

大豆分离蛋白膜制备及改性研究的现状和应用

汪洲, 徐淑艳, 孙巧歌, 胡莺, 李皓毅, 赖丽云
(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 整理和归纳目前国内外关于大豆分离蛋白 (Soy Protein Isolate, SPI) 膜的制备方法及其改性研究的最新研究成果, 为将来制备高性能的该系列材料提供依据。**方法** 归纳整理国内外文献, 从文献中归纳 SPI 膜的基本性能和目前 SPI 膜的 3 种主流制备方法, 并从力学性能、防潮性能、抑菌性能、阻氧阻湿性能等 4 个方面介绍 SPI 膜的改性研究现状, 最后对 SPI 膜的应用情况进行归纳。**结果** SPI 具有来源广泛、价格低廉、环境友好等诸多优点。在对其进行改性后, 由 SPI 制备薄膜的成膜性能、力学性能、防潮性能、抑菌性能、阻氧阻湿性能均有显著提高。**结论** 对 SPI 膜进行有效改性后, 其在保鲜包装、环保包装、可食用包装、风味食品包装等领域具有广泛且良好的发展前景。

关键词: 大豆分离蛋白; 成膜工艺; 改性; 应用

中图分类号: TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)11-0119-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.11.018

Current Situation and Application of Preparation and Modification of Soy Protein Isolate Film

WANG Zhou, XU Shu-yan, SUN Qiao-ge, HU Ying, LI Hao-yi, LAI Li-yun
(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to collect and summarize the latest research results on the preparation and modification of soy protein isolate (SPI) film at home and abroad to provide basis for the preparation of high-performance series of materials in the future. The basic properties of SPI films and the three main preparation methods of SPI films were summarized by sorting out the literature at home and abroad. The current research situation of SPI modified films was introduced from four aspects, including mechanical properties, moisture-proof properties, bacteriostasis, oxygen and humidity resistance. Finally, the potential application directions of SPI films were summarized. SPI had many advantages, such as wide source, low price, environmental friendliness, etc. After modification, the film-forming properties, mechanical properties, moisture-proof properties, bacteriostasis, oxygen and humidity resistance of SPI films were significantly improved. After effective modification, SPI film has broad and good development prospects in the fields of fresh-keeping packaging, environmental protection packaging, edible packaging, flavor food packaging, etc.

KEY WORDS: soy protein isolate; film forming process; modification; application

石油基聚合物被广泛使用, 如聚乙烯、聚苯乙烯、全统计, 目前国内每年的废弃塑料质量已超过 1500 万吨, 且总量仍在持续增长^[2]。在废弃塑料中, 塑料

收稿日期: 2019-10-08

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2572017DB03); 东北林业大学大学生科研训练项目 (KY2019001)

作者简介: 汪洲 (1994—), 男, 东北林业大学硕士生, 主攻包装材料。

通信作者: 徐淑艳 (1976—), 女, 博士, 东北林业大学副教授、硕导, 主要研究方向为包装材料。

包装废弃物占很大比例^[3]。为了解决这一环境问题,人们加强了对环境友好且天然可再生生物聚合物材料的开发。

在各种生物聚合物材料中,大豆分离蛋白(Soy Protein Isolate, SPI)由于其具有来源广泛、价格低廉、环境友好、天然可再生等诸多性质而备受人们关注。虽然SPI优点突出,但是纯SPI做成的膜仍然存在许多缺点,其原因可以归结为以下几点。

1) 纯SPI的熔融加工温度为200℃,纯SPI的分解温度接近此温度,且纯SPI玻璃化转变温度与熔融加工温度以及分解温度也十分接近,这导致纯SPI膜很难进行大规模工业加工^[4]。

2) 纯SPI膜力学性能虽优于纯壳聚糖等其他生物聚合物材料制成的膜,但仍然达不到日常使用的标准^[5-6]。

3) 虽然纯SPI在做成薄膜后本身具有一定的阻氧阻湿性能,但表面并不疏水。

4) 虽然纯SPI膜具有一定的抗微生物能力,但并不足以满足使用要求,这限制了SPI膜的应用范围,减少了SPI膜的使用寿命^[7]。

为了改善SPI薄膜的综合性能,通常采用改性的方法对其进行处理,如物理改性、化学改性、酶改性等。具体的方法包括微波处理、酸碱调节、高压处理、混合、水解、交联、接枝等^[8]。文中将从SPI膜的制备、改性、应用等几个方面做深入的讨论和评述。

1 大豆分离蛋白膜的制备

1.1 溶液浇铸法

溶液浇铸法原理是根据蛋白质在溶剂中的分散性和溶解性,改变溶液的酸碱值,使其远离等电点,从而使蛋白质构象打开,然后将溶液倾倒入平板中,最终干燥成膜的一种方法^[9]。此方法操作简单,是实验室常用的SPI成膜方法^[10-12]。由于成膜时间较长,因此,此方法很难大规模应用于工业生产^[1]。

