

文章编号: 1009-038X(2001)02-0128-05

丝素的功能性质

倪莉, 王璋, 许时婴

(无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 丝素在 pH3~10 范围内具有较好的乳化能力和优良的乳化稳定性, 氯化钠的添加使丝素的乳化能力和乳化稳定性略微下降, 随着丝素质量浓度的增加, 丝素的乳化能力和乳化稳定性均增强, 当丝素质量浓度高于 0.5 g/dL 时, 乳化能力的增幅变缓。丝素的表面疏水性低于酪蛋白酸钠, 经高速剪切作用后, 表面疏水性显著增加。以丝素为壁材的微胶囊化薄荷油缓释性能良好。

关键词: 丝素; 功能性质; 乳化

中图分类号: Q 512.6

文献标识码: A

Functional Properties of Silk Fibroin

NI Li, WANG Zhang, XU Shi-ying

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

Abstract: Functional properties of silk fibroin were measured. The results showed that its emulsification capacity(EC) and emulsification stability(ES) were good at wide pH range from 3 to 10. Addition of NaCl decreased EC and ES to some extent. EC and ES improved as the concentration of silk fibroin increased until reaching its critical micelle concentration(CMC) 0.5 g/dL. Surface hydrophobicity of silk fibroin solution was lower than that of caseinate, while obviously increased by shearing treatment. Fibroin was applied for microencapsulation. Results showed that fibroin used as a wall material of microencapsulated mint oil had good controlled-release property.

Key words: silk fibroin; functional property; emulsification

近年来丝素已成为一种新型的食品蛋白质配料。丝素的氨基酸组成非常独特, 许多研究结果表明^[1~5], 丝素和丝素肽不仅具有食用价值, 而且具有药用价值。作者所在课题组已建立了较大规模制备可溶性丝素粉末的生产工艺^[6], 为丝素的广泛应用奠定了基础。

丝素除营养价值外, 其在食品加工过程中所表现出的功能性质将影响它在食品中的使用价值, 目前对丝素功能性质还未进行较系统的研究。本文将

详细探讨丝素乳化性质及其相关的影响因素, 并尝试将丝素应用作微胶囊化薄荷油的壁材。

1 材料与方法

1.1 材料

自制的可溶性丝素粉末, 大豆色拉油(上海嘉里粮油工业有限公司提供), 1-苯胺基萘-8-碘酸盐(ANS, 日本东京化成工业株式会社提供), 薄荷素油(上海新华香料厂提供), 其它试剂均为分析纯。

收稿日期: 2000-08-24; 修订日期: 2000-12-22。

作者简介: 倪莉(1972-), 女, 福建龙岩人, 工学博士。

万方数据

1.2 主要仪器和设备

YQ-3 型匀浆机(江苏省江阴市祝塘分析仪器厂制);DDS-11 型电导率仪(上海第二分析仪器厂制);HITACHI 650-60 荧光分光光度计(日本岛津公司制);Jzh Y1-180 界面张力仪(河北承德市材料实验机厂制);Rotovisco RV12 粘度仪(HAAKE 公司制);ULTRA-TURRAX T25 高速分散器(德国 JANKE&KUKEL 公司制)

1.3 方法

1.3.1 乳化能力的测定 配制一定浓度、一定 pH (3~10)的蛋白质(丝素或酪蛋白酸钠)溶液.量取 20 mL 蛋白质溶液,先加入 20 mL 大豆色拉油,开动高速匀浆机,转速为 10 000 r/min,边搅边加入大豆色拉油,测体系电导率的变化,电导率急剧下降的点即为加油的终点.乳化能力(EA)=总加油体积/(蛋白质溶液体积+总加油体积).详见文献[7].

1.3.2 乳化稳定性的测定 上述的蛋白质溶液与大豆色拉油按 1:1 的比例混合,开动高速匀浆机,转速 18 000 r/min,分散 1 min,将此乳状液于 23 ℃ 下放置 24 h,测定下层(水层)、中间层(乳化层)和上层(油层)的高度,乳化稳定性(ES)=乳化层高度/总高度,详见文献[7].

