

综述

可得然胶功能特性及在肉及肉制品中的应用进展

曹云刚¹, 胡春杰¹, 李远征¹, 陆瑞琪³, 杜东旭⁴,
卞忠明³, 黄峻榕¹, 张欢^{1*}, 袁方^{2,3*}(1. 陕西科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214122;
3. 江苏一鸣生物股份有限公司, 江苏 泰兴 225400; 4. 临沂金锣文瑞食品有限公司, 山东 临沂 276000)

摘要: 可得然胶是一种微生物胞外多糖, 因其良好的增稠、持水、凝胶以及成膜等性能, 近些年在肉类加工及保鲜领域得到了广泛的应用。该文综述了可得然胶的功能特性, 重点阐述了可得然胶对肉及肉制品品质特性的影响及其对肉品的品质提升机制, 最后总结了由可得然胶制备的不同类型可食性复合膜在肉类保鲜中的应用效果, 以为可得然胶在肉类加工和保鲜领域的广泛应用提供理论参考。

关键词: 可得然胶; 功能特性; 肉及肉制品; 品质; 保鲜

中图分类号: TS202.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 03-0491-08

Functional properties of curdlan and its application
progress in meat and meat productsCAO Yungang¹, HU Chunjie¹, LI Yuanzheng¹, LU Ruiqi³, DU Dongxu⁴,
BIAN Zhongming³, HUANG Junrong¹, ZHANG Huan^{1*}, YUAN Fang^{2,3*}(1. School of Food Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China;
2. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 3. Jiangsu Yiming Biological Technology Co., Ltd.,
Taixing 225400, Jiangsu, China; 4. Linyi Jinluo Win Ray Food Co., Ltd., Linyi 276000, Shandong, China)

Abstract: Curdlan, a kind of a microbial extracellular exopolysaccharide, has been widely applied in the field of meat processing and preservation due to its good thickening, water retention, gelation and film formation properties. Herein, the functional properties of curdlan was reviewed with emphasis on the influence of curdlan on the quality characteristics of meat and meat products as well as the improvement mechanism for the quality of meat products. Finally, the performance of different types of edible composite films prepared from curdlan in meat preservation was summarized to provide a theoretical reference for the wide application of curdlan in the processing and preservation of meat foods.

Key words: curdlan; functional properties; meat and meat products; quality; preservation

肉制品富含蛋白质、脂肪、维生素及矿物元素, 是人类膳食的重要组成部分。在传统肉制品加工过程中通常会使用多聚磷酸盐(保水剂)、硝酸盐/亚硝酸盐(发色剂)、苯甲酸/山梨酸及其盐类(防腐剂)等^[1]提升肉及肉制品的食用品质和防腐性能, 然而, 长期过量摄入这些化学合成食品添加剂会使人体健康受损^[2]。此外, 肉制品富含饱和脂肪酸和

胆固醇, 其长期摄入被认为与心脑血管等慢性疾病的发生有直接的关联。随着《“健康中国 2030”规划纲要》的实施以及人们健康观念的不断增强, 绿色健康肉制品必将受到社会和消费者越来越多的关注。因此, 开发适用于肉制品绿色制造的天然食品添加剂及脂肪替代物是肉品科学领域的重要研究课题。

收稿日期: 2023-04-23; 定用日期: 2023-07-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230337

基金项目: 陕西省自然科学基金面上项目(2023-JC-YB-146); 山东省企业技术创新项目(202261500511); 西安市科学技术局农业技术研发项目(22NYF057); 陕西科技大学 & 江苏一鸣生物股份有限公司“产学研”合作项目

作者简介: 曹云刚(1985—), 男, 副教授, E-mail: caoyungang@sust.edu.cn。联系人: 张欢(1992—), 女, 讲师, E-mail: zhanghuan123@sust.edu.cn; 袁方(1989—), 男, 硕士, E-mail: yf198919@foxmail.com。

可得然胶 (Cur), 又名热凝胶、凝结多糖, 是由微生物产生的, 以 β -1,3-糖苷键构成的水不溶性葡聚糖, 其水悬浮液在低温和高温下可形成 2 种结构不同的凝胶, 分别称为低凝固热可逆凝胶 (TRC) 和高凝固热不可逆凝胶 (TIRC) [3]。目前, 可得然胶因其良好的凝胶性、持水性、热稳定性以及抗冻性等性能, 作为一种新型绿色食品添加剂已经被广泛应用于冷冻食品、仿生食品、肉制品 (如熟肉制品、西式火腿、肉灌肠) 以及水产品 (如鱼糜制品) 等食品加工产业中, 年需求量高达 1 万 t 以上 [4]。在肉制品领域, 可得然胶作为肉品品质改良剂, 显著改善肉品的色泽、保水性、质构特性和热稳定性 [5], 同时作为脂肪替代物, 可得然胶可促进低脂肪肉制品的开发并赋予其良好的感官特性。此外, 可得然胶因良好的抑菌性和成膜特性, 可以制备成可食性薄膜和保鲜涂膜, 应用于多种肉及肉制品的防腐保鲜领域 [6]。

本文综述了可得然胶作为食品添加剂及其制备成抑菌膜在肉及肉制品中的应用研究进展, 概述了可得然胶的功能特性, 阐述了其对肉及肉制品品质 (色泽、保水性、质构) 的影响, 并通过揭示其对肉蛋白加工性能的影响, 进一步阐明其提升肉品品质的内在机制, 最后总结了由可得然胶制备的复合膜的抑菌特性及其在肉及肉制品中应用的保鲜效果, 以期可为可得然胶在肉类加工和保鲜领域的广泛应用提供一定的理论依据和参考。

