

米谷蛋白-小麦阿拉伯木聚糖复合水凝胶性能研究

边鑫, 付瑶, 马春敏, 杨杨, 王艳, 刘晓飞, 王冰, 张光, 张娜*

(哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150028)

摘要: **目的** 探究不同米谷蛋白与阿拉伯木聚糖浓度对二者复合水凝胶性质的影响。**方法** 通过热处理与漆酶诱导复合处理使得米谷蛋白中的酪氨酸与小麦阿拉伯木聚糖链上的阿魏酸共价交联形成复合水凝胶。比较不同浓度米谷蛋白及阿拉伯木聚糖对复合水凝胶硬度、流变、持水性及溶胀特性的影响。**结果** 随着米谷蛋白质量浓度从 130 mg/mL 增加至 160 mg/mL, 阿拉伯木聚糖质量浓度从 5 mg/mL 增加至 25 mg/mL, 其复合凝胶的持水性能分别增大到原来的 1.11 倍和 1.14 倍, 溶胀性能分别增大至原来的 2.31 倍和 2.37 倍。流变学频率扫描结果显示, 随着米谷蛋白及阿拉伯木聚糖浓度的增加, 凝胶的 G' 和 G'' 均增大, 促进了凝胶三维网络结构的形成, 增强了复合体系的黏弹性, 其凝胶硬度也显著提高了 2.74 倍和 5.28 倍, 粒径分布及 Zeta 电位显示出复合体系稳定性逐渐增强。但当二者质量浓度达到一定限度(160 mg/mL、25 mg/mL)后, 其持水与溶胀特性则略有降低。**结论** 高浓度米谷蛋白与阿拉伯木聚糖所制备的复合水凝胶具有较高的力学性能与保水性能, 本研究为该水凝胶在食品领域的应用提供了理论基础。

关键词: 米谷蛋白; 小麦阿拉伯木聚糖; 复合水凝胶; 性能

Study on the properties of rice gluten-wheat arabinoxylan composite hydrogel

BIAN Xin, FU Yao, MA Chun-Min, YANG Yang, WANG Yan,
LIU Xiao-Fei, WANG Bing, ZHANG Guang, ZHANG Na*

(College of Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of different concentrations of rice glutenin and arabinoxylan on the properties of their composite hydrogels. **Methods** The composite hydrogels were formed by covalent cross-linking of tyrosine in rice glutenin and ferulic acid on wheat arabinoxylan chains through a combination of heat treatment and laccase-induced treatment. The effects of different concentrations of rice glutenin and arabinoxylan on the hardness, rheology, water-holding and swelling properties of the composite hydrogels were compared. **Results** As the mass concentration of rice glutenin was increased from 130 mg/mL to 160 mg/mL and that of arabinoxylan was increased from 5 mg/mL to 25 mg/mL, the water-holding properties of the composite hydrogels were increased to 1.11 and 1.14 times of the original ones, respectively. The swelling properties increased to 2.31 and 2.37 times of the original ones, respectively. The rheological frequency scanning results showed that the G' and G'' of the gel increased with the increase of the concentration of rice glutenin and arabinoxylan. The formation

基金项目: 国家重点研发计划重点项目(2021YFD2100902-3)、国家自然科学基金项目(32072258)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2021YFD2100902-3), and the National Natural Science Foundation of China (32072258)

*通信作者: 张娜, 博士, 教授, 主要研究方向为谷物化学与粮食高值化利用。E-mail: foodzhangna@163.com

*Corresponding author: ZHANG Na, Ph.D, Professor, College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, 1 Xuehai Street, Songbei District, Harbin 150028, China. E-mail: foodzhangna@163.com

of the three-dimensional network structure of the gel was promoted and the viscoelasticity of the composite system was enhanced. Its gel hardness was also significantly increased by 2.74 and 5.28 times. Particle size distribution and Zeta potential showed that the stability of the composite system was gradually enhanced. However, when the mass concentration of both reached a certain limit (160 mg/mL, 25 mg/mL), their water holding and swelling properties were slightly reduced. **Conclusion** The composite hydrogel prepared by high concentration of rice glutenin and arabinoxylan has high mechanical properties and water retention properties, which provides a theoretical basis for the application of this hydrogel in the food field.

KEY WORDS: rice gluten; wheat arabinoxylan; composite hydrogel; properties

0 引言

大米是我国重要的主粮之一, 在大米加工过程中由于米粒水分含量过低, 导致研磨过程中产生碎米, 而碎米品相不佳无法作为商品流通市场, 常用作饲料或废料丢弃, 造成稻米资源的浪费。因此, 提高碎米利用率是十分必要的。碎米的成分与普通大米基本相同, 它们具有相似的物理和化学性质且价格低廉, 是产品生产的良好资源^[1]。米谷蛋白作为碎米中的主要蛋白质, 因其低致敏性和高消化率而成为公认的优质植物蛋白, 其氨基酸比例符合世界卫生组织和粮食及农业组织(World Health Organization/Food and Agriculture Organization, WHO/FAO)推荐的理想模型。米谷蛋白的加工利用以及米谷蛋白相关营养健康产品的开发, 在食品领域也受到研究者的广泛关注^[2]。尤其在加热时的凝胶特性是其在食品加工中非常重要的功能特性, 并对产品的质量及感官特性影响显著。然而, 米谷蛋白在食品加工中的应用受到浓度、pH、离子强度等加工条件的影响, 导致其凝胶性能下降, 因此有必要改进并提高其凝胶性能以扩大应用范围^[3]。

