

文章编号:1009-038X(2004)02-0021-06

# 大豆蛋白-亲水胶体混合凝胶的强度和相行为

华欲飞<sup>1</sup>, Steve W. Cui<sup>2</sup>, Qi Wang<sup>2</sup>

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036; 2. 加拿大农业部食品研究所)

**摘要:**用小形变振荡流变仪测定了大豆蛋白-亲水胶体混合物的胶凝性能. 通过聚合物“混合定律”对实验数据进行分析, 结果表明, 随着组分质量分数增加, 大豆蛋白-卡拉胶混合物的胶凝强度沿着混合定律所计算出上限或下限而变化, 显示有相变发生. 大豆蛋白-黄原胶混合物的凝胶强度总是沿着上限变化, 表明大豆蛋白始终是连续相. 大豆蛋白和海藻酸丙二醇酯(PGA)的结合能产生强度高于上限的混合凝胶, 可能是 PGA 和大豆蛋白间形成了共价键. 大豆蛋白-槐豆胶(LBG)混合胶体的贮藏模量低于下限, 可能是因为大豆蛋白-LBG 混合物的去混合速率较低而降低了各组分的有效质量分数. 大豆蛋白-槐豆胶(LBG)-黄原胶的三元混合物的凝胶强度沿着下限变化, 但是当蛋白质质量分数较低时接近上限, 表明大豆蛋白质的存在可能抑制了 LBG-黄原胶混合物形成连续网状结构.

**关键词:** 大豆; 大豆蛋白; 亲水胶体; 多糖; 凝胶

中图分类号: S 565.1

文献标识码: A

## Gel Rigidity and the Phase Behavior of Soy Protein-Hydrocolloid Mixtures

HUA Yu-fei<sup>1</sup>, Steve W. Cui<sup>2</sup>, Qi Wang<sup>2</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Food Research Program, Agriculture & Agri-Food Canada, Guelph, Canada)

**Abstract:** Gelling properties of soy protein-gum mixtures were determined by small deformation oscillation and the experimental data were analyzed with blending laws of polymers. Gel strength of soy protein-carrageenan mixture was found to follow either upper or lower bounds depending on the concentration of the constituents, suggesting the occurring of phase shift. Gel strength of soy protein-xanthan mixed gel always followed the upper bound, indicating that soy protein was the continuous phase regardless the variation in gum concentration. Combination of soy protein with propylene glycol alginate (PGA) could produce mixed gel with high strength that lay above the upper bound. Covalent bonds between PGA and soy protein is suggested to contribute the rigidity. Storage modulus of soy protein-locust bean gum (LBG) lay beyond the lower bound and low effective concentration due to the limited demixing process of LBG was suggested to result in low gel strength. Gel strength data of soy protein-LBG-xanthan followed the lower bound but approached upper bound on reducing protein concentration, suggesting that the presence of soy protein might inhibit LBG-xanthan mixture from forming continuous networks.

收稿日期: 2003-09-05; 修回日期: 2003-11-07.

作者简介: 华欲飞(1962-), 男, 江苏无锡人, 副教授, 工学博士.  
万方数据

**Key words:** soybean; soy protein; gums; polysaccharides; gel

蛋白质和多糖的相互作用在食品的结构和稳定性方面起着重要的作用. 食品蛋白质的胶凝性能和其它功能性质在水化胶体的存在下发生了改变<sup>[1]</sup>. 蛋白质混合物的胶凝现象大致可分为3种情况: 两种聚合物间共价键的形成, 聚阴离子和聚阳离子的电子相互作用, 以及由于大分子组分相互排斥而形成的复合胶体<sup>[2]</sup>. 食品体系中大分子间形成共价键的情况并不多见, 最著名的例子是明胶和海藻酸丙二醇酯(PGA)混合物在弱碱性条件下, PGA的甘露糖残基和蛋白质分子的赖氨酸残基间通过形成酰胺键而交联<sup>[3]</sup>. 当pH值低于蛋白质等电点时, 阴离子多糖与带正电荷的蛋白质可以通过静电吸引而结合. 静电相互作用通常会形成复合沉淀物, 只有在pH值、蛋白质与多糖的比例等条件都加以严格控制的情况下才能形成凝胶<sup>[4]</sup>. 大多数蛋白质-多糖混合物在pH值中性时属热力学不稳定体系, 由相图可知它们会分成两相<sup>[1]</sup>. 不相容的聚合物混合形成的凝胶称为填充凝胶或复合凝胶. 可以应用“混合定律”(Blending laws), 从混合物成分流变学行为计算得到复合凝胶的流变学性质<sup>[5]</sup>.

