

程宇,李欢,施海月,等. 界面组成对乳状液填充大豆蛋白凝胶强度及持水性的影响[J]. 江苏农业科学,2014,42(12):296-299.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.12.100

界面组成对乳状液填充大豆蛋白凝胶强度及持水性的影响

程宇,李欢,施海月,徐福兵,李霞

(江苏大学食品与生物工程学院,江苏镇江 212013)

摘要:以凝胶持水性和强度为指标,考察不同 pH 值(4、5、6)、不同 NaCl 浓度(50、200 mmol/L)、不同乳化剂(大豆蛋白、酪蛋白、吐温 20)对以超声法制备乳状液为溶剂制备的乳状液填充大豆蛋白热诱导(95 ℃、30 min)凝胶性质的影响。结果表明,在 pH 值为 6 条件下的凝胶强度和持水性高于 pH 值为 4、5 条件下的值。高浓度(50~200 mmol/L)NaCl 不利于提高凝胶强度和持水性。以大豆蛋白和酪蛋白为乳化剂的乳状液填充凝胶强度比以水为溶剂制备的无填充凝胶(pH 值为 6、NaCl 浓度为 50 mmol/L)分别高 0.47、1.76 倍,而以吐温 20 为乳化剂的乳化颗粒并不能提高填充凝胶强度和持水性。可见,环境因素(pH 值和 NaCl 浓度)和乳化剂对乳状液填充凝胶持水性和强度都有影响。活性乳化颗粒填充可以提高大豆蛋白凝胶的强度,这可能和乳化颗粒界面膜组成与凝胶网络的分子相互作用有关。

关键词:大豆蛋白凝胶;乳状液;持水性;凝胶强度

中图分类号:TS201.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)12-0296-03

乳状液填充凝胶是一类包含乳状液颗粒的凝胶,多存在于蛋白凝胶类食品中,如奶酪和乳化香肠^[1]。乳状液填充凝胶由于包含脂肪颗粒,不仅可以提高凝胶对脂溶性组分的包裹及承载能力,还可以在在一定程度上改善蛋白凝胶的性质,在新型凝胶类产品开发中有较好的应用前景。影响乳状液填充凝胶性质的因素包括凝胶介质、油脂比例、乳状液颗粒稳定性及大小、乳状液乳化颗粒的界面组成等^[2]。国外对这一类凝胶的研究较多,一般以乳蛋白或肉蛋白形成的凝胶为主^[1],而以大豆蛋白凝胶为对象的研究则相对较少;国内对乳状液填充凝胶的研究不多,且多集中于肉蛋白凝胶中^[2-4]。在国内外的研究中,研究人员对乳状液填充大豆蛋白凝胶的研究多是从流变性质及微观结构 2 个方面进行的^[5-9],而并未研究不同乳化剂制备的乳状液对填充大豆蛋白凝胶强度的影响。因此,本研究以大豆蛋白凝胶为研究对象,选择不同乳化剂制备的乳状液作为大豆蛋白凝胶的填充剂,考察不同界面组成的乳化脂肪颗粒在不同环境条件(pH 值和 NaCl 浓度)下对大豆蛋白凝胶强度及持水性的影响,为开发基于大豆蛋白凝胶的新型食品提供一定的依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

大豆分离蛋白,益海嘉里蛋白公司,蛋白含量 90%;酪蛋白,甘南州科瑞乳品开发有限公司,蛋白含量 90%;福临门大

豆油,当地超市购买;其他试剂,上海国药集团,分析纯级;试验用水为纯水,自制。

pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;WCR-8 加热制冷循环器,大韩科学株式会社;TDL-5-A 离心机,上海安亭科学仪器厂;HG15A 高速乳化均质机,大韩科学株式会社;KBS-1200 数控超声波细胞破碎机,江苏省昆山市超声仪器有限公司;Leica DMI4000B 荧光倒置显微镜,德国徕卡仪器有限公司;TA-XT2i 型物性测试仪,英国 Stable Micro Systems 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 乳状液的制备 分别采用大豆蛋白、酪蛋白以及吐温 20 为乳化剂制备相应的乳状液,乳状液水相溶液包括 11.25 mg/mL 大豆蛋白溶液(含 0.01 mol/L 磷酸盐缓冲液,pH 值 7.0)、11.25 mg/mL 酪蛋白溶液(含 0.01 mol/L 磷酸盐缓冲液,pH 值 7.0)以及 11.25 mg/mL 吐温 20 溶液(含 0.01 mol/L 磷酸盐缓冲液,pH 值 7.0)。将 10% 大豆油和 90% 水相溶液用高速分散机在 21 600 r/min 下乳化 2 min,再将乳状液用超声乳化 1 min,得到不同乳化剂的乳状液。

