

淀粉化学品

莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的制备、表征及性能

刘海鹏, 冯磊, 李玲*, 王相友, 季娜娜

(山东理工大学 农业工程与食品科学学院, 山东 淄博 255049)

摘要: 以甘油作为增塑剂, 将莲藕淀粉与乳清蛋白以不同比例混合制得了一系列莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜, 探讨了乳清蛋白添加量对复合膜性能的影响。通过 SEM、XRD、FTIR、DSC 及 TG 对复合膜进行了表征, 在 25 °C、相对湿度为 50% 环境下, 对复合膜的机械性能和阻隔性能进行了测定。结果表明, 莲藕淀粉与乳清蛋白具有优异的交联能力, 彼此间具有良好的生物相容性。乳清蛋白的添加提高了莲藕淀粉膜的机械性能及阻隔性能。其中, 添加量 (以复合膜液中莲藕淀粉的质量为基准) 为 50% 的乳清蛋白在莲藕淀粉中分散得更好, 制备的复合膜性能最优, 其抗拉强度为 (11.66 ± 0.95) MPa, 断裂伸长率为 $14.71\% \pm 0.33\%$, 水蒸气透过率和氧气透过率分别为 $(8.42 \pm 1.33) \times 10^{-12}$ g·cm/(cm²·s·Pa) 和 $(8.85 \pm 0.75) \times 10^{-11}$ cm³·cm/(cm²·s·Pa), 并具有良好的热稳定性。

关键词: 莲藕淀粉; 乳清蛋白; 复合膜; 表征; 性能; 淀粉化学品

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1228-07

Preparation, characterization and properties of lotus root starch/whey protein composite film

LIU Haipeng, FENG Lei, LI Ling*, WANG Xiangyou, JI Na'na

(School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: A series of lotus root starch/whey protein composite films were synthesized by blending lotus root starch and whey protein in various ratios using glycerin as plasticizer. The effect of additive amount of whey protein on the properties of composite film was investigated. The structure, morphology, composition and thermal stability of the composite films were characterized by SEM, XRD, FTIR, DSC and TG. Meanwhile, the mechanical and barrier properties of the composite films were measured at 25 °C and 50% relative humidity. The results showed that the whey protein could disperse well in the lotus root starch and the two had excellent cross-linking capability. It was also found that the addition of whey protein improved the mechanical properties and barrier properties of the composite films. Especially, when the addition amount (based on the mass of lotus root starch in the composite membrane solution) of whey protein was 50%, the corresponding composite film had the best properties. The tensile strength was (11.66 ± 0.95) MPa, the elongation at break reached $14.71\% \pm 0.33\%$, and the permeability of water vapor and oxygen decreased to $(8.42 \pm 1.33) \times 10^{-12}$ g·cm/(cm²·s·Pa) and $(8.85 \pm 0.75) \times 10^{-11}$ cm³·cm/(cm²·s·Pa), respectively.

Key words: lotus root starch; whey protein; composite films; characterization; properties; starch chemicals

近年来,随着人们对环保及安全性的日趋重视,复合膜的研究与应用正逐渐成为食品包装材料研究的重点^[1-2]。目前,食品包装材料主要倾向于无毒、无污染、天然的绿色产品^[3-4]。开发成本低廉且性能较好的天然复合膜材料成为包装及保鲜领域的热点话题。

莲藕淀粉是莲藕中最主要的营养成分,价格低廉、资源丰富,同时莲藕淀粉在溶解性、溶胀性、糊化黏度等方面均优于其他淀粉(如葛粉、玉米淀粉等),且糊化温度较低,最重要的是莲藕淀粉对于热剪切和机械剪切的稳定性更高^[5]。这些理化性质表明,莲藕淀粉在膜的形成和膜稳定性方面更具优

收稿日期: 2021-11-27; 定用日期: 2022-02-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211210

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(31901765); 国家自然科学基金面上项目(31972144)

作者简介: 刘海鹏(1998—),男,硕士生, E-mail: lhp2280@163.com。联系人: 李玲(1987—),女,副教授, E-mail: limeiling.666@163.com。

