

## 维生素 A 强化乳清蛋白包装膜的研究

作者： 叶子杰 北京市青少年科学技术馆 邮编： 100009

指导教师： 马洪梅 北京市青少年科学技术馆

范克科 中国人民大学附属中学

任发政 中国农业大学食品科学与营养工程学院

### 摘 要

随着我国经济的高速增长，工业化生产的消费品越来越多地进入人们的生活，同时也产生了大量的包装废弃物，不仅造成资源的大量浪费，同时污染环境。因此开发可降解绿色包装材料和可食用包装膜已经成为食品工业的主要任务之一。可食性包装膜除了对食品的保护作用，还可发挥其作为食品特定组成部分，构成食品体系第二营养源的功能。

乳清蛋白具有很好的营养价值，独特的功能性质以及良好的成膜性，是一种理想的绿色包装材料。向乳清蛋白食品包装膜添加营养素，对其进行营养强化，是一种外源补充人类膳食缺乏的营养素的好方法。维生素 A ( $V_A$ ) 是中国人膳食中普遍缺少的成分，而  $V_A$  不稳定，用其他材料将其包埋起来制成微胶囊是保护其活性的一种有效手段。因此，本研究探究了以乳清蛋白作为壁材制做  $V_A$  微胶囊的工艺，以及微胶囊的添加对乳清蛋白膜的机械性能以及微观结构的影响，最后还研究了添加到乳清蛋白膜中的  $V_A$  在模拟的胃肠液中的释放情况。

这项研究的主要成果是采用乳清蛋白作为原料，研制了一种含有  $V_A$  微胶囊的营养强化食品包装膜，这种膜不仅可降解、对环境没有污染，还能够为人体补充  $V_A$ 。实验表明，此种膜具有良好的机械强度和水蒸气阻隔性，所包埋的  $V_A$  在模拟的胃肠液中能够有效地释放。

**关键词：**乳清蛋白，包装膜，维生素 A，微胶囊，营养强化

## 引 言

### 1. 背景

半个世纪以来,塑料包装材料由于其低廉的成本,良好的性能,精美的外观,一直被广泛应用在食品包装领域。然而,塑料是由一种或两种有机小分子单体聚合或共聚反应而制成的高分子聚合物,不易被微生物降解,也不能循环利用,造成的大量堆积,会严重污染环境。根据国际包装工业协会统计,对环境造成污染的垃圾中,塑料垃圾占 72%,其中很大一部分来自食品塑料包装废弃物。此外,塑料包装袋容易产生有害气体和异味,而且其中的一些添加剂、残留溶剂等还会从塑料包装向食品中迁移,会对人体造成一定的毒副作用。

随着食品工业的快速发展和人们环境保护意识的增强,塑料包装所带来的负面效应已日益受到人们的重视。近年来,世界各国开始加强对塑料包装的控制使用,意大利的卡多拉市从 1986 年底就立法禁止使用、销售塑料制食品容器及包装袋等,美国自 1992 年开始禁止使用塑料包装食品,我国也自 2008 年 6 月 1 日以来正式实行了“限塑令”。许多国家投入大量的人力物力,力求寻找可降解的绿色材料来取代塑料在食品包装中的应用。因此,开发可降解绿色包装材料和可食用包装膜已经成为了食品包装工业的首要任务之一。可食用膜不仅具有普通塑料包材对食品的保护作用,满足湿敏、氧敏、光敏等食品和鲜活农产品的保鲜要求,因其可食用特性,还可发挥其可作为食品特定组成部分,构成食品体系第二营养源的功能。

