

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160338

## 小麦面筋蛋白可食膜的制备及其在调料包中的应用

丛旭, 刘锐, 刘砚, 吴涛, 张民

(食品营养与安全教育部重点实验室, 天津食品安全低碳制造协同创新中心,  
天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

**摘要:** 以小麦面筋蛋白(WG)为成膜基料制备可食蛋白膜,以蛋白膜阻隔性能(氧气透过率)和机械性能(抗拉强度)为考核指标,采用响应面实验设计方法优化确定了最佳成膜工艺条件为:pH 11.4、蛋白添加量 10.7%、乙醇体积分数 57%。在此条件下,WG膜氧气透过率为 20.74 meq/kg,抗拉强度为 12.98 MPa。利用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、傅里叶红外光谱(FTIR)和热重分析仪(TG)对 WG 可食膜进行观察和表征。结果表明:WG 可食膜表面较光滑、致密性好,可进一步应用于模拟方便面调料包实验。经保藏 45 d,油包、粉包和蔬菜包均能保持完整外观,过氧化值和酸价均未超过国家标准要求,粉包、蔬菜包中水分含量均低于文献报道。

**关键词:** 小麦面筋蛋白; 可食膜; 机械性能; 阻隔性能; 调料包

中图分类号: TS210 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2018)03-0009-09

## Preparation of Edible Wheat Gluten Film and its Application to Seasoning Package

CONG Xu, LIU Rui, LIU Yan, WU Tao, ZHANG Min

(Key Laboratory of Food Nutrition and Safety, Ministry of Education, Tianjin Food Safety & Low Carbon Manufacturing Collaborative Innovation Center, College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** An edible wheat gluten (WG) film was developed and the effects of pH solution, WG addition amount and ethanol concentration on the barrier property (oxygen permeability) and mechanical property (tensile strength) of the film were evaluated using response surface methodology. The optimal film-forming conditions can be expected with pH 11.4 solution, 10.7% WG addition and 57% ethanol concentration. Under this conditions, the oxygen permeability and tensile strength of WG film were 20.74 meq/kg and 12.98 MPa, respectively. The morphology of the WG film was characterized using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analyzer (TGA). The results indicated that the surface of the resulting WG film was smooth and compact. Such film can be used as edible seasoning packaging materials in instant noodle products. After 45 days of preservation, the appearance of the oil, powder and vegetable bags was still complete, neither the peroxide value (POV) nor the acid value exceeded the national standards, and the water content of the powder and vegetable bags was lower than that reported in literature.

**Key words:** wheat gluten; edible film; mechanical property; barrier property; seasoning package

随着社会经济的迅速发展和日常生活的过度消耗,大量化学包装材料如聚乙烯等的使用造成严重的环境污染问题日益受到国内外的重视<sup>[1]</sup>。因此,开发

可再生和可降解的天然生物大分子材料为主要原料的可食性包装对解决当前世界环境污染和生态问题具有十分重要的意义。

收稿日期: 2016-10-23; 修回日期: 2017-03-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31501531); 天津市应用基础与前沿技术研究计划资助项目(15JCQNJC14900)

作者简介: 丛旭(1990—),女,天津人,硕士研究生; 通信作者: 张民,教授, zm0102@tust.edu.cn

小麦面筋蛋白是小麦淀粉工业生产的副产物,在我国每年总产量可达 30 万吨<sup>[2]</sup>,其价格可与化工合成材料相竞争<sup>[3]</sup>;小麦面筋蛋白可降解,具有良好的生物兼容性,满足了社会对环境保护和生物可降解材料的需求,可广泛用于果蔬喷涂保鲜、肉制品包装、油炸食品包装及焙烤食品包装等。

方便面在食用过程中存在调料包使用后丢弃造成的白色污染、油包撕开后容易沾到手上不方便消费者使用等问题。本研究采用单因素实验,考察了不同制备条件对小麦面筋蛋白(WG)可食膜机械性能和阻隔性能的影响;采用响应面法优化确定最佳成膜工艺条件;利用 SEM、AFM、FTIR 和 TG 手段对 WG 膜进行表征。在此基础上,研究 WG 膜在方便面调料包中的应用,旨在为其工业化生产提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与设备

谷朊粉(蛋白质含量为 70.73%),天津市利发隆化工科技有限公司;其他试剂均为国产分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

UVmini-1240 型紫外-可见分光光度计,天津欧诺仪器仪表有限公司;KQ5200DB 型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;TA.XT. Plus 型质构仪,英国 Stable Micro System 公司;XL-3 型扫描电子显微镜,飞利浦公司;JSPM-5200 型原子力显微镜,日本电子公司;VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱,布鲁克仪器公司;TGA Q50 型热重分析仪,美国 TA 仪器。

### 1.2 小麦面筋蛋白(WG)可食膜制备方法

称取一定量谷朊粉,加入 3 mL 甘油和一定浓度的乙醇,使用 NaOH 将 pH 调至碱性,80 °C 恒温搅拌 30 min,于 16 kHz 下室温超声 15 min,真空(0.09 MPa)脱气 10 min,制得成膜溶液。量取 10 mL 成膜溶液倒在自制玻璃板(15 cm × 15 cm)上,均匀铺开,60 °C 干燥 2.5 h,取出后保存于相对湿度为 54%<sup>[4-5]</sup>的恒湿器中,待测。

### 1.3 膜性能测定

抗拉强度及断裂伸长率根据 GB/T 1040.1—2006<sup>[6]</sup>进行测定;水蒸气透过率根据 GB 1037—88<sup>[7]</sup>中拟杯子法进行测定;氧气透过率按照文献[8]的方法测定;透光率按照文献[9]的方法进行测定;透油系数按照文献[10]的方法进行测定。