溶液浇铸法中,由于SPI本身是亲水的,而水又是最容易获得的亲水性物质溶剂,因此水便成为了SPI最常用的分散介质,实验室中常用的水溶剂为蒸馏水或去离子水。除水之外,乙醇也是常见的SPI溶剂^[13]。由于SPI本身具有蛋白质脆性,为了使其更好地成膜,需添加增塑剂以减弱蛋白质脆性。甘油作为一种常见的多元醇增塑剂,因具有价格低廉、易于生物降解且对热处理不敏感等诸多优良特性,从而成为了最佳选择^[14]。在SPI成膜的过程中,为了使其分散更均匀,成膜后性能更好,一般将膜液配制温度控制在80~90℃之间,并不断搅拌30~60 min。为了使蛋白质构象更好地打开,溶液一般调节至弱碱性,pH值大致范围为9.5~10,当然,也存在调节至9.0^[15]和

11.5^[16]的情况,产生这种情况的原因可能与SPI的来源不同有关。调节至弱碱性常用的试剂为NaOH,若在改性过程中,改性物质本身就具有弱碱性,则不必再添加NaOH^[17]。溶解完毕后一般还需要经历去气泡的过程,以保证其正常成膜,这个过程一般在真空干燥箱中完成^[17-18]。完成上述过程后将溶液均匀平铺在玻璃板或玻璃槽中将其晾干,也可以将溶液均匀平铺于聚苯乙烯陪替氏培养皿或皮氏培养皿上^[19],这个过程一般要持续12~36 h。除了上述方法,也可以通过冷冻干燥^[18]和添加沉淀剂^[20]等方法来加速这个过程。

1.2 熔融法

熔融法是工业应用中最常见的成膜方法,其应用较多的方式是熔融挤出成型和熔融延压成型^[21-22]。这2种方式的成膜前提都是将成膜物质加热转化为塑性熔体状态。由于改性后SPI具有热塑性,因此熔融法可以应用于SPI膜的成型^[23]。在熔融挤出成型工艺中,将SPI转化为塑性熔体后,经成型模具挤出,然后通过吹塑、流延、牵引等方法形成薄膜。在熔融延压成型工艺中,则是将SPI膜转化为塑性熔体后,再通过一系列相向旋转的水平辊筒间隙,从而形成薄膜。

挤出工艺与延压工艺近似,仅是最后成膜的部位稍有一点不同。与溶液浇铸法相比,熔融法产生的废弃物更少,成膜速率更快,更适用于工业生产。由于SPI本身的熔融温度与分解温度十分接近,导致加工温度的选择区间非常窄,且SPI自身的玻璃态转化温度也接近于熔融温度和分解温度^[5],这些不利因素大大增加了加工难度。为了改变这一现状,人们做了大量相关研究,岩鹿等^[24]研究发现,丙烯酸甲酯(MA)与SPI发生接枝反应能有效提高SPI的热稳定性。接枝改性后的SPI分解温度可由230℃提升至300℃以上,且接枝率越高,SPI的分解温度也越高。此外,MA与SPI发生接枝反应后SPI内的活性基团,如羟基、氨基等,发生了接枝共聚反应,分子内和分子间形成氢键的概率大大降低,使之前被氢键等次级键紧紧束缚的SPI分子可以平动或转动,这一变化导致改性后的SPI在20~25℃时就出现了较为明显的玻璃化转变过程,且接枝率越高,其玻璃化转变温度越低。MA与SPI反应后的SPI接枝率可高达70%。与MA和SPI发生接枝反应的原理类似,甲基丙烯酸甲酯(MMA)^[24]、树皮提取物(PBE)^[25]与SPI发生接枝反应时也具有类似的功效。除了发生接枝反应,Yan等^[26]研究表明,添加纳米原纤化纤维素(TNFC)可与SPI之间直接形成氢键,也可以提升SPI的热稳定性。由于在氢键增加后,其玻璃态转变温度是否改变,文中并未给出说明,因此需要进行差热分析后进一步

讨论。除了上述方法, Garrido 等^[27]研究发现, 向 SPI 中添加水解角蛋白 (HK), 增加硫含量并使之与 SPI 之间形成二硫键, 可以提升 SPI 的热稳定性。SPI 玻璃态转化温度是否满足需求, 文中也没有给出说明, 因此需要进行热差分析后进一步讨论。

1.3 涂布法

涂布法又称涂膜法, 常用于蔬菜水果的保鲜^[28—30]。其工作原理是将改性后的 SPI 膜液涂布于需要保护的产品表面, 待其干燥后形成薄膜。李颖等^[31]的研究表明, SPI 膜液可以减弱被保护产品与外界环境的气体交换, 减少内部水分的蒸发, 阻碍空气中的氧气与被保护物发生作用, 从而延长被保护产品的保鲜时长。必要时这层薄膜也可以抑制微生物的生长, 以达到延长被保护产品保鲜期的目的^[32]。膜液的制备原理与溶液浇铸法 (见 2.1 节) 类似。

2 大豆分离蛋白膜的改性研究现状

2.1 力学性能

SPI 膜的力学性能是最重要的指标之一, 所有的一切应用均需建立在良好力学性能的基础之上, 没有良好的力学性能, SPI 膜的应用就无法进行。由于纯 SPI 膜本身的力学性能并不能满足人们的要求, 因此研究者对 SPI 膜进行了大量的改性研究, 以期获得具有理想力学性能的 SPI 膜。影响 SPI 膜力学性能的条件有很多, 大致上可以分为 2 类, 即处理条件和改性剂种类与含量。