### 2. 乳清蛋白

乳清蛋白是一类利用现代先进工艺从乳清中提取出来的蛋白质,它易消化吸收、具有很高的代谢效率和生物学价值<sup>[1]</sup>。近几年来,乳清蛋白在生物高分子食品包装材料中的应用逐渐兴起。有文献报道<sup>[2-4]</sup>,乳清蛋白是一种良好的成膜基料。天然的乳清蛋白呈球形,利用分子间氢键、离子键、疏水键、偶极相互作用以及二硫键作用等来维持其稳定的结构。在生理 pH 值下,乳清蛋白分子结构紧密,表面由水化膜包围,内部则含有许多隐藏的-OH、-SH 和其他疏水基团。通过加热、酶处理、碱处理等变性手段,能破坏乳清蛋白的三级结构,使卷曲的球状分子链展开,解离出分子的亚基,从而导致蛋白质分子变性。变性后的蛋白质分子内部疏水基团、巯基暴露,分子间的相互作用加强,从而结合成立体网络结构,在合适的条件下就可以得到具有一定机械强度和阻隔性的膜<sup>[5]</sup>。

乳清蛋白是最近几年才被用作可食用包装膜的基质材料。国外有很多报道表明,乳清蛋白膜有很好的营养价值和独特的功能性质,例如良好的阻隔氧气、油脂和芳香类物质的性能。但是由于蛋白分子中氨基酸残基的亲水性,导致了乳清蛋白膜的水蒸气阻隔性较差,仍无法与塑料包装膜相比,极大地限制了其发展和应用。

国内对乳清蛋白膜的研究还处于初级阶段,姚晓敏<sup>[6]</sup>等、张占路<sup>[7]</sup>对乳清蛋白成膜工艺进行了研究,并将乳清蛋白膜用于果蔬的涂膜保鲜。但总体来说,我国对乳清蛋白膜的研究与发达国家还有很大的差距。

### 3. 微胶囊化维生素

维生素是维持人体正常生理功能所必需的一类微量低分子量有机化合物。在食品加工

中维生素不稳定性,选择一种相对缓和的微胶囊包被工艺是极为必要的。微胶囊是由天然或人工合成高分子制成的微型容器。包囊是指将固体颗粒、液体微滴或气体作为胶囊的芯材料,在其外形成一层连续而薄薄的包囊的过程。外部的一薄层物质称为壁材,此过程称为微胶囊技术。制备微胶囊型维生素常用的壁材有:淀粉及其衍生物类、糊精类、植物胶(海藻酸钠、琼脂、阿拉伯胶、黄原胶、卡拉胶等)、蛋白(明胶、酪蛋白及其盐类、植物蛋白等)、糖类(乳糖、糖浆、蔗糖、麦芽糖)、纤维素类、脂类(蜡类、卵磷脂、酯类等)等<sup>[8-10]</sup>。

乳清蛋白在宽广的 pH、温度和离子强度范围内具有良好溶解度,甚至在等电点即 pH4-5 时仍能溶解于水<sup>[11]</sup>,具有很好的微胶囊化特性,这使它成为一种新型的微胶囊壁材。常用到微胶囊化的乳清蛋白是乳清分离蛋白(WPI)和乳清浓缩蛋白(WPC)。乳清蛋白作为微胶囊产品壁材,已经应用于益生菌的包埋<sup>[12]</sup>,多不饱和脂肪酸 EPA(二十碳五烯酸)和 DHA(二十二碳六烯酸)的微胶囊化<sup>[13]</sup>,黄酮苷元微胶囊的制备<sup>[14]</sup>等等,得到的微胶囊产品具有较好的包埋效果和贮存稳定性。国内外对于以乳清蛋白作为壁材制备维生素微胶囊的研究鲜有报道。

