

膳食多酚与蛋白质相互作用研究进展

方胥伟, 赵钜阳, 李沛钊

(哈尔滨商业大学 旅游烹饪学院, 黑龙江 哈尔滨 150028)

摘要: 多酚因对人类健康有潜在的积极作用而广泛应用在食品体系中。多酚可与食品体系中的蛋白质通过共价或非共价相互作用形成复合物, 进而影响蛋白质的结构和性质。作者综述了多酚与蛋白质相互作用机制, 及相互作用对蛋白质结构、功能特性、酶活性、氧化性和消化率的影响, 并总结了二者相互作用机制的常见分析方法。最后, 对多酚与蛋白质相互作用的未来研究方向进行了展望。

关键字: 多酚; 蛋白质; 相互作用; 结构; 性质

Research progress on the interaction between dietary polyphenols and proteins

Fang Xuwei, Zhao Juyang, Li Peizhao

(College of Tourism and Cuisine, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

Abstract: Phenols have been widely used in food systems because of their potential positive effects on human health. Furthermore, phenol-protein complexes can be formed in food systems through covalent or non-covalent interactions between phenols and proteins, affecting the structure and properties of proteins consequently. Therefore, the mechanism of phenolic-protein interactions, as well as the structural flexibility, functional properties, enzyme activity, oxidizability and digestibility of proteins were reviewed. Moreover, the common analytical methods to study the mechanism of phenolic-protein interactions were summarized. Finally, the future research direction of phenolic-protein interactions is also prospected.

Keywords: phenols, protein, interaction, structure, properties

作为生命活动的物质基础, 蛋白质不仅提供人体所需营养, 同时也具备一定的保健功能^[1]。但蛋白质结构复杂, 根据其复杂程度, 其结构主要分为一、二、三和四级结构^[2-3]。其性质取决于它的结构, 结构受外界因素的影响较大, 导致其功能和性质发生极大改变, 甚至产生有害物质^[4]。通常蛋白质与食品中的其他分子(如与酚类物质和碳水化合物)之间的相互作用为共价键和非共价键^[5]。

多酚类物质作为天然化合物, 广泛存在于植物细胞中, 是植物代谢的次级产物^[6]。多酚类物质种类很多, 如酚酸、苯乙酮、苯乙酸、羟基肉桂酸、香豆素、萘醌、氧杂蒽酮、芪、类黄酮等^[7]。富含多酚类的食物具有潜在的积极作用, 因此被人们广泛关注研究。Hollman 等^[8]总结了多酚对心血管健康和癌症的影响, 发现多酚在生物体内具有较强的抗氧化活性且抗氧化活性与心血管疾病保护有一定的正相关性。多酚类物质之所以在生物体中具有潜在的积极作用, 是由于其独特的理化性

质,可以与蛋白质、多糖、脂质等大分子结合并产生相互作用,具有与金属离子络合、抗氧化性及清除羟自由基等作用^[9]。

1 多酚与蛋白质相互作用的机理

目前为止,研究人员对多酚与蛋白质相互作用的机理研究相对较多。一些体外研究表明蛋白质可与多酚依靠2种作用力结合,一种为非共价相互作用,另一种为共价结合。其中非共价主要包括疏水相互作用、范德华力、氢键作用力和离子间相互作用如 Von Staszewski等^[12]的研究中发现,多酚类物质与蛋白质相互作用方式主要为非共价键中的疏水相互作用。田鹏^[13]利用荧光光谱法检测茶多酚与角蛋白的相互结合,设置激发光波长参数为285 nm,激发和发射光狭缝均为10 nm,扫描记录300~600 nm的荧光光谱,发现在不同温度和不同pH的条件下茶多酚与角蛋白作用力主要是疏水作用,且温度和pH的升高有利于二者疏水结合。贾晶晶^[2]研究发现绿原酸和阿魏酸与 β -乳球蛋白结合的相互作用力主要为氢键和范德华力,而表没食子儿茶素与 β -乳球蛋白结合的相互作用力主要为疏水相互作用。Shpigelman等^[14]在实验中发现加热的 β -乳球蛋白与茶中的表没食子儿茶素的结合是疏水相互作用和氢键的作用。同样的,Frazier等^[15]研究结果显示儿茶素、葡萄籽原花青素等多酚类物质与蛋白质相互结合是由氢键造成的。

