

# 漆酶诱导大豆分离蛋白-甜菜果胶双网络凝胶的构建

陈浩<sup>1,2</sup>, 卓婷烨<sup>3</sup>, 邱爽<sup>1</sup>, 刘妍<sup>1</sup>, 朱巧梅<sup>1</sup>, 殷丽君<sup>1,4</sup>

(1. 中国农业大学食品科学与工程学院, 北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京 100083)

(2. 山东大学(威海)海洋学院, 山东威海 264209) (3. 北京联合大学应用文理学院, 北京 100191) (4. 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

**摘要:** 大豆分离蛋白是食品工业中常用的凝胶材料, 但其对环境较为敏感, 所成凝胶具有机械性能单一, 成形性较差等缺点, 而多糖对蛋白质的修饰可以改善蛋白质的凝胶性质。本研究通过向大豆分离蛋白中添加适量甜菜果胶, 调节大豆分离蛋白和甜菜果胶浓度来构建双网络凝胶, 以达到改善蛋白质单一网络凝胶的机械和质构特性的目的。实验中通过酶促和加热两步处理, 得到大豆分离蛋白-甜菜果胶双网络凝胶。随着大豆分离蛋白浓度的提高, 双网络凝胶的弹性也随之提高。而甜菜果胶浓度越高, 双网络凝胶的硬度和咀嚼性越大。当大豆分离蛋白浓度为 11%, 甜菜果胶浓度为 1.5%, 加酶量为 100 nkat/g 底物时, 所获的凝胶具有最高的持水率 (95.28%)。当大豆分离蛋白浓度为 8%, 甜菜果胶浓度为 2.5%, 加酶量为 100 nkat/g 底物时, 双网络凝胶的硬度和咀嚼性分别为 4.25/g 和 4.06/J。大豆分离蛋白-甜菜果胶双网络凝胶的构建, 改善了凝胶的机械性能及持水能力, 形成了更加有序的三维网状结构。

**关键词:** 大豆分离蛋白; 甜菜果胶; 漆酶; 双网络凝胶

文章编号: 1673-9078(2016)11-162-169

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.11.025

## Laccase-induced Construction of Edible Double-network Gels Based on Soy Protein and Sugar Beet Pectin

CHEN HAO<sup>1,2</sup>, ZHUO Ting-ye<sup>3</sup>, QIU Shuang<sup>1</sup>, LIU Yan<sup>1</sup>, ZHU Qiao-mei<sup>1</sup>, YIN Li-jun<sup>1,4</sup>

(1. Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China) (2. Marine College Shandong University (weihai), Weihai 264209, China) (3. College of Arts and Science, Beijing Union University, Beijing 100191, China) (4. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Soy protein isolate is commonly used as a gel material in the food industry. However, it is sensitive to the environment, with low mechanical property and poor formability. The gelation properties of the proteins could be improved by protein modification using polysaccharides. In the present study, an appropriate amount of sugar beet pectin was added to soy protein isolate, and the concentrations adjusted to construct double-network gels, in order to achieve the goal of improving the mechanical and textual properties of the protein single-network gel. A two-step process (thermal treatment and laccase catalysis) was applied to the construction of double-network gel. With increasing concentrations of soy protein isolate, the springiness of the double-network gel was improved; with increasing concentrations of sugar beet pectin, the hardness and chewiness of the double network gel was enhanced. When the concentration of soy protein isolate was 11%, the concentration of sugar beet pectin was 1.5%, and the enzyme dosage was 100 nkat/g substrate, the highest water holding capacity (95.28%) of the double network gel was achieved. When the concentration of soy protein isolate was 8%, the concentration of sugar beet pectin was 2.5%, and the enzyme dosage was 100 nkat/g substrate, the hardness and the chewiness of the double network gel were 4.25/g and 4.06/J, respectively. The construction of soy protein isolate-sugar beet pectin double-network gels improved the mechanical property and water holding capacity of gels, resulting in the formation of a more ordered gel network structure.

**Key words:** soy protein isolate, sugar beet pectin, laccase, double network gels

收稿日期: 2015-12-17

基金项目: 农业部公益性科研专项蔬菜副产物综合利用技术与示范支撑课题项目 (201303079)

作者简介: 陈浩 (1988-), 博士, 女, 主要从事亲水胶体性质研究

通讯作者: 殷丽君 (1971-), 女, 教授, 主要从事亲水胶体性质研究

凝胶是指溶液中的高分子链在一定条件下相互连接, 形成的三维网状结构<sup>[1]</sup>。凝胶在食品工业中具有十分重要的地位, 可作为许多风味、营养物质及功能因子的载体。多糖和蛋白质是常用的天然凝胶材料。蛋白凝胶是蛋白质分子在不同物理化学作用下, 分子

内作用力(氢键、离子键、二硫键和疏水作用力等),以及蛋白质-蛋白质、蛋白质-水以及相邻多肽链间引力、斥力达到平衡,形成的有序的网络空间结构<sup>[2]</sup>。但蛋白凝胶对外界环境因素较为敏感,机械性能较差。而多糖凝胶则由于在水中溶解度低,质构特性单一,持水力差,脆性大,柔韧性差等缺点而使其应用受到极大限制。

双网络水凝胶是两种具有不同特性的聚合物在统一体系中形成的凝胶结构。与单网络凝胶相比,具有更加良好的机械性质和流体力学性质。蛋白质和多糖是食品体系中常见的高分子聚合物,二者为构建食品微结构的两大重要材料。利用它们的相容或相斥性质来获得尺度不同的微观结构,是目前食品科学领域关注的焦点之一。通过改善蛋白-多糖组分间的相容性,及调控凝胶固化体系的相分离程度、分散相形态及介观尺度以构建预期微结构,成为获得具高品质质构、控释等功能特性结构化凝胶食品产品的理想途径<sup>[3-4]</sup>。

