

冻藏温度对海鲈鱼鱼糜蛋白生化指标及其凝胶特性的影响

岳开华^{1,2}, 张业辉¹, 刘学铭¹, 黄永春², 张友胜¹, 陈之瑶¹, 李健雄¹

(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所/农业部功能食品重点实验室/广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610) (2. 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西柳州 545006)

摘要: 为了研究不同冻藏温度下鱼糜品质的变化, 以无添加剂的海鲈鱼鱼糜为原料, 研究3种不同冻藏温度在6周时间内对鱼糜的理化特性和流变特性的影响。结果表明: 随着冻藏时间延长, 鱼糜的盐溶蛋白含量、Ca²⁺-ATPase活性、总巯基含量、保水性、白度值和凝胶强度均呈下降趋势, 而挥发性盐基氮(TVB-N)含量呈上升趋势, 各指标数值在4周以后进入稳定期, 变化减少。在不同冻藏温度下的鲈鱼蛋白变性速率差异显著($p < 0.01$), 冻藏温度越低, 蛋白变性速率越慢, 并对鱼糜的微观结构进行观察, 阐释其机理。鱼糜在-24℃以下冻藏效果较好, 冻藏6周后鱼糜还处于一般鲜度以上。鱼糜的机械模量(G'和G'')随冻藏时间延长而下降, 且随冻藏温度的升高其变化也越明显。无添加剂的海鲈鱼鱼糜在-24℃以下储藏6周之内可有效延缓其品质的劣变。

关键词: 海鲈鱼; 鱼糜; 冻藏; 蛋白变性; 凝胶特性

文章编号: 1673-9078(2016)6-225-232

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.036

Effect of Storage Temperature on Biochemical Indicators and Gel Properties of Sea Bass Surimi

YUE Kai-hua^{1,2}, ZHANG Ye-hui¹, LIU Xue-ming¹, HUANG Yong-chun², ZHANG You-sheng¹, CHEN Zhi-yao¹, LI Jian-xiong¹

(1. Sericultural & Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture/Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China) (2. College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: Additive-free sea bass surimi was used as a raw material to study the effects of three different low temperatures on the physicochemical and rheological properties of fish surimi during six weeks of storage. The results showed that the salt-soluble protein content, Ca²⁺-ATPase activity, total sulfhydryl content, water-binding ability, whiteness, and gel strength were decreased with increasing storage time, but the value of total volatile basic nitrogen (TVB-N) showed an upward trend. All quality indicator indices were stable after four weeks of storage. Different storage temperatures caused significant differences in the protein denaturation rate ($p < 0.01$); the lower the temperature of chilled storage, the slower the rate of denaturation of proteins. The microstructure of surimi was observed and the underlying mechanism of slowed denaturation was explained. Storage of surimi below -24℃ was optimal, yielding above-average freshness after six weeks of storage. The mechanical modulus (G' and G'') of surimi decreased with increasing storage time, and showed significant changes with increased storage temperature. The results showed that within six weeks, storage of sea bass surimi below -24℃ can effectively delay deteriorations in its quality.

Key words: sea bass; surimi; chilled storage; protein denaturation; gel properties

收稿日期: 2015-08-10

基金项目: 国家“863”子课题项目(2013AA102201-3); 广东省农科院院长基金(201415); 广东省科技项目(2015B020206001); 广州市对外合作项目(201603)

作者简介: 岳开华(1990-), 男, 在读硕士, 研究方向: 蛋白质化学

通讯作者: 张业辉(1979-), 男, 博士, 副研究员; 李健雄(1974-), 男, 副研究员, 研究方向: 食品科学与工程

海鲈鱼(Sea bass)主要分布于太平洋西部,在我国沿海及通海的淡水水体中均有生长。海鲈鱼是发展海水养殖的重要品种之一。目前以活鱼鲜销为主的方式很难满足鲈鱼产量快速增长的要求,而较少使用添加剂的冷冻鱼糜在食品工业中需求量渐增。鱼糜制品因其高蛋白,低热量,味美可口受到广大消费者的喜爱。相对于新鲜鱼,冷冻鱼糜具有很多优点,可为鱼糜加工业提供质量稳定的原料,贮运方便安全,使其生产不受季节和地域的限制^[1]。

低温冻藏是目前常用的鱼糜储藏手段,在冻藏过程中鱼肉内的水分结冰,可有效抑制微生物生长和体内的各类生化反应,延长鱼糜的保存期。但冻藏的条件影响鱼肉中冰晶大小及分布,进而影响鱼糜的品质。在实际生产中,鱼糜加工方式和储运条件的差异,包括温度的波动,冻结的方式、反复冻融以及不同的漂洗方式都会影响冻藏的效果^[2-4]。另外,低温冷藏或冷冻可引起鱼蛋白的变性、泥腥味加重等现象,鱼肉中冰晶的结晶和重结晶也使肉质的风味、口感、营养等降低,鱼肉的品质变差。关于海鲈鱼的贮藏已经有了一些研究,曾明勇等^[5]发现鲈鱼蛋白质的变性速度在不同冻藏温度下差异极显著,且温度越低,变性速度越慢;高昕等^[6]研究发现在微冻贮藏中鲈鱼的TVB-N和菌落数会升高,破断强度和硬度会下降。但是关于海鲈鱼鱼糜的冻藏实验研究较少,有必要进行深入研究。不同贮藏加工条件和方式对鱼糜品质影响很大,而冻藏温度是影响鱼糜储藏的一个最重要因素。本研究将无任何添加的海鲈鱼鱼糜置于3种不同温度条件下冻藏,探讨不同冻藏环境对海鲈鱼生化指标和凝胶特性的影响,以便为拓宽冷冻海鲈鱼鱼糜的应用提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料

