

# 不同冻藏温度对小黄鱼贮藏期间品质变化的影响

马新悦<sup>1</sup>, 韩悦<sup>1</sup>, 邓尚贵<sup>1</sup>, 郑斌<sup>1</sup>, 张小军<sup>1,2</sup>, 杨最素<sup>1</sup>, 许丹<sup>2\*</sup>

(1. 浙江海洋大学食品与药学院, 浙江舟山 316022)

(2. 浙江省海洋水产研究所, 浙江省海洋渔业资源可持续利用技术研究重点实验室, 浙江舟山 316021)

**摘要:** 为探究超低温条件下的小黄鱼品质变化, 该实验通过冻结曲线、总挥发性盐基氮 (TVB-N) 含量、持水力、Ca<sup>2+</sup>-ATPase (Ca<sup>2+</sup>-腺苷三磷酸酶) 活性含量、羰基含量、总巯基含量以及冰晶形态等指标, 综合表征-18、-25和-45 °C等3种冻藏温度对小黄鱼品质变化的影响。结果表明-18、-25和-45 °C组通过最大冰晶生成区域时间分别为230、95和60 min, 超低温(-45 °C)组用时最短; 且-45 °C冻藏下小黄鱼组织中的冰晶面积和直径比其他两组小、分布更均匀, 150 d时, 肌肉组织间隙均增大, 而-18和-25 °C两组间隙远大于-45 °C组; 冻藏200 d, -45 °C组的小黄鱼TVB-N含量与羰基含量最小, 分别为7.96 mg/100 g与30.60 nmol/mg prot; 持水力、总巯基含量与Ca<sup>2+</sup>-ATPase活性含量最高, 分别为74.62%、0.36 mmol/g prot与4.78 μmol/mg, 显著优于-18和-25 °C组 ( $P<0.05$ )。随着贮藏时间的延长, 各温度下的小黄鱼品质均变化, 但超低温(-45 °C)下的小黄鱼品质变化最缓。因此, 超低温冻藏对长期贮藏小黄鱼的品质劣变有延缓作用, 能更有效保持其食用价值。

**关键词:** 超低温; 小黄鱼; 冻藏; 冰晶形态; 品质变化

文章编号: 1673-9078(2023)04-118-125

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.4.0533

## Effects of Different Freezing Temperatures on the Quality Changes of *Larimichthys polyactis* during Storage

MA Xinyue<sup>1</sup>, HAN Yue<sup>1</sup>, DENG Shanggui<sup>1</sup>, ZHENG Bin<sup>1</sup>, ZHANG Xiaojun<sup>1,2</sup>, YANG Zuisu<sup>1</sup>, XU Dan<sup>2\*</sup>

(1.College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

(2.Zhejiang Marine Fisheries Research Institute, Key Laboratory of Sustainable Utilization of Technology Research for Fishery Resource of Zhejiang Province, Zhoushan, 316021, China)

**Abstract:** To assess the quality changes of *Larimichthys polyactis* under ultra-low temperatures, the effects of -18, -25, and -45 °C on the quality changes of *Larimichthys polyactis* were investigated. In particular, the freezing curve, total volatile basic nitrogen (TVB-N) content, water holding capacity (WHC), Ca<sup>2+</sup>-ATPase activity content, carbonyl group, total sulfhydryl group, and ice crystal morphology were examined. The time taken for samples frozen at -18, -25, and -45 °C to cross the maximum ice crystal formation zone was 230, 95, and 60 min, respectively, with the ultra-low temperature (-45 °C) group taking the shortest time. The area and diameter of the ice crystals in *Larimichthys polyactis* frozen at -45 °C were smaller than those in *Larimichthys polyactis* frozen at the other temperatures, and displayed a more uniform distribution. At 150 days, the gaps in the muscle tissue increased; however, the gap in the -18 and -25 °C groups was markedly larger than that in the -45 °C group. The samples frozen at -45 °C had the lowest content of total volatile basic nitrogen (TVB-N) (7.96 mg/100 g) and carbonyl groups (30.60 nmol/mg prot), the highest values for water holding capacity (74.62%), total sulfhydryl content (0.36 mmol/g prot), and Ca<sup>2+</sup>-ATPase activity content (4.78 μmol/mg); these values were significantly better than those of samples frozen at -18 and -25 °C ( $P<0.05$ ). Furthermore, as the duration of storage extended, the quality of *Larimichthys polyactis* at all temperatures changed; however, the samples

引文格式:

马新悦, 韩悦, 邓尚贵, 等. 不同冻藏温度对小黄鱼贮藏期间品质变化的影响[J]. 现代食品科技, 2023, 39(4): 118-125.

MA Xinyue, HAN Yue, DENG Shanggui, et al. Effects of different freezing temperatures on the quality changes of *Larimichthys polyactis* during storage [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(4): 118-125.

收稿日期: 2022-04-28

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFD0900900)

作者简介: 马新悦 (1997-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品加工与贮藏工程, E-mail: 3538190474@qq.com

通讯作者: 许丹 (1991-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 水产品加工与质量安全, E-mail: 947691119@qq.com

frozen at the ultra-low temperature (-45 °C) changed the least compared with those frozen at the other two temperatures. This result indicates that ultra-low temperatures can delay the deterioration of the quality of *Larimichthys polyactis* and more effectively maintain its edible value.

