低浓度敏感型猪血浆蛋白-黄原胶酸诱导冷凝胶表征

马转转，康旭，袁江兰*

（湖北工业大学生命科学与健康工程学院，工业发酵省部共建协同创新中心，湖北武汉 430068）

摘要：该文以葡萄糖酸内酯（GDL）为酸化剂调节猪血浆蛋白（PPP）-黄原胶（XG）复合溶液的 pH 值至 3.5，从而形成稳定的 PPP-XG 复合凝胶。质构、流变、电镜分析结果表明低含量的 PPP 和 XG 即可形成典型凝胶，具有致密的网络结构。电位和相互作用力证明了 PPP 和 XG 之间发生了非共价相互作用，静电和氢键为主要驱动力。在一定质量分数的多糖条件下，蛋白质与多糖比为 1:1 时，凝胶具有最大的硬度。而在其他条件下，凝胶硬度出现下降趋势。XG 对凝胶硬度有促进作用。当 XG 质量分数为 0.3% 时，混合溶液具有合适的粘度和硬度，PPP 质量分数为 0.3% 时具有最大的硬度为 250.02 g，而此时持水力最低为 53.96%，协同作用值最高为 9.77%，储能模量和分子间作用力最强，凝胶结构致密。而溶胀性能测定表明该复合凝胶在 pH 值 7.4 条件下的吸水能力明显优于 pH 值 2.0（P<0.05）。研究表明该复合凝胶可改善食品的质地特性，并可作为潜在热敏性成分的递送载体，为食品加工提供参考。

关键词：猪血浆蛋白；黄原胶；复合凝胶；葡萄糖酸内酯

文章编号：1673-9078(2025)04-257-265 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.4.0254

Characterization of Low Concentration-sensitive Porcine Plasma Protein-Xanthan Gum and Acid-induced Cold-set Gel

MA Zhuanzhuan, KANG Xu, YUAN Jianglan*

(College of Life Science and Health Engineering, Hubei University of Technology, Collaborative Innovation Center of Industrial Fermentation, Wuhan 430068, China)

Abstract: The pH of porcine plasma protein (PPP)-xanthan gum (XG) composite solution was adjusted to 3.5 using gluconolactone (GDL) as an acidifying agent, resulting in the formation of stable PPP-XG composite gels. The results of textural, rheological, and electron microscopic analyses showed that even low concentrations of PPP and XG could form typical gels with dense network structures. The Zeta potential and interaction force studies demonstrated that non-covalent interactions occurred between PPP and XG, with electrostatic and hydrogen bonding as the primary driving force. Under specific mass fraction of polysaccharide, the gel had the maximum hardness at a protein-to-polysaccharide ratio of 1:1. However, under other conditions, the gel hardness showed a decreasing trend. XG had a promoting effect on the gel hardness. When the mass fraction of XG was 0.3%, the mixed solution had appropriate viscosity and hardness. The gel with a PPP mass fraction of 0.3% had the maximum hardness of 250.02 g, with the lowest water retention capacity of 53.96%, highest synergistic value of 9.77%, and strongest energy storage modulus and intermolecular forces, resulting in a dense gel structure. The swelling property measurement

引文格式：

马转转,康旭,袁江兰.低浓度敏感型猪血浆蛋白-黄原胶酸诱导冷凝胶表征[J].现代食品科技,2025,41(4):257-265.

MA Zhuanzhuan, KANG Xu, YUAN Jianglan. Characterization of low concentration-sensitive porcine plasma protein-xanthan gum and acid-induced cold-set Gel [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(4): 257-265.

收稿日期：2024-03-02

基金项目：工业发酵省部共建协同创新中心开放基金项目

作者简介：马转转（1998-），女，硕士研究生在读，研究方向：蛋白质资源综合利用，E-mail：18735835096@163.com

通讯作者：袁江兰（1970-），女，博士，教授，研究方向：蛋白质资源综合利用，E-mail：jlyuan1229@163.com

showed that the water absorption capacity of the composite gel at a pH value of 7.4 was significantly higher than that at a pH of 2.0 (P<0.05). This study indicated that the composite gel could improve the texture characteristics of food products and serve as a delivery vehicle for thermosensitive ingredients, providing valuable insights for food processing.

Key words: porcine plasma protein; xanthan gum; composite gel; glucono-delta-lactone

蛋白质和多糖是食品中重要的两种生物大分子，对加工食品的结构和稳定性等都有重要作用。单一组分形成的凝胶存在网络孔隙大，机械性能差以及持水力低等缺点，混合组分凝胶可提高食品的质地和保水性能等[1]。因此，具有优良加工功能特性的低含量蛋白质－多糖复合水凝胶对相关食品品质具有重要意义[2]。酸诱导凝胶是存在于复杂食品体系中的冷凝胶，这种体系的凝胶化过程中无需加热变性处理，而仅需适度的原位酸化使参与凝胶的两种或以上的大分子携带相反的净电荷，然后通过静电相互作用驱动凝胶网络形成，因此称为耦合凝胶[3]。

猪血是生猪屠宰过程中产生的主要副产品，富含 17~18 种氨基酸，其中赖氨酸和亮氨酸尤为丰富。此外，还含有维生素、矿物质、酶和多种生物活性物质[4]。猪血浆蛋白（PPP）是猪血经离心脱除血细胞、超滤浓缩和喷雾干燥后的蛋白质基混合物，同时含有大量的无机盐。PPP 中约含 100 多种蛋白质，主要由白蛋白、球蛋白、纤维蛋白原等组成[5]，其中等电点（pI）4.8 左右的猪血清白蛋白（PSA）约占血浆蛋白的 50%~60%。PPP 具有良好的凝胶特性，可作为功能性食品添加剂，用于改善食品的营养和质构。黄原胶（Xanthan）是一种由细菌发酵生产的阴离子胞外多糖，由于其特殊的物理（粘度、假塑性）和化学（pH 值稳定性、抗酶降解）特性，在食品工业中具有广泛的应用。黄原胶被认为是一种非凝胶多糖，但在三价离子或其他多糖和蛋白质作用下可形成凝胶[6]，如与明胶、β- 乳球蛋白等复合。目前已有 PPP 在 MTGase 和 GDL 双诱导下形成共价冷凝胶[7]，但其所需的蛋白质含量较高，且需经过热变性。因蛋白质和多糖复配凝胶可弥补单一聚合物凝胶的缺陷，具有更好的优势，受到广泛关注，但对于低含量 PPP 和 XG 复合改善凝胶特性的研究还未见报道。

