

pH 和金属离子对大豆分离蛋白凝胶形成的作用

王 屹, 连喜军, 鲁晓翔, 张云涛, 谢秋波, 周笑梨, 陈 彧

(天津商学院 生物技术与食品科学学院, 天津 300134)

摘要 在 90℃ 条件下, 研究了大豆分离蛋白浓度、pH 值、金属离子、加热时间等因素对大豆分离蛋白凝胶形成的作用。结果显示, 酸性条件下大豆分离蛋白形成凝胶的最适 pH 为 3.0, 碱性条件下形成凝胶的最适 pH 为 9.0, pH 大于 11 在 95℃ 的水浴锅中加热 5min, 大豆分离蛋白变为黄棕色粘稠状液体, 且有异味; 凝胶溶液中 CaCl₂ 浓度为 0.4% 的时, 形成凝胶的透明性最高, 时间为 22min。

关键词 大豆分离蛋白; pH; 金属离子; 凝胶时间

中图分类号 TQ 645.9 **文献标识码** A

文章编号 1000-9841(2007)01-0071-04

EFFECTS OF pH AND METAL IONS ON GELATIN FORMATION OF SOYBEAN PROTEIN ISOLATES

WANG Hong, LIAN Xi-jun, LU Xiao-xiang, ZHANG Yun-tao, XIE Qiu-bo, ZHOU Xiao-li, CHEN Yu

(College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134)

Abstract Effects of soybean protein isolate concentration, pH, metal ions and heating time on gelatin formation were studied at 90℃. The results showed that the optimal pH for gelatin formation were respectively 3.0, and 9.0 at acidity and alkalescence, gel turned dense liquid, brown color and flavor when pH was higher than 11 at temperature of 95℃ for 5min. The highest transparency gel was produced when the concentration of CaCl₂ was 0.4% for 22 min.

Key words Soybean protein isolate; pH; Metal ions; Gelatin time

大豆蛋白广泛应用于饮料、火腿肠、焙烤食品等, 我国年产 3 万 t 以上, 目前主要用于火腿肠加工, 其它领域使用量很少, 造成产品过剩^[1~3]。大豆蛋白在火腿肠中使用时, 关键是利用大豆蛋白的凝胶性, 形成凝胶前大豆蛋白质先分散于水中形成溶胶体, 这种溶胶在一定条件下可以转变为凝胶, 凝胶是水分散于蛋白质中的分散体系。大豆蛋白质凝胶的形成, 受许多因素的影响, 如蛋白质溶胶的浓度、加热温度与时间、制冷情况、pH 值、有无盐类及巯基化合物等, 其中大豆蛋白质的浓度及其组成是凝胶能否形成的决定性因素^[4~8]。石彦国等人研究发

现^[9], 大豆品种差异对其凝胶性也有显著的影响。本文在前人研究的基础上, 较为详细的研究了 pH 值和金属离子对大豆分离蛋白凝胶形成的影响, 以为食品加工中使用大豆分离蛋白提供借鉴。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料 原料: 大豆分离蛋白粉, 由山东三维大豆分离蛋白有限公司提供。试剂: NaOH, H₂SO₄, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄ 均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备 高压灭菌锅,恒温水浴锅,电子pH计,温度计,电子天平,试管,容量瓶。

1.2 方法

1.2.1 pH值对大豆分离蛋白凝胶的形成的影响

配制一定浓度大豆分离蛋白溶液,用20% NaOH和2N HCl调节pH等于2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,用水浴锅恒温加热,温度为95℃,测定形成凝胶的时间,研究pH对大豆分离蛋白凝胶形成的影响。

1.2.2 不同金属离子对大豆分离蛋白凝胶的形成的影响

16%大豆分离蛋白溶液,并分别加入MgCl₂,CaCl₂,CuSO₄,MgSO₄,使凝胶液中盐浓度

为分别为0.1%,0.2%,0.3%,0.4%,0.5%,0.6%,用水浴锅恒温加热,温度为95℃,用20% NaOH和2N HCl调节pH为7.0,测定形成凝胶的时间,研究不同金属离子对大豆分离蛋白凝胶的形成的影响。

