

黄原胶和魔芋胶抑制碱诱导鸭蛋清凝胶的高温液化

范红, 艾民珉, 曹媛媛, 郭善广, 龙姣丽, 李树长, 蒋爱民

(华南农业大学食品学院, 畜禽产品精准加工与安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 广东广州 510642)

摘要: 本研究分别将黄原胶和魔芋胶添加至鸭蛋清中制备碱诱导凝胶, 以探究亲水胶体对凝胶高温液化的抑制作用, 结果表明: 与对照组相比, 添加亲水胶后的蛋清凝胶黏度、储能模量和损耗模量增大明显 ($p < 0.05$), 褐变强度增加了 7.99% 和 33.21%; 当黄原胶和魔芋胶的浓度由 0.50% 增加至 1.50%, 凝胶硬度值提高 49.60% 和 119.56%, 穿刺强度提高 20.59% 和 78.42%, 持水性提高 1.02% 和 9.47%, 且添加黄原胶的蛋清凝胶硬度、穿刺强度和持水性均显著大于魔芋胶 ($p < 0.05$)。两种胶的浓度均为 1.00% 时, 蛋清凝胶的感官评分最高。两种亲水胶的加入会改变蛋白质的二级结构及凝胶内部的分子间作用力: 黄原胶量的增加显著降低了离子相互作用 ($p < 0.05$), 无规则卷曲减少了 41.23%, α -螺旋增加了 81.29%; 魔芋胶量的增加显著降低了疏水相互作用 ($p < 0.05$), β -折叠减少了 34.97%, 无规则卷曲和 α -螺旋分别增加了 68.97% 和 70.37%; 氢键和二硫键均随两种胶浓度的增加而增强。综上所述, 添加黄原胶和魔芋胶均能抑制碱诱导蛋清凝胶在高温处理过程中的液化现象, 且加入黄原胶所形成的凝胶质构特性和持水性优于魔芋胶, 而魔芋胶对于凝胶褐变强度的影响大于黄原胶。

关键词: 黄原胶; 魔芋胶; 碱诱导蛋清凝胶; 分子间作用力; 蛋白结构

文章编号: 1673-9078(2021)04-172-179

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.4.0879

Xanthan Gum and Konjac Gum Inhibits Liquefaction of Alkali-induced Duck Egg White Gels at High Temperature

FAN Hong, AI Min-min, CAO Yuan-yuan, GUO Shan-guang, LONG Jiao-li, LI Shu-chang, JIANG Ai-min

(College of Food Science and Technology, Livestock and Poultry Product Precision Processing and Safety Research Center, Guangzhou, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Xanthan gum and konjac gum were added into duck egg whites to prepare alkali-induced gels to explore the inhibitory effect of hydrocolloids on liquefaction of egg white gels at high temperature. Results showed that the viscosity, storage modulus and loss modulus of prepared egg white gel with adding hydrocolloids increased obviously ($p < 0.05$), and the browning intensity increased by 10.40% and 17.20%. When the concentration of xanthan gum and konjac gum was increased from 0.50% to 1.50%, the hardness improved by 49.60% and 119.56%, the puncture strength increased by 20.59% and 78.42%, the water-holding capacity enhanced by 1.02% and 9.47%, respectively, but the hardness, puncture strength and water holding capacity of the gel added with xanthan gum were significantly greater than those of adding konjac gum. When the concentration of the two glues is 1.00%, the sensory score of the egg white gel is the highest. The addition of these two hydrocolloids changed the secondary structure of the protein and the intermolecular forces of gel: The addition of xanthan gum weakened the ionic interaction ($p < 0.05$), and the proportion of random curls reduced by 41.23%, α -helices increased by 81.29%; While the addition of konjac gum reduced the hydrophobic interaction ($p < 0.05$), and the β -sheets content decreased by 34.97%, the α -helices improved by 68.97% and 70.37%, respectively; And the proportion of hydrogen bonds and disulfide bonds improved with the increase of these two hydrocolloids. In summary, the addition of xanthan gum and konjac gum could inhibit the liquefaction of gel after high-temperature treatment, and the textural

引文格式:

范红,艾民珉,曹媛媛,等.黄原胶和魔芋胶抑制碱诱导鸭蛋清凝胶的高温液化[J].现代食品科技,2021,37(4):172-179

FAN Hong, AI Min-min, CAO Yuan-yuan, et al. Xanthan gum and konjac gum inhibits liquefaction of alkali-induced duck egg white gels at high temperature [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(4): 172-179

收稿日期: 2020-09-21

基金项目: 畜禽产品精准加工与安全控制技术国家地方联合工程研究中心(发改高技〔2016〕2203号)

作者简介: 范红(1996-),女,硕士研究生,研究方向: 畜禽产品加工

通讯作者: 蒋爱民(1957-),男,博士,教授,研究方向: 畜禽产品加工

characteristics and water-holding capacity of the gel with adding xanthan gum are better than konjac gum, but konjac gum showed a more remarkable influence on the browning intensity than xanthan gum.

