

文章编号: 1001-7453(1999)03-0012-05

大豆蛋白-魔芋多糖复合物及 乳化性能的初步研究

麻建国, 王璐, 许时婴

(无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 报道了在大豆分离蛋白和魔芋多糖共价键合反应及其产物对油/水乳状液的乳化性能方面所进行的初步研究。在 60℃, 79% 相对湿度的条件下这两种大分子通过 Maillard 反应进行共价键合, 其产物具有比大豆分离蛋白更高的对油/水乳状液的乳化能力。利用不同 pH 值的磷酸盐或醋酸盐缓冲液制备的样品同仅用去离子水制备的样品对照, 发现磷酸盐和醋酸盐对这一反应具有催化作用, 而且溶剂的 pH 值也在一定程度上影响了产物的乳化能力。将大豆分离蛋白和魔芋多糖按 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 的质量比分别进行反应, 发现 1:1 的情况下能产生最佳的乳化能力。研究表明, 这类大分子复合物作为乳化剂具有广泛的应用前景。

关键词: 魔芋多糖; 大豆分离蛋白; 乳化剂; 美拉德反应

中图分类号: TS201.7 **文献标识码:** A

在食品工业中, 蛋白质因为其特有的双亲结构被主要用于乳化和稳定食品胶体体系, 大多数多糖不具或仅具有微弱的界面活性, 但是却具有能显著改变体系流变性的特点, 基本上被用作增稠剂或稳定剂。作为乳化剂使用的蛋白质总是吸附在分散粒子的表面并让其亲水链伸入水相, 既形成在胶粒表面的吸附膜以降低其表面张力, 又做成围绕着胶粒的空间保护层以阻止胶粒的聚集。而作为稳定剂的多糖则多是滞留在分散介质中, 通过水化或缔合改变介质的流变性以阻止胶粒的聚集。实际上, 蛋白质往往与多糖共存于同一体系。这时许多多糖会与蛋白质发生不同的反应, 并由此赋予体系以不同于两者单独存在时的功能表现。在这类反应中, 共价键合的蛋白质-多糖复合物既保留了蛋白质的表面活性又具有多糖的亲水性, 因而作为“绿色”乳化剂和稳定剂有着广泛的应用前景。研究表明这种蛋白质-多糖复合物具有较好的热和酸碱稳定性, 并具有比合成类小分子乳化剂更为有效的乳化性能。如大豆分离蛋白和海藻酸钠反应, 产物具有更好的成膜性能和乳化性能^[1]; 免疫球蛋白和葡聚糖结合的产物具有更强的免疫性和更佳的乳化稳定性能^[2]; 血浆蛋白质和半甘露聚糖能形成热稳定性更好、乳化性能提高的聚合物^[3]; 用链霉菌酶水解后的谷蛋白和葡聚糖反应能大幅

收稿日期: 1999-02-20; 修订日期: 1999-05-12

基金项目: 原国家教委“留学回国人员科研启动基金”项目

作者简介: 麻建国 (1956年 8月生), 男 (苗族), 英国博士, 副教授。

度提高乳化性能^[4].大豆蛋白和魔芋多糖是两类在我国食品工业中使用较多的大分子功能添加剂.本文介绍了应用这两种大分子作为反应原料,制备适合于中低 pH值油/水(O/W)乳状液的乳化剂的初步研究.

1 实验

1.1 主要试剂

大豆分离蛋白 黑龙江三江公司郭旗蛋白质厂提供,实验时未做纯化;魔芋精粉 产地四川,实验时未做纯化;十二烷基硫酸钠(SDS) 化学纯;实验中所用水为去离子水,油为正大公司食用“好理油”,其余试剂均为分析纯.

1.2 主要仪器

7520型分光光度计 上海分析仪器厂制; ULTRA-TURRAX T25高速分散器 JANK & KUNKEL GMBH CO. KG; LG-3冷冻干燥机 宁波生化仪器厂制;反应器 作者所在食品科学教研室自制.

1.3 实验方法

1.3.1 蛋白质和多糖的复合反应 将大豆分离蛋白和魔芋多糖按一定的质量比溶于 70℃的去离子水或缓冲液中,制成总固形物质量浓度为 6 g/dL的溶液,然后冷冻干燥 48 h.干燥好的样品置于装有溴化钾饱和溶液,相对湿度为 79%的反应器中,反应控制在 60℃进行.

