

# $\beta$ -葡聚糖/果胶复合膜的制备及其理化性质

周游<sup>1</sup>, 冯红<sup>1</sup>, 李婷<sup>1</sup>, 吕庆云<sup>1,2\*</sup>, 刘刚<sup>1,2</sup>, 丁文平<sup>1,2</sup>, 庄坤<sup>1,2</sup>, 陈曦<sup>1,2</sup>

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 湖北武汉 430023)

(2. 大宗粮油精深加工教育部重点实验室, 湖北武汉 430023)

**摘要:**以 $\beta$ -葡聚糖为原料, 添加适量果胶、甘油, 制备了 $\beta$ -葡聚糖/果胶复合膜。利用物性测定仪(TA)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱分析仪(FT-IR)、差示扫描量热仪(DSC)、核磁共振成像分析仪(NMR)及热重分析仪(TGA)对复合膜的力学性能、阻隔性能(阻湿、阻氧)、热性能、成膜机理和水分分布的比较, 探讨了不同 $\beta$ -葡聚糖/果胶复合薄膜的结构和性质差异, 并确定了复合膜的最佳配比。 $\beta$ -葡聚糖与果胶质量比为3:1的薄膜(BP4)具有较高的力学性能和抗氧化性能, 该配比时, $\beta$ -葡聚糖与果胶之间存在较强的相互作用, 结构比其它比例的薄膜更致密, 同时 $\beta$ -葡聚糖与果胶具有良好的相容性, 薄膜的热稳定性也最好。结果可为多糖复合膜在食品包装中的合理应用提供参考。

**关键词:**  $\beta$ -葡聚糖; 果胶; 可食性膜; 低场核磁共振; 热重分析

文章编号: 1673-9078(2022)09-228-235

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.9.1238

## Preparation and Physicochemical Properties of $\beta$ -glucan/Pectin

### Composite Films

ZHOU You<sup>1</sup>, FENG Hong<sup>1</sup>, LI Ting<sup>1</sup>, LYU Qingyun<sup>1,2\*</sup>, LIU Gang<sup>1,2</sup>, DING Wenping<sup>1,2</sup>, ZHUANG Kun<sup>1,2</sup>, CHEN Xi<sup>1,2</sup>

(1.School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

(2.Key Laboratory for Deep Processing of Major Grain and Oil, Ministry of Education, Wuhan 430023, China)

**Abstract:**  $\beta$ -glucan/pectin composite films were prepared by mixing proper amounts of pectin and glycerin with  $\beta$ -glucan. The mechanical properties, barrier properties (against moisture and oxygen), thermal properties, film forming mechanisms, and water distributions of the composite films were compared using a texture analyzer (TA), a X-ray diffraction instrument (XRD), a scanning electron microscope (SEM), an infrared spectroscopy analyzer (FTIR), a differential scanning calorimeter (DSC), a nuclear magnetic resonance imaging analyzer (NMR) and a thermogravimetric analyzer (TGA). Moreover, the structure and properties of different  $\beta$ -glucan/pectin composite films were studied, and the optimal ratio of raw materials for composite film preparation was determined. The film obtained using 3:1  $\beta$ -glucan-to-pectin mass ratio (film BP4) exhibits better mechanical properties and higher oxidation resistance due to the stronger interactions between  $\beta$ -glucan and pectin and denser film structures than those of films comprising the same materials at other proportions. Furthermore,  $\beta$ -glucan and pectin have good compatibility, and the thermal stability of the film is the best. The findings could provide reference for the rational application of polysaccharide composite films in food packaging.

**Key words:**  $\beta$ -glucan; pectin; edible film; low field nuclear magnetic resonance; thermogravimetric analysis

引文格式:

周游,冯红,李婷,等.  $\beta$ -葡聚糖/果胶复合膜的制备及其理化性质[J].现代食品科技,2022,38(9):228-235

ZHOU You, FENG Hong, LI Ting, et al. Preparation and physicochemical properties of  $\beta$ -glucan/pectin composite films [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(9): 228-235

收稿日期: 2021-11-05

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(LT201911);

国家重点研发计划(2017YFD0401104-01)

作者简介: 周游(1996-), 男, 硕士, 研究方向: 谷物资源开发利用, E-mail: 1602025494@qq.com

通讯作者: 吕庆云(1980-), 男, 副教授, 研究方向: 谷物资源开发利用,

E-mail: lqingy2018@whpu.edu.cn

可食性膜具有可降解、原料来源广泛等特点, 是代替石油基塑料包装材料防治“白色污染”的重要方案之一, 也成为食品和药品等包装领域的研究热点<sup>[1]</sup>。可食性膜的原料主要有纤维素及衍生物、多糖、脂质和蛋白质等天然可食性物质, 通过流延等工艺加工而成。其中多糖基可食性膜常用原料有淀粉、普鲁兰多糖、果胶、壳聚糖等<sup>[2]</sup>, 具有长链螺旋结构的多糖,

