

微波-超声波协同作用对大豆分离蛋白-壳聚糖复合膜性能的影响

陈珊珊¹, 王亚静¹, 陶宏江², 隋思瑶¹, 马中苏¹

(1. 吉林大学生物与农业工程学院, 吉林长春 130022)

(2. 中国科学院, 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林长春 130033)

摘要: 本文利用微波-超声波协同作用对大豆分离蛋白-壳聚糖复合膜膜液进行处理, 采用浇铸-蒸发方法制备了复合膜。研究了不同微波功率对复合膜的抗拉强度、断裂伸长率、水蒸气透过系数、气体透过率和透光率的影响, 此外还进行了红外光谱和扫描电镜分析。结果表明, 当微波功率为 500 W 时, 复合膜的抗拉强度 (TS) 达到最大值 21.98 ± 0.54 MPa, 其断裂伸长率 (E) 达到最小值 $13.48 \pm 0.01\%$; 当功率为 400 W 时, 其水蒸气透过系数 (WVP) 达到最小值为 $0.61 \pm 0.05 \times 10^{-12}$ g/(cm s Pa), 氧气透过率 (OP) 达到最小值为 $1.95 \pm 0.02 \times 10^{-5}$ cm³/(m² d Pa); 当功率为 300 W 时, 二氧化碳透过率 (CO₂P) 达到最小值 $1.58 \pm 0.12 \times 10^{-5}$ cm³/(m² d Pa); 通过红外光谱分析结果表明, 复合膜机械性能及阻隔性能得到了改善, 其原因可能是大豆分离蛋白和壳聚糖分子之间产生了氢键或共价键。本文研究结果可以为大豆分离蛋白-壳聚糖复合膜的实际应用提供理论依据。

关键词: 大豆分离蛋白; 壳聚糖; 膜; 性能; 微波-超声波协同作用

文章编号: 1673-9078(2015)7-225-229

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.035

Effect of Combined Microwave-ultrasound Treatment on the Properties of Soy Protein Isolate-chitosan Composite Films

CHEN Shan-shan¹, WANG Ya-jing¹, TAO Hong-jiang², SUI Si-yao¹, MA Zhong-su¹

(1. College of Biological & Agricultural Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China)

(2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Soy protein isolate-chitosan mixtures were treated with a combination of micro and ultrasonic waves. This resultant dispersions were then used to prepare composite films using a casting-evaporation method. The effect of different microwave powder on tensile strength, elongation at break, water vapor permeability, gas permeability, and light transmittance of composite films was investigated. In addition, infrared (IR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) were also performed. The results indicated that with 500-W microwaves, the tensile strength of the composite films reached a maximum of 21.98 ± 0.54 MPa and the elongation at break reached a minimum of $13.48 \pm 0.01\%$. In contrast, the lowest water vapor permeability [$0.61 \pm 0.05 \times 10^{-12}$ g/(cm s Pa)] and minimum oxygen permeability [$1.95 \pm 0.02 \times 10^{-5}$ cm³/(m² d Pa)] was obtained with 400-W microwaves. Additionally, with 300-W microwaves, carbon dioxide permeability reached a minimum value [$1.58 \pm 0.12 \times 10^{-5}$ cm³/(m² d Pa)]. IR analysis indicated that mechanical and barrier properties of the composite film were improved, probably resulting from hydrogen bonding or covalent bond formation between soy protein isolate and chitosan. These results indicate potential applications for soy protein isolate-chitosan composite films.

