

改善蛋白质营养性和功能性的方法

杭州食品厂 郦伟章

摘 要

本文综述了改善蛋白质营养性和功能性的几种处理方法,以及有关理论问题,并着重介绍了水解蛋白质应用,及其分子量大小与它的效果之间相互关系。

改变天然的动、植物蛋白质的物化性和功能性(包括起泡性、乳化性和凝胶性等),以满足食品加工和食品营养性的需要,已成为当今经济发达国家中一些食品专家和营养学家研究的课题。目前,用于改性蛋白质的方法大致有以下几种:(1)选择合适的酶水解蛋白质为肽化合物;(2)用醋酸酐或琥珀酸酐进行酰基化反应;(3)增加蛋白质分子中亲水性基团。现将这些处理方法分别介绍如下:

一、蛋白质有限水解处理

水解蛋白质为肽化合物有三条工艺路线:一是酸水解;二是碱水解;三是酶水解。三种方法相比,酶水解蛋白质的方法最为理想,具有水解时间短,产物颜色浅,容易控制水解产物分子量的大小等优点。常用于水解蛋白质的酶有木瓜蛋白酶、真菌蛋白酶、胰酶和胃蛋白酶等。其中前三种酶在偏碱性介质中有最大活性;胃蛋白酶则不然,这是一种酸性蛋白酶,其一级结构类似于凝乳酶,用它水解蛋白质时的适宜pH为2左右,但对少数几种合成多肽水解时的适宜pH范围为3~4.5。从食用角度考虑,蛋白质水解产物不要求生成氨基酸。实验表明,人体饮食蛋白质后,在未分解为游离氨基酸之前已大部分被吸收,所以实际上只要水解为平均分子量900道尔顿的低肽物质就可以

了。

果汁饮料中已有加入用牛奶或脱脂奶粉制得的水解蛋白,以提高饮料的营养价值。牛奶水解的步骤是:先将底物加水稀释成约含8%蛋白质,在缓慢搅拌下,用OH型Rexyn202树脂调整其pH8.0~8.5之间,用粗布过滤,除去树脂,加热滤液到50℃时,加入蛋白质量6%的木瓜蛋白酶,保持50℃,连续搅拌3~4小时。水解过程中,应经常测量水解液的pH值,使稳定在pH8.0~8.5之间,否则应加入OH型Rexyn树脂进行调整。水解度测定:取水解液2份,其中1份测定总氮量;另一份用12%Cl₃CCOOH处理后,离心、分离出沉淀物,取上清液,测定氮量。按下式计算水解度:

$$\text{水解度}(\%) = \frac{\text{上清液中氮量}}{\text{总氮量}} \times 100\%$$

水解结束后,加热水解液到80℃,保持15分钟,使酶失去活性。杀酶后的水解液中加入蛋白质量的20~50%的活性炭,室温下低速搅拌2小时,用1号滤纸过滤,过滤时应预先在滤纸上铺一薄层活性炭,滤液再用OH型Rexyn202树脂调整pH8.0~8.5之间,过滤,除去树脂。滤液用富马酸调整pH到6.8,然后用喷雾法干燥,即为牛奶水解蛋白质。

牛奶经水解后,蛋白质、钙和核黄素含量略有降低。结果如表1所示。

表1. 脱脂奶水解前后成分测定结果比较

样 品	蛋白质	乳糖	灰分	钙	氯	核黄素
水解前脱脂奶	36%	53.8%	8.2%	1.4%	1.3%	15.7mcg/g
水解后脱脂奶	32.6%	56.7%	9.0%	1.2%	0.5%	12.5mcg/g

分析测定牛奶水解蛋白质中氨基酸含量,发现苯丙氨酸和酪氨酸都比水解前有所降低,这与活性炭吸附有关。因这两种氨基酸都是疏水性的,当水解液用活性炭脱色时,部分被留在活性炭上;另外,蛋氨酸和苏氨酸量也略有减少。牛奶水解蛋白质中必需氨基酸总量比水解前的要低2~3%,但仍高于世界粮农组织规定的必需氨基酸总量不得低于36.0%的暂行标准。脱脂牛奶经水解处理后,营养价值变化不大,结果见表2所示。

表2. 牛奶水解蛋白质的营养价值比较结果

样 品	相对营养性	蛋白质效价
酪 朊	100	2.50
脱 脂 奶	102	2.50
脱脂奶水解物	99	2.45

脱脂奶水解物无论在中性或酸性介质中都是100%溶解的,因此用它配制的果汁饮料仍是透明清沏的。用量为5%(按果汁固体量计)脱脂奶水解物,感官上与对照物比较没有什么

明显区别,营养价值却大有提高。

脱脂奶水解物还可作为胃和食道患疾严重病人的疗效食品。这些病人往往由于饮食不便造成营养不良,很难恢复健康或延长寿命。牛奶本身营养价值较高,水解后,成为极易消化和吸收的食物,非常适合于上述病人饮用。