可通过分子内和分子间的作用力形成具有网状结构的薄膜,适用于多种存储环境<sup>[3,4]</sup>。

$\beta$ -葡聚糖是由  $\beta$ -葡萄糖苷键连接 D-葡萄糖而成的非淀粉多糖<sup>[5]</sup>,具有良好的水溶性、高粘度、凝胶性等功能特性<sup>[6]</sup>,并且具有较好的成膜性<sup>[7]</sup>。 $\beta$ -葡聚糖主要来源于麦类谷物(大麦、燕麦、小麦等)、酵母、菌类、细菌,玉米皮、褐藻海带、雪松树皮等也含有部分  $\beta$ -葡聚糖<sup>[6]</sup>,而谷物  $\beta$ -葡聚糖(3%~7%)大多存在糊粉层,尤其是亚糊粉层,淀粉胚乳中含量则很少<sup>[8]</sup>,因此,在谷物加工中  $\beta$ -葡聚糖会进入麸皮而得不到充分利用, $\beta$ -葡聚糖的成膜性研究为谷物麸皮的综合利用提供一条新途径。 $\beta$ -葡聚糖虽然具有较好的成膜性,但是其薄膜的机械性能较差,需要进一步改进。

果胶是一种结构复杂的酸性杂多糖,主链由 D-半乳糖醛酸在  $\alpha$ -1,4-糖苷键作用下聚合而成。作为天然高聚物,因其凝胶性,使其制备可食性薄膜成为可能<sup>[9]</sup>。果胶基薄膜是阻隔气体的良好屏障,能防油、防异味,但仅用果胶制作的薄膜,由于其亲水性强,有热稳定性低、隔水防潮性能差等缺陷<sup>[10,11]</sup>。

本研究尝试通过  $\beta$ -葡聚糖、果胶和甘油的共同作用,开发一种综合性能较好的多糖复合膜。通过对膜的理化性能、微观结构、阻隔性能和热性能的研究,确定  $\beta$ -葡聚糖与果胶的最佳配比并分析成膜机理。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与仪器

纯度为 95%的  $\beta$ -葡聚糖购自 Megazyme;果胶纯度 99%以上,购自北京索拉比奥科技有限公司(中国北京)。其他试剂均为分析纯。

TA.XT2i 物性测定仪,英国 s.m.s 公司;锐影 Empyrean X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;S-3000N 扫描式电子显微镜,日本日立公司;CH-10-AT 测厚仪,上海六菱仪器公司;Q10 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司;TGA-DSC 测试同步(综合)热分析仪,瑞士梅特勒-托利多;Nicolet6700 傅里叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技公司;NMI20-040V-I 核磁共振成像分析仪,苏州纽迈分析仪器股份有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 膜的制备

膜的原料比例如表 1 所示,将 0.2 g  $\beta$ -葡聚糖和 0.2 g 果胶分别溶于两个装有 25 mL 蒸馏水的烧杯中,加入甘油(占总固体质量的 20%)作为增塑剂,在 60 °C 搅拌 1 h,制备纯  $\beta$ -葡聚糖膜(BG5)和果胶膜

(Pectin1)。然后将溶液倒入聚苯乙烯板中并在 25 °C 下干燥 12 h 以形成膜。在测试开始前,将其放入含有饱和溴化钠溶液的干燥器中。

复合膜的配方比例见表 1。将 BP2、BP3 和 BP4 溶解在含有 25 mL 蒸馏水的烧杯中,分别制备复合膜溶液。添加适量的甘油(占总固体的 20%,  $m/m$ )作为增塑剂。将烧杯置于 60 °C 恒温磁力搅拌水浴锅中水浴 1.5 h。混合溶液在 4 °C 下冷藏 12 h。消泡后倒入直径为 9 cm 的培养皿中。然后将这些培养皿放在 25 °C 的烘箱中干燥 12 h。最后,所有薄膜在 53%的湿度下放置 48 h。五组中  $\beta$ -葡聚糖和果胶的总量均保持在 0.20 g。

表 1  $\beta$ -葡聚糖、果胶和甘油按不同比例制备薄膜

Table 1 The film formulations of  $\beta$ -glucan, pectin and glycerol were prepared in different proportions

原料比例	Pectin1	BP2	BP3	BP4	BG5
$\beta$ -葡聚糖/g	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20
果胶/g	0.20	0.15	0.10	0.05	0.00
甘油/ $\mu$ L	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00

#### 1.2.2 厚度

按 GB/T 6672-2001 的规定,用测厚仪在 5 个不同位置对单个薄膜样品的薄膜厚度进行测量,精确到 1  $\mu$ m。这些测量也被用来计算可食性薄膜的机械性能。

#### 1.2.3 抗拉强度和断裂延伸率

在试验前,从每个样品上切下 10 mm $\times$ 45 mm 大小的薄膜。复合膜的力学性能包括拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EAB),用物性分析仪(TA.XT2i)和 ASTM 标准方法 D882-91 进行参数测定。TS 和 EAB 由下式(1)和(2)计算。

$$TS = \frac{F}{S} \quad (1)$$

式中:

TS——拉伸强度;

F——最大力, N;

S——横截面积,  $\text{mm}^2$ 。

$$EAB = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

EAB——断裂伸长率, %;

L——薄膜断裂时的长度, mm;

$L_0$ ——薄膜的初始长度, mm。

#### 1.2.4 阻湿性

在装有一定量无水氯化钙的玻璃瓶上切下一小块复合膜密封。在记录其初始质量  $m_0$  后,将其置于湿度为 45%的干燥器中,每 12 h 测量其质量  $m_n$  5 次。

