

果胶-蛋白质复合体系形成机制及影响因素

谢晋, 吕健, 王凤昭, 吕明月, 毕金峰*

(中国农业科学院农产品加工研究所 农业农村部农产品加工重点实验室 北京 100193)

摘要 果胶和蛋白质是广泛存在于食品体系中的天然大分子, 果胶和蛋白质复合体系的相行为决定了两者所形成的聚合物的理化特性、宏观质构特征及微观结构。本文综述果胶-蛋白质复合体系的形成机制、影响因素及应用, 旨在构建具有特定微观结构和功能的果胶-蛋白质复合物提供参考。

关键词 果胶; 蛋白质; 相互作用; 复合体系; 应用

文章编号 1009-7848(2024)03-0345-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.03.034

果胶和蛋白质同时存在于食品中, 共同构成食品的微结构, 并显著影响产品质地的形成。果胶-蛋白质复合体系调控质构形成, 是大分子化合物交互作用领域研究的热点。果胶是一种存在于植物细胞壁中的阴离子多糖, 由 α -D-吡喃半乳糖醛酸基通过 α -1,4 糖苷键连接构成主链, 被称为“光滑区”。主链中相隔一定距离嵌入 α -L-鼠李吡喃糖基构成侧链, 此部分被称为“毛发区”。果胶甲酯酶(Pectin Methyl Esterase, PME)能够催化果胶聚半乳糖醛酸(Homogalacturonan, HG)区域发生去甲基化反应^[1]。根据酯化程度(Degree of Methyl Esterification, DM)将果胶分为称为高甲氧基果胶(High Methoxyl Pectin, HMP)(DM>50%)和低甲氧基果胶(Low Methoxyl Pectin, LMP)(DM<50%)^[2]。果胶作为植物细胞的结构物质, 对植物细胞壁的流动性、可延展性和机械强度等至关重要。作为食源性多糖, 果胶的理化特性及基础结构在食品加工过程中的改变, 会显著影响产品的质构品质。果蔬在榨汁过程中释放的 PME 催化 HG 主链, 发生去甲酯化反应, 释放的带负电荷的 HG 易与 Ca^{2+} 相互交联形成不溶性沉淀, 从而破坏果蔬汁稳定性^[3]。此外, 高压会诱导果胶发生解聚、降解、溶解等行为, 侧链区域破碎成的小分子片段促使果胶分子质量分布更为均匀^[4]。果胶类型和 DM 值能够显著影响果胶类及其果胶复合类产品

的溶解性、凝胶性、增稠性和乳化稳定性^[5]。根据果胶的来源、类型、结构功能特性等, 在食品加工中对产品进行调控。

除果胶对食品原料及加工产品质构的贡献外, 蛋白质结构的变化也是加工过程中色、香、味、质构等食品品质变化与形成的重要原因^[6]。蛋白质作为一类复杂的大分子有机物质, 是细胞的主要成分, 也是生命生长和维持机体所必需的营养物质。氨基酸作为蛋白质分子的基本组成单元, 其化学键不同的空间旋转状态导致蛋白质大分子的构象差异, 使蛋白质分子具有极为复杂的空间立体结构。蛋白质分子结构的特殊性使其具有良好的水化性质(持水性、湿润性、膨胀性、黏合性、分散性、溶解性等)、结构性质(胶凝作用、质构化等)、表面性质(表面张力、起泡性、乳化作用等)以及感官性质(混浊度、色泽、风味结合、咀嚼性、爽滑感等)^[7-8]。温度升高有利于蛋白质疏水基团的暴露, 使蛋白更容易与其它物质反应^[9]。高温下蛋白结构容易展开与变形, 与多糖发生美拉德反应。

多组分食品体系和开发新型食品研究过程中, 大多通过构建果胶-蛋白质复合体系来调节和改善食品微结构, 进而提高产品的质构、稳定性、货架期等^[10](表 1)。果胶-大豆蛋白复合体系可以有效改善果胶膜的机械强度和弹性^[11]; 果胶-乳清蛋白复合体系可作为脂肪替代品添加至酸奶中, 有助于酸奶的硬度和流动性的提升^[12]; 利用果胶与蛋白质分子的静电作用将豆腐制成干豆腐, 从而延长豆腐的保质期^[13]。大量研究从蛋白质结构及特性改变的角度出发, 构建果胶-蛋白质食品微

收稿日期: 2023-03-26

基金项目: 国家桃产业技术体系桃加工岗位项目
(CARS-30-5-02)

第一作者: 谢晋, 女, 博士生

通信作者: 毕金峰 E-mail: bjfcaas@126.com

结构,解析并探究加工条件下蛋白质-果胶的相互作用。近年来,越来越多的学者开始关注食品加工过程中果胶结构特性的衍变及其行为在果胶-蛋白质微结构中的作用。基于此,本文综述果胶-蛋白质复合体系的形成机制、影响因素及其应用,旨在构建具有特定微观结构和功能的果胶-蛋白质复合物提供参考,实现食品品质的精准调控,拓宽天然食品配料选择范围,设计特殊功能食品。

1 果胶-蛋白质复合体系的形成机制

“核壳结构”是近年来比较认可的果胶-蛋白质复合体系形成理论。由于果胶和蛋白质在溶液中以带电粒子的形式存在,带正电的蛋白质借助非共价静电吸引力附着于带负电的果胶上,进而形成生物聚合物粒子,以蛋白质为“核”,果胶为“壳”。在对果胶-蛋白质复合体系的 Zeta 电位检测中,可以明显发现复合体系所带电荷为果胶所显示的负电^[14],因此多认为生物聚合物粒子的电特性往往由果胶外壳的电特性决定^[10]。

