

pH 和 AOT 添加物对大豆分离蛋白基生物可降解膜机械性能的影响*

王 强¹, 段纯明², 董海洲¹, 侯汉学¹

1(山东农业大学食品科学与工程学院, 山东 泰安, 271018)

2(荣城市出入境检验检疫局, 山东 荣城, 264300)

摘 要 运用响应面分析法分析了 pH 和 AOT(琥珀酸二异辛酯磺酸钠)添加物对大豆分离蛋白(SPI)基生物可降解膜机械性质的影响, 确定了影响该种膜机械性能的最优工艺参数。测试的膜的机械性质包括抗拉强度、穿刺强度、断裂伸长率。分析结果表明, 在 pH 为 8.795, AOT 的添加量为 13.00% 时, 膜的综合机械性能达到最优。

关键词 生物可降解膜, 响应面分析法, 大豆分离蛋白, 琥珀酸二异辛酯磺酸钠

在包装材料中, 塑料因其便宜易得、质轻类广、性能多样而在世界各国得以广泛应用。但是其缺点也显而易见, 如产生有害气体及异味, 在环境中不易分解而被称为“白色污染”。随着人们环保意识的增强, 人工合成膜的应用受到挑战, 加上它利用的是非可再生资源, 故目前世界各国的科学家们都在研究不会造成污染的包装材料, 其中生物可降解包装膜正越来越受到人们的重视^[1]。利用天然产物如植物中的蛋白质、淀粉等, 以及利用动物中的壳聚糖、聚氨基葡萄糖、动物胶, 以及海洋生物的藻类等, 可制造生物可降解包装成为研究的热点。大豆分离蛋白(SPI)具有成膜性好, 阻氧性高的优点, 但是, SPI 膜也存在很多的缺点, 比如: 机械性能差, 突出表现在膜的脆性很大, 柔韧性低; 阻水性差等, 这些缺点限制了 SPI 膜的广泛应用。

琥珀酸二异辛酯磺酸钠(AOT)是一种性能优良的阴离子型表面活性剂^[2], 其基本的功效是乳化、分散、渗透、展着, 其中最为显著的效用是能极大的降低界面张力, 具有很强的渗透效果, 而且本身可被生物降解, 无毒性, 具有绿色、环保特点^[3]。

本研究主要探讨了以大豆分离蛋白为主要原料, 通过 AOT 作用之后 SPI 膜性能发生变化, 从而为 AOT 在大豆分离蛋白基生物可降解膜生产中的应用提供依据。

1 材料和方法

1.1 主要试验材料

第一作者: 硕士研究生(董海洲教授为通讯作者)。

* 国家高技术研究发展计划(863 计划)重点项目
(No. 2007AA100407)

收稿日期: 2008-04-24, 改回日期: 2008-06-16

SPI: 哈高科大豆食品有限责任公司; AOT: 北京拜尔迪生物技术公司; 乳酸、甘油: 食用级, 国药集团化学试剂有限公司; NaOH: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 溴化钾: 分析纯, 上海试剂四赫维化工有限公司; 无水氯化钙: 分析纯, 上海美兴化工有限公司; 石蜡: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要试验仪器

TA-X2i 物性测试仪 英国 Stable Micro System 公司; 调温调湿箱: 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 数显恒温水浴锅 HH-2: 江苏金坛市荣华仪器制造有限公司; 99-1A 型大功率数显恒温磁力搅拌器: 江苏金坛市荣华仪器制造有限公司; pH S-25 酸度计: 上海伟业仪器厂; AY220 电子分析天平: 日本岛津公司; 螺旋测微器: 上海量具刃具厂。

1.3 膜的制备

将大豆分离蛋白 40 g 溶解到 460 mL 蒸馏水中, 以 $m(\text{甘油}) : m(\text{SPI}) = 1 : 2$ 比例添加甘油, 甘油用来克服膜的脆性, 防止在干燥的过程中发生膜的破裂。将 AOT 按照不同的质量比加入到成膜液中, 在加热之前用乳酸和 1 mol/L 的 NaOH 调节 pH (AOT 的添加量和各个成膜液的 pH 见表 1)。所有的溶液在磁力搅拌器上处理 2h, 直到完全溶解, 成膜液呈现均匀的状态^[4]。80℃ 下加热 30min, 然后室温冷却 1h, 用移液管移去表面的泡沫。每次定量移取 80 mL 的成膜液在有机玻璃(21cm×35cm)上浇注, 室温下干燥成膜。在进行膜的性能测试之前, 将样品在 50%±5% 的 RH, 23℃±2℃ 的条件下处理 12h。

