

低蛋白质天然胶乳的研究进展

何映平¹, 张炼辉²

(1. 华南热带农业大学 工学院, 海南 儋州 571737; 2. 中国热带农业科学院 试验农场, 海南 儋州 571737)

摘要: 综述了低蛋白质天然胶乳的研究意义、国内外研究进展和市场前景, 并提出了几点建议。天然胶乳制品中残留的可溶性蛋白质的质量分数大于 110×10^{-6} 时易引发蛋白质过敏症, 而蛋白质过敏症是关系健康的大事。国内外对低蛋白质天然胶乳及其制品已进行了许多研究, 并相继取得了一些成果, 其中采用华南热带农业大学工学院中试产品试制的一次性检查手套中残留的可溶性蛋白质质量分数为 45.4×10^{-6} , 完全满足美国食品与药品管理局的质量标准。低蛋白质天然胶乳有望成为天然胶乳工业的一个新的经济增长点。

关键词: 低蛋白质天然胶乳; 蛋白质过敏症; 研究进展

中图分类号: TQ331.2 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)07-0438-03

天然胶乳的综合性能优异^[1], 具有易胶凝、成膜性好、湿凝胶强度高、易于硫化且所得制品弹性大、强度高、蠕变小等特点, 应用遍及医疗卫生及其它工业领域, 使用范围极为广泛, 尤其是在某些制品上, 尚无法用其它材料完全替代。但由于天然胶乳自身含有相当数量的蛋白质(质量分数为 0.01~0.02), 容易导致天然胶乳制品的吸湿性、导电性和生热性等性能劣化, 更为严重的是容易引起天然胶乳制品接触性过敏症(Latex Protein Allergy)。近几年, 天然胶乳手套过敏事件频繁发生, 美国约翰霍金斯学院^[2] 研究指出, 使用天然胶乳手套的人员感染过敏的比例为 12.5%, 其中 2.5% 有过敏症状, 10% 在血液中产生抗体, 而引起过敏的主要原因是天然胶乳制品中所残留的可溶性蛋白质(Extractable Protein)。试验结果^[3] 表明, 天然胶乳制品中残留的可溶性蛋白质的质量分数小于 110×10^{-6} 时基本上不发生蛋白质过敏症状。而目前采用离心浓缩等方法所生产的天然胶乳, 其制品中所残留的可溶性蛋白质质量分数远远大于 110×10^{-6} , 从而极大地制约了天然胶乳工业的进一步发展。

近几年, 国际上先后提出了“蛋白质过敏”和“致癌物亚硝胺析出”等问题, 当然这些问题在我国尚不突出, 因而并未引起足够重视。有人认为

这只是由于“人种”不同所致, 即白种人更易过敏, 黄种人不易过敏。其实, 准确地说, 应该是由于我国天然胶乳制品的人均使用量太少, 而且医疗卫生用品大量反复使用^[4], 而反复使用时的蒸煮操作也可脱除部分的可溶性蛋白质。但是, 应该注意到, 随着我国人民生活水平不断提高, 对天然胶乳制品的使用量将会越来越大, “蛋白质过敏”的问题迟早会摆在我们的面前, 这是关系人民群众健康的大事。作为从事天然胶乳工作的部门, 有责任、有义务为人民群众的健康负责。因此, 加快低蛋白质天然胶乳的研究是一项义不容辞的任务, 而且随着我国加入 WTO, 尽快开展对低蛋白质天然胶乳的开发与应用研究并加速低蛋白质天然胶乳的产业化进程将具有十分重要的现实意义。

1 国内外研究进展

虽然天然胶乳制品蛋白质过敏症的问题是近几年才出现的, 但国内外对低(脱)蛋白质天然胶乳及其制品已进行了许多研究, 并相继取得了一些成果。马来西亚早在 20 世纪 50 年代、利比里亚在 20 世纪 60 年代都曾采用脱蛋白质的方法以提高胶清橡胶的质量。20 世纪 70 年代斯里兰卡曾采用木瓜酶处理天然胶乳生产优质 NR, 斯里兰卡橡胶研究所^[5] 在 1980 年研制出优质的脱蛋白质 NR。1976 年, 马来西亚橡胶研究院

