

两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白 功能性质的影响研究

孔慧广, 田少君

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:以亚麻籽冷榨饼为原料,采用真空冷冻干燥和喷雾干燥两种方式制备分离蛋白,研究两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白功能性质的影响。结果表明:真空冷冻干燥亚麻籽分离蛋白的溶解性、持水性、吸油性、乳化性、乳化稳定性和泡沫稳定性均高于喷雾干燥亚麻籽分离蛋白,而后的起泡性高于前者。在中性条件下真空冷冻干燥和喷雾干燥亚麻籽分离蛋白的持水性分别为 6.75 g/g 和 5.74 g/g;亚麻籽分离蛋白吸油性较好,在 30 ℃ 时,喷雾干燥亚麻籽分离蛋白的吸油性为 1.91 g/g,冷冻干燥亚麻籽分离蛋白是其 3.09 倍。亚麻籽分离蛋白的持水性、乳化性和乳化稳定性随着 pH 的变化曲线与溶解性相似,均在 pH 4 时最小。

关键词:亚麻籽分离蛋白;真空冷冻干燥;喷雾干燥;功能性质

中图分类号:TS229;TS224.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2018)04-0020-05

Effects of spray drying and vacuum freeze drying on the functional properties of flaxseed protein isolate

KONG Huiguang, TIAN Shaojun

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The effects of spray drying and vacuum freeze drying on the functional properties of protein isolate from cold-pressed flaxseed cake were researched. The results showed that the solubility, water holding capacity, oil absorption, emulsifying activity, emulsion stability and foam stability of the vacuum freeze dried flaxseed protein isolate were higher than those of the spray dried flaxseed protein isolate, while the latter had higher foaming capacity than the former. At the neutral pH, the water holding capacities of proteins prepared by vacuum freeze drying and spray drying were 6.75 g/g and 5.74 g/g, respectively. The obtained flaxseed protein isolate also showed good oil absorption, especially for vacuum freeze dried protein. At 30 ℃, oil absorption of the spray dried protein was 1.91 g/g, while the vacuum freeze dried protein was 3.09 times as high as spray dried protein. The curves of water holding capacity, emulsifying activity and emulsion stability of flaxseed protein isolate as the pH changed were similar to that of solubility, all of which showed the lowest value at pH 4.

Key words: flaxseed protein isolate; vacuum freeze drying; spray drying; functional property

亚麻(*Linum usitatissimum*), 又称胡麻, 是一年生草本植物, 主要种植在北半球^[1]。我国亚麻的种植主要分布在华北、西北地区, 西南地区也有零

星种植^[2]。亚麻籽是一种高蛋白的油料作物, 其蛋白质含量为 10.5% ~ 31%^[3-4], 因亚麻籽品种和生长环境的不同蛋白质含量存在较大差异。亚麻籽中的蛋白质除赖氨酸含量稍低外, 富含其他各种氨基酸, 其必需氨基酸含量高达 5.16%^[5]; 亦有研究^[6]表明亚麻籽分离蛋白比大豆分离蛋白有更好的持水性、乳化性和起泡性, 是一种优质的蛋白质资源。

收稿日期: 2017-10-21; 修回日期: 2018-01-22

作者简介: 孔慧广(1992), 男, 硕士研究生, 研究方向为粮食、油脂与蛋白工程(E-mail) 834363948@qq.com。

通信作者: 田少君, 教授(E-mail) shaojun_tian@haut.edu.cn。

在蛋白质的加工过程中,干燥方式是影响蛋白质产品功能性质的重要因素。采用碱溶酸沉法制备亚麻籽分离蛋白并对其功能性质的研究国内外已有相关报道^[1,7],但在这些研究中蛋白质的干燥均采用真空冷冻的方式;而喷雾干燥由于其经济性是目前工业化生产蛋白粉的主要手段。本文旨在评价和对比真空冷冻干燥和喷雾干燥两种方法所得亚麻籽分离蛋白功能性质的异同,为亚麻籽蛋白进一步开发利用提供数据参考和理论支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

亚麻籽冷榨饼由山西某公司提供;苯酚、氢氧化钠、硫酸、盐酸均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

