与生理盐水组相比,两苦瓜的瓜肉提取液均对四氧嘧啶导致的高血糖小鼠有一定的降血糖作用,早丰3号稍好些,苦瓜籽的作用则更好。有研究表明,苦瓜含有大量的降糖物质如植物胰岛素之类 [9]。美国的Karunanuya等研究表明 [3]。苦瓜果汁的降糖作用是通过刺激活性β-细胞分泌胰岛素达到的。在本实验中,从成分初步分析表中可知,瓜籽的黄酮类物质和蛋白类物质较两种肉的含量大,含糖量则较小,所以推测降血糖物质可能是黄酮类和蛋白类物质起主导作用。由于本实验所用小鼠只数较少,所以结果经统计学处理,并无显著意义。另外,造成该结果的另一个可能原因就是提取方法有可能会对活物质造成损伤因此有必要探索出一套较好的提取方法,以保证活性物质的完好。

# 参考文献

1 江苏新医学院编《中药大辞典》上海科技出版社,1985,

1281.

- 2 薛颖,宋曙辉,陈杭. 苦瓜等91种食用植物抗促癌作用的研究. 营养学报,1998,20(2)219~223.
- 3 王勇庆. 苦瓜降血糖作用研究. 湖南中医杂志 ,1998 ,14 (6)54~55.
- 4 张憔杰主编.复合多糖生化技术.上海科技出版社,1987, 6~7.
- 5 Bratord MM. A rapid and Sensitive method for the quantitation of microgran quantities of protein utilizing the prinaiple of protein dye binding. Anal. Biochem, 1976, 72: 248 ~ 254.
- 6 陈运中. 苦荞麦黄酮含量的测定. 食品科学,1998,19(3): 54~55.
- 7 许实波,唐孝礼,李瑞声等.海蛾提取物对学学报.自然科学版,1990,29:105~111.
- 程永宝主编.微生物学实验与指导.中国医药科技出版 社,1994,142~146.
- 9 郝红艳 郭济贤,苦瓜的研究进展,国外医药,植物药分 册 1997 12(5):195~199

# 蛋白质与多糖类交互作用研究进展

陈昀 赵谋明 孙哲浩 华南理工大学食品与生物工程学院 广州 510640

摘 要 对蛋白质与多糖类交互作用的研究概况作一阐述。蛋白质与多糖类在水溶液中表现出热力学相容性及不相容性。蛋白质具有许多功能性质,这些性质由于多糖与蛋白质的交互作用而得到改善,从而影响食品体系的性质。两种大分子的交互作用在食品工业中具有广泛的应用。

### 关键词 蛋白质 多糖 交互作用

**Abstrict** This paper studied is mainly about interaction between proteins and polysaccharides. Interaction between proteins and polysaccharides might result in compatibility or incompatibility. Proteins have had many functional properties which could be improved by interaction between proteins and polysaccharides, and finally affected the properties of food system. Interaction of two macromolecules was widely used in the food industry.

**Key words** Proteins Polysaccharides Interaction

蛋白质与多糖是食品中两类重要的大分子组分。除营养性外,两者还可作为胶凝剂、增稠剂及稳定剂,极大的影响着食品的质构、流变学及其它一些理化性质,巧妙利用两种大分子的相互作用可明显改善食品品质。

蛋白质与多糖都是聚合物,在溶液中共存时,当一些理化条件如温度、pH值、离子强度等适宜时,大分子上的部分基团可以相互连接,从而赋予聚合物一些独特的性质,最终影响食品的性质,这种现象称为聚合物的共聚改性口。许多发达国家如美国、日本、俄罗斯等均投入大量的人力和物力从事天然高分子的交互作用及作用机理的研究,并已取得了较大的成果,对传统食品产品质量的提高,改善加工工艺和指导新型食品的研究和发展

起到巨大的推动作用,如蛋白质加工成人造营养食品、仿生食品、重组功能食品等<sup>[2-3]</sup>。我国在这方面的研究起步较晚,目前也有一些报道<sup>[4-8]</sup>。本文就这方面的研究进展作一综述。

1 蛋白质与多糖在水溶液中的相容性与不相容性[9~15]

