

黄浆中玉米食用蛋白的高效回收法和新用途

李远志¹ 赖红华² 吕章荣¹ 陈俊昌

(1 农学系 2 实验中心)

摘要 本文研究了黄浆中玉米食用蛋白的回收和利用问题。结果表明,降低玉米浆的酸度至 pH8,蛋白质的回收率约是 36%,为传统生产方法的两倍;如果调节蛋白液的凝固酸度为 pH3.5 或向每公斤蛋白液添加 0.4 g 的葡萄糖酸- δ -内酯凝固分离蛋白质,可分别获得约 37%,35%的蛋白回收率;利用淀粉酶处理玉米浆,能获得很高的蛋白回收率(67%)和淀粉糖得率(42%);经模糊数学评价,用玉米食用蛋白加工成的饮料和面包,质量较好。

关键词 黄浆;玉米;蛋白质;回收;用途

我国盛产玉米,年产约 8.0×10^7 t,其中 90 多万吨用来生产淀粉^[1]。淀粉生产时分离出来的黄浆,虽然含有丰富的蛋白质,但大多数厂家都无回收和利用。按玉米粒的蛋白质含量约为 9%^[4]估算,每年随废液排走的玉米蛋白约为 8.0×10^4 t,既严重污染环境,又浪费了大量的蛋白资源。因此,研究回收和利用黄浆中的玉米蛋白,具有重要的意义。

目前,国内外均开展了对黄浆中玉米蛋白回收和利用的研究。在日本,用回收的浓缩玉米蛋白粉做饲料和做酱油的原料。美国人用超滤薄膜分离出玉米蛋白,并添加到食品和美容品上。英国科学家试用玉米浓缩蛋白粉做膨化食品^[11],还试用玉米胚芽蛋白粉做肉馅的填充剂^[10]。我国近年来也开展了对玉米蛋白的研究。如台湾用黄浆浓缩液做生产抗生素、维生素的培养基^[6],国内少数淀粉厂也试从黄浆中提取浓缩蛋白液做饲料、培养基和提取氨基酸^[9,5]。

本试验重点研究从黄浆中提取玉米食用蛋白的方法、影响提取的主要因素和应用途径。

1 材料和方法

1.1 供试材料 分析样品是 1991 年本地采收的中单 2 号玉米品种 (*Zea mays* L. indentata Sturt.)。

1.2 玉米蛋白含量的测定 用日本 MRKVS—KTP 型凯氏自动定氮仪测定样品的含 N 量,样品用浓硫酸消化。加 NaOH 蒸馏,用硼酸液吸收,再用标定硫酸溶液滴定。蛋白质含量% = $6.25 \times N\%$ 。

1.3 还原糖的测定 用铜碘容量法^[2]测定以葡萄糖为主的还原糖含量。样品加入铜碘试剂,沸水浴 15 min,然后取出冷却约 3 min,加入硫酸,2 min 后用标定过的硫代硫酸钠溶液滴定。

1.4 pH 值测定 用 pH S—25 型酸度计测定 pH 值。

1.5 分离玉米蛋白、淀粉和还原糖的提取工艺及得率计算公式 玉米黄浆分离和淀粉提取

1992—07—01 收稿

基本上按工业生产工艺要求进行^[3]。玉米粒分选后用 0.2% 亚硫酸氢钠溶液浸泡 30 h, 然后破碎、分离胚芽、磨浆、100 目过滤去渣。用 HCL 和 NaOH 调整玉米浆的 pH 值, 静置 4 h, 虹吸出上层的黄浆, 下层的淀粉乳用清水清洗两遍后用 50℃ 热风干燥成淀粉, 而黄浆中的蛋白质经凝固处理后用 LD4-2A 型高速离心机分离出玉米蛋白 (离心 5 min, 4000 r/min)。蛋白清洗两遍后用食用 NaHCO₃ 中和成中性, 用 45℃ 热风干燥并粉碎成玉米食用蛋白粉。蛋白回收率、淀粉得率和糖化值 (DE 值) 的计算公式如下:

$$\text{玉米蛋白回收率 (\%)} = \frac{\text{样品蛋白粉干重 (g)} \times \text{蛋白粉的蛋白含量 (\%)}}{\text{样品玉米粒干重 (g)} \times \text{玉米粒的蛋白含量 (\%)}} \times 100$$

$$\text{淀粉得率 (\%)} = \frac{\text{样本淀粉干重 (g)}}{\text{样本玉米粒干重 (g)}} \times 100$$

$$\text{糖化率 (DE 值) (\%)} = \frac{\text{测定的可溶性葡萄糖含量 (g)}}{\text{全部干物重 (g)}} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 玉米浆酸度对蛋白提取的影响

