

知识介绍

淀粉-蛋白质复合物制备、性质及应用研究

赵 凯¹, 江连洲², 缪 铭³

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076; 2. 东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; 3. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 淀粉-蛋白质复合物是通过分子间交互作用形成的一种高分子聚集体, 作为一种天然、无毒、安全的新型生物材料可广泛用于食品、医药、化妆品等行业。综述了近年来淀粉-蛋白质复合物的研究, 并简要介绍了国内外其制备方法、功能性质及应用方面的基本研究状况, 展望了其发展前景。

关键词: 淀粉-蛋白质复合物; 制备; 功能性质; 应用

中图分类号: TS231

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)01-0067-04

Preparation, properties of starch-protein conjugate and its application

ZHAO Kai¹, JIANG Lian-zhou², MIAO Ming³

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;

2. Food College of Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

3. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Starch-protein conjugate, a new type of polymers aggregation, can be produced by interaction of molecules. It can be widely used in many industries as a new kind of biomaterial, which is innocuous and safe, including food, pharmaceutical, cosmetic and other industries. So many countries attach great importance to starch-protein conjugate for a long time. In this paper, much research work on starch-protein conjugate is summarized. The preparations, functional properties and applications of starch-protein conjugate are introduced. The long-term potential development of starch-protein conjugate is prospected.

Key words: starch-protein conjugate; preparation; functional property; application

淀粉和蛋白质是两类重要的天然高分子聚合物, 具有价廉易得、可降解和良好的生物相容性等特性。长期以来世界各国都十分重视淀粉和蛋白质资源的开发利用, 尤其通过各种方法对淀粉、蛋白质的改性修饰一直是研究热点。另外, 淀粉与蛋白质在多成分构成的食品复杂体系中, 除营养特性外还可作为胶凝剂、增稠剂及稳定剂等, 极大地影响着食品的质构、流变学及其他一些理化性质。在两者共存、当一些物理化学条件如温度、pH、离子强度等适宜时, 则发生共聚改性现象, 即大分子上的部分基团可以相互连接复合, 从而改善和赋予体系一些独特的功能性质、加工特性及品质特性, 最终扩大其在食品工业和其他工业中的应用, 近年来有关这 2 种成分间相互作用的研究逐渐受到关注。美国等发达国家投入大量的人力和物力进行淀粉与蛋白质交互作用及作用机理的研究, 这对提高产品质量、改善加工工

艺和指导新产品的研发有很大的推动作用。而我国在这方面起步较晚, 目前也有一些文献报道。下面将介绍国内外淀粉-蛋白质复合物的制备、性质及应用方面的研究。

1 淀粉-蛋白质复合物的制备及影响因素

淀粉与蛋白质之间的复合不是由单一作用完成的, 而是共价键、静电力、范德华力、氢键、疏水作用、离子键、容积排阻作用及分子缠绕等综合作用的结果, 这些作用存在于 2 种大分子的不同片段与侧链间, 维持着复合物的结构, 但哪种作用力占主导作用则取决于分子的组成和结构特点。在 2 种高分子共混体系中, 淀粉与蛋白质的交互作用主要有 3 种形式^[1] (如图 1 所示): ① 离析相分离, 又称热力学不相容, 溶剂与淀粉(或蛋白质)间的作用有利于破坏淀粉-蛋白质之间、溶剂之间的作用力, 导致整个体系分为

收稿日期: 2006-09-29

基金项目: 黑龙江省博士后基金资助项目(LBH-Z05037)

作者简介: 赵凯(1974-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为淀粉化学与加工, 0451-84844281, zhaok@hrbcu.edu.cn。

两相,其中每一相都富含一种高分子;②缔合相分离是淀粉-蛋白质之间吸引/排斥力平衡的结果,淀粉和蛋白质带相反电荷,通过静电作用或淀粉吸附在蛋白质表面,或诱导淀粉/蛋白质颗粒相互吸引,凝聚成电中性的聚集体,最后形成共存的两相,一相是包括聚集体的凝聚层,另一相便是溶剂相;③共溶体系,由于淀粉与蛋白质都是多聚体,两者发生共溶现象的几率少。

