

# 不同pH值下蛋白氧化对牦牛肉肌原纤维蛋白凝胶特性的影响

屈莎, 胡婷, 唐善虎, 李思宁, 郝刚\*

(西南民族大学食品科学与技术学院, 四川成都 610000)

**摘要:** 该文以不同 pH 值的 Fenton 氧化体系孵育 24 h 的牦牛肉肌原纤维蛋白 (MP) 形成的凝胶为研究对象, 通过对其白度、持水性、质构等特性的研究, 探究不同 pH 值下蛋白氧化对凝胶特性的影响, 分析该条件下化学作用力、流变、微观结构的差异性变化。结果表明: 不同 pH 值下随  $H_2O_2$  浓度的增加, 蛋白凝胶白度、持水、质构显著降低 ( $P<0.05$ )。疏水相互作用力是维持凝胶的主要作用力, 其次是二硫键、离子键和氢键, 随着  $H_2O_2$  浓度的增加, 疏水作用力和二硫键显著上升, 离子键和氢键显著下降 ( $P<0.05$ )。pH 值为 5.0 时氧化对凝胶特性影响最为明显, MP 凝胶持水性最低, 为 77.20%, 质构强度最差, 仅有 53.40 g, 储能模量、蛋白分子间作用力最小, 微观结构松散、无序。pH 值为 6.0 时氧化对凝胶特性影响最弱, MP 凝胶质构强度最大, 为 61.40 g, 储能模量、分子间作用力最大, 微观结构致密有序。为牦牛肉中蛋白氧化控制提供理论基础。

**关键词:** 牦牛肉; 肌原纤维蛋白; 蛋白氧化; pH 值; 凝胶

文章编号: 1673-9078(2024)01-121-127

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.1.1452

## Effects of Protein Oxidation at Different pH Values on the Gelling Properties of Myofer Fibroin in Yak Muscle

QU Sha, HU Ting, TANG Shanhu, LI Sining, HAO Gang\*

(College of Food Science and Engineering, Southwest Minzu University, Chengdu 610000, China)

**Abstract:** In this study, the gels formed by yak muscle myofibril protein (MP) incubated for 24 h in Fenton oxidation systems at different pH values were taken as the research objects. Through examining their characteristics such as whiteness, water retention and texture, the effects of protein oxidation on the gel properties at different pH values were explored. The differences in chemical force, rheology and microstructure under the conditions were analyzed. The results showed that the whiteness, water-holding capacity and texture of protein gel decreased significantly with an increase of  $H_2O_2$  concentration at different pH values ( $P<0.05$ ). The hydrophobic interaction force was the main force to maintain the protein gel, followed by disulfide bond, ionic bond and hydrogen bond. With the increase of  $H_2O_2$  concentration, the hydrophobic interaction force and disulfide bond increase significantly, whilst the ionic bond and hydrogen bond decrease significantly ( $P<0.05$ ). When

引文格式:

屈莎, 胡婷, 唐善虎, 等. 不同 pH 值下蛋白氧化对牦牛肉肌原纤维蛋白凝胶特性的影响[J]. 现代食品科技, 2024, 40(1): 121-127.

QU Sha, HU Ting, TANG Shanhu, et al. Effects of protein oxidation at different pH values on the gelling properties of myofer fibroin in yak muscle [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(1):121-127.

收稿日期: 2022-11-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目 (2021XJTD02)

作者简介: 屈莎 (1997-), 女, 硕士生, 研究方向: 畜产品加工与安全, E-mail: 2227514816@qq.com

通讯作者: 郝刚 (1978-), 博士, 副教授, 研究方向: 蛋白质化学研究, E-mail: indianahg@hotmail.com

the pH value was 5.0, oxidation had the most obvious effect on the gel characteristics. MP gel had the lowest water holding capacity (77.20%), the worst texture strength (only 53.40 g), the smallest storage modulus, and the weakest intermolecular force between proteins, leading to a loose and disordered microstructure. When pH value was 6.0, oxidation had the weakest effect on gel characteristics. MP gel had the highest texture strength (61.40 g), the largest storage modulus and intermolecular force, with the microstructure being compact and orderly. This study provides a theoretical basis for the control of protein oxidation in yak meat.

**Key words:** yak; myofibrin; protein oxidation; pH values; gel

凝胶化作用是肉制品肌原纤维蛋白质 (MP) 重要的功能性质,也是影响肉制品品质的重要因素。

MP 在形成凝胶的过程中,主要受溶液 pH 值、离子强度、蛋白浓度、金属离子等因素的影响。pH 值是引起蛋白构象改变的主要因素之一,通过影响 MP 分子所带电荷来影响蛋白质分子间的吸引的疏水相互作用和排斥的静电相互作用之间的平衡,进而影响凝胶结构和性质。此外,还可通过调节蛋白质等电点 (pI) 来改变蛋白质分子之间的作用力进而改变 MP 的凝胶性<sup>[1]</sup>。pI 时蛋白质分子所带净电荷少,表面电荷密度较低,分子间斥力下降,多肽链在疏水相互作用下迅速靠拢,形成无序簇状聚集体,所形成的凝胶透明度不好、粗糙。溶液 pH 值远离 pI 时,蛋白质静电荷含量较高,如未被屏蔽,电荷密度增大,蛋白质分子之间缔合速度缓慢,容易形成有序聚集体,蛋白凝胶透明且细腻。

