

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

## 玉米澱粉對大豆蛋白成膠性的影響

計畫類別： 個別型計畫      整合型計畫  
計畫編號：NSC 90 - 2313 - B - 002 - 355 -  
執行期間： 90年 8月 1日至91年 7月 31日

計畫主持人：葉安義  
共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：  
赴國外出差或研習心得報告一份  
赴大陸地區出差或研習心得報告一份  
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份  
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學食品科技研究所

中 華 民 國 91 年 10 月 30 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 玉米澱粉對大豆蛋白成膠性的影響

The effect of corn starch on gelation of soy proteins

計畫編號：NSC 90-2313-B-002-355

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：葉安義 教授 國立台灣大學 食品科技研究所

### 一、中文摘要

本研究利用熱性質與流變性質的分析，並以電子顯微鏡與染色技術為佐證，探討玉米澱粉對大豆蛋白受熱凝膠機制與膠體結構的影響。大豆蛋白包括分離大豆蛋白(I)、濃縮大豆蛋白(C)、與脫脂大豆粉(F)，與玉米澱粉形成之膠體複合物分別稱為I-S、C-S、F-S。當澱粉與蛋白質之重量比小於0.4時，I-S與C-S複合物中，澱粉與蛋白質共同形成連續相，當澱粉與蛋白質之重量比大於0.6時，I-S與C-S複合物中，蛋白質則為填充相；而F-S複合物中，於當澱粉與蛋白質之重量比大於0.2時，蛋白質已為填充相；於加熱時，蛋白質先形成層狀結構，糊化的澱粉循著蛋白質之層狀結構而分佈，隨著澱粉比例的增加，逐漸取代蛋白質成為結構的連續相。

**關鍵詞：**玉米澱粉、大豆蛋白、凝膠、流變性質、熱分析、顯微結構

#### Abstract:

This study was to investigate the effect of corn starch on gelation of soy proteins by using differential scanning calorimetry and dynamic rheometer. Using scanning electron micrograph with the aid of dye technique revealed the microstructure of composite gel. The protein-starch composites formed by three proteins, soy protein isolate (I), soy protein concentrate (C), and defatted soy flour (F), were designated as I-S, C-S, and F-S. When the weight ratio of starch to protein was less than 0.4, both starch and protein formed the continuous phase in the composites of I-S and C-S. As the ratio of starch/protein was larger than 0.6, protein became the filler for the composites of I-S and C-S. Nonetheless, protein had become a filler when the

ratio of starch/protein was larger than 0.2 for F-S composite. As revealed by scanning electron micrograph, the protein layer matrix developed prior to the gelatinization of starch during heating. The gelatinized starch distributed to the void space of the protein network. As the quantity of starch increased, the gelatinized starch became the continuous phase in the composites.

**Keywords:** corn starch, soy protein, gelation, rheological properties, thermal analysis, microstructure

### 二、緣由與目的

澱粉常添加於蛋白質膠體中，用以改變蛋白質膠體強度與降低成本，最常見的是練製品，包括人造蟹肉、魚丸與貢丸，所使用的蛋白質均以動物性蛋白質為主，有關植物性蛋白質與澱粉的相互作用的文獻，其對象多是麵粉中的麵筋蛋白，以烘焙食品為主要標的，鮮少以大豆蛋白為研究對象，因此探討大豆蛋白 - 澱粉複合物的結構與性質有助於新材料的開發。

Muhrbeck 及 Eliasson (1991)指出，若澱粉先糊化形成網狀結構，則澱粉與蛋白質將各自形成連續相；反之，若蛋白質先形成網狀結構，則蛋白質結構會抑制澱粉形成連續相，此時澱粉充當填充物質。Guerrier 等(1997)以澱粉受酵素水解率評估澱粉與蛋白質之間是否有共價鍵性的作用力存在，發現蛋白質的存在確實會降低澱粉的酵素水解率，而提出兩者應有交互作用力存在，但交互作用力應以氫鍵、凡得瓦力、或交纏(entanglement)等為主。

