冻藏温度对冷冻水饺肉馅品质和微观结构的影响

黄莉[1]，孔保华[2]，张韩杰[1]，韩齐[2]，赵欣欣[2]

（1.滨州学院生命科学系，山东滨州 256600）（2.东北农业大学食品学院，黑龙江哈尔滨 150030）

摘要：本文研究了不同冻藏温度对冷冻水饺肉馅品质及微观结构的影响，以揭示冷冻水饺肉馅品质变化的机理。将水饺在-25 ℃冷冻后分别在-7 ℃、-18 ℃和-7 ℃/-18 ℃条件下冻藏 0 d、30 d、60 d、90 d 和 180 d，每隔 30d 测定水饺肉馅的 *a**值和 *b**值，肉馅中肌原纤维蛋白凝胶性、水饺肉馅的扫描电镜及石蜡切片。结果表明，随着冻藏时间延长，水饺肉馅的 *a**值和 *b**值显著下降（$p<0.05$），肌原纤维蛋白凝胶的储能模量峰值随着冻藏时间延长而下降，*Tanδ* 尾部值增加；扫描电镜和石蜡切片结果显示-18 ℃冻藏的样品组织比较细腻，肉粒基质蛋白变性程度较低，而-7 ℃样品和-7/-18 ℃样品的组织结构变得更粗糙，肉粒基质蛋白变性程度增加，肉粒基质蛋白乳化性下降，“渗油”现象明显，说明较高温度(-7 ℃)及变温贮藏(-7/-18 ℃)引起水饺品质劣变程度增加。因此，有必要将冷冻水饺在零售、运输、贮藏环节中保持低温短时贮藏，以保证冷冻水饺的品质。

关键词：冻藏温度；冷冻水饺肉馅；品质；微观结构

文章篇号：1673-9078(2016)9-234-240 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.9.034

Influence of Frozen Storage Temperature on Quality and Microstructure of Frozen Pork Dumpling Filling

HUANG Li[1], KONG Bao-hua[2], ZHANG Han-jie[1], HAN Qi[2], ZHAO Xin-xin[2]

(1.Department of Life Science, Binzhou University, Binzhou 256600, China)

(2. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: The effect of different frozen storage temperatures on quality properties and microstructures of frozen pork dumpling fillings to reveal the mechanism underlying the changes in their quality was evaluated. Freshly prepared dumplings were frozen at -25 ℃ and then stored for 0 d, 30 d, 60 d, 90 d, or 180 d at -7 ℃, -18 ℃, and a temperature fluctuating between -7 ℃ and -18 ℃, respectively. The *a**-value, *b**-value, and the gel properties of myofibrillar protein were measured at an interval of 30 d, and the scanning electron microscopy (SEM) and paraffin sectioning of the dumpling filling were also performed. The results showed that with increasing frozen storage time, *a**-value and *b**-value of the dumpling filling was reduced significantly ($p<0.05$), the first peak storage modulus values (G') of myofibrillar protein gel decreased, and *Tan*δ at the final heating stage increased. The SEM and paraffin section results indicated that the samples stored at -18 ℃ had a relatively fine and smooth texture, showing a lower degree of protein denaturation in the minced meat matrix. However, the texture of the samples stored at -7 ℃ and -7 ℃/-18 ℃ became coarse; the degree of protein denaturation and the emulsifying properties of the minced meat matrix increased and decreased, respectively; and there was a significant fat exudation. This finding indicated that a high (-7 ℃) storage temperature and a fluctuating storage temperature (-7 ℃/-18 ℃) caused deterioration of the dumpling quality. Therefore, a low-temperature and a short-term storage are necessary for the retail sales, transportation, and storage of frozen dumplings, in order to maintain a good quality.

Key words: frozen storage temperature; frozen dumpling filling; quality; microstructure

水饺是中华民族的传统美食，也是我国北方新春佳节的必备食品。水饺主要由面皮和馅料组成，馅料一般包括瘦肉、肥肉、蔬菜类、调味料等辅料[1]。随着人民生活节奏的加快和主食厨房工厂化的演变，冷冻水饺生产已进入工业化生产阶段。冷冻是长期保藏食品的一种常用方式，因其能最大限度地保持食品的营养成分和品质而被广泛应用，但冷冻贮藏过程明显降低了水饺的口感和风味，水饺中肉馅的品质下降是其主要原因[2]。肌肉食品在冻藏过程中常会发生氧化反应，氧化会导致肉及肉制品的品质下降[3]。肉中脂肪氧化形成的醛、酮类、挥发性羰基化合物等导致肉制品风味劣变[4,5]。伴随着脂肪氧化的同时，肉中的蛋

收稿日期：2015-08-05

基金项目：滨州学院博士学位人员及具有硕士学位的高级职称人员科研启动费项目（2014Y03）；黑龙江省应用技术研究与开发计划重大项目（GA15B302）

作者简介：黄莉（1977-），女，博士，副教授，研究方向：农产品加工及贮藏

通讯作者：孔保华（1963-），女，博士，教授，研究方向：畜产品加工

白质也发生氧化反应，形成羰基化合物，导致蛋白质的功能性降低，如凝胶性，持水性下降，使产品质地变得坚硬，口感变得粗糙[6]。此外，长期冻藏过程中形成的冰晶，特别是较大冰晶的形成将导致蛋白质严重变性，终产品的持水性降低，产品质量下降[7]。

