

高温高湿对不同包装大豆分离蛋白组分及溶解性的影响

石彦国, 宿晨, 孙冰玉, 刘洪洪

(哈尔滨商业大学 黑龙江省食品科学与工程重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要: 采用不同包装形式(100% 氮气铝箔包装、80% 氮气:20% 二氧化碳铝箔包装、60% 氮气:40% 二氧化碳铝箔包装、真空铝箔包装、实际工厂包装(白板纸塑/HDPE)和 PE 包装将大豆分离蛋白(SPI)包装后在高温高湿环境(RH 80%、温度 30℃)条件下储藏 5 个月)。研究储藏环境、时间、包装条件对 SPI 的 7S/11S、巯基、二硫键及溶解性的影响。结果表明: 充气包装中的氮气能够使 SPI 的溶解性迅速增加, SPI 功能特性相对保持较好。通过对各包装中 SPI 功能特性的比较得出包装材质对湿湿度的阻隔性: 铝箔包装>工厂包装>PE 包装。通过相关性分析得出, PE 包装中 SPI 的 7S/11S 比值与其溶解性相关性不显著(0.324), 巯基含量与溶解性极显著正相关(0.922)。

关键词: 大豆分离蛋白; 储藏; 溶解性; 包装

Effect of Storage under High Temperature and Humidity on the Composition and Solubility of Soy Protein Isolate Packaged in Different Ways

SHI Yan-guo, SU Chen, SUN Bing-yu, LIU Hong-hong

(Heilongjiang Food Science and Engineering Key Laboratory, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: During storage and transport, the functional characteristics of soy protein isolate (SPI) may deteriorate, which impacts its industrial applications. In the present study, different packaging ways: packaging in aluminium foil bag vacuumed or filled with 100% nitrogen gas or a mixture of nitrogen gas and carbon dioxide (4:1 or 3:2, V/V), practical industrial packaging (packaging with white paper/plastic/high density polyethylene, HDPE) and polyethylene (PE) packaging were used to package SPI, followed by 5-month storage in high temperature (30 °C) and humidity (80%) environment in order to address the effects of storage environment and period and packaging conditions on the 7S/11S ratio, sulfhydryl group content, disulfide bond content and solubility of SPI. Nitrogen-filled packaging promptly increased the solubility of SPI and was beneficial to better maintenance of the functional characteristics of SPI. Comparatively, aluminium foil packaging was the best barrier to humidity, followed by practical industrial packaging and PE packaging. The 7S/11S ratio of PE packaged SPI had no significant correlation with its solubility, but there was a significant positive correlation between its sulfhydryl group content and solubility.

Key words: soy protein isolate (SPI); storage; solubility; packaging

中图分类号: TS206; TS214.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)19-0054-05

大豆分离蛋白(soy protein isolate, SPI)是以低温变性脱脂大豆粉为原料,经碱提酸沉等工序得到的组分较均一,机能特性较强的蛋白质,蛋白质纯度要求在 90% 以上^[1]。大豆分离蛋白除营养价值外,它还具有许多重要的功能性质,如起泡性、乳化性、溶解性、胶凝性等,这些特性可有效地改善食品的口感,增加食品的弹性、保水性、吸油性,提高贮存性等^[2-3]。

由于大豆分离蛋白组成和结构是影响功能性的一个

重要的因素,所以近几十年来国内外对这方面的研究比较关注。并且采用了 X-射线衍射、近(远)紫外、圆二色谱法^[4-6]、DSC 法^[7-8]、荧光光谱分析^[9]、傅里叶变换红外光谱法^[10]、电泳技术等技术手段来研究大豆蛋白的构效关系。但早期研究人员将改善大豆分离蛋白功能特性的焦点放在制取工艺上,而忽略了储藏过程中功能特性也会受环境等因素的影响而发生变化。目前,国内外关于储藏条件(环境条件和包装条件)对 SPI 功能特性影

