

磷酸盐对大豆分离蛋白塑料性能影响的研究

胡坤, 方少瑛, 王秀霞, 陈漫霞, 王林静
(广东药学院公共卫生学院, 广东广州 510310)

摘要:研究了酸性磷酸盐(六偏磷酸钠和焦磷酸二氢二钠)和碱性磷酸盐(焦磷酸钠)对20%甘油增塑的大豆分离蛋白塑料拉伸性能、吸水性能、微观结构和蛋白质变性温度T_d的影响。结果表明,添加磷酸盐使甘油增塑的大豆分离蛋白塑料由柔性转变为刚性。焦磷酸钠大大增加了塑料的吸水率,而添加较高剂量的六偏磷酸钠或焦磷酸二氢二钠降低了塑料的吸水率。添加8%的焦磷酸二氢二钠使大豆分离蛋白的变性温度降低了近10。酸性磷酸盐可以作为制备刚性大豆分离蛋白塑料的良好填充剂。

关键词:大豆分离蛋白,塑料,磷酸盐,填充剂

Abstract: Effects of acidic phosphates (sodium hexametaphosphate and disodium dihydrogen pyrophosphate) and basic phosphate (sodium pyrophosphate) on tensile properties, hydroscopicity, microstructure and denaturation temperature (T_d) of soy protein plastic plasticized by 20% glycerin were studied. The results show that flexible soy protein plastic with 20% glycerin turned into rigid form with the addition of phosphates, and plastic hydroscopicity was significantly increased when sodium pyrophosphate had been added, but decreased by adding higher dosage of sodium hexametaphosphate or disodium dihydrogen pyrophosphate. The T_d of soy protein isolates was decreased by 10 with the addition of 8% disodium dihydrogen pyrophosphate. The results also indicate that acidic phosphates were good filler for processing rigid protein plastic.

Key words: soy protein isolates; plastic; phosphates; filler

中图分类号: TS201.1 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2007)04-0121-04

以石油为基础的塑料产品因具有强度高、质量轻、成本低、易于加工和防水渗透性能优良等特点而主宰了当今的塑料市场。然而,这些塑料绝大多数是不可降解的,开发对生态环境友好(environment-friendly)、可生物降解、可再生且原料资源丰富的塑

料制品具有重大的战略意义^[1,2]。早在二十世纪二、三十年代,美国及西欧等国家已经开始研究将植物蛋白应用于非食品工业^[3,4]。Brother 和 Mckinney 研究发现,混合有酚醛树脂并经甲醛处理的大豆塑料呈现出很低的吸水性。以大豆蛋白为基础的纺织纤维、灭火剂的泡沫、塑料及润滑剂等产品出现于1930到1940年^[5]。然而,二战以后,随着石油化工与化学合成工业知识与技术的飞速发展,大豆蛋白塑料终于被石化合成塑料所淘汰^[6]。近年来,大豆蛋白作为高分子材料的非食品应用又重新引起了越来越多的关注。Paetau 等^[7,8]研究了pH、含水量、工艺条件、交联试剂和填充剂(纤维素等)对压模大豆塑料机械特性和物理特性的影响,以及大豆蛋白塑料的形态学和生物降解特性。多羟基醇(如甘油、丙二醇等)作为增塑剂对大豆蛋白塑料机械特性的影响也有研究^[1]。Otaigbe 和 Adams^[9]报道,添加20%的多聚磷酸盐增加了塑料的强度、硬度及防水渗透的能力。为增加塑料的刚性,降低塑料的拉伸应变,本文选择磷酸盐作为填充剂以研究其对大豆蛋白塑料拉伸性能、吸水性及大豆分离蛋白T_d的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

大豆分离蛋白 蛋白质含量为89.47%;甘油 分析纯;焦磷酸二氢二钠、六偏磷酸钠、焦磷酸钠 均为食品添加剂。

QLB-25D/Q型平板硫化机,美国Instron5566型台式电子万能材料试验机,PHILIPS XL30 ESEN 扫描电镜,德国NETZSCH DSC 204型差示扫描量热仪。

1.2 实验方法

1.2.1 大豆蛋白塑料的制备 向大豆分离蛋白中分别加入0%、4%、6%、8%、10%(以大豆分离蛋白质量计,下同)的焦磷酸二氢二钠、六偏磷酸钠或焦磷酸钠,充分搅拌均匀后加入20%的甘油作为增塑剂,于4

