

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 11 月 3 日 (03.11.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/227701 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 5/00 (2006.01) *C08J 3/28* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C08L 89/00* (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/071248
- (22) 国际申请日: 2022 年 1 月 11 日 (11.01.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110457753.5 2021年4月27日 (27.04.2021) CN
- (71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省镇江市京口区学府路
301号, Jiangsu 212013 (CN)。

(72) 发明人: 任晓锋 (REN, Xiaofeng); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 梁秋芳 (LIANG, Qiufang); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 马海乐 (MA, Haile); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 曲文娟 (QU, Wenjuan); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 陈欢鑫 (CHEN, Huanxin); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 刘宇轩 (LIU, Yuxuan); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 亢利鑫 (KANG, Lixin); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。 侯婷 (HOU, Ting); 中国江苏省镇江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。

(74) 代理人: 南京智造力知识产权代理有限公司 (NANJING DOYES INTELLECTUAL PROPERTY

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING OAT PROTEIN AND PULLULAN POLYSACCHARIDE COMPOSITE FRUIT AND VEGETABLE CLING FILM BY ULTRASOUND

(54) 发明名称: 燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法

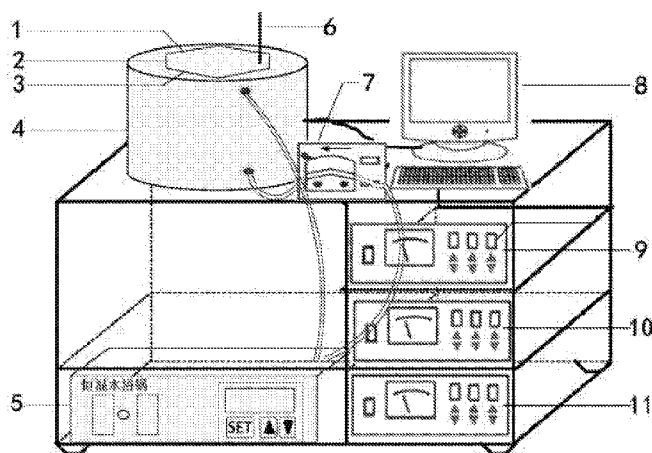


图 1

5 Constant temperature water bath

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of food packaging material preparation, and provides a method for preparing an oat protein and pullulan polysaccharide composite fruit and vegetable cling film by ultrasound. The method comprises the following steps: preparation of an oat protein/pullulan polysaccharide film-forming solution; preparation of a Nisin-loaded oat protein/pullulan polysaccharide film-forming solution; preparation of an ultrasound-treated Nisin-loaded oat protein/pullulan polysaccharide film-forming solution; and flow casting to form a film, and drying to obtain a composite film. In the preparation process of the composite film, Nisin is added to improve the mechanical properties of the composite membrane, and make the composite film have good antibacterial properties; the use of multi-mode ultrasound treatment technology is beneficial to enhancing the degree of crosslinking between the oat protein, the pullulan polysaccharide, and Nisin, and ultrasound treatment reduces the light transmittance of the composite film and improves the water barrier properties and oxygen barrier properties of the composite film. According to the

CO., LTD.); 中国江苏省南京市江宁区芝兰路
18号4幢1202室, Jiangsu 211100 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

present invention, strawberries are coated with the composite film for preservation, thus, the decay rate, the weight loss rate, and the
hardness loss of the strawberries are significantly reduced, and the shelf life of the strawberries is prolonged.

(57) 摘要: 本发明公开了燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法, 属于食品包装材料制备技术领域。按照下述步骤进行: 燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液的制备; 负载Nisin燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液的制备; 超声处理负载Nisin燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液的制备; 流延成膜, 烘干即可得复合膜。本发明在复合膜的制备过程中, 加入Nisin提高了复合膜的机械性能, 同时使复合膜具备良好的抑菌性, 使用多模式超声波处理技术, 有利于增强燕麦蛋白、普鲁兰多糖及Nisin之间的交联度, 且超声处理降低了复合膜的透光率, 提高了复合膜的阻水性能以及阻氧性。本发明将复合膜采用涂层处理方式应用于草莓保鲜, 明显降低了草莓的腐烂率、失重率及硬度损失, 延长了草莓的货架期。

燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法

技术领域

本发明涉及食品包装材料制备技术领域，特指一种以燕麦蛋白和普鲁兰多糖为原料，添加甘油增塑剂和乳酸链球菌素（Nisin）抑菌剂，采用超声处理的方法制备负载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜薄膜包装材料。

背景技术

目前，全球塑料产量已超过 3 亿吨。在生产的所有塑料中，约有 40% 用于包装，这些塑料不可降解，对环境构成严重威胁，为此开发一种可再生和环境友好型的可降解薄膜已经成为国内外学者的研究对象，新型可降解绿色食品包装材料取代传统的塑料包装材料已经成为了未来的发展趋势。

燕麦被称为“第三主粮”，是一种产量丰富、营养价值极高的全价食品。燕麦中蛋白质含量多数在 16 % 左右，最高可达 20 %，居粮谷类作物首位，且燕麦蛋白被公认为是氨基酸配比全面且合理的谷物蛋白。燕麦蛋白产量大，价格低，有较好的成膜性以及天然可降解性，使其在可食用薄膜方面具备特有的优势。但是单一的燕麦蛋白膜机械性能以及阻隔性能均有一定的缺陷，因此考虑加入多糖制备复合膜，解决单一组分成品膜存在的各种问题，调节加入成分比例来改善膜性能，满足不同包装材料的需要。普鲁兰多糖是一种由出芽短梗发酵产生的单一胞外水溶性微生物多糖。普鲁兰多糖食品包装膜无色、无味、可食用，并且与其他高分子多糖相比，其显著优点为阻气性好，氧和二氧化碳几乎不能通过；另外，其水溶液黏度较低，不受温度、pH、金属离子等的影响，具有良好的成膜性、黏附性及抗氧化性。甘油是一种无色、透明、无臭、粘稠的液体，味甜，具有吸湿性。在食品中有广泛的应用，在制作保鲜涂膜中可起到增加延展性的作用。Nisin，又称乳酸链球菌素，分子式为 $C_{143}H_{228}N_{42}O_{37}S_7$ ，分子量为 3510，是一种从乳酸链球菌发酵产物中提取的一类具有很强杀菌作用的多肽化合物，是一种天然防腐剂、抑菌剂，并且在食用后能在消化道中很快被蛋白水解酶消化成氨基酸，是目前唯一允许作为防腐剂在食品中使用的细菌素。Nisin 对大多数革兰氏阳性菌 G+ 有抑菌作用，特别是细菌芽孢，如：金黄色葡萄球菌，李斯特氏菌，肉毒梭菌，蜡状芽孢杆菌，枯草芽孢杆菌等。Nisin 无毒、耐酸、热稳定性好，具有抗菌性。加入 Nisin 制备复合膜，可以提升膜的相关性能，拓宽复合膜的应用范围。

超声作为一种非热物理加工技术，由于其绿色高效、操作简单，更加适合在食品工业中应用，研究表明，超声波能对介质产生空穴作用，促使介质化学键的断裂，同时超声的空化作用会将更多的反应中心暴露出来，这些反应中心与分子重组形成各种化学键，从而增加膜的机械强度，改善其阻隔性能。目前，利用燕

麦蛋白以及普鲁兰多糖制备复合膜的研究未见报道，对燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜进行超声波处理的研究尚未见报道。

草莓是多年生的草本植物，含有大量活性成分，如酚类化合物，纤维，微量营养素和矿物质等，其果肉鲜美营养丰富深受人们喜爱，同时具有抗炎，抗氧化，降压，降血脂及增强人体免疫力等保健功效，有“水果皇后”的美称[]。但是草莓果皮薄且组织娇嫩，易受机械损伤及外界微生物侵染，导致果实腐败变质。目前对草莓保鲜的方法大多都是低温冷藏，效果较好但成本高，因此，需要一种高效低成本的保鲜方法，延长草莓的货架期，减少经济损失。

本发明以燕麦蛋白和普鲁兰多糖为原料，添加甘油增塑剂，加入 Nisin 抑菌剂，制备负载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜，以期为解决单一组分膜机械性能和阻隔性能较差的问题，同时增加复合膜的抑菌性能，采用先进的多模式超声波技术，以期为解决两种基质材料间相容性较差的问题，达到食品包装的要求。同时将制备的复合膜应用于草莓保鲜中，达到延长草莓货架期的效果。

发明内容

为了解决上述问题，采用燕麦蛋白和普鲁兰多糖为薄膜材料的基质，添加甘油作为增塑剂，并采用超声处理的物理加工方法，研究超声处理条件对燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜机械性能的影响，同时考察复合膜涂层处理对草莓的保鲜效果。

本发明所述的燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，按照下述步骤进行：

- (1) 分别称取燕麦蛋白和普鲁兰多糖溶于蒸馏水中，室温下搅拌 1h，配制成一定质量浓度的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液，将燕麦蛋白溶液 pH 调至 8；
- (2) 将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液按一定的比例混合，将 Nisin 用少量水溶解后加入上述混合溶液，同时缓慢加入一定量的甘油作为增塑剂，得到混合液；
- (3) 将步骤 (2) 的混合液置于水浴恒温磁力搅拌器中，在一定的温度下密封搅拌若干时间，得到成膜液；
- (4) 取成膜液于密封袋中，在室温下置于多模式超声处理设备中超声处理若干时间后取出；
- (5) 取成膜液采用流延法成膜，静置 10min，经 60℃鼓风干燥 4h；待膜成型后取出，冷却至室温即可得到保鲜膜。

其中步骤 (1) 中用 5mol/L NaOH 将燕麦蛋白溶液 pH 调至 8。

其中步骤 (2) 所述混合液中燕麦蛋白和普鲁兰多糖的基质浓度为 4 g/100mL-12 g/100mL，优选基质浓度为 4g/100mL；

其中步骤（2）所述混合液中燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比为 3:1-1:3，优选 2:2。

