

不同增塑剂对大豆蛋白包装薄膜机械性能稳定性的影响

支雅雯, 张华江*, 王晓琪, 吴永庆, 刘媛媛, 曹文慧
(东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘 要: 大豆蛋白膜是以大豆分离蛋白(soybean protein isolate, SPI)为主料, 添加适量增塑剂形成具有一定机械性能的包装薄膜, 但其在贮藏过程中机械性能的不稳定是制约其在实际中应用的主要因素。因此本实验选取甘油、山梨醇、油酸3种增塑剂制备SPI膜, 以贮藏期间抗拉强度、断裂延伸率、水蒸气透过率、水溶失率的变化为评价指标, 探讨添加不同增塑剂的SPI膜在贮藏期间机械性能变化规律。结果表明, 以甘油、山梨醇和油酸组合(2:1:1, *m/m*)作为增塑剂制备SPI膜时, SPI膜机械性能稳定性最佳, 与空白组(单独由甘油增塑的SPI膜)相比, 抗拉强度稳定性提高了64%, 断裂延伸率稳定性提高了65%, 水蒸气透过率稳定性提高了27%, 对水的稳定性提高了20%。本实验可为SPI包装薄膜在实际中更广泛的应用提供一定的理论依据。

关键词: 增塑剂; 大豆蛋白膜; 包装; 机械性能; 稳定性

Effect of Different Plasticizers on Mechanical Stability of Soybean Protein Packaging Films

ZHI Yawen, ZHANG Huajiang*, WANG Xiaoqi, WU Yongqing, LIU Yuanyuan, CAO Wenhui
(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Soybean protein packaging film was prepared from soybean protein isolate (SPI) with a proper amount added plasticizer. However, its practical application was limited primarily by its poor mechanical stability. In this experiment, we prepared SPI films with three different plasticizers: glycerin, sorbitol and oleic acid. Changes in the mechanical properties of SPI films during storage were evaluated by measuring tensile strength, elongation at break, water vapor permeability, and water soluble loss rate. Results showed that the combination of glycerol, sorbitol and oleic acid (2:1:1, *m/m*) could result in the best mechanical stability of SPI film. Compared with the control group (with glycerin alone), the combination of plasticizers increased the stability of tensile strength, breaking elongation, water vapor permeability, and water soluble loss rate by 64%, 65%, 27%, and 20%, respectively. In conclusion, this study will provide a theoretical basis for extensive application of SPI packaging film.

Keywords: plasticizers; soybean protein films; packaging; mechanical properties; stability

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201803037

中图分类号: TS206.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2018)03-0245-07

引文格式:

支雅雯, 张华江, 王晓琪, 等. 不同增塑剂对大豆蛋白包装薄膜机械性能稳定性的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(3): 245-251. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201803037. <http://www.spkx.net.cn>

ZHI Yawen, ZHANG Huajiang, WANG Xiaoqi, et al. Effect of different plasticizers on mechanical stability of soybean protein packaging films[J]. Food Science, 2018, 39(3): 245-251. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201803037. <http://www.spkx.net.cn>

大豆分离蛋白(soybean protein isolated, SPI)是一种质优价廉、来源丰富的植物蛋白。它是在低温下将豆

粕除去大豆油和水溶性非蛋白成分后, 得到一种蛋白质量分数不少于90%的混合物^[1]。SPI包含63%的极性氨基

收稿日期: 2016-10-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31271961); 2016年东北农业大学学术骨干项目(16XG21);

黑龙江省高校科技成果产业化前期研发培育项目(1253CGZH26); 东北农业大学博士启动基金项目(2012RCB02);

黑龙江省博士后科研启动基金项目(LBH-Q201611266)

第一作者简介: 支雅雯(1991—), 女, 硕士, 研究方向为农产品深加工。E-mail: yawen1205@163.com

*通信作者简介: 张华江(1976—), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品深加工。E-mail: hjthzhang@163.com

酸,其相对分子质量分布较宽,分子构象由氢键、静电作用力和疏水相互作用等来维持稳定,易于形成薄膜^[2]。

大豆蛋白基薄膜是以SPI等为基本原料,通过不同分子间相互作用形成的具有多孔网状结构的薄膜^[3]。但单独由SPI制备的薄膜机械性能较差、脆性强且不具热塑性,制约了其在实际中的应用。而含有极性基团的增塑剂分子与蛋白质分子相容性良好,可改善SPI的加工性能,如甘油、山梨醇、三乙基二醇、油酸、脂肪酸等。这些物质添加到SPI膜中,降低了蛋白分子间的相互作用力,增加蛋白分子间的移动性,改善膜的柔韧性和脆性。改善效果取决于塑化剂与SPI分子之间相互作用情况,塑化剂的种类和用量对SPI膜的性质影响也很大^[4]。甘油、山梨醇都属于小分子多元醇类增塑剂^[5],结构相似且都具有亲水性,能与蛋白多聚体较好地相互融合在一起,在成膜液中有较好溶解性。其中山梨醇为糖醇,不具有还原性,因而理论上并不会与体系中的蛋白发生美拉德反应,从而避免由美拉德反应引发的产品品质下降^[6-7]。油酸是一种单不饱和脂肪酸,有较强的疏水性,制膜时油酸能够插入到蛋白分子之间,削弱大分子间的应力而使膜变得柔韧^[8]。

