

葵花籽壳纳米纤维素/壳聚糖/大豆分离蛋白 可食膜制备工艺优化

陈珊珊¹, 陶宏江², 王亚静¹, 马中苏^{1*}

(1. 吉林大学生物与农业工程学院, 长春 130022; 2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

摘 要: 为了研究具有良好性能的可食膜及其制备方法, 该文以大豆分离蛋白(soy protein isolate, SPI)为成膜基材, 向其中添加葵花籽壳纳米纤维素(nano-crystalline cellulose, NCC)和壳聚糖(chitosan, CS)制备得到共混可食膜。通过研究成膜材料配比、pH 值和丙三醇质量浓度对可食膜抗拉强度(tensile strength, TS)、断裂伸长率(elongation, E)、水蒸气透过系数(water vapor permeability, WVP)和氧气透过率(oxygen permeability, OP)的影响, 以可食膜综合性能为响应值, 各因素为自变量, 利用响应面法对工艺参数进行优化, 并建立了二次多项式回归模型, 通过对模型的分析得到各因素对可食膜性能综合影响的大小顺序为 pH 值>成膜材料配比>丙三醇质量浓度。结果表明: 成膜材料质量比 NCC:CS:SPI 为 1.25:0.75:2, pH 值为 3.59, 丙三醇质量浓度为 0.02 g/mL 时, 可食膜性能(抗拉强度、断裂伸长率、水蒸气透过系数和氧气透过率)的综合分达到最高为 0.63。红外和扫描电镜结果表明成膜材料间具有良好的相容性。研究结果可为可食膜的生产应用提供参考。

关键词: 膜; 物理性能; 优化; 葵花籽壳纳米纤维素; 大豆分离蛋白; 壳聚糖

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.08.043

中图分类号: TS210.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-08-0306-09

陈珊珊, 陶宏江, 王亚静, 马中苏. 葵花籽壳纳米纤维素/壳聚糖/大豆分离蛋白可食膜制备工艺优化[J]. 农业工程学报, 2016, 32(8): 306—314. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.08.043 <http://www.tcsae.org>

Chen Shanshan, Tao Hongjiang, Wang Yajing, Ma Zhongsu. Process optimization of soy protein isolate-based edible films containing nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull and chitosan[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(8): 306—314. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.08.043 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

近些年, 以天然高分子材料为基材的可食膜因具有绿色环保、可降解、无毒害的特点, 已经受到了越来越多人的青睐^[1-2]。

纳米纤维素、壳聚糖和大豆分离蛋白都是经济型的可再生产品, 而且都具有可降解、高度安全的特性以及特殊的营养保健功能, 因此它们是制备可食膜较为理想的原材料。纳米纤维素具有高结晶度、高强度、高比表面积、环境友好和成本低^[3-4]等优异性能, 其分子结构存在着大量的-OH, 在与其他天然大分子共混时易形成分子间及分子内氢键, 从而可使共混材料的结构更加稳定。本文采用的纳米纤维素是从工业生产废弃物葵花籽壳中制备得到, 在中国, 葵花籽壳每年的产量有 70 万 t 左右^[5], 其中的纤维素质量分数约为 50%^[6], 以其作为纳米纤维素的来源, 既廉价又有利于农产品的深加工以及废弃物的处理, 同时也为葵花籽的综合利用开辟新的途径。

壳聚糖具有良好的生物相容性和生物可降解性, 以壳聚糖为基材的可食膜应用在鸡蛋、水果、蔬菜、乳制品和肉类等的包装上, 可以有效防止污染及腐败的情况发生, 延长了食品的保质期^[7-8]。大豆分离蛋白是具有高营养的植物蛋白, 其分子结构中存在大量的氢键、离子键和疏水键, 所以它拥有良好的成膜性。大豆分离蛋白膜具有良好的阻气性能, 但其机械强度较差^[9-11]。因此, 为了解决单一成膜组分在实际应用中存在的某些性能差的问题, 以大豆分离蛋白为成膜基材, 向其中添加一种或多种天然物质可以提高可食膜的性能。孙秀秀^[12]等通过向大豆分离蛋白中添加壳聚糖制备得到可食膜, 并对其性能进行研究, 结果表明壳聚糖的添加可以提高可食膜的机械性能和阻湿性。Wang 等^[13]制备了纤维纳米晶/大豆分离蛋白复合材料, 结果表明, 纤维素纳米晶的添加明显提高了复合材料的强度及耐水性, 他们认为, 2 种物质能够很好地相容并起到增强作用的原因是纤维素与蛋白间形成了大量氢键。

本文以大豆分离蛋白为成膜基材, 并添加葵花籽壳纳米纤维素和壳聚糖, 通过流延方法制备了可食膜, 利用单因素试验研究了成膜材料配比、pH 值和增塑剂丙三醇质量浓度对膜性能的影响, 应用响应面试验法建立各因素间的数学模型, 得到制备可食膜的最佳工艺条件, 以期作为纳米纤维素的应用以及可食膜的生产提供参考。

收稿日期: 2015-11-20 修订日期: 2016-02-01

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2015BAD16B05)

作者简介: 陈珊珊, 女, 博士生, 研究方向食品保藏与物流。长春 吉林大学生物与农业工程学院, 130022。Email: css@jlu.edu.cn

*通信作者: 马中苏, 男, 博士, 教授, 研究方向食品保藏与物流。长春 吉林大学生物与农业工程学院, 130022。Email: zmsa@jlu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

试验材料: 葵花籽壳(其中脂肪质量分数为 5.89%, 蛋白质为 4.12%, 粗纤维为 52.16%, 市售), 大豆分离蛋白(蛋白质量分数 90%, 哈尔滨高科技大豆食品有限责任公司), 壳聚糖(脱乙酰度 95.8%, 济南海得贝海洋生物制品有限公司), 氢氧化钠(分析纯, 北京化工厂), 次氯酸钠(分析纯, 天津华东试剂厂), 盐酸(分析纯, 北京鼎国生物科技有限公司), 无水乙醇(分析纯, 北京化工厂), 硫酸(分析纯, 北京化工厂), 冰醋酸、丙三醇(均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 去离子水(电导率 18.2 MΩ/cm, 自制)。

试验仪器: FW-177 中草药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司); JA3003A 型电子精密天平(上海精天电子仪器有限公司); TGL-16C 台式离心机(上海安亭科学仪器厂); 101A-1ET 电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂); 成膜器(20 cm×20 cm)(自制, 有机玻璃); GDP-C 气体渗透性测试仪(德国 Brugger 公司); TSY-T1L 型透湿性测试仪(济南兰光机电技术有限公司); XLW(B) 智能电子拉力试验机(济南兰光机电技术有限公司); FA25 型高速均质器(上海弗鲁克液体机械制造有限公司); Avatar360 傅立叶红外光谱仪(美国尼高力仪器公司); XL-30ESEM 型环境扫描电镜(荷兰 Philips 公司); FD-1C-80 型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 葵花籽壳纳米纤维素制备

