

魔芋葡甘聚糖对鱼糜抗冻机理 和品质特性的研究进展

郭兵兵^{1,2}, 胡澳^{1,2}, 陈梦婷², 吴文锦², 李玟君¹, 关叶霞¹, 熊光权², 石柳²,
陈胜², 郭晓嘉², 汪超¹, 汪兰², 李玮^{1*}

(1. 湖北工业大学生命科学与健康工程学院, 湖北武汉 430068) (2. 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 农业农村部农产品冷链物流技术重点实验室, 湖北武汉 430064)

摘要: 鱼糜是肌原纤维蛋白的湿浓缩物, 以其营养丰富、口感爽滑、方便和经济等优点, 逐渐成为水产加工领域的主要产品之一。为了保持鱼糜的质量和延长保质期, 常用冷冻的方法保存鱼糜。冷冻鱼糜提高了原料的保藏性能, 但冷冻也会劣化鱼糜的质地和凝胶性能, 进而影响在食品加工和保鲜上的应用。该文综述了冷冻鱼糜的变性机理及影响因素和抗冻剂的类型及其抗冻机理。讨论了魔芋葡甘聚糖作为一种天然的多糖的分子特性、用途和功能以及对鱼糜蛋白质结构和功能特性的影响, 为鱼糜抗冻剂提供参考。

关键词: 鱼糜; 冷冻变性; 抗冻机理; 魔芋葡甘聚糖

文章编号: 1673-9078(2025)01-331-342

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.1.0790

Progress in Research into the Effects of Konjac Glucomannan on the Anti-freeze Mechanism and Quality of Surimi

GUO Bingbing^{1,2}, HU Ao^{1,2}, CHEN Mengting², WU Wenjin², LI Wenjun¹, GUAN Yexia¹,
XIONG Guangquan², SHI Liu², CHEN Sheng², GUO Xiaojia², WANG Chao¹, WANG Lan², LI Wei^{1*}

(1. School of Life and Health Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

(2. Institute of Agricultural Products Processing and Nuclear Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Cold Chain Logistics Technology for Agro-product, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, P.R. China, Wuhan 430064, China)

Abstract: Surimi is a concentrate of myofibrillar protein that has become one of the primary products in aquatic processing due to its rich nutritional value, smooth texture, convenience, and affordability. To maintain the quality and extend the shelf life of surimi, it is commonly preserved by freezing. However, the texture and gelatinization properties of surimi deteriorate during frozen storage, which in turn affects its application in food processing and preservation. This paper reviews the freezing denaturation mechanisms and influencing factors of surimi, as well as the types of antifreeze agents and their

引文格式:

郭兵兵, 胡澳, 陈梦婷, 等. 魔芋葡甘聚糖对鱼糜抗冻机理和品质特性的研究进展[J]. 现代食品科技, 2025, 41(1): 331-342.

GUO Bingbing, HU Ao, CHEN Mengting, et al. Progress in research into the effects of konjac glucomannan on the anti-freeze mechanism and quality of surimi [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(1): 331-342.

收稿日期: 2023-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31871870); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (31501535); 国家自然科学基金面上项目 (21676073); 大学生创新创业项目 (20230100115)

作者简介: 郭兵兵 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 水产品加工, E-mail: 15172595971@163.com

通讯作者: 李玮 (1985-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品加工与贮藏, E-mail: wesleyi@163.com

mechanisms. The molecular properties, applications, and functions of konjac glucomannan as a natural polysaccharide, along with its effects on the structural and functional properties of surimi proteins, are discussed in the context of its use as an antifreeze agent for surimi.

Key words: surimi; freeze denaturation; anti-freeze mechanism; konjac glucomannan

冷冻鱼糜是鱼糜的冷冻产品，将整条鱼采肉、漂洗、脱水后，使其在低温下能较长时间保藏，一般用作生产鱼糜制品的半成品^[1]。海水鱼和淡水鱼都可以作为冷冻鱼糜的原料，其中海鲈鱼、鳕鱼、鲢鱼和草鱼等是常用的制作冷冻鱼糜的鱼类^[2]。肌原纤维蛋白是鱼糜的主要成分，对凝胶结构和理化性质起着重要作用^[2,3]。冷冻鱼糜因冰晶的形成、脂质氧化和蛋白质变性等使蛋白质溶解度和保水能力减少，导致鱼肉品质下降^[4]。为了提高冷冻鱼糜的质地和凝胶性能，通常会使用冷冻保护剂，如蔗糖、山梨糖醇、壳聚糖、麦芽糊精、海藻糖、鳕鱼鳃蛋白水解物、茶多酚和磷酸盐等。Lin 等^[5]研究发现，鳕鱼鳃蛋白水解物可以避免冻藏过程中鲢鱼肌球蛋白结构遭到破坏，使鲢鱼鱼糜的质地性能得到改善并延缓盐溶性蛋白浓度的降低。Li 等^[6]研究发现，茶多酚能够抑制草鱼肌原纤维蛋白氧化诱导的交联和聚集。商业冷冻保护剂如蔗糖和山梨糖醇组成的混合物通过减少二硫键的形成、延缓表面疏水性降低、保护肌球蛋白头部结构等，抑制了蛋白质的变性和聚集^[2]。其中，糖类抗冻剂因方便和经济等优点而应用最为广泛^[7]。Cao 等^[8]研究发现，改性淀粉-蔗糖混合物能够增强鲢鱼鱼糜的凝胶强度，同时减少盐溶性蛋白含量、 Ca^{2+} -ATP 酶活性和总巯基含量的下降。但糖类冷冻保护剂产生的高甜度和高热量，导致患有肥胖症等群体不能过量摄入。有研究表明魔芋葡甘聚糖在降低鱼糜产品的甜味效果上优于商业抗冻剂，并且在减轻体重和改变碳水化合物代谢方面发挥了重要作用^[3,9,10]。

随着人们对健康饮食的高度关注，对天然、低热量和高纤维的食品需求不断提高，魔芋葡甘聚糖作为一种天然的食品成分且易降解和低耗能，受到消费者的青睐。魔芋葡甘聚糖是一种从魔芋植物块茎中提取的高分子量水溶性非离子多糖，具有 $\beta(1\rightarrow4)$ 线性无规共聚物的结构^[3,11]。可作为天然的食品防腐剂，也能够预防多种慢性疾病，包括降低血糖、胆固醇、和血压水平等，还能通过调节新陈代谢、改善胃肠道环境、增加有益菌、增强饱腹感以达到减肥的目的。许多文献也报道过，其在保护

肌原纤维蛋白冷冻变性及其改善蛋白质的功能性质方面表现出显著的效果^[9]。Walayat 等^[12]研究发现，添加质量分数为 3% 的魔芋葡甘聚糖的抗冻效果优于蔗糖山梨糖醇混合物，魔芋葡甘聚糖通过保护肌原纤维蛋白 α -螺旋结构解旋和避免色氨酸基团暴露来改善鲢鱼鱼糜凝胶的结构、硬度和弹性，提高功能特性和延长保质期。本文综述了冷冻鱼糜的变性机理及影响因素和抗冻剂的类型及其抗冻机理。魔芋葡甘聚糖作为一种天然多糖的分子特性、用途和功能，改善鱼糜蛋白质的结构，增强其功能特性和延缓保质期，为魔芋葡甘聚糖在水产品冷冻保鲜提供参考。