1 可得然胶的功能特性

1.1 凝胶性

可得然胶不溶于水, 但可分散在冷水中, 经高速搅拌后更易形成均一的悬浮液, 其不同加热条件下可形成 2 种结构不同的凝胶, 因此也被称为“热凝胶” [7]。将可得然胶悬浮液加热到 55~65 °C, 再迅速降温至 40 °C, 会形成 TRC, 该凝胶性质不稳定, 复热后就会恢复原状; 当加热至 80 °C 或以上, 退火后可形成 TIRC, 其凝胶强度优于 TRC, 即使复热其形状也不会改变, 且随着温度的升高, 凝胶强度随之增加, 该高度胶体形式通常被应用在食品工业中 [8]。虽然目前对可得然胶热诱导凝胶的凝胶化机理尚存在争议, 但普遍认为与可得然胶三螺旋结构的构象变化密切相关。可得然胶三螺旋结构经加热解旋成单螺旋, 退火后在单螺旋占主导的情况下, 部分单螺旋复旋成三螺旋, 胶束间以氢键相连, 网络结构强度弱, 最终形成 TRC; 而 TIRC 形成机理不同于 TRC, 三螺旋结构高温解旋成单链后复旋形成大量三螺旋链, 胶束间疏水相互作用和氢键共

同作用形成的网络结构更紧密, 相应的凝胶强度也高于 TRC [9]。

1.2 乳化性

食品乳液是一种需要稳定剂来维持其稳定体系的分散体系, 在贮藏和运输过程中往往会因为失稳发生絮凝、聚结、沉降而破坏乳液的稳定。可得然胶作为一种良好的乳化剂和稳定剂, 对于稳定油水界面发挥着重要作用。可得然胶可以与油脂有效结合, 在油滴表面形成弹性层, 通过有效空间位阻和静电效应的形成, 避免油滴的聚集 [10], 形成稳定的乳液体系。值得注意的是, 可得然胶并不常作为食品乳液中的唯一功能组分, 往往和其他成分 (如酚酸、再生纤维素、玉米醇溶蛋白等) 共同使用, 形成更加稳定的乳液体系 [11-12]。

1.3 成膜性

可得然胶是一种天然的高分子膜材料 [13], 具有良好的成膜特性, 不溶于水、能加热成胶、可再生且具有生物降解性, 这些物理化学特性都极大地拓宽了可得然胶在食品包装膜上的应用。然而, 单一的可得然胶膜材料机械性能较差, 因此需要和其他物质 [14-15] 结合, 以制备性能更好的可得然胶混合膜。目前, 关于天然高分子多糖成膜机理的研究还较少。聚合物薄膜的形成包括 3 个阶段: 溶剂蒸发、弹性固体、完整薄膜 [16]。XIAO 等 [17] 利用流变仪和傅里叶变换红外光谱仪测定成膜过程中膜溶液流体力学特性和水分子与多糖分子间的氢键作用, 研究成膜机制。发现在干燥过程中, 单一多糖溶液随着水分蒸发的减少, 会促进多糖分子间的相互缠绕形成三维网络结构。此外, 通过二维红外光谱技术还发现, 多糖共混膜溶液干燥过程中始终涉及水分子与多糖分子中羟基和羧基之间氢键的变化。但无论如何, 整个成膜过程都是从自由水和网络水到水分子与多糖氢键形成的结合水的蒸发过程。

1.4 抗氧化性

可得然胶具有清除食品中自由基、抑制脂质氧化的能力。KISHK 等 [18] 研究发现, 可得然胶对自由基的清除能力高达 60%~90% (pH=3~7), 进一步将其应用于亚油酸酯乳液和向日葵油乳液体系中, 发现可得然胶对这 2 个乳化体系中的脂质氧化具有显著的抑制效果。此外, 经过化学改性的可得然胶仍具有很强的抗氧化活性。YAN 等 [19] 研究发现, 适度氧化的可得然胶作为一种水溶性衍生物, 具有明显的抗氧化活性, 与氧化 4、8 h 的可得然胶衍生物 Cur-4、Cur-8 相比, 氧化 24 h 的可得然胶衍生物 Cur-24 显示出更佳的抗氧化活性。RAFIGH 等 [20] 制备了不同相对分子质量 (简称分子量) 的羟乙基可

得然胶 (HeCDs) (图 1a), 通过测定其对 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH) 自由基、2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐 (ABTS) 自由基、 $\bullet\text{O}^{2-}$ 的清除能力、亚铁螯合能力和还原力, 发现 HeCDs 表现出剂量依赖性的良好抗氧化活性, 这使其有作为抗氧化剂在食品、生物医学、制药工业中具有广泛应用的潜力。CAI 等^[21]通过碱中和处理工艺制备了两种水溶性可得然胶产品(分别为有盐离子的 Cur 和无盐离子的 Cur-D), 然后又用化学方法分别制备了两种阿魏酸 (FA) 接枝 Cur 偶联物 (Cur-g-FA 和

Cur-D-g-FA) (图 1b), 最终研究发现, Cur-g-FA 和 Cur-D-g-FA 在体外表现出良好的自由基清除能力和抗氧化能力。孙玉姣等^[22]研究了硫酸化可得然胶 (图 1c) 对 DPPH 自由基、 $\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{O}^{2-}$ 的清除能力以及自身还原力的影响, 发现随着硫酸基团含量的增加, 可得然胶对 DPPH 自由基、 $\bullet\text{OH}$ 和 $\bullet\text{O}^{2-}$ 的清除能力也随之增加, 表现出增强的抗氧化能力。以上研究表明, 可得然胶及其改性后的衍生物均可以有效清除自由基, 表现出较强的抗氧化能力, 因而具有作为抗氧化剂在功能性食品中应用的潜力。

