

茶多酚对冻融羊肉糜乳化及凝胶特性的影响

李立敏，张保军，高爱武^{*}，岳灵，张浩

(内蒙古农业大学食品科学与工程学院 呼和浩特 010018)

摘要 为探究不同茶多酚添加量对冻融羊肉糜乳化及凝胶性能的影响,将经过0,1,3,5,7,9次冻融的羊肉糜作为研究对象,加入不同质量分数的茶多酚(0.00%,0.01%,0.10%,0.30%)后,测定其表面疏水性、蛋白质溶解度、乳化稳定性、保水性、质构特性、凝胶强度和微观结构。结果表明:添加适量茶多酚(0.01%)可显著改善羊肉糜的乳化稳定性、保水性、质构特性($P<0.05$),扫描电镜结果显示其凝胶结构分布致密且细腻;而过量添加茶多酚会破坏羊肉糜的乳化及凝胶特性,导致羊肉糜表面疏水性、乳化稳定性及凝胶强度显著下降($P<0.05$),蒸煮损失显著上升($P<0.05$)。反复冻融对羊肉糜的乳化及凝胶特性有破坏作用,冻融3次时,羊肉糜的品质最差,其中,CG、TP1、TP2、TP3各组羊肉糜的蒸煮损失分别增加了7.27%,3.53%,2.95%和4.09%。3次冻融也许是一个临界点,在实际生产中应避免肉及其制品达到此冻融次数。

关键词 茶多酚;冻融羊肉糜;乳化特性;凝胶特性

文章编号 1009-7848(2022)03-0190-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.03.022

肉糜产品是将瘦肉、脂肪、水、盐及其它的添加剂经剪切、斩拌后制作而成的混合物,如肉饼、午餐肉、肉肠、肉丸子等,具有食用便利、营养高的特点^[1]。肉糜产品的乳化及凝胶性能是非常重要的功能特性,决定了产品的质构、保水性、色泽和产率等品质,影响商品价值^[2]。目前,冷冻储存是肉糜产品的重要储存方式,可抑制绝大多数微生物的生长和繁殖,降低酶的活性以及不利生化反应的发生,达到延长货架期的目的。在运输、储存或消费过程,肉糜制品不可回避地出现多次冷冻和解冻的情况,即冻融现象^[3],使冰晶出现形成-消失-重结晶的现象,不规则冰晶体的形成导致肌肉细胞水分渗透和机械损伤,引起肉糜中脂肪及蛋白质氧化^[4]。食品工业中,为了抑制肉糜生产及储存过程的氧化,多选择在肉糜产品中加入抗氧化剂。关于合成抗氧化剂可能引起的毒理学作用,以及天然产品关注度的逐渐升高,植物多酚或者富含多酚的植物提取物因安全、高效的特点而被应用

于肉制品工业^[5]。其中茶多酚(Tea Polyphenols, TP)是目前常用的天然抗氧化剂,其从茶叶中提取而来,是茶叶中多酚类物质的统称。然而,一些研究者发现虽然添加茶多酚会抑制肉制品的氧化变性,但是多酚与蛋白质的互作可能影响蛋白质的乳化及凝胶特性,这主要是因为氨基酸的侧链基团与芳香环基团间的各种物理作用力将多酚和蛋白质连接起来,形成复合物,由于该反应多发生于暴露的疏水基团,因此疏水作用力起主导作用,此外,氢键的结合稳固了复合物的结构,离子相互作用也参与其中^[6]。茶多酚和蛋白质的相互作用形成的疏水作用力,分子间发生交联反应,促使蛋白质的聚集,肉制品的乳化及凝胶性能受到影响^[7]。Jongberg 等^[8]研究结果显示添加高剂量绿茶提取物使肉糜的凝胶性质下降,而低剂量并未有显著变化。

现有研究主要集中在茶多酚对蛋白质氧化性质、功能特性及消化率的影响,而茶多酚对冻融羊肉糜乳化及凝胶性能的影响机理尚不明确。本研究通过测定不同茶多酚浓度对冻融0,1,3,5,7,9次羊肉糜表面疏水性、蛋白质溶解度、乳化稳定性、保水性、质构特性、凝胶强度和微观结构的变化,探究茶多酚对冻融羊肉糜乳化及凝胶性能的影响,为羊肉糜产品的开发和储存提供理论依据。

收稿日期: 2021-03-12

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(2019MS03013); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY18059); 内蒙古自治区科技成果转化项目(CGZH2018144)

作者简介: 李立敏(1996—),女,硕士

通信作者: 高爱武 E-mail: nmndgaw@126.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜的羊前腿肉，购于呼和浩特市东瓦窑市场；茶多酚，食品级(纯度为 99%)，麦克林生化科技有限公司；其它试剂均为分析纯级，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

SQP 电子天平，赛多利斯科学仪器(北京)有限公司；ST2100 pH 计，奥豪斯仪器(常州)有限公司；U-2910 紫外可见分光光度计，日本 Hitachi 公司；S-530 型电子显微镜，日本 Hitachi 公司；TA-XT Plus 质构仪，英国 Stable Micro Systems 公司；JYS-A960 绞肉机，九阳股份有限公司；DZ-300N 低台真空包装机，上海青葩包装机械有限公司；BCD-321WDBA 电冰箱，青岛海尔股份有限公司；XHF-DY 高速分散器，宁波新芝生物科技股份有限公司；KS 130 basic 圆周振荡摇床，德国 I-KA 公司；ALLEGRA X-30R 离心机，美国 Beckman 有限公司；HH-6 数控精密恒温水浴锅，常州国华电器有限公司；DCX-9143BC-1 电热恒温鼓风干燥箱，上海福玛实验设备有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 肉糜的制备 羊肉将脂肪及结缔组织剔去后切碎称重，通过绞肉机中制备为肉糜，其中绞肉时分别添加瘦肉质量 2% 氯化钠、10% 冰水以及 10% 脂肪，搅拌均匀^[9]。同时将 0.00%，0.01%，0.10% 和 0.30% (以瘦肉质量为基准) 的茶多酚加入肉糜，搅拌均匀，制成多酚-肉糜复合体系。

1.3.2 冻融试验设计 将不同组别的肉糜分别称重(330 ± 1) g 后真空包装，共 24 份肉糜样品，将所有肉糜于 4 ℃ 冰箱中冷却 24 h。其中有 4 份样品不进行冻结处理直接测定相关指标。其余 20 份肉糜样品在 -18 ℃ 冻结，经过 1, 3, 5, 7, 9 次冻融处理。冻融方法为先于 -18 ℃ 冻结 24 h，后于 4 ℃ 解冻 24 h^[10]。