热处理会导致蛋白质变性, 不同的热处理温度和时间会影响蛋白质的展开程度, 进而影响蛋白质交联的强度和程度。郭宽等^[33]的研究表明, 随着温度的增高, SPI 膜的抗张强度逐渐增大, 在 90 °C 时出现拐点。此时 SPI 膜的抗张强度为 (9.31±1.57) MPa, 比 60 °C 时的抗张强度增加了 37%; 超过 90 °C 后, 抗张强度增加不明显。高压处理后的大豆分离蛋白分子颗粒变小, 分子间作用增强, 二硫键部分断裂, 巯基含量增加, 有利于成膜时形成分子间氢键, 从而影响 SPI 的力学强度。马中苏等^[34]研究发现, 随着压力升高, 大豆分离蛋白膜的抗张强度增大。膜的抗张强度最大值较未进行加压处理时提高了 44%。微波能够整体穿透 SPI 结构, 使能量可以迅速达到反应物的各官能团上, 使 SPI 内分子发生再交联, 从而改善 SPI 性能。赵杨等^[35]研究发现, 微波功率从 160 W 增加到 320 W 后, SPI 膜的抗拉强度显著提高, 从 3.76 MPa 提高至 6.35 MPa, 增加了 68.9%。再继续增加微波功率, 膜的抗拉强度降低, 延伸率增加。

除了处理条件以外, 改性剂种类和含量也是影响 SPI 膜力学性能的重要因素。Martell 等^[36]研究发现,

加入质量分数为 5% 经机械处理的纳米纤维素 (CNCS) 后, SPI 薄膜的 (5 g CNC/100 g SPI) 拉伸强度由 (6.1±0.6) MPa 提升到了 8.4 MPa; 加入 5% (质量分数) 酶处理的纳米纤维素 (CNFS) 后, SPI 薄膜的 (5 g CNFS/100 g SPI) 拉伸强度由 (6.1±0.6) MPa 提升到了 9.0 MPa。值得注意的是 CNCS 的加入显著降低了 SPI 膜的柔韧性, 导致其断裂伸长率降至 5% 以下, 而 CNFS 的加入则对 SPI 膜的柔韧性影响小得多。这种情况的产生可能是由于 CNFS 中纤维较长, 且呈缠结结构造成的, 与 CNCS 中短纤维的结构相比, 这种结构不会对 SPI 膜的柔韧性造成很大影响。Han 等^[37]研究发现, 加入 5% (质量分数) 甘草渣提取物 (LRE) 后, SPI 薄膜的 (5 g/100 g SPI) 的拉伸强度由 7.69 MPa 提升到了 10.83 MPa。这种情况可能是由 LRE 的组分 (如黄酮类化合物) 与 SPI 之间的相互作用导致了强界面粘附, 这有助于更有效地抵抗断裂^[38]。随着 SPI 膜中 LRE 含量的增加, 其断裂伸长量不断降低, SPI 膜的柔韧性不断降低。这种情况的产生可能是由于 LRE 和 SPI 间形成了氢键, 降低了薄膜的柔韧性。此外, LRE 中的多酚化合物具有稳定的环状结构, 这也可能会阻碍薄膜中键的旋转^[39]。当 SPI 膜中 LMS 的质量分数超过 7% 后, 继续添加 LMS 会产生不连续的异质结构, 从而大幅降低了 SPI 膜的拉伸强度。章智华等^[40]研究发现, 生物甘油基聚酯 (生物聚甘油和脂肪酸的质量比为 1:1) 增塑 SPI 膜的拉伸强度提高了 18.08%, 断裂伸长率提高了 34.52%。支雅文等^[41]研究发现, 以甘油、山梨醇和油酸组合 (质量比为 2:1:1) 作为增塑剂制备 SPI 膜时, SPI 膜的力学性能最佳, 与单独由甘油增塑的 SPI 膜相比, 抗拉强度提高了 64%, 断裂伸长率提高了 65%。增塑剂的添加量在一定范围内时会极大地增加 SPI 膜的韧性, 使断裂伸长率增加^[42—43]。增塑剂的含量并非越多越好, 增塑剂小分子会插入到 SPI 分子链的结构中, 破坏 SPI 膜大分子链结构, 导致膜的结晶度下降, 进而大幅降低膜的拉伸强度, 如常用的丙三醇增塑剂, 就会出现上述情况^[44]。

2.2 防潮性能

防潮性能差是限制 SPI 膜应用的重要因素, SPI 本身自带极性基团, 这些极性基团极易吸水, 这导致 SPI 本身并不疏水。高水分含量的 SPI 会给细菌和真菌的繁殖提供水、碳源和氮源, 这会导致 SPI 膜发酵, 极大地降低其力学性能。Kumar 等^[45]研究发现, 受潮发酵后 SPI 膜的拉伸强度由 (6.50±0.29) MPa 下降到了 (3.18±0.08) MPa。这是由发酵后的大豆蛋白分子量降低造成的。此外受潮后的 SPI 膜极易滋生有害微生物, 导致 SPI 膜产生不可逆的霉变效应。除了大豆分子上的极性基团容易吸湿外, 常用的小分子增塑剂也