研究发现, 多糖、胶体等物质的添加可以促进蛋白凝胶特性的提升。阿拉伯木聚糖(arabinoxylan, AX)是一类非淀粉多糖, 因其具有益生元活性、改善脂质和葡萄糖代谢的能力以及免疫调节活性等功能特性而在食品、医药领域受到广泛关注^[4-5]。FANG 等^[6]研究发现酪蛋白与支链度最低的 AX 的结合可以形成具有更致密网络结构的复合水凝胶, 并具有较强的凝胶强度、较好的保水性和表没食子儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)负载能力。而水凝胶作为一种多孔的三维交联聚合物网络, 可以保留大量的水分或生物流体, 可作为生物活性物质递送的基质且具有潜在的应用前景。近年来, 包括蛋白质和多糖在内的天然聚合物制备的水凝胶因其低毒、可食性、生物相容性和生物降解性而在功能性食品中备受关注^[7-9]。因此, 随着水凝胶应用领域的拓宽, 对其性能提出了更高的要求, 开发性能优良的复合水凝胶已成为学者们研究的热点, 对于提升水凝胶力学性能的方法研究也具有重大意义。例如 WANG 等^[10]通过漆酶诱导与热处理复合制备米谷蛋白/甜

菜果胶复合凝胶, 其流变、质构和持水性能均显著提高, 并且由于甜菜果胶和钙离子的加入增强了米谷蛋白分子之间的疏水作用, 从而提高了米谷蛋白的凝胶性能。SHI 等^[4]研究发现在鱼胶/多糖复合物中, 添加多糖后鱼胶的机械性能(凝胶强度和阻隔性能)和生物学功能得到显著改善。证实了与单一材料水凝胶相比, 蛋白质和多糖的相互作用可形成具有更好凝胶性能的复合水凝胶。研究表明, 麦麸可以作为生产 AX 的重要原料^[11], 基于此, 本研究以米谷蛋白与麦麸阿拉伯木聚糖为原料制备复合水凝胶, 探究了二者浓度对复合水凝胶硬度、流变、持水性及溶胀特性的影响, 旨在提升复合水凝胶的力学性能, 为其在食品领域的进一步研究提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

碎米(米谷蛋白含量占 7%~8%, 黑龙江省和粮农业有限公司); 小麦麦麸(济南鑫宏化工有限公司); 氯化钠、无水乙醇(分析纯, 合肥光复科技生物有限公司); 氢氧化钠(分析纯, 天津阿尔法生物科技有限公司); 正己烷(分析纯, 天津富强生物技术有限公司); 漆酶(6 U/g, 北京索莱宝科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

PHS-2FpH 计(上海仪电科学仪器有限公司); LKTC-B1-T 数显恒温水浴锅(广州光华仪器制造有限公司); SCIENTZ-12N 冷冻干燥机(上海新立生物技术有限公司); TDL5M 离心机(湖北柯达科学仪器有限公司); MCR102 流变仪(上海恪瑞仪器科技有限公司); RS-FS1406 多功能粉碎机(合肥荣事达小家电有限公司); TMS-Touch250 质构仪(美国食品科技公司); HNB-5001 粒径分析仪(厦门森倍科技有限公司); JJ224BC 型电子天平(精度 0.1 mg, 常熟市双杰测试仪器厂)

1.3 方法

1.3.1 大米米谷蛋白的制备

大米米谷蛋白的制备参考王亚茹^[12]的方法, 碎米经粉碎后磨成米粉, 后在 25°C 下以 1:4 (g:mL) 比例加入正己

烷并振荡 4 h, 后静置 1 h, 除去上清液, 风干 12 h, 过 60 目筛得到脱脂米粉。将脱脂米粉以 1:10 (g:mL) 料液比添加蒸馏水搅拌 2 h 并在 4000 r/min 下离心 15 min, 弃去上清液。沉淀物与 5% (m:V) 的 NaCl 以 1:10 (g:mL) 料液比在室温下搅拌 2 h, 4000 r/min 下离心 15 min, 所得沉淀与质量分数 70% 乙醇以 1:10 (g:mL) 料液比在室温下搅拌 2 h, 4000 r/min 下离心 15 min, 所得沉淀与 0.05 mol/L 的 NaOH 以 1:10 (g:mL) 料液比在室温下搅拌 2 h, 4000 r/min 下离心 15 min。后将上清液用 1 mol/L 盐酸溶液调 pH 至 4.8, 在室温下静置 1 h 后 4000 r/min 下离心 15 min, 将所得沉淀进行冷冻干燥, 研磨成粉并过 60 目筛后备用。

1.3.2 小麦阿拉伯木聚糖的制备

小麦阿拉伯木聚糖的制备参考王立博等^[13]的方法。先将麦麸粉碎后过 30 目筛, 将所得麦麸粉与蒸馏水按 1:4 (g:mL) 比例混合, 沸水浴 30 min 后将温度降低至 85°C, 后向料液混合物中添加适量 α -淀粉酶以去除淀粉。过滤并保留沉淀, 用沸水洗涤 4 次后在 75°C 烘箱中干燥 4 h。烘干后样品与 0.5 mol/L NaOH 溶液按 1:15 (g:mL) 料液比混合, 并在 25°C 下磁力搅拌 2 h。后将混合液在 4000 r/min 下离心 20 min, 留上清液并用 4 mol/L HCl 调节其 pH 至 4.3, 之后在 4000 r/min 下离心 15 min 并收集上清液, 缓慢注入原来体积 3 倍的无水乙醇并搅拌, 后得到白色絮状沉淀。最后使用无水乙醇洗涤 3 次, 过滤后得到沉淀并进行冷冻干燥, 后研磨成粉备用。

1.3.3 米谷蛋白-小麦阿拉伯木聚糖复合水凝胶的制备

复合水凝胶的制备参考苏丹等^[14]的方法。将一定量的米谷蛋白粉加入去离子水混合并搅拌, 同时调节体系 pH 至 9.0, 使米谷蛋白完全溶解。在前期实验发现, 米谷蛋白质量浓度达到 130 mg/mL 时才能形成凝胶, 因此, 本研究制得的米谷蛋白溶液的质量浓度为 130、140、150、160、170 mg/mL。将 10 mL 不同质量浓度的米谷蛋白分别与 150 mg 小麦阿拉伯木聚糖在烧杯中混合并均匀搅拌, 再加入 6 U/g 的漆酶, 在 40°C 水浴锅中加热 2 h, 再将温度调至 90°C 加热 30 min, 制备得到米谷蛋白-阿拉伯木聚糖互穿复合水凝胶。将制备所得水凝胶冷却至室温, 后放入 4°C 冰箱备用。