1.3.3 表面疏水性的测定 参考 Han 等^[11] 和周纷^[12] 的方法，并稍作修改。称取 0.6 g 肉糜样品悬浮溶解于 20 mL 0.02 mol/L PBS 缓冲液(pH=6.0)，以 7 000 r/min 速度匀浆 2 s×30 s，以 1 mL PBS 缓冲液中加入 100 μL 1 mg/mL 溴酚蓝为参比，在 400 r/min 条件下摇床振荡 20 min，在 5 259 g 条件

下离心 15 min，吸取上清液 0.5 mL，加入 4.5 mL PBS 缓冲液混合均匀后于 595 nm 处测定吸光值，以 PBS 缓冲液作为空白比色。每个处理组平行测定 5 次，计算公式：

$$\text{溴酚蓝的结合量}(\mu\text{g}) = 100 \mu\text{g} \times \frac{(A_{\text{对照}} - A_{\text{样品}})}{A_{\text{对照}}} \quad (1)$$

1.3.4 蛋白质溶解度 参考 Xu 等^[13] 的方法，并稍作修改。将样品(1 g)分别在 20 mL 0.1 mol/L 磷酸钾缓冲液(pH 7.2, 1.1 mol/L KI) 和 10 mL 0.025 mol/L 磷酸钾缓冲液(pH 7.2) 以 6 500 r/min 速度冰浴匀浆 2 s×20 s，随后将匀浆物在 4 ℃ 下以 1 500 g 离心 20 min，并通过 Biuret 方法测定上清液中的蛋白质浓度，分别得到总蛋白质和肌浆蛋白的溶解度。蛋白质溶解度以肌原纤维蛋白溶解度来表示，通过总蛋白质溶解度减去肌浆蛋白溶解度来计算。

1.3.5 乳化稳定性 参考 Cofrades 等^[14] 的方法，并稍作修改。称取质量为 M_1 的肉糜于 50 mL 离心管(空管质量为 M_0)，在 5 259 g 条件下离心 5 min，加盖密封，70 ℃ 恒温水浴 30 min，然后将离心管倒置于已经称重的培养皿(M_2)上，静置 1 h 后，称量离心管和肉糜的总质量(M_3)，并将收集的液体进行加热(103 ℃, 16 h)，称量其加热后的总质量(M_4)，每个处理组平行测定 5 次，计算公式为：

$$\text{总汁液流失百分率}(\%) =$$

$$\frac{(M_0 + M_1) - M_3}{M_1} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{水分流失百分率}(\%) =$$

$$\frac{(M_1 + M_0 - M_3) - (M_4 - M_2)}{M_1} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{脂肪流失百分率}(\%) =$$

$$\frac{M_4 - M_2}{(M_0 + M_1) - M_3} \times 100 \quad (4)$$

1.3.6 蒸煮损失的测定 参考 Zhang 等^[15] 的方法，并稍作修改。称取 5 g 肉糜于已经称重的 10 mL 离心管，于 85 ℃ 水浴烹饪 15 min(直至中心温度达到 75 ℃)，然后除去表面水分称重，每个处理组平行测定 5 次，计算公式为：

$$\text{蒸煮损失}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_0} \times 100 \quad (5)$$

式中， W_1 和 W_2 ——分别代表蒸煮前、后肉糜

和离心管的质量,g; W_0 为肉糜的质量,g。

1.3.7 肉糜凝胶的制备 将样品在 5 259 g 离心 5 min 后(排出样品中的气泡,使其定型),于 70 °C 恒温水浴 30 min,随后在 4 °C 冷却 12 h,在室温下放置 30 min,进行后续指标的测定。

1.3.8 质构特性的测定 参考 Xia 等^[3]、曲亚琳等^[16]的方法,并稍作修改。羊肉糜凝胶制作成规格 25 mm×25 mm(半径×高)的圆柱体,测定模式选 TPA 模式,探头型号 P/36R,应变量 50%,测前、测中和测后速度均为 5 mm/s,触发力 5 g,在室温下静置 30 min 后再进行测量,每个处理组平行测定 5 次。

1.3.9 凝胶强度的测定 参考王仕钰^[17]的方法,并稍作修改。将羊肉糜凝胶制作成规格 25 mm×25 mm(半径×高)的圆柱体。测定模式为穿刺模式,测定参数为:探头型号 P/0.5,穿透比 50%,测前、测中和测后速度均为 1 mm/s,触发力 5 g,在室温下静置 30 min 后再进行测量,每个处理组平行测定 5 次。

1.3.10 微观结构的测定 参考 Salvador 等^[18]的方法,并稍作修改。将羊肉糜凝胶制备成方块状(规格 1 cm×1 cm×1 cm),随后在 4 °C 下用 2.5% 戊二醛溶液浸泡固定 24 h。室温条件下用 PBS 缓冲液(pH 7.4,0.01 mol/L)漂洗 10 min(操作 3 次);其后将凝胶进行逐级脱水(用 60%,70%,80%,90% 及 100% 的乙醇溶液浸泡 20 min);再用叔丁醇浸泡 10 min(操作 3 次);随后用液氮干燥样品。导电双面胶将干燥后的样品固定到样品台,置于扫描电镜(Scanning Electron Micrograph,SEM)下观察,加速电压为 25 kV。

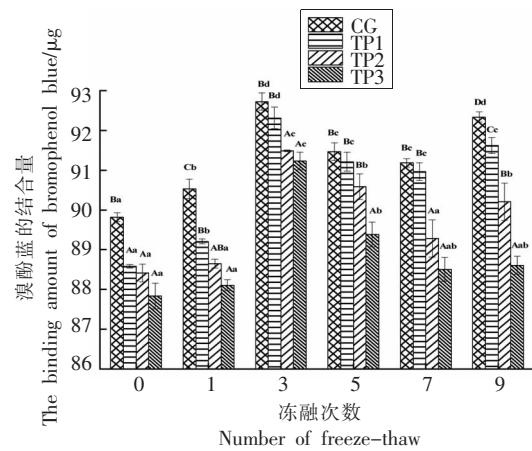
1.3.11 数据处理 用平均值±标准偏差($\bar{x} \pm s$)表示统计数据;通过 SPSS Statistics 25.0 统计软件进行显著性分析,具体包括单因素 ANOVA 分析和事后多重比较 Duncan 分析,差异显著性为 $P < 0.05$;试验结果用 Origin 8.5 作图表示。

