

油料蛋白

蛋白质质量浓度对玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液凝胶流变学性质的影响

张 会^{1,2}, 任 健^{1,2}

(1. 齐齐哈尔大学 食品与生物工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;

2. 农产品加工黑龙江省普通高校重点实验室, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:研究了不同质量浓度(10、20、30 mg/mL)的玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液的表观黏度及动态流变性的变化,同时采用流变学分析的方法考察由葡萄糖酸内酯、谷氨酰胺转氨酶诱导的乳液凝胶的凝胶时间、凝胶强度及凝胶持水性的变化。结果表明:玉米胚芽蛋白质量浓度为 10 ~ 30 mg/mL 时,在剪切速率 0.1 ~ 100 s⁻¹ 的范围内表观黏度随着剪切速率的增加逐渐下降,乳液呈剪切稀释,且随着蛋白质质量浓度的增加,乳液表观黏度增大;动态流变学分析结果表明,不同蛋白质质量浓度的乳液在频率 0.1 ~ 50 Hz 时, *G'* 无明显变化,随后乳液的 *G'* 随着频率的增加而增加,且质量浓度为 30 mg/mL 的乳液增加得最显著;随着蛋白质质量浓度的增加,由葡萄糖酸内酯和谷氨酰胺转氨酶诱导的玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液所形成的凝胶时间缩短,凝胶强度增大,持水性增大。

关键词:玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液凝胶;蛋白质质量浓度;流变性;持水性

中图分类号:TS201.2;O648.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)04-0016-04

Effect of protein mass concentration on rheological properties of Pickering emulsion gel prepared by corn germ protein

ZHANG Hui^{1,2}, REN Jian^{1,2}

(1. College of Food and Bioengineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China;

2. Key Laboratory of Processing Agricultural Products of Heilongjiang Province,

Qiqihar 161006, Heilongjiang, China)

Abstract: Apparent viscosity and dynamic rheological properties of Pickering emulsions prepared by different mass concentrations (10, 20, 30 mg/mL) of corn germ protein were studied. The gel time, gel strength and water holding capacity of GDL and transglutaminase induced emulsion gel were also investigated by rheology analysis. The results showed that when the mass concentration of corn germ protein was 10 - 30 mg/mL and the shear rate was 0.1 - 100 s⁻¹, the apparent viscosity decreased with the increase of shear rate, the emulsion behaved shear thinning behavior, and the apparent viscosity increased with the increase of protein mass concentration. *G'* of the emulsions prepared by different mass concentrations of protein showed no significant difference at frequency of 0.1 - 50 Hz, while *G'* of the emulsions increased with the increase of frequency, and *G'* of the emulsion prepared by protein mass concentration of 30 mg/mL increased significantly. The gel time of Pickering emulsion prepared by corn germ protein

induced by GDL and transglutaminase was shortened, and the gel strength and water holding capacity increased with the increase of protein mass concentration.

Key words: corn germ protein Pickering emulsion gel; protein mass concentration; rheological property; water holding capacity

收稿日期:2017-08-02;修回日期:2018-01-18

基金项目:玉米“粮头食尾”重点专项(LTSW201714);黑龙江省领军人才梯队后备带头人资助项目

作者简介:张 会(1994),女,在读硕士,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程(E-mail)229462965@qq.com。

通信作者:任 健,教授,博士(E-mail)renjian1970789@163.com。

我国是玉米种植大国,有丰富的玉米胚芽资源。价格低廉,但含有优质天然植物蛋白的玉米胚芽粕大部分被丢弃,造成资源浪费和环境污染,因此有效利用玉米胚芽资源具有十分重要的意义。玉米胚芽蛋白含有8种必需氨基酸,其中色氨酸和赖氨酸含量比较高,其他氨基酸的含量比较均衡,与大豆蛋白和鸡蛋蛋白中的氨基酸成分比较接近,具有良好的功能特性,可用于食品生产加工中,在吸油、持水、延展、乳化、凝胶等方面具有优势^[1]。