近年来,国内外的研究都着重于分析增塑剂的选择对SPI膜机械性能的影响,忽略了增塑剂对SPI机械性能稳定性的影响研究。虽然经增塑后的SPI膜力学性能有所改善,但膜贮藏稳定性较差,易发生老化,随着时间的推移蛋白膜会出现增塑剂逸出或流失的现象,SPI膜逐渐变脆、变黄,在贮藏后期其机械性能稳定性可下降至初期的40%左右,严重制约了SPI膜在实际生产中的应用^[9]。

本研究选择常用的3种不同增塑剂进行复配组合,并与单一使用甘油增塑的SPI膜进行对比,分析不同增塑剂组合对SPI机械性能稳定性的影响,最后初步筛选出一种在贮藏期内稳定性较优的复配增塑剂SPI膜,为SPI膜更广泛的实际应用提供理论参考和技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

SPI 哈尔滨高科技(集团)股份有限公司;甘油、油酸(均为分析纯) 天津市凯通化学试剂有限公司;山梨醇(分析纯) 天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇 天津市东丽区天大化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

TA.XT.Plus质构仪 英国Stable Micro Systems公司;S-3400N型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM) 日本Hitachi公司。

1.3 方法

1.3.1 SPI膜的制备工艺流程

6%(质量分数,下同)SPI与5%乙醇、水→加入一

定量的增塑剂→pH值调节至10→磁力搅拌,制成复合膜溶液→85℃水浴加热30 min→冷却至室温→过滤→倒膜→50℃干燥6 h→成膜→回软30 min→揭膜→贮藏

在预实验中,对2%、3%、4%、5%的混合增塑剂进行对比发现,增塑剂总量在2%~3%,即为SPI质量的40%时,对SPI膜增塑效果较好。所以在该实验的设计中,选择增塑剂的添加量为SPI质量的40%,以单独由甘油增塑的SPI膜为空白组,其余组的配比见表1。

表1 不同增塑剂配方组合
Table 1 Different combinations of plasticizers

组别	甘油含量	山梨醇含量	油酸含量
空白组	40	0	0
1组	20	20	0
2组	20	0	20
3组	20	10	10

1.3.2 SPI膜的贮藏

将制备好的SPI薄膜于25℃、相对湿度43%(相对湿度通过在贮藏空间放置饱和的K₂CO₃溶液实现)的恒温恒湿的环境下平衡48 h后对SPI膜的抗拉强度(tensile strength, TS)、断裂延伸率(breaking elongation, EB)、含水量和微观结构进行第一次测定。贮藏环境和平衡环境一致,SPI薄膜贮藏90 d,每隔10 d对其机械性能(TS、EB等指标)进行测定。

1.3.3 检测指标

1.3.3.1 TS测定

将膜裁成100 mm×20 mm的长条,用TA.XT.Plus质构仪做拉伸测定,有效拉伸长度为50 mm,拉伸速率为5 mm/s,最小感应力为5.0 g,测定条件为25℃、相对湿度80%。将膜系于拉伸探头(A/SPR)上,启动仪器,使探头慢慢将膜向上拉,直至膜断裂。记录膜断裂时的TS和伸长的距离。每种配方的膜取3个样品进行测定,结果取其平均值。

1.3.3.2 EB测定

$$EB/\% = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: L_0 为样品原始标线间距离/mm; L_1 为样品断裂时标线间距离/mm。

1.3.3.3 水蒸气透过率的测定

采用拟杯子法测定水蒸气透过率(water vapor permeability rate, WVP)^[10],称取3.00 g经干燥的无水氯化钙并装入50 mL广口三角瓶中,用石蜡将待测的SPI膜密封于瓶口处,通过测定杯质量的增加量,按照公式(2)计算WVP。

$$WVP = \frac{\Delta m \times L \times 24}{A \times t \times \Delta P} \quad (2)$$

式中: WVP为水蒸气透过率/($\text{g} \cdot \text{mm}$)/($\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa}$); Δm 为水蒸气迁移质量/g; A 为膜的面积/ m^2 ; t 为测定时间/h; L 为膜厚/mm; ΔP 为膜两侧的水蒸气压差/kPa。