Key words: xanthan gum; konjac gum; alkali-induced egg white gel; intermolecular forces; protein structure

鸭蛋蛋清约占全蛋重量的60%，蛋清中的水分约占88%，蛋白质约占9.70%~10.60%，其中卵白蛋白约占蛋白总量的54%，碳水化合物约占0.50%^[1]。常温下，鸭蛋蛋清能在碱的作用下形成富有弹性的凝胶，中国的传统蛋制品皮蛋就是用这个原理加工而成的^[2]。但是，经前期试验发现，制备的蛋清凝胶在高温下会出现“液化”现象，这限制了碱诱导蛋清凝胶在食品工业中的应用。有研究表明食品体系中多糖与蛋白质发生交互作用会影响蛋白质的胶凝性、乳化性和起泡性功能特性^[3]，两种大分子物质形成的共混凝胶具有与单纯的蛋白凝胶不一样的物化及功能特性^[4,5]。前期用十几种胶体进行试验发现，一定浓度的黄原胶和魔芋胶对于碱诱导鸭蛋清凝胶在高温下的液化有显著的抑制效果。

黄原胶是一种阴离子多糖，分子量在 $2 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7$ 之间，具有良好的稳定性和增稠性，食用安全性高^[6,7]。在水溶液中，黄原胶的主链会被侧链缠绕使主链的 β -1,4-糖苷键得到保护而不易受到攻击，从而使其具有耐碱、耐高温、耐酸和抗酶解等特性^[8]。1%的黄原胶由25℃加热到120℃，黏度仅下降3%，pH 2~12黏度几乎不变^[5]。魔芋胶是一种中性的植物多糖，由(1-4)- β -D吡喃葡萄糖和 β -D吡喃甘露糖按1:1.6的单位摩尔比通过 β -1,4糖苷键连接而成的线性无规则共聚物，相对分子量大，水合能力强，是一种食品工业中常用的优良增稠剂^[9]，在碱性条件下加热，会脱掉分子链上的乙酰基，可形成热稳定好的凝胶^[10]。

目前，对于蛋清凝胶和多糖形成的共混凝胶体系的研究主要集中在多糖对蛋清蛋白的乳化性和凝胶性的影响，刘瑞丹^[7]研究发现采用黄原胶和蛋清蛋白微凝胶颗粒制备的结构化油脂具有很好的持油能力。刘金金^[9]研究发现，在蛋清中添加魔芋葡甘聚糖可以提高蛋清凝胶的硬度、耐咀嚼性和弹性。对于常温下碱诱导蛋清凝胶的形成机理及凝胶特性的研究已经比较深入，但是用高温处理碱诱导蛋清凝胶鲜有报道。利用胶体对蛋清蛋白性质的影响，本试验将黄原胶和魔芋胶加入到鸭蛋蛋清中制备碱诱导蛋清凝胶，研究了魔芋胶和黄原胶两种亲水胶体对高温处理下碱诱导鸭蛋清凝胶液化的抑制效果及内部分子结构变化，旨在拓宽碱诱导蛋清凝胶在食品工业中的应用，为凝胶液化的抑制和控制奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜鸭蛋：广州市天河区长湴市场；黄原胶（食品级），东方博金生物科技有限公司；魔芋胶（食品级），湖北强森魔芋科技有限公司。乙二胺四乙酸（EDTA）、5,5'-二硫代双-2-硝基苯甲酸（DTNB）、尿素、溴化钾、盐酸和氢氧化钠（均为分析纯），天津市富于精细化工有限公司； β -巯基乙醇（ β -Me）和8-苯胺基-1-萘磺酸铵（ANS）（均为分析纯），北京索莱宝科技有限公司。

1.2 主要仪器设备

LS-35HD 高压釜，江阴滨江医疗器械有限公司；UV-2600 紫外分光光度计，日本岛津公司；RF-5301PC 荧光分光光度计，日本岛津公司；MCR301 流变仪，奥地利 Anton Paar 公司；TA.XT plus 质构仪，英国 Stable Micosystem 公司；Bruker Vertex 70 傅立叶红外光谱，德国布鲁克（Bruker）公司。

1.3 试验方法

1.3.1 碱诱导蛋清凝胶的制备

新鲜鸭蛋用流动水清洗干净后手动分离蛋清蛋黄，用凯氏定氮法测定蛋清中蛋白质浓度并调整为10%。在蛋清中加入0.50%、1.00%、1.50%的黄原胶或魔芋胶后磁力搅拌3.5 h，加入NaOH溶液至0.45%（*W/W*），将制得的蛋清凝胶在高压釜中115℃下处理30 min，并在室温下冷却至常温。空白对照组即为只添加0.45%的NaOH溶液后制备的凝胶再进行高温处理。

1.3.2 感官评定

评价小组由20名经过培训的食品专业研究人员组成，男女各半。参考GB/T 9694-2014《皮蛋》标准略作修改：对形态、黏弹性、颜色、透明度、滋味与气味这5项进行打分，每项指标满分为5分，最高分5分（最好），最低分1分（最差），评分按表1的评分标准进行。

1.3.3 游离碱度的测定

参照GB/T 5009.47-2003《蛋与蛋制品卫生标准的分析方法》进行测定。

表1 蛋清凝胶感官评定表

Table 1 Sensory evaluation of egg white gel

指标	评分标准	分值
形态	表面无褶皱, 光泽好, 内部无冲孔现象	5
	表面稍有褶皱, 有光泽, 内部稍有冲孔现象	4-3
	表面稍有褶皱, 光泽较差, 内部有冲孔现象	2
	表面褶皱较明显, 光泽差, 内部冲孔现象严重	1
黏弹性	软硬适中且富有弹性	5
	软硬适中且较有弹性	4-3
	凝胶偏硬或者偏软, 略有弹性	2
	凝胶很硬或者很软, 无黏弹性	1
颜色	凝胶呈棕褐色, 与皮蛋蛋清的颜色相近, 色泽均匀	5
	凝胶呈较浅或者较深的棕褐色, 略与皮蛋蛋清的颜色相近, 色泽均匀	4-3
	凝胶呈很深的棕褐色, 色泽较均匀	2
	凝胶接近黑色, 且色泽不均匀, 难以接受	1
透明度	凝胶呈透明状态	5
	凝胶较透明状态	4-3
	凝胶呈较不透明状态	2
	凝胶呈不透明状态	1
气味与滋味	凝胶具有皮蛋蛋清应有的气味和滋味, 无异味、不苦、不辣、不涩	5
	凝胶具有皮蛋蛋清应有的气味与滋味, 略有焦糖味, 不苦、不辣、不涩	4-3
	皮蛋蛋清应有的气味和滋味较淡, 有焦糖味, 不苦、不辣、不涩	2
	皮蛋蛋清应有的气味和滋味很淡, 焦糖味严重, 略苦、不辣、略涩	1

