

乳清蛋白的热变性及其在酸奶生产中的应用

张佳程

东北农业大学畜产品加工研究所 150030

摘 要 介绍了乳清蛋白与酪蛋白热缔合过程的模型、乳清蛋白热变性的动力学以及热变性作用对酸奶质构的影响。乳清蛋白的变性度与酸奶最终质量存在密切的关系。应用 β -乳球蛋白(β -LG)的等变性度曲线可以选择酸奶生产中的最适热处理条件(温度/时间)。

关键词 乳清蛋白 热变性 酸奶

Abstract The model for heat-induced association of whey protein with casein micelles as related to yogurt texture is postulated. The laws of reaction kinetics are used to describe the thermal denaturation of whey proteins. There is a close correlation between the degree of denaturation and the results of yogurt processes. The lines of equal degree of denaturation of β -LG can be used to chose an optimum temperature/time range of milk preheating for yogurt manufacture.

Key words Whey proteins Thermal denaturation Yogurt

乳清蛋白的热变性在乳品加工中的作用已越来越受到重视。特别是 β -乳球蛋白(β -LG)的变性可以作为精确的技术参数用于乳品加工技术中^[1]。 β -LG的变性度和许多乳制品加工的结果有密切关系,特别是与酸奶的质量(如乳清析出、粘度和硬度)具有显著的相关性^[2,3]。本文将对乳清蛋白与酪蛋白热缔合过程的模型、乳清蛋白热变性的动力学以及热变性作用对酸奶质量的影响等方面加以论述,从而为酸奶生产中选择最适热处理工艺参数提供理论依据。

1 乳清蛋白与酪蛋白热缔合及对酸奶质构的影响

牛乳的乳清蛋白主要包括 β -乳球蛋白和 α -乳白蛋白(α -LA)。其中, β -LG占乳清蛋白总量的近50%,并有两个遗传变体A和B。

许多研究表明在加热条件下乳清蛋白与酪蛋白可能会发生以下反应:(1) β -LG和K-酪蛋白复合物的形成;(2) β -LG自身的相互作用;(3) β -LG聚集体与K-酪蛋白之间形成复合物;(4) β -LG与 α -LA的相互作用以及两者与酪蛋白的作用^[1]。

在热处理过程中,随着加热强度不同产生的乳清蛋白与酪蛋白的变化也不相同。Mottar等研究认为^[4],乳清蛋白与酪蛋白热缔合作用有两个过程:(1)在加热强度不大时, α -LA变性程度较小,主要是 β -LG变性并结合在酪蛋白胶束表面,形成表面附属丝状物,呈不规则“沟纹”状态,表面疏水性很高;(2)当加热强度增加时, α -LA开始变性沉淀,覆盖了 β -LG附属丝状物,填塞了表面“沟纹”,这样形成了光滑的胶束表面,降低了表面疏水性,增加了蛋白持水力。

根据Mottar建立的乳清蛋白在酪蛋白胶束表面的吸附模型可以很好地解释HTST和UHT处理的牛乳制成的酸奶质构性质的差异。

Parnell-Clunies等研究了HTST(98℃, 1.87 min)和UHT(140℃, 2~8s)处理制得酸奶的物理性质差别,HTST处理效果最佳,而UHT处理仅适于低粘度的酸奶饮料生产^[5]。

根据Mottar模型,UHT乳仅限制在第1阶段。即 β -LG变性并缔合于胶束表面,形成了“沟纹”。在发酵过程中,这些“沟纹”由于空阻效应使胶粒之间接触形成不坚实的絮状物。

进而形成松散的微结构, 酸奶粘度与凝胶强度均较低。而 HTST 处理很好地完成第 2 阶段。即 α -LA 变性并沉积胶粒表面, 填满了“沟纹”, 使胶束表面性质得到改善。发酵后, 胶粒趋于熔合, 从而改善了凝胶质构, 增加了酸奶粘度和硬度。

