

重组肉中常用黏合剂的研究进展

于传龙^{1,2,3}, 徐明生^{2,3}, 王文君^{*2,3}

(1. 江西农业大学 动物科学与技术学院, 江西 南昌 330045; 2. 江西农业大学 食品科学与工程学院, 江西 南昌 330045; 3. 江西省天然产物与功能食品重点实验室, 江西 南昌 330045)

摘要: 肉制品加工过程中会产生大量碎肉, 多用于饲料等低值副产品, 本身价值未得到高效利用。黏合剂主要以碎肉中的盐溶性蛋白(肌原纤维蛋白/肌球蛋白)为物质基础, 以机械作用辅助肌球蛋白空间结构改变, 促进蛋白质-蛋白质、蛋白质-水相互交联, 形成均匀致密的三维凝胶网络结构, 制成重组肉制品, 提高产品的完整性。目前, 常用的黏合剂包括亲水胶体、谷氨酰胺转氨酶、大豆分离蛋白、血浆蛋白和葡萄糖酸- δ -内酯等, 它们依据自身特性在重组肉产品中发挥着重要作用。作者阐述了重组肉加工过程中常用黏合剂的应用原理, 归纳比较了它们的研究现状, 简要分析了温度、pH 和浓度等因素对黏结性能的影响, 为后续黏合剂研究提供理论依据。

关键词: 重组肉; 黏合剂; 亲水胶体; 大豆蛋白; 血浆蛋白

中图分类号: S 879.2 文章编号: 1673-1689(2024)02-0001-10 DOI: 10.12441/spyswjs.20230105003

Common Binders in Restructured Meat Processing: A Review

YU Chuanlong^{1,2,3}, XU Mingsheng^{2,3}, WANG Wenjun^{*2,3}

(1. College of Animal Science and Technology, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 2. College of Food Science and Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 3. Key Lab for Natural Products and Functional Food, Nanchang 330045, China)

Abstract: Large quantities of ground meat are produced during the meat processing, which are used as low-value by-products. Binders and the mechanic effects help change the spatial structure of myofibrillar/myosin, which promote the protein-protein and protein-water cross-linking, to form a uniform and dense 3D gel network structure, and hence enhance the integrity of the product. At present, common binders include hydrophilic colloid, transglutaminase, soybean protein isolate, plasma protein and gluconate- δ -lactone. They play an important role in recombinant meat products according to their characteristics. Their mechanisms are summarized and compared, the effects of temperature, pH and concentration on the bonding properties are briefly analyzed, providing a theoretical basis for the subsequent research of binders.

Keywords: restructured meat, binders, hydrophilic colloid, soybean protein isolate, plasma protein

收稿日期: 2023-01-05 修回日期: 2023-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(31560459); 江西省牛羊产业技术体系加工岗位专家项目(JXARS-13)。

* 通信作者: 王文君(1971—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事食品化学与营养学研究。E-mail: wwjun9999@jxau.edu.cn

为提高肉类加工过程中产生的剔骨肉、碎肉等低价值肉的利用率,重组肉制品应运而生^[1]。随着食品工业的发展和人们饮食安全意识的提高,人们对重组肉中黏合剂的安全性日渐重视。黏合剂虽然有利于改善重组肉制品的黏结性能,但其应用效果存在一些问题。谷氨酰胺转氨酶(transglutaminase, TG酶)类黏合剂可以有效促进共价交联,但在应用中发现 TG 酶超过某个阈值会降低重组肉制品纤维感^[2]。血浆蛋白成胶效果优良,但单一血浆蛋白的成胶机制以及形成网络结构的主要作用力未得到确证,大多停留在改善凝胶性能层面^[3],故黏合剂的研究具有广阔空间。

1 重组肉制品简述

重组肉是指以黏合剂作用于碎肉中的结构蛋白并辅以机械作用,经冷凝胶或热诱导制成的肉制品,黏合剂改善了肉类原有质构、风味及口感,提高了碎肉利用率和营养价值^[1]。重组肉制作技术按黏结方式分为两种,一种是热凝结技术,即利用添加的食盐、磷酸盐等添加剂促进盐溶性蛋白溶出,经热诱导将碎肉黏结在一起;另一种是冷凝结技术,

即利用酶类、纤维蛋白原等或机械作用促进蛋白质之间交联,在低温条件便可达到重组目的^[4]。在成胶过程中,影响凝胶特性的主要有两类因素:一类是内在因素,包括蛋白质自身结构特征(巯基含量、疏水作用、相对分子质量、热稳定性等);另一类是外在因素,包括加工方式、肉块大小、pH 等。

2 重组肉中黏合剂的研究与应用

黏合剂加入重组肉中,主要以盐溶性蛋白为物质基础形成致密、均匀持水的三维网络结构,达到将碎肉黏结成整肉的目的。作者对几种常见黏合剂进行了简单归纳,见表 1。

食盐、磷酸盐能够影响肌球蛋白和肌动蛋白等结构蛋白的热聚集行为,决定重组肉的完整性。盐溶性蛋白提取率随着食盐质量浓度的增加而增加,肉制品中肌丝与氯离子结合后膨胀,被钠离子形成的离子团所包裹,促进蛋白质-蛋白质、蛋白质-水的交联,增强凝胶特性。将食盐、三聚磷酸钠和大豆蛋白分别按质量分数 1.0%、0.4%和 0.6%复配成重组黏合剂,可以显著改善重组乌鸡卷的煮制黏结性与保水性^[20]。但是,当食盐对功能性蛋白质的提取超