会导致 SPI 膜大量吸湿^[1]。为了抑制 SPI 膜的吸湿效应,人们做了大量的防潮性能改性。

在众多的改性研究中,人们发现加入纳米材料在一定程度上可以提高 SPI 膜的防潮性能,如纳米纤维素^[35]、纳米银^[46]等。原因是纳米材料和蛋白质基质之间的相互作用限制了蛋白质基质在高相对湿度下的膨胀^[47]。除添加纳米材料外,添加其他聚合物也是一种很好的方法,如添加聚氨酯^[48]、天然橡胶^[49]、硬脂酸^[50]等。这种方法的作用原理是利用添加聚合物与蛋白质上的亲水极性基团反应,在不破坏蛋白质链的前提下,减少 SPI 中亲水极性基团的数量,从而达到增加 SPI 膜防潮性能的目的。除了上述方法外,超声波也能增加 SPI 膜的防潮性能。Xue 等^[18]的研究表明,高强度的超声处理可以暴露更多的高密度蛋白质,这种蛋白质含有很多疏水基团,从而提高了 SPI 膜的疏水性能。

2.3 抑菌性能

SPI 膜作为一种潜在、可大量应用的新型包装材料,其抑菌性能一直是人们研究的热点。纯 SPI 膜的抑菌性能并不能满足人们的日常需求。关曼^[51]的研究表明,在同等条件下,纯 SPI 膜的抑菌效果甚至不如市面上最常见的 PE 膜,因此,对 SPI 膜进行提升抑菌性能的改性就变得十分必要。众多改性方法的研究中,在成膜过程中向 SPI 中添加抑菌性能强的物质被确定为一种行之有效的方法。

周华^[52]研究发现,纳米银与 SPI 复合后制成的复合膜对常见的食源性病菌,如金黄色葡萄球菌、大肠杆菌等,有良好的抑制作用。细菌细胞膜中的含硫蛋白和含硫氨基酸会与 SPI 复合膜中的银离子相互作用,最终导致细菌失活。此外,SPI 复合膜中释放的银离子会与 DNA 中的磷以及含硫蛋白质相互作用,进而抑制了酶的活性,这也会导致细菌失活。与之作用机理相似的还有纳米氧化锌与 SPI 制成的复合膜^[53]。Kumar 等^[45]研究发现,将扁桃酸加入 SPI 中制成 SPI 复合膜对大肠杆菌有很强的抑制作用,这是因为 SPI 复合膜中含有的芳香族基团会干扰大肠杆菌细胞膜的功能。Liang 等^[54]研究发现,黄柏提取物(CPE)加入 SPI 后制成的 SPI 复合膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有极强的抑制作用。这是因为 SPI 复合膜中的 CPE 会造成细菌细胞表面结构的破坏,导致细胞释放 Ca^{2+} 和 K^{+} ,进而抑制或影响酶的活性,抑制 DNA 复制、RNA 转录和蛋白质生物合成^[55],从而达到抑菌的目的。Matas 等^[56]研究发现,丁香精油(CEO)加入 SPI 中制得的 SPI 复合膜对蜡芽芽孢杆菌、大肠杆菌、肠内沙门氏菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抑菌性。此外,若将 CEO 和纳米纤维素在成膜过程中一同添加入 SPI 中,制得的 SPI 复合膜抑菌

效果会大大增加。

2.4 阻氧阻湿性能

日常生活中,许多产品对氧气含量和湿度环境的要求十分苛刻^[57],因此,包装具有一定的阻氧阻湿性能是必不可少的。虽然 SPI 膜本身具有一定的阻氧阻湿性能,但其性能表现并不能满足人们的需求,因此,人们进行了大量的相关研究,以期获得更高的阻氧阻湿性能。

Xue 等^[18]研究发现,经过高强度的超声处理后,SPI 膜变得十分致密,可以有效阻碍水蒸气的透过。Ying 等^[25]研究发现,松树皮提取物(PBE)与 SPI 中的氨基形成交联作用,有效提高了阻氧阻湿性能。与纯 SPI 膜相比,阻氧性能提高了 30%,阻湿性能提高了 28%。崔月婷等^[58]研究发现,添加葡萄糖、添加亚硫酸钠、采用超高压均质等这 3 种改性方法均能有效提高 SPI 膜的阻湿性能。超高压均质联合葡萄糖改性可使阻湿性提高 68.62%;其次为超高压均质(100 MPa),提高程度可达 53.60%;添加葡萄糖(质量分数为 0.1%)改性和亚硫酸钠(质量分数为 0.1%)改性的作用相对较小,分别为 30.55%和 15.74%。任举等^[59]研究发现,SPI 膜的阻氧性随甘油浓度增大而下降。加热温度为 70 °C 时,膜的阻氧性达到最佳。响应面分析表明,当蛋白质质量浓度为 100 g/L,甘油质量浓度为 27 g/L,加热温度为 69 °C 时,其透氧系数为 $0.134 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{kPa})$ 。