该文通过 GDL 调节 PPP-XG 复合体系的 pH 值，制备 PPP-XG 复合冷凝胶，并通过质地、持水、流变学特性、微观结构和溶胀能力等方法探究 PPP 和 XG 含量对凝胶特性的影响，通过 ζ- 电位和作用力分析凝胶网络形成的驱动力。这种新型的复合水凝胶可为食品、药剂、化妆品配方和结构设计提供新方案。

1 材料与方法

1.1 原料

猪血浆粉，中国襄阳维恩生物科技有限公司；黄原胶，广东建达生物科技有限公司；葡萄糖酸-δ-内酯（GDL），中国湖北安琪酵母有限公司。

1.2 主要设备与仪器

TA-XT Plus 质地分析仪，英国 Stable Micro System 公司；TGL-18M 台式高速冷冻离心机，上海卢湘仪离心机仪器有限公司；Zetasizer Nano ZS 纳米粒度电位仪，英国 Malven 仪器有限公司；MCR92 流变仪，奥地利 Anton Paar 仪器有限公司；UV-2600 紫外可见分光光度计，岛津（江苏）仪器制造公司；JSM-9360LV 扫描电镜，日本电子株式会社。

1.3 实验方法

1.3.1 PPP-XG复合冷凝胶的制备

将 PPP 粉末溶于超纯水中配制成质量分数为 2.0% 的 PPP 溶液，在 300 r/min 下搅拌至完全溶解，4 ℃离心 10 min（10 000 r/min）后去除沉淀，用 1.0 mol/L HCl 调节 pH 值至 8.0。XG 粉末溶于超纯水中配制成质量分数为 1.0% 的溶液，300 r/min 下搅拌至完全溶解。分别将质量分数 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5% 和 0.6% 的 PPP 溶液，质量分数 0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4% 的 XG 溶液按实验设计混合后，加入不同质量浓度 GDL 诱导凝胶化。混合物于 1 000 r/min 搅拌 1 min 后转移到直径为 30 mm 的一次性塑料培养皿中，并在室温下静置 12 h 以形成凝胶。初步实验确定最终凝胶 pH 值为 3.5±0.05，GDL 质量浓度为 0.15~0.55（mg/mL）。

1.3.2 质构分析

凝胶的力学性能由 TA-XT plus 质地分析仪进行测定。高度和重量校准后，配备 P/0.5 R 圆柱形探针

在 TPA 模式下测定凝胶的硬度和弹性，在 30% 的压力下进行两次压缩，测试前速度为 1.0 mm/s，测试速度为 0.5 mm/s，测试后速度为 1.0 mm/s，触发力为 5 g。

1.3.3 持水力和协同作用

1.3.3.1 持水力

准确称取约 8.0 g 凝胶，在 8 000 r/min、4 ℃条件下离心 10 min，然后倒置 10 min，将凝胶中的水分排出。持水力（Water Holding Capacity, WHC）计算如下：

$$B=\frac{w_2-w_0}{w_1-w_0}\times 100\% \quad (1)$$

式中：

B——持水力（WHC），%；

w_0——离心管质量，g；

w_1——离心前含凝胶的离心管质量，g；

w_2——离心后含凝胶的离心管质量，g。

1.3.3.2 协同作用

根据 Wei 等[8]的方法测定 PPP-XG 水凝胶的协同作用，并进行了一些修改。在 20 mL 西林瓶中制备 ~10.0 g 凝胶，凝胶化 12 h 后，将西林瓶倒置 120 min。通过记录倒置前后凝胶的质量来定义排出的水的质量。协同作用采用下列公式计算：

$$D=\frac{w}{w_0}\times 100\% \quad (2)$$

式中：

D——协同作用（Syneresis），%；

w——排出的水的质量，g；

w_0—— 凝胶的质量，g。

1.3.4 流变

采用 MCR92 流变仪，板间间隔 1 mm（直径 50 mm），记录凝胶化过程中的流变特性。样品加入 GDL 混合均匀后立即装入板间的空隙中，并用硅油密封。记录储能模量和损耗模量的变化（应力 0.5 Pa，频率 1 Hz）。时间扫描结束后，在线性粘弹性域（0.5%应变）内进行0.1~10 Hz之间的频率扫描。

1.3.5 SEM

凝胶的微观结构采用 SEM 进行测定。凝胶被切成小块，然后在液氮中进行脆性断裂，立即冷冻干燥。溅射镀金后，在 20 kV 电压下用 100 倍放大观察样品的微观结构。

1.3.6 溶胀性能

分别配制 NaCl 溶液（pH 值 2.0，0.1 mol/L）、磷酸盐缓冲液（pH 值 7.4，0.1 mol/L），称取约 0.5 g 冻干的凝胶样品，浸泡于 20 mL 缓冲液中，6 h 后取出用滤纸吸除表面水分，然后称重。凝胶溶胀率（Swelling Ratio, SR）按下述公式计算：

$$E=\frac{M_t-M_0}{M_0}\times 100\% \quad (3)$$

式中：

E——溶胀率（SR），%；

M_0——初始凝胶质量，g；

M_t——浸泡 6 h 后凝胶质量，g。

1.3.7 电位

通过测量单个生物聚合物 PPP 和 XG 以及复合生物聚合物在外加电场中的运动方向和速度，获得ζ电位，并将其作为 pH 值的函数。分析前，将样品用超纯水稀释至固合物总质量分数为 0.02%[9]。样品保持在 25 ℃，数据为每个样品测定三次的平均值。

