

# 植物蛋白膜的应用及研究进展

敖利刚<sup>1</sup>, 吴磊燕<sup>2,3</sup>, 赖富饶<sup>2</sup>

(1. 江西省南昌市昌北国际机场边防检查站, 江西 南昌 330114) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640) (3. 江西农业大学食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045)

**摘要:** 介绍了植物蛋白膜的功能特性, 成膜机理和膜改性研究进展。各种植物蛋白膜及其复合膜具有机械强度、透气性、阻水性等优良特性, 有着广阔的应用前景。

**关键词:** 植物蛋白膜; 成膜机理; 膜改性

**中图分类号:** TS253.9; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)08-0086-04

## Research Progress of Plant Protein Films

AO Li-gang<sup>1</sup>, WU Lei-yan<sup>2,3</sup>, LAI Fu-rao<sup>2</sup>

(1.Nanchang Changbei International Airport Frontier Inspection Station, Nanchang 330114, China)(2.College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)(3.College of Food Science and Engineering, JiangXi Agriculture University, Nanchang 330045, China)

**Abstract:** The properties, film-forming Mechanism and modification of film were reviewed here. Various plant protein films and multi protein films possessed excellent properties, such as high mechanical strength, gas permeation, water resistance, etc. So they had a wide application prospect.

**Key words:** plant protein film; the film-foming mechanism; modification of film

近年来, 随着人们消费观念的改变、消费水平的提高, 人们对食品的品质、外观性能以及保藏性能的要求也不断提高, 可食性膜在食品保藏领域的研究和应用正成为研究的热点。多聚糖、蛋白质、脂质等均可单独或混合使用制备可食膜, 但蛋白质由于其特殊的理化性质—机械性能好、透明性强、外观、口感均较理想、阻气性较高而普遍受到研究者的重视, 成为可食膜研究的焦点。特别是小麦、大豆蛋白等植物蛋白来源丰富, 营养价值高, 是制作可食膜的理想材料。但是由于植物蛋白溶解性及成膜后机械性能均较差, 故研究及应用均较少, 特别是以国内产植物蛋白为基料的蛋白膜, 更缺乏系统的基础研究和应用研究。鉴于此, 本文主要从植物蛋白膜功能特性、成膜机理和膜改性等几方面对植物蛋白的成膜性进行了综述, 旨在为开发新型的可食包装材料、改善可食性膜性能以及应用等方面提供更多有价值的参考信息, 进一步推动我国可食用膜的开发进程。

### 1 膜的特性

以植物蛋白为基质的可食膜主要有大豆分离蛋白膜、小麦面筋蛋白膜、玉米醇溶蛋白膜和棉籽蛋白膜

收稿日期: 2007-06-15

等<sup>[1]</sup>。大豆分离蛋白可食膜主要是利用大豆提炼的蛋白质, 加入增塑剂如甘油、山梨醇等, 制造成多用途的可食性膜, 具有良好的机械性能、弹性和防潮性等特点, 可以保持水分, 阻止氧气进入, 使用营养价值高; 小麦面筋蛋白质也是一种良好的成膜材料, 用小麦面筋蛋白制成的可食膜具有柔韧、牢固、阻氧性好的优点。但由于因工艺上的缺陷, 研制出的小麦蛋白质膜透光性比较差, 大大的限制了它的应用; 以玉米醇溶蛋白为基质, 甘油、丙二醇或乙酰甘油作为增塑剂制备的可食膜, 具有成膜快、高温高湿下贮藏稳定、安全可靠、对氧气和二氧化碳隔绝性和防潮性极好等特点。总的来说, 以植物蛋白为基质的可食膜主要有以下特性:

#### 1.1 透气性

透气性是衡量膜的一个重要指标。对氧气的透气性低, 能延缓食品的氧化变质, 对氮气和二氧化碳的透气性低则有利于充气包装<sup>[2]</sup>。蛋白膜对氧气、二氧化碳的屏障特性通常好于多糖膜。不同植物蛋白膜的透气性差异较大, 大豆分离蛋白膜的阻氧性特别好, 透氧率比玉米蛋白膜和面筋蛋白膜低 72%~85%<sup>[3]</sup>。