1 鱼糜的冷冻变性及其影响因素

1.1 冷冻鱼糜蛋白变性机理

冷冻贮藏是鱼糜广泛采用长期贮藏的方法，冷冻效应将导致蛋白质浓缩、变性，冰晶生长，使蛋白质极性残基附近水合层被破坏，导致水分子在蛋白质中的分布发生变化，从而导致蛋白质发生不可逆变性。从组分-结构-性质会发生如下变化：（1）组成变化：在冷冻贮藏过程中肌球蛋白重链和轻链、原肌球蛋白发生降解，肌球蛋白重链的降解可归因于蛋白质在贮藏过程中的交联^[13-15]；冷冻过程中水分子进一步重排，随着贮藏时间的延长，水的运动性增强，结合水、不可移动水向自由水转变^[16]；此外鱼糜中少量脂质进一步氧化，丙二醛含量上升^[17]。（2）结构变化：鱼糜在冷冻贮藏过程中一级结构主要是含硫氨基酸的变化，蛋白质中的半胱氨酸容易氧化形成二硫键，具体表现为总巯基和活性巯基下降^[18]；二级结构是有序的 α -螺旋和 β -折叠结构转变为无规卷曲或者 β -转角，三级结构为色氨酸和酪氨酸残基的暴露，二硫键构象由反式转变为顺式（g-g-t）^[19]。（3）性质变化：冷冻鱼糜品质劣化和鱼糜蛋白功能性降低，冰晶生长促使鱼糜中肌原纤维蛋白分子之间发生聚集，蛋白分子链通过氢键、疏水相互作用聚集成不溶性的大分子聚集体，如盐溶性下降、持水性、水合能力和凝胶能力及弹性下降等^[20]。

在冷冻贮藏过程中,蛋白质中氨基酸残基的氧化,使蛋白质发生变性,引起蛋白质结构的变化,包括蛋白质分子链的断裂、蛋白质分子内或分子间的交联和聚集(如图1)。在所有已鉴定的氧化氨基酸中,氧化、(E)-4-羟基-2-壬烯醛(HNE)加合和脱氧是主要的氧化修饰。氧化、二氧化、甚至三氧化都是直接氧化,其特征是不同数量的氧原子结合到氨基酸残基上^[21]。在氨基酸中,含硫氨基酸半胱氨酸(Cys)和蛋氨酸(Met)极易发生氧化,Cys因其高亲核性更容易被氧化,与氧原子反应会形成硫醇基^[22]。脯氨酸(Pro)和Met是在冷冻储存过程中更容易与氧原子结合成氨基酸,且氧化顺序Pro>Met。当与氧原子结合时,脯氨酸和甲硫氨酸分别变成羟脯氨酸和蛋氨酸亚砷(MetO),带有额外羟基的羟脯氨酸侧链比脯氨酸侧链的极性更大。随着冷冻贮藏时间的延长,冷冻草鱼片中有更多的Met残基会参与蛋白质氧化^[21]。除了Pro和Met外,酪氨酸(Tyr)、组氨酸(His)、赖氨酸(Lys)和色氨酸(Trp)由于具有特定的基团也容易氧化。丙二醛(MDA)、HNE是脂质氧化后具有反应性较强的二级氧化产物,它们包含活性醛基,能与氨基酸残基交联导致蛋白质结构和功能性的变化。HNE的加合氨基酸顺序为亮氨酸>丙氨酸>异亮氨酸>精氨酸^[23]。

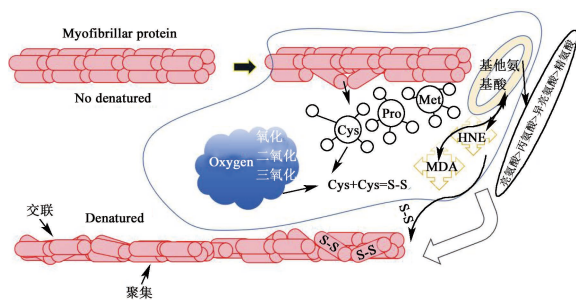


图1 肌原纤维蛋白氧化的机理

Fig.1 Mechanism of myofibrillar protein oxidation

1.2 影响鱼糜冷冻变性的因素

影响鱼糜冷冻变性的因素有原料、加工方式、添加物和贮藏条件等。Yuan等^[24]研究表明,不同季节(夏季和冬季)饲养的鱼中提取的肌原纤维蛋白的热稳定性不同,夏季养殖的鲢鱼需要设定温度(40℃)比冬季养殖的温度(30℃)更高。Wen等^[25]研究表明,未清洗的鱼糜制成的凝胶含有脂质和热诱导蛋白酶,可以在凝胶形成过程中干扰肌球蛋白交联,从而形成弱凝胶。Borderías等^[26]研究

表明,当在40℃水浴条件下加热制备凝胶时,得到的凝胶比在25℃条件下制备得到的凝胶有更好的机械性能。近年来,普遍添加氯化钠来获得所需的鱼糜凝胶,这些盐有助于在凝胶阶段鱼糜肌原纤维蛋白发生展开变化^[27]。但盐的加入降低了肌原纤维蛋白的增溶作用,从而导致鱼糜凝胶较弱^[28]。Li等^[29]指出,肌原纤维蛋白在2~4 g/100 g的氯化钠中溶解,形成适当的凝胶网络。众所周知,鱼肉经过适当的处理并保存在适当的温度下,它会减缓细菌生长、脂肪氧化、酶降解和其他腐败过程。为了改善和保持鱼糜的新鲜度,采用各种储存方式,如冷藏、冻藏。在低温贮藏过程中会形成冰晶,冰晶的生长会破坏细胞结构,导致冷冻鱼糜质量下降,冰晶的大小与冷冻速度密切相关,余璐涵等^[30]研究表明,冻结温度越低、冻结速率越快,鱼糜的品质就越好。

2 抗冻剂对冷冻鱼糜品质的影响

2.1 抗冻剂种类

根据抗冻剂的类型及其作用机理,抗冻剂可以分为糖类、磷酸盐、多酚、蛋白质水解产物和抗冻肽(如表1所示)。张霞^[31]研究发现,添加6%~8%大豆低聚糖对草鱼鱼糜凝胶有保护作用,大豆低聚糖可以增加鱼糜与水的结合量,缩短冻结时鱼糜通过最大冰晶带的时间,降低鱼糜冻结点,减少冰晶的形成,从而抑制鱼糜的冷冻变性。此外,水溶性大豆多糖因含有羟基、羧基等活性官能团,可以吸附游离在食品组织间的自由水转化为结合水,能提高冷冻稳定性,是一种非常有效的抗冻剂^[32]。李振坤等^[33]研究磷酸对黄鳍棘鲷抗冻效果的影响,结果发现磷酸盐复合抗冻剂浸泡后的黄鳍棘鲷,在-18℃下冻藏30 d后Ca²⁺-ATPase和Mg²⁺-Ca²⁺-ATPase活性分别可以达到新鲜鱼的98.6%和84.5%,磷酸盐复合抗冻剂可以有效的减少黄鳍棘鲷蛋白质的冷冻变性。多酚类化合物可以通过提供电子或氢原子来清除自由基,有效地控制鱼糜中的氧化反应和减少碳酰的产生,进而有效地防止氧化反应的发生,保持鱼糜的质量。袁悦等^[34]研究表没食子儿茶素没食子酸酯对冷冻罗非鱼鱼糜的抗冻效果,发现其能延缓肌原纤维蛋白变性和降解程度,进而延缓鱼糜氧化变质程度,当添加量为0.01%时,对鱼糜的保护效果最显著。束玉珍等^[35]研究发现,鲑鱼肉酶解物对

带鱼鱼糜冻藏过程中蛋白质冷冻变性的影响,发现酶解物有显著的抗蛋白冷冻变性效果,并且随着水解度的增加,酶解物抗蛋白冷冻变性能力增强。抗冻肽是一种小分子,可以保护生物体免受结冰或亚冰点条件的损害。一般而言,抗冻肽有较好的热滞活性、重结晶抑制活性、细胞膜保护作用^[36]。刘含等^[37]分离出不同分子量的胶原抗冻肽,发现它们均具有调节冰晶生长和热滞的能力,其中分子量<1 ku 的抗冻肽重结晶抑制活性最好。Fowler等^[38]研究了大鳞大马哈鱼血浆对蛋白水解抑制的影响,结果表明大鳞大马哈鱼血浆对半胱氨酸和丝氨酸蛋白酶以及从太平洋白肌中提取的蛋白酶均有抑