2 结果与分析

2.1 不同pH值对大豆分离蛋白凝胶形成的影响

根据方法1.2.1试验,结果见表1。

表1 不同pH值对不同浓度大豆分离蛋白凝胶的形成的影响

Table 1 The effect of different pH on gel formation for soybean protein isolate of different concentrations

| 大豆分离蛋白的浓度(%) Concentrations of soybean protein isolate(%) | pH | 效果 Results |
|---|-------------|---|
| 6 | 2.0 | 26min 表面出现浅黄色膜,43min 大部分大豆分离蛋白沉淀 |
| | 4.0 | 13min 表面出现浅黄色膜,1h 后分层 |
| | 5.0 | 18min 表面出现浅黄色膜,55min 后分层,有流动性 |
| 8 | 2.0 | 18min 表面出现浅黄色膜,1h 后有流动性 |
| | 3.0 | 12min 表面出现浅黄色膜,55min 后有流动性 |
| | 2.0 | 12min 表面出现浅黄色膜,1h 后有流动性 |
| 10 | 3.0 | 9min 表面出现浅黄色膜,55min 后有流动性 |
| | 4.0 | 8min 表面出现浅黄色膜,1h 后分层 |
| | 5.0 | 11min 表面出现浅黄色膜,55min 后分层,有流动性 |
| | 6.0 | 17min 表面出现浅黄色膜,1h 后分层 |
| | 2.0 | 11min 表面出现浅黄色膜,轻微流动性,表面有弹性 |
| | 3.0 | 5min 表面出现浅黄色膜,18min 无流动性形成半透明的胶状物 |
| 14 | 4.0 | 4min 表面出现浅黄色膜,16min 无流动性,形成半透明的胶状物 |
| | 5.0 | 10min 表面出现浅黄色膜,20min 无流动性,形成胶状物 |
| | 6.0 | 13min 表面出现浅黄色膜,22min 无流动性,形成半透明胶状物 |
| | 7.0 | 17min 表面成膜,27min 后无流动性,形成半透明的胶状物 |
| | 8.0 | 9min 表面出现浅黄色膜,17min 无流动性,形成半透明胶状物 |
| | 9.0 | 6min 表面出现浅黄色膜,15min 无流动性,形成半透明胶状物 |
| | 10.0 | 4min 表面出现浅黄色膜,14min 无流动性,形成半透明胶状物 |
| | 11.0 | 4min 表面出现浅黄色膜,18min 无流动性,形成半透明胶状物 |
| | 12.0 | 5min 后变为黄棕色粘稠状液体,冷冻24h后,溶液变稀 |
| | 2.0 | 10min 表面出现浅黄色膜,轻微流动性,表面有弹性 |
| 16 | 3.0 | 5min 表面出现浅黄色膜,12min 无流动性,形成半透明的胶状物 |
| | 4.0 | 3min 表面出现浅黄色膜,14min 无流动性,形成半透明的胶状物 |
| | 5.0 | 12min 表面出现浅黄色膜,23min 无流动性,形成胶状物 |
| | 7.0 | 13min 表面成膜,23min 后无流动性,形成半透明的胶状物 |
| | 4.0 | 2min 表面出现浅黄色膜,11min 无流动性,胶状粘稠固体 |
| 18 | 5.0 | 4min 表面出现浅黄色膜,7min 无流动性,形成粘稠状固体 |
| | 6.0 | 6min 表面出现浅黄色膜,8min 无流动性,形成粘稠状固体 |
| | 7.0 | 物料顶端出现浅黄色膜,18min 后无流动性,形成粘稠状固体 |
| | 8.0 | 3min 表面出现浅黄色膜,8min 无流动性,形成粘稠状固体 |
| | 9.0 | 2min 表面出现浅黄色膜,8min 无流动性,形成粘稠状固体 |
| | 10.0 | 2min 表面出现浅黄色膜,8min 无流动性,形成粘稠状固体 |
| | 11.0 | 3min 上层膜表面颜色发生变化,变为深黄色泡沫物质 |
| 12.0 | 有异味,溶液中有絮状物 | |
| 20 | 2.0 | 胶状粘稠固体 |
| | 3.0 | 2min 表面出现浅黄色膜,5min 无流动性,27min 后,颜色变深,形成圆柱形蜂窝状固体,有弹性 |

由表 1 可知,对于不同浓度的大豆分离蛋白溶液,在加热温度为 95℃条件下,pH 小于 3.0 或大于 11,均不能形成凝胶,在 pH 值介于 3~11 的条件下,浓度低于 10%或大于 18%的大豆分离蛋白溶液不能形成凝胶,浓度大于等于 14%,低于 16%的大豆分离蛋白,加热一段或时间后,形成半透明的胶状物,浓度为 16%的大豆分离蛋白在 pH 为 3.0 时形成半透明胶状物,所用时间最短为 12min。