PHS-3C 精密酸度计;DHG-9140 型电热恒温鼓风干燥箱;HH-6J 数显恒温水浴锅;722s 可见分光光度计;SHA-C 数显水浴恒温振荡器;FA2004 分析天平;KJELTEC 2300 全自动凯氏定氮仪;美国福斯实验设备有限公司;B-290 小型台式喷雾干燥机;瑞士 Buchi 实验仪器有限公司;LGJ-25C 真空冷冻干燥机;FW100 型万能粉碎机。

1.2 实验方法

1.2.1 原料预处理

亚麻籽冷榨饼经万能粉碎机粉碎,依次过 30、60、100 目筛,除去大部分的亚麻籽壳与杂质,留 100 目粉 4℃ 贮存备用。

1.2.2 亚麻籽分离蛋白的制备

称取亚麻籽饼粉,以料液比 1:30 加入蒸馏水,用 1 mol/L 的 NaOH 调节 pH 至 9.5,在 40℃ 下恒温搅拌提取 90 min,将所得浆液 4 000 r/min 离心 25 min,将沉淀物重复提取 1 次,合并 2 次提取上清液,用 1 mol/L 的 HCl 调节 pH 至 4.2,在 4 500 r/min 的转速下离心 1 h,取沉淀物用 1 mol/L 的 NaOH 调节 pH 为 7 复溶,干燥得亚麻籽分离蛋白粉。

喷雾干燥:进风温度 190℃,出风温度 100~110℃,进样质量分数 10%~15%;真空冷冻干燥:温度 -52℃,真空度 0.1 MPa,时间 36 h。

1.2.3 亚麻籽分离蛋白主要成分的测定

粗蛋白质含量参照 GB/T 5009.5—2010 测定,水分含量参照 GB/T 10358—2008 测定,灰分含量参照 GB/T 9824—2008 测定,粗脂肪含量参照 GB/T 14772—2008 测定,可溶性糖含量采用苯酚-硫酸

法测定^[8]。

1.2.4 蛋白质功能性质的测定

1.2.4.1 溶解度的测定^[9]

配制 1% 的亚麻籽分离蛋白溶液,用 0.1 mol/L 的 HCl 或 0.1 mol/L 的 NaOH 调节 pH,于室温下搅拌 20 min 后以 4 000 r/min 的转速离心分离 30 min,采用考马斯亮蓝法测定上清液中可溶性蛋白的含量,以上清液中可溶性蛋白含量占样品中总蛋白含量的百分比表示蛋白质的溶解度。

1.2.4.2 持水性的测定^[10]

取 0.5 g 亚麻籽分离蛋白样品加入 10 mL 蒸馏水中,室温下于一定的 pH 混匀 5 min,然后 4 000 r/min 离心 30 min,小心吸除上层水后称量吸水后样品和离心管的质量。持水性的计算公式如下:

$$\text{持水性} = \frac{m_2 - m_1}{m_0}$$

式中: m_0 为蛋白样品的质量, g; m_1 为吸水前蛋白样品和离心管的总质量, g; m_2 为吸水后蛋白样品和离心管的总质量, g。

1.2.4.3 吸油性的测定^[10]

取 0.5 g 亚麻籽分离蛋白样品加入 10 mL 大豆油中,于一定的温度下混匀 5 min,然后以 4 000 r/min 离心 30 min,小心吸取上层油后称量吸油后样品和离心管的质量。吸油性的计算公式如下:

$$\text{吸油性} = \frac{m_2 - m_1}{m_0}$$

式中: m_0 为蛋白样品的质量, g; m_1 为吸油前蛋白样品和离心管的总质量, g; m_2 为吸油后蛋白样品和离心管的总质量, g。

1.2.4.4 乳化性和乳化稳定性的测定^[7]