本研究室於國科會的補助下，於民國 88-90 年間，探討澱粉於肌肉蛋白成膠時之功能性，發

現糊化的澱粉包裹於蛋白質結構的外層，不僅可加強複合物的結構，且可減少蛋白質於烹煮時之損失，顯示蛋白質與澱粉間具有某種的相互作用 (Li & Yeh, 2002)。大豆蛋白為植物性蛋白，其成膠機制與肌肉蛋白不同，故於利用大豆蛋白與澱粉開發新產品時，應先瞭解兩者對複合物結構的作用，尤其是澱粉對大豆蛋白凝膠的影響。本實驗探討玉米澱粉的添加比例對大豆蛋白受熱凝膠機制與膠體結構的影響。熱性質與流變性質的分析，是討論蛋白質 - 澱粉相互作用力的佐證，並藉由電子顯微鏡及光學顯微鏡（染色處理）的觀察，瞭解蛋白質 - 澱粉複合物之顯微結構以及澱粉與蛋白質之分布情形，期能建立原料性質（如熱性質、流變性質）與產品特性（如流變性質、質地）的相關性，作為開發新材料的依據。

### 三、材料與方法

使用之大豆蛋白購自 ADM Co. Ltd.，包括濃縮大豆蛋白粉（soy protein isolate, PRO-646）、分離大豆蛋白粉（soy protein concentrate, ARCON-S）及脫脂大豆蛋白粉（defatted soy flour, 7B），其標示的蛋白質含量分別為 90%、70% 及 53%；玉米澱粉也為市售品，購自 Samyang Genex Corp.，其中可能含有脂質與硫，但含量應很低，故不再純化。參考 Aguilera 與 Baffico (1997) 的方法並經修改以製備樣品，先將澱粉與大豆蛋白依不同乾重比例（starch/protein=0、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8、1.0）調配，混合均勻後加入蒸餾水，總固形物濃度為 20%，（此濃度下，樣品均可成膠），密封於內徑 50 mm、高 8 mm、厚度 2 mm 的不鏽鋼製容器中（不鏽鋼材質為 SUS-304 stainless），於 100℃ 水浴中加熱 20 分鐘，冷卻至室溫，即為大豆蛋白 - 玉米澱粉複合物的樣品，再進行各項分析。熱性質分析：調整樣品水分為 80% (w.b)，以鋁環 (O-ring) 密封後，置於示差熱量掃描分析儀 (DSC 121, Setaram Co. France) 中進行分析（以空的不鏽鋼坩鍋為參考），掃描溫度範圍是 25~150℃，升溫速率為 5℃/min.，可依數據獲得變性（或糊化）起始溫度 ( $T_0$ )、頂點溫度 ( $T_p$ ) 以及變性（或糊化）熱量 ( $H$ )。並以振盪式流變儀

(Carri-Med CSL 500 Rheometer; TA Instruments Ltd., Surry, England) 測量樣品溶液的流變性質，使用的接頭為 parallel plate geometry，利用 oscillatory mode 測定物料的黏彈性質。為使測量處於線性範圍，先進行 strain sweep，所選取的 strain 為 0.5%，並選擇常用於食品的頻率 (frequency)，1 Hz，以 temperature sweep 的方式進行測量，溫度範圍是 25 - 96℃，升溫速率 1.57℃/分鐘，由此可獲得物料之儲存模數 ( $G'$ )、損失模數 ( $G''$ )、耗損正切 ( $\tan \delta$ ) 隨著溫度的上升而變化的數據，可確認蛋白質的變性溫度（或玉米澱粉的糊化溫度），並探討凝膠時，系統結構之變化。為減少水分之散失，於測量時加蓋 solvent trap。將冷凍乾燥後的樣品埋蠟切片，切片之厚度為 4  $\mu$ m（此稱為空片），以 xylene 脫蠟後，再以 hematoxylin 及 eosin 進行蛋白質染色，脫水封片。於光學顯微鏡下觀察樣品中蛋白質的分佈。再以碘液染色澱粉，利用光學顯微鏡觀察樣品中蛋白質與澱粉之分佈情形。

