乳清蛋白胶体物化特性的应用研究进展

刘 飞、杜秉健、张春月、冷小京*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院、北京 100083)

摘 要: 乳清蛋白是生产干酪时的一种天然副产物,是牛奶中乳蛋白的主要成分之一,它不仅具有优异的营养特性,还具有独特的胶体物化特性。本文综述了利用乳清蛋白胶体特性发展的微胶囊和可食用包装膜技术的研究进展。利用乳清蛋白的凝胶特性,在合适的条件下制备以乳清蛋白为壁材的微胶囊,可以对功能成分进行包埋并实现肠溶缓释;制备具有一定机械强度和阻隔性的可食性蛋白膜,可以运载多种功能因子,作为食品包装减缓食品中的营养流失并延长食品的货架期。

关键词: 乳清蛋白; 凝胶; 功能因子; 微胶囊; 可食用膜

Application progress of the physico-chemical properties of whey protein colloids

LIU Fei, DU Bing-Jian, ZHANG Chun-Yue, LENG Xiao-Jing*

(Food Science and Nutrition Engineering Institute, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Whey protein, one of the major components of milk proteins, is an essentially by-product of cheese making, which has not only excellent nutritional properties, but also unique colloidal physicochemical properties. This paper reviews the technology progress of using whey protein colloid properties in fields of the micro-capsulation and edible packaging films. The functional components can be embedded by the microcapsule prepared with whey protein and controlled and released in enteric. The edible film, carrying a variety of functional factors, with certain mechanical strength and barrier properties prepared by whey protein could reduce the loss of nutrients in food and extend the shelf life of food.

KEY WORDS: whey; gel character; functional factors; microcapsule; edible film

1 引 言

乳清蛋白是牛奶中乳蛋白的主要成分之一, 是乳制品企业利用牛奶生产干酪时所得的一种天然副产物。它除了具有较高的营养、极好的溶解性、优良的乳化性以外, 还具有独特的胶体特性。

乳清蛋白通过分子间氢键、离子键、疏水键、二硫键以及偶极相互作用等来维持其稳定的球形结构。在生理 pH 值下,乳清蛋白分子结构紧密,表面由水化膜包围,内部含有许多隐藏的-OH、-SH 和其他疏水基团,加热处理能破坏乳清蛋白的三级结构,展开卷曲的球状分子链,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

基金项目: 国家自然科学基金项目(31171771)、"十二五"国家科技支撑计划项目(2011BAD23B04)、奶牛产业技术体系北京市创新团队

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (31171771), National Science and Technology Support Program (2011BAD23B04) and Beijing Dairy Industry Innovation Team

^{*}通讯作者:冷小京, 副教授, 主要研究方向为可食用膜、食品微胶囊及纳米胶囊, E-mail: lengxiaojingcau@163.com

^{*}Corresponding author: LENG Xiao-Jing, Associate Professor, College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, No.17 Qinghua East Road, Haidian, Beijing 100083, China. E-mail: lengxiaojingcau@163.com

分子内部巯基等疏水基团会暴露,分子间通过形成新的二硫键结合成立体网络结构^[1](图 1),形成凝胶。在合适的条件下可以作为微胶囊的壁材包埋油溶性物质,或者失水干燥后形成具有一定机械强度和阻隔性的可食性蛋白膜。本文主要探讨以乳清蛋白微胶囊和可食用包装膜为载体运载功能因子的研究进展。

2 乳清蛋白制备微胶囊载体的研究

2.1 乳清蛋白作为微胶囊壁材的研究

乳清蛋白作为微胶囊的壁材,不仅具有营养价值,还可以通过凝胶形成的网络结构降低温度、氧气、光照、pH等环境因素对微胶囊内活性物质的影响和破坏,保护敏感芯材的功能活性。

