



甲壳素颗粒与原花青素协同改善低盐条件下肌原纤维蛋白乳液凝胶的凝胶特性研究

望运滔¹,郭秀琴¹,王昱¹,李胜杰²,栗俊广¹,陈博¹,白艳红¹

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院/冷链食品加工与安全控制教育部重点实验室/食品生产与安全河南省协同创新中心,河南 郑州 450001;
2. 大连工业大学 食品学院/国家海洋食品工程技术研究中心/海洋食品加工与安全控制全国重点实验室,辽宁 大连 116034

摘要:为探索低盐条件下改善肌原纤维蛋白(Myofibrillar Protein,MP)乳液凝胶性能的新方法,以甲壳素颗粒(Chitin Particles,CP)和水溶性原花青素(Proanthocyanidins,PC)复合物制备预乳化植物油乳液,再与MP混合制备MP乳液凝胶,研究低盐条件(0.3 mol/L NaCl)下MP乳液凝胶的凝胶特性。结果表明:在低NaCl条件下,CP和PC能协同改善MP乳液凝胶的凝胶特性。CP和PC以3:2质量比复合后所制备CP-PC(3/2)-MP乳液凝胶的凝胶强度(226.79 g)和持水力(97.64%)均高于其他样品。这是由于CP-PC(3/2)复合物具有更低的界面张力和Zeta-电位,相比单独使用CP,二者复合后所稳定乳液的液滴更小,导致CP-PC(3/2)-MP乳液凝胶呈现出更致密的网络结构。因此,由CP与PC联合制备的预乳化植物油乳液是改善低盐条件下乳化肉制品品质的有效方法。

关键词:甲壳素颗粒;原花青素;乳液凝胶;肌原纤维蛋白;凝胶特性

中图分类号:TS201.7 **文献标识码:**A

0 引言

乳化肉制品(如法兰克福香肠、维也纳香肠)因其独特风味、便利性和营养性引起全世界的广泛关注^[1]。乳化肉制品中所含有的肌原纤维蛋白(Myofibrillar Protein,MP)是一种盐溶性蛋白质,也是决定乳化肉制品凝胶特性和质的主要蛋白质^[2],在加工过程中需要添加大量的NaCl(0.6 mol/L)才

能保证乳化肉制品优良的品质,但研究^[3-4]表明,过量摄入NaCl会增加高血压、心脑血管疾病等的发病率。同时,直接降低盐浓度会使MP的溶解度降低,乳化和凝胶特性减弱,最终导致乳化肉制品的质地变差^[5]。因此,寻找一种合适的减盐方法以保证MP在低盐条件下也可保持优异的乳化和凝胶特性至关重要,这对制备健康的乳化肉制品也具有重要意义^[6]。

收稿日期:2024-09-30;修回日期:2024-12-24

基金项目:国家自然科学基金项目(32272367);河南省优秀青年基金项目(242300421117)

作者简介:望运滔(1988—),男,湖北省宜昌市人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为食品胶体科学。E-mail:2017019@zzuli.edu.cn

通信作者:白艳红(1975—),女,辽宁省彰武县人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为肉品加工与质量安全控制。E-mail:baiyanhong212@163.com



已有研究^[5,7]证明,高压处理可在低盐条件下增强 MP 的凝胶特性,但这需要较为复杂的设备。添加亲水性胶体(如蛋白质、多糖)是一种有效且方便的改良方法,已被证实可增强低盐条件下 MP 的乳化和凝胶特性^[8]。例如,大豆分离蛋白、魔芋葡甘露聚糖、纤维素等可在低盐条件下增强 MP 的凝胶特性^[8-10]。然而,该方法需进一步改进和优化。

甲壳素(Chitin)是世界上储量仅次于纤维素的多糖,具有不溶性,常被作为一种增强水凝胶机械性能的添加剂^[11];此外,甲壳素具有特殊的两亲性糖环结构,可用于稳定油水界面^[12]。研究^[13]表明,壳聚糖,即甲壳素的脱乙酰产物,可改善鲢鱼 MP 的凝胶特性。然而,目前尚无关于直接使用甲壳素来改善 MP 凝胶特性的研究。因此,需进一步研究如何添加甲壳素以有效改善 MP 乳液凝胶在低盐条件下的性能。

在乳化肉制品的加工过程中,预乳化技术可使脂肪充分乳化、混合均匀,防止脂肪离析,进而提高产品的保水保油能力,最终增加产品的弹性和嫩度^[14-15]。随着消费者健康意识的增强,用植物油代替乳化肉制品中的动物脂肪受到业界极大的关注^[14-15],因此本研究拟使用预乳化植物油制备 MP 乳液凝胶。研究^[16]发现,基于甲壳素颗粒(Chitin Particles, CP)与多酚之间的强氢键和疏水相互作用,CP 与多酚可协同稳定水包油型皮克林乳液,但二者能否协同改善低盐条件下 MP 乳液凝胶的凝胶特性,仍需进一步研究。水溶性原花青素(Proanthocyanidins, PC)是一种存在于水果中的多酚类物质,与单宁酸相比,PC 在近中性条件下的肉制品中相对更稳定^[17]。

基于此,本研究拟将 CP 与 PC 复合制备预乳化植物油乳液,在低盐条件(0.3 mol/L NaCl)下将该乳液与 MP 混合,制备 MP 乳液凝胶,进而研究 CP 和 PC 在改善 MP 乳液凝胶的凝胶特性方面的协同作用,并揭示其相关作用机制,以期低盐乳化肉制品的生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

甲壳素,浙江金壳生化有限公司;福临门大豆

油,中粮福临门食品营销有限公司;PC、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、NaCl 等,均为分析纯,中国上海阿拉丁化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