势。乳清蛋白富含众多活性成分,营养价值高,其组成成分较多,主要成分为 β -乳球蛋白(β -Lg)和 α -乳白蛋白(α -La)^[6]。由于含有多种具有亲和力的疏水分子,易与其他分子相互作用,这对乳清蛋白的成膜特性起着相当重要的作用。由于乳清蛋白膜的机械性能和阻水性能较差,所以目前研究主要集中在乳清蛋白膜性能的改善方面^[7-8]。黄煜凯^[9]研究发现,将乳清蛋白与壳聚糖相结合,可以有效地改善其机械性能。QAZANFARZADEH等^[10]与JIANG等^[11]研究发现,将木聚糖与乳清蛋白复合制成的复合膜透水性会降低,其透气性和机械性能也有所改善。在膜生产过程中,通常加入一定量的甘油以弱化相邻分子间的相互作用,降低所制膜的脆性,提高弹性和撕裂强度^[12-13]。

与其他淀粉相比,莲藕淀粉成膜性能良好,资源丰富,尤其价格低廉,为日后可食用膜的产业化提供了可能性。本研究拟选用莲藕淀粉与乳清蛋白进行交联来制备莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜,以甘油作为增塑剂来增强复合膜的机械性能、热力学性能,对制备的复合膜进行结构表征和性能测试,以期探索低成本天然优质复合膜提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

莲藕淀粉(食品级),东营市盛元生态农业有限责任公司;乳清蛋白(质量分数80%),上海源叶生物科技有限公司;CaCl₂(AR),烟台远东精细化工有限公司;丙三醇(甘油,AR),烟台市双双化工有限责任公司。

BSC-150型恒温恒湿箱,上海博迅医疗生物仪器股份有限公司;TA-XT型质构仪,北京微讯超技仪器技术有限公司;Nicolet 5700型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力仪器公司;Quanta 250型扫描电子显微镜,美国FEI公司;AXS D8 Advance多晶X射线衍射仪,德国Bruker AXS公司;CLASSIC 216压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司;Q2000-DSC型差示扫描量热仪,美国TA公司;Kinexus lab⁺型旋转流变仪,英国马尔文仪器有限公司;DTG-60H差热重同步热分析仪,日本岛津公司;数显测厚仪(量程:0.001~25 mm),深圳市源恒通科技有限公司。

1.2 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的制备

首先,称取4.50 g莲藕淀粉加入到盛有120 mL蒸馏水的烧杯中,搅拌均匀,向其中添加1.50 g甘油(经过前期的实验探索优化的量)及2.25 g乳清蛋白。混合均匀后,定容至150 mL。将膜液置于恒温磁力水浴锅中以2000 r/min、70 °C搅拌30 min至

混合均匀,随后取出冷却至室温,真空脱气20 min。将制备好的膜液倾倒在25 cm×25 cm×1.8 cm的亚克力板上,在50 °C、相对湿度为40%的恒温恒湿干燥箱中干燥10 h。为保证复合膜的厚度均匀,每板倾倒膜液约50 mL,另外在干燥过程中要保持平板水平放置。干燥后将制备的膜取出,放置在20 °C、相对湿度为50%的干燥器中平衡2 d左右,以备后续指标测定,制得的乳清蛋白添加量为50%(以复合膜液中莲藕淀粉的质量为基准,下同)的复合膜标记为LW-50。

其余产物的制备方法同上,只需改变乳清蛋白的质量,将乳清蛋白的添加量为0、30%、40%、60%的复合膜分别标记为CK、LW-30、LW-40、LW-60。

1.3 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的表征及性能测试

1.3.1 SEM 测试

首先将样品裁剪合适大小,通过导电胶将其与样品座进行固定,然后对样品进行喷金处理,采用扫描电子显微镜在加速电压为5 kV下对复合膜的表面进行放大并观察^[14]。

1.3.2 FTIR 测试

采用傅里叶变换红外光谱仪对复合膜进行FTIR光谱测试,波数范围选用3800~500 cm⁻¹,分辨率设置为4 cm⁻¹。

1.3.3 XRD 测试

首先将样品膜置于多晶X射线衍射仪测试仓中,进而利用X光管Cu靶K _{α} 射线进行测试。测量方式采用步进测量,管电流采用30 mA,管压采用35 kV,扫描速率设置为4 (°)/min^[14]。