1.3.3 丝素表面疏水性指数的测定 采用荧光探针 ANS 法^[8].蛋白质样品溶于 pH 8.0,0.01 mol/L 的磷酸缓冲溶液中,使样品质量浓度在 0.15~0.60 mg/mL 之间.激发波长为 390 nm,发射波长为 470 nm.取不同质量浓度的样品 2 mL,分别测定样品的荧光强度(I_0)和样品加入 10 μ L 的 ANS 溶液后的荧光强度(I'). I' 与 I_0 的差值记为 I ,以蛋白质浓度为横坐标, I 为纵坐标作图,曲线初始段的斜率即为蛋白质分子的表面疏水性指数 S_0 .

1.3.4 乳状液粘度的测定 采用粘度仪测定乳状液粘度,采用 MV II 转子.

1.3.5 丝素溶液表面张力的测定 采用环法^[9].环内径平均 1.8613 cm,外径平均 1.9813 cm,温度为 22 ℃.

1.3.6 缓释性能的测定 以丝素为壁材的微胶囊化薄荷油的制备方法为:80 ℃ 下将 70 g 丝素粉末溶于 1 L 水中,待完全溶解后,将溶液降至常温,加入 33.33 g 薄荷油,经高速分散、均质后,进行冷冻干燥,即制得产品.

2 结果与讨论

2.1 丝素乳化能力的研究

2.1.1 pH 对丝素乳化能力的影响 从图 1 可以

看出:丝素乳化能力在 pH 3~10 范围内时没有明显变化.在 pH 7 左右时与酪蛋白酸钠的乳化能力相当;pH>8 时丝素乳化能力略有增加,但增幅不如酪蛋白酸钠明显;pH<7 时丝素乳化能力高于酪蛋白酸钠,尤其是在 pH 4 左右.酪蛋白酸钠接近等电点时,溶解度降低,乳化能力显著下降.对可溶性丝素粉末组分研究的结果表明,丝素由不同相对分子质量、不同等电点的多组分组成,在一定 pH 下丝素只有部分组分处于等电点,其它组分仍具有很好的水溶性,因而保证了它在很宽的 pH 范围内都具有较高的乳化能力.

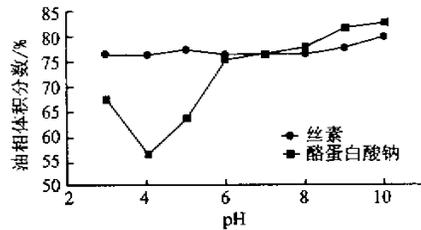


图 1 pH 对丝素和酪蛋白酸钠乳化能力的影响

Fig. 1 Effect of pH on emulsification capacity of silk fibroin and caseinate

2.1.2 氯化钠浓度对丝素乳化能力的影响 图 2 是丝素质量浓度为 0.5 g/dL 时,添加不同量的氯化钠对丝素乳化能力的影响.从图中可以看出,随着氯化钠浓度的增加丝素乳化能力略微降低.氯化钠能提高某些蛋白质(如肉糜蛋白质)的乳化能力^[11]或降低某些蛋白质(如卵黄高磷蛋白质、酪蛋白质和花生蛋白质)^[7,12,13]在一定 pH 下的乳化能力,主要是因为氯化钠的加入影响了蛋白质的溶解度.而经氯化钙处理后得到的可溶性丝素粉末,其溶解度基本不受盐离子的影响.推测可能是由于氯化钠的加入改变了溶液的表面张力,从而使丝素的乳化能力发生变化.

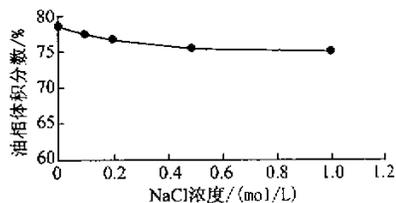


图 2 氯化钠浓度对丝素乳化能力的影响

Fig. 2 Effect of sodium chloride on emulsification capacity of silk fibroin

2.1.3 蛋白质浓度对丝素乳化能力的影响 图 3 是不同质量浓度的丝素乳化能力,丝素质量浓度由 0.2 g/dL 增至 0.5 g/dL 时,乳化能力明显增加,当丝素质量浓度高于 0.5 g/dL 时,乳化能力增幅很

小。丝素是表面活性蛋白质,当质量浓度较低时,随着质量浓度的增加,吸附于界面上的丝素分子增加;当丝素质量浓度超过一定数值时,丝素分子在界面上的吸附形成紧密堆积的界面膜,即使质量浓度再增加,其结合油的量的变化亦不明显。

