

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240918007

植物多酚增强蛋白质起泡性研究进展

黄雪君¹, 孙 琦¹, 陈小强¹, 王珍珍², 毛建卫^{2*}

(1. 湖北工业大学生命科学与健康工程学院, 武汉 430068; 2. 浙江科技大学生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘 要: 多酚是植物产生的一种次生代谢物, 在自然界分布广、种类多。蛋白质存在特殊的两亲性结构具备了起泡、乳化特性于一体的供能营养物质。在蛋白质中引入多酚, 既是一种提高多酚利用率的方法, 也是增强蛋白质营养功能、改善泡沫食品品质的方法。蛋白质与多酚结合与其他物理、化学改性方式相比具有更高效、更安全和更经济的优势。本综述回顾了多酚对不同蛋白质种类起泡特性的影响, 并总结了从宏观到微观不同结构类型、数量和位置以及理化因素等的变化对多酚-蛋白质复合物起泡特性的影响及机制, 以期为多酚与蛋白质在食品泡沫领域提供有效理论参考。

关键词: 多酚; 蛋白质; 结构; 理化因素; 起泡性

Research progress of plant polyphenols enhancing protein foamability

HUANG Xue-Jun¹, SUN Qi¹, CHEN Xiao-Qiang¹, WANG Zhen-Zhen², MAO Jian-Wei^{2*}

(1. College of Life Sciences and Health Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;
2. College of Biological & Chemical Engineering, Zhejiang University of Science & Technology,
Hangzhou 310023, China)

ABSTRACT: Polyphenols are secondary metabolites produced by plants and are widely distributed and diverse in nature. The special amphiphilic structure of proteins provides an energy-supporting nutrient with foaming and emulsifying properties. The introduction of polyphenols into proteins is a way to increase the utilisation of polyphenols, as well as to enhance the nutritional function of proteins and improve the quality of foamed foods. The combination of proteins with polyphenols has the advantage of being more efficient, safer and more economical than other physical and chemical modifications. This review reviewed the effects of polyphenols on the foaming properties of different protein species and summarises the mechanism of changes in different structural types, quantities and positions, as well as physicochemical factors from macroscopic to microscopic on the foaming properties of polyphenol-protein complexes, with a view to providing effective theoretical references for polyphenols and proteins in the field of food foaming.

KEY WORDS: polyphenols; proteins; structure; physicochemical factors; foaming

基金项目: 国家自然科学基金项目(31871813)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31871813)

*通信作者: 毛建卫, 博士, 教授, 主要研究方向为农林生物质资源全生物利用与高值化利用。E-mail: zjhzmjw@163.com

*Corresponding author: MAO Jian-Wei, Ph.D, Professor, Zhejiang University of Science & Technology, No.318, Liuhe Road, Xihu District, Hangzhou 310023, China. E-mail: zjhzmjw@163.com

0 引言

蛋白质不仅是人体所需的供能物质之一,还是食品风味物质的提供源^[1]。由于其特殊的双亲性结构组成,决定了蛋白质如溶解性^[2]、凝胶作用^[3]、乳化性^[4]、起泡性^[5]等功能特性,在实际食品加工应用中也发挥着至关重要的作用。其中,蛋白质的起泡特性随着食品工业发展以及人们对健康食品中绿色成分的关注,单纯的蛋白质以及小分子表面活性剂作为传统的泡沫稳定剂已不能完全满足人们对食品级泡沫体系的需求。

泡沫不稳定的多分散体系会受到本身泡沫液膜排水、气泡歧化和气泡聚结的影响,这 3 种效应归因于界面特性的变化^[6]。蛋白质可以快速稳定的吸附在气-液界面并进行分子重排形成界面膜^[7],然而,蛋白质需要保持长时间的泡沫稳定性是十分困难的,这一因素也限制了蛋白质在食品泡沫领域的应用。为了克服这个缺点实现高性能发泡和稳定,目前研究多采用物理、化学、生物改性处理或与多酚、多糖复合制备新型泡沫稳定剂^[8]。其中,植物多酚作为一款绿色无毒高生物活性交联剂,在修饰蛋白^[9]、抑菌潜力^[10]、提高生物可及性^[11]等方面具有广泛应用。由于不同的多酚对蛋白质的亲和力不同,进一步导致了蛋白质发泡性能不同^[12],提供食物观感和营养价值程度也不同。多酚与蛋白结合这一方式不仅赋予食物新的生物功能,还提升了食物本身更优质的口感^[13]。因此,将其对蛋白质进行修饰以增强多酚技术功能对于食品泡沫行业具有潜在应用前景。目前,针对此方面的研究非常多,但对其系统总结的文章尚未见公开发表。故本综述主要描述植物多酚结构、理化特性对蛋白质泡沫特性的影响,以及不同蛋白质与不同多酚之间结合力的变化、多酚中羟基数目和位置的变化等引起蛋白质泡沫特性的影响因素展开叙述,旨在对蛋白-多酚泡沫体系的结构、起泡特性方面进行更全面的总结,为促进蛋白质在食品泡沫体系中的实际应用提供理论依据。

1 多酚-蛋白质相互作用

植物多酚是从植物中提取的天然物质,按照碳原子骨架分为 5 类:黄酮、酚酸、木酚素、芪、其他多酚^[14]。其中黄酮类多酚与酚酸型多酚是自然界种类最多的多酚类化合物。在早期的研究中有学者就发现过黄酮类化合物结构差异对其与蛋白质相互作用亲和力的不同^[15]。酚酸类与黄酮类一样具有抑菌^[16]、调节肠道微生物菌群^[17]、抗氧化等多种功能活性,但自身存在稳定性差,水溶性低、生物利用度低等劣势限制了其在食品、材料、农业领域的应用。目前研究发现自然界存在的植物多酚及其衍生物高达 8000 多种,它们的分子量、结构、生物活性等均有显著差异,因此多酚类型对蛋白质起泡特性也有差异。