Key words: soy protein isolate; chitosan; film; performance; combined microwave-ultrasonic treatment

随着环保意识的逐步提高, 人们更希望获得可降解、无毒无害、绿色环保的包装材料来代替一些有机

包装材料, 可食膜因具有以上的特点, 因此受到越来越多人的青睐^[1-2]。

收稿日期: 2014-11-03

基金项目: “863” 国家高技术研究发展计划项目 (2008AA10Z308)

作者简介: 陈珊珊 (1980-), 女, 博士研究生, 主要从事食品保藏与物流研究

大豆分离蛋白是经过碱溶酸沉淀方法制备得到的一种来源丰富、具有高营养的植物蛋白, 蛋白质含量可达到 90% 以上^[3], 大豆伴球蛋白 7S 和大豆球蛋白 11S 是其主要的组成成分, 其分子结构中存在大量的氢键、离子键和疏水键, 因此它拥有良好的成膜性。壳聚糖是虾、蟹、昆虫等甲壳的提取物, 即甲壳素经

通讯作者: 马中苏 (1952-), 男, 博士, 教授, 主要从事食品保藏与物流研究

50%左右的浓碱处理之后,在分子2位碳上的乙酰氨基脱乙酰所得到。壳聚糖具有良好的生物相容性和生物可降解性,在适当的溶剂里,壳聚糖分子之间可以形成氢键,使得分子结构稳定,具有良好的成膜性,此外还具有可降解、阻气、抗菌等优良特点,因此是理想的食品包装材料^[4]。曾有文献报道了大豆分离蛋白和壳聚糖复合膜的形态及其相容性,结果表明两者具有良好的相容性^[5]。

微波-超声波协同作用原理是利用微波辐射使极性分子高速运动造成大分子氢键断裂,同时辅以超声波机械震荡作用使反应体系加热均匀,因而加速基质中目标化合物吸附和解吸过程^[6]。这种联用技术目前主要应用在目标物萃取及物质合成方面^[7-9],而在物理改性方面的应用研究较少。

本文将此种技术应用于复合膜液的物理改性,在相同超声波频率不同微波功率下对大豆分离蛋白-壳聚糖复合膜膜液进行改性处理,研究改性后复合膜的机械性能和物理性能,旨在能够改善复合膜的性能以及为微波-超声波协同作用这种物理改性方法提供更多相关的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验材料:大豆分离蛋白,购于哈尔滨高科技大豆食品有限责任公司(蛋白质质量分数90%);壳聚糖,(脱乙酰度95.8%),购于济南海得贝海洋生物制品有限公司;冰醋酸、丙三醇、盐酸、氢氧化钠均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司。

实验仪器:成膜器(20 cm×20 cm),自制(有机玻璃);XO-SM50超声波微波联合反应系统,南京先欧仪器制造有限公司;GDP-C气体渗透性测试仪,德国Brugger公司;TSY-T1L型透湿性测试仪,济南兰光机电技术有限公司;XLW(B)智能电子拉力试验机,济南兰光机电技术有限公司;Avatar360傅立叶红外光谱仪,美国尼高力仪器公司;TU-1810分光光度计,北京普析通用仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 大豆分离蛋白-壳聚糖复合膜液的配制

取一定质量的大豆分离蛋白(SPI)溶于蒸馏水中,在磁力搅拌器上搅拌使之均匀分散,制得2%(m/V)SPI溶液,之后将SPI溶液置于85℃恒温水浴中加热30 min,于45℃水浴保温,备用;取一定质量的壳聚糖(CS)溶于1%(V/V)冰醋酸溶液中,边溶解边搅拌

直至完全溶解为止,制得2%(m/V)CS溶液,备用。

将上述配制好的SPI溶液缓慢加入到CS溶液中,边加入边搅拌,使两者混合均匀,并调节pH值为3,加入增塑剂丙三醇,制得大豆分离蛋白-壳聚糖复合膜液。

1.2.2 微波-超声波协同处理

取一定体积配制好的上述复合膜液,置于微波反应器中,将超声波仪器变幅杆浸入液面,超声频率固定25 Hz,处理时间15 min,设置微波功率0 W、100 W、200 W、300 W、400 W、500 W进行试验,之后取出处理好的复合膜液,脱气,倒入自制有机玻璃板均匀流延,于60℃干燥成膜。

