普鲁兰多糖-胶原蛋白复合膜的结构表征和成膜特性及其对神红葡萄的保鲜作用

张青亚[1]，彭媛媛[1]，熊双丽[2]，曹茜[1]，郝刚[1*]
（1.西南民族大学药学与食品学院，四川成都 610041）
（2.烹饪科学四川省高等学校重点实验室，四川旅游学院，四川成都 610100）

摘要：为提高可食性涂膜的性能，添加不同浓度的蔗糖酯，采用流延法制备普鲁兰多糖-胶原蛋白-蔗糖酯复合膜，并应用于神红葡萄的保鲜。通过扫描电镜、热重分析等多维度表征手段，研究不同蔗糖酯对薄膜的微观形貌、分子构象、流变学特性、热稳定性和阻隔性的影响，并评估其在葡萄中的保鲜效果。结果表明，蔗糖酯与普鲁兰多糖-胶原蛋白基质具有很好的相容性，且与多糖、胶原蛋白分子间存在协同作用，所成膜液为非牛顿流体，铺展性好。相较于普鲁兰多糖-胶原蛋白膜，添加蔗糖酯后，复合膜的最大崩解温度从 310 ℃升至 332 ℃，透光率从 42%降至 16.21%，氧气透过率从 2.38×10^{-4} g $(m^2\ s)^{-1}$ 增至 5.62×10^{-4} g $(m^2\ s)^{-1}$。在葡萄涂膜保鲜中，当蔗糖酯添加量为 1%时，具有最佳的保鲜效果，腐烂率、失重率、可滴定酸含量和菌落总数分别为 25.83%、12.83%、2.79%和 5.32 log (CFU/g)，与未涂膜组相比，葡萄货架期延长了 6 d。综上，蔗糖酯的加入有利于提高普鲁兰多糖-胶原蛋白膜作为可食性膜的适用性。

关键词：普鲁兰多糖；胶原蛋白；复合膜；神红葡萄；保鲜

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.9.0975

Structural Characterization, Film-forming Properties and Fresh-keeping Effect of Prulandoligosaccharide-Collagen Composite Film for Grapes "Shen Hong"

ZHANG Qingya[1], PENG Yuanyuan[1], XIONG Shuangli[2], CAO Xi[1], HAO Gang[1*]
(1.College of Pharmacy and Food Science, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)
(2.Cuisine Science Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China)

Abstract: To improve the performance of edible coated films, different concentrations of sucrose esters were added, and pullulan-collagen-sucrose ester composite films were prepared by the casted method for the preservation of Shen Hong grapes. Through multidimensional characterization techniques, including scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis, the effects of different sucrose esters on the micromorphology, molecular conformation, rheological properties, thermal stability, and barrier properties of the films were studied, and their preservation effects on grapes were evaluated. The results showed that sucrose esters had good compatibility with the pullulan-collagen matrix and exhibited synergistic effects with polysaccharide and collagen molecules. The film-formed solution was a non-Newtonian fluid with good spreadability. Compared to pullulan-collagen films, after adding sucrose esters, the maximum disintegration temperature of the composite films increased from 310 ℃ to 332 ℃, light transmittance decreased from 42% to 16.21%, and oxygen permeability increased from 2.38×10^{-4} g $(m^2\ s)^{-1}$ to 5.62×10^{-4} g $(m^2\ s)^{-1}$. In grape preservation by coating, when the amount of sucrose ester is 1%, the optimal preservation effect is achieved, with decay rate, weight loss rate, titratable acid content, and total bacterial count being 25.83%, 12.83%, 2.79%, and 5.32 log (CFU/g), respectively. Compared with the uncoated group, the shelf life of grapes is extended by 6 days. In summary, the addition of sucrose ester helps improve the applicability of pullulan-collagen films as edible films.

Key words: pullulan; collagen; composite film; Shenhong grapes; preservation

收稿日期：2025-07-15；修回日期：2025-10-12；接受日期：2025-10-15

基金项目：西南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金（ZYN2025116）

作者简介：张青亚（2001-），女，硕士研究生，研究方向：食品分析与检验，E-mail：2380121558@qq.com

通讯作者：郝刚（1978-），男，博士，副教授，研究方向：食品功能因子，E-mail：indianahg@hotmail.com

神红葡萄为国内近年推广的特色鲜食品种，富含葡萄糖、维生素C及白藜芦醇，花青素含量较普通品种高50%，具备抗氧化与心血管保护功能[1]。其采后贮藏面临多重挑战：果皮结构易受机械损伤引发腐烂，呼吸代谢旺盛加速果实软化及风味流失；高糖环境易滋生霉菌，导致致病菌侵染风险上升，而传统低温贮藏易诱发冷害，进而引起褐变[2]。因此，控制采后果实的呼吸速率和防止微生物污染等问题十分重要。而涂膜保鲜可通过涂膜形成一层均匀致密的薄膜使得果蔬的呼吸作用大大降低，有效阻止了果蔬体内水分的散失，并在一定程度上将果蔬与外界环境隔离，保护果蔬不受外界微生物的侵扰，来保持果蔬品质，进而延长贮藏时间。

可食性涂膜作为一种新型食品保藏技术，因其具有缓解传统塑料包装消耗，降低对生态环境破坏的特点越来越受到人们重视[3]。成膜基材胶原蛋白具有良好的生物相容性和可降解性[4]，普鲁兰多糖具有优异的成膜性和阻隔性，两者具有较好的相容性，与单一膜相比，复合膜的抗氧化性、抑菌性和阻隔性能均得到改善[5]。但胶原蛋白和普鲁兰多糖存在一些局限性，比如两者稳定性差、机械性能低和亲水性高。因此，找到一种提高可食性涂膜性能的方法尤为重要。

