

高浓度下热诱导大豆蛋白聚集体流变特性研究^{*}

傅玉颖 武 肖 潘伟春 江美都 卢锦丽

(浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310035)

摘要: 为探讨大豆蛋白溶液聚集体性质对其流变性质的影响,通过热诱导不同质量浓度(0.04 g/mL 和 0.09 g/mL)大豆蛋白溶液形成聚集体,并考察高浓度下(0.14 g/mL,高于临界凝胶质量浓度)聚集体溶液(聚集体浓溶液)的剪切黏度和热致凝胶流变学性质。试验结果表明:蛋白质分子浓度是聚集体性质的关键因素,且随着初始热诱导蛋白浓度的增大,聚集体平均粒径、暴露疏基含量、特性黏度增大。流变特性分析发现:初始热诱导蛋白浓度越高,聚集体浓溶液的剪切黏度越大,而天然大豆蛋白溶液剪切黏度最小;在重新加热后,聚集体浓溶液产生了较弱的凝胶,而天然大豆蛋白溶液产生的凝胶强度最强。上述结果表明热诱导大豆蛋白聚集可改变溶液流变性质,而不用改变蛋白质浓度。

关键词: 大豆蛋白 聚集体 浓溶液 流变性质

中图分类号: TS201.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)07-0196-06

引言

大豆分离蛋白(SPI)作为一种重要的植物蛋白和食品添加剂广泛应用于食品工业。高蛋白摄入对人体健康非常重要。然而,高蛋白食品往往伴随差的感官品质,食品中蛋白含量高使其质地稠密,吞咽前需要更多的咀嚼^[1];另外,高蛋白食品随着储存时间的增加会导致其质地硬化^[2]。这些效应主要是由于蛋白质分子相互作用形成网络结构造成的^[3]。

目前,对天然蛋白进行预处理是减少蛋白质稠密网络结构形成的一个有效途径^[4]。在食品生产中,热处理是最常用的一种加工方式,用来对蛋白质及其制品进行改性,以达到改善营养性和功能性的目的。蛋白质分子受热后发生去折叠并且相互作用形成聚集体,而这种聚集体的性质对其功能性具有重要的影响^[5]。近年来,国内外广泛研究了动植物蛋白质在加热条件下通过非共价键进行组装形成聚集体的结构^[6-9]。一般而言,蛋白质聚集体在低于其临界凝胶浓度下通过热处理产生,目前研究也主要集中于热处理大豆蛋白稀溶液(聚集体稀溶液),而高浓度蛋白质聚集体溶液(聚集体浓溶液)的应用以及其流变性质还鲜有报道。何秀婷^[10]等将大豆7S和11S蛋白聚集体进行冷冻干燥,然后考察其热致凝胶流变学性质,但是大豆蛋白聚集体在完全

干燥后功能特性及结构等都发生了显著的变化^[11-12],这种方法不能完全反应聚集体浓溶液的性质。

本文以大豆蛋白为研究对象,热诱导不同浓度蛋白溶液聚集体(SPIA)形成,并通过旋转蒸发提高聚集体浓度,比较聚集体浓溶液与天然大豆蛋白溶液流变学性质,旨在探讨通过形成聚集体来调控其流变性质。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

低温脱脂豆粕,山东万得福实业有限公司;盐酸、氢氧化钠,天津永大化学试剂有限公司;DTNB,阿拉丁试剂有限公司;甘氨酸、Tris(BR),上海凌峰化学试剂有限公司;上述试剂无特殊说明外均为分析纯。

MCR302型旋转流变仪,奥地利 Anton Paar 公司;R-210型旋转蒸发仪,瑞士 BUCHI 公司;乌氏粘度计(毛细管内径 0.5~0.6 mm),上海申谊玻璃制品有限公司;Zatasizer Nano ZS90型粒度分布仪,英国 Malvern 公司;AR2140型分析天平,美国奥豪斯仪器有限公司;H1850R型高速冷冻离心机,湖南湘仪离心机有限公司;水浴锅,上海精宏实验设备有限公司;UV-1800PC型紫外可见分光光度计,上海美普达仪器有限公司;PHS-3C型 pH 计,上海理达

收稿日期:2013-08-16 修回日期:2013-09-30

^{*} 国家自然科学基金资助项目(31171713)和浙江省科技支撑计划资助项目(2012R10067)

