

可溶性丝素蛋白的流变性质和胶凝性质

周凤娟¹, 许时婴², 杨瑞金², 王 璋²

(1. 天津大学农业与生物工程学院, 天津

300072 2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡

214122)

摘 要: 研究了可溶性丝素蛋白的流变性质和胶凝性质。丝素蛋白溶液的黏度随质量浓度的增加而增加; 随着温度的升高, 丝素蛋白溶液的黏度不断的降低; 在剪切速率为 $0\sim 30\text{S}^{-1}$ 的范围内, 丝素蛋白溶液是剪切变稀的假塑性流体, 剪切速率大于 30S^{-1} 时, 丝素蛋白溶液是牛顿流体; 动态流变性质的研究表明, 丝素蛋白溶液是典型的粘性流体; 随着丝素蛋白质量浓度的增大, 凝胶强度增大; 丝素蛋白溶液的质量浓度大于 100g/L 时, 丝素蛋白溶液在加热后的冷却过程中会形成凝胶, 丝素蛋白溶液的质量浓度越高, 则其胶凝点也越高。

关键词: 丝素蛋白; 流变; 胶凝

Rheological Properties and Gel Properties of Soluble Silk Fibroin from Silk Waste

ZHOU Feng-juan¹, XU Shi-ying², YANG Rui-jin², WANG Zhang²

(1. School of Agriculture and Bioengineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Rheological properties and gel properties of soluble silk fibroin were assayed. The results showed that the viscosity of silk fibroin solution increases with the increase of mass concentration and the decrease of temperature. Silk fibroin solution exhibits shear thinning behavior following the Newtonian fluid model when the shear rates are within $0\sim 30\text{S}^{-1}$ and followed the pseudoplastic fluid model when the shear rates exceeded 30S^{-1} . Silk fibroin solution is typically viscous fluid by small strain oscillatory assay. The gel strength increases with the increase of silk fibroin solution mass concentration. When the mass concentration of silk fibroin solution exceeds 100g/L , silk fibroin solution forms gels during the course of cooling after being heated up. The higher the mass concentration is the higher the gels point is.

Key words silk fibroin; rheology; gel

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)12-0058-05

丝素蛋白是人们最早利用的动物蛋白质之一, 它作为纤维材料在纺织领域具有无可比拟的优越性, 近二十年来, 丝素蛋白正被研究作为食品原料、化妆品原料、医用材料以及酶和抗体的固定材料来利用^[1-4]。丝素蛋白是一种天然蛋白质, 具有独特的氨基酸组成, 甘氨酸、丙氨酸、酪氨酸、丝氨酸四种主要氨基酸含量之和占其氨基酸总量的 85% 左右, 同时人体必需的氨基酸含量均较高, 可以和鸡蛋、牛奶、鱼、肉等营养食品相媲美, 具有较高的营养价值; 动物试验证实丝素蛋白和其水解产物具有降低血液胆固醇含量、促进胰岛素分泌、降低血压、治疗自身免疫性疾病、促进酒精代谢及预防老年性痴呆症等生理功能^[5-7]。因此, 丝素蛋白是一种利用价值极高的天然蛋白质资源, 可以作为功能性食品和药物新资源进行研究和开发。

丝素蛋白除具有营养功能和生物活性外, 和其它蛋

白质一样, 它还具有多种功能性性质如起泡性、乳化性、溶解性、流变性、胶凝作用以及与风味物质和色素的结合能力等, 众多的功能性性质, 使其在食品中有广泛的应用, 加入食品中可很好地改善食品的品质^[8]。

本实验研究可溶性丝素蛋白的流变性质和胶凝性质及其相关的影响因素, 为其在食品工业、化妆品、生物医学等领域的应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

废蚕丝(落绵) 江苏海安茧丝绸集团股份有限公司
可溶性丝素蛋白 自制。

所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器

AR1000 型流变仪、TA.XTZ1 型物性测试仪。

收稿日期: 2006-09-07

作者简介: 周凤娟(1974-), 女, 讲师, 博士, 研究方向为生物活性物质与功能性食品添加剂。

1.3 流变性质的测定

1.3.1 静态流变性质测定

分别配制质量浓度为 10、40、80、120、150、200 g/L 的丝素蛋白溶液, 采用 AR1000 型流变仪在 25℃ 测定, 从测得流动曲线计算剪切速率为 20S^{-1} 时的表观黏度。