**Key words:** ultra-low temperature; *Larimichthys polyactis*; frozen storage; ice crystal morphology; quality change

小黄鱼 (*Larimichthys polyactis*), 又名小黄花鱼, 属于鲈形目石首鱼科黄鱼属水产鱼类<sup>[1]</sup>, 广泛分布在中国的沿海地区, 是主要经济鱼类之一, 年产量约占我国鱼类水产总产量的 2.17%<sup>[2]</sup>。因富含优质蛋白等营养物质, 脂肪含量较低, 且肉味鲜美, 广受人们青睐。但小黄鱼在捕捞、运输、加工、贮藏过程中易受到微生物和酶的影响, 造成其腐败变质。

低温是最常见的延长水产品贮藏期的方式, 对酶活性和微生物生长繁殖有抑制作用, 其主要包括冷藏、冰藏、微冻和冻藏<sup>[3]</sup>, 冻藏更能长期保持水产品的鲜, 但不同冻藏温度下形成的冰晶大小不同, 会导致食品发生品质变化差异, 因此若采用降低冻藏温度来提高鱼的品质, 对鱼的贮藏具有重要应用价值。有研究带鱼在冷藏、冰温和微冻条件下的品质变化, 最长的贮藏期是微冻可延长至 18 d, 而冷藏和冰温分别为 5 d 和 7 d<sup>[4]</sup>, 显然微冻能显著抑制带鱼内酶活性和微生物生长, 更好维持带鱼肉的品。陈依萍等<sup>[5]</sup>研究鲟鱼在冷藏与微冻贮藏过程中鱼肉品质变化, 在 4 °C 冷藏条件下, 鲟鱼贮藏期为 6 d; 微冻 (-3 °C) 贮藏条件下保藏期可增加到 18 d, 表明微冻能延缓品质劣变。顾赛麒等<sup>[6]</sup>对鲈鱼、棘头梅童鱼和龙头鱼在冰藏过程中品质变化研究, 发现相比于其他三种低温贮藏, 冻藏能更好保持鱼类品质, 但在冻藏期间肌肉中冰晶的增长会对其组织结构有破坏作用, 并影响相关酶的活性, 鱼肉品质也会不断受到影响<sup>[7]</sup>。杨永安等<sup>[8]</sup>发现 180 d 的冻藏期间三文鱼 (-50±0.1) °C 下的冻藏效果好于 -18 °C。

为提高贮藏期间小黄鱼的品质, 研究不同低温处理后小黄鱼品质的变化规律具有重要的现实意义, 而在海上作业时, 相较于液氮冻藏, 采用环保制冷剂, 使鱼舱温度达到 -45 °C, 技术费用低, 操作性和安全性更高。因此, 本文以小黄鱼为研究对象, 以冻结曲线、TVB-N (总挥发性盐基氮) 含量、持水力、羰基含量、Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性含量、总巯基含量以及冰晶形态等指标, 综合表征 -18、-25 和 -45 °C 等 3 种冻藏温度对小黄鱼品质变化的影响, 旨在为小黄鱼超低温保鲜提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

小黄鱼购于浙江省舟山市批发市场, 挑选 120 条大小均一 (体质量 120~140 g; 体长 20~21 cm), 背部金黄色, 腹部偏白, 鲜活个体, 冰藏温度下运回实验室进行分装处理。蛋白质总巯基含量试剂盒、蛋白质羰基含量试剂盒、ATP 酶测定试剂盒, 南京建成生物科技有限公司; 其他试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

UV-3100 紫外-可见分光光度计, 上海美普达仪器有限公司; K350 半自动凯氏定氮仪, 瑞士 BUCHI 公司; BS223 S 电子天平, 北京赛多利斯仪器系统有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 邦西仪器科技(上海)有限公司; PT-10 pH 计, 美国 Sartorius 公司; LG10-2.4A 高速离心机, 北京医用离心机厂; L 93-2L 温度记录仪, 杭州路格科技有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品处理

鲜活小黄鱼经冰水致死后, 清洗除去表皮黏液, 蒸馏水清洗沥干后随机分为 3 组, 再用聚乙烯保鲜袋每 3 条一袋分装, 分别贮藏于 -18、-25 和 -45 °C 的 3 种温度下。每隔 25 d 测量一次, 测量时, 随机取出一袋, 室温下解冻, 中心温度达到 -5 °C 解冻完成后, 去头、内脏、鱼皮和鱼骨, 取肉, 搅碎, 待测。

#### 1.3.2 小黄鱼冻结曲线测定

冲洗小黄鱼表面泥尘后, 用自动温度记录仪的探头插入到整条小黄鱼中心部位记录温度变化, 分别放入到 -18、-25 和 -45 °C 的冰箱中, 每 5 min 测一次, 绘制以温度为横坐标时间为纵坐标曲线, 得到冻结曲线图。

#### 1.3.3 微观组织结构观察

取冷冻保藏 0、50、100、150 d 的鱼背部肌肉, 在 -15 °C 条件下修剪成 6 mm×6 mm×5 mm 的小块, 包埋后进行冷冻切片, 顺肌纤维切成 6 μm 厚度的薄片, 用 φ=90% 丙酮固定 30 min 后进行苏木素-伊红常规染色。用光学显微镜观察并采集图像。利用 Image J 图像分析软件对冰晶所处的位置进行相对直径和面积的分析 and 计算。

