

## 高压均质处理淀粉及大豆分离蛋白凝胶性质研究

唐晓婷<sup>1</sup> 孔保华<sup>1</sup> 刘 骞<sup>1\*</sup> 韩建春<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 东北农业大学食品学院 哈尔滨 150030

<sup>2</sup> 黑龙江省大豆技术开发研究中心 哈尔滨 150028)

**摘要** 探讨不同添加量的不同变性淀粉对大豆分离蛋白凝胶性质的影响。将压热冷却高直链玉米淀粉、普通玉米淀粉制成糊化淀粉、老化淀粉、抗性淀粉,与大豆分离蛋白以质量比 15:85,20:80,25:75 混合,在高压 80 MPa 均质两次,研究不同淀粉对大豆分离蛋白凝胶结构、质构及持水性的影响。研究结果表明,经高压 80 MPa 两次均质处理,大豆分离蛋白的凝胶硬度和持水性均增大;而不同添加量的不同淀粉对蛋白凝胶的硬度和持水性均显著增强( $P<0.05$ )。在淀粉添加量为 20% 的条件下,蛋白凝胶硬度最大,而各样品间凝胶持水性差异不显著( $P>0.05$ )。通过扫描电镜观察凝胶的微观结构,结果发现蛋白凝胶网状结构中产生孔洞,暴露出更多的蛋白结构表面活性基团,改善蛋白质功能特性,增大凝胶硬度并提高凝胶持水性。添加淀粉的大豆蛋白凝胶的亮度  $L^*$  显著高于未添加淀粉的大豆分离蛋白( $P<0.05$ )。

**关键词** 大豆分离蛋白; 淀粉; 高压均质; 凝胶性质

文章编号 1009-7848(2016)09-0068-09 doi: 10.16429/j.1009-7848.2016.09.010

大豆蛋白因其较高的营养价值,丰富的蛋白质含量及对食品组织结构的重要作用,而成为一种食品配料,被广泛地应用于以蛋白质为基础的食品配方中<sup>[1]</sup>。大豆分离蛋白(Soybean Protein Isolate, SPI)在食品工业中通常作为乳化剂而广泛应用,同时也是蛋白含量最高的一种商用大豆蛋白<sup>[2]</sup>。淀粉在乳化肠等肉制品中常作为填充剂大量使用,然而过多的大豆分离蛋白及淀粉的添加常常导致肉制品结构松散,持水性降低等问题,大量的研究集中在通过改性大豆分离蛋白以改善其功能性质<sup>[3-5]</sup>,从而改善肉制品质构、持水性等品质指标;不同原淀粉,主要包括玉米淀粉、马铃薯淀粉等原淀粉与肉制品中肌原纤维蛋白之间的相互作用;添加淀粉对蛋白凝胶质构及流变学性质的影响。

目前改善大豆分离蛋白功能性质的方法主要是通过酶处理、pH 处理、热处理、氧化处理等生物

化学手段改变大豆分离蛋白分子结构,从而改善其功能性质<sup>[6]</sup>,然而在实际应用中由于食品安全等问题而备受争议。高压均质(high-pressure homogenization, HPH)因其操作简便,物理方法修饰蛋白结构并改善蛋白功能性质而扩大了其在制药、食品等领域的应用<sup>[7]</sup>。Dong 等人<sup>[8]</sup>称 HPH 处理花生蛋白,修饰其微观结构并改善了其乳化活性、起泡性及持水性等功能性质。龙小涛等人<sup>[9]</sup>利用 HPH 技术处理大豆分离蛋白,发现用 80 MPa 均质 1 次能够改善大豆分离蛋白的溶解性及凝胶性,而当压力相同时均质 1 次比均质两次更有利于改善大豆分离蛋白的功能性质。

关于淀粉添加对蛋白凝胶性质的影响,有很多新闻报道了加热过程中淀粉的糊化可以改善蛋白凝胶流变、质构等特性<sup>[10]</sup>。有研究表明,淀粉颗粒在加热过程中吸收了相当的水,作为惰性填充物通过物理膨胀对周围蛋白产生作用力,改善其凝胶质构及流变学性质,而较大的淀粉颗粒可能会干扰蛋白网状结构的形成,并有可能被蛋白凝胶基质(连续相)排除在网络之外<sup>[11]</sup>。Dang 等人<sup>[12]</sup>研究了交联糯玉米淀粉和乳清蛋白混合物的微观结构特征及流变学性质,发现添加蛋白的混合物相较交联淀粉对照样,其流变学特性和黏弹性发

收稿日期: 2015-09-22

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2013AA102208-2)

作者简介: 唐晓婷,女,1990 年出生,硕士生

通讯作者: 刘 骞 E-mail: liuqian\_neau@hotmail.com

生了变化,微观结构显示蛋白形成连续相,而膨胀的淀粉分在其中。Li 等人<sup>[13]</sup>对玉米淀粉及大豆浓缩蛋白(SPC)混合物热处理过程中的流变学性质及微观结构进行分析,发现加热过程中淀粉的添加改变了蛋白的流变学性质,然而淀粉与蛋白在加热过程中未发生化学反应。通过其微观结构研究发现当淀粉含量低于28.6%时SPC为连续相,当淀粉含量高于44%时淀粉成为连续相,且混合物的性质主要取决于淀粉的糊化。Sun 等人<sup>[14]</sup>对豌豆淀粉与花生蛋白混合物的功能性质进行研究,发现随着蛋白含量的增大,混合物溶解度、糊化温度增大;凝胶硬度、峰值黏度明显降低。可见,不同种类的淀粉和蛋白质以不同比例混合并施以不同处理方法,其流变学性质、凝胶微观结构、热力学性质以及糊化特性均会发生不同变化,并对产品的感官、贮藏以及工业化生产造成影响。同时,因消费者将更多的注意力集中在健康食品上,故在食品中引进利于人体健康的因素越发重要。高直链玉米淀粉与普通玉米淀粉分别含有大量对人体有益的抗性淀粉(Resistant Starch, RS)和慢消化淀粉(Slowly Digestible Starch, SDS),对两种原淀粉进行压热冷却处理制备的糊化淀粉、老化淀粉、抗性淀粉中分别含有大量RS或SDS,对人类身体健康有着很大的益处。然而,目前通过高压均质技术处理含有大量RS或SDS的变性淀粉与大豆分离蛋白,对其凝胶性质、持水性及微观结构的变化研究甚少。

