

异丙醇浓度对流延法成型玉米醇溶蛋白膜性质的影响

刘君, 陈野, 周淑红, 张敏, 王君子

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要: 通过对蛋白膜进行拉伸强度、水蒸气透过率、吸水性、接触角、AFM 和 DSC 测定, 研究不同浓度的异丙醇溶液制备玉米醇溶蛋白膜性质。结果表明: 随异丙醇浓度的增加, 拉伸强度逐渐增加, 浓度为 90% 时达到最大值 57.7 MPa。水蒸气透过率和吸水性随着浓度的增加而降低, 浓度为 90% 时, 最低值为 $0.075 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ 和 37.2%; 接触角实验表明: 异丙醇浓度为 90% 时, 接触角最大为 67° , 蛋白膜具有良好的疏水性。90% 异丙醇溶液制备的玉米醇溶蛋白膜进行 AFM 测定, 结果表明: 玉米醇溶蛋白形成有序的凝聚体, 凝聚体之间紧密结合, 形成网络结构。DSC 结果表明: 蛋白膜具有较高的变性温度。

关键词: 玉米醇溶蛋白膜; 拉伸强度; 吸水性; 疏水作用

文章编号: 1673-9078(2013)5-961-964

Effects of Isopropanol Concentrations on Properties of Zein Film Produced by Casting

LIU Jun, CHEN Ye, ZHOU Shu-hong, ZHANG Ming, WANG Jun-yu

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The tensile strength, water vapor permeability, water absorption and the contact angle of zein film were investigated, in order to study the influence of isopropanol concentrations on the properties of zein film. Experimental results showed that increase in the isopropanol content of solvent, the tensile strength of zein film increased until it reached a maximum about 57.7 MPa at 90% isopropanol content. As the isopropanol content of solvent increased from 70% to 95%, both W_{VP} and water absorption of the zein film decreased and the minimum were about $0.075 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ and 37.2%, respectively, at 90% isopropanol content. The contact angle experiment indicated that contact angle of zein film produced from 90% isopropanol solution was 67° and showed good waterproof properties. Measurement of AFM showed that zein dissolved in isopropyl alcohol solution formed orderly agglomerations and agglomerations condensed each other, resulting in a network structure. DSC results showed that denaturation temperature of zein film was higher than zein degeneration temperature.

Key words: zein film; tensile strength; water absorption; hydrophobic

玉米醇溶蛋白是玉米中的主要贮藏蛋白质, 约占总蛋白的 45~50%, 主要来源于玉米淀粉的副产物—玉米黄粉^[1]。由于玉米醇溶蛋白缺乏赖氨酸、色氨酸、等必需氨基酸, 故其食用及营养价值均低, 现阶段主要是应用在饲料中^[2]。同时玉米醇溶蛋白具有特殊的氨基酸组成, 其分子中不仅存在着大量的疏水性氨基酸, 而且还缺乏能带电的酸性、碱性、和极性基团的氨基酸^[3]。这导致了它不溶于水, 也不溶于无水醇类, 但是可以溶于 60~95% 的醇类水溶液中, 它还可以溶于强碱、十二烷基硫酸钠、高浓度尿素等有机溶剂^[4]。

收稿日期: 2012-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31071634)

作者简介: 刘君 (1985-), 女, 硕士, 研究方向为农产品加工

通讯作者: 陈野 (1986-), 男, 博士, 教授, 研究方向为农产品加工

玉米醇溶蛋白具有氨基酸末端带有亮氨酸、丙氨酸、脯氨酸等非极性憎水基团, 因此具有较强疏水能力, 分子中富含含硫氨基酸及疏水氨基酸, 蛋白质分子间以较强二硫键、疏水键相连, 这是玉米醇溶蛋白易于成膜的基础^[5-6]。成膜液涂布后, 随溶液挥发, 玉米醇溶蛋白的浓度增加, 当浓度超过一定值时, 蛋白质凝聚, 分子间形成维持薄膜网络结构的氢键、二硫键及疏水键, 形成玉米醇溶蛋白膜^[7]。

玉米醇溶蛋白在成膜过程中受到多种因素的影响, 其中像溶液种类, 含量等对玉米醇溶蛋白的成膜性具有一定程度的影响^[8]。Parris 等^[9]分别应用乙醇溶液和丙酮溶液制备了玉米蛋白膜, 机械特性分析的结果表明, 采用丙酮溶液制备的膜较乙醇溶液制备的膜拉伸强度高, 但是缺乏柔韧性。Kim 等^[10]用动态光散