制作用。纳米粒子具有生物可降解性、安全性、低毒性、稳定性、自然界资源丰富和加工成本低等优点,目前用于抗冻剂的主要是多糖等天然存在的聚合物组成的纳米颗粒。Umerska 等^[39]研究了冷冻干燥过程中纳米粒子组成和保护剂效果的影响,利用冷冻干燥过程将聚电解质复合体纳米粒子的液体分散体转化为完全可再分散的粉末,采用复合凝聚法制备了含有多肽和不含多肽的聚乙二醇酯纳米粒,所研究的低温保护剂为甘露醇、海藻糖和聚乙二醇,发现聚乙二醇酯聚合物是一种比三乙醇胺更有效的冷冻保护剂,用三乙醇胺和聚乙二醇共冻干燥纳米颗粒的效果最好。

表 1 不同抗冻剂种类的应用分析
Table 1 Application analysis of different antifreeze species

种类	名称	结构特征	抗冻机制	特性影响	应用对象	应用效果	文献
糖类	海藻糖	平均分子量 342.3 u	保护肌原纤维蛋白巯基, 稳定易聚集的模型蛋白。	保持鱼肌原纤维蛋白盐溶性蛋白含量和 Ca ²⁺ -ATPase 活性	草鱼	质量分数为 6% 的海藻糖优于蔗糖和山梨糖醇混合物; 6% 海藻糖与 0.3% 磷酸盐共混效果更好	[40]
	壳寡糖	平均分子量 351~420 u	提高鱼糜中不可冻结水含量	保持肌原纤维蛋白 Ca ²⁺ -ATPase 活性, 降低冷冻变性率	狗母鱼	质量分数为 5%, 与同样的蔗糖添加量效果相当	[41]
	水溶性大豆低聚糖	平均分子量 300~2 000 u	抑制肌球蛋白重链的降解, 保护总巯基	保护肌原纤维蛋白溶解度、Ca ²⁺ -ATPase 活性	鳙鱼	质量分数为 3%, 与液氮速冻有协同作用	[19]
	聚麦芽糊精	平均分子量 720~3 600 u	较低分子量的麦芽糖糊精可能通过优先溶质排斥机制起冷冻保护作用, 较高分子量的麦芽糖糊精可能通过降低水的流动性机制在较低的储存温度下具有冷冻保护作用。	保护肌原纤维蛋白 Ca ²⁺ -ATPase 活性	阿拉斯加鳕鱼	在 -20 ℃ 和 -14 ℃ 的恒温储存期间, 质量分数为 8% 的添加量麦芽糖糊精的冷冻保护作用几乎等同于蔗糖 / 山梨醇	[42]
	菊粉	短链菊粉 (DP:2-6), 天然菊粉 (DP:10-23) 和长链菊粉 (DP:23-46)	长链菊粉抑制水分子迁移, 短链菊粉和天然菊粉降低冷冻温度, 防止冰晶生长, 而且呈量效关系	保护鱼糜断裂力和变形、持水能力、质地性能和鱼糜凝胶白度	白鲢	质量分数为 8% 的短链菊粉和天然菊粉与商业抗冻剂相当	[43]
蛋白水解物	白鲢鱼鳞抗冻多肽	胰蛋白酶水解物, 水解度 7.54%, 分子量 180~3 000 u, 等电点 4.2	降低体系冰晶含量	保护鱼糜凝胶特性	草鱼	质量分数为 2% 抗冻效果优于 4% 蔗糖 +4% 山梨醇混合物	[44]
	六齿金线鱼皮明胶水解物	木瓜蛋白酶水解物, 水解度 10%~40%	保护总巯基, 减少二硫键形成	保护肌原纤维蛋白 Ca ²⁺ -ATPase 活性, 降低 TBA 含量	金线鱼	质量分数为 8%, 水解度 10% 的明胶水解物低温保护效果最好	[45]
	鳙鱼鳃蛋白水解物	中性蛋白酶水解物, 具有较好的 DDPH 清除率 (42.93%) 和 Fe ²⁺ 螯合活性 (73.27%)	保护巯基、羧基和表面疏水性	保护肌原纤维蛋白溶解度、Ca ²⁺ -ATPase 活性, 凝胶强度	白鲢	质量分数为 1% 和 2%, 与 4% 蔗糖效果相当	[5]

续表 1							
种类	名称	结构特征	抗冻机制	特性影响	应用对象	应用效果	文献
多酚类	表没食子儿茶素没食子酸酯	多羟基结构	EGCG 含有的 8 个羟基通过共价键或非共价键的作用与蛋白质疏水基团结合, 延缓疏水基团的释放, 从而抑制肌原纤维蛋白降解	抑制肌球蛋白重链、肌动蛋白降解	罗非鱼	EGCG 质量分数为 0.01% 保护效果最好	[34]
	茶多酚	多羟基结构	抑制 MP 氧化诱导的肌球蛋白重链和肌动蛋白的交联和聚集	有效抑制了肌原纤维蛋白羧基的生成和总巯基含量的降低	草鱼	添加不同浓度 (0、5、10、20、50 和 100 μmol/g) 茶多酚	[6]
磷酸盐	3% 焦磷酸钠、3% 三聚磷酸钠、1% 六偏磷酸钠		使鱼肉 pH 稳定在中性并在蛋白质表面形成结合水分子层以保护蛋白质结构, 减少冻藏过程中蛋白质发生冷冻变性	抑制在冻藏过程中鱼肉蛋白质的 ATPase 活性和表观粘度的下降	黄鳍棘鲷	添加质量分数为 3% 焦磷酸钠、3% 三聚磷酸钠、1% 六偏磷酸钠	[46]
	三聚磷酸盐	白色结晶粉末, 在水中极易溶解, 黏着性很强	保护蛋白质分子的自然结构, 保持食品风味和质地	盐溶性蛋白损失明显减少, 肌原纤维蛋白中 Ca ²⁺ -ATP 酶活性的下降率较低, 并能减轻鱼糜的液滴损失	罗非鱼	质量分数为 0.3% 三聚磷酸	[47]
其它蛋白酶抑制剂	大鳞大马哈鱼血浆	半胱氨酸和丝氨酸蛋白酶抑制剂	抑制多种组织蛋白酶 L (半胱氨酸蛋白酶)	抑制太平洋鲑鱼糜和鲑鱼糜蛋白降解的能力	太平洋鲑鱼	质量分数为 0.25% 的血浆效果较好	[38]
纳米粒子	壳聚糖纳米粒子	平均尺寸 30~60 nm, Zeta 电位为 41.24 mV	抑制不可移动水向自由水迁移	保持持水性和凝胶特性	猪肉	质量分数为 0.5% 和 1% 的壳聚糖纳米粒子添加优于壳聚糖的添加	[48]

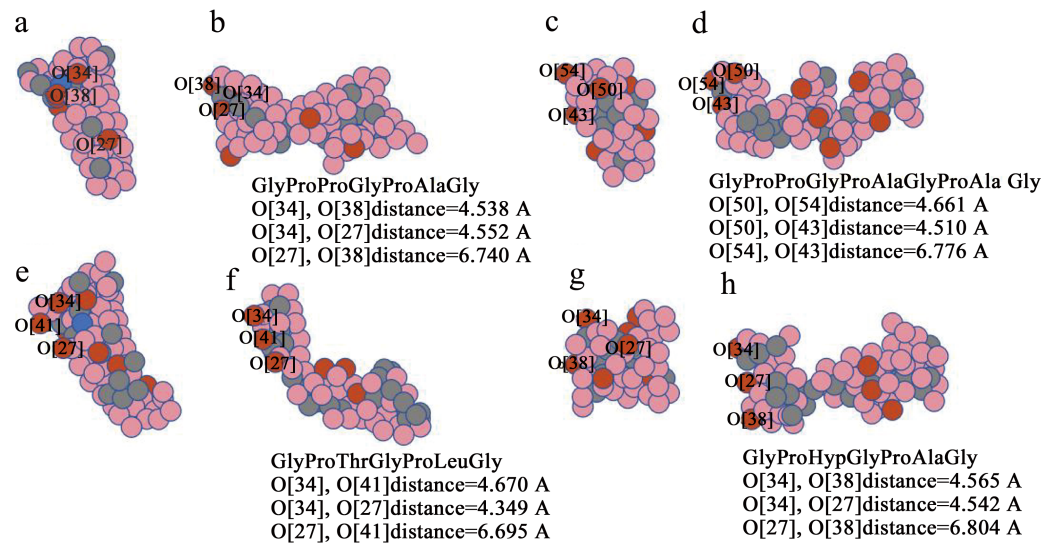


图 2 明胶肽 Gly-ProPro-Gly-Pro-Ala-Gly、Gly-Pro-Pro-Gly-Pro-Ala-Gly-Pro-Ala-Gly、Gly-Pro-Thr-Gly-Pro-Leu-Gly 和 Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly 的能量最小化结构 0° 投影 (ACEG) 及 90° 投影 (BDFH)

