₂/O₂ 透过具有选择性。高 CO₂/O₂ 透过量,可以使农产品包装内部形成高 CO₂ 和低 O₂ 气氛,有利于减缓其代谢活性并延缓果实的衰老^{[19]20}。分子间的相互作用力在复合膜中起到关键作用,特别是对于羟基等亲水性基团,CS 添加量为 0.5~1.0 g/100 mL 时它们通过相互作用实现封端效应。这种封端效应导致了复合膜的水蒸气透过系数在短期内出现降低,因为水分子的渗透路径受到了限制。CS 作为多孔大分子,当使用过量或不足时,复

合膜的结构可能会变得疏松多孔。这种结构的改变使得气体分子更容易穿透膜层^{[19]21-22]20}。当 CS 添加量超过 2.5 g/100 mL 时,会导致薄膜厚度的增加,进而影响复合膜的透光性能,使其透光率降低^[21-22]。综上,选择 CS 添加量 0.5~2.5 g/100 mL 进行响应面优化试验。

2.1.3 SPI 添加量对复合膜性能的影响 由表 3 可知,复合膜拉伸强度和断裂伸长率随 SPI 添加量的变化趋势与 CS 添加量的类似。蛋白质和多糖在形成复合物时的主要作用力是静电相互作用力^[23-24]。当大豆分离蛋白添加量为 20~30 mg/mL 时,复合膜的断裂伸长率上升。SPI 与多糖分子之间在特定的结合位点上通过非共价键形成了相互作用,分子之间的结合紧密,其拉伸强度、断裂伸长率增加^[25]。当 SPI 与 CS 的结合达到饱和后,无法与 CS 相互结合的 SPI 分子呈无规则分散状态,分子间的相互作用较为松散,使得水分子更容易穿透。这种结构上的变化直接导致了复合膜对水蒸气的阻隔能力减弱^[21-22]。CO₂/O₂ 透过量也随着整体结构变化而改变。但透光率与 SPI 添加量成正比,添加量的提高,复合膜的厚度也随之增加,导致复合膜的透光率降低。综上,选择 SPI 添加量 10~30 mg/mL 进行响应面优化试验。

2.1.4 甘油添加量对复合膜综合性能的影响 由表 4 可知,随着甘油添加量的增加,复合膜的拉伸强度逐渐降

表 2 CS 添加量对膜性能的影响[†]

Table 2 Effect of CS addition on film performance

CS 添加量/ (10 ⁻² g·mL ⁻¹)	厚度/mm	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	水蒸气透过率/ (×10 ⁻³ g·mm· m ⁻² ·h ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	O ₂ 透过量/ (g·d ⁻¹ ·m ⁻²)	CO ₂ 透过量/ (g·d ⁻¹ ·m ⁻²)	透光率/%	综合性 能 K
0.5	0.103±0.002 ^b	10.156±0.629 ^c	16.349±0.545 ^d	0.977±0.042 ^b	14.187±1.260 ^{ab}	130.435±0.745 ^c	23.326±0.107 ^a	0.193
1.5	0.102±0.002 ^b	16.299±0.640 ^d	28.163±0.897 ^a	0.625±0.017 ^d	9.397±0.480 ^c	136.714±0.920 ^a	22.759±0.050 ^a	0.803
2.5	0.111±0.002 ^a	19.891±0.974 ^c	22.984±0.962 ^b	0.778±0.062 ^c	8.773±0.928 ^c	133.677±1.330 ^b	20.552±0.080 ^b	0.667
3.5	0.109±0.001 ^a	23.070±0.971 ^b	20.543±0.430 ^c	0.974±0.017 ^b	13.153±0.659 ^b	126.464±0.131 ^d	16.172±0.125 ^c	0.454
4.5	0.114±0.005 ^a	25.751±0.370 ^a	16.420±0.268 ^d	1.074±0.029 ^a	15.780±0.430 ^a	124.575±0.570 ^c	13.915±0.050 ^d	0.302

