

文章编号: 1674-5566(2013)05-0796-05

新型蛋白抗冻剂对鳙鱼鱼糜抗冻效果的研究

谭昭仪^{1,2}, 邸向乾^{1,2}, 白艳龙^{1,2}, 施文正^{1,2}, 汪之和^{1,2}

(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)

摘要: 以鳙鱼鱼糜的持水性、凝胶强度、折叠实验、水溶性蛋白和盐溶性蛋白含量为指标, 研究添加新型蛋白抗冻剂、商业抗冻剂以及它们复配形成的复配抗冻剂后, 对鳙鱼鱼糜在 24 周的冻藏周期内蛋白质冷冻变性的影响。结果表明: 新型蛋白抗冻剂和商业抗冻剂都能减缓鱼糜失水率的上升速度, 新型蛋白抗冻剂添加量为 0.5% 时, 失水率升高速度较低; 添加复配抗冻剂的鱼糜失水率升高速度最低。添加不同抗冻剂的鳙鱼鱼糜在冻藏期间都能保持较高的折叠实验评分。新型抗冻剂 and 复配抗冻剂对鳙鱼鱼糜的凝胶强度、破断强度和凹陷度均有维持较好效果的作用。从水溶性蛋白含量来看, 抗冻剂的添加可以大大抑制其在冻藏期间的冷冻变性, 而新型蛋白抗冻剂的效果优于商业抗冻剂, 这与持水力、凝胶特性及折叠实验结果基本相同。鳙鱼鱼糜盐溶性蛋白的变化趋势与其凝胶特性的变化趋势相似, 说明抗冻剂对盐溶性蛋白的保护最终有利于维持这些蛋白质的凝胶特性。

研究亮点: 本文研究在 24 周的冻藏周期内, 新型蛋白抗冻剂对鳙鱼鱼糜凝胶强度及蛋白质冷冻变性的影响, 结果发现商业抗冻剂比传统采用的方法效果更好, 为开发优质的鳙鱼鱼糜制品提供参考。

关键词: 鳙鱼鱼糜; 抗冻剂; 抗冻效果; 凝胶特性

中图分类号: TS 254.1

文献标志码: A

由于肌原纤维的变性或聚合, 鱼糜冻藏过程中会失去一部分功能性质^[1]。长期以来, 人们采用商业抗冻剂降低鱼糜蛋白质冷冻变性, 并取得一定实效。商业抗冻剂主要是 4% 蔗糖、4% 山梨醇和 0.3% 复合磷酸盐, 不符合目前低糖低热的消费趋势。研究发现非还原性二糖的海藻糖, 对生物脱水具有保护作用, 能抑制冻藏过程中盐溶性蛋白、降低硫基含量和增加表面疏水性, 延缓鳙肌原纤维蛋白的冷冻变性, 效果优于蔗糖和山梨醇混合物^[2]。茶多酚对冷藏冷冻鱼糜在贮藏期内含水量的减少有一定的抑制作用, 能延缓冷藏鱼糜凝胶强度的降低, 但对冷冻鱼糜凝胶强度的影响不显著^[3]。随着我国鱼糜加工产业的进一步发展, 为更有效地开发高品质鱼糜制品, 需要开发更多新型抗冻剂并探索其应用效果, 以进一步提高鱼糜制品的凝胶强度。本文主要以鳙

鱼为原料, 研究新型蛋白抗冻剂对鳙鱼鱼糜在 24 周的冻藏周期内水溶性蛋白、盐溶性蛋白、持水性以及凝胶强度变化的影响, 为开发优质的鳙鱼鱼糜制品提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

鲜活鳙鱼: 平均体重 (1 500 ± 100) g, 购于上海临港菜园菜市场; **新型蛋白抗冻剂:** 上海冠英生物科技发展有限公司; **山梨醇、蔗糖、三聚磷酸钠、焦磷酸钠、六偏磷酸钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氯化钾:** 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; **考马斯亮蓝试剂盒:** 南京建成生物工程研究所。

主要仪器: ZC-10 数控超级恒温槽 (宁波新芝生物技术有限公司); UV/V-16/18 紫外/可见分

收稿日期: 2013-03-08 修回日期: 2013-06-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划课题 (2011AA100803); 上海市高校知识服务平台项目 (ZF1206); 上海市科学技术委员会工程中心建设 (11DZ2280300)