蛋白质氧化被认为是食品变质的原因之一,它对食品质量的影响包括嫩度降低、变色和风味劣变<sup>[2]</sup>。蛋白质氧化普遍存在于肉及肉制品的加工和储存过程中,氧化会造成蛋白质发生主链(肽键)断裂、氨基酸侧链修饰以及蛋白质分子间共价交联,从而会引起蛋白质功能特性包括凝胶特性、保水性和乳化特性发生改变<sup>[3]</sup>。本研究以牦牛肉肌原纤维蛋白热凝胶为研究对象,探究不同 pH 值下不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 MP 凝胶特性的影响,从质构、持水、白度、流变学特性、微观结构、分子间作用力等方面,探究不同 pH 下不同氧化程度对 MP 凝胶特性的影响。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

牦牛肉,购于四川省阿坝州红原县自然放牧区。

EGTA (乙二醇双(2-氨基乙酸)四乙酸),2,4-二硝基苯胍,1-苯氨基萘-8-磺酸,戊二醛,购于成都科隆化学品有限公司,以上试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

5804R 冷冻离心机,德国 Eppendorf 公司; T-25 高速匀浆机,德国 IKA 公司; UV1810S 紫外分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司; CM-700d 色差仪,日本 KONICAMINOLTA, TA.XT-Plus 质构分析仪,Stable Micro Systems,流变仪美国 TA 仪器,场发射扫描电镜, Thermo Scientific Apreo 2C。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 肌原纤维蛋白提取

参考 Park 等<sup>[4]</sup>的方法从牦牛背最长肌中分离提取肌原纤维蛋白,最终得到的 MP 于 4 °C 保存,48 h 内使用。蛋白质浓度用双缩脲法测定,采用牛血清蛋白作为标准蛋白。

#### 1.3.2 蛋白氧化模型

参考 Xiong 等<sup>[5]</sup>的方法略作修改:将肌原纤维蛋白质用 15 mmol/L PIPES (0.6 mol/L NaCl, pH 值 6.0) 溶解后,分散于 Fenton 氧化体系 (0.01 mmol/L FeCl<sub>3</sub>, 0.1 mmol/L 抗坏血酸, 5、10、15、20、40、60 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 中,控制蛋白质量浓度在 25 mg/mL,用 NaOH 和 HCl 调节所需 pH 值 (5.0、6.0、7.0、8.0),于 4 °C 下氧化 24 h,以 1 mmol/L EDTA (最终浓度) 终止氧化。对照组用去离子水代替 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。

#### 1.3.3 蛋白凝胶的制备

将蛋白溶于 1 mmol/L 的不同 pH 值 (pH 值 5.0、6.0、7.0、8.0) 的磷酸缓冲液 (含 0.1 mol/L NaCl) 中,蛋白质量浓度调整到 40 mg/mL,搅拌均匀后用 1 mol/L NaOH 或 HCl 将蛋白溶液调整至所需 pH 值,分别取 20 mL、5 mL 蛋白溶液装入密封样品瓶中,置于水浴中加热,25 °C 线性升温至 80 °C,保温 20 min 取出,冰水浴冷却后存放于 4 °C 冰箱过夜,用于质构、白度和扫描电镜的测定。

#### 1.3.4 白度

参考陆剑锋等<sup>[6]</sup>的方法测定蛋白凝胶的白度值。测前用标准白 ( $L^*=25.60$ ,  $a^*=-0.30$ ,  $b^*=0.27$ ) 校正

色差计。凝胶白度值计算如下:

$$W=100-\sqrt{(100-L^*)^2+a^{*2}+b^{*2}} \quad (1)$$

式中:

$W$ —白度值,

$L^*$ —亮度值;

$a^*$ —红度值(正、负值分别表示偏红、偏绿);

$b^*$ —黄度值(正、负值分别表示偏黄、偏蓝)。

### 1.3.5 质构

用质构仪对蛋白凝胶质构进行测定,采用 P/50 探头, P5 探头(直径 5 mm),物性参数设定为测前速度 1.0 mm/s,测试速度 0.5 mm/s,测后速度 1.0 mm/s,探头深入距离 10 mm,触发力 5 g。一次测定过程中探头下压两次,每个样品重复三次测定,硬度是第一次压缩时的最大峰值<sup>[7]</sup>。

### 1.3.6 持水性

持水性测定方法参考 Delles 等<sup>[8]</sup>的方法。称取 5 g 凝胶样品记为  $M_1$ ,用滤纸包好放入 10 mL 离心管中,3 000 r/min 离心 10 min 后称量凝胶质量记为  $M_2$ 。凝胶持水性计算:

$$W=\frac{M_2}{M_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

$W$ —持水性(WHC), %;

$M_1$ —离心前凝胶质量, g;

