

阿魏酸在大豆分离蛋白制备

可食性膜中的应用

(香港理工大学应用生物与化学科技系) 郭乾初
(暨南大学食品科技研究中心, 广州 510632) 欧仕益

摘要 在大豆分离蛋白成膜液中添加 0.5mmol/100ml 的阿魏酸能增加膜的机械强度,降低膜对水蒸气、氧气、二氧化碳和氮气的透性,同时,采用阿魏酸处理较易制备大豆分离蛋白与花生油或玉米淀粉组成的复合膜。阿魏酸能改善大豆分离蛋白成膜特性的可能机理是因为它增加了蛋白质分子之间的交联。

关键词 阿魏酸 可食性膜 大豆分离蛋白 脂肪 淀粉

Abstract The experimental results showed that addition of 0.5mmol/100ml ferulic acid into film forming solutions of soy protein isolate (SPI) increased mechanical strength and decreased permeability of water vapor,oxygen,carbon dioxide and nitrogen. And also,ferulic acid made it easy to form edible films by combination of SPI and peanut oil or SPI and corn starch,which were difficult to form intact film without addition of ferulic acid.The possible role of ferulic acid in improving film forming condition and film quality is that it increased crosslinking between amino acids in and between protein molecules.This primary investigation on role of ferulic acid in preparation of protein film proved that ferulic acid is a safe and perspective crosslinking agent for soy protein.

Key Words ferulic acid;edible film;soy protein isolate;oil;starch

中图分类号: TS202.3 文献标识码: A
文章编号: 1002-0306(2002)01-0024-03

可食性包装膜可由蛋白质、多糖、脂肪或三者组合制备^[1]。三类物质中,以蛋白质最具吸引力。原因有三,首先采用蛋白质制备的膜透气性很低。研究表明,当湿度较低时,大豆蛋白膜对 O₂ 的透性比低密度 PE 膜、甲基纤维素膜、淀粉和果胶膜分别低 500、260、540 和 670 倍^[2];其次,蛋白膜的机械特性优于多糖和脂肪膜,因为蛋白质结构特殊(由 20 种氨基酸组成),可以产生特殊的食品功能特性,特别是分子之间的交联作用较为强烈^[3];第三,它可提高食品的营养价值。不过,与人工合成膜相比,其机械强度仍不令人满意,且对水蒸气的透性较高,在高湿度条件下更是如此^[5]。目前在改善其机械强度上已取得了一些进展,研究表明,棉子酚、甲醛、戊二醛、谷氨酰胺转移酶、超声波、一些氧化剂(增加蛋

白质二硫键的形成)和辐射处理都能增加蛋白质的交联,从而增加其抗拉伸力和抗撕裂力^[5-9]。

阿魏酸是广泛存在于植物界的一种酚酸,它可使蛋白质与多糖、多糖与多糖之间产生交联^[10-14],安全无毒,且具有许多独特的功能,目前日本已将之作为天然食品添加剂^[11]。不过,还没有采用阿魏酸作交联剂生产蛋白膜的报道。本研究在这方面作初步研究,观察阿魏酸对大豆蛋白膜及其与脂肪、淀粉复合膜的机械特性和透气性的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆分离蛋白(SPI)由华南理工大学食品系吴晖老师提供,蛋白质含量 93%;精制花生油市售;甘油、阿魏酸和玉米淀粉购自 Sigma 公司。

1.2 膜的制备

采用 SPI 制备以下几种膜 a.SPI 膜 成膜溶液为 5%的 SPI (w/v)和 3%的甘油 (w/v) b.SPI-阿魏酸膜 在 a 成膜溶液中加入 0.5mmol/100ml 阿魏酸 c.SPI-油膜 在 a 成膜溶液中加入 0.5g/100ml 的精制花生油,同时设置添加与不添加 0.5mmol/100ml 阿魏酸处理 d.SPI-淀粉膜 在 a 成膜溶液中加入 1.0g 玉米淀粉,并设置添加与不添加 0.5mmol/100ml 的阿魏酸处理。

配制好各成膜溶液后,将溶液的 pH 用 0.1mol/L 的 NaOH 和盐酸调节至 8.5,在 85℃的水浴中搅拌反应 30min,冷却至室温,将溶液倒至投影胶片上,铺开,以 10°左右的倾斜度流延,在室温下放置 1h 后移入 40℃干燥器中干燥 24h。揭膜,将膜放入干燥器中保存。