### 四、結果與討論

#### 1. 複合物之熱性質

- SPI、SPC 及 SPF 分別與玉米澱粉以八種比例（Starch/SP=0、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8、1 以及純的玉米澱粉）調和水分含量至 80% 後，以 DSC 測樣品的熱性質，所得數據為表 1，包括糊化起始溫度 ( $T_0$ )，糊化尖峰溫度 ( $T_p$ ) 以及糊化所需熱焓值 ( $H$ )。SPI 與 SPC 於加工時可能已變性，並無吸熱峰；而 SPF 則顯現 7S 以及 11S 的  $T_0$ 、 $T_p$  及  $H$ 。
- $T_0$ ：I-S、C-S 與 F-S 隨澱粉含量的增加， $T_0$  呈現約略下降的趨勢。相同澱粉濃度下，F-S 的  $T_0$  較 I-S、C-S 為高，推測是因為 7S 球蛋白的變性，使  $T_0$  趨向 7S 的變性起始溫度 (72.39℃)。同一澱粉濃度下，I-S 與 C-S 的  $T_0$  無顯著差別，但都較澱粉的  $T_0$  為高，顯示 SPI、SPC 會阻礙澱粉的  $T_0$ ，但 F-S 尚須考慮是因為 7S 球蛋白的變性，影響了複合物的  $T_0$ 。
- $T_p$ ：I-S、C-S 及 F-S 的  $T_p$  皆比澱粉的  $T_p$  (69.98℃) 為高，顯示 SPI、SPC 會增加澱粉糊化所需能量；但 F-S 的  $T_p$  高於澱粉  $T_p$  之原因，須考慮 7S 球蛋白的變性使 F-S 的  $T_p$  趨向 7S 的變性尖峰溫度 (76.9℃)。F-S 複合物中 11S 球蛋

白的變性溫度 ( $T_{p2} = 98$ ) 並不會因澱粉含量而有所改變，顯見澱粉的糊化對於 11S 球蛋白的變性並無影響。

- d. H: 澱粉糊化時的 H 為 10.23 J/g, I-S 及 C-S 中單位澱粉重所吸收的熱焓值皆比澱粉高，澱粉含量低於 28.6% 時 ( $\text{starch/protein} < 0.4$ )，複合物 H 增加的比例是  $\text{SPC} > \text{SPI}$ ；當  $\text{starch/SP} > 0.6$  以上時，H 增加的比例是  $\text{SPI} > \text{SPC}$ 。推測 C-S 在  $\text{starch/protein} = 0.4\sim 0.6$  時，結構出現變化，而 I-S 的結構則是穩定的。

## 2. 複合物之流變性質

SPI、SPC 之  $G'$  不因加熱而發生變化，此現象與由 DSC 無法測得吸熱峰相佐證，而添加澱粉之後，I-S、C-S 以及 F-S 會因為澱粉的糊化而在 60 以上出現升高的  $G'$  值；而 SPF 則又因為 11S 的變性，使其  $G'$  值在 85 時有上升的趨勢。澱粉的糊化改變複合物的流變性質。

