



肉中添加多聚磷酸盐的研究进展

靳红果, 彭增起

(南京农业大学 农业部农畜产品加工与质量控制重点开放实验室, 江苏 南京 210095)

摘要: 多聚磷酸盐是世界各国广泛应用的食品添加剂, 是肉制品加工中不可缺少的添加剂, 如焦磷酸盐、聚磷酸盐和偏磷酸盐等。磷酸盐在改善肉品的品质中的作用很多。利用先进的³¹P NMR 技术可以对添加到肉中的多聚磷酸盐水解过程进行动态监测, 为弄清多聚磷酸盐在肉中的作用原理提供依据。另外本文还介绍了多聚磷酸盐与肌肉蛋白质的相互作用。

关键词: 磷酸盐; 水解; 作用机制

A Review of Addition of Phosphates in Food Muscle Induction

JIN Hongguo, PENG Zengqi

(Key Laboratory of Agricultural and Animal Products Processing and Quality Control, Ministry of Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Several commercially phosphates as indispensable food additives in food processing is widely used to enhance the quality of muscle foods, in the world, such as tetrasodium pyrophosphate, sodium tripolyphosphate and glass phosphate. Phosphate as a quality booster have many functions in meat processing. Dynamic monitoring of hydrolysis phosphates were studied by means of ³¹P NMR, to provide evidence for mechanism of phosphates additive in meat. The author also introduce interaction between phosphates and proteins.

Key words: phosphates; hydrolysis; action mechanism

中图分类号: TS251.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-8123(2009)01-0074-04

0 引言

磷酸盐是食品添加剂中用途最广泛、用量较大一种品质改良剂。在肉、禽制品的加工过程更是不可缺少, 应用最为广泛的多聚磷酸盐为焦磷酸盐、三聚磷酸盐和六偏磷酸盐等, 主要以复合的形式使用。对于多聚磷酸盐的作用, 国内外科学家都进行了大量研究, 多集中于添加多聚磷酸盐后肌肉功能特性或肉制品的变化, 如 pH、保水性、超微结构、出品率等。多对聚磷酸盐在肉中发挥作用过程自身的变化研究较少, 结论也不大一致。

1 多聚磷酸盐的在及肉制品加工中的功能特性

添加到肉制品中的多聚磷酸盐可以减少肉中

原汁流失, 增加肉制品的持水性, 提高产品得率, 改善肉制品的质构, 即改进肉品的感官质量和理化特性, 同时还可以降低产品的成本。多聚磷酸盐在畜产品加工中的主要作用为: 提高肌肉的保水性, 改善产品的嫩度, 提高了成品率^[1-3]; 改善肉制品的粘结性和一些制品的切片性能^[3-5]; 调节肉制品的 pH 值在最适合蛋白质膨润的范围并使产品产生比较的颜色^[6-7]; 提高乳化性能、增进乳化稳定性^[8-9]; 螯合金属阳离子, 延缓肉制品加工中的氧化反应, 能有效降低产品的酸败速度, 延长制品的货架期^[10-12]; 还能降低肌肉在冷冻贮藏过程中的汁液流失, 减小蒸煮损失等作用。

收稿日期: 2008-12-02

2 添加到肉中多聚磷酸盐的水解研究进展

传统的对磷酸盐分析方法不但繁琐复杂,如钼蓝比色法、纸层析法、纤维素薄层层析法等,而且这些方法的化学分析过程的局限性,很难实现对磷酸盐的动态监测。从20世纪80年代以来先后有国内外的研究学者采用 ^{31}P NMR技术对添加到肉中的多聚磷酸盐水解过程进行动态研究。采用 ^{31}P NMR技术可以较快地、无损地区别和量化肌肉组织中的有机和无机磷酸盐,可以直接测定和分析添加到肌肉中多种磷酸盐所发生的变化和变化程度。

P O'Neil和Richards (1978)^[17]首次利用NMR对冷冻和新鲜的整只鸡中的多聚磷酸盐进行了定性测定,冷冻鸡前期处理加入了EDTA- Na_2 酶的抑制剂,储存六个月后测定,冻鸡肉和鲜鸡肉中的多聚磷酸盐比较发现,冻鸡中磷酸盐只水解了一小部分。虽然实验还存在较多的缺点,但是证明了多聚磷酸盐的水解有肌肉内源酶的作用。Douglass等(1979)^[18]利用NMR检测到冻藏43个月的鸡肉中三聚磷酸盐的水解产物Pi,认为STPP的水解是由于肌肉中焦磷酸酶和三聚磷酸酶的作用。