### 1.2.5 阻氧性

膜的氧阻隔性能(OP)通常采用硫代硫酸钠滴定法来测量<sup>[12]</sup>。首先将大豆油(3 g)放入相同大小的小玻璃瓶中,然后用不同的复合膜小心地密封所有瓶子,将一个无膜密封的瓶子为空白组。之后,将所有薄膜置于50℃的培养箱中培养3 d,然后测试其过氧化值(PV)。氧阻隔性能(OP)由过氧化值(PV)决定。油的过氧化值按GB 5009.227标准测定。PV由以下方程式(3)计算。

$$PV = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.1269}{m} \times 100 \quad (3)$$

式中:

PV—过氧化值, g/100 g;

V—试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V_0$ —在空白样品中消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$c$ —硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

0.1269—碘的质量,相当于1.00 mL硫代硫酸钠标准滴定溶液[ $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$ ];

$m$ —样品质量, g;

100—换算系数。

### 1.2.6 差示扫描量热法(DSC)

将复合膜切成质量约5 mg的小块,称重后置于铝盒中,在氮气流量为25 mL/min、温度区间20~250℃、升温速度15℃/min的试验条件下,用DSC分析仪分析样品的热特性。

### 1.2.7 扫描电子显微镜(SEM)

扫描电子显微镜(SEM)用于观察样品表面的精细形态和结构特征<sup>[13]</sup>。在1000×扫描电镜下观察了薄膜的表面和截面结构。

表2  $\beta$ -葡聚糖膜、果胶膜和复合膜的厚度、机械性能(拉伸强度和断裂延伸率)、阻隔性能(阻湿性和阻氧性)

Table 2 Thickness, Mechanical properties (tensile strength and elongation at break), barrier properties (moisture resistance and oxygen resistance) of  $\beta$ -glucan film, pectin film and blend films

样品	厚度/mm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	阻湿性/(g/12 h)	过氧化值/(g/100 g)
Pectin1	0.03±0.00 <sup>c</sup>	13.31±0.41 <sup>c</sup>	2.10±0.21 <sup>e</sup>	0.11±0.00 <sup>a</sup>	2.27±0.05 <sup>d</sup>
BP2	0.03±0.00 <sup>b</sup>	19.40±1.70 <sup>b</sup>	3.11±0.40 <sup>d</sup>	0.10±0.00 <sup>b</sup>	1.22±0.04 <sup>a</sup>
BP3	0.04±0.00 <sup>a</sup>	32.21±1.42 <sup>a</sup>	9.85±0.31 <sup>c</sup>	0.07±0.00 <sup>c</sup>	1.50±0.01 <sup>b</sup>
BP4	0.04±0.00 <sup>a</sup>	32.03±1.30 <sup>a</sup>	22.20±2.03 <sup>a</sup>	0.09±0.00 <sup>c</sup>	1.25±0.02 <sup>a</sup>
BG5	0.04±0.00 <sup>a</sup>	30.12±1.01 <sup>a</sup>	11.33±0.30 <sup>b</sup>	0.12±0.01 <sup>a</sup>	2.13±0.07 <sup>c</sup>

注:数值为平均值±标准差;同列中不同的字母表示在 $p \leq 0.05$ 时有显著差异。

由表2可知,各膜厚均有明显差异( $p \leq 0.05$ )。随着 $\beta$ -葡聚糖含量的增加,膜厚呈上升趋势。这可能是因为 $\beta$ -葡聚糖分子与果胶分子形成三维网络。两种材料之间的分子间相互作用和氢键形成了一种新的分子网络结构。随着 $\beta$ -葡聚糖含量的增加,网状结构逐

### 1.2.8 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

红外光谱被用来分析和鉴定物质的分子。样品的红外吸收光谱在650~4000  $\text{cm}^{-1}$ 处测量,分辨率4  $\text{cm}^{-1}$ ,波束精度0.01 cm,扫描次数16次,环境温度25℃。

### 1.2.9 X射线衍射(XRD)

样品用X射线衍射仪在温度25℃,电压40 kV,扫描角度5°~50°下进行扫描。

### 1.2.10 低场核磁共振测量(NMR)

将复合膜切割成均匀的矩形,卷曲均匀,放入专用玻璃管中进行测试。仪器校准后,将待测玻璃管插入测试槽中,通过计算机软件操作进行测试。测试参数:探头选择40 mm, SW: 200 kHz, RFD: 0.002 ms, 温度32℃, 场强20 MHz, 采样方法:累积采样。用CPMG序列法<sup>[14]</sup>测定并反演了复合膜的自旋弛豫时间 $T_2$ 。

### 1.2.11 热重分析(TGA)

根据ASTME1131(ASTM, 2014),使用TGA仪器Mettler-Toledo(TGA/DSC 1 HT, 瑞士)分析热降解行为。将2~5 mg薄膜样品置于氮气流量25 mL/min、温度25~500℃、升温速率10℃/min的铝盘中。

## 1.3 统计分析

所有实验均经行三次,数据以平均值±标准差(mean±SD)表示。方差分析采用SPSS 18.0进行,Duncan多重比较检验。 $p \leq 0.05$ 为差异有统计学意义。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合膜的物理性质

结果表明,BP4( $m_{BG}:m_{Pectin}=3:1$ )复合膜在所有样品中均具有较好的机械、物理性能。

渐变,从而增加了复合膜的厚度。随着 $\beta$ -葡聚糖含量的增加,膜的厚度不断变化。可以得出结论,薄膜的厚度取决于薄膜的性质和成分。这一观察结果与Abugoch等<sup>[15]</sup>的一致。

