

防龋齿口香糖中糖醇类成分对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀性能的影响

胡志和, 庞广昌, 陈庆森

(天津市食品生物技术重点实验室 天津商学院食品科学与工程系, 天津 300134)

摘要: 防龋齿口香糖常用糖醇类成分(木糖醇、山梨醇、甘露醇)及热加工条件等对酪蛋白磷酸肽(CPPs)延缓磷酸钙沉淀形成能力的影响进行研究。研究表明温度在 100℃ 以下时, 对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀的能力没有太大的影响。当浓度在 2%~14% 范围内, 甘露醇对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀的能力有增强作用; 山梨醇对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀的能力有减弱作用; 而木糖醇在浓度小于 6% 时对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀的能力有增强作用, 大于 6% 有减弱作用。

关键词: 酪蛋白磷酸肽; 口香糖; 糖醇; 延缓磷酸钙沉淀

Effect of Ingredient of Polyols in Chewing Gum Prevention Caries on the Capability of CPPs Postponing Calcium Phosphate Depositing

HU Zhi-he, PANG Guang-chang, CHEN Qing-sen

(The Tianjin Key Laboratory of Food and Biotechnology, Department of Food Science and Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: In this paper, the effects of ingredient of polyols (xylitol, sorbitol, mannitol) in prevention chewing gum caries and heating conditions of the chewing gum processing on the capability of CPPs postponing calcium phosphate depositing were studied. The results of study showed that it is not effective on the capability of CPPs postponing calcium phosphate depositing when the temperature is lower than 100℃. When the CPPs concentration is within 2%~14%, the capability of CPPs postponing calcium phosphate depositing is enhanced along with the increase of mannitol concentration, and weakened along with the increase of sorbitol concentration, and also enhanced when concentration of xylitol is lower than 6% and also weakened when the concentration is higher than 6%.

Key words casein phosphopeptides(CPPs); chewing gum polyols; postponing calcium phosphate depositing

中图分类号: R151.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)04-0055-04

由于膳食结构的原因, 造成我国老年及儿童缺钙、缺铁现象严重。据报道, 老年人骨质疏松的发病率女性高达 50%, 男性为 10%~13%, 儿童因缺钙引起的佝偻病发病率高达 20%~50%, 有的地区学龄前儿童缺铁性贫血患病率高达 53.85%, 妊娠末期妇女为 14.9%, 中年妇女缺乏症为 33.5%^[1]。寻求一种天然的活性促钙、铁吸收因子已迫在眉睫。酪蛋白磷酸肽(casein phosphopeptides, 简称 CPPs)是牛乳酪蛋白经酶解、分离、纯化而制得的活性肽产品, 其核心结构为磷酸丝氨酸簇[—Ser(P)—Ser(P)—Ser(P)—Glu—Glu—]。由于它含有三个磷酸基,

可以和金属离子, 特别是钙离子结合形成可溶性复合物, 这种复合物的形成一方面可以有效的避免钙在小肠的中性或微碱性环境中形成沉淀, 另一方面它可以在没有维生素 D 参与的情况下被肠壁细胞吸收, 所以它是目前国内外研究最多的, 也是最有效的促钙吸收因子^[2], 同时, 该结构可抵御酶的下一步水解, 有效的与钙离子形成可溶性复合物, 防止产生不溶性磷酸钙, 增强肠道对钙的吸收率^[3]。经研究发现, CPPs 具有如下功能^[4~8]: ① 促钙吸收功能; ② 防龋齿功能; ③ 防止矿物质丢失的功能; ④ 促进动物体外受精功能。因此作

收稿日期: 2006-02-09

基金项目: 天津市重大科技攻关项目(033121011)

作者简介: 胡志和(1962-), 男, 教授, 研究方向为食品科学。

为钙铁强化剂, 应用于改善钙铁营养的功能食品, 可以发挥如下作用^[9]: ① 促进成长期儿童牙齿的发育; ② 预防和改善骨质疏松症; ③ 促进骨折患者的康复; ④ 预防和改善缺铁性贫血。

口香糖是人们喜欢的休闲食品, 具有清新口腔, 促进唾液分泌等特点, 本研究的目的是在口香糖中加入 CPPs, 使之具有 CPPs 所具有的功能。同时对防龋齿口香糖中常用的糖醇类成分山梨糖醇、木糖醇、甘露糖醇及热加工条件等对 CPPs 的阻止磷酸钙沉淀的功能进行研究。

1 材料与方法

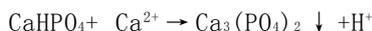
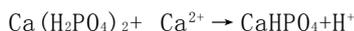
1.1 主要原材料与试剂