1.3 对水蒸气透性的测定

取直径 3cm、深 4cm 的圆形敞口玻璃杯,加入 3g 干燥的 CaCl₂,将各供试膜剪裁成直径 7cm 的膜,用千分尺测定 5 个点的厚度,盖住杯口,膜与杯之间的接口用石蜡封住。而后将各杯置于 25℃的干燥器中,干燥器底部分别加入 1000ml 的蒸馏水或 KBr、NaCl 和 MgCl₂ 的饱和溶液,以使干燥器中保持 100%、83%、75%和 33%的相对湿度。每 12h 称量 1 次,持续 1 周。通过杯重的增加量确定水蒸气的透过量。按

收稿日期: 2001-05-23

Aydinli 和 Kaya [15,16] 的方法计算水蒸气的过膜速率 (WVTR) 和透性 (WVP)。纯水在 25℃ 时的饱和水蒸气压为 3.1671 kPa, 各饱和盐溶液的水蒸气压则可用其相对湿度乘以纯水同温度下的饱和水蒸气压 (3.1671 kPa) 获得。

1.4 透气性测定

按 Sterern 等 [17] 的方法在 25℃、相对湿度 85% 的条件下测定了各膜对 O₂、CO₂ 和 N₂ 的透性。三种气体的操作压力都为 0.4 MPa。采用下列公式计算几种膜对 3 种气体的透性：

$$P = (\Delta V / \Delta t) \cdot l / \Delta p \cdot A$$

其中 P 为透气性 (cm³·cm/cm²·s·MPa) ΔV 为透过膜的气体体积 Δt 为时间 (s) l 为膜厚度 (cm) Δp 为膜两侧的压力差 (MPa) A 为膜透过气体的有效面积。

1.5 机械特性的测定

按 Jangchud [18] 的方法, 采用 Instron 测试仪测定各膜的抗拉强度 (TS) 和断裂伸长率 (E)。测定前先将膜在 50% 的相对湿度下平衡 48h, 每种膜测定 5 个样, 每样品大小为 2.54×12cm。

1.6 透光率的测定

将各膜切成 5×3cm 大小, 贴在比色皿 (1cm) 的一侧, 在 500nm 下的测定其透光率, 以空皿做空白。

1.7 SPI 交联度的测定

将各反应后的成膜溶液冷却后, 用去离子水稀释 30 倍, 在 440nm 处测定 OD 值以判断其交联度 [14]。

数据统计: 除特别说明外, 每测定都设 3 次重复, 采用 SPSS9.0 统计并进行多重比较。

2 结果与讨论

本试验中, 不加阿魏酸时, SPI-淀粉和 SPI-花生油成膜液都不能很好成膜, 主要表现为制膜时开裂

和膜干燥后易碎, 故未能进一步测定其理化特性。

2.1 水蒸气透性

在 4 个相对湿度 (RH) 下, 添加阿魏酸都能降低膜对水蒸气的透性 (表 1)。与纯 SPI 膜相比, SPI 和花生油制备成的复合膜 (添加阿魏酸) 在低 RH 下显著降低水蒸气的透性; 而在高的 RH 下, 特别是在 RH 为 100% 时, 它对水蒸气的透性则高于纯的 SPI 膜 (表 1)。我们推测, 这可能是因为在 RH 增高时, 膜吸水, 从而使蛋白质和油脂之间的结合松散, 导致透水性增加。实验中发现, 当 SPI-油膜在纯水饱和水蒸气压下放置 1d 后膜变得较粘, 触之感觉到有油析出。SPI-淀粉膜对水蒸气的透性显示出与 SPI-油膜特性相似的性质 (表 1)。

2.2 透气性

透气性是衡量包装膜的一个重要指标, 对氧气的透性低能延缓食品的氧化变质; 对氮气和二氧化碳的透性低则有利于充气包装。结果表明, 供试膜对 3 种气体的透性都表现为 CO₂>N₂>O₂, 添加阿魏酸降低 SPI 膜对 3 种气体的透性, 而花生油则增加膜对这些气体的透性, 但淀粉似乎对 SPI 膜的透性影响不大 (表 2)。