† 同列字母不同表示差异显著(P<0.05)。

表 3 SPI 添加量对膜性能的影响[†]

Table 3 Effect of SPI addition on film performance

SPI 添加量/ (mg·mL ⁻¹)	厚度/mm	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	水蒸气透过率/ (×10 ⁻³ g·mm· m ⁻² ·h ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	O ₂ 透过量/ (g·d ⁻¹ ·m ⁻²)	CO ₂ 透过量/ (g·d ⁻¹ ·m ⁻²)	透光率/%	综合性 能 K
10	0.110±0.003 ^a	15.713±0.405 ^c	17.710±0.628 ^c	0.817±0.036 ^a	10.929±0.716 ^b	122.291±0.540 ^b	23.481±0.188 ^a	0.282
20	0.105±0.001 ^c	17.442±0.882 ^a	26.850±0.711 ^b	0.602±0.025 ^b	6.923±0.660 ^d	126.026±0.105 ^a	20.009±0.124 ^b	0.816
30	0.107±0.005 ^b	17.760±0.255 ^a	29.424±0.431 ^a	0.436±0.066 ^d	6.027±0.517 ^d	124.592±0.222 ^{ab}	15.842±0.047 ^c	0.930
40	0.110±0.007 ^a	16.820±0.411 ^b	24.301±0.421 ^c	0.559±0.019 ^c	9.263±0.600 ^c	117.635±0.270 ^c	13.393±0.093 ^d	0.552
50	0.108±0.004 ^b	14.974±0.713 ^d	21.912±0.839 ^d	0.824±0.066 ^a	12.610±0.928 ^a	110.681±0.985 ^d	10.996±0.097 ^c	0.110

† 同列字母不同表示差异显著(P<0.05)。

表4 甘油添加量对膜性能的影响†

Table 4 Effect of glycerol addition on film performance

甘油添加量/ (10 ⁻² g·mL ⁻¹)	厚度/mm	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	水蒸气透过率/ (×10 ⁻³ g·mm· m ⁻² ·h ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	O ₂ 透过量/ (g·d ⁻¹ ·m ⁻²)	CO ₂ 透过量/ (g·d ⁻¹ ·m ⁻²)	透光率/%	综合性 能K
1	0.110±0.003 ^b	18.874±1.235 ^a	15.904±0.632 ^d	0.561±0.078 ^b	8.860±0.521 ^b	124.288±0.623 ^b	19.970±0.060 ^b	0.468
2	0.113±0.008 ^a	15.607±0.916 ^b	25.936±0.670 ^c	0.392±0.058 ^d	6.010±0.908 ^d	147.367±1.002 ^a	24.672±0.138 ^a	0.700
3	0.106±0.001 ^d	12.759±0.404 ^{bc}	36.759±1.102 ^b	0.428±0.061 ^c	7.313±0.826 ^c	117.535±2.864 ^b	18.709±0.148 ^c	0.537
4	0.108±0.002 ^c	10.276±0.957 ^c	42.371±0.803 ^a	0.766±0.028 ^a	9.727±0.621 ^a	107.958±3.180 ^c	15.629±0.160 ^d	0.300

† 同列字母不同表示差异显著(P<0.05)。

低,而断裂伸长率随甘油添加量增加而上升。这可能是甘油的加入,打破了大分子相互作用的平衡,分子自由空间增多,复合膜的聚合度下降,整体拉伸强度降低^[26-27]。分子间相互作用弱化,薄膜的刚性软化,则有利于分子的运动。另外,薄膜的延展性也有效提升,即薄膜的柔软度增加,宏观表现出复合膜的断裂伸长率与甘油添加量成正比^[28]。值得注意的是,复合膜的透过性并非与甘油添加量成正比或成反比变化,当甘油添加量为2~3 g/100 mL时,水蒸气透过率、CO₂和O₂透过量、透光量均取得较大值。王亚珍^[29]研究发现,纯CS膜甘油使用量控制不超过5%,在纯SPI膜制备过程中,不添加增塑剂,薄膜的韧性会降低,极易发生脆断。若添加甘油作为增塑剂,添加量宜为大豆分离蛋白质量的40%~50%^[30]。添加甘油有利于提升薄膜的综合性能。甘油的添加会对薄膜产生两个作用:①甘油的使用增加了分子自由空间,使膜结构疏松,薄膜亲水性上升,水蒸气透过率上升;②当甘油在一定量范围内使用时,有利于大豆分离蛋白形成较好的透过性。在两种趋势相互作用下,当甘油添加量为1~2 g/100 mL时,复合膜的K值上升,而甘油添加量超过3 g/100 mL时,K值下降。综上,选择甘油添加量为1~3 g/100 mL进行响应面优化试验。

