

辣根油中异硫氰酸酯的水解稳定性研究

张清峰, 姜子涛*, 张云华, 李 荣
(天津商学院食品科学与工程系, 天津 300134)

摘 要: 本文研究了温度、pH 值、溶剂、超声波等因素对辣根油中异硫氰酸酯水解稳定性的影响。结果显示随着温度的升高异硫氰酸酯水解速度加快; 在丙酮溶液中异硫氰酸酯性质稳定; 在超声波条件下异硫氰酸酯水解速度极快。同时, 我们讨论了异硫氰酸酯的水解机理, 并提出了一种提高其稳定性的方法。

关键词: 异硫氰酸酯; 水解; 机理

Hydrolyzation Stability of Isothiocyanates Existed in Chinese Horseradish Volatile Oil

ZHANG Qing-feng, JIANG Zi-tao*, ZHANG Yun-hua, LI Rong
(Department of Food Science and Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract : In this study, the effects of temperature, pH, solvent, ultrasonic wave on the hydrolyzation of isothiocyanates in the volatile oil of horseradish were investigated. The results indicated that the hydrolytic rate increased with the rising of temperature; isothiocyanates were stable in acetone and the hydrolytic rate was very high by ultrasonic wave. In addition, the mechanism of the hydrolyzation was discussed and a method for improving its stability was also given.

Key words: isothiocyanates; hydrolysis; mechanism

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)11-0125-04

辣根为十字花科辣根属草本植物, 广泛地分布于欧洲及亚洲。辣根具有独特的刺激性和辛香辣味, 是日本料理、凉拌菜、生食海鲜、马肉等常用的佐料, 同时也是制作辣根酱、辣味沙司必不可少的原料之一, 在日本、韩国、英国和匈牙利等国广为流行^[1]。辣根辛辣刺

激的风味来源于一种被称为异硫氰酸酯(ITCs)的化合物。近年来的研究表明, ITCs 具有高度的生物学活性。

研究表明, ITCs 具有杀菌、抑菌和消灭消化道中寄生虫的作用^[2]。最令人感兴趣的是: ITCs 能够有效地防止饮食中的多种致癌物包括多环芳烃(PAHs)、杂环胺

收稿日期: 2004-10-21

* 通讯作者

基金项目: 天津市自然科学基金(043604511); 天津市高校科技发展基金(20030905)

作者简介: 张清峰(1983-), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品添加剂。

下一步将致力于设计可控温、回流的微波反应装置, 对甲壳素微波法脱乙酰反应的研究必将大有裨益。此外, 还将考虑采用间歇反应的方法, 以进一步提高壳聚糖产物的品质。对于乙醇对甲壳素分子的作用机理和脱乙酰反应的影响也是需要进一步研究的一个重要方面。

参考文献:

[1] McGahren W J, Perkinson G A, Growich J A, et al. Chitosan by fermentation[J]. Process Biochemistry, 1984, 19: 88-90.

[2] 周能, 蒋先明. 微波半干一步法制备壳聚糖的研究[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 1998, 16(2): 54-58.

[3] 梁亮, 崔英德, 罗宇铭. 微波新技术制备壳聚糖的研究[J]. 广东工业大学学报, 1999, (3): 63-65, 81.

[4] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[5] 王伟, 簿淑琴, 秦汶. 不同脱乙酰度壳聚糖方程的订定[J]. 中国科学(B 辑), 1990, (11): 1126-1131.

[6] 张子涛, 陈东辉, 陈亮. 甲壳素脱乙酰化及其动力学研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2000, 15(4): 23-26.

(HAs)和亚硝胺所引起的DNA损伤和癌症。其机制可能是通过抑制I相还原酶活性(致癌物的生物作用首先是通过I相酶催化而产生的),和诱导II相酶的产生来解毒和加速致癌物的排泄^[3,4]。日本、新加坡等国居民患膀胱癌的概率显著低于其它国家,可能与其大量进食辣根有关^[5]。因此,适当地进食辣根、芥末类调味品对人的健康是大有益处的。需要指出的是研究也表明,过量的ITCs具有基因毒性,可能引起哺乳动物细胞姐妹染色体交换和染色体失常从而引起突变和致癌^[6]。

ITCs化学性质非常不稳定,这是因为ITCs分子中 $-N=C=S$ 基团中的C有高度的亲电性,能够与亲核试剂发生亲核加成反应。氨基、羟基、硫醇、 β -羰基、羧酸等作为亲核试剂都能与ITCs发生亲核加成反应,生成相应的硫脲^[7]。本文研究了各种条件下ITCs在水溶液中的稳定性,提出了ITCs的水解机理,并为提高其稳定性进行了一些尝试。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

