

植物蛋白凝胶及其应用研究进展

周建中, 张 晖*

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 对近年来有关植物蛋白的凝胶机理、影响因素进行了综述,在此基础上,阐述了植物蛋白凝胶在食品领域及非食品领域的应用,提出了目前存在的研究空白及问题,为深入研究植物蛋白材料的应用及其降解机制、扩充植物蛋白的应用领域提供一些理论参考。

关键词: 植物蛋白;凝胶;应用;研究进展

中图分类号:TS 201.21 文献标志码:A 文章编号:1673—1689(2013)11—1128—08

Research Advance and Application of Vegetable Protein Gel

ZHOU Jian-zhong, ZHANG Hui*

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The article reviews the recent research developments in gelation mechanism, influencing factors and research methods. On this basis, the application of vegetables protein gelation is stated in the field of food and others. Then the main problems in this research field have been presented, which were for the purpose of providing reference for further studying the degradation mechanism and the functional properties, extended the application of vegetables protein gelation.

Keyword: vegetables protein, gel, application, research progress

蛋白质凝胶的形成可以定义为蛋白质分子的聚集现象,在这种聚集过程中,吸引力和排斥力处于平衡,以至于形成能保持大量水分的高度有序的三维网络结构或基体(matrix)^[1]。

1 植物蛋白凝胶研究进展

1.1 植物蛋白凝胶机理的研究

植物蛋白的凝胶特性是植物蛋白主要功能特性之一,许多植物蛋白制品就是利用这一特性加工

而成的。植物蛋白不仅组成具有高度的不均一性,而且分子空间结构较为复杂,因此,研究其凝胶机理非常困难。尽管如此,由于植物蛋白的胶凝行为在蛋白质加工和利用上具有特别的重要性,因此引起了国内外许多科研工作者的极大兴趣,进行了大量的研究工作。

目前,国内外对于植物蛋白凝胶机理的研究主要集中在大豆蛋白上,其他植物蛋白鲜见报道。虽然目前蛋白质的凝胶机理及其过程动力学还没有

收稿日期:2013-05-30

基金项目:国家863计划项目(2013AA102203-7)。

作者简介:周建中(1979—),男,河北唐山人,粮食、油脂及植物蛋白工程博士研究生。E-mail: zjz7978@sina.com

*通信作者:张 晖(1966—),女,上海人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事谷物功能成分和健康食品方面的研究。

E-mail: zhanghui@jiangnan.edu.cn

被完全了解,但是近年来,科研工作者利用现代生物技术和分析方法,对大豆球蛋白的变性和凝胶形成机理进行了研究,并取得了一些有意义的进展。

Catsimpoalas (Catsimpoalas, 1977) 和 Damodaran (Damodaran, 1988) 等人首次提出了大豆球蛋白凝胶化的机理。他们认为大豆球蛋白凝胶化的过程主要分成两步完成,第一步时大豆蛋白质受热后形成凝胶原或前凝胶(progel)。第二步是在冷却等条件下,凝胶原中相邻的蛋白质分子通过二硫键、氢键、疏水作用、静电引力以及范德华引力等相互结合到一起,形成凝胶。目前,大豆球蛋白凝胶化的这一机理不仅被普遍接受,而且似乎适用于许多食用球蛋白的凝胶。

Cheftel^[2]认为蛋白质凝胶网络的形成是蛋白质中相邻多肽链及水分子间吸引力与排斥力共同作用的结果。Tezuka^[3]在总结前人的基础上进一步提出凝胶形成的四个阶段(变性、成纤维、随机聚集和微观相分离)模型。Ana Paula Batista^[4]认为大豆蛋白在受热的情况下,球状的蛋白质分子开始伸展开来,原来包埋在卷曲的分子链内部的功能基团如二硫基,疏水基团暴露出来,为减少体系的能量,相邻的分子通过二硫键、氢键、疏水作用、静电引力以及范德华力交联形成具有网络状三维空间结构,将水和其他成分包络起来,从而形成凝胶。孟旭等^[5]从蛋白质二级结构和氨基酸残基相互作用层面上,描述了豆腐凝固过程中大豆蛋白质分子结构变化和作用方式,对不同性质大豆蛋白质凝胶形成本质给出更精确的解释。

在对大豆蛋白凝胶研究的基础上,科学家对其他植物蛋白凝胶也做了初步研究。Kumar 等^[6]研究了花生球蛋白的凝胶性质,结果表明,在蛋白质质量浓度高于 7.5 g/dL, pH<3.8 时,可形成可逆型热凝胶。吴海文^[7]等通过傅里叶变换红外(FT-IR)、荧光光谱扫描、紫外光谱扫描、荧光淬灭等现代化测试手段和仪器,探讨了花生浓缩蛋白质在经过物理、化学等方法处理后构想和构型的变化。初步推测出原始花生浓缩蛋白中主要的分子间作用力是除静电相互作用外的其他共价键和次级键作用力,为花生浓缩蛋白凝胶形成机理奠定了理论基础。

