

乳清蛋白膜对花生氧化酸败抑制效果的研究

黄利强¹, 王洪江², 周睿²

(1. 天津科技大学, 天津 300222; 2. 黑龙江八一农垦大学, 大庆 163319)

摘要: 采用乳清浓缩蛋白(WPC)膜液对烤花生进行涂膜保藏,经加速酸败试验对比了涂膜花生和未涂膜花生的保鲜效果,考察了蛋白和甘油质量比、环境相对湿度和涂膜厚度对花生保鲜效果的影响。结果表明:乳清蛋白涂膜能够延缓花生的氧化酸败进程,当蛋白和甘油质量比为 60:40 时,涂膜液具有更好的阻氧保鲜效果;相对湿度为 53%和涂膜厚度为 5 层时,能够增强花生的保藏效果。

关键词: 乳清蛋白; 涂膜; 氧化; 花生保鲜

中图分类号: TS206.6; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2011)15-0005-04

Effect of Whey Protein Coating on Oxidative Rancidity of Peanut

HUANG Li-qiang¹, WANG Hong-jiang², ZHOU Rui²

(1. Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China; 2. Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: Baked peanuts were coated with whey protein concentrated (WPC) solution. Accelerated rancidity tests of uncoated and coated nuts were carried out. Ratio of WPC/glycerol, coating thickness and environmental relative humidity were studied as influencing factors on oxidative rancidity. The results showed that WPC edible coatings indeed delayed oxidative deterioration of baked peanuts. Ratio of WPC/glycerol (60:40), greater thickness (5 layers) and medium relative humidity (RH53%) resulted in more effective coatings.

Key words: whey protein; coating; oxidation; peanut

乳清蛋白最近几年被广泛用作可食用膜的基质材料。以乳清蛋白为基质,甘油、山梨醇、蜂蜡、羧甲基纤维素钠等为增塑剂制成的各种乳清蛋白可食用膜,具有透水、透氧率低,强度高,透明性好的特点^[1]。由于乳清蛋白的高极性,使得乳清蛋白可食用膜具有优良的氧气阻隔性,但是乳清蛋白可食用膜明显的缺点是阻湿性差,阻氧性受环境湿度影响大,限制了乳清蛋白的应用^[2],因此利用乳清蛋白膜在干燥条件下包装高油易氧化食品,是扩展其应用功能的良好途径。笔者以乳清蛋白制成可食性膜液,研究涂膜对烤花生仁的储藏效果,为乳清蛋白可食用膜的进一步研究提供一些理论基础和实践经验。

1 试验

1.1 材料与仪器

材料:速溶浓缩乳清蛋白粉(WPC80),甘油,羧甲基纤维素钠,吐温试剂,烤花生仁。

仪器设备: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;HPG-280HX 恒温恒湿箱,北京东联哈尔仪器制造有限公司。

收稿日期:2011-05-09

基金项目:天津市农业科技成果转化与推广项目(0602010)

作者简介:黄利强(1972—),男,陕西凤翔人,天津科技大学副教授,主要研究方向为食品包装、包装结构。

1.2 方法

1.2.1 乳清蛋白涂膜液的制备

称取一定量 WPC80 加入水中搅拌均匀,调 pH 至 8.0,水浴升温至一定温度并低速搅拌保持 30 min,期间缓慢加入质量分数为 0.35% 的羧甲基纤维素,冷却后加入增塑剂甘油,搅拌均匀,备用^[3]。

1.2.2 涂膜花生仁制备

称取一定量的花生,清理干净,浸泡于制备好的乳清蛋白膜液中,搅拌,待花生表面涂布满膜液后取出,沥去多余的膜溶液,在 60 °C 烘箱中烘干 10 min。如此反复几次,最后一次烘干时间为 30 min,以保证果仁表面的膜充分干燥^[4]。

