

冻藏水产品蛋白质变化与控制措施研究进展

谢晶, 程浩

Effect of frozen storage on the myofibrillar protein of aquatic products

XIE Jing, CHENG Hao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12024/jsou.20210303337>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水产品质量与安全控制的蛋白质组学研究

Application of proteomics in regulation of aquatic products quality and safety: a review

大连海洋大学学报. 2016, 31(3): 344 <https://doi.org/10.16535/j.cnki.dlhyxb.2016.03.020>

浸渍冻结对调理草鱼冻藏过程中肌原纤维蛋白特性的影响

Immersion freezing effect on myofibrillar protein characteristics of prepared grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during frozen storage

南方水产科学. 2016, 12(3): 67 <https://doi.org/10.3969/j.issn.2095-0780.2016.03.009>

冰藏过程中罗非鱼鱼片肌肉蛋白质变化

Change of muscle proteins in Nile tilapia fillets during iced storage

南方水产科学. 2016, 12(2): 88 <https://doi.org/10.3969/j.issn.2095-0780.2016.02.013>

噬菌体在水产品安全控制中的应用研究进展

Research progress on the bacteriophage in safety control of aquatic products

上海海洋大学学报. 2021, 30(1): 197 <https://doi.org/10.12024/jsou.20200703110>

凡纳滨对虾虾仁在冻藏过程中品质变化研究

Study on *Penaeus vannamei* quality changes during frozen storage

南方水产科学. 2010, 6(4): 37 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-2227.2010.04.007>

日本枪乌贼(*Loligo japonica*)不同温度冻藏过程中的品质变化

Qualitative Changes of Squid (*Loligo japonica*) Under Different Frozen Storage Temperatures

渔业科学进展. 2016, 37(4): 97 <https://doi.org/10.11758/yykxjz.20150616001>

文章编号: 1674-5566(2021)05-0905-08

DOI:10.12024/jsou.20210303337

冻藏水产品蛋白质变化与控制措施研究进展

谢晶^{1,2,3,4}, 程浩¹

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306; 3. 教育部海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心, 上海 201306; 4. 食品科学与工程国家级实验教学示范中心, 上海 201306)

摘要: 冷冻贮藏是水产品的保藏方法之一, 相比于其他保藏手段, 冻藏的低温条件能对水产品的品质起到较好的保护, 因而成为目前最常使用的一种保藏方法。但由于温度的变化以及低温下水产品自身组织结构的破坏, 冻藏过程中不可避免地伴随着水产品品质的一系列变化, 如脂质氧化、蛋白质冷冻变性、质构变化等。综述冷冻贮藏对水产品肌原纤维蛋白特性的影响, 包括蛋白质冷冻变性的影响因素、冻藏条件下肌原纤维蛋白理化性质的变化、蛋白质冷冻变性的机理, 并总结一些控制蛋白质冷冻变性的方法和措施, 旨在为水产品中冻藏技术的应用以及低温对肌原纤维蛋白特性影响的研究提供参考。

关键词: 冻藏; 肌原纤维蛋白; 冷冻变性; 水产品

中图分类号: TS 254.4 **文献标志码:** A

水产品含有丰富的脂质、蛋白质, 营养价值高, 对人体的健康发挥着重要的作用^[1], 但在常温下易腐败变质。为了使水产品的品质损失降到最低, 通常采用低温贮藏的手段, 根据不同的贮藏温度, 由高到低可分为冷藏^[2]、冰藏^[3]、微冻^[4]和冻藏^[5]4种低温贮藏方式, 其中冻藏使用最广泛, 对水产品品质的保护效果也最显著。但由于温度的变化及冰晶的形成与生长, 水产品自身的组织结构遭到了破坏, 加上相关酶的作用, 品质也会随之受到影响^[6], 如脂质氧化^[7]、蛋白质变性^[8]、质构变化^[9]等, 其中蛋白质的冷冻变性是水产品品质变化的重要表现之一^[10]。

蛋白质的冷冻变性指的是在低温贮藏条件下, 蛋白质紧密、稳定的天然立体结构遭到破坏, 导致蛋白质的理化性质、生理功能发生改变, 但其一级结构仍然保持不变的现象^[11]。研究^[12]表明, 蛋白质冷冻变性的影响因素有多方面, 刘小莉等^[13]研究了不同冻藏温度下斑点叉尾鲷鱼片的蛋白质理化性质的变化特点, 发现随着冻藏温度的降低, 蛋白质理化性质的变化趋势变得迟

