

淀粉与牛奶蛋白相互作用研究进展

刘晓明^{1,2}, 崔波^{1,2,*}, 檀琮萍^{1,2}

(1. 山东轻工业学院食品与生物工程学院, 山东 济南 250353; 2. 山东轻工助剂重点实验室, 山东 济南 250353)

摘要: 淀粉与牛奶蛋白的共存存在于众多食品体系中。本文系统地介绍当前国内外学者对于淀粉与牛奶蛋白相互作用的研究进展, 重点介绍在酸奶与奶酪体系中淀粉与蛋白之间相互作用的研究, 表明淀粉与牛奶蛋白相互作用影响食品凝胶结构, 进而改变食品的质构与口感, 以期在变性淀粉在乳品饮料中的应用提供一定的理论依据。

关键词: 淀粉; 酪蛋白; 乳清蛋白; 相互作用

Recent Progress in Research on Interaction between Starch and Milk Proteins

LIU Xiao-ming^{1,2}, CUI Bo^{1,2,*}, TAN Cong-ping^{1,2}

(1. College of Food and Bioengineering, Shandong Polytechnic University, Jinan 250353, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Fine Chemicals, Jinan 250353, China)

Abstract: Starch and milk protein may coexist in many food systems. This paper systematically introduces the recent progress in research on starch-milk protein interaction in yoghurt and cheese systems. This interaction can affect the gel structure of foods and consequently alter their texture and flavor. This paper is intended to provide theoretical evidence for applications of modified starch in dairy drinks.

Key words: starch; casein; whey protein; interaction

中图分类号: TS252.42

文献标识码: A

文章编号: 1671-5187(2012)06-0030-04

在食品中存在许多淀粉-牛奶蛋白共存体系, 它们之间的相互作用决定了一系列食品的宏观特性, 如质构、口感等。将淀粉加入牛奶体系中可以改善产品的质构, 降低生产成本, 并且可以开发新型原料或产品。由于该产品具有较大的商业效益, 近年来引起了广泛的关注。本文通过从流变特性与微观结构两方面系统地介绍淀粉与牛乳蛋白的相互作用, 以期在变性淀粉在乳品饮料中的应用提供一定的理论依据。

1 淀粉与牛奶蛋白简要概述

1.1 淀粉

淀粉是一种植物多糖, 是植物贮存能量的一种方式, 分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 分为直链淀粉(糖淀粉)和支链淀粉(胶淀粉)。其可利用性取决于淀粉颗粒的结构和淀粉中直链淀粉和支链淀粉的含量, 不同种类的淀粉其分子结构和直链淀粉、支链淀粉的含量不同。直链淀粉和支链淀粉在若干性质方面存在很大差异, 前者为无分支的螺旋结构; 后者以24~30个葡萄糖残基以 α -1,4-糖苷键首尾相连而成, 在支链处为 α -1,6-糖苷键。

收稿日期: 2012-10-01

基金项目: 济南市科技计划项目(201102037); 山东省高等学校科技计划项目(J11LC12)

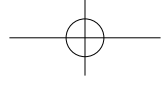
作者简介: 刘晓明(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能食品与食品添加剂。E-mail: lixiaoming1988@126.com

*通信作者: 崔波(1971—), 男, 教授, 博士, 研究方向为功能食品与食品添加剂。E-mail: cuibopaper@163.com

目前淀粉在食品工业中的应用越来越广泛, 人们根据淀粉的结构和理化性质开发了淀粉的变性技术, 即运用物理、化学或酶的方法, 对原淀粉进行处理, 使其具有适合某种特殊用途的性质。主要的变性淀粉有交联淀粉、氧化淀粉、酯化淀粉、酸化淀粉、预糊化淀粉等。现行的稳定剂中变性淀粉是不可缺少的重要部分。由于变性淀粉的主体是天然淀粉, 一定变性程度的淀粉可以被人体完全消化吸收, 因此变性淀粉是一种安全的食品添加剂。此外, 淀粉作为一种可再生的天然资源, 已成为重要的工业原料。淀粉及其深加工产品广泛应用于纺织、造纸、医药、胶黏剂、铸造、石油开采等众多工业中。周温建^[1]报道了两性淀粉在造纸工业中的应用; 范庆松等^[2]报道了变性淀粉在工业水处理技术中的应用; 卢金珍等^[3]报道了新型淀粉基生物降解薄膜的研究等。

