

谷朊粉应用及深加工技术研究进展

钟晨滑^{1,2}, 负婷婷¹, 张琳^{1,3}, 綦文涛¹, 王永伟¹, 李爱科¹

(1. 国家粮食局科学研究院, 北京 100037;

2. 江南大学, 江苏 无锡 214122;

3. 东北农业大学, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要:在介绍谷朊粉应用现状的基础上,对酶解谷朊粉以及发酵谷朊粉的研究进展进行了综述,并探讨了谷朊粉研究开发中存在的问题,以期为谷朊粉的深度加工提供一定的参考。

关键词:谷朊粉;酶解;发酵

中图分类号:TS 210.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)01-0017-04

Progress in wheat gluten application and deep processing

ZHONG Chen-hua^{1,2}, YUN Ting-ting¹, ZHANG Lin^{1,3}, QI Wen-tao¹, WANG Yong-wei¹, LI Ai-ke¹

(1. Academy of State Administration of Grain, Beijing 100037;

2. Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122;

3. Northeast Agricultural University, Harbin Heilongjiang 150030)

Abstract: The research development of enzymatic hydrolysis and fermentation of wheat gluten were summarized based on the application status. The existing problems in the field of wheat gluten processing were also reviewed, which would provide references for the deep development and utilization of wheat gluten.

Key words: wheat gluten; enzymatic hydrolysis; fermentation

谷类蛋白的研究已有 250 年的历史,1728 年 Beccari 首次确认了小麦蛋白的存在^[1]。此后研究者对小麦蛋白的研究从未停止过,其中比较有影响的是被称为植物蛋白化学之父的 TB Osborne,他根据小麦蛋白在一系列溶剂中溶解度的不同将蛋白分为:溶于水的白蛋白,溶于盐的球蛋白,溶于醇的醇溶蛋白以及不溶于水和醇的麦谷蛋白^[2]。谷朊粉是小麦粉经水洗去淀粉和水可溶性成分后得到的物质,生产中一般是指水不溶性的蛋白,其中也包括一定含量的脂质(约 10%)和水不溶性淀粉。谷朊粉中蛋白含量极高,约占 75%~85%,含有人体所必需的八种氨基酸。其中,谷氨酸和谷氨酰胺约占总氨基酸含量的 35%,其次为脯氨酸,约占 16%^[3]。作为小麦加工淀粉的副产物,谷朊粉与麸皮常常被用作饲料。随着研究的深入以及食品行业对添加剂的

需求,谷朊粉的价值远远超出了小麦淀粉本身^[4]。对以谷朊粉为原料的深加工和功能性食品的研究也越来越受到人们的重视。尤其是发现小麦蛋白肽具有多种生物活性,如抗氧化性、抗高血压性、提高免疫力等活性后,从谷朊粉中提取生物活性小肽已成为研究的热点,是谷朊粉深加工研究的重要组成部分。

1 谷朊粉应用现状

谷朊粉具有独特的性质,广泛应用于食品工业、饲料行业中,用于制备可食性膜、生物活性小肽等产品。

在食品工业中的应用:谷朊粉作为一种优质的植物蛋白,含有多种氨基酸,具有优良的粘弹性,在食品工业中得到了广泛的应用^[5]。谷朊粉应用于面包专用粉,能够显著提高面团吸水率,增加面团弹性、持气性、面团耐揉性和稳定性,面包内部结构和烘烤品质也得到显著提升^[6]。并且由于谷朊粉蛋白质含量高,在烘焙过程中常发生美拉德反应,产生

收稿日期:2014-07-16

基金项目:“十二五”农村领域国家科技计划课题(2013BAD10B00)

作者简介:钟晨滑,1990 年出生,女,在读研究生。

通讯作者:李爱科,1963 年出生,男,博士,研究员。

诱人的香味,可改善面包的品质^[5]。谷朊粉还可以提高食品的弹性。如在鱼糕中添加谷朊粉后,由于谷朊粉吸水复原为富于延展性的面筋网络结构,经过捏和与鱼肉均匀混合在一起,通过加热,面筋不断吸水热变性,强化了鱼糕的弹性;将经还原剂或酶等变性的谷朊粉用于香肠制品的生产中,可增强香肠的弹性^[7]。