大豆分离蛋白是一种全价蛋白,包含20种氨基酸种,其中酪氨酸是漆酶作用的重要位点。甜菜果胶是从甜菜粕中提取得到的可溶性低聚糖,其RG-I结构中,鼠李糖和半乳糖醛酸交替连接组成主链。鼠李糖的O-4位置与阿拉伯糖通过 $\alpha$ -1,5键连接,部分阿拉伯糖与阿魏酸共价连接,是酶促交联的重要位点<sup>[5]</sup>。漆酶作为一种糖蛋白可以氧化酚羟基在内的多种底物,将底物中的电子转移到氧气分子上形成水,具有底物广泛、活性高与寿命长等特点,是一种被广泛应用的环保型酵素。大豆分离蛋白中的酪氨酸和甜菜果胶中的阿魏酸均可被漆酶高效利用。本研究通过调配多糖/蛋白质配比,及成胶条件以期构建具有良好机械性能和持水力的蛋白质-多糖可食用双网络凝胶体系,达到食品结构设计,控制食品功能特性的目的,进而为新型食品开发提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

大豆分离蛋白(凝胶型)(SPI)(不二富吉科技有限公司);甜菜粕(博天糖业有限公司);漆酶(分析纯, Sigma-Aldrich 上海贸易公司);半乳糖醛酸(中国药品生物制品检定所);牛血清蛋白(奥博星生物技术有限公司);考马斯亮蓝 G-250、浓硫酸、吡啶、盐酸、氢氧化钠和无水乙醇(北京化学试剂公司,分析纯)。

### 1.2 主要仪器设备

恒温水浴锅(HH-S6,常州实验设备研究所),质构仪(TMS-PRO,美国FTC公司),色彩色差计(CR-300,日本Minolta公司),电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司,AL 204型),冷冻干燥机(北京四环科学仪器厂, LGJ-18型),高速冷冻离心机(GL-208,上海安亭科学仪器厂)。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 甜菜果胶(SBP)提取

甜菜颗粒粕挑拣去杂,粉碎过60目筛。称取一定质量甜菜粕粉末,按料液比为1:25(g/mL)的比例加入去离子水,用6M盐酸溶液调节pH值至1.5,在恒温水浴锅中(85℃)加热3h,冷却至室温。用250目尼龙布过滤获得滤液,滤液用6M NaOH溶液调节pH值至3.5,加入2倍体积无水乙醇,静置1h,250目尼龙布过滤得湿果胶。冷冻干燥,磨粉备用。

#### 1.3.2 甜菜果胶酯化度、乙酰度、阿魏酸、蛋白质和半乳糖醛酸含量测定

阿魏酸含量测定采用郇金龙等(2011)<sup>[6]</sup>的方法。果胶阿魏酸标准曲线建立:称取2mg阿魏酸标品,溶于50mmol/L、pH值7.0的PBS溶液中溶解完全并定容至100mL,得到20 $\mu$ g/mL的阿魏酸标准液。将此标准液分别配成2、3、4、5、6、7、8、9、10和11 $\mu$ g/mL的梯度标准液,以PBS为空白,在波长325nm处测得吸光值并建立标准曲线。不同品种果胶配制成一定质量浓度的样品液,在波长325nm处测定吸光值,并根据阿魏酸标准曲线计算阿魏酸含量。半乳糖醛酸含量采用吡啶比色法测定;蛋白质含量采用考马斯亮蓝法测定;果胶酯化度和乙酰度采用滴定法测定。

#### 1.3.3 大豆分离蛋白热凝胶的制备

将SPI溶于蒸馏水中,磁力搅拌4h使其充分溶解,随后置于4℃冰箱过夜保证大豆分离蛋白充分水化,获得12%(m/V)SPI溶液。将SPI溶液放于90℃水浴锅中加热30min,以流动的水迅速冷却降温,放于4℃冰箱过夜备用。

#### 1.3.4 大豆分离蛋白-甜菜果胶双网络凝胶的制备<sup>[7]</sup>

将不同质量SPI分别溶于蒸馏水中,充分搅拌4h,放置于4℃冰箱过夜保证SPI充分水化,获得不同浓度SPI(7~11%,m/V)。加入不同质量SBP(0.5、1、1.5、2、2.5、3%,m/V),磁力搅拌4h至充分溶解。随后加入漆酶(100nkat/g底物),搅拌均匀后放入40℃水浴锅中保温静置2h,后放入90℃水浴锅中加热30min,以流动的水迅速冷却降温,放于4℃冰

箱过夜备用。

### 1.3.5 双网络凝胶质构性能测定

采用质构仪对凝胶进行 TPA 测试。将凝胶样品从冰箱中取出室温中放置 1 h 后进行测定。采用直径为 20 mm 的 P/20a 的圆柱型探头下压两次。测试参数如下：下压高度为样品高度的 25%，测试速度及测前和测后速度均为 60 mm/min，触发力为 0.5 N，每个样品测三次取平均值。

### 1.3.6 双网络凝胶持水性能测定

将在 4 °C 冰箱里放置过夜的凝胶样品取出，室温中放置 1 h 后进行测定。放入超滤离心管内管中，称重，记为  $W_1$ ，以 8000 r/min 的速度离心 10 min，取出内管，擦干表面水分，称重，记为  $W_2$ ，计算凝胶持水性 (Water Holding Capacity, WHC)，公式如下。

$$WHC = \frac{W_2 - W}{W_1 - W} \times 100\% \quad (1)$$

其中  $W_2$  为离心后凝胶重加上内管的重量, g;  $W_1$  为未离心时的凝胶重加上内管的重量, g;  $W$  为超滤离心管内管重量, g。

### 1.3.7 双网络凝胶色差测定

采用 CR-300 色彩色差计对凝胶样品的明亮指数 ( $L^*$ )、红绿值 ( $a^*$ ) 和黄蓝值 ( $b^*$ ) 进行测定。

### 1.3.8 数据统计分析

所有实验至少重复四次。实验结果用平均值±方差表示。采用 Excel 2007 和 Origin Pro 8.6 进行数据统计处理和绘图分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取的甜菜果胶的基本组成理化特性

