

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2025.03.015

徐子慧, 徐子瀚, 李浩, 等. pH 偏移法改性豌豆蛋白及其对淀粉功能性质的影响[J]. 粮油食品科技, 2025, 33(3): 155-162.

XU Z H, XU Z H, LI H, et al. Modification of pea protein by pH-shifting method and its impact on functional properties of starch[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2025, 33(3): 155-162.

pH 偏移法改性豌豆蛋白及其对淀粉功能性质的影响

徐子慧^{1,2}, 徐子瀚¹, 李浩^{1,2}, 姬娜¹, 秦洋^{1,2}, 熊柳¹, 孙庆杰^{1,2}✉

(1. 青岛农业大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266109;

2. 国家盐碱地综合利用技术创新中心, 山东 东营 257345)

摘要: 豌豆蛋白因其低成本、低脂肪、无动物性胆固醇及低过敏性等特点, 具有广泛的市场前景, 但因较差的溶解性限制了其应用。本文采用 pH 偏移法对豌豆蛋白进行了改性, 探究了优化处理后的豌豆蛋白对不同淀粉功能性质的影响。将 pH 偏移法改性豌豆蛋白加入到不同淀粉体系中, 发现马铃薯淀粉峰值粘度和衰减值降低, 而玉米淀粉和豌豆淀粉峰值粘度、衰减值、最终粘度和回生值都增加。热特性分析(DSC)显示, 马铃薯淀粉、玉米淀粉、豌豆淀粉的 7 天回生率由 31.61%、49.94%、31.85% 降至 10.75%、21.70%、18.78%, 说明 pH 偏移法改性蛋白有效抑制了淀粉的长期回生。抗消化性实验表明, 马铃薯、玉米和豌豆淀粉的抗性淀粉含量分别从 4.2%、4.8% 和 6.3% 增加到 21.4%、20.7% 和 17.8%。这些结果表明, pH 偏移改性豌豆蛋白在改善淀粉特性和提升淀粉抗消化性方面具有重要的潜力, 尤其在食品和功能材料领域具有广泛的应用前景。

关键词: pH 偏移; 改性豌豆蛋白; 淀粉性质; 长期回生; 抗消化性**中图分类号:** TS231 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2025)03-0155-08**网络首发时间:** 2025-03-31 13:27:52**网络首发地址:** <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.TS.20250331.1058.002>

Modification of Pea Protein by pH-shifting Method and Its Impact on Functional Properties of Starch

XU Zi-hui^{1,2}, XU Zi-han¹, LI Hao^{1,2}, JI Na¹, QIN Yang^{1,2}, XIONG Liu¹, SUN Qing-jie^{1,2}✉

(1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao, Shandong 266109, China; 2. National Center of Technology Innovation for Comprehensive Utilization of Saline-Alkali Land, Dongying, Shandong 257345, China)

Abstract: Pea protein has broad market prospects due to its low cost, low fat content, absence of animal**收稿日期:** 2025-02-18; **修回日期:** 2025-03-10; **录用日期:** 2025-03-10**基金项目:** 国家自然科学基金“基于糖醇溶出原位成孔淀粉凝胶快速复水机理的研究”(32472386); 山东省重点研发计划“耐盐碱特色农产品功能成分挖掘、加工增值技术的产业化开发”(2024SFGC0401)**Supported by:** National Natural Science Foundation of China “Study on the Mechanism of Accelerated Rehydration of Starch Xerogels induced by Sugar Alcohol Leaching Triggered in Situ Pore Formation” (No. 32472386); Key R&D Program of Shandong Province, China “Exploration of Functional Component, Value-added Processing Technology and Industrial Development of Salt Alkali Resistant Characteristic Agricultural Products” (No. 2024SFGC0401)**第一作者:** 徐子慧, 女, 1999 年出生, 在读研究生, 研究方向为淀粉改性及应用, E-mail: xuzihui126@163.com**通信作者:** 孙庆杰, 男, 1970 年出生, 博士, 教授, 研究方向为粮油精深加工, E-mail: phdsun@163.com

cholesterol and low allergenicity. However, its poor solubility limits its application. This paper employs the pH-shifting method to modify pea protein and explores the impact of the optimized modified pea protein on the functional properties of various starches. When the pH-shifted modified pea protein was incorporated into different starch systems, it was observed that the peak viscosity and breakdown value of potato starch decreased, whereas those of corn starch and pea starch, as well as their final viscosity and setback value, increased. Thermal analysis (DSC) revealed that the 7-day retrogradation rates of potato starch, corn starch, and pea starch decreased from 31.61%, 49.94%, and 31.85% to 10.75%, 21.70%, and 18.78%, respectively, indicating that the modified protein effectively inhibits the long-term retrogradation of starches. Resistance starch (RS) assays showed that the RS content of potato, corn, and pea starches increased significantly from 4.2%, 4.8%, and 6.3% to 21.4%, 20.7%, and 17.8%, respectively. These results demonstrate that pH-shifted modified pea protein holds significant potential in improving starch properties and enhancing starch resistance to digestion, particularly promising for broad applications in the food and functional materials industries.

