

基于漂洗工艺的冷冻鱼糜冻藏过程中品质的变化规律

陈康^{1,2,3}, 张益奇^{1,2,3}, 朱凯^{1,2,3}, 戴志远^{1,2,3*}

(¹浙江工商大学海洋食品研究院 杭州 310012)

(²浙江省水产品加工技术研究联合重点实验室 杭州 310012)

(³海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心 辽宁大连 116034)

摘要 以西伯利亚鲟鱼肉为原料,通过漂洗制备冷冻鱼糜,研究冻藏期间蛋白质、脂肪和质构的变化规律。试验结果表明,冻藏过程中冷冻鱼糜肌原纤维蛋白发生氧化,空间结构发生变化,使内部疏水基团暴露,肌原纤维蛋白活性降低,而漂洗可延长肌原纤维蛋白的冷冻变性时间。冻藏过程中鲟鱼鱼糜的脂肪也不断氧化,而漂洗工艺可延缓脂肪酸的氧化。结合硫代巴比妥酸反应物值(TBARS)和气相分析结果,二十二碳六烯酸(DHA)和二十碳五烯酸(EPA)在冻藏中期开始迅速氧化。质构分析表明,漂洗工艺可抑制冻藏过程中冷冻鱼糜蛋白结构的劣化。

关键词 冷冻鱼糜; 漂洗; 蛋白氧化; 脂质氧化

文章编号 1009-7848(2022)08-0253-08 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2022.08.028

鲟鱼(*Acipenser sinensis*)是大型巡回性淡水鱼,我国现有9个品种,是现存最古老的原始硬骨鱼类。鲟鱼生长迅速,营养丰富^[1]。由鲟鱼鱼卵加工而成的鱼子酱具有重要的经济和科研价值。近几年我国鲟鱼养殖业迅速发展,已成为淡水养殖业的重要鱼种之一^[2]。然而,鲟鱼的主要经济价值在于其鱼卵,而鲟鱼肉作为鱼子酱的主要副产物未得到充分的开发利用,常制成鱼粉或宠物饲料,造成大量优质鱼肉蛋白和油脂的浪费,限制了鲟鱼产业的发展^[3]。

冷冻鱼糜是鱼体经采肉、漂洗、脱水、精滤等加工工序制得的浓缩肌原纤维蛋白,以其为原料生产的鱼丸、鱼饼、鱼肠、模拟蟹棒等各种鱼糜制品,具有高蛋白、低脂肪、无骨刺等优点,深受老年人和儿童的喜爱,市场占有量长期稳定增长^[4-5]。利用鲟鱼肉制作冷冻鱼糜可以进一步提升鲟鱼的经济价值,减少鱼肉资源的浪费。鲟鱼属于红肉鱼类,制成的冷冻鱼糜在储藏过程中易发生冷冻变性现象,需在制作过程中进行抑制^[6]。本文以西伯利亚鲟鱼肉为原料,研究经漂洗的冷冻鱼糜在冻藏过程中的品质变化,为鲟鱼肉冷冻鱼糜的冻藏

保质提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

西伯利亚鲟鱼,新昌县鲟鳇生物科技有限公司;37种脂肪酸甲酯标准品,美国Sigma-Aldrich公司;高纯氮气,杭州今工特种气体有限公司;其它化学试剂均为分析纯级,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

7890 B气相色谱仪,美国Agilent仪器公司;SpectraMax 190全波长酶标仪,美国Molecular Devices公司;T-18均质机,德国IKA仪器有限公司;Lynx 4000型高速冷冻离心机、Evolution 60s紫外分光光度计,美国Thermo Fisher Scientific公司;TMS-Pro质构仪,美国FTC仪器有限公司

1.3 方法

1.3.1 冷冻鱼糜的制备^[7] 取规格相近的新鲜鲟鱼【体长(69.25±5.78)cm,体质量(19.91±3.66)kg】去头、去尾去内脏后立即覆冰送至实验室进行采肉。新鲜鱼肉采集后,以4倍鱼质量的漂洗液进行不同方式的漂洗,每次漂洗时间30 min,漂洗过程中不停搅拌并保持漂洗液温度在10℃以下。漂洗后的鱼肉用20目尼龙滤网离心脱水,使最终样品的含水量为(78±1)%,成型后置于-18℃冻藏待测。S1:0.15% NaCl漂洗一次;S2:冰水漂洗

收稿日期: 2021-08-31

基金项目: “蓝色粮仓”国家重点研发计划项目
(2019YFD0902000)