缓, 冻藏温度的高低会影响蛋白质冷冻变性的程度。XIE等^[14]在研究中侧重分析了蛋白质在冻藏期间的变化特点, 由二维红外光谱曲线拟合分析的结果得到蛋白质变性的过程大致分为3个时期: 稳定期(0~4周)、缓慢变化期(4~12周)和变质期(>12周), 得出了冻藏时间的长短会影响蛋白质冷冻变性的结论; ZHANG等^[15]探讨了蛋白质变性与冻结速率的关系, 结果显示与快速冻结相比, 缓慢冻结样品组的肌原纤维持水能力下降, 表面疏水性增加, 肌原纤维蛋白的变性更明显; 提出了一个模型来解释这种现象: 即在缓慢冻结中, 质子集中在未冻结的水中, 导致接近结构蛋白质的pH降低, 蛋白质发生变性, 与此同时, 大冰晶在肌纤维外形成, 导致肌纤维横向收缩, 而在快速冻结中, 小冰晶能捕获质子, 使蛋白质变性和解冻损失的程度较小, 结果表明冻结速率也是蛋白质冷冻变性的影响因素之一。这些文献阐述了冻藏温度、冻藏时间和冻结速率对蛋白质变性的影响, 而不同的冻藏温度、时间和冻结速率对蛋白质变性的影响程度不同, 这与蛋白

收稿日期: 2021-03-17 修回日期: 2021-04-19

基金项目: 国家“十三五”重点研发项目(2019YFD0901604); 上海市科学技术委员会科技创新行动计划(19DZ1207503); 上海市科学技术委员会能力建设项目(19DZ2284000)

作者简介: 谢晶(1968—), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为食品冷冻冷藏。E-mail: jxie@shou.edu.cn

质自身结构在不同条件下的变化以及冰晶的生长有着密切的联系。

蛋白质发生冷冻变性后,由于自身结构被破坏,其理化性质和生理功能也会发生相应的变化。目前研究中测定蛋白质变性程度的理化指标主要有蛋白质的空间结构(蛋白质二级结构的变化)、 Ca^{2+} -ATPase 活性、巯基和二硫键含量、溶解性以及蛋白质分子表面的疏水性等^[16]。

1 冻藏过程中肌原纤维蛋白理化性质的变化

1.1 空间结构

鱼类的肌原纤维在电镜下的结构呈长筒状,总体结构以1条粗丝为中心,6条细丝包围在四周,呈六角形的形状,横切面由粗丝和细丝交叉交错,形成有序的排列,纵切面分为暗带和明带,有明暗相见的横纹分布^[17]。研究表明,通过电子显微镜^[18]、光学显微镜^[19]和傅里叶红外光谱技术^[20]都可以观察水产品(如鱼类)肌肉的微观结构以及肌原纤维蛋白构象(如 α -螺旋、 β -折叠、无规则卷曲等结构)的变化。

鱼肉在冻藏过程中温度的变化和冰晶的生长会使肌原纤维蛋白结构破坏发生变性,扫描电镜的实验结果显示,肌原纤维的空间结构在变性后发生明显的变化,有大量空隙和裂缝出现,粗丝和细丝排列杂乱且松散,同时 SDS-PAGE 电泳图谱表现为色带变淡变浅、消失,或者生成新的条带^[17]。在蛋白质的所有二级结构中, α -螺旋是稳定性最高的有序结构,因而可将 α -螺旋结构的含量作为蛋白质空间结构稳定性的判定指标。林婉玲等^[21]通过 SDS-PAGE 电泳和红外光谱分析对草鱼冻藏期间蛋白质的二级结构进行了研究,实验中红外光谱分析的结果显示,在冻藏期间草鱼肌原纤维蛋白的 α -螺旋结构含量呈不断下降的趋势, β -折叠、 β -转角、无规则卷曲结构的含量不断增加,蛋白质分子由有序逐渐转向无序。高文宏等^[22]利用拉曼光谱分析了冷冻鱼糜在冻藏过程中蛋白质结构的变化,结果也显示草鱼鱼糜的蛋白结构逐渐由规整有序变得疏散无序。这些研究分别通过不同的技术和方法测定了冻藏期间蛋白质发生变性后空间结构的变化。

1.2 溶解性

溶解性是体现蛋白质冷冻变性的重要指标,

能反映出蛋白质变性和聚集的具体变化。邓思杨等^[23]在探究鲤鱼肌原纤维蛋白功能结构的变化时发现,肌原纤维蛋白的溶解性总体上呈显著下降的趋势,原因在于肌原纤维蛋白属于盐溶性蛋白,蛋白质分子能通过化学键(共价键与非共价键)的作用形成高分子聚合物,从而导致蛋白质的溶解性下降。GAO 等^[24]研究了可溶性大豆多糖和液氮速冻在蛋白质变性中的协同作用,实验中所有样品组蛋白质的溶解度在前4周急剧下降,12周后蛋白质溶解度降至53.14%。CROPOTOVA 等^[25]研究了在冻藏(-40℃)、微冻和冷藏3种不同贮藏温度下大西洋鲑鱼鱼片蛋白质溶解性和氧化程度的变化,发现肌原纤维蛋白的溶解度在低温贮藏期间显著降低,且肌原纤维蛋白的含量和相关组织蛋白酶活性呈负相关。这种现象可以通过冰晶对细胞的损伤、溶酶体释放的蛋白酶有害活性的共同作用来解释。