### 1.4 单因素实验设计

分别考察 pH(5、6、7、8、9、10、11、12)、蛋白添加量(8%、9%、10%、11%、12%)、乙醇体积分数(30%、40%、50%、60%、70%)和超声时间(5、10、15、20、25 min)对 WG 可食膜的氧气透过率、水蒸气透过率、抗拉强度、断裂伸长率、透光率、透油系数膜性能的影响。

### 1.5 膜响应面实验设计

在单因素分析结果基础上,采用 Box-Behnken 实验设计方法,选取 pH、蛋白添加量、乙醇体积分数进行 3 因素 3 水平响应面实验。

### 1.6 膜形貌及性质表征

采用扫描电子显微镜观察膜表面及其截面微观结构,测试条件:电子束加速电压 1.0 kV,放大倍数 800 倍(断面)、3 000 倍(平面);采用原子力显微镜进一步对膜表面进行扫描,将膜样品裁剪为 1 cm × 1.5 cm 片状,用双面胶黏贴在载物台上,在轻敲模式下,采集 5 μm 范围内膜表面扫描图,观察膜结构;采用傅里叶变换红外光谱仪测定膜结构,利用 ATR 单反附件,测定波数 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>的吸收光谱,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>;采用热重分析仪测定膜的热稳定性,样品以 10 °C/min 的升温速率自 40 °C 升温至 600 °C,以 N<sub>2</sub> 为载体,样品质量为 5 ~ 10 mg。

### 1.7 方便面调料包模拟实验

将 WG 膜裁剪成 7 cm × 7 cm 片状,采用封口机进行三边封口,分别取一定量的大豆油、食盐、干燥蔬菜加入调料包中,随后封口。将上述调料包置于 25 °C、相对湿度为 33%<sup>[11-12]</sup>的恒湿器中,保藏 45 d,每隔 15 d 测定油包过氧化值、酸价及粉包和菜包的水分含量。水分含量和过氧化值根据 GB/T 5009.3—2010<sup>[13]</sup>进行测定;酸价根据 GB/T 5530—2005<sup>[14]</sup>进行测定。

### 1.8 数据处理

采用 Origin 8.5 软件对实验数据进行单因素方差分析(one-way ANOVA),不同字母表示数据间有显著性差异( $P < 0.05$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验结果

#### 2.1.1 pH 对膜性能的影响

pH 对膜性能的影响结果见表 1。小麦面筋蛋白的等电点为 7.5<sup>[15]</sup>。在等电点附近,由于蛋白质之间

受到分子间斥力的阻碍无法成膜. 当 pH 为 5~6 时, 小麦面筋蛋白分散性差, 具有凝固的蛋白大颗粒, 无法成膜. 随着 pH 的逐渐增大, 氧气透过率呈现先上升后下降趋势; 水蒸气透过率呈现上升的趋势; 抗拉强度、断裂伸长率在 pH 为 11 时均达到最大值, 与其他 pH 下机械性能有显著性差异; 透光率先升高后降

低, 在 pH 为 10 时, 透光率显著性升高达到最大值. 这可能是由于在碱性条件下更多的面筋蛋白溶解, 促进疏水基团暴露, 有利于网络结构形成<sup>[11]</sup>. pH 为 12 时, 成膜液过于黏稠, 蛋白膜透光率下降, 碱处理使得膜颜色变深<sup>[16]</sup>. 因此, 远离蛋白等电点时更适合蛋白溶解及膜的形成.

表 1 pH对膜性能的影响

Tab. 1 Effects of pH on film properties

pH	氧气透过率/( $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	水蒸气透过率/( $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$ )	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	透光率/%
8	$14.42 \pm 0.73^c$	$1.192 \pm 0.074^c$	$1.767 \pm 0.012^b$	$184.87 \pm 11.53^b$	$40.00 \pm 0.65^c$
9	$16.44 \pm 0.45^b$	$1.317 \pm 0.076^{bc}$	$1.416 \pm 0.086^c$	$201.95 \pm 6.08^b$	$42.22 \pm 0.07^b$
10	$19.43 \pm 0.42^a$	$1.590 \pm 0.099^a$	$1.894 \pm 0.167^b$	$193.44 \pm 11.05^b$	$49.95 \pm 0.89^a$
11	$18.23 \pm 0.74^a$	$1.516 \pm 0.048^a$	$2.639 \pm 0.092^a$	$273.99 \pm 16.37^a$	$39.40 \pm 0.32^c$
12	$19.14 \pm 0.55^a$	$1.409 \pm 0.036^{ab}$	$1.600 \pm 0.105^{bc}$	$196.66 \pm 0.87^b$	$37.71 \pm 0.18^d$

### 2.1.2 蛋白添加量对膜性能的影响

蛋白添加量对膜性能的影响见表 2. 随着蛋白添加量的逐渐增加, 氧气透过率呈现先降低后升高的趋势, 蛋白添加量在 9% 时达到最低, 显著低于其余蛋白添加量时的氧气透过率; 水蒸气透过率逐渐降低; 抗拉强度呈现增大的趋势, 断裂伸长率呈减小的趋势; 透光率先增大后减小, 在蛋白添加量为 10% 时透光率显著上升达到最大值. 这可能是由于蛋白膜中的蛋白含量较低时, 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, 因此阻水性和阻氧性均较差. 随着蛋白质浓度的增加, 参与反应的蛋白质分子数目增加, 分子间碰撞增加, 蛋白膜阻隔性能、机械性能得到提升. 当蛋白质浓度进一步增加, 蛋白质分子无法完全溶解, 导致制得的蛋白膜不均匀; 虽然抗拉强度提高、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, 因此研究意义不大<sup>[17]</sup>.