配制质量浓度为 150 g/L 的丝素蛋白溶液, 用流变仪在剪切速率为 20S^{-1} , 升温速率为 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下测定其黏度随温度的变化。

配制质量浓度为 40 g/L 的丝素蛋白溶液, 用流变仪在 25℃ 测定其黏度随剪切速率的变化。

1.3.2 动态流变性质测定

配制 200 g/L 的丝素蛋白溶液, 测定其动态流变性质。

线性粘弹区的确定: 采用 AR1000 型流变仪, 选择直径为 40 mm、不锈钢平行板测量系统, 平行板间距为 1 mm, 测定复合模量 G^* 随振荡应力的变化。复合模量 G^* 恒定的振荡应力区为线性粘弹区。

动态流变性质测定: 在线性粘弹区范围内, 固定一振荡应力, 测定丝素蛋白溶液的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 及动力学黏度 η' 随振荡频率的变化。

1.4 胶凝性质的测定

1.4.1 凝胶强度测定

配制不同质量浓度的丝素蛋白溶液, 在室温下静置形成凝胶后, 4°C 下放置 4 h, 采用 TA.XTZ1 型物性测试仪 Part N0.P/0.5 型探头, Test-speed 为 1.0 m/s, pre/post-speed 为 5.0 m/s, 测定其凝胶强度, 用凝胶破裂点的最大响应应力来衡量凝胶的强度。

1.4.2 胶凝点测定

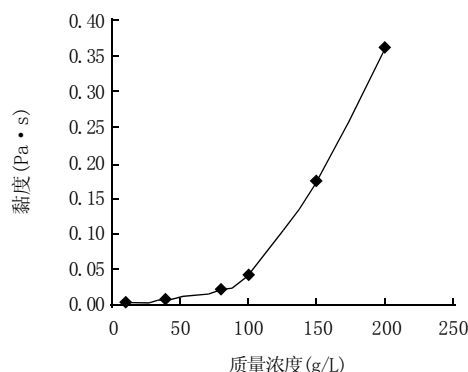
配制不同质量浓度的丝素蛋白溶液, 在 AR1000 型流变仪上, 将样品溶液加至不锈钢锥板系统 (1° , 直径为 60 mm), 在线性粘弹区范围内, 固定一振荡应力, 测定丝素蛋白溶液的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 随温度的变化。测定条件: 温度扫描范围 $25\sim 90^\circ\text{C}$, 升温速率 $8^\circ\text{C}/\text{min}$, 降温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 振荡应力 1.2 Pa, 振荡频率 1 Hz。

2 结果与分析

2.1 丝素蛋白溶液的静态流变性质

2.1.1 质量浓度对丝素蛋白溶液黏度的影响

从图 1 可以看出, 丝素蛋白溶液的黏度随着溶液质量浓度的增加而增加, 质量浓度在 100 g/L 以下, 随着质量浓度的增加溶液黏度缓慢增加, 质量浓度超过 100 g/L, 黏度急剧上升。这是因为质量浓度增加, 蛋白质分子数增多, 分子流动阻力增加, 因而黏度增加。



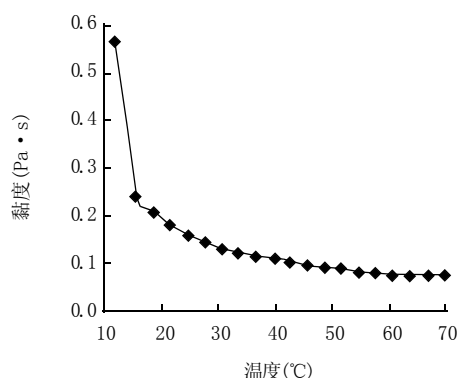
剪切速率 20S^{-1} , 温度 25°C 。

图1 质量浓度对黏度的影响

Fig.1 Effects of mass concentration on viscosity

2.1.2 温度对丝素蛋白溶液黏度的影响

温度对黏度的影响见图 2。随着温度的升高, 丝素蛋白溶液的黏度不断的降低。温度升高, 丝素蛋白溶液中粒子的布朗运动加剧, 粒子间相互作用力减弱, 分子流动阻力降低, 导致了黏度的下降。