ITCs 自制(收集辣根油在常压蒸馏下 $140\sim 154^{\circ}\text{C}$ 的馏分);无水乙醇,盐酸,丙酮,哌啶(均为分析纯)天津化学试剂厂;甲基红-溴甲酚绿指示剂 自制。

1.1.2 主要仪器

HZS-H 恒温水浴振荡器 哈尔滨市东联电子技术开发有限公司;KQ-250B 型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司;UNICO UV-2102 PC 型紫外可见光光度计 尤尼克(上海)仪器有限公司。

1.2 方法

不同条件下考察ITCs的水解,按文献[8]方法检测溶液中ITCs残留量。

2 结果与讨论

提纯后的辣根油中ITCs含量为85%(其余为硫脲和异脲类化合物)。由于ITCs为非极性物质,微溶于水,因此在浓度稍大时,ITCs在水溶液中呈非均相,所以取样前应先激烈振荡样品,使其在水相中尽量分散。

2.1 温度对ITCs水解的影响

从图1可以看到,温度对ITCs的水解影响很大, 25°C 水解速度较慢,而在 65°C 时,水解速度已经相当快了。

2.2 丙酮浓度对ITCs水解的影响

从图2中,我们可以看到丙酮会抑制ITCs的水解。在100%的丙酮溶液中,ITCs性质稳定。在50%的丙酮溶液中,ITCs水解的速度也是相当慢的。

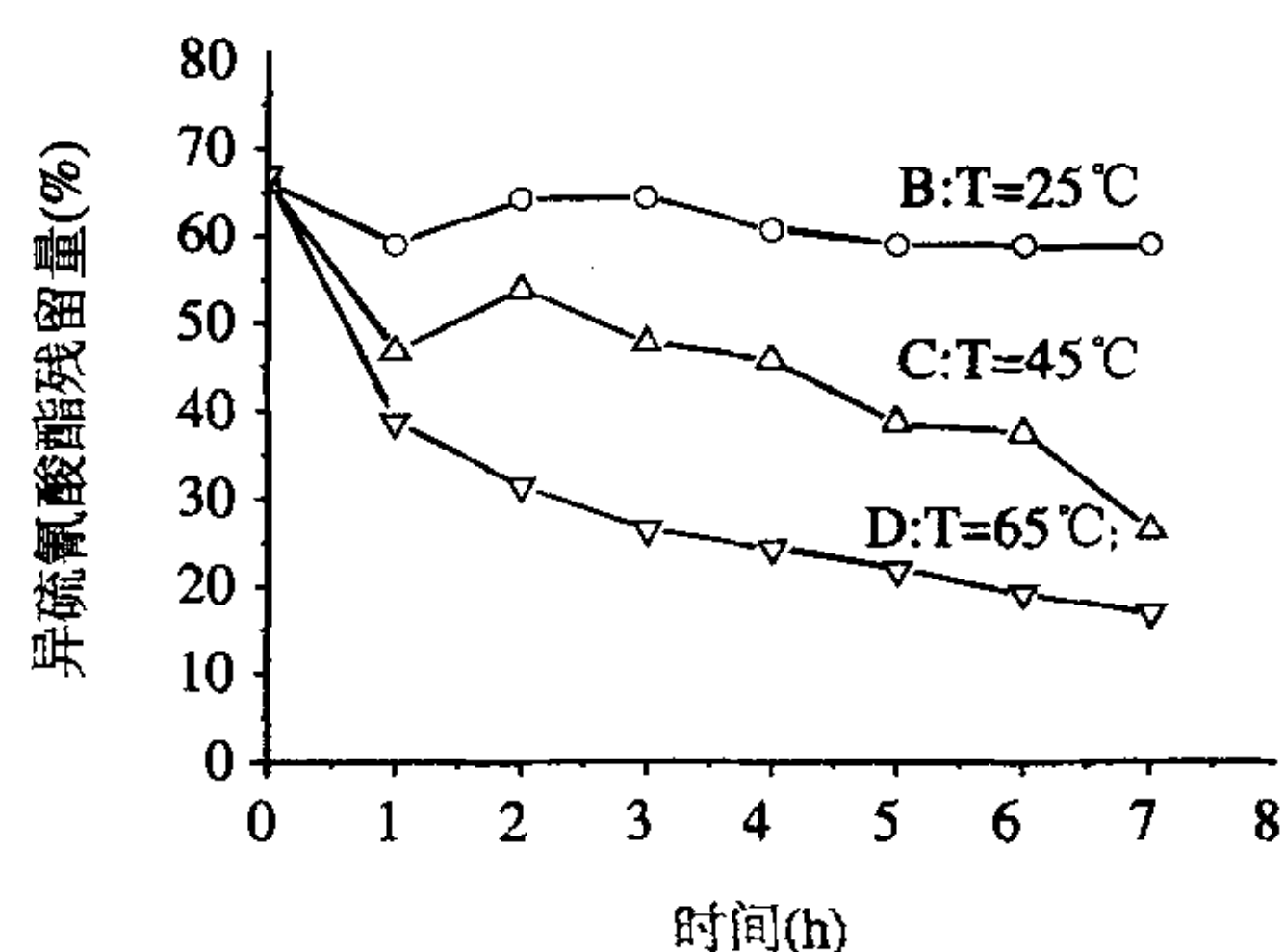


图1 温度对ITCs水解的影响

Fig.1 Effect of temperature on the hydrolyzation of isothiocyanates

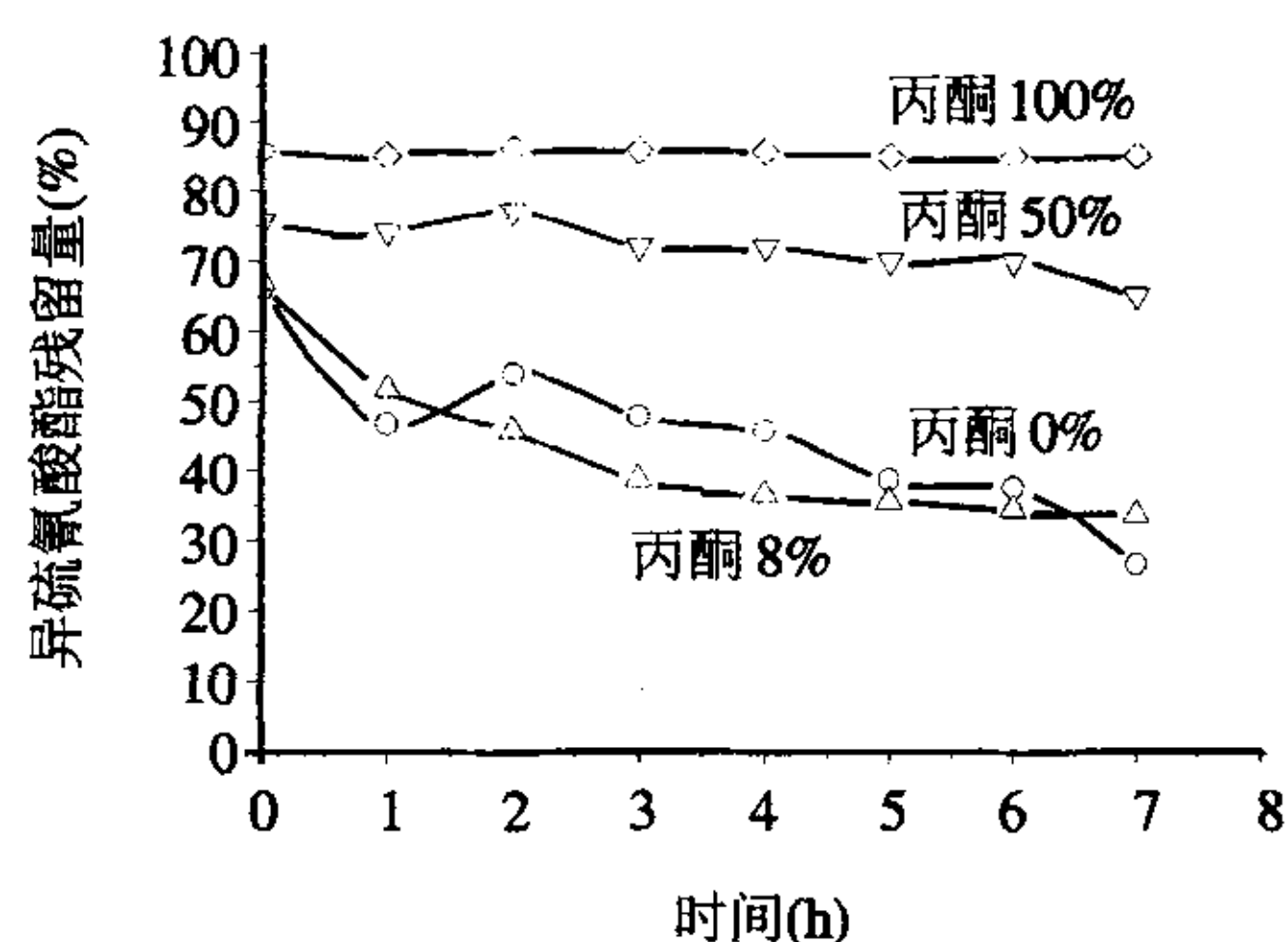


图2 丙酮浓度对ITCs水解的影响(45°C)