收稿日期: 2006-07-12

作者简介: 胡坤(1975-),男,博士,副教授,研究方向:天然食品添加剂开发与应用、食品蛋白质与胶体科学研究。

基金项目: 广东省自然科学基金博士科研启动基金(04300625)。

下平衡 12h。然后在平板硫化机上压模，模压温度 130，压力 13MPa，时间 10min，然后移至水冷却硫化机中加压冷却到室温。

1.2.2 拉伸性能测定 在 Instron 万能材料试验机中对哑铃型蛋白质塑料进行拉伸实验，拉伸速度为 5.00mm/min。

1.2.3 塑料吸水性测定 取清洁的玻璃平皿于 105 干燥 2h，冷却后称重 W_1 ，装入塑料后与平皿一起放到 50 干燥箱中干燥 24h，冷却后称重 W_2 ，然后加入蒸馏水至完全浸没样品，浸泡 2h 后用滤纸吸干塑料表面的水渍，称量吸水后塑料的质量 W_3 ，将浸泡过样品的平皿于 50 烘 12h 使水分完全蒸发，然后再放入 105 干燥 4h，冷却后称重 W_4 ，吸水率按以下公式计算：

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{[W_3 + (W_4 - W_1)] - (W_2 - W_1)}{W_2 - W_1} \times 100\%$$

式中 W_3 为浸泡后塑料的质量， $W_4 - W_1$ 为塑料浸泡后溶出物的质量， $W_2 - W_1$ 为浸泡前塑料的质量。

1.2.4 扫描电镜分析 对 1.2.2 拉伸实验中大豆蛋白塑料拉伸断面进行扫描电镜观察，电镜加速电压为 10kV，放大倍率为 $\times 1000$ 。

1.2.5 大豆分离蛋白变性温度 Td 的测定 称取 5mg 模压前的大豆分离蛋白粉体样品进行 DSC 分析，温度扫描范围为 35-200，温度扫描速率为 10 /min。

2 结果与分析

2.1 磷酸盐对大豆蛋白塑料拉伸性能的影响

磷酸盐对大豆分离蛋白塑料抗拉强度的影响见图 1。由图看出，磷酸盐添加量为 6% 时，大豆分离蛋白塑料的抗拉强度降低到最低值，其中添加六偏磷酸钠和焦磷酸钠的样品抗拉强度约为空白样品的三分之一。随着磷酸盐含量的增加，大豆蛋白塑料的抗拉强度反而逐渐增加，在磷酸盐含量达到 10% 时，添加焦磷酸二氢二钠的塑料的抗拉强度增加到接近空白样品的水平，而添加六偏磷酸钠和焦磷酸钠的样品也增加到空白样品的三分之二左右。图 2 表明，添加磷酸盐显著降低了大豆蛋白塑料的最大拉伸应变（即拉伸伸长率）。添加 4% 的焦磷酸钠和焦磷酸二氢二钠即将大豆蛋白塑料的最大拉伸应变降到最低值，而添加 6% 六偏磷酸钠的塑料拉伸应变最低，此后塑料的拉伸应变随磷酸盐添加量的增加呈现缓慢增加的趋势。结合图 1 和图 2 以及塑料的拉伸曲线表明，添加磷酸盐的塑料具有刚而较韧的特性，而仅添加 20% 甘油的大豆蛋白塑料表现出良好的柔韧特性，即添加磷酸盐增加了塑料的刚性，降低了塑料的柔韧性。

2.2 磷酸盐对大豆蛋白塑料吸水性的影响

磷酸盐对大豆蛋白塑料吸水性的影响见图 3。添加 4% 焦磷酸钠的大豆蛋白塑料吸水率比空白样品

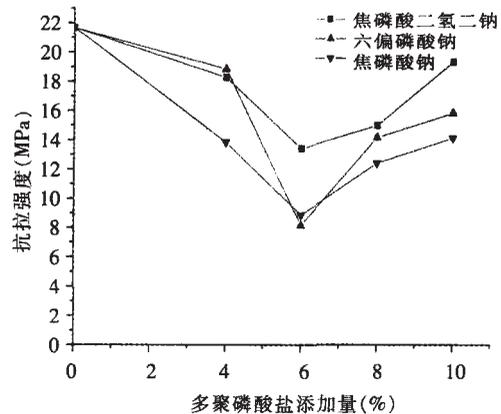


图 1 磷酸盐对大豆蛋白塑料抗拉强度的影响
(塑料中含有 20% 的甘油作为增塑剂)

