

琥珀酰化脱脂豆粕流变性质研究

张军涛¹, 李理², 杨晓泉²

(1. 佛山市海天调味食品有限公司, 广东 佛山 528000)(2. 华南理工大学食物蛋白工程中心, 广东 广州 510640)

摘要: 本文对琥珀酰化脱脂豆粕的流变性质进行了研究。结果表明: 琥珀酰化脱脂豆粕溶液的粘度随着酰化程度的增加先增大后减小, 均呈现出剪切稀化现象, 较未改性脱脂豆粕溶液的粘度均降低。随着琥珀酰化试剂用量的增加, 其储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 的线性范围有所增大; 改性脱脂豆粕有着类似的物理凝胶性质。

关键词: 琥珀酰化; 脱脂豆粕; 流变性质

中图分类号: TS214; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)08-0014-03

Studies on Adhesive and Rheology Properties of Succinylated Defatted Soya Meal

ZHANG Jun-tao¹, LI Li², YANG Xiao-quan²

(1. Foshan Haitian food & flavouring Co. Ltd., Foshan 528000, China)

(2. The Engineering Center of Food Protein, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The rheology properties of succinylated defatted soya meal (DSM) were investigated here. It was found that the viscosity of succinylated DSM increased with increasing the succinylation degree while further risen in succinylation degree led to a decrease in the viscosity. The viscosity of the succinylated DSM was lower than that of the untreated DSM and a shear thinning phenomena was found in the succinylated DSM solution. Increasing the succinylating reagent dosage improved the linear range of elasticity and viscosity of succinylated DSM. The modified DSM seemed possessing the characteristics of physical gel.

Key words: succinylated; defatted soya meal; rheology properties

蛋白质酰化改性在 20 世纪 70 年代就为人们所熟知, 指的是蛋白质分子的亲核基团 (如氨基和羟基) 与酰化试剂反应, 从而导入新的功能基团的过程。

常见的酰化试剂有琥珀酸酐和乙酸酐。Vidal 等^[1]探讨了酪蛋白胶束的琥珀酰化和评估了静电作用在其絮凝过程中的重要性, 结果显示琥珀酰化可促使酪蛋白胶束的净负电荷增加, 降低其 pH 值, 一定程度上延缓了絮凝时间, 但对牛乳凝胶的形成速率影响不大。Dua 等^[2]对油菜籽蛋白的乙酰化及琥珀酰化进行了研究发现, 乙酰化程度越高, 其抗营养成分 (如植酸、酚类以及硫代葡萄糖苷等) 就越少, 乙酰化提高了其持水性和脂肪吸附能力; 琥珀酰化可显著改善其溶解性, 起泡性以及粘度。Wanasundara 和 Shahidi^[3]研究了乙酰化或琥珀酰化对亚麻籽蛋白性质的影响, 结果显示酰化可显著改善其乳化性能, 特别是琥珀酰化能

收稿日期: 2007-06-27

基金项目: 广东省“十五”攻关项目 (A20301)

作者简介: 张军涛 (1979-), 男, 硕士研究生, 主要从事调味品工艺技术研究工作

显著提高其溶解性, 但起泡性能变化不大。Coco 等^[4]的专利 (US 4,474,694) 描述了用酰化改性大豆蛋白制备纸张涂布胶粘剂的方法, 大豆蛋白先用含自由巯基的硫化物还原, 然后再与邻苯二甲酸酐反应, 所得产物可用作纸张涂布胶粘剂。

在大多数情况下, 酰化改性的主要目的是改善蛋白质的乳化性和起泡性, 但对琥珀酰化改性脱脂豆粕的流变性质的研究却非常少, 本文系统研究了琥珀酰化脱脂豆粕流变性质。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

