不同预冻条件对小黄鱼品质的影响

董开成[1, 2]，杨水兵[2]，余海霞[2]，陈士国[1]，杨志坚[2]，鲁珺[1, 2]，胡亚芹[1, 2]
(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院，馥莉食品研究院，浙江省农产品加工技术研究重点实验室，浙江省食品加工技术与装备工程中心，浙江杭州 310029)(2. 浙江大学舟山海洋研究中心，浙江舟山 316021)

摘要：本文以小黄鱼为原料，采用-4.3 ℃的微冻保鲜和三种不同的低温冷冻处理（-80 ℃低温冰箱速冻至-18 ℃、-80 ℃低温冰箱速冻至-60 ℃、液氮速冻至-60 ℃，然后均于-18 ℃条件下贮藏），研究了小黄鱼的 pH 值、TVBN 值、Ca^{2+}-ATPase 活性、TBA 值、感官评分、总巯基和盐溶性蛋白含量在一个月内的变化，探究不同的预冻处理对小黄鱼品质的影响。结果表明，随着贮藏时间的延长，四组样品的 pH 值都呈现出下降的趋势，而微冻组随后表现出回升的趋势，TVBN 和 TBA 值随贮藏时间的延长逐渐升高，在第 30 d 时，四组样品的 TVBN 值分别达到 14.26 mg/100 g、7.11 mg/100 g、6.13 mg/100 g、5.53 mg/100 g；盐溶性蛋白含量分别为 17.68 mg/g、28.36 mg/g、30.01 mg/g、32.33 mg/g；四组样品的 Ca^{2+}-ATPase 活性、总巯基含量、感官评分也随贮藏时间的延长逐渐下降。这表明不同的预冻条件对小黄鱼贮藏过程中的品质以及风味有不同程度的影响。

关键词：小黄鱼；微冻；冻藏；品质；保鲜
文章篇号：1673-9078(2015)2-225-231 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.2.037

Effect of Different Pre-freeze Conditions on the Quality of *Larimichthys polyactis*)

DONG Kai-cheng[1,2], YANG Shui-bing[2], YU Hai-xia[2], CHEN Shi-guo[1], YANG Zhi-jian[2], LU Jun[2], HU Ya-qin[1,2]
(1. Zhejiang University, College of Biosystems Engineering and Food Science, Fuli Institute of Food Science, Zhejiang Key Laboratory for Agro-Food Processing, Zhejiang R & D Center for Food Technology and Equipment, Hangzhou 310029, China) (2.Ocean Research Center of Zhoushan, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China)

Abstract: In this study, the effect of different pretreatments on the quality of *Larimichthys polyactis* (small yellow croaker) over a storage period of one month was investigated. The fish was stored at -4.3 ℃ (sample W) or -18 ℃ after three types of low-temperature freezing treatments: pre-frozen to -18 ℃ using a -80 ℃ cryogenic refrigerator (sample L), pre-frozen to -60 ℃ using a -80 ℃ cryogenic refrigerator (sample D), and pre-frozen to -60 ℃ with liquid nitrogen (sample Y). Physicochemical properties such as pH, TVBN, activity of Ca^{2+}-ATPase, TBA value, sensory attributes, and total sulfhydryl and salt-soluble protein content of the fish were then determined. The results showed that with the increase in storage time, pH values of the four samples showed downward trends, while that of the sample W showed an initial drop and then an increase. TVBN and TBA values of the samples increased gradually. After storage for 30 days, the TVBN values of the four samples (W, L, D and Y) reached 14.26 mg/100 g, 7.11 mg/100 g, 6.13 mg/100 g, and 5.53 mg/100 g, respectively; while the salt-soluble protein contents declined to 17.68 mg/g, 28.36 mg/g, 30.01 mg/g, and 32.33 mg/g, respectively. The activity of Ca^{2+}-ATPase, total sulfhydryl content, and sensory assessment values also decreased gradually with the increase in storage time. These results suggest that different pre-freeze conditions had different effects on the quality and flavor of the small yellow croaker during storage.

Key words: *Larimichthys polyactis*; partial freezing; frozen storage; quality; preservation

我国的水产品种类繁多，资源丰富，如蟹类，鱼类，虾类等，它们具有高蛋白、低脂肪、丰富的不饱和脂肪酸以及矿物质与维生素的特点，因此成为人们合理膳食中不可缺少的成分[1]。但是由于水产品肌肉的特殊组织结构与蛋白质的构成比例，使得水产品很容易腐败变质，据报道，每年有 30%的渔获物因为腐败变质而未能食用，这一损失占农业总损耗的 25%[2]。所以对水产品进行保鲜就显得很重要。

目前国内外使用的主要的保鲜方式有低温保鲜、气调保鲜、化学保鲜等，其中低温保鲜技术应用最为广泛。常见低温保鲜方法主要有冷藏保鲜、冻藏保鲜、

收稿日期：2014-07-02
基金项目：国家支撑计划项目（2012BAD38B09）
作者简介：董开成，男，硕士研究生，主要从事食品加工方面的研究
通讯作者：胡亚芹，女，副教授，博士生导师，主要从事水产品加工方面的研究