本研究通过压热冷却高直链玉米淀粉、普通玉米淀粉制备糊化淀粉、老化淀粉、抗性淀粉,分别与大豆分离蛋白以15:85,20:80,25:75的质量比混合,进行高压80MPa两次均质,研究含大量RS或SDS的不同淀粉对大豆分离蛋白凝胶结构、质构及水分含量的影响,旨在为改良淀粉及大豆分离蛋白在肉制品中的应用提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

脱脂低温豆粕(购于黑龙江省大自然粮油集团有限公司);玉米淀粉购于长春大成实业集团有限公司;高直链玉米淀粉Hylon VII购自国民淀粉;氢氧化钠、盐酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠等均

为国产分析纯试剂。

### 1.2 仪器与设备

JD500-2 电子天平,沈阳龙腾电子称量仪器有限公司;AL-104 型精密电子天平,上海梅特勒-托利多仪器设备有限公司;UT-1800 紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;DK-8B 电热恒温水浴锅,上海精宏实验设备有限公司;JJ-1 精密增力电动搅拌器,常州国华电器有限公司;GL-21M 冷冻离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;FD-2A 冷冻干燥机,北京博医康试验仪器有限公司;AM-1 磁力搅拌器,北京鼎昊源实验仪器有限公司;T18 匀浆机,德国IKA公司;NanoGenizer 高压均质机,苏州微流纳米生物技术有限公司;电色ZE-6000 色差仪,日本电色;TA-XT plus 型质构分析仪,英国 Stable Micro System 公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 大豆分离蛋白的制备 取脱脂低温豆粕粉200 g 与15倍的去离子水混合,用2 mol/L NaOH调pH值至7.5~8.0,搅拌1 h后,将其悬浮液在4℃条件下6 000 r/min离心20 min,取上清液用2 mol/L HCl调pH至4.5。静置后在4℃条件下6 000 r/min离心10 min。取蛋白沉淀分散于水中并用2 mol/L NaOH调pH至7.0,冷冻干燥后置于4℃保存备用。

1.3.2 不同淀粉样品的制备 参照 Brumovsky 等人<sup>[15]</sup>的方法制备糊化淀粉、老化淀粉和抗性淀粉,并作适当修改,具体方法如下:①糊化淀粉制备:分别称取10 g普通玉米淀粉、高直链玉米淀粉样品于三角瓶中,加入40 mL蒸馏水。将淀粉溶液置于高压灭菌锅中,121℃处理20 min进行糊化。取出后冷却至室温,烘干,粉碎,过100目筛;②老化淀粉制备:分别称取10 g普通玉米淀粉、高直链玉米淀粉样品于三角瓶中,加入40 mL蒸馏水。将淀粉溶液置于高压灭菌锅中,121℃处理20 min进行糊化。取出后冷却至室温,于4℃冰箱内存存24 h以充分老化。经过2次压热循环处理,然后烘干,粉碎,过100目筛;③抗性淀粉的制备:取出烘干的老化淀粉,加入1 mL 1% α-淀粉酶(2 700 U/mL),持续搅拌下,60℃水解24 h。调节pH至4.2,加入1 mL 1%糖化酶(1 500 U/mL),60℃水解3 h。然后样品沸水浴5 min。向其中加入95%乙醇

(体积为沉淀体积的4倍),12 h后转至离心管中,4 000 g离心20 min,弃去上清液,再加入10 mL 95%乙醇反复洗涤沉淀2次。沉淀60℃烘干,粉碎,过100目筛。

### 1.3.3 高压均质制备大豆分离蛋白及淀粉复合物

分别将不同淀粉与大豆分离蛋白以15:85,20:80,25:75的质量比混合,溶于去离子水中制备蛋白含量(5%)的蛋白溶液,在相同条件下进行(80 MPa,两次)高压均质处理,制备得到的样品冷冻干燥后置于4℃保存备用。

### 1.3.4 淀粉-蛋白质复合物凝胶制备

精确称取不同淀粉-蛋白复合物用去离子水配制成12%的蛋白溶液,混合均匀后置于30×20 mm平底瓶中密封,90℃条件下水浴30 min,成凝胶后取出用自来水冷却至室温,置于4℃冰箱过夜,待测。

### 1.3.5 凝胶质构分析

参照Liu和Xiong<sup>[16]</sup>的方法,稍作修改。测量前将样品取出,室温下放置30 min,将待测样品置于测定平台上固定好,室温下利用物性分析仪进行测量。以质构剖面分析方法(Texture profile analyse,简写TPA)测定凝胶的硬度和弹性,用硬度来表示凝胶强度的大小,物性仪参数如下:测定模式选择下压距离,测试前速度为5 mmol/L/s,测试速度为2 mmol/L/s,测试后速度为5 mmol/L/s,下压距离选择10 mmol/L,引发力为5 g,探头型号选择P/0.5。室温20~23℃下进行检测,每个样品进行3次平行试验,取平均值。