2.2 响应面试验

2.2.1 响应面试验结果 响应面试验因素与水平设计见表5,试验结果见表6。

利用Design-Expert 11.0软件对表6中的试验数据进行分析,得到二次多项回归方程:

表5 响应面设计因素水平表

Table 5 Response surface design factors and levels

水平	A CS添加量/ (10 ⁻² g·mL ⁻¹)	B SPI添加量/ (mg·mL ⁻¹)	C pH	D 甘油添加量/ (10 ⁻² g·mL ⁻¹)
-1	0.5	10	2	1
0	1.5	20	3	2
1	2.5	30	4	3

$$K=0.88+0.1A+0.07B-0.034C-0.028D+0.049AB-0.043AC+0.079AD-0.026BC+0.041BD-0.011CD-0.23A^2-0.17B^2-0.2C^2-0.15D^2。 \quad (3)$$

表6 响应面试验与结果

Table 6 Response surface test and results

试验号	A	B	C	D	综合性能K值
1	-1	-1	0	0	0.329
2	1	-1	0	0	0.440
3	-1	1	0	0	0.401
4	1	1	0	0	0.709
5	0	0	-1	-1	0.506
6	0	0	1	-1	0.481
7	0	0	-1	1	0.591
8	0	0	1	1	0.522
9	-1	0	0	-1	0.385
10	1	0	0	-1	0.559
11	-1	0	0	1	0.436
12	1	0	0	1	0.642
13	0	-1	-1	0	0.482
14	0	1	-1	0	0.651
15	0	-1	1	0	0.434
16	0	1	1	0	0.500
17	-1	0	-1	0	0.326
18	1	0	-1	0	0.632
19	0	0	1	0	0.354
20	1	0	1	0	0.487
21	0	-1	0	-1	0.510
22	0	1	0	-1	0.559
23	0	-1	0	1	0.466
24	0	1	0	1	0.681
25	0	0	0	0	0.873
26	0	0	0	0	0.887
27	0	0	0	0	0.874
28	0	0	0	0	0.895
29	0	0	0	0	0.882

由表 7 可知,回归模型具有极显著性($P < 0.000 1$),而失拟项不显著($P > 0.05$),模型系数 $R^2 = 0.994 2$,校正决定系数 $R^2_{Adj} = 0.988 4$,说明该模型与实际拟合度较好,该模型较好地反映 4 个因素对 CS-SPI 复合膜的综合性能的影响。模型中,一次项 A、B、C、二次项 A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 对复合膜综合性能 K 值均达极显著水平($P < 0.000 1$),一次项 D 和交互项 AB、AC、BD 对结果的影响差异较显著($P < 0.01$)。由 F 值可得,4 个因素对 CS-SPI 复合膜综合性能评价的影响排序为:甘油添加量 $<$ pH $<$ SPI 添加量 $<$ CS 添加量。

2.2.2 响应面交互作用分析 不同因素之间两两交互作用对复合膜综合评价 K 值的影响如图 1 所示。分析交互曲面可知,AB、AC、BD 两因素之间交互作用具有显著性($P < 0.05$),且随着各因素水平的增加,复合膜综合性能 K 值均呈先增大后减小的趋势。由于 CS 和 SPI 添加量的变化,相互作用强度随之而发生改变;但过量添加时,CS 或 SPI 呈游离态,复合膜结构松散,综合性能下降。值得注意的是,pH 的变化可直接影响 CS 的溶解度;甘油作为增塑剂可削弱 SPI 分子间的作用力同时能增加分子链流动性,导致复合膜综合性能发生显著性变化。但其他因素的交互作用均不显著($P > 0.05$)。