#### 1.3.4 TVB-N 含量测定

TVB-N 含量测定参考 GB 5009.228-2016《食品安全国家标准食品挥发性盐基氮的测定》<sup>[9]</sup>。

#### 1.3.5 持水力的测定

参照 Jiang 等<sup>[10]</sup>的持水力测定方法,略有改动。精确称取鱼肉 3.000 0 g,用滤纸擦去表面的粘液,称重,包裹滤纸装入离心管中,3 000 r/min 离心 10 min,称量鱼肉,重复测量 3 次,取平均值。

$$A = (1 - \frac{m_1 - m_2}{m_1}) \times 100\% \quad (1)$$

式中:

A——持水力, %;

$m_1$ ——离心前鱼肉质量, g;

$m_2$ ——离心后鱼肉质量, g。

### 1.3.6 总巯基含量测定

实验开始前配制标准应用液(现用现配),以肌球蛋白溶液为待测样本,根据巯基测定试剂盒进行测定,采用紫外分光光度仪测定 412 nm 波长处的吸光度。

### 1.3.7 羰基含量的测定

实验开始前配制无水乙酸乙酯混合应用液(现配现用)和粉剂,根据羰基测定试剂盒的方法进行测定,采用紫外分光光度仪测定 370 nm 波长处的吸光度。

### 1.3.8 $Ca^{2+}$ -ATPase 活性测定

实验开始前 30 min 配制定磷剂、标准磷应用液、粉剂。以肌球蛋白溶液为待测样本,根据  $Ca^{2+}$ -ATPase 测试盒进行测定,采用紫外分光光度仪测定 660 nm 波长处的吸光度。

### 1.3.9 数据分析

采用 Origin 9.1、SPSS 23.0 软件进行邓肯氏单因素显著性差异分析和皮尔逊相关性分析实验数据进行处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 冰晶形态变化

#### 2.1.1 冻结曲线

最大冰晶生成带的温度是在  $-1 \sim -5$  °C 范围内,鱼类在冻结过程中影响通过最大冰晶生成带时间因素主要有鱼类的种类、冻结温度、个体大小等。冻结曲线呈现鱼类冻结期间的 3 个阶段:预冷阶段、相变阶段(最大冰晶生成带)、冻结降温阶段<sup>[11]</sup>。

如图 1,第一阶段(初始温度  $\sim 0$  °C)  $-18$ 、 $-25$  和  $-45$  °C 组分别用时 30、25 和 20 min。第二阶段( $0 \sim -5$  °C)通过最大冰晶生成区域,  $-18$ 、 $-25$  和  $-45$  °C 组分别用时 230、95 和 60 min,超低温( $-45$  °C)冻结能快速通过最大冰晶生成区域,可极大减少鱼肉组织蛋白结构的破坏,其次是  $-25$  °C 冻藏条件,而  $-18$  °C 时样品冻结速度最慢。可见,冻藏温度越低,冻结时间越短,冻结效率相应提升。巩涛硕等<sup>[12]</sup>采用不同冻结方式处理金

鲳鱼发现,相较于  $-20$ 、 $-30$ 、 $-35$  与  $-55$  °C 组显著缩短了通过最大冰晶生成区域的时间,且温度越低,冻结速率越快,金鲳鱼样品品质越好。

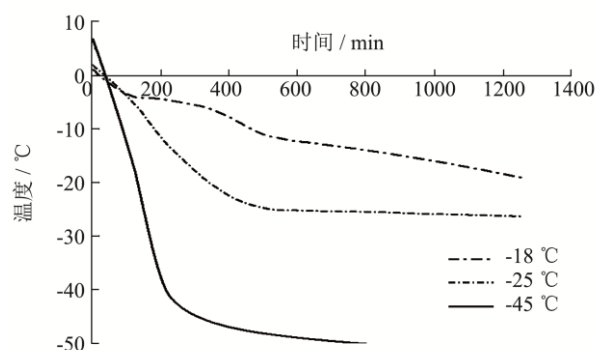


图 1 不同温度条件下小黄鱼的冻结曲线

Fig.1 Freezing curve of *Larimichthys polyactis* at different storage temperatures

#### 2.1.2 冰晶形态变化

在低温的环境中,肌肉组织损伤是破坏鱼肉品质的因素之一,而冰晶的形成对肌肉组织结构损伤起着主导作用。随着冻藏时间的延长,小的冰晶逐渐减少,大冰晶增加,冰晶数目减少而体积增大,使肌原纤维挤压,局部断裂,从而造成蛋白质变性,持水力下降<sup>[13]</sup>。

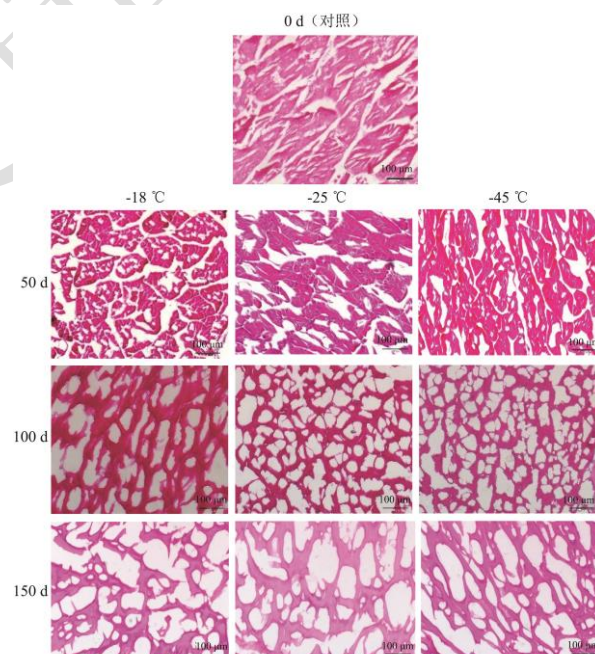


图 2 不同温度条件下小黄鱼的冰晶形态(横切面)变化

Fig.2 Changes of ice crystal morphology (cross sections) in *Larimichthys polyactis* stored at different storage temperatures ( $\times 200$ )

