

自旋滴体积法测定大豆蛋白界面吸附

谢 良 许时婴 王 璋 朱力强

(无锡轻工大学食品学院, 无锡, 214036)

摘要 主要研究了用自旋滴体积法测定低界面张力乳状液体系(茴香油-水)中大豆蛋白在界面的吸附。用此法可以观察到大豆蛋白和大豆水解蛋白在界面吸附过程中的差异。

关键词 自旋滴体积法;大豆蛋白;茴香油;界面张力

中图分类号 TS201.21

0 前 言

界面张力的高低反映了乳状液和泡沫形成的难易,选择合适的方法测定体系的界面张力是非常重要的^[1]。目前测定界面张力的方法主要有拉环法、吊片法、毛细管升高法、滴体积法(滴重法)、悬滴法、改进型滴体积法以及自旋滴体积法等^[1~3],这些方法各有其优缺点。

自旋滴体积法是在悬滴法的基础上改进来的^[4],主要用于低界面张力的测定。本文中用自旋滴体积法研究蛋白质在茴香油-水溶液界面的吸附动力学。因为茴香油-水的界面张力低,一般的仪器测量误差较大,而用自旋滴体积法能满足测量之要求。

1 材料与方法

1.1 材料

大豆分离蛋白(SPI) 市售,吉林三江公司产品;

水解大豆分离蛋白(SPH) 自制(pH-stat法^[5]),水解度(DH)6.4%;

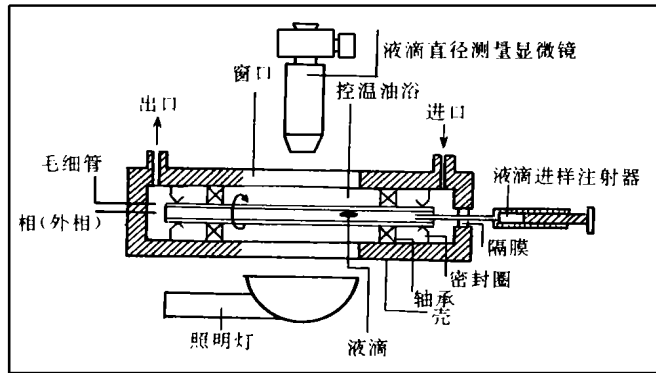
大豆分离蛋白和大豆水解蛋白分别溶于磷酸缓冲液(pH7.5, 0.1mol/L)中,并各配成0.1%和1%两种浓度备用。

1.2 方法

1.2.1 密度的测量——比重瓶法^[6] 用5ml的比重瓶进行测定,测定25℃时样品的密度。

1.2.2 界面张力的测定^[4] 采用德国生产的 Spinning Drop Volume Meter Ste-0型低界面张力仪进行,仪器的结构见图1。该仪器的核心部件是中间的玻璃管,夹套中充满润滑油,里面的玻璃管以一定的转速绕轴线旋转,管内充满密度大的液体(称为外相),另一相密度

较小的液体由进样器推入而在外相中形成液滴,当转速足够高时,重力加速度对液滴形状的影响就可以忽略,此时的液滴呈圆柱状,在液滴体积近似相等和一定的转速下,液滴的柱直径 d 取决于界面张力的大小,通过测定呈柱状的液滴的柱直径 d ,可以得到被测体系的界面张力 V .



界面张力与密度差、角速度和液滴的柱直径的关系式如下:

$$V = \frac{1}{4} k d^3 \Delta \rho \omega^2$$

在密度 d (g/cm^3) 和角速度 k (r/min) 确定的情况下,界面张力 V

(mN/m) 与所测得的液滴的直径 d (mm) 的 3 次方成正比,界面压力 $C = V_0 - V$, 其中 V_0 为初始的界面张力, V 为测定的某一时刻的界面张力, k 为仪器常数

2 结果与讨论

2.1 转速对测定结果的影响

用自旋滴体积 (spinning drop volume) 法测定界面张力时, 一个非常重要的参数是毛细管的转速。从测定原理可知, 直接测定的是液滴的直径, 只有在转速足够高时, 液滴的形状达到长: 径大于 4: 1 时, 方能满足用测定的直径来计算界面张力的要求, 否则测定的结果偏低。因此选择适当的转速是重要的。在试验中, 转速对测定结果的影响见表 1。由表 1 可见, 对此测量体系, 毛细管的转速应大于 6400 r/min , 否则测定结果偏低。