果胶与蛋白质之间可能通过共价作用、静电作用、疏水作用、氢键、范德华力和空间位阻等相互作用形成不同特性的复合体系,宏观表现为共溶、离散型相分离、结合型相分离 3 种状态^[15]。在非常低的浓度下,果胶和蛋白质以单个分子的形式存在,形成共溶状态的单相溶液。离散型相分离是由大分子间的热力学不相容和容积排斥造成的,当果胶和蛋白质带有相同电荷且达到某个临界浓度时,分子间静电斥力增加,发生相分离,形成两相溶液,一相富含果胶,一相富含蛋白质。结合型相分离是指,当带负电的果胶与带正电的蛋白质之间存在相对较强的吸引力时,两者之间通过静电作用形成可溶性复合物;体系自由能进一步降低,可溶性复合物可能加剧聚集,最终体系形成液-固相分离或者凝聚、沉淀的状态^[16]。也有研究认为,在二者相分离的后期阶段,其中一个或两个相的黏弹性增强,导致其中至少一个相形成凝胶状态,最终形成的凝胶态是由凝胶化和相分离的比率决定的。当两相的凝胶化速度较快时,就会得到具有双连续结构的宏观凝胶;当凝胶化速度较慢时,相分离可以继续,直到黏度最高的相分解成液滴,其结果是黏性或胶凝液滴在连续液

体中悬浮^[17]。此外,当蛋白质和果胶是弱聚电解质时,二者之间的疏水相互作用、氢键和空间斥力等可诱导其通过聚集、凝聚或相分离的形式形成聚合物^[16]。因此,可以通过合理的选择蛋白质和果胶的类型,调控蛋白质和果胶浓度、pH 值、离子成分/浓度、加工温度/时间来控制聚合物粒子的大小、电荷和稳定性等,进而精准构建果胶-蛋白质微结构并实现产品品质等品质的精准调控。

2 果胶-蛋白质复合体系形成的影响因素

2.1 果胶、蛋白质特性

不同来源果胶的不同分子特性,如分子质量、酯化度和电荷密度等都会影响果胶与蛋白质分子的相互作用程度。利用可控的美拉德反应分别制备苹果果胶-大豆分离蛋白(Soy Protein Isolate, SPI)、柑橘果胶-SPI 共轭物,发现二者都可提高复合体系的溶解性和乳化性。其中分子质量较大、侧链结构较多的苹果果胶与 SPI 反应时能产生更为强烈的空间位阻效应,导致糖化速率更慢,生产的聚合物共轭程度更小、接枝程度更低,溶解性、乳化性和乳化稳定性更低^[21]。可通过控制果胶的 DM 值来控制复合体系的凝胶强度,LMP 因具有更多的游离羧基而暴露出更多的负电荷,因此表现出比 HMP 更高的电荷密度,能够增强果胶分子与蛋白质之间静电相互作用力,促进氢键作用增加,复合体系凝胶强度增加^[28]。热加工过程中,LMP 多糖骨架的高电荷密度更容易吸引蛋白质分子,两者的结合更紧密,形成平均粒径更小的 LMP-蛋白质凝胶,复合体系表现出更高的黏弹性。高浓度的 HMP(>5%)促进了分子间疏水作用的发生,使蛋白质疏水基团内卷,造成蛋白质自身聚集,HMP 与蛋白质出现相分离,表现为凝胶黏弹性下降(图 1)^[28]。

2.2 果胶、蛋白质比例

调节果胶、蛋白质比例使体系中二者所带电荷刚好相抵时,静电相互作用最强,复合体系的状态也最稳定。蛋白质分子间的斥力以及蛋白质与水的相互作用诱导多肽链伸展,为果胶-蛋白凝胶的形成提供均匀的基质。当果胶浓度适当时,果胶对水的固化作用增强,果胶-水可以均匀的填充在蛋白质提供的基质中,既增加了果胶-蛋白凝胶形

表1 果胶-蛋白质复合物研究进展

Table 1 Study on pectin-protein complex products

果胶类型/ 来源	蛋白类型/ 来源	影响因素	表征指标	研究结果	参考文献
高/低甲氧基果胶	β -乳球蛋白	pH值, 果胶浓度, 果胶酯化度	浊度、zeta 电位、粒径、原子力显微镜	β -乳球蛋白-果胶交互形成的生物聚合物纳米颗粒呈球形, 其中高甲氧基果胶复合物的 pH 值稳定性高于 β -乳球蛋白-低甲氧基果胶复合物	[18]
甲酯化度为 38,60, 76 的果胶	银杏蛋白	果胶浓度、酯化度	黏度、黏弹性、zeta 电位、粒径、色泽、硬度、黏聚性、咀嚼性、FTIR、持水性、扫描电镜	蛋白与低酯果胶结合, 随着果胶浓度升高, 凝胶黏弹性上升, 而蛋白与高酯果胶结合, 高浓度的果胶(1%)会降低凝胶的黏弹性	[19]
甲酯化度为 31,71 的果胶	β -乳球蛋白	pH 值、温度	浊度、粒径、zeta 电位	球状蛋白质分子与不同酯化度果胶多糖链相互作用的差异会导致形成凝聚物颗粒的差异	[20]
苹果果胶、柑橘果胶	大豆分离蛋白	果胶来源	乳化性、溶解性、结合率、SDS - PAGE 电泳、FTIR	两种果胶样品在蛋白质修饰中都发挥了良好的作用, 聚合物的溶解性和乳化性质均显著改善	[21]
甜菜果胶	β -乳球蛋白	果胶蛋白比例	紫外吸收光谱、高效排阻色谱、物质的量、固有黏度	β -乳球蛋白倾向于通过局部静电和疏水作用与甜菜果胶中平均质量较高(800 ku)部分相互作用的量	[22]
甜菜果胶	乳清分离蛋白	果胶蛋白比例	紫外吸收光谱、圆二色谱、荧光光谱	利用紫外吸收光谱、圆二色谱、荧光光谱可观测乳清蛋白与甜菜果胶相互作用和两者结合后分子结构的变化	[9]
甜菜果胶	大豆分离蛋白	果胶蛋白比例、漆酶	色泽、持水力、质构、扫描电镜、激光共聚焦电镜、圆二色谱、荧光光谱	随着大豆分离蛋白含量增加, 凝胶网络结构增强, 且漆酶可改善凝胶结构, 增加凝胶持水力	[23]
高甲氧基果胶	β -乳球蛋白	温度、加热时间、蛋白比例、pH 值、离子强度	浊度、zeta 电位、粒径、凝聚物中蛋白含量	通过控制温度、加热时间、蛋白质浓度、pH 值和离子强度等凝胶条件可控制形成的聚合物纳米颗粒的大小	[24]
甜菜果胶	β -乳球蛋白	盐浓度和添加顺序、pH 值	浊度、zeta 电位、粒径	盐浓度和添加顺序(相对于加热)对聚合物的性能和稳定性有重大影响	[25]
苹果果胶、柑橘果胶	大豆分离蛋白	果胶来源、加热方式、pH 值、温度、微波功率	结合率、SDS - PAGE 电泳、圆二色谱、荧光光谱、乳化性、表面疏水性	超声波显著加速了大豆分离蛋白和果胶之间的结合过程, 柑橘果胶与蛋白的结合程度高于苹果果胶	[19]
高甲氧基果胶	豌豆蛋白	pH 值、果胶-蛋白比例	浊度、电荷、溶解性、DSC、流变	豌豆蛋白-果胶复合物的形成可以改善豌豆蛋白在酸性环境下的稳定性	[26]
甜菜果胶	大豆球蛋白	果胶-蛋白比例, 转谷氨酰胺酶	质构、流变、激光共聚焦显微镜、扫描电镜	漆酶和微生物谷氨酰胺转氨酶(mTGase)可诱导甜菜果胶-大豆蛋白体系形成共价交联, 两种酶诱导双网络凝胶比只有 mTGase 单网络凝胶具有更大的机械韧性	[27]

