

微波辐射对大豆浓缩蛋白溶解性的影响<sup>\*</sup>熊 健<sup>1</sup> 冯凌凌<sup>1</sup> 叶 君<sup>2</sup>

1(华南理工大学轻工与食品学院, 广州, 510640) 2(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广州, 510640)

**摘 要** 蛋白质的溶解性对其发挥功能性质具有重大的意义。文中的目的是研究微波辐射时间和功率对大豆浓缩蛋白(SPC)溶解性的影响,并固定微波辐射时间和功率,考查巯基乙醇浓度和表面活性剂对SPC溶解性的影响,以期得到浓缩蛋白溶解最好的条件。

**关键词** 微波,大豆浓缩蛋白,氮溶指数,表面活性剂

以前,人们一直认为大豆蛋白的营养价值远比动物蛋白的低,忽视了大豆蛋白营养价值。通过研究发现大豆蛋白中除了蛋氨酸较少之外,其他7种人体必需氨基酸接近FBN(food and nutrition board)推荐值<sup>[1]</sup>。大豆蛋白不但具有高营养性,并且具有良好的功能性质,使其得以在食品、材料、化工等行业中广泛应用。

大豆蛋白的功能性质一般都需要在溶解时才能体现出来,所以大豆蛋白的溶解性对大豆蛋白的应用具有重大的意义。大豆分离蛋白(SPI)蛋白含量高,溶解性好,已经广泛应用于工业中。但SPI采用碱溶酸沉法制备,在生产过程中腐蚀设备和污染环境,同时还具有豆腥味和胀气因子<sup>[2]</sup>。醇法大豆浓缩蛋白(SPC)的风味和色泽好,生产过程中对设备腐蚀小,污染环境程度小,能回收利用乙醇<sup>[3]</sup>,生产工艺符合目前提倡的绿色化学的要求。但SPC在醇洗脱过程中变性剧烈,溶解性差。因此,研究提高SPC的溶解性具有理论、应用意义。

微波是一种频率由300 MHz至300 GHz的电磁波,对极性分子能产生高速的振动作用,使极性分子的结构发生了变化,从而起到改性的作用。

文中考察了一定的微波时间和功率下巯基乙醇浓度和表面活性剂对SPC溶解性的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与实验仪器

大豆浓缩蛋白(荷兰进口)。

巯基乙醇, SDS, Tween80, NaOH, 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 市

售,均为分析纯。

微波炉(美的家用PJ21F-B型,总功率700 W,五挡调控),凯氏定氮仪,高速离心机,磁力搅拌器。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 微波辐照辐射

配制质量分数2%的SPC分散液100 mL,调到所需pH值,经玻璃棒充分搅拌后,进行微波辐照辐射。

#### 1.2.2 SPC溶解性测定<sup>[4]</sup>

大豆蛋白溶解性是以SPC的氮溶指数(NSI)来表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 微波辐射时间对SPC溶解性的影响

在pH11.0,微波功率为280 W下,考察了微波辐射时间对SPC溶解性的影响,结果如图1所示。

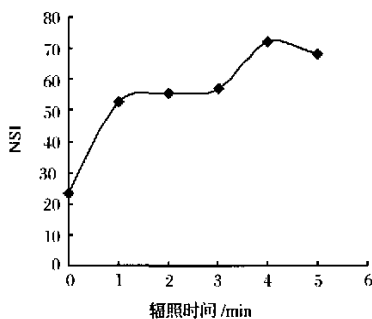


图1 辐照时间对SPC溶解性的影响

从图1中可看出,没经过微波辐射的样品,SPC的NSI为24,而经过微波辐射后,NSI迅速升高。在1~3 min阶段,SPC的NSI变化不大,微波辐射4 min的样品NSI最高;4 min后,随着微波辐射时间,SPC的NSI反而降低。

蛋白质中极性分子在高频率的微波场中变成有

第一作者:博士,副教授。

<sup>\*</sup>国家自然科学基金(No. 20436020)和(No. 50573025),广东省“十五”攻关农产品加工重大专项资助(No. A20301)

收稿日期:2005-10-20,改回日期:2005-12-12

序极性分子并且发生高速的振荡作用,引起蛋白质等极性分子基团电性质变化;蛋白质分子之间频繁碰撞、摩擦和挤压,产生的热作用和机械作用使蛋白质结构发生变化<sup>[5]</sup>。尽管微波量子能不能破坏蛋白质分子内的共价键,但对氢键、范德华力、疏水键、盐键等蛋白质的高级结构次级键具有一定的破坏作用。