1.3.8 相互作用力

对样品在不同解离试剂下的蛋白质溶解度进行测定。所使用的解离试剂能够裂解分子间键，分别用 5 mL 0.05 mol/L NaCl 溶液（S_1）、0.6 mol/L NaCl 溶液（S_2）、0.6 mol/L NaCl+1.5 mol/L 尿素溶液（S_3）、0.6 mol/L NaCl+ 8.0 mol/L 尿素溶液（S_4）和 0.5 mol/L β- 巯基乙醇 +0.6 mol/L NaCl+8.0 mol/L 尿素溶液（S_5）对 PPP-XG 混合样品（1±0.02 g）进行剪切（10 000 r/min，2 min）。将剪切后的样品充分溶解，4 ℃离心 10 min（10 000 r/min），通过 Bradford 法测定上清液中蛋白质含量，牛血清白蛋白（BSA）作为标曲（R^2=0.996）。利用蛋白质溶解度差异计算离子键（S_2-S_1）、氢键（S_3-S_2）、疏水相互作用（S_4-S_3）和二硫键（S_5-S_4）[10]。

1.3.9 统计分析

所有实验至少进行三次。采用 Origin 2021 对结果进行统计分析，数据以均数 ± 标准差（SD）表示。差异的显著性依据 SPSS 26 中的 Duncan 检验进行分析（P＜0.05）。

2 结果与讨论

2.1 PPP-XG冷凝胶的外观

由图 1 可知，单独的 PPP 和 XG 溶液无法形成典型凝胶，溶液始终呈流体状态。只有 PPP 和 XG 共同存在下，经过 GDL 诱导才可形成白色凝胶。

经过指尖按压，质量分数为0.1% XG复合凝胶明显表现出较弱凝胶特征。在凝胶形成过程中，随着GDL酸化，pH值降低，导致凝胶中部分水分渗出。在实验过程中发现未经GDL诱导的复合溶液也可形成弱凝胶，但所需时间长（图中未展现）。这表明酸化是加快凝胶化，形成性能较好的凝胶的必备条件。这可能是由于酸化过程pH值的降低，改变了蛋白质和多糖的表面电荷密度，从而导致二者之间发生非共价相互作用，形成了生物间聚合物。此外，该凝胶所需要的蛋白质质量分数较低，且未经过传统冷凝胶热变性形成聚集体的过程，操作简单。

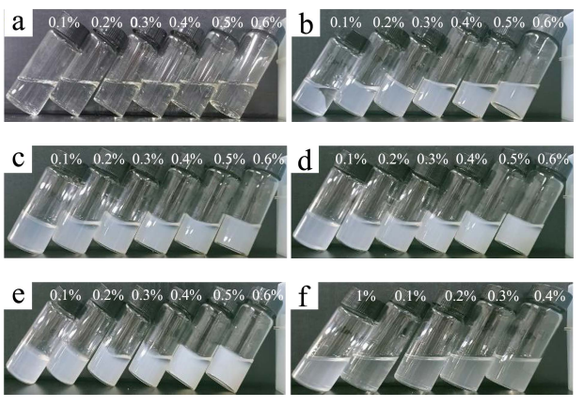


图1 PPP-XG冷凝胶外观（pH值3.5）

Fig.1 Appearance of PPP-XG cold-set gels (pH value 3.5)

注：a~e依次为质量分数0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%的XG溶液，f为不同质量分数的XG溶液（无PPP）。a~e图中每个瓶内PPP质量分数从左至右依次为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%。

2.2 质构分析

TPA法测凝胶质地是食品质构检测中应用最广泛的方法，可通过两次挤压样品来得到食品的硬度、弹性等相关指标[11]。凝胶硬度和弹性如图2所示。在pH值3.5，固定多糖质量分数下，蛋白质和多糖质量分数相同（PPP:XG=1:1）时，凝胶具有最大的硬度和弹性，这可能是由于不同配比下的主要作用力不同。在高蛋白质量分数下，蛋白质增加会导致颗粒复合物的形成，减少凝胶网络的连接区，从而降低凝胶的稳定性[3]。PPP质量分数为0.1%时，增加XG促进了凝胶硬度的提高，为70.45~80.31 g，而PPP质量分数为0.6%时，凝胶硬度为15.10~323.43 g（$P<0.05$）。这表明在一定质量分数的蛋白下，XG的添加可以改善复合凝胶的硬度，且随着蛋白质的增加，促进作用更加明显。这可能是可溶性复合物的相对浓度增加，增加了有效大分子的尺寸和分子量，使得分子间发生相互作用力的机会也增加[12]，在凝胶中形成更紧密、更具刚性和弹性的网络密度。已有文献报道，壳聚糖含量的增加会使乳清分离蛋白－壳聚糖复合凝胶硬度显著增加[13]。质构结果表明低含量下制备的复合凝胶在提高食品硬度中具有重要的应用潜力。