小黄鱼冰晶形态变化见图 2,冰晶面积及直径如表 1 所示。从图中看出,新鲜的小黄鱼组织结构较为紧密,但随着时间的延长,肌肉组织间产生间隙不断增大,冻藏 50 d 时,  $-18$  °C 组肌肉间间隙明显变大,

-45 °C组间隙也增大,但比-18和-25 °C两组小,组织结构较为紧密。150 d时,-18、-25和-45 °C冻藏条件下的小黄鱼肌肉的冰晶面积分别为3 365.58、2 487.75和1 875.47 μm<sup>2</sup>,冰晶直径分别为95.08、74.29和73.58 μm,且-18和-25 °C两组间隙远远大于-45 °C组。从表1中可看出冻藏相同时间不同温度下冰晶面积和冰晶直径的差异显著。超低温(-45 °C)降低了肌肉

组织的损伤,可能是超低温使冰晶形成减少;另外,组织结构的变化也有可能和脂肪氧化有关,超低温可抑制脂肪氧化,减少小黄鱼组织结构变化,而-18和-25 °C组未完全抑制脂肪氧化,且小黄鱼中心温度也较-45 °C组高,蛋白氧化速率更快。董开成等<sup>[14]</sup>对不同预冻条件的小黄鱼品质变化的研究中也发现温度越低对小黄鱼组织结构破坏越小。

表1 不同温度条件下小黄鱼的冰晶面积、冰晶直径变化

Table 1 Changes of ice crystal area and diameter in *Larimichthys polyactis* stored at different storage temperatures

指标	冻结温度/°C	冻藏时间/d			
		0	50	100	150
冰晶面积/μm <sup>2</sup>	-18	784.69 <sup>a</sup>	1 767.44±242.15 <sup>a</sup>	1 998.15±304.45 <sup>a</sup>	3 365.58±532.85 <sup>a</sup>
	-25	784.69 <sup>a</sup>	1 243.73±205.46 <sup>b</sup>	1 554.03±126.94 <sup>b</sup>	2 487.75±403.68 <sup>b</sup>
	-45	784.69 <sup>a</sup>	899.54±156.58 <sup>c</sup>	1 257.35±91.21 <sup>c</sup>	1 875.47±200.49 <sup>c</sup>
冰晶直径/μm	-18	55.36 <sup>a</sup>	67.58±2.15 <sup>a</sup>	72.42±3.75 <sup>a</sup>	95.08±10.85 <sup>a</sup>
	-25	55.36 <sup>a</sup>	62.32±0.14 <sup>b</sup>	66.63±0.75 <sup>b</sup>	74.29±0.42 <sup>b</sup>
	-45	55.36 <sup>a</sup>	61.91±0.23 <sup>c</sup>	65.24±0.32 <sup>c</sup>	73.58±0.23 <sup>c</sup>

注:对于同一指标,同列肩标字母(a-c)不同表示显著差异(P<0.05)。

## 2.2 TVB-N 含量

总挥发性盐基氮(TVB-N)是指在酶和微生物的作用下,动物食品会发生腐败变质,分解蛋白质形成碱性物质<sup>[15-17]</sup>。若TVB-N含量越高,则表明鱼体内的氨基酸被消耗越严重,因此可用TVB-N值的大小判断鱼类的新鲜度。本研究发现,超低温(-45 °C)贮藏条件下能延缓小黄鱼肉TVB-N值上升,该结果与前人研究相似,如草鱼<sup>[18]</sup>、银鲱鱼<sup>[19]</sup>。

鱼TVB-N值在合格限值内。随着冻藏时间延长,3种冻藏温度条件下的TVB-N值都呈现上升趋势,且不同贮藏时间同一温度组间对应的TVB-N值具有显著性(P<0.05),新鲜的小黄鱼的TVB-N值为(5.50±0.16)mg N/100g。同一贮藏时间,小黄鱼TVB-N值由低至高依次为-45 °C<-25 °C<-18 °C,且在贮藏中后期(150 d~200 d),不同温度组间在同一贮藏时间对应的TVB-N值差异显著(P<0.05)。当冻藏200 d时,在-18、-25和-45 °C条件下小黄鱼肉的TVB-N值比初始值分别增加了72.31%、57.83%和44.63%。-45 °C增加最小,这是因为超低温对酶活和微生物有更强抑制作用,表明超低温(-45 °C)下贮藏能延长鱼的品质。这与PARK<sup>[21]</sup>对鲭鱼不同温度冻藏研究结果一致。

