茶多酚对草鱼鱼肉蛋白质流变学特性的影响

刘泽宇[1]，刘焱[2,3]，罗灿[2]，朱旗[4]

（1.西北工业大学航空学院，陕西西安 710072）（2.湖南农业大学食品科技学院，湖南长沙 410128）

（3.湖南农业大学食品科学与生物技术湖南省重点实验室，湖南长沙 410128）

（4.湖南农业大学园艺园林学院，湖南长沙 410128）

摘要：采用不同浓度的茶多酚（*Tea Polyphenol，TP*）处理新鲜草鱼鱼肉，利用分光光度计、质构仪、流变仪及扫描电镜对 4 ℃贮藏的草鱼鱼肉蛋白质的乳化性、凝胶性、流变性及超微结构随贮藏时间的变化进行研究。结果表明，添加 0.03%以上 TP 能延缓草鱼鱼肉蛋白质的乳化性能的降低，提高乳化稳定性；添加 0.05%以上 TP 能增加鱼糜的凝胶强度，降低鱼肉制品的储藏模量和损耗模量，清除由于脂类氧化而产生的自由基，延缓鱼肉蛋白质的降解速度。在试验范围内，TP 添加浓度越高，对鱼肉蛋白的流变学特性的保护作用效果越好，但不具备剂量效应，0.05% TP 试验组与 0.07% TP 试验组作用效果差异不显著，考虑到生产成本，草鱼冷藏期间建议添加 0.05%的 TP。

关键词：草鱼；茶多酚；乳化性；凝胶强度；流变性

文章篇号：1673-9078(2015)6-50-58 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.6.009

Effect of Tea Polyphenols on Grass Carp Rheological Characteristics

LIU Ze-yu[1], LIU Yan[2,3], LUO Can[2], ZHU Qi[4]

(1.School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China) (2.College of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China) (3.Hunan Province Key Laboratory of Food Science and Biotechnology, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China) (4.Horticulture and Landscape College, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Fresh grass carp meat was treated with different concentrations of tea polyphenols (TP) and stored at 4 ℃. Spectrophotometry, texture analysis, rheometry, and scanning electron microscopy (SEM) was used in order to investigate changes in quality parameters such as emulsification, gelation, rheology, and ultra-microstructure during storage. The results indicated that adding more than 0.03% TP delayed the deterioration of emulsification properties and improves emulsion stability of grass carp fish protein. Adding more than 0.05% TP increases the gel strength of minced fish, lowers the storage modulus and loss modulus of fish products, eliminates free radicals produced by lipid oxidation, and delays the degradation rate of fish proteins. Within the experimental range, higher concentrations of TP resulted in greater protection of the rheological properties of fish protein, but without a dose-effect relationship. There were no significant differences between 0.05% and 0.07% TP groups. Therefore, taking into account the production cost, addition of 0.05% TP is recommended during cold storage of grass carp to preserve the quality.

Key words: grass carp; tea polyphenols; emulsification; gel strength; rheology

新鲜鱼肉中含有丰富的营养成分，水分活性很高，是微生物生长、繁殖的理想培养基，很容易被微生物侵袭而产生种种不利变化，如风味改变、脂肪氧化、蛋白质分解等；同时还受其他环境因素的影响，极易发生腐败变质[1]。常温下，肉中的细菌生长迅速，这不仅影响鱼肉制品的营养及卫生，同时也使其风味劣变。在温度 16 ℃下细菌 l d 繁殖 l5 倍，21 ℃可繁殖 700 倍，27 ℃时繁殖 3000 倍，在 4 ℃冷藏时则 1 d 繁殖 2 倍，为了延长鱼肉的保质期，常将其置于低温条件下贮藏。低温能延长鱼肉的保存期，但是在贮藏过程中，鱼肉蛋白质的性质会不断变化。蛋白质是构成生物体和完成生理活动的重要物质，蛋白质的流变学性质如凝胶性、黏弹性、乳化性、流变性等可影响食品的感官特性尤其是质地特性[2]，对食品和食品成分在制备、加工或贮藏过程中的理化特性起着主要的作用。

收稿日期：2014-09-25

基金项目：2013 年长沙市科技计划重大专项（K1306036-21）；湖南省科技厅重点项目（0102010WK2014）

作者简介：刘泽宇（1993-），男，本科生，研究方向为飞行器设计与工程

通讯作者：刘焱（1970-），女，博士，副教授，主要从事动物食品加工与贮藏研究

茶多酚是一种天然抗氧化剂，具有抗菌、抗氧化、防癌、降低胆固醇等多种保健功能和药理效应[3~4]。近年来关于茶多酚用于食品保鲜的研究较多，大都是关于肉类保鲜[5~10]、茶多酚复合保鲜剂[11~14]等的研究，茶多酚对蛋白质功能特性的影响目前只有少量报道，主要是关于茶多酚对鸡蛋蛋白起泡性及凝胶性能影响方面的研究。有研究指出儿茶素，即绿茶多酚能够有效增加 β-乳球蛋白的发泡能力和其泡沫稳定性[15]，茶叶单宁能够显著改变蛋清蛋白的发泡特性[16]。在 1.0%（*m/V*）的鸡蛋蛋白溶液中加入 0.25%（*m/V*）的绿茶茶多酚可以使鸡蛋蛋白的发泡能力和发泡稳定性增加 4~5 倍，同时发现茶多酚的加入也改变了鸡蛋蛋白的凝胶强度和凝胶温度[17]。

本文将茶多酚用于草鱼鱼肉中，探索添加不同浓度的茶多酚进行低温贮藏后草鱼鱼肉蛋白质的乳化性、凝胶性、流变性等的变化，以期为提高低温贮藏期间鱼肉的品质奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料与试剂

新鲜草鱼（*Ctenopharyngodon idellus*） 购自湖南长沙大润发超市；均衡调和油，购自湖南省长康实业有限公司；茶多酚（Tea Polyphenol，TP，纯度 90.126%，成分：儿茶素类、花色苷类、黄酮类、酚酸类化合物），购自湖南金农生物资源股份有限公司；Bradford 试剂，购自北京 TIANGEN 公司。