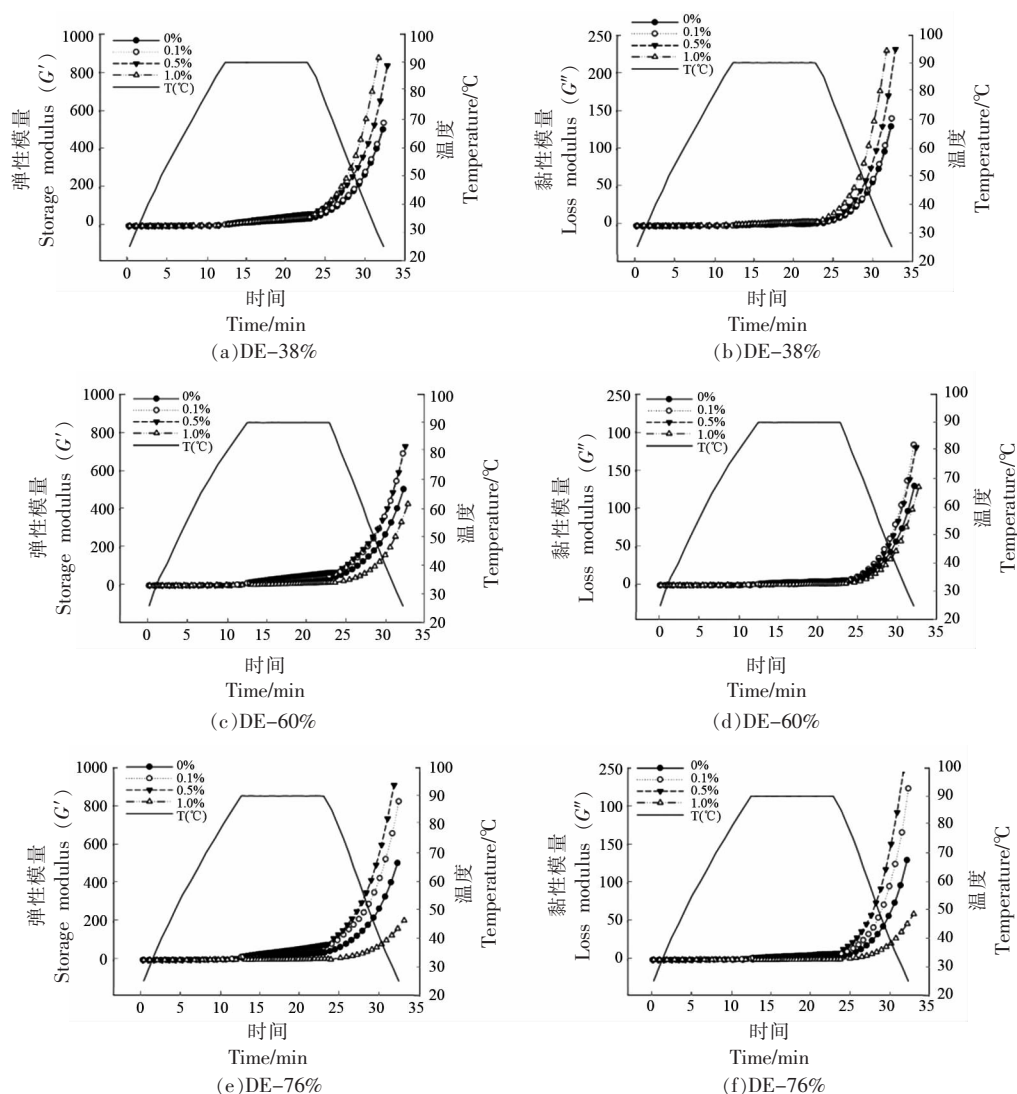


图1 酯化度(38%,60%,76%)对果胶-蛋白质复合凝胶的弹性模量(G')和黏性模量(G'')的影响^[28]

Fig.1 Effects of different DM(38%, 60%, 76%) on G' and G'' pectin-protein complex gels^[28]

成的可能性,也能够赋予果胶-蛋白凝胶较好的质构特性、机械性能和持水性^[22]。0.4%的HMP有利于大豆蛋白结构伸展,电荷暴露,二者之间形成的静电作用有利于状态稳定、结构致密的复合物形成,宏观表现为最佳质构特性和持水力。当果胶的添加量过高时,蛋白质与果胶间的静电作用饱和,二者之间易出现相分离,使得凝胶强度和流变性质出现较大的差异^[29]。高HMP添加量(0.8%)会使体系中多余负电荷间斥力作用增强,诱导大豆蛋白分子聚集、絮凝,体系结构从致密均匀的双连续型凝胶状态向颗粒状凝胶结构转变,体系弹性性能下降^[30]。随着HMP添加量的增加,HMP-SPI凝