表 1 常用主要黏合剂简介

Table 1 Introduction to several common binders

黏合剂	机制	注意事项	文献来源
食盐	促进盐溶性蛋白的提取,降低肌球蛋白头部与肌动蛋白的热稳定性,提高肌球蛋白尾部与肌浆蛋白热稳定性	易诱发高血压、钙流失、动脉硬化等疾病	[5-6]
磷酸盐	促使肉 pH>pI,螯合 Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ ,游离的羧基之间由于静电排斥作用扩大束水空间;在较低浓度下提高肌球蛋白溶解性	过量摄入磷酸盐会影响机体的钙磷代谢、造成代谢性骨病和心血管钙化,可使患者的死亡风险增加	[7-9]
亲水胶体	与肉类蛋白质以氢键和静电相互作用的形式结合成胶,胶体分子结构的强阴离子性硫酸酯基团与环境中的水分子发生水化作用,以氢键的形式将水分束缚在蛋白质和亲水胶体形成的三维网络结构中	对 Ca ²⁺ 质量浓度敏感	[10]
TG 酶	以蛋白质上的谷氨酰胺残基的 γ-甲酰胺基为酰基供体,以伯氨为受体发生酰基转移;以蛋白质中赖氨酸残基的 ε-氨基为受体发生形成 ε-(γ-Glu)Lys 共价键的交联反应;以水或醇分子为受体发生 γ-羧酰胺脱酰胺或酯化反应	过多共价交联会降低重组产品蛋白质凝胶性能	[11-13]
大豆蛋白	与肌肉蛋白质疏水缔合,氢键和二硫键的相互作用增强,导致盐溶性蛋白构象改变、α-螺旋部分解旋和β-折叠形成,三维网络变得更连续、均匀,提高持水能力	过量添加使质构变软,产生令人不悦气味,亮度降低	[14-15]
血浆蛋白	主要提高非二硫共价键改善黏结性能,通过交联、颗粒填充和蛋白酶抑制等方式增强重组肉黏结性	具有生物相容性及生物可降解性	[3, 16-17]
葡萄糖酸-δ-内酯	水解为葡萄糖酸,降低环境中的 pH,通过质子化蛋白质分子,弱化蛋白质之间的静电排斥,靠近蛋白质的 pI,诱导形成酸凝胶	水分易流失;应严格控制添加量	[18-19]

过极限浓度后,功能性蛋白质溶出量不再明显增加^[21]。磷酸盐有利于肌原纤维蛋白(myofibrillar protein, MP)对水的结合和保留。研究人员探究了添加粗金葵果胶和三聚磷酸钠对乳化鸡肉糜的影响,结果与单独使用粗金葵果胶相比,添加质量分数 0.5% 的三聚磷酸钠以及两者混合使用的鸡肉糜不仅具有更高的弹性,还降低了乳化鸡肉糜的蒸煮损失和脂肪损失^[22]。值得注意的是,我国居民人均食盐摄入量为 10.5 g/d,其中有 20% 来源于肉制品,我国人均食盐摄入量远高于 2022 年居民膳食指南建议的 5 g/d^[23]。摄入过多的食盐会导致钠离子在体内大量蓄积,可能诱发高血压、钙流失、动脉硬化等一系列疾病^[5],严重危害人们的健康。因此开发新型黏合剂具有广阔的市场前景。

2.1 亲水胶体类黏合剂

亲水胶体是指能溶解于水,在一定条件下充分水化形成黏稠、滑腻或胶冻溶液的大分子物质^[24]。胶体分子结构的强阴离子性硫酸酯基团与环境中的水分子发生水化作用,以氢键的形式将水分束缚在蛋白质和亲水胶体形成的三维网络结构中。Wu 等测定凝胶多糖在重组鱼肉中流变性质的影响,评价了持水性、感官性质及微观结构等指标,认为亲水胶体确实有利于形成更密集的交联结构^[25]。

热聚集过程中,蛋白质和亲水胶体主要以氢键和静电相互作用的形式结合成胶。Cortez-Trejo 等借助红外光谱,发现苜蓿红蛋白-黄原胶混合凝胶的形成主要依靠静电相互作用,在 pH 为 4.0 时,以 1:1~1:5 的质量比产生强烈的静电吸引作用,形成致密的凝胶^[26];高于蛋白质等电点时,蛋白质中质子化氨基与黄原胶中去质子化羧基之间出现了缔合静电作用,且静电作用能够引起混合凝胶的构象变化。陈海华等通过对盐溶肉蛋白-亚麻籽胶混合凝胶的观察,确定了亚麻籽胶和肉蛋白质的相互作用力主要是静电作用力,二硫键和氢键是次要作用力^[24]。相对于单价阳离子,二价离子更能影响亲水胶体凝胶性能,结冷胶、海藻酸盐的凝胶特性对二价阳离子更依赖。在较低质量浓度的结冷胶中,添加质量分数约 0.004% 的 Ca^{2+} 或质量分数 0.005% 的 Mg^{2+} 就可以促使结冷胶凝胶体系的形成,且此时的结冷胶凝胶强度较高,但若添加 Na^+ 或 K^+ ,达到同样强度需质量分数 0.15% 左右才可实现^[10]。适宜的亲水胶体质量浓度有利于重组肉蛋白质形成有序致

密的三维网络结构,提高凝胶体系的持水力、凝胶强度和黏结性等。罗阳等添加质量分数 1.0%~1.5% 海藻酸钠时,肉糜的硬度和弹性较好,蒸煮损失减少,说明该改良剂可以控制水分子的流动性,增加肉制品的黏着性、持水性和嫩度,减少营养成分的损失,提高产品质量^[27]。Jiang 等对卡拉胶-牡蛎蛋白凝胶进行研究,添加质量分数 1.5% 的 κ -卡拉胶的牡蛎蛋白凝胶有致密的网络结构和丰富的小网眼和片状边缘。红外光谱二阶导数表明,适宜质量浓度的 κ -卡拉胶能够加速牡蛎蛋白凝胶化,有利于 β -折叠的形成,促进疏水作用和二硫键的生成,形成有序网络^[28]。

亲水胶体多以复配的形式用于重组肉生产,通过协同效应提高凝胶强度,改善重组肉质地。Kiani 等观察到在 90 °C 下,黄原胶的凝胶结构基本崩溃,但加入质量分数 0.1%~0.3% 的结冷胶可以显著增强胶体的凝胶强度^[29]。黄莉等将 TG 酶和酪蛋白酸钠作为重组牛肉的黏合剂,又分别添加卡拉胶、亚麻胶和黄原胶等多种食用胶进行比较^[30]。他们发现亚麻胶和黄原胶显著降低重组牛肉的黏结性,且成片性不好;卡拉胶增加红度值,添加结冷胶、亚麻胶和黄原胶均降低了重组肉的解冻损失和蒸煮损失,而且添加亚麻胶和黄原胶的重组牛肉嫩度最大。 κ -卡拉胶和黄原胶复配加入虾夷扇贝蛋白水解物形成三元复合凝胶,FTIR 显示三者之间生成氢键,黄原胶的羧基与虾夷扇贝蛋白水解物相互作用,三元复合凝胶体系的微观结构比两元复合凝胶更致密、更光滑,表明亲水胶体复合显著改善了凝胶形成和微观结构性质。

