

文章编号 :1009 - 038X(2001)03 - 0284 - 04

丝素的发泡性和胶凝性

倪莉, 王璋, 许时婴

(无锡轻工大学食品学院 江苏无锡 214036)

摘 要 :丝素的起泡能力低于酪蛋白酸钠,但泡沫稳定性明显优于酪蛋白酸钠.丝素溶液直接或经剪切后放置均易形成凝胶.经高速剪切作用后形成凝胶的速度明显加快.随着丝素浓度增加,丝素凝胶的弹性增加.丝素经复合风味蛋白酶水解后形成凝胶.动态实验结果表明,其胶凝点在酶解进行至 9 min 左右.用 SEM 和 TEM 观察丝素凝胶的超微结构发现,直接放置形成的丝素凝胶的网孔小于剪切作用后形成的凝胶.

关键词 :丝素;发泡性;胶凝性

中图分类号 S12.6

文献标识码 :A

Foaming and Gelling 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 : Foam capacity(FC) of silk fibroin was lower than that of caseinate, while its foam stability(FS) was markedly better than that of caseinate. Fibroin solution formed gels more rapidly with shearing than without shearing. Scanning electron microscopy(SEM) and transmission electron microscopy(TEM) observation of fibroin gel revealed the formation of a network structure. The pores in the gel formed from fibroin solution by shearing treatment were larger than that of the gel without shearing. The elasticity of fibroin gel improved as protein concentration increased. With limited hydrolysis by Flavorzyme the fibroin solution would also form gels. The sol-gel transition was monitored by oscillatory rheological method. The result showed that its gelling point was about 9 min after hydrolysis.

Key words : silk fibroin; foaming; gelling

丝素作为一种新型的食品蛋白质配料^[1],除营养价值外,在食品加工过程中所表现出的功能性质,如乳化性、起泡性、凝胶性将影响它在食品中的使用价值.在研究丝素的乳化性质的基础上,将详细探讨丝素的起泡性和凝胶性,为丝素在食品中的应用提供理论基础.

1 材料和方法

1.1 材料

可溶性丝素粉末 自制,复合风味蛋白酶 Flavorzyme 丹麦 Novo 公司提供,其它试剂均为分析

收稿日期 2000 - 08 - 24 修订日期 2001 - 03 - 02.

作者简介:倪莉(1972 -),女,福建龙岩人,工学博士,副教授.

万方数据

纯。

1.2 主要仪器和设备

流变仪:CSL控制应力型流变仪^[21],TA公司生产;扫描电子显微镜: SX-40型 日本明石公司生产;透射电子显微镜: H-7 000型 日本日立公司生产;材料试验机: NLC-1 000S型 英国 Lloyd公司生产;高速分散器: ULTRA-TURRAX 125 德国 JANKE&KUKEL公司生产。

1.3 方法

1.3.1 起泡能力的测定和泡沫稳定性的测定 参见文献[4]进行。

1.3.2 凝胶强度的测定

样品的制备:用超纯水配制丝素溶液质量浓度为1.0, 1.5, 3.0 g/dL,在室温下静置形成凝胶后,在4℃下放置4 h后进行测定。

凝胶强度的测定:采用Lloyd材料试验机测定穿透丝素凝胶一定深度时所需的力,当探头穿透丝素凝胶15 mm时施加于凝胶的作用力定义为凝胶强度。

测定条件:测定速度50 mm/min;测量头直径13 mm。

1.3.3 凝胶流变特性的研究

1) 丝素溶液剪切后放置形成的凝胶

将可溶性丝素粉末配成3 g/dL和8 g/dL丝素溶液,经匀浆机10 000 r/min搅拌3 min后,除去上层泡沫,下层溶液静置形成凝胶,测定凝胶的粘弹性。

2) 丝素酶解后形成的凝胶

丝素配成8 g/dL的溶液,温度50℃,按35 μ L/g添加复合风味蛋白酶 Flavorzyme,初始pH值为7左右,反应直接在流变仪上进行。测定体系粘弹性的变化,体系贮能模量急剧变化的点为胶凝点。