Key words: pH-shifting; modified pea protein; properties of starch; long-term retrogradation; resistance to digestion

豌豆蛋白富含必需氨基酸，是一种优质的植物基蛋白资源^[1]，被广泛应用于功能性食品、保健品、运动营养及替代蛋白等领域^[2-3]。然而，由于豌豆蛋白高度有序的四级结构、分子间的疏水作用以及二硫键的刚性，导致其溶解性较差，从而限制了其功能的充分发挥^[4]。这一问题直接制约了豌豆蛋白在多种食品基质中的应用范围。

pH 偏移诱导修饰是一种简单且传统的方法，广泛应用于动植物蛋白的结构修饰^[5]。该方法通过将蛋白质溶液的 pH 值调整至极端酸性或碱性环境，使蛋白质多肽链展开。然后将 pH 值调整回中性，以折叠蛋白质多肽链^[6-7]。Jiang 等提出并测试了 pH-shift 法处理大豆分离蛋白及其球蛋白组分（7S 和 11S），以提高蛋白的溶解度^[8]。虽然 pH 偏移处理可以有效地改善大豆蛋白的性质，但改性蛋白的溶解性在 pH 值 4 到中性之间仍然很低。此外，当离子强度较高时，pH 偏移处理对蛋白质溶解度的改善作用不大。因此，优化 pH 偏移处理的条件以进一步探究在食品中应用的研究是十分有必要的。

淀粉作为食品工业中应用最广泛的成分之一，其功能特性对产品的质构、热稳定性、流变特性及消化特性具有重要影响。近年来，研究发现蛋白质的引入对淀粉的功能性质具有显著影响^[9]。

例如，蛋白质可通过与淀粉颗粒的物理或化学结合，显著改变淀粉的糊化行为和凝胶性能。Yang Lu 等指出，豌豆蛋白能够显著提高玉米淀粉的凝胶强度及粘弹性，并且显著减少淀粉的长期回生，其具体影响依赖于蛋白的结构特性及溶解性^[10]。然而 pH 值偏移法改性蛋白对淀粉凝胶性能的相关研究较少。因此，探索 pH 值偏移法改性豌豆蛋白在淀粉体系中的作用机制，不仅有助于拓展豌豆蛋白的市场应用范围，也为开发更广泛的功能性食品提供了技术支持。

为了解决上述挑战，本研究采用操作简单、成本低且高效的 pH 值偏移法对豌豆蛋白进行改性，旨在系统优化其溶解性及功能特性。同时，探讨改性豌豆蛋白在淀粉体系中的应用，重点研究其对淀粉糊化特性、回生行为及抗消化性的影响。通过解决豌豆蛋白溶解性差的问题，进一步拓展其在食品工业中的应用潜力，并为高功能性食品原料的开发提供了理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

豌豆蛋白粉（蛋白质含量为 75%）：山东双塔食品；玉米淀粉：源叶生物科技；马铃薯淀粉：上海瑞安生物；豌豆淀粉：麦克林生化； Na_2HPO_4

和 NaH_2PO_4 : 天津广成化学试剂; 葡萄糖氧化酶 过氧化物酶 (Glucose oxidase and peroxidase, GOPOD) 试剂盒: 北京索莱宝; 其他试剂均为分析纯, 购自上海源叶生物科技。

1.2 仪器与设备

快速粘度分析仪 (Rapid visco analyser, RVA): 瑞典 perten 公司; 质构仪 (Texture profile analysis, TPA): 英国 Stable Micro Systems Ltd 公司; 差示扫描量热仪 (Differential scanning calorimeter, DSC): 瑞士 METERLE 仪器有限公司; UV-6000 紫外分光光度计: 北京普析通用仪器有限责任公司; TA.XT Plus 动态流变仪 (Anton Paar MCR102): 奥地利安东帕公司。

1.3 实验方法

1.3.1 pH 值、温度、偏移次数对改性豌豆蛋白溶解度的影响

先用磷酸氢二钠、磷酸二氢钠溶液配置 0.2 M 磷酸盐缓冲液 ($\text{pH}=7.2\sim 7.4$), 然后将 10 g 豌豆蛋白粉溶于 90 mL 磷酸盐缓冲液中, 得到 10 wt% 混合液; 用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 9、10、11 和 12, 55 °C 水浴搅拌 60 min, 用 2 mol/L 的 HCl 溶液调节 pH 至中性 ($\text{pH}=7$), 55 °C 水浴中继续搅拌 60 min, 将混合液于 5 000 r/min 离心 10 min, 取上清液倒入 500 Da 透析袋中, 于 4 °C 浸泡于去离子水中除盐, 每隔 6 h 换水, 透析 48 h, 用 1 wt% 硝酸银溶液检测是否透析完全 (若未完全会产生黄色沉淀); 将透析后的溶液于 -80 °C 冷冻冻干 3 d, 得到 pH 值偏移法改性豌豆蛋白粉。

与上述方法一致, 在偏移至最适 pH 值且偏移一次的条件下, 控制不同的温度 (25、55、85 °C), 确定最适偏移温度; 而后在最适 pH 和最佳偏移温度条件下, 改变偏移次数一次、两次、三次, 确定最佳偏移次数。

1.3.2 pH 偏移法改性豌豆蛋白的制备

以最适 pH 偏移值、最适温度以及最佳偏移次数为条件, 制备 pH 值偏移法条件优化后的改性豌豆蛋白粉, 具体步骤同 1.3.1。

1.3.3 改性豌豆蛋白-淀粉粘度特性测定

选用 1.5 g 马铃薯淀粉置于铝盒中, 添加

0.1%~20% 比例 (占淀粉质量) 的改性豌豆蛋白, 再加入一定量的蒸馏水, 使得淀粉、蛋白、水的总体质量达到 28 g, 进行 RVA 标准程序测定。选用 3.0 g 普通玉米和淀粉 3.0 g 豌豆淀粉置于铝盒中, 重复以上操作。