以谷朊粉为原料,制备的可食膜具有机械性能好、可食、可降解等特性,常被用作可食膜的基质。研究表明,以谷朊粉为原料制得的可食膜具有较理想的保鲜效果^[8]。

传统观点认为食品中起营养作用的为蛋白质,蛋白质在人体经分解为游离氨基酸后才能被人体吸收利用。但是近年来研究发现,蛋白质在人体内经消化后更多的是以2~7个氨基酸分子组成的小肽形式存在,而后被肠道直接吸收,以氨基酸形式吸收的比例很小^[10]。目前,从谷朊粉中提取生物活性小肽已成为功能食品学研究的热点。

在饲料行业的应用:高档谷朊粉清淡醇香,特别迎合宠物口味,可生产高档动物饲料。谷朊粉中氨基酸种类齐全,营养价值较高,可以提高饲料的营养价值。并且,谷朊粉具有较强的粘附能力,与饲料中其他成分粘附在一起,容易成型。因此谷朊粉是制造颗粒料的优质营养强化剂和粘结剂^[9]。

2 谷朊粉的深加工

2.1 谷朊粉的酶改性

酶解是利用酶在一定的条件下催化水解谷朊粉,使高分子蛋白质肽链断开,降解成小分子肽链。近年来酶解谷朊粉的研究主要集中在:(1)利用酶解方法改善谷朊粉的功能性质。(2)酶解谷朊粉制备功能性小肽。(3)通过酶解谷朊粉获得的小肽片段来推测小麦蛋白的结构信息。

2.1.1 利用酶法改善谷朊粉的功能性质

谷朊粉中含有较多的疏水性氨基酸,与水接触后,在外面形成一层湿面筋网络结构,导致面筋的溶解性较低,进而影响其乳化性和起泡性^[11]。面筋蛋白独特的弹性和延展性使其表现出一定的薄膜成形性,而吸水性和高透氧性限制了其应用。研究人员对谷朊粉进行了改性研究,酶解法由于特异性强、条件温和、能耗低,受到了普遍重视^[3]。

张春红^[12]利用谷氨酰胺转氨酶对谷朊粉进行

改性,结果表明改性后的谷朊粉凝胶性、乳化性、发泡性和泡沫稳定性分别比对照提高了96.7%、43.5%、32.0%和75.9%。同时,谷氨酰胺转氨酶对谷朊粉中醇溶蛋白和麦谷蛋白有交联性,其中对麦谷蛋白的交联性最明显。王存章^[13]为了改善谷朊粉在水溶液中的分散特性,同时保留大分子蛋白质的功能性质,用碱性蛋白酶对谷朊粉进行有限水解,结果表明酶解谷朊粉在水中分散性大大提高,而乳化能力和分散特性则依底物浓度、酶解温度、加酶量、酶解时间等因素的不同而发生变化。汪璇^[14]等通过正交试验探索碱性蛋白酶水解谷朊粉,以提高其溶解度、水解度、乳化性及乳化稳定性,结果表明其最佳水解条件为:底物浓度8%,pH值8.6,反应温度60℃,酶浓度0.09%,此时谷朊粉的溶解度为24.77%,水解度为12.73%,乳化性为71.43%,酶解效果显著。赵东艳^[15]用木瓜蛋白酶对谷朊粉乳化性进行改良,结果发现,谷朊粉浓度、酶浓度、温度、时间和pH值对谷朊粉乳化性的影响由强到弱。最佳水解条件为:谷朊粉质量分数11%,酶浓度25μL/g谷朊粉,反应时间为2h,pH值7.0,反应温度55℃;实验结果谷朊粉的水解度为3.5%,乳化活性为72.4%,乳化稳定为75.5%,比水解前乳化性有明显提高。李孟琴^[16]探讨了干燥温度对谷朊粉可食膜性能的影响,结果表明在60℃条件下干燥,可食膜的综合性能最好。

2.1.2 谷朊粉制备功能性小肽

近年来,随着人们对生物活性物质研究的深入,研究人员发现谷朊粉经降解后能够产生具有生物活性功能的肽,主要有抗氧化肽、血管紧张素转移酶抑制肽(ACE-I,又称抗压肽)、免疫调节肽等。