本试验用亚硫酸氢钠溶液浸泡玉米粒, 使其组织结构松散, 然后磨浆, 并用 HCl 或 NaOH 调节玉米浆的 pH 值, 分离出黄浆后用 HCl (调 pH4.0) 凝固蛋白并分离, 以观察玉米浆不同酸度对蛋白提取的影响 (表 1)。从表 1 可以看到, 当玉米浆的 pH 值在 8~9 范围时, pH 值处于玉米蛋白等电点 (pH6) 的碱侧, 这时蛋白的凝聚沉淀量小, 在碱液中的溶解度大, 因此蛋白的回收率最高, 约为 35.7%~35.8%。如果继续调高玉米浆的 pH 值, 碱的浓度过高, 会引起部分蛋白变性沉淀, 并且使部分淀粉分解成低分子物质, 溶解在黄浆中, 结果使蛋白的回收率和蛋白粉的蛋白含量下降。如果调低玉米浆的 pH 值, 使其 pH 值接近玉米蛋白等电点或在其酸侧, 会使部分玉米蛋白凝聚, 分离时与淀粉一齐沉降, 影响了分离效果, 使蛋白回收率明显下降 (如 pH5 时为 12.13%)。目前用湿法生产淀粉, 玉米浆含有亚硫酸, pH 值约为 5.5, 使蛋白回收率仅达到 pH8~9 时的 1/3。因此, 应在生产中调整玉米浆的酸度为 pH8~9, 才能回收较多的蛋白和有利于淀粉的清洗。从表 1 还可以看到, 用碱法提取蛋白粉, 其蛋白含量达 43.5% 左右, 远高于普通奶粉 (蛋白含量为 25% 左右), 同时淀粉得率约为 46%, 达到工业化生产淀粉的要求 (为 42%~45%)。因此, 用碱法提取蛋白是可行的。

表 1 玉米浆不同酸度处理的影响·····

玉米浆 pH 值	5	6	7	8	9	10
蛋白粉的蛋白含量 (%)	45.91 ±0.52a	45.52 ±0.81a	43.43 ±2.21ab	43.57 ±1.97ab	42.54 ±0.88b	39.05 ±1.26c
蛋白回收率 (%)	12.13 ±0.81d	15.79 ±2.18c	29.81 ±2.18b	35.81 ±1.11a	35.72 ±0.90a	29.41 ±1.13b
淀粉得率 (%)	41.22 ±0.91bc	43.45 ±2.09ab	44.55 ±1.48ab	45.14 ±0.93a	46.63 ±0.77a	39.97 ±1.34c

* 平均值±标准差, 蛋白含量为 2 个重复, 蛋白回收率和淀粉得率为 3 个重复。

** 同行中注有相同字母者表明差异不显著 (LSD_{0.05} 显著水平)

2.2 蛋白凝固方式对蛋白提取的影响

本研究采用不同的凝固方法, 使蛋白从黄浆中分离出来。

2.2.1 凝固酸度对蛋白提取的影响

调玉米浆的 pH 值为 8, 分离出黄浆, 用 HCl 调节黄浆

的 pH 值,使其接近或低于玉米蛋白的等电点,蛋白凝聚成块,通过离心把蛋白分离。试验结果如表 2 所示:

表 2 不同凝固酸度对蛋白提取的影响^{***}

蛋白凝固 pH 值	6.5	5.5	4.5	3.5	2.5
蛋白粉的蛋白含量 (%)	49.64 ±2.02a	42.83 ±2.37b	42.84 ±1.53b	43.56 ±0.92b	43.83 ±2.97b
蛋白回收率 (%)	13.04 ±2.06c	32.96 ±2.42b	35.63 ±1.30ab	37.48 ±1.35a	35.44 ±1.56ab

*, ** 同表 1

从表 2 可以看到,凝固酸度为 pH3.5~4.5 时,蛋白的回收率高。如果凝固酸度低于 pH3.5,虽然蛋白的回收率高,但中和后蛋白粉的盐味重,蛋白严重变性,影响食用。如果酸度降至 pH6.5,蛋白质凝聚量少,回收率会明显下降,只有 13.04%,失去了回收价值。

