

# 循环流体浸渍速冻工艺对鲮鱼贮藏品质的影响

赵谋明<sup>1,2</sup>, 郑筠<sup>1,2</sup>, 董怡<sup>1,2</sup>, 林恋竹<sup>1,2</sup>, 周非白<sup>1,2</sup>

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

(2. 广东省食品绿色加工与营养调控工程研究技术中心, 广东广州 511458)

**摘要:** 为探究循环流体浸渍速冻工艺对鲮鱼冻结过程及后期贮藏品质的影响, 本文对比了经过-25℃循环流体浸渍速冻和-18℃风冷式冷柜直冻两种预处理后再置于-18℃冷柜中贮藏的鲮鱼样品, 观察其冻结曲线及在0 d、3 d、6 d、9 d、14 d和30 d的保水性(解冻汁液流失率和蒸煮损失率), 新鲜度(总挥发性盐基氮、TVB-N、感官评定和质构特性), 油脂氧化(硫代巴比妥酸值, TBARS)与肌原纤维蛋白氧化(羰基含量、总巯基值和二聚酪氨酸含量)四项品质指标。实验表明: 速冻组样品的各项指标均优于直冻组, 理化品质下降程度低于直冻组。第30 d时, 速冻组样品的解冻汁液流失率、蒸煮损失率分别为10.36%和10.16% ( $p < 0.05$ ); TVB-N值为 $11.40 \times 10^{-2}$  mg/g, 依然在新鲜范围内; 油脂氧化与肌原纤维蛋白氧化程度远小于直冻组 ( $p < 0.05$ ), TBARS值为0.14 mg MDA/kg, 羰基值为6.52 nmol/mg 蛋白, 总巯基值为58.11 nmol/mg 蛋白, 二聚酪氨酸含量为 $8911.50 \pm 15.58$  A.U.

**关键词:** 速冻; 鲮鱼; 贮藏品质; 延缓氧化

文章编号: 1673-9078(2016)12-178-185

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.12.028

## Effects of Quick-freezing by Circulated Fluid Impregnation on the Quality of Mullet during Storage

ZHAO Mou-ming<sup>1,2</sup>, ZHENG Yun<sup>1,2</sup>, DONG Yi<sup>1,2</sup>, LIN Lian-zhu<sup>1,2</sup>, ZHOU Fei-bai<sup>1,2</sup>

(1. College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Food Green Processing and Nutrition Regulation Technologies Research Centre, Guangzhou 511458, China)

**Abstract:** We investigated the use of circulated fluid impregnation (CFI) as a novel quick-freezing technique for *Mullet* and its impact on storage quality. Experimental *Mullet* fillet samples were subjected to -25℃ CFI treatment before storage at -18℃, while the control samples were directly stored at -18℃, for 0, 3, 6, 9, 14, and 30 d. The freezing curve was then monitored and the properties of *Mullet* after storage (up to 30 d) were also evaluated with regard to changes in 4 indicators. These included water holding capacity (drip loss rate and cooking loss rate), freshness (total basic-nitrogen [TVB-N], sensory evaluation, and texture), lipid oxidation (thiobarbituric acid reactive substances, TBARS), and myofibrillar protein oxidation (carbonyl content, total sulfhydryl content, and bityrosine content). The results indicated that samples from the experimental group were superior with regard to all indicators compared to the control group during the entire storage experiment; the decline in their physical and chemical qualities was also lower. By 30 d, the drip loss rate and cooking loss rate of the experimental group were 10.36% and 10.16%, respectively ( $p < 0.05$ ), while the TVB-N value was  $11.40 \times 10^{-2}$  mg/g, which was within the accepted range of freshness. In addition, the degree of lipid oxidation and protein oxidation in the experimental group was also significantly lower than that in the control group ( $p < 0.05$ ) with a TBARS value of 0.14 mg MDA/kg, carbonyl content of 6.52 nmol/mg protein, total sulfhydryl content of 58.11 nmol/mg protein, and bityrosine content of  $8911.50 \pm 15.58$  A.U..

**Key words:** quick freezing; *Mullet*; storage quality; oxidation prevention

鲮鱼(*Mullet*), 别名乌鲮和葵龙, 属鲮形目, 鲮科, 是常见的海产鱼类(适宜生长温度为3~35℃适合盐度范围: 0~38‰)<sup>[1]</sup>, 分布极广, 为我国南方沿海海水养殖和咸淡水池塘养殖的经济鱼类之一。其肉质细

收稿日期: 2015-12-24

作者简介: 赵谋明(1964-), 男, 教授, 博导, 主要从事蛋白质化学与工程、食品生物技术方面的研究

嫩, 汁液鲜美, 营养丰富, 蛋白含量高达18.9%, 氨基酸种类多样, 还富含不饱和脂肪酸, 镁和硒等微量元素。近年来鲮鱼产量逐年递增, 鲜活销售及传统加工方式愈发难以适应其供过于求的情况, 且鱼体内源性酶较活跃, 导致其在运输、贮藏和销售期间, 自身蛋白质易发生酶促自溶降解及一系列氧化反应, 甚至在微生物作用下腐败变质。因此, 如何有效地维持鱼

肉原有的风味、口感和营养价值成为延续鲷鱼产业良性发展的关键。

目前国内外使用的保鲜保藏技术主要有低温保鲜、化学保鲜、气调保鲜、辐照保鲜、酶法保鲜以及超高压保鲜等。常见的低温保鲜技术包括冷藏保鲜、冰温保鲜、微冻保鲜以及冻结保鲜<sup>[2]</sup>。