### 1.3.6 凝胶微观结构的观察

从凝胶不同部分切3~5 mm的小立方体,4℃条件下用pH 6.8的戊二醛磷酸盐缓冲液固定过夜,用冷缓冲液漂洗3次,每次10 min。分别采用乙醇溶液梯度脱水,每次10 min,最后用无水乙醇漂洗3次,用正丁醇:异戊醇(1:1)溶液冲洗、浸泡,干燥,贴样,镀膜后与扫描电镜下观察微观结构。

### 1.3.7 凝胶色差的测定

凝胶的颜色用色差仪测定,用白板( $L^*=90.26, a^*=-1.29, b^*=5.18$ )校准后,将凝胶块置于石英皿中,排除底部气泡,测定凝胶的 $L^*, a^*, b^*$ 值。

### 1.3.8 凝胶持水性的测定

参考Wu等人<sup>[17]</sup>的方法进行凝胶持水性测试,从平底试管中取出整块凝胶,放在离心管( $W_1$ )中,称离心管总质量( $W_2$ ),在4条件下,5 000 g离心15 min后取出,将渗出

渗出液体( $W_3$ )倒出,残余液体用滤纸吸干,采用离心后胶体质量占离心前胶体总重量的百分比。

### 1.3.9 数据统计分析

每个试验重复3次,结果表示为平均数±SD。数据统计分析采用Statistix 8.1(分析软件,St Paul, MN)软件包中Linear Models程序进行,差异显著性( $P<0.05$ )分析使用Tukey HSD程序。采用SigmaPlot10.0软件作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同淀粉添加对淀粉-蛋白凝胶硬度的影响

图1表示不同添加量的不同淀粉对大豆分离蛋白凝胶硬度的影响,可以看出与未经处理的大豆分离蛋白样品相比,经80 MPa两次高压均质处理后,大豆分离蛋白的凝胶有一定程度的增大;而以不同添加量添加的不同淀粉均对蛋白凝胶的硬度有显著增强( $P<0.05$ )。同时也可发现,不同添加量的不同淀粉对大豆分离蛋白凝胶硬度的影响差异不是很显著( $P>0.05$ )。在相同添加量时,对大豆分离蛋白凝胶硬度增强效果由强到弱:抗性淀粉、老化淀粉、糊化淀粉、原淀粉;淀粉添加量为20%条件下,各淀粉与蛋白复合物形成的凝胶硬度达到最大。龙小涛等人<sup>[9]</sup>通过研究发现,经过高压均质的大豆分离蛋白较未经处理的大豆分离蛋白凝胶硬度的增大,可能一方面是由于均质处理导致的SPI大分子聚集体的形成,另一方面是高压均质使蛋白质展开而暴露出更多的疏水基团和SH基团,该类基团在热诱导凝胶过程中有利于分子间疏水相互作用和分子间二硫键的形成,从而增加凝胶硬度。Kong等人<sup>[18]</sup>将淀粉颗粒分别置于水及鱼糜凝胶体系中加入同样的加热处理条件,发现鱼糜凝胶中淀粉颗粒大小远小于淀粉颗粒在水中的膨胀程度。因此淀粉颗粒能够显著增强鱼糜蛋白凝胶强度,可能就是基于凝胶网络内淀粉颗粒吸水膨胀而产生的“充填效应”。吴满刚等人<sup>[19]</sup>的研究结果也表明淀粉对肌纤维蛋白-淀粉复合凝胶的效应也可能与淀粉-肌纤维凝胶蛋白之间的相互作用方式相关。淀粉颗粒越大,对混合凝胶的支撑效应越好,同时凝胶温度在接近或者超过淀粉的糊化温度时,淀粉才能对凝胶体系起到支撑效应。