作者简介:傅玉颖,教授,主要从事食品加工研究,E-mail: webfu@126.com

仪器厂;78HW-1 型磁力搅拌器,杭州仪表电机有限公司;FD-1C-50 型冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;KJ2300 型凯氏定氮仪,瑞典 Foss 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 大豆分离蛋白的制备与聚集体形成

采用碱溶酸沉法制备大豆分离蛋白(SPI),将低温脱脂豆粕按液料比 15 mL/g 的比例与去离子水混合,室温搅拌 2 h 后 10 000 g 离心 30 min,取上清液用 1 mol/L HCl 调 pH 值至 4.5(等电点),4℃ 下静置 2 h 后 8 000 g 离心 10 min,取蛋白凝乳重新溶于去离子水中,1 mol/L NaOH 调节 pH 值至中性,然后 10 000 g 下离心 30 min 除去少量不溶物,透析 24 h 后冷冻干燥。测其蛋白质质量分数为 92.5%。

配置不同质量浓度的 SPI 溶液(0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 g/mL),室温下搅拌 10 min 后于 4℃ 静置 12 h 以充分水合,10 000 g 离心 30 min 后过 0.45 μm 滤膜以去除任何不溶性杂质。将得到的溶液注入具塞试管后置于水浴进行热处理,热处理方式分别为 70℃、24 h 和 90℃、30 min,热处理完成后迅速置于冰浴中冷却至室温(20℃)。

为了提高聚集体浓度,将上述聚集体溶液进行旋转蒸发使蛋白质最终质量浓度达到 0.14 g/mL,旋转蒸发温度为 40℃。根据其质量变化粗略得出聚集体浓度,凯氏定氮法测定蛋白质准确含量。此溶液定义为大豆蛋白聚集体浓溶液。

1.2.2 聚集体浊度测定

采用吸光度法测其浊度,检测温度为室温,波长 540 nm。

1.2.3 聚集体表观黏度测定

取 1 mL 样品置于平板上,剪切速率扫描范围为 0.01~1 000 s⁻¹,获得流动曲线,温度为 25℃。所有测定至少重复 3 次。

1.2.4 聚集体粒度测定

蛋白质粒径的测定采用 Malvern 粒度分布仪,将热处理后的样品稀释至蛋白质量浓度为 2 mg/mL 的溶液,经 0.45 μm 滤膜过滤后,于 25℃ 进行测量,取 3 次测量平均值。

1.2.5 聚集体特性黏度测定

采用稀溶液黏度测量法^[13]测定溶液的特性黏度。将 0.04 g/mL 和 0.09 g/mL 聚集体溶液分别稀释至 0.020、0.015、0.010、0.005 g/mL。采用乌氏黏度计(毛细管内径 0.5~0.6 mm,粘度计常数 0.008 810 mm²/s²)测量上述稀释液的黏度,黏度计置于 25℃ 水浴中,每个样品平行测量 3 次,每次误

差不得超过 0.2 s,溶液的增比黏度计算公式为

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \tag{1}$$

式中 t ——溶液流出毛细管的时间

t_0 ——纯溶剂流出毛细管的时间

在无限稀释条件下

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \tag{2}$$

式中 c ——大豆蛋白质量浓度

因此,特性黏度 $[\eta]$ (单位:dL/g)以 η_{sp}/c 对 c 作图,外推到 $c \rightarrow 0$ 的截距值^[14]。

1.2.6 聚集体暴露巯基测定

暴露巯基含量测定采用 Ellman 法^[15]。主要配置试剂及测试方法如下:

(1) Tris-Gly 缓冲液(pH 值 8.0):精确称取 10.418 g Tris,6.756 g 甘氨酸,1.498 g EDTA 二钠,加入去离子水定容至 1 000 mL。

(2) DTNB 溶液(4 mg/mL):4 mg DTNB 试剂溶于 1 mL Tris-Gly 缓冲液。

暴露巯基含量测定:分别取上述聚集体溶液 0.5 mL 至 5 mL Tris-Gly 缓冲液中,添加 50 μL DTNB 溶液,在 25℃ 下保温 1 h 于 412 nm 比色,摩尔消光系数取 13 600 L/(mol·cm)^[16]。

1.2.7 聚集体浓溶液流变性质测定

剪切速率扫描:将 1 mL 大豆蛋白聚集体浓溶液置于 MCR302 型流变仪的平板上,所选夹具为锥板(型号:CP-50-1,直径:50 mm,1°),测试温度为 25℃,剪切速率范围:0.1~300 s⁻¹,每隔 5 s 取一个点,样品平行测量 3 次,每次测试间隔时间 10 min。0.14 g/mL 天然 SPI 溶液作为对照。

