



引用格式:王建中,尹红娜.小麦谷朊粉改性新技术综述[J].轻工学报,2017,32(2):20-25.

中图分类号:TS211 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2017.2.004

文章编号:2096-1553(2017)02-0020-06

小麦谷朊粉改性新技术综述

Research progress of modification new technologies for wheat gluten

王建中¹,尹红娜^{2,3}

WANG Jian-zhong¹, YIN Hong-na^{2,3}

1. 河南省食品工业科学研究所有限公司,河南 郑州 450003;

2. 河南省食品安全质量控制工程技术研究中心,河南 郑州 450002;

3. 河南省商业科学研究所有限责任公司,河南 郑州 450002

1. He'nan Food Industry Sciences Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450003, China;

2. He'nan Food Quality and Safety Control Engineering Research Center, Zhengzhou 450002, China;

3. He'nan Commerce Science Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China

关键词:

小麦谷朊粉;改性技术;植物蛋白

Key words:

wheat gluten; modification technology; plant protein

摘要:小麦谷朊粉是一种营养丰富、来源广泛的植物性蛋白,然而其结构特性限制了小麦谷朊粉的广泛应用.改性使小麦谷朊粉溶解性、乳化性、起泡性得到较大改善,可拓宽其应用范围.基于对物理改性、化学改性和酶法改性3种小麦谷朊粉改性技术的综述,指出单一的改性方法存在一定的局限性,而复合改性将是小麦谷朊粉改性更有效的方法.

收稿日期:2017-01-05

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划项目(142300410045)

作者简介:王建中(1963—),男,河北省赞皇县人,河南省食品工业科学研究所有限公司高级工程师,主要研究方向为食品基础工艺和开发应用.

Abstract: Wheat gluten was a nutritious and abundant plant protein. However, its molecular structure prevented the wide application of wheat gluten. The solubility, emulsibility and foaming properties of modified wheat gluten were much improved, which greatly expanded its application in food. The recent research progress of three kinds of modification technologies for wheat gluten was reviewed, including physical, chemical and enzymatic methods. Based on the above, it is suggested that the combined modification technologies of wheat gluten could be more effective due to the limitations of single modification technology.

0 引言

小麦是我国主要的农作物,产量仅次于水稻,因此,小麦的深加工和综合利用对国民经济发展和社会稳定具有非常重要的作用^[1]. 谷朊粉和淀粉是小麦深加工的两类典型产品. 在工业生产中,将面团中的蛋白与淀粉分离,即生成小麦谷朊粉和小麦淀粉^[2],小麦谷朊粉是生产小麦淀粉的副产物^[3].

谷朊粉(又称谷朊蛋白、面筋蛋白),最初在1728年由意大利人 Beccari 从小麦面粉中洗出^[4]. 小麦谷朊粉蛋白质含量很高,一般在80%左右^[5],主要组成为麦醇溶蛋白(约占45%)和麦谷蛋白(约占55%)^[6]. 小麦谷朊粉氨基酸种类齐全,包含17种主要氨基酸(约占77%),其中亮氨酸、赖氨酸、苏氨酸等7种为人体必需氨基酸,约占20%^[7]. 因此,小麦谷朊粉是一种营养丰富、来源广泛的植物蛋白.

疏水性氨基酸在小麦谷朊粉整个结构中所占比重较大(如谷氨酸占29.2%,脯氨酸占9.78%),这一结构特性使得谷朊粉蛋白分子内疏水作用区域较大,在实际应用中难以满足食品或非食品工业加工的需要. 因此,为了拓宽小麦谷朊粉的应用范围,满足实际生产中多样化的需求,对其进行改性处理显得尤为重要. 对小麦谷朊粉的改性主要是改变其溶解性、乳化性、起泡性等,改性后的小麦谷朊粉在可食用包装膜、面或面制品、烘焙制品、肉制品、调味品中都有广泛的应用,可大大提高谷朊粉的附加值. 本文拟对物理法、化学法和酶法3种谷朊粉改性

处理方法^[8]的研究现状进行综述,为深入研究如何拓宽小麦谷朊粉的应用前景提供参考.

1 谷朊粉的改性技术

1.1 物理法改性

物理法主要是通过热处理、超声波、挤压和高频电场等作用对小麦谷朊粉进行改性处理,属于定向改性,具有费用低、时间短、对产品影响小、无毒副作用等优点^[8]. 目前有关物理改性的报道较少,主要有湿热处理法、超声波处理法、光量子法、挤压法和动态高压微射流技术.

