

增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合可食用膜性能的影响

王 晶, 任发政, 商洁静, 冷小京*
(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘 要: 本实验研究了甘油、山梨醇、聚乙二醇 200 以及甘油/聚乙二醇 400(3/1)的混合物作为增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合膜性能的影响。结果表明: 增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合膜的性能有显著影响。同一种增塑剂随着添加量的升高, 膜的拉伸强度和透明度降低, 断裂拉伸率、水蒸气透过性、含水量和溶解性升高。含有山梨醇和含有聚乙二醇 200 的膜的拉伸强度和溶解性比含有甘油和含有甘油/聚乙二醇 400(3/1)的膜大, 但前两者的拉伸率均较小。不同增塑剂制成的膜的水蒸气透过性和水分含量排列顺序为: 含有甘油的膜>含有甘油/聚乙二醇 400(3/1)的膜>含有乙二醇 200 的膜>含有山梨醇的膜。甘油和甘油/聚乙二醇 400(3/1)的膜相比, 后者在一定添加量下拉伸性和阻水性都要优于前者。

关键词: 乳清蛋白; 丝胶; 可食用膜; 增塑剂; 性能

Effects of Plasticizers on Properties of Whey Protein-sericin Blended Edible Films

WANG Jing, REN Fa-zheng, SHANG Jie-jing, LENG Xiao-jing*
(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of plasticizers (glycerol, sorbitol, polyethylene glycol 200 and glycerol/polyethylene glycol 400 (3/1)) on the properties of whey protein-sericin edible films were studied in this research. The results indicated that the plasticizers could affect significantly the properties of the films. As the content of the plasticizers increases, the tensile strength and transparency of the film with the same plasticizer decrease, but the elongation rate, water vapor permeability, water content and solubility increase. The tensile strength and solubility of the film with sorbitol and the film with polyethylene glycol 200 are higher than those of the others, but their elongation rates are lower. The order on water vapor permeability and water content of the film are: the film with glycerol > the film with glycerol/polyethylene glycol 400 (3/1) > the film with polyethylene glycol 200 > the film with sorbitol. Compared the film with glycerol and the film with glycerol/polyethylene glycol 400 (3/1), the tensile properties and water barrier ability of the former, in a certain addition amount, are better than those of the former.

Key words: whey protein; sericin; edible film; plasticizer; property

中图分类号: TS201.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)06-0059-05

随着人们环境保护意识的增强, 绿色包装逐渐受到关注, 绿色包装取代人工合成材料在食品包装中的应用, 可大大降低传统塑料包装对环境的污染以及对人体健康的威胁。因此, 可降解绿色包装材料和可食用包装膜成了食品包装领域的研究热点。可食用包装膜是以天然可食性高分子化合物(如多糖、蛋白质、脂类等)为成膜基料, 通过分子间互相作用而形成的网状结构的薄

膜^[1], 具有良好的可降解性和食用安全性。可食用包装膜可阻隔水分、氧气、芳香物质以及油脂等, 因此可有效的提高产品品质和延长食品货架期^[2]。目前, 国内外广泛开发可食性包装资源, 其中包括多糖类、蛋白质类、微生物类和复合类等可食用膜^[3]。其中, 可食性复合膜是由两种或两种以上成膜基料混合制成, 通过不同基料的相互作用、影响, 使各种基料的性能得到优

收稿日期: 2007-11-30

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2006BAD04A06)

作者简介: 王晶(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能乳品。E-mail: xmwd020329@126.com

* 通讯作者: 冷小京(1966-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为可食用膜及微胶囊科学研究。E-mail: xiaojing.leng@gmail.com

势互补,从而满足不同食品包装的需要。

乳清蛋白是干酪加工产业的副产物,有着丰富的营养价值和功能特性,是良好的成膜材料。在国外为了提高乳清蛋白纯膜的单一性能,乳清蛋白复合膜(如乳清蛋白-多糖、乳清蛋白-油质、乳清蛋白-大豆蛋白)的研究也越来越多^[4-6]。丝胶蛋白是从蚕茧中提取出来的一种天然蛋白质。很多研究表明丝胶蛋白含有很多极性基团(如羟基、羧基和氨基等),可与其它高分子化合物交联形成稳定、坚固的网络结构^[7]。研究发现,加入适量的丝胶可以有效地提高乳清蛋白膜的机械性能和阻水性能,而这种复合类型产品在食用、医疗及美容等方面均有相当程度的应用潜力。