作者简介: 陈康(1986—),男,硕士
通信作者: 戴志远 E-mail: dzy@zjgsu.edu.cn

一次,再用 0.15% NaCl 漂洗一次;S3:冰水漂洗 2 次,0.15% NaCl 漂洗一次。

1.3.2 肌原纤维蛋白提取^[8] 准确称取 2.0 g 冷冻鱼糜,加入 20 mL 去离子水均质并离心。取沉淀加入 20 mL 低盐缓冲液 (50 mmol/L KCl, 20 mmol/L Tris-马来酸,pH 7.0) 均质并离心。得到的沉淀加入 20 mL 高盐缓冲液 (0.6 mol/L KCl-20 mmol/L Tris-马来酸,pH 7.0) 均质后静置提取 1 h, 离心取上清液既得盐溶性蛋白。取 8 mL 盐溶性蛋白, 加入 32 mL 蒸馏水并离心, 取沉淀用 0.6 mol/L NaCl 溶液溶解, 再次离心取上清液, 得到的肌原纤维蛋白溶液采用 Bradford 法测定浓度, 用 0.6 mol/L NaCl 调整至 4.0 mg/mL, 用以进行蛋白质的性质测定。

整个提取过程需采用冰水浴保持 0~4 °C 的提取环境, 加入的去离子水及缓冲液需在 4 °C 冰箱预冷后使用。离心过程采用的离心温度为 4 °C, 离心速度为 10 000×g, 离心时间为 10 min。

1.3.3 Ca²⁺-ATPase 活性的测定^[8] 取 1 mL 蛋白溶液, 加至 9 mL 反应液中形成反应体系 (0.5 mol/L KCl, 5 mmol/L CaCl₂, 1 mmol/L 三磷酸腺苷 (ATP), 25 mmol/L Tris-马来酸,pH 7.0), 该体系于 30 °C 准确反应 10 min 后, 立即加入 5 mL 15% 的三氯乙酸终止反应, 混合液 10 000×g 离心 5 min, 测定上清液中的磷含量。以恒重后的磷酸二氢钾为标准品制作无机磷酸盐溶液的标准曲线, 用于无机磷的定量分析。取上清液 2 mL, 加入 3 mL 定磷剂 ($V_{\text{蒸馏水}}:V_{\text{20\%抗坏血酸}}:V_{\text{3mol/L硫酸}}:V_{\text{3\%硫酸钼酸}} = 3:1:1:1$), 30 °C 发色 30 min, 于波长 640 nm 处测定吸光度值 (A)。空白组用 0.6 mol/L KCl 替代。Ca²⁺-ATPase 活性用每毫克蛋白单位时间内产生的磷含量表示 [$\mu\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{mg})$]。

1.3.4 疏基含量的测定^[9] 取蛋白溶液 1.0 mL, 加入 9.0 mL 的尿素缓冲溶液 [8 mol/L 尿素, 1% 十二烷基硫酸钠 (SDS), 3 mmol/L 乙二胺四乙酸 (EDTA), pH 8.0], 混合均匀后加入 1.0 mL 0.1% 的 5, 5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸) (DTNB) 溶液, 震荡后在 40 °C 反应 25 min, 于波长 412 nm 处测吸光度, 用 0.6 mol/L KCl 溶液同时做空白。疏基含量以 10^{-5} mol/g 表示, 摩尔消光系数为 13 600 L/(mol·cm)。

1.3.5 鱼糜蛋白羰基含量测定^[8] 取 1.0 mL 蛋白稀释液, 加入 1.0 mL 浓度为 10 mmol/L 2,4-二硝基苯肼 (DNPH), 室温避光反应 60 min, 每隔 10 min 振荡 1 次。随后加入 1.0 mL 20% 三氯乙酸终止反应, 10 000×g 下离心 5 min, 弃去上清液。沉淀中加入 1.0 mL 乙酸乙酯-乙醇混合液 ($V:V=1:1$) 洗涤沉淀 3 次, 去除残留的 DNPH。在沉淀中加入 3.0 mL 盐酸胍溶液 (6 mol/L 盐酸胍、2 mol/L HCl), 37 °C 下保温 15 min, 待沉淀溶解, 10 000×g 离心 5 min, 收集上清液波长 370 nm 处测定吸光度值。羰基含量表示为 nmol/mg, 摩尔消光系数为 22 000 L/(mol·cm)。

1.3.6 表面疏水性测定^[10] 取 1.0 mL 蛋白溶液, 加入 200 μL 1 mg/mL 溴酚蓝, 震荡反应 30 min 后, 4 000×g 离心 5 min。稀释 10 倍后, 测定波长 595 nm 处的吸光度值, 以溴酚蓝的结合量作为表面疏水性值。

$$\text{溴酚蓝结合量} (\mu\text{g}) = (A_{\text{空白}} - A_{\text{样品}}) \times 200 / A_{\text{空白}}$$