胶的黏弹性、质构特性、持水性等均呈现先上升后下降的趋势。利用干热反应制备甜菜果胶(Sweet Beet Pectin,SBP)-WPI复合物体系,当SBP:WPI=1:1(m/m)时,WPI三级结构明显被破坏;随着WPI比例的增加,二者形成的稳定的复合物结构有效的保护了WPI的三级结构,且WPI二级和三级结构的热稳定性增加,SBP中阿魏酰基的稳定性增强,从而改善了聚合物在加工中的热稳定性^[9]。利用显微成像技术,如SEM、CLSM能够清晰客观的表征果胶-蛋白质复合体系的微观结构,有利于解析其微观结构与宏观品质之间的相关性。Chen等运用SEM观察到,SBP-SPI形成了规范紧

凑的双网络凝胶结构(Double Network, DN),复合体系的宏观持水性得以改善,可能是因为复合体系 SPI-蛋白质-水分子之间更多氢键形成的原因;进一步利用 CLSM 观察发现,果胶区(图 3 黑色区域)中呈现呈岛状分布的 SBP,随着 SPI 添加

量的增加,岛状结构之间孔隙逐渐变窄,视野中蛋白区域之间相互连接,仅存在一些果胶的细丝通道;蛋白质区域占据了视野的主体,果胶-蛋白质联结变得更紧密,此时 SPI 与 SBP 之间的相分离逐渐消失,形成了更规则的凝胶。

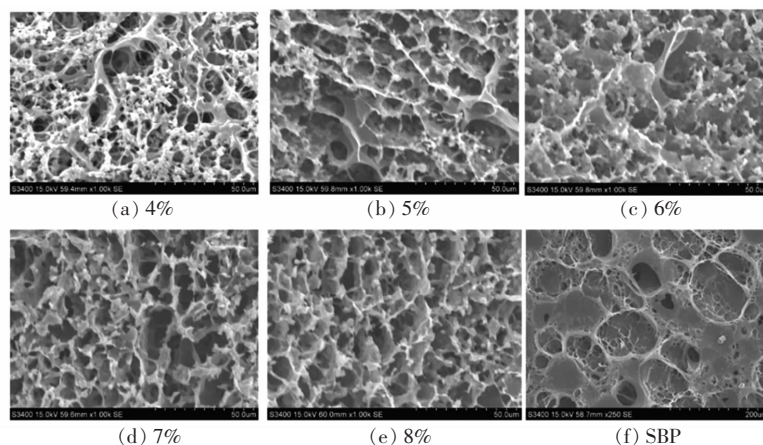
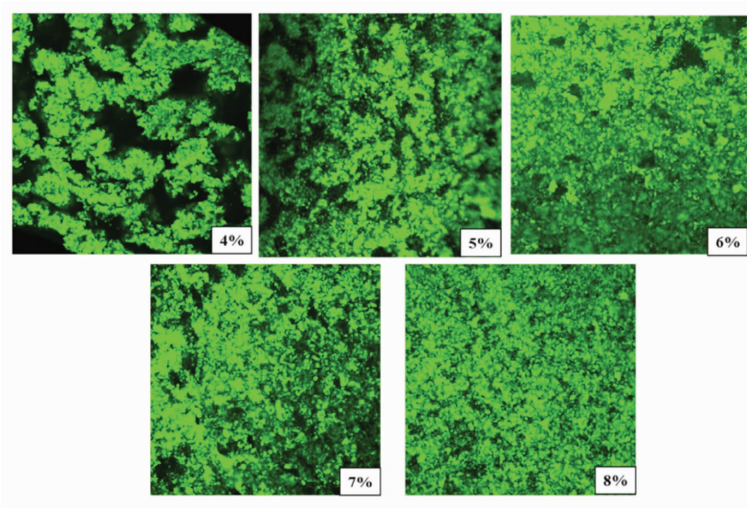


图 2 1.5% SBP 与 SPI(4%~8%)凝胶 SEM 图像^[23]

Fig.2 SEM image of 1.5% SBP and SPI (4%~8%)^[23]



注:灰色区域为罗丹明 B 对 SPI 染色,黑色区域为 SBP。

图 3 1.5% SBP 与 SPI(4%~8%)凝胶 CLSM 图像^[23]

Fig.3 CLSM image of 1.5% SBP and SPI (4%~8%)^[23]

2.3 温度

热加工一方面能够诱导果胶分子质量、分散度等发生改变,使果胶分子由均匀的小颗粒变为离散的大颗粒;另一方面会促使蛋白质分子结构伸展,疏水基团暴露,进而易于果胶与蛋白质相互作用发生聚集。加热过程中,果胶能有效阻止 β -乳球蛋白的自聚集,且能诱导形成直径更小的果

胶- β -乳球蛋白聚合物,宏观表现为溶液的浊度显著低于纯蛋白溶液,体系稳定性增强^[31]。随着温度的升高(75, 85, 90 °C),果胶-蛋白质溶液中悬浮的果胶、蛋白质分子数量减少,溶液浊度显著性降低,90 °C使果胶-蛋白质聚合物结合得更紧密^[24]。加热可使 SBP 和燕麦蛋白溶解度提高,使体系中有更多的亲水负电荷,果胶的附着会降低蛋白质