1.3.4 褐变强度的测定

参考文献^[11]并略做修改, 称取 5 g 样品, 加入 40 mL 蒸馏水, 在 10000 r/min 下均质 2 min 后, 在 4 °C 下 5000 r/min 离心 15 min, 取上清液备用, 用紫外分光光度计在 294 nm 和 420 nm 处测上清液的吸光值 A_{294} 和 A_{420} , 其中 A_{294} 代表褐变的速率, A_{420} 代表褐变的强度

1.3.5 表面疏水性的测定

参考文献^[12]并略做修改, 称取 1 g 样品, 加入 19 mL 的 0.1 mol/L pH 7.0 磷酸钠缓冲液, 并在 10000 r/min 下均质 2 min, 于 4000 r/min 离心 10 min 后取上清液备用。添加 20 μ L 8 mmol/L 的 ANS 溶液至 4 mL 0.05~0.50 mg/mL 的蛋白溶液中, 充分混匀后置于黑暗处 15 min, 使用荧光分光光度计测定荧光强度 (FI_0), 其中激发波长为 390 nm, 发射波长为 470 nm。未添加 ANS 的溶液的荧光强度记为 FI_1 。初始阶段的斜率是蛋白质分子的表面疏水性 (S_0), 其中蛋白质浓度为横坐标, 校正后的 FI (FI_0 和 FI_1 之差) 为纵坐标。

1.3.6 游离巯基的测定

参考文献^[13]的方法。

1.3.7 离子键、氢键、疏水相互作用和二硫键的测定

参考文献^[14]。

1.3.8 质构的测定

试验选用 P/0.5 探头, 具体的测试参数为: 测前速度为 1 mm/s, 测中速度为 1 mm/s, 测后速度为 1 mm/s, 第一次下压距离为 3 mm, 触发力为 5 g, 第二次下压的距离为 20 mm。

1.3.9 持水性的测定

持水性 (Water holding capacity, WHC) 的测定参考文献^[15]并略做修改, 称取约 1.5 g 的凝胶样品, 准确记录其质量为 (m_1), 用滤纸包裹, 置于 50 mL 离心管中, 离心管底部放置脱脂棉, 用于吸水。在 4 °C 下 4000 r/min 离心 10 min。离心后称取样品质量记为 (m_2), 按以下公式计算持水性:

$$WHC = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

1.3.10 流变的测定

参考文献^[16]并略做修改, 将适量样品置于平台上, 探头下压之后用石蜡密封探头防止水分流失。黏度扫描的频率范围为: 0.1~100 rad/s, 表观粘度为旋转速度为 10 rad/s 的值; 频率扫描的频率范围为: 1~100 Hz, 应变为 1%。探头型号为: CP-50。用幂律方程 $G' = k' \cdot \omega^{n'}$ 对频率扫描的结果进行模拟^[15]。

1.3.11 傅立叶红外光谱测定

取 1.5 mg 真空冷冻干燥的样品粉末和 100 mg KBr 在玛瑙研钵中研磨, 利用粉末压机压成片状。测定的波长范围是 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率是 4 cm^{-1} ; 扫描次数为 16 次。使用 PeakFit 软件 4.12 (SeaSolve, Framingham, MA, USA) 分析酰胺 I 带 ($1700\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) 的二级结构组成。纯 KBr 用作空白。

1.3.12 数据分析

运用 SPSS 20.0 软件对试验数据进行多重比较和 LSD 检验, 运用 Origin 8.5 软件对试验数据进行作图分析。所有试验均重复三次。

2 结果与讨论

2.1 表观形态、褐变强度和游离碱度的变化

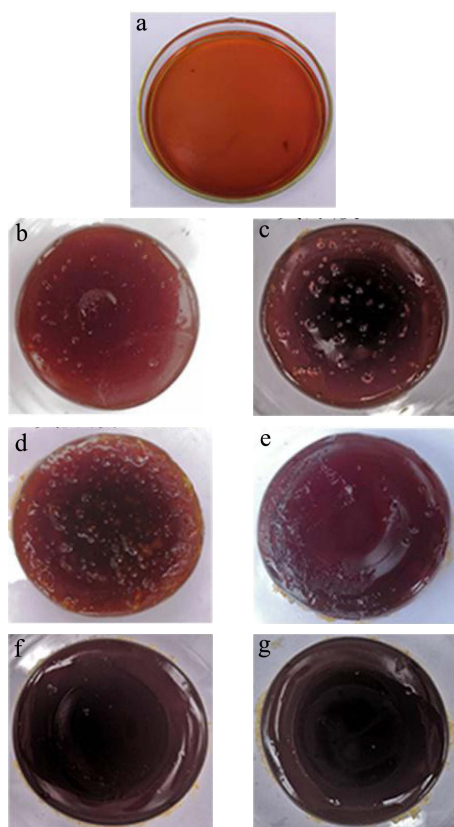


图 1 不同胶浓度下蛋清凝胶的表观形态

Fig.1 The appearance features of egg white gel under different gum concentration

注: a: 空白; b~d: 黄原胶 0.50%、1.00%、1.50%; e~f: 魔芋胶 0.50%、1.00%、1.50%。

由图 1 可知, 未添加亲水胶的蛋清凝胶在 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 30 min 之后会液化呈现溶液状, 加入浓度为 0.50% 以上黄原胶和魔芋胶的蛋清凝胶“液化”现象得到了抑制。黄原胶的主链骨架会被侧链上的多糖链反向缠绕, 形成稳定的棒状双螺旋结构, 可保护主链减