而蔗糖酯的热稳定性好[6]，并且能够通过与蛋白质在界面上发生协同作用而提升界面性能，另外蔗糖酯还可通过其极性基团与基材表面的极性位点相互作用而形成更致密的层状结构，其亲水-疏水平衡（HLB 值）也可通过改变脂肪酸链的长度或饱和度进行调控，进而影响涂膜的阻隔性能[7]。Zhao 等[8]通过添加 0.01%的蔗糖酯，界面的稳定性能提高了 93.9%。卞紫秀等[9]通过添加 0.5%的蔗糖酯，薄膜的机械强度提升了 52.5%。董文艳等[10]在多糖中添加 0.5%的蔗糖酯，膜的阻隔性能提高了 64.5%。蔗糖酯能否提高普鲁兰多糖-胶原蛋白复合膜的性能需进一步探究。因此，本文利用流延法，制备出普鲁兰多糖-胶原蛋白-蔗糖酯复合膜，研究不同蔗糖酯对薄膜的微观形貌、分子构象、流变学特性、热稳定性和阻隔性的影响，并评估其在葡萄中的保鲜效果。为普鲁兰多糖-胶原蛋白复合膜在果蔬保鲜领域的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

普鲁兰多糖（纯度≥98%，分子量 5×10^5 Da），上海麦克林生化科技有限公司；丙三醇（分析纯），成都金山化学试剂有限公司；蔗糖酯，成都西亚化工股份有限公司；胶原蛋白，四川瑞宝生物科技股份有限公司；胰蛋白胨、酵母浸粉、琼脂，成都金山化学试剂有限公司； 神红葡萄，四川省成都市百家市场购买。

1.2 仪器与设备

HZ85-2 型磁力搅拌器，北京中兴伟业仪器有限公司；STA2500 热重分析仪，德国耐驰热分析仪器公司；Q200MDSC 差示扫描量热仪、DHR-3 旋转流变仪，美国 TA 仪器公司；Quanta 250 FEG 场发射扫描电镜，美国 FEI 公司；UV2102 紫外分光光度计，尤尼柯仪器有限公司；SpectrumTwo 傅里叶红外光谱仪，铂金埃尔默企业管理有限公司；GY-1 指针式水果硬度计，艾普计量仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 膜的制备

表 1 膜的组成成分(%)

Table 1 The component of films (%)

命名	PUL	GEL	PG	SPG	SPG1	SPG2
普鲁兰多糖	5	0	2.5	2.5	2.5	2.5
胶原蛋白	0	5	5	5	5	5
蔗糖酯	0	0	0	0.5	1	1.5
甘油	1	1	1	1	1	1

参考高丹丹[11]的方法并改进。称取适量普鲁兰多糖、胶原蛋白和蔗糖酯，加入到 60 ℃ 100 mL 的蒸馏水中，冷却至室温后添加适量的甘油（膜的各组分含量见表 1），然后用磁力搅拌器均匀搅拌 20 min 至溶液完全溶解，再在 30 ℃条件下超声 20 min 除去气泡，制得膜液。采用浇铸法制膜，量取 15 mL 膜溶液在大小为 10×10 cm 的水

平玻璃板上自然流延成膜，将成膜样品在室温环境 25 ℃中静置 24 h，干燥后进行揭膜，随后将膜置于恒湿干燥器 RH=50%内保存 48 h 后待用。

1.3.2 红外光谱（FT-IR）

使用 FT-IR 采集膜红外光谱，设定波数范围 4 000~650 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}，精度 0.01 cm^{-1}，扫描 32 次，温控 25 ℃。

1.3.3 热重分析（TG）

采用热重分析仪测试薄膜的热重曲线，称取 4.0~6.0 mg 薄膜样品密封于氧化铝坩埚中，以 N_2为载气，以 10 ℃ min^{-1} 的恒定升温速率从 50 ℃升温至 600 ℃。

1.3.4 差示扫描量热分析（DSC）

采用差示扫描量热仪分析薄膜的热稳定性，称取 3.0 mg 薄膜样品密封于铝坩埚中，以 N_2为载气，以 10 ℃ min^{-1} 速率从 25 ℃升温至 200 ℃扫描，空白坩埚作参比。

1.3.5 扫描电镜（SEM）

选取表面形貌均匀的薄膜样品，采用液氮速冻后脆断处理以获得清洁的横截面。为提升样品导电性，真空离子溅射镀金后，采用场发射扫描电镜在 5 kV 加速电压下，分别以 2 000×和 1 000×放大倍数观测薄膜表面微观形貌及横截面层状结构。

1.3.6 透光率

膜的透光率应用紫外分光光度计，将膜样品剪成与比色皿一侧大小一样的长条，贴在比色皿一侧，在 200~800 nm 下对复合膜的透光率进行全波长扫描。以空白比色皿作为对照。

1.3.7 氧气透过率（OP）

薄膜的氧气透过率的检测基于 Zhang 等[12]的方法，稍作修改。取直径 40 mm×25 mm 玻璃称量瓶，装入 3.0 g 还原铁粉后，使用待测薄膜密封瓶口。将密封样品瓶置于盛有饱和 NaCl 溶液的干燥器（25 ℃，75% RH）中，经 48 h 恒温恒湿处理后取出，通过精密电子天平测定样品瓶的质量变化。实验数据取三次平行测定的平均值，薄膜氧气透过率（OP）计算公式如下：

$$P = \frac{\Delta m}{At} \quad (1)$$

式中:

P——氧气透过率，$g\cdot(m^2\ s)^{-1}$;

Δm——称量瓶质量增量，g;

A——有效透氧面积，m^2;

t——渗透时长，s。

1.3.8 流变学测定

参照 Sun 等[13]的方法并略作改动，采用流变仪配直径 40 mm 平行板夹具，于 25 ℃、0.1~100 s^{-1} 剪切速率梯度下测定粘度；动态力学测试则通过频率扫描模式，在相同温度环境下，在 0.1~100 rad s^{-1} 角频率范围内施加 2% 应变，同步测定 G'和 G''的动态响应，以解析成膜体系的粘弹特性。

1.3.9 神红葡萄保鲜试验

选取成熟度相近，无机械损伤和病虫害影响，大小均匀颗粒饱满的葡萄，将葡萄分成 7 组，注意要保存 0.5 cm 左右的果蒂。按 1.3.1 的方法制备 PUL、GEL、PG、SPG、SPG1 和 SPG2 涂膜液，空白对照为蒸馏水（CS 组）。将经过前处理的 7 组葡萄分别放于对应组的涂膜液内浸泡 5 s 后取出，自然晾干，使得葡萄表面形成一层薄膜。将所有处理后的葡萄于 25 ℃的恒温培养箱内保存 21 d，每 3 d 对葡萄进行取样，测定其各项指标。