2.2 TG 酶类黏合剂

TG 酶是一种可催化酰基转移反应的酶,以 $\varepsilon-(\gamma\text{-Glu})\text{Lys}$ 共价键的形式在蛋白质-蛋白质、蛋白质-水等之间形成交联,从而有效改善蛋白质溶解性和流变性。微生物源谷氨酰胺转氨酶(microbial transglutaminase, MTG 酶)的作用机理与从动物组织中提取的 TG 酶完全一致,且具有更加稳定的酶学性质,价格低廉,为 MTG 酶应用到重组肉生产提供了可能。TG 酶利用蛋白质上的谷氨酰胺残基的 γ -甲酰胺基作为酰基供体,以伯氨为受体发生酰基转移;以蛋白质中赖氨酸残基的 ε -氨基为受体发生形成 $\varepsilon-(\gamma\text{-Glu})\text{Lys}$ 共价键的交联反应;以水或醇分子为受体发生 γ -羧酰胺脱酰胺或酯化

反应^[12]。为解决低盐肉制品中完整性降低的问题,在重组肉制品中引入 TG 酶^[12]。TG 酶作用机理见图 1。

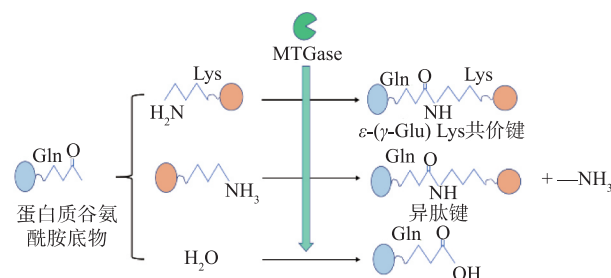


图 1 TG 酶凝胶机理图

Fig. 1 Mechanism of TGase gel

TG 酶促进蛋白质之间发生共价交联,形成有稳定结构和孔洞的三维网络结构,截留微环境的水分,使得碎肉块黏结成一个整体。在 35 ℃、120 min 条件下,牛肌动球蛋白经 0.25 U/mL MTG 酶处理后,发生交联聚合的肌球蛋白是处理前的 2 倍,肌球蛋白单体减少了 35%,证明 TG 酶具有明显的聚合作用^[13]。用 TG 酶($E:S=1:500$)处理氧化后的猪源蛋白质,由圆二色谱发现肌球蛋白尾部的 α -螺旋被破坏, β -折叠和 β 转角含量增加,也证实 TG 酶可以促进 α -螺旋向 β -折叠和 β 转角的转换,催化分子内和分子间的共价交联^[31]。过量的 TG 酶会降低凝胶网络结构的刚性,使凝胶强度下降,水分流失;Dong 等添加质量分数 0.1% 的 TG 酶(100 U/g)后,鱼糜的损耗模量达到最大值^[32]。相比之下,添加质量分数 0.5% 的 TG 酶(100 U/g)显著降低了损耗模量,当添加量超过质量分数 0.4% 时,鱼糜凝胶的凝胶强度下降,自由水质量分数增加,结合水质量分数减少,这可能是 TG 酶催化赖氨酸和谷氨酰胺残基之间形成非二硫键,并促进了蛋白质-蛋白质相互作用,蛋白质和水之间的联系减弱,过量的共价交联破坏三维网络的致密结构^[11]。

TG 酶处理可提高重组肉制品的热稳定性,改善凝胶性能。Yang 等探讨了从巴斯德酵母中提取的 MTG 酶对重组猪肉品质的影响^[33],应用 0.70 U/mL MTG 酶处理后重组猪肉更具完整性,硬度增加了 1 倍,凝聚力和弹性均高于对照组,并且经过反复冷冻切片后,加热烹调也不会松动。Fulladosa 等在 15 g/kg 的 KCl 和 39.74 g/kg 的乳酸钾(纯度为 60%)组成的替代盐实验组中,发现 600 MPa 与 TG 酶协同作用制作重组风干火腿可明显提高产品的 pH、亮度值及剪切力,产品的持水能力和弹性降低,

而稳定性增加,且产品风味改善^[34]。

2.3 大豆分离蛋白类黏合剂

大豆分离蛋白(soy protein isolate, SPI)由于其自身特性成为重要的黏合剂之一。SPI 具备良好的凝胶性、乳化性、溶解性等功能,被广泛应用于食品工业生产。它的亚基主要包括 2S、7S、11S 和 15S,其中 7S 和 11S 约占总蛋白质质量的 70%,在热诱导成胶过程中起着重要作用。11S 中 B 肽链自身通过疏水相互作用聚集形成致密的、水合半径更大的聚集体^[35],凝胶得到明显改善。但 7S 中 β 亚基解离后,会与其通过静电相互作用形成可溶性复合物^[36],从而抑制致密聚集体的形成。在 93 ℃ 下热处理 30 min,11S/4S 为 0.88 的蛋白质凝胶强度显著小于 11S/4S 为 2.41 的凝胶强度^[37]。加热过程中,7S 的起始变性温度(约 65 ℃)低于 11S 的起始变性温度(约 85 ℃),7S 更易变性^[38]。普通肉类的加工温度大多处于 70 ℃ 左右,而 11S 凝胶化需要在 100 ℃ 热处理 5 min 以上,这说明诱导大豆蛋白与肉蛋白同时变性是决定大豆蛋白和肉蛋白之间相互作用的关键因素^[39]。魏法山等探究了在不同温度(20、60、98 ℃)处理的 SPI 乳化大豆油对猪肉糜品质的影响^[40]。在 20 ℃ 和 60 ℃ 条件下,仅能使 7S 部分变性,该条件下水分较易流动,蒸煮损失差异不显著;当温度达到 98 ℃,7S 和 11S 都发生变性。说明 SPI 的添加有效抑制了肌球蛋白重链之间的聚集,提高了猪肉糜凝胶的质构特性和持水性。