传统的食品冷冻加工工艺基本采用风冷法(如强烈鼓风式冷冻、隧道式风吹冷冻),大部分以空气作为传递介质,冻结食品耗时长,导致冻结品水分损失、新鲜度下降、脂质与蛋白氧化等现象均较为严重。使用液氮或液态二氧化碳等液体喷淋汽化冻结技术,效果虽好,但高昂的生产成本极大地限制了其在实际生产中的应用。通过冷冻溶液对食品进行间接或直接接触式的冻结,安全系数高,操作简便,具有更广泛的应用前景。近年来,循环流体浸渍速冻工艺逐渐兴起,其主体技术是低温冷冻液在循环泵的带动下与食品间接或直接接触,使食品在浸入瞬间实现快速热量交换,表层迅速冻结并形成细密冰晶以更好地维持品质。肉制品在贮藏过程中因酶系反应与微生物作用等因素易引发变质,尤其是水产品等易受污染的食品,对低温速冻工艺的研究与应用也更加迫切。

Lucas 等人建立简易多孔明胶模型以研究多空隙但不易变形的食品在浸渍冷冻时的传热与传质进程; Zorrilla 等人重点研究草莓、干酪在载冷剂 NaCl 与 CaCl<sub>2</sub> 溶液浸渍下的冻结情况; 张愨等人则探索了超声波对毛豆浸渍冷冻过程的影响。可见目前关于浸渍冷冻工艺的研究主要集中于载冷剂或辅助工艺对其效果的影响,至于浸渍冷冻工艺对冻品的理化特性及贮藏品质,尤其是脂质氧化及肌原纤维蛋白氧化方面的影响仍存在空白。

本研究以新鲜鲷鱼为原料,对比探究其在-25℃循环流体浸渍速冻至鱼体中心温度达-18℃后再置于-18℃冷柜贮藏,以及-18℃冰箱直接冻藏期间,鱼肉的理化品质及感官变化,以旨在为鲷鱼的保鲜加工提供一定的理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要原料

鲜活鲷鱼购于广州市南沙区锋生鲜活码头,捕获于三月上旬。体重为 550±50 g,体长 35±2.5 cm,即杀后去鳞去头尾去内脏,沿脊椎剖为两半,整个处理过程不超过 30 min。

二水合磷酸二氢钠,国药集团化学试剂有限公司;十二合磷酸氢二钠、氧化镁、氯化钠、氯化钾和

乙二胺四乙酸(EDTA),均由广州化学试剂厂生产;硫代巴比妥酸(TBA),国药集团化学试剂有限公司;三氯乙酸(TCA),天津市致远化学试剂有限公司;2,4-二硝基苯肼(DNPH),天津市致远化学试剂有限公司;牛血清蛋白(BSA)、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、甘氨酸和 BCA 试剂盒,均购自北京鼎国昌盛生物技术有限责任公司;其它试剂为分析纯。

### 1.2 仪器和设备

循环流体浸渍速冻机,深圳冷冻星生产;DZQ500-1D 单室真空包装机,深圳华宇有限公司生产;KDN-103F 凯氏定氮仪,上海纤检仪器有限公司生产;TA-XT plus 物性分析仪,超技仪器有限公司生产;HWS 24 数显式电热恒温水浴锅,上海-恒科技有限公司生产;SN 3001 酶标仪,美国 Thermo 公司生产;LUMINA 荧光分光光度计,美国 Thermo 公司生产;BC/BD-629H 海尔冷柜,海尔集团生产;JJ500 电子天平,G&G 公司生产;ME 204 分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;THZ-82A 恒温振荡仪,常州澳华仪器有限公司生产;106 探针式温度计,TESTO 公司生产;Lumina 荧光分光光度计,美国 Thermo 公司生产。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 不同工艺处理的鲷鱼冻结曲线

流水洗净鲷鱼,使用 TESTO 探针式温度计分别测定速冻工艺与直冻工艺处理过程中鲷鱼的中心温度变化曲线。冻结开始后以 2 min 作为时间间隔进行测量,准确记录冻结期间鲷鱼中心温度的变化,绘制不同工艺处理下鱼片的冻结曲线。

用滤纸吸去流水洗净后的鲷鱼表面多余的水分,称重记录后,放置在 4℃冰箱中预冷,待中心温度降至 10℃迅速装入 PE 袋中进行真空包装后随机分为两组,进行不同条件的冻结。

A,速冻组:将预处理后的样品浸在特定配方冷冻液(-25℃)中进行循环流体浸渍速冻,按照冻结曲线严格控制处理时间,沥干(必要时用滤纸吸干表面液体),放置于-18℃风冷式冰柜中贮藏备用。

B,直冻组:将预处理后的样品直接置于-18℃风冷式冷柜中贮藏备用。

#### 1.3.2 保水性的测定

解冻汁液流失率(%)=(解冻前重量-解冻后重量)/解冻前重量×100%

蒸煮损失率(%)=(蒸煮前重量-蒸煮后重量)/蒸煮前重量×100%

### 1.3.3 总挥发性盐基氮 (TVB-N) 的测定

参照 GB/T 5009.44-2003《肉与肉制品卫生标准的分析方法》中半微量定氮法测定。

### 1.3.4 感官评定

参照 Grethe<sup>[3]</sup>等人的方法并作改进, 将不同冷冻工艺处理后的鲮鱼鱼片在冰箱 4 °C 冷藏室中解冻后, 置于蒸笼中清蒸 4~5 min。请若干受过训的人员进行感官评定并打分, 评分标准如下表所示 (各项分数范围为 1.0~6.0 分)。

表 1 蒸煮鱼片感官评分表

Table 1 Sensory evaluation of boiled fish fillet

描述	很好 (5.0~6.0 分)	好 (4.0~5.0 分)	一般 (3.0~4.0 分)	差 (2.0~3.0 分)	很差 (1.0~2.0 分)
气味	固有的香味清新	固有的香味较清新	固有香味清淡, 略带异味	固有香味消失, 有腥臭味或氨臭味	有强烈腥臭味或氨味
滋味	固有鲜味浓郁, 有甜感	固有鲜味较浓郁	固有鲜味平淡	无鲜味, 无异味	无鲜味, 有氨臭味
质感	肉质弹性好	肉质较有弹性	肉质弹性一般	肉质弹性差	肉质发糜, 无弹性