1.3.4 凝胶的超微结构

1) 样品的制备

样品A:丝素质量浓度为3 g/dL,常温下放置形成凝胶;样品B:丝素质量浓度为3 g/dL,经匀浆机在10 000 r/min下剪切3 min后放置形成的凝胶。

2) SEM显示超微结构

样品在4℃下采用体积分数为2%的单宁酸和2.5%的戊二醛混合液固定,用磷酸缓冲溶液(pH 7.2)漂洗后,用1%锇酸再固定,再经磷酸缓冲溶液漂洗,然后经50%、70%、90%、100%乙醇逐级脱水,用醋酸异戊酯置换出乙醇后,采用临界点干燥

法进行干燥(临界点干燥仪:日本日立HCP-2型生产)经离子溅射(离子溅射仪:IB-3型日本明石)喷金后,置于扫描电镜下观察、拍照。

3) TEM显示的超微结构

样品在4℃下采用5%戊二醛固定,用磷酸缓冲溶液(pH 7.2)漂洗后,用1%锇酸再固定,再经磷酸缓冲溶液漂洗,然后经50%、70%、90%、100%乙醇逐级脱水,再用丙酮脱水,然后采用环氧树脂(618#)包埋,经梯度烘干后,进行超薄切片(超薄切片机:E42型,英国剑桥生产),厚度30 nm,再经醋酸双氧铀染色和柠檬酸铅染色,置于透射电镜下进行观察、拍照。

2 结果与讨论

2.1 丝素起泡性质的研究

酪蛋白酸钠的起泡能力优于丝素,但是泡沫稳定性很差,而丝素的起泡能力弱于酪蛋白酸钠,但它的泡沫稳定性却明显优于酪蛋白酸钠。由此可以看出,具有良好起泡能力的蛋白质并不一定是好的泡沫稳定剂,反之亦然。这可能是因为蛋白质的起泡能力和泡沫稳定性受蛋白质的两组不同分子性质的影响。蛋白质的起泡能力受蛋白质分子的吸附速度、柔性和疏水性的影响;泡沫稳定性则取决于蛋白质膜的流变性质。酪蛋白是完全展开的蛋白质,吸附到界面的速度快,而可溶性丝素粉末中还含有一定的比例的 β -折叠结构。酪蛋白酸钠具有较好的柔性,因而起泡性优于丝素。

有研究结果表明^[21]:仅部分地展开和保留一定程度的折叠结构的蛋白质(如溶菌酶和血清清蛋白),一旦吸附到界面,解吸速率慢,因而比那些在气-水界面上完全展开的蛋白质(如 β -酪蛋白)通常能形成更厚密的膜和较稳定的泡沫。这是因为折叠结构蛋白质以环的形式伸展至水相下,这些环状结构之间的非共价相互作用促使凝胶形成网状结构,此结构具有良好的粘弹性和力学性质。丝素具有部分折叠结构,经高速剪切作用后,丝素构象的变化使之在界面上形成凝胶结构,因而它具有很好的泡沫稳定性。

疏水性在蛋白质的起泡能力方面起着重要作用,蛋白质的表面疏水性达到一定的值对于它在气-水界面上的最初吸附是必要的,然而一旦吸附,蛋白质能否在泡沫形成中产生更多界面面积的能力则取决于蛋白质的平均疏水性。由于酪蛋白的表面疏水性和平均疏水性均高于丝素^[21],因此它的起泡

能力优于丝素。

2.2 丝素凝胶流变特性的研究

2.2.1 丝素溶液放置形成的凝胶 测定质量浓度为 1.0,1.5,3.0 g/dL 的丝素溶液放置形成的凝胶强度,结果表明,随着丝素质量浓度的增大,凝胶强度也随之增大。

2.2.2 高速剪切作用后形成的凝胶 采用动态试验方法测定丝素经高速剪切后形成的凝胶的粘弹性,如图 1 和图 2 所示。 G' 为贮能模量, η' 为动态粘度,从图中可以看出,随着剪切频率的增加,贮能模量变化很小,但粘度逐渐下降。当丝素质量浓度增加时,丝素的贮能模量增加,这意味着弹性成分增加。