1.2.3 加速试验

采用 Schaal 烘箱实验法,将不同组别的涂膜花生放置于大培养皿中,放置于 40 °C 恒温箱中通风进行陈化处理,每隔 7 d 取出测定试样的酸价和过氧化值。

1.2.4 过氧化值和酸价的测定

参照 GB/T 5009.37—2003 食用植物油卫生标准的分析方法。

2 各因素对涂膜花生氧化酸败的影响

2.1 膜液中蛋白和甘油的比例对涂膜花生氧化酸败的影响

储藏相对湿度 21%、温度 40 °C 下,讨论乳清蛋白与甘油的质量比对涂膜花生过氧化值和酸价的影响。

2.1.1 对涂膜花生过氧化值的影响

涂膜液中蛋白和甘油质量比对花生储藏期间过氧化值的影响见图 1。可以看出,未涂膜花生过氧化值随着储藏时间的延长增加很快,大概 20 d 左右就达到标准^[5]上限 10 mmol/kg,即货架寿命结束,不能再被食用;到 42 d 时,未涂膜花生过氧化值增长了 726%,远远超过能被人们接受的程度。乳清蛋白与甘油的质量比为 80:20 涂膜组,花生的过氧化值变化情况与未涂膜组基本相当;而其余 2 组涂膜花生过氧化值都随着储藏时间的延长而缓慢提高,其中乳清蛋白与甘油的质量比为 60:40 涂膜组,过氧化值的增幅比 70:30 组略低。储藏 42 d 时,二者过氧化值分别增加了 136% 和 163%,但过氧化值仍然没有超过 10 mmol/kg,故二者均能在此条件下较好地保持花生的食用品质。

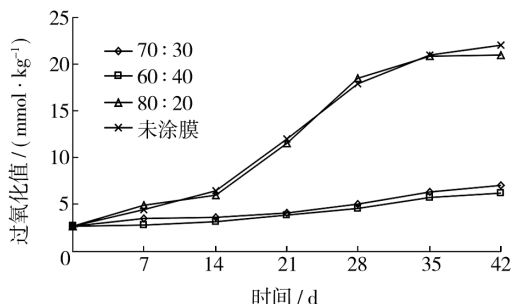


图 1 涂膜液中蛋白和甘油质量比对花生储藏期间过氧化值的影响

Fig. 1 Effect of $m_w : m_g$ on peroxide value in peanut storage process

甘油分子含有 3 个羟基,可以通过与蛋白质肽链形成氢键,稀释弱化多肽链之间刚性、僵硬的直接作用,赋予膜体系以弹性、延伸性,从而起到增塑作用^[6]。甘油与蛋白质肽链作用的同时也破坏了蛋白内部之间的相互作用,使其致密性有所下降,故甘油在成膜液中的比例越大,薄膜透氧系数越大,即阻氧性越差^[6]。在对花生涂膜保鲜时,理论上 70:30 组比 60:40 组具有更好的阻氧保鲜效果。事实上,二者对花生的抗氧化效果基本相当,反而是 60:40 组具有略好的保鲜效果。原因有:构成膜液的增塑剂除了甘油之外还有水,涂膜花生在干燥平衡及储藏阶段,作为增塑剂的水分子相继脱离涂层,使涂层收缩、变脆,容易造成涂层裂纹。尽管试验中没有发现 70:30 和 60:40 这 2 组出现裂纹,但很可能甘油含量少的 70:30 组的涂层已经存在肉眼无法发现的微小裂纹,这无疑将影响涂层的阻氧效果。由于相对湿度较低(21%),甘油含量最少的 80:20 涂膜组花生在储藏 3 d 时涂层便出现明显收缩和裂纹,导致涂膜作用失效。

