

解冻方式及漂洗方法对冷冻竹荚鱼鱼糜品质的影响

邵 懿, 薛 勇, 薛长湖, 陈士国

(中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东青岛, 266003)

摘 要 探讨了解冻方式及 CaCl_2 溶液漂洗对冷冻竹荚鱼鱼糜加工品质的影响。实验中采用流水解冻、 4°C 空气解冻及微波解冻 3 种解冻方式, 对解冻后竹荚鱼鱼肉盐溶蛋白含量、ATPase 酶活以及其鱼糜凝胶的变化做了比较; 同时以凝胶强度、持水性及微观结构为鱼糜品质的检测指标, 考察了不同浓度 CaCl_2 溶液漂洗对冷冻竹荚鱼鱼糜凝胶特性的影响。结果表明: 4°C 空气解冻得到的鱼糜品质最好, 流水解冻次之, 但 4°C 空气解冻时间较长。 CaCl_2 溶液漂洗对冷冻竹荚鱼鱼糜的凝胶强度有较大影响, 低质量分数的 CaCl_2 ($<0.6\%$) 漂洗可以增强冷冻竹荚鱼鱼糜凝胶强度, 0.6% CaCl_2 溶液漂洗时, 凝胶强度最大, 随后凝胶强度随 CaCl_2 质量分数增大而减小。

关键词 冷冻竹荚鱼, 鱼糜, 解冻, Ca^{2+} , 漂洗

竹荚鱼 (*Trachurus trachurus*) 属中上层暖温性鱼类, 它生长快, 生产力高, 近 10 年来, 全世界竹荚鱼的年渔获量基本上都超过 500 万 t, 外海资源十分丰富^[1]。目前, 国外对竹荚鱼主要用于生产高级鱼粉、食用加工品等, 其中约 55% 是用来加工鱼粉和鱼油, 剩下的大部分为冰鲜鱼, 少部分做鱼片^[2], 而我国的加工利用较少。如能将冷冻竹荚鱼加工成高品质的鱼糜, 则可以大大增加其附加值。

解冻是影响冻品最终品质的重要因素之一。Siriorn^[3] 研究指出, 冻藏的尖吻鲈鱼肉采用流动自来水 ($25\sim 26^\circ\text{C}$) 解冻比室温解冻 ($28\sim 30^\circ\text{C}$) 蛋白质变性小。而鱼糜凝胶形成主要靠肌动球蛋白的相互交联形成, 所以选择适当的解冻方式来保持鱼肉蛋白的活性是冷冻竹荚鱼加工鱼糜的前提。本试验选择了 3 种解冻方式, 研究了解冻方式对竹荚鱼鱼糜品质的影响。

通常情况下, 由于内源酶作用、蛋白变性等因素的影响, 冷冻过的红身鱼肉凝胶能力会有所下降^[4], 所以开发优良品质的冷冻竹荚鱼鱼糜必然要在加工过程中采用加强凝胶能力的工艺。钙盐常被添加到鱼糜凝胶中以改善鱼糜凝胶特性, 如 Yamamoto 等人^[5] 利用 NaHCO_3 、柠檬酸钠、乳酸钙的混合物作为凝胶增强剂; 楼明^[6] 证明添加 Ca^{2+} 对用白鲢鱼糜凝胶强度有增强作用。但在鱼糜中添加钙盐可能存在溶解不均匀, 难以与鱼肉蛋白充分作用等问题, 而通过 CaCl_2 水溶液漂洗可提高冷冻竹荚鱼鱼糜凝胶能力。文中讨论了 CaCl_2 溶液漂洗对冷冻竹荚鱼鱼糜

不同温度下凝胶强度的影响, 以及 CaCl_2 溶液漂洗的最佳浓度, 以期为高品质冷冻竹荚鱼鱼糜的开发提高理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料

采用从汕头市展正冷冻有限公司采购的冷冻竹荚鱼为原料。

1.2 鱼糜凝胶的制备

1.2.1 工艺流程

冷冻竹荚鱼 → 解冻 → 三去 (去头、皮骨、内脏) → 采肉 → 碱漂洗 → 清水漂洗 → 钙漂洗 → 精滤 → 离心脱水 → 空擂 → 盐擂 → 灌肠 → 加热成型 → 冷却, 4°C 放置 12 h, 测定。

