

鱼蛋白高吸水剂的吸湿保湿研究

何春林, 吴国杰, 董奋强, 李妮妮

(广东工业大学轻工化工学院, 广东广州 510006)

摘要:利用鱼蛋白与丙烯酸通过水溶液聚合法,以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸钾为引发剂,接枝共聚制备鱼蛋白高吸水剂(FP-g-PAA),并对其结构进行了IR分析。通过与变色硅胶进行比较,对其吸湿保湿性能进行了初步研究。结果发现,该吸水剂具有较大的吸湿容量和良好的吸湿稳定性,IR表明其具有大量的亲水基团,在88%±1%相对湿度下的平衡吸湿量达到了2.65g/g,保湿性能好,优于广泛使用的变色硅胶,在吸湿保湿方面具有一定的应用潜力,为开发多功能干燥剂提供了实验参考。

关键词:鱼蛋白,吸水剂,吸湿,保湿

Study on moisture absorption and desorption of fish protein superabsorbent

HE Chun-lin, WU Guo-jie, DONG Fen-qiang, LI Ni-ni

(Faculty of Light Industry and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract:The superabsorbent was synthesized with acrylic acid grafted on fish protein with N,N'-methylene-bis-acrylamide as cross-linker, potassium persulfate as initiator, and had carried on the IR analysis to its structure. The moisture absorption and desorption of protein superabsorbent polymer compared to silica gel were studied. The result indicated that the superabsorbent had much more absorption humidity capacity and absorption humidity stability and keeping the environment humidity. IR analysis indicated that hydrophilic group was rich in FP-g-PAA, the equilibrium absorption humidity capacity of which could reach to 2.65g/g on the condition of relative humidity 88%±1%, this had excelled the silica gel which have been abroad used, so this superabsorbent has certain application potential and provides the experiment reference for multi-purpose drying agent's development.

Key words:fish protein; superabsorbent; absorption humidity; keeping humidity

中图分类号:TS254.1

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2008)012-0112-04

粮食、茶叶、干果等食品贮存环境都有特定的湿度(RH)要求,贮存环境湿度过高或过低将严重影响食物品质和货架期^[1]。在工业生产中,利用干燥剂吸附特定环境中的水分,保持物品在较长时间内相对干燥,调控微生物生长和化学、光解反应以及酶促反应的水分条件,从而达到防潮、防霉、防虫、抗氧化、延长产品保存期的目的。近年来,许多食品和物品需要干燥贮存,由于买不到适宜的干燥剂而吸潮、发霉损失。饼干、方便面、固体饮料、中西药品等因吸潮氧化变质而遭受较大的经济损失^[2]。目前常用的干燥剂有硅胶、生石灰和氯化钙等,由于多为物理吸水方式,容易出现水分的逆吸附现象而使产品不能较长时间保存^[2]。况且,硅胶吸湿容量小、氯化钙在高湿环境中易变为溶液等不同程度的缺陷,从而引起新一代良好稳定性和高吸湿容量干燥剂的兴起。

对天然高分子的结构进行适当化学修饰,是合成高吸湿剂的有效途径之一。生物高分子中,低价值鱼类蛋白来源广泛、产量丰富、价格便宜,是工业利用最少、定价最低的,通常被认为只是饲料中的功能和营养成分^[3-6]。因此,本实验尝试利用鱼蛋白与丙烯酸接枝共聚合成鱼蛋白吸水剂,与硅胶进行比较,对其吸湿保湿性进行研究,为开发新型的具有多功能的干燥剂提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

丙烯酸(AA) 化学纯,天津市科密欧化学试剂开发中心,经减压蒸馏;鱼蛋白粉 自制;过硫酸钾分析纯,广州化学试剂厂;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 分析纯,天津市新纯化学试剂研究所;变色硅胶 型号:1~3mm,市售。

C-86型电热恒温水浴锅 广州越秀医疗器械厂;FA2104型电子天平 上海良平仪器仪表有限公司;JB50-D型增力电动搅拌器 江苏荣华;101-2型电热鼓风干燥箱 上海卢南科学化工联营厂;KDN-F