动态振荡测试:大豆蛋白聚集体浓溶液热诱导凝胶形成,将约 5 mL 样品倒入同心圆筒中,待转子(型号:DG26.7)到达测量部位时,在样品表面滴加少许硅油以防水分挥发。25℃ 平衡 2 min,温度范围变化趋势为 25℃—95℃—25℃,升/降温速率为 2℃/min,应变为 1%,频率 1 Hz。随后对所得凝胶进行频率扫描:25℃ 下 0.01~10 Hz。收集每个样品储能模量 G' 、耗能模量 G'' 和 $\tan\delta(G''/G')$,取 1 Hz 时的数据比较形成凝胶的特性。所设应变值在热诱导蛋白网络结构的线性粘弹区(预试验所得)。每个样品测 3 次。

2 结果与讨论

2.1 大豆蛋白聚集体性质

在蛋白质聚集过程中,浊度是表征蛋白质聚集程度的重要指标^[17]。大豆蛋白两种热诱导聚集

体的浊度变化见图 1,随着蛋白质浓度的增大,两种热诱导聚集体的浊度变化呈线性增长趋势。对其进行线性拟合,两者符合一元线性回归方程。两种热处理方式的浊度浓度拟合曲线的斜率分别为 0.054 和 0.046,说明 90℃、30 min 热诱导聚集体的浊度增长速率要快于 70℃、24 h,说明前者是一种更为剧烈的处理手段,蛋白质在此热处理下聚集程度更高。

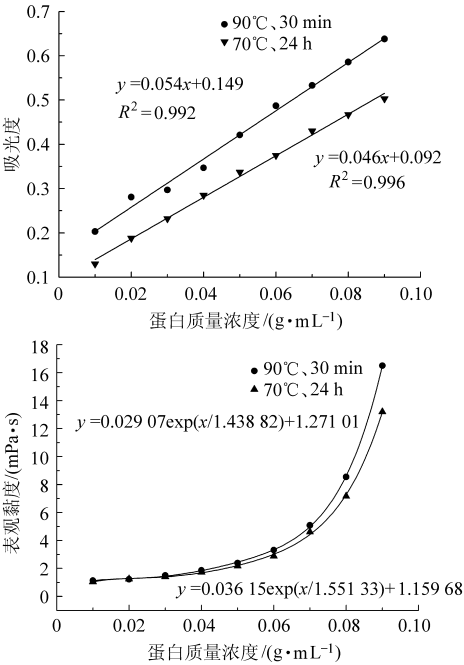


图 1 不同浓度大豆蛋白热诱导聚集体浊度和表观黏度
Fig.1 Turbidity and apparent viscosity of heat-induced soy protein aggregates from different concentration SPI solution

大豆蛋白不同热诱导聚集体的表观黏度结果见图 1,随着大豆蛋白浓度的增大,聚集体的表观黏度

(剪切速率 128 r/min,25℃)呈现增加趋势。当蛋白质质量浓度小于或等于 0.04 g/mL 时,两种聚集体表观黏度相近且增幅较小;质量浓度大于 0.04 g/mL 时,两种聚集体表观黏度大幅增大且 90℃、30 min 下聚集体的表观黏度要明显高于 70℃、24 h 的聚集体。在蛋白质稀溶液中,表观黏度表示的是蛋白质分子与水分子之间相互作用;随着蛋白浓度的增大,至少有两个因素影响溶液的表观黏度:蛋白与蛋白之间的相互作用逐步占据主导并且有更多的水分子被固定,导致了高浓度蛋白体系的表观黏度增大^[18];聚集体间的相互铰链。由于在热处理过程中,蛋白质分子形成聚集体,在蛋白质高浓度区域,聚集体的浓度相应也变高。根据高分子物理,聚合物溶液存在一个临界浓度: $C^* \sim \frac{3N}{4\pi R^3}$;此处, N 为聚集体的个数, R 为聚集体的半径, C^* 表示在此浓度下,聚集体可能相互铰链。当溶液中集集体浓度达到该数值时,表观黏度对集集体浓度的依存性会发生突变^[19],如图 1 中所示,在蛋白质质量浓度大于 0.04 g/mL 时,表观黏度呈指数增长。对不同大豆蛋白热处理后产物的表观黏度进行数据拟合后,发现其符合指数模型($R^2 > 0.99$),这可以用来预测不同浓度大豆蛋白溶液热处理的黏度,为蛋白质的改性提供方便。