表面的疏水性,从而产生具有较小液滴的乳状液,形成的 SBP-燕麦蛋白共聚物具有优异的乳化活性和乳化稳定性,避免体系分层的现象发生^[32]。

2.4 pH 值

pH 值能改变果胶一元弱酸基团的解离程度,引起电荷密度变化,进而诱导果胶-蛋白质两者间静电作用力的变化。当果胶和蛋白质所携带电荷数目刚好相等且属性相反时,二者之间静电引力最强,聚集程度最高、结合最为紧密^[33]。当 $\text{pH} > \text{pI}$ 时,蛋白质和果胶均带负电,两者相互排斥;当 pH 值降低至临界值(pHc),蛋白质表面的局部斑块带正电,此时可以与带负电的果胶发生相互吸引,形成可溶性复合物。在较低的 pH 值下,蛋白质表面可接触到的正电荷数量增加,蛋白质和果胶相互作用形成大的电荷中和复合物,与主体溶液相分离,形成具有致密结构的复合体系。随着 pH 值的变化,蛋白质-果胶形成的复合体系溶液可能由澄清变浑浊,蛋白质-果胶聚合物由可溶性聚合物变不溶性聚合物,溶液和聚合物的状态随 pH 值变化且可逆^[34-35],利用这一性质可改善果胶-蛋白饮料的稳定性。HMP-豌豆蛋白(Pea protein isolate, PPI)复合体系在 pH 8~6.5 时,HMP 与 PPI 不发生相互作用,形成透明溶液;当 pH 值从 6.5 下降至 3,可溶性果胶-蛋白质聚合物形成,复合体系逐渐出现浑浊并呈现出均匀的单相体系;当 pH 值降低到 3~2.4 时,HMP-PPI 之间形成更强的静电引力,果胶-蛋白质不溶性聚合物沉淀形成^[26]。在 pH 3.0~4.5 范围内,果胶-酪蛋白形成强烈的静电相互作用诱导复合物体系出现较高的浊度;pH 4.5~8 时,果胶与酪蛋白以共溶的形式存在,复合体系浊度明显下降,表现出较高的透明度^[36]。碱性条件容易造成果胶-SPI 结构破坏、降解和 SPI 结构的破坏,二者之间相互作用减弱、共轭程度均呈现出不同程度的降低,溶液颜色逐渐由果胶-蛋白质聚合物的浅白色变得由果胶主导的棕黄色^[37]。

2.5 盐离子浓度

果胶-蛋白质复合体系所处环境的离子强度通过影响其溶液中物质的静电相互作用而影响聚合物的特性。盐离子能够屏蔽果胶携带的负电荷,降低电荷密度,减弱果胶-蛋白质之间的静电作用,进而阻碍了果胶-蛋白质聚合物的形成。混合

体系稀释后离子强度减弱,可在一定程度抵消由阳离子浓度升高引起的静电作用抑制,有利于静电聚集体形成^[38]。 Na^+ 可以中和果胶-酪蛋白复合体系中果胶分子链上的净负电荷,抑制果胶分子链扩展,进而降低果胶-蛋白质凝胶之间的相互作用,导致果胶-蛋白质凝胶空间体积发生膨胀,增强了对水分子的滞流作用,宏观表现为复合体系黏度增加^[39]。当 Na^+ 浓度为 200 mmol/kg 时, β -乳球蛋白和果胶之间的静电相互作用被完全屏蔽^[35];当 Na^+ 浓度低于 25 mmol/L 时, β -乳球蛋白和 SBP 之间产生很强的静电引力,进而形成了较小直径的聚合物;当 Na^+ 浓度高于 25 mmol/L 时,复合体系的静电引力与静电斥力的降低抑制了果胶-蛋白质复合物的形成,反而诱导了果胶-果胶、蛋白质-蛋白质聚合物的形成,所生成聚合物颗粒直径较大,结构松散且不均匀^[40]。 Ca^{2+} 能诱导 LMP 凝胶化,改善牛血清蛋白(Bovine serum albumin, BSA)凝胶特性,使 LMP 与 BSA 形成互穿的凝胶结构,增强复合物的凝胶强度^[41]。 SO_4^{2-} 能够诱导复合体系 pHc 值增加,强烈促进 β -乳球蛋白-果胶可溶性复合物的形成,而硫酸盐则会阻碍这种相互作用^[35]。

2.6 其它因素

高压、超声、助溶剂酶的种类与添加量等因素同样会影响果胶-蛋白质复合体系的形成与特性。动态高压微射流处理能使果胶表面负电荷减少,粒径降低,诱导果胶分子伸展并降解成短的果胶链,同时使蛋白质结构更为松散,有利于果胶-乳铁蛋白复合物的表观形貌由片状向多孔或丝状转变,复合物分散性增强、乳化性减小。超声波的空化作用有助于果胶、蛋白质分子结构展开, α -螺旋和 β -折叠降低,显著加快果胶与蛋白质结合形成致密结构^[42]。Albano 等^[43]研究发现超声波处理可以降低果胶与乳清蛋白复合物粒径,增强复合物的分散稳定性。高黏度助溶剂(40%甘油或 40%山梨醇)提高了体系黏度从而减少了分子碰撞频率,降低了果胶-果胶、蛋白质-蛋白质和果胶-蛋白质相互作用,不利于果胶-蛋白质聚合物的形成^[44]。蛋白酶、多酚氧化酶等协同作用,能够有效增强果胶-蛋白质之间的相互作用,形成相互连接的凝胶网络结构^[45]。利用质构仪表征漆酶和转谷氨酰胺

酶 (Microbial transglutaminase, mTGase) 制备的大豆球蛋白 (Soy glycinin, SG)-SBP 双网络 DN 凝胶和单独使用 mTGase 酶法处理的 SG-SBP (SN) 凝

胶发现, DN 凝胶表现出更强的抗断裂力以及不明显的压缩应变断裂 (图 4b), 凝胶更坚固, 机械韧性更强^[27]。

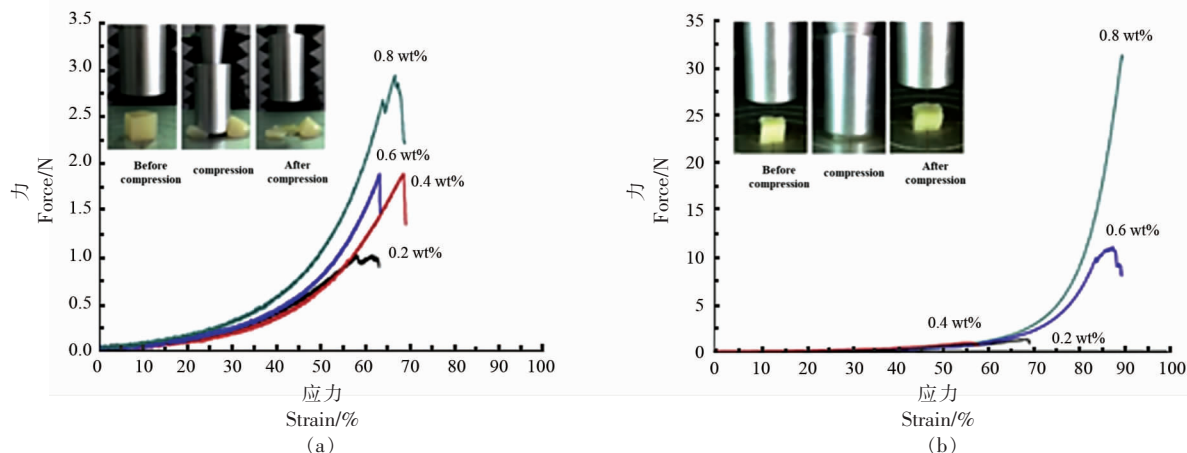


图 4 SN(a)、DN(b)凝胶的应力-应变曲线及 90%压缩比下凝胶外观图^[27]