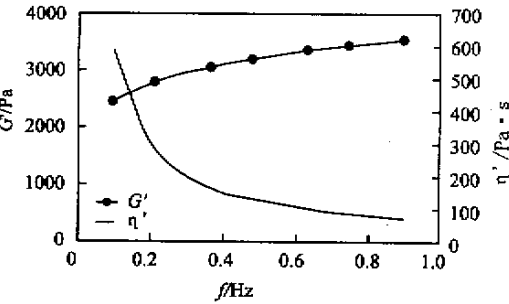


图 1 贮能模量与动态粘度随剪切频率的变化
Fig.1 Oscillatory rheological test on 3% silk fibroin gel

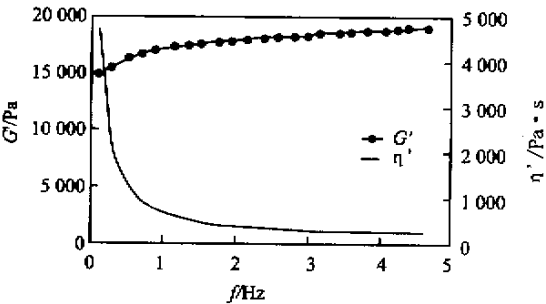


图 2 贮能模量与动态粘度随剪切频率的变化
Fig2. Oscillatory rheological test on 8% silk fibroin gel

2.2.3 丝素经 Flavorzyme 作用时形成凝胶的过程 采用平行板动态测量法,在应力和应变很小时,与时间有关的各模量都是线性的。 $G^* = G' + iG''$, $\text{tg}\delta = G''/G'$,其中 G' 为贮能模量, G'' 为损耗模量, $\text{tg}\delta$ 是损耗角正切。

从图 3 中可以看出,随着酶解的进行,反应体系的弹性逐渐增加,当反应时间进行至 9 min 左右时, $\text{tg}\delta$ 值出现拐点,体系弹性急剧增加,此时就是胶凝点。而对照体系粘弹性变化很小,因此可以判断丝素加入 Flavorzyme 后形成的凝胶是由于酶的作用。在反应器内进行水解时,可以观察到反应体

系 pH 值下降,当酶解进行至 8 min 左右,体系逐渐变浑浊直至形成凝胶。Flavorzyme 水解丝素形成凝胶的原因很可能是丝素水解至一定程度时,丝素结构展开,肽链中一些基团间的相互作用增强,促使肽链发生交联而形成凝胶结构。

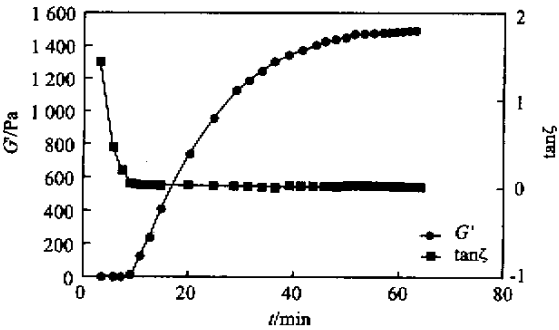


图 3 贮能模量与损耗角正切随时间变化
Fig.3 Oscillatory rheological test on the hydrolysis of silk fibroin by Flavorzyme

2.3 丝素凝胶的超微结构

蛋白质的凝胶结构与它的性质密切相关,如持水性、流变学性质等,通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜对凝胶的超微结构进行观察。

质量浓度为 3 g/dL 丝素溶液在 25 ℃ 下放置 4 d 形成凝胶,经剪切后放置 3 ~ 4 h 即形成凝胶。凝胶网孔的大小与凝胶形成的速度有关,速度越慢越有利于分子排成有序结构。采用高倍数的透射电子显微镜观察这些凝胶(见图 4),能更清楚地看到网状结构。比较图 5 和图 6 可以看出,静置形成的丝素凝胶结构较致密,而经高速剪切后放置形成的凝胶则具有较大的网孔。



图 4 样品 A 的透射电镜超微结构
Fig.4 Tranmission electron micrograph (TEM) of fibroin gel forming without sharing
丝素如果作为食品配料添加于食品中,它的起