随着核磁共振检测设备的改进,Belton (1987)等^[19]利用 ^{31}P NMR研究了碎鸡肉中添加的多聚磷酸盐水解过程,三聚磷酸盐和焦磷酸盐的半衰期在10min到70min。在鸡胸肉中添加三聚磷酸盐后90min,三聚磷酸盐完全水解为正磷酸盐。焦磷酸盐消失的速度由三聚磷酸盐形成焦磷酸盐的速度所控制。同时还可以观测到宰后肌肉中三磷酸腺苷的变化。

Rongrong Li (2001)采用 ^{31}P NMR技术研究了肉品加工中常用到的几种多聚磷酸盐在鸡胸肉中的水解过程,经检测发现TSPP和TKPP在肌肉中的水解最快,TSPP和TKPP完全水解需要1.25h。STPP需要3.25h,DSPP在5.75h内才能完全水解^[20]。

高瑞昌(2004)等利用 ^{31}P NMR观测到三聚磷酸盐在鸡腿肉中水解成焦磷酸和单磷酸,生成的焦磷酸进一步水解成单磷酸,三聚磷酸盐水解的速度大于焦磷酸盐水解的速度^[21]。

彭增起(2005)等用 ^{31}P 核磁共振技术(NMR)研究了添加到鸡腿肉和鸡胸肉中的焦磷酸四钠(TSPP)、焦磷酸二氢二钠(DSPP)、三聚磷酸钠(STPP)和六偏磷酸钠(HMP)的水解变化^[22-23]。 ^{31}P 核磁共振技术分析结果表明,TSPP、DSPP、STPP和HMP在鸡腿肉和胸肉中均发生水解。TSPP和DSPP水解成正磷酸钠,STPP水解成焦磷酸钠和正磷酸钠,生成的焦磷酸钠又被水解成正磷酸钠。鸡腿肉中DSPP的水解速度比TSPP慢得多,10h时DSPP相对含量仍

然为0.62,TSPP相对含量仅为0.21。STPP在10h时水解完全,而此时水解产生的焦磷酸钠的相对含量高达0.49。在鸡胸肉中TSPP在10h内完全水解为正磷酸盐。DSPP水解较慢,10h后仍占核磁共振总可测磷的40%。STPP在10h时已经完全水解为焦磷酸盐和正磷酸盐,10h之后由三聚磷酸钠产生的焦磷酸盐继续水解。HMP在鸡腿肉中和鸡胸肉中都比较稳定,没有焦磷酸盐存在。HMP的研究结果与Rongrong Li等人的研究结果一致,但是TSPP、DSPP、STPP最终水解完全与Rongrong Li等其他人的研究结果相差较大。

在磷酸盐的水解过程中均伴随着pH以及焦磷酸盐和单体磷位移的变化,研究发现Pi的化学位移对环境的pH是敏感的。Rongrong Li等人观察了磷酸盐腌制液和添加到肉中各种磷酸盐所引起的pH的波动。基于焦磷酸盐的化学位移,肉的pH随着时间的延长而增加。加工上所用的碱性磷酸盐影响肉制品的质构和物理特性其中的一个重要途径就是改变肌肉环境的pH。

试验中不同多聚磷酸盐的水解速度的差异,原因可能是所用物种不同,可能由物种的个体、年龄等的差异所引起的磷酸盐的水解速度、化学位移的不同,即使是同一物种不同部位磷酸盐的水解速度也有很大区别。肌肉中多聚磷酸盐的水解与肌肉中磷酸盐的内源水解酶有关,当然也存在一些非酶水解途径。不同物种与同一物种不同部位的磷酸盐水解酶的活性高低不同,至今没有见到关于比较磷酸酶活性差异方面的报道。另一方面肉样的不同处理也会造成这些差别,比如Rongrong Li通过鸡胸肉的滚揉腌制处理,经过滚揉作用,可能会破坏肌肉细胞膜同时会增加多聚磷酸盐和多聚磷酸酶的接触几率,使更多的多聚磷酸盐在多聚磷酸酶的作用下水解,而彭增起等则是直接利用肌肉匀浆物。样品的处理导致多聚磷酸盐的分散力度和多聚磷酸盐在肌肉组织中的渗透能力的不同。在加工过程磷酸盐的水解主要是水解酶的作用,也发生部分非酶水解,但其水解程度远低于酶解程度。