蛋白质与多糖在水溶液中的交互作用主要有以下三种形式,即共溶(Cosolubility )相容(Compatibility )及不相容(Incompatability )。鉴于蛋白质与多糖都是多聚体,共溶现象发生的几率少,研究较少。相容的概念即蛋白质与多糖可在水溶液中发生交互作用,即大分子间相互吸引,通过静电相互作用、氢键及共价键进行连接,形成络合物。而不相容即两种分子间

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



图 1 蛋白质与多糖在水溶液中交互作用趋势图

不发生相互作用 络合物的形成受到抑制。食品体系中,蛋白质与多糖的相容与不相容共产生以下四种结果,如图 1 所示:

# 1.1 蛋白质与多糖的热力学不相容性

蛋白质与多糖的热力学不相容性,主要来自于蛋白质与蛋白质、多糖与多糖等同类分了的吸引作用及蛋白质与多糖异类分子间的体积排斥效应。当系统呈现不相容时,多糖与蛋白质分子彼此互相排挤,二者有自我缔合的倾向,造成二者在水溶液中有各自浓缩的效应。当混合浓度低于相分离临界值时,不相容的混合物可形成单相系统;但当浓度高于相分离临界值时,混合物呈现两相系统,且每一相中,主要含有其中一类大分子。利用光散色技术通过测定稀溶液中大分子间的相互作用所形成的相态可以预测浓溶液相分离。

Tolstoguzov 等  $^{[12]}$ 研究明胶与不同阴电性多糖类于不同  $_{PH}$ 值及不同混合比例下的相临界分离值(表  $_{1}$ ),其中  $_{Cp}$  代表明胶, $_{Cpr}$  代表阴电性多糖类,其比值为  $_{Cp}/_{Cpr}$ ,结果发现,不同阴电性多糖与明胶的相分离值均不相同。

他们同时也发现,当  $_{pH}$  值高于蛋白质等电点时,或离子强度达到一定值时,蛋白质与多糖无法形成静电相互作用,会造成混合系统的不相容现象。

## 1.2 蛋白质与多糖在水溶液中的相容性

当 pH 值低于蛋白质的等电点时,并且溶液中离子强度极低的条件下,蛋白质与阴电性多糖产生静电交互形成络合物,我们称两种大分子表现出相容性;另外,当控制一定条件,蛋白质与多糖发生美拉德反应,通过共价键连接在一起,形成共价络合物,我们也称之为相容。

Bernal 等 [14] 利用可破坏分子间作用力的物质,如盐类、巯基乙醇、尿素等来研究肌原纤维蛋白、乳清蛋白与阴电性多糖类在水溶液中的交互作用。结果发现,硫氰酸钠及食盐降低混合物的粘度最明显,其中尤其是乳清蛋白与阴电性多糖混合溶

液粘度下降最明显,而尿素对粘度影响不大。此外,伴随粘度的下降,水分损失也相对增加。上述结果证明阴电性多糖与蛋白质的交互以静电作用为主,而氢键、疏水交互的影响较小。此外,二种大分子的电荷密度、混合的浓度比例及官能团的性质都影响交互作用的发生。

通过共价键相连的蛋白质与多糖聚合物能适应较为广泛的溶液条件,即当溶液的 pH 值、离子强度等条件发生较大变化时,聚合物仍能保持聚集状态和良好的溶解性。Kato 等[15] 发现,在蛋白质变性温度下加热含蛋白和多糖的溶液,蛋白和多糖发生美拉德反应,所形成的聚合物具有良好的乳化稳定性。另外还发现阿拉伯胶是一种天然的蛋白质与多糖共价聚合物,有良好的功能性质。

### 2 两者交互对蛋白质功能特性的影响

# 2.1 蛋白质的功能性质[12,16]

蛋白质具有许多功能性质,所谓功能性质是除应用营养特性以外,影响一种成分在食品中使用的其它属性。大多数功能性质影响着食品的感官特性(特别是它们的结构特性),而且对食品或食品成分在制造、加工或保藏中的物理性质起重要的作用。

一般可以将蛋白质的功能特性分为三个主要的类别:(1) 水化性质;(2)与蛋白质 - 蛋白质相互作用的有关性质;(3)表面性质。第一类性质包括:水吸收及保留、润湿性、粘着性、分散性、溶解度及粘度等;第二类性质包括变性沉淀、凝胶作用等;第三类包括表面张力、乳化作用和泡沫形成及稳定作用等。