表 2 蛋白添加量对膜性能的影响

Tab. 2 Effects of protein content on film properties

蛋白添加量/%	氧气透过率/( $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	水蒸气透过率/( $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$ )	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	透光率/%
8	$27.20 \pm 0.77^a$	$4.394 \pm 0.223^a$	$3.595 \pm 0.024^d$	$76.04 \pm 0.11^a$	$43.10 \pm 0.49^b$
9	$22.85 \pm 0.39^d$	$3.089 \pm 0.113^b$	$5.511 \pm 0.298^c$	$6.39 \pm 0.21^c$	$43.91 \pm 1.36^b$
10	$23.93 \pm 0.16^{cd}$	$2.371 \pm 0.094^c$	$6.190 \pm 0.306^b$	$7.82 \pm 0.26^c$	$53.34 \pm 1.22^a$
11	$25.63 \pm 0.13^b$	$2.002 \pm 0.371^{cd}$	$5.954 \pm 0.064^b$	$8.99 \pm 0.36^b$	$40.69 \pm 0.20^c$
12	$24.56 \pm 0.53^{bc}$	$1.617 \pm 0.005^d$	$10.432 \pm 0.033^a$	$7.23 \pm 0.09^d$	$35.08 \pm 0.23^d$

### 2.1.3 乙醇体积分数对膜性能的影响

乙醇体积分数对膜性能的影响见表 3. 随着乙醇体积分数的增加, 氧气透过率呈现先减小后增大的趋势, 在乙醇体积分数为 60% 时达到最低, 较其他乙醇体积分数下的氧气透过率有显著性降低; 水蒸气透过率呈先减小后增大的趋势, 在乙醇体积分数为 60% 时显著性降低; 抗拉强度先增大后减小, 在乙醇体积分数为 60% 时达到最大值, 显著高于其他乙醇体积分数的抗拉强度; 断裂伸长率没有显著性差异; 透光率呈现先减小后增大的趋势, 在乙醇体积分数为 50% 时达到最低. 这可能是由于小麦面筋蛋白中麦醇蛋白含量较高, 随着乙醇所占比例的增大, 增强了

麦醇蛋白的溶解性, 而麦谷蛋白溶于碱性溶液, 在乙醇体积分数为 60% 时, 溶液溶解的麦醇蛋白与麦谷蛋白比例合适, 容易形成均匀的蛋白膜. 乙醇体积分数增大, 水体积减少, 溶液溶解的麦谷蛋白减少, 会致使膜相对不均匀, 膜表现状态较差, 水蒸气透过率显著增加<sup>[18]</sup>.

### 2.1.4 超声时间对膜性能的影响

超声时间对膜性能的影响见表 4. 随着超声时间的增加, 氧气透过率先减小后增大, 在超声时间为 15 min 时达到最小值, 显著低于其他超声时间; 水蒸气透过率先降低后升高, 在超声时间为 20 min 时显著降低达到最小值; 抗拉强度随超声时间的增加而逐

渐增加,在超声时间为 25 min 时达到最大值;断裂伸长率呈现逐渐减小的趋势;透光率呈减小的趋势. 这可能是由于超声空化效应使水中微小泡核在超声波作用下不断表现为振荡、膨胀、收缩和爆裂或崩毁等一系列动力学行为,蛋白分子构象发生变化,从而导

致蛋白质的结构展开,疏水基团外露,水蒸气透过率减小,蛋白膜阻水性能增强;超声处理还会产生热作用,分子立体结构更为舒展,使得蛋白在溶剂中充分分散<sup>[19]</sup>,网络结构更为致密,机械强度增强,氧气透过率降低.

表 3 乙醇体积分数对膜性能的影响

Tab. 3 Effects of ethanol concentration on film properties

乙醇体积分数/%	氧气透过率/(meq·kg <sup>-1</sup> )	水蒸气透过率/(g·mm·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> ·kPa <sup>-1</sup> )	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	透光率/%
30	23.07 ± 0.10 <sup>a</sup>	2.697 ± 0.306 <sup>b</sup>	3.010 ± 0.044 <sup>d</sup>	150.26 ± 7.98 <sup>a</sup>	51.94 ± 0.42 <sup>a</sup>
40	21.09 ± 1.16 <sup>b</sup>	2.949 ± 0.073 <sup>b</sup>	4.240 ± 0.130 <sup>b</sup>	116.14 ± 10.97 <sup>b</sup>	40.13 ± 0.46 <sup>c</sup>
50	19.35 ± 0.82 <sup>c</sup>	2.265 ± 0.087 <sup>c</sup>	3.931 ± 0.031 <sup>c</sup>	115.25 ± 7.76 <sup>b</sup>	39.12 ± 2.42 <sup>c</sup>
60	18.14 ± 0.08 <sup>c</sup>	1.078 ± 0.034 <sup>d</sup>	5.158 ± 0.136 <sup>a</sup>	105.93 ± 4.98 <sup>b</sup>	44.67 ± 0.87 <sup>bc</sup>
70	19.27 ± 0.47 <sup>c</sup>	3.979 ± 0.291 <sup>a</sup>	2.560 ± 0.087 <sup>c</sup>	106.65 ± 2.22 <sup>b</sup>	45.92 ± 3.21 <sup>b</sup>

表 4 超声时间对膜性能的影响

Tab. 4 Effects of ultrasonic time on film properties

超声时间/min	氧气透过率/(meq·kg <sup>-1</sup> )	水蒸气透过率/(g·mm·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> ·kPa <sup>-1</sup> )	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	透光率/%
5	21.56 ± 0.04 <sup>a</sup>	2.397 ± 0.090 <sup>b</sup>	5.528 ± 0.200 <sup>d</sup>	9.92 ± 0.11 <sup>a</sup>	39.13 ± 0.06 <sup>b</sup>
10	18.09 ± 0.69 <sup>b</sup>	2.678 ± 0.053 <sup>a</sup>	7.425 ± 0.552 <sup>c</sup>	8.88 ± 0.81 <sup>b</sup>	40.88 ± 0.07 <sup>a</sup>
15	13.32 ± 1.21 <sup>c</sup>	1.996 ± 0.030 <sup>c</sup>	8.475 ± 0.085 <sup>b</sup>	8.55 ± 0.19 <sup>b</sup>	36.99 ± 1.08 <sup>c</sup>
20	17.66 ± 0.06 <sup>b</sup>	1.669 ± 0.227 <sup>c</sup>	7.025 ± 0.156 <sup>c</sup>	9.89 ± 0.38 <sup>ab</sup>	35.12 ± 0.51 <sup>d</sup>
25	19.50 ± 0.53 <sup>b</sup>	2.526 ± 0.216 <sup>a</sup>	9.540 ± 0.416 <sup>a</sup>	5.81 ± 0.36 <sup>c</sup>	36.35 ± 0.06 <sup>cd</sup>

以上因素在各自水平下均测定了蛋白膜的透油系数,但均未检测出,说明蛋白膜具有良好的阻油性.

