

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.06.001

大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的降解性能研究

滑艳稳, 张晓霞, 申亚倩

(河北农业大学 食品科技学院, 河北 保定 071000)

摘要: 分别阐述了大豆蛋白和聚乙烯醇的降解机理, 并以失重率为降解性能评价指标, 研究了大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜和谷氨酰胺转氨酶改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜分别在室外自然条件下和室内恒温恒湿条件下的降解性能。结果表明: TG对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的降解性能影响不大, 当降解时间达第9 d时, 两种薄膜无论是在室内恒温恒湿条件下还是在室外自然条件下, 失重率均在60%以上; 降解时间达第161 d时, 在室内恒温恒湿条件下的大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜和TG改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的失重率分别为64.0%和64.1%, 在室外自然条件下的分别为66.0%和67.0%; TG不仅能提高大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的机械性能, 而且没有影响其降解性能。

关键词: 生物降解; 大豆蛋白; 聚乙烯醇; 谷氨酰胺转氨酶

中图分类号: TQ323.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)06-0001-05

Study on Degradation of Soybean Protein / PVA Composite Films

Hua Yanwen, Zhang Xiaoxia, Shen Yaqian

(College of Food Science and Technology, Agriculture University of Hebei, Baoding Hebei 071000, China)

Abstract: Soy protein and polyvinyl alcohol degradation mechanisms were described separately. With weight loss rate as the evaluation index of degraded performance, studied the degradation of soybean protein / PVA composite film and transglutaminase modified soybean protein / polyvinyl alcohol composite film under outdoor natural condition and indoor constant temperature and humidity condition. Experimental results show that: TG has little effect on the degradation of soybean protein / polyvinyl alcohol composite film. When the degradation time arrived the 9th day, the weight loss rates for two kinds of films are both above 60% either at indoor constant temperature and humidity condition or at outdoor natural condition. When the degradation time reached the 161st day, the weight loss rates of soybean protein / polyvinyl alcohol composite film and TG modified soybean protein / polyvinyl alcohol composite film at indoor constant temperature and humidity condition reached 64.0% and 64.1% respectively and at outdoor natural condition they were 66.0% and 67.0%. TG can improve the mechanical properties of soy protein / polyvinyl alcohol composite film and does not affect the degradation performance.

Keywords: biodegradation; soybean protein; polyvinyl alcohol; transglutaminase

0 引言

目前, 世界范围内都面临着环境污染和资源短

缺两大难题。为了解决这两大难题, 不仅要解决废旧材料回收再利用, 还要积极开发新型可生物降解型材料。理论上来说, 高分子材料的回收和利用不仅

收稿日期: 2013-10-17

基金项目: 河北省科技计划基金资助项目(10225151)

作者简介: 滑艳稳(1989-), 女, 河北沧州人, 河北农业大学硕士生, 主要研究方向为食品包装材料与技术,

E-mail: mmhyw89@163.com

可以解决环境污染问题,还能解决资源短缺的问题。然而在实际生产过程中,由于高分子材料本身的性质以及技术问题和成本问题,高分子材料的回收和利用受到了限制。因此,开发新型生物降解塑料已成为材料领域内重要的研究课题^[1-2]。

大豆蛋白在自然界中可以说是取之不尽,用之不竭的,其来源非常丰富,具有巨大的应用潜力,被誉为“生长着的黄金”^[3]。单纯的大豆蛋白虽然生物降解性能优良,但是不能保证包装制品的机械性能。因此,较多科研工作者致力于大豆蛋白膜的改性研究^[4]。聚乙烯醇因具有良好的机械性能和一定的阻隔性能,并且同样是环境友好型可生物降解材料,故有材料研究工作者研发了大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜^[5]。谷氨酰胺转氨酶(transglutaminase, TG)可以催化蛋白质或多肽分子,使其共价交联,并形成分子内或分子间的网状结构,进而改善蛋白质分子的结构和功能^[6]。因此,在一定条件下,加入适量的谷氨酰胺转氨酶也能够一定程度上加强大豆蛋白膜的机械性能。