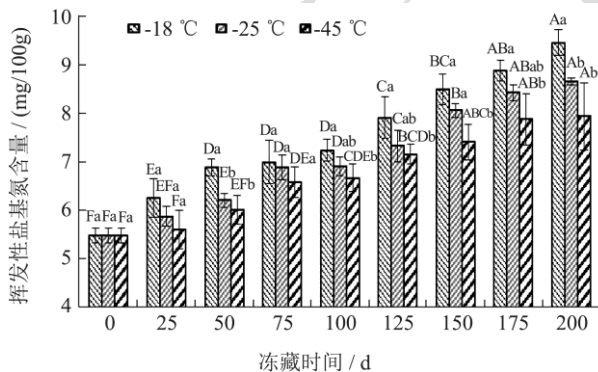


图3 不同温度贮藏条件下小黄鱼的TVB-N值的变化

Fig.3 Changes in TVB-N of *Larimichthys polyactis* at different storage temperatures

注:不同小写字母(a-c)表示同一冻藏时间不同温度组间具有显著差异(P<0.05),不同大写字母(A-F)表示不同贮藏时间相同温度组间具有显著差异(P<0.05)。下同。

根据《鲜大黄鱼、冻大黄鱼、鲜小黄鱼、冻小黄鱼》<sup>[20]</sup>规定合格品小黄鱼TVB-N值≤30 mg/100g。图3可见,在200 d的冻藏期间-18、-25及-45 °C小黄

## 2.3 总巯基含量

总巯基含量作为蛋白质变性的程度重要指标<sup>[22]</sup>,由于蛋白质中的自由巯基(-SH)可发生氧化反应形成二硫键(-S-S-),贮藏时间延长,肌原纤维蛋白空间结构会发生改变,总巯基含量随之下降<sup>[23]</sup>。

由图4可知,随着冻藏时间的延长,总巯基含量均呈下降趋势。-18和-25 °C两组前25 d巯基含量显著下降(P<0.05),分别下降了30.48%和23.86%,可能由于蛋白质产生交联作用,巯基发生氧化。-45 °C组前50 d小黄鱼的总巯基含量显著下降至0.61 mmol/g prot,可能由于冻藏初期一些暴露在蛋白质外的巯基在蛋白质还未发生显著变化时就被氧化。

-45 °C超低温条件下的蛋白的变性程度较低, 巯基的氧化程度减小, 鱼肉品质维持更好。且超低温组在冻藏期间小黄鱼的总巯基含量始终高于其他两组, 表明在较低温度冻藏条件下, 可有效抑制巯基氧化、二硫键转换与蛋白质氧化。有研究乌鳢鱼片在冷冻贮藏过程中品质变化, 在 20 周的贮藏期间, 实验两组(-18 °C 和-40 °C) 的总巯基含量在不断下降, 且相对于-18 °C 组, -40 °C 组冻藏条件对抑制乌鳢鱼片的巯基的氧化更显著, 维持鱼肉品质<sup>[24]</sup>。

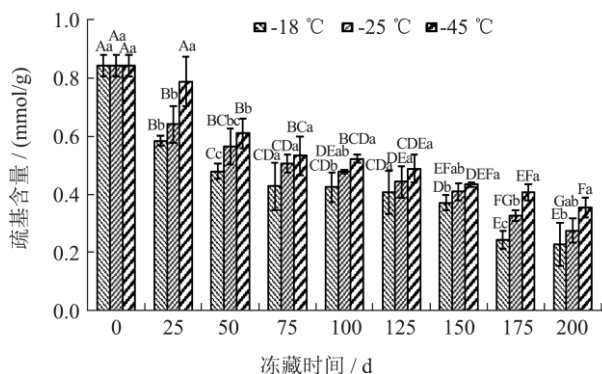


图 4 不同温度条件下小黄鱼的总巯基含量的变化

Fig.4 Changes of total sulfhydryl in *Larimichthys polyactis* at different storage temperatures

## 2.4 羰基含量

羰基含量是评价蛋白质氧化程度的重要指标, 其由机体产生的氧自由基使蛋白质分子修饰的重要产物<sup>[25]</sup>。

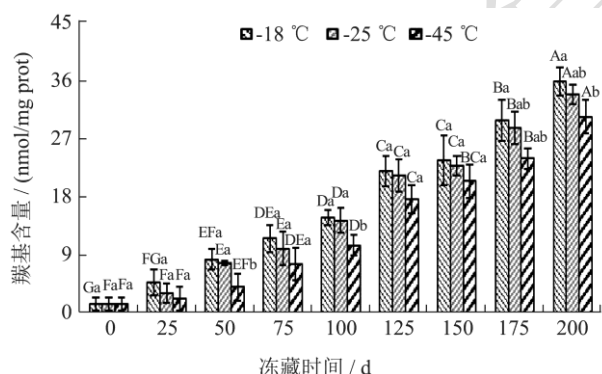


图 5 不同温度条件下小黄鱼的羰基含量的变化

Fig.5 Changes of carbonyl content in *Larimichthys polyactis* at different storage temperatures

由图 5 可知, 在不同温度冻藏的小黄鱼, 随着冻藏时间的推移, 羰基值显著上升 ( $P < 0.05$ )。陈晓楠等<sup>[26]</sup>在研究低温冻藏过程中鲑鱼肌肉蛋白氧化中发现初始羰基含量为 3.77 nmol/mg prot, 冻藏 60~80 d 最高上升了 0.49 nmol/mg, 差异明显 ( $P < 0.05$ )。0 d 时小黄鱼羰基含量为 1.44 nmol/mg prot, 冻藏 200 d 后-18、-25 和-45 °C 羰基含量分别增加至 36.12、34.08 和 30.60 nmol/mg prot, 且贮藏时间相同时, 超低温