少被酸、碱和温度破坏^[5]。魔芋葡甘露聚糖的三维立体结构呈链束状分布, 在碱性条件下加热, 会因脱掉分子链上的乙酰基而形成稳定的凝胶^[12]。黄原胶和魔芋葡甘露聚糖的这些性质减少了其本身被碱和高温的破坏, 同时其与蛋清蛋白质分子的相互作用形成的蛋白质-多糖复合物可能对碱和高温具有更好的抗性, 进而可以达到抑制“液化”的目的。

不同胶浓度下蛋清凝胶的褐变强度和游离碱度的变化如表 2 所示。样品在 294 nm 处的紫外吸收可以反映美拉德反应的速率, 在 420 nm 处的吸光度值反映褐变强度。 A_{420} 值和 A_{294} 值与空白相比显著增大, 且均随胶浓度的增加而显著增大 ($p<0.05$), 美拉德反应会生成棕褐色的大分子聚合物类黑精^[17], 多糖含量的增加, 体系的美拉德反应加快, 最终生成的褐色产物增多。添加黄原胶的组别褐变程度显著低于添加魔芋胶的组别 ($p<0.05$), 当两者的浓度为 1.50% 时, 与空白对照组相比, 黄原胶组凝胶的褐变强度提高 7.99%, 魔芋胶组则提高 33.21%, 这是因为黄原胶的双螺旋结构比较稳定, 对碱和高温处理有更强的耐受力。如表 2 所示, 空白对照组的游离碱度最大, 为 $124.79\text{ mg}/100\text{ g}$, 但是随着胶浓度的增加, 游离碱度显著减小 ($p<0.05$), 可能是因为高温处理后的添加了胶体的蛋清仍保持致密的凝胶网络结构, 溶于自由水中的 OH^{-} 离子填充在凝胶网络中; 其次, 胶浓度的增加使得美拉德反应过程中糖和 Admadori 化合物的降解产物中产生的有机酸就越多, 在一定程度上中和了体系内的 OH^{-} ^[18]。当黄原胶和魔芋胶的浓度为 1.50% 时, 游离碱度与空白组相比分别降低了 32.99% 和 51.73%, 说明黄原胶和魔芋胶与蛋白质作用后形成的凝胶结构不同, 体系在高温下发生美拉德反应的程度也不同。

表 2 不同胶浓度下蛋清凝胶褐变强度和游离碱度的变化

Table 2 Changes of browning intensity and free alkalinity of egg

white gel under different gum concentration			
蛋清处理	A_{420}	A_{294}	游离碱度/(mg/100 g)
空白	0.563 ± 0.02^f	5.175 ± 0.20^f	124.79 ± 3.31^a
黄原胶 0.50%	0.552 ± 0.01^e	5.194 ± 0.06^e	96.37 ± 5.35^b
黄原胶 1.00%	0.554 ± 0.02^e	5.197 ± 0.09^e	87.87 ± 6.83^c
黄原胶 1.50%	0.608 ± 0.06^e	6.452 ± 0.07^b	83.62 ± 3.25^c
魔芋胶 0.50%	0.586 ± 0.05^d	6.060 ± 0.10^d	98.50 ± 6.50^b
魔芋胶 1.00%	0.698 ± 0.06^b	6.150 ± 0.04^c	79.37 ± 5.35^d
魔芋胶 1.50%	0.750 ± 0.01^a	7.120 ± 0.17^a	60.24 ± 3.25^d

注: 同列数据上标相同字母表示差异不显著 ($p>0.05$), 不同字母表示差异显著 ($p<0.05$)。

2.2 质构特性和持水性的变化

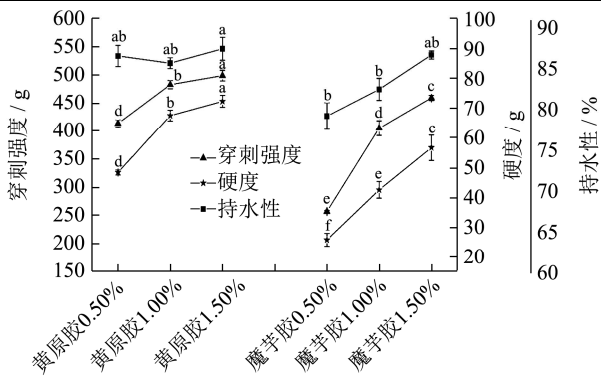


图2 不同胶浓度下蛋清凝胶质构特性和持水性的变化

Fig.2 Changes of texture and water holding capacity of egg white gel under gum concentration

