

可食性大豆复合蛋白膜的研究*

张华江,迟玉杰,夏宁,王喜波,苏俊峰

(东北农业大学食品学院,黑龙江 哈尔滨,150030)

摘要 可食性大豆蛋白膜是指以大豆分离蛋白为主要原料,添加增塑剂、交联剂等物质,通过不同分子间的相互作用而形成的复合薄膜。与合成包装材料相比,可食性膜能被生物降解,无污染,还可以作为食品风味料、营养强化剂的载体。文中以大豆分离蛋白、瓜尔豆胶、硬脂酸为基质,制备复合型可食性膜。研究结果表明:水与乙醇的体积比、瓜尔豆胶含量、硬脂酸含量对复合膜的性能有较大影响,制备大豆蛋白复合膜技术条件为,大豆分离蛋白浓度为5.0%,水与乙醇体积比为80:20,瓜尔豆胶加量为0.25%,硬脂酸加量为0.3%。

关键词 大豆分离蛋白,蛋白膜,可食性,性能

随着人们环保意识的增加,塑料合成薄膜的应用受到挑战,人们逐渐发现了它的缺点:易产生有害气体及异味,尤其是在高温加热的时候会对人体产生一定的毒害作用^[1];使用后遗弃在环境中不易腐烂分解而被称为“白色污染”。国外一些发达国家已投入了大量的人力、物力对可食性膜进行研究。据报道,美国有8所大学的食品院系建立了可食性膜研究小组,研制出用于葡萄干、干酪和饼干的可食性包装薄膜;美国雷诺兹钢铁公司推出一种专供微波烹饪的新型包装纸;日本酒井理论研究所利用生物技术,以豆渣为原料研制出一种遇热熔化的可食性包装材料;澳大利亚昆士兰土豆容器公司推出可食性土豆容器,成为一次性、无废弃物的畅销食品包装^[2]。涂膜所获得的良好保藏及外观效果,也使之在商业上应用起来,美、日、意等国的绝大部分柑橘、苹果、梨上市前都进行涂膜,而且经处理的品种已由水果发展到蔬菜、冻禽、冻肉及蛋品等^[3]。此外,可食性膜在医药、化妆品、香精香料等方面也得到广泛应用。我国对可食性膜的研究起步相对较晚,近些年才逐步开展,且真正能用于大规模工业生产的产品较少,缺乏系统的基础和应用研究。在成膜材料的选择、成膜机理研究与工艺改进、膜的性能和质量以及应用等方面,仍存在许多亟待解决的瓶颈问题,与欧美日等发达国家之间仍存在极大的差距^[4,5]。

大豆分离蛋白是一种来源丰富的植物蛋白,不仅

具有良好的乳化性、保湿性和成膜性等多种特点,而且具有极高的营养价值和多种保健作用,在食品工业获得广泛的应用。我国是世界上大豆栽培的主要国家,因此开发以大豆分离蛋白为主要原料的高效、低成本的可食性复合薄膜,既可促进大豆蛋白深加工利用产业的发展,又能带来明显的经济效益和社会效益,具有较高的实际应用价值和现实意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

大豆分离蛋白,哈高科大豆食品有限公司提供;瓜尔豆胶、硬脂酸、单硬脂酸甘油酯、甘油,天津市凯通化学试剂有限公司;乙醇、亚硫酸钠、氢氧化钾、亚油酸、无水氯化钙,天津市东丽区天大化学试剂厂;溴化钾,上海新宝精细化工厂。

TA.XT.Plus 质构仪,Stable Micro System Ltd;DHG-9210A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;磁力搅拌器,常州国华电器有限公司;JJ-1 电子分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;游标卡尺,乐清市阿里仪器仪表有限公司;精密 pH 计,上海雷磁仪器厂。