1.3.4 TG 测试

将样品裁剪成小块,制备成5~10 mg的待测样,采用差热重同步热分析仪对样品的热稳定性进行测定。载气选用N₂,升温速率选择10 °C/min,温度范围设定为50~650 °C。

1.3.5 DSC 测试

将样品膜裁剪成小块,称量1 mg左右,将其放置于铝锅中,然后密封。采用差示扫描量热仪进行分析测定。载气选用N₂,温度设置为20~200 °C,升温速率设置为10 °C/min。

1.3.6 膜厚度测试

采用数显测厚仪测量复合膜的厚度,在膜的中心及四周随机选取5个位置进行测量,结果取平均值。

1.3.7 机械性能测试

将复合膜裁剪成长度为50 mm、宽度为20 mm的复合膜长条,然后在质构仪上做拉伸实验,直至拉断,其有效拉伸长度设置为30 mm,拉伸速度设置为3 mm/s。测试前,在25 °C、相对湿度为50%环境中平衡2 d,抗拉强度和断裂伸长率按式(1)

和 (2) 计算:

$$TS = F / (d \times W) \quad (1)$$

$$E / \% = (L - L_0) / L_0 \times 100 \quad (2)$$

式中: TS 为抗拉强度, MPa; F 为莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜断裂时的最大压力, N; d 为莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的厚度, mm; W 为莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的宽度, mm; E 为断裂伸长率, %; L 为莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜延伸后的长度, mm; L_0 为莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的初始长度, mm。

1.3.8 水蒸气透过率 (WVP) 测试

采用 ZHANG 等^[15]的方法, 在干燥器中配制好 K_2SO_4 饱和溶液, 称取 6 g $CaCl_2$ 于称量瓶中, 用复合膜将称量瓶瓶口覆盖, 称量并记录称量瓶、 $CaCl_2$ 及复合膜的质量 (记为初始质量 m_0), 将密封好的称量瓶放入干燥皿中, 密封。最后置于温度 25 °C、相对湿度为 50% 环境中, 每 24 h 测量 1 次数据, 称量并记录此时密封好的称量瓶的质量 m , 共测试 7 d, 水蒸气透过率按式 (3) 计算, 结果取平均值:

$$WVP = (\Delta m \times d) / (S \times t \times P) \quad (3)$$

式中: WVP 为水蒸气透过率, $\times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; Δm 为密封好的称量瓶测试后、前的质量差, g; d 为复合膜的厚度, cm; S 为称量瓶瓶口面积, cm^2 ; t 为时间, s; P 为复合膜的内外水蒸气压差, Pa。

1.3.9 氧气透过率 (OP) 测试

将预先制备好的试样放置在压差法气体渗透仪上下测试仓之间, 夹紧。首先对低压腔进行真空处理, 然后对整个系统抽真空; 当达到规定的真空度后, 关闭测试下腔, 向高压腔充入一定压力的 O_2 , 并保持在试样两侧形成一个恒定的压差, 设定好测试时间, 最后完整记录实验测试数据。

1.3.10 统计分析

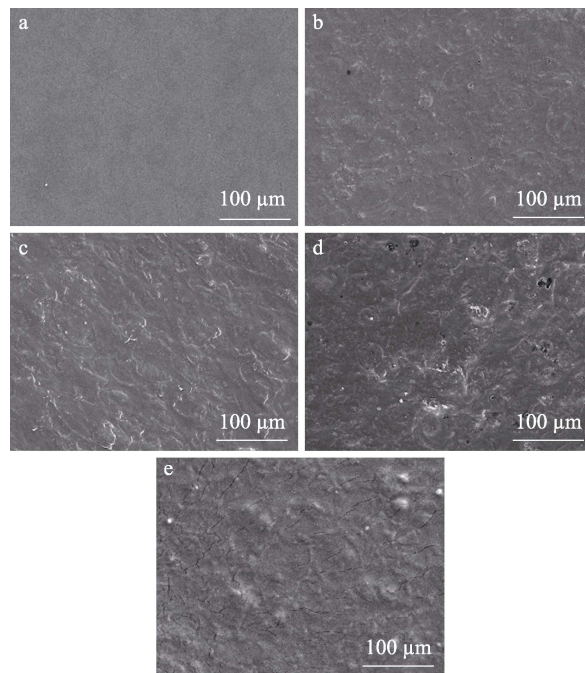
所有实验指标均重复处理 3 次, 应用 Origin 8.5 软件来绘制实验图, 各项数据均采用 SPSS 25 软件进行计算处理, 采用 Duncan 法对数据进行差异性比较, 其中, 不同小写字母表示组间差异显著 ($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的表面 SEM 图。由图 1 可知, 随着乳清蛋白添加量的增加, 其在复合膜中的分布变得更为密集。由图 1e 可见, 纯莲藕淀粉膜中出现了一些不平整的小颗粒或者凸起, 这可能是由于莲藕淀粉溶解不完全导致的, 故表面较为不平整。相比较来说, LW-50 复合膜表面产生部分圆形结构, 可能由于多组分混合物以不同程度的协同作用结合在一起, 致使两者的相容性发生一定程度的变化, 界面受力较为均匀, 将有较好