2 结果与分析

2.1 茶多酚对冻融羊肉糜表面疏水性的影响

蛋白质的表面疏水性表明了蛋白质的折叠水平,也说明了蛋白质在空间结构上的改变。由图 1 可得,冻融 3 次时,对照组及各试验组羊肉糜的表

面疏水性达到最大值,其分别为 92.73,92.31,91.49,和 91.23 μg,而当冻融次数>3 时,对照组及处理组的表面疏水性降低($P < 0.05$)。蛋白质中的疏水性氨基酸残基通常掩埋于内部,当高级结构改变时,这些残基就会暴露出来,使表面疏水性提高^[19]。冻融期间,随着冻融次数的增多,蛋白质结构改变,表面的疏水性残基与亲水性残基发生变化,疏水基团暴露出来,促使其表面疏水性提高。同时,试验结果显示,加入 0.10% 和 0.30% 茶多酚的羊肉糜表面疏水性低于对照组($P < 0.05$),这可能的原因有两点:其一,茶多酚抑制了肉糜中因氧化反应而引起的蛋白质折叠,疏水性脂肪族和芳香族氨基酸的侧链基团凸露出来的数量降低;其二,茶多酚分子具有亲水性的羟基,当茶多酚与蛋白质结合之后,引入了亲水性基团,降低了体系的表面疏水性^[20],这也与梁慧等^[21]茶多酚对鸡肉肌原纤维蛋白氧化体系的结果一致。



注:CG、TP1、TP2、TP3—分别代表茶多酚添加量为 0.00%,0.01%,0.10%,0.30%,下同。大写字母不同表示相同冻融次数下不同茶多酚浓度的差异显著($P < 0.05$);小写字母不同表示相同茶多酚浓度下不同冻融次数样品的差异显著($P < 0.05$),下同。

图 1 茶多酚处理冻融羊肉糜表面疏水性的变化

Fig.1 Changes in the surface hydrophobicity of freeze-thaw mutton batters treated with tea polyphenols

2.2 茶多酚对冻融羊肉糜蛋白质溶解度的影响

蛋白质溶解度的大小对肉糜制品的品质影响较大,这是由于当蛋白质处于溶解状态时,蛋白质的凝胶性、乳化性和保水性等功能特性才能表现出来。由图 2 可得,冻融 3 次时,蛋白质溶解度有最小值,对照组及各处理组分别为 2.93,4.40,

5.96, 7.08 mg/mL, 与之前表面疏水性结果正好呈反比, 也许是由于冻融过程中, 蛋白质的结构改变, 蛋白质与水间、蛋白质间相互作用的平衡遭到破坏, 分子表面的疏水基团发生反应会促使蛋白质的凝聚与沉淀, 进而使蛋白质溶解度降低^[22]; 一般来说, 肌原纤维蛋白的溶解度和表面疏水性呈现负相关, 肌原纤维蛋白中的亲水基团和水的互作反应会提高其溶解度, 但是疏水基团使肌原纤维蛋白与水之间的相互作用变弱, 因此, 蛋白质中亲水性和疏水性基团之间的比例与其溶解度有相关性^[23]。试验结果表明, 高剂量茶多酚(0.10% 和 0.30%)的加入, 促使蛋白质的溶解度随之显著上升($P<0.05$), 也许是因为茶多酚分子中的酚羟基有较强亲水性, 其可通过氢键的方式和蛋白质主链上的肽键及侧链上的-OH、-NH₂、-COOH 多位点反应, 显露出的疏水性基团数量减少^[24], 这促使表面疏水性下降, 溶解度增大。

2.3 茶多酚对冻融羊肉糜乳化稳定性的影响

肉糜产品的乳化稳定性可表明肉糜产品保持

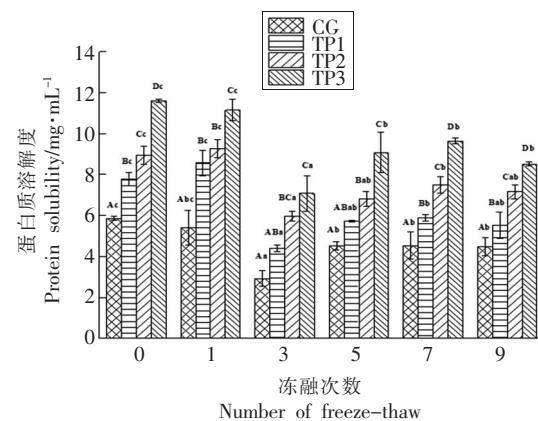


图 2 茶多酚处理冻融羊肉糜蛋白质溶解度的变化

Fig.2 Changes in the protein solubility of freeze-thaw mutton batters treated with tea polyphenols

脂肪及水分的性能^[25]。热加工中导致的出油、出水现象, 对其品质和经济效益产生重要影响^[26]。由表 1 可知, 在冻融 3 次时, 羊肉糜的汁液流失和水分流失率有最大值, 这也许是因为在反复冻融过程中, 冰晶不断形成消融, 导致肉糜组织结构发生破

表 1 茶多酚处理冻融羊肉糜乳化稳定性变化

Table 1 Changes in the emulsifying stability of freeze-thaw mutton batters treated with tea polyphenols