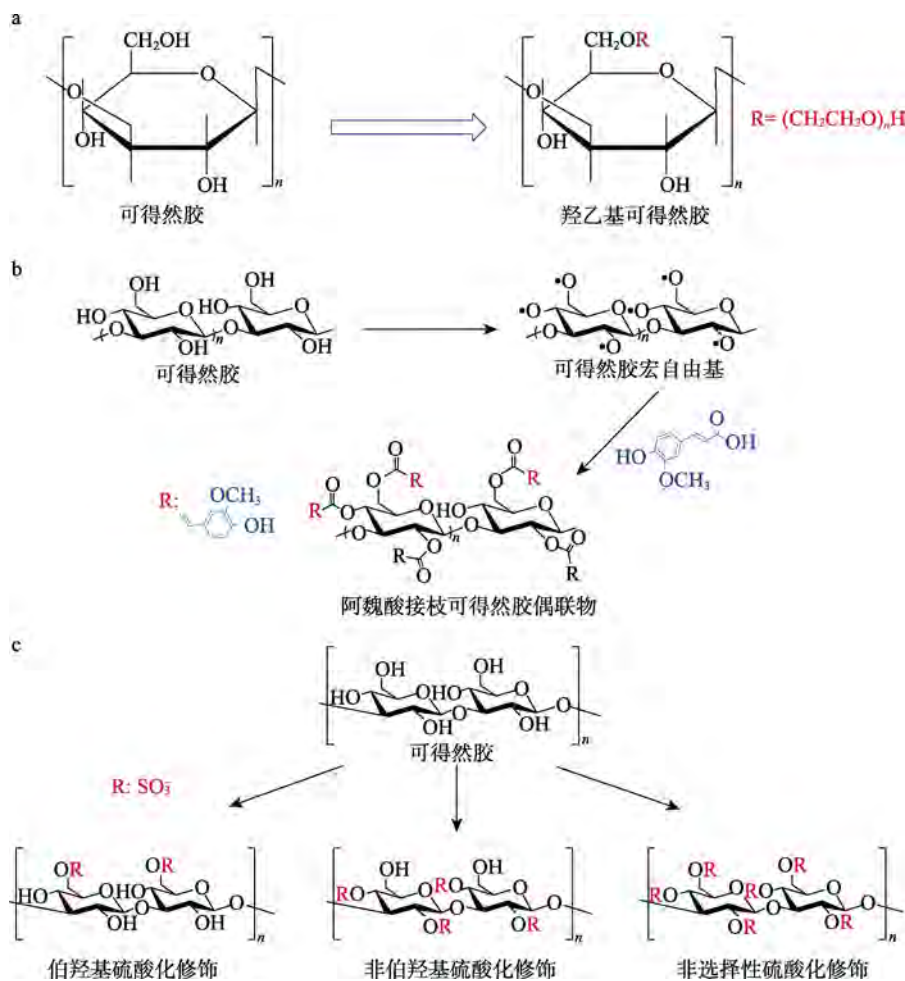


图 1 可得然胶的 3 种化学改性修饰路径^[20-22]

Fig. 1 Three chemical modification paths of curdian^[20-22]

2 可得然胶对肉及肉制品品质的影响及作用机制

2.1 可得然胶对肉及肉制品品质的影响

2.1.1 对色泽的影响

肉及肉制品的颜色是影响消费者购买欲望的重要感官指标, 其与肌红蛋白和血红蛋白含量、氧化还原状态以及细胞色素等密切相关。大量研究发现, 可得然胶具有改善肉制品色泽的效果。姜帅等^[23]发

现, 随着可得然胶添加量的增加, 香肠的亮度值 (L^*) 和黄度值 (b^*) 均显著增加 ($P < 0.05$), 而红度值 (a^*) 无显著变化 ($P > 0.05$)。HONG 等^[24]研究发现, 相同加水量条件下, 可得然胶的添加可以极显著提高法兰克福香肠的 L^* 。MANGOLIM 等^[25]的研究指出, 可得然胶本身的螺旋结构具有一定的旋光性, 其晶体结构中的大量氢键促使其结合更多水分, 故可达到提升产品亮度的效果。

2.1.2 对保水性的影响

保水性会显著影响肉的嫩度、颜色、营养等食

用品质,是评价肉制品品质的重要指标之一。蒸煮损失是评价保水性的关键指标,即蒸煮损失越小,保水性越好。大量研究表明,可得然胶可以显著提升肉制品的保水性,其添加量和预处理方式是影响肉制品保水性能的重要因素。姜帅等^[26]研究了不同添加量(质量分数 0.1%~0.5%,下同)可得然胶对法兰克福香肠的影响,发现随着添加量的增加,香肠的蒸煮损失显著降低($P < 0.05$)。郝立静^[27]探究了可得然胶粉末、高强度凝胶(可得然胶与水质量比 1:20, 95 °C)和低强度凝胶(可得然胶与水质量比 1:20, 60 °C)对乳化鸡肉肠蒸煮损失率的影响,结果发现,添加粉末状可得然胶的乳化肠蒸煮损失率要小于添加高强度凝胶和低强度凝胶的乳化肠的蒸煮损失率。陈道春等^[28]在低脂牛肉肠的加工中,分别添加了 0.1%、0.3%、0.5%和 0.7%经高速斩拌与酸碱中和预处理的可得然胶,结果发现,与对照组相比,随着可得然胶添加量的增加,低脂牛肉肠的蒸煮损失、非压出水分和保水性指标均显著优于粉末直接添加实验组($P < 0.05$),并且酸碱中和预处理实验组表现最佳。

以上研究均表明,添加适量的可得然胶可以有效降低肉制品蒸煮损失,提高肉制品的保水率,同时恰当的可得然胶预处理和添加方式更有利于改善肉制品的保水性。

2.1.3 对质构的影响

质构是肉及肉制品一个重要的物理特性,极大地影响其食用品质、风味特性、稳定性、颜色和外观等,硬度、弹性、内聚性、咀嚼性、回复性等是评价质构的重要参数。众多研究表明,可得然胶的适量添加可有效改善肉制品的质构特性。赵冰等^[29]探究了可得然胶添加量(0.1%~1.0%)对西式羊肉火腿质构的影响,发现随着可得然胶添加量的增加,羊肉火腿的硬度、弹性、黏聚性、胶着度、咀嚼度、回复性等均呈递增趋势。姜帅等^[23]探究了可得然胶和加水量对法兰克福香肠品质特性的影响,结果表明,过多的加水量会导致香肠质构特性下降,但可得然胶添加量为 0.3%时可有效提升高含水量香肠的乳化稳定性、硬度、弹性和总体可接受性,改善产品品质。

