

玉米蛋白深加工现状及发展趋势*

林峰 蔡木易 易维学

(中国食品发酵工业研究院,北京,100027)

摘要 玉米蛋白粉作为湿法生产玉米淀粉的下脚料,来源广泛,价格低廉,对玉米蛋白进行深加工可以提高其附加值。文中介绍了玉米蛋白的主要组成成分、营养价值,重点综述了国内外玉米蛋白深加工的新方法和新工艺,包括加工生产醇溶蛋白、玉米分离蛋白以及具有多种保健功能的玉米蛋白肽等。

关键词 玉米蛋白粉,醇溶蛋白,分离蛋白,活性肽

目前,我国的玉米年产量约为1.1亿t,占世界总产量的20%,居第2位,其中近400多万t用来生产淀粉^[1]。

玉米淀粉的副产物称为玉米蛋白粉(Corn gluten meal, CGM),因其色泽为玉米黄,又称“黄粉”。其中所含蛋白质因其缺少Lys、Trp等人体必需氨基酸,生物学价值低,严重影响了其在食品工业中的应用。当今,国内主要将玉米蛋白粉用于饲料工业。然而,利用玉米蛋白粉可提取天然食用色素、玉米醇溶蛋白和谷氨酸等物质,还能制备具有多种生理功能的玉米活性肽,如谷氨酰胺肽、高F值低聚肽、降血压肽和玉米蛋白肽等,大幅度提升玉米蛋白的附加值^[2]。因此,研究利用玉米蛋白粉,开发新用途,提高玉米的综合利用价值成为当前的一个重要研究课题。

1 玉米蛋白的各组分及相关性质

1.1 玉米蛋白粉的成分

玉米蛋白粉是玉米经湿磨法工艺制得粗淀粉乳,再经蛋白质分离得到麸质水,浓缩干燥而制得。它是玉米湿法加工淀粉时的主要副产物,大约含蛋白质60%以上,有的达70%,其化学组成见表1。玉米蛋白粉中除含有丰富的蛋白类营养物质外,尚含有其他无机盐及多种维生素^[3]。

表1 玉米蛋白粉的化学成分

名称	蛋白质 /%	淀粉 /%	脂肪 /%	水分 /%	纤维 /%	灰分 /%	类胡萝卜素 /mg·kg ⁻¹
玉米蛋白粉	65	15	7	10	2	1	100~300

1.2 玉米蛋白种类

淀粉生产时分离出来的玉米蛋白粉,其中主要为玉米醇溶蛋白(zein, 68%)、谷蛋白(glutelin, 28%)、球蛋白(globulin, 1.2%)和白蛋白(albumin)等^[4]。

(1)玉米醇溶蛋白是分子质量约21 000~25 000 u的多肽,疏水性很强。玉米醇溶蛋白分为 α -zein(分子质量25 000u)和 β -zein(分子质量21 000u)2种,分别占醇溶蛋白的80%和20%。前者溶于95%的乙醇,后者不溶于95%的乙醇,而溶于60%的乙醇^[5]。 α -zein的组氨酸(His)、精氨酸(Arg)、脯氨酸(Pro)和蛋氨酸(Met)含量少于 β -zein,但 β -zein相对不稳定,易沉淀和凝固,成品zein中富含谷氨酰胺(20%~26%)、亮氨酸(约20%)、脯氨酸(约10%)和丙氨酸(约10%),但是缺少酸性氨基酸和碱性氨基酸^[6]。

(2)谷蛋白溶于稀盐酸,不溶于水。谷蛋白含大量酰胺基氨基酸,如天门冬酰胺和谷氨酰胺,其中谷氨酰胺含量约占总氨基酸的1/3^[7]。

(3)球蛋白和白蛋白在经过玉米湿法生产淀粉之后基本损失掉,在玉米黄粉中含量很低,因此在黄粉深加工过程中可以不予考虑^[6]。

2 玉米蛋白的营养价值

就氨基酸组成而言,玉米蛋白的Ile、Leu、Val和Ala等疏水性氨基酸和Pro、Gln等含量很高,Lys、Trp等必需氨基酸含量较低,为限制性氨基酸。玉米蛋白粉的氨基酸组成见表2^[2]。虽然Lys和Trp含量低,但支链氨基酸和中性氨基酸含量均相当高,是植物蛋白中颇少见的特色组成。以往,这一点成为利用玉米蛋白的限制因素,但近年来却成为深层次加工的依据。正是因为这种氨基酸组成的不平衡性使得玉米蛋白具有独特的生理功能,通过生物工程手段,控制一定水解度可获得具有多种生理功能的活性肽。