作者简介: 谭昭仪 (1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水产品加工。E-mail: tanzhaoyi1@163.com

通信作者: 汪之和, E-mail: zhwang@shou.edu.cn

光光度计(上海美谱达仪器有限公司);FJ-200 高速分离质构仪(上海标本模型厂);H2050R 台式高速冷冻离心机(湘仪离心机仪器有限公司);694 采肉机(德国 BAADER);KR-2 斩拌机(德国 LASKA);TA-XTPlus 质构仪(英国 Stable Micro System 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 鱼糜制备

鲜活鳙鱼→去鳞、内脏、头、尾→清洗→采肉→精滤→漂洗[$m(\text{水}):m(\text{鱼糜})=4:1$,漂洗4次,水温不高于 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$]→脱水→添加抗冻剂(A不添加任何抗冻剂、B1添加0.1%新型蛋白抗冻剂、B2添加0.3%新型蛋白抗冻剂、B3添加0.5%新型蛋白抗冻剂、C添加商业抗冻剂、D添加0.3%新型蛋白抗冻剂+商业抗冻剂)→密封分装。

1.2.2 鱼糜凝胶制备

取密封分装的鳙鱼鱼糜150 g,空擂5 min,添加质量分数2.5%的食盐盐擂15 min;盐擂后的鱼糜填充至直径为30 mm的塑料肠衣中。鱼肠先在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下凝胶化1 h,再在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热20 min,加热后立即置于冰水中冷却,并置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 静置过夜,待测。注意在鱼肠加热前应严格控制鱼糜的温度在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下^[4]。

1.2.3 持水性测定

持水性的测定参阅文献[5]。

1.2.4 破断强度测定

破断强度的测定参阅文献[4]。

1.2.5 折叠实验

参考《鱼糜制品加工技术》^[6],略改动。折叠变化采用5级评分,见表1。

表1 折叠实验评分标准
Tab.1 Standard for the evaluation of folding experiment

性状	评分
4折也无龟裂	5
2折无龟裂,4折有龟裂	4
2折无龟裂,4折分离	3
2折有龟裂	2
2折分离成2片	1

1.2.6 水溶性蛋白的测定^[7]

鱼糜2 g→20 mL的低盐磷酸缓冲液(0.05 mol/L KCl - 0.01 mol/L NaH_2PO_4 - 0.03 mol/L

Na_2HPO_4)于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 浸泡4 h→考马斯亮蓝试剂盒测其含量。

1.2.7 盐溶性蛋白测定^[7]

鱼糜2 g→20 mL高盐磷酸缓冲液(0.5 mol/L KCl - 0.01 mol/L NaH_2PO_4 - 0.03 mol/L Na_2HPO_4)于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 浸泡20 h→考马斯亮蓝试剂盒测其含量。高盐缓冲液中的蛋白质含量减去低盐磷酸缓冲液中的蛋白含量即为盐溶性蛋白。

1.2.8 数据统计分析

数据均采用Excel 2010作图,SAS v8.1软件分析。所有数据为4次以上平均值。

2 结果与讨论

2.1 持水力

失水率的大小反映鱼糜制品的持水性能,持水性能好的鱼糜制品,内含水分不易外渗,测得的压出水分较少^[8]。如图1所示,鳙鱼鱼糜在24周的冻藏周期内失水率都有所上升,说明蛋白质存在某种程度的变性;添加抗冻剂后鱼糜在24周的冻藏周期内失水率上升的速度有所下降,说明抗冻剂能使鳙鱼鱼糜的水分不易外渗。由图1可见,新型蛋白抗冻剂和商业抗冻剂都能使鱼糜失水率的上升速度降低,新型蛋白抗冻剂添加量为0.5%时,失水率上升速度较低;而添加新型与商业复合的抗冻剂的鱼糜失水率的上升速度最低,比无抗冻剂的冻藏24周的鳙鱼鱼糜失水率低26%,说明选择合理的抗冻剂可在一定程度上有效提高其持水力。抗冻剂减缓鳙鱼鱼糜持水性下降的原因主要在于其加入可使鳙鱼鱼糜形成致密、均匀的凝胶网络结构,从而可将水分有效地保留在凝胶中。