1.3.4 改性豌豆蛋白-淀粉质构特性测定

将 1.3.3 中制得的 RVA 样品立即倒入 25 mL 烧杯中, 放入 4 °C 冰箱保存 12 h 后取出, 将样品用药匙完整挖出, 进行 TPA 程序测定。选用探头为 P/36R, 参数设定为: 圆形样品, 直径 35 mm, 返回距离 50 mm, 落下速度为 5 mm/s, 返回速度 15 mm/s, 触发力 5 g, 形变 30%。

1.3.5 改性豌豆蛋白-淀粉热特性测定

准确称取 3 mg 淀粉 (干基) 于小坩埚中, 分别加入 1%、5%、10%、20% (占淀粉质量) 的改性蛋白, 加 6 μL 蒸馏水, 然后将坩埚盖用压盖器压紧, 所有密封的样品以 10 °C/min 的速率从 25 °C 加热到 125 °C^[11]。每次测量后, 收集并分析糊化过程的热参数, 包括起始温度 (T_0)、峰值温度 (T_p)、终值温度 (T_c) 和焓变 (ΔH)。然后将测定完毕的小坩埚置于 4 °C 冰箱中保存 7 d, 然后重新进行相同步骤测定, 以确定回生率 (7 d 后 $\Delta H/\Delta H$)

1.3.6 改性豌豆蛋白-淀粉流变特性测定

凝胶样品为 1.3.3 中 RVA 制备的未回生样品, 立即取出测定。平行板与样品台的间距 ($d=50$ mm) 设置为 0.10 mm。从印版上除去多余的凝胶。在固定应变为 1% (线性粘弹性区域) 下, 角频率范围为 0.1~100 rad/s 时测量了频率扫描^[12]。确定了界面储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 作为角频率 (ω) 的函数。

1.3.7 模拟体外消化的测定

样品的体外消化按照 Englyst 等描述的方法进行^[13], 并稍作调整。先配置含糖化酶和胰酶的混合酶溶液, 即取 3 g 胰酶与 20 mL 蒸馏水混合涡旋 5 min, 以 3 000 r/min 转速离心 15 min, 取上清液 15 mL 与糖化酶 1.1 mL 混合。将淀粉 (200 mg, 干基) + (1%、5%、10%、20%) 蛋白分散在 18 mL 0.1 M 的醋酸钠缓冲溶液 ($\text{pH}=5.20$) 中, 然后在沸水中熟化 30 min。将混合物冷却到 37 °C, 加入 2 mL 新鲜制备的混合酶溶液

和数个玻璃珠(直径 4 mm)恒温振荡。在酶解 0、20、120 min 时,取 0.1 mL 水解液并加入 0.9 mL 90%的乙醇溶液使酶失活。将混合液以 4 000 g 的离心力离心 10 min,取上清液 0.1 mL 与 3 mL GOPOD 试剂混合,在 45 °C 水浴保温 20 min,取上清液在 510 nm 处测吸光度,以 0.1 mL 蒸馏水+3 mL GOPOD 调零。计算公式如下:

$$\%RDS = (G20 - G0) \times 0.9 \times 100 / S \quad \text{式 (1)}$$

$$\%SDS = (G120 - G20) \times 0.9 \times 100 / S \quad \text{式 (2)}$$

$$\%RS = [TS - (RDS + SDS)] \times 100 / S \quad \text{式 (3)}$$

式中,RDS 是指快速消化淀粉(在 20 min 内消化)、SDS 是指慢性淀粉(在 20~120 min 内消化)、RS 指抗性淀粉(120 min 后未消化);G0、G20、G120 分别为样品经淀粉葡萄糖苷酶和胰酶水解 0、20、120 min 后葡萄糖含量(mg),S 为样品中总淀粉含量(mg)。

1.4 数据处理

在本研究中,所有实验都进行了 3 次重复,结果以平均值±标准差(n=3)表示。相同列中的不同字母表示存在显著性差异($P < 0.05$)。数据差异通过 SPSS 17.0 (SPSS Inc, Chicago, USA) 软件分析,Duncan 多重比较法用于确定各均值间的显著性。图表分析则使用 Origin Pro 8.5 (OriginLab Inc, USA) 软件进行。

2 结果与讨论

2.1 条件优化(pH 值、温度、偏移次数)

图 1 分析了在 pH 值偏移方法 pH 值、温度、偏移次数对蛋白改性后溶解度(Nitrogen solubility index, NSI)的影响。其中图 1A 探究了 pH 值对

NSI 的影响,在偏移时控制温度为 55 °C,只偏移一次的情况下,将 pH 值分别偏移 to 9、10、11、12,再调回中性,发现 pH 偏移 to 9 时,NSI 仅提升至 64.20%,当偏移 to 10~12 时,NSI 达到 72% 以上。但是偏移 to 10~12 时,NSI 变化不大,最高值 pH=12 时的 76.91% 仅比 pH=10 提高 4.02%,因此综合考虑下 pH=10 为最佳偏移条件。同时,图 1B 中在控制偏移 pH=10,偏移一次的条件下探究了温度对 pH 值偏移的影响。豌豆蛋白的变性温度最大为 95 °C,因此设定温度梯度为 25、55、85 °C。发现 25 °C 室温下豌豆蛋白 NSI 仅为 44.73%,远低于 55 °C 时的 72.89% 和 85 °C 的 76.47%。实验中还发现,温度调至 85 °C 偏移搅拌 1 h 后,豌豆蛋白溶液会变为深绿色,并且伴随有难闻的气味,因此综合考虑下温度 55 °C 为最佳偏移条件。图 C 中则是在控制 pH=10,温度为 55 °C 条件下探究了偏移次数对 NSI 的影响。如图 1C 所示可知偏移一次的 NSI (72.89%) 与偏移两次的 74.56% 和偏移 3 次的 75.61% 相差不大,因此从经济角度考虑,最佳条件为偏移一次。