鲜活海鲈鱼,购自广州天河区世纪联华超市重量为750±50 g。

1.1.2 主要试剂

三磷酸腺苷二钠(ATP),广州市齐云生物技术有限公司;鸡蛋清卵清蛋白,北京伯奥生物科技有限公司;三羟甲基氨基甲烷(Tris),十二烷基硫酸钠(SDS),二硫二硝基苯甲酸(DTNB),上海化学试剂有限公司;对甲基氨基酚硫酸盐,天津市光复精细化工研究所;马来酸,浓硫酸,三氯乙酸,氯化钠,氯化钾,氯化钙,钼酸铵,硫酸铜,酒石酸钾钠,磷酸二氢钠,磷

酸氢二钠等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.1.3 主要仪器

质构仪(TA-XT.Plus),英国 Stable Micro Systems 公司;流变仪(AR-1500EX),美国 TA 公司;紫外-可见分光光度计(UV-2450),日本岛津公司;色度仪(UltraScan VIS),美国 Hunter Lab,高速冷冻离心机(CR22GIII),日本日立公司;分散均质机(FW2000),上海弗鲁克流体机械制造有限公司;数显 pH 计(pHS-25),上海精密科学仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 鲈鱼鱼糜的制备

将活鱼击毙,去鳞、去内脏、去头、去尾,清水洗净后采肉,用绞肉机绞碎。以鱼肉质量4倍体积4℃的蒸馏水漂洗三次,再用4℃的0.3% NaCl 盐水漂洗一次,每次漂洗 2~3 min,静置除去杂质,用尼龙纱布袋挤压脱水至水分 80%左右。将脱水后的鱼糜混匀,以每 100 g 装袋密封,包装若干袋,分成四组,在-40℃下快速冻结 5 h,分别放到-14℃、-24℃和-70℃的冰箱中冻藏。每隔 1 周进行 1 次测定,测定前将冻藏鱼糜置于 4℃下解冻。

1.2.2 挥发性盐基氮(TVB-N)的测定

挥发性盐基总氮是指肉类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。TVB-N 的测定参照 Chomnawang^[7]的方法,实验重复三次。

1.2.3 盐溶性蛋白含量的测定

参照潘锦锋^[8]的方法稍作修改。各取 2 g 鱼糜分别加入 20 mL 高盐离子磷酸缓冲液(0.55 M KCl, 0.02 M NaH₂PO₄-Na₂HPO₄)和低盐离子磷酸缓冲液(0.05 M KCl, 0.02 M NaH₂PO₄-Na₂HPO₄),用高速分散器以 2000 r/min 匀浆 30 s,重复 3 次,然后将高、低盐匀浆液置于 4℃环境中分别抽提 3 h 和 1 h,抽提完毕用高速冷冻离心机在 10000 r/min, 4℃条件下离心 10 min。取上清液加入 10 mL 15% TCA 使蛋白质沉淀,并于 10000 r/min 条件下离心 10 min。弃去上清液,沉淀用 10 mL 1 M NaOH 溶解。盐溶性蛋白质含量即为高盐离子磷酸缓冲液中蛋白质的含量减去低盐离子磷酸缓冲液中蛋白质的含量,实验重复三次。蛋白质含量采用双缩脲方法,以牛血清蛋白为标准制作标准曲线。

1.2.4 Ca²⁺-ATPase 活性的测定

提取肌原纤维蛋白的方法参照 Benjakul^[9]的方法。Ca²⁺-ATPase 活性测定按参照万建荣^[10]的方法,反应体系如表 1。

按照上表配制反应体系,在 25 °C 下水浴加热 5 min,后迅速加入 1 mL 15% TCA 终止反应,空白组在反应前先加入 TCA 使蛋白质变性。反应结束后,将反应液在 3500 r/min 条件下离心 5 min,采用钼酸铵分光光度法对上清液中无机磷酸含量进行测定。取 1 mL 上清液,分别加入 1 mL 硫酸钼酸溶液,0.5 mL Elon 试剂(将 3 g NaHSO₃ 溶于 97 mL 水中,再加 1 g 对甲基氨基酚,硫酸盐溶解),2.5 mL 水,搅拌后在室温下发色 45 min,在 640 nm 下测定吸光值。每组样品测量 3 个平行,结果取平均值。标准曲线的绘制采用 0.5 mmol/L 的 KH₂PO₄ 作标准。

表 1 Ca²⁺-ATPase 活性测定反应体系Table 1 Reaction system for investigating Ca²⁺-ATPase activity

组成液	加入量/mL
0.5 mol/L 三羟甲基氨基甲烷-马来酸 (pH=7)	0.1
0.10 mol/L CaCl ₂	0.1
2 mol/L KCl	0.44
肌原纤维蛋白	0.2
H ₂ O	1.06
20 mmol/L ATP (pH=7.0)	0.1
总计	2.00