的阻隔能力。LW-60 复合膜的微观表面出现众多小型团聚区域, 对复合膜整体结构造成一定的影响。这些结构上的变化可能是由于复合膜中乳清蛋白分子浓度过高导致其未能较好地分散, 且乳清蛋白与莲藕淀粉之间的共价作用降低了乳清蛋白分子内和分子间氢键的作用力, 致使两者相容性变差。同时也说明了这种微观结构变化可能与膜的功能性改变有一定相关性, 这与王耀松^[16]研究氧化多酚对乳清蛋白交联的结果相类似。



a—LW-30; b—LW-40; c—LW-50; d—LW-60; e—CK

图 1 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of lotus root starch/whey protein composite films

2.2 FTIR 分析

红外吸收带的波数位置、波峰的数目以及吸收谱带的强度可以用来鉴定化合物的结构组成或通过分析功能基团特征谱带的变化推测化合物之间的相互反应^[17-18]。图 2 为莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的 FTIR 谱图。由图 2 可见, 在 $900 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ 处出现较强的吸收峰, 这可能是由莲藕淀粉与乳清蛋白之间产生较强的交联反应, 环内或环外 C—H 键的伸缩振动、环内 C—C 键骨架振动导致两者的结合更为紧密, 此结论与黄超凡等^[19]的研究结果一致; 在 $1300 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与酰胺 II 带 N—H 键的弯曲振动有关, WANG 等^[20]在转谷氨酰胺酶交联明胶-碳酸钙复合膜的研究中也报道了这一结果; 在 $1800 \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与 C=O 和 C—N 键的伸缩振动有关; 在 $2850 \sim 2980 \text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 在 $3100 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与蛋白质链上的游离 O—H 和 N—H 基团有关^[21]。经对

比发现, LW-30 和 LW-60 在酰胺 I 带和酰胺 II 带的主要特征峰透过率明显小于 LW-40 和 LW-50, 说明在乳清蛋白添加量为 40%、50% 时, 酰胺 I 带中羰基的 C=O 键伸缩振动与酰胺 II 带的 N—H 键的弯曲振动及 C—N 键的弹性振动明显增强。这是由于在加热过程中, 乳清蛋白中的 β -乳球蛋白的三级折叠结构被打开, 其内部含有的多数疏水基团和部分被埋藏的巯基和羟基逐渐暴露出来, 疏水链段在合适条件下易与莲藕淀粉内部的疏水分子聚集在一起, 具有一定的作用力, 从而使莲藕淀粉与乳清蛋白分子间结合性能明显增强。但当乳清蛋白添加量为 60% 时酰胺 II 带吸收峰透过率又呈现出下降趋势, 这可能是由于莲藕淀粉与乳清蛋白之间产生了较弱的相互作用, 使整体分子结构发生了一些变化, 微观上表现为复合膜内部结构致密性降低, 这一结果在 SEM 中也得到了很好的验证。

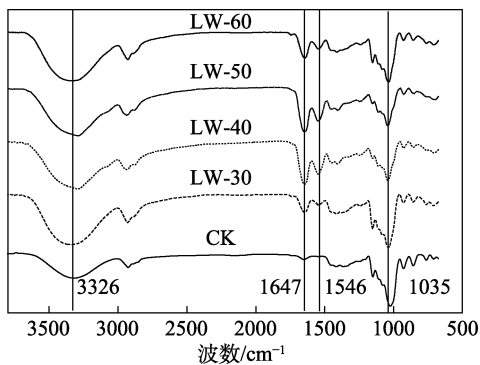


图2 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of lotus root starch/whey protein composite films