$M_2$ —离心后凝胶质量, g。

### 1.3.7 流变特性

将样品置于已校正好的流变仪平台上,并将盖板表面用硅油密封,以防止水分蒸发。所选夹具为  $\phi=25$  mm 的平行板,平行板间距为 1 mm。测试过程在恒定振荡频率 1.0 Hz 下进行温度扫描,升温扫描范围为 25~80 °C,升温速率为 1.0 °C/min,测定升温过程中弹性模量  $G'$  的变化<sup>[7]</sup>。

### 1.3.8 分子间相互作用力

参考冯美琴等<sup>[9]</sup>的方法,略作修改。将 1 g MP 与 9 mL 的五种不同变性溶液捣碎。这些变性溶液如下:(A) 0.05 mol/L NaCl, (B) 0.6 mol/L NaCl, (C) 0.6 mol/L NaCl+1.5 mol/L 尿素, (D) 0.6 mol/L NaCl+ 8 mol/L 尿素, (E) 0.6 mol/L NaCl+8 mol/L 尿素+1.5 mol/L  $\beta$ -巯基乙醇。将匀浆在 4 °C 下平衡 1 h,然后以 8 000 g 离心 10 min。各组上清液的蛋白质含量按 Lowry 法测定。溶液 A 和 B、C 和 B、

D 和 C、E 和 D 之间的蛋白质含量差异分别表示离子键、氢键、疏水相互作用和二硫键。

### 1.3.9 微观结构

凝胶样品的取样和固定方法参考 Han 等<sup>[10]</sup>的方法略做修改。具体处理方法如下:将凝胶样品切成小块用质量分数 2.5% (pH 值 7.3, 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液配制)戊二醛于 4 °C 条件下固定 24 h,然后将样品再用 2.5% 戊二醛浸泡,于 4 °C 条件下备用。样品用 0.1 mol/L 磷酸缓冲溶液 (0.1 mol/L, pH 值 7.0) 清洗 3 次,每次 3 min。样品依次用体积分数 50%、70%、80%、90% 的乙醇溶液梯度脱水 15 min,再用 100% 乙醇脱水 3 次,每次 30 min。冷冻干燥样品,用双面胶带将样品粘到样品台上,用离子溅射仪给样品镀 10 nm 金膜,用扫描电镜观察样品。每个样品观察 3 个视野。

### 1.4 数据处理

数据处理和差异显著性分析分别采用 Origin 2022 和 SPSS 2020 软件进行,绘图采用 Origin 2022 软件进行,显著性分析采用 Origin 2022 ( $P<0.05$  结果显著),所有实验均重复 3 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 白度

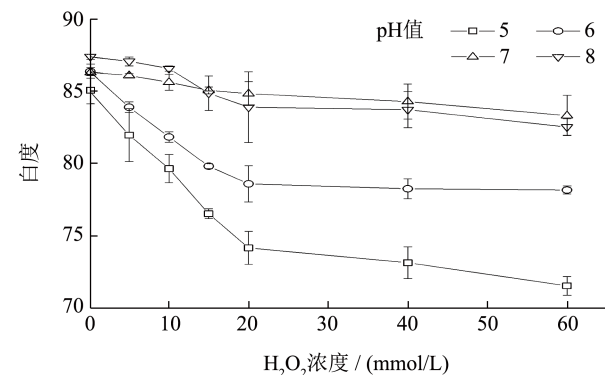


图 1 不同 pH 值下不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 MP 凝胶白度值的影响

Fig.1 Effect of different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on MP gel whiteness at different pH values

白度是影响消费者对于肉制品品接受度、偏好度、舒适度的重要因素之一<sup>[11]</sup>。如图 4 所示,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的增加,凝胶白度值显著降低 ( $P<0.05$ ),白度值从最初的 86 左右分别降至 71.56、78.19、83.34、82.55,即羟自由基对牦牛肉白度值有不利影响。在不同的 pH 值条件下,凝胶白度值下降速率也有所不同,当 pH 值 (5.0、6.0) 在等电点附近时,

凝胶白度值下降速率大于 pH 值 (7.0、8.0) 偏离等电点的白度值。这可能是由于随着  $H_2O_2$  浓度的增加, MP 发生变性, 变性程度越高, 羰基含量增加越多, 使得光折射下降<sup>[12]</sup>, 白度值也随之发生改变。