Ca²⁺-ATPase 活性以每毫克蛋白质在每分钟内生成的无机磷(Pi)的量(μmol mg⁻¹ min⁻¹)来表示。

1.2.5 总巯基含量的测定

参照 Benjakul^[9]等人的方法。取 1 mL 肌原纤维蛋白溶液(已知蛋白浓度),加入 9 mL pH 6.8 0.2 mol/L Tris-HCl 缓冲液(内含 8 mol/L 尿素,2% SDS 和 10 mmol/L EDTA,0.6 mol/L KCl)充分混匀。取 4 mL 混合液加入 0.4 mL pH 8.0 0.2 mol/L Tris-HCl(内含 0.1% DTNB)。在 40 °C 下保温 25 min,412 nm 测定吸光度。空白用 Tris-HCl 缓冲液代替样品。巯基含量以每克鱼糜蛋白中巯基的质量摩尔浓度表示,单位为 mol/g。实验重复三次。

1.2.6 保水性的测定

参照潘锦锋^[8]的方法进行测定,实验重复三次。

1.2.7 凝胶强度的测定

凝胶制备:称取鱼糜 30 g,取质量分数 3% 的 NaCl 溶于 10 mL 蒸馏水,将其加到鱼糜中,搅拌 60 s,装到 25 mL 小烧杯中,填充结实,在烧杯口盖两层保鲜膜,用橡皮筋扎结实。将样品于 40 °C 水浴加热 1 h,然后转入 90 °C 水浴加热 30 min,流水冷却,放到 4 °C 冰箱中放置 24 h,以待检测。

凝胶的测定:将凝胶切成 30 mm 的片段,破断强度和凹陷度直接采用质构仪测定。采用 P/5S 的球形探

头,以 1 mm/s 的速度穿刺样品,触发力 5 g,穿刺距离 15 mm。穿刺曲线上的第一个峰为破断强度,对应的位移为凹陷度。两者的乘积为凝胶强度,即:

$$\text{凝胶强度 (g} \cdot \text{mm)} = \text{破断强度(g)} \times \text{凹陷度(mm)}$$

每组实验重复 6 次,实验结果取平均值。

1.2.8 白度值的测定

参照 Zhang^[11]的方法测试。将鱼糜凝胶切成 0.5 mm 的薄片,用 UltraScan VIS 色差仪测定样品的 L*, a* 和 b* 值。计算公式:

$$W = 100 - \left[(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2} \right]^{1/2}$$

每组实验重复 6 次,实验结果取平均值。

1.2.9 流变特性的测定

采用 AR1500EX 型流变仪的平行板测定,平板直径为 40 mm,将制备好的鱼糜(80% 水分含量)置于探头和底板之间,调节两平板之间的距离为 1.5 mm。除去过量的样品,在样品裸露部位添加一薄层矿物油。频率扫描参数:应变为 1%,扫描频率范围为 1~21 Hz,测试温度为 25 °C。

温度扫描参数:应变为 1%,扫描频率为 1 Hz,扫描温度范围为 10~70 °C,起始温度 10 °C,升温 2 °C/min,结束后程序降温到 25 °C。

1.2.10 冷冻鱼糜凝胶微结构

将鱼糜凝胶切成 3×3×3 mm³ 的平整小块,用质量分数为 3% 的戊二醛溶液润洗一遍,然后将其浸泡,在 4 °C 下固定 24 h,再用浓度为 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲液(pH 7.2)漂洗 5 次,每次 1 min。然后依次用质量分数 30%、50%、70%、90% 和 100% 的乙醇溶液梯度脱水 10 min,脱水后样品采用冷冻干燥机干燥,在真空离子溅射喷金后,用扫描电镜 6000 倍下观察。

1.3 数据分析

测定和分析结果采用 SPSSV15.0, Origin 7.5 和 Excel 软件进行数据处理,所有结果以平均值±标准偏差表示。指标内部的均值比较采用单因素方差分析,多重比较采用 Tukey 法,95% 置信度(P<0.05)。

2 结果与讨论

2.1 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜挥发性盐基氮含量的影响

TVB-N 值可以反映出内源性酶和微生物的作用分解蛋白质和非蛋白质所产生的具有挥发性的氨、二甲胺和三甲胺等的情况^[12]。国家限定标准

GB2733-2005 中对海水鱼限度进行了评价：鱼肉中 TVB-N 值(10^{-2} mg/g)小于 10 为极鲜，TVB-N 值在 15~25 为一般鲜度，小于 30 为合格品。由图 1 可知，随冻藏时间的延长鱼糜的 TVB-N 值都呈现上升趋势，且冻藏温度越高，上升趋势越明显。-14 °C、-24 °C 和 -70 °C 下鱼糜冻藏 6 周后 TVB-N 值分别为 16.2、11.5 和 8.2，不同冻藏温度之间差异性显著 ($p<0.05$)。可以看出 -70 °C 下鱼糜冻藏 6 周后还是属于极鲜品，-24 °C 下鱼糜处于极鲜和一般鲜度之间，而 -14 °C 下鱼糜已经处于一般鲜度，所以在 -24 °C 以下冻藏效果较为理想。武华等^[13]认为在较低的冻藏温度下，可以有效抑制脂肪酶和磷脂酶的活性，导致鱼糜中脂质的氧化程度显著降低。董开成等^[14]认为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，使 TVB-N 值随冻藏温度的降低而减小。

