

乳清蛋白的特性及应用

刘晶¹, 韩清波²

(1. 河北经贸大学生物科学与工程学院, 河北 石家庄 050061;

2. 石家庄三鹿集团股份有限公司, 河北 石家庄 050071)

摘要: 乳清蛋白具有一定的功能特性和生物学活性, 在食品行业中应用越来越广泛。通过改性, 可以显著改善乳清蛋白的功能特性, 如热稳定性、热凝胶特性、乳化特性等。蛋白变性影响乳清蛋白的特性, 本文论述了乳中成分和环境条件对变性的影响。乳清蛋白在食用膜、乳品检测、蛋白提纯等方面的综合利用充分体现了其在食品行业中良好的市场前景。

关键词: 乳清蛋白; α -乳白蛋白; β -乳球蛋白; 功能特性; 综合利用

Characteristics and Application of Whey Protein

LIU Jing¹, HAN Qing-bo²

(1. Biological Science and Engineering Institute, Hebei University of Business and Economics, Shijiazhuang 050061, China

2. Shijiazhuang San Lu Group Co. Ltd., Shijiazhuang 050071, China)

Abstract: Whey protein has some functional characteristics and biological activeness, and has been applied in food industry more and more wide. Functional characteristics could be improved markedly by modification, such as heat stability, heat gelation, emulsification etc. Protein denaturation could influence the characteristics of whey protein, and the effect of components in milk and circumstances on denaturation was discussed. Whey protein has well market foreground in food industry because of the utilization on edible membrane, milk checkout, protein purification and so on.

Key words whey protein; α -lactalbumin; β -lactoglobulin; characteristics; utilization

中图分类号: TS253.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)07-0535-03

1 乳清蛋白的生产

大约70%~80%的乳清蛋白是 α -乳白蛋白和 β -乳球蛋白这两种小球蛋白。其他的蛋白成分包括凝乳乳清(大糖肽)、牛乳血清白蛋白、乳铁转移蛋白、免疫球蛋白、磷脂蛋白以及大量的生物活性因子和酶等^[1]。

美国每年由于制作干酪而产生的乳清达到3300万吨, 全世界达到11000万吨, 在美国仅有55%的乳清得到进一步的加工^[2]。处理乳清很困难, 且费用高, 因为它具有很高的BOD值。生产新的高附加值产品对乳清蛋白的发展很重要。目前, 乳清蛋白粉是婴儿配方奶粉的主要辅料, 此外, 还有将乳清蛋白应用于运动饮料和快餐的报道。将乳清蛋白加入快餐等挤压膨化食品中时, 未经质构化的乳清蛋白很难满足要求, 尤其是在膨胀率及脆裂度等方面有缺陷。因为蛋白的加入增加了淀粉类产品中交联部位的数量, 减少了淀粉基质的比重, 从而产生难于延伸的较硬的外壳。Onwulata等人先对乳清蛋白进行质构化处理, 然后再将其与其他原

料混合, 从而改善产品的功能特性^[3]。研究发现, 在50℃以下挤压乳清分离蛋白时, 其功能性和消化率等保持不变, 在75、100℃条件下发生了变化。为了得到良好的质构化蛋白, 加热温度应高于100℃。

研究人员发现, 通过生物技术改良乳清, 可以生产品质优良的乳清蛋白。Briczinski等人通过乳清发酵减少乳糖含量, 降低BOD值的方法来生产乳清浓缩蛋白, 从而减少了处理乳清的成本^[2]。其工艺如下: 风味酶水解2%~4%乳清蛋白; 灭酶; 38℃、pH5厌氧发酵24~48h(90%的乳糖被利用); 74℃、15s灭菌; 40000r/min离心除去菌体细胞; 超滤除去盐与乳糖; 冻干。随着对乳清蛋白功能特性及生物学特性的挖掘, 乳清蛋白的应用空间将更广阔。