第一作者:硕士研究生。

* 科技部院所基金资助项目

收稿日期:2006-06-23,改回日期:2006-09-11

表 2 玉米蛋白的氨基酸组成

氨基酸	组成的摩尔百分比/%	氨基酸	组成的摩尔百分比/%	氨基酸	组成的摩尔百分比/%
赖氨酸(Lys)	0.96	甘氨酸(Gly)	1.36	异亮氨酸(Leu)	8.24
组氨酸(His)	0.87	色氨酸(Trp)	0.20	苏氨酸(Thr)	1.52
精氨酸(Arg)	1.56	谷氨酸(谷氨酰胺)Glu(Gln)	12.26	酪氨酸(Tyr)	2.31
天冬氨酸(Asp)	3.21	丙氨酸(Ala)	4.81	苯丙氨酸(Phe)	3.09
缬氨酸(Val)	3.00	甲硫氨酸(Met)	1.05	半月光氨酸(Gys)	0.56
脯氨酸(Pro)	3.00	亮氨酸(Ile)	2.05	丝氨酸(Ser)	2.51

3 玉米蛋白的加工应用

3.1 制备玉米黄色素

玉米黄色素为油溶性色素,属于异戊二烯类,主要由玉米黄质、隐黄素和叶黄素等类胡萝卜素所组成,是人体所必需的一类化合物,食用后在人体内可转化成为维生素 A,具有保护视力,促进人体生长发育和提高免疫力的作用。玉米黄色素可用于人造黄油、人造奶油、糖果、冰淇淋等食品中,其着色效果好,色泽鲜明,无异味,口感好,产品质量稳定。同时,它也是一种具有营养价值的天然食用色素,正在逐渐取代柠檬黄、日落黄等合成色素。近年来研究发现,玉米黄色素能够预防癌症,因此,在食品、饮料、医药行业有着广泛的应用前景^[8]。

玉米黄色素的提取工艺为:黄粉→萃取→分离→浸提液→浓缩→液体玉米黄色素→喷雾干燥→粉末状玉米黄色素。David 等人使用超临界 CO₂ 萃取技术,在对玉米蛋白粉脱色的同时提取玉米黄色素,效果显著^[9]。

3.2 制备玉米醇溶蛋白

玉米醇溶蛋白是玉米中主要的贮藏蛋白,约占所有蛋白的 45%~50%,具有很强的韧性、疏水性、可降解性、抗菌性等特点,广泛用于食品、医药、纺织、造纸等工业^[10]。传统玉米醇溶蛋白的提取工艺为:玉米黄粉→有机溶剂(通常是乙醇或异丙醇)萃取脱色→稀释沉淀→干燥磨粉^[11]。

金英姿等人通过超临界 CO₂ 萃取对玉米黄粉进行预处理,进一步脱色脱臭,改善了产品颜色,提高了醇溶蛋白纯度^[12]。工艺流程为:玉米蛋白→水洗→干燥→粉碎→称取→定量→装入萃取桶→萃取→取出料桶→脱脂脱异杂味的玉米蛋白。黄国平等人采用超声波技术使醇溶蛋白的提取时间由原来的几个小时缩短到 30 min,大大提高了效率,增大了生产能力,而且不需加热溶剂,节约热能,降低了生产成本^[13]。

3.3 制备玉米分离蛋白

3.3.1 蛋白提纯研究

玉米蛋白粉的蛋白含量一般在 60%左右,颜色发黄并带有令人不愉快的异臭味,限制了其在食品工业上的应用。因此,需要对玉米蛋白粉进行脱脂、脱淀粉,使蛋白纯度提高到 85%以上,并对颜色和气味进行有效的处理。