1.2.3 膜性能测定

1.2.3.1 厚度

在膜的4角各取一点,中央取一点用螺旋测微器测量这5个点膜的厚度,取平均值,单位为mm,用于膜机械性能和物理性能的计算。

1.2.3.2 机械性能

机械性能包括膜的抗拉强度(TS)和断裂伸长率(E)。按照国标《塑料薄膜拉伸性能试验方法》(GB/13022-1991)测定,将被测样品膜裁成15 mm×120 mm长方形,实际测量长度为80 mm,测试速度为200 mm/min,每个样品重复5次测量,计算平均值。

1.2.3.3 水蒸气透过系数

膜的水蒸气透过系数(Water Vapor Permeability, WVP)按照国标《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法-杯式法》(GB1037-1988)和《包装材料试验方法-透湿率》(GB/T16928-1997),用TSY-T1L透湿性测试仪测定,测试面积100 mm²,单位g/(cm s Pa)。记录5组试验数据,计算平均值。

1.2.3.4 气体透过率

膜的气体透过率按照国标《塑料薄膜和薄片气体透过性试验方法-压差法》(GB/T1038-2000),用气体透过测试仪测定膜的氧气透过率(Po₂)和二氧化碳透过率(Pco₂),测试面积为108 mm²,单位cm³/(m² d Pa),记录5组试验数据,计算平均值。试验气体纯度为99%的氧气和二氧化碳^[10]。

1.2.3.5 透光率

大豆分离蛋白-壳聚糖复合膜的透光率(T)用紫外分光光度计测定。取复合膜裁成1.2×4 cm的长条状,紧贴于比色皿的内侧,用空比色皿作为对照,在波长560 nm下测定透光率^[11]。每个样品重复测量5次,计算平均值。

1.2.3.6 红外光谱(FT-IR)

用Avatar360傅立叶红外光谱仪(KBr压片法)

记录膜的红外光谱图, 扫描范围 4000~400cm⁻¹。

1.2.3.7 扫描电镜 (SEM)

采用冷场发射扫描电子显微镜观察膜的表面形态, 取 2 mm×2 mm 膜样品固定, 喷金, 扫描电镜下观察, 加速电压 5 kV。

1.2.4 数据统计与分析

计算平均值(M)和标准偏差(SD), 结果以 M±SD 形式表示, 采用 SPSS17.0 软件处理数据, 以 P<0.05 的 Duncan 多重比较检验法进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 复合膜改性结果

根据前期预试验, 本文对膜液进行了三种不同的改性处理方法, A 组是未经过任何微波超声波处理组, B 组是经过单独微波 (功率 300 W、时间 15 min) 处

理组, C 组是经过微波-超声波协同处理 (微波 300 W, 超声波 25 HZ, 时间 15 min) 组, 结果见表 1。由表可知, C 组的抗拉强度及阻隔性能均好于 A、B 组, 差异显著 (此处的 P 值已经在表格中标注)。C 组的断裂伸长率低于 A、B 组, 差异显著。C 组的水蒸气阻隔性要好于 A 组, 差异显著。C 组的透光率与 A、B 组均相当。由此可见, 经过微波-超声波协同作用处理后的复合膜, 除了断裂伸长率有所下降以外, 其他性能均得到相应的改善。

2.2 不同功率对复合膜机械性能的影响

机械性能包括膜的抗拉强度 (TS) 和断裂伸长率 (E)。其中, 抗拉强度是指膜能承受的最大拉伸应力; 断裂伸长率是指断裂前膜长度的最大变化。

表 1 不同改性方法对复合膜性能的影响

Table 1 The effects of different modification methods on the properties of composite films