## 2.2 质构

凝胶强度是肉类产品的一项重要指标, 可以反应产品的质地和感官质量<sup>[13]</sup>。如图 2 所示, 随着蛋白  $H_2O_2$  浓度的增加, 凝胶强度值显著下降 ( $P < 0.05$ )。当  $H_2O_2$  浓度为 0 mmol/L 时, 不同 pH 值 (5.0、6.0、7.0、8.0) 条件下的凝胶强度分别为 53.46、61.46、57.16、58.62 g, 当  $H_2O_2$  浓度达到 60 mmol/L 时, 凝胶强度下降至 47.28、54.05、49.20、50.68 g, 与未氧化的相比, 凝胶强度下降了 11% 左右。在后面的相互作用力的测定中, 随着  $H_2O_2$  浓度的增加, 疏水相互作用力显著增加, 使得 MP 与水的结合能力下降, 使得 MP 凝胶的形成受到抑制。加热后氧化导致 MP 容易形成球状聚集体, 这时形成的凝胶结构粗糙无序, 空隙分布不均匀, 致密性下降 (可见电镜观察结果)。在 MP 凝胶样品中, pH 值为 6.0 时凝胶强度最大, pH 值为 5.0 时凝胶强度最小, 但当 pH 值进一步增加到 8.0 时, 蛋白形成的凝胶强度降低。但此结果与倪娜等<sup>[14]</sup>对羊肉 MP 研究的结果相反, 她们的研究结果显示羊肉 MP 凝胶在 pH 值 6 时质构最差, pH 值 7.5 时质构、持水性最好, 这种差距可能是由于原料肉、体系条件的不同导致的。

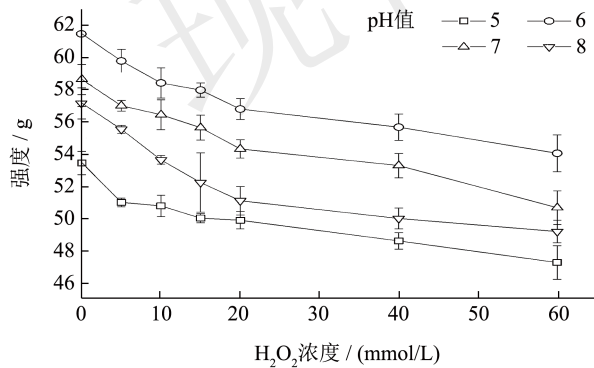


图 2 不同 pH 值下不同  $H_2O_2$  浓度对 MP 凝胶质构的影响  
Fig.2 Effect of different  $H_2O_2$  concentration on texture of MP gel at different pH values

## 2.3 持水性

持水性可以反应蛋白凝胶的细腻程度, 是热诱导蛋白凝胶的重要功能特性之一<sup>[15]</sup>。如图 3, 在同一 pH 值条件下, 随着  $H_2O_2$  浓度的增加, 凝胶持水

性显著下降 ( $P < 0.05$ ), 与未氧化的相比, 当  $H_2O_2$  浓度达到 60 mmol/L 时, 持水性下降了 10% 左右。当蛋白被氧化后, 蛋白的分子结构和构象发生改变, 使得 MP 在凝胶过程中的有序聚集受到影响, 导致凝胶三维网状结构受到影响, 凝胶结构疏松, 孔隙变大, 使得持水性降低, 此外 MP 中氨基酸残基的修饰导致凝胶与水之间氢键作用的破坏也可能导致 MP 凝胶的失水<sup>[16]</sup>。当处于不同 pH 值远离等电点时, 蛋白带有静电荷, 凝胶持水性明显提高。pH 值为 8.0 时蛋白持水性最好, pH 值为 5.0 时持水性最差, 随着 pH 值远离 pI, 蛋白质表面电荷增多, 使得 MP 具有更好的溶解性和流动性, 氧化对凝胶结构影响较低, 同时周围更多水通过氢键结合到暴露的蛋白质位点上, 凝胶持水性增强<sup>[17]</sup>。

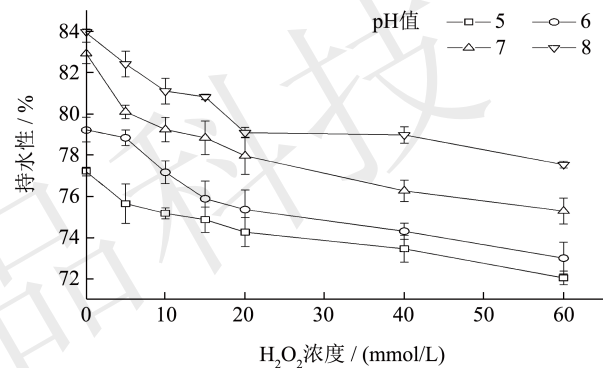


图 3 不同 pH 值下不同  $H_2O_2$  浓度对 MP 凝胶持水性的影响  
Fig.3 Effect of different  $H_2O_2$  concentration on MP gel water retention at different pH values

## 2.4 流变学特性

$H_2O_2$  浓度对牦牛肉 MP 凝胶流变性质的影响如图 4。pH 值在 6.0、7.0、8.0 时, MP 凝胶储能能量 ( $G'$ ) 主要经历了升、降、升三个阶段, 在凝胶形成区 ( $52\text{ }^\circ\text{C}$  之前) 的初始阶段  $G'$  较为稳定, 随着温度的升高,  $G'$  开始升高在  $50\text{ }^\circ\text{C}$  左右出现第一个峰值, 此时肌球蛋白头部发生交联聚合, 蛋白凝胶开始形成; 此后 MP 凝胶  $G'$  开始降低并在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  左右到达最低点, 此时凝胶处于凝胶减弱区 ( $52\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ ), 肌球蛋白尾部发生解螺旋, 网状结构遭到破坏, 增强了蛋白的流动性<sup>[18]</sup>;  $60\text{ }^\circ\text{C}$  之后  $G'$  开始增加在  $75\text{ }^\circ\text{C}$  后开始趋于稳定 ( $57\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$  凝胶增强区), 在此阶段肌球蛋白完全变性, 形成凝胶的一些主要作用力交联加强, 形成坚硬并且不可逆的蛋白凝胶, 同时随着  $H_2O_2$  浓度的增加, 出现第一个峰值的温度位置逐渐变小。pH 值为 5.0 时, 与其他 pH 值组相比, 初始和终止的  $G'$  都相对较