1.3.3.4 机械性能稳定性测定

变化幅度 D 值越小, 代表SPI膜机械性能稳定性越高, 根据公式(3)计算。

$$D/\% = \frac{|H_{\max} - H_{\min}|}{H_{\min}} \times 100 \quad (3)$$

式中: H_{\max} 为SPI膜在贮藏期间TS、EB、WVP的最大值; H_{\min} 为SPI膜在贮藏期间TS、EB、WVP的最小值。

1.3.3.5 水溶失率的测定

按照参考文献[11]的方法。随机选取膜的3块, 将其放入培养皿中, 在105℃烘箱中烘至质量恒定, 称质量 m_1 ; 将样品放入盛有5 mL去离子水的试管中, 常温放置24 h; 取出再烘至质量恒定, 称质量 m_2 。根据公式(4)测定水溶失率。

$$\text{水溶失率}/\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (4)$$

式中: m_1 为初始的绝干膜质量/g; m_2 为最终的绝干膜质量/g。

1.3.3.6 水分体积分数的测定

按AACC 44-15A方法测定膜中的水分体积分数^[6], 将膜样(2 cm×2 cm)在105℃条件下干燥至质量恒定, 称质量, 根据干质量与湿质量之差计算水分体积分数。然后将其放入盛有30 mL水的烧杯中, 在室温下溶解24 h, 再将膜在105℃条件下干燥至质量恒定, 称质量, 根据2次干质量之差计算水分体积分数。

1.3.3.7 接触角测定

膜样品在25℃、相对湿度为50%的恒温恒湿条件下平衡24 h后, 剪成1 cm×2 cm的矩形试样, 将其平整的贴于载玻片上, 在距离膜表面10 mm处滴下去离子水液滴, 5 s后进行拍照, 记录水滴与膜间形成的接触角。实验重复3次, 取平均值。

1.3.3.8 巯基质量摩尔浓度的测定

参考Beveridge等^[12]的方法测定蛋白质的巯基质量摩尔浓度。将SPI膜溶液用磷酸盐缓冲溶液(pH 8.0, 0.1 mol/L)以1:2(V/V)的比例稀释, 加入0.05 mL的0.01 mol/L 5,5-二硫代双(2-硝基苯甲酸)(5,5-dithiobis-2-nitrobenzoic acid, DTNB), 30℃保温, 反应20 min, 在412 nm波长处测定其吸光度。按照公式(5)计算巯基质量摩尔浓度。

$$\text{巯基质量摩尔浓度}/(\mu\text{mol/g}) = \frac{73.53 \times A_{412\text{ nm}} \times n}{\rho} \quad (5)$$

式中: $A_{412\text{ nm}}$ 为加DTNB时样品的吸光度; n 为稀释倍数; ρ 为样品固形物质量浓度/(mg/mL)。

1.3.3.9 SEM分析

在放大1 000倍下观察单一甘油SPI膜和复配增塑

剂组合SPI膜的结构, 分别对样品进行喷金镀膜处理, 最后用SEM在的放大1 000倍下观察蛋白膜的表面结构图像(离子溅射仪工作距离为50 mm, 真空度0.05 Pa, 电流控制在30 mA, 溅射时间40~60 s, 喷金厚度大于5 nm)。样品取出后, 放入已预热30 min的SEM观察室, 抽真空, 施加5 kV电压, 调整尺寸, 聚焦清晰后, 获取形貌和结构图像。

1.4 数据统计分析

通过Microsoft Excel 2007软件进行数据处理, 采用Origin 8.0软件作图, 采用SPSS 17.0统计软件对测定指标进行单因素方差分析, 显著性水平为 $P < 0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 不同增塑剂增塑的SPI薄膜在贮藏期间的TS变化

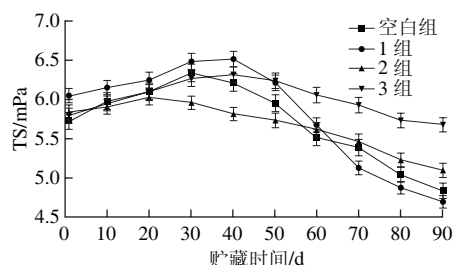


图1 贮藏期间不同增塑剂对SPI膜TS的影响

Fig. 1 TS of SPI films with different plasticizers during storage

由图1可知, 随着贮藏时间的延长, 单一甘油增塑SPI膜与3种不同组合的增塑剂SPI膜材料在90 d的贮藏期内, TS都呈现先升高后下降的趋势。贮藏90 d后, 空白组、1~3组的TS分别为4.83、4.69、5.09、5.67 mPa, D 值分别为31.1%、38.8%、18.2%、11.2%, 4种增塑剂组合SPI膜TS稳定性由高到低分别为甘油、油酸、山梨醇组合SPI膜>甘油、油酸组合SPI膜>甘油单一增塑SPI膜>甘油、山梨醇组合SPI膜。

