

# 大豆蛋白添加量与成膜环境对大豆分离蛋白膜的影响

郭新华, 辛彦, 王雷, 吴宇梅

(暨南大学 包装工程研究所, 珠海 519070)

**摘要:** 以大豆分离蛋白(SPI)为原料,通过调整 SPI 和甘油(GLY)的比例来制备不同配方的可食性 SPI 包装膜。通过观察薄膜色泽、柔软性等表现情况,测定其机械性能(抗拉强度和断裂伸长率)和阻隔性能(阻湿性和阻氧性),并比较了其性能。结果表明:影响 SPI 膜性能的主要因素为 SPI 添加量、SPI 与增塑剂的质量比、干燥条件;在 pH=9 条件下,SPI 质量为 5.66 g,SPI 与 GLY 质量比为 6:1.5,以自然晾干和烘箱干燥结合法进行干燥时,膜的性能最优。

**关键词:** 大豆分离蛋白;可食性包装薄膜;机械性能;阻隔性能;干燥条件

**中图分类号:** TB484.6; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)09-0005-04

## Effect of Soy Protein Isolate Dosage and Environment on Performance of Soy Protein Isolate Film

GUO Xin-hua, XIN Yan, WANG Lei, WU Yu-mei

(Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

**Abstract:** Soy protein isolate (SPI) packaging films were prepared with SPI as raw material through regulating the proportion of SPI and glycerol. The appearances of the films were observed for white degree, flexibility. Their mechanical property, moisture barrier property and oxygen barrier property data were measured and compared. The results showed that the main factors influencing the SPI film performance are SPI dosage, the ratio of SPI to glycerol, and drying condition; the SPI film can acquire the best performance when SPI concentration to 5.66%, SPI: glycerol to 6:1.5, and the drying method of air combined with oven drying at pH 9.

**Key words:** soy protein isolate; edible packaging film; mechanical property; barrier property; drying condition

大豆蛋白分子中存在大量的氢键、疏水键、离子键,它们相互作用使得大豆蛋白具有良好的成膜特性,用大豆分离蛋白制备得到的包装薄膜其阻氧率为塑料包装材料 LDPE 或 HDPE 的 325~1 750 倍<sup>[1]</sup>。可是,由于蛋白质具有亲水性,使得大豆分离蛋白膜的阻湿性较差,而且大豆分离蛋白膜的机械性能与纸、塑料等包装材料还有较大差距。为了能够有效利用大豆分离蛋白的阻氧特性,提高大豆分离蛋白膜的机械性能、阻湿性能一直是研究的热点问题<sup>[2]</sup>。

大豆分离蛋白在酸性条件下溶解性较差,碱性条件下大豆分离蛋白溶解性好,膜液均匀,可以得到表面光滑,有一定弹性、强度和阻隔性的蛋白膜,其各项性能均优于酸性条件下所得的蛋白膜<sup>[3]</sup>。故笔者采

用的成膜溶液环境是 pH=9 的碱性条件。

## 1 试验

### 1.1 材料与设备

试剂:大豆分离蛋白(蛋白质质量分数为 90%,广州仟禾商贸有限公司);甘油(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);无水氯化钙(分析纯,天津市大茂化学试剂厂);氢氧化钠(分析纯,广东光华化学厂有限公司);盐酸(分析纯,北京化工厂)。

设备:雷磁 pH-3C 型酸度计;AL204 型电子分析天平;HH-S 数显恒温水浴锅;RET basic 型磁力搅拌器;DZF-6020 真空干燥箱;KH-45A5 电热鼓风恒

收稿日期:2011-03-01

基金项目:珠海市科技计划项目(PC20061044)

作者简介:郭新华(1978—),女,山东人,在职博士生,暨南大学讲师,主要研究方向为食品包装及新型材料。

湿干燥箱;CMT8202 万能材料试验机(美国 MTS); J-HDY04B( $\beta$ ) 电动厚度测定仪; MOCON OX-TRAN 2/21(美国); EPED-10TS 超纯水机; 有机玻璃板(自制); 纱布(市售)。