近些年来,随着凝胶化学的发展,有几个具有缩放比例的模型已经发展和应用在蛋白质胶体系统中,以此来阐释凝胶机理,其中最重要的是

Fractal 模型和 Percolation 模型。Renkema 和 T.van Vliet^[8]研究了大豆分离蛋白,纯化的 11s 球蛋白和 β -伴球蛋白在不同的 pH 和离子强度下运用 Fractal 模型和 Percolation 模型的对比结果,并得到了在自然 pH 条件下更适合运用 Percolation 模型的条件。张业辉^[9]等将 fractal 模型和 percolation 模型运用到芸豆分离蛋白质,分析其适用性和使用范围,推测凝胶的内部网络结构,并计算形成凝胶的临界蛋白质浓度,采用 DSC 和流变仪研究在不同离子强度下芸豆分离蛋白质溶液在形成凝胶前、形成凝胶过程中以及形成凝胶后的特性和变化规律运用理论模型公式研究芸豆分离蛋白质凝胶,探求了凝胶可能的结构和理论临界浓度。

1.2 植物蛋白凝胶影响因素的研究

1.2.1 蛋白质质量浓度及组成的影响

在大豆蛋白中只有 7S 和 11S 组分才有凝胶性,而且这 2 种球蛋白的凝胶特性是不同的。Nakamura^[10]研究发现,同样条件(pH 7.6, 0.4 mol/L NaCl 溶液)下,7S 和 11S 球蛋白凝胶形成的起始质量浓度分别为 7.5 g/dL 和 2.5 g/dL;且质量浓度相同时 11S 球蛋白凝胶的硬度大于 7S。Kohyama^[11]明确了 GDL 大豆蛋白质凝胶形成速度与大豆分离蛋白的质量浓度成反比。华欲飞等^[12-13]认为质量浓度为 8~16 g/dL 的大豆蛋白质溶液的大豆蛋白质溶液经加热,再冷却后可形成凝胶。质量浓度越高,凝胶的强度越大。在相同质量浓度下,大豆蛋白质的组成不同,其凝胶化性也不同。从大豆蛋白质的主要成分出发,研究发现 11S 含量越高,凝胶特性越好;7S/11S 比例越大,凝胶硬度和粘度越低。V POYSA 等^[14]研究了凝胶形成与大豆蛋白亚基间的关系,发现大豆蛋白各亚基含量与豆腐凝胶中以 11S 中的 A3、B4 亚基对凝胶的质构特性影响最大,同时不含 α^1 亚基的豆腐凝胶硬度较含 α^1 亚基的大。

1.2.2 蛋白质形状的影响

蛋白质凝胶的类型主要决定于蛋白质分子的形状。Ledward^[15]报道,明胶的凝胶网络为线性分子通过形成连接区而形成凝胶网络。Hermanssan 和 Langton^[16]观测到 II 肌浆球蛋白凝胶是由线性分子间形成连接点而构建成三维网络。Tombs^[17]认为球蛋白形成两种类型的凝胶:高度定向有序的“念珠串状(streambeads)”网络结构和随机聚集的网络结构。“念珠串状”凝胶外观透明或半透明。

1.2.3 pH 值的影响 pH 值的改变会影响蛋白质分子的离子化作用和净电荷值,从而改变蛋白质分子的吸引力和排斥力以及蛋白质分子与水分子结合的能力,还影响凝胶形成和维持的作用力。张红娟等^[18]在研究大豆大白与 pH 的关系时发现,pH < 3 时,11% 11S 球蛋白未形成凝胶。加热后的蛋白质溶液表现为有絮状物存在的透明状,可能是加热使蛋白质发生了凝聚。试验同时发现,酸性条件下的凝胶和碱性条件下先形成的凝胶在外观和内部结构上有很大的不同。随着 pH 值的增加,凝胶体的外观逐渐变得透明、光滑。

连喜军等^[19]研究得出,pH 在 3~6 或介于 8~11 时,通过改变 pH 就有可能形成半透明凝胶。而郑梦等^[20]则认为,pH 为 10.0 时所形成的凝胶的颜色较深,并且有异味,较 pH 为 7.0 时所形成的凝胶的感官状态差。

1.2.4 盐类的影响 盐类可改变蛋白质功能基团电离作用和双电层厚度,影响蛋白质-蛋白质相互作用^[21]。Madas^[22]研究大豆蛋白凝胶的盐添加作用后得出的结论是,同样的 pH 和离子强度下,加入氯化钠的凝胶比氯化钙更具抗变形性和可塑性。王飞楠等^[23]研究了 CaCl₂ 对大豆蛋白质凝胶性的影响,发现 CaCl₂ 可增强大豆蛋白质的凝胶性,使大豆蛋白凝胶的抗宏观形变能力明显增强,并提高了凝胶的吸水能力。原因是 CaCl₂ 中的 Ca²⁺通过钙桥与蛋白质极性基团发生作用。