1.3 Ca^{2+} -ATPase 活性

肌球蛋白头部的 Ca^{2+} -ATPase对低温条件下蛋白质结构完整性的变化十分敏感,冻藏期间肌原纤维蛋白发生变性, Ca^{2+} -ATPase活性会出现不同程度的降低。ZHANG 等^[26]通过添加蛋白质水解物来防止蛋白质氧化,冻藏3个月时对照样品组中 Ca^{2+} -ATPase活性急剧损失,而添加水解物的组别表现出较低的 Ca^{2+} -ATPase活性损失,由于低分子量肽的存在且比例较高,水解物对肌球蛋白头部变性的预防效果较好。ZHANG 等^[27]评价了温度波动下虾肌原纤维蛋白 Ca^{2+} -ATPase活性的变化,结果也显示随着温度波动周期的增加,所有样品组的肌原纤维蛋白含量和 Ca^{2+} -ATPase活性均显著降低。仪淑敏等^[28]在研究菊粉对冻藏鲢鱼的肌原纤维蛋白特性的影响时发现,各组样品在冻藏初期 Ca^{2+} -ATPase活性总体上均呈下降趋势,而在冻藏5周之后,添加菊粉实验组的下降速度最慢,分析原因在于菊粉作为抗冻剂会影响冰晶的形成与生长,从而减缓了蛋白质的变性程度以及 Ca^{2+} -ATPase活性的下降趋势。

1.4 巯基、二硫键含量

肌动蛋白头部结构的改变会使内部的巯基暴露出来,进而氧化成二硫键,因此巯基和二硫键的含量可以作为衡量蛋白质变性程度的重要指标^[29]。李学鹏等^[30]研究发现在-18℃和

-80 ℃两种贮藏温度下,大黄鱼的总巯基含量在前3个月均出现明显减少的趋势,且-18 ℃冻藏温度组总巯基含量略低于-80 ℃冻藏温度组。马文慧等^[31]在探讨冷冻贮藏过程中乌鳢鱼片的品质变化时发现,-18 ℃和-40 ℃两组不同贮藏温度的样品组巯基含量均逐渐降低,并且较低温度的冻藏条件可以更有效地抑制巯基的氧化、二硫键的生成。ZHANG等^[32]在分析鲢鱼鳍水解物对鳙鱼片蛋白质和脂肪氧化的作用时发现,对照组中的巯基含量的下降较为显著,而添加茶多酚和水解产物能有效地延缓巯基含量的下降。这些文献都指出了蛋白质变性时巯基氧化成二硫键的现象,并提到温度等一些因素可以降低蛋白质的变性程度。

1.5 表面疏水性

蛋白质分子的表面疏水性是指存在于蛋白质分子表面的疏水性氨基酸的相对含量。姚慧等^[33]研究了卡拉胶对秘鲁鱿鱼的肌原纤维蛋白生理功能和特性的影响,各组样品的肌原纤维蛋白表面疏水性均显著上升。ZHANG等^[34]在探讨臭氧处理对鲢肌原纤维蛋白的影响时发现,实验中各组样品的蛋白质表面疏水性在冻藏7 d内均显著增加。袁丽等^[35]通过拉曼光谱对凡纳滨对虾蛋白质的变化进行了研究,随着冻藏时间的延长,蛋白质的表面疏水性总体上呈增加的趋势。其他研究也显示大黄鱼^[36]、真鲷^[16]等的肌原纤维蛋白表面疏水性也呈现相似的变化趋势。

综上所述,冻藏过程中水产品的肌原纤维蛋白会发生不同程度的变性,导致蛋白质的理化性质和功能特性产生相应的变化,如空间结构的无序化,二级结构中 α -螺旋含量的降低及 β -折叠、无规卷曲等含量的增加,溶解性下降, Ca^{2+} -ATPase活性下降,巯基的含量减少、二硫键的含量上升,表面疏水性增加等,由此给水产品品质带来不利影响。

2 冻藏过程中蛋白质变性的机理

蛋白质的冷冻变性普遍存在于水产品的低温贮藏中,目前已研究并被广泛接受的蛋白质冷冻变性的机理主要包括结合水脱离变性、水和结合水相互作用、溶质浓缩变性等3种学说^[37],这

些都与蛋白质的脱水和冰晶的形成有密切关系。

在冻藏初期,自由水先冻结成冰晶,结合水继续与蛋白结合,随着冻结的深入和温度的降低,尚未结冰的水也慢慢冻结成冰晶,与蛋白发生脱离,蛋白质内部的二硫键、疏水键等开始聚集,侧链慢慢靠拢,发生不可逆变性,这种现象称为结合水脱离变性,机理见图1^[8]。冰晶的生长会改变蛋白质分子与水分子之间的状态,使蛋白质内部的化学键断裂,空间结构发生变化,引起变性^[38];水分子在冻结过程中不断形成冰晶并析出,造成细胞液浓缩,溶质浓度上升,导致细胞的离子浓度和pH发生改变,引起蛋白质发生冷冻变性^[39](图2),这是由溶质的浓缩变性而造成的蛋白质冷冻变性。