2.2.3 CS-SPI 复合膜最佳配方验证 根据上述响应面试验结果,得出复合膜配方工艺条件为:pH 2.9、CS 添加量 1.89 g/100 mL、SPI 添加量 22.72 mg/mL、甘油添加量 2.21 g/100 mL, K 值为 0.903。为了便于操作,将工艺条件调整为:pH 2.9、CS 添加量 1.9 g/100 mL、SPI 添加量 22.7 mg/mL、甘油添加量 2.2 g/100 mL,该工艺条件下制备的复合膜的 K 值为 0.904,与模型理论值接近,表明响应面优化的结果具有可行性。

采用优化配比制备 CS-SPI 复合膜并验证气体阻隔性。结果表明,该复合膜的水蒸气透过率为 $0.351 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$,氧气透过量为 $5.384 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$,二氧化碳透过量为 $104.680 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ 。CS-SPI 复合膜的水蒸气透过率、氧气透过量和二氧化碳透过量略高于聚乙烯(PE)膜的,但与纯 CS 膜和纯 SPI 膜相比,CS-SPI 复合膜显著降低了气体的透过量。PE 膜的水蒸气透过率为 $0.290 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$,氧气透过量为 $4.826 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$,二氧化碳透过量为 $98.460 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$;纯 CS 膜的水蒸气透过率为 $1.091 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$,氧气透过量为 $18.660 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$,二氧化碳透过量为 $128.516 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$;纯 SPI 膜的水蒸气透过率为 $1.242 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$,氧气透过量为 $16.053 \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$,