BL310 型电子天平,美国 Sartorius 公司;GM200 型组织捣碎机,德国 Restch 公司;5417R 型冷冻离心机,德国 Eppendorf 公司;DELTA 320 型 pH 计,上海梅特勒托利多仪器有限公司;VC750 型超声波破碎仪,美国 Sonic 公司;LS13320/ULM2 型激光粒度仪,美国贝克曼库尔特有限公司;K100 型自动界面张力仪,德国 Krüss 公司;Zetasizer NPCO-ZS90 型纳米激光粒度仪,英国 Malvern 公司;TA-XT Plus 型质构分析仪,英国 Stable Micro System 公司;NM120 型低场核磁共振成像(LF-NMR)分析仪,上海纽迈电子科技有限公司;Discovery HR-1 型流变仪,美国 TA 仪器公司;SU8010 型冷场扫描电子显微镜(Gryo-SEM),日本 Hitachi 公司;T25 型高速均质机,德国 IKA 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 CP 分散液制备 参考 Y. T. Wang 等^[16]的方法。将甲壳素在低温条件下溶于质量分数分别为 20% 和 4% 的 KOH-尿素水溶液中,经 3 次冷冻/解冻循环后,在 6500 r/min 条件下离心 30 min,去除未溶解部分,用水稀释上清液,即得再生甲壳素(Regenerated Chitin, RC);用 HCl 溶液中和 RC 中多余的碱,并用蒸馏水洗涤以去除 NaCl 和尿素;过滤,除去 RC 中多余的水分以浓缩 RC,并将其贮藏在 4℃ 冰箱中,备用;在 pH 值为 6.0 的条件下,对 RC 溶液(5 g/L)超声处理(功率 600 W,处理 1 s,暂停 1 s)30 min,即得 CP 分散液。

1.3.2 MP 提取 参考刘旺等^[18]的方法,并稍作修改,整个提取过程在 4℃ 条件下进行。将冷冻猪里脊肉在 4℃ 条件下解冻 12 h,去除可见的脂肪和结缔组织后,将其切成小条并绞碎,称重后放入组织捣碎机中;加入 4 倍体积的提取缓冲液(10 mmol/L Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4 、0.1 mol/L NaCl、2 mmol/L MgCl_2 、1 mmol/L EGTA, pH 值为 7.0),低速均质 20 s,间隔 30 s,重复均质过程 3 次;将所得混合物在 4℃、4000 r/min 条件下离心 15 min,去除上清液,向所得沉淀物中再次加入 4 倍体积的提取缓冲



液,重复上述步骤3次;在冰浴条件下,向所得沉淀物中加入4倍体积的0.1 mol/L NaCl溶液,低速匀浆30 s后,在4000 r/min条件下离心15 min,重复该步骤2次;最后1次离心前,将所得匀浆用3层纱布(100目)过滤,以去除残留的结缔组织等,离心后所得沉淀物即为MP;将所得MP置于4℃冰箱中,并在48 h内使用。以结晶牛血清白蛋白(BSA)为标准蛋白,采用双缩脲法测定MP的蛋白质含量。

1.3.3 CP-PC 预乳化植物油乳液制备 用磷酸盐缓冲溶液(50 mmol/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, pH 值为6.3)将CP分散液稀释至质量分数为0.5%;用相同的磷酸盐缓冲溶液溶解PC,将质量分数为0.5%的CP分散液与质量分数为0.5%的PC溶液分别以4:1和3:2的质量比混合,搅拌30 min,即得CP-PC(4/1)和CP-PC(3/2)复合物;加入体积分数为20%的大豆油,于8000 r/min条件下匀浆3次(每次20 s),即得CP-PC(4/1)和CP-PC(3/2)预乳化植物油乳液,于4℃冰箱中贮藏,备用。

1.3.4 MP 乳液凝胶制备 将上述制备的乳液与一定量的MP混合,使MP在最终体系中的质量浓度为35 mg/mL,而NaCl的最终浓度为0.3 mol/L;将该混合物于6000 r/min条件下乳化均质1 min,整个操作过程在0~4℃条件下进行,即得CP-PC(4/1)-MP和CP-PC(3/2)-MP乳液凝胶,于4℃冰箱中贮藏,备用;将上述乳液凝胶放入50 mL离心管中,在4℃、1000 r/min条件下离心5 min,吸取8 g上清液于10 mL烧杯中,去除气泡后密封,于80℃水浴加热30 min后,立即冰水浴冷却30 min,于4℃冰箱中贮藏,备用。将分别加入CP分散液、PC、CP-PC(3/2)复合物、CP-PC(4/1)复合物所稳定预乳化植物油乳液制备的乳液凝胶分别记为CP-MP、PC-MP、CP-PC(3/2)-MP、CP-PC(4/1)-MP。

1.3.5 粒径测定 使用激光粒度仪测定乳液的体积平均粒径($D_{(4,3)}$)。取适量样品加入激光粒度仪样品池中,使体系整体遮蔽率达到8%~9%后开始测试,每个样品测试3次,结果取平均值,即为乳液粒径。

1.3.6 界面张力测定 参考W. Xiong^[19]的方法,整个实验采用铂金平板法测量水相(CP、PC或CP-PC复合物)和油相(大豆油)之间的界面张力。首先将铂金缓慢浸入20 mL水相中至深度3 mm,然后在水相上慢慢加入油相使整个体积大于45 mL,形成油水界面,测量时间为3600 s。

1.3.7 Zeta-电位测定 使用纳米激光粒度仪在25℃条件下测量CP、PC和CP-PC复合物溶液的Zeta-电位,每组样品重复3次。

1.3.8 凝胶强度(GS)测定 参考望运滔等^[20]的方法,并稍作修改。将乳液凝胶样品从冰箱中取出,在室温下平衡2 h后,固定在质构分析仪测试平台上,使用P/0.5探头,测前和测中速度均为1.0 mm/s,测后速度为2.0 mm/s,应变为40%,触发力为5 g。通过质构分析仪自带软件分析生成曲线,其第1个峰的顶点被定义为样品的GS。每个样品平行测定6次。

1.3.9 持水力(WHC)测定 将6 g乳液凝胶样品放入10 mL离心管中,于8000 r/min条件下离心10 min,去除多余的水分^[21]。WHC是指离心后所得凝胶的质量与凝胶初始质量的比值。每个样品平行测定6次。