脱脂豆粕 (DSM) (实验室磨成粉, 过 100 目筛), 哈尔滨粮油综合加工厂; 丁二酸酐, NaOH, 茚三酮均为分析纯试剂。

1.2 主要仪器及设备

Spectrumlab22PC 分光光度计, pH5-25 型酸度计, LGJ-10 冷冻干燥机, JB-2 型恒温磁力搅拌器, HAAK RS600 流变仪。

1.3 研究方法及表征

1.3.1 琥珀酰化改性脱脂豆粕的制备

将 100 mL 水加入到盛有 15 g 脱脂豆粕烧杯中，均匀搅拌，用 3 mol/L NaOH 溶液调 pH 值至 8.0，然后加入定量的丁二酸酐，控制 pH 值在 7.5~8.5 之间，反应过程中不断搅拌。反应结束后，将反应液用孔径 4.8 nm 无缝透析袋在 4 °C 用蒸馏水透吸 24 h，然后冷冻干燥，备用。

1.3.2 脱脂豆粕琥珀酰化程度的测定（茚三酮法）

对参考文献^[5]的方法进行改进。将 0.1% 的茚三酮溶液（1 mL）加入到 1% 样品溶液中混匀，在 100 °C 水浴锅中加热 5 min，冷却到 25 °C 后加入 5 mL 蒸馏水。以蒸馏水+茚三酮溶液作为空白，用分光光度计在 580 nm 处测定其吸收值，吸收值表示了游离氨基与茚三酮的反应程度。

1.3.3 T 剥离强度的测定

按照文献^[6]的方法。

1.3.4 流变性质的研究

按照文献^[6]的方法。用 HAAK RS600 流变仪的 PP35Ti 平板测量单元在间距 1 mm 的条件下测定不同剪切速率下（0~1000 s⁻¹）1 mL 样品的粘度（mPa·s），以及应力（0~5 Pa）和频率（0.01~10 Hz）对试样储能模量 G' 和损耗模量 G'' 的影响。

2 结果与讨论

2.1 酰化剂用量对脱脂豆粕的琥珀酰化的影响

表 1 试剂用量对脱脂豆粕琥珀酰化的影响

试剂用量/%	琥珀酰化程度/%	试剂用量/%	琥珀酰化程度/%
5	66.69	15	82.11
10	79.90	20	83.40

由表 1 知，随琥珀酰化试剂用量不断增大，琥珀酰化程度不断提高，但琥珀酰化程度并不与琥珀酰化试剂用量成正比。琥珀酰化反应趋势是先快后慢，取得高的琥珀酰化程度必须加入过量的琥珀酰化试剂。

2.2 琥珀酰化脱脂豆粕流变性质的研究

2.2.1 琥珀酰化对脱脂豆粕粘度的影响

表 2 琥珀酰化对脱脂豆粕粘度的影响（mPa·s）

样品	试剂用量/%	粘度 $\eta(GP=100 s^{-1})$	粘度 $\eta(GP=1000 s^{-1})$
SM0.0	0	1514	242.9
SM0.05	5	196.9	77.3
SM0.10	10	408.8	153.3
SM0.15	15	584.5	209.3
SM0.20	20	392.4	161.4