2 乳清蛋白的特性

2.1 功能特性

酶解和热处理可以有效地改变乳清蛋白的结构和功

收稿日期: 2007-05-21

作者简介: 刘晶(1974-), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为乳与乳制品加工。

能特性。加热处理可促使球状乳清蛋白展开, 形成无规则卷曲的构象, 然后聚合。这些反应受加热条件(温度、升温速率、维持时间等)和化学反应环境条件(pH、离子强度、钙离子、乳糖、蛋白浓度等)的影响。热处理改变了乳清蛋白的溶解性、起泡性和凝胶温度。Britten和Giroux采用一种广谱的蛋白酶(*A. oryzae*)对乳清蛋白进行酶解, 当水解度达到5.1%时, 50%的 β -乳球蛋白水解了, 而 α -乳白蛋白和牛乳血清白蛋白都没有受到酶的影响^[4]。加热酶解产物可形成大大小小的聚合物, 大小的比例取决于加热时蛋白的水解度和pH值。胰蛋白酶水解浓缩乳清蛋白形成的 β -乳球蛋白41~60和21~40的肽链产物可以改善乳清蛋白的乳化性质。酶解乳清蛋白可以显著改善乳清蛋白在酸性饮料中的稳定性、热稳定性和热凝胶特性。此外酶解乳清蛋白还具有一定的生物活性, 如表1所示。

表1 β -乳球蛋白和 α -乳白蛋白酶水解产物中的生物活性肽^[6]
Table 1 Biological active peptides in hydrolyzed product of α -lactoalbumin and β -lactoglobulin

蛋白肽	生物活性
β -LG 9-14、 β -LG 15-19、 β -LG 15-20	ACE(血管紧张素)抑制作用
β -LG 22-25	ACE抑制作用、杀菌作用
β -LG 25-40	杀菌作用
β -LG 32-40	ACE抑制作用
β -LG 71-75	降低胆固醇
β -LG 78-80	ACE抑制作用
β -LG 78-83	杀菌作用
β -LG 81-83	ACE抑制作用
β -LG 92-100	杀菌作用
β -LG 94-100	ACE抑制作用
β -LG 102-105	肌肉收缩、ACE抑制作用
β -LG 106-111、 β -LG 142-14、 β -LG 142-148	ACE抑制作用
β -LG 146-149	肌肉收缩
α -LA 1-5、 α -LA 17-31+109-104、 α -LA 61-68+75-80	杀菌作用
α -LA 50-52	ACE抑制作用
α -LA 50-53	鸦片样物质、
α -LA 51-53	免疫调控
α -LA 99-108、 α -LA 104-108、 α -LA 105-110	ACE抑制作用

乳清蛋白的改性可以改善其功能特性, Li和Enomoto等人用麦芽五糖与乳清蛋白发生美拉德反应, 然后用焦磷酸盐使其发生磷酸化反应^[5]。通过改性, 热溶稳定性和磷酸钙溶解稳定性大大提高了, 凝胶特性如硬度、弹性强度、热凝胶的持水能力等也显著改善。

乳清蛋白与乳中其它成分的相互作用对乳制品品质有一定影响。Singh等人论述了乳清蛋白与乳中酪蛋白胶束、矿物质、脂肪球等的相互作用^[7]。一方面这种相互作用可以使乳清蛋白进入干酪增加产量, 另一方面

乳清蛋白影响了凝乳过程, 对产品的质构和风味有不良影响。但热变性和未变性的 α -乳白蛋白、变性的 β -乳球蛋白可以激活血纤维蛋白溶解酶原活化剂, 从而减少干酪的成熟时间。因此, 综合起来, 正面影响大于风味与质构的不良影响^[8]。

2.2 乳清蛋白的变性

Wit采用动力学方法将乳清蛋白中乳球蛋白的变性分为两个连续的过程: 一是蛋白的展开; 二是蛋白凝集^[9]。前者通过差示扫描量热法进行测定, 后者采用凝胶渗透色谱法进行分析。通过动力学分析, 乳清蛋白的热变性是可以预测的。变性的乳清蛋白以两种方式存在: 可溶性蛋白聚合物和在酪蛋白胶束表面凝集^[10]。