前期研究发现，冷冻水饺肉馅在冻藏过程中发生显著的脂肪氧化和蛋白氧化，随着脂肪添加量的增加和贮藏时间的延长，水饺肉馅的持水性和粘聚性下降，严重影响水饺的多汁性和口感[8]；冻藏温度对冷冻水饺肉馅的脂肪氧化和蛋白氧化也有显著的影响，随着冻藏时间延长，饱和脂肪酸含量增加，己醛和苯甲醛含量增加，这些不愉快成分的增加成为水饺肉馅风味下降的主要因素[2]；蛋白质的氧化变性导致肌原纤维蛋凝胶性、乳化性和持水性下降[9]，导致水饺感官品质严重劣变。但不同冻藏温度对水饺肉馅的微观结构的影响还不清楚，这对于进一步揭示冷冻水饺冻藏过程中品质变化具有重要意义。

在实际加工贮藏过程中，由于冷藏链不健全，冷冻水饺从生产车间转移到贮藏车间，从生产厂家转移到零售超市、再到消费者厨房等过程，都会出现温度的波动使肉馅处于反复冻融状态而影响水饺肉馅的品质。因此，本文设计三个冻藏温度（-7 ℃、-18 ℃、-7 ℃/-18 ℃）分别模拟实际销售、贮藏和运输的条件，考察不同的冻藏温度对冷冻水饺肉馅的品质及微观结构的变化，可为确定冷冻水饺的货架期及贮藏条件提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

原料肉购自北大荒肉业，为宰后冷却 24 h 的猪背部最长肌和猪背部肥膘，用保温箱加两倍体积的碎冰运至东北农业大学肉制品加工实验室。大豆油（营口）、五香粉（王守义十三香）、葱姜（大润发超市）、酱油（海天）、食盐（中盐红波集团）、面粉（益海）。其它化学试剂均为国产分析纯，购于哈尔滨市万太生物药品公司。

1.2 主要仪器设备

TU-1800 紫外可见光分光光度计、北京普析仪器公司；冷冻离心机，美国 BECKMAN 制造；日本电色 ZE-6000 色差仪；S-3400N 扫描电镜，日本日立公司。

1.3 试验方法

1.3.1 冷冻水饺的制作

绞肉、制肉馅、包水饺在冷库（4 ℃）中操作。取屠宰后排酸 24 h 的猪背部最长肌和猪背部肥膘，剔除表面可见筋膜，切成小块，用绞肉机绞碎，筛孔直径 4 mm。水饺肉馅配方为：肥肉（100 g）、瘦肉（400 g）、五香粉（4 g）、大豆油（3 g）、食盐（15 g）、酱油（20 g）、水（50 g）、鲜葱（10 g）及鲜姜（10 g），将原辅料搅拌均匀，调制肉馅。将饺子粉加水（*m/m*，1:1）和面后制成饺子皮，称量肉馅 10.0 g±0.1 g，包成饺子，盛于托盘中，放在-25 ℃冰柜中冷冻过夜（至少 20 h），取出后用保鲜袋分装，并取部分样品测量 0 月的各指标。冷冻后的水饺分别在-7 ℃、-18 ℃和-7 ℃/-18 ℃条件下贮藏。-7 ℃/-18 ℃是指样品分别在-7 ℃和-18 ℃的混合温度贮藏，每隔 3 d 换一次温度以模拟变温贮藏。贮藏时间为 30、60、90 和 180 d 时，取出 25~30 个水饺进行各项指标的测定。水饺放在 4 ℃冰箱中解冻，待水饺中心温度达到 0 ℃时，剥去饺子皮，分析肉馅的 *a**值和 *b**值、肌原纤维蛋白凝胶的储能模量和转角值、水饺的微观结构指标。

1.3.2 水饺肉馅红度值(*a**)、黄度值(*b**)的测定

用日本电色 ZE-6000 色差仪测定水饺生肉糜的 *a**和 *b**值，测试前使用黑井和标准白板（D65/10）进行校准。测定时将肉糜均匀的平铺在直径为 30 mm 的测试皿中，测定其 *a**、*b**值。*a**值表示样品的红色度，该值越高说明颜色越红，*b**值表示样品得黄色度，该值越高说明肉色越黄。每个样取 3 个平行样，每次测定三个样品，取平均值。

1.3.3 肌原纤维蛋白的提取

肌原纤维蛋白的提取方法参考 Park 和 Xiong[10] 的方法并略作修改。取出冻藏的水饺肉馅，放在 4 ℃冰箱中解冻，待中心温度至 0 ℃左右时，剥掉水饺面皮，称量肉馅，量取 4 倍体积的肌原纤维蛋白提取液（10 mM 磷酸钠、0.1 M NaCl、2 mM $MgCl_2$、1 mM EGTA 以及 pH 7.0).）匀浆 60 s，2000g（4 ℃）离心 15 min，弃去上清液，沉淀物再用 4 倍体积的提取液重复提取 2 次，然后用 4 倍体积的洗液（0.1 M NaCl）重复上述操作三次。但最后一次离心前用六层纱布过滤，然后用 0.1M HCl 调 pH 值至 6.2。提取的肌原纤维蛋白在 4 ℃条件下保存并在 24 h 之内进行以下指标的测定。沉淀物中蛋白的浓度使用双缩脲法测定，并使用牛血清蛋白（BSA）做标准曲线。蛋白含量的测定采用双缩脲法，y=0.0038+0.02375x，(R^2=0.9996)。