目前,有不少TG改性大豆蛋白类复合薄膜的相关报道,但关于大豆蛋白复合薄膜和TG改性大豆蛋白复合薄膜的研究却尚未见报道。因此,本文拟对自制大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜和TG改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜分别在室外自然条件下和室内恒温恒湿条件下的降解过程进行研究,测定其失重率的变化,以期为大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的降解研究提供参考依据。

1 生物降解塑料的降解机理

生物降解塑料是指可在自然界存在的微生物如细菌、霉菌(真菌)、放线菌等的作用下,使聚合大分子链断裂,分解为低分子化合物的塑料。降解过程为:微生物向体外分泌水解酶并与材料表面结合,通过酶水解切断材料表面的高分子链,生成小分子化合物;降解生成的小分子化合物被微生物摄入体内,经过代谢合成微生物本体物质或转化为微生物活动的能量,最终转化为CO₂和水。

材料的降解主要取决于材料本身的分子结构和大小、降解环境及微生物种类等因素。生物降解塑料的降解过程即塑料被细菌、霉菌(真菌)、放线菌等消化吸收的过程。微生物降解作用的形式有物理作用、生化作用和酶的直接作用。物理作用是指由于生物细胞的生长而使材料发生机械性损坏;生化作用是指微生物对聚合物作用而产生新的物质;酶

的直接作用是指微生物侵蚀材料制品部分成分进而导致材料分解或氧化崩溃^[7]。目前,微生物降解酶主要为从放线菌、枯草杆菌、黑曲霉、栖土曲霉及地衣型芽胞杆菌中分离产生的酶。

1.1 大豆蛋白的降解机理

大豆蛋白分子的主链上分布着大量的与水分子有极强亲和力的亲水基团,例如—NH₂, —COO—, —CONH—等,这些基团能够借助氢键将水分子吸附到蛋白质分子周围^[8]。另外,稳定大豆蛋白分子结构的作用力主要有肽键、氢键、二硫键、空间相互作用、范德华相互作用、静电相互作用和疏水相互作用等。因此,无论是物理处理法还是化学处理法都将引起分子结构的变化,为大豆蛋白生物降解材料制品的降解提供可能^[9]。降解大豆蛋白的主要微生物有假单胞菌、微球菌、芽胞杆菌及梭菌等。它们首先将蛋白质大分子降解为氨基酸类小分子,然后进一步将其降解为丙酮酸酯、乳酸酯、乙酸酯或乙酸等小分子物质,最终降解为氨气、CO₂、甲烷和水。

1.2 聚乙烯醇的降解机理

聚乙烯醇是一种水溶性高分子树脂,具有可生物降解性能。聚乙烯醇降解的本质是微生物分泌的酶的作用,由一种微生物的代谢作用或者由两种甚至多种微生物共同协助代谢作用。聚乙烯醇降解酶主要有聚乙烯醇氧化酶、聚乙烯醇脱氢酶和β-双酮水解酶3种^[10]。其降解过程分为两步:第一步,在有氧条件下,经聚乙烯醇氧化酶作用或经聚乙烯醇脱氢酶作用,将聚乙烯醇氧化脱氢为酮基化合物;第二步,酮基型聚乙烯醇的水解反应,将氧化脱氢后的酮基化合物水解为小分子物质。对于酮基型聚乙烯醇的水解反应机理,一种观点认为该反应需经水解酶参与进行催化裂解,另一种观点认为该反应是自发进行的^[11]。

2 实验方法

2.1 大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的制备

大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的具体制备过程如下:首先,准确称取10.50 g聚乙烯醇,并将其置于90℃水浴中恒温搅拌30 min,过滤;准确称取7.50 g大豆蛋白,将其置于70℃水浴中恒温搅拌30 min,然后加入过滤后的聚乙烯醇溶液,混匀;同时加入30 mL无水乙醇,进行消泡处理;将混合液冷却至50℃,加入TG,定容至300 mL,并调节溶液pH至6.0;将其于50℃水浴中磁力搅拌10 min,然后加入6 mL甘油,继续水浴磁力搅拌30 min;将混合液

于 60 °C 水浴条件下抽真空至无气泡;最后,将混合液于玻璃板上涂膜,并将涂膜板置于 85 °C 鼓风干燥箱中烘干,1 h 后揭膜,并将样品复合膜放在盛有饱和氯化钠溶液的干燥器中进行平衡处理 24 h。