Fig.2 Energies of the gelatin peptides Gly-ProPro-Gly-Pro-Ala-Gly, Gly-Pro-Pro-Gly-Pro-Ala-Gly-Pro-Ala-Gly, Gly-Pro-Thr-Gly-Pro-Leu-Gly and Gly-Pro-Hyp-Gly-Pro-Ala-Gly Minimized structures 0° projection (ACEG) and 90° projection (BDFH)

注: 投影结构中, 灰色为碳原子, 粉色为氮原子, 红色为氧原子, 蓝色为氢原子。

2.2 抗冻机理

2.2.1 抑制冰晶生长

小分子量的肽以及氨基酸可以帮助抑制冷冻鱼糜中的冰生长, Damodara 等^[49]通过模型明胶肽的分子建模揭示了明胶肽在 C 末端形成一个氧三联体平面, 氧-氧距离类似于冰核中发现的氧-氧距离, 这种氧三元平面通过氢键结合到冰核的棱镜面。明胶水解液中存在着 -Gly-Pro(Hyp)X- 和 -Gly-Z-X- 三肽重复序列(如图 2), 这样的结构抑制缺乏空间位阻导致羰基的氧原子与冰核中的氧-氧距离几何对齐^[20], 脯氨酸和丙氨酸残基的脂族侧链可提供部分非极性环境以稳定此类氢键相互作用对抗来自冰水氢键相互作用的竞争。分子量小于 4 000 u 的明胶肽可能形成僵硬的胶体型螺旋杆, 这可能有利于将明胶杆解耦股堆叠在冰核上, 氧三联体平面朝向冰核的棱镜面, 起到抑制冰晶形成的作用。

2.2.2 低温保护剂与蛋白质相互作用

主要讨论糖类与蛋白质的相互作用, 糖和蛋白质之间的相互作用形式包括蛋白质-非离子多糖、蛋白质-阴离子多糖和蛋白质-阳离子多糖相互作用等。其显著特征在于多样性, 例如: 非共价键作用力(对应离子之间的静电作用、氢键、疏水作用力、范德华力); 通过离子、极性、非极性的不同官能团的共价(化学)键; 构象(球形、无规卷曲、刚性棒状、螺旋状等)、尺寸、相互作用的生物聚合物的摩尔量^[50]。虽然单个分子相互作用效果不佳, 但多种类型的分子间相互作用具有稳定蛋白结构的强大力量。多糖和蛋白质在溶液中通过三个阶段聚集形成多糖-蛋白质复合体。第一阶段是一个快速和随机的初级复合过程, 静电作用是主要的驱动力^[51,52]。静电作用是一种库仑力, 是自然界中的一种强相互作用。多糖-蛋白质复合体主要是通过静电吸引而相互吸引的^[53](如图 3)。第二阶段是高级复合物的定期形成, 内部结构随着化学键的形成被重组为某种类型的形状。第三阶段是多糖-蛋白质复合物的聚集阶段, 重排的络合物之间的聚集主要是疏水相互作用驱动的。多糖、多元醇对冷冻蛋白的保护作用是因为肌肉食品蛋白质分子的极性残基与糖类的羟基结合, 使蛋白质分子处于饱和状态, 避免了蛋白质分子之间的聚集变性。糖类可以与蛋白的反应基团作用, 使饱和状态的蛋白分子发生聚集变性的程度大大减小。此外, 糖类的游离羟基与水分子结合, 减少水分子与蛋白的接触, 避免了冰

晶对蛋白结构造成伤害^[54]。糖类还通过在肌肉食品中形成水凝胶来抑制冰晶的形成和再结晶, 这也可能是一种潜在的抗冻机制。

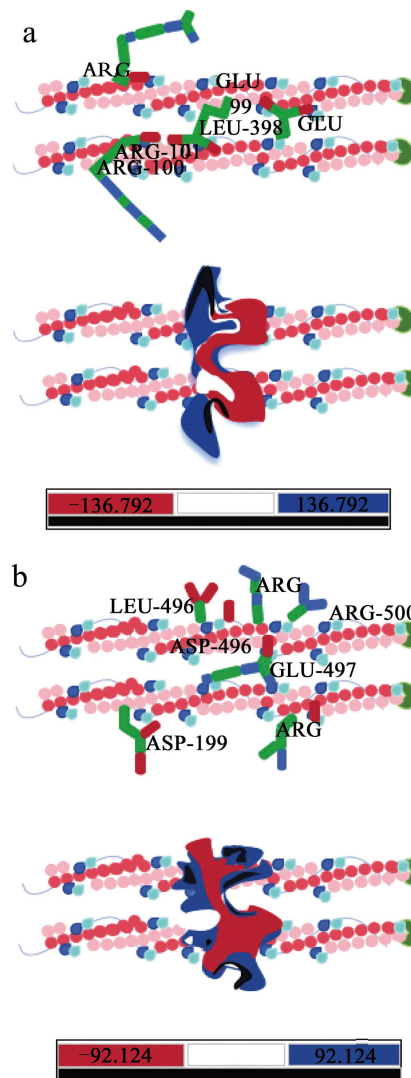


图 3 柔韧性大的代表性区域及其肌球蛋白表面的静电势

Fig.3 Representative regions with large flexibility and the electrostatic potential on the myosin surface

注: (a) 氨基酸 99-105 的区域 (KRKLEGE); (b) 氨基酸 198-204 (LDEEVRR)。

2.2.3 抑制蛋白质和脂类氧化

蛋白质氧化是一个复杂的现象, 大量的活性氧 (ROS) 引发蛋白质的氧化损伤。蛋白质氧化链反应的起点是 ROS 攻击蛋白质产生烷基自由基, 在冷冻储存过程中, 氧气会促进烷基自由基向过氧自由基 (MOO·) 的转化。冰晶刺破细胞膜, 释放出大量催化金属离子, 并增加蛋白质分子周围未冻结相中促氧化剂的浓度。这促进了烷基过氧化物 (MOOH)、烷氧基自由基 (MO·) 和羟基衍生

物(MOH)的生成(如图4)。此外,脂质氧化过程中形成的 $\text{LOO}\cdot$ 有助于产生 $\text{MO}\cdot$ 和 MOH 。蛋白质氧化链反应的终止也需要最终氧化产物的形成^[55]。此外,蛋白质氧化也通过氨基酸侧链与亲电性脂质及其衍生的脂质过氧化产物的共价结合间接发生^[56]。因此,添加抗冻剂如多酚类化合物可以通过提供电子或氢原子来清除自由基,进而有效地控制鱼糜中的氧化反应的发生^[30],保持鱼糜的质量。