### 1.3.5 质构特性分析 (TPA)

参照赵进<sup>[4]</sup>等人的方法并稍作改进, 取鱼体背部同一位置的鱼肉作为样品, 规格为 3 cm×3 cm×2 cm, 选取物性分析仪中的质地多面剖析 (TPA) 模式, 利用平底柱型探头 P/50 按压样品, 设定参数如下: 探头测量前的下降速度与测量后的回程速度均为 5.0 mm/s, 测量时的压缩比为 50%, 触发力值为 5.0 g, 往返运动 2 次, 回复时间为 5 s, 可测得硬度、内聚性、弹性和咀嚼性等指标。平行测定 3 个样品, 每个样品均重复测定 3~5 次, 取平均值。结果以“平均值±标准偏差”的形式表示。

### 1.3.6 硫代巴比妥酸值 (TBARS) 的测定

参照孙为正<sup>[5]</sup>等人的方法并略作改进。准确称取 10.00 g 绞碎的鲮鱼肉, 加入 35 mL 的 5% TCA 溶液 (4 °C 冷藏), 在转速为 13800 r/min 的条件下均质 1 min (始终保持冰浴环境), 4000 r/min 下离心 15 min, 4 号滤纸将上清液滤至 50 mL 烧杯中。取 2 mL 滤液加入试管中, 再加入 2 mL 浓度为 0.02 M 的 TBA 溶液, 混匀后于 80 °C 条件下水浴加热 40 min, 反应后以自来水冷却, 测定各样液在 532 nm 下的吸光值。空白对照选取 2 mL、5% TCA 溶液代替滤液, 最终结果以 mg MDA (丙二醛) /kg 表示。

### 1.3.7 肌原纤维蛋白的提取

参照 TOKUR 与 Zhou<sup>[6,7]</sup>等人的方法, 略有改动。准确称取 10.00 g 绞碎的鲮鱼肉于烧杯中, 按 1:8 (m/V) 的比例加入 50 mM PBS (pH=7.0, 含 150 mM NaCl, 25 mM KCl, 3 mM MgCl<sub>2</sub>, 4 mM EDTA), 在转速为 11000 r/min 的条件下均质 1 min (始终保持冰浴环境), 纱布过滤后离心 (5000 r/min, 4 °C, 15 min), 弃去

上清液, 分别使用 100 mL、50 mM KCl 溶液 (pH=7.0) 与 100 mL、50 mM PBS (pH=7.0) 洗涤沉淀 2~3 次。最后所得沉淀分散于 50 mM PBS (pH=7.0, 含 0.6 M NaCl) 中 (始终保持冰浴环境), 并在 4 °C 下, 以 10000 r/min 的转速离心 10 min, 取上清液用 BCA 法测定其蛋白含量 (以牛血清蛋白作为标准蛋白)<sup>[8]</sup>, 根据实验计算结果调整蛋白液浓度为 0.5 mg/mL, 4 °C 冰箱中保存待用。

### 1.3.8 羰基含量测定

蛋白质中的羰基与 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 反应生成蛋白脎, 参照 Oliver 与 Sun<sup>[9,10]</sup>等人的方法鉴定蛋白脎的含量, 结果以 nmol/mg 蛋白表示, 吸光系数为 22000 M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>。

计算公式为见 1-1

### 1.3.9 总巯基值测定

参照孙为正<sup>[11]</sup>等人的方法, 略有改动。50 μL、0.05 mg/mL 蛋白液, 加入 200 μL Tris-Gly-8 M 尿素, 50 μL 4 mg/mL 5,5'-二硫代双 (2-硝基) 苯甲酸 (DTNB), 25 °C 下反应 30 min 后于 412 nm 条件下测定吸光值。

### 1.3.10 二聚酪氨酸含量测定

使用 50 mM PBS (pH=7.0) 将待测蛋白液稀释至浓度为 0.5 mg/mL, 4 °C 下, 以 10000 r/min 的转速离心 10 min, 取上清液通过 Lumina 荧光分光光度计测定鲮鱼肌原纤维蛋白样品的荧光强度, 进而计算其二聚酪氨酸含量。其中, 激发波长 λ<sub>ex</sub>=325 nm, 发射波长 λ<sub>em</sub>=420 nm, 激发与发射的狭缝宽度均为 5 nm, 电压为 500 mV。将样品的荧光强度值除以样品浓度即得蛋白的相对荧光值, 单位为 A.U.

$$\text{羰基含量 (nmol/mg 蛋白)} = \frac{(A_{\text{sample},370\text{nm}} - A_{\text{control},370\text{nm}}) \times 10^6}{22000c} \quad (1-1)$$

其中, A<sub>sample,370nm</sub> 为 0.5 mg/mL 蛋白液样品与 DNPH 经系列反应后在 A<sub>370 nm</sub> 处的吸光值; A<sub>control,370nm</sub> 为 0.5 mg/mL 蛋白液样品与 2 M HCl 经系列反应后在 A<sub>370 nm</sub> 处的吸光值; c 为 280 nm 下测得的蛋白质含量, 单位 mg/mL。

### 1.4 数据分析

实验数据均为 3 次平行实验的平均值，并利用 Origin 75 作图，SPSS 18.0 进行单因素方差分析。 $p < 0.01$  为极显著水平， $p < 0.05$  为显著水平。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同冷冻工艺下鲮鱼片的中心温度变化

#### 曲线

图 1 表示了在  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  循环流体浸渍速冻与  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  直接冷柜冻结过程中，新鲜鲮鱼片中心温度的变化曲线。

