

文章编号:1673-1689(2005)02-0085-04

大米蛋白的可食用膜

单成俊, 陈正行

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 研究了大米蛋白可食用膜的工艺条件, 并测定了膜的抗拉强度、延伸率和透水率。实验表明, 大米蛋白的质量浓度为 5 g/dL, 甘油的添加量为 3 g/dL, 谷氨酰胺转胺酶的添加量为质量浓度 0.2 g/dL, 反应时间为 90 min, 膜液在 80 °C 处理 40 min 后能得到性能比较好的膜。

关键词: 可食用膜; 大米蛋白; 谷氨酰胺转胺酶

中图分类号: S 18

文献标识码: A

Edible Films from Rice Protein

SHAN Cheng-jun, CHEN Zheng-xing

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Edible films were prepared from rice protein concentrate, and their water vapor permeability, mechanical property were also studied. The result indicated the excellent edible film can be obtained under the condition of 5 g/dL protein, 3 g/dL glycerol, 0.2 g/dL transglutaminase (TG) and heating at 80 °C for 40 min.

Key words: edible films; rice protein; TG

近年来,传统的塑料包装材料引起的环境污染问题越来越受到人们的重视,传统的塑料包装材料的安全性也受到了人们的质疑,用新型的材料来代替传统的食品包装材料,引起了国内外对可食用膜研究的关注。作者探讨了用大米浓缩蛋白为主要原料制备可食用膜,确定了最佳制备工艺,对膜的性能进行了测定分析。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

甘油 上海化学试剂采购供应站提供;谷氨酰胺

转胺酶(TG):江苏一鸣精细化工有限公司产品;FA1004 电子天平:上海精科天平产品;CS501 恒温槽:重庆银河试验仪器有限公司生产;pHS-3C pH计:上海雷磁仪器厂;HH-4 恒温水浴锅:江苏省金坛市荣达仪器制造有限公司产品;千分尺:哈尔滨量具刃具厂产品;94-2 型磁力搅拌器:上海志威电器有限公司生产;物性仪:TA×T2i Stable Micro Systems(英国)产品。

1.2 试验方法

1.2.1 大米蛋白浓缩物的配制 大米蛋白提取采用碱提酸沉工艺:NaOH 浓度为 0.1 mol/L,水料比为 9:1(mL:g),提取时间为 4 h,提取温度为室

收稿日期:2004-07-02; 修回日期:2004-12-13.

作者简介:单成俊(1978-),男,江苏扬州人,谷物与功能食品硕士研究生。

万方数据

温;酸沉取 pH 值 5.5(因为大米蛋白的等电点虽然在 pH 值4.6,但 pH 值越低,越易形成醇溶蛋白盐,造成蛋白的溶解损失.且在 pH 值4.6与 pH 值 5.5 时溶解度相差不大^[1]).

1.2.2 膜的制备 在配制好的大米分离蛋白溶液中加入 TG 反应,加入甘油,搅拌均匀.用 1mol/L 的 NaOH 和 1 mol/L 的 HCl 调 pH 值至 11.5,水浴加热后将 25 mL 膜液倒在直径 10 cm 的模具中,50 ℃ 下干燥后,揭膜,放在 23 ℃,相对湿度为 50% 的恒温恒湿箱中平衡水分两天后备用.

1.2.3 膜性能测试

1) 膜厚度测定:选择平整、干燥、均匀的膜,随机取 4~5 个点,用千分尺(精度 0.001 mm)测其厚度,取其平均值.

2) 抗拉强度(TS)和延伸率(E)的测定:将膜片裁成 100 mm×10 mm 的长条,在物性仪上,使用拉伸探头,拉伸速度为 1 mm/s,物性仪设为最大拉力和拉伸距离.

$$T = \frac{F}{L \times W}$$

T 为抗拉强度(MPa);F 为最大拉力(N);L 为膜样品的厚度(m);W 为膜样品的宽度(m).

$$E = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(L_1 - L_0)}{L_0}$$

E 为延伸率(%);L₀ 为试样拉伸前的长度(m);L₁ 为试样拉伸后的长度(m).

3) 透水率的测定:根据塑料薄膜及片材透水蒸汽实验方法的原理和步骤,采用 GB1037—87 方法,并略有改变.方法如下:选择平整、干燥、均匀的膜,测定其厚度后,密封于装有无水氯化钙的透湿杯杯口.氯化钙在使用前应粉碎均匀,粒度约在 2 mm 左右,并在烘箱中干燥 2 h,加入氯化钙后,距杯口约为 5 mm.透湿杯选用质轻、耐腐蚀、不透气、不透水的聚乙烯塑料杯,用熔化的石蜡将蛋白膜密封于杯口上,称重.然后放入底部为氯化钡饱和溶液,相对湿度为 90% 的干燥器中,24 h 后称重.