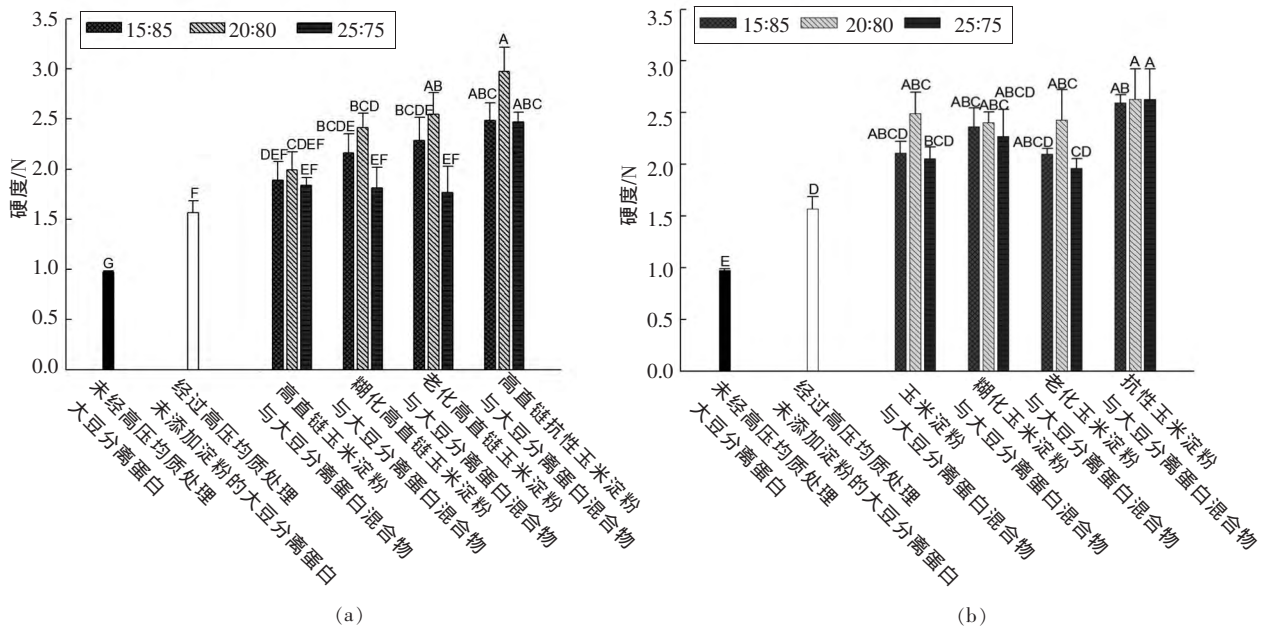


图 1 不同添加量的不同淀粉对淀粉-蛋白凝胶硬度的影响

Fig.1 Effect of different starches on the hardness of gels at different content

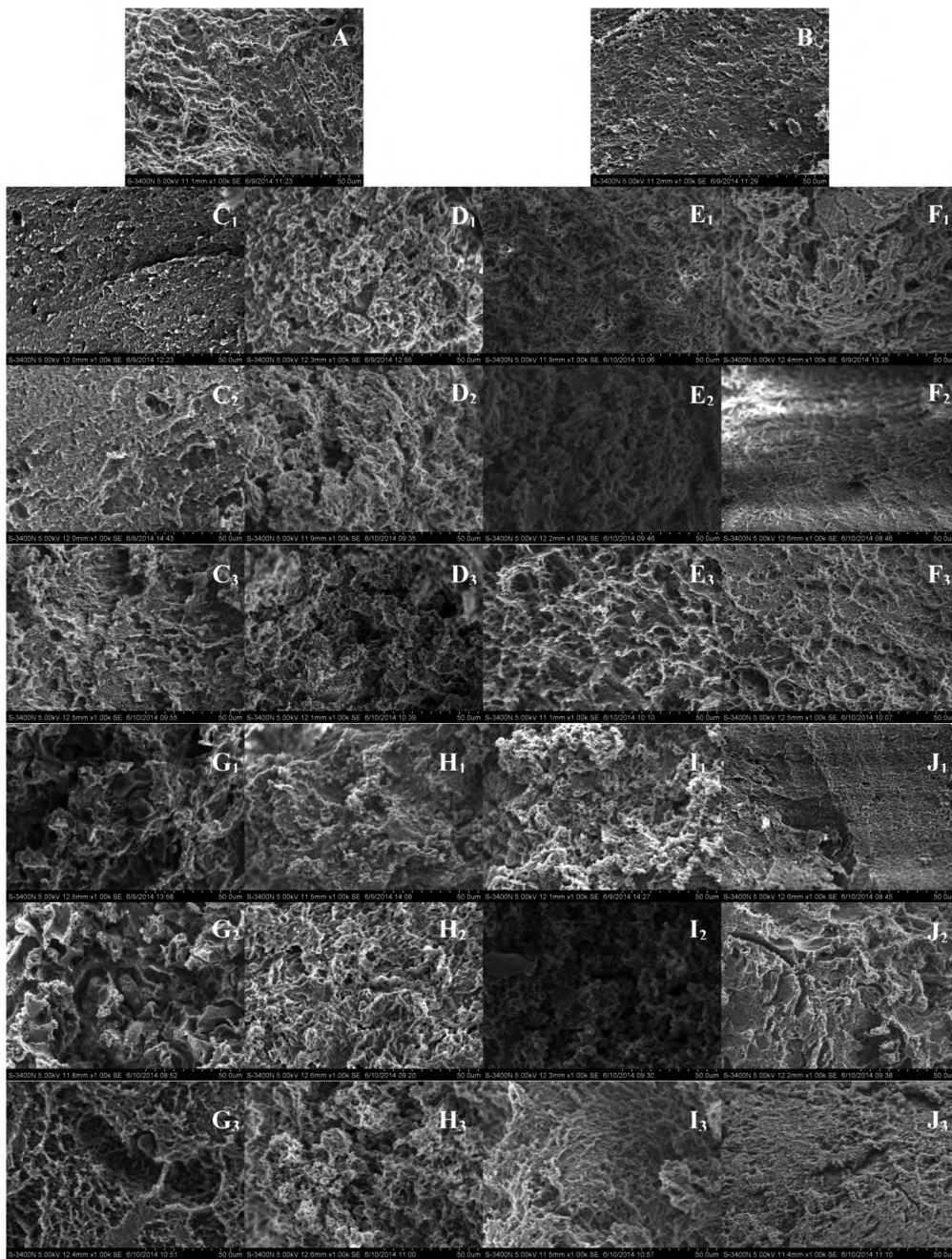
## 2.2 不同淀粉添加对淀粉-蛋白凝胶微观结构的影响

如图 2 所示,通过扫描电镜对淀粉-蛋白凝胶的微观结构进行观察,发现其均形成了以蛋白为连续相的三维网状结构,但孔洞大小有差异。其中,经过高压均质但未添加淀粉的蛋白凝胶结构更为致密,添加普通玉米淀粉制备而成的淀粉-蛋白凝胶中原淀粉以完整颗粒形态嵌于孔洞中,其他原淀粉及糊化、老化、抗性淀粉均能较好的分散在连续相中。相同淀粉以不同添加量加入大豆分离蛋白,其微观结构变化不显著。Morris 认为<sup>[20-21]</sup>,作为热力学性质不同的两种大分子,淀粉与蛋白质的共存很可能导致两相分离、移位或者相互影响并最终影响质构特性。另外,淀粉在淀粉-蛋白凝胶中糊化促使蛋白质移位,蛋白凝胶网状结构中产生孔洞,可能暴露出更多的蛋白结构表面活性基团并改善蛋白质功能特性。Colombo 等人<sup>[22]</sup>通过研究表明,淀粉与大豆浓缩蛋白之间可能存在的相斥作用可能影响了两相之间的水分分布。Noiswan 等人<sup>[23]</sup>利用激光共聚焦技术(CLSM)观察到大米淀粉-乳蛋白混合物中,乳蛋白能够吸附

