

# 普鲁兰多糖的添加对可食性复合蛋白膜的改性研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.03.002

高文婧 雷 桥  
曹庆龙 郟梓含

上海海洋大学  
食品学院  
上海 201306

**摘 要:** 添加不同比例的普鲁兰多糖 (PUL) 对乳清分离蛋白-酪蛋白酸钠-甘油 (WPI-NaCas-GLY) 复合蛋白薄膜进行改性, 研究了 PUL 的添加对蛋白基薄膜力学性能、光学性能、氧气渗透率、水蒸气渗透系数和水溶性的影响。实验结果显示, 相较于 WPI-NaCas-GLY 复合蛋白膜, 添加了 PUL 的蛋白基薄膜的拉伸强度下降, 而断裂伸长率增加至 208.26%, 透光率提升了约 11%, 雾度降低了约 6%, 氧气渗透率下降至原来的 1/6 左右, 水溶性有轻微变化。当 PUL 添加的体积分数达到 66% 时, 复合薄膜的水蒸气渗透系数降低至  $2.57 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 氧气渗透率下降至  $0.16 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。由此推论, PUL 具有改善蛋白基薄膜力学性能、光学性能以及阻隔性的功能。

**关键词:** 普鲁兰多糖; 蛋白基薄膜; 力学性能; 阻隔性

**中图分类号:** TS254.4      **文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2020)03-0010-06

**引文格式:** 高文婧, 雷 桥, 曹庆龙, 等. 普鲁兰多糖的添加对可食性复合蛋白膜的改性研究 [J]. 包装学报, 2020, 12(3): 10-15.

## 1 研究背景

近年来, 环保已成为一种时尚, 人们在追求简便、快捷和物品的实用性的同时, 绿色材料也成为其考虑的重要因素。传统的食品包装材料, 如塑料及其衍生物等, 可在食品包装、运输和存储等过程中提供各种便捷, 并在延长食品的货架期中起着关键作用, 但其不可或难以生物降解的特性, 已经造成了严重的生态环境问题。随着可生物降解的食品包装材料的出现, 人们对可再生资源、可降解聚合物等方面的研究兴趣日益浓厚。可食性薄膜是以食用生物大分子为主要基质, 并辅以食用增塑剂, 通过一系列加工工艺, 使成膜基质中的分子相互作用, 干燥平衡后形成具有良好力学性能和选择渗透性的致密薄膜。

本研究的大量前期工作发现, 乳清分离蛋白-酪蛋白酸钠-甘油 (whey protein isolate-sodium caseinate-glycerol, WPI-NaCas-GLY) 复合蛋白膜是一种具有良好力学性能和气体阻隔性的可食性薄膜, 具备替代部分塑料的潜力, 可用作一些水分含量低的干燥食品或油脂食品的内包装材料<sup>[1]</sup>。但由于蛋白质相邻分子之间的相互作用力以及其亲水性, 使得蛋白基薄膜具有一定的脆性及亲水性, 同时蛋白薄膜的阻隔性能和机械强度尚有较大的提升空间。因此, 现有研究采用了添加海藻酸钠、明胶、谷氨酰胺转氨酶、蜂蜡等物质的方法, 有效改善了蛋白基薄膜的水溶性、阻隔性和力学性能等<sup>[2-5]</sup>。

与蛋白基薄膜相比, 多糖具有良好的成膜性能。用这些生物聚合物或其混合物制成的涂层通常被认

收稿日期: 2019-11-29

基金项目: 上海市教育委员会产学研基金资助项目 (15cxy69)

作者简介: 高文婧 (1996-), 女, 江苏苏州人, 上海海洋大学硕士生, 主要研究方向为食品工程与包装技术,

E-mail: gwj187511@126.com

通信作者: 雷 桥 (1970-), 女, 重庆人, 上海海洋大学副教授, 博士, 主要从事功能性食品包装材料开发方面的研究,

E-mail: qllei@shou.edu.cn

为是有效的阻隔层。值得注意的是, 由于蛋白质与多糖的物理化学性质及其相互作用的可变性, 由多糖或蛋白质制成的薄膜通常显示出良好的力学性能, 因此蛋白质与多糖的组合不失为改善薄膜性能的重要途径<sup>[6]</sup>。

