冷冻改性蛋白复合膜的研究及在覆膜肉丸中应用

刘梓檀，耿东宇，李文博，胡海玥，肖诗雨，乔叶宁，杨晨，汪建明*

（天津科技大学食品科学与工程学院，天津　300457）

摘要：本文以大豆分离蛋白与亚麻籽胶为原料制备成膜，通过不同冷冻时间、不同冷冻温度对成膜液进行改性，测定改性后的复合膜的透光率、阻氧阻水性能等，研究冷冻改性对 SPI−FG 复合膜性能的影响。结果表明，冷冻后复合膜的水溶性上升；阻水性能提高；阻氧性能下降。将 −40 ℃下冷冻改性 7 d 的成膜液应用于冷冻肉丸，对肉丸的保护效果最好，此时肉丸的解冻损失率为 0.06%，较未冷冻处理组下降 1.28%；蒸煮损失率为 1.08%，较未冷冻组下降 2.42%；肉丸硬度为（300.82±2.14）g，弹性为 0.94±0.03，凝聚性为 0.79±0.04，咀嚼性为 239.53±4.09。同时，浇淋成膜液的肉丸在 7 d 保鲜实验内未出现明显外观变化，具有较好的保鲜效果，在 7 d 贮藏期内菌落总数均维持在 6.0 lg CFU/g 以下，pH 均低于 6.6 的变质临界值。因此，本研究可为 SPI−FG 复合膜及其在冷冻食品领域中的应用提供一定理论基础。

关键词：复合膜；成膜液；亚麻籽胶；大豆分离蛋白；肉丸；冷冻

中图分类号：TS202.1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1006−2513（2025）11−0078−0011

doi：10.19804/j.issn1006−2513.2025.11.0010

Research on freeze−modified protein composite films and their application in coated meatballs

LIU Zitan，GENG Dongyu，LI Wenbo，HU Haiyue，XIAO Shiyu，QIAO Yening，YANG Chen，WANG Jianming*

（College of Food Science and Engineering，Tianjin University of Science and Technology，Tianjin　300457）

Abstract：Soybean isolate protein（SPI）and flaxseed gum（FG）were used as raw materials to prepare composite films. The film−forming solutions were subjected to different freezing durations and temperatures. The effects of freezing modification on the properties of SPI−FG composite films were investigated by measuring light transmittance，oxygen and water barrier capabilities. The results showed that freezing increased the water solubility of the films，water barrier properties increased，oxygen barrier performance declined. When applied to frozen meatballs，the film−forming solution modified at −40 ℃ for 7 d exhibited the best protective effects. Under this condition，drip loss rate of the meatballs was reduced to 0.06%，decreased by 1.28% compared to the untreated group；cooking loss rate was 1.08%，reduced by 2.42%；hardness was（300.82±2.14）g，elasticity 0.94±0.03，cohesiveness 0.79±0.04，and chewiness 239.53±4.09. During 7−days storage，the meatballs coated with the film−forming solution showed no significant appearance changes，with total viable count remained below 6.0 lg CFU/g and pH values remaining under the spoilage threshold of 6.6. These findings provide theoretical foundations for the development of SPI−FG composite films and highlight their potential application in frozen food preservation.

Keywords：composite film；film forming liquid；flaxseed gum；soy protein isolate；meatball；frozen

收稿日期：2025−03−01

作者简介：刘梓檀（2001−），女，硕士，研究方向：食品加工与安全。

*通信作者：汪建明（1972−），女，博士，教授，研究方向：食品科学与工程。

复合膜是一种由两种或两种以上的天然可食用物质为材料进行共混处理后形成的薄层[1]，通常通过喷涂、浸泡、包裹等形式覆盖于食品表面[2]，以此将会引起食品变质的成分（氧气、水等）与被保鲜物进行阻断，以延长食品的保藏期。传统的食品塑料包装会对环境造成一定的污染，随着科技的进步和人们的环保意识的逐渐增强，人们对于可降解包装膜的需求日益增加[3]。但可食用膜目前仍不能完全替代塑料包装膜。这是因为单一聚合物所制成的膜在机械性能、阻隔性能等方面仍有一定的不足之处[4]。因此，研究复合膜，经过一定的处理来提升膜的基础性能，以达到其在应用中的预期效果。复合膜改性通常采用添加酶制剂、物理改性以及化学改性[5]。制备掺有酶制剂的可食用薄膜通常需要低温处理。物理改性通常包含热处理技术和非热处理技术（如超声、冷等离子体、高压、紫外线等）。化学改性当前研究主要是添加增塑剂、增强剂、乳化剂、交联剂等方法来改善可食用膜的基础性能[6]。

Wongphan 等[7] 研究利用木瓜蛋白酶制备新型食用淀粉膜用于功能活性肉类包装。结果表明，淀粉与木瓜蛋白酶之间的相互作用稳定了薄膜的结构，改善了淀粉酶的基础膜性能，有效地提升了肉制品的嫩度。Rahmasari 等[8] 通过超声处理椰子壳液体烟雾－生姜淀粉薄膜，开发出一种结构更为紧凑均匀、柔韧性能更佳、阻隔性能更好的薄膜。Xu 等[9] 将纤维素纳米纤维加入到半纤维素 / 壳聚糖基可食用薄膜中，薄膜的抗拉强度显著提升。同时研究增塑剂对于膜的影响，其中用甘油为增塑剂的薄膜的机械性能较好。

大豆分离蛋白（soybean isolate protein，SPI）是大豆油工业的副产品，由于其生产价格低廉，并且具有优异的成膜特性和广泛的应用价值，而被关注[10]。SPI 由 90% 的球蛋白组成，其中 7S 大豆球蛋白和 11S 大豆球蛋白具有聚合和形成三维网络结构的能力[11]。SPI 之间的相互作用使得其具有良好的成膜性能，形成的薄膜对于气体具有良好的阻隔性，所以 SPI 是良好的蛋白质类成膜材料。然而，单一的 SPI 膜存在阻隔性能不足和机械性能较差的特点[12]，使其应用范围受到局限。所以在大部分的研究中，多将 SPI 与多糖、脂类物质进行复配[13]，以提高膜的基础性能，增加膜的功能性。亚麻籽胶（flaxseed gum，FG）主要存在于亚麻籽壳的最外层，约占种子干质量的 8%，一般通过浸泡亚麻籽将 FG 提取出来[14–15]，通常可作为增稠剂、稳定剂和乳化剂广泛应用于可食用膜[16] 的生产中。一般来说，在食品配方中添加增稠剂会改变其流变特性，通过增加增稠剂的浓度，不仅会增加流体的剪切黏度，还会增加流体的拉伸黏度，这是由于过高的内聚性对拉伸变形具有高阻力，内聚性与保持内部结构不受变形影响的能力有关。基于这些特性，使用 FG 制备油凝胶作为香肠中部分脂肪的替代物，能够增加乳化香肠的硬度和咀嚼性，降低饱和脂肪酸的含量，减少肥胖的发病率[17]。