Fig.2 Effect of solvent on the hydrolyzation of isothiocyanates

还有,实验中发现,在8%的丙酮溶液中,在水解的初始阶段,ITCs的水解速度比其在纯水溶液中要快,这是因为丙酮与水是互溶的,而ITCs与丙酮也是互溶的,因为丙酮的存在,ITCs更好的分散在这个丙酮-水溶液中,因为丙酮是少量的,因而ITCs的周围有更多的水分子,与之反应的可能性加大,因而加快了其水解速率。

2.3 超声波对ITCs水解的影响

如图3,在超声波中,ITCs在水溶液中水解速度非常快,1h后其残留量仅为10%,是其在 65°C 下水解速度的7倍。即便如此,在100%的丙酮溶液中,ITCs依旧不发生水解反应,从而更加证实了我们的上述结论:ITCs在丙酮溶液中是稳定的。

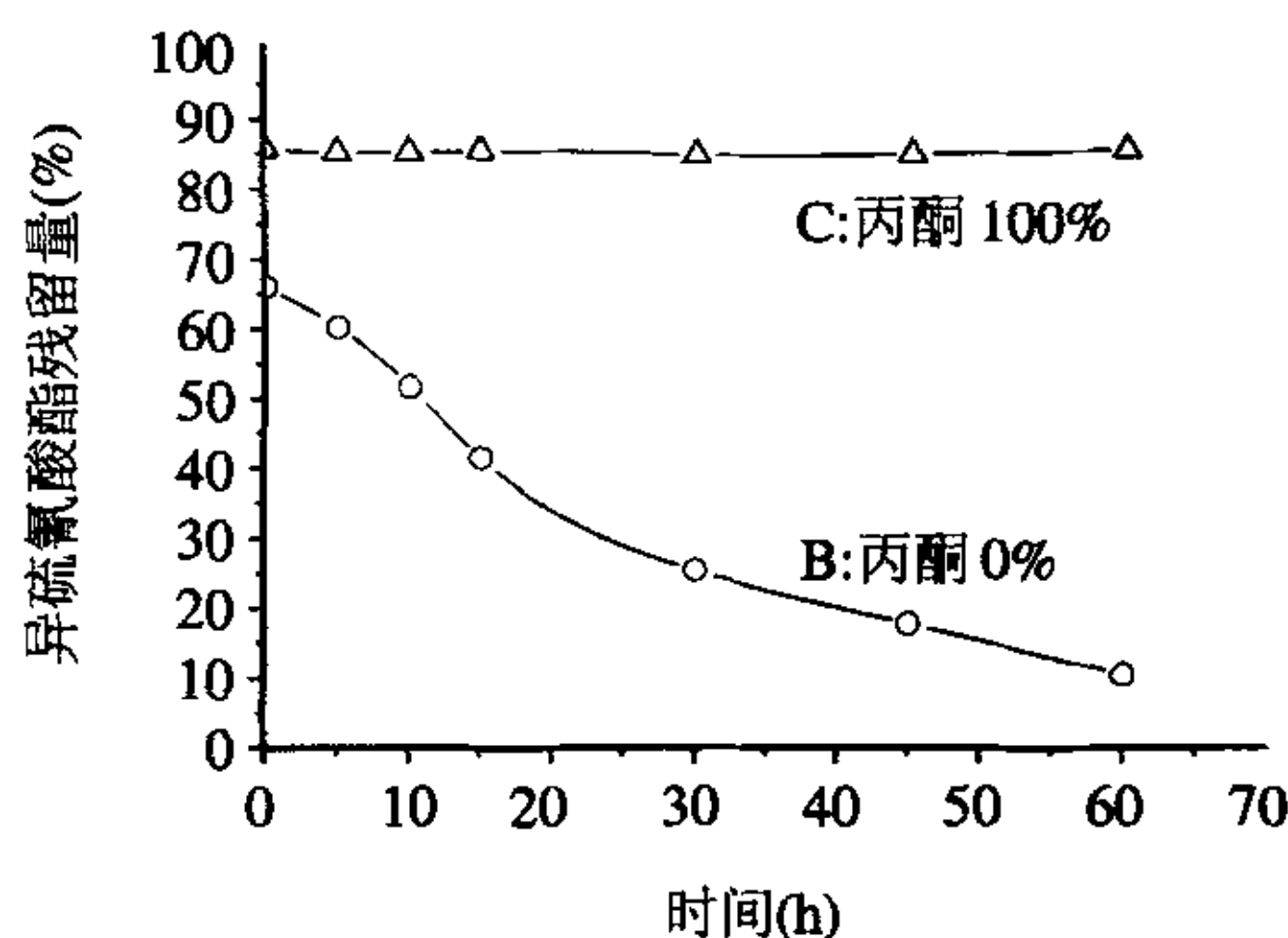


图3 超声波对ITCs水解的影响(25°C)

Fig.3 Effect of ultrasonic wave on the hydrolyzation of isothiocyanates

苦荞多肽营养饮料的研究

周小理¹, 李红敏^{1,2}, 周一鸣³, 汪雪平¹, 刘翔海¹

(1.上海应用技术学院生物与食品工程系, 上海 200233; 2.上海水产大学食品学院, 上海 200090;
3.陕西师范大学食品工程系, 陕西 西安 710062)

摘 要: 本试验以苦荞麦为原料, 采用酶解工艺将碱法浸提得到的苦荞复合蛋白水解为多肽液。并以酶解后多肽浓度和水解度为指标, 确定出制备苦荞多肽液的最佳工艺条件。试验表明: 通过先后加入 Flavourzyme 复合风味蛋白酶与 Alcalase Food Grade 水解蛋白酶对苦荞复合蛋白进行混合阶段水解的效果最好; 并采用单因素及正交试验确定出苦荞多肽营养饮料的最佳配方。

关键词: 苦荞多肽; 混合阶段酶解; 营养饮料

Research on Nutrient Beverage with Tartary Buckwheat Peptide

ZHOU Xiao-li¹, LI Hong-min^{1,2}, ZHOU Yi-ming³, WANG Xue-ping¹, LIU Xiang-hai¹

(1.Department of Biology and Food Engineering Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China;
2.College of Food, Shanghai Fishery University, Shanghai 200090, China;
3.Department of Food Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract : The Beverage was made with a material of tartary buckwheat. Extracted by the alkali process of generation, a buckwheat protein was hydrolyzed into the polypeptide solution with enzymolysis technology. A optimal processing condition for preparation of tartary buckwheat polypeptide solution was set down according to a target of polypeptide concentration and degree of hydrolysis. Showed as the