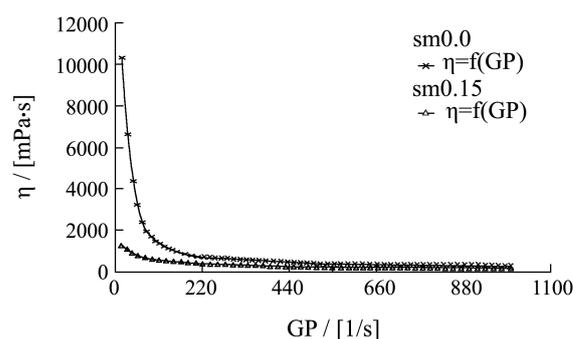


图 1 琥珀酰化对脱脂豆粕表观粘度的影响

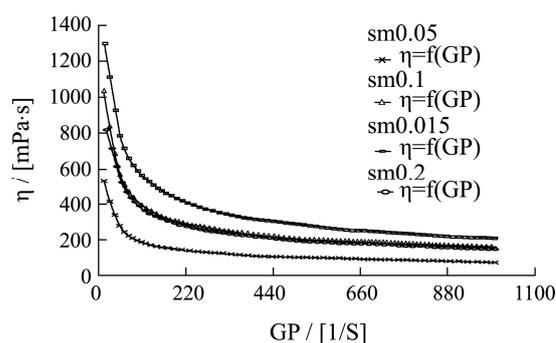


图 2 琥珀酰化对脱脂豆粕表观粘度的影响

从表 2、图 1~2 可知，琥珀酰化脱脂豆粕溶液粘度随剪切速率的增加而下降，呈现剪切稀化现象。未改性脱脂豆粕溶液的粘度在剪切速率低于 100 s⁻¹ 时远大于琥珀酰化脱脂豆粕溶液的粘度。琥珀酰化脱脂豆粕溶液的粘度随着酰化程度的增加先增大后减小。溶液粘度的降低有利于施胶，同时也为提高溶液的固含量提供了可能。

根据分子性状与溶液粘度的关系可知，琥珀酰化改变了蛋白质的分子结构，使蛋白质的不对称性增大，导致其溶液粘度增大^[7]。但是琥珀酰化会使净负电荷增加，减弱蛋白质分子中氨基和羧基之间的引力，使蛋白质内的远程斥力代替远程引力，从而打开蛋白质结构，降低蛋白质分子集聚的程度，同时加强蛋白质与水的作用，增大了溶解度，有利于脱脂豆粕的分散，所以琥珀酰化脱脂豆粕溶液粘度比未琥珀酰化的低。

2.2.2 琥珀酰化对脱脂豆粕对其粘弹性的影响

琥珀酰化脱脂豆粕的弹性和粘性可分别用储能模量（G'）和损耗模量（G''）来表示，可用振荡实验进行表征。两种相同粘度的材料其弹性不同应用也会不同，高弹性好还是低弹性好依应用不同而定，一般情况下，高弹性对大面积涂层不利，因为会导致涂层不平或者剥离；但高弹性可改善其粘性。

由图 3 可知，在低应力振荡时，琥珀酰化脱脂豆粕溶液，表现出较高的弹性，不利于大面积施胶，会导

致施胶面的不平或者剥离,从而降低粘接强度;在低应力时 G' 和 G'' 都呈线性关系,随着琥珀酰化试剂用量的增加,其线性范围先增大后减小,高于0.5 Pa时所有 G' 和 G'' 都超出线性范围, G' 和 G'' 随着振荡应力的增大迅速下降,且 G'' 大于 G' ,表明溶液更多的表现为粘性。综上考虑,采用5%琥珀酰化试剂用量可获得较好的粘接强度,对施胶有利。

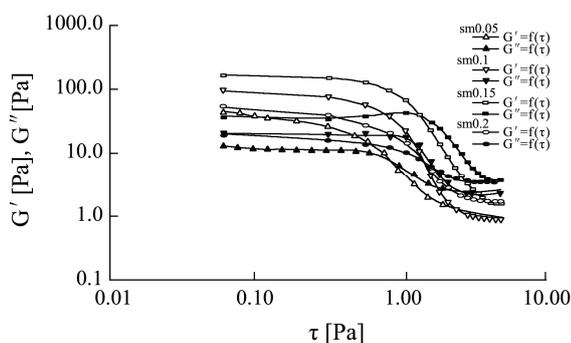


图3 琥珀酰化脱脂豆粕应力扫描

一般缠结网络体系(弱凝胶)表现出较大的 G' 和频率 f 的相关性,交联的网络体系(强凝胶或化学凝胶)表现为较小的 G' 和频率 f 的相关性,而物理凝胶则介于两者之间。Power law+K 方程($\log G' = n \log f + K$)可以描述 G' 或 G'' 与频率 f 关系,其中 K 和 n 为常数。对于交联凝胶而言, $n=0$;对于物理凝胶而言, $n>0$ 。因此, n 可以用来描述凝胶接近交联凝胶的程度^[8]。