乳清蛋白单独作为微胶囊壁材的研究比较成熟。 Young 等 $^{[2]}$ 使用乳清蛋白与乳化剂一起,包埋卵黄免疫球蛋白,并证明在 $4 \sim 37$ °C之间,免疫球蛋白能保持 74%的活性。Donnelly 等 $^{[3]}$ 的实验结果也表明,用乳清蛋白包埋和保护鱼油时,乳清蛋白不仅可以起到乳化作用,还可以通过静电推斥作用防止自由基进入微胶囊内部,减少不饱和脂肪酸的氧化。Djordjevic 等 $^{[4]}$ 证明溶解在玉米油里的不饱和脂肪酸在 pH3 时,用带有正电的自然状态的乳清蛋白包埋,其乳化体系稳定性高于酪蛋白制备的微胶囊。柴智等 $^{[5]}$ 利用变性的乳清蛋白与 Ca^{2+} 形成的钙桥结构以及乳清蛋白分子间的二硫键作用,制备了包埋水溶性维生素 B_{12} 的微胶囊,该微胶囊在胃肠道中具有一定的缓释效果。

2.2 乳清蛋白与多糖复配体系作为微胶囊壁材的研究

乳清蛋白通过网状结构对芯材具有较好的保护效果,但由于它易被胃蛋白酶水解,造成芯材在胃酸环境下释放,无法顺利到达肠道发挥其功能活性。并且乳清蛋白较高的疏水性和单纯以乳清蛋白为壁材的微胶囊整体结构的松散性,使得其对疏水芯材和亲水芯材的包埋率都较低。目前,常用乳清蛋白与多糖复配提高壁材的亲水性,抑制疏水芯材在囊壁中的迁移,改善壁材的结构特性,形成双层囊壁,有效的保护芯材并实现肠溶特性。

Chen 等^[6]研究发现、用乳清蛋白和海藻酸钠复配作 为微胶囊的壁材, 可形成 100 µm 左右的包裹核黄素的小 颗粒, 当其被人体摄入时, 乳清蛋白和海藻酸钠的外壳可 保护核黄素不受胃酸的破坏、而在小肠中完全释放出来并 发挥其生理功能。李彬等^[7]研究发现, 在 pH3 的条件下, 包 埋率和肠溶缓释效果主要受多糖带电量的影响,带电量最 大的果胶包埋率最高, 为 94.3%±3.7%, 比纯乳清蛋白提高 了近 50%; 在肠溶缓释方面, 芯材胃部释放损失减少近 70%。Mishra[8]认为,在乳清蛋白-多糖复配形成的乳化体 系当中, 蛋白一般吸附在油-水界面起乳化作用, 而亲水的 多糖则吸附在蛋白表面, 形成第二层壁材稳定乳状液。 杨 丽芳等[9]利用乳清蛋白和海藻酸钠制备的微胶囊, 可以有 效保护对酸性条件和氧气非常敏感的芯材 BBMN68 益生 菌、使其在 pH4.7 的酸奶中维持活性(活菌数大于 10⁶ CFU)21 天以上、同时具有肠溶效果。Sundaram 等[10]用乳 清蛋白和海藻酸钠制备了 60 nm 的微胶囊, 该微胶囊可通 过 pH 值控制其芯材的释放。

