

文章编号:1673-1689(2006)04-0001-04

转谷氨酰胺酶(mTG)改性明胶可食性薄膜的制备

丁克毅^{1,3}, 刘军², Eleanor M. Brown³, Maryann M. Taylor³
(1. 西南民族大学 化学与环保工程学院, 四川 成都 610041; 2. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065; 3. 美国农业部 东部地区研究中心, Wyndmoor, PA 19038, USA)

摘要:以转谷氨酰胺酶(mTG)改性明胶为基料、丙三醇为增塑剂制备可食性食品包装薄膜。研究了 mTG、丙三醇的添加量以及膜的成型方法对产品的抗张强度、最大伸长率、韧性、水溶性、吸水性等物理机械性能的影响,筛选出了最佳工艺条件。
关键词:转谷氨酰胺酶;明胶薄膜;物理机械性能
中图分类号:Q 555 **文献标识码:**A

Edible Films Prepared From Microbial Transglutaminase Modified Gelatins

DING Ke-yi^{1,3}, LIU Jun², Eleanor M. BROWN³, Maryann M. TAYLOR³
(1. College of Chemistry & Environmental Protection Engineering, Southwest University For Nationalities, Chengdu 610041, China; 2. College of Polymer Sciences & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Eastern Regional Research Center, ARS, USDA, Wyndmoor, PA 19038, USA)

Abstract: Edible films were prepared from microbial transglutaminase (mTG) modified gelatin, with glycerol as the plasticizer. Effects of the dosage of mTG and glycerol on the physical / mechanical properties such as tensile strength, toughness, maximum strain, solubility and water absorption of films were studied; the optimal techniques for film preparation were determined.
Key words: microbial transglutaminase; gelatin film; physical/mechanical properties

由于用合成高分子材料制造的食品包装薄膜存在着生物降解性差、废弃物不易处理等缺陷,因此寻求天然的、可再生且易生物降解的替代产品越来越受到人们的重视。用改性的淀粉、小麦蛋白(面筋)、大豆蛋白、玉米蛋白、肌纤维蛋白及乳清蛋白等材料制备食品包装薄膜,已有较多的研究报导^[1-6];也有文献报导过用化学方法改性的明胶制备食品包装膜^[7-8]。

文献表明,如果不加入增塑剂,用明胶或其改性物制备的薄膜强度差,脆性大^[4]。添加合适的增

塑剂可以有效降低明胶薄膜的脆性,提高其抗张强度、撕裂强度和韧性。由于丙三醇与明胶在水中的相溶性好,沸点高,不挥发,无毒,是制备可食性明胶薄膜的理想增塑剂^[9]。

用化学方法改性的明胶,其使用性能虽有提高,但仍然存在着产品成本较高,部分交联剂有毒性等缺点,限制了其广泛应用;而用转谷氨酰胺酶(mTG)改性的明胶不仅能克服这些缺点,而且在胃蛋白酶的作用下能够完全降解,是一种可食用的改性明胶^[10]。作者在前期工作的基础上,研究了以转

谷氨酰胺酶(mTG)改性明胶为基料、丙三醇为增塑剂制备可食性食品包装膜的方法^[9]。探讨了 mTG 用量、丙三醇的加入量以及膜的成型方法对产品的抗张强度、最大伸长率、韧性、水溶性、吸水性等物理机械性能的影响,以期筛选出用 mTG 改性明胶制备可食性薄膜的最佳工艺条件。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

机械性能测试仪: Model # 1122 Instron Test Frame;美国 MTS System 公司产品;控温水浴振荡仪:SHAK-R-BATH, LAB-LINE 公司产品;微生物型转谷氨酰胺酶(mTG):Activa TG-TI, 活力为 100 u/g, 美国 Ajinomoto 公司产品。B 型牛皮食用明胶:Bloom 强度分别为 95 g 及 240 g, Sigma 公司产品;丙三醇:食品级, Sigma 公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 明胶薄膜的成型方法 在本实验中,如无特别说明,作者所采用的明胶溶液质量份数均为 10%且 pH 为 6.5 左右。在明胶溶液中加入占溶液质量 3%~4%的丙三醇及适量 mTG,搅拌均匀后取 10 g 倒进直径 100 mm 的培养皿中(约为 0.13 g/cm²),轻轻转动培养皿使溶液分布均匀,在 35 ℃下静置反应 24 h 使其成膜;然后在 95 ℃下放置 10 min 使酶失去活性。制备的明胶薄膜在进行物理机械性能测试前均在温度为 23 ℃、相对湿度为 50%的恒温恒湿箱中平衡调节 48 h 以上。