2.2 粘度特性分析

图 2 数据表明,马铃薯淀粉峰值粘度随复合蛋白含量增加而显著下降,最终粘度稳定;而玉米和豌豆淀粉的峰值及最终粘度则上升。这差异可能归因于淀粉分子结构,马铃薯淀粉支链较多,本身粘度较高,但马铃薯淀粉中含有大量的磷酸根,这使得它具有一定的负离子特性,pH 偏移后的豌豆蛋白虽然呈中性,但在 pH 为 7 时带有负电荷,与马铃薯淀粉分子间产生静电排斥作用,阻碍淀粉颗粒的溶胀导致粘度下降^[14]。Roman L

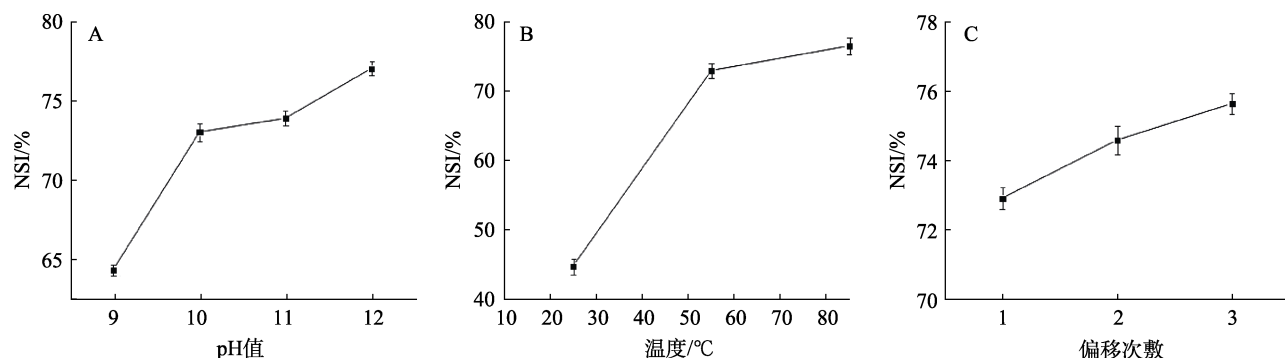


图 1 pH 值 (A)、温度 (B)、偏移次数 (C) 对 pH 偏移改性豌豆蛋白 NSI 的影响

Fig. 1 Effects of pH value (A), temperature (B), and excursion times (C) on the NSI of pH excursion-modified pea protein

等研究显示,添加蛋白后的玉米淀粉峰值粘度和最终粘度均呈现上升趋势且较高的直链淀粉含量导致更延迟的溶胀^[15]。添加的改性豌豆蛋白溶解度较高,与淀粉竞争水分子会导致淀粉可用水的减少,溶胀的淀粉颗粒或浸出的直链淀粉分子的有效浓度也会增加,且玉米和豌豆淀粉直链淀粉较多,分子链上含有大量羟基,且负离子特性较弱,与带负电荷的蛋白质之间的静电排斥作用较弱,而 pH 偏移法可以使蛋白质暴露更多的活性位点,更易于与直链淀粉分子上的羟基结合形成氢键,导致粘度增大^[16]。

从图 2 中可以看出马铃薯淀粉衰减随复合蛋白增加而减小,玉米和豌豆淀粉则增加,且豌豆淀粉更显著。三种淀粉回生值均上升,且豌豆>玉米>马铃薯,这是因为长直链淀粉能比高度支化的支链淀粉更快地重组氢键^[17],说明复合 pH 偏移改性豌豆蛋白能够促进淀粉短期回生。

2.3 质构特性分析

用质构特性分析(Texture profile analysis, TPA)对经 RVA 制样后的样品进行回生后的质构测定,通过表 1 可以看出复合 pH 偏移改性蛋白后,玉米淀粉和豌豆淀粉凝胶硬度随蛋白添加量的增加,总体呈现先减小后增大趋势^[14],经过 pH 偏移改性后的蛋白质溶解度大大增加^[18],低浓度的改性蛋白可能先与淀粉竞争水分,导致凝胶网络松散,硬度降低;随着蛋白质浓度不断增大,高浓度蛋白质可能与淀粉形成双网络,增强网络结构,硬度回升。而豌豆淀粉与较低浓度改性蛋白复合时硬度增大的原因可能是豌豆蛋白先与豌豆淀粉形成复合物导致的。马铃薯淀粉因支链淀粉含量较高且粘度较大,进行 RVA 测定时浓度

较小,因而凝胶硬度低、变化不大。数据显示蛋白的引入对凝胶弹性的影响不大,并且三种淀粉凝胶的内聚性、咀嚼性和回复性均无太大变化,这意味着蛋白的引入并不影响淀粉凝胶类食品的品质。