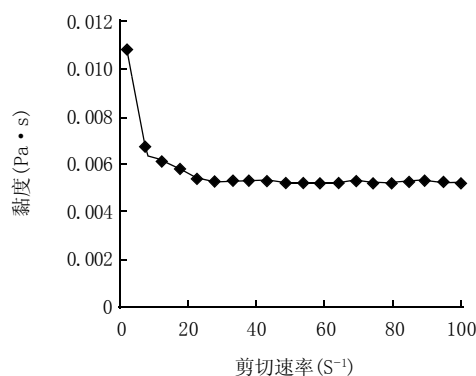


剪切速率 20S^{-1} , 质量浓度 150 g/L, 升温速率 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

图2 温度对黏度的影响

Fig.2 Effects of temperature on viscosity

2.1.3 剪切速率对丝素蛋白溶液黏度的影响



质量浓度 40 g/L, 温度 25°C 。

图3 剪切速率对黏度的影响

Fig.3 Effects of shear speed on viscosity

由图3可以看出,在剪切速率为 $0\sim 30\text{S}^{-1}$ 的范围内,丝素蛋白溶液的黏度随着剪切速率的增加而降低,表现为剪切变稀,呈现假塑性流体的性质,但当剪切速率大于 30S^{-1} ,丝素蛋白溶液的黏度不再随剪切速率的变化而变化,呈现牛顿流体的性质。

2.2 丝素蛋白溶液的动态流变性质

2.2.1 线性粘弹区的确定

在测定溶胶的粘弹性时,为了不破坏它的结构,需要在线性粘弹区内进行测定^[9]。线性粘弹区是指复合模量 G^* ($G^*=G'+iG''$) 不随振荡应力或应变发生变化的区域。

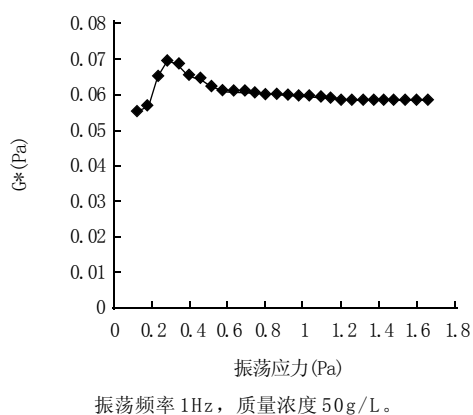


图4 丝素蛋白溶液的复合模量(G^*)与应力的关系

Fig.4 Relationship between G^* and stress of silk fibroin solution

从图4可以看出,丝素蛋白溶液在振荡应力为 $0.7\sim 1.6\text{Pa}$ 的范围内显示线性粘弹区,复合模量 G^* 呈线性关系。本实验选择 1.2Pa 的振荡应力来测定丝素蛋白溶液的动态流变性质。

2.2.2 丝素蛋白溶液的动态流变性质

图5显示了质量浓度为 200g/L 的丝素蛋白溶液的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和动力学黏度 η' 随振荡频率的变化。

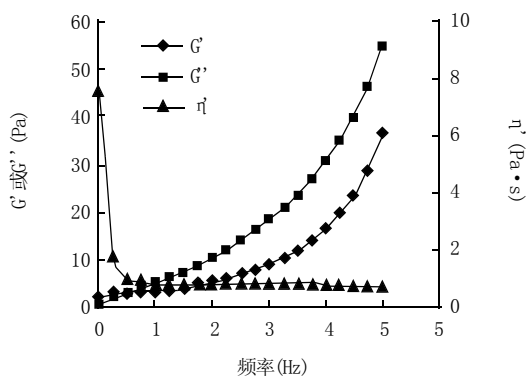


图5 丝素蛋白溶液的 G' 、 G'' 随扫描频率的变化

Fig.5 Changes of G' and G'' of silk fibroin solution with scanning frequency

变化。从图中可以看出,丝素蛋白溶液的动力学黏度 η' 随振荡频率的增大而减小,表现为剪切变稀的特性,与静态流变性质测定的结果相符。在所采用的振荡频率下,丝素蛋白溶液的储能模量 G' 始终小于损耗模量 G'' ,因此 200g/L 的丝素蛋白溶液是典型的粘性流体。