指标	冻融次数	CG	TP1	TP2	TP3
总汁液流失百分率/%	0	6.70 ± 0.33 ^{Aa}	6.48 ± 0.15 ^{Aa}	9.37 ± 0.44 ^{Ba}	9.63 ± 0.42 ^{Ba}
	1	7.68 ± 0.55 ^{Bb}	6.40 ± 0.12 ^{Aa}	8.72 ± 0.19 ^{Ca}	8.92 ± 0.30 ^{Ca}
	3	12.41 ± 0.21 ^{Bd}	9.93 ± 0.47 ^{Ab}	15.04 ± 0.09 ^{Cc}	20.00 ± 0.46 ^{Dd}
	5	8.87 ± 0.05 ^{Bc}	6.33 ± 0.16 ^{Aa}	10.51 ± 0.34 ^{Cb}	14.37 ± 0.55 ^{Db}
	7	8.48 ± 0.57 ^{Bdc}	6.31 ± 0.25 ^{Aa}	10.62 ± 0.50 ^{Cb}	15.58 ± 0.37 ^{Dc}
	9	8.25 ± 0.29 ^{Bdc}	6.02 ± 0.31 ^{Aa}	10.73 ± 0.56 ^{Cb}	15.85 ± 0.12 ^{Dc}
水分流失百分率/%	0	6.27 ± 0.34 ^{Aa}	5.64 ± 0.43 ^{Ac}	8.36 ± 0.81 ^{Ba}	9.10 ± 0.40 ^{Ba}
	1	7.25 ± 0.47 ^{Bb}	5.93 ± 0.17 ^{Ac}	8.58 ± 0.44 ^{Ba}	8.34 ± 0.26 ^{Da}
	3	11.68 ± 0.21 ^{Bd}	9.32 ± 0.45 ^{Ab}	14.09 ± 0.05 ^{Cc}	19.32 ± 0.44 ^{Dd}
	5	8.25 ± 0.08 ^{Bc}	5.82 ± 0.10 ^{Ab}	9.95 ± 0.47 ^{Cb}	12.76 ± 0.48 ^{Db}
	7	7.97 ± 0.53 ^{Bdc}	5.96 ± 0.21 ^{Ab}	10.00 ± 0.44 ^{Cb}	14.53 ± 0.37 ^{Dc}
	9	7.77 ± 0.28 ^{Bdc}	5.70 ± 0.31 ^{Ab}	10.05 ± 0.51 ^{Cb}	14.82 ± 0.12 ^{Dc}
脂肪流失百分率/%	0	6.07 ± 0.22 ^{Aa}	5.78 ± 0.34 ^{Aa}	6.25 ± 0.47 ^{Ab}	5.54 ± 0.14 ^{Aa}
	1	5.59 ± 0.71 ^{Aa}	6.60 ± 0.26 ^{Ac}	6.64 ± 0.33 ^{Ab}	6.52 ± 0.35 ^{Aa}
	3	6.06 ± 0.11 ^{Aa}	6.34 ± 0.12 ^{ABc}	6.36 ± 0.18 ^{Bb}	6.50 ± 0.03 ^{Ba}
	5	5.47 ± 0.22 ^{Aa}	6.00 ± 0.02 ^{Bab}	5.41 ± 0.17 ^{Aa}	6.32 ± 0.10 ^{Ba}
	7	5.58 ± 0.47 ^{Aa}	6.05 ± 0.12 ^{ABab}	5.45 ± 0.18 ^{Aa}	6.74 ± 0.32 ^{Ba}
	9	5.68 ± 0.32 ^{Aa}	6.10 ± 0.20 ^{ABab}	6.17 ± 0.18 ^{ABb}	6.52 ± 0.26 ^{Ba}

注:CG、TP1、TP2、TP3—分别代表茶多酚添加量为 0.00%, 0.01%, 0.10%, 0.30%, 下同。大写字母不同表示相同冻融次数下不同茶多酚浓度的差异显著($P<0.05$); 小写字母不同表示相同茶多酚浓度下不同冻融次数样品的差异显著($P<0.05$), 下同。

坏^[3],根据表面疏水性结果发现反复冻融诱导蛋白质结构改变,使稳定的界面膜形成受到阻碍,肌球蛋白的不良聚集可能使蛋白质分子质量变大,无法吸附在油滴表面,这也许是导致3次冻融羊肉糜的乳化稳定性最差的原因。肉糜凝胶可稳定均匀分布的脂肪颗粒和水,油-水界面形成的初期,游离的肌球蛋白分子首先形成单分子层,其它蛋白质分子间的弱作用力形成界面膜,固定脂肪,提高体系的稳定性^[25]。添加适量茶多酚(0.01%)可降低羊肉糜出油出水现象($P<0.05$),这也许是由于茶多酚作为一种抗氧化剂,可减缓蛋白质氧化反应,另外,茶多酚特有的酚羟基与蛋白质残基相互作用后,促使蛋白质在蛋白质-脂肪界面的吸附更加稳定,从而提高了肉糜的稳定性,而过量茶多酚的添加会与蛋白质发生不良聚集,生成大分子的聚集物,油脂不能稳定的吸附在蛋白质表面^[27],肉糜的稳定性遭到破坏。

2.4 茶多酚对冻融羊肉糜蒸煮损失的影响

蒸煮损失是评判产品品质的主要方法之一,蒸煮损失越大反映了产品品质越差,得率越低^[28]。由图3可知,在冻融3次时,对照组及各处理组蒸煮损失达到最大值,与0次冻融比较,其分别增长了7.27%,3.75%,2.95%和4.09%,这也许是因为冻融过程中,肉糜中一些冰晶结合起来,形成较大且不规则的冰晶体,破坏肌细胞的结构,当肉糜解冻时,冰晶体融化,因为冰晶体破坏了肌纤维结构,导致保水性能下降,在蒸煮过程中,处于肌纤维间和肌细胞内的水分不能待在原有地方,导致蒸煮损失率的上升;TP添加量为0.01%时,肉糜保水能力高于其它处理组和对照组($P<0.05$),在肉糜凝胶形成过程中,凝胶中的绝大部分的水分先与肽键的羰基(C=O)和亚氨基(N-H)基团通过氢键的方式结合,再与带电基团以水合的形式结合,或者存在于由氢键所形成的水-水网络结构中并广泛分布,蛋白质也会直接和水相互作用产生毛细现象,与持水性密切相关^[29],蛋白质氧化变性后导致其结构的改变,对凝胶的保水性产生不利的影响,而适量茶多酚的添加可抑制蛋白质的氧化变性,避免蛋白质发生降解,凝胶结构变得紧密,使蛋白质的水合能力得到增强^[30],这也与张慧芸等^[31]的试验结果相似,即适量酚类物质的加入可

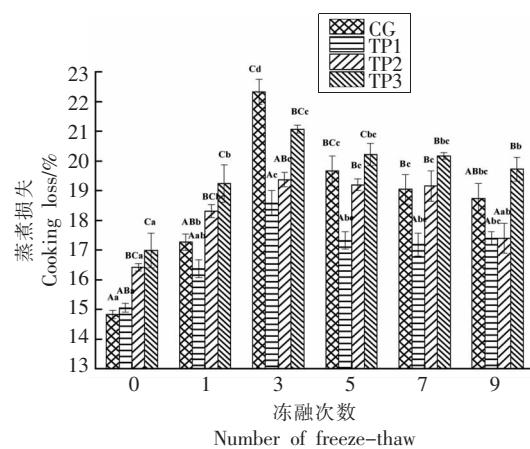


图3 茶多酚处理冻融羊肉糜蒸煮损失的变化

Fig.3 Changes in the cooking loss of freeze-thaw mutton batters treated with tea polyphenols

促进蛋白质的交联反应,使其网络结构增强从而保水性更好,而过量多酚物质的加入发生“巯基-醌”及“氨基-醌”反应,引起不良交联或聚集,屏蔽部分反应性基团并由于空间位阻而妨碍茶多酚与蛋白质或蛋白质与蛋白质之间的进一步相互作用,阻碍了有序的凝胶结构的生成^[32],导致蒸煮损失升高。