此外,TRC 作为一种有效的胶凝剂,TIRC 作为一种潜在的脂肪模拟物,在低盐低脂肉制品中的应用也备受关注。赵春波等^[30]在原料肉 1 kg 基础上,以 KCl 分别替代 0~50% (质量分数)的食盐,每个替代量下又设计添加 0~0.9%的可得然胶,探究可得然胶对低盐乳化猪肉肠质构的影响,结果表明,NaCl 未被取代时,添加 0.3%~0.9%的可得然胶可以有效改善乳化肠的质构特性;当 30%NaCl 被 KCl 取代时,

同时添加 0.3%可得然胶的乳化肠的内聚性、胶着性、咀嚼性和回复性均达到最大值。JIANG 等^[31]将不同添加量(0.1%~0.5%)TRC 和 TIRC 应用到法兰克福香肠中,发现这 2 种凝胶均有利于法兰克福香肠质地和凝胶特性的提高以及肉糜流变特性的改善。李金^[32]发现,由可得然胶和卡拉胶混合制备的脂肪模拟物具有与猪背脂类似的质构及感官性状,进一步应用研究发现,它们作为脂肪替代物能够满足香肠长时间高温加热处理的生产工艺要求,弥补了常见脂肪模拟物不耐高温的缺陷。CUI 等^[33]向由大豆分离蛋白制备的不同含油量的乳液中加入可得然胶粉剂,制备乳液凝胶以模拟猪背膘,结果发现,向质量分数为 2%的大豆分离蛋白制备的乳液中加入质量分数为 6%的可得然胶时,获得的乳液凝胶达到最佳的凝胶强度和乳化性。

综上所述,可得然胶可以有效改善肉制品的质构特性,并解决肉制品由于加水过量所带来的品质下降问题。此外,作为胶凝剂和脂肪模拟物,可得然胶可与卡拉胶、蛋白乳液等物质结合,有效替代脂肪,降低生产成本,提高产品品质,有望应用于低盐低脂健康肉制品的开发。

2.2 可得然胶对肉及肉制品品质的影响机制

肌原纤维蛋白(MP)是肌肉蛋白的主要构成成分,主要包括肌球蛋白、肌动蛋白、肌动球蛋白等。作为形成肌纤维的结构蛋白,MP 具有良好的乳化和凝胶性能,对肉糜制品的质构和保水性起着非常重要的作用^[34]。因此,深入探究可得然胶对 MP 乳化性和凝胶性的影响,有助于理解其对肉糜制品品质的影响。

2.2.1 对 MP 乳化性的影响

乳化性是肉蛋白一项重要的加工性能,包括乳化活性和乳化稳定性,肉蛋白乳化性的优劣与乳化类肉制品的品质和货架期密切相关。可得然胶是一种良好的乳化剂,对疏水性物质包容性强^[35],将其分散于 MP 溶液体系可以有效促进油脂与蛋白质的结合,形成更稳定的乳状液。此外,可得然胶可附着于 MP 表面,降低其表面疏水性,改变蛋白原有空间位阻,有利于蛋白周围稳定大分子膜的形成,提高 MP 的乳化能力。刘骞等^[36]将 2 种复合食品胶以不同质量比(1:9、3:7、5:5、7:3、9:1),按添加量 0.3%添加到 MP 中,结果表明,可得然胶添加后均能够显著提高 MP 的乳化活性和乳化稳定性。于晶超等^[37]将不同质量分数(1%~5%)可得然胶与 MP 共混,探究其对 MP 理化特性的影响,结果表明,随着可得然胶添加量的增加,共混体系的乳化性能均优于对照组;当可得然胶质量分数为 2%时,共混体系的乳化活性和乳化稳定性均显著提高

($P < 0.05$)。该研究为可得然胶作为乳化剂在乳化肉制品中的应用提供了理论依据。

2.2.2 对 MP 凝胶性的影响

凝胶性是 MP 最重要的加工特性, 对于肉制品的保水、质构等品质特性起决定作用。保水性、硬度、弹性、内聚性、咀嚼性等是评价热诱导凝胶性能优劣的重要参数。蛋白热诱导凝胶化经历了从溶胶态向凝胶态的转变, 是变性蛋白质分子间吸引力和排斥力相互平衡的结果^[38]。氢键、疏水相互作用、静电相互作用等是形成并维持蛋白凝胶的主要作用力, 任何影响这些作用力间平衡的因素, 最终都会影响凝胶的形成。

LI 等^[39]研究发现, 当可得然胶质量分数不超过 1% 时, 随着可得然胶含量的增加, 肌球蛋白凝胶表现出更高的持水能力、凝胶强度和储能模量, 主要是由于可得然胶可以增强蛋白间的氢键作用, 使肌球蛋白-可得然胶混合凝胶相对于对照组, 形成孔隙小且均匀分布的更致密的网络结构, 增大了对水分的物理截留, 促进了与水分的结合。于晶超等^[37]研究发现, 当可得然胶质量为 MP 质量的 1%~4% 时, 可得然胶与 MP 能很好地发生相互作用, 改变蛋白质空间结构, 增强蛋白质热诱导凝胶过程中的交联聚集行为, 形成稳定且均匀的三维网络结构, 有效提高 MP 凝胶的保水性和凝胶强度。但较高浓度的可得然胶会引起 MP 的表面疏水性增强, 进而导致其持水性下降; 可得然胶分子量大, 其吸水后溶胀易聚集, 可能导致 MP 失水、皱缩, 并阻碍 MP 分子的交联, 干扰凝胶的形成从而降低凝胶强度。王培森等^[40]研究发现, 添加质量分数为 1% 的可得然

胶可以有效增强肌球蛋白内部的氢键作用, 与肌球蛋白形成致密均匀的三维网络结构, 降低凝胶水分流动性和不易流动水向自由水的转化量, 提高蛋白凝胶冻融稳定性、持水性和凝胶强度。