组次	抗拉强度 /MPa	断裂伸长率 /%	水蒸气透过系数 /[10 ⁻¹² g/(cm s Pa)]	透光率 /%	二氧化碳透过率 /[10 ⁻⁵ cm ³ /(m ² d Pa)]	氧气透过率 /[10 ⁻⁵ cm ³ /(m ² d Pa)]
A	11.65±0.05 ^a	32.39±0.13 ^a	1.25±1.45 ^a	65.09±0.13 ^a	2.52±0.03 ^a	3.54±0.03 ^a
B	11.98±0.21 ^a	31.99±0.37 ^a	1.03±0.89 ^{ab}	65.92±0.08 ^a	2.47±0.02 ^a	3.95±0.01 ^a
C	17.05±0.58 ^b	20.33±0.45 ^b	0.82±1.13 ^b	66.01±0.21 ^a	1.58±0.01 ^b	2.23±0.02 ^b

注: A: 未经过微波超声波处理组; B: 经过单独微波处理组; C: 经过微波-超声波协同处理组 (P<0.05)。

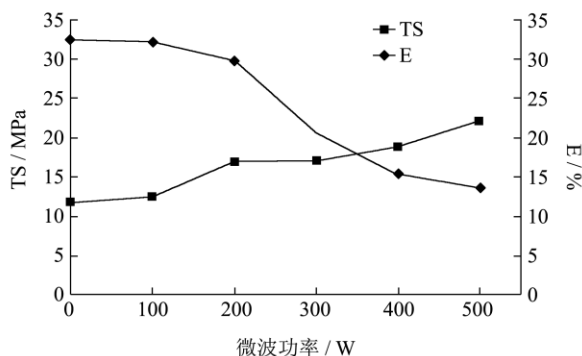


图 1 不同功率对复合膜的抗拉强度和断裂伸长率的影响

Fig.1 The effect of different microwave power on the tensile strength and elongation at break of composite films

如图 1 所示, 经过微波-超声波协同作用处理后的复合膜, 抗拉强度会有升高的趋势, 随着微波功率的增加, 膜的抗拉强度依次提高。其中, 经过微波功率 500 W 处理的膜抗拉强度达到 21.98±0.54 MPa。当试样经过微波-超声波协同处理后, 由于超声波的空化效应和机械作用, 同时辅以微波作用可以使蛋白质迅速热变性, 其分子结构发生改变, 更多的反应基团暴露, 使得大豆分离蛋白和壳聚糖的作用位点有所增加, 形成更多的分子间和分子内氢键, 进一步形成致密的

网状结构^[12]。因此, 膜的抗拉强度有所增加。

如图 1 所示, 复合膜经过微波-超声波协同作用处理后, 其断裂伸长率呈下降趋势。其原因可能是由于超声波加速蛋白质、壳聚糖和水分子之间的摩擦, 引起一些化学键断裂, 另一方面, 由于超声波的空化效应产生高温高压使分子链断裂, 以及微波促使分子间交联作用, 使得大豆分离蛋白与壳聚糖分子之间形成新的更有序的网状结构, 因此膜的柔韧性降低, 断裂伸长率减小。

2.3 不同功率对复合膜水蒸气透过系数的影响

如图 2 所示, 不同微波功率对复合膜水蒸气透过系数 (WVP) 的影响。由试验结果可见, 随着微波功率的升高复合膜的 WVP 呈先减小后增大的趋势, 当功率达到 400 W 时, 其 WVP 达到最小值为 (0.61±0.05) ×10⁻¹² g/(cm s Pa)。经过微波-超声波协同作用处理后, 原本致密、有序分子结构变成松散、无序的结构, 使内部-SH、疏水基团等暴露出来^[13], 并且与 CS 分子之间产生相互作用, 形成氢键、离子键等, 从而使复

合膜的分子结构发生改变, 形成了互穿网状结构, 具有良好的阻水性能, WVP 呈现减小趋势。当微波的功率逐渐升高到一定程度时, 蛋白质分子内部将不再有 -SH、疏水基团等暴露出来, 其作用位点也不再继续增加, 使得 SPI 与 CS 之间的结合达到饱和, 复合膜分子的有序的网状结构再次被打乱, 因此, 阻水性能降低, WVP 再次增大。