其中步骤（2）所述混合液中 Nisin 浓度为 0.02g/100mL-0.1g/100mL，优选 Nisin 的浓度为 0.04g/100mL；以 Nisin 的质量与燕麦蛋白溶液、普鲁兰多糖溶液和 Nisin 的水溶液质量与体积比计。

其中步骤（2）所述混合液中甘油增塑剂添加量为 15%-30%，优选为所占溶质质量比的 25%；以甘油增塑剂的质量与燕麦蛋白和普鲁兰多糖两者质量比计。

其中步骤（3）所述的水浴的热处理时间为 10min-40min，优选热处理时间为 30min；

其中步骤（3）所述的水浴的热处理温度为 50°C-90°C，优选热处理温度为 70°C；

其中步骤（4）所述超声作用的具体参数为超声时间 5min-30min，优选超声时间为 10min；超声频率 20kHz、40kHz、60kHz、20/40kHz、20/60kHz、40/60kHz、20/40/60kHz，优选超声频率 20/60kHz；超声功率 40W/L-80W/L，优选超声功率为 50W/L。

本发明的有益效果在于：

（1）本发明以燕麦蛋白和普鲁兰多糖为原料，加入甘油增塑剂及 Nisin 抑菌剂，制备负载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜，解决了单一组分膜机械性能和阻隔性能较差的问题，加入 Nisin 后，薄膜材料透光率得到改善，水溶性显著下降，增强了膜的阻水性能，且透氧性略微下降，利于延长食品的保质期。

（2）本发明中使用的超声波处理技术为物理方法，超声波是一种绿色环保的物理加工方式，在食品工业中广泛应用，是制备食品包装材料的一种新型物理处理方法。

（3）本发明在制备复合膜的过程中，使用多模式超声波处理技术，增加了燕麦蛋白与普鲁兰多糖的交联度，显著提升了膜的机械性能。加入 Nisin 后，膜经超声处理后显著降低了水溶性和透氧性，拓宽了薄膜的应用前景。

（4）本发明将制备的复合膜以涂层的方式对草莓进行处理，明显降低了草莓的腐烂率、失重率及硬度损失，经涂层处理后的草莓的货架期得到有效的延长。

附图说明

图 1 是本发明的多模式超声波生物处理设备结构图，其中 1、2、3 为超声振板，4 为盛液器，5 为水浴锅，6 为温度探头，7 为循环泵，8 为电脑程序控制器，9、10、11 为超声控制器；

图 2 为基质浓度对复合膜机械性能的影响；

图 3 为燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比对复合膜机械性能的影响；

图 4 为甘油添加量（占溶质质量比）对复合膜机械性能的影响；

图 5 为热处理时间对复合膜机械性能的影响;

图 6 为热处理温度对复合膜机械性能的影响;

图 7 为超声时间对复合膜机械性能的影响;

图 8 为超声频率对复合膜机械性能的影响;

图 9 为超声功率对复合膜机械性能的影响;

图 10 为 Nisin 添加量对复合膜机械性能的影响;

图 11 为不同种类膜透光率柱状图, 图中从左到右分别为: 纯燕麦蛋白膜 (op)、纯普鲁兰多糖膜 (pul)、燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (op-pul)、超声燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜(cs-op-pul)、载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (n-op-pul)、超声载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (csn-op-pul);

图 12 为不同种类膜水溶性柱状图, 图中从左到右分别为: 纯燕麦蛋白膜 (op)、纯普鲁兰多糖膜 (pul)、燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (op-pul)、超声燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜(cs-op-pul)、载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (n-op-pul)、超声载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (csn-op-pul);

图 13 为不同种类膜透氧性柱状图, 图中从左到右分别为: 对照组 (control)、纯燕麦蛋白膜 (op)、纯普鲁兰多糖膜 (pul)、燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (op-pul)、超声燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜(cs-op-pul)、载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜(n-op-pul)、超声载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜(csn-op-pul);

图 14 为不同 Nisin 添加量 (0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.2g/100mL) 对李斯特氏菌的抑菌效果图, 图中 1, 2, 3, 4, 5 分别为 Nisin 添加量为 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.2g/100mL 的复合膜;

图 15 为不同涂层对草莓腐烂率的影响, 图中从上到下分别为: 未包装处理对照组 (control)、pe 膜包装处理组 (pe)、op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (op-pul)、n-op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (n-op-pul)、csn-op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (csn-op-pul);

图 16 为不同涂层对草莓外观的影响, 图中从左到右分别为: 未包装处理对照组 (control)、pe 膜包装处理组 (pe)、op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (op-pul)、n-op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (n-op-pul)、csn-op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (csn-op-pul);

图 17 为不同涂层对草莓失重率的影响, 图中从上到下分别为: 未包装处理对照组 (control)、pe 膜包装处理组 (pe)、op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (op-pul)、n-op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (n-op-pul)、csn-op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (csn-op-pul);

图 18 为不同涂层对草莓硬度的影响, 图中从上到下分别为: 未包装处理对照组 (control)、pe 膜包装处理组 (pe)、op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (op-pul)、

n-op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (n-op-pul)、csn-op-pul 膜成膜液涂膜处理组 (csn-op-pul)。

具体实施方式

在本发明中所使用的术语，除非有另外说明，一般具有本领域普通技术人员通常理解的含义。下面结合具体的实施例，并参照数据进一步详细地描述本发明。应理解，这些实施例只是为了举例说明本发明，而非以任何方式限制本发明的范围。

图 1 为本发明的多模式超声波生物处理设备，该设备配有一台电脑程序控制器 8，可设定超声工作参数(超声功率密度、频率、脉冲工作时间、间歇时间和处理总时间)分别控制三个超声控制器 9、10、11，分别连接三支不同频率的超声振板 1、2、3，可实现单一频率/两个频率/三个频率超声波处理；将需要处理的溶液投入盛液器 4 中进行单频/双频/多频超声处理，启动循环泵 7 对溶液进行循环。通过水浴锅 5 和温度探头 6 实现溶液温度的自动控制。

实验材料：

燕麦蛋白纯度 $\geq 80\%$ ，购于兰州沃特莱斯生物科技有限公司；普鲁兰多糖购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；Nisin 购于山东丰泰生物科技有限公司；甘油为分析纯购于国药集团化学试剂有限公司。

本发明实施例中所制备的薄膜材料的机械性能测定方法为：将膜裁剪成 20mm $\times$ 60mm 长条状，用物性仪测定其抗拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EAB)，测试速度为 1mm/s，夹距为 30mm。

拉伸强度计算公式： $TS = F/(d \times W)$

式中：TS—拉伸强度(MPa)；F—膜断裂时所受的最大张力(N)；d—膜厚度(mm)；W—膜宽度(mm)。

断裂伸长率计算公式： $EAB = (L - L_0) \times 100 / L_0$

式中：EAB—断裂伸长率(%)；L—膜断裂时标线之间的距离(mm)；L₀—膜原始标线距离(mm)。

实施例 1：燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备中基质浓度的优化

(1) 分别配置质量浓度为 (4、6、8、10、12) g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液 (其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8)，将相同质量浓度的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液等体积混合。

(2) 加入占溶质 (燕麦蛋白和普鲁兰多糖) 的质量百分数为 25% 的甘油增塑剂后，置于水浴恒温磁力搅拌器中密封搅拌 30min，水浴温度为 70℃，得到均匀的燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

(3) 因成膜液浓度的不同吸取不同量的成膜液于一次性塑料平板上流延成膜，控制平板中溶质的量为 0.6g，静置 10min 后经 60℃鼓风干燥 4h，然后将其

放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用（干燥皿中放置有饱和 K_2CO_3 溶液）。

以抗拉伸强度和断裂伸长率对基质浓度进行优化，结果见图 2。由图 2 可知，随着基质浓度的增加，抗拉伸强度逐渐上升，断裂伸长率显著下降，当基质浓度为 4g/100mL 时，复合膜在具备一定的抗拉伸强度的基础上，有最佳的断裂伸长率，此时抗拉伸强度为 5.43MPa，断裂伸长率为 134.95%，选择基质浓度为 4g/100mL，进行下一步燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比的优化。

实施例 2：燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备中燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比的优化

（1）分别配置质量浓度为 4g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液（其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8），将两种溶液分别按照体积比（4:0、3:1、2:2、1:3、0:4）混合，即可得到燕麦蛋白和普鲁兰多糖质量比为 4:0、3:1、2:2、1:3、0:4 的混合液。

（2）加入占溶质的质量百分数为 25% 的甘油增塑剂后，置于水浴恒温磁力搅拌器中密封搅拌 30min，水浴温度为 70℃，得到均匀的燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

（3）吸取 15mL 成膜液于一次性塑料平板上流延成膜，静置 10min 后经 60℃ 鼓风干燥 4h，然后将其放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用（干燥皿中放置有饱和 K_2CO_3 溶液）。

燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比的优化见图 3，随着普鲁兰多糖比例的上升，膜的抗拉伸强度先略微下降后显著上升，断裂伸长率在燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比为 2: 2 时最佳，为 99.39%，且此时膜具备良好的抗拉伸强度，选择燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比为 2: 2，进行下一步甘油添加量的优化。

实施例 3：燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备中甘油添加量的优化

（1）分别配置质量浓度为 4g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液（其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8），将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液等体积混合。

（2）加入占溶质的质量百分数为（10%、15%、20%、25%、30%）的甘油增塑剂后，置于水浴恒温磁力搅拌器中密封搅拌 30min，水浴温度为 70℃，得到均匀的燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

（3）吸取 15mL 成膜液于一次性塑料平板上流延成膜，静置 10min 后经 60℃ 鼓风干燥 4h，然后将其放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用（干燥皿中放置有饱和 K_2CO_3 溶液）。