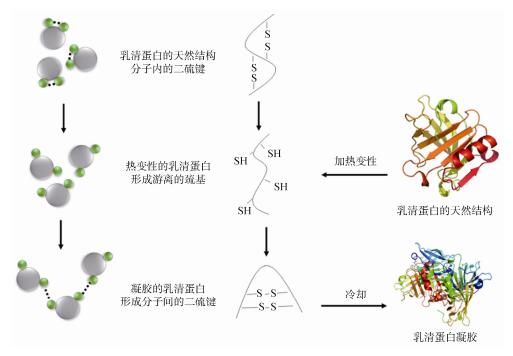


图 1 乳清蛋白热变性凝胶示意图

Fig. 1 Whey protein gel molecular appearance during heat-induced gelation

2.3 乳清蛋白微胶囊运载多重功能因子的研究

乳清蛋白与多糖复配形成的微胶囊具有较好的芯材 保护和肠溶效果,但要将多种易受环境影响或破坏的营养 成分(维生素、激素、氨基酸等), 甚至互不相容的水溶性与 油溶性成分同时进行运载、需要多重隔室结构的微胶囊[11]、 如双乳化微胶囊。Jimnez 等[12]在 pH3 条件下、用乳清蛋白 分别与阿拉伯胶和果胶制备了包埋 Fe²⁺的 W/O/W 双乳化 微胶囊, 研究发现, 拥有链状结构的果胶形成的双乳化微 胶囊颗粒更稳定,内水相中的芯材的肠溶释放效果更好。 Axel 等[13]用乳清蛋白和黄原胶制备了 W/O/W 的双乳化微 胶囊、发现在乳清蛋白等电点以上、以消耗聚集(depletion aggregation)形成双乳化微胶囊, 在等电点以下以静电吸引 形成双乳化微胶囊。刘飞等[14]优化了乳清蛋白双乳化微胶 囊的制备条件, 将微胶囊的颗粒大小由 40 um 减小至 500 nm、并将乳清蛋白-多糖形成的外壳厚度调整为20~56 nm、 这个厚度与多糖的带电量直接相关(图 2)。模拟体内胃肠道 的释放实验表明, 脂溶性营养物质的模释放受乳清蛋白和 多糖的协同影响, 水溶性营养物质的释放受乳清蛋白-多 糖复合物和油脂的协同影响[15]。

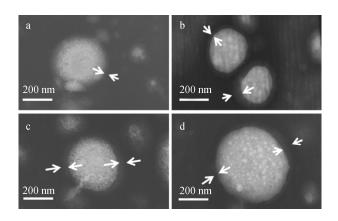


图 2 典型的乳清蛋白-多糖形成的双乳化微胶囊的透射电镜照片 Fig. 2 TEM images of the typical WPI-PS double emulsified droplets (a)纯乳清蛋白; (b)乳清蛋白-阿拉伯胶体系; (c) 乳清蛋白-果胶体 系; (d)乳清蛋白-卡拉胶体系.

(a) pure WPI; (b) WPI-GA; (c) WPI-LMP; (d)WPI-KCG

3 乳清蛋白制备可食用膜载体的研究

国内外利用乳清蛋白的凝胶特性制备乳清蛋白膜的研究也较多,因为乳清蛋白与其他蛋白(玉米醇溶蛋白、小麦谷蛋白、大豆分离蛋白等)或多糖(淀粉、纤维素、卡拉胶、果胶等)制备的可食用膜相比,具有更好的机械强度和阻隔性能^[16]。虽然自然状态下的乳清蛋白溶液也可制得可食用膜,但它在干燥成膜过程中会脆断成小片^[17],而变性处理的乳清蛋白可以通过分子间的二硫键等作用力结合成稳固的立体网络结构、形成性能稳定的可食用膜。

3.1 乳清蛋白膜的研究

乳清蛋白膜是乳清蛋白凝胶结构重排后形成的,主要受到乳清蛋白成膜液浓度、pH 值、离子强度、变性时间、变性温度、增塑剂的种类和用量等因素的影响(表 1)。其中变性时间和变性温度影响着乳清蛋白分子变性的状态以及变性分子聚集的进程。研究表明,随着乳清蛋白变性程度的增加,乳清蛋白膜的机械强度升高 $^{[1]}$ 。Mchugh $^{[17]}$ 研究发现,形成乳清蛋白膜的变性条件为 $75 \sim 100$ $^{\circ}$ 加热。王晶等 $^{[18]}$ 进一步研究发现,当变性温度为 80 $^{\circ}$ 、变性时间为 30 min 时,大部分乳清蛋白球状分子已近乎完全变性、展开、交联,形成致密的网络结构,膜的机械强度和阻隔性能达到最优。

可食用膜的透水性和透气性与食物的水分流失、呼吸 作用产生二氧化碳的排放、食品老化等密切相关。乳清蛋 白可在食物表面形成表面光滑、内部结构紧密、空隙狭小 的可食用膜, 但较胶原蛋白、小麦谷蛋白、大豆分离蛋白 形成的可食用膜具有更好的透气性[19]。乳清蛋白膜在形成 过程中易失水变脆、增塑剂可以结合大量的水分子、提高 膜的含水量, 并通过与蛋白分子间的键合作用, 削弱蛋白 分子间或分子内的相互作用, 软化乳清蛋白膜的刚性结构, 赋予一定的柔韧性,从而改变乳清蛋白膜的机械性能以及 水分和气体的阻隔效果^[20,21]。Shaw 等^[22,23]研究发现、随着 甘油、山梨醇等含量的增加、乳清蛋白膜的延展性和水蒸 气透过率显著提高。Chick 等研究进一步发现、与山梨醇相 比, 甘油做为增塑剂形成的乳清蛋白膜的延展性约提高 20%[24]。但山梨醇比甘油在乳清蛋白膜的水分和氧气阻隔 性方面的效果更好[1], 这是因为水分和氧气的阻隔性能主 要由增塑剂分子的大小、形状和分子间的距离决定[21]。