2.1.2 对涂膜花生酸价的影响

涂膜液中蛋白和甘油质量比对花生储藏期间酸价的影响见图 2。可以看出,未涂膜花生酸价随着储藏时间的延长增加较快。到 42 d 时未涂膜花生酸价为 1.92 mg/g,增长了 18%,已经接近了 2.0 mg/g (标准的上限^[5])。80:20 涂膜组,花生的酸价变化情况与未涂膜组基本相当;而其余 2 组涂膜花生酸价都随着储藏时间的延长而缓慢增加,其中 60:40 的涂膜组酸价的增幅比 70:30 组略低。储藏 42 d 时二者酸价分别增加了 4% 和 5%,仅有 1.7 左右,故二

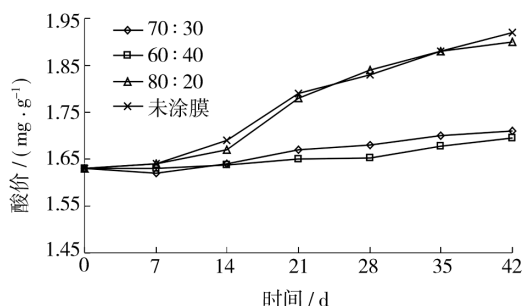


图2 涂膜液中蛋白和甘油质量比对花生储藏期间酸价的影响
Fig. 2 Effect of $m_w : m_g$ on acidity value in peanut storage process

者均能在此条件下较好地保持花生的风味品质。

4组花生在前7 d酸价增长并没有显著差别,即涂膜组没体现出高阻氧效果,这主要是因为将花生浸泡于涂膜液中,花生内部水分含量有所提高,影响了早期涂膜保鲜效果。

2.2 相对湿度对涂膜花生氧化酸败的影响

储藏温度40℃,膜液乳清蛋白与甘油的质量比为70:30时,分别讨论了在不同相对湿度条件下涂膜花生储藏品质的变化。考虑到乳清蛋白膜在较低或中等相对湿度条件下才有较好的阻氧性,故选取21%和53%这2个相对湿度。

2.2.1 对涂膜花生过氧化值的影响

相对湿度对花生储藏期间过氧化值的影响见图3。可以看出,在7~42 d范围内,不同相对湿度条件

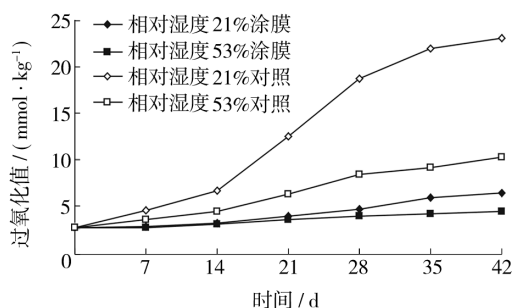


图3 相对湿度对花生储藏期间过氧化值的影响
Fig. 3 Effect of RH on peroxide value in peanut storage process

下花生过氧化值随储藏时间的变化情况显著不同($P < 0.05$),即无论是涂膜组还是对照组花生,在中等相对湿度(53%)条件下保存均比低相对湿度(21%)条件下过氧化值升高得更缓慢。存储42 d时,相对湿度为53%对照组比相对湿度为21%对照组花生过氧化值低55%,相对湿度为53%涂膜组比相对湿度为

21%涂膜组花生过氧化值低37%。除了相对湿度为21%对照组,其余3组的过氧化值在42 d时都没有超过10 mmol/kg。

当相对湿度较低时,花生水分活度低,氧气易与未涂膜花生(对照组)的油脂直接接触,使氧化酸败反应容易进行。随着花生的含水量逐渐增大,氧气需穿过具有一定厚度的水膜后才能与油脂发生反应^[8],因此,氧化酸败反应速度逐渐减慢。涂膜组花生油脂的氧化也受到相对湿度的影响。水作为必要的增塑剂起到软化膜体的作用,相对湿度为21%花生涂层比相对湿度为53%花生涂层具有更低的水分含量,也就意味着相对湿度为21%花生涂层比相对湿度为53%花生涂层具有更低含量的增塑剂,因此涂层更容易在储藏过程中出现收缩开裂,即便是非常微小的裂缝也能使得裂缝处的花生发生氧化。