注: 不同的小写字母表示样品间差异显著 ($p < 0.05$), 下同。

不同胶浓度下蛋清凝胶的穿刺强度、硬度和持水性如图2所示, 黄原胶的浓度由0.50%增加到1.50%, 穿刺强度由413.65 g增加到498 g, 硬度由48.27 g增加到72.21 g, 持水性由86.67%增加到87.55%, 魔芋胶的浓度由0.50%增加到1.50%, 穿刺强度由257 g增加到459 g, 硬度由25.76 g增加到56.55 g, 持水性由79.29%增加到86.79%, 说明两种胶的加入会显著影响凝胶的质构特性和持水性。亲水胶体的加入可以吸附体系中的自由水, 同时促进了发生有序聚集前蛋清蛋白质链的展开, 改变蛋白质内部的微观结构, 形成更加致密有序且牢固的网络凝胶结构, 经过高温处理之后, 这种凝胶结构能够很好的保持。添加黄原胶的蛋清凝胶持水性能显著高于添加魔芋胶组, 且表现出的质构特性更好, 这可能与魔芋胶在高温和碱的作用下空间结构变化及与蛋白质的相互作用有关。

2.3 感官评价

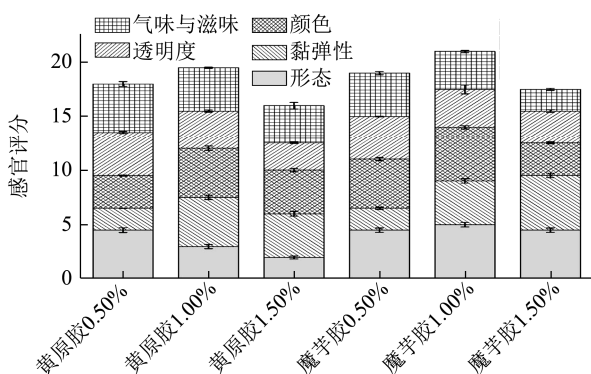


图3 不同胶浓度对蛋清凝胶感官评分的影响

Fig.3 The effect of different glue concentration on the sensory score of egg white gel

本研究选取了5项感官指标(形态、黏弹性, 颜色、透明度和气味与滋味)对各个组别进行评定, 满分为25分, 最终的评定结果如图3所示。随着黄原胶

浓度的增加, 凝胶的内部会有冲孔的现象, 故形态的评分减小, 但魔芋胶组没有类似的现象, 所以魔芋胶的形态评分高于黄原胶组。当黄原胶和魔芋胶的浓度为0.50%时, 凝胶较软, 黏弹性的评分最低, 随着两种胶浓度的增加, 凝胶的弹性和硬度增加, 黏弹性的评分增加, 但是高浓度的胶会加速美拉德反应的进行, 褐变强度增加, 进而影响凝胶的透明度和颜色, 导致两项的评分均下降。气味和滋味的评分随胶浓度的增加而减小, 是由于胶浓度越大, 在高温下焦糖化发应程度越大, 从而导致凝胶的焦糖味变重。黄原胶和魔芋胶的浓度为1.00%时, 感官评分的总分最高, 分别为19.5分和21分, 表明在这个浓度下, 凝胶的可接受度最大。

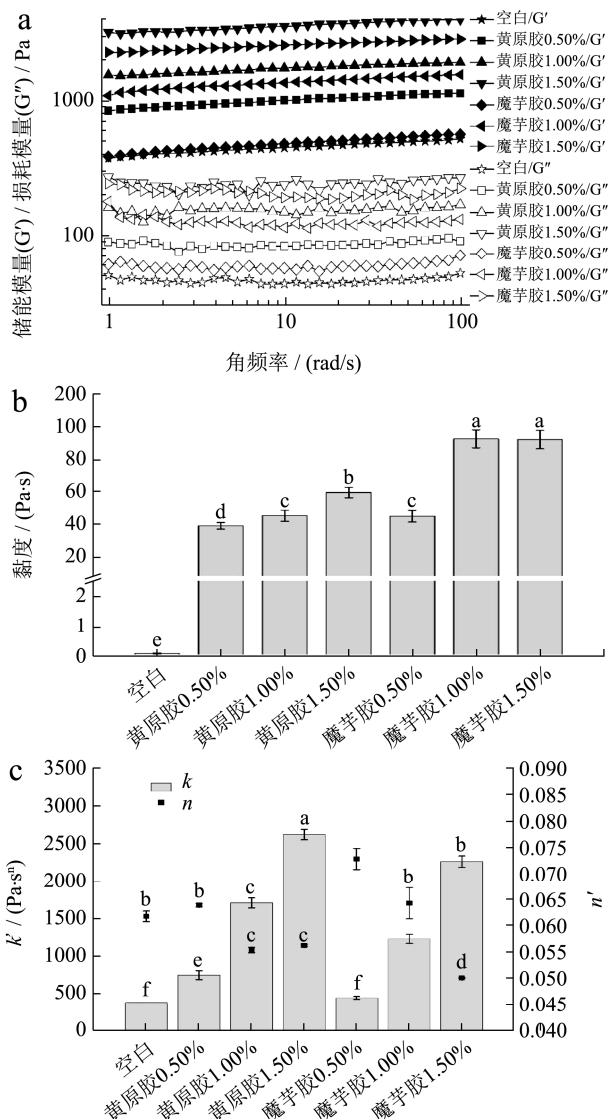


图4 不同胶浓度下蛋清凝胶的储能模量和损耗模量 (a)、黏度 (b)、 k' 和 n' (c) 的变化

Fig.4 Changes of storage modulus and loss modulus (a), viscosity (b), k' and n' (c) of egg white gel under different glue concentrations

