

辐照对食品蛋白功能特性的 影响研究进展

代振清,周春霞*,洪鹏志,王云

(广东省水产品加工与安全重点实验室,广东普通高等学校水产品深加工重点实验室,
广东海洋大学食品科技学院,广东湛江 524088)

摘要:在食品领域,辐照多用于食品的保鲜或贮藏。但是,辐照也能对食品蛋白的功能特性进行改善,这对提高食品蛋白在食品工业中的应用效果和扩大其应用范围具有重要意义。本文介绍了辐照的种类及作用机理,概述了辐照对食品蛋白凝胶特性、成膜特性、乳化特性和起泡特性等功能特性改性的研究进展,并对相应功能特性的改性机理进行了阐述。

关键词:辐照,食品蛋白,功能特性,作用机理

Research progress in the effect of irradiation on functional properties of food proteins

DAI Zhen-qing, ZHOU Chun-xia*, HONG Peng-zhi, WANG Yun

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Aquatic Product Processing and Safety, Key Laboratory of Advanced Processing of Aquatic Products of Guangdong Higher Education Institution, College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract:Food irradiation was used to be a physical method of food preservation to retain the freshness and quality of the food products. But radiation had also been widely used in the functional properties improvement of food proteins. That had important significance for improving the functionality of food proteins and extending its application in food industry. In this review, the type and mechanism of irradiation were introduced. The effects of irradiation on the gelling, filming, emulsifying and foaming properties of food proteins were discussed. And the corresponding modification mechanisms were expounded.

Key words:irradiation; food proteins; functional properties; modification mechanisms

中图分类号:TS201.1

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2014)24-0396-04

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2014.24.074

食品辐照是利用射线处理食品,以抑制食品中某些生物活性和生理过程,或对食品进行杀虫、消毒、杀菌、防霉等处理,以达到延长贮藏时间和改良品质的目的的一种食品保藏技术^[1]。辐照技术多作为一种冷杀菌技术,应用于食品的保鲜或贮藏。然而,辐照也能够改变蛋白质分子的空间构象、聚集方式,及其理化性质,进而改变蛋白质的功能特性^[2-5]。蛋白质的功能性质是指食品体系在加工、贮藏、制备和销售期间影响蛋白质在食品体系中性能的物理化学性质,如胶凝、起泡、乳化、黏度、溶解等^[6]。但是,天然的食品蛋白很难同时满足食品加工体系对蛋白质功能特性的不同需求,为了提高和扩大食品蛋白的应用效果和应用范围,必须对食品蛋白进行改性。常用的

蛋白质改性方法主要有物理改性、化学改性、酶法改性等方法。而物理改性常用方法有辐照、加热、超高压、超声波等。其中,辐照因具有环保、费用低、快速、无残留以及作为冷改性技术对产品营养性质影响较小等优点受到关注^[7]。自20世纪50年代以来,随着辐照技术的迅速更新以及人们对辐照安全性认识的提高,辐照技术的应用也日渐广泛^[8-9]。同时,辐照应用于改性食品蛋白功能特性方面的研究也成为近年来的热点^[2-5,10-19],特别是,将辐照用于改善食品蛋白的凝胶特性、成膜特性、乳化特性和起泡特性等方面的研究最多。为此,本文对辐照的种类、辐照的作用机理、辐照对食品蛋白功能特性的影响进行了综述,旨在为辐照作为一种食品蛋白改性技术的进一步的研究和应用提供一定的参考。