1.3.10 LF-NMR 测定 参考Y. Y. Zhao等^[7]的方法,将5 g乳液凝胶样品放入圆柱形玻璃管(直径25 mm)中,使用LF-NMR分析仪中的Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列测量弛豫时间(T_2),回波时间设置为0.5 ms,将获得的数据通过MultiExp Inv. 分析软件进行分析。

1.3.11 微观结构表征 将乳液凝胶切成1 mm×1 mm×1 mm的立方体后,浸没在-210℃过冷液氮雪泥中固定其形状,再于-80℃升华,切割以露出凝胶内部结构,喷金60 s后将样品送进Cryo-SEM观察室观察其微观结构,并在3.0 kV加速电压下,记录放大倍数为900×和1100×的图像^[22]。

1.3.12 流变特性测定 通过流变仪,在间隙为0.6 mm、直径为40 mm的平板夹具中测定乳液凝胶样品加热过程中的储能模量(G')、损耗模量(G'')和相位角($\delta, \tan\delta = G''/G'$)。以1℃/min的恒定速率将乳液凝胶由25℃加热到90℃,诱导形成凝胶,应

变为 1%, 频率为 1 Hz^[7]。

1.4 数据分析

除特殊说明外,所有测试均重复 3 次,结果取(平均值±标准差),使用 SPSS 27.0 软件进行 ANOVA 单因素方差分析和最小显著差异法 Duncan 检验($P<0.05$),并采用 Origin 2022 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 CP 与 PC 在预乳化植物油乳液中的协同稳定作用分析

本研究通过甲壳素的溶解及再生获得 RC,且在中性条件下通过超声处理使 CP 具有良好的分散性。另外,具有特殊两亲性质的 CP 可通过降低界面张力使其能够稳定水包油型乳液^[16]。不同预乳化植物油乳液贮藏 1 d 和 7 d 的表观图和 $D_{(4,3)}$ 如图 1 所示,图 a) 和 b) 中,A 为 CP (5 g/L),B 为 PC (5 g/L),C 为 CP-PC (4/1) (4 g/L CP + 1 g/L PC),D 为 CP-PC (3/2) (3 g/L CP + 2 g/L PC);图 c) 中不同大写字母表示组内差异显著,不同小写字母表示组间差异显著($P<0.05$),下同。不同预乳化植物油乳液的界面张力和 Zeta-电位如图 2 所示。由图 1 和图 2 可知,CP 与 PC 能够协同稳定水包油型乳液。在相同质量浓度下,与单独使用 CP 相比,CP-PC 复合物稳定的乳液具有更高的乳化层和更小的液滴尺寸。此外,贮藏 7 d 后,与第 1 d 结果相比,单一 CP 及 PC 稳定物乳液的粒径显著增大,而

CP-PC 复合物稳定的乳液的粒径几乎不变,展现出良好的稳定性^[16]。随着 CP-PC 复合物中 PC 占比的增加,CP-PC 复合物稳定乳液的能力逐渐增强,这可能是因为 PC 比 CP 具有更低的界面张力,进而导致 CP-PC (3/2) 复合物具有较低的界面张力(图 2a)),因此更易被吸附到油水界面上^[16]。同时,CP-PC (3/2) 复合物具有最低的 Zeta-电位绝对值(图 2b)),这主要是因为带负电的 PC 降低了 CP 的正电荷,使得 CP 的电荷减小。前期研究^[23]发现,电荷较少的 CP 在油水界面所产生的排斥力更小,更有利于在油滴周围形成致密的薄膜,进而形成更稳定的界面结构。因此,CP-PC (3/2) 复合物所稳定乳液具有更好的稳定性。这与 Y. T. Wang 等^[16]关于 CP 和单宁酸(Tannic Acid,TA)在稳定水包油型乳液方面具有协同作用的研究结果较一致。但 TA 是一种酸,在中性 pH 条件下会被严重氧化^[24],因此不适合用作乳化肉制品的配料。相比之下,PC 在中性 pH 条件下比 TA 更稳定^[25]。此外,PC 具有较好的乳化特性,所稳定乳液的粒径小,但稳定性不好,贮藏期间的粒径变化较大,而 CP 与 PC 联用制备得到了粒径较小且更稳定的乳液。此外,PC 优异的抗氧化活性可赋予 CP-PC 复合物所稳定乳液优异的氧化稳定性^[17,25],而上述两种特性对制备品质好、保质期长的乳化肉制品具有重要意义。

2.2 GS 分析

不同 MP 乳液凝胶的 GS 如图 3 所示。由图 3

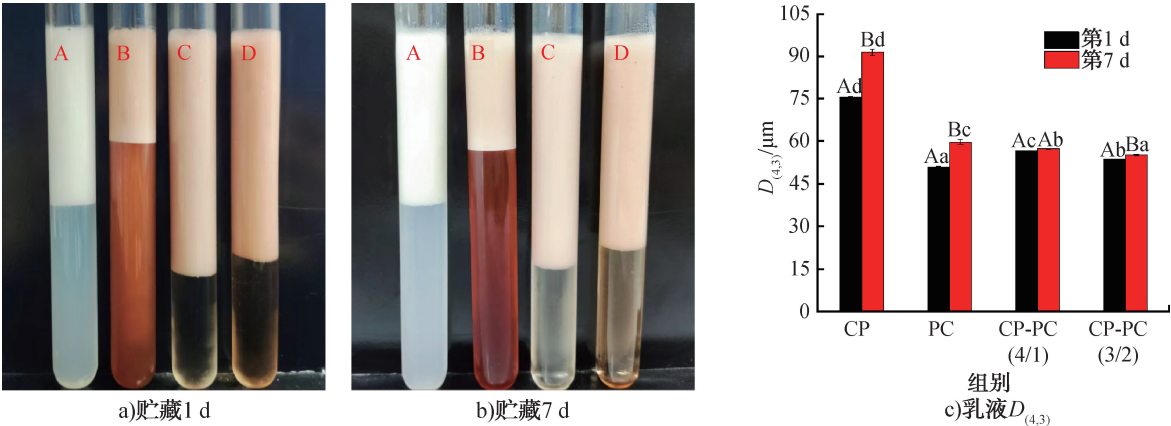


图 1 不同预乳化植物油乳液贮藏 1 d 和 7 d 的表观图和 $D_{(4,3)}$
Fig. 1 Photographs and $D_{(4,3)}$ of different kinds of pre-emulsified vegetable oil emulsion at the first day and the seventh day