取适量经预处理的葵花籽壳粉末于蒸馏水中煮沸, 之后于 80℃ 的水浴中用质量分为 3% NaOH 溶液浸提 4 h, 洗涤至中性; 再于 60℃ 水浴中用质量分为 10% HCl 溶液浸提 2 h, 洗涤至中性, 将滤渣经次氯酸钠脱色和乙醇脱水后干燥, 粉碎得到葵花籽壳纤维素^[14]。

称取适量葵花籽壳纤维素, 按液料比 12 mL/g 分散于质量分数为 60% 硫酸水溶液中, 恒温 40℃ 加热同时不断搅拌 90 min, 之后加入大量去离子水终止反应, 以 10 000 r/min 的速度离心分离提纯样品, 得到乳白色纳米纤维素悬浮液, 将此悬浮液装入透析袋中, 用去离子水透析数天直至 pH 值呈中性, 之后超声振荡 20 min, 真空冷冻干燥后即得葵花籽壳纳米纤维素粉末。经过相关试验表征可知^[14], 葵花籽壳纳米纤维素为棒状结构, 直径为 10~30 nm, 长度为 150~300 nm; 结晶度是 65.85%, 属于典型的纤维素 I 型结晶结构。

1.2.2 可食膜制备

由于大豆分离蛋白具有良好的成膜性, 所以根据预试验结果确定选择以大豆分离蛋白为成膜基材, 并固定其在膜中的质量分数, 以其他成膜材料为添加剂制备可食膜。图 1 为可食膜的制备流程, 称取大豆分离蛋白(soy protein isolate, SPI) 适量, 按液料比 50 mL/g 溶于蒸馏水中, 不断搅拌使之均匀分散, 之后将其置于 85℃ 恒温水浴中加热 30 min, 于 45℃ 水浴保温, 备用; 称取壳聚

糖(chitosan)适量, 溶于体积分数为 1% 冰醋酸水溶液中, 边溶解边搅拌直至完全溶解为止, 备用^[15]。称取葵花籽壳纳米纤维素(nano-crystalline cellulose, NCC)适量分散于蒸馏水中, 用高速均质器分散 30 min, 备用。将配制好的上述 3 种溶液混合, 边混合边搅拌直至充分混匀, 之后调节 pH 值, 加入适量增塑剂丙三醇, 磁力搅拌 30 min, 将膜液在 0.09 MPa 真空度下脱气 2 h。取 100 mL 膜液倒入自制有机玻璃板均匀流延, 于 60℃ 干燥成膜^[16]。干燥后的膜在温度为 (23±2)℃, 相对湿度为 55%±1% 的恒温恒湿箱平衡 48 h 后, 进行相关性能测试。

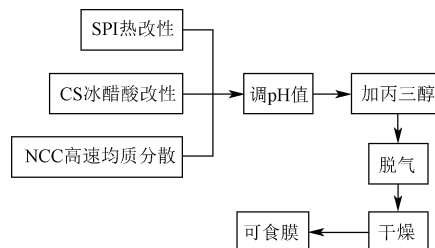


图1 可食膜制备工艺流程

Fig.1 Technological process of edible films

1.2.3 膜性能指标测定

1) 膜厚度的测定

在可食膜的 4 角及中央各取一点, 用螺旋测微器测量这 5 个点膜的厚度, 取平均值, 单位 mm, 用于膜机械性能和物理性能计算。

2) 机械性能的测定

机械性能包括膜的抗拉强度(tensile strength, TS)和断裂伸长率(elongation, E)。按照国标《塑料拉伸性能的测定 第 3 部分: 薄膜和薄片的试验条件》(GB/T 1040.3-2006)测定, 将被测样品膜裁成 15 mm×120 mm 长方形, 实际测量长度为 80 mm, 测试速度为 200 mm/min, 每个样品重复测量 3 次, 计算平均值。

3) 水蒸气透过系数的测定

膜的水蒸气透过系数(water vapor permeability, WVP)按照国标《塑料薄膜和薄片透水蒸气性试验方法-杯式法》(GB1037-1988)和《包装材料试验方法-透湿率》(GB/T16928-1997), 用 TSY-T1L 透湿性测试仪测定, 测试面积 100mm², 单位 g/(cm·s·Pa)。记录 3 组试验数据, 计算平均值。

4) 氧气透过率的测定

膜的氧气透过率(oxygen permeability, OP)按照国标《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法—压差法》(GB/T1038-2000), 用气体透过测试仪测定膜的氧气透过率, 测试面积为 108mm², 单位 cm³/(m²·d·Pa), 记录 3 组试验数据, 计算平均值。试验气体纯度为 99%的氧气^[17]。

5) 综合指标的测定

本试验采用主成分分析法和隶属度综合评分法相结合来确定可食膜性能指标的综合分。主成分分析法是将较高维度的数据降到较低维度, 同时保留原来的信息^[18]。在实际解决问题过程中, 利用这种降维的方法将多指标简化为少量综合指标, 并且给多个指标的重要程度进行

排序,即确定各指标权重,这样可以避免人为赋予权重所造成的主观因素影响,本文应用 SPSS 软件进行主成分分析来确定可食膜各性能指标的权重。

运用隶属度综合评分法^[19]将可食膜的 TS、E、WVP 和 OP 4 个指标进行综合评分,隶属度按下面公式计算,在实际应用过程中,TS 和 E 希望越大越好,因此用公式(1)计算,WVP 和 OP 希望越小越好,因此用公式(2)计算。

$$P = \frac{(A_i - A_{\min})}{(A_{\max} - A_{\min})} \quad (\text{正效应}), \quad (1)$$

$$P = \frac{(A_{\max} - A_i)}{(A_{\max} - A_{\min})} \quad (\text{负效应}). \quad (2)$$

式中 P 为隶属度, A_i 为指标值, $A_{\min}$ 为指标所在列最小值, $A_{\max}$ 为指标所在列最大值。

复合膜的性能综合得分 S 按下面公式计算

$$S = aP_1 + bP_2 + cP_3 + dP_4. \quad (3)$$

式中 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 依次为抗拉强度、断裂伸长率、水蒸气透过系数和氧气透过率 4 个指标的隶属度, a 、 b 、 c 、 d 依次为 4 个指标的权重,本文采用主成分分析得到的权重代入此公式计算。以上指标的试验重复 3 次,结果取平均值。

1.2.4 可食膜红外光谱测定 (Fourier transform infrared spectrometer)