# 2.2 交互作用对蛋白质功能特性的影响 [16-26]

Burova 等 [25]研究了多糖对 11S 球蛋白的构想稳定性、乳化特性、及热凝胶能力等性质的影响,结果发现,由于多糖与蛋白质的相互作用,使 11S 球蛋白的胶凝临界值降低(表 2);并且当pH 值为 4.2~6.0,离子强度较低时,一些含羧基多糖与中性多糖与蛋白表现出相容性,相互形成络合物,显著的降低了 11S 球蛋白的变性温度(表 3);另外,敢改善了蛋白质的乳化能力,提高了乳状液的稳定性。

Nakamura 等 [34] 报道了卵白蛋白由于多糖的共价结合而增加了抗氧化特性及乳化性质,卵白蛋白与多糖形成的络合物具有很好的乳化特性 .优于一般的商业乳化剂。

表 1 明胶与不同阴电性多糖类混合的相分离系数

	рН	Critical point coordinates (wt%)		Cp/Cpr Pha	Phase separation the sold (wt%)	
		明胶(Cp)	阴电性多糖(Cpr)			
明胶	3. 5	_	_	_	3.6	
果胶	6. 0	2.6	1.0	2. 6	3.4	
	8.0	2.4	0.95	2.5	3.3	
明胶海藻酸钠 ( M/G = 50% )	6. 0	1. 65	0. 25	6. 0	1.67	
明胶海藻酸钠	6. 0	1. 25	0.30	4. 0	1. 36	
© (M/4 <u>G</u> 27)20%China A	cademic Jou	rnal Electronic	Publishing House.	All rights reserve	d. http://www.cnki.net	

表 2 多糖存在时 Legumin (11S 蛋白)热凝胶的临界值

System	рН	q	GT ± 0. 25
Legumin(11S)	7.6		13.0
	4. 2		11.0
Legumin/pectin	7. 6	30	10. 3
	100		10. 7
Legumin/dextran sulphate	7. 6	20	10. 5

GT: Gelatin threshold

表 3 多糖存在时 Legumin(11S 蛋白)的变性温度

Polysaccharide		I = 0. 01	I = 0.4	
	Peak1	Peak2	Peak1	Peak2
Dextran	74. 9			
Sodium Alginate	75. 1			
Pectin	74. 3			
Carboxymethyl cellulose	75.4			
Methylcellulose	74. 0			
Arabic	74. 3			
Dextran Sulphate	76. 3	63.0	90.3	
Iota – carrageenan	77.9	61.0	90.8	
Kappa – carrageenan	76. 4	64.0	93. 1	
Free legumin	76. 0		93.0	

#### I:离子强度

多糖对蛋白质功能特性的影响最终会影响食品体系的性质。由于对胶凝特性的影响最终影响到食品胶体的类型。一般依相互作用的性质将食品胶体分为三种,即填充凝胶体、混合凝胶体和络合凝胶体。填充凝胶体是指凝胶体中有一种大分子组分如蛋白质或多糖起凝胶体形成剂的作用,而其它大分子起填充剂的作用;混合凝胶体是指胶体中存在两种或更多的由不同凝胶体形成剂形成的空间网,胶体中没有分子间的相互作用。络合凝胶体是由两种大分子络合以后形成的。三种胶体由于内部结构的不同而影响了食品的质构。Susan [20]等报道了卡拉胶添加于碎牛肉馅中,由于与蛋白的交互作用,减少了肉馅的水分损失,并增强了特水性、改善了牛肉馅的质构。

## 3 交互作用在食品工业中的应用

#### 3.1 蛋白质的回收和分离提纯

Sterberg [29] 等人研究从乳酪的废水中回收蛋白质,结果表明:海藻酸钠、CMC 等可用来沉淀蛋白质,其中利用 CMC 的回收率高达 90% 以上,并且其回收率与溶液的 pH 值、离子强度和多糖浓度等因素有关。此外,Hidalgo 等人发现 [30],CMC 对乳清蛋白具有选择性沉淀的特性,可以用来沉淀分离蛋白质,在pH = 4.0 时所得到的沉淀物完全是  $\beta$  – 乳球蛋白,而  $\alpha$  – 乳清蛋白则保留在溶液中;在 pH 值降至 3.2 时,再添加 CMC,则可沉淀  $\alpha$  – 乳清蛋白。林金鹏 [33] 利用阴电性多糖沉淀回收猪血浆