可知,添加 CP 或 PC 均能显著提高 MP 乳液凝胶的 GS,而 CP 与 PC 联用时,MP 乳液凝胶的 GS 增幅更大,整体的 GS 大小依次为:CP-PC (3/2)-MP>CP-PC(4/1)-MP>CP-MP>PC-MP>MP。这表明将 CP

和 PC 以稳定预乳化植物油的方式引入 MP 乳液凝胶体系中,能协同增强 MP 乳液凝胶的 GS。有研究^[26]表明,将皮克林乳液加入 MP 中可能导致排除体积效应,从而增加 MP 的局部浓度并增强 MP 之间的交联,进而增强 MP 乳液凝胶的 GS。另一方面,有研究^[15,27]表明,小麦膳食纤维、甜菜膳食纤维和甘蔗膳食纤维由于其不溶性或与 MP 的强相互作用,能够增加肉制品的 GS。而甲壳素作为一种不溶性膳食纤维,其同样可增加 MP 乳液凝胶的 GS,这可能是因为乳液界面中的 CP 可与本体相中的 MP 相互作用并填充到蛋白质空隙中^[15,28]。

PC 也可增加 MP 乳液凝胶的 GS,这可能是因为 PC 作为一种多酚类物质,其羟基可与蛋白质的氨基或肽链的羰基形成氢键,同时蛋白质的疏水性区域(苯环和脂肪侧链)与多酚类物质的疏水基团之间也存在疏水相互作用^[29],这些相互作用可形成更致密的凝胶网络,进而增加体系的 GS。这与程获等^[30]的研究结果较一致,即添加多酚类物质会增加鱼糜或 MP 凝胶的 GS。

CP-PC-MP 乳液凝胶的 GS 大于单独使用 CP 或 PC 的乳液凝胶,且随着 PC 质量比的增加,CP-PC-MP 乳液凝胶的 GS 会进一步增加。这可能是因为 CP-PC 复合物与单独的 CP 相比,界面张力更低,Zeta-电位更小,从而促进了其在油水界面的吸附,因而具有比单独的 CP 更小的液滴尺寸,且由 CP-PC (3/2)稳定的乳液在贮藏 7 d 后,粒径依然保持相对稳定,具有最小的液滴尺寸。而适当的乳液液滴尺寸对于包裹蛋白质或脂肪,并形成稳定的凝胶网络是必要的^[7]。因此,CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶具有更致密的凝胶结构。

2.3 WHC 分析

凝胶基质捕获或稳定水分子的能力是影响乳化产品多汁、嫩度等质地的关键因素^[26]。在本研究中,离心后,MP 乳液凝胶中仅释放出清水,因此在下文讨论中忽略了油挤压对 WHC 的干扰。不同 MP 乳液凝胶的 WHC 如图 4 所示。由图 4 可知,对照组 MP 乳液凝胶的 WHC 最低,这可能是因为其松散的凝胶结构在离心时会发生形变,从而释放出游离水^[26]。MP 乳液凝胶的 WHC 大小依次为:CP-PC

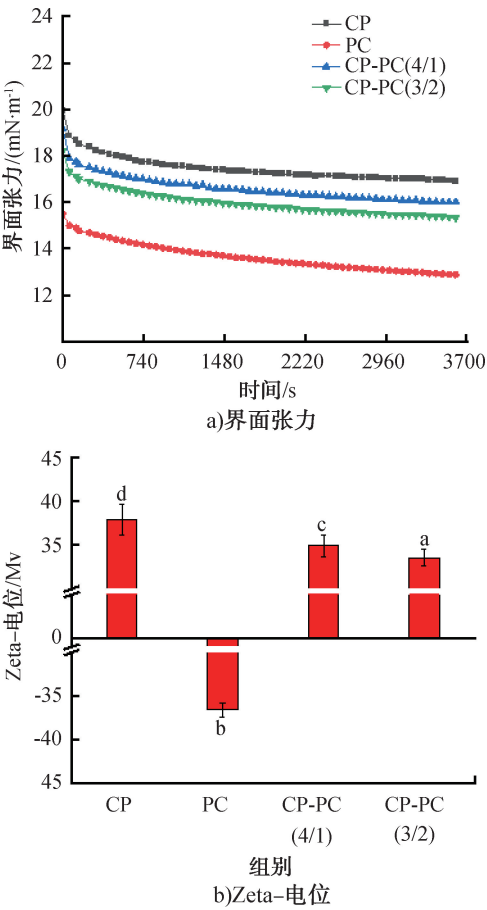


图 2 不同植物油乳液的界面张力和 Zeta-电位
Fig. 2 Interfacial tension and Zeta-potential of different kinds of pre-emulsified vegetable oil emulsion

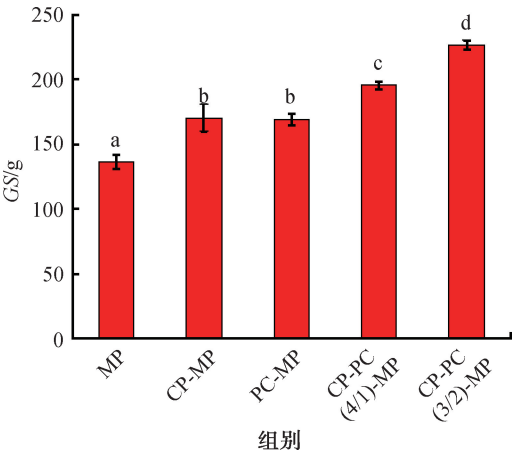


图 3 不同 MP 乳液凝胶的 GS
Fig. 3 GS of different MP emulsion gel



(3/2)-MP>CP-PC(4/1)-MP>CP-MP>PC-MP>MP, 与 GS 结果一致。CP 是一种具有丰富羟基的膳食纤维,可吸附大量水分。有研究^[31]表明,CP 可增强 MP 之间的相互作用,从而产生更致密的凝胶结构。因此,CP 可使 MP 乳液凝胶具有更好的持水性。