收稿日期: 2010-02-02

作者简介: 石彦国(1960—),男,教授,硕士,研究方向为大豆化学与技术加工。E-mail: sby0451@163.com

响的研究较少。然而随着食品工业的发展,现代食品加工对大豆分离蛋白的功能特性要求越来越高,但是蛋白质在加工和储藏过程中,SPI 功能性质除受蛋白制备条件和蛋白本身组成结构影响外,同时也受环境因素的影响。所以,本实验对在不同储藏条件(包括环境条件和包装条件)下的 SPI 功能特性发生变化进行研究,以期对 SPI 的储藏及应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆分离蛋白(凝胶型),蛋白质含量 87.12%、水分 5.73%、脂肪 0.82%、灰分 4.91%,氮溶解指数(NSI)值 68.62%,由哈尔滨高科技大豆食品有限责任公司提供;铝箔袋;PE 拉链封口袋;复合袋(内衬袋材质:LDPE;外包装袋材质:白板纸塑);氮气、二氧化碳(市售);所用化学试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

79-1 磁力加热搅拌器 江苏金坛市中大仪器厂;Anke TDL-5-A 离心机 上海安亭科学仪器有限公司;KDN-F 自动定氮仪 上海纤检仪器有限公司;DQS-700N 呼吸式气调包装机 上海轻葩食品包装机械有限公司。

1.3 方法

1.3.1 大豆分离蛋白的包装

实际工厂包装:使用哈尔滨高科技大豆食品有限责任公司提供的双层包装袋(外包装袋:白板纸塑,内衬袋:高压低密度聚乙烯(LDPE)进行包装^[11-12]。气调包装:选择 4 种气体混合比例:1)真空;2)100% 氮气;3)80% 氮气与 20% 二氧化碳;4)60% 氮气与 40% 二氧化碳。使用呼吸式气调包装机抽真空后将预先混合的不同比例气体充入铝箔包装袋内,最后热封封口。普通包装:使用 PE 拉链封口袋包装。

1.3.2 大豆分离蛋白的储藏

经包装的大豆分离蛋白在 5 种环境条件下储藏高温高湿环境(RH80%,温度 30℃)储藏时间为 5 个月,以 30d 为一个监测周期。

1.3.3 7S/11S 比值测定

SDS-PAGE 方法^[13],加样量 20 μL,12.5% 分离胶,电流 25mA。

1.3.4 巯基和二硫键含量的测定

参考文献[14-15]的方法,即利用 5,5'-二硫代-2-硝基苯甲酸(DTNB)与游离-SH 反应,在波长 412nm 处生成有最大吸收峰的黄色物质后,采用分光光度法进一步测定吸光度而得。

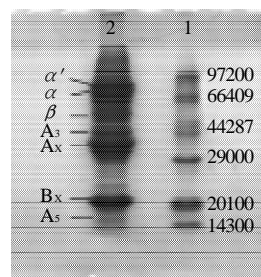
1.3.5 溶解性的测定方法

参照 NY/T 1205—2006《大豆水溶性蛋白含量的测定》方法。

2 结果与分析

2.1 大豆分离蛋白 7S/11S 比值在储藏期间的变化

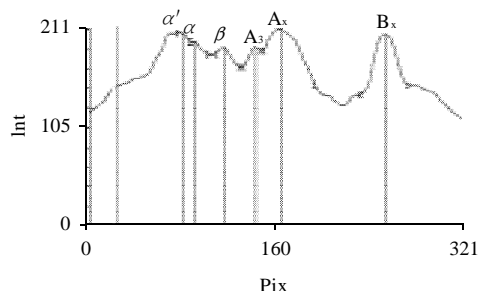
2.1.1 储藏前 SPI 的 7S/11S 比值分析



1. Marker; 2. SPI 对照样。

图 1 大豆分离蛋白对照样电泳图谱

Fig.1 Electrophoretogram of pre-storage SPI



Pix.像素; Int.大豆分离蛋白密度取整。

图 2 大豆分离蛋白密度扫描图谱

Fig.2 Density scanning of pre-storage SPI

由图 1 所示,对照样 SPI 出现了 6 条主要谱带,分别是 P74、P66、P55、P44、P36、P20,其中 P74、P66、P55 被认为是 7S 球蛋白的 α' 、 α 、 β 亚基, P44、P36 则是 11S 球蛋白的酸性亚基 A_3 、酸性亚基 A_5 (A_{1a} 、 A_{1b} 、 A_2 和 A_4), P20 则被认为是 11S 中的 B_x 亚基,而在接近凝胶底部的条带则被认为是 11S 中的 A_5 亚基。其蛋白密度扫描图谱见图 2。图 2 的 6 个峰值分别对应图 1 的 6 个主要谱带。