3.2 乳清蛋白与多糖、蛋白、油脂复配膜的研究

虽然纯乳清蛋白膜有很多特性,但其机械强度变化幅度窄,水分阻隔性能差等问题仍然限制其发展和应用,通过多糖或其他蛋白复配可以改进乳清蛋白膜的机械性能^[25, 26];通过油脂复配可以改进乳清蛋白膜的水分阻隔性能^[27]。

由于多糖复杂的三维结构和带电性,与乳清蛋白复配的相容性更加重要^[28]。在膜的形成过程中,多糖的羟基可以与乳清蛋白形成大量的氢键,或者带电的多糖(海藻胶、果胶、羧甲基纤维素等)与乳清蛋白的带电基团结合,形成致密的网络结构,影响乳清蛋白膜的机械强度^[1,29]。蛋白质由于具有较多的氨基、羟基和羧基等极性官能团,具有很强的结合氢键的能力和典型两性电介质特性,有利于与乳清蛋白交叉、混合、共聚形成高强度膜。王晶等^[18]制备了一种乳清蛋白-丝胶复配膜。当丝胶浓度为 0.1%时,复合膜的拉伸强度可达 10.86 N/mm², 较纯乳清蛋白膜强度提升 10%左右。蒋艳枫等^[30]研究了乳清蛋白与明胶复配的可食用膜中明胶含量对复合膜的影响。研究发现,在乳

表	1	乳清蛋白膜的影响因素
Table 1	Th	e influence factors of WPI film

	适宜范围	机械强度	延展性	透水性
WPI 的浓度(w/w)	8~11%	增加	降低	增加
成膜液的 pH 值	7~9	不变	不变	增加
离子强度(Na ⁺)	5~40 mmol/L	增加	不变	先降低后增加
变性时间	15~60 min	增加	降低	先降低后不变
变性温度	75~100	增加	降低	先降低后增加
增塑剂用量(WPI: plasticizer)	3: 1~1: 1	降低	增加	增加

清蛋白与明胶为 1:1 时,膜的刺穿强度达到最小值 (25.1 ± 1.5) N/mm²,仅为纯乳清蛋白膜的 50%,但复合膜的 断裂拉伸率却提升数倍。

乳清蛋白在低相对湿度的条件下,形成的乳清蛋白膜具有较好的氧气、油脂的阻隔性能以及较差的水分阻隔性能。由于油脂能够填充乳清蛋白凝胶中的孔隙,常被用来作为提高乳清蛋白膜水分阻隔性能的复配成分[1]。油脂的添加,虽然可以提高膜的水分阻隔性能,但同时对膜的机械性能和感官质量有较大影响,因为油脂溶解需要溶剂以及高温需求^[24]。一般来说,油脂含量越高,复配膜的机械强度和拉伸强度越低。固体油脂比液体油脂形成的乳清蛋白复配膜阻隔性能更好,其中高熔点的脂肪酸、氢化植物油的效果最佳^[31]。研究还发现,油脂的种类对乳清蛋白膜的影响也存在很大差异,乳清蛋白与棕榈油复配形成的可食用膜强度最大,与小烛树蜡复配形成的可食用膜的机械强度最差^[16]。

3.3 乳清蛋白膜运载功能活性因子

乳清蛋白膜除了具备膜的基本性质以外,还可以通过其凝胶形成的三维网络结构运载不同的功能活性因子,如营养成分、抗紫外线成分、抑菌成分、抗氧化成分等,实现不同的功能特性。一般来说,为保证乳清蛋白膜原有的机械性能,功能活性因子的添加量都有一个限值^[32-34]。