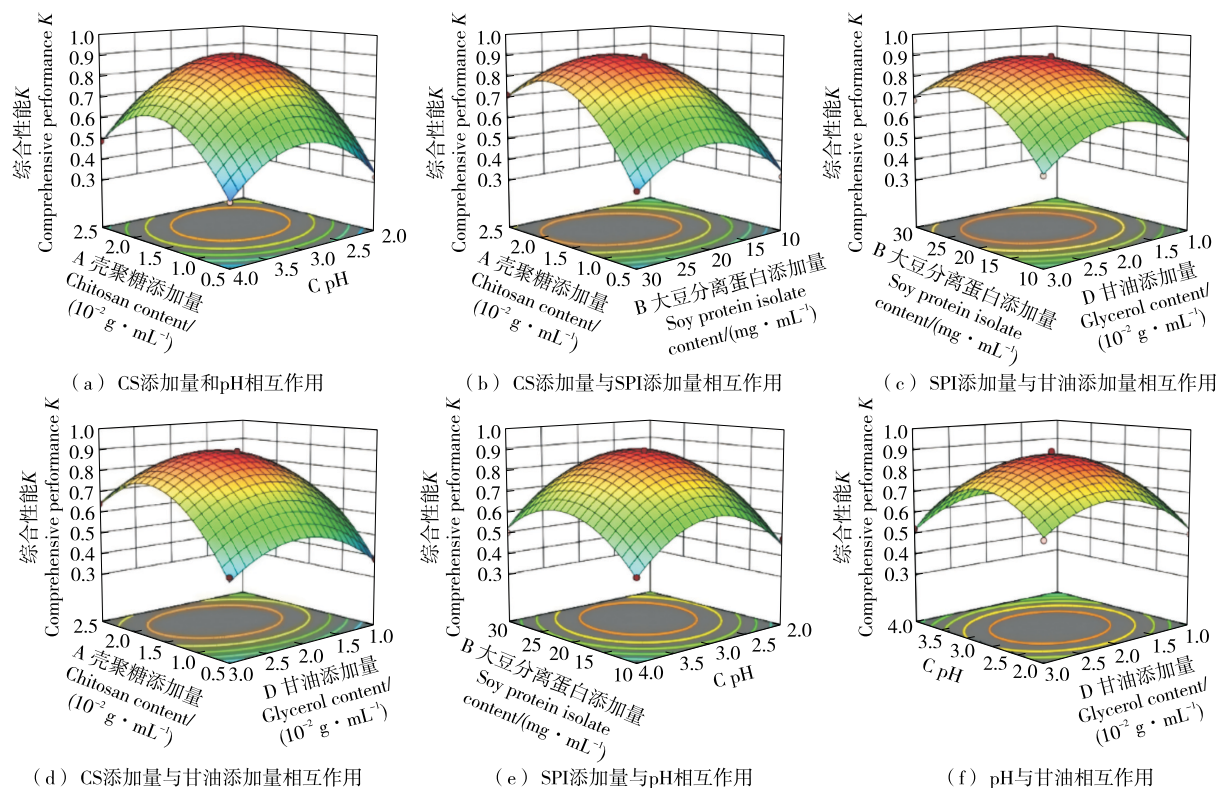


图 1 因子交互作用对复合膜综合评价 K 值影响的响应面 3D 图

Figure 1 Response surface 3D plot of the effect of interaction of factors on K -value of comprehensive evaluation of composite film

表7 回归模型方差分析[†]

Table 7 Regression model ANOVA

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	0.860 0	14	0.061 0	172.05	<0.000 1	***
A	0.130 0	1	0.130 0	358.03	<0.000 1	***
B	0.059 0	1	0.059 0	165.35	<0.000 1	***
C	0.014 0	1	0.014 0	39.11	<0.000 1	***
D	0.009 4	1	0.009 4	26.47	0.000 1	**
AB	0.009 6	1	0.009 6	27.03	0.000 1	**
AC	0.007 5	1	0.007 5	21.11	0.000 4	**
AD	0.000 2	1	0.000 2	0.70	0.417 1	
BC	0.002 7	1	0.002 7	7.49	0.016 0	
BD	0.006 9	1	0.006 9	19.29	0.000 6	**
CD	0.000 5	1	0.000 5	1.34	0.266 6	
A ²	0.350 0	1	0.350 0	980.72	<0.000 1	***
B ²	0.200 0	1	0.200 0	551.55	<0.000 1	***
C ²	0.260 0	1	0.260 0	718.33	<0.000 1	***
D ²	0.150 0	1	0.150 0	421.34	<0.000 1	***
残差	0.005 0	14	0.000 4			
失拟项	0.004 7	10	0.000 5	5.71	0.053 9	
纯误差	0.000 3	4	0.000 1			
总差	0.860 0	28				

† *** 差异极显著 ($P < 0.000 1$); ** 差异较显著 ($P < 0.01$); * 差异显著 ($P < 0.05$).

二氧化碳透过量为 $118.235 \text{ g}/(\text{d}\cdot\text{m}^2)$ 。虽然 CS-SPI 复合膜的透过率略高于 PE 膜,但其具有可降解、安全性高等优点,在新型环境友好型材料方面具有潜在应用场景。

2.2.4 微观结构与保藏试验验证 由图2可知,纯 CS 膜

和纯 SPI 膜表面有小空隙出现,光滑度相对较差。这些空隙的形成可能是由于成膜物质间的相互作用力不足,导致在成膜过程中分子未能紧密结合。薄膜的横截面结构较为松散,且存在孔洞。这些结构特征可能会影响薄膜的物理性能,如阻隔性和机械强度。而通过最优配比制备的 CS-SPI 复合膜的表面较为舒展但缺乏平整性,呈现出更均匀和更致密的横截面。如图3所示,未处理的芒果在第5天表面出现皱褶,第9天已无法食用;PE 膜包裹的芒果在第9天出现明显的菌斑,第13天已完全腐烂;CS-SPI 复合膜包裹的芒果在第11天出现菌斑,第15天仍可以食用。PE 薄膜并不具备抑菌特性,无法有效抑制芒果因微生物污染而引发的腐败现象。而最优配比制备的 CS-SPI 复合膜具有良好的阻隔性能,能有效地隔绝气体和水分的渗透,减缓芒果的蒸腾损失,从而延长其保鲜期;同时 CS 的抑菌性还能减少水果微生物污染,能更有效地延长芒果货架期。