为使大豆蛋白满足食品生产中的各种要求, 通常需要对它作某种程度的改性. 蛋白质-多糖的相互作用提供了一条改进大豆蛋白功能性质的途径. 大豆蛋白-亲水胶体体系已被应用于制备人造奶酪<sup>[6]</sup>. 另外, 胶能提高大豆蛋白的水溶性<sup>[7]</sup>, 改善豆腐的质构<sup>[8]</sup>, 且能有助于保持大豆蛋白中的异黄酮<sup>[9]</sup>. 作者研究了几种水化胶体对大豆蛋白凝胶性能的影响. 利用小形变振荡测定方法测量了大豆蛋白-亲水胶体混合物凝胶的贮藏模量, 根据生物大分子混合定律进行分析, 获得了有关蛋白质与亲水胶体相互作用以及混合凝胶中各个组分的相行为方面的信息.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

低变性脱脂大豆蛋白粉: ADM Protein Specialties Division 提供; 卡拉胶(1型); Sigma 公司提供; 黄原胶和槐豆胶(LBG); Tic Gums, INC 公司提供; 海藻酸丙二醇酯(PGA); Kelco 公司提供.

### 1.2 大豆分离蛋白的制备

脱脂大豆粉悬浮于其质量15倍水中, 用2 mol/L的NaOH溶液调至pH 7, 搅拌1 h后, 悬浮

物在8 000 g条件下离心30 min, 上清液加入2 mol/L的HCl溶液调至pH 4.5, 通过离心(5 000 g, 30 min)得到蛋白质沉淀. 沉淀再悬浮于水中, 用2 mol/L的NaOH溶液调至pH 7, 在10 000 g条件下离心30 min, 上清液通过冷冻干燥得到大豆分离蛋白粉末. 以上所有步骤均在室温下完成. 产品的氮含量用快速燃烧法在Nitrogen Analyzer NA2000上测定, 再乘以6.25计算得蛋白质质量分数为95.31%.

### 1.3 大豆蛋白-胶混合凝胶的制备

首先在15 mL试管中称取一定量的粉状大豆分离蛋白和胶, 用旋涡混合器混合1 min后加入一定量的水, 然后再用旋涡混合器混合, 水化过程中形成的结块用手工方式碾碎. 为保证分散尽可能均匀, 混合物用高速均化器(Polytron)在10 000 r/min条件下处理1 min, 均化样品进行低速离心(1 500 r/min, 15 min)以去掉分散相中的气泡, 离心时须避免混合物分层. 对于那些能形成强度较大、且自我支撑凝胶的样品, 凝胶在一个特制的不锈钢模子( $D$  2 cm,  $h$  2 mm)中制备. 模子的底部和顶部铺上表面涂聚四氟乙烯的织物以防止凝胶和模子表面的粘合. 模子密封后在95 °C水浴中加热30 min. 当质量分数较低, 凝胶强度太弱而不能支持自身质量的情况下, 装有蛋白质-胶混合物的试管直接放入95 °C水浴锅中加热30 min. 加热结束后将样品从水浴中取出, 在室温下放置至少4 h后才能作进一步的分析.