3 大豆分离蛋白膜的应用

SPI 膜由于改性后具有各种优异的性能,人们已经对其应用前景做了大量研究。目前,保鲜应用是 SPI 膜研究最广泛的方向。Wu 等^[60]研究发现,使用由质量分数为 10%的酰化大豆分离蛋白,质量分数为 0.34%壳聚糖和质量分数为 0.2%的硬脂酸配制的涂膜液对苹果涂布 60 s 后,苹果的呼吸跃变峰值可以推迟到第 3 周才出现。Liu 等^[61]研究发现,使用由质量分数为 10%的 SPI 和质量分数为 0.3%的纳米 SiO_x 混合制成的涂膜液对苹果涂布 60 s 后,苹果的呼吸跃变峰值可以推迟到第 5 周才出现。李颖等^[31]将甘油作为增塑剂,阿魏酸的质量浓度取 4.0 g/L,与 30 g/L 的 SPI 制成涂膜液,在 10 °C 贮藏条件下,对库车小白杏的特性进行了 7 d 的分析。对比一种常见的商用抗氧化剂(质量浓度为 10 g/L 的抗坏血酸钠),此涂膜液的抗氧化效果要明显好于抗坏血酸钠。除了以上所述,SPI 膜还可应用于牛肉^[32]、鸡蛋^[62]、生猪肉^[63]等诸多其他产品的保鲜。

除了保鲜,SPI 膜还能用于风味食品的包装。崔月婷等^[58]利用改性后 SPI 涂膜液良好的阻湿性能,将

其应用于微波加热食品领域。研究发现,涂膜后的复热鸡米花口感明显好于未涂膜的复热鸡米花,口感更酥脆,香味也更浓郁。Luciana 等^[64]将咖喱加入 SPI 中制成 SPI 膜,并将膜做成了调味烤箱袋,将鸡肉在烤箱袋中加热,随后鸡肉便会具有咖喱独特的香味。赵元汇等^[65]的研究表明,通过改性,SPI 膜的性能完全可以满足风味食品包装膜的性能。

可食用膜也是大豆分离蛋白膜的一个应用方向,Lelliesi 等^[66]的研究表明,人体可以正常消化代谢 SPI,不会对人体造成伤害。值得注意的是,若将 SPI 膜作为可食用膜使用时,许多对人体有害的改性物质便不能使用,在制作时,需要考虑到这方面的因素。到目前为止,SPI 膜所制成的可食用膜口感并不好,因此无法进行大规模应用,对于口感的研究仍需继续探索。

除此之外,医疗领域是 SPI 膜的另一个重要应用方向。Zhao 等^[67]利用羟丙基壳聚糖(HCSFs)和 SPI 制备了复合膜,并建立了大鼠全厚度皮肤创伤模型。对这种 SPI 复合膜进行四唑盐比色法、活/死法、细胞形态学观察、溶血率试验、血浆复钙时间测定等一系列体外实验评价后发现,复合膜支持 L929 细胞的粘附和增殖,无明显溶血现象。此外,当复合膜中 SPI 质量分数为 50%时,具有最快的愈合速度和最佳的皮肤再生效率。

4 结语

SPI 由于具有来源广泛、价格低廉、生物可降解等诸多性质,一直备受人们关注。到目前为止,已经对其进行了超过 20 年的研究。由 SPI 制成的膜虽具有巨大的应用前景,但其大规模的商业应用仍需走很长的路,诸多不利因素限制了其大规模应用。熔融加工性能与防潮性能是 2 个急需解决的问题。全球诸多此方面的专家正在努力攻克这些难题,人们有理由相信,在不久的将来,SPI 膜必将得到大规模的应用。

参考文献:

- [1] TIAN H F, GUO G P, FU X W, et al. Fabrication, Properties and Applications of Soy-protein-based Materials: a Review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 475—490.
- [2] 张福旺. “白色污染”治理技术装备的研究进展[J]. *环境与发展*, 2018, 30(4): 95—96.
ZHANG Fu-wang. Research Progress on Harnessing Technical Equipment of White Pollution[J]. *Environment and Development*, 2018, 30(4): 95—96.
- [3] 王君, 王微山, 苏本玉, 等. 绿色包装国内外标准对比[J]. *包装工程*, 2017, 38(19): 232—236.
WANG Jun, WANG Wei-shan, SU Ben-yu, et al. Comparison between Domestic and International Standards of Green Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(19): 232—236.
- [4] 李颖, 陈惠, 李黎, 等. 微波对大豆分离蛋白结构及其膜性能的影响[J]. *包装工程*, 2016, 37(5): 78—83.
LI Ying, CHEN Hui, LI Li, et al. Effect of Microwave on Structure and Membrane Properties of Soybean Protein Isolate[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(5): 78—83.
- [5] SLAVE N H C S, VILELA C, MARRUCHO I M, et al. Protein-based Materials: from Sources to Innovative Sustainable Materials for Biomedical Applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 2(24): 3715—3740.
- [6] CHINE K B, SHAN R N. Novel Soy Protein Scaffolds for Tissue Regeneration: Material Characterization and Interaction with Human Mesenchymal Stem Cells[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8: 694—703.
- [7] KUMAR R, ANAND J R D, KUMAR A. Thermal and Mechanical Properties of Mandelic Acid-incorporated Soy Protein Films[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123: 1273—1279.
- [8] THAKUR M K, THANKUR V K, GUPTA R K. Synthesis and Applications of Biodegradable Soy Based Graft Copolymers: a Review[J]. *ACS Sustainable Chemistry*, 2016, 4(1): 1—17.
- [9] 邹真妮. 双螺杆挤出流延法制备明胶可食用性薄膜及其共混改性的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014: 12—15.
ZOU Zhen-ni. Gelatin Edible Films by Twin Screw Extrusion Casting and Their Blending Modification[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014: 12—15.
- [10] 李帅, 谷雨. 微波改性大豆分离蛋白/壳聚糖可食膜工艺优化研究[J]. *食品工业*, 2019, 40(1): 147—151.
LI Shuai, GU Yu. Process Optimization of Protein Isolate/Chitosan Edible Films Modified by Microwave Treatment[J]. *The Food Industry*, 2019, 40(1): 147—151.
- [11] 王海霞. 大豆分离蛋白可食性包装膜的共混改性研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2018: 1—10.
WANG Hai-xia. The Research on the Blending Modification of the Soy Protein Isolate Edible Film[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2018: 1—10.
- [12] 陈秀宇, 林谦, 林惠杰. 大豆分离蛋白/纤维素/淀粉复合可食性膜的制备及性能研究[J]. *吉林化工学院学报*, 2017, 34(11): 12—17.
CHEN Xiu-yu, LIN Qian, LIN Hui-jie. Study on Synthesis and Properties of Soybean Protein Isolate/Cellulose/Starch Composite Edible Film[J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2017, 34(11): 12—17.
- [13] XU Q, CAO W H, LI N. Mechanical Property Stability of Soy Protein Isolate Films Plasticized by a Biological Glycerol-based Polyester and Application in the Preservation of Fresh-cut Apples[J]. *Journal of Food*