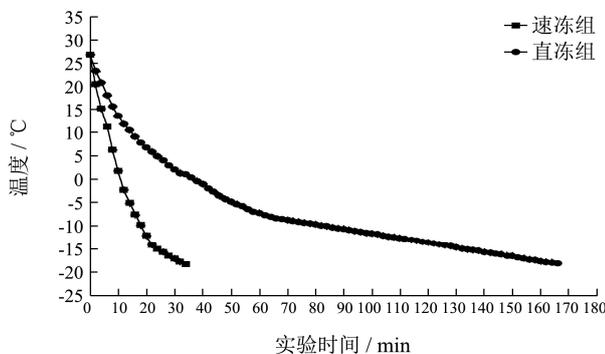


图 1  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  速冻与  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  直冻后鱼片中心温度的变化

Fig.1 Changes in core temperature of fish samples after quick-freezing at  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  and direct freezing at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$

由图 1 可知，速冻组前 2 min 的冻结速率高达  $3.2\text{ }^{\circ}\text{C}/(\text{cm}\times\text{min})$ ，而直冻组在该时间段的冻结速率仅为  $1.7\text{ }^{\circ}\text{C}/(\text{cm}\times\text{min})$ ；速冻组以此速率维持近 5 min，随后逐渐减缓，在第 34 min 时鱼片的中心温度已达  $-18.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，而直冻组的冻结速率不断下降，第 36 min 时样品的中心温度仅为  $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，直至第 162 min 时鱼片的中心温度方达  $-18.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可见，两种工艺处理的样品初期冻结速率均较快，但速冻组明显大于直冻组，原因可能是速冻工艺的环境温差更大，加之循环流体浸渍式冻结与风冷式冻结相比，低温媒介与样品的接触面更大且更均匀，热交换速率增大，迅速提高冻结效率。此外，由于大部分水产品的最大冰晶生成带处于  $-1\sim-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间<sup>[2]</sup>，冻结过程中通过该温度带的速率快慢对后期样品的质量具有重大影响，速冻工艺可使样品快速通过此温度区间，可能形成更细密的冰晶，进而减少对鱼肉细胞的破坏，更好地维持鱼肉的品质。所以相比于直接冻藏工艺，冻结速率更快的循环流体式速冻工艺更有助于维持鱼肉贮藏期间的品质。

### 2.2 冻结方式对鱼肉保水性的影响

水分是肉及肉制品的重要组成，而汁液流失是衡量肌肉蛋白持水性的一个重要指标，可一定程度说明冻结期间肌肉蛋白结构的变化<sup>[12]</sup>。

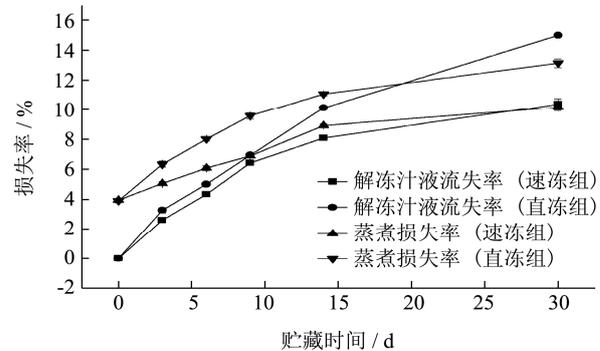


图 2  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  速冻与  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  直冻后鱼片的解冻汁液流失率及蒸煮损失率

Fig.2 Drip loss rate and cooking loss rate of fish samples after quick freezing at  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  and direct freezing at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$

由图 2 可知，30 d 的贮藏过程中，两种工艺处理后的鱼片汁液损失都呈上升趋势，但速冻组的增幅较小。对于解冻损失率，0 d 为新鲜鱼片，对应数值为 0.00%，前 9 d 速冻组与直冻组的区别较小，但随着贮藏过程延续，直冻组的样品水分流失加剧，第 30 d 时速冻组样品的解冻损失率为  $10.36\pm 0.37\%$ ，而直冻组达到  $14.98\pm 0.12\%$ ，比速冻组高出 44.59%；对于蒸煮损失率，新鲜鱼片为  $3.94\pm 0.53\%$ ，随后直冻组样品的蒸煮汁液流失不断加剧，直至第 30 d，速冻组样品蒸煮损失率为  $10.16\pm 0.24\%$ ，而直冻组为  $13.12\pm 0.30\%$ ，高于速冻组 29.13%。分析原因可能是贮藏过程中鱼肉细胞内的冰晶逐渐聚集增大，而速冻工艺处理后的鱼肉细胞内所成冰晶较直冻工艺样品更加均匀细小，对细胞组织的破坏较小，从而减少细胞组织液流失，使得速冻组样品的解冻损失及蒸煮损失均低于直冻组样品。因此，相比于直接冻藏工艺，循环流体式速冻工艺更有利于减少贮藏期间鱼肉的汁液流失。

### 2.3 不同冷冻工艺对鲮鱼贮藏期间新鲜度的影响

#### 影响

随着贮藏时间的推移，鱼肉中的内源酶与微生物的共同作用，会产生氨氮类及胺类等碱性含氮物质。挥发性盐基氮含量 (TVB-N 值) 是指水产品、肉制品等的水浸液在碱性条件下可随水蒸气蒸馏出的总氮量，一定程度上反映水产品、肉制品等的新鲜度。

TVB-N 值越高,腥臭味越重,腐败程度越严重。Standby<sup>[13]</sup>指出 TVB-N 值低于 12 为新鲜鱼;12~20 为可食用级别但品质略有下降;20~25 为临界值,超过 25 则无法食用。

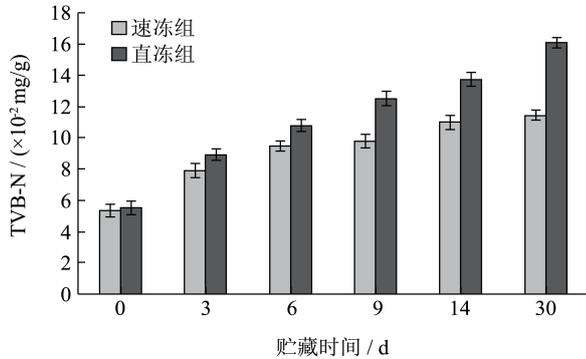


图3 -25 °C速冻与-18 °C直冻处理后鱼片的总挥发性盐基氮含量变化

Fig.3 Changes in TVB-N content of fish samples after quick freezing at -25 °C and direct freezing at -18 °C