用 Avatar360 傅立叶红外光谱仪 (KBr 压片法) 记录样品的红外光谱图,扫描范围 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.2.5 可食膜扫描电镜 (scanning electron microscope)

采用冷场发射扫描电子显微镜观察膜的表面和截面形态,取 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 膜样品固定,喷金,扫描电镜下观察,加速电压 5 kV 。

1.2.6 可食膜制备单因素试验

取适量葵花籽壳纳米纤维素、壳聚糖和大豆分离蛋白,按 1.2.2 工艺条件制备可食膜,选择某一因素进行试验时,其他因素均选取水平 3 的相应参数。以可食膜的各项性能为指标进行单因素试验分析,因素水平设计见表 1。所有试验均重复 3 次取平均值。

表 1 单因素试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of single factor experiment

水平 Levels	纳米纤维素:壳聚糖:大豆分离蛋白 (质量比) Nano-crystalline cellulose:chitosan: soy protein isolate (mass ratio)	pH 值 pH Value	丙三醇质量浓度 Glycerol concentration/ (g·mL ⁻¹)
1	0.5 : 1.5 : 2	1.0	0.010
2	0.75 : 1.25 : 2	2.0	0.015
3	1 : 1 : 2	3.0	0.020
4	1.25 : 0.75 : 2	4.0	0.025
5	1.5 : 0.5 : 2	5.0	0.030

1.2.7 可食膜制备工艺优化试验

在单因素试验结果的基础上,利用 Design-Expert 软件设计三因素三水平响应面试验,分别选取成膜材料配比、pH 值、丙三醇质量浓度为自变量,以可食膜性能综合分 S 为响应值,试验结果拟合为二次回归模型,最终得到可食膜制备的最优工艺条件。因素水平设计见表 2。所有试验均重复 3 次取平均值。

表 2 响应面分析因素水平表

Table 2 Factors and levels of response surface analysis

水平 Levels	纳米纤维素:壳聚糖:大豆分离蛋白 (质量比) Nano-crystalline cellulose:chitosan: soy protein isolate (mass ratio)	pH 值 pH Value	丙三醇质量浓度 Glycerol concentration/ (g·mL ⁻¹)
-1	0.5 : 1.5 : 2	1.0	0.01
0	1 : 1 : 2	3.0	0.02
1	1.5 : 0.5 : 2	5.0	0.03

1.3 数据统计与分析

计算平均值 (M) 和标准偏差 (SD),结果以 $M \pm SD$ 形式表示,采用 Design-Expert、SPSS17.0、Origin7.5 等软件进行数据处理,以 $P < 0.05$ 的 Duncan 新复极差法进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 成膜材料质量比的影响

表 3 为成膜材料质量比对复合膜 TS、E、WVP 和 OP 的影响。随着 NCC 的增加 TS 呈先增大而后减小的趋势,当 NCC : CS : SPI 为 1 : 1 : 2 时,TS 达到最大值 (16.35 ± 0.42) MPa。这是因为 3 种成膜材料中, SPI/CS 有良好的相容性,较容易形成分子间的网状结构^[20],而添加了 NCC 后,其小颗粒可以有效填充到 SPI/CS 分子间形成的网状结构中,从而形成了更加致密的分子结构,增强了分子间作用力,所以导致 TS 增大。随着 3 种成膜材料比例的不断增大,由于 NCC 比表面积较大易发生团聚,导致 NCC 在 SPI/CS 分子结构中分布不均匀^[21],使原来致密的分子结构变得松散,所以 TS 有所下降。可食膜的 E 随着 NCC 的增加呈减小趋势,这是因为纳米纤维素在复合膜中起着增强的作用^[22],如果过量的加入会使膜变得僵硬,由于 NCC 的添加比例不断增加,其小尺寸效应逐渐明显,会产生较强的分子内作用力,从而减小了膜的柔韧性,因此导致 E 下降。随着成膜材料 NCC 比例的增加膜的 WVP 呈减小趋势,这是因为纤维素分子结构中含有大量的 -OH,而且由于纳米纤维素粒子的小尺寸效应,比表面积较大,所以使 NCC 分子中更多的 -OH 基团暴露出来^[22],与 SPI/CS 形成氢键,导致可食膜结构比较致密,而且水分子通过膜时,要经过扩散和溶解的过程,如果加入了纤维素,可以使水分子的扩散路径变得曲折,延缓其在膜中的运动速度^[23],路径越曲折,可食膜的分子结构越致密,其 WVP 就越低^[24],因此导致 WVP 下降。随着成膜材料 NCC 比例的增加膜的 OP 呈先减小而后增大的趋势,当 NCC : CS : SPI 为 1 : 1 : 2 时,OP 达到最小值 (2.82 ± 0.05) $\times 10^{-5} \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ 。这是因为 SPI 膜本身具有良好的阻气性能,随着 NCC 和 CS 的添加会使分子结构更加致密,从而阻碍了氧气的透过,使 OP 减小^[25]。但是,当过量添加 NCC 后,由于其产生团聚现象,使 NCC 在分子中分布不均匀,产生更多的空隙,因此导致 OP 再一次增大。综上,选择成膜材料质量比 1 : 1 : 2 较为合适。

表 3 成膜材料质量比对可食膜性能的影响

Table 3 Effects of film-forming material ratio on performance of edible films

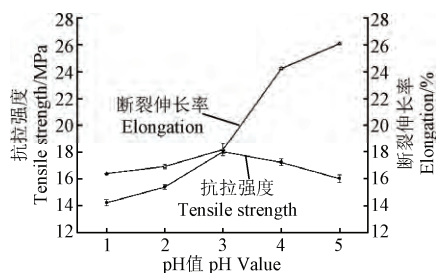
纳米纤维素:壳聚糖:大豆分离蛋白(质量比) Nano-crystalline cellulose:chitosan: soy protein isolate (mass ratio)	抗拉强度 Tensile strength/MPa	断裂伸长率 Elongation/%	水蒸气透过系数 Water vapor permeability/ $10^{-13}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	氧气透过率 Oxygen permeability/ $10^{-5}(\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$
0.5 : 1.5 : 2	15.75±0.35c	21.25±0.33a	1.25±0.03a	3.22±0.08bc
0.75 : 1.25 : 2	15.82±0.06b	21.03±0.54a	1.06±0.05b	2.98±0.01ab
1 : 1 : 2	16.35±0.42a	20.85±0.19b	0.92±0.04c	2.82±0.05a
1.25 : 0.75 : 2	15.91±0.12b	18.25±0.28c	0.88±0.01c	3.09±0.11b
1.5 : 0.5 : 2	14.65±0.09d	16.58±0.17d	0.63±0.05cd	3.15±0.03c

注：不同字母标记的数据表示显著性差异（显著水平 $P<0.05$ ）。pH 值为 3.0，丙三醇质量浓度为 0.02 g·mL⁻¹。

Note: Data marked by different letters in a column indicate significant difference ($P<0.05$). pH value 3.0, glycerol concentration 0.02 g·mL⁻¹.