2.5 茶多酚对冻融羊肉糜凝胶质构特性的影响

食品质构是指通过触觉而感知的物理性质^[33]。硬度值作为评价凝胶质构特性的一个主要指标,为探头在第一次下压时感受到压力的最高峰值。弹性是指凝胶在探头首次下压时变形后的回弹水平,说明在外力下导致其变形以及在去力后凝胶的恢复水平^[34],咀嚼度表示咀嚼凝胶所用的能量,内聚性是咀嚼凝胶的过程中凝胶表面与舌、齿、额等黏在一起的作用力,回复性是指当凝胶形变后,以促使其形变的同样速度、压力下凝胶能达到回复的水平^[35]。由表2可得,羊肉糜凝胶的硬度于3次冻融时达到最大值,分别为11 109.69,10 618.35,10 063.29和6 026.25 g,这也许是肉糜在多次冷冻-解冻后,其肌肉组织和细胞膜因机械损伤而受到损害,蛋白质间发生的不可逆反应取代了蛋白质与水的反应,导致保水性变差,质地变硬^[36],这与之前蒸煮损失的结果相似;而弹性、内聚性、咀嚼度和回复性降低($P<0.05$),说明随着冻融次数的增加,羊肉糜凝胶结构被破坏,其质构性能降低;试验结果表明,高剂量的茶多酚(0.10%)

的添加会破坏羊肉糜凝胶的质构特性,且破坏程度随着茶多酚浓度的增多而加剧($P<0.05$),有研究发现,高剂量的EGCG的添加使蛋白中巯基和

游离氨基的数目发生变化,抑制了凝胶形成时的交联反应,使体系组织结构变得疏松,质地变差^[37],和本试验的结果相一致。

表 2 茶多酚处理冻融羊肉糜凝胶质构特性的变化

Table 2 Changes in the texture properties of freeze-thaw mutton batters gel treated with tea polyphenols

指标	冻融次数	CG	TP1	TP2	TP3
硬度/g	0	10 608.04 ± 518.54 ^{Dbc}	9 375.32 ± 121.02 ^{Cabc}	8 507.81 ± 496.25 ^{Ba}	5 551.66 ± 383.60 ^{Ae}
	1	10 357.29 ± 957.30 ^{Cde}	9 160.55 ± 324.84 ^{Ba}	9 155.21 ± 253.74 ^{Bb}	5 842.65 ± 302.10 ^{Ad}
	3	11 109.69 ± 267.40 ^{Dc}	1 0618.35 ± 54.13 ^{Cl}	10 063.29 ± 67.57 ^{Bc}	6 026.25 ± 95.95 ^{Ad}
	5	9 337.44 ± 167.32 ^{Ca}	9 784.76 ± 291.76 ^{Cde}	8 412.92 ± 358.35 ^{Ba}	4 590.79 ± 143.41 ^{Ab}
	7	10 516.25 ± 263.52 ^{Dbc}	9 820.79 ± 191.80 ^{Cc}	8 533.88 ± 193.97 ^{Ba}	3 513.73 ± 157.36 ^{Aa}
	9	9 722.12 ± 75.11 ^{Cab}	9 299.54 ± 428.30 ^{Cab}	8 290.09 ± 364.57 ^{Ba}	3 637.52 ± 117.60 ^{Aa}
弹性	0	0.89 ± 0.01 ^{Ba}	0.90 ± 0.02 ^{Ba}	0.88 ± 0.00 ^{Ba}	0.83 ± 0.01 ^{Ad}
	1	0.90 ± 0.01 ^{Bbc}	0.90 ± 0.03 ^{Ba}	0.89 ± 0.00 ^{Ba}	0.83 ± 0.00 ^{Ad}
	3	0.92 ± 0.01 ^{Cc}	0.91 ± 0.01 ^{Ca}	0.89 ± 0.01 ^{Ba}	0.75 ± 0.02 ^{Ac}
	5	0.90 ± 0.02 ^{Bbc}	0.91 ± 0.02 ^{Ba}	0.87 ± 0.05 ^{Ba}	0.71 ± 0.01 ^{Ab}
	7	0.91 ± 0.02 ^{Bbc}	0.91 ± 0.00 ^{Ba}	0.87 ± 0.01 ^{Ba}	0.70 ± 0.03 ^{Ab}
	9	0.92 ± 0.01 ^{Cc}	0.91 ± 0.02 ^{Ca}	0.86 ± 0.01 ^{Ba}	0.65 ± 0.01 ^{Aa}
内聚性	0	0.69 ± 0.01 ^{Cb}	0.73 ± 0.00 ^{Dd}	0.68 ± 0.03 ^{Bb}	0.61 ± 0.00 ^{Ad}
	1	0.70 ± 0.00 ^{Cb}	0.72 ± 0.00 ^{Dc}	0.68 ± 0.00 ^{Bb}	0.60 ± 0.00 ^{Ad}
	3	0.69 ± 0.00 ^{Cb}	0.72 ± 0.00 ^{Dc}	0.65 ± 0.00 ^{Ba}	0.56 ± 0.01 ^{Ac}
	5	0.67 ± 0.01 ^{BCa}	0.70 ± 0.00 ^{Cb}	0.64 ± 0.00 ^{Ba}	0.51 ± 0.03 ^{Ab}
	7	0.66 ± 0.00 ^{Ca}	0.69 ± 0.00 ^{Da}	0.64 ± 0.02 ^{Ba}	0.48 ± 0.00 ^{Aa}
	9	0.70 ± 0.00 ^{Cb}	0.70 ± 0.00 ^{Cb}	0.63 ± 0.00 ^{Ba}	0.46 ± 0.00 ^{Aa}
咀嚼度/g	0	6 958.15 ± 42.03 ^{Db}	6 225.65 ± 54.88 ^{Cb}	4 914.27 ± 351.05 ^{Bbc}	3 090.02 ± 192.16 ^{Ae}
	1	6 977.87 ± 455.21 ^{Db}	5 929.07 ± 190.35 ^{Cab}	5 158.12 ± 382.81 ^{Bc}	2 822.79 ± 18.19 ^{Ad}
	3	6 240.97 ± 676.08 ^{Ca}	5 746.30 ± 22.08 ^{BCa}	5 164.81 ± 110.80 ^{Bc}	2 269.00 ± 114.38 ^{Ac}
	5	6 140.44 ± 197.18 ^{Ca}	6 030.01 ± 193.83 ^{Cab}	4 529.69 ± 81.73 ^{Bab}	1 562.00 ± 65.53 ^{Ab}
	7	5 820.34 ± 190.08 ^{Ca}	5 843.48 ± 266.69 ^{Ca}	4 872.54 ± 222.29 ^{Bbc}	1 631.54 ± 101.57 ^{Ab}
	9	6 093.82 ± 147.47 ^{Ca}	5 855.64 ± 197.45 ^{Ca}	4 332.49 ± 37.24 ^{Ba}	1 089.77 ± 56.10 ^{Aa}
回复性	0	0.29 ± 0.00 ^{Dc}	0.33 ± 0.00 ^{Cb}	0.24 ± 0.01 ^{Ba}	0.21 ± 0.00 ^{Ad}
	1	0.32 ± 0.01 ^{Cl}	0.34 ± 0.01 ^{Db}	0.28 ± 0.00 ^{Bc}	0.22 ± 0.00 ^{Ad}
	3	0.29 ± 0.00 ^{Cbc}	0.33 ± 0.00 ^{Db}	0.25 ± 0.00 ^{Bab}	0.19 ± 0.00 ^{Ac}
	5	0.28 ± 0.01 ^{Cab}	0.30 ± 0.00 ^{Da}	0.26 ± 0.01 ^{Bb}	0.15 ± 0.01 ^{Ab}
	7	0.27 ± 0.00 ^{Ca}	0.31 ± 0.00 ^{Da}	0.24 ± 0.01 ^{Bab}	0.14 ± 0.01 ^{Aa}
	9	0.29 ± 0.01 ^{Cc}	0.31 ± 0.01 ^{Da}	0.25 ± 0.00 ^{Bab}	0.13 ± 0.00 ^{Aa}