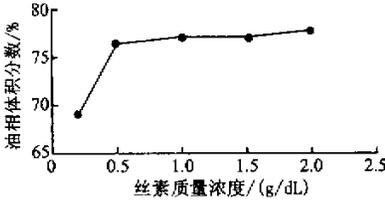


图3 丝素浓度对乳化能力的影响

Fig.3 Effect of silk fibroin concentration on its emulsification capacity

2.2 丝素的乳化稳定性

2.2.1 pH值对丝素乳化稳定性的影响 图4是pH对丝素和酪蛋白酸钠乳化稳定性的影响。除在pH 4时丝素乳化稳定性与酪蛋白酸钠的接近外,其它pH条件下则明显高于酪蛋白酸钠。在pH 3~8范围内丝素均具有较高的乳化稳定性,只有当pH >8时才略微下降。蛋白质乳化稳定性与蛋白质在界面上形成膜的稳定性和粘弹性密切相关。酪蛋白接近等电点时,由于缺乏静电排斥力,在界面吸附促进了高弹性膜的形,从而提高了乳状液的稳定性。丝素良好的乳化稳定性可能是因为经高速剪切作用后,丝素在界面上形成类凝胶的弹性膜,而这一作用受pH影响很小。

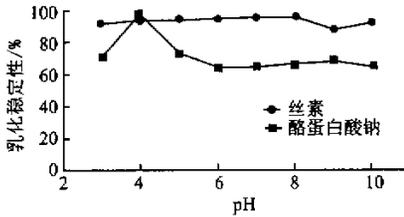


图4 pH对丝素和酪蛋白酸钠乳化稳定性的影响

Fig.4 Effect of pH on emulsification stability of silk fibroin and caseinate

2.2.2 盐浓度对丝素乳化稳定性的影响 图5是丝素质量浓度为0.5 g/dL, pH为7时添加不同量的氯化钠对丝素乳化稳定性的影响。随着氯化钠浓度增加,丝素乳化稳定性呈缓慢下降趋势,即使加入1 mol/L NaCl,丝素乳化稳定性也仅下降5.8%。氯化钠的加入可能改变了乳状液油滴表面的带电性质,由于电解质的加入压缩双电层厚度,油滴表面电位减小,油滴之间易产生聚集,从而降低了乳状液的稳定性。

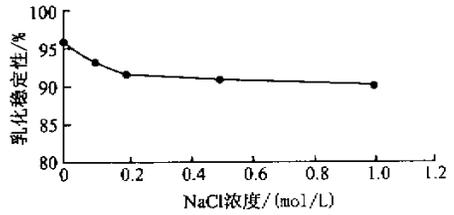


图5 氯化钠浓度对丝素乳化稳定性的影响

Fig.5 Effect of sodium chloride on emulsification stability of silk fibroin

2.2.3 蛋白质质量浓度对丝素乳化稳定性的影响

由图6可以看出,随着丝素质量浓度的提高,丝素乳化稳定性提高,当丝素质量浓度高于1.5 g/dL时,丝素乳状液经过24 h后没有发生明显的变化。直接观察1.5 g/dL和2 g/dL丝素形成的乳状液,在短时间内乳状液已形成类凝胶状态,水和油被固定在其中,非常稳定。

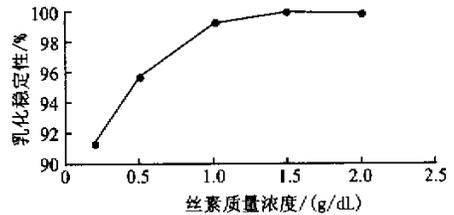


图6 丝素质量浓度对乳状液稳定性的影响

Fig.6 Effect of silk fibroin concentration on its emulsification stability

2.3 丝素的表面疏水性

蛋白质的疏水性与它的功能性质密切相关。丝素的平均疏水性为2.29 kJ/残基,明显低于酪蛋白的平均疏水性(6.71 kJ/残基)。由图7可以看出,丝素的表面疏水性亦低于酪蛋白酸钠,而经过高速剪切作用后,丝素的表面疏水性显著增强,与酪蛋白酸钠相当。

根据一些研究者的观点,蛋白质疏水性愈强,在界面的蛋白质浓度愈高,界面张力愈低,乳状液愈稳定。然而,蛋白质的乳化性质与平均疏水性并不存在很好的相关性,与表面疏水性存在弱正相关。当酪蛋白远离等电点时,它的乳化能力比丝素强,而它的乳化稳定性却明显劣于丝素,这可能是因为丝素在乳化过程中结构发生了变化,疏水性增强,易于形成凝胶网状结构,使它具有很好的乳化稳定性。