1.3.7 硫代巴比妥酸反应值(TBARS)测定^[11] 取 2.0 g 样品研碎, 加入 20 mL 7.5% 三氯乙酸, 振荡 30 min, 10 000×g 20 °C 离心 10 min, 取上清液 5.0 mL, 加入 5.0 mL 0.02 mol/L 的硫代巴比妥酸 (TBA) 溶液, 于 90 °C 保温 30 min, 流水冷却至室温后 5 000×g 离心, 取上清液于波长 532 nm 处测定吸光度, 同时以 7.5 g/mL 三氯乙酸作空白, 以 1,1,3,3-四乙氧基丙烷为丙二醛标准品, 硫代巴比妥酸反应物 (TBARS) 值以单位样品中丙二醛的含量表示 (mg/kg)。

1.3.8 脂肪酸组成测定 参照 Bligh 等^[12]的方法。取 4.0 g 鱼肉完全绞碎, 加入 12 mL 氯仿-甲醇 ($V_{\text{氯仿}}:V_{\text{甲醇}} = 2:1$) 混合液均质 3 min, 再超声提取 20 min, 8 000×g 离心 15 min 后, 取下层氮吹得粗油脂。在提取油脂中加入 5.0 mL 0.5 mol/L KOH-甲醇溶液, 于 65 °C 水浴 20 min, 振摇至油滴消失并冷却。加入 0.6 mL 50% 三氟化硼-甲醇溶液, 于 65 °C 水浴 5 min, 超声提取 10 min 后加入 2.0 mL 正己烷, 振摇后用 2.0 mL 饱和 NaCl 淋洗, 1 000×g 离心取上层用无水硫酸钠脱水, 过滤待测。采用峰面积归一化法分析各脂肪酸组分的相对含量。每组样品重复测试 3 次。

气相色谱条件^[13]: HP-INNOWAX 毛细管色谱

柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}, 0.15\text{ }\mu\text{m}$)；升温程序：初温 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min ，后以 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 15 min ；进样口温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，分流比 $40:1$ ，进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ ，载气流速为 $0.65\text{ mL}/\text{min}$ 。

1.3.9 鱼糜制品质构特性^[14] 冷冻鱼糜 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 半解冻后，加入 2.5% NaCl 斩拌 3 min ，填充至折径 45 mm 的尼龙肠衣中，打扣制成 50 mm 长的鱼肠。鱼肠置于 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 凝胶化 60 min ，再于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熟化 30 min ，熟化后立即置于冰水中冷却 30 min ，将鱼糜切成 30 mm 厚的圆柱体用以进行质构测定。TPA 方法测定鱼糜制品的质构特性，采用 5 mm 球形探头，穿刺速度 1 mm/s ，形变量 50% 。凝胶强度($\text{g}\cdot\text{mm}$)以破断力(g)与凹陷深度(mm)的乘积表示。

1.4 数据处理

采用 Excel 2013 和 SPSS 22 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 冷冻鱼糜冻藏期内活性巯基、羰基、表面疏水键含量的变化

活性巯基、羰基、表面疏水键含量是蛋白质氧化的重要特征之一，直接反应蛋白质性质变化^[15]。不同漂洗次数冷冻鱼糜在冻藏期间的活性巯基、羰基、表面疏水键含量变化如表 1 所示。在 90 d 的冻藏期间，3 组冷冻鱼糜的活性巯基含量都显著下降，羰基和表面疏水键含量显著上升。由表 1 可知，增加漂洗次数可以抑制冷冻鱼糜在冻藏期间的活性巯基含量下降。冷冻鱼糜活性巯基下降

的主要原因是冻藏过程中肌原纤维蛋白发生结构变化，活性巯基氧化形成二硫键。相关研究表明^[16]，漂洗工艺可以洗脱鱼肉中含有的促蛋白变性的成分，如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。同时，漂洗工艺可以有效去除鱼肉中的色素、水溶性蛋白等，减少冷冻过程中肌原纤维蛋白的活性巯基团暴露，抑制活性巯基的氧化。