2.3 XRD 分析

通过 XRD 对复合膜进行了测试, 可以获得其成分以及内部原子、分子的结构或形态等信息, 可以反映复合材料中不同成分间的结合是否相容, 结果见图 3。

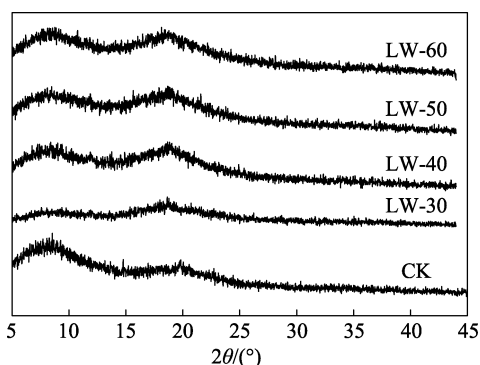


图3 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of lotus root starch/whey protein composite films

如图 3 所示, CK 在 2θ 为 9.5° 及 19.6° 处有两个特定的衍射峰, 说明其具有较好的结晶度, 是一种半晶体生物聚合物。不同复合膜衍射峰的位置没有明显变化, 说明复合膜的结构没有发生明显变化, 这意味着薄膜的晶体性质都得到了完全的保留。结果表明, 复合膜中的各组间具有良好的相容性, 乳清蛋白的加入对莲藕淀粉的晶体结构没有造成明显的影响。

2.4 TG 分析

测试了莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的热性能, 其 TG 与 DTG 曲线见图 4。

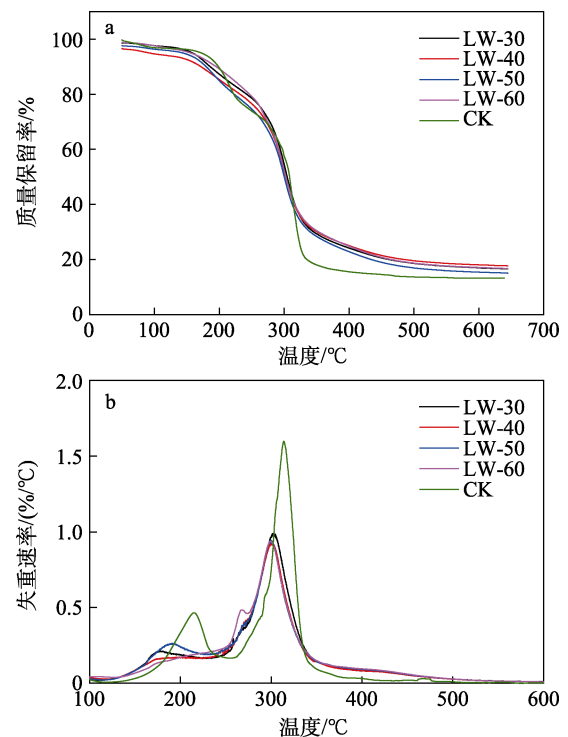


图4 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的 TG (a) 及 DTG (b) 曲线
Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of lotus root starch/whey protein composite films

由图 4a 可知, 复合膜的初始质量损失发生在 $70\sim 110^\circ\text{C}$ 之间, 此阶段的质量损失主要是由于水分的蒸发造成的; 第 2 阶段的质量损失发生在 $160\sim 220^\circ\text{C}$ 之间, 由于甘油的沸点在 198°C 左右, 所以这一阶段质量损失主要是由于甘油的挥发造成的; 第 3 阶段的质量损失发生在 300°C 左右, 此时造成质量损失的原因是莲藕淀粉与乳清蛋白碳骨架的受热分解。由图 4b 可知, LW-30~LW-60 4 种不同乳清蛋白添加量的复合膜的受热分解温度依次为 300.55°C 、 300.71°C 、 301.07°C 、 300.17°C , 由于 LW-50 的分解温度优于其他复合膜, 故热稳定性最好。