- Processing and Preservation, 2018, 42(12): 13829.
- [14] NOGUEIRA D, MAETINS V G. Biodegradable Bi-layer Films Prepared from Individual Films of Different Proteins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(45): 46721.
- [15] QIAN Q Y, YU F H, ZHANG J Z. 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.
- [16] FENG L, QIAN Q Y, GAO Q. Facile Fabrication of Self-healable and Antibacterial Soy Protein-based Films with High Mechanical Strength[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(17): 16107—16116.
- [17] WU J, SUN Q, HUANG H. Enhance Physico-mechanical, Barrier and Antifungal Properties of Soy Protein Isolate Film by Incorporating both Plant-sourced and Facile Synthesized Zinc Oxide Nanosheets[J]. Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 2019, 180: 31—38.
- [18] XUE F, ZHU C S, LIU F. Effect of High-intensity Ultrasound Treatment on Functional Properties of Plum (*Pruni Domesticae Semen*) Seed Protein Isolate[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(15): 5690—5699.
- [19] ADILAN Z A M, HANANI Z A N. Storage Stability of Soy Protein Isolate Films Incorporated with Mango Kernel Extract at Different Temperature[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 541—549.
- [20] CHEN P, TIAN H F, ZHANG L N. Structure and Properties of Soy Protein/Alumina Hydrate Nanocomposites Fabricated via in Situ Synthesis[J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2008, 2(3): 248—257.
- [21] 王振英. 高分子材料成型加工技术的进展[J]. 信息记录材料, 2019, 20(6): 64.
WANG Zhen-ying. The Development of Polymer Forming Technology[J]. Information Recording Materials, 2019, 20(6): 64.
- [22] 杨锡杰. 提高压延薄膜厚度均匀性的方法[J]. 塑料, 1991(5): 44—46.
YANG Xi-jie. Methods to Improve Thickness Uniformity of Calendered Film[J]. Plastic, 1991(5): 44—46.
- [23] 胡世明. 大豆蛋白质材料的化学改性和增塑研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2011: 12—15.
HU Shi-ming. Chemical Modification and Plasticization of Soybean Protein Materials[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2011: 12—15.
- [24] 鹿岩. 大豆分离蛋白的热塑改性应用基础研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2011: 88—90.
LU Yan. The Thermoplastic Modification of Soy Protein Isolated and Its Applied Basic Research[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2011: 88—90.
- [25] YING Y H, MIAO L, WANG L J. Bio-based Films Prepared with Soybean By-products and Pine (*Pinus Densiflora*) Bark Extract[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 187: 1—8.
- [26] YAN Y T, WANG K L, WANG Z. Fabrication of Homogeneous and Enhanced Soybean Protein Isolate-based Composite Films via Incorporating TEMPO Oxidized Nanofibrillated Cellulose Stabilized Nano-ZnO Hybrid[J]. Cellulose, 2017, 24(11): 4807—4819.
- [27] GARRIDO T, PENALBA M, DELACABA K. A More Efficient Process to Develop Protein Films Derived from Agro-industrial By-products[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 86: 11—17.
- [28] 谢冬娣, 马正雯, 韦小萍. 番木瓜货架期的防腐保鲜技术研究[J]. 保鲜与加工, 2018, 18(3): 20—27.
XIE Dong-di, MA Zheng-wen, WEI Xiao-ping. Study on the Preservation Technology of Papaya During the Shelf Life[J]. Storage and Process, 2018, 18(3): 20—27.
- [29] 陈学红, 秦卫东, 马利华, 等. 大豆分离蛋白涂膜处理对蒜米品质的影响[J]. 食品科技, 2016, 41(2): 54—58.
CHEN Xue-hong, QIN Wei-dong, MA Li-hua, et al. Effect of Coating Treatment with Soy Protein Isolate on Quality of Garlic Cloves[J]. Food Science and Technology, 2016, 41(2): 54—58.
- [30] 张宇航, 王荣荣, 邢淑婕. 豇豆涂膜保鲜效果的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(3): 775—780.
ZHANG Yu-hang, WANG Rong-rong, XING Shu-jie. Preservation Effect of Coating on Cowpea[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2015, 6(3): 775—780.
- [31] 李颖, 张强, 郭东起. 大豆分离蛋白涂膜处理对库车小白杏冷藏保鲜效果[J]. 农产品加工, 2018(4): 54—57.
LI Ying, ZHANG Qiang, GUO Dong-qi. The Effect of Coating Treatment with Soy Protein Isolate on Preservation of Kuqa White Apricot[J]. Farm Products Processing, 2018(4): 54—57.
- [32] 王博, 伊东, 潘男, 等. 大豆分离蛋白美拉德反应产物在生肉糜贮藏保鲜中的应用[J]. 肉类研究, 2016, 30(8): 25—29.
WANG Bo, YI Dong, PAN Nan, et al. Application of Maillard Reaction Products from Soybean Protein Isolate in Quality Preservation of Raw Minced Meat during Cold Storage[J]. Meat Research, 2016, 30(8): 25—29.
- [33] 郭宽, 张超, 赵晓燕, 等. 热处理温度对大豆分离蛋白膜功能性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(7): 27—30.
GUO Kuan, ZHANG Chao, ZHAO Xiao-yan, et al. Effects of Thermal Treatment on Functional Properties of Edible Films Based on Soybean Protein Isolate[J]. Journal of the Chinese and Oil Association, 2011, 26(7): 27—30.
- [34] 毕会敏, 马中苏, 闫革华, 等. 膜液的高压处理对大