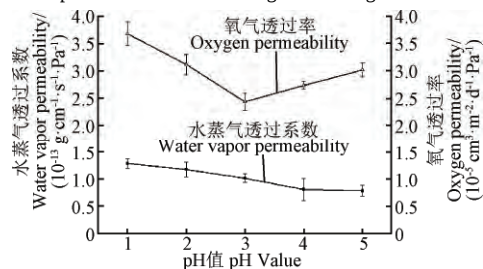
2.1.2 pH 值的影响

图 2 为 pH 值对可食膜 TS、E、WVP 和 OP 的影响。随着 pH 值的增大，可食膜的 TS 呈先增大后减小趋势，pH 值为 3.0 时，TS 达到最大值。这是因为在较酸性条件下，SPI 会有亚基解离情况发生^[26]，破坏了原有的 SPI/CS 分子结构，随着 pH 值的增大，SPI 亚基解离程度降低，使被破坏的 SPI/CS 分子结构得以修复，促进 NCC 在 SPI/CS 分子结构中的分布，导致膜的分子结构致密，所以使 TS 增大。



a. pH 值对可食膜抗拉强度和断裂伸长率的影响

a. Effects of pH values on tensile strength and elongation of edible films



b. pH 值对可食膜水蒸气透过系数和氧气透过率的影响

b. Effects of pH values on water vapor permeability and oxygen permeability of edible films

注：纳米纤维素:壳聚糖:大豆分离蛋白质量比为 1 : 1 : 2，丙三醇质量浓度为 0.02 g·mL⁻¹。

Note: nano-crystalline cellulose:chitosan:soy protein isolate (mass ratio)=1:1:2, glycerol concentration 0.02 g·mL⁻¹.

图 2 pH 值对可食膜性能的影响

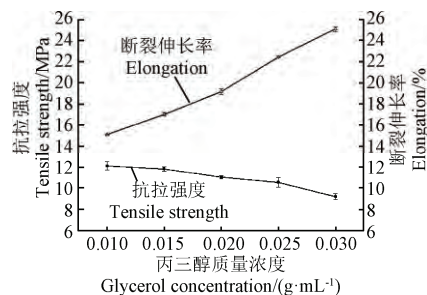
Fig.2 Effects of pH values on performance of edible films

由于 SPI 的等电点介于 pH 值 4.0~5.0 之间，此时 SPI 分子静电荷为 0，因没有静电排斥力的作用使得分子间作用力减小，其颗粒易发生碰撞和凝聚等现象^[27]，导致膜的网状结构被破坏，TS 有减小趋势。可食膜的 E 随着 pH 值的增大而增大，这是因为大豆分离蛋白分子弹性较好，会赋予膜较好地柔韧性，当 pH 值较小时，SPI 会有不同程度酸水解，导致其在膜中含量会有所减少，相

反 SPI 在等电点处 (pH 值为 4.0~5.0) 会发生沉淀析出，导致其在膜中的含量迅速增加，因此膜的 E 呈逐渐增大的趋势。可食膜的 WVP 随着 pH 值的增大呈减小趋势，这是因为当 pH 值增大到 SPI 的等电点附近时，会有 SPI 析出，而析出的大豆分离蛋白分子会渗入到可食膜的孔隙中，使膜的结构更加致密^[1]，而且膜组分中的 NCC 分子中含有量的 -OH，可以与水蒸气结合形成氢键，使水分子在膜中的传递速度减慢，阻碍水蒸气的通过^[28]，因此膜的 WVP 减小。同理可食膜的 OP 也随着 pH 值的增大而减小，当 pH 值为 3.0 时，OP 达到最小值。当 pH 值继续增大时，膜的 OP 有所增大，这是因为可食膜原本致密的分子结构被破坏，导致 OP 增大^[1]，所以膜的 OP 随着 pH 值的增大呈现出先减小后增大的趋势。综上，选择 pH 值为 3.0 较为合适。

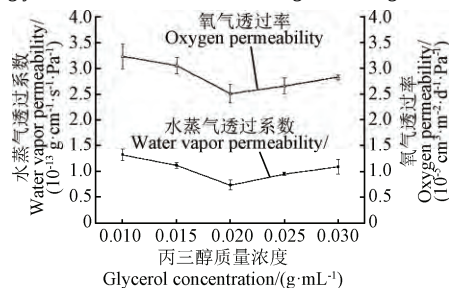
2.1.3 丙三醇质量浓度的影响

图 3 为丙三醇质量浓度对可食膜 TS、E、WVP 和 OP 的影响。



a. 丙三醇质量浓度对可食膜抗拉强度和断裂伸长率的影响

a. Effects of glycerol concentration on tensile strength and elongation of edible films



b. 丙三醇质量浓度对可食膜水蒸气透过系数和氧气透过率的影响

b. Effects of glycerol concentration on water vapor permeability and oxygen permeability of edible films

注：纳米纤维素:壳聚糖:大豆分离蛋白质量比为 1 : 1 : 2，pH 值为 3.0。
Note: nano-crystalline cellulose:chitosan:soy protein isolate (mass ratio)=1:1:2, pH Value 3.0.

图 3 丙三醇质量浓度对可食膜性能的影响

Fig.3 Effects of glycerol concentration on performance of edible films

膜的 TS 随丙三醇质量浓度的增加逐渐减小, 而 E 随丙三醇质量浓度的增加逐渐增大, 这是因为相对于 SPI 而言, 丙三醇属于小分子, 所以会比较容易地插入到膜的大分子链间, 破坏了原来的分子结构, 分子间作用力减弱, 分子链流动性增加, 改善了膜的柔韧性^[12], 因此导致 TS 减小, E 增大。膜的 WVP、OP 随着丙三醇质量浓度的增加呈先减小后增大的趋势, 这是因为丙三醇的加入, 其分子结构中的-OH 可以与成膜的大分子形成氢键, 而且 NCC/CS/SPI 分子间也能够形成氢键^[29], 从而使膜的分子结构更加致密, 因此膜的 WVP、OP 减小。导致 WVP 减小的另一个原因是剩余的一部分-OH 可以与水蒸气结合形成氢键, 使水分子在膜中的传递速度减慢, 因此阻碍了水蒸气的通过^[28]。当丙三醇的添加量继续增加时, 其与 NCC/CS/SPI 各大分子间形成氢键键合力已经大于各分子内的氢键键合力, 导致膜的分子结构中产生空隙^[30], 因此膜的 WVP、OP 再一次增大。综上, 选择丙三醇质量浓度为 0.02 g/mL 较为合适。