薄膜的拉伸强度总体呈先上升后稳定的趋势,即

随着 $\beta$ -葡聚糖含量的增加,薄膜的拉伸强度也不断增加,BP3后趋于平缓。随着 $\beta$ -葡聚糖含量的增加,薄膜的断裂伸长率迅速增加,其中BP4( $m_{BG}:m_{Pectin1}=0.15:0.05$ )的断裂伸长率最大,BG5的断裂伸长率略有下降。总的来说,BP4的力学性能最高,与纯 $\beta$ -葡聚糖膜和纯果胶膜相比具有更好的力学性能。这可能是由于 $\beta$ -葡聚糖和果胶分子在这个比例下相互作用最密切。可以得出,复合膜的力学性能比纯 $\beta$ -葡聚糖膜和纯果胶膜好。

随着 $\beta$ -葡聚糖含量的增加,水蒸气透过量呈现先降低后升高的趋势。BP4时值最小,表明该比例的复合膜具有良好的防潮性能。其原因可能是葡聚糖和果胶分子在这个比例下相互作用强烈,结构紧密。Pectin1的值较高表明纯果胶膜的耐水性较差。Chaichi等<sup>[16]</sup>的研究同样得出结论,纯果胶膜比果胶和其他化合物结合形成的膜防潮性差。BG5时,复合膜的透湿性增加,这可能是由于更多 $\beta$ -葡聚糖分子自凝形成较大的孔隙所致。

总体上,复合膜的过氧化值呈现先降低后升高的趋势。过氧化值代表了薄膜的阻氧性能,过氧化值越低表明薄膜的阻氧性能越好。BP2和BP4的PV值非常相似,分别为1.22 g/100 g和1.25 g/100 g,表明该比例的复合膜具有良好的阻氧性。BP3的过氧化值为1.50 g/100 g,抗氧化性低于BP2和BP4。纯果胶膜和 $\beta$ -葡聚糖膜的过氧化值分别为2.27 g/100 g和2.13 g/100 g。Pectin1的抗氧化性在所有膜中最低,这是由于果胶分子形成的膜结构不紧密造成的。 $\beta$ -葡聚糖与果胶复合膜的PV值低于纯 $\beta$ -葡聚糖膜(BG5)和纯果胶膜(Pectin1)。这可以用葡聚糖和果胶分子之间的相互作用来解释。综上所述,与纯 $\beta$ -葡聚糖膜和纯果胶膜相比,一定比例的BP复合膜的阻氧性有所提高。与Chang等<sup>[7]</sup>的 $\beta$ -葡聚糖/普鲁兰多糖混合物的结论一致。

## 2.2 DSC 分析

差示扫描量热法(Tg)表征了复合薄膜的玻璃化转变温度。非晶聚合物熔体的吸热峰<sup>[17]</sup>(Tm)温度越高,分之间作用力越强,材料之间的热稳定性和相容性越好。Tg是确定混合聚合物评价指标<sup>[18]</sup>的关键,两种聚合物的混合物中只有一个Tg,说明两者具有良好的相容性<sup>[19]</sup>。

从图1可以看出,在0~200℃范围内,不同配比的混合膜只出现一个峰,说明 $\beta$ -葡聚糖与果胶的相容性较好。结果表明, $\beta$ -葡聚糖与果胶混合对Tg值无明显影响。这一观察结果与Mohammadi等<sup>[20]</sup>的研究结果相似。复合膜的热稳定性可以用峰值吸热温度来比较。峰值温度越高,熔化所需能量越大,结构越

稳定。从图1可以看出,纯 $\beta$ -葡聚糖膜和纯果胶膜的峰值温度均低于共混膜的峰值温度,表明两者之间的作用力不如复合膜的作用力大。BP2、BP3和BP4的峰值温度较高,说明在此比例下的复合膜具有良好的相容性。分子间作用力强,结构紧凑。因此,对氧的阻隔能力增强,这与阻氧测试的结果一致。

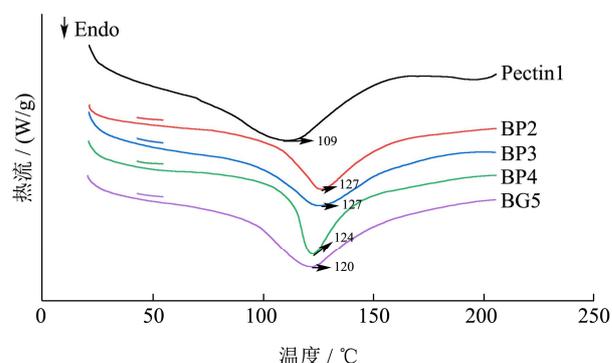
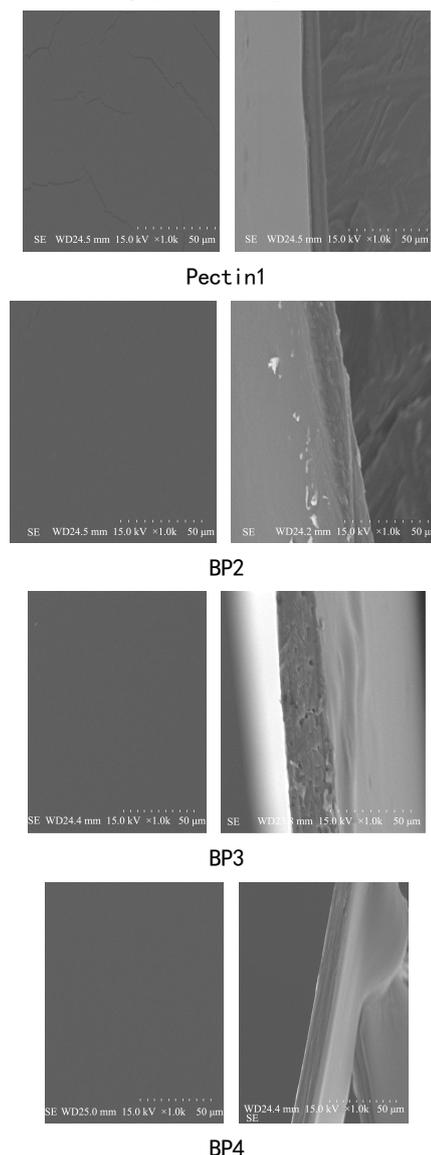