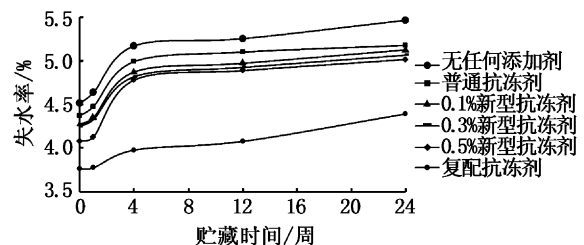


图1 抗冻剂对鳙鱼鱼糜冻藏期间持水力的影响
Fig.1 Waterholding capacity of bighead surimi with different cryoprotectants during frozen storage

2.2 凝胶特性

凝胶特性是反映鱼糜蛋白在冻藏过程中是否发生变性及变性程度的重要指标。在冰藏或

冻藏过程中,鱼糜蛋白的聚集变性会导致其凝胶强度下降^[9]。而弹性是硬度、伸缩性以及粘性的综合体现,主要取决于鱼糜的凝胶特性^[10]。

新型蛋白抗冻剂能显著抑制鳙鱼鱼糜在冻藏期间凝胶强度的下降,如图2所示,冻藏12周的鳙鱼鱼糜添加0.3%新型蛋白抗冻剂、商业抗冻剂、复配抗冻剂的凝胶强度比相应无任何抗冻剂的样品高了39%、27%、45%。而冻藏24周后仍分别提高29%、21%、42%。综上所述,新型抗冻剂和复合抗冻剂对鳙鱼鱼糜24周冻藏周期内的凝胶强度、破断强度和凹陷度均有维持较好效果的作用,可见抗冻剂与鱼糜蛋白相互作用可改善鱼糜凝胶的特性。

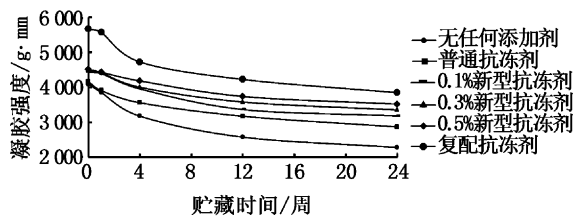


图2 抗冻剂对鳙鱼鱼糜冻藏期间凝胶强度的影响

Fig.2 Gel strength of bighead surimi with different cryoprotectants during frozen storage

2.3 折叠实验

鱼糜的凝胶特性也可由折叠实验表示,如图3所示。添加不同抗冻剂的鳙鱼鱼糜在冻藏期间都能保持较高的折叠实验评分。没有添加抗冻剂的鳙鱼鱼糜4周后四折龟裂,添加各种抗冻剂仅出现少量龟裂;无抗冻剂的鳙鱼鱼糜经过12周的贮藏周期,出现四折分离,而添加各种抗冻剂后则只有龟裂现象,说明抗冻剂能维持鱼糜在冻结过程中的凝胶特性和品质。综上所述,抗冻剂对防止鱼糜制品冻结后凝胶强度的下降起到了重要的作用。

2.4 水溶性蛋白

鱼类肌肉蛋白质按其溶解性可分为水溶性、盐溶性和不溶性蛋白^[11]。图4所示在24周的冻藏期间,添加各种不同抗冻剂后鱼糜水溶性蛋白的含量有显著差异,0.5%新型蛋白抗冻剂的添加在12周和24周比没有添加任何抗冻剂水溶性蛋白的含量多24%和29%,效果优于商业抗冻剂;复配抗冻剂抑制蛋白变性的程度最大,12周和24周水溶性蛋白的含量分别比无任何抗冻剂高34%和36%。从水溶性蛋白含量来看,抗冻剂