作者简介: 何映平(1967-) 男, 广东兴宁人, 华南热带农业大学工学院副教授, 硕士, 主要从事天然胶乳的开发与应用研究。

(RRIM)^[6]对脱蛋白质天然胶乳的制备技术进行了研究。80年代初,伦敦的“马来西亚橡胶生产者研究协会”(MRPRA)^[5]研制出一种用于修补人体内部器官的脱蛋白质胶乳。Rajammal G等^[7]对采用天然酶制剂生产的脱蛋白质胶乳的工艺及其产品性能进行了研究。Yapa P A J等^[8,9]采用木瓜酶处理不同无性系中的天然胶乳,并对所得的脱蛋白质胶乳稳定性进行了比较,再采用菠萝汁(含菠萝蛋白酶)处理天然胶乳,制备低蛋白质天然胶乳。日本 Tanaka Y^[10]采用一种特殊的酶和2种表面活性剂对稀释的胶乳进行处理,通过离心洗涤分解蛋白质,使胶乳蛋白质质量分数小于0.001 2。美国 Furjamma^[11]提出对胶乳的二次离心,用酶作预处理,再经湿凝胶膜沥滤、干膜沥滤及表面氯化等方法除去胶乳及其制品中的可溶性蛋白质。Shimon Amdur^[12]利用气相法白炭黑去除胶乳制品中的蛋白质,其作用机理是气相法白炭黑本身能与橡胶粒子连接并替代蛋白质,从而使蛋白质在制品的后处理中较容易的去除。Siby Verghese等^[13]利用辐射方法生产不含可溶性蛋白质的胶乳,其作用机理是辐射诱使胶乳中的蛋白质分解而易于去除^[13]。

20世纪80年代初,国内有个别浓缩胶乳厂试用脱蛋白质的方法来改善胶清质量,采用多次离心洗涤法制造脱蛋白质胶乳。肖伟明等^[14]用4次离心洗涤方法制备纯化胶乳,其蛋白质质量分数为0.009 4,但因工艺较为复杂,成本较高等而未投入生产。黎沛森等^[15]采用置换法制备高纯度天然胶乳,其蛋白质质量分数为0.001 1。袁子成^[16]提出采用碱性蛋白酶处理新鲜胶乳,月桂酸铵作为稳定剂,稀释和离心胶乳3次,可制成纯度更高、蛋白质质量分数更小的胶乳。曾英等^[17]对脱蛋白质NR制备工艺进行了研究,即采用田间鲜胶乳作为原料,添加蛋白酶和表面活性剂,在碱性条件下使胶乳中的蛋白质分解,使用一定浓度的硫酸羟胺调节生胶的门尼粘度,该项目已申请专利。邹建云等^[18]采用菠萝酶对天然胶乳的生物凝固和脱蛋白质进行了研究,也取得了初步成效。袁小龙等^[19]对脱蛋白质天然胶乳的制备及其性能进行了初步研究,即采用2709碱性蛋白酶和氢氧化钾/平平“O”(作为稳定剂)/月桂酸钾

复合稳定体系并用处理天然胶乳,再膏化或离心浓缩脱除天然胶乳蛋白质的生物化学方法,蛋白质质量分数可降至0.002~0.005(以干胶质量分数为1计),残留的酶经70℃×3 h处理,该制备技术较为成熟,但存在设备投资大、成本高、操作困难、天然胶乳的稳定性差等问题,尚难进行产业化。

华南热带农业大学工学院近几年一直从事低蛋白天然胶乳的开发与应用研究工作,并且曾与海南西联农场橡胶加工厂合作,共同开发低蛋白质天然胶乳。目前已初步完成低蛋白质天然胶乳的制备及其相关性能的研究,重点解决了制备过程中存在的胶乳稳定性差及残留酶等问题,研究已进入中试阶段。制得的低蛋白质天然胶乳的总蛋白质质量分数在0.009 4左右(以总固体物质的质量分数为1计),其它指标与普通浓缩天然胶乳的质量指标相符。用该产品试制的一次性检查手套经化学工业胶乳制品质量监督检验中心检测,其残留的可溶性蛋白质质量分数为 45.4×10^{-6} ,最低为 35.7×10^{-6} ,完全满足美国食品与药品管理局的质量标准(可溶性蛋白质质量分数 $< 50 \times 10^{-6}$)。

目前,国外只有少数几个国家成功地开发出低蛋白质天然胶乳及其制品并投入生产。其中,马来西亚是低蛋白质天然胶乳生产的主要国家,它将低蛋白质天然胶乳手套出口欧美国家,率先占据了整个欧美市场,在前两年也有少量产品出口到我国几家大型乳胶厂试用。相反,国内对低蛋白质天然胶乳的开发与应用研究起步较晚,逐渐丧失了国际市场的竞争力。随着我国加入WTO,这一问题将愈趋严重,直接影响我国天然胶乳工业的进一步发展。

2 市场前景

随着人们对预防艾滋病、肝炎、蛋白质过敏症和致癌物亚硝胺析出等问题的日益关注,胶乳工业得到了迅速发展^[20]。进入20世纪90年代,天然胶乳制品的应用范围逐步扩大,使用量也逐年增大,与此同时,随着直接与人体接触的制品(如一次性检查手套、医用手套、避孕套、婴儿奶嘴、输液管和气球等)和医疗卫生用品使用量的日益增

大,必将对天然胶乳制品的安全性提出更为严格的要求^[4]。1999 年,国内主要胶乳制品产量为:男用避孕套 17 亿只左右,检查手套 10 亿只以上,医用手套 1 亿双以上,输血管 1 000 万 m 以上。其中,仅男用避孕套和检查手套 2 项需要浓缩天然胶乳超过 1.5 万 t。同年,美国检查手套和医用手套的市场需求量达 203 亿双,约 10 亿美元,其中天然胶乳手套占 84%。预计 2006 年,美国手套的市场容量将达 255 亿双,其中天然胶乳手套占 79%。随着美国一次性检查手套市场需求的持续扩大,美国食品与药品管理局可能要求手套生产厂家在产品上标明与过敏有关的蛋白质含量^[21],进而促使天然胶乳制品厂对天然胶乳生产厂提出最低的蛋白质含量的要求。

