文章编号:1009-038X(2004)01-0084-05

糖对大豆分离蛋白及其改性物乳化性能的影响

管军军[1], 裘爱泳[1], 周瑞宝[2]
(1. 江南大学 食品学院,江苏 无锡 214036; 2. 郑州工程学院,河南 郑州 450052)

摘 要: 添加葡萄糖、蔗糖及可溶性淀粉于大豆分离蛋白(SPI)、琥珀酰化 SPI 及木瓜蛋白酶酶解 SPI 溶液中,研究了糖及溶液 pH 值对其形成乳状液的影响,通过优化试验确定了上述 3 种糖的不同配比及溶液的 pH 值与蛋白质乳化性能的关系.

关键词: 大豆蛋白;乳化;糖; pH 值
中图分类号:S 565.1 **文献标识码**: A

Effects of Saccharides on the Emulsifying Characteristics of Soybean Protein and Its Modified Products

GUAN Jun-jun[1], QIU Ai-yong[1], ZHOU Rui-bao[2]
(1. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: In this paper, the effects of additions of glucose, saccharose and soluble starch to the solutions of the soybean protein isolate(SPI), succinylated SPI, papain modified SPI, and the pH of the solutions on the emulsions formed were studied. Through the orthogonal tests, the relations of different ratios of the three saccharides and pH of the solutions to the emulsifying characteristics of the tested proteins were determined.

Key words: soybean protein; emulsifying; saccharide; pH

大豆蛋白具有一定的乳化特性,在天然食品添加剂中应用广泛. 影响大豆分离蛋白乳化性能的因素包括浓度、pH 值、离子强度以及糖的组成等. 为提高大豆蛋白乳化性和稳定性,可通过化学修饰(如琥珀酰化),酶法水解(如木瓜蛋白酶酶解)等方法加以改进,也可以添加一些多糖,使其形成蛋白质—多糖的分散液[1].

多糖与大豆蛋白相互作用对其乳化性能影响已有不少报道:Xie[2]等曾利用黄原胶与大豆分离蛋白的相互作用来研究大豆蛋白的乳化及溶解特性;赵谋明[1]等研究了多糖(黄原胶、果胶、CMC、海藻酸钠、卡拉胶、阿拉伯胶)在水相介质中对大豆蛋白乳化特性的影响;于金龙[3]等则报道了魔芋胶对大豆蛋白乳化特性的影响. 对于其它一些蛋白与糖相互作用对蛋白乳化性能的研究报道则相对较多(如乳清蛋白[4]、酪蛋白[5]等). 然而,大豆蛋白及其改性物(木瓜蛋白酶酶解 SPI 与琥珀酰化 SPI)与糖在水相介质中相互作用对其形成乳状液的影响基本上

收稿日期:2003-05-12; 修回日期:2003-07-10.
作者简介: 管军军(1975-),男,湖北蕲春人,食品科学与工程博士研究生.
万方数据

未见报道,作者着重研究糖对大豆分离蛋白及其改性物乳化性能的影响.

1　材料与方法

1.1　试验材料

大豆分离蛋白(SPI)(粗蛋白质量分数 91.0%,水质量分数5.8%):郑州油脂化学集团蛋白厂产品;金龙鱼牌大豆色拉油:青岛嘉里植物油有限公司产品;可溶性淀粉(化学纯):北京江星化工厂产品;十二烷基磺酸钠(SDS),葡萄糖,蔗糖,磷酸二氢钠,磷酸氢二钠.

1.2　主要仪器

751G 分光光度计,QY-300 型电动匀浆机,L-160DTP精密分析天平,pH-206 酸度计.

1.3　实验方法

1.3.1　测定方法　粗蛋白含量的测定:按 GB5009.5—1985 进行;水分含量测定:按 GB5497—1985 进行.