以抗拉伸强度和断裂伸长率对甘油添加量进行优化，结果见图 4，甘油添加量（占溶质质量比）为 10% 时，不易形成完整的膜，膜脆且易断裂，随着甘油添加量的增加，膜的抗拉伸强度逐渐下降，断裂伸长率逐渐上升，当甘油添加量（占溶质质量比）为 25% 时，膜在具备一定的拉伸强度基础上，有较好的断裂伸长率，

此时抗拉伸强度为 5.59MPa，断裂伸长率为 120.96%，因此选择甘油添加量（占溶质质量比）为 25%，进行下一步复合膜制备中热处理时间的优化。

实施例 4：燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备中热处理时间的优化

（1）分别配置质量浓度为 4g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液（其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8），将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液等体积混合。

（2）加入占溶质的质量百分数为 25% 的甘油增塑剂后，置于水浴恒温磁力搅拌器中分别密封搅拌（0、10、20、30、40）min，水浴温度为 70℃，得到均匀的燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

（3）吸取 15mL 成膜液于一次性塑料平板上流延成膜，静置 10min 后经 60℃ 鼓风干燥 4h，然后将其放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用（干燥皿中放置有饱和 K_2CO_3 溶液）。

热处理时间的优化见图 5，随着热处理时间的增加，复合膜抗拉伸强度逐渐增强后减小，断裂伸长率逐渐上升后保持不变再减小，在热处理时间为 30min 时，膜的抗拉伸强度和断裂伸长率均达最大值，其中抗拉伸强度为 3.81MPa，断裂伸长率为 234.52%。选择热处理时间 30min，进行下一步热处理温度的优化。

实施例 5：燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备中热处理温度的优化

（1）分别配置质量浓度为 4g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液（其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8），将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液等体积混合。

（2）加入占溶质的质量百分数为 25% 的甘油增塑剂后，置于水浴恒温磁力搅拌器中分别密封搅拌 30min，水浴温度分别为（50、60、70、80、90）℃，得到均匀的燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

（3）吸取 15mL 成膜液于一次性塑料平板上流延成膜，静置 10min 后经 60℃ 鼓风干燥 4h，然后将其放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用（干燥皿中放置有饱和 K_2CO_3 溶液）。

热处理温度的优化见图 6，随着热处理温度的升高，复合膜的抗拉伸强度先略微上升后下降，断裂伸率先上升后保持不变，在热处理温度为 70℃ 时，复合膜有较好的机械性能，因此选择热处理温度为 70℃，进行下一步超声制备复合膜的优化。

实施例 6：燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备中超声时间的优化

（1）分别配置质量浓度为 4g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液（其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8），将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液等体积混合。

（2）加入占溶质的质量百分数为 25% 的甘油增塑剂后，置于水浴恒温磁力搅拌器中密封搅拌 30min，水浴温度为 70℃，得到均匀的燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

（3）取适量的成膜液于塑封袋中，在室温条件下进行超声处理，超声频率

为 60kHz，超声功率为 40W/L，超声时间分别取（0、5、10、15、20、30）min。

（4）吸取 15mL 成膜液于一次性塑料平板上流延成膜，静置 10min 后经 60℃ 鼓风干燥 4h，然后将其放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用（干燥皿中放置有饱和 K_2CO_3 溶液）。

以复合膜的机械性能为指标，超声时间的优化结果见图 7，随着超声时间的增加，复合膜抗拉伸强度无显著变化，断裂伸长率先略微下降后显著上升，在 10min 后断裂伸长率无显著变化，说明超声时间 10min 时，复合膜有较好的机械性能，因此选择超声时间 10min 进行下一步超声频率的优化。

实施例 7：燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备中超声频率的优化

（1）分别配置质量浓度为 4g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液（其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8），将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液等体积混合。

（2）加入占溶质的质量百分数为 25% 的甘油增塑剂后，置于水浴恒温磁力搅拌器中密封搅拌 30min，水浴温度为 70℃，得到均匀的燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

（3）取适量的成膜液于塑封袋中，在室温条件下进行超声处理，超声时间为 10min，超声功率为 40W/L，超声频率分别取（20、40、60、20/40、20/60、40/60、20/40/60）kHz。

（4）吸取 15mL 成膜液于一次性塑料平板上流延成膜，静置 10min 后经 60℃ 鼓风干燥 4h，然后将其放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用（干燥皿中放置有饱和 K_2CO_3 溶液）。

以复合膜的机械性能为指标，超声频率的优化结果见图 8，单频超声时，复合膜抗拉伸强度无显著变化，断裂伸长率显著上升后保持不变；双频超声在 20/60kHz 时，复合膜的断裂伸长率显著优于单频超声及三频超声，此时复合膜在拥有一定的抗拉伸强度的基础上，有较好的延展性能，断裂伸长率达 290.71%。因此选择超声频率 20/60kHz 进行下一步超声功率的优化。

实施例 8：燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备中超声功率的优化

（1）分别配置质量浓度为 4g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液（其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8），将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液等体积混合。

（2）加入占溶质的质量百分数为 25% 的甘油增塑剂后，置于水浴恒温磁力搅拌器中密封搅拌 30min，水浴温度为 70℃，得到均匀的燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

（3）取适量的成膜液于塑封袋中，在室温条件下进行超声处理，超声时间为 10min，超声频率为 20/60kHz，超声功率分别取（40、50、60、70、80）W/L。

（4）吸取 15mL 成膜液于一次性塑料平板上流延成膜，静置 10min 后经 60℃ 鼓风干燥 4h，然后将其放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用（干燥皿中放置

有饱和 K_2CO_3 溶液)。

以复合膜的机械性能为指标, 超声功率的优化结果见图 9, 随着超声功率的增加, 复合膜的抗拉伸强度显著下降后不变, 断裂伸长率先显著上升后显著下降, 在超声功率为 50W/L 时, 复合膜断裂伸长率最高, 达 309.77%, 因此选择超声功率 50W/L 进行下一步复合膜制备的优化。

实施例 9: 负载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备中 Nisin 添加量的优化

(1) 分别配置质量浓度为 4g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液(其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8), 将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液等体积混合。

(2) 分别称取不同质量的 Nisin 加入烧杯中, 用水溶解后加入燕麦蛋白/普鲁兰多糖混合溶液, 使得成膜液中 Nisin 浓度为 (0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1) g/100mL, 加入占溶质的质量百分数为 25% 的甘油增塑剂, 置于水浴恒温磁力搅拌器中密封搅拌 30min, 水浴温度为 70°C, 得到均匀的载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

(3) 吸取 15mL 成膜液于一次性塑料平板上流延成膜, 静置 10min 后经 60°C 鼓风干燥 4h, 然后将其放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用(干燥皿中放置有饱和 K_2CO_3 溶液)。

以复合膜的机械性能为指标, 复合膜制备中 Nisin 添加量的优化见图 10, 随着 Nisin 添加量的增加, 膜的抗拉伸强度先显著上升后不变再显著下降, 断裂伸长率显著上升后显著下降, 在 Nisin 添加量为 0.04g/100mL 时, 断裂伸长率最高, 相较于对照组提高了 68.12%。因此选择 Nisin 添加量为 0.04g/100mL。

实施例 10: 负载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的制备

(1) 分别配置质量浓度为 4g/100mL 的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液(其中燕麦蛋白溶液 pH 调至 8), 将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液等体积混合。

(2) 称取一定质量的 Nisin 加入烧杯中, 用水溶解后加入燕麦蛋白/普鲁兰多糖混合溶液, 使得成膜液中 Nisin 浓度为 0.04g/100mL, 加入占溶质的质量百分数为 25% 的甘油增塑剂, 置于水浴恒温磁力搅拌器中密封搅拌 30min, 水浴温度为 70°C, 得到均匀的载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖成膜液。

(3) 取适量的成膜液于塑封袋中, 在室温条件下进行超声处理, 超声时间为 10min, 超声频率为 20/60kHz, 超声功率为 50W/L。

(4) 吸取 15mL 成膜液于一次性塑料平板上流延成膜, 静置 10min 后经 60°C 鼓风干燥 4h, 然后将其放置在相对湿度为 43% 的干燥皿中备用(干燥皿中放置有饱和 K_2CO_3 溶液)。

实验例 负载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜的性能测试

实验例中不同种类膜的制备方法如下:

纯燕麦蛋白膜 (op) 的制备: 参考实施例 2, 其中燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比为 4: 0;

纯普鲁兰多糖膜 (pul): 参考实施例 2, 其中燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比为 0: 4;

燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (op-pul): 参考实施例 2, 其中燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比为 2: 2;

超声燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (cs-op-pul): 参考实施例 6, 其中超声时间为 10min;

载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (n-op-pul): 参考实施例 9, 其中 Nisin 浓度为 0.04g/100mL;

超声载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 (csn-op-pul): 参考实施例 10。

(1) 透光率

降低膜的透光率, 可使食品免受紫外线和可见光的照射, 能抑制食品脂质氧化、颜色变化、营养价值损失等不利因素的影响。将膜裁剪成长条状置于比色皿一侧, 利用紫外可见分光光度计测定膜的透光率, 结果见图 11, 由图可知, 不同种类的 6 种膜 (纯燕麦蛋白膜 op、纯普鲁兰多糖膜 pul、燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 op-pul、超声燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 cs-op-pul、载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 n-op-pul、超声载 Nisin 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 csn-op-pul) 的透光率分别为 75.16%、95.10%、83.84%、86.60%、54.31%、62.34%, 普鲁兰多糖膜透光率高, 加入燕麦蛋白后透光率略有下降, 在于燕麦蛋白本身呈淡黄色, 加入 Nisin 后制备的复合膜透光率显著下降, Nisin 的加入提升了膜的不透明度, 表明 Nisin 是防止光线渗透到食品包装材料中的有效成分。