3 建议

针对天然胶乳制品中因蛋白质而引发的过敏症问题,在此提出如下几点建议:

(1)政府职能部门应该充分认识到这是关系人民群众健康的大事,加大宣传,加大投入,促进低蛋白质天然胶乳的开发与应用研究。必要时,修订现行普通浓缩天然胶乳的质量指标,增补天然胶乳的总蛋白质质量分数这一项指标。

(2)从事天然胶乳基础研究的科研工作者,有责任、有义务为低蛋白质天然胶乳的开发与应用付诸实施,加强与天然胶乳生产厂、天然胶乳制品厂的合作,争取早日把安全可靠的天然胶乳制品投放市场,参与国际竞争。强化制品的湿、干膜 2 套沥滤工艺,利用表面氯化、超声波技术进一步减小制品中可溶性蛋白质的质量分数。研究无粉胶乳制品技术,在制品表面涂覆不渗透性膜隔离过敏源直接与人体的接触,以达到避免过敏的效果。

(3)随着我国加入 WTO,加速低蛋白质天然胶乳及其制品的产业化进程尤为紧迫。与此同时,积极开发与推广低蛋白质天然橡胶,以期在医用、保健和电工等制品中得到广泛应用,实现产品的升级换代。

参考文献:

[1] 袁子成. 胶乳制品工艺学[M]. 北京: 农业出版社, 1992 6

- [2] 钱 锦, 耿继文, 巫晓飞. 丁腈胶乳工业手套的工艺试验[J]. 特种橡胶制品, 2000, 21(4): 36-39.
- [3] Azzan M R, Shahraz M, Hasma H, *et al.* Latex protein allergy: a prevalence study of factory workers[J]. J. Nat. Rubber Res., 1996, 11(4): 240-246.
- [4] 王乐铭. 对加快发展我国胶乳制品工业的意义[J]. 中国橡胶, 1999, 15(24): 9.
- [5] 袁小龙, 陈 鹰. 天然橡胶胶乳制品蛋白质过敏症问题与对策研究综述[J]. 热带作物研究, 1998(1): 69-72.
- [6] RRIM. Deproteinized natural rubber (DPNR)——a superior engineering rubber[J]. Planters' Bulletin, 1976(144): 57-59.
- [7] Rajammal G, Thomas E V. Preparation and properties of deproteinized natural rubber produced using indigenous enzymic formulations[J]. Rubber Board Bulletin, 1978, 15(3-4): 45-49.
- [8] Yapa P A J, Lionel W A. Enzyme deproteinization of Hevea latex 3. Clonal suitability for papain treatment[J]. Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka, 1979(56): 41-47.
- [9] Yapa P A J. Manufacture of low protein natural rubber (LPNR) by pineapple juice (or bromelain) treatment of Hevea latex[J]. Bulletin of the Rubber Research Institute of Sri Lanka, 1995(35): 1-4.
- [10] 刘华力. 抗蛋白质过敏性技术的新突破[J]. 胶乳工业, 1995(3): 39.
- [11] 刘华力. 过敏症的研究进展[J]. 胶乳工业, 1994(2): 39.
- [12] Shimon A. Removing natural latex proteins from dipped rubber goods with fumed silica additives[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73(1): 161-162.
- [13] Siby V, Yosuke K, Kioz M, *et al.* Production of soluble protein free latex by radiation process[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2000, 73(1): 80-88.
- [14] 肖伟明, 吴文天, 云 俊, 等. 纯化胶乳的生产工艺和性质的研究[A]. 橡胶加工学术讨论会科技资料汇编[C]. 海南: 中国热带作物学会, 1982 94-97.
- [15] 黎沛森, 陆海成, 李思东. 高纯度天然橡胶的制备[J]. 热带作物研究, 1984(1): 6-9.
- [16] 袁子成. 借鉴国外技术, 积极发展改性天然胶乳[J]. 胶乳工业, 1992(3): 5.
- [17] 曾 英, 王 东, 王 华, 等. 脱蛋白天然橡胶制备工艺[P]. 中国: CN 99118693. 1, 2000-03-08.
- [18] 邹建云, 林文光. 菠萝酶对天然胶乳的生物凝固和脱蛋白研究[J]. 云南热作科技, 1997, 20(4): 27-30.
- [19] 袁小龙. 脱蛋白天然胶乳的制备及其性能研究[D]. 儋州: 华南热带农业大学工学院, 1997.
- [20] 罗卫云. 21 世纪国内外乳胶制品的展望[J]. 特种橡胶制品, 2000, 21(2): 60-62.
- [21] 谢 立. 美国一次性胶乳手套市场看好[J]. 中国橡胶, 2000 16(18): 31.

收稿日期: 2002-01-12