低，曲线比较平缓，没有明显的峰值出现，这可能是由于在当 pH 值接近等点时，分子间相互作用力比较低，疏水性较强使得形成的凝胶较为脆弱。由图 4 可知当 pH 值为 6.0 时  $G'$  最高，当其  $H_2O_2$  浓度为 5 mmol/L 时其  $G'$  与 pH 值为 7.0 未氧化组类似。

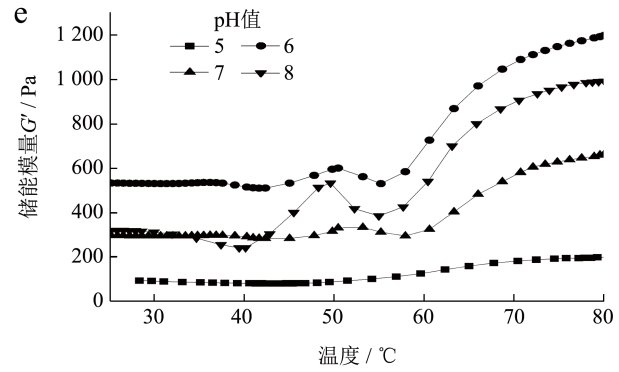
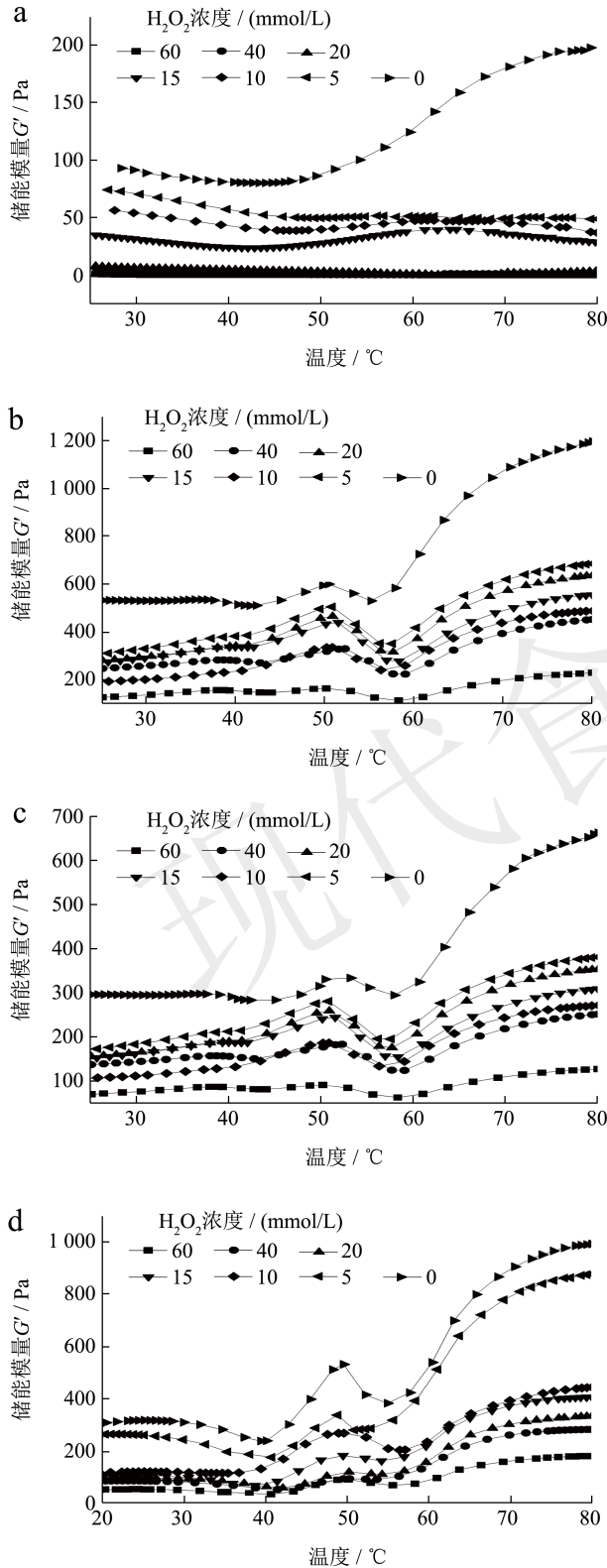


图 4 不同 pH 值下不同  $H_2O_2$  浓度对 MP 凝胶流变性质的影响  
Fig.4 Effect of different  $H_2O_2$  concentration on rheological properties of MP gel at different pH values

注:(a)pH 值 5;(b)pH 值 6;(c)pH 值 7;(d)pH 值 8.