1.3.4 肌原纤维蛋白凝胶的流变学测定

肌原纤维蛋白凝胶的粘弹性可以通过动力流变学试验测定，储能模量（Storage modulus，*G′*）和转角

值（*tanδ*）可以阐明蛋白质凝胶和蛋白质网状结构形成的机理。测试方法依据 Xia 等[6]的方法并略作修改。将从水饺肉馅中提取的肌原纤维蛋白溶解在 0.1 M NaCl 中配制成 40 mg/mL 的溶液。在动态流变仪中使用直径 60 mm 的平行板来实现小振幅的剪切测试，平行板间的空隙选择 1 mm，加热速率为 1 ℃/min，温度范围为 30~85 ℃，并在 85 ℃保持 3 min，振荡频率为 0.1 Hz，应力振幅为 0.02。为防止试验过程中的水分蒸发，在夹具固定的保温环中加入蒸馏水并使用保温套罩住夹具和样品。

1.3.5 水饺肉馅扫描电镜

将水饺在蒸锅中蒸10 min，取出后室温下冷却12 h，剥去水饺皮，将蒸熟的水饺肉馅修整成2×5×2 mm的小长条，采用扫描电镜(Scanning electron micrograph，SEM)观察肌肉微观结构。以水饺肉馅的横截面为观察对象，重点观察肉馅中的肉粒基质的糊状物的结构。取待测样品，切成约2 mm×5 mm的小条，2.5%，pH 6.8戊二醛浸泡过夜固定，用0.1 M，pH 6.8磷酸盐缓冲液洗涤3次，每次10 min。然后分别用50%、70%、80%和90%乙醇进行脱水，每次10 min；再用100%乙醇脱水3次，每次10 min，最后用氯仿脱脂1 h后，依次用100%乙醇:叔丁醇(=1:1)和叔丁醇各置换1次，每次15 min。用ES-2030 (HITACHI)型冷冻干燥仪对样品进行干燥。

扫描操作：样品观察面向上粘贴在扫描电镜样品台上，用E-1010 (Giko)型离子溅射镀膜仪进行离子溅射喷金，扫描电镜观察。

1.3.6 水饺肉馅石蜡切片

将水饺在蒸锅中蒸熟 10 min，剥去水饺皮，冷却后，将蒸熟的水饺肉馅修整成 3×3×3 mm 的小块，用4%的福尔马林固定过夜，然后用去离子水洗去固定液。样品再用一系列有机试剂脱水，一般地，50%乙醇脱水 2 h；70%乙醇脱水 2 h；90%乙醇脱水 2 h；100%乙醇脱水 2 h；然后用二甲苯：乙醇（*V*/*V*，1:1）混和液脱水 1 h；二甲苯脱水 2 h；最后将石蜡在 60 ℃加热熔化 1.5 h；将样品埋入石蜡中，切片（8 μm），然后转移到明胶覆盖的载玻片上用二甲苯去石蜡，用苏木精-伊红染色，加一滴中性树脂，然后观察拍照。

1.4 数据统计分析

每个试验重复三次，结果表示为平均数±SD。数据统计分析采用 Statistix 8.1(分析软件，St Paul，MN)软件包中 Linear Models 程序进行，差异显著性(p<0.05)分析使用 Tukey HSD 程序，采用 Sigmaplot 11.0 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 冻藏温度对冷冻水饺肉馅颜色的影响

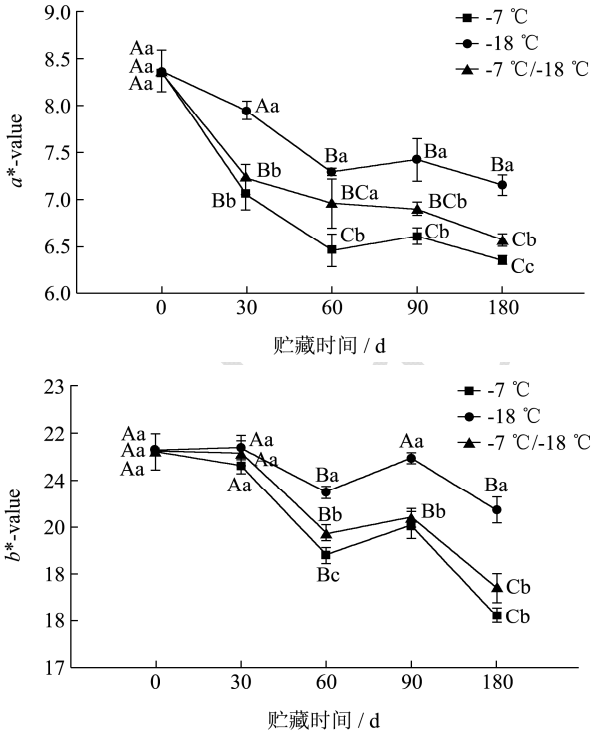


图 1 冷冻贮藏温度和时间对水饺肉馅颜色的影响

Fig.1 Influence of frozen storage temperature and duration on the color of dumpling fillings during frozen storage

注：具有不同的字母（A~D）表示样品在相同冻藏温度下在不同冻藏时间内差异显著(p<0.05)；具有不同的字母（a~d）表示样品在相同冻藏时间内不同冻藏温度下差异显著(p<0.05)。

冻藏过程不仅影响肉及肉制品的质地和保水性，也严重影响肉及肉制品的颜色。虽然水饺肉馅的颜色不会影响到消费者的购买力，但是测定肉馅颜色的变化有助于判断肉馅品质下降的程度。在不同的温度下冻藏的水饺肉馅的颜色变化如图1所示。由图中可知，肉馅的*a**值、*b**值随着冻藏时间的延长而降低，并在冻藏的前60 d下降最快，然后下降速度减慢；在整个冻藏过程中，*a**值和*b**值分别下降约14.6~23.9%和4.41~15.8%，肉馅的*a**值降低，颜色变差，说明肉中的色素蛋白在冻藏过程中发生变性，肌红蛋白氧化生成其他的衍生物，引起肉制品褪色。