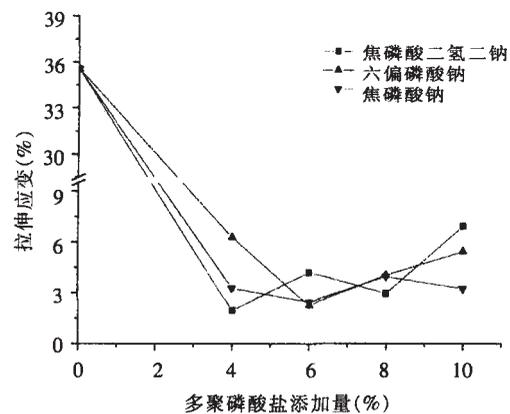


图 2 磷酸盐对大豆蛋白塑料拉伸应变的影响
(塑料中含有 20% 的甘油作为增塑剂)

增加了一倍以上，在 4% - 8% 的添加量时吸水率基本保持稳定，而 10% 的添加量时又明显增加。在蛋白质塑料中，焦磷酸钠的作用表现为明显增加了大豆蛋白塑料的吸水率。添加 4% 的六偏磷酸钠和焦磷酸二氢二钠使塑料的吸水率达到最大值（比空白样品高出约 10%），此后随着磷酸盐添加量的进一步增加，塑料的吸水率反而下降，在 10% 的添加量时，吸水率下降到未加磷酸盐的空白样品的水平。图 3 的结果

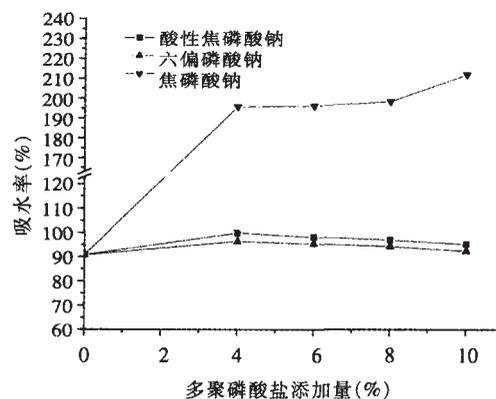


图 3 磷酸盐对大豆蛋白塑料吸水率的影响
(塑料中含有 20% 的甘油作为增塑剂)

表明, 添加较高含量的酸性磷酸盐可以较好的控制大豆蛋白塑料的吸水率。

2.3 磷酸盐对大豆蛋白塑料微观结构的影响

图 4 是添加 20% 甘油作为增塑剂的大豆分离蛋白塑料拉伸断面的微观结构图。图中可见未加磷酸盐的塑料拉伸断面的微观结构为透明的鳞片状, 结构致密, 图片中较亮的区域为断面的突起部分, 这表明塑料在拉伸时经历较大的变形, 断面为柔性断面, 电镜观察表明大豆分离蛋白完全塑化。添加 8% 的焦磷酸二氢二钠的塑料拉伸断面的微观结构呈现出塑化良好的完整块状, 断面致密平整, 为典型的刚性断面(图 5)。添加 8% 焦磷酸钠的塑料外观为不透明的结构, 含有细密的白点, 在电镜下观察的塑料拉伸断面为细小的鳞片状, 断面有较大的裂缝, 并含有白色颗粒状的焦磷酸钠(图 6)。

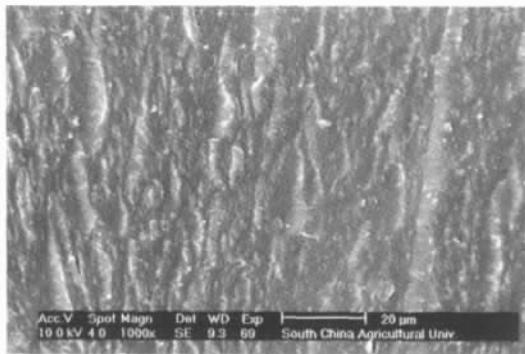


图 4 大豆蛋白塑料的微观结构
(塑料中含有 20% 的甘油作为增塑剂)

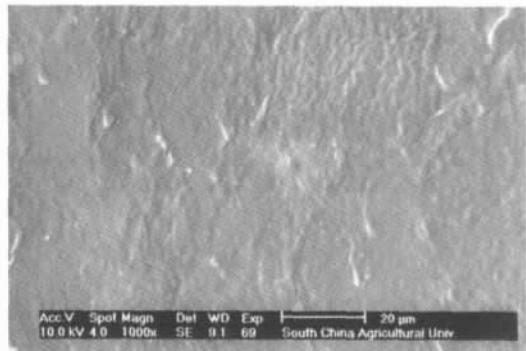


图 5 含有 8% 焦磷酸二氢二钠的大豆蛋白塑料拉伸断面的
微观结构(塑料中含有 20% 的甘油作为增塑剂)