2.2 不同增塑剂增塑的SPI薄膜在贮藏期间的EB变化

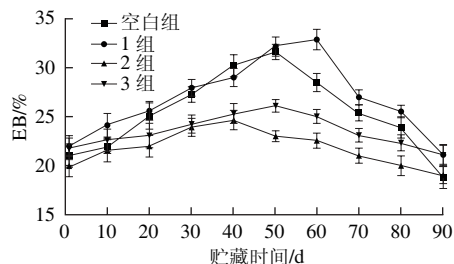


图2 贮藏期间不同增塑剂对SPI膜EB的影响

Fig. 2 EB of SPI films with different plasticizers during storage

由图2可知, 随着贮藏时间的延长, 单一甘油增塑SPI膜与3种不同组合的增塑剂SPI膜材料在90 d的贮藏

期内, EB都呈现出先升高后下降的趋势。贮藏90 d后, 空白组、1~3组EB分别为18.83%、21.13%、19.09%、21.07%, D 值分别为68.1%、55.7%、29.3%、23.9%。4种增塑剂组合SPI膜EB稳定性由高到低分别为甘油、油酸、山梨醇组合SPI膜>甘油、油酸组合SPI膜>甘油、山梨醇组合SPI膜>甘油单一增塑SPI膜。

甘油、山梨醇含有一OH, 具有亲水性, 且山梨醇由于其分子质量小, 亲水性更强^[7], 在成膜液中有较好溶解性, 可轻易插入蛋白分子链间^[9], 与SPI内的基团相互作用联系密切, 所以在贮藏初期呈现出甘油、山梨醇组合的SPI膜TS、EB最大。但由于膜体系中—OH过多, 保水性较差, 随着贮藏时间延长, 有一部分水分逸出, 也严重影响了膜的稳定性, 使经甘油、山梨醇组合SPI膜的TS、EB在贮藏期间有明显波动, 表现出较差的稳定性。而油酸属于较强的疏水性物质, 通过各种相互作用分布于蛋白膜的网络结构中, 键与键之间的结合更为牢固, 不易随贮藏时间的延长逸出膜体系^[9], 虽然在贮藏初期TS、EB优异性不突出, 但在整个贮藏期间有油酸参与的组合增塑SPI膜都表现出最佳的TS、EB稳定性。

2.3 不同增塑剂增塑的SPI薄膜在贮藏期间WVP的变化

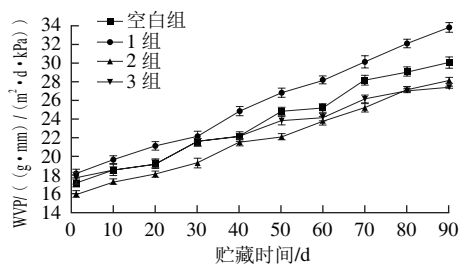


图3 增塑剂的选择对SPI膜WVP的影响

Fig. 3 Water vapor permeability of SPI films with different plasticizers during storage

膜的WVP是考察膜的透气性与膜扩散性的一个重要指标。在实际大量应用的SPI包装薄膜中要求薄膜具有水分的高阻隔性^[6]。由图3可知, 随着贮藏时间的延长, 单一甘油增塑SPI膜与3种不同组合的增塑剂SPI膜材料在90 d贮藏期内, WVP都呈现逐渐升高的趋势。贮藏90 d后, 空白组、1~3组的WVP分别为30.07、33.83、28.17、27.43 $(\text{g} \cdot \text{mm}) / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{kPa})$, D 值分别为75.23%、85.88%、76.17%、54.88%。从高到低为甘油、山梨醇组合SPI膜>甘油、油酸组合SPI膜>甘油单一增塑SPI膜>甘油、油酸、山梨醇组合SPI膜。这表明有油酸参与组合增塑的SPI膜具备较好的阻气性能, 而由甘油和山梨醇增塑的SPI膜的WVP较高, 且在贮藏期内有较大的变化幅度。这是因为山梨醇的添加使得单位体积内羟基的数目增多^[13], 结合水分子的数目也增多, 使膜中蛋白质相对含量下降, 削弱了其分子间的相互作用^[14], 结构变差, 膜的致密性下降^[15], 且随着贮藏时间

的延长, 由于微生物的作用, 导致一些化学键断裂分子之间的迁移性变大^[16], 导致油酸、山梨醇与蛋白质分子之间所形成的致密空间网络结构被破坏, 所以WVP都呈现不断升高的趋势。