目前对于研究凝胶、蛋白质等物质经冷冻后的变化较多，而冷冻处理对复合膜影响的研究较少。只能通过其对冷冻处理机理的研究结论，分析冷冻改性对蛋白复合膜的影响。Lai 等[18] 发现冻融处理是显著改善魔芋葡甘露聚糖（KGM）－玉米蛋白复合凝胶质地的有效方法，在冷冻过程中，冰晶的形成压缩了凝胶结构，使得 KGM 和玉米蛋白分子链形成紧密的结构。

由于 SPI 所具有的良好的成膜性，使得其被广泛用于薄膜的制备[19]。但单一由 SPI 形成的基础膜性能不足的因素，限制了其被广泛应用。而 FG 具有良好的增稠性、乳化性和稳定性。将 SPI 与 FG 进行复配成膜，两组分得以优势互补，提高膜的基础性能，拓宽应用领域。本研究以 SPI 作为成膜基质，添加 FG，以甘油为增塑剂制备成膜液，以 25 ℃下未经冷冻的成膜液作为对照组，将冷冻温度（−5、−20、−40、−80 ℃）、冷冻时间（0、3、7、10 d）作为变量进行试验，通过对复合膜的阻隔性能、厚度、色泽、透光特性和水溶性等基础性能进行分析，研究冷冻改性 SPI−FG 复合膜的影响。并将经过冷冻后的成膜液浇淋至猪肉丸子表面，测定其蒸煮损失率，解冻损失率和质构，确定最优冷冻时间及冷冻温度。为 SPI−FG 复合膜及其成膜液在冷冻食品领域中的应用提供一定理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验仪器与材料

制备 SPI−FG 膜所需实验原料见表 1。

表 1 制备 SPI−FG 复合膜所需原料

Table 1 Raw materials for the preparation of SPI−FG composite films

名称	生产厂家
SPI	山东万得福生物科技有限公司
FG	浙江一诺生物科技有限公司

制备肉丸所需实验原料见表 2。

表 2 制备肉丸所需实验原料

Table 2 Raw materials for meatball preparation

名称	生产厂家
猪肉	天津浩雪瑞商贸有限公司
玉米淀粉	山东恒仁工贸有限公司
十三香	王守义十三香调味品集团有限公司
白胡椒粉	泰州市香之源食品有限公司
生姜粉	泰州春和源食品有限公司
食盐	中盐上海盐业有限公司

实验用主要试剂见表 3。

表 3 实验试剂

Table 3 Experimental reagents

试剂名称	纯度	生产厂家
甘油	食品级	天津津东天正精细化学试剂厂
金龙鱼大豆油	食品级	益海嘉里食品营销有限公司
冰乙酸	分析纯	天津市津科精细化工研究所
三氯甲烷	分析纯	天津渤化化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津市津科精细化工研究所
无水氯化钙	分析纯	天津市津科精细化工研究所
可溶性淀粉	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
碘化钾	分析纯	天津市津科精细化工研究所
硫代硫酸钠	分析纯	天津津东天正精细化学试剂厂

实验主要仪器见表 4。

表 4 实验所用仪器

Table 4 Instruments used in the experiment

名称	型号	生产厂家
电子分析天平	AB204−N	梅特勒 − 托利多仪器（上海）有限公司
数显式 pH 计	PH400	梅特勒 − 托利多仪器（上海）有限公司
质构仪	TA.XT Express	英国 Stable Micro System 公司
数显高速分散均质机	FJ200−SH	上海标本模型厂
电热鼓风干燥箱	GZX−9030MBE	上海博旭医疗生物仪器股份有限公司
数显恒温多头磁力搅拌器	HJ−6A	上海易友仪器有限公司
紫外可见光分光光度计	U120 Pro	翱艺仪器（上海）有限公司
海尔电冰箱	BCD−175F	青岛海尔股份有限公司
医用冷藏保存箱	MPC−5V316	安徽中科都菱商用电器股份有限公司
卧式冷冻柜	DW−40L92	青岛海尔股份有限公司
色差仪	CS−580	杭州彩谱科技有限公司

1.2 SPI−FG 成膜液的制备

在 100 mL 蒸馏水中加入准确称取的 5 g SPI，将烧杯在室温下置于磁力搅拌器上搅拌 30 min 至 SPI 完全溶解，调节溶液 pH 至 10，同时加入 2 mL 甘油。将温度设置为 80 ℃后搅拌 30 min。将 3%（按 SPI 的重量计）FG 加入到烧杯中与 SPI 充分混合，继续加热 30 min 后制得成膜液。

1.3 冷冻改性 SPI−FG 成膜液及复合膜的制备

将所得到的成膜液以冷冻温度（−5、−20、−40、−80 ℃）、冷冻时间（0、3、7、10 d）为变量进行试验。待试验结束后，解冻至室温（25 ℃），在通风橱内，将成膜液倒入 200 mm × 200 mm 亚克力平板上，待干燥后取出揭膜。

1.4 SPI−FG 复合膜膜厚测定

根据 GB/T 6672−2001，使用数显外径千分尺，在 SPI−FG 复合膜上均匀取 10 个点，读数精确至 0.001 mm，以平均值作为膜的厚度。

1.5 SPI−FG 复合膜的透光率测定

将复合膜裁成条状，紧贴于比色皿的一侧。将紫外分光光度计的波长设置为 500 nm，以未贴膜的比色皿为空白对照，测定复合膜在此波长下的透光率，每个样品设置三次重复实验 [20]。

1.6 SPI−FG 复合膜的水溶性测定

将样品分别裁成 30 mm × 30 mm 大小后放入平皿中，放置于干燥箱干燥至恒重，待冷却后进行称量。在平皿中加入 15 mL 的蒸馏水，放置于室温环境下 3 d 后，将剩余物质倒入布氏漏斗进行抽滤，未溶解残余的膜干燥至恒重后进行称重。水溶性系数计算公式为：

$$WS_1=(m_1-m_2)/m \quad (1)$$

式中：WS_1 为水溶性系数；m_1 为溶解前膜与烧杯的重量，g；m_2 为干燥后膜与烧杯的重量，g；m 为溶解前膜的重量，g。

1.7 SPI−FG 复合膜的水蒸气透过率测定

称取 4 g 经研磨后的无水氯化钙粉末至 50 mL 烧杯中，置于烘箱中干燥至恒重。将 SPI−FG 复合膜裁剪成大小合适的圆片，覆盖在烧杯杯口，用封口膜将烧杯与膜的缝隙封住，称取烧杯的总重量。将覆膜的烧杯放置于相对湿度为 50%、温度为 25 ℃的干燥器中，7 d 后对烧杯称重。每个样品重复实验三次。水蒸气透过率系数计算公式为：

$$WVP=(\Delta m \times d)/(A \times t \times \Delta p) \quad (2)$$

式中：WVP 为水蒸气透过率，g·mm/(m²·24h·KPa)；Δm：水蒸气迁移量（g）；d 为膜的厚度（mm）；t 为测定时间间隔，h；A 为膜的面积（m²）；Δp 为膜两侧水蒸气压差为 3.1671 kPa。