随着冻藏时间延长，冷冻鱼糜中羰基含量都快速上升，而漂洗工艺可以显著抑制这种变化。冻藏过程中，3 组冷冻鱼糜羰基含量都从储藏开始就呈线性上升趋势，其中 S1 组冷冻鱼糜羰基含量上升较快，S3 组上升最慢。相关研究表明^[17]，冷冻鱼糜中羰基含量的增加会引起肌原纤维蛋白的聚集与破裂，进而改变肌原纤维蛋白的构象，导致蛋白性质变化以及功能性丧失。羟自由基、氧化多肽碎片以及脂质氧化产物都会导致蛋白质氨基酸残基转化为羰基。

由表 1 可知，冷冻鱼糜在冻藏期间表面疏水键含量呈现不断上升趋势。 15 d 开始，3 组冷冻鱼糜表面疏水性呈现显著差异趋势。S1 组冷冻鱼糜在冻藏 15 d 后表面疏水性持续上升，而 S2 组和 S3 组增长趋势较平缓。研究表明^[18]，漂洗工艺可以减缓冷冻鱼糜肌原纤维蛋白在冻藏过程中的氧化变性，这可能是由于漂洗过程既可以减少鱼肉中易氧化的不饱和脂肪酸含量，又可以减少水溶性蛋白酶含量，防止肌原纤维蛋白的结构破坏。

表 1 漂洗次数对冷冻鱼糜冻藏期内活性巯基、羰基、表面疏水键含量的影响

Table 1 Effect of rinsing times on the contents of active sulphydryl, carbonyl group and surface hydrophobicity of surimi during frozen storage

指标	储藏时间/d	S1	S2	S3
活性巯基含量/ $\text{mL}\cdot 10^{-5}\text{g}^{-1}$	0	$6.94 \pm 0.54^{\text{a}}$	$6.63 \pm 0.53^{\text{a}}$	$6.94 \pm 0.43^{\text{a}}$
	7	$6.74 \pm 0.34^{\text{a}}$	$5.71 \pm 0.78^{\text{ab}}$	$6.03 \pm 0.68^{\text{ab}}$
	15	$5.18 \pm 0.39^{\text{b}}$	$4.93 \pm 0.42^{\text{b}}$	$5.58 \pm 0.32^{\text{b}}$
	30	$4.20 \pm 0.26^{\text{c}}$	$4.82 \pm 0.73^{\text{b}}$	$4.52 \pm 0.40^{\text{c}}$
	60	$3.28 \pm 0.30^{\text{d}}$	$3.27 \pm 0.43^{\text{c}}$	$4.07 \pm 0.50^{\text{c}}$
	90	$2.98 \pm 0.40^{\text{d}}$	$3.24 \pm 0.23^{\text{c}}$	$3.99 \pm 0.30^{\text{c}}$
羰基含量/ $\text{nmol}\cdot\text{mg}^{-1}$	0	$4.54 \pm 1.35^{\text{a}}$	$3.39 \pm 1.16^{\text{a}}$	$4.22 \pm 1.08^{\text{a}}$
	7	$7.78 \pm 0.89^{\text{b}}$	$6.75 \pm 1.63^{\text{ab}}$	$5.94 \pm 0.55^{\text{ab}}$
	15	$13.45 \pm 1.16^{\text{c}}$	$10.93 \pm 1.81^{\text{bc}}$	$8.94 \pm 0.55^{\text{c}}$
	30	$16.38 \pm 0.80^{\text{d}}$	$16.76 \pm 1.64^{\text{c}}$	$11.33 \pm 3.08^{\text{c}}$
	60	$30.37 \pm 1.79^{\text{e}}$	$27.53 \pm 2.01^{\text{d}}$	$22.42 \pm 1.95^{\text{d}}$
	90	$45.56 \pm 2.79^{\text{f}}$	$33.04 \pm 1.01^{\text{e}}$	$29.15 \pm 2.55^{\text{e}}$

(续表 1)

指标	储藏时间/d	S1	S2	S3
表面疏水键/ μg	0	3.74 \pm 1.03 ^a	3.35 \pm 1.54 ^a	2.80 \pm 2.01 ^a
	7	7.47 \pm 1.23 ^a	6.69 \pm 1.74 ^{ab}	5.61 \pm 2.11 ^{ab}
	15	11.59 \pm 1.28 ^b	8.94 \pm 0.55 ^b	11.08 \pm 0.84 ^b
	30	18.24 \pm 1.63 ^c	11.33 \pm 3.08 ^b	13.90 \pm 1.00 ^c
	60	25.24 \pm 3.40 ^d	22.42 \pm 1.95 ^c	18.17 \pm 2.69 ^c
	90	28.04 \pm 1.40 ^d	29.15 \pm 2.91 ^c	21.80 \pm 3.61 ^c