射仪研究发现,在乙醇溶液中,玉米醇溶蛋白聚集形成大量的球体,乙醇浓度不同,凝聚体的大小不同。异丙醇是一种极性分子,其极性比乙醇小,玉米醇溶蛋白易溶于极性较小的溶液中,容易凝聚在一起,形成蛋白膜。本文选择异丙醇作为玉米醇溶蛋白的溶剂。不同浓度的异丙醇溶液对玉米醇溶蛋白的作用不同,采用不同浓度的异丙醇蛋白溶液制备蛋白膜,通过测量蛋白膜的性质,研究不同浓度的异丙醇对蛋白成膜性质的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米醇溶蛋白(蛋白含量 94%),江苏省高邮市日星药用辅料有限公司;甘油和无水异丙醇,天津市北方天医化学试剂厂

1.2 仪器与设备

WDW-20H 型微机控制电子式万能试验机,济南中路昌试验机制造有限公司;DGG-101-OBS 型电热鼓风干燥箱,天津市天宇实验仪器仪表公司;JY-82A 型视频接触角测定仪,承德鼎盛试验机检测设备有限公司;JSPM-5200 型原子力显微镜,日本电子公司。

1.3 方法

1.3.1 玉米醇溶蛋白膜的制备工艺

取 1.00 g zein 粉加入到 10 mL 不同浓度的异丙醇溶液中,添加 20% 甘油。放入 60 °C 水浴锅中,加热 10 min。将蛋白溶液倒入模具中,自然干燥 24 h。取下蛋白膜放在相对湿度为 50% 的干燥器中平衡一周,待用。

1.3.2 玉米醇溶蛋白膜的拉伸强度测定

拉伸强度实验采用电子万能试验机测试。将蛋白膜裁成面积为 8 cm×2.5 cm 的条形膜,测试面积为 2.5 cm×5 cm,速度为:10 mm/min,记录拉伸强度。每一种样品,做 5 个重复试验。

1.3.3 玉米醇溶蛋白膜的水蒸气透过率的测定

将膜裁成直径 25 mm 的圆片,用封口膜密封在锥形瓶上,锥形瓶中放在 CaCl₂,放置在相对湿度为 90% 的干燥器中,温度为 25 °C,每隔 24 h 测试杯子中的质量。

计算公式如下:

$$W_{VP} = \Delta m \times L \times 24 \times t \times \Delta P / A \quad (1)$$

注:W_{VP}-水蒸气透过率[10⁻⁸ g·m/(m²·h·Pa)]; Δm-水蒸气迁移量(g); A-膜的面积(mm²); t-测定时间(h); L-膜厚(mm); ΔP-膜两侧的水蒸气气压差(kPa);注:纯水在 25 °C 时的饱和蒸气压为 3.1671 kPa。

1.3.4 玉米醇溶蛋白膜的吸水率测定

将蛋白膜裁成大小一致的膜片,放置在 50 °C 的烘箱中干燥 24±1 h 后,放入干燥器中冷却至室温,称重记为 W₁,样品放置在去离子水中浸渍 24±1 h 后取出,用干净的纱布擦干,在 1 min 内放在天平上称量,重量记为 W₂;再将样品放入 50 °C 的烘箱中干燥 24±1 h,然后将样品放入干燥器中冷却后称重 W₃;计算公式如下:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{W_2 - W_3}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.5 玉米醇溶蛋白膜的接触角测定

采用光学接触角测量仪测定玉米醇溶蛋白膜的静态接触角。将蛋白膜平铺在试样板上,用进样针将 5 μL 去离子水滴在膜表面,拍照记录液滴状态,通过光学接触角测量仪测得液滴在蛋白膜上形成的静态接触角大小,如图 1。每张膜随机测定 5 个点。