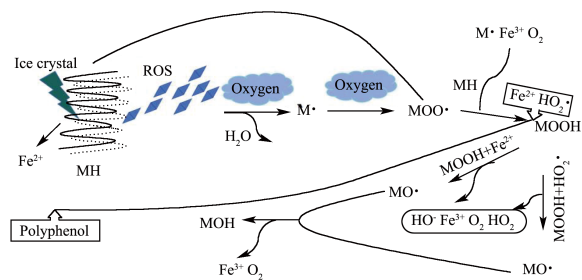


图4 多酚抑制蛋白和脂类氧化的机理

Fig.4 Mechanism of polyphenol inhibition of protein and lipid oxidation

3 魔芋葡甘聚糖的评价

3.1 魔芋葡甘聚糖的分子特征

魔芋葡甘聚糖(KGM)是一种从魔芋植物块茎中提取的高分子量非离子多糖,由 β -1,4-糖苷键结构组成的线性无规聚合物^[3]。KGM分子质量在500~2 000 u之间,在水中的溶解度为1%左右,吸水膨胀后体积约为干状态的80倍^[56]。KGM可作为天然的食品防腐剂,也能够预防多种慢性疾病,包括降低血糖、胆固醇、和血压水平等,还能通过调节新陈代谢、改善胃肠道环境等^[11]。魔芋葡甘聚糖是一种天然的水溶性纤维,其溶解度受到多种因素的影响,如温度、pH值、溶剂和分子量等。一般而言,以及较低分子量的魔芋葡甘聚糖溶解度较高。在水溶剂的体系中,分子链比较伸展。而当处于固体状态时,多糖链可能聚集成半晶体状或处于无定形状态,由于水分子的存在加强了分子内和分子间氢键的作用力,特别是分子内的氢键作用,使得纤维链状的分子经过胶连形成了凝胶颗粒状态。并且颗粒之间有较强的胶连效应,可以观察到颗粒连成串,说明在颗粒之间存在分子间氢键的作用力^[57]。然而,KGM的结构稳定性受到多种因素

的影响,其中包括结构因素(多糖的分子量、分子组成、化学基团等)^[9-11]、环境因素,物理因素(如温度、压力、机械力、超声波等)和化学因素(如多糖、蛋白质、离子及其络合物、溶剂等)^[31]。因此,在低温的作用下螺旋结构可能会增加或解旋结构发生,对于魔芋葡聚糖的结构以及功能性质也会发生改变。

3.2 魔芋葡甘聚糖的用途及功能

魔芋葡甘聚糖是一种由魔芋提取的天然食品成分,用途广泛且具有许多健康优势^[59,60]。魔芋葡甘聚糖可以作为食品添加剂,用于增加食品的黏稠度和口感。它可以用于制作果冻、布丁、冰淇淋、酱料等食品,使其更加顺滑和口感丰富。研究表明,魔芋胶可以提高肉糜制品的弹性、韧性和口感,它的增稠性和保水性可以防止肉糜制品析水、析油,提高肉糜制品的粘结力,它的乳化性可以提高肉糜制品中肌蛋白和肉糜之间的粘合力。魔芋葡甘聚糖具有保护肠道黏膜的作用,可以形成一层保护膜,减少有害物质对肠道的刺激和损伤,促进肠道黏膜的修复和再生。Chen等^[61]研究表明,与KGM相比,短链葡甘聚糖可能对结肠菌群产生更大或更快的影响,KGM和酸水解KGM仅在第4周显著降低盲肠产气荚膜梭菌计数。在剂量依赖性研究中,与KGM相比,酸水解KGM仅在2.5%的水平上增加盲肠双歧杆菌计数,但在每个剂量水平上增加粪便双歧杆菌计数并抑制产气荚膜梭菌计数。表明水解葡甘聚糖对Balb/c小鼠的益生作用大于KGM。魔芋葡甘聚糖因其溶液粘度大,稳定性高,抗菌性强,结膜细致、光滑的性质而被作为保鲜剂的活性成分^[9]。王良玉等^[62]研究表明,添加KGM能够提高带鱼鱼糜的凝胶强度和持水性,KGM与鱼糜复合体系表现弹性为主的稳定凝胶体系,添加KGM凝胶体系影响带鱼鱼糜的白度,在pH值为6.4时能够改善复合鱼糜的白度,之后随着pH值的上升,复合鱼糜的白度呈下降趋势。另外,血糖水平调节与魔芋葡甘聚糖密切相关,它可以减缓食物的消化和吸收速度,降低血糖的上升速度,有助于控制糖尿病患者血糖平衡^[63]。总的来说,魔芋葡甘聚糖是一种具有多种健康优势的天然食品成分。

表 2 不同类型的KGM对肌原纤维蛋白和肌球蛋白结构的影响

Table 2 Effects of different types of KGM on the structure of myofibrillar protein and myosin

名称	应用对象	贮藏条件	结构变化	机理	文献
魔芋低聚葡 甘露聚糖	鲢鱼肌球蛋白	在 4℃下保存 4 h， 然后进行测定	酰胺 I、II 和 III 波段发生改变， 减少赖氨酸残基的反应时间， 增强热稳定性	魔芋低聚葡甘露聚糖含有大量的 分支链和亲水基团与肌球蛋 白发生相互作用	[65]
	白鲢肌原纤 维蛋白	在 -18℃保存 24 h 转 4℃保存 3 h 和 -24℃ 保存 24 h 转 -80℃保 存 2 d，4℃下测定	抑制疏水残基暴露和芳香族 氨基酸的变化，提高 α-螺旋 的稳定性	魔芋低聚葡甘露聚糖亲水 基团与肌球蛋白发生相互作 用，抑制冰晶的生长	[12]
	鲢鱼肌球蛋白	在 -80℃下保存 30 d	酪氨酸残基极性环境 发生变化，提高无规 卷曲的稳定性	保持肌原纤维蛋白静电吸 引力驱动为主，由氢键和 疏水相互作用为辅	[66]
	红鲂鱼肌原 纤维蛋白	在 -18℃下保存 50 d	抑制 Ca ²⁺ -ATP 酶活性和 巯基含量的下降，保护肌球 蛋白头部结构的稳定性及 巯基基团和二硫键的稳定性	促进自由水向结合水的 转变，降低共晶点温度， 形成不完全冻结区	[3]
脱乙酰魔芋 葡甘露聚糖	阿拉斯加鳕鱼 肌原纤维蛋白	在 4℃下保存 4 h， 然后进行测定	脱乙酰魔芋葡甘露聚糖更 显著地减缓了 120℃时无规 卷曲含量的减少	脱乙酰化的魔芋葡甘露聚糖通过 氢键与肌动蛋白发生反应，从 而改善蛋白质的疏水相互作用	[67]
	鲢鱼肌球蛋白	在 4℃下保存 4 h， 然后进行测定	促进蛋白质 α-螺旋向 β-折叠转	脱乙酰魔芋葡甘露聚糖促进了 分子内氢键重新排列，提高 了其肌球蛋白体系中的静 电作用力	[9]
魔芋葡甘露 聚糖	草鱼肌原纤 维蛋白	在 -18℃下保存 30 d	抑制 Ca ²⁺ -ATP 酶活性和巯基 含量的下降，保护肌球蛋白头 部结构的稳定性及巯基基团和 二硫键的稳定性	促进自由水向结合水的转 变，防止水分在冻结过程中 冰晶数量增加和不规则形成	[68]

表 3 不同类型的KGM对鱼糜功能特性的应用

Table 3 Application of different types of KGM to functional properties of surimi

种类	应用对象	样品处理	贮藏条件	特性影响	功能特性	文献
脱乙酰魔芋 葡甘露聚糖	鲢鱼鱼糜 凝胶	先 40℃水浴中加热 1 h，再 90℃加热 0.5 h	鱼糜凝胶在 4℃下 过夜后测定指标	凝胶强度有明显改善，且自由水转 化为不易流动水，可能形成了更致 密的凝胶网络	凝胶特性	[73]
	大黄鱼 蛋白凝胶	在 70℃下加热 3 min	鱼糜凝胶在 4℃下 过夜后测定指标	魔芋葡甘露聚糖影响鱼糜弹性流体和 粘性流体的主导地位，且持水性和 白度有较大程度改善		[75]
魔芋葡糖 聚糖	鱿鱼鱼 糜凝胶	在 90℃下加热 30 min	鱼糜凝胶在 7℃下 冷藏 1 d	降低峰值粘弹性凝胶强度和断裂力， 并显著增加了剪切力，降低了储能 模量的角频率依赖性		[71]
	草鱼	在 90℃的水浴中加热 30 min，然后立即用 冰水冷却。	鱼糜凝胶在 4℃下 保存 24 h	魔芋葡甘露聚糖分子的延伸状态占主 导地位，且魔芋葡甘露聚糖使鱼糜凝 胶具有较好的凝胶强度和水分布		[11]
魔芋低聚葡 甘露聚糖	白鲢肌 球蛋白	在 4℃提取肌球蛋白	肌球蛋白在 7~10 d 内使用	提高乳化活性指数和乳化 稳定性指数	乳化特性	[74]