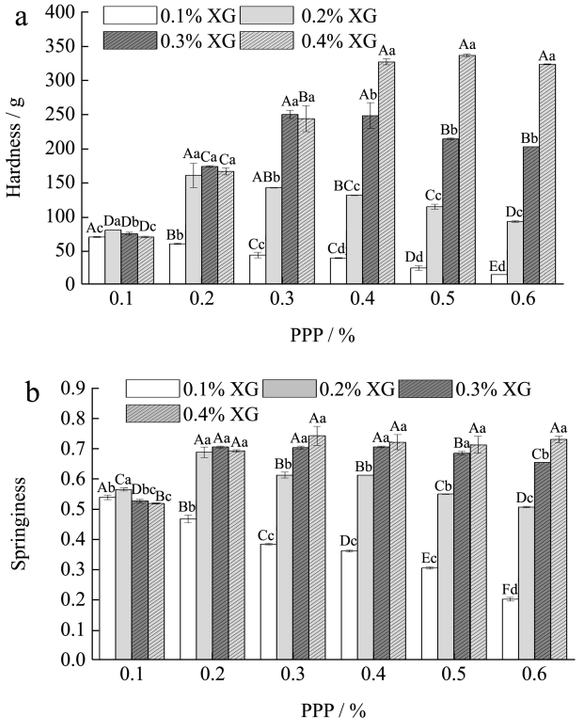


图2 不同质量分数下制备的PPP-XG冷凝胶的质构

Fig.2 Texture of PPP-XG cold-set gels fabricated with different solid contents

注：不同大写字母表示PPP质量分数间的显著性差异，不同小写字母表示XG质量分数间的显著性差异（$P<0.05$）。图3同。

2.3 持水力和协同作用

水凝胶的持水力如图3a所示。在同一质量分数多糖下，PPP-XG复合凝胶的持水力似乎与凝胶硬度呈负相关。这可能是由于凝胶硬度大时，PPP与XG之间的强相互作用力阻碍了水与聚合物链之间的相互作用，导致更多的水从凝胶中释放出来[14]。而在低蛋白质量分数下（0.1% PPP），随着XG质量分数的增加，WHC增加，可能是由于黄原胶是一种具有高度亲水性的聚合物，其优良的亲水性会

使得凝胶网络束缚更多的水分子，阻碍了水的流动，经离心后仍能保持大量的水（59.28%~96.71%）。

协同作用是通过在静止条件下测定生物聚合物网络结构中逃逸出来的自由水的含量表征的。由图 3b 可知，质量分数为 0.1% PPP-0.4% XG 复合凝胶的协同作用最低（0.05%），而 0.6% PPP-0.1% XG 形成的凝胶协同作用值为 37.75%。该结果与凝胶外观图一致，0.6% PPP-0.1% XG 复合凝胶，经过 120 min 倒置后，凝胶掉落，表明该质量分数下二者之间的作用力比较弱，形成具有较大网孔和孔隙的弱水凝胶。一般来讲，协同作用随着聚集程度的增加而增加，导致网络更粗，孔隙更大[15]。大孔隙下的凝胶比紧密网络结构的凝胶具有更差的持水能力[16]。文献报道，在 pH 值为 4.0 的条件下，BPI 与 XG 在 5:1 和 4:1 时，凝胶具有最高的协同作用值（分别为 56.88% 和 48.48%）[14]，高于该文的协同作用值。

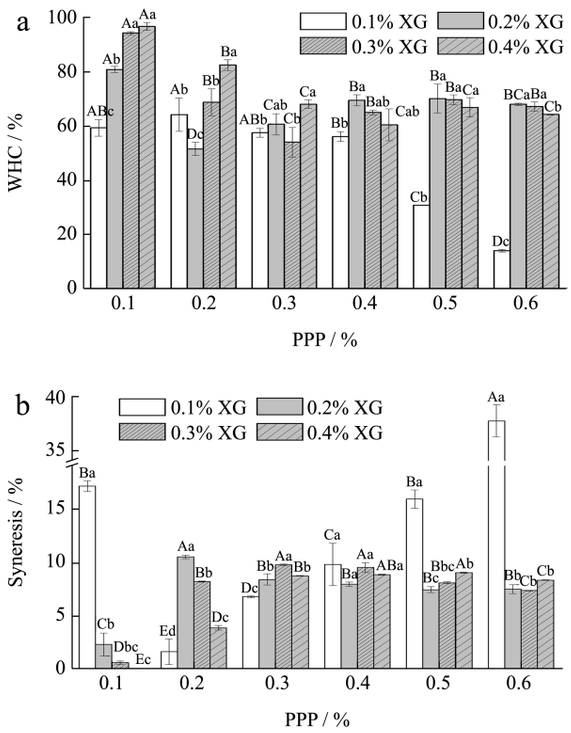
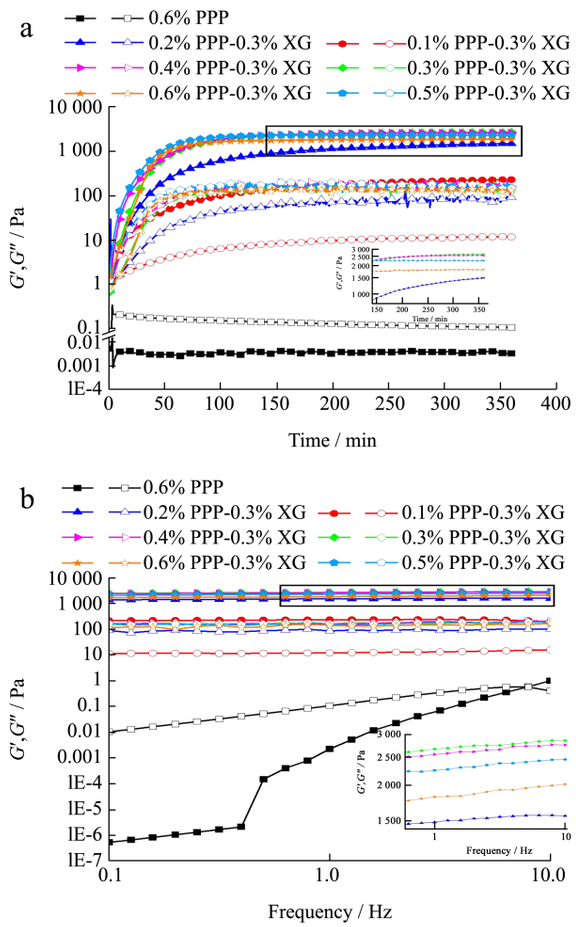