1.2 牛奶蛋白

组成人体蛋白质的氨基酸有20种, 其中有8种是人体自身不能合成的, 这些氨基酸称为必需氨基酸。人们进食的蛋白质中如果包含了所有的必需氨基酸, 这种蛋白质被叫作全蛋白。牛奶中的蛋白质就是全蛋白。牛奶蛋白可以分为酪蛋白与乳清蛋白两大类。酪蛋白是牛



奶中的主要蛋白质,由 α -、 β -、 γ -和 κ -酪蛋白组成,营养价值较高,经酸化或凝乳酶处理后沉淀。 α -和 β -酪蛋白有较多的丝氨酸被磷酸化,形成钙结合位点;乳清蛋白是牛乳中除酪蛋白之外的蛋白包括 β -乳球蛋白、 α -乳白蛋白、免疫球蛋白、乳铁蛋白。常见的产品有酪蛋白酸盐、分离乳清蛋白(WPI)和浓缩乳清蛋白(WPC)。

2 淀粉与牛乳中主要蛋白的相互作用

2.1 淀粉-酪蛋白相互作用

酪蛋白是淀粉中的主要蛋白,国内外学者对酪蛋白与淀粉之间的相互作用进行了大量的研究,主要集中在流变性与对淀粉糊化性质的影响两方面。

流变特性是胶体体系的一种重要特性,淀粉分散体系的流变特性主要取决于溶胀淀粉所占的体积分数。Doublier等^[4]报道了小麦淀粉、土豆淀粉和木薯淀粉中加入酪蛋白酸钠的影响,研究显示加入酪蛋白酸钠导致所有淀粉溶胀和溶解系数降低,但是对土豆和木薯淀粉有最明显的作用。并且酪蛋白-木薯淀粉的黏度降低,其他2种淀粉与酪蛋白的作用黏度升高。这与Lelievre等^[5]的研究结果相同,认为这种流变特性的改变是由于酪蛋白的添加引起淀粉溶胀系数的改变所引起。

糊化特性湿淀粉的另一重要特性是淀粉的糊化直接影响淀粉的亲水性与保水性。Noisuwan等^[6]的研究要论证不同牛奶蛋白对淀粉糊的影响。他们研究了多种牛奶蛋白对大米淀粉糊化特性的影响分别为浓缩牛奶蛋白(MPC)、脱脂牛奶蛋白(SMP)、分离乳清蛋白(WPI)和酪蛋白酸钠。通过进行流变测定、示差热量扫描和共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)方法验证,得到了与Bertolini等^[7]类似的结果,即蛋白含量和离子对糊化特性有显著的影响。当然,糊化特性也会受到环境条件(如温度)的影响。Noisuwan等^[8]认为SMP-淀粉糊和MPC-淀粉糊的相分离不会在高温条件下发生,这是因为高温条件下淀粉颗粒分解为直链和支链淀粉分子。

2.2 淀粉乳清蛋白相互作用

乳清蛋白是牛奶中存在的另一类蛋白质,含量约为8%,包含 β -乳球蛋白、 α -乳球蛋白、免疫球蛋白、乳铁蛋白,因有良好的凝胶性能而引起了广泛的关注。对于乳清蛋白-淀粉之间的相互作用国内外学者也做了大量的研究报道。