1.2.5 温度的影响 加热是形成热凝胶的必要条件^[24]。华宇飞等^[25]研究发现,经热处理的蛋白质溶液主要由 3 部分组成,即聚集体、中间体及未聚集部分。随着溶液质量浓度的不断升高,聚集体特性不断增强,其粒径亦不断增大。Knag^[26]等人研究了在不同温度和质量浓度下大豆蛋白凝胶的形成,实验结果表明:在高温和高质量浓度条件下形成的凝胶,具有高的硬度和韧性且不易破碎。在所有的质量浓度(18~20 g/dL)下形成凝胶的粘弹性无差别,而在较高的温度下加热,形成凝胶的粘弹性却较低,为了获得坚硬的大豆蛋白凝胶,加热必须在 95 °C 以上。

加热时间对蛋白凝胶也有显著的影响,张红娟等^[27]研究表明,随着加热时间的延长,凝胶的硬度、脆度、黏性增加,但 30 min 后增加趋势减慢,这可能是 30 min 的加热时间足以形成成熟的凝胶,此时网状结构已得到稳定。不同质量浓度的蛋白质溶液,

形成凝胶所需的最短时间不同,蛋白质质量浓度越大,所需时间越短。

1.2.6 改性的影响 蛋白质的改性根据方法的不同可分为物理改性、化学改性和酶改性 3 种。

物理改性是利用高压、加热、机械作用、声波等方式改变蛋白质的高级结构和分子间的聚集方式,一般不涉及蛋白质的一级结构。WANG XS 等^[28]研究发现,用 200~600 MPa 的压力处理后的大豆分离蛋白,其热诱导凝胶性能降低。LI YQ 等^[29]研究表明,一定程度(低于 30 kV/cm,288 μs 时)高压脉冲处理能增强大豆蛋白功能性。朱建华等^[30]研究显示,超声处理对大豆分离蛋白凝胶质构性质有显著影响,延长超声处理时间和增加功率可升高凝胶的硬度值、弹性值和回弹性值,但大豆蛋白凝胶的脆性有所降低。

化学改性有广义和狭义之分,前者泛指所有利用化学手段,例如 pH、盐、表面活性剂等,对蛋白质进行结构修饰的说法;后者专指蛋白质的化学衍生化,也就是利用特定的化学试剂与蛋白质分子上特定的基团反应^[31]。Hwang, D.C. 等^[32]对大豆分离蛋白先以乙二胺四乙酸二酐(EDTAD)进行酰化改性,再以戊二醛交联。结果发现,改性干凝胶吸水能力可增大到 100 倍;凝胶还能螯合重金属,平均每克干胶吸附 Ca²⁺、Zn²⁺、Hg²⁺、Pb²⁺ 的量为 0.70、0.65、0.95、0.70 mmol,在土壤中完全降解。Matheis G^[33]通过多种凝胶电泳证实,用 POCl₃ 改性的酪蛋白分子形成交联,即凝胶性提高,而未改性蛋白质分子没有。Cabodevila 等通过高温下的美拉德反应制备出大豆蛋白凝胶,这种凝胶具有较好的抗张强度和弹性。

蛋白质的酶法改性是指通过酶部分降解蛋白质,增加其分子内或分子间交联或连接特殊功能基团,改变蛋白质的功能性质^[35]。TANG C H 等^[36]的研究表明,通过添加转谷氨酰胺酶、改变 7S/11S 比例及适当的热处理可以制备不同特性的蛋白质凝胶。姜燕等^[37]在大豆分离蛋白溶液中加入微生物转谷氨酰胺酶(MTGase),发现可以使体系在低温下形成凝胶。另外,木瓜蛋白酶、碱性蛋白酶、复合风味蛋白酶、中性蛋白酶、复合蛋白酶都具有使大豆蛋白质发生胶凝的能力,这些酶的添加可以加速大豆蛋白的凝胶速度^[38]。

除以上提到的影响因素外,其他成分对凝胶性能也可能有一定影响,如 KONG 等^[39]发现脂肪氧化酶的存在会减慢凝胶速度、降低凝胶性能。因此,蛋

白质中的次要成分对凝胶的影响研究也应深入进行。另外,在实际生产过程中,影响蛋白质凝胶性的因素更多。从原料到生产都存在影响蛋白质凝胶性的因素。所以蛋白质的来源、生产工艺、生产技术等方面都需要进行研究和改善。