1.3.2 复合物乳化性能测试 取样溶解成 0.1 g/dL的复合物大分子溶液,取 30 mL该溶液和 10 mL油,在高速分散器上以 13 500 r/min的转速分散 90 s,制成体积分数 25%的 O/W乳状液(乳化剂用量对水相 0.1%).立即取 0.1 mL乳状液稀释于 10 mL质量浓度为 0.1 g/dL的 SDS溶液,摇匀,迅速在 500 nm下测其消光度,以消光度值作为乳化指数.

1.3.3 大分子流动性测定 溶解反应产物,制得 0.2 g/dL溶液.在 40℃时,读取溶液流过乌式黏度计指定刻度间的时间.因为是对比实验,所以用这个时间评定溶液的流动性.

2 结果与讨论

魔芋粉的主要成分是葡甘露聚糖(Konjac Glucomannan,作者所用样品的含量在 73%^[5]),其结构是由 D-葡萄糖和 D-甘露糖按一定比例通过 β -1,4糖苷键连接成.大豆蛋白主要由具有四级结构的结合球蛋白构成.本研究旨在控制反应条件以生成具有乳化能力的葡甘露聚糖与大豆蛋白复合物,而这种复合物的乳化性能取决于这两种大分子复合的程度,即在一定的条件下取决于反应的时间以及控制反应速度的因素.反应程度不够,多糖与蛋白质不能有效地共价键合,这样在乳化时表现为乳化能力只为蛋白质单独存在时的情况;反应过度则使得蛋白质的反应基团全部用于与多糖键合,结果产物过于亲水而失去界面活性.所有这些结果均不能提高产物的乳化能力.实验中分别探讨了时间和溶剂性质对乳化性能的影响.

2.1 复合物的流动性

大分子溶液的流动性在某种程度上表明了大分子在溶液中的溶解性.作为良好的乳化剂,最重要的要求就是在连续相中应该具有良好的溶解性,这样它才能在乳化及其后的贮存中有效地吸附到界面上形成保护膜.作者用不同反应时间的样品(0.2 g/dL的 1:1多糖-蛋白质反应体系,在 pH5.0的 0.1 mol/L醋酸-醋酸钠缓冲液)在相同条件下溶解后测取了

它们流过乌式黏度计指定刻度间的时间,结果示于表 1.显然,大分子溶液的流动性随着反应的延续而有所改善.未反应的蛋白由于其在水溶液中的难溶性,所以在 0.2 g/dL 质量浓度

表 1 不同反应时间的产物在 40℃ 下的流动性

反应时间 /d	流过时间 /s	反应时间 /d	流过时间 /s
0	46	5	33
3	36	14	31

下几乎不改变水相的流动性,而 0.1 g/dL 的多糖溶液在相同条件下的流动时间为 57 s.随着反应进行,产物的溶解性逐渐改善(这反映在溶液流动性的改善),约一周后这种改善达到极限.这与下面讨论的对乳化性能的提高是一致的.这可能是由于大豆蛋白分子侧链上的一些疏水基团通过与多糖的键合改善了整个复合大分子的亲水性能,从而改善了溶液的流动性.多糖具有较强的亲水性,它们与蛋白质分子的相互作用在适当的条件下有助于提高球状蛋白质的溶解性能^[6]. Kato 等人^[4]成功地利用与葡聚糖的共价复合来改善谷蛋白在水溶液中的溶解性就是基于这种理论.据报道通过这种方法所获得的溶解性的改善在广泛的 pH 范围内都有效.不过碳水化合物分子的降解和焦糖化会导致不溶物的产生,所以复合反应的条件应能保证不发生这种变化.在目前还不能肯定原料魔芋精粉在未纯化的情况下是否会影影响反应和溶液的流动性,这有待于进一步的工作.

2.2 反应时间和缓冲液的影响

作为具有四级结构的大豆蛋白,它的一些反应基团由于次级键或疏水作用的影响被包埋于缔合结构的内部;而作为碳水化合物,多糖由于立体效应其化学反应具有强烈的空间取向性.所以这两种大分子要实现有控制的共价键合,必须有严格的反应条件.就目前的认识,其中包括反应时间、温度、体系的 pH 值以及水分活度等因素.作者参照文献 [1-4] 选定了反应温度和湿度,仅探讨了缓冲液的性质和反应时间对反应产物乳化性能的影响.