1.3.10 腐烂率

葡萄表面出现明显霉斑（如灰霉、黑霉等）、果皮局部或整体软化塌陷、果肉渗出汁液或散发异味即为腐烂，分别测定样本中腐烂葡萄果实的数量和整个样本的总数量（30 颗）。葡萄的腐烂率按公式（2）进行计算：

$$R = \frac{F}{C} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

R——腐烂率，%;

F——腐烂果数量，颗;

C——总果数量，颗。

1.3.11 失重率

利用称质量法进行测定，分别对葡萄的最初质量与贮藏后质量进行称重，可通过公式（3）对葡萄的失重率进行计算，公式如下：

$$M=\frac{M_1-M_2}{M_1}\times 100\% \quad (3)$$

式中:

M——失重率，%

M_1——葡萄的最初重量，g;

M_2——葡萄贮藏后的质量，g。

1.3.12 硬度

利用果实硬度计对葡萄进行硬度测定，将葡萄置于仪器的探头上进行检测，让仪器垂直置于样品表面，缓慢压入探头至刻度线，记录数据。

1.3.13 可滴定酸度（TA）

称取 4.0 g 葡萄浆料（80 ℃蒸馏水提取 15 min），冷却定容至 100 mL，移取 25 mL 试液于锥形瓶，加 40 mL 水稀释，滴加 3~4 滴酚酞，以 0.1 mol Ł$^{-1}$ NaOH 滴至溶液呈稳定粉红色且 30 s 不褪色为终点，记录 NaOH 消耗量。空白对照实验以蒸馏水替代。计算公式（4）如下：

$$D=\frac{C\times(V_1-V_2)\times K\times F}{m}\times 100 \quad (4)$$

式中:

D——样品总酸含量，g kg^{-1};

C——氢氧化钠标准溶液浓度，mol Ł$^{-1}$;

V_1——试样消耗氢氧化钠体积，mL;

V_2——空白对照消耗氢氧化钠体积，mL;

K——换算系数，0.075;

m——称取样品质量，g;

F——试液的稀释倍数，2.6。

1.3.14 微生物总菌落数

参照 GB 4789.2-2022 中的方法对各组样品进行菌落总数计数[14]。取 10.0 g 样品与 90 mL 无菌生理盐水均质得初始稀释度为 10^{-1} 初始匀液，随后进行十倍梯度稀释，选 3 个适宜稀释度各取 1 mL 稀释液采用无菌涂布接种于平板计数琼脂培养基表面，于 36 ℃培养 48 h 后计数菌落。

1.4 数据处理

所有试验均重复三次，各项测定值以平均值±标准误差，应用 SPSS 27.0.1 软件进行 ANOVA 单因素方差分析和 Ducan's 多重检验。采用 Origin 2021 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

通过红外光谱揭示复合薄膜中原材料的分子间相互作用[15]。图 1 展示了 PG 膜及含不同浓度蔗糖酯复合膜的红外光谱。复合膜在 3 283 cm^{-1} 处的宽峰对应–OH[16]。在 2 918~2 923 cm^{-1} 范围内的峰归因于 C-H 的振动[17]。蔗糖酯的加入使蛋白质的二级结构发生变化，红外光谱显示为酰胺I带（1 600~1 700 cm^{-1}）和酰胺II带（1 500~1 590 cm^{-1}）

的变化。酰胺 I 带的吸收峰主要由肽键中的 C=O 双键和 C-N 单键伸缩振动耦合引起，而酰胺 II 带主要与 N-H 键的弯曲振动相关。1 036 cm^{-1} 处的特征峰归因于 C-O 键的振动模式[18]。当加入蔗糖酯后，1 540 cm^{-1} 和 1 036 cm^{-1} 处的峰强度增加。当加入 0.5%的蔗糖酯时，1 036 cm^{-1} 处的峰强度最强，说明蔗糖酯与普鲁兰多糖分子和胶原蛋白分子之间的相互作用最强。这些结果表明，蔗糖酯和普鲁兰多糖可能与胶原蛋白的结构键之间发生相互作用，使蔗糖酯、普鲁兰多糖和胶原蛋白组成的复合膜显示出良好的相容性。

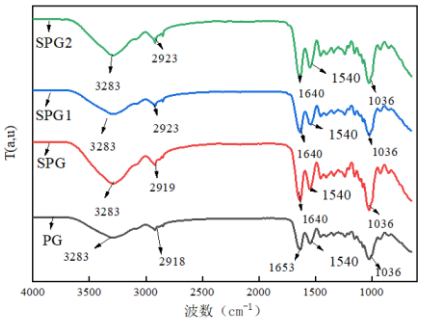
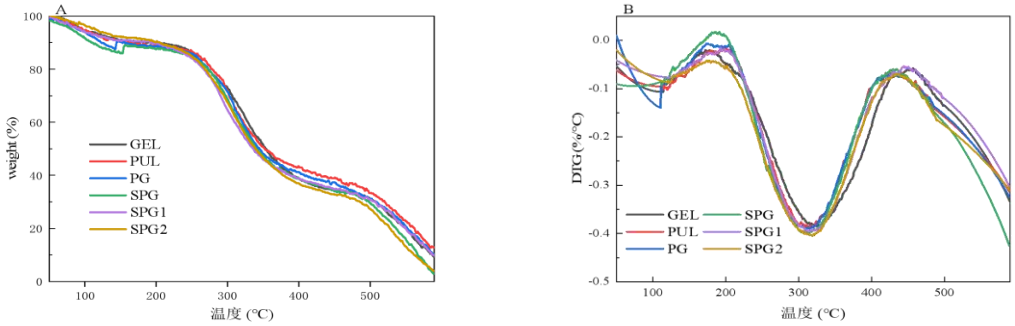