### 1.4 凝胶流变学性质的测定

单频率小形变振荡分析在CVO流变仪(Bohlin Instruments)上进行, 采用平行平板式探头(半径20 mm, 间距1.5 mm). 仪器条件设定为频率: 0.1 Hz, 频率模式: 正常, 自动应力, 初始应力0.5 Pa, 目标应变2%, 温度25 °C.

### 1.5 混合凝胶强度上限和下限的计算

根据“混合定律”, 复合生物聚合物凝胶的线性粘弹特性理论模型可以用来计算混合凝胶强度的上限和下限. 其原理简述如下:

当混合凝胶连续相的强度大于分散相的强度时, 复合胶体的贮藏模量 $G$ 正比于相体积:

$$G = \phi_1 G_1 + \phi_2 G_2 \quad (1)$$

其中 $\phi_1$ 和 $\phi_2$ 是连续相和分散相的体积在总体积中所占的分数( $\phi_1 + \phi_2 = 1$ ). 若连续相的强度弱于

分散相,则有

$$1/G = \phi_1/G_1 + \phi_2/G_2 \quad (2)$$

式(1)和式(2)分别用来计算混合凝胶强度的上限和下限。由于相体积取决于组分质量分数和各组分的吸水量, Clerk 等人引入了一个参数  $p$  来描述两相吸收水分的相对强度<sup>[5]</sup>。理论上, 这个参数与 Flory-Huggings 理论中的参数  $x$  相关, 该  $x$  是衡量大分子混合物组分间相互作用大小的一个参数。虽然  $p$  值可以通过两种大分子的渗透压性质来测定, 但由于测定过程烦琐, 因此通常是在合理的范围内选择一个值。一旦确定了  $p$  值, 就可以  $p$  和组分质量分数为自变量计算各相的相体积和有效质量分数。每一种聚合物都具有自身相  $p$  值, 相体积和有效质量分数, 并最终计算出混合凝胶强度的上限和下限。若蛋白质-胶的总质量分数低于 4%, 计算时用实际质量分数而不是有效质量分数。计算大豆蛋白-槐豆胶(LBG)-黄原胶三元混合凝胶的上限和下限时将 LBG-黄原胶混合胶看成虚拟单一组分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大豆蛋白-卡拉胶体系

表 1 列出了大豆蛋白和各种胶的贮藏模量  $G'$  与质量分数关系方程式中的参数。这些方程是计算大豆蛋白和胶在不同有效浓度下的贮藏模量时所必需的。

表 1 大豆蛋白、胶、以及胶混合物凝胶的贮藏模量 ( $G'$ ) 与质量分数 ( $C$ ) 的关系式系数\*

Tab. 1 Concentration dependence of storage modulus ( $G'$ ) for soy protein, gums and gum mixture

类别	$a$	$b$	$R^2$
大豆蛋白	$5 \times 10^{-3}$	5.7201	0.9708
卡拉胶	1938.5	3.2766	0.9584
黄原胶	0.6994	3.6287	0.9751
海藻酸丙二醇酯 (PGA)	$5 \times 10^{-4}$	7.9973	0.9939
槐豆胶 (LBG)	0.3474	4.2558	0.9959
LBG-黄原胶	138.25	2.0488	0.9833*

注: \* 数据拟合为指数关系式:  $G' = a \times C^b$ 。

大豆蛋白-卡拉胶混合物的凝胶强度与卡拉胶质量分数的关系见图 1。图 1 同时给出了根据“混合定律”( $p$  值分别为 0.3 和 0.5) 计算所得的凝胶强度上限和下限。可以看到, 除了卡拉胶质量分数为 0.1% 这一点之外, 所有其他实验点都落在计算的界限内, 这表明该模型是成功的。从图中可发现当  $p$  值为 0.3 时, 实验数据更接近实验点, 符合 Ipsen 的报

