

综合利用

水溶性大豆多糖甲氧基含量对其成膜性能的影响

刘塞纳

(江西省食品检验检测研究院,南昌 330001)

摘要:研究了水溶性大豆多糖甲氧基含量对其成膜性的影响。结果表明:随着甲氧基含量增加,水溶性大豆多糖成膜液的黏度逐渐升高,而 *Zeta* 电位绝对值逐渐降低;其形成的膜厚度、溶解性、湿度、透光率、断裂伸长率逐渐降低,然而抗拉强度、阻水性和隔氧性效果越来越强;经原子力显微镜观察发现甲氧基含量越高,水溶性大豆多糖形成的膜越致密、平滑,而甲氧基含量越低,其膜结构表面越粗糙。

关键词:甲氧基;大豆多糖;膜性能;原子力显微镜(AFM)

中图分类号:TS229;TS201.7 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)04-0130-05

Effects of methoxy group content on properties of soluble soybean polysaccharide film

LIU Saina

(Jiangxi Institute for Food Control, Nanchang 330001, China)

Abstract: The effects of methoxy group content on the properties of soluble soybean polysaccharide film were studied. The results indicated that the viscosity of soluble soybean polysaccharide film liquids increased and absolute *Zeta* potential decreased with methoxy group content increasing. Film properties, which contained film thickness, solubility in water, moisture content, transparency and elongation at break, significantly decreased with methoxy group content increasing; however, tensile strength, separation from water and oxygen gradually increased. Atomic force microscope(AFM) results showed that with methoxy group content increasing, the density and surface smooth of the soybean polysaccharide film became better, otherwise the surface of film structure was rough.

Key words: methoxy group; soybean polysaccharide; film property; atomic force microscope (AFM)

水溶性大豆多糖是一种带负电荷的酸性多糖,其相对分子质量一般在 5 ~ 500 kDa^[1]。大豆多糖可以作为一种乳化稳定剂应用于酸性乳饮料中稳定乳蛋白颗粒,可以得到清爽可口、低黏度、稳定性好的产品^[2];在乳制品中添加大豆多糖可以提高膳食纤维含量,增强乳制品的口感、风味,可以很好地补充人体膳食纤维摄入不足^[3];对于容易被人体口腔或食道消化的物质,大豆多糖可以作为载体对这些物质进行包埋,使其能够很好地发挥作用^[4]。大豆多糖也是一种很好的成膜性材料,可以作为一种涂膜剂提高产品品质,延长保质期^[5-8]。

甲氧基是水溶性大豆多糖上的基团,甲氧基含量对水溶性大豆多糖的功能特性有影响。目前,关于水溶性大豆多糖上的甲氧基鲜有报道。本文从甲氧基含量出发,研究了甲氧基含量对水溶性大豆多糖成膜性能影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

6种不同甲氧基含量水溶性大豆多糖(甲氧基含量分别为8%、9%、9.8%、10.8%、12%、13.5%);自制;大豆油:益海嘉里集团;无水氯化钙、石蜡、硫代硫酸钠、甘油:分析纯。

0~200 mm型游标卡尺;HPX-9162MBE型鼓风干燥箱;KQ-500DE型超声波清洗器;HH-4型数显恒温水浴锅;90型磁力搅拌器;WS-B2型指针式温湿度计;AK224CN型电子天平;CSPM3300扫描

收稿日期:2017-08-10;修回日期:2017-09-05

作者简介:刘塞纳(1975),男,助理工程师,研究方向为食品质量安全与监管(E-mail)1064424920@qq.com。

探针原子力显微镜;DV-Ⅱ+Pro型黏度计:美国Brookfield公司;Zetasiser Nano型纳米粒度及Zeta电位仪:英国马尔文公司;TA.XTPlus型物性分析仪:英国SMS公司;UV-2100型紫外可见分光光度计:尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 成膜液的制备与性能测定

在室温下配制5%不同甲氧基含量的水溶性大豆多糖溶液,添加2%甘油,搅拌均匀后调节pH为7.0。使用黏度计测定膜溶液的黏度,纳米粒度及Zeta电位仪测定其Zeta电位。