1.3.2　乳化性及乳化稳定性的测定　参照 Pearce 和 Kinsella[6]的方法及参考文献[7]改进后进行.取 9 mL 1 g/L 的待测样品蛋白质溶液(样品蛋白质溶于 0.2 mol/L pH 7.0 的磷酸缓冲液中),加入 3 mL 大豆色拉油,在 10 000 转/min、25 ℃下搅拌 1 min,分别在搅拌后 0,5 min 取样;以 1 g/L 的 SDS(pH 7.0)溶液稀释 50 倍,测定 500 nm 处的吸光值;以 SDS 溶液为空白.以 0 时刻的吸光值表示乳化性(EA).乳化稳定性(ES)用乳化稳定指数(ESI)表示:$\mathrm{ESI}=\frac{A_0\times\Delta T}{\Delta A}$

式中:A_0,0 时刻的吸光值;ΔT,时间差(min);ΔA,ΔT 内的吸光值差.

1.3.3　单因素试验　选取 pH 值、葡萄糖、蔗糖及可溶性淀粉 4 因素,分别在磷酸缓冲液中进行单因素试验.

2　结果与讨论

2.1　单因素试验

2.1.1　pH 值对 SPI 及其改性物乳化性能的影响　由图 1,2 可知:SPI 的乳化性随着 pH 值的升高而增加;在 pH 值为 4.5～6.0 范围内,乳化性变化较大.而 SPI 的乳化稳定性基本上呈现先减后增的趋势,在 pH 值为 6 左右乳化稳定性较差.

经琥珀酰化化学处理的大豆蛋白样品,pH 值的增加对其乳化及乳化稳定性影响很大,乳化性基本上随 pH 值增加呈比例增加;乳化稳定性则在 pH 6～9 时变化较大,pH 值为 6 时达到最小.

酶解蛋白样品(DH=7.8)的乳化性及其乳化稳定性均随 pH 值增加而增加,在 pH 值为 6～7 范围内蛋白的乳化性增加较快,而乳化稳定性则增加较为平缓;在 pH 值 4.5～6.0 时,乳化稳定性增加较为迅速,而乳化性增加较为缓慢;在 pH 值 7～9 时,乳化及乳化稳定性增加缓慢.

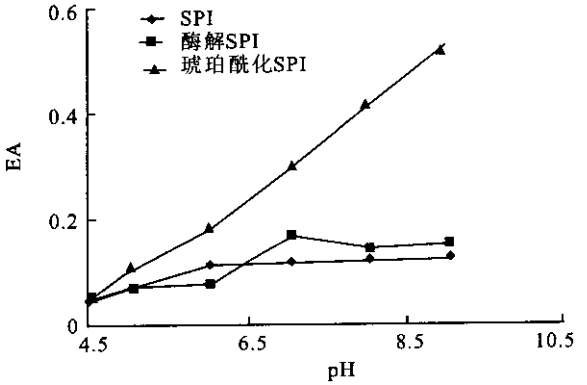

图 1　pH 值对蛋白质乳化性的影响

Fig. 1　Effect of pH on EA of proteins

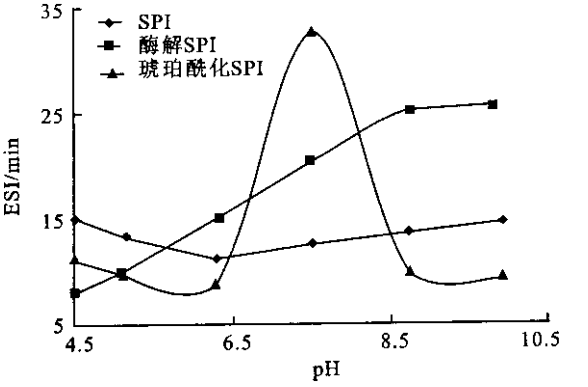

图 2　pH 值对蛋白质乳化稳定性的影响

Fig. 2　Effect of pH on ES of protein

2.1.2　糖对 SPI 乳化性能的影响　随着糖的用量的增多,SPI 表现出不同的乳化性,见图 3.对于单独添加葡萄糖,SPI 乳化性表现为先增后减;而对于单独添加蔗糖 SPI 乳化性是先增加,至质量比大于 1 时乳化性变化平缓;但是对于单独添加可溶性淀粉的 SPI,其乳化性是随着淀粉用量的增加而增加.在乳化稳定性方面,对于分别添加蔗糖和可溶性淀粉,SPI 乳化稳定性变化较大,而单独添加葡萄糖则对其乳化稳定性的影响不大,结果见图 4.