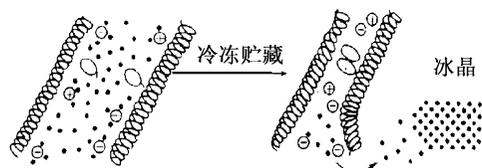


图1 结合水脱离变性示意图

Fig.1 Model of denaturation of bound water detachment

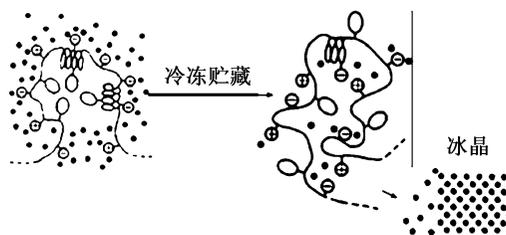


图2 冰晶破坏作用示意图^[39]

Fig.2 Model of ice crystal destruction

对蛋白质冷冻变性的机理研究,除上述3种学说外,冰晶的生长、蛋白质的氧化、脂质的氧化以及组织中酶的作用都会在一定程度上诱导蛋白质发生变性,这也成为目前研究的热点之一。

3 控制蛋白质冷冻变性的措施

蛋白质的冷冻变性在低温贮藏过程中无法避免,如何控制和减缓蛋白质的变性、延缓水产品品质的损失速度成为目前研究的主要方向。

添加抗冻剂是迄今为止保护效果最显著的一种方法^[40],能够降低水产品肌原纤维蛋白的变性程度,延缓水产品品质的损失。目前研究最广泛的几类抗冻剂主要包括糖类抗冻剂、酚类抗冻剂和以磷酸盐为主的盐类抗冻剂,此外一些蛋白水解物、多肽和氨基酸等近年来也被关注和研究^[41]。

3.1 糖类抗冻剂

糖类作为抗冻剂在水产品低温贮藏中的应用已十分广泛,主要包括海藻糖、壳聚糖、低聚木糖、麦芽糖、蔗糖等,糖类含有大量的游离羟基,可以结合水分子,阻止冰晶的形成与生长,从而抑制蛋白质的变性。苏赵等^[42]探讨了不同含量海藻糖对鱼糜的蛋白质变性和凝胶形成能力的影响,扫描电镜发现海藻糖添加量为6%的样品组蛋白质凝胶的三维网络结构更牢固、更致密,表明质量分数6%的海藻糖对草鱼鱼糜的蛋白质变性有抑制作用,其次可以束缚水分子,减少冰晶的形成,达到延缓鱼糜品质下降的效果。陈金玉等^[43]研究了海藻糖和甘露醇的协同抗冻作用,结果显示能有效地抑制蛋白变性,降低了蛋白结构的变化程度,改善了凝胶性能、三维网络结构和乳状液稳定性等,另外,通过与水分子的结合,海藻糖和甘露醇也同样减少了冰晶的形成,延缓蛋白质聚集和变性,提高了冻藏过程中水产品的品质。LIU等^[44]在探究魔芋葡甘聚糖对红鲷鱼糜理化性质的影响时发现,添加常规低温保护剂和魔芋葡甘聚糖都可以抑制蛋白质变性,改善蛋白质凝胶强度。ZHANG等^[45]研究了低聚木糖对白虾的冷冻保护作用,与对照样品相比,低聚木糖处理的虾的质构(弹性和咀嚼性)保持较好,且具有较高的肌原纤维蛋白含量,染色结果也表明低聚木糖的处理显著减缓了对肌肉组织结构的损伤。这些文章探究了海藻糖、魔芋葡甘聚糖和低聚木糖等糖类在抑制蛋白质变性方面的作用,为以后其他糖类的研究提供了方向和基础,也体现了糖类作为抗冻剂的广阔前景。

3.2 酚类抗冻剂

酚类可以抑制微生物的生长繁殖,延缓蛋白质的变性及降解,目前作为抗冻剂使用较多的酚类主要有茶多酚、 α -生育酚、苹果多酚等,大部分使用到的酚类可从植物提取物中获得,天然无害,因而也成为目前研究的热点之一。TANG等^[46]研究探讨了 α -生育酚对鲟鱼鱼糜理化性质

的影响,从总活菌数、pH来看, α -生育酚对冷冻鱼糜的保护作用优于常规抗冻剂,从可溶性蛋白质含量、总巯基含量和表面疏水性来看, α -生育酚与常规抗冻剂的保护效果无差异,这表明 α -生育酚在保持鱼糜冻藏品质方面是一种很有前途的替代抗冻剂。SUN等^[47]在探讨4℃贮藏期间苹果多酚对草鱼鱼糜品质的影响时发现,苹果多酚在体外具有很强的抗氧化性,抑制了肌原纤维蛋白的降解,延长了草鱼鱼糜的感官保质期,在冷藏期间对草鱼鱼糜的品质具有很好的保护作用,且在蛋白质其他功能特性方面苹果多酚也发挥了显著的作用,在抗冻保护剂的研究领域具有广阔的前景。茶多酚是一种良好的抗氧化剂和保鲜剂,目前已被广泛使用在各类食品的保藏保鲜中。林静^[48]研究发现茶多酚对微冻过程中泥鳅品质的保护有明显的改善作用,经过茶多酚处理的样品色差值、感官指标、质构指标、汁液损失的下降受到了显著的抑制,菌落总数、TVB-N值、TBA值的上升趋势明显延缓。研究表明茶多酚、 α -生育酚、苹果多酚等酚类物质是很好的冷冻保护剂,能在一定程度上抑制蛋白质发生变性,在水产品的品质保护方面提供了更多的选择。