提取得到的甜菜果胶半乳糖醛酸含量为 72%，符合 FAO 关于商业果胶中半乳糖醛酸含量需在 65% 以上的规定。蛋白质含量为 5.39%，与之前的报道一致<sup>[8]</sup>。与苹果果胶和柑橘果胶相比，甜菜果胶的阿魏酸含量很高 (2.58%)。阿魏酸具有良好的还原性，在氧化酶的作用下，可以形成阿魏酸的二聚甚至多聚体。当形成分子间的二聚体时，可以提高果胶的分子量，增加其黏度，最终提高果胶的乳化和凝胶性质。某些具有还原性的氨基酸如酪氨酸，在氧化酶的作用下，可以与阿魏酸发生脱水缩合反应，从而形成蛋白质与多糖的共聚物。因此，阿魏酸是对甜菜果胶进行改造的重要酶促位点。甜菜果胶虽然是高甲酯果胶 (酯化度大于 50%)，但由于其分子量小，乙酰度含量高 (22.27%)，使得其凝胶性质较差。

表 1 甜菜果胶的基本物质含量及理化性质

Table 1 Basic composition and physical-chemical properties of sugar beet pectin

项目	半乳糖醛酸/%	蛋白质(以 BSA 计, %)	阿魏酸(以阿魏酸计, %)	酯化度/%	乙酰度/%
SBP	72.03±0.56	5.39±0.29	2.58±0.01	55.14±0.84	22.27±0.38

注: mean±SD%, n=4, 按湿基计。

### 2.2 SPI 浓度对凝胶性质的影响

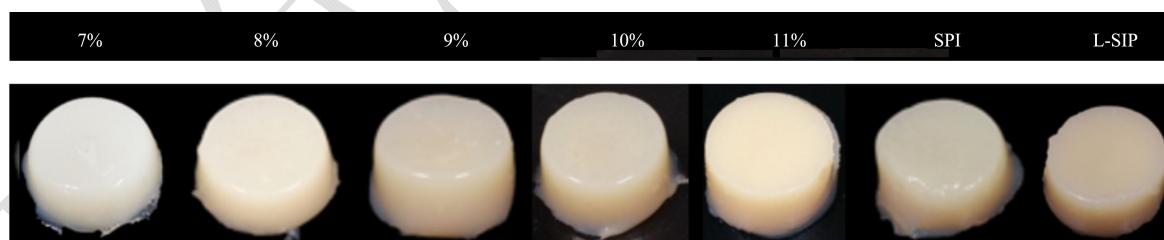


图 1 SPI 浓度对凝胶表现形态的影响

Fig.1 Impact of SPI concentration on the morphology of gels

#### 2.2.1 色泽测试结果

图 1 为不同凝胶的表现状态照片。7% SPI-SBP 双凝胶呈乳白色，随着 SPI 浓度的增加，颜色逐渐变为黄褐色。具体数值变化可由图 2 进一步说明。 $L^*$  表示亮度， $a^*$  表示从红色至绿色的范围， $b^*$  表示从黄色至蓝色的范围。随着蛋白质浓度的增加，凝胶的亮度逐渐降低 (从 99.93 降至 90.18)。而  $a^*$  值呈现一种升高的趋势 (从 0.82 升至 1.45)，即红黄加深。而 SPI 单

网络凝胶则呈现绿色。各项  $b^*$  值随着加酶量的增加没有明显的趋势 (均大于 7)，但均高于 SPI 单网络凝胶 (3.71)。

漆酶催化的氧化还原产物包括三种类型：(1) 相互作用产生高分子聚合物；(2) 与氨基酸或蛋白质作用产生高分子络合物；(3) 氧化那些氧化还原电位较低的化合物。其中 1 和 2 的产物均为褐色物质。甜菜果胶支链阿拉伯糖末端连接的阿魏酸和大豆分离蛋白中的酪

氨酸都是漆酶作用的重要位点。在漆酶作用下,可能产生三种产物, SPI-SPI, SPI-SBP 与 SBP-SBP<sup>[9]</sup>。这些高分子聚合物的生成,可能是导致凝胶红褐色加深的主要原因。