二、蛋白质的酰基化反应

蛋白质的酰基化反应是在碱性介质中,用乙酸酐或琥珀酸酐完成的。此时中性的乙酰基或阴离子型的琥珀酸酐结合在蛋白质分子中亲核的残端(如ε-氨基、巯基、酚基、咪唑基等)上。引入大体积的乙酰基或琥珀酸根后,由于蛋白质的净电荷增加,分子伸展,离解为亚单位的趋势增加,所以溶解度、乳化力和脂肪吸收容量都能获得改善。如燕麦蛋白质分离物经酰基化后,功能性大为改善,结果如表3所示。

从表3可知,燕麦蛋白质酰基化后,乳化活性指数和乳液稳定性都比没有酰基化的大,其中琥珀酰化的又比乙酰化的大。酰基化能提高

表3. 酰基化和未酰基化的燕麦蛋白质分离物功能性比较结果

样 品	乳化活性指数(m/g)	乳液稳定性(%)	持水能力	脂肪结合力	堆积密度(克/毫升)
燕麦蛋白质	32.3±1.6	24.6±0.5	1.8—2.0	127.2±0.7	0.45±0.01
乙酰化燕麦蛋白质	40.2±1.1	31.0±1.2	2.0—2.2	166.4±1.3	0.50±0.02
琥珀酰化燕麦蛋白质	44.2±1.4	33.9±0.4	3.2—3.4	141.9±1.4	0.52±0.01
乳清蛋白质	52.2±1.2	17.8±0.1	0.8—1.0	113.3±2.0	—

蛋白质持水性和脂肪结合力,这是由于新接上去的羰基与邻近原来存在的羰基之间产生了静电排斥作用,引起蛋白质分子伸展,增加与水结合的机会,类似情况,在酰基化的豌豆蛋白质分离物中也同样可观察到,因此测得的各功

能性项目也都比酰基化前的高。

酰基化燕麦蛋白质的氮溶解度一般比未经酰基化的大,但在pH3.0的介质中,接入酰基量多的溶解度低于酰基化前的样品,另外,琥珀酰化的无论加入酰基试剂多少,氮溶解度都

比原始样的低。

蛋白质酰基化反应还能除去一些抗营养性物质，如有许多油籽和豆类食物中蛋白质常与植物结合在一起（见图1）而植酸是一种抗营养的物质，在酸性介质中已能与钙、铁、镁和锌等形成非常稳定的络合物（见表4所示），使这些金属元素的生理作用大为降低或变成不能被人体所利用。所以有人认为，某些以豆类或谷物为主要口粮的地区，居民体内缺乏上述这些元素，这是由植酸造成的，酰基化能降低油籽或豆类、蛋白质分离物中植酸含量，主要是蛋白质接入酰基试剂后，对蛋白质—植酸的结合产生了较大位阻，再一点是植酸—蛋白质—矿物质三元络合物（见图1）的稳定性遭到破坏，使其离解为可溶性的蛋白质盐（因在碱性介质中完成酰基化反应）和不溶性的植酸钙。

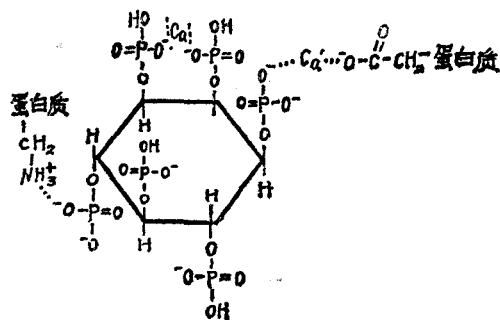


图1. 植酸与矿物质和蛋白质相互作用

表4. 植酸与金属离子形成络合物的稳定常数 (10gk)

pH值	金属离子						
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
1	8.47	8.63	9.21	16.45	1.33	2.59	15.50
2	10.28	8.73	9.83	16.30	2.66	2.98	15.43
3	9.56	9.73	10.41	16.84	2.12	2.08	15.50
4	10.65	10.02	10.43	17.21	7.17	3.84	15.85
5	10.77	10.05	10.85	17.35	15.54	13.94	14.96
6	10.55	10.87	10.91	17.63	15.27	14.92	15.05

这里以油菜籽粕为原料，举例介绍蛋白质酰基化处理的方法：取油菜籽粕粉加水调成20%(W/V)分散体，加入琥珀酸酐(0.0183~

0.186克/克蛋白质)或乙酸酐(0.0183~0.186克/克蛋白质)，用6N NaOH调整pH8.5，室温下进行酰基化反应1小时，离心，取上清液，用1N HCl调整pH3~3.5，搅拌15分钟，使析出蛋白质。然后用1000×G重力加速度下离心25分钟，弃去上清液，沉淀用去离子水(1份沉淀加入5份水，V/V)洗涤二次，离心，弃去洗涤水。取浆状沉淀物用冰冻干燥或滚筒干燥。并粉碎成能通过100目的筛子，即为植酸含量低而功能性得到改善的油菜籽蛋白质分离物。