#### 1.2 机械强度性

同其他基质的可食膜一样, 植物蛋白膜也具有抗

拉强度 (TS)、抗刺强度 (PS)、伸长率 (E) 等机械强度。蛋白膜的机械特性好于多糖膜、脂膜, 这与其特殊的结构有关。蛋白质的适度变性是形成膜的先决条件, 蛋白质分子在溶液中呈卷曲的紧密结构, 相对稳定, 用适当方法处理, 会破坏蛋白质内部的相互作用, 使蛋白质亚基解离, 分子得到一定程度的伸展, 内部的疏水基团、巯基暴露出来, 分子间的相互作用加强, 从而形成立体网络结构, 在合适条件下就可以得到具有一定强度和阻隔性能的膜<sup>[4]</sup>。

### 1.3 阻油性

植物蛋白膜因基料的分子量大、分子密度高、空穴小、分子结合力大、胶质溶液的浓度和粘度适度, 造成膜质细密, 不渗油。此外, 薄膜阻油性还因膜厚增大、包装内油脂粘度提高、吸附性降低等因素而提高。环境温度湿度较低时, 油脂分子运动减速, 粘度提高, 薄膜稳定性提高, 阻油性佳<sup>[5]</sup>。

### 1.4 营养特性

可食性蛋白膜食用时具有较高的营养价值, 这是此膜的优点之一。蛋白膜的营养特性主要来自它的基料蛋白质, 一是它具有较高的生物效价, 含有人体所必须的八种氨基酸, 且比例适当; 二是消化率高, 容易被人体吸收; 三是具有许多保健功能, 如它能降低胆固醇含量, 健脑、美容、强体, 对神经衰弱、动脉硬化、高血压、糖尿病等具有较高治疗价值。

除以上特性外, 还具有较好的阻水性、阻溶质性等。但单一基质的蛋白膜存在性能强化方面的缺点, 比如阻水蒸气渗透能力差、热封性差、机械强度小等。由于许多材料的优良特性往往仅集中在某一方面, 只有将材料改性或多种材料复配, 才能够研制出性能优异的可食性蛋白膜。

## 2 成膜机理

蛋白质可食膜的成膜机理比较复杂, 也比较容易受到制备工艺和添加物性质的影响。天然的植物蛋白通过氢键、离子相互作用、疏水作用、偶极相互作用和二硫键等来维持结构的稳定。通过热、碱、酸和盐的作用, 使蛋白质亚基解离, 分子变性, 蛋白质分子的三维空间结构展开, 原来埋藏在分子内部的部分疏水基团、巯基和二硫键等暴露出来, 分子间相互作用加强, 同时, 分子内的一些巯基可形成新的二硫键, 结合成立体网络结构, 在合适条件下就可以得到具有一定阻隔性能和机械强度的可食用蛋白质膜。其中热处理是最常用也是最有效的处理方法, 不同的热处理时间和处理温度会影响蛋白质展开的程度, 进而影响

蛋白质交联强度和程度, 形成的膜的网络结构会存在差异, 膜表现出来的功能性质也会不同。可见, 蛋白质分子的适度变性是成膜的先决条件, 立体网络结构的好坏将影响膜的性能, 因此, 强化分子间的作用力, 使其形成更致密均匀的网络结构可改善膜的性能<sup>[6]</sup>。

正如前文提到, 单组分的蛋白质可食膜由于基料本身的性质总是存在缺陷, 多组分的可食用膜成为研究的热点, 包括蛋白质—类脂、蛋白质—多糖等复合膜。在蛋白质—类脂可食用膜中, 可以分为两类, 一类是含有亲水和疏水两性基团, 这些两性基团可以连接蛋白质分子的亲水和疏水基团, 在蛋白质分子间和分子内形成范德华力、疏水键、静电力和氢键, 与蛋白质的极性和非极性侧链基团相互结合<sup>[7]</sup>, 形成脂—蛋白质复合物; 另一类以腊为代表, 它们的极性比较弱, 将它们和蛋白质在一定的温度下溶解成乳状液, 然后挥发去掉溶剂成膜, 这类膜一般由蛋白质形成网络结构, 类脂物质以小颗粒的形成存在于膜的网络结构。大豆蛋白—脂类膜可以克服单一蛋白膜在阻水、机械性上的缺陷。形成乳化液并涂膜是大豆蛋白—脂类膜常用的成膜方式, 对这类成膜方式下膜性能的研究也较为深入。在蛋白质—类脂乳化液体系中, 脂类浓度的增加可以提高膜中疏水性组分与亲水性蛋白之间的比例, 在一定程度上可以提高膜的阻水性<sup>[8]</sup>。蛋白质—多糖复合膜的研究不多, 蛋白质与多糖主要通过氢键交联形成网络结构, Frederic<sup>[9]</sup>在制备大米蛋白—普鲁兰膜时加入了藻酸丙二醇酯, 实验表明藻酸丙二醇酯可以作为媒介连接蛋白质的氨基合多糖类物质的羟基, 形成有比较高强度的复合膜。