图 3 不同质量分数下制备的 PPP-XG 冷凝胶的 WHC 和 Syneresis

Fig.3 WHC and Syneresis of PPP-XG cold-set gels fabricated with different solid contents

2.4 流变

通过对复合溶液在平板下随时间和频率变化的状态来研究凝胶内部结构和粘弹性行为。随时间的延长，所有样品的储能模量（G'）和损耗模量（G''）均增大，且前期增速较快，3 h 后趋于平稳，并最终表现出损耗模量小于储能模量的特性，说明这些配合物在不加热条件下已经形成了相对稳定的凝胶结[17]。在 $G'=G''$ 时，凝胶初步形成[18]。在 GDL 的酸化作用下，实验样品的凝胶点出现很快，且在前期模量变化较快，说明 pH 值的快速降低改变了蛋白质和多糖的表面电荷，加速复合物形成高度互连的凝胶结构。由于复合物体系的差异，尽管终点 pH 值一致，但不同质量浓度 GDL 在体系中的酸化速率并不一样，部分样品后期劣化，最终导致 PPP 和 XG 质量分数达到某一值（0.3% PPP-0.3% XG）后 G' 出现下降的趋势，与质构结果相一致，说明此时相互作用力已达到最大，高质量分数复合物会阻碍形成更具刚性的凝胶。在频率扫描中，复合凝胶样品 $G' > G''$，表明凝胶的网络结构主要以弹性为主，具有典型凝胶特征[19]。



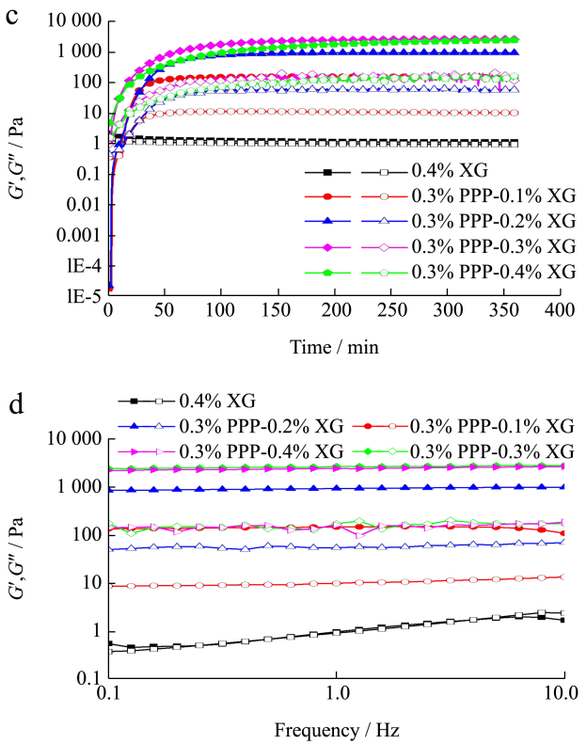


图 4 不同质量分数 PPP 和 XG 冷凝胶化过程中的储能模量和损耗模量的时间依赖性和频率依赖性

Fig.4 Time dependence and frequency dependence of energy storage modulus and loss modulus during cold gelation of PPP and XG with different solid contents

注：a、c 为时间依赖性，b、d 为频率依赖性。实心为 G'，空心为 G''。

2.5 SEM

图 5 展示了不同 PPP-XG 复合凝胶的微观结构图。由于单独的 PPP 和 XG 溶液并不能形成凝胶，所以经过冷冻干燥后的 PPP 溶液呈现较为规整的片层结构，而 XG 溶液由于 XG 结构的特殊性，其微观结构为错综复杂的丝状缠绕。室温下 XG 分子在水溶液中以单螺旋、双螺旋和随机线圈的构象共存。经过低温预冻和冷冻干燥可以改变其无序结构，形成有序的双螺旋结构，导致结晶度的增加和聚集体的形[20]。复合凝胶均为连续致密的褶皱，没有孔隙。在蛋白质质量分数变化情况下，表面粗糙度呈现先降低后增加的趋势，这主要是由于蛋白质的增加，GDL 酸化过程中 pH 值降低，静电、氢键和疏水相互作用动态变化导致 PPP 和 XG 的作用程度不一样[11]。据报道燕麦蛋白和糊精之间吸引力和排斥力的变化也会影响凝胶网络的形成[21]。

