

## 大豆分离蛋白膜的 DSC 分析\*

姜 燕<sup>1</sup>, 唐传核<sup>2</sup>, 温其标<sup>2</sup>

1(广东工业大学轻工化工学院, 广东广州, 510006); 2(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州, 510641)

**摘 要** 采用差示扫描量热法(DSC), 研究不同相对湿度(RH)条件下, 大豆分离蛋白(SPI)膜的热特性以及谷氨酰胺转移酶(TGase)改性对热特性的影响。对于 SPI 膜, 无论是对照膜还是 TGase 改性膜, 蛋白膜的热稳定性随着 RH 的增高而下降。TGase 改性改变了 SPI 膜吸热峰出现的位置与数量。在同一 RH 条件下, TGase 改性膜更易失去水分。TGase 改性使 SPI 膜的耐热特性基本未变。

**关键词** 蛋白膜, 大豆分离蛋白, 热特性

蛋白质膜开发和研究主要集中在蛋白膜的机械性能和溶解性能方面, 而对于蛋白膜的热特性方面的研究则相对较少。在食品加工和保藏过程中蛋白质会产生不同程度的变性, 这会改变它们在食品中的功能性质, 因此了解蛋白质的热特性非常重要。蛋白质的热特性包括随着温度变化的吸热现象, 变性温度, 吸热焓及玻璃化相变温度( $T_g$ )。谷氨酰胺转移酶(TGase)可以催化蛋白质之间产生共价交联反应, 形成高分子量的聚合物<sup>[1]</sup>。在蛋白膜改性方面的研究表明, TGase 的交联增加了蛋白膜的抗拉强度和应变, 降低了膜中蛋白的溶解度, 显示了它在改善蛋白膜性能上的潜力。文中研究了不同 RH 条件下, SPI 膜的热特性以及 TGase 改性对热特性的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 材 料

谷氨酰胺转移酶(TG-B), 泰兴市一鸣精细化工有限公司; CBZ-l-glutaminyglycine 和 L-Gluamic acid r-monohydroxamate, Sigma 公司; 大豆分离蛋白(蛋白含量 85.2%), 山东万得福科技公司; 甘油为分析级。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 TGase 酶活性的测定

见参考文献[2]。

#### 1.2.2 膜的制备

将大豆分离蛋白 SPI(5%)和甘油(2%)溶于 Tris - HCl (pH 8.0) 缓冲溶液中, 于水浴锅中 70℃ 加热 30 min。待成膜溶液冷却至室温后, 加入 TGase[(8 U/g(蛋白))], 搅拌均匀。脱气后迅速薄摊

在内衬有聚乙烯薄膜的玻璃器皿(37 cm×21 cm)中, 然后放在室温(25℃)下干燥 24 h, 揭膜。以不加 TGase 的膜作为对照。

膜制好后裁切成 2 cm×2 cm 形状, 立即放在不同相对湿度(8%~97%)的环境中平衡备用。

#### 1.2.3 各种饱和盐溶液的配制

按照表 1 所示, 配置实验所需各种饱和盐溶液。

表 1 各种水分活度下的饱和盐溶液

饱和盐溶液	水分活度( $a_w$ )	饱和盐溶液	水分活度( $a_w$ )	饱和盐溶液	水分活度( $a_w$ )
KOH	0.08	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	KCl	0.85
CH <sub>3</sub> COOK	0.23	NH <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	0.62	KNO <sub>3</sub>	0.92
MgCl <sub>2</sub>	0.33	NaCl	0.75	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.97
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.43	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.8		

#### 1.2.4 蛋白质膜的差示扫描量热法(DSC)

取 5~10 mg 平衡在不同相对湿度下的蛋白质膜试样于铝盒中压片, 以空铝盒为空白对照, N<sub>2</sub> 流速 20 mL/min, 升温速率为 20℃/min, 扫描起始温度为 -70℃, 升温至 250~300℃, 得 DSC 曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SPI 膜的 DSC 分析

取 5~10 mg 平衡在不同相对湿度(RH)下的 SPI 膜试样于铝盒中压片, 以空铝盒为空白对照, 在差热扫描量热仪(DSC)中进行温度扫描, 扫描范围 -70~250℃。SPI 膜的 DSC 图谱如图 1(未经 TGase 改性膜, 即对照膜)和图 2(TGase 改性膜)所示。从 DSC 图谱上可以看到, RH 对 SPI 膜的热特性有很大影响, 无论是对照膜还是 TGase 改性膜, RH 为 8%~23%时, 图谱上都未出现吸热峰; 随着 RH 增大, 吸热峰开始出现。图 1 显示 RH 为 33%~85%时对照膜有 2 个吸热峰, RH 为 92%时则有 3 个

第一作者: 博士, 讲师。

\* 国家自然科学基金项目(No. 20306008)