1.1.2 仪器与设备

GB303 电子天平、320-S PH 计，上海梅特勒-托利多集团；KK28E76T1 冰箱，德国西门子-博世电器公司；JD03-100S8 采肉机，上海跃进电器公司；5417R 高速冷冻离心机，德国艾本德股份公司；FS-1 高速电动匀浆机，常州华普达数学仪器有限公司；JYL-350 打浆机，山东九阳小家电有限公司；722S 分光光度计，上海棱光技术有限公司；DNP-9162 电热恒温培养箱，上海精宏实验设备有限公司；TA.XT.Plus 质构仪，英国 Stable Micro Systems 公司；TA Ares 流变仪，中南林业科技大学流变力学研究所提供；JSM-6380LV 扫描电镜，中南林业科技大学生物技术开发实验室提供。

1.2 方法

1.2.1 样品预处理

新鲜草鱼去鳞、头、尾、内脏后，于采肉机中去骨采肉，制成鱼糜，平均分成 5 份，其中一份为空白对照，其余 4 份分别添加浓度为 0.01%、0.03%、0.05%、0.07%的茶多酚，迅速拌匀后，立即用保鲜袋密封，置于 4 ℃下分别贮藏 3 d、6 d、9 d、12 d 后取出测定其乳化性、凝胶性及流变性。

1.2.2 蛋白质的提取

取处理后的鱼肉 5 g，加入 60 mL 预冷的 0.8 mol/L NaCl (pH 7.4)溶液，12000 r/min 高速匀浆 1.5 min，至组织完全破碎为止。将匀浆冰浴 20 min 后，4 ℃、20000 g/min 离心 20 min，用移液枪收集上层澄清的蛋白质溶液。采用 Bradford 试剂测定蛋白质浓度。

1.2.3 最佳油相体积分数的确定

取 1.2.2 方法制备的蛋白质溶液，用 0.8 mol/L NaCl (pH 7.4)溶液配置成浓度为 0.5%的稀释液，分别取 12 mL 稀释液与调和油混合，控制油的用量分别为总体积的 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 倍，然后 10000 r/min 高速匀浆 2 min 制成乳状液。吸取该乳状液 250 μL 与 25 mL SDS（0.1%，*m/V*）溶液混合，立即于 500 nm 处测其吸光度值 A，并以同浓度 SDS 做空白。每一试样测定三次取平均值。

1.2.4 蛋白溶液乳化能力和乳化稳定性的测定

取 1.2.2 方法制备的蛋白质溶液，用 0.8 mol/L NaCl (pH 7.4)溶液配置成浓度为 0.5%的稀释液，取 12 mL 稀释液与 3.6 mL 油混合，10000 r/min 高速匀浆 2 min 制成乳状液。吸取该乳状液 250 μL 与 25 mL SDS（0.1%，*m/V*）溶液混合，立即于 500 nm 处测其吸光度值 A_0，以此表示其乳化性 *EA*（emulsion activity），10 min 后再测其吸光度值 A_{10} 来研究其乳化稳定性 *ES*（emulsion stability），*ES* 用乳化稳定指数（*ESI*）表示[18]。每个样品独立测定三次。

其中乳化能力 $EA(OD_{500})=A_0$；乳化稳定性 $ESI(\%)=100A_0/A_{10}$

式中：A_0-0时刻的吸光值；A_{10}-10分钟后的吸光值。

1.2.5 鱼糜凝胶的制备

准确称取 90 g 样品放于烧杯中，加入 10 mL 水，放入豆浆机中充分打碎成鱼糜，装入内径 15 mm 的圆柱管中，于 90 ℃水浴加热 30 min 后取出放入冷水中迅速冷却，然后置于 4 ℃冰箱保存。12 h 后将制备好的鱼糜凝胶取出，放至室温，待测[19]。

1.2.6 鱼糜凝胶弹性变化的测定

弹性表示物体在外力作用下发生形变，当撤去外力后恢复原来状态的能力[20]。将制备好的鱼糜凝胶切成 2 cm 长的圆柱体，采用 TA.XT 质构仪测定其弹性，其中圆柱压头直径 5 mm，压速 2 mm/s，触发所需的力 5 N，探头下降距离为 5 mm，重复 5 次[21]。

1.2.7 凝胶强度的测定

将制备好的鱼糜凝胶切成 1.5 cm 长的圆柱体，采用 TA.XT 质构仪测定其破裂强度和凹陷深度。其中圆柱压头直径 5 mm，压速 2 mm/s，触发所需的力 5 N，探头下降距离为 9 mm，凝胶强度为破裂强度和凹陷深度的乘积[22]。

1.2.8 流变性的测定

采用平行板直径为 50 mm 的流变仪进行测定。分别将对照组和实验组（添加 0.01%、0.03%、0.05%、0.07%TP）上样于二个平板之间，调节平板之间的距离为 0.5 mm，除去四周过量的样品，在裸露部分涂上一薄层硅化油，防止水分蒸发。实验条件：常应变率 1 rad/s，摆动幅度 1%，温度扫描以 2 ℃/min 的速率从 24 ℃开始升温至 88 ℃，然后再以同样的速率降至 24℃[19]。

1.2.9 鱼糜凝胶的超微结构观察

取样品鱼糜(8 mm×8 mm×5 mm)，放入 4%的戊二醛中于 4 ℃冰箱固定 24 h 后用磷酸缓冲溶液清洗样品 3 次，每次 10 min。然后依次用 30%、50%、70%、90%的乙醇脱水，再用 100%的乙醇脱水三次，每梯度 10 min。

再将样品放入叔丁醇中浸泡 2 h 以上后放置到冷冻干燥仪中进行干燥，脱去材料中剩余的水分。最后将样品上柱，喷金，通过扫描电镜进行观察。

1.2.10 数据分析方法

所有数据均用 SPSS 10.0 软件进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 茶多酚对草鱼蛋白质乳化性的影响