1.2.2 乳状液稳定性的测定 利用离心手段结合浊度法测定乳状液的稳定性。在 2.0 mL 圆底离心管中加入 1.5 mL 乳状液,在 3 000 g 下离心 10 min,再在距离离心管底部 1 cm 处取 30 μL 乳状液于试管[15 mm(直径)×150 mm]中,在试管中加入 5 mL 1 mg/mL 十二烷基硫酸钠(SDS)溶液,混匀,在 500 nm 处测定吸光度,浊度用 500 nm 波长处的吸光度表示。乳状液稳定性 = $D_t/D_0 \times 100\%$,式中 D_0 和 D_t 分别表示刚配制好的乳液(必须现配现测)和离心 10 min 后的吸光度。

1.2.3 乳状液填充大豆蛋白凝胶的制备 以不同乳化剂制备得到的乳状液为溶剂,在磁力搅拌下分散 120 mg/mL 大豆蛋白 30 min,调 pH 值和 NaCl 浓度。取 5 g 分散好的大豆蛋白溶液于平底玻璃试管[16.5 mm(内径)×50 mm]中,在真

收稿日期:2014-08-16

基金项目:江苏省自然科学基金(编号: BK20130494);高等学校博士学科点专项科研基金(编号:20123227120018);中国博士后基金(编号:2012M521017);江苏大学高级专业人才科研启动基金(编号:11JDG051);江苏大学大学生科研立项(编号:12A006)。

作者简介:程宇(1981—),男,福建福安人,博士,讲师,研究方向为食品蛋白质功能。E-mail:chengyu11@yeah.net。

空干燥箱内脱气 10 min 后包覆 1 层铝箔纸封口,并在 95 °C 水浴中加热 30 min。取出加热后的试管置于装有碎冰的泡沫盒中迅速冷却到室温,然后在 4 °C 条件下贮藏 24 h 后取出,在 25 °C 下平衡 2 h 用于凝胶强度及持水性的测定。

1.2.4 环境因素对乳状液填充大豆蛋白凝胶的影响 考察不同 pH 值(4、5、6)、不同 NaCl 浓度(50、200 mmol/L)对不同界面组成的乳状液填充大豆蛋白凝胶持水性及强度的影响。

1.2.5 凝胶持水性的测定 参照吴满刚的方法^[2],在离心管内放入适量棉花后称质量,记为 m_1 ,然后将样品装入离心管在 3 000 g 离心 5 min,离心后将样品取出,再次称取离心管及棉花的质量,记为 m_2 。持水性计算公式如下:

$$\text{持水率} = (m_1 + 5 - m_2) / 5 \times 100\%$$

1.2.6 凝胶强度的测定 采用物性结构仪测定大豆蛋白凝胶强度。选用直径 10 mm 的圆柱状平头压缩探头,设定测前速度 1 mm/s,测试速度 0.5 mm/s,测后速度 1 mm/s,下压距离 5 mm,1 次测定过程中探头下压 2 次,第 1 次压缩时的最大峰值为硬度。

1.2.7 乳状液微观结构的显微镜观察 取 2 μL 乳状液样品滴在载玻片上,盖上盖玻片,并确保盖玻片和载玻片中间没有气泡。将制备好的样品放置在显微镜下观察,找到有代表性的图片后,用显微镜附带的相机进行拍摄,在连接相机的电脑上记录下拍摄的图片。