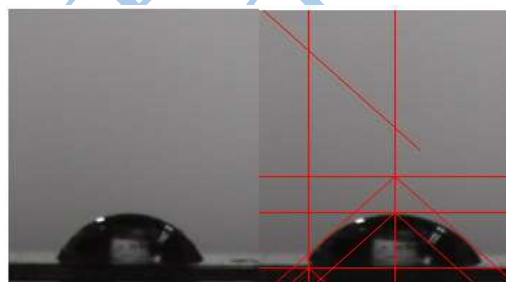


图 1 接触角

Fig.1 The contact angle

1.3.6 玉米醇溶蛋白 AFM 测定

称取玉米醇溶蛋白 0.001 g,加入 10 mL 90% 的异丙醇溶液中,在 60 °C 水浴加热 10 min,吸取 0.01 mL 玉米醇溶蛋白溶液趁热滴于新解离的云母表面上,用吸耳球将表面吹干,放在干燥器中静置一天,在室温为 20~25 °C,空气湿度为 20~30% 的工作条件下观察研究。

1.3.7 玉米醇溶蛋白膜 DSC 测定

称取玉米醇溶蛋白膜粉(异丙醇浓度为 90% 蛋白溶液制备)和玉米醇溶蛋白粉 3~5 mg 放置在坩埚中,盖上坩埚盖,压制成型,以不加任何物质的坩埚作为空白,放在示差量热扫描仪中进行测试。温度范围为:25~150 °C,升温速度为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 玉米醇溶蛋白膜的拉伸强度

图 2 表明,随着异丙醇溶液浓度的增加,玉米醇溶蛋白膜的拉伸强度逐渐增大,异丙醇浓度为 90% 时,拉伸强度达到最大值 57.7 MPa。玉米醇溶蛋白分子在溶液中形成凝聚体,凝聚体会随溶剂的挥发相互聚集,

形成具有网络结构的蛋白膜。网络结构的紧密程度是由聚集体之间相互作用决定，网络结构又决定了蛋白膜的抗拉强度。异丙醇溶液使蛋白变性，蛋白从原来的有序结构变为松散状态，原来在内部的疏水氨基酸残基的暴露。异丙醇溶液浓度增大，蛋白变性程度增大，疏水氨基酸暴露增多。疏水作用是形成三维结构的重要作用力，所以在高浓度溶液中，凝聚体之间的疏水作用较大，形成蛋白膜的网络结构紧密，具有较强的拉伸强度。浓度为95%的时候，拉伸强度呈下降趋势，玉米醇溶蛋白的溶解度降低，产生沉淀，溶液中蛋白含量减少，所以成型膜的抗拉强度较95%时减小。

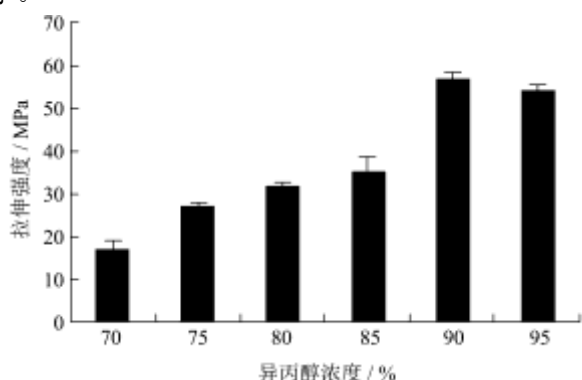


图2 玉米醇溶蛋白膜的拉伸强度

Fig.2 The tensile strength of zein film

2.2 玉米醇溶蛋白膜的水蒸气透过率

蛋白膜材料的透过率过程涉及3个步骤：吸附、扩散、解吸。水蒸气吸附到蛋白膜表面后，使蛋白膜两侧的水蒸汽产生压差，在压差的作用下，由蛋白膜的亲水基团传递而在低湿度一侧解吸。因此水分子在蛋白膜中的扩散取决于蛋白质分子中的极性基团数目和分子链的柔顺性^[11-12]。

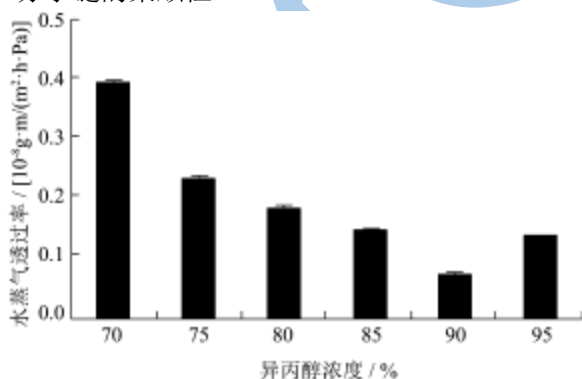


图3 玉米醇溶蛋白膜的水蒸气透过率

Fig.3 Water vapor permeability of zein film

图3显示不同浓度的异丙醇蛋白溶液制备的蛋白膜的水蒸气透过率(Wvp)。从图中可以看到：随着异丙醇溶液浓度的增加，玉米醇溶蛋白膜的透过率逐渐降低。在浓度为90%的时候，蛋白膜的透过率最低。