1.8 SPI−FG 复合膜的氧气透过率测定

参照 GB 5009.227−2016《食品中过氧化值的测定》，将 SPI−FG 复合膜裁剪成小圆片，覆盖在加入了 5 g 大豆油的 50 mL 离心管管口，用封口膜将缝隙封住，以不覆盖膜的一组为空白对照。将样品放置于 60 ℃的干燥箱保存 7 d。7 d 后从每个样品中取 2～3 g 大豆油（精确至 0.001 g），进行过氧化值测定，实验重复三次。氧气透过率计算公式为：

$$POV=[(V-V_0) \times c \times 0.1269]/m \quad (3)$$

式中：POV 为过氧化值，g/100g；V 为样品消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；V_0 为空白试剂消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；0.1269 为与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [c($Na_2S_2O_3$)=1.000 mol/L] 相当的碘的质量；m 为试样质量，g；100 为换算系数。

1.9 冷冻肉丸的制备

选用肥肉与瘦肉比约为 2∶8 的猪肉，清洗干净后进行切块与绞制。同时在 100 mL 蒸馏水中加入 10 g 十三香制成料水。将猪肉与料水 30%（按猪肉重量计）混合，加入 0.2% 白胡椒粉、2.5% 食盐、9% 玉米淀粉，顺时针搅拌将各组分混合均匀，充分混匀后制备肉丸。用制备的 SPI−FG 成膜液浇淋在肉丸表面进行包裹。将制好的肉丸放入沸水中煮制约 5 min，冷却后的肉丸在 −40 ℃的冰箱中保存 3 d。

1.10 冷冻肉丸解冻损失率的测定

将在 −40 ℃冰箱中保存的肉丸拿出进行称重，在 25 ℃的环境中解冻 20 min 后，用滤纸将解冻后产生的水分吸干，并进行称重。解冻损失率计算公式为：

$$WS_2=(m_1-m_2)/m \quad (4)$$

式中：WS_2 为损失率，%；m_1 为解冻前肉丸与平皿的重量，g；m_2 为解冻后肉丸与平皿的重量，g；m 为解冻前肉丸的重量，g。

1.11 冷冻肉丸蒸煮损失率的测定

将在 −40 ℃冰箱中保存的肉丸取出，在未煮沸的水中预煮制至煮沸状态后，继续煮制 10 min 后捞出。用滤纸将表面的水分吸干，并进行称重。蒸煮损失率计算公式为：

$$WS_3=(m_1-m_2)/m \quad (5)$$

其中：WS_3 为蒸煮损失率，%；m_1：煮制前肉丸与平皿重量，g；m_2：煮制后肉丸与平皿重量，g；m：煮制前肉丸的重量，g。

1.12 冷冻肉丸质构的测定

将测定完蒸煮损失率的肉丸切割为 10 mm × 10 mm × 15 mm 的长方体。设置质构仪参数后，对肉丸的硬度、凝聚力、弹性和咀嚼性进行测定。

1.13 冷冻肉丸保鲜实验

将在 −40 ℃冷冻 7 d 的肉丸取出，分为两组，一组进行包裹制备的成膜液处理，另一组做空白对照，在 −5、−20、−40、−80 ℃的冷冻条件下，模拟超市销售环境，进行 7 d 的保鲜实验 [21]。

在模拟冷冻肉丸保鲜实验的第 0、3、5、7 天，对肉丸状态进行拍照对比。

1.14 冷冻肉丸酸度的测定

在模拟冷冻肉丸保鲜实验的第 0、3、5、7 天，分别取出 2 g 肉丸样品，将肉丸样品在等量生理盐水中敲打搅拌，形成均匀肉浆，通过 pH 计测量肉丸酸度 [22]。

1.15 冷冻肉丸菌落总数的测定

在模拟冷冻肉丸保鲜实验的第 0、3、5、7 天，分别取出 2 g 肉丸样品，将肉丸样品在生理盐水（1∶5）中敲打搅拌，使肉丸样品中的菌落充分溶解到生理盐水中，形成菌液备用。将待测菌液分别用无菌水稀释 10 倍、100 倍、1000 倍。使用肉汤 LB 培养基与琼脂混合后灭菌待用。将 1 mL 菌液倒入培养基中，后加入降至室温的液体培养基后摇匀，待凝固后放入培养箱中培养基中培养 3 h 后倒置培养基继续培养 12 h 后取出培养基，选择合适稀释浓度的菌液计数。每组实验重复三次。

1.16 数据统计分析方法

所有实验至少进行三次，实验结果以平均值 ± 标准误差的形式表示。采用 SPSS 27.0 软件进行单因素方差分析（ANOVA）进行统计分析，并使用邓肯检验来比较平均值之间的差异显著性，$P<0.05$ 被认为是显著的。利用 Origin 2022 软件绘制数据图。

2 结果与讨论

2.1 冷冻改性对 SPI−FG 复合膜的厚度和透光率的影响

复合膜的膜厚和透光率是膜的基础性质，复合膜的膜厚和透光率与复合膜的结构和组成有着很大的关系。冷冻改性对 SPI−FG 复合膜厚度的影响见图 1。

由图 1 可知，冷冻改性后的膜的厚度总体小于未冷冻组 0.164±0.009 mm。SPI−FG 复合膜随冷冻时间的增加，膜厚变化不显著；随冷冻温度的降低，膜厚呈现先增加后降低的趋势，在冷冻温度为 −40 ℃时为拐点。