普鲁兰多糖 (pullulan, PUL) 是由类真菌酵母金黄色葡萄球菌胞外产生的具有优异成膜性能的水溶性多糖, 可制备出无色、无味、透明、柔软、高度耐油、可热封且具有良好氧气阻隔性能的薄膜<sup>[7]</sup>。目前, 普鲁兰多糖在成膜和包衣材料中的研究已有所报道<sup>[8]</sup>, 研究发现海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、羧甲基壳聚糖、木薯淀粉等能够与普鲁兰多糖形成大量的分子间氢键, 使得制备的复合薄膜具有更高的机械强度和疏水性<sup>[9]</sup>。然而, 蛋白基-普鲁兰多糖可食性薄膜的复合机制及其性能研究鲜有报道, 并且两者在适度条件下极有可能产生美拉德反应, 薄膜改性的空间巨大。为此, 本研究旨在初步探索普鲁兰多糖添加对蛋白基薄膜的改性作用机制, 以期找寻优化复合蛋白基可食性薄膜阻隔性、加工性的有效途径, 从而满足生产实践中不同类型食品的包装要求。

## 2 实验

### 2.1 原料与仪器设备

#### 1) 原料

乳清分离蛋白粉, 蛋白质质量分数不低于 98%, 美国 ISOPURE 公司; 酪蛋白酸钠, 蛋白质质量分数不低于 99.21%, 上海麦克林生化科技有限公司; 普鲁兰多糖, 质量分数为 98%, 上海萨斯化学技术有限公司; 丙三醇 (甘油), 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 去离子水, 实验室自制。

#### 2) 仪器设备

水蒸气渗透率测试仪, PERMATRAN-W Model 1/50G 型, 美国 MECON 有限公司; 氧气渗透率测试仪, OX-TRAN 2/21 型, 美国 MECON 有限公司; 智能电子拉力试验机, XLW (EC) 型, 济南兰光机电技术有限公司; 恒温鼓风干燥箱, DHG-9023A 型, 上海一恒科学仪器有限公司; 循环水式多用真空泵, SHB-III A 型, 郑州长城科工贸有限公司; 透光率/雾度测定仪, WGT/S 型, 上海精科仪器有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S 型, 河南省巩义市科瑞仪器有限公司; 电子数显螺旋测微仪, L-0305 型, 测量范围为 0~25 mm, 中国广陆数字测

控有限责任公司。

### 2.2 薄膜制备方法

1) 准确称量 24 g WPI、16 g NaCas 分别溶解于 400 mL 去离子水中; 将该溶液在室温下搅拌 60 min, 再升温至 85 °C 并持续搅拌 30 min, 以使蛋白质变性;

2) 称量 45 g PUL 粉末溶解于 450 mL 去离子水中, 并于 45 °C 恒温磁力搅拌器中搅拌 2 h, 然后将溶液冷却至室温;

3) 将步骤 1 和 2 制备的两种溶液以体积比 (记为  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$ ) 分别为 1:0, 1:1, 1:2, 2:1, 0:1, 将两者混合, 并添加混合溶液体积 35% 的甘油;

4) 将混合均匀的成膜溶液真空脱气后, 倒入平板中, 置于 60 °C 恒温鼓风干燥箱中干燥 5 h, 烘干成 WPI-NaCas-PUL-GLY 薄膜; 再将薄膜置于 23 °C、50% RH 的恒温恒湿箱中放置待测。

### 2.3 性能测定

#### 1) 厚度

薄膜的厚度是利用 0~25 mm 电子数显螺旋测微仪进行测定。每个薄膜样品随机测 5 处, 取平均值。

#### 2) 力学性能

参照 P. Sukyai 等<sup>[10]</sup>的方法并作改进, 测试膜样品的拉伸强度和断裂伸长率。具体操作步骤如下: 将薄膜样品裁成 15 mm × 50 mm 的矩形, 并设置初始夹持距离为 50 mm, 拉伸速度为 500 mm/min, 记录薄膜的拉伸强度和断裂伸长率, 每个样品测试 3 次, 取其平均值。