据图3可知,两种冷冻工艺处理后的鲮鱼片储藏期间总挥发性盐基氮含量均逐渐升高。第0 d时新鲜鲮鱼片的TVB-N值为 $(5.55 \pm 0.075) \times 10^{-2}$  mg/g,随后两组样品的TVB-N值均逐渐上升。速冻组样品的TVB-N值增加缓慢,第30 d的TVB-N值为 $(11.40 \pm 0.19) \times 10^{-2}$  mg/g,依然达到新鲜鱼的级别;直冻组样品第9 d的TVB-N值为 $(12.49 \pm 1.07) \times 10^{-2}$  mg/g,已超过新鲜临界值,且在14 d后迅速上升 ( $p < 0.05$ ),30 d后达 $(16.09 \pm 0.14) \times 10^{-2}$  mg/g,并带有轻微的胺臭味。刘大松<sup>[2]</sup>的研究表明,贮藏温度越低,肌体内源酶活性及微生物作用越弱,TVB-N值增加的程度越小。因此推测造成以上差异的原因可能是低温速冻工艺可在储存的初始阶段迅速抑制鱼肉中的内源酶活性与微生物作用,延缓脱氨酶作用于鱼肉蛋白多肽链上氨基酸残基的侧链氨基或游离氨基酸<sup>[2]</sup>,从而更好地维持鱼肉的原有品质。

表2 不同冻结方式处理后的鱼片感官评定分数表

Table 2 Sensory evaluation scores of fish samples treated with different freezing methods

贮藏时间/d	气味		滋味		质感	
	速冻组	直冻组	速冻组	直冻组	速冻组	直冻组
0	5.00±0.01	5.00±0.01	5.00±0.01	5.00±0.01	5.35±0.02	5.00±0.02
3	5.00±0.01	4.50±0.02	5.00±0.01	4.00±0.01	5.20±0.01	4.00±0.02
6	4.80±0.02	3.50±0.02	4.80±0.01	3.20±0.02	4.70±0.01	3.00±0.03
9	4.50±0.01	2.00±0.01	4.60±0.02	2.00±0.01	4.50±0.02	1.70±0.02
14	4.00±0.02	1.50±0.02	4.10±0.01	1.70±0.01	4.00±0.01	1.50±0.02
30	3.20±0.01	1.20±0.01	3.00±0.02	1.00±0.03	3.00±0.02	1.00±0.01

表3 不同冻结方式处理后的鱼片的质构特性变化

Table 3 Texture changes in fish samples treated with different freezing methods

贮藏时间/d	冻结方式	硬度/g	内聚性	弹性/mm	咀嚼性/(N·mm)
0	速冻组	1498.75±14.44	0.55±0.03	0.78±0.06	596.47±29.82
3		1475.23±19.83	0.50±0.02	0.77±0.02	594.71±35.66
6		1417.86±23.03	0.47±0.03	0.68±0.06	547.82±37.56
9		1388.99±25.46	0.42±0.07	0.64±0.01	501.68±33.64
14		1326.48±17.04	0.36±0.02	0.57±0.03	489.06±32.69
30		1279.56±23.12	0.33±0.02	0.52±0.05	452.29±36.58
0	直冻组	1488.82±12.38	0.52±0.07	0.74±0.08	592.88±32.19
3		1467.90±27.84	0.45±0.08	0.70±0.05	562.63±32.04
6		1398.58±33.15	0.38±0.03	0.65±0.04	528.60±35.67
9		1342.42±19.34	0.30±0.01	0.55±0.02	481.90±31.65
14		1278.63±16.93	0.28±0.03	0.44±0.01	456.42±33.82
30		1176.07±33.49	0.24±0.05	0.40±0.03	426.69±34.29

速冻组与直冻组的鲮鱼片感官变化如表2所示。鱼肉样品的感官评分在贮藏实验期间都呈下降趋势,且直冻组样品在前6 d即发生明显下降 ( $p < 0.05$ ),气

味、滋味和质感三大指标的下降速度分别为0.25分/d, 0.30分/d, 0.33分/d,证明直冻组样品在贮藏初期即发生较大的风味劣变,感官品质明显下降。速冻组样

品在前 6 d 与新鲜鲮鱼差异不大。值得注意的是,前 3 d 速冻组样品的气味、滋味都与新鲜鲮鱼相当,且质感优于新鲜鲮鱼,也与表 3 相关质构数据对应,可能是速冻工艺的强烈温差使得鲮鱼肌肉更紧致,更富弹性与咀嚼性。从第 6 d 开始,速冻组样品的品质也逐渐下降,但总体评分依然高于直冻组样品。由此可见,在 30 d 贮藏期内,速冻较直冻能更好地维持鲮鱼的气味、滋味、质感等感官品质。