湿法生产淀粉之后,玉米蛋白粉中仍残留了大约 15%的淀粉。因此,去除淀粉能明显地提高蛋白质的含量。通常的方法是沿用淀粉糖的生产工艺,先用淀粉酶再用糖化酶水解处理。通过双酶法水解能够使淀粉的含量降到 1.2%左右。玉米蛋白粉中脂肪含量在 7%左右,脱除脂肪通常使用碱法。向溶液中加入碱液使体系的 pH 达到 9.0 左右。根据皂化反应的原理,使脂肪与碱反应产生溶于水的脂肪酸钠,从而达到脱除脂肪的目的。碱法处理之后,脂肪含量能够降到 2%左右。罗彩鸿等人研究提纯蛋白的新工艺,即用乙醇-碱提取蛋白质。蛋白含量能够提高到 75%~80%,蛋白回收率在 57%左右^[14]。

3.3.2 蛋白改性研究

由于玉米蛋白组成复杂,口感粗糙,功能性质尤其是水溶性非常差,严重限制了它在食品工业中的应用。蛋白质的食品功能性质主要由其结构决定,改性是改善或加强某些食物蛋白的功能性质的有效方法。概括起来,常用的改性方法有化学法、物理法和基因工程法、酶法等。

化学改性方法主要包括磷酸化改性、酸碱处理、酰基化改性、去酰胺改性、糖基化改性和烷基化改性等。徐秋兰、庞杰等人通过对水解物进行琥珀酰化改性,提高了蛋白质水溶性、乳化活性、乳化稳定性^[15]。物理方法改性蛋白质研究的相对较少,有机械处理、挤压、冷冻、热处理等,目前研究主要集中在热变性和挤压蒸煮过程方面。物理改性具有安全性好、作用时间短以及对产品营养性能影响小等优点,但改性效果并不十分明显。基因工程法是通过重组蛋白质的合成基因来改变蛋白质功能特性的。虽然这种方法潜力巨大,但技术周期长、见效慢,而且安全性有待研

究,难以短时期内实现^[16]。酶法因其安全性高、效果显著而倍受青睐。赵国华等人研究运用枯草杆菌 Asl. 398 中性蛋白酶的水解改性对玉米蛋白质功能性质及其结构的影响。结果表明,在低水解度(DH3.0)的情况下,使玉米蛋白分子柔性增大,水溶性提高,溶液粘度降低^[17]。

将蛋白提纯和改性后,可以用于肉制品、鱼肉糜、糕点面包、菜汤、快餐食品的生产加工,比起市场销售的小麦或者大麦蛋白毫不逊色。

4 玉米蛋白深加工的发展趋势及应用前景

目前,针对玉米蛋白大多作为动物饲料的现实情况,如何充分利用玉米蛋白资源成为许多食品科技工作者当前的研究课题。由于玉米蛋白的水溶性很差,难以消化,因此通过酶工程技术水解制备水溶性好、易吸收的活性肽可以很好地解决这一矛盾。利用玉米蛋白中氨基酸的不平衡性,可以制备出具有各种生物功能的活性肽。我国关于玉米肽的研究起步较晚,但发展很快。不过,众多研究多是停留在实验室阶段,没有真正意义的玉米肽产品上市。因此,玉米蛋白肽的工业化生产是今后玉米蛋白深加工的一大发展方向,这将有效利用玉米蛋白资源。

玉米蛋白的水解一般采用酶法。酶法具有反应条件温和、专一性强、副产物少并易于控制等特点。中国食品发酵工业研究院对玉米蛋白粉的酶解工艺进行了初探,采用双酶法进行水解,以先碱性蛋白酶后中性蛋白酶的顺序,大大提高了蛋白水解度, DH 达到 31.55%^[18]。玉米蛋白酶解的工艺流程为:玉米蛋白粉→加碱脱脂脱色→离心脱脂脱色→淀粉酶、糖化酶除淀粉→玉米蛋白粉→碱性蛋白酶作用→灭酶→中性蛋白酶→灭酶→离心分离→玉米肽上清液→活性炭脱苦脱色→离子交换脱盐→玉米肽液→喷雾干燥→玉米低聚肽粉。