#### 3) 光学性能

使用透光率/雾度测定仪对薄膜样品进行透光率和雾度的测定<sup>[11]</sup>。具体操作步骤如下: 将膜裁成 4 cm × 4 cm 的正方形, 紧贴垂直放置于仪器夹具上, 使光束垂直透过样品膜。每个样品测试 3 次, 取其平均值。

#### 4) 水蒸气渗透系数

根据 ASTM E398—13 *Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Sheet Materials Using Dynamic Relative Humidity Measurement*<sup>[12]</sup> 中的方法对薄膜试样的水蒸气渗透率进行测定。仪器参数设置: 两侧相对湿度 10%/100%, 测试温度 37.8 °C。水蒸气渗透系数 (water vapor permeability, WVP) 根据式 (1) 计算而得。

$$WVP = WVTR \times \frac{n}{\Delta p}, \quad (1)$$

式中： $WVTR$  为水蒸气渗透率；

$n$  为样品薄膜厚度；

$\Delta p$  为气体输出压力，0.20 MPa。

### 5) 氧气渗透率

薄膜的氧气渗透率参照 M. E. Gounga 等<sup>[13]</sup>的方法进行测定。用样品切割器将薄膜切成直径约为 50 mm 的样品，气体输出压力调节至 0.50 MPa，并且用于测试薄膜两侧之间的压力为 1 标准大气压，在恒定温度（23 ℃）下测定薄膜的氧气渗透率。

### 6) 水溶性

使用 R. A. D. Carvalho 等<sup>[14]</sup>修改的方法测试薄膜的水溶性。将样品切成 30 mm × 30 mm 的小块，在鼓风机干燥箱中于 105 ℃ 干燥 24 h 后，记录初始质量  $W_1$ 。干燥后，在室温下，将薄膜置于 50 mL 蒸馏水中 24 h。移出未溶解的薄膜样品并于 105 ℃ 下再次干燥，称量直至恒重，最终质量记为  $W_2$ 。每个样品测定均重复 3 次。薄膜的水溶性（water solubility, WS）根据以下式（2）计算而得。

$$WS = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

### 7) 统计分析

每个待测样品随机取样 3 个，并且每个样品至少测量 3 次。使用 SPSS 20.0（statistical product and service solutions 20.0）软件通过 ANOVA 对数据进行统计处理和分析。数据表示为平均值 ± 标准差（standard deviation, SD），并使用 Origin9.0 进行数据分析。

## 3 结果与分析

### 3.1 力学性能

评价薄膜的重要标准之一是其力学性能，而聚合物薄膜的力学性能是通过拉伸强度和断裂伸长率来衡量的。拉伸强度是薄膜在拉伸过程中的最大承载能力，即表征其最大均匀塑性变形的抗力，而断裂伸长率表示薄膜拉伸长度与初始长度之比，表征薄膜的韧性及弹塑性。力学性能受生物大分子的链长、相对分子质量以及支链位置等参数的影响，进而影响生物聚合物的分子间连接性和强度、结构完整性以及机械抗性等。

添加不同  $V_{WPI-NaCas}/V_{PUL}$  比例的复合蛋白薄膜的抗拉强度和断裂伸长率如图 1 所示。

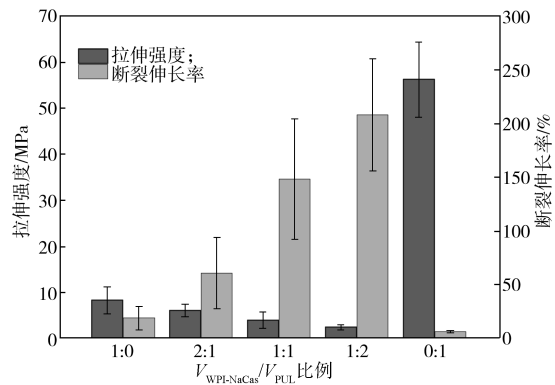


图 1 不同  $V_{WPI-NaCas}/V_{PUL}$  比例对薄膜力学性能的影响

Fig. 1 Effects of different  $V_{WPI-NaCas}/V_{PUL}$  ratios on mechanical properties of films