配制 1% 的亚麻籽分离蛋白溶液,加入等体积的大豆油,用乳化剪切均质机以 10 000 r/min 均质 1 min,吸取 10 μL 底层乳状液,加入 10 mL 0.1% 的 SDS (pH 7.0) 稀释,以 SDS 溶液作参比,于 500 nm 处测定吸光度,10 min 后相同条件下再测定吸光度。乳化性 (EAI) 和乳化稳定性 (ESI) 的计算公式如下:

$$EAI = \frac{2.303 \times 2 \times A_0 \times N}{\varphi \times L \times c \times 10\,000}$$

$$ESI = \frac{A_0}{\Delta A} \times \Delta t$$

式中: A_0 为起始的吸光度; N 为稀释倍数; φ 为油相体积分, 0.5; c 为蛋白质的质量浓度, mg/mL; L 为比色皿的光程, 1 cm; ΔA 为起始吸光度与 10 min 后的吸光度的差值; Δt 为两次测量的时间间隔, 10 min。

1.2.4.5 起泡性和泡沫稳定性的测定^[11]

配制 100 mL 1% 的亚麻籽分离蛋白溶液,用 0.1 mol/L 的 HCl 或 NaOH 调节至一定的 pH,充分搅拌混匀,用剪切均质机以 10 000 r/min 的转速搅打 1 min 后,迅速转入 250 mL 量筒;同时用少量蒸馏水冲洗均质机内壁,测量泡沫体积;静止 30 min 后再次测量泡沫体积。起泡性及泡沫稳定性的计算公式如下:

$$\text{起泡性} = \frac{V_1}{V_0} \times 100\%$$

$$\text{泡沫稳定性} = \frac{V_2}{V_1} \times 100\%$$

式中: V_0 为搅打前液体的体积, mL; V_1 为搅打停止时泡沫的体积, mL; V_2 为 30 min 后泡沫的体积, mL。

1.2.5 数据处理

所有测定结果均为 3 次平行,实验数据利用 Origin8.5 软件进行处理作图。

2 结果与讨论

2.1 亚麻籽分离蛋白的主要成分

冷冻干燥所得亚麻籽分离蛋白粉中粗蛋白质(干基)、水分、灰分、粗脂肪和可溶性糖含量分别为 84.43%、4.98%、5.15%、0.96% 和 7.12%;喷雾干燥所得亚麻籽分离蛋白除所含水分低于冷冻干燥样品外,其他成分均与其相近。

2.2 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白溶解性的影响(见图 1)

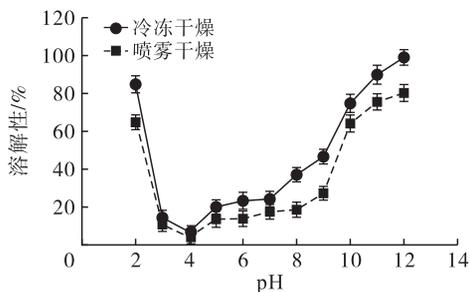


图 1 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白溶解性的影响

溶解性是蛋白质的基本功能性质,对蛋白质乳化性、起泡性等功能性质有着重要的影响^[12]。由图 1 可知,两种干燥方式的亚麻籽分离蛋白的溶解性随 pH 变化的曲线,均为典型的 U 型曲线。冷冻干燥蛋白样品的溶解性高于喷雾干燥样品。喷雾干燥的瞬间高温会导致蛋白质结构的展开,埋藏在蛋白质结构内部的非极性基团暴露,分离蛋白中被暴露的游离巯基由于高温的氧化作用交联产生二硫键,而冷冻干燥直接将水由固态升华脱出,未经高温作用,对蛋白质的构象影响较小,较喷雾干燥所得产品

有更多的极性基团,更容易与水形成氢键作用力使得蛋白质在水中的溶解性较强^[9,13-14]。

2.3 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白持水性的影响(见图 2)

