

液相体系制备大豆酸沉蛋白-葡聚糖共价复合物及其反应机制()功能性质的改善

齐军茹¹, 杨晓泉¹, 廖劲松²

(1. 华南理工大学食物蛋白工程研究中心, 广东 广州 510640

2. 华南师范大学生命科学学院, 广东 广州 510631)

摘 要: 对 SAPP 与葡聚糖(DEX)复合物的乳化活性以及乳化稳定性等功能性质进行系统研究。结果表明, 液相体系反应产物在酸性条件下和 100℃ 处理 3min 时乳化活性指数(EAI)降低, 中性和强碱性条件下表现为优越的乳化活性和乳化稳定性。无论是干热 5d 或者液相体系反应, SAPP-葡聚糖共价复合物在所有 pH 范围内都能达到很好的溶解性能, 并对 80% 乙醇体系反应前后的 Maillard 反应产物进行差示扫描(DSC)分析, 进一步证实蛋白已经与多糖结合反应生成新的化合物, 该产物热稳定性很高。

关键词: 大豆酸沉蛋白; 功能性质; Maillard 反应; 葡聚糖

Preparation and Theoretical Analysis of Protein-polysaccharide Conjugates Obtained in Liquid System (III) Improvement of Functional Properties of Protein-polysaccharide Conjugates

QI Jun-ru¹, YANG Xiao-quan¹, LIAO Jin-song²

(1. Food Protein Engineering Research Center, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

2. College of Life Science, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: Functional properties of soybean acid precipitated protein (SAPP)-dextran conjugate were discussed systematically. Results showed that emulsifying activity index (EAI) of conjugates in liquid system reduced on the conditions of acidic pH and preheating 3 min at 100 °C; And the excellent emulsifying properties of SAPP-dextran conjugate were steady even at pH 7.0 and pH 10.0 in liquid system. And SAPP-dextran conjugate obtained was soluble at a wide range of pH 2~12 in liquid system. SAPP-dextran conjugate was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) in 80% ethanol reacting system 6 h, the further proved new compound obtained by protein was conjugated with polysaccharide, which has strong stability at high temperature.

Key words SAPP; functional properties; Maillard reaction; dextran

中图分类号: Q513.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)03-0071-03

蛋白-多糖共价复合物之所以能够引起研究者的重视,除了具有优越的乳化性能外,还具备很好的乳化稳定性,热稳定性以及酸碱稳定性等性质。所以,在研究新的制备方法来更有效的得到这类功能性大分子的同时,我们应进一步对其功能性质的改善程度进行系列的分析研究,从而使其能够在以后的食品工业应用中提供一些理论依据。

本实验将 SAPP 与葡聚糖液相体系发生 Maillard 反应后所得产物的功能性质进行全面的研究讨论,针对酸碱以及高温条件下的乳化活性,以及溶解性、热稳定性

的改善效果,并与干热法制备的蛋白-多糖复合物的功能性质进行对比讨论。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

大豆低温脱脂豆粕 山东东营蛋白厂; 葡聚糖(60000~90000) Sigma公司; 厨宝粟米油 市购。

高速分散均质机 FJ-200 上海标本模型厂; LGJ-10 冷冻干燥机 北京四环科学仪器厂; 差示扫描量热仪 DSC-2C 美国 P-E 公司。

收稿日期: 2006-11-15

基金项目: 广东省自然科学基金博士科研启动基金资助项目(05300173); 华南理工大学自然科学基金项目(E5040980)

作者简介: 齐军茹(1977-),女,讲师,博士,主要从事食品生物技术及蛋白质工程研究。E-mail: jrqi@scut.edu.cn

1.2 方法

1.2.1 大豆酸沉蛋白(SAPP)的制备

SAPP的制备根据Iwabuchi等^[1]的方法。

1.2.2 SAPP-葡聚糖交联^[2]

称取SAPP和葡聚糖,加入蒸馏水搅拌均匀,完全溶解后缓慢滴入有机溶剂,其中原料用量占总体积60%,蒸馏水用量为总体积20%;有机溶剂为总体积80%。调整温度50℃。将反应6h的物料取出,4℃透析48h。透析后溶液离心15min,除去不溶解部分,冷冻干燥。

1.2.3 乳化活性的测定

乳化活性指数(EAI)按比浊度法^[3]计算。高盐、pH条件及高温条件下乳化活性的测定同参考文献^[4]进行。

1.2.4 溶解度的测定

溶解度测定根据Aoki等^[5]的方法进行。

1.2.5 热性质分析

样品配制成20%悬浮液,采用差示扫描量热仪(DSC)进行热分析。氮气速率为40ml/min,钢($T_f=156.6^\circ\text{C}$)作为温度校正标准。参比池为空白铝盒,样品重量约为8.0~10.0mg,扫描速率为10.00deg/min,扫描温度范围为室温至160℃。