热诱导过程中, SPI 内部的功能基团暴露后,通过二硫键、氢键和疏水作用等作用力与结构蛋白交联形成网络凝胶,将水分束缚其中,从而改善了肉制品风味口感,添加过多反而会降低弹性。Li 等发现,当 SPI、淀粉和食盐添加质量分数分别为 2.0%、2.0%、1.5% 时,重组牛肉的产品得率、黏结性得到提升,当 SPI 添加质量分数超过 2.0% 时,重组牛肉制品的品质下降,出现豆腥味和白色条纹,质构变软^[41]。研究者以鸡肌原纤维蛋白为研究对象,研究了 SPI、蛋清蛋白(egg-white protein, EP)和 NaCl 联用对 MP 凝胶化的影响^[42]。混合凝胶的硬度和蒸煮损失随着 SPI 添加量的增加而增加,流变特性表明, SPI 以扩散颗粒状态填充在 MP 凝胶结构中,在 MP (MP/EP/3S) 中添加体积分数 0.3% EP 和体积分数 0.9% SPI 导致储能模量最低,凝胶结构不均匀,可见 SPI-EP 聚集物导致了 MP 的局部聚集。

未经变性的大豆蛋白的凝胶能力效果较差,为改善天然大豆蛋白凝胶能力,应用多种技术手段改造修饰大豆蛋白的天然结构^[43]。高压处理可以影响侧链氨基酸在蛋白质内外的分配,改变二级结构和三级结构,有利于蛋白质的聚集^[44]。在 200~300 MPa 下处理 5~15 min, SPI 的活性巯基含量显著增加^[45]。蛋白质溶解、变性有利于提高猪肉肌原纤维蛋白凝胶的稳定性, SPI 以填充效应增强混合凝胶的弹性, MP 的表面疏水性、总巯基、蒸煮得率和硬度等指标有效改善。López-Díaz 等证实了 300 MPa、pH 6.5、高压会诱导猪肉盐溶蛋白和 SPI 同时变性,并加强两者相互作用^[46]。酸性处理 SPI 可以方便高效地改善蛋白质结构及其功能。酸热处理可以诱导 SPI 中亚基之间的连接和二级、三级结构变化,形成“熔球”结构,增加 SPI 的表面疏水性,有利于二硫键的形成,改善混合凝胶的流变性质^[47]。天然 SPI 和酸性处理 SPI 质量浓度越高,对猪背最长肌中的 MP 为凝胶基质的三维网络结构的蒸煮损失和持水性都有显著改善 ($P<0.05$),酸性处理的效果显著高于天然 SPI ($P<0.05$)。当酸性 SPI 质量分数为 0.25%~0.75% 时,失水率较 MP 凝胶体系降低了 14.72%~18.35%^[48],说明酸性处理后的 SPI 比 MP 凝胶和天然 SPI-MP 凝胶可以更好形成稳定束水的凝胶结构。氢键、二硫键和疏水相互作用是混合凝胶形成的关键作用力;较天然 SPI,酸性处理 SPI 凝胶促蛋白质溶解能力更好 ($P<0.05$),能够增加 MP 的氢键和二硫键的含量^[49]。经过预处理的 SPI,会在凝胶环境中吸水,产生体积排斥效应,导致 MP 在低温聚

集。随着处理进程发展,活性侧链基团促进 SPI 和 MP 相互作用,有利于形成富有弹性的凝胶。

2.4 血浆蛋白类黏合剂

畜禽行业中血浆产量丰富,羊血约占活羊体质量的 4.5%,牛血占体质量的 8%,猪血占体质量的 4.6%^[50]。血浆作为一种性优价廉的蛋白质资源,利用率较低。将血浆蛋白应用到重组肉制品,可以改善重组肉制品的质构特性,减少加热收缩。相较于大豆蛋白,可以提升产品得率 4% 左右^[51]。

纤维蛋白原是影响血浆蛋白凝胶的主导因素,市面上也出现了从血浆蛋白提取出来纤维蛋白原结合凝血酶的纤维蛋白黏合剂。血浆蛋白凝胶机理如图 2 所示^[52]。纤维蛋白原结合凝血酶转化为纤维蛋白单体,开始血凝的最后过程。在氢键及静电力作用下,聚合成不稳定的、可溶的纤维蛋白纤维,然后纤维延长、变粗,形成具有凝胶外观的三维结构。当 Ca^{2+} 存在时,在 TG 酶的转氨基作用下,纤维蛋白单体间会通过共价交联,使其以 1/2 错位方式形成稳定的、有一定强度的、不溶性的纤维蛋白凝块,该纤维蛋白网络不易被纤溶酶降解^[52]。刘兵等在添加质量分数 2.0% 血浆蛋白粉的基础上,向碎牛肉中添加质量分数 1.0%、1.5%、2.0%、2.5% 的纤维蛋白原^[53]。结果表明,牛肉重组制品的黏结力显著增大 ($P<0.05$),束缚水分能力增强,纤维蛋白原在重组牛肉肌纤维之间形成均匀有序的网络,与 MP 网络穿插交织,空隙相对 TG 酶黏合剂的网络结构更小,更细腻。他们认为质量分数 2.0% 的纤维蛋白原形成的凝胶网优于 TG 酶,最大黏结力可达 0.45 N/cm²。

