乳清蛋白添加量对交联羧甲基玉米淀粉可食膜阻隔性能的影响

王洪江，孙 诚，黄利强
（天津科技大学，天津 300222）

摘要： 以交联羧甲基玉米淀粉（CCMS）为原料，辅以增强剂、增塑剂、脱泡剂及脱膜剂等，通过流延方法制备了交联羧甲基玉米淀粉/乳清蛋白可食性复合包装膜。实验考察了乳清蛋白粉的添加量对交联羧甲基玉米淀粉可食性膜阻隔性能的影响。结果表明：乳清蛋白添加量为15%（质量分数）时，可食性复合膜的阻隔性最好，其透氧系数为 0.312×10^{-15} $cm^3\cdot cm/(m^2\cdot s\cdot Pa)$，水蒸气透过系数为 2.89 g· mm /($m^2$ · d · kPa)，吸水稳定性好。

关键词： 交联羧甲基淀粉；乳清蛋白；可食性复合膜；阻隔性能
中图分类号： TB484.3；TB487 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001－3563(2011)01－0046－04

Effect of Whey Protein Addition on Barrier Properties of Cross-linked Carboxymethyl Modified Starch Edible Film

WANG Hong-jiang, *SUN Cheng*, *HUANG Li-qiang*
(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Cross-linked carboxymethyl modified starch (CCMS) / whey protein (WP) edible complex film was prepared by coating method with CCMS as main material and with intensifier, plasticizer, defoamer and release agent as assist material. The effect of barrier properties of CCMS/WP edible films by whey protein addition amount was investigated. The results showed that barrier properties of the edible complex film come to the best when adding 15% (mass fraction) whey protein. Oxygen permeating coefficient of this film is 0.312×10^{-15} $cm^3\cdot cm/(m^2\cdot s\cdot Pa)$, and water vapor permeability is 2.89 g · mm /(m^2 · d · kPa), and the film has stable moisture absorption.

Key words: cross-linked carboxymethyl modified starch (CCMS); whey protein; edible complex film; barrier property

近年来，多聚合物包装对环境的危害日趋严重，安全而无污染的可食用膜技术引起了人们的关注[1]。淀粉以其廉价、来源广泛等诸多优点常被用来作为可食膜的原材料，天然淀粉分子中含有大量羟基，结晶度较高，亲水性较强，导致了淀粉基可食用膜的力学性能、耐水性能、淀粉填充量以及环境降解性能均难以得到显著提高[2－5]，因而限制了其广泛应用。交联羧甲基玉米淀粉（CCMS）不仅具有糊粘度高、糊液透明度、黏附性、保水性和成膜性较好的性能，又具有凝沉性弱、热稳定性和冻融稳定性良好以及耐酸碱、耐盐、抗机械剪切、抗老化等特点[6－7]，可有效解决上述难题。

乳清蛋白具有良好的营养特性以及形成膜的能力，它可以形成透明、柔软、有弹性、不溶于水的薄膜，并且此膜在较低的湿度下具有优良的氧气、芳香物质和油脂的阻隔性。通过添加乳清蛋白粉不仅可以改善淀粉膜包装性能上的不足，同时又增强了可食膜的营养价值[8]。利用变性淀粉、乳清蛋白粉制备可食性膜虽然已有较多报道，但将两者结合制备可食性复合包装膜至今尚未有报道。本实验以交联羧甲基玉米

收稿日期： 2010-10-09
作者简介： 王洪江（1980－），男，河南人，天津科技大学硕士生，主攻包装材料。

淀粉和乳清蛋白为成膜基材，辅以增塑剂、增强剂、脱泡剂及脱膜剂等制备可食性复合膜。该复合膜结合了乳清蛋白的成膜特性，使其具有优良阻隔性能，解决交联羧甲基玉米淀粉膜放置在空气中较长时间后变脆，各项性能变差等问题。为今后利用其他成膜材料与乳清蛋白粉的复合和制备可食性膜包装材料，及工业化生产提供一定参考。

1　实验

1.1　材料与设备

材料：交联羧甲基玉米淀粉（CCMS），速溶浓缩乳清蛋白粉（WPC80），甘油，羧甲基纤维素钠，吐温试剂，液体石蜡，氯化镁，硝酸钾，氯化钠，无水乙醇，氢氧化钠。

设备：AR2140 型电子分析天平，梅特勒—托利多仪器有限公司；DGG-9070A 型电热鼓风干燥机，上海森信实验仪器有限公司；HH-4 型数据恒温水浴锅，苏州实验用品有限公司；JJ-4 型精密定时电动搅拌器，江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司；BTY-B1 型透气性测试仪，济南兰光；HPG-280HX 恒温恒湿箱，北京东联哈尔仪器制造有限公司。