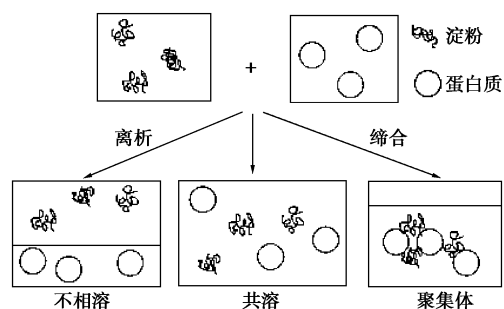


图 1 淀粉与蛋白质的作用

淀粉作为碳水化合物,由于立体效应,其化学反应具有强烈的取向性。另一方面,蛋白质分子也由于各种分子内作用力以及疏水相互作用的影响趋于形成各种高级结构,一些反应基团因此被包埋于结构的内部。因而,淀粉与蛋白质之间的化学反应需要较为严格的条件,据文献报道主要有如下 4 种方法:①干法反应^[2],通过控制自发的美拉德反应来实现,将淀粉与大豆蛋白粉以一定质量比混合后用去离子水溶解调至 6% (m/V) 后冷冻干燥。干燥好的样品置于底部装有饱和 KBr 溶液、相对湿度为 79% 的反应器中,干热反应控制在 60℃ 进行,但反应时间较长(一般数小时到几周)。②湿法反应^[3],淀粉与蛋白质的水溶液在一定的条件下进行反应,蛋白质和淀粉按质量比 5:1 混合后用磷酸盐缓冲液 (pH 7.8、0.067 mol/L) 溶解稀释,置于密封离心管后用水浴加热 (90℃, 2 ~ 3 min) 或间歇式微波辐射加热 (90℃, 1.5 min) 接枝。③电合成^[4],带有两根不锈钢电极的电池槽中装满质量分数 0.5% 的淀粉和 0.25% 酪蛋白的水溶液,当 12 V 的电压通过电池时,每隔 4 min 中将电极表面形成凝胶复合物取下,然后在 40 ~ 50℃ 下干燥即得到复合物。④挤压法^[5],淀粉与蛋白质按一定比例混合后采用螺杆挤压机处理,并选择合适的挤压温度、水分含量、螺杆转速等相关技术参数。

淀粉-蛋白质复合物形成过程非常复杂,有诸多内在和外在因素影响整个反应的进行和最终产物

的功能性质。影响这类相互作用的理化因素如分子结构、电荷密度、分子大小、分子的比例及浓度、 pH 、离子强度和其他条件(如温度、压力、热处理、剪切速率等)^[2,6-10]可显著影响复合物的形成。K. J. Ryan 等^[11]采用模型系统方法来分析评价淀粉颗粒表面成分(蛋白和脂质)对大豆蛋白复合的作用,结果表明脂质有利于淀粉颗粒表面吸附更多的蛋白质,极性的磷脂相比中性的糖脂、甘油三酸酯能吸附更多蛋白质。同时在小麦淀粉和大豆蛋白的溶解性、疏水性和相互作用特征的研究中,还发现蔗糖水溶液中组织化的大豆蛋白比未组织化的有更好的溶解能力和表面疏水性,蔗糖的添加降低了组织化蛋白的疏水性,但能增加未组织化蛋白的疏水性,11S 蛋白和淀粉在溶液中形成复合物,而 7S 蛋白不能。L. K. Dahle 等^[12-13]报道糊化的小麦淀粉与小麦蛋白在酸性和中性 pH 下发生缔合,碱性 pH 下缔合作用减少,热变性后的小麦蛋白导致丧失与淀粉结合的性质。

2 淀粉-蛋白质复合物的功能性质

蛋白质-多糖的共价复合物的功能性质应该说是基于蛋白质,淀粉的引入而对蛋白质的一种改性或者说是蛋白质功能的一种强化。关于复合物功能性质主要包括溶解性、黏度、凝胶性、乳化性、起泡性、抗氧化性等,而且已有的研究结果表明淀粉-蛋白质复合物的功能特性比单独的淀粉或蛋白质都有所改变。

P. K. Goel 等^[14]在玉米淀粉与酪蛋白和酪蛋白水解物相互作用的研究中,采用 Brabender 淀粉黏度仪测定加热过程中糊的黏度和糊化温度的变化,发现随着混合物中酪蛋白浓度的增加,糊化温度降低,冷糊黏度增加,同样在 Haake 黏度计测定其流变学曲线时,表观黏度随剪切速率不断增加而降低(剪切稀化现象),两者的结合比单一淀粉更具有假塑性。