## 1.2 制备薄膜

分别用 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 g 大豆分离蛋白 + 100 mL 水 → 搅拌加入甘油(使 SPI 与 GLY 质量比为 6 : 1.5) → 磁力搅拌 30 min → 调节 pH = 9.0 → 80 °C 水浴 30 min → 冷却至室温 → 真空度 0.1 MPa 脱气 10 min → 纱布过滤 → 倒膜(有机玻璃盒内) → 通风环境中(湿度 60% ~ 90%) 自然晾干 20 h → 50 °C 恒温干燥 2 h → 室温回软后揭膜 → 保存于干燥器中待测。

将 6.0 g 大豆分离蛋白 + 100 mL 水 → 搅拌加入甘油(使 SPI 与 GLY 质量比分别为 6 : 1.5, 6 : 1, 6 : 1.2, 6 : 1.5, 6 : 2) → 磁力搅拌 30 min → 调节 pH = 9.0 → 80 °C 水浴 30 min → 冷却至室温 → 真空度 0.1 MPa 脱气 10 min → 纱布过滤 → 倒膜(有机玻璃盒内) → 通风环境中(湿度 60% ~ 90%) 自然晾干 20 h → 50 °C 恒温干燥 2 h → 室温回软后揭膜 → 保存于干燥器中待测。

## 1.3 厚度测定

在待测大豆分离蛋白膜上随机取 5 个点, 用电动厚度测定仪进行测量, 其算术平均值即为膜的厚度。

## 1.4 外观评定

对大豆分离蛋白膜的色泽、柔软度、平整度、有无孔洞和返潮性进行感官评定。

## 1.5 机械特性的测定

根据 GB/T 1040.3-2006 测定大豆分离蛋白膜的拉伸性能。选择光滑、平整、干燥、均匀、无缺陷的待测膜, 将蛋白膜裁切成长 120 mm, 两端宽 25 mm, 中间宽 10 mm 的哑铃状长条, 注意样品切边须光滑平整。将待测蛋白膜样品固定在万能材料试验机上, 设定机器实验速度为 50 mm/min, 开始拉伸样品直至断裂, 输出实验结果。

## 1.6 阻氧性的测定

选择光滑、平整、干燥、均匀、无缺陷的待测膜并裁剪成适宜的大小。确认透氧仪所有的舱处于空闲状态(Bypass 的黄灯闪烁), 然后打开 A 或 B 舱。在腔边涂上薄薄的真空油脂, 小心地贴上待测膜, 注意要平整无皱折, 测试面积内避免粘上真空油脂。用真空油脂轻轻涂抹在密封舱的边缘上, 盖上密封舱, 把

2 个样品夹拧紧。调整 RH 旋钮设压力为设定值(红色显示), 并“Unlock”。通过电脑设置好测试参数后, 重新确认载气流速后启动测试。测试数据达到平衡, 程序自动结束测试, 输出数据和报告。

## 1.7 阻湿性的测定

根据 GB 1037-87, 采用拟杯子法测定水蒸气的透过量。称取 3 g 经干燥的无水氯化钙并装入 50 mL 广口三角瓶中, 用石蜡将待测的大豆分离蛋白膜密封于瓶口处, 称重后置于相对湿度为 100% 的干燥器中(内装蒸馏水), 每 12 h 称重一次, 持续 7 d。通过杯重的增加量计算水蒸气的透过量, 按 Aydinli<sup>[4]</sup> 和 Kaya<sup>[5]</sup> 的方法计算。结果以算术平均值表示, 每个试样测试值与结果的偏差不超过 ±10%。计算公式如下:

$$P_w = \Delta m / (A \times t)$$

式中:  $P_w$  为水蒸汽透过速率(g/(h · m<sup>2</sup>));  $\Delta m$  为水蒸汽迁移量(g);  $A$  为膜的面积(m<sup>2</sup>);  $t$  为测定时间(h)。

## 2 结果与分析

### 2.1 大豆分离蛋白添加量对膜性能的影响

实验结果见表 1 和图 1。SPI 添加量为 1.0, 2.0 g

表 1 不同 SPI 薄膜的部分性能

Tab.1 Partial performances of different SPI films

序号	SPI 添加量 /g	色泽	柔软度	厚度 /mm
1	5.0	米白	柔软	0.080
2	6.0	淡黄	柔软	0.082
3	7.0	黄色	稍脆	0.091