1.4 膜厚的测量

用螺旋测微器在整块膜上随机的取 5 个点进行测量, 然后取其平均值用于抗拉伸强度的计算^[5]。

1.5 拉伸性质的测定

抗拉强度 (TS) 和断裂伸长率 (E) 以及穿刺强度 (PT) 用 TA-X2i 物性测试仪进行测定^[6]。初始夹距设为 50mm, 十字花探头的移动速度设为 500 mm/min, TS 由最大承载力除以膜的横断面积计算得到。断裂伸长率由断裂时膜的长度与膜初始的测量长度 (50 mm) 的差值除以膜初始的测量长度然后乘以 100% 得到^[7]。进行 TS 和 E 值和 PT 值的测量时, 取每 1 种膜的 3 个样品进行 3 次测量, 每 1 次测量的值为 2 次重复的平均值。

2 试验设计和分析方法

在单因素实验(略)的基础上用 design expert 进

行 2 因素 5 水平的二次通用旋转设计和响应面图形制作, 用邓肯氏新多域测定法 (Duncan's new multiple range test) 比较数值间的差异^[8], 再采用加权平均法 (3 个指标的权重各为 0.33) 对膜机械性能的 3 个指标进行综合评定, 经优化处理得到最优组合。

3 结果与分析

3.1 膜的厚度

本试验所成 SPI 膜的平均厚度为 (93.93 ± 11.21) μm。在中性至碱性的范围内所成的膜具有较好柔韧性, 容易揭膜^[9]。然而, 在酸性的条件 (经乳酸处理) 下成的膜呈现脆、坚硬、难以揭膜的特点, 但是不影响测试。

表 1 响应面分析试验设计及结果

实验号	编码值		pH	AOT / %	TS / MPa	E / %	PT / N	综合得分 (Y)
	X ₁	X ₂						
1	1	1	10.00	13.00	4.76	174	13.6	53.48
2	1	-1	10.00	3.00	8.96	37	11.1	18.83
3	1.4142	0	10.62	8.00	6.87	58	11.5	25.20
4	-1	1	7.00	13.00	5.11	15	10.9	20.23
5	-1	-1	7.00	3.00	6.28	19	10.0	21.64
6	0	1.4142	8.50	15.07	7.79	245	11.8	67.31
7	-1.4142	0	6.38	8.00	3.06	31	12.3	25.30
8	0	-1.4142	8.50	0.00	6.18	55	12.8	24.41
9	0	0	8.50	8.00	8.93	133	16.9	52.41
10	0	0	8.50	8.00	8.51	123	15.7	45.58

表 2 大豆分离蛋白膜各个性能指标的方差分析表

平方和	自由度	TS	E	PT	综合得分
回 归	5	25.78 *	45 862 * *	35.31 *	5 134.96 * *
一次项	2	8.64	25 958	1.38	2 877.08
平方项	2	14.84	14 933	33.28	1 727.50
交互项	1	2.30	4 971	0.64	530.39
剩 余	4	8.75	7 532.47	7.64	842.59
失拟项	3	8.66 n. s.	7 302.47 n. s.	6.92 n. s.	819.27 n. s.
纯误差	1	0.09	50.00	0.72	23.32
总变异	9	34.53	53 214.47	42.74	5 977.55

注: * * 表示在 99% 的置信区间内显著, * 表示在 95% 的置信区间内显著, n. s. 表示不显著。

由表 2 可以看出, 描述各个因素与响应值的方程线性关系显著 (拟合检验显著, 失拟检验不显著), 说明得到的方程描述各因子与响应值的关系时, 方程高度显著, 说明这种试验方法是可靠的。

3.2 抗拉伸性能

pH 和 AOT 添加量与膜抗拉强度的关系方程:

$$TS(\text{MPa}) = 8.719\ 99 + 0.964\ 77X_1 - 0.386\ 65X_2 - 0.757\ 50X_1X_2 - 1.801\ 89X_1^2 - 0.791\ 87X_2^2$$