图 1 复合膜的 FT-IR 光谱

Fig.1 FT-IR spectra of composite films

2.2 热重分析

图 2A 和 B 展示了所制备的各复合膜的 TG 曲线和热重微分曲线（DTG）。TGA 图谱（图 2A）表明，所有复合膜中，在 50~170 ℃范围内可观察到第一阶段的重量损失，主要是由薄膜中的水分蒸发造成的[11]；在 170~260 ℃范围内观察到的第二阶段的热降解，与一些低分子量的蛋白质以及甘油、蔗糖酯等增塑剂的降解有关[19]；250~400 ℃范围内观察到的热降解是普鲁兰多糖的降解[20]。在热重曲线 DTG（图 2B）中可观察到各复合膜的最大崩解温度。对于未添加蔗糖酯的 PG 膜，由于胶原蛋白的热降解[21]以及热降解过程中多糖的副产物形成，最大崩解温度大约在 310 ℃。当添加蔗糖酯时，SPG、SPG1 以及 SPG2 复合薄膜的最大崩解温度分别提高到了 314、332、321 ℃。同时 PG 膜的最大热解速率高于 SPG、SPG1 和 SPG2 复合膜，其中 SPG1 的最大热解速率最小。结果表明，蔗糖酯可能通过分子间相互作用抑制了胶原蛋白和多糖的热降解过程，从而增强了复合膜的热稳定性，其中 SPG1 效果最显著，最大崩解温度提高了 22 ℃。



（A）复合膜的 TG （B）复合膜的 DTG

图 2 复合膜的热重分析图

Fig.2 Thermogravimetric Analysis (TGA) Diagram of different films

2.3 差示扫描量热分析

薄膜的热稳定性体现了其对温度波动的承受能力[22]，如图 3 所示，GEL 膜差示扫描量热分析（DSC）曲线吸热峰对应的温度为 177.3 ℃；PUL、PG 膜 DSC 曲线吸热峰对应的温度为 170.5 ℃；SPG 膜 DSC 曲线吸热峰对应的温度为 174.1 ℃；SPG1、SPG2 膜 DSC 曲线吸热峰对应的温度为 176.2 ℃。添加蔗糖酯后，SPG、SPG1、SPG2 复合膜 DSC 曲线吸热峰略有右移，表明蔗糖酯通过增强膜分子间的氢键、疏水相互作用等提高了膜的热稳定性。

这一结果与舒信等[23]的发现相似，明胶分子中的氨基与端醛基超支化聚酯（AHP）的羧基结合，形成稳定的化学交联结构。这种结构提高了明胶的热稳定性，使其在高温下不易分解。

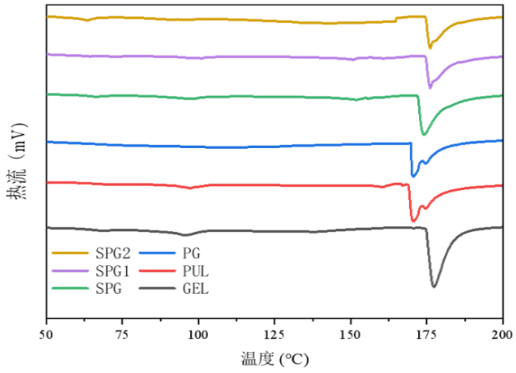
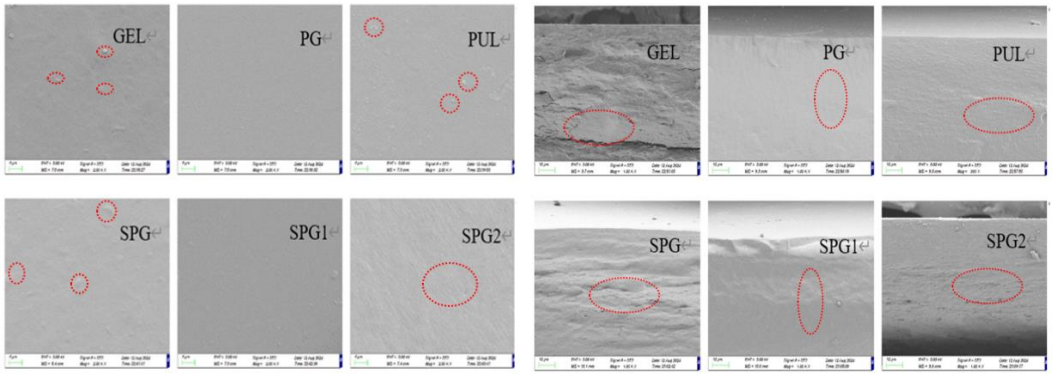


图 3 复合膜的热稳定性分析图

Fig.3 Thermal stability curves of the composite films

2.4 扫描电镜分析

可食膜的微观结构特征对其功能属性及实际应用效能具有决定性影响，具有均一连续相结构和致密网络形态的可食膜，能够有效降低水分子/气体分子的传输速率，同时显著抑制挥发性风味物质的迁移过程。借助扫描电镜观察薄膜微观结构，便于辅助分析薄膜的阻隔性能、机械性能等特征[24]。从膜的表面形貌上来看（图 4A），相较于纯 GEL 膜和 PUL 膜，PG 膜表面更光滑、均匀。随着蔗糖酯的加入，相较于 PG 膜，SPG、SPG1 和 SPG2 复合膜的表面开始有少量的聚集体形成，这表明蔗糖酯增强了普鲁兰多糖与胶原蛋白之间的相互作用。SPG1 相较于 SPG 和 SPG2 融合的最好，膜的表面也更光滑。总体而言，所有膜的表面都是均匀、连续而致密的，加入蔗糖酯后，膜的表面也没有碎裂和孔洞情况的产生，也没有明显的相位分离现象，说明加入的蔗糖酯与普鲁兰多糖/胶原蛋白基质具有很好的相容性。从膜的横截面形貌上来看（图 4B），各复合膜横截面均呈现致密且均匀的层状结构，未见明显分离的现象，表明蔗糖酯分子与普鲁兰多糖、胶原蛋白分子间形成了良好的界面相互作用。这些结果与应天昊等[25]的研究结果相似，明胶膜的表面在改性后通常变得更加光滑和致密。值得注意的是，部分样品横截面出现的平行条纹状特征，主要源于制样过程中冷冻脆断或机械切割产生的微损伤，而非膜材料本身的微观结构特性。



（A）复合膜的表面形貌 （B）复合膜的横截面形貌

图 4 复合膜的扫面电镜图

Fig.4 Sweeping electron micrographs of composite films

2.5 透光率测定

复合膜的透光率可用于确定聚合物的相容性[26]。如果复合薄膜中两种聚合物分子的相容性较低，界面处的反射、散射会降低薄膜透光率。如图 5 所示，薄膜 GEL、PUL、PG、SPG、SPG1 和 SPG2 在 200~800 nm 时的单位厚度透光率分别为 0.74%/μm、0.79%/μm、1.25%/μm、0.40%/μm、0.47%/μm 和 0.29%/μm。PG 膜的透光率最高，在 200 nm 时，透光率达到了 42%，在 550~800 nm 范围内达到了 90%以上，由此可以推断普鲁兰多糖和胶原蛋白