1.3.4 凝胶硬度的测定

凝胶硬度的参考 WU 等^[15]的方法进行测定。使用 P0.5 探头, 压缩比为 50%, 测试前速度为 2.0 mm/s, 测试速度为 1.0 mm/s, 测试后速度为 1.0 mm/s, 测量高度为 5 mm, 触发力为 5.0 g, 两次测量时间间隔为 3 s, 各处理组反复进行 3 次凝胶硬度测试。

1.3.5 流变特性的测定

流变特性参考 WANG 等^[10]的方法进行测定。将水凝胶放置在流变仪的平板上, 平板间距设置为 1.0 mm。用刮刀去除外板上多余的样品, 采用频率扫描模式, 频率设为 0.01~10.00 Hz, 应力为 0.5%, 测试温度 25°C, 测定凝胶在频率范围内的储能模量(G')、损耗模量(G'')。

1.3.6 持水性的测定

持水性(water holding capacity, WHC)参考王可尧等^[16]的方法测定。将复合凝胶称重后于-20°C下冷冻 24 h, 再进行冷冻干燥后称重。计算按公式(1):

$$\text{WHC}/\% = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \quad (1)$$

式中: m_1 —样品冷冻前质量(g); m_0 —冻干后质量(g)。

1.3.7 溶胀特性的测定

溶胀特性参考任艳艳等^[17]的方法进行测定。将水凝胶样品放入袋子中(带 400 个网格的滤布)。然后在室温下完全浸入盛有 100 mL 去离子水的烧杯中, 24 h 后称量水凝胶的重量。凝胶的溶胀率(swelling rate, SR)计算按公式(2):

$$\text{SR}/(\text{g/g}) = \frac{W_a - W_0}{W_0} \quad (2)$$

式中: W_a —水凝胶质量(g); W_0 —初始水凝胶的质量(g)。

1.3.8 平均粒径和 Zeta 电位的测定

水凝胶样品的粒径分布和 Zeta-电位通过粒径分析仪进行测定。将冷冻干燥的水凝胶样品分散在磷酸缓冲液(pH 7.0)中制备溶液并进行测定。

1.4 数据处理

以上指标均进行 3 次平行实验, 所得结果使用 Origin 2018 软件绘制坐标图。采用 SPSS 20 软件处理数据并进行方差和显著性分析。

2 结果与分析

2.1 阿拉伯木聚糖添加量对复合水凝胶性能的影响

经前期实验发现, 米谷蛋白质量浓度在 130 mg/mL 下可形成凝胶, 因此, 在此基础上对阿拉伯木聚糖浓度进行改变, 探究 5~30 mg/mL 阿拉伯木聚糖质量浓度对该米谷蛋白浓度下复合水凝胶性能的影响。

2.1.1 阿拉伯木聚糖浓度对复合水凝胶硬度的影响

随着阿拉伯木聚糖质量浓度的增加(5~30 mg/mL), 复合水凝胶的凝胶硬度显著上升(73.42~366.80 gf), 提高了 5.28 倍。可能是由于阿拉伯木聚糖的加入为米谷蛋白凝胶后提供了更多的阿魏酸, 阿拉伯木聚糖浓度越高, 米谷蛋白中酪氨酸与阿拉伯木聚糖中阿魏酸的相互作用越强, 从而增强复合水凝胶硬度, 提高了蛋白凝胶网络结构的刚度^[18]。而阿拉伯木聚糖是一种天然中性多糖, 其自身所拥有的网络结构可以在蛋白网络结构中起到功能替代作用, 使凝胶颗粒分布更均匀, 更有利于均匀的网络的形成, 也使复合凝胶网络结构更加牢固^[19]。另外, 静电相互作用作为蛋白质多糖之间的主要相互作用, 其复合物具有比单一蛋白质和多糖更高效的功能特性^[20]。因此, 随着阿拉伯木聚糖浓度的增加, 使阿拉伯木聚糖与米谷蛋白间静电相互作用加强并形成连接型凝胶, 米谷蛋白/阿拉伯木聚糖双网凝胶质构特性显著提高。

2.1.2 阿拉伯木聚糖浓度对复合水凝胶流变性能的影响

米谷蛋白-阿拉伯木聚糖复合水凝胶流变性能的变化,主要包括储能模量(G')和损耗模量(G'')。储能模量(G')作为代表提高凝胶三维网络结构稳定性的一种参数,描述了凝胶的弹性特性。损耗模量(G'')则描述了凝胶的黏性特性^[21]。图 1、2 总结了不同阿拉伯木聚糖浓度下米谷蛋白-阿拉伯木聚糖复合水凝胶 G' 和 G'' 的变化。在 0.01~10.00 Hz 范围内,弹性模量对频率的依赖性较大,加入不同质量浓度阿拉伯木聚糖(5~30 mg/mL)复合水凝胶样品 G' 始终大于 G'' ,表明所有样品均偏向于凝胶性结构^[22]。在 0.01~10.00 Hz 范围内随着频率的增大,米谷蛋白-阿拉伯木聚糖凝胶的 G' 与 G'' 均逐渐增大。这可能是由于随着阿拉伯木聚糖浓度的增加,促进了米谷蛋白三维网络结构的形成,从而增加了整