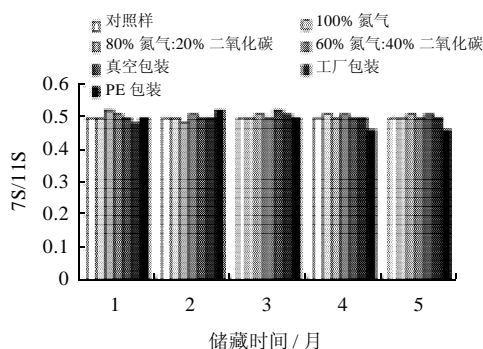
采用电泳分析软件对储藏前的大豆分离蛋白(对照样)的 SDS-PAGE 谱图进行扫描分析,从而确定大豆分离蛋白的 7S/11S 比值,结果见表 1。

表 1 储藏前的 SPI 的 7S/11S 比值的确定

Table 1 7S/11S ratio of pre-storage SPI

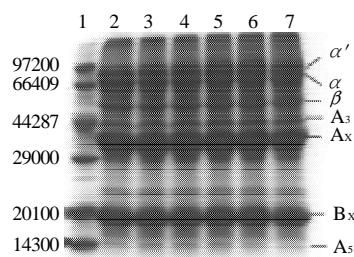
项目	7S 含量/%			11S 含量/%			7S/11S
	α'	α	β	A_3	$A_{1,2,4}$	B	
数值	9.14	10.55	13.87	10.13	30.49	25.82	0.51

2.1.2 高温高湿环境下大豆分离蛋白的 7S/11S 比值的变化



*. 与对照组相比有显著性差异 ($P < 0.05$)。

图3 RH 80%、30℃条件下不同包装的SPI的7S/11S变化图
Fig.3 Change in 7S/11S ratio of SPI packaged in different ways during storage at 30 °C and 80% humidity



1. Marker; 2. 100% 氮气; 3. 80% 氮气:20% 二氧化碳; 4. 60% 氮气:40% 二氧化碳; 5. 真空包装; 6. 工厂包装; 7. PE 包装。图5同。

图4 在RH 80%、30℃条件储藏3个月的不同包装的SPI电泳谱图

Fig.4 Electrophoretograms of SPI packaged in different ways after 3-month storage at 30 °C and 80% humidity

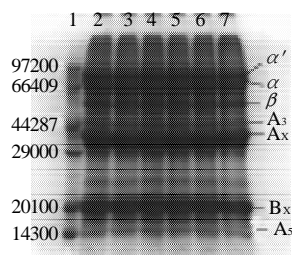


图5 在RH 80%、30℃条件储藏4个月的不同包装的SPI电泳谱图
Fig.5 Electrophoretograms of SPI packaged in different ways after 4-month storage at 30 °C and 80% humidity

由图3可知,在高温高湿条件下储藏时,除了储藏4个月的PE包装中SPI的7S/11S比值与对照样相比显著下降($P < 0.05$)外,100%氮气包装、80%氮气:20%二氧化碳包装、60%氮气:40%二氧化碳包装、真空包装和工厂包装中SPI的7S/11S比值与对照样相比在储藏期间变化均不显著($P > 0.05$)。但是从SDS-PAGE谱图(图4)

可以看出,各包装中SPI在储藏3个月后,蛋白质的亚基发生解离。从储藏4个月的SDS-PAGE的谱图(图5)上可以看出各包装中SPI的亚基均有不同程度的缺失,其中以PE包装中SPI的亚基缺失最明显,说明SPI已经发生变性。并且在SDS-PAGE图片中浓缩胶的顶端颜色加深,说明在储藏的过程中大分子物质发生了聚集。