2.1.3　糖对琥珀酰化 SPI 乳化性能的影响　糖对琥珀酰化 SPI 乳化性及乳化稳定性的影响很明显,如同 SPI 一样(见图 5,图 6),随着葡萄糖添加量的增加,琥珀酰化 SPI 乳化性先增后减,而对于分别添加蔗糖和可溶性淀粉,随着添加量的增加琥珀酰化 SPI 的乳化性则表现出递增的趋势;在乳化稳定

万方数据

性方面,对于分别添加葡萄糖和可溶性淀粉则是先减后增,而单独添加蔗糖则与之相反.

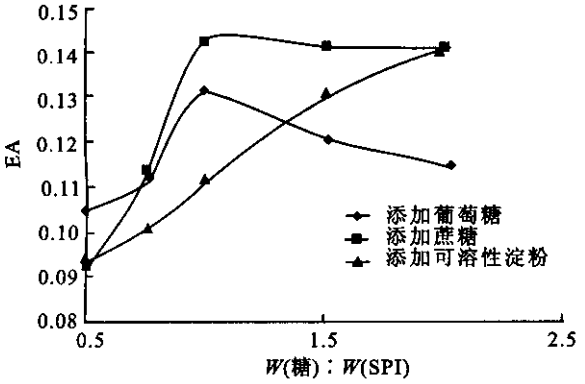

图 3 糖对 SPI 乳化性影响(pH=7.0)

Fig. 3 Effect of saccharides on EA of SPI(pH=7.0)

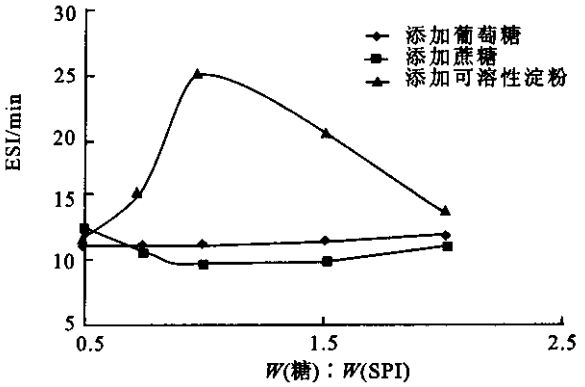

图 4 糖对 SPI 乳化稳定性影响(pH=7.0)

Fig. 4 Effect of saccharides on ES of SPI(pH=7.0)

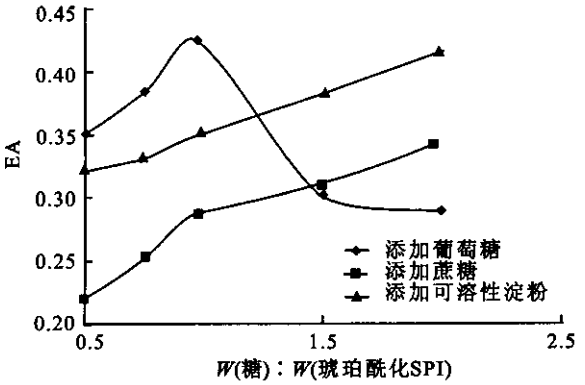

图 5 糖对琥珀酰化 SPI 乳化性影响(pH=7.0)

Fig. 5 Effect of saccharides on EA of succinylated SPI(pH=7.0)

2.1.4 糖对木瓜蛋白酶酶解 SPI 乳性能的影响

糖对木瓜蛋白酶水解 SPI 乳化性的影响不是很显著(见图 7).葡萄糖对其乳化性的影响是随着添加量的增加而增加,至质量比大于 1 时,增加趋于平缓;而蔗糖和可溶性淀粉变化不显著但葡萄糖的增多不利于酶解蛋白的乳化稳定性;而蔗糖和可溶性淀粉用量增多有利于其形成稳定的乳状液,但蔗糖用量较低时也有利于该酶解蛋白的乳化稳定性(见图 8).