2.1.1 最佳油相体积分数的确定

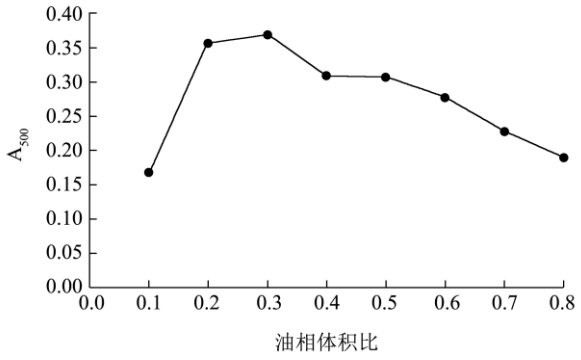


图 1 油相体积比对吸光度值影响结果

Fig.1 Absorbance of different oil proportions

在乳化体系中油相的量是影响蛋白质乳化能力重要因素之一。每一类蛋白质都有其最佳的油相比。鱼肉蛋白质与不同体积油相混合后测得的在 500 nm 处测得的吸光度 A 值见图 1。

从图中可以看出，吸光度 A 值的变化范围较大，在油相的体积分数从 0.1 增大到 0.3 的过程中，A 值也相应增加，在油相的体积分数为 0.3 的时候，体系乳化后具有最大的 A 值，在油相的体积分数由 0.3 增大到 0.8 的过程中，吸光度值反而有逐渐下降的趋势。这可能是体积比在 0.3 时，特定浓度的蛋白质所提供的亲油基能与脂肪球较好的结合，使双折射现象达到最佳[23]。而体积比大于 0.3 以后，蛋白质所提供的亲油基不足以充分结合脂肪球，油相相对过剩，体系开始变得不稳定[20]，导致吸光度值下降。因此，油相的最佳体积分数为 0.3。

2.1.2 不同浓度茶多酚对鱼肉蛋白质乳化能力的影响

鱼肉蛋白质的乳化能力以其乳状液在 500nm 处的吸光度值表示。图 2 为不同浓度的茶多酚对鱼肉蛋白乳化能力的影响。由图 2 可以看出，蛋白乳化能力总体的变化趋势是降低的。在第 1 d 时对照组、TP 0.01%、TP 0.03%、TP 0.05%、TP 0.07%的吸光度分别为 0.872、0.873、0.861、0.863、0.862，各组的乳化能力比较接近。在冷藏 3 d 时，各试验组之间的乳化能力均略有减小，但变化相差不大，随着贮藏时间的延长，各试验组之间逐渐出现差异。6 d 后，对照组、TP0.01%、TP 0.03%、TP 0.05%、TP 0.07%的吸光度分别为 0.774、0.805、0.812、0.855、0.851，空白组的乳化能力下降最快。到试验第 12 d，吸光度分别降为 0.613、0.692、0.743、0.797、0.803，添加了茶多酚的试验组虽然有所下降，但下降速度相对缓慢，TP 浓度越大，下降速度越慢，茶多酚各组分的多羟基取代结构与蛋白质残基结合后使蛋白质在脂肪-蛋白质界面上更加牢固，使得包住脂肪球的膜更厚更稳定，从而提高蛋白质的乳化能力。

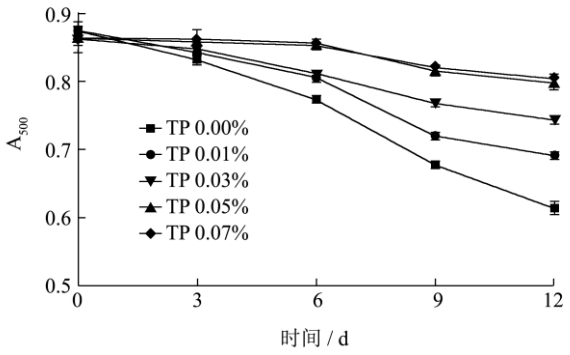


图 2 TP 对鱼肉蛋白乳化能力的影响

Fig.2 Effect of TP on EA of fish protein

对添加不同浓度茶多酚处理的草鱼鱼肉蛋白的乳化能力进行方差分析和多重比较，结果如表 1 和表 2。

从方差分析表可以看出，茶多酚的浓度和贮藏时

间对乳化能力都有显著性影响，茶多酚的浓度之间差异显著，贮藏时间之间差异显著。

表 1 TP 处理的草鱼鱼肉蛋白乳化能力的方差分析

Table 1 Variance analysis of EA of TP-treated grass carp

Source		Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Intercept	Hypothesis	16.155	1	16.155	964.608	.000
	Error	6.699E-02	4	1.675E-02(a)		
浓度	Hypothesis	2.688E-02	4	6.721E-03	5.559	.005
	Error	1.934E-02	16	1.209E-03(b)		
时间	Hypothesis	6.699E-02	4	1.675E-02	13.853	.000
	Error	1.934E-02	16	1.209E-03(b)		

表 2 TP 处理的草鱼鱼肉蛋白乳化能力的多重比较

Table 2 Multiple comparisons of EA of TP-treated grass carp

(I) 浓度	(J)浓度	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
1	2	-2.9527E-02	2.199E-02	.198	-7.6144E-02	1.709E-02
	3	-5.2060E-02(*)	2.199E-02	.031	-9.8678E-02	-5.4424E-03
	4	-8.4793E-02(*)	2.199E-02	.001	-.1314	-3.8176E-02
	5	-8.5260E-02(*)	2.199E-02	.001	-.1319	-3.8642E-02
2	1	2.953E-02	2.199E-02	.198	-1.7091E-02	7.614E-02
	3	-2.2533E-02	2.199E-02	.321	-6.9151E-02	2.408E-02
	4	-5.5267E-02(*)	2.199E-02	.023	-.1019	-8.6491E-03
	5	-5.5733E-02(*)	2.199E-02	.022	-.1024	-9.1158E-03
3	1	5.206E-02(*)	2.199E-02	.031	5.442E-03	9.868E-02
	2	2.253E-02	2.199E-02	.321	-2.4084E-02	6.915E-02
	4	-3.2733E-02	2.199E-02	.156	-7.9351E-02	1.388E-02
	5	-3.3200E-02	2.199E-02	.151	-7.9818E-02	1.342E-02
4	1	8.479E-02(*)	2.199E-02	.001	3.818E-02	.1314
	2	5.527E-02(*)	2.199E-02	.023	8.649E-03	.1019
	3	3.273E-02	2.199E-02	.156	-1.3884E-02	7.935E-02
	5	-4.6667E-04	2.199E-02	.983	-4.7084E-02	4.615E-02
5	1	8.526E-02(*)	2.199E-02	.001	3.864E-02	.1319
	2	5.573E-02(*)	2.199E-02	.022	9.116E-03	.1024
	3	3.320E-02	2.199E-02	.151	-1.3418E-02	7.982E-02
	4	4.667E-04	2.199E-02	.983	-4.6151E-02	4.708E-02

Note: * The mean difference is significant at the P < 0.05 level.