- 豆分离蛋白膜性能的影响[J]. 食品科学, 2004(3): 49—51.
- BI Hui-min, MA Zhong-su, YAN Ge-hua, et al. Study on Effects of High Pressure Solution Treatment on SPI Edible Films[J]. Food Science, 2004(3): 49—51.
- [35] 赵扬, 甄超英, 王静. 微波改性对大豆分离蛋白膜特性的影响研究[J]. 河北工业科技, 2016, 33(2): 139—145.
- ZHAO Yang, ZHEN Chao-ying, WANG Jing. Effect of Microwave Modification on the Characteristics of Soy Protein Isolate Films[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2016, 33(2): 139—145.
- [36] MARTELL T M, MASSON M M, MARAIANE M, et al. Soybean Straw Nanocellulose Produced by Enzymatic or Acid Treatment as a Reinforcing Filler in Soyprotein Isolate Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 198: 61—68.
- [37] HAN Y Y, YU M, WANG L J. Preparation and Characterization of Antioxidant Soy Protein Isolate Films Incorporating Licorice Residue Extract[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 13—21.
- [38] MATHEW S, ABRAHAM T E. Characterisation of Ferulic Acid Incorporated Starch-chitosan Blend Films[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(5): 826—835.
- [39] LI J H, MIAO J, WU J L. Preparation and Characterization of Active Gelatin-based Films Incorporated with Natural Antioxidants[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 37: 166—173.
- [40] 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 Zhi-hua, XU Li-na, YAN Wen-bing, 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.
- [41] 支雅雯, 张华江, 王晓琪, 等. 不同增塑剂对大豆蛋白包装薄膜机械性能稳定性的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(3): 245—251.
- ZHI Ya-wen, ZHANG Hua-jiang, WANG Xiao-qi, et al. Effect of Different Plasticizers on Mechanical Stability of Soybean Protein Packaging Films[J]. Food Science, 2018, 39(3): 245—251.
- [42] KUMAR R, WANG L X, ZHANG L N. Structure and Mechanical Properties of Soy Protein Materials Plasticized by Thiodiglycol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111: 970—977.
- [43] LIU D G, ZHANG L N. Structure and Properties of Soy Protein Plastics Plasticized with Acetamide[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291: 820—828.
- [44] 孙秀秀. 大豆分离蛋白/壳聚糖可食膜的制备及其形状记忆性的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2008: 63—66.
- SUN Xiu-xiu. Development of Soybean Isolate/Chitosan Edible Films and Their Shape Memory Properties[D]. Jilin: Jilin University, 2008: 63—66.
- [45] KUMAR R, RANI P, KUMAL K D. Soy Protein Isolate Film by Incorporating Mandelic Acid as well as through Fermentation Mediated by *Bacillus Subtilis*[J]. Journal of Renewable Materials, 2019, 7(2): 103—115.
- [46] 邹小武. 可生物降解大豆蛋白膜的改性研究[D]. 中山: 中山大学, 2010: 126—127.
- ZOU Xiao-wu. Studies on the Modification of Biodegradable Soy Protein Films[D]. Zhongshan: Sun Yat-sen University, 2010: 126—127.
- [47] GUO G P, ZHANG C, DU Z J. Processing and Properties of Phthalic Anhydride Modified Soy Protein/Glycerol Plasticized Soy Protein Composite Films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 123(28): 42221
- [48] TIAN H F, ZHANG L N, WU Q X. Creation of Hydrophobic Materials Fabricated from Soy Protein and Natural Rubber: Surface, Interface, and Properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(5): 451—459.
- [49] TIAN H F, WANG Y X, ZHANG L N. Improved Flexibility and Water Resistance of Soy Protein Thermoplastics Containing Waterborne Polyurethane[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 31(1): 13—20.
- [50] CAMPOS C A, GERSCHENSON L N, FLORES S K. Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity[J]. Food and Bioprocess Technology, 2011, 4(6): 849—875.
- [51] 关曼. 壳聚糖/大豆分离蛋白复合膜的制备、性能及应用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2016: 52—53.
- GUAN Man. Preparation, Properties and Application of Chitosan/Soy Protein Isolate Composite Films[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016: 52—53.
- [52] 周华. 大豆分离蛋白—纳米银复合物和大豆分离蛋白原子转移自由基聚合的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008: 49—50.
- ZHOU Hua. Study of Soy Protein Isolate-silver Composition and Graft Copolymer by Atom Transfer Radical Polymerization[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008: 49—50.
- [53] 张莉. 纳米 TiO_2 /SPI 复合物的制备和保鲜性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 57—58.
- ZHANG Li. Study on the Preparation and Fresh Function of Nano- TiO_2 /SPI Complex[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011: 57—58.
- [54] LIANG S M, WANG L J. A Natural Antibacterial-antioxidant Film from Soy Protein Isolate Incorporated with Cortex Phellodendron Extract[J]. Polymers, 2018, 10(71): 10010071.
- [55] WOJTYCZKA R D, DZIEDZIC A, KEPA M. Berberine Enhances the Antibacterial Activity of Selected Antibiotics Against Coagulase-negative Staphylococcus Strains in Vitro[J]. Molecules, 2014, 19: 6583—6596.
- [56] MATAS O, CRISTIAN R, DEFRESNE A. Microfibrillated Cellulose Addition Improved the Physicochemi-