在 pH 值介于 3~6 或介于 8~11 时,通过改变 pH 值均有可能形成半透明凝胶,而且不同的 pH 值所对应的形成凝胶的时间有明显的差异,这说明 pH 值对蛋白凝胶的行程时间变化有重要的影响。由于大豆分离蛋白分子包含了酸性和碱性两性基团,在等电点(pH4.5)及其附近,大豆分离蛋白分子之间的作用力远大于大豆分离蛋白分子与溶剂分子之间的作用力,结果一方面使大豆分离蛋白分子相

互聚集降低了溶解性,也就降低了形成凝胶的透明性,另一方面,当 pH 值接近等电点时,大豆分离蛋白的电荷逐渐被中和有利于大豆分离蛋白的聚集,正是由于大豆分离蛋白分子的迅速聚集沉淀,降低蛋白分子之间排列的有序性,结果导致形成凝胶的透明性降低。pH 值对大豆分离蛋白透明凝胶形成的机理有重要的影响^[10]。分离蛋白在最初加热阶段首先形成可溶性凝聚,继续加热,此可溶性凝聚相互自由缔合形成宏观聚集体,最后这些宏观聚集体形成结构有序的凝胶,这样形成的凝胶是透明的。在 $3 < \text{pH} < 6$ 和 $8 < \text{pH} < 11$ 的范围,随着 pH 值的降低或增加,使大豆分离蛋白的溶解性增加,形成凝胶的时间就会减少,透明性就会增加。

2.2 不同金属离子及其浓度对大豆分离蛋白凝胶形成的影响

根据方法 1.2.2 进行试验,结果见表 2。

表 2 金属离子对大豆分离蛋白凝胶形成的影响

Table 2 Effect of metal ions on gel formation of soybean protein isolate

| 金属离子 | 浓度(%) | 效果 |
|-------------------|------------------|--|
| Metal Ions | Concentration(%) | Results |
| MgCl ₂ | 0 | 8min 成膜,20min 后无流动性,形成半透明的胶状物。28min 后颜色变深。 |
| | 0.1 | 大豆分离蛋白沉淀。 |
| | 0.2 | 大豆分离蛋白沉淀。 |
| | 0.3 | 18min 出膜,33 min 不流动,形成胶状物。 |
| | 0.4 | 13min 出膜,27 min 不流动,形成胶状物。 |
| | 0.5 | 9min 出膜,23 min 不流动,形成胶状物。 |
| | 0.6 | 11min 出膜,17 min 不流动,形成胶状物。 |
| CaCl ₂ | 0 | 8min 成膜,20min 后无流动性,形成半透明的胶状物。28min 后颜色变深。 |
| | 0.2 | 20min 出膜,31min 不流动。 |
| | 0.3 | 18min 出膜,27min 不流动。 |
| | 0.4 | 12min 出膜,22min 不流动,透明性最高。 |
| | 0.5 | 6min 出膜,18min 不流动。 |
| | 0.6 | 3min 出膜,13min 不流动。 |
| CuSO ₄ | 0 | 8min 成膜,20min 后无流动性,形成半透明的胶状物。28min 后颜色变深。 |
| | 0.2 | 22min 出膜,38min 不流动。 |
| | 0.3 | 18min 出膜,34min 不流动。 |
| | 0.4 | 13min 出膜,27min 不流动。 |
| | 0.5 | 6min 出膜,21min 不流动。 |
| | 0.6 | 4min 出膜,18min 不流动。 |
| MgSO ₄ | 0 | 8min 成膜,20min 后无流动性,形成半透明的胶状物。28min 后颜色变深。 |
| | 0.2 | 8min 出膜,32min 不流动。 |
| | 0.3 | 5min 出膜,29min 不流动。 |
| | 0.4 | 4min 出膜,27min 不流动。 |
| | 0.5 | 2min 出膜,23min 不流动。 |
| | 0.6 | 1min 出膜,16min 不流动。 |

由表 2 可知,MgCl₂ 的浓度对大豆分离蛋白凝胶形成有显著影响,MgCl₂ 的浓度低于 0.2%使大豆分离蛋白沉淀,在浓度 0.3%~0.6%范围内,随着浓度增加,大豆分离蛋白凝胶形成时间减少,浓度