在中性条件下, 乳清蛋白中乳白蛋白变性温度最低, 为62℃, 牛血清白蛋白为64℃, 免疫球蛋白为72℃, β -乳球蛋白为78℃。在85℃时, β -乳球蛋白的变性比 α -乳白蛋白迅速。影响乳清蛋白变性的因素很多。乳糖的存在会提高乳清变性的最低温度。在其它温度下, 热处理对 β -乳球蛋白的影响也显著于 α -乳白蛋白。由于 α -乳白蛋白在冷却条件下可以复性, 因此它被归为乳清蛋白中热稳定性最好的蛋白^[11]。但是, Wit和Klarenbeek发现, 虽然纯化的 α -乳白蛋白在冷却时可以复性, 但在加热处理过的乳清蛋白浓缩物中, α -乳白蛋白则不会发生这种现象^[12]。降低pH值可以显著改变乳清蛋白的变性程度: β -乳球蛋白(85℃, pH3)、 α -乳白蛋白(58.6℃, pH3.5)。

Ju Zhi yong等人探讨了乳清蛋白的聚合对蛋白变性的影响, 钙盐、酸、蛋白酶可使乳清蛋白预聚合^[13]。通过差热分析, 聚合乳清蛋白仅有一个吸收峰, 说明聚合物的一个峰代替了 β -乳球蛋白、 α -乳白蛋白变性形成的两个峰; 蛋白的聚合使热焓值升高, 聚合物的变性温度随之提高; 聚合物的变性温度范围由原来的20℃左右变到10℃左右。Hollar和Parris研究发现, 在WPC65(乳清浓缩蛋白, 含65%蛋白)中, 加入低热脱脂奶粉, 可以限制乳清蛋白变性^[11]。随着WPC65中钙含量的增高, 形成更多的不溶性沉淀, 可溶性聚合物形成较少。当pH升高时, 乳清蛋白变性加剧, 形成更多的可溶性聚合物和不溶性沉淀。

酪蛋白对乳清蛋白的变性有一定影响, 向乳清蛋白中添加5% α -酪蛋白可降低乳清蛋白的变性温度2~3℃。 κ -酪蛋白不会影响BSA和 α -乳白蛋白的变性, 但可以降低 β -乳球蛋白的变性温度3℃。 β -酪蛋白则无影响^[14]。

2.3 乳清蛋白的风味

液态乳清可加工成乳清粉、乳清浓缩蛋白(35%~80%蛋白)、乳清分离蛋白(>90%蛋白)。纯的乳清蛋白没有特别味道, 但乳清蛋白可以与风味物质结合使

蛋白具有发酵味、酸味、苦味等不良风味,从而限制乳清蛋白制品的使用^[15]。乳清蛋白在酸性条件下会有苦味。Sano 等人研究发现,乳清分离蛋白(WPI)在 pH3.5、乳清加工蛋白(PWP)在 pH7.0 和乳清加工蛋白(aPWP)在 pH3.5 的苦味阈值分别为 1.5、1.0、0.7mg/ml^[16]。

3 乳清蛋白的综合利用

随着对乳清蛋白研究的不断深入,其应用越来越广泛。以乳清蛋白为原料可以制作可食用膜。转谷氨酰胺酶可以催化乳清蛋白的交联促进膜的形成。乳清分离蛋白溶液的热变性可以促进这一反应。但直接采用转谷氨酰胺酶和乳清分离蛋白进行工业化生产的成本太高。Banerjee 和 Chen 等人采用蛋白含量低的乳清浓缩蛋白为主料,用甘油作为增塑剂生产可食膜,其阻水蒸气的性能优于乳清分离蛋白和一些酪蛋白酸盐制成的膜;其抗张强度优于一些酪蛋白酸盐制成的膜^[17]。蛋白纯度越高,膜的强度越大。由于采用此法制成的膜成本大大降低,因此成为高附加值利用乳清的有效方式。

添加大豆蛋白等非乳蛋白是牛奶掺假的一种常用手段。测定乳清蛋白与乳中蛋白含量的比值可以检测蛋白掺假。Miralles 等人采用毛细管电泳法检测出此值,与其他光谱方法所得结果相近^[18]。此外,研究人员利用乳清蛋白的特性分离其中的成分。胃蛋白酶和胰凝乳蛋白酶难于分解牛乳中 β -乳球蛋白,有不到1%的 β -乳球蛋白被胃蛋白酶分解,而 α -乳白蛋白则可被胃蛋白酶分解。Kinekawa 等人利用这一原理提纯 β -乳球蛋白^[19]。他们向乳清蛋白中加入猪的胃蛋白酶(200:1, W/W),把混合物在 37℃、pH2.0 培养 60min,用硫酸铵沉淀 β -乳球蛋白,沉淀物采用渗析膜(20kDa, 毛孔孔径)进行渗析,或用超滤膜(30kDa, 毛孔孔径)进行过滤。通过仪器分析,所得的 β -乳球蛋白与标准品没有差别。