时形成的膜极薄且脆, 透明度很高, 且只能形成细小的片状碎块, 不成膜, 无法从有机玻璃板上剥落; 添加量为 3.0, 4.0 g 的 SPI 可以成膜, 其膜非常柔软, 呈较透明的淡黄色, 但在湿度较高的环境中极易返潮, 揭膜难度较大; 添加量为 7.0 g 的 SPI 膜颜色偏黄, 透明度较低, 膜厚度偏高, 质地较硬; SPI 添加量在 5.0 ~ 6.0 g 之间时能够成膜, 揭膜容易, 且得到的薄膜质地柔软、表面光滑, 呈淡黄色, 具有一定的透明度。

由表 1 可以看到: 随着 SPI 添加量的增加, 膜的颜色由米白色逐渐加深至浅黄色直至黄色, 透明度和柔软度呈下降的趋势。由图 1a 可看出, 随着 SPI 添

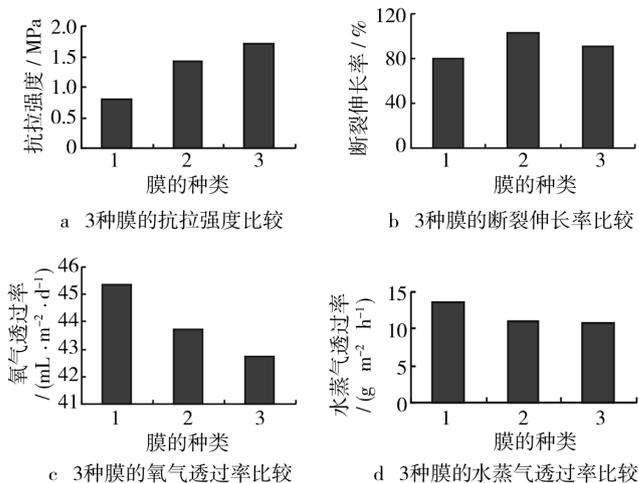


图1 SPI添加量对大豆分离蛋白膜性能的影响

Fig. 1 Influence of SPI dosage on performance the SPI edible films

加量增加,得到的SPI薄膜厚度增加,抗拉伸强度也随之增加;蛋白质的含量越高,蛋白质与甘油之间的次价键作用机会增多,增加了蛋白质分子链的移动,使得所成的膜结构更致密。由图1b可以看出,断裂伸长率的变化趋势是:随着SPI添加量的增加,先增加后减小。从图1c,d可以看出,随着SPI添加量的增加,氧气透过率和水蒸气透过率均减小,只是下降的程度不同而已。

造成这些现象的主要原因是蛋白膜中的大豆分离蛋白含量较低时,膜液中的蛋白质分子相互之间较分散,分子碰撞接触的机会少。随着蛋白质浓度的增加,参与反应的蛋白质分子数目增加,分子间碰撞接触的机会增加,蛋白质的网络结构变得密集,形成的薄膜结构更致密,因而蛋白膜的抗拉强度增加,断裂伸长率减小。当蛋白质浓度进一步增加(高于6.0 g),蛋白质分子无法完全溶解,导致制得的蛋白膜不均匀,蛋白质的网络结构的紧密性也受到影响,虽然测试结果是机械性能提高、阻隔性能增加,但是由于蛋白质分子没有完全溶解,且得到的薄膜外观性能不良,所以测试结果并不具有实际意义。综合各方面因素,制膜选用的大豆分离蛋白含量以6.0 g为宜。

## 2.2 甘油添加量对大豆分离蛋白膜性能的影响

实验结果见表2和图2,不加甘油的膜液其干燥后形成的膜具有细小的片状碎块,表面粗糙,无法成膜;大豆分离蛋白和甘油质量比为6:1.5的膜液,干燥后得到的蛋白膜光滑柔软有弹性,不易返潮,较为

表2 不同SPI与GLY质量比的SPI膜的部分性能

Tab.2 Partial performances of films with different SPI to glycerol ratio

序号	大豆分离蛋白与甘油质量比	返潮性	柔软度	厚度/mm
1	6:1.0	无	稍脆	0.066
2	6:1.2	无	稍脆	0.079
3	6:1.5	无	柔软	0.076
4	6:2.0	稍有返潮	很柔软	0.082