3 结论

以壳聚糖和大豆分离蛋白为原料制备复合膜,通过模糊综合评价结合响应面法优化得到复合膜的最佳工艺

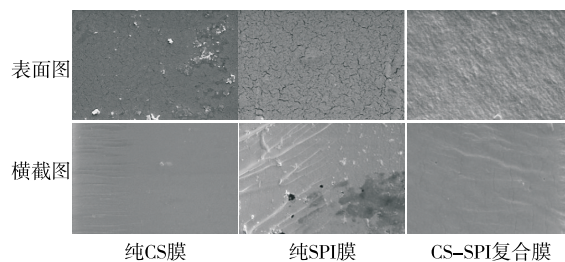


图2 不同膜的微观结构图

Figure 2 SEM micrographs of different films

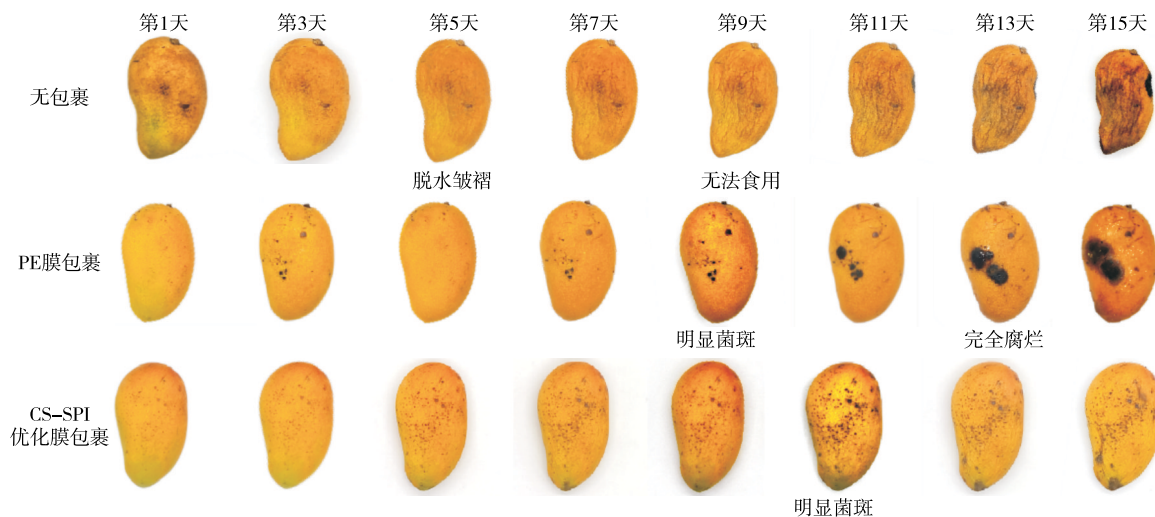


图3 不同方式包裹芒果在贮藏过程中外观的变化

Figure 3 Morphological changes in mangoes with different wrapping methods during storage