冰藏保鲜以及微冻保鲜。冷藏保鲜和冰藏保鲜的时间一般为一周左右，冷藏的温度一般为0~4 ℃，而冰藏则需要不断的补充冰，操作繁琐；微冻保鲜的货架期相对于冷藏和冰藏有所延长，所需要的设备简单，费用低，但是对于操作技术性要求高，特别是对于温度的控制要求严格，稍有不慎就会引起冰晶对细胞的损伤；冻藏则进一步延长了水产品的货架期，但是水产品在冻结过程中的低温会使蛋白质变性以及质构破坏，所以四种低温保鲜方法各有自己的优缺点。液氮在上世纪六十年代由于其速度快、产量高、质量好、干耗小等优点就在发达国家得到了广泛的应用。

小黄鱼（*Larimichthys polyacti* ）属于鲈形目、石首鱼科、黄鱼属，在我国的东海、渤海、黄海以及朝鲜半岛海域分布比较广泛，属于暖温性近底层鱼类，主要产地为江苏、浙江、福建以及山东等沿海省份。黄鱼有大黄鱼和小黄鱼之分，二者和带鱼一起被称为中国三大海产。小黄鱼体色金黄，体长一般为 16 cm~25 cm，背部为灰褐色，小黄鱼肉嫩且多，刺少，味道鲜美。

本文以舟山小黄鱼为实验材料，研究其在微冻贮藏、-80 ℃低温冰箱速冻至-60 ℃、-80 ℃低温冰箱速冻至-18 ℃以及液氮速冻至-60 ℃后在-18 ℃条件下贮藏过程中的理化性质以及感官变化，旨在为小黄鱼保鲜提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料

实验所用的小黄鱼均购买于沈家门水产码头，将购买到的新鲜小黄鱼放入装有碎冰的泡沫箱中运回实验室，然后用准备好的冰水清洗干净之后，进行不同的低温处理。

1.1.1 冻结曲线的测定

将清洗干净的小黄鱼整条放入到冰柜（-18 ℃）中降温，将设定好程序的自动温度记录仪（L93-2L 温度记录仪，杭州路格科技有限公司）的温度探头插入到小黄鱼中心部位记录温度变化，温度采集时间间隔为 20 s，然后绘制温度-时间曲线，得出小黄鱼的冻结曲线图，根据冻结曲线的拐点判定冰点。

1.1.2 小黄鱼不同预冻处理方式

将清洗后的新鲜小黄鱼分成四组进行预冻处理：（1）采用液氮喷淋设备处理，使其中心温度达到-60 ℃后，再放入-18 ℃冰柜中进行贮藏，标记为 Y 组；（2）采用-80 ℃低温冰箱进行处理，使得小黄鱼的中心温度达到-60 ℃，再放入-18 ℃的冰柜中贮藏，标记为 D 组；（3）采用-80℃的低温冰箱进行处理，使其中心温度达到-18 ℃，再放入-18 ℃的冰柜中贮藏，标记为 L 组；（4）将洗净的小黄鱼放入到-4.3 ℃的微冻装置中贮藏，标记为 W 组。之所以控制小黄鱼的微冻温度为-4.3 ℃，这是因为从图 2.1 可知小黄鱼的冰点是-2.3 ℃，而微冻的温度一般低于其冰点 1~2 ℃，所以本文选择微冻温度为-4.3 ℃。

1.1.3 主要仪器与设备

液氮速冻设备，Air Product Ltd，Co，泰国曼谷；L93-2L 温度记录仪，杭州路格科技有限公司；BC/BD-629HAN 冰柜，青岛海尔有限公司；UV-1800PC 紫外可见分光光度计，上海美普达有限公司；TGL-16G 高速台式离心机，上海安亨科学仪器厂；EF20KpH 计，上海梅特勒托利多仪器有限公司；XBLL-23A 绞肉机，上海帅佳电子科技有限公司；AR124CN 分析天平，美国 Ohaus 公司；微冻装置，H-PTH-225BK，深圳市宏瑞新达科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 pH 值的测定

称取 10 g 绞碎的小黄鱼肉，加入 100 mL 去离子水，混匀后静置 30 min 后，过滤后取滤液测定 pH 值。每个样品重复测定 3 次[3]。

1.2.2 挥发性盐盐基氮（TVBN）的测定

总挥发性盐基氮（Total Volatile Basic-Nitrogen，TVB-N）是指肉类等食品的水浸液在碱性条件下能与水蒸气一起蒸馏出来的总氮量。目前挥发性盐基氮的值是国际中用于评价肉质鲜度的重要的理化指标，其测定参照 Jingyu Gou[3]等人的方法。