增塑剂是形成蛋白可食用膜的必要成分,多为小分子量的多羟基化合物。增塑剂的加入可以降低蛋白分子链之间的相互作用,增加蛋白分子之间的空间,从而增加膜的柔韧性、降低膜的阻隔性。常用的增塑剂有甘油、山梨醇、甘油一酸酯、葡萄糖、聚乙二醇等。Mchugh^[8]比较了山梨醇和甘油作为增塑剂对乳清蛋白膜的氧气透过性和拉伸性能的影响。Fairley^[9]在甘油或山梨醇作为增塑剂的基础上添加 SDS 作为辅助增塑剂,研究了不同组合对乳清蛋白膜机械性能和水蒸气透过性的影响。Talens^[10]研究了不同的甘油浓度对乳清蛋白膜拉伸性能和水蒸气透过性的影响。Shaw^[11]等研究了甘油、山梨醇、木糖醇作为增塑剂对乳清蛋白膜的机械性质的影响。

对于增塑剂的探索虽然已有一定程度的报道,但针对乳清蛋白-丝胶复合膜这一特定产品,未见有关增塑剂作用的文献报道。因此,本实验旨在研究几种常用的增塑剂(甘油、山梨醇、聚乙二醇)对乳清蛋白-丝胶复合膜的机械强度、水蒸气透过性、含水量、溶解性及透明度等性能的影响,为乳清蛋白-丝胶复合可食用膜的开发利用提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

乳清分离蛋白(WPI) Davisco(美国)食品公司。

丝胶蛋白(SP)的制备:50g(约1cm³)蚕茧放入2kg蒸馏水中煮沸1h,重复两次。过滤去除不溶物。提取液经真空冷冻干燥制得丝胶蛋白。

甘油、山梨醇、聚乙二醇200、聚乙二醇400、NaOH和NaBr均为市售分析纯试剂。

DK-8B型电热恒温水浴锅 上海精宏实验设备有限公司;DHG-9076A型电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验设备有限公司;数显千分尺 成都成量有限公司;TMS-PRO质构仪 美国FCT公司;UV-2102PC型紫外可见分光光度计 尤尼柯上海仪器有限公司;S-3400N

扫描电镜 日本日立公司;Q10示差热量扫描仪 美国TA公司。

1.2 膜的制备方法

配制20%的WPI溶液和0.2%SP溶液,等比例混合,将混合溶液调节到pH8。WPI-SP混合液放入80℃的水浴锅中加热30min,冷却后加一定量的增塑剂搅匀,抽真空脱气,吸取5ml的成膜液倒入有机玻璃皿(直径8cm)中,室温下风干24h。之后,在装有饱和NaBr溶液的干燥器中(56%,20℃)平衡48h,待测。

1.3 膜性能的测定

1.3.1 膜厚度的测定

选择完好、均匀的膜,随机取10个点,用数显千分尺测量其厚度,取平均值。

1.3.2 拉伸性能的测定

拉伸性能的测定参照美国ASTM D638M^[12]方法,使用TMS-Pro质构仪的拉伸装置,拉伸速度为1mm/s。拉伸强度(TS, N/mm²)和断裂拉伸率(E, %)可从压力-应变曲线上计算获得。每个膜样品的大小为40×6mm。

1.3.3 水蒸气透过性的测定

水蒸气透过性参照Gontard^[13]所述的方法进行测定,选用无水氯化钙作为干燥剂。

1.3.4 含水量(MC)与溶解性(So)计算

膜的含水量(MC)计算参照美国ASTM D664-94^[14]方法。

溶解性(So)根据Gontard^[15]方法,称取质量为m₁(约0.1g)的已干燥的膜放入盛有40ml水(含0.2%叠氮钠)的培养皿中,在20℃下溶解24h,再在105℃的条件下干燥至恒重,称得质量为m₂。

$$So(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

1.3.5 透明度(TP)的测定

参照Fang^[16]方法,在600nm波长下对膜的透明度(TP)进行测定。

1.4 膜结构分析(扫描电镜分析)