1.1.1 湿热处理法 小麦谷朊粉的湿热处理改性方法是在一定水分含量和酸性条件下,对小麦谷朊粉进行加热处理,从而改变其乳化性能的方法. 通过热处理,可使水分子渗透到谷朊粉蛋白质分子内部,引起其构象的变化,使分子的立体结构伸展,有利于谷朊粉蛋白质分子和水分子的运动与相互作用,使其乳化性能得到提高^[9]. 许慧^[10]研究了海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、果胶、明胶和瓜尔胶等胶体对小麦谷朊粉特性的影响,结果表明,在湿热条件下,胶体使小麦谷朊粉分子中的二硫键减少,蛋白质分子间的聚合度降低,表面活性增大,从而使小麦谷朊粉的溶解性、乳化性、起泡性等得到一定的改善. 赵冬艳等^[11]研究了湿热处理法对小麦谷朊粉的改性作用,结果表明,影响谷朊粉乳化性的因素依次是:pH值、小麦谷朊粉质量分数、温度和时间;湿热处理提高小麦谷朊粉乳化性的最佳条件为:pH值4.0,小麦谷朊粉质量分数9.0%,加热时间20 min,温度100℃,在此条件下,小麦谷朊粉的乳化性和乳化稳定性均达到

100%,且改性后的溶解度从7.8%提高到48.4%.

1.1.2 超声波处理法 超声波处理法的作用机理主要是在体系中产生机械作用和空化作用^[12-13],具有操作简单、过程易控制、作用时间短等优点,因此在食品工业中的应用受到广泛关注^[14]. 汤虎^[15]利用超声波技术处理小麦面筋蛋白,使其溶解性、乳化性和起泡性得到了明显改善. 黄达伟等^[16]研究了超声波技术改变小麦面筋蛋白的功能性质,结果表明:相同超声波处理条件下,小麦面筋蛋白的氮溶指数、持水性能、持油性能随着超声波处理时间的增加而增加,处理时间为20 min的氮溶指数、持水性和持油性达到较大值,超声作用后面筋蛋白的起泡性和乳化性也得到一定的改善. E. Marcuzzo等^[17]研究发现,经超声波处理12 min后,面筋蛋白基薄膜的接触角变小,表明超声波降低了面筋蛋白的疏水性. 还有报道^[18-19]认为超声波处理可使蛋白的亲水性能显著提高.

1.1.3 其他物理改性法 光量子法:光量子是电磁辐射产生的量子,具备波的性质,如折射、干涉、衍射等;还具有粒子性,表现为它在与其他物质相互作用时,只能传递量子化的能量,而不能传递任意数值的能量. 目前光量子主要应用于农业、食品工业和生物医学领域,而对光量子应用于蛋白质改性的研究还鲜见报道^[20]. 王维君等^[21]系统研究了光量子对小麦面筋蛋白功能性质和结构的影响,结果表明,光量子应用于面筋蛋白改性,能够有效抑制面筋蛋白持油性的升高,延缓贮藏过程中面筋蛋白的溶解度、持水性、起泡性、泡沫稳定性和乳化性的下降趋势,很大程度上改善了面筋蛋白的功能性质. 此项研究也为探究保鲜小麦面筋蛋白在食品工业中的应用奠定了基础.

挤压法:组织化植物蛋白是植物组织蛋白经挤压后得到的,复水后具有肉类的纤维结构

和咀嚼感,是一种理想的肉类替代品^[22]. 小麦谷朊粉是一种营养丰富、来源广泛的植物性蛋白,经挤压改性后,将是一种市场前景广阔的产品. 马宁等^[23]深入研究了挤压组织化对小麦面筋蛋白结构的影响及其机理,结果表明,挤压组织化能够诱导小麦面筋蛋白结构中的二硫键和酰胺键发生变化,从而改善其溶解性和乳化性.

动态高压微射流技术:动态高压微射流技术是一种新兴的高压均质技术,与传统的高压均质技术相比,该技术处理压力更高、流体速度更快、碰撞能力更大、产品颗粒更细,被认为是食品加工中极具潜力和发展前途的一种物理改性手段^[24]. 而利用动态高压微射流技术对小麦面筋蛋白改性鲜有文献报道. 刘国琴等^[25]的研究结果表明,微射流处理可以提高小麦面筋蛋白的溶解度、乳化性、起泡性;当蛋白浓度为4% (w/v),压力为80 MPa时,小麦面筋蛋白的溶解度最大;当蛋白浓度为4% (w/v),压力为100 MPa时,小麦面筋蛋白的泡沫稳定性、乳化性和乳化稳定性最高.