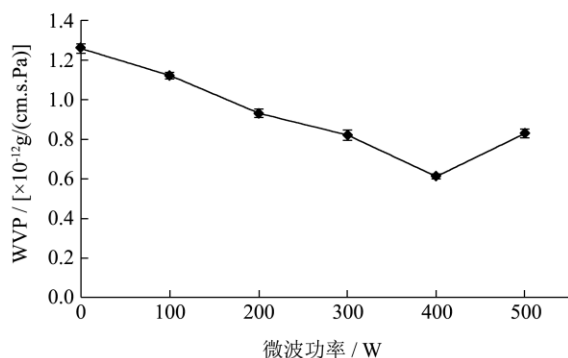


图2 不同功率对复合膜水蒸气透过系数的影响

Fig.2 The effect of different microwave power intensities on the water vapor permeability of composite films

2.4 不同功率对复合膜气体透过率的影响

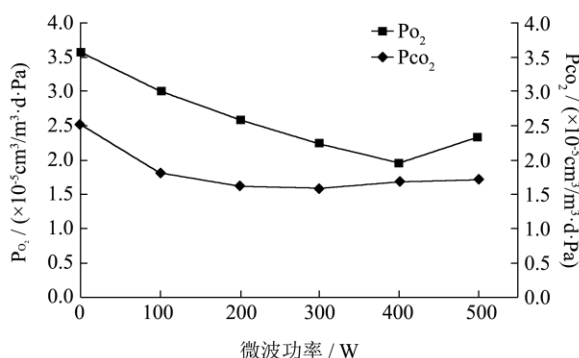


图3 不同功率对复合膜氧气透过率和二氧化碳透过率的影响

Fig.3 The effect of different microwave power on the oxygen permeability and carbon dioxide permeability of composite films

如图3所示, 随着功率的不断升高, 复合膜的氧气透过率和二氧化碳透过率均呈现先下降后增高的趋势, 也就是说其阻气性能先提高后减小。超声波处理的空化作用和超混合效应会使分子中的一些化学键断裂, 微波处理的均匀加热效应使得分子与分子之间再次迅速交联结合, 因此形成致密的网状结构^[14], 从而复合膜的阻气性能有所提高。随着功率的升高其加热效应变强, 导致分子中的部分化学键继续断裂, 而且会生成具有高度反应性的自由基, 引发一系列的其他化学副反应, 所以形成杂乱无章的分子间结构, 使分子间的空隙增大, 导致其阻气性能有所下降。

2.5 不同功率对复合膜透光率的影响

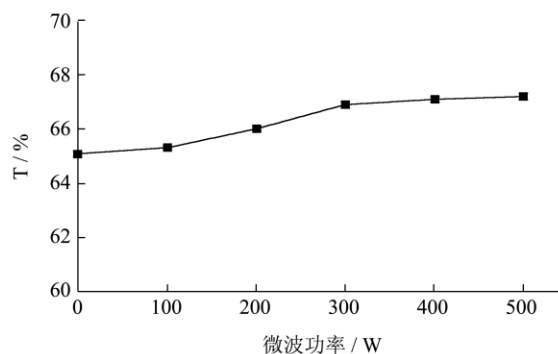


图4 不同功率对复合膜透光率的影响

Fig.4 The effect of different microwave powder on the light transmittance of composite films

随着微波功率的升高, 复合膜的透光率有所增加, 但趋势并不是很明显, 见图4。经过超声波处理后的成膜液气泡减少, 起到脱气的作用; 微波的均匀加热效应使成膜液均匀混合, 没有发生相分离, 因此制得的复合膜表面均匀、光滑, 所以膜的透光率会提高。

2.6 红外光谱分析 (FT-IR)