2.2 土壤降解处理方法

将制备好的大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜和 TG 改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜各裁切 6 个 10 cm*10 cm 大小的方块,将样块充分干燥至恒重,记为 W_0 。在两组复合膜中,各随机挑选 3 个方块并标记,作为室外自然条件下进行土壤的降解组,剩余 3 个方块标记后作为室内恒温恒湿条件下进行土壤的降解组。

室外自然条件为河北农业大学标本园内,室内恒温恒湿条件的土壤来源于室外自然条件组附近,并仔细筛去板结土块、砂砾、植物残片等杂物后,移入容器中,恒温恒湿箱的温度设为 $(30 \pm 1) ^\circ\text{C}$,相对湿度设为 $(65 \pm 2) \%$ 。分别将裁切并标记好的薄膜埋于土壤表面约 10 cm 处,定期取出:先用自来水冲洗掉薄膜表面的泥土,再用蒸馏水仔细清洗 3 遍,然后用吸水纸吸干薄膜表面的水分;将薄膜置于干净的玻璃板上,平衡 24 h 后放入 65 °C 烘箱中将其烘干至恒重,记为 W_1 。按下式计算薄膜的失重率:

$$\text{失重率}(\%) = [(W_1 - W_0) / W_0] \times 100\%$$

3 结果与分析

3.1 室内恒温恒湿条件下两种薄膜失重率的变化

表 1 所示为实验所得室内恒温恒湿条件下,两种复合薄膜失重率的变化情况。

表1 室内恒温恒湿条件下两种薄膜失重率的变化

Table 1 The variation of the two films' weight loss rates under indoor constant temperature and humidity condition

土壤时间/d	失重率/%	
	TG 改性组	空白组
3	54.25	54.11
6	59.81	59.68
9	61.13	60.89
12	62.37	62.26
19	62.64	62.51
26	62.82	62.66
41	62.96	62.80
56	63.06	62.91
71	63.27	63.15
101	63.65	63.52
131	63.92	63.76
161	64.11	63.96

分析表 1 可得,在室内恒温恒湿条件下,大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜、TG 改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜随着土壤时间的延长,失重率的变化相差不

大。在土壤处理前 3 d,两种复合膜的失重率均超过 54.10%;前 6 d 两种样品的失重率均较快上升,6~9 d 之间,其失重率均逐渐超过 60%,达到国家标准要求;12 d 以后,两种样品的失重率上升速率减缓。这说明: TG 虽然能够起到使大豆蛋白分子间或分子内产生交联,形成紧密的网状结构,但是并没有阻碍经其改性后的大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的降解。

蛋白质作为生命物质基础,与各种生命活动联系在一起,很容易被土壤中的微生物所利用,因此,大豆蛋白是很容易被降解的。在降解初期,主要是大豆蛋白的降解,所以降解速度很快,之后虽然降解速度缓慢,但直到第 161 d 结束试验时,薄膜的质量仍在下降。单纯的聚乙烯醇除了在有水环境或某些特定的条件下降解速度较快,在一般自然条件下,降解速度是比较缓慢的。研究发现:聚乙烯醇即使是在有氧堆肥的环境中,经过 48 d 的降解,其失重率未超过 7%^[12]。本实验中,大豆蛋白的质量分数为 41.67%,聚乙烯醇的质量分数为 58.33%。当降解时间为 56 d 时,两种薄膜失重率均在 63% 左右,大于纯大豆蛋白和纯聚乙烯醇平均失重率。因此,大豆蛋白与聚乙烯醇复合提高了薄膜的降解性能。其原因可能是降解过程中,大豆蛋白首先被土壤中的微生物吸收利用或是被微生物代谢过程中释放的酶所分解,使复合薄膜的表面呈多孔状,表面积相对增加,从而有利于聚乙烯醇的进一步自然分解或酶解;另外,大豆蛋白的降解有利于微生物的生存繁殖,从而为聚乙烯醇的降解提供了有利条件。