- a. 當溫度低於 60 時(澱粉未糊化時)，比較各個比例的初始  $G'$  值(圖一)，發現在澱粉未糊化前(60 前)，I-S 因受澱粉的稀釋作用，呈現隨澱粉含量增加而  $G'$  遞減的趨勢；而在澱粉糊化後(60 後)， $G'$  值因糊化的澱粉增加而增加。但在  $\text{starch/protein} = 0.2$  時，其值( $G' = 3000$ ) 介於  $\text{starch/protein} = 0$  以及  $\text{starch/protein} = 0.3$  之間，但與澱粉比例無關。其他的  $\text{starch/protein}$  比例則依澱粉比例增減，顯示  $\text{starch/protein} = 0.2$  時會使複合物產生與其他比例不一樣的結構。
- b. 溫度低於 60 時(圖二)，由於尚未到達 7S 球蛋白的變性起始溫度(72.39) 與澱粉的糊化起始溫度(64.75)，F-S 呈現的  $G'$  值差異不大，約 10 Pa 左右。而在 60 後，因 7S 球蛋白變性與澱粉糊化的作用而呈現  $G'$  值增加的趨勢。在  $0 < \text{starch/protein} < 0.3$  時，因 11S 的變性，使 F-S 的  $G'$  值在 85 時有上升的趨勢。

## 3. 複合物之顯微結構

- a. 電子顯微鏡觀察：常溫下，以  $\text{starch/protein} = 0.8$  之複合物為例，發現 SPI、SPC 與 SPF 在室溫下加水即可形成層狀結構，此時澱粉顆粒鑲嵌在層狀結構之間(圖三)。但層狀結構會隨著溫度的增加而消失(圖四)。比較 starch、SPI、SPC 以及 SPF 四者的結構，顯示澱粉與大豆

蛋白所形成的結構不相同。玉米澱粉的孔洞比大豆蛋白質膠體的孔洞小且緻密。隨著澱粉比例的增加，孔洞大小會趨近於澱粉膠體的孔洞大小。

- b. 切片染色觀察：以 starch-SPI 複合物為例(圖五)，觀察澱粉於複合物中的分佈，當  $\text{starch/SPI} = 0.2$  時，澱粉依附在蛋白質上，兩者共同形成連續相(稱此為第一階段)；澱粉含量升高至  $\text{starch/SPI} = 0.3$  時，部份澱粉依舊依附在蛋白質上，而另一部份澱粉則會阻斷蛋白質的連續性，此時兩者共同形成連續相，稱此為第二階段；當澱粉含量升高至  $\text{starch/SPI} = 0.6$  以上後時，蛋白質已成為塊狀的不連續相，附著在澱粉結構上，由澱粉取代蛋白質成為連續相，此為第三階段。

## 五、計畫成果自評

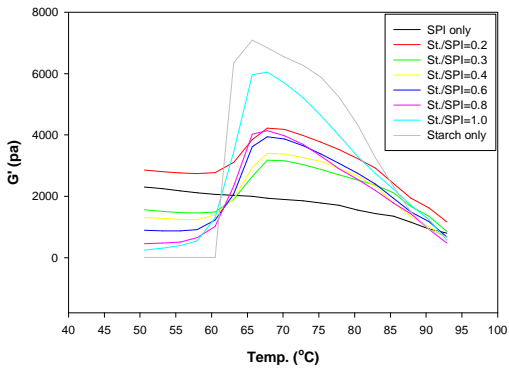
本計畫之完成有助於瞭解大豆蛋白與澱粉複合物成膠之機制，於加熱過程中，大豆蛋白先形成層狀結構，澱粉糊化後，依附於蛋白質之外圍，可減少蛋白質的烹煮損失；由於蛋白質結構容易受到破壞，隨著澱粉添加的比例增加，逐漸取代蛋白質成為膠體的連續相，此轉捩點是澱粉與蛋白質之比值為 0.4 時。如改變蛋白質成膠機制，使其形成具交聯結構的網狀組織，澱粉將可加強複合物膠體結構。