1.2.3 肌原纤维的提取

肌原纤维的提取主要参照丁玉庭、万建荣等人报道的方法[4-5]，略有改动。称取绞碎的小黄鱼肉 2 g 加入 20 mL 预冷的高离子盐溶液（0.1 mol/L KCl-0.01 mol/L Na_2CO_3-0.04 mol/L $NaHCO_3$），震荡均匀之后，加入 20 mL 的冰水进行稀释，摇匀后离心（4000 r/min×10 min），之后倒去上层清夜，取出沉淀物，重复以上步骤 3 次，最后得到肌原纤维沉淀物，然后定容到 100 mL，所得到的肌原纤维悬浊液用来测定 Ca^{2+}-ATPase 活性，蛋白质含量以及总巯基的含量。

1.2.4 Ca^{2+}-ATPase 活性测定

Ca^{2+}-ATPase 的测定主要参考励建荣和 Yoshikawa 以及汪之和等人的方法[6-8]。在试管中加入 1.0 mL 0.05 mol/L $CaCl_2$、2.5 mL 20 mmol/L Tris-HCl（pH 7.0）、1.5 mL 6.67 mmol/L ATP-Na_2、1.0 mL 4 mol/L KCl 和 4 mL 在 1.2.3 中准备好的肌原纤维蛋白酶液，在 28 ℃

水浴锅中放置 30 min，以加入肌原纤维蛋白酶液之时开始反应，记下时间，反应的体积为 10 mL，时间到之后加入 1.0 mL 15%的三氯乙酸终止反应。空白对照组在加入酶蛋白液之前先加入 1.0 mL 15%的三氯乙酸。反应结束之后用滤纸过滤，滤液定容到 100 mL。然后利用钼酸铵法在 640 nm 下测定吸光度。Ca^{2+}-ATPase 活性计算公式如下：

Ca^{2+}-ATPase 活性=(A-B)/t×酶蛋白质量

式中：A：1 mL 反应液生成的磷酸量（μmol）；B：空白值（μmol）；t：反应时间（min）；酶蛋白量-1 mL 反应液所含的酶量（mg）

标准曲线的绘制：先将 KH_2PO_4 在 105 ℃的条件下干燥至恒重之后，放入干燥器中冷却到室温，用 5% $HClO_3$ 溶解 KH_2PO_4，将其配制成浓度为 0.5 mmol/的 KH_2PO_4 标准溶液。

1.2.5 硫代巴比妥酸（TBA）的测定[8]

称取 10 g 绞碎的小黄鱼肉，加入 50 mL 7.5%的三氯乙酸（其中含有 0.1% EDTA），震荡 30 min 之后用双层滤纸过滤。然后取上清液 5 mL，加入 5 mL0.02 mol/L TBA 溶液，在沸水浴中放置 40 min，取出后冷却 1 h，1500 r/min 离心 25 min，取上清液，加入 5 mL 三氯甲烷摇匀，分层之后取上清液分别在 532 nm 和 600 nm 波长下测定吸光度，记录下数值。TBA 的计算公式如下：

$TBA(mg/100g)=(A_{532}-A_{600})/155\times(m)\times72.6\times0.05\times100$，其中 m 为小黄鱼的质量。

1.2.6 感官评定

感官评定的方法参考蓝蔚青等人的评定方法[9]。请 10 位经过培训的人员进行感官评定。将不同处理的的小黄鱼样品解冻后清洗干净之后，整条放在蒸笼上进行清蒸 10 min，然后由 10 位评定人员进行打分，评分表格如表 1 所示。

表 1 小黄鱼评分表

Table 1 Sensory assessment of small yellow croaker

指标	好(10 分)	较好(8 分)	一般(6 分)	较差(4 分)	差(2 分)
色泽	色泽正常，肌肉切面富有光泽	色泽正常，肌肉切面有光泽	色泽稍暗淡，肌肉切面稍有光泽	色泽较暗淡，肌肉切面无光泽	色泽暗淡，肌肉切面无光泽
气味及滋味	固有香味浓郁	固有香味较浓郁	固有香味清淡，略带异	固有香味消，失有腥臭味或氨臭	有强烈腥臭味或氨臭味
组织形态	肌肉组织致密完整，纹理很清晰	肌肉组织紧密，纹理较清晰	肌肉组织不紧密，但不松散	肌肉组织不紧密，局部松散	肌肉组织不紧密，松散
组织弹性	坚实富有弹性，手指压后凹陷立即消失	坚实有弹性，手指压后凹陷较快消失	较有弹性，手指压后凹陷消失较慢	稍有弹性，手指压后凹陷消失很慢	无弹性，手指压后凹陷不消失

1.2.7 总巯基含量的测定[10]

取 1.2.4 中提取出来的肌原纤维蛋白悬浊液 1 mL，加入 9 mL 0.2 mmol/L Tris-HCl（pH 为 6.8，含有 10 mmol/L EDTA，2% SDS，8 mol/L 尿素和 0.6 mol/L KCL）。在上述的混合液中加入 1 mL 0.1% 5,5'-二硫代双（2-硝基）苯甲酸（DTNB），将此混合液在 40 ℃的水浴锅中保温 25 min，在波长为 412 nm 处测定吸光度值，空白用 0.6 mol/L KCL 溶液代替。每组样品测定三个平行，结果取其平均值。巯基含量的计算公式如下：