由图 1 可知，WPI-NaCas 复合蛋白与 PUL 多糖共混成膜后，随着 PUL 添加量的增加，薄膜的拉伸强度有所下降，断裂伸长率显著上升最大增至 208.26%，由此说明 PUL 的添加可以调整蛋白薄膜的拉伸强度和断裂伸长率。这是因为蛋白质链之间的分子间二硫键、氢键以及疏水性相互作用产生交联，使蛋白薄膜具有一定机械强度和完整性，而随着 PUL 添加量的增加，PUL 分子的渗入降低了薄膜基质中蛋白质链之间的分子间相互作用<sup>[15]</sup>。同时实验发现，纯 PUL 薄膜具有较低的断裂伸长率以及较高的拉伸强度，这是由于其本身通过  $\alpha$ -1, 6 糖苷键相互连接而形成的刚性结构所致。

### 3.2 光学性能

添加不同  $V_{WPI-NaCas}/V_{PUL}$  比例的复合蛋白薄膜的透光率和雾度如图 2 所示。

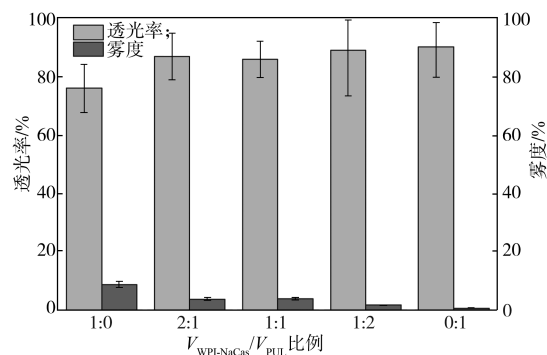


图 2 不同  $V_{WPI-NaCas}/V_{PUL}$  比例对薄膜光学性能的影响

Fig. 2 Effects of different  $V_{WPI-NaCas}/V_{PUL}$  ratios on optical properties of films

由图 2 可知，纯 PUL 薄膜具有较高的透光率以及较低的雾度；添加了 PUL 的薄膜的透光率均高于蛋白基薄膜，其雾度也有所降低，且随着 PUL 添加

量的增加, WPI-NaCas/PUL 薄膜的透光率总体呈上升趋势, 最多提升了约 11%, 雾度则逐渐降低, 降低了约 6%。这是因为受蛋白质、多糖基体的不同性质、空间结构及温度所致的变性影响。本课题组所制得的 WPI-NaCas 蛋白薄膜的透光率略低于 PUL 多糖薄膜, 而对于 WPI-NaCas/PUL 薄膜, 随着 PUL 添加量的增加, PUL 溶液自身的高透明度使得薄膜透光率上升, 雾度下降。此外通过实验现象还可以发现, WPI-NaCas 蛋白、PUL 多糖分子间的相容性较好, 否则蛋白质和多糖之间的热力学不相容性会导致相分离, 致使薄膜中产生不均匀结构, 从而增加光散射, 影响薄膜的透光率。

### 3.3 氧气渗透率

氧气渗透率是检测食品包装材料性能的关键指标之一, 氧气浓度与食品中许多降解反应相关联, 如油脂酸败、酶促褐变及氧化引起的维生素损失等, 从而缩短食品的货架期, 因此保护食品免受氧气破坏是包装的功能之一。与塑料高分子聚合物相比, 生物聚合物薄膜通常具有较低的氧气渗透率, 在大多数情况下该薄膜对食品的贮藏是有利的<sup>[16]</sup>。

图 3 为添加不同  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  比例的复合蛋白薄膜的氧气渗透率。