1.2　方法

1.2.1　流程

1.2.2　操作要点

将一定质量比的 CCMS 与 WPC80（共 5 g）及0.8 g CMC 先加水溶解，然后搅拌混匀再置于三角烧瓶中，定容至 100 mL。再将烧瓶置于 85 ℃恒温水浴锅中搅拌混合均匀，使其完全糊化。然后依次加入 1.2 g 甘油、0.3 g 液体石蜡和 0.3 g 吐温试剂。整个过程一直处于 120 r/min 的搅拌转速。当反应完全后保温 5 min 流延涂膜，然后在鼓风干燥箱里干燥 3～4 h 即可揭膜。将所制成的膜置于 23 ℃、相对湿度为 50％的恒温恒湿箱中平衡 48 h，然后进行相关性能测定。

1.3　膜阻隔性能测定方法

1.3.1　透气性能的测定

参照 GB/T 1038－2000 塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法（压差法），选取表面平整、清洁，无压痕、无皱褶、无划伤的待测膜，试样尺寸为直径不小于 120 mm 的圆片，厚度（110±20）μm。每组试样至少为 3 个。应在 GB/T 2918－1998 塑料试样状态调节和试验的标准环境中规定的（23 ± 2）℃，相对湿度 50％环境下，使其膜中各组分达到平衡然后进行性能测定。

1.3.2　透湿性能的测定

参照 GB 1037－1988 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法（透湿杯法）将装有干燥剂的杯皿用待测试的膜封口，置于（23±0.6）℃左右、相对湿度（90±2）％的密闭容器中，水蒸气透过测试膜被干燥剂吸收。定期测定锥形瓶的增重，直到前后 2 次质量增量相差不大于 5％。计算公式如下：

$$P_V=\frac{\Delta m\cdot d}{A\cdot t\cdot \Delta p}$$

式中：P_V 为水蒸气透过系数（g · cm/（cm^2 · s · Pa））；d 为复合膜的厚度（cm）；Δp 为复合膜两侧的饱和水蒸气压差（Pa）；t 为质量增量稳定后的 2 次时间间隔（d）；Δm 为 t 时间内的质量增量（g）；A 为试样透水蒸气的面积（m^2）。

1.3.3　吸水性能的测定

参照 GB/T 1034－1998 塑料吸水性试验方法，取直径为 50 mm 的复合膜片作为待测试样，将试样放入（50 ± 2）℃烘箱内干燥 24 h，然后在干燥器内冷却至室温，称量（质量 m_1）。接着将试样分别放入相对湿度为 45％，55％，70％的容器内，温度控制在（23 ± 2）℃，放置 24 h 后，再次称量（质量 m_2）。复合膜吸水百分率 W_m 按如下公式计算：

$$W_m=\frac{m_2-m_1}{m_1}\times 100\%$$

2　结果与分析

2.1　透气性能的测定

考虑到空气成分中只有氧对产品尤其是对食品品质影响很大，故本试验只做了透氧性能的测定。乳清蛋白粉的添加量对可食膜透气性的影响见图 1。

由图 1 可以看出可食性复合膜的透氧系数是随着乳清蛋白粉的添加量的增加而显著降低，当乳清蛋白粉添加量超过 15％（质量分数，下同）后对复合膜透氧系数影响不大。原因是乳清蛋白由 α-乳白蛋白、