在大米淀粉颗粒表面。而 Guardeno 等人<sup>[24]</sup>的研究进一步表明,吸附在淀粉表面的大豆蛋白可能产生防护淀粉降解的效果,这也可能与大豆蛋白较好的持水性有关<sup>[25]</sup>。

## 2.3 不同淀粉添加对淀粉-蛋白凝胶色度的影响

不同添加量的不同淀粉对淀粉-蛋白凝胶色度(亮度  $L^*$  值,红绿色  $a^*$  值和黄蓝色  $b^*$  值)的影响如表 1 所示,可以看出经过高压均质的大豆分离蛋白,其凝胶亮度与未经处理的大豆分离蛋白差异性不显著( $P>0.05$ ),添加淀粉的大豆蛋白凝胶其亮度显著高于未添加淀粉的大豆分离蛋白( $P<0.05$ ),各样品之间的  $a^*$  值与  $b^*$  值均差异不显著( $P>0.05$ )。Yang 等人<sup>[26]</sup>的研究表明淀粉的添加提高了热诱导凝胶的亮度  $L^*$  是由于淀粉颗粒充分吸水溶胀,使光无法穿过这些肿胀的颗粒从而产生具有较低透明性的凝胶,这与我们的研究结果相似。当淀粉与蛋白质质量分数为 20:80 添加时,亮度值  $L^*$  大于其他添加比例,可能是由于此时的淀粉能够在蛋白连续相形成的凝胶网络中充分的吸水溶胀,更好的提高凝胶亮度。



注:A--未经高压均质处理的大豆分离蛋白凝胶;B--经过高压均质处理未添加淀粉大豆分离蛋白凝胶;C<sub>1</sub>--高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白 25:75 混合物凝胶,C<sub>2</sub>--高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白 20:80 混合物凝胶,C<sub>3</sub>--高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白 15:85 混合物凝胶;D<sub>1</sub>--糊化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白 25:75 混合物凝胶,D<sub>2</sub>--糊化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白 20:80 混合物凝胶,D<sub>3</sub>--糊化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白 15:85 混合物凝胶;E<sub>1</sub>--老化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白 25:75 混合物凝胶,E<sub>2</sub>--老化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白 20:80 混合物凝胶,E<sub>3</sub>--老化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白 15:85 混合物凝胶;F<sub>1</sub>--高直链玉米抗性淀粉-大豆分离蛋白 25:75 混合物凝胶,F<sub>2</sub>--高直链玉米抗性淀粉-大豆分离蛋白 20:80 混合物凝胶,F<sub>3</sub>--高直链玉米抗性淀粉-大豆分离蛋白 15:85 混合物凝胶;G<sub>1</sub>--玉米淀粉-大豆分离蛋白 25:75 混合物凝胶,G<sub>2</sub>--玉米淀粉-大豆分离蛋白 20:80 混合物凝胶,G<sub>3</sub>--玉米淀粉-大豆分离蛋白 15:85 混合物凝胶;H<sub>1</sub>--糊化玉米淀粉-大豆分离蛋白 25:75 混合物凝胶,H<sub>2</sub>--糊化玉米淀粉-大豆分离蛋白 20:80 混合物凝胶,H<sub>3</sub>--糊化玉米淀粉-大豆分离蛋白 15:85 混合物凝胶;I<sub>1</sub>--老化玉米淀粉-大豆分离蛋白 25:75 混合物凝胶,I<sub>2</sub>--老化玉米淀粉-大豆分离蛋白 20:80 混合物凝胶,I<sub>3</sub>--老化玉米淀粉-大豆分离蛋白 15:85 混合物凝胶;J<sub>1</sub>--玉米抗性淀粉-大豆分离蛋白 25:75 混合物凝胶,J<sub>2</sub>--玉米抗性淀粉-大豆分离蛋白 20:80 混合物凝胶,J<sub>3</sub>--玉米抗性淀粉-大豆分离蛋白 15:85 混合物凝胶。

图2 不同添加量的不同淀粉对淀粉-蛋白凝胶微观结构的影响

Fig.2 Effect of different starches on the microstructure of gels at different content

表 1 不同添加量的不同淀粉对淀粉-蛋白凝胶色度的影响  
Table 1 Effect of different starches on the color of gels at different content