多酚通过共价或非共价相互作用与蛋白质结合来改善蛋白质功能特性提高其生物利用率^[18]。共价相互作用包括碱性反应和自由基接枝,碱性反应是在有氧和碱性条件下通过氧化酶氧化多酚产生活性芳香基团或醌类,蛋白质的氨基酸侧链与它们通过 C-S 或 C-N 共价键连接形成共价级合物,自由基接枝法是由过氧化氢或抗坏血酸诱导酚类物质氧化成醌,再与蛋白质发生相互作用^[19],图 1A 中展示了多酚-蛋白质共价物质形成过程。而非共价相互作用普遍是在中性或酸性条件下产生的,非氧条件下多酚的羟基与蛋白质侧链基团的羰基/氨基形成氢键,产生非共价复合物^[20],多酚-蛋白质非共价相互作用类型包括疏水相互作用、氢键和静电相互作用,如图 1B 所示。非共价相互作用是可逆的,它可以通过物理(超高压)处理后形成不可逆的共价相互作用^[21]。这两种结合方式都可以来调控蛋白质的品质,对蛋白质的起泡性、乳化能力、抗氧化性能等功能特性方面均有影响。蛋白质泡沫的发泡性和泡沫稳定性是一种复杂的现象,多酚与蛋白之间不同相互作用导致不同蛋白质起泡特性的差异也一直是许多研究者不断探索的问题。

2 植物多酚对蛋白质起泡特性的增强作用

蛋白质不仅是人体所需 3 大供能物质之一,也是 7 大营养素之一。植物蛋白、动物蛋白与新兴的微生物蛋白质都存在实际或潜在的应用价值,在调节和稳定泡沫体系方面具有广泛研究。

2.1 对动物蛋白的增强作用

动物源性完全蛋白,如乳清蛋白(whey protein, WP)、牛乳铁蛋白(lactoferrin protein, BLF)等被称为优质动物蛋白。这些蛋白质的来源不仅在肉、蛋和禽畜产品中含有丰富,而且因其具有调节人体免疫系统、抗菌和抗氧化功能而被广泛应用于功能性食品的开发。目前已有多种研究证实,多酚作为天然植物中次生代谢物具有可持续性,与生物大分子蛋白质结合可改善蛋白质的起泡性和泡沫稳定性。WP 与大豆异黄酮非共价修饰(soy isoflavones, SI)^[22],WP 与绿原酸(chlorogenic acid, CHA)^[23]和表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin-3-gallate, EGCG)^[24]共价修饰后均表现出对乳清蛋白起泡性及泡沫稳定性的改善作用。这一现象归因于多酚会诱导蛋白质结构(α -螺旋, β -折叠等)改变,使得蛋白质更易于形成泡沫。此外,多酚与蛋白质形成的聚合物展现出更高的黏性,这有助于减缓泡沫排水速率,进而产生更稳定的泡沫,增强了泡沫的稳定性。然而,并非所有的蛋白质与多酚作用后都能够同时提升其本身的起泡性和泡沫稳定性。例如,DAI 等^[25]对 BLF 与单宁酸(tannic acid, TA)复合物研究发现,与单独的 BLF 相比,BLF-TA 复合物具有更好的泡沫稳定性,但起泡能力较差。

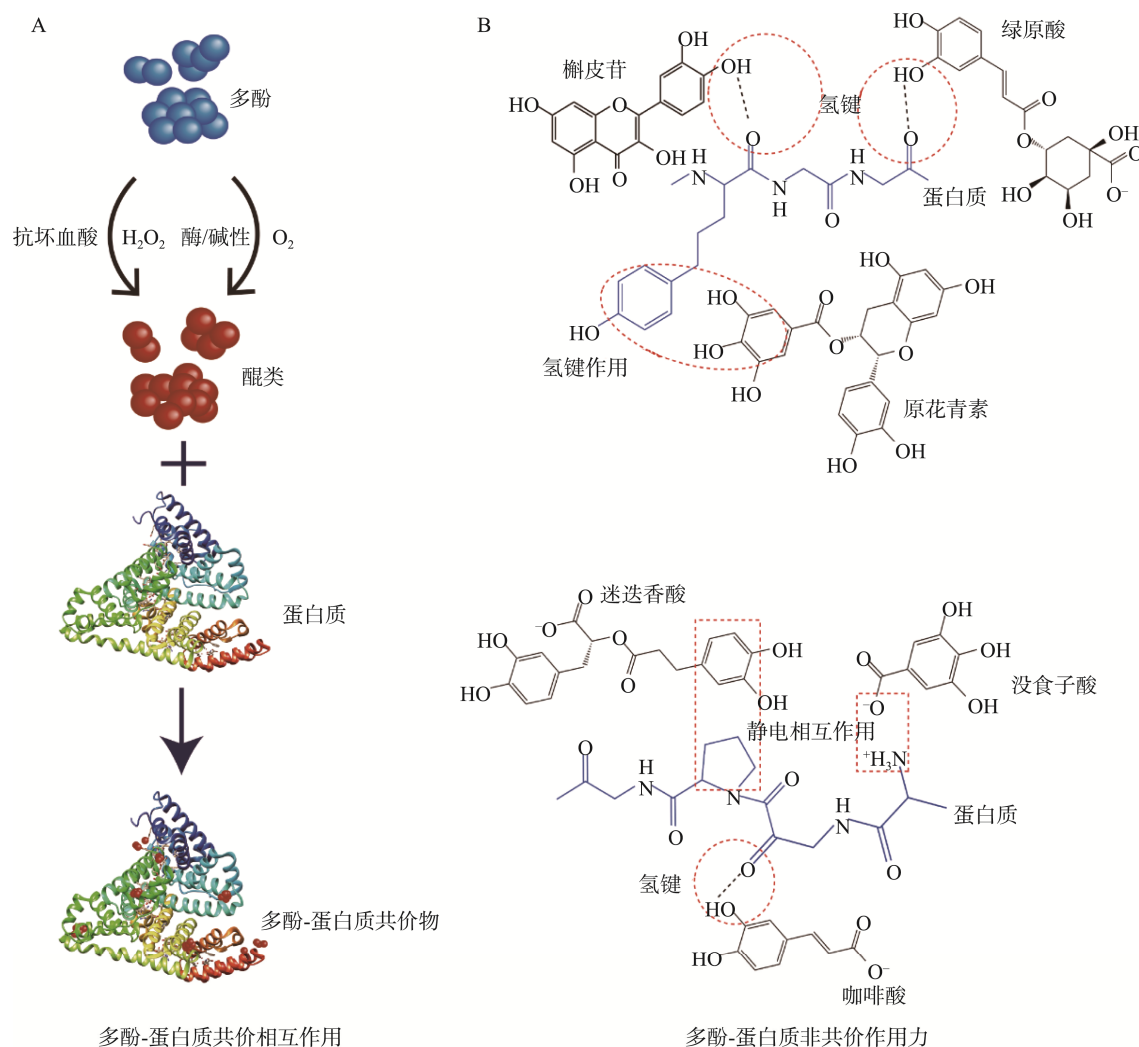


图 1 多酚-蛋白质相互作用力
Fig.1 Polyphenol-protein interaction

这是因为 TA 可以增强蛋白表面的界面张力提高泡沫稳定性,而同时 TA 的存在也抑制了 BLF 蛋白质分子在混合过程中促进稳定泡沫形成的能力,导致负面影响产生,降低了其起泡性。除了传统的动物蛋白,昆虫蛋白作为新型蛋白原料^[26],与迷迭香多酚复合后,采用喷雾干燥手段制备多酚-蛋白颗粒不仅提高了蛋白质本身的起泡性和泡沫稳定性,也提高了其生物可及性和高蛋白食品视觉感官品质^[27]。