将膜干燥后喷金,用HITACHI S-3400N扫描电镜观察膜的微观结构。

1.5 热力学分析

采用示差热量扫描(DSC)仪进行热力学分析,升温速率为20℃/min,温度扫描范围为-150~30℃。

2 结果与分析

2.1 增塑剂对膜的拉伸性能的影响

成膜过程中,增塑剂分子可通过与蛋白分子间的键合作用,削弱蛋白分子间或分子内的相互作用,软化

膜的刚性结构,赋予膜一定的柔韧性,从而改变膜的机械性能。图1和图2分别比较了在成膜工艺一定的情况下,添加不同比例的甘油(G)、山梨醇(S)、聚乙二醇(PEG)200和甘油/聚乙二醇400(3/1)复合物(M)对乳清蛋白-丝胶可食用膜拉伸强度(TS)和断裂拉伸率(E)的影响。在本研究中,我们注意到山梨醇、聚乙二醇200或甘油/聚乙二醇400(3/1)复合物的添加量过少时,膜刚性强,易碎,在风干或揭膜过程中已经破裂,无法进行有效的测试。王海鸥^[17]在研究不同增塑剂对乳清浓缩蛋白膜的影响时,发现了类似的现象。

从实验结果可知,采用同种增塑剂所制备的膜,随着增塑剂添加量的增加,膜的拉伸性能变化趋势类似:拉伸强度均降低,断裂拉伸率均上升。这是由于,随着小分子多元醇的加入,降低了蛋白质分子之间的键合力,从而使蛋白质的网络结果变得松散,增塑剂的添加量越大,这种效果越明显。当添加量相同的情况下,S-膜的抗拉强度最大,G-膜的抗拉强度最小。例如,当WPI/增塑剂为1.5/1时,S-膜的抗拉强度是G-膜的3倍,而前者的断裂拉伸率为后者的1/2。Mchugh^[8]比较了甘油和山梨醇对膜的拉伸性能的影响,结果同样表明添加量相同时,添加山梨醇的膜的抗拉强度高于含有甘油的膜,断裂拉伸率则较低。这说明,甘油的塑化效果要大于山梨醇。解释这种现象的原因有两个:一是甘油的分子量(92)小于山梨醇(182),因此更易于插入蛋白分子内部,与蛋白分子形成氢键;二是甘油较山梨醇更易吸附水分,水也可视为蛋白膜的增塑剂,因此强化了其增塑效果。

聚乙二醇200和甘油/聚乙二醇400(3/1)作为增塑剂的效果要好于山梨醇。在相同添加量下,M-膜与G-膜相比,抗拉强度前者明显大于后者。当WPI/增塑剂为1.5/1时,M-膜的抗拉强度和断裂拉伸率均大于G-膜,且此时M-膜的抗拉强度同比WPI/增塑剂为2/1时的G-膜的抗拉强度仅降低了26%,但拉伸率却升高了117%。这说明混合增塑剂在一定程度上优于甘油。