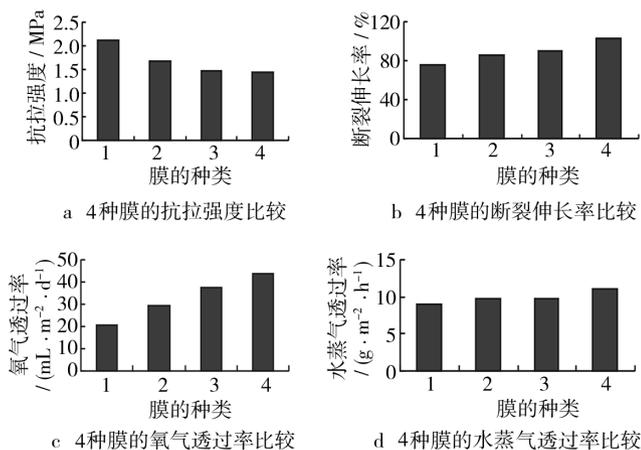


图2 甘油添加量对大豆分离蛋白膜性能的影响

Fig. 2 Influence of glycerol dosage on performance of the SPI edible films

理想;大豆分离蛋白和甘油质量比为6:1.0和6:1.2时所成的膜,在相对湿度低于50%的环境下极易碎裂,原因是添加的甘油量过少,蛋白质与甘油之间的次价键作用机会较少,导致蛋白膜与甘油的结合量较低;当大豆分离蛋白和甘油质量比为6:2.0时,得到的蛋白膜变得十分柔软,而且粘度很大,有返潮现象出现,这是由于甘油量的增加导致蛋白膜与甘油充分结合,甘油极易与空气中的水汽结合导致返潮现象严重。

由表2和图2可以看出,随着甘油用量的增加,大豆分离蛋白膜的膜厚度增加,抗拉强度降低(见图2a),断裂伸长率增大(见图2b),氧气透过率(见图2c)和水蒸气透过率(见图2d)均有所增加。随着甘油用量的增加,单位体积羟基的数目增多,结合水分子的数目也增多,使膜中蛋白质相对含量下降,削弱了其分子间的相互作用,降低了蛋白质分子间的键合力,使其网络结构变得松散,膜的致密性下降,影响膜的机械性能<sup>[6-7]</sup>。在成膜过程中,甘油会在大豆分离蛋白的多肽链间与其氨基酸残基及其侧链基团形成

大量富有弹性的氢键,形成的氢键可以有效地削弱多肽链之间直接、僵化作用<sup>[8]</sup>,从而赋予蛋白体系以柔韧性、弹性、可延伸型和操作性。当膜体系中甘油含量过高时,从感官上判断,膜会变得很粘,可操作性极低,在相对湿度为50%的平衡湿度下,大豆蛋白和甘油都可能与平衡环境中的水分子形成氢键,不断从环境中吸收水分,直到平衡为止。被吸收的水分可以进入蛋白膜的网状结构中,进一步稀释塑化基质,使膜的体积发生一定程度的膨胀,表现为膜厚度增加。由于甘油的加入使蛋白质多肽链之间的连接减弱,蛋白膜的极性增加,水分通过的能力也随之减弱,即膜的亲水性和透湿性也就随之增强。

当加入甘油量过少时,蛋白膜较脆且易破裂,无法得到成型的整张薄膜,随着甘油量的提高,其水蒸气透过率呈上升趋势,甘油和水分子形成氢键,对水分有很强的亲和力,它从环境中吸收的水分对膜体系也会起到增塑作用。在甘油含量较低时,膜体系被甘油增塑的程度也相应降低,这便给甘油从环境中获得的水分保留了很多在膜网状结构体系中创造更多的网眼的机会,增加膜塑性的几率,因此只要这时稍微增加甘油量,就会引起水蒸气透过率迅速上升。而虽然在甘油添加量较大时,甘油同样会从环境吸收水分,但由于这时膜体系中的甘油量已经相当大了,膜体系的塑化程度已经接近饱和,没有给后吸收进来的水分留下更多发挥增塑作用的空间和机会,所以再增加甘油,对膜的水蒸气透过率影响不明显。甘油量对氧气透过率的影响类似水蒸气透过率,由于甘油软化了大豆分离蛋白的刚性结构,膜也就得以有效地伸展、稀释和松弛,导致氧气透过率提高。

通过实验可知,大豆分离蛋白和甘油的用量比例对膜性能有相当大的影响,因此,制备过程中选择好合适的用量比例非常重要。综合考虑各方面因素,大豆分离蛋白和甘油质量比以6:1.5为宜。