3.3.1 乳清蛋白膜运载营养成分

乳清蛋白因其自身较高的营养价值和良好的生物相容性,将其作为营养成分的载体在科研和实际应用领域都得到了广泛关注。营养成分被包埋或者运载之后,其功能活性是否可以在生理条件下得到发挥,主要有两方面决定:(1)营养成分在包埋或运载之后到食用之前能保持其功能活性;(2)营养成分被人体吸收之后,是否可以到达靶向位点发挥作用。目前,乳清蛋白运载营养成分的应用性研究主要集中在生物医药领域,食品领域相对较少,主要是乳清蛋白与食品中多种组分的相容性以及乳清蛋白膜对食品口感的影响限制了其应用,但乳清蛋白膜运载一些营养成分的基础研究相对较多。柴智等[35]通过在乳清蛋白膜中添加乳清蛋白-钙微胶囊,在保持膜机械性能的情况下,制备了含钙 1%的乳清蛋白膜。李彬等[36]以酪蛋白磷酸肽钙-乳

清蛋白复合膜作为依托膜, 酪蛋白磷酸肽钙为富钙膜, 制备了钙含量高达 28%的双层复合膜, 但它的机械性能较纯乳清蛋白膜有显著下降。刘飞等 $^{[13]}$ 利用热不相容原理, 通过双乳化方法制备了同时运载油溶性 V_E 和水溶性 V_{B2} 的双乳化乳清蛋白-多糖复合膜, 该膜中包含的营养因子可以在肠道中释放。

3.3.2 乳清蛋白膜运载抑菌剂

随着生活水平的提高,在食品中添加抑菌剂抑制致病菌等微生物繁殖的手段越来越被消费者抵触。在食品表面包裹抑菌膜正在成为一种简单、直接、高效的措施,延缓、减少、抑制食品中微生物的繁殖。因此,在可食用膜中添加抑菌功能成分并保持其功能活性,可以有效延长产品的寿命。在可食用膜中常使用抑菌成分主要有:有机酸、细菌素(nisin等)、酶(溶菌酶等)、气体(二氧化碳等)以及一些天然提取物,但考虑到作为食品包装的可食用膜的安全性、运载便携性、抑菌剂使用量的限制等因素,膜中可选择的抑菌剂相对较少[37-43](表 2)。研究表明,在乳清蛋白膜中添加山梨酸、柠檬酸、苹果酸、纳他霉素[44]、nisin[45]、大蒜素[46]等抗菌剂的抗菌效果最佳。

表 2 食品中的抗菌剂及使用浓度

Table 2 Selected examples of antimicrobial agents and concentration ranges approved for use in contact with foods

抑菌剂种类	活性成分	食品中使用的浓度范围	
细菌素	乳酸链球菌素	1.56 ~ 100 μg/mL	
酶	葡糖氧化酶	10 mg/mL	
	乳过氧化物酶	10 mg/mL	
	溶菌酶	5 mg/mL	
	乳酸	26 ~ 45 mg/mL	
	柠檬酸	9 ~ 26 mg/mL	
有机酸	酒石酸	9 ~ 26 mg/mL	
нинх	丙酸	37 mg/mL	
	苯甲酸钠	$2.5 \sim 5 \text{ mg/mL}$	
	山梨酸	15 mg/mL	
多烯类	纳他霉素	$10~\mu g/mL$	
提取物	朝鲜蓟	\geq 2.5 mg/mL	
	大蒜素	30 mg/mL	
	迷迭香	> 40 mg/mL	

3.3.3 乳清蛋白膜运载抗氧化剂

食物在代谢过程中产生的自由基会引起食物中一些营养成分和功能成分的破坏。抗氧化剂可清除这些自由基,防止食物的腐败、变色、质构变化,进而延长货架期^[47]。早期多将人工合成的抗氧化剂(例如丁基苯甲醇、丁羟茴香醚等)整合在高密度聚苯乙烯的包装膜内,防止食物的氧化破坏^[48]。近年来,绿原酸、阿魏酸^[49]、槲皮素^[50]等天然抗氧化剂在可食用膜中的应用得到关注和发展。由于变性乳清蛋白复杂的结构和蛋白质的带电性等特性,使得一些天然抗氧化剂不能在乳清蛋白膜中长期保持功能活性,所以乳清蛋白膜中常用较稳定的抗氧化剂。李艳霞等^[51]在乳清蛋白中添加 2%的 TiO₂ 形成的复合膜,紫外线透光率仅为 6%,具有良好的防紫外线效果,起到一定的抗氧化效果。抗坏血酸棕榈酸酯和维生素 E 应用于乳清蛋白膜中,其抗氧化活性也得到很好的保持^[52]。