1.2.8 数据处理 本试验 2 次重复,每次重复至少设置 3 个平行试验。数据统计使用 DPS 中单因素试验统计分析以及 LSD 法多重比较。

2 结果与分析

2.1 环境因素对乳状液填充大豆蛋白凝胶持水性的影响

凝胶的持水性可在一定程度上反映食品的多汁性,是凝胶的重要性质之一。由图 1 可知,在 pH 值为 6 时,增加 NaCl 浓度就会降低乳状液填充大豆蛋白凝胶的持水性。其中,当 NaCl 浓度为 200 mmol/L 时,以酪蛋白和吐温 20 为乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶的持水性分别比 NaCl 浓度为 50 mmol/L 时下降了 24.6% 和 26.7% ($P < 0.05$)。这可能是由于 NaCl 浓度的提高对凝胶的致密性有一定的副作用^[9],从而导致凝胶持水性降低。当 pH 值为 4、5 时,同一乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶在不同 NaCl 浓度时的持水性差异不显著 ($P > 0.05$)。在相同 NaCl 浓度条件下,不同乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶在 pH 值相同时的持水性差异不显著 ($P > 0.05$),大部分乳状液填充大豆蛋白凝胶在偏中性(pH 值为 6)条件下的持水性在一定程度上比偏酸性(pH 值为 4、5)条件下的高。由于大豆蛋白的等电点在 4.5 左右,大豆蛋白的溶解度在 pH 值为 4、5 时较低。这可能影响了大豆蛋白凝胶的结构,从而影响了凝胶的持水性。在 pH 值为 6、NaCl 浓度为 50 mmol/L 条件下,不同乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶的持水性和以水为溶剂制备(对照)的无填充大豆蛋白凝胶相比并没有降低(图 2)。

2.2 pH 值和 NaCl 浓度对乳状液填充大豆蛋白凝胶强度的影响

和持水性一样,凝胶强度也是凝胶的重要性质之一,它和食品在口腔中的感官性质(如咀嚼性等)有一定的关联性。

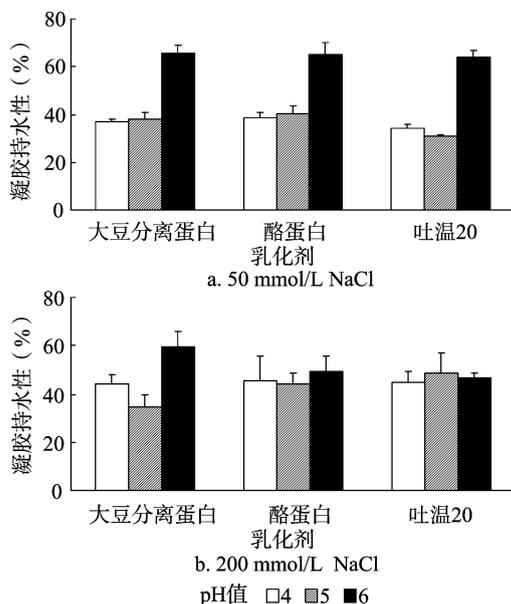


图1 不同乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶在不同 pH 值、NaCl 浓度下对持水性的影响

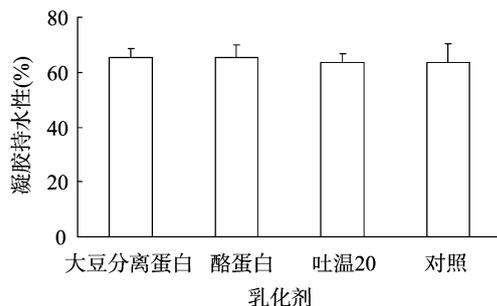


图2 不同乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶在 pH 值为 6、NaCl 浓度为 50 mmol/L 时对持水性的影响

由图 3 可知,和持水性的结果类似,pH 值和 NaCl 浓度对乳液大豆蛋白凝胶强度有一定的影响。在 pH 值为 6 时,降低 NaCl 浓度可提高乳液大豆蛋白凝胶强度。当 NaCl 浓度为 50 mmol/L 时,以大豆蛋白、酪蛋白和吐温 20 为乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶的凝胶强度分别比浓度为 200 mmol/L 时的高 64.9%、76.2%、36.3% ($P < 0.05$)。尽管 NaCl 浓度的提高可增加大豆蛋白中 11S 的溶解度^[10],且 11S 与凝胶的形成与强度有关,然而 NaCl 浓度的升高会破坏 11S 与 7S 之间的非共价作用,阻碍 11S 与 7S 形成大分子聚集体,从而导致蛋白凝胶强度的下降;同时,乳状液填充蛋白凝胶中乳化颗粒的填充作用会显著影响凝胶的性质^[1-2]。NaCl 浓度的升高会压缩乳化颗粒表面的双电层,从而减弱乳化颗粒与凝胶网络的相互作用,导致凝胶强度下降。以酪蛋白为乳化剂制备的乳液大豆蛋白凝胶在 pH 值为 4 时也得到了相似的结果,其在 NaCl 浓度为 50 mmol/L 时的凝胶强度比在 200 mmol/L 条件下高 3.19 倍。当 pH 值为 4、5 时,以大豆蛋白和吐温 20 为乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶强度在不同 NaCl 浓度时差异不显著 ($P > 0.05$)。当 NaCl 浓度为 50 mmol/L 时,以酪蛋白为乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶强度在 pH 值为 4、6 时差异不显著 ($P > 0.05$),因而对比 pH 值为 6 时的乳状液填充大豆蛋白凝胶和以水为溶