3.2 室外自然条件下两种薄膜失重率的变化

表 2 所示为实验所得室外自然条件下,两种复合薄膜失重率的变化情况。

表2 室外自然条件下两种薄膜失重率的变化

Table 2 The variation of the two films' weight loss rates under outdoor natural condition

土壤时间/d	失重率/%	
	TG 改性组	空白组
3	54.43	52.82
6	61.55	60.97
9	62.93	62.12
12	64.19	63.31
19	64.61	63.73
26	64.82	63.98
41	65.39	64.63
56	66.02	65.19
71	66.21	65.29
101	66.60	65.64
131	66.83	65.83
161	66.94	65.96

分析表 2 可得,室外自然条件下,两种薄膜随着

处理时间的延长,其失重率的变化趋势是一致的,在对应的时间内,TG改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的失重率普遍高于大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的。实验第6 d时,两种复合薄膜的失重率都超过了60%。在实际降解过程中,任何可降解材料在土壤中都不仅仅是一种降解形式,有可能同时进行生物降解、热氧化降解、光降解等多种形式。另外,降解速度很大程度上与土壤的酸碱度、受光度、温湿度、含有金属离子的种类与含量等诸多因素有关。

土壤中的微生物只有在适宜的pH值和优异的生存条件下,才会迅速进行代谢和生长繁殖,此时也容易产生酸性代谢产物,降低了土壤的pH值,从而反过来又抑制微生物的生长。因此,也可以看到在降解时间到101 d以后,薄膜的降解过程趋于平衡。当降解到第161 d时,TG改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜和大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的失重率分别为66.94%,65.96%,这表明TG并没有阻碍大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的降解过程。

3.3 两种处理条件下TG改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜失重率的变化

表3所示为实验所得两种处理条件下,TG改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜失重率的变化情况。

表3 两种处理条件下TG改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜失重率的变化

Table 3 The weight loss rate variation of TG modified soybean protein / polyvinyl alcohol composite film under two different conditions

土埋时间 /d	失重率 /%	
	TG 室内组	TG 室外组
3	54.25	54.43
6	59.81	61.55
9	61.13	62.93
12	62.37	64.19
19	62.64	64.61
26	62.82	64.82
41	62.96	65.39
56	63.06	66.02
71	63.27	66.21
101	63.65	66.60
131	63.92	66.83
161	64.11	66.94

分析表3可得,在室内恒温恒湿条件下和室外自然条件下,TG改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜随着土埋时间的延长,其失重率的变化相差越来越大。在室外自然条件下,其降解效果优于室内恒温恒湿条件下的。这可能是因为在室外自然条件下,不仅有微生物降解还有光降解、热氧化降解,甚至会有蚯蚓、蚂蚁等动物的蚕食。当降解达56 d时,两者相

差最大,为3.0%。另外,聚乙烯醇的降解很大程度上与土壤中的水分有关,水分越多越容易降解,加之在降雨的自然条件下,微生物的代谢也是相对活跃的。

3.4 两种处理条件下大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜失重率的变化

表4所示为实验所得两种处理条件下,大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜失重率的变化情况。

表4 两种处理条件下大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜失重率的变化

Table 4 The weight loss rate variation of soybean protein / polyvinyl alcohol composite film under two different conditions

土埋时间 /d	失重率 /%	
	空白室内组	空白室外组
3	54.11	52.82
6	59.68	60.79
9	60.89	62.12
12	62.26	63.31
19	62.51	63.73
26	62.66	63.98
41	62.80	64.63
56	62.91	65.19
71	63.15	65.29
101	63.52	65.64
131	63.76	65.83
161	63.96	65.96

分析表4可得,起初大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜在室内恒温恒湿条件下的失重率大于其在室外自然条件下的失重率。在3~6 d之间,室外条件下复合薄膜的失重率逐渐超过室内条件下复合薄膜的失重率。这表明,室外自然条件下薄膜的降解受天气影响较大。第9 d时,室内恒温恒湿条件下的大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的失重率仅为60.89%。同样是当降解至第56 d时,两者相差最大,达2.28%。到第161 d时,两者的失重率分别为63.96%,65.96%。

4 结论

1) 在室内恒温恒湿条件下,大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜、TG改性大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜随着土埋时间的延长,失重率的变化相差不大。