WVP(Water Vapor Permeability):水蒸气透过率(g·mm/kPa·d·m²)

$$WVP = \frac{(M_2 - M_1)L}{At\Delta P}$$

M₁ 为膜与透湿杯及干燥剂的原始质量(g);M₂ 为吸水后膜与透湿杯及干燥剂的质量(g);L 为膜的厚度(mm);A 为有效测定面积(m²);t 为测量间隔时间(d);ΔP 为膜两侧的水蒸气压差(kPa).

1.2.4 蛋白膜的制备工艺过程 大米蛋白浓缩物 → 加水与甘油 → 高速分散 → 调 pH 值 → 加 TG 反

应 → 调 pH 值至 11.5 → 加热搅拌 → 浇膜 → 干燥 → 揭膜

2 单因素试验

2.1 蛋白质量分数的影响

分别以 3,5,7,9 g/dL 的蛋白浓度制备膜,实验表明 7,9 g/dL 的质量浓度偏高,溶液比较粘稠,流动性差,在模具上很难铺设均匀,导致制成的膜厚度不均,而 3 g/dL 的溶剂挥发时间太长,蛋白易变性,产生异味.5% 的蛋白比较合适.

2.2 甘油的添加量对膜的影响

以蛋白为主要原料制备的可食用膜一般都比较脆,这是由于蛋白分子之间或分子内部存在着大量的氢键、二硫键、静电力和疏水作用.相对分子质量小的多醇类和脂类物质可以作为增塑剂,它们能够进入蛋白分子内部,与蛋白链中的氢键和静电作用力竞争,增加多肽链的流动性,降低蛋白分子间的交联程度,使膜变得柔软,有弹性^[2,3].甘油、丙二醇、山梨醇、聚乙二醇、脂肪酸、单甘油脂等均可做为蛋白膜的增塑剂,其中甘油的使用最为普遍.

本实验考察了不同的甘油添加量对膜的抗拉强度、延伸率和透水率的影响(见表 1).随着甘油的增加延伸率和透水率都有增加,而抗拉强度减小.当 GLY/ RPI 为 0 : 10 和 2 : 10 时,烘干后,形成的膜很脆,表面有裂纹,不能完整将膜揭下来.当 GLY/ RPI 从 4 : 10 增加到 8 : 10 时膜的延伸率从 45.2% 增加到了 130%,达 2.9 倍,抗拉强度从 4.61 MPa 降到了 2.7 MPa.随着甘油的比例增加,膜的透水率也随之增大,这是因为:一方面甘油是亲水的,另一方面甘油使得膜的网络结构变得比较松散,有利于水蒸汽的通过.

表 1 甘油的添加量对膜的影响

Tab.1 Effects of the addition of glycerol on properties of films

GLY/RPI	E/(%)	T/(MPa)	WVP/(g·mm/ kPa·d·m ²)
0 : 10	—	—	—
2 : 10	—	—	—
4 : 10	45.2	4.61	24.5
6 : 10	89.3	3.28	33.6
8 : 10	130	2.7	36.3

注: * RPI 为大米分离蛋白;GLY 为甘油;‘—’表示膜太脆,未测.

2.3 热处理对膜的影响

大米蛋白在 65 ℃ 开始变性,当温度高于 65 ℃ 时加热搅拌,蛋白原有的高度规则的空间排列发生变化,蛋白的多肽链展开,包埋于内部的二硫键断裂,在碱性条件下被还原成巯基^[2]. 在膜溶液的溶剂挥发时巯基被氧化成为二硫键,形成膜的网络结构. 由表 2 可以看出,随着温度的增加,膜的抗拉强度增加,但延伸率和透水率减小. 但是相比于 80 ℃ 时,90 ℃ 和 100 ℃ 的 T 减小而 E 增大,这与 M. B. Perez-gago 等人的报道相一致^[4].

表 2 加热温度对膜的影响
Tab.2 Effects of heat treatment at different temperature on properties of films

加热 温度/℃	$E/(%)$	$T/(MPa)$	WVP(g · mm/ kPa · d · m ²)
70	60.4	3.25	33.6
80	45.2	4.61	24.5
90	54	3.91	21.15
100	64.8	3.74	25.5

表 3 列出了在 80 ℃ 作用不同时间对膜性能的影响,结果表明:随着时间的增加 T 增加, E 和 WVP 减小,但在 60 min 后变化趋于平缓,说明在 80 ℃ 作用 60 min 后蛋白链已经展开比较完全.