1.2.2 膜的制备

将配制好的膜溶液采用超声波脱气,定量在方形塑料培养皿上,50℃烘箱中干燥10h,揭膜后在相对湿度53%干燥器中保存备用。

1.2.3 膜厚度测定

使用游标卡尺在膜上随机选择6个点测定膜的厚度,取平均值。

1.2.4 膜湿度和溶解性测定

将膜剪成2cm×2cm大小,称重(W_0)后,105℃下烘干至恒重(W_1);将其放入装有100mL去离子水的烧杯中,在180r/min下室温搅拌6h^[9];然后进行过滤,未溶解物在105℃下烘干至恒重(W_2)。膜湿度和溶解性根据下式计算。

$$\text{膜湿度} = \frac{(W_0 - W_1)}{W_0} \times 100\%$$

$$\text{膜溶解性} = \frac{(W_1 - W_2)}{W_1} \times 100\%$$

1.2.5 膜透光率测定

将膜裁成条状(1cm×4cm),紧贴于玻璃比色皿的一侧,在610nm下使用紫外可见分光光度计测定其透光率,空比色皿作为参比。

1.2.6 抗拉强度和断裂伸长率测定

使用物性分析仪测定膜的抗拉强度和断裂伸长率。物性分析仪参数为测试前速度0.5mm/s、测试速度2mm/s、返回速度10mm/s、初始夹距50mm、测试探头A/TG。其中每种膜测定6次,每次的样品大小为3cm×10cm,结果取平均值。

1.2.7 透水系数测定

采用ASTM法^[10-11]测定膜的透水系数(WVP)。

1.2.8 阻氧性测定

称取10g大豆油于50mL锥形瓶中,用已经制备好的膜封口,并用石蜡进行密封;放置于40℃的烘箱中,分别在5、10d后揭开膜测定油样的过氧化值,并将敞开的油样锥形瓶作为对照。过氧化值的

测定根据GB/T 5538—2005进行。

1.2.9 原子力显微镜(AFM)测定

将膜裁剪成0.5cm×0.5cm大小的样品,用双面胶粘贴在样品池上,用原子力显微镜对样品进行立体结构和表面粗糙程度观察分析。原子力显微镜工作条件为:温度25℃,相对湿度60%,操作模式为接触模式,探针型号CSC11,探针悬臂弹性系数0.3N/m,探针针尖曲率半径小于10nm,扫描频率2Hz,横向分辨率0.26nm,垂直分辨率0.01nm,扫描范围9400nm×9400nm。

2 结果与讨论

2.1 成膜溶液的性能

膜溶液的Zeta电位反映了不同甲氧基含量水溶性大豆多糖膜溶液总电量,同时也反映了不同甲氧基含量水溶性大豆多糖在膜溶液中存在的状态情况。图1、图2为膜溶液的Zeta电位和黏度随水溶性大豆多糖的甲氧基含量的变化情况。

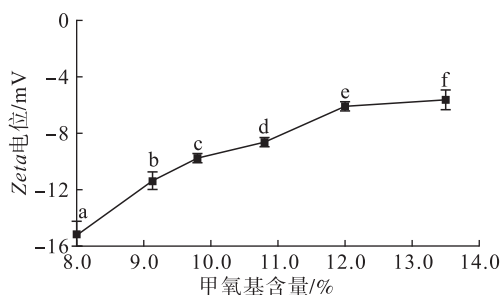


图1 不同甲氧基含量水溶性大豆多糖膜溶液的Zeta电位

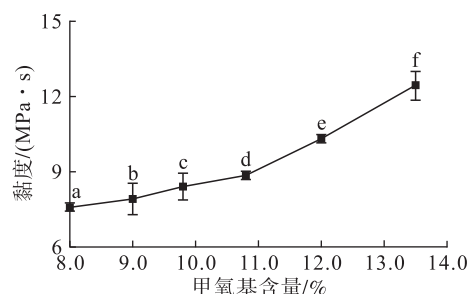


图2 不同甲氧基含量水溶性大豆多糖膜溶液的黏度

从图1可以看出,当水溶性大豆多糖甲氧基含量增加时,膜溶液Zeta电位的绝对值逐渐降低;当甲氧基含量在12%以上时,膜溶液的Zeta电位绝对值趋于平衡。

从图2可以看出,水溶性大豆多糖甲氧基含量从8%升到10.8%时,膜溶液的黏度呈现缓慢上升的趋势;而甲氧基含量大于10.8%以后,膜溶液黏度上升速率较快。

由于水溶性大豆多糖属于阴离子多糖,在水溶液中处于带负电荷的状态;由于水溶性大豆多糖甲氧基基团($-\text{COOCH}_3$)减少时,其 $-\text{CH}_3$ 基团从多