为 0.6%时,凝胶形成时间仅为 17min,比对照组少 3min。

在浓度 0.3%~0.6%范围内,CaCl₂ 均可使大豆分离蛋白形成凝胶,随 CaCl₂ 浓度的增加,形成凝

胶的时间越短,浓度为0.6%时,凝胶形成时间仅为13min,比对照组少7min。在浓度为0.4%时,形成凝胶的透明性最高。

在浓度0.3%~0.6%范围内,CuSO₄均可使大豆分离蛋白形成凝胶,随CuSO₄浓度的增加,形成凝胶的时间越短,浓度为0.6%时,凝胶形成时间仅为18min,比对照组少2min。

但加进硫酸铜后溶液呈绿色,有异味,大豆分离蛋白已经变性。

在浓度0.3%~0.6%范围内,MgSO₄均可使大豆分离蛋白形成凝胶,随着MgSO₄的浓度越大,形成凝胶的时间越短,浓度为0.6%时,凝胶形成时间仅为16min,比对照组少4min。

综合以上结果可知,在一定的pH值条件下,离子强度和离子种类影响蛋白凝胶透明性和强度。离子强度影响蛋白凝胶透明性和强度的机理是:在低的离子强度下,产生盐溶效应,蛋白分子间的相互排斥力大于吸引力,在形成凝胶的过程中,大豆分离蛋白分子间形成有序的网络结构,使凝胶成透明状,但是凝胶的强度较低;随着离子强度的增加,大豆分离蛋白分子间的相互排斥力逐渐降低,而吸引力逐渐增加,产生盐析效应,在形成凝胶的过程中,分离蛋白分子间相互聚集,形成无序凝聚状态,使凝胶不透明,但是凝胶的强度逐渐增加。另外,离子强度增加通常凝胶强度减小,原因是盐使大豆球蛋白更稳定,能抑制其相互作用。低大豆分离蛋白浓度时,在高离子强度下加热易生成凝集物,这些解离、重合与粘度变化尚待进一步研究。

其次如制作豆腐时,Ca或Mg等金属离子使大豆分离蛋白溶解度下降而凝集,大豆分离大豆制品以除去水分后脱水状态贮存情况较多,一般说来干燥前大豆分离蛋白浓度愈低,加热条件愈温和,愈易防止不溶解。添加亚硫酸钠或提高pH值至9.0再喷雾干燥可提高其分散性。

因此,为了得到透明性最高的大豆蛋白凝胶产品,应选择CaCl₂的浓度为0.4%。

3 结论

酸性条件下大豆分离蛋白形成凝胶的最适pH为3.0,碱性条件下形成凝胶的最适pH为9.0,pH大于11在95℃的水浴锅中加热5min,大豆分离蛋白变为黄棕色粘稠状液体,且有异味;凝胶溶液中CaCl₂浓度为0.4%时,形成凝胶的透明性最高,时间为22min。

参 考 文 献

- [1] 张振山,方继功.豆制食品生产工艺与设备[M].北京:中国轻工业出版社,1988:1-3.
- [2] 郭永,张春红.大豆蛋白改性的研究现状及发展趋势[J].粮油加工与食品机械,2003,7:46-47.
- [3] 石彦国,任莉.大豆制品工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1993:1-12.
- [4] Nobuyuki Maruyama, Ryohei Sato, Yusuke Wada, et al. Structure-physicochemical function relationships of soybean β -conglycinin constituent subunits[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47: 5278-5284.
- [5] Lazaros T. Kakalis, Ion C. Baianu. High resolution carbon-13 nuclear magnetic resonance study of soybean 7S storage protein fraction in solution[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47: 1607-1610.
- [6] 杜长安,陈复生.植物蛋白工艺学[M].北京:中国商业出版社,1995:35.
- [7] Fukushima D. Recent progress of soybean protein isolate foods: chemistry, technology, and nutrition[J]. Food Reviews International, 1991, 7(3): 323-351.
- [8] Damodaran, S.. Refolding of thermally unfolded soybean protein isolates during the cooling regime of the gelation process: Effect on gelation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1988, 36: 262.
- [9] 石彦国,程翠林,朱秀清,等.品种差异对大豆蛋白凝胶性的影响[J].中国粮油学报,2005,20(3):58-60.
- [10] Danji Fukushima. Structure of plant storage protein and their function[J]. Food Reviews International, 1991, 7(3): 353-381.