1 辐照的种类及其作用机理

辐照一般分为电离辐射和非电离辐射两种。电离辐射包括 γ -射线、高能电子束和X-射线等,非电离辐射包括紫外线、红外线等。目前,用于蛋白质改

收稿日期:2014-03-12

作者简介:代振清(1989-),女,硕士研究生,研究方向:水产品加工工程。

* 通讯作者:周春霞(1979-),女,博士,副教授,研究方向:水产品高值化加工与利用。

性的辐照主要是 γ -射线、高能电子束和紫外线三种。 γ -射线是不带电荷的高能光子,常用 γ -射线源是 ^{60}Co 和 ^{137}Cs ;高能电子束是由高能加速器产生的带负电的高能电子;紫外线辐照多用紫外灯。为防止辐照食品本身产生感生放射,FAO、IAEA、WHO对食品辐照源能量有明确规定,辐照源能量不能高于10MeV^[8]。常用 ^{60}Co γ -射线能量为1.17、1.33MeV,常用 ^{137}Cs γ -射线能量为0.66MeV,常用高能电子束能量为4~10MeV。关于辐照的安全性,1980年FAO、IAEA、WHO宣布,任何辐照食品当其总体平均吸收剂量不超过10kGy时没有毒理学危险;1997年WHO废除10KGy的上限剂量,2003年国际食品法典委员会也宣布在不对食品结构的完整性、功能性和感官品质发生负面影响的情况下,食品辐照剂量可高于10KGy^[8-9,20]。这从法规上保证了辐照技术在食品工业中的应用和推广。

辐照主要通过促使蛋白分子发生脱氨、脱羧、氨基酸氧化、二硫键的断裂或重建、肽链的降解或交联等一系列反应,使得蛋白分子的高级结构及蛋白分子间的聚集方式发生变化,进而改变了蛋白分子的功能特性^[7-21]。辐照的作用机理比较复杂,学者通常从蛋白肽链的降解或交联作用的角度,来解释辐照对食品蛋白功能特性的改变。研究发现,辐照种类及蛋白形态对辐照效果影响较大。这是因为, γ -射线、高能电子束等电离辐射,主要通过直接效应促使干燥固体蛋白分子发生降解,而主要通过间接效应促使溶液中蛋白分子降解或交联。直接效应是将能量直接作用于蛋白质分子,引发蛋白肽链发生降解反应;间接效应是射线通过诱导食品中水分子发生裂解,生成HO·、e-aq、H·等自由基,e-aq会促使食品蛋白分子发生脱氨基等降解反应,而HO·和H·易与蛋白多肽链发生氧化反应,形成反应活性很高的高分子自由基,这些高分子自由基间易发生共价交联反应^[7-22]。虽然紫外线属于非电离辐射,但紫外辐照同样会促使蛋白质分子发生电离反应及化学键的断裂反应,引发蛋白肽链发生降解或交联作用^[23]。因此,辐照主要通过诱导蛋白分子发生连锁反应,改变了蛋白分子的构象和聚集形式,从而改善蛋白的功能特性。

2 辐照对食品蛋白功能特性的影响

2.1 辐照对食品蛋白凝胶特性的影响

关于辐照改性食品蛋白凝胶特性的研究,主要是对明胶、大豆分离蛋白和蛋清蛋白的凝胶强度进行改善。研究发现, γ -射线能有效提高猪皮明胶和牛皮明胶的凝胶强度^[12-13]。然而,近年来,疯牛病、口蹄疫等哺乳动物疾病的频繁发生及一些宗教原因,使得水产明胶有替代哺乳动物明胶的趋势,但水产明胶凝胶强度较差,后来学者通过将紫外辐照应用于鱼皮明胶的改性,发现紫外辐照可以明显增强鱼皮明胶的凝胶强度,这为改善水产明胶的凝胶强度提供了好的思路^[2,11,24]。此外,也有研究将 γ -射线用于提高大豆分离蛋白的凝胶特性,发现 γ -射线可诱导12%的大豆分离蛋白溶液形成冷凝胶^[3]。然而,紫外