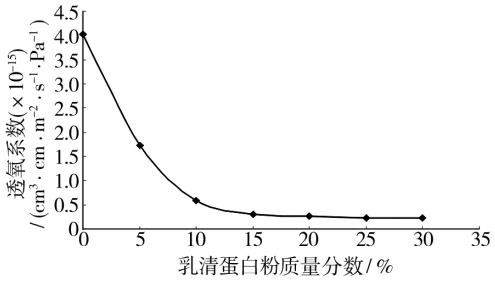

图 1 乳清蛋白粉的质量分数对可食膜透气性的影响

Fig. 1 Effect of whey protein addition amount on air permeability of edible film

β-乳球蛋白、牛血清白蛋白、免疫球蛋白等大分子组成，蛋白质分子中氨基酸侧链的自由氨基和淀粉多糖分子还原末端的羧基之间可发生羧氨反应——美拉德反应[9]。经此反应，乳清蛋白与淀粉多糖完成共价结合，能行成比较致密的均相。除共价键外，静电力、范德华力、氢键、疏水作用、离子键及分子缠绕等综合作用也能提高交联羧甲基玉米淀粉/乳清蛋白复合膜的致密性。另外，交联羧甲基玉米淀粉本身就具有致密均一的“分子桥”状的空间交联网状结构[10]，使其与乳清蛋白复合膜的阻隔性大为增加。随着乳清蛋白粉添加量的不断增加，淀粉相对含量减少，淀粉中可与乳清蛋白自由氨基结合的羧基数量减少，致使美拉德反应变得困难，淀粉与蛋白的共价结合位点不再增加，所以继续添加过量的乳清蛋白粉对复合膜的阻隔性能影响不大。

2.2 透湿性能的测定

作为食品包装用的可食性薄膜，其透湿性能对于保持食品品质极为重要。本试验用水蒸气透过系数 P_V 表示可食性复合膜的透湿性能。乳清蛋白粉的添加量对可食性膜透湿性的影响见图 2。

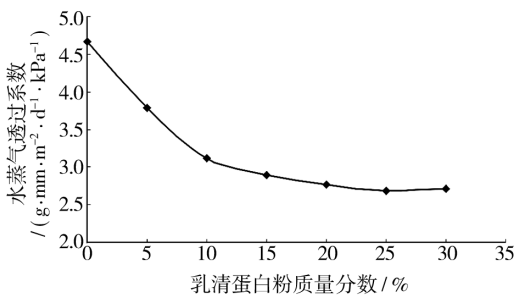

图 2 乳清蛋白粉的质量分数对可食性膜透湿性的影响

Fig. 2 Effect of whey protein addition amount on moisture-penetrability of edible film

由图 2 可知随乳清蛋白粉添加量增加，水蒸气透过系数先降低后升高，乳清蛋白添加量在 0～15%内，复合膜水蒸气透过系数显著降低，当乳清蛋白添加量超过 25%时，复合膜水蒸气透过系数略有上升。与透气系数的影响类似，乳清蛋白与淀粉多糖完成共价结合所行成比较致密的均相，是复合膜水蒸气透过系数随着乳清蛋白添加量降低的主要原因。添加过量的乳清蛋白并不能够增加淀粉和蛋白共价结合的数量，反之，乳清蛋白的亲水性还会致使复合膜的水蒸气透过系数上升。

2.3 吸水性能的测定

可食膜由于所用材料可食，所以很容易溶解于水或者吸水，薄膜吸水后会出现膨胀、部分物质溶出等物理性能的变化。所以考察可食性复合膜的吸水性是有必要的。未添加乳清蛋白粉的交联羧甲基玉米淀粉膜在不同相对湿度条件下的吸水百分率变化见图 3。乳清蛋白粉的添加量为 15%时，可食性膜吸水百分率变化情况见图 4。

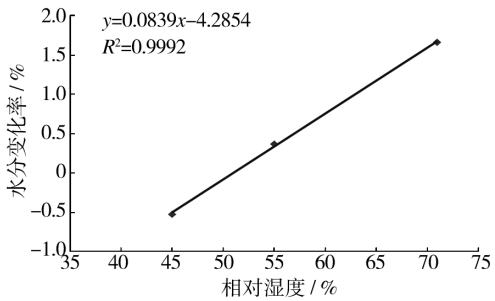

图 3 交联羧甲基玉米淀粉膜水分变化率曲线

Fig. 3 Moisture rate of change curve of CCMS film

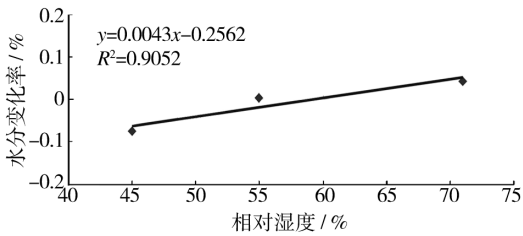

图 4 添加乳清蛋白(质量分数为 15%)的交联羧甲基玉米淀粉膜的水分变化率曲线

Fig. 4 Hygroscopicity curve of the edible film with whey protein addition (mass fraction 15%)