CPPs 粉、氯化钙、氢氧化钠、磷酸二氢钠、山梨糖醇、木糖醇、甘露糖醇。

1.2 主要方法

1.2.1 温度对 CPPs 阻止磷酸钙沉淀影响

原理: 在有 Ca^{2+} 和 H_2PO_4^- 存在的溶液体系中, 可进行下列反应^[10~13]:



该反应有 H^+ 释放出来, 为使反应体系的 pH 保持在 8.0, 通过计算加入 NaOH 的量, 可以确定反应体系中 CPPs 阻止磷酸钙沉淀形成的效果。通过反应可以看出加入 CPPs 后, 由于其与钙结合可减弱 Ca^{2+} 与 H_2PO_4^- 的反应, 减少 H^+ 的释放, 从而降低 NaOH 溶液的耗用量。

方法: 分别称取 CPPs 0.25g, 将样品用蒸馏水在容量瓶中溶解成 25ml 的溶液, 配成 10mg/ml 的样品液, 后将样品分别置于 20、40、60、80、100℃ 水浴中恒温加热 30min, 分别取上述各溶液 2ml 置于 100ml 体系烧杯中。同时在体系中加入适量的磷酸二氢钠, 使其终浓度为 0.008mol/L, pH 值为 8.0, 而 CPP 的最终浓度为 0.2g/L。溶液保温至 37℃ 后加入 CaCl_2 , 使之终浓度达 0.008mol/L 时。立即用 0.05mol/L 的 NaOH 将反应体系 pH 调至 8.0, 并不断滴加 0.05mol/L 的 NaOH 使 pH 保持在 8.0。从调节 pH 值开始记时, 记录 0.05mol/L NaOH 的消耗量。以时间为横坐标, 0.05mol/L NaOH 的消耗量为纵坐标, 作 CPPs 延缓磷酸钙沉淀进程曲线; 以个进程曲线的趋势曲线的斜率为纵坐标, 温度为横坐标做不同温度对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀影响趋势曲线。

1.2.2 甘露糖醇对 CPPs 阻止磷酸钙沉淀能力影响

分别配制 50ml 浓度为 2%、4%、6%、8%、10%、12%、14% 的甘露糖醇溶液, 将其各分为两份, 分别装在 25ml 的容量瓶中, 其中一份作为空白液。向另一份中分别加入 0.25g CPPs, 配成 25ml 浓度为 10mg/ml 的 CPPs 溶液, 作为样品液。将配好的各溶液在 37℃ 的恒

温水浴中恒温, 分别取上述各液 2ml 置于 100ml 体系烧杯中, 其他操作同 1.2.1。

1.2.3 山梨糖醇对 CPPs 阻止磷酸钙沉淀能力影响

分别配制 50ml 浓度为 2%、4%、6%、8%、10%、12%、14% 的山梨糖醇溶液, 将其各分为两份, 分别装在 25ml 的容量瓶中, 其中一份作为空白液。向另一份中分别加入 0.25g CPPs, 配成 25ml 浓度为 10mg/ml 的 CPPs 溶液, 作为样品液。将配好的各溶液在 37℃ 的恒温水浴中恒温, 分别取上述各液 2ml 置于 100ml 体系烧杯中, 其他操作同 1.2.1。

1.2.4 木糖醇对 CPPs 阻止磷酸钙沉淀能力影响

分别配制 50ml 浓度为 2%、4%、6%、8%、10%、12% 的木糖醇溶液, 将其各分为两份, 分别装在 25ml 的容量瓶中, 其中一份作为空白液。向另一份中分别加入 0.25g CPPs, 配成 25ml 浓度为 10mg/ml 的 CPPs 溶液, 作为样品液。将配好的各溶液在 37℃ 的恒温水浴中恒温, 分别取上述各液 2ml 置于 100ml 体系烧杯中, 其他操作同 1.2.1。

2 结果与分析

2.1 温度对 CPPs 阻止磷酸钙沉淀能力影响

在口香糖生产中, 加热的工序主要是融胶过程, 在混料时温度一般在 50~70℃ 之间, 根据加工温度, 选择了 20、40、60、80、100℃ 这些温度进行了实验, 根据方法 1.2.1 对 CPP 阻止磷酸钙沉淀形成的效果进行检测, 其结果见图 1。