注:字母不同表示同一列之间差异显著($P<0.05$)。

2.2 冷冻鱼糜冻藏期间 Ca^{2+} -ATPase 活性变化

Ca^{2+} -ATPase 活性可以直接反应冻藏过程中肌原纤维蛋白活性的变化,同冷冻鱼糜的凝胶强度呈正相关,也是体现冷冻鱼糜质量特性的重要指标之一^[19]。由图 1 可知,随着冻藏时间的增加,肌原纤维蛋白 Ca^{2+} -ATPase 活性下降,最终趋于平缓。冻藏初始阶段,冷冻鱼糜 Ca^{2+} -ATPase 活性随着漂洗次数的增加而下降,这可能是由于漂洗后需要进行脱水处理,脱水过程中冰水同鱼肉分离,鱼肉温度随之上升,而肌原纤维蛋白在温度升高时容易相互聚集形成大分子蛋白质,从而导致肌原纤维蛋白的活性下降。随着冻藏时间的增加,S1 组和 S2 组冷冻鱼糜 Ca^{2+} -ATPase 活性下降,于 60 d 时基本失去活性,而 S3 组冷冻鱼糜在第 60 天时还保持有一定的活性,这表明漂洗工艺可以有

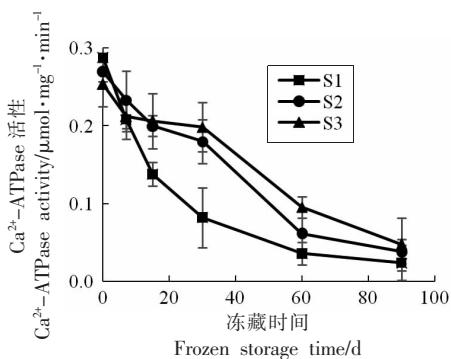


图 1 漂洗次数对冻藏期间冷冻鱼糜 Ca^{2+} -ATPase 活性的影响

Fig.1 Effect of rinsing times on Ca^{2+} -ATPase activity of surimi during frozen storage

2.4 冷冻鱼糜冻藏期间脂质氧化状态

由图 3 可知,冷冻鱼糜在冻藏期间 TBARS 值不断上升,冻藏起始阶段,冷冻鱼糜 TBARS 值增加较为缓慢,从 30 d 开始快速上升,S1 冷冻鱼糜

效保持冷冻鱼糜在冻藏过程中的肌原纤维蛋白活性。

2.3 冷冻鱼糜冻藏期间盐溶性蛋白含量的变化

由图 2 可知,冷冻鱼糜的盐溶性蛋白含量随着冻藏时间的增加而下降,表明冻藏过程会引起肌原纤维蛋白变性。漂洗工艺可以去除鱼肉中的水溶性蛋白、色素及其它杂质,相对提高盐溶性蛋白含量。随着冻藏时间增加,S3 组冷冻鱼糜的盐溶性蛋白含量下降趋势显著高于 S2 组冷冻鱼糜,分别为 36.85% 和 33.98%。这可能是由于 S3 组冷冻鱼糜盐溶性蛋白含量提高,增加了其氧化变性的程度,并且冷冻过程形成的冰晶更容易对盐溶性蛋白结构造成破坏。由此可知,过度的漂洗工艺反而会引起肌原纤维蛋白在冻藏过程中的损耗。

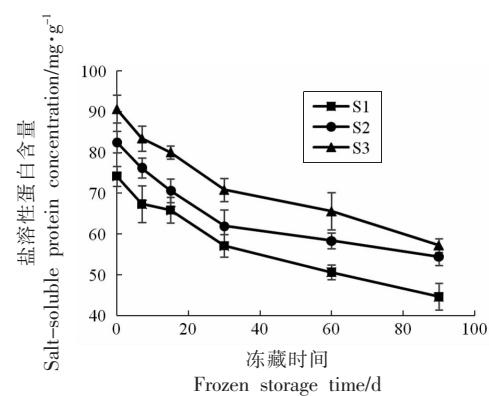


图 2 漂洗次数对冻藏期间冷冻鱼糜盐溶性蛋白的影响

Fig.2 Effect of rinsing times on salt-soluble proteins of surimi frozen storage

TBARS 值最高,S3 组最低。丙二醛是多不饱和脂肪在氧化过程中的产物,因此 TBARS 值可以反映冷冻鱼糜在冻藏期间脂肪的氧化情况。由图 3 可知,随着漂洗次数的增加,冷冻鱼糜在冻藏期间的