谷朊粉酶解后产生抗氧化肽的抗氧化性与蛋白质和氨基酸相比,得到显著提高^[17]。Suetsuna K,^[18]等用胃蛋白酶水解谷朊粉后得到一种抗氧化肽,其氨基酸组成为:Leu-Gln-Pro-Gly-Gln-Gly-Gln-Gln-Gly和Ala-Gln-Ile-Pro-Gln-Gln。乔晓林^[19]用中性蛋白酶、木瓜蛋白酶和碱性蛋白酶两两组合酶解谷朊粉,其水解产物表现出较强的还原能力。刘立芳^[20]用中性蛋白酶水解谷朊粉,发现酶解液羟基自由基清除率达65.3%。

酶解谷朊粉能得到ACE抑制肽。它能够降低血管紧张素Ⅱ含量并使激肽破坏量减少,从而实现

降低血压的功能^[21]。日本九州大学 MalstuiT 用碱性蛋白酶酶解小麦蛋白后,分离纯化得到抑制 ACE 活性成分,证明 Ile - Val - Tyr 是活性最强的成分^[22]。辛志宏^[16]等用碱性蛋白酶水解麦胚蛋白,得到对 ACE 有很强抑制作用的小肽。Motoi H^[23]等用酸性蛋白酶作用谷朊粉,经离子交换色谱、分子凝胶排阻色谱、反相高效液相色谱纯化得到 ACE - I 活性小肽 Ile - Ala - Pro,发现该成分对自发高血压小鼠静脉注射有抑制血管紧张素 I 作用,腹腔给药能够显著降低血压。Thewissen B G.^[24]和 Dadzie R G^[25]也分别利用蛋白酶从谷朊粉中得到 ACE - I。

研究人员也从谷朊粉中提取得到了谷氨酰胺肽。谷氨酰胺(Gln)在代谢中有许多重要的生理功能,但是它的溶解度低,且在溶液中不稳定^[26]。而酶法水解谷朊粉得到的结合态谷氨酰胺肽,相对稳定,是游离谷氨酰胺的替代品^[27]。研究人员发现谷氨酰胺肽具有多种生理活性,与免疫活性细胞密切相关。它能加速细胞增殖,增强肠道免疫功能^[28]。除此之外,谷氨酰胺肽还是谷胱甘肽合成的前提,是生物体内抗氧化清除自由基的主要来源^[29]。

酶解谷朊粉所用的酶主要是动物来源的胃蛋白酶、胰蛋白酶以及植物来源的木瓜蛋白酶和微生物来源的碱性蛋白酶等。由于动物来源的蛋白酶资源不是很充足,因此人们也对植物和微生物来源的蛋白酶进行了探讨^[30-31]。但研究人员发现这些酶水解效果不佳,开始探索其他的生产工艺,以期能够获得较多的谷朊粉酶解小肽。张海华^[32]用响应面法探讨碱性蛋白酶对谷朊粉的水解工艺,并研究了微波、超声、添加半胱氨酸、干热、湿热对谷朊粉预处理后谷氨酰胺的释放效果。陈思思^[33]等比较了在水与乙醇体系中碱性蛋白酶的酶解效果。在乙醇体系中谷氨氮含量比水体系中高 1%~7.5%,多肽高 3%~13%,但乙醇体系中水解度不如水体系中高,且酶易失活。Cabrera - Chávez F^[34]研究表明谷朊粉中富含脯氨酸,需要多种酶联合作用才能降解,崔凤杰^[35]和乔晓林^[19]等证实了这一点,两者都使用复合蛋白酶来水解谷朊粉,酶解产物的降解程度得到了一定的提高。

2.1.3 通过肽段推测蛋白结构信息

由肽段推测蛋白质结构信息的研究还处于初期,由于技术上的限制使得一些片段无法从酶解液中分离出来,研究也比较有限。2006 年,张亚飞^[36]

应用 ESI 质谱检测碱性蛋白酶水解谷朊粉得到的免疫活性肽,根据 ESI 质谱碎片离子峰推测出该活性成分为 Tyr - Leu - Val 和 His - Cys - Pro - Val - Tyr,张海华^[32]利用碱性蛋白酶酶解谷朊粉制备谷氨酰胺肽,酶解液经分离后,利用质谱分析得出谷氨酰胺肽的氨基酸组成为 QQPDESQQ 等。目前,该研究仅限于提纯的某一组分,并确定其氨基酸排列顺序,对于整体蛋白结构信息的研究还很缺乏。