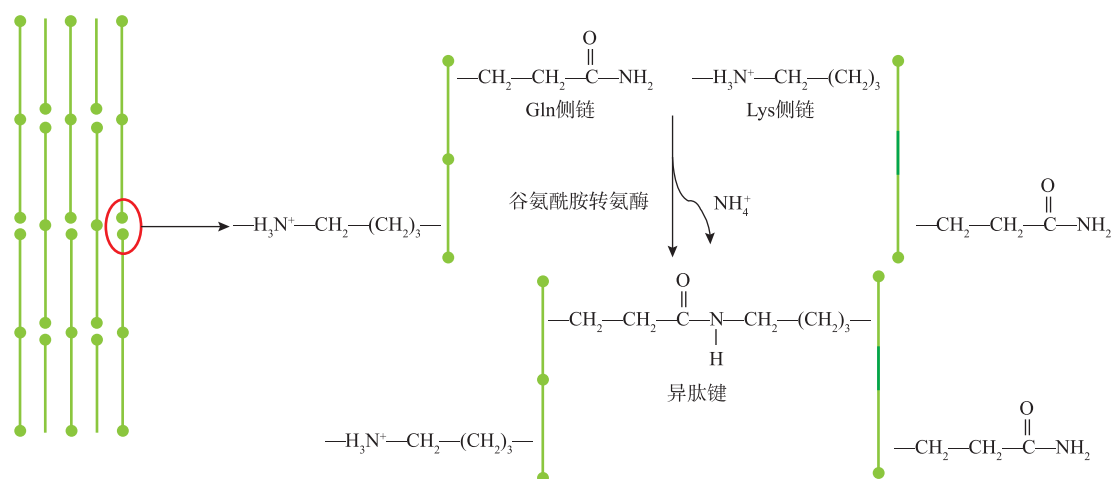


图 2 血浆蛋白凝胶机理图

Fig. 2 Mechanism of plasma protein gel

动物血浆蛋白中的主要成分相似,但热诱导过程中静电属性、内在基团和分子结构等的不同表现,使得凝胶性能有差异。鸭血凝胶的保水性高于猪血凝胶,鸭猪混合血凝胶的保水性显著高于猪血凝胶,但质构性能与鸭血凝胶无显著差异,这可能是白蛋白对球蛋白聚集的抑制作用导致的^[51]。pH 是影响血浆蛋白凝胶的重要因素之一。pH 影响侧链氨基酸电荷的重分配,蛋白质分子间的相互作用以及形成凝胶的空间结构^[54]。典型表征分别是较低 pH 条件下的颗粒状凝胶和较高 pH 条件下的线状凝胶。低 pH 靠近血浆蛋白的等电点,净电荷趋近 0,异源或者同源蛋白质之间的静电排斥作用减弱,蛋白质未充分展开便开始聚集,血浆蛋白以颗粒形式分散在 MP 网络中。倪娜等发现当羊血浆蛋白添加量为 10 g/dL 时,随着 pH 增加,混合凝胶网络结构由较大孔径、纤丝粗长转变为致密均匀、细丝交联为主的网络结构^[55]。pH 为 6.2 时,羊血浆蛋白的加入能够有效改善混合凝胶的保水性、硬度、储能模量,微观结构中的三维网络结构增多,趋向有序均匀。

热处理可诱导血浆蛋白形成凝胶,血浆蛋白粉在肉糜体系中形成具有高稳定性和机械抗力的基质,从而增加了肉的硬度、弹性和断裂力值。血浆蛋白起始变性温度为 55 ℃,在 75 ℃左右有较好的凝胶强度^[56]。热诱导血浆蛋白变性,内部的疏水基团、巯基基团暴露在微环境中,在疏水作用、二硫键作用下形成均匀凝胶。血浆蛋白主要通过交联、颗粒填充和蛋白酶抑制等方式增效重组肉黏结性。孔文俊等在比较不同种类蛋白质对秘鲁鲑鱼凝胶的影响时,发现猪血浆蛋白粉对凝胶中肌球蛋白重链的降解影响不显著^[6],这是因为蛋白酶对秘鲁鲑鱼鱼糜凝胶的影响较小。但 Zhou 等通过电镜扫描发现,当质量分数 2% 的鸡血浆蛋白添加到鲷鱼鱼糜时,以填充效应协助形成较粗、有序的纤维状结构,以蛋白酶抑制作用抑制半胱氨酸蛋白酶对肌球蛋白重链的降解,提高凝胶强度^[17]。Atilgan 等将质量分数 1% 的 MTG 酶(100 U/g)和质量分数 5% 的纤维蛋白加入低盐牛肉糜中,肌球蛋白重链含量减小^[3],说明 MTG 酶促进纤维蛋白与肌球蛋白交联,减少蒸煮损失,改善重组牛肉的质地。李景敏等以鲢鱼鱼糜为凝胶机制,按质量分数加入羊血浆蛋白,探讨鱼糜凝胶质构特性的变化^[57]。结果证明,在一定范围内,随着羊血浆蛋白添加量的增加,凝胶的硬度、咀嚼

性、胶黏性,持水性能显著增大($P<0.05$),有利于成胶稳定性,添加羊血浆蛋白显著增加凝胶储能模量($P<0.05$)。与空白组相比,质量分数 2% 羊血浆蛋白降低凝胶溶解率可达 18.37%。说明羊血浆蛋白可以提高非二硫共价键(尤其是 $\epsilon-(\gamma\text{-Glu})\text{-Lys}$)的含量。血浆蛋白协同辐射处理可以有效提高黏结效率。辐照效果与食品含水量直接相关,辐照不会改变血浆蛋白粉的黏度、溶解度,相对分子质量分布也没有显著变化,但在水溶液中,低强度(1 kGy)的辐照能引起蛋白质结构显著的变化。水分经辐射后分解产生羟基或超氧阴离子自由基,在热诱导过程中,引起蛋白质氨基侧链的变化,从而影响蛋白质的变性与聚集。随着辐照强度(2~10 kGy)的增加,蛋白质结构趋向片段化转变为低相对分子质量的多肽链,促进蛋白质之间建立各种类型的相互作用,再向高相对分子质量聚集,提高拉伸强度,形成更加致密、紧凑的凝胶基质^[58]。

目前,血浆蛋白常以粉末或者复溶体的形式加入重组肉。复溶可以帮助血浆蛋白粉均匀分布在肉块之间,有利于相互结合。盐水复溶比水复溶更具优势,盐的参与促使血浆蛋白中脂肪族残基暴露,促使蛋白质之间和蛋白质与水之间发生交联,盐溶后可形成更加致密均匀的三维网络结构。高质量浓度 NaCl 可能会导致重组肉块之间的结合效率下降。当血浆蛋白粉与 1.5、3.0 g/dL 的盐水复溶时,结合力会降低^[59]。Cl⁻与纤维蛋白特异性结合会抑制纤维蛋白原的横向聚集,导致纤维变细,阻碍纤维蛋白聚合,减少相邻肉块中蛋白质三维连接网络的形成。原料肉用盐水预处理,肉块内会因为疏水作用形成内部网络结构,抑制盐溶血浆蛋白与肉块的连接^[60]。