CP-PC-MP 乳液凝胶的 WHC 大于 MP 乳液凝胶,这可能是因为 CP、PC 与 MP 之间的强相互作用导致 CP-PC-MP 乳液凝胶的结构较 MP 乳液凝胶更致密,而通常更致密的凝胶结构可更牢固地捕获水或脂肪^[26]。因此,CP 和 PC 在加热过程中能够保持乳液凝胶中的水分,从而提高乳液凝胶的持水能力。另外,由于 CP-PC(3/2)稳定乳液的液滴较小(图 1c)),而较小液滴的相空间填充效应会导致 CP-PC-MP 乳液凝胶的结构更加致密^[7]。因此,CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶的结构较 CP-PC(4/1)-MP 乳液凝胶更致密、均匀,故 CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶的 WHC 更大。

2.4 LF-NMR 分析

不同 MP 乳液凝胶的 LF-NMR 图如图 5 所示。由图 5 可知,LF-NMR 振衰曲线呈现出 4 个峰。第 1 个峰是与蛋白质紧密结合的水(与蛋白质上的亲水基团紧密结合的水, T_{2b}),占系统中总水的 1%,弛豫时间为 1~10 ms;第 2 和第 3 个峰代表高度组织化的蛋白质结构中相关的水,其中与滞留水有关的 T_{21} 是猪肉中主要水分的弛豫时间,可分为 T_{21a} 和 T_{21b} 两部分,分别占系统中总水的 5%~6% 和 91%~93%,弛豫时间为 10~60 ms 和 60~600 ms;第 4 个峰是仅由毛细管力保持的自由水(T_{22}),占系统中总水的 1%~2%,弛豫时间约为 1000~3000 ms,这部分水可通过离心轻松去除^[14]。

不同 MP 乳液凝胶的弛豫时间和弛豫峰峰面积百分比见表 1。由表 1 可知,当添加由 CP 或 PC 稳定的预乳化植物油时, T_{21a} 、 T_{21b} 和 T_{22} 均较对照组 MP 乳液凝胶显著降低($P<0.05$)。此外,CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶的上述参数与其他样品相比下降幅度更大,而弛豫时间较短的物质与大分子的结合更紧密^[32]。这表明添加由 CP-PC 复合物稳定的预乳化植物油会导致 T_{21a} 、 T_{21b} 和 T_{22} 的松弛速率更快,促使乳液凝胶的锁水更紧密,保水能力更强。

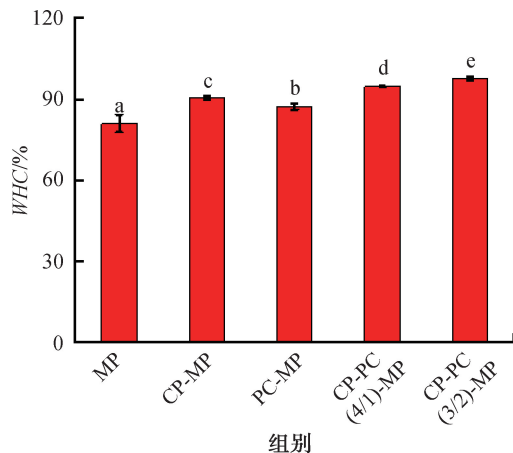


图 4 不同 MP 乳液凝胶的 WHC
Fig. 4 WHC of different MP emulsion gel

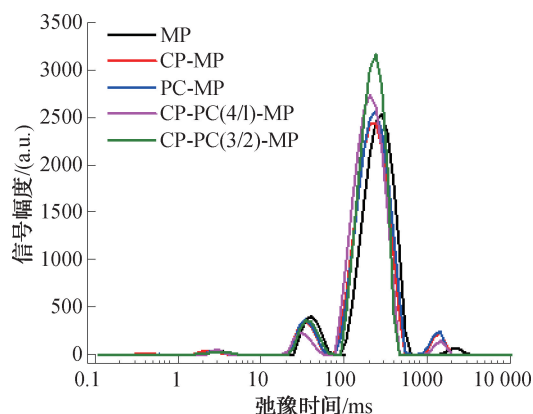


图 5 不同 MP 乳液凝胶的 LF-NMR 图

Fig. 5 LF-NMR image of different MP emulsion gel 与对照组相比,CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶的弛豫峰峰面积百分比 PT_{21b} 显著提高至 93.04%,而 PT_{22} 下降至 0.21% ($P<0.05$)。这可能是因为 CP-PC 复合物可消除凝胶内形成的相互连接的水通道,进而促进蛋白质聚集,形成更为紧密和完整的凝胶网络,该网络结构可限制水分子的运动^[14]。

2.5 微观结构分析

不同 MP 乳液凝胶的微观结构如图 6 所示。由图 6 可知,MP 乳液凝胶因具有多孔凝胶结构及内部充满相互连接的水通道,严重破坏了凝胶网络的完整性。这可能是由热诱导变性过程中最初被 MP 吸收的水扩散引起的^[27]。而 CP 或 PC 的添加减小了 MP 乳液凝胶的孔径,相互连接的水通道显著减小,形成了更为致密和均匀的乳液凝胶网络。这可能是因为 CP 或 PC 会从 MP 网络中吸收水分,从而减少 MP 中的水分渗出,并防止形成相互连接的水通道^[32]。而 CP-PC 复合物可能会增强 MP 的疏水