蛋白,通过改变 pH 值及蛋白与多糖的混合比例,探讨了对回收率的影响,并确定了较优的条件。结果发现,当 pH3.5~4.0 时,蛋白:海藻酸钠为 $4:1\sim6:1$  时,能获得较高的收率;当 pH4.0~4.2 时,蛋白:CMC为 $2:1\sim4:1$  时能获得得较高的回收率。由多因子实验设计所得结果得知,当 pH 值3.7 且蛋白:海藻酸钠为 $5.8:1\sim6.2:1$  时,回收率接近100%。这种方法回收的蛋白质并不破坏蛋白质原来的功能特性。

## 3.2 抑制蛋白质沉淀

在等电点下,阴电多糖可抑制蛋白质的沉淀,这对果味蛋白饮料的制造是非常必要的,因为当 pH 值降至 4.6 左右时(酪蛋白的等电点),蛋白质会完全沉淀;然而水果味只有在 pH 值介于 4.5~5.0 之间才会有满意的风味。为了解决溶解性与风味之间的矛盾,通过添加阴性多糖形成蛋白质 – 多糖体系,在pH 值 4.5 附近可抑制蛋白质的沉淀(因为多糖的结合使蛋白质的等电点发生漂移)。但应注意,当复合体系总静电荷接近零时,蛋白质 – 多糖体系同样会发生沉淀。Imeson [35] 发现一个更有应用意义的现象:在合适的条件下,阴电性多糖可抑制一些水溶性蛋白质在热处理后所发生的沉淀。

# 3.3 提高食品的保存性

Gatfied 等人 [31] 发现:低 pH 值下,由于多糖上的负电基团与酶蛋白上的阳性基团的交互作用,导致酶的构型发生变化。实际上,多糖扮演了竞争性酶抑制剂的角色。因而可以认为,离子聚合物的添加具有钝化食品中酶的功能,可延长食品的保存性。Nakamura [34] 也发现溶菌酶与半乳甘露聚糖、糊精等,通过共价键相连的聚合物也表现了较好的抗菌活性,从而得知此聚合物也可作为一种食品抗菌剂。

#### 3.4 提高食品体系的凝胶稳定性

蛋白质 – 多糖络合物被认为是一种新型的胶凝剂,通过控制其形成条件,可控制凝胶的流变特性,例如,酪朊酸钠与海藻酸钠形成的凝胶,在80%也不融化。更为有意义的是,两大分子组分在不能单独形成凝胶的条件下,混合后却能形成凝胶体,如明胶 – 海藻酸钠复合物,且其凝胶特性随组成配比、 $_{pH}$ 值和离子强度的变化而变化。

## 3.5 提高食品体系的乳化稳定性

蛋白质与多糖形成复合物后,其乳化能力有很大的提高。 Kato 等发现卵白蛋白与葡聚糖形成的络合物后乳化特性远高 于单独使用的卵白蛋白,也优于市售的乳化剂,即使在酸性环 境及高盐份状态,其乳化能力仍能保持。

## 4 展望

蛋白质与多糖的交互作用在食品工业中具有重要的意义。国内外现主要致力于蛋白质与多糖混合后的流变性质的变化规律等研究,利用差热分析方法来探讨交互作用的强弱及交互作用键的种类和稳定性,从而揭示交互作用的机理,但忽视了蛋白质与多糖的微观与亚微观结构;另外,国外许多研究大多用液相体系来研究交互作用的机理,对凝胶体系的交互作用