冷冻改性对 SPI−FG 复合膜透光性的影响如图 2 所示。

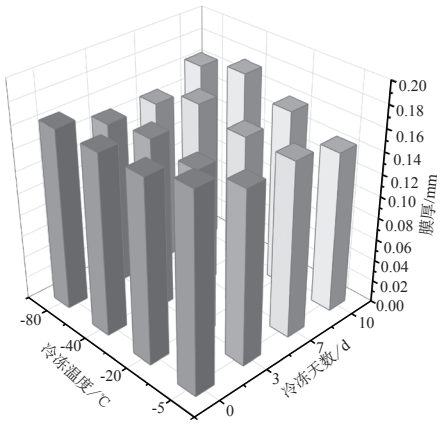

图 1 冷冻改性对 SPI−FG 复合膜厚度的影响

Figure 1 Effects of freezing on the thickness of SPI−FG composite film

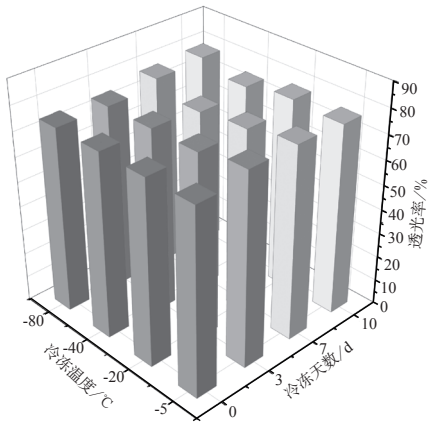

图 2 冷冻改性对 SPI−FG 复合膜透光性能的影响

Figure 2 Effects of freezing on the transparency of SPI−FG composite films

由图 2 可以看出，经过冷冻改性的复合膜的透光率总体高于未冷冻组（72.50%±0.98%），−80 ℃冷冻改性 10 d 的复合膜透光率最高，达到 78.90%±2.80%。可能是因为冷冻改性使得 SPI 发生了变性聚集，降低了其分子表面的芳香族氨基酸的暴露程度，使得吸光度下降，透光率上升。SPI−FG 复合膜随冷冻时间的增加，透光率逐渐增加；随冷冻温度的降低，透光率呈现缓慢增加的趋势，拐点为 −40 ℃。这一趋势与膜厚变化呈负相关，可能是透光率受到了膜厚的影响。本次实验中所有的薄膜都具有高透明度，可以帮助消费者清楚地看到食品，提高包装食品的可视性。

2.2 冷冻改性对 SPI−FG 复合膜的色差的影响

食品外观是消费者对于产品的第一印象。本

次实验采用色差仪对薄膜的色度进行测定，其中 L^* 值代表亮度，值越大表明越亮；a^* 值代表红绿，正值为偏红；b^* 值代表黄蓝，正值为偏黄。冷冻改性对 SPI−FG 复合膜色差的影响如表 5、6、7 所示。

表 5　冷冻改性 3 d 对 SPI−FG 复合膜色差的影响
Table 5　Effects of 3−day freezing on the color difference of SPI−FG composite films

	L^*	a^*	b^*	ΔE
		0 d		
25 ℃	40.99±0.24	−1.17±0.05	3.57±0.37	—
		3 d		
−5 ℃	40.94±0.37	−0.99±0.07	3.45±0.44	0.2885
−20 ℃	41.06±0.36	−0.99±0.07	3.39±0.42	0.2603
−40 ℃	40.68±0.18	−1.05±0.08	3.94±0.53	0.4940
−80 ℃	41.10±0.30	−0.99±0.07	3.65±0.55	0.2292

表 6　冷冻改性 7 d 对 SPI−FG 复合膜色差的影响
Table 6　Effect of 7−day freezing on the color difference of SPI−FG composite films

	L^*	a^*	b^*	ΔE
		0 d		
25 ℃	40.99±0.24	−1.17±0.05	3.57±0.37	—
		7 d		
−5 ℃	40.56±0.29	−1.07±0.07	3.74±0.50	0.4705
−20 ℃	40.77±0.44	−1.10±0.07	3.86±0.56	0.3773
−40 ℃	40.71±0.14	−1.05±0.05	3.41±0.38	0.3453
−80 ℃	40.92±0.09	−1.06±0.13	3.45±0.13	0.1870

表 7　冷冻改性 10 d 对 SPI−FG 复合膜色差的影响
Table 7　Effect of 10−day freezing on color difference of SPI−FG composite film

	L^*	a^*	b^*	ΔE
		0 d		
25 ℃	40.99±0.24	−1.17±0.05	3.57±0.37	——
		10 d		
−5 ℃	40.72±0.33	−1.13±0.07	3.57±0.50	0.2777
−20 ℃	40.90±0.86	−1.10±0.10	3.80±0.60	0.2575
−40 ℃	40.65±0.34	−1.10±0.09	3.59±0.47	0.3558
−80 ℃	40.84±0.27	−1.07±0.11	3.62±0.53	0.1911

从表 5、6、7 可以看出冷冻改性对于复合膜色度无显著影响，冷冻改性后的复合膜与未冷冻组在色度上的差异基本无法用肉眼辨别。复合膜总体呈现中等亮度、偏黄的外观，这是由于原料中的 SPI 的天然淡黄色色素，保存在膜结构中所导致。在相同冷冻天数中，相对于其他冷冻温度，−40 ℃处理组呈现出与未冷冻处理组的差异最大，−80 ℃处理组的差异最小，这与膜厚与透光率的影响基本一致。

2.3　冷冻改性对 SPI−FG 复合膜的水溶性的影响

水溶性是指复合膜在水中的溶解能力，是膜的一个重要性质，膜的水溶性由材料的化学结构决定。在应用中，需要根据薄膜的用途选择合适的水溶性的膜。冷冻改性对 SPI−FG 复合膜水溶性的影响如图 3 所示。

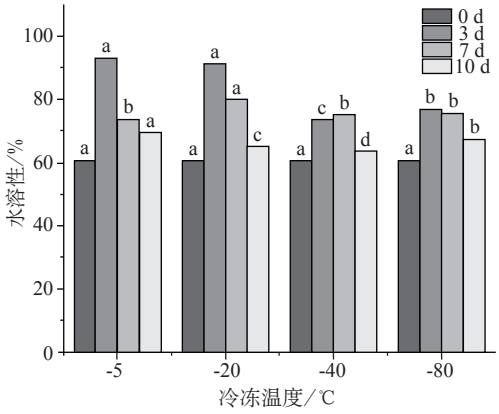

图 3　冷冻改性对 SPI−FG 复合膜水溶性的影响
Figure 3　Effect of freezing on the water solubility of SPI−FG composite films

注：不同小写字母表示同一系列组间差异显著（$P<0.05$），下同

图 3 展示了改性后水溶性的变化，相对于未冷冻处理组 60.30%±2.79%，冷冻后复合膜的水溶性呈上升趋势。在 −5、−20 ℃中冷冻 3 d 后，其水溶性分别达到了 92.89%±2.07%、91.16%±2.12%。且 SPI−FG 复合膜在浸泡过程中均出现溶胀现象，由淡黄色薄膜逐渐变得透明。是因为在低温冷冻下，SPI 与 FG 所形成的紧密的结构被破坏，同时 SPI 发生不完全变性，紧密的结构变得疏松，水溶性显著增加。此外，水溶性呈现随冷冻时间的增加而下降的趋势，这是因为长时间的冷冻处理使得蛋白质又重新发生交