## 五、參考文獻

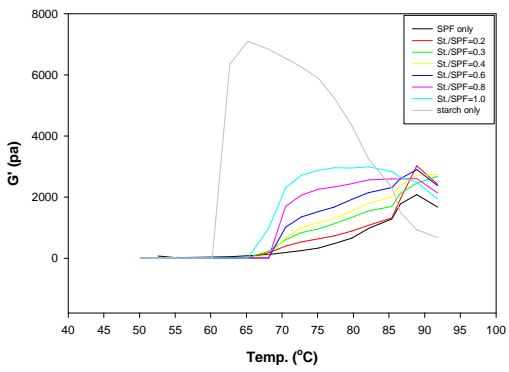
- [1] Muhrbeck, P. and Eliasson, A. C. 1991. Rheological properties of protein/starch mixed gels. *J. Texture Stud.* 22 : 317-332.
- [2] Guerrier, N. E., Ynard, L., Lavellui, V., and Cerletti, P. 1997. Interactions of protein and starch studies through amyloglucosidase action. *Cereal Chem.* 74 : 846-850.
- [3] Li, Jeng-Yune, and Yeh, An-I, 2002. Gelation properties and morphology of heat-induced starch/salt soluble protein composites. *J. Food Sci.* SCI Accepted for publication. NSC-90-2313-B-002-355.

表 1. 不同比例下的澱粉-蛋白質複合物熱性質

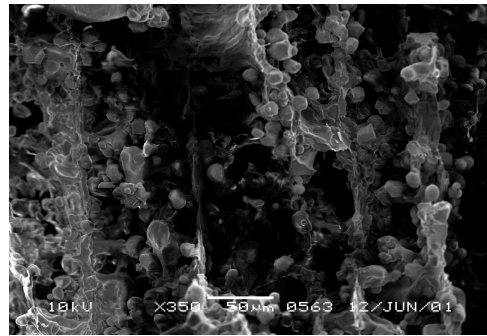
| Starch/protein<br>(starch content,x ) |     | H<br>(J/g mix.) | H<br>(J/g starch) | T <sub>onset</sub><br>( ) | T <sub>P</sub><br>( )                                      |
|---------------------------------------|-----|-----------------|-------------------|---------------------------|--|
| SP only                               | SPI | -               | 0                 | -                         | -  |
|                                       | SPC | -               | 0                 | -                         | -  |
|                                       | SPF | 7.45±0.36       | 0                 | 72.39±0.47                | T <sub>P1</sub> =76.9±0.36<br>T <sub>P2</sub> =98.06±0.14  |
| 0.2<br>(x=16.7%)                      | SPI | 2.34±0.10       | 14.04             | 68.54±0.6                 | 73.19±0.36   |
|                                       | SPC | 2.37±0.09       | 14.19             | 68.54±0.41                | 73.54±0.58   |
|                                       | SPF | 6.71±0.28       | -                 | 69.21±0.85                | T <sub>P1</sub> =74.73±0.84<br>T <sub>P2</sub> =97.69±0.41 |
| 0.3<br>(x=23.1%)                      | SPI | 2.99±0.11       | 12.95             | 67.63±0.31                | 72.90±0.23   |
|                                       | SPC | 3.28±0.08       | 14.20             | 67.77±0.60                | 74.03±0.33   |
|                                       | SPF | 7.67±0.22       | -                 | 68.62±0.45                | T <sub>P1</sub> =74.12±0.36<br>T <sub>P2</sub> =97.38±0.50 |
| 0.4<br>(x=28.6%)                      | SPI | 3.78±0.16       | 13.20             | 67.47±0.26                | 72.77±0.54   |
|                                       | SPC | 3.90±0.16       | 13.64             | 68.10±0.15                | 73.57±0.38   |
|                                       | SPF | 8.41±0.07       | -                 | 69.17±0.25                | T <sub>P1</sub> =74.45±0.05<br>T <sub>P2</sub> =98.26±0.18 |
| 0.6<br>(x=37.5%)                      | SPI | 4.83±0.07       | 12.87             | 67.25±0.42                | 72.69±0.23   |
|                                       | SPC | 4.42±0.04       | 11.79             | 67.88±0.46                | 73.23±0.37   |
|                                       | SPF | 9.75±0.27       | -                 | 68.79±0.18                | T <sub>P1</sub> =73.94±0.17<br>T <sub>P2</sub> =97.24±0.23 |
| 0.8<br>(x=44.4%)                      | SPI | 5.93±0.03       | 13.35             | 67.26±0.51                | 72.94±0.32   |
|                                       | SPC | 5.42±0.12       | 12.21             | 67.65±0.18                | 73.03±0.20   |
|                                       | SPF | 9.63±0.41       | -                 | 68.01±0.15                | T <sub>P1</sub> =73.55±0.13<br>T <sub>P2</sub> =97.33±0.90 |
| 1.0<br>(x=50.0 %)                     | SPI | 6.52±0.33       | 13.03             | 67.05±0.15                | 72.7±0.52  |
|                                       | SPC | 5.86±0.16       | 11.71             | 67.11±0.18                | 72.91±0.16   |
|                                       | SPF | 9.34±0.38       | -                 | 68.06±0.20                | T <sub>P1</sub> =73.56±0.31<br>T <sub>P2</sub> =97.19±0.70 |
| Starch only                           |     | -               | 10.23±0.37        | 64.75±0.41                | 69.98±0.18   |