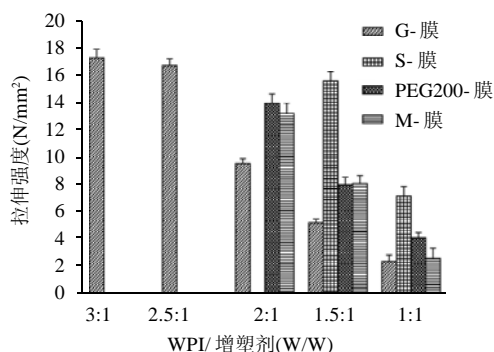


图1 增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合可食用膜拉伸强度的影响

Fig.1 Effects of plasticizers on tensile strength of WPI-SP edible film

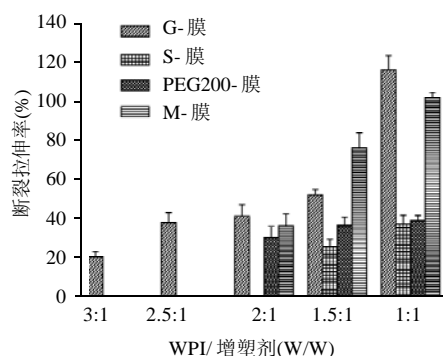


图2 增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合可食用膜断裂拉伸的影响

Fig.2 Effects of plasticizers on elongation of WPI-SP edible film

2.2 增塑剂对膜的水蒸气透过性的影响

如上所述,加入增塑剂可以增加蛋白分子间的网络空间,从而使水气更易透过,因此增塑剂的存在会使膜的WVP上升。由图3可知,随着增塑剂添加量的增加,WVP显著上升。其中在相同添加量的情况下,G-膜的WVP最高。在WPI/增塑剂为1/1时,S-膜的WVP显著低于G-膜,且PEG200-膜和M-膜的WVP也低于G-膜。这样的差异同样是由于增塑剂的分子量和吸收水分的能力不同引起的。甘油的相对分子量小于山梨醇、聚乙二醇200、聚乙二醇400,且吸收水分的能力高于其他,因此由此制成的膜的WVP相对较高。

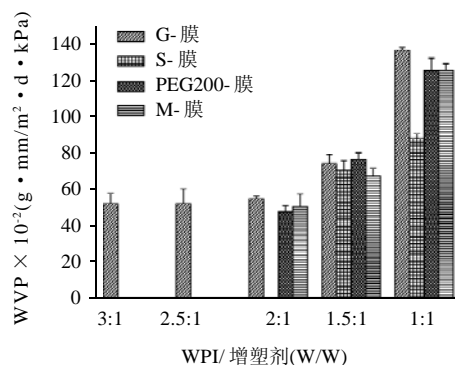


图3 增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合可食用膜水蒸气透过性的影响

Fig.3 Effects of plasticizers on WVP of WPI-SP edible film

2.3 增塑剂对膜的含水量、溶解性的影响

增塑剂对膜的含水量、溶解性的影响见表1。随着添加量的增加,同种膜的水分含量和溶解性都显著上升。不同增塑剂制成的膜的水分含量排列顺序为G-膜>M-膜>PEG200-膜>S-膜。产生这样的结果的原因同样是由于甘油与水结合的能力最强,山梨醇最弱。这与前面的WVP结果一致。然而,溶解性的排列顺序却为S-膜>PEG200-膜>M-膜>G-膜。这与Kim^[18]的研究结

果一致。而且,姜燕^[19]在研究增塑剂对大豆蛋白膜的影响时同样发现,不同的增塑剂,水分含量越低,溶解性越高,含有山梨醇的大豆蛋白膜的溶解性大于含有甘油的大豆蛋白膜。其解释为含有山梨醇的膜的含水量少,加入水中后更易吸水膨胀溶解。

表1 增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合膜含水量、溶解性和透明度的影响
Table 1 Effects of plasticizers on moisture content, solubility and transparency of WPI-SP edible film

增塑剂种类	WPI/增塑剂	含水量	溶解性	透明度
甘油	3/1	18.88 ± 0.8	11.88 ± 0.06	0.60 ± 0.03
	2.5/1	22.65 ± 0.08	13.64 ± 0.34	0.55 ± 0.02
	2/1	29.92 ± 0.07	16.64 ± 0.23	0.42 ± 0.01
	1.5/1	35.34 ± 0.33	14.75 ± 0.1	0.44 ± 0.02
	1/1	47.02 ± 0.67	16.72 ± 0.12	0.42 ± 0.06
山梨醇	3/1	—	—	—
	2.5/1	—	—	—
	2/1	10.15 ± 0.03	44.12 ± 0.45	0.55 ± 0.01
	1.5/1	10.48 ± 0.50	39.85 ± 0.37	0.44 ± 0.04
	1/1	11.79 ± 0.09	63.8 ± 1.29	0.35 ± 0.05
聚乙二醇 200	3/1	—	—	—
	2.5/1	—	—	—
	2/1	19.08 ± 0.26	11.75 ± 0.67	0.48 ± 0.02
	1.5/1	26.54 ± 0.34	28.14 ± 0.71	0.44 ± 0.04
	1/1	29.57 ± 0.26	31.72 ± 0.04	0.39 ± 0.02
甘油/聚乙二醇 400(3/1)	3/1	—	—	—
	2.5/1	—	—	—
	2/1	25.35 ± 0.31	10.71 ± 0.74	0.42 ± 0.06
	1.5/1	30.63 ± 0.29	22.12 ± 1.11	0.44 ± 0.03
	1/1	41.09 ± 0.32	24.21 ± 0.23	0.34 ± 0.01