红度值(*a**)是最重要的评价肉品质的颜色参数，因为肉色从亮红色（氧合肌红蛋白）转化成棕褐色（高铁肌红蛋白）会降低 *a**值，最终肉色变得不被消费者接受[11]。肉的 *a**在长期冻藏过程中会显著降低，Muela 认为这是由于高铁肌红蛋白还原酶的活性下降导致，该酶的活性与冻藏时间呈负相关[12]。前期研究发现，

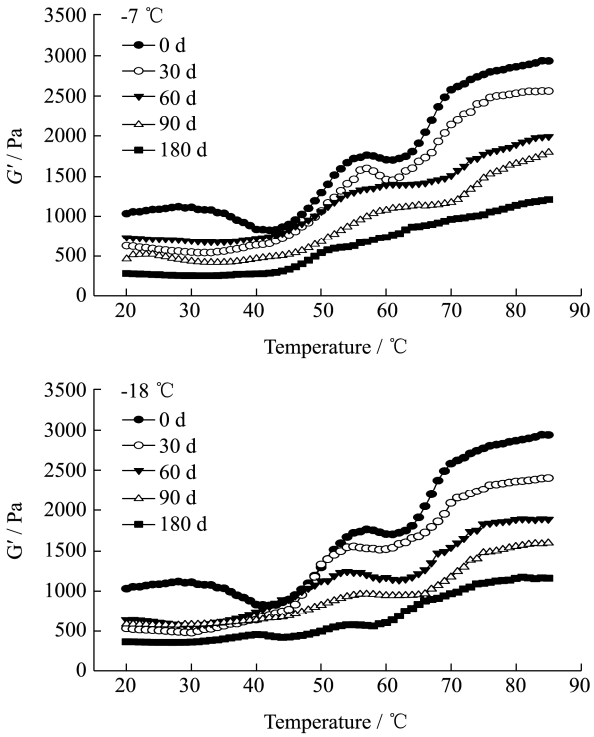
冷冻水饺在不同冻藏温度下贮藏，随着冻藏时间延长，肉馅中 TBARS（Thiobarbituric Acid-Reactive Substances，硫代巴比妥酸值）与羰基含量显著增加（p<0.05），在 180 d 的冻藏过程中，TBARS 增加 10.6~21.6 倍，羰基含量增加了 3.1~4.3 倍[2]。肉中脂肪氧化伴随着肌红蛋白氧化，且这两个反应是彼此影响的。本试验的数据表明 a^*值的下降与脂肪氧化的 TBARS 负相关，随着冻藏时间延长，a^*值呈下降趋势，而 TBARS 呈增加趋势。脂肪氧化的过程与肉褪色密切相关，脂肪氧化会导致助氧化剂的形成，它能与氧合肌红蛋白发生反应，形成高铁肌红蛋白[13]。Filgueras 将鸵鸟肉冷冻贮藏，发现 a^*随着冻藏时间延长而下降，但是在低温恒温条件下冻藏的样品的 a^*值比较稳定，而在变温冻藏的两组样品的 a^*下降的幅度较大[14]。此外，也有研究表明肉在冻结过程中，肉色的变化主要是由于脂肪和色素氧化引起的[15]。肉中 b^*值下降应与肉馅中酱油的色泽有关，酱油的褪色速度可能快于脂肪氧化导致黄度增加的速度，所以肉馅的 b^*值在冻藏过程中呈下降趋势。

2.2 冻藏温度对冷冻水饺肉馅中肌原纤维蛋白凝胶性的影响

肌原纤维蛋白凝胶流变学变化如图2所示。从图2可以观察到，在每个贮藏温度下，随着贮藏时间的延长，凝胶的贮能模量G'逐渐减小，凝胶的峰值对应的温度也在逐渐降低。未冻藏的水饺肉馅中提取的肌原纤维蛋白形成了较强的凝胶，它的流变曲线（Control）的变化趋势是：加热到40 ℃左右，G'开始迅速增加，G'增加表示肌原纤维蛋白开始形成凝胶，肌球蛋白发生变性。储能模量G'从43~57 ℃迅速增加，继续加热G'迅速下降到63 ℃，然后又继续增加。G'在43~57 ℃温度范围内增加说明肌球蛋白的轻链开始变性，在蛋白质的高级结构伸展时，它与肌球蛋白的重链发生分离而形成三维结构。G'后来的增加是形成了不可逆的凝胶网络结构。冷冻水饺经过180 d的冻藏，贮藏温度对水饺肉馅中肌原纤维蛋白的凝胶性的影响是显著的（p<0.05）。冻藏温度越低，温度越恒定，肌原纤维蛋白的变性程度越低，-18 ℃时，G'在各温度的最大值分别为：1756.82 Pa (57 ℃，0 d)；1548.55 Pa (55.9 ℃，30 d)；1242.06 Pa (54.1 ℃，60 d)；965.07 Pa (56.5 ℃，90 d)；580.20 Pa (54.7 ℃，180 d)；而在-7 ℃时，G'的最大值分别为：1756.82 Pa (57 ℃，0 d)；1593.23 Pa (56.5 ℃，30 d)；1326.25 Pa (55.4 ℃，60 d)；1032 Pa (56.7 ℃，90 d)；当水饺在-7 ℃贮藏180 d时，肌球蛋白已经完全变性，看不到峰值。