2.2 可食膜性能综合得分

为了得到性能良好且制备工艺简单的可食膜, 本试验采用主成分分析法和隶属度综合评分法相结合来确定可食膜性能指标的综合分。应用主成分分析法来确定膜各性能指标的权重, 分别从 3 个单因素试验数据中各抽取 2 组数据进行主成分分析见表 4。利用 SPSS 软件进行数据分析, 结果见表 5、表 6。由表 5 可知, 前 2 个主成分对应的特征根>1, 提取前 2 个主成分的累计方差贡献率达到 92.441%, 超过了 85%, 因此前 2 个主成分基本可以反映全部指标的信息^[31], 可以代替原来的 4 个指标 (TS、E、WVP、OP)。结合各主成分的特征根、方差贡献率以及载荷矩阵系数可以分别求得评价膜性能 4 个指标的权重, 即 TS 权重为 0.34, E 权重为 0.04, WVP 权重为 0.32, OP 权重为 0.30。结合公式 (1)、(2)、(3) 得到可食膜性能综合分为: $S=0.34P_1+0.04P_2+0.32P_3+0.30P_4$ 。

表 4 主成分分析试验数据

Table 4 Test data of contribution rate by principal component analysis

序号 Number	抗拉强度 Tensile strength/MPa	断裂伸长率 Elongation/%	水蒸气透过系数 Water vapor permeability/ $10^{-13}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$	氧气透过率 Oxygen permeability/ $10^{-5}(\text{cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1})$
1	15.75±0.35	21.25±0.33	1.25±0.03	3.22±0.08
2	16.35±0.42	20.85±0.19	0.92±0.04	2.82±0.05
3	14.23±0.23	16.38±0.02	1.29±0.09	3.68±0.22
4	15.40±0.16	16.93±0.17	1.18±0.14	3.12±0.19
5	11.84±0.22	17.06±0.16	1.12±0.06	3.06±0.16
6	11.05±0.13	19.19±0.25	0.74±0.10	2.51±0.38

表 5 主成分分析结果

Table 5 Results of contribution rate by principal component analysis

成分 Component number	特征根 Eigenvalue	方差贡献率 Variance contribution/%	累计方差贡献率 Cumulative variance contribution/%
1	2.318	57.959	58.121
2	1.379	34.482	92.441
3	0.240	5.988	98.428
4	0.063	1.572	100.000

表 6 主成分分析的成分载荷矩阵

Table 6 Component matrix of principal component analysis

成分 Principal component	抗拉强度 Tensile strength	断裂伸长率 Elongation	水蒸气透过系数 Water vapor permeability	氧气透过率 Oxygen permeability
1	0.458	-0.472	0.968	0.974
2	0.832	0.825	0.061	-0.053

2.3 响应面优化试验结果与分析

2.3.1 试验结果

在单因素试验的基础上, 选取成膜材料配比、pH 值和丙三醇质量浓度进行三因素三水平响应面试验, 试验结果见表 7。利用 Design-Expert 软件将表 7 中的试验数据进行多元回归拟合, 得到回归方程, 如下

$$S=0.63+0.037X_1+0.050X_2-0.015X_3+0.0075X_1X_2+0.043X_1X_3-0.013X_2X_3-0.048X_1^2-0.093X_2^2-0.048X_3^2$$

(4)

式中 X_1 为纳米纤维素、壳聚糖、大豆分离蛋白质量比; X_2 为 pH 值; X_3 为丙三醇质量浓度, 单位为 g/mL。

表 7 响应面法试验设计及试验结果

Table 7 Design and result of response surface methodology experiment

试验号 Number	纳米纤维素:壳聚糖: 大豆分离蛋白 Nano-crystalline cellulose:chitosan:soy protein isolate X_1 (mass ratio)	pH 值 pH Value X_2	丙三醇质量浓 度 Glycerol concentration X_3	综合分 Comprehensive score S
1	0	-1	-1	0.45
2	0	1	1	0.50
3	0	0	0	0.64
4	1	1	0	0.58
5	1	0	-1	0.55
6	-1	0	-1	0.54
7	-1	-1	0	0.41
8	1	0	1	0.61
9	1	-1	0	0.45
10	0	0	0	0.63
11	0	0	0	0.61
12	0	0	0	0.64
13	0	-1	1	0.44
14	0	0	0	0.62
15	0	1	-1	0.56
16	-1	0	1	0.43
17	-1	1	0	0.51

对该模型进行方差分析及显著性检验, 结果见表 8。由表 8 可知, 回归模型的 $P<0.0001$, 表明模型差异极显著; 失拟项 $P=0.1939>0.05$, 表明失拟不显著。本试验模型的决定系数 $R^2=0.9810$, 说明该模型与实际试验拟合程度较好, 因此该模型能够很好地对响应值综合分 S 进行分析和预测。

回归方程各项显著性表明, 一次项 X_1 ($P=0.0004<0.01$) 影响极显著, X_2 ($P<0.0001$) 影响极显著, X_3 ($P=0.0397<0.05$) 影响显著, 因此, 对复合膜性能综合分影响最大的是 pH 值, 其次是成膜材料质量比, 最后是丙三醇质量浓度, 即 $X_2>X_1>X_3$ 。二次项均影响极显著。 X_1X_2 、

X_2X_3 交互项作用不显著, X_1X_3 ($P=0.0015<0.05$) 交互作用显著。

表 8 Box-Behnken 设计分析

Table 8 Analysis of variance for Box-Behnken design

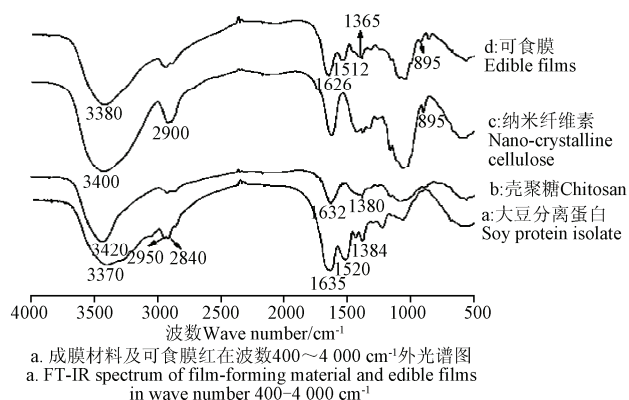
变异来源 Sources	自由度 DOF	F 值 F value	P 值 P value	显著性 Significance
模型 Model	9	40.11	<0.0001	**
X_1	1	39.77	0.0004	**
X_2	1	70.71	<0.0001	**
X_3	1	6.36	0.0397	*
X_1X_2	1	0.80	0.4021	
X_1X_3	1	25.54	0.0015	*
X_2X_3	1	2.21	0.1807	
X_1^2	1	33.94	0.0006	*
X_2^2	1	128.06	<0.0001	**
X_3^2	1	33.94	0.0006	*
剩余 Residual	7			
失拟 Lack of fit	3	2.55	0.1939	
误差 Pure error	4			
总回归 Cor total	16			

注：表中“*”表示差异显著 ($P<0.05$)，“**”表示差异极显著 ($P<0.01$)。
Note: * means significant differences ($P<0.05$), ** means extremely significant differences ($P<0.01$).