2.4 糊化特性分析

如表 2 所示,分别为三种淀粉复合 1%、5%、10%、20%的 pH 偏移改性豌豆蛋白的数据。从表中数据可知,当淀粉与蛋白复合后,起始温度(T_0)、峰值温度(T_p)、终值温度(T_c)均有增大的趋势,回生 7 d 后的数据也有略有增大。淀粉糊化温度的显著上升可能归因于改性蛋白与淀粉分子间的静电作用及氢键作用。具体而言,淀粉分子中的磷酸根基团、羟基等与豌豆蛋白的极性氨基酸残基发生相互作用,同时与蛋白质主链上的氨基和羧基结合,从而增强了分子的热稳定性。这种相互作用机制抑制了淀粉颗粒的溶胀和糊化过程,导致糊化温度升高^[19-20]。通过粘度测定中回生值和表 2 中回生率可以看出, pH 偏移改性豌豆蛋白虽然促进淀粉的短期回生,但也能抑制淀粉的长期回生,能将马铃薯淀粉回生率从 31.61%降到 10.46%,玉米淀粉回生率从 49.94%降到 21.70%,豌豆淀粉回生率从 31.85%降到 18.78%。另外发现随着复合蛋白的浓度增加,其焓值也不断降低。这种现象可能是因为改性豌豆蛋白溶解度较高^[17],干扰淀粉颗粒的水迁移,导致淀粉-蛋白质体系中淀粉-水相互作用变小,从而使糊化焓显著下降^[21-22]。

2.5 流变特性分析

从图 3 可以看出,复合不同浓度的豌豆蛋白会增加淀粉凝胶的 G' 。马铃薯淀粉复合蛋白后 G'' 有所增加,这是因为马铃薯淀粉支链淀粉含量高,凝

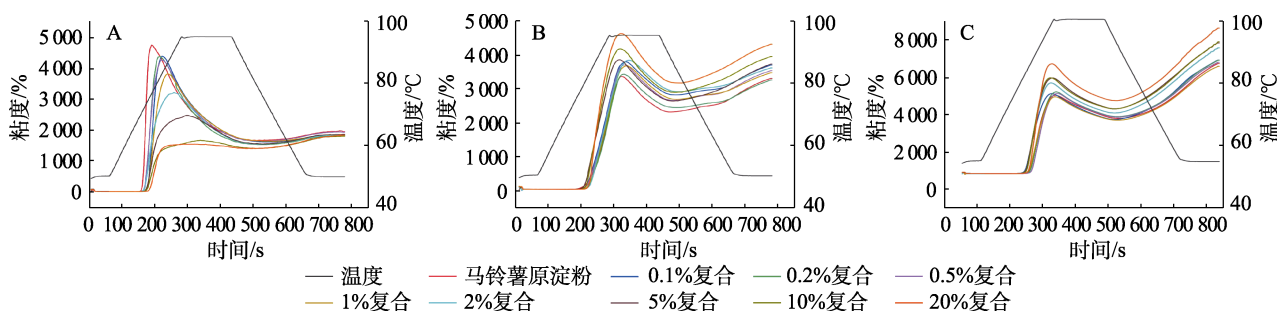


图 2 添加不同浓度改性蛋白对马铃薯淀粉(A),玉米淀粉(B),豌豆淀粉(C)粘度特性的影响

Fig. 2 Effects of adding different concentrations of modified protein on the viscosity properties of potato starch (A), corn starch (B) and pea starch (C)

表 1 添加不同浓度改性蛋白对马铃薯淀粉、玉米淀粉、豌豆淀粉质构特性的影响

Table 1 Effects of adding different concentrations of modified protein on the texture properties of potato starch, corn starch and pea starch

样品	硬度	弹性	内聚性	咀嚼性	回复性
马铃薯原淀粉	48.6±1.41 ^b	0.9±0.42 ^{ab}	0.8±0.44 ^{ab}	37.9±0.41 ^{ab}	0.6±0.71 ^b
马铃薯+0.1%复合	45.3±0.71 ^c	0.9±0.08 ^c	0.6±0.03 ^d	26.4±0.71 ^c	0.5±0.16 ^{ab}
马铃薯+0.5%复合	53.4±0.91 ^a	0.9±0.19 ^{bc}	0.9±0.22 ^a	45.6±1.14 ^{ab}	0.8±0.71 ^b
马铃薯+1%复合	51.8±0.21 ^b	1.0±0.06 ^b	0.9±0.17 ^{bc}	44.3±0.44 ^{ab}	0.8±0.02 ^a
马铃薯+5%复合	47.3±0.35 ^c	0.9±0.02 ^a	0.8±1.69 ^b	33.7±0.12 ^{bc}	0.6±0.42 ^{ab}
马铃薯+10%复合	35.1±0.54 ^a	0.9±0.44 ^{ab}	0.8±0.71 ^c	24.9±0.01 ^a	0.6±0.03 ^d
马铃薯+20%复合	50.3±0.42 ^a	0.9±0.03 ^d	0.8±0.02 ^a	38.3±0.06 ^a	0.6±0.15 ^{bc}
玉米原淀粉	272.4±0.54 ^a	0.9±0.03 ^d	1.0±0.08 ^c	212.1±0.03 ^d	0.7±0.71 ^b
玉米+0.1%复合	211.5±0.08 ^c	0.9±0.54 ^a	0.9±0.71 ^b	169.3±0.16 ^{ab}	0.7±0.08 ^c
玉米+0.5%复合	190.1±0.54 ^a	0.9±0.16 ^{ab}	0.9±0.32 ^{ab}	157.9±0.03 ^d	0.7±0.02 ^{bc}
玉米+1%复合	143.4±0.07 ^b	0.8±0.08 ^d	0.9±0.54 ^a	102.3±0.54 ^{bc}	0.7±1.89 ^b
玉米+5%复合	424.3±1.89 ^b	0.9±0.16 ^{ab}	0.9±0.05 ^{bc}	374.6±0.03 ^d	0.7±0.13 ^{bc}
玉米+10%复合	545.4±0.54 ^a	0.9±0.08 ^c	0.9±0.16 ^{ab}	451.4±1.89 ^b	0.7±0.54 ^a
玉米+20%复合	626.9±0.09 ^{bc}	0.9±0.71 ^b	0.9±0.32 ^c	501.0±0.71 ^b	0.7±0.16 ^{ab}
豌豆原淀粉	1 550.9±0.54 ^a	0.8±0.71 ^b	0.9±0.03 ^d	1 612.2±0.71 ^c	0.7±0.54 ^a
豌豆+0.1%复合	1 626.9±1.21 ^b	0.9±1.89 ^b	0.9±0.54 ^a	1 615.3±0.71 ^b	0.7±1.39 ^b
豌豆+0.5%复合	1 787.5±1.31 ^b	0.9±0.11 ^{ab}	1.6±0.03 ^{bc}	2 853.9±0.10 ^{ab}	0.7±0.07 ^d
豌豆+1%复合	1 823.4±0.27 ^{ab}	0.9±0.42 ^{ab}	0.8±0.42 ^{ab}	1 809.5±0.63 ^d	0.7±1.19 ^{bc}
豌豆+5%复合	1 582.7±0.08 ^c	0.9±0.03 ^{bc}	0.9±0.16 ^{ab}	1 710.3±0.29 ^{ab}	0.7±0.54 ^a
豌豆+10%复合	1 606.1±0.54 ^a	0.9±0.03 ^d	0.9±0.73 ^b	1 676.0±0.26 ^{ab}	0.7±0.42 ^{ab}
豌豆+20%复合	1 749.0±0.03 ^{bc}	1.0±0.42 ^{ab}	0.8±0.54 ^a	1 765.1±0.54 ^a	0.7±0.72 ^b