C. E. Lupano 等^[15]研究将乳清浓缩蛋白和木薯淀粉混合后在 pH 为 3.75 或 4.20 的条件下加热制备凝胶体,结果表明木薯淀粉能增加凝胶体的持水能力;通过光学显微镜观察到混合凝胶中出现糊化淀粉、聚集的蛋白质和较高比例高密度微粒的不同区域;差示扫描量热 (DSC) 图谱说明加热过程中淀粉糊化先于蛋白质变性并破坏蛋白质的网络结构;由于混合物中的乳清浓缩蛋白含乳清蛋白、乳糖和钙离子使得淀粉的糊化温度升高。

A. C. Bertolini 等^[16]对酪蛋白酸钠对不同浓度和

来源植物淀粉形成凝胶体热焓特性和流变学性质的影响进行了研究,发现在酪蛋白酸钠-淀粉凝胶体中,相比除马铃薯淀粉之外的单一淀粉凝胶体,酪蛋白酸钠促进了复合胶体的贮能模量,增加胶体黏度;添加的酪蛋白酸钠与淀粉之间有明显的相互作用从而导致起始温度、峰值温度和终止温度的升高;电泳结果表明酪蛋白酸钠能促进谷物淀粉形成凝胶基质的均一性。

M. Hattori 等^[17]利用水溶性氨基氰产生的酸-氨基键将羧甲基马铃薯淀粉和乳清分离蛋白复合,与羧甲基淀粉相比,复合物的溶解度、润胀能力、 α -淀粉酶和 β -淀粉酶的消化性能明显下降,但热稳定性提高了,并通过荧光滴定确定产生新的生理学功能——视黄醇结合能力。

A. Tziboula 等^[18]添加不同植物来源的淀粉(蜡质玉米淀粉、小麦淀粉、马铃薯淀粉)到浓缩牛奶(含总固形物质量分数 22%)后降低了牛奶-淀粉混合物的热稳定性,在 120℃ 的热凝结时间的减少是添加淀粉浓度的作用,与淀粉颗粒的成分和结构无关。通过酸改性或交联处理降低淀粉水合分子体积能很好的改善牛奶-淀粉混合物的热稳定性,但不能达到热凝结时间的完全复原。

周家华等^[19-20]通过美拉德反应将大豆蛋白与淀粉及其水解物(DE 值 5~10)在 60℃、相对湿度 75% 的条件下改性反应 192 h,发现复合物经糖基化改性后在广泛的 pH 范围内,溶解性都有较大的提高,在 pH=6 时,其乳化性质、起泡性、稳泡性质、热稳定性和水化能力等物化功能性质也都有较大的提高。同时研究了大豆蛋白-羟丙基淀粉复合物的相图和它们的流变特性,两者混合后发生分相,但在单相区或双相区,大豆蛋白均可大幅提高复合体系的黏度,在剪切速率较高时,体系的黏度均随着大豆蛋白浓度的增加而增加,在低剪切速率时,在单相区体系的黏度随着大豆蛋白浓度的增加而增加;在双相区体系的黏度随着大豆蛋白浓度的增加而降低。管军军等^[3]对采用微波辐射加热的方式制取大豆分离蛋白-可溶性淀粉的功能性进行研究,结果表明大豆分离蛋白与淀粉经接枝改性后,其溶解性、热稳定性、乳化性能及抗氧化性得到很大的提高。

3 淀粉-蛋白质复合物的应用

3.1 生物材料

淀粉-蛋白质复合物用作生物材料可分以下几类:在食品工业中用于食品包装和可食用薄膜,在医

药领域用作仿生材料和药物缓释体系,在环保方面用作防污染材料以及纺织材料等。由于淀粉-蛋白复合物具有生物可降解性和安全性,J. A. Fernández-Gutiérrez 等^[5]用酪蛋白酸钠与玉米淀粉的混合物可制得厚 0.1 mm、水分质量分数 15% 的薄膜,作为食品包装材料,其透气性和强度都非常好。Rhim Jong-Whan 等^[21]报道双醛淀粉与大豆分离蛋白共混处理后,两者之间发生了交联,对复合材料的拉伸强度、水蒸气渗透率等物理性能起到增强作用,可应用于包装膜和地膜。J. L. Jane 等^[22]采用淀粉与蛋白质混合物经交联处理来制备的可降解塑料,其抗拉强度、延伸率和抗水性都优于单独用淀粉制备的可降解塑料,另外其抗水性与单独用淀粉制备的塑料相比也有明显的改善。