分子之间具有很好的相容性。添加蔗糖酯以后，复合膜 SPG、SPG1 和 SPG2 的透光率在 200 nm 时，随蔗糖酯添加量的增加透光率分别降低至 19.32%、22.41%、16.21%，透光率明显降低，表明蔗糖酯能增强复合膜的光阻隔性能，使复合膜具有良好的紫外阻隔性。这些结果与陈欢鑫[27]的研究结果相似，发现当不添加 Nisin 时，燕麦蛋白和普鲁兰多糖复合涂膜的透光率最高，随着 Nisin 添加量的增加复合涂膜的透光率减小。由于紫外光（200~400 nm 波段）会导致食品的劣变，同时可见光中的高能短波光线（如 400~500 nm 蓝紫光）也会加速脂质氧化过程，因此复合膜在紫外-可见光区透光率的整体降低能更有效地延缓脂质氧化变质[28]。

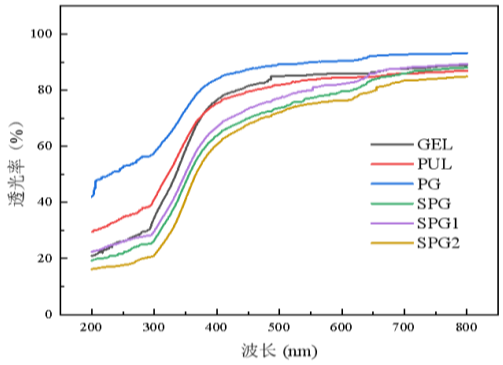


图 5 复合膜的透光率变化

Fig.5 Changes in light transmittance of composite films

2.6 氧气透过率测定

从图 6 中可以看出，PG 膜的氧气透过率（OP）值最小。胶原蛋白分子链富含羟基、氨基等极性基团，赋予其优良的亲水性和相容性。作为一种细胞外水溶性中性葡聚糖，普鲁兰多糖展现出良好的成膜性和阻隔性。胶原蛋白的加入可能增强了膜的致密性和机械强度，同时多糖与胶原蛋白之间的相互作用减少了氧气透过的通道，使 OP 值显著降低。当蔗糖酯添加浓度从 0.5%递增至 1.5%时，膜体系的 OP 值呈现浓度依赖性增长趋势，甚至比未添加蔗糖酯时的 OP 值高。可能是因为蔗糖酯作为非离子型表面活性剂，其亲水基团会与普鲁兰多糖-胶原蛋白竞争结合位点，导致复合膜的交联密度降低，网络结构变得疏松，氧气分子更容易穿透，从而导致 OP 值上升。这一结果与李森等[29]的研究结果相似，随着硅藻土/香芹酚（D/C）复合体添加量的增加，明胶复合膜的 OP 也呈现逐渐增大的趋势。值得注意的是，在水果保鲜涂膜中，该多糖基膜的 OP 值显著优于普鲁兰多糖-胶原蛋白（PG）复合膜体系。

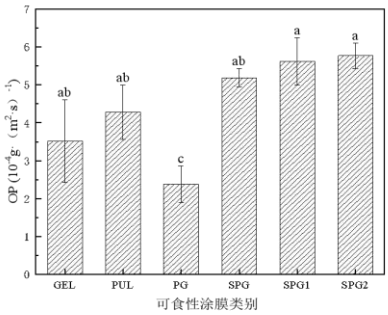


图 6 复合膜的氧气透过率变化

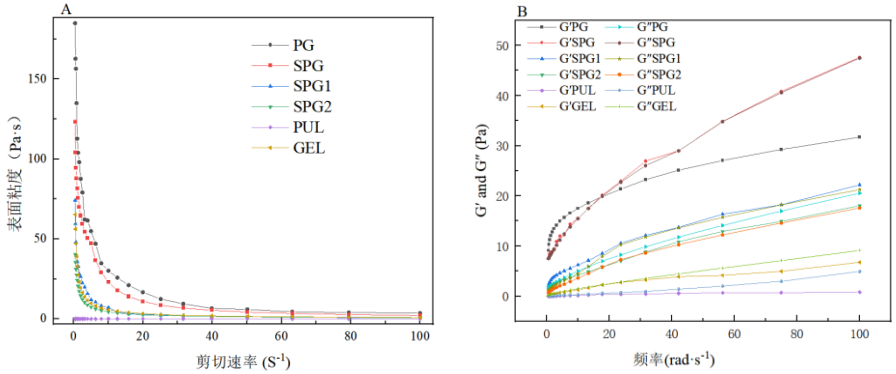
Fig.6 Changes in oxygen permeability of composite membranes

注：图中不同小写字母表示差异显著（P<0.05）。

2.7 流变学分析

图 7A 显示了所有溶液的粘度都随着剪切速率的增加而降低。PG 体系的表面黏度显著高于 PUL 和 GEL 体系（P<0.05），这证实了普鲁兰多糖与胶原蛋白分子间存在明显的协同增效作用。这种相互作用可能源于两者的官能团通过氢键、静电引力等分子间作用力形成了稳定的超分子网络结构。值得注意的是，蔗糖酯浓度对成膜液的

流变特性具有显著调控作用：在恒定剪切速率条件下，成膜液表观黏度与蔗糖酯含量呈负相关关系。此外，流变曲线显示，所有样品都表现出典型的剪切液化特性，尤其在 0.1~20 s^{-1} 剪切区间内，黏度衰减速率显著高于其他区间，这可能与高分子链构象重排及剪切诱导的弱相互作用解离有关，此现象表明该体系属于非牛顿流体，且具备良好的流动铺展性能[30]。当剪切速率超过 20 s^{-1} 时，黏度值趋于稳定，但不同配方体系的黏度仍存在显著差异。这种流变学特性变化印证了蔗糖酯与多糖、胶原蛋白分子间产生了协同作用，可能通过氢键缔合或疏水相互作用形成动态交联网络。如图 7B 所示，随振荡频率升高，各成膜体系的 *G'*与 *G''*均同步上升。在低频区域，除纯普鲁兰多糖和胶原蛋白溶液外，其余复合体系的 *G'*均显著高于 *G''*，表明此时成膜液已形成具有类固体特性的三维网络结构。当频率提升至高频区时，所有溶液体系的 *G'*仍保持高于 *G''*的特征，且二者差距随频率增加而扩大，可能是蔗糖酯分子与多糖/胶原蛋白链段间形成的多重氢键和疏水相互作用，构建了更为致密的动态交联网络。