Fig.4 The force strain curves of SN (a) and DN (b) gels, insert images show the visual appearance of SN and DN gels under a compression ratio of 90%^[27]

3 果胶-蛋白质复合物的应用

利用果胶-蛋白质在微米和纳米尺度形成的复合体系的封装作用可以对维生素等活性物质实现保护,抑制活性物质的光降解、热降解,延缓其在胃中的消化,提高其在肠道内的稳定性、溶解性以及生物利用率^[46]。通过环境条件控制果胶-蛋白质复合体系的形成,可产生不同尺寸、质构特性的生物聚合物颗粒,以便将所封装的功能活性物质递送至特定的作用部位^[47]。利用卵清蛋白-果胶-海藻酸钠复合纳米颗粒对维生素 D₃ 进行包埋,颗粒在胃液中具有优异的稳定性,在肠液中具有良好的缓释性能,有助于人体对维生素的消化和吸收^[48]。利用 PPI-HMP 对姜黄素 (Curcumin, Cur) 进行负载,能够明显提高 Cur 对紫外线和热应力的稳定性,延迟 Cur 在胃肠道中的释放^[49],实现生物活性物质在小肠的靶向释放,提高生物活性物质的效用。

果胶-蛋白质复合物与传统脂滴具有相似的尺寸、高乳化能力、合适的表面活性和黏度,可用于替代低脂奶油或低脂产品中的脂滴,以降低食品中的脂肪含量,且不显著影响食品口感^[50-52]。研究发现,选择适量的 CaCl₂ 浓度 (0~5 mmol/L) 配合高剪切速率 (430~500 s⁻¹) 制备 HMP-WPI 复合

物,其颗粒大小与传统乳液中的脂质液滴相似,具有部分甚至完全替代乳制品中脂肪的潜力^[53]。将果胶-乳清蛋白复合物作为脂肪替代物添加到乳制品甜点中,得到与奶油、全脂牛奶等高脂食品相似的表现黏度和口感且该高脂物在加工过程中表现出优良的稳定性。综上所述,果胶-蛋白质复合物具有作为乳制品等甜点中脂肪替代品的适用性和应用前景,以弥补传统低脂食品感官与质构上的缺陷^[54]。

控制果胶-蛋白质复合体系的微结构不仅可以实现食品质地的调控,还能够实现食品滋味与风味的控制与释放^[55]。果胶-蛋白质复合物体系形成的网络结构能够有效束缚半固体食品中的风味物质,利用这一性质可将具有苦味等不良风味的生物活性物质进行包裹减缓或抑制苦味物质在口腔中的释放^[55-56]。WPI-果胶形成的紧密界面网络体系可以增强乳液界面对风味释放的阻碍作用,进而能够显著降低风味物质的释放速率^[57]。食品的风味强度与质构硬度成反比,凝胶的破裂应变越小,破碎程度越高,风味的感官强度越强^[58]。通过制造果胶-蛋白复合凝胶改变食品的微结构,改变食品的破碎性质、硬度等,可以调控食品滋味的释放,提高口腔对风味物质的感受,为减糖减盐提

供新的路径。

4 结语

基于不同来源的果胶、蛋白质的分子特性,通过调控果胶、蛋白质的比例、温度、pH值、盐离子浓度等可以诱导形成具有不同质地、形态及微观结构的果胶-蛋白质复合体系。近年来,大量研究关注于果胶-蛋白聚合物形成过程中蛋白结构的变化,而对于果胶精细结构的变化、果胶-蛋白质结合位点等鲜有研究。分子对接和分子动力学模拟等技术不断发展,为从分子层面研究果胶-蛋白复合体系形成机制提供了技术支撑,一方面能够更精确的揭示果胶、蛋白分子之间的作用位点、相互作用类型以及形成复合体系过程中的结构变化;另一方面更有助于明确二者交互作用过程中果胶分子的结构及构象变化。果胶-蛋白食品微结构形成机制及作用因素的探究,有助于扩展果胶-蛋白质微结构在个性化、定制化食品结构设计及工业中的应用,也为满足人们日益增长的多元化食品需求提供重要的理论依据。

参 考 文 献

- [1] LEVIGNE S, THOMAS M, RALET M C, et al. Determination of the degrees of methylation and acetylation of pectins using a C18 column and internal standards[J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(6): 547-550.
- [2] YOO S H, FISHMAN M L, HOTCHKISS A T, et al. Viscometric behavior of high-methoxy and low-methoxy pectin solutions [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(1): 62-67.
- [3] 陈贺庆, 潘思轶, 王可兴. 超高压处理对鲜橙汁中果胶酶及过氧化物酶活性的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(15): 54-57.
CHEN H Q, PAN S Y, WANG K X. Effect of ultra high pressure treatment on pectin methylestrase and peroxidase in orange juice[J]. Food Science, 2011, 32(15): 54-57.
- [4] 曹风, 刘璇, 毕金峰, 等. 均细化处理对苹果细胞壁多糖结构特性的影响[J]. 中国食品学报, 2020, 20(10): 96-104.
CAO F, LIU X, BI J F, et al. Effects of refining treatments on the structural characteristics of apple alcohol-insoluble residue[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(10): 96-104.
- [5] 谢明勇, 李精, 聂少平. 果胶研究与应用进展[J]. 中国食品学报, 2013, 13(8): 1-14.
XIE M Y, LI J, NIE S P. A review about the research and applications of pectin[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(8): 1-14.
- [6] 谢明勇, 殷军艺, 聂少平. 胡萝卜多糖结构与功能及其在食品加工过程中的变化[J]. 中国食品学报, 2016, 16(4): 1-9.
XIE M Y, YIN J Y, NIE S P. Structure and function of polysaccharide from carrot (*Daucus carota*), and the change during food processing[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(4): 1-9.
- [7] 王盼盼. 食品中蛋白质的功能特性综述[J]. 肉类研究, 2010, 24(5): 62-71.
WANG P P. Functionality of food protein[J]. Meat Research, 2010, 24(5): 62-71.
- [8] HAN Y, YU M, WANG L. Preparation and characterization of antioxidant soy protein isolate films incorporating licorice residue extract[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 75: 13-21.
- [9] QI P X, XIAO Y, WICKHAM E D. Stabilization of whey protein isolate (WPI) through interactions with sugar beet pectin (SBP) induced by controlled dry-heating[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 67: 1-13.
- [10] JONES O G, MCCLEMENTS D J. Recent progress in biopolymer nanoparticle and microparticle formation by heat-treating electrostatic protein-polysaccharide complexes[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2011, 167(1/2): 49-62.
- [11] LIU L S, LIU C K, FISHMAN M L, et al. Composite films from pectin and fish skin gelatin or soybean flour protein[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(6): 2349-2355.
- [12] KRZEMINSKI A, PRELL K A, BUSCH-STOCKFISCH M, et al. Whey protein-pectin complexes as new texturising elements in fat-reduced yoghurt systems[J]. International Dairy Journal, 2014, 36(2): 118-127.
- [13] LIU H, LI J, ZHU D S, et al. Preparation of soy protein isolate (SPI) - pectin complex film containing