3.2 食品原料

淀粉-蛋白质复合物由于其天然性、生物相容性及特有的营养和功能特性,可用来研究替代脂肪、奶油、肉类等,从而开发出低脂功能性食品。A. -M. I. Hermansson 等^[23]发现把改性淀粉和酪蛋白在一定条件下混合可制备香肠、重组碎肉产品、调味料、果酱、酸奶、婴儿食品、蛋白替代物等。P. K. Goel 等^[14]添加蛋白水解物到淀粉糊中通过改变其流变学和黏度性质来作为低致敏性的婴儿断奶食品和特殊成人营养食品的配料。P. K. Goel 等^[24]报道采用玉米淀粉和酪蛋白、大豆蛋白或它们水解产物开发的油炸面条类产品,其中复合物的蛋白质含量越高,含油量也就越高。K. J. Ryan 等^[11]研究认为淀粉与蛋白质复合可用来制备曲奇饼干,且淀粉脱蛋白或蛋白质组织化处理都会影响产品的外形、质构等特征。

3.3 回收蛋白质

研究者发现羧甲基淀粉能回收蛋白质,特别是在酸性条件下它与牛奶和乳清中蛋白质生成不溶性的络合物。乳清 1L 含 0.577% 蛋白质,用盐酸调到 pH 3.4,混入 1 L 羧甲基淀粉溶液(含 4 g 羧甲基淀粉,取代度 0.42),蛋白质立即沉淀,收率为 82%。产物含未变性蛋白质 60.4%,易消化且消化率达 96.5%^[25]。

3.4 其他应用

除了上述应用外,淀粉-蛋白质复合物可作为药物载体、化妆品、疫苗^[26-28]等。如黄宇彬等用聚乙二醇为抗位阻间隔团合成了淀粉连接白蛋白的聚合物,通过化学键结合可作为性能良好的血红蛋白的生物高分子载体。

4 展望

淀粉与蛋白质作为资源丰富、来源广泛、可再生的优良高分子,在一定的条件下形成的复合物具有比单独的淀粉和蛋白质更好的功能特性,如溶解性、凝胶性、乳化性、抗氧化性等,并且淀粉-蛋白质复合物的功能特性在食品工业、医药、化妆品等众多领域有着广阔的应用前景。