（A）复合膜成膜溶液的稳态流变特性　　（B）复合膜成膜溶液的动态流变特性

图 7 复合膜成膜溶液的流变学分析

Fig.7 Rheological analysis of the film-forming solution of the composite film

2.8 神红葡萄保鲜试验

2.8.1 腐烂率

由图 8 看出，涂膜显著降低了葡萄的腐烂率。在贮藏的第 3 d 后，果实出现腐烂，而且腐烂率呈上升趋势。CS 组在整个贮藏期的腐烂率显著高于其他组（P=0.02<0.05）。单一涂膜组与复合涂膜组也存在明显的差距，单一涂膜组从第 6 d 开始出现腐烂迹象，而复合涂膜组是从第 9 d 才开始出现腐烂迹象。说明相较于单一涂膜液，复合涂膜更能有效减缓葡萄腐烂。在贮藏期间，复合涂层组的 SPG、SPG1 和 SPG2 的腐烂率从第 9 d 到第 18 d 迅速增加，但总体腐烂率仍明显低于 CS、PUL 和 GEL 组；CS 组在贮藏 21 d 时腐烂率最高，显著高于其他组。贮藏结束时，SPG1 贮藏组（25.83%）相比于 CS 组（45.83%）果实腐烂率降低了 43.62%。由此可见 SPG1 膜可以有效降低神红葡萄腐烂。与未涂膜相比，SPG1 复合膜能够将葡萄腐烂的初始时间延长 6 d，从而延长葡萄的保鲜期。

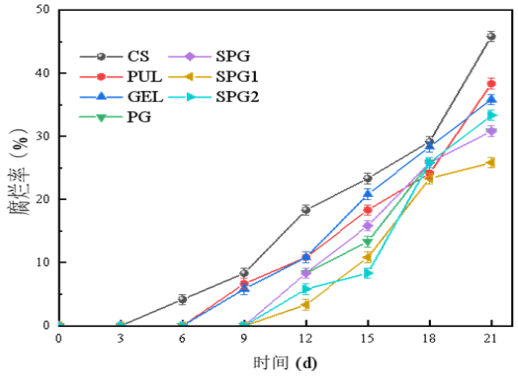


图 8 不同涂膜液对葡萄腐烂率的影响

Fig.8 Effects of different coating liquids on rot rate of grapes

2.8.2 失重率

失重率是表征葡萄采后水分蒸发与干物质代谢的关键指标[31]，图 9 展示了不同涂膜液对葡萄失重率的影响，

不同膜液处理后的葡萄失重率都随天数的增加而增大。其中单一涂膜组的失重率的总体趋势在贮藏期间明显高于空白对照组和复合涂膜组，可归因于胶原蛋白和普鲁兰多糖两者具有亲水性，当葡萄蒸发出水分时，会与薄膜融合而影响其性能，导致薄膜的结构疏松，分子间隙变大，难以有效阻挡水分散失，导致葡萄失重明显；反而没有涂膜的葡萄自身存在一定的生理调节机制来维持水分平衡，且减少了一些因膜与葡萄表面相互作用导致的水分额外散失的途径；而在复合涂膜中，普鲁兰多糖与胶原蛋白相互作用，形成紧密的结构，且蔗糖酯的疏水链形成局部疏水区域，降低透水性，有效减少水分散失，使失重率降低。对照组与复合涂膜组相比时，对照组 CS 葡萄失重率的趋势明显增加，而经过复合涂膜液处理的葡萄失重率变化趋势相似，低于对照组。在第 21 天时，SPG1 与对照组 CS 的失重率分别为 12.83%、15.06%，两者之间存在显著差异（P=0.02<0.05），表明含有 1%蔗糖酯的复合膜能够更有效地减缓葡萄失重率的升高。

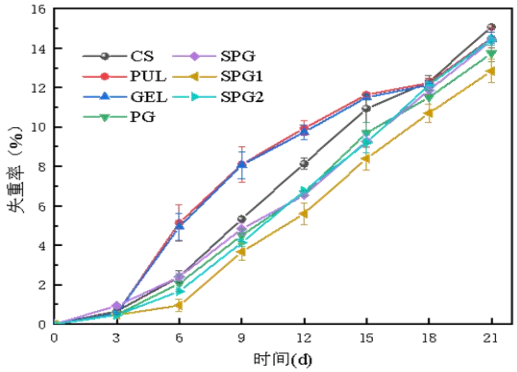


图 9 不同涂膜液对葡萄失重率的影响

Fig.9 Influence of different coating liquids on weight loss rate of grapes

2.8.3 硬度

水果软化通常被视为果实成熟和老化的指标，因此果实硬度也成为了评估果实品质的一项重要指标[32]。图 10 可知，在贮藏过程中，涂膜组的葡萄硬度呈现先上升后下降的趋势，而对照组的硬度呈现不断下降的趋势。其中，涂膜组与对照组的葡萄硬度相比，对照组的葡萄硬度软化速度相对较快，归因于所形成的膜起到了抑制酶活性，减少营养物质的消耗，以及减少葡萄水分的散失[33]。与单一的涂膜组相比，复合涂膜组的硬度下降程度相对较小，表明含有一定量的蔗糖酯涂膜液可减缓葡萄硬度的下降，起到延长葡萄保存时间的效果。在整个贮藏期间，SPG 组的硬度指标最优，其次是 SPG1 组，SPG 组、SPG1 组与对照 CS 组的葡萄硬度分别为 10.79、8.39、6.30 kg cm^{-2}，具有差异显著性（P=0.00<0.05）。此外，Che 等[34]也研究表明，用海藻酸钠和槲皮素/铜纳米粒子复合涂膜也能保持葡萄的硬度，并且葡萄的硬度显著高于其他处理组和未涂层的样品。