2 植物蛋白凝胶的应用研究进展

2.1 在食品领域的应用

凝胶特性是食品蛋白质最重要的功能特性之一,人类在很久以前就利用蛋白质的凝胶特性来制作凝胶类食品,其中最典型的就中国的豆腐和西方的奶酪。但是,由于凝胶机理尚未阐释清楚及蛋白质凝胶影响因素的复杂性,给其在食品中的应用带来了较大的困难。目前,应用在食品中最为广泛也较为成熟的是大豆蛋白凝胶,传统的豆腐以及很多再制品的生产都正是利用了大豆蛋白凝胶性。

由于大豆蛋白凝胶的网状结构可吸附水分、脂肪和风味物质,因此大豆分离蛋白多被添加到午餐肉、香肠、火腿肠等制品中。在这些碎肉制品当中,其稳定性、持水性、乳化性和凝胶性能够增加产品热稳定性,减少产品蒸煮损失。丰富的蛋白质含量可以防止肉制品因添加了淀粉或保存期过长以及低温储存等原因给产品造成的返生、发渣等现象。在块肉制品中,何隽青等^[40]将 8 g/dL 的大豆蛋白凝胶通过注入腌制液方法添加到肉块中,用以改善肉组织特性(切面、嫩度、口感)、表面形态、减少脱水收缩和稳定产品得率。大豆分离蛋白质优良的口感和持水性以及凝胶性能够赋予了肉制品切片弹性和脆嫩的口感。

另外,大豆蛋白的凝胶特性还用于谷物制品、乳制品及一些发酵型饮品中,用来改善产品品质,提高产品的稳定性。MARCO C 等^[41]将大豆蛋白添加到米粉中并用 MTGase 处理,结果显示,此处理增加了产品的粘弹性及自由氨基酸的含量。因此,若将蛋白-MTGase 技术应用到米粉的焙烤工业中,既提高了产品营养价值,又改善了产品的风味。乐坚等^[42]将酶解后的大豆蛋白添加到牛乳中进行发酵,制得的酸奶质地均匀,无豆腥味,具有大豆和牛奶的双重营养。张倩等^[43]将大豆蛋白与魔芋多糖复合凝胶添加到发酵型辣椒饮料中,用以沉淀杂质。研究结果表明,此复合胶的使用能有效增加沉淀的沉降速度,提高澄清的效率,且不影响饮料的风味。

2.2 在非食品领域的应用

生物聚合物中,蛋白质也许是在工业应用方面利用最少,定价最低的。它们基本上被认为只是饲料中的功能和营养成分。而它们作为结构基元在非食品工业应用方面的巨大潜力远未被认识和理解。直到最近几年,情况才有所改善。有关改性蛋白质的应用研究逐渐增加,应用领域也不断拓宽,涉及食品、生化、医药、化妆品、纺织、塑料、皮革等行业^[44]。

2.2.1 作为吸水剂和保水剂 由于具有吸水能力和保水能力,能够吸收比自身重数十倍甚至数百倍的水分,所吸收的水分即使在较高压力下也不会溢出。因此,蛋白质凝胶可被应用于农业、林业、园艺工艺以及生理卫生用品(如一次性尿布、尿垫、卫生巾)等领域中作为吸水剂和保水剂。

高吸水凝胶的种类很多,但蛋白质类的研究在国际上也只是在近 10 年来才开始,还处于起步阶段。1993 年, Mueller Michala 将经烷基氯或丙烯酞氯或丙烯酸缩水甘油酯类丙烯酸环氧化物衍生的蛋白质作为交联剂,与丙烯酸盐或丙烯酞胺共聚,用以改善高吸水剂的生物降解性或控制降解时间。1997 年来, Damodaran Srinivasan 和 Hwang Der-Chyan 等^[46-47]采用多种酞化剂对大豆蛋白、鱼蛋白等进行羧化,引入大量亲水性的羧基,经适当交联和乙醇处理后得最大吸水量达自身质量的 400 多倍,且可完全生物降解的吸水材料,并研究了它的应用。2002 年, T. Stern 等^[48]以琥珀酞氯为交联剂在卵磷脂和正己烷的碱性乳液中研制了一种空心、高亲水性、高弹性的交联大豆蛋白基微胶囊,吸水率达 20 倍自身重,用作体液吸收材料。2004 年, Walters Christina 等^[49]发现植物胚胎形成后期的主蛋白具有很强的吸水保水性能,特别是 LEA 组 1 蛋白,与水相互作用并控制细胞中水的流失。

目前,国内在该方面的研究报道很少,对蛋白基吸水凝胶研究比较深入的是崔英德教授及其课题组,他们分别合成制备了鱼蛋白、羽毛蛋白、大豆蛋白和棉籽蛋白基水凝胶^[50-53]。其部分吸水凝胶已投入生产,作为农用保水剂应用,取得了很好的成果。

天然蛋白受到自身结构如多肽、氨基酸序列等单一化以及天然蛋白基水凝胶性能差(如力学性能)等局限性,难以满足现代工程用材料需求的多样化。因此目前,蛋白高吸水材料的制备仍需解决诸如蛋白结构与凝胶结构的关系、凝胶结构与其性