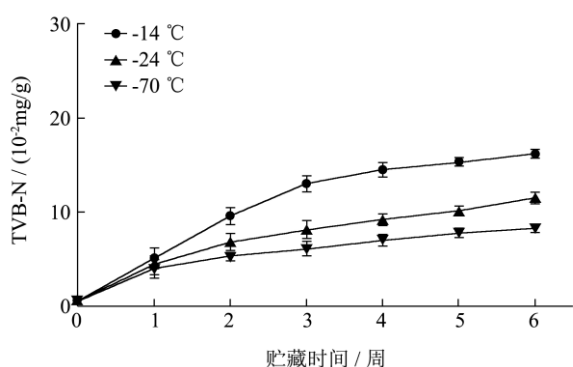


图 1 不同冻藏温度对鲈鱼鱼糜 TVB-N 含量的影响

Fig.1 Effect of different storage temperatures on TVB-N values of sea bass surimi

2.2 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜盐溶性蛋白含量的影响

的影响

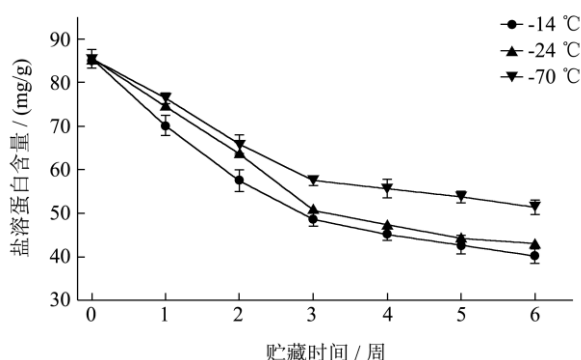


图 2 不同冻藏温度对鲈鱼鱼糜盐溶性蛋白含量的影响

Fig.2 Effect of different storage temperatures on the content of salt-extractable protein from sea bass surimi

测盐溶性蛋白含量可以得到鱼肉蛋白质中肌动

球蛋白的盐溶解性，而肌球蛋白是构成肌原纤维的主要成分，因此一定程度上可以反映出肌原纤维蛋白的变性程度。由图 2 可知，在冻藏过程中盐溶性蛋白的含量呈下降趋势，前 3 周下降明显 ($p<0.05$)，3 周后接近平缓，呈二段规律下降。6 周后，冻藏温度越低，盐溶性蛋白含量越高，不同冻藏温度之间差异性显著 ($p<0.05$)。这与潘锦锋^[8]的研究结果类似，但在开始出现第二段下降规律的时间有所差异，这可能是与冻藏温度的不同和鱼的种类差异有关。由于蛋白质中部分结合水形成冰晶并析出，导致肌球蛋白分子之间相互作用形成共价键，出现大量不溶性凝集体，使肌动球蛋白的溶解性下降^[15]。此外蛋白链之间形成二硫键，导致肌球蛋白重链聚合大量聚集，ATP 的分解产物 HxR 和 Hx 的增多也是造成盐溶性的下降的原因^[16]。

2.3 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜 Ca²⁺-ATPase 活性的影响

的影响

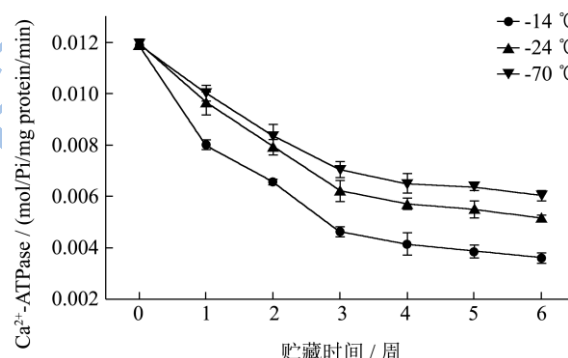


图 3 不同冻藏温度对海鲈鱼鱼糜蛋白 Ca²⁺-ATPase 活性的影响

Fig.3 Effect of different storage temperatures on Ca²⁺-ATPase activity of sea bass surimi

Ca²⁺-ATPase 活性是源于肌球蛋白的球状头部结构，肌原纤维蛋白 Ca²⁺-ATPase 活性可以反映冻藏过程中肌球蛋白分子的完整性，被广泛用作鱼肉或鱼糜蛋白变性的指标。图 3 显示，Ca²⁺-ATPase 活性随冻藏时间延长呈先快后缓的两段下降趋势。鱼糜前 3 周 Ca²⁺-ATPase 活性显著下降 ($p<0.05$)，3 周后不同温度之间差异性显著 ($p<0.05$)。冻藏温度越高，Ca²⁺-ATPase 活性越高。这与潘锦锋等^[8]在鲢鱼鱼糜的冻藏实验中得出的结论一致。在冻藏过程中，肌动球蛋白的头部结构会发生变化，严重时甚至会形成二硫键，进而导致其酶活性的下降或丧失。此外球蛋白分子与分子的相互交联作用，肌球蛋白分子活性部位巯基的氧化，pH 值的变化也是导致 Ca²⁺-ATPase 活性的减弱的重要原因^[17]。