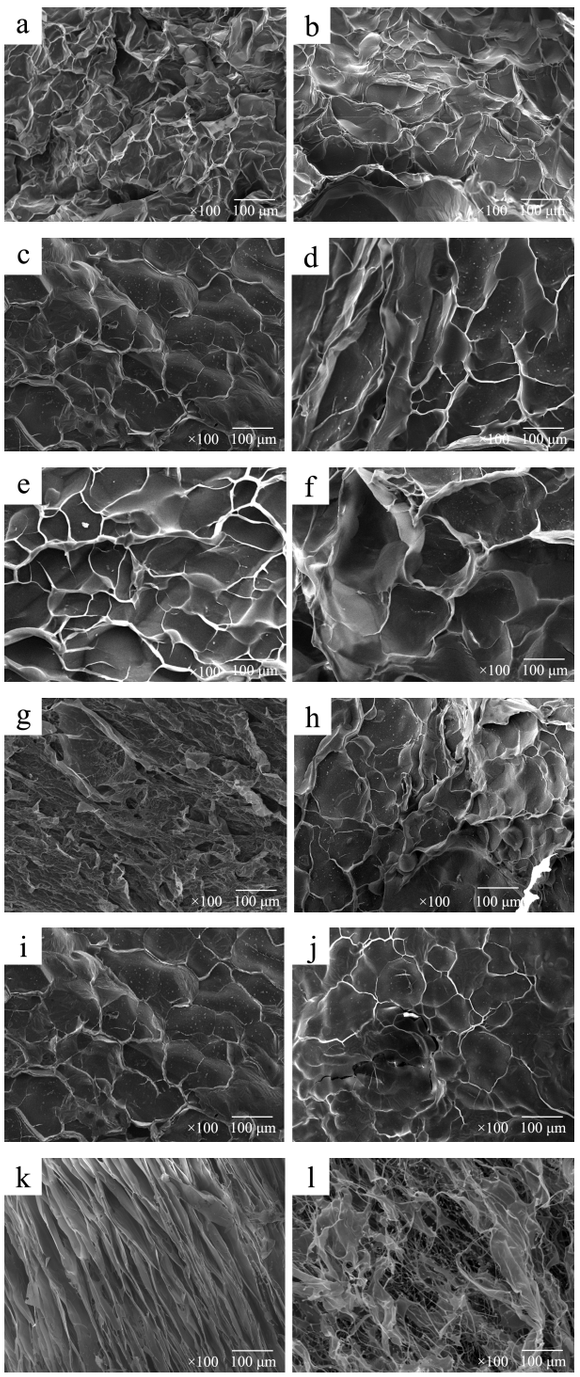


图 5 不同质量分数 PPP、XG 和 PPP-XG 凝胶的微观结构

Fig. 5 Microstructure of PPP, XG and PPP-XG gels with different solid contents

注：（a）0.1% PPP-0.3% XG；（b）0.2% PPP-0.3% XG；（c）0.3% PPP-0.3% XG；（d）0.4% PPP-0.3% XG；（e）0.5% PPP-0.3% XG；（f）0.6% PPP-0.3% XG；（g）0.1% XG-0.3% PPP；（h）0.2% XG-0.3% PPP；（i）0.3% XG-0.3% PPP；（j）0.4% XG-0.3% PPP；（k）2% PPP；（l）1% XG。质量分数 1% XG，放大倍数为 500×。

2.6 溶胀性能

将样品置于 pH 值为 2.0 和 7.4 的溶液中，观察 PPP-XG 复合凝胶的溶胀行为（图 6）。在酸性条件下，质量分数为 0.1% PPP-0.3% XG 具有最大的溶胀能力为 967.06%，碱性条件下为 1 733.52%。所有复合凝胶在酸性条件下的溶胀力显著低于碱性条件（$P<0.05$），这可能是由于酸性介质中，XG 链上的羧基基团电离受到抑制，聚合物之间的相互作用力增强，使得凝胶内部结构变得紧凑，限制了水的进入，因而溶胀度较低。而在碱性条件下，由于盐离子和羟基的增多，羧基电离增强，强静电斥力使链展开并破坏了氢键，使得复合凝胶表现出较高的溶胀力[22]。PPP-XG 复合凝胶具有 pH 值依赖性溶胀特性，可作为药物递送或活性成分在胃肠道的释放介质。

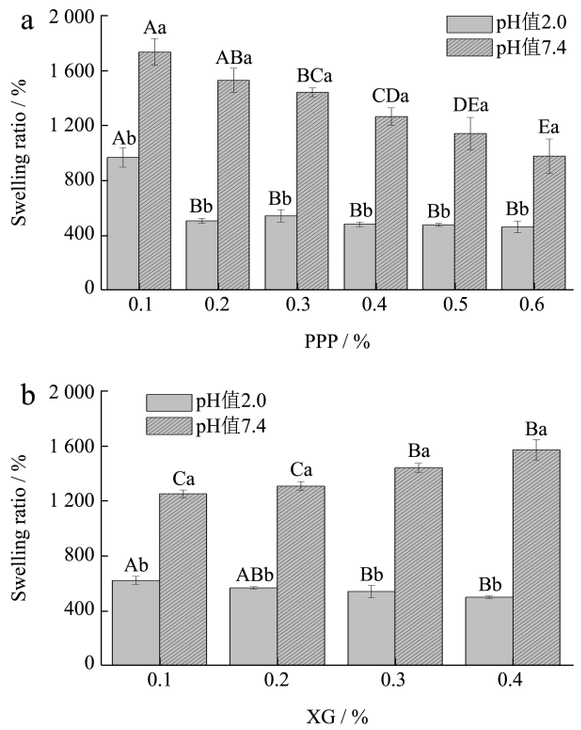


图 6 含质量分数为 0.3% XG 复合凝胶（a）和 0.3% PPP 复合凝胶（b）在不同 pH 值中的溶胀性能

Fig.6 Swelling performance of composite gel with solid contents of 0.3% XG (a) and composite gel with solid contents of 0.3% PPP (b) at different pH values

注：不同大写字母表示 PPP、XG 质量分数间的显著性差异，不同小写字母表示 pH 值间的显著性差异（$P<0.05$）。

2.7 电位

图 7 显示了不同质量分数 PPP 和 XG 的 ζ 电位随 pH 值的变化。由于 XG 是一种侧链上带有羧基的酸性多糖，所以在 pH 值为 3.0~8.0 的范围内，XG 始终带有负电荷，且随 pH 值的降低负电位逐渐降低。而在 pH 值为 5.5 左右时，PPP 的净电荷为零，该 pH 值接近蛋白质的等电点。当 pH 值＞pI 时，蛋白质电位为负，这归因于 -COOH 的电离，而 pH 值＜pI 时，由于 $-NH_2$ 质子化，电位为正，且 pH 值越低，电荷越强。在 PPP 与 XG 的复合溶液中，pH 值 3.5 处电位由负变正，复合物的 ζ 电位介于 PPP 和 XG 之间，表明复合溶液电位值是由两种生物聚合物决定的，且静电复合物已经形成[23]。当 XG 质量分数为 0.3% 时，随着蛋白质增加，复合物电位逐渐接近于蛋白质电位，蛋白质过量，因为体系的正电荷只能由蛋白质引起。而 PPP 质量分数为 0.3% 时，随着 XG 增加，ζ 电位有降低的趋势。研究表明，复杂凝聚体的形成及其相应的性质高度依赖于体系中蛋白质和多糖的浓度。当聚合物电位为零时，认为二者之间的静电作用最强，凝胶得到强化[24]。