4 魔芋葡甘露聚糖对鱼糜低温贮藏特性的影响

4.1 魔芋葡甘露聚糖对鱼糜肌原纤维蛋白理化和结构特性的影响

非特异性蛋白质 - 多糖相互作用如吸引力和排斥力是导致复杂形成或生物聚合物不混溶的重要原

因^[64]。多糖在加热过程中膨胀，从而影响蛋白质的热稳定性，当多糖链的长度超过一定范围时，长链多糖的空间效应会阻止蛋白质聚集（如表 2）。Ji 等^[65]研究白鲢鱼肌球蛋白与魔芋寡葡甘露聚糖在特定条件下发生美拉德褐变，会改变肌球蛋白的酰胺 I、II、III 带的结构，进而改善肌球蛋白的溶解性和热稳定性，

是 KGM 分子溶胀通过排阻效应抑制了蛋白质分子的聚集。Liu 等^[66]研究阿拉斯加鳕鱼肌原纤维蛋白与魔芋葡甘聚糖中,通过静电吸引力为主要驱动力,氢键和疏水相互作用为辅,使酪氨酸残基极性环境发生变化。Zhang 等^[67]研究在 120 °C 下加热脱乙酰 KGM 的鱼糜凝胶样品中,肌原纤维蛋白的二级结构(无规卷曲)稳定性增强,其肌球蛋白重链和肌动蛋白结构的保护程度显著高于无添加魔芋葡甘聚糖组。严文莉等^[9]研究发现脱乙酰 KGM 稳定蛋白质的二级结构是通过促进蛋白质 α -螺旋向 β -折叠转变来实现的,与蛋白的氢键作用和疏水相互作用也大大提高。此为, KGM 可以通过保护肌原纤维的完整性在一定程度上维持 Ca^{2+} -ATP 酶的活性,起到冷冻保护的作用。Wang 等^[18]研究表魔芋葡甘聚糖酶解产物可以有效抑制草鱼肌原纤维蛋白 Ca^{2+} -ATPase 的活性下降来维持肌球蛋白结构的稳定。

4.2 魔芋葡甘聚糖对低温贮藏鱼糜功能特性的影响

蛋白质-水-多糖复合物的形成涉及蛋白质的组成、结构和功能特性的变化,因为蛋白质和多糖具有大量的可电离侧链基团,并且在给定的 pH 值和离子强度下在形状、大小、构象、灵活性和净电荷方面存在差异^[67]。Jian 等^[69]通过辐照法处理 KGM 干粉,调节 KGM 的相对分子质量、大小和构象,发现天然的 KGM、10 kGy 和 20 kGy 辐照的 KGM 会对罗非鱼肌原纤维蛋白的凝胶性能和白度产生负面影响,而较小的分子尺寸(均方根半径 20.2 nm)近似球形会增强与罗非鱼肌原纤维蛋白的相互作用,并形成完整和光滑的结构。Chin 等^[70]发现魔芋粉可以改善转谷氨酰胺酶介导的热诱导猪肌原纤维蛋白凝胶的质地和保水性能,添加 KGM 会对肌肉蛋白质的结构和宏观性能产生影响,但上述研究并未涉及蛋白质-KGM 相互作用的本质。由于蛋白质与糖类的相互作用很大程度上决定了以蛋白质为主要成分的食品功能特性如凝胶特性、起泡性和乳化性等,因此大量研究 KGM 对鱼糜凝胶功能特性影响的报道具有重要的意义(如表 3)。Iglesias-Otero 等^[71]研究添加质量分数为 1% 的 KGM 到巨型鱿鱼糜中, KGM-蛋白质相互作用能显著降低峰值粘弹性凝胶强度和断裂力,并显著增加了剪切力,降低了储能模量的角频率依赖性,从而改善了凝胶性能。Zhang 等^[72]研究发现,当 KGM 的脱乙酰度提高

到 62.86% 时凝胶强度值显著降低,研究认为脱乙酰度较高的 KGM 可能与肌原纤维蛋白更明显地交联,这不利于凝胶网络的形成。Yan 等^[73]研究发现鲢鱼鱼糜凝胶的凝胶强度随着 KGM 脱乙酰度的增加而增加,最高可达 50.72%,然后显著降低。KGM 还能对鱼糜的颜色和味道产生影响。有研究表明添加 KGM 可以使鱼糜的亮度略有增加,添加了 KGM 后的鱼糜白度增加,原因可归因于 KGM 具有较高的溶解度和共混能力,这导致复合凝胶的质地均匀^[72],然而添加 KGM 后鱼糜的白度值几乎保持不变^[74]。因此, KGM 可以作为一种新型的冷冻保护剂应用到鱼糜中提高其结构和功能特性有一定的研究价值。

4.3 魔芋葡甘聚糖对低温贮藏鱼糜的作用机制

研究糖类与蛋白质的互作机制,了解析肌球蛋白结构的改变,更好的提高冷冻鱼糜的质地和凝胶性能。多糖和蛋白质分子间相互作用主要分为两种。一为共价作用,主要是指多糖分子和蛋白质分子在一定条件下,发生羰氨缩合作用,形成稳定的糖基化产物,可以增强蛋白质的功能特性。二为非共价作用,主要包括静电相互作用、疏水相互作用、氢键、离子键等,这些作用力在一定条件下会促进多糖-蛋白质复合物的形成,从而产生更强的相互作用^[12,65]。KGM 可以通过氢键与肌球蛋白发生相互作用抑制冰晶的形成,还可以通过氢键与肌球蛋白结合,改善肌原纤维蛋白的疏水相互作用,防止肌球蛋白头部的 Ca^{2+} 结合位点和表面疏水位点的暴露,避免肌原纤维在冷冻贮藏过程中蛋白质发生变性和聚集。与此同时,氢键的作用也使鱼糜中的水分分布更加均匀,并且捕获更多的水分子,从而形成更稳定的三维凝胶网络结构,提高鱼糜凝胶的剪切力、凝胶强度和质构性能^[71]。另外, KGM 的修饰(脱乙酰、羧甲基化、辐照和酶解等)对蛋白结构的影响有很大差异, KGM 酶解产物的分子量也能够影响肌原纤维蛋白结构,进而影响其功能特性。分子量较大的 KGM 酶解产物很难有效地与肌球蛋白头部结构结合。当 KGM 酶降解产物的分子量合适时,它可以包裹肌球蛋白。不同分子量的 KGM 酶降解产物在冷冻过程中对肌原纤维蛋白和鱼糜都有冷冻保护作用不同,但合适的 KGM 酶解产物分子量可以有效的提高肌原纤维蛋白和鱼糜都有冷冻保护作用。从分子层面研究更深入了解低温贮藏鱼糜的分子机制,魔芋葡甘聚糖通过氢键和范德华力能够插

入肌球蛋白的空腔中,形成稳定的魔芋葡甘聚糖-肌原纤维蛋白复合物。

5 结论

近年来,为了解决冷冻鱼糜的品质劣化,如冰晶生长、微生物繁殖、脂类和蛋白质氧化等,人们开始应用糖类、多酚类、抗冻肽和磷酸盐等抗冻剂。然而,从经济、方便和健康的角度考虑,糖类成为商业抗冻剂的最佳选择。特别是魔芋葡甘聚糖,它具有低甜度和低热量的优势,在食品工业上,可作增稠剂、胶凝剂、以替代高热量食品,并且对人体的危害较小。魔芋葡甘聚糖含有大量的亲水基团,可以与肌球蛋白发生相互作用,从而抑制冰晶的形成。同时,它与肌球蛋白通过氢键结合,显著改善了蛋白质的疏水相互作用。这种作用机制使得魔芋葡甘聚糖能够增强鱼糜凝胶的剪切力、凝胶强度和质构性能。此外,它还能够使鱼糜中的水分分布更加均匀,并且捕获更多的水分子,从而形成更稳定的三维凝胶网络结构。综上所述,魔芋葡甘聚糖作为抗冻剂具有很大的潜力。它不仅能够解决鱼糜在冷冻贮藏过程中的品质问题,还具有经济、方便和健康的优势。但其高黏度导致在食品中难以均匀分散,因此,提取和纯化魔芋葡甘聚糖的技术成为未来攻克的难题,从而发挥其在食品工业中的应用。