2.2 发酵谷朊粉

目前,发酵法主要应用于降解谷朊粉中醇溶蛋白成分,以减轻对小麦蛋白不耐症患者的毒性作用等。Carlo Giuseppe Rizzello^[37]等利用真菌蛋白酶(米曲霉和黑曲霉)和乳酸菌处理面团,对其抗原特性和制作的面包的结构进行分析,发现处理组比普通小麦粉组有更高的蛋白质消化率和营养价值。S. M'hir^[38]发现肠球菌和真菌蛋白酶在长时间发酵中可以降解 98% 的谷朊蛋白成分,可以用于无谷朊蛋白食品制作中。而以提高谷朊粉营养价值或获取功能性小肽^[39]为目的的发酵研究还不多见。

3 展望

近年来,随着科学技术的进步及生产企业为提高副产物附加值的需要,人们对谷朊粉降解肽的研究不断深入。但是我国对谷朊粉的利用仍然存在一些问题。主要有:(1)小麦蛋白在天然状态下常与植酸、半纤维素等抗营养因子结合,并且疏水性氨基酸含量高,严重影响蛋白质的消化吸收效率;(2)体内缺乏特定消化酶的群体无法消化麦醇溶蛋白,常常导致乳糜泻;(3)技术发展限制。我国谷朊粉的应用基本处于初级加工阶段,附加值很低。

酶解谷朊粉因其专一性高,能够降解大分子蛋白,并能产生一些具有生物活性成分而成为谷朊粉研究的热点。但酶解谷朊粉也有其自身缺陷,如酶解所用酶的种类比较单一,只在特定的氨基酸片段上切断肽链,导致降解程度有限;并且酶制剂价格昂贵,使得生产成本低,难于应用于工业化生产;酶解后酶解液口感不佳,常因疏水性肽含量高而具有苦味。在谷朊粉的深加工方面,发酵法较酶解法具有更多的优势,发酵法能产生较多酶系,酶切位点相对较多,因此可产生更多的小肽或氨基酸。发酵法更容易降低生产成本。因此,越来越多的重视,研究开发新的谷朊粉降解工艺技术,包括发酵、及发酵和酶

解相结合等方法,使得大规模生产生物活性成分成为可能。

参考文献:

- [1] Bailey C H. A translation of lecture concerning grain(1728)[J]. Cereal Chem, 1941, 18: 555-558.
- [2] Shewry P R, Halford N G. Cereal seed storage proteins: structures, properties and role in grain utilization[J]. Journal of Experimental Botany, 2002, 53(370): 947-958.
- [3] 陈海英. 谷氨酰胺转氨酶改性谷朊粉及其机理的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2006.
- [4] 袁超, 刘亚伟, 杨宝, 等. 小麦淀粉与谷朊粉生产[J]. 西部粮油科技, 2003, 28(1): 34-36.
- [5] 钟昔阳, 姜绍通, 潘丽军, 等. 高活性小麦谷朊粉产业化加工技术研究及其应用概述[J]. 食品科学, 2004, 25(2): 95-100.
- [6] 魏本军. 谷朊粉在面包专用粉中应用研究[J]. 粮食与油脂, 2002, (6): 7-8.
- [7] 王叔全. 谷朊粉应用概述[J]. 粮油食品科技, 2000, 8(2): 5-7.
- [8] 王若兰, 卞科, 许时婴. 植物蛋白可食膜果仁保鲜效果的研究[J]. 郑州工程学院学报, 2002, 23(3): 19-22.
- [9] 王章存, 康艳玲, 王绍锋. 谷朊粉研究进展[J]. 粮食与油脂, 2006(6): 3-5.
- [10] 冯秀燕, 计成. 寡肽在蛋白质营养中的作用[J]. 动物营养学报, 2001, 13(3): 8-13.
- [11] 付博菲, 刘晓, 徐绍建, 等. 谷朊粉的功能特性及改性研究[J]. 中国食物与营养, 2012, 18(11): 35-37.
- [12] 张春红, 陈海英, 车晓彦. 谷氨酰胺转氨酶改性谷朊粉的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 102-105.
- [13] 王章存, 陆杰, 田卫环. 有限酶解对谷朊粉功能性质的影响[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(6): 8-12.
- [14] 徐颖, 汪璇, 刘小丹, 等. 碱性蛋白酶对谷朊粉改性的研究[J]. 粮油加工, 2010(12): 80-83.
- [15] 赵冬艳, 董海洲. 木瓜蛋白酶提高谷朊粉乳化性的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2005(11): 23-25.
- [16] 李梦琴, 张剑, 张平安, 等. 干燥温度对谷朊粉膜性能的影响[J]. 食品科学, 2005, 26(10): 103-106.
- [17] 周雪松. 水解蛋白来源的抗氧化肽研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2005(6): 84-87.
- [18] Suetsuna K, CHEN J R. Isolation and Characterization of Peptides with Antioxidant Activity Derived from Wheat Gluten[J]. Food Science and Technology Research, 2002, 8(3): 227-230.
- [19] 乔晓林, 刘树兴. 双酶分步水解谷朊粉制备抗氧化肽[J]. 食品工业, 2014, 35(2): 83-87.
- [20] 刘立芳, 徐怀德, 王青林. 中性蛋白酶酶解谷朊粉制备抗氧化多肽研究[J]. 西北农业学报, 2008, 17(6): 281-285.
- [21] 辛志宏, 吴守一, 马海乐, 等. 从麦胚蛋白质中制备降血压肽的研究[J]. 食品科学, 2003, 24(10): 120-123.
- [22] 刘立芳. 酶解小麦面筋蛋白及多肽酒发酵研究[D]. 西北农林科技大学, 2009.
- [23] Motoi H, Kodama T. Isolation and characterization of angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptides from wheat gliadin hydrolysate[J]. Food/Nahrung, 2003, 47(5): 354-358.
- [24] Thewissen B G, Pauly A, Celus I, et al. Inhibition of angiotensin I-converting enzyme by wheat gliadin hydrolysates[J]. Food Chemistry, 2011, 127(4): 1653-1658.
- [25] Dadzie R G, Ma H, Abano E E, et al. Optimization of process conditions for production of angiotensin I-converting enzyme (ACE) inhibitory peptides from vital wheat gluten using response surface methodology[J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(6): 1531-1537.
- [26] 胡杰, 侯永清, 陈喜斌. 谷氨酰胺二肽营养生理研究进展[J]. 饲料博览, 2004(4): 29-30.
- [27] 王章存, 康艳玲, 王绍锋. 谷朊粉研究进展[J]. 粮食与油脂, 2006(6): 3-5.
- [28] 吕艳. 酶解小麦蛋白制取谷氨酰胺活性肽的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [29] 张丽. 谷氨酰胺活性肽的制备及性质研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
- [30] Wang J, Zhao M, Zhao Q, et al. Antioxidant properties of papain hydrolysates of wheat gluten in different oxidation systems[J]. Food Chemistry, 2007, 101(4): 1658-1663.
- [31] 张亚飞, 乐国伟, 施用晖, 等. 小麦蛋白 Alcalase 水解物免疫活性肽的研究[J]. 食品与机械, 2006, 22(3): 44-46.
- [32] 张海华. 小麦面筋蛋白源谷氨酰胺肽的酶解制备、结构分析与生理活性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [33] 陈思思, 张晖, 谷中华, 等. 乙醇溶液中酶解谷朊粉制备谷氨酰胺肽[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(3): 20-24.
- [34] Cabrera-Chávez F, Calderón de la Barca A M. Trends in wheat technology and modification of gluten proteins for dietary treatment of coeliac disease patients[J]. Journal of Cereal Science, 2010, 52(3): 337-341.
- [35] 崔凤杰. 一种小麦抗氧化肽及其制备方法[P]. 中国: 2011101693704. 2011-11-23.
- [36] 张亚飞. 小麦蛋白 Alcalase 水解物中免疫活性肽的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [37] Rizzello C G, Curiel J A, Nionelli L, et al. Use of fungal proteases and selected sourdough lactic acid bacteria for making wheat bread with an intermediate content of gluten[J]. Food microbiology, 2014, 37: 59-68.
- [38] M'hir S, Rizzello C G, Di Cagno R, et al. Use of selected enterococci and Rhizopus oryzae proteases to hydrolyse wheat proteins responsible for celiac disease[J]. Journal of applied microbiology, 2009, 106(2): 421-431.
- [39] Cui C, Hu Q, Ren J, et al. The effect of lactic acid bacteria fermentation on the antioxidant activity of wheat gluten pancreatin hydrolysates[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2014, 49(4): 1048-1054. ●