(-45 °C) 组羰基含量低于-18 和-25 °C 两组。可能是由于超低温组形成最大冰晶带时间短, 形成的冰晶小且均匀, 对小黄鱼鱼肉组织结构破坏相对较小。这与 Yang 等<sup>[27]</sup>研究冻藏的暗纹河豚鱼片相类似, 样品中肌原纤维蛋白的初始羰基含量接近 4.38 nmol/mg prot, 在第 24 周不同组中最大的羰基含量为 5.46~5.96 nmol/mg prot。

## 2.5 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 酶活性

为进一步了解超低温对小黄鱼品质变化, 对小黄鱼冻藏过程中的 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性进行了研究。Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性是对小黄鱼在冻藏过程中蛋白质性质变化指标之一, 表征肌球蛋白的完整性<sup>[28]</sup>。

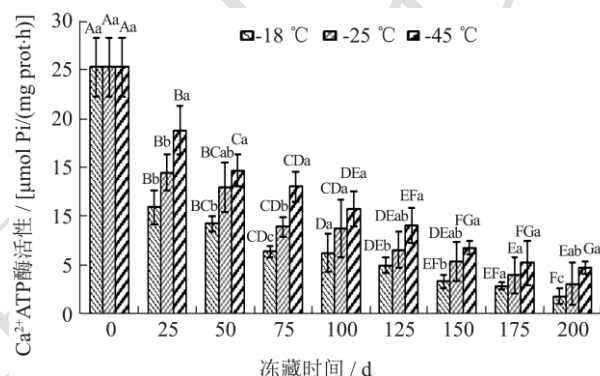


图 6 不同温度条件下小黄鱼的 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性的变化

Fig.6 Changes of activity of Ca<sup>2+</sup>-ATPase in *Larimichthys polyactis* at different storage temperatures

由图 6 看出, 随着时间延长, 三组样品的 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性呈不断下降趋势, 这是由于在冻藏过程中, 肌球蛋白头部的构象发生变化及聚合, 蛋白分子交联, ATP 与肌球蛋白头部的接触减少, 使 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性下降<sup>[29]</sup>, 最终使肌原纤维蛋白的完整性被破坏, 蛋白质冷冻变性加剧。贮藏至 200 d 时, -18、-25 和-45 °C 条件下小黄鱼 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性较初始值分别下降了 92.47%、87.53% 和 81.17%。-45 °C 条件下的 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性减少值显著低于其他两组 ( $P < 0.05$ ), 说明超低温可较好维持鱼肉冻藏过程中 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 的活性, 使小黄鱼冷冻变性减缓。仪淑敏等<sup>[30]</sup>在研究菊粉对冻藏鲑鱼的肌原纤维蛋白特性的影响中发现, 在-18 °C 冻藏初期各实验组的 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性均呈下降趋势, 在冻藏 35 d 后, 添加 0%、0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 菊粉实验组的 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性分别下降 87.13%、77.81%、65.83%、63.02% 和 75.00%, 说明菊粉有延缓 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性下降的作用。且冻藏 75 d 时, -45 °C 条件下小黄鱼 Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性显著低于其他两组 ( $P < 0.05$ ), 可能由于温度越低, 形成的冰晶越小, 巯基氧化越少使

Ca<sup>2+</sup>-ATPase 活性下降较慢。

## 2.6 持水力

前面研究发现,超低温(-45℃)条件下的冻结速率比其他两组慢,而冻结速率的快慢与肌肉中的水分状态密切相关。小黄鱼在冻藏过程中会渗透、挥发掉部分汁液,若汁液损失越多,持水力越低,鱼肉的营养价值及品质越低,持水力与酶活性增强及微生物增殖相关。

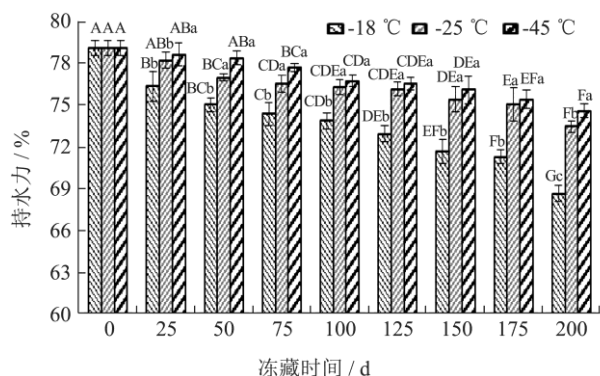


图7 不同温度条件下小黄鱼的持水力的变化

Fig.7 Changes of retention ability in *Larimichthys polyactis* at different storage temperatures

由图7可知,随着冻藏时间延长,三种温度下的小黄鱼的持水力均下降,这是由于冻藏过程中冰晶形成,破坏肌肉组织结构,汁液流失增大。此结果与朱

表2 -18、-25和-45℃贮藏下小黄鱼肉蛋白氧化各指标与持水力的线性相关性

Table 2 Linear correlation between protein oxidation parameters and retention ability of *Larimichthys polyactis* stored at -18, -25 and -45 °C