糖上脱落下来,因此基团 $-\text{COOCH}_3$ 逐渐转变为基团 $-\text{COO}^-$,从而使得膜溶液的 *Zeta* 电位绝对值随着甲氧基含量的增加而减少;而当甲氧基含量增加到一定程度后,由于膜溶液 pH 在中性附近,随着水溶性大豆多糖上的一 COOCH_3 基团增加,膜溶液中以 $-\text{COO}^-$ 的形式呈现出来的减少, $-\text{COO}^-$ 与 $-\text{COOH}$ 形成了动态平衡,因此甲氧基含量从 12% 增加时其 *Zeta* 电位的绝对值基本保持稳定的状态。

甲氧基含量的增加可能扩大了水溶性大豆多糖

的分子空间结构;随着支链的伸展,水溶性大豆多糖相互间形成的网络结构会变得更加致密,膜溶液流动性会受到一定的阻碍,因此膜溶液黏度随着甲氧基含量的增加而升高;另一方面,甲氧基含量增加某种程度上使得多糖的相对分子量也稍微增加,当相对分子量变大时,溶液的黏度可能也会轻微上升。

2.2 膜的物理表观性能

用方形塑料培养皿制成的不同甲氧基含量水溶性大豆多糖膜的物理表观性能如表 1 所示。

表 1 不同甲氧基含量水溶性大豆多糖膜的物理表观性能

甲氧基含量/%	膜厚度/mm	透光率/%	溶解性/%	湿度/%
8.0	0.123 5 ± 0.006 0 ^a	96.14 ± 0.72 ^a	92.27 ± 2.73 ^a	14.53 ± 0.26 ^a
9.0	0.122 8 ± 0.002 0 ^a	95.84 ± 0.67 ^b	91.75 ± 0.67 ^b	14.28 ± 0.24 ^{ab}
9.8	0.113 4 ± 0.004 6 ^b	95.25 ± 0.44 ^c	91.37 ± 0.80 ^b	14.16 ± 0.14 ^{ab}
10.8	0.112 9 ± 0.003 6 ^b	95.14 ± 0.31 ^c	90.39 ± 0.31 ^c	14.06 ± 0.27 ^{abc}
12.0	0.110 4 ± 0.004 5 ^b	94.45 ± 1.22 ^d	88.93 ± 2.87 ^d	13.81 ± 0.12 ^{bc}
13.5	0.104 0 ± 0.003 1 ^c	93.72 ± 0.55 ^e	87.16 ± 1.37 ^e	13.47 ± 0.58 ^c

注:同列的不同上标字母表示在 $P < 0.05$ 时存在显著性差异。下同。

从表 1 可以看出,随着甲氧基含量的增加,膜厚度总体上呈现减少的趋势,从 0.123 5 mm 减少到 0.104 0 mm;然而,甲氧基含量处于 9.8% ~ 12% 之间,其形成的膜厚度变化不大,在 $P < 0.05$ 时没有显著性差异;这可能是甲氧基含量少时,形成的保水性比较好,水分子在膜中甘油的作用下与水溶性大豆多糖相互结合,维持了水分含量,使得膜厚度增加。

水溶性大豆多糖溶液本身比较透明,其形成的膜 610 nm 下的透光率在不同甲氧基含量水溶性大豆多糖下都比较高;随着甲氧基含量的升高,其透光率整体上略有下降,从 96.14% 降到 93.72%。这可能是随着甲氧基含量升高,形成的膜致密性效果比较好,在测定其透光率时,会发生散色或者是反射的现象,从而造成透光率随着甲氧基含量的升高而降低。