条件:pH为2.9,壳聚糖添加量1.9 g/100 mL,大豆分离蛋白添加量22.7 mg/mL,甘油添加量2.2 g/100 mL。通过最优工艺条件制备的壳聚糖—大豆分离蛋白复合膜综合性能K值为0.904,该复合膜有效改善了壳聚糖膜和大豆分离蛋白膜表面有小空隙、光滑度差,横截面结构较为疏松等问题,整体呈现出表面较为舒展,横截面更均匀且致密。将其应用于芒果保鲜,可使芒果在常温贮藏条件下货架期延长至15 d。壳聚糖—大豆分离蛋白复合膜有助于农产品常温保鲜,延长货架期,在农产品“最先一公里”保鲜领域中具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 范允龄,孟陈曦,付宇轩,等.农产品食品供应链中的品控关键环节与优化策略[J].现代食品,2024,30(10):52-54.
FAN Y L, MENG C X, FU Y X, et al. The key link and optimization strategy of quality control in the agricultural product and food supply chain[J]. Modern Food, 2024, 30(10): 52-54.
- [2] 邹小武.可生物降解大豆分离蛋白膜的改性研究[D].广州:中山大学,2010:1-16.
ZOU X W. Studies on the modification of biodegradable soy protein films[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2010: 1-16.
- [3] 方健.壳聚糖基膜材料的制备、性能与结构表征[D].北京:北京林业大学,2013:1-2.
FANG J. Preparation, properties and characterizations of chitosan-based film materials[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2013: 1-2.
- [4] KANG S F, BAI Q B, QIN Y N, et al. Film-forming properties and mechanisms of soy protein: insights from β -conglycinin and glycinin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127611.
- [5] 陈顺心,刘海波,朱静,等.海藻酸钠—壳聚糖—茶末复合膜的制备及其对葡萄的保鲜效果[J].食品研究与开发,2024,45(2):145-153.
CHEN S X, LIU H B, ZHU J, et al. Preparation and preservation effect of sodium alginate-chitosan-tea powder composite membrane and on grapes[J]. Food Research and Development, 2024, 45(2): 145-153.
- [6] QI W J, TONG X H, WANG M M, et al. Impact of soybean protein isolate concentration on chitosan-cellulose nanofiber edible films: focus on structure and properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 255: 128185.
- [7] ZHAO Y L, LI C, XIA X D, et al. Eco-friendly and intelligent cellulosic fibers-based packaging system for real-time visual detection of food freshness[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 146013.
- [8] HU Y Y, SHI L F, REN Z Y, et al. Characterization of emulsion films prepared from soy protein isolate at different preheating temperatures[J]. Journal of Food Engineering, 2021, 309: 110697.
- [9] 杨欧,张晓湘,徐小涵,等.抗氧化型壳聚糖/大豆蛋白复合食用膜的制备与应用[J].食品工业科技,2024,45(6):210-218.
YANG O, ZHANG X X, XU X H, et al. Preparation and application of antioxidative chitosan/soybean protein isolate composite edible membrane[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(6): 210-218.
- [10] 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. Preparation of soy protein isolate-based food packaging films[J]. Food Science, 2010, 31(4): 280-285.
- [11] 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,2015:22-23.
DONG F. Preparation, property and application of nanocellulose/chitosan composite film based on fruit and vegetable package[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015: 22-23.
- [12] FAN X, CHANG L, PU H Y, et al. Enhancement of zein-based films for mango preservation using high-intensity ultrasound and castor oil plasticization[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2024, 111: 107067.
- [13] 赵晓彤,徐丽娜,张宏,等.超声辅助提高大豆蛋白纳米复合膜包装性能及其保鲜应用[J].食品科学,2020,41(19):230-237.
ZHAO X T, XU L N, ZHANG H, et al. Ultrasonic treatment for improved properties of soybean protein nanocomposite packaging film and its application in preservation of cherry tomatoes[J]. Food Science, 2020, 41(19): 230-237.
- [14] 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. Impact of glycerol-based biopolyester on mechanical stability of soybean protein composite films during storage[J]. Food Science, 2018, 39(15): 207-213.
- [15] CHU Z J, LI X Q, HAN R Z, et al. Effect of ultrasound on heated soybean isolate protein-soybean oligosaccharide glycation conjugate acid-induced emulsion gels and their applications as carriers of zeaxanthin[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 150: 109719.
- [16] 程志先.大豆分离蛋白—壳聚糖相互作用及复合机理研究[D].杭州:浙江工商大学,2017:55-56.
CHENG Z X. Studies on mechanism of soy protein isolate-chitosan interaction and complex formation[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2017: 55-56.
- [17] 李国燕.大豆分离蛋白与壳聚糖复合物的形成及其在食品