乳液是由两种完全或部分互不相溶的液体构成的,其中一种液体以球形液滴的形态分散于另一种液体中。近年来,乳液凝胶在食品工业中的应用越来越受到关注,如调味酱、人造奶油等。乳液凝胶的方式分4种^[2]:热诱导乳液凝胶、酸诱导乳液凝胶、盐离子诱导乳液凝胶以及酶诱导乳液凝胶。国内外目前关于乳液凝胶性质研究主要集中在大豆蛋白^[3-4],而关于玉米胚芽蛋白乳液凝胶的研究较少。玉米胚芽蛋白中含有极性氨基酸和非极性氨基酸,是其作为 Pickering 乳液稳定剂的前提。

本文以玉米胚芽蛋白为原料,利用高压均质法制备玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液,并分别经葡萄糖酸内酯、谷氨酰胺转氨酶诱导制备乳液凝胶,主要研究了不同蛋白质量浓度对玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液及凝胶流变性的影响,为开发一些新型活性载体物质提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

玉米胚芽饼:黑龙江龙凤玉米开发有限公司;葡萄糖酸内酯(GDL):上海紫一试剂厂;TG-N型谷氨酰胺转氨酶:泰兴市一鸣生物科技有限公司。

Kinexus pro+型高级旋转流变仪:英国 Malvern 公司;GYB40-10S型高压均质机:上海市东华高压均质机厂;T25型乳化分散机:艾卡广州仪器设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 玉米胚芽蛋白的提取

用粉碎机将玉米胚芽饼粉碎过100目筛,得到较细颗粒玉米胚芽粉,采用石油醚浸提方法将玉米胚芽粉脱脂,采用碱提酸沉法提取玉米胚芽蛋白,NaOH浓度为0.08 mol/L,酸沉pH为4.16,然后对其进行水洗、中和、冷冻干燥,得到玉米胚芽蛋白^[5]。

1.2.2 玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液的制备

配制玉米胚芽蛋白分散液,分别将3、6、9 g的玉米胚芽蛋白溶于240 mL蒸馏水中,磁力搅拌2 h,

充分溶胀后,次日分别逐滴加入60 mL的大豆油,经乳化分散机(20 000 r/min)分散3 min,得质量浓度分别为10、20、30 mg/mL的粗乳液。用高压均质机将粗乳液均质处理3次,压力设定为40 MPa,4℃储存备用。

1.2.3 乳液凝胶的制备

取不同质量浓度的玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液分别加0.2 g/g GDL、20 U/g 谷氨酰胺转氨酶溶液,室温下搅拌1 min,用于流变学性质分析。

1.2.4 乳液表观黏度的测定

乳液表观黏度通过马尔文流变仪进行测量。将乳液样品分别置于平行板之间,选用PU 60 mm的模具平板,设置间距为0.5 mm,剪切速率0.1~100 s⁻¹,25℃下平衡5 min,然后开始测定玉米胚芽蛋白 Pickering 乳液表观黏度的变化。

1.2.5 乳液的动态流变学性质测定

乳液动态流变学性质通过马尔文流变仪进行测量。将乳液样品分别置于平行板之间,选用PU 60 mm的模具平板,设置间距为0.5 mm,测定温度为25℃,扫描频率范围设定为0.1~100 Hz,应变为0.05%。在样品裸露的边缘处涂上一层薄薄的硅油,以防止水分蒸发。

1.2.6 乳液凝胶的流变学性质分析

乳液凝胶性能通过马尔文流变仪进行测量。将乳液凝胶样品分别置于平行板之间,选用PU 60 mm的平板,两板之间的间隙设定为0.5 mm,测定弹性模量(G')与时间 t 的函数。应变0.05%,频率1 Hz,测试时间2 h,添加GDL乳液凝胶扫描温度为25℃,添加谷氨酰胺转氨酶溶液的乳液凝胶扫描温度为37℃。在时间扫描结束后,立即进行频率扫描,频率0.1~100 Hz,应变0.05%,温度25℃。

1.2.7 持水性的测定

持水性的测定参照文献[6]。

2 结果与讨论

2.1 不同蛋白质量浓度对乳液表观黏度的影响(见图1)