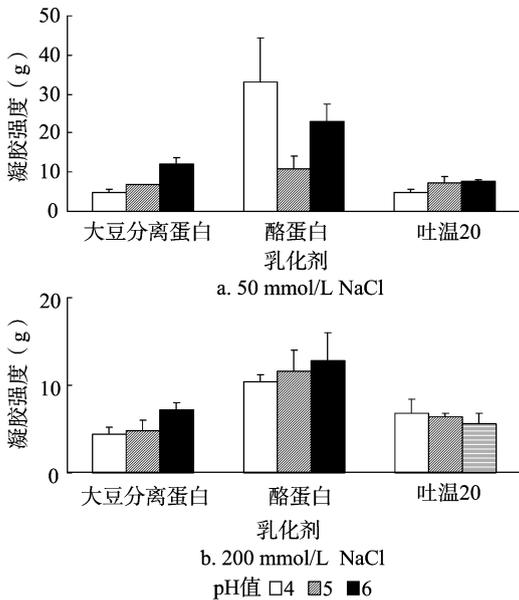


图3 不同乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶在不同 pH 值和 NaCl 浓度时的凝胶强度

剂制备的无填充大豆蛋白凝胶强度,结果见图4。结果表明,以大豆蛋白和酪蛋白为乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶的凝胶强度均高于对照样品(1.47、2.76倍),而以吐温20

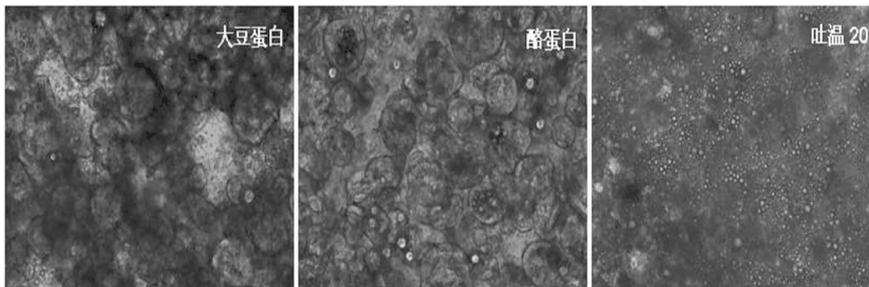


图5 不同乳化剂制备乳状液在 pH 值为6、NaCl 浓度 50 mmol/L 时的显微图片(物镜63倍, 目镜10倍)

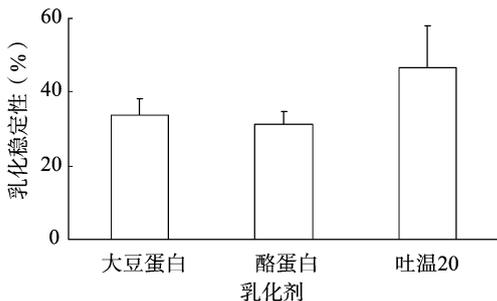


图6 不同乳化剂制备乳状液在 pH 值为 6、NaCl 浓度为 50 mmol/L 时的乳化稳定性

从图5、图6可以看出,以吐温20制备得到的乳状液中乳化颗粒比大豆蛋白和酪蛋白制备的乳化颗粒小,根据斯托克方程,含水解马铃薯蛋白的乳状液中乳化颗粒上浮速率下降,稳定性提高,这与乳化稳定性的结果相吻合。尽管小分子乳化剂吐温20制备的乳状液的物理稳定性高于大分子,然而凝胶形成过程中并未观察到破乳及油析出的相分离现象,因此乳状液稳定性对凝胶强度的影响较小。乳状液中乳化颗粒尺寸的减小使颗粒的表面积增加,从而增加了乳化颗粒与

