

文章编号:1673-1689(2009)05-0607-04

## 酪蛋白酸钠膜的水分吸附特性

姜燕<sup>1</sup>, 唐传核<sup>2</sup>, 温其标<sup>2</sup>

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广东 广州 510006, 2. 华南理工大学 轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 作者以大豆蛋白酪蛋白酸钠(NaCas)膜为对象,从吸附动力学和水分吸附等温线研究了蛋白膜的水分吸附特性。NaCas膜水分达到平衡所需要的时间受到所处相对湿度(RH)条件和增塑剂含量的影响。RH和增塑剂含量越低,达到平衡的时间越短;反之,则越长。TGase改性明显降低了蛋白膜的水分吸附速率及达到平衡的水分含量。NaCas膜水分吸附等温线数据能很好地与GAB模型吻合。

**关键词:** 水分吸附特性;蛋白膜;酪蛋白酸钠

中图分类号:Q 51

文献标识码:A

## Sorption Characteristics of Sodium Caseinate Films

JIANG Yan<sup>1</sup>, TANG Chuan-he<sup>2</sup>, WEN Qi-Biao<sup>2</sup>

(1. Faculty of Chemical and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. College of Light Industry and Chemical Engineering Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In this study, sorption characteristics including adsorption kinetics and sorption isotherm of sodium caseinate (NaCas) films were carefully investigated. Relative humidity (RH) and plasticizer content significantly affected the time when moisture of NaCas films reached balance. The lower RH and plasticizer content, the shorter the moisture balance time. TGase treatment significantly decreased moisture adsorption rate and the balance moisture content of NaCas films. The sorption isotherm data were mathematically fitted to GAB model.

**Key words:** sorption characteristic, protein film, sodium caseinate

在蛋白质膜开发和研究方面,国内外学者已进行了一定的研究。这些研究主要集中在蛋白膜的机械性能和溶解性能方面,而对于蛋白膜的水分吸附特性方面的研究则相对较少。亲水蛋白膜的机械性能和屏障性能很大程度上受到膜中水分含量的影响。蛋白膜最终的平衡水分含量又受到蛋白

质(本身固有特性)增塑剂(外部因素)种类及用量的影响。研究水分吸附速率有助于理解蛋白膜在变化的RH条件下的性能。水分吸附特性主要在于水分吸附速率(吸附动力学)和平衡水分含量(水分吸附等温线)这两个参数。作者以酪蛋白酸钠膜为对象,从吸附动力学和水分吸附等温线来研究蛋

收稿日期:2008-12-08

基金项目:国家自然科学基金项目(20306008)。

作者简介:姜燕(1973-),女,四川南充人,工学博士,讲师,主要从事食品科学方面的研究。Email: cljy@163.com

白膜的水分吸附特性。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

谷氨酰胺转移酶(TG-B):泰兴市一鸣精细化工有限公司产品;CBZ-l-glutaminyglycine 和 L-Gluamic acid r-monohydroxamate; Sigma 公司产品;酪蛋白酸钠 NaCas(蛋白质质量分数 88.3%);新西兰乳业集团产品。

### 1.2 实验方法

1.2.1 TGase 酶活性的测定 见参考文献[1]。

1.2.2 膜的制备 将酪蛋白酸钠 NaCas(质量分数 5%)和甘油(质量分数 2%)溶于 Tris - HCl (pH 8.0) 缓冲溶液中,于水浴锅中 80℃ 加热 30 min。待成膜溶液冷却至室温后,加入 TGase(8 U/g),搅拌均匀。脱气后迅速薄摊在内衬有聚乙烯薄膜的玻璃器皿(37 cm×21 cm)中,然后放在室温(25℃)下干燥 24 h,揭膜。以不加 TGase 的膜作为对照。

1.2.3 各种饱和盐溶液的配制 按表 1 所示,配置实验所需各种饱和盐溶液。

表 1 各种水分活度下的饱和盐溶液

Tab. 1 Standard saturated salt solutions of different  $a_w$

饱和盐溶液	水分活度/ $a_w$	饱和盐溶液	水分活度/ $a_w$	饱和盐溶液	水分活度/ $a_w$
KOH	0.08	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.50	KCl	0.85
CH <sub>3</sub> COOK	0.23	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.62	KNO <sub>3</sub>	0.92
MgCl <sub>2</sub>	0.33	NaCl	0.75	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.97
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.43	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.80		

1.2.4 水分吸附特性 膜制好后裁切成所需样品形状(25 mm×25 mm),立即放在相对湿度为 11% 的环境(25±1℃)中平衡一周,以除去样品中原先带有的水分含量。然后将样品取出后置于装有不同饱和盐溶液(相对湿度分别是 32%、50%、75% 和 97%)的干燥器中<sup>[2]</sup>。测定样品质量随时间的变化,样品水分含量根据常压干燥法测定<sup>[3]</sup>。每个数据取两个平行样。