表 3 列出了不同冷冻工艺下鲮鱼片的四大质构特性参数,可见两组样品的硬度(Hardness)、内聚性(Cohesiveness)、弹性(Springiness)和咀嚼性(Chewiness)均在第 0 d 取得最大值,速冻组鱼肉的四大质构参数值分别为  $1498.75 \pm 14.44$  g、 $0.55 \pm 0.031$ 、 $0.78 \pm 0.059$  mm、 $596.47 \pm 29.82$  N·mm,而直冻组分别为  $1488.82 \pm 12.38$  g、 $0.52 \pm 0.068$ 、 $0.74 \pm 0.082$  mm、 $592.88 \pm 32.19$  N·mm;随着贮藏时间的增加,各组鱼肉质构特性指标数值均逐渐下降。值得注意的是,第 3 d 速冻组的样品与第 0 d 相比,虽硬度与内聚性发生一定程度的下降,但弹性与咀嚼性基本维持不变;直冻组样品则在前 3 d 即发生较明显的下降 ( $p < 0.05$ ),硬度、内聚性、弹性与咀嚼性对应下降了 1.57%、13.46%、5.41%和 5.10%。弹性表示的是鱼肉受外力作用发生形变后,当外力撤除后的恢复能力,咀嚼性则是综合了硬度、内聚性与弹性,主要反映咀嚼鱼肉时所做的功,推测上述现象的原因可能是低温速冻工艺的强烈温差使得鲮鱼的冻结效果更佳,形成的冰晶更加细密,分布均匀,对组织细胞的机械损伤和蛋白变性更小,鱼肉的质感这也与邓敏<sup>[12]</sup>等人的研究结果相符。第 14 d 后,直冻组样品的硬度与咀嚼性出现明显回落 ( $p < 0.05$ ),组织较为松弛,韧性咬劲较差,可能与其水分流失、蛋白质结构改变等有关<sup>[4]</sup>。第 30 d 时,速冻组样品的硬度、内聚性、弹性与咀嚼性分别为  $1279.56 \pm 23.12$  g、 $0.33 \pm 0.02$ 、 $0.52 \pm 0.05$  mm 和  $452.29 \pm 36.58$  N·mm,肉质仍具有一定的弹性和韧劲,与感官评定的结果较相符。

#### 2.4 不同冷冻工艺对鲮鱼贮藏期间油脂氧化的影响

鲮鱼肌肉中粗脂肪含量高达 4.8%,杨金生<sup>[14]</sup>等人发现贮藏期间鱼肉中的脂类易发生链式氧化反应或水解作用,生成低级醛酮类。

由图 4 可知,随贮藏时间的延续,两组鱼肉样品的硫代巴比妥酸 TBARS 值均呈上升趋势,但直冻组样品 TBARS 值迅速从第 0 d 的 0.04 mg MDA/kg 上升

至第 3 d 的 0.13 mg MDA/kg,明显高于第 3 d 速冻组样品的 TBARS 值 0.07 mg MDA/kg ( $p < 0.05$ ),第 14 d 后两组样品的油脂氧化速率均有所减缓,第 30 d 时速冻组样品的 TBARS 值为 0.14 mg MDA/kg,直冻组样品 TBARS 值 0.15 mg MDA/kg。同时在为期 30 d 的贮藏期内,速冻组样品的油脂氧化程度均低于直冻组,这也与感官评定结果较为一致,氧化反应产生的低级醛酮化合物会产生哈败味,很大程度地影响鱼肉的风味。以上分析说明,低温速冻可一定程度地延缓鱼肉脂质氧化,但依然无法完全抑制其氧化反应。若要进行更长时间的储存,需要加入一定的抗氧化剂。

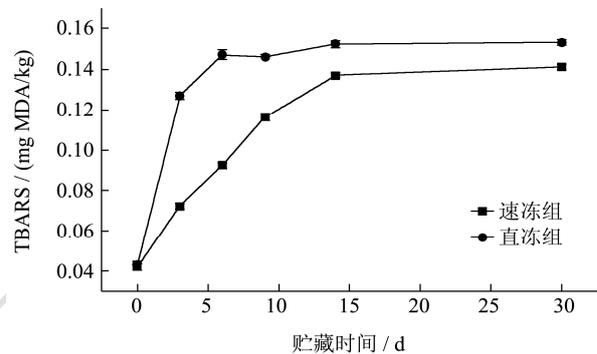


图 4 -25 °C 速冻与 -18 °C 直冻处理后鱼片的硫代巴比妥酸值变化

Fig.4 Changes in TBARS values of fish samples after quick freezing at -25 °C and direct freezing at -18 °C

#### 2.5 不同冷冻工艺对鲮鱼贮藏期间肌原纤维蛋白质氧化的影响

蛋白质的氨基酸侧链或肽链易受到羟自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 的攻击而诱发聚集<sup>[15,16]</sup>,尤其当蛋白质氧化物聚集在  $\alpha$  碳原子或其他氨基酸残基的碳原子上时,会引起羰基含量增加,可作为反映蛋白质氧化的重要指标之一。从图 5 可见,随着贮藏周期的延续,速冻组样品与直冻组样品所提取的鱼肉肌原纤维蛋白的羰基值均逐渐上升,起始值为 3.22 nmol/mg 蛋白。前 6 d 两组样品的羰基值变化幅度较小,但 6 d 后直冻组样品的羰基值迅速增加 ( $p < 0.05$ ),30 d 时直冻组样品的羰基值为 7.04 nmol/mg 蛋白,是新鲜鱼片的 1.19 倍;而 6 d 后速冻组样品的羰基值仍以较缓的速率增加,30 d 时其羰基值为 6.52 nmol/mg 蛋白,仅比第 0 d 的样品提高了 1.02 倍。说明低温速冻工艺一定程度地保护了鱼肉肌原纤维蛋白的氨基酸侧链或肽链免受自由基氧化攻击,但可能是受氧化后的蛋白质会发生系列链式反应<sup>[17]</sup>,导致该工艺仅能对鱼肉肌原纤维蛋白的氧化反应起一定延缓作用,并无法完全抑制氧化作用。

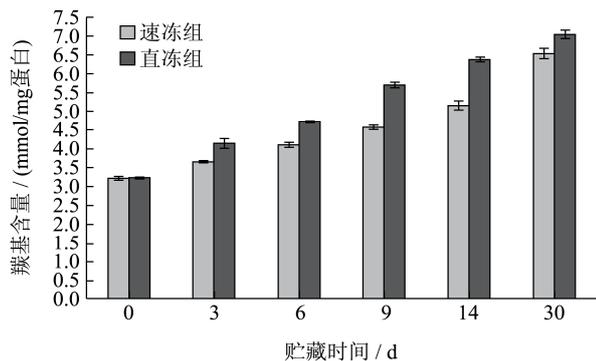


图5 -25 °C速冻与-18 °C直冻处理后鱼片的肌原纤维蛋白羰基含量变化

Fig.5 Changes in carbonyl content of fish samples after quick freezing at -25 °C and direct freezing at -18 °C