收稿日期:2008-04-01

作者简介:何春林(1982-),男,在读硕士研究生,研究方向:食品生物技术。

表1 三种吸附剂的吸湿性能

种类	吸湿时间(d)	吸湿量(g/g)	是否吸湿平衡	形态变化
硅胶	1	0.29	是	固态,蓝色
无水氯化钙	2	0.85	否	表面潮解,继续吸湿成为溶液
鱼蛋白吸水剂	10	2.34	否	固态,透明晶粒

自动定氮仪 上海纤检仪器有限公司; HPX-250B
 恒温恒湿箱 上海悦丰仪器仪表有限公司; Nicolet
 380 FTIR 红外光谱仪 Thermo Electron 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 鱼蛋白液的制备 本实验采用自制粗鱼蛋白粉(经测定蛋白含量高达96.8%),70℃水浴下,经碱液降解48h,KDN-F自动定氮仪定氮后计算出蛋白含量。

1.2.2 鱼蛋白接枝产物的合成 采用本实验室根据前期实验得到的优化配方,合成了鱼蛋白接枝丙烯酸高吸水剂。方法如下:在50mL烧杯中加入适量丙烯酸和水,在冰水浴中边搅拌边缓慢加入一定量氢氧化钠溶液中和,按照实验条件加入一定量的鱼蛋白降解液、交联剂和引发剂,于60℃烘箱中反应8h,100℃烘干,粉碎所得淡黄色产物即为粗接枝物。

1.3 吸湿性能测定

称取2.00g经干燥恒重的样品,在常温(T=25±1℃)下,置于恒温恒湿箱中放置一定时间后考察吸水剂在RH=88%±1%环境中的吸湿率。某一时刻的吸湿率和吸湿速率按下式计算:

$$\text{吸湿率} = \frac{\text{吸湿增重}}{\text{样品质量}} \times 100\%$$

$$\text{吸湿速率} = \frac{\text{单位时间内增重}}{\text{样品质量}} \times 100\%$$

1.4 保湿性能测定

在相同温度条件(25±1℃)下,将经RH=88%±1%吸湿2.5h的样品,置于RH=35%±1%的干燥环境中,并与硅胶进行比较,测定其解吸率。

1.5 反复吸湿稳定性测定

鱼蛋白吸水剂于25±1℃,RH=88%±1%下吸湿并达到平衡,取出称重后烘干,再置于88%±1%RH下吸湿,如此反复数次,测定其吸湿量Q。

$$Q = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_1)}$$

式中:Q为某一时刻的吸湿量,g/g;m₁为样品质量,g;m₂为吸湿后样品的质量,g。

1.6 红外光谱分析

取干燥的鱼蛋白、纯化鱼蛋白接枝共聚物样品粉末分别与干燥的KBr一起压片,用Nicolet 380傅立叶变换红外光谱仪进行扫描,对得到的图谱进行比较分析。

2 结果与讨论

2.1 粒径对鱼蛋白吸水剂吸湿性能的影响

图1列出了不同粒径(小于20目、20~40目和60~100目)的鱼蛋白吸水剂在RH=88%±1%,25±1℃环境中的吸湿曲线。

结果表明,粒径对吸湿率有显著影响,在测定的时间范围内,随着粒径的增大吸湿率逐渐减小。相同时间内粒径越小吸湿率越大,并且与时间呈正相关。这与吸水剂的传质过程有关,粒径越小,传质越快,并且粒径小的比粒径大的相对比表面积大,环境