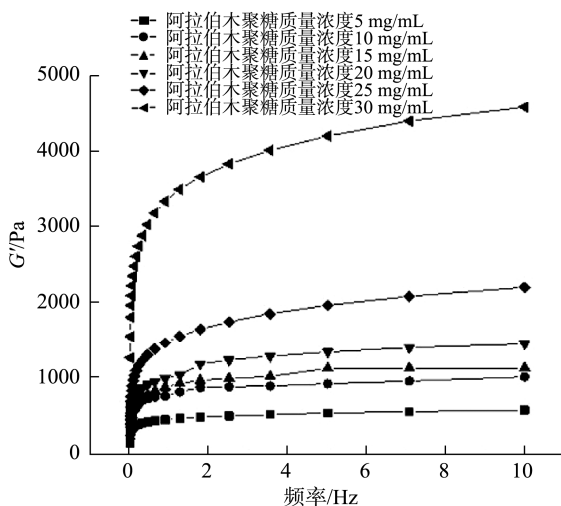


图 1 不同阿拉伯木聚糖质量浓度对复合水凝胶 G' 影响

Fig.1 Effects of different arabinosyln mass concentrations on G' of composite hydrogel

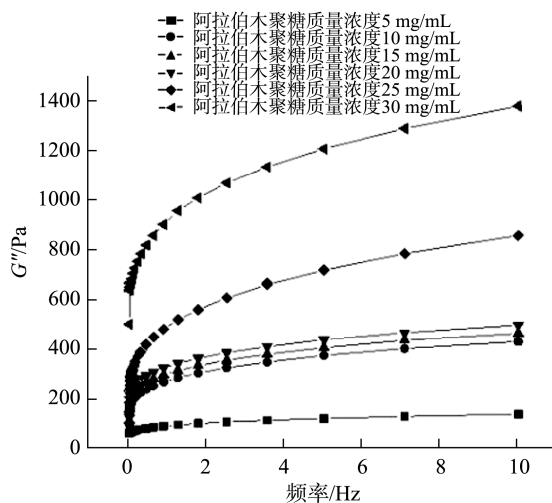


图 2 不同阿拉伯木聚糖质量浓度对复合水凝胶 G'' 的影响

Fig.2 Effects of different arabinosyln mass concentrations on G'' of composite hydrogel

个体系的黏弹性,使凝胶流变特性得到改善,即阿拉伯木聚糖浓度越大,复合水凝胶的流变性能越好^[23]。另外,多糖对于蛋白质凝胶具有空间位阻效应,多糖的加入能显著增加蛋白质/多糖体系中蛋白质的浓度,使其形成黏弹性更强的凝胶^[18]。

2.1.3 阿拉伯木聚糖浓度对复合水凝胶持水性的影响

衡量蛋白质与水的结合能力的一个重要标志是持水能力,其主要取决于水分子与蛋白质之间的氢键和静电相互作用。对不同阿拉伯木聚糖质量浓度(5~30 mg/mL)下复合水凝胶的持水性进行研究,随着阿拉伯木聚糖质量浓度从 5 mg/mL 增加至 25 mg/mL,其复合凝胶的持水性能增大到原来的 1.14 倍,而质量浓度达到 25 mg/mL 之后则略有降低。这可能是由于阿拉伯木聚糖作为一种亲水胶体,其本身具有良好的持水性能,能够增大复合凝胶网络的持水性。而在蛋白质/多糖凝胶体系中,添加低浓度多糖,可以保持或增加凝胶的持水性。然而,当质量浓度超过 25 mg/mL 时,凝胶持水性可能会受到多糖与蛋白之间某种不相容性的影响,而削弱复合凝胶网络,导致其持水性下降^[23]。KHALESII 等^[24]发现添加了 0.3% 树胶的乳清蛋白凝胶显著增加了其持水性能。但当树胶的浓度增加到 0.6% 时,持水性下降。

2.1.4 阿拉伯木聚糖浓度对复合水凝胶溶胀性的影响

溶胀性是蛋白凝胶的另一个重要功能特性,反映了蛋白凝胶内部的肽链、分子间作用力等形成凝胶网络的强、弱与紧密程度。对不同阿拉伯木聚糖质量浓度(5~30 mg/mL)下复合水凝胶的溶胀性进行研究,随着阿拉伯木聚糖质量浓度从 5 mg/mL 增加至 25 mg/mL,其复合凝胶的溶胀性能增大至原来的 2.37 倍,而质量浓度达到 25 mg/mL 之后则下降(14.07~12.11 g/g)。可能的原因是分子间的静电排斥会引起分子链之间的排斥,凝胶网络空间增大,继而增加溶胀率^[25]。更重要的是,溶胀率与凝胶的网络密度密切相关^[26],水主要通过凝胶网络中的微孔和毛细通道渗透到凝胶的内部。而当阿拉伯木聚糖浓度持续增大,使复合水凝胶具有致密的空间网络结构时,凝胶中具有较少或者较小的凝胶孔隙,则会导致溶胀率降低。

2.1.5 阿拉伯木聚糖浓度对复合水凝胶粒径分布及 Zeta 电位的影响

研究发现,蛋白质与多糖的比例对于控制相互作用的生物聚合物之间的电荷平衡至关重要^[27]。不同阿拉伯木聚糖浓度对复合水凝胶粒径及电位的影响如图 3 所示。由图 3(a)可知,复合水凝胶粒径随着阿拉伯木聚糖浓度增大呈现先降低后升高的趋势,阿拉伯木聚糖质量浓度为 25 mg/mL 时凝胶粒径最小,说明在此浓度下的水凝胶颗粒分布均匀,体系较稳定。由图 3(b)可知,添加不同质量浓度的阿拉伯木聚糖的水凝胶电位均为负,均带有负电荷。随着阿拉伯木聚糖浓度的增加,阿拉伯木聚糖与米谷蛋白间静电相互作用加强,水凝胶的电位绝对值呈现先增加的趋势。阿拉伯木聚糖质量浓