从多重比较结果可以看出，对照组与 TP 0.01%组之间不存在显著性差异，而与 TP 0.03%、TP 0.05%、TP 0.07%各组都有显著性差异（P＜0.05）。TP0.01%与 TP 0.03%之间差异不显著，与 TP 0.05%、TP 0.07%之间差异显著（P＜0.05）。TP 0.03%与 TP 0.05%、TP 0.07%之间差异显著。TP 0.05%与 TP 0.07%之间差异不显著。这说明草鱼鱼肉低温贮藏期间添加 TP 能延缓其乳化能力的降低速度，TP 添加浓度越大，效果越好，但添加量高于 0.05%后，效果差异不明显。

2.1.3 不同浓度茶多酚对鱼肉蛋白质乳化稳定性的影响

乳状液是热力学不稳定的状态，油水分离的各种过程非常慢。这些过程包括乳化沉降、絮凝作用、合并和析油作用，这些过程可能单个也可能同时发生。蛋白质的乳化稳定性代表蛋白质与脂肪小球结合的能力的变化情况[24]，随着时间的增加，被粉碎的小的脂肪球将会开始慢慢集聚形成大的脂肪球，乳化能力降低，这吸光度变小。因此可通过吸光度的变化来考察蛋白质的稳定性。鱼肉蛋白质的乳化稳定性随添加茶多酚浓度和保存时间的变化见图 3。

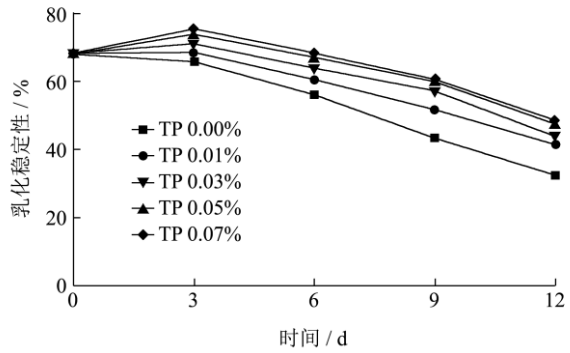


图 3 TP 对鱼肉蛋白乳化稳定性的影响

Fig.3 Effect of TP on ES of protein of fish

通过图3可以看出，第1 d对照组和TP0.01%、TP 0.03%、TP 0.05%、TP 0.07%的乳化稳定性差不多，依次为67.83%、67.87%、68.16%、67.88%、67.88%，比较接近。第4d对照组的乳化稳定性变化不大，而试验组的乳化稳定性有增大的趋势，随着茶多酚的添加浓度增加，稳定性增加，TP0.01%、TP 0.03%、TP 0.05%、TP 0.07%的稳定性依次为63.63%、68.5%、71.04%、73.76%、75.17%。随后，随着贮藏时间的延长，所有组分的乳化稳定性总体均呈下降趋势。对照组稳定性下降很快，而其它添加了茶多酚的试验组下降的速度明显不同。茶多酚浓度越高，稳定性下降速度越平缓，到后期，乳化稳定性大小与茶多酚浓度成正比关系，即0.07%组的乳化稳定性强，为48.26%，其次是0.05%组，为47.7%，然后依次是0.03%、0.01%、ck组，稳定性分别为43.77%、41.35%、32.38%。

茶多酚的保护作用防止了蛋白质的过度降解，避免了产生大量的小分子肽链，添加茶多酚的草鱼蛋白质具有相对较好的乳化稳定性。根据数据统计分析结果可知，茶多酚添加浓度和贮藏时间都对乳化稳定性有显著性影响，空白组与 4 个不同浓度茶多酚组都存在极显著差异，0.01%组与 0.03%组显著性差异，与 0.05%组、0.07%组均有极显著性差异，而 0.03%组与 0.05%组差异显著，0.05%组与 0.07%组没有显著性差异。

2.2 茶多酚对草鱼蛋白质凝胶性的影响

2.2.1 茶多酚对草鱼蛋白质凝胶强度的影响

鱼糜制品的凝胶强度是评价鱼糜制品质量的重要指标，受原料鱼种类、生长环境、加工工艺以及配料等诸多因素的影响[25]。采用 TA.XT 质构仪测定鱼糜凝胶的破裂强度和凹陷深度，凝胶强度为破裂强度和凹陷深度的乘积[20]。图 4 为不同浓度茶多酚处理的鱼糜凝胶强度随贮藏时间的变化曲线。

从图中可以看出，随着贮藏时间的增加添加不同浓度茶多酚的各组的凝胶强度发生了不同的变化。第 1 d 各组凝胶强度比较接近，到第 3 d 时，对照组的凝胶强度变化不大，而添加茶多酚各组均有不同程度上升，茶多酚能够提供大量的活性羟基，与蛋白质主链的肽基 NH-CO，侧链上的-OH、-NH 以及-COOH 以氢键的形式多点结合的同时吸附大量水分子，增加蛋白质的水合能力，同时减少水溶性蛋白对凝胶形成的影响，提高凝胶结构的致密性，从而增强其凝胶强度。到第 6 d 时，对照组出现大幅上升，但从第 9 d 又开始大幅下降，添加茶多酚各组的凝胶强度也同样出现上升再下降的变化，但变化程度较对照组小，到第 12 d，对照组和 TP 0.01%、TP 0.03%、TP 0.05%、TP 0.07%各组的凝胶强度依次为 600、2300、3013、3056、3141。通过数据统计分析发现，茶多酚浓度对凝胶强度有显著性影响。添加茶多酚的试验组均与对照组有显著性差异，茶多酚浓度越高，鱼糜凝胶强度越强。