(2) 水溶性

水溶性是反映膜材料耐水性能的重要指标, 与材料的亲水性有关, 是复合膜的重要性质, 决定了复合膜的应用范围和前景, 对膜水溶性的测定见图 12, 纯普鲁兰多糖膜是亲水性薄膜, 遇水易溶解, 应用范围窄, 燕麦蛋白中存在疏水基团, 故纯燕麦蛋白膜水溶性较低, 为 52.73%; 燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 op-pul 水溶性为 79.70%, 添加 Nisin 后, 膜的水溶性略微下降至 74.79%, 再进行超声处理后, 膜的水溶性显著下降至 66.46%, 说明加入 Nisin 后进行超声处理可以增强膜的防水性能。

(3) 透氧性

氧气的存在在一定条件下会严重影响食品的贮藏稳定性, 如脂质、维生素等物质的氧化造成食品的腐败变质。好的复合膜能够阻止氧气的扩散到包装内部, 可以较好的延缓食品的氧化变质。在 250mL 锥形瓶中加入 25mL 大豆油, 用薄膜材料封住瓶口, 并用橡皮筋扎紧, 置于室温下 7 天后根据 GB/T 5009.227-2016 测

定油脂中过氧化值的含量,通过油脂过氧化值来间接反映复合膜对氧气的阻隔性能。透氧性结果见图 13,对照组(未薄膜)透氧性高,燕麦蛋白/普鲁兰多糖复合膜 op-pul 透氧性显著下降,膜在加入 Nisin 或者经超声处理后,油脂中过氧化值量由 6.53meq/kg 分别降至 6.33meq/kg 及 6.26meq/kg,膜在加入 Nisin 后经超声作用后油脂中过氧化值降至 5.97meq/kg,膜的透氧性显著下降,此时膜具备较好的阻氧性能。

(4) 抑菌性

选择李斯特氏菌为试验菌,考察不同 Nisin 添加量对复合膜的抑菌效果。将具有不同 Nisin 浓度的复合膜裁剪成直径为 1cm 的圆片状,然后在紫外灯下对样品进行杀菌。配置 10^5 CFU/mL 的菌悬液并吸取 0.1mL 均匀的涂布于 PYG 固体培养基上,将不同 Nisin 浓度的薄膜样品均匀分布于涂有菌液的平板上,在适宜的温度下倒置培养,观察薄膜对细菌的抑菌效果。抑菌性结果见图 14。图中 1, 2, 3, 4, 5 为 Nisin 添加量分别为 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.2g/100mL 的复合膜,由图可知,载 Nisin 复合膜对李斯特氏菌有较好的抑菌效果,且抑菌圈随着 Nisin 浓度的增加而增大。

应用例 复合膜涂层对草莓保鲜效果的测试

应用例中 op-pul 膜、n-op-pul 膜、csn-op-pul 膜成膜液同实验例中 op-pul 膜、n-op-pul 膜、csn-op-pul 膜制备中鼓风干燥前的成膜液。

选择无病虫害、无机械损伤的新鲜草莓,将草莓分别浸入 op-pul 膜、n-op-pul 膜、csn-op-pul 膜成膜液中 2min 后取出,置于通风橱中快速晾干后在室温下放置,选择无膜包被的草莓及 pe 膜包被的草莓作为对照,检测 14d 内变化。

(1) 腐烂率及外观

腐烂率的计算方法:

$$\text{腐烂率} = (X_1/X_2) \times 100\%$$

式中: X_1 -腐烂果实数;

X_2 -总果实数。

草莓的腐烂率是判断保鲜效果最直观的指标之一,草莓的腐烂率如图 15 所示。由图可知腐烂率均随储藏时间的延长而逐渐上升,复合膜涂膜组草莓的腐烂率均明显低于对照组,说明复合膜对草莓以涂膜的方式处理有明显的保鲜效果。草莓在贮藏的前 4 天各处理组均未出现腐烂现象,从第 5 天开始,未包被薄膜组出现腐烂,pe 膜及 op-pul 膜处理的草莓于第 6 天出现腐烂现象,而 csn-op-pul 膜组于第 12 天才出现腐烂现象,货架期延长了 7 天。这可能是因为超声处理提高了 Nisin 与基质间分子的交联度,可以更好的发挥 Nisin 的抑菌效果,同时 csn-op-pul 膜的阻氧性能较好,调节了草莓呼吸效率,从而延长了草莓的货架期。

将经不同处理方式处理后的草莓以 10 个为一组置于玻璃皿中,进行拍照记

录进一步观察草莓外观的变化, 结果见图 16。

(2) 失重率

3 个草莓为一组, 置于塑料平板中, 每 24h 称量一次重量, 用差量法测失重率, 失重率的计算公式为:

$$\text{失重率} = [(M_0 - M_i) / M_0] \times 100\%$$

式中: M_0 -初始重量, g;

M_i -第 i 天的重量, g。

失重率是判断草莓新鲜程度的重要指标之一。草莓在贮藏过程中容易失去水分, 主要是因为水分的蒸腾、新陈代谢等一系列生理活动。不同处理方式对草莓失重率的影响如图 17 所示, 随着贮藏时间的延长, 草莓的失重率也呈现增加的趋势。在相同贮藏时间内, 未包被膜对照组的失重率最大, 为 59.26%, pe 膜组的失重率最小, 为 16.08%, 主要在于 pe 膜的密封性好, 水蒸气透过率低, 对草莓进行涂层处理后, 失重率相较于对照组明显下降, 其中 cs-n-op-pul 膜处理的草莓失重率比另外 2 种涂层方式略高, 原因在于 cs-n-op-pul 膜的 WVP 值高于 op-pul 膜及 n-op-pul 膜, 从而导致水分的丢失略高, 但明显低于对照组。综上, 对草莓进行涂层处理一定程度上可以减少水分的挥发, 从而延长草莓货架期。

(3) 硬度

硬度的大小是决定采后果蔬是否变质的主要因素之一, 果蔬硬度的降低会缩短果蔬的保质期, 促进果蔬病原体感染, 并限制水果和蔬菜的运输和储存。由于皮质层的薄壁细胞的细胞壁中间层的退化, 草莓在成熟过程中经常会大量软化, 所以硬度是评估草莓质量和货架期的重要指标。采用物性仪对草莓表面进行硬度测试, 选用 P/2 探头, 测试速度为 1mm/s, 结果如图 18。由图 18 可知, 随着贮藏时间的延长, 草莓的硬度也呈现下降趋势, pe 膜组以及涂层处理组的硬度均明显高于对照组, 贮藏前 9 天 pe 膜组硬度高于涂层处理组, 原因在于 pe 膜气体阻隔能力较强, 限制了草莓中水分的蒸发, 降低了草莓质地变软的速率, 第 10 天后 pe 膜组硬度快速下降, 原因在于草莓腐烂率上升, 草莓质地变软; 3 种涂层处理组的硬度下降水平相差不大, 均高于对照组, 且 cs-n-op-pul 膜组的硬度略高于 op-pul 膜组及 n-op-pul 膜组, 可能是因为 cs-n-op-pul 膜阻氧性较好, 调节了大气环境, 降低了草莓的呼吸速度, 从而降低硬度的损失。

权利要求书

1、燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，其特征在于按照下述步骤进行：

(1) 分别称取燕麦蛋白和普鲁兰多糖溶于蒸馏水中，室温下搅拌 1h，配制成一定质量浓度的燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液，将燕麦蛋白溶液 pH 调至 8；

(2) 将燕麦蛋白溶液和普鲁兰多糖溶液按一定的比例混合，将 Nisin 用少量水溶解后加入上述混合溶液，同时缓慢加入一定量的甘油作为增塑剂，得到混合液；

(3) 将步骤 (2) 的混合液置于水浴恒温磁力搅拌器中，在一定的温度下密封搅拌若干时间，得到成膜液；

(4) 取成膜液于密封袋中，在室温下置于多模式超声处理设备中超声处理若干时间后取出；

(5) 取成膜液采用流延法成膜，静置 10min，经 60℃鼓风干燥 4h；待膜成型后取出，冷却至室温即可得到保鲜膜。

2、根据权利要求 1 所述燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，其特征在于其中步骤 (1) 中用 5mol/L NaOH 将燕麦蛋白溶液 pH 调至 8。

3、根据权利要求 1 所述燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，其特征在于其中步骤 (2) 所述混合液中燕麦蛋白和普鲁兰多糖的基质浓度为 4 g/100mL-12 g/100mL，优选基质浓度为 4g/100mL。

4、根据权利要求 1 所述燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，其特征在于其中步骤 (2) 所述混合液中燕麦蛋白与普鲁兰多糖质量比为 3:1-1:3，优选 2:2。

5、根据权利要求 1 所述燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，其特征在于其中步骤 (2) 所述混合液中 Nisin 质量浓度为 0.02g/100mL-0.1g/100mL，优选 Nisin 的质量浓度为 0.04g/100mL；以 Nisin 的质量与燕麦蛋白溶液、普鲁兰多糖溶液和 Nisin 的水溶液质量与体积比计。

6、根据权利要求 1 所述燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，其特征在于其中步骤 (2) 所述混合液中甘油增塑剂添加量为 15%-30%，优选为所占溶质质量比的 25%；以甘油增塑剂的质量与燕麦蛋白和普鲁兰多糖两者质量比计。

7、根据权利要求 1 所述燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，其特征在于其中步骤 (3) 所述的水浴的热处理时间为 10min-40min，优选热处理时间为 30min。

8、根据权利要求 1 所述燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，其特征在于其中步骤 (3) 所述的水浴的热处理温度为 50℃-90℃，优选热处理温度为 70℃。