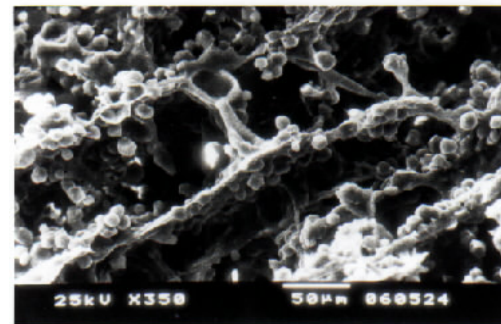
圖一、不同比例下的 starch-SPI 複合物之貯存模數 (G')。



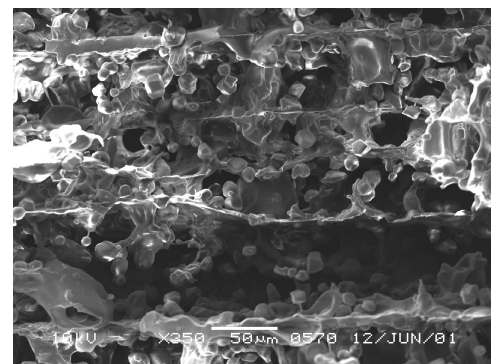
圖二、不同比例下的 starch-Soy flour 複合物之貯存模數 (G')。



(1)

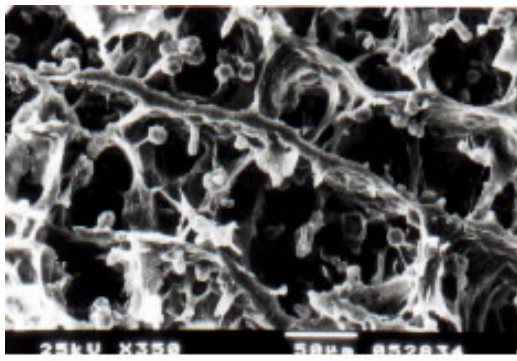


(2)

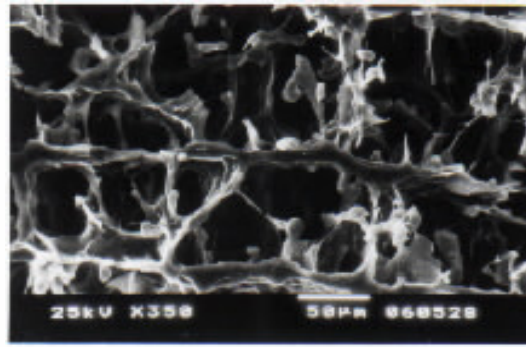


(3)