能的关系、蛋白质肽链充分展开的方法以及找寻更为合适的催化剂等问题^[44]。

2.2.2 在组织工程上的应用 蛋白基水凝胶具有优良的生物相容性,能模拟生物体组织的特性,可应用于生物医用工程特别是组织工程方面的诊断、治疗、修复,或替换人体组织器官,或增进其功能,还可用于生长因子、药物、基因载体等方面^[54]。

Vaz 等^[55]设计了双层共注射成型大豆蛋白基药物输送装置,分析了双层大豆蛋白基水凝胶的流变性、力学性能和结构,优化了这种共注射成型控制药物释放的最佳条件。Zheng 等^[56]研究了 pH 敏感海藻酸钠/大豆蛋白微球作为给药载体的性能,发现模型药物(茶碱)在胃、小肠和大肠具有较好的释药效果。LU 等^[57]通过加入 EDC 使丝素蛋白和胶原蛋白交联成蛋白基水凝胶,经细胞生长测试发现血管平滑肌细胞在丝蛋白-胶原蛋白交联水凝胶的作用下不断生长,体现了良好的生物相容性。

2.2.3 在药物控释上的应用 蛋白质是两性高分子,自身具有能对外界环境作出响应的性质,因此蛋白基水凝胶广泛应用于智能凝胶方面。利用丝蛋

白和弹性蛋白的部分氨基酸进行基因重组可获得环境敏感性智能水凝胶。此种丝蛋白-弹性蛋白水凝胶可在药物传递中作为药物可控释载体^[45]。陈云等^[34]利用钙离子交联海藻酸钠/大豆分离蛋白共混溶液,制得海藻酸钠/大豆分离蛋白共混凝胶微球,该共混微球经碱处理可形成大孔凝胶微球,利于大量药物的负载与控释。

3 展望

目前,虽然对大豆蛋白的凝胶机理及其应用方面已经有了较为深入的研究,但对于整个植物蛋白领域来说只是冰山一角,还需要寻找更多的方式(如蛋白质与多糖嫁接等)来改变植物蛋白的功能特性,使其更适合于添加到特定产品中或制造特定的材料。对于植物蛋白材料的降解动力学及其与改性与环境因素的相关性也要进行进一步的探索。

总之,植物蛋白凝胶的研究还有许多值得扩展并且深入的地方。只有全面且深入的了解其机制、性质与性能,才能进一步开发天然蛋白质的功能与应用。

参考文献:

- [1] Hermassan A-M. Functionality and protein structure[M]. **Washington DC: American Chemical Society**, 1979:82-103.
- [2] Cheftel J C, Cuq J L, Loirent D. Food Chemistry "Amino Acids, Peptides and Proteins"[M]. **Spain: Acribia Zaragoza**, 1999.
- [3] Tezuka M, Ono T, Ito T. Properties of soymilk prepared from soybeans of different varieties [J]. **J of Japanese Society of Food Science and Technology**, 1995, 42(8): 556-551.
- [4] Ana Paula Batista, Carla A M Portugal, Isabel Sousa, et al. Accessing gelling ability of vegetable proteins using rheological and fluorescence techniques[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2005, 36: 135-143.
- [5] 孟旭. 方便豆腐粉微结构及其蛋白质溶解、凝胶机理的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [6] Kumar K D N, P Nandi, Rao M S N. Reversible gelation of arachin [J]. **International Journal of Peptide Protein Research**, 1980, 15: 67-72.
- [7] 吴海文. 花生浓缩蛋白的制备、凝胶形成机理及其应用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2009.
- [8] J M S Renkema, T van Vliet. Concentration dependence of dynamic moduli of heat-induced soy protein gels [J]. **Food Hydrocolloids**, 2004, 18: 483-487.
- [9] 张业辉. 芸豆蛋白纤维状聚集及凝胶机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [10] Nakamura T, Utsumi S, Mori T. Interactions during heat-induced gelation in a mixed system of soybean 7S and 11S globulins[J]. **Agric Biol Chem**, 1986, 50(10): 2429-2435.
- [11] Kohyama K, Murata M, Tam F, et al. Effects of protein composition on gelation of mixtures containing soybean 7S and 11S globulins[J]. **Biosci Biotech Biochem**, 1995, 59(2): 240-245.
- [12] 王洪晶, 华欲飞. 大豆分离蛋白凝胶研究进展[J]. **粮食与油脂**, 2005, 2: 3-5.
WANG Hong-jing, HUA Yu-fei. Research advance in soybean protein isolate gel[J]. **Cereals & Oils**, 2005, 2: 3-5. (in Chinese)
- [13] 陈海敏, 华欲飞. 品种差异对大豆蛋白质功能性的影响[J]. **中国油脂**, 2000, 25(6): 178-180.
CHEN Hai-min, HUA Yu-fei. Effects of various cultivars on functionalities of soy protein [J]. **China Oils and Fats**, 2000, 25