巯基含量=(A×n)/(ε×ρ)

式中：A 表示 412 nm 波长处的吸光度；n 表示稀释倍数；ε 表示摩尔吸光系数 13600/（L/(mol cm)）；ρ 表示蛋白质质量浓度/(mg/mL)。

1.2.8 盐溶性蛋白含量的测定

盐溶性蛋白含量的测定采用高盐溶液中的蛋白质含量减去低盐溶液中的蛋白质含量。具体方法如下，称取 2 g 的小黄鱼肉两份，分别加入高离子磷酸缓冲液（0.03 mol/L Na_2HPO_4-0.5 mol/L KCl-0.01 mol/L NaH_2PO_4，pH 7.5）20 mL 和低离子磷酸缓冲液（0.025 mol/L NaH_2PO_4-0.025mol/L Na_2HPO_4，pH 7.5）20 mL，搅拌均匀之后，前者静置 3 h，后者静置 1 h，然后分别在 4000 r/min 条件下离心 10 min，取上清液，在上清液中加入 10 mL 15%的三氯乙酸使蛋白质沉淀，静置后加入 20 mL 1 mol/L NaOH 溶液使蛋白质溶解，再分别以高盐磷酸缓冲液和低盐磷酸缓冲液定容到 50 mL。最后用双缩脲法测定蛋白质的含量[11]。

2 结果与讨论

2.1 小黄鱼冻结曲线

如图 1 所示，为小黄鱼在-18 ℃的条件下冻藏过程中的冻结曲线，温度记录仪每隔 20 s 记录下一个温度。从图中可以看出小黄鱼从鱼体温度 10 ℃开始放

入到冰柜中进行冷冻。从图中可以看出，鱼体的温度在不断下降，开始时温度下降比较快，当温度接近冰点的时候下降的速度变得缓慢，在经过 35 min 之后小黄鱼 的冻结曲线中出现了第一个拐点，这个拐点的温度为-2.3 ℃，这个温度即为小黄鱼的冻结点。微冻保鲜是一种轻度冷冻的保鲜方法，该方法是将水产品的温度降低到略微低于细胞质汁液的冻结点，并在该温度下进行保藏的一种保鲜方法，这个温度一般低于冻结点温度 1~2 ℃，所以选择微冻温度为-4.3 ℃。

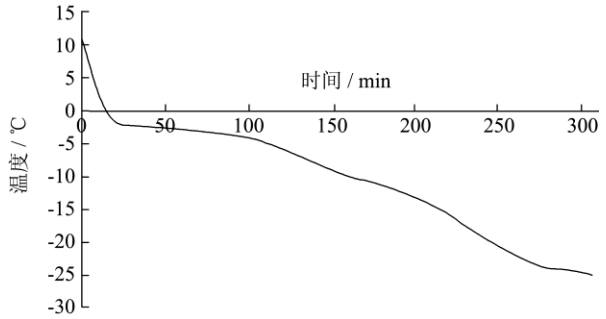


图 1 小黄鱼冻结曲线

Fig.1 Freezing curve of small yellow croaker

2.2 pH 值的变化

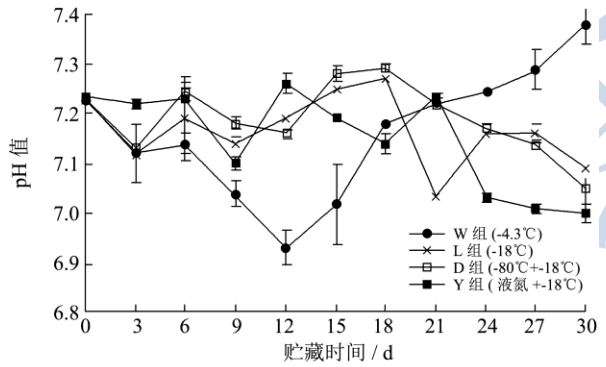


图 2 小黄鱼在不同低温贮藏过程中 pH 值变化

Fig.2 Changes in pH value of small yellow croaker during storage at different temperatures

在不同贮藏条件下的小黄鱼 pH 值的变化情况如图 2 所示。从图中可以看出，D 组、L 组和 Y 组的 pH 值表现出下降的趋势，这是因为在贮藏的初期，水产动物体内的糖原分解，产生乳酸以及在这个过程中伴有 ATP 的分解产生游离磷酸基使得小黄鱼的 pH 在短期内下降，而 W 组的 pH 值 12 d 之前表现出下降的趋势，12 d 之后表现为下降的趋势，这是因为伴随着着鲜度的变化，在贮藏后期，蛋白质分解，碱性物质不断产生，如甲胺、组胺以及吲哚等，这些物质会使 pH 回升，所以微冻组的 pH 值在第 12 d 时下降到 6.93 后，之后开始上升；L 组、D 组以及 Y 组在一个月的贮藏期内 pH 值没有出现显著上升的趋势，这可能是由于这三组贮藏的温度较低，其 pH 值在一个月内还没有进入腐败期，而 Y 组的变化比其他的两组变化小，30 d 内的 pH 值变化在 7.26~7.14 之间，在前 6 d Y 组 pH 值基本没有变化，这可能是由于液氮速冻使小黄鱼体内分解糖原的酶活性得到了很好的抑制。