9、根据权利要求 1 所述燕麦蛋白与普鲁兰多糖复合果蔬保鲜膜的超声波制备方法，其特征在于其中步骤 (4) 所述超声作用的具体参数为超声时间 5min-30min，优选超声时间为 10min；超声频率 20kHz、40kHz、60kHz、20/40kHz、20/60kHz、40/60kHz、20/40/60kHz，优选超声频率 20/60kHz；超声功率 40W/L-80W/L，优选超声功率为 50W/L。

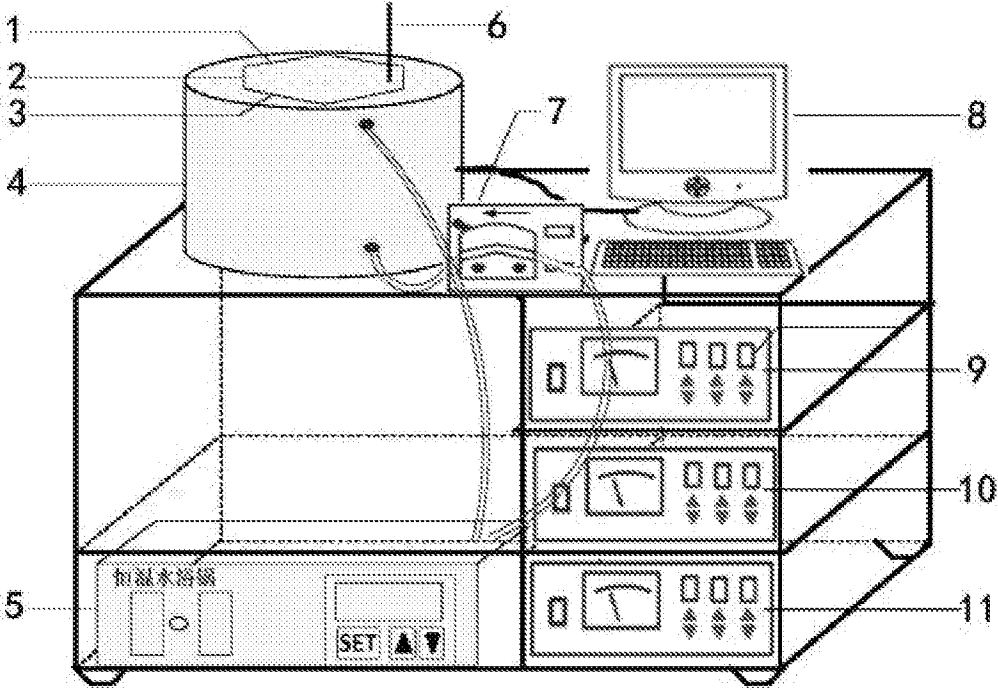


图 1

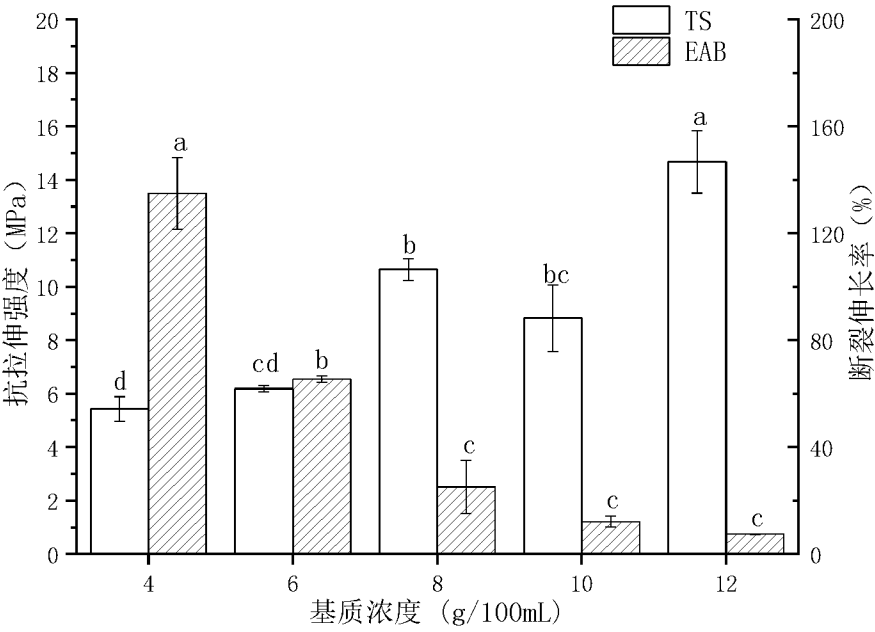


图 2

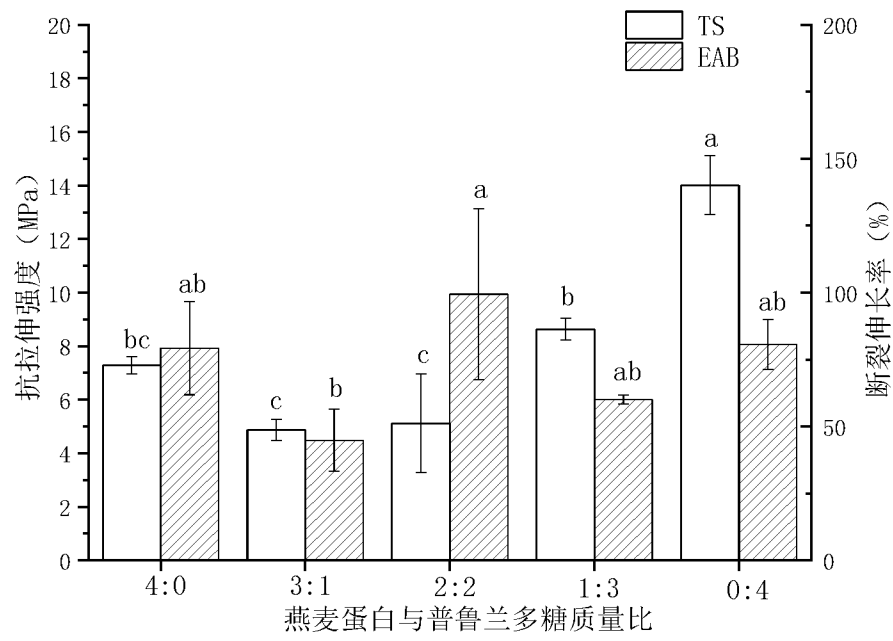


图 3

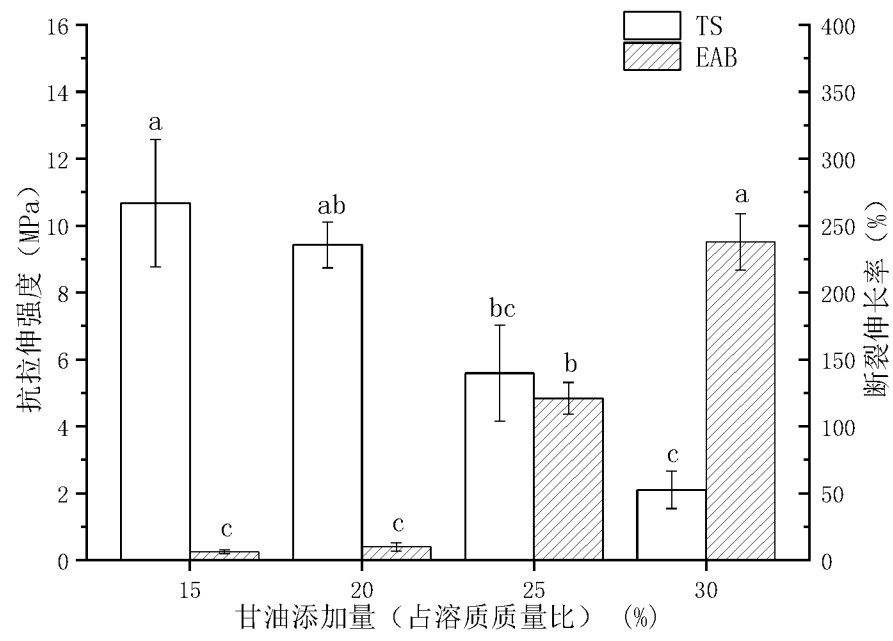


图 4

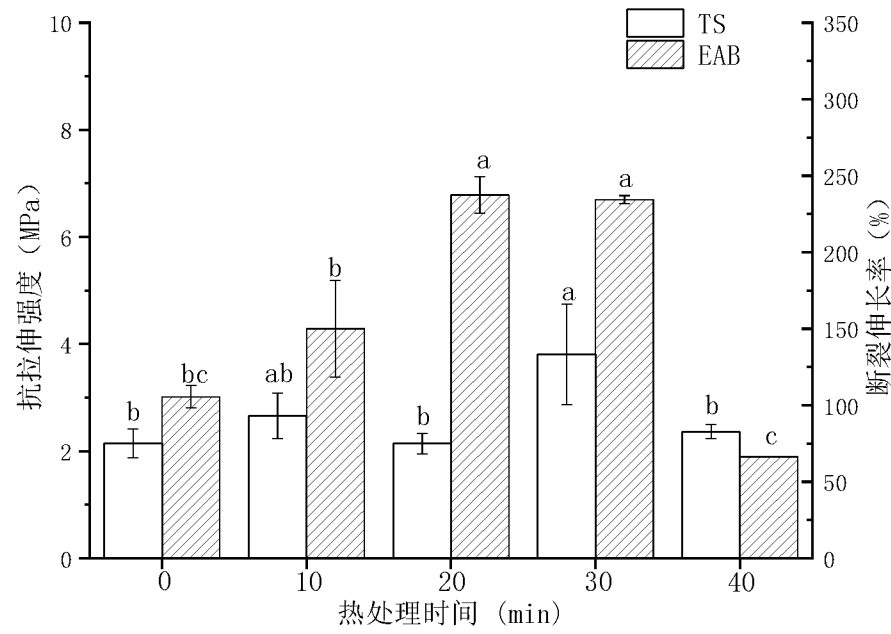


图 5

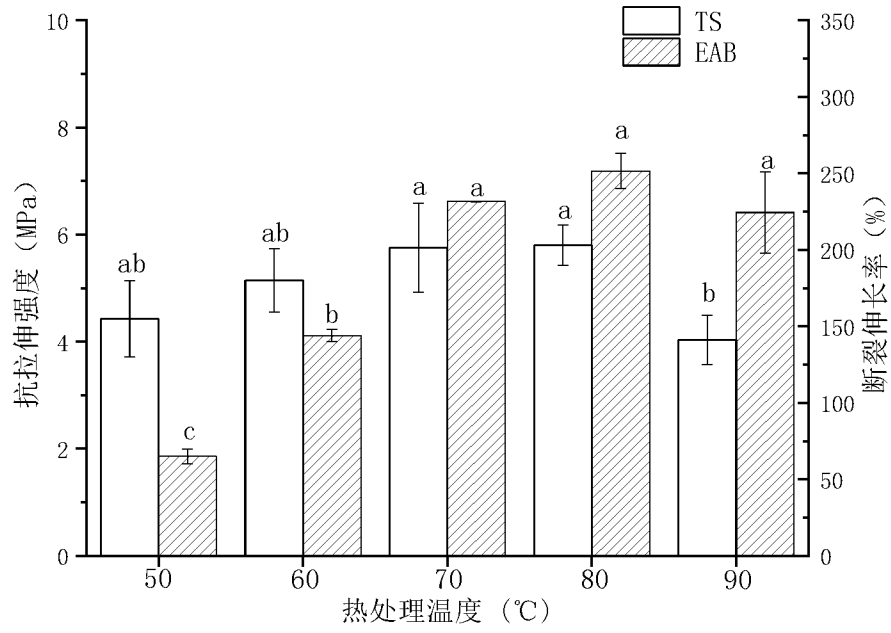


图 6

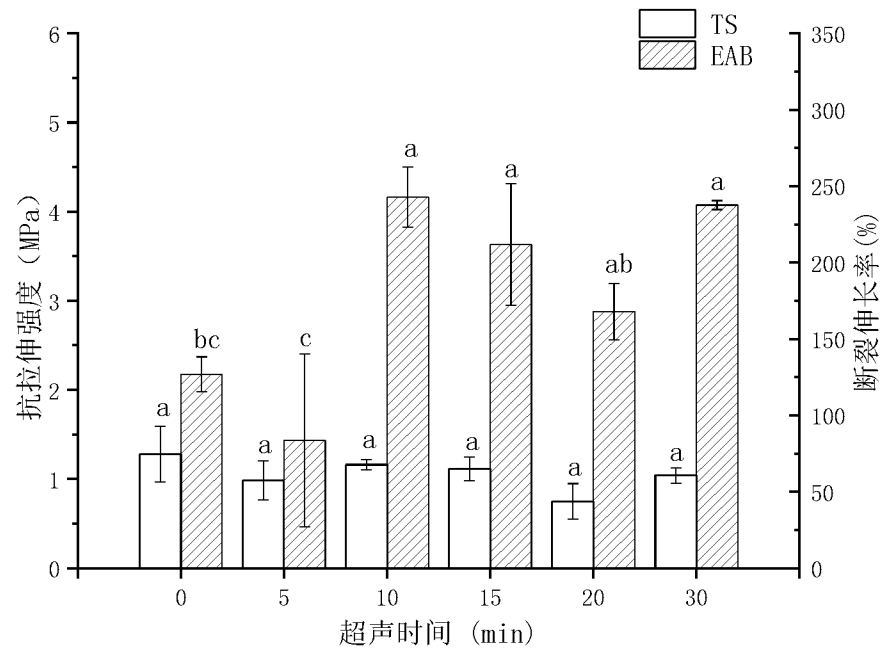


图 7

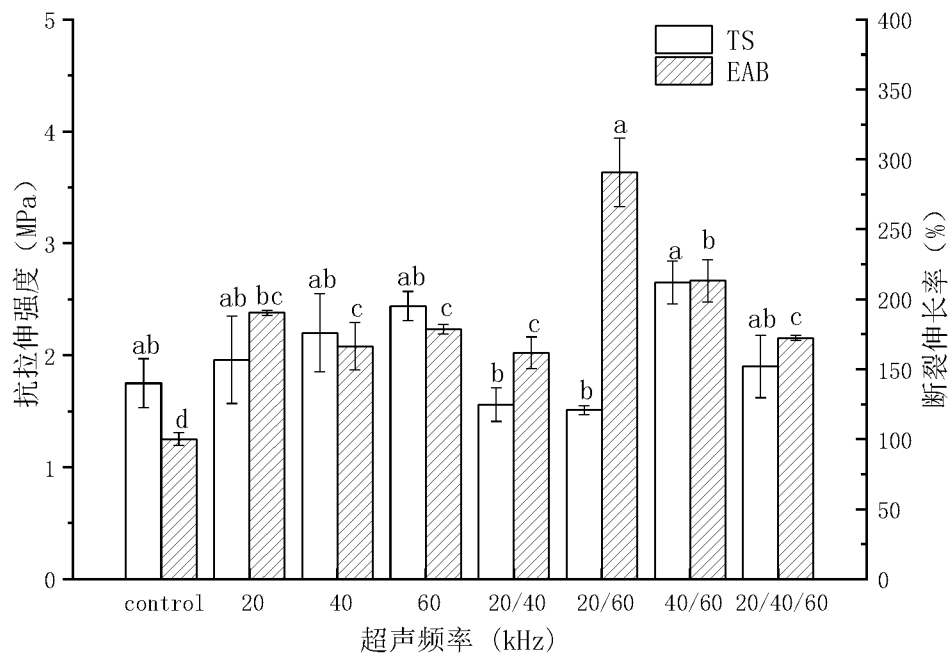


图 8

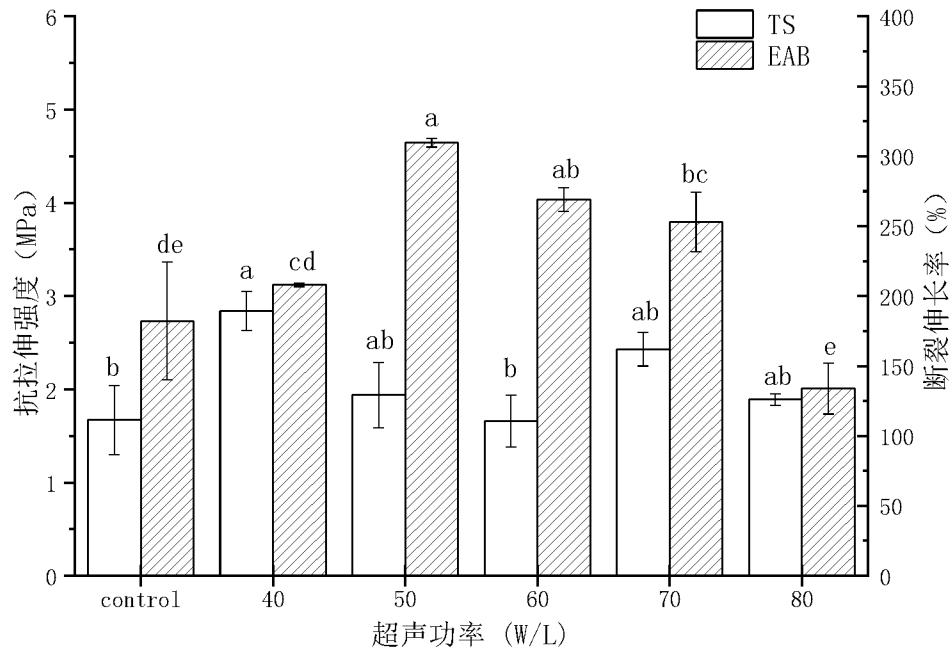


图 9

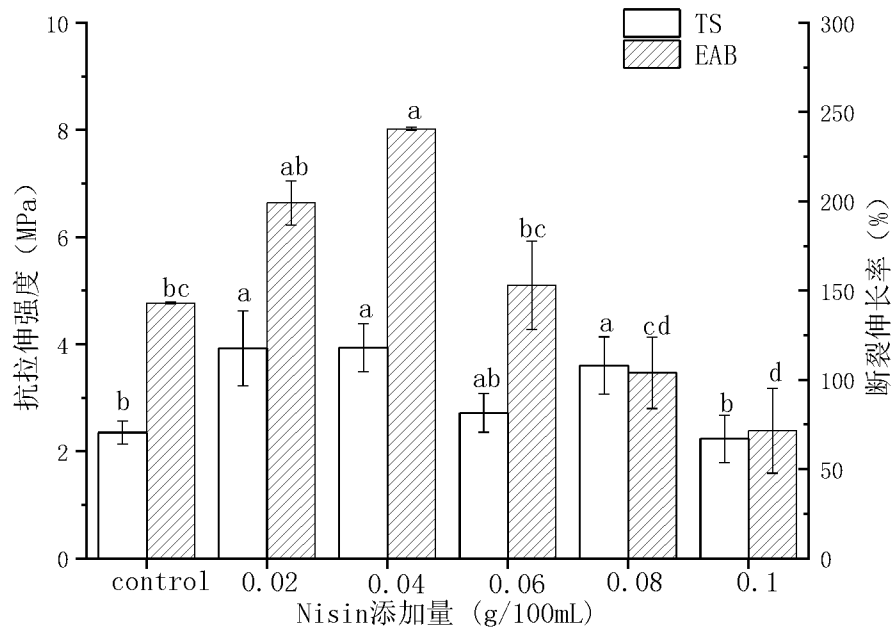


图 10

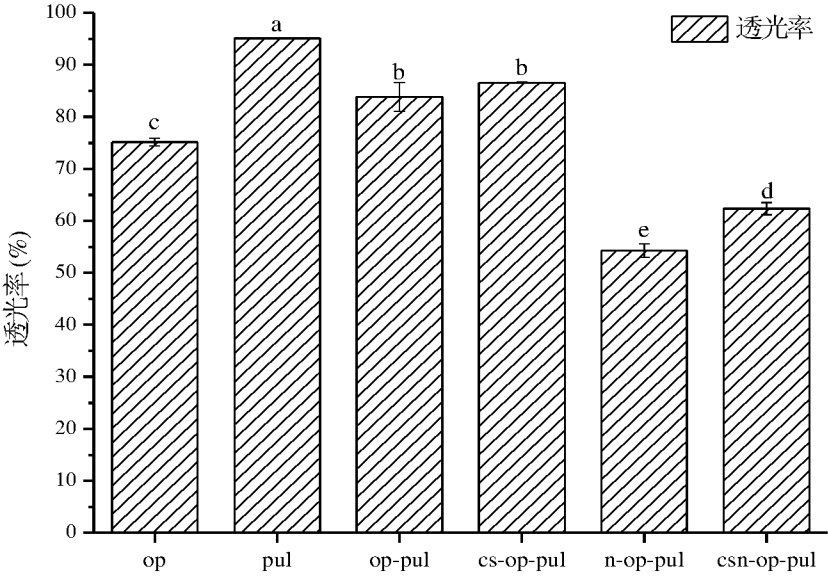


图 11

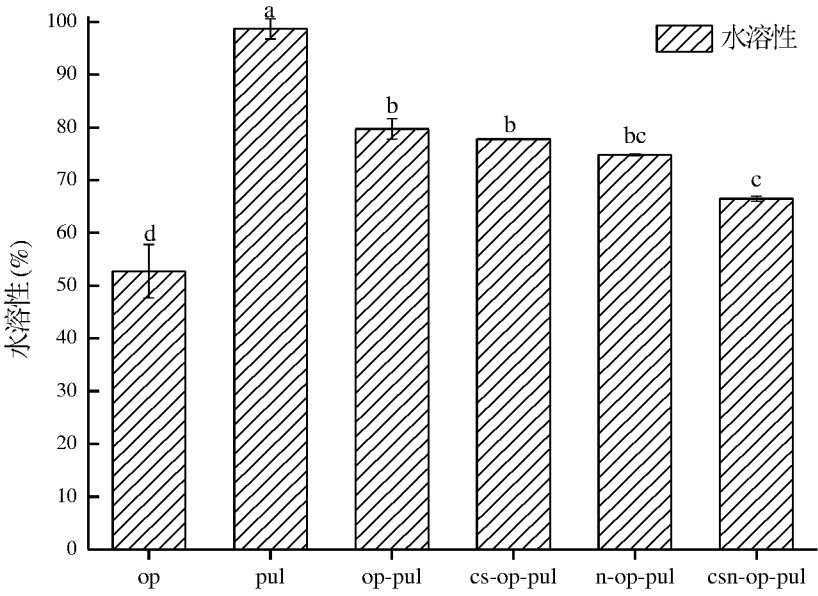


图 12

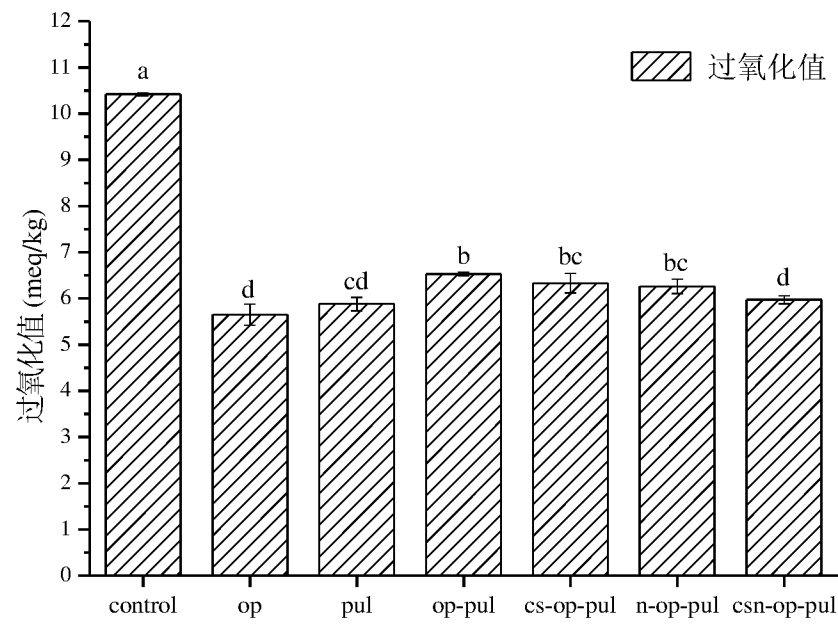


图 13

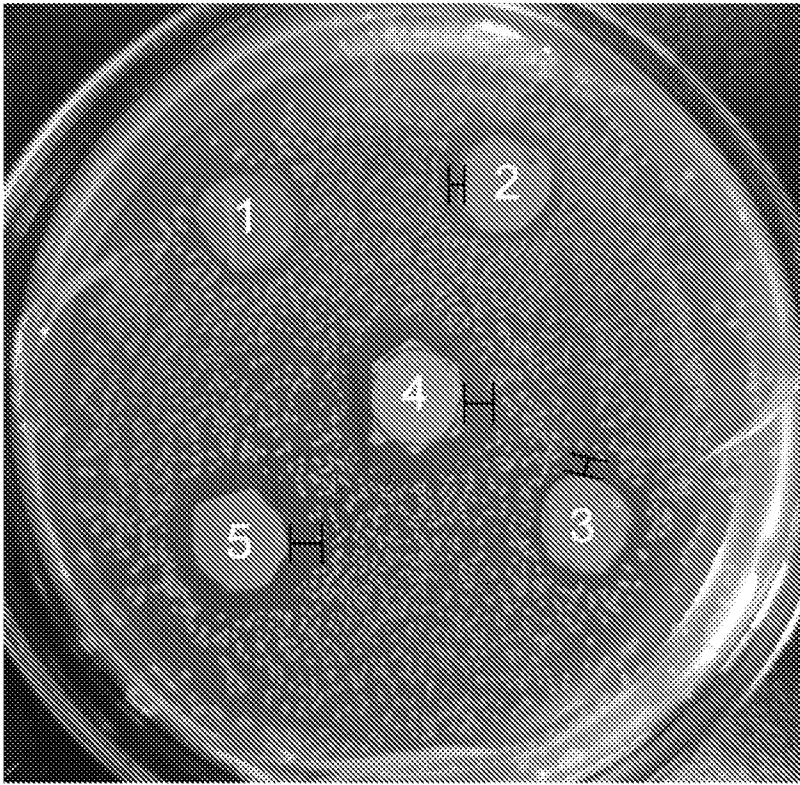


图 14

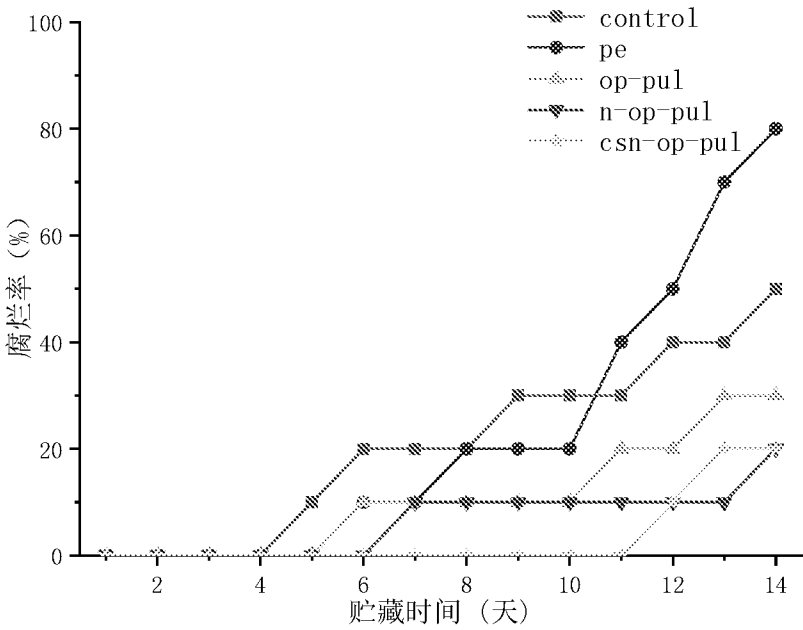


图 15

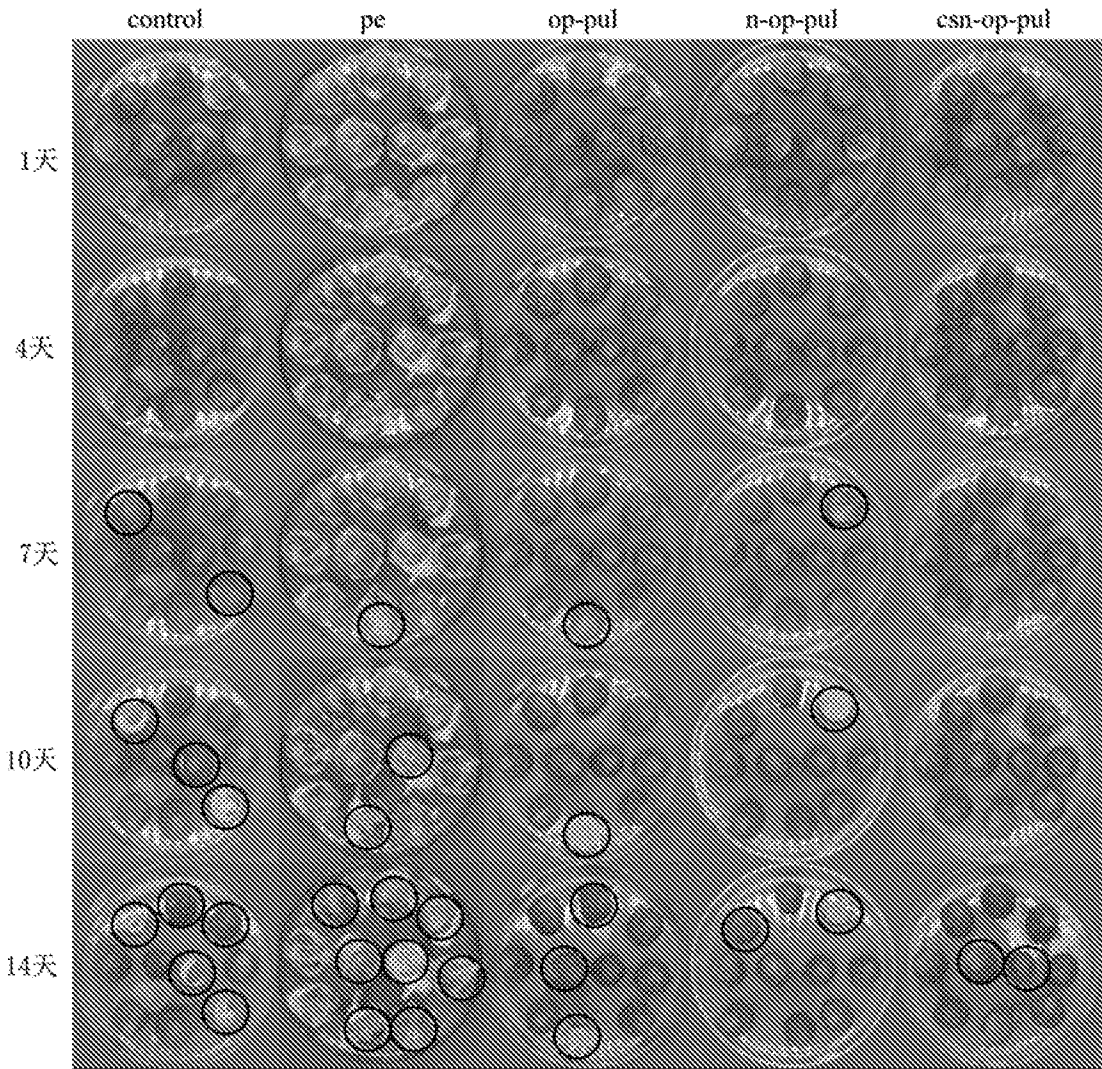


图 16

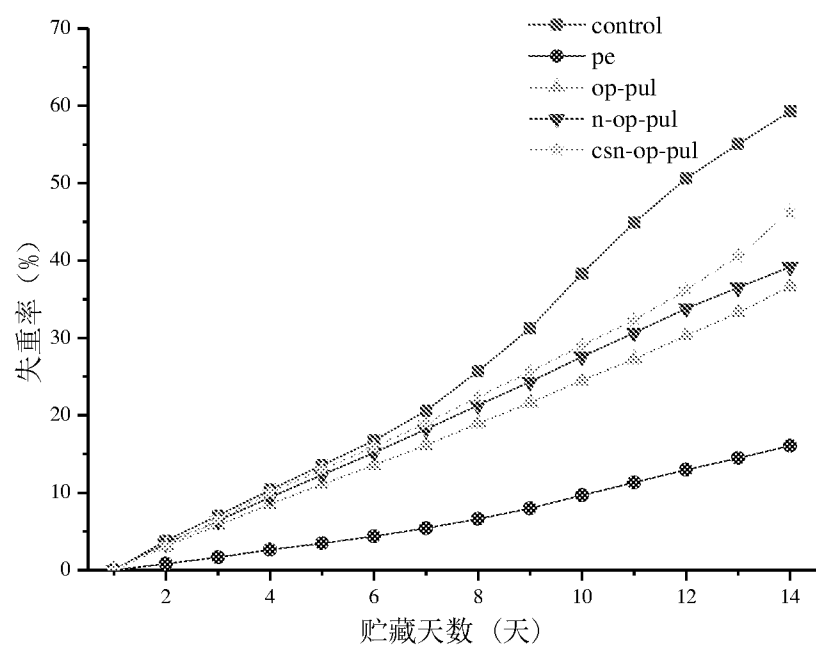


图 17

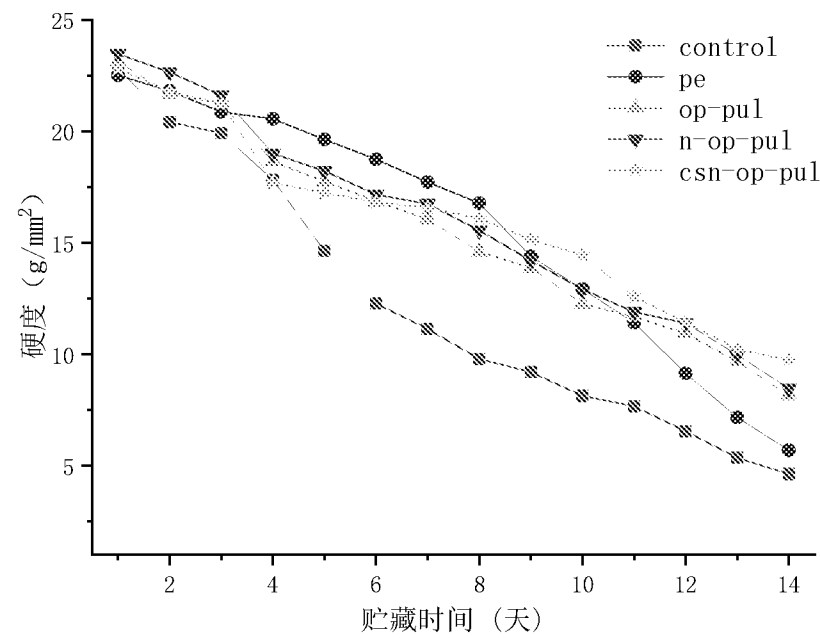