注：结果为 3 次实验的平均值 ± 标准差，同一列中不同上标字母表示数据之间存在显著性差异（ $P<0.05$ ），下同。

Note: results are expressed as the mean ± standard deviation of three independent experiments. Different superscript letters in the same column indicate statistically significant differences ($P < 0.05$), the same as below.

表 2 添加不同浓度蛋白对马铃薯淀粉、玉米淀粉、豌豆淀粉糊化特性及回生率的影响

Table 2 Effects of adding different concentrations of protein on the gelatinization characteristics and retrogradation rate of potato starch, corn starch and pea starch

样品	起始点/ ℃	终止点/ ℃	峰值点/ ℃	ΔH/ (J/g)	回生率/ %	样品	起始点/ ℃	终止点/ ℃	峰值点/ ℃	ΔH/ (J/g)	回生率/ %
马铃薯原淀粉	55.72	68.52	63.36	-11.83	31.61	玉米+10%复合	69.83	78.19	73.26	-8.37	26.52
7 d 后	33.94	52.39	41.27	-3.74		7 d 后	45.52	71.35	59.69	-2.22	
马铃薯+1%复合	56.52	68.47	64.11	-10.62	23.23	玉米+20%复合	69.94	80.05	76.78	-7.31	21.70
7 d 后	35.91	53.72	42.38	-2.46		7 d 后	44.48	74.94	58.74	-1.59	
马铃薯+5%复合	58.28	70.03	67.71	-9.44	22.63	豌豆原淀粉	62.54	79.61	67.39	-10.33	31.85
7 d 后	38.37	57.02	45.22	-2.13		7 d 后	44.55	57.37	54.00	-3.29	
马铃薯+10%复合	60.12	72.33	69.39	-7.83	21.98	豌豆+1%复合	63.17	79.73	69.42	-9.59	29.51
7 d 后	40.09	60.78	48.51	-1.72		7 d 后	42.71	56.14	50.97	-2.83	
马铃薯+20%复合	64.24	81.19	74.03	-6.42	10.75	豌豆+5%复合	63.25	81.01	72.00	-9.84	23.48
7 d 后	43.63	59.51	52.60	-0.69		7 d 后	54.24	69.19	54.88	-2.31	
玉米原淀粉	64.20	73.74	68.37	-10.83	49.94	豌豆+10%复合	64.93	82.09	74.73	-8.07	21.54
7 d 后	43.71	53.02	50.51	-5.41		7 d 后	49.25	72.99	61.11	-1.73	
玉米+1%复合	64.86	76.25	70.71	-9.04	48.89	豌豆+20%复合	70.28	86.17	80.15	-6.16	18.78
7 d 后	42.63	52.22	48.73	-4.42		7 d 后	39.79	88.64	51.72	-1.16	
玉米+5%复合	66.32	78.65	71.37	-9.27	43.04						
7 d 后	47.58	73.56	56.87	-3.99							