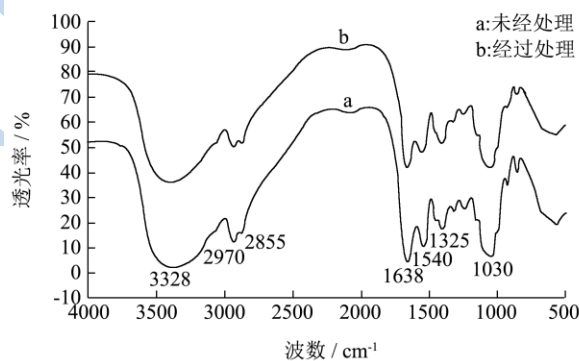


图5 复合膜的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of composite films

如图5所示, 其中 a 表示未经微波-超声波处理的红外图, b 为经过微波-超声波处理的样品红外图。有图可知, 3328 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰为 -OH 键和 -NH 键的伸缩振动在同一处发生重叠所产生的, 经过微波-超声波处理后的复合膜在 3328 cm⁻¹ 附近的吸收峰出现变窄且产生蓝移, 说明 CS 和 SPI 分子间的键合作用有所增强。2970 cm⁻¹ 和 2855 cm⁻¹ 附近的吸收峰是饱和 C-H 键的伸缩振动所产生; 1638 cm⁻¹、1540 cm⁻¹ 和 1325 cm⁻¹ 附近的峰分别是酰胺 I 带、酰胺 II 带和酰胺 III 带的吸收峰; 1000~1100 cm⁻¹ 之间为多糖类 C-O 键吸收峰, 在复合膜中 1030 cm⁻¹ 附近出现吸收峰, 其

掩盖了芳香族氨基酸在 1040 cm^{-1} 处的-OH 键面外弯曲振动的强吸收峰, 并使其向低波数移动。

谱图 b 中的各吸收峰相对于谱图 a 来看, 其峰强度均有所减弱, 这说明, 经过微波-超声波处理的复合膜中 CS 和 SPI 分子之间产生了分子间氢键或共价键, 从而影响着复合膜的物理性质。

2.7 扫描电镜分析 (SEM)

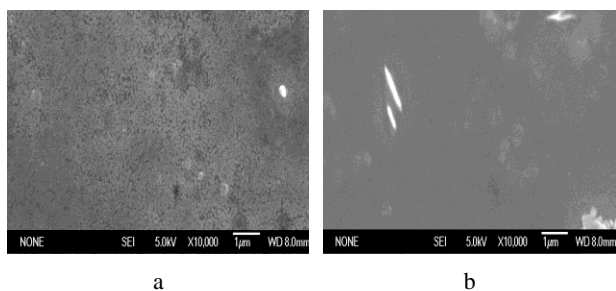


图 6 复合膜的扫描电镜图

Fig.6 SEM of composite films

注: a:未经微波-超声波处理复合膜扫描电镜图; b:经过微波-超声波处理复合膜扫描电镜图。

如图 6 所示, 未经过微波-超声波处理的复合膜 (图 a) 表面粗糙且呈现出凹凸不平的现象, 有微相分离存在。图 b 是经过微波-超声波处理后的复合膜, 其表面有明显改善, 可以看到大部地方成膜均匀, 这是因为经过微波-超声波处理后的复合膜中 SPI 和 CS 分子之间发生了交联的情况, 产生更多的分子间氢键, 从而有利于复合膜的共混相容。在图 b 中可以观察到有少数团聚的现象, 这是由于蛋白质在热改性过程中出现了团聚的情况。两张图中膜表面均有些白色亮点, 这可能与杂质有关。

3 结论

3.1 采用大豆分离蛋白-壳聚糖为主要原料制备复合膜, 通过微波-超声波协同作用处理来改善复合膜的性能。在微波-超声波协同处理的过程中, 随着微波功率的升高, 膜的抗拉强度呈现增大的趋势, 膜的阻隔性能均呈现先减小后增大的趋势, 复合膜的透光率变化并不明显, 但膜表面会更加光滑, 均匀。当微波功率为 500 W 时, 膜的抗拉强度达到最大值; 功率为 400 W 时, 膜的阻隔性能为最佳。