2.5 葡萄糖酸- δ -内酯类黏合剂

葡萄糖酸- δ -内酯(GDL)主要作为酸性凝固剂应用到豆腐生产、肉糜类和奶类制品中,它不能直接作用于蛋白质发生交联反应,而是水解为葡萄糖酸,降低环境中的 pH,通过质子化蛋白质分子,弱化蛋白质之间的静电排斥,靠近蛋白质的 pI,诱导形成酸凝胶。在实际应用过程中,GDL 与 TG 酶组合普遍应用于冷凝胶研究中。研究发现,GDL、MTG 酶和猪血浆蛋白按 0.3、0.2、6.0 g/dL 复配后可以形成质地最佳的凝胶,保水性可达 75%^[61]。Xu 等也发现 0.3 g/dL GDL 和 0.1 g/dL MTG 酶共存时混合鱼糜

凝胶表现出理想的流变特性^[62]。冷凝胶形成过程,MTG 酶催化交联依赖于 GDL,凝胶具有典型的交联特性和理想的网络结构,具有良好的储能模量。当 GDL 质量浓度过大时,环境 pH 降低,在 MTG-GDL 中,以牺牲蛋白质-水交联为代价,以蛋白质之间的交联为主,会引起蛋白凝胶劣化。盐酸不能替代 GDL 在 MTG 酶体系发挥缓慢降低 pH 的作用,用 GDL 和盐酸调节 pH 分别形成的聚集体在结构、粒径、透光率和 Zeta 电位方面存在明显差异。盐酸调节 pH 引起的聚集溶液的变化比 GDL 更剧烈^[18-19]。

3 结 语

重组肉制品的出现提高了低值肉的利用率、减

少了资源浪费、促进了产品多样化。黏合剂促进重组肉制品朝着精细化、营养化、平价化发展。随着对于黏合剂研究的深入,单一黏合剂的作用机理得到初步确证,但单一黏合剂的优缺点也将更多展现在实际应用中,黏合剂安全性和标准化的进展,也促进了黏合剂复配的发展。复配作为一种降低成本、适合工业化的方法,其混合体系中潜在的相互作用机制的研究将受到更广泛关注,复配如何掩盖单一原料的缺陷,如何协同增效/拮抗的作用原理、相互作用力,改善凝胶性能需要进一步探究,从而提高各黏合剂利用率,改善重组肉制品的黏结性能。

参考文献:

- [1] 祁智男. 新型重组肉制品的重组特性研究[D]. 长春:吉林大学,2007.
- [2] YANG F L, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Investigation on lemon juice gel as food material for 3D printing and optimization of printing parameters[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2018, 87: 67-76.
- [3] ATILGAN E, KILIC B. Effects of microbial transglutaminase, fibrinex and alginate on physicochemical properties of cooked ground meat with reduced salt level[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2017, 54(2): 303-312.
- [4] 周彬, 闫金姣, 文声扬, 等. 重组肉黏合剂研究进展[J]. 食品工业科技, 2011, 32(6): 471-473.
ZHOU B, YAN J J, WEN S Y, et al. Research progress in the adhesive of restructured meat[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011, 32(6): 471-473. (in Chinese)
- [5] VERMA A K, BANERJEE R. Low-sodium meat products: retaining salty taste for sweet health[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2012, 52(1): 72-84.
- [6] ZHANG M, LI C L, ZHANG Y P, et al. Impact of salt content and hydrogen peroxide-induced oxidative stress on protein oxidation, conformational/morphological changes, and micro-rheological properties of porcine myofibrillar proteins[J]. *Food Chemistry*, 2022, 370: 131074.
- [7] SINHA A, PRASAD N. Dietary management of hyperphosphatemia in chronic kidney disease[J]. *Clinical Queries: Nephrology*, 2014, 3(1): 38-45.
- [8] TENTORI F, BLAYNEY M J, ALBERT J M, et al. Mortality risk for dialysis patients with different levels of serum calcium, phosphorus, and PTH: the Dialysis Outcomes and Practice Patterns Study (DOPPS)[J]. *American Journal of Kidney Diseases: the Official Journal of the National Kidney Foundation*, 2008, 52(3): 519-530.
- [9] 王铁良, 李瑾, 王会峰, 等. 食品添加剂—复合磷酸盐的分析研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(12): 201-203.
WANG T L, LI J, WANG H F, et al. Analysis of food additives—composite phosphates[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2007, 28(12): 201-203. (in Chinese)
- [10] 李俊宏. 魔芋胶复配体系及盐离子在水晶皮冻中的作用及应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
- [11] 王琳, 张慙, 刘亚萍. 即食鲮鱼饼的加工工艺[J]. 食品与生物技术学报, 2014, 33(3): 288-292.
WANG L, ZHANG M, LIU Y P. Research on the processing of instant fish cake[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2014, 33(3): 288-292. (in Chinese)
- [12] WANG L M, YU B, WANG R X, et al. Biotechnological routes for transglutaminase production: recent achievements, perspectives and limits[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2018, 81: 116-120.
- [13] KIM S H, CARPENTER J A, LANIER T C, et al. Polymerization of beef actomyosin induced by transglutaminase[J]. *Journal of Food Science*, 1993, 58(3): 473-474.
- [14] 高雪琴. 大豆分离蛋白和卡拉胶复配对调理猪肉制品品质的影响及机理研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.