2.2 响应面设计实验结果及验证实验

按照表 5 设计响应面实验组合进行实验,结果见表 6. 分别以氧气透过率、抗拉强度为响应值,利用软件对所得数据进行回归分析,建立二次响应回归模型,拟合得到二次回归方程式(1),并对回归方程进行方差分析,分析结果见表 7、表 8. *A* 表示 pH, *B* 表示蛋白添加量, *C* 表示乙醇体积分数.

以氧气透过率为响应值,经回归拟合后,各实验因子对响应值的影响可表示为

$$Y = 21.37 - 0.86A - 1.50B + 1.54C - 1.04AB - 0.27AC - 0.01BC + 1.71A^2 + 1.38B^2 + 1.72C^2 \quad (1)$$

表 5 响应面实验设计因素水平表

Tab. 5 Response surface experimental design for WG film preparation

因素	水平		
pH	10	11	12
蛋白添加量/%	9	10	11
乙醇体积分数/%	55	60	65

表 6 响应面实验结果

Tab. 6 Results of response surface experiments

实验号	<i>A</i>	<i>B</i> /%	<i>C</i> /%	氧气透过率/(meq·kg <sup>-1</sup> )	抗拉强度/MPa
1	11	10	60	22.11	10.502
2	11	10	60	21.82	11.470
3	12	11	60	18.88	9.508
4	12	10	55	21.58	7.597
5	11	11	55	21.66	13.880
6	12	9	60	25.19	5.262
7	11	9	55	25.46	5.566
8	10	10	65	29.54	2.879
9	10	9	60	25.91	3.725
10	11	10	60	20.79	12.549
11	10	10	55	23.16	8.144
12	11	10	60	23.23	9.398
13	10	11	60	25.8	4.766
14	12	10	65	25.18	5.272
15	11	11	65	23.45	2.755
16	11	9	65	27.29	2.785
17	11	10	60	20.46	13.453

表7 以氧气透过率为响应值的响应面分析结果

Tab. 7 Anlysis results of response surface experiments

来源	平方和	自由度	均方差	F值	P值	显著性
模型	101.14	9	9.31	7.34	0.007 7	**
A	16.85	1	5.88	4.64	0.068 2	
B	18.06	1	18.06	14.24	0.006 9	**
C	23.12	1	18.85	14.87	0.006 2	**
AB	4.33	1	4.33	3.41	0.107 2	
AC	1.93	1	0.28	0.22	0.652 2	
BC	0.000 4	1	0.00	0.00	0.986 3	
A <sup>2</sup>	12.76	1	12.25	9.66	0.017 1	*
B <sup>2</sup>	7.57	1	7.97	6.28	0.040 6	*
C <sup>2</sup>	12.90	1	12.39	9.77	0.016 7	*
残差	8.42	7	1.27			
失拟项	6.40	3	2.29	4.53	0.089 2	
纯误差	2.02	4	0.50	7.34		
总和	109.56	16				

注: \*表示显著(P<0.05), \*\*表示极显著(P<0.01).

表8 以抗拉强度为响应值的响应面分析结果

Tab. 8 Anlysis results of response surface experiments

来源	平方和	自由度	均方差	F值	P值	显著性
模型	194.58	9	21.62	7.64	0.006 9	**
A	8.25	1	8.25	2.92	0.131 5	
B	23.02	1	23.02	8.13	0.024 6	*
C	57.76	1	57.76	20.40	0.002 7	**
AB	2.57	1	2.57	0.91	0.372 6	
AC	2.16	1	2.16	0.76	0.411 2	
BC	17.41	1	17.41	6.15	0.042 2	*
A <sup>2</sup>	29.79	1	29.79	10.52	0.014 2	*
B <sup>2</sup>	23.98	1	23.98	8.47	0.022 6	*
C <sup>2</sup>	20.92	1	20.92	7.39	0.029 8	*
残差	19.81	7	2.83			
失拟项	8.57	3	2.86	1.02	0.473 7	
纯误差	11.25	4	2.81			
总和	214.39	16				

注: \*表示显著(P<0.05), \*\*表示极显著(P<0.01).

这个模型的  $R^2 = 0.904 2$ , 接近于 1, 说明过氧化值模型与实验拟合较好.

对氧气透过率建立的整体模型为极显著 ( $P < 0.01$ ), 说明该拟合方程与实际相符, 且误差较小. 拟合方程一次项中, 蛋白添加量、乙醇体积分数对氧气透过率有极显著影响. 在选择的实验范围内, 3 个因素对氧气透过率的影响顺序为乙醇体积分数 > 蛋白添加量 > pH. 二次项中, pH、蛋白添加量、乙醇体积分数对氧气透过率影响显著 (图 1). 失拟项  $P =$

$0.089 2 > 0.05$ , 不显著. 响应值的变异系数 CV 较低, 为 4.64%, 说明实验操作是可信的.