## 3 膜改性

目前植物蛋白膜在商业应用上还不够广泛, 还不能取代合成高分子塑料薄膜。这是由于它的阻湿性能和机械性能还比较差, 同时其包装热封性、可印刷性、喷涂的均匀性等问题还有待解决。下面总结了近年来改善植物蛋白膜性能研究的进展情况及其成果:

### 3.1 热碱处理

有研究表明, 加热处理能使膜的交联度增加, 而且, 热处理改善了膜的结构。它能够增加巯基与二硫键之间的交换反应, 还能增加蛋白质分子与其它成膜剂之间的相互作用, 从而增加膜的致密性。一般来说, 随着加热温度的升高或保温时间的延长, 膜的最大拉伸应力增大而延伸率下降。碱处理使蛋白质分子适度变性, 植物蛋白分子由球形变为线形, 内部基团暴露, 可相互作用的蛋白质增多, 网络结构加强。莫文敏<sup>[10]</sup>

等研究了热处理和碱处理对可食性大豆分离蛋白膜性能的影响,对成膜液进行适当的加热和调节 pH 可以提高膜的抗拉强度和伸长率,降低水蒸气透过系数。调节成膜液的 pH 到 9,在 70 °C 加热 20 min,所得到的膜机械性能和阻湿性能最好。Brandenburg 等<sup>[11]</sup>研究了大豆分离蛋白膜在 pH 值为 6、8、10、12 时的特性,发现 pH 值为 6 时大豆分离蛋白膜的阻湿性较差,透氧性较高,抗拉强度和伸长率低;高 pH 值时阻湿性好,透氧性低,抗拉强度和伸长率也高,且膜外观随着 pH 值升高而得到改善。

### 3.2 还原剂处理

在蛋白膜中添加亚硫酸钠等还原剂,可打断分子中的二硫键,增多巯基量,有利于随后在涂膜干燥的过程中形成新的分子间二硫键,形成新的网络结构。冯治平等<sup>[12]</sup>研究了还原剂对花生分离植物蛋白膜性能的影响,并确定了该工艺条件下适宜的还原剂及其浓度。结果表明,还原剂可明显提高花生分离蛋白膜的抗拉强度,降低水蒸气迁移率,添加亚硫酸钠比添加葡萄糖效果好。添加 0.1% 亚硫酸钠的花生分离蛋白膜抗拉强度最大,超过 0.1% 抗拉强度则明显下降。

### 3.3 交联剂处理

交联剂处理可以加强蛋白质分子间或者分子内的键合作用,有利于改善膜的机械性能和阻湿性能。常见的交联剂有钙离子、戊二醛、环氧氯丙烷和酶。国内研究者采用钙、戊二醛、环氧氯丙烷对大豆分离蛋白膜的交联研究表明:钙盐的溶解度大,钙离子释放的速度越快,膜的脆性越大,越适合作涂层用;环氧氯丙烷和戊二醛能较好的改变大豆分离蛋白膜机械性能,交联后抗拉强度增大,阻湿性能提高。其中环氧氯丙烷能使膜的透光性和光滑性增加,容易揭膜。周瑞分别用磷酸钙、戊二醛、环氧氯丙烷作为交联剂制膜,交联对提高阻湿性效果不明显,但却有效提高了机械性能,膜的抗拉强度分别提高了 16%。郭乾初等<sup>[13]</sup>把低浓度的阿魏酸添加到由大豆分离蛋白、花生油和玉米淀粉构成的成膜液中,能够改善所成膜的性能,使其不易变性、破裂,而且会使大豆分离蛋白膜的气体渗透性和水蒸气渗透性降低。欧仕益等<sup>[14]</sup>用大豆分离蛋白制备可食性包装膜时,在成膜溶液中添加阿魏酸能增加抗拉强度和断裂伸长率,降低膜的水蒸气透性,并减少甘油用量、提高膜的抗氧化性能,其主要机理是阿魏酸与蛋白质的某些氨基酸反应增加了蛋白质的交联度。李红<sup>[15]</sup>等初步研究了利用谷氨酰胺转氨酶生产的大豆蛋白食用保鲜膜的成膜条件以及膜的透水性、透油性、水溶性等性能。谷氨酰胺转氨酶