3.3 盐类抗冻剂

由于成本较低、使用方便,盐类抗冻剂的应用较为广泛,尤其是磷酸盐,适量的磷酸盐能够提高鱼肉的pH和蛋白凝胶的保水性,减少品质损失。张文婷等^[49]研究了-18℃下添加三聚磷酸盐鱼糜蛋白质的抗冻情况,冻藏8周后,添加三聚磷酸盐的实验组指标都优于未处理的对照组,表明在鱼糜中加入三聚磷酸盐能在一定程度上防止蛋白质变性,提高鱼糜的抗冻性。SVEINSDÓTTIR等^[50]也在实验中探讨了聚磷酸盐混合物对冻藏期间大西洋鲑鱼片理化稳定性的作用,结果表明其延长了鱼片的货架期,减少了水产品的品质损失。为了有效地控制蛋白质变性,研究中通常采用磷酸盐与其他类型抗冻剂复配的方法,在使用时还应注意控制磷酸盐的用量,因添加过多磷酸盐会影响人体对钙的吸收。

3.4 其他方法

除了上述3种类型抗冻剂外,蛋白质和多肽、氨基酸、水产品降解物等也在控制蛋白质变性方面发挥着重要的作用。LIN等^[51]在评价鳙鱼鳃水解蛋白对鱼糜蛋白质氧化的抑制作用时

发现,与未处理的鱼糜相比,经水解物处理的鱼糜具有较高的巯基、盐溶蛋白含量和 Ca^{2+} -ATPase 活性,较低的二硫键、羰基含量和疏水性,以及较好的凝胶强度和质地,该水解物对鱼糜具有与蔗糖相近的抗氧化作用和冷冻保护作用。TAO 等^[52]研究了 γ -聚谷氨酸在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻藏温度下对草鱼鱼糜的冷冻保护作用,结果表明 γ -聚谷氨酸保持了冷冻草鱼鱼糜的品质性状、凝胶结构和感官评分,不同浓度的 γ -聚谷氨酸中,0.8% 的 γ -聚谷氨酸对草鱼鱼糜的冷冻保护效果最好,其保护效果也优于常规冷冻保护剂。

抗冻剂是目前使用最多、效果最显著的一种方法,以上综述了部分糖类抗冻剂、酚类抗冻剂、盐类抗冻剂和其他类别抗冻剂的应用,此外有研究表明其他处理技术对控制蛋白质冷冻变性也发挥了显著的作用。储渊明等^[53]讨论了镀冰衣技术在水产品贮藏中的应用,在水产品表面镀上不同功能性的冰衣,如防龟裂型冰衣、抗氧化型冰衣、抑菌型冰衣等,能够有效地减少冻藏过程中发生的不良变化,对冰晶的生长、脂质氧化、蛋白质变性都起到了一定的抑制作用。LI 等^[54]研究了含 ϵ -聚赖氨酸的壳聚糖-海藻酸钠生物活性涂层结合气调包装技术对肌原纤维蛋白的影响,结果表明这种处理方法抑制了羰基的形成,保持了较高的巯基含量和较好的 Ca^{2+} -ATPase 活性,蛋白质构象变化较小,肌原纤维蛋白的变性得到显著延缓。镀冰衣技术、涂层与气调包装的联用使蛋白质变性的控制措施不局限于抗冻剂的使用,为以后的研究提供了新的方向。

4 总结与研究展望

水产品营养价值丰富,如何对水产品进行合理的贮藏,实现对其品质保护的最大化是目前研究的热点。相比于其他保藏手段,冷冻贮藏能对水产品的品质做到较好的保护,成为目前最常用的一种保藏方法。但温度和冰晶的影响导致的蛋白质变性和其他生理变化仍然会对水产品的品质造成一定的损失,水产品资源高效利用也随之受到影响。目前研究中不乏对蛋白质冷冻变性机理的探讨,但都集中在生化反应的表现现象与变化,没有对其详细的作用机制做出解释,冷冻变性过程中蛋白质分子发生的动态变化和变化规律也都有待后续研究的深入。了解蛋白

质冷冻变性的各种影响机理和变化规律,才能为控制蛋白质冷冻变性的发生提供更多的新方法。抗冻保护剂仍然是低温条件下控制蛋白质发生变性的最有效的方法,目前研究中使用的各类抗冻剂虽能对蛋白质的冷冻变性起到一定的控制效果,但都存在着制作成本较高、难以获得、潜在危害、附加反应等缺点,因此开发新型、健康、天然、易得的抗冻剂成为当前研究的重点和热点所在。未来还可探究不同冷冻技术与各类抗冻剂的联用来获得控制蛋白质冷冻变性的最佳方法,如超声波辅助技术、高压静电场等。

参考文献:

- [1] 马聪聪,张九凯,卢征,等. 水产品新鲜度检测方法研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(19): 334-342.
MA C C, ZHANG J K, LU Z, et al. A review of methods for freshness detection of aquatic products[J]. Food Science, 2020, 41(19): 334-342.
- [2] 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.
CHEN Y P, CUI W X, GAO R C, et al. Changes in quality of sturgeon fillet during $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ partial freezing storage[J]. Progress in Fishery Sciences, 2020, 41(1): 178-186.
- [3] 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.
GU S Q, ZHANG C C, ZHANG Y T, et al. Quality and flavor changes of three kinds of marine fish in Zhoushan fishing ground during ice storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(11): 244-251.
- [4] 杨帆,万金庆,厉建国. 微冻贮藏虾仁的水分迁移与品质变化[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(20): 68-74.
YANG F, WAN J Q, LI J G. Study on water migration and quality changes of shrimp in hyper-chilling storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(20): 68-74.
- [5] SZYMCZAK M, KAMINSKI 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.
- [6] 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.
LYU Y, XIE J. Research progress on the impact of temperature fluctuations on frozen aquatic product quality and control measures[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(10): 290-295.
- [7] CAO Q J, DU H Y, HUANG Y, et al. The inhibitory effect

- of chlorogenic acid on lipid oxidation of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) during chilled storage[J]. Food and Bioprocess Technology, 2019, 12(12): 2050-2061.
- [8] 邵颖, 姚洁玉, 江杨阳, 等. 抗冻剂对鱼肉蛋白质冷冻变性的保护作用[J]. 食品科学, 2018, 39(7): 291-297.
- SHAO Y, YAO J Y, JIANG Y Y, et al. Protective effect of cryoprotectants on protein denaturation in frozen fish meat [J]. Food Science, 2018, 39(7): 291-297.
- [9] SUN Y, MA L, MA M S, et al. Texture characteristics of chilled prepared mandarin fish (*Siniperca chuatsi*) during storage[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1): 242-254.
- [10] ZHANG Z W, LIU P P, DENG X R, et al. Effects of hydroxyl radical oxidation on myofibrillar protein and its susceptibility to μ -calpain proteolysis [J]. LWT - Food Science and Technology, 2021, 137: 110453.
- [11] WALAYAT N, XIONG Z Y, XIONG H G, et al. The effectiveness of egg white protein and β -cyclodextrin during frozen storage: Functional, rheological and structural changes in the myofibrillar proteins of *Culter alburnus* [J]. Food Hydrocolloids, 2020, 105: 105842.
- [12] JIANG L F, WU S J. Pullulan suppresses the denaturation of myofibrillar protein of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) during frozen storage[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 112: 1171-1174.
- [13] 刘小莉, 彭欢欢, 李莹, 等. 冻藏温度对斑点叉尾鲷鱼片蛋白质特性和感官品质的影响[J]. 中国食品学报, 2019, 19(1): 141-147.
- LIU X L, PENG H H, LI Y, et al. Effect of storage temperature on protein characteristics and sensory quality of frozen catfish fillets[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(1): 141-147.
- [14] XIE J, YAN Y, PAN Q N, et al. Effect of frozen time on *Ctenopharyngodon idella* surimi: With emphasis on protein denaturation by Tri-step spectroscopy [J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1217: 128421.
- [15] ZHANG Y M, ERTBJERG P. On the origin of thaw loss: relationship between freezing rate and protein denaturation [J]. Food Chemistry, 2019, 299: 125104.
- [16] CAI L Y, NIAN L Y, CAO A L, et al. Effect of carboxymethyl chitosan magnetic nanoparticles plus herring antifreeze protein on conformation and oxidation of myofibrillar protein from red sea bream (*Pagrosomus major*) after freeze-thaw treatment [J]. Food and Bioprocess Technology, 2020, 13(2): 355-366.
- [17] 郭园园, 孔保华. 冷冻贮藏引起的鱼肉蛋白质变性及其物理化学特性的变化[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 335-340.
- GUO Y Y, KONG B H. Advances in the research of denaturation and change in physico-chemical properties of fish proteins during frozen storage [J]. Food Science, 2011, 32(7): 335-340.
- [18] LU H, LIU X C, ZHANG Y M, et al. Effects of chilling and partial freezing on rigor mortis changes of bighead carp (*Aristichthys nobilis*) fillets: cathepsin activity, protein degradation and microstructure of myofibrils [J]. Food Science, 2015, 80(12): C2725-C2731.
- [19] SHI L, YANG T, XIONG G Q, et al. Influence of frozen storage temperature on the microstructures and physicochemical properties of pre-frozen perch (*Micropterus salmoides*) [J]. LWT, 2018, 92: 471-476.
- [20] ZHAO X, ZHOU Y G, ZHAO L, et al. Vacuum impregnation of fish gelatin combined with grape seed extract inhibits protein oxidation and degradation of chilled tilapia fillets[J]. Food Chemistry, 2019, 294: 316-325.
- [21] 林婉玲, 杨贤庆, 李来好, 等. 浸渍冻结对调理草鱼冻藏过程中肌原纤维蛋白特性的影响[J]. 南方水产科学, 2016, 12(3): 63-73.
- LIN W L, YANG X Q, LI L H, et al. Immersion freezing effect on myofibrillar protein characteristics of prepared grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during frozen storage [J]. South China Fisheries Science, 2016, 12(3): 63-73.
- [22] 高文宏, 叶瑞森, 潘廷跳, 等. 基于拉曼光谱解析冻藏过程中鱼糜蛋白的结构变化[J]. 食品科学, 2018, 39(24): 71-77.
- GAO W H, YE R S, PAN T T, et al. Analysis of structural changes of surimi proteins during frozen storage by Raman spectroscopy[J]. Food Science, 2018, 39(24): 71-77.
- [23] 邓思杨, 王博, 李海静, 等. 冻融次数对镜鲤鱼肌原纤维蛋白功能和结构特性变化的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(11): 95-101.
- DENG S Y, WANG B, LI H J, et al. Effect of freeze-thaw cycles on changes in functional and structural properties of myofibrillar protein from mirror carp (*Cyprinus carpio* var. *specularis*) [J]. Food Science, 2019, 40(11): 95-101.
- [24] GAO W H, HUANG Y P, ZENG X A, 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.
- [25] CROPOTOVA J, MOZURAITYTE R, STANDAL I B, et al. Superchilled, chilled and frozen storage of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) fillets - changes in texture, drip loss, protein solubility and oxidation [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2019, 54(6): 2228-2235.
- [26] ZHANG L T, LI Q, HONG H, et al. Prevention of protein oxidation and enhancement of gel properties of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi by addition of protein hydrolysates derived from surimi processing by-products [J]. Food Chemistry, 2020, 316: 126343.
- [27] ZHANG B, CAO H J, WEI W Y, et al. Influence of temperature fluctuations on growth and recrystallization of ice crystals in frozen peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) pre-soaked with carrageenan oligosaccharide and