道, 即大豆蛋白-卡拉胶体系的  $p$  值在 0.23 和 0.31 间变化<sup>[10]</sup>。该值说明卡拉胶吸收水的能力大约比大豆蛋白大 3~4 倍。图 1 中 ( $\times$  和  $\blacklozenge$ ) 以及 ( $*$  和  $\blacksquare$ ) 分别表示由  $p$  值为 0.3 和 0.5, 根据“混合定律”计算出来的上限和下限。大豆蛋白的质量分数为 9%。

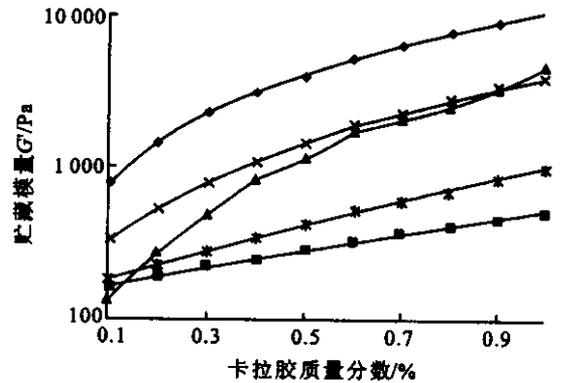


图 1 大豆蛋白-卡拉胶混合凝胶的强度与卡拉胶质量分数的关系 ( $\blacktriangle$ )

Fig. 1 Experimental modulus ( $\blacktriangle$ ) versus carrageenan concentration for soy protein-carrageenan mixed gel plotted in relation to upper

图 1 还显示, 在卡拉胶质量分数 0.2%~0.5% 这个区间内, 大豆蛋白-卡拉胶混合物的凝胶强度从沿着下限逐步过度到沿着上限变化。因此, 卡拉胶质量分数小于 0.2% 以下对应的凝胶结构是大豆蛋白为连续相、卡拉胶为分散相, 质量分数在 0.5% 以上则相反。根据 Clerk 的观点<sup>[5]</sup>, 在上述区间内连续相和分散相发生转换。Ipsen 也注意到了大豆蛋白-卡拉胶体系的相转变现象, 发生转变的卡拉胶质量分数为 1%<sup>[10]</sup>, 可能是他所使用的蛋白质质量分数较高 (16.5%~18.0%) 的缘故。卡拉胶质量分数低于 0.1% 时凝胶强度在下限以下, 其原因可能是在计算时所作的简化, 即两相完全分离, 蛋白质和胶在各自对方的相中都不存在。实际上平衡时相的组成是由相图决定, 而相图表明在一种组分占主导地位的相中必然存在着另一种组分<sup>[11]</sup>。这一简化在组分质量分数较高时的影响不大, 但是当系统中的组分接近相临界值时误差变得很显著。

如果保持卡拉胶质量分数不变 (0.4%), 大豆蛋白质量分数对大豆蛋白-卡拉胶混合凝胶贮藏模量的影响见图 2。图中显示, 当蛋白质质量分数在 6%~9% 时, 实验点沿着上限变化, 也就是说形成了连续的卡拉胶相和不连续的大豆蛋白相。蛋白质质量分数在 9%~12% 区间时也能观察到相转变的发生, 然后形成了蛋白质连续相和卡拉胶分散相的凝胶。图 2 中 ( $\blacklozenge$ ) 和 ( $\blacksquare$ ) 表示由  $p$  值为 0.3, 根据“混合定律”计算出来的上限和下限。卡拉胶的质量分数为 0.4%。

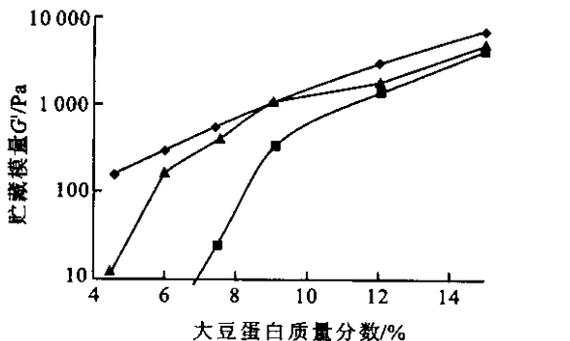


图2 大豆蛋白-卡拉胶混合凝胶的强度与大豆蛋白质质量分数的关系(▲)