以上仅仅是乳清蛋白应用及特性中的一部分,随着研究的深入,生产性能好、附加值高的乳清蛋白产品将是今后的发展趋势。

参考文献:

- [1] GELFFREY W, SMITHERS F, JOHN B, et al. Copeland et al. New opportunities from the isolation and utilization of whey proteins[J]. *J Dairy Sci*, 1996, 79: 1454-1459.
- [2] BRICZINSKI E P, ROBERTS R F. Production of an exopolysaccharide-containing whey protein concentrate by fermentation of whey[J]. *J Dairy Sci*, 2002, 85: 3189-3197.
- [3] ONWULATA C I, KONSTANCE R P, COOKE P H, et al. Functional-ity of extrusion-texturized whey proteins[J]. *J Dairy Sci*, 2003, 86: 3775-3782.
- [4] BRITTEN M, GIROUX H. Effect of pH during heat processing of partially hydrolyzed whey protein[J]. *J Dairy Sci*, 1994, 77: 674-684.
- [5] LI C P, ENOMOTO H, OHKI S, et al. Improvement of functional properties of whey protein isolate through glycation and phosphorylation by dry heating[J]. *J Dairy Sci*, 2005, 88: 4137-4145.
- [6] GAUTHIER S F, POULIOT Y. Functional and biological properties of peptides obtained by enzymatic hydrolysis of whey protein[J]. *J Dairy Sci*, 2003, 86: 78-87.
- [7] H SINGH, WAUNGAN A. Influence of heat treatment of milk on cheese making properties[J]. *Int Dairy J*, 2001(11): 543-551.
- [8] RIPPEL K M, NIELSEN, HAYES K D. Effects of native and denatured whey proteins on plasminogen activator activity[J]. *J Dairy Sci*, 2004, 87: 2344-2350.
- [9] DE J N, WIT. Thermal stability and functionality of whey protein[J]. *J Dairy Sci*, 1990, 73: 3602-3619.
- [10] VASBINDER A J, FRED V D V. Gelation of casein-whey protein mixtures[J]. *J Dairy Sci*, 2004, 87: 1167-1176.
- [11] HOLLAR C M, PARRIS N. Factors affecting the denaturation and aggregation of whey proteins in heated whey protein concentrate mixtures [J]. *J Dairy Sci*, 1995, 78: 260-267.
- [12] DE WIT J N, KLARENBEK G. Effects of various heat treatments on structure and solubility of whey proteins[J]. *J Dairy Sci*, 1984, 67: 2701.
- [13] JU Z Y, HETTIARACHCHY N, KILARA A. Thermal properties of whey protein aggregates[J]. *J Dairy Sci*, 1999, 82: 1882-1889.
- [14] MARIE P, PETR D. Thermal denaturation of whey protein in mixtures with caseins studied by differential scanning calorimetry[J]. *J Dairy Sci*, 1990, 73: 590-600.
- [15] CARUNCHIA WHETSTINE M E, CROISSANT A E, DRAKE M A. Characterization of dried whey protein concentrate and isolate flavor[J]. *J Dairy Sci*, 2005, 88: 3826-3839.
- [16] SANO H, EGASHIRA T, KINEKAWA Y, et al. Astringency of bovine milk whey protein[J]. *J Dairy Sci*, 2005, 88: 2312-2317.
- [17] BANERJEE R, CHEN H. Functional properties of edible films using whey protein concentrate[J]. *J Dairy Sci*, 1995, 78: 1673-1683.
- [18] MIRALLES B, RAMOS M, AMIGO L. Influence of proteolysis of milk on the whey protein to total protein ratio as determined by capillary electrophoresis[J]. *J Dairy Sci*, 2003, 86: 2813-2817.
- [19] YOH ICHI K, NAOFUMI K. Purification of β -lactoglobulin from whey protein concentrate by pepsin treatment [J]. *J Dairy Sci*, 1996, 79: 350-356.