2) 在室外自然条件下,复合薄膜的降解效果普遍优于在室内恒温恒湿条件下的。

3) 当降解时间到第9 d时,两种复合薄膜无论是在室内恒温恒湿条件下还是在室外自然条件下,失重率均在60%以上。

4) 降解时间到第161 d时,室内恒温恒湿条件下的大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜和TG改性大豆蛋白/

聚乙烯醇复合薄膜的失重率分别为63.96%, 64.11%; 在室外自然条件下的分别为65.96%, 66.94%。

5) TG 不仅能提高大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的机械性能, 且没有使其降解性能下降。

参考文献:

- [1] 滑艳稳, 陈志周, 尹国平. 谷氨酰胺转氨酶改性蛋白类生物包装膜研究进展[J]. 包装学报, 2013, 5(4): 9-14.
Hua Yanwen, Chen Zhizhou, Yin Guoping. Advance in Study of Transglutaminase Treatment Improving Properties of Protein Biological Packaging Films[J]. Packaging Journal, 2013, 5(4): 9-14.
- [2] 尹国平, 滑艳稳, 陈志周. 纳米 SiO₂ 改性可生物降解材料研究进展[J]. 包装学报, 2013, 5(4): 15-19.
Yin Guoping, Hua Yanwen, Chen Zhizhou. Research Progress on Biodegradable Materials Modified by Nano-SiO₂[J]. Packaging Journal, 2013, 5(4): 15-19.
- [3] Pan Zhongli, Cathcart Anna, Wang Donghai. Thermal and Chemical Treatments to Improve Adhesive Property of Rice Bran[J]. Industrial Crops and Products, 2005(22): 233-240.
- [4] 张民, 刘丁玉, 张斌, 等. 纳米 SiO_x 对大豆分离蛋白膜特性的影响研究[J]. 食品科技, 2011, 36(12): 59-63.
Zhang Min, Liu Dingyu, Zhang Bin, et al. Influence of Nano-SiO_x on the Property of Soy Protein isolate Films[J]. Food Science and Technology, 2011, 36(12): 59-63.
- [5] 贾芸芝, 陈志周. 还原剂对大豆蛋白/聚乙烯醇复合薄膜性能的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(增刊1): 312-315.
Jia Yunzhi, Chen Zhizhou. Effects of Reducing Agents on Common Properties of Soy Protein/ Polyvinyl Alcohol Films [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(S1): 312-315.
- [6] Moloki M, Seffuro K. Transglutaminase and Its Use for Food Processing[J]. Trends in Food Science & Technology, 1998, 9(5): 204-210.
- [7] 胡小兵, 周安宁, 汪广恒, 等. 蛋白质生物降解塑料的研究[J]. 化工新型材, 2004, 32(12): 36-39.
Hu Xiaobing, Zhou Anning, Wang Guangheng, et al. Study of Protein Biodegradable Plastics[J]. New Chemical Materials, 2004, 32(12): 36-39.
- [8] Jun Kangli, Matsumura Yasuki, Tomohiko Mori. Characterization of Texture and Mechanical Properties of Heat-Induced Soy Protein Gel[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1991, 68(5): 339-345.
- [9] 王洪杰, 陈复生, 刘昆仑, 等. 可生物降解大豆蛋白材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(1): 16-17, 38.
Wang Hongjie, Chen Fusheng, Liu Kunlun, et al. Research Progress on Biodegradable Material of Modified Soy Protein Isolate[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(1): 16-17, 38.
- [10] Edwin C Webb. Enzyme Nomenclature[M]. California: San Diego Academic Press, 1992: 87-126.
- [11] 肖良建, 陈庆华. 聚乙烯醇改性及降解研究进展[J]. 塑料制造, 2009(8): 62-65.
Xiao Liangjian, Chen Qinghua. The Progress of Research on PVA's Modification and Bio-Degrading[J]. Plastics Manufacture, 2009(8): 62-65.
- [12] Chiellini E, Corti A, Solaro R. Biodegradation of Poly (Vinyl Alcohol) Based Blown Films Under Different Environmental Conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64(2): 305-312.

(责任编辑: 廖友媛)