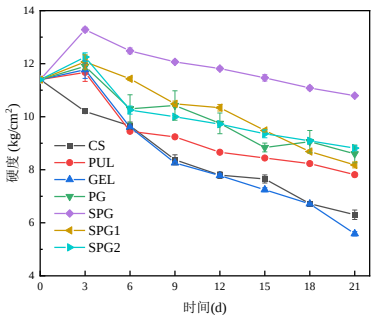


图 10 不同涂膜液对葡萄硬度的影响

Fig.10 Effect of different coating liquids on hardness of grapes

2.8.4 可滴定酸

可滴定酸（TA）是评估葡萄品质的重要指标，因为它对口感和保鲜状态在内的感官特性有着重要影响[34]。由图 11 可知，各组葡萄中的 TA 含量随着贮存时间的增加而呈现不同程度的下降趋势。其中 PG 组下降的趋势比对照组 CS 明显，说明 PG 组不能抑制葡萄 TA 含量的减少，不适用于葡萄的保鲜。而 GEL 涂膜组与对照组的葡萄 TA 含量变化趋势相似，说明 GEL 涂膜液也不能较好的抑制葡萄 TA 的下降。使得葡萄 TA 含量下降最小的组为

SPG1 的膜液，因为 SPG1 涂膜在葡萄表面所形成的膜能较明显的降低其水分的蒸发与呼吸代谢。在第 21 d 时，SPG1、SPG2 涂膜液与对照组的葡萄 TA 含量分别为 2.79%、2.52%、2.16%，具有显著性差异（P=0.02<0.05），SPG1 涂膜的 TA 含量高于 SPG2。总之，SPG1 涂膜能较好的减缓葡萄内 TA 含量的下降，对葡萄起到一定的保鲜作用。

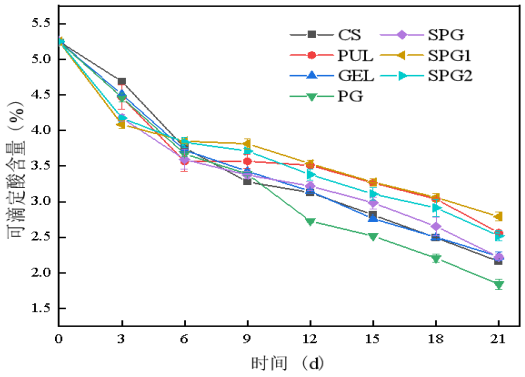


图 11 不同涂膜液对葡萄可滴定酸含量的影响

Fig.11 Effects of different coating liquids on the titratable acid content of grapes

2.8.5 微生物总菌落数

菌落总数作为评价葡萄微生物污染程度的关键指标，其数值大小直接关联产品贮藏的安全性。图 12 显示不同涂膜处理对葡萄菌落总数的影响。在贮藏过程中，对照组 CS 的葡萄菌落总数呈持续上升的趋势，其他组呈先下降后上升的趋势。经 21 d 贮藏，空白对照、单一涂膜 PUL、GEL 和复合涂膜材料组 PG、SPG、SPG1、SPG2 的菌落总数分别达到 7.72、6.63、6.37、5.73、5.47、5.32 和 5.52 log·(CFU/g)，单一涂膜组和复合涂膜组的菌落总数低于空白对照组（P=0.00<0.05），说明涂膜可以有效降低微生物数量，同时添加了蔗糖酯的复合涂膜材料组 SPG、SPG1、SPG2 显著低于单一涂膜组（P=0.00<0.05），且 SPG1 组的菌落总数始终低于其他组，与空白组相比降低了 45.11%，说明具有较好的抑菌效果，可归因于 SPG1 膜的最大崩解温度高于其他复合膜，表明其热稳定性更高，可以延缓微生物的代谢活动[35]。因此 SPG1 复合涂膜可以有效地减缓微生物繁殖，延长葡萄的货架期。先前的研究已经报道，蔗糖癸酸酯对大肠杆菌、枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌等细菌具有抗菌活性，尤其是对革兰氏阳性菌表现出最强的抗菌活性[36]。

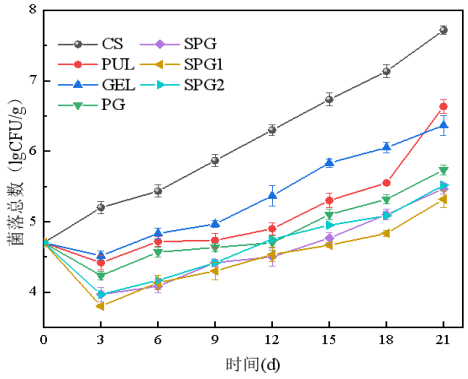


图 12 不同涂膜液对葡萄微生物的影响

Fig.12 Effects of different coating liquids on grape microorganisms

3 结论

蔗糖酯与胶原蛋白-普鲁兰多糖的相容性较好，添加蔗糖酯后，在 200 nm 下透光率从 42%降至 16.21%。且所成膜液为非牛顿流体，铺展性好。流变学特性验证了蔗糖酯与多糖、胶原蛋白分子间存在协同作用，从而赋予了复合膜较好的耐热性能。复合膜热降解分多阶段，与 PE 膜相比，添加蔗糖酯后，复合膜的最大崩解温度从 310 ℃升至 332 ℃。随蔗糖酯浓度增加，OP 值从 2.38×10^{-4}g $(m^2\ s)^{-1}$ 增至 5.62×10^{-4}g $(m^2\ s)^{-1}$，蔗糖酯的加入改变了膜的性质和结构。在采后的神红葡萄上应用含有蔗糖酯的可食性涂膜，与对照组和单一涂膜组相比，复合膜能抑制葡萄果实的腐烂和水分流失，且葡萄的硬度、可滴定酸含量和菌落总数保持得更好。当蔗糖酯添加量为 1%时，具

有最佳的保鲜效果，腐烂率、失重率和菌落总数分别降低了 43.62%、14.81%和 45.11%，可滴定酸减缓了 29.17%。与未涂膜组相比，葡萄货架期延长了 6 d。

参考文献

[1] FIA G, GORI C, BUCALOSSI G, et al. A naturally occurring antioxidant complex from unripe grapes: the case of sangiovese (v. vitis vinifera) [J]. Antioxidants, 2018, 7(2): 27.

[2] 夏苏旋.聚乳酸/纳米纤维素/丹皮酚抗菌膜的制备及对葡萄保鲜效果的研究[D].长沙:中南林业科技大学,2025.