表 1 不同 MP 乳液凝胶的弛豫时间和弛豫峰峰面积百分比								
Table 1 Relaxation time and peak area percentage of relaxation peak of different MP emulsion gel								
组别	T_{2b}	T_{21a}	T_{21b}	T_{22}	PT_{2b}	PT_{21a}	PT_{21b}	PT_{22}
MP	2.66±0.28 ^c	40.37±0.00 ^d	284.80±0.00 ^d	2364.49±0.00 ^c	0.70±0.05 ^a	7.87±0.62 ^b	89.81±0.76 ^a	1.39±0.36 ^c
CP-MP	2.54±0.00 ^{bc}	34.31±0.00 ^c	242.01±.000 ^c	1435.69±0.19 ^c	0.70±0.00 ^a	7.63±0.36 ^b	90.72±0.34 ^b	0.95±0.43 ^d
PC-MP	2.28±0.21 ^{abc}	34.31±0.00 ^c	242.01±0.00 ^c	1450.83±0.00 ^d	0.63±0.01 ^a	7.93±0.06 ^b	90.62±0.45 ^b	0.82±0.50 ^c
CP-PC(4/1)-MP	1.81±0.25 ^a	29.15±0.00 ^{ab}	232.65±0.00 ^b	1350.23±0.00 ^b	0.68±0.05 ^a	7.47±0.35 ^b	91.35±0.18 ^c	0.50±0.29 ^b
CP-PC(3/2)-MP	1.97±0.50 ^{ab}	28.82±0.57 ^a	205.65±0.00 ^a	1232.85±0.00 ^a	0.63±0.05 ^a	6.12±0.45 ^a	93.04±0.68 ^d	0.21±0.29 ^a

注:同列不同肩标小写字母表示有显著性差异($P<0.05$)。

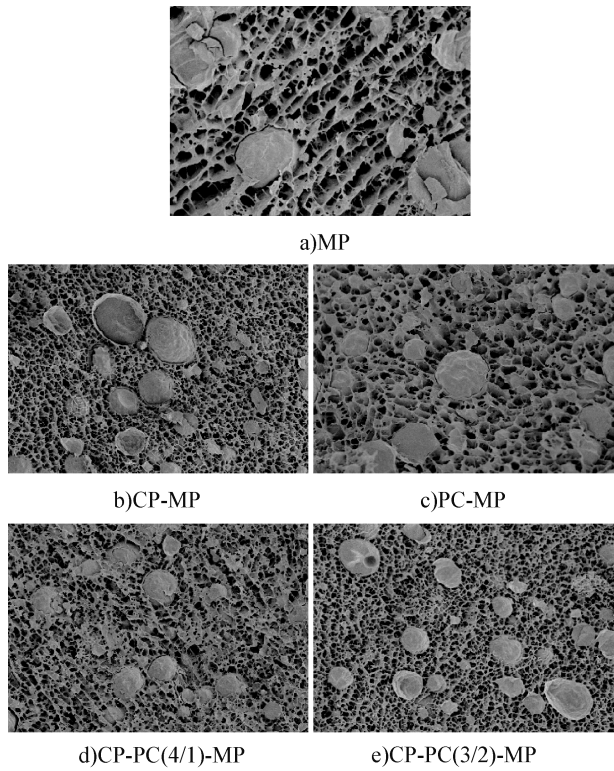


图 6 不同 MP 乳液凝胶的微观结构

Fig. 6 Microstructure of different MP emulsion gel

聚集,从而形成更紧凑的凝胶微观结构^[32]。此外,CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶具有最小的孔径,这可能是由于本体相界面中 CP 或 PC 与 MP 之间交联或相互作用增强^[1],这些交联效应有助于提高 GS 及减少乳液凝胶中的水通道^[26]。此外,由 CP-PC(3/2)复合物稳定的预乳化植物油的液滴尺寸显著小于其他样品,油滴在 MP 乳液凝胶中分布更均匀。通常,更紧凑的凝胶网络可能会导致更高的 GS^[26]。因此 CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶的 GS 和 WHC 最高,这与 2.2 和 2.3 小节所得结果相互印证。

2.6 流变特性分析

动态流变测量可以非破坏性方式灵敏地表征乳液凝胶基质的形成^[7]。不同 MP 乳液凝胶的 G' 、

G'' 和 δ 如图 7 所示。由图 7a)可知,CP-PC-MP 乳液凝胶的 G' 大于单一 MP 乳液凝胶的 G' ,且 MP 乳液凝胶的 G' 大小依次为:CP-PC(3/2)-MP > CP-PC(4/1)-MP > CP-MP > PC-MP > MP。这表明 CP、PC 或 CP-PC 预乳化植物油的添加在不同程度上增加了 MP 的弹性,且 CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶的弹性最大,这与上述 GS 的结果一致。此外,CP-PC-MP 乳液凝胶和单一 MP 乳液凝胶的 G' 在凝胶化过程中的整体变化趋势相似,都有 4 个温度范围,这与 N. Jia 等^[29]的研究结果较一致。

G'' 表示凝胶的黏度,由图 7 b)可知,在加热过程中,MP 逐渐从溶胶状态转变为凝胶状态,这与 G' 的结果相似,即 G'' 在 20~48 ℃ 范围内逐渐增加,在 48~58 ℃ 范围内大幅下降,而在 58~80 ℃ 范围内无显著变化。在加热过程中, G' 始终高于 G'' ,当温度大于 45 ℃ 时,表现更为明显,这表明在蛋白质凝胶基质的形成过程中,整个系统更具弹性,黏度更小^[32]。此外,在 CP-PC-MP 体系中, G'' 随着 PC 或 CP 质量比的增加而增大,这表明基于 CP 或 PC 的乳液可提高 MP 乳液凝胶的黏度。另外,CP-PC 预乳化植物油之间的非共价相互作用会增加 MP 乳液凝胶的黏度,而 CP 作为一种增稠剂,也可提高 MP 乳液凝胶的黏度。一般来说,MP 乳液凝胶未加热时的较高黏度与加热后较高的 WHC 有关^[7]。 G'' 的结果与 WHC 一致,也与微观结构相佐证。MP 乳液凝胶的网状结构随着 CP-PC 体系中 PC 质量比的增加而更加致密。

δ 是显示乳液凝胶相对黏弹性的动态指标, δ 较低时,表示乳液凝胶具有较强的弹性特征^[7]。由图 7c)可知,所有 MP 乳液凝胶的 δ 都具有相似的曲线特征,即在 40~57 ℃ 范围内逐渐增大,温度继续升