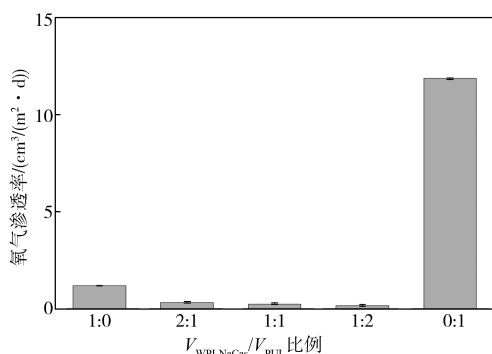


图 3 不同  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  比例对薄膜氧气渗透率的影响

Fig. 3 Effects of different  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  ratios on oxygen permeability of films

如图 3 所示, 尽管 PUL 多糖薄膜对氧气的阻隔性远低于 WPI-NaCas 薄膜, 但添加了 PUL 后, WPI-NaCas/PUL 薄膜的氧气渗透率却显著降低了, 当  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  为 1:2 时, 其氧气渗透率下降至  $0.16 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 下降至原来的 1/6 左右, 有效地改善了薄膜的阻隔性能。这是由于 WPI-NaCas 经高温处理, 蛋白质得以改性, 分子间和分子内折叠产生形成更为紧密的蛋白质网络结构, 薄膜中分子间间隙减小;

此时, 添加的 PUL 成为其良好的交联剂, 并且在薄膜制备过程中, 两种分子间的羰基、氨基经过初始热处理后可能引起美拉德反应, 产生交联作用, 赋予了蛋白结构更强的内聚力, 使 WPI-NaCas 分子的极性增强, 结构线性提高, 从而导致更高的内聚能和更低的自由体积, 降低了薄膜的氧气渗透率。

### 3.4 水蒸气渗透系数

添加不同  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  比例的复合蛋白薄膜的水蒸气渗透系数如图 4 所示。

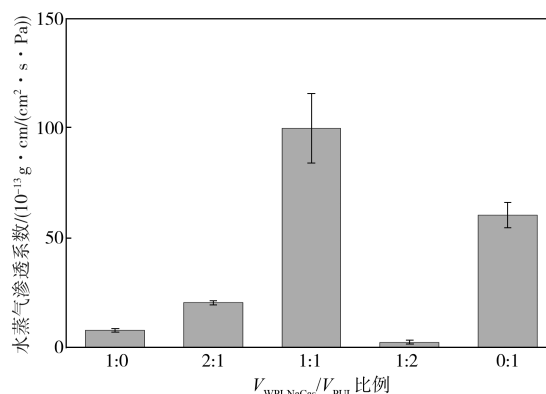


图 4 不同  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  比例对薄膜水蒸气渗透系数的影响

Fig. 4 Effects of different  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  ratios on water vapor permeability of films

图 4 的实验结果显示, 对于可食性薄膜而言, 蛋白基薄膜 WPI-NaCas 因其疏水性氨基的存在, 其水蒸气阻隔性能较高, 而 PUL 多糖薄膜因其含有大量亲水性的羟基, 其水蒸气阻隔性能则较差。

$V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  的比例主导着可食性薄膜的水蒸气阻隔性能参数。当  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  为 1:1 时, 薄膜的水蒸气渗透系数显著上升, 最大升至  $1.00 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , 水蒸气阻隔性能骤降。这是因为 PUL 分子中含有大量羟基 ( $-\text{OH}$ ), 与合成聚合物薄膜 (如低密度聚乙烯或聚偏二氯乙烯) 相比, 其亲水性大大提高, 限制了其形成具有良好防潮性能薄膜的能力。聚合物薄膜的水蒸气渗透性可能受到聚合物链迁移率的影响, 具有较大链迁移率的聚合物薄膜往往具有较大的水蒸气渗透系数。由于混合物中 PUL 的亲水性, 促进了水分子与聚合物侧链的活性结合, 从而产生了微孔道结构, 加快了水蒸气的渗透。此外, 在吸收水分子之后, 薄膜由于结构完整性的降低, 聚合物链的迁移率增加, 薄膜界面处的大分子膨胀使得水扩散量增多。