2 结果与分析

2.1 乳化性能

2.1.1 高盐条件下复合物乳化活性的变化

图1表示的是80%乙醇反应体系中,反应体浓度为60%、50℃反应6h后产物的乳化活性变化。由图1可见,与原来的SAPP以及SAPP与葡聚糖的混合物相比,液相体系反应后乳化活性指数(EAI)升高到接近140m²/g,溶液含有0.2mol/L NaCl时,乳化活性与没有高盐存在时几乎相当。

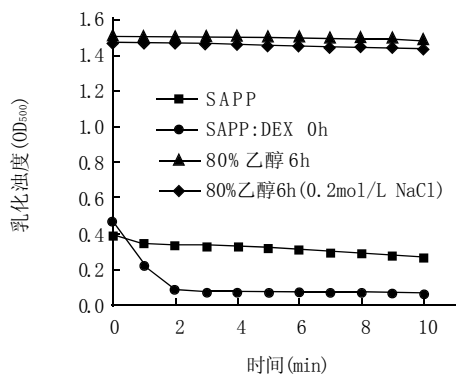


图1 高盐对液相体系产物乳化活性的影响

Fig.1 Effects of high concentration salt on the emulsifying properties of SAPP-dextran conjugate obtained in liquid system

2.1.2 pH对乳化活性的影响

图2显示的是80%乙醇体系中反应体浓度60%时、50℃条件下反应6h后产物在不同pH条件下乳化活性变化。由图2可见,液相体系制备的蛋白-多糖复合物在酸性条件下EAI比中性条件下降低很多,但仍然比原有蛋白以及蛋白-葡聚糖混合物的乳化活性高;强碱性条件下,该复合物的乳化活性和稳定性与中性条件下相当。酸性条件下乳化活性的降低可能是由于SAPP在液相体系中与葡聚糖Maillard反应不完全,蛋白分子交联的葡聚糖分子不足以保持在酸性条件下乳化性能的稳定。

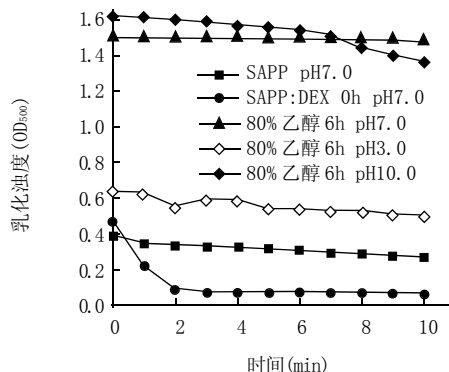


图2 pH对80%乙醇体系反应产物乳化活性的影响

Fig.2 Effects of pH on emulsifying properties of SAPP-dextran conjugate obtained in 80% ethanol system

2.1.3 高温对乳化活性的影响

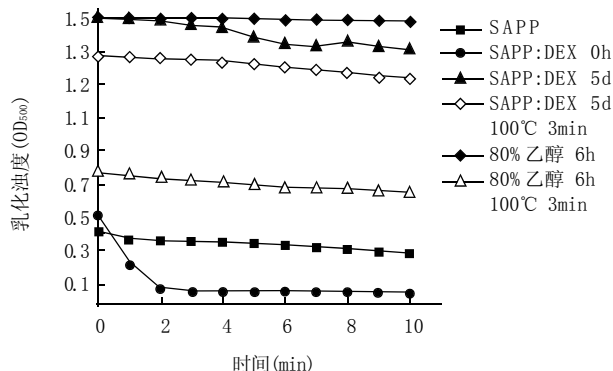


图3 高温对不同反应体系所得产物乳化活性的影响

Fig.3 Effects of heating sample on emulsifying properties of SAPP-dextran conjugate obtained in various systems

图3显示了不同制备方法所得的SAPP-葡聚糖共价复合物在经过高温处理3min前后的乳化活性变化。由图3可见,相对于原有蛋白的乳化活性,80%乙醇体系反应6h的产物的乳化活性指数高达138.272m²/g,干热反应5d的产物的乳化活性指数为126.665m²/g;经过100℃保温3min后,干热5d的产物高温处理前后的乳化活性变化很小,可以认为干热反应的蛋白-多糖复合物不受

高温处理的影响, 乳化活性稳定; 而 80% 乙醇反应体系所得产物的乳化活性指数降为原有的约 1/2 还多。这可能是由于液相体系 Maillard 反应中 11S 球蛋白的反应率较低, 导致液相体系反应交联率较低。