肌动蛋白是肌原纤维蛋白的重要组成部分之一，内含较多巯基，易受氧化形成二硫键。通常情况下，羟自由基诱导的蛋白质氧化程度越高，总巯基更易转化为二硫键，相应含量越低<sup>[18]</sup>。

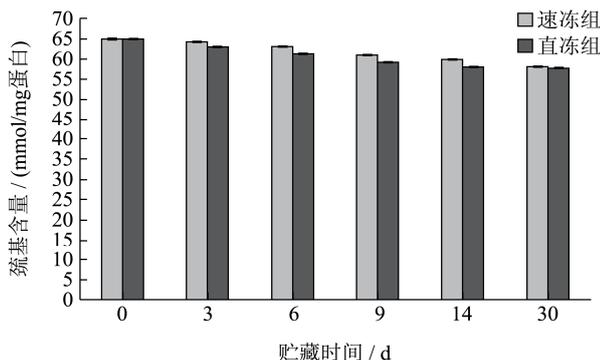


图6 -25 °C速冻与-18 °C直冻处理后鱼片的肌原纤维蛋白总巯基变化

Fig.6 Changes in total sulfhydryl content of fish samples after quick freezing at -25 °C and direct freezing at -18 °C

由图6可知，总巯基含量的变化趋势与羰基含量相反，两组样品的初始值约为64.95 nmol/mg 蛋白，随后均逐渐下降。整个贮藏实验期间，速冻组样品的总巯基含量下降速率较为缓和 ( $p>0.05$ )，而直冻组样品则出现较为明显的下降趋势，约减少10.52% ( $p<0.05$ )；第30 d时速冻组样品的总巯基值为58.11 nmol/mg 蛋白，直冻组样品则仅为57.73 nmol/mg 蛋白。原因可能是随着贮藏时间的增加，各种氧化机制诱导蛋白质结构舒展，使得相邻巯基更易键合交联。肌球蛋白的活性中心半胱氨酸极易受氧化攻击，其活性巯基也易发生交联<sup>[18-20]</sup>。

Davies<sup>[21]</sup>等人的研究表明，蛋白质分子中二聚酪氨酸的含量可作为羟基自由基含量可作为羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )诱导蛋白分子氧化后构象变化的重要参考指标。

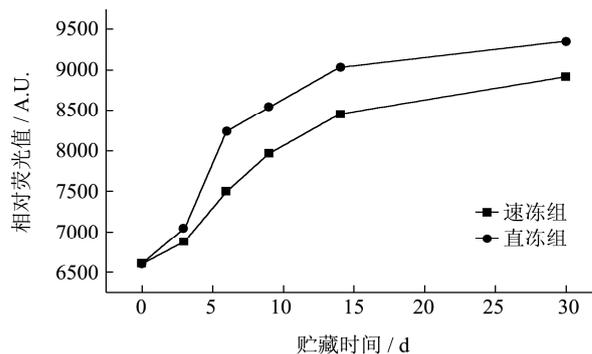


图7 -25 °C速冻与-18 °C直冻处理后鱼片的肌原纤维蛋白二聚酪氨酸含量变化

Fig.7 Changes in bityrosine content of fish samples after quick freezing at -25 °C and direct freezing at -18 °C

正如图7所示，随着贮藏时间的延长，两组样品的二聚酪氨酸含量整体均呈增加的趋势，且第3~6 d期间增速较为明显 ( $p<0.05$ )。速冻组样品第6 d的二聚酪氨酸含量为7495.60±14.25 A.U.，仅比初始值增加了13.71%；直冻组样品第6 d的二聚酪氨酸含量为8230.15±12.58 A.U.，较初始值提高了24.90%，明显高于速冻组样品 ( $p<0.05$ )。第30 d时，速冻组样品的二聚酪氨酸含量为8911.50±15.58 A.U.，而直冻组样品的数值为9352.93±15.00，说明贮藏30 d，直冻组样品的肌原纤维蛋白氧化程度更深。产生该现象的原因可能是，鲮鱼冻藏期间，鱼肉中的脂质自由基、活性氧自由基与过氧化氢等氧化剂的生成会对鲮鱼肌肉蛋白造成氧化影响，使其结构与性质等发生改变，另外冻融过程中肌肉组织细胞的破裂也会释放出氧化酶，引起蛋白质氧化反应程度进一步加深。

鲮鱼鱼肉肌原纤维蛋白的羰基含量、总巯基含量及二聚酪氨酸含量三项指标较为全面地反映蛋白分子受氧化后的构象变化与聚集情况，一定程度地反映了不同冻藏工艺对鲮鱼鱼肉肌原纤维蛋白氧化情况的影响。综合贮藏期间鲮鱼鱼肉肌原纤维蛋白的羰基值、总巯基值和二聚酪氨酸含量的变化可知，相比直接冻藏，速冻工艺可一定程度地延缓各种氧化机制对鱼肉肌原纤维蛋白的影响，但并无法完全抑制氧化作用，若要长期贮藏，需借助其他氧化抑制剂。

### 3 结论

3.1 与-18 °C风冷式直接冻藏样品相比，使用-25 °C循环流体浸渍速冻工艺处理后的鲮鱼片在30 d贮藏期内鱼肉品质和相关理化指标具有明显优势。

3.2 循环流体浸渍速冻工艺可较好地维持鲮鱼鱼肉的水分、新鲜度、风味与质感，对鱼肉的食用性保持效果更好。

3.3 综合各组样品的 TBARS 值、羰基值、总巯基值与二聚酪氨酸含量的变化情况可得,循环流体浸渍速冻工艺对于延缓鱼肉在贮存过程中发生的脂质氧化和肌原纤维蛋白的氧化具有一定作用,但无法完全抑制氧化作用。