2.4 不同增塑剂增塑的SPI膜水分体积分数在贮藏期间的变化

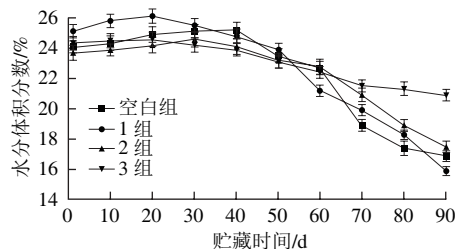


图4 不同增塑剂组合对SPI膜水分体积分数的影响

Fig. 4 Water contents of SPI films with different plasticizers during storage

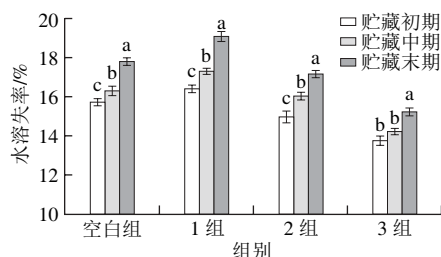
水也是一种增塑剂, 是SPI膜的重要组成部分, 其体积分数、分布以及状态对膜的机械性能稳定性都具有一定的影响^[17]。由图4可知, 随着贮藏时间的延长, 单一甘油增塑SPI膜与3种不同组合的增塑剂SPI膜材料在90 d贮藏期内, 水分体积分数都呈现出先升高后下降的趋势, 只是不同组合膜之间下降速率有差异。贮藏90 d后, 空白组、1~3组的SPI膜水分体积分数分别为16.9%、15.9%、17.5%、20.9%, D 值分别为32.9%、39.1%、28.8%、15.4%。在整个贮藏期间, SPI膜保水性的稳定性从高到低为甘油、油酸、山梨醇组合SPI膜>甘油、油酸组合SPI膜>甘油单一增塑SPI膜>甘油、山梨醇组合SPI膜。

选择甘油和山梨醇作为小分子多元醇类增塑剂, 可以通过打断蛋白质多肽链间的氢键减少聚合物相邻链间的分子内相互作用而降低膜的脆性及易碎性, 增加膜基质间的空隙, 赋予膜一定的柔韧性, 但同时也增加了蛋白质体系吸附水分的能力^[18]。因此在贮藏初期, 由甘油和山梨醇组合增塑的SPI膜水分体积分数最大, 也有较明显的递增趋势, 但随着贮藏时间的推移, 增塑剂逐渐从蛋白膜体系中迁移的同时, 水分子不仅会与蛋白膜体系中的蛋白质分子相互作用导致一部分水分子挥发出去, 还会有一部分水分子与亲水性增塑剂结合, 从而造成整个膜体系的水分体积分数在贮藏后期有较大的浮动, 失水率较高。虽然油酸的疏水性对膜体系水分体积分数的降低有一定的阻碍作用^[19], 但由于蛋白膜体系内部存在水分活度梯度^[20], 水分会逐渐从蛋白膜体系内由高分活度连续相向低水分活度相迁移, 使得连续相中的水分减少, 最后体现在整个蛋白膜体系水分体积分数都存在不同程度的降低^[21]。

2.5 SPI膜的水稳定性

水稳定性是蛋白膜在应用过程中一个重要的考察指标^[11-12], 本实验通过测定贮藏初期(1 d)、贮藏中期(45 d)、贮藏末期(90 d)3个时间结点段内增塑剂组

合增塑的SPI膜在水中的水溶失率,评价不同的增塑剂组合方法对膜水稳定性的影响,结果如图5所示。



小写字母不同表示组内差异显著 ($P < 0.05$)。

图5 不同增塑剂组合对SPI膜水溶失率的影响

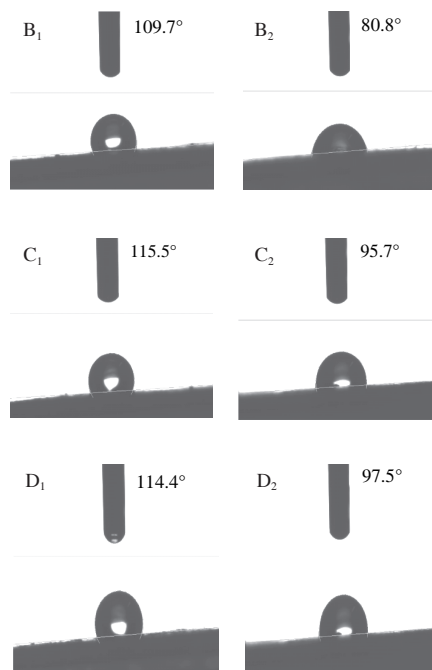
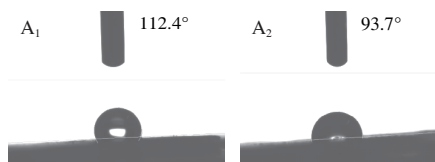
Fig. 5 Water soluble loss rate of SPI films with different plasticizers during storage

在经过90 d的贮藏期后,不同增塑剂组合的SPI膜水溶失率都有不同程度增大,空白组、1~3组D值分别为13.42%、16.12%、14.52%、10.73%,稳定性由高到低为甘油、油酸、山梨醇组合SPI膜>甘油单一增塑SPI膜>甘油、油酸组合SPI膜>甘油、山梨醇组合SPI膜。