Tanδ 可以很好地表示肉馅中肌原纤维蛋白形成热凝胶过程中粘性和弹性的变化。从图 2 可以看出，*Tanδ* 曲线是一条基本呈下降趋势的曲线，随着冻藏时间的延长，Tanδ 曲线的峰值越低，尾部值越大。对于冻藏 0 d 的样品，其尾部值基本是常数，大约 0.06 左右，转角值大约 4 °，这时蛋白已形成了弹性良好的凝胶[16]；而 *Tanδ* 曲线尾部值较大的曲线，则说明其形成了一种比较松散的凝胶结构。从图中也可以看出，在 -18 ℃冻藏的样品，冻藏 180 d 时，其曲线的尾部值明显低于-7 ℃冻藏的样品的值，表明在-18 ℃冻藏的水饺肉馅中肌原纤维蛋白经过 180 d 冻藏依然能形成弹性较好的凝胶。

在 42 ℃时，*Tanδ* 达到最大值，这个温度与 G′曲线中 G′开始增加的温度是一致的。从开始加热到>30 ℃时，由于加热，增加了肌球蛋白结构的蓬松度，蛋白形成比较黏的溶胶。在温度低于 42 ℃时，凝胶体系的“粘性”特征大于其“弹性”特性，所以 *Tanδ* 曲线是增加的。从 43 ℃开始，在随后的加热过程中，重酶解肌球蛋白因二硫键交联而明显地发生聚合作用，产生了弹性的网络结构，表现为 *Tanδ* 下降。在 60 ℃以上，肌球蛋白的主要结构变化已经完成，分子间相互作用和交联依然继续，形成了更具弹性的凝胶结构[17]。



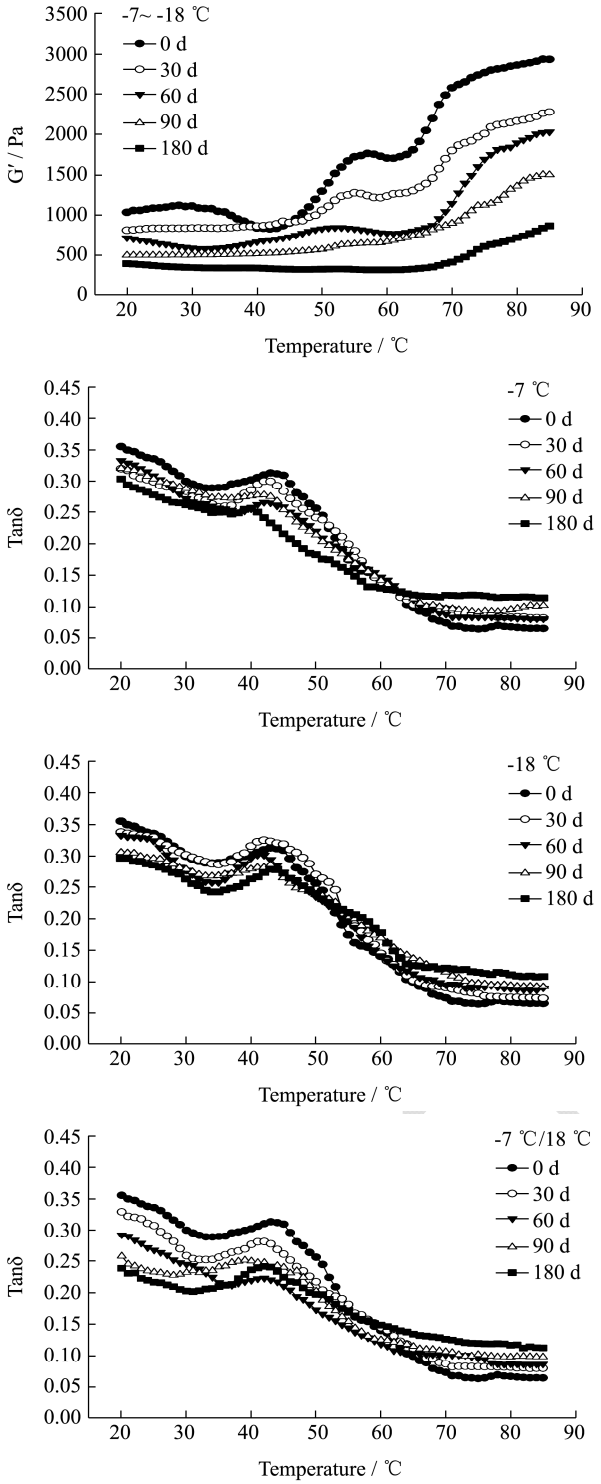


图 2 冻藏温度对冷冻水饺肉馅中肌原纤维蛋白贮能模量和 *Tan δ* 的影响

Fig.2 Effect of frozen storage temperature on the storage modulus and Tanδ of myofibrillar protein from fast-frozen dumpling fillings during frozen storage

G′峰值的下降与*Tanδ*尾部值的增加说明肌原纤维蛋白由于氧化变性形成了较弱的凝胶，凝胶的弹性下降，粘度增加。蛋白变性、聚集会导致冷冻水饺肉馅在冻藏期间组织结构的劣变，进而导致其持水性的下降。前期研究发现，随着冻藏时间的延长，水饺肉馅的持水性整体呈下降的趋势，-18 ℃样的持水性显著高于-7 ℃样和-7 ℃/-18 ℃样[18]。由于氧化和冰晶导致的肌原纤维蛋白构型的变化引起肌原纤维蛋白凝胶性和凝胶强度的下降，凝胶性对肉制品的持水性起重要作用，粘弹性的凝胶体系形成可以影响肉及肉制品的嫩度、多汁性等感官特性。因此，凝胶性和凝胶强度的下降是肉及肉制品品质下降的根本原因，这和前期研究持水性的变化结果是一致的。