Fig. 2 Storage modulus of soy protein-carrageenan mixed gel

## 2.2 大豆蛋白-黄原胶体系

与卡拉胶不同,黄原胶本身在小形变振荡时仅呈现弱凝胶性质,而这种凝胶在应变较大时很容易被打破从而表现为粘性流体<sup>[2]</sup>.与此相适应,大豆蛋白-黄原胶混合凝胶的强度低于大豆蛋白-卡拉胶混合凝胶(见图3).该混合物的另一个显著特点是所有的实验点都沿着上限变化,这表明黄原胶的相分离临界质量分数低于卡拉胶的临界质量分数,因而没有出现在低质量分数时偏离下限的情况.图3中,上、下限计算时参数 $p$ 取值为0.2,小于卡拉胶的 $p$ 值,与观察到的黄原胶吸水能力较大这一现象是相符的.值得注意的是,大豆蛋白即使在黄原胶质量分数高达1%,也就是质量分数约为33%时仍然可以形成连续相,而卡拉胶在质量分数为0.6%,即质量分数为17%时就能形成连续相.这很可能反映了黄原胶形成网络结构的能力远远低于卡拉胶.换句话说,大豆蛋白-黄原胶体系中,大豆蛋白的凝胶形成能力得到显著提高,应主要归功于黄原胶较强的吸水能力,从而大大提高了蛋白质的有效质量分数.图3中(◆)和(■)表示由 $p$ 值为0.2,根据“混合定律”计算出来的上限和下限.大豆蛋白的质量分数为9%.

## 2.3 大豆蛋白-海藻酸丙二醇酯(PGA)体系

图4表明大豆蛋白和PGA的结合形成了强度很大的凝胶,其贮藏模量 $G'$ 远远高于任何合理的 $p$ 值所对应上限曲线.同时,在实验中还发现该混合凝胶的相位角明显大于其他大豆蛋白混合凝胶(数据没有在此处列出).这些实验现象都说明大豆蛋白-PGA混合凝胶的形成机理可能有别于其他混合凝胶.

研究发现,PGA能在碱性条件下与明胶和淀粉通过化学交联形成凝胶<sup>[2]</sup>,另外,也有证据表明海

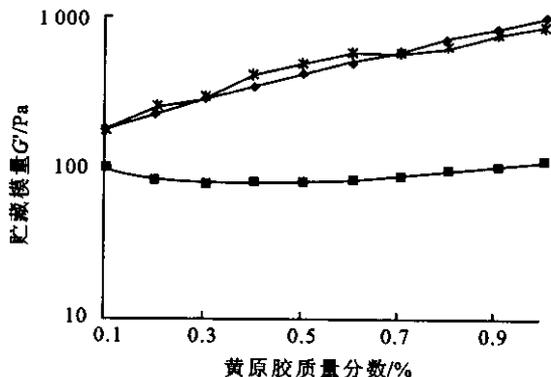


图3 大豆蛋白-黄原胶混合凝胶的强度与黄原胶质量分数的关系

Fig. 3 Experimental modulus of soy protein-xanthan mixed gel

藻酸盐和大豆蛋白之间能够发生某种化学反应<sup>[12]</sup>.虽然这种化学反应的确切机理还没完全搞清,但可以确定的是大豆蛋白分子的谷氨酰胺基团与海藻酸盐分子中的甘露糖残基参与了反应. DSC和真空干燥实验都表明大豆蛋白和藻酸盐一起加热时生成了水.在实验中,混合凝胶胶体表面非常湿,说明也有水生成.对于PGA质量分数大于0.8%的样品,当流变仪的上板逐渐接近规定的间隔,对样品凝胶产生挤压时,可以发现少量水被挤出来.由此可见,大豆蛋白-PGA混合凝胶流变学性质的不符合“混合定律”的原因可能与大豆蛋白和PGA分子间形成了共价键有关.图4中(◆)和(■)表示由 $p$ 值为0.3,根据“混合定律”计算出来的上限和下限.大豆蛋白的质量分数为9%.