经油酸复配组合增塑作用制得的SPI膜的水溶失率下降,表明油酸的添加增加了SPI的交联程度,致使SPI膜的结构变得更加紧密,稳定性提高,从而使水溶失率下降。而由甘油、山梨醇、油酸复配增塑的SPI膜水溶失率最小,并在贮藏期间表现出最优稳定性,这可能是因为除了SPI与增塑剂发生作用外,不同种增塑剂之间也存在一定的作用力,相互牵引,使亲水基团减少,疏水性增加,促使蛋白质分子链在接触水时的移动性和重排性能下降^[22-24],因此降低了SPI混合膜水溶失率。这也与上文中的实验结果相吻合。与单一甘油增塑SPI膜相比,甘油、山梨醇组合增塑SPI膜水溶失率有所升高,且在贮藏期间变化幅度最大,这也再次验证了由于蛋白膜体系内亲水基团较多,增加膜体系结合水分子机会的同时,也造成了膜体系内部结构的不稳定,使一些结合不牢固的小分子物质容易逸出体系外,进而使内部微观结构发生了变化,分子之间的交联程度下降,引起水稳定性的下降。

2.6 SPI膜的疏水性

疏水相互作用是维持蛋白质三级结构的主要作用力,它对SPI结构的稳定和其功能性质具有重要的作用。水接触角可作为膜材料表面疏水性的考察指标^[25]。一般说来,若蛋白膜的接触角较高,则表示其表面具有较强的疏水性及较低的润湿性^[26]。图6所示为在贮藏初期(1 d)与末期(90 d)不同增塑剂组合对SPI膜疏水性影响的相关测定结果。



A~D.分别为空白组、1组、2组、3组;1~2.分别为贮藏1、90 d。

图6 不同增塑剂组合增塑SPI膜在贮藏初期与末期接触角的变化

Fig. 6 Contact angle of SPI films with different plasticizers at the beginning and end of storage

由图6可知,在经过90 d的贮藏期后,不同增塑剂组合的SPI膜的接触角都存在不同程度的减小的现象。在贮藏初期,有油酸参与组合增塑的蛋白膜的接触角都成增大的趋势,说明油酸引起膜体系的疏水性增强,而山梨醇却造成膜体系疏水性的降低。4种SPI膜疏水性的稳定性由高到低为甘油、山梨醇与油酸组合增塑SPI膜>甘油单一增塑SPI膜>甘油、油酸组合增塑SPI膜>甘油、山梨醇组合增塑SPI膜。这是因为SPI膜与甘油、山梨醇、油酸三者发生交联反应,3种不同性质的增塑剂具有一定互补作用,增加SPI的作用位点,提高蛋白分子间的交联程度^[27],进而使得蛋白结构变紧密,结合力增加,使SPI膜体系在整个贮藏期间疏水性的变化幅度都较小。说明引发贮藏期间SPI膜机械性能改变的因素比较复杂,增塑剂、水分的迁移可能只是其中的一个因素。而虽然在初期由甘油、油酸增塑的SPI膜表现出最强的疏水性,但结合整个贮藏期间看,其疏水性稳定性较差,不利于在实际中的应用。

2.7 SPI膜的巯基含量

巯基是SPI中的重要功能基团,对维持SPI膜内部空间结构的稳定性发挥着重要的作用^[28]。而在贮藏期间由于增塑剂的逸出,水分的蒸发或者微生物的影响都会引起巯基的变化,从而引起SPI膜内部空间结构发生变化,造成SPI不同程度的变性,从而影响SPI膜机械性能的变化。测定其巯基的含量变化情况可以预测蛋白的变性程度。

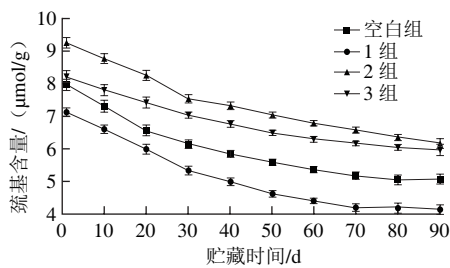
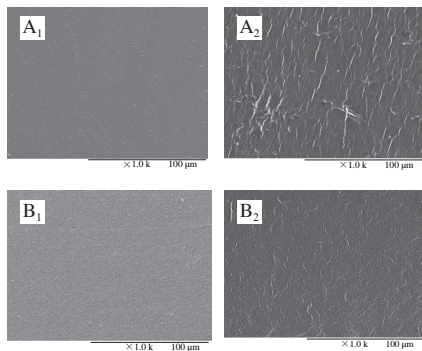


图7 不同增塑剂组合对SPI薄膜巯基含量的影响

Fig. 7 Sulfhydryl contents of SPI films with different plasticizers during storage