刘文娟^[41]研究发现, 不同水浴条件下, 一定量的可得然胶能显著改善带鱼肌肉蛋白凝胶的保水性、破断力、破断距离以及硬度、弹性、内聚性等凝胶特性。这是由于, 可得然胶在 40 °C 预热过程中, 促进了氢键、疏水性相互作用、非二硫共价键的形成, 因而, 热诱导凝胶的微观结构更加均匀致密、空洞细小, 当可得然胶与转谷氨酰胺酶 (MTGase) 复合使用, 效果更佳。HU 等^[42]将 4 g/100 g 肉糜的可得然胶和 0.4 units/g 肉糜的 MTGase 组合应用于带鱼肌肉蛋白中, 凝胶的保水能力、凝胶强度和白度均得到有效改善, 硬度、弹性、黏性和嚼劲也达到最佳。聚丙烯酰胺凝胶电泳观察到交联蛋白的条带的强度增加, 并伴随着肌球蛋白重链的减弱, 表明可得然胶可能会促进 MTGase 诱导生成更多氨基酸交联, 进而促进了致密的凝胶基质形成。以上研究表明, 可得然胶不仅能够有效改善肉蛋白凝胶性能, 提高保水性, 改善肉制品品质, 同时还可与 MTGase 复配, 进一步提升肉蛋白凝胶强度, 这为高品质肉制品的研究与开发提供了参考依据。

综上所述, 可得然胶可通过改变疏水性, 进一步改善蛋白的界面性质, 提高 MP 的乳化能力; 通过改变蛋白质分子间的作用力, 进一步改变蛋白质空间结构和凝胶行为, 进而提升 MP 的凝胶特性, 具体如表 1 所示。

表 1 可得然胶对肉蛋白乳化性、凝胶性可能的影响机制

Table 1 Possible mechanisms of curdlan on emulsification and gelation properties of meat proteins

肉蛋白加工特性	可能的影响机制	参考文献
乳化性	(1) 能够与疏水性物质结合, 有效促进蛋白与油脂结合; (2) 可得然胶能够附着于 MP 表面, 降低其表面疏水性, 改变蛋白空间位阻, 促进蛋白周围稳定大分子膜的形成	[35-37]
凝胶性	(1) 增强蛋白分子间氢键、疏水相互作用, 促进非二硫共价键形成; (2) 改变蛋白质空间结构, 促进活性基团暴露; (3) 改变肌球蛋白凝胶行为, 促进均匀紧密的三维凝胶网络形成	[39-42]

3 可得然胶复合膜及在肉类保鲜中的应用

肉类的防腐保鲜关乎企业的发展和消费者的健康。目前, 肉及肉制品的保鲜方法众多, 但效果参差不齐, 并且部分保鲜方法存在一定的安全隐患。可降解食品包装材料因其对环境友好且对人体无害, 近年来受到了人们的极大关注。现有研究表明, 可得然胶可以和季铵盐、多糖、纳米粒子、聚乙烯醇混合形成不同类型的复合膜, 在抑菌和肉类保鲜方面具有广阔的应用前景。

3.1 可得然胶/季铵盐复合膜

大量研究发现, 将可得然胶应用于鲜肉保鲜具有较好的效果。刘咏梅等^[43]在鲜肉上涂抹不同添加量的可得然胶, 以肉的 pH、持水性、菌落总数为评价依据, 分析了可得然胶添加量 (0.1%~0.5%) 对鲜肉品质的影响。结果表明, 不同添加量的可得然胶均可有效地降低汁液损失、抑制微生物生长, 提升肉的新鲜程度, 尤其当可得然胶添加量为 0.3% 时保鲜效果最为显著。此外, 可得然胶经过季铵化改性后制备成薄膜, 其抑菌性能得到较大提升。CHEN

等^[44]以缩水甘油基三甲基氯化铵 (GTMAC) 为原料, 在氢氧化钠水溶液中, 合成了高取代度的季铵化可得然胶 (图 2a)。研究表明, 可得然胶季铵盐的热稳定性低于可得然胶, 但其水溶液具有良好的稳定性。圆盘扩散结果表明: 高取代度的可得然胶季铵盐对大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、葡萄球菌 (*Staphylococcus*) 和镰刀菌 (*Fusarium*) 均有抑制作用, 且抑菌活性大小顺序为: *Fusarium* > *Staphylococcus* > *Escherichia coli*。梁萍萍^[45]采用插层复合的方法, 制备了纳米钠基蒙脱土 (Na^+MMT) / 可得然胶季铵盐的复合薄膜, 抑菌实验结果表明, 该复合薄膜对镰刀菌均产生明显的抑菌圈且圈内透明无菌, 同时抑菌效果也不会随着纳米 Na^+MMT 含量的增加而降低。

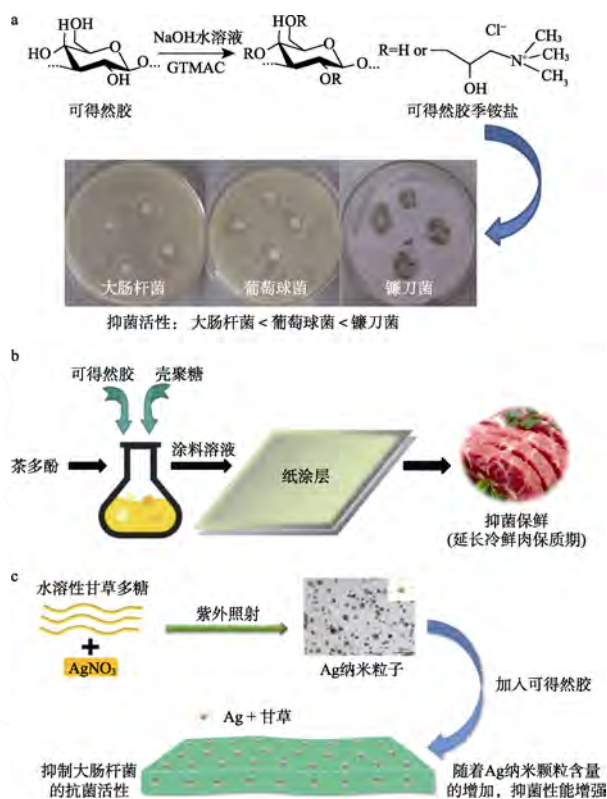


图 2 可得然胶复合膜的制备及抑菌示意图^[44,47,50]