联聚集，形成不可溶解的聚集体，微观结构由紧密变得疏松，再变得紧密。在低温处理下，SPI 的稳定性较差，且需要更久的时间才能达到稳定状态，所以随冷冻时间水溶性呈下降趋势。在 −40、−80 ℃超低温冷冻处理下，复合膜的水溶性的变化相对于低温处理下小，这是因为随着冷冻温度的降低，蛋白质聚集体的数量不断上升 [23]，其结构也更为紧密 [24]。本实验将成膜液浇淋肉丸表面，需要采用水溶性较高的膜，虽然水溶性好的膜稳定性较差，但其优点是暂时涂上可食用膜的食品在洗涤后更容易食用。冷冻改性后的复合膜均表现出较好的溶解性。

2.4 冷冻改性对 SPI−FG 复合膜的阻隔性能的影响

在食品的保藏中，氧气和水是影响食品品质的重要因素。薄膜是隔绝氧气与水的屏障，通过对 WVP、POV 的研究，可以表示冷冻改性对复合膜阻隔性能的影响。图 4 表示的是冷冻改性对 SPI−FG 复合膜阻隔性能的影响。

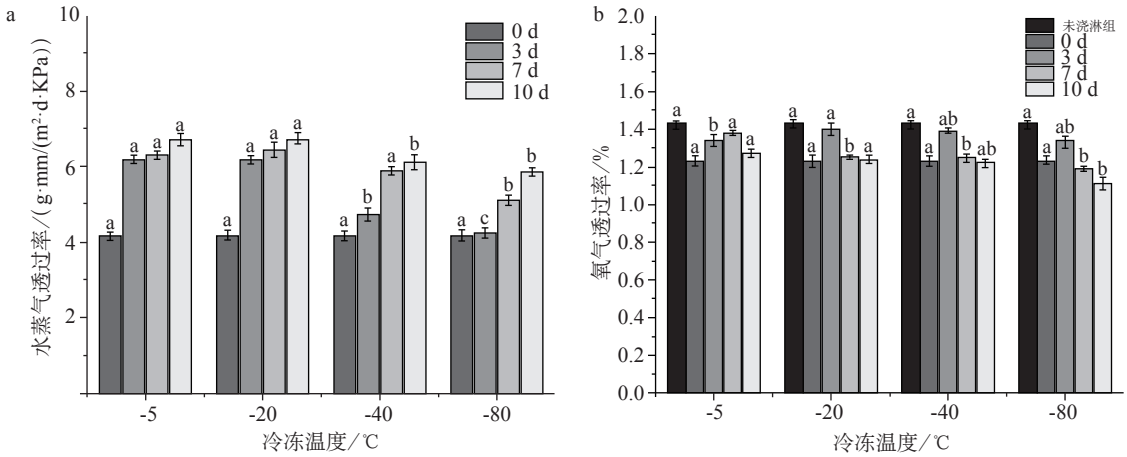

图 4 冷冻改性对 SPI−FG 复合膜（a）WVP；（b）POV 的影响

Figure 4 Effect of freezing on SPI−FG composite membrane (a) WVP; (b) The impact of POV

由图 4 (a) 可以看出，冷冻改性后复合膜的 WVP 均超过未冷冻处理组 4.13±0.50 g·mm/（m²·d·KPa)。在 −80 ℃下冷冻 3 d 时的 WVP 达到最低，为 4.17±0.17 g·mm/(m²·d·KPa)，与未冷冻处理组相近。可能是由于在超低温下，蛋白质原有的结构遭到破坏，原来埋藏在蛋白质内部的巯基暴露出来，SPI 表面疏水性升高，与甘油及 FG 进行结合形成分布不均匀的聚合体，使得 WVP 高于未冷冻组。WVP 随冷冻时间增加而降低，可能是因为在长时间的冷冻下，冰晶形成和增大，一些被破坏而断裂的共价键又重新合成，提高复合膜的阻湿性。

由图 4（b）可知，覆膜组 POV 值均小于未覆膜组 1.43±0.04 g/100g，说明复合膜对于氧气均有阻碍效果。−5、−20 ℃冷冻改性后的复合膜 POV 值均超过未冷冻处理组 1.22±0.04 g/100g，在该处理条件下，膜内蛋白质与 FG、甘油未发生完全交联，出现孔洞 [25]，因此增加了氧气的透过量。在 −40 ℃下冷冻改性 10 d 时，复合膜 POV 为 1.22±0.02 g/100g，在 −80 ℃下冷冻改性 7、10 d 时，复合膜 POV 值分别降至 1.18±0.07、1.10±0.03 g/100g。是因为冷冻后膜变成更为紧密的结构阻碍了氧气的透入。

2.5 浇淋 SPI−FG 成膜液对肉丸解冻损失率的影响

肉丸的解冻损失率是表现肉丸冷冻前后品质变化的重要指标。解冻损失率越低，则表明肉丸的保水性越好，品质变化越小。图 5 为浇淋冷冻改性后的成膜液对肉丸解冻损失率的影响。

由图 5 可知，除浇淋 −5、−20 ℃下冷冻 3 d 的成膜液组外，所有样品均比未浇淋成膜液组低（解冻损失率为 1.95%±0.15%）。这可能是因

为肉丸在冷冻过程中，表面形成冰霜，从冷冻环境转移到室温环境，表面部分冰霜融化，而这

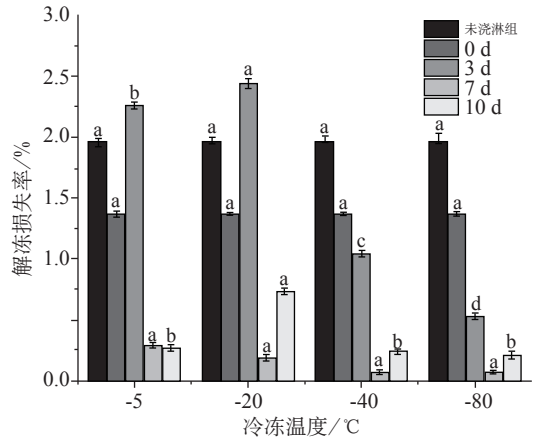

图 5　浇淋冷冻改性后的成膜液对肉丸解冻损失率的影响
Figure 5　Effect of coating film solution after freezing on meatball thawing loss rate

两组样品具有较高的水溶性，导致部分膜体溶解于融化的水中，从而使得解冻损失率超过未浇淋组。浇淋了在 −40、−80 ℃冷冻改性 7 d 后的成膜液组的解冻损失率分别降至 0.06±0.01%、0.06%±0.02%，这是由于在超低温改性下的复合膜具有更为紧密的结构，阻碍了水分渗出，降低了解冻损失率。因此，使用冷冻改性后的复合膜包裹肉丸，能够提高肉丸的保水性，保证肉丸的品质；且冷冻改性后的复浇淋 −40、−80 ℃冷冻改性 7 d 的成膜液对肉丸有较好的解冻保护作用。