为了比较不同溶剂对反应速度的影响,选取醋酸盐分别配制了 pH 5.0 和 5.8、磷酸盐配制了 7.0 和 8.0 的缓冲液,作为反应溶剂.反应器内分别置入共溶有 (1:1) 与未共溶有魔芋粉的大豆蛋白水溶液作为参比.在规定的时间内,取样测其乳化指数.用产物的乳化效率评价复合反应的情况.图 1 是样品乳化指数增长率随反应时间的变化.

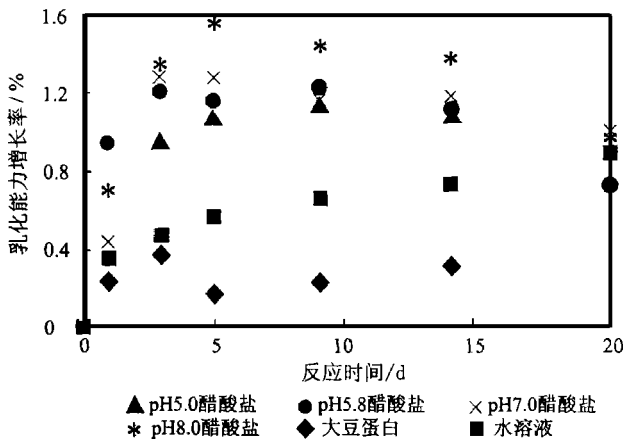


图 1 不同反应环境下产物的乳化指数增长率 (%) 随反应时间 (d) 的变化

所有样品在反应中均较大程度提高了乳化能力.未加入多糖的蛋白质在反应中乳化能力随着时间缓慢提高,可能是由于长时间的低热使分子中一些较弱的键断裂产生部分结构展开,由此增加了样品的界面活性.在水溶液中反应的样品也显示出随着时间而慢慢增强的乳化能力.这说明两种大分子的键合反应缓慢进行.因为体系中不存在其它催化的组分,所以在规定的条件下反应受蛋白质分子展开其疏水基团的速度的控制,即到了两星期后乳化能力才相对较迅速地上升.而且这种上升在实验的 20 d 内尚

未停止.与此相反,在磷酸盐或醋酸盐缓冲液中反应的样品约一周左右就达到了最高的乳化能力.不过,不同 pH 值时样品乳化能力的增加幅度稍有差别,总的趋势是随着 pH 值的增加而提高;在缓冲液中反应的样品的乳化能力在实验期内都经历了升高和降低两个阶段.反应开始,多糖与蛋白质受热逐步反应结合,蛋白质结构部分展开,提高了大分子的表面活性,从而使乳化能力得以提高.随着反应的进行,到了一定的时间,蛋白质由于与多糖的过度键合而变得越来越亲水,界面活性逐渐降低,所以乳化能力下降.

2.3 离子浓度的影响

因为反应的环境是弱酸盐的缓冲液,而游离阳离子的存在在许多情况下对多糖分子的行为有影响,主要表现在影响了多糖分子内和分子间的相互作用^[7].这种性质有可能影响到与蛋白质的反应.为了弄清阳离子浓度对反应的影响,作者配制了同一 pH 下不同浓度的弱酸盐缓冲液以用于复合反应,然后考察了产物的乳化指数.表 2 所示是在不同盐浓度的醋酸盐缓冲液 (pH = 5.0) 中的反应产物的乳化指数.可以看出,在 0.05~0.2 mol/L 的缓冲液

表 2 不同盐浓度的醋酸盐缓冲液 (pH 5.0) 中的反应产物的乳化指数

盐浓度 / (mol/L)	乳化指数
0.05	0.621
0.1	0.671
0.2	0.638

浓度范围内,乳化能力没有太大的差别,这说明在一定的 pH 下阳离子浓度对反应没有显著影响.许多情况下阳离子会发生与多糖分子的键合,并影响多糖分子的缔合或凝胶化.本实验中的阳离子是否与葡甘露聚糖发生这种作用还有待检验.

但总的说来,醋酸盐在蛋白质和多糖反应中所起的作用可能是一种催化作用,因而总的反应速度与醋酸盐的浓度关系不大.