2.2 对植物蛋白的增强作用

植物蛋白是近十年来新兴替代动物蛋白的一种蛋白,与动物蛋白相比它具有更多健康益处和可持续性优势,但人体对其吸收利用率并没有动物蛋白高^[28]。最新研究显示,以富含蛋白质的谷物食品替代动物蛋白摄入,有助于预防衰老相关疾病^[29],另外,植物性蛋制品对高血糖、减肥等特殊人群更友好^[30]。经多酚修饰后植物蛋白质内部空间结构改变,蛋白质-多酚聚集体两者之间通过静电斥力、氢键和疏水相互作用等相互作用连接,它们对植物蛋白质的泡

沫稳定性具有显著影响^[31]。WANG 等^[32]对玉米蛋白水解物及 TA 络合物的发泡特性和空气/水界面行为进行研究,发现络合过程主要由氢键和疏水相互作用驱动,且在长期贮藏过程中表现出较高的泡沫稳定性。这一发现揭示了多酚修饰对植物蛋白泡沫特性的积极影响。进一步研究发现,紫苏籽粉蛋白(perilla seed meal protein, PSMP)和花青素(anthocyanins, ACNs)之间也存在疏水相互作用,PSMP 的存在促进了泡沫的产生和泡沫的稳定,酸性条件下带正电的 PSMP 与 ACNs 之间存在静电斥力增强了两者的疏水结合,显著改善泡沫性能^[33]。ZHANG 等^[34]发现豌豆分离蛋白与儿茶素非共价结合也会产生非主要驱动力的静电斥力,他们认为蛋白质的起泡性的下降可能是由于儿茶素的存在导致豌豆分离蛋白表面疏水性下降。

2.3 对微生物蛋白的增强作用

微生物蛋白是利用微生物将葡萄糖、淀粉等转化为蛋白质的一种新型替代蛋白,包括酵母蛋白、微藻蛋白和真

菌型蛋白等^[35]。目前,以微生物发酵生产的替代蛋白在乳替代品、功能原料和奶酪等食品领域正在逐步成长中,且微生物蛋白质比传统植物蛋白质具有更高的必须氨基酸营养成分^[36]。亲水性多酚与疏水性多酚对蛋白质的结合亲和力具有很大差异。有研究发现,亲水性 EGCG 和疏水性姜黄素(curcumin, CUR)多酚与酵母蛋白结合后均可以改善酵母蛋白本身的起泡性和泡沫稳定性。具体而言,酵母蛋白与 CUR 的结合位点数为 2.7248,酵母蛋白与 EGCG 之间的结合位点数为 0.8109。与疏水性多酚相比,亲水性多酚与酵母蛋白结合后具有更强的起泡性和泡沫稳定性^[37]。这是由于多酚与蛋白质结合后两者之间产生氢键、范德华力、疏水相互作用影响蛋白质疏水基团暴露的方式,干扰到蛋白质的有序结构,提高了酵母蛋白起泡性和泡沫稳定性。此外,多酚对蛋白质较低的结合亲和力可能更有助于蛋白质结构的展开和疏水性基团的暴露,从而使得多酚与蛋白质结合后提升了蛋白质的发泡特性。这一结论与 WEN 等^[38]的实验结论一致。因此,调节多酚类型、蛋白质类型等因素都可以直接或间接的影响蛋白质的界面行为,从而改变其发泡特性。

在探讨蛋白质与植物多酚复合物的起泡性能时,动物蛋白相较于植物蛋白,在气/水界面处的吸附能力以及形成界面膜稳定性能力的优势更大,从而展示出更强的起泡特性。DIAZ 等^[39]通过结合宏观和微观实验研究,发现蓝莓多酚对 WP 和大米蛋白泡沫稳定性显著提升,且 WP-蓝莓多酚复合体系展现出比大米蛋白更出色的泡沫稳定性。在感官品质方面,多酚-蛋白复合物有效缓和了单一蛋白质的酸味、苦味和涩味,进而提升了食品的整体风味。此外,多酚-蛋白质泡沫的微观泡沫尺寸比纯蛋白小,导致泡沫排水速率低于较大泡沫。类似地,迷迭香多酚与昆虫蛋白及豌豆蛋白结合,对比研究后也得出一致结论^[27]。这些差异可能与蛋白质的氨基酸序列,三维结构等结构有关,进而改变了多酚-蛋白质复合物的黏弹性,降低泡沫排水速度,提高泡沫稳定性。虽然微生物蛋白在食品蛋白起泡领域应用较少,但由于其可持续和环境友好性,正逐渐成为动物蛋白的替代品,并在提高食品稳定性和口感方面展现出潜力。

3 多酚对蛋白质起泡特性的影响因素及其改善机制

3.1 多酚结构的影响

3.1.1 多酚羟基结构数量及位置

多酚类化合物在植物和水果中广泛分布,是植物产生的一种次生代谢产物,至少含有一个苯环带有一个或多个羟基,多羟基的结构导致其极易受到外界环境因素的影响而不稳定^[40-41]。在化学性质方面,多羟基结构赋予多酚

独特的化学性质,能与蛋白质、多糖反应形成更加稳定的复合物。当多酚与蛋白质、多糖结合时,酚类化合物芳香环上的羟基分布对蛋白质的结合亲和力具有直接或间接的影响,从而导致蛋白质发泡性能的变化。MENG 等^[42]采用鹰嘴豆分离蛋白与柚皮苷结构中苯环上的酚羟基非共价结合,发现由于羟基等极性基团的引入,更利于柚皮苷在空气/水界面处的快速吸附提高体系的起泡性和泡沫稳定性。这可能是由于多酚上的羟基结构与蛋白质上的疏水性基团结合减少了疏水性基团在蛋白质表面的暴露量和程度,有效的提高了体系的亲水平衡和降低界面张力的能力,使其表面活性比单独加入蛋白质时更高。TIAN 等^[43]研究进一步证实了酚羟基结构会促进多酚与蛋白质的结合能力提高蛋白质的起泡特性这一结论,其中,苹果多酚为多元酚、原花青素(procyanidine, PA)为多聚体与其他多酚相比含有更多的酚羟基,它们起泡性差异更显著。此外,有研究进一步发现蛋白泡沫特性也会受到不同羟基数量和位置的共同影响。WEN 等^[38]将卵清蛋白(ovalbumin, OVA)与不同羟基结构的酚酸型多酚复合后比较了不同体系间的泡沫特性,发现羟基的位置和数量对 OVA 的发泡性能具有显著的影响,邻位羟基多酚起泡特性大于对位和间位,且羟基和邻芳香结构的减少与复合物的起泡性呈正相关。这可能是因为多酚上的羟基提供了不同的结合位点,而更多的结合位点有助于形成更为稳定的配合物。