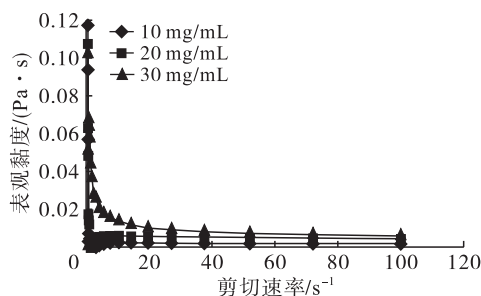


图1 不同蛋白质量浓度对乳液表观黏度的影响

从图1可以看出,在剪切速率 $0.1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 的范围内玉米胚芽蛋白乳液的表观黏度随剪切速率的增大而下降,即发生了剪切稀释现象,分析原因可能是由于絮凝态的油滴在剪切过程中互相分离的缘故^[7]。随着蛋白质质量浓度的增加,表观黏度增大,这是因为蛋白质质量浓度大,疏水基团暴露较多,表面电荷数增多,乳液更加稳定,即蛋白质分子之间的连接更加紧密,表观黏度增大。

2.2 不同蛋白质质量浓度对乳液动态流变性的影响 (见图2)

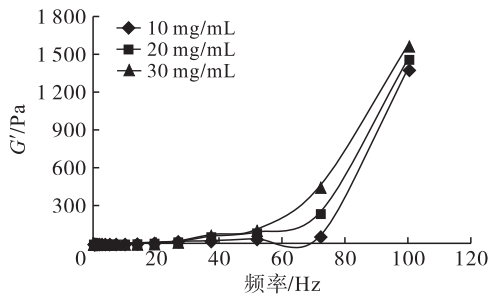


图2 不同蛋白质质量浓度对乳液动态流变性的影响

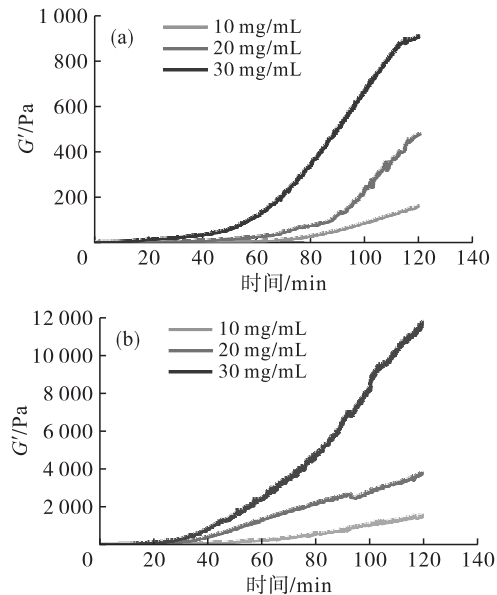
G' 值代表每次形变循环中能量的存储,反映被测样品的弹性及类固体性质^[8]。从图2可以看出,在测量频率 $0.1 \sim 50 \text{ Hz}$ 的范围内,随着频率增大乳液 G' 无明显变化,表明玉米胚芽蛋白的类液体性质表现得更突出^[9]。在测量频率 $50 \sim 100 \text{ Hz}$ 的范围内,随着频率增大乳液 G' 明显上升,表现为类固体性质。随着蛋白质质量浓度的增加, G' 增大,原因可能是蛋白质质量浓度较低时,蛋白质-溶剂的相互作用占主导使体系不易形成凝胶,强度较小^[10]。

2.3 不同蛋白质质量浓度对GDL和谷氨酰胺转氨酶诱导乳液凝胶时间的影响(见图3)

从图3(a)可以看出,在时间扫描前期,3种蛋白质质量浓度分散液的弹性模量(G')几乎没有发生变化,随着时间扫描的延长, G' 增加明显。依据 G' 大于等于 1 Pa 对应的时间为凝胶点这一理论^[8],则蛋白质质量浓度在 30 mg/mL 时的凝胶时间最短,其次是 20 mg/mL 和 10 mg/mL ,其凝胶时间分别为 $10, 30 \text{ min}$ 和 50 min 。时间扫描结果表明,在 $10 \sim 30 \text{ mg/mL}$ 范围内,随着蛋白质质量浓度的增大,乳液凝胶时间缩短。时间越长,蛋白质质量浓度越高,凝胶强度越大。