SPC的次级键在微波场中受到破坏, $\alpha$ -螺旋和 $\beta$ -折叠都发生改变。在碱性 pH 范围内,蛋白质表面具有较多的负电荷,在微波场中振荡更加强烈,SPC 致密的结构容易受到破坏,水分子较容易进入球蛋白内部同蛋白分子发生水合作用,从而提高 SPC 的溶解性。随着微波时间的延长,微波的热作用使蛋白质的球形结构变为棒状结构,疏水基团暴露,疏水残基相互作用形成网络,又会使蛋白的溶解性降低。在本文的实验条件下,微波 4 min 得到的样品溶解性最好。

## 2.2 微波功率对 SPC 溶解性的影响

在 pH 11.0,微波辐射时间为 4 min 下,考察了微波辐射功率对 SPC 溶解性的影响,结果见图 2。

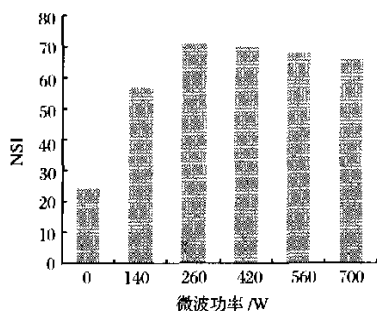


图2 辐照功率对 SPC 溶解性的影响

从图 2 中可以看出,在没有用微波辐射时,SPC 的 NSI 仅为 25,而经过在功率为 140 W 下辐射 4 min 后,NSI 已经上升至 55 左右;在功率为 280 W 下辐射的样品溶解性最好,NSI 达到了 70 以上。随着微波功率的增大,SPC 的 NSI 又逐渐降低,但降低的幅度不大。SPC 在高温下有发生热变性形成聚集体趋势,但由于高速物质产生的剪切及搅拌、涡动作用,流体中任何一个很小部分相对于另一部分做高速运动,一SH 和一S—S 团体之间无法正确趋向并形成二硫键,防止聚集体进一步聚集;然而在聚集体内部蛋白质分子位置相对固定,有利于聚集体内二硫键的形成,这反过来又降低一SH 基团浓度及聚集体之间形成二硫键而结合,使改性大豆浓缩蛋白的分子聚集体具有一疏水核心,外层被亲水基团包围,类似于天然可溶性蛋白分子<sup>[6]</sup>。提高微波功率,增强对 SPC 分

散液的搅拌、涡动作用,促使二硫键断裂成为巯基,防止蛋白分子之间的聚集作用,从而提高了 SPC 的溶解性。但过于提高微波功率,又会反过来促进二硫键的形成,同时在较高的微波功率下,蛋白的球形结构被破坏,变成棒状结构,大量疏水基团外露,反而降低了 SPC 的溶解性。在本文实验条件下,在功率为 280 W 下微波辐射 SPC 溶解性最好。

## 2.3 巯基乙醇浓度对 SPC 溶解性的影响

天然大豆蛋白中的 11S 存在 23 个二硫键和 2 个巯基,但 7S 只有 2 个二硫键,没有巯基存在<sup>[7]</sup>。二硫键对于保持大豆蛋白结构和物理化学性质起到非常重要的作用。还原二硫键将会改善大豆蛋白的溶解性<sup>[8]</sup>。

文中在 pH 11.0,波辐射时间为 4 min,微波辐射功率为 280 W,SDS 浓度为 0(对照样)和质量分数 0.5% SDS 下,考察了巯基乙醇浓度对 SPC 溶解性的影响,结果见图 3。

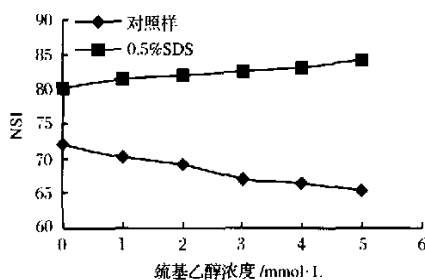


图3 巯基乙醇对 SPC 溶解性的影响

从图 3 中可看出,在没有添加 SDS 时,SPC 的溶解性随着添加的巯基乙醇浓度的增大而降低。这可能是因为,在没有表面活性剂或者变性剂存在的条件下,巯基乙醇难以还原 SPC 中的二硫键,反而跟 SPC 的巯基发生作用而结合成二硫键,使溶解性有所降低。当分散液中存在 SDS 时,SPC 溶解性较没有添加 SDS 的高,并且随着巯基乙醇浓度升高而增大。这可能是因为 SDS 具有两亲性,其长的脂肪链能同包含在球蛋白内部的疏水基团结合,改变球蛋白的球形结构,变为棒状结构,同时使包含在内部的二硫键暴露出来,使得二硫键受到巯基乙醇的还原作用,进一步破坏 SPC 中的二硫键;同时,SDS 还能增大 SPC 表面负电荷,从而提高了蛋白质的溶解性。

## 2.4 表面活性剂对 SPC 溶解性的影响

在波辐射时间为 4 min,微波辐射功率为 280 W 下,考察了对照样品、0.5% SDS 和 0.5% Tween80 对 SPC 溶解性的影响,结果见图 4。