- cinnamon oil and its effects on microbial growth of dehydrated soybean curd (Dry Tofu)[J]. *Journal of Food Processing & Preservation*, 2013, 38 (3): 1371-1376.
- [14] WAGONER T, VARDHANABHUTI B, FOEGED-ING E A. Designing whey protein-polysaccharide particles for colloidal stability [J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2016, 7 (1): 93-116.
- [15] 汪少芸, 冯雅梅, 伍久林, 等. 蛋白质-多糖多尺度复合物结构的形成机制及其应用前景[J]. *食品科学*, 2021, 42(17): 1-9.
- WANG S Y, FENG Y M, WU J L, et al. Formation mechanism of protein-polysaccharide multi-scale complexes and their future applications[J]. *Food Science*, 2021, 42(17): 1-9.
- [16] FRED V D V, DE HOOG E H A, OOSTERVELD A, et al. Protein-polysaccharide interactions to alter texture [J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2015, 6(1): 371-388.
- [17] CAPRON I, COSTEUX S, DJABOUROV M. Water in water emulsions: Phase separation and rheology of biopolymer solutions[J]. *Rheologica Acta*, 2001, 40(5): 441-456.
- [18] JONES O G, LESMES U, DUBIN P, et al. Effect of polysaccharide charge on formation and properties of biopolymer nanoparticles created by heat treatment of beta-lactoglobulin-pectin complexes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24(4): 374-383.
- [19] MA X, HOU F, ZHAO H, et al. Conjugation of soy protein isolate (SPI) with pectin by ultrasound treatment[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 106056.
- [20] JONES O, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Thermal analysis of beta-lactoglobulin complexes with pectins or carrageenan for production of stable biopolymer particles[J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24(2/3): 239-248.
- [21] MA X, CHEN W, YAN T, et al. Comparison of citrus pectin and apple pectin in conjugation with soy protein isolate (SPI) under controlled dry-heating conditions[J]. *Food Chemistry*, 2020, 309: 125501.
- [22] QI P X, CHAU H K, HOTCHKISS A T. Molecular characterization of interacting complexes and conjugates induced by the dry-state heating of beta-lactoglobulin and sugar beet pectin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 91: 10-18.
- [23] 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 Chemistry*, 2019, 292: 188-196.
- [24] JONES O G, MCCLEMENTS D J. Biopolymer nanoparticles from heat-treated electrostatic protein-polysaccharide complexes: Factors affecting particle characteristics[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 75 (2): N36-43.
- [25] JONES O G, MCCLEMENTS D J. Stability of biopolymer particles formed by heat treatment of beta-lactoglobulin/beet pectin electrostatic complexes [J]. *Food Biophysics*, 2008, 3(2): 191-197.
- [26] LAN Y, CHEN B, RAO J. Pea protein isolate-high methoxyl pectin soluble complexes for improving pea protein functionality: Effect of pH, biopolymer ratio and concentrations [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 80: 245-253.
- [27] 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.
- [28] HE Z, LIU C, ZHAO J, et al. Physicochemical properties of a ginkgo seed protein-pectin composite gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 118: 106781.
- [29] WANG X Y, LEE J Y, WANG Y W, et al. Composition and rheological properties of beta-lactoglobulin/pectin coacervates: Effects of salt concentration and initial protein/polysaccharide ratio[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(3): 992-997.
- [30] 曾瑞琪, 张明政, 张甫生, 等. 高酯果胶对酸化大豆蛋白凝胶流变及质构特性的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(1): 113-120.
- ZENG R Q, ZHANG M Z, ZHANG F S, et al. Effects of high-ester pectin on rheological and texture properties of acidified soy-bean protein gel[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2018, 44 (1): 113-120.
- [31] JONES O G, DECKER E A, MCCLEMENTS D J. Formation of biopolymer particles by thermal treatment of beta-lactoglobulin-pectin complexes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(5): 1312-1321.
- [32] 许丹妮, 廖承谱, 黄灵芝, 等. 美拉德反应制备燕麦蛋白-甜菜果胶共聚物乳化性的研究[J]. *粮食与油脂*, 2021, 34(5): 147-150, 155.