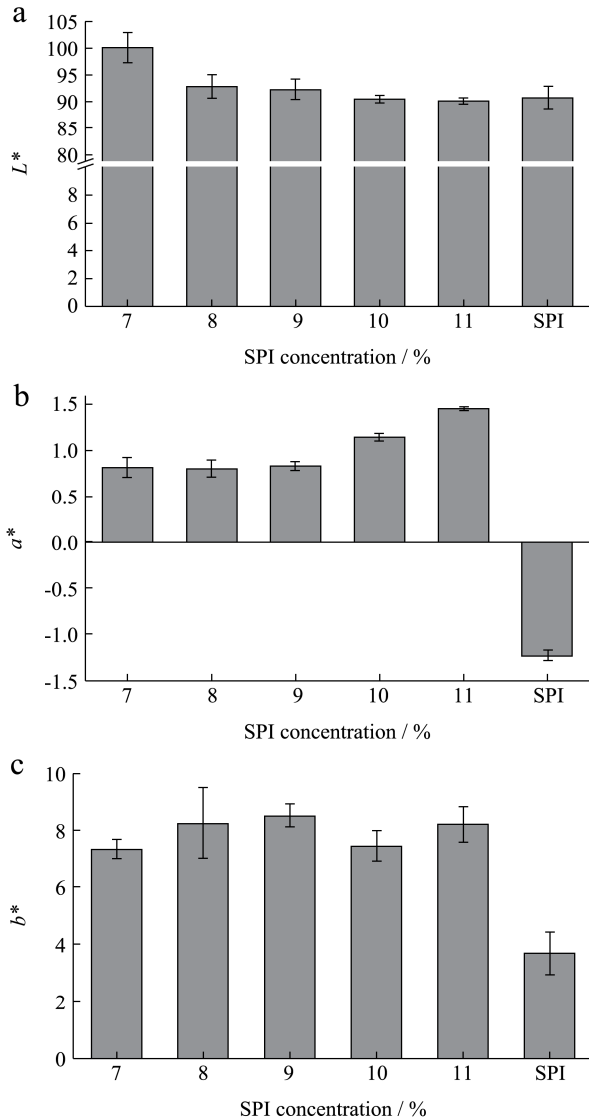


图2 SPI 浓度对凝胶色泽的影响

Fig.2 Impact of SPI concentration on the color of gels

注: a, L\*值; b, a\*值; c, b\*值。

### 2.2.2 持水率测试结果

图3为蛋白质浓度对所成凝胶持水率的影响。可以发现,随着蛋白质浓度的增加,双网络凝胶的持水率得到不断提高,从90.23%提升到95.28%。蛋白质凝胶网状结构的形成是蛋白质-蛋白质和蛋白质-溶剂相互作用以及多肽链间引力和斥力之间达到平衡的结果。蛋白质浓度越高,与水分子形成的氢键越多,能保留的水分也就越多。此外,相较于低蛋白浓度所成的粗糙和不规则的大网孔结构凝胶,高蛋白浓度网络凝胶结构更加光滑和致密,毛细管的虹吸作用也就越为显著,因此保留的水分也就越多<sup>[10]</sup>。SPI 单网络凝

胶的持水率仅为87.85%,显著低于双网络凝胶。可能得原因有两点,一是单网络凝胶结构粗糙,网孔较大,凝胶结构松散,毛细管虹吸作用较小;二是SBP作为一种大分子亲水胶体,主链半乳糖醛酸所带羧基和侧链中性糖所带羟基均可与水作用生成氢键,从而提高保水性。

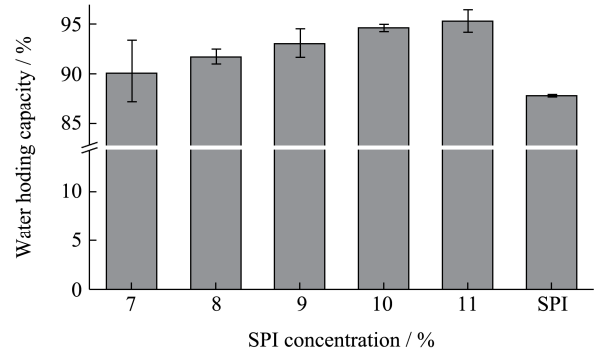


图3 SPI 浓度对凝胶持水力的影响

Fig.3 Impact of SPI concentration on water-holding capacity of gels

注: 7~11为不同浓度SPI添加了1.5%SBP制作的双网络凝胶。SPI为浓度12%的SPI单网络凝胶。L-SPI为12%SPI加酶、加热后所成凝胶。

### 2.2.3 TPA 测试结果

蛋白质浓度是影响双凝胶形成及性质的重要因素,其影响趋势如图4所示。图中双网络凝胶为不同浓度SPI与1.5% (m/V) SBP经酶促和加热形成。可以看出,随着蛋白质浓度的增加,所形成的双凝胶的硬度(0.75→1.35)、弹性(0.47→1.89)、内聚性(1.21→2.71)、粘附性(0.62→0.71)、咀嚼性(0.22→1.81)和黏性(0.47→0.96)均在增加。可能原因是,随着蛋白浓度的增加,蛋白质分子间接触交联的机会随之增加,蛋白质分子间疏水键、二硫键的结合增加,有利于凝胶网络结构的形成,所形成的网状结构更加致密<sup>[11]</sup>。此外,根据蛋白热凝胶理论模型,高浓度和低浓度的蛋白溶液在一定的温度下受热均能形成可溶聚合体,但是低蛋白浓度凝胶继续受热时,可溶聚合体会逐渐消失,进而解离成多肽,无法形成凝胶;相反,高浓度溶液则不同,它会进一步聚集形成凝胶结构<sup>[12]</sup>。除硬度外, SPI 单网络凝胶的各项性质均与9% SPI-SBP 双网络凝胶相近。11% SPI 与 SBP 所形成的双网络凝胶各项指标均优于其他。

通过机械性能、持水力的测试结果可以看出,蛋白质浓度越高,凝胶的性质越好。但是在色泽测定中也可以看出, SPI 浓度越高,颜色略呈现出红褐色,可能不利于双凝胶在实际生产中的应用。而且在实验操作过程中,发现当SPI浓度过高时,搅拌溶解的过

程很容易产生气泡,而且浓度越高,SPI的黏度越大,静置过夜也不能去除所产生的气泡。此外,本实验的目的是为了改善单网络凝胶性能不佳的现状,因此,后续实验中选择了机械性能和持水能力略差的8%SPI溶液,来进一步研究SBP浓度对双凝胶性质的影响。

### 2.3 SBP浓度对凝胶性质的影响

#### 2.3.1 色泽测试结果

实验中,采用了8%SPI与不同浓度(0.5~3%)SBP混合,制作双网络凝胶。但当SBP浓度为0.5%时,并未成胶。如图5所示,为SBP浓度为1~3%时,双凝胶的表观状态。8%SPI与1%SBP所形成的上网络凝胶十分柔软,成形性较差。随着果胶浓度的增加,形成的凝胶外观更加坚挺。但当SBP浓度为3%时,由于成胶速度过快,烧杯底部液体未能成胶,出现了上下分层的状态。随着果胶浓度的增加,双凝胶的亮度略有增加,从乳白色逐渐变为红褐色,但视觉上差异较小。这可能是由于随着果胶浓度的增加,SPI-SBP溶液的pH值降低逐渐接近SPI的等电点,使其溶解度降低,溶液呈乳白色,掩盖了部分由漆酶酶促反应导致的颜色变化。由于8%SPI与1%SBP所成双网络凝胶效果较差,因此后续持水率和质构实验中未对其进行检测。图6中所示,为各凝胶样品色测定数据,除*b*\*值随果胶浓度增加外(7.89→10.34),亮度(87.60~94.63)和红绿值(0.79~0.82)均无明显变化。