当浓度为95%时，透过率有回升的趋势。这种现象可能是玉米醇溶蛋白在异丙醇溶液中变性，内部的疏水基团暴露，形成了疏水环境。不同浓度的异丙醇溶液对蛋白的变性程度不同，形成不同的疏水环境，制备的蛋白表面的疏水性不同。在浓度为90%的时候，蛋白膜的表面疏水性最大。在浓度为95%时，部分蛋白沉淀，降低了蛋白之间的疏水总作用力，使得水蒸气透过率有所增加。

2.3 玉米醇溶蛋白膜的吸水率

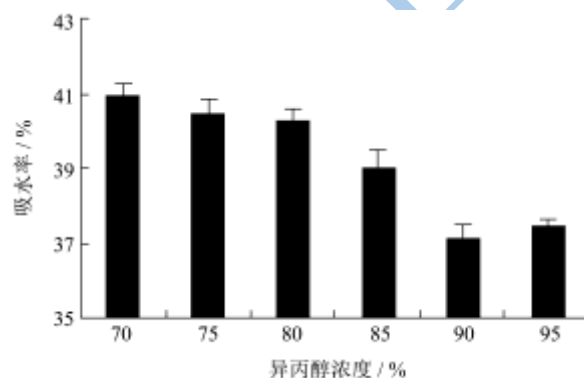


图4 玉米醇溶蛋白膜的吸水率

Fig.4 Water absorption of zein film

由图4中可以看出，随着异丙醇浓度的增加，吸水率呈现下降的趋势。在异丙醇浓度为90%的时，水分吸收率达到最低值为37.2%。吸水率是膜耐水性的一个重要的标致^[13]。图中随着异丙醇的浓度的增加，蛋白膜耐水性增强，这可能是由于异丙醇浓度的增加使得蛋白凝聚体之间的疏水作用增强，形成的蛋白膜的具有较强的疏水性，影响了蛋白膜的吸水性。

2.4 玉米醇溶蛋白膜的静态接触角

接触角是指在固体水平平面上滴一液滴(水)，固体表面上的固-液-气三相交界点处，其气-液界面和固-液界面两切线把液相夹在其中时所形成的角。在研究薄膜表面疏水性能时，往往要涉及接触角这个概念，因为接触角大小是判断防水性能优劣的主要指标，而且疏水性薄膜对液体的接触角反映了薄膜疏水性能的优劣。物质表面疏水性的强弱，与液滴在该物质表面形成的接触角大小呈正相关^[14]。

表1 异丙醇制备蛋白膜的接触角

Table1 1 Contract angle of zein film

溶液浓度%	70	75	80	85	90	95
接触角°	41±1.2	52±0.6	56±1.5	63±1.5	67±1.3	65±1.2

表1列出不同异丙醇浓度蛋白溶液制备的蛋白膜的接触角度。从表中可以了解到，随着异丙醇溶液浓度的增加，水在蛋白膜表面形成的接触角角度增加，在异丙醇浓度为90%达到最大值。水在膜表面形成的接触角的大小在一定程度上反应膜的表面疏水性^[15]，

所以从表中得出：随着异丙醇浓度的增加，形成蛋白膜的表面疏水性增强。

2.5 玉米醇溶蛋白的 AFM

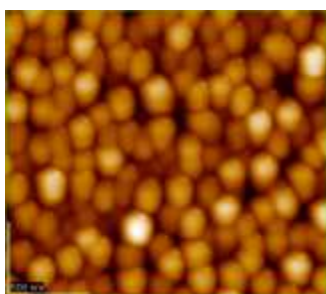


图5 玉米醇溶蛋白的 AFM

Fig.5 AFM analysis of zein

由图5可以观察到，玉米醇溶蛋白溶液在云母片上形成大量的椭圆型球体，这些球体并不是单个蛋白分子，是由蛋白单体凝聚在一起形成的凝聚体，这与郭云昌等的研究结果相符。这些凝聚体大小比较均一，排列紧密。这种结构是形成蛋白膜的基础，凝聚体的紧密程度会影响蛋白膜的性质。