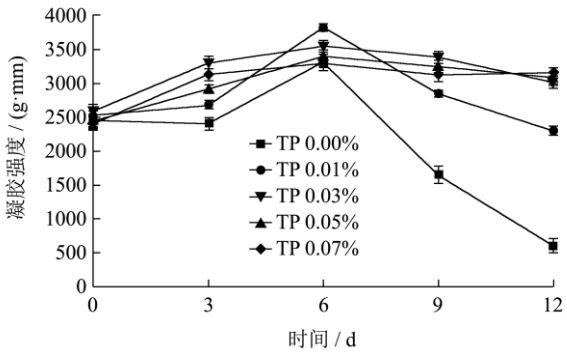


图 4 不同添加量的茶多酚对鱼肉蛋白质凝胶强度的影响

Fig.4 The effect of different amounts of TP on gel properties of fish protein

2.2.2 茶多酚添加量对草鱼鱼糜弹性的影响

弹性是评价鱼糜制品质量品质的重要指标，图 5 鱼糜凝胶的弹性变化曲线。

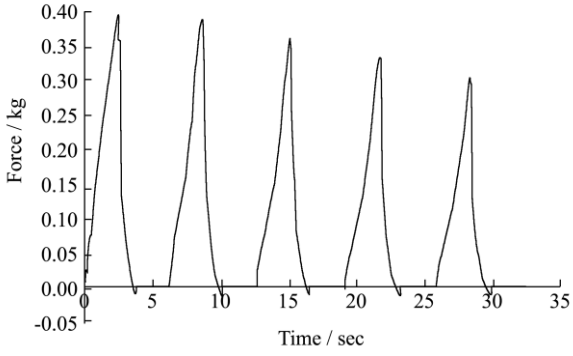


图 5 鱼糜弹性的变化

Fig.5 Changes in the elasticity of surimi

图中各个峰值表示探头将鱼糜压到最低处时探头受到的鱼糜给它的向上的力，5 个峰表示探头下压 5 次，5 次所受力的变化情况反映了鱼糜样品的弹性强

度，求得每个样品检测图中各峰值的减小情况（即斜率），斜率小说明弹性较好，斜率越大说明弹性越差。图 6 为不同浓度茶多酚处理的鱼糜弹性随贮藏时间的变化曲线。

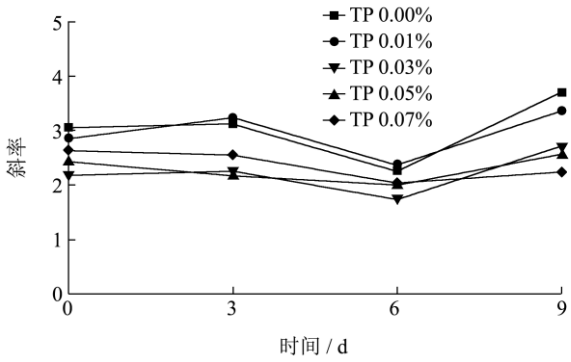


图 6 不同添加量的茶多酚对鱼糜弹性变化的影响

Fig.6 The effect of different amounts of tea polyphenol on the elasticity of surimi

从图 6 可以看出，随着时间的延长，各组斜率均呈上升趋势，添加了茶多酚的试验组弹性斜率均比对照组要低，这说明随着贮藏时间的延长各组弹性均有所降低，添加了茶多酚的组分的弹性保持一定的优势，下降速度要比对照组慢，随着茶多酚浓度增加鱼糜弹性越好，以茶多酚添加量为 0.07%的试验组弹性最好，然后依次为添加量为 0.05%、0.03%、0.01%的试验组，这与凝胶强度的测定结果相符合。

2.3 茶多酚对草鱼蛋白质流变性的影响

对不同浓度 TP 处理的草鱼鱼糜在温度从 24 ℃到 88 ℃和 88 ℃到 24 ℃的流变性变化进行了测定，结果如表 3 和图 7 所示。所有的样品中在加热前其储藏模量（storage modulus，G′，或弹性模量）均高于损耗模量(loss modulus, G″，或粘性模量)，表明处理的鱼糜具有凝胶样结构[26]。

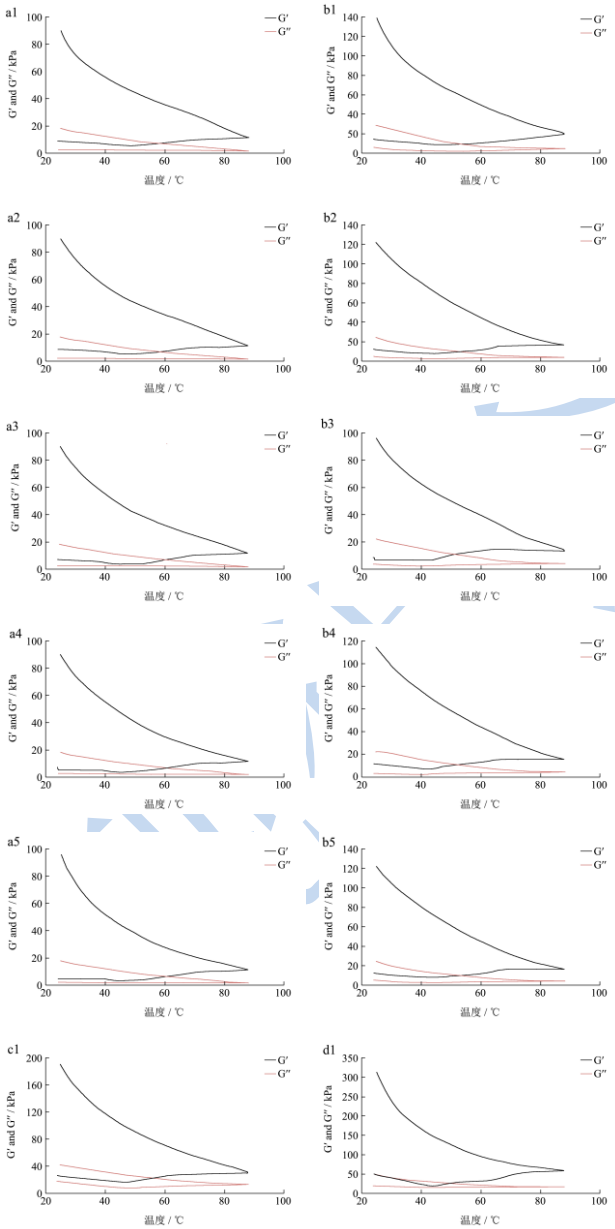
表 3 草鱼鱼糜 88 ℃和 24 ℃的储藏模量(G′)和损耗模量(G″)