辐照不能有效改善蛋清蛋白的凝胶特性^[4]。由于辐照用于大豆蛋白和蛋清蛋白改性的研究还比较少,因此,相关改性效果还需进一步的研究和探讨。

辐照改性食品蛋白凝胶特性的作用机理,主要是通过加强食品蛋白分子的交联度和网络结构的紧密度来改善食品蛋白的凝胶强度等凝胶性质。有学者报道氨基酸侧链的烷基或苯基基团是辐照作用于明胶分子的交联位点;辐照通过增强明胶分子的交联和部分螺旋结构的聚集能力,使凝胶网络结构更加紧密,从而提高明胶的凝胶强度^[11,22]。也有研究发现辐照诱导鱼皮明胶发生降解的程度大于交联的程度,致使鱼皮明胶溶液的黏度降低,但最终所得明胶的凝胶强度却也增强了^[11]。有学者对此推断由辐照诱导肽链降解产生的短肽链,因其空间位阻较小,在凝胶化过程中更易相互聚集和对齐重排,有效增强了肽链的交联度和凝胶网络结构的紧密度,由此提高了明胶的凝胶强度^[22]。可见,不论辐照引起蛋白分子发生降解反应还是交联反应,只要能促使蛋白分子形成更加坚实而紧密的网状结构,就能增强蛋白的凝胶强度。

2.2 辐照对食品蛋白成膜特性的影响

大量研究表明,辐照可以有效提高食品蛋白的成膜特性,尤其能对蛋白膜的抗拉强度(tensile strength, TS)、断裂伸长率(elongation, E)和水蒸汽透过率(water vapor permeability, WVP)等特性进行明显改善。最早研究的是牛乳蛋白,1997年,Brault等就发现 γ -射线能提高牛乳蛋白中酪蛋白酸钙溶液的成膜能力^[7],而后,有学者发现 γ -射线也可以改善乳清蛋白的成膜特性^[25],也有研究发现用32kGy的 γ -射线处理酪蛋白酸钙和乳清蛋白复合液,所制得蛋白膜的TS和WVP都得到明显改善^[26]。随后研究重点转为植物蛋白, γ -射线能改善谷朊蛋白和大豆分离蛋白所成膜的TS、E、WVP等特性^[5,14];紫外辐照不仅能改善花生蛋白膜的TS、E和WVP,还能有效降低膜的氧气透过率^[27];Soliman等研究发现用20kGy γ -射线辐照处理玉米醇溶蛋白,所得膜的WVP降低了25%,但膜的TS却也降低了21%,可能是玉米醇溶蛋白在乙醇溶液中以有序排列的状态存在,不能完全展开,限制了蛋白分子间的交联作用^[28]。此外,辐照还可以对明胶的成膜特性进行改善,紫外辐照可以有效提高冷带鱼皮明胶膜的TS,有效降低温带鱼皮明胶膜的WVP^[2];10kGy的 γ -射线也能用于改善果胶-明胶复合膜的机械特性和阻隔特性^[29]。通过扫描电子显微镜观察还发现,经辐照处理后,所得食品蛋白膜更加均匀、致密、光滑^[14,24,29](见图1所示^[29])。然而, γ -射线处理可能会对食品蛋白膜的亨特L*、a*、b*值有影响,特别对亨特b*值影响最大,进而可能会降低蛋白膜的白度^[14,28]。因此,应用辐照改性食品蛋白成膜性时,应避免对蛋白色泽的不良影响。另外,Sabato等用100kGy的电子束(能量为0.550MeV)辐照并添加甘油处理罗非鱼蛋白液,发现膜的TS增强了45%,膜的E也提高了25%,可能是甘油的增塑作用增大了膜的E值^[15]。现在,辐照还可以作为纳米纤维素改性蛋白膜的接枝

技术和增溶技术,制得的纳米纤维素-蛋白复合膜的耐热性、机械特性和阻隔特性都明显增强^[30-31]。可见,辐照技术结合其他改性方法可以更好地改善蛋白膜的成膜性。

关于辐照改善食品蛋白成膜特性的作用机理,主要是辐照通过作用于食品蛋白分子的次级键和二硫键,改变了蛋白质分子的高级结构和聚集方式,使更多的疏水基团、巯基和二硫键等暴露;诱导蛋白多肽链发生降解、交联等反应,促使一些巯基形成新的二硫键,加强了分子间(或内)的相互作用,使食品蛋白的网络结构更均匀致密,从而改善食品蛋白的成膜特性^[6-7]。而且,疏水基团的暴露和短肽链的生成,有助于改善食品蛋白膜的阻湿特性;蛋白肽链的交联或聚集以及新二硫键的形成,有助于改善食品蛋白膜的机械特性^[5, 14, 28]。果胶-明胶复合膜SEM图^[29]见图1。