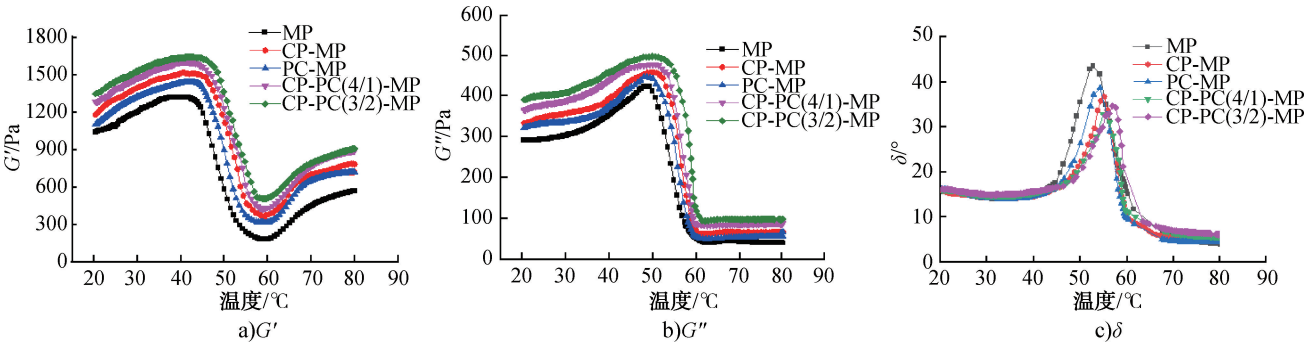


图 7 不同 MP 乳液凝胶的 G' 、 G'' 和 δ
Fig. 7 G' 、 G'' and δ of different MP emulsion gel

高后又急剧下降。这表明 57 ℃ 之后样品弹性特征的升高趋势优于黏度,在加热至 80 ℃ 时,所有 MP 乳液凝胶的最终 δ 约为 5°,表明均发生了凝胶化^[7]。在 20~57 ℃ 范围内,尤其是当温度高于 45 ℃ 时,相较于其他样品,CP-PC-MP 乳液凝胶的 δ 更低,这可能是由于 CP 本身的弹性特征或 PC 与 MP 的相互作用增强了 MP-PC 乳液凝胶的弹性。然而,在加热至 80 ℃ 时,含 CP 的乳液凝胶的最终 δ 显著高于对照组 MP 乳液凝胶,尤其是 CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶的 δ 较对照组 MP 乳液凝胶高 2.3°,表明对照组 MP 乳液凝胶具有更强的弹性。这可能是因为含 CP 的乳液凝胶吸水并在凝胶网络中形成了大量不具有弹性的空腔,导致整个乳液凝胶的弹性减弱,最终 δ 升高^[32]。

3 结论

本文研究了 CP 和 PC 协同稳定的预乳化植物油乳液在低盐条件(0.3 mol/L NaCl)下对 MP 乳液凝胶的凝胶特性的影响,得到如下结论:CP 和 PC 以 3:2 质量比制备的 CP-PC(3/2)复合物具有更低的界面张力、Zeta-电位及更高的黏度,这使得 CP-PC(3/2)复合物稳定的预乳化植物油乳液具有更小的粒径,最终导致 CP-PC(3/2)-MP 乳液凝胶具有更致密的微观结构,以及更高的 GS 和 WHC 。因此,由 CP 和 PC 联合制备 CP-PC 复合物稳定的预乳化植物油乳液是改善低盐条件下乳化肉制品品质的有效方法,可为乳化肉制品的研发提供参考。然而,在肉糜体系中,CP 和 PC 协同稳定预乳化植物油及对低 NaCl 条件下肉糜凝胶特性的具体影响机制尚有待进一步研究。

参考文献:

[1] CAO C A, YUAN D X, KONG B H, et al. Effect of different κ -carrageenan incorporation forms on the gel properties and in vitro digestibility of frankfurters [J]. Food Hydrocolloids, 2022, 129: 107637.

[2] 李亚丽, 许玉娟, 徐幸莲. 多酚对肌原纤维蛋白结构与功能特性的影响研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(19): 296-306.

[3] WANG Y, ZHOU Y, WANG X X, et al. Origin of high-pressure induced changes in the properties of reduced-sodium chicken myofibrillar protein gels containing CaCl_2 : Physicochemical and molecular modification perspectives [J]. Food Chemistry, 2020, 319: 126535.

[4] 韩冰, 郑野, 张天琪, 等. 低脂和低盐萨拉米发酵香肠的研究进展 [J]. 肉类研究, 2020, 34(9): 68-73.

[5] WANG Y, ZHOU Y, LI P J, et al. Combined effect of CaCl_2 and high pressure processing on the solubility of chicken breast myofibrillar proteins under sodium-reduced conditions [J]. Food Chemistry, 2018, 269: 236-243.

[6] GUO X Y, GAO F, ZHANG Y W, et al. Effect of l-histidine and l-lysine on the properties of oil-in-water emulsions stabilized by porcine myofibrillar proteins at low/high ionic strength [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 141: 110883.

[7] ZHAO Y Y, WANG P, ZOU Y F, et al. Effect of pre-emulsification of plant lipid treated by pulsed ultrasound on the functional properties of chicken breast myofibrillar protein composite gel [J]. Food Research International, 2014, 58: 98-104.

[8] GAO Y F, LUO C, ZHANG J Y, et al. Konjac glucomannan improves the gel properties of low salt myofibrillar protein through modifying protein conformation [J]. Food Chemistry, 2022, 393: 133400.

[9] LI S Y, WU G C, LI X J, et al. Roles of gelator type and gelation technology on texture and sensory properties of cookies prepared with oleogels [J]. Food Chemistry, 2021, 356: 129667.