注:实验结果为n次(n>3)重复实验的平均值±标准偏差。—表示未能成膜,因此无法测量相应指标。

2.4 增塑剂对膜的透明度的影响

本研究选取的几种增塑剂制成的膜都透明、有光泽。表1列出了增塑剂对膜的透明度的影响。可以看出,随着增塑剂量的增加,膜的透光率下降,膜的厚度增加,从而膜的透明度下降。在添加量相同的情况下,各种膜的透明度差异不显著。

2.5 膜结构分析

本实验利用扫描电镜对比了各增塑剂制成的膜(WPI:增塑剂=2:1)的表面和截面,发现各种膜的表面都较平滑均匀(图片没有显示)。但不同膜的内部结构有一定的差异(图4以G-膜和S-膜为例),G-膜和M-膜的断面结构具有连续平滑并且比较质密的网状结构,这体现了两种膜内部大分子链状结构的柔韧性,这正是它们的拉伸率相对较高的原因。相比之下,PEG200-膜和S-膜的截面粗糙不规则,易导致膜刚性更强,更易破裂。

2.6 热力学分析

玻璃态转化温度(T_g)是聚合物从玻璃结晶态向橡胶

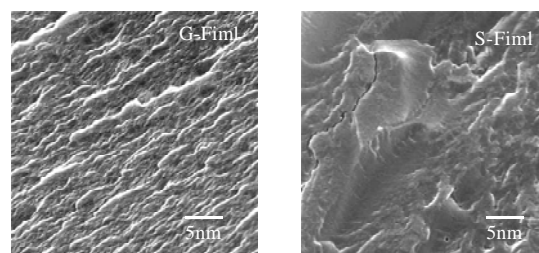


图4 以甘油、山梨醇为增塑剂的乳清蛋白-丝胶复合可食用膜结构
Fig.4 Microstructures of WPI-SP edible films with glycerol or sorbitol

态转变的温度,是研究可食用膜的一个重要指标。增塑剂的加入,会稀释原体系的分子浓度,导致分子间作用力降低,链段柔韧性增加,从而降低原体系的T_g。同类增塑剂的使用,加入的剂量越大,稀释作用越明显;不同类增塑剂的使用,因分子间相互作用性质的不同,会导致T_g的不同^[20]。由图5可见,G-膜的T_g为-71.53℃,S-膜的T_g为-20.60℃,PEG200-膜的T_g为-46℃,M-膜的T_g为-62.77℃。可以看出,甘油和混合增塑剂制成的膜的T_g较低。这说明甘油和混合增塑剂能更有效的促进分子间流动性的增加,从而改善膜的性能。

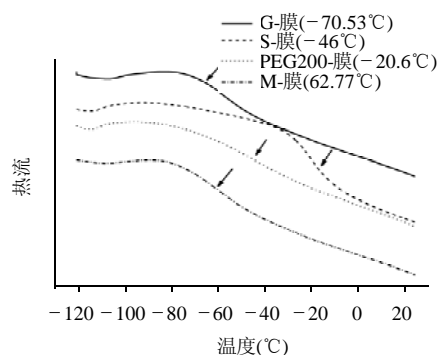


图5 增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合可食用膜T_g的影响
Fig.5 Effects of plasticizers on T_g of WPI-SP edible film