2.2.2 不同相对湿度对涂膜花生酸价的影响

相对湿度对花生储藏期间酸价的影响见图4。

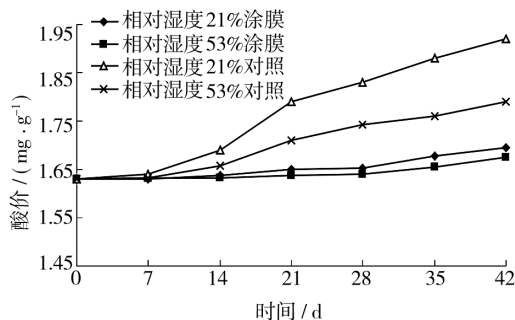


图4 相对湿度对花生储藏期间酸价的影响
Fig. 4 Effect of RH on acidity value in peanut storage process

可以看出,在7~42 d范围内,不同相对湿度条件下花生酸价随储藏时间的变化情况显著不同($P < 0.05$),即无论是涂膜组还是对照组花生,在中等相对湿度(53%)条件下保存均比低相对湿度(21%)条件下酸价升高得更缓慢。存储42 d时,相对湿度为53%对照组比相对湿度为21%对照组花生酸价低8%,相对湿度为53%涂膜组比相对湿度为21%涂膜组花生酸价低3%。4组花生的酸价在42 d时都没有超过国标上限的2 mg/g。

4组花生在前7 d酸价并没有明显差异,即涂膜组没体现出较高的阻氧性,这主要是因为涂膜过程中需要将花生浸泡于涂膜液中,使得花生内部水分含量有所提高,影响了早期涂膜保鲜效果。

对比图3不难看出,同样的储藏条件下花生过氧

化值增加的速度比酸价增加的速度大得多,即花生中油脂氧化速度比酸败的速度大。那么在实际储藏过程中可能会出现过氧化值已经超标($>10\text{ mmol/kg}$),而酸价没有超标($<2\text{ mg/g}$)的情况,所以检验食品油脂氧化的指标不能只局限于1个,应该尽可能多地检测典型指标,如过氧化值、酸价、羰基价等,以便于从更多方面了解食品油脂氧化的程度。

2.3 不同涂层厚度对涂膜花生氧化酸败的影响

储藏温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 21% ,膜液乳清蛋白与甘油的质量比为 $60:40$ 时,分别讨论了在不同涂层厚度下涂膜花生储藏品质的变化。由于涂膜技术的限制,即便是相同的膜液成分、涂膜工艺和层数,也无法保证每次涂膜后膜层的厚度完全相同。故只能以涂膜次数大致代表膜层的厚度,选取涂膜层数为0层、3层(平均厚度 $245\text{ }\mu\text{m}$)和5层(平均厚度 $396\text{ }\mu\text{m}$),考察不同涂层厚度下花生储藏品质随时间的变化。

2.3.1 对涂膜花生过氧化值的影响

涂膜厚度对花生储藏期间过氧化值的影响见图5。可以看出,在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 21% 条件下,相比

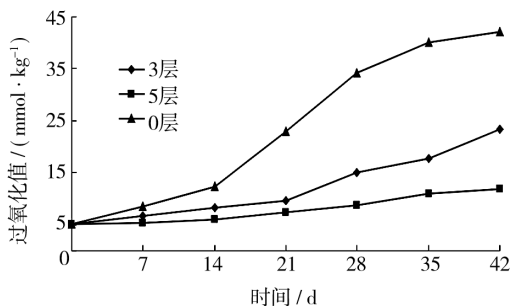


图5 涂膜厚度对花生储藏期间过氧化值的影响

Fig. 5 Effect of thickness on peroxide value
in peanut storage process

未涂膜花生,3层涂膜花生需要大概2倍时间才能达到相同的过氧化值。如果可以接受的过氧化值上限为 10 mmol/kg 的话,那么未涂膜花生在储藏20 d左右的时候就已经失去食用价值,而3层涂膜花生则需要40 d的时间才能达到相同的劣变程度。