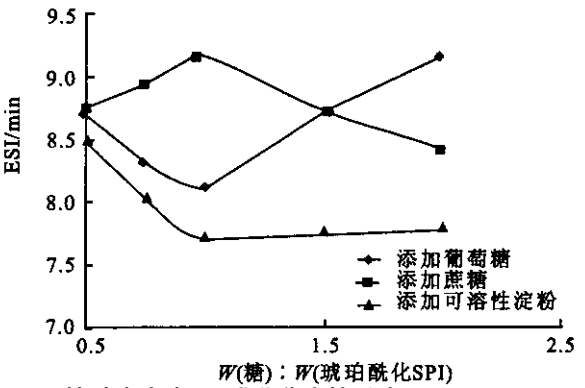

图 6 糖对琥珀酰 SPI 乳化稳定性影响(pH=7.0)

Fig. 6 Effect of saccharides on ES of succinylated SPI(pH=7.0)

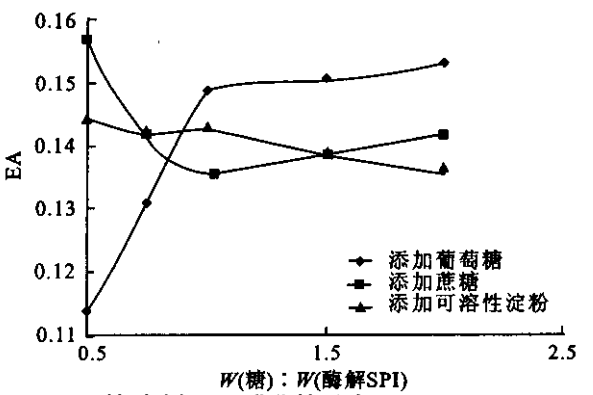

图 7 糖对酶解 SPI 乳化性影响 (pH=7.0)

Fig. 7 Effect of saccharides on EA of papain modified SPI (pH=7.0)

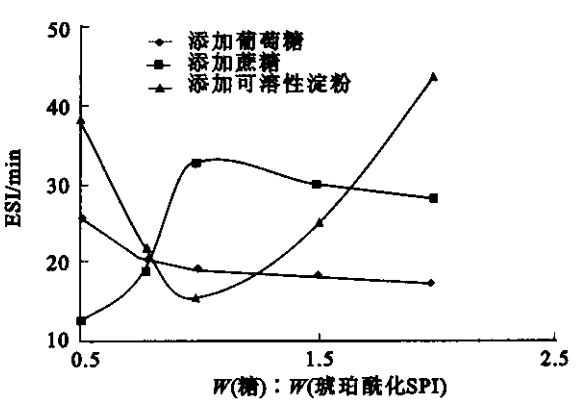

图 8 糖对酶解 SPI 乳化稳定性影响(pH=7.0)

Fig. 8 Effect of saccharides on ES of papain modified SPI (pH=7.0)

2.2 3 种糖的不同配比及溶液的 pH 值对大豆蛋白及其改性物乳化性能的影响

结合单因素试验的基础上,选取较为显著的水平,作四因素三水平正交试验,具体见表 1.

万方数据

表 1　正交试验因素水平

Tab. 1　Level of every factor of orthogonal tests

水平	因素			
	A 葡萄糖	*B* 蔗糖	*C* 可溶性淀粉	*D* pH 值
1	0.5	0.5	0.5	6.5(4.5*)
2	1.0	1.0	1.0	7.0(6.0*)
3	2.0	2.0	2.0	7.5(7.0*)

注:* 为 SPI 所选水平,表中 *A*、*B*、*C* 均表示相应的糖与样品的质量比.

分别对 SPI、琥珀酰化 SPI、木瓜蛋白酶酶解 SPI 进行正交试验,所得的结果见表 2～10. 表中各主要数据的来源及计算公式为[8]:

$$S_i^2=\frac{\mathrm{I}_i^2+\mathrm{II}_i^2+\mathrm{III}_i^2}{9}-\frac{T^2}{27};$$

$$S_{e2}^2=\sum_{i=1}^{9}\sum_{j=1}^{3}y_{ij}-\frac{1}{3}\sum_{i=1}^{9}(\sum_{j=1}^{3})^2$$

其中,R_i 为 I_i、II_i、III_i 任意二者之间差绝对值最大者,$T=\mathrm{I}_1+\mathrm{II}_1+\mathrm{III}_1$.