2.5 DSC 分析

莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜热稳定性分析如图 5 所示。

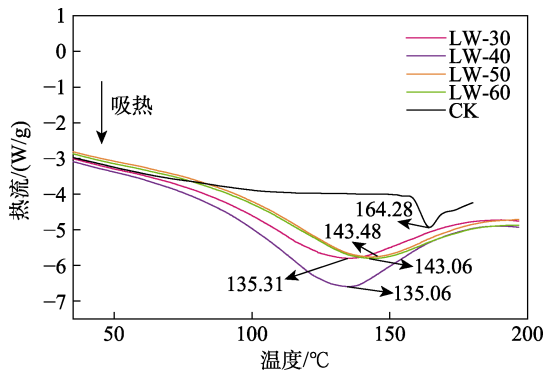


图 5 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of lotus root starch/whey protein composite films

由图 5 可知, 每个样品在热流谱线中均出现一个吸热峰, 这反映了膜内分子有序结构在热力作用下被破坏, 原因可能是在维系多聚链结构(比如蛋白二级结构)分子间和分子内的氢键被破坏之后, 有序相结构逐渐被破坏, 分子热分解^[21]。LW-30、LW-40、LW-50、LW-60、CK 吸热峰的温度分别为 135.31、135.06、143.48、143.06、164.28 °C。复合膜吸热峰的温度变化说明莲藕淀粉与乳清蛋白在成膜时形成了分子间相互作用, 致使两者的结合更加紧密, 热稳定性有所改变。复合膜中 LW-50 的吸热峰温度最高, 热稳定性最好。ALAVI 等^[22]也报道了卡拉胶与乳清蛋白通过疏水相互作用和静电吸引相

互作用改变了其变性温度。

2.6 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的机械性能

通常情况下, 在乳清蛋白与莲藕淀粉共混成膜过程中, 经过热变性, 乳清蛋白分子间氢键以及分子间的二硫键和疏水作用可以使莲藕淀粉内聚, 从而使乳清蛋白分子与莲藕淀粉分子间的结合变得更为紧密。其自身疏水基团和疏基暴露^[23], 可促进疏水作用和分子间二硫键形成。膜液在干燥过程中乳清蛋白分子通过疏水基团以及二硫键形成相对质量更大的聚集体, 而这些聚集体能够提高膜的机械性能^[16]。CK、LW-30、LW-40、LW-50、LW-60 的抗拉强度与断裂伸长率的数据如图 6 及表 1 所示。

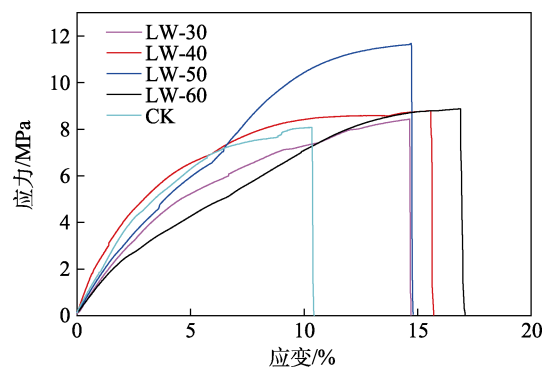


图 6 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of lotus root starch/whey protein composite films

表 1 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的机械性能及阻隔性能

Table 1 Mechanical properties and barrier properties of lotus root starch/whey protein composite films

样品	厚度/mm	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	WVP/[$\times 10^{-12}$ g·cm/($\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)]	OP/[$\times 10^{-11}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]
CK	0.13±0.01 ^a	8.07±0.22 ^d	10.32±0.36 ^d	8.37±1.26 ^a	4.58±0.56 ^c
LW-30	0.13±0.01 ^a	8.42±1.44 ^c	15.67±0.23 ^b	9.48±1.46 ^a	6.58±0.43 ^b
LW-40	0.14±0.01 ^a	8.78±0.72 ^b	15.51±0.46 ^{bc}	9.25±1.42 ^a	7.02±0.94 ^{ab}
LW-50	0.14±0.02 ^a	11.66±0.95 ^a	14.71±0.33 ^c	8.42±1.33 ^a	8.85±0.75 ^a
LW-60	0.14±0.01 ^a	8.87±0.73 ^b	16.78±0.01 ^a	8.24±1.58 ^a	3.83±0.43 ^c