2.3 阿魏酸对机械强度和透明度的影响

阿魏酸及阿魏酸与淀粉联合处理增加膜的抗拉强度, 降低断裂伸长率, 而花生油与阿魏酸联合处理则使两者都降低 (表 3)。由 SPI 和淀粉组成的复合膜透明度最高, 但花生油则使膜的颜色变黄, 并降低透明度 (表 3), 说明由 SPI 和淀粉制备成的复合膜会更受人欢迎。

2.4 阿魏酸对蛋白质交联的影响

根据 O'Connell [14] 的观点, 蛋白质的交联度可通过在 440nm 处进行比浊来判断。我们的实验中, 在

表 1 几种膜在不同 RH 下对水蒸气的透性

可食膜	RH (%)	膜平均厚度 (μm)	WVTR (g/h·m ²)	WVP (g·m/Pa·h·m ²)
SPI	100	87±2	36.14±0.62 ^j	(9.87±0.16)×10 ^{-4h}
	83	86±1	23.10±1.18 ^{fg}	(7.27±0.44)×10 ^{-4ke}
	75	86±3	21.66±2.41 ^f	(7.88±0.87)×10 ^{-4ef}
	33	86±2	10.66±0.51 ^c	(8.81±0.41)×10 ^{-4g}
SPI+FLA	100	82±1	30.78±1.08 ⁱ	(8.04±0.34)×10 ^{-4f}
	83	83±2	27.18±1.18 ^h	(8.94±0.38)×10 ^{-4g}
	75	82±1	19.64±0.12 ^e	(6.83±0.11)×10 ^{-4kl}
	33	83±2	8.83±0.59 ^b	(6.98±0.40)×10 ^{-4kl}
SPI+油+FLA	100	81±1	47.56±1.18 ^k	(1.22±0.03)×10 ⁻³ⁱ
	83	82±1	25.81±1.18 ^h	(8.01±0.38)×10 ^{-4f}
	75	80±0	18.96±2.0 ^e	(6.51±0.05)×10 ^{-4c}
	33	81±2	7.13±20 ^a	(5.57±0.16)×10 ^{-4b}
SPI+FLA+淀粉	100	83±2	37.30±0.20 ^j	(9.66±0.04)×10 ^{-4h}
	83	81±1	23.78±1.18 ^g	(7.42±0.38)×10 ^{-4kl}
	75	81±0	13.87±0.09 ^d	(4.79±0.03)×10 ⁻⁴ⁱ
	33	82±1	6.66±0.59 ^a	(5.23±0.46)×10 ^{-4ab}

注: FLA 阿魏酸, SPI 大豆分离蛋白; WVTR 水蒸气透过速率 (water vapor transmission rate); WVP 水蒸气透性 (water vapor permeability)。表中数据为平均数±SD, 在 5% 的水平上进行多重比较。

表 2 几种膜的透气性

	透性 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}$)		
	CO_2	O_2	N_2
SPI	$(7.83 \pm 0.27) \times 10^{-8c}$	$(2.34 \pm 0.03) \times 10^{-8b}$	$(6.49 \pm 0.16) \times 10^{-8c}$
SPI+FLA	$(6.41 \pm 0.16) \times 10^{-8a}$	$(1.99 \pm 0.03) \times 10^{-8a}$	$(5.52 \pm 0.16) \times 10^{-8a}$
SPI+油+FLA	$(8.34 \pm 0.13) \times 10^{-8d}$	$(2.60 \pm 0.02) \times 10^{-8c}$	$(7.57 \pm 0.17) \times 10^{-8d}$
SPI+FLA+淀粉	$(7.21 \pm 0.07) \times 10^{-8c}$	$(2.04 \pm 0.04) \times 10^{-8a}$	$(5.94 \pm 0.09) \times 10^{-8c}$

表 3 阿魏酸对几种膜的机械特性和透明度的影响

膜	抗拉强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	透光率 (%)
SPI	3.52 ± 0.08^a	157.6 ± 3.5^a	70.77 ± 0.45^b
SPI+FLA	4.26 ± 0.15^b	149.4 ± 5.0^b	74.63 ± 0.73^c
SPI+oil+FLA	3.26 ± 0.11^a	134.2 ± 2.5^c	57.30 ± 1.05^a
SPI+FLA+Starch	4.78 ± 0.65^c	146.0 ± 9.9^d	84.43 ± 1.31^d