由图 1 可以看出, 当 pH < 10.00 时, 膜的 TS 值随着 pH 的增加而增大, AOT 的添加没有对膜的 TS 值产生显著的影响。膜的 TS 值与 pH 以及 AOT 添加量的关系符合二阶多项式方程 (见表 2)。在 pH 为 10.00, AOT 的添加量为 3% (表 1) 时, 膜的 TS 值达到最大, 为 8.96MPa。膜的抗拉强度随 pH 的增加而增大, 这可能是因为加热的过程中, 发生巯基 (SH) 和二硫键 (S-S) 的交互作用或者巯基 (SH) 自身之间的氧化作用^[10], 而当溶液体系处于碱性的环境

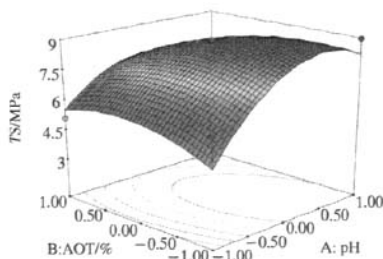


图1 pH和AOT添加量对膜抗拉强度的
响应面图和等高线图

中时,形成了分子间的二硫键的缘故。当 $\text{pH} > 10.00$ 时, TS 下降,可能是因为高 pH 的条件下,蛋白质分子链上的负电荷过度增加,蛋白质分子间的排斥力增大,从而降低了蛋白质分子间的结合程度^[11]。Gennadios 等人的研究也表明。在加热膜液之前调解膜液的 pH 使其出于碱性的环境下能增强膜的机械性能,而且在极端的 pH 条件下形成的 SPI 膜性能差^[12]。

3.3 断裂伸长率

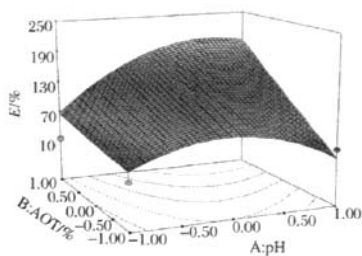


图2 pH和AOT添加量对膜断裂伸长率的
响应面图和等高线图

pH 和 AOT 添加量与膜断裂伸长率的关系方程:

$$E/\% = 128.00069 + 26.89818X_1 + 50.21273X_2 + 35.25000X_1X_2 - 50.75117X_1^2 + 1.99984X_2^2$$

由图2可以看出,随着 AOT 用量的增加,膜的断裂伸长率呈现不是很明显的增加趋势,原因可能在于 AOT 的渗透性和分散性,使甘油分子在膜中的分布更加均匀,加上 AOT 自身的作用使膜的伸展性得以提高。在 pH 为 8.5 时, AOT 的添加量为 15.07% (表1)的条件下,膜的断裂伸长率达到了最大值,然后随着 pH 的增加, E 值下降,这可能也是因为高 pH 的条件下,蛋白质分子链上的负电荷过度增加,蛋白质分子间的排斥力增大的缘故^[13]。

3.4 穿刺强度

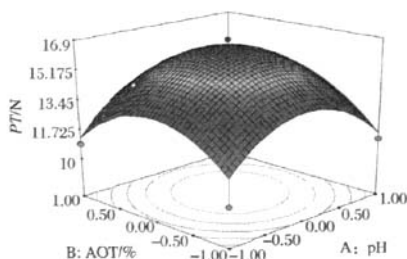


图3 pH和AOT添加量对膜穿刺强度的
响应面图和等高线图

pH 和 AOT 添加量与膜穿刺强度的关系方程:

$$PT/N = 16.30001 + 0.33358X_1 + 0.24823X_2 + 0.40000X_1X_2 - 2.37503X_1^2 - 2.17503X_2^2$$

由图3可以看出, pH 和 AOT 的添加量对于穿刺强度的影响具有非常明显的交互效应。当 pH 为 8.5, AOT 的添加量为 8% 时, PT 值最大。同时可以推测,碱性条件下 (pH 8.5 左右) 形成的膜具有比酸性条件下形成的膜具有更好的耐穿刺性,这可能是由于碱性条件下在展开的蛋白质分子之间更容易形成二硫键的缘故。而 AOT 对穿刺强度的影响机理有待于进一步研究。

3.5 最优工艺的寻求

综合评价膜机械性能的3个指标,求出膜性能的综合评分,根据表1的评定结果,通过 Design expert 软件得到回归方程:

$$Y = 48.99523 + 9.30516X_1 + 16.52431X_2 + 11.51500X_1X_2 - 17.37540X_1^2 + 0.42995X_2^2$$

对该方程的最大值进行预测得到:当 pH 为 8.95, AOT 的添加量为 13.00% 时,膜的综合指标为 72.18 (最大值)。

4 结论

国内外的研究表明: pH 对膜的性能有较大的影响, AOT 为一种绿色、环保、无毒的表面活性剂,具有很强的分散和渗透性,响应面分析法是一种有效的寻求最优工艺条件的方法,通过该方法 pH 和 AOT 添加物对膜的机械性能,包括抗拉伸强度、断裂伸长率以及穿刺强度的影响进行了分析,并通过对3项指标的综合评价得到了最佳方案,即当 pH 为 8.95, AOT 的添加量为 13.00% 时,膜的综合指标得到为 72.18 的最大值。