膜的湿度也随着甲氧基含量的增加而呈现下降的趋势,从 14.53% 逐渐下降到 13.47%;由于甲氧基含量低时,水溶性大豆多糖上的亲水性基团可能会增多,因此在成膜过程中会更倾向于水分子,造成膜的水分含量有所提高。

选择一种膜作为特定的应用时,膜的溶解性是一个非常重要的参考因素^[12]。随着甲氧基含量的增加,膜的溶解性逐渐变差,由 92.27% 降到 87.16%;由于亲水性物质增加膜的溶解性,而疏水性物质降低膜的溶解性^[13],当甲氧基含量逐渐升高时,水溶性大豆多糖的亲水性基团 $-\text{COO}^-$ 逐渐转变为疏水性基团 $-\text{COOCH}_3$ 。因此,膜的溶解性随

着水溶性大豆多糖甲氧基含量的增加而逐渐呈现下降的趋势。

2.3 膜的阻隔性能

一般膜的阻隔性能包括两个部分:阻水性和阻氧性^[14]。本研究从这两方面出发分析不同甲氧基含量水溶性大豆多糖溶液形成的膜的阻隔性能,其中阻水性用透水系数(WVP)衡量,阻氧性用过氧化值衡量。实验结果如表 2 和图 3 所示。

由透水系数公式可知,在膜的有效面积和膜两侧的气压差保持不变的情况下,WVP 与水蒸气透过速率和膜厚度呈正相关关系。当甲氧基含量从 8% 增加到 13.5% 时,表 1 中膜的厚度由 0.123 5 mm 降到 0.104 0 mm。水蒸气透过速率与膜本身的网络结构有关。从表 2 可以看出,当甲氧基含量逐渐升高时,水蒸气透过速率呈现减少的趋势;这可能是由于甲氧基含量较高时,水溶性大豆多糖膜空间网络结构比低甲氧基含量的多糖膜致密的原因造成的。

表 2 不同甲氧基含量对水溶性大豆多糖膜的透水性的影响

甲氧基含量/%	水蒸气透过速率/(g/h)	WVP/(g·mm/(m ² ·h·kPa))
8.0	0.007 7 ± 0.000 1 ^a	0.701 3 ± 0.000 6 ^a
9.0	0.007 6 ± 0.000 1 ^a	0.683 0 ± 0.002 0 ^b
9.8	0.007 3 ± 0.000 3 ^b	0.676 3 ± 0.001 5 ^c
10.8	0.007 2 ± 0.000 2 ^b	0.648 3 ± 0.002 5 ^d
12.0	0.006 8 ± 0.000 3 ^c	0.622 0 ± 0.003 6 ^e
13.5	0.006 5 ± 0.000 2 ^d	0.599 0 ± 0.002 6 ^f

综上所述,由于水蒸气透过速率和膜厚度都随着甲氧基含量的增加而降低,因此WVP也随着甲氧基含量的增加而减少,从表2中也可以看出,当甲氧基从8%增加到13.5%时,WVP由0.7013减少到0.5990。

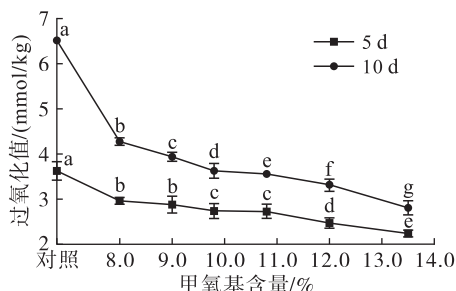


图3 不同甲氧基含量对水溶性大豆多糖膜的阻氧性的影响

从图3可以看出,随着甲氧基含量的升高,过氧化值逐渐减少;因此,甲氧基含量越高,所形成的膜阻氧性越强;并且储存时间越长,过氧化值越大,透过的氧气越多;与对照组相比,说明高甲氧基含量的水溶性大豆多糖膜能够很好地阻隔氧气。原因可能与膜形成的空间致密结构有关,甲氧基含量高时形成的膜由于空间结构网络致密,从而使得氧气透过更难,大豆油氧化得慢,过氧化值低。