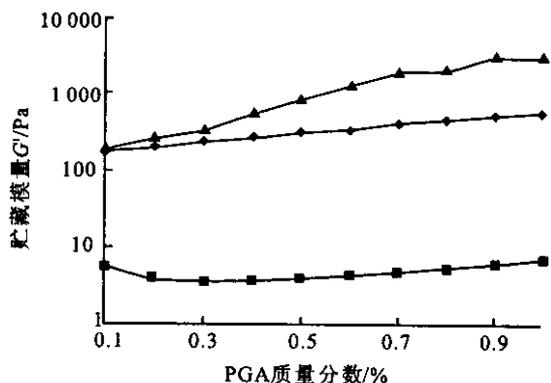


图4 大豆蛋白-海藻酸丙二醇酯(PGA)混合凝胶的强度与PGA质量分数的关系(▲)

Fig. 4 Experimental points of storage modulus (▲) versus propylene glycol alginate (PGA) concentration for soy protein-PGA mixed gel plotted in relation to upper

## 2.4 大豆蛋白-槐豆胶(LBG)体系

与前面3种混合凝胶相比较,大豆蛋白-LBG混合凝胶的强度要低得多(见图5). LBG是一种非

胶凝性亲水胶体,不能形成连续的凝胶网络,因此可以推测大豆蛋白在混合凝胶的流变学性质方面会占主导地位.值得注意的是,当 LBG 质量分数在 0.1%~0.6% 区间时,凝胶强度低于下限,其原因可能是相分离不完全导致组分有效浓度降低.

大分子混合物之间的互溶与相分离受到系统温度的很大影响.体系加热时,不相容大分子混合物倾向于形成互溶的单相溶液;而在降温时,由于混合熵对混合热力学稳定性贡献减少,单相溶液将发生相分离.降温同时有利于大分子形成有序结构、分子间聚集甚至凝胶.研究表明,大分子的结构有序化对于相分离是必需的<sup>[13]</sup>.

常温下 LBG 分子具有一种相当伸展的随机卷曲构象<sup>[14]</sup>,即大豆蛋白-LBG 混合物降温时不大可能显著增加 LBG 的结构有序化程度.其结果是相分离不完全,去混合速度小于大豆蛋白聚集速度, LBG 被俘获在大豆蛋白相中,导致蛋白质和胶的有效质量分数降低.与 LBG 不相同,常温下黄原胶具有刚性的有序结构,并且实验证明温度改变时,黄原胶分子存在有序和无序结构的相互转变.同样,卡拉胶在降温过程中,分子结构从随机卷曲向双螺旋转变.由于结构有序程度增加,促进了相分离的完成,使得组分的有效浓度增大.图 5 中(◆)和(■)表示由  $p$  值为 0.3,根据“混合定律”计算出来的上限和下限.大豆蛋白的质量分数为 9%.

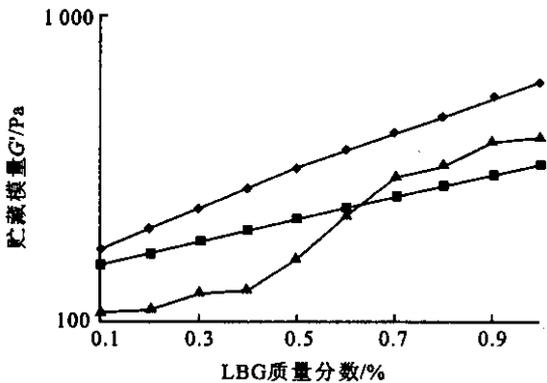


图 5 大豆蛋白-槐豆胶(LBG)混合凝胶的强度与 LBG 质量分数的关系(▲)