2.4 DSC 分析

大豆分离蛋白塑化的前提是蛋白质分子变性展开, 大豆分离蛋白变性温度 T_d 的高低间接反映其塑化温度的高低, 而变性时最大热流(单位时间单位质量大豆分离蛋白吸收的热量)的高低反映蛋白质变性的难易程度。由图 7 看出, 未加磷酸盐的大豆分离蛋白(含有 20% 甘油)的 T_d 为 95.7, 添加 8% 的焦磷酸钠时, T_d 降低到 90.1, 而含有 8% 的焦磷酸二氢二钠的大豆分离蛋白的 T_d 则为 86.3。这表明, 添

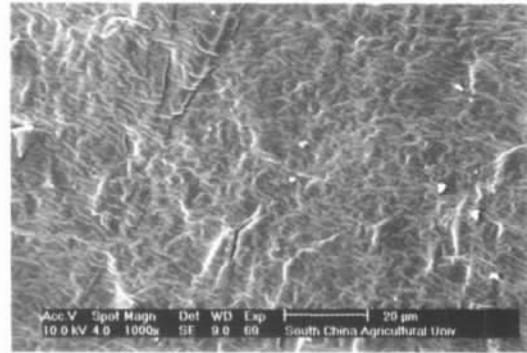


图 6 含有 8% 焦磷酸钠的大豆蛋白塑料拉伸断面的
微观结构(塑料中含有 20% 的甘油作为增塑剂)

加磷酸盐都明显降低了大豆分离蛋白的 T_d 。大豆分离蛋白变性的最大热流约为 -1.1 mW/mg (负值表示吸收热能), 添加 8% 的焦磷酸钠则使大豆分离蛋白变性时的最大热流增加到约 -1.7 mW/mg , 而含有 8% 焦磷酸二氢二钠的大豆分离蛋白变性时的最大热流仅约为 -0.7 mW/mg (比单纯的大豆分离蛋白降低了 36%)。这表明添加焦磷酸钠虽然能降低大豆分离蛋白的 T_d , 但增加了变性所需的能量, 而 8% 的焦磷酸二氢二钠能显著降低大豆分离蛋白的 T_d 和变性所需的能量。

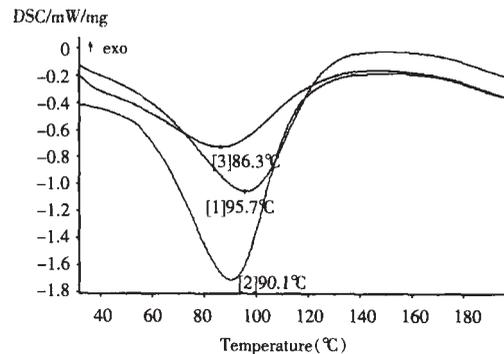


图 7 磷酸盐对大豆分离蛋白的玻璃态转化温度的影响
(添加有 20% 的甘油)

[1] 为大豆分离蛋白; [2] 为添加有 8% 的焦磷酸钠; [3] 为添加有 8% 的焦磷酸二氢二钠

3 结论

添加 6% 的磷酸盐大大降低了塑料的拉伸应变, 也使塑料的抗拉强度降到最低值, 随着磷酸盐添加量的进一步增加, 塑料的拉伸应变变化不大, 而其抗拉强度则明显增强, 添加 10% 的焦磷酸二氢二钠使塑料的抗拉强度增加到空白时的水平。焦磷酸钠大大增加了塑料的吸水率, 而添加较高剂量的六偏磷酸钠或焦磷酸二氢二钠降低了塑料的吸水率。拉伸断面的微观结构表明, 添加磷酸盐使塑料的拉伸断面由典型的柔性断面转变为刚性断面。磷酸盐降低了大豆分离蛋白的变性温度, 8% 的焦磷酸二氢二钠使大豆分离蛋白的 T_d 降低了近 (下转第 127 页)

的水含量(X_7)能降低糖脱水的进一步进行。实验发现,若以温度 127 为界,反应温度高于此值的样品颜色明显比反应温度低于此值的样品颜色深得多,若温度过高,还有可能造成样品的炭化。而适当的 HVP 参与反应能产生肉香和焦香,添加量过多会产生苦味和其它杂味。随着 X_5 反应时间的慢慢增加,生成风味物质种类增多,有烘烤香气的吡嗪、吡啶、吡咯类化合物生成,风味趋向饱满。时间过长,产品中会出现些不愉快的杂气和味道,而时间过短,产品香气浓度过低。