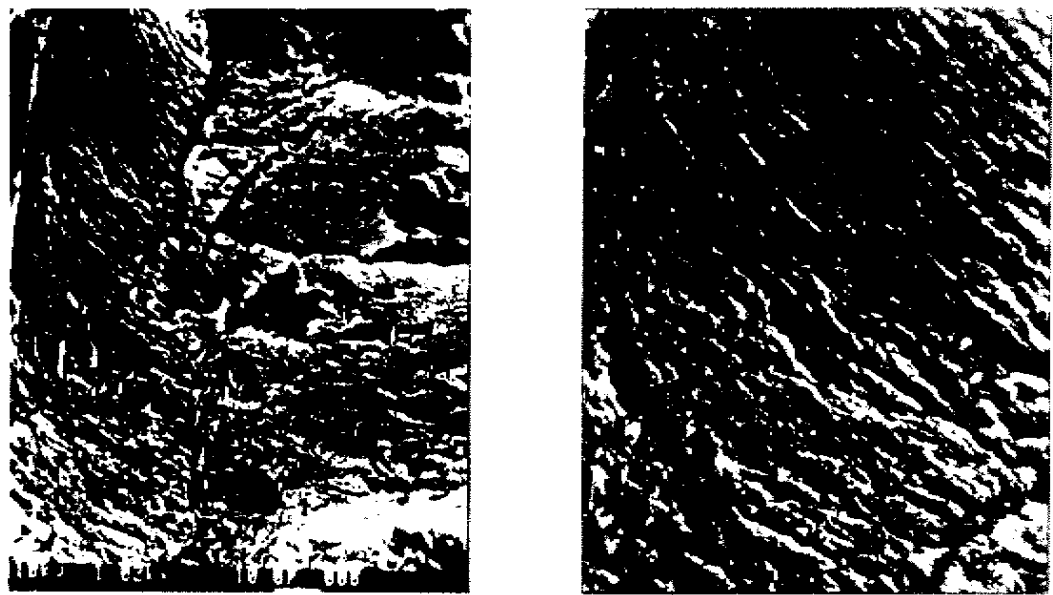


图 5 样品 A(静置形成凝胶)的扫描电镜超微结构

Fig.5 Scanning electron micrograph (SEM) of fibroin gel forming without sharing

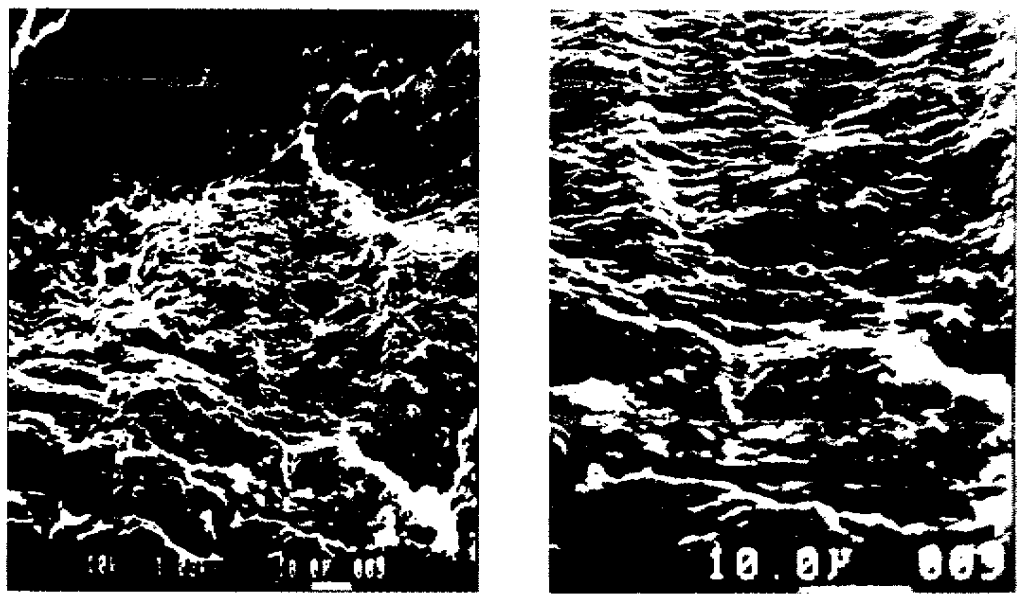


图 6 样品 B 的扫描电镜超微结构

Fig.6 Scanning electron micrograph (SEM) of fibroin gel forming after sharing

泡性质和凝胶性质还将受到 pH 值、温度以及与食品中的糖类、脂类物质、蛋白质等相互作用的影响 , 因此 ,有待进一步研究丝素起泡性质和凝胶性质的影响因素 ,为实际应用提供理论基础 .

参考文献 :

[1]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 ~ 9 .
[2]SRINIVASAN Damodaran . Amino acids , Peptides , and Proteins in Food Chemistry [M]. New York :Marcel Dekker ,1996 .