3.1.2 多酚其他结构(碳骨架、糖苷基团)

酚酸类化合物根据碳骨架结构的差异,主要被分为羟甲基苯甲酸(C_6-C_1)和羟基肉桂酸(C_6-C_3)等亚类,并通过不同程度的羟基化,甲氧基化或糖基化展现出结构多样性^[14]。WEN 等^[12]研究在 pH=3 时肉桂酸型多酚的起泡性优于苯甲酸型多酚,这可能因肉桂型多酚碳骨架结构有助于蛋白质形成更多的共价键,促进 OVA 在界面吸附和重排,构象改变更利于起泡。其次,根据流变学特征,多酚碳骨架结构的不同对蛋白质-多酚复合物的黏度、储能模量 G' 和损耗模量 G'' 均无显著差异,但都增强了复合物的黏弹性导致界面膜变厚,提高了聚集体的泡沫稳定性^[44]。另外,植物多酚通过糖基化作用引入糖苷基团,其结构稳定性得到增强,且多酚-蛋白质复合物在空气/水界面的吸附和重排速度下降,从而优化了蛋白质的泡沫性能。黄酮类化合物与蛋白质的结合亲和力越强,引起的蛋白质结构变化越显著^[45],进而影响蛋白质的起泡性能。另外,蛋白质结构的松散性和灵活性与其起泡性呈正相关。FU 等^[15]将槲皮素(quercetin, QC)、槲皮素 3-O-鼠李糖苷和槲皮素-3-O-葡萄糖-7-O-鼠李糖苷与 β -乳球蛋白(β -lactoglobulin, β -Lg)非共价结合,发现糖基化会增加黄酮类化合物的分子大小和空间位阻,使其与蛋白质的结合更加困难,但黄酮类化合物的加入比原 β -Lg 的发泡特性效果更强,说明不同多酚类化合物对改善蛋白质的泡沫特性具有广泛性。

3.2 多酚对蛋白质起泡特性的影响因素

3.2.1 复合颗粒形态

多酚与蛋白质复合形成纳米颗粒和胶体微粒是改善泡沫特性的关键因素之一。其中, 纳米颗粒泡沫体系不稳定的机制在于气-液界面的高自由能使泡沫排液不稳定, 导致泡沫持水率改变而膜破裂, 两/多个气泡聚结成一个, 且气泡间相互扩散产生歧化作用^[46-47]。在泡沫体系中, 蛋白和多酚产生纳米颗粒可以形成具有一定黏弹性的界面膜, 提高泡沫稳定性。该纳米颗粒泡沫体系是通过增加界面膜的黏弹性模量和减小气泡尺寸赋予纳米颗粒优异的发泡稳定性^[48]。例如 RODRÍGUEZ 等^[49]发现绿茶多酚加入使得绿茶多酚-蛋白纳米颗粒在 0.5% wt 较低浓度下就可形成, 且纳米颗粒复合物比纯蛋白会更快的形成膜网络结构, β -Lg 和酪蛋白-绿茶多酚纳米颗粒的形成有效的延缓了泡沫下降速度, 提高蛋白质泡沫稳定性。这可能是由于多酚的引入使得蛋白质分子的网络结构被削弱, 限制了蛋白质的展开。而多酚作为不同配合物之间的交联剂, 使得纳米颗粒比简单配合物形成具有更高的相互作用能力。另外, 蛋白-多酚胶体复合物也可以创造良好的泡沫稳定性, 但目前对这方面的研究较少。胶体与纳米颗粒并不相同, 它不能通过产生牢固的黏弹性界面来稳定泡沫而是通过胶体颗粒堵塞蛋白质产生的薄膜和界面边缘, 从而减慢泡沫排水速度, 从而形成坚固的弹性空气-水界面^[50]。LI 等^[51]以氢键或疏水相互作用来驱动 PA 与乳铁蛋白胶体的形成, 随着多酚含量的增加, 蛋白质起泡特性和泡沫稳定性也比单独的蛋白质更好。这是由于蛋白质-多酚胶体复合物的形成增加了泡沫合并、收缩或膨胀的稳定性。

3.2.2 外部环境因素

食品泡沫体系中蛋白-多酚共价/非共价交联过程中化学、物理等多项技术手段对蛋白构象变化也有直接影响。酸碱环境的影响可能导致多酚-蛋白复合物与空气之间的相互作用产生协同或拮抗作用。根据 DA-SILVA 等^[27]研究发现无论是昆虫蛋白-多酚络合中多酚, 还是其他蛋白-ACN 复合物^[52]中的多酚对 pH 都呈现依赖性。有研究表明^[53], PA 的酚羟基与脱色青稞蛋白的巯基结合, 在 pH7 下游离巯基含量低于 pH 9, 复合物的起泡性和泡沫稳定能力均与之相反。这与 GUO 等^[54]的研究结果一致。此外, WEN 等^[12]发现在酸性条件下处理 OVA 复合物的起泡性比在中性和碱性条件下高, 但是对蛋白质的起泡稳定性差异影响不大。这些实验现象均可得到一致结论: 多酚与蛋白在酸性或中性条件下对蛋白质起泡性更友好。目前, 物理方式提升蛋白质起泡特性以超声最为常见。气泡特性超声是利用空化效应对蛋白结构的影响来改善蛋白质的功能特性, 它不仅是一种高效环保还是一种简单经济的可持续手段, 但目前采用超声辅助修饰多酚蛋白复合物, 提升两者生物