1.2 主要指标的测定

1.2.1 膜厚度的测定

在待测膜上选3点,用游标卡尺测其厚度,取平均值作为膜的厚度。

1.2.2 抗破强度的测定

将膜牢牢地固定于空心圆柱口上,让质构仪探头位于圆柱口的膜中心上方,每种组分的膜准备3个样品进行测定,结果取其平均值。质构仪的测试前速度设定为2.00 mm/s,测试时速度为1.00 mm/s,测试

第一作者:博士,讲师。

* 哈尔滨市科技创新人才研究资金项目(No. 2007RFQXN015),黑龙江省科技计划国际合作项目资助(No. WB07A01)

收稿日期:2008-06-11,改回日期:2008-08-01

后速度为 3.00 mm/s,测试距离为 20 mm,测试力度为 2.0g^[6]。

1.2.3 水蒸气透过速率

称取 3g 无水 CaCl₂ 置于称量皿中,将膜紧密覆盖在称量皿口,并用橡皮筋固定,放入相对湿度为 83% 的密封容器中,24h 测定量瓶的增重量,计算膜的透水性^[7]。

$$P = (W_f - W_i) / (d \times S)$$

式中: P 为水蒸气透过率 [$\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$]; W_f 和 W_i 为称量瓶最终和起始质量; S 为膜片的有效面积; d 为时间 (d)。

1.2.4 O₂ 及 CO₂ 透过系数的测定

(1) 膜透 O₂ 性 (Q_{O_2}) 测定: 采用不饱和油脂吸收法^[8]。

$$Q_{O_2} = \frac{\Delta m}{d \times s}$$

式中: Q_{O_2} 为膜的 O₂ 透过速率 [$\text{mg}/9\text{cm}^2 \cdot \text{d}$]; Δm 为亚油酸吸收 O₂ 的质量; d 为时间 (d); S 为膜片的有效面积。

(2) 膜透 CO₂ 性 (Q_{CO_2}) 测定: 采用强碱吸收法。

$$Q_{CO_2} = \frac{\Delta m}{d \times s}$$

式中: Q_{CO_2} 为膜的 CO₂ 透过速率 [$\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$]; Δm 为 KOH 吸收 CO₂ 的量; d 为时间 (d); S 为膜片的有效面积。

1.3 工艺流程

大豆分离蛋白溶于水 → 加入甘油、亚硫酸氢钠 → 调节 pH → 磁力搅拌 → 恒温水浴加热 → 冷却至室温 → 过滤 → 倒膜 → 干燥 → 成膜 → 回软 → 揭膜 → 室温放置 48h → 膜性能测定

1.4 操作要点

1.4.1 蛋白质溶液的制备

将蒸馏水在水浴锅中预热一段时间,使之达到 30~40℃,加入 20% 无水乙醇、甘油、Na₂SO₃ 等物质,再在磁力搅拌的状态下将一定量的大豆分离蛋白逐渐加入,以配成一定浓度的溶液^[9]。

1.4.2 调节 pH

用 0.1 mol/L 的 HCl 或 0.1 mol/L NaOH,调节溶液 pH 值为 8.0 左右。

1.4.3 恒温水浴加热

水浴稳定控制在 92~95℃ 左右,加热 30~40 min。在水浴时应用玻璃棒搅拌溶液,使其受热均匀。

1.4.4 恒温干燥成膜

将水浴后的大豆分离蛋白溶液迅速用纱布过滤,再涂到已经放平的有机玻璃板上,135℃,并保持 25 min,温度降至 85~90℃ 保持 6~8h 取出,均匀湿润回软后再揭膜^[10]。

1.4.5 回软、揭膜

将干燥后的玻璃板倒扣于水浴蒸汽锅上,水浴锅温度调为 80~95℃,蒸汽熏蒸 20~25 s。

2 结果与讨论

2.1 水、乙醇体积比对复合膜性能的影响

准确称量大豆分离蛋白 6 份各 4.000g,分别加入乙醇和蒸馏水(加入总量为 100 mL),各组乙醇、水体积比为 0:100,10:90,20:80,30:70,40:60,50:50,其余操作同操作流程要求,测试膜的性能见表 1。