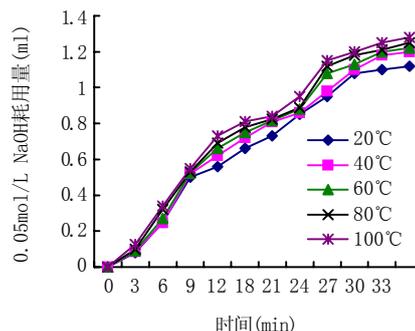


图1 不同温度下 CPPs 延缓磷酸钙沉淀进程曲线

Fig.1 Course curve of CPPs postponing calcium phosphate precipitating at different temperature

由图 1 可以看出, 在 100℃ 以内加热 30min, 对 CPPs 阻止磷酸钙沉淀影响不大。根据各温度曲线的趋势曲线的斜率作图(见图 2)可以看出 CPPs 阻止磷酸钙沉淀的能力随温度的提高 NaOH 的耗用量呈上升趋势, 这说明随着温度的提高, CPPs 延缓磷酸钙沉淀的能力是呈下降趋势的, 但由图 2 曲线的趋势曲线($y=0.0044x+0.0958$)的

斜率为0.0044可以看出,温度对趋势曲线系数影响较小,由此也可推断温度对CPPs延缓磷酸钙沉淀的能力影响相对不大。因此CPPs可以用于100℃短时间(30min以内)加热的食品生产工艺。

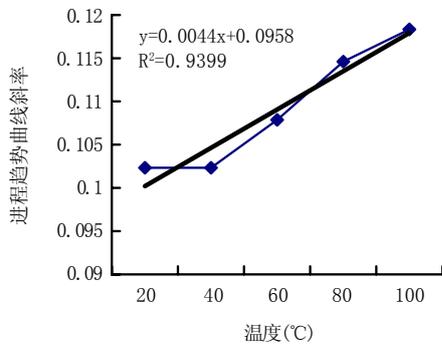


图2 温度变化对CPPs延缓磷酸钙沉淀能力影响趋势

Fig.2 Influence trend of temperature changing to the capability of CPPs postponing calcium phosphate precipitating

2.2 甘露糖醇对CPPs阻止磷酸钙沉淀能力影响

在防龋齿的无糖口香糖中,作为甜味剂,甘露糖醇也是经常使用的,因此对甘露糖醇对CPPs阻止磷酸钙沉淀能力的影响进行了研究。根据方法1.2.2进行实验,其结果见图3。根据图3的各条曲线的趋势曲线的

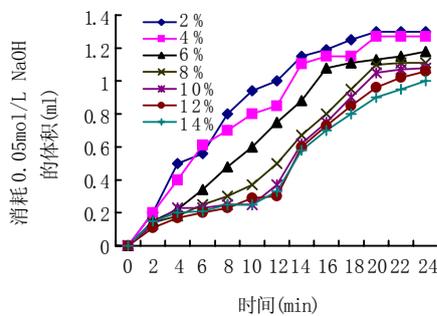


图3 在不同浓度甘露糖醇溶液中CPPs延缓磷酸钙沉淀进程曲线

Fig.3 Course curve of CPPs postponing calcium phosphate precipitating in different concentration mannitol solution

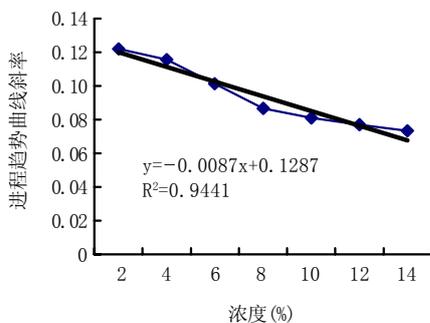


图4 甘露糖醇浓度变化对CPPs延缓磷酸钙沉淀能力影响趋势

Fig.4 Influence trend of mannitol concentration changing to the capability of CPPs postponing calcium phosphate precipitating

斜率系数作图(图4)。由图4可以看出,随着甘露糖醇浓度的增加,消耗NaOH量呈减少的趋势,这说明甘露糖醇对CPPs的阻钙沉淀能力有正面影响。并根据图4曲线的趋势曲线($y=-0.0087x+0.1287$)斜率(-0.0087)可以看出,该影响相对较大,甘露糖醇的浓度每增加1%,其对CPPs延缓磷酸钙沉淀能力的增强趋势强度将会提高0.0087倍。因此在口香糖的制作中可选用甘露糖醇作为甜味剂。