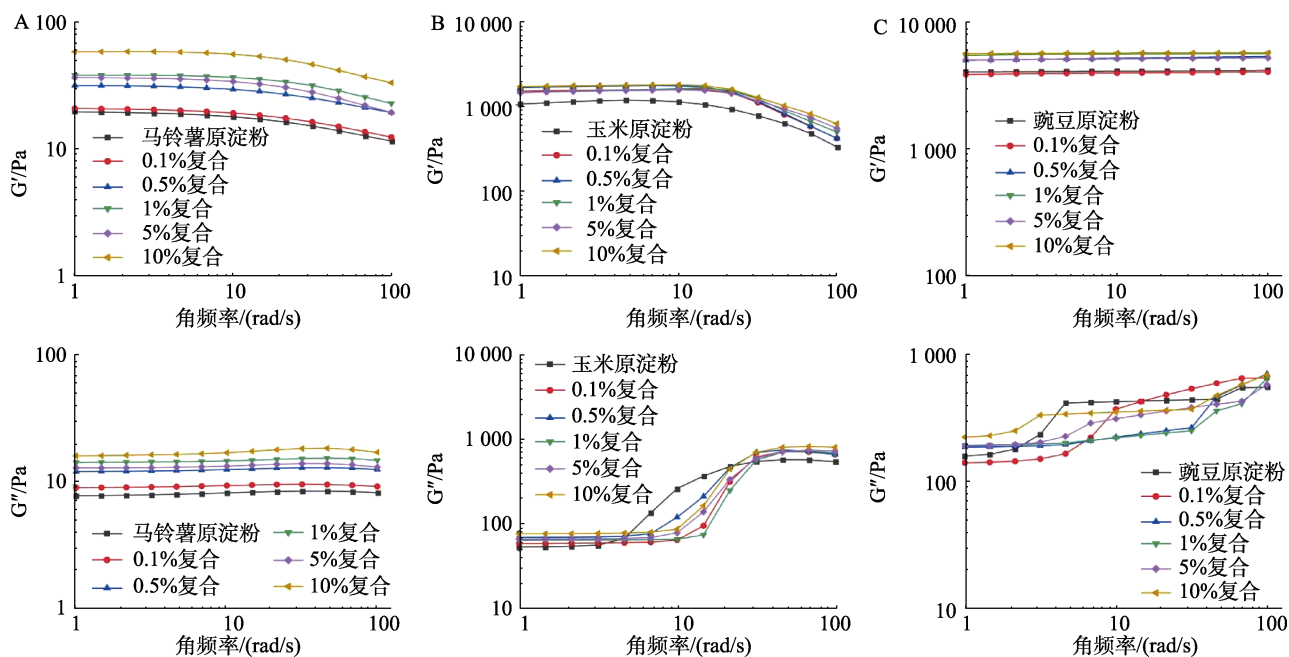


图 3 添加不同浓度改性蛋白对马铃薯淀粉 (A), 玉米淀粉 (B), 豌豆淀粉 (C) 流变特性的影响
 Fig. 3 Effects of adding different concentrations of modified protein on the rheological properties of potato starch (A), corn starch (B) and pea starch (C)

胶网络松散, 蛋白质的加入增加了分子间的摩擦, 导致 G'' 增加; 而玉米淀粉和豌豆淀粉的 G'' 相对减弱, 主要是因为直链淀粉含量高, 凝胶网络紧密, 蛋白质的加入增强了网络弹性, 减少了能量耗散, 导致 G'' 减弱。整体的凝胶粘弹性并无太大变化。

2.6 体外模拟消化性分析

如表 3 所示, 与纯淀粉相比, 随着复合 pH 偏移改性豌豆蛋白含量的增加, 共混物的 RS 和 SDS 的含量升高, RDS 含量降低, 说明豌豆蛋白的添加对淀粉的消化有抑制作用^[23]。一方面, 改性后的豌豆蛋白溶解性增加, 能够与淀粉分子之间通过氢键、静电相互作用等形成复合物, 或者通过其疏水性和亲水性区域在淀粉表面形成一层保护膜, 形成物理屏障, 阻止淀粉分子直接与消化酶 (如淀粉酶) 接触。这样, 淀粉分子在胃肠道中不能完全水解, 导致其抗消化性增加, 表现为抗性淀粉的含量上升。另一方面, 在淀粉凝胶的流变性能中, 储能模量 (G') 提高, 这与凝胶的结构强度密切相关。改性豌豆蛋白的添加可能会增强凝胶的结构强度和弹性, 从而减少淀粉在消化过程中发生解体的机会。更强的凝胶结构有助于淀粉在胃肠道中保持不被完全消化, 增加抗性淀粉含量。

表 3 三种淀粉的体外模拟消化

Table 3 In vitro simulated digestion of three starches %			
样品	RDS	SDS	RS
马铃薯原淀粉	86.7±0.04 ^c	9.1±0.38 ^b	4.2±0.85 ^b
马铃薯+1%复合	80.2±1.05 ^a	14.0±0.94 ^a	5.8±1.25 ^a
马铃薯+5%复合	74.9±0.22 ^c	14.7±1.04 ^b	10.4±0.41 ^c
马铃薯+10%复合	75.5±0.51 ^b	10.7±1.06 ^c	13.8±0.18 ^c
马铃薯+20%复合	71.0±0.99 ^c	7.6±0.62 ^a	21.4±0.09 ^b
玉米原淀粉	82.7±0.36 ^a	12.5±1.31 ^c	4.8±0.04 ^b
玉米+1%复合	80.3±0.07 ^c	14.6±0.22 ^b	5.1±0.14 ^c
玉米+5%复合	72.7±0.42 ^b	10.9±0.50 ^c	16.4±1.02 ^a
玉米+10%复合	70.1±0.49 ^b	13.2±0.78 ^b	16.7±0.03 ^a
玉米+20%复合	67.7±0.27 ^a	11.6±1.40 ^c	20.7±0.72 ^b
豌豆原淀粉	85.0±0.29 ^a	8.7±0.73 ^a	6.3±0.08 ^c
豌豆+1%复合	81.5±1.29 ^a	12.1±1.25 ^b	6.4±1.01 ^a
豌豆+5%复合	73.2±0.71 ^b	7.8±0.06 ^c	18.9±1.03 ^a
豌豆+10%复合	70.7±0.17 ^c	10.5±0.02 ^c	18.7±1.06 ^c
豌豆+20%复合	72.9±0.74 ^b	9.3±0.60 ^a	17.8±0.84 ^b

3 结论

本文通过将 pH 偏移法改性豌豆蛋白引入淀粉体系, 研究了马铃薯淀粉、玉米淀粉和豌豆淀粉与改性蛋白结合后的 RVA、TPA、DSC、流变特性及消化性变化。研究发现, 在直链淀粉含量较高的淀粉体系中引入 pH 偏移法改性蛋白, 能够提高淀粉凝胶的峰值粘度, 增强凝胶硬度, 保持凝胶品质; pH 偏移法会使蛋白质暴露出更多的功能基团与淀粉分子发生相互作用, 从而抑制了