2.3 TVBN 值变化分析

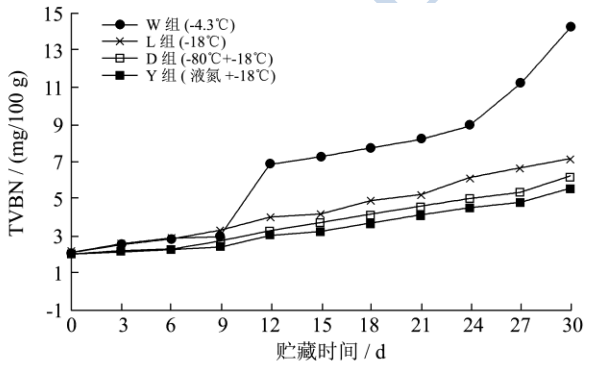


图 3 小黄鱼在不同低温贮藏过程中 TVBN 变化

Fig.3 Changes in TVBN values of small yellow croaker during storage at different temperatures

挥发性盐基氮是指在动物食品中，肌肉在内源酶或者细菌的作用下，蛋白质分解产生的氨以及胺类等含氮的挥发性物质。在很多的鱼类中，TVBN 值与感官评定具有很好的相关性。我国水产品鲜度的行业标准 SC/T 3101-2010 对鲜大黄鱼、冻大黄鱼、鲜小黄鱼、冻小黄鱼做出了规定，TVBN≤13 mg/100 g 为一级品，TVBN≤30 mg/100 g 为合格品。小黄鱼在不同贮藏过程中 TVBN 值变化如图 3 所示。从图中可以看出，TVBN 值随着贮藏时间的延长而增加，在前 9 d，四组的变化不明显；第 12 d 的时候微冻处理组中的 TVBN 值增加到 6.9 mg/100 g；之后又不断上升，到 30 d 的时候增加到了 14.3 mg/100 g，划分应归类于合格品。而同样 30 d 的时候，L 组、D 组以及 Y 组的含量分别为 7.11 mg/100 g、6.13 mg/100 g 以及 5.53 mg/100 g，划分尚属一级品。这表明进行贮藏之前，鱼体冻结时的中心温度影响了 TVBN 值增加，低温条件下，TVBN 值较低，这可能是低温条件下使产生挥发性氮以及三甲胺等低级胺类化合物的细菌得到了较好的控制，所以 D 组、L 组和 Y 组的 TVBN 值变化缓慢。而微冻组在第 9 d 之后 TVNB 值就上升比较快，可能是第 9 d 之后鱼体内的细菌开始大量繁殖，使 TVBN 值快速升高。在四个不同的贮藏条件下，前 9 d，四组的效果没有显著的区别，9 d 之后，小黄鱼的 TVBN 值在 W 组

中增加最快，其次为 L 组、D 组和 Y 组。

2.4 Ca^{2+}-ATPase 活性变化分析

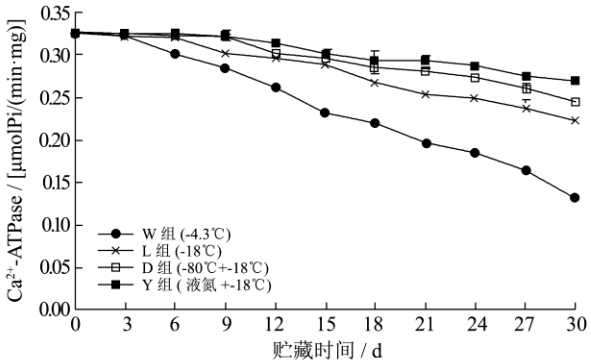


图 4 小黄鱼在不同低温贮藏过程中 Ca^{2+}-ATPase 活性变化

Fig.4 Changes in Ca^{2+}-ATPase activity of small yellow croaker during storage at different temperatures

鱼类的蛋白质主要有肌浆蛋白、肌原纤维蛋白以及肌基质蛋白三类，其中肌原纤维蛋白可以占到鱼体总蛋白质的 65%~75%，它是鱼体最为重要的蛋白质，与鱼肉的加工特性以及品质关系密切。鱼肉主要成分为肌原纤维蛋白，它主要由肌球蛋白和肌动蛋白组成，在 ATP 存在下可生成肌动球蛋白。肌球蛋白具有分解 ATP 酶活性的作用，鱼肉在贮藏的过程中，会导致 ATP 酶活性降低或者消失，其中 Ca^{2+}-ATPase 活性可以反映肌动球蛋白头部 S1 性质的变化。图 4 为小黄鱼在不同贮藏过程中 Ca^{2+}-ATPase 活性的变化，从图中可以看，Ca^{2+}-ATPase 活性随着贮藏时间的延长逐渐下降，W 组从第 12 天开始急剧下降，而其他三组下降的速度较为缓慢。到第 30 天的时，W 组、L 组、D 组以及 Y 组的 Ca^{2+}-ATPase 活性分别为 0.132 μmol Pi/(min mg)、0.222 μmol Pi/(min mg)、0.244 μmol Pi/(min mg)、0.268 μmol Pi/(min mg)，分别下降 59.38%、31.69%、24.92%、17.54%。这一结果表明在贮藏的过程中鱼肉肌原纤维蛋白中的肌动蛋白和肌球蛋白产生物化或结构上的改变，使二者不能完全结合成为肌动球蛋白，使位于肌球蛋白头部的 ATP 酶受影响[12]。从图中也可以看出，D 组与 Y 组的 Ca^{2+}-ATPase 活性下降速度较 W 组以及 L 组缓慢，说明贮藏前鱼的中心温度越低，酶活性下降就越慢，而 Y 组又较 D 组下降缓慢，这可能是由于 Y 组冻结的速率比 D 组的冻结的速率快，从而使蛋白的完整性比 D 组好。