由图7可知,在90 d的贮藏期内,不同增塑剂组合的SPI膜的巯基含量逐渐下降。在贮藏初期,与空白组相比,有油酸参与组合增塑的蛋白膜的接触角与巯基含量都增大,说明油酸的作用可促进蛋白结构部分展开,二硫键断裂形成巯基暴露到分子的表面,引起SPI膜内部巯基含量的增大^[29]。而山梨醇、甘油的组合与空白组相比,巯基含量略微下降,说明在山梨醇参与下,并没有促进增塑剂与蛋白分子间的交联作用,甚至可能使部分蛋白分子发生了聚集,引起巯基含量的降低。此实验结果也验证了对SPI膜疏水性的稳定性测定结果。贮藏末期,空白组、1~3组不同组合增塑的SPI膜巯基含量 D 值分别为58.3%、69.7%、40.8%、30.1%,可见在油酸、山梨醇、甘油的共同作用下使SPI膜的内部分子巯基含量减小幅度最小,说明3种不同增塑剂与蛋白分子间的交联作用,不仅可以防止更多增塑剂与水分逸出SPI膜体系外,还可以降低由于膜体系组分的逸出而造成蛋白分子的破坏,从而维持整个SPI膜体系内部分子结构的稳定性。

2.8 不同增塑剂复合膜贮藏期间表面SEM分析



A~B. 分别为空白组、3组的SPI膜; 1~2. 分别为贮藏1、90 d。

图8 不同增塑剂复合膜贮藏期间表面SEM图

Fig. 8 Scanning electron micrograph of SPI films with different plasticizers

由图8可知,在贮藏初期,虽然空白组SPI膜与3组SPI膜相比,表面更为致密平整,无颗粒状结合物,说明单一甘油增塑的SPI膜交联网络结构排列更紧密,蛋白粒子之间相互吸引强烈,更好地改善了SPI膜的机械性能,但经过90 d贮藏期后,此时单一甘油增塑的SPI膜表面结构

变化也最大,此时蛋白膜表面网络结构排列疏松,甚至有裂缝和空洞出现。这是由于蛋白膜体系内增塑剂的逸出造成的,且由于甘油的小分子性可吸收更多的水分^[30],而导致更多的水分逸出,使原本紧密的结构变的疏散,交联程度降低,严重影响了其机械性能的稳定性的。

3 结论

在90 d的贮藏期内,与空白组相比,3种不同组合SPI膜:甘油、山梨醇组合增塑SPI膜,甘油、油酸组合增塑SPI膜与甘油、山梨醇与油酸组合增塑SPI膜TS稳定性分别降低了25%,提高了41%,提高了64%;EB稳定性分别提高了18%、57%、65%;水蒸气透过率稳定性分别降低了14%,降低了1%,提高了27%,对水的稳定性分别降低了20%,提高了8%,提高了20%。表明在增塑效果上来说,小分子多元醇类增塑剂(甘油、山梨醇)要高于脂肪酸类增塑剂(油酸),且甘油由于体积小以及能吸附到更多的水分,塑化效果又明显高于山梨醇。但若只使用小分子多元醇类增塑剂组合(甘油、山梨醇),虽然蛋白膜的机械性能有所提高,但机械性能稳定性会逐渐降低,而由经脂肪酸类增塑剂油酸参与组合的SPI膜稳定性较好。所以综合考虑SPI膜的机械性能与稳定性,甘油、山梨醇与油酸组合增塑SPI膜表现性能最佳。

参考文献:

- [1] 汤虎,徐志宏,孙智达,等.可食性膜的研究现状与展望[J].农产品加工(学刊),2007(2): 20-25. DOI:10.3969/j.issn.1671-9646.B.2007.02.006.
- [2] DENAVI G A, PÉREZ-MATEOS M, AÑÓN M C, et al. Structural and functional properties of soy protein isolate and cod gelatin blend films[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(8): 2094-2101. DOI:10.1016/j.foodhyd.2009.03.007.
- [3] 门柳,张华江,石云娇,等.浅析我国食品安全现状及对策[J].食品工业,2013,34(12): 178-180.
- [4] WENG W Y, ZHENG H B. Effect of transglutaminase on properties of tilapia scale gelatin films incorporated with soy protein isolate[J]. Food Chemistry, 2015, 169: 255-260. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.08.012.
- [5] 胡世明.大豆蛋白质材料的化学改性和增塑研究[D].天津:天津科技大学,2011: 3-4.
- [6] GUERRERO P, STEFANI P M, RUSECKAITE R A, et al. Functional properties of films based on soy protein isolate and gelatin processed by compression molding[J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105(1): 65-72. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2011.02.003.
- [7] JIN M, IKEDA S, ZHONG Q X. Strengthening soy protein hydrogels filled with protein-coated montmorillonite nanoclay by glutaraldehyde crosslinking[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 51(1): 23-29. DOI:10.1016/j.lwt.2012.10.012.
- [8] ZHANG H J, WANG S N, ZHENG X Z, et al. Effect of glycosylation on the mechanical properties of edible soy protein packaging film[J]. European Food Research and Technology, 2014, 238(6): 1049-1055. DOI:10.1007/s00217-014-2190-3.