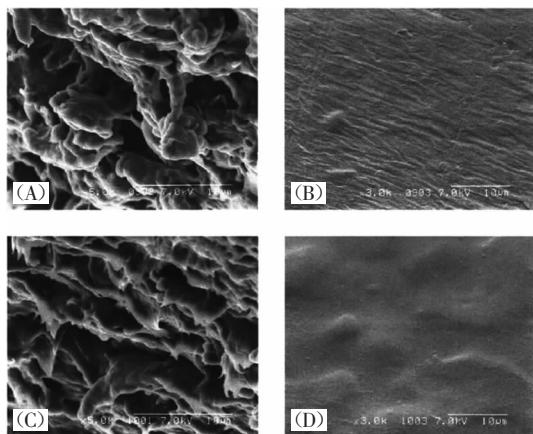


图1 果胶-明胶复合膜SEM图^[29]

Fig.1 SEM of the pectin- and gelatin-based film
注: (A) 横切面($\times 5000$), 0kGy; (B) 表面($\times 3000$), 0kGy;
(C) 横切面($\times 5000$), 10kGy; (D) 表面($\times 3000$), 10kGy。

2.3 辐照对食品蛋白乳化特性的影响

有关辐照改性大豆蛋白和蛋清蛋白乳化性的研究比较多。辐照处理的大豆蛋白原料主要有完整大豆和大豆分离蛋白两种。研究发现,大豆分离蛋白经4kGy的高能电子束处理后其乳化特性提高了,其乳化稳定性却没有显著改善,但相关性分析发现辐射剂量与乳化稳定性呈正相关^[32];而大豆颗粒经10kGy的 γ -射线处理后,分离所得的浓缩蛋白和大豆分离蛋白的乳化特性都得到了改善^[3, 33]。但是,学者研究发现辐照对蛋清蛋白的改性效果因辐照种类的不同而不同,紫外辐照能提高蛋清蛋白的乳化特性,且紫外处理时间120min效果最好^[10];然而,蛋清蛋白经0.4kGy的 γ -射线处理后,其乳化特性却大幅度下降了^[34]。可见,辐照种类、辐照剂量、蛋白种类和状态等对辐照的作用效果有影响,此外,辐照可能不能同时改善蛋白的乳化活性和乳化稳定性。

辐照之所以能改善食品蛋白的乳化特性,主要是辐照改善了蛋白分子的构象、提高了蛋白的溶解性。蛋白的溶解性和乳化性呈正相关,溶解性增大,

乳化性增强^[3]。辐照通过作用于蛋白的次级键和二硫键,使蛋白分子变性展开,提高了分子柔性,同时暴露出更多的疏水基团,增强了油水界面的吸附作用,使得蛋白分子能在界面快速展开,形成一层坚实的粘弹性层,界面张力也迅速降低,由此提高了食品蛋白的乳化特性^[10, 35]。

2.4 辐照对食品蛋白起泡特性的影响

目前,辐照改性食品蛋白起泡性的研究,主要集中于对蛋清蛋白和大豆分离蛋白起泡特性的改性。大量研究发现,1~5kGy的 γ -射线能够提高蛋清蛋白液的起泡特性,但对蛋清粉的改善效果不佳^[16-17, 34];紫外辐照处理蛋清粉90、120min和紫外辐照蛋清蛋白液5、30min都能提高蛋清蛋白的起泡特性^[4, 10];但用0~10kGy的高能电子束辐照蛋清蛋白液反而减低其起泡特性^[19]。另外,有学者用紫外辐照处理咸蛋清蛋白粉32min,发现咸蛋清粉的起泡力增大至65.33%,提高了咸蛋清蛋白在工业生产上的应用^[18]。也有学者用 γ -射线处理大豆分离蛋白液,却发现不能提高其起泡特性^[3]。因此,应用辐照技术对蛋清蛋白的起泡特性进行改性时,要选择合适的辐照类型和辐照剂量。另外,有关大豆分离蛋白的辐照改性的报道较少,相关研究还需进一步开展。