度达到 25 mg/mL 时, 水凝胶的电位绝对值最大, 液滴表面所带负电荷最多, 表明在该浓度下复合水凝胶颗粒较稳定, 复合体系稳定性逐渐增强。在低浓度下, 液滴之间的静电斥力足以克服静电引力, 抑制液滴聚集。而随着浓度继续升高, 电位绝对值逐渐降低, 表面所带电荷逐渐减少, 表明高浓度可能不利于复合体系的稳定。

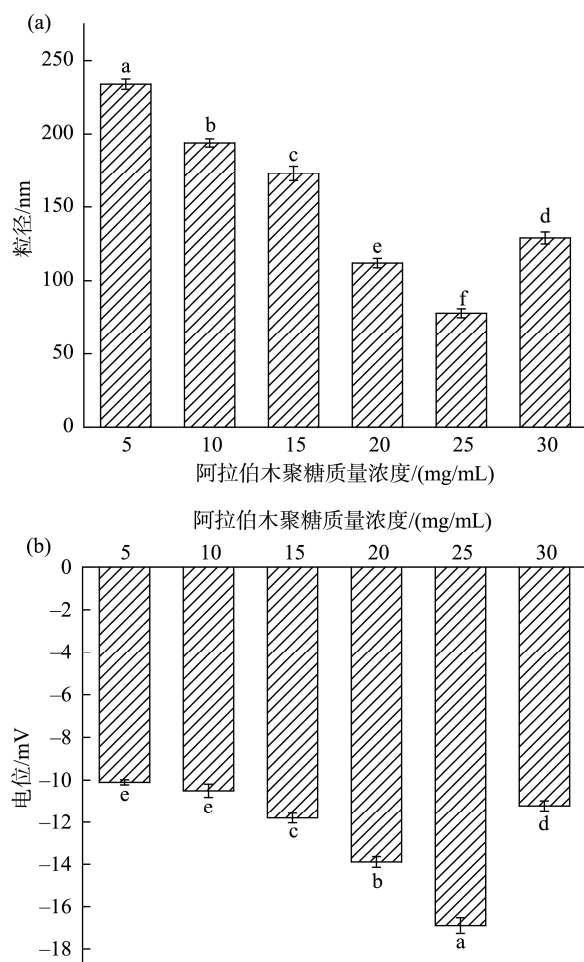


图 3 不同阿拉伯木聚糖质量浓度对复合水凝胶粒径 (a) 和电位 (b) 的影响

Fig.3 Effects of different arabinoxylan mass concentrations on particle size (a) and potential (b) of composite hydrogels

2.2 米谷蛋白浓度对复合水凝胶的影响

经以上实验发现, 阿拉伯木聚糖质量浓度为 25 mg/mL 时复合水凝胶拥有较好的力学性能及持水性。因此, 在此基础上对复合凝胶中米谷蛋白浓度进行改变, 探究 130~170 mg/mL 米谷蛋白质量浓度对该阿拉伯木聚糖浓度下的复合水凝胶性能的影响。

2.2.1 米谷蛋白浓度对复合水凝胶硬度的影响

蛋白质浓度是影响复合凝胶质构特性的重要因素。随着米谷蛋白质量浓度的增加(130~170 mg/mL), 复合水凝胶硬度逐渐增大(68.4~191.0 gf), 显著提高了 2.74 倍。且在

160 mg/mL 时趋于平缓。这可能是由于复合凝胶经热处理和漆酶共制备时, 引起水分蒸发而使凝胶硬度提高所致^[28]。且随米谷蛋白浓度的升高, 蛋白质分子之间发生接触, 使二者交联的几率增大, 蛋白质分子之间的疏水键、二硫键的结合程度提高, 从而促进了凝胶网络结构和更加紧密的网状结构的形成, 复合水凝胶硬度更大^[29]。

2.2.2 米谷蛋白浓度对复合水凝胶流变性能的影响

大量研究发现多糖与蛋白复配凝胶性能会受到浓度、pH、离子强度等的影响^[23]。图 4、5 总结了不同阿拉伯木聚糖溶度下米谷蛋白-阿拉伯木聚糖复合水凝胶储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 的变化。按照蛋白热凝胶理论模型, 无论高浓度蛋白溶液还是低浓度蛋白溶液均可在特定温度下生成可溶于水的聚合物, 而低蛋白浓度凝胶继续升温后, 它的可溶性聚合物将逐渐消失, 因而被解离为多肽, 并最终不能形

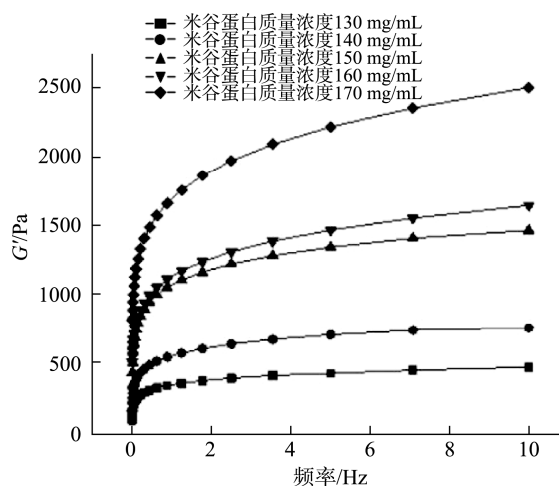


图 4 不同米谷蛋白质量浓度对复合水凝胶储存模量 (G') 影响
Fig.4 Effects of different mass concentrations of rice glutenin on storage modulus (G') of composite hydrogel