		$L^*$	$a^*$	$b^*$
未经高压均质处理的大豆分离蛋白	0:100	35.09 ± 0.31 <sup>e</sup>	1.05 ± 0.16 <sup>defg</sup>	13.09 ± 0.39 <sup>cd</sup>
经过高压均质处理未添加淀粉大豆分离蛋白	0:100	34.31 ± 0.84 <sup>e</sup>	-0.3 ± 0.34 <sup>g</sup>	8.81 ± 0.66 <sup>e</sup>
高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	15:85	54.87 ± 1.34 <sup>b</sup>	0.33 ± 0.10 <sup>fg</sup>	12.19 ± 0.36 <sup>de</sup>
	20:80	58.48 ± 1.10 <sup>b</sup>	1.37 ± 0.48 <sup>bcdefg</sup>	12.39 ± 0.15 <sup>cde</sup>
	25:75	46.75 ± 1.61 <sup>d</sup>	3.47 ± 0.25 <sup>a</sup>	16.39 ± 2.59 <sup>abc</sup>
糊化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	15:85	57.13 ± 2.25 <sup>ab</sup>	1.54 ± 0.24 <sup>bcdefg</sup>	14.53 ± 1.62 <sup>bcd</sup>
	20:80	64.05 ± 2.75 <sup>a</sup>	2.08 ± 0.61 <sup>abcde</sup>	15.62 ± 0.92 <sup>abcd</sup>
	25:75	58.23 ± 0.75 <sup>ab</sup>	2.73 ± 0.20 <sup>abc</sup>	18.88 ± 0.55 <sup>a</sup>
老化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	15:85	57.97 ± 1.21 <sup>ab</sup>	1.21 ± 0.50 <sup>defg</sup>	14.25 ± 2.62 <sup>bcd</sup>
	20:80	63.51 ± 0.86 <sup>a</sup>	2.87 ± 0.97 <sup>ab</sup>	15.92 ± 0.29 <sup>abcd</sup>
	25:75	54.14 ± 2.85 <sup>c</sup>	2.7 ± 0.47 <sup>abc</sup>	18.28 ± 0.24 <sup>ab</sup>
高直链抗性玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	15:85	62.07 ± 1.81 <sup>a</sup>	1.34 ± 0.90 <sup>defg</sup>	13.36 ± 2.57 <sup>cd</sup>
	20:80	64.77 ± 0.63 <sup>a</sup>	1.74 ± 0.57 <sup>bcdef</sup>	13.14 ± 1.70 <sup>cd</sup>
	25:75	60.08 ± 0.52 <sup>a</sup>	1.21 ± 0.36 <sup>defg</sup>	12.89 ± 0.18 <sup>cd</sup>
玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	15:85	47.77 ± 3.76 <sup>c</sup>	1.23 ± 0.41 <sup>defg</sup>	12.84 ± 3.11 <sup>cde</sup>
	20:80	54.5 ± 1.10 <sup>c</sup>	1.25 ± 0.31 <sup>defg</sup>	15.87 ± 1.37 <sup>abcd</sup>
	25:75	47.15 ± 1.97 <sup>d</sup>	0.72 ± 0.06 <sup>efg</sup>	16.31 ± 0.32 <sup>abc</sup>
糊化玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	15:85	56.98 ± 0.35 <sup>ab</sup>	1.37 ± 0.43 <sup>bcdefg</sup>	14.03 ± 0.56 <sup>cd</sup>
	20:80	55.41 ± 0.44 <sup>bc</sup>	1.91 ± 0.41 <sup>bcde</sup>	15.3 ± 1.14 <sup>abcd</sup>
	25:75	54.44 ± 0.57 <sup>bc</sup>	1.85 ± 0.35 <sup>bcdef</sup>	15.93 ± 0.61 <sup>abcd</sup>
老化玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	15:85	54.6 ± 2.13 <sup>b</sup>	1.43 ± 0.52 <sup>bcdefg</sup>	14.09 ± 0.28 <sup>cd</sup>
	20:80	57.16 ± 1.42 <sup>bc</sup>	1.24 ± 0.20 <sup>defg</sup>	15.17 ± 0.49 <sup>abcd</sup>
	25:75	52.57 ± 1.19 <sup>c</sup>	1.40 ± 0.39 <sup>bcdefg</sup>	15.37 ± 0.66 <sup>abcd</sup>
抗性玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	15:85	55.57 ± 0.96 <sup>b</sup>	1.34 ± 0.58 <sup>defg</sup>	13.69 ± 0.93 <sup>cd</sup>
	20:80	57.17 ± 1.99 <sup>bc</sup>	1.52 ± 0.86 <sup>bcdefg</sup>	12.82 ± 0.65 <sup>cde</sup>
	25:75	53.1 ± 0.42 <sup>c</sup>	2.32 ± 0.18 <sup>abcd</sup>	14.30 ± 0.92 <sup>bcd</sup>

注:数据表示为平均值±标准差 ( $n = 3$ )。\*表示组间差异,相同则表示差异不显著 ( $P > 0.05$ ),不同则表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。

#### 2.4 不同淀粉添加对淀粉-蛋白凝胶持水性的影响

由表 2 可知, 经过高压均质处理的大豆分离蛋白, 其凝胶持水性显著高于未经处理的大豆分离蛋白 ( $P < 0.05$ ), 且添加淀粉的大豆蛋白凝胶其持水性显著高于未添加淀粉的大豆分离蛋白 ( $P < 0.05$ ), 各样品之间凝胶持水性差异不显著 ( $P > 0.05$ )。高压均质过程可能导致了大豆分离蛋白结构较大程度的展开, 暴露出更多活性基团, 增大蛋

白-蛋白、蛋白-水之间的作用力, 在增大蛋白凝胶硬度的同时也改善了凝胶持水性。吴满刚等人<sup>[27]</sup>的研究结果表明淀粉对肌纤维蛋白凝胶持水性的效应与其糊化温度有着密切关系, 形成凝胶温度越接近或超过淀粉糊化温度, 淀粉对凝胶的持水性的增强效果越好。90 °C 的凝胶温度条件较为接近或超过了本试验中所选取各淀粉样品的糊化温度, 故而凝胶持水性相较未添加淀粉样品的大豆分离蛋白凝胶有显著提高 ( $P < 0.05$ )。