由图 6 和表 1 可知,CK 膜的抗拉强度和断裂伸长率分别为(8.07±0.22) MPa 和 10.32%±0.36%。随着乳清蛋白添加量的增加, 复合膜的抗拉性能总体上呈先增高后降低的趋势, 其中, LW-50 复合膜表现出优良的性能, 其抗拉强度达到(11.66±0.95) MPa, 断裂伸长率为 14.71%±0.33%, 这可能是由于莲藕淀粉与乳清蛋白在此比例下结合得更紧密, 具有良好的分子间作用力。由于乳清蛋白具有良好的成膜性, 通过形成结构致密的网状结构, 可以锁住水分, 此时在甘油的作用下, 甘油分子进入莲藕淀粉与乳清蛋白分子之间, 增加了分子间的相对运动, 增强了膜的柔韧性, 从而提高了复合膜的抗拉强度^[24], 随着乳清蛋白添加量的增加, 莲藕淀粉与乳清蛋白之

间的交联程度产生变化, 在 LW-50 时二者相容性达到最好效果, 当乳清蛋白添加量继续升高时, 部分乳清蛋白分子会以小分子蛋白颗粒形式单独存在, 破坏莲藕淀粉与乳清蛋白分子之间的结构以及大分子间的氢键作用, 从而影响了交联反应中网状结构的形成, 导致复合膜的抗拉强度降低, 这与 FTIR 和 SEM 测试结果一致。此现象还可能由于乳清蛋白浓度升高, 膜液中高分子含量增多, 分子与分子间空间结构紧密, 分子间运动缓慢, 乳清蛋白和莲藕淀粉之间难以稳定结合, 导致膜的抗拉强度随之减小。随着乳清蛋白添加量的增加, 复合膜的断裂伸长率总体呈提高的趋势, 其中 LW-50 复合膜断裂伸长率较低, 乳清蛋白添加量的增加使复合膜的断裂

伸长率提高 5% 左右, 乳清蛋白本身具有良好的成膜性, 在加热条件下其三级结构发生变化, 内部基团逐渐暴露, 干燥成膜过程中乳清蛋白分子内部发生强烈的反应, 氢键的结合更为紧密, 乳清蛋白网络结构更加致密, 分子间和分子内键合变强, 变形能力减小^[25]。此外, LW-50 复合膜的水蒸气透过率和氧气透过率分别为 $(8.42 \pm 1.33) \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 $(8.85 \pm 0.75) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

2.7 莲藕淀粉/乳清蛋白复合膜的阻隔性能

厚度的差异会影响膜的力学性能及阻隔性能^[26], 随着复合成膜材料间质量比例的变化, 膜的厚度有所改变(表 1), 但彼此间并没有显著性差异 ($P > 0.05$)。

将复合膜应用于食品包装中, 其作用主要是用以阻碍食品与周围环境中的水分交换^[27]。随着乳清蛋白添加量的增加, 复合膜的水蒸气透过率呈现先增加后逐渐降低的趋势。这可能是由于莲藕淀粉中小分子物质的小尺寸效应, 一定程度增加了复合膜的比表面积, 其含有的羟基基团逐渐暴露, 与乳清蛋白分子结合形成氢键, 使水分子不易通过复合膜, 水蒸气透过率降低。而复合膜的氧气透过率出现波动, 则可能是由于在添加乳清蛋白的过程中所产生的空间位阻效应在一定程度上阻碍了成膜基质之间的交联作用, 造成了分子间一定的空隙, 从而使 O_2 透过率有所增加, 但随着乳清蛋白添加量的不断提高, 分子间的相互作用提高, 反而导致其 O_2 透过率下降。通过对共混膜阻隔性能分析可知, 共混膜的水蒸气阻隔性能和气体阻隔性能差异较大。这是因为, 水蒸气阻隔性能受水与成膜基质之间相互作用的影响, 而气体阻隔性能主要与膜结构和孔隙度有关^[28]。隋思瑶等^[29]在乳清蛋白膜中添加适量山梨醇, 通过氢键与乳清蛋白形成更为紧密的结构, 从而阻挡水蒸气透过, 使薄膜的水蒸气透过率下降。另一方面, 致密的内部结构在一定程度上可以限制分子运动, 使水分子难以扩散, 从而导致水蒸气透过率降低。