2.2.2 葡萄糖酸- δ -内酯凝固剂对蛋白提取的影响 食用型葡萄糖酸- δ -内酯是一种安全性高的蛋白凝固剂,已广泛应用于豆制品生产。我们向每公斤黄浆添加 0.1~0.6 g 的内酯,并加热到 85℃,使蛋白凝固而得到分离。结果(表 3)表明,内酯的用量愈大,蛋白的回收率愈高。但用量过大,蛋白粉易呈现苦涩味,影响品质。因此,以用量 0.3~0.4 g 内酯/kg 为宜。从表 3 还可以看到,用内酯凝固得到的蛋白粉,蛋白含量比酸凝固的要高。

表 3 不同用量葡萄糖酸内酯对蛋白提取的影响^{***}

内酯用量 (g/kg)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
蛋白粉的蛋白含量 (%)	57.29 ±1.67a	47.45 ±2.83b	46.28 ±2.62b	47.55 ±2.21b	45.51 ±2.12b	47.29 ±0.73b
蛋白回收率 (%)	17.00 ±1.41d	29.87 ±1.11c	33.49 ±2.54c	35.24 ±2.76ab	35.36 ±2.06ab	37.61 ±0.76a

*, ** 同表 1

2.2.3 加热凝固对蛋白提取的影响 通过加热,使黄浆中的蛋白质热变性而凝聚。加热到 80℃,黄浆出现少量的絮状蛋白,加热到 95℃,有大量的蛋白凝固,经分离,蛋白回收率为 19.29%,而蛋白粉的蛋白含量高达 65.66%。因为加热凝固的蛋白是变性蛋白,所以使用时的溶解度较低。

2.3 酶制剂对蛋白提取的影响

前面所述的玉米蛋白提取方式,都是在制取淀粉后再提取蛋白。由于淀粉的吸附作用,部分蛋白与淀粉一起沉降而不能分离。针对这一问题,本研究试用 α -淀粉酶和 β -淀粉酶相配合,把淀粉分解成葡萄糖等可溶性糖液,再从中分离出蛋白。具体做法是把除渣的玉米浆用 α -淀粉酶(100 单位/g 淀粉)进行液化,这时淀粉由凝胶状转变成液态,然后用酸凝固(pH4.3)分离出蛋白质,最后用 β -淀粉酶(500 单位/g 淀粉)把余液进行糖化处理,得到以葡萄糖为主体的可溶性糖液。据测定,用酶处理后,蛋白回收率高达 67.09%±2.06(平均值±标准差),蛋白粉的蛋白含量为 41.95%±2.62,玉米的糖化率(DE 值)为 42.30%±7.21。其糖化率达到工业化用玉米生产葡萄糖的得率为 40%左右的标准。

2.4 玉米食用蛋白的新用途

2.4.1 用玉米蛋白加工蛋白奶饮料 玉米蛋白含有丰富的氨基酸,口味清香,适宜制奶制品。本研究克服了玉米蛋白奶在高温杀菌后稳定性差,易分层的难题,研制出口感较好,能在常温下较长期保存的蛋白奶。其加工工艺流程如下:

原料(玉米蛋白、糖、稳定剂) → 调配 → 均质(23mPa 压力) → 装瓶密封 → 高温杀菌 → 冷却 → 产品

据试验, 每公斤玉米粒中提取的蛋白可以加工成 4 kg 的蛋白奶饮料。

本文用模糊数学综合评价玉米蛋白奶的感官质量^[1]。首先让评尝者对制品的感官质量指标进行评定(表 4), 然后参照植物蛋白奶的感官评比方法和价值工程中评价功能的环比方法来确定最佳的权重分配方案(表 5), 最后列出模糊关系矩阵。

表 4 玉米蛋白奶和玉米蛋白面包感官评定结果

评 价		很欢迎	欢迎	不太欢迎	不欢迎
玉米蛋白奶	1. 滋味	0.24	0.76	0	0
	2. 香气	0.36	0.64	0	0
	3. 色泽	0.20	0.56	0.24	0
玉米蛋白面包	1. 滋味	0	0.48	0.48	0.04
	2. 松软度	0.24	0.80	0.08	0.08
	3. 色泽	0.28	0.72	0	0
	4. 香气	0.20	0.72	0.04	0.04

* 25 人评尝, 表中值为人数的百分比。

矩阵运算如下:

$$Y = X \cdot R$$

$$= (0.62, 0.21, 0.17) \cdot \begin{bmatrix} 0.24 & 0.76 & 0 & 0 \\ 0.36 & 0.64 & 0 & 0 \\ 0.20 & 0.56 & 0.24 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= (0.24, 0.62, 0.17, 0)$$