表 2　SPI 正交试验结果

Tab. 2　Results of orthogonal tests of SPI.

列号	*A*	*B*	*C*	*D*	EA				ESI/min			
试验号	1	2	3	4	1	2	3	合计	1	2	3	合计
1	1	1	1	1	0.022	0.014	0.030	0.066	6.9	6.3	7.5	20.7
2	2	2	2	1	0.015	0.014	0.012	0.041	75.0	70.0	60.0	205.0
3	3	3	3	1	0.010	0.020	0.015	0.045	50.0	33.3	37.5	120.8
4	1	2	3	2	0.070	0.060	0.065	0.195	14.6	13.6	14.1	42.3
5	2	3	1	2	0.070	0.072	0.075	0.217	175.0	180.0	187.5	542.5
6	3	1	2	2	0.042	0.051	0.059	0.152	70.0	85.0	74.8	228.8
7	1	3	2	3	0.120	0.125	0.114	0.359	17.6	17.4	17.8	52.8
8	2	1	3	3	0.087	0.085	0.089	0.261	10.9	9.9	11.7	32.5
9	3	2	1	3	0.148	0.138	0.127	0.413	9.5	9.1	8.6	27.2

表 3　SPI 正交试验结果极差分析

Tab. 3　Results of SPI orthogonal tests with optimization analyzing

项目	EA				ESI/min			
	A	*B*	*C*	*D*	*A*	*B*	*C*	*D*
I_i	0.620	0.479	0.696	0.152	115.8	282.0	590.4	346.5
II_i	0.519	0.649	0.552	0.564	780.0	274.5	486.6	813.6
III_i	0.610	0.621	0.501	1.033	376.8	716.1	195.6	112.5
R_i	0.101	0.170	0.195	0.881	664.2	441.6	394.8	701.1
S_i^2	0.000 985	0.002 140	0.002 569	0.04 348	24 900	14 200	9 310	28 300

表 4　SPI 正交试验结果方差分析

Tab. 4　Results of SPI orthogonal tests with power difference analyzing

方差	EA			EA		
来源	均方	*F* 值	显著性	均方	*F* 值	显著性
A	0.0004925			12 450	5.46	* * *
B	0.00107	12.86	* * *	7 100	14.52	* * *
C	0.0012845	15.44	* * *	465.05		
D	0.02174	261.3	* * *	1 415	28.93	* * *
S_{e1}^2	0.0004925			465.05		
S_{e2}^2	0.0000377	$F_{0.99}(2,20)=5.85$		26.2	$F_{0.99}(2,20)=5.85$	
S_e^2	0.0000832	$F_{0.999}(2,20)=9.95$		489.05	$F_{0.999}(2,20)=9.95$	

万方数据

从试验结果和计算(表 2～4)可知,在葡萄糖、蔗糖及可溶性淀粉共同存在下,影响 SPI 乳化性的显著因素是蔗糖、可溶性淀粉和 pH 值,而且高度显著.综合分析得到其乳化性好的试验条件为 $A_1B_2C_1D_3$,即葡萄糖、蔗糖、可溶性淀粉与 SPI 的质量比分别为 0.5,1.0,0.5 及 pH 值为 7.0.

而相同条件下,影响 SPI 乳化稳定性的显著因素是葡萄糖、蔗糖和 pH 值,而且也是高度显著.综合起来,得到 SPI 乳化稳定性好的试验条件为 $A_2B_3C_1D_2$(表 2 中已列出),即葡萄糖、蔗糖、可溶性淀粉与 SPI 的质量比分别为 1.0,2.0,0.5 及 pH 值为 6.0.

从类似的试验结果和计算可知,在葡萄糖、蔗糖及可溶性淀粉共同存在下,影响琥珀酰化 SPI 乳化性显著因素是葡萄糖、蔗糖、pH 值,而且高度显著.综合起来,得到其乳化性好的试验条件为 $A_2B_3C_3D_3$,即葡萄糖、蔗糖、可溶性淀粉与琥珀酰化 SPI 的质量比分别为 1.0,2.0,2.0 及 pH 值为 7.5.