由表 1 所示,不同大豆蛋白浓度产生了不同的聚集体粒径和特性黏度。在相同加热条件下,高的大豆蛋白浓度产生更大的聚集体粒径和更高的特性黏度。特性黏度广泛地用于分析合成聚合物、生物大分子、纳米颗粒和胶体的性质^[20],表示的是单个分子对溶液黏度的贡献。

表 1 不同热诱导条件下 SPI 聚集体性质

Tab.1 Properties of SPI aggregates from different heating conditions

热处理工艺	SPI 质量浓度/(g·mL ⁻¹)	平均粒径 d/nm	巯基摩尔质量浓度/(μmol·g ⁻¹)	[η]/(dL·g ⁻¹)
70℃、24 h	0.04	63.7 ± 1.8 ^a	2.75 ± 0.11 ^a	0.29
70℃、24 h	0.09	128.3 ± 1.4 ^b	6.76 ± 0.35 ^b	0.68
90℃、30 min	0.04	70.9 ± 0.9 ^c	3.03 ± 0.14 ^c	0.32
90℃、30 min	0.09	140.8 ± 1.9 ^d	8.03 ± 0.57 ^d	0.76

注:同一列不同字母表示差异显著。

蛋白质聚集体形成过程有两个阶段:①蛋白质单个分子的去折叠,让疏水基团暴露到分子表面。②不同蛋白质分子疏水基团间的相互成键。上述两阶段既是个连续反应又是个竞争反应^[21]。在热处理的开始阶段,由于蛋白质分子的疏水基团暴露在水溶液中的几率很少,所以,在该阶段蛋白质分子主要经历的是单分子的去折叠;但随着加热时间的延长,不同蛋白质分子的疏水基团逐渐暴露并且相互

成键。

随着蛋白质溶液浓度的增大,在热处理过程中分子间碰撞的机会增多,能促进蛋白纤维化聚集形成的速度,导致形成的聚集体粒径越大,从而特性黏度更大。一般来说,加热导致蛋白质去折叠及聚集,去折叠改变了暴露巯基含量,从而改变了聚集体的反应活性(形成二硫键的能力)。在 70℃、24 h 处理下,高的蛋白质量浓度产生了更多的暴露巯基,表明

0.09 g/mL 溶液产生的聚集体相比 0.04 g/mL 产生的聚集体有更高的反应活性,90℃、30 min 热处理下的聚集体有同样的现象。

图 2 为不同热处理后大豆蛋白聚集体的粒径分布。从图可以看出,随着处理浓度的增大,系统的粒径分布向大颗粒方向靠拢。初始蛋白浓度高的溶液经过 90℃ 或 70℃ 热处理后产生了更大的聚集体,0.04 g/mL 和 0.09 g/mL SPI 溶液 90℃、30 min 热诱导聚集体的平均粒径分别为 70.9 nm 和 140.8 nm,经过 70℃、24 h 热诱导聚集体的平均粒径分别为 63.7 nm 和 128.3 nm,而天然大豆蛋白分子的平均粒径为 35 nm^[22],可以确定热处理后大豆蛋白分子发生了聚集,而且由图可以看出样品的粒径分布较为均一,说明聚集体的转化率较高。此外,相同浓度下 90℃ 热诱导蛋白质聚集的程度要大于 70℃ 热诱导样品。

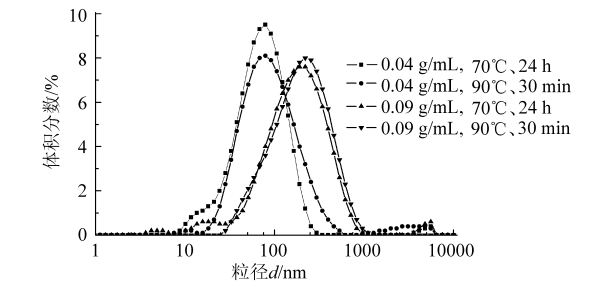


图 2 0.04 g/mL 和 0.09 g/mL 大豆蛋白溶液热诱导聚集体粒径分布图

Fig. 2 Size distributions of aggregates originating from 0.04 g/mL and 0.09 g/mL SPI solutions by heat treatment

图 3 可以推导出大豆蛋白溶液聚集体的特性黏度。从图可以得出,0.09 g/mL SPI 溶液产生的聚集体特性黏度在相同加热条件下大于 0.04 g/mL 溶液产生的聚集体(具体数值见表 1),聚集体特性黏度随着初始蛋白浓度的增大而变大,这与粒径分析结果相一致,因为聚集体的特性黏度与其粒径相关。