参 考 文 献

- 1 Gennadios A, Ghorpade M, Weller C. Heat curing of soy protein films[J]. *Journal of Food Science*, 1996, 39: 575~579
- 2 张万忠, 乔雪亮, 邱小林, 等. 琥珀酸二异辛酯磺酸钠的合成及应用[J]. *材料导报*, 1994, (2): 23~24
- 3 王培义. 琥珀酸酯磺酸盐的合成与性能[J]. *表面活性剂工业*, 1993, (4): 17~21
- 4 Kitabatake N. Structure of glycinin and ovalbumin gels[J]. *Food Hydrocolloids*, 1989, 3: 327~337
- 5 陈志周, 张子德. 增强剂和胶连剂对 SPI 膜性能的影响[J]. *科学前沿*, 2003, 4(2): 21~23
- 6 Briston J H. Plastics films[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45, 44~49
- 7 American Society for Testing and Materials ASTM D 882 Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting[S]. *Annual Book of ASTM Standards*, 1995, 8: 182~190
- 8 吴有炜. 试验设计与数理统计[M]. 苏州大学出版社, 2002. 188~191
- 9 Brandenburg A H, Weller C L, Testin R F. Edible films and coatings from soy protein[J]. *Journal of Food Science*, 1998, 58: 1 086~1 089
- 10 American Society for Testing and Materials ASTM E96-95. Testing and Materials Standard test methods for water vapor transmission of materials[S]. *Annual Book of ASTM Standards*, 1996, 406: 697~704
- 11 Gennadios A, Weller C L, Gooding C H. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films[J]. *Journal of Food Science*, 1994, 21: 395~409
- 12 Fukushima D, Van Buren J. Mechanisms of protein insolubilization during the drying of soy milk[J]. *Cereal Chemistry*, 1970, 47: 687~696
- 13 Gennadios A, Brandenburg H, Weller L. Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films[J]. *Food Chemistry*, 1993, 41: 1 835~1 839

Effect of pH and Addition of AOT on the Mechanical Properties of Soy Protein Isolate Based Films Using Response Surface Methodology

Wang Qiang¹, Duan Chunming², Dong Haizhou¹, Hou Hanxue¹

1(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

2(Rongcheng Entry-exist Inspection and Quarantine Bureau, Rongcheng 264300, China)

ABSTRACT Response surface methodology(RSM) was used to investigate pH and AOT effects on the mechanical properties of films formed from soy protein isolate. Test films were evaluated for tensile strength(TS), puncture strength(PT), and percentage elongation on break point(E). the results showed that the optimal condition was at pH(8.95) and AOT level(13.00% w/w).

Key words biodegradable film, response surface methodology, soy protein isolate, AOT

市
场
动
态

菠萝汁需求量上升但供应不足

浓缩菠萝汁价格经历2年的低谷后最终开始上升。目前泰国的价格1 450~1 500美元/t FOB,相比其他果汁而言虽然仍低,但比2006年的水平有了很大提高,当时的价格只有1 000美元/t,去年在1 200~1 300美元/t之间波动。

全球市场菠萝汁短缺源于以下几个原因。首先,泰国的冬季收获已经结束,大多数菠萝都很小,且原料价格上升至5.50泰国铢/kg,也有消息说涨得更高,到了6.20泰国铢/kg。对于生产商来说这个产季令人非常失望。其次,2008年第2季度菲律宾的菠萝由于遭受过多雨水产量减少。第3,肯尼亚也减产。第4,目前南非也没有产量。最后,买家也无法从哥斯达黎加拿到货。

综合以上因素,买家开始担心他们有可能买不到足够的货,价格也难怪会上涨。

2008年印尼的生产情况预计比较正常,06/07产季该国遭受严重干旱,2008年情况正恢复正常。

泰国用于加工的原料总量与2007年持平,但是水果型小,从2007年转入2008年的库存量也少,2008年的浓缩菠萝汁供应量将减少。