及作用机理研究不多。因此,有待于进一步研究。

# 参考文献

- 1 吴培熙著.聚合物共混改性,北京:中国轻工业出版社, 1998.
- 2 王树桐译.[苏]托斯托古佐夫著.人造营养食品.北京:农业出版社,1985.
- 3 Tolstoguzov V B. Functional Property of Food Macromolecules, Elsevier Applied Science Publishers Ltd. London and New York, 1986, 385.
- 4 赵谋明等,食品与发酵工业,1993(4):45~56.
- 5 赵谋明等. 食品与发酵工业,1995(1):1~7.
- 6 李志达等, 食品与发酵工业,1995(2):1~8.
- 7 李博等. 食品与发酵工业,1995(6):1~8.
- 8 刘通讯等. 食品科学,1995(6)9~12.
- 9 Delben. Journal of Food Engineering, 1997, 31: 325 ~ 346.
- 10 Delben. Journal of Food Engineering, 1997, 31: 347 ~ 363.
- 11 陈炯糖. 食品科学(台湾),1993,20(1)9~20.
- 12 Tolstoguzov V B. Food Hydrocolloids, 1991, 4(6): 429 ~ 468.
- 13 Gurov A N. Food Hydrocolloids, 1988, 2(4): 267 ~ 283, 285 ~ 296.
- Bernal V B. Journal of Food Science, 1987, 52(5): 1121 ~1125.
- 15 Kato A. Agri. Biol. Chem, 1990, 543: 107.

- 16 王璋等译,食品化学、北京:中国轻工业出版社,1991.
- 17 Semenova M.G. Food hydrocolloids, 1990, 3(6): 447 ~ 456.
- 18 Dickinson E, Stephen R. Colloids in food. Applied science, Lond on, 1982.
- Vcadimir B. Journal of Agricultural and food chemistry, 1985, 33(2): 150 ~ 159.
- 20 Susan M. Journal of food science, 1992, 57(5): 1051 ~ 1055.
- 21 Muhrbeck P. Eliasson A C. Journal of Texture studies, 1991, 22: 317 ~ 332.
- 22 Chiract A. Journal of texture studies, 1994, (25): 33 ~ 43.
- 23 蔡震寿. 食品科学(台湾),1992,19(3)291~301.
- 24 蔡震寿. 食品科学(台湾),1995,22(5)514~520.
- 25 Burova T V. Carbonhydrate Polymers, 1992, 18: 101 ~ 108.
- 26 Ming jun Lee. J. Agri. Food Chem, 1991, 39(1): 17 ~ 21.
- 27 郭煌林. 食品工业(台湾),1994,26(10):45~46.
- 28 Jose M A. Journal of Food Science, 1997.
- 29 Sterberg M et al. J Dairy Sci, 1976, 59: 1042.
- 30 Hidalgo J et al. J. Dairy Sci, 1969, 17: 1084.
- 31 Hidalgo J et al. J. Sci Food Agric, 1977, 28: 661.
- 32 Gatfied I L et al. FEBS Lett. 1972, 28: 29.
- 33 林金鹏. 食品科学(台湾),1995,22(50,533~541.
- 34 Nakamura S. J. Agri. Food Chem, 1992, 40: 735 ~ 739.
- 35 Imeson A P. J. Sci. Food Agri, 1977, 27: 621.

# 难消化淀粉的功能及其食品中的应用

欧仕益 傅亮 黄才欢 暨南大学食品科技研究中心 广州 510632 朱新贵 华南农业大学食品科学系

摘要 难消化淀粉是指难以被小肠吸收消化的淀粉,它能被结肠微生物发酵产生许多独特的生理作用;如抑制膳后血糖升高、防治肠胃疾病、降低血清胆固醇含量、促进益生菌的繁殖等。与膳食纤维相比,其发酵率更高,产生的丁酸更多。难消化淀粉的物性与普通淀粉相似,添加到食品后不会改变食品的颜色和质地。在国外,难消化淀粉已应用到许多食品中。

## 关键词 难消化淀粉 生理功能 应用

Abstract Enzyme – resistant starch (RS) refers to starch that is indigestible in small intestine and is fermented in colon by micro biota. Compared with non – starch polysaccharides, RS has had higher fermentation rate (almost completely fermented) and produced more butyric acid when fermented in colon. RSintake could lower postprandial serum glucose and HDL cholesterol, protect against colon cancer and colitis, and promote the growth of probiotics. Its physiscal properties were found similar to those of common starch and the addition of RS would not change the color and texture of foods. Today, many kinds of RS – fortified foods have been prepared for consumers such as bread, buns, breakfast cereals, extruded foods, snacks, pasta, biscuits, yoghurt, ice cream, confectionary and beverages etc.