4.1 蛋白醒酒肽^[19]

玉米蛋白经酶处理后分子质量在 6 000 u 左右的肽,称醒酒肽。此类肽因其含有的丙氨酸对减轻麻醉、防止酒醉有良好的效果,故称醒酒肽。它可使身体吸收乙醇的速度减慢,并能促进乙醇代谢,减少其毒性,大大减少暴饮引起的急性乙醇中毒的发生率。以其为原料的这种饮料与目前已有市售解酒、醒酒药物不同,属天然绿色保健食品,安全性高,必将受到消费者的欢迎。经小白鼠试验结果表明,此肽 4 g/kg 能明显降低乙醇中毒小鼠的死亡率。

4.2 降血压肽

血管紧张素转化酶在人体血压调节过程中起重要的生理作用。一方面,它使无活性的血管紧张素转化为升压物质——血管紧张素,另一方面它能使降压物质——舒缓激肽分解成失活片段,从而导致血压升高。因此,通过抑制血管紧张素转化酶的活性可以起到降血压的作用。玉米醇溶蛋白中含有高比例的 Ile、Leu、Val、Ala 等疏水性氨基酸和 Pro、Gln 等,含有很少的 Lys、Trp,这种不平衡的氨基酸组成使玉米醇溶蛋白成为多种生物活性肽,尤其是降血压肽的良好来源。Kim 等人对玉米蛋白进行脱淀粉热处理等操作后,运用 6 种酶复合水解制备降血压肽^[20,21]。刘萍等人发现蛋白水解度在 15.96% 时,水解液的抑制血管紧张素转化酶活性最大^[22]。

4.3 谷氨酰胺肽^[19]

玉米蛋白氨基酸组成显示其谷氨酰胺 Gln(Glu)含量很高。选择适当的蛋白酶作用,就可制取纯谷氨酰胺肽。谷氨酰胺肽在体内易分解成谷氨酰胺,从而补充机体的谷氨酰胺不足。谷氨酰胺在生物体代谢过程中居重要地位,它是构成蛋白质的氨基酸,又是合成含氮物质的氮源,并与生长和修补有密切关系。不同组织中谷氨酰胺具有不同的代谢功能,起着重要的生理作用。作为药物在维持肠道机能,提高机体免疫功能,改善酸碱平衡失调及提高机体对应激的适应性等方面极有应用价值。无论是在健康或疾病状态下,谷氨酰胺对维持胃肠代谢功能均有良好的作用。缺乏谷氨酰胺可导致肠黏液降解,造成消化不良。目前,日本已有谷氨酰胺二肽作为商品出售。

4.4 高 F 值低聚肽^[23]

高 F 值低聚肽是玉米蛋白经蛋白酶酶解形成的具有高支低芳组成特征的一种低分子质量生物活性肽。支链氨基酸(BCAA: Val、Ile、Leu)物质的量(mol)与芳香族氨基酸(AAA: Tyr、Phe)物质的量(mol)之比称为 Fisher Ratio,简称 F 值。大量的动物实验和临床证明,注射或口服高 F 值氨基酸混合物可使病人血液中 BCAA/AAA 比值——F 值接近 3 或大于 3,并能有效维持血液中支链氨基酸的病态模式,改善肝昏迷程度和精神状态。还可通过增加氮储备来降低病人血氨浓度,甚至可使血氨浓度恢复正常水平,从而减轻或消除肝性脑病症状,补充外源性支链氨基酸,抑制蛋白质分解而起节氮作用。由于低聚肽比蛋白质和氨基酸易消化和吸收,患者直接从口、胃送入比注射的氨基酸更能迅速地恢复正常营养状

态,因此,在疾病状态下,特别是对于严重的消化障碍,手术后或肝硬化、肝炎、肾衰、肿瘤化疗等危重病患者,此时直接服用、注射低聚肽就是一种迅速而有效的办法。高F值低聚肽还可用作高强度工作者及运动员的食品营养强化剂,可及时补充能量、增强体力。我国临床上使用的高F制剂一般是采用纯净结晶的氨基酸按需要进行一定比例配制的,因此价值昂贵。以玉米蛋白为原料制备高F值低聚肽,具有原料来源丰富,价格低廉、安全性好等特点,可作为天然药物和保健食品的营养剂。