多聚磷酸盐在极酸性条件下也能发生水解现象Pi,但这种水解速度相当缓慢。所有研究均认为长链的多聚磷酸盐(如六偏磷酸盐)在肌肉中很难被降解,可能肌肉中缺乏水解长链磷酸盐的酶。另外肉中是否添加的氯化钠或氯化钾对磷酸盐的水解也有一定影响。Belton(1987)研究发现NaCl能加速碎鸡肉中三聚磷酸盐的水解,而降低焦磷酸盐的水解。推测NaCl可能提高碎鸡肉中的三聚磷酸盐

水解酶的活性,而降低了焦磷酸水解酶的活性^[19]。KCl与NaCl的影响相似^[26-27]。

3 多聚磷酸盐与蛋白功能特性的关系

磷酸盐通过该改变肉的pH、提高肉系统的离子强度、络合金属离子、解离肌动球蛋白、解聚肌球蛋白等方面在肉类加工中起作用。

国外的一些研究人员将多聚磷酸盐分为两类,一类是低分子量的,如焦磷酸盐和三聚磷酸盐,它们在高盐浓度和二价阳离子存在的条件下,可以作用于肌动球蛋白,引起肌动球蛋白的解离。另外一种就是高度聚合的多聚磷酸盐,如六偏磷酸盐,它们发挥作用的原理是直接和肌动球蛋白结合,但是在高盐浓度和二价阳离子存在的条件下,这种结合反而会受到抑制。因此,第一类磷酸盐在肉类加工中扮演很重要的角色。

Fukazawa (1961)^[28]报道,在香肠的加工中,蛋白中肌球蛋白的含量多少影响产品粘结能力。利用完整地蛋白纤维与利用肌动蛋白、肌球蛋白制作香肠有一定差别。Fukazawa (1961)^[29]采用0.6M NaCl Weber-Edsall solution溶液提取得到肌动球蛋白溶液,研究表明磷酸盐促进肌肉中蛋白的提取,在蛋白溶液中添加PP和MgCl₂与未添加PP和MgCl₂的对照组相比上清液中的蛋白含量明显增加,这是因为肌动球蛋白被解离为肌球蛋白与肌动蛋白,而肌球蛋白与肌动球蛋白相比更容易在低离子强度下溶解。说明多聚磷酸盐弱化了肌动球蛋白中的肌球蛋白与肌动蛋白之间的连接作用,导致了肌球蛋白与肌动蛋白自由体的形成。

Yasui^[30]等观察了多聚磷酸盐和肌动球蛋白之间的特异性反应,从肌原纤维中提取肌动球蛋白,然后测定该正磷酸盐的释放速率,以及蛋白溶液的粘度的变化。研究发现,只有焦磷酸盐能引起肌动球蛋白大小和形状的改变。三聚磷酸盐只有被肌动球蛋白上的三聚磷酸酶水解成磷酸盐二聚体的形式在高离子强度下才能发挥作用。肌球蛋白在高盐溶液中TTPase的活性要比ATPase的活性低。六偏磷酸盐对肌动球蛋白溶液的黏度没有任何影响,在0.6M的KCl和0.5mM的MgCl₂蛋白溶液中添加焦磷酸盐后,出现了一种比肌动球蛋白更易溶解的片段,Yasui等推测这种片段由肌动球蛋白解离为肌球蛋白和肌动蛋白而产生的。多聚磷酸盐发挥保水性的原因可能是多聚磷酸盐与肌动球蛋白发生特异性作用从而提高了肌球蛋白的溶解性使得产品的保水性增加。