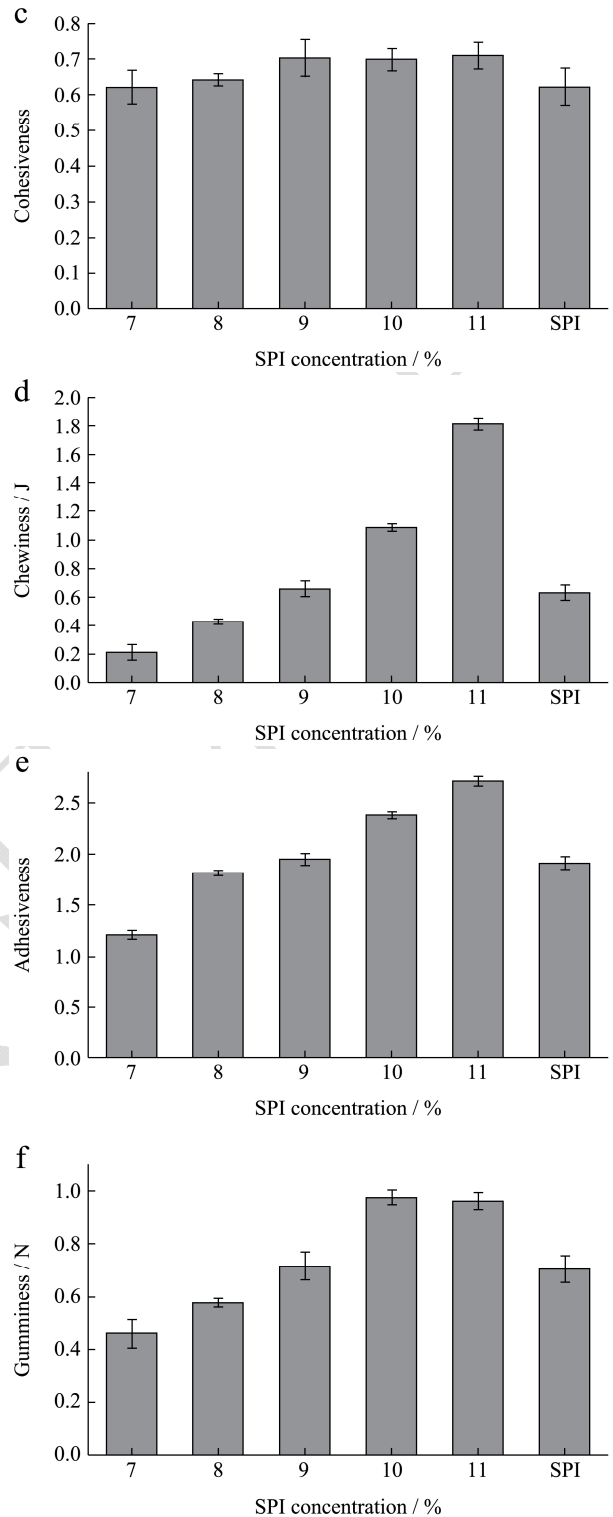
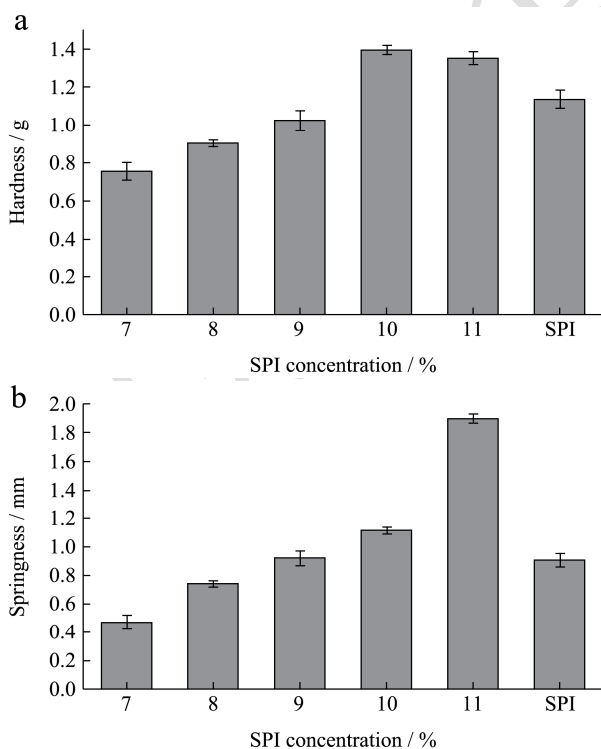


图4 SPI浓度对凝胶质构特性的影响

Fig.4 Mechanical properties of gels as a function of SPI concentration

注:7~11为不同浓度SPI添加了1.5%SBP制作的双网络凝胶。SPI为浓度12%的SPI单网络凝胶。L-SPI为12%SPI加酶、加热后所成凝胶。a, 硬度; b, 弹性; c, 内聚性; d, 咀嚼性; e, 粘附性; f, 黏性。