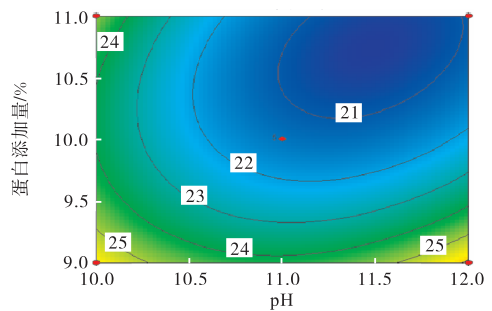
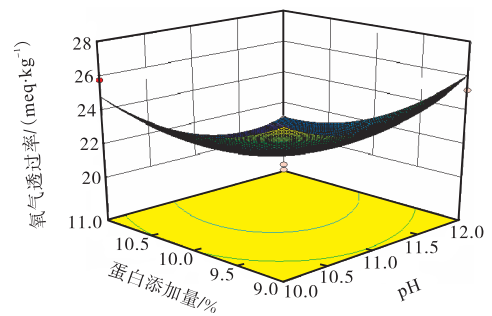
以抗拉强度为响应值, 经回归拟合后, 各实验因子对响应值的影响可表示为

$$Y = 10.86 + 1.02A + 1.70B - 2.69C + 0.80AB + 0.70AC - 2.09BC - 2.66A^2 - 2.39B^2 - 2.23C^2 \quad (2)$$

这个模型的  $R^2 = 0.907 6$ , 接近于 1, 说明抗拉强度模型与实验拟合较好.

对抗拉强度建立的整体模型为极显著 ( $P < 0.01$ ), 说明该拟合方程与实际相符, 且误差较小. 拟合方程一次项中, 蛋白添加量对抗拉强度影响显著, 乙醇体积分数对抗拉强度影响极显著. 在选择的实验范围内, 对抗拉强度的影响顺序为乙醇体积分数 > 蛋白添加量 > pH. 二次项中, pH、蛋白添加量、乙醇体积分数对抗拉强度影响显著 (图 2). 交互项中蛋白添加量和乙醇体积分数对抗拉强度影响显著. 失拟项  $P = 0.473 7 > 0.05$ , 不显著.

为了检验响应面法优化成膜工艺的可靠性, 采用优化后的成膜工艺进行实验, 参考实际操作, 优化后的工艺参数为 pH 11.40、蛋白添加量 10.70%、乙醇体积分数 57%. 进行 3 组验证实验. 其中氧气透过率理论预测值 20.35 meq/kg, 实际值 20.74 meq/kg; 抗拉强度理论预测值 12.434 MPa, 实际值 12.982 MPa.



(a) pH 和蛋白添加量相互作用

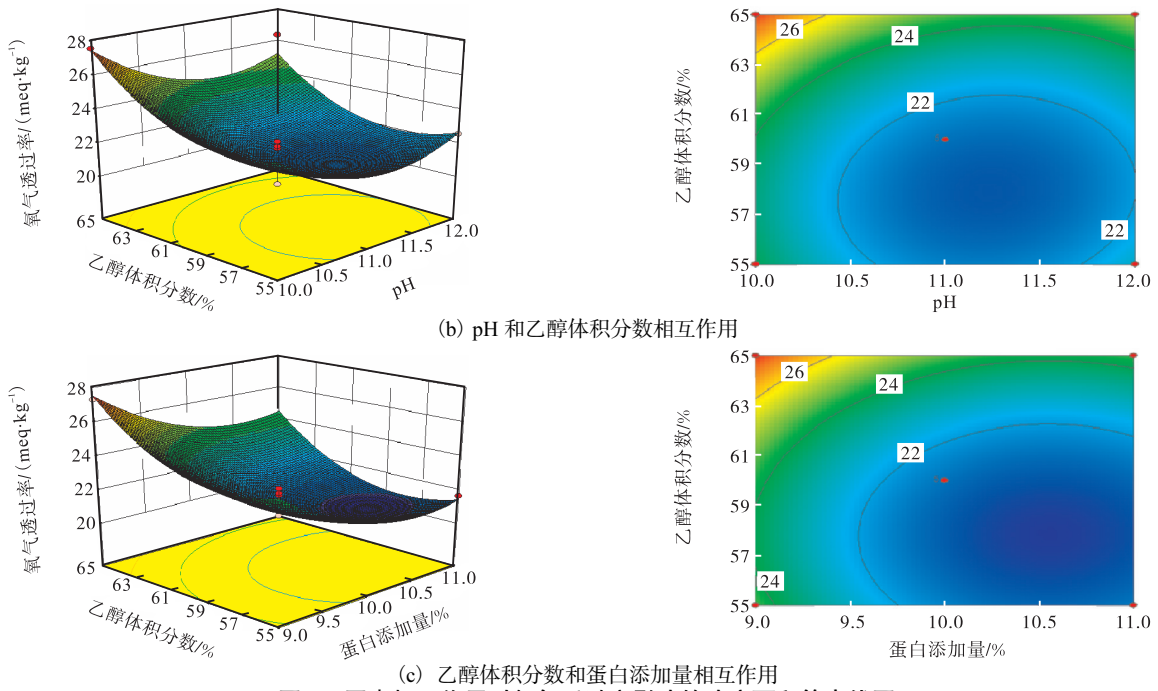


图1 因素相互作用对氧气透过率影响的响应面和等高线图  
Fig.1 Response surface plots for the effect of interactions on peroxide value