可及性研究还在探索阶段。超声辅助蛋白与多酚非共价结合不仅提高了蛋白质的乳化性能, 还提高了肌原纤维蛋白的起泡特性, 这种情况归因于超声波预处理改变了蛋白质的构象及柔韧性, 而多酚的加入有助于改善蛋白质在油水界面的亲水/疏水性, 从而提高水产蛋白加工利用价值^[55]。代世成等^[56]采用物理、化学和加酚联合手段提升蛋白质起泡特性, 超声处理大豆分离蛋白促进蛋白质内部疏水区域展开, 在 pH 为 12 时蛋白质二级结构受环境影响最显著, 由大量的 α -螺旋和 β -折叠转变为 β -转角和无规则卷曲, 蛋白质内部疏水结构暴露出来, 增大了蛋白质与儿茶素不可逆的共价相互作用, 并表现出优越的气泡特性。生物酶解法是一种温和的蛋白质改性方法, 它可以改变蛋白质紧密的结构并增强蛋白表面疏水性, 从而促进泡沫和界面膜的形成^[57]。但目前为止酶促与多酚结合提升蛋白质泡沫特性的研究报道较少。

3.2.3 多酚的浓度

多酚的浓度是影响泡沫特性的重要因素之一, 且不同类型的多酚对蛋白质泡沫特性的影响也不同。多酚的加入可能会增强蛋白质液面的黏弹性, 合适的浓度更有利于提高泡沫稳定性。当浓度过高时, 蛋白质与多酚的相互作用位点被过度阻断, 导致泡沫性降低。LIU 等^[58]研究也证明了此现象, 25~50 $\mu\text{mol/g}$ 浓度的 CHA、EGCG、白皮杉醇、阿魏酸(ferulic acid, FA)能增加小麦胚芽蛋白起泡性和泡沫稳定性, 高浓度的多酚则相反。大豆蛋白中加入 0.5 mg/mL 和 1 mg/mL 的 PA 会导致蛋白质分子柔韧性下降, 使得蛋白的起泡性增加, 而当加入更高浓度的多酚量时却产生负面影响^[59]。在前人的研究也出现一致现象^[60]。另外, 不同浓度的多酚加入对蛋白泡沫稳定性影响呈现正相关, 但起泡性呈现负相关, 这种复杂的现象主要取决于蛋白质在气液界面的吸附、流变特性和泡沫间的扩散速率^[61]。CHENG 等^[62]研究发现 QC 与浓缩乳清蛋白更易发生共价结合。尽管蛋白质和多酚之间的共价交联比非共价键交联具有更高的结合效益, 但共价结合更容易受到多酚浓度的影响而改变泡沫稳定性。结果显示共价结合提升蛋白质起泡性比非共价结合效果更显著, 共价/非共价结合都会增加泡沫稳定性和乳化稳定性。原因在于一定多酚浓度范围内, 多酚与蛋白质的非共价结合主要受蛋白质与多酚浓度比的影响, 且在相同多酚浓度下, 由于非共价复合物的相互作用力(范德华力、疏水相互作用、氢键等)是可逆的, 远弱于共价复合物的多酚结合率, 故而共价结合比非共价结合更稳定。LI 等^[63]将苦荞蛋白与不同浓度的 QC 和芦丁共价结合来探究蛋白-多酚结合亲和力的影响, 结果显示芦丁多酚更易与苦荞蛋白中游离氨基酸发生结合。并随着芦丁、QC 浓度的增加, 起泡性和泡沫稳定性均得到提高, 它们同样也认为蛋白质溶液界面的黏弹性是稳定泡沫稳定性的先决条件。

3.2.4 多酚的分子量

多酚由于结构的多样性, 其分子量也分布广泛, 它可以是分子量为几百的单体酚酸, 也可以是分子量为几千的多聚体单宁。多酚分子量大小可以影响它们与蛋白质之间的相互作用, 从而影响到蛋白质起泡性质。WANG 等^[64]将没食子酸(gallic acid, GA)、咖啡酸(caffeic acid, CA)、迷迭香酸(rosmarinic acid, RA)、CA 与牛血清蛋白(bovine serum albumin, BSA)非共价结合均提高了蛋白质的起泡性, 并推测酚酸的结合位点与分子量可能存在关联。另外, CHEN 等^[65]将不同酚类化合物与酪蛋白复合对比分析后, 发现它们的泡沫稳定性均得到提升。TA、EGCG、QC、槲皮苷、GA 和表没食子儿茶素的加入, 酪蛋白的泡沫稳定性会随多酚分子量的减小而下降。因此他们认为分子量较大的多酚可能提供了更多的结合位点, 增强了与蛋白质的相互作用, 进而提高了泡沫的稳定性。然而, 多酚分子量的大小是由多酚结构基团的种类和数量决定, 多酚中的羟基和疏水基团可以通过相互作用与蛋白质结合, 形成更厚的多层蛋白吸附膜, 从而影响泡沫的稳定性。张雪春等^[66]探究了 8 种不同分子量的多酚(FA、白藜芦醇、橙皮素、儿茶素、QC、CUR、GA、杨梅素)分别与核桃蛋白复合发现, 在一定程度上多酚的引入提高了核桃蛋白的起泡性, 但是分子量的大小在约 300 Da 的 CUR 与橙皮素却表现出起泡稳定性下降的趋势。

3.2.5 蛋白质的溶解度

在食品加工过程中蛋白质总会以受控的方式改善其功能性质, 会通过降低蛋白质在界面的吸附, 降低表面张力来实现^[67]。蛋白质溶解度是判断起泡能力的一项重要指标^[68]。多酚与蛋白的相互作用可以改变蛋白质的溶解度。可溶性蛋白在界面展开能力较强, 具有使亲水和疏水残基暴露的能力, 更好的溶解度可以使蛋白质分子更有效地扩散到空气-水界面中。PATIL 等^[69]将酚酸复合物与芸豆蛋白结合改善蛋白质和水之间的相互作用, 从而增加其溶解度, 增强了其柔韧性和表面活性, 使得泡沫能力和稳定性显著增强。另外也有研究者发现脱酚核桃粕蛋白质比核桃粕分离蛋白具有更高溶解度, 高溶解度增强了蛋白质体系的黏度, 阻止泡沫中气体的快速溢出从而提高泡沫稳定性^[70]。在 KE 等^[71]的研究中, 共价相互作用提高了酪蛋白的溶解度, 而非共价相互作用则降低了酪蛋白的溶解度。共价相互作用的起泡性比非共价相互作用起泡性更好。它们认为是 QC 多酚的加入使得蛋白质的溶解度增加, 蛋白质分子柔性结构增强, 更多分子被转移到空气-水界面导致表面张力的降低从而促进了起泡性, 但多酚活性基团会影响到蛋白质在界面上的吸附和展开, 而导致发泡稳定性下降。另外也有研究表明, 多酚的存在可能会降低蛋白质的溶解度。PRIGENT 等^[72]对 PA 与不同球状蛋白相互作用进行研究, 发现 PA 可以降低 BSA 和 α -乳清蛋白的溶解度, 对提