1.2.5 吸附等温线 膜制好后裁切成所需样品形状(25 mm×25 mm),立即放在装有 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的干燥器中(25±1℃)中平衡一周,以除去样品中原先带有的水分含量。然后将样品取出后置于装有不同饱和盐溶液(相对湿度分别是 8%、22%、33%、43%、50%、62%、75%、80% 和 85%)的干燥器中<sup>[2]</sup>。每隔 6 h 测定样品质量,前后两次测量质量相同时,

认为达到平衡。平衡后水分含量的测定根据常压干燥法测定<sup>[21]</sup>。每个数据取两个平行样。

用 GAB(Guggenheim-Amderson-de Boer)模型来分析蛋白质膜的吸附等温线数据,膜的单分子层水分值根据 Bizot 方程(1984)<sup>[4]</sup> 计算。GAB 等温线模型如下式所示:

$$M = \frac{m_0 C k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)}$$

式中, $M$  为指定  $a_w$  下的平衡水分质量分数; $m_0$  为单层值; $C$  和  $k$  为常数。

## 2 结果与讨论

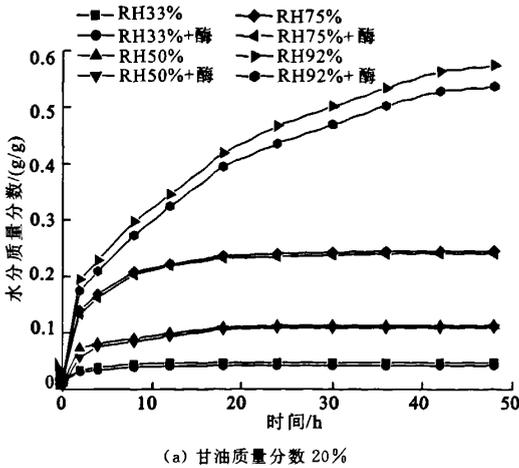
### 2.1 NaCas 膜的水分吸附动态分析

对于蛋白质膜,相对湿度(RH)和增塑剂是影响膜水分吸附的两大重要因素,因此,作者研究了不同 RH 条件和不同增塑剂水平下蛋白膜的水分吸附特性。图 1 显示了 NaCas 膜(TGase 改性膜及对照膜)水分吸附量随着时间的变化曲线,(a)、(b)和(c)代表膜中甘油的质量分数(以蛋白质质量为基准)分别是 20%、40% 和 60%。由图 1 可以清晰地看到在曲线的初始阶段,NaCas 膜水分增长速率较快,然后增长趋势减慢,最后膜的水分含量趋于平稳。这是因为蛋白膜中的水分含量越低,吸附速率就越快。

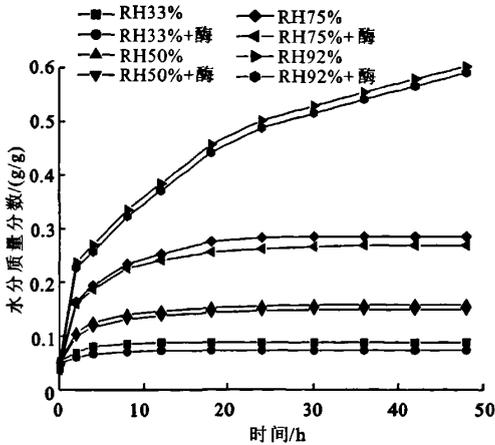
NaCas 膜水分达到平衡所需要的时间主要是受到所处 RH 条件和增塑剂含量的影响。相对湿度越低,达到平衡的时间越短;反之,则越长。例如,增塑剂的质量分数固定在 20%,RH 为 33% 时,NaCas 膜 4 h 左右水分含量就达到平稳了;而 RH 为 92% 时,即使 48 h 后仍未平衡,见图 1(a)。同样,膜中增塑剂的质量分数越低,达到平衡的时间越短;反之,则越长。增塑剂是制备蛋白质可食膜时必须的,它可以通过打断蛋白质多肽链间的氢键减少聚合物相邻链间的分子内相互作用而降低膜的脆性及易碎性,增加膜基质间的空隙,赋予膜一定的柔韧性,同时也增加了蛋白质体系吸附水分的能力<sup>[5-6]</sup>。其他学者在研究大豆蛋白、花生蛋白及谷物蛋白的水分吸附特性时也有相类似的报道<sup>[7-10]</sup>。