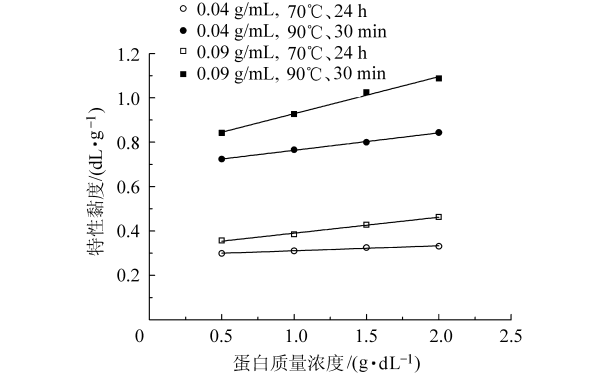


图 3 0.04 g/mL 和 0.09 g/mL 大豆蛋白溶液热诱导聚集体特性黏度

Fig. 3 Reduced viscosities of heat-induced soy protein aggregates from 0.04 g/mL and 0.09 g/mL SPI solutions

聚集体在溶液中的粒径分布不同,对溶液黏度的贡献也不同,即溶液的特性黏度不同^[23]。此外,大豆蛋白溶液特性黏度还取决于聚集体分子的形状、结构及其相互作用。

2.2 大豆蛋白聚集体浓溶液的流变性质

2.2.1 90℃、30 min

通过旋转蒸发浓缩大豆蛋白聚集体溶液,使其达到凝胶临界浓度,根据凯氏定氮法分析浓缩后 0.04 g/mL 和 0.09 g/mL 大豆蛋白聚集体质量浓度分别为(0.139 ± 0.003) g/mL 和(0.139 ± 0.001) g/mL。比较其与 0.14 g/mL 天然大豆蛋白溶液的剪切黏度,结果见图 4,天然大豆蛋白溶液的剪切黏度最小,而聚集体浓溶液表现出显著高的剪切粘度。此外,天然大豆蛋白溶液近似于牛顿流体,聚集体浓溶液则表现出非牛顿流体。0.09 g/mL 聚集体浓溶液在剪切速率小于 1 s⁻¹时有轻微的剪切增稠,这可能是由于在此热诱导下蛋白质聚集体形成了微弱的结构,在低剪切速率下聚集体纠缠加剧,导致剪切黏度增大;随着剪切速率的增大,出现剪切变稀现象,可能是这种微弱的结构被破坏或者分子取向的结果。0.09 g/mL 聚集体浓溶液剪切黏度高于 0.04 g/mL 聚集体浓溶液 5 ~ 10 倍,高于天然大豆蛋白溶液约 20 倍。在蛋白质浓度相近的情况下,这种差异是因为高浓度聚集体的粒径较大导致体系密度低,从而拥有更高的溶剂体积效应。

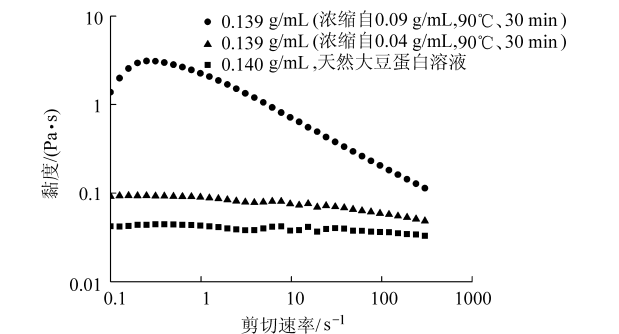


图 4 90℃、30 min 热诱导大豆蛋白聚集体浓溶液的剪切黏度

Fig. 4 Shear viscosities of heat induced soy protein aggregates under 90℃ for 30 min

热处理大豆蛋白聚集体(90℃、30 min)浓溶液 tanδ 值都小于 1,说明在重新加热和冷却后形成了凝胶。天然大豆蛋白凝胶的 tanδ 最小,表明其形成固体性能最好的凝胶。而聚集体浓溶液形成凝胶的 tanδ 比天然大豆蛋白大,表示其形成凝胶的强度弱,说明其形成凝胶的三维网络结构不如天然大豆蛋白好,这可能是由于热诱导后蛋白质分子聚集导致粒径变大,再次加热后形成了比较粗糙的结构,不如天然蛋白质一次加热凝胶结构致密。