- cal and Bioactive Properties of Biodegradable Films Based on Soy Protein and Clove Essential Oil[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 79: 416—427.
- [57] 向贤伟. 高分子包装材料阻湿性与防潮包装保质期研究[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 2003(4): 470—472.
XIANG Xian-wei. Study on Moisture Resistance of Polymer Packaging Material and Shelf Life of Moisture-proof Packaging[J]. *Journal of Harbin University of Commerce (Science Edition)*, 2003(4): 470—472.
- [58] 崔月婷, 郑环宇, 高春蕾, 等. 大豆分离蛋白膜阻湿性优化及其在微波食品中的应用[J]. *中国粮油学报*, 2018, 33(9): 48—54.
CUI Yue-ting, ZHENG Huan-yu, GAO Chun-lei, et al. Optimization of Moisture Resistance Properties of Soybean Protein Isolate Film and Its Application in Microwave Popcorn Chicken[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2018, 33(9): 48—54.
- [59] 任举, 王新保, 卢蓉蓉, 等. 乳清浓缩蛋白可食用膜成膜工艺的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2008(1): 55—59.
REN Ju, WANG Xin-bao, LU Rong-rong, et al. Study on Film Formation Technology of Whey Concentrated Protein Edible Film[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2008(1): 55—59.
- [60] WU T, DAI S D, CONG X. Succinylated Soy Protein Film Coating Extended the Shelf Life of Apple Fruit[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, 41: 13024.
- [61] LIU R, LIU D Y, LIU Y. Using Soy Protein Nanocomposite Film Coating to Extend the Shelf Life of Apple Fruit[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2017, 2(9): 2018—2030.
- [62] 陈志周, 牟建楼, 林杨, 等. 大豆分离蛋白膜对鸡蛋保鲜作用研究[J]. *包装工程*, 2006, 27(4): 53—55.
CHEN Zhi-zhou, MOU Jian-lou, LIN Yang, et al. Study on the Preservation Effect of Soy Protein Isolate Membrane on Eggs[J]. *Packaging Engineering*, 2006, 37(4): 53—55.
- [63] 赵东方, 应丽莎, 魏丹, 等. 迷迭香与大豆分离蛋白涂膜对生鲜猪肉的护色及抗氧化效果[J]. *包装工程*, 2013, 34(19): 18—23.
ZHAO Dong-fang, YING Li-sha, WEI Dan, et al. Effect of Rosemary and Soy Protein Isolate Coating on Color and Oxidation Stability of Fresh Pork[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(19): 18—23.
- [64] LUCIANA D G, PABLO R, MAURI A N. Flavored Oven Bags for Cooking Meat Based on Proteins[J]. *LWT-food Science and Technology*, 2019, 101: 374—381.
- [65] 赵元汇, 郭玉花, 黄震, 等. 可食性大豆蛋白包装膜性能研究[J]. *包装工程*, 2012, 33(19): 48—50.
ZHAO Yuan-hui, GUO Yu-hua, HUANG Zhen, et al. Study on Performance of Edible Soybean Protein Packaging Film[J]. *Packaging Engineering*, 2012, 33(19): 48—50.
- [66] BELLIESI F A, PIZONES R H, MALDONADO V J, et al. Comparative Interfacial in Vitro Digestion of Protein and Polysaccharide Oil/Water Films[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2018, 161: 547—554.
- [67] ZHAO Y N, WANG Z J, ZHANG Q. Accelerated Skin Wound Healing by Soy Protein Isolate-modified Hydroxypropyl Chitosan Composite Films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 1293—1302.