2.3 丝素蛋白的胶凝性质

丝素蛋白具有非常独特的胶凝性质,在三种情况下,静置一段时间、经较高剪切力作用后静置一段时间以及复合风味蛋白酶Flavorzyme进行部分水解均易形成凝胶,即使质量浓度为 5g/L ,静置一段时间后也能形成凝胶。

2.3.1 丝素蛋白的凝胶强度

随着丝素蛋白质量浓度的增大,凝胶强度增大(如图6所示)。

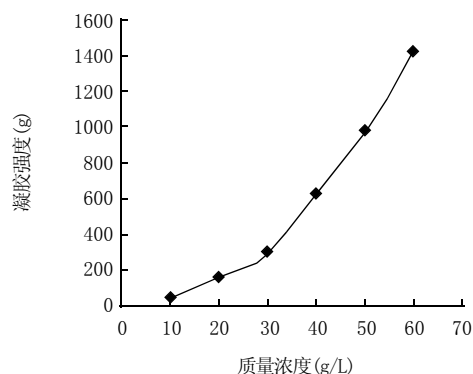


图6 不同质量浓度丝素蛋白溶液的凝胶强度

Fig.6 Gel strength of silk fibroin solution with different mass concentrations

2.3.2 丝素蛋白的胶凝点

从图7可以看出,常温下,丝素蛋白质溶液的储能模量 G' 小于损耗模量 G'' ,升温过程中,随着温度的升高丝素蛋白质溶液的 G' 和 G'' 逐渐降低,但 G'' 始终大于 G' ,溶液呈黏性流体,但在降温过程中,随着温度的降低,丝素蛋白溶液的 G' 和 G'' 均逐渐增大,但 G'' 始终大于 G' , G' 和 G'' 未出现交汇点,表明丝素蛋白溶液质量浓度为 100g/L 时,在冷却过程中不会形成凝胶。

从图8可以看出,当丝素蛋白溶液的质量浓度增加至 150g/L 时,升温过程中, G'' 始终大于 G' ,溶液以黏性为主,而在降温过程中,随着温度的降低,丝素蛋白溶液的 G' 和 G'' 均逐渐增大, G' 增加的程度比 G'' 大,在 82.1°C 出现交汇点, G' 开始超过 G'' ,即黏性溶液转变为粘弹性流体,弹性成分增加,因此, 150g/L 丝素蛋白溶液在冷却过程中会形成凝胶,属于冷致胶凝。不同质量浓度丝素蛋白溶液的胶凝点测定结果见表1。