2.4 大豆蛋白和魔芋多糖配比的影响

研究表明^[8]蛋白质-多糖复合物的乳化性能与多糖的链长以及蛋白质分子上键合的多糖数目有关.在未能考虑大分子的分子结构和键合位置的情况下,作者仅考察了反应自不同配比的大豆蛋白和魔芋多糖反应底物的复合大分子的乳化性能.从表 3 所示的结果看出,本实验中两者质量比例为 1:1 时,产物具有最高的乳化效能.蛋白和多糖的分子间共价键合是在一定的基团间进行的,为制得具有一定乳化能力的复合物,要求反应物的配比适当以期实现最佳比例的键合^[9],任何一项底

表 3 不同反应物比对乳化性能的影响

质量比例 (蛋白质:多糖)	乳化指数
1:4	0.43
1:2	0.56
1:1	0.62
2:1	0.58

物的过量都会对产物的乳化效能产生影响.理想的产物应该是蛋白质的一部分疏水基团与多糖发生共价键合增加复合物的亲水性,但又保留有足够的疏水基团以维持产物的表面活性.因为这两种大分子的反应机理还有待于进一步研究,所以正确认识这种最佳比例的原因还需要深入的工作.

3 结 语

大豆蛋白-魔芋多糖复合物是在未添加任何试剂的情况下制得,它是一种完全的“绿色”食品添加剂.实验初步证明这种复合物具有比大豆分离蛋白更优的溶解性和对 O/W 乳状液的乳化性能.由于良好的空间稳定作用,它对于乳状液也拥有更为优越的稳定性,所以它是一种有应用前景的大分子乳化剂和稳定剂.深入进行这方面的研究,有助于对食品体系中

组分的行为和相互作用加深理解,以及研制新型的功能性食品添加剂。

参考文献:

- [1] FREDERICK F S. Interaction of soy isolate with polysaccharide and its effect on film properties[J]. JAOCS, 1994, 71: 1281
- [2] NAKAMURA S, KATO A, KOBAYASHI K. Enhanced antioxidative effect of ovalbumin due to covalent binding of polysaccharides [J]. J Agric Food Chem, 1992, 40: 2033
- [3] MATSUDOMI N, INOUE Y, NAKASHIMA H, et al. Emulsion stabilization by maillard-type covalent complex of plasma protein with galactomannan[J]. J Food Sci, 1995, 60: 265
- [4] KATO A, SHIMOKAWA K, KOBAYASHI K. Improvement of functional properties of insoluble gluten by pronase digestion followed by dextran conjugation [J]. J Agric Food Chem, 1991, 39: 1053
- [5] 许时婴,钱和.魔芋葡甘露糖的化学结构与流变性质 [J].无锡轻工业学院学报, 1991, 10(1): 1~ 12
- [6] DICKINSON E. Emulsion stabilization by polysaccharides and protein-polysaccharide complexes [A]. In: Stephen A M. Food Polysaccharides and Their Applications [C]. New York: Marcel Dekker, 1995.
- [7] AXELOS M A V. Polysaccharide-metal interactions [A]. In: Walter R H. Polysaccharide Association Structures in Food [C]. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [8] SHU Y W, SAHARA S, NAKAMURA S, et al. Effects of the length of polysaccharide chains on the functional properties of the maillard-type lysozyme-polysaccharide conjugate [J]. J Agric Food Chem, 1996, 44: 2544
- [9] KATO A, KOBAYASHI K. Excellent emulsifying properties of protein-dextran conjugates [A]. In: Magda EL-Nokaly and Donald Cornell. Microemulsion and Emulsion in Foods [C]. Boston: American Chemical Society, 1990. 213

Emulsifying Properties of Isolated Soy Protein-Konjac Glucomannan Conjugate

M A Jian-guo, WANG Lu, XU Shi-ying

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

Abstract Isolated soy protein was conjugated with konjac through Maillard reaction under 60°C and 79% RH and the factors such as pH and reaction time which affect the reaction kinetics were discussed. It seemed that the products possessed improved solubility and excellent emulsifying ability as the biopolymers conjugated in a desirable degree. By comparing the emulsifying property of the samples prepared with different buffers at various pH with that of the sample made in water, phosphate and acetate in the buffers were assumed to have catalytic function to the conjugation. The reaction was carried out with isolated soy protein to konjac in weight ratios of 1: 4, 1: 2, 1: 1, and 2: 1, respectively, and that with ratio of 1: 1 presented the best emulsifying ability. The research suggests that the conjugate can be used as an effective emulsifier for O/W emulsions.

Key words konjac glucomannan; isolated soy protein; emulsifier; Maillard reaction