Fig. 2 Schematic diagrams of preparation and bacteriostasis of curdlan composite films^[44,47,50]

以上研究表明, 可得然胶对于肉类保鲜具有很大潜力, 可得然胶季铵盐对于葡萄球菌和镰刀菌具有较好的抑菌效果, 但可得然胶季铵盐热稳定性不如可得然胶, 且其抑菌范围比较狭窄, 抑菌机制尚不明晰 (表 2), 有待进一步探究。

3.2 可得然胶/多糖复合膜

壳聚糖作为甲壳素脱乙酰基的产物, 具有良好的成膜性、抑菌作用、生物相容和降解等特性。SUN 等^[46]通过水解可得然胶和壳聚糖的混合物制备抗菌

膜, 采用光密度法以 *Escherichia coli*、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*)、肺炎克雷伯菌 (*Klebsiella pneumoniae*) 和铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 作为靶菌, 最终未观察到 4 种革兰氏阳性菌或阴性菌在制备的抗菌膜上的集落, 表明该复合膜具有出色的抗菌活性。ZHOU 等^[47]将不同比例的茶多酚加入可得然胶/壳聚糖的混合物中, 制备复合抗菌膜 (图 2b), 研究发现, 添加茶多酚显著提高了复合膜对 DPPH 自由基的清除活性 (高达 87.72%), 同时降低了复合膜的水蒸气透过系数。将其应用于冷鲜肉 (黑猪里脊肉) 保鲜, 可使肉的保质期延长 3~5 d。以上研究表明, 可得然胶/壳聚糖共混膜具有广泛的应用潜力。

此外, 随着人们对食品保鲜和环境安全的日益重视, 探索新型可食用环保食品包装薄膜的需求日益迫切。ZHOU 等^[48]开发了一种新型天然可得然胶/2% 细菌纤维素/10% 肉桂精油复合膜 (均为质量分数, 以膜总质量计), 发现其具有良好的机械、阻隔性能和热稳定性, 通过细菌总数和大肠菌群的检测发现, 肉桂精油的添加使共混膜具有良好的抗菌活性和抗氧化能力, 可有效抑制冷藏鸡在保鲜期的细菌生长和脂质氧化。QIAN 等^[49]首次以微晶纤维素为原料, 经 NaOH/尿素处理制备了纳米纤维素, 将其加入到可得然胶溶液制备共混膜, 研究发现, 共混膜表现出比纯可得然胶膜更好的机械性能和阻隔性能, 最大拉伸强度达到 36.8 MPa。此外, 该膜还显示出良好的气体和水阻隔性能, 具有低的 CO_2 透过率和水蒸气透过率。将该混合膜用于冷藏猪肉的保鲜, 可使肉的储存时间延长至 12 d。

综上所述, 可得然胶与多糖形成的共混膜的机械性能和热学性能均得到较大改善, 且在肉制品抑菌保鲜方面也有较好效果。然而, 薄膜各组分配比以及环境因素对薄膜的特性均具有一定的影响 (表 2), 在今后研究中还需进一步探究可得然胶与多糖之间的相互作用, 以及其他环境因素的影响规律, 以期更好地应用于开发肉类及其他食品的保鲜材料。

3.3 可得然胶/纳米材料复合膜

纳米抗菌材料是一类具备抑菌性能的新型材料, 由于材料中抗菌剂的高比表面积和高反应活性的特殊效应, 大大提高了整体的抗菌效果。将可得然胶与纳米材料制成复合薄膜, 可提高其抑菌性能。CAI 等^[50]将提取的水溶性甘草多糖通过光诱导合成 Ag 纳米粒子, 并掺入可得然胶的生物聚合物膜中 (图 2c), 结果表明, 含有银纳米颗粒的薄膜在薄膜周围显示出明显的清除区域, 与大块金属银相比, 银纳米颗粒的高比表面积和高比例表面原子有助于提高抗菌活性, 表现出令人满意的抗菌效果, 可以作

为潜在的抗菌生物材料的新来源。LIN 等^[51]制备了 Ag 嵌入的可得然胶水凝胶, 然后, 将其与由高浓度可得然胶组成的二甲亚砷溶液混合, 形成纳米纤维水凝胶, 这种新型的可得然胶水凝胶可以有效抑制 *Escherichia coli*、*Staphylococcus aureus* 的生长。

综上所述, 纳米抗菌材料因其优异的抗菌效果得到广泛关注。然而, Ag 纳米颗粒的制备过程中往往加入表面活性剂或其他试剂, 对环境以及材料性能都可能会有一定影响 (表 2), 现如今迫切需要开发新的绿色制备方法, 在制备 Ag 纳米颗粒中, 使用多糖可起到双重效果, 既可作为 Ag⁺ 的还原剂, 也可作为制备 Ag 纳米粒子的稳定剂, 为今后生物降解薄膜的研究和应用提供了更多参考。

3.4 可得然胶/聚乙烯醇复合膜

聚乙烯醇是一种水溶性高分子材料, 无毒无味, 成膜性好, 对除水蒸气以外的许多气体有高度的不适气性, 耐光性好, 不受光照影响。张钰^[52]研究发

现, 可得然胶/聚乙烯醇复合薄膜具有良好的机械性能和热稳定性; 并且添加百里香精油后, 可使复合膜的阻隔性得到有效改善, 复合膜的表面更加光滑细腻, 且可得然胶和聚乙烯醇这 2 种抗氧化剂的活性和抗菌活性均得到改善, 同时将该复合膜应用于冷鲜肉 (猪后腿肉) 中, 在 4 °C 下贮存时, 货架期比对照组延长了 10 d。陈美玲等^[53]研究发现, 可得然胶季铵盐/聚乙烯醇制备的可降解薄膜微观结构均匀、力学性能良好, 同时具有广谱抑菌和杀菌性能, 抑菌实验表明: 对 *Escherichia coli*、*Staphylococcus*、*Staphylococcus aureus* 均具有良好的抑制效果。