图1  $\beta$ -葡聚糖膜、果胶膜和复合膜的DSC分析

Fig.1 DSC analysis of  $\beta$ -glucan film, pectin film and blend films



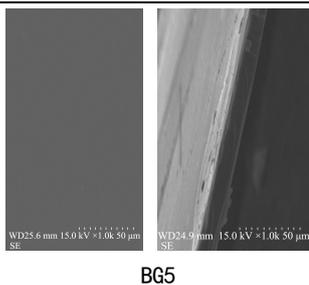


图2 扫描电镜观察五组样品的结构图

Fig.2 Structure diagram of five groups of samples observed under scanning electron microscope

注：每个样本图都由两部分组成：左侧是薄膜表面，右侧是薄膜横截面。

### 2.3 扫描电镜分析

扫描电子显微镜（SEM）是介于透射电子显微镜和光学显微镜之间的一种微观形貌观察方法，观察了BP复合膜的表面和横截面<sup>[21]</sup>。

如图2所示，Pectin1表面有细微裂纹，说明其易断裂，耐湿性较差，与拉伸强度、断裂延伸率、耐湿性结果一致。BP2、BP3、BP4和BG5的表面结构平坦、光滑、连续。果胶膜断面致密光滑；纯β-葡聚糖膜的横截面也相对平坦，但侧面可以观察到锯齿状，这可能是用刀切膜造成的。BP3断面上的微孔表明复合膜的比例不完全相容。BP4断面呈致密层状，说明复合膜相容性好，不易断裂，这与膜的力学性能和XRD分析结果一致。

### 2.4 红外光谱

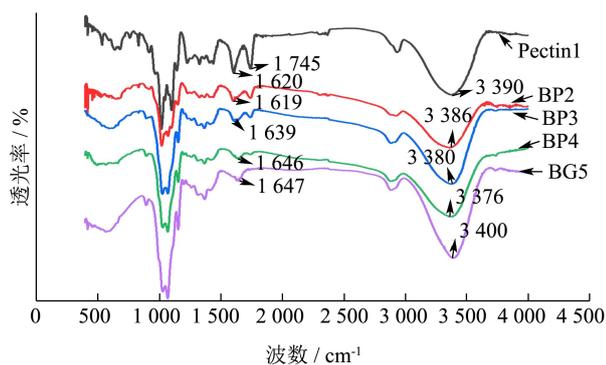


图3 β-葡聚糖膜、果胶膜和复合膜的红外分析

Fig.3 Infrared analysis of β-glucan film, pectin film and blend films

由图3可以看出，在3200~3600 cm<sup>-1</sup>处是-OH伸缩振动形成的特征峰，果胶在1745 cm<sup>-1</sup>处有羧甲基化酯中C=O伸缩振动的特征峰，在1620 cm<sup>-1</sup>处是离子化羧基伸缩振动的特征峰<sup>[22]</sup>。随着β-葡聚糖含量的增加，果胶在1745 cm<sup>-1</sup>处的C=O伸缩振动特征峰发

生红移，峰强度大大减弱。在BP4时，果胶在1620 cm<sup>-1</sup>处的特征峰减弱，在1250 cm<sup>-1</sup>和1050 cm<sup>-1</sup>处出现了由于β-葡聚糖的-OH与果胶的-COOH反应生成酯的C-O-C吸收峰。这表明β-葡聚糖羟基与果胶羧基是通过离子键形成交联。同样，β-葡聚糖的加入使-OH的伸缩振动峰向低波方向移动，表明组分间的氢键作用增强。在BP4 (m<sub>BG</sub>:m<sub>Pectin1</sub>=0.15:0.05)达到最低，说明分子间作用力最强，复合膜结构最稳定。这与力学性能测试的结果一致。红外光谱分析表明，果胶与β-葡聚糖在复合膜体系中具有良好的相容性，XRD测试进一步证实了这一点。