- 体系中的应用机理研究[D]. 广州: 广州大学, 2022: 17-21.
- LI G Y. Research on the formation mechanism and application in food systems of soy protein-chitosan complexes[D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2022: 17-21.
- [18] 孙海涛, 赵婉竹, 赵兵兵, 等. 改性处理对大豆分离蛋白/壳聚糖/黑木耳多糖复合膜性质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(18): 76-82.
- SUN H T, ZHAO W Z, ZHAO B B, et al. Effect of modification treatment on the properties of soy protein isolate/chitosan/auricularia auricular polysaccharide composite film[J]. Food Science, 2022, 43(18): 76-82.
- [19] 李明霞. 基于纤维素纳米晶的气体阻隔涂层制备及其对芒果保鲜效果评价[D]. 重庆: 西南大学, 2023.
- LI M X. Preparation of gas barrier coating based on cellulose nanocrystal and its evaluation on mango preservation[D]. Chongqing: Southwest University, 2023.
- [20] DING X W, CHENG D K, ZHAO L Y, et al. Carboxymethyl chitosan modified with curcumin: a photodynamic antibacterial agent with good solubility and stability[J]. Food Bioscience, 2024, 57: 103525.
- [21] TIAN Y M, YANG X, CAO C, et al. Improved antioxidant activities of edible films by curcumin-containing with zein/polysaccharide[J]. Food Bioscience, 2024, 57: 103538.
- [22] 李怡薇, 李祝其, 卫国强, 等. 壳聚糖/聚乙烯亚胺改性大豆分离蛋白膜的制备与性能[J]. 中国油脂, 2021, 46(11): 78-82.
- LI Y W, LI Z Q, WEI G Q, et al. Preparation and properties of chitosan/polyethyleneimine modified soybean protein membrane[J]. China Oils and Fats, 2021, 46(11): 78-82.
- [23] 李家辉. SPI/PVA/MMT复合膜的制备及其在金针菇、白玉菇保鲜中的应用[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2018: 53-54.
- LI J H. Preparation of SPI/PVA/MMT film and its application in flammulina velutipes and beech mushroom[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2018: 53-54.
- [24] SCHMITT C, TURGEON S L. Protein/polysaccharide complexes and coacervates in food systems[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 167(1/2): 63-70.
- [25] ZHAO X F, HAN Z L, ZHANG S S, et al. Preparation of PVA/Tremella polysaccharide and soy protein isolate complex/ ϵ -polylysine active membrane and its application in blueberry preservation[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 40: 101163.
- [26] 李新欣, 陈复生, 张强, 等. 蛋白质基可食用膜的研究进展[J]. 食品工业, 2021, 42(6): 386-389.
- LI X X, CHEN F S, ZHANG Q, et al. Research progress of protein-based edible films[J]. The Food Industry, 2021, 42(6): 386-389.
- [27] 黄坤, 黄世豪, 莫璧良, 等. 枇杷叶提取物与壳聚糖复合膜的制备、表征及其在香蕉保鲜中的应用[J]. 食品科技, 2023, 48(11): 198-207.
- HUANG K, HUANG S H, MO B L, et al. Preparation and characterization of loquat leaf extract and chitosan composite film and its application in banana preservation[J]. Food Science and Technology, 2023, 48(11): 198-207.
- [28] 李金星. 改性壳聚糖复合膜的制备及水果保鲜研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021: 22.
- LI J X. Study on preparation of modified chitosan composite film and fruit preservation[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021: 22.
- [29] 王亚珍. 壳聚糖基复合膜的制备、性能及应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015: 14-17.
- WANG Y J. Preparation, properties and application of chitosan based composite films[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015: 14-17.
- [30] 王新伟, 赵仁勇, 马中苏, 等. 不同增塑剂对大豆分离蛋白膜选择透气性的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2020, 41(6): 15-19.
- WANG X W, ZHAO R Y, MA Z S, et al. Effects of different plasticizers on the selective permeability of soy protein isolate films[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2020, 41(6): 15-19.