表 1 转速对测得的界面张力的影响

转速 (r/min)	4708	5460	6780	7852
界面张力 (mN/m)	5.44 ^a	6.20 ^b	6.88 ^c	6.90 ^d

注: a, b, c 和 d 测定的标准差分别为: 0.36, 0.33, 0.24 和 0.32

2.2 蛋白质溶液的浓度对测定的影响

对于所测定的茴香油 - 水体系, 从表 2 可见两相的密度相差小, 因此界面张力较低, 蛋白质分子扩散到界面的速度较快。由于扩散速度与蛋白质的体相浓度有关, 故选择适当的蛋白质浓度是关键。浓度低时, 由于蛋白质的表面活性不太高, 体系界面张力的下降就不明显; 而浓度过高, 则由于分子扩散快而看不到界面张力下降的过程。4 种浓度的 SPI 溶液的界面张力随时间的变化见图 2, 从图中可看出 SPI 的浓度不能超过 2.0%, 因此我们研究动力学过程时, 选 1.0% 和 0.1% 的蛋白质溶液作为研究对象。

2.3 界面张力的测定

用自旋滴体积界面张力仪测定两种大豆蛋白溶液与茴香油的界面的界面张力随时间的变化, 初始的界面张力取茴香油 - 缓冲液的界面张力, 界面张力随时间的变化见图 3 和图 4。从图 3 和图 4 中可以看出, 体系的界面张力随时间的推移而下降, 当到达一定时间后, 界面张力趋于平衡; 浓度对界面张力的下降速度有明显的影响, 浓度大, 达到平衡就快。另外大豆蛋白经水解后其表面活性有所降低, 表现为平衡的界面张力较大。这与其它方法^[3]测得的

蛋白质动力学过程是一致的,也与蛋白质的扩散理论一致。

表 2 蛋白质溶液和茴香油的密度

样品	密度 (g/ml)
茴香油	0.878
0.1% SPI	0.987
1.0% SPI	0.992
2.0% SPI	0.994
2.5% SPI	0.993
0.1% SPH	0.982
1.0% SPH	0.990

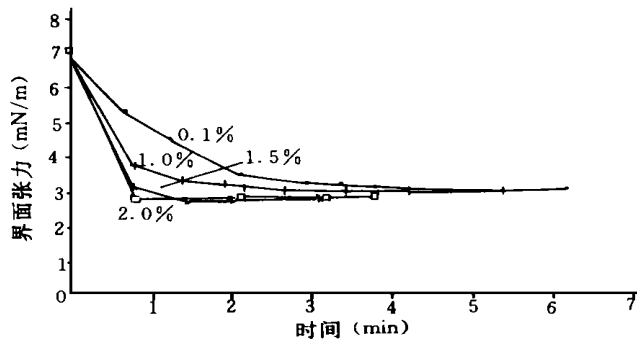


图 2 不同浓度的 SPI溶液的界面张力与时间的关系

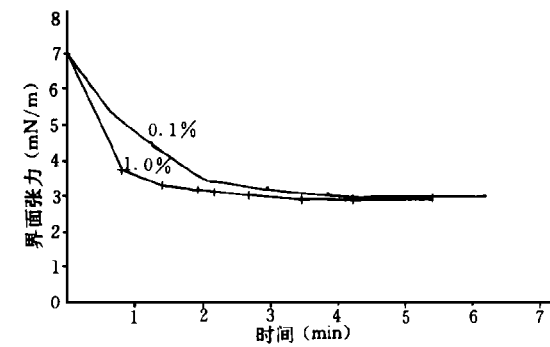


图 3 大豆分离蛋白在茴香油 – 水界面的界面张力

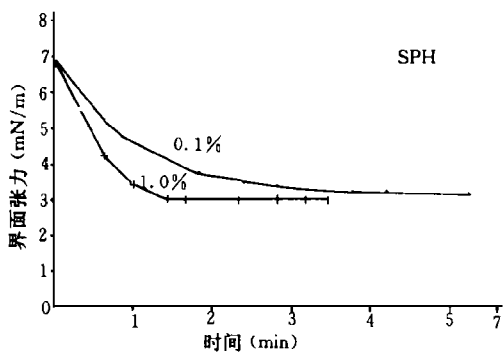


图 4 大豆水解蛋白在茴香油 – 水界面的界面张力

Graham 和 Phillips 提出用一个经验的一级速率方程来描述蛋白质在表面的穿透和分子重排^[7]。

$$C_{\infty} - C_t = (C_{\infty} - C_0) \exp(-t/f)$$

f 称为松弛时间 (relaxation time). C_0 , C_t 和 C_{∞} 分别代表初始 t 时刻和稳定状态时的界面压力 (用 40min后的测定值作为平衡态的值),用此方程来描述蛋白质的界面吸附时,以 $\ln[(C_{\infty} - C_t)/(C_{\infty} - C_0)]$ 对 t 作图可以得到两个直线区,相应有两个松弛时间 f_1 , f_2 . 第一个松弛时间与分子穿透表面层有关,而第二个松弛时间与分子吸附后在蛋白质膜内的重排有关。