而在相同条件下,影响琥珀酰化 SPI 乳化稳定性显著因素是葡萄糖、蔗糖,而且也是高度显著的.综合起来得到其乳化稳定性好的试验条件为 $A_1B_1C_2D_3$,即葡萄糖、蔗糖、可溶性淀粉与琥珀酰化 SPI 的质量比分别为 0.5,0.5,1.0 及 pH 值为 7.5.

从试验结果和计算可知,在葡萄糖、蔗糖及可溶性淀粉共同存在下,各因素对木瓜蛋白酶酶解 SPI 乳化性均不显著.而在相同条件下,影响木瓜蛋白酶酶解乳化稳定性显著因素是葡萄糖、蔗糖和可溶性淀粉,而且也是高度显著的.综合起来,得到酶解 SPI 乳化稳定性好的试验条件为 $A_3B_3C_3D_1$,即葡萄糖、蔗糖、可溶性淀粉与酶解 SPI 的质量比分别为 2.0,2.0,2.0 及 pH 值为 6.5.

2.3 讨论

蛋白质和糖是食品体系中最重要的两类生物分子,是影响食品结构和质构的主要因素.在实际体系中两种分子往往共存,由于两种分子之间的相互作用,此时体系的稳定性和质构特性并非这两种分子作用的简单加和[9].蛋白质分子在低离子强度条件下以及当 pH 值远离等电点时,能产生静电排斥作用,并且可以吸附到油滴表面,形成一厚度适中的膜,从而起到空间位阻作用.研究认为[10],强的吸附性需要蛋白质分子具有良好的疏水性,而厚的分子膜层的形成又需具备良好的亲水性.这一矛盾的解决可以通过形成一杂合分子来解决,即将高亲水性的单糖、多糖或它们的混合物结合到蛋白质分子上,从而改善蛋白质的乳化特性.

研究发现[2],糖使蛋白质乳化特性的增加的原因是,一方面是一些糖加入到乳状液中,增强了蛋白质的氮溶解指数(NSI),增加了蛋白质的乳化特性;另一方面多糖的加入,增加了体系的粘稠度,使乳状液的乳化稳定性提高.因此.单独或混合添加葡萄糖、蔗糖和可溶性淀粉都有不同程度地提高大豆蛋白及其改性物的乳化性能.

糖的添加,在蛋白质的表面形成一层保护层,阻碍了蛋白质发生聚集,且蛋白质与糖之间不完全是静电交互作用,有可能形成一种刚性的、氢键连接的蛋白质与糖胶束结构[1].在葡萄糖、蔗糖和可溶性淀粉同时存在的情况下,大豆蛋白及其改性物与可溶性淀粉形成胶束结构,而葡萄糖与蔗糖则由于其分子小而利于快速移动于胶束结构的"空隙"中作用,更加"巩固"了胶束结构,从而有利于大豆蛋白及其改性物形成稳定的乳状液.

此外,由于大豆蛋白及其改性物自身分子结构的影响,糖的添加不同程度地促进了大豆蛋白球状分子的伸展,疏水基团不断暴露;同时,由于糖在此体系中的增稠作用(可溶性淀粉常被用作增稠剂),使伸展的大豆蛋白分子处于较为稳定的状态,从而大大提高了溶液的乳化性能.

3 结 论

1) 在葡萄糖、蔗糖及可溶性淀粉共存的条件下,影响 SPI 乳化性的显著因素是蔗糖、可溶性淀粉和溶液的 pH 值,而影响其乳化稳定性显著因素是葡萄糖、蔗糖和 pH 值.

2) 在葡萄糖、蔗糖及可溶性淀粉共存的条件下,影响琥珀酰化 SPI 乳化性显著因素是葡萄糖、蔗糖、溶液的 pH 值,而影响其乳化稳定性显著因素是葡萄糖、蔗糖.

3) 在葡萄糖、蔗糖及可溶性淀粉共存的条件下,各因素对木瓜蛋白酶酶解 SPI 乳化性均不显著,而影响其乳化稳定性显著因素是葡萄糖、蔗糖和可溶性淀粉.