2.3 水饺冻藏过程中肉馅微观结构（电镜）的变化

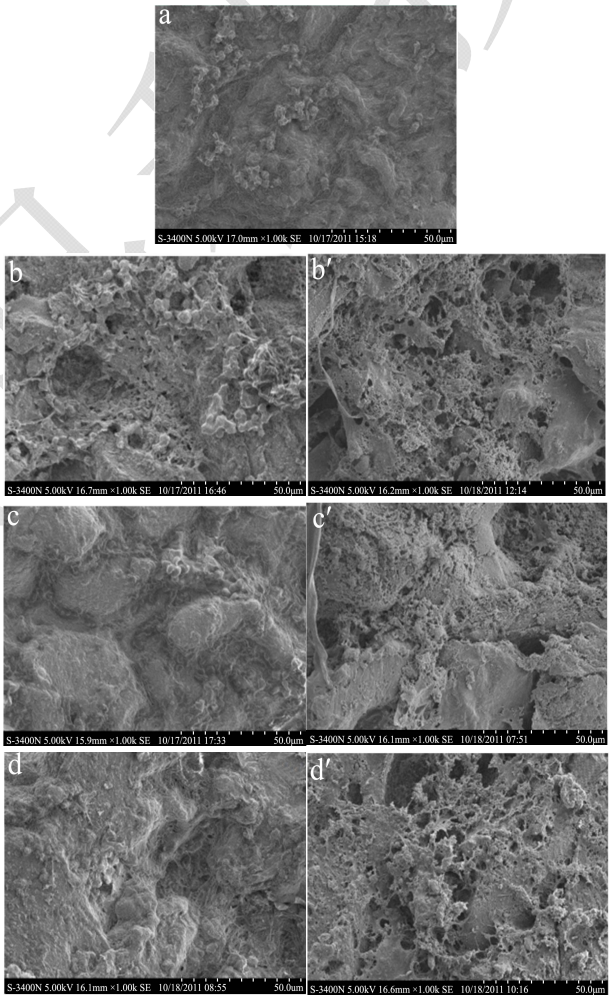


图 3 冷冻水饺肉馅冻藏过程中微观结构的变化（1000 倍）

Fig.3 Changes in the microstructure of fast-frozen dumpling fillings during frozen storage (Magnification: 1000X)

注：b 和 b'为-7 ℃的样品电镜图，c 和 c'为-18 ℃的样品电镜图，d 和 d'为-7 ℃/-18 ℃的样品电镜图；a 图的冻藏时间为 0 d，b、c 和 d 图的冻藏时间为 30 d，b'、c'和 d'图的冻藏时间为 180。

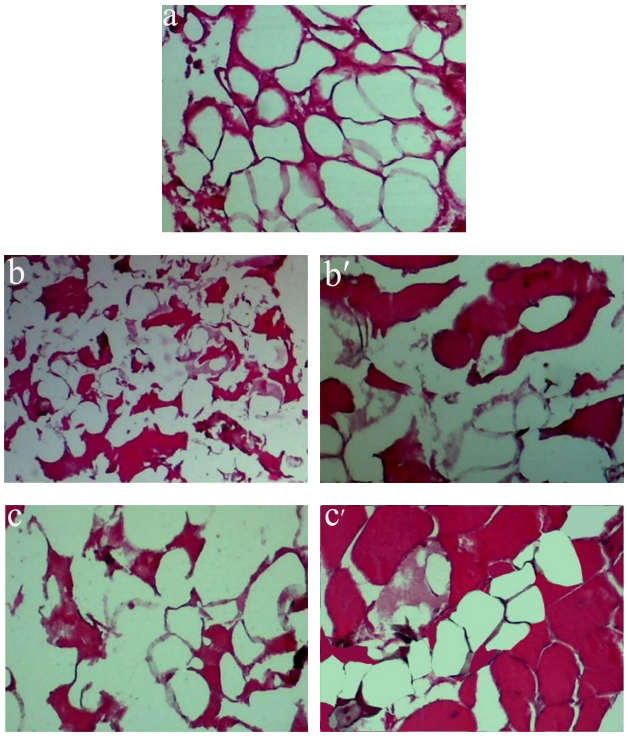
不同的冻藏温度和时间对水饺肉馅的微观结构的

影响如图 3 所示。冻藏 0 d 的水饺肉馅形成的凝胶基质组织状态好，组织紧密、细腻，肉粒基质的物质主要包括盐溶性的肌原纤维蛋白、水溶性的肌浆蛋白和脂肪等物质，可以看出，肉粒基质形成均一的类似于“水包油”的糊状物，填充于肉粒之间。贮藏 30 d 和 180 d 后，肉粒基质的物质的网状结构变得疏松，甚至出现断裂和小片段化。冻藏 30 d 时，-18 ℃样与未冻藏样相比没有明显的变化；而-7 ℃样和-7 ℃/-18 ℃样的结构明显变得更疏松；随着冻藏时间的延长，水饺肉馅基质发生更明显的变化，-18 ℃样中也出现了孔洞，结构也变得疏松；-7 ℃-18 ℃样的网状结构中甚至出现很多的大孔洞，结构比-7 ℃样的更疏松，出现的孔洞更多，结构更粗糙、不均匀。由于-7 ℃/-18 ℃样在波动温度中贮藏，肉馅处于反复冻结和-解冻的状态，导致冰晶不断长大，对肌肉细胞和蛋白造成了更大的损伤，所以此样的结构更粗糙，网状结构不均匀，出现更多的孔洞，导致水饺肉馅的持水性下降，口感更粗糙。肌浆蛋白变性、沉积在肌原纤维蛋白上，肉粒中的肌纤维由于氧化收缩导致肉粒基质空隙变大；凝胶基质中的肌原纤维因氧化变性也发生收缩并形成“小片段”，这也导致了水饺肉馅持水性降低[19]。