表3 G' 和 G'' 的对数与频率对数的斜率 n 比较(power law+K)

样品	n, G'	r	T玻璃强度/(g/cm)
未改性 DSM	0.0953	0.9962	61.0
接枝共聚 DSM	0.0086	0.9987	113.2
琥珀酰化 DSM(SM0.05)	0.0089	0.9893	120.8
琥珀酰化 DSM(SM0.10)	0.0040	0.9905	123.4
琥珀酰化 DSM(SM0.15)	0.0067	0.9589	129.9
琥珀酰化 DSM(SM0.20)	0.0050	0.9980	115.3
白乳胶 (PVAc)	0.5076	0.9984	1020.1

由表3可知,所有样品的 n 值均大于0,表现出物理凝胶的性质。但PVAc的 n 值明显大于未改性和改性脱脂豆粕的 n 值,为所有样品中的最大 n 值,应该表现出较强的缠结网络体系,其T玻璃强度为1020.1 g/cm,也是最大的;改性脱脂豆粕的 n 值差别不大,表现出类似物理凝胶性质,其T剥离强度也没有太大差别。未改性脱脂豆粕的 n 值虽然与改性脱脂豆粕的 n 值差别不大,但是T玻璃强度却比较低,可能是因为未改性脱脂豆粕分散性差,大豆蛋白球状结构等使得T玻璃强

度较低,也不易施胶。而经过适当改性后,大豆蛋白分子展开,暴露出更多的极性和非极性基团,改善了其分散性,使得T玻璃强度有所提高。综上,形成一定的网络缠结体系对于提高脱脂豆粕的T玻璃强度是有利的。

3 结论

3.1 随着琥珀酰化试剂用量不断增大,琥珀酰化程度不断提高,但琥珀酰化程度并不与琥珀酰化试剂用量成正比。

3.2 琥珀酰化脱脂豆粕溶液的粘度随着酰化程度的增加先增大后减小,均呈现出剪切稀化现象,较未改性脱脂豆粕溶液的粘度均降低。振荡实验表明,随着琥珀酰化试剂用量的增加,其储能模量(G')和损耗模量(G'')的线性范围有所增大;改性脱脂豆粕有着类似的物理凝胶性质。

参考文献

- [1] Vidal V, Marchesseau S. Influence of Chemical Agents on Casein Interaction in Dairy Products: Chemical Modification of Milk Proteins[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 1998, 12: 7-14
- [2] Dua S, Mahajan A. Improvement of Functional Properties of Rapeseed (*Brassica campestris* Var: *Torvis*) Preparations by Chemical Modification [J]. J. Agric. Food Chem., 1996, 44: 706-710
- [3] Wanasundara, Shahidi F. Functional Properties of Acylated Flax Protein Isolates[J]. J. Agric. Food Chem., 1997, 45: 2431-2441
- [4] Coco, Charles E. Graham, Paul M., et al. Modified protein adhesive binder and method of producing[P]. US: 4 474 694, 1984, 10, 02
- [5] Kay L, Franzen. Functional Properties of Succinylated and Acetylated Soy Protein[J]. J. Agric. Food Chem., 1976, 24(4): 788-795
- [6] 张军涛, 杨晓泉. 大豆蛋白胶黏剂制备过程中的黏度变化及其黏合性质研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(7): 68
- [7] 菲尼马著. 王章, 等译. 食品化学[M]. 中国轻工业出版社, 1991, 223-247, 279-297
- [8] Sundaram Gunasekaran, M. Mehmet Ak.. Dynamic oscillatory shear testing of foods—selected applications [J]. Trends in Food Science and Technology, 2000, 11(3): 115-127