Table 3 Storage (G′) and loss (G″) modulus values obtained at 88 ℃ (G'_{88}, G''_{88}) and on cooling to 24 ℃ (G′24, G″24) of fish surimi from grass carp

样品		G'_{88}/kPa	G''_{88}/kPa	G'_{24}/kPa	G''_{24}/kPa
TP 浓度	时间/d				
0.00%	0	11.52±0.54	1.491±0.052	89.74±4.25	18.01±0.841
	3	19.47±0.93	4.532±0.231	138.7±6.37	28.06±1.26
	6	29.83±1.37	12.42±0.563	189.4±8.93	41.29±2.09
	9	58.14±2.54	16.76±0.798	312.2±14.5	49.38±2.42
0.01%	0	10.98±0.492	1.471±0.065	90.24±4.56	17.93±0.872
	3	16.15±0.873	3.992±0.194	121.8±5.85	24.01±1.19
	6	26.52±1.22	10.49±0.511	166.7±7.82	38.28±1.91
	9	52.01±2.54	15.05±0.727	279.3±14.3	48.49±2.37
0.03%	0	10.23±0.431	1.537±0.067	85.65±4.16	16.95±0.811
	3	13.15±0.652	3.919±0.193	97.76±4.73	22.01±1.02
	6	21.01±1.05	8.104±0.425	133.6±6.69	31.49±1.54
	9	46.14±2.14	11.05±0.502	193.4±10.4	39.36±1.89
0.05%	0	12.03±0.545	1.429±0.071	87.63±4.26	18.23±0.848
	3	15.23±0.713	3.827±0.193	113.7±5.45	23.61±1.03
	6	23.25±1.15	8.991±0.435	138.7±6.54	33.29±1.56
	9	47.69±2.25	12.16±0.601	213.8±11.7	44.38±2.14
0.07%	0	11.27±0.527	1.571±0.072	91.05±4.63	17.55±0.821
	3	16.29±0.758	3.932±0.184	121.5±6.17	26.03±1.16
	6	25.53±1.24	9.491±0.463	153.4±7.25	35.29±1.74
	9	50.67±2.34	15.05±0.724	244.8±12.63	45.43±2.19

从表 3 和图 7 可以看出，在 4 ℃保存的条件下，随着保存时间的延长，G′和 G″均有不同程度的升高，反应了蛋白质在冷藏过程中蛋白质的变性和聚集，与类似的关于冻藏的大西洋鲭的研究结果相符[27]，这种 G′和 G″值的升高主要是由于蛋白质在变性的过程中产生的肌动球蛋白之间的交联，形成的共价键和非共价键限制了蛋白质分子的运动造成的[28]。在冷藏过程中，脂质的氧化和微生物的作用会使鱼糜流变性中的

储藏模量升高，从而增加鱼糜的硬度。添加一定浓度的茶多酚可以起到一定的减缓作用，茶多酚是一类多羟基化合物的总称，其组成成分中的儿茶素类、花色素类及黄酮类有相同的母核-2-苯基苯并吡喃，其与多羟基结合后对自由基有很强的清除作用，从而降低了因为蛋白质分子遭到破坏所引起的流变性能的下降。在所有 TP 处理的样品中，其储藏模量和损耗模量均低于同一时间的空白对照组，除 0.01% TP 处理组样品与对照组差异不显著以外，其余三组与对照组均具有显著差异，同一时间随着 TP 浓度越高，草鱼鱼糜的 G′和 G″值越低，其中 TP 浓度为 0.07%处理组的 G′和 G″值最低，但与 TP 浓度为 0.05%的处理组差异不明显。



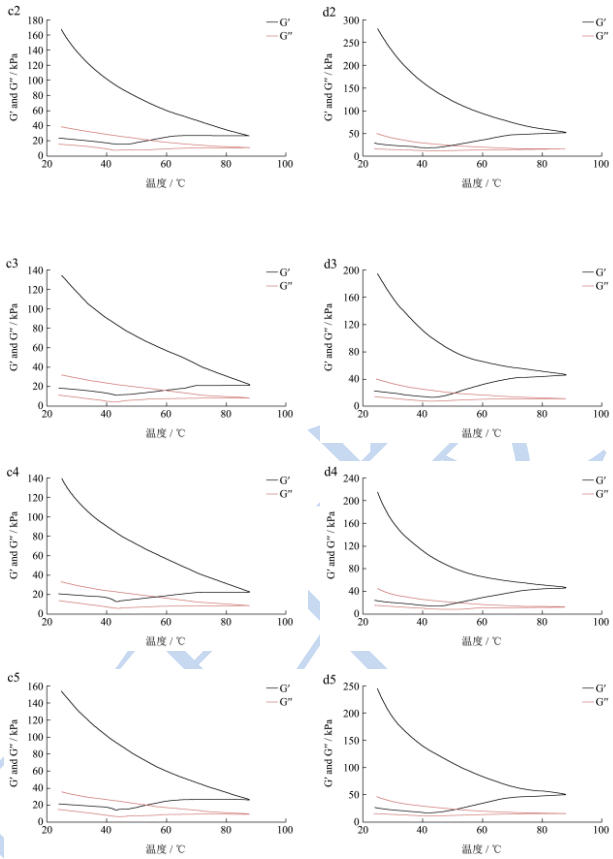


图 7 温度从 24~88 ℃和 88~24 ℃变化时草鱼鱼糜的流变性变化

Fig.7 Temperature sweep from 24 ℃ to 88 ℃ and from 88 ℃ to 24 ℃ for surimi from grass carp