### 2.5 X射线衍射分析

如图4所示，果胶膜在2θ=15.59°处有明显的衍射峰，随着β-葡聚糖的不断加入，在BP4处的衍射峰消失，BP2和BP3仍有峰，这主要是因为β-葡聚糖与果胶分子之间存在着强烈的氢键作用，这种相互作用改变了β-葡聚糖膜中原有的结晶结构。BP4在2θ=15.59°处无衍射峰的原因是葡聚糖的加入扰乱了果胶链的原有有序排列，果胶羧基与葡聚糖羟基之间的强氢键相互作用干扰了果胶分子的原有结晶。复合过程中形成的网络结构降低了果胶的原始结晶度。这与BP4是所有薄膜和SEM中机械性能最好的结论一致，与Trovatti等<sup>[23]</sup>报道的结果相似。

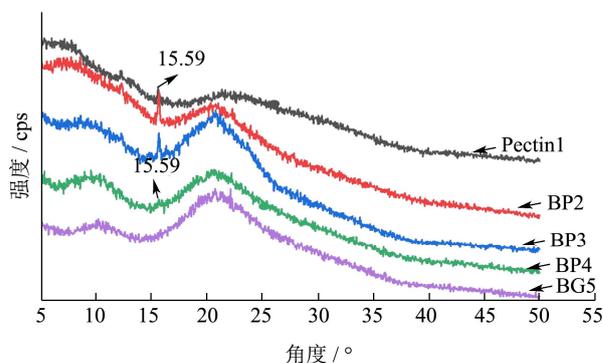


图4 β-葡聚糖膜、果胶膜和复合膜的x射线衍射

Fig.4 X-ray diffraction of β-glucan film, pectin film and blend films

### 2.6 核磁共振分析

核磁共振是一种无损检测技术<sup>[24]</sup>。核磁共振测量的横向弛豫时间 T<sub>2</sub> 的弛豫信息与样品的物理和结构性密切相关，因此核磁共振测量是表征样品组成和结构的有力工具<sup>[25]</sup>。样品的含水率和样品大分子与水分子结合能力的差异是 T<sub>2</sub> 变化的重要原因。弛豫较快 (T<sub>21</sub>) 的为束缚水，弛豫较慢 (T<sub>22</sub>) 的为自由水，S<sub>21</sub> 和 S<sub>22</sub> 分别代表束缚水和自由水的含量。

由表 3 可以看出,果胶膜的  $T_{21}$  为 1.15 ms, 并且存在大量的氢质子组合, 因此氢质子从激发态恢复到基态所需的时间增加, 弛豫时间最长。 $S_{21}=20.09\%$ , 是所有样品中结合水含量最高的。纯  $\beta$ -葡聚糖膜  $T_{21}=1.59$  ms,  $S_{21}=5.46\%$ , 说明水分子结合果胶的能力远大于  $\beta$ -葡聚糖。随着  $\beta$ -葡聚糖含量的增加, 复合膜的结合水含量明显降低。BP2、BP3 和 BP4 的  $S_{21}$  分别为 5.31%、8.11%和 5.29%。结合水含量的降低与  $\beta$ -葡聚糖含量的增加不成正比, 这可能是由于复合膜中的杂质引起的。

表 3  $\beta$ -葡聚糖膜、果胶膜和复合膜的低场 NMR 测试结果

Table 3 Low field NMR test of  $\beta$ -glucan film, pectin film and blend films

样品	$\Delta T_{21}/ms$	$\Delta T_{22}/ms$	$S_{21}/\%$	$S_{22}/\%$
Pectin1	1.15	1.62	20.09	1.16
BP2	0.79	10.01	5.31	4.52
BP3	0.92	2.73	8.11	4.20
BP4	0.97	3.08	5.29	6.75
BG5	1.59	5.18	5.46	3.57

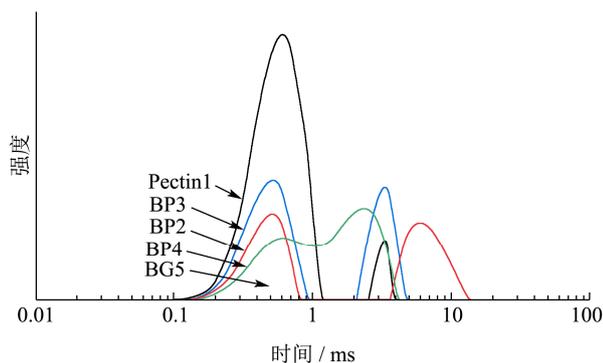


图 5  $\beta$ -葡聚糖膜、果胶膜和复合膜的低场 NMR 测试

Fig.5 Low field NMR test of  $\beta$ -glucan film, pectin film and blend films

从图 5 可以看出, BP4 的两个吸收峰没有清晰的边界连接, 表明在这个比率下的复合膜处于特殊状态。这可能是由于水分子与果胶的结合减弱以及果胶分子

表 4  $\beta$ -葡聚糖膜、果胶膜和复合膜的热重分析结果

Table 4 Results of thermogravimetric analysis of  $\beta$ -glucan film, pectin film and blend films

样品	降解温度/ $^{\circ}C$			导数热重分析峰值温度/ $^{\circ}C$	500 $^{\circ}C$ 时质量残留/ $\%$
	$T_{10\%}$	$T_{25\%}$	$T_{50\%}$		
Pectin1	67.50	216.83	248.67	217.40	35.16
BP2	62.33	212.83	265.17	209.30	33.82
BP3	66.50	199.17	278.83	207.50	31.22
BP4	75.00	292.67	304.67	291.60	19.51
BG5	72.20	262.33	308.34	268.80	30.32