冻藏温度/℃	指标	TVB-N	持水力	总巯基	羰基	Ca <sup>2+</sup> -ATPase
-18	TVB-N	1	0.74*	-0.93**	0.99**	-0.86**
	持水力		1	-0.91**	0.96**	-0.98**
	总巯基			1	-0.89**	0.96**
	羰基				1	-0.79*
	Ca <sup>2+</sup> -ATPase					1
-25	TVB-N	1	0.71*	-0.95**	0.98**	-0.91**
	持水力		1	-0.88**	0.96**	-0.94**
	总巯基			1	-0.93**	0.98**
	羰基				1	-0.87**
	Ca <sup>2+</sup> -ATPase					1
-45	TVB-N	1	0.83**	-0.96**	0.97**	-0.96**
	持水力		1	-0.91**	0.95**	-0.95**
	总巯基			1	-0.90**	0.98**
	羰基				1	-0.90**
	Ca <sup>2+</sup> -ATPase					1

注：“\*”表示差异显著(0.01<P<0.05),“\*\*”表示差异极显著(P<0.01)。

轶群等<sup>[31]</sup>研究冻藏的温度波动对三文鱼影响相一致。冻藏200d时,-18、-25和-45℃组小黄鱼肌肉的持水力从初始值79.11%,分别下降到68.65%、73.48%和74.62%,超低温(-45℃)条件下小黄鱼持水力显著高于其他两组(P<0.05)。且0~200d期间,-18℃下降速率最快,呈显著下降趋势(P<0.05),-25℃组次之,而-45℃组最慢,可能时由于超低温冻结速率快,形成冰晶小,对组织破坏较小。周果等<sup>[32]</sup>研究贮藏温度对鲑鱼肉品质的影响,结果表明贮藏温度越低,鱼肉持水力越好,这与本研究结果一致。超低温(-45℃)组明显增强了小黄鱼肉持水力,提升其品质。

## 2.7 小黄鱼的蛋白氧化各指标与持水力之间的线性相关性

如表2所示,在-18、-25和-45℃下,小黄鱼的测量的各指标与持水力之间均呈显著线性相关(P<0.05),这充分说明了在冻藏过程中蛋白氧化以及冻藏温度对小黄鱼肉的持水力以及品质劣变起着不可忽视的作用。这4个品质指标与持水力之间的相关性系数绝对值均大于0.70,相关性较大。小黄鱼肉持水力与其总巯基含量、Ca<sup>2+</sup>-ATPase活性的相关系数均接近1,呈高度负相关(P<0.01);而持水力与TVB-N值、羰基含量的相关系数大于0.70,呈正相关(P<0.05)。

由相关性分析可知,相同的贮藏时间内,贮藏温度越高,小黄鱼肉的蛋白氧化和汁液损失越严重。这说明冻藏条件下鱼肉的蛋白氧化对其持水力产生不良影响,这结果与其他研究结果<sup>[33,34]</sup>相一致。李志鹏等<sup>[35]</sup>研究中华管鞭虾低温贮藏肌肉品质变化,结果也表明随着冻藏时间延长,中华管鞭虾肌肉持水力均呈不断下降趋势。卢涵<sup>[36]</sup>在鳙鱼低温贮藏蛋白氧化的研究结果中,发现贮藏时间越长鱼肉蛋白氧化越严重,持水力也随之劣变,可能是冻藏条件下使肌肉细胞中的水分形成冰晶,解冻后蛋白氧化对鱼肉的汁液损失程度影响更显著。

### 3 结论

与-18和-25℃相比,超低温(-45℃)冻结小黄鱼通过最大冰晶生成带速率最快,冰晶形成的直径和面积最小,对肌肉组织损伤最小,TVB-N值、羰基含量最小,持水力、总巯基含量、Ca<sup>2+</sup>-ATPase活性含量最高,品质较好。-25℃条件下冻藏的小黄鱼次之,-18℃下的小黄鱼品质最差。冻藏200d后,超低温(-45℃)下冰晶面积较小且分布相对均匀,肌原纤维紧密,对肌肉组织破坏较小。这与TVB-N值、持水力、羰基含量、总巯基含量、Ca<sup>2+</sup>-ATPase活性含量测定的指标变化相一致。综合本实验研究,认为超低温冻藏能延缓小黄鱼品质下降速度,是一种具有广泛前景的水产品贮藏方式。