2.5 TBA 值变化分析

TBA 值在评价肉类以及水产品的脂肪氧化酸败程度中被广泛应用。主要根据脂类食品中不饱和脂肪酸氧化降解的产物丙二醛与硫代巴比妥酸反应生成稳定的红色化合物来定量[13]。小黄鱼在不同贮藏过程中 TBA 值的变化如图 5 所示，从图中可以看出，随着贮藏时间的延长，小黄鱼中的 TBA 值逐渐升高，新鲜的小黄鱼的 TBA 值为 0.12 mg/100 g，之后随着贮藏时间的延长到一个月时，W 组、L 组、D 组以及 Y 组的 TBA 值分别达到 1.23 mg/100 g、1.03 mg/100 g、0.78 mg/100 g、0.71 mg/100 g。从图中可以看出，液氮速冻组的 TBA 值上升速度最为缓慢，其次为 D 组、L 组以及 W。值得注意的是，在前 10 d L 组 TBA 值比 W 组高，这说明微冻贮藏对前 10 d 内的样品脂肪氧化的抑制效果比 L 组好。

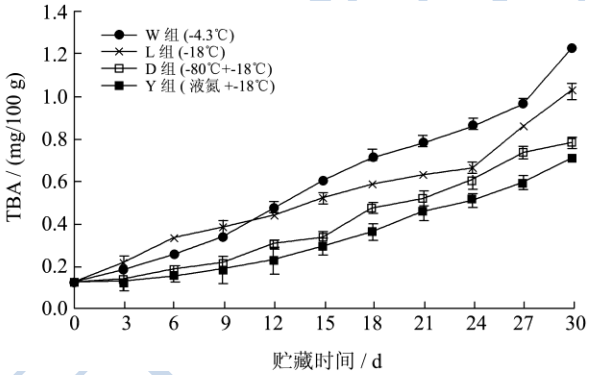


图 5 小黄鱼在不同低温贮藏过程中 TBA 变化

Fig.5 Changes in TBA value of small yellow croaker during storage at different temperatures

2.6 感官变化分析

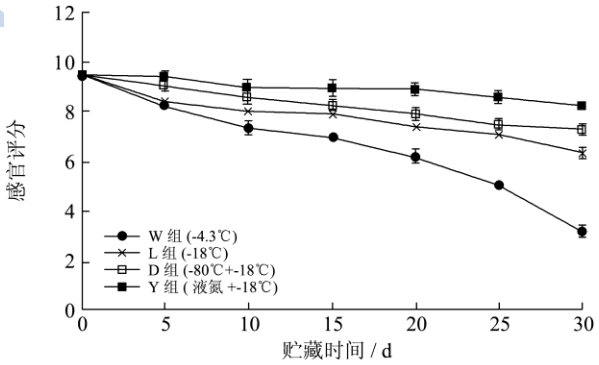


图 6 小黄鱼在不同低温贮藏过程中感官评分的变化

Fig.6 Changes in sensory assessment values of small yellow croaker during storage at different temperatures

感官评定是反应食品质量的重要手段之一，它是根据评定人员的五官感觉来对食品的色泽，香气和风味以及质构等特性进行打分，然后根据打分的结果来得出食品质量的优劣。小黄鱼不同贮藏过程中的感官评定结果如图 6 所示，随着贮藏时间的延长，小黄鱼的感官得分逐渐下降。微冻组从第 25 d 之后迅速下降，到第 30 d 得分最低。25 d 起，小黄鱼丧失原有的香味，肉色暗淡，表皮上的小黄鱼的固有的黄色暗淡，这些

均表明微冻组的小黄鱼在 25 d 时的质量已经严重下降。其次 L 组的感官得分也从第 25 d 时下降显著，不过较之微冻组，尚有小黄鱼固有的鲜味以及香味，质量明显好于微冻组。Y 组和 D 组的感官质量相差不多，小黄鱼的质量还处于较好的级别，这两组的小黄鱼肉质紧密，鲜味以及香味都保持较好，不过 Y 组的质量还是优于 D 组。