2.3.2 回归方程综合寻优与试验验证

利用回归方程预测复合膜制备最优条件为 NCC:CS:SPI=1.25:0.75:2、pH 值为 3.59、丙三醇质量浓度为 0.02 g/mL, 预测得出可食膜性能指标综合分 S 为 0.63。为检验该模型的可行性, 采用得出的各因素最优条件值进行验证试验, 平行试验 3 次, 结果得到 S 为 0.62, 此时可食膜的抗拉强度为 19.56 MPa, 断裂伸长率为 18.20%, 水蒸气透过系数为 0.73×10^{-13} g/(cm·s·Pa), 氧气透过率为 2.21×10^{-5} cm³/(m²·d·Pa), 可见验证试验值与模型预测值比较接近, 重现性良好。结果表明, 该模型的预测结果良好。

本文选取单因素最优条件, 即成膜材料质量比 1:1:2,



pH 值 3.0, 丙三醇添加量 0.02 g/mL 制备可食膜, 其性能综合分为 0.62, 此时可食膜的抗拉强度为 19.38 MPa, 断裂伸长率为 14.17%, 水蒸气透过系数为 1.03×10^{-13} g/(cm·s·Pa), 氧气透过率为 2.08×10^{-5} cm³/(m²·d·Pa); 响应面优化条件下预测可食膜性能综合分为 0.63。从数据上来看结果相差不大, 单因素试验是要确定各因素合适的试验范围; 响应面优化试验是在此基础上找到一组最优的试验结果, 同时还会得到更多的工艺优化信息, 比如各因素对试验结果影响情况, 各因素间交互作用分析等, 使其能够在实际生产过程中得到更好的应用。

2.4 可食膜红外光谱分析

图 4a 为成膜材料和可食膜在波数 400~4000cm⁻¹ 红外光谱图。其中, 3 370、3 420、3 400、3 380 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰为-OH 键和-NH 键的伸缩振动在同一处发生重叠而增宽的多重吸收峰^[32]; 2 950 和 2 840cm⁻¹ 附近的吸收峰是由饱和 C-H 键的伸缩振动所产生^[33]; 1 635、1 632、1 626 cm⁻¹ 处对应的吸收峰为酰胺 I 带, 1 520、1 512 cm⁻¹ 处对应的吸收峰为酰胺 II 带, 1 384、1 380、1 365 cm⁻¹ 附近的吸收峰是酰胺 III 带的吸收峰^[34]; 由于壳聚糖的脱乙酰度极高, 所以在壳聚糖红外谱图 (4b) 中可以看到酰胺 II 带 N-H 的弯曲振动峰消失。在纤维素红外谱图 (4c) 中, 895 cm⁻¹ 处的吸收峰对应于葡萄糖糖苷键-OH 的伸缩振动, 是纤维素脱水葡萄糖单元间 β -糖苷键的特征峰^[35]。

图 4b 为成膜材料和可食膜在波数 1 200~1 700 cm⁻¹ 红外光谱图, 由于纳米纤维素分子中没有酰胺键的存在, 因此只选择了大豆分离蛋白、壳聚糖和可食膜 3 种物质进行图谱观察。为了更清晰的观察酰胺键的变化情况, 选取波数范围为 1 200~1 700 cm⁻¹, 由图可见, 可食膜分子结构中的酰胺 I 带、酰胺 II 带和酰胺 III 带吸收峰向低波数方向移动, 说明可食膜各组分间产生了氢键, 因此宏观表现为可食膜具有良好的抗拉强度。

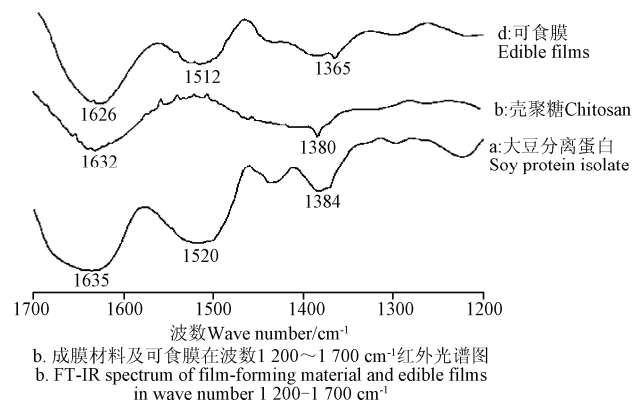


图 4 成膜材料及可食膜红外光谱图

Fig.4 FT-IR spectrum of film-forming material and edible films

2.5 可食膜扫描电镜图分析

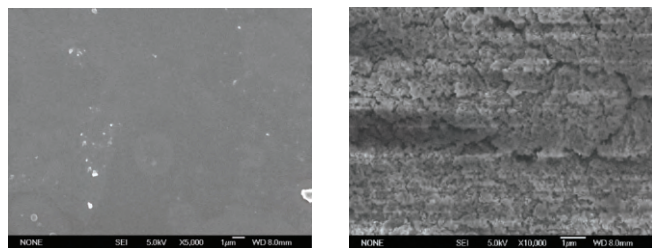
图 5 为最优工艺条件制备得到的可食膜表面及截面扫描电镜图。图 5a 是可食膜表面电镜图, 可以看到其表面比较光滑平整, 大部地方成膜均匀, 有轻微的颗粒状物质, 是因为 NCC 的团聚所造成; 图 5b 是可食膜截面电镜图, 膜截面结构较致密, 孔洞较少, 因此宏观表现

为良好的阻湿及阻气性能, 也说明 NCC/CS/SPI 可以有较好的相容性。

2.6 成本分析与应用前景

本文制备的可食膜因其具有环保、可降解、无毒性特点, 适用于食品的贴体包装。按照本文 1.2.2 制备得到 20 cm×20 cm 的可食膜, 需要膜液 100 mL, 计算其成