2.6　浇淋 SPI−FG 成膜液对肉丸蒸煮损失率的影响

肉丸的蒸煮损失率是影响肉丸品质的另一重要指标。蒸煮前后质量的变化意味着蒸煮过程中肉丸的出水出油情况，影响着肉丸的食用品质。

如图 6 所示，浇淋成膜液组的样品蒸煮损失率均小于未浇淋组 4.42%±0.22%。浇淋冷冻改性后的成膜液组的蒸煮损失率均小于未冷冻组 3.50%±0.28%。总体上看，随冷冻天数的增加、冷冻温度的降低，肉丸的蒸煮损失率下降。浇淋了 −40 ℃冷冻改性 10 d 的成膜液组蒸煮损失率降至最低，为 0.51%±0.06%。这是因为浇淋了成膜液的样品表面出现了一层膜，而在煮制时，肉丸外表包裹的膜会首先与水接触，同时冷冻改性后的膜的致密结构，阻碍了肉丸本身的水与油的渗出。该结果表明，浇淋冷冻改性后的成膜液，对肉丸具有较好的蒸煮保护作用，维持了肉丸本身的结构与品质。

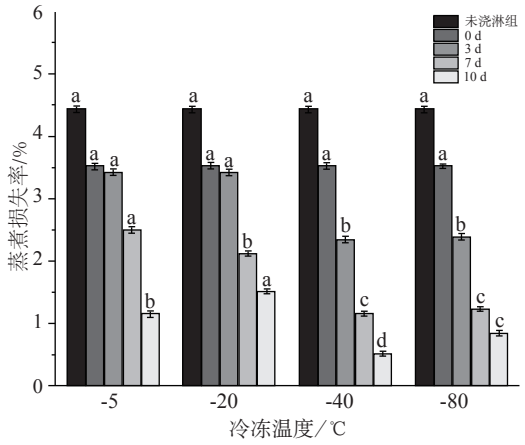

图 6　浇淋冷冻改性后的成膜液对肉丸蒸煮损失率的影响
Figure 6　Effect of freezing treated coating film solution on the cooking loss rate of the meatball

2.7　浇淋 SPI−FG 成膜液对肉丸质构的影响

对于肉丸质构的测定可以判断肉丸的品质，通过对硬度、弹性、凝聚性和咀嚼性的测定，来分析浇淋成膜液对肉丸质地的影响。浇淋改性后的成膜液对肉丸质构的影响如表 8、9、10 所示。

表 8　浇淋不同温度下冷冻改性 3 d 的成膜液对肉丸质构的影响
Table 8　Effect of freezing temperature in 3 d pre−frozen of the coating solution on meatball texture

	硬度 /g	弹性	凝聚性	咀嚼性
未浇淋组	76.66±5.90^{d}	0.83±0.02^{c}	0.71±0.02^{d}	45.26±3.87^{d}
0 d	263.86±6.17^{b}	0.83±0.03^{c}	0.76±0.03^{bcd}	167.23±7.40^{c}
−5 ℃	243.69±8.24^{c}	0.84±0.03^{c}	0.81±0.03^{ab}	183.82±7.79^{b}
−20 ℃	250.50±10.22^{bc}	0.90±0.03^{ab}	0.80±0.02^{abc}	179.43±6.61^{bc}
−40 ℃	265.46±6.44d^{b}	0.86±0.02^{bc}	0.75±0.03^{cd}	172.27±5.16^{bc}
−80 ℃	290.35±10.12^{a}	0.92±0.04^{a}	0.83±0.04^{a}	215.05±8.08^{a}

注：列内各样品间不同字母表示差异有统计意义（$P<0.05$）

表 9　浇淋不同温度下冷冻改性 7 d 的成膜液对肉丸质构的影响

Table 9　Effect of freezing temperature in 7 d pre−frozen of the coating solution on meatball texture

	硬度 /g	弹性	凝聚性	咀嚼性
未浇淋组	76.66±5.90^{d}	0.83±0.02^{b}	0.71±0.02^{bc}	45.26±3.87^{f}
0 d	263.86±6.17^{b}	0.83±0.03^{b}	0.76±0.03^{ab}	167.23±7.40^{c}
−5 ℃	176.06±5.94^{c}	0.76±0.03^{c}	0.69±0.02^{c}	91.35±3.02^{e}
−20 ℃	268.05±9.92^{b}	0.82±0.02^{b}	0.70±0.02^{c}	154.19±6.49^{d}
−40 ℃	300.82±2.14^{a}	0.94±0.03^{a}	0.79±0.04^{a}	239.53±4.09^{a}
−80 ℃	290.93±4.16^{a}	0.87±0.03^{b}	0.77±0.03^{a}	186.82±6.08^{b}

注：列内各样品间不同字母表示差异有统计意义（$P<0.05$）

表 10　浇淋不同温度下冷冻改性 10 d 的成膜液对肉丸质构的影响

Table 10　Effect of the freezing temperature in 10 d pre−freezing of the coating solution on meatball texture

	硬度 /g	弹性	凝聚性	咀嚼性
未浇淋组	76.66±5.90^{d}	0.83±0.02^{b}	0.71±0.02^{bc}	45.26±3.87^{e}
0 d	263.86±6.17^{b}	0.83±0.03^{b}	0.76±0.03^{ab}	167.23±7.40^{c}
−5 ℃	215.56±7.25^{c}	0.72±0.01^{c}	0.75±0.03^{ab}	186.82±6.08^{b}
−20 ℃	266.45±7.38^{b}	0.77±0.02^{c}	0.69±0.04^{c}	140.84±8.84^{d}
−40 ℃	310.58±8.33^{a}	0.91±0.05^{a}	0.78±0.01^{a}	199.69±9.45^{b}
−80 ℃	319.30±9.71^{a}	0.91±0.01^{a}	0.77±0.03^{a}	220.86±10.35^{a}

注：列内各样品间不同字母表示差异有统计意义（$P<0.05$）

由表 8、9、10 可知：浇淋成膜液组的样品硬度、咀嚼性均远高于未浇淋组（硬度为 76.66±5.90 g，咀嚼性为 45.26±3.87），提升了肉丸的质地特性。浇淋改性后的成膜液使得肉丸结构变得紧致，增加了咀嚼过程的丰富程度，提高了肉丸的弹性和凝聚性。综合四个方面来看，浇淋在 −40 ℃下冷冻 7 d 的成膜液组的肉丸质构最优，此时硬度为 300.82±2.14 g，弹性为 0.94±0.03，凝聚性为 0.79±0.04，咀嚼性为 239.53±4.09。肉丸质构的变化是因为浇淋 SPI−FG 成膜液，在肉丸表面形成了紧密的结构，保护了肉丸的结构，阻碍了蒸煮过程中的损失，从而使得肉丸的质地得到提升。

2.8　浇淋 SPI−FG 成膜液对肉丸保鲜效果的影响

通过为期 7 天的肉丸保鲜实验，系统比较了包覆与未包覆 SPI−FG 复合膜处理对冷冻肉丸在不同贮藏时间和温度条件下品质变化的影响，从而验证该复合膜在食品工业中的应用潜力，实验结果如图 7 所示。