除了上述的非共价键作用力之外,多酚与蛋白质还可以共价键的形式相互作用^[16]。早在1985年就有人提出,酚类物质在一定条件下可以转化为醌类,并可与蛋白质分子上的亲核基团结合形成共价键^[17-18]。Ali等^[19]通过实验证明了咖啡酰奎宁酸和咖啡豆贮藏蛋白之间存在共价键。Rohn等^[20]提出酶和多酚之间也存在共价键。

然而在这两类相互作用力中,非共价键的结合作用较弱,且不稳定,当环境条件改变时(如温度、pH等)会影响二者结合,并可能发生可逆反应,结合物再次分解^[21]。如原花青素与蛋白质的相互作用方式通常认为是非共价键形成的,当温度升高时,

酚类物质被氧化成醌,易于与蛋白质发生共价结合。在碱性条件下,蛋白质变性、解离,增加了与多酚物质结合的作用位点,更易形成不可逆的共价键^[22]。因此,环境条件会严重影响多酚与蛋白质相互作用程度。除了以上2种作用力,蛋白质与多酚的相互作用还会受多酚自身结构。Frazier等^[15]发现相对分子质量高的多酚更容易与蛋白质结合。此外随着多酚分子上羟基基团数量的增加,与蛋白质的结合能力也会增强。

综上,多酚与蛋白质的相互作用主要为非共价键和共价键,其中非共价键作

用占多数。环境条件改变会导致可逆的非共价键向不可逆的共价键进行转化,进一步加强多酚与蛋白质相互作用程度。共价键和非共价键可以同时存在相互作用的过程。

2 多酚与蛋白质相互作用对蛋白质结构

大量研究已经证实了蛋白质与多酚的结合,二者的复合物会影响多酚的生物活性和蛋白质的结构、功能特性,影响酶活性,以及影响蛋白质的氧化性和消化率。

2.1 改变蛋白质的结构和功能特性

已有一些研究表明,当多酚与蛋白质结合时,其复合产物会阻断一些必需氨基酸的生成并影响氨基酸的作用。Rawel 等^[24]提出,与大豆蛋白反应的酚酸和类黄酮可能会阻断蛋白质分子中赖氨酸、色氨酸和半胱氨酸残基,从而降低必需氨基酸的含量及赖氨酸和色氨酸的可利用性。刘勤勤等^[25]利用荧光光谱、紫外-可见光谱和傅里叶变换红外光谱法就茶多酚与大豆分离蛋白的相互作用机制进行了研究,发现茶多酚与大豆分离蛋白相互作用较强,并且茶多酚会导致蛋白质的二级结构发生改变。但并不是所有的蛋白质都会受到酚类物质的影响,如 Petzke 等^[26]用绿原酸处理 β -乳球蛋白,大鼠实验结果表明二者相互作用不会影响大鼠生长过程中必需氨基酸的含量及蛋白质的品质。这种矛盾的结论为多酚与蛋白质的结合受到蛋白质种类的影响,也有可能是体外与大鼠体内实验具有一定差别。

除了上述的影响外,多酚还会影响蛋白质的功能特性。多酚与大豆蛋白相互作用会对大豆蛋白功能性质产生影响,郭兴凤等^[27-28]报道了茶多酚对大豆分离蛋白的凝胶性、起泡性等功能性质的影响,茶多酚可以提高大豆分离蛋白的起泡性及乳化性。赵玉红等^[29]在研究樟松子酚与明胶和大豆分离蛋白的研究中表明,其复合产物提高了蛋白质的功能稳定性,从而使得变性转变温度提高。此外酚类物质可以提高蛋白质的发泡能力并增强泡沫的稳定性^[30-31]。这一性质的改变可将多酚-蛋白质的复合产物进一步应用于食品或其他领域中。

2.2 对蛋白质其他性质的影响

2.2.1 抑制酶活性

关于酶的本质,多数人认为其是由蛋白质组成的,这种完全由蛋白质构成的酶,称为单成分酶此外,多酚与简单蛋白酶相互作用可以形成复合物,进而影响蛋白酶活性。孙贺^[36]研究了4种不同种类的多酚物质对生物体内2种主要的蛋白酶类消化酶——胃蛋白酶和胰蛋白酶活性的影响,结果显示,多酚与蛋