2.6 茶多酚对冻融羊肉糜凝胶强度的影响

肉糜的凝胶强度通过破断力和破断距离的乘积来表示,说明了肉糜凝胶抵抗破坏力的能力。由图4可知,在冻融3次,TP3组的凝胶强度值达到最小值,为5 826.29 g/mm,茶多酚的加入会破坏羊肉糜凝胶的结构,且随着添加量的增大,羊肉糜的

凝胶强度下降($P<0.05$)。凝胶强度是研究肉糜品质的主要指标,在一定范围内,凝胶强度越大,说明肉糜品质越好^[38]。研究表明,适量茶多酚氧化后形成的醌类物质可能会将蛋白质中的巯基转变为二硫键,且其可作为交联剂,会与不同的亲核基团间发生共价结合,导致蛋白质之间的交联反应,有

助于稳定而均匀的凝胶结构的形成^[39];而过量的茶多酚的加入会发生自我交联反应,同时会与蛋白过度结合,蛋白质的结构受到损坏,导致游离氨基和巯基数量显著下降,引起不良聚集,且蛋白质中巯基、氨基等反应性官能团被过剩的多酚物质屏蔽,阻碍肉糜形成有序的凝胶网络结构^[37],另外,高剂量茶多酚通过OH·攻击形成过量的醌,并继续与蛋白质的-SH或-NH₂反应生成醌-硫醇加合物或醌-氨基加合物,再进一步与另一个蛋白质结合形成聚合物引起严重的聚集,这些聚集体由于巨大的位阻和非常有限的-SH而严重抑制了进一步的交联,从而导致较差的胶凝能力,这也与贾娜等^[40]研究发现猪肉肌原纤维蛋白的凝胶品质随着没食子酸添加量的增加而变差的结果一致。

2.7 茶多酚对冻融羊肉糜凝胶微观结构的影响

采用扫描电镜检测凝胶的微观状态,通过显微镜的高分辨率可以将凝胶中脂肪颗粒的形状、大小以及蛋白质聚集体的分布状态以图像形式展示出来,从而对微观结构进行分析^[41]。鉴于本试验组数量较多,且之前的试验结果显示在冻融3次时羊肉糜的凝胶特性较差,因此通过研究3次冻融凝胶的微观形态来解释说明。由图5可知,0.01% TP的添加使羊肉糜凝胶微观形态分布均匀且细腻(图5B),也许是由于茶多酚上的反应位

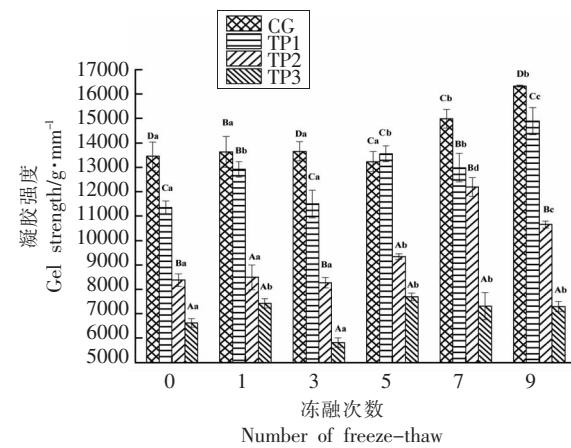
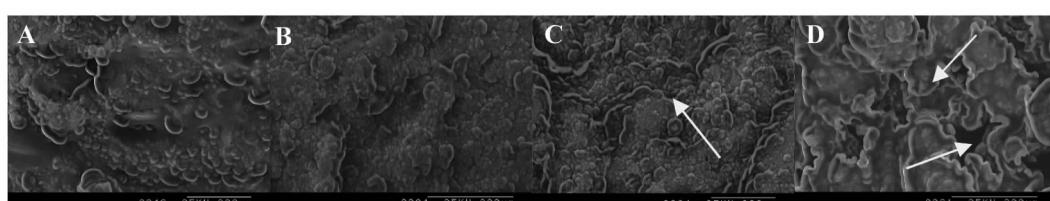


图4 茶多酚处理冻融羊肉糜凝胶强度的变化

Fig.4 Changes in the gel strength of freeze-thaw mutton batters gel treated with tea polyphenols

点和蛋白质通过交联反应生成胶束,使结构变得紧密^[31]。其后茶多酚浓度的增大,使凝胶的结构变得粗糙,凹凸不平,出现了大小不一的孔洞(图5D箭头所示),孔径变大,出现大分子聚集体,说明过量茶多酚的添加使肉糜凝胶的结构受到影响,疏水相互作用、氢键、静电作用力等物理作用力是生成和保持凝胶的重要相互作用,但二硫键对蛋白质的凝胶形成和维持有重要意义^[42],而茶多酚的氧化产物醌类物质会与巯基反应,抑制了二硫键的形成,使有序的肉糜凝胶网络形成障碍^[32]。