2.6 玉米醇溶蛋白膜的 DSC

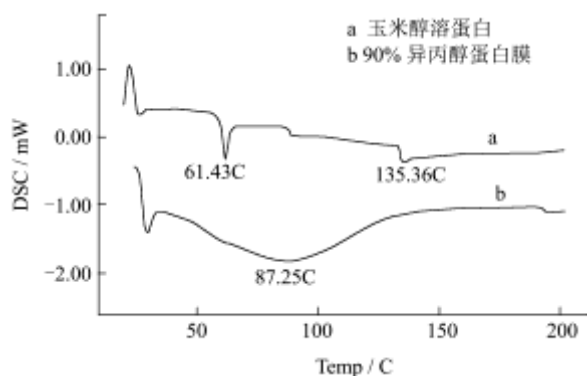


图6 玉米醇溶蛋白膜 DSC

Fig.6 DSC curves of Zein film

图6中a曲线为玉米醇溶蛋白粉的DSC曲线，从图中可以看出玉米醇溶蛋白粉的变性温度为61.43℃。图6中b图曲线为异丙醇浓度为90%制备的玉米醇溶蛋白膜的DSC曲线，从图中可以看出蛋白膜的变形温度为87.25℃。玉米醇溶蛋白膜的温度高于玉米醇溶蛋白粉，这可能是由于玉米醇溶蛋白相互聚集形成凝聚体，凝聚体相互聚集形成有序的网络结构，这种紧密的网络结构需要吸收较大的能力才能被破坏，提高了变性温度。

3 结论

异丙醇作为流延法制备玉米醇溶蛋白膜，其浓度对成型膜的性质起着显著影响。高浓度的异丙醇为溶剂，制备的玉米醇溶蛋白膜的拉伸强度大，表面疏水性最强。这是因为此时异丙醇溶液使玉米醇溶蛋白的

疏水基团暴露，形成了高疏水的蛋白聚集体，进而随着溶剂的挥发，形成紧密的蛋白聚集体网络，蛋白聚集体网络影响成型膜的性质。但是当浓度大于90%到95%时，蛋白的溶解度降低，制成的膜的各种性质也显著降低。

参考文献

- [1] 刘雪雁,殷丽君,杨婀娜,等.玉米醇溶蛋白可食性保鲜膜的研究-响应曲面法[J].中国粮油学报,1996,11(3):24-32
- [2] 吴亚梅,陈健,李维锋.玉米蛋白粉深加工应用的新进展[J].现代食品科技,2007,23(4):97-100
- [3] 陈涛,刘耕,李理,等.玉米醇溶蛋白的特性与应用[J].粮油加工与机械,2003,6:50-53
- [4] 刘志国,胡莉莉.玉米醇溶蛋白的制备[J].武汉食品工业学院学报,1997,3:6-9
- [5] 王立巧.玉米醇溶蛋白的特性与应用[J].医药化工,2011,34(1):37-39
- [6] 沈建福.粮油食品工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,2002
- [7] 杜伟成,徐丽萍,殷丽君.玉米醇溶蛋白成膜工艺条件的探讨[J].食品科学,1997,18(1):15-18
- [8] 吴磊燕,温其标,杨晓泉,等.响应面法优化复合塑化剂玉米醇溶蛋白膜延伸率的研究[J].现代食品科技,2009,25(3):270-274
- [9] PARRIS N, COFFIND R. Composition factors affecting the water permeability and tensile properties of hydrophilic zein films [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 45(5): 1596-1599
- [10] Kim S, Xu J. Aggregate formation of zein and its structural inversion in aqueous ethanol [J]. Journal of Cereal Science, 2008, 47: 1-5
- [11] 徐旭凡,周小红,王善元.防水透湿织物的透湿机理探析[J].上海纺织科技,2005,33(1):8-60
- [12] Higushi T, Aguiar A. Water vapor permeability of hydrophilic films [J]. J. Pharm. Sci, 1959, 48: 578
- [13] Parris N, Coffin D R. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic zein films [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(5): 1596-1599
- [14] Myers D. Surfaces, Interfaces and colloids: Principles and applications [M]. John Wiley & Sons, Inc(2), 1999
- [15] Hershko V, Nussinovitch A. Relationships between hydrocolloid coating and mushroom structure [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46: 2988-2997