根据 Graham的经验公式,以 $\ln [(C_{\infty} - C_t)/(C_{\infty} - C_0)]$ 对 t 作图,可以得到图 5和图 6,利用一元线性回归,可以求出两种大豆蛋白在 1.0% 和 0.1% 浓度时的松弛时间. 由表 3 可见,对于大豆分离蛋白,在茴香油 – 水溶液的界面,1.0% 和 0.1% 浓度的溶液的第一个松弛时间 f_1 是接近的, Graham认为球蛋白的松弛时间与浓度无关^[7],因此可以认为作者所研究的大豆分离蛋白基本上是维持球蛋白的结构;而对于大豆水解蛋白,其 0.1% 和 1.0% 浓度的大豆分离蛋白的松弛时间 f_1

表 3 大豆蛋白在茴香油 – 水界面吸附的松弛时间

浓度 (%)	大豆分离蛋白		DH 6.4% 的大豆水解蛋白	
	f_1	f_2	f_1	f_2
1.0	2.21 ^a	19.0 ^b	0.65 ^c	11.8 ^d
0.1	2.20 ^e	16.5 ^f	1.98 ^g	10.9 ^h

注: 测定值的标准差 a,b,c,d,e,f,g和 h分别为:
0.07, 0.6, 0.04, 0.5, 0.04, 0.4, 0.04和 0.5

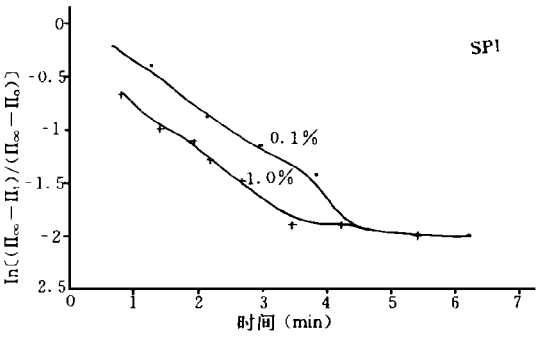


图 5 大豆分离蛋白在茴香油 - 水界面的吸附

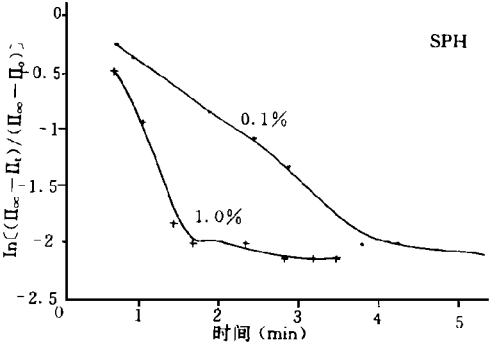


图 6 大豆水解蛋白在茴香油 - 水界面的吸附

不同,这说明大豆分离蛋白经水解到 DH 6.4% 后,其原有的球蛋白的结构受到了破坏,溶液中有许多非球形结构的成分。

从松弛时间还可以看出,大豆分离蛋白水解后,较容易扩散到界面上(扩散速度快)

上述分析表明,自旋滴体积法适用于研究蛋白质在低界面张力状况下的茴香油 - 水体系的界面上的吸附动力学。

参 考 文 献

1 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京大学出版社, 1991
2 Tornberg E. J. Fd Sci. 1978
3 Tornberg E. J. Colloid Interface Sci. 1977, 60(50)
4 德国 spinning drop volum n meter-04界面张力仪产品说明书
5 Jens Adler-Nissen. Enzymic Hydrolysis of Food Proteins, British Library Cataloguing in Publication Data, 1986. 12~15
6 无锡轻工业学院与天津轻工业学院合编. 食品分析. 轻工出版社, 1983
7 Eric Dickinson and George Stainsby. Colloid in Food. British Library Cataloguing in Publication Data, 1982

Use of Spinning Drop Volume Technique to Measure Adsorption of Soy Bean Proteins

Xie Liang Xu ShiYing Wang Zhang Zhu Liqiang

(School of Food Science& Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Abstract The adsorption of soy bean proteins at the interface of star anise oil and water has been studied with spinning drop volume tchnique. The intermediate states of the adsorptions of soy protein isolate (SPI) and soy protein hydrolysate (SPH) at the oil-water interface were discussed.

Key-words spinning dorp volume; soy bean protien; star anise oil; interface tension

(责任编辑: 秦和平)