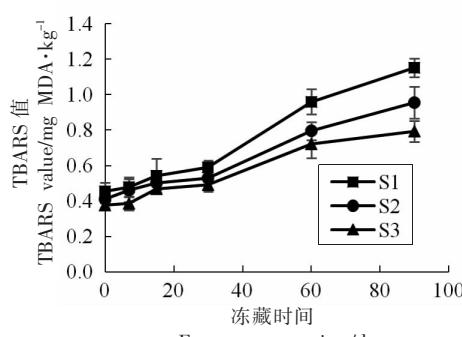


图 3 漂洗次数对冷冻鱼糜冻藏期间 TBARS 值的影响
Fig.3 Effect of rinsing times on TBARS value of surimi during frozen storage

脂质氧化呈减缓趋势。鱼肉组织脂肪含量高,富含不饱和脂肪酸,在冻藏过程中易发生氧化作用,漂洗工艺可以显著降低冷冻鱼糜中的脂肪含量,避免了冷冻鱼糜在冻藏过程中脂质的快速氧化。

2.5 冷冻鱼糜冻藏期间脂肪组成的变化

图 4 为不同漂洗次数冷冻鱼糜在冻藏期间二十二碳六烯酸(DHA)和二十碳五烯酸(EPA)相对

含量的变化趋势,由于 DHA 和 EPA 不饱和程度相似,因此变化趋势基本相同。由图 4 可知,3 组冷冻鱼糜 DHA 和 EPA 的相对含量在冻藏期间都经历了先上升后下降的过程,结合 TBARS 值可以推测这可能是由于冷冻鱼糜在冻藏初期不带有 DHA 和 EPA 的甘油酯先开始氧化,导致 EPA 和 DHA 相对含量增加,EPA 和 DHA 于 15 d 开始迅速氧化。由图 4a 可知,尽管 S3 组冷冻鱼糜初始 DHA 相对含量较高,然而在储藏过程中氧化速率高于其它两组,自 60 d 开始 DHA 相对含量已低于其它两组冷冻鱼糜。由图 4b 可知,S3 组冷冻鱼糜的 EPA 相对含量一直保持较高的水平,然而随着冻藏时间的增加,3 组冷冻鱼糜的 EPA 相对含量差异减少。由此可知,尽管不饱和脂肪酸在低温条件下氧化速率降低,但在长时间的冷冻条件下,氧化程度也能积累到较高水平。因此,冷冻鱼糜在冻藏过程中也应关注脂肪酸的氧化损失,尤其是在制作少漂洗冷冻鱼糜过程中。

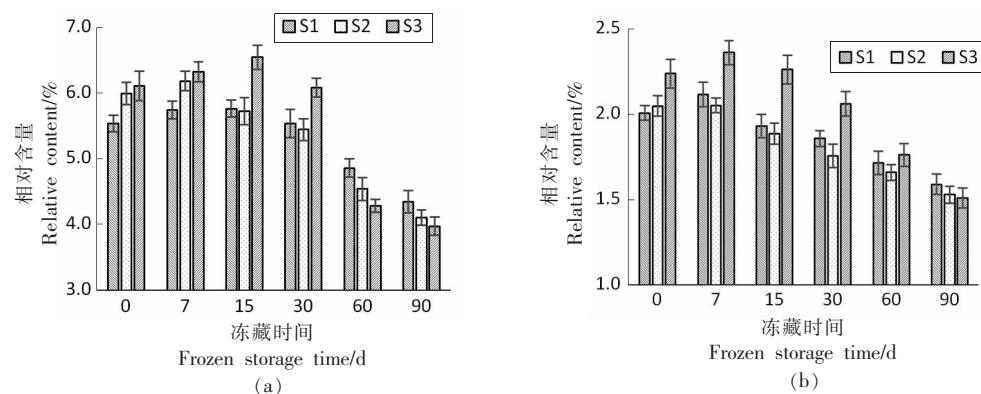


图 4 漂洗次数对冻藏期间冷冻鱼糜 DHA(a)和 EPA(b)相对含量的影响
Fig.4 Effects of rinsing times on the relative contents of DHA (a) and EPA (b) in surimi during frozen storage

2.6 冷冻鱼糜冻藏期间质构特性变化

由图 5 可以看出,初始的破断力、凹陷深度和凝胶强度都随着漂洗次数的增加而升高,在冻藏过程中随时间延长而下降,逐步失去凝胶形成能力。S1 组冷冻鱼糜在冻藏期间凝胶强度最低,并且在 30 d 时基本失去了凝胶形成能力。S3 组冷冻鱼糜虽在冻藏期间凝胶强度保持最好,但也于 60 d 基本失去凝胶能力。相关研究表明^[20],冷冻鱼糜在冻藏过程中肌原纤维蛋白会发生降解,而肌原