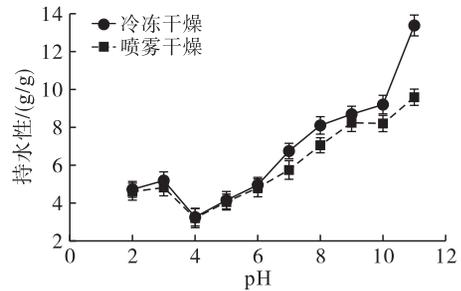


图 2 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白持水性的影响

由图 2 可知,两种蛋白样品的持水性随 pH 的变化呈现相同的趋势,与图 1 溶解性随 pH 的变化曲线相似。在中性条件下,实验室测得市售大豆分离蛋白的持水性为 5.71 g/g,同等条件下冷冻干燥和喷雾干燥亚麻籽分离蛋白的持水性分别为 6.75 g/g 和 5.74 g/g;两种干燥方式所得亚麻籽分离蛋白的持水性可与大豆分离蛋白媲美,添加到面包、肉制品、糕点等食品中可以改善产品的保水能力,防止食品表面干燥^[15]。真空冷冻干燥所得的亚麻籽分离蛋白的持水性在不同 pH 下均较喷雾干燥的大,尤其在碱性条件下更为明显。高温使得喷雾干燥方式所得的分离蛋白分子构象发生改变,疏水基团暴露和二硫键的形成,使其蛋白质分子表面亲水性基团减少,导致其与水结合的能力降低,而冷冻干燥所得蛋白产品二级结构改变较小^[9];另外,喷雾干燥所得的蛋白样品呈现球状结构,冷冻干燥的蛋白样品呈片层状的疏松多孔结构,增加了蛋白质对水分的物理截留作用^[16]。

2.4 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白吸油性的影响(见图 3)

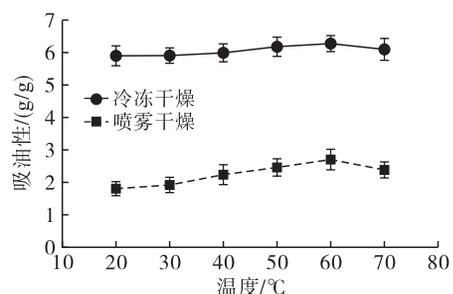


图 3 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白吸油性的影响

由图 3 可知,温度对两种干燥方式的亚麻籽分离蛋白的影响趋势相同。随着温度的升高,两种蛋白产品的吸油性均呈现先增高后降低的趋势,且均在 60°C 表现出最佳吸油性。这可能是由于高温时

蛋白质发生变性凝集,而油的黏度低,流动性增强,两者的有效接触面积减小,使得高温时吸油性降低^[9]。冷冻干燥所得的亚麻籽分离蛋白的吸油性远远高于喷雾干燥所得的亚麻籽分离蛋白,在30℃时前者的吸油性是后者的3.09倍;其原因之一可能是由于喷雾干燥破坏了产品的蛋白质构像,降低了可与油脂烃基侧链结合的非极性侧链的含量^[13]。再者,冷冻干燥所得蛋白的片层状的疏松多孔结构拥有较低的体积密度,对蛋白质的吸油性有利,而喷雾干燥粉末的球状结构对亚麻籽分离蛋白的吸油性贡献较小^[16]。Zhao等^[14]研究了两种干燥方式大米蛋白吸油性的影响,与本研究所得结果一致。30℃条件下测得市售大豆分离蛋白的吸油性为2.16 g/g;同等条件下喷雾干燥亚麻籽分离蛋白和冷冻干燥亚麻籽分离蛋白的吸油性分别为1.91 g/g和5.90 g/g,可与大豆分离蛋白媲美;在食品应用中,可添加到肉制品、油炸食品中,能有效减少加工过程中脂肪的损失,更好地保持食品的风味^[9]。

2.5 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白乳化性及乳化稳定性的影响(见图4、图5)