2.2.2 70℃、24 h

70℃、24 h 热诱导 0.04 g/mL 和 0.09 g/mL 大豆蛋白聚集体浓缩后的蛋白质量浓度分别为 (0.141 ± 0.002) g/mL 和 (0.140 ± 0.003) g/mL。图 5 是聚集体浓溶液和天然蛋白溶液的剪切黏度, 结果和 90℃、30 min 热诱导聚集体的剪切黏度相一致。0.09 g/mL 大豆蛋白聚集体浓溶液的剪切黏度高于 0.04 g/mL 聚集体浓溶液的剪切黏度, 而天然蛋白质溶液的剪切黏度是最低的。天然大豆蛋白溶液近似于牛顿流体, 而聚集体浓溶液则表现出非牛顿流体(剪切变稀)。

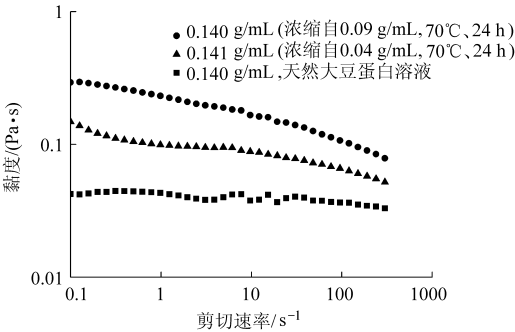


图 5 70℃、24 h 热诱导大豆蛋白聚集体浓溶液的剪切黏度
Fig.5 Shear viscosities of heat induced soy protein aggregates under 70 °C for 24 h

70℃、24 h 热诱导大豆蛋白聚集体浓溶液 $\tan\delta$ 值大于天然大豆蛋白 $\tan\delta$, 且 0.04 g/mL 聚集体浓溶液的 $\tan\delta$ 值尤其的高, 说明其形成了非常弱的凝胶。这个趋势与 90℃、30 min 热处理下大豆蛋白聚集体的凝胶相一致。

2.3 大豆蛋白聚集体浓溶液的凝胶流变性质

图 6 是大豆蛋白聚集体浓溶液凝胶储能模量与时间的关系图, 如图所示, 与天然 SPI 对照, 在相同浓度下热诱导大豆蛋白聚集体的凝胶强度显著变弱; 在相同热诱导下, 0.09 g/mL 溶液聚集体形成的凝胶强于 0.04 g/mL 溶液聚集体形成的凝胶。在加热初始阶段, 聚集体浓溶液的储能模量值要高于天然大豆蛋白溶液, 这是因为经过热诱导后大豆蛋白形成了粒径较大的聚集体; 随着加热的进行, 天然 SPI 溶液储能模量最先快速上升, 而聚集体浓溶液储能模量上升时间则显著慢于天然 SPI 溶液, 这是因为天然蛋白质在加热过程中很快变性发生聚集, 而经过热处理的大豆蛋白溶液已经完全变性并形成聚集体, 最后随着加热的继续进行, 聚集体开始交联

重排形成凝胶。一般而言, 在不添加其他物质的情况下, 浓度相同的蛋白质其凝胶强度应该无差异, 而本试验则表现出显著的不同。最主要的原因是热诱导蛋白质形成聚集体导致体系发生改变, 具体而言影响其凝胶强度的因素有聚集体(蛋白质分子)的粒径、聚集体密度和聚集体的反应活性。0.09 g/mL 聚集体相比 0.04 g/mL 聚集体有更高的暴露巯基(见表 1), 其在网络结构中形成二硫键能够增大凝胶强度^[24], 所以 0.09 g/mL 聚集体形成更强的凝胶; 但反应活性高的聚集体并不一定形成更强的凝胶, 比如同为 0.09 g/mL 聚集体, 90℃下聚集体的反应活性高于 70℃下反应活性, 而其凝胶强度弱于 70℃下凝胶, 这可能与其聚集体粒径和密度相关, 因为聚集体的密度决定其相互作用的几率。因此, 聚集体最终凝胶强度由其粒径、密度和反应活性等确定, 通过热诱导大豆蛋白形成聚集体可以显著降低其凝胶强度。

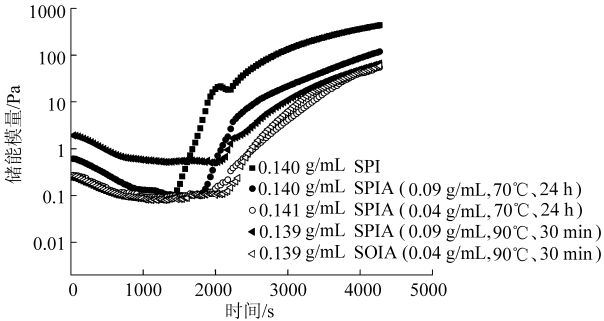


图 6 大豆蛋白聚集体浓溶液热凝胶储能模量
Fig.6 Changes in storage modulus of protein gels from heat-induced aggregates and native protein