2.7 总巯基含量变化分析

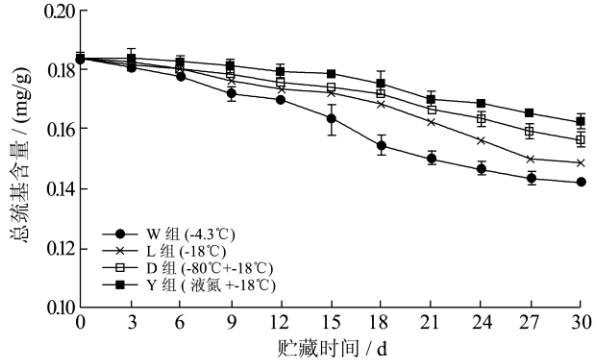


图 7 小黄鱼在不同低温贮藏过程中总巯基含量变化

Fig.7 Changes in total sulfhydryl group content of small yellow croaker during storage at different temperatures

在冻藏的过程中，蛋白质中的结构改变会引起巯基位置的变化，同时蛋白质中的活性巯基易被氧化生成二硫键，所以总巯基含量的变化可以反应蛋白质的变性程度。从图 7 中可以看出，总巯基的含量随着贮藏时间延长而逐渐下降，到第 30 d 时，W 组、L 组，D 组以及 Y 组中总巯基含量分别为 0.142 mg/g、0.148 mg/g、0.156 mg/g、0.162 mg/g，分别下降 22.4%、19.13%、14.75%、11.48%，这个变化趋势和 Ca^{2+}-ATPase 活性以及盐溶性蛋白的变化趋势相似，这表明在不同的贮藏条件下，肌原纤维蛋白都会发生内部结构的变化，分子内部的巯基暴露并氧化生成二硫键，从而使总巯基的含量逐渐下降。从图中可以看出，微冻组的巯基含量下降最快，依次为 L 组，D 组以及 Y 组，并且 Y 组的巯基含量下降过程最为缓慢，说明快速冻结可以相对减缓总巯基含量的下降速度，保护蛋白质的完整性。

2.8 盐溶性蛋白含量变化分析

鱼肉中蛋白质按照其溶解性的不同可以分为水溶性的肌浆蛋白，盐溶性的肌原纤维蛋白以及不溶性的基质蛋白三大类。一般认为盐溶性蛋白发生变性对鱼肉的加工特性影响最大，通常鱼肉蛋白质变性越严重，其盐溶性蛋白质的含量越低，同时 Ca^{2+}-ATPase 活性也就会越低。从图 8 中可以看出，随着贮藏时间的延长，盐溶性蛋白的含量逐渐下降，到 30 d 时，W 组、L 组、D 组以及 Y 组中盐溶性蛋白的含量分别为 17.68 mg/g、28.36 mg/g、30.01 mg/g 以及 32.33 mg/g，分别下降了 59.86%、35.61%、31.87%以及 26.61%。从图中可以看出，微冻组的盐溶性蛋白含量一直低于其他三组，微冻组由于冷冻变性引起的蛋白质变性比其他三组低，但盐溶性蛋白的含量却相对较低，很可能是由于微冻组温度相对偏高，微生物的生长数目比其他三组多。在微生物的作用下，蛋白质变性分解，这和挥发性盐基氮的变化相吻合。其他三组的盐溶性蛋白相对于微冻组高，是由于贮藏温度的不同，还是由于贮藏初期小黄鱼的中心温度不同引起的，还需要进一步实验来验证。在相同的贮藏条件下，盐溶性蛋白含量最高的为 Y 组，其次为 D 组，最低的为 L 组。这些不同是由于前期降低鱼体的中心温度所采用的方法不同引起的，液氮速冻组属于快速冻结，较好地保护小黄鱼体内蛋白质的完整性，L 组以及 D 组冻结消耗的时间较长，在长时间的冻结过程中可能引起蛋白质的部分冷冻变性。

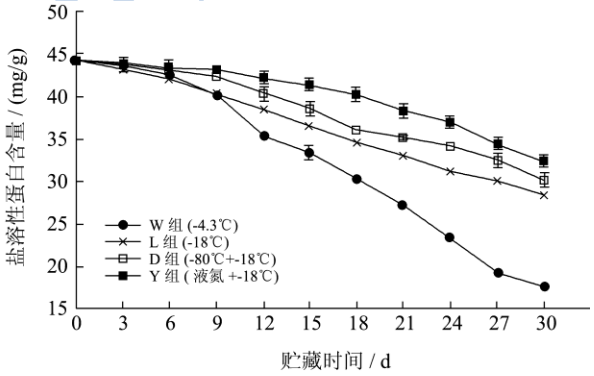


图 8 小黄鱼不同低温贮藏过程中盐溶性蛋白的变化

Fig.8 Changes in salt-soluble protein content of small yellow croaker during storage at different temperatures