2.4 膜的机械性能

本研究通过抗拉强度和断裂伸长率衡量不同甲氧基含量的水溶性大豆多糖膜的机械性能。实验结果如图4所示。

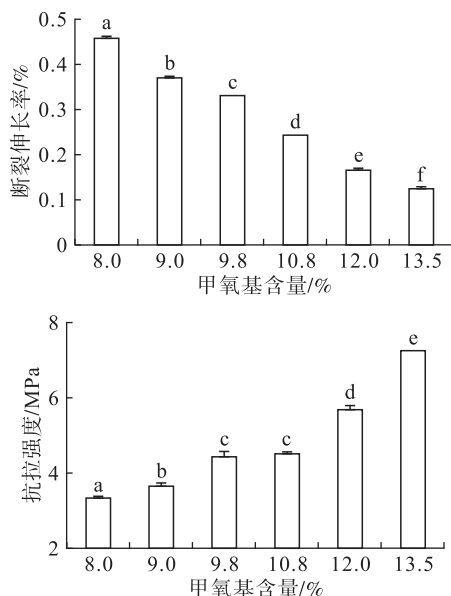


图4 不同甲氧基含量对水溶性大豆多糖膜的断裂伸长率和抗拉强度的影响

从图4可以看出,当甲氧基含量由8%增加到13.5%时,断裂伸长率逐渐降低,由0.456%减少到

0.124%;甲氧基含量从8%增加到10.8%时,抗拉强度增长缓慢,从3.34 MPa增加到4.52 MPa;而甲氧基含量从10.8%增加到13.5%之间时,抗拉强度增加速率较快,由4.52 MPa增加到7.27 MPa。

产生这种现象的可能原因是:甲氧基含量低时,由于形成的膜持水性较好,分子与分子间流动性效果好,膜的韧性得到提升;而甲氧基含量高时,由于膜持水性差,多糖分子接触紧密,分子间的相互作用增强,抗拉效果好。因此,甲氧基含量减少时,水溶性大豆多糖膜的断裂伸长率增大,而抗拉强度降低。

2.5 膜的微观结构

不同甲氧基含量的水溶性大豆多糖膜的原子力显微镜微观结构如图5和图6所示。表3中的 R_a (基准面平均值)和 R_q (相对于基准面的均方根数值)反映出膜表面的粗糙程度情况, R_a 和 R_q 值越大,膜表面越粗糙。

表3 膜表面粗糙程度参数

甲氧基含量/%	R_a /nm	R_q /nm
8.0	2.85	3.40
9.0	2.07	2.62
9.8	1.84	2.46
10.8	1.35	1.72
12.0	1.06	1.43
13.5	0.77	1.00

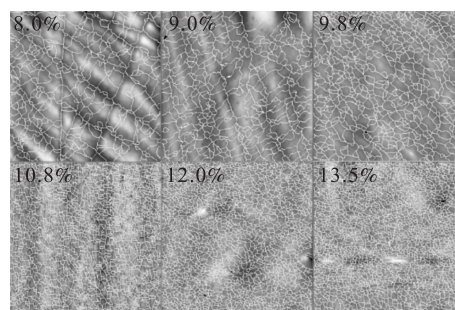


图5 不同甲氧基含量的水溶性大豆多糖膜的AFM二维图

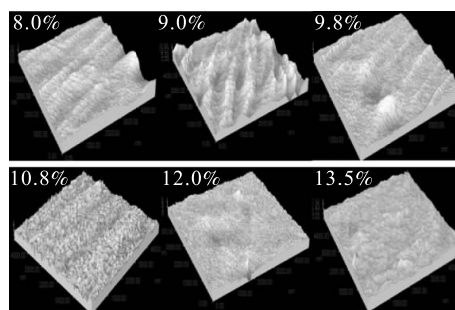


图6 不同甲氧基含量的水溶性大豆多糖膜的AFM三维图

从图5可以看出,甲氧基含量由低到高变化时,

膜的致密性越来越强。且甲氧基含量 8% ~ 9.8% 与甲氧基含量 10.8% ~ 13.5% 两组膜相比,前一组膜由于持水量较高,膜空间网络结构显得疏松;而后一组膜由于持水量少、分子间相互作用力强,膜结构相互交错复杂。