高泡沫稳定性有积极作用。这是由于蛋白质与 PA 之间相互作用的强度造成, BSA 的亲水性结合位点显著高于 α -乳清蛋白导致 BSA 对 PA 的亲合力高于 α -乳清蛋白。

4 结束语

多酚与蛋白质共价/非共价结合是一种很好辅助蛋白质泡沫体系稳定的技术手段。目前, 多酚对蛋白质起泡性的改善机制主要体现在共价与非共价相互作用、蛋白质结构变化以及界面行为的变化等多个层面, 这些机制可能会共同作用决定植物多酚对蛋白质起泡性的影响, 以及在食品加工和功能性食品泡沫开发的重要性, 但具体机制相对复杂目前仍在探索阶段。因此完善多酚与蛋白质泡沫体系之间的关联对指导泡沫体系在食品领域的发展十分重要。

多酚与蛋白质的共价与非共价并不能完全决定起泡性或起泡稳定性的改善, 这与多酚结构基团的亲水和疏水基团, 及其对蛋白质结合位点、结构变化具有直接或间接相关性。未来的研究可以利用这些结构特性, 扩展研究其它多酚与蛋白质的研究, 如木酚素、芪等, 以完善食品泡沫体系。另外, 通过物理和化学手段将蛋白质与多酚复合提升蛋白质泡沫特性的方式已十分成熟, 然而采用绿色温和的生物酶法在此方面应用较少。这种方式对于蛋白质食品泡沫的发展也是一种新突破和可持续的手段, 未来应加大探索, 提高多酚-蛋白复合物的生物利用度。高浓度的多酚在部分情况下会抑制泡沫的形成, 说明浓度的优化是一个关键问题。下一步研究应重点探索多酚浓度与泡沫性能的最佳平衡点, 后续还需在实验室和技术领域开发更稳定的优化方案。综上所述, 多酚作为天然高效经济的植物大分子在稳定泡沫特性方面具有天然优势, 本综述为后续研究建立了更好的理论基础。

参考文献

- [1] ZHANG J, KANG DC, ZHANG WG, *et al.* Recent advantage of interactions of protein-flavor in foods: Perspective of theoretical models, protein properties and extrinsic factors [J]. Trends Food Sci Technol, 2021, 111: 405–425.
- [2] TRAINOR K, BROOM A, MEIERING EM. Exploring the relationships between protein sequence, structure and solubility [J]. Curr Opin Struc Biol, 2017, 42: 136–146.
- [3] TANG Q, ROOS YH, MIAO S. Structure, gelation mechanism of plant proteins versus dairy proteins and evolving modification strategies [J]. Trends Food Sci Technol, 2024, 147: 104464.
- [4] 洪念呈, 李苗云, 朱瑶迪, 等. 牛骨蛋白的酶法改性工艺优化及其结构和功能特性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(16): 224–231.
HONG NC, LI MY, ZHU YD, *et al.* Optimization of enzymatic modification process of bovine bone protein and study on its structure and functional properties [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(16): 224–231.