参考文献

- [1] de Kruijff C G, Tuinier R. Polysaccharide protein interactions[J]. Food hydrocolloids, 2001, 15: 555 - 563.
- [2] Kato A, Mifuru R, Matsudomi N, *et al.* Functional casein-polysaccharide conjugates prepared by controlled dry heating[J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 1992, 56: 567 - 591.
- [3] Guan Jun-Jun, Qiu Ai-Yong, Liu Xiao-Ya, *et al.* Microwave improvement of soy protein isolate-saccharide graft reactions[J]. Food Chemistry, 2006, 97: 577 - 585.
- [4] Zaleska H, Ring S, Tomasik P. Electrosynthesis of potato starch-casein complexes[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2001, 36: 509 - 515.
- [5] Fernández-Gutiérrez J A, San Martín-Martínez E, Martínez-Bustos F, *et al.* Physicochemical properties of casein-starch interaction obtained by extrusion process[J]. Starch, 2004, 56: 190 - 198.
- [6] Takeuchi I. Interaction between protein and starch[J]. Cereal Chem, 1968, 46: 570 - 579.
- [7] 郭焯林. 蛋白质与多糖类之交互作用在食品系统上的应用[J]. 食品科学(中国台湾), 1994, 26(10): 45 - 54.
- [8] Eliasson A C, Tjerneld E. Adsorption of wheat protein on wheat starch granules[J]. Cereal Chem, 1990, 67(4): 366 - 372.
- [9] Larsson H, Eliasson A. Influence of the starch granule surface on the rheological behaviour of wheat flour dough[J]. J Texture Studies, 1997, 28: 487 - 501.
- [10] Shim Jaeyong, 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]. J Sci Food Agric, 2001, 81: 706 - 717.
- [11] Ryan K J. Investigation of the interaction of modified soy protein fractions with wheat starch granule components[D]. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2003.
- [12] Dahle L K. Wheat protein-starch interaction: I. Some starch-binding effects of wheat-flour proteins[J]. Cereal Chem, 1971, 48(6): 706 - 714.
- [13] Dahle L K, Montgomery E P, Brusco V W. Wheat protein-starch interaction: II. Comparative abilities of wheat and soy proteins to bind starch[J]. Cereal Chem, 1975, 52(2): 212 - 225.
- [14] Goel P K, Singhal R S, Kulkarni P R. Studies on interactions of corn starch with casein and casein hydrolysates[J]. Food Chemistry, 1999, 64: 383 - 389.
- [15] Lupano C E, González S. Gelation of whey protein concentrate-cassava starch in acidic conditions[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47: 918 - 923.
- [16] Bertolini A C, Creamer L K, Eppink M, *et al.* Some rheological properties of sodium caseinate-starch gels[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53: 2248 - 2254.
- [17] Hattori M, Yang Wenhong, Takahashi K. Functional changes of carboxymethyl potato starch by conjugation with whey proteins[J]. J Agric Food Chem, 1995, 43: 2007 - 2011.
- [18] Tziboula A, Muir D D. Milk protein-carbohydrate interactions[J]. Int Dairy Journal, 1993, 3: 209 - 223.
- [19] 周家华, 刘永. 大豆蛋白-淀粉复合物的研究[J]. 食品科技, 2002(9): 26 - 29.
- [20] 周家华, 吴国杰. 大豆蛋白-羟丙基淀粉混合物相和流变性研究[J]. 食品工业科技, 2005(10): 68 - 70.
- [21] Rhim Jong-Whan, Gennadios A, Weller C L, *et al.* Soy protein isolate-dialdehyde starch films[J]. Industrial Crops and Products, 1998, 8(3): 195 - 203.
- [22] Jane J L, Lim S T, Paetau I. Degradable plastics made from starch and protein: Biodegradable Polymers and Packaging[M]. Ching C C, Kaplan D L, Thomas E L(Eds.). Lancaster, PA: Technomic Publishing Company, 1993: 63 - 73.
- [23] Hermansson A-M I. Protein starch complex: US, 4159982[P]. 1979 - 07 - 03.
- [24] Goel P K, Singhal R S, Kulkarni P R. Deep-fat fried noodle-like products from model individual blends of corn starch with casein, soy protein or their hydrolysates[J]. J Sci Food Agric, 1999, 79: 1577 - 1582.
- [25] 张力田. 变性淀粉[M]. 2版. 广州: 华南理工大学出版社, 1999.
- [26] 黄宇彬, 武冈真司, 土田英俊. 多糖蛋白质聚合物的合成[J]. 应用化学, 1999, 16(3): 109 - 111.
- [27] Revlon Consumer Prod Corp. Cosmetic compositions containing polysaccharide/protein complexes: US, 6197319[P]. 2001 - 03 - 06.
- [28] Jackson H M found Military med. Process for preparing conjugate vaccines including free protein and the conjugate vaccines, immunogens, and immunogenic reagents produced by this process: US, 2002054879[P]. 2002 - 05 - 09. ■

德固赛集团将在上海投资建设甲基丙烯酸酯一体化生产基地

总部位于德国杜塞尔多夫的德固赛集团(Degussa)计划在上海建设一体化基地,生产甲基丙烯酸甲酯(MMA)以及甲基丙烯酸酯特种化学品。该项目得到了德固赛集团监事会的一致通过。德固赛对于整个生产基地,包括前期投入的总投资将达到2亿5千万欧元,是德固赛迄今为止第二大单项投资。这一全球顶级规模的项目工程建设期约2年,预计于2009年

投产。

在得到中国政府部门的全部正式批准之后,德固赛将开始建设这一年产量达10万t的MMA生产基地。这个基地将专门生产高精纯的甲基丙烯酸酯产品和聚合物产品,这些产品应用范围非常广泛,包括LCD液晶屏幕、防刮涂料、优质粘合剂、现代汽车内饰以及各种各样的塑料制品。(万博宣伟 张蓓)