### 2.5 相互作用力

蛋白凝胶三维结构的稳定与化学作用力紧密相关，需要疏水相互作用、氢键、二硫键、离子键等多种作用力的共同作用<sup>[19]</sup>。从图 5 可以看出维持牦牛肉 MP 凝胶的主要作用力是以疏水相互作用为主，其次是二硫键、氢键和离子键。随着  $H_2O_2$  浓度的增加，离子键、氢键含量显著下降 ( $P < 0.05$ )，二硫键、疏水相互作用显著增加。这主要是由于  $\cdot OH$  氧化蛋白诱导氨基酸侧链基团暴露，使得蛋白疏水性增加，导致疏水相互作用增强 ( $P < 0.05$ )，带电基团被氧化后带电性质变化，或者可电离基团在氧化过程中发生了化学反应，比如 Lys 的氨基，这都导致了离子键的降低，同时氧化导致的二级结构的改变使得氢键作用力被削弱<sup>[20]</sup>。随着  $H_2O_2$  浓度的加深，半胱氨酸侧链基团巯基会氧化形成二硫键，使得蛋白质分子间发生交联聚集<sup>[21]</sup>，二硫键含量增加。而在不同 pH 值条件下时，当 pH 值为 5.0，由于蛋白处于 pI 附近，蛋白分子所带正负电荷数目基本相等，MP 表面电荷减少，蛋白之间各种作用力相比其它 pH 值组都较低，导致大量蛋白聚集靠拢，氧化让蛋白质在未形成凝胶之前就大量交联，氧化的蛋白形成的凝胶结构粗糙无序，凝胶空隙分布不均，同时蛋白之间的其他相互作用力也最低，维持凝胶结构的能力较弱，凝胶致密性较低，保水性较低。随着 pH 值偏离等电点 (pH 值为 6.0)，蛋白之间各种相互作用力增加较大，分子间疏水相互作用、氢键、离子键、二硫键与其它 pH 组相比含量最高，所带电荷数目最多，这说明 pH 值 6.0 时 MP 氧化对凝胶三维结构的影响相比其它 pH 组较弱。但当 pH 值更进一步

增加时, 各种作用力含量却随之降低, 这可能是由于随着 pH 值进一步远离等电点, 蛋白表面电荷进一步增加, 静电斥力使得蛋白分子间距离增大, 同时蛋白的水合程度增加, 使得蛋白之间相互作用降低。

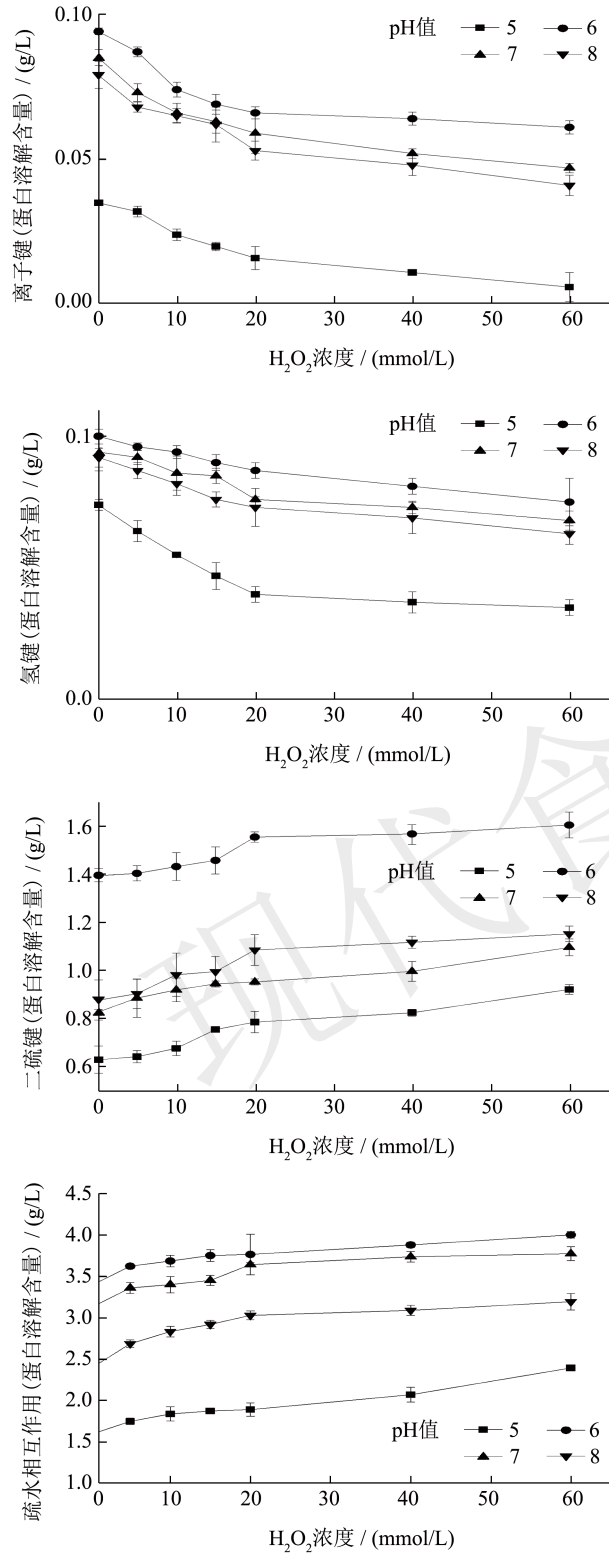


图5 不同 pH 值下不同  $H_2O_2$  浓度对 MP 凝胶相互作用力的影响  
Fig.5 Influence of different  $H_2O_2$  concentration on MP gel interaction at different pH values