- [5] WANG YL, DAI SC, LIAN ZT, *et al.* Polyphenol improve the foaming properties of soybean isolate protein: Structural, physicochemical property changes and application in angel cake [J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 277: 134315.
- [6] ZHAN FC, YOUSSEF M, SHAH BR, *et al.* Overview of foam system: Natural material-based foam, stabilization, characterization, and applications [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 125: 107435.
- [7] ZHAN FC, YOUSSEF M, LI J, *et al.* Beyond particle stabilization of emulsions and foams: Proteins in liquid-liquid and liquid-gas interfaces [J]. *Adv Colloid Interfac*, 2022, 308: 102743.
- [8] TIAN Y, PI JZ, LV JR, *et al.* The impact of ultrasound treatment combined with flaxseed gum on the foaming properties of egg white [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 148: 109507.
- [9] TIAN R, HAN X, TIAN B, *et al.* Effects of covalent binding of different polyphenols on structure, rheology and functional properties of whey protein isolate [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2023, 184: 114968.
- [10] NASSARAWA SS, NAYIK GA, GUPTA SD, *et al.* Chemical aspects of polyphenol-protein interactions and their antibacterial activity [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2022, 63(28): 9482–9505.
- [11] MAO T, AKSHIT F, MATIWALAGE I, *et al.* Preferential binding of polyphenols in blackcurrant extracts with milk proteins and the effects on the bioaccessibility and antioxidant activity of polyphenols [J]. *Foods*, 2024, 13(4): 515.
- [12] WEN HD, ZHANG DJ, NING ZZ, *et al.* Effect of benzoic acid-based and cinnamic acid-based polyphenols on foaming properties of ovalbumin at acidic, neutral and alkaline pH conditions [J]. *Food Hydrocolloid*, 2024, 153: 109998.
- [13] MENG YY, LI C. Conformational changes and functional properties of whey protein isolate-polyphenol complexes formed by non-covalent interaction [J]. *Food Chem*, 2021, 364(1): 129622.
- [14] 赵盈, 於天, 郑志刚, 等. 多酚在植物中的分布及其生物活性研究进展[J]. *中草药*, 2023, 54(17): 5825–5832.
- ZHAO Y, YU T, ZHENG ZG, *et al.* Research progress on distribution and bioactivity of polyphenols in plants [J]. *Chin Tradit Herbal Drug*, 2023, 54(17): 5825–5832.
- [15] FU MM, GAO L, GENG Q, *et al.* Noncovalent interaction mechanism and functional properties of flavonoid glycoside- β -lactoglobulin complexes [J]. *Food Funct*, 2023, 14(3): 1357–1368.
- [16] PERNIN A, BOSC V, MAILLARD MN, *et al.* Ferulic acid and eugenol have different abilities to maintain their inhibitory activity against *Listeria monocytogenes* in emulsified systems [J]. *Front Microbiol*, 2019, 10: 137.
- [17] ZIELINSKA D, ZIELIŃSKI H, LAPARRA-LLOPIS JM, *et al.* Caffeic acid modulates processes associated with intestinal inflammation [J]. *Nutrients*, 2021, 13(2): 554.
- [18] 王远利, 康心蕊, 陶亮, 等. 蛋白质与多酚的互作机制及其应用[J]. *中国食品学报*, 2024, 24(2): 357–372.
- WANG YL, KANG XR, TAO L, *et al.* The interaction mechanism between protein and polyphenol and its application [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2024, 24(2): 357–372.
- [19] ZHANG QZ, CHENG ZZ, WANG YB, *et al.* Dietary protein-phenolic interactions: Characterization, biochemical-physiological consequences, and potential food applications [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2020, 61: 3589–3615.
- [20] ZHOU ZW, WANG D, LUO DM, *et al.* Non-covalent binding of chlorogenic acid to myofibrillar protein improved its bio-functionality properties and metabolic fate [J]. *Food Chem*, 2023, 440(15): 138208.
- [21] CONDUCT L, KAUR J, HUNG A, *et al.* Combined spectroscopic, molecular docking and quantum mechanics study of β -casein and ferulic acid interactions following UHT-like treatment [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 89: 351–359.
- [22] LIU QG, SUN YX, CHENG JJ, *et al.* Changes in conformation and functionality of whey proteins induced by the interactions with soy isoflavones [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2022, 163: 113555.
- [23] XU HX, ZHANG TT, LU YQ, *et al.* Effect of chlorogenic acid covalent conjugation on the allergenicity, digestibility and functional properties of whey protein [J]. *Food Chem*, 2019, 298(15): 125024.
- [24] JIA ZB, ZHENG MJ, TAO F, *et al.* Effect of covalent modification by (–)-epigallocatechin-3-gallate on physicochemical and functional properties of whey protein isolate [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2016, 66: 305–310.
- [25] DAI TT, MCCLEMENTS DJ, HU T, *et al.* Improving foam performance using colloidal protein-polyphenol complexes: Lactoferrin and tannic acid [J]. *Food Chem*, 2021, 377: 131950.
- [26] BERTHELOT U, BARROT J, PINEL G, *et al.* How the presence of residual lipids in a yellow mealworm protein concentrate affects its foaming properties? [J]. *Curr Res Food Sci*, 2024, 8: 100763.
- [27] DA-SILVA ES, XIONG J, MACÊDO-MEDEIROS FG, *et al.* Spray dried insect protein-polyphenol particles deliver health-relevant value-added food ingredients [J]. *Future Foods*, 2024, 9: 100315.
- [28] SHEN PH, PENG JF, SAGIS LMC, *et al.* Air-water interface properties and foam stabilization by mildly extracted lentil protein [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 147: 109342.
- [29] ZHENG J, ZHU T, YANG G, *et al.* The isocaloric substitution of plant-based and animal-based protein in relation to aging-related health outcomes: A systematic review [J]. *Nutrients*, 2022, 14(2): 272.
- [30] HU XF, MENG Z. Flourless plant-based egg analogue based on protein and curdlan: Thermogel behavior regulation and foam stabilization analysis [J]. *Food Hydrocolloid*, 2024, 156: 110346.
- [31] TANG JY, YAO D, XIA SB, *et al.* Recent progress in plant-based proteins: From extraction and modification methods to applications in the food industry [J]. *Food Chem: X*, 2024, 23: 101540.
- [32] WANG YH, LIN Y, YANG XQ. Foaming properties and air–water interfacial behavior of corn protein hydrolyzate–tannic acid complexes [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2019, 56: 905–913.
- [33] LI YF, ZHAO CQ, HU N, *et al.* Protein enabled foam fractionation of anthocyanins from purple perilla leaves: Mechanisms, performance, and optimization [J]. *Ind Crops Prod*, 2024, 210: 118085.
- [34] ZHANG N, ZHANG XP, ZHANG Y, *et al.* Non-covalent interaction