由表1可见,丝素蛋白溶液的质量浓度低于 100g/L 时,加热冷却后不发生胶凝,溶液的质量浓度大于

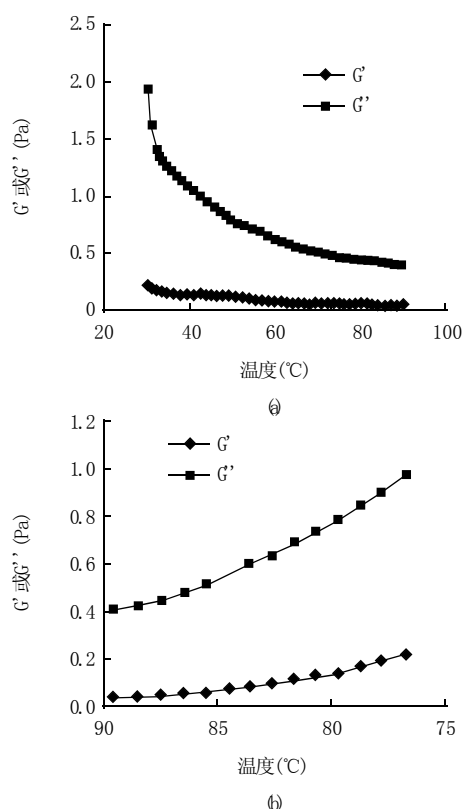


图7 100g/L的丝素蛋白质溶液在升温(a)和降温(b)过程中 G' 和 G'' 的变化

Fig.7 G' and G'' of silk fibroin solution with 100 g/L during temperature change

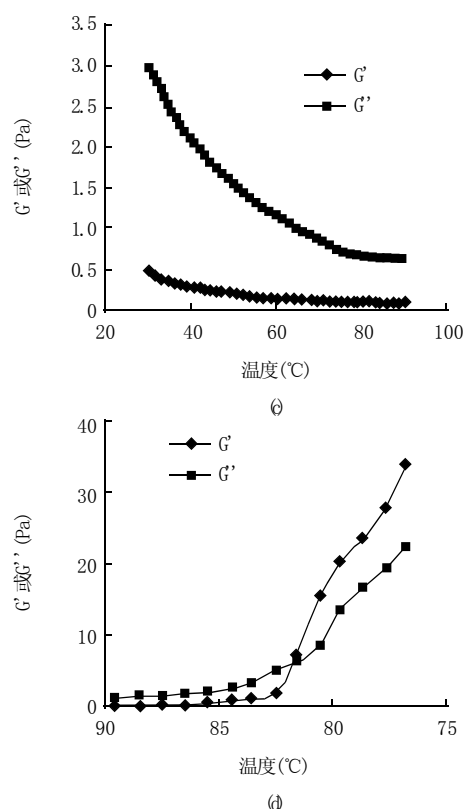


图8 150g/L的丝素蛋白质溶液在升温(c)和降温(d)过程中 G' 和 G'' 的变化

Fig.8 G' and G'' of silk fibroin solution with 150 g/L during temperature change

表1 不同质量浓度丝素蛋白溶液的胶凝点

Table 1 Gel points of silk fibroin solution with different mass concentrations

质量浓度(g/L)	50	100	120	150	200	250
胶凝点(°C)	未胶凝	未胶凝	81.1	82.1	83.1	85.0

100g/L时,丝素蛋白溶液在冷却过程中形成凝胶。这是因为加热时丝素蛋白质分子运动剧烈,随着温度下降,丝素蛋白质分子运动速度减慢,分子间相互作用和相互缠结加强,因而容易形成三维网络结构,发生胶凝。质量浓度越高,丝素蛋白质的分子数越多,分子间缠结形成网络的结点数也越多,冷却时越易形成凝胶,即质量浓度越高胶凝点也越高^[10-11]。

3 结论

丝素蛋白溶液的黏度随质量浓度的增加而增加;随着温度的升高,丝素蛋白溶液的黏度不断的降低;在剪切速率为 $0\sim 30\text{S}^{-1}$ 的范围内,丝素蛋白溶液的黏度随着剪切速率的增加而降低,表现为剪切变稀,呈现假塑性流体的性质,但当剪切速率大于 30S^{-1} 时,丝素蛋白溶液的黏度不再随剪切速率的变化而变化,呈现牛顿流体的性质;200g/L的丝素蛋白溶液是典型的粘性流体;

随着丝素蛋白质量浓度的增大,凝胶强度增大;丝素蛋白溶液的质量浓度大于100g/L时,丝素蛋白溶液在加热后的冷却过程中会形成凝胶,丝素蛋白溶液的质量浓度越高,则其胶凝点也越高。

参考文献:

- [1] 郑丹. SL系列食用丝素蛋白的开发研究[J]. 四川丝绸, 2002(2): 13-15.
- [2] 平林洁, 平岩阳一. 絹を食べる[J]. New Food Industry, 1993, 35(1): 17-21.
- [3] 黄先智. 蚕丝蛋白在食品和化妆品中的应用[J]. 四川丝绸, 2003(2): 19-20.
- [4] LI M Z, LU S Z, WU Z Y, et al. Study on porous silk fibroin materials. I. Fine structure of freeze dried silk fibroin[J]. J of Appl Polym Sci, 2001, 79: 2185-2191.
- [5] CHEN K, KATSUHIRO I, TAKANO R. Effect of fibroin administration on the blood cholesterol level of rats loaded with cholesterol[J]. J Seric Sci Jpn, 1993, 62(1): 56-60.
- [6] KOUKICHI T, TSUGIO T, YASUHIRO Y. Angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptides derived from silk protein[J]. Meiji Daigaku Nogakubu Kenkyu Hokoku, 1997, 112: 1-19.
- [7] 程辉铭, 译. 丝素食品化及其功能性[J]. 国外丝绸, 1994(1): 2-7.
- [8] HIRAO K, KIMURA Y, IGARASHI K. Foaming properties of fibroin solution prepared from silk yarn, and utilization of foam for making sponge cake[J]. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 1998, 45