### 参考文献

- [1] Ji Y, Zhang G, LI X, et al. Enzymatic hydrolysis of protein from small yellow croaker (*Pseudosciaena polyactis*) and evaluation of its antioxidant activity [J]. Journal of Food Biochemistry, 2012, 37(3): 278-285.
- [2] 农业农村部渔业管理局.中国渔业统计年鉴[M].北京:中国农业出版社,2019.
- [3] Szymczak M, Kamiski P, Felisiak K, et al. Effect of constant and fluctuating temperatures during frozen storage on quality of marinated fillets from Atlantic and Baltic herrings (*Clupea harengus*) [J]. LWT - Food Science and Technology, 2020, 133, 109961.
- [4] 高志立,谢晶,施建兵.不同贮藏条件下带鱼品质的变化[J].食品科学,2013,34(16):311-315.
- [5] 陈依萍,崔文萱,高瑞昌,等.冷藏与微冻贮藏过程中鲟鱼肉品质变化[J].渔业科学进展,2020,41(1):178-186.
- [6] 顾赛麒,张晨超,张月婷.舟山渔场三种海鱼冰藏过程中品质和风味的变化[J].食品与发酵工业,2020,46(11):244-251.
- [7] 吕颖,谢晶.温度波动对冻藏水产品品质影响及控制措施的研究进展[J].食品与发酵工业,2020,46(10):290-295.
- [8] 杨永安,李静静,刘建福,等.不同温度波动对冻藏三文鱼色差和质构的影响[J].食品与发酵工业,2021,47(10):145-150.
- [9] GB 5009.228-2016,食品安全国家标准食品中挥发性盐基氮的测定[S].
- [10] Jiang Q, Jia R U, Nakazawa N, et al. Changes in protein properties and tissue histology of tuna meat as affected by salting and subsequent freezing [J]. Food Chemistry, 2019, 271(15): 550-560.
- [11] Zhu Z, Zhou Q, Sun D. Measuring and controlling ice crystallization in frozen foods: A review of recent developments [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 90: 13-25.
- [12] 巩涛硕,蓝蔚青,王蒙,等.不同冻结方式对金鲳鱼水分、组织结构与品质变化的影响[J].食品科学,2019, 40(23):213-219.
- [13] Badii F, Howell N K. Changes in the texture and structure of cod and haddock fillets during frozen storage [J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(4): 313-319.
- [14] 柴智,黄琼,冯进,等.不同冻藏温度对鳊鱼鱼肉品质变化的影响[J].江苏农业科学,2020,48(13):228-235.
- [15] 周龙安,许学勤,许艳顺,等.贮藏温度对鲜食鳙鱼品质的影响[J].食品科技,2016,41(7):163-168.
- [16] Yang Z, Liu S, Lv J, et al. Microbial succession and the changes of flavor and aroma in Chouguiyu, a traditional Chinese fermented fish [J]. Food Bioscience, 2020, 37, 100725.
- [17] Ge Y, Li Y, Wu T, et al. The preservation effect of CGA-Gel combined with partial freezing on sword prawn (*Parapenaeopsis hardwickii*) [J]. Food Chemistry, 2020, 313, 126078.
- [18] Sun X, Guo X, Ji M, et al. Preservative effects of fish gelatin coating enriched with CUR/ $\beta$ CD emulsion on grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during storage at 4℃ [J]. Food Chemistry, 2018, 272: 643-652.
- [19] Wu C, Hu Y, Chen S, et al. Formation mechanism of nano-scale antibiotic and its preservation performance for silvery pomfret [J]. Food Control, 2016, 69: 331-338.
- [20] SC/T 3101-2010,鲜大黄鱼、冻大黄鱼、鲜小黄鱼、冻小黄鱼[S].
- [21] Park D H, Lee S Y, Kim E J, et al. Freshness of deep frozen mackerel and croaker during long-term storage [J]. International Journal of Food Properties, 2021, 24(1): 89-104.
- [22] 岳开华,张业辉,刘学铭,等.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[J].现代食品科技,2016,32(6): 225-232.

- [23] 李秀霞,刘孝芳,刘宏影,等.超声波辅助冷冻与低温速冻对海鲈鱼冰晶形态及冻藏期间鱼肉肌原纤维蛋白结构影响[J].中国食品学报,2021,21(10):169-176.
- [24] 马文慧,周宣宣,彭祺菲,等.乌鳢鱼片冷冻贮藏过程中品质变化规律研究[J].食品研究与开发,2018,39(7):204-210.
- [25] Wen Y Y, Liu H H, Liu K, et al. Analysis of the physical meat quality in partridge (*Alectoris chukar*) and its relationship with intramuscular fat [J]. Poultry Science, 2020, 99(2): 1225-1231.
- [26] 陈晓楠,赵金丽,张宾,等.低温冻藏过程中鲑鱼肌肉蛋白质氧化特性研究[J].包装工程,2020,41(17):38-45.
- [27] Yang F, Jing D, Yu D, et al. Differential roles of ice crystal, endogenous proteolytic activities and oxidation in softening of obscure pufferfish (*Takifugu obscurus*) fillets during frozen storage [J]. Food Chemistry, 2019, 278: 452-459.
- [28] Rawdkuen S, Jongjareonrak A, Phatcharat S, et al. Assessment of protein changes in farmed giant catfish (*Pangasianodon gigas*) muscles during refrigerated storage [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2010, 45(5): 985-994.
- [29] 林婉玲,丁莫,杨贤庆,等.紫苏水提物联合蒸煮处理对脆肉鲩鱼片冻藏过程中品质的影响[J].食品科学,2019,40(13): 237-244.
- [30] 仪淑敏,叶贝贝,张诗雯,等.菊粉对冻藏鲢鱼鱼糜肌原纤维蛋白抗冻性的影响[J].食品科学,2019,40(12):16-21.
- [31] 朱轶群,杨永安,刘建福,等.冻藏的温度波动对三文鱼化学指标值及持水力的影响[J].食品工业科技,2021,42(17):294-300.
- [32] 周果,崔燕,杨文鸽,等.冰温贮藏对梭子蟹品质影响及其货架期模型的建立[J].核农学报,2017,31(4):719-727.
- [33] 汪春玲,付仁豪,裴志胜,等.基于低场核磁共振技术研究新微冻气调罗非鱼片水分迁移与品质变化的相关性[J].食品科学,2020,41(21):182-188.
- [34] 刘小莉,彭欢欢,葛达娥,等.不同冻结储藏方式对河蟹感官品质的影响[J].食品安全质量检测学报,2018,9(8):1938-1943.
- [35] 李志鹏,周晓娇,水珊珊,等.低温贮藏中华管鞭虾肌肉品质及组织蛋白酶 H 活性变化[J].食品工业科技,2021,42(22): 306-313.
- [36] 卢涵.鳙鱼肉低温贮藏过程中蛋白氧化、组织蛋白酶活性与品质变化规律的研究[D].北京:中国农业大学,2017.