注:  $T_{10\%}$ 、 $T_{25\%}$ 和  $T_{50\%}$ 分别表示质量损失为 10%、25%和 50%时的温度。

与  $\beta$ -葡聚糖分子之间的作用力增加所致。在 BP4 ( $m_{BG}:m_{Pectin1}=0.15:0.05$ ) 下,  $S_{21}$  最小, 结合水含量最低。这说明  $\beta$ -葡聚糖分子和果胶分子在这个比例下完全结合, 相互作用力强。此时复合膜的结构最为稳定, 这与薄膜的力学性能、红外光谱分析、X 射线衍射分析一致。

## 2.7 热重分析

图 6 显示了纯果胶膜、纯  $\beta$ -葡聚糖膜和两者不同比例的复合膜的热降解图。5 种不同的薄膜都有相同的两个降解步骤, 在 60~130  $^{\circ}C$  时失水<sup>[26]</sup>, 约占 20% 的重量损失。甘油的降解发生在 180~250  $^{\circ}C$  之间。Nordin 等<sup>[27]</sup>报告了类似的发现, 即玉米淀粉基可食用薄膜的甘油相在 190~250  $^{\circ}C$  的温度下降解。在此温度范围内, Pectin1、BP2 和 BP3 也发生了降解。在 180~250  $^{\circ}C$  范围内, BP4 对甘油无降解作用。可能的原因是在 BP4 的配比下,  $\beta$ -葡聚糖与果胶的反应相对充分, 可食性膜的结构相对致密, 从而提高了复合膜的热稳定性, 使甘油的分解温度向更高的方向移动。在 280~350  $^{\circ}C$  时,  $\beta$ -葡聚糖在 BG5 中发生降解, 而甘油和  $\beta$ -葡聚糖在 BP4 中发生降解。

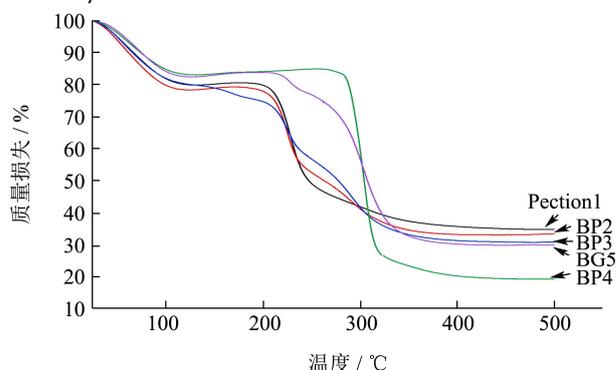


图 6  $\beta$ -葡聚糖膜、果胶膜和复合膜的热重曲线

Fig.6 Thermogravimetric curves of  $\beta$ -glucan film, pectin film and blend films

根据表 4 的分析,与其他对照组相比, BP4 在质量损失 10%和 25%时所需要的温度最高,在质量损失为 50%时也需要较高的温度,这可能是由于  $\beta$ -葡聚糖、果胶和甘油在这个比例下发生了良好的相互作用。Abdorrezd 等<sup>[28]</sup>的研究发现,增塑剂和多糖在一定条件下可以良好的相互作用,从而提高可食用薄膜的热稳定性。同时, BP4 的 DTG 向更高的温度移动,这也表明 BP4 的热稳定性优于其他薄膜配方。在温度达到 500 °C 时的剩余残留物表明,随着  $\beta$ -葡聚糖含量的增加,残留量逐渐减少,在 BP4 时达到最低,说明该比例下的可食性膜具有良好的降解性能。

### 3 结论

对纯  $\beta$ -葡聚糖膜、果胶膜和不同比例的复合膜进行了研究。不同配比的原料对可食性薄膜的力学性能、红外光谱、核磁共振谱和热性能均有影响。与其他可食性薄膜相比, BP4 ( $m_{BG}:m_{Pectin}=3:1$ ) 薄膜具有最高的 TS 和 EAB,表明其具有较好的力学性能。SEM 扫描结果表明, BP4 复合膜表面光滑连续,断面结构致密。X 射线衍射 (XRD) 结果表明, BP4 复合膜中存在较强的氢键相互作用,复合膜的性能最好。NMR 和 FT-IR 分析表明 BP4 具有优异的结构性能。热重分析结果表明, BP4 可食性薄膜具有较好的热稳定性。这些结果提供了一些有关物理、化学、力学和热性能的基础数据,可作为今后研究的参考。