#### 4. 乳清蛋白营养强化膜

乳清蛋白膜作为食品包装膜,目的是实现食品的贮藏保鲜,改良品质,强化营养和表面装饰。富含营养强化因子的包装膜更能提高食品的营养水平。

维生素 A,又称抗干眼醇,属于脂溶性维生素,其功能是维持眼睛在黑暗情况下的视力。缺乏维生素 A 时则患夜盲症。维生素 A 能促进儿童的正常生长发育,缺乏它时可引起生殖功能衰退,骨骼成长不良及生长发育受阻。维生素 A 还能维持上皮组织的健康,增加对传染病的抵抗力。长期缺乏维生素 A,会引起皮肤、粘膜的上皮细胞萎缩、角质化或坏死。而目前维生素 A 是中国人的膳食中普遍缺少的成分,对于儿童、青少年以及经常面对电脑的职业女性来说,补充维生素 A 是刻不容缓的事<sup>[15]</sup>。维生素 A 营养强化食品在许多国家得到广泛的应用。维生素 A 为淡黄色油溶液,溶于脂肪或有机溶剂,但不溶于水,难以均匀的添加于食品中,在食品加工过程中易遭破坏。若将维生素 A 微胶囊化,则既能保持其固有特性,又能弥补其不足。

以微胶囊化维生素 A 作为营养强化剂对食品包装膜进行营养强化,维生素 A 随可食性包装膜进入人体后释放出来,是一种很好的补充维生素 A 的途径。国内王华<sup>[16]</sup>,谢岩黎<sup>[17]</sup>已经研究并优化了维生素 A 微胶囊的制备,其在模拟胃液肠液中的释放也有人研究<sup>[18]</sup>。以乳清蛋白为壁材制备维生素 A 胶囊,并将其添加到乳清蛋白食品包装膜中对其进行营养强化,这在国内外研究中报道都较少。

#### 5. 目的和意义

随着我国食品工业的发展,食品包装的需求也越来越大,带给可食用包装膜巨大的市场发展潜力。这项研究以乳清蛋白为基础成膜材料,以乳清蛋白作为壁材制备微胶囊化维生素 A,对乳清蛋白膜进行营养强化,以得到一种营养强化食品包装膜。这种膜不仅可降解、对环境没有污染,还能够为国人补充膳食中缺乏的维生素 A,提高我国青少年体质;同时可为具有丰富营养价值和功能性质的乳清蛋白这些工业副产物开辟新的应用领域。

## 实验一 含维生素A乳清蛋白微胶囊的制备

维生素 A 是人体不可缺少的一种重要的维生素。它能促进儿童和青少年长高，提高视力，使皮肤湿润、光滑细嫩，预防皮肤癌，减少传染病的发生，防止多种上皮肿瘤发生，促进鼻、喉、肺等表层的正常运作。但维生素 A 只可以在动物食品中发现,尤其是肝脏中，植物能在人体内转化成的维生素 A 的量非常少。因此，以植物性食物为主的亚洲和非洲人  $V_A$  缺乏严重。中国人几乎每人都缺乏维生素 A, 其中妇女、儿童和青少年表现更为突出。维生素 A 直接关系到儿童、青少年的生长发育,女士的外观和健康<sup>[15]</sup>。所以在中国人饮食中补充维生素 A 刻不容缓。目前  $V_A$  营养强化食品在许多国家得到广泛的应用， $V_A$  为淡黄色油溶液,溶于脂肪或有机溶剂，但不溶于水，在食品加工过程中易遭破坏。若将  $V_A$  微胶囊化，则既能保持  $V_A$  的固有特性，又能弥补其不足。目前，国内外关于  $V_E$  和  $V_D$  的微胶囊化研究比较深入<sup>[19]</sup>，但  $V_A$  微胶囊的研究很少。

目前国内用于  $V_A$  包埋的壁材有明胶<sup>[16]</sup>、变性淀粉<sup>[17]</sup>，用天然乳清蛋白作为壁材的研究未见报道。微胶囊化的包埋率（通过测定胶囊中  $V_A$  的总量和未包埋量来计算）是评价微胶囊品质的重要参数。本实验以乳清蛋白为壁材，用喷雾法制备  $V_A$  微胶囊，设定了不同的芯壁比、均质压力和喷雾干燥的进风温度，以  $V_A$  的包埋率和感官性质来评定成品的质量成品。