2.2 高温高湿条件下SPI巯基和二硫键的变化

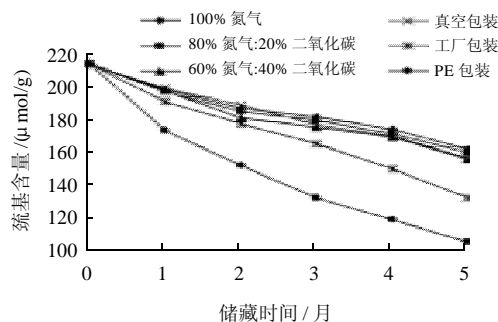


图6 RH 80%、30℃条件下不同包装的SPI的巯基含量变化图
Fig.6 Change in sulfhydryl group content of SPI packaged in different ways during storage at 30 °C and 80% humidity

由图6可知,在高温高湿环境下储藏时,各包装中SPI的巯基含量随储藏时间的延长而显著下降($P < 0.05$)。其中工厂包装和PE包装中SPI的巯基含量下降幅度大,且以PE包装中SPI的巯基含量下降幅度最大,原因是在储藏过程中,由于PE材质的阻水阻湿性较好,但是阻气性能较差,所以外界渗入的空气将SPI的大部分巯基氧化,并且在高温高湿条件下加速了巯基的氧化速度,致使巯基含量迅速下降。真空包装和充气包装中SPI的巯基含量下降缓慢,其中以100%氮气包装中SPI巯基含量下降最慢,一方面是因为铝箔材质能有效地阻止空气和湿气的侵入,降低了巯基氧化的速度;另一方面可能是由于充气包装是先将装有SPI的包装袋抽真空后再充入气体,这样能使袋内空气残留量降至最低,从而降低了巯基被氧化的机率;第三可能是惰性气体氮气的存在能够保护巯基,降低空气与SPI的接触面积,从而延缓了巯基氧化速率。

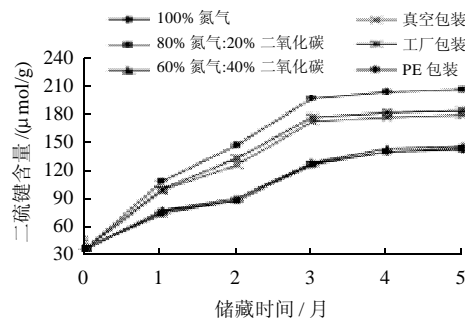


图7 RH 80%、30℃条件下不同包装的SPI二硫键含量变化图
Fig.7 Change in disulfide bond content of SPI packaged in different ways during storage at 30 °C and 80% humidity

由图7可知,在高温高湿环境下,各包装中SPI的二硫键含量随储藏时间的延长而增加,储藏到第3个月时,SPI的二硫键含量上升较缓慢。其中以PE包装中SPI的二硫键含量上升幅度最大,充气包装和真空包装中SPI的二硫键含量上升缓慢。在储藏期间,表面总游离巯基含量的下降伴随着二硫键含量的上升,表示了SPI原先内部半胱氨酸的残留量,即埋藏在大豆蛋白分子内的巯基和二硫键更多的暴露在表面。并且在储藏期间,二硫键含量显著增加也意味着通过分子内部二硫键的形成,蛋白质分子发生了聚集,SPI发生变性。

2.3 大豆分离蛋白在高温高湿环境下NSI值的变化

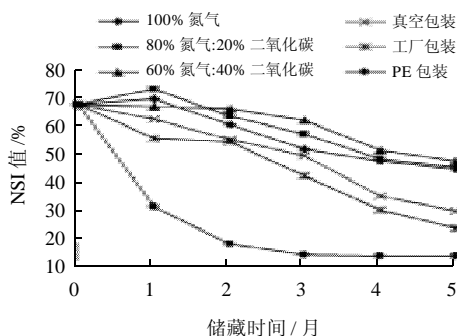


图8 RH 80%、30℃条件下不同包装的SPI的NSI变化图

Fig.8 Change in nitrogen solubility index of SPI packaged in different ways during storage at 30 °C and 80% humidity