由图 1 可见,TGase 改性明显降低了 NaCas 膜的水分吸附速率及达到平衡的水分含量。这个结果与 TGase 改性使蛋白质膜的水分含量降低及表面疏水性增高相一致<sup>[11]</sup>,这可能是因为 TGase 诱导的交联使蛋白质的某些氨基酸残基,特别使赖氨酸残基和谷氨酰胺残基不能够通过氢键来吸附水

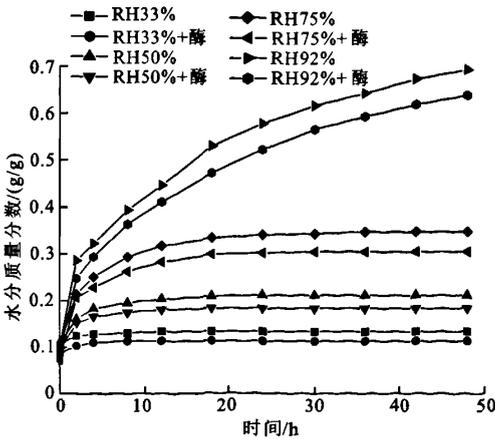
分,同时更多的疏水核心或基团暴露出来的缘故。



(a) 甘油质量分数 20%



(b) 甘油质量分数 40%



(c) 甘油质量分数 60%

图 1 不同相对湿度条件下 TGase 处理对 NaCas 膜水分吸附曲线的影响

Fig. 1 Effects of TGase treatment on moisture sorption curves of NaCas films at various relative humidity

NaCas 膜的水分吸附速率受到 RH 和增塑剂质量分数的很大影响,RH 高,甘油质量分数大时,膜具有较高的水分吸附速率。同时,与对照膜(未经 TGase 作用)相比,TGase 的改性也明显降低了 NaCas 膜的水分吸附速率(见图 1)。

### 2.2 NaCas 膜的水分吸附等温线

NaCas 膜的水分吸附数据与 GAB 模型匹配,得到水分吸附等温线(图 2)。由图 2 可见,NaCas 膜的水分吸附等温线呈 S 型。随着水分活度( $a_w$ )由 0 增至 0.33,NaCas 膜的水分含量增加缓慢, $a_w > 0.33$  后,曲线的斜率明显增加。例如,未经 TGase 改性甘油质量分数为 20% 的 NaCas 膜随着  $a_w$  由 0 增至 0.33,水分含量由 0 缓慢增至 0.08 g/g;而当  $a_w$  继续增至 0.85 时,水分含量则由 0.08 g/g 迅速增加到 0.61 g/g。

增塑剂的含量对水分吸附等温线有很大影响,随着甘油质量分数的增加,NaCas 膜的水分吸附等温线逐渐上移。甘油具有较强的亲水作用,甘油质量分数高的膜与质量分数低的膜相比,其在任一  $a_w$  值的水分含量都比较高。例如,在  $a_w$  为 0.08 和 0.85 时,未经 TGase 改性甘油质量分数为 20% 的 NaCas 膜的水分含量分别是 0.04 g/g 和 0.61 g/g,而甘油质量分数为 60% 的 NaCas 膜则是 0.12 g/g 和 0.84 g/g。其他学者的研究也得到类似的结果<sup>[7-10]</sup>。

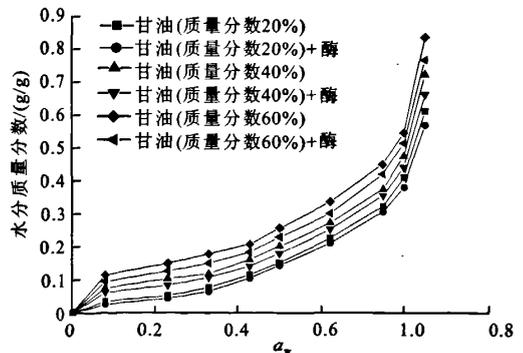


图 2 TGase 改性对 NaCas 膜水分吸附等温线的影响  
Fig. 2 Effect of TGase treatment on sorption isotherm of NaCas films at various glycerol content

TGase 改性对 NaCas 膜的水分吸附等温线也有很大影响。TGase 改性后,NaCas 膜的水分吸附等温线略有下移(见图 2),与甘油的效果相反。TGase 改性使蛋白质的某些氨基酸残基,特别使赖氨酸残基和谷氨酰胺残基不能够通过氢键来吸附水分,同时更多的疏水核心或基团暴露出来,因而膜的水分含量降低。与对照膜相比,TGase 改性膜