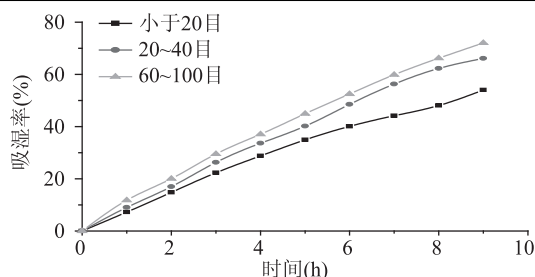


图1 不同粒径吸水剂的吸湿曲线

中气态水分子与吸水剂的接触面积增大,加快了气态水分子在吸水剂表面的吸附和扩散过程。因此在相同时间内粒径小的比粒径大的吸湿率大。

2.2 与常用吸湿剂的吸湿性能和吸湿速率比较

图2和图3为变色硅胶和鱼蛋白吸水剂(60~100目)在RH=88%±1%,25±1℃环境中的吸湿率和吸湿速率曲线。

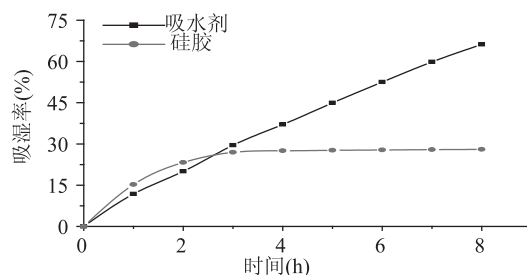


图2 在RH=88%±1%,25±1℃的吸湿曲线

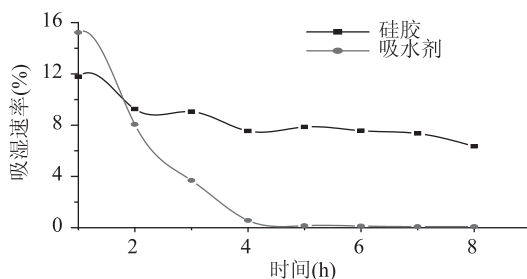


图3 在RH=88%±1%,25±1℃的吸湿速率曲线

由图2可见,吸湿前期硅胶的吸湿率较吸水剂高,至2.5h时硅胶的吸湿率趋缓,而此时吸水剂吸湿率呈线性递增,并且超越了硅胶。4h后硅胶已完全达到饱和,吸湿率约为28.3%,而吸水剂吸湿率仍迅速增加。

图3显示硅胶2h前吸湿速率较吸水剂大,之后快速下降,至4h时吸湿速率为零,此时硅胶的吸湿容量已达到饱和。而吸水剂2h后吸湿速率虽有所减缓,但吸湿容量仍在缓慢增加,8h仍未达到饱和。

表1列举了三种吸附剂的吸湿性能数据,从中可以看出,鱼蛋白吸水剂10d后吸湿容量为2.34g/g,且未达到平衡,优于广泛使用的无水氯化钙和变色硅胶,而且吸湿后呈透明晶粒,形态稳定。

硅胶和鱼蛋白吸水剂不同的吸湿特性可从它们的化学结构上得到解释,硅胶是毛细孔结构,通过毛

细孔吸附吸水, 较易吸附气态水分子, 但其孔隙容量较小, 因此吸湿容量不大, 在较短时间就达到饱和。而吸水剂是通过交联形成的三维网络结构, 内部具有大量的亲水和离子基团, 结果使其具有较高的平衡吸湿量。在吸湿初期, 与通用吸湿剂相比鱼蛋白吸水剂由于缺乏硅胶的毛细孔结构, 水分子在吸水剂中扩散为主的吸湿特性决定了其初期吸湿率和平均吸湿速率均较低。而随着时间的延长, 轻度交联的三维网络结构, 富含羟基和羧基亲水性基团, 亲水基团以及三维网络结构使其具有大量吸附气态水的能力。随着时间的进一步延长, 水汽凝集, 结合在颗粒表面的水分子逐渐增多, 聚合物网络松弛, 高分子网络中含有一定数量的亲水离子, 网结构内外产生渗透压, 水分子通过渗透压作用向网络结构内部渗透, 因而吸湿率和吸湿速率较大, 最终延迟吸湿饱和时间并持有较大的吸湿容量。

2.3 初始吸湿率和初始吸湿速率比较

基于吸水剂在吸湿初期速率较低, 因而有必要详细考察变色硅胶与鱼蛋白吸水剂(60~100目)在 $RH = 88\% \pm 1\%$, $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 环境中的初始吸湿率和初始吸湿速率, 实验结果如图4和图5所示。