的添加可以大大抑制其在冻藏期间的冷冻变性,而新型蛋白抗冻剂的效果优于商业抗冻剂,这与持水力、凝胶特性及折叠实验结果基本相同。

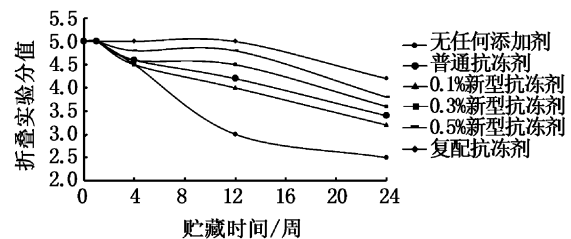


图3 抗冻剂对鳙鱼鱼糜冻藏期间折叠实验的影响

Fig.3 Folding experiment of bighead surimi with different cryoprotectants during frozen storage

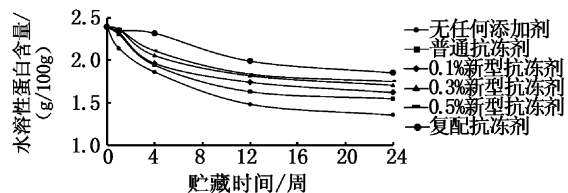


图4 抗冻剂对鳙鱼鱼糜冻藏期间

水溶性蛋白含量的影响

Fig.4 Water-soluble protein content of bighead surimi with different cryoprotectants during frozen storage

2.5 盐溶性蛋白

盐溶性蛋白含量是反应鱼肉或鱼糜蛋白变性的常用指标,在冻藏过程中由于氢键、疏水键、二硫键、盐键的形成往往会导致蛋白质盐溶性的下降,且其下降程度与鱼种有关^[12]。由图5可见,抗冻剂所起的作用与水溶性蛋白基本相似。复配抗冻剂抑制盐溶性蛋白变性的程度最大,12周和24周分别为未添加样品的1.2和1.5倍,优于单一商业抗冻剂。类似的结果在一些海水鱼糜中也存在。如SULTANBAWA和LI-CHAN^[13]的研究表明,-18℃冻藏4个月的蓝鳕鱼糜蛋白,盐溶性蛋白含量从60%下降到19%;SYCH等^[14]的研究中发现,-20℃冻藏2周和6周后的大西洋鳕鱼糜,盐溶性蛋白的含量分别下降了23%和47.5%。上述结果说明,无任何抗冻剂的鳙鱼鱼糜在冻藏过程中发生了严重的变性,且时间越长,变性越严重;而抗冻剂的添加则可在很大程度上抑制其冷冻变性,提高冻藏稳定性,从而保持其鱼糜制品的品质。从冻藏24周后的盐溶性蛋白含量及下降程度来看,3种抗冻剂的效

果相似。鳙鱼鱼糜盐溶性蛋白的变化趋势与其凝胶特性的变化趋势相似,说明抗冻剂对盐溶性蛋白的保护最终有利于维持这些蛋白质的凝胶特性。

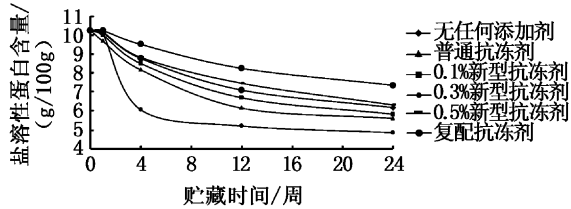


图5 抗冻剂对鳙鱼鱼糜冻藏期间盐溶性蛋白含量的影响

Fig. 5 Salt-soluble protein content of bighead surimi with different cryoprotectants during frozen storage

3 结论

鱼糜冻藏后,因蛋白质冷冻变性而导致其品质下降,可以在鱼糜冻藏前添加抗冻剂,抑制盐溶性蛋白在冻藏过程中的变性,保持鱼糜良好的凝胶特性。由上述结果可知,新型蛋白抗冻剂、普通抗冻剂和复配抗冻剂都能抑制鳙鱼鱼糜在冻藏期内的蛋白质冷冻变性,且新型抗冻剂的浓度越大,其作用越强,但0.3%和0.5%新型抗冻剂抑制的差别不是很明显,因此,在实际应用中添加0.3%的新型抗冻剂即可。