2.4 丝素溶液的表面张力

2.4.1 丝素质量浓度对丝素溶液表面张力的影响

可溶性蛋白质能够扩散并吸附在气/水界面,一旦蛋白质的一部分同界面相接触,极性氨基酸残基

定向到水相,体系自由能下降,蛋白质的其余部分自发地吸附.如图 8,丝素溶于 pH 7 的缓冲溶液中,当丝素质量浓度较低时,随着质量浓度的增加,溶液的表面张力迅速下降,当丝素质量浓度大于 0.5 g/dL 时,表面张力变化缓慢,可以认为 0.5 g/dL 是丝素的临界胶束浓度(CMC).因此当丝素质量浓度大于 0.5 g/dL 时,其乳化能力变化很小.

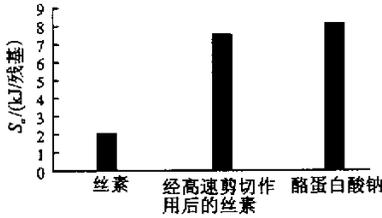


图 7 丝素和酪蛋白酸钠的表面疏水性

Fig. 7 Surface hydrophobicity of silk fibroin and caseinate

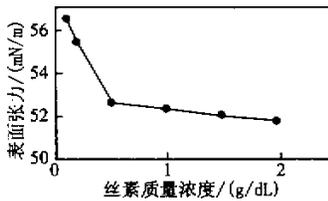


图 8 丝素质量浓度对丝素溶液

Fig. 8 Effect of protein concentration on surface tension of silk fibroin solution

2.4.2 氯化钠浓度对丝素溶液表面张力的影响

从图 9 可以看出,随着氯化钠浓度的增加,丝素溶液的表面张力有一定程度的增大,因而氯化钠的添加会使丝素乳化能力略微下降.

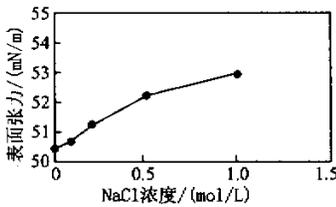


图 9 氯化钠对丝素溶液表面张力的影响

Fig. 9 Effect of sodium chloride on surface tension of silk fibroin solution

2.5 蛋白质乳状液的粘度

乳状液的粘度是影响乳状液稳定性的因素之一.乳状液的外相粘度增加,可减小液滴的扩散系数,并导致碰撞频率与聚集速率降低,有利于乳状液稳定.从图 10 可以看出,酪蛋白酸钠在 pH 4 时

形成的乳状液粘度明显高于在其它 pH 下形成的乳状液的粘度,而它在 pH 4 时显示最好的乳化稳定性.因此乳状液的粘度对酪蛋白酸钠乳状液的稳定性影响较大.新鲜制备的丝素乳状液的粘度(图 11)虽低于酪蛋白酸钠的,但丝素乳化稳定性却优于酪蛋白酸钠的.因此影响丝素乳化稳定性的主要因素不是乳状液的粘度的大小,很可能是由于丝素经高速剪切后,产生类凝胶结构使丝素的乳状液稳定.

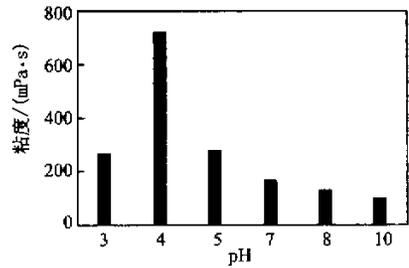


图 10 不同 pH 酪蛋白乳状液的粘度

Fig. 10 Viscosity of caseinate emulsion in different pH

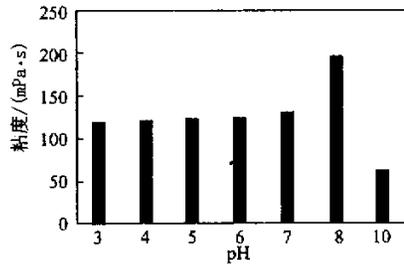


图 11 不同 pH 丝素乳状液的粘度

Fig. 11 Viscosity of silk fibroin emulsion in different pH

2.6 丝素在微胶囊壁材中的应用

大豆分离蛋白质(SPI)和乳清蛋白质已成功地应用于微胶囊壁材中^[15-17].丝素作为新型的食品蛋白质,具有良好的乳化性和优良的成膜性^[1],因而尝试将它应用于微胶囊壁材中.