- XU D N, LIAO C P, HUANG L Z, et al. Study on emulsification of oat protein-sugar beetpectin copolymer prepared by Maillard reaction[J]. *Cereals & Oils*, 2021, 34(5): 147-150, 155.
- [33] DE KRUIF C G, WEINBRECK F, DE VRIES R. Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, 9(5): 340-349.
- [34] 陈炳宇, 胡晖, 王强, 等. 蛋白-多糖复合凝胶性质及微观结构研究进展[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(11): 319-327.
- CHEN B Y, HU H, WANG Q, et al. Research progress of properties and microstructure of protein-polysaccharide complex gels[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 20(11): 319-327.
- [35] HIRT S, JONES O G. Effects of chloride, thiocyanate and sulphate salts on β -lactoglobulin-pectin associative complexes[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2014, 49(11): 2391-2398.
- [36] 张璐璐, 谭慧林, 张春兰. 环境条件对果胶/酪蛋白复合物的影响[J]. *中国果菜*, 2018, 38(4): 1-4, 8.
- ZHANG L L, TAN H L, ZHANG C L. Effects of environmental conditions on pectin-casein complex[J]. *China Fruit & Vegetable*, 2018, 38(4): 1-4, 8.
- [37] SCHWASS D E, FINLEY J W. Heat and alkaline damage to proteins: Racemization and lysinoalanine formation[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1984, 32(6): 1377-1382.
- [38] 李安琪, 尚静, 李前进, 等. 基于蛋白质、多糖混合体系的食物凝胶结构设计策略[J]. *食品科学*, 2021, 42(13): 344-352.
- LI A Q, SHANG J, LI Q J, et al. Design principles of food gel structures based on mixed polysaccharide and protein solutions [J]. *Food Science*, 2021, 42(13): 344-352.
- [39] 胡陵. 酸变性酪蛋白与高酯果胶作用机理的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013: 19-20.
- HU L. Research on the mechanism of stabilisation of acid casein gels by high methoxyl pectin [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2013: 19-20.
- [40] WANG X, LI Y, WANG Y W, et al. Microstructure of β -lactoglobulin/pectin coacervates studied by small-angle neutron scattering [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(3): 515-520.
- [41] DONATO L, GARNIER C, NOVALES B, et al. Heat-induced gelation of bovine serum albumin/low-methoxyl pectin systems and the effect of calcium ions[J]. *Macromolecules*, 2005, 6(1): 374-385.
- [42] 梁瑞红, 华慧, 王学栋, 等. 动态高压微射流处理顺序对果胶-乳铁蛋白复合物结构及性质的影响[J]. *食品科学*, 2019, 40(19): 143-148.
- LIANG R H, HUA H, WANG X D, et al. Effect of dynamic high pressure microfluidization treatment sequence on the structure and properties of pectin-lactoferrin complexes [J]. *Food Science*, 2019, 40(19): 143-148.
- [43] ALBANO K M, NICOLETTI V R. Ultrasound impact on whey protein concentrate-pectin complexes and in the O/W emulsions with low oil soybean content stabilization [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41: 562-571.
- [44] CHANASATTRU W, JONES O G, DECKER E A, et al. Impact of cosolvents on formation and properties of biopolymer nanoparticles formed by heat treatment of beta-lactoglobulin-pectin complexes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(8): 2450-2457.
- [45] GUO J, ZHANG Y, YANG X Q. A novel enzyme cross-linked gelation method for preparing food globular protein-based transparent hydrogel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 26(1): 277-285.
- [46] ROSTAMI M, YOUSEFI M, KHEZERLOU A, et al. Application of different biopolymers for nanoencapsulation of antioxidants via electrohydrodynamic processes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 97: 105170.
- [47] MIKULCOVA V, BORDES R, MINARIK A, et al. Pickering oil-in-water emulsions stabilized by carboxylated cellulose nanocrystals-effect of the pH[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 80: 60-67.
- [48] GAO J, LIU C Z, SHI J Y, et al. The regulation of sodium alginate on the stability of ovalbumin-pectin complexes for VD3 encapsulation and *in vitro* simulated gastrointestinal digestion study[J]. *Food Research International*, 2021, 140: 110011.
- [49] GUO Q, SU J, XIE W, et al. Curcumin-loaded pea protein isolate-high methoxyl pectin complexes induced by calcium ions: Characterization, stability and *in vitro* digestibility [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98: 105284.

- [50] DICKINSON E. Mixed biopolymers at interfaces: Competitive adsorption and multilayer structures[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(8): 1966–1983.
- [51] GUO Y, ZHANG X H, HAO W H, et al. Nano-bacterial cellulose/soy protein isolate complex gel as fat substitutes in ice cream model[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 198: 620–630.
- [52] VAN DEN BERG L, ROSENBERG Y, VAN BOEKEL M A J S, et al. Microstructural features of composite whey protein/polysaccharide gels characterized at different length scales[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(5): 1288–1298.
- [53] PROTE K, RUF T, ATAMER Z, et al. Influence of shear stress, pectin type and calcium chloride on the process stability of thermally stabilised whey protein-pectin complexes[J]. *Food Structure-Netherlands*, 2017, 14: 76–84.
- [54] PROTE K, WEISS J, HINRICHS J, et al. Thermally stabilised whey protein-pectin complexes modulate the thermodynamic incompatibility in hydrocolloid matrixes: A feasibility-study on sensory and rheological characteristics in dairy desserts[J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2019, 105: 336–343.
- [55] PHAN V A, YVEN C, LAWRENCE G, et al. *In vivo* sodium release related to salty perception during eating model cheeses of different textures[J]. *International Dairy Journal*, 2008, 18(9): 956–963.
- [56] LAWRENCE G, BUCHIN S, ACHILLEOS C, et al. *In vivo* sodium release and saltiness perception in solid lipoprotein matrices. 1. effect of composition and texture [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(21): 5287–5298.
- [57] MAO L, BOITEUX L, ROOS Y H, et al. Evaluation of volatile characteristics in whey protein isolate-pectin mixed layer emulsions under different environmental conditions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 41: 79–85.
- [58] HOU J J, GUO J, WANG J M, et al. Effect of interfacial composition and crumbliness on aroma release in soy protein/sugar beet pectin mixed emulsion gels[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(13): 4449–4456.

Formation Mechanism and Influencing Factors of Pectin-Protein Composite Systems

Xie Jin, Lü Jian, Wang Fengzhao, Lü Mingyue, Bi Jinfeng*

(*Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agro-products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193*)

Abstract Pectin and protein are the predominant natural biopolymers that are widely present in food systems., The phase behavior of pectin-protein composite system can significantly affect the physicochemical properties, macro-structures & micro-structures of the final complex products. In this paper, we reviewed the formation mechanism of pectin-protein composite system and its application in food industry. Additionally, the effect of processing conditions on the characteristics of pectin-protein composite system is also discussed. Herein, we aimed to provide guidance for the design and development of pectin-protein complex products with special micro-structural characteristics and functions.

Keywords pectin; protein; interaction; composite system; application