- (6):178-180.(in Chinese)
- [14] Poysa V, Woodrow L, YU K. Effect of soy protein subunit composition on tofu quality [J]. **Food Research International**, 2006 (39):309-317.
- [15] J R Mitchell, D A Leward. Functional properties of food macromolecules[M]. **London:Elsevier Applied Science**, 1986:171-201.
- [16] Hermansson A M, Lantgon M. Filamentous structures of bovine myosin in diluted suspension and gels [J]. **Journal of Science of Food and Agriculture**, 1988, 42:335-369.
- [17] Tombs M P. Gelation of globular proteins[J]. **Faraday Discuss Chemistry Society**, 1974, 57:158-164.
- [18] 张红娟, 陈振昌, 周瑞宝. pH 值对 11S 球蛋白结构与凝胶性的影响[J]. **食品科技**, 2003(5):26-28.
ZHANG Hong-juan, CHAN Zhen-cang, ZHOU Rui-bao. Effect of temperature on structure and gelling characteristics of yu-25 soybean 11S globulin, 2003(5):26-28.(in Chinese)
- [19] 连喜军, 鲁晓翔, 张云涛, 等. pH 和金属离子对大豆分离蛋白凝胶形成的影响[J]. **粮食加工**, 2006, 31(6):75-78.
LIAN Xi-jun, LU Xiao-xiang, ZHANG Yun-tao, et al. The effect of pH and metal ions on gelatin formation of soybean protein isolate[J]. **Grain Processing**, 2006, 31(6):75-78.(in Chinese)
- [20] 郑梦, 迟玉杰. 影响大豆分离蛋白凝胶形成的几种因素的研究[J]. **食品工业科技**, 2006, 29(12):74-76.
ZHENG Meng, CHI Yu-jie. Study on influencing factors of the gelatin properties of soybean protein isolate [J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2006, 29(12):74-76.(in Chinese)
- [21] 黄友如, 华欲飞, 裘爱泳, 等. 大豆分离蛋白功能性质及其影响因素[J]. **粮食与油脂**, 2003(5):12-15.
HUANG You-ru, HUA Yu-fei, QIU Ai-yong, et al. Functional properties of soy protein isolate and affecting factors [J]. **Journal of Cereals & Oils**, 2003(5):12-15.(in Chinese)
- [22] Puppo M C, Anon M C. Rheological properties of acidic soybean protein gels:salt addition effect[J]. **Food Hydrocolloids**, 1999, 13:167-176.
- [23] 王飞镒, 崔英德, 周智鹏. 乙醇、氯化钙对大豆蛋白凝胶性影响的研究[J]. **食品工业科技**, 2005, 26(4):95-97.
WANG Fei-di, CUI Ying-de, ZHOU Zhi-peng. Study on the effect of ethanol, CaCl₂ on gelation property of soy protein[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2005, 26(4):95-97.(in Chinese)
- [24] Ana Paula Batista, Carla A M Portugal, Isabel Sousa, et al. Accessing gelling ability of vegetable proteins using rheological and fluorescence techniques[J]. **International Journal of Biological Micromolecules**, 2005, 36:135-143.
- [25] LI X H, LI Y, HUA Y F, et al. Effect of concentration, ionic strength and freeze-drying on the heat-induced aggregation of soy proteins[J]. **Food Chemistry**, 2007, 104(4):1410-1417.
- [26] Kang J, Matsumura Y, Mori T. Characterization of texture and mechanical properties of heat-mechanical induces soy protein gels [J]. **JAOCs**, 68(5):339-345.
- [27] 张红娟, 周瑞宝, 陈振昌, 等. 豫豆-2511S 球蛋白凝胶性的研究[J]. **郑州工程学院学报**, 2003, 24(3):57-61.
ZHANG Hong-juan, ZHOU Rui-bao, CHEN Zhen-cang. Study on gelling properties of YU-25 soybean 11S globulin .Effects of Protein Concentration and Temperature[J]. **Journal of Zhengzhou Institute of Technology**, 2003, 24(3):57-61.(in Chinese)
- [28] WANG X S, TANG C H, LI B S, et al. Effects of high-pressure treatment on some physicochemical and functional properties of soy protein isolates[J]. **Food Hydrocolloids**, 2008, 22(4):560-567.
- [29] LI Y Q, CHEN Z X, MOH Z. Effects of pulsed electric fields on physicochemical properties of soybean protein isolates[J]. **LWT**, 2007, 40(7):1167.
- [30] 朱建华, 杨晓泉, 熊健, 等. 超声处理对大豆分离蛋白热致凝胶功能性质的影响[J]. **食品与生物技术学报**, 2006, 25(1):15-20.
ZHU Jian-hua, YANG Xiao-quan, XIONG Jian. The effect of ultrasonic treatment on the functional properties of thermal induced soybean protein isolated gel[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2006, 25(1):15-20.(in Chinese)
- [31] Petmccelli S, Anon M C. Relationship between the method of obtention and the structural and functional properties of soyprotein isolates(2). surface properties[J]. **J Agric Food Chem**, 1994, 42(10):2170-2176.
- [32] Hwang D C, Damodaran S. Chemical modification strategies for syntheses of protein-based hydrogel [J]. **J Agric Food Chem**, 1996, 44(3):751-758.
- [33] Matheis G, Michael H, Penner R E, et al. Phosphorylation of casein and lysozyme by phosphorous oxychloride [J]. **J Agric Food Chem**, 1983, 31(2):379-387.