关于辐照改性蛋清蛋白起泡特性的作用机理,研究发现,可能与辐照诱导蛋清蛋白分子构象的改变、表面疏水性的增大、 α -螺旋向无规卷曲的转化、 β -折叠的重排等有关^[10, 17]。另外,辐照通过促使蛋白分子降解,增大蛋白的溶解性,降低界面张力,提高空气-蛋白质界面的扩散速率,进而增强蛋白液的起泡性^[17];而辐照促进蛋白分子交联,有利于提高了蛋白分子的泡沫稳定性,因为交联作用促使泡沫间形成弹性更好的网状蛋白膜层,同时,降低了游离氨基酸的含量,减小了蛋白分子间的排斥力,增强了蛋白分子间的作用力,进而加强了泡沫间蛋白膜的稳定性^[10, 36]。辐照改性的机理比较复杂,辐照的改性效果往往以上作用的综合结果。

3 展望

辐照作为一种食品蛋白功能特性的改性技术,能够改善明胶的凝胶特性和成膜特性、牛乳蛋白及植物蛋白的成膜特性、大豆蛋白的乳化特性和蛋清蛋白的起泡特性,在食品工业中具有较大的发展前景。关于辐照对食品蛋白功能特性的改性机理,学者已作了一定的阐述,但是对辐照引起的肽链降解和交联等变化与功能特性变化之间的关系、辐照引起的蛋白空间构象的改变及辐照相应的作用位点等仍需作进一步深入研究。此外,辐照技术存在基础设施投资大、技术储备不足等问题,限制着辐照的深入研究和产业化,因此,应加大高能电子束、X-射线等辐照技术改性食品蛋白的研究,探究其作用规律及作用机理,同时也可考虑辐照和其他改性方法的协同效应,为辐照技术进一步的应用与推广奠定基础。