水饺肉馅中的凝胶基质主要是由盐溶性的肌原纤维蛋白和水溶性的肌浆蛋白构成的。在冻藏过程中形成的冰晶，使蛋白质周围因脱水而破坏蛋白质结构。变温冻藏会产生更大的冰晶，将导致蛋白质结构和肌肉结构更广泛的崩塌。Grujić 等人[20]报道冰晶对鲜肉和冻肉肌肉纤维微观结构的物理影响，这种影响与本实验的电镜微观结构的结果是一致的。Yoon 研究用盐和复合磷酸盐处理鸡胸肉后在-20 ℃冻藏 10 个月，通过透射电镜观察，发现冷冻贮藏过程中冰晶的形成对鸡胸肉的质量变化有重要的影响。图片显示用三聚磷酸盐和磷酸三钠处理的鸡胸肉的在冻藏过程中没有大冰晶的形成，这是稳定肌原纤维蛋白结构、保持冷冻鸡胸肉的质量的关键[21]。冻藏 180 d 后肉馅中大小不一的孔洞也可能一部分是由于冰晶造成的，-7 ℃/-18 ℃样品显示出更粗糙的网状结构可能是由于变温贮藏造成冰晶反复重结晶导致的，这也有助于解释在此变温贮藏的样品具有更差的质地的原因。

2.4 水饺冻藏过程中肉馅微观结构（石蜡切片）的变化

图 4 所示是冷冻水饺在-7 ℃、-18 ℃和-7 ℃/-18 ℃冻藏 0、30 和 180 d 时，其肉馅的切片图片，红色的是瘦肉，白色的是肥肉和部分空气泡。肉粒之间的基质蛋白由盐溶性的肌原纤维蛋白和水溶性的肌浆蛋白构成，可以形成蛋白膜。从 a 图可以看出，肉粒基质蛋白膜可以将脂肪球很好的包裹起来，形成排列整齐的、规则的网状结构；冻藏 30 d 时，b、c 和 d 均发生了明显的变化，b 和 d 的脂肪球排列变得杂乱无序，但脂肪球的外形依然清晰可见；c 中的脂肪球比较圆滑、规则有序，脂肪球的轮廓依然清晰；冻藏 180 d 时，b'的脂肪球排列变得更无序凌乱，有的脂肪球似乎从蛋白膜中释放出来，脂肪球轮廓变得模糊；c'中脂肪球依然比较规则地、紧密地排列着，蛋白膜完整地包裹着脂肪，“脂肪球膜”很清晰；d'的肉粒基质中脂肪球变大，排列比较松散，一部分脂肪从蛋白基质膜中释放出来；这些结果说明冻藏温度及冻藏过程对水饺肉馅基质蛋白的乳化能力有很大影响；冻藏过程形成的冰晶对肉粒基质蛋白可能产生损伤，导致其变性或者氧化，使基质蛋白对脂肪的乳化能力降低；这些结果也有助于解释水饺肉馅在-7 ℃多汁性口感降低的幅度大，而在-18 ℃降低幅度小。Wu 研究猪肉肌原纤维蛋白基质对花生油的乳化效果，发现包裹脂肪球的肌原纤维蛋白和蛋白基质是通过二硫键交联来包裹脂肪的，二硫键交联有助于稳定肌肉食品中蛋白乳状液并强化蛋白乳状液的组成[17]。肉粒基质蛋白中主要是肌浆蛋白和肌原纤维蛋白，肉粒基质中巯基含量的下降，巯基氧化会形成二硫键，二硫键的形成可增强基质蛋白对脂肪球的乳化能力，由此可假设基质中蛋白氧化并未完全形成二硫键，基质蛋白的变性也不完全是由冰晶造成的。



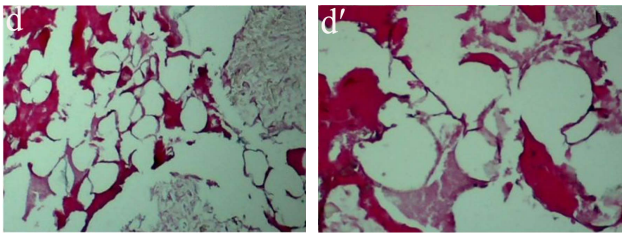


图 4 冷冻水饺冻藏过程中肉馅微观结构（石蜡切片）的变化（放大 50 倍）

Fig.4 Changes in the microstructure (paraffin section) of dumpling fillings during frozen storage (Magnification: 50X)

注：a 为冻藏 0 d 的肉馅切片图，b、c 和 d 为冻藏温度分别为-7 ℃、-18 ℃和-7 ℃/-18 ℃冻藏 30 d 后的肉馅切片图，b'、c'和 d'为冻藏温度分别为-7 ℃、-18 ℃和-7 ℃/-18 ℃冻藏 180 d 后的肉馅切片图。