3 结论

- (1) 大豆蛋白质浓度对其集聚体的性质起着关键的作用, 随着热诱导初始蛋白浓度的增大, 蛋白质溶液的浊度呈线性增长趋势, 而其表观黏度符合指数模型; 聚集体粒径、暴露巯基含量和特性黏度同样随着蛋白浓度的增大而增大。
- (2) 将聚集体质量浓度提高到 0.14 g/mL, 初始热诱导蛋白浓度越高, 聚集体浓溶液的剪切黏度越大, 而天然大豆蛋白溶液剪切黏度最小; 在重新加热后, 聚集体浓溶液产生了较弱的凝胶, 而天然大豆蛋白溶液产生的凝胶强度最强。聚集体的凝胶性质主要由聚集体的粒径、密度和反应活性决定。

参 考 文 献

1 Childs J L, Yates M D, Drake M A. Sensory properties of meal replacement bars and beverages made from whey and soy proteins [J]. Journal of Food Science, 2007, 72(6): 425 - 434.

2 Labuza T, Zhou P, Davis L. Whey to go: application of whey proteins in nutrition bars [J]. Journal of the World of Food

- Ingredients, 2007: 108 – 112.
- 3 Zhou P, Liu X, Labuza T P. Effects of moisture-induced whey protein aggregation on protein conformation, the state of water molecules, and the microstructure and texture of high-protein-containing matrix[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(12): 4534 – 4540.
- 4 Purwanti N, van der Goot A J, Boom R, et al. New directions towards structure formation and stability of protein-rich foods from globular proteins[J]. Trends in Food Science & Technology, 2010, 21(2): 85 – 94.
- 5 Gosal W S, Ross-Murphy S B. Globular protein gelation[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2000, 5(3 – 4): 188 – 194.
- 6 Leonard M C, Cecile V, Renate G, et al. Mesoscopic structure and viscoelastic properties of β -lactoglobulin gels at low pH and low ionic strength[J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(3): 207 – 213.
- 7 Bolder S G, Hendrickx H, Leonard M C S, et al. Fibril assemblies in aqueous whey protein mixtures[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(12): 4229 – 4234.
- 8 Akkermans C, Goot A J, Venema P, et al. Micrometer-sized fibrillar protein aggregates from soy glycinin and soy protein isolates[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(24): 9877 – 9882.
- 9 Tang Chuanhe, Wang Changsheng. Formation and characterization of amyloid-like fibrils from soy β -conglycinin and glycinin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(20): 11058 – 11066.
- 10 何秀婷, 杨晓泉, 张晋博. 大豆球蛋白自组装聚集及凝胶特性[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(5): 27 – 32.
He Xiuting, Yang Xiaoquan, Zhang Jinbo. Research of soybean proteins self-assembly fibrils and their gelation properties[J]. Food and Fermentation Industries, 2012, 38(5): 27 – 32. (in Chinese)
- 11 黄友如, 裘爱泳, 华欲飞. 干燥方式对大豆分离蛋白功能性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(1): 49 – 53.
Huang Youru, Qiu Aiyong, Hua Yufei. Freeze drying vs spray drying-effect to functional properties of soybean protein isolates[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2005, 20(1): 49 – 53. (in Chinese)
- 12 李向红, 刘展, 李伟, 等. 干燥方法对大豆分离蛋白热诱导聚集体的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(10): 258 – 261.
Li Xianghong, Liu Zhan, Li Wei, et al. Effects of drying method on heat induced aggregate of soy protein isolate[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(10): 258 – 261. (in Chinese)
- 13 Eissa Ad S. Newtonian viscosity behavior of dilute solutions of polymerized whey proteins. Would viscosity measurements reveal more detailed molecular properties? [J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(1): 200 – 205.
- 14 Harding S E. The intrinsic viscosity of biological macromolecules: progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution [J]. Progress in Biophysics and Molecular Biology, 1997, 68(2 – 3): 207 – 262.
- 15 George L Ellman. Tissue sulfhydryl groups [J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1959, 82(1): 70 – 77.
- 16 Alting A C, Hamer R J, de Kruif C G, et al. Formation of disulfide bonds in acid-induced gels of preheated whey protein isolate [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(10): 5001 – 5007.
- 17 袁德保. 大豆蛋白热聚集行为及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
Yuan Debao. Heat-induced aggregation of soy proteins and its mechanism [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010. (in Chinese)
- 18 Frisch H L, Shima R. The viscosity of colloidal suspensions and macromolecular solutions [M] // Eirich F R. Rheology: Theory and application. New York: Academic Press, 1956: 525 – 613.
- 19 Edwards S F, Doi M. The theory of polymer dynamics[M]. New York: Oxford University Press, 1986: 73.
- 20 Resch J J, Daubert C R. Rheological and physicochemical properties of derivatized whey protein concentration powders[J]. International Journal of Food Properties, 2002, 5(2): 419 – 434.
- 21 Lomakin A, Chung D S, Benedek G B, et al. On the nucleation and growth of amyloid beta-protein fibrils: detection of nuclei and quantitation of rate constants [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1996, 93(3): 1125 – 1129.
- 22 黄友如, 华欲飞, 吴金男, 等. 脂肪氧合酶催化亚油酸氧化对酸沉大豆蛋白理化性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(4): 50 – 55.
Huang Youru, Hua Yufei, Wu Jinnan, et al. Effect of linoleic acid oxidation catalyzed by lipoxygenase on physical/chemical properties of soybean proteins [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2008, 23(4): 50 – 55. (in Chinese)
- 23 Koshiyama I. Purification and physico-chemical properties of 11S globulin in soybean seeds[J]. International Journal of Peptide and Protein Research, 1972, 4(3): 167 – 176.
- 24 Van Riemsdijk L E, Snoeren J P M, Van der Goot A J, et al. New insight on the formation of colloidal whey protein particles [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(3): 333 – 339.