- [34] 陈云,罗丽花,周紫燕,等. 海藻酸钠/大豆蛋白共凝胶微球的结构[J]. 武汉大学学报,2006,52(8):396-400.
CHEN Yun,LUO Li-hua,ZHOU Zi-yan,et al. Structure of complex microspheres prepared from sodium alginate and soy protein isolate[J]. **Journal of Wuhan University**,2006,52(8):396-400.(in Chinese)
- [35] 管军军,周瑞宝. 大豆蛋白功能性研究[J]. 粮食与油脂,2001,9:29-31.
GUAN Jun-jun,ZHOU Rui-bao. Study on functional properties of soybean protein [J]. **Journal of Cereals & Oils**,2001,9:29-31.(in Chinese)
- [36] TANG C H,HUI WU,CHEN Z,et al. Formation and properties of glycinin-rich and β -conglycinin-rich soy protein isolate gels induced by microbial transglutaminase[J]. **Food Research International**,2006,39(1):87-97.
- [37] 姜燕,温其标,唐传核,等. 微生物谷氨酰胺转移酶对大豆分离蛋白凝胶性能的影响[J]. 食品研究与开发,2006,27(6):1-312.
JIANG Yan,WEN Qi-biao,TANG Chuan-he,et al. Effect of microbial transglutaminase treatment on the property of soy protein isolates gel[J]. **Science and Technology of Food Industry**,2006,27(6):1-312.(in Chinese)
- [38] ZHONG F,WANG Z,XU S Y,et al. The evaluation of proteases as coagulants for soy protein dispersions [J]. **Food Chemistry**,2007,100(4):1371-1376.
- [39] KONG X Z,LIX H,WANG H J,et al. Effect of lipoxygenase activity in defatted soybean flour on the gelling properties of soybean protein isolate[J]. **Food Chemistry**,2008,106(3):1093-1099.
- [40] 何隽青. 大豆分离蛋白在食品加工工业中的应用进展[J]. 科技资讯导报,2007(10):256.
HE Jun-qing. Research of soy protein isolate in the food processing industry [J]. **Science and Technology Consulting Herald**,2007(10):256.(in Chinese)
- [41] MARCO C,ROSELL C M. Effect of different protein isolates and transglutaminase on rice flour properties [J]. **Food Engineering**,2008,84(1):132-139.
- [42] 乐坚,黎铭. 大豆分离蛋白发酵酸奶的制备研究[J]. 食品工业科技,2005,26(1):113-114.
LE Jian. Preparation of soy protein isolate fermented milk [J]. **Science and Technology of Food**,2005,1 (26):113-114.(in Chinese)
- [43] 张倩,江萍,李祖明,等. 大豆蛋白与魔芋多糖复合凝胶对发酵型辣椒饮料澄清效果的研究[J]. 食品科学,2004,25(2):213-216.
ZHANG Qian,JIANG Ping,LI Zu-ming,et al. Study on clarification effect of the compound gel of soy protein and konjac polysaccharide on ferment peppery beverage[J]. **Food Science**,2004,25(2):213-216.(in Chinese)
- [44] 董奋强,崔英德,崔亦华,等. 蛋白高吸水凝胶研究的进展[J]. 材料导报,2006,20(7):46-50.
DONG Fen-qiang,CUI Ying-de,CUI Yi-hua,et al. Review and prospect of studying superabsorbent protein hydrogels [J]. **Materials Review**,2006,20(7):46-50.(in Chinese)
- [45] Dinemrana A A,Cappeltob J,Ghandehari H,et al. Swelling behavior of a genetically engineered silk-elastinlike protein polymer hydrogel[J]. **Biomaterials**,2002,23(21):4203-4210.
- [46] Hwang Der-Chyan,Damodaran Srinivasan. Synthesis and properties of fish protein-based hydrogel[J]. **Journal of the American Oil Chemists' Society**,1997,74:1165-1171.
- [47] Hwang Der-Chyan,Damodaran Srinivasan. Metal-chelating properties and biodegradability of an ethylenediaminetetraacetic acid dianhydride modified soy protein hydrogel[J]. **Journal of Applied Polymer Science**,1997,64(5):891-901.
- [48] T Stern,M C Lamas,S Benita. Design and Characterization of protein-based microcapsules as a novel catammial absorbent system[J]. **International Journal of Pharmaceutics**,2002,242:185-190.
- [49] Waiters Christina,Cushman John C. Absorbent proteins and methods for using same[P]. 美国专利:US2004120990,2004-12-09.
- [50] 尹国强,崔英德,陈循军. 羽毛蛋白接枝丙烯酸高吸水性树脂的合成工艺研究[J]. 化工新型材料,2008,36(6):57-60.
YIN Guo-qiang,CUI Ying-de,CHEN Xun-jun. Study on synthesis process of modified feather protein grafted acrylic acid superabsorbents[J]. **New Chemical Materials**,2008,36(6):57-60.(in Chinese)
- [51] 尹国强,崔英德,陈循军. 羽毛蛋白接枝聚丙烯酸-丙烯酰胺树脂的合成与吸水性能[J]. 化工学报,2008,59(8):2134-2140.
YIN Guo-qiang,CUI Ying-de,CHEN Xun-jun. Preparation and water absorbency performance of modified feather protein grafted acrylic acid-acrylamide superabsorbents[J]. **Journal of Chemical Industry and Engineering**,2008,59(8):2134-2140.