综上所述, 无论在抗菌性、力学性能、还是保鲜作用上, 可得然胶/聚乙烯醇薄膜都表现出较好的效果, 但聚乙烯醇耐水性差且受成本制约 (表 2), 对聚乙烯醇进行改性并添加植物提取物可能是提高可得然胶/聚乙烯醇混合膜性能的有效方法。

表 2 汇总了不同可得然胶复合膜的特点。

表 2 不同可得然胶复合膜的优势与限制因素
Table 2 Advantages and limitations of different curdlan composite films

复合膜	优势	限制因素	参考文献
可得然胶/季铵盐	良好的机械性能; 抑菌性能好	热稳定性较差、抑菌范围较窄	[43-45]
可得然胶/多糖	良好的机械、阻隔和热稳定性; 出色的抗菌活性; 抗氧化能力强; 保鲜效果好	易受环境、薄膜成分配比影响	[46-49]
可得然胶/纳米材料	抗菌效果好; 可生物降解	纳米颗粒制备方法需改进	[50-51]
可得然胶/聚乙烯醇	良好的机械性能、热稳定性; 微观结构均匀; 广谱抑菌和杀菌性能; 保鲜效果好	耐水性差, 受成本制约	[52-53]

4 结束语与展望

近年来, 可得然胶作为一种食品添加剂在肉类加工和保鲜领域的应用研究取得了很大的进展。可得然胶本身的旋光特性可以有效提亮肉类色泽, 其优异的凝胶、乳化等特性在提升 MP 的功能特性的同时也有效改善了肉及肉制品的保水和质构特性。此外, 可得然胶因其优异的抗氧化特性, 可以有效清除有害自由基, 抑制脂肪氧化, 成为一种潜在的抗氧化剂。可得然胶良好的成膜特性使其可以与季铵盐、多糖、纳米粒子、聚乙烯醇等形成共混膜, 并表现出出色的抑菌特性和可降解性, 极大地迎合了环保需求, 在肉类保鲜领域展现出强劲的发展潜力。

目前, 可得然胶市场需求日益增长, 前景广阔。虽然中国现有江苏一鸣生物股份有限公司、河北津川生物科技有限公司、潍坊海奥斯生物科技有限公司等生物技术公司实现了可得然胶的工业化生产, 并在食品工业领域应用广泛, 但在生产中还存在着诸多挑战, 如生产成本高、产率低且安全防护要求高等。此外, 大量研究虽然证实了可得然胶作为食

品添加剂在肉制品中的多功能特性, 但是在实际生产应用中, 可得然胶的添加方式、添加量、与其他食品组分的相互作用均会影响其性能。虽然可得然胶复合膜在肉制品保鲜领域显示出极好的应用潜力, 但存在其稳定性差、成本高等诸多限制因素, 有待于进一步通过工艺参数的调整、复合材料的筛选等优化, 改善复合膜的抑菌活性及稳定性。

今后学者们需要深入研究可得然胶与肉蛋白/植物蛋白等组分之间的相互作用与内在机制, 以进一步拓宽其在肉品及其他食品加工中的应用领域、提升使用效果; 系统研究可得然胶与其他天然大分子材料共混成膜机制, 通过工艺参数优化改善复合膜的理化性质及抑菌活性, 在此基础上进一步复配其他天然抗氧化剂及抑菌剂, 制备绿色环保、机械性能优异、抑菌保鲜性能优良的可降解生物大分子复合膜, 实现可得然胶在食品加工与保鲜领域的广泛应用。

参考文献:

[1] AWUCHI C G, TWINOMUHEZI H, IGWE V S, *et al.* Food additives and food preservatives for domestic and industrial food