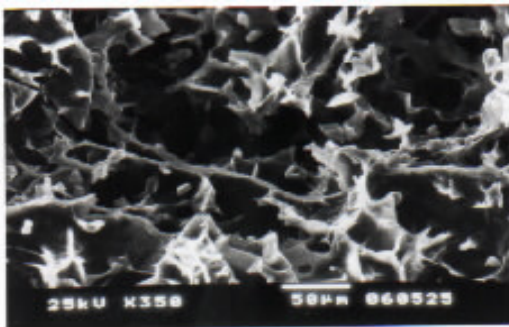
圖三、常溫下, starch/protein=0.8 之複合物的電子顯微結構(350x) (1) I-S , (2)C-S, (3)F-S



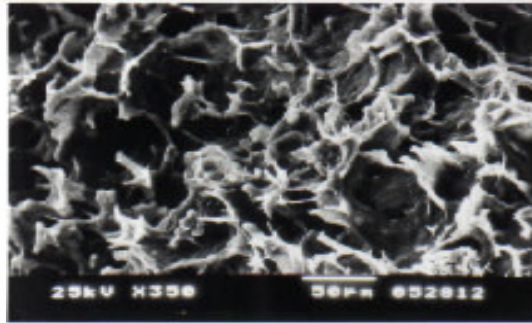
(1)



(2)

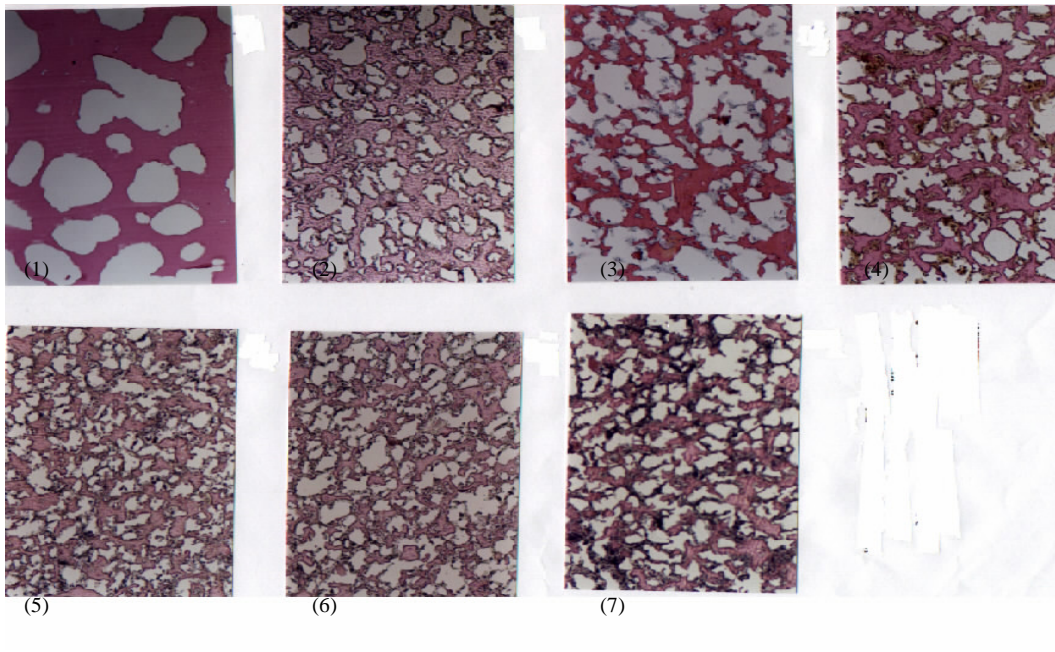


(3)



(4)

圖四、starch/SPC = 0.4 時，不同溫度之複合物顯微結構 350X (1) 68°C, (2)72°C, (3)74°C, (4)76°C.



圖五、不同比例下之 I-S 複合物染色顯微結構 (1) SPI only (2) starch/SPI=0.2 (3) starch/SPI=0.3 (4) starch/SPI=0.4 (5) starch/SPI=0.6 (6) starch/SPI=0.8 (7) starch/SPI=1.0