注:A-D 分别代表:CG,TP1,TP2,TP3。

图5 茶多酚处理冻融羊肉糜凝胶微观结构的变化

Fig.5 Changes in the microstructure of freeze-thaw mutton batters gel treated with tea polyphenols

3 结论

研究表明,适量茶多酚的加入会显著改善羊肉糜的乳化及凝胶性能。与对照组相比,添加0.01%可改善羊肉糜的乳化稳定性、保水性、质构性能及微观结构,而过量茶多酚的添加会破坏羊肉糜的乳化及凝胶特性。多次冻融对羊肉糜的质

量有负面影响,尤其在冻融3次时,羊肉糜的乳化及凝胶性能最差。在肉制品的运输及食用中,商家应继续优化运输冷链系统,消费者应避免食用冻融3次的肉及肉制品,确保肉品的食用品质。总之,3次冻融也许是一个临界点,具体原因需要进一步研究。

参 考 文 献

- [1] PROMLUCK S S B, PANTIPA J. Textural and sensory quality of poultry meat batter containing malva nut gum, salt and phosphate[J]. LWT-Food Science and Technology, 2007, 40(3): 498–505.
- [2] 孔保华, 王宇, 夏秀芳, 等. 加热温度对猪肉肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(5): 50–54.
- KONG B H, WANG Y, XIA X F, et al. Influence of heating temperature on gel properties of porcine myofibrillar protein[J]. Food Science, 2011, 32(5): 50–54.
- [3] XIA X F, KONG B, XIONG Y L, et al. Decreased gelling and emulsifying properties of myofibrillar protein from repeatedly frozen–thawed porcine longissimus muscle are due to protein denaturation and susceptibility to aggregation [J]. Meat Science, 2010, 85(3): 481–486.
- [4] KIM G D, JUNG E Y, LIM H J, et al. Influence of meat exudates on the quality characteristics of fresh and freeze–thawed pork[J]. Meat Science, 2013, 95(2): 323–329.
- [5] KARRE L, LOPEZ K, GETTY K J K. Natural antioxidants in meat and poultry products[J]. Meat Science, 2013, 94(2): 220–227.
- [6] BABBAR N, AGGARWAL P, OBEROI H S. Influence of green tea polyphenols on the colloidal stability and gelation of WPC[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 1077–1084.
- [7] HASNI I, BOURASSA P, HAMDANI S, et al. Interaction of milk α - and β -caseins with tea polyphenols[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 630–639.
- [8] JONGBERG S, TERKELSEN L D S, MIKLOS R, et al. Green tea extract impairs meat emulsion properties by disturbing protein disulfide cross-linking[J]. Meat Science, 2015, 100: 2–9.
- [9] 韩丽娜, 沈浩, 田建文, 等. 枸杞叶黄酮提取物对复合羊肉糜冷藏期品质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(7): 256–262.
- HAN L N, SHEN H, TIAN J W, et al. Effects of flavonoids extracted from lycium barbarum leaves on the quality of minced mutton mixture during cold storage[J]. Food Science, 2018, 39(7): 256–262.
- [10] 戚军. 反复冻融对羊肉品质的影响研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
- QI J. Effect of repeated freeze–thaw cycles on goat quality[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009.
- [11] HAN Z Y, ZHANG J L, ZHENG J Y, et al. The study of protein conformation and hydration characteristics of meat batters at various phase transition temperatures combined with low-field nuclear magnetic resonance and fourier transform infrared spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2019, 280: 263–269.
- [12] 周纷. 脂肪类型和脂肪酸饱和程度对猪肉蛋白质乳化特性的影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2017.
- ZHOU F. Effect of lipid types and fatty acid saturation degree on the pork meat proteins emulsifying properties[D]. Jinzhou: Bohai University, 2017.
- [13] XU D, WANG Y, JIAO N, et al. The coordination of dietary valine and isoleucine on water holding capacity, pH value and protein solubility of fresh meat in finishing pigs[J]. Meat Science, 2020, 163: 108074.1–108074.9.
- [14] COFRADES S, SERRANO A, AYO J, et al. Characteristics of meat batters with added native and preheated defatted walnut[J]. Food Chemistry, 2008, 107(4): 1506–1514.
- [15] ZHANG M, NIU H, CHEN Q, et al. Influence of ultrasound–assisted immersion freezing on the freezing rate and quality of porcine longissimus muscles [J]. Meat Science, 2018, 136: 1–8.
- [16] 曲亚琳, 张德权, 饶伟丽, 等. 高密度CO₂对羊肉糜凝胶特性的影响[J]. 核农学报, 2010, 24(6): 1226–1231.
- QU Y L, ZHANG D Q, RAO W L, et al. Influence of dense phase CO₂ on gel properties of minced mutton [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2010, 24(6): 1226–1231.
- [17] 王仕钰. 微波对鸡胸肉糜凝胶特性的影响研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- WANG S Y. Study on the effects of microwave on gel properties of chicken breast mince meat [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [18] SALVADOR P, TOLDRÀ M, SAGUER E, et al. Microstructure–function relationships of heat–induced gels of porcine haemoglobin[J]. Food Hydrocolloids,