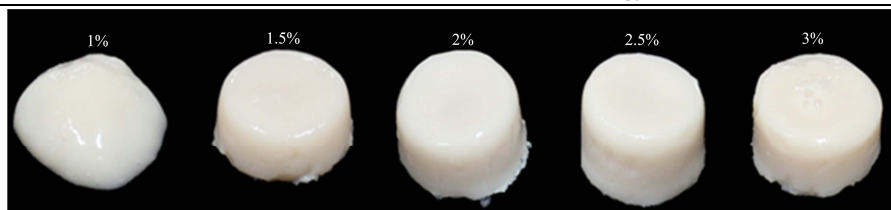


图5 SBP 浓度对双网络凝胶表现形态的影响

Fig.5 Impact of SBP concentration on the morphology of double-network gels

注: 8%SPI 添加 1~3%SBP。

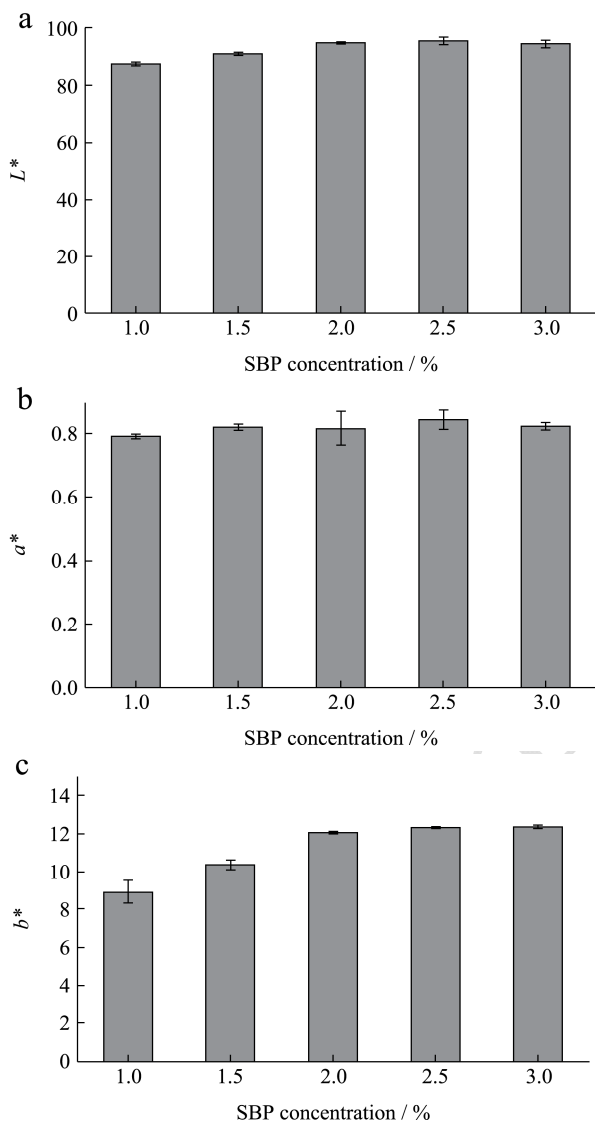


图6 SBP 浓度对凝胶色泽的影响

Fig.6 Impact of SBP concentration on the color of gels

注: a, L\*值; b, a\*值; c, b\*值。

### 2.3.2 持水率测定结果

图7所示为8% SPI 与不同浓度 SBP 制得的双网络凝胶的持水率。各双网络凝胶的持水率均保持在92%左右。随着 SBP 浓度的增加, 持水率基本保持不变。可能是由于随着 SBP 的加入, pH 逐渐降低, 逐渐接近 SPI 的等电点, 改变了 SPI 的空间结构。pH 值得改变会影响蛋白质分子的离子化作用和静电荷值,

从而改变蛋白质分子的吸引力、蛋白质分子于水分子结合能力以及 SPI 于 SBP 之间的相互作用, 进而影响凝胶的形成和维持网络结构的作用力<sup>[12]</sup>。变性和聚集的相对速率决定了凝胶的结构和物理化学特性。当蛋白质的聚集速率大于展开速率时, 就会形成无序、粗糙的凝胶结构。在 pH 值距等电点较近时, 蛋白质分子间的吸引力上升, 聚集速率大大加快, 从而形成无序和粗糙的凝胶结构, 从而降低了其持水性。当 pH 远离等电点时, 蛋白质分子之间的静电斥力以及蛋白质的水合作用使变性链分散在体系中, 然后在热的作用缓慢聚集, 形成定向有序和细致均匀的微观结构, 从而可以提高持水率。同时, pH 会影响蛋白质分子的离子化作用和所带静电荷值, 影响 SBP 和 SPI 之间的相互作用, 进而影响凝胶的形成和维持凝胶网状结构的作用力。另一方面, SBP 作为亲水胶体的加入, 又提高了双凝胶的持水性。因此表现出来, 双网络凝胶的持水率未有显著变化。

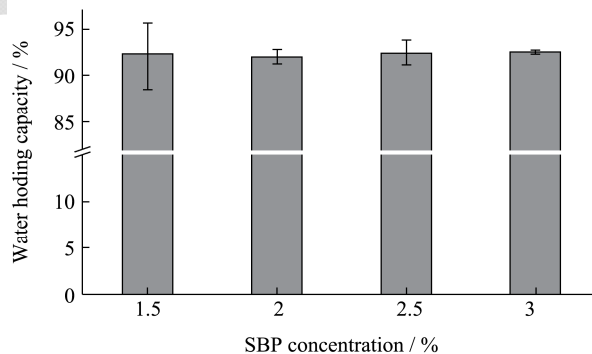


图7 SBP 浓度对凝胶持水力的影响

Fig.7 Impact of SBP concentration on the water-holding capacity of gels

### 2.3.3 TPA 测试结果

随着 SBP 浓度的增加, SPI-SBP 双网络凝胶的硬度 (1.02→4.25)、弹性 (0.73→1.49)、粘附性 (0.58→2.73) 等均显著升高 (图8)。这主要是因为: 在 SBP 与 SPI 呈相互排斥状态时, SBP 与 SPI 凝胶的增效作用应该由于体系排阻作用造成的, 加入的 SBP 固定了大量的水分, 对 SPI 起到了增浓作用, 从而促进了凝胶的形成, 提高了凝胶强度值。另外, SBP