收稿日期: 2007-09-07

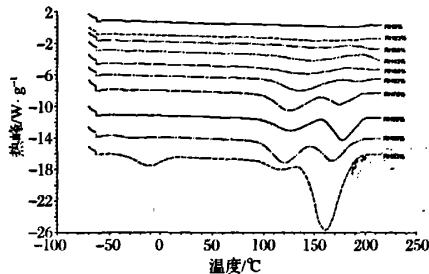


图1 SPI对照膜(未经TGase作用)的DSC曲线  
吸热峰;图2显示RH为33%~85%时TGase改性  
膜有1个吸热峰,RH为92%时则有2个吸热峰。为

了更清晰地分析,将RH为33%~85%时SPI膜出  
现吸热峰的位置及焓变列表2和表3。

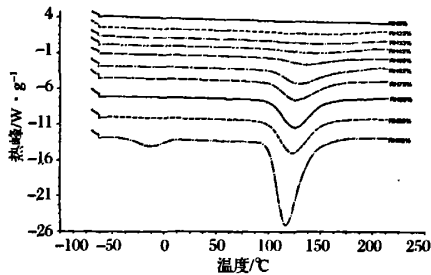


图2 TGase改性SPI膜的DSC曲线

表2 SPI对照膜的热特性参数

RH/%	MC/%	T <sub>1</sub> /°C	T <sub>2</sub> /°C	ΔT <sub>w1</sub> /°C	ΔH <sub>1</sub> /J·g <sup>-1</sup>	T <sub>3</sub> /°C	T <sub>4</sub> /°C	ΔT <sub>w2</sub> /°C	ΔH <sub>2</sub> /J·g <sup>-1</sup>	ΔH <sub>t</sub> /J·g <sup>-1</sup>
33	10.37	106.49	149.69	47.45	50.03	+	+	+	+	50.03
43	13.39	102.57	145.94	51.01	115.8	+	+	+	+	115.8
50	16.73	96.7	139.08	49.89	122.6	+	+	+	+	122.6
62	23.12	103.89	135.08	38.61	182.2	+	+	+	+	182.2
75	35.78	100.96	124.75	30.35	178.4	160.53	174.80	19.68	62.92	241.32
80	42.35	98.36	126.26	33.06	158.7	160.3	177.49	20.6	170.6	329.3
85	53.95	99.25	119.93	25.04	181.0	151.18	167.19	21.81	143.8	324.8

注: + 为有吸热峰但不明显。

表3 SPI对照膜的热特性参数

RH/%	MC/%	T <sub>1</sub> /°C	T <sub>2</sub> /°C	ΔT <sub>w1</sub> /°C	ΔH <sub>1</sub> /J·g <sup>-1</sup>	T <sub>3</sub> /°C	T <sub>4</sub> /°C	ΔT <sub>w2</sub> /°C	ΔH <sub>2</sub> /J·g <sup>-1</sup>	ΔH <sub>t</sub> /J·g <sup>-1</sup>
33	9.1	90.65	147.49	74.42	94.46	—	—	—	—	94.46
43	12.0	96.96	144.36	62.3	121.3	—	—	—	—	121.3
50	15.99	106.54	136.83	41.56	139.9	—	—	—	—	139.9
62	22.03	103.41	130.99	39.80	291.5	—	—	—	—	291.5
75	33.58	101.46	126.87	36.42	327.4	—	—	—	—	327.4
80	39.65	102.40	126.48	30.61	430.1	—	—	—	—	430.1
85	51.27	99.7	123.55	30.90	484.4	—	—	—	—	484.4

注: — 为没有吸热峰。

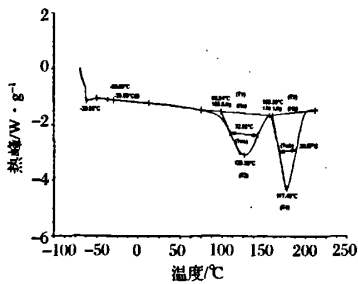


图3 参数(T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、ΔT<sub>w1</sub>、ΔH<sub>1</sub>、T<sub>3</sub>、T<sub>4</sub>、  
ΔT<sub>w2</sub>和ΔH<sub>2</sub>)示意图

其中,T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、ΔT<sub>w1</sub>和ΔH<sub>1</sub>是第1个吸热峰出  
现的起始温度、峰高对应温度、峰宽及焓变(如图3所  
示);T<sub>3</sub>、T<sub>4</sub>、ΔT<sub>w2</sub>和ΔH<sub>2</sub>是第2个吸热峰出现的  
起始温度、峰高对应温度、峰宽及焓变(如图3所示);

ΔH<sub>t</sub>是总焓变;M<sub>C</sub>是水分含量,来自于水分吸附等  
温线。

无论是对照膜还是TGase改性膜,由表2和表3  
可见,随着RH的增加,总焓变(ΔH<sub>t</sub>)明显增加,而  
T<sub>2</sub>值显著下降。对于SPI膜,假定T<sub>2</sub>是蛋白变性温  
度(变性温度往往定义为DSC曲线上的吸热峰对应  
的温度。在我们的实验中,变性温度受到水吸热峰  
的影响。假设在这里不考虑水的影响,T<sub>2</sub>是蛋白变性  
温度),变性温度下降表明SPI膜的热稳定性随着  
RH的增高而下降。蛋白膜吸附的水分对其热特性  
有很大影响。RH增高使蛋白膜水分相应增加,水分  
的增加往往会降低蛋白质的耐热性<sup>[3]</sup>。