参考文献

- [1] 王卉楠,励建荣,李学鹏,等.鱼糜组分间相互作用对其凝胶特性影响的研究进展[J].中国食品学报,2022,22(9): 365-375.
- [2] WALAYAT N, XIONG H G, XIONG Z Y, et al. Role of cryoprotectants in surimi and factors affecting surimi gel properties: a review, food reviews international [J]. Food Reviews International, 2020, 38(6): 1103-1122.
- [3] LIU J H, FANG C H, LOU Y H, et al. Effects of konjac oligo-glucomannan on the physicochemical properties of frozen surimi from red gurnard (*Aspitrigla cuculus*) [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 668-673.
- [4] CHEN X, WU J H, LI X Z, et al. Investigation of the cryoprotective mechanism and effect on quality characteristics of surimi during freezing storage by antifreeze peptides [J]. Food Chemistry, 2021, 371: 131054.
- [5] LIN J, HONG H, ZHANG L T, et al. Antioxidant and cryoprotective effects of hydrolysate from gill protein of bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) in preventing denaturation of frozen surimi [J]. Food Chemistry, 2019, 298: 124868.
- [6] LI X P, LIU K, WANG J X, et al. Tea polyphenols affect oxidative modification and solution stability of myofibrillar protein from grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. Food Biophysics, 2020, 15(4): 397-408.
- [7] LIU Z L, YANG W G, WEI H M, et al. The mechanisms and applications of cryoprotectants in aquatic products: An overview [J]. Food Chemistry, 2023, 408: 135202.
- [8] CAO L W, AN Y Q, XIONG S B, et al. Conformational changes and kinetic study of actomyosin from silver carp surimi with modified starch-sucrose mixtures during frozen storage [J]. Journal of Food Quality, 2016, 39(1): 54-63.
- [9] 严文莉.改性魔芋葡甘聚糖对鲢鱼糜凝胶特性的影响及增强机制[D].武汉:华中农业大学,2022.
- [10] YE S X, ZONGO W S, SHAH B R, et al. Konjac glucomannan (KGM), deacetylated KGM (Da-KGM), and degraded KGM derivatives: a special focus on colloidal nutrition [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(44): 12921-12932.
- [11] WU W J, QUE F, LI X H, et al Effects of enzymatic konjac glucomannan hydrolysates on textural properties, microstructure, and water distribution of grass carp surimi gels [J]. Foods, 2022, 11(5): 750.
- [12] WALAYAT N, TANG W, NAWAZ A, et al. Influence of konjac oligo-glucomannan as cryoprotectant on physicochemical and structural properties of silver carp surimi during fluctuated frozen storage [J]. LWT, 2022, 164: 113641.
- [13] ZHANG X D, ZHANG Y Q, DONG Y, et al Study on the mechanism of protein hydrolysate delaying quality deterioration of frozen surimi [J]. LWT, 2022, 167: 113767.
- [14] LI P, YANG H, ZHU Y C, et al Influence of washing and cold storage on lipid and protein oxidation in catfish (*Clarias lazera*) surimi [J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2016, 25: 790-801.
- [15] SULTANBAWA Y, LI-CHAN E C Y. Cryoprotective effects of sugar and polyol blends in ling cod surimi during frozen storage [J]. Food Research International, 1998, 31: 87-98.
- [16] ZHANG H Y, LI X L, KANG H B, et al Chitosan nanoparticles effectively improved quality stability of pork patties subjected to multiple freeze-thaw cycles [J]. Meat Science, 2022, 196: 109029.
- [17] LIU J H, FANG C H, LUO Y H, et al. Effects of konjac oligo-glucomannan on the physicochemical properties of frozen surimi from red gurnard (*Aspitrigla cuculus*) [J]. Food Hydrocoll, 2018, 89: 668-673.
- [18] WANG L, XIONG G Q, PENG Y B, et al. The Cryoprotective effect of different konjac glucomannan (KGM) hydrolysates on the glass carp (*Ctenopharyngodon idella*) myofibrillar during frozen storage [J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7: 3398-3406.

- [19] GAO W H, HUANG Y P, ZENG X, et al. Effect of soluble soybean polysaccharides on freeze-denaturation and structure of myofibrillar protein of bighead carp surimi with liquid nitrogen freezing [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 135: 839-844.
- [20] LIMPISOPHON K, IGUCHI H, TANAKA M, et al. Cryoprotective effect of gelatin hydrolysate from shark skin on denaturation of frozen surimi compared with that from bovine skin [J]. Fisheries Science, 2014, 81: 383-392.
- [21] LIU Y Y, ZHANG L T, GAO S, et al. Effect of protein oxidation in meat and exudates on the water holding capacity in bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) subjected to frozen storage [J]. Food Chemistry, 2022, 370: 131079.
- [22] AHMAD S, KHAN H, SHAHAB U, et al. Protein oxidation: an overview of metabolism of sulphur containing amino acid, cysteine [J]. Frontiers in Bioscience, 2017, 9: 71-87.
- [23] LV L T, LIN H, LI Z X, et al. Effect of 4-hydroxy-2-nonenal treatment on the IgE binding capacity and structure of shrimp (*Metapenaeus ensis*) tropomyosin [J]. Food Chemistry, 2016, 212: 313-322.
- [24] YUAN C, FUKUDA Y, KANENIWA M, et al. Comparison of gel-forming properties of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi prepared in different seasons [J]. Journal of Food Science, 2005, 70: 326-331.
- [25] WEN Q H, TU Z C, ZHANG L, et al. Effect of high intensity ultrasound on the gel and structural properties of ctenopharyngodon idellus myofibrillar protein [J]. Journal of Food Biochemistry, 2017, 41: 12288.
- [26] BORDERIAS A J, TOVAR C A, DOMINGUEZ-TIMON F, et al. Characterization of healthier mixed surimi gels obtained through partial substitution of myofibrillar proteins by pea protein isolates [J]. Food Hydrocoll, 2020, 107: 105976.
- [27] HAMZAH N, SARBON N M, AMIN A M. Physical properties of cobia (*Rachycentron canadum*) surimi: effect of washing cycle at different salt concentrations [J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52: 4773-4784.
- [28] ZHANG Y W, WU J J, JAMALI M A, et al. Heat-induced gel properties of porcine myosin in a sodium chloride solution containing L-lysine and L-histidine [J]. LWT, 2017, 85: 16-21.
- [29] LI J H, ZHANG Y F, FAN Q, et al. Combination effects of NaOH and NaCl on the rheology and gel characteristics of hen egg white proteins [J]. Food Chemistry, 2018, 250: 1-6.
- [30] 余璐涵,吴金鸿,陈旭,等.鱼糜蛋白冷冻变性规律及调控方法研究进展[J].食品与机械,2020,36:1-8.
- [31] 张霞.大豆低聚糖对淡水鱼糜的冷冻保护作用及其机制[D].长沙:中南林业科技大学,2022.
- [32] 黄扬萍.水溶性大豆多糖对鳙鱼鱼糜肌原纤维蛋白抗冻性影响的研究[D].广州:华南理工大学,2019.
- [33] 李振坤,石林凡,任中阳,等.复合抗冻剂中磷酸盐对黄鳍棘鲷抗冻效果的影响[J].食品工业科技,2022,43:320-326.
- [34] 袁悦,赵永强,杨贤庆,等.表没食子儿茶素没食子酸酯对冷冻罗非鱼鱼糜抗冻作用机制[J].食品科学,2019,40:79-85.
- [35] 束玉珍,杨文鸽,徐大伦,等.鲈鱼肉酶解物对带鱼鱼糜蛋白冷冻变性的影响[J].中国食品学报,2014,14:68-73.
- [36] 陈旭,蔡茜茜,汪少芸,等.抗冻肽的研究进展及其在食品工业的应用前景[J].食品科学,2019,40:331-337.
- [37] 刘含,曹慧,徐斐,等.不同分子量胶原抗冻肽的抗冻性能及机理研究[J].食品与发酵工业,2021,47:104-110.
- [38] FOWLER M R, PARK J W. Salmon blood plasma: effective inhibitor of protease-laden Pacific whiting surimi and salmon mince [J]. Food Chemistry, 2015, 176: 448-454.
- [39] UMERSKA A, PALUCH K J, SANTOS-MARTINEZ M J. Freeze drying of polyelectrolyte complex nanoparticles: effect of nanoparticle composition and cryoprotectant selection [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2018, 552: 27-38.
- [40] PAN J F, SHEN H X, LUO Y K. Cryoprotective effects of trehalose on grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) surimi during frozen storage [J]. Food Processing Preservation, 2010, 34: 715-727.
- [41] SOMJIT K, RUTTANAPORNWAREESAKUL Y, HARA K, et al. The cryoprotectant effect of shrimp chitin and shrimp chitin hydrolysate on denaturation and unfrozen water of lizardfish surimi during frozen storage [J]. Food Research International, 2005, 38: 345-355.
- [42] CARVAJAL P A, MACDONALD G A, LANIER T C. Cryostabilization mechanism of fish muscle proteins by maltodextrins [J]. Cryobiology, 1999, 38: 16-26.
- [43] CAO Y, ZHAO L Y, HUANG Q L, et al. Water migration, ice crystal formation, and freeze-thaw stability of silver carp surimi as affected by inulin under different additive amounts and polymerization degrees [J]. Food Hydrocolloid, 2022, 124: 107267.
- [44] 李晓贞,陈旭,杨傅佳,等.白鲢鱼鳞抗冻多肽的制备及对冻融鱼糜凝胶特性的改善作用[J].食品工业科技,2023, 44:242-252.
- [45] KUEPETHKAEW S, KLOMKLAO S, BENJAKUL S, et al. Assessment of gelatin hydrolysates from threadfin bream (*Nemipterus hexodon*) skin as a cryoprotectant for denaturation prevention of threadfin bream natural actomyosin subjected to different freeze-thaw cycles [J]. International Journal of Refrigeration, 2022, 143: 19-27.
- [46] 李振宇.阿拉伯胶对魔芋葡甘聚糖凝胶性质的影响研究[D].长春:吉林大学,2021.
- [47] 张文婷,李婕,陈健.三聚磷酸盐提高罗非鱼鱼糜抗冻性研究[J].食品研究与开发,2018,39:15-19.
- [48] ZHANG H Y, LI X L, KANG H B, et al. Chitosan nanoparticles effectively improved quality stability of pork