经归一化处理: $0.24 + 0.62 + 0.17 + 0 = 1.03$

$$\therefore Y = (0.24/1.03, 0.62/1.03, 0.17/1.03, 0/1.03)$$

$$= (0.23, 0.61, 0.16, 0)$$

模糊关系综合评判结果的峰值为 0.61, 表明玉米蛋白奶受到评尝者的欢迎。

表 5 权重分配方案

	评价因素	相对比值	修正后得分	权重集 x_i
玉米蛋白奶	1. 滋味	3.0	3.6	0.62
	2. 香气	1.2	1.2	0.21
	3. 色泽		1.0	0.17
	合计		5.8	1.00
玉米蛋白面包	1. 滋味	0.8	1.44	0.25
	2. 松软度	1.2	1.8	0.31
	3. 色泽	1.5	1.5	0.26
	4. 香气		1.0	0.18
	合计		5.74	1.00

* 计算方法参 [8]

2.4.2 用玉米蛋白加工面包 玉米蛋白粉的蛋白含量高于普通奶粉。因此用玉米蛋白粉代替奶粉加工面包, 具有改善面包色泽、柔软性和降低原料成本等特点。其配方以面粉为 100 做基准, 奶油 5、白糖 15、鸡蛋 4、酵母 1.5、面包改良剂 2、玉米蛋白粉 3。

用模糊数学综合评价面包的感官质量 (参见表 4, 5), 列出模糊关系矩阵:

$$Y = X \cdot R$$

$$= (0.25, 0.31, 0.26, 0.18) \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0.48 & 0.48 & 0.04 \\ 0.04 & 0.80 & 0.08 & 0.08 \\ 0.28 & 0.72 & 0 & 0 \\ 0.20 & 0.72 & 0.04 & 0.04 \end{bmatrix}$$

$$= (0.26, 0.31, 0.25, 0.08)$$

经归一化处理: $Y = (0.29, 0.34, 0.28, 0.09)$

模糊关系综合评判结果的峰值为 0.34, 表示该面包质量受到评尝者的欢迎。

致谢 本研究得到校长基金会的资助和范绍凯同志的帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 吕志俭, 姜汝焘. 应用模糊数学评价食品的感官质量. 食品科学, 1986 (3): 1~5
- 2 阮宇成, 李名君. 茶树生理及茶叶生化实验手册. 北京: 农业出版社, 1983. 213~216
- 3 李庆龙主编. 粮食食品加工技术. 北京: 中国食品出版社, 1987. 84~97
- 4 李庆龙. 粮食科学基础. 湖北: 湖北科学技术出版社, 1985. 43
- 5 陈璚. 湿磨法玉米淀粉生产中的蛋白饲料. 淀粉与淀粉糖, 1986 (2): 1~6
- 6 苏 昆. 全玉米利用与玉米油. 食品工业 (台湾), 1988 (2): 40~45
- 7 张延伸. 大力开发利用玉米淀粉下脚料. 农产品保鲜与加工, 1991 (6): 2~6
- 8 姬长英. 感官模糊综合评价中权重分配的正确制定. 食品科学, 1991 (3): 9~11
- 9 阎中一, 吴波等. 玉米黄浆综合利用研究之一. 粮食与饲料工业, 1991 (6): 15~17
- 10 Brown LM and Zayas JF. Corn Germ Protein Flour as an Extender in Broiled Beef Patties. Journal of food Science. 1990. 55 (4): 888~892
- 11 Jao YC. Chen AH and Goldstein WE. Evaluation of Corn Protein Concentrate Extrusion Study. Journal of Food Science. 1985. 50 (5): 1257~1259

EFFICIENT RECOVERY METHODS AND NEW USES OF EDIBLE MAIZE PROTEIN IN YELLOW FLUID

Li Yuanzhi¹ Lai Honghua² Lu Zhangrong¹ Chen Junchang

(1 Department of Agronomy; 2 Central Laboratory)

Abstract Researches on how to increase the recovery rate and exploring new uses of edible maize protein are described. The results showed that lowering the acidity of the maize fluid to pH8, rate of soluble protein could be increased to about 36%, which was twice as much as that obtained by traditional method of production. A treatment of adjusting the acidity of the protein solution to pH3.5 or adding 0.4 g/kg gluconolactone to the solution to coagulate protein, high recovery rate of protein, about 37% and 35% respectively, could be acquired. High recovery rates of 42% and 67% of starch sugar and protein respectively were achieved by treating the maize fluid with starch enzyme. Relatively high quality of the beverage and bread produced from the obtained edible maize protein was confirmed with the Fuzzy mathematics.

Key words Yellow fluid; Maize; Protein; Recovery; Use