葡萄糖(X_1)和 HVP(X_4)、丙氨酸(X_2)和甘氨酸(X_3)是正相关,而 HVP(X_4)与反应时间(X_5)、反应温度(X_6)与水分含量(X_7)是负相关,其中以丙氨酸和甘氨酸的交互作用对香气影响最大,其次是 HVP 与反应时间、葡萄糖和 HVP、反应温度与水分含量的交互作用。当葡萄糖添加量不足时,反应褐变程度低,所产生的小分子化合物含量低,各种气味均较弱;当葡萄糖加量过大时,褐变反应程度深,有大量未与硫化物反应的吡嗪、呋喃等杂环化合物生成,使产物具有烘烤坚果的香味。甘氨酸不带来明显的异味,它同丙氨酸等氨基酸配合使用时,能产生很强的肉香。HVP 含量与反应时间是负相关,当 HVP 加量过大时,反应时间过长,在焦糊味加重的同时,杂味增加也很明显。美拉德反应与烹调方式有密切关系,用炖、煮、烧、烤等不同的烹调方式,会产生不同的香味,即使同一原料,生成的香味物质也各不相同,因此通过控制加热温度、反应时间与反应的水分含量可以做出

不同风格的肉味香精。

利用计算机对回归模型进行优化,求解得出各参数的值如下: $X_1=4.200000$ 、 $X_2=3.500000$ 、 $X_3=8.000000$ 、 $X_4=7.600000$ 、 $X_5=132.000000$ 、 $X_6=112.000000$ 、 $X_7=18.000000$ 。

3 结论

确定适宜的发酵工艺条件为菌种配比为干酪乳杆菌 小球菌=1 2,发酵温度为 30 ,盐含量为 2%,糖含量为 0.5%。美拉德反应的适宜条件为:4.2%葡萄糖、3.5%丙氨酸、8%甘氨酸、7.2%HVP,反应时间为 132min,温度为 112 ,水分含量为 18%。

参考文献:

- [1] 蔡妙颜,李冰,袁向华.肉味香精研究概况[J].冷饮与速冻食品工业,2002(4):40-44.
- [2] 廖劲松,齐军茹. Maillard 反应与食品风味物质[J].中国食品添加剂,2005(3):51-54.
- [3] 刘会平,成文生.发酵肉制品的生产[J].肉类工艺,1999(4):16-18.
- [4] 张勤,贺稚非.微生物在发酵肉制品中的应用[J].肉类加工,1997(1):27-30.
- [5] 张元生,许益民编译.微生物在肉类加工中的应用[M].北京:中国商业出版社,1991.24-25.
- [6] 感官分析方法总论中华人民共和国国家标准 GB10220-88.
- [7] 朱红,黄一贞,张弘.食品感官分析入门[M].北京:中国轻工业出版社,1993.76-78.

(上接第 123 页)

10 ,使其最大热流降低了 36%。酸性磷酸盐可以作为制备刚性大豆分离蛋白塑料的良好填充剂。

参考文献:

- [1] J Zhang, P Mungara, J Jane. Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets[J]. Polymer, 2001, 42: 2569-2578.
- [2] H-J Sue, S Wang, J-L Jane. Morphology and mechanical behavior of engineering soy plastics[J]. Polymer, 1997, 38: 5035-5040.
- [3] Sun X S, Kim H R, Mo X Q. Plastic performance of soybean protein components[J]. Journal of Am Oil Chem Soc, 1999, 76: 117-123.
- [4] Channes T P, Derksen F, Petrus Cuperus, Perter Kolster. Renewable resources in coatings technology: a review[J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 27: 45-53.
- [5] Rakesh Kumar, Veena Choudhary, Saroj Mishra, et al.

Adhesives and plastics based on soy protein products [J]. Industrial crops and products, 2002, 16:155-172.

- [6] Myers D J. Industrial applications for soy protein and potential for increased utilization[J]. Cereal foods world, 1993, 38: 355-358.
- [7] Paetau I, Chen C, Jane J. Biodegradable plastic made from soybean products . Effect of preparation and processing on mechanical properties and water absorption[J]. IND ENG CHE M RES, 1994,33(7):1821-1827.
- [8] Paetau I, Chen C, Jane J. Biodegradable plastic made from soybean products .II. Effect of cross-linking and cellulose incorporation on mechanical properties and water absorption[J]. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1994,2 (3):211-217.
- [9] Otaigbe J U, Adams D O. Biocabsorbable soy protein plastic composites: effect of polyphosphate fillers on water absorption and mechanical properties[J]. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1997, 5(4):199-208.