1.2 化学法改性

化学法改性是蛋白质改性常用的方法,主要包括脱酰胺法、酰化法、糖基化法等.

1.2.1 脱酰胺法 小麦谷朊粉的结构组成中酰胺基团含量较多,而羧酸基团、酚基基团、碱基基团、巯基基团等较少. 因此,对小麦谷朊粉进行的化学改性主要是通过脱酰胺基来实现的. 脱酰胺可在弱酸碱的条件下进行. 目前利用盐酸、柠檬酸和琥珀酸进行脱酰胺处理的研究都已见报道. 张德欣^[26]利用盐酸处理改良小麦谷朊粉的功能性质,结果表明,当谷朊粉浓度为8% (w/v), $m(\text{盐酸}):m(\text{谷朊粉})$ 为3.5:100,反应温度为65℃时,盐酸处理对小麦谷朊粉的溶解度、乳化性及其稳定性、起泡性及其稳定性均有显著的改善. 胡庆玲等^[27]也对小麦谷朊粉盐酸脱酰胺工艺进行了研究. 廖兰等^[28-29]

用琥珀酸和柠檬酸对小麦面筋蛋白进行了改性研究,结果显示,琥珀酸和柠檬酸对小麦面筋蛋白的脱酰胺作用具有较高的特异性。

1.2.2 酰化法 酰化法改性的原理是给氨基接上酰基基团,使蛋白质等电点降低,从而使蛋白质在弱酸溶液、中性溶液和碱性溶液中的溶解度增加。常见的酰化试剂有乙酸酐和琥珀酸酐。费国源等^[30-31]分别研究了小麦谷朊粉的琥珀酰化和乙酰化改性;姜绍通等^[32]也研究了小麦面筋蛋白的琥珀酰化改性。以上研究结果显示,小麦面筋蛋白经酰化改性后,功能性均显著提高,但两种改性对小麦面筋蛋白功能性的提高程度有所差别,琥珀酰化改性明显优于乙酰化改性,而在相同反应条件下,小麦面筋蛋白乙酰化改性程度要高于琥珀酰化改性程度。

1.2.3 磷酸化法 磷酸化法改性是在蛋白质分子中引入磷酸根基团,增加蛋白质体系的电负性,提高蛋白质分子之间的静电斥力,使其在食品体系中更易分散,从而提高蛋白质的溶解度。此外,负电荷的引入也可大大降低溶液的表面张力,使其更易形成乳状液滴,同时增加液滴之间的斥力,使其更容易分散。所以,经过磷酸改性的小麦谷朊粉的乳化性和乳化稳定性均有明显的改善^[33]。然而,有关磷酸化改性小麦谷朊粉的报道较少。李瑜等^[34-35]采用三聚磷酸钠对小麦谷朊粉进行磷酸化改性,结果表明, $m(\text{三聚磷酸钠}) : m(\text{小麦面筋蛋白})$ 为3 : 10,反应时间为0.5 h,反应温度为20 ℃,反应pH值为9.5时,所制备的磷酸化小麦谷朊粉功能特性得到显著改善,其乳化性、溶解性、起泡性及其稳定性均有极大的提高。

1.2.4 糖基化法 蛋白质糖基化的基本原理为美拉德反应,即蛋白质分子侧链中的自由氨基和还原糖分子中还原末端的羰基发生的羰氨反应。该反应由蛋白质和还原糖在加热条件下自发进行,不需要加入任何其他化学试剂,因此

是一种相对理想的化学改性方式。糖基化改性法能够有效改善蛋白质的溶解性、乳化性、起泡性、凝胶性、热稳定性等功能性质^[36-37]。糖基化改性法是近几年来研究较多的一种蛋白质改性方法,李江河^[38]以谷朊粉为蛋白原料,研究了分别以果糖、葡萄糖、麦芽糖、葡聚糖为糖基供体时,反应时间、温度和谷朊粉与糖的配比对谷朊粉的溶解度、乳化性、起泡性的影响,并确定了最佳反应条件。王亚平等^[39]研究了小麦面筋蛋白与麦芽糖在一定条件下通过美拉德反应生成的复合物的乳化性能,并通过正交试验确定了最佳反应条件,在pH = 8, $m(\text{小麦面筋蛋白}) : m(\text{麦芽糖})$ 为3 : 1,小麦面筋蛋白浓度为10% (w/v)、反应时间为3 d时,改性后的小麦面筋蛋白乳化性最好。