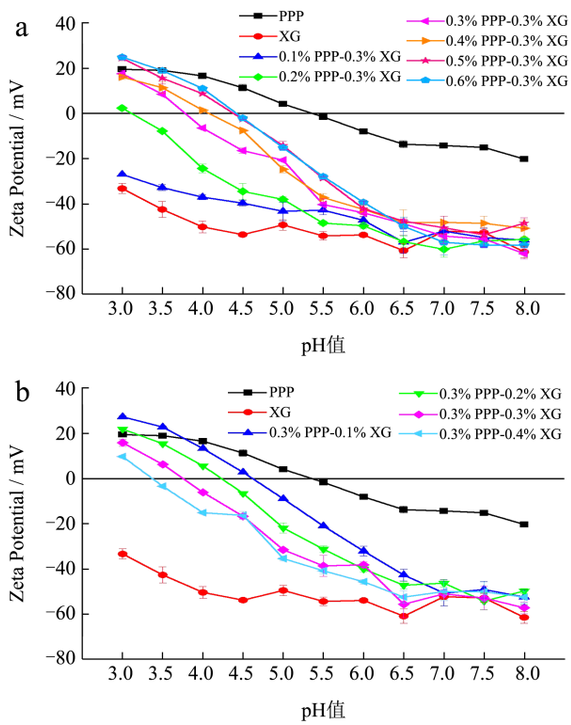


图 7 不同质量分数 PPP、XG 和 PPP-XG 复合物电位

Fig.7 Potentials of different solid contents of PPP, XG and PPP-XG complexes

2.8 相互作用力

水凝胶的性质受到聚合物之间网络类型和连接区的影响，因此确定维持凝胶之间的作用力对明晰凝胶性质至关重要[25]。在不同化学溶剂的作用下，通过破坏蛋白质的自然结构，对 PPP-XG 复合凝胶

的蛋白质溶解度进行测定，从而评估复合凝胶之间的相互作用力。图 8 数据表明，PPP-XG 复合凝胶的主要作用力为静电相互作用、氢键和疏水相互作用，二硫键对凝胶形成的贡献不大。因为在 pH 值＜ 7 时，半胱氨酸具有较低的反应能力，削弱了二硫键的形成[26]。可以看到，质量分数为 0.3% PPP-0.3% XG 形成的凝胶氢键作用最强，该配比下强静电作用和弱疏水相互作用可能导致蛋白质部分构象排列，从而形成氢键[14]。随着蛋白质增加，静电作用减少，疏水作用增加。在高质量分数蛋白下，来自 PPP 的正电荷更多，XG 分子的数量减少，使得蛋白质之间的疏水相互作用增加，减少了蛋白质和多糖分子之间的作用力[27,28]。

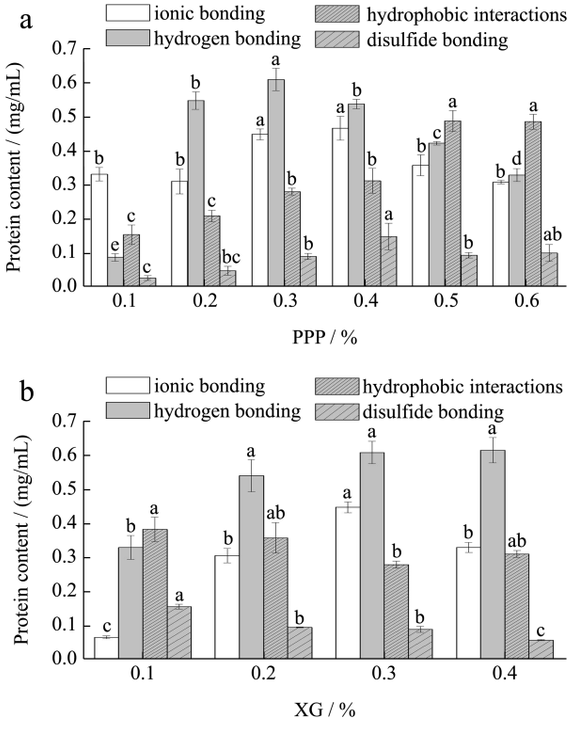


图 8 不同 PPP-XG 凝胶的分子间作用力

Fig.8 Intermolecular forces of different PPP-XG cold-set gels

注：（a）含质量分数为 0.3% XG 复合凝胶；（b）含质量分数为 0.3% PPP 复合凝胶。不同字母表示 PPP、XG 质量分数间的显著性差异（P＜0.05）。

3 结论

本研究在室温不添加交联剂或加热使蛋白质变性条件下，通过 GDL 缓慢酸化可以获得低质量分数的 PPP-XG 复合凝胶。研究了复合凝胶在不同蛋白质和多糖质量分数下的质构、水结合性能、流变性、微观结构、溶胀性能以及电位和相互作用力。结果表明在一定质量分数的多糖下，蛋白质和多糖质量分数相同时具有最大的凝胶硬度。而增加 XG 会改善凝胶力学性能，增强微观网络结构的致密性，但力学性能的改善伴随着持水力的下降。复合凝胶在 pH 值 2.0 和 pH 值 7.4 下表现出不同的溶胀性能，在最终 pH 值下，带正电的 PPP 和带负电的 XG 发生相互作用，静电和氢键几乎是所有复合凝胶的主要作用力。该复合凝胶可作为新型增稠剂或胶凝剂，用于食品加工改善食品质地，或用于药物递送或食品中生物活性分子的释放，尤其是热敏性成分，扩大其应用范围。

参考文献

[1] LE X T, RIOUX L E, TURGEON S L. Formation and functional properties of protein-polysaccharide electrostatic hydrogels in comparison to protein or polysaccharide hydrogels [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 239: 127-135.