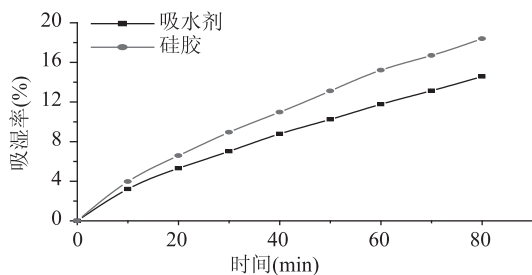


图4 与常用吸附剂初始吸湿性能比较

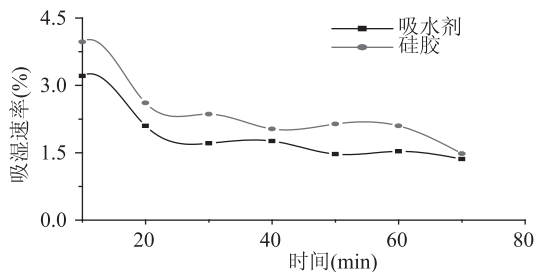


图5 与常用吸附剂初始吸湿速率比较

从图4可以看出, 随着时间的增加, 硅胶和吸水剂的吸湿率均以较快速度增长, 在整个时间范围内, 硅胶的初始吸湿率和初始吸湿速率均大于鱼蛋白吸水剂。

这是因为, 硅胶较大的前期吸湿率与它们的结构密切相关。硅胶的主要成分是无定型二氧化硅, 富含毛细孔, 可以使周围空气中的水分子快速在硅胶表面聚集, 与 Si-OH 作用形成单分子层水和多分子层水。因此, 只要环境中存在有一定的水蒸汽, 其毛细孔就会快速吸附环境中的水分, 从而提高了其吸湿率。鱼蛋白吸水剂的初期吸湿率较低, 这是因为其依赖氢键与水的相互作用, 缺乏毛细孔的特殊结构, 而主要是以水分子在分子中的扩散为主, 这就限制了其初期吸湿率, 导致初期吸湿速率较小。

2.4 吸水剂与硅胶在相同吸湿量下的保湿性能比较

如图6所示为变色硅胶和鱼蛋白吸水剂(60~

100目)经 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $RH = 88\% \pm 1\%$ 吸湿 2.5h (根据图2所示, 两种吸湿剂经 2.5h 达到相同吸湿量)后, 置于 $RH = 35\% \pm 1\%$ 环境中的解吸曲线。

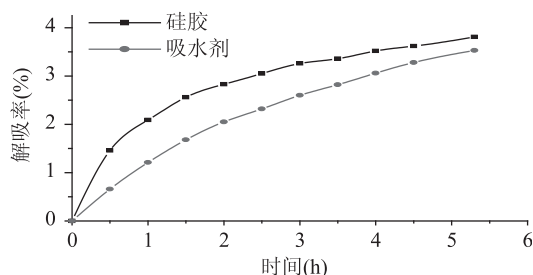


图6 吸水剂与常用吸附剂的解吸曲线

由图可知, 两样品的解吸曲线趋势相似, 硅胶的解吸率明显高于鱼蛋白吸水剂, 而鱼蛋白吸水剂相比硅胶, 在相同的时间内保持较低的解吸率, 说明鱼蛋白吸水剂在吸湿后的保水能力较强。这是因为, 硅胶是以物理吸附水为主要形式, 且 Si-OH 与水分子的氢键结合能力较弱, 使其解吸率较大, 从而体现出容易被解吸^[7,8]。分子结构中富含离子基团的鱼蛋白吸水剂能与水作用形成大量水合离子, 其三维网络结构也阻碍了水分子的逃逸, 致使鱼蛋白吸水剂的保水能力较硅胶强。

2.5 反复吸湿稳定性

鱼蛋白吸水剂(60~100目)于 $88\% \pm 1\%$ RH 下吸湿并达到平衡, 取出称重后于 30°C 下烘干, 再置于 $88\% \pm 1\%$ RH 下吸湿, 如此反复数次, 得到吸湿量随吸湿次数的变化曲线如图7所示。