1.2.2 改性明胶薄膜的物理机械性能测试方法 待测试样在进行机械性能测试前,均在 $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{HR}=50\%$ 的恒温恒湿箱中平衡 48 h。薄膜样品的拉伸性能均按均按 GB/T13735-1992 测定。

1.2.3 明胶薄膜溶解性和吸水性测试 明胶薄膜溶解性和吸水性测试参照 Gennadios 等人^[11]的方法:切取 20 mm×20 mm 的经过恒温恒湿平衡调节过的薄膜试样 2 片,分别称重(记为 m_1, m_2),将其中一片 (m_1) 放入一个 50 mL 的锥形瓶中,加入 30 mL 蒸馏水(同时加入 0.5 g 重氮化钠(NaN_3)以防止细菌生长),在 25 ℃的水浴中振荡 24 h 强化溶解,然后取出明胶薄膜,通过布氏漏斗抽滤,称重(记为 m_1')。经过溶解性试验的薄膜和未经过溶解性试验的对照试样分别放入衡重过的表面皿上,在 105 ℃的烘箱中干燥 24 h 后称重,减去表面皿的质量后所得的干燥试样的质量分别记为 m_1', m_2' 。

明胶薄膜自身的水份质量分数 $R=((m_2 - m_2')/m_2) \times 100\%$

明胶薄膜中的溶解度($\%$) $=((1-R) \times (m_1 - m_1') / (1-R) \times m_1)) \times 100\%$

明胶薄膜的吸水性($\%$) $= ((m_1' - m_1') / m_1') \times 100\%$

各种不同工艺条件下获得的明胶薄膜样品的溶解性和吸水性都重复测定 2 次,取 3 次试验的平均值。

2 结果与讨论

2.1 关于明胶薄膜成型方法的探讨

采用在质量分数 10%的明胶溶液中加入适量的丙三醇和 mTG,于 50 ℃下反应 1h 后,在 95 ℃下放置 10 min 使酶失去活性,然后倾倒进表面皿中,再在 30~35 ℃下静置 23 h。当所用 mTG 的用量小于 6 u/g(以干明胶计)时,这种方法是可行的;但是当 mTG 的用量大于 6 u/g 时,在 50 ℃反应 1 h 后改性物已经形成凝胶而无法倾倒入表面皿中。而采用在质量分数 10%的明胶溶液中先加入适量丙三醇和 mTG,倒进表面皿中,于 50 ℃下反应 1 h 后,再在 95 ℃下放置 10 min 使酶失去活性,最后在 35 ℃下静置 23 h。这种方法得到的薄膜容易翘曲甚至开裂。

作者采用在质量分数 10%的明胶溶液中先加入适量的丙三醇和 mTG,倾倒进表面皿中,在 35 ℃下反应 24 h,再在 95 ℃下放置 10 min 使酶失去活性的办法。用这种方法得到的薄膜均匀而且无气泡。因此最终选择此种方法作为最佳的明胶薄膜成型方法。

2.2 丙三醇用量对薄膜性能的影响

为了考查增塑剂丙三醇的用量对明胶薄膜机械性能的影响,作者用 Bloom 强度为 240 g 的 B 型食用明胶配制了质量分数为 10%的溶液,加入不同比例的丙三醇后在培养皿中进行浇铸成膜实验。结果表明,当丙三醇的用量低于溶液质量的 3%时,所成的膜脆性较大;而当丙三醇的用量高于溶液质量的 4%时,所成的膜又偏油腻。因此将丙三醇的用量控制在溶液重量的 3.00%~3.75%之间。表 1 列出了丙三醇用量的变化对明胶薄膜机械性能的影响。

从使用的角度来说,希望所制备的可食性明胶薄膜既有较高的抗张强度和韧度,又有较低的最大伸长率。从表 1 可以看出,丙三醇的添加量变化对薄膜的抗张强度和韧度的影响不如对最大伸长率的影响那么明显。当丙三醇的添加量为 3.00%时,薄膜的最大伸长率最低,而且此时薄膜有最大的抗

张强度和初度,因此在后面的实验中,丙三醇的添加量均采用 3.00%。

表 1 丙三醇用量对明胶薄膜机械性能的影响(质量分数为 10%,Bloom 强度为 240 g 的未经 mTG 改性 B 型食用明胶薄膜)

Tab.1 Effect of glycerol content on the mechanical properties of gelatin films (10% conc. 240 g Bloom unmodified gelatin)