Sijia Min 等^[10,18]曾利用乙二醇二缩水甘油醚(EGDE)与丝素进行交联后制成多孔性的丝素凝胶(CPFG),然后用作缓释型药物的载体.根据王璐^[14]的研究结果,直接以丝素为壁材对薄荷油进行微胶囊化,该产品也具有较好的缓释性能.

丝素具有良好的乳化性,在丝素溶液中添加薄荷醇,经乳化均质后,薄荷油能被很好地乳化,均匀分散在体系中,经干燥后产品不易复水,因而能使薄荷醇缓慢地向水中释放.

参考文献：

- [1] 平林洁 陈开利. 绢の食品化[J]. 蚕丝科学と技术 ,1991 ,30(1):43~45.
- [2] KAILI CHEN , KATSUHIRO IURA , RYO TAKAO. Effect of fibroin administration on the blood cholesterol level of rats loaded with cholesterol[J]. *J Seric Sci Jpn* ,1993 ,62(1):56~60.
- [3] 倪莉 王璋 许时婴. 废蚕丝在食品中的开发和利用[J]. 食品工业 ,1999 ,10(3):6.
- [4] 西村桂一 福岛信 山本信. 抗体产生细胞抑制剂及びそれを含有する为组成物[P]. 日本专利 :JP 9-188629 ,1997-07-22.
- [5] TANIGUCHI KOUKICHI , TOMITA TSUGIO , YAMAGAMI YASUHIRO. Angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptides derived from silk protein[J]. *Meiji Daigaku Nogakubu* ,1997(112):1~19.
- [6] 倪莉 王璋 许时婴. 丝素粉末的制备[J]. 无锡轻工大学学报 ,2000(2):146~149.
- [7] SIEW LIAN CHUNG , LES K. Ferrier , pH and sodium chloride effects on emulsifying properties of egg yolk phosphatidyl[J]. *J Food Sci* ,1992 ,57(1):40~42.
- [8] HAYAKAWA S , NAKAI S. Relationship of hydrophobicity and net charge to the solubility of milk and soy proteins[J]. *J Food Sci* ,1985(50):486~491.
- [9] 北京大学化学系物理化学教研室试验课教学组编. 物理化学实验[M]. 北京 北京大学出版社 ,1981.
- [10] SIJIA MIN , TOSHINOBU NAKAMURA , AKIRA TERAMOTO , *et al.* Drug release profile , solubility and degradability of crosslinked porous silk fibroin[J]. *Sen i Gakkaishi* ,1998 ,54(5):270~276.
- [11] CARPENTER J A , R L SAFFLE. A simple method of estimating the emulsifying capacity of various sausage meats[J]. *J Food Sci* ,1964 ,29 :774.
- [12] PEARON A M , SPOONER MILDRED E , HEGARTY G R. *et al.* The emulsifying capacity and stability of soy sodium phosphate , potassium caseinate , and nonfat dry milk[J]. *Food Technology* ,1965 ,104 :1841~1845.
- [13] RAMANATHAM G , LEE HEA RAN , URS LEELA N. Emulsification properties of groundnut protein[J]. *J Food Sci* ,1978 ,43 :1270~1273.
- [14] 王璐. 缓释型微胶囊化薄荷油的研究[D]. 无锡 无锡轻工大学 ,1999.
- [15] 谢良. 茴香油的喷雾干燥微胶囊化[D]. 无锡 无锡轻工大学 ,1996.
- [16] 朱选. β -胡萝卜素的微胶囊化[D]. 无锡 无锡轻工大学 ,1998.
- [17] YOUNG S L , SARDA X , ROSENBERG M. Microencapsulating properties of whey proteins 1. Microencapsulation of anhydrous milk fat[J]. *J Dairy Sci* ,1993 ,76(10):2868~2877.
- [18] SIJIA MIN , TOSHINOBU NAKAMURA , AKIRA TERAMOTO , *et al.* Preparation and characterization of crosslinked porous silk fibroin gel[J]. *Sen i Gakkaishi* ,1998 ,54(2):85~91.

(责任编辑:秦和平 李春丽)