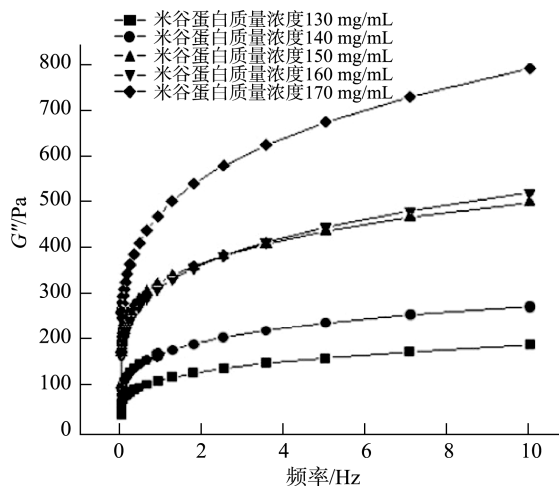


图 5 不同米谷蛋白质量浓度对复合水凝胶 G'' 影响
Fig.5 Effects of different mass concentrations of rice glutenin on G'' of composite hydrogel

成凝胶^[30-32]。相反,高浓度的溶液则呈现出不同的特性,它会进一步凝聚并形成凝胶结构,促进了凝胶三维网络结构的形成,使结构更加稳定^[33-34]。米谷蛋白质量浓度在 130~170 mg/mL 范围时复合水凝胶表现出高度的弹性,其 G' 值始终高于 G'' 值。在 0.01~10.00 Hz 频率范围时,随着米谷蛋白浓度的增加,复合水凝胶中米蛋白的凝胶链数量逐渐增加,导致凝胶的 G' 和 G'' 均呈现逐渐上升的趋势。

2.2.3 米谷蛋白浓度对复合水凝胶持水性的影响

对不同米谷蛋白质量浓度(130~170 mg/mL)下复合水凝胶的持水性进行研究,复合水凝胶持水性随米谷蛋白浓度的增大而升高,从 85.87% 增加至 95.34%, 是原来的 1.11 倍。这可能是由于蛋白质凝胶的网状结构为蛋白质-蛋白质、蛋白质-溶剂的共同作用以及多肽链之间的引力和斥力的影响而达到平衡。在蛋白质浓度较高时,与水分子间氢键形成能力较强,其能保留的水分也较多^[18]。另外,有研究表明,相对于低蛋白浓度时形成的粗大不规则网孔结构凝胶而言,高蛋白浓度时网络凝胶结构更为光滑致密,毛细管虹吸效果更为明显,因此可以保留较多水分^[25,35]。

2.2.4 米谷蛋白浓度对复合水凝胶溶胀度的影响

水凝胶是亲水性聚合物网络,能够吸收大量的水。对不同米谷蛋白质量浓度(130~170 mg/mL)下复合水凝胶的溶胀性进行研究,复合水凝胶溶胀度随米谷蛋白浓度的增大而升高,增大至原来的 2.31 倍,但质量浓度达到 160 mg/mL 之后略微降低。可能的原因是分子间的静电排斥会引起分子链之间的排斥,凝胶网络空间增大,继而增加凝胶溶胀率^[36]。而当米谷蛋白浓度不断上升,分子链间的相互作用不断增强,包括范德华力,分子间氢键以及交联剂和蛋白肽链之间化学键之间的作用力,它们之间形成致密的凝胶网络^[37]。这就增加了溶剂在凝胶网络中所受分子链作用力的影响,使复合凝胶溶胀率降低。

2.2.5 米谷蛋白浓度对复合水凝胶粒径分布及 Zeta 电位的影响

不同米谷蛋白浓度对复合水凝胶粒径及电位的影响如图 6 所示。由图 6(a)可知,复合水凝胶粒径随着米谷蛋白浓度增大呈现先降低后升高的趋势,米谷蛋白质量浓度为 160 mg/mL 时凝胶粒径最小,说明在此浓度下的水凝胶颗粒分布均匀,体系较稳定。由图 6(b)可知,随着米谷蛋白浓度的增加,水凝胶的电位绝对值呈现升高的趋势,增加了在液滴之间提供强静电排斥力的负电荷量,从而增加了分子之间的空间位阻效应。因此,质量浓度达到 160 mg/mL,样品表现出更高的 Zeta 电位绝对值和更小的粒径。此时液滴表面所带负电荷最多,表明在该浓度米谷蛋白使得水凝胶颗粒比较稳定,复合体系稳定性逐渐增强^[38]。随着米谷蛋白浓度进一步增加,电位绝对值降低,表面所带电荷逐渐减少,表明过高浓度的米谷蛋白添加到水凝胶中可能不利于复合水凝胶的稳定^[39]。

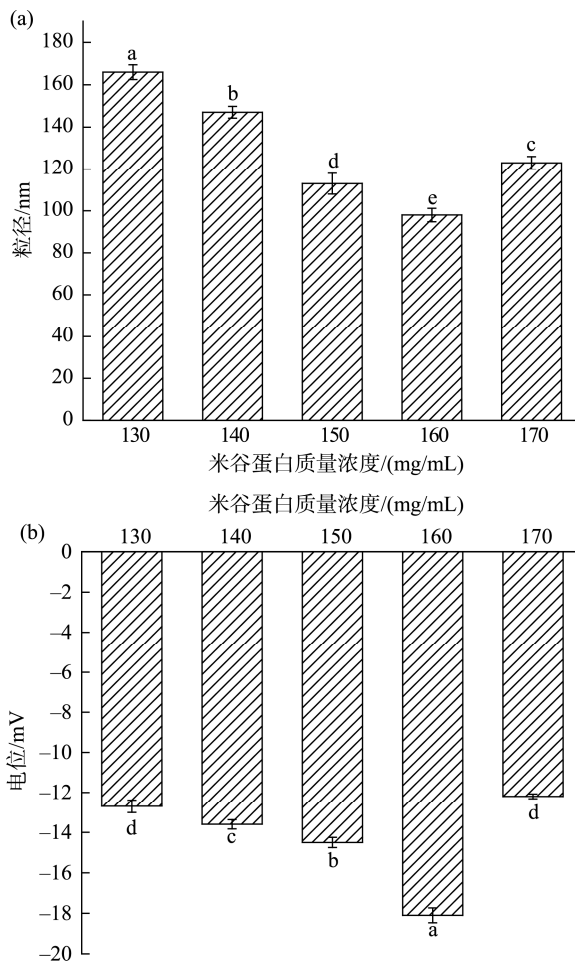


图 6 不同米谷蛋白质量浓度对复合水凝胶粒径(a)和电位(b)的影响

Fig.6 Effects of different glutenin mass concentrations on particle size (a) and potential (b) of composite hydrogels