纤维蛋白是鱼糜凝胶形成的决定性因素。魏跃胜等^[21]指出,淡水鱼发生冷冻变性的程度远远高于海水鱼。本研究所使用的鲤鱼肉为淡水鱼肉,在冷冻条件下更易发生冷冻变性,因此更需要添加抗冻成分延长其储藏期。

3 结论

冻藏过程中冷冻鱼糜的活性巯基和 Ca^{2+} -ATPase 快速下降、羰基和表面疏水性快速上升,表明

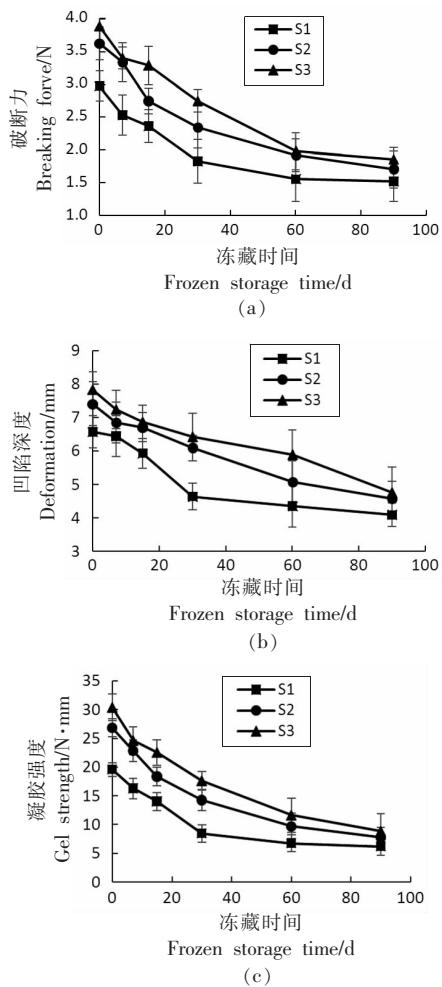


图5 漂洗次数对冻藏期间冷冻鱼糜破断力(a)、凹陷深度(b)和凝胶强度(c)的影响

Fig.5 The influence of rinsing times on the breaking force (a), deformation (b) and gel strength (c) of surimi during frozen storage

冻藏过程中冷冻鱼糜蛋白质发生氧化、空间结构发生变化导致内部疏水基团暴露，蛋白质活性降低，而漂洗工艺可以有效延长蛋白质的冷冻变性时间。冻藏过程中鲟鱼鱼糜的脂肪也在不断氧化，TBARS 值自冻藏初始即快速上升，而漂洗工艺可以延缓脂肪酸的氧化。结合 TBARS 值和气相分析结果，发现冻藏初期 DHA 和 EPA 氧化程度相对较低，冻藏中期开始迅速氧化。质构分析进一步证明，漂洗工艺可以抑制冻藏过程中冷冻鱼糜的蛋白结构劣化，因此在研究减少鱼糜漂洗工艺时需关注其冷冻变性过程。

参考文献

- [1] 石琼, 范明君, 张勇. 中国经济鱼类志[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2013: 3–7.
SHI Q, FAN M J, ZHANG Y. Economic fishes of China [M]. Wuhan: Publishing House of Huazhong University of Science and Technology, 2013: 3–7.
- [2] 王保友, 王斌, 陈玮, 等. 我国鲟鱼养殖产业现状及发展趋势[J]. 水产研究, 2020, 7(2):107–114.
WANG B Y, WANG B, CHEN W, et al. Current situation and developmental trend of sturgeon culture industry in China[J]. Open Journal of Fisheries Research, 2020, 7(2): 107–114.
- [3] 陈细华, 李创举, 杨长庚, 等. 中国鲟鱼产业技术研发现状与展望[J]. 淡水渔业, 2017, 47(6): 108–112.
CHEN X H, LI C J, YANG C G, et al. Status and prospects of techniques in the sturgeon aquaculture industry in China[J]. Freshwater Fisheries, 2017, 47(6): 108–112.
- [4] 黄潇. 冷冻鱼糜质量安全的灰色聚类评估[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(4): 204–208.
HUANG X. Gray clustering evaluation of frozen surimi quality safety[J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(4): 204–208.
- [5] 陆烨, 王锡昌, 刘源. 冷冻鱼糜及其制品品质评价方法的研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(11): 285–288.
LU Y, WANG X C, LIU Y. Research progress on evaluation methods for quality of frozen surimi and surimi-based products[J]. Food Science, 2010, 31(11): 285–288.
- [6] 周爱梅, 曾庆孝, 刘欣, 等. 冷冻鱼糜蛋白在冻藏中的物理化学变化及其影响因素[J]. 食品科学, 2003, 24(3): 153–157.
ZHOU A M, ZENG Q X, LIU X, et al. Physico-chemical changes of fish muscle protein during frozen storage and its affecting factors[J]. Food Science, 2003, 24(3): 153–157.
- [7] 王海波, 潘圣康, 吴淑娟. Chitooligosaccharides suppress the freeze-denaturation of actomyosin in *Aristichthys nobilis* surimi protein[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 63: 104–106.

- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] DI GIORGIO L, SALGADO P R, MAURI A N. Encapsulation of fish oil in soybean protein particles by emulsification and spray drying[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87: 891–901.
- [12] BLIGH E G, DYER W J. A rapid method of total lipid extraction and purification[J]. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, 1959, 37(8): 911–917.
- [13] 宋恭帅, 张蒙娜, 马永钧, 等. 大目金枪鱼加工副产物中鱼油提取制备及 EPA 分离纯化[J]. 核农学报, 2019, 33(6): 1122–1130.
- SONG G S, ZHANG M N, MA Y J, et al. Extraction of fish oil from the byproducts of Bigeye Tuna and purification of EPA ethyl ester by combined techniques[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2019, 33(6): 1122–1130.
- [14] 徐祖东, 陈康, 涂丹, 等. 黍麦对鲷鱼鱼糜凝胶性能及挥发性风味的影响[J]. 中国食品学报, 2020, 20(2): 212–220.
- XU Z D, CHEN K, TU D, et al. Effect of *Chenopodium quinoa* on properties and volatile components of surimi gels from *Pagrosomus*[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(2): 212–220.
- [15] GAO W, HOU R, ZENG X A. Synergistic effects of ultrasound and soluble soybean polysaccharide on frozen surimi from grass carp [J]. Journal of Food Engineering, 2019, 240(3): 1–8.
- [16] PRIYADARSHINI B, XAVIER K M, NAYAK B B, et al. Instrumental quality attributes of single washed surimi gels of tilapia: Effect of different washing media[J]. LWT, 2017, 86(3): 385–392.
- [17] 胡耀辉, 郑微微, 李琢伟, 等. 海藻糖对防止鲤鱼鱼糜蛋白质冷冻变性的研究[J]. 食品科学, 2011, 32(9): 126–129.
- HU Y H, ZHENG W W, LI Z W, et al. Role of trehalose in preventing the denaturation of proteins in frozen carp surimi[J]. Food Science, 2011, 32(9): 126–129.
- [18] SOMJID P, PANPIPAT W, CHAIJAN M. Carbonated water as a novel washing medium for mackerel (*Auxis thazard*) surimi production[J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 54(12): 3979–3988.
- [19] 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: 1–9.
- [20] CHEN X, WY 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, 2022, 371: 131054.
- [21] 魏跃胜, 张晖, 戴涛, 等. 水分与鱼丸制品构特性相关性研究[J]. 食品科技, 2019, 44(7): 173–178.
- WEI Y S, ZHANG H, DAI T, et al. The correlation between water content and texture characteristics of fish ball[J]. Food Science and Technology, 2019, 44(7): 173–178.

Quality Change of Frozen Surimi during Storage Based on Rinsing Process

Chen Kang^{1,2,3}, Zhang Yiqi^{1,2,3}, Zhu Kai^{1,2,3}, Dai Zhiyuan^{1,2,3*}

(¹Institute of Sea Food, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012

²The Joint Key Laboratory of Aquatic Products Processing of Zhejiang Province, Hangzhou 310012

³Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Dalian 116034, Liaoning)

Abstract In this paper, the protein, fats and texture changes of frozen surimi were studied by Siberian sturgeon meat at different rinsing times. It is found that the myofibrillary protein of frozen surimi was oxidized and its interior spatial structure changed during freezing storage, which resulted in the exposure of inner hydrophobic groups and the activity decreased. Rinsing could effectively restrain the freezing denaturation of the myofibrillary protein. The fats of sturgeon surimi were also oxidized during frozen storage, and the rinsing process could delay the oxidation of fatty acids. Combined with the results of thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) and GC analysis, it was found that docosahexaenoic acid (DHA) and eicosapentaenoic acid (EPA) begin to oxidize rapidly in the middle period of frozen storage. The texture analysis further proved that the rinsing process could inhibit the deterioration of protein structure of frozen surimi during frozen storage.

Keywords surimi; rinse; protein oxidation; lipid oxidation