2.4 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜总巯基含量的影响

总巯基含量反应了蛋白质变性聚合的程度。在冻藏过程中,肌原纤维蛋白分子构象发生变化,活性巯基暴露被氧化为二硫键,导致总巯基含量减少。图 4 看出, -24 °C 和 -70 °C 冻藏温度下,第 1 周鱼糜的总巯基含量变化不显著 ($p>0.05$),第 2、3 周总巯基含量显著下降 ($p<0.05$),3 周以后总巯基含量缓慢下降,而 -14 °C 冻藏温度下的鱼糜随冻藏时间延长显著下降 ($p>0.05$),直到 4 周后下降变缓。在 -24 °C 以下冻藏 6 周鱼糜巯基含量仍然保持在鲜样的 50% 以上,鱼糜品质较好。曾明勇^[5]等研究不同温度下冻藏的海鲈鱼巯基含量变化时也得出相似的结论。可能是因为,在 -24 °C 和 -70 °C 冻藏温度下,在第 1 周蛋白质分子的解链程度小,虽然部分巯基被氧化,但隐藏在蛋白分子内部的部分巯基不断暴露且尚未被氧化,导致可以检测到的巯基含量变化不大,2 周后蛋白分子内部大量交联,大部分暴露的巯基被氧化为二硫键。冻藏的鱼糜 4 周以后大部分巯基已被氧化,巯基含量的降低速度减缓。

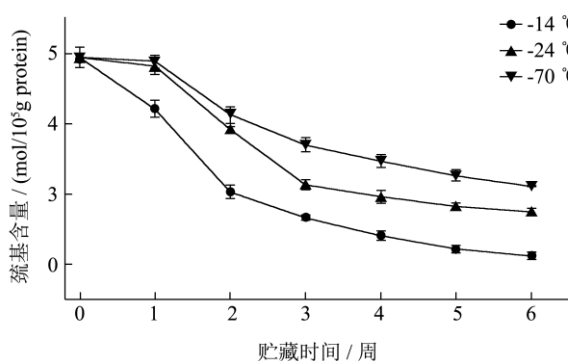


图 4 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜总巯基含量的影响

Fig.4 Effect of different storage temperatures on total sulfhydryl content of sea bass surimi

2.5 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜保水性的影响

保水性是鱼蛋白的重要功能特性,保水性的下降表明鱼糜蛋白结构发生了变化。图 5 可知,随冻藏时间的延长,鱼糜的保水性呈现先快后缓的下降规律,且冻藏温度越高下降速度越快,不同冻藏温度之间保水性差异性显著 ($p<0.05$)。保水性的变化主要集中在前 3 周,变化规律与盐溶性蛋白和 Ca^{2+} -ATPase 含量的变化规律相似,说明保水性的变化与鱼糜蛋白的变性有直接关系。在冻藏过程中,由于蛋白的解链变性,加热不能形成良好的凝胶,是导致保水性下降的主要

原因。另外,冰晶的形成,对鱼肉组织构成破坏,且冻藏温度越低形成的冰晶越小,对鱼肉组织的破坏性越小,这是导致鱼糜保水性下降的另一个重要原因^[18]。

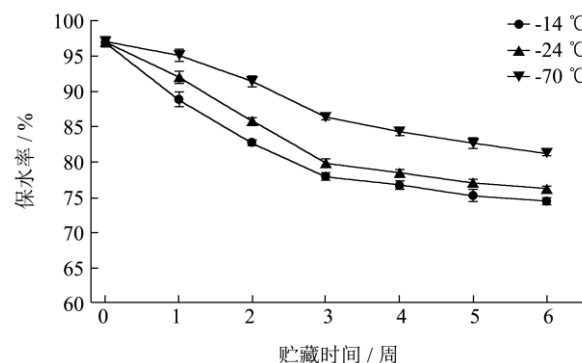


图 5 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜保水性在的影响

Fig.5 Effect of different storage temperatures on water-binding ability of sea bass surimi

2.6 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜凝胶强度的影响

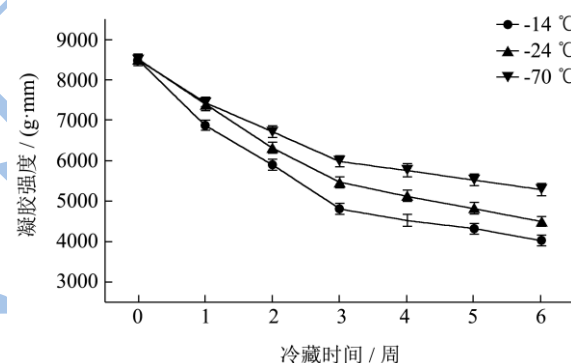


图 6 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜凝胶强度的影响

Fig.6 Effect of different storage temperatures on gel strength of sea bass surimi

凝胶强度是鱼糜品质的重要指标,直接影响鱼糜制品的商业价值。一般来说凝胶强度越低,说明鱼糜的品质越差,给人的口感也就越差。图 6 可知,随着冻藏时间的延长,凝胶强度呈下降趋势。鱼糜凝胶强度在前 3 周显著下降 ($p<0.05$),3 周后下降不显著 ($p>0.05$),但不同冻藏温度之间鱼糜凝胶强度的差异性显著 ($p<0.05$)。这是因为蛋白质分子间相互作用形成氢键和二硫键等共价键或非共价键,导致肌球蛋白之间的交联作用下降,不能形成良好的空间网状结构所致。另外随着冻藏时间的延长, TG 酶活性降低,使蛋白分子之间交联作用下降,也会导致凝胶性降低^[19]。