图 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/071248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 5/00(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i; C08J 3/28(2006.01)i; C08L 89/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L; C08J; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, Web of Science: 普鲁兰多糖, pullulan, 茁霉多糖, 出芽短梗霉多糖, 普聚多糖, 茁霉糖, 普鲁兰糖, 短梗胞糖, 燕麦, 蛋白, Nisin, 乳酸链球菌素, 保鲜, 膜, 超声, 防水, 水溶, 透水, oat, protein, membrane, film, ultrasound, ultra-sound

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113214514 A (JIANGSU UNIVERSITY) 06 August 2021 (2021-08-06) claims 1-9	1-9
Y	KR 20200033603 A (EVERCHEMTECH) 30 March 2020 (2020-03-30) description, paragraphs [0007]-[0008] and [0024]-[0036]	1-9
Y	CN 110964331 A (GUANGZHOU LYUHUI NEW MATERIAL RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 07 April 2020 (2020-04-07) description, paragraphs [0017]-[0019]	1-9
Y	CN 1723803 A (YURUN FOOD CO., LTD., NAIJING) 25 January 2006 (2006-01-25) claims 1-3	1-9
Y	CN 101558784 A (TIANJIN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 October 2009 (2009-10-21) Claims 1-6	1-9
A	CN 103013139 A (HAIER SOFT CORP.) 03 April 2013 (2013-04-03) entire document	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 February 2022

Date of mailing of the international search report

02 March 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/071248

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113214514	A	06 August 2021	None			
KR	20200033603	A	30 March 2020	WO	2020060215	A1	26 March 2020
				KR	102138877	B1	29 July 2020
CN	110964331	A	07 April 2020	None			
CN	1723803	A	25 January 2006	CN	100401921	C	16 July 2008
CN	101558784	A	21 October 2009	None			
CN	103013139	A	03 April 2013	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/071248

A. 主题的分类

C08L 5/00(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i; C08J 3/28(2006.01)i; C08L 89/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08L; C08J; C08K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, Web of Science: 普鲁兰多糖, pullulan, 茁霉多糖, 出芽短梗霉多糖, 普聚多糖, 茁霉糖, 普鲁兰糖, 短梗胞糖, 燕麦, 蛋白, Nisin, 乳酸链球菌素, 保鲜, 膜, 超声, 防水, 水溶, 透水, oat, protein, membrane, film, ultrasound, ultra-sound