## 2.6 凝胶微观结构

在上述指标的测定中, pH 值为 5.0 时蛋白凝胶的持水性最差, 硬度最低, pH 值为 6.0 时的凝胶硬度最好, pH 值为 8.0 时蛋白凝胶持水性最好, 因此扫描电镜主要观察这三个典型 pH 值下蛋白氧化 (5 mmol/L、60 mmol/L) 样品的微观结构。

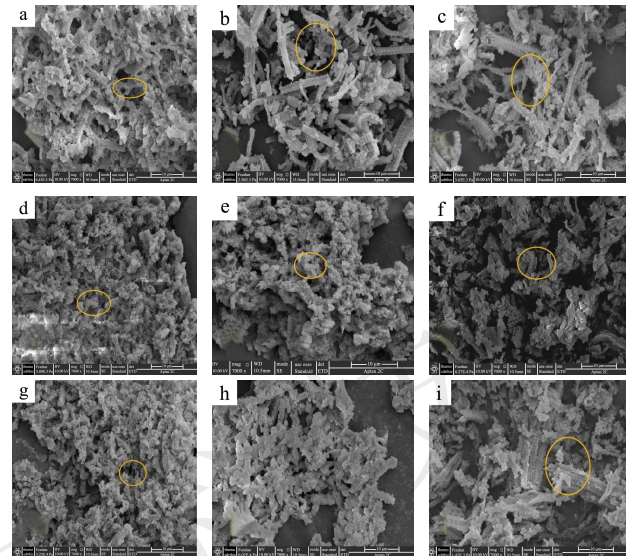


图6 典型 pH 值 (5.0、6.0、8.0) 下不同  $H_2O_2$  浓度蛋白凝胶微观结构

Fig.6 Microstructure of protein gel with different  $H_2O_2$  concentrations at typical pH values (5.0, 6.0, 8.0)

注: a-c 表示在 pH 值 5 时不同  $H_2O_2$  浓度凝胶微观结构, 分别为 0、5、60 mmol/L; d-f 表示在 pH 值 6 时不同  $H_2O_2$  浓度凝胶微观结构, 分别为 0、5、60 mmol/L; g-i 表示在 pH 值 8 时不同  $H_2O_2$  浓度凝胶微观结构, 分别为 0、5、60 mmol/L。

凝胶的三维网络结构是决定凝胶密度和凝胶强度的重要因素。图 6 表示了在不同 pH 值下不同  $H_2O_2$  浓度对蛋白凝胶三维结构的影响。pH 值为 5 时, MP 孔隙较大且分布不均匀, 同时它有明显的团块状、棒状聚集体, pH 值为 6.0 和 8.0 时, 凝胶网络结构呈现出更加有序的状态。凝胶孔隙多为多孔状, 孔径小, 且分布均匀、细碎。同时随着  $H_2O_2$  浓度的增加, MP 凝胶致密性下降, 网状结构粗糙, 空隙分布不均匀, 随着  $H_2O_2$  浓度进一步增加, 凝胶网状结构破坏的更加严重。氧化使得蛋白质分子间引力和斥力受到影响, 导致形成凝胶的主要作用力发生改变, 影响了凝胶形成过程中的分子交联。肌原纤维蛋白凝胶中微观结构的形成取决于蛋白质聚集和展开的相对速度, 聚集速度慢, 有利于蛋白分子充分变性展开, 形成高伸展性的直链分子, 再缓慢缔合成线状聚集体, 形成的凝胶微观结构均匀有

序<sup>[22]</sup>, 如果球状蛋白质聚集速度很快, 大于蛋白质展开速度, 如氧化后的蛋白在还未充分变性展开前就已经在分子之间发生了交联聚集, 缔合成球状聚集体, 这样形成的凝胶结构粗糙无序。

### 3 结论

蛋白氧化对牦牛肉 MP 凝胶特性有显著负面影响 ( $P<0.05$ ), 在不同 pH 值下, 随着  $H_2O_2$  含量的增加, 蛋白凝胶白度、持水、质构显著降低 ( $P<0.05$ )。pH 值为 5.0 时氧化对凝胶特性影响最为明显, 蛋白凝胶持水最低、质构强度最差, 凝胶结构松散、无序。pH 值为 6.0 时氧化对凝胶影响较弱, 蛋白凝胶质构强度最大, 三维结构有序、孔径小且均匀分布。pH 值为 8.0 时蛋白氧化后形成的凝胶持水性最好, 三维结构与 pH 值为 6.0 组相比略有松散。相互作用力研究表明静电相互作用力和二硫键是维持 MP 凝胶的主要作用力, 随着  $H_2O_2$  含量的增加, 离子键、氢键含量下降, 静电相互作用力和二硫键含量增加。实验结果表明不同 pH 值条件下, 蛋白氧化对牦牛肉 MP 凝胶都产生了不利影响, 但 pH 值为 6.0 时 MP 氧化对凝胶特性的负面影响程度最低。