2.4 流变特性的变化

弹性模量反映了在一定的应变和应力下物质储藏能量的能力，代表了弹性部分；损耗模量反映物质释放机械能量的能力，代表了黏性部分^[12]。由图 4a 可知，蛋清凝胶的储能模量和弹性模量随角频率的增加平缓增大，说明有较好的凝胶结构，所有的弹性模量均高于损耗模量，表明凝胶的弹性部分大于黏性部分。在相同的添加量下，黄原胶组的弹性模量和损耗模量均大于魔芋胶组，说明黄原胶组表现出更好的凝胶特性。黏度扫描的结果如图 4b 所示，凝胶的黏度随胶浓度的增加而显著增大 ($p < 0.05$)，这是因为多糖与蛋白质之间的相互作用以及多糖本身的黏度使得形成的凝胶体系表现黏度增大。k'值表示凝胶的刚性强度^[19]，n'值表示凝胶系统中的共价键占比，当 n'值接近 0 时，凝胶体系中共价键占比较高，当值接近 1 时表示形成的凝胶是物理凝胶^[20]。如图 4c 所示，加入黄原胶和魔芋胶的蛋清凝胶 k'显著增加 ($p < 0.05$)，这与质构特性的变化一致，n'减小明显 ($p < 0.05$)，说明加胶能增加凝胶体系中的共价键占比。其中魔芋胶在添加量少于 1.00% 时，n'值显著高于空白组和黄原胶组 ($p < 0.05$)，这与黄原胶和魔芋胶结构以及与蛋白质相互作用相关。

2.5 表面疏水性和游离巯基的变化

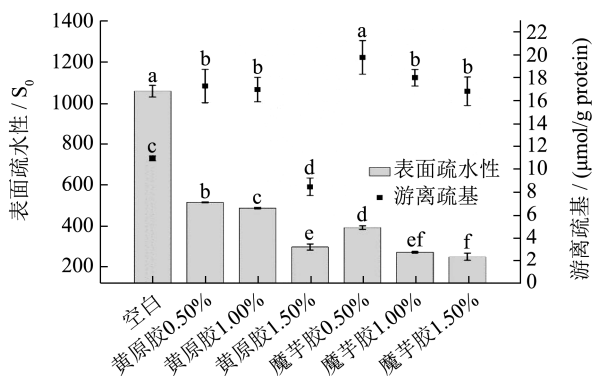


图5 不同食用胶浓度下蛋清凝胶表面疏水性和游离巯基的变化

Fig.5 Changes of surface hydrophobicity and free sulfhydryl groups of egg white gel under edible gum concentration

蛋白质的表面疏水性反映了蛋白质分子表面的疏水性氨基酸的相对含量，是蛋白质的重要特性之一^[21]。如图 5 所示，与空白组相比，加入黄原胶和魔芋胶之后，凝胶的表面疏水性均显著降低 ($p < 0.05$)，这是因为两种胶的亲水性使得暴露在分子表面的疏水基团减少，同时疏水基团会被包埋于凝胶网络结构中，凝胶的结构越稳定，游离的疏水基团就越少。美拉德

反应产物中也可能产生一些亲水性的物质，从而导致表面疏水性降低。加入黄原胶的蛋清凝胶表面疏水性显著大于魔芋胶组的表面疏水性 ($p < 0.05$)，是因为黄原胶作为阴离子胶，其本身也具有一定的疏水性，与蛋白质作用后有利于蛋白质内部疏水基团的暴露^[7]。除黄原胶的浓度为 1.50% 外，其他各组的蛋清凝胶的游离巯基含量显著高于空白组 ($p < 0.05$)，是因为蛋清蛋白与亲水胶相互作用使蛋白质的构象发生变化，分子结构展开，分子内部包埋的巯基不断暴露出来^[21]。加入亲水胶体之后，随着胶浓度的增加，黄原胶组的游离巯基下降 51.27%，魔芋胶组则下降 15.00%，这可能是因为蛋白质与亲水胶的相互作用增强，在高温下，促进了巯基与二硫键的交换反应生成更多的二硫键，最终形成了较好的凝胶结构。

2.6 分子间作用力的变化

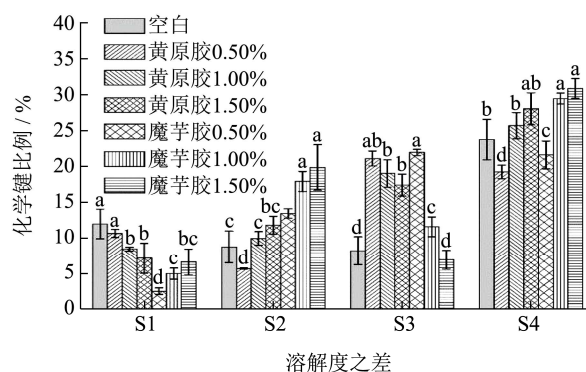


图6 不同胶浓度下蛋清凝胶化学作用力的变化

Fig.6 The changes of intermolecular interaction of egg white gel under edible gum concentration

注：其中 S1 表示在溶剂 A 和溶剂 B 中的溶解度之差，代表离子相互作用；S2 表示在溶剂 B 和溶剂 C 中的溶解度之差，代表氢键；S3 表示在溶剂 C 和溶剂 D 中的溶解度之差，代表疏水相互作用；S4 表示在溶剂 D 和溶剂 E 中的溶解度之差，代表二硫键。