1.3 酶法改性

小麦谷朊粉的酶法改性是指在酶的作用下,谷朊粉蛋白分子发生水解,其分子量减小、空间结构改变,生成多肽分子或更小分子的氨基酸,从而改善谷朊粉的功能性^[40]。蛋白质酶法水解时间短,容易控制产物分子量大小。常用的水解蛋白质的酶有碱性蛋白酶、木瓜蛋白酶、复合蛋白酶、风味蛋白酶、嗜热蛋白酶、胰蛋白酶、胃蛋白酶等^[41]。有关小麦谷朊蛋白酶法改性的报道较多,孟丹阳等^[7]研究了小麦面筋蛋白酶解过程中功能性质的变化规律,结果发现,在酶底比相同的情况下,与中性蛋白酶、风味蛋白酶相比,碱性蛋白酶对小麦蛋白的酶解率最高。王凯强等^[41]研究了小麦面筋蛋白经胰蛋白酶限制性酶解和谷氨酰胺转氨酶交联后其流变特性和热特性的变化。结果表明,适当的胰蛋白酶限制性酶解有利于谷氨酰胺转氨酶对小麦面筋蛋白的交联作用,使用80 U/g的胰蛋白酶限制性酶解和谷氨酰胺转氨酶交联复合改性效果最为显著。

2 结论与展望

小麦谷朊粉的物理、化学和酶法改性技术各有其优缺点. 其中,物理改性费用低,无毒副作用,对产品的营养影响较小,但改性效果不明显;化学改性能有效改善蛋白质功能性和营养性,但可能会产生毒副作用,如碱处理小麦谷朊粉,由于其蛋白质分子中的氨基酸发生了消旋作用,使必需氨基酸的L-对映体减少、消化率降低,并产生有毒的D-氨基酸,从而使得谷朊粉蛋白的营养价值大大降低;酶法改性效率也比较高,且所用酶的浓度较小,专一性强,条件温和,能耗很低,但酶制剂成本较高. 因此,单一的小麦谷朊改性方法会存在各种各样的问题,而复合改性,如物理法和酶法结合、糖基化法(化学法)和酶法结合、多种酶法结合等,则可取长补短,使改性后的谷朊粉具有更广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] 王玲. 中国小麦消费结构分析及深加工发展展望[J]. 农业展望,2014(11):75.
- [2] 李明菲,郑学玲,卞科,等. 添加外源戊聚糖酶对小麦淀粉与谷朊粉分离效果的影响[J]. 粮食与油脂,2015(11):25.
- [3] PIETER B, MERZ M, KRANZ B, et al. Optimization of an enzymatic wheat gluten hydrolysis process in an enzyme membrane reactor using a design of experiment approach [J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242(10):1.
- [4] BAILEY C H. A translation of beccarias lecture concerning grain [J]. *Cereal Chemistry*, 1941(18):555.
- [5] QIU C Y, SUN W Z, ZHAO Q Z, et al. Emulsifying and surface properties of citric acid deamidated wheat gliadin [J]. *Journal of Cereal Science*, 2013, 58(1):68.
- [6] 邓敏,时雨,怀宇. 小麦谷朊蛋白的特性与应用研究综述[J]. *中国粮油学报*, 2009, 24(12):146.
- [7] 孟丹阳,赵伟,杨瑞金,等. 小麦面筋蛋白酶解过程中功能性质的变化规律研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(5):115.
- [8] 吕立志,范喜梅. 小麦面筋蛋白乳化性改性研究[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(32):18597.
- [9] DENG L, WANG Z, YANG S, et al. Improvement of functional properties of wheat gluten using acid protease from *aspergillus usamii*[J]. *Plos One*, 2016, 11(7):e0160101.
- [10] 许慧. 湿热条件下胶体改性对谷朊粉特性的影响研究[D]. 上海:上海海洋大学,2011.
- [11] 赵冬艳,王金水,刘宇宸. 湿热处理提高谷朊粉乳化性的研究[J]. *粮食与饲料工业*, 2003(4):45.
- [12] JAMBRAK A R, HERCEG Z, ŠUBARIC D, et al. Ultrasound effect on physical properties of corn starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(1):91.
- [13] 毕爽,马文君,李杨,等. 脉冲电场-超声波作用对黑豆球蛋白功能性质的影响[J]. *食品科学*, 2016, 37(9):7.
- [14] CHEN L, CHEN J, REN J, et al. Effects of ultrasound pretreatment on the enzymatic hydrolysis of soy protein isolates and on the emulsifying properties of hydrolysates [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2011, 59(6):2600.
- [15] 汤虎. 超声波及琥珀酰化法改性小麦面筋蛋白的研究[D]. 武汉:华中农业大学,2008.
- [16] 黄达伟,马宁,杜喜坤. 超声对小麦面筋蛋白功能性质的影响[J]. *食品与发酵科技*, 2014, 50(3):42.
- [17] MARCUZZO E, PERESSINI D, DEBEAUFORT F, et al. Effect of ultrasound treatment on properties of gluten-based film [J]. *Innovative Food*