Ishioroshi (1979)^[31]等指出在0.6M KCl提取的肌动球蛋白溶液中添加PP,PP可以引起肌动球蛋白的构象发生改变,使肌动球蛋白解离为肌球蛋白和肌动蛋白,该溶液的粘度被降低。添加TPP和HMP之后,肌动球蛋白溶液的粘度呈下降趋势。添加TPP溶液的粘度最终下降到与添加PP溶液粘度的最低水平,之后就不再变化。

盐水肉食美国鲜肉零售市场上的主打产品,Xiong(2005)^[32]研究了盐水中主要成分-磷酸盐-在提高保水性的物理化学过程,结果指出,焦磷酸盐和三聚磷酸盐可使肌原纤维发生横向膨胀,同时可从肌节A-带两端提取肌球蛋白。可能正是这些结构和生化变化使肌肉纤维发生横向膨胀,从而提高了肉吸收和固定水分的能力。这些关于磷酸盐和蛋白质分子的相互作用,从微观或分子角度揭示了磷酸盐提高保水性的作用机理。主要是添加的磷酸盐改变了肌肉蛋白分子的大小、形状、提高溶解性以及弱化肌动球蛋白分子之间的作用或解离肌动球蛋白分子成肌球蛋白和肌动蛋白。

4 结论

食品加工中常常使用磷酸盐的混合物,复合磷酸盐的研究与开发日益成为磷酸盐类食品添加剂开发和应用的发展方向。但是磷酸盐的作用机制尚不太清楚。科学家们对多聚磷酸盐在肉中的水解变化和在肉中的作用机制进行了大量研究,但是关于多聚磷酸盐在肉中的水解速度、多聚磷酸盐水解酶等方面的研究结论存在诸多不一致,关于多聚磷酸盐在肉中的水解变化与肌肉蛋白质功能特性的动态研究,国内更是鲜见报道。肌肉内生化微环境对磷酸盐水解所产生的影响及其影响程度不清楚,磷酸盐水解速度的调控及不同磷酸盐分子存在形式的控制机制没有建立。结合肉制品的生化特性对磷酸盐进行进一步的深入研究,使磷酸盐在使用中很好地发挥效用,开发出更高效提高肉制品的保水性和质构等特性的磷酸盐产品或者磷酸盐的替代物。

参考文献

- [1] Batista I, Vidal I, Lourenco H, et al. Tenderisation of the dog cockle (*Glycymeris glycymeris*) meat by polyphosphates [J]. European Food Research & Technology, 1999, 210 (1): 31-33.
- [2] 沈月新,等.提高冷冻鱼片质量的研究[J].上海水产大学学报,1996,5(3):177-181.