### 1 实验方法

#### 1.1 材料

$V_A$ ，德国巴斯夫公司；乳清分离蛋白（BIPRO），美国 DAVISCO 公司；盐酸，乙酸，氢氧化钠，石油醚，北京化学试剂公司（化学纯）。

#### 1.2 仪器与设备

79-1 型磁力加热搅拌器；HH-2 型数显恒温水浴锅；JJ-1 型定时电动搅拌器；Spectrumlab52 型紫外分光光度计；pHS-25B 型数字酸度计；电子分析天平；高剪切乳化分散机 FA25（上海福鲁克流体机械公司），高压均质机（ATS，AH100D）LPG-5 型离心式喷雾干燥机。

#### 1.3 方法

##### 1.3.1 工艺流程

芯材( $V_A$ )+ 壁材(乳清蛋白)→乳化→高压均质→喷雾干燥→微胶囊产品

##### 1.3.2 操作要点

取 5g 乳清蛋白溶于 100g 的蒸馏水，合并后加的  $V_A$  粉末，在避光条件下乳化，乳化，温度 45~60℃，将 pH 值调节 8.0，10000rpm 高速剪切，之后一定的高压下均质三次；最后进行喷雾干燥；确定试验条件<sup>[16,19,20]</sup>，对试验条件下的微胶囊的包埋率进行测定。

#### 1.4 微胶囊化效果的评定

### 1.4.1 微胶囊中 $V_A$ 总量的测定<sup>[21]</sup>

#### 1.4.1.1 紫外分光光度法制定 $V_A$ 标准工作曲线

维生素 A 标准贮存液(1000IU/mL): 置醋酸维生素 A 标准样品(德国 Merck 公司, 1000000IU/g)于 65℃水浴, 使其充分液化、摇匀。稍冷, 精确称取 0.1000g 于 100mL 棕色容量瓶中, 加异丙醇溶解并定容至刻度。

维生素 A 标准使用液(10IU/mL): 精确移取 1.0mL1000IU/mL 维生素 A 标准贮存液于 100mL 棕色容量瓶中, 用异丙醇定容至刻度。

分别移取 10 IU/mL 维生素 A 标准使用液 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mL 于 10mL 棕色容量瓶中, 异丙醇定容至刻度, 摇匀。浓度分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0IU/mL。以异丙醇为空白对照, 调零, 于 328nm 处测定标准系列溶液的吸光度。以浓度为横坐标、吸光度为纵坐标得到维生素 A 标准工作曲线方程。

#### 1.4.1.2 微胶囊样品中 $V_A$ 总量的测定

皂化: 精确称取样品 1.5000g 于平底烧瓶中, 加入 10mL、50%KOH 溶液 20mL 无水乙醇、3 粒沸石, 摇匀, 装上回流冷凝管, 在 85℃~90℃水浴回流 60min。

提取: 样品皂化完全后, 用 10mL 温水冲洗冷凝管, 将皂化液转入 250mL 分液漏斗中, 每次用 30mL 无水乙醚提取 3 次皂化液, 将乙醚层合并, 用温水洗涤乙醚层(每次 15mL)至洗涤水呈中性, 弃去水层。乙醚提取液经置有少量无水硫酸钠的小漏斗滤入平底烧瓶, 用 20mL 乙醚分 2 次洗涤分液漏斗, 洗涤液同样经置有少量无水硫酸钠的小漏斗合并至平底烧瓶。

挥发除去溶剂: 将平底烧瓶置于水浴中, 蒸馏并回收乙醚, 待残留物剩 1mL 左右时, 停止蒸馏。

测定: 于残留物中加入异丙醇使之溶解, 并转移至 10mL 棕色容量瓶中, 定容至刻度, 待测。

以 1.5mL 蒸馏水代替样品, 其余操作相同, 得到样品空白液为参照调零, 于 328nm 处测定样品液的吸光度。样品中维生素 A 的含量按下式计算:

$V_A$  含量=C/W\*10(IU/g) [C 为样品的吸光度 A 代入回归曲线方程计算得到的测定液浓度 (IU/mL), W 为样品的重量(g), 10 为样品测定液的体积]