2.3 山梨糖醇对CPPs阻止磷酸钙沉淀能力影响

在口香糖的底料中,作为能够预防龋齿的配料,山梨糖醇也是选用的甜味剂之一。因此对不同浓度的山梨糖醇对CPPs阻止磷酸钙沉淀形成的效果的影响进行研究,方法见1.2.3,其结果见图5。由图5中可以看出,浓度为2%~14%的山梨糖醇的溶液体系中,山梨糖醇溶液对CPPs阻钙沉淀能力影响的进程情况。不同浓度的山梨糖醇对CPPs延缓磷酸钙沉淀能力减弱强度可由各浓度影响的进程曲线(图5)的趋势曲线斜率所形成的曲线(图6)观察到。根据图6可以看出,随山梨糖醇浓度的增加对CPPs延缓磷酸钙沉淀能力具有减弱趋势。山梨糖醇每增加1%减弱的趋势强度为0.0059倍,因此在口香糖中使用山梨糖醇时,要注意山梨糖醇浓度对其阻钙沉淀能力的影响。

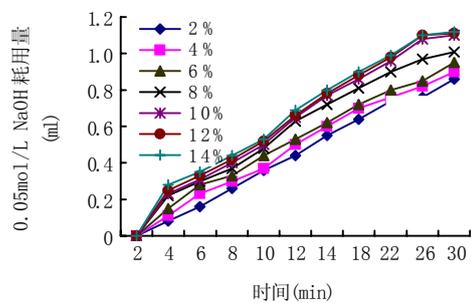


图5 在不同浓度的山梨糖醇中CPPs延缓磷酸钙沉淀进程曲线

Fig.5 Course curve of CPPs postponing calcium phosphate precipitating in different concentration sorbitol solution

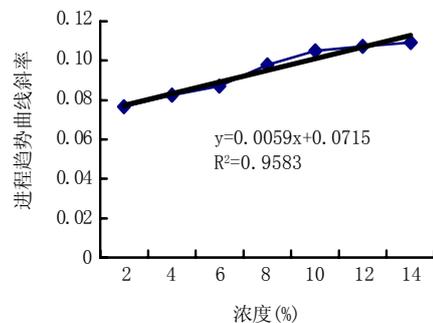


图6 不同浓度山梨糖醇对CPPs延缓磷酸钙沉淀能力影响趋势

Fig.6 Influence trend of sorbitol concentration changing to the capability of CPPs postponing calcium phosphate precipitating

2.4 木糖醇对 CPPs 阻止磷酸钙沉淀能力影响

木糖醇是一种从玉米蕊、甘蔗渣等废料中提取得到的一种甜味剂, 无毒, 其外观、甜度、发热量等均与蔗糖相似。但与蔗糖相比, 它又具有很多优点: 木糖醇具有补充能量, 改善酮代谢和消除酮血症的作用^[14]。是防龋齿口香糖首选甜味剂。根据方法 1.2.4 进行实验, 其不同浓度的木糖醇对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力的影响见图 7。随浓度变化的影响趋势见图 8。由图 7 和图 8 可以看出, 浓度在 2%~6% 范围内, 随木糖醇浓度的增加其对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力有增强作用; 浓度在 6%~12% 范围内, 随木糖醇浓度的增加其对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力有减弱作用。

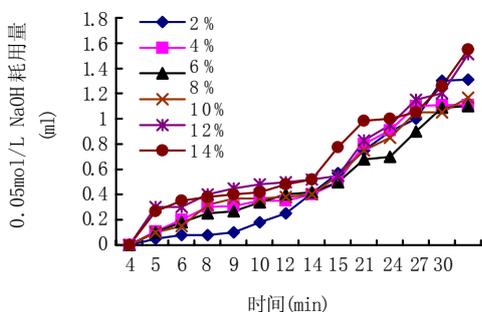


图7 在不同浓度的木糖醇溶液中 CPPs 延缓磷酸钙沉淀进程曲线
Fig.7 Course curve of CPPs postponing calcium phosphate precipitating in different concentration xylitol solution

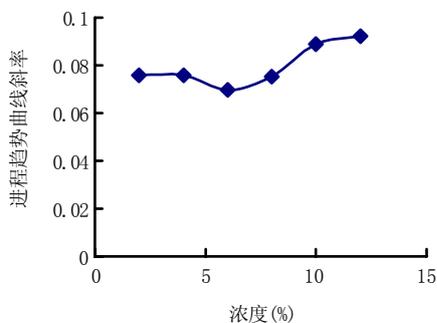


图8 木糖醇浓度变化对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力影响趋势
Fig.8 Influence trend of xylitol concentration changing to the capability of CPPs postponing calcium phosphate precipitating