表 1 溶剂组成对膜性能的影响

V(乙醇):V(水)	抗破强度 /g	水蒸气透过速率 /mg·(cm ² ·d) ⁻¹	氧气透过系数 /mg·(cm ² ·d) ⁻¹	二氧化碳透过系数 /mg·(cm ² ·d) ⁻¹	成膜时间/min
0:100	1 869.759	48.056	0.611	3.259	80
10:90	2 946.178	42.289	0.407	2.240	70
20:80	3 413.352	31.849	0.407	1.833	70
30:70	3 247.991	37.084	0.407	2.037	60
40:60	3 166.058	41.562	0.611	1.833	50
50:50	2 687.329	43.946	0.611	2.851	50

由表 1 可知,加入少量乙醇可缩短成膜时间,并使抗破强度、水蒸气透过速率、O₂ 透过系数和 CO₂ 透过系数都有所提高,原因是由于乙醇分子与水分子相互作用,从而减少了蛋白质分子与水分子之间的作用,促进了蛋白质分子之间的键合作用,从而使得膜的机械性能、阻湿性能和阻气性能都得到了提高^[11]。

然而当乙醇用量过大时,抗拉强度、阻湿性和阻气性都有所下降,原因可能如下:(1)乙醇分子与水分子之间的相互作用进一步加强,夺去了蛋白质的结合水分,使蛋白质分子之间的相互作用进一步加强,导致蛋白质分子之间相互凝聚而沉淀;(2)乙醇用量过大促使蛋白质变性过度,也会造成不溶性和凝块的产

生^[12]; (3) 乙醇用量过大, 成膜过程中溶剂的蒸发速度过快, 导致蛋白质分子在没有充分展开排列之前就被固定下来, 使形成的薄膜不够均匀, 甚至可能出现气孔、裂缝等缺陷, 宏观上就表现出阻湿性能和抗拉强度的下降。综合考虑各方面因素, 本试验溶剂组成选取水、乙醇的体积比为 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30 三个水平进行后续的正交试验。

2.2 瓜尔豆胶含量对复合膜性能的影响

准确称量大豆分离蛋白 6 份各 4.000g, 用蒸馏水 80 mL + 乙醇 20 mL 溶解后, 分别加入瓜尔豆胶 0.000g、0.100g、0.250g、0.500g、1.000g、1.250g。其余操作步骤同工艺流程, 见图 1 和图 2。

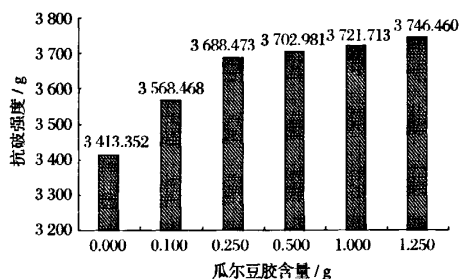


图 1 瓜尔豆胶含量对膜的抗破强度比较

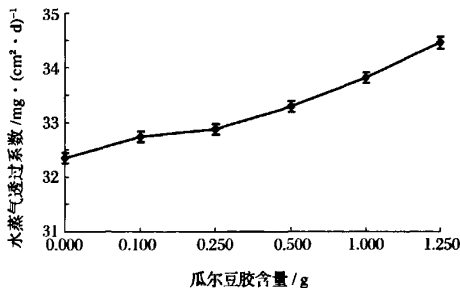


图 2 瓜尔豆胶含量对膜的水蒸气透过速率比较

由图 1 和图 2 可知, 随着瓜尔豆胶含量的增加, 可食性膜的抗破强度逐渐增加, 而当含量超过 0.250g 时, 膜的抗破强度增加速率减小; 水蒸气透过系数逐步升高, 并在 0.250g 后其增加速率加大。其可能原因是蛋白质与多糖的复合有助于膜立体网络结构的形成^[13], 从而有可能改善膜的性能。然而瓜尔豆胶又是增稠剂, 其添加量过高时, 溶液会很粘稠, 以致形成的膜较厚。因此, 可见瓜尔豆胶含量对膜的性能有影响。综合考虑各方面因素, 选取 0.100%、0.250%、0.500% 3 个水平进行后续的正交试验。