从图 6 可知，随着胶浓度的增加，黄原胶组的 S1 占比显著降低 ($p < 0.05$)，而魔芋胶组的 S1 占比显著增加 ($p < 0.05$)，但均显著低于空白对照组 ($p < 0.05$)。胶的加入能吸附蛋清溶胶体系中的自由水，减弱蛋白质与水分子离子基团之间的静电排斥，导致离子相互作用减少^[22]，而添加黄原胶组与魔芋胶组的变化差异可能来自于二者结构的不同。在胶的浓度大于 0.50% 时，S2 和 S4 占比显著大于空白组 ($p < 0.05$)，且均随胶浓度的增大显著升高 ($p < 0.05$)，说明氢键和二硫键能显著影响蛋清凝胶特性。氢键是黄原胶和魔芋胶分子间的主要作用力，故胶浓度的增加会导致体系氢键含量的增加，同时胶浓度的增加会使得游离巯基的含

量减少,导致二硫键的含量增加。有研究表明疏水相互作用和二硫键是热诱导蛋清蛋白凝胶中的主要分子间作用力^[23],这与我们的研究结果一致。加胶组的S3占比显著大于空白组($p<0.05$),而黄原胶组无显著差异($p>0.05$),魔芋胶组的S3占比显著减少($p<0.05$)。蛋白质分子内部的亲水性基团与多糖发生亲水性结合,暴露于表面的疏水基团之间发生疏水相互作用以维持整个凝胶体系的稳定,故加亲水胶组的表面疏水性显著大于空白组。

2.7 蛋白质二级结构的变化

分析酰胺I带($1600\sim 1700\text{ cm}^{-1}$)可以得到蛋白质的二级结构信息^[24]。由表2可知,随着黄原胶浓度的增加,无规则卷曲比例减少显著($p<0.05$),而 α -螺旋的比例增加显著($p<0.05$), β -折叠和T-转角的比例无

显著变化($p>0.05$),这可能是在蛋白和多糖的相互作用下,蛋白质分子形成了更加有序的结构;随着魔芋胶比例的增加, β -折叠比例减小显著($p<0.05$),无规则卷曲和 α -螺旋比例增加显著($p<0.05$),T-转角在魔芋胶添加量为1.00%时取得最大值,为40.54%。两种加胶组的二级结构占比与变化存在显著差异,黄原胶的浓度由0.50%增加到1.50%,无规则卷曲减少了41.23%, α -螺旋增加了81.29%,但是魔芋胶由0.50%增加到1.50%, β -折叠减少了34.97%,无规则卷曲和 α -螺旋分别增加了68.97%和70.37%,说明黄原胶与魔芋胶对蛋清蛋白质二级结构的影响机制不同。与空白组的二级结构变化相比,添加亲水胶明显改变了蛋白质的二级结构,这也许是抑制碱诱导鸭蛋清凝胶高温液化的原因之一。

表3 不同食用胶浓度下蛋清凝胶蛋白二级结构的变化

Table 3 Changes of the secondary structure of egg white gel protein under different edible gum concentration

蛋清处理	β -折叠/%	无规则卷曲/%	α -螺旋/%	T-转角/%
空白	23.45±1.40 ^{ab}	17.42±1.41 ^{cd}	18.61±1.43 ^c	40.50±1.41 ^a
黄原胶 0.50%	18.33±0.61 ^{bc}	31.31±1.82 ^a	17.32±1.02 ^{cd}	33.00±1.56 ^b
黄原胶 1.00%	17.77±1.39 ^c	32.19±1.82 ^a	16.28±1.46 ^{cd}	33.73±2.86 ^b
黄原胶 1.50%	15.90±0.71 ^c	18.40±0.71 ^c	31.40±1.70 ^a	34.30±1.28 ^b
魔芋胶 0.50%	25.85±1.48 ^a	14.28±1.31 ^d	14.85±0.14 ^d	30.40±0.86 ^c
魔芋胶 1.00%	21.96±2.80 ^b	18.86±1.35 ^c	18.63±1.45 ^c	40.54±2.79 ^a
魔芋胶 1.50%	16.81±1.43 ^c	24.13±1.27 ^b	25.30±1.27 ^b	33.74±2.57 ^b

注:同列数据上标相同字母表示差异不显著($p>0.05$),不同字母表示差异显著($p<0.05$)。

3 结论

本试验研究了黄原胶和魔芋胶对碱诱导鸭蛋清在高温处理下液化的抑制作用。研究表明,两种胶体的加入均能抑制碱诱导鸭蛋清在高温下的液化,且赋予碱诱导蛋清凝胶更好的质构特性和流变特性,添加黄原胶所形成的凝胶质构特性和持水性优于魔芋胶,但魔芋胶对于凝胶褐变强度和黏度的影响大于黄原胶,当黄原胶和魔芋胶的浓度均为1.00%时,凝胶的感官评分最高;添加黄原胶和魔芋胶改变了凝胶分子间作用力,主要表现在氢键和二硫键作用的增强;当黄原胶和魔芋胶的浓度增加到1.50%时,与对照组相比,表面疏水性分别降低了71.80%和76.44%,游离碱度分别降低了32.99%和51.73%。黄原胶和魔芋胶对蛋白质二级结构影响存在差异,其中黄原胶浓度的增加,减少了无规则卷曲占比,增加了 α -螺旋占比,但魔芋胶浓度的增加,降低了 β -折叠占比,增加了无规则卷曲和 α -螺旋占比,因此两种亲水胶的加入改变了蛋清蛋白的二级结构和凝胶分子间的相互作用