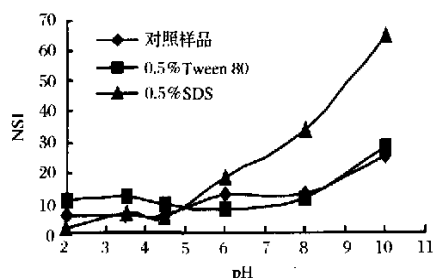


图4 表面活性剂对 SPC 溶解性的影响

从图4中看出,不同类型的表面活性剂对 SPC 溶解性的影响也不同。SPC 在酸性 pH 范围溶解性很差,在等电点处,溶解性并没有明显的降低,不像大豆分离蛋白的溶解曲线那样会出现“V”图。在 pH 值低于等电点(pH 4.5)时,添加 Tween80 的 SPC 分散液溶解性最好,添加 SDS 的最差。但当 pH 等电点高于等电点时,添加 Tween80 对 SPC 的溶解性影响不大,跟对照样差别不大,而添加 SDS 的 SPC 溶解性有较大增加,远高于添加 Tween80 的样品和对照样。

图4的结果更加能证明 SDS 提高 SPC 的溶解性主要是依靠其负净电荷,提高蛋白质表面的排斥力和提高蛋白质分子的亲水性去提高 SPC 的溶解性。在 pH 值低于等电点时,SPC 分散液表面有正净电荷,但因为 pH 值离等电点不远,蛋白质分子之间的排斥力较小,所以溶解性较低。在 pH 值低于等电点时,添加 SDS 的 SPC 的溶解性较添加 Tween80 和对照样的低,这是因为 SDS 中的阴离子中和了 SPC 分散液中的净正电荷,使蛋白质表面电荷趋于中性,蛋白质分子之间的结合力增加,蛋白质结构趋于稳定,溶解性降低,在 pH 2.0 时,溶解性最差。而添加 Tween80 的样品,因为 Tween80 的表面并没有净电荷,所以 SPC 的溶解性仍然是在 pH 4.5 时最低。在 pH 值高于等电点时,蛋白质表面存在负净电荷,而添加 SDS 能进一步增加蛋白质的表面负电荷,所以当 SPC 液的 pH 值高于等电点时,添加 SDS 能迅速提高 SPC 的溶解性。而添加 Tween80 对 SPC 的溶解性并没有提高作用,也说明了表面活性剂提高 SPC 的溶解性主要是依靠其表面净电荷。

在 pH 7.0,波辐射时间为 4 min,微波辐射功率为 280 W 下,考察了 SDS 质量分数对 SPC 溶解性的影响,结果见图5。

从图5中看出, SPC 的 NSI 随着添加的 SDS 的浓度增大而升高,当 SDS 质量分数为 1.5% 时达到最高,SDS 继续升高时,NSI 值又开始降低,结果同

Sathe<sup>[9]</sup>等人的研究结果一致。SDS 能显著地提高 SPC 的溶解性。在不太高的 pH 条件下,NSI 就能提高到 60 的水平,SPC 分散液无需将 pH 值调到很高才能获得较好的溶解性。

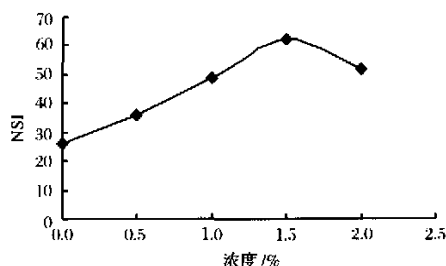


图5 SDS 质量分数对 SPC 溶解性的影响

在较低的浓度下,SDS 就能改变蛋白质的结构。SDS 同蛋白质的作用,起始阶段是静电作用,SDS 中的一  $\text{SO}_3^-$  吸附大豆蛋白表面的正电荷,随后,SDS 中的疏水基团通过疏水作用束缚蛋白质的非极性基团<sup>[10]</sup>。SDS 的作用并不能破坏二硫键,但能够阻止蛋白质分子的疏水键的交联<sup>[11]</sup>,这是因为 SDS 的疏水键能同蛋白质中的疏水残基发生作用。同时,SDS 能增加蛋白质分子链的表面负电荷<sup>[12]</sup>。

### 3 结论和展望

(1)SPC 的溶解性随着微波功率增大和微波辐射时间延长均有所提高,分别在微波辐射 4 min、280 W 下溶解性最好,但继续增大微波功率和延长微波辐射时间时,SPC 溶解性又有所下降。