2.7 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜白度值的影响

鱼糜的色泽一定程度上反映了鱼糜内部的结构变

化,而且重要的是会影响消费者的购买欲望。图7显示,鱼糜冻藏6周后,白度值有下降趋势,且冻藏温度越低下降的程度越大,但总体变化不大,仍为乳白色。类似的,Endoo^[20]分别对-20℃下冻藏0周、3周、6周、9周鲤鱼鱼糜的白度值进行分析,也发现变化不大。白度值的下降主要是由于脂肪氧化产生的自由基等中间产物会破坏鱼肉中的色素,使鱼肉容易褐变,而较低温度下的鱼糜脂肪氧化速度慢,鱼肉不宜发生褐变^[21]。冻藏6周鱼糜白度值变化不大可能是因为短时间冻藏下鱼糜内部的脂质的氧化程度和色素的降解程度不足以使鱼糜凝胶的色泽发生剧烈变化^[18]。

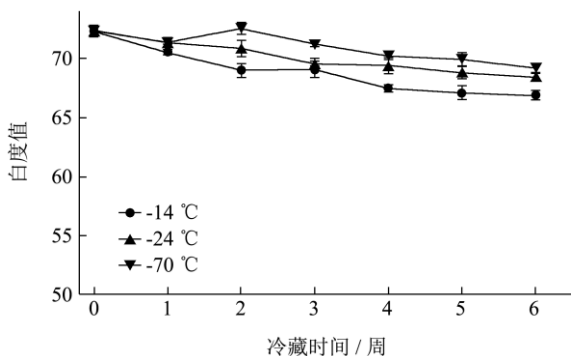


图7 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜白度值的影响

Fig.7 Effect of different storage temperatures on whiteness of sea bass surimi

2.8 冻藏过程中海鲈鱼鱼糜流变特性的变化

2.8.1 不同振荡频率对鱼糜凝胶的影响

物质的黏弹性常用小应变或应力的振荡剪切而非稳态剪切进行测试。在研究粘弹性体系的流变性质时, G'和 G''反应体系中评价体系中粘性以及弹性大小的响应。

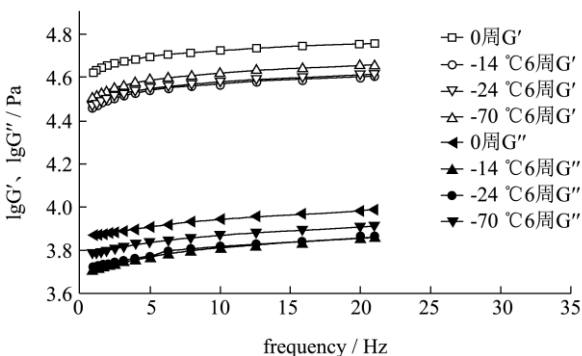


图8 在20℃时,冻藏6周鱼糜的弹性模量(G')和损耗模量(G'')与振荡频率的相关性

Fig.8 Correlation of storage modulus (G') and loss modulus (G'') of surimi after six weeks of storage at 20 °C with the frequency of oscillation

图8显示,与0周鱼糜相比,冻藏6周后的鱼

糜 G'和 G''都有显著下降 ($p < 0.05$)。随着扫描频率的增加,鱼糜的 G'和 G''缓慢升高,且冻藏温度越高,鱼糜的 G'和 G''越小,说明冻藏温度越低,鱼糜的弹性模量下降的越慢,鱼糜的弹性下降越慢,蛋白的变性程度越小。鱼糜在-14℃和-24℃冻藏过程中 G'和 G''下降的速度有区别,但区别不大。导致 G'和 G''下降原因可能是冻藏会使鱼糜的内部结构发生变化,蛋白发生变性,使蛋白质分子解链,形成新的分子键,导致鱼糜弹性性能下降。

2.8.2 变温对冻藏鱼糜凝胶的影响

由图9可知,鱼糜凝胶过程经历了三阶段:第一阶段在40℃之前,G'缓慢减小,这是由于鱼肉的肌球蛋白分子的α-螺旋会慢慢解开,蛋白质分子间通过疏水作用和二硫键相互作用,形成松散的网状结构,导致鱼糜弹性模量下降。第二阶段在40~50℃,鱼糜的G'迅速下降,并达到一个最低点,此时糜内部结构发生变化,流动性增加,凝胶形成断裂的网状结构,出现凝胶劣化现象。第三阶段在50℃以后,鱼糜的G'迅速升高,鱼糜的弹性显著增高,由于二硫键和疏水作用开始形成稳定的三维结构,此时鱼糜已经形成稳定的凝胶,处于鱼糕化时期^[22]。

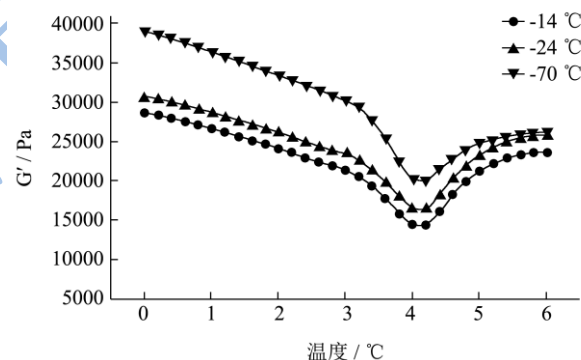


图9 程序升温对冻藏6周鱼糜G'的影响

Fig.9 Effects of temperature programming on G' of surimi stored for six weeks

由图9可以看出,随着冻藏温度的升高,鱼糜的G'下降程度也越大,当温度超过50℃后,其G'的升高幅度也在减小,最后形成的凝胶弹性也越差。随着冻藏温度的升高,在凝胶劣化区的最低点在向温度升高方向移动。原因可能是在升温50℃以后,冻藏温度高的样品不能很好地迅速进入稳定的凝胶,导致最低点右移。