是带有羧基的阴离子多糖，在一定条件下能与 SPI 发生静电相互作用。随着 SBP 浓度的增加，SBP 与 SPI 的静电相互作用增强，形成连接型凝胶，显著增加了 SPI-SBP 双网络凝胶的质构特性。同时，Ribeiro (2004)<sup>[13]</sup>也认为，多糖对于蛋白质凝胶有空间占位效应，添加多糖可以显著提高蛋白质/多糖体系中的蛋白质浓度，从而形成粘弹性更强的凝胶。内聚性随果胶浓度的增加从 1.82 升至 3.21，说明双网络凝胶随果胶浓度增加，网状结构更加有序。

在 SPI-SBP 双网络凝胶的形成过程中，漆酶作用，使得 SBP 分子间通过阿魏酸的二聚甚至多聚物形成高分子，同时 SBP 于 SPI 通过阿魏酸和酪氨酸的反应形成高分子糖蛋白，这些高分子在双网络凝胶中充当骨架，形成了第一层连接型凝胶，而未反应的 SPI 则在加热条件下，形成第二层凝胶。蛋白质与阴离子多糖之间的相互作用力可以是范德华力、氢键、疏水作用和静电作用。范德华力肯定存在，但由于 SPI 和 SBP 都是大分子，体积较大，因此其范德华力很小<sup>[12]</sup>，因而静电作用成为了主要的作用力。按照谢晶晶等人<sup>[14]</sup>的 SPI/SBP 在不同配比和 pH 下的界相图中所示，本研究中的 SPI 与 SBP 处于分子间可溶复合物区，SPI 与 SBP 之间的主要作用力为静电引力。因此 SPI 均匀地散布于整个溶液体系中，成胶过程中，各个蛋白质分子彼此交联，穿插于第一网络凝胶中。因而形成了连接型和互穿型双网络凝胶并存的凝胶结构。极大的改善了凝胶的机械性能和持水能力。

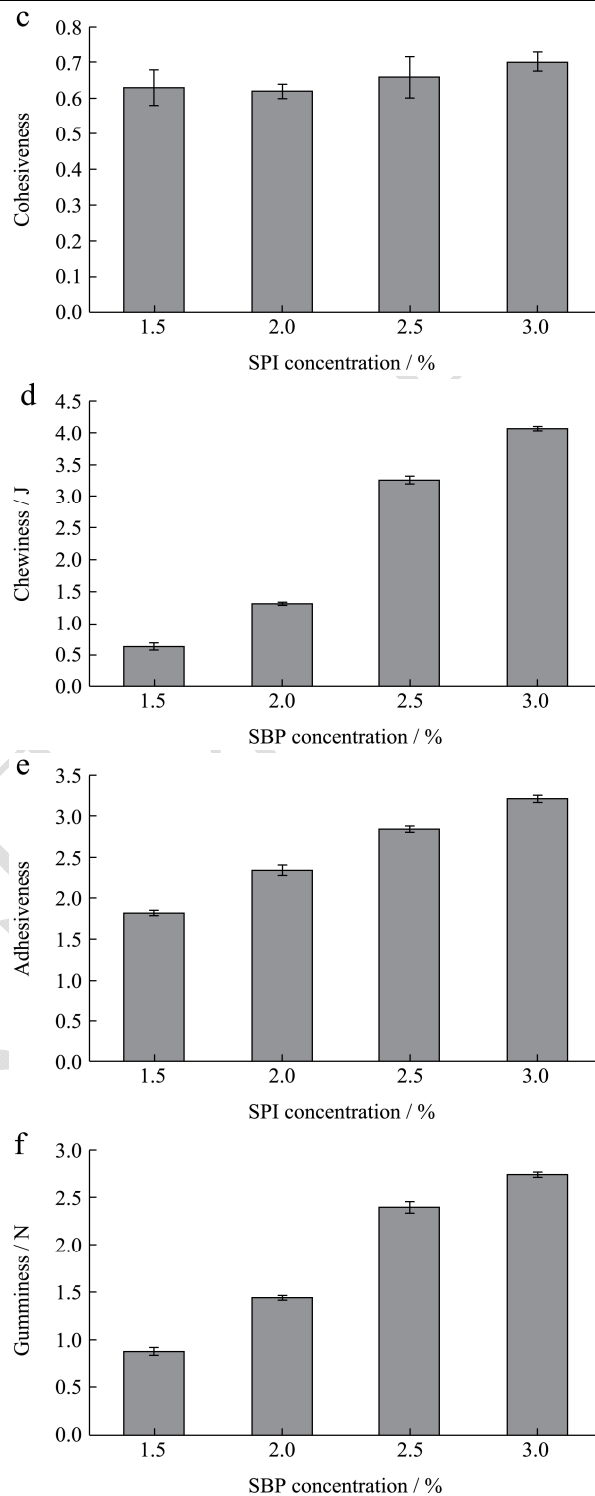
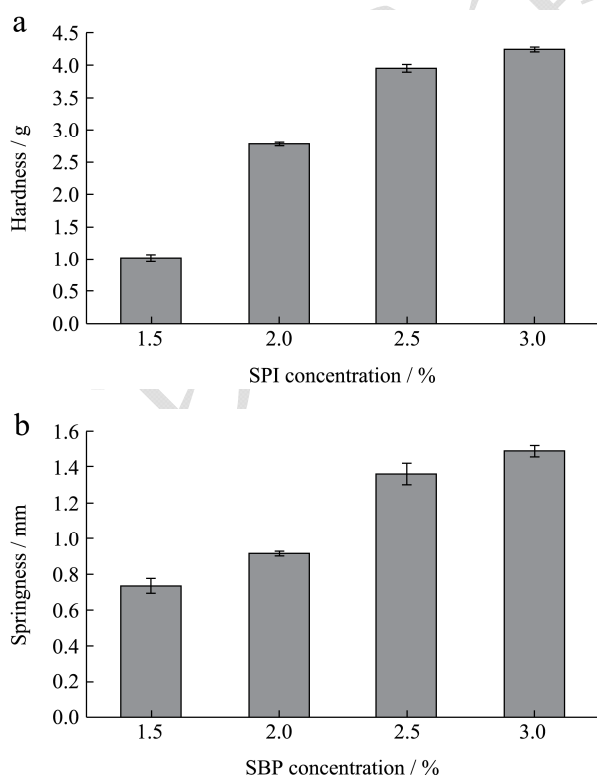