2.2 溶解性能

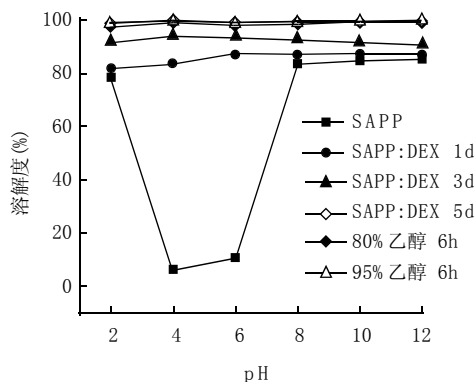


图4 不同制备反应溶解性的变化

Fig.4 Comparison of various methods of preparation on solubility properties

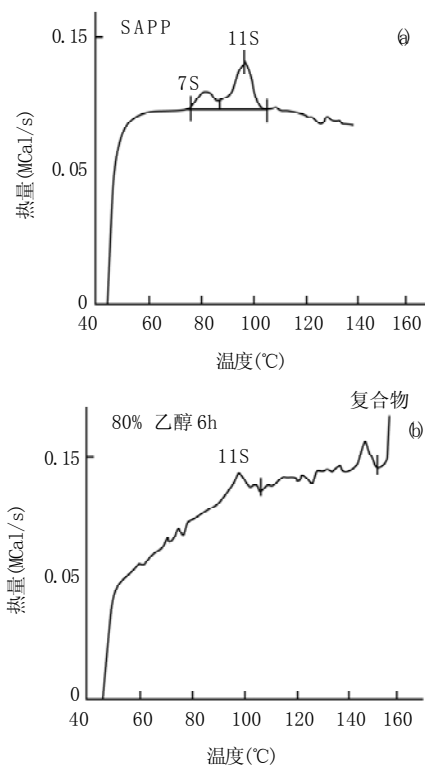
图4中显示的是80%乙醇反应体系50℃反应6h和95%乙醇反应体系60℃反应24h产物溶解性的变化, 并分别与60℃, 79%的相对湿度条件下干热反应5d的产物对比分析。实验表明, 随着干热反应时间的增加, 产物的溶解性也逐步结果增加, 反应5d时产物的溶解性已经接近100%, 而此时液相反应体系所得复合物的溶解度也都有同样的高溶解性。

2.3 热性质分析

图5显示的是大豆蛋白及80%乙醇反应体系中6h产物的DSC图谱。如图5所示, 大豆球蛋白的两个重要组分, 7S球蛋白和11S球蛋白的变性温度分别为83.34℃和97.29℃。80%乙醇反应体系中大豆蛋白与葡聚糖复合物的DSC曲线与大豆蛋白的DSC曲线有明显的区别, 首先干热反应后7S球蛋白峰消失, 11S球蛋白峰也几乎消失; 而出现了新的变性峰, 其变性温度高达144.24℃。这与干热反应5d产物的DSC特征非常相似, 干热反应后产物的变性温度达到147.86℃^[4]。11S球蛋白与7S球蛋白的峰的消失以及新峰的出现说明蛋白组分已经与糖基结合反应成为新的化合物, 与原有蛋白质相比, 该新反应物显示了非常高的变性温度。

3 结论

液相体系发生Maillard反应是一个新的蛋白-多糖复合物制备方法, 产物的功能性质大部分与干热反应的蛋



a. SAPP 与葡聚糖 1:1 混合物; b. 80% 乙醇反应体系 6h。

图5 液相体系反应前后 SAPP 与葡聚糖的 DSC 图谱

Fig.5 DSC profile of SAPP-dextran conjugate obtained in liquid system

白-多糖复合物所表现出来的优越的功能性质相当。在酸性条件以及高温条件下所表现出来的乳化活性不太理想, 是由于大豆蛋白分子自身结构的特点还是液相反应体系制备方法的缺陷目前不太清楚, 需要更进一步的实验进行证实分析。

参考文献:

- [1] IWABUCHI S, YAMAUCHI F. Determination of glycinin and β -conglycinin in soybean proteins by immunological methods[J]. J Agric Food Chem, 1987, 35(2): 200-205.
- [2] 齐军茹, 杨晓泉, 廖劲松, 等. 液相体系制备大豆酸沉蛋白-葡聚糖共价复合物及其反应机制(I)共价复合物的制备[J]. 食品科学, 2008, 29(1): 111-114.
- [3] KATO A, MINAKI K, KOBAYASHI K. Improvement of emulsifying properties of egg white proteins by the attachment of polysaccharide through Maillard reaction in a dry state[J]. J Agric Food Chem, 1993, 41(4): 540-543.
- [4] 齐军茹, 杨晓泉, 廖劲松, 等. 大豆蛋白-多糖干热制备复合物及其反应机理研究(II)功能性质的改善[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 61-64.
- [5] AOKI H, TANEYAMA O, INAMI M. Emulsifying properties soy protein: characteristics of 7S and 11S proteins[J]. J Food Sci, 1980, 45: 534-538.