3 讨论

由图 1 和图 2 可以看出, 加热对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力的影响相对较小, 根据图 2 曲线的趋势曲线斜率可以看出, 温度每增加 10℃, CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力减弱的趋势强度会提高 0.044 倍, 由此推测 CPPs 可以用于有加热过程的食物生产过程中。目前, 在日本已经将 CPPs 用于饮料、饼干等食品中, 我国也将其用于巴氏奶、超高温消毒奶等具有高温加热的食品中。在口香糖生产中使用 CPPs, 其融胶温度一般在 100℃ 以

下, 混料温度一般在 50~70℃ 范围内, 因此在此条件下使用 CPPs 对其活性基本没有影响。

对于防龋齿的口香糖中常用的糖醇类成分主要有甘露糖醇, 山梨糖醇和木糖醇, 这些糖醇类不仅具有甜味剂, 还具有医疗和保健功效: ①具有不发酵性, 不能被龋齿菌发酵利用, 可抑制链球菌及酸的产生, 因此糖醇可防止龋齿; ②热量极低, 在体内仅能被缓慢吸收或部分利用, 且无需胰岛素促进, 也可透过细胞膜为提供营养, 且不升高血糖值, 可作为糖尿病人的甜味剂、营养补充剂和辅助治疗剂; ③具有减肥功能; ④一些糖醇不被体内酶解, 可促进双歧因子生长, 维持肠道微生态平衡; ⑤促进肝糖元合成, 改善肝功能和抗脂肪肝, 是肝炎并发症病人的理想辅助药物。对于这些糖醇类物质对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力的影响由图 3~8 可以看出: 甘露糖醇对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力有提高作用, 根据图 4 的趋势曲线的斜率(-0.0087)可以看出, 甘露糖醇的浓度每增加 1%, 其对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力的增强趋势强度将会提高 0.0087 倍; 随着山梨糖醇浓度的提高, 对 CPPs 延缓磷酸钙沉淀能力有减弱作用, 减弱的趋势强度为浓度每增加 1%, 其减弱趋势强度将会增加 0.0059 倍; 而木糖醇在浓度为 6% 以下时对 CPPs 的活性有提高作用, 当浓度大于 6%, 其对 CPPs 活性有减弱作用。糖醇类物质对 CPPs 活性作用的机理目前还没有文献报道, 有待研究。

参考文献:

- [1] 薛正莲, 张继民, 金少华. 酪蛋白磷酸肽(CPP)持钙功能的研究[J]. 山西食品工业, 2001, (2): 2-4.
- [2] 冯凤琴, 许时婴, 王璋. 生物活性物质酪蛋白磷酸肽的功能及应用[J]. 食品与发酵工业, 1996, (5): 73-76.
- [3] 汤亚杰, 吴思方. 酪蛋白磷酸肽的研究进展[J]. 食品科学, 1998, 19: 3-6.
- [4] 薛正莲. 生物活性肽—酪蛋白磷酸肽(CPP)的研究[J]. 山西食品工业, 2000, (4): 2-4.
- [5] Tsuchita H, et al. Dietary casein phosphopeptides prevent bone loss in aged overreclomized rats[J]. Journal of Nutrition, 1996, 126(1): 86-93.
- [6] 于江虹. 酪蛋白磷酸肽(CPP)[J]. 中国食品添加剂, 1996, (3): 32-34.
- [7] 汪学荣, 阚建全, 陈宗道, 等. 酪蛋白磷酸肽(CPPs)研究发展[J]. 粮食与油脂, 2003, (3): 44-46.
- [8] 范江平. 酪蛋白磷酸肽(CPP)在食品业的应用[J]. 食品工业, 2004, (3): 22-23.
- [9] 陈亚非, 黄明骆. 市售两种酪蛋白磷酸肽产品持钙能力的比较[J]. 中国食品添加剂, 2003, (6): 58-65.
- [10] 薛正莲, 张继民, 金少华. 酪蛋白磷酸肽(CPP)持钙功能的研究[J]. 山西食品工业, 2001, (2): 2-4.
- [11] 陈庆森, 庞广昌, 林康艺, 等. 固定化碱性蛋白酶生产CPP的研究[J]. 食品科学, 2001, 21(1): 25-28.
- [12] 胡志和, 庞广昌, 阎亚丽, 等. CPPs阻钙沉淀活性与酪蛋白水解度之间关系的研究[J]. 食品科学, 2001, 22(1): 18-22.
- [13] 胡志和, 庞广昌, 阎喜霜, 等. 食品加工条件及主要成分对CPPs延缓磷酸钙沉淀能力的影响[J]. 食品科学, 2002, 23(1): 39-43.