注：a:处理当天，b:处理后3 d，c:处理后6 d，d:处理后9 d；1:TP0.00%,2:TP0.01%,3:TP0.03%,4:TP0.05%,5:TP0.07%；G’：降温曲线（88 ℃~24 ℃），G”：升温曲线（24 ℃~88 ℃）。

2.4 TP 处理的草鱼鱼糜的超微结构

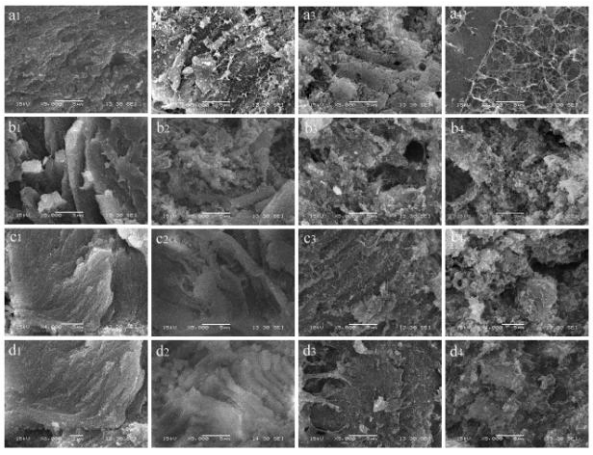


图 8 TP 处理的草鱼鱼糜的超微结构

Fig.8 Ultrastructure of fish surimi from TP-treated grass carp

注：a:空白对照，b:0.01%TP，c:0.03%TP，d:0.05%TP;1:TP处理当天，2:TP处理后3 d，3:TP处理后6 d，4:TP处理后9 d。

利用扫描电镜对TP处理的草鱼鱼糜的超微结构进行观察，结果如图8所示。

从图 8 可以看出，在 TP 处理的当天，新鲜的鱼糜在电镜下其肌原纤维结构完整，清晰可见（图 8-b_1），表面光滑，结构致密，无渗出物，肌原纤维之间无明显的交联（图 8-a_1、b_1、c_1 和 d_1）；在 4 ℃保存 3 d 后，对照组的结构明显变得疏松，表面粗糙，开始出现蛋白质的交联和失水，并出现一些洞眼（图 8-a_2），而 0.01%TP 处理的样品也出现一些细微的变化，如出现渗出物，表面不再光滑，肌原纤维的结构也不再完整（图 8-b_2），0.03%和 0.05% TP 处理的样品肌原纤维结构还保持相对完整，但表面开始出现渗出物（图 8-c_2、d_2），但二者之间无明显的差别；在 TP 处理的第 6 d，所有的样品结构不再致密，开始出现空洞和蛋白质交联细丝，不能观察到清晰的肌原纤维结构，变化的程度以对照组最明显，随着 TP 的浓度的增加变化越不明显；到第 9 d，对照组出现大量的蛋白质交联细丝和洞眼，失水严重，已经观察不到完整的细胞或肌原纤维结构（图 8-a_4），而 TP 处理组也出现一定程度的洞眼和明显的失水，表面变得非常粗糙，肌原纤维的结构也不完整，但蛋白质交联出现的纤维状细丝较少，总体结构破坏不如对照组明显。电镜扫描的结果表明在用 TP 处理之后，蛋白质的降解速度有一定程度的降低，这与 TP 对草鱼蛋白质流变性影响的测定结果一致。

3 结论

文章比较了添加不同浓度 TP 对草鱼鱼肉 4℃冷藏期间蛋白质的乳化性、凝胶性及流变性等功能特性。由试验结果可知：

3.1 在草鱼鱼肉中添加 TP，对鱼肉蛋白质的流变学特性具有明显的保护作用。TP 对鱼肉中的酶和微生物有一定抑制作用，延缓了蛋白质的降解速度，降低其降解程度，添加 0.05%以上 TP 能显著提高乳化稳定性，延缓乳化能力的降低；

3.2 TP 对提高鱼糜的凝胶强度有显著性影响，添加 TP 的试验组均与空白对照组有显著性差异，茶多酚浓度越高，鱼糜凝胶强度越强；

3.3 TP 能降低鱼糜的储藏模量和粘性模量，同一时间随着 TP 浓度越高，草鱼鱼糜的 G′和 G″值越低，其中 TP 浓度为 0.07%处理组的 G′和 G″值最低，但与 TP 浓度为 0.05%的处理组差异不明显；

3.4 对不同 TP 处理的鱼糜凝胶的超微结构进行电镜扫描结果表明在用 TP 处理之后，蛋白质的降解速度有一定程度的降低。虽然添加 TP 对鱼肉蛋白质的乳化性、凝胶性及流变性的保护作用具备剂量效应，但是添加量大于 0.05%以后，随添加浓度的增加，作用效果差异不显著，考虑到成本，草鱼冷藏期间建议添加 0.05%的茶多酚。

参考文献

[1] 管斌,林洪,王广策主编.食品蛋白质化学[M].北京:化学工业出版社,2005

[2] 陈复生,郭兴凤主编.蛋白质化学与工艺[M].郑州:郑州大学出版社,2012

[3] 刘淑玲,王玫,刘红玉.浅谈茶多酚保健功效及开发利用[J].华东科技(学术版),2012,6:441-441
LIU Shu-ling, WANG Mei, LIU Hong-yu. Introduction to health functions and the development and utilization of tea polyphenols [J]. East China Science & Technology (Academic Version), 2012, 6:441-441

[4] 王佩华,赵大伟,迟彩霞,等.天然抗氧化剂茶多酚在食品贮藏保鲜中的应用[J].贵州农业科学,2011,39(3):210-213
WANG Pei-hua, ZHA Da-wei, CHI Cai-xia et al. Application of tea polyphenols (a natural antioxidant) on food storage [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2011, 39(3): 210-213

[5] 杨新磊,丁武.茶多酚对冷却猪肉保鲜效果的应用研究[J].食品研究与开发,2013,14:126-129
YANG Xin-lei, DING Wu. Study on application of tea polyphenols extracts in preservation of chilled pork meat [J]. Food Research and Development, 2013, 14: 126-129