### 3 结论

#### 3.1 结论与分析

1) 提出了大豆分离蛋白制膜工艺中新的干燥方法,不同于已有报道中提出的方法,采用了室温下自然晾干和50℃烘箱干燥2种方式结合的方法。自然晾干处理条件下溶剂挥发较慢,有助于氢键、二硫键及疏水键的形成,因而膜的性能好,但成膜时间长,生

产效率低;烘箱干燥处理虽然时间短,但可能会因处理时加热温度过高、时间过长,使蛋白质分子过度变性,大量分子链断裂,不利于网络结构的形成,致使膜机械性能和阻隔性能均较差<sup>[9-11]</sup>。选择两者结合的方式干燥大豆分离蛋白膜,有利于提高蛋白膜性能,优化干燥工艺。

2) 大豆分离蛋白添加量在3.0~7.0g都能成膜,且在添加量为5.0~6.0g时可得到柔软、表面光滑的蛋白膜,简单易得。随着大豆分离蛋白浓度的增加,蛋白膜的厚度和抗拉强度均增大,断裂伸长率先增加后减小,氧气透过率和水蒸气透过率都减小,透明度和柔软度下降,颜色由淡黄色至黄色逐渐加深。综合考虑各方面因素,确定大豆分离蛋白质量为6.0g为最佳。

3) 大豆分离蛋白和甘油的用量比例对膜性能有相当大的影响。添加甘油量太少时,甘油与水结合少,所得蛋白膜质地较脆,蛋白膜的抗拉强度低;添加甘油量过大时,甘油与水结合多,增加了蛋白质内部分子空间,使蛋白膜的渗透性增大。甘油用量、蛋白膜的返潮性与环境相对湿度也有很大的关系,南方地区春季(3~5月份)以潮湿天气为主,相对湿度偏高,甘油的用量需要比干燥的北方低;而在同一地区春夏季的相对湿度也高于秋冬季,甘油用量也需适当降低,因此甘油用量根据环境条件进行调整。由于实验是在南方春季进行,通过实验和比较可知,SPI与GLY质量比为6:1.5时,得到的蛋白膜光滑、柔软、有弹性,不易返潮,膜性能较为理想。

#### 3.2 未来的改进及拟开展的工作

1) 干燥的工艺可以更优化(室温和烘箱干燥的时间匹配,不同季节采用不同的搭配原则)。

2) 在选择增塑剂时,可采用将几种增塑剂按适当比例混合使用,改变成膜液溶剂的组分<sup>[12-13]</sup>,通过调整还原剂用量或调整成膜液pH值<sup>[13-14]</sup>等,使得蛋白膜的性能得到更加显著的提高<sup>[9]</sup>。参考以前的报道,进一步研究加入还原剂或者多种增塑剂进行匹配的方法。

3) 大豆分离蛋白膜的机械性能和阻湿性能还比较差,将大豆分离蛋白与其他材料(如多糖、脂类、其他蛋白质等)复合能有效地提高膜的性能,可以克服可食性膜在应用中的许多问题,如机械强度、阻隔能力稳定性等<sup>[15-18]</sup>。将大豆分离蛋白与其他材料复合,

(下转第36页)

脉冲激励时间及悬挂角,随无量纲激励幅值增大而增大;给定脉冲激励幅值及悬挂角,系统加速度响应幅值随脉冲激励时间增加而增大;给定脉冲激励幅值、脉冲激励时间及悬挂角,增大系统阻尼可以有效降低系统加速度响应幅值。

2) 由图 3 知,无阻尼条件下,脉冲激励幅值和系统悬挂角对系统冲击响应谱均有影响,增加脉冲激励幅值,系统响应谱下降,系统加速度响应幅值增量减小;与线性系统相比,随系统悬挂角减小,加速度响应幅值有所减小。

3) 由图 4 知,增加系统阻尼,可有效降低系统加速度响应幅值,且当脉冲激励幅值增大时,效果更加明显。

#### 参考文献:

- [1] 孙勇,张明辉. 包装动力学中的非线性问题[J]. 包装工程,1995,16(1):5-10.