程鹏等^[9]进行了有关牛乳清蛋白与甘薯淀粉加热混合凝胶物化及微观结构特性的研究,分析了不同pH值和NaCl、CaCl₂浓度对WPI凝胶及WPI与甘薯淀粉混合凝胶物化特性和微观结构的影响。结果表明随着pH值增大,凝胶的硬度和溶解度减小,添加淀粉进一步降低了混合凝胶的溶解度;盐浓度的增大使混合凝胶硬度增加,而

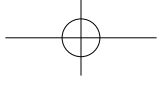
蛋白溶解度、持水力和巯基含量则呈下降趋势;添加NaCl和CaCl₂的混合凝胶分别呈现出多孔网状和颗粒状结构。王洪江等^[10]在有关乳清蛋白添加量对交联羧甲基玉米淀粉可食膜阻隔性能的影响中报道了以交联羧甲基玉米淀粉(CCMS)为原料,辅以增强剂、增塑剂、脱泡剂及脱膜剂等,通过流延方法制备了交联羧甲基玉米淀粉/乳清蛋白可食性复合包装膜。他们考察了乳清蛋白粉的添加量对交联羧甲基玉米淀粉可食性膜阻隔性能的影响。结果表明乳清蛋白添加量为质量分数15%时,可食性复合膜的阻隔性最好,吸水稳定性好。Yang Hong等^[11]指出,淀粉、蔗糖和蛋白混合凝胶流变学特性的改善是由于凝胶内部疏水及氢键共同作用的结果。此外,共价键结合在乳清蛋白热/压凝胶的形成过程中也起着重要的作用,碱性条件更易于巯基/二硫键发生分子间内部交换反应^[12-16]。

Aguilera等^[17]验证了热诱导乳清蛋白-木薯淀粉凝胶的结构特性,研究结果显示形成了一种复合凝胶,连续的WPI相充满溶胀的水合木薯淀粉颗粒。Olsson等^[18]发现6% β -乳球蛋白加入到一定支链淀粉含量的马铃薯淀粉中有部分的相分离。Olsson等^[19]在另外一项研究中研究了 β -LG与支链淀粉混合物的结构,通过在不同微观尺度的观察表明,整个凝胶中含有紧密的簇状组成的开放的蛋白网络结构。Zaleska等^[20]研究了一种WPI-马铃薯淀粉复合体的电化学性。他们认为淀粉和蛋白之间较强的相互作用可能是静电相互作用,带负电荷的多糖和带正电荷的氨基残基相互作用的结果。Shim等^[21]研究了pH值、温度、浓度对WPI-玉米淀粉凝胶的影响。pH值和温度对凝胶的组织 and 流变特性起到至关重要的作用,但是当pH值大于7时才会有较好的蛋白网络与淀粉之间的协同作用,而这不能用于一般的食品凝胶。Fitzsimons^[22]、Vu Dang^[23]等分别研究了WPI-交联玉米淀粉冷凝胶的流变特性,研究结果显示WPI-淀粉混合物的流动性与单独淀粉的分布有很大不同,当WPI浓度升高时混合物的黏弹性具有类似于固体向液体方向转变的趋势。

3 酸奶和奶酪体系中蛋白-淀粉的相互作用

3.1 酸奶体系

随着现代乳品工业的兴起,人们对乳制品,尤其是具有良好口感、外观且具有保健功效的酸乳制品的需求量日益增加。优质酸奶应具有稠厚的外观和爽滑的口感。传统的稳定剂有琼脂、明胶、果胶、原淀粉等^[24]。许多研究表明添加传统的胶类为主的复合稳定剂不仅价格高,而且会影响产品的口感和气味^[25],而一些变性淀粉表现为黏度高、透明度高、黏度稳定性高、抗老化能力强的特点,适合于搅拌型酸奶的工艺要求。变性淀粉