### 1.4.2 微胶囊中未包埋 $V_A$ 量的测定<sup>[22]</sup>

取小锥形瓶, 称量( $W_1$ )。取样品适量(准确至 0.0002g)置于小烧杯中, 加入 5ml 乙醚, 轻轻震荡后过滤, 收集滤液至小锥形瓶中, 反复洗脱 3 次, 放入 60℃烘箱中烘至恒重, 称量( $W_2$ )。未包埋  $V_A$  量 = $W_2 - W_1$ 。

### 1.4.3 评定指标

以微胶囊包埋率为评价指标。

包埋率=1-未包埋微胶囊包埋  $V_A$  量/微胶囊中  $V_A$  总量×100%

### 1.4.4 产品感官评定

对微胶囊气味, 色泽, 组织状态进行评定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 芯壁比对 $V_A$ 微胶囊的影响

选用不同芯壁比，在乳化时间为 30min、反应温为 40℃条件下试验。

表 1 芯壁材比对  $V_A$  包埋率影响

芯壁材比 (%)	5	10	20	30
微胶囊包埋率 (%)	78.15	75.12	65.12	54.12

从表 1 可以看出，随着微胶囊芯壁比的提高，微胶囊的包埋率在逐渐降低，但是当芯壁材比较低时，尽管包埋率较高，但是包埋的  $V_A$  的量很有限，包埋效率较低，故综合考虑，选取芯壁材比为 10% 较为合适。

### 2.2 不同的均质压力对 $V_A$ 微胶囊的影响

在芯壁材比确定，芯材添加量在 10%情况下，考察均质压力对包埋率的影响。

从表 2 可以看出，经高速分散得到的粗乳状液如不经过均质作用， $V_A$  的包埋率明显的低于经过均质后的产品，并且微胶囊的包埋率随均质压力的增大而增大，这主要是由于经过均质作用，乳状液的稳定性及均一性得到很大程度的提高，所以，本次试验采用 40Mpa 的均质压力，均质三次。

表 2 不同的均质压力对  $V_A$  微胶囊的影响

均质压力 (Mpa)	微胶囊的包埋率 (%)
0	40.12
10	51.48
20	62.51
30	75.12
40	80.45

### 2.3 不同的喷雾干燥温度对 $V_A$ 微胶囊的影响

表 3 不同的喷雾干燥温度对  $V_A$  微胶囊的影响

试验号	进风温度 (℃)	包埋率 (%)	产品物性
1	170	70.15	稍粘壁，流动性差
2	180	82.15	不黏壁，流动性好
3	190	75.15	不黏壁，流动性一般
4	200	72.15	粘壁，流动性差

从表 3 可以看出，喷雾干燥的进风温度对微胶囊产品的包埋率有一定的影响。进风温度涉及到干燥速度及干燥能力，同时又影响到产品的颗粒结构及热敏性成分的稳定性。当喷雾干燥进风温度低时，产品干燥速度慢，而且在生产过程中易粘壁；但进风温度过高时，水分散失过快，囊壁表面凹陷，但进风温度过高，会使水分散失过快，易粘壁，并且在高温下芯材易发生氧化变质，从而降低微胶囊的质量，考察进风温度对微胶囊包埋率的影响发现，当进风温度为 180℃，包埋率最大。

### 3 结论

通过上面的研究，我们确定当芯壁材在 10%，均质压力在 40Mp 下均质三次，得到的  $V_A$  的包埋率最大，通过采用喷雾干燥的方法，喷雾干燥进风温度为 180℃，其微胶囊的包埋率可以达到 80%，通过产品感官评定，发现微胶囊为白色粉末，具有很好的水溶性，良好的流动性及分散性，稳定性等性能。