Fig. 5 Experimental modulus (▲) versus locust bean gum (LBG) concentration for soy protein-LBG mixed gel plotted in relation to upper

## 2.5 大豆蛋白-槐豆胶(LBG)-黄原胶体系

该体系是将质量比为 1:1 混合的 LBG 与黄原胶再与大豆蛋白混合,从而考察的协同作用对大豆蛋白-亲水胶体凝胶性能的影响.从图 6 可以看出,混合凝胶强度的测定值基本是沿着下限变化,说明在各个质量分数下大豆蛋白都是凝胶连续相

而 LBG-黄原胶混合物一直是凝胶分散相.

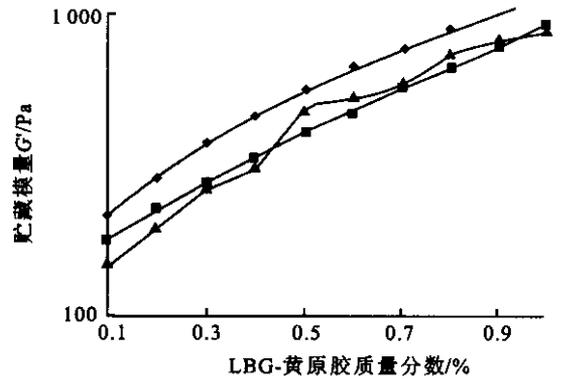


图 6 大豆蛋白-LBG-黄原胶混合凝胶的强度与 LBG-黄原胶混合胶质量分数的关系(▲)

Fig. 6 Experimental modulus (▲) versus locust bean gum (LBG)-xanthan mixed gum (50%-50%) concentration for soy protein-LBG-xanthan mixed gel plotted in relation to upper

虽然黄原胶和 LBG 单独存在时都不能形成较强的凝胶结构,但是两者的混合物却有很强的协同作用,能够形成强度相当大的凝胶<sup>[14]</sup>.显然,由于某种原因 LBG-黄原胶协同凝胶不能形成连续相.一种可能性是大豆蛋白的存在抑制了 LBG-黄原胶混合物的进一步交联.这一推断在图 7 中得到了部分验证.当 LBG-黄原胶的质量分数保持不变,而大豆蛋白质量分数降低时,胶体强度实验值变得大于下限并逐步接近上限.其中 LBG 与黄原胶的质量比为 50:50.图 8 中(◆)和(■)表示由  $p$  值为 0.3,根据“混合定律”计算出来的上限和下限.大豆蛋白的质量分数为 9%.其中 LBG 与黄原胶的质量比为 50:50.图中(◆)和(■)表示由  $p$  值为 0.3,根据“混合定律”计算出来的上限和下限. LBG-黄原胶的质量分数为 0.4%.

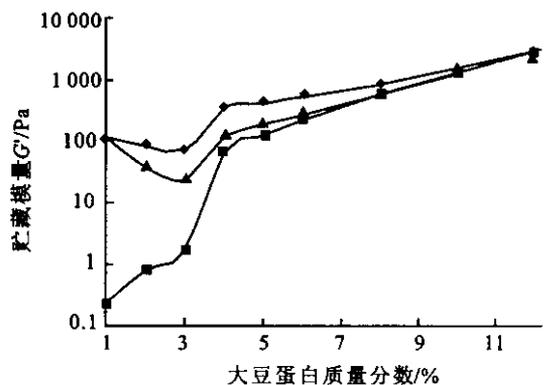


图 7 大豆蛋白-LBG-黄原胶混合凝胶的强度与大豆蛋白质量分数的关系(▲)

Fig. 7 Experimental modulus (▲) versus soy protein concentration for soy protein-LBG-xanthan mixed gel plotted in relation to upper