力,从而达到抑制液化的目的,但是由于两种胶体的结构和性质存在差异,导致形成的凝胶在质构、持水性、流变和褐变强度等方面有所不同。本试验对添加食用胶抑制高温处理碱诱导凝胶“液化”的机理进行了初步的讨论,认为黄原胶和魔芋胶的浓度为1.00%更适合于工业生产,这对于拓宽碱诱导蛋清凝胶在食品工业中的应用具有重要意义,但其中更深入、更复杂的变化还有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 赵法利,刘静波,刘瑜,等.鸡蛋中功能成分的研究[J].食品科学,2006,209(12):798-802
ZHAO Fa-li, LIU Jing-bo, LIU Yu, et al. Study on function components in eggs [J]. Food Science, 2006, 209(12): 798-802
- [2] ZHANG Xian-wei, JIANG Ai-min, CHEN Min-zhao, et al. Effect of different alkali treatments on the chemical composition, physical properties, and microstructure of pidan white [J]. Journal of Food Science & Technology, 2013, 52(4): 2264-2271

- [3] 张利.卵清蛋白-多糖共混凝胶的研究[D].重庆:西南农业大学,2003
ZHANG Li. Studies on ovalbumin-polysaccharide mixed gel [D]. Chongqing: Southwest Agricultural University, 2003
- [4] 邓苏梦.面筋蛋白粒子-黄原胶皮克林乳液的制备及其 β -胡萝卜素负载研究[D].南昌:南昌大学,2018
DENF Shu-meng. Fabrication of pickering emulsions stabilized by wheat gluten nanoparticles-xanthan gum and their beta-carotene loading capacity [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018
- [5] 咸娜.黄原胶复配及流变学特性和应用研究[D].上海:华东理工大学,2017
XIAN Na. The Rheological characteristics and application of xanthan gum and its hydrocolloids mixtures [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017
- [6] Palaniraj A, Jayaraman V. Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris* [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106(1): 1-12
- [7] 刘瑞丹.蛋清蛋白-黄原胶结构化油脂的构建与应用研究[D].无锡:江南大学,2019
LIU Rui-dan. Construction and application of egg white protein-xanthan gum structured oil [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019
- [8] Garcia-ochoa F, Santos V E, Casas J A, et al. Xanthan gum: production, recovery, and properties [J]. Biotechnology Advances, 2000, 18(7): 549-579
- [9] 刘金金.蛋清蛋白/魔芋胶复合体系功能特性及相行为研究[D].武汉:华中农业大学,2013
LIU Jin-jin. Study on function properties and phase behavior of egg white protein/konjac glucomannan composite system [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2013
- [10] 庞杰,林琼,张甫生,等.魔芋葡甘聚糖功能材料研究与应用进展[J].2003,22(6):633-642
PANG Jie, LIN Qiong, ZHANG Fu-sheng, et al. Research and application progress of konjac glucomannan functional materials [J]. 2003, 22(6): 633-642
- [11] Dong S Y, Wei B B, Chen B C, et al. Chemical and antioxidant properties of casein peptide and its glucose Maillard reaction products in fish oil-in-water emulsions [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59(24): 13311-13317
- [12] AI Min-min, ZHOU Quan, GUO Shan-guang, et al. Effects of tea polyphenol and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the intermolecular forces and mechanical, rheological, and microstructural characteristics of duck egg white gel [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 11-19
- [13] AI Min-min, XIAO Nan, JIANG Ai-min. Molecular structural modification of duck egg white protein conjugates with monosaccharides for improving emulsifying capacity [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 111: 106271
- [14] 艾民珉,汤婷,蒋爱民,等.化学作用力对皮蛋蛋黄凝胶形成的影响[J].食品与机械,2018,34(6):5-9
AI Min-min, TANG Ting, JIANG Ai-min, et al. Effect of intermolecular interaction on gel formation of preserved gee yolk [J]. Food and Machinery, 2018, 34(6): 5-9
- [15] 王健一.超高压处理对低盐鱼糜制品品质特性的影响研究[D].福州:福建农林大学,2018
WANG Jian-yi. Effect of ultra-high pressure treatment on the qualities of low salt surimi [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018
- [16] LI Jun-hua, ZHANG Yu-fan, FAN Qiao, et al. Combination effects of NaOH and NaCl on the rheology and gel characteristics of hen egg white proteins [J]. Food Chemistry, 2018, 250(1): 1-6
- [17] 杜姗姗.亚麻籽胶-乳清蛋白美拉德反应产物功能特性研究[D].武汉:武汉工程大学,2018
DU Shan-shan. Study on functional properties of flaxseed gum-whey protein conjugates prepared by Maillard reaction [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018
- [18] 吴少雄,Boeke M,郭祀远,等.温度对美拉德反应的研究[J].食品科学,2005,33(7):63-66
WU Shao-xiong, Boeke M, GUO Si-yuan, et al. Effects of temperatures on Maillard reactions [J]. Food Science, 2005, 33(7): 63-66
- [19] Murekatete N, Zhang C M, Joseph H, et al. Soybean oil volume fraction effects on the rheology characteristics and gelation behavior of glucono- δ -lactone and calcium sulfate-induced Tofu gels [J]. Journal of Texture Studies, 2015, 47(2): 112-130
- [20] Razi S M, Ali M, Ahmad S, et al. The effect of basil seed gum (BSG) on the rheological and physicochemical properties of heat-induced egg albumin gels [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 268-277
- [21] 谭芦兰,唐宏刚,杨慧娟,等.魔芋胶对咸蛋清蛋白热诱导凝胶特性的影响[J].中国食品学报,2019,19(8):70-77
TAN Lu-lan, TANG Hong-gang, YANG Hui-juan, et al. The effect of konjac gum on the properties of salted egg albumin heat-induced gel [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(8): 70-77

(下转第 86 页)