(2)巯基乙醇能提高 SPC 的溶解性,添加的巯基乙醇浓度越大,SPC 溶解性越好。

(3)SDS 对 SPC 的溶解性具有显著的提高,而 Tween 80 对 SPC 的溶解性几乎没有任何提高。SPC 溶解性随着 SDS 浓度的提高而增大,当添加 SDS 浓度为 1.5% 时,SPC 溶解性最好。

影响 SPC 溶解性的因素很多,本文仅仅考查了微波时间和功率、微波辐照下巯基乙醇浓度和表面活性剂 SPC 溶解性对 SPC 溶解性的影响。本文作者将更加全面考查各种因素对 SPC 溶解性的影响,考查 SPC 较佳的溶解条件和溶解性改善的机理,对以后 SPC 改性具有重大的意义。其他因素的影响将另文报道。

### 参考文献

- 1 Rakesh Kumar, Veena Choudhary, Saroj Mishra I K, et al.

- Adhesives and plastics based on soy protein products[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16: 155~172
- 2 李里特,王海. 功能性大豆食品[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2002
  - 3 张梅,周瑞宝,米宏伟,等. 醇法大豆浓缩蛋白物理改性研究[J]. 粮食与油脂, 2003(8): 3~5
  - 4 Anupam Malhotra, John N C. The effect of surfactants on the solubility, zeta potential, and viscosity of soy protein isolates [J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18: 101~108
  - 5 周家春. 食品工业新技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005
  - 6 Yu Fei Hua, Pei De Ni. Mechanism of physical modification of insoluble soy protein concentrate. [J]. JAOCS. 1996, 73 (8): 1 067~1 070
  - 7 李里特,李再贵,殷丽君. 大豆加工与利用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003
  - 8 Silvana Petrucci, Maria Cristina Aón. Partial reduction of soy protein isolate disulfide bonds[J]. J Agric Food Chem, 1995, 43: 2 001~2 006
  - 9 Sathe S K, Salunkhe D K. Solubilization and electrophoretic characterization of the Great Northern bean proteins[J]. J Food Sci, 1981, 46: 82~88
  - 10 Xiaoqun Mo, Xiuzhi Sun. Thermal and mechanical properties of plastics molded from sodium dodecyl sulfate-modified soy protein isolates [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 8(4): 161~166
  - 11 Kitabatake N, Doi E. Improvement of protein gel by physical and enzymatic treatment [J]. Food Rev Int, 1993, 9: 445~471
  - 12 Jong W R, Aristippos G, Curtis L W, et al. Sodium dodecyl sulfate treatment improves properties of cast films from soy protein isolate [J]. Industrial Crops and Products, 2002, 15: 199~205

## The Effects on Solubility of SPC by Microwave Radiation

Xiong Jian<sup>1</sup> Feng Lingling<sup>1</sup> Ye Jun<sup>2</sup>

1(College of Light Industry & Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2(State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**ABSTRACT** Solubility of soy protein is critical for its functional properties. The effects on the solubility of SPC (Soy Protein Concentrate) by microwave radiation, mercaptoethanol and surfactants under invariable time and power of microwave were studied and optimal method was discussed.

**Key words** microwave, soy protein concentrate, nitrogen solubility index, surfactant

### 行业动态

#### 我国食品工业总产值年均增长逾 15%

“十五”期间(2001~2005年),在相关科技攻关计划项目的支撑下,以食品加工为主的中国农产品加工业实现了快速发展。从1999~2004年,中国食品工业总产值年均增长幅度超过15%。

据相关资料显示,1999年中国食品工业总产值为7 828亿元,农业总产值为24 542亿元,食品工业总产值与农业总产值之比仅为0.32:1;到2004年,中国食品工业总产值已超过16 000亿元,年均增长幅度超过15%,食品工业总产值5年翻了1番。

科技部有关负责人表示,经过近5年的努力,目前以食品加工为主的农产品加工业已经成为国民经济中最具发展活力和后劲的重要支柱产业之一,在农业结构调整、农民增收和农村劳动力的转移中发挥了不可替代的作用。

### 政策法规标准

#### 绿色食品包装准则将于 2006 年实施

针对食品包装中普遍存在的苯超标问题,我国制定的《绿色食品包装通用准则》将于2006年发布实施。

据悉,根据规定,塑料制品不允许使用发泡聚苯乙烯、聚氨酯等产品。金属类包装、玻璃制品不应使用对人体和环境造成危害的密封材料和内涂料;塑料制品不允许使用发泡聚苯乙烯、聚氨酯等产品;外包装应有明示材料使用说明及重复使用、回收利用说明及绿色食品标志,印刷外包装的油墨或贴标签的黏合剂应无毒,且不应直接接触食品。

国家认监委官员表示,食品包装材料的强制性认证标准预计年内将正式执行,企业从原材料采购到生产工艺,再到产品使用过程中人体的安全,包括使用完的废弃物对环境的安全都有严格的规定,只要一个方面达不到要求就不允许生产。