3 结论

冷冻水饺在不同冻藏温度下冻藏，随着冻藏时间延长，水饺肉馅的 *a**值和 *b**值下降，水饺肉馅褪色，肌原纤维蛋白形成的凝胶弹性下降，粘性增加，且肌原纤维蛋白的变性温度随着冻藏时间延长整体呈下降趋势，-18 ℃冻藏的样品氧化程度和凝胶弹性下降的程度低于-7 ℃冻藏样品及-7/-18 ℃样品。扫描电镜和石蜡切片结果显示-18 ℃冻藏的样品具有更细腻的组织结构，肉粒基质蛋白的变性程度低于-7 ℃冻藏样品及-7/-18 ℃样品，形成乳化能力较强的蛋白膜，“渗油”现象较低。结果表明冷冻水饺应在-18 ℃或更低温度下恒温贮藏，在销售与运输过程中，尽量避免温度波动，以减少肌原纤维蛋白氧化变性产生的品质劣变。

参考文献

[1] Zhang Y, Ye Y, Liu J, et al. The relationship between Chinese raw dumpling quality and flour characteristics of Shandong winter wheat cultivars [J]. Agric. Sci. in China, 2011, 10: 1792-1800

[2] Huang Li, Xiong Y L, Kong B, et al. Influence of storage temperature and duration on lipid and protein oxidation and flavour changes in frozen pork dumpling filler [J]. Meat Science, 2013, 95: 295-301

[3] Xiong Y L. Protein oxidation and implications for muscle foods quality [J]. Antioxidants in Muscle Foods, 2000: 85-111

[4] Xia X, Kong B, Liu Q, et al. Physicochemical change and protein oxidation in porcine longissimus dorsi as influenced by different freeze-thaw cycles [J]. Meat Sci, 2009, 83: 239-245

[5] Losada V, Barros-Velázquez J, Aubourg S P. Rancidity development in frozen pelagic fish: Influence of slurry ice as preliminary chilling treatment [J]. Food Sci. Technol. 2007, 40: 991-999

[6] Xia X, Kong B, Xiong Y L, et al. Decreased gelling and emulsifying properties of myofibrillar protein from repeatedly frozen-thawed porcine longissimus muscle are due to protein denaturation and susceptibility to aggregation [J]. Meat Sci. 2010, 85: 481-486

[7] Bhattacharya M, Hanna, M A, Mandigo R. W. Effect of frozen storage conditions on yields, shear strength, and colour on ground beef patties [J]. Journal of Food Science, 1988, 53(3): 696-700

[8] Huang L, Kong B, Zhao J, et al. Contributions of fat content and oxidation to the changes in physicochemical and sensory attributes of pork dumpling filler during frozen storage [J]. J. Agric. Food Chem. 2014, 62: 6390-6399

[9] Sinnhuber R, Yu T. The 2-thiobarbituric acid reaction, an objective measure of the oxidative deterioration occurring in fats and oils [J]. J. Japan Oil Chemists' Society, 1977, 25: 259-267

[10] Park D, Xiong Y L, Alderton Al, et al. Biochemical changes in myofibrillar protein isolates exposed to three oxidizing systems [J]. J. Agric. Food Chem., 2006, 54(12): 4445-4451

[11] Soyer A, Özalp B, Dalmış Ü, et al. Effects of freezing temperature and duration of frozen storage on lipid and protein oxidation in chicken meat [J]. Food Chem., 2010, 120(4): 1025-1030

[12] Muela E, Saṇudo C, Campo M, et al. Effect of freezing method and frozen storage duration on instrumental quality of lamb throughout display [J]. Meat Science, 2010, 84(4): 662-669

[13] Farouk M, Swan J. Effect of muscle condition before freezing and simulated chemical changes during frozen storage on the pH and colour of beef [J]. Meat Science, 1998, 50(2): 245-256

[14] Filgueras R, Gatellier P, Zambiazi R, et al. Effect of frozen storage duration and cooking on physical and oxidative changesin M. Gastrocnemius pars interna and M. Iliofiburalis of rhea Americana [J]. Meat Science, 2011: 645-651

[15] Dias J, Nunes M L, Mendes R R. Effect of frozen storage on the chemical and physical properties of black and silver scabbardfish [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1994, 66(3): 327-335

[16] Westphalen A, Briggs J, Lonergan S. Influence of pH on

rheological properties of porcine myofibrillar protein during heat induced gelation [J]. Meat Science, 2005, 70(2): 293-299

[17] Wu M, Xiong Y L, Chen J, et al. Rheological and microstructural properties of porcine myofibrillar protein -lipid emulsion composite gels [J]. Journal of Food Science, 2009, 74(4): E207-E217

[18] Huang L, Liu Q, Xia X. Oxidative changes and weakened gelling ability of salt-extracted protein are responsible for textural losses in dumpling meat fillings during frozen storage [J]. Food Chem., 2015, 185: 459-469

[19] Liu Z, Xiong Y L, Chen J. Protein oxidation enhances hydration but suppresses water-holding capacity in porcine longissimus muscle [J]. J. Agric. Food Chem., 2010, 58: 10697-10704

[20] Grujiić R, Petrovic L, Pikula B, et al. Definition of the optimum freezing rate: 1. Investigation of structure and ultrastructure of beef muscle longissimus dorsi frozen at different freezing rates [J]. Meat Science, 1993, 33: 301-318

[21] Yoon K. Texture and microstructure properties of frozen chicken breasts pretreated with salt and phosphate solutions [J]. Poultry science, 2002, 81(12): 1910-1915

现代食品科技