Refrigeration and Air-conditioning, 2007, 7(3): 36 – 39. (in Chinese)

19 杨彦宾. 热压和风压作用下冷库大门空气幕性能的数值研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2009.
Yang Yanbin. Numerical study of the air curtain performance of a cold store with wind and thermal pressures[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture & Technology, 2009. (in Chinese)

20 Eric B L, Ronald H H. Energy savings using air curtains in stalled in high-traffic doorways[J]. Ashrae Transactions, 1995, 101 (2): 136 – 143.

Numerical Simulation and Parameter Optimization on Performance of Air Curtain in Cold Stores

Xie Jing Miao Chen Du Zizheng Zhu Jinlin
(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Taking a cold store as the experimental objective, the inside environment, air curtain and outside environment of the cold store were simulated by a 3D coupled model. The unsteady simulation of the flow field of the air curtain was performed by using a CFD software and the temperature field inside the cold store was measured. The effects of the supply velocity, supply angle and jet width of the air curtain on its isolation ability were analyzed under the condition that the door and the air curtain were opened simultaneously. The results show that there is an optimal supply velocity and angle to make the air curtain has its best isolation performance and the temperature field inside the cold store has the smallest fluctuation. However, the jet width should not be too large. The optimal supply velocity, angle and jet width of the air curtain for this cold store are 8 m/s, 15° and 0.04 m, respectively.

Key words: Cold store Air curtain Parameter optimization Performance Numerical simulation

~~~~~

( 上接第 201 页 )

## Heat-induced Soybean Protein Aggregates and Rheological Properties of Their Concentrated Suspensions

Fu Yuying   Wu Xiao   Pan Weichun   Jiang Meidu   Lu Jinli  
( College of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China )

**Abstract:** The effect of aggregate characteristics on rheological properties of soy protein dispersions was studied. Aggregated protein was produced by heating a solution of soybean protein isolate ( SPI ) at 0.04 g/mL and 0.09 g/mL. The higher protein concentration resulted in a larger aggregate size with a higher intrinsic viscosity and a higher accessibility of thiol groups. The protein fraction in native SPI had the smallest size and the lowest intrinsic viscosity. The same trend was observed for the shear viscosity after concentrating the suspensions containing aggregates to around 0.14 g/mL. Suspensions containing aggregates that were produced from a higher concentration possessed a higher viscosity. After reheating the concentrated suspensions, the suspension from the 0.09 g/mL aggregate system produced the weakest gel, followed by the one from 0.04 g/mL, while the native SPI yielded the strongest gel. Our results prove that the process of soybean protein aggregation opens a new door to manipulate the gel strength of concentrated protein systems, without having to alter the concentration of the protein.

**Key words:** Soybean protein   Aggregates   Concentrated suspension   Rheological properties