### 3 结 论

卡拉胶、黄原胶、PGA、LBG 和 LBG-黄原胶混合胶与大豆蛋白混合产生凝胶强度的强度不同. 强度差异可以归因于蛋白-亲水胶体相互作用(共价键、静电作用或不相容混合物)方式不同以及混合物中各组分的相行为差异. 卡拉胶、黄原胶、LBG 以及 LBG-黄原胶混合胶与大豆蛋白形成不相容的复合凝胶, 而大豆蛋白-PGA 混合凝胶据推测是通过

共价键交联. 虽然卡拉胶和 LBG-黄原胶本身都是能形成强度较大凝胶的亲水胶体, 但是它们在大豆蛋白-亲水胶体混合凝胶中的相行为却不同. 大豆蛋白-黄原胶和大豆蛋白-LBG 混合凝胶在强度上的区别是看起来是由于亲水胶体结构(通过影响相分离速度)的不同而造成的. 由此可以推测, 改变亲水胶体类型、胶浓度, 蛋白质与胶的比例、以及改变凝胶时的降温速率, 将能够制备强度和结构不同的大豆蛋白-亲水胶体混合凝胶.

### 参考文献:

- [ 1 ] Damodaran S, Paraf A. Protein-Polysaccharide Interactions, Food Proteins and Their Applications[M]. New York: Marcel Dekker, INC. ,1997. 171—256.
- [ 2 ] Harris P. Mixed Polymer Gels, Food Gels[M]. London and New York: Elsevier Applied Science, 1990. 291—359.
- [ 3 ] McKay J E, Stainsby G, Wilson E L. A comparison of the reactivity of alginate and pectate with gelatin[J]. **Carbohydrate Polymers**, 1985, 5:223—235.
- [ 4 ] Stainsby G. Proteinaceous gelling systems and their complexes with polysaccharides[J]. **Food Chem**, 1980, 6: 3—14.
- [ 5 ] Blanshard J M V, Lillford P. The Application of Network Theory to Food Systems, Food Structure and Behaviour[M]. London: Academic Press, 1987. 13—34.
- [ 6 ] Yang C S T, Taranto M V, Cheryan M. Optimization of textural and morphological properties of a soy-gelatin mozzarella cheese analog[J]. **J Food Processing and Preservation**, 1983, 1:41—64.
- [ 7 ] Sanchez V E, Bartholomai G B, Pilosof A M R. Rheological properties of food gums as related to their water binding capacity and to soy protein interaction[J]. **Leensm -Wiss U-Technol**, 1995, 28:380—385.
- [ 8 ] Karim A A, Sulebele G A, Azhar M E, *et al.* Effect of carrageenan on yield and properties of tofu[J]. **Food Chemistry**, 1999, 66:159—165.
- [ 9 ] Pandjaitan N, Hettiarachchy N, Ju Z Y, *et al.* Enrichment of genistein in soy protein concentrate with hydrocolloids and  $\beta$ -glucosidase[J]. **J Food Sci**, 2000, 65: 591—595.
- [10] Ipsen R. Mixed gels made from protein and  $\kappa$ -carrageenan[J]. **Carbohydrate Polymers**, 1995, 28:337—339.
- [11] Harding S E, Hill S E, Mitchell J R. Small Deformation Rheological Behaviour of Biopolymer Mixtures, Biopolymer Mixtures[M]. Nottingham: Nottingham University Press, 1996. 85—98.
- [12] Oates C G, Ledward D A, Mitchell J R, *et al.* Glutamic acid reactivity in heated protein and protein-alginate mixtures [J]. **Intl J Food Sci Tech**, 1987, 22:477—483.
- [13] Williams P A, Phillips G O. Phase Separation in Mixed Biopolymer Systems, Gums and Stabilisers for the Food Industry 10[M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000. 167—180.
- [14] Hill S E, Ledward D A, Mitchell J R. Gelation of Polysaccharides, Functional Properties of Food Macromolecules[M]. Gaithersburg: Aspen Publishers, Inc. , 1998. 143—226.

(责任编辑:朱 明)