相同膜液组成的更厚的涂层(5层)在相同的储藏条件下($40\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 21%)比3层涂膜能够进一步延缓花生过氧化值的增长(见图5)。储藏42 d时,3层涂膜花生的过氧化值已经超过 10 mmol/kg ,但5层涂膜花生的过氧化值只有 6.02 mmol/kg ,

较好地保持了花生的食用品质。因此,涂层厚度越大,其阻氧性越好,这也再次证明了 Fick 气体扩散定律,即物质的通量与它在膜中的浓度梯度成比例,所以减少花生与氧气的接触,确实能够有效延缓油脂氧化酸败。

2.3.2 对涂膜花生酸价的影响

涂层厚度对涂膜花生酸价的影响见图6。可以

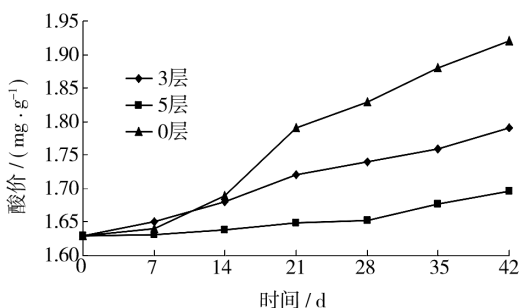


图6 涂膜厚度对花生储藏期间酸价的影响

Fig. 6 Effect of thickness on acidity value
in peanut storage process

看出,在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 21% 条件下,无论是3层涂膜花生、5层涂膜花生还是未涂膜花生,其酸价均随着储藏时间的延长不断上升,而且3组花生储藏42 d其酸价都没有超过标准^[5]规定的上限(2.0 mg/g)。在储藏42 d时3层涂膜花生酸价比未涂膜花生低36%,5层涂膜花生比未涂膜花生酸价低39.4%,因此,可用增加涂膜厚度来抑制和延缓花生的氧化酸败。但是也不能一味的通过这种方法来保藏花生,因为,浓缩乳清蛋白膜液干燥之后颜色呈现半透明的黄色,过多的涂膜次数会使花生颜色感官评价变差。通过试验的摸索,3~5层的涂膜比较合适,涂层数量少于3层,干燥之后膜壳容易出现裂缝,涂层数量大于5层,涂层臃肿,颜色发暗。

3 结论

实验表明,乳清蛋白涂膜在花生储藏期间具有更低的过氧化值和酸价,能显著提高花生的储藏品质。当涂膜液中蛋白与甘油的质量比为 $60:40$ 时具有更好的阻氧保鲜效果;涂膜花生在相对湿度为 53% 条件下,具有更好的耐储性,乳清蛋白涂膜厚度达到5层时,花生油脂的氧化程度最低。

(下转第52页)