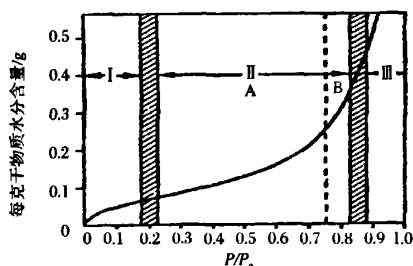


图4 食品低水分部分水分吸附等温线的一般形式

由表2可见,对照膜的第1个吸热峰的峰高对应温度( $T_2$ )是在149.69~119.93℃,第2个吸热峰的峰高( $T_1$ )对应温度是在174.80~167.19℃,总焓变( $\Delta H_t$ )是在50.03~324.8 J/g;由表3可见,TGase改性膜的吸热峰的峰高对应温度( $T_2$ )是在147.49~123.55℃,总焓变( $\Delta H_t$ )是在94.46~484.4 J/g。

图4是食品低水分部分水分吸附等温线的一般形式。图中将吸附等温线分成3个区,即区Ⅰ、区Ⅱ和区Ⅲ。存在于等温线区Ⅰ中的水是最强烈地吸附和最少流动的,可将这部分水看作为固体的一部分。区Ⅰ的高水分端(区Ⅰ和区Ⅱ的边界)相当于食品的“BET单层”水分含量,即在干物质的可接近的高极性基团上形成的一个单层所需的近似水量。当水增加至靠近区Ⅱ的低水分端,它对溶质产生显著的增塑作用,降低了玻璃化相变温度,并导致固体基质的初步溶胀。区Ⅰ和区Ⅱ的低水分端的水通常占到高水分食品原料中5%以下的水分。区Ⅲ的体相水是被截留或自由的,通常占到高水分食品总水分的95%以上的水<sup>[3]</sup>。

蛋白膜吸附的水分有3部分(如图4所示),对照膜和TGase改性膜的 $T_2$ 的位置基本相同,说明这一部分水是同一种水,且较易除去(比对照膜的 $T_1$ 位置靠前),而对照膜第二个吸热峰对应的是另一部分水。改性膜与对照膜的吸热峰不同,与这两种膜的二

级结构有关,据报道,TGase改性减少了分子内的氢键,增加了无规卷曲和分子间氢键<sup>[4,5]</sup>,可能因此减少了膜的水分吸附。在相同RH条件下,TGase改性膜的水分含量低于对照膜,而TGase改性膜的 $\Delta H_t$ 总是高于对照膜,也说明前者更易失去水分。由表2和3可见,TGase改性后, $T_2$ 的位置基本相同,说明TGase改性膜的耐热特性基本未变。

### 3 结 论

蛋白膜吸附的水分对其热特性有很大影响。RH增高使蛋白膜水分相应增加,水分的增加往往会降低蛋白质的耐热性。对于SPI膜,无论是对照膜还是TGase改性膜,随着RH的增加,总焓变( $\Delta H_t$ )明显增加,而 $T_2$ 值显著下降;说明蛋白膜的热稳定性随着RH的增高而下降。

TGase改性改变了SPI膜吸热峰出现的位置与数量。在相同RH条件下,TGase改性膜的水分含量低于对照膜,而TGase改性膜的 $\Delta H_t$ 总是高于对照膜,说明TGase改性膜更易失去水分。TGase改性后, $T_2$ 的位置基本相同,说明TGase改性膜的耐热特性基本未变。

### 参 考 文 献

- 1 Cuq B, Aymard C, Cuq J L, et al. Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties[J]. J Food Sci 1995, 60: 1 369~1 374
- 2 姜燕,唐传核,温其标,等.增塑剂对大豆蛋白可食膜特性的影响[J].食品发酵与工业,2005,31(11):112~116
- 3 王璋,许时婴,汤坚,编.食品化学[M].北京:中国轻工业出版社.2001
- 4 Mizuno A, Mitsuiki M, Effect of transglutaminase treatment on the glass transition of soy protein[K]. J Agric Food Chem, 2000a, 48: 3 286~3 291
- 5 Mizuno A, Mitsuiki M, Ebisawa K, Relationship between the glass transition of soy protein and molecular structure [J]. J Agric Food Chem, 2000b, 48: 3 292~3 297

## DSC Analysis of Soy Protein Isolate Films

Jiang Yan<sup>1</sup>, Tang Chuanhe<sup>2</sup>, Wen Qibiao<sup>2</sup>

1(College of Light and Chemical Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006,China)

2 Department of Food Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640,China)

**ABSTRACT** Thermal properties of soy protein isolate (SPI) films at different relative humidity (RH) and effect of transglutaminase (TGase) treatment were studied by DSC analysis. For SPI films, whatever the control films or TGase-treated films, thermal stability was decreased with RH increasing. TGase treatment changed the location and quantity of endothermic peak of SPI films. At the same RH, TGase-treated films were easier to lose moisture as compared with control films. TGase treatment films did not change the heat-resistant quality of SPI films.

**Key words** protein film, soy protein isolate, thermal property