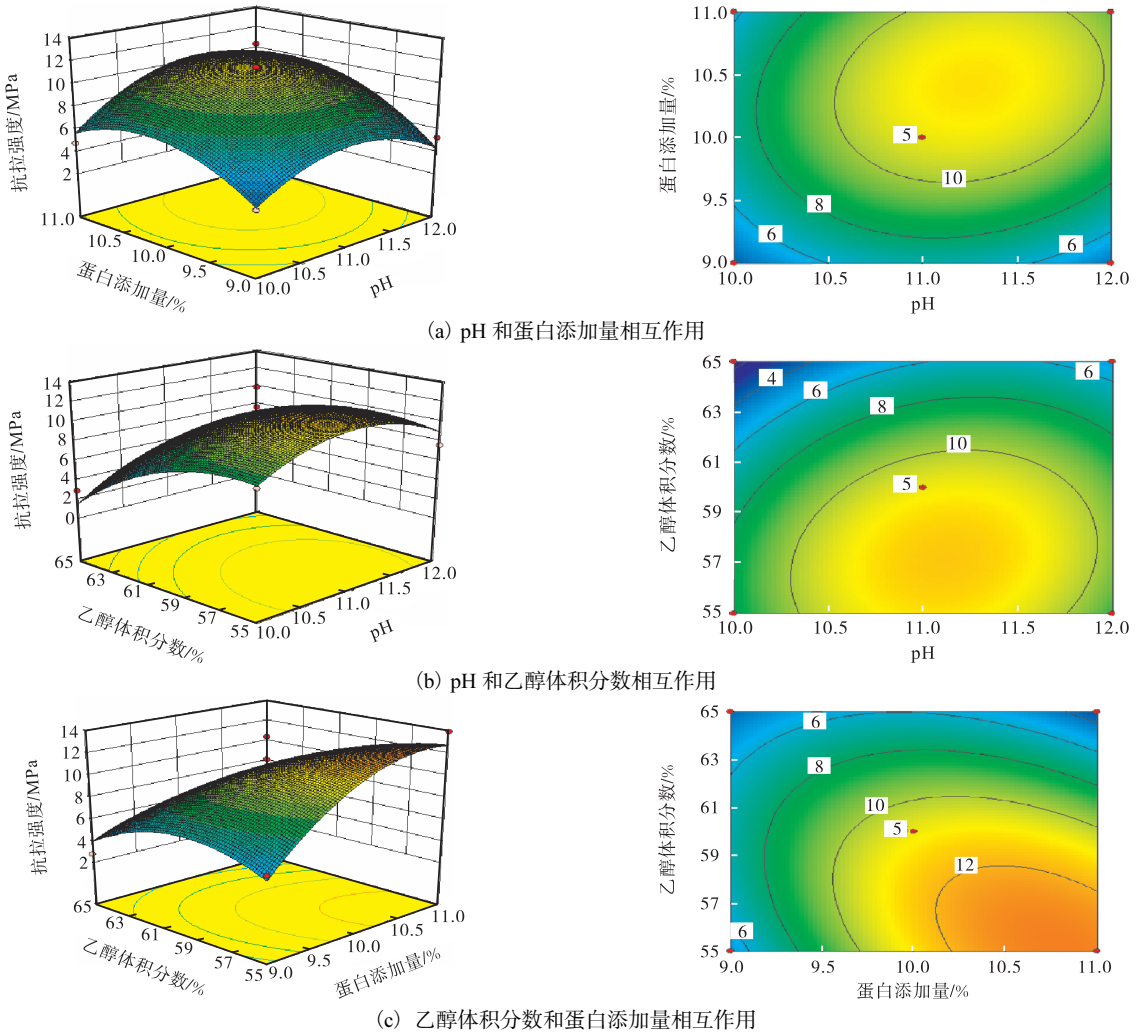
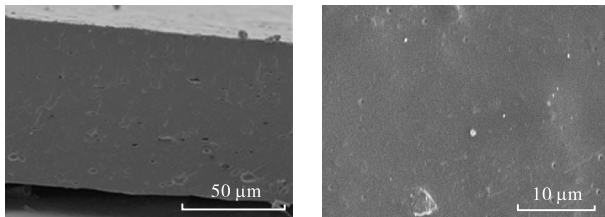


图2 因素相互作用对抗拉强度影响的响应面和等高线图  
Fig.2 Response surface plots for the effect of interactions on tensile strength

## 2.3 膜形貌及性质表征

### 2.3.1 扫描电镜表征

采用 SEM 表征最佳成膜工艺的小麦面筋蛋白膜的微观形貌,结果如图 3 所示.扫描电镜显示出的微观结构可以直接反映出蛋白膜的致密性和均一性,由小麦面筋蛋白膜的截面及平面微观结构可知,小麦面筋蛋白膜表面较平整,断面仅有少量空隙,膜的致密性增强,机械性能和阻隔性能也相应增强.



(a) 膜截面 (b) 膜表面

图 3 小麦面筋蛋白膜的扫描电镜图

Fig. 3 Scanning electron microscope (SEM) observations of wheat gluten film

### 2.3.2 原子力显微镜表征

小麦面筋蛋白膜  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  扫描范围内的相位图和三维生成图见图 4.原子力显微镜显示出小麦面筋蛋白膜表面具有一定的粗糙度.通过计算,蛋白膜表面平均粗糙度为  $23.9\ \text{nm}$ ,均方根粗糙度为  $30.7\ \text{nm}$ .

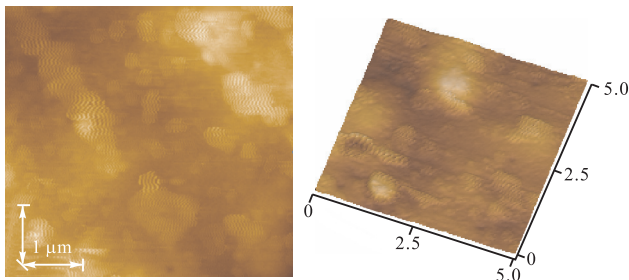


图 4 小麦面筋蛋白膜的相位图和三维合成图

Fig. 4 Phase map and the three-dimension graph of wheat gluten film

### 2.3.3 红外光谱分析

使用傅里叶变换红外光谱考察小麦面筋蛋白膜的结构,结果如图 5 所示.蛋白膜在  $3\ 304\ \text{cm}^{-1}$  处出现 N—H 和 O—H 特征吸收峰,在  $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$  处出现 C—H 特征吸收峰,在  $1\ 657\ \text{cm}^{-1}$  处观察到酰胺 I 带 H—N—H 弯曲振动和 C=O 伸缩振动,在  $1\ 545\ \text{cm}^{-1}$  处观察到酰胺 II 带 N—H 弯曲振动,在  $1\ 241\ \text{cm}^{-1}$  处观察到酰胺 III 带 C—N 伸缩振动峰,  $1\ 078\ \text{cm}^{-1}$  为 C—O—C 和 C—O—H 伸缩振动峰<sup>[20]</sup>.此结论与文献中小麦面筋蛋白膜红外光谱分析结论相对比,发现

N—H 和 O—H 特征吸收峰向高波数移动,发生蓝移,意味着小麦面筋蛋白与乙醇和甘油通过氢键相互作用结合,能量变高,结构更加稳定.