为乳化剂的乳状液填充大豆蛋白凝胶强度 and 对照样品相比并没有显著提高。这与 McClements 等的研究结果^[11]相似,大豆蛋白和酪蛋白得到的乳化颗粒为活性填充,可以通过界面与凝胶网络中蛋白的键合作用以及凝胶网络空间中乳化颗粒的力学支撑作用提高凝胶强度;而吐温20得到的乳化颗粒为非活性填充,界面与凝胶网络中蛋白无键合作用,且乳化颗粒的力学支撑作用不强,不能提高凝胶强度。

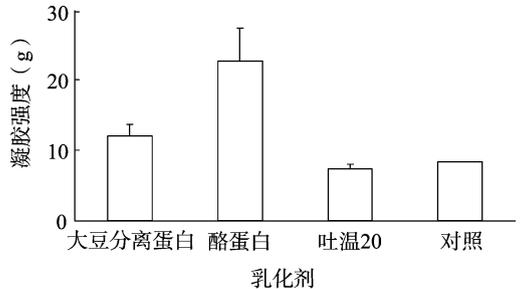


图4 不同乳化剂制备得到的乳状液填充大豆蛋白凝胶在 pH 值为 6、NaCl 浓度为 50 mmol/L 时的凝胶强度

2.3 乳状液的微观结构

由于在 pH 值 6、NaCl 浓度 50 mmol/L 条件下,各乳化剂制备得到的乳状液填充凝胶的持水性和凝胶强度较好,因此分析这一条件下乳状液的微观结构(图5)和稳定性(图6)。

凝胶网络的接触面积,然而以吐温20为乳化剂的乳液蛋白凝胶并未表现出更好的凝胶强度。可见,吐温20乳化颗粒的大小可能并不能完全支撑网络的空间,从而降低了填充效果,使凝胶强度下降。对于吐温20这一类与凝胶网络化学作用较弱的非活性填充,合适的填充剂尺寸(乳化颗粒大小)产生的物理支撑效果可能比较重要。而由大豆蛋白和酪蛋白得到的乳状液中颗粒尽管较大,其界面上吸附的蛋白由于可以和凝胶网络中的蛋白分子有物理及化学键合作用,其凝胶强度反而更好。而由大豆蛋白和酪蛋白得到的乳状液中的颗粒大小相近,但是以酪蛋白为乳化剂得到的乳状液填充蛋白凝胶强度比大豆蛋白为乳化剂得到的乳状液填充蛋白凝胶高0.88倍。这可能是由于乳化颗粒表面酪蛋白与大豆蛋白凝胶网络有更好的键合作用。可见,对于活性填充,界面组成与凝胶网络的键合作用比较重要。

3 结论

在 pH 值为 6、NaCl 浓度为 50 mmol/L 时,以乳状液为溶剂制备的凝胶持水性不低于以水为溶剂制备的凝胶。NaCl 浓度过高(200 mmol/L)不利于乳状液凝胶持水性的增加,pH

陈燕芹,刘红,蔡丽. 蕨菜总黄酮的提取及抗氧化性[J]. 江苏农业科学,2014,42(12):299-301.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.12.101

蕨菜总黄酮的提取及抗氧化性

陈燕芹,刘红,蔡丽

(毕节学院化学化工实验教学中心/贵州省应用化学特色重点实验室,贵州毕节 551700)

摘要:为了探明蕨菜中黄酮类物质提取工艺及其抗氧化性,为进一步开发利用蕨菜提供依据。以蕨菜为原料,采用单因素试验和正交试验,研究了超声波提取温度、提取时间、乙醇浓度、料液比等工艺参数对蕨菜总黄酮提取率的影响。结果表明,蕨菜总黄酮的超声提取工艺为:料液比 1 g : 45 mL、提取温度 70 ℃、提取时间 20 min、乙醇浓度 80%, 该条件下提取率为 2.45%。蕨菜总黄酮的抗氧化性随着浓度的升高而增强,当总黄酮浓度为 0.89 mg/L 时,对羟基自由基清除率达到 65.1%;当总黄酮浓度为 11.15 mg/L 时,对 DPPH 自由基的清除率达到 86.5%。