3 结论

制备的莲藕淀粉/乳清蛋白生物膜具有优良的力学性能与阻隔性能, 其中, 乳清蛋白添加量为 50% 时, 制备的 LW-50 复合膜性能最优, 其抗拉强度达到 $(11.66 \pm 0.95) \text{ MPa}$, 断裂伸长率为 $14.71\% \pm 0.33\%$, 水蒸气透过率和氧气透过率分别为 $(8.42 \pm 1.33) \times 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 和 $(8.85 \pm 0.75) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。FTIR、XRD 及 SEM 结果显示, 莲藕淀粉与乳清蛋白具有优异的共混交联能力, 彼此间具有良好的生物相容性。添加量为 50% 的乳清蛋白在莲藕淀粉中

分散得更好, 能够产生更加清晰的融合效应, 过量的乳清蛋白对成膜不利。LW-50 的熔化温度最高, 热力学稳定性最好。制备的 LW-50 不仅满足包装的基本要求, 还具有成本低、安全无毒的优势, 为莲藕淀粉/乳清蛋白膜的后续开发奠定了一定的理论基础。

参考文献:

- [1] GULSAH K, ARZU C M. Antifungal, mechanical, and physical properties of edible film containing *Williopsis saturnus* var. *saturnus* antagonistic yeast[J]. *Journal of Food Science*, 2018, 83(3): 763-769.
- [2] GOMAA M, HIFNEY A F, FAWZY M A, *et al.* Use of seaweed and filamentous fungus derived polysaccharides in the development of alginate-chitosan edible films containing fucoidan: Study of moisture sorption, polyphenol release and antioxidant properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 239-247.
- [3] LYU F (吕飞), DING Y C (丁祎程), YE X Q (叶兴乾). Physical and antimicrobial properties of cinnamon oil/alginate film[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2012, 28(2): 268-272.
- [4] ZHONG Y (钟宇), LI Y F (李云飞). Effects of acid solvents on properties of kudzu starch/chitosan composite edible films[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2012, 28(13): 263-268.
- [5] MAN J M, CAI J W, CAI C H, *et al.* Comparison of physicochemical properties of starches from seed and rhizome of lotus[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88(2): 676-683.
- [6] ZONG J H, JIANG L J, ZHANG D L. Preparation and characterization of chitosan whey protein procyanidin composite membrane[J]. *Food Industry (食品工业)*, 2019, 40(7): 214-218.
- [7] JIANG S J, ZHANG T, SONG Y, *et al.* Mechanical properties of whey protein concentrate based film improved by the coexistence of nanocrystalline cellulose and transglutaminase[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 126: 1266-1272.
- [8] SUKUYAI P, ANONGJANYA P, BUNYAHWUAKUL N, *et al.* Effect of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse on whey protein isolate-based films[J]. *Food Research International*, 2018, 107: 528-535.
- [9] HUANG Y K (黄煜凯). Study on the preparation and properties of chitosan protein composite film and its application in chestnut[D]. Guangzhou: Guangzhou University (广州大学), 2020.
- [10] QAZANFARZADEH Z, KADIVAR M. Properties of whey protein isolate nanocomposite films reinforced with nanocellulose isolated from oat husk[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 91: 1134-1140.
- [11] JIANG S J, ZHANG X, MA Y, *et al.* Characterization of whey protein carboxy-methylated chitosan composite films with and without transglutaminase treatment[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 153(20): 153-159.
- [12] MORILLON V, DEBEAUFORT F, BLOND G, *et al.* Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2002, 42(1): 67-89.
- [13] GOUNGA M E, XU S Y, WANG Z. Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 83(4): 521-530.
- [14] SUN Y (孙阳), ZHANG L M (张利铭), LIU Z L (刘战丽), *et al.* Effect of oleic acid on the properties of chitosan/zein blend film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(12): 2378-2384.
- [15] ZHANG L M, LIU Z L, WANG X Y, *et al.* The properties of chitosan/zein blend film and effect of film on quality of mushroom (*Agaricus bisporus*) [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 155: 47-56.
- [16] WANG Y S (王耀松). The influence of covalent cross-linking on whey protein film formation and its mode of action[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2012.