3 结论

本实验通过对 30 d 内-4.3 ℃微冻处理以及另外三种不同的预冻处理(-80 ℃低温冰箱速冻至-18 ℃、-80 ℃低温冰箱速冻至-60 ℃以及液氮速冻至-60 ℃，然后均于-18 ℃条件下贮藏)的小黄鱼的理化指标测定，以及感官分析发现，经过不同预冻处理的小黄鱼在贮藏期间的品质变化存在差异，液氮深冷速冻组的样品总体品质一直处于较好级别，其次为-80 ℃低温冰箱速冻至-60 ℃、-80 ℃低温冰箱速冻至-18 ℃以及微冻组。存在差异的原因可能是液氮冻结减少了小黄鱼在冻结过程中蛋白质的冷冻变性和肌原纤维的损伤、抑制嗜冷菌的生长，较好的保持小黄鱼在贮藏过程中的品质；-80 ℃低温冰箱速冻至-60 ℃、-80 ℃低

温冰箱速冻至-18 ℃冻结速率较慢，在冻结过程中可能有部分蛋白质发生冷冻变性，但仍然可以减缓小黄鱼品质的下降；微冻组前 9 d的品质和其他三组相差不多，9 d 后可能由于嗜冷菌数量增多，导致品质下降较快。

参考文献

[1] 张愍,肖功年.国内外水产品保鲜盒保活技术研究进展[J].食品与生物技术.2002,21(1):104-105
ZHANG Min, XIAO Gong-nian. Development of the preservation and keeping-alive of aquatic products in the world [J]. Journal of Food Science and Biotechnology. 2002, 21(1): 104-105

[2] Ghaly A E, Dave D, Budge S, et al. Fish spoilage mechanism and preservation techniques : review [J]. American Journal of applied Science , 2010, 7(7): 846-864

[3] Jingyu Gou, Hyeon-Yong Lee, Juhee Ahan.Effect of high pressure processing on quality of squid (*Todarodes pacificus*) during refrigerated storge [J]. Food Chemistry, 2010, 119: 471-476

[4] 丁玉庭,何晋浙.黑豚肌肉的蛋白质组成及肌原纤维蛋白质的冷藏稳定性研究[J].食品科学,1999,10:12-16
DING Yu-ting, HE Jin-zhe. The muscle protein composition and the change of myofibrillar protein solubilities of black guinea-pig [J]. Food Science, 1999, 10: 12-16

[5] 万建荣,洪玉清,奚印慈.水产食品化学分析手册[M].上海:上海科学技术出版社,1993
WANG Jian-rong, HONG Yu-qing, XI Yin-ci. Analysis handbook of aquatic food chemistry [M]. Shanghai : Shanghai Science and Technology Press, 1993

[6] Yoshikawa K. Changes of the solubility and atpase aetivity of carp myofibrils during frozen storage at different temperature [J]. Fisheries Science, 1995, 61(5): 804-812

[7] 汪之和,王慷,苏德福.冻结速率和冻藏温度对鲢肉蛋白冷冻变性的影响[J].水产学报,2001,25(6):564-569
WANG Zhi-he, WANG Zao, SU De-fu. Effect of rreezing rate and frozen stored temperature on freeze denaturation of *Hypophthalmichthys molitrix* muscle protein [J]. Journal of Fisheries of China, 2001, 25(6): 564-569

[8] 王小军,袁文鹏,孟秀梅,等.板鸭贮藏过程中微生物及理化性质变化研究[J].食品工业科技,2008,(10):240-243
WANG Xiao-jun, YUAN Wen-peng, MENG Xiu-mei, et al. Study on the change of microorganism, physical and chemical properties of salted duck during storage [J]. Science and Technology of Food Industry, 2008, 25(10): 240-243

[9] 蓝蔚青,谢晶,赵海鹏,等.茶多酚对冷藏带鱼保鲜效果的比较研究[J].湖北农业科学,2010,49(1):159-161
LAN Wei-qing, XIE Jing, ZHAO Hai-peng, et al. Comparison research on the fresh-keeping effect of tea polyphenols on *Trichiurus haumela* under the cold storage [J]. Hubei Agricultural Science, 2010, 49(1): 159-161

[10] Benjakul S, Seymour T A, Morrissey M T, et al. Physicochemical changes in pacific whiting muscle proteins during iced storage [J]. Food Science, 1997, 62(4): 729-733

[11] Pisal S, Soottawat B, Wonnop V, et al. Comparative studies on the effect of the freeze-thawing process on the physicochemical properties and microstructures of black tiger shrimp （*Penaeus Monodon*） and white shrimp （*Penaeus Vannamei*） muscle [J]. Food Chemistry, 2007, 104(1): 113-121

[12] 李来好,陈培基,李刘冬,等.鲻在冷冻过程中蛋白质的变性[J].水产学报,2001,25(4):363-366
LI Lai-hao, CHEN Pei-ji, LI Liu-dong, et al. Protein denaturation of *mugil cephalus* in refrigeration [J]. Journal of Fisheries of Chian, 2001, 25(4): 363-361

[13] Yanar Y, Fenercioglu H. The utilization of carp (*Cyprinus Carpio*) flesh as fish ball [J]. Journal of Veterinary and Animal Science, 1998, 23: 361-365