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 113214514 A (江苏大学) 2021年8月6日 (2021 - 08 - 06) 权利要求1-9	1-9
Y	KR 20200033603 A (EVERCHEMTECH) 2020年3月30日 (2020 - 03 - 30) 说明书第[0007]-[0008]和[0024]-[0036]段	1-9
Y	CN 110964331 A (广州绿微新材料研究院有限公司) 2020年4月7日 (2020 - 04 - 07) 说明书第[0017]-[0019]段	1-9
Y	CN 1723803 A (南京雨润食品有限公司) 2006年1月25日 (2006 - 01 - 25) 权利要求1-3	1-9
Y	CN 101558784 A (天津科技大学) 2009年10月21日 (2009 - 10 - 21) 权利要求1-6	1-9
A	CN 103013139 A (青岛海尔软件有限公司) 2013年4月3日 (2013 - 04 - 03) 全文	1-9

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年2月24日

国际检索报告邮寄日期

2022年3月2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

曾玮

电话号码 010-62084431

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/071248

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	113214514	A	2021年8月6日	无			
KR	20200033603	A	2020年3月30日	WO	2020060215	A1	2020年3月26日
				KR	102138877	B1	2020年7月29日
CN	110964331	A	2020年4月7日	无			
CN	1723803	A	2006年1月25日	CN	100401921	C	2008年7月16日
CN	101558784	A	2009年10月21日	无			
CN	103013139	A	2013年4月3日	无			