4.5 疏水性肽^[24]

玉米蛋白属疏水性蛋白,选择合适的酶可开发出富含疏水氨基酸的肽,此类肽为疏水性肽。疏水性肽能刺激肠高血糖素分泌,降低胆固醇,促进内源性胆固醇代谢亢进。所以具有抑制胆固醇上升,降低血清胆固醇浓度的作用。疏水氨基酸还可在多种创伤中起辅助康复作用,能够补充由于外伤引起的体内葡萄糖和脂肪酸的不足。

4.6 玉米蛋白肽饮料^[25]

玉米蛋白经适当酶处理后有30%~50%的蛋白质转化为可溶性肽。经酶解后所得的玉米肽,流动性好,粘度低,具有高溶解性,热稳定性好等特点。玉米蛋白肽制成的饮料,是一种纯天然营养保健饮料,可作为蛋白质强化的营养补给剂、运动训练饮料以及早餐饮料,玉米蛋白肽几乎不含脂肪,还可用于低热量高蛋白饮料。日本烟草公司利用玉米蛋白肽开发出了一种低热量早餐饮料,这种饮料利用玉米蛋白肽的低粘度、高溶解性等特点,是一种具有酸奶酪风味的饮料。

5 结 语

玉米蛋白组成复杂,主要为醇溶蛋白、谷蛋白、球蛋白和白蛋白等4种蛋白。就氨基酸组成而言,虽然Lys和Trp含量低,但支链氨基酸和中性氨基酸含量均相当高,是植物蛋白中颇少见的特色组成。以前这是玉米蛋白利用的限制因素,但近年来却成为深层次加工的依据。玉米黄粉可以加工生产醇溶蛋白、玉米分离蛋白以及具有多种保健功能的玉米蛋白肽等。通过对玉米蛋白改性,改变其口感粗糙尤其是水溶性差等不良性质。

综上所述,玉米黄粉作为湿法生产玉米淀粉的下脚料,来源广泛,价格低廉。通过对玉米蛋白进行深加工,提高其附加值,为我国的农产品深加工发展开

辟了一条前景广阔的道路。

参 考 文 献

- 1 尤新. 玉米深加工技术[M]. 北京:中国轻工出版社, 1996
- 2 王红菊,张玮. 关于玉米蛋白酶解的研究概况[J]. 呼伦贝尔学院学报, 2006, 14(2): 54~56
- 3 金英姿,王大为. 玉米黄粉的深加工及应用前景[J]. 吉林农业科学, 2005, 30(5): 60~62
- 4 Neumann P E, Wall J S. Chemical and Physical Properties of Protein in Wet-Milled Corn[J]. Cereal Chem, 1984, 61(4): 353
- 5 赵哲勋. 玉米醇溶谷蛋白的开发与利用[J]. 农牧产品开发, 1999, 10: 29
- 6 Rishi Shukla, Munir Cheryan. Zein: the industrial protein from corn[J]. Industrial Crops and Products, 2000, 13: 171~192
- 7 沈蓓英. 玉米蛋白深层次开发[J]. 粮食与油脂, 1998(3): 39~40
- 8 黄新辉,马淑惠. 玉米淀粉渣中玉米黄色素的提取[J]. 化学与生物工程, 2005(9): 45~47
- 9 David J Sessa, Fred J Eller. Improved methods for decolorizing corn zein[J]. Industrial Crops and Product, 2003, 18: 55~65
- 10 Dicky, L C. Ethanol extraction of zein from maize[J]. Industrial Crops and Product, 2001, 13: 67~76
- 11 程嘉豪. 玉米醇溶蛋白的应用[J]. 陕西化工, 1994(1): 16~17
- 12 金英姿,王大为. 超临界CO₂流体萃取法在玉米蛋白前处理的应用[J]. 粮油加工与食品机械, 2005(9): 84~86
- 13 黄国平,温其标. 超声波法提取玉米醇溶蛋白的研究[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(10): 1~5
- 14 罗彩鸿,倪培德,江志炜,等. 蛋白质、油脂提取新工艺[J]. 中国油脂, 1997, 22(6): 17~18
- 15 徐秋兰,庞杰. 优质玉米蛋白开发研究[J]. 粮食与油脂, 2003(10): 23~25
- 16 张坤生,李阳阳. 食品蛋白质的磷酸化及功能性研究[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(3): 95~98
- 17 赵国华,陈宗道,王光慈,等. 改性对玉米蛋白质功能性质和结构的影响(I)酶解[J]. 中国粮油学报, 2002, 15(3): 28~31
- 18 李自升,蔡木易,易维学,等. 玉米蛋白粉的酶解工艺初探[J]. 食品发酵与工业, 2006, 32(4): 67~69
- 19 Julie E Hardwick, Charles E Glatz. Enzymatic of Corn Gluten Meal[J]. Food Chem, 1989, 37: 1 188~1 192
- 20 SuH H J, Whang J H, Kim Y S. Preparation of angiotensin I converting enzyme inhibitor from corn gluten[J]. Process