应当指出, 表观粘度是聚结作用的结果, 聚结作用不受变性引起的共价连接(SH/SS)或球状乳清蛋白伸展的影响。而硬度与共价相互作用有关, 也与聚集体间的非空间力(如氢键, 静电相互作用和疏水作用)有关。

2 乳清蛋白热变性的动力学

乳清蛋白的热变性可以利用动力学方程加以描述:

$$-dc/dt = k_n \cdot C^n \quad (1)$$

如果乳清蛋白初始浓度为 C_0 , 经 t 时间后变为 C_t , 那么积分式 (1) 可得:

当 $n \neq 1$ 时,

$$(C_t/C_0)^{1-n} = 1 + (n-1)k_n C_0^{n-1} t \quad (2)$$

当 $n=1$ 时,

$$\ln(C_t/C_0) = -k_n C_0^{n-1} t = -K_1 t \quad (3)$$

其实, 乳清蛋白变性度即为 $1 - C_t/C_0$ 。所以, 先假定 n 值, 然后用 $(C_t/C_0)^{1-n}$ 对加热时间 t 作图, 满足线性关系的 n 值即为该反应的级数。

Dannenberg 等^[2]利用脱脂乳和乳清在 70~150℃条件下测定了乳清蛋白变性度。试验测定脱脂乳的乳清蛋白(β -LGB)热变性的反应级数 $n=1.5$; 而乳清的 $n=2$ 。这种差别证明了酪蛋白在一定程度上决定了 β -LG 热变性反应的本质。

利用 Arrhenius 方程可以求出乳清蛋白热变性反应的活化能 E_a 。

$$\ln k_n = \ln k_{n,0} - E_a/RT$$

这里, T 为绝对温度; R 为气体常数; E_a 为活化能; $k_{n,0}$ 为当 $1/T=0$ 时的速度常数。由 $\ln k$ 对 $1/T$ 的直线斜率即可求出活化能 E_a 。

经测定, β -LGA, β -LGB 和 α -LA 在一定温度范围内 $\ln K$ 对 $1/T$ 是严格的线性关系^[2]。但是对于每种蛋白质都呈现两条斜率不同的直

线, 两条直线交点对应着临界温度点, β -LG 为 90℃; α -LA 为 80℃, 表明在临界温度上各具有一个活化能。对此只能解释为在临界温度点上, 反应机理发生了转折性变化。这种动力学突变不能用酪蛋白的存在与否加以解释^[1]。乳清和脱脂乳在低温区($<90^\circ\text{C}$ 或 $<80^\circ\text{C}$)均具有较高的活化能(E_a 为 $330 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。这可能是由于蛋白分子的伸展, 导致了构型改变。在高温区两者的活化能都明显低(E_a 为 $74 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。这可能是因为聚集作用成为决定反应速度的主要过程。Kessler 等^[1]认为在低温时通过分子伸展作用增加了无序状态, 因而存在很大的正熵差; 另一方面在高温时通过聚集作用, 增加了有序状态, 因此存在负熵差。这就有力地证明了这种动力学突变现象是因为在不同的温度范围发生了两种不同的反应。

其实, 在酸奶生产过程中, 以上两个过程是连续进行的。因为只有伸展的蛋白才能发生聚集, 而且只有聚集的复合体在酸的作用下才能形成酸奶特有的凝胶结构。

3 乳清蛋白热变性动力学在酸奶生产中的应用

在酸奶生产中, 一般采用的热处理条件为 80~85℃, 20~30 min 或者 90~95℃, 5~15 min; 有的还采用 90~95℃, 10~30 min。这种热处理的选择缺乏理论根据, 而且在生产中常常成为不可控制的因素, 使酸奶质量不稳定。

Dannenberg 等^[2,3]系统地研究了乳清蛋白的变性度与酸奶质量的关系。根据上述动力学理论, 可将所测 E_a 和 k 。代入 (5) 和 (6) 式, 计算出 α -LA 和 β -LG 的变性度。