- [10] 苏娅宁. 超声波和甲基纤维素对低盐肉糜凝胶特性的影响[D]. 昆明:云南农业大学,2022.
- [11] CHEN Q H, LI X Y, HUANG C L, et al. Development and mechanical properties of soy protein isolate-chitin nanofibers complex gel: The role of high-pressure homogenization[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 150: 112090.
- [12] 望运滔, 杨纺, 李斌, 等. 甲壳素在食品领域的最新研究进展[J]. *食品与机械*, 2020, 36(7): 221–226.
- [13] LI X K, XIA W S. Effects of chitosan on the gel properties of salt-soluble meat proteins from *silver carp* [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(3): 958–964.
- [14] XIONG G Y, HAN M Y, KANG Z L, et al. Evaluation of protein structural changes and water mobility in chicken liver paste batters prepared with plant oil substituting pork back-fat combined with pre-emulsification [J]. *Food Chemistry*, 2016, 196: 388–395.
- [15] ZHUANG X B, HAN M Y, KANG Z L, et al. Effects of the sugarcane dietary fiber and pre-emulsified sesame oil on low-fat meat batter physicochemical property, texture, and microstructure[J]. *Meat Science*, 2016, 113: 107–115.
- [16] WANG Y T, YANG F, YANG J C, et al. Synergistic stabilization of oil in water emulsion with chitin particles and tannic acid [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 254: 117292.
- [17] YANG F, YANG J C, QIU S, et al. Tannic acid enhanced the physical and oxidative stability of chitin particles stabilized oil in water emulsion [J]. *Food Chemistry*, 2021, 346: 128762.
- [18] 刘旺, 冯美琴, 孙健, 等. 超高压条件下亚麻籽胶对猪肉肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[J]. *食品科学*, 2019, 40(7): 101–107.
- [19] XIONG W, REN C, TIAN M, et al. Emulsion stability and dilatational viscoelasticity of ovalbumin/chitosan complexes at the oil-in-water interface [J]. *Food Chemistry*, 2018, 252: 181–188.
- [20] 望运滔, 陈曦, 梁晴, 等. 魔芋胶与卡拉胶复配对热诱导大豆分离蛋白乳液凝胶特性的影响[J]. *轻工学报*, 2023, 38(5): 17–25.
- [21] 张钰嘉, 万杨卓群, 石尚轩, 等. 磷酸盐-大豆分离蛋白联合处理对草鱼肌原纤维蛋白凝胶化的影响[J]. *肉类研究*, 2022, 36(2): 21–26.
- [22] YANG X, GONG T, LI D, et al. Preparation of high viscoelastic emulsion gels based on the synergistic gelation mechanism of xanthan and konjac glucomannan [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 226: 115278.
- [23] 王君文, 韩旭, 李田甜, 等. 乳化剂稳定乳液的机理及应用研究进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(21): 303–310.
- [24] WEBER F, BARRANTES A, TIAINEN H. Silicic acid-mediated formation of tannic acid nanocoatings [J]. *Langmuir*, 2019, 35(9): 3327–3336.
- [25] WANG Y T, LI J, LI B. Chitin microspheres: A fascinating material with high loading capacity of anthocyanins for colon specific delivery[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 63: 293–300.
- [26] CAO M M, ZHANG X C, ZHU Y Q, et al. Enhancing the physicochemical performance of myofibrillar gels using Pickering emulsion fillers: Rheology, microstructure and stability[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 128: 107606.
- [27] ZHUANG X B, HAN M Y, JIANG X P, et al. The effects of insoluble dietary fiber on myofibrillar protein gelation: Microstructure and molecular conformations [J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 770–777.
- [28] HU H Y, PEREIRA J, XING L J, et al. Effects of regenerated cellulose emulsion on the quality of emulsified sausage [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 70: 315–321.
- [29] JIA N, ZHANG F X, LIU Q, et al. The beneficial effects of rutin on myofibrillar protein gel properties and related changes in protein conformation [J]. *Food Chemistry*, 2019, 301: 125206.
- [30] 程菽, 李维, 杨宏. 3种植物多酚对鱼糜制品储藏品质的影响[J]. *华中农业大学学报*, 2019, 38(1): 119–124.
- [31] ZHAO Y Y, HOU Q, CAO S M, et al. Effect of regenerated cellulose fiber on the properties and microstructure of emulsion model system from meat batters [J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 83–89.
- [32] ZHUANG X B, JIANG X P, ZHOU H Y, et al. The effect of insoluble dietary fiber on myofibrillar protein emulsion gels: Oil particle size and protein network microstructure [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 101: 534–542.

Synergistic effect of chitin particles and proanthocyanidins in improving the gel properties of myofibrillar protein emulsion gels under low salt conditions

WANG Yuntao¹, GUO Xiuqin¹, WANG Yu¹, LI Shengjie, LI Junguang¹, CHEN Bo¹, BAI Yanhong¹

1. College of Food and Bioengineering/Key Laboratory of Cold Chain Food Processing and Safety Control, Ministry of Education/Collaborative Innovation Center of Food Production and Safety of Henan Province,

Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. School of Food Science and Technology/National Engineering Research Center of Seafood/State Key Laboratory
Seafood Processing and Safety Control, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

Abstract:To explore novel methods for improving the gel properties of myofibrillar protein (MP) emulsion gels under low salt condition, pre-emulsified plant oil emulsion was first prepared using the complex of chitin particle (CP) and water-soluble proanthocyanidin (PC), and then mixed with MP to prepare MP emulsion gels. The gel properties of MP emulsion gels were studied under low-salt conditions (0.3 mol/L NaCl). It was found that under low NaCl conditions, CP and PC could synergistically improve the gel properties of MP emulsion gels. Namely, the gel strength (226.79 g) and water holding capacity (97.64%) of the CP-PC(3/2)-MP emulsion gel prepared by combining CP and PC in a ratio of 3:2 were higher than that of other samples. This was because CP-PC (3/2) complex had lower interfacial tension and Zeta-potential, and the droplets stabilized by the complex were smaller than those stabilized by CP alone, resulting in a more compact network structure in the CP-PC (3/2)-MP emulsion gel. Therefore, preparing emulsified plant oil by combining CP and PC was an effective method to improve the quality of emulsified meat products under low-salt conditions.

Key words:chitin particles;proanthocyanidins;emulsion gel;myofibrillar protein;gel property

[责任编辑:杨晓娟 申慧珊]