- Science and Emerging Technologies, 2010, 11 (3):451.
- [18] GRETA K, VESNA L, ANETREŽEK J, et al. Influence of novel food processing technologies on the rheological and thermophysical properties of whey proteins[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 87(1):64.
- [19] 李国强, 李晓明. 超声波改性对谷朊粉性质的影响[J]. 中国果菜, 2014(6):28.
- [20] 王维君, 满迎迎, 王昌禄, 等. 光量子辐照对淀粉回生影响的初步研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(14):4.
- [21] 王维君, 车宇翔, 刘秀丽, 等. 光量子对小麦面筋蛋白功能特性的影响[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(15):6.
- [22] ASGAR M A, FAZILAH A, HUDA N, et al. Nonmeat protein alternatives as meat extenders and meat analogs[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010, 9(5):513.
- [23] 马宁, 朱科学, 郭晓娜, 等. 挤压组织化对小麦面筋蛋白结构影响的研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(1):60.
- [24] 余莉. 动态高压微射流技术对牛血清白蛋白糖基理化性质和结构的影响[D]. 南昌:江西师范大学, 2015.
- [25] 刘国琴, 阎乃珺, 陈璐瑶. 动态高压微射流对小麦面筋蛋白功能性质影响的研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(5):936.
- [26] 张德欣. 盐酸处理对谷朊粉理化性质改良的研究[J]. 食品与机械, 2012, 28(2):23.
- [27] 胡庆玲, 尹文颖, 赵谋明, 等. 小麦面筋蛋白盐酸脱酰胺工艺优化及其酶解敏感性[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(4):7.
- [28] 廖兰, 韩跃雪, 李章发, 等. 脱酰胺作用对降解小麦面筋蛋白特性的研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(1):21.
- [29] 廖兰, 赵谋明, 王芹, 等. 柠檬酸对小麦面筋蛋白的脱酰胺作用[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2011, 32(1):16.
- [30] 费国源. 琥珀酰化和蛋白酶改性处理对小麦面筋蛋白性质的影响[D]. 杭州:浙江工业大学, 2009.
- [31] 张红印, 朱加进, 郑晓冬, 等. 小麦面筋蛋白琥珀酰化改性研究[J]. 中国农业科学, 2003, 36(3):313.
- [32] 姜绍通, 唐文婷, 潘丽军, 等. 小麦面筋蛋白琥珀酰化修饰研究[J]. 食品科学, 2005, 26(12):40.
- [33] 刘丽莉, 向敏, 康怀彬, 等. 鸡蛋清蛋白磷酸化改性及功能性的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(6):154.
- [34] 李瑜, 王兰, 尹春明, 等. 小麦面筋蛋白的磷酸化改性研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2002, 23(2):49.
- [35] 李瑜, 尹春明. 化学磷酸化改性小麦面筋蛋白[J]. 食品工业科技, 2002, 23(5):19.
- [36] 周菲菲, 肖更生, 唐道邦, 等. 食品加工中蛋白质的糖基化改性[J]. 食品工业科技, 2013, 34(21):390.
- [37] ZHANG B, CHI Y J, LI B. Effect of ultrasound treatment on the wet heating Maillard reaction between β -conglycinin and maltodextrin and on the emulsifying properties of conjugates [J]. European Food Research and Technology, 2014, 238(1):129.
- [38] 李江河. 小麦面筋蛋白糖基化改性的研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2015.
- [39] 王亚平, 刘进玺, 王金水. 麦芽糖-小麦面筋蛋白 Maillard 反应产物乳化性研究[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(5):29.
- [40] 何文猛. 谷朊粉改性及其在冰淇淋中的应用研究[D]. 无锡:江南大学, 2014.
- [41] 王凯强, 黎敏, 罗水忠, 等. 酶法复合改性对小麦面筋蛋白性质和结构的影响[J]. 现代食品科技, 2016(3):177.