3.2 通过对复合膜液的微波-超声波改性处理后, 会使其机械性能和物理性能得到一定地改善, 提高了复合膜的阻水、阻气性能, 在可降解包装领域具有较好的应用前景。此外, 在提高复合膜性能研究方面, 微波-超声波协同作用作为一种改性手段, 可以为其提供一些新的方法和思路。

参考文献

- [1] 贾超,王利强,卢立新.淀粉基可食膜研究进展[J].食品科学,2013,34(5):289-292
JIA Chao, WANG Li-qiang, LU Li-xin. Research Progresss of Starch-based Edible Film [J]. Food Science. 2013, 34(5): 289-292
- [2] 陈光,王香琪,孙旸,等.超声波对玉米淀粉成膜性能影响的研究[J].现代食品科技,2010,26(12):1314-1318
CHEN Guang, WANG Xiang-qi, SUN Yang, et al. Effect of Ultrasonic Treatment on Film-forming Capability of corn Starch [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26(12): 1314-1318
- [3] Ye Jun, Xiong Jian, Song Zhen-shan. The Properties of Edible Films Based on Soy Protein Isolate and Modified Cellulose [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(11): 130-132
- [4] 方健.壳聚糖基膜材料的制备、性能与结构表征[D].北京:北京林业大学,2013
FANG Jian. Preparation,properties and Characterizations of Chitosan-based Film Materials [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2013
- [5] Sil V A S S,Goodfellow B J, Benesch J, et al. Morphology and Miscibility of Chionsan/soy protein Blended Membranes [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(1): 25-31
- [6] 隋思瑶,张宁,王亚静,等.超声波微波协同改性乳清蛋白/壳聚糖可食膜工艺优化[J].农业工程学报,2014,30(10):254-261
SUI Si-yao, ZHANG Ning, WANG Ya-jing, et al. Process optimizarian of whey protein concentrate-chitosan edible films modified by ultrasonic/microwave assisting treatment [J]. Transac of Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(10): 254-261
- [7] Lou Zai-xiang, Wang Hong-xin, Li Jing, et al. Effect of simultaneous ultrasonic/microwave assisted extraction on the antioxidant and antibacterial activities of burdock leaves [J]. Journal of Medicinal Plants Research, 2011, 5(22): 5370-5377
- [8] Saha M, Eskicioglu C, Marin J. Microwave ultrasonic and chemo-mechanical pretreatments for enhancing methne potential of pulp mill wastewater treatment sludge [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(17): 7815-1826
- [9] Wang Zhe, Sun Xiu-xiu, Lian Zi-xuan, et al. The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the properties of soy protein isolate/microcrystalline whean-bran cellulose film

- [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 114(2): 183-191
- [10] Gallstedt M, Hedenqvist M S. Oxygen and water barrier properties of coated whey protein and chitosan films [J]. Journal of Polymers and Environment, 2002, 10(1-2): 1-4
- [11] Rhim J W, Lee J H, Ng P K W. Mechanical and barrier properties of biodegradable soy protein isolate-based films coated with polylactic acid [J]. LWT-Food Science and Technology, 2005, 40(2): 232-238
- [12] Chen Yi-yong, Gu Xiao-hong, Huang Sheng-quan, et al. Optimization of ultrasonic/microwave assisted extraction (UMAE) of polysaccharides from *Inonorus obliquus* and evaluation of its anti-tumor activities [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2010, 46(4): 429-435
- [13] Lou Zai-xiang, Wang Hong-xin, Zhu Song, et al. Ionic liquids based simultaneous ultrasonic and microwave assisted extraction of phenolic compounds from burdock leaves [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 716(24): 28-33
- [14] Cheng Xiao-lan, Wan Jin-yi, Li Ping, et al. Ultrasonic/microwave assisted extraction and diagnosticion filtering strategy by liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry for rapid characterization of flavonoids in *Spatholobus suberectus* [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(34): 5774-578