本大约为 0.47 元,忽略水电费用。购买规格为 20 cm×20 m 的保鲜膜,市场价格为 4.20 元~6.30 元不等(品牌不同),按照 20 cm×20 cm 大小来计算,其价格在 0.42~0.63 元。本文得到的大豆蛋白基可食膜制备工艺简单、成本低廉、安全无毒、可降解,而且能够有效利用工业生产废弃物,适合于工业生产,因此具有良好的应用前景。



a. 可食膜表面扫描电镜图 (5000×)
a. SEM of surface of edible films
b. 可食膜截面扫描电镜图(10000×)
b. SEM of cross-section of edible films

图 5 可食膜扫描电镜图
Fig.5 SEM of edible films

3 结 论

1) 以葵花籽壳纳米纤维素、壳聚糖和大豆分离蛋白为成膜材料可制备得到可食膜,其拓宽了纳米纤维素的应用范围。这种可食膜在可降解包装领域中有较好的应用前景。

2) 采用主成分分析法和隶属度综合评分法相结合来确定可食膜性能指标的综合分。通过主成分分析法确定了可食膜各性能指标的权重,分别是抗拉强度权重为 0.34,断裂伸长率为 0.04,水蒸气透过系数为 0.32,氧气透过率为 0.30。

3) 通过单因素试验和 Box-Behnken 响应面法设计三因素三水平试验,以可食膜性能综合分为目标值,得到最佳制备条件为成膜材料质量比为 1.25 : 0.75 : 2, pH 值为 3.59,丙三醇质量浓度为 0.02 g/mL,预测得出可食膜性能综合分为 0.63。在此条件下验证试验得到可食膜性能综合分为 0.62,此时可食膜的抗拉强度为 19.56 MPa,断裂伸长率为 18.20%,水蒸气透过系数为 0.73×10^{-13} g/(cm·s·Pa),氧气透过率为 2.21×10^{-5} cm³/(m²·d·Pa),表明工艺优化科学合理。根据响应面试验结果表明,pH 值对可食膜性能综合分影响最大,其次是成膜材料质量比,丙三醇质量浓度影响最小。可食膜红外光谱及扫描电镜表明,成膜材料之间具有良好的相容性。

【参 考 文 献】

[1] 隋思瑶,张宁,王亚静,等. 超声波微波协同改性乳清蛋白/壳聚糖可食膜工艺优化[J]. 农业工程学报, 2014, 30(10): 254—261.
Sui Siyao, Zhang Ning, Wang Yajing et al. Process optimization of whey protein concentrate-chitosan edible films modified by ultrasonic/microwave assisting treatment[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(10): 254—261. (in Chinese with English abstract)

[2] 钟宇,李云飞. 酸溶剂对葛根淀粉/壳聚糖复合可食膜性能的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(13): 263—268.
Zhong Yu, Li Yunfei. Effects of acid solvents on properties of kudzu starch/chitosan composite edible films[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(13): 263—268. (in Chinese with English abstract)

[3] Lou Zaixiang, Wang Hongxin, Li Jing, et al. Effect of simultaneous ultrasonic/microwave assisted extraction on the antioxidant and antibacterial activities of burdock leaves[J]. Journal of Medicinal Plants Research, 2011, 5(22): 5370—5377.

[4] Saha M, Eskicioglu C, Marin J. Microwave ultrasonic and chemo-mechanical pretreatments for enhancing methane potential of pulp mill wastewater treatment sludge[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 7815—1826.

[5] Grover S S, Chanh G S, Masoodi F A. Effect of particle size on surface properties of apple pomace[J]. International Journal of Food Properties, 2003, 6(1): 1—7.

[6] Siro I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review[J]. Cellulose, 2010, 17(3): 459—494.

[7] Martínez-Camacho A P, Cortez-Rocha M O, Ezquerro-Brauer J M, et al. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82(2): 305—315.

[8] Yinyong Li, Xiaolei Guo, Pengfei Lin, et al. Preparation and functional properties of blend films of gliadins and chitosan[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 81(2): 484—490.

[9] Dongying Jia, Yu Fang, Kai Yao. Water vapor barrier and mechanical properties of konjac glucomannan-chitosan-soy protein isolate edible films[J]. Food and Bioprocess Technology, 2009, 87(C1): 7—10.

[10] Gabriela A, Denavi, Pérez-Mateos Miriam, et al. Structural and functional properties of soy protein isolate and cod gelatin blend films[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(8): 2094—2101.

[11] Martins J T, Bourbon A I, Pinheiro A C, et al. Biocomposite films based on kappa-carrageenan/locust bean gum blends and clays: physical and antimicrobial properties[J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(8): 2081—2092.

[12] 孙秀秀,马中苏. 大豆分离蛋白/壳聚糖可食膜的制备及其性能的研究[J]. 中国农业科技导报, 2009, 11(6): 80—85.
Sun Xiuxiu, Ma Zhongsu. Development and characterization of soy protein isolate/chitosan edible films[J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2009, 11(6): 80—85. (in Chinese with English abstract)

[13] Wang Yixiang, Cao Xiaodong, Zhang Lina. Effects of cellulose whiskers on properties of soy protein thermoplastics[J]. Macromolecular Bioscience, 2006, 6(7): 524—531.