- 分析测试技术与仪器, 2007, 13(4): 285—290.
- [5] 黄崇杏, 王志伟, 王双飞. 纸质食品包装材料中的残留污染物[J]. 包装工程, 2007, 28(7): 12—15.
- [6] 曾利, 范友华, 吴永辉, 等. 木材中五氯苯酚的定量测定[J]. 中南林业科技大学学报, 2010, 30(5): 157—159.
- [7] DOMENO C, MUNIZZA G, NERIN C, et al. Development of a Solid-phase Microextraction Method for Direct Determination of Pentachlorophenol in Paper and Board Samples: Comparison with Conventional Extraction Method[J]. J Chromatogr A, 2005, 1095(1—2): 8—15.
- [8] 李萍. 液-液微萃取气相色谱法测小量水样中痕量 PCP 的研究[J]. 广东化工, 2007, 34(3): 29—32.
- [9] PINO V, AYALA J H, GONZALEZ V, et al. Focused Microwave-assisted Micellar Extraction Combined with Solid-phase Microextraction-gas Chromatography/mass Spectrometry to Determine Chlorophenols in Wood Samples[J]. Anal Chim Acta, 2007, 582(1): 10—18.
- [10] KOVACS A, KENDE A, MORTL M, et al. Determination of Phenols and Chlorophenols as Trimethylsilyl Derivatives Using Gas Chromatography-mass Spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2008, 1194(1): 139—142.
- [11] 牟峻, 陈明岩, 邹明强. 纺织品、皮革及其制品中五氯苯酚残留量的气相色谱-质谱法测定[J]. 色谱, 1999, 17(4): 386—388.
- [12] WENNRICH L, POPP P, MOLDER M. Determination of Chlorophenols in Soils Using Accelerated Solvent Extraction Combined with Solid-phase Microextraction[J]. Anal Chem, 2000, 72(3): 546—551.
- [13] 孙磊, 蒋新, 周健民, 等. 环境样品中五氯苯酚分析方法的研究进展[J]. 分析科学学报, 2004, 20(6): 642—646.
- [14] 葛修丽, 褚庆华, 施雁林. 乙酰化气相色谱法快速测定皮革及皮革制品中的五氯苯酚残留量[J]. 分析化学, 1994, 22(1): 81—83.
- [15] 胡志国. 气相色谱法测定皮革与纺织品中五氯苯酚[J]. 理化检验——化学分册, 2005, 41(3): 203—205.
- [16] INSA S, SALVADO V, ANTICO E. Development of Solid-phase Extraction and Solid-phase Microextraction Methods for the Determination of Chlorophenols in Cork Macerate and Wine Samples[J]. J Chromatogr A, 2004, 1047: 15—20.
- [17] CHEN Jun-hui, LI Wen-long, YANG Bai-juan, et al. Determination of Four Major Saponins in the Seeds of *Aesculus Chinensis* Bunge Using Accelerated Solvent Extraction Followed by High-performance Liquid Chromatography and Electrospray-time of Flight Mass Spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2007, 596(2): 273—280.
- [18] TAO Yan-fei, CHEN Dong-mei, CHAO Xiao-qin, et al. Simultaneous Determination of Malachite Green, Gentian Violet and Their Leuco-metabolites in Shrimp and Salmon by Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction and Auto Solid-phase Clean-up[J]. Food Control, 2011, 22(8): 1246—1252.

(上接第 8 页)

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 田丰伟, 任举, 卢蓉蓉, 等. 乳清浓缩蛋白可食用膜的应用研究[J]. 乳品科学与技术, 2009(3): 106—109.
- [3] 王洪江, 孙诚, 黄利强. 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[J]. 包装工程, 2011, 32(1): 46—49.
- [4] 张蕾, 潘丽, 王静. 相对湿度对去皮椒盐油炸花生氧化酸败的影响[J]. 包装工程, 1999, 20(1): 21—23.
- [5] 任举, 王新保, 卢蓉蓉, 等. 乳清浓缩蛋白可食用膜成膜工艺的研究[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(1): 55—59.
- [6] 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.
- [7] QB/T 1733. 6—93, 烤花生仁[S].
- [8] KRISTO E, BILIADERIS C G, ZAMPRAKA A. Water Vapor Barrier and Tensile Properties of Composite Caseinate-pullulan Films: Biopolymer Composition Effects and Impact of Beeswax Lamination[J]. Food Chem, 2006, 20(7): 753—764.
- [9] RODRIGUEZ M, OSÉS J, ZIANI K, et al. Combined Effect of Plasticizers and Surfactants on the Physical Properties of Starch Based Edible Films[J]. Food Res Int, 2006, 39: 840—846.