可以发现，在相同贮藏条件下，复合膜处理组能显著抑制肉丸色泽变暗发黄等品质劣变现象，尤其是当冷冻温度为 −40 ℃时，复合膜包覆的肉丸在色泽保持和质构方面均表现出最佳状

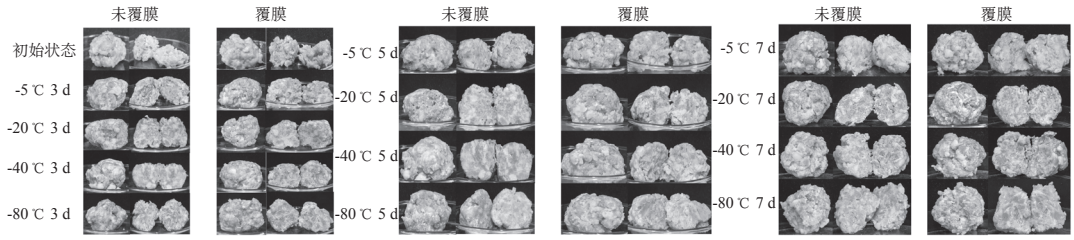

图 7　不同冷冻条件下复合膜对肉丸保鲜效果对比

Figure 7　Comparison of meatball preservation using composite film under different freezing conditions

态，完全满足 7 天贮藏期的品质要求。进一步观察发现，随着贮藏时间延长，未包覆肉丸表面出现明显的黄变和暗化现象，这可能是由于水分流失导致的品质劣变；相比之下，复合膜处理组样品在整个贮藏期间几乎未发生明显变化，充分证明了 SPI−FG 复合膜具有优异的肉丸保鲜性能。

2.9　浇淋 SPI−FG 成膜液对肉丸酸度的影响

肉丸的酸度是影响肉丸保鲜程度的重要指标之一。冷冻时间和温度的不同都会对肉丸的酸度产生或大或小的影响，因此对其酸碱度变化做出测定，结果如图 8 所示。

实验结果表明，成膜液处理组和对照组的 pH 值均呈现上升趋势，其中 −20、−40 和 −80 ℃冷冻保存的肉丸样品在第 5 天时 pH 值仍维持在 6.4 范围内，表明样品保持亚新鲜状态。这主要归因于成膜液优异的阻氧和隔水性，能有效抑制微生物生长，从而延缓了蛋白质变性过程。当 pH 值超过 6.6 时表明肉丸已发生变质，对照组在第 4 天

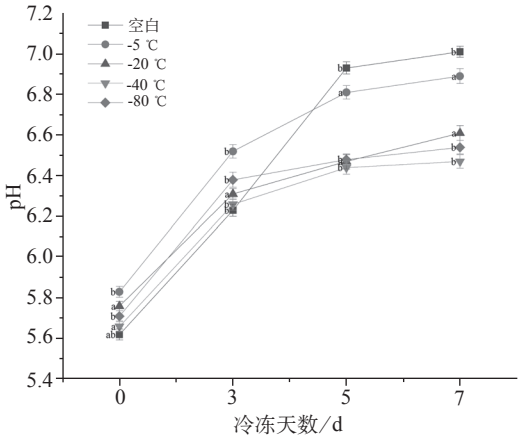

图 8　浇淋冷冻改性后的成膜液对肉丸酸度的影响

Figure 8　Effect of freezing treated film solution on the pH value of meatball

注：不同小写字母表示同一系列组间差异明显，$P<0.05$

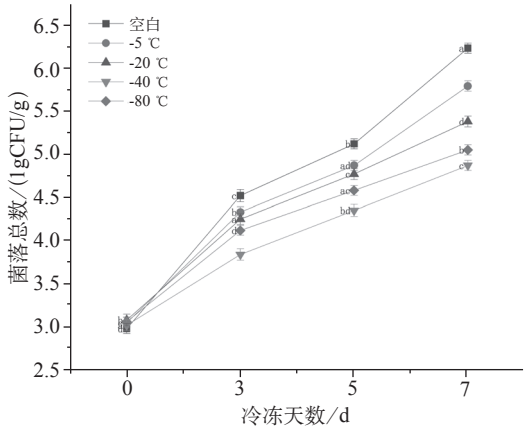

图 9　浇淋冷冻改性后的成膜液对肉丸菌落总数的影响

Figure 9　Effect of freezing treated film−forming solution on total viable count in meatball

注：不同小写字母表示同一系列组间差异明显，$P<0.05$

即达到此变质阈值，而成膜液处理组在 −40 ℃和 −80 ℃条件下 pH 值上升缓慢，至第 7 天仍未达到变质标准。值得注意的是，−5 ℃冷冻条件下保鲜效果欠佳，样品 pH 值较早突破 6.6 的临界值。上述结果充分证明，经冷冻改性的成膜液能显著延缓肉丸腐败进程，具有较好的保鲜性能。

2.10　浇淋 SPI−FG 成膜液对肉丸菌落总数的影响

在肉丸贮藏过程中，由于猪肉的肌纤维蛋白失水变性，肉丸表面的微生物数量增多，出现明显的腐败或肌肉的整体性受到破坏时，表面的微生物便可直接进入肉中，引起腐败变质。因此，验证不同冷冻时间和温度下，成膜液对肉丸的保鲜效果，对肉丸的菌落总数变化进行测定，结果如图 9 所示。

细菌菌落总数（TVC）作为评价食品卫生质量的关键指标，能够有效反映肉制品的腐败程度。本研究将猪肉样品的微生物安全阈值设定为 6 lg CFU/g，超过该临界值即判定为发生腐败。实验数据显示（图 9），空白对照组初始 TVC 值为 2.98 lg CFU/g，在 7 天贮藏期内迅速增至 6.23 lg CFU/g，明显超过安全阈值，表明未覆膜处理的肉丸安全贮藏期小于 7 天。相比之下，所有经冷冻改性成膜液处理的样品在 7 天贮藏期内 TVC 值均维持在 6.1 CFU/g 以下，这充分证实了改性成膜液优异的氧气阻隔和水蒸气阻隔性能对微生物生长的显著抑制作用 [26]，可将产品保鲜期有效延长至 7 天以上。该结果与 pH 值变化趋势具有一致性，可解释为，在贮藏过程中微生物增殖导致蛋白质分解，产生的碱性代谢产物在肉品中逐渐积累，从而引起 pH 值升高。