当  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  为 1:2 时, 水蒸气渗透系数降低

至  $2.57 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ，这可能是由于过多的 PUL 在成膜过程中形成不连续的颗粒，从而抑制了聚合物链的迁移率。同时，WPI 和 NaCas 本身的疏水性氨基酸的存在，使得薄膜的疏水性有所提升。

### 3.5 水溶性

添加不同  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  比例的复合蛋白薄膜的水溶性如图 5 所示。

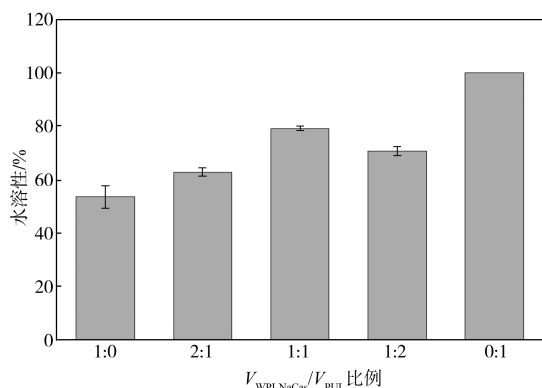


图 5 不同  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  比例对薄膜水溶性的影响

Fig. 5 Effects of different  $V_{\text{WPI-NaCas}}/V_{\text{PUL}}$  ratios on water solubility of films

由图 5 可知，WPI-NaCas/PUL 薄膜在水中的溶解度高于 WPI-NaCas 蛋白膜但低于 PUL 薄膜。蛋白膜在水中的溶解度较低，这是因为蛋白膜经热处理产生的分子相互作用和分子间二硫键的存在。WPI-NaCas/PUL 薄膜较高的溶解性归因于 PUL 的吸湿性及水溶性，且与蛋白薄膜不同的是，其不能通过热处理进行改性。PUL 的溶解度只能通过酯化和乙氧基化来改变。尽管在蛋白质溶液干燥过程中可以形成分子间二硫键，但有研究发现，在乳清分离蛋白与普鲁兰多糖体积比为 1:1 的薄膜中没有观察到二硫键的存在，大量氢键的存在导致薄膜的水溶性上升<sup>[13]</sup>。

## 4 结语

普鲁兰多糖以不同比例掺入乳清分离蛋白-酪蛋白酸钠蛋白基成膜溶液，所制得薄膜的力学性能、光学性能、氧气渗透率、水蒸气渗透系数、以及水溶性显示，PUL 添加的复合蛋白膜在各项性能参数上均存在显著的变化。PUL 的添加使得蛋白质与多糖相互作用产生交联，由于薄膜中存在的二硫键、氢键、离子键以及疏水键的相互作用，降低了薄膜的拉伸强度并提高了断裂伸长率，致使薄膜的刚性降低，拉伸性显著提升。与此同时，交联作用赋予薄膜的

不规则结构及更强的内聚力，使蛋白-多糖复合薄膜具备优于蛋白薄膜的透光率、雾度及氧气阻隔性。因 PUL 多糖的亲水性，蛋白-多糖复合薄膜的水溶性以及水蒸气渗透率较蛋白基薄膜有所增加，但随着 PUL 添加量的适当提高，PUL 团聚形成的颗粒提高了薄膜的水分子阻隔性，交联过程中共价键的生成也能够降低薄膜的水溶性。在可食性食品包装材料的应用方面，PUL 多糖显示出了改善复合薄膜包装性能的巨大潜力。