当 $n=1$ 时,

$$D(\%) = 100[1 - \exp(-k_0 t \exp(-E_a/RT))] \quad (5)$$

当 $n=1.5$ 时

$$D(\%) = 100[1 - (1 + 0.5k_0 t \exp(-E_a/RT))^{-2}] \quad (6)$$

式中 $D(\%)$ 为乳清蛋白的变性度。以 $\lg t$ 对 $1/T$ 作图, 可得到乳清蛋白的等变性度曲线(例如

图1)。研究表明当乳清蛋白变性度在90~99%时酸奶的品质最佳。而且在等变性度曲线上,变性度相同而热处理条件(温度/时间)不同时,酸奶呈现几乎相同的质构特性(缩水性,硬度和流变性)。因此,该图可用于酸奶加工中的最适热处理条件的选择。此结果不仅可用于低脂凝固型酸奶,也适用于其它不同含脂率或干物质含量的酸奶。

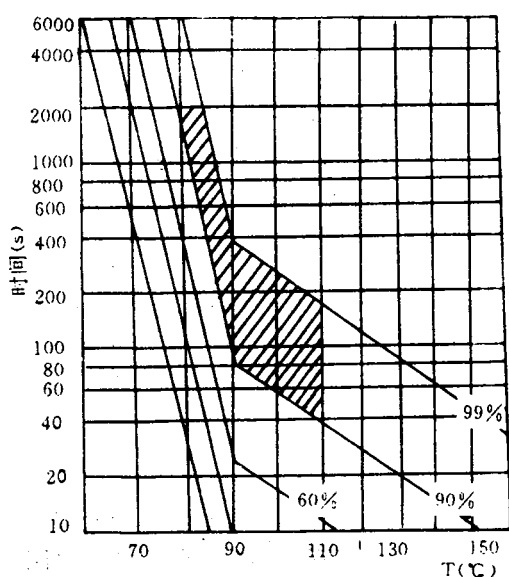


图1 β -LG 等变性度曲线和酸奶加工中的热处理最适温度/时间范围(阴影部分)

4 结 语

乳清蛋白的热变性应属于乳蛋白功能性质的范畴。因为它对乳蛋白的溶解性及流变性有

重要作用。因此,在乳品工业中它不仅可用于酸奶生产,而且在乳酸饮料、消毒奶以及干酪生产等方面都将会显示出巨大作用。

今后的研究应着重于不同蛋白浓度和组成,不同脂肪组成和添加植物蛋白后对乳清蛋白热变性作用的影响以及对各种乳制品质量的影响。这将会给许多花色品种的乳制品在热处理工艺选择中提供科学依据。

参考文献

- 1 H. G. Kessler and H. J. Beyer. Thermal denaturation of whey proteins and its effect in dairy technology. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1991, 13: 165.
- 2 F. Dannenberg and H. G. Kessler. Effect of denaturation of β -lactoglobulin on texture properties of set-style nonfat yoghurt. 1. Syneresis. *Milchwissenschaft*, 1988, 43: 632.
- 3 F. Dannenberg and H. G. Kessler. Effect of denaturation of β -lactoglobulin on texture properties of set-style nonfat yoghurt. 2. Firmness and flow properties. *Milchwissenschaft*, 1988, 43: 700.
- 4 J. Mottar and A. Bassier et al. Effect of heat-induced association of whey proteins and casein micelles on yogurt texture. *J. Dairy Sci.* 1989, 72: 2247.
- 5 E. Parnell Clunies and Y. Kakuda et al. Physical properties of yogurt: A Comparison of vat versus continuous heating systems of milk. *J. Dairy Sci.* 1986, 69: 2593.

固定化黑曲霉细胞产果胶酶的条件研究

林耀辉 刘新民 沈育芬 陈移亮

福建省亚热带植物研究所 361006

摘 要 介绍以卡拉胶为载体的固定化黑曲霉细胞产果胶酶的条件实验。其结果表明,固定化细胞产果

福建省自然科学基金资助项目