- Biochemistry, 2003, 38:1 239~1 244
- 21 Kim J M, Whang J H, Kim K M, et al. Preparation of corn gluten hydrolysate with angiotensin I converting enzyme inhibitory activity and its solubility and moisture sorption [J]. Process Biochemistry, 2004, 39:989~994
- 22 刘萍, 陈黎斌. 酶解玉米蛋白制备降血压肽的研究[J]. 食品工业技术, 2006, 27(5):117~120
- 23 沈蓓英. 高F值寡肽生理功能的制备[J]. 粮食与油脂 [J]. 1999(2):27~30
- 24 金英姿. 玉米蛋白生物活性肽的开发[J]. 新疆师范大学学报, 2004, 23(2):40~42
- 25 Anssi H Manninen. Protein Hydrolysates in Sports and Exercise[J]. Journal of sports Science and Medicine, 2004 (3):60~63

Present Situation and Developing Trend on Deep Processing of Corn Gluten Meal

Lin Feng Cai Muyi Yi Weixue

(China National Research Institute of Food & Fermentation Industries, Beijing 100027, China)

ABSTRACT Corn gluten meal (CGM), a co-product of corn wet milling, is available widely. Because of its low price, it can be refined to enhance its value. Its main composition and nutritional value, as well as new methods and technology of deep processing based on CGM at home and abroad, are introduced in this article, including development and production of zein isolated protein and corn bioactive peptides with many special health functions.

Key words corn gluten meal, zein, isolated protein, active peptides

(上接第 122 页)

Occurrence of 3-Monochloropropane-1,2-diol of Soy Sauces in the Retailer Outlets in China between 2003 and 2004: Relationship between Contamination Levels and the Selected Factors

Fu Wusheng^{1,2} Zhang Lei¹ Tang Changdong²

Miao Hong¹ Zhao Yufeng¹ Wu Yongning^{1,2}

1(National Institute of Nutrition and Food Safety, China Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100050, China)

2(Fujian Provincial Center for Disease Prevention and Control, Fuzhou 350001, China)

ABSTRACT A survey was carried out to investigate chloropropanols contamination of soy sauces manufacturing the retailers in China. Determination of 3-monochloropropane-1,2-diol(3-MCPD) was carried out by a method with the stable isotope dilution technique coupled with gas chromatography-mass spectrometer. Results show that some factors, such as HACCP certification, national free-inspection and package method have significant effects on levels of 3-MCPD in soy sauces ($P < 0.05$). Other factors such as Certification of ISO9000 quality management system and national Quality Safety Label, iron fortication, the agency's recommendation, manufacturing process, quality class and sampling place of soy sauces do not have significant relationship with levels of 3-MCPD, indicating that the above factors do not significantly decrease the level of 3-MCPD in soy sauces.

Key words soy sauce, 3-Monochloropropane-1,2-diol, (3-MCPD), affected factor