对于大豆蛋白具有良好的反应性,有较好的水蒸气阻隔性能和隔油性,能达到食品保鲜的要求。

### 3.4 微波、超声处理

微波处理物体时,是依靠不断快速改变物质内分子热运动方向而使分子间产生摩擦,温度迅速增加,使膜的微结构发生变化,从而引起膜的外观、机械性能、通透性发生变化,并可使膜表面更平整、光滑,使膜的横截面更均匀、规则、致密。王若兰等<sup>[1]</sup>通过微波处理以谷朊粉、大豆分离蛋白为主要成膜原料的可食保鲜膜,研究其对可食膜特性的改善作用。结果显示,微波处理可明显改善谷朊粉、大豆分离蛋白、谷朊粉一大豆分离蛋白三种植物蛋白膜的机械性能,可增加膜的拉伸强度和延伸率,使膜表面更均匀光滑,提高其包装性。大豆分离蛋白膜的横截面结构均匀、致密、规则,是三种膜中微结构最好的。超声降解大分子物质的主要机理是机械性断键作用和自由基的氧化还原反应,目前超声处理大豆分离蛋白的研究多集中在对大豆分离蛋白性能方面,韦小英等<sup>[4]</sup>研究了超声处理对大豆分离蛋白膜性能和微观结构的影响,结果表明:大豆分离蛋白膜液经超声功率 20 W、10 min 的处理后,可显著地增加膜的抗拉强度及阻湿性能;红外和扫描电镜结果显示,超声处理改变了膜的空间结构,使膜表面平滑、均匀。

### 3.5 增塑剂处理

植物蛋白膜在不添加增塑剂的情况下,形成的膜比较脆,韧性较差,不利于应用。通过添加下分子的增塑剂,使其在大分子蛋白质聚合链之间起到增塑的作用,避免膜产生大的孔洞和裂缝,加强膜的完整性,并改善膜的机械强度,增加其柔韧性。但增塑剂的加入减弱了分子内部氢键作用,内部分子空间增大,对水气、氧气等的阻隔性降低,提高了膜的渗透性。尤其是当增塑剂含量达到 30% (*m/m*) 时,影响更加显著。Gennadios 研究发现添加山梨醇和聚乙二醇所成膜的机械强度都要比添加丙三醇强;随着山梨醇、聚乙二醇和丙三醇亲水性增加,水蒸气渗透性也依次增加。同时还发现,增加增塑剂,抗拉强度下降,延伸率上升。罗建锋<sup>[6]</sup>以甘油、乙二醇、聚乙二醇 400 和山梨醇为增塑剂,制备可食性小麦蛋白膜。通过对蛋白膜性能的比较,研究了不同增塑剂对可食性小麦蛋白膜性能的影响,结果表明,增塑剂的加入对小麦蛋白膜的抗拉强度有较大影响,加入等量的增塑剂,山梨醇膜的抗拉强度高于加入甘油、乙二醇、聚乙二醇的膜的抗拉强度。在山梨醇加入比例为 5:1 ( $W_{\text{谷朊粉}}/W_{\text{增塑剂}}$ ) 时,其抗拉强度与不加增塑剂时相比,只下降

了1.5%。4种增塑剂都能起到增加小麦蛋白膜延伸率的作用,相比之下,加入聚乙二醇和甘油膜的延伸率明显高于加入其他两种增塑剂的蛋白膜。增塑剂的加入,使蛋白分子间或分子内相互作用减弱,几种蛋白膜的透水率因而都随加入量的增加而升高。其中,加入山梨醇的蛋白膜透水率最高,而加入乙二醇的蛋白膜透水率最低。

### 3.6 冷藏时间和温度

不同冷藏时间和温度对蛋白膜特性有一定影响,蛋白膜的机械特性、平衡水分含量和水蒸气透过率随冷藏时间和温度的变化而发生变化。闫景坤等<sup>[17]</sup>系统地研究了不同冷藏温度对玉米醇溶蛋白膜的影响。结果显示,随着冷藏温度的升高,蛋白膜的抗拉强度和延伸率呈上升趋势,蛋白膜的延伸率变化幅度较大,抗拉强度受冷藏温度的影响较小;平衡水分含量呈上升趋势;水蒸气透过率值先呈上升趋势,达一定值后又略有下降。同时,随着冷藏时间不断增加,蛋白膜抗拉强度和延伸率都呈下降趋势;膜平衡水分含量随时间增加而降低;水蒸气透过率随时间增加而上升。