4 总结与展望

乳清蛋白虽然具有一些特性,但对于它的应用还处于研究阶段。乳清蛋白作为微胶囊主要应用于药物靶向释放,乳清蛋白膜主要用于改善食品的品质并延长食品的货架期。乳清蛋白最大的特性是可食用和生物降解性^[25, 27],Li^[53]将乳清分离蛋白膜放入商业混合肥料中,7天后 80%的固形物被降解,这说明乳清蛋白膜具有良好的可降解性。但是乳清蛋白作为包装,它的生物降解周期应该比食品的腐败周期长,才能用于实际的食品工业生产^[54,55]。

参考文献

- Perez-Gago MB, Krochta JM. Formation and properties of whey protein films and coatings [J]. Protein-Based Films Coat, 2002, 6: 159–180.
- [2] Cho YH, Lee JJ, Park IB, et al. Protective effect of microencapsulation consisting of multiple emulsification and heat gelation processes on immunoglobulin in yolk [J]. J Food Sci, 2005, 70: 148–151.
- [3] Donnelly J, Decker E, McClements D. Iron catalyzed oxidation of menhaden oil as affected by emulsifiers [J]. J Food Sci, 1998, 63: 997–1000.
- [4] Djordjevic D, McClements DJ, Decker EA. Oxidative stability of whey protein - stabilized oil - in - water emulsions at pH3: potential ω-3 fatty acid delivery systems (part B) [J]. J Food Sci, 2004, 69: C356–C362.
- [5] 柴智,冷小京. 钙诱导乳清分离蛋白包埋体系对 V_{B12} 的稳态研究[J]. 食品科学, 2010, 31: 1-4. Chai Z, Leng XJ. Effect of calcium-induced whey protein encappuslation
 - system on stability of vitamin B12[J]. Food Sci. 2010, 31: 1–4.
- [6] Chen L, Subirade M. Alginate—whey protein granular microspheres as oral delivery vehicles for bioactive compounds [J]. Biomater, 2006, 27: 4646–4654.
- [7] Li B, Jiang Y, Liu F, et al. Study of the encapsulation efficiency and controlled release property of whey protein isolate--polysaccharide complexes in w₁/o/w₂ double emulsions [J]. Int J Food Eng, 2011, 7: 180-186.
- [8] Mishra S, Mann B, Joshi V. Functional improvement of whey protein concentrate on interaction with pectin [J]. Food Hyd, 2001, 15: 9–15.

- [9] 杨立芳. 长双歧杆菌 BBMN68 微胶囊的制备[D]. 北京: 中国农业大学, 2013
 - Yang LF. Preparation and functional evaluation of Bifidobacterium longum BBMN68 microcapsules [D]. Beijing: China Agricultural University, 2013
- [10] Gunasekaran S, Ko S, Xiao L. Use of whey proteins for encapsulation and controlled delivery applications [J]. J Food Eng, 2007, 83: 31–40.
- [11] López-Rubio A, Lagaron JM. Whey protein capsules obtained through electrospraying for the encapsulation of bioactives [J]. Inno Food Sci Emerg Technol, 2012, 13: 200–206.
- [12] Jiménez-Alvarado R, Beristain C, Medina-Torres L, et al. Ferrous bisglycinate content and release in W₁/O/W₂multiple emulsions stabilized by protein–polysaccharide complexes [J]. Food Hyd, 2009, 23: 2425–2433.
- [13] Benichou A, Aserin A, Garti N. W/O/W double emulsions stabilized with WPI-polysaccharide complexes [J]. Coll Surf A: Phy Eng Asp, 2007, 294: 20-32.
- [14] Liu F, Jiang Y, Du B, et al. Design and characterization of controlled-release edible packaging films prepared with synergistic whey-protein polysaccharide complexes [J]. J Agr Food Chem, 2013, 61: 5824–5833
- [15] Stone AK, Nickerson MT. Formation and functionality of whey protein isolate–(kappa-, iota-, and lambda-type) carrageenan electrostatic complexes [J]. Food Hyd, 2012, 27: 271–277.
- [16] Khwaldia K, Perez C, Banon S, et al. Milk proteins for edible films and coatings [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2004, 44: 239–251.
- [17] McHugh TH, Krochta JM. Milk-protein-based edible films and coatings[J]. Food Technol, 1994, 48: 97–103.
- [18] 王晶、任发政,商洁静,等,增塑剂对乳清蛋白-丝胶复合可食用膜性能的影响[J]. 食品科学, 2008, 29: 59-63.