3 结论

由本实验的研究结果可知,增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合膜的性能有一定的改善作用。

3.1 同一种增塑剂随着添加量的升高,拉伸强度和透明度降低,断裂拉伸率、水蒸气透过性、含水量和溶解性升高。

3.2 G-膜的拉伸强度和溶解性最小,水蒸气透过性和含水量最高,其拉伸率也较高,膜光泽且富有弹性;S-膜的拉伸强度和溶解性最大,水蒸气透过性和含水量最低,但其拉伸率也较低,膜刚性较强,易碎,不

利于实际应用; PEG200-膜的性能接近 S-膜, 刚性较强, 容易破碎; M-膜的性能接近 G-膜, 膜柔软、富有弹性。M-膜的水蒸气透过性要低于 G-膜, 且当 WPI/ 增塑剂为 1.5/1 时, 其拉伸强度和断裂拉伸率均高于 G-膜。

参考文献:

- [1] 汪学荣, 阚建全, 陈宗道. 可食性包装膜研究进展[J]. 粮食与油脂, 2002(9): 42-43.
- [2] CHEN H. Functional properties and applications of edible films made of milk proteins [J]. Journal of Dairy Science, 1995, 78: 2563-2583.
- [3] 罗学刚. 国内外可食性包装膜的研究进展[J]. 科技导报, 2000(3): 61-62.
- [4] ERDOHAN Z, TURHAN K N. Barrier and mechanical properties of methylcellulose -whey protein films [J]. Packaging Technology and Science, 2005, 18(6): 295-302.
- [5] LAURA F, ELENA A M, CARMEN V, et al. Effect of the unsaturation degree and concentration of fatty acids on the properties of WPI-based edible films [J]. European of Food Research and Technology, 2007, 224 (4): 415-420.
- [6] SABATO S F, OUTATTARA B, YU H, et al. Mechanical and barrier properties of cross-linked soy and whey protein based films [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(3): 1397-1403.
- [7] ZHANG Y H. Applications of natural silk protein sericin in biomaterials [J]. Biotechnology Advance, 2002, 20(2): 91-100.
- [8] MCHUGH T H, KROCHAT J M. Sorbitol -vs glycerol- plasticized whey protein edible films: intergrated oxygen permeability and tensile property evaluation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(4):841-845.
- [9] FAIRLEY P, MONAHAN F J, GERMAN J B, et al. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films from whey protein isolate and sodium dodecyl sulfate [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44(2): 438-443.
- [10] TAIRLENS P, KROCHTA J M. Plasticizing effects of beeswax and carnauba wax on tensile and water vapor permeability properties of whey protein films [J]. Journal of Food Science, 2005, 70(3): 239-244.
- [11] SHAW N B, MONAHAN E J, O'RIORDAN E D, et al. Physical properties of WPI films plasticized with glycerol, xylitol, sorbitol [J]. Journal of Food Science, 2002, 67(1): 164-167.
- [12] ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting[M]//Annual book of ASTM standards. West Conshohochen, PA, 1995:182-190.
- [13] TANG C H, JIANG Y, WEN Q B, et al. Effect of transglutaminase treatment on the properties of cast films of soy protein isolates [J]. Journal of Biotechnology, 2005, 120(3): 296-307.
- [14] ASTM. Standard test methods for moisture content of paper and paper-board by oven drying. Designation D644-94[M]//Annual book of ASTM standards, Philadelphia, 1994: 1-2.
- [15] GONTARD N, GUILBERT S, CUQ J L. Edible wheat gluten film: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology [J]. Journal of Food Science, 1992, 57: 190-199.
- [16] FANG Y, TUNG M A, BRITT I J, et al. Tensile and barrier properties of edible films made from whey protein [J]. Journal of Food Science, 2002, 67(1): 188-193.
- [17] 张占路. 可食性乳清蛋白膜性质研究及其在果蔬保鲜中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2003.
- [18] KIM S J, USTUNOL Z. Solubility and moisture sorption isotherms of whey-protein-based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49 (9): 4388-4391.
- [19] 姜燕, 唐传核, 温其标, 等. 增塑剂对大豆蛋白可食膜特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(11): 112-117.
- [20] ANKER M, STADING M, HERMANSSON A M. Effects of pH and the gel state on the mechanical properties, moisture contents, and glass transition temperatures of whey protein films [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(5): 1878-1886.