在任一  $a_w$  值的水分含量都比较低。例如,当  $a_w$  为 0.85 时,甘油质量分数为 20%、40% 和 60% 的未经 TGase 改性的 NaCas 膜的水分质量分数分别是 0.61、0.72、0.84 g/g; 而经 TGase 改性的 NaCas 膜的水分质量分数则分别是 0.57、0.66、0.77 g/g。

表 2 显示了将 NaCas 膜的水分吸附数据与 GAB 模型匹配后,得到的 GAB 模型的各项常数 ( $m_0$ 、 $C$  和  $k$ ) 和决定系数 ( $r^2$ )。较高的  $r^2$  说明 GAB 模型能够与实验数据拟合程度很高。

表 2 NaCas 膜的水分吸附等温线模型 (GAB) 的各项常数 ( $m_0$ 、 $C$  和  $k$ ) 和决定系数 ( $r^2$ )

Tab. 2 Sorption isotherm model (GAB) constants and coefficient of determination ( $r^2$ ) values for NaCas films

甘油 质量分数/%	膜	$m_0$	$C$	$k$	$r^2$
20	对照膜	0.081	5.092	1.013	0.900
	酶改性膜	0.078	3.623	1.012	0.931
40	对照膜	0.100	17.062	0.996	0.964
	酶改性膜	0.091	12.076	0.999	0.956
60	对照膜	0.127	46.768	0.981	0.984
	酶改性膜	0.114	28.116	0.981	0.983

由表 2 可见,单分子层水分吸附值  $m_0$  受到甘油含量的影响,甘油含量低, $m_0$  值低;TGase 作用使  $m_0$  值有所降低。

### 3 结 语

NaCas 膜水分达到平衡所需要的时间主要是受到所处 RH 条件和增塑剂含量的影响。相对湿度越低,达到平衡的时间越短;反之,则越长。同样,膜中增塑剂的质量浓度越低,达到平衡的时间越短;反之,则越长。与对照膜(未经 TGase 作用)相比,TGase 改性也明显降低了 NaCas 膜的水分吸附速率。

NaCas 膜的水分吸附等温线呈 S 型。随着水分活度 ( $a_w$ ) 由 0 增至 0.33 g/g,NaCas 膜的水分含量增加缓慢, $a_w > 0.33$  后,曲线的斜率明显增加。增塑剂的含量对水分吸附等温线有很大影响,随着甘油含量的增加,NaCas 膜的水分吸附等温线逐渐上移。TGase 改性后,NaCas 膜的水分吸附等温线略有下移。NaCas 膜的水分吸附数据与 GAB 模型能够很好地吻合。

### 参考文献 (References):

- [1] 姜燕, 温其标, 唐传核, 等. 谷氨酰胺转移酶对大豆分离蛋白成膜性能的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 32: 24-28.  
JIANG Yan, WEN Qi-biao, TANG Chuan-he, et al. Effects of Transglutaminase on properties of cast films of soy protein Isolates[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2006, 32: 24-28. (in Chinese)
- [2] Rockland L B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 and 4 °C[J]. *Analytical Chemistry*, 1960, 32: 1375-1376.
- [3] Waburton S, Pixton S W. The effect of the addition of glycerol on the moisture content/equilibrium relative humidity relationship of wheatfeed[J]. *Journal of Stored Products Research*, 1975, 11: 107-109.
- [4] Bizot H. Physical Properties of Foods[M]. London: Applied Science Publishers, 1984, 27-41.
- [5] Cuq B, Aymard C, Cuq J L, et al. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: Formulation and functional properties [J]. *J Food Sci*, 1995, 60: 1369-1374.
- [6] Lieberman E R, Gilbert S G. Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content[J]. *J Polymer Sci*, 1973, 41: 33-43.
- [7] Seung Y C, Chul R. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties[J]. *Lebensm Wiss Technol*, 2002, 35: 151-157.
- [8] Liu G Q, Li L, Li B, et al. Mechanical properties and sorption characteristics of stearic acid-cysteine-soy protein isolate blend films[J]. *Transactions of the CSAE*, 2006, 2: 153-158.
- [9] Jangchud A, Chinnan M S. Properties of peanut protein film; Sorption isotherm and plasticizer effect[J]. *Lebensm Wiss Technol*, 1999, 32: 89-94.
- [10] Gennadios A, Weller C L. Moisture adsorption by grain protein films[J]. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 1994, 37: 535-539.
- [11] 姜燕, 温其标, 唐传核, 等. 谷氨酰胺转移酶对食物蛋白质成膜性能的影响. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2006, 8: 110-115.  
JIANG Yan, WEN Qi-biao, TANG Chuan-he, et al. Effects of transglutaminase on properties of cast films from several food proteins[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2006, 8: 110-115. (in Chinese)

(责任编辑: 朱明)