从图3(b)可以看出,随着蛋白质质量浓度的增加,凝胶时间缩短,蛋白质质量浓度为 $30, 20, 10 \text{ mg/mL}$ 的乳液凝胶时间分别为 $9, 13, 18 \text{ min}$ 。根据凝胶时间理论^[11],在蛋白凝胶阶段,随着蛋白质质量浓度的增加,在相同含量诱导剂的条件下,结合成紧密的三

维网络结构的时间越短,从而缩短凝胶时间。随着蛋白质质量浓度的增加,其结构和形态会发生展开或重排,有利于酶与蛋白之间的共价交联作用。此外,谷氨酰胺转氨酶诱导凝胶的 G' 随蛋白质质量浓度的增加而增加,蛋白质质量浓度增加,有增强蛋白网络结构的作用,因此蛋白的弹性模量增加^[12]。综合比较,随着蛋白质质量浓度的增加,乳液凝胶时间均明显缩短。



注:(a). GDL;(b). 谷氨酰胺转氨酶。下同。

图3 不同蛋白质质量浓度对两种诱导剂诱导乳液凝胶时间的影响

2.4 不同蛋白质质量浓度对GDL、谷氨酰胺转氨酶诱导乳液凝胶弹性模量的影响(见图4)

频率扫描反映了蛋白质质量浓度对由GDL、谷氨酰胺转氨酶诱导乳液凝胶的机械强度的影响,为了进一步表明蛋白质质量浓度在乳液凝胶中的作用,在时间扫描结束后,立即对 2 h 后形成的凝胶进行频率扫描。

从图4可以看出,在 $0.1 \sim 100 \text{ Hz}$ 范围内,乳液凝胶的 G' 均依赖于频率变化,在低蛋白质质量浓度下, G' 随频率变化不明显,而在高蛋白质质量浓度下 G' 变化较明显,原因可能是蛋白质质量浓度较低时,暴露的疏水性残基较少,疏水性较低,乳液不稳定^[13],油滴之间通过静电排斥以及合并等作用,促进了凝胶网络的重排,并参与网络结构的形成,而高蛋白质质量浓度条件下,吸附在油滴表面的蛋白质聚集且交联不断强化,将油滴牢牢锁在凝胶网络中,分散的油滴无法为凝胶体系提供整合动力。高蛋白质质量浓度时分散的油滴被包埋或整合进凝胶网络,使凝胶强度更高^[14-15]。

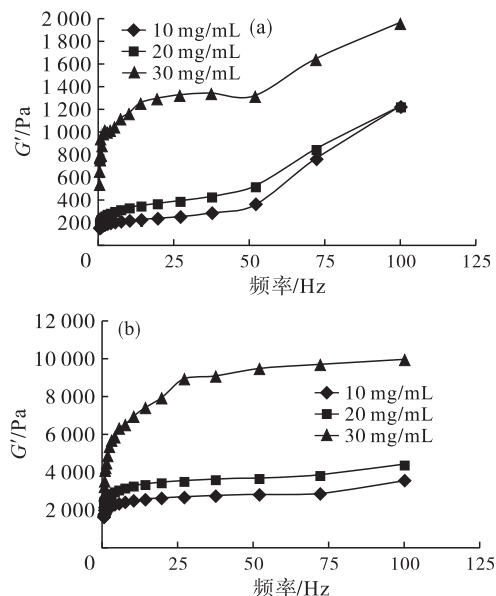


图4 不同蛋白质量浓度对两种诱导剂诱导乳液凝胶弹性模量的影响

2.5 不同蛋白质量浓度对GDL、谷氨酰胺转氨酶诱导乳液凝胶持水性的影响(见图5)