## 参考文献

- [1] 秦宜德, 邹思湘. 乳蛋白的主要组分及其研究现状. 生物学杂志, 2003, 20(2): 5~7
- [2] McHugh, T.H., Krochata, J.M. Milk-protein-based edible films and coatings. Food Technology, 1994, 48(1): 97~103
- [3] McHugh, T.H., Krochata, J.M. Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 59(2): 416~419
- [4] 莫文敏. 可食性大豆蛋白膜性能的强化和应用研究: [硕士学位论文]. 上海: 华南理工大学, 2001
- [5] 王芳, 张兰威. 乳清蛋白可食用膜的研究进展. 乳业科学与技术, 2007, 124(3): 109~112
- [6] 姚晓敏, 孙向军, 郁静. 乳清蛋白成膜工艺的研究. 上海交通大学学报, 2003, 22(4): 367~374
- [7] 张占路. 可食性乳清蛋白膜性质研究及其在果蔬保鲜中的应用: [硕士学位论文]. 江苏: 江南大学, 2003
- [8] Fereidoons, X.Q. Han. Encapsulation of food ingredients. CRC Reviews in Food Sci. And Nutri., 1993, 33(6): 501~547
- [9] 孙兰萍, 许晖, 张斌, 马龙, 伍亚华. 食品成分微胶囊制备技术及发展趋势展望. 农产品加工·学刊, 2008, 5: 12~17
- [10] 王俊强, 顾震, 马天贵, 周志娥. 微胶囊壁材的选择及其在食品工业中的应用. 江西科学, 2008, 26(2): 242-244, 247
- [11] 王璋. 食品化学. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [12] Picot, A., Lacroix, C. Production of multiphase water-insoluble microcapsules for cell microencapsulation using an emulsification/spray-drying technology. Journal of Food Science, 2003, 68, 2693-2700
- [13] 殷小梅, 许时婴. EPA、DHA 的微胶囊化: 壁材的筛选. 食品与发酵工业, 1999, 26(1): 33-36
- [14] 吴超, 黄酮苷元的制备及其微胶囊化. [硕士学位论文]. 江苏: 江南大学, 2006
- [15] 刘志华. 维生素 A 与人体健康. 考试周刊, 2008, 31: 237-238
- [16] 王华, 王泽南, 赵晓光. 维生素 A 微胶囊化工艺的研究. 食品科学, 2006, 27(11): 366-369
- [17] 谢岩黎, 周惠明, 钱海峰. 模糊数学在维生素 A 微胶囊工艺参数优化中的应用研究. 食品与生物技术学报, 2006, 25(6): 29-33
- [18] 谢岩黎, 史秀丽. 微胶囊化维生素 A 在模拟胃肠液中释放特性的研究. 现代食品科技, 2007, 23(11): 27-29
- [19] 葛毅强. 天然维生素 E 微胶囊化的研究. 中国油脂, 2000, 3.
- [20] 张燕萍, 李世勇. 变性淀粉作维生素 E 微胶囊壁材的研究. 粮食与饲料工业, 2001, 6.
- [21] 王明华, 丁卓平, 刘振华. 酸奶中维生素 A 含量的测定. 上海水产大学学报, 1999, 8(2):

185-188

- [22] 天津大学物理化学教研室编. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [23] 王晶. 乳清蛋白基可食用膜的研究. [硕士学位论文]. 北京: 中国农业大学, 2007
- [24] Gontard, N., Guilbber, S., Cuq, J. L. Edible wheat gluten film: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 1992, 57(1), 190~199
- [25] ASTM, 1995. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. In: *Annual Book of ASTM Standards*, 8(1). ASTM: West Conshohocken, PA, pp.182~190
- [26] 胡新宇, 李新华. 可食性淀粉膜制备材料与工艺的研究. *沈阳农业大学学报*, 2000, (3): 267~271
- [27] Fang, Y., Tung, M.A., Britt, I.J., et al. Tensile and barrier properties of edible films made from whey protein. *Journal of Food Science*, 2007, 67(1): 188~194
- [28] 庄越, 曹宝成, 萧瑞祥. 实用药物制剂技术. 北京: 人民卫生出版社, 1999
- [29] 叶盛英, 王世岭, 高申. 重组人表皮生长因子在人工胃液和肠液中的稳定性. *第二军医大学学报*, 2003, 24(7): 810- 811
- [30] AACC. *Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists. Tenth Edition Volume II*, American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, 2000