3 结论

通过对米谷蛋白-小麦阿拉伯木聚糖复合水凝胶的制备及性能研究发现,一方面,随着阿拉伯木聚糖的加入及其浓度的增大,增强了蛋白中酪氨酸与阿拉伯木聚糖中阿魏酸的相互作用。另一方面,米谷蛋白浓度的提高也增大了蛋白质分子间的交联程度,提高了其分子间的疏水键、二硫键的结合程度,从而促进了复合水凝胶更加紧密的网状结构的形成。随二者质量浓度的提高,制备所得复合水凝胶拥有更优的持水、溶胀、质构、流变性能及良好的稳定性。但当二者质量浓度达到一定限度(160 mg/mL、25 mg/mL)后,其持水与溶胀特性略有降低。综上所述,改变米谷蛋白和阿拉伯木聚糖浓度对复合水凝胶特性具有积极的影响,表现出良好的力学性能及保水能力,为米谷蛋白凝胶在新型食品应用中的高要求

提供了坚实的理论基础。

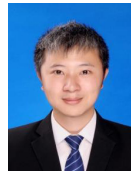
参考文献

- [1] XIAO H, YANG F, LIN Q, *et al.* Preparation and characterization of broken-rice starch nanoparticles with different sizes [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 160: 437–445.
- [2] 赵萌. 大米谷蛋白溶解性与稳定性的改善及其应用研究[D]. 南京: 南京财经大学, 2021.
- ZHAO M. Improvement of solubility and stability of rice gluten and its application research [D]. Nanjing: Nanjing University of Finance and Economics, 2021.
- [3] LIU K, CHEN YY, ZHA XQ, *et al.* Research progress on polysaccharide/protein hydrogels: Preparation method, functional property and application as delivery systems for bioactive ingredients [J]. *Food Res Int*, 2021, 147: 110542.
- [4] SHI XD, HUANG JJ, WU JL, *et al.* Fabrication, interaction mechanism, functional properties, and applications of fish gelatin-polysaccharide composites: A review [J]. *Food Hydrocolloid*, 2022, 122: 107106.
- [5] 刘成龙, 殷丽君, 陈复生, 等. 阿拉伯木聚糖凝胶的制备与应用研究进展[J]. *食品科技*, 2016, 41(11): 214–218.
- LIU CL, YIN LJ, CHEN FS, *et al.* Research progress in preparation and application of arabinoxylan gel [J]. *Food Sci Technol*, 2016, 41(11): 214–218.
- [6] FANG S, LIU W, ZHANG Y, *et al.* Effect of arabinoxylan amount and molecular structure on the microstructure, physicochemical and delivery properties of casein/arabinoxylan composite hydrogels [J]. *Food Hydrocolloid*, 2023, 146: 109216.
- [7] 太敏瑞, 蔡泓滢, 李瑞, 等. 多糖-蛋白质复合水凝胶研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(3): 291–297.
- TAI MR, CAI HY, LI R, *et al.* Research progress of polysaccharide protein composite hydrogel [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(3): 291–297.
- [8] BEALER EJ, ONISSEMA-KARIMU S, RIVERA-GALLETI A, *et al.* Protein-polysaccharide composite materials: Fabrication and applications [J]. *Polym*, 2020, 12(2): 464.
- [9] BENICHO A, ASERIN A, GARTI N. Protein-polysaccharide interactions for stabilization of food emulsions [J]. *J Dispersion Sci Technol*, 2002, 23(1–3): 93–123.
- [10] WANG YR, YANG Q, LI-SHA YJ, *et al.* Structural, gelation properties and microstructure of rice glutelin/sugar beet pectin composite gels: Effects of ionic strengths [J]. *Food Chem*, 2021, 346: 128956.
- [11] WANG J, SUN B, LIU Y, *et al.* Optimisation of ultrasound-assisted enzymatic extraction of arabinoxylan from wheat bran [J]. *Food Chem*, 2014, 150: 482–488.
- [12] 王亚茹. 大米谷蛋白的改性、热聚集行为及其凝胶特性和应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
- WANG YR. Study on Modification, thermal aggregation behavior, gel properties and application of rice glutenin [D]. Hefei: Hefei Polytechnic University, 2020.
- [13] 王立博, 陈复生, 殷丽君, 等. 小麦阿拉伯木聚糖水凝胶结构及流变特性[J]. *食品科学*, 2017, 38(13): 41–46.
- WANG LB, CHEN FS, YIN LJ, *et al.* Structure and rheological properties of wheat arabinoxylan hydrogel [J]. *Food Sci*, 2017, 38(13): 41–46.
- [14] 苏丹, 杨杨, 范婧, 等. 米蛋白-海藻酸钠互穿网络水凝胶的制备及性能表征[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(13): 56–62.
- SU D, YANG Y, FAN J, *et al.* Preparation and characterization of rice protein sodium alginate interpenetrating network hydrogel [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(13): 56–62.
- [15] WU C, MCCLEMENTS DJ, HE M, *et al.* Preparation of okara cellulose hydrogels using ionic liquids: Structure, properties, and performance [J]. *J Mol Liq*, 2021, 331: 115744.
- [16] 王可尧, 任仙娥, 杨锋, 等. 大豆和豌豆分离蛋白复合热促凝胶特性的研究[J]. *中国调味品*, 2022, 47(10): 7–11.
- WANG KR, REN XE, YANG F, *et al.* Study on the characteristics of compound heat promoted gel of soybean and pea protein isolate [J]. *China Cond*, 2022, 47(10): 7–11.
- [17] 任艳艳. κ -卡拉胶/魔芋葡甘聚糖复合水凝胶机械性能强化与表征[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
- REN YY. κ -mechanical properties enhancement and characterization of carrageenan/konjac glucomannan composite hydrogel [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020.
- [18] 陈浩. 基于共价交联方式改善甜菜果胶乳化和凝胶性质的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
- CHEN H. Study on improving emulsification and gel properties of beet pectin based on covalent crosslinking [D]. Beijing: China Agricultural University, 2016.
- [19] ROBERT B, CHENTHAMARA D, SUBRAMANIAM S. Fabrication and biomedical applications of arabinoxylan, pectin, chitosan, soy protein, and silk fibroin hydrogels via laccase-ferulic acid redox chemistry [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 201: 539–556.
- [20] RIBEIRO EF, MORELL P, NICOLETTI VR, *et al.* Protein-and polysaccharide-based particles used for Pickering emulsion stabilisation [J]. *Food Hydrocolloid*, 2021, 119: 106839.
- [21] MITCHELL JR. Rheology of gels [J]. *J Texture Stud*, 1976, 7(3): 313–339.
- [22] DENG C, LIU Y, LI J, *et al.* Diverse rheological properties, mechanical characteristics and microstructures of corn fiber gum/soy protein isolate hydrogels prepared by laccase and heat treatment [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 76: 113–122.
- [23] CORTEZ-TREJO MC, GAYTÁN-MARTÍNEZ M, REYES-VEGA ML, *et al.* Protein-gum-based gels: Effect of gum addition on microstructure, rheological properties, and water retention capacity [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 116: 303–317.
- [24] KHALESİ H, EMADZADEH B, KADKHODAE R, *et al.* Effect of Persian gum on whey protein concentrate cold-set emulsion gel: Structure and rheology study [J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 125: 17–26.
- [25] YAN W, YIN L, LI J, *et al.* Development of corn fiber gum-soybean protein isolate double network hydrogels through synergistic gelation [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2020, 13(3): 511–521.