[3] 岳仔楠.亚麻籽胶-壳聚糖复合膜的制备及其在奶豆腐贮藏中的应用[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2024.

[4] 郑稳,庄文静,宫萱,等.普鲁兰多糖/壳聚糖/黄原胶/胶原蛋白复合膜的制备及保鲜效果研究[J].食品与发酵工业,2023,49(22):156-164.

[5] 刘恒睿,于钰洁,孟锦涛,等.普鲁兰多糖-明胶复合膜对大菱鲆的保鲜[J].食品工业,2023,44(2):53-58.

[6] 李瑞国,张冬婷.蔗糖酯性能与结构的关系[J].邢台学院学报,2008,2:120-123.

[7] 刘巧瑜,张晓鸣.糖酯的表面活性及其在食品加工中的应用[J].食品研究与开发,2010,31(6):189-192.

[8] ZHAO Q, LIU D, LONG Z, et al. Effect of sucrose ester concentration on the interfacial characteristics and physical properties of sodium caseinate-stabilized oil-in-water emulsions [J]. Food Chemistry, 2014, 151(11): 506-513.

[9] 卞紫秀,董增,张旭,等.海藻酸钠与卡拉胶复合膜的制备及性能[J].塑料工业,2018,46(9):39-43.

[10] 董文艳,辛瑜,丛峰松,等.功能性壳聚糖复合膜的特性研究[J].食品科学,2005,9:112-115.

[11] 高丹丹.普鲁兰多糖—明胶可食性膜的制备、成膜机理及应用研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2012.

[12] ZHANG P, ZHAO Y, SHI Q. Characterization of a novel edible film based on gum ghatti: Effect of plasticizer type and concentration [J]. Carbohydr Polym, 2016, 153: 345-355.

[13] SUN G, LIANG T, TAN W, et al. Rheological behaviors and physical properties of plasticized hydrogel films developed from κ-carrageenan incorporating hydroxypropyl methylcellulose [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 85: 61-68.

[14] GB 4789.2-202 食品安全国家标准,食品微生物学检验,菌落总数测定[S].

[15] HAZRATI K Z, SAPUAN S M, ZUHRI M Y M, et al. Preparation and characterization of starch-based biocomposite films reinforced by dioscorea hispida fibers [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 1342-1355.

[16] ZHANG Y, ZHOU L, ZHANG C, et al. Preparation and characterization of curdlan/polyvinyl alcohol/ thyme essential oil blending film and its application to chilled meat preservation [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116670.

[17] AGARWAL C, KÓCZÁN Z, BÖRCSÖK Z, et al. Valorization of larix decidua mill. bark by functionalizing bioextract onto chitosan films for sustainable active food packaging [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 271: 118409.

[18] NILSUWAN K, BENJAKUL S, PRODPRAN T. Properties and antioxidative activity of fish gelatin-based film incorporated with epigallocatechin gallate [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 80: 212-221.

[19] ISLAM M S, YEUM J H. Electrospun pullulan/poly(vinyl alcohol)/silver hybrid nanofibers: preparation and property characterization for antibacterial activity [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 436: 279-286.

[20] BARRETO P L M, PIRES A T N, SOLDI V. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79(1): 147-152.

[21] MA Q, DU L, YANG Y, et al. Rheology of film-forming solutions and physical properties of tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA) [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 63: 677-684.

[22] JAIN M, SHARMA A, PAJOR K, et al. Mechanical properties and thermal stability of thin film metallic glass compared to bulk metallic glass from ambient to elevated temperatures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170728.

[23] 舒信,许维星,石碧.端醛基超支化聚酯的制备及其应用于明胶改性[J].化学研究与应用,2021,33(5):894-901.

[24] WANG H, XUE T, WANG S, et al. Preparation, characterization and food packaging application of nano ZnO@Xylan/quaternized xylan/polyvinyl alcohol composite films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 215: 635-645.

[25] 应天昊,朱芸杉,胡杨.TG 酶/k-卡拉胶协同改性明胶复合膜的工艺优化及表征[J].中国调味品,2024,49(2):10-18+27.

[26] ZHANG F, LI J, WANG T, et al. Fluorinated graphene/polyimide nanocomposites for advanced electronic packaging applications [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(6): 49801.

[27] 陈欢鑫.乳酸链球菌素-燕麦蛋白-多糖复合保鲜膜的超声波制备技术研究[D].镇江:江苏大学,2021.

[28] JONGJAREONRAK A, BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, et al. Characterization of edible films from skin gelatin of brown stripe red snapper and bigeye snapper [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(4): 492-501.

[29] 李森,马灵,李婷,等.含硅藻土负载香芹酚复合体的明胶基缓释抗菌膜的制备与性能[J].食品科学,2023,44(21):204-212.

[30] MURILLO-MARTINEZ M M, PEDROZA-ISLAS R, LOBATO-CALLEROS C, et al. Designing W-1/O/W-2 double emulsions stabilized by protein-polysaccharide complexes for producing edible films: Rheological, mechanical and water vapour properties [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(4): 577-585.

[31] MOU L Y, ZHANG J, LU Y, et al. Preservative paper containing phenolic acid grafted on chitosan for post-harvest peach preservation [J]. Food Bioscience, 2023, 55: 102925.

[32] SU G, LIN Y, WANG C, et al. Expansin SlExp1 and endoglucanase SlCel2 synergistically promote fruit softening and cell wall disassembly in tomato [J]. The Plant Cell, 2024, 36(3): 709-726.

[33] 祖未希,梁雅琪,李晨.白酒糟醇溶蛋白复合涂膜液对巨峰葡萄的保鲜效果[J].食品研究与开发,2022,43(23):70-76.

[34] CHE K, CHEN Z, WENG L, et al. Preparation of quercetin/copper nanoparticles and their preservation performance on shine muscat grapes [J]. Molecules, 2025, 30(7): 1438.

[35] 张宁,盘华英,邢思颖,等.大豆种皮纳米纤维素复合膜的制备、表征及其对冷鲜鸡肉的保鲜作用[J].农业工程学报,2025,41(11):305-314.

[36] ZHAO L, ZHANG H, HAO T, et al. In vitro antibacterial activities and mechanism of sugar fatty acid esters against five food-related bacteria [J]. Food Chemistry, 2015, 187: 370-377.