表 3 加热时间对膜的影响
Tab.3 Effects of heat treatment time on properties of films

加热 时间/min	$E/(%)$	$T/(MPa)$	WVP(g · mm/ kPa · d · m ²)
20	45.2	4.61	45.5
40	34.1	4.75	32.7
60	26.5	4.86	33.65
80	22.6	4.88	27.34

2.4 谷氨酰胺转胺酶对膜的影响

TG 是一种催化酰基转移反应的转移酶,它以肽链中谷氨酰胺残基的 γ -羧酰胺基作为酰基供体,赖氨酸残基的 ϵ -氨基为受体,形成蛋白质分子内和分子间的 ϵ -(γ -Glu) Lys 异肽键,将较小的蛋白质基质交联成高分子网络结构^[5,6].

由表 4 可以看出,加酶后膜的抗拉强度明显增大,当加酶量为质量分数 0.20% 时,膜的抗拉强度比未加酶交联的增加了 1.5 倍,但是 E 却降低为原来的 50%. 膜的透水率在加入 TG 后迅速减小,这是由于通过酶

但是添加质量分数 0.40% 的 TG 相比于质量分数 0.20% 的 WVP 几乎没有变化,表明添加量超过质量分数 0.20% 时对膜的透水率没有明显的影响,可能由于底物与酶已充分接触,并进行交联反应,再添加更多的酶不能增加交联反应的程度

表 4 TG 的量对膜性能的影响
Tab.4 Effects of the addition of TG on properties of films

加热 时间/min	$E/(%)$	$T/(MPa)$	WVP(g · mm/ kPa · d · m ²)
0%	89.4	2.99	36.2
0.20%	45.2	4.61	24.5
0.40%	43.7	4.82	24.8

表 5 酶反应时间对膜的影响
Tab.5 Effects of cross-linking time by TG on properties of films

TG 反应 时间/min	$E/(%)$	$T/(MPa)$	WVP(g · mm/ kPa · d · m ²)
30	94.9	3.44	26
60	84.3	3.53	19.9
90	79	3.82	18.2
120	66.3	4.06	16.3

添加质量分数 0.20% 的 TG 在不同的时间下反应,结果如表 5 所示. 随着酶反应时间的增加,膜抗拉强度增加,延伸率减小,膜的透水率也降低. 由此可见,蛋白的交联程度提高.

3 正交试验

参照单因素试验结果,考察甘油、热处理温度、时间、酶的添加量和作用时间 5 个影响因素,取不同的水平做正交试验,结果见表 6.

根据以上极差分析可以看出:以抗拉强度为指标时: $B>A>E>C>D$; 以延伸率为指标时: $A>B>C>D>E$.

以透水率为指标时: $A>C>B>D>E$. 指标抗拉强度和延伸率为负相关,抗拉强度大,延伸率就小. 在表 6 中 4 号实验抗拉强度达到 3.91 MPa,但是它的延伸率只有 66.39%;而在 14 号实验中延伸率有 154.62%,但它的抗拉强度只有 1.48 MPa. 在实际的应用中膜的延伸率或抗拉强度偏小都没有价值. 综合考虑这 3 个指标,得到比较好的工艺条件为: $A_2B_3C_4D_3E_2$.

表 6 正交试验结果
Tab.6 Results of orthogonal test

试验号	A (W/W)	B/ %	C/ (min)	D/ (min)	E/ ℃	T/(MPa)	E/%	WVP
1	1(10/5)	1(0%)	1(60)	1(20)	1(75)	1.64	161.6	43.3
2	1	2(0.1%)	2(70)	2(30)	2(80)	2.81	96.13	35.1
3	1	3(0.2%)	3(80)	3(40)	3(85)	3.28	81.96	33.3
4	1	4(0.3%)	4(90)	4(50)	4(90)	3.91	66.39	28.5
5	2(10/6)	1	2	3	4	2	128.06	41.1
6	2	2	1	4	3	2.19	122.28	38.6
7	2	3	4	1	2	3.08	89.56	33.9
8	2	4	3	2	1	2.51	91.72	36.8
9	3(10/7)	1	3	4	2	1.97	119.73	40.4
10	3	2	4	3	1	1.97	118.9	35.1
11	3	3	1	2	4	2.48	124.07	42.6
12	3	4	2	1	3	2.59	112.95	38.4
13	4(10/8)	1	4	2	3	2.03	133.35	43.2
14	4	2	3	1	4	1.48	154.62	42.7
15	4	3	2	4	1	1.86	121.1	40.7
16	4	4	1	3	2	2.55	135.17	40.9
抗拉强度/ (MPa)	k_1	2.91	1.91	2.24	2.26	1.99		
	k_2	2.5	2.11	2.29	2.45	2.67		
	k_3	2.25	2.74	2.3	2.45	2.52		
	k_4	1.98	2.88	2.81	2.48	2.47		
	R	0.93	0.97	0.57	0.22	0.68		
延伸 率/%	k_1	101.52	135.69	135.78	129.68	123.33		
	k_2	107.91	122.98	114.56	111.32	110.15		
	k_3	118.91	104.17	112	116.02	112.64		
	k_4	136.06	101.56	102.05	107.38	118.29		
	R	34.54	34.13	33.73	22.3	13.18		
透水率/ (g·mm/ kPa·d·m ²)	k_1	35.05	42	41.35	39.58	38.98		
	k_2	37.6	37.88	38.83	39.42	37.57		
	k_3	39.12	37.62	38.3	37.6	38.37		
	k_4	41.87	36.15	35.17	37.05	38.72		
	R	6.82	5.85	6.18	2.53	1.41		