表2 不同添加量的不同淀粉对淀粉-蛋白凝胶持水性的影响  
Table 2 Effect of different starches on the WHC of gels at different content

	持水性/%			
	0:100	15:85	20:80	25:75
未经高压均质处理的大豆分离蛋白	81.65 ± 1.31 <sup>d</sup>	-	-	-
经过高压均质处理未添加淀粉大豆分离蛋白	84.78 ± 1.22 <sup>c</sup>	-	-	-
高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	-	94.87 ± 0.93 <sup>b</sup>	95.33 ± 0.35 <sup>b</sup>	95.19 ± 0.79 <sup>b</sup>
糊化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	-	97.13 ± 0.22 <sup>a</sup>	97.54 ± 0.32 <sup>a</sup>	98.03 ± 0.18 <sup>a</sup>
老化高直链玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	-	97.97 ± 0.19 <sup>a</sup>	97.21 ± 0.98 <sup>ab</sup>	98.25 ± 0.51 <sup>a</sup>
高直链抗性玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	-	98.07 ± 0.39 <sup>a</sup>	98.34 ± 0.20 <sup>a</sup>	98.36 ± 0.41 <sup>a</sup>
玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	-	96.77 ± 0.47 <sup>ab</sup>	96.83 ± 0.42 <sup>ab</sup>	97.84 ± 0.18 <sup>ab</sup>
糊化玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	-	97.98 ± 0.36 <sup>a</sup>	98.37 ± 0.11 <sup>a</sup>	98.03 ± 0.25 <sup>a</sup>
老化玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	-	97.76 ± 0.13 <sup>a</sup>	97.43 ± 0.34 <sup>a</sup>	98.09 ± 0.16 <sup>a</sup>
抗性玉米淀粉-大豆分离蛋白混合物	-	98.57 ± 0.16 <sup>a</sup>	98.34 ± 0.08 <sup>a</sup>	98.69 ± 0.19 <sup>a</sup>

注:数据表示为平均值±标准差( $n=3$ )。<sup>a-d</sup>表示组间差异,相同则表示差异不显著( $P>0.05$ ),不同则表示差异显著( $P<0.05$ )。

### 3 结论

将不同淀粉与大豆分离蛋白以 15:85、20:80、25:75 的质量比混合,进行 80 Mpa、两次高压均质处理,凝胶硬度、持水性及微观结构的变化可以说明,高压均质处理和淀粉的添加均能够使蛋白质暴露出更多的活性基团,使得大豆分离蛋白的凝胶硬度和凝胶持水性均有一定程度的增大;同时,

凝胶网络内淀粉颗粒吸水膨胀而产生的“充填效应”使得凝胶硬度和持水性均有显著增强 ( $P<0.05$ )。通过扫描电镜对凝胶的微观结构进行观察,进一步验证了高压均质处理及淀粉添加与凝胶硬度和持水性提高的关系。同时,色度分析发现高压均质处理及淀粉的添加能够提高凝胶亮度值  $L^*$  ( $P<0.05$ )。

### 参 考 文 献

- [1] Kinsella JE. Functional properties of soy proteins[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1979, 56(3): 242-258.
- [2] Morr CV. Current status of soy protein functionality in food systems[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1990, 67(5): 265-271.
- [3] Goto Y, Calciano LJ, Fink AL. Acid-induced folding of proteins[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United State of America, 1990, 87(2): 573-577.
- [4] Hirose M. Molten globule state of food proteins[J]. Trends in Food Science & Technology, 1993, 4(2): 48-51.

- [5] Jiang J, Xiong YL. Extreme pH treatments enhance the structure-reinforcement role of soy protein isolate and its emulsions in pork myofibrillar protein gels in the presence of microbial transglutaminase[J]. *Meat Science*, 2013, 93(3): 469-476.
- [6] Keerati-u-rai M, Miriani M, Iametti S, et al. Structural changes of soy proteins at the oil-water interface studied by fluorescence spectroscopy[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 93(1): 41-48.
- [7] Song XZ, Zhou CJ, Fu F, et al. Effect of high-pressure homogenization on particle size and film properties of soy protein isolate[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 43: 538-544.
- [8] Dong X, Zhao M, Yang B, et al. Effect of high-pressure homogenization on the functional property of peanut protein[J]. *Food Process Engineer*, 2011, 34(6): 2194-2204.
- [9] 龙小涛, 赵谋明, 罗东辉, 等. 高压均质对大豆分离蛋白功能特性的影响[J]. *食品与发酵工程*, 2009, 35(3): 49-52.
- [10] Kim JM, Lee CM. Effect of starch on textural properties of surimi gel[J]. *Journal of Food Science*, 1987, 52(3): 722-725.
- [11] Kong CS, Tashiro Y, Ogawa H. Elastic modulus of surimi protein and starch in fish-meat gel with added starch pregelatinized at 2 temperatures[J]. *Journal of Food Science*, 2001, 66(8): 1138-1148.
- [12] Dang HV, Loisel C, Desrumaux A, et al. Rheology and microstructure of cross-linked waxy maize starch/whey protein suspensions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(7): 1678-1686.
- [13] Li JY, Yeh AI, Fan KL. Gelation characteristics and morphology of corn starch/soy protein concentrate composites during heating[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(4): 1240-1247.
- [14] Sun QJ, Xiong CXSL. Functional and pasting properties of pea starch and peanut protein isolate blends[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 101: 1134-1139.
- [15] Brumovsky JO, Thompson DB. Production of boiling-stable granular resistant starch by partial acid hydrolysis and hydrothermal treatments of high-amylose maize starch[J]. *Cereal Chemistry*, 2001, 78(6): 680-689.
- [16] Liu G, Xiong YL. Gelation of chicken muscle myofibrillar proteins treated with protease inhibitors and phosphates[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(9): 3437-3442.
- [17] Wu MG, Xiong YL, Chen J, et al. Rheological and microstructural properties of porcine myofibrillar protein-lipid emulsion composite gels[J]. *Journal of Food Science*, 2009, 74(4): E207-217.
- [18] Kong CS, Ogawa H, Iso N. Compression properties of fish-meat gel as affected by gelatinization of added starch[J]. *Journal of Food Science*, 1999, 64(2): 283-286.
- [19] 吴满刚, 熊幼翎, 陈洁. 不同淀粉对肌纤维蛋白凝胶强度和微观结构的影响[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(9): 95-98.
- [20] Morris VJ. Starch gelation and retrogradation[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 1990, 1(6): 2-6.
- [21] Morris VJ. Probing molecular interactions in foods[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2004, 15(6): 291-297.
- [22] Colombo A, Leó AE, Ribotta PD. Rheological and calorimetric properties of corn-, wheat-, and cassava- starches and soybean protein concentrate composites[J]. *Starch-Stärke*, 2011, 63(1/2): 83-95.
- [23] Noisuwan A, Hemar Y, Wilkinson B, et al. Adsorption of milk proteins onto rice starch granules[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 247-254.
- [24] Guardado LM, Puig A, Hernando I, et al. Effect of different corn starches on microstructural, physical and sensory properties of gluten-free white sauces formulated with soy protein and inulin[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2013, 36(4): 535-543.
- [25] Lim HS, Narsimhan G. Pasting and rheological behavior of soy protein-based pudding[J]. *Food Science and Technology*, 2006, 39(4): 344-350.
- [26] Yang H, Park JW. Effects of starch properties and thermal-processing conditions on surimi-starch gels[J]. *Food Science and Technology*, 1998, 31(4): 344-353.
- [27] 吴满刚, 熊幼翎, 陈洁. 不同淀粉对肌纤维蛋白流变学性质和凝胶持水性的影响[J]. *食品工业科技*, 2010, 31