关键词:蕨菜;黄酮;超声提取;正交试验;提取工艺;抗氧化性

中图分类号: TS207.3;R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)12-0299-03

野生蕨菜在自然界中广泛分布于荒坡、林缘、稀疏针阔叶和灌木丛中,以未展开的叶柄供食,其味道鲜美,质地脆嫩,营养丰富,清香适口,是广大群众喜食的一种山野菜,被当今国内外营养学家誉为森林蔬菜,是市场的畅销品^[1]。蕨菜全株均可入药,有很高的药用价值,有固表止汗、清热解暑、健脾脾胃、降气化痰、润肠驱虫的功效,可治疗高血压、头晕失眠、脱肛、痢疾等^[2],虽然人类食用蕨菜的历史悠久,但对其深入研

究较少。黄酮类物质在医学上有很大医用价值,现已成为药学和保健食品学的研究热点,医学界普遍认为黄酮类物质具有抗氧化性,能消除体内过多的自由基,从而在抗衰老、抗肿瘤和糖尿病的治疗方面有较大的医用价值,此外黄酮还具有改善心脑血管循环、降低血清胆固醇、解痉抗过敏等方面的作用^[3]。研究表明蕨菜黄酮类物质在消除体内过多自由基方面有良好的作用。本试验对蕨菜中总黄酮的超声提取工艺进行研究,并对其抗氧化性进行探讨,以期对蕨菜功能成分的研究开发提供依据。

收稿日期:2014-01-10

基金项目:贵州省科技厅联合基金(编号:黔科合J字LKB[2013]05号);贵州省教育厅大学生创新项目(编号:201310668005);毕节学院实验室开放基金。

作者简介:陈燕芹(1976—),女,山东济南人,硕士,副教授,从事光谱分析方法研究及应用工作。E-mail:chenyanqin1227@126.com。

值为 6 时的乳状液填充凝胶的持水率比 pH 值为 4、5 时的高。

在 pH 值为 6、NaCl 浓度为 50 mmol/L 时,以大豆蛋白和酪蛋白为乳化剂制备的乳状液填充蛋白凝胶强度高于以水为溶剂制备的凝胶,以吐温 20 为乳化剂制备的乳状液填充蛋白凝胶强度与以水为溶剂制备的凝胶差异不显著。NaCl 浓度过高(200 mmol/L)不利于凝胶强度的提高,以酪蛋白为乳化剂制备的乳状液填充大豆蛋白凝胶强度较高。

参考文献:

- [1] Dickinson E. Emulsion gels: the structuring of soft solids with protein-stabilized oil droplets[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28(1):224-241.
- [2] 吴满刚. 脂肪和淀粉对肌原纤维蛋白凝胶性能的影响机理[D]. 无锡:江南大学,2010.
- [3] 安丰富,何志勇,秦昉,等. 预乳化对大豆蛋白-猪肌原纤维蛋白混合凝胶性质的影响[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(17):106-109.
- [4] 华晓南. 酪蛋白酸钠预乳化对低饱和脂肪——蛋白质体系乳化凝胶特性的影响[D]. 南京:南京农业大学,2012:45-58.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070A,上海株马恒温设备

- [5] Kim K H, Renkema J, van Vliet T. Rheological properties of soybean protein isolate gels containing emulsion droplets[J]. *Food Hydrocolloids*, 2001, 15(3):295-302.
- [6] Ha L E, Choi S J, Moon T W. Characteristics of Sodium caseinate - and soy protein isolate - stabilized emulsion - gels formed by microbial transglutaminase[J]. *Journal of Food Science*, 2006, 71(6):C352-C357.
- [7] 刘付. 凝胶样蛋白稳定乳液的形成、流变性能及微结构研究[D]. 广州:华南理工大学,2011:31-41.
- [8] 杨森,唐传核. 微生物转谷氨酰胺酶对大豆分离蛋白乳液凝胶性能的影响[J]. *现代食品科技*, 2012, 28(1):5-8.
- [9] 罗立君,唐传核. 大豆 7S 和 11S 凝胶样乳液流变特性及微观结构的研究[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(2):242-246.
- [10] Jiang J X Y, Chen J. pH shifting alters solubility characteristics and thermal stability of soy protein isolate and its globulin fractions in different pH, salt concentration, and temperature conditions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(13):8035-8042.
- [11] McClements D J, Monahan F J, Kinsella J E. Effect of emulsion droplets on rheology of whey protein isolate gels[J]. *Journal of Texture Studies*, 1993, 24(4):411-422.