的应用解决了酸奶生产加工中的难题,成为了搅拌型酸奶中不可或缺的添加剂^[26-29]。

孙吉等^[30]研究了改性马铃薯二酸酯化交联淀粉在搅拌型酸奶中的应用。结果表明与添加对照变性淀粉相比,添加马铃薯丁二酸酯化交联淀粉在控制乳清析出量方面与对照变性淀粉无显著差异,搅拌型酸奶在色泽、组织状态与黏度方面明显优于对照组。马铃薯丁二酸酯化交联淀粉适合应用于搅拌型酸奶的加工,且与黄原胶有良好的配伍性。马铃薯丁二酸酯化交联淀粉与黄原胶最佳复配组合为:马铃薯丁二酸酯化交联淀粉0.3%、黄原胶0.04%。张洪微等^[31]研究了固型发酵酸奶中添加多孔淀粉的工艺,最终确定了凝固型酸奶生产的最佳工艺配方为:多孔淀粉0.6%、蔗糖8%、脱脂乳粉2.5%、接种量2%,得到无乳清分离、口感细腻、酸甜适中的凝固型酸奶。

国外也有很多关于淀粉应用于酸奶中的报道。Williams等^[32]报道加入改性的玉米淀粉可以增加黏度但容易形成一种颗粒状的质构,但是降低发酵温度可以有效地避免这种负面影响。Sandoval-Castilla等^[33]验证了使用改性木薯淀粉和其他乳清蛋白替换乳脂可以得到一种比全脂酸奶更坚固的结构。Anema等^[34]验证了加入马铃薯淀粉对脱脂牛奶发酵的影响。淀粉的加入降低了凝胶时间,提高了凝胶的pH值和凝胶的强度。凝胶的断裂不会受到淀粉的影响,而断裂压力受淀粉浓度的影响。CLSM图片显示淀粉分布在主要的蛋白网络中。Zuo等^[35]研究了加入普通大米淀粉的脱脂酸奶的动态流变学特性。他们发现加入淀粉引起弹性和黏性模量的增加,并且引起增加的主要原因是淀粉的溶胀吸收了大量的水分,提高了蛋白相中蛋白质的浓度。

3.2 乳酪体系

由于国内的消费者不太容易接受乳酪的风味和口感,所以乳酪在国内的消费量较少,也很少有国内的学者把乳酪作为研究对象。相比,国外学者对乳酪的研究较多,尤其对乳酪中淀粉的作用做了大量的研究,包括有关物理特性的研究,例如流变性受到加入的淀粉与牛奶蛋白相互作用的影响。Mounsey等^[36]研究了不同植物的原淀粉和改性淀粉的影响,并且发现人造乳酪的物理特性受淀粉中直链淀粉的含量、溶胀能力、淀粉颗粒的形状、颗粒面积和淀粉含量的影响。相对来说,直链淀粉含量高则人造乳酪会有较好的硬度,这是因为高含量的直链淀粉在人造乳酪的凝沉过程中会有更好的稳定性。淀粉的加入降低了蛋白结构的均匀性,这是由于排斥作用使得每种组分浓度的增加会导致体系的相分离。Trivedi等^[37-38]研究了6种不同类型的淀粉(马铃薯淀粉、小麦淀粉、酸化淀粉、高直链玉米淀粉、支链玉米淀粉和大米淀粉)对加工乳酪流变学特性的影响。研究发现,加入淀粉通过增加不同相互作用例如淀粉-蛋白/淀粉-脂肪

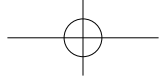
之间的相互作用而改变流变特性。淀粉的加入增加了乳酪的强度,而强度的增加量取决于淀粉的类型与浓度。并且可使用淀粉代替部分蛋白质制造有相同强度、微观结构和熔融性的乳酪。