2.3 硬脂酸含量对复合膜性能的影响

分别称取大豆分离蛋白、硬脂酸、单硬脂酸甘油酯、亚硫酸钠。硬脂酸分别加入 0.000、0.100、

0.250、0.500、1.000、1.250g, 将硬脂酸、单硬脂酸甘油酯加入到少量水中, 稍微加热溶解; 大豆分离蛋白用乙醇和剩余水溶解, 加入亚硫酸钠后搅拌一段时间, 然后在水浴中加热。将上述两种溶液混合, 搅拌均匀, 再加热一定时间, 其余操作步骤同工艺流程, 测试膜的性能, 见图 3 和图 4。

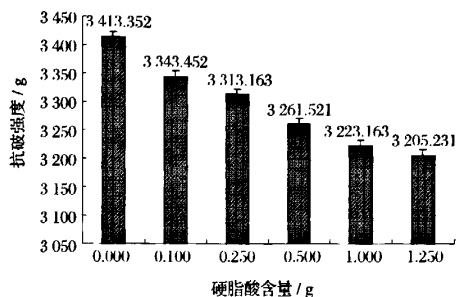


图 3 硬脂酸含量膜抗破强度的影响

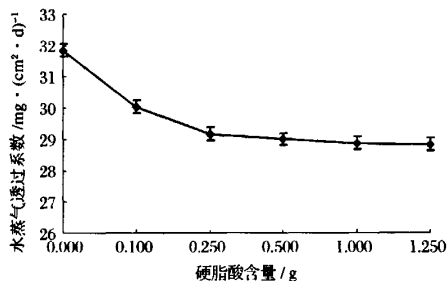


图 4 硬脂酸含量对膜的水蒸气透过速率影响

由图 3 和图 4 可知, 随着硬脂酸含量的增加, 可食性膜的抗破强度逐步减小, 其原因一方面是由于硬脂酸的憎水作用和蛋白质的乳化作用, 削弱了蛋白质分子间的键合作用^[14]; 另一方面, 脂肪酸本身成膜后的机械性能并不理想, 抗拉强度较低, 并且脂肪酸在膜表面形成了脂质层, 导致膜表面脂质层和蛋白质层的应力分布不均匀。膜的水蒸气透过速率先降低后增加, 因脂类的疏水性, 减少了水蒸气在膜表面吸附溶解和在膜内的扩张速度, 从而提高了膜的阻湿性能^[15]。但当硬脂酸超过一定量时, 水蒸气透过系数略有上升, 这是由于脂肪酸过多会造成乳化不均匀, 使得脂肪酸在膜表面结晶不连续, 从而导致膜的阻湿性能有所下降。综合考虑各方面因素, 本试验选取 0.1%、0.2%、0.3% 3 个水平进行后续的正交试验。

2.4 正交试验结果及分析

通过单因素试验研究表明, 溶剂组成、瓜尔豆胶含量、硬脂酸含量对膜性能影响比较显著, 综合考虑, 本试验进行 $L_9(3^3)$ 的正交试验。并采用加权法进行综合性能评分, 以筛选出最佳方案。试验结果和分析

见表 1 和图 5。综合性能评分标准:表观效果 10 分; 20 分; CO_2 碳透过系数 20 分。抗破强度 30 分;水蒸气透过速率 20 分; O_2 透过系数