- 2009, 23(7): 1654–1659.
- [19] MOHAN M, RAMACHANDRAN D, SANKAR T V, et al. Functional properties of Rohu (*Labeo rohita*) proteins during iced storage[J]. Food Research International, 2006, 39(8): 847–854.
- [20] OZDAL T, CAPANOGLU E, ALTAY F. A review on protein–phenolic interactions and associated changes[J]. Food Research International, 2013, 51(2): 954–970.
- [21] 梁慧, 于立梅, 陈秀兰, 等. 多酚对鸡肉氧化脂肪诱导蛋白质变性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(5): 146–151.
- LIANG H, YU L M, CHEN X L, et al. Effect of *garcinia mangostana* polyphenols on protein degeneration induced by chicken oxidation fat[J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(5): 146–151.
- [22] 窦川林, 林静, 董唯, 等. 茶多酚处理对泥鳅微冻贮藏过程中肌原纤维蛋白功能性质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(23): 250–256.
- DOU C L, LIN J, DONG W, et al. Effect of tea polyphenol on functional properties of loach myofibrillar protein during superchilled storage[J]. Food Science, 2018, 39(23): 250–256.
- [23] 彭林, 马良, 戴宏杰, 等. 多酚与肌原纤维蛋白相互作用机制及其对蛋白特性的影响研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 239–246.
- PENG L, MA L, DAI H J, et al. Research progress on the interaction mechanism between polyphenols and myofibrillar protein and its effects on protein properties [J]. Food Science, 2020, 41(11): 239–246.
- [24] 胡思, 李华, 王斌, 等. 茶多酚对小麦面筋蛋白功能性质的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2015, 36(6): 16–20.
- HU S, LI H, WANG B, et al. The effect of tea polyphenols on the functional properties of wheat gluten[J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2015, 36(6): 16–20.
- [25] 汪张贵. 肌肉蛋白与脂肪剪切乳化机理的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- WANG Z G. Study on emulsification mechanisms of muscle proteins and fat during shearing[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2010.
- [26] 张骏龙. 肉糜热诱导凝胶形成过程中水合特征变化规律研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2017.
- ZHAN J L. Study on hydration characteristics of meat batters during heat-induced processing [D]. Jinzhou: Bohai University, 2017.
- [27] 张风雪. 亚麻籽胶对儿茶素–肌原纤维蛋白互作的抑制作用及乳化凝胶特性的影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
- ZHANG F X. Effect of flaxseed gum on inhibition of catechin myofibrillar protein interaction and emulsification gel properties[D]. Jinzhou: Bohai University, 2019.
- [28] 姜晴晴. 冻融过程中带鱼脂肪和蛋白氧化及其对肌肉品质影响的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- JIANG Q Q. Studies on the oxidation of lipid and protein as well as muscle quality changes of trichurus haumela during freezing and thawing [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [29] 李艳青, 陈洪生, 俞龙浩, 等. 氧化大豆分离蛋白对鲤鱼肌原纤维蛋白乳化性和凝胶性的影响[J]. 农产品加工, 2018(3): 7–9, 12.
- LI Y Q, CHEN H S, YU L H, et al. Influence of oxidized soy protein isolate on emulsifying and gel properties of common carp (*cyprinus carpio*) myofibrillar protein[J]. Farm Products Processing, 2018(3): 7–9, 12.
- [30] NIE X H, GONG Y D, WANG N N, et al. Preparation and characterization of edible myofibrillar protein-based film incorporated with grape seed pro-cyanidins and green tea polyphenol[J]. LWT Food Science and Technology, 2015, 64(2): 1042–1046.
- [31] 张慧芸, 吴静娟, 郭新宇. 多酚对猪肉肌原纤维蛋白氧化和凝胶性的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(21): 43–47.
- ZHANG H Y, WU J J, GUO X Y. Effect of polyphenols on the oxidation and gel properties of pork myofibrillar protein[J]. Food Science, 2016, 37(21): 43–47.
- [32] OU S, WANG Y, TANG S, et al. Role of ferulic acid in preparing edible films from soy protein isolate[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 70(2): 205–210.
- [33] 姚佳, 胡小松, 廖小军, 等. 高静压对果蔬制品质构影响的研究进展[J]. 农业机械学报, 2013, 44(9): 118–124, 117.
- YAO J, HU X S, LIAO X J, et al. Research progress in effect of high hydrostatic pressure on texture of fruit and vegetable products[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Ma-

- achinery, 2013, 44(9): 118–124, 117.
- [34] MARINO R, ALBENZIO M, DELLA MALVA D A, et al. Proteolytic pattern of myofibrillar protein and meat tenderness as affected by breed and aging time [J]. Meat Science, 2013, 95(2): 281–287.
- [35] 徐亚丹. 基于质地及动力学特性的牛肉新鲜度检测[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- XU Y D. Detection of beef freshness based on texture and dynamic characteristics[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2006.
- [36] 巧键全. 食品化学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2008.
- QIAO J Q. Food Chemistry[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2008.
- [37] 雷娜. EGCG 修饰巯基对肌原纤维蛋白乳化凝胶特性的影响及机制研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- LEI N. Influence of thiol modified by EGCG on the quality of emulsion gel of myofibril protein[D]. Yang ling: Northwest A&F University, 2017.
- [38] ZHANG Z, YANG Y, TANG X, et al. Effects of ionic strength on chemical forces and functional properties of heat-induced myofibrillar protein gel[J]. Food Science and Technology Research, 2015, 21 (4): 597–605.
- [39] CAO Y G, XIONG Y L. Chlorogenic acid-mediated gel formation of oxidatively stressed myofibrillar protein[J]. Food Chemistry, 2015, 180: 235–243.
- [40] 贾娜, 刘丹, 张晓星, 等. 氧化条件下没食子酸对猪肉肌原纤维蛋白结构及凝胶特性的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(23): 61–66.
- JIA N, LIU D, ZHANG X X, et al. Effect of gallic acid on constructure and gel properties of pork myofibrillar protein under oxidation conditions [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37 (23): 61–66.
- [41] 王亚娜. 加工条件及乳化剂对肉糜乳化凝胶特性的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- WANG Y N. Effect of processing condition and emulsifier on emulsifying and gelling properties of meat batter[D]. Chong Qing: Southwest University, 2017.
- [42] 陈立德. 肌原纤维蛋白凝胶作用力影响因素的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2010.
- CHEN L D. Study effect on chemical interactions of myofibrillar protein gels [D]. Chongqing: Southwest University, 2010.

Effects of Tea Polyphenols on Emulsifying and Gelling Properties of Freeze-Thaw Mutton Batters

Li Limin, Zhang Baojun, Gao Aiwu*, Yue Ling, Zhang Hao

(College of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018)

Abstract The effects of tea polyphenols on emulsifying and gelling properties of freeze-thaw mutton batters were investigated in this paper. All samples were treated with 0, 1, 3, 5, 7 and 9 freeze-thaw cycles. The TP were added into the mutton batters with different concentration, the surface hydrophobicity, protein solubility, emulsifying stability, water retention, texture characteristics, gel strength and microstructure were determined. The results show that an appropriate of tea polyphenols (0.01%) significantly improve the emulsifying stability, water retention and texture characteristics of the mutton batters ($P<0.05$). Scanning electron microscopy (SEM) showed that the structure of mutton batters gel was tight and fine. However, excessive addition of tea polyphenols that could damage the emulsifying and gelling properties of mutton batters, leading to the surface hydrophobicity, emulsifying stability and gel strength of mutton batters significantly decreased ($P<0.05$), cooking loss significantly increased ($P<0.05$). Repeated freeze-thaw has a destructive effect on the emulsifying and gelling properties of mutton batters, and the quality of mutton batters is the worst in three times of freeze-thaw. Among CG, TP1, TP2 and TP3 increased by 7.27%, 3.53%, 2.95% and 4.09%, respectively. 3 times of freeze-thaw was probably acritical point and should be avoided in meat production.

Keywords tea polyphenols; freeze-thaw mutton batters; emulsifying property; gelling property