## 4 复合膜的应用

为了提高可食膜的性能,利用几种不同的材料进行复配,通过复配各种材料的性能能够互补,使得可食性膜的性能得到大大提高。以不同配比的多糖、蛋白质、脂肪酸结合在一起,制备二元或三元复合膜,使其既具有良好的机械性能,又能有效阻隔湿气、氧气、芳香物质和油脂。由于复合膜中的多糖、蛋白质的种类、含量不同,膜的透明度、机械强度、阻气性、耐水耐湿性表现不同,可以满足不同食品包装的需要,不同的材料能够互补其单一材料的不足。刘建等<sup>[18]</sup>研制的可食性海藻酸钠-硬脂酸复合薄膜具较好的水蒸气阻隔性能和隔油性。阚建全等<sup>[19]</sup>研制的含脂海藻酸钠复合膜和含脂甲基纤维素复合膜具有较好的热封性、阻气性、阻油性和阻湿性。仇厚援等<sup>[20]</sup>以木薯淀粉为主要成膜物质,辅以增强剂、增塑剂等制成的可食性木薯淀粉复合膜,具有较好的机械性能和透气性能。此外,对甲基纤维素与硬脂酸复合膜的研究表明,提高硬脂酸分馏物的体积至22%可以显著地降低甲基纤维素与硬脂酸复合膜的水蒸气透过系数,但若进一步提高硬脂酸分馏物的体积,则反而会使膜的水蒸气透过系数增加<sup>[21]</sup>。任红<sup>[22]</sup>等以凝胶多糖和额大豆分离蛋白作为成膜基材,添加甘油作为增塑剂,研制了一种可食性复合膜,并通过红外光谱谱图初步探讨了复

合膜的成膜机理。结果表明:在干燥温度 50℃、大豆分离蛋白浓度 2%、凝胶多糖浓度 1.2%、甘油浓度 1%条件下,所得膜具有较好的抗拉强度和阻湿性能。复合型可食膜的研究和应用是当前的发展趋势,它利用了各组分的长处,尽可能避其缺点,达到了良好的效果。

除了上述常用的膜改性方法外,例如添加脂类、紫外辐射、超高压等也可用来对植物蛋白膜进行改造,提高膜性能。目前植物蛋白膜由于在性能上的缺陷应用还不够广泛,复合型可食蛋白膜具有复合的几种材料各自所成膜的优点,克服了如机械强度、阻隔能力稳定性等许多问题。对蛋白膜改性的研究和应用仍然是可食膜领域的工作重点,希望通过本文的总结和概述,对蛋白膜,尤其是植物蛋白膜的性质与应用研究提供较全面的信息和参考。

## 参考文献

- [1] 王若兰,卞科.微波处理对植物蛋白基可食膜特性改善效果的研究[J].食品科学,2002,11(23):93-98
- [2] 朱选,许时婴,王璋.可食用膜的通透性及其应用[J].食品与发酵工业,1998,23(3):50-55
- [3] 袁海涛,芮汉明,陶学红,等.可食性膜研究进展[J].食品科技,2002(4):4-6
- [4] 韦小英,任红,杨洋,等.超声处理对大豆蛋白膜性能和微观结构的影响[J].食品科技,2006(10):55-58
- [5] 余锦春.可食性包装材料的特性及应用[J].中国包装,1999,19(4):60-62
- [6] Kunte L A, Gennadios A, Cuppett S L, et al. Cast films soy protein isolates and fractions [J].Cereal Chemistry,1997,74(2):115-118
- [7] 李欣欣,宋艳翎.食品可食用膜技术[J].农业与技术,1999,19(3):30-32
- [8] Rayas L M, Hemandcz R J, and Perry K W. Development and Characterization of Biodegradable/edible Wheat Protein Films[J]. J.Food Sci.1993,58(1):206-211
- [9] Frederick F. Shih. Edible films from rice protein concentrate and pullulan. Cereal Chemi.,1996,73(3):406-409
- [10] 莫文敏,曾庆孝.热处理和碱处理对可食性大豆分离蛋白膜性能的影响[J].食品工业科技,2001,3(22):22-24
- [11] Mchugh T H,K rochta J M. Sorbitol-vs glycerol-plashticized whey protein edible films:integrate oxygen permeability and tensile property evaluation[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry,1994,42(4):841-845

(下转第 93 页)