E=拉伸断裂时膜的长度/测定膜的长度 (%)

参考文献

- 1 Gontard, N. et al. In Food Packaging and Preservation; Mathlothi, M. Ed; Blackie Academic and Professional: New York, Chapter 9, 1994.
- 2 Cuq B et al. Cereal Chem, 1998, 75(1):1
- 3 Cuq B et al. J. Food Sci, 1995, 60(6):1369

表 4 阿魏酸对成膜溶液在 440nm 处的吸光度的影响 (稀释 30 倍)

未加热的 SPI 溶液	SPI	SPI+FLA	SPI+油+FLA	SPI+油	SPI+FLA+淀粉	SPI+淀粉
0.050 ± 0.001^a	0.204 ± 0.004^b	0.223 ± 0.003^c	0.218 ± 0.002^c	0.287 ± 0.003^d	0.303 ± 0.006^e	0.541 ± 0.003^f

SPI 溶液中添加阿魏酸能增加溶液的吸光度 (表 4), 表明阿魏酸能促进蛋白质分子间的交联。有趣的是, 在 SPI-花生油溶液和 SPI-淀粉溶液中添加阿魏酸则大大降低了溶液的浊度。其详细机理还不十分清楚, 有可能是因为阿魏酸促进了蛋白质与淀粉或油脂间的结合, 从而降低了因两者加入而增加的浊度。

3 结论

总之, 在 SPI 中添加少量阿魏酸能增加蛋白膜的机械强度, 降低膜对水蒸气、氧气、二氧化碳和氮气的透性, 表明阿魏酸能增加蛋白质等大分子间的交联, 改善蛋白膜的特性。并且, 它使得采用 SPI 与淀粉和油脂制备复合膜变得较为容易, 说明采用阿魏酸做交联剂用于可食性包装膜的制备有一定的应用前景。当然, 本研究只是初步探索, 有必要进一步确定阿魏酸的最佳用量和制备膜的最佳条件。

- 4 Gontard N et al. J Food Sci, 1993, 59(1):206
- 5 Marquie C et al. J. Agric Food Chem, 1995, 43(10):2762
- 6 Takahashi K et al. Biosci, Biotechnol, Biochem, 1999, 63(12):2144
- 7 Morel MH et al. J. Agric Food Chem, 2000, 48(1):186
- 8 Banerjee R et al. J Food Sci, 1996, 61(4):824
- 9 Liyama K et al. Plant Physiol, 1994, 104(2):315
- 10 凌关庭主编. 天然食品添加剂. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 11 欧仕益, 等. 中药材, 2001, 24(3):220
- 12 Ou, S et al. Food Chem, 2001, 74(1):91
- 13 O'Connell J E et al. Int Dairy J, 1999, 9(2):523
- 14 ASTM standard test method for water vapor transmission of materials. Designation E96-93, 701-708(1993)
- 15 Aydinli M et al. Lebensm.-Wiss. U-Technol, 2000, 33(1):63
- 16 Kaya S et al. J Food Engineering, 2000, 43(1):91
- 17 Stern S A et al. Modern Plastics, 1964, 42(2):154
- 18 Jangchud A et al. J Food Sci, 1999, 64(1):153

速冻食品及冰淇淋新技术的发展

——记广东 (2002) 国际速冻食品及冰淇淋新技术交流会

由广东省食协添加剂专业委员会主办, 广州市味研生物工程科技有限公司、上海长建实业有限公司等单位承办的广东 (2002) 国际速冻食品及冰淇淋新技术交流会于 2001 年 12 月 10 日在广州番禺莲花山丽江渡假花园隆重召开。

会议讨论中国加入 WTO, 冷食产品的发展趋势, 冷食产品新技术、新原料的推广及应用。

广州味研生物工程科技公司的总经理邱燕翔先生讲述了天然肉类提取物天然、美味、营养的特点。并以天然肉类提取物为味型平台, 论述了速冻食品口味的整体解决方案。

本届会议得到了与会冷食厂家的一致好评, 促进了广东冷食业的整体发展。

(本刊记者 张德群)