- xylooligosaccharide [J]. Food Chemistry, 2020, 306: 125641.
- [28] 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.
- YI S M, YE B B, ZHANG S W, et al. Cryoprotective effect of inulin on myofibrillar protein from silver carp surimi during frozen storage [J]. Food Science, 2019, 40(12): 16-21.
- [29] LYU M C, MEI K L, ZHANG H, et al. Effects of electron beam irradiation on the biochemical properties and structure of myofibrillar protein from *Tegillarca granosa*, meat [J]. Food Chemistry, 2018, 254: 64-69.
- [30] 李学鹏, 周明言, 周凯, 等. 大黄鱼冻藏过程中肌原纤维蛋白氧化及其功能性质的变化 [J]. 中国食品学报, 2018, 18(7): 171-179.
- LI X P, ZHOU M Y, ZHOU K, et al. Changes of myofibrillar protein oxidation and functional properties in large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) during frozen storage [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(7): 171-179.
- [31] 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.
- MA W H, ZHOU X X, PENG Z F, et al. Quality changes of *Channa argus* fillets during freezing storage [J]. Food Research and Development, 2018, 39(7): 204-210.
- [32] ZHANG L T, SHAN Y K, HONG H, et al. Prevention of protein and lipid oxidation in freeze-thawed bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) fillets using silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) fin hydrolysates [J]. LWT, 2020, 123: 109050.
- [33] 姚慧, 祁雪儿, 齐贺, 等. 卡拉胶寡糖对秘鲁鱿鱼肌原纤维蛋白功能特性的影响 [J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(1): 68-75.
- YAO H, QI X E, QI H, et al. Effects of carrageenan oligosaccharide on functional properties of squid myofibrillar protein (*Dosidicus gigas*) during frozen storage [J]. China Food Additives, 2020, 31(1): 68-75.
- [34] ZHANG R R, XIONG S B, YOU J, et al. Effects of ozone treatments on the physicochemical changes of myofibrillar proteins from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) during frozen storage [J]. Journal of Food Quality, 2017, 2017: 9506596.
- [35] 袁丽, 纪秀, 石彤, 等. 拉曼光谱法分析凡纳滨对虾冻藏过程蛋白质与水分结构变化 [J]. 食品科学, 2016, 37(18): 202-207.
- YUAN L, JI X, SHI T, et al. Protein and water structural changes in whiteleg shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage as revealed by Raman spectroscopy [J]. Food Science, 2016, 37(18): 202-207.
- [36] LAN W Q, LIU L, ZHANG N N, et al. Effects of ϵ -polylysine and rosemary extract on the quality of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) stored on ice at $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ [J]. Journal of Food Biochemistry, 2020, 44(10): e13418.
- [37] 余璐涵, 陈旭, 蔡茜茜, 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(8): 1-8.
- YU L H, CHEN X, CAI Q Q, et al. Research progress of change rules in freezing denaturation of surimi protein and its regulatory methods [J]. Food & Machinery, 2020, 36(8): 1-8.
- [38] 周鹏程, 谢晶. 影响冻结贮存过程鱼类品质变化因素的研究进展 [J]. 包装工程, 2020, 41(13): 1-7.
- ZHOU P C, XIE J. Advance in research on the factors affecting the fish quality in frozen storage and transportation [J]. Packaging Engineering, 2020, 41(13): 1-7.
- [39] 向迎春, 吴丹, 黄佳奇, 等. 冻藏过程中冰晶对水产品品质影响的研究现状 [J]. 食品研究与开发, 2018, 39(12): 187-193.
- XIANG Y C, WU D, HUANG J Q, et al. The current research progress of ice crystals acting on the quality of seafood during freezing storage [J]. Food Research and Development, 2018, 39(12): 187-193.
- [40] 刘建华, 苏琦, 罗亚洪, 等. 蛋白质及多肽作为水产品抗冻剂的应用及其机理 [J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(10): 283-293.
- LIU J H, SU Q, LUO Y H, et al. Application and mechanisms of proteins and polypeptides as cryoprotectants in aquatic products [J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(10): 283-293.
- [41] ENGLISH M M, KEOUGH J M, MCSWEENEY M B, et al. Impact of a novel cryoprotectant blend on the sensory quality of frozen lobster (*Homarus americanus*) [J]. Journal of Food Science, 2019, 84(6): 1547-1553.
- [42] 苏赵, 胡强, 李树红, 等. 海藻糖对草鱼鱼糜冻藏品质的影响 [J]. 食品与机械, 2017, 33(7): 139-144.
- SU Z, HU Q, LI S H, et al. Effects of trehalose on quality of grass carp surimi during frozen storage [J]. Food & Machinery, 2017, 33(7): 139-144.
- [43] 陈金玉, 李彬, 何丽丽, 等. 海藻糖和甘露醇对冻融循环引起的虾蛄肌原纤维蛋白结构和功能特性变化的影响 [J]. 食品科学, 2019, 40(16): 30-37.
- CHEN J Y, LI B, HE L L, et al. Effects of trehalose and mannitol on freeze-thaw-induced structural and functional changes of myofibrillar proteins from mantis shrimps (*Oratosquilla oratoria*) [J]. Food Science, 2019, 40(16): 30-37.
- [44] 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 Hydrocolloids, 2019, 89: 668-673.
- [45] ZHANG B, HAO G J, CAI H J, et al. The cryoprotectant effect of xylooligosaccharides on denaturation of peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) protein during frozen storage