(上接第 8 页)

优势互补,探索最佳的工艺流程和配方,正是可食性复合包装膜研究和应用的发展趋势。

4) 采用其它的成膜容器,例如传热较快且均匀的不锈钢板。

#### 参考文献:

- [1] BRANDENBERG A H, WELLER C L, TESTIN R F. Edible Films and Coatings from Soy Protein[J]. Journal of Food Science,1993 (5):1086-1089.
- [2] 郭新华,张子勇,欧仕益. 提高大豆分离蛋白膜机械强度和阻湿性能的研究[J]. 食品工业科技,2005,26(3):148-150.
- [3] 李建昌,李静茹. 大豆分离蛋白膜工艺参数的设计[J]. 现代食品科技,2009,25(5):481-483.
- [4] AYDINLI Meltem, TUTAS Mehmet. Water Sorption and Water Vapor Permeability Properties of Polysaccharide(Locust Bean Gum) Based Edible Film[J]. Lebensm-WissU-Technol,2000(33):63-67.
- [5] KAYA S,KAYA A. Micriwave Drying Effects on Properties of Whey Protein Isolate Edible Films[J]. Food Engineering,2000(43):91-96.
- [6] 张子德,陈志周,于志彬,等. 可食性大豆分离蛋白成膜工艺研究[J]. 中国食品学报,2005,5(4):17-21.
- [7] MARINIELLO L, PIERRO P D, ESPROSITO C, et al. Preparation and Mechanical Properties of Edible Protein Soy Flour Films Obtained in the Absence or Presence of

- [2] 杨冰,卢立新. 基础位移激励下包装系统的非线性振动分析[J]. 包装工程,2008,29(2):64-66.
- [3] WANG Zhi-wei, HU Chang-ying. Shock Spectra and Damage Boundary Curves for Non-linear Package Cushioning Systems[J]. Packaging Technology and Science,1999,12:207-217.
- [4] 王军,王志伟. 半正弦脉冲激励下考虑易损件的正切型包装系统冲击特性研究[J]. 振动与冲击,2008,27(1):167-168.
- [5] 贡晓婷,王志伟. 双曲正切包装系统在后峰锯齿脉冲作用下的冲击特性[J]. 振动与冲击,2000,19(1):43-45.
- [6] 陈安军. 矩形脉冲激励下斜支承弹簧系统冲击特性的研究[J]. 振动与冲击,2010(10):225-227.
- [7] 吴晓,杨立军. 悬挂弹簧几何非线性减振系统的固有振动特性[J]. 振动与冲击,2008,27(11):71-72.
- [8] 吴晓,罗佑新,杨立军,等. 基础位移作用下悬挂弹簧的非线性固有振动[J]. 北京理工大学学报,2009,29(12):1041-1043.
- [9] Transglutaminase[J]. Journal of Biotechnology,2003,102:192-194.
- [8] GENNADIOS A, BRANDERBERG Alice H, WELLER C L, et al. Effects of pH on Properties of Wheat Gluten and Soy Protein Isolate Films[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry,1993,41(11):1835-1839.
- [9] 陈志周. 可食性大豆分离蛋白膜生产工艺研究[D]. 保定:河北农业大学,2004.
- [10] 张华江,迟玉杰,孙波,等. 大豆分离蛋白食品包装薄膜的制备条件研究[J]. 食品科学,2010,31(4):280-285.
- [11] 李建昌,李静茹. 大豆分离蛋白膜工艺参数的设计[J]. 现代食品科技,2009,25(5):481-483.
- [12] 姜爱莉,孙利芹. 大豆蛋白膜的制备及其性质研究[J]. 郑州工程学院学报,2003,24(4):67-69.
- [13] 康宇杰,欧仕益. 可食性大豆分离蛋白膜的研究进展[J]. 中国粮油学报,2003,18(4):38-42.
- [14] 张华江,迟玉杰,孙波,等. 大豆分离蛋白食品包装薄膜的制备条件研究[J]. 食品科学,2010,31(4):280-285.
- [15] 宋臻善,叶君,熊捷. 可食性 SPI/HPC 膜的性能[J]. 粮油食品科技,2006,14(3):27-28.
- [16] 陈志周,张子德,牟建楼,等. 大豆分离蛋白成膜性研究[J]. 农业工程学报,2007,23(1):212-216.
- [17] 郭新华,张子勇,欧仕益,等. 大豆复合蛋白膜的性能研究[J]. 包装工程,2005,26(1):62-64.
- [18] 大豆分离蛋白蛋白与小麦面筋蛋白共混的可食性复合包装膜研究[J]. 包装工程,2006,27(2):45-47.