丙三醇 添加量/%	抗张 强度/MPa	最大 伸长率/%	初度/ (J/cm ²)
3.00	2.75	198	2.82
3.25	2.12	221	2.20
3.50	2.52	245	2.71
3.75	2.28	252	2.62

2.3 mTG 添加量对薄膜机械性能的影响

在质量份数为 10%,Bloom 强度为 95 g 的 B 型食用明胶溶液中,加入不同用量的 mTG(丙三醇的加入量均为 3.00%),按照 1.2.1 中所述的方法制备薄膜和准备试样,按照 1.2.2 中所述的方法测试其机械性能,结果如图 1。

综合图 1(a,b,c)来看,当 mTG 用量为 16 u/g 时,薄膜的抗张强度最高,达到 4.92 MPa,为不用 mTG 改性的对照样抗张强度(1.82 MPa)的 2.7 倍;其韧性也最好,为 6.45 J/cm²,为对照样初度(2.11 J/cm²)的 3.1 倍。虽然薄膜的最大伸长率在 mTG 添加量为 2.5 u/g 时有最小值 178%,但这时薄膜的抗张强度和韧性都很差,因此还是采用 16 u/g(以干明胶计)的 mTG 来改性,以获得具有相对理想机械性能的可食性明胶薄膜。

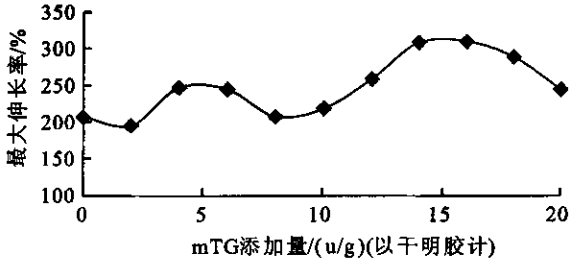
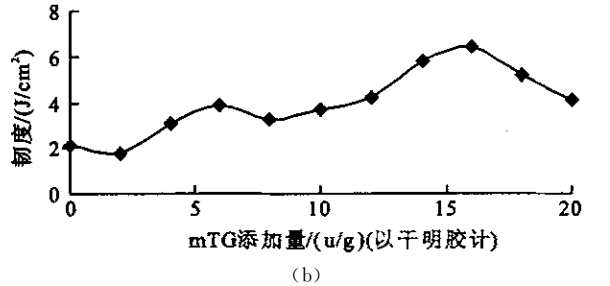
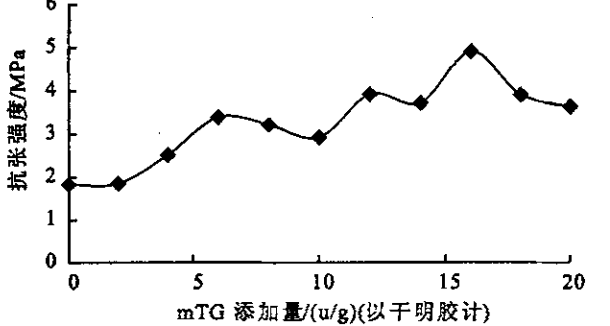


图 1 mTG 添加量对薄膜机械性能的影响(Bloom 强度为 95 g,丙三醇添加量 3.00%)

Fig.1 Effect of mTG dosage on the mechanical properties of gelatin films (95 g Bloom, 3.00% glycerol)

2.4 mTG 添加量对薄膜溶解性和吸水性的影响

作为食品包装材料的明胶薄膜遇水后的溶解性和吸水性越小,其使用性能就越好。图 2(a,b)显示了明胶薄膜在水中的溶解性和吸水性随 mTG 用量的变化趋势。

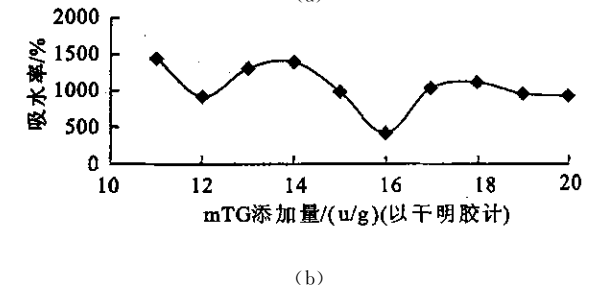
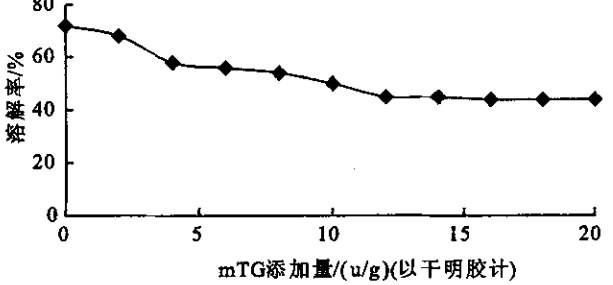