- [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 228-237.
- [46] TANG S W, FENG G X, CUI W X, et al. Effect of α -tocopherol on the physicochemical properties of sturgeon surimi during frozen storage[J]. *Molecules*, 2019, 24(4): 710.
- [47] SUN L J, SUN J J, THAVARAJ P, et al. Effects of thinned young apple polyphenols on the quality of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) surimi during cold storage[J]. *Food Chemistry*, 2017, 224: 372-381.
- [48] 林静. 茶多酚处理对微冻泥鳅保鲜效果的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- LIN J. Effect of tea polyphenols treatment on preservation of Partial-frozen loach[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [49] 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(8): 15-19.
- ZHANG W T, LI J, CHEN J. Study on tripolyphosphate in improving freezing denaturation of tilapia surimi[J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(8): 15-19.
- [50] SVEINSDÓTTIR H I, KARLSDÓTTIR M G, ARASON S, et al. Effect of antioxidants on the sensory quality and physicochemical stability of Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) fillets during frozen storage[J]. *Food Chemistry*, 2020, 321: 126744.
- [51] 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.
- [52] TAO L, TIAN L, ZHANG X S, et al. Effects of γ -polyglutamic acid on the physicochemical properties and microstructure of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) surimi during frozen storage[J]. *LWT -Food science and Technology*, 2020, 134: 109960.
- [53] 储渊明, 谢晶. 水产品冻藏品质变化及镀冰衣技术的研究进展[J]. *包装工程*, 2020, 41(17): 31-37.
- CHU Y M, XIE J. Research progress on quality change of frozen storage of aquatic products and application of glazing technology[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(17): 31-37.
- [54] LI P Y, MEI J, XIE J. Chitosan-sodium alginate bioactive coatings containing ϵ -polylysine combined with high CO₂ modified atmosphere packaging inhibit myofibrillar oxidation and degradation of farmed pufferfish (*Takifugu obscurus*) during cold storage[J]. *LWT*, 2021, 140: 110652.

Effect of frozen storage on the myofibrillar protein of aquatic products

XIE Jing^{1,2,3,4}, CHENG Hao¹

(1. College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic Product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China; 3. Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Ministry of Education, Shanghai 201306, China; 4. National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Science and Engineering, Shanghai 201306, China)

Abstract: Frozen storage is one of the methods used for aquatic product preservation. Compared with other preservation methods, frozen storage at low temperature can protect the quality of aquatic products better, so it has become one of the most popular preservation methods at present. However, due to the fluctuation of temperature and the destruction of the tissue structure of aquatic products at low temperature, a series of changes in the quality of aquatic products inevitably happened in the freezing process, such as lipid oxidation, protein freeze denaturation and texture change. The influence of frozen storage on the myofibrillar protein of aquatic products was reviewed. The contents included the influence factors of protein frozen denaturation, the physical and chemical properties changes of myofibrillar protein under the frozen storage condition, the mechanism of protein frozen denaturation, and some measures to control the protein frozen denaturation were summarized finally. It aimed to provide for the application of the frozen storage technology in aquatic products and for the study of effect of frozen storage on the myofibrillar protein.

Key words: frozen storage; myofibrillar protein; frozen denaturation; aquatic product