参考文献

- [1] 耿建暖. 食品辐照技术及其在食品中的应用[J]. 食品研究

- 与开发,2013,34(15):109–112.
- [2] Otoni C G, Avena-Bustillos R J, Chiou B S, et al. Ultraviolet-B radiation induced cross-linking improves physical properties of cold- and warm-water fish gelatin gels and films[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(9):215–223.
- [3] Pednekar M, Das A K, Rajalakshmi V, et al. Radiation processing and functional properties of soybean(Glycine max)[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(4):490–494.
- [4] Manzocco L, Panozzo A, Nicoli M C. Effect of ultraviolet processing on selected properties of egg white[J]. Food Chemistry, 2012, 135(2):522–527.
- [5] Lee S L, Lee M S, Song K B. Effect of gamma-irradiation on the physicochemical properties of gluten films[J]. Food Chemistry, 2005, 92(4):621–625.
- [6] Foegeding E A, Davis J P. Food protein functionality: A comprehensive approach[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(8):1853–1864.
- [7] Kuan Y-H, Bhat R, Patras A, et al. Radiation processing of food proteins—A review on the recent developments[J]. Trends in Food Science and Technology, 2013, 30(2):105–120.
- [8] 刘敏. 辐照技术在食品加工中的应用与发展[J]. 宁夏农林科技, 2011, 52(5):67–68.
- [9] Farkas J, Mohácsí-Farkas C. History and future of food irradiation[J]. Trends in Food Science and Technology, 2011, 22(2–3):121–126.
- [10] Kuan Y H, Bhat R, Karim A A. Emulsifying and foaming properties of ultraviolet-irradiated egg white protein and sodium caseinate[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(8):4111–4118.
- [11] Bhat R, Karim A A. Ultraviolet irradiation improves gel strength of fish gelatin[J]. Food Chemistry, 2009, 113(4):1160–1164.
- [12] Bessho M, Kojima T, Okuda S, et al. Radiation-induced cross-linking of gelatin by using gamma-rays: Insoluble gelatin hydrogel formation[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2007, 80(5):979–985.
- [13] 耿胜荣, 廖涛, 李新, 等. ⁶⁰Coγ-射线不同剂量辐照对明胶特性的影响[J]. 食品科学技术学报, 2013, 31(4):28–31.
- [14] Lee M, Lee S, Song K B. Effect of γ-irradiation on the physicochemical properties of soy protein isolate films [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2005, 72(1):35–40.
- [15] Sabato S F, Nakamurakare N, Sobral P J A. Mechanical and thermal properties of irradiated films based on Tilapia (*Oreochromis niloticus*) proteins[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2007, 76(11–12):1862–1865.
- [16] Liu X D, Jang A, Kim D H, et al. Effect of combination of chitosan coating and irradiation on physicochemical and functional properties of chicken egg during room-temperature storage[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(7–8):589–591.
- [17] Song H-P, Kim B, Choe J-H, et al. Improvement of foaming ability of egg white product by irradiation and its application[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(3):217–221.
- [18] 皮钰珍, 王森, 岳喜庆, 等. 紫外辐照法提高咸蛋清起泡性的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(10):247–250.
- [19] Min B, Nam K C, Jo C, et al. Irradiation of shell egg on the physicochemical and functional properties of liquid egg white[J]. Poultry Science, 2012, 91(10):2649–2657.
- [20] 陈彦长, 罗祎. 辐照食品与放射性污染食品[M]. 北京: 中国质检出版社, 2012: 2–4.
- [21] 祝祥威, 黄行健, 赵琪, 等. 亚基水平上大豆蛋白改性修饰的研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(23):388–392.
- [22] 周梦柔, 张雨浩, 陈丽清, 等. 基于微观结构的明胶凝胶强度改善研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(13):397–399.
- [23] Wihodo M, Moraru C I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 114(3):292–302.
- [24] Santos T M, Souza Filho M S M, Caceres C A, et al. Fish gelatin films as affected by cellulose whiskers and sonication[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41:113–118.
- [25] Vachon C, Yu H L, Yefsah R, et al. Mechanical and structural properties of milk protein edible films cross-linked by heating and γ-irradiation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(8):3202–3209.
- [26] Cieśla K, Salmieri S, Lacroix M, et al. Gamma irradiation influence on physical properties of milk proteins[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2004, 71(1–2):93–97.
- [27] Liu C-C, Angela M, Tellez-Garay, et al. Physical and mechanical properties of peanut protein films[J]. Swiss Society of Food Science and Technology, 2004, 37(7):731–738.
- [28] Soliman E A, Furuta M. Influence of γ-irradiation on mechanical and water barrier properties of corn protein-based films[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(7–8):651–654.
- [29] Jo C, Kang H, Lee N Y, et al. Pecti- and gelatin-based film: effect of gamma irradiation on the mechanical properties and biodegradation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2005, 72(6):745–750.
- [30] Rhim J-W, Park H-M, Ha C-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10–11):1629–1652.
- [31] Lacroix M, Khan R, Senna M, et al. Radiation grafting on natural films[J]. Physics and Chemistry, 2014, 94:88–92.
- [32] 莫耽, 黄行健, 段雅庆, 等. 辐照对大豆分离蛋白功能特性影响[J]. 食品科学, 2011, 32(1):52–55.
- [33] 张振山, 刘玉兰, 王娟娟, 等. 辐照对大豆中蛋白质品质的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(2):104–107.
- [34] 黄小波, 马美湖, 李文革. 辐照杀菌对鸡蛋蛋白液特性的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(5):244–247.
- [35] 邓塔, 李军生, 阎柳娟, 等. 大豆蛋白乳化性的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(2):90–93.
- [36] 熊星星, 王旭清, 司伟达, 等. 蛋清起泡性研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(21):381–384.