复配抗冻剂对在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻藏的鳙鱼鱼糜的蛋白冷冻变性具有很好的抑制作用,能很好的维持冻藏鳙鱼鱼糜蛋白的功能特性如盐溶性、持水力、折叠性能及凝胶能力,而且它们的抗冻效果与传统的商业抗冻剂相比具有明显的优势。说明抗冻剂的添加可能改变了鳙鱼鱼糜肌球蛋白的结构,使其变得更稳定,从而表现出更好的冻藏稳定性。

参考文献:

- [1] SHENOUDA, S Y K. Protein denaturation in frozen fish[J]. Food Research, 1980, 26(1):275-311.
- [2] 薛勇,薛长湖. 海藻糖对冻藏过程中鳙肌原纤维蛋白冷冻变性的影响[J]. 中国水产科学, 2006, 13(4):637-641.
- [3] 刘焱,娄爱华,丁玉珍,等. 茶多酚对淡水鱼糜脂类及蛋白质的影响[J]. 食品工业科技, 2009, 30(7):291-293.
- [4] 陈海华,薛长湖. 3种非肌肉蛋白对竹荚鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(13):31-35.
- [5] CHAIJAN M, PANPIPAT W, BENJAKUL S. Physicochemical properties and gel-forming ability of surimi from three species of mackerel caught in Southern Thailand [J]. Food Chemistry, 2010, 121(1):85-92.
- [6] 汪之和. 水产品加工与利用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:219-233.
- [7] 刘海梅,严菁,熊善柏,等. 淡水鱼肉蛋白质组成及其在鱼糜制品加工中的变化[J]. 食品科学, 2007, 28(2):40-44.
- [8] 张茜,夏文水. 壳聚糖对鳙鱼糜凝胶特性的影响[J]. 水产学报, 2010, 34(3):342-348.
- [9] 周爱梅,龚杰,邢彩云,等. 罗非鱼与鳙鱼鱼糜蛋白在冻藏中的生化及凝胶特性变化[J]. 华南农业大学学报, 2005, 26(3):103-107.
- [10] 胡飞华,陆海霞,陈青,等. 超高压处理对梅鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 水产学报, 2010, 34(3):329-335.
- [11] LIN S, CHEN L, CHEN H. The change of thermal gelation properties of horse mackerel mince led by protein denaturation occurring in frozen storage and consequential air floatation wash [J]. Food Research International, 2005, 38(1):19-27.
- [12] 周爱梅. 淡水鱼糜抗冻性能及凝胶特性改良的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2005.
- [13] 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(2):87-98.
- [14] SYCH J, LACROIX C, ADAMBOUNOU L T. Cryoprotective effects of lacticol, Palatinit and polydextrose on Cod surimi proteins during frozen storage [J]. Food Science, 1990, 55(2):256-360.

Study on cryoprotective effects of new cryoprotectants on bighead carp surimi during frozen storage

TAN Zhao-yi^{1,2}, DI Xiang-qian^{1,2}, BAI Yan-long^{1,2}, SHI Wen-zheng^{1,2}, WANG Zhi-he^{1,2}

(1. College of Food and Science Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic Product Processing and Preservation, Shanghai 201306, China)

Abstract: The cryoprotective effects of new protein cryoprotectant, conventional cryoprotectant and conventional with new cryoprotectant in bighead carp surimi's protein denaturation were studied during frozen storage using waterholding capacity, gel strength, folding experiment, water-soluble protein and salt-soluble protein as indicators. The results indicated that the new protein cryoprotectant and conventional cryoprotectant can slow down the rate of rise of surimi dehydration speed, the new protein cryoprotectant added 0.5% (w/w), the filtration rate increased speed was low; added compound cryoprotective surimi had the lowest of filtration. Added different cryoprotectant during frozen could keep higher folding test score. Added the new protein cryoprotectant and conventional cryoprotectant bighead surimi' gel strength, breaking strength and depressions maintained good effects. Added cryoprotectant from the water-soluble content could greatly inhibit freezing denaturation during frozen storage, better than conventional cryoprotectant. The results were substantially the same with water holding capacity, gelling properties and folding experiment. Trend of bighead carp surimi salt soluble protein and its gel characteristics similar trend are similar, which indicated that the protection of cryoprotectants on the salt-soluble proteins ultimately contributes to maintaining the gel properties of these proteins.

Key words: bighead carp surimi; cryoprotectants; cryoprotective effects; gel properties