- patties subjected to multiple freeze-thaw cycles [J]. Meat Sci, 2022, 196: 109029.
- [49] DAMODARAN S. Inhibition of ice crystal growth in ice cream mix by gelatin hydrolysate [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55: 10918-10923.
- [50] SEMENOVA M. Protein-polysaccharide associative interactions in the design of tailor-made colloidal particles [J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2017, 28: 15-21.
- [51] TORCHILIN V P. Recent advances with liposomes as pharmaceutical carriers [J]. Nat Rev Drug Discov, 2005, 4: 145-160.
- [52] ZHANG B, WU H X, YANG H C, et al. Cryoprotective roles of trehalose and alginate oligosaccharides during frozen storage of peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) [J]. Food Chemistry, 2017, 228: 257-264.
- [53] PENG H L, CHEN S, LUO M, et al. Preparation and self-assembly mechanism of bovine serum albumin-citrus peel pectin conjugated hydrogel: A potential delivery system for vitamin C [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64: 7377-7384.
- [54] UARVATHY P, GEORGE S. Influence of cryoprotectant levels on storage stability of surimi from *Nemipterus japonicus* and quality of surimi-based products [J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 51: 982-987.
- [55] GUYON C, MEYNIER A, LAMBALLERIE M D. Protein and lipid oxidation in meat: A review with emphasis on high-pressure treatments [J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 50: 131-143.
- [56] ZHANG L T, LI Q, BAO, Y L, et al. Recent advances on characterization of protein oxidation in aquatic products: A comprehensive review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2024, 64(6): 1572-1591.
- [57] 姚闽娜.魔芋葡甘聚糖结构与其稳定性研究[D].福州:福建农林大学,2011.
- [58] 王丽霞.魔芋葡甘聚糖分子修饰与功能相关性研究[D].福州:福建农林大学,2019.
- [59] 罗清楠,赵国华,庞杰,等.魔芋葡甘聚糖研究进展[J].食品与发酵工业,2011,37(6):137-140,145.
- [60] KOROSKENYI B, MCCARTHY S P. Synthesis of acetylated konjac glucomannan and effect of degree of acetylation on water absorbency [J]. Biomacromolecules, 2001, 2(3): 824-826.
- [61] CHEN H L, FAN Y H, CHEN M E, et al. Unhydrolyzed and hydrolyzed konjac glucomannans modulated cecal and fecal microflora in Balb/c mice [J]. Nutrition, 2005, 21(10): 1059-1064.
- [62] 王良玉,何明祥,庞杰,等.魔芋葡甘聚糖凝胶体系对带鱼鱼糜流变及质构特性的影响[J].西南大学学报,2013, 35(6):88-94.
- [63] 谭熙蕾,徐燕,周才琼.魔芋葡甘露聚糖的功能特性及应用研究进展[J].食品研究与开发,2021,42(20):214-219.
- [64] GENTILE L. Protein-polysaccharide interactions and aggregates in food formulations [J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2020, 48: 18-27.
- [65] JI L, XUE Y, ZHANG T, et al. The effects of microwave processing on the structure and various quality parameters of Alaska pollock surimi protein-polysaccharide gels [J]. Food Hydrocolloid, 2017, 63: 77-84.
- [66] LIU J H, XU Q H, ZHANG J J, et al. Characterization of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) myosin protein glycated with konjac oligo-glucomannan [J]. Food Hydrocolloid, 2016, 57: 114-121.
- [67] ZHANG T, LI Z J, WANG Y M, et al. Effects of konjac glucomannan on heat-induced changes of physicochemical and structural properties of surimi gels [J]. Food Research International, 2016, 83: 152-161.
- [68] XIONG G Q, CHENG W, YE L X, et al. Effects of konjac glucomannan on physicochemical properties of myofibrillar protein and surimi gels from grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) [J]. Food Chemistry, 2009, 116(2): 413-418.
- [69] JIAN W J, WU H Y, WU L L, et al. Effect of molecular characteristics of konjac glucomannan on gelling and rheological properties of Tilapia myofibrillar protein [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 150: 21-31.
- [70] CHIN K B, GO M Y, XIONG Y L. Konjac flour improved textural and water retention properties of transglutaminase-mediated, heat-induced porcine myofibrillar protein gel: Effect of salt level and transglutaminase incubation [J]. Meat Science, 2009, 81: 565-572.
- [71] IGLESIAS-OTERO M A, BORDERIAS J, TOVAR C A. Use of konjac glucomannan as additive to reinforce the gels from low-quality squid surimi [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 101: 281-288.
- [72] ZHANG T, XUE Y, LI Z J, et al. Effects of deacetylation of konjac glucomannan on Alaska pollock surimi gels subjected to high-temperature (120 °C) treatment [J]. Food Hydrocoll, 2015, 43: 125-131.
- [73] YAN W L, YIN T, XIONG S B, et al Gelling properties of silver carp surimi incorporated with konjac glucomannan: Effects of deacetylation degree [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 925-933.
- [74] LIU J H, FANG C H, XU X, et al Physico-chemical and functional properties of silver carp myosin glycated with konjac oligo-glucomannan: Effects of deacetylation [J]. Food Chemistry, 2019, 291: 223-230.
- [75] 郑良燕.大黄鱼肌原纤维蛋白—魔芋葡甘聚糖复合凝胶的研究[D].福州:福建农林大学,2015.