3　结论

本研究系统考察了不同冷冻时间（0、3、7、10 d）和冷冻温度（−5、−20、−40、−80 ℃）对大豆分离蛋白 / 亚麻籽胶（SPI−FG）复合膜理化特性的影响规律，并优化确定了最佳冷冻改性工艺参数。研究结果表明，所有冷冻改性处理的复合膜均保持优异的光学透明性，且其水溶性较未处理组显著提升（$P<0.05$）。值得注意的是，超低温（−40、−80 ℃）冷冻改性较常规低温处理能更显著改善复合膜的阻隔氧气性能，其中 −80 ℃冷冻 10 d 组的氧气透过率（POV）最低，仅为 1.10 g/100g。在冷冻肉丸保鲜应用中，−40 ℃和 −80 ℃冷冻 7 d 改性的成膜液使解冻损失率显著降低至 0.06%，−40 ℃冷冻 10 d 组的蒸煮损失率低至 0.51%。质构特性分析显示，−40 ℃冷冻 7 d 处理的肉丸具有最佳品质特性，其硬度（300.82±2.14 g）、弹性（0.94±0.03）、凝聚性（0.79±0.04）和咀嚼性（239.53±4.09）等指标均显著优于对照组（$P<0.05$）。在 7 d 贮藏期内，覆膜组肉丸的感官品质稳定，微生物指标（TVC

＜ 6.0 lg CFU/g）和理化指标（pH＜6.6）均符合食品安全标准。本研究证实冷冻改性可显著提升SPI−FG复合膜的功能特性，尤其在冷冻肉丸保鲜方面展现出优异的阻隔性能和抑菌效果，为开发新型生物可降解食品包装材料提供了重要的理论支撑和实践指导。

参考文献：

[1] Chen Y，Xu L L，Wang Y J，et al. Characterization and functional properties of a pectin/*Tara* gum based edible film with ellagitannins from the unripe fruits of *Rubus chingii* Hu [J]. Food Chemistry，2020，325：126964.

[2] Aggarwal S，Kathuria D，Singh N. Edible films and coatings，its chemical crosslinking，starch−protein interaction and application in food system：A systematic review [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2025，306（Pt 4）：141726.

[3] De Pilli T. Development of a vegetable oil and egg proteins edible film to replace preservatives and primary packaging of sweet baked goods [J]. Food Control，2020，114：107273.

[4] Chen H，Wu C L，Feng X M，et al. Effects of two fatty acids on soy protein isolate/sodium alginate edible films：Structures and properties [J]. LWT，2022，159：113221.

[5] Wei J Y，Zhang Z，Cai Q，et al. Effects of high hydrostatic pressure on structural and physical properties of nisin−SPI film [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2018，111：976−982.

[6] Qazanfarzadeh Z，Kadivar M，Shekarchizadeh H，et al. Secalin enzymatically cross−linked by either papain and N−acetyl−dl−homocysteine thiolactone or transglutaminase：Improving of protein functional properties and film manufacturing [J]. Food Hydrocolloids，2021，120：106912.

[7] Wongphan P，Khowthong M，Supatrawiporn T，et al. Novel edible starch films incorporating papain for meat tenderization [J]. Food Packaging and Shelf Life，2022，31：100787.

[8] Rahmasari Y，Yemiş G P. Characterization of ginger starch−based edible films incorporated with coconut shell liquid smoke by ultrasound treatment and application for ground beef [J]. Meat Science，2022，188：108799.

[9] Xu J Y，Xia R R，Zheng L，et al. Plasticized hemicelluloses/chitosan−based edible films reinforced by cellulose nanofiber with enhanced mechanical properties [J]. Carbohydrate Polymers，2019，224：115164.

[10] dos Santos Paglione I，Galindo M V，de Medeiros J A S，et al. Comparative study of the properties of soy protein concentrate films containing free and encapsulated oregano essential oil [J]. Food Packaging and Shelf Life，2019，22：100419.

[11] Galus S. Functional properties of soy protein isolate edible films as affected by rapeseed oil concentration [J]. Food Hydrocolloids，2018，85：233−241.

[12] Bharti S K，Pathak V，Alam T，et al. Materiality of edible film packaging in muscle foods：A worthwhile conception [J]. Journal of Packaging Technology and Research，2020，4（1）：117−132.

[13] Li C H，Zhao Y X，Zhang A J，et al. Preparation，characterization，and antibacterial properties of a soybean protein isolate/gelatin composite film containing rosemary−modified bentonite and application of fresh lemon slices [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2025，308：142516.

[14] Wang S，Zhang M，Liu Y Y，et al. Influence of fermentation with lactic bacteria on the structure，functional properties and antioxidant activity of flaxseed gum [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2024，281：136133.

[15] Guo Q B，Zhu X R，Zhen W Q，et al. Rheological properties and stabilizing effects of high−temperature extracted flaxseed gum on oil/water emulsion systems [J]. Food Hydrocolloids，2021，112：106289.

[16] Manzoor A，Ahmad S，Yousuf B. Development and characterization of edible films based on flaxseed gum incorporated with *Piper betle* extract [J]. International Journal of Biological Macromolecules，2023，245：125562.

[17] Zhu Q M，Chen F，Li P Y，et al. Flaxseed gum/Arabic gum/tween 80−based oleogel as a fat substitute applied in emulsified sausage：Physicochemical properties，sensory attributes and nutritional quality [J]. Gels，2023，9（9）：759.

[18] Lai R，Liu Y W，Liu J. Properties of the konjac glucomannan and zein composite gel with or without freeze−thaw treatment [J]. Food Hydrocolloids，2021，117：106700.

[19] Das D，Panesar P S，Saini C S. Development of soybean meal protein isolate−based active edible film incorporating bioactive compounds rich kinnow（*Citrus reticulata*）peel [J]. Food and Bioproducts Processing，2024，147：406−417.

[20] 胡海玥，石可歆，李海岭，等 . 不同亚麻籽胶添加量对大豆分离蛋白成膜性能的影响 [J]. 食品研究与开发，2022，43（8）：1−8.

[21] 国家卫生健康委员会，国家市场监督管理总局 . 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定：GB4789.2−2022 [S]. 北京：中国标准出版社，2022.

[22] Wu Z G，Zhou W，Pang C S，et al. Multifunctional chitosan−based coating with liposomes containing laurel essential oils and nanosilver for pork preservation [J]. Food Chemistry，2019，295：16−25.

[23] Hu H Y，Feng Y L，Zheng K W，et al. The effect of subzero temperatures on the properties and structure of soy protein isolate emulsions [J]. Food Chemistry，2024，433：136829.

[24] Erdem B G，Kaya S. Characterization and application of novel composite films based on soy protein isolate and sunflower oil produced using freeze drying method [J]. Food Chemistry，2022，366：130709.

[25] 胡海玥，闫可心，赵娅柔，等 . 冷冻处理对大豆分离蛋白结构和乳化性质的影响 [J]. 食品研究与开发，2021，42（1）：88−93.

[26] Wang F Q，Xu Z P，Chen L，et al. Super absorbent resilience antibacterial aerogel with curcumin for fresh pork preservation [J]. Food Control，2024，159：110289.