3.4 本文通过与直冻工艺对比研究,证明了循环流体浸渍速冻工艺不仅能较好地维持鲮鱼的水分、新鲜度、风味及嫩度,还一定程度上延缓了鲮鱼鱼肉的油脂与肌原纤维蛋白氧化劣变,为鲮鱼的长途运输与长期贮藏提供了一个可行的方案。

### 参考文献

- [1] 李来好,陈培基,李刘东,等.鲮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 China, 2001, 25(4): 363-366
- [2] 刘大松.草鱼肉在微冻和冰藏保鲜中的品质变化及其机理[D].无锡:江南大学,2012  
LIU Da-song. Quality changes of grass carp muscle during partial-frozen and iced storage [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012
- [3] Lucas T R, Wack A L. Immersion chilling and freezing: phase change and mass transfer in model food [J]. Journal of Food Science, 1996, 61(1): 127-132
- [4] Leach H W, McCowen L D, Schoch T J. Structure of the starch granule. I. swelling and solubility patterns of various starches [J]. Cereal Chem., 1959, 36(6): 534-544
- [5] 许韩山,张懋,孙金才.超声波对毛豆浸渍冷冻过程的影响[J].食品与生物技术学报,2009,6:748-752  
XU Han-shan, ZHANG Min, SUN Jin-cai. Effect of power ultrasound during immersion freezing on edamame [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2009, 6: 748-752
- [6] Grethe Hyldig, Bo M. Jørgensen, Ingrid Undeland, et al. Sensory properties of frozen herring (*Clupea harengus*) from different catch seasons and locations [J]. Journal of Food Science, 2012, 77(9): 288-293
- [7] 赵进,葛凌燕,孟怡璠,等.真空包装冷藏鲮鱼和草鱼鱼片肉质变化特性研究[J].中国食品学报,2013,13(9):217-226  
ZHAO Jin, GE Ling-yan, MENG Yi-fan, et al. Quality changes of *Mugil Cephalus* and *Ctenopharyngodon Idellus* L fillets stored under vacuum packaging at 0 °C [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(9): 217-226
- [8] 孙为正.广式腊肠加工过程中脂质水解、蛋白质降解及风味成分变化研究[D].广州:华南理工大学,2011  
SUN Wei-zheng. Studies on lipolysis, proteolysis and flavor compounds during processing of Cantonese sausage [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011
- [9] Bahar Tokur', Abdurrahman Polat. Myofibrillar and sarcoplasmic protein oxidation and degradation of thin-lipped gray mullet (*Liza Ramada*) during refrigerated storage (4C) [J]. Journal of Muscle Foods, 2010, 21: 102-118
- [10] Fei-bai Zhou, Mou-ming Zhao, Hai-feng Zhao, et al. Effects of oxidative modification on gel properties of isolated porcine myofibrillar protein by peroxy radicals [J]. Meat Science, 2014, 96: 1432-1439
- [11] 赵谋明,辛佩贤,赵强忠,等.酸性条件下花生分离蛋白亚基结构的变化规律[J].现代食品科技,2014,30(12):37-42  
ZHAO Mou-ming, XIN Pei-xian, ZHAO Qiang-zhong, et al. Structural variations in the subunits of peanut protein isolates under acidic conditions [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(12): 37-42
- [12] Oliver C N, Ahn B W, Moerman E J, et al. Age-related changes in oxidized proteins [J]. Journal of Biological Chemistry, 1987, 262(12): 5488-5491
- [13] Sun W, Cui C, Zhao M, et al. Effects of composition and oxidation of proteins on their solubility, aggregation and proteolytic susceptibility during processing of Cantonese sausage [J]. Food Chemistry, 2011, 124(1): 336-341
- [14] Chun Cui, Xue-song Zhou, Mou-ming Zhao, et al. Effect of thermal treatment on the enzymatic hydrolysis of chicken proteins [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2009, 10: 37-41
- [15] 邓敏,朱志伟.不同浸渍冻结温度及流速对草鱼块品质的影响[J].食品工业科技,2012,23:101-105  
DENG Min, ZHU Zhi-wei. Effect of different velocity and freezing temperature on the quality of grass carp cubes under immersion and chilling freezing (ICF) [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 23: 101-105
- [16] 林琳,高艳艳,吕顺,等.草鱼低温贮藏过程中的品质变化特性[J].食品科学,2009,30(24):433-435  
LIN Lin, GAO Yan-yan, LY Shun, et al. Quality change of grass carp during chilled storage [J]. Food Science, 2009, 30(24): 433-435
- [17] 杨金生.金枪鱼肌肉冷藏工艺的研究[D].舟山:浙江海洋学院,2012  
YANG Jin-sheng. Study on refrigeration technology Muscle of Tuna [D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2012

- [18] Stadtman E R. Protein oxidation and aging [J]. *Science*, 1992, 257(5074): 1220-1224
- [19] Dean R T, Fu S L, Stocker R, et al. Biochemistry and pathology of radical-mediated protein oxidation [J]. *Biochemical Journal*, 1997, 324: 1-18
- [20] 李银. 蛋白氧化对肌肉保水性的影响机制研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2014  
LI Yin. Effect-mechanism of protein oxidation on water-holding capacity of muscle [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2014
- [21] Wang Y S, Xiong Y L, Runtfrow G K, et al. Oxidation promotes cross-linking but impairs film-forming properties of whey proteins [J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115: 11-19
- [22] Park D, Xiong Y L, Alderton A L. Concentration effects of hydroxyl radical oxidizing systems on biochemical properties of porcine muscle myofibrillar protein [J]. *Food Chemistry*, 2006, 101: 1239-1246
- [23] Sun W Z, Zhou F B, Sun D W, et al. Effect of oxidation on the emulsifying properties of myofibrillar proteins [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2013, 6(7): 1703-1712
- [24] Davies K J. Protein damage and degradation by oxygen radicals. I. general aspects [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1987, 262(20): 9895-9901