(下转第 93 页)

万方数据

用[10].因此,没有必要生产 r_N/r_P 太低的 CPP. 作者所在的实验室研究得出的工艺就比较适合于大规模、r_N/r_P 较高的 CPP 产品的经济生产.

3) r_N/r_P 较低的 CPP 产品结合钙的能力好于 r_N/r_P 较高的 CPP 产品. CPP 也可以抑制亚铁离子的沉淀.

参考文献:

[1] Park O, Swaisgood H E, Allen J C. Calcium binding of phosphopeptides derived from hydrolysis of αs-casein or β-casein using immobilized trypsin[J]. **Journal of Dairy Science**, 1998, 81:2850－2857.

[2] Meisel H, Oliman C. Estimation of calcium-binding constants of casein phosphopeptides by capillary zone electrophoresis [J]. **Analytica Chimica Acta**, 1998, 372: 291－297.

[3] 汤亚杰,吴思方. 酪蛋白磷酸肽的研究进展[J]. 食品科学,1998,19(5):3－6.

[4] 黄伟坤. 食品检验与分析[M]. 北京:轻工业出版社, 1989.

[5] Morrison W R. A fast and reliable method for the microdetermination of phosphorus in biological materials[J]. **Analytical biochemistry**, 1964,7:218－224.

[6] Jens Adler-Nissen. Determination of the degree of hydrolysis of the food protein in hydrolysates by trinitrobenzenesulfonic acid[J]. **Journal of agriculture and food chemistry**,1979,27(6):1258－1262.

[7] 王瑛瑶,胡俊刚,王璋,等. 酪蛋白磷酸肽的体外功能试验[J]. 无锡轻工大学学报,2001,3:243－247.

[8] 赵利,王璋,许时婴. Alcalase 在酪蛋白磷酸肽生产中的应用研究[J]. 中国奶牛, 2002,5:15－18.

[9] 牟光庆, 鹿保鑫, 王新,等. 酪蛋白磷酸肽(CPP)对铁吸收影响的研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2001,13(1):70－73.

[10] 冯凤琴,许时婴,王璋. 酪蛋白磷酸肽的分子量及持钙功能的分析[J]. 食品与发酵工业,1997,23 (2):18－21.

(责任编辑:杨 萌)

(上接第 88 页)

参考文献:

[1] 赵谋明,林伟锋,胡坤,等. 多糖对大豆蛋白在水相介质中乳化特性的影响研究[J]. 食品工业科技,2002,23(6):31－34.

[2] Xie Y R, Hettiarachchy N S. Xanthan gum effects on solubility and emulsification properties of soy protein isolate[J]. **Journal of Food Science**, 1997, 62(6):1101－1104.

[3] 于金龙,孙远明,乐学义. 魔芋胶对大豆分离蛋白乳化特性的影响研究[J]. 中国粮油学报,2002,17(1):46－49.

[4] Girard M, Turgeon S I, Paquin P. Emulsifying properties of whey protein-carboxymethylcellulose Complexes[J]. **Food Engineering and Physical Properties**, 2002,87(1):113－119.

[5] Garti N, Slavin Y, Aserin A. Portulaca oleracea gum and casein interactions and emulsion stability[J]. **Food Hydrocolloids**, 1999,13:127－138.

[6] Pearce K N, Kinsella J E. Emulsifying properties of proteins: evaluation of a turbidimetric technique[J]. **J Agric Food Chem**, 1978, 26(3):716－723.

[7] Hirotsuka M, Taniguchi H, Narita H, *et al*. Functionality and digestibility of a highly phosphorylated soybean protein [J]. **Agric Biol Chem**, 1984, 48(1):93－100.

[8] 温天舜,周大强,刘一勋. 随机数据分析与处理[M]. 开封:河南大学出版社,1993. 263－269.

[9] 钟 芳,麻建国,王 璋,等. 蛋白质的糖基化改性研究进展[J]. 食品科技, 2000,(5):12－15.

[10] 孙哲浩,赵谋明,彭志英. 蛋白质与多糖类交互作用对食品乳状液稳定性的影响[J]. 食品与发酵工业,2000,26(2):61－64.

(责任编辑:朱 明)

万方数据