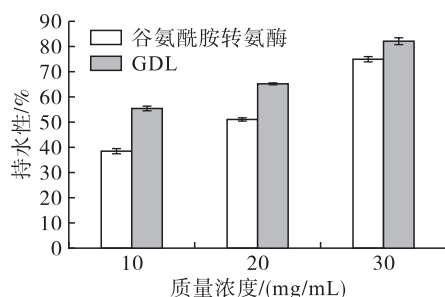


图5 不同蛋白质量浓度对两种诱导剂诱导乳液凝胶持水性的影响

从图5可以看出,由GDL、谷氨酰胺转氨酶诱导的乳液凝胶持水性有明显的差别,随着蛋白质质量浓度的增大由两种诱导剂诱导的乳液凝胶持水性增大,且GDL诱导的乳液凝胶持水性较好,可能是因为随着蛋白质质量浓度增加,凝胶结构更加致密,因而毛细作用力更强,凝胶持水性增加;而在蛋白质质量浓度较小为10 mg/mL时其乳液凝胶网络结构较为疏松,表现出不易凝结的状态,从而降低了持水性。由谷氨酰胺转氨酶诱导的乳液凝胶持水性较由GDL诱导的乳液凝胶持水性低,这可能是由于酶促乳液凝胶中,大量赖氨酸残基只参与了酶交联网络结构的形成,降低了其对水分的保留作用^[12,16]。

3 结论

不同质量浓度的蛋白溶液添加一定比例的大豆油后进行高压均质,随着玉米胚芽蛋白质量浓度的增加,该蛋白所形成的Pickering乳液的表观黏度增加,流变性能增强;并且分别由葡萄糖酸内酯、谷氨酰胺转氨酶

诱导的玉米胚芽蛋白Pickering乳液形成完整的三维凝胶结构时间缩短,凝胶强度增大,持水性增加。

参考文献:

- [1] 魏炳栋,邱玉朗,于维,等.玉米胚芽粕的营养特性及其在动物生产中的应用[J].中国饲料,2014,17(22):11-13.
- [2] 罗立君.调节蛋白组成强化冷致大豆蛋白乳液凝胶的研究[D].广州:华南理工大学,2013.
- [3] 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.
- [4] 张芳.大豆油对大豆蛋白凝胶特性及其微结构的影响[D].武汉:华中农业大学,2013.
- [5] 石丹.玉米胚芽蛋白的功能性质研究[D].哈尔滨:黑龙江东方学院,2015.
- [6] 陈玲.新型植物蛋白凝胶的制备及形成机理[D].广州:华南理工大学,2010.
- [7] DICKINSON E, MERINO L M. Effect of sugars on the rheological properties of acid caseinate-stabilized emulsion gels[J]. Food Hydrocoll, 2002, 16(4): 321-331.
- [8] XIAO J, WANG X, GONZALEZ A J P, et al. Kafirin nanoparticles-stabilized Pickering emulsions: microstructure and rheological behavior[J]. Food Hydrocoll, 2016, 54(7): 30-39.
- [9] 宋春丽,陈佳鹏,任健.壳寡糖糖基化修饰对酪蛋白分子特性及流变性质的影响[J].中国油脂,2017,42(3):95-98.
- [10] 陈玲,唐传核.热致芸豆7S球蛋白透明凝胶性能研究[J].现代食品科技,2010,26(5):433-436.
- [11] 宋春丽,陈佳鹏,任健.糖基化交联酪蛋白乳液凝胶特性[J].食品与发酵工业,2016,42(12):73-75.
- [12] YE A, STEVE T. Characterization of cold-set gels produced from heated emulsions stabilized by whey protein[J]. Int Dairy J, 2009, 19(12): 721-727.
- [13] GEISEL K, ISA L, RICHTER W. The compressibility of pH-sensitive microgels at the oil-water interface: higher charge leads to less repulsion[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(19): 4905-4909.
- [14] TANG C H, CHEN L, FOEGEDING E A. Mechanical and water-holding properties and microstructures of soy protein isolate emulsion gels induced by CaCl_2 glucono- δ -lactone (GDL), and transglutaminase; influence of thermal treatments before and/or after emulsification[J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(11): 4071-4077.
- [15] DEMETRADES K, MCCLEMENTS D J. Influence of pH and heating on physicochemical properties of whey protein stabilized emulsions containing a nonionic surfactant[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(10): 3936-3942.
- [16] 刘德阳,孔祥珍,华欲飞,等.氯化钙诱导大豆分离蛋白冷凝胶相图与流变性质研究[J].中国油脂,2015,40(8):22-27.