由图8可知,3种充气包装的大豆分离蛋白在储藏过程中,其NSI值总体呈现下降趋势,且60%氮气:40%二氧化碳>80%氮气:20%二氧化碳>100%氮气。真空、工厂和PE包装中大豆分离蛋白在储藏过程中NSI值也呈下降趋势,且PE包装中SPI在储藏初期NSI值迅速下降,表明高湿高温条件能够加速SPI的变性,使SPI的溶解性迅速下降。原因可能是在储藏过程中,湿度和热等外界因素会破坏天然蛋白质分子中的氢键、离子、疏水、偶极、二硫键这些相互作用,使蛋白质亚基缺失,分子变性,分子内部的疏水基团、巯基暴露出来,从而使SPI的溶解性降低。王洪晶等^[16]研究发现,贮存过程中,残存的脂肪氧化酶可以产生自由基,使蛋白质分子在自由基的作用下,形成大而松散的聚集体,造成溶解性较差。与本实验结果相似,并且由图可知这3种包装的阻隔性能:铝箔袋包装>工厂包装>PE包装。

2.4 高温高湿环境下SPI溶解性与组分相关性分析

在高温高湿环境下储藏期结束时,以PE包装中SPI功能特性变化最大,因此选择PE包装中SPI的构效关系进行分析。由图9~11可知,在高温高湿环境下储藏时,PE包装中SPI的7S/11S比值与其溶解性相关性不显著(0.324);PE包装的SPI巯基含量与溶解性极显著正相

关(0.922);PE包装中SPI的二硫键含量与溶解性呈极显著的负相关(-0.946),二者均在 $\alpha=0.01$ 水平有显著性。

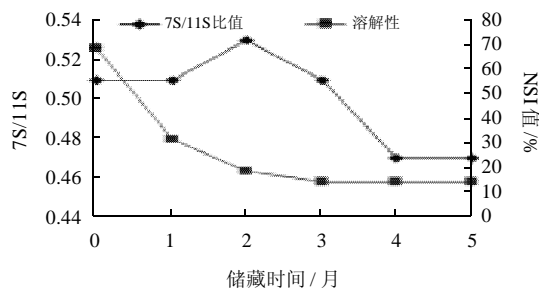


图9 PE包装中SPI的7S/11S与溶解性变化图

Fig.9 Changes in 7S/11S ratio and solubility of PE packaged SPI during storage at 30 °C and 80% humidity

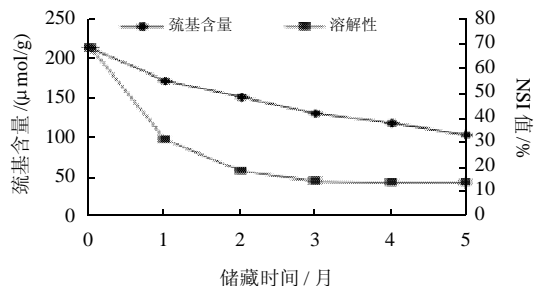


图10 PE包装中SPI的巯基含量与溶解性变化

Fig.10 Changes in 7S/11S ratio and solubility of PE packaged SPI during storage at 30 °C and 80% humidity

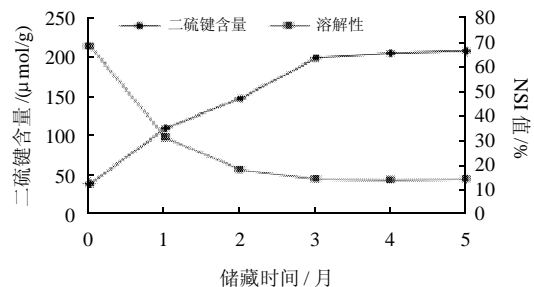


图11 PE包装中SPI的二硫键含量与溶解性变化图

Fig.11 Changes in disulfide bond content and solubility of PE packaged SPI during storage at 30 °C and 80% humidity

3 结论

在高温高湿贮藏环境(RH 80%、温度30℃)下,针对不同包装(100%氮气铝箔包装、80%氮气:20%二氧化碳铝箔包装、60%氮气:40%二氧化碳铝箔包装、真空铝箔包装、实际工厂包装:白板纸塑/HDPE和PE包装)的SPI的7S/11S、巯基、二硫键及溶解性的分析得知,在贮藏5个月期间,SPI的亚基均有不同程度的缺失,并形成一定程度的聚集;SPI的巯基含量下降,二硫键增多;溶解性下降,其中都以PE包装最为显著。PE