- [15] 赵宏蕾,常婧瑶,陈佳新,等. 乳化肉糜制品中降低磷酸盐的加工技术新策略研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(7): 329-335.
ZHAO H L, CHANG J Y, CHEN J X, et al. Novel strategies for reducing phosphates in emulsified meat products; a review of phosphate replacers and new processing technologies[J]. **Food Science**, 2021, 42(7): 329-335. (in Chinese)
- [16] 孔文俊,刘鑫,薛勇,等. 不同蛋白添加剂对秘鲁鱿鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(14): 119-122.
KONG W J, LIU X, XUE Y, et al. Effect of different protein additives on surimi gelation from Peruvian squid surimi[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2015, 36(14): 119-122. (in Chinese)
- [17] ZHOU A M, CHEN H Q, ZOU Y Q, et al. Insight into the mechanism of optimal low-level pressure coupled with heat treatment to improve the gel properties of *Nemipterus virgatus* surimi combined with water migration[J]. **Food Research International**, 2022, 157: 111230.
- [18] SUN Y X, LIANG H T, CAI G Z, et al. Sulfated modification of the water-soluble polysaccharides from *Polyporus albicans* mycelia and its potential biological activities[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2009, 44(1): 14-17.
- [19] LI R X, YUAN J L, DING C S, et al. Bovine serum albumin cold-set emulsion gel mediated by transglutaminase/glucono- δ -lactone coupling precursors: fabrication, characteristics and embedding efficiency of hydrophobic bioactive components-science direct[J]. **LWT-Food Science and Technology**, 2022, 153: 112550.
- [20] 吴晓丽,韩雪,姚会权,等. 正交实验优化乌鸡卷重组工艺配方[J]. 肉类工业, 2021(6): 8-12.
WU X L, HAN X, YAO H Q, et al. Optimization of recombination technical formula of the black-bone chicken roll by orthogonal experiment[J]. **Meat Industry**, 2021(6): 8-12. (in Chinese)
- [21] XIONG Y L. Myofibrillar protein from different muscle fiber types: implications of biochemical and functional properties in meat processing[J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 1994, 34(3): 293-320.
- [22] BARBUT S, SOMBOONPANYAKUL P. Effect of crude malva nut gum and phosphate on yield, texture, color, and microstructure of emulsified chicken meat batter[J]. **Poultry Science**, 2007, 86(7): 1440-1444.
- [23] SCHRAUBEN S J, INAMDAR A, YULE C, et al. Effects of dietary app-supported tele-counseling on sodium intake, diet quality, and blood pressure in patients with diabetes and kidney disease[J]. **Journal of Renal Nutrition**, 2022, 32(1): 39-50.
- [24] 陈海华,许时婴,王璋. 亚麻籽胶与盐溶肉蛋白的作用机理的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(4): 95-98.
CHEN H H, XU S Y, WANG Z. Study on interaction mechanisms between flaxseed gum and salt-soluble meat protein (SSMP) [J]. **Food Science**, 2007, 28(4): 95-98. (in Chinese)
- [25] WU C H, YUAN C H, CHEN S G, et al. The effect of curdlan on the rheological properties of restructured ribbonfish (*Trichiurus* spp.) meat gel[J]. **Food Chemistry**, 2015, 179: 222-231.
- [26] CORTEZ-TREJO M C, FIGUEROA-CÁRDENAS J D, QUINTANAR-GUERRERO D, et al. Effect of pH and protein-polysaccharide ratio on the intermolecular interactions between amaranth proteins and xanthan gum to produce electrostatic hydrogels[J]. **Food Hydrocolloids**, 2022, 129: 107648.
- [27] 罗阳,张连富. 海藻酸钠-钙凝胶特性及其在低脂猪肉糜中应用的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(6): 374-376.
LUO Y, ZHANG L F. Study on the gelling properties of sodium-calcium alginate and its application in low-fat pork[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2012, 33(6): 374-376. (in Chinese)
- [28] JIANG S S, MA Y Y, WANG Y H, et al. Effect of κ -carrageenan on the gelation properties of oyster protein[J]. **Food Chemistry**, 2022, 382: 132329.
- [29] KIANI H, MOUSAVI M E, RAZAVI H, et al. Effect of gellan, alone and in combination with high-methoxy pectin, on the structure and stability of doogh, a yogurt-based Iranian drink[J]. **Food Hydrocolloids**, 2010, 24(8): 744-754.
- [30] 黄莉,孔保华,江连洲,等. 食用胶对重组牛肉加工特性的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(23): 114-118.
HUANG L, KONG B H, JIANG L Z, et al. Effect of edible gums on processing characteristics of restructured beef[J]. **Food Science**, 2009, 30(23): 114-118. (in Chinese)
- [31] CAO Y G, LI B L, FAN X, et al. Synergistic recovery and enhancement of gelling properties of oxidatively damaged myofibrillar protein by *L*-lysine and transglutaminase[J]. **Food Chemistry**, 2021, 358: 129860.
- [32] DONG X P, PAN Y X, ZHAO W Y, et al. Impact of microbial transglutaminase on 3D printing quality of *Scomberomorus niphonius* surimi[J]. **LWT-Food Science and Technology**, 2020, 124: 109123.
- [33] YANG X Q, ZHANG Y M. Expression of recombinant transglutaminase gene in *Pichia pastoris* and its uses in restructured meat