淀粉颗粒的溶胀, 增强其热稳定性。改性蛋白的引入还能有效抑制淀粉的长期回生, 并提升淀粉凝胶在剪切作用下的储能模量。改性蛋白通过结合和包裹淀粉分子, 显著提高了淀粉的抗消化性能。这些发现为抗消化淀粉的设计提供了理论依据, 拓宽了豌豆蛋白在食品工业中的应用前景。

参考文献:

- [1] SIITONEN A, NIEMINEN F, KALLIO V, et al. B Vitamins in legume ingredients and their retention in high moisture extrusion [J]. *Foods*, 2024, 13(5).
- [2] LU Z X, HE J F, ZHANG Y C, et al. Composition, physicochemical properties of pea protein and its application in functional foods [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2019, 60(15): 1-13.
- [3] HOLLY H, SUNGIL F, FAN B, et al. Pea protein globulins: does their relative ratio matter[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 148(PA).
- [4] KUN G, FENGCHAO Z, ZHONGYU Y, et al. Structure characteristics and functionality of water-soluble fraction from high-intensity ultrasound treated pea protein isolate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 125.
- [5] 周航, 肖彤, 解铁民. 豌豆蛋白的改性及其在食品中应用的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(06): 85-493.
ZHOU H, XIAO T, XIE T M. Research progress on modification of pea protein and its application in food[J]. *Journal of Food Industrial Technology*, 2023, 44(6): 85.
- [6] WEN J, YIYANG W, CUI CUI M, et al. Pea protein isolate-inulin conjugates prepared by pH-shift treatment and ultrasonic-enhanced glycosylation: structural and functional properties[J]. *Food Chemistry*, 2022, 384: 132511.
- [7] 孙义周. 超声联合 pH-shift、预加热对椰子蛋白物理化学特性及椰浆稳定性影响研究[D]. 海口: 海南大学, 2022.
SUN Y Z. Study on the effects of ultrasound combined with pH-shift and preheating on the physicochemical properties of coconut protein and the stability of coconut milk[D]. Haikou: Hainan University, 2022.
- [8] JIANG J, BO Z, YUANFA L, et al. Interfacial structural role of pH-shifting processed pea protein in the oxidative stability of oil/water emulsions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(7): 1683-91.
- [9] SCOTT G, AWIKA J M. Effect of protein-starch interactions on starch retrogradation and implications for food product quality [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2023, 22(3): 2081.
- [10] YANG, L, GUO, X, QIN, Y, et al. Different effects of pea protein on the properties and structures of starch gel at low and high solid concentrations[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 269.
- [11] GAO L, XU Z, ZHANG R, et al. Effects of erythritol on rheological properties of rice flour and structural characteristics of extruded dried rice noodles with rapid rehydration behaviors [J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 144: 109007.
- [12] YONGDI L, ZHONGXIU W, YANG Q, et al. Preparation of porous-structured flat potato starch noodles with gelatin for shortening cooking time[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 149.
- [13] ENGLYST, HANS N; KINGMAN, S. M; CUMMINGS, J. H. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions[J]. *European Journal of Clinical Nutrition*, 1992, 46: S33-50.
- [14] HU Y, AHMAD D, DING L, et al. The identification of thresholds of starch phosphate and amylose levels on multi-scale structures and functional properties of potato starch[J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2025, 9: 100676.
- [15] ROMAN L, MUNOZ J L, JAKOBSEN M L, et al. The role of amylose content on the structure and rheological properties of pea protein-starch systems during pressurized hydrothermal processing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2025, 160(P3): 110830.
- [16] YSAMAR R, MICHAEL B. Impact of native pea proteins on the gelation properties of pea protein isolates[J]. *Food Structure*, 2023, 37.
- [17] SASAKI T, YASUI T, MATSUKI J. Effect of amylose content on gelatinization, retrogradation, and pasting properties of starches from waxy and non-waxy wheat and their fl seeds[J]. *Cereal Chemistry*, 2000, 77(1): 58-63.
- [18] 荣玉娟, 侯雨薇, 曹晓倩, 等. pH 值偏移对麦谷蛋白结构的修饰及溶解性的提升[J]. *食品科学*, 2023, 44(20): 20.
RONG Y J, HOU Y W, CAO X Q, et al. Modification of gluten protein structure and enhancement of solubility under pH shift[J]. *Food Science*, 2023, 44(20): 20-27.
- [19] JIWEI K, WENHUI M, HUAYING P, et al. Control of wheat starch rheological properties and gel structure through modulating granule structure change by reconstituted gluten fractions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 193(PB): 1707-1715.
- [20] NIU H, ZHANG M, XIA X, et al. Effect of porcine plasma protein hydrolysates on long-term retrogradation of corn starch [J]. *Food Chemistry*, 2018, 239: 172-179.
- [21] REN F, WANG S. Effect of modified tapioca starches on the gelling properties of whey protein isolate[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 93: 87-91.
- [22] 卢晓雪. 大米中蛋白质诱导淀粉抗消化机制[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
LU X X. The mechanism of protein-induced starch resistance to digestion in rice[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [23] Wang X. X, Zhou Z K, Chen C G. *In vitro* digestion of a mixed gel of pork muscle and resistant starch: salt-soluble protein perspective[J]. *Food Chemistry*, 2022, 394: 133478. 

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lpskj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。