 Wang J, Ren FZ, Shang JJ, et al. Effects of plasticizers on prperties of whey protein-sericin blended edible films [J]. Food Sci, 2008, 29: 59-63
- [19] McHugh TH, Krochta JM. Sorbitol vs. glycerol plasticized whey protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile property evaluation [J]. J Agric Food Chem, 1994, 42: 41–45.
- [20] Kokoszka S, Debeaufort F, Lenart A, *et al.* Water vapour permeability, thermal and wetting properties of whey protein isolate based edible films [J]. Int Dair J, 2010, 20: 53–60.
- [21] Sothornvit R, Krochta JM. Plasticizer effect on mechanical properties of β-lactoglobulin films [J]. J Food Eng, 2001, 50: 149–155.
- [22] Shaw N, Monahan F, O'riordan E, et al. Physical properties of WPI films plasticized with glycerol, xylitol, or sorbitol [J]. J Food Sci, 2002, 67: 164–167
- [23] Ramos ÓL, Reinas I, Silva SI, *et al.* Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom [J]. Food Hyd, 2013, 30: 110–122.
- [24] Chick J, Ustunol Z. Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet precipitated casein-based edible films [J]. J Food Sci, 1998, 63: 1024–1027.
- [25] Krochta JM. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities [J]. Protein-Based Films Coat, 2002, 1:
- [26] Cieśla K, Salmieri S, Lacroix M. Modification of the properties of milk protein films by gamma radiation and polysaccharide addition [J]. J Sci

- Food Agr, 2006, 86: 908-914.
- [27] Guilbert S, Gontard N, Gorris LG. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings [J]. LWT-Food Sci Technol. 1996. 29: 10–17.
- [28] Diab T, Biliaderis CG, Gerasopoulos D, et al. Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation [J]. J Sci Food Agr, 2001, 81: 988–1000.
- [29] Gennadios A, Hanna MA, Kurth LB. Application of edible coatings on meats, poultry and seafoods: a review [J]. LWT-Food Sci Technol, 1997, 30: 337–350.
- [30] Jiang Y, Li Y, Chai Z, et al. Study of the physical properties of whey protein isolate and gelatin composite films [J]. J Agr Food Chem, 2010, 58: 5100-5108
- [31] Hagenmaier RD, Shaw PE. Gas permeability of fruit coating waxes [J]. J Am Soc Hort Sci, 1992, 117: 105–109.
- [32] Baldwin E, Nisperos-Carriedo M, Baker R. Edible coatings for lightly processed fruits and vegetables [J]. Hort Sci, 1995, 30: 35–38.
- [33] Guilbert S, Cuq B, Gontard N. Recent innovations in edible and/or biodegradable packaging materials [J]. Food Addit Contam, 1997, 14: 741–751.
- [34] Han J. Protein-based edible films and coatings carrying antimicrobial agents [J]. Protein-Based Films Coat, 2002, 19: 485–498.
- [35] Chai Z, Shang J, Jiang Y, *et al.* Effects of the free and pre encapsulated calcium ions on the physical properties of whey protein edible film [J].Int J Food Sci Technol, 2010, 45: 1532–1538.
- [36] 李彬, 刘飞, 李昇乐, 等. 酪蛋白磷酸肽钙-乳清蛋白复合膜物理性质的研究[J]. 食品科学, 2011, 32: 1-5. Li B, Liu F, Li SL, *et al.* Physical properties of blended film with whey protein isolate and casein phosphopeptide [J]. Food Sci. 2011, 32: 1-5.
- [37] Weng YM, Hotchkiss J. Inhibition of surface molds on cheese by polyethylene film containing the antimycotic imazalil [J]. J Food Prot, 1992, 55: 367–369
- [38] Ouattara B, Simard RE, Holley RA, et al. Inhibitory effect of organic acids upon meat spoilage bacteria [J]. J Food Prot, 1997, 60: 246–253.
- [39] Han JH. Antimicrobial food packaging [J]. Novel Food Pack Tech, 2003, 6: 50-70
- [40] Tharanathan R. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future [J]. Trends Food Sci Technol, 2003, 14: 71–78.
- [41] Padgett T, Han Y, Dawson P. Effect of lauric acid addition on the antimicrobial efficacy and water permeability of corn zein films containing nisin [J]. J Food Proc Pre, 2000, 24: 423–432.
- [42] Hoffman K, Han I, Dawson P. Antimicrobial effects of corn zein films impregnated with nisin, lauric acid, and EDTA [J]. J Food Prot, 2001, 64: 885–889.
- [43] Dawson P, Carl G, Acton J, *et al*. Effect of lauric acid and nisin-impregnated soy-based films on the growth of Listeria monocytogenes on turkey bologna [J]. Poult Sci, 2002, 81: 721–726.
- [44] Cagri A, Ustunol Z, Ryser E. Antimicrobial, mechanical, and moisture