(10): 92-97.

## Studies on Properties of Soybean Protein Isolate Mixed Gelation with Starches by High-pressure Homogenization

Tang Xiaoting<sup>1</sup> Kong Baohua<sup>1</sup> Liu Qian<sup>1\*</sup> Han Jianchun<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030

<sup>2</sup>National Soybean Engineering Technology Research Center, Harbin 150028)

**Abstract** This study mainly investigated the properties of soybean protein isolate (SPI) mixed gelation with different starches by high-pressure homogenization. Gelatinized, retrograded, resistant starch prepared from maize, high-amylose maize starch through autoclaving-cooling treatment mixed with SPI at the ratio of 15:85, 20:80, 25:75, respectively, high-pressure homogenized at 80 Mpa two cycles. The properties of soybean protein isolate mixed gelation with different starches by high-pressure homogenization were investigated. The results showed that after two cycles of 80Mpa high-pressure homogenization, gel hardness and water holding capacity (WHC) of SPI was increased, while different amounts of different starches significantly enhance the gel hardness and increased WHC of SPI ( $P<0.05$ ). When the content of starch is 20%, gel hardness to be the maximum, whereas the WHC of each samples were not changed significant ( $P>0.05$ ). Microstructure of the gel observed by scanning electron microscopy found to expose more surface active groups of protein structure and improve the functional properties of proteins, increasing the gel hardness and improved WHC. The addition of starch significantly increased the lightness ( $L^*$ ) of gel ( $P<0.05$ ).

**Keywords** soybean protein isolate; starch; high-pressure homogenization; gelation properties

### 科技动态

## 有机合成新型碳基纳米材料研究取得新进展

近期,中国科学院理化技术研究所超分子光化学研究团队联合复旦大学、北京大学的科研人员利用光化学和有机化学的合成手段,在精确构建新型碳基纳米材料研究中取得新进展。相关研究成果已发表于国际化学期刊《美国化学会志》。

大规模精确制备碳基纳米材料一直是材料合成领域的重要科学问题,这为发挥有机化学在合成复杂含碳分子方面的优势提供了创新机遇。

该研究原创性地利用蒽光二聚体的刚性弯折结构作为中心合成单元,借助过渡金属促进的偶联反应等方法高效合成具有数字“8”形状的高度扭曲芳香族双环分子;进而利用蒽二聚反应的可逆性在加热条件下实现扩环,完成非平面芳香环系的构建并精确合成碳纳米环分子。

该论文的通讯作者,同时也是主导该研究工作的理化所研究员丛欢告诉《中国科学报》记者,他们的实验和理论研究结果表明碳纳米环分子在室温下可在螺旋型和扶手椅型碳纳米管的结构单元之间快速转换。上述两个共轭纳米分子均为首次合成,并具有独特的光电性质和较高的光量子效率,为进一步合成工作以及优化材料性质奠定了良好基础。

丛欢解释,此类有机合成的新型碳基纳米材料,核心结构特征与合成难点在于将原本平面的芳香环通过有机合成的手段实现弯折,成为了一个大环分子。

“这样的结构使分子在光化学和电化学方面具有独特的性质,如荧光量子产率较高,进而可作为有机半导体、光电材料开展进一步研究。”此外,丛欢表示,碳纳米管的精确合成至今还是材料科学领域前沿的重要科学问题,这类分子作为碳纳米管的最小结构单元得到可控的大量制备,为课题组进一步研究利用有机合成手段合成更复杂的碳基纳米材料,甚至是碳纳米管的精确全合成方面奠定了良好的工作基础。

(消息来源:中国科学报)