图 2 明胶薄膜的溶解率和吸水率随 mTG 添加量的变化趋势

Fig.2 Effect of mTG conc. on solubility and water absorption of modified gelatin films

从图 2 可以看出,随着 mTG 用量的增加,薄膜的水溶性和吸水性都有变小的趋势。在图 2(a)中,当 mTG 添加量为 16 u/g 时,明胶薄膜经过在 25℃ 水浴中振荡 24 h 的强化水溶性实验后,只有 44% 被溶解。按 Mahmoud 等人^[12]总结的经验曲线,这相当于用这种薄膜包装水分质量分数在 15% 以下的肉制品,在 12 个月内薄膜不会因为吸水溶解而破坏,这是一个比较满意的结果。从图 2(b)可以看出:当 mTG 用量为 16 u/g 时,薄膜的吸水

率为 417%,也是被测试样中最低的。与未经 mTG 改性的对照试样相比(其溶解度和吸水度分别为 72%和 1450%),性能大为改善。同时,经过强化水溶性实验后的明胶薄膜虽然因吸水而膨胀,但仍然保持了原先的形状。这可能是经过 mTG 改性交联后,阻止了明胶薄膜进一步吸水膨胀的缘故。

3 结 论

以中等品级(Bloom 强度为 95 g)的 B 型食用明胶为原料,通过用微生物型的转谷氨酰胺酶

(mTG)交联改性后,以丙三醇为增塑剂,制备可食性明胶包装薄膜是完全可行的。在一定范围内,增加 mTG 的用量有利于提高薄膜的抗张强度和韧性,同时降低其水溶性和吸水性。经过筛选,最佳的工艺条件为:明胶溶液质量份数为 10%,丙三醇的添加量为溶液质量的 3%,mTG 的用量为 16 u/g。将配好的反应溶液以 0.13 g/cm² 的厚度在平板(如培养皿)上均匀铺开,然后在 35 ℃ 下静置反应 24 h 使其成膜;最后在 95 ℃ 下放置 10 min 使酶失去活性,即可得到成品。

参考文献:

[1] Cuq B, Gontard N, Guilbert S. Proteins as agricultural polymers for packing production[J]. **Cereal Chem**, 1998, 75(1): 1—9.

[2] Cherian G, Gennadios A, Weller C, et al. Thermomechanical behavior of wheat gluten films: Effect of sucrose, glycerin, and sorbitol[J]. **Cereal Chem**, 1995, 72(1):1—6.

[3] Rhim J, Gennadios A, Handa A, et al. Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein isolate films[J]. **J Agric Food Chem**, 2000, 48:4937—4941.

[4] Galietta G, Digioia L, Guilbert S. Mechanical and thermomechanical properties of films based on whey proteins as affected by plasticizer and crosslinking agents[J]. **J Dairy Sci**,1998, 81:3123—3130.

[5] Cuq B, Gontard N, Guilbert S, et al. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers[J]. **J Agric Food Chem**, 1997, 45:622—626.

[6] Motoki M, Aso H, Seguro K, et al. α_{s1} -Casein film prepared using transglutaminase[J]. **Agric Boil Chem**, 1987,51(4): 993—996.

[7] Kenawy E, Cinelli P, Corti A, et al. Biodegradable composite films based on waste gelatin[J]. **Macromol Symp**, 1999, 144,351—364.

[8] Patil R, Dalev P, Mark J, et al. Biodegradation of chemically modified gelatin film in lake and river waters[J]. **J Appl Polymer Sci**, 2000,76:29—37.

[9] 丁克毅, 刘军, Brown E B, et al. 转谷氨酰胺酶 (mTG) 改性明胶的物理性质研究[J]. **食品与生物技术学报**,2006,25 (2):8—12.

[10] Nielsen P M. Reaction and potential industrial applications of transglutaminase[J]. **Food Biotechnol**,1995, 9(3) 119—156.

[11] Gennadios A, Handa A, Froning G, et al. Physical properties of egg white-dialdehyde starch films[J]. **J Agric Food Chem**, 1998, 46:1297—1302.

[12] Mahmoud R, Savello P. Solubility and hydrolyzability of films produced by transglutaminase catalytic crosslinking of whey protein[J]. **J Dairy Sci**,1993, 76:29—35.

(责任编辑:朱 明)