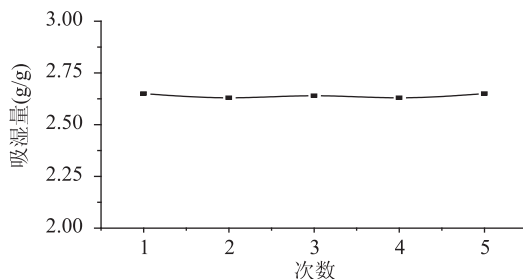


图7 吸水剂反复吸湿稳定性曲线

由曲线的变化趋势看出, 吸水剂在反复吸湿5次后吸湿量基本保持不变, 说明该吸水剂具有一定的吸湿寿命, 可反复使用。

2.6 红外结构分析

图8为鱼蛋白(FP)、鱼蛋白接枝物(FP-g-PAA)的红外谱图。由图a可以看出, 3369cm^{-1} 处为 N-H 和 -OH 的伸缩振动峰; 2962cm^{-1} 为 C-H 的伸缩振动峰; 1586cm^{-1} 为强羧酸盐的振动峰; 1450cm^{-1} 为氨基酸的 COO- 伸缩振动峰。FP-g-PAA 谱图中 3420cm^{-1} 附近为 -OH 伸缩振动峰, 其最大吸收峰略发生红移, 说明 FP-g-PAA 含有大量暴露的羟基。况且, 谱图中除出现鱼蛋白酰胺基团的特征吸收外, 还在 1733cm^{-1} 处出现了 -COOH 中 C=O 的伸缩振动, 及在 1406cm^{-1} 处羰基的 -OH 弯曲振动, 这表明丙烯酸在 FP 链上的接枝导致 FP-g-PAA 分子链上的羧基暴露, FP-g-PAA 分子在化学结构上具有大量亲水性基团。

(下转第202页)

健康和促进国际贸易发展,是摆在国际社会和各国政府面前的重大战略课题。我国食品生产企业大多规模小,设备比较简单,手工操作工序多,人员素质较低,因而对质量体系认证望而却步。而出口食品生产企业为了符合国家法律、法规的要求,在建立质量体系方面已经做了大量的工作,但大多数企业并没有真正理解工作与质量体系之间的联系。随着食品工业的快速发展,企业规模和实力不断增强,尤其是政府的引导和宣传,消费者对食品的安全意识的提高,将促使食品企业家主动重视食品安全及其质量体系认证。同时,随着科技的不断发展,新的有害化学物质、微生物和生物的出现,食源性病原体及人类疾病的增加,地球环境和生态的变化等,中国食品安全质量控制工作将不断面临新的挑战。建立健全中国食品安全质量控制体系是应对加入WTO后食品领域的挑战、保障人民群众的健康和安全、发展国际食品贸易的重要手段,是摆在我们面前的紧迫任务。

参考文献:

- [1] 吕晓莲,贾建会,王熊,刘诚. 我国食品企业应尽快建立 HACCP 体系[J]. 食品科学,2002,23(7):141~144.
- [2] 刘贵发,陆启明,刘锦秋. 重视质量控制,抓好食品卫生监督工作[J]. 中国公共卫生,2001,17(4):277~278.
- [3] 陈丽华,李光宇,王世现. 我国食品质量安全现状分析[J]. 东北农业大学学报(社会科学版),2007,5(1):47~49.
- [4] 牛智有,韩鲁佳. 食品安全管理质量体系(HACCP)及其应用发展现状[J]. 粮油加工与食品机械,2004(4):59~61.