- applications[J]. *Journal of Animal Health*, 2020, 2(1): 1-16.
- [2] SILVA M M, LIDON F. Food preservatives-An overview on applications and side effects[J]. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 2016, 28(6): 366-373.
 - [3] CAI Z, ZHANG H. Recent progress on curdlan provided by functionalization strategies[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 68(7): 128-135.
 - [4] YUAN M, FU G, SUN Y, *et al.* Biosynthesis and applications of curdlan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273(1): 118597.
 - [5] BASIRI S. Applications of microbial exopolysaccharides in the food industry[J]. *Avicenna Journal of Medical Biochemistry*, 2021, 9(2): 107-120.
 - [6] PRIYADARSHI R, ROY S, GHOSH T, *et al.* Antimicrobial nanofillers reinforced biopolymer composite films for active food packaging applications-A review[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2022, 32: e00353.
 - [7] LIU X Y (刘霄莹), ZHANG R F (张润峰), PAN Y X (潘玉雪), *et al.* Research progress on gel properties and application of curdlan[J/OL]. *Food Science (食品科学)*: 1-14[2023-02-06]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20221208.1220.006.html>. DOI:10.7506/spkx.1002-6630-20220930-348.
 - [8] PAN Y X (潘玉雪), XU X D (徐欣东), ZHANG R F (张润峰), *et al.* Progress in research on self-assembly of curdlan and its application[J]. *Food Science (食品科学)*, 2022, 43(15): 265-274.
 - [9] KODAVATY J, VENKAT G, DESHPANDE A P, *et al.* Molecular association and gelling characteristics of curdlan[J]. *Current Science*, 2020, 118(9): 1436-1442.
 - [10] ISHII T, MATSUMIYA K, AOSHIMA M, *et al.* Microgelation imparts emulsifying ability to surface-inactive polysaccharides bottom-up vs top-down approaches[J]. *NPJ Science of Food*, 2018, 2(1): 1-12.
 - [11] JIANG Y, LIU L, WANG B, *et al.* Polysaccharide-based edible emulsion gel stabilized by regenerated cellulose[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 91(6): 232-237.
 - [12] YU Y B, WANG C, CHEN T T, *et al.* Enhancing the colloidal stabilities of zein nanoparticles coated with carboxylic curdlans[J]. *LWT- Food Science and Technology*, 2021, 137(5): 1-12.
 - [13] WU C, PENG S, WEN C, *et al.* Structural characterization and properties of konjac glucomannan/curdlan blend films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(2): 497-503.
 - [14] WANG K, DU L, ZHANG C, *et al.* Preparation of chitosan/curdlan/carboxymethyl cellulose blended film and its characterization[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(3): 396-404.
 - [15] MOHSIN A, ZAMAN W Q, GUO M, *et al.* Xanthan-curdlan nexus for synthesizing edible food packaging films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 43-49.
 - [16] XIAO Q, TONG Q, ZHOU Y, *et al.* Rheological properties of pullulan-sodium alginate based solutions during film formation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 130(5): 49-56.
 - [17] XIAO Q, TONG Q, LIM L T. Pullulan-sodium alginate based edible films: Rheological properties of film forming solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 1689-1695.
 - [18] KISHK Y F, AL-SAYED H M. Free-radical scavenging and antioxidative activities of some polysaccharides in emulsions[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2007, 40(2): 270-277.
 - [19] YAN J, MA H, CAI P, *et al.* Structural characteristics and antioxidant activities of different families of 4-acetamido-TEMPO-oxidised curdlan[J]. *Food Chemistry*, 2014, 143(15): 530-535.
 - [20] RAFIGH S M, HEYDARINASAB A. Hydroxyethyl curdlan as a novel water soluble derivative: Synthesis, characterization, and antioxidant capacity[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2017, 22(6): 497-508.
 - [21] CAI W, ZHU J, WU L, *et al.* Preparation, characterization, rheological and antioxidant properties of ferulic acid-grafted curdlan conjugates[J]. *Food Chemistry*, 2019, 300(1): 125221.
 - [22] SUN Y J (孙玉姣), CUI X Y (崔湘怡), GAO R N (高润凝). Preliminary study on antioxidant activity of sulfated curdlan[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2019, 37(3): 33-38.
 - [23] JIANG S (姜帅), CHEN Y C (陈益春), CAO C A (曹传爱), *et al.* Effect of curdlan and water addition on quality characteristics of Frankfurters[J]. *Food Science (食品科学)*, 2018, 39(14): 57-66.
 - [24] HONG G, PARK S, KIM J, *et al.* The effects of high pressure and various binders on the physico-chemical properties of restructured pork meat[J]. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 2006, 19(10): 1484-1489.
 - [25] MANGOLIM C S, DA SILVA T T, FENELON V C, *et al.* Use of FTIR, FT-Raman and thermal analysis to evaluate the gel formation of curdlan produced by *Agrobacterium* sp. IFO 13140 and determination of its rheological properties with food applicability[J]. *Food Chemistry*, 2017, 232(1): 369-378.
 - [26] JIANG S (姜帅), NIU H L (牛海力), LIU Q (刘骞), *et al.* Effect of curdlan addition on the quality of Frankfurt sausage[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2017, 38(19): 218-226.
 - [27] HAO L J (郝立静). Application of curdlan gum in emulsified chicken sausage[J]. *China Food Additives (中国食品添加剂)*, 2019, 30(3): 140-144.
 - [28] CHEN D C (陈道春), LU Z J (陆志娟), QI Z Y (齐自元). Pretreatment of curdlan and its effect on the quality of low fat beef sausage[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2022, 43(13): 111-117.
 - [29] ZHAO B (赵冰), LI J P (李家鹏), CHEN W H (陈文华), *et al.* Gel properties of curdlan gum and its application in western-style ham[J]. *Food Science (食品科学)*, 2014, 35(21): 45-49.
 - [30] ZHAO C B (赵春波), LI M Y (李苗云), YU X L (余小领), *et al.* Regulation of the water holding rate and texture characteristics of low-salt pork sausage by curdlan[J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2021, 47(11): 126-131.
 - [31] JIANG S, CAO C, XIA X, *et al.* Enhancement of the textural and gel properties of frankfurters by adding thermo-reversible or thermo-irreversible curdlan gels[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(5): 1068-1077.
 - [32] LI Q (李金). Research and development of a specialized fat mimetic for sausages[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology (天津科技大学), 2017.
 - [33] CUI B, MAO Y, LIANG H, *et al.* Properties of soybean protein isolate/curdlan based emulsion gel for fat analogue: Comparison with pork backfat[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 206(1): 481-488.
 - [34] QIAN C (钱畅), XUE S W (薛思雯), XU X L (徐幸莲), *et al.* Effects of ultra-high pressure processing and sodium tripolyphosphate contents on water-holding capacity of myosin gel and its heat-induced gelation process[J]. *Food Science (食品科学)*, 2019, 40(1): 92-101.
 - [35] WONG S S, NGIAM Z R J, KASAPIS S, *et al.* Novel sulfation of curdlan assisted by ultrasonication[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2010, 46(3): 385-388.
 - [36] LIU Q (刘骞), SHANG X (商旭), JIANG S (姜帅), *et al.* Effect of curdlan-carrageenan complex and curdlan-xanthan complex on the functional properties of myofibrillar protein[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2019, 40(3): 45-51.
 - [37] YU J C (于晶超), ZHAO B (赵冰), WANG S W (王守伟), *et al.* Effect of curdlan on the physicochemical and gel properties of myofibrillar protein[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报)*, 2022, 22(3): 27-38.
 - [38] BAO H R (包海蓉), TANG J H (汤嘉慧), GUO Q Y (郭全友), *et al.* Advances in research of hydrocolloids on gel properties of myofibrillar proteins [J]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2019, 45(22): 276-280.
 - [39] LI Q, WANG P, MIAO S, *et al.* Curdlan enhances the structure of myosin gel model[J]. *Food Science & Nutrition*, 2019, 7(6): 2123-2130.
 - [40] WANG P S (王培森), LI Q R (李倩如), JIANG W T (江文韬), *et al.* Effects of curdlan on the freeze-thaw stability of myosin gel[J]. *Food & Machinery (食品与机械)*, 2017, 33(5): 30-34, 53.