注:A 为 RPI/GLY;B 为 TG 的添加质量分数;C 为 TG 反应时间;D 为加热时间;E 为加热温度.

晶,干燥后得成品,海藻糖总提取率达 85.6%,大大高于传统提取方法.目前海藻糖生产中采用膜分离技术的优点在于用纳滤可将产品浓缩到一定浓度和纯度,再结合传统提取工艺进行适当处理,可减少产品中间损失,提高产率和纯度,同时也提高了利用率.

3 结 论

1)酵母抽提物超滤操作,可看作纳滤过程的预

处理过程,操作压力和操作时间及料液流速对超滤通量均有很大影响.

2)纳滤操作起到浓缩和纯化作用,操作压力对纳滤通量产生较大影响,浓缩倍数、操作方式同样影响纳滤膜分离性能,采用循环式较间歇式省时节能.

3)经过超滤、纳滤操作,再经结晶、干燥处理,得到海藻糖成品,提取率达 85.6%,高于传统提取方法.

参考文献:

[1] Elkein A. The metabolism of α , α trehalose[J]. **Adv Carbohydr Chem Biochem**,1974,30:227—256.

[2] Lillie S H, Pringle J R. Reserve carbohydrate metabolism in saccharomyces cerevisiae:responses to nutrient limitation[J]. **J Bacteriol**, 1980,143:1384—1394.

[3] Attfield P V. Stress tolerance :the key to effective strains of industrial baker's yeast[J]. **Nat Biotechnol**,1997,15:1351—1357.

[4] Singer M A,Linquist S. Thermtolerance in saccharomyces cerevisiae :the yin and yang of trehalose[J]. **Trends Biotechnol**, 1998,16:460—468.

[5] 左立,邱龙辉,周远明,等. 酵母抽提物鲜味剂的工艺研究[J]. **化学工业与工程技术**,2002,23(1):9—11.

[6] Peppler H J. Yeast Extracts[M]. New York: Academic Press,1982.

[7] 时钧,袁权,高从楷. 膜技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

[8] 张龙翔,张庭芳,李令媛. 生化实验方法和技术[M]. 北京:高等教育出版社,1981.

[9] 北京大学生物系生物化学教研室. 生物化学实验指导[M]. 北京:高等教育出版社,1979.

(责任编辑:朱 明)

(上接第 88 页)

4 结 论

通过以上的单因素和正交试验,结果表明:当大米蛋白的质量分数 5%,甘油的添加量为质量分数 3%,谷氨酰胺转胺酶的添加量为质量分数

0.2%,酶反应时间 90 min,膜液在 80 ℃处理 40 min,能得到性能较好的膜.在这个条件得到的可食用膜的性能比较理想,膜的延伸率为: E = 108. 11%;抗拉强度为: T = 3. 35 MPa;透水率为: 22. 4 g · mm/kPa · d · m².

参考文献:

[1] 王文高. 早籼稻及碎米转化为低过敏性蛋白和缓释淀粉的研究[D]. 无锡:江南大学,2001. 12.

[2] Aristippos Gennadios. Edible films and coatings from wheat and corn proteins[J]. **Food Technol**,1990,(44):63—69.

[3] Aristippos Gennadios. Protein-based Films and Coatings[M]. New York: CRC Press,2002. 1—41.

[4] M B Perez-gago. Denaturation time and temperation effects on solubility,tensile properties and oxygen permeability of whey protein edible films [J]. **Food sci**, 2001,66,(5):705—710.

[5] 周楠迪. 谷氨酰胺转胺酶的功能性质及其在食品中的应用方法 [J]. **中国食品添加剂**,2000,(1):54—59.

[6] 李红. 利用谷氨酰胺转胺酶生产大豆蛋白食用保鲜膜的研究 [J]. **食品科学**,2001,22,(1):73—75.

(责任编辑:杨 萌)