2.9 冻藏温度对海鲈鱼鱼糜微观结构的影响

图10可以看出,新鲜未冻藏的鱼糜凝胶(图10a)聚集度和光滑性都较好,质地较为圆润,饱满且结构紧密。-14℃下的冻藏鱼糜凝胶(图10b)已经出现了很

大的空洞,表面粗糙,蛋白聚集杂乱,排列舒松,已经严重影响了蛋白质的凝胶形成能力。-24℃下的冻藏鱼糜凝胶(图10c)开始出现明显的空洞,聚集度较为杂乱,结构变得松散。-70℃下的冻藏鱼糜凝胶(图10d)其结构较为紧密,但质地出现舒松多空隙化趋向,但其空隙较小。造成鱼糜凝胶表面差异性的原因可能是鱼糜内TGase含量随冻藏温度的升高和冻藏时间的延长而下降,使蛋白不能很好交联,以及冻藏过程中蛋白解链,重组,聚集成大的凝集体,所以凝胶表面会有不同大小的空隙。

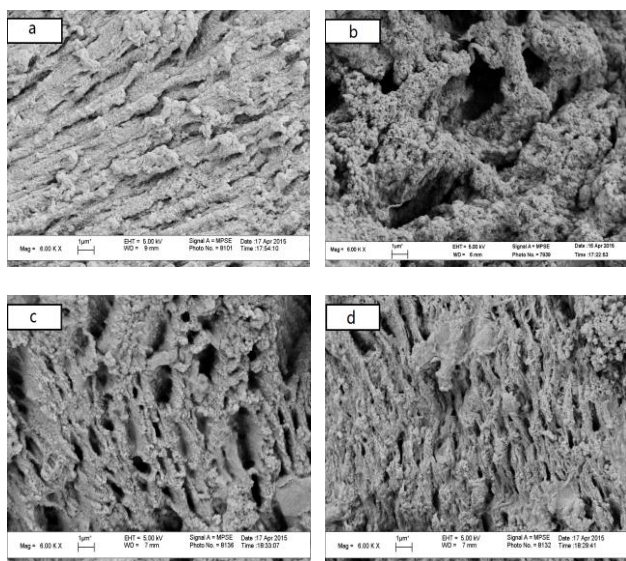


图10 冻藏6周鱼糜的扫描电镜图

Fig.10 Scanning electron micrographs of surimi stored for six weeks

注: a鱼糜凝胶鲜样; b-14℃冻藏温度下鱼糜凝胶样品; c-24℃冻藏温度下鱼糜凝胶样品; d-70℃冻藏温度下鱼糜凝胶样品。

3 结论

本研究分析了不同冻藏温度对海鲈鱼鱼糜的理化特性、凝胶特性和流变特性的变化,得出了以下结论:

3.1 在冻藏过程中,鱼糜的盐溶蛋白含量、Ca²⁺-ATPase活性、总巯基含量和保水性均呈下降趋势,而TVB-N呈上升趋势,且冻藏的前3周变化明显,第4周大多进入数值平台期。冻藏温度对海鲈鱼蛋白的影响极其重要,冻藏温度越低,越有利于抑制海鲈鱼蛋白的变性。在-24℃下冻藏6周鱼糜还处于一般鲜度以上,有利于鱼糜的贮藏。

3.2 随冻藏时间的延长,鱼糜的凝胶强度在下降,冻藏温度越高下降越快,与蛋白的变性程度一致,当鱼糜的蛋白变性严重或腐败时,会严重影响鱼糜的凝胶形成能力。电镜图显示,在-24℃冻藏温度以下冻藏,

可以很好的保持鱼糜的凝胶性质。鱼糜凝胶的色泽在-14℃以下变化不明显。

3.3 鱼糜在冻藏过程中,通过频率扫描和温度扫描发现,鱼糜的弹性模量降低,形成的凝胶性能下降。冻藏温度对其影响明显,实验显示,在-24和-70℃下的鱼糜冻藏6周后,各项性能良好。-14℃下的鱼糜弹性势能下降较大,蛋白变性较大。