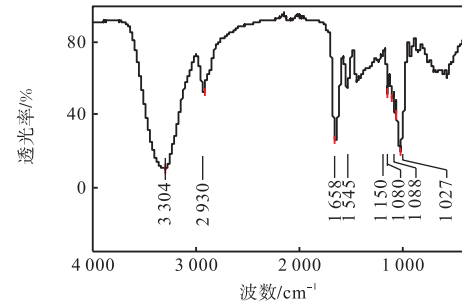


图 5 小麦面筋蛋白膜红外图谱

Fig. 5 FTIR spectrum of wheat gluten film

### 2.3.4 热失重分析

小麦面筋蛋白膜的热失重分析曲线见图 6.由图 6 可以明显观察到 TG 曲线有 3 个热转变区域:第一阶段的降解发生在  $73.40\ ^\circ\text{C}$ ,失重  $8.874\%$ ,这一阶段的热损失主要是由水分蒸发引起的;第二个热降解阶段发生在  $279.99\ ^\circ\text{C}$ ,失重  $17.68\%$ ,这一阶段的热降解主要是由于增塑剂甘油化合物(含量  $30\%$ )的蒸发以及蛋白侧链的断裂;第三阶段发生在  $342.85\ ^\circ\text{C}$ ,失重  $54.30\%$ ,热分解趋于终端,这一阶段的热降解主要是由于蛋白主链的破损和肽键断裂造成的.此结论与韩立娟<sup>[21]</sup>对小麦面筋蛋白膜 TG 曲线分析的结论相一致,但相比较文献中第一阶段  $100\ ^\circ\text{C}$ 、第二阶段  $180\ ^\circ\text{C}$ 、第三阶段  $280\ ^\circ\text{C}$ ,热分解温度均有所升高,说明工艺优化后的小麦面筋蛋白膜网状结构更加致密,结构更稳定,热稳定性增强,与微观结构观察结果相一致.

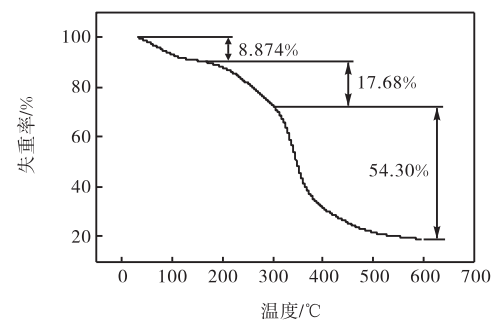


图 6 小麦面筋蛋白膜的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of wheat gluten film

## 2.4 蛋白膜的应用

### 2.4.1 储存时间对油脂过氧化值及酸价的影响

储存时间对油脂过氧化值、酸价的影响如图 7 所示.随着储存时间的增加,油脂的过氧化值、酸价呈

现缓慢增长的趋势,说明油脂发生缓慢酸败.在储存第45天时,过氧化值为2.23 meq/kg,酸价为0.85 mg/g,没有超出国家规定的食用植物油要求<sup>[22]</sup>(过氧化值 $\leq 19.8$  meq/kg,酸价 $\leq 3$  mg/g),油包表面没有油脂析出,包装外观完整无破裂,说明通过工艺优化的小麦面筋蛋白膜作为调料包装对油脂具有较好的阻氧性和阻油性.

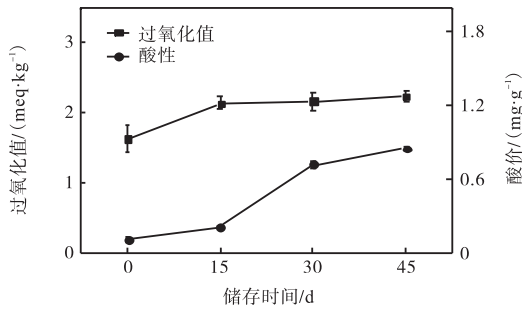


图7 储存时间对油脂过氧化值及酸价的影响

Fig.7 Effect of storage time on lipid peroxide value and acid value

### 2.4.2 储存时间对粉包、蔬菜包水分含量的影响

储存时间对粉包、蔬菜包水分含量的影响如图8所示.

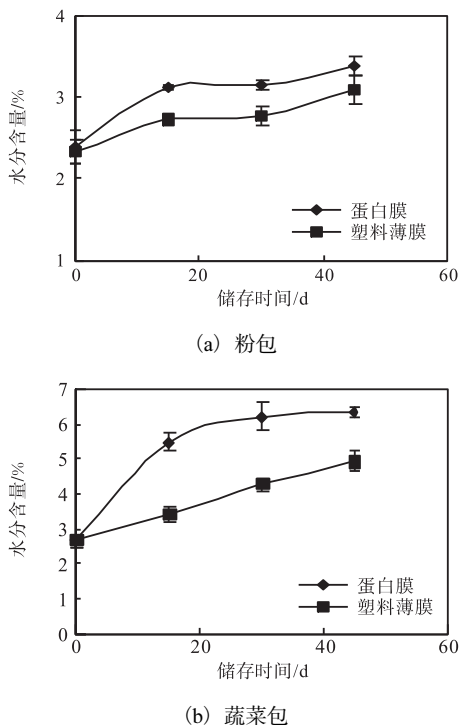


图8 储存时间对水分含量的影响

Fig.8 Effect of storage time on the moisture content

调料包在储存期内要保证粉末和蔬菜不会由于包装的通透性吸水过多导致粉料的结块和蔬菜的膨

胀、变色、变质,因此包装的阻水性显得尤为重要.随着储存时间的增加,粉包水分含量呈现缓慢增长的趋势,蛋白膜包装与塑料包装在相同时间内的水分含量有显著性差异.文献报道<sup>[23]</sup>粉包水分含量应低于4%,蛋白膜包装粉包在储藏期45d时水分含量为3.38%,外观完整,无破裂,粉料没有发生结块现象,说明蛋白膜对于方便面粉包在短期内具有一定的包装作用.