包装中 SPI 的二硫键含量与溶解性呈极显著的负相关。储藏条件对 SPI 溶解性产生影响的机理有待于进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 石彦国. 大豆制品工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 87-90.
- [2] 李玉珍, 肖怀秋, 兰立新. 大豆分离蛋白功能特性及其在食品工业中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2008(1): 121-125.
- [3] 李里特. 大豆加工与利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 75-78.
- [4] LIU Mingxia, LEE D S, DAMODARAN S. Emulsifying properties of acidic subunits of soy 11S globulin[J]. Agric Food Chem, 1999, 47(12): 4970-4975.
- [5] LAKEMON C M, de JONGH H H, HESSING M, et al. Soy glycinin: influence of pH and ionic strength on solubility and molecular structure at ambient temperature[J]. Agric Food Chem, 2000, 48(6): 1985-1989.
- [6] LAKEMON C M, de JONGH H H, HESSING M, et al. Heat denaturation of soy glycinin: influence of pH and ionic strength on molecular structure[J]. Agric Food Chem, 2000, 48(6): 1991-1995.
- [7] RIBLETT A L, HERALD T I, SCHMIDT K A, et al. Characterization of β -conglycinin and glycinin soy protein genotypes[J]. Agric Food Chem, 2001, 49: 4983-4989.
- [8] NAGANO T, HIROTSUKA M, MOFI H. Dynamic viscoelastic study on the gelation of 7S globulin from soybean[J]. Agric Food Chem, 1992, 40: 941-944.
- [9] MARUYAMA N, SATO R, WADA Y, et al. Structure-physicochemical function relationships of soybean β -conglycinin constituent subunits[J]. Agric Food Chem, 1999, 47: 5278-5284.
- [10] 吴玉清, 尾崎幸洋. 二维相关红外光谱研究溶液中蛋白质的结构[J]. 红外与毫米波学报, 2003(3): 161-168.
- [11] 黄俊彦, 韩春阳, 姜浩. 气调保鲜包装技术的应用[J]. 包装工程, 2007, 28(1): 44-48.
- [12] 高愿军, 熊卫东. 食品包装[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 89-90.
- [13] 哈密斯 B D. 蛋白质的凝胶电泳实践方法[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 33-45.
- [14] 李丽娜, 李军生, 阎柳娟. 分光光度法测定食品蛋白质中二硫键的含量[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 562-564.
- [15] ZHANG Lu, SUN X S. Effect of sodium bisulfite on properties of soybean glycinin[J]. Agric Food Chem, 2008, 56: 11192-11197.
- [16] 王洪晶, 华欲飞, 鄢全. 脱脂豆粕中不同脂肪氧合酶活力对大豆分离蛋白凝胶性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(5): 58-62.

知识性 学术性 趣味性

欢迎订阅 2011 年《中国包装》杂志

国内邮局发行代号: 82-527 国外发行刊号: BM-710

刊号: ISSN 1003-062X(国际标准刊号)

CN11-1168/TB(国内统一刊号)

《中国包装》杂志创办于 1981 年, 是我国包装行业历史悠久、发行量巨大的包装届刊物。《中国包装》杂志为大 16 开本(210 × 285), 月刊。出版日期为每月 18 日, 并通过全国各地邮局和中国国际图书贸易总公司向国内外公开发行。

《中国包装》杂志内容丰富、取材广泛、印刷精美, 开设的主要栏目有包装论坛、行业聚焦、绿色浪潮、海外来风、装璜设计、技术前沿、包装印刷、市场纵横、会展传真、资讯快递等。

订阅办法和注意事项:

一、 订阅手续: 可到邮局订阅, 也可直接汇款到《中国包装》杂志社发行部订阅。

二、 订费: 《中国包装》杂志全年 12 期, 每期定价 10 元, 全年 120 元(含邮费)。

三、 汇款方式:

(1) 通过银行汇款:

账户: 《中国包装》杂志社

开户银行: 中国工商银行北京市鼓楼分理处

账号: 0200003209004618274

(2) 通过邮局汇款

《中国包装》杂志社

地址: 北京市东城区东黄城根北街甲 20 号。邮编: 100010

联系电话: 010-84050297 64057024 64036046 84031635 传真: 010-84050297 64036046

http: www.chinapack.org.cn E-mail: zazhi@cpf.org.cn 或 zazhi0405@sina.com

国内总发行: 北京报刊发行局 国内订阅: 全国各地邮局 国外发行: 中国国际图书贸易总公司