### 参考文献

- [1] DU X, ZHAO M, PAN N, et al. Tracking aggregation behaviour and gel properties induced by structural alterations in myofibrillar protein in mirror carp (*Cyprinus carpio*) under the synergistic effects of pH and heating [J]. Food Chemistry, 2021, 362: 130222.
- [2] BAO Y, BOEREN S, ERTBJERG P. Myofibrillar protein oxidation affects filament charges, aggregation and water-holding [J]. Meat Science, 2018, 135: 102-108.
- [3] ZHANG B, FANG C D, HAO G, et al. Effect of kappa-carrageenan oligosaccharides on myofibrillar protein oxidation in peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during long-term frozen storage [J]. Food Chemistry, 2018, 245: 254-261.
- [4] DONKEUN P, YOULING L X. Oxidative modification of amino acids in porcine myofibrillar protein isolates exposed to three oxidizing systems [J]. Food Chemistry, 2006, 103(2): 607-616.
- [5] XIONG Y L, BLANCHARD S P, OIZUMI T, et al. Hydroxyl radical and ferryl-generating systems promote gel network formation of myofibrillar protein [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(2): C215-C221.
- [6] 陆剑锋, 邵明栓, 林琳, 等. 卡拉胶和超高压对鱼糜凝胶性质的影响[J]. 农业机械学报, 2011, 42(12): 164-170.
- [7] 王洪晶. 脂肪氧合酶对大豆分离蛋白聚集及凝胶性质影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [8] DELLES R M, XIONG Y L. The effect of protein oxidation on hydration and water-binding in pork packaged in an oxygen-enriched atmosphere [J]. Meat Science, 2014, 97(2): 181-188.
- [9] 冯美琴, 刘雯燕, 孙健, 等. 不同 NaCl 浓度条件下亚麻籽胶对肌原纤维蛋白凝胶作用力及乳化特性的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(22): 26-31.
- [10] HAN M, ZHANG Y J, XU X L, et al. Effect of microbial transglutaminase on NMR relaxometry and microstructure of pork myofibrillar protein gel [J]. European Food Research and Technology, 2009, 228(4): 665-670.
- [11] MISRA N N, PATIL S, MOISEEV T, et al. Corrigendum to "In-package atmospheric pressure cold plasma treatment of strawberries" [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 161: 95.
- [12] 李长乐. 不同处理方式对鲤鱼肌原纤维蛋白性质与结构的影响[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
- [13] DIAO X Q, GUAN H N, ZHAO X X, et al. Physicochemical and structural properties of composite gels prepared with myofibrillar protein and lard diacylglycerols [J]. Meat Science, 2016, 121: 333-341.
- [14] 倪娜, 王振宇, 韩志慧, 等. pH 对羔羊背最长肌肌原纤维蛋白热诱导凝胶的影响[J]. 中国农业科学, 2013, 46(17): 3680-3687.
- [15] ZHANG Z Y, YANG Y L, TANG X Z, et al. Chemical forces and water holding capacity study of heat-induced myofibrillar protein gel as affected by high pressure [J]. Food Chemistry, 2015, 188: 111-118.
- [16] LI X, LIU C, WANG J, et al. Effect of hydroxyl radicals on biochemical and functional characteristics of myofibrillar protein from large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. Journal of Food Biochemistry, 2020, 44(1): e13084.
- [17] ZHENG S, CHEN X, WU J, et al. Effect of pH on gelling properties of myofibrillar protein in large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2019, 13(2): 264-268.
- [18] NAOYUKI M, TOMOHITO I, MAKOTO I. Heat-induced gelation of myosin prepared from different types of porcine muscles and effects of actin on those [J]. Hokkaido Journal of Livestock and Grassland Science, 2019, 5(1): 17-22.
- [19] 王静宇, 杨玉玲, 康大成, 等. 超声波对肌原纤维蛋白热诱导凝胶化学作用力与保水性的影响[J]. 中国农业科学, 2017, 50(12): 2349-2358.
- [20] 陈雪珂. 肌球蛋白凝胶化过程中与迷迭香酸的互作机制及其对蛋白理化特性的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2019.
- [21] XIA M, CHEN Y, GUO J, et al. Effects of oxidative modification on textural properties and gel structure of pork myofibrillar proteins [J]. Food Research International, 2019, 121: 678-683.
- [22] ZHANG Z Y, JOE M R, ZHOU P, et al. Effects of high intensity ultrasound modification on physicochemical property and water in myofibrillar protein gel [J]. Ultrasonics - Sonochemistry, 2017, 34: 960-967.