### 参考文献:

- [1] CHEN G Y, LEI Q. Research on Preparation and Properties of Edible Composite Protein Films[J]. Applied Mechanics and Materials, 2011, 87: 213-222.
- [2] 陈桂云, 雷 桥. 海藻酸钠对可食性复合膜性能的影响研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(12): 400-403. CHEN Guiyun, LEI Qiao. Research of Effect of Sodium Alginate on the Properties of Edible Composite Films[J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(12): 400-403.
- [3] 寻信男, 雷 桥, 包建强, 等. 明胶-酪蛋白酸钠可食性膜的包装性能研究[J]. 包装工程, 2013, 34(15): 40-45. XUN Qiannan, LEI Qiao, BAO Jianqiang, et al. Packaging Performance of Gelatin-Sodium Caseinate Edible Composite Film[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(15): 40-45.
- [4] KAEWPRACHU P, OSAKO K, TONGDEESOONTORN W, et al. The Effects of Microbial Transglutaminase on the Properties of Fish Myofibrillar Protein Film[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2017, 12: 91-99.
- [5] KHANZADI M, JAFARI S M, MIRZAEI H, et al. Physical and Mechanical Properties in Biodegradable Films of Whey Protein Concentrate-Pullulan by Application of Beeswax[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 118: 24-29.
- [6] CIE Ś LA K, SALMIERI S, LACROIX M. Modification of the Properties of Milk Protein Films by Gamma Radiation and Polysaccharide Addition[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(6): 908-914.
- [7] CONCA K R, YANG T C S. Edible Food Barrier Coatings[J]. Activities Report of the R and D Associates, 1993, 45(1): 41-53.
- [8] LAZARIDOU A, BILIADERIS C G, KONTOGIORGOS V. Molecular Weight Effects on Solution Rheology of Pullulan

- and Mechanical Properties of Its Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(2): 151-166.
- [9] 张霖雲, 黄崇杏, 黄兴强, 等. 普鲁兰多糖的改性处理研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2019, 40(13): 200-206.  
ZHANG Linyun, HUANG Chongxing, HUANG Xingqiang, et al. Research Progress of Modification of Pullulan[J]. Food Research and Development, 2019, 40(13): 200-206.
- [10] SUKYAI P, ANONGJANYA P, BUNYAHWUTHAKUL N, et al. Effect of Cellulose Nanocrystals from Sugarcane Bagasse on Whey Protein Isolate-Based Films[J]. Food Research International, 2018, 107: 528-535.
- [11] ASTM International. Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics: ASTM D1003—13[S]. West Conshohocken: ASTM, 2013: 2-7.
- [12] ASTM International. Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Sheet Materials Using Dynamic Relative Humidity Measurement: ASTM E398—13[S]. West Conshohocken: ASTM, 2013: 2-5.
- [13] GOUNGAM 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 Food Engineering, 2007, 83(4): 521-530.
- [14] CARVALHO R A D, GROSSO C R F. Characterization of Gelatin Based Films Modified with Transglutaminase, Glyoxal and Formaldehyde[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(5): 717-726.
- [15] PROMMAKOOL A, SAJJAANANTAKUL T, JANJARASSKUL T, et al. Whey Protein-Okra Polysaccharide Fraction Blend Edible Films: Tensile Properties, Water Vapor Permeability and Oxygen Permeability[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(2): 362-369.
- [16] NAWAB A, ALAM F, HAQ M A, et al. Mango Kernel Starch-Gum Composite Films: Physical, Mechanical and Barrier Properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 869-876.

(责任编辑: 李玉华)

## Modification of Edible Composite Protein Films by Pullulan Addition

GAO Wenjing, LEI Qiao, CAO Qinglong, QIE Zihan

( College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China )

**Abstract:** WPI-NaCas-GLY composite protein films were modified by pullulan (PUL) addition with different ratios. The mechanical properties, optical properties, oxygen permeability, water permeability and water solubility of protein-based films were investigated. The experimental results showed that compared with the WPI-NaCas-GLY composite protein film, the tensile strength of the PUL- protein-based film decreased, while the elongation at break increased to 208.26%, the light transmittance increased by 11%, and the haze decreased by 6%. Furthermore, the oxygen transmission rate has gone down to 1/6, and the water solubility changed slightly. When the amount of added PUL reached 66%, the water vapor transmission coefficient of the film decreased to  $2.57 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ , and the oxygen transmission rate dropped to  $0.16 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ . It was inferred that PUL had the capacity of improving the mechanical properties, optical properties and barrier properties of protein-based films.

**Keywords:** pullulan; protein-based film; mechanical property; barrier property