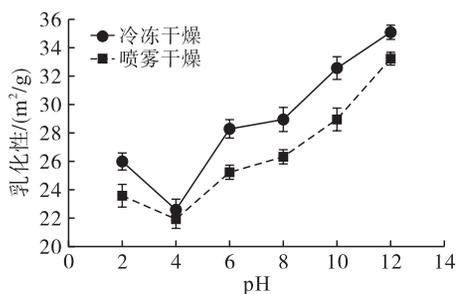


图4 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白乳化性的影响

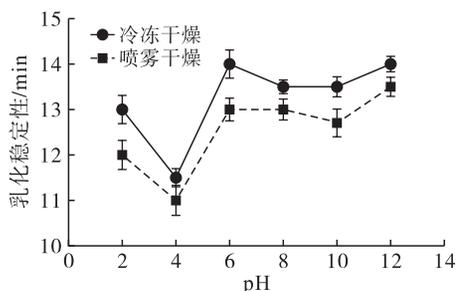


图5 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白乳化稳定性的影响

在食品体系中,蛋白质的乳化性有着至关重要的作用,能够降低油水界面张力,提高体系的稳定性。由图4可知,两种干燥方式亚麻籽分离蛋白的乳化性随pH的变化趋势和溶解性相似,表明两者之间存在一定的正相关性^[12]。喷雾干燥高温使得亚麻籽分离蛋白非极性基团增加,改变了蛋白质表面亲水疏水基团的分布^[14],巯基的暴露和二硫键的

形成降低了分子的柔性^[15],对蛋白质形成乳状液的能力产生了负面的影响。由图5可知,两种干燥方式的亚麻籽分离蛋白的乳化稳定性随着pH的变化均呈现先减小后增加,在碱性条件下趋于平稳的趋势。这与赵国华等^[17]的研究结果一致。冷冻干燥所得的亚麻籽分离蛋白的乳化稳定性好于喷雾干燥所得的亚麻籽分离蛋白,这可能是由于前者蛋白质的溶解性高于后者,蛋白质向油水界面扩散能力较强,乳化颗粒间的静电斥力作用使得其稳定性较强^[9]。

2.6 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白起泡性及泡沫稳定性的影响(见图6、图7)

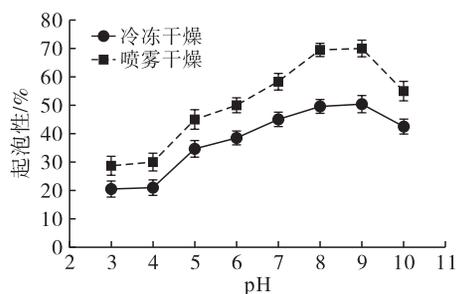


图6 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白起泡性的影响

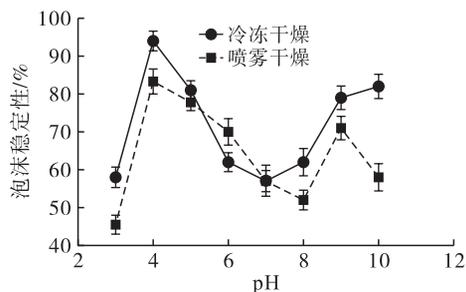


图7 两种干燥方式对亚麻籽分离蛋白泡沫稳定性的影响

起泡性指蛋白质能够在气-液界面处形成薄膜的性能,泡沫稳定性指该薄膜能够保持稳定,不破裂的性能,两者对食品的质构、口感等都具有重要的意义^[15]。由图6可知,随着pH的增大,两种蛋白的起泡性呈现先增大后减小的变化趋势。在等电点附近蛋白质的溶解性很低,仅有少部分的可溶性蛋白参与了泡沫的形成,因此形成的泡沫数量较少^[15];在碱性条件下蛋白质的起泡性较好,这可能是由于蛋白质的净电荷增加,削弱了疏水相互作用力,增加了蛋白质的柔性,使得蛋白质更快地扩散到了空气-水界面形成泡沫^[18]。喷雾干燥所得分离蛋白的起泡性要明显优于冷冻干燥所得的蛋白,这表明喷雾干燥蛋白在搅打的过程中较冷冻干燥蛋白能更加快速吸附至空气-水界面,改变分子构像重新排列在界面,降低界面张力^[14]。由图7可知,在等电点附

近亚麻籽分离蛋白泡沫稳定性较强,这主要是由于不溶性蛋白质粒子的吸附作用增加了蛋白膜的粘合力,稳定了泡沫^[15]。除 pH 6 外,冷冻干燥蛋白的泡沫稳定性较喷雾干燥的好。这可能是由于喷雾干燥高温使得蛋白结构改变较大,导致其稳定性较差^[9]。