三、在蛋白质分子中增加亲水性基团

改善蛋白质的功能性除进行有限水解外，还可用增加亲水性基团来达到，对此目前已提出两种方法：一是在蛋白质本身分子中脱去胺基，如将谷氨酰胺基和天冬酰胺基转化为谷氨酰基和天冬酰基；二是在蛋白质分子中接入亲水性氨基酸残基、糖基或磷酸根。在小麦和谷类食物的蛋白质分子中谷氨酰胺基占总氨基酸量有多到1/3，它对蛋白质性质有很大影响。在高温下，保持pH8~9，可完成谷氨酰胺基的脱胺作用，但缺点是可能同时产生一些消旋和消去作用。另外，如用生化法脱胺，目前还未发现有足够专一性的酶。Puigserver等人用N-羟基琥珀酰亚胺法，将天冬氨酸与酪氨酸结合，发现每克分子酪氨酸最多可接上10个天冬氨酸基，产物的粘度和溶解度都与原先的有明显不同。

蛋白质的磷酸化也可用于改善蛋白质的功能性。多数情况下，都是单独接入一个磷酸根。Woo等人曾将氯化磷接到β-乳球蛋白、酪氨酸和溶菌酶上。Sung等人报告，用三偏磷酸钠可成功地对大豆蛋白进行磷酸化。Mathesis和Whitaker借还原性烷基化作用，将3-磷酸甘油醛与蛋白质作用，使其与磷酸根共价结合。在43%相对湿度，25℃条件下，磷酸化酪氨酸比未磷酸化的吸水性要大，而溶解度比酪氨酸的低，这可能是蛋白质发生了交联作用。

玉米醇溶朊的营养价值较低, *Tetrahymena thermophili* 试验, 相对增长率(以酪朊作参考) 只有4.5%, 所含色氨酸和赖氨酸量几乎接近零, 苏氨酸是它的第三有限必需氨基酸。然而若有10倍量摩尔比值(与玉米醇溶朊之比值) 色氨酸存在下, 将玉米醇溶朊进行磷酸化处理, 则 *T. thermophili* 相对增长率可提高到22.2%; 如果同时加入色氨酸和赖氨酸, 并保持与玉米醇溶朊的摩尔比值分别为5和10, 再经磷酸化, *T. thermophili* 相对增长率就猛增到48.8%。

玉米醇溶朊在pH低于1.5和 pH 3.3~7.8之间是不溶于水的, 在pH2.5时也不过只有50%溶解度, 它要在强碱性(pH11.7) 介质

中, 才能几乎全部溶解。若将玉米醇溶朊接入磷酸盐和必需氨基酸, 它的pH——溶解度曲线将发生明显变化, 比原先的易溶于水。

磷酸化后玉米醇溶朊的乳化性也大有提高, 在pH0.6~11之间, 未磷酸化的玉米醇溶朊的乳化活性指数相当小, 当每摩玉米醇溶朊接上0.98摩磷及增加1.05%色氨酸和0.42%赖氨酸量, 保持pH5~6之间, 它的乳化活性指数可高达600以上, 效果已与酪朊相当。

参 考 文 献

1. JAOCS 64:1:1704, 1987.
2. Food Science 47:6:1895, 1982.
3. Food Science 48:3:897, 1983.
4. Cosmetics & Toiletries, 103:7:57, 1988.

酵母的自溶作用

华南理工大学 宁正祥

提 要

本文对酵母的自溶过程、诱导因素、自溶细胞的宏观和微观结构变化、自溶酶类及作用机理等方面进行了述评。

酵母繁殖快、产率高、易培养, 其菌体蛋白质含量高, 维生素丰富。但由于酵母菌体含有难以消化的厚细胞壁及高的核酸类物质, 致使其生物效价低, 限制了酵母的直接食用价值。利用酵母的自溶作用将酵母生物大分子水解为各种生物小分子物质, 是提高单细胞蛋白生物效价、生产美味酵母食品的一条有效途径。

有关细菌自溶的报告很多, 但关于酵母自溶作用的研究报告则相对较少。二者虽同属微生物, 但在自溶特性上存在有明显的区别。本文拟对酵母的自溶过程、各种诱导因素、自溶

酶类的定位及作用机理等问题进行综述。

自溶作用的类型

微生物的自溶是在微生物自身水解酶类的作用下的细胞自身消解过程。一般分为诱导自溶和自然自溶。采用各种物理、化学或生物学方法处理, 可引起微生物在任何发育阶段产生自溶, 称为诱导自溶。非人为因素引起的自溶则为自然自溶。根据起主要作用的自溶酶类及自溶发生的主要部位, 又可将自溶过程大体分为两种类型: 一是外自溶型(exo-type autolysis)。起主要作用的自溶酶类是细胞内的