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验处理结果及与分析表

试验号	(A)大豆分离蛋白 浓度/%	(B)水、乙醇体积比	(C)瓜尔豆胶 含量/%	(D)硬脂酸含量 /%	综合评分
1	5.0	90 : 10	0.10	0.1	55.2
2	5.0	80 : 20	0.25	0.2	78.6
3	5.0	70 : 30	0.50	0.3	62.5
4	3.0	90 : 10	0.25	0.3	65.2
5	3.0	80 : 20	0.50	0.1	58.6
6	3.0	70 : 30	0.10	0.2	53.6
7	4.0	90 : 10	0.50	0.2	48.6
8	4.0	80 : 20	0.10	0.3	75.2
9	4.0	70 : 30	0.25	0.1	62.1
K_1	196.3	169.0	184.0	175.9	
K_2	177.4	212.4	205.9	180.8	
K_3	185.9	178.2	169.7	202.9	
k_1	65.4	56.3	61.3	58.6	
k_2	59.1	70.8	68.6	60.3	
k_3	62.0	59.4	56.6	67.6	
R	6.3	14.5	12.0	9.0	

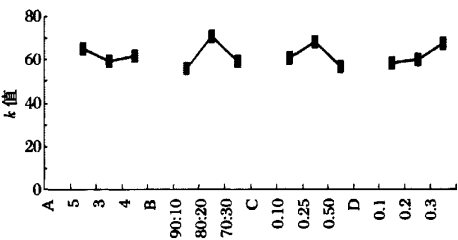


图 5 因素水平图

从表 2 和图 5 中可以看出,各因素对大豆分离蛋白膜性能影响的主次关系依次为 $B>C>D>A$,即水、乙醇的体积比>瓜尔豆胶含量>硬脂酸含量>大豆分离蛋白浓度。所以,可初步筛选条件为 $A_1B_2C_2D_3$ 即 5.0%的大豆分离蛋白、80 : 20 的水与乙醇的体积比、0.25%瓜尔豆胶、0.3%的硬脂酸。通过验证试验,结果显示重现性较好。验证试验各指标见表 3。

表 3 验证试验测定 $A_1B_2C_2D_3$ 性能指标

试验号	色泽	厚度/ mm	抗破强度 /g	水蒸气透过速率 /mg · (cm ² · d) ⁻¹	氧气透过系数 /(mg · (cm ² · d) ⁻¹)	二氧化碳透过系 数/mg · (cm ² · d) ⁻¹	综合性 能评分
$A_1B_2C_2D_3$	透明淡黄	0.08	4687.518	40.864	1.630	0.407	78.2

3 结 论

本试验最终研究结果表明:大豆分离蛋白浓度 5.0%;水与乙醇的体积比 80 : 20;瓜尔豆胶含量为 0.25%;硬脂酸含量为 0.3%,该方案制备蛋白膜具有较好的理化指标,抗拉强度可达 4 687.518g,厚度为 0.08 mm,水蒸气透过速率 40.864 mg/(cm² · d), O_2 透过系数 1.630 mg/(cm² · d), CO_2 透过系数 0.407 mg/(cm² · d),成膜性能较好,具有一定的弹性和强度,透明柔软,是一种具有开发前景的绿色包装材料。

参 考 文 献

- 1 江志伟,沈蓓英. 蛋白质加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002.125~130
- 2 敖利刚. 植物蛋白膜的应用及研究进展[J]. 现代食品科技,2007,(8):68~70
- 3 任 红. 凝胶多糖与大豆分离蛋白可食性复合膜的制备[J]. 食品研究与开发,2007,(3):12~13
- 4 Mariniello L, Pierro P D, Esposito C, et al. Preparation and mechanical properties of edible protein soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase [J]. Journal of Biotechnology, 2003, 102:192~194
- 5 Orliac B, Rouilly A, Silvestre F, et al. Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance

- and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins[J]. *Industrial Crops and Products*, 2003, 18:90~95
- 6 Rhin J W, Gennadics A, Honda A, et al. Solubility of soy protein isolate [J]. *Agric Food Chem*, 2000, 48:4 379~4 385
 - 7 Lacroix M, Le T C, Ouattara B, et al. Use of γ -irradiation to produce films femo whey, casein and soy proteins: structure and functional characteristics [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63:828~830
 - 8 Crank J. The mathematics of diffusion[M]. London: Oxford University Press, 1975. 25~28
 - 9 张子德, 陈志周, 于志彬. 可食性大豆分离蛋白成膜工艺研究[J]. *中国食品学报*, 2005, 5(4):17~21
 - 10 陈志周. 大豆分离蛋白成膜性研究[J]. *农业工程学报*, 2007, (1):5~8
 - 11 Brandeborg A H, Weller C I, Testin R F. Ediblefilms and coatings from soy protein[J]. *J Food Sci*, 1993, 58:96~97
 - 12 Hernandez-Munoz P, Esposito P D, Sorrentino C, et al. Preparation and mechanical properties of gluten in-rich films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18:405~408
 - 13 Tang C H, Jiang Y, Wen Q B, et al. Effect of transglutaminase treatmentt of the properties of cast films of soy proteinisolates[J]. *Journal of Biotechnology*, 2005, 120: 294~298
 - 14 李建昌. 大豆分离蛋白膜工艺参数的设计[J]. *粮油食品科技*, 2006, (3):45~47
 - 15 Laura Fernandez, Marta Cebrian M, et al. Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the propertyes of WPI-based films[J]. *Eur Food Res Technol*, 2006, 24:29~30

Study on Edible Film from Soy Isolated Protein

Zhang Huajiang, Chi Yujie, Xia Ning, Wang Xibo, Su Junfeng

(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

ABSTRACT Isolated soy protein was used as the main raw material, edible film was made by the interaction reaction with plasticizer and crosslinker. Compared with the synthetic packaging film, edible film can also be used as the food flavor and nutrition enhancer, and was bio-degradable and non-polluted. The isolated soy protein, guar gum and stearate acid was used to prepare synthetic edible film. The results showed that the proportion of water and ethanol, the guar gum, the stearic acid all had a greater influence on the property of synthetic film. The optimum filming conditions were: soy protein isolate 5.0%, the proportion of water and ethanol 80:20, guar gum 0.25%, stearic acid 0.3%.

Key words soy protein isolate, protein film, edible, properties

行业动态

小麦蛋白肽制备新技术通过鉴定

由江南大学承担的小麦蛋白肽制备新技术通过了教育部科技发展中心组织的鉴定。本项目以小麦面筋蛋白为原料,采用现代生化分离手段结合酶技术对小麦面筋蛋白中的酶解产物进行分离提取、富集纯化,并对其生物学特性进行研究,提出以小麦面筋蛋白为原料深度开发具有明确阿片活性和氨基酸序列的小麦蛋白功能肽的新思路,为提高小麦面筋蛋白的利用率提供了新的方法,填补了国内在这一领域的空白。项目采用碱性蛋白酶、胃蛋白酶、复合蛋白酶(胃蛋白酶+胰蛋白酶)水解制备得到了3种面筋蛋白酶解物(AWGH、PWGH和PPWGH),经豚鼠回肠离体检定和NG108-15细胞生物学检定,均具有较好的阿片活性,其 IC_{50} 值分别为 (1.21 ± 0.25) 、 (1.57 ± 0.21) 和 (1.29 ± 0.38) mg 蛋白/mL。AWGH对腺苷酸环化酶(AC)的活性具有刺激作用,而PWGH和PPWGH则对AC的活性具有抑制作用,其AC抑制率分别为39.66%和50.13%。AWGH和PPWGH经过特定离子交换树脂脱盐处理和超滤处理后,所得小麦面筋蛋白源阿片肽蛋白质含量提高到90%以上,且阿片活性有较大的提高,AWGH和PPWGH的 IC_{50} 值分别约减小至处理前的1/2和1/3。通过凝胶过滤色谱、半制备RP-HPLC和RP-HPLC分离纯化,从AWGH中得到一个具有较强阿片活性的组分AWGH-C14-1,从PPWGH中得到2个具有较强阿片活性的组分PPWGH-c4-1和PPWGH-c10-2,其氨基酸序列分别为LSPHK、GCKSPH和APSAPT。