三种抗坏血酸脂肪酸酯对共轭亚油酸的抗氧化性研究

严梅荣

(南京财经大学 江苏省粮油品质控制及深加工技术重点实验室, 江苏 南京 210003)

摘 要: 本实验以葵花籽油为原料制备共轭亚油酸, 以 L-抗坏血酸、D-异抗坏血酸、棕榈酸和月桂酸为原料合成 L-抗坏血酸棕榈酸酯、L-抗坏血酸月桂酸酯和 D-异抗坏血酸棕榈酸酯, 并研究上述酯对于共轭亚油酸的抗氧化效果。结果表明, 添加 0.02%、0.04% 和 0.08% 的上述酯对于 CLA 具有明显且相似的抗氧化作用, 它们可以作为商品 CLA 的良好、安全的抗氧化剂。

关键词: 共轭亚油酸; L-抗坏血酸棕榈酸酯; L-抗坏血酸月桂酸酯; D-异抗坏血酸棕榈酸酯; 抗氧化

Study on Antioxidation of Three Ascorbyl Carboxylates on Conjugated Linoleic Acid

YAN Mei-rong

(Jiangsu Province Key Laboratory of Grain and Oil Quality Control and Deep Processing, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210003, China)

Abstract: Conjugated linoleic acid (CLA) was prepared from sunflower oil, while L-ascorbyl palmitate, L-ascorbyl laurate and D-isoascorbyl palmitate were prepared from L-ascorbic acid, D-isoascorbic acid, palmitic acid and lauric acid. Effects of the three esters on protecting CLA from oxidation were studied. Results showed that the antioxidant effects of the three esters in different amounts (0.02%, 0.04% and 0.08%) on CLA are prominent and similar with each other. They can be used as good and safe antioxidants for commercial CLA.

Key words conjugated linoleic acid; L-ascorbyl palmitate; L-ascorbyl laurate; D-isoascorbyl palmitate; antioxidation
中图分类号: TS202.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2007)12-0062-04

共轭亚油酸 (conjugated linoleic acid, 以下简称 CLA) 是亚油酸的共轭双烯的各种位置和空间异构体, 其中共轭双键主要位于 C₉、C₁₁ 或 C₁₀、C₁₂ 位。CLA 主要存在于反刍动物的奶和肉制品中, 但在人体血液、组织和乳中, 也可检测到低浓度的 CLA。动物实验发现 CLA 具有抗癌、抗动脉粥样硬化、增强免疫和减肥等多种生理作用, 因而具有重要的保健和临床意义, 在功能食品和医药方面应用潜力巨大^[1-4]。作为一种新的天然类脂功能因子, 近年来已被开发成减肥、抑制肿瘤、

促进生长发育等保健食品和各种类型的运动食品。

CLA 分子中存在不饱和双键, 从分子结构角度分析应易于氧化。近几年来, 随着 CLA 生理活性作用的不断发现以及商品 CLA 的出现, 对于防止 CLA 氧化, 延长产品货架寿命的研究开始有所重视, 陆续出现一些防止商品 CLA 氧化的研究报道。例如 yang 等^[5]报道从绿茶中提取茶多酚防止 CLA 氧化, 其效果好于 BHT。Pank 等^[6]研究将 CLA 与环糊精反应制取 CLA/环糊精包络物, 可以提高 CLA 的氧化稳定性。 α 、 β 、 γ 三种环糊

收稿日期: 2006-09-18

作者简介: 严梅荣 (1947-), 男, 教授, 研究方向为谷物化学。

(11): 692-699.

[9] WANG G L, MACKILL D J, BONMAN J M, et al. RFLP mapping of genes conferring complete and partial resistance to blast in a durably resistant rice cultivar[J]. Genetics, 1994, 136: 1421-1434.

[10] FENNEMA O R. 食品化学[M]. 3版. 王璋, 许时婴, 江波, 等, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.

[11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.