- barrier properties of low ph whey protein based edible films containing p-aminobenzoic or sorbic acids [J]. J Food Sci, 2001, 66: 865–870.
- [45] Eswaranandam S, Hettiarachchy N, Johnson M. Antimicrobial activity of citric, lactic, malic, or tartaric acids and nisin-incorporated soy protein film against listeria monocytogenes, escherichia coli o157: h7, and salmonella gaminara [J]. J Food Sci, 2004, 69: 79–84.
- [46] Seydim A, Sarikus G. Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils [J]. Food Res Int, 2006, 39: 639–644.
- [47] Valko M, Leibfritz D, Moncol J, et al. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease [J]. Int J Biochem Cell Bio, 2007, 39: 44–84.
- [48] Wessling C, NielsenT, Andres L. The influence of α -tocopherol concentration on the stability of linoleic acid and the properties of low-density polyethylene [J]. Packaging Technol Sci, 2000, 13: 19–28.
- [49] Kweon M, Hwang H, Sung H. Identification and antioxidant activity of novel chlorogenic acid derivatives from bamboo (*Phyllostachys edulis*) [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 4646–4655.
- [50] Kim HJ, Kim EJ, Seo SH, et al. Vanillic acid glycoside and quinic acid derivatives from Gard eniae fructus [J]. J Nat Products, 2006, 69: 600–603.
- [51] Li Y, Jiang Y, Liu F, *et al.* Fabrication and characterization of TiO₂/whey protein isolate nanocomposite film [J]. Food Hyd, 2011, 25: 1098–1104.
- [52] Han J, Krochta J. Physical properties of whey protein coating solutions and films containing antioxidants [J].J Food Sci, 2007, 72: 308–314.
- [53] Li J, Chen H. Biodegradation of whey protein-based edible films [J]. J Polymers Environ, 2000, 8: 135–143.
- [54] Krochta JM, De Mulder-Johnston C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities [J]. Food Technol (USA), 1997, 51: 671-680
- [55] Amarante C, Banks NH. Postharvest physiology and quality of coated fruits and vegetables [J]. Hort Rev, 2001, 26: 161–238.

(责任编辑:张宏梁)

作者简介



刘飞, 博士后, 主要研究方向为二维 码在食品安全追溯中的应用; 可食用膜、纳 米微胶囊、食品添加剂。

E-mail: felix.liu.cn @gmail.com



冷小京,博士,副教授,博士生导师, 主要研究方向为乳品、活性功能因子载 体、微米及纳米生物胶囊、可食用包装保 鲜膜和食品添加剂等。

E-mail: lengxiaojingcau@163.com