从图 6 可以看出,甲氧基含量越低,膜表面就越粗糙;甲氧基含量越高,膜表面就越平滑。从表 3 可以看出,随着甲氧基含量逐渐增高, R_a 和 R_q 数值逐渐降低,膜表面越来越平滑。

不同甲氧基含量的水溶性大豆多糖膜的微观结构差异更加有力地证实了膜物理表观性能、机械性能和阻隔性能的变化趋势。

3 结论

水溶性大豆多糖中的甲氧基含量对多糖成膜性有显著的影响。随着甲氧基含量的升高,水溶性大豆多糖膜溶液的 *Zeta* 电位绝对值逐渐降低,而黏度逐渐增加;其所形成的膜厚度、溶解性、透光率、湿度以及断裂伸长率随着甲氧基含量的增加而下降;然而,膜的抗拉强度、阻水性和阻氧性逐渐增强。

通过不同甲氧基含量对水溶性大豆多糖成膜性的理论研究,初步建立了膜的性能和结构之间的关系。可根据水溶性大豆多糖甲氧基含量不同开发相应的膜,低甲氧基含量水溶性大豆多糖形成的膜由于持水性、溶解性好,可以很好地用于微胶囊的膜开发;高甲氧基含量水溶性大豆多糖由于阻隔性能好,可以用于产品的保鲜,延长保质期。

参考文献:

- [1] FURUTA H, TAKAHASHI T, TOBE J, et al. Extraction of water-soluble soybean polysaccharides under acidic conditions [J]. *Biosci Biotech Biochem*, 1998, 62(12): 2300 - 2305.
- [2] NAKAMURA A, FUJII N, TOBE J, et al. Characterization and functional properties of soybean high-molecular-mass polysaccharide complex [J]. *Food Hydr*, 2012, 29: 75 - 84.
- [3] CHEN W P, DUIZER L, CORREDIG M, et al. Addition of soluble soybean polysaccharides to dairy products as a source of dietary fiber [J]. *J Food Sci*, 2010, 75(6): 478 - 484.
- [4] HOJJATI M, RAZAVI S H, REZAEI K, et al. Spray drying microencapsulation of natural canthaxanthin using soluble soybean polysaccharide as a carrier [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2011, 20(1): 63 - 69.
- [5] TAJIK S, MAGHSOUDLOU Y, KHODAIYAN F, et al. Soluble soybean polysaccharide: a new carbohydrate to make biodegradable film for sustainable green packaging [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 97: 817 - 824.
- [6] 李宁. 可溶性大豆多糖对鸡蛋涂膜保鲜的研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.
- [7] 钟碧疆. 可溶性大豆多糖絮凝性及机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [8] 赵欣, 管晓. 大豆分离蛋白-水溶性大豆多糖可食性复合膜的制备与性质 [J]. *食品与发酵工业*, 2013, 39(7): 44 - 49.
- [9] SALARBASHI D, TAJIK S, GHASEMLOU M, et al. Characterization of soluble soybean polysaccharide film incorporated essential oil intended for food packaging [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 98: 1127 - 1136.
- [10] American Society for Testing and Materials. Standard practice for conditioning plastics for testing: ASTM D 618 - 00 [S]. USA: ASTM, 2000.
- [11] CHO S Y, PARK J W, BATT H P, et al. Edible films made from membrane processed soy protein concentrates [J]. *Food Sci Technol*, 2007, 40(3): 418 - 423.
- [12] 姜燕唐, 传核, 温其标, 等. 增塑剂对大豆蛋白可食膜特性的影响 [J]. *食品与发酵工业*, 2005, 31(11): 112 - 116.
- [13] KAVOOSI G, DADFAR S M M, MOHAMMADI P A. Mechanical, physical, antioxidant and antimicrobial properties of gelatin films incorporated with thymol for potential use as nano wound dressing [J]. *J Food Sci*, 2013, 78: 244 - 250.
- [14] 朱桂兰, 童群义, 李晓丹. 普鲁兰、甘油共混对结冷胶食用膜性能的影响 [J]. *食品工业科技*, 2012(10): 310 - 316.