### 参考文献

- [1] 马胜亮,刘文良,胡亮.可食性绿色包装膜的研究进展[J].包装工程,2020,41(23):90-97  
MA Shengliang, LIU Wenliang, HU Liang. Research progress of edible green packaging film [J]. Packaging Engineering, 2020, 41(23): 90-97
- [2] 向飞,夏玉婷,肖满,等.纳米粒子对多糖基复合膜微观结构的影响研究进展[J].食品工业科技,2021,42(15):358-363  
XIANG Fei, XIA Yuting, XIAO Man, et al. Research progress on the effect of nano-particles on the microstructure of polysaccharide matrix composite membrane [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(15): 358-363
- [3] 李晓雁,曹博强,杨红澎,等.三赞胶-海藻酸钠可食用复合膜的制备及性能[J].食品工业科技,2021,42(19):255-260  
LI Xiaoyan, CAO Boqiang, YANG Hongpeng, et al. Preparation and properties of trixanel-sodium alginate edible composite membrane [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(19): 255-260
- [4] 卢星池,肖茜,邓放明.多糖类可食用膜研究进展[J].食品与机械,2014,30(4):261-265  
LU Xingchi, XIAO Qian, DENG Fangming. Advance on edible film with polysaccharide [J]. Food & Machinery, 2014, 30(4): 261-265
- [5] 李丹青,张凯龙,闫金婷,等.谷物  $\beta$ -葡聚糖测定方法研究进展[J].麦类作物学报,2021,41(9):1116-1123  
LI Danqing, ZHANG Kailong, YAN Jinting, et al. Grain beta glucan measurement method research progress [J]. Journal of Wheat Crops, 2021, 41(9): 1116-1123
- [6] 孟续,李言,钱海峰,等.燕麦  $\beta$ -葡聚糖的提取制备及纯化研究进展[J].食品与发酵工业,2021,47(21):268-274  
MENG Xu, LI Yan, QIAN Haifeng, et al. Oat beta glucan extraction preparation and purification research progress [J]. Food and Fermentation Industry, 2021, 47(21): 268-274
- [7] Chang J, Li W, Liu Q, et al. Preparation, properties, and structural characterization of  $\beta$ -glucan/pullulan blend films [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 140: 1269-1276
- [8] Ryu J H, Lee S, You S, et al. Effects of barley and oat beta-glucan structures on their rheological and thermal characteristics [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(4): 1238-1243
- [9] Ye S, Zhu Z J, Wen Y Y, et al. Facile and green preparation of pectin/cellulose composite films with enhanced antibacterial and antioxidant behaviors [J]. Polymers, 2019, 11(1): 2-11
- [10] Mohamed S A A, El-Sakhawy M, El-Sakhawy M A M. Polysaccharides, protein and lipid -based natural edible films in food packaging: a review [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 238: 116178
- [11] Pandele A M, Andronescu C, Vasile E, et al. Non-covalent functionalization of GO for improved mechanical performances of pectin composite films [J]. Compos. Part A Appl. Sci. Manuf, 2017, 103: 188-195
- [12] Chakravartula S S N, Soccio M, Lotti N, et al. Characterization of composite edible films based on pectin/alginate/whey protein concentrate [J]. Materials (Basel), 2019, 12(15): 2454-2454
- [13] Chen H, Nie Q, Xie M, et al. Protective effects of  $\beta$ -glucan isolated from highland barley on ethanol-induced gastric damage in rats and its benefits to mice gut conditions [J]. Food Research International, 2019, 122: 157-166
- [14] Qiao S, Tian Y, Song P, et al. Analysis and detection of decayed blueberry by low field nuclear magnetic resonance and imaging [J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 156: 110951

- [15] Abugoch L E, Tapia C, Villamán M C, et al. Characterization of quinoa protein-chitosan blend edible films [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 879-886
- [16] Chaichi M, Hashemi M, Badii F, et al. Preparation and characterization of a novel bionanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 157: 167-175
- [17] Haq M A, Hasnain A, Jafri F A, et al. Characterization of edible gum cordia film: Effects of beeswax (Article) [J]. LWT - Food Science and Technology, 2016, 68: 674-680
- [18] Xiao Q, Lim L T, Tong Q Y. Properties of pullulan-based blend films as affected by alginate content and relative humidity [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 227-234
- [19] Tongdeesontorn W, Mauer L J, Wongruong S, et al. Mechanical and physical properties of cassava starch-gelatin composite films [J]. International Journal of Polymeric Materials, 2012, 61(10): 778-792
- [20] Mohammadi Nafchi A, Olfat A, Bagheri M, et al. Preparation and characterization of a novel edible film based on *Alyssum homolocarpum* seed gum [J]. Journal of Food Science & Technology, 2017, 54(6): 1703-1710
- [21] Valenzuela C, Abugoch L, Tapia C. Quinoa protein-chitosan-sunflower oil edible film: mechanical, barrier and structural properties (Article) [J]. LWT - Food Science and Technology, 2013, 50(2): 531-537
- [22] Coimbra P, Ferreira P, De Sousa H, et al. Preparation and chemical and biological characterization of a pectin/chitosan polyelectrolyte complex scaffold for possible bone tissue engineering applications [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2011, 48(1): 112-118
- [23] Trovatti E, Fernandes S C M, Rubatat L, et al. Sustainable nanocomposite films based on bacterial cellulose and pullulan [J]. Cellulose, 2012, 19(3): 729-737
- [24] Song P, Song P, Yang H, et al. Detection of rice seed vigor by low-field nuclear magnetic resonance [J]. International Journal of Agricultural & Biological Engineering, 2018, 11(6): 195-200
- [25] Guo J, Xie R, Xiao L, et al. Nuclear magnetic resonance T1-T2 inversion with double objective functions [J]. Journal of Magnetic Resonance, 2019, 308: 106562
- [26] Espitia P J P, Du W-X, Avena-Bustillos R D J, et al. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - a review [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 35: 287-296
- [27] Nordin N, Othman S H, Rashid S A, et al. Effects of glycerol and thymol on physical, mechanical, and thermal properties of corn starch films [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 106: 105884
- [28] Abdorreza M N, Cheng L, Hkarim A A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(1): 56-60