图 8 SBP 浓度对凝胶质构特性的影响

Fig.8 Mechanical properties of gels as a function of SBP concentration

注：a，硬度；b，弹性；c，内聚性；d，咀嚼性；e，粘附性；f，黏性。

### 3 结论

本研究建立了 SPI-SBP 双网络凝胶的成胶条件。极大的改善了 SPI 单网络凝胶机械性能差和 SBP 单网

络凝胶脆性大的缺点,提高了持水率。随着大 SPI 浓度的调高,双网络凝胶的机械性能得到不断改善,尤其对弹性的提高最为显著。但高浓度 SPI 溶液黏度高,溶解过程中容易产生气泡,同时也由于酶促反应产生的褐色物质的增多,而可能限制其在某些领域的应用。SBP 可以极大的提高双网络凝胶的硬度、咀嚼性和黏附性,因而导致的爽口性可能有所下降。应就不同的应用目的,选择不同的添加浓度。本研究为蛋白质与多糖混合体系构建双网络提供了进一步的理论补充,为提高和扩展蛋白质-多糖体系的功能性提供了依据。同时考虑到食品应用体系,本研究中选择了水作为双网络凝胶的形成环境,因而在 SPI/SBP 浓度配比发生变化时,凝胶环境的 pH 也在发生着变化。这不仅改变了大豆分离蛋白的微观结构,也改变了大豆分离蛋白和甜菜果胶之间的静电作用力。因此,后续研究中,应将 pH 对凝胶的影响考虑在内。

### 参考文献

- [1] Kopecek J. Hydrogel biomaterials: a smart future? [J]. *Biomaterials*, 2007, 28(34): 5185-5192
- [2] Puppo M C, Anon M C. Structural properties of heat-induced soy protein gels as affected by ionic strength and pH [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(9): 3583-3589
- [3] Schmitt C, Sanchez C, Desobry-Banon S, et al. Structure and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes: A review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2010, 38(8): 689-753
- [4] 朱建华,杨晓泉,齐军茹,等.基于色差变化研究大豆蛋白/葡聚糖溶液共混体系溶胶-凝胶转变特性[J].*现代食品科技*, 2014,30(6):1-6  
ZHU Jian-hua, YANG Xiao-quan, QI Jun-ru, et al. Sol-gel transition properties of soy protein-dextran blend based on color dynamic monitoring [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(6): 1-6
- [5] Funami T, Nakauma M, Ishihara S, et al. Structural modifications of sugar beet pectin and the relationship of structure to functionality [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(2): 221-229
- [6] 酆金龙,刘欢,赵文婷,等.甜菜果胶酶促交联对蛋白质乳化和液稳定性的影响[J].*农业机械学报*,2011,42(2):138-143  
LI Jin-long, LIU Huan, ZHAO Wen-ting, et al. Effect of enzymatically cross-linked beet pectin on stability of emulsion stabilized by protein [J]. *Journal of Agricultural Machinery* 2011, 42(2): 138-143
- [7] Hou J J, Guo J, Wang J M, et al. Edible double-network gels based on soy protein and sugar beet pectin with hierarchical microstructure [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 50: 94-101
- [8] Jung J, Wicker L. Laccase mediated conjugation of sugar beet pectin and the effect on emulsion stability [J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 28(1): 168-173
- [9] Selinheimo E, Lampila P, Mattinen M L, et al. Formation of protein-oligosaccharide conjugates by laccase and tyrosinase [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(9): 3118-3128
- [10] Vendruscolo C W, Ferrero C, Pineda E A G, et al. Physicochemical and mechanical characterization of galactomannan from *Mimosa scabrella*: Effect of drying method [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76(1): 86-93
- [11] 郭兴凤,阮诗丰,张艳红.制备条件和测定方法对 SPI 凝胶特性测定结果的影响[J].*中国粮油学报*,2007,22(6):47-49  
GUO Xing-feng, RUAN Shi-feng, ZHANG Yan-hong. Effect of preparation conditions and test methods on the determination of SPI gel properties [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2007, 22(6): 47-49
- [12] 熊拯.大豆分离蛋白-阴离子多糖复合体系凝胶质构特性研究[J].*粮油加工*,2010,9:133-136  
XIONG Zheng. Study on the properties of soybean protein isolate and anionic polysaccharide complex system [J]. *Cereals and Oils Processing*, 2010, 9: 133-136
- [13] Ribeiro K O, Rodrigues M I, Sabadini E, et al. Mechanical properties of acid sodium caseinate- $\kappa$ -carrageenan gels: Effect of co-solute addition [J]. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18(1): 71-79
- [14] 谢晶晶,章铁锋,李玉辉,等.大豆分离蛋白与甜菜果胶静电复合过程的研究[J].*食品工业科技*,2013,34(13):58-62  
XIE Jing-jing, ZHANG Yi-feng, LI Yu-hui, et al. Study on electrostatic complexation between soy protein isolate and sugar beet pectin [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(13): 58-62