由图 3 和 4 可知，未添加乳清蛋白的交联羧甲基玉米淀粉膜在不同相对湿度下吸水百分率变化较大(斜率为 0.089 3)，相对湿度低于 51%淀粉膜会失水

(吸水百分率为负值),相对湿度高于51%淀粉膜会吸水(吸水百分率为正值)。添加15%乳清蛋白粉的可食性复合膜在不同相对湿度下吸水性比较稳定,即吸水百分率变化很小(斜率仅为0.0043),而且吸水和失水的临界相对湿度有所提高(55%)。单纯的淀粉膜其内部的直链淀粉更容易结晶,导致薄膜老化,保水性较差。乳清蛋白中亲水性氨基酸含量较高,含有有较多诸如羟基之类的亲水基团,可与水分子之间形成大量氢键,从而使复合膜具有较好的亲水保水性能。因此,添加乳清蛋白粉的复合膜具有较好的吸水稳定性。

3　结论

1) 经试验测定得出,在乳清蛋白粉添加量为15%的条件下,可食性复合膜的阻透性能最好,透氧系数为0.312×10^{-15} $cm^3\cdot cm/(m^2\cdot s\cdot Pa)$,水蒸气透过系数2.89 $g\cdot mm/(m^2\cdot d\cdot kPa)$。

2) 交联羧甲基玉米淀粉-乳清蛋白复合膜具有优良的吸湿稳定性,一定程度上解决了交联羧甲基玉米淀粉膜放置在空气中较长时间后膜变得很脆,各项性能都变差等问题。

参考文献:

[1] HONG S I,KROCHTA J M. Oxygen Barrier Performance of Whey-protein-coated Plastic Films as Affected by Temperature,Relative Humidity,Base Film and Protein Type[J]. Food Engineering,2006,77:739－745.
[2] 于九皋,刘泽华. 表面疏水化热塑性淀粉材料的性能[J]. 中国塑料,2002,16(4):35－38.
[3] 吴俊. 微细化淀粉干法疏水化改性条件及其改性机理研究[J]. 食品科学,2004,25(9):96－99.
[4] 黄晓杰. 高直链玉米淀粉——PVA共混塑料薄膜的制作工艺的研究[J]. 食品工业科技,2006,27(3):159－161.
[5] 曹龙奎,周睿. 交联羧甲基玉米淀粉/PVA复合膜制备工艺的研究[J]. 包装工程,2008,29(11):1－4.
[6] 张力田. 变性淀粉[M]. 广州:华南理工大学出版社,1999.
[7] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
[8] 王芳,张兰威. 乳清蛋白可食用膜的研究进展[J]. 乳业科学与技术,2007(3):109－112.
[9] BAXTER J H. Free Amino Acid Stability in Reducing Suger System[J]. Food Sci,1995,60(2):405－408.
[10] 周睿. 交联羧甲基玉米淀粉的制备及其微观结构研究[J]. 粮油加工,2009(1):106－109.

(上接第42页)

3　结论

本次实验制备微胶囊抗菌剂,得微胶囊最大包埋率为72.0%;将微胶囊添加到纤维素溶液中制备抗菌纤维素薄膜,通过抑菌实验得出当微胶囊质量分数为纤维素膜的2.0%时抗菌率达到100%;通过测试纤维素膜中精油的质量分数,得出随着时间的增加,尤加利精油的溶出速度降低,一段时间后可忽略不计。本抗菌纤维素薄膜制法简单易行,产品天然环保无污染,同时属于非接触性抗菌包装,具有很大的应用前景。

参考文献:

[1] 张莉,王建清,徐梅. 无机填料对NMMO法纤维素包装膜性能的影响[J]. 包装工程,2008,30(1):62－64.
[2] 房翠兰,赵国华. 抗菌活性包装膜研究进展[J]. 中国包装,2005(5):94－96.
[3] 冯德才,刘小林,杨其,等. 抗菌剂与抗菌纤维的研究进展[J]. 合成纤维工业,2005,28 (4):40－42.
[4] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典第一部[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
[5] 刘树芬,杨晓红,李晓红,等. 苍术挥发油β-环湖精包合物的研究[J]. 中国药学杂志,1992,27(11):658－660.
[6] 武伟. 微胶囊的控制释放作用及其在食品工业中的应用[J]. 食品研究与开发,2001(2):26－28.
[7] 张耀鹏. NMMO法纤维素膜及其成形机理的研究[D]. 上海:东华大学,2002.
[8] QB/T 2591－2003,抗菌塑料——抗菌性能试验方法和抗菌效果[S].