3 结 论

(1)两种干燥方式所得亚麻籽分离蛋白功能性质上存在差异,真空冷冻干燥亚麻籽分离蛋白溶解性、持水性、吸油性、乳化性及乳化稳定性、泡沫稳定性均优于喷雾干燥亚麻籽分离蛋白,而前者的起泡性比后者差。

(2)两种干燥方式所得亚麻籽分离蛋白的持水性均较高;真空冷冻干燥蛋白的吸油性远远高于喷雾干燥蛋白,在 30℃ 时,分别为 5.90 g/g 和 1.91 g/g;两种干燥方式的蛋白均为较好的保水保油的蛋白添加剂。

(3)蛋白质的持水性、乳化性和乳化稳定性随着 pH 的变化曲线与溶解性相似,溶解性会对蛋白质其他功能性质产生影响。

参考文献:

- [1] 李高阳. 亚麻籽双液相萃油脱氰苷及蛋白特性研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2006.
- [2] 帅瑞艳, 刘飞虎. 亚麻起源及其在中国的栽培与利用[J]. 中国麻业科学, 2010, 32(5): 282 - 286.
- [3] RUBILAR M, GUTIÉRREZ C, VERDUGO M, et al. Flaxseed as a source of functional ingredients[J]. J Soil Sci Plant Nutr, 2010, 10(3): 373 - 377.
- [4] KADIVAR M. Studies on integrated processes for the recovery of mucilage, hull, oil and protein from solin (low linolenic acid flax) [D]. Saskatoon: University of Saskatchewan, 2001.
- [5] 但建明, 刘金荣, 赵文斌, 等. 亚麻籽与籽油的营养成分及理化特性研究[J]. 营养学报, 2003, 25(2): 157 - 158.
- [6] DEV D K, QUENSEL E. Functional and microstructural characteristics of linseed (*Linum usitatissimum* L.) flour and a protein isolate[J]. Lebensm Wiss Technol, 1986, 19(4): 331 - 337.
- [7] TIRGER M, SILCOCK P, CARNE A, et al. Effect of extraction method on functional properties of flaxseed protein concentrates[J]. Food Chem, 2017, 215: 417 - 424.
- [8] 王文平, 郭祀远, 李琳, 等. 苯酚 - 硫酸法测定野木瓜中多糖含量的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(4): 276 - 279.
- [9] 夏克东. 星油藤蛋白的制备及其理化性质的研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2016.
- [10] 吴晓红, 刘经纬, 郑月明, 等. 红松种子水溶性蛋白吸水性、吸油性及溶解性的研究[J]. 食品工业科技, 2010(9): 140 - 143.
- [11] THIANSILAKUL Y, BENJAKUL S, SHAHIDI F. Compositions, functional properties and antioxidative activity of protein hydrolysates prepared from round scad (*Decapterus marausi*) [J]. Food Chem, 2007, 103(4): 1385 - 1394.
- [12] RAGAB D D M, BABIKER E E, ELTINAY A H. Fractionation, solubility and functional properties of cowpea (*Vigna unguiculata*) proteins as affected by pH and/or salt concentration [J]. Food Chem, 2004, 84(2): 207 - 212.
- [13] LIU Q, KONG B, XIONG Y L, et al. Antioxidant activity and functional properties of porcine plasma protein hydrolysate as influenced by the degree of hydrolysis[J]. Food Chem, 2010, 118(2): 403 - 410.
- [14] ZHAO Q, XIONG H, SELOMULYA C, et al. Effects of spray drying and freeze drying on the properties of protein isolate from rice dreg protein[J]. Food Bioprocess Technol, 2013, 6(7): 1759 - 1769.
- [15] 王璋. 食品化学(高校教材)[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2009.
- [16] 邓芝串, 张超, 张晖, 等. 喷雾干燥对籽瓜种子蛋白理化及功能特性的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(11): 242 - 249.
- [17] 赵国华, 师树. 胡麻籽分离蛋白的乳化及凝胶特性研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(12): 84 - 87.
- [18] BENELHADJ S, GHARSALLAOUI A, DEGRAEVE P, et al. Effect of pH on the functional properties of *Arthrospira* (*Spirulina*) platensis protein isolate [J]. Food Chem, 2016, 194(1): 1056 - 1063.