- [3] Xiong Y L, Kupski D R. Time-dependent marinade absorption and retention, cooking yield, and palatability of chicken filets marinated in various phosphate solutions[J]. Poultry Science, 1999, 78 (7): 1053-1059.
- [4] Moiseev I V, Cornforth D P. Sodium hydroxide and sodium tripolyphosphate effects on bind strength and sensory characteristics of restructured beef rolls [J]. Meat Science, 1997, 45(1): 53-60.
- [5] Zawadzka K, Klossowska B. Effect of the addition of phosphate preparations on the binding of model meat product [J]. Żywnosc, 2002, 9(4): 41-51.
- [6] Shults G W, Russell D R, Wierbichi E. Effect of condensed phosphates of pH, swelling and water-holding capacity of beef [J]. Food Science, 1972, 37: 860-864.
- [7] Baublits R T et al. 2005a. Effect of enhancement with varying phosphate types and concentrations, at two different pump rates on beef biceps femoris instrumental color characteristics. Meat Science, 71, 264-276.
- [8] Keeton J T. Effects of fat and NaCl/phosphate levels on the chemical and sensory properties of pork patties [J]. Food Science, 1983, 48: 878-881, 885.
- [9] Cho S H, Rhee K S. Lipid oxidation in mutton: species-related and warmed-over flavors[J]. Food Lipids, 1997, 4 (4): 283-293.
- [10] Poyrazoglu O, Ertas A H. Effect of sodium tripolyphosphate on some physical, chemical and sensorial properties of hamburgers [J]. Turkish Journal Agriculture. Forestry, 1997, 21(3): 289-293.
- [11] Young L L, Lyon C E. Effects of rigor state and addition of polyphosphate on the color of cooked turkey meat [J]. Poultry Science, 1994, 73(7): 1149-1152.
- [12] 李敬民. 磷酸盐在海产品加工中的应用[J]. 中国食品, 2000, 14 : 46-47 .
- [13] Prabhakara R K, Narahari D. Effect of polyphosphate treatment of quail carcasses on drip volume and composition [J]. Indian Veterinary Journal, 1990, 67(6): 537-541.
- [14] Lu X W. The impact of polyphosphates on the water retention of fresh fillets and frozen cod minces [J]. Dissertation Abstracts International, 1996, 56 (8): 1995.
- [15] Sutton A H, Ogilvie J M. Uptake of sodium and phosphorus, and weight changes in prerigor cod muscle dipped in sodium tripolyphosphate solutions[J]. Fish Research, 1967, 25(7): 1475-1484.
- [16] Hamm, R. 1960. Biochemistry of meat hydration. Advanc. Food. Res., 10, 35.
- [17] O'Neil I K, et al. Specific detection of polyphosphate in frozen chicken by combination of enzyme blocking and ^{31}P -FTNMR spectroscopy[J]. Chemistry Industry, 1978, 2: 65-67.
- [18] Douglass M, et al. Technical note: A study of the hydrolysis of polyphosphate additives in chicken flesh during frozen storage by ^{31}P -FTNMR spectroscopy[J]. Food Technology, 1979, 14(2): 193-197.
- [19] Belton P S et al. ^{31}P NMR studies of the hydrolysis of added phosphates in chicken meat[J]. Science and Food Agricultural, 1987, 40: 283-291.
- [20] Rong Rong Li, William L Kerr. ^{31}P NMR analysis of chicken breast meat vacuum tumbled with NaCl and various phosphates[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, (81): 576-582.
- [21] 高瑞昌, 等. 多聚磷酸盐在鸡腿肉中水解的 ^{31}P 核磁共振研究. 食品科学. 2004, 25: 71-74.
- [22] 彭增起, 等. 四种多聚磷酸钠在鸡胸肉中水解的核磁共振研究[J]. 食品科学, 2005, 26(8) 61-65.
- [23] 彭增起, 周光宏, 徐幸莲, 吴菊清. 用 ^{31}P 核磁共振研究鸡腿肉中四种多聚磷酸钠的水解[J]. 南京农业大学学报, 2005, 28(4): 10-13.
- [24] Reddy B. R. Hydrolytic and enzymatic breakdown of food grade condensed phosphates in white shrimp (*Penaeus setiferus*). Dissertation Abstracts International, B. 1988, 47(12): 4716.
- [25] Matsunaga A, Oozumi T, Yamamoto A, Kawasaki K. Degradation of polyphosphates during manufacture of surimi-based products. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries. 1990, 56(12): 2077-2082.
- [26] Shiro I, Ken-ichi A. Denaturation of actin in carp myosin B induced by polymerized phosphate in the presence of MgCl_2 . Nippon Suisan Gakkaishi. 1988a, 54(11): 2009-2017.
- [27] Shiro I, Ken-ichi A. Denaturation of carp myosin B induced by inorganic pyrophosphate in the presence of natural salt. Nippon Suisan Gakkaishi. 1988, 54(11): 2019-2027.
- [28] Fukazawa T et al. Effect of some protein on the binding quality of an experimental sausage[J]. Food Science, 1961, 26, 541-549.
- [29] Fukazawa T, Hashimoto Y, Yasui T. The relationship between the components of myofibrillar protein and their effect of various phosphates that influence the binding quality of sausage[J]. Food Science, 1961, 26: 550.
- [30] Tsutomu Yasui, et al. Specific Interaction of Inorganic Polyphosphates with Myosin B[J]. Agricultural and Food Chemistry, 1964, (12): 399-404.
- [31] Ishioroshi M, Samejima K, Yasui T. Heat-induced gelation of myosin: factors of pH and salt concentrations [J]. Food Science, 1979, 44, 1280-1284.
- [32] Xiong Y. L. Role of myofibrillar proteins in water-binding in brine-enhanced meats[J]. Food Research International, 2004, 38: 281-287.