[2] WARNAKULASURIYA S N, NICKERSON M T. Review on plant protein-polysaccharide complex coacervation, and the functionality and applicability of formed complexes [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(15): 5559-5571.

[3] LANEUVILLE S I, TURGEON S L, SANCHEZ C, et al. Gelation of native *β*-Lactoglobulin induced by electrostatic attractive interaction with xanthan gum [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2006, 22(17): 7351-7357.

[4] 陈力力,马美湖,谭周进.猪血蛋白在农畜业生产上的开发利用[J].广西农业生物科学,2006,25(B09):4.

[5] HERRERO A M, CAMBERO M I, ORDONEZ J A, et al. Plasma powder as cold-set binding agent for meat system: Rheological and Raman spectroscopy study [J]. Food Chemistry, 2009, 113(2): 493-499.

[6] BERTRAND M E, TURGEON S L. Improved gelling properties of whey protein isolate by addition of xanthan gum [J]. Food Hydrocolloids, 2007, 21(2): 159-166.

[7] ZHANG Y, YUAN J L, FAN C, et al. Fabrication and characteristics of porcine plasma protein cold-set gel: Influence of the aggregates produced by glucono-*δ*-lactone acidification on microbial transglutaminase catalysis [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 115: 106597.

[8] WEI Z H, CHEN Y S, WIJAYA W Y, et al. Hydrogels assembled from ovotransferrin fibrils and xanthan gum as dihydromyricetin delivery vehicles [J]. Food & Function, 2020, 11(2): 1478-1488.

[9] LE X T, TURGEON S L J S M. Rheological and structural

study of electrostatic cross-linked xanthan gum hydrogels induced by *β*-lactoglobulin [J]. Soft Matter, 2013, 9(11): 3063-3073.

[10] LU Z, LEE P R, YANG H. Kappa-carrageenan improves the gelation and structures of soy protein isolate through the formation of hydrogen bonding and electrostatic interactions [J]. Food Hydrocolloids, 2023, 140: 108585.

[11] YAN J N, DU Y N, JIANG X Y, et al. Intermolecular interaction in the hybrid gel of scallop (*Patinopecten yessoensis*) male gonad hydrolysates and *κ*-carrageenan [J]. Journal of Food Science, 2021, 86(3): 792-802.

[12] CAVALLIERI Â L F, CUNHA R L. Cold-set whey protein gels with addition of polysaccharides [J]. Food Biophysics, 2009, 4(2): 94-105.

[13] LIU Z, LIU C, SUN X, et al. Fabrication and characterization of cold-gelation whey protein-chitosan complex hydrogels for the controlled release of curcumin [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 103:105619.

[14] CORTEZ-TREJO M C, LOARCA-PIÑA G, FIGUEROA-CÁRDENAS J D, et al. Gel properties of acid-induced gels obtained at room temperature and based on common bean proteins and xanthan gum [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 132: 107873.

[15] TAN Y L, YE A, SINGH H, et al. Effects of biopolymer addition on the dynamic rheology and microstructure of renneted skim milk systems [J]. Journal of Texture Studies, 2007, 38(3): 404-422.

[16] SALVADOR P, TOLDRÀ M, SAGUER E, et al. Microstructure–function relationships of heat-induced gels of porcine haemoglobin [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(7): 1810-1817.

[17] DENG P, YAO L, CHEN J, et al. Chitosan-based hydrogels with injectable, self-healing and antibacterial properties for wound healing [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 276: 118718.

[18] BADR-EL S M, AL H M, KOTTA S, et al. Self-assembled supramolecular hydrogel based on *α*-Cyclodextrin/Poloxamer Polypseudorotaxanes for ocular delivery of Ciprofloxacin [J]. International Journal of Pharmacology, 2021, 17(1): 15-27.

[19] TANG M X, LEI Y C, WANG Y, et al. Rheological and structural properties of sodium caseinate as influenced by locust bean gum and *κ*-carrageenan [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106251.

[20] WANG L, XIANG D, LI C, et al. Effects of lyophilization and low-temperature treatment on the properties and conformation of xanthan gum [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106352.

[21] NIETO T V N, WANG Y, OZIMEK L, et al. Improved thermal gelation of oat protein with the formation of controlled phase-separated networks using dextrin and carrageenan polysaccharides [J]. Food Research International, 2016, 82(apr.): 95-103.

[22] ZHANG R, XU Q, TAO Y, et al. Rheological and pH dependent properties of injectable and controlled release hydrogels based on mushroom hyperbranched polysaccharide and xanthan gum [J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021, 2: 100063.

[23] CORTEZ-TREJO M C, MENDOZA S, LOARCA-PIÑA G, et al. Physicochemical characterization of protein isolates of amaranth and common bean and a study of their compatibility with xanthan gum [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 166: 861-868.

[24] ABID Y, JOULAK I, BEN AMARA C, et al. Study of interactions between anionic exopolysaccharides produced by newly isolated probiotic bacteria and sodium caseinate [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 167: 516-523.

[25] KHALESI H, LU W, NISHINARI K, et al. New insights into food hydrogels with reinforced mechanical properties: A review on innovative strategies [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 285: 102278.

[26] IKEDA S, MORRIS V J. Fine-stranded and particulate aggregates of heat-denatured whey proteins visualized by atomic force microscopy [J]. Biomacromolecules, 2002, 3(2): 382-389.

[27] CORTEZ-TREJO M C, FIGUEROA-CáRDENAS J D, QUINTANAR-GUERRERO D, et al. Effect of pH and protein-polysaccharide ratio on the intermolecular interactions between amaranth proteins and xanthan gum to produce electrostatic hydrogels [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 129: 107648.

[28] De ALCANTARA M G, De FREITAS ORTEGA N, SOUZA C J F, et al. Electrostatic hydrogels formed by gelatin and carrageenan induced by acidification: Rheological and structural characterization [J]. Food Structure, 2020, 24: 100137.