- between pea protein isolate and catechin: Effects on protein structure and functional properties [J]. *Food Funct*, 2022, 13(23): 12208–12218.
- [35] DALBANJAN NP, EELAGER MP, NARASAGOU DR SS. Microbial protein sources: A comprehensive review on the potential usage of fungi and cyanobacteria in sustainable food systems [J]. *Food Hum*, 2024, 3: 100366.
- [36] MA CX, XIA SG, SONG J, *et al.* Yeast protein as a novel protein source: Processing, functional properties, and potential applications in foods [J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2024, 93: 103606.
- [37] SUN HL, SUN YF, TANG X, *et al.* The interaction mechanism and the functionality of yeast protein with hydrophilic and hydrophobic bioactive molecules [J]. *Food Biosci*, 2023, 52: 102448.
- [38] WEN HD, ZHANG DJ, NING ZZ, *et al.* How do the hydroxyl group number and position of polyphenols affect the foaming properties of ovalbumin? [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 140: 108629.
- [39] DIAZ JT, FOEGEDING EA, STAPLETON L, *et al.* Foaming and sensory characteristics of protein-polyphenol particles in a food matrix [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 123: 107148.
- [40] LUND MN. Reactions of plant polyphenols in foods: Impact of molecular structure [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 112: 241–251.
- [41] 杨钦钦, 陈民利. 中药酚酸类物质通过调节肠道菌群防治心血管疾病的研究进展[J]. *中成药*, 2022, 44(12): 3920–3926.
- YANG QQ, CHEN ML. Research progress on the prevention and treatment of cardiovascular diseases by the regulation of intestinal flora by phenolic acids of traditional Chinese medicine [J]. *Chin Tradit Patent Med*, 2022, 44(12): 3920–3926.
- [42] MENG Y, WEI ZH, XUE CH. Correlation among molecular structure, air/water interfacial behavior and foam properties of naringin-treated chickpea protein isolates [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 147: 109309.
- [43] TIAN R, HAN X, TIAN B, *et al.* Effects of covalent binding of different polyphenols on structure, rheology and functional properties of whey protein isolate [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2023, 184: 114968.
- [44] CHEN S, ZHOU Y, WANG G, *et al.* Influence of foam apparent viscosity and viscoelasticity of liquid films on foam stability [J]. *J Disper Sci Technol*, 2015, 37(4): 479–485.
- [45] FU M, GENG Q, CHEN J, *et al.* Pea protein-quercetin glycoside complexes: Interaction, foaming and emulsifying properties [J]. *J Mol Liq*, 2023, 386: 122487.
- [46] 刁云春, 张燕鹏, 张维农, 等. 蛋白质纳米聚合物泡沫体系的研究进展[J]. *食品科学*, 2022, 43(1): 329–336.
- DIAO YC, ZHANG YP, ZHANG WN, *et al.* Progress in research on foam systems of protein nano-polymers [J]. *Food Sci*, 2022, 43(1): 329–336.
- [47] 陈玉峰, 巫丽君, 严红云, 等. 食品体系中泡沫的稳定性及其影响因素研究进展[J]. *食品科学*, 2022, 43(21): 386–395.
- CHEN YF, WU LJ, YAN HY, *et al.* Progress in research on foam stability and the factors influencing it in the food system [J]. *Food Sci*, 2022, 43(21): 386–395.
- [48] DICKINSON E. Food emulsions and foams: Stabilization by particles [J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2010, 15(1): 40–49.
- [49] RODRÍGUEZ SD, STASZEWSKI MV, PILOSO AMR. Green tea polyphenols-whey proteins nanoparticles: Bulk, interfacial and foaming behavior [J]. *Food Hydrocolloid*, 2015, 50: 108–115.
- [50] YANG Q, YANG J, WATERINK B, *et al.* Mung bean protein colloid mixtures and their fractions—a novel and excellent foam stabiliser [J]. *Food Hydrocolloid*, 2024, 155: 110174.
- [51] LI CH, DAI TT, CHEN J, *et al.* Protein-polyphenol functional ingredients: The foaming properties of lactoferrin are enhanced by forming complexes with procyanidin [J]. *Food Chem*, 2021, 339: 128145.
- [52] WANG WX, YANG PQ, ZHU Z, *et al.* Understanding the pH-dependent interaction of anthocyanin with two food-derived transferrins [J]. *Food Chem*, 2023, 410(1): 135473.
- [53] LI J, ZHANG X, ZHOU WJ, *et al.* Impacts of proanthocyanidin binding on conformational and functional properties of decolorized highland barley protein [J]. *Foods*, 2023, 12(3): 481.
- [54] GUO X, WANG Q, YANG Q, *et al.* Effects of molecular structure and charge state on the foaming and emulsifying properties of *Spirulina* protein isolates [J]. *Food Res Int*, 2024, 187: 114407.
- [55] WEI XL, ZHOU CX, LUO DH, *et al.* Insighting the effect of ultrasound-assisted polyphenol non-covalent binding on the functional properties of myofibrillar proteins from golden threadfin (*Nemipterus virgatus*) [J]. *Ultrason Sonochem*, 2024, 109: 106988.
- [56] 代世成, 连子腾, 马林智, 等. 超声预处理对大豆分离蛋白-儿茶素非共价/共价复合物结构及功能的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(1): 9.
- DAI SC, LIAN ZT, MA LZ, *et al.* Effect of ultrasonic pretreatment on the structure and function of soybean protein isolate-catechin non-covalent/covalent complexes [J]. *Food Sci*, 2022, 43(1): 9.
- [57] LYU SW, CHEN MR, WANG Y, *et al.* Foaming properties of egg white proteins improved by enzymatic hydrolysis: The changes in structure and physicochemical properties [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 141: 108681.
- [58] LIU J, ZHANG YM, LIU JY, *et al.* Effect of non-covalently bound polyphenols on the structural and functional properties of wheat germ protein [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 149: 109534.
- [59] PI XW, SUN YX, LIU JF, *et al.* Characterization of the improved functionality in soybean protein-proanthocyanidins conjugates prepared by the alkali treatment [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 134: 108107.
- [60] CHANG KF, LIU JB, JIANG W, *et al.* Ferulic acid-ovalbumin protein nanoparticles: Structure and foaming behavior [J]. *Food Res Int*, 2020, 136: 109311.
- [61] ZHAN FC, LI J, WANG YT, *et al.* Bulk, foam, and interfacial properties of tannic acid/sodium caseinate nanocomplexes [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(26): 6832–6839.
- [62] CHENG JJ, DUDU OE, ZHANG JJQ, *et al.* Impact of binding interaction modes between whey protein concentrate and quercetin on protein structural and functional characteristics [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 142: 108787.
- [63] LI DZ, ZHU L, WU QM, *et al.* Tartary buckwheat protein-phenol conjugate prepared by alkaline-based environment: Identification of covalent binding sites of phenols and alterations in protein structural and

- functional characteristics [J]. *Int J Biol Macromol*, 2023, 257: 127504.
- [64] WANG CN, LU YC, XIA BX, *et al.* Complexation of bovine lactoferrin with selected phenolic acids via noncovalent interactions: Binding mechanism and altered functionality [J]. *J Dairy Sci*, 2024, 107(7): 4189–4204.
- [65] CHEN L, CHEN N, HE Q, *et al.* Effects of different phenolic compounds on the interfacial behaviour of casein and the action mechanism [J]. *Food Res Int*, 2022, 162 112110.
- [66] 张雪春, 茹月蓉, 程群, 等. 八种多酚与核桃蛋白相互作用的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(12): 97–104.
- ZHANG XC, RU YR, CHEN Q, *et al.* Studies of interaction between eight polyphenols and walnut protein [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(12): 97–104.
- [67] DICKINSON E. Mixed proteinaceous emulsifiers: review of competitive protein adsorption and the relationship to food colloid stabilization [J]. *Food Hydrocolloid*, 1986, 1(1): 3–23.
- [68] 肖容雍, 李铭, 刘一, 等. 椰子蛋白分级组分制备及理化性质研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(12): 297–303.
- XIAO RY, LI M, LIU Y, *et al.* Study on the preparation and physicochemical properties of *Cocos nucifera* L. protein subcomponents [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(12): 297–303.
- [69] PATIL ND, THAKUR S, BAINS A, *et al.* Exploration of *Calocybe indica* mushroom phenolic acid-kidney bean protein complex: Functional properties, amino acid profiles, *in-vitro* digestibility, and application in vegan product development [J]. *Food Chem*, 2024, 460: 140401.
- [70] WANG YX, TAN B, CHEN C, *et al.* The phenolic profile of walnut meal protein isolate and interaction of phenolics with walnut protein [J]. *Food Res Int*, 2023, 170: 113042.
- [71] KE CX, LIU BS, DUDU OE, *et al.* Modification of structural and functional characteristics of casein treated with quercetin via two interaction modes: Covalent and non-covalent interactions [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 137: 108394.
- [72] PRIGENT S, VORAGEN AGJ, VAN KONINGSVELD GA, *et al.* Interactions between globular proteins and procyanidins of different degrees of polymerization [J]. *J Dairy Sci*, 2009, 92(12): 5843–5853.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



黄雪君, 硕士研究生, 主要研究方向为茶叶精深加工。

E-mail: 3060593287@qq.com

毛建卫, 博士, 教授, 主要研究方向为农林生物质资源全生物利用与高值化利用。

E-mail: zjhzmjw@163.com