- [14] 陈珊珊, 陶宏江, 王亚静, 等. 葵花籽壳纳米纤维素制备工艺优化及其表征[J]. 农业工程学报, 2015, 31(15): 302—308. Chen Shanshan, Tao Hongjiang, Wang Yajing et al. Process optimization of nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull and characterization[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), 2015, 31(15): 302—308. (in Chinese with English abstract)
- [15] 陈珊珊, 王亚静, 陶宏江, 等. 微波-超声波协同作用对大豆分离蛋白-壳聚糖复合膜性能的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(7): 225—229. Chen Shanshan, Wang Yajing Tao Hongjiang, et al. Effect of combined microwave-ultrasound treatment on the properties of soy protein isolate-chitosan composite films[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(7): 225—229. (in Chinese with English abstract)
- [16] 王喆. 超声波-微波联合调控作用对大豆分离蛋白基膜性能影响[D]. 长春: 吉林大学生物与农业工程学院, 2014. Wang Zhe. The effect of ultrasonic/microwave assisted treatment on the properties of soy protein isolate-based films[D]. Changchun: College of Biological and Agricultural Engineering, Jilin University, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [17] Gallstedt M, Hedenqvist M S. Oxygen and water barrier properties of coated whey protein and chitosan films[J]. Journal of Polymers and Environment, 2002, 10(1/2): 1—4.
- [18] 刘晶晶, 孙永海, 谢高鹏, 等. 基于味觉传感器阵列的玉米汁饮料分类辨识[J]. 农业工程学报, 2012, 28(24): 265—271. Liu Jingjing, Sun Yonghai, Xie Gaopeng, et al. Classification identification of corn juices based on taste sensor array[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), 2012, 28(24): 265—271. (in Chinese with English abstract)
- [19] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 134—136.
- [20] Sil V A S S, Goodfellow B J, Benesch J, et al. Morphology and miscibility of chitosan/soy protein blended membranes[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(1): 25—31.
- [21] Meng Li, Dong Li, Li Junwang, et al. Creep behavior of starch-based nanocomposite films with cellulose nanofibrils[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 957—963.
- [22] Silvério H A, Flauzino Neto W P, Dantas N O, et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corn cob for application as reinforcing agent in nanocomposites[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 44: 427—436.
- [23] Azeredo H M C, Mattoso L H C, Wood D, et al. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers[J]. Journal of Food Science, 2009, 74(5): 31—35.
- [24] Mu Changdao, Guo Jimin, Li Xinying, et al. Preparation and properties of dialdehyde carboxymethyl cellulose crosslinked gelatin edible films[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 27(1): 22—29.
- [25] 周美丽. 纤维素增强壳聚糖/普鲁兰多糖包装材料的研究[J]. 包装工程, 2015, 36(11): 61—64. Zhou Meili. Cellulose Enhanced chitosan/pullulan packaging materials[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(11): 61—64. (in Chinese with English abstract)
- [26] 赵谋明, 源博恩, 罗东辉, 等. 酸性条件下大豆分离蛋白的亚基解离[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2011, 39(9): 22—27. Zhao Mouming, Yuan Boen, Liu Donghui, et al. Subunit dissociation of soybean protein isolates in acid conditions[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2011, 39(9): 22—27. (in Chinese with English abstract)
- [27] Ferreira C, Nunes C, Delgadillo I, et al. Characterization of chitosan-whey protein films at acid pH[J]. Food Research International, 2009, 42(7): 807—813.
- [28] Hopkins E J, Chang C, Lam R S H, et al. Effects of flaxseed oil concentration on the performance of a soy protein isolate-based emulsion-type film[J]. Food Research International, 2015, 67: 418—425.
- [29] Wang Zhe, Sun Xiuxiu, Lian Zixuan, et al. The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the properties of soy protein isolate/microcrystalline wheat-bran cellulose film[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 114(2): 183—191.
- [30] Rocha G O, Farias M G, Piler de Carvalho C W, et al. Biodegradable composite films based on cassava starch and soy protein[J]. Polimeros-Ciencia E Tecnologia. 2014, 24(5): 587—595.
- [31] 任雪松, 于秀林. 多元统计分析[M]. 北京: 中国统计出版社, 2011: 190.
- [32] 刘幸幸, 王家俊, 刘海龙, 等. 壳聚糖/大豆分离蛋白复合包装膜的制备与表征[J]. 包装工程, 2012, 33(3): 46—50. Liu Xingxing, Wang Jiajun, Liu Hailong, et al. Preparation and characterization of chitosan/soy protein isolate packaging composite film[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(3): 46—50. (in Chinese with English abstract)
- [33] Pranoto Y, Rakshit S K, Salokhe V M. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin[J]. LWT-Food Science and Technology, 2005, 38(8): 859—865.
- [34] Mathew S, Abraham T E. Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(5): 826—835.
- [35] Siro I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review[J]. Cellulose, 2010, 17(3): 459—494.

Process optimization of soy protein isolate-based edible films containing nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull and chitosan

Chen Shanshan¹, Tao Hongjiang², Wang Yajing¹, Ma Zhongsu^{1*}

(1. College of Biological and Agricultural Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Nano-crystalline cellulose (NCC), chitosan (CS) and soy protein isolate (SPI) are all economic renewable products. Due to their degradability, high safety and special nutritious and healthcare function, they are ideal raw materials to prepare edible membranes. NCC boasts the advantages of high crystallinity, high strength, high specific surface area, environmental-friendliness and low cost. Their molecular structure contains a large amount of $-OH$. When mixed with the other natural macromolecules, they might easily form intermolecular and intramolecular hydrogen bonds to contribute to the stability of the structure of blended materials. The NCC adopted by the paper comes from the sunflower seeds hull, a kind of industrial production waste. The CS boasts favorable biocompatibility and biodegradability. Edible membranes with CS as the basic material can effectively prevent the occurrence of food pollution and corrosion, and extend the expiration date of food. SPI is a kind of vegetable protein with rich sources and nutrition and prepared through alkali dissolution acid sedimentation, whose protein content can reach above 90%. Soybean β -conglycinin, 7S, glycinin, and 11S, are its major components. As a highly nutritious plant protein, SPI has a lot of hydrogen bonds, ionic bonds and hydrophobic bonds in its molecular structure, so it has a favorable membrane-forming property. Despite of a strong performance of air resistance, SPI is poor in terms of its mechanical strength. Although there is poor performance for the single membrane-forming component existing in practical applications, the performance of edible membrane can be improved by adding one or multiple natural materials with SPI as the basic membrane-forming material. In order to study edible membrane with a favorable performance and its preparation methods, this paper adopts SPI as the basic membrane-forming material, and adds NCC and CS into the material. The edible membrane is prepared through the alloying-casting-evaporation method. The single-factor experiment is conducted to study the influence of the material ratio, the pH value of membrane-forming materials and the mass concentration of edible membrane on the tensile strength, elongation at break, water vapor permeability and oxygen permeability of edible membrane. The principal component analysis (PCA) and the membership comprehensive rating are combined to work out the comprehensive score of the performance of edible membrane. In the single-factor experiment, the comprehensive score of edible membrane performance is adopted as the response value and various factors as independent variables. The response surface method is employed to optimize the process parameters. The quadratic polynomial mathematic model is built, and the validity of the model and the interaction between various factors are analyzed. Through the analysis of the model, the influence degree of various factors on edible membrane is in the following order: pH value > membrane-forming material ratio > mass concentration of glycerol. The optimal processing conditions for edible membrane are: membrane-forming material ratio is NCC:CS:SPI of 1.25:0.75:2, pH value is 3.59, and mass concentration of glycerol is 0.02 g/mL. Under the optimal conditions, the comprehensive score of the performance of edible membrane is predicted to reach 0.63. Through the verification experiment, the comprehensive rating of the performance of edible membrane is 0.62, the tensile strength was 19.56 MPa, elongation at break was 18.20%, water vapor permeability was 0.73×10^{-13} g/(cm $\cdot$ s $\cdot$ Pa) and oxygen permeability was 2.21×10^{-5} cm³/(m² $\cdot$ d $\cdot$ Pa) of edible films. This suggests that the process optimization is scientifically viable, and the infrared and scanning electron microscopic results suggest there is a good compatibility between membrane materials. The research findings of this paper can provide references for production and applications of edible membrane.

Keywords: film; physical properties; optimization; nanocrystalline cellulose from sunflower seed hull; soy protein isolate; chitosan