4 结 语

尽管现在淀粉与牛乳蛋白相互作用方面的研究取得了很大的进展,但是还有许多问题需要研究,这包括牛奶蛋白与表面淀粉颗粒的相互作用方式等。总体来说,大量的研究证据表明牛奶蛋白和淀粉颗粒之间存在相分离。但是,文献证明淀粉加入到酪蛋白为主的溶液中引起黏性的改变并没有明确的趋势。同样,虽然有关乳清蛋白-淀粉的相互作用有大量的研究报道,但是相互作用的方式机理却没有明确的证据,这也需要进一步的探索。而牛乳体系中因为成分复杂、影响因素多,又增加了研究的难度。虽然已经验证了加入淀粉能够增加体系的稳定性,形成良好的口感与质构,但是作用方式与机理也需要人们进一步研究。

参考文献:

- [1] 周温建. 两性淀粉在造纸工业中的应用[J]. 吉林农业, 2011(7): 283-285.
- [2] 范庆松, 田丰, 殷冬媛. 变性淀粉在工业水处理技术中的应用[J]. 西南给排水, 2009, 31(5): 25-27.
- [3] 卢金珍, 熊汉国. 新型淀粉基生物降解薄膜的研究[J]. 武汉生物工程学院学报, 2007, 3(1): 22-26.
- [4] DOUBLIER J L, MARZIN C, VISDELOUP S, et al. Effect of sodium caseinate on the pasting behaviour of starch from different origins[J]. Carbohydrate Polymers, 1944, 25(3): 228-229.
- [5] LELIEVRE J, HUSBANDS J. Effect of sodium caseinate on the rheological properties of starch pastes[J]. Starch/Stärke, 1989, 41(6): 236-238.
- [6] NOISUWAN A, BROLAND J, WILKINSON B, et al. Effect of milk protein products on the rheological and thermal (DSC) properties of normal rice starch and waxy rice starch[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(1): 174-183.
- [7] BERTOLINI A C, CREAMER L K, EPPINK M, et al. Some rheological properties of sodium caseinate-starch gels[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(6): 2248-2254.
- [8] NOISUWAN A, HEMAR Y, BRONLUND J E, et al. Viscosity, swelling and starch leaching during the early stages of pasting of normal and waxy rice starch suspensions containing different milk protein ingredients[J]. Starch/Stärke, 2007, 59(8): 379-387.
- [9] 程鹏, 木泰华, 王娟. 牛乳清蛋白与甘薯淀粉加热混合凝胶物化及微观结构特性的研究[J]. 食品工业科技, 2007(7): 94-96.
- [10] 王洪江, 孙诚, 黄利强. 乳清蛋白添加量对交联羧甲基玉米淀粉可食膜阻隔性能的影响[J]. 包装工程, 2011, 32(1): 46-49.
- [11] YANG Hong, IRUDAYARAJ J, OTGONCHIMEG S, et al. Rheological study of starch and dairy ingredient-based food systems[J]. Food Chemistry, 2004, 86: 571-578.
- [12] HOFFMANN M A M. Heat-induced aggregation of β -lactoglobulin: role of the free thiol group and disulfide bonds[J]. Journal of



- Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 2942-2948.
- [13] HOFFMANN M A M, OLIEMAN S G, de KRUIF K C G. Molecular mass distributions of heat-induced β -lactoglobulin aggregates[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 2949-2957.
- [14] KEHOE J J, FOEGEDING E A. Heat-induced aggregation of β -lactoglobulin as a function of pH[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47: 1898-1905.
- [15] de LA FUENTE M A, SINGH H, HEMAR Y. Recent advances in the characterization of heat-induced aggregates and intermediates of whey proteins[J]. Trends in Food Science & Technology, 2002, 13: 262-274.
- [16] 木泰华, 孙艳丽, 菅野长右卫门. β -乳球蛋白加压凝胶的生成及其物性的研究[J]. 中国农业科学, 2005, 38(8): 1652-1657.
- [17] AGUILERA J M, BAFFICO P. Structure-mechanical properties of heat-induced whey protein/cassava starch gels[J]. Journal of Food Science, 1997, 62(5): 1048-066.
- [18] OLSSON C, STADING M, HERMANSSON A M. Rheological influence of nongelling mylopectins on β -lactoglobulin gel structures[J]. Food Hydrocolloids, 2000, 14: 473-483.
- [19] OLSSON C, LANGTON M, HERMANSSON A M. Microstructures of β -lactoglobulin/mylopectin gels on different length scales and their significance for rheological properties[J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16: 111-126.
- [20] ZALESKA H, RING S, TOMASIK P. Electrosynthesis of potato starch-whey protein isolate complexes[J]. Carbohydrate Polymers, 2001, 45: 89-94.
- [21] SHIM J, MULVANEY S J. Effect of heating temperature, pH, concentration and starch/whey protein ratio on the viscoelastic properties of corn starch/whey protein mixed gels[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, 81: 706-717.
- [22] FITZSIMONS S M, MULVIHILL D M, MORRIS E R. Co-gels of whey protein isolate with crosslinked waxy maize starch: analysis of solvent partition and phase structure by polymer blending laws[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(3): 468-484.
- [23] VU DANG H, LOISEL C, DESRUMAUX A, et al. Rheology and microstructure of cross-linked waxy maize starch/whey protein suspensions[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(7): 1678-1686.
- [24] 张有林. 变性淀粉在酸奶中的应用[J]. 农产品加工, 2011(3): 41-42.
- [25] 詹晓北. 食用胶的生产、性能与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 3-20.
- [26] 邵红, 华旭, 李艳君. 搅拌型酸奶稳定剂的改良研究[J]. 中国乳品工业, 2002, 30(4): 10-11.
- [27] 陈正行, 狄济乐. 食品添加剂新产品与新技术[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2002: 324-409.
- [28] 张燕萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1-236.
- [29] 罗玲泉, 刘成国, 周向荣. 最陡梯度法确定搅拌型酸乳复合增稠剂研究[J]. 乳业科学与技术, 2008, 31(4): 173-175.
- [30] 孙吉, 韩育梅, 赵丽芹. 马铃薯丁二酸酯化交联淀粉在搅拌型酸奶中的应用研究[J]. 内蒙古农业大学学报, 2009, 30(1): 149-153.
- [31] 张洪微, 王琴, 崔素萍. 添加多孔淀粉固型酸奶工艺研究[J]. 食品工业科技, 2010(7): 262-264.
- [32] WILLIAMS R P W, GLAGOVSKAIA O, AUGUSTIN M A. Properties of stirred yogurts with added starch: effects of alterations in fermentation conditions[J]. Australian Journal of Dairy Technology, 2003, 58(3): 228-232.
- [33] SANDOVAL-CASTILLA O, LOBATO-CALLEROS C, AGUIRRE-MANDUJANO E, et al. Microstructure and texture of yogurt as influenced by fat replacers[J]. International Dairy Journal, 2004, 14(2): 151-159.
- [34] ANEMA H E, WONG S G, PINDER M, et al. Effect of potato starch addition on the acid gelation of milk[J]. International Dairy Journal, 2007, 17(7): 808-815.
- [35] ZUO J Y, HEMAR Y, HEWITT S, et al. Effect of the extent of pasting on the dynamic rheological properties of acidified skim milk gels containing normal rice starch[J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(8): 1567-1573.
- [36] MOUNSEY J S, O'RIORDAN E D. Alteration of imitation cheese structure and melting behaviour with wheat starch[J]. European Food Research and Technology, 2008, 226(5): 1013-1019.
- [37] TRIVEDI D, BENNETT R J, HEMAR Y, et al. Effect of different starches on rheological and microstructural properties of (I) model processed cheese[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2008, 43(12): 2191-2196.
- [38] TRIVEDI D, BENNETT R J, HEMAR Y, et al. Effect of different starches on rheological and microstructural properties of (II) commercial processed cheese[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2008, 43(12): 2197-2203.