- products[J]. **Food Chemistry**, 2019, 291: 245-252.
- [34] FULLADOSA E, SERRA X, GOU P, et al. Effects of potassium lactate and high pressure on transglutaminase restructured dry-cured hams with reduced salt content[J]. **Meat Science**, 2009, 82(2): 213-218.
- [35] UTSUMI S, DAMODARAN S, KINSELLA J E. Heat-induced interactions between soybean proteins: preferential association of 11S basic subunits and beta subunits of 7S[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1984, 32(6): 1406-1412.
- [36] YAMAUCHI F, YAMAGISHI T, IWABUCHI S. Molecular understanding of heat-induced phenomena of soybean protein[J]. **Food Reviews International**, 1991, 7(3): 283-322.
- [37] UTSUMI S, KINSELLA J E. Forces involved in soy protein gelation: effects of various reagents on the formation, hardness and solubility of heat-induced gels made from 7S, 11S, and soy isolate[J]. **Journal of Food Science**, 1985, 50(5): 1278-1282.
- [38] 唐婷婷, 杨玲玲, 蒋艳, 等. 卵白蛋白和大豆分离蛋白相互作用对凝胶结构及性质的影响[J]. **食品与生物技术学报**, 2022, 41(4): 31-37.
- TANG T T, YANG L L, JIANG Y, et al. Effects of interaction between ovalbumin and soy protein isolate on gel structure and properties[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2022, 41(4): 31-37. (in Chinese)
- [39] RAMIREZ-SUÁREZ J C, XIONG Y L. Effect of transglutaminase-induced cross-linking on gelation of myofibrillar/soy protein mixtures[J]. **Meat Science**, 2003, 65(2): 899-907.
- [40] 魏法山, 高在上, 张涛, 等. 不同温度处理的大豆分离蛋白乳化大豆油对猪肉糜品质的影响[J]. **食品安全质量检测学报**, 2021, 12(22): 8852-8856.
- WEI F S, GAO Z S, ZHANG T, et al. Effects of the pre-emulsified soybean oils with soybean protein isolate treated by different temperatures on the quality of pork batter[J]. **Journal of Food Safety & Quality**, 2021, 12(22): 8852-8856. (in Chinese)
- [41] LI L X. The effect of soy protein isolate, starch and salt on quality of ready-to-eat restructured beef products[J]. **International Journal of Food Engineering and Technology**, 2019, 3(2): 31.
- [42] LYU Y Q, XU L L, SU Y J, et al. Effect of soybean protein isolate and egg white mixture on gelation of chicken myofibrillar proteins under salt-free conditions[J]. **LWT—Food Science and Technology**, 2021, 149: 111871.
- [43] 张亚婷, 张晓鸣. 复合改性改善大豆分离蛋白功能性质的研究[J]. **食品与生物技术学报**, 2014, 33(10): 1031-1037.
- ZHANG Y T, ZHANG X M. Study on improving functional properties of soybean protein isolate by combined modification[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2014, 33(10): 1031-1037. (in Chinese)
- [44] 闫春子, 夏文水, 许艳顺. 超高压对草鱼肌原纤维蛋白结构的影响[J]. **食品与生物技术学报**, 2018, 37(4): 424-428.
- YAN C Z, XIA W S, XU Y S. Effect of high hydrostatic pressure processing on myofibril protein structure of grass carp fillets[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2018, 37(4): 424-428. (in Chinese)
- [45] LI H J, ZHU K X, ZHOU H M, et al. Effects of high hydrostatic pressure treatment on allergenicity and structural properties of soybean protein isolate for infant formula[J]. **Food Chemistry**, 2012, 132(2): 808-814.
- [46] LÓPEZ-DÍAZ J A, RODRÍGUEZ-ROMERO A, HERNÁNDEZ-SANTOYO A, et al. Effects of soy glycinin addition on the conformation and gel strength of two pork myosin types[J]. **Journal of Food Science**, 2003, 68(9): 2724-2729.
- [47] LIU Q, GENG R, ZHAO J Y, et al. Structural and gel textural properties of soy protein isolate when subjected to extreme acid pH-shifting and mild heating processes[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2015, 63(19): 4853-4861.
- [48] NIU H L, XIA X F, WANG C, et al. Thermal stability and gel quality of myofibrillar protein as affected by soy protein isolates subjected to an acidic pH and mild heating[J]. **Food Chemistry**, 2018, 242: 188-195.
- [49] NIU H L, LI Y E, HAN J C, et al. Gelation and rheological properties of myofibrillar proteins influenced by the addition of soybean protein isolates subjected to an acidic pH treatment combined with a mild heating[J]. **Food Hydrocolloids**, 2017, 70: 269-276.
- [50] 李芙琴, 马黎明. 浅谈家畜血液资源的开发利用[J]. **养殖与饲料**, 2010(6): 73-75.
- LI F Q, MA L M. Discussion on the development and utilization of livestock blood resources[J]. **Animals Breeding and Feed**, 2010(6): 73-75. (in Chinese)
- [51] 王鹏. 血液蛋白的凝胶性质及其对肌原纤维蛋白凝胶的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- [52] 倪娜. 羊血浆蛋白—肌原纤维蛋白复合凝胶形成的作用力分析[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014.
- [53] 刘兵, 夏秀芳, 孔保华, 等. 猪血制备的纤维蛋白原黏结剂对重组牛肉品质的影响[J]. **食品科学**, 2017, 38(13): 125-130.

- LIU B, XIA X F, KONG B H, et al. Effect of porcine fibrinogen as binder on the quality of restructured beef[J]. **Food Science**, 2017, 38(13): 125-130. (in Chinese)
- [54] 陈佳诗, 张利平, 王旭峰, 等. pH 条件对肌原纤维蛋白乳液微凝胶性质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2022, 41(12): 58-67.
- CHEN J S, ZHANG L P, WANG X F, et al. Properties of myofibrillar protein emulsion microgels: effect of pH[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2022, 41(12): 58-67. (in Chinese)
- [55] 倪娜, 王振宇, 陈立娟, 等. pH 对羊血浆蛋白热诱导凝胶特性的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(7): 160-166.
- NI N, WANG Z Y, CHEN L J, et al. Effect of pH on the gel properties of lamb plasma protein during heat-induced gelation[J]. **Modern Food Science and Technology**, 2015, 31(7): 160-166. (in Chinese)
- [56] BARCIA C, DE PABLOS V, BAUTISTA-HERNÁNDEZ V, et al. Increased plasma levels of TNF-alpha but not of IL1-beta in MPTP-treated monkeys one year after the MPTP administration[J]. **Parkinsonism & Related Disorders**, 2005, 11(7): 435-439.
- [57] 李景敏, 于楠楠, 李芮洋, 等. 羊血浆蛋白对鲢鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(19): 84-89.
- LI J M, YU N N, LI R Y, et al. Effect of sheep plasma protein on the gel characteristics of silver carp surimi[J]. **Food and Fermentation Industries**, 2019, 45(19): 84-89. (in Chinese)
- [58] LUCAS J R, VELASCO R, GARCÍA M L, et al. Effect of sanitizing E-beam treatment on the binding capacity of plasma powder used to manufacture restructured dry-cured ham models[J]. **LWT-Food Science and Technology**, 2021, 152: 1-10.
- [59] ROMERO M D, ORDÓÑEZ J A, ESCUDERO R, et al. The suitability of plasma powder for cold-set binding of pork and restructured dry ham[J]. **Meat Science**, 2014, 98(4): 709-717.
- [60] HERRERO A M, CAMBERO M I, ORDÓÑEZ J A, et al. Plasma powder as cold-set binding agent for meat system: rheological and Raman spectroscopy study[J]. **Food Chemistry**, 2009, 113(2): 493-499.
- [61] ZHANG Y, YUAN J L, FAN C, et al. Fabrication and characteristics of porcine plasma protein cold-set gel: influence of the aggregates produced by glucono- δ -lactone acidification on microbial transglutaminase catalysis[J]. **Food Hydrocolloids**, 2021, 115: 106597.
- [62] XU Y S, JIANG Q X, XIA W S. Effect of glucono- δ -lactone acidification and heat treatment on the physicochemical properties of silver carp mince[J]. **LWT-Food Science and Technology**, 2011, 44(9): 1952-1957.