- [26] YAN J, JIA X, YAN W, *et al.* Double-network hydrogels of corn fiber gum and soy protein isolate: Effect of biopolymer constituents and pH values on textural properties and microstructures [J]. *Foods*, 2021, 10(2): 356.
- [27] LE XT, RIOUX LE, TURGEON SL. Formation and functional properties of protein-polysaccharide electrostatic hydrogels in comparison to protein or polysaccharide hydrogels [J]. *Adv Colloid Interf Sci*, 2017, 239: 127–135.
- [28] FENG L, JIA X, ZHU Q, *et al.* Investigation of the mechanical, rheological and microstructural properties of sugar beet pectin/soy protein isolate-based emulsion-filled gels [J]. *Food Hydrocolloid*, 2019, 89: 813–820.
- [29] 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 Z. Study on texture characteristics of soy protein isolate anionic polysaccharide composite gel [J]. *Grain Oil Process*, 2010, (9): 133–136.
- [30] VANDEN-BERG L, ROSENBERG Y, VAN BOEKEL MAJS, *et al.* Microstructural features of composite whey protein/polysaccharide gels characterized at different length scales [J]. *Food Hydrocolloid*, 2009, 23(5): 1288–1298.
- [31] OZEL B, CIKRIKCI S, AYDIN O, *et al.* Polysaccharide blended whey protein isolate-(WPI) hydrogels: A physicochemical and controlled release study [J]. *Food Hydrocolloid*, 2017, 71: 35–46.
- [32] CHEN H, GAN J, JI A, *et al.* Development of double network gels based on soy protein isolate and sugar beet pectin induced by thermal treatment and laccase catalysis [J]. *Food Chem*, 2019, 292: 188–196.
- [33] 杨琴. 花生球蛋白-罗勒籽胶复合凝胶的形成机理、结构性质及应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
YANG Q. Study on the formation mechanism, structural properties and application of peanut globulin basil seed gum composite gel [D]. Hefei: Hefei Polytechnic University, 2021.
- [34] 李梦珂. 多糖—鱼明胶复合体系的凝胶行为及其作用机理探讨[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
LI MK. Study on the gel behavior and mechanism of polysaccharide fish gelatin composite system [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2017.
- [35] 徐瑶. 多糖分子量对蛋白质/多糖静电复合及其食品功能特性影响研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
XU Y. Study on the influence of polysaccharide molecular weight on protein/polysaccharide electrostatic compounding and food functional characteristics [D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2020.
- [36] GAN J, SUN L, GUAN C, *et al.* Preparation and properties of salectan-*soy* protein isolate composite hydrogel induced by thermal treatment and transglutaminase [J]. *Int J Mol Sci*, 2022, 23(16): 9383.
- [37] CAO C, ZHAO S, CHEN J, *et al.* Physical properties and stability of filled hydrogel particles based on biopolymer phase separation: Influence of the ratio of protein to polysaccharide [J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 142: 803–810.
- [38] 朱秀清, 邓筱琪, 李良, 等. 热诱导-自组装大豆蛋白凝胶结构与功能特性构效关系研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(12): 283–292
ZHU XQ, DENG XQ, LI L, *et al.* Study of the relationships between structure and functional properties of heating induction-self-assembly soy protein gels [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(12): 283–292.
- [39] FAN Z, CHENG P, ZHANG P, *et al.* Rheological insight of polysaccharide/protein based hydrogels in recent food and biomedical fields: A review [J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 222: 1642–1664.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



边 鑫, 博士, 讲师, 主要研究方向为谷物加工。

E-mail: bianbian1225@163.com



张 娜, 博士, 教授, 主要研究方向为谷物化学与粮食高值化利用。

E-mail: foodzhangna@163.com