(in Chinese)

- [52] 张步宁,崔英德,尹国强,等. 棉籽蛋白-聚丙烯酸高吸水性树脂的合成及吸液性能 [J]. 材料导报,2009,23(3):103-106.
ZHANG Bu-ning,CUI Ying-de,YIN Guo-qiang,et al. Synthesis and swelling properties of CP-PAA superabsorbent resin[J]. **Materials Review**,2009,23(3):103-106.(in Chinese)
- [53] 董奋强,崔英德,何春林,等. 鱼蛋白接枝聚合丙烯酸高吸水树脂的制备[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(5):19-22.
DONG Fen-qiang,CUI Ying-de,HE Chun-lin,et al. Preparation of fish protein-g-polyacrylic acid super absorbent[J]. **Polymer Materials Science & Engineering**,2009,25(5):19-22. (in Chinese)
- [54] 刘永,崔英德,尹国强,等. 组织工程用蛋白基水凝胶[J]. 材料导报,2008,22(8):25-28.
LIU Yong,CUI Ying-de,YIN Guo-qiang,et al. Protein-based hydrogels for tissue engineering [J]. **Materials Review**,2008,22(8):25-28.(in Chinese)
- [55] Vaz C M, Van Doeveren P F N M, Reis R L, et al. Development and design of double-layer co-injection moulded soy protein based drug delivery devices[J]. **Polymer**,2003,44(19):5983.
- [56] Zheng H,Zhou Z Y,Chen Y,et al. pH-sensitive alginate/soy protein microspheres as drug transporter [J]. **J Appl Polym Sci**,2007,106(2):1034.
- [57] LU Qiang,HU Kun,FENG Qing-ling,et al. Fibroin/collagen hybrid hydrogels with crosslinking method:preparation,propeties and eytocompatibility[J]. **Biomed Mater Res**,2008,84A:198-207.

科技信息

欧盟拟加强与食品接触陶瓷材料的限值要求

近期,欧盟委员会制定新提案,拟加强与食品接触的陶瓷制品的范围和要求,包括与食品接触的陶瓷制品中的铅和镉溶出量的新限值。新措施将纳入与食品接触材料和物品条例(EC) No 1935/2004 第(5)条款下,取代现行84/500/EEC 指令。

铅是对人体有害的元素,引起末梢神经炎,引起运动和感觉障碍。此外,铅随血流入脑组织,损害小脑和大脑皮质细胞。干扰代谢活动,使营养物质和氧气供应不足,引起脑内小毛细血管内皮细胞肿胀,进而发展成为弥漫性的脑损伤。镉不是人体必需元素。镉可在生物体内富集,引起慢性中毒。镉被人体吸收后,在体内形成镉蛋白。选择性地蓄积于肾、肝,其中肾脏可吸收进入体内近 1/3 的镉,镉在体内影响肝、肾器官中的酶系统的正常功能。

为此,检验检疫部门提醒相关出口企业:一是积极搜集掌握出口欧盟的食品接触材料相关法规的最新动态,及时了解欧盟对与食品接触的陶瓷制品中的铅和镉溶出量的新限值要求,尽快排查自身出口产品中铅和镉溶出量是否有超标风险;二是加强生产工序的控制与优化,尽可能降低陶瓷制品中的铅和镉溶出量;三是积极与检验检疫部门和进口商沟通交流,加强产品的检测和监控,确保产品符合欧盟标准。

[信息来源] 台州出入境检验检疫局. 欧盟拟加强与食品接触陶瓷材料的限值要求 [EB/OL]. (2013-10-22).
<http://www.zjtz.gov.cn/>