- [9] KISHORE R K, PERIASAMY N, BHATTACHARJEE B, et al. On the stability and optical spectra of Alq negative ion in solution and thin films[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 367(5/6): 657-661. DOI:10.1016/S0009-2614(02)01729-3.
- [10] 赵妍, 刘晓林, 王若兰, 等. 储藏微环境对小麦蛋白质二级结构影响[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(1): 36-38.
- [11] 蒲丛丛. 柞蚕丝素/CMCS共混膜、柞蚕丝素/HAP复合膜的制备与研究[D]. 郑州: 中原工学院, 2010: 31-34.
- [12] BEVERIDGE T, TOMA S J, NAKAI S. Determination of SH- and SS- groups in some food proteins using ellman's reagent[J]. Journal of Food Science, 1974, 39(1): 49-51. DOI:10.1111/j.1365-2621.1974.tb00984.x.
- [13] 孙红玉. α -聚赖氨酸提高谷胱甘肽酶促交联及其膜材料性能的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015: 47-48.
- [14] CUQ B, AYMARD C, CUQ J L, et al. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties[J]. Journal of Food Science, 1995, 60(6): 1369-1374. DOI:10.1111/j.1365-2621.1995.tb04593.x.
- [15] HERNANDEZ-IZQUIERDO V M, KROCHTA J M. Thermoplastic processing of proteins for film formation: a review[J]. Journal of Food Science, 2008, 73(2): R30-R39. DOI:10.1111/j.1750-3841.2007.00636.x.
- [16] LIANG C H, HWANG W S. Stability of the electro-optical properties and structural characteristics of H and Al co-doped ZnO films after heat treatment in H/Ar plasma[J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 11857-11868. DOI:10.1016/j.ceramint.2014.04.020.
- [17] WU J P, DING X L. Characterization of inhibition and stability of soy-protein-derived angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptides[J]. Food Research International, 2002, 35(4): 367-375. DOI:10.1515/ijfe-2014-0221.
- [18] DENG X X, ZHANG N, TANG C H. Soy protein isolate as a nanocarrier for enhanced water dispersibility, stability and bioaccessibility of β -carotene[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97(7): 2230-2237. DOI:10.1002/jsfa.8033.
- [19] GUO G P, ZHANG C, DU Z J, et al. Processing and properties of phthalic anhydride modified soy protein/glycerol plasticized soy protein composite films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(28): 38-40. DOI:10.1002/app.42221.
- [20] 李振华, 王金水, 赵谋明, 等. 对以甘油为增塑剂所制小麦面筋蛋白膜特性的研究[J]. 粮食加工, 2005, 30(6): 50-54.
- [21] 雷俊, 杨海燕, 邹平, 等. 大豆分离蛋白膜阻隔性能影响因素的研究[J]. 新疆农业大学学报, 2008, 31(4): 58-61. DOI:10.3969/j.issn.1007-8614.2008.04.015.
- [22] 邹文中, 邹艾一, 张小芳, 等. 羟丙基乙醚化木薯淀粉/大豆蛋白塑料性能和结构[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(6): 36-39. DOI:10.3969/j.issn.1008-9578.2014.05.009.
- [23] 盛艳平. TGase改性大豆分离蛋白膜的制备、表征及其应用性能研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2014: 55-59.
- [24] NOSHAD M, MOHEBBI M, KOOCHEKI A, et al. Influence of interfacial engineering on stability of emulsions stabilized with soy protein isolate[J]. Journal of Dispersion Science & Technology, 2016, 37(1): 56-65. DOI:10.1080/01932691.2015.1027907.
- [25] LIN W J, LIU H Z, SHI A M, et al. Effect of glycosylation with xylose on the mechanical properties and water solubility of peanut protein films[J]. Journal of Food Science Technology, 2015, 52(10): 6242-6253. DOI:10.1007/s00217-014-2190-3.
- [26] 孙庆申, 王璞, 雷虹, 等. 甘油和油酸修饰大豆蛋白复合膜的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(15): 52-58. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2009.15.011.
- [27] CAO N, FU Y H, HE J H. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films[J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(7): 1153-1162. DOI:10.1016/j.foodhyd.2006.09.001.
- [28] RACHTANAPUN P, SURIYATEM R. Prediction models for moisture sorption isotherms of soy protein isolate/carboxymethyl chitosan/oleic acid blend films[J]. Advanced Materials Research, 2012, 506: 595-598. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.506.595.
- [29] TANG C H, JIANG Y. Modulation of mechanical and surface hydrophobic properties of food protein films by transglutaminase treatment[J]. Food Research International, 2007, 40(4): 504-509. DOI:10.1016/j.foodres.2006.09.010.
- [30] JI J, LI B, ZHONG W H. An ultraelastic poly (ethylene oxide)/soy protein film with fully amorphous structure[J]. Macromolecules, 2012, 45(1): 602-606. DOI:10.1021/ma202347v.