[6] 姜佳星,刘焱,阮林浩,等.茶多酚对冷藏鱼糜保鲜作用的研究[J].茶叶通讯,2013,2:6-8
JIANG Jia-xing, LIU Yan, RUAN Lin-hao et al. Tea polyphenols'fresh preservation effect on frozen fish surimi [J]. Tea Communication, 2013, 2: 6-8

[7] 王海燕,刘焕云,韩帅,等.茶多酚在冷却牛肉保鲜中的应用研究[J].河北科技大学学报,2011,32(2):197-200
WANG Hai-yan, LIU Huan-yun, HAN Shuai et al. Study on application of tea polyphenols extracts in preservation of chilling beef [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2011, 32(2): 197-200

[8] Fan WJ, Chi YL, Zhang S. The use of a tea polyphenol dip to extend the shelf life of silver carp (Hypophthalmicthys molitrix) during storage in ice [J]. Food Chemistry, 2008, 108(1): 148-153

[9] Weisburger JH, Veliath E, Larios E, et al. Tea polyphenols inhibit the formation of mutagens during the cooking of meat.

[J]. Mutation Research, 2002, 516(1): 19-23

[10] 韩新锋,刘书亮,缪娟,等.茶多酚在卤肉制品保鲜中的应用[J].中国调味品,2012,37(8):31-35
HAN Xin-feng, LIU Shu-liang, MIU Juan et al. Application of tea polyphenol on cooking meat preservation [J]. China Condimeat, 2012, 37(8): 31-35

[11] 陈晓眠,吴晓萍,邓楚津,等.壳聚糖和茶多酚对罗非鱼冷藏保鲜效果比较[J].现代食品科技,2011,27(3):279-282,320
CHEN Xiao-mian, WU Xiao-ping, DENG Chu-jin et al. Comparison of preservative effects of chitosan and tea polyphenols on cold storage of tilapia [J]. Modern Food Science & Technology, 2011, 27(3): 279-282, 320

[12] 刘开华,豆成林.涂膜保鲜剂中添加茶多酚对草莓贮藏品质的影响[J].中国食品添加剂,2011,4:75-78
LIU Kai-hua, DOU Cheng-lin. Effect of tea polyphenols in preservative coating on the storage quality of strawberry [J]. China Food Additives, 2011, 4: 75-78

[13] Qin YY, Yang JY, Lu HB et al. Effect of chitosan film incorporated with tea polyphenol on quality and shelf life of pork meat patties [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 61(7): 312-316

[14] Ting TL, Wen ZH, Jian RL, et al. Coating effects of tea polyphenol and rosemary extract combined with chitosan on the storage quality of large yellow croaker (Pseudosciaena crocea) [J]. Food Control, 2012, 25 (1): 101-106

[15] Saker DK, Wiled PJ, Clark DC. Control of surfactant-induced destabilization of foams through polyphenolmediated protein-protein interaction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43: 295-300

[16] Seshadri R, Nagalakshmi S, Madhusudhana Rao J, et al. Utilization of by-products of the tea plant: A review [J]. Tropical Agriculture, 1986, 63: 2-6

[17] Wu W G., Clifford M, Howell N K. The effect of instant green tea on the foaming and rheological properties of egg albumen proteins [J]. J. Sci. Food Agric., 2007, 87: 1810-1819

[18] Rodriguez M P, Regue C, Bonaldo A, et al, Influence of thermal treatment and soy bean protein characteristics on muscle protein emulsion stability [J]. Food Science and Technology International, 2006,12(03): 195-204

[19] Saeed S, Howell N K. Effect of lipid oxidation and frozen storage on muscle proteins of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) [J]. Journal of the Science of Food and Agricultural, 2002, 82: 579-586

[20] 刘海梅,严菁,熊善柏,等.淡水鱼肉蛋白质组成及其在鱼糜制品加工中的变化[J].食品科学,2007,28(2):40-44
LIU Hai-mei, YAN Jing, XIONG Shan-bai et al. Protein components of freshwater fish flesh and their changes during surimi-based processing [J]. Food Science, 2007, 28(2): 40-44

[21] 杨贤庆,李来好,周婉君,等.提高鲮鱼鱼糜弹性的方法[J].湛江海洋大学学报,2003,23(4):25-29
YANG Xian-qing, LI Lai-hao, ZHOU Wan-jun et al. Methods for increasing the elasticity of cirrhinus molitorella surimi [J]. Journal of Zhanjiang Ocean University, 2003, 23(4): 25-29

[22] 周爱梅,曾庆顺,刘欣等.两种蛋白类添加剂对鳙鱼鱼糜凝胶特性的改良[J].华南理工大学学报,2005,33(04):87-90
ZHOU Ai-mei, ZENG Qing-xun, LIU Xin, et al. Improvement of gel properties of bighead (aristichthy nobilis) surimi by two protein additives [J]. Science and Technology of Food Industry, 2005, 33(04): 87-90

[23] Yi S, Li J, Zhu J, et al. Effect of tea polyphenols on microbiological and biochemical quality of Collichthys fish ball [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(9): 1591-1597

[24] Ruiz C, Moral A, Morales J. The effect of frozen storage on the functional properties of the muscle of volador [J]. Food Chemistry, 2002, 78: 149-156

[25] 楼明.淡水鱼鱼糜性质研究[J].水产科学,2003,22(03):14-17
LOU Ming. Characteristics of fresh water fish mince [J]. Fisheries Science, 2002, 22(03): 14-17

[26] Saeed S, Howell NK. Rheological and differential scanning calorimetry studies on structural and textural changes in frozen Atlantic mackerel (Scomber scombrus) [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84: 1216-1222

[27] Saeed S, Fawthrop SA, Howell NK. Electron spin responance (ESR) study on free-radical transfer in food lipid-protein interaction [J]. Journal of Science of Food and Agriculture, 1999, 79: 1809-1816

[28] Wu WG., Clifford M, Howell N K. The effect of instant green tea on the foaming and rheological properties of egg albumen proteins [J]. J. Sci. Food Agric., 2007, 87: 1810-1819