result, a best effect can be acquired by processing a combined multi-stage hydrolysis, added the Flavourzyme multiple flavor protease and Alcalase Food Grade hydrolysis protease. The optimum recipe of tartary buckwheat nutrient beverage was developed from single factor experiment and orthogonal experiment.

收稿日期: 2005-09-18

基金项目: 上海市高等学校科学技术发展基金项目(03HK10); 上海市重点学科建设项目(P1501)

作者简介: 周小理(1957-), 女, 教授, 研究方向为食品资源的研究与开发。

-
- and the modulation of xenobiotic metabolizing enzymes in rats and mice[J]. Carcinogenesis, 1993, (14): 1167-1173.
- [4] Morse M A, Zu H, Galati A J, et al. Dose-related inhibition by dietaryphenethyl isothiocyanate of esophageal tumorigenesis and DNA methylation induced by N-nitrosomethylbenzylaminein rats[J]. Cancer Lett, 1993, (72): 103-110.
- [5] Nakata S, Sato J, Yamanaka H. Correlation analysis between bladder cancer and cigarette smoking in various countries[J]. Tohoku J Exp Med, 1996, 178: 169-176.
- [6] Musk S R R, Smith T K, Johnson I T. On the cytotoxicity and genotoxicity of allyl and phenethyl isothiocyanates and their parent glucosinolates sinigrin and gluconasturtiin[J]. Mutat Res, 1995, 348: 19-23.
- [7] Cejpek K, Urban J, Velisek J, et al. Effect of sulphite treatment on allyl isothiocyanate in mustard paste[J]. Food Chemistry, 1998, 62: 53-57.
- [8] 姜子涛, 李荣. 快速测定芥末油中异硫氰酸酯的含量[J]. 中国调味品, 1992, (8): 29-30.
- [9] Etoh H, Jian-Sheng Wu, Yagi A, et al. Stabilization of isothiocyanates in wasabi and horse radish by high pressure treatment and addition of proteins[J]. Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology, 1994, 41(8): 531-535.
- [10] 童林荟. 环糊精化学 - 基础与应用[M]. 科学出版社, 2001. 3.