参考文献

- [1] 周爱梅,龚杰,邢彩云,等.罗非鱼与鳊鱼鱼糜蛋白在冻藏中的生化及凝胶特性变化[J].华南农业大学学报,2005,26(3):103-107
ZHOU Ai-mei, GONG Jie, XING Cai-yun, et al. Changes in biochemical and gelling properties of tilapia and bighead surimi during frozen storage [J]. Journal of South China Agricultural University, 2005, 26(3): 103-107
- [2] 邓敏,朱志伟.不同冻结方式对草鱼块品质特性的影响[J].现代食品科技,2013,29(1):55-58
DENG Min, ZHU Zhi-wei. Effect of different freezing way on the quality characteristics of grass carp cubes [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(1): 55-58
- [3] Guo Y, Kong B, Xia X, et al. Changes in physicochemical and protein structural properties of common carp (*Cyprinus carpio*) muscle subjected to different freeze-thaw cycles [J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2014, 23(6): 579-590
- [4] 李艳青,孔保华,夏秀芳,等.不同漂洗处理后冻藏对鲤鱼蛋白功能特性的影响[J].现代食品科技,2014,30(9):166-172
LI Yan-qing, KONG Bao-hua, XIA Xiu-fang, et al. Effect of frozen storage after different washing methods on functional properties of myofibrillar proteins in cyprinus carpio [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(9): 166-172
- [5] 曾名勇,黄海,李八方.不同冻藏温度对鲈鱼肌肉蛋白质生化特性的影响[J].青岛海洋大学学报,2003,33:525-530
ZENG Ming-yong, HUANG Hai, LI Ba-fang. Effect of frozen storage temperature on the changes of biochemical properties of lateolabrax japonicus muscle protein [J]. Journal of Ocean University of Qingdao, 2003, 33: 525-530
- [6] 高昕,韩芳,许加超,等.微冻贮藏条件下鲈鲜度和质构变化[J].水产学报,2010,34:1294-1302
GAO Xin, HAN Fang, XU Jia-chao, et al. Freshness and changes of lateolabrax japonicus meat during partially frozen storage [J]. Journal of Fisheries of China, 2010, 34: 1294-1302
- [7] Chomnawang C, Nantachai K, Yongsawatdigul J, et al.

- Chemical and biochemical changes of hybrid catfish fillet stored at 4 °C and its gel properties [J]. *Food Chemistry*, 2007, 103(2): 420-427
- [8] 潘锦锋,罗永康.鲢鱼鱼糜在冻藏过程中理化特性的变化[J]. *肉类研究*,2009 (9):45-49
PAN Jin-feng, LUO Yong-kang. The changes of physicochemical properties in surimi from Silver carp during frozen storage [J]. *Meat Research*, 2009, 9: 45-49
- [9] Benjakul S, Seymour T A, Morrissey M T, et al. Physicochemical changes in pacific whiting muscle proteins during iced storage [J]. *Journal of Food Science*, 1997, 62(4): 729-733
- [10] 万建荣,洪玉菁,吴光红,等.水产食品化学分析手册[M].上海科学技术出版社,1993
WAN Jian-rong, HONG Yu-jing, WU Hong-guang, et al. *Aquatic food chemical analysis handbook* [M]. Shanghai Science and Technology Press, 1993
- [11] Zhang T, Xue Y, Li Z, et al. Effects of deacetylation of konjac glucomannan on alaska pollock surimi gels subjected to high-temperature (120 °C) treatment [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 43: 125-131
- [12] Ruiz-Capillas C, Moral A. Sensory and biochemical aspects of quality of whole bigeye tuna (*Thunnus obesus*) during bulk storage in controlled atmospheres [J]. *Food Chemistry*, 2005, 89(3): 347-354
- [13] 武华,洪惠,罗永康,等.冻藏温度对鲢鱼片脂质特性变化的影响[J].*中国农业大学学报*,2014,19(6):173-178
WU Hua, HONG Hui, LUO Yong-kang, et al. Effect of frozen storage temperatures on lipids changes of bighead carpp fillets [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2014, 19(6): 173-178
- [14] 董开成,杨水兵,余海霞,等.不同预冻条件对小黄鱼品质的影响[J].*现代食品科技*,2015,31(2):225-231
DONG Kai-cheng, YANG Shui-bing, YU Hai-xia, et al. Effect of different pre-freeze conditions on the quality of *larimichthys polyactis* [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(2): 225-231
- [15] Sompongse W, Itoh Y, Obatake A. Effect of cryoprotectants and a reducing reagent on the stability of actomyosin during ice storage [J]. *Fisheries Science*, 1996, 62(1): 73-79
- [16] Cela-Pérez M C, Barbosa-Pereira L, Vecino X, et al. Selective removal of ATP degradation products from food matrices II: Rapid screening of hypoxanthine and inosine by molecularly imprinted matrix solid-phase dispersion for evaluation of fish freshness [J]. *Talanta*, 2015, 135: 58-66
- [17] Li Y, Kong B, Xia X, et al. Inhibition of frozen storage-induced oxidation and structural changes in myofibril of common carp (*Cyprinus carpio*) surimi by cryoprotectant and hydrolysed whey protein addition [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2013, 48(9): 1916-1923
- [18] 胡亚芹,胡庆兰,杨水兵,等.不同冻结方式对带鱼品质影响的研究[J].*现代食品科技*,2014,30(2):23-30
HU Ya-qin, HU Qing-lan, YANG Shui-bing, et al. Effects of different freezing methods on the quality of *trichiurus haumela* [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(2): 23-30
- [19] Yin T, Park J W. Effects of nano-scaled fish bone on the gelation properties of Alaska pollock surimi [J]. *Food Chemistry*, 2014, 150: 463-468
- [20] Endoo N, Yongsawatdigul J. Comparative study on chemical and gel-forming properties of surimi from freshwater and marine fish during frozen storage [J]. *Food and Applied Bioscience Journal*, 2014, 2 (3): 192-202
- [21] Chaijan M, Benjakul S, Visessanguan W, et al. Changes of pigments and color in sardine (*Sardinella gibbosa*) and mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) muscle during iced storage [J]. *Food Chemistry*, 2005, 93(4): 607-617
- [22] 李勇,程裕东.白鲢鱼糜流变特性的研究[J].*食品科学*,2007,28(10):100-104
LI Yong, CHENG Yu-dong. Rheological properties of silver carp surimi [J]. *Food Science*, 2007, 28(10): 100-104