- [5] 钱和,汪何雅,钱长华. 美国食品安全管理机构及其 HACCP 工程[J]. 江苏食品与发酵,2004(2):4~11.
- [6] SC Kyriakis, C Alexopoulos, PD Tassis. Future directions in the European union for veterinary education as related to food-producing animals, with special reference to Greece[J]. Vet Med Educ,2004,31(3):216~219.
- [7] G Salvat, P Fravallo. Risk assessment strategies for Europe: integrated safety strategy or final product control: Example of *Listeria monocytogenes* in processed products from pork meat industry[J]. Dtsch Tierarztl Wochenschr, 2004, 111(8):331~341.
- [8] 单之伟,佟建明. HACCP 应用现状及前景[J]. 中国农业科技导报,2003,5(1):53~56.
- [9] M Koopmans, E Duize. Foodborne viruses: an emerging problem[J]. Int J Food Microbiol,2004,90(1):23~41.
- [10] J Sumner, G Raven, R Givney. Have changes to meat and poultry food safety regulation in Australia affected the prevalence of *Salmonella* or of salmonellosis[J]. Int J Food Microbiol,2004,92(2):199~205.
- [11] 钱富珍. ISO22000 - 全程食品供应链安全的护身符[J]. 中国标准,2007(12):9~11.
- [12] 侯传伟,王安建,魏书信. 解决食品质量安全的有效途径 - 实施良好农业规范(GAP)[J]. 食品科技,2008(3):194~196.
- [13] 中国的食品质量安全状况[J]. 国务院公报,2007(8):8~35.
- [14] 程言清. 食品质量认证与中国食品安全[J]. 粮食科技与经济,2003(1):38~39.

(上接第 114 页)

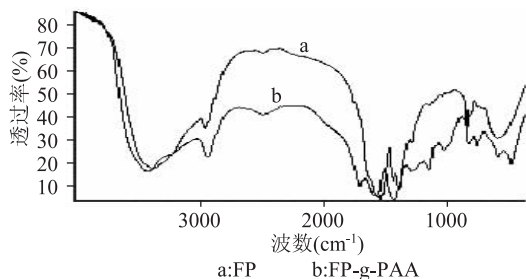


图8 FP和FP-g-PAA的红外谱图

3 结论

3.1 利用鱼蛋白与丙烯酸接枝制备的吸水剂是一种新型吸湿性材料,对其吸湿保湿性能进行了初步测定,结果表明,该吸水剂具有较高的吸湿量和良好的吸湿稳定性,88%±1%相对湿度下的平衡吸湿量达到了2.65g/g,优于广泛使用的变色硅胶,在吸湿保湿方面具有一定的应用潜力,为吸湿剂的开发应用提供了实验参考。

3.2 该鱼蛋白吸水剂不仅吸水率高,吸湿能力也较强,富含亲水性基团,强度高,且具有一定的保湿能力。反复吸湿稳定性好,有一定的吸湿寿命,可反复使用。可以预见,以此为基质,可以进一步开发研制使用范围更广的干燥剂、具有多种功能的防霉剂、抗氧化剂、防虫剂、保鲜剂、除臭剂等产品,应用于食品、化工、医药等行业。

3.3 与通用吸湿剂相比,如广泛使用的变色硅胶,该材料存在前期吸湿率差、吸湿速率慢等问题,可考虑对其结构以及合成方法上进行改进,以改善其吸湿性。此产品具有广阔的开发前景,有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 刘川文,黄红军,李志广,等. 聚乙烯醇吸附性树脂的制备及其吸湿放湿性能研究[J]. 科学技术与工程,2007,7(2):242~244.
- [2] 叶仁礼,刘再兰. 新型干燥剂的研究及其在食品上的应用[J]. 四川食品与发酵,1999(1):26~29.
- [3] 董奋强,崔英德,崔亦华,等. 蛋白吸水凝胶研究的进展[J]. 材料导报,2006,20(7):46~48.
- [4] 李敏,邓放明,王乔隆. 淡水鱼下脚料的综合利用[J]. 中国食物与营养,2007(2):19~22.
- [5] 陈培基,李刘冬,李来好,等. 利用小杂鱼、低值鱼提取浓缩鱼蛋白[J]. 湛江海洋大学学报,1999,19(1):38~43.
- [6] 苑艳辉,钱和,姚卫蓉. 鱼下脚料综合利用之研究近况与发展趋势[J]. 水产科学,2004,23(11):40~42.
- [7] 李万芬,汪超,李红斌,等. 魔芋超强吸水剂吸湿性能研究[J]. 食品工业科技,2006,27(6):94~96.
- [8] 李万芬,汪超,李红斌,等. 魔芋葡甘聚糖-丙烯酸接枝共聚物的吸湿特性研究[J]. 农业工程学报,2006,22(11):228~231.