随着储存时间的增加,蔬菜包水分含量呈现增长的趋势,蛋白膜包装的蔬菜水分含量显著高于塑料薄膜包装.文献报道<sup>[23]</sup>蔬菜包水分含量应低于8%,蛋白膜包装的蔬菜包在储藏期45d时水分含量为6.31%,蛋白膜包装外观完整,无破裂,蔬菜包无膨胀现象,说明在短期可以起到替代塑料包装的效果.

## 3 结论

在单因素实验的基础上通过响应面设计实验研究了pH、蛋白添加量、乙醇体积分数对小麦面筋蛋白膜机械性能及阻隔性能的影响,结果表明:当pH为11.40、蛋白添加量为10.70%、乙醇体积分数为57%时,小麦面筋蛋白膜的综合性能最优,WG膜氧气透过率为20.74 meq/kg,抗拉强度为12.98 MPa.由微观形貌观察可知,优化后的小麦面筋蛋白膜表面平整、光滑,仅有少量空隙,膜的致密性增强;热稳定性增强,热降解温度升高.通过模拟方便面调料包保藏实验可知:在保藏45d时,油脂过氧化值、酸价指标均在国家标准要求范围内;粉包、蔬菜包外观完整,无破裂,无膨胀现象.研究结果为小麦面筋蛋白膜的实际应用提供了理论支持.

目前可食性小麦面筋蛋白膜没有大量商业生产主要是由于机械强度有所不足,阻水性差,限制了它的实际生产应用.今后通过对小麦面筋蛋白膜改性等研究,改善蛋白膜的机械性能、阻隔性能,拓展小麦面筋蛋白膜在食品行业的应用范围.

### 参考文献:

[1] Hager A S, Vallons K J, Arendt E K. Influence of gallic acid and tannic acid on the mechanical and barrier properties of wheat gluten films[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2012, 60(24): 6157-6163.

[2] 赵学敬. 谷朊粉开发与产量控制[J]. 粮食科技与经济, 2013, 38(5): 50-51.



- [3] 佟颖. 小麦蛋白膜改良及成膜机理研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2012.
- [4] Tanada-Palmu P S, Grosso C R F. Effect of edible wheat gluten-based films and coatings on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality[J]. *Postharvest Biology & Technology*, 2005, 36(2): 199–208.
- [5] Friesen K, Chang C, Nickerson M. Incorporation of phenolic compounds, rutin and epicatechin, into soy protein isolate films: Mechanical, barrier and cross-linking properties[J]. *Food Chemistry*, 2015, 172: 18–23.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040.1—2006 塑料·拉伸性能的测定·第1部分:总则[S]. 北京:中国标准出版社, 2006.
- [7] 中华人民共和国化学工业部. GB 1037—88 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法·杯式法[S]. 北京:中国标准出版社, 1988.
- [8] 雷俊. 可食性膜的成膜性能及其应用研究[D]. 乌鲁木齐:新疆农业大学, 2008.
- [9] 康宇杰, 欧仕益, 黎明庆. 几种多糖和交联剂对可食性大豆分离蛋白膜性能的影响[J]. *食品科技*, 2004(2): 66–68.
- [10] 雷会宁, 刘锐, 王苗苗, 等. 大豆分离蛋白复合膜制备工艺[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(3): 64–69.
- [11] 贾祥祥, 郭兴凤, 鲁亚楠, 等. 制备条件对玉米醇溶蛋白膜机械性能的影响[J]. *粮食与饲料工业*, 2012(7): 36–40.
- [12] Cho S Y, Lee S Y, Rhee C. Edible oxygen barrier bilayer film pouches from corn zein and soy protein isolate for olive oil packaging[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2010, 43(8): 1234–1239.
- [13] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.3—2010 食品安全国家标准·食品中水分的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5530—2005 动植物油脂·酸值和酸度测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [15] Mojumdar S C, Moresoli C, Simon L C, et al. Edible wheat gluten (WG) protein films[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2011, 104(3): 929–936.
- [16] 谢雯婧, 包海蓉. 谷朊粉和玉米淀粉复合膜的研究[J]. *湖南农业科学*, 2010(19): 95–97.
- [17] 李梦琴, 乔明武, 柳艳霞, 等. 小麦谷朊粉制备可食性膜的研究[J]. *粮食与饲料工业*, 2006(11): 19–21.
- [18] 安晓琼. 谷朊粉-大豆分离蛋白复合型可食性膜的改性研究[D]. 郑州:河南农业大学, 2007.
- [19] 郭丛珊. 含茶多酚大豆分离蛋白膜的制备及应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2011.
- [20] Sui C, Zhang W, Ye F, et al. Preparation, physical, and mechanical properties of soy protein isolate/guar gum composite films prepared by solution casting[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(18): 43382.
- [21] 韩立娟. SiO<sub>2</sub> 对小麦面筋蛋白膜物理性能的影响及机理研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2010.
- [22] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 2716—2005 食用植物油卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [23] 杨婷婷. 可食膜方便面汤料包辐照灭菌与储藏性能的研究[D]. 无锡:江南大学, 2009.

责任编辑:郎婧