1.2.2 工艺条件

1.2.2.1 解冻方式

A 组: 流水 ($10\sim 12^\circ\text{C}$) $10\sim 15$ min 解冻。

B 组: 4°C 冰箱放置 3 h 解冻。

C 组: 微波炉 (700W) 放置 6 min 解冻。

1.2.2.2 CaCl_2 漂洗对竹荚鱼鱼糜热凝胶特性的影响

选取质量分数 0.3% CaCl_2 溶液漂洗鱼糜, 按工艺流程加工, 最后对样品进行 3 种不同的热处理: (1) 30°C 水浴中 20 min; (2) 90°C 水浴中 20 min; (3) 先在 30°C 水浴中加热 30 min, 再于 90°C 水浴中加热 20 min。同时做对照组。

1.2.2.3 CaCl_2 漂洗质量分数的确定

在漂洗过程分别采用质量分数 0% 、 0.3% 、 0.6% 、 0.8% 、 1% 的 CaCl_2 漂洗鱼肉, 漂洗 10 min, 脱水后采用最佳加热方式加热。其他步骤按工艺流程。

第一作者: 硕士研究生 (薛长湖博士为通讯作者)。

收稿日期: 2007-09-26, 改回日期: 2007-11-14

1.3 测定方法

1.3.1 基本成分的测定^[7]

粗蛋白:凯氏定氮法;粗脂肪:三氯甲烷-甲醇法;水分:105℃直接干燥法;灰分:550℃灼烧法。

1.3.2 鲜度指标的测定

VBN:康微氏皿法;K值:HPLC测定^[8];pH:pH计测定。

1.3.3 盐溶蛋白的测定^[7]

取一定质量鱼肉样品,其中添加10倍质量的20 mmol/L Tris-maleate缓冲液(pH 7.0,内含0.05 mol/L KCl),充分匀浆,然后在9 000 r/min下低温离心10 min,以洗去鱼糜样品中残留水溶性蛋白质。弃去上清液,在沉淀中加入10倍质量的20 mmol/L Tris-maleate缓冲液(pH 7.0,内含0.6 mol/L KCl),充分匀浆后在4℃下提取盐溶性蛋白质1 h,然后在9 000 r/min下低温离心10 min,上清液即为实验用肌原纤维蛋白溶液。采用双缩脲法测定。

1.3.4 ATPase酶活的测定

Ca²⁺-ATPase活性测定参考万建荣^[8]方法,同肌原纤维蛋白溶解度测量同时进行。每组实验取3个平行,结果取平均值。

1.3.5 凝胶强度测定

将鱼糜凝胶样品在4℃静置24 h后,将样品切成3 cm长的小段,用TX-PRO型质构仪直接测定破断强度和凹陷深度。探头为直径5 mm的柱形探头,试验台上升速度为60 mm/min。每个样品至少重复3次,取平均值。

凝胶强度(g×cm) = 破断强度(g)×凹陷深度(cm)

1.3.6 鱼糜凝胶的保水性试验

将试验凝胶样品切成0.5 cm厚片,称其质量 m_1 ,在样品上面放置2片whatman filter No.1滤纸,下面1片滤纸,用5 kg标准重物压2 min,然后称量 m_2 。

$$\text{持水率}/\% = (m_1 - m_2)/m_1 \times 100$$

1.3.7 鱼糜凝胶的电镜观察

参考Benjakul^[9]方法,将凝胶样品切为厚1 mm、宽和长都为5 mm左右的小块,用24%戊二醛固定液固定24 h,然后分别在体积分数50%、60%、70%、80%、100%的梯度乙醇中脱水10 min,最后用醋酸正戊酯浸泡15 min,重复2次。脱水后折断凝胶样品,取样品自然断面为观察面,用CO₂临界点干燥仪进行干燥,喷金后用KYKY-2800B型扫描电镜仪观察凝胶微结构。

2 结果与分析

2.1 原料性质分析

实验采用3~4月份捕捞的冷冻竹荚鱼,表1显示了原料鱼的基本成分含量和鲜度。由表1看出,粗蛋白含量19.87%,蛋白含量能满足鱼糜加工要求;其脂肪含量较高(2.74%),竹荚鱼鱼糜加工中应考虑脱脂。原料鱼K值为11.52%,而K值低于20%的鱼属于高新鲜度的鱼^[10],说明本原料鱼鲜度较好。原料的pH值为6.23,说明原料处于pH下降阶段,是较为新鲜的,但由于鱼糜最佳凝胶pH值在6.5~7.5之间,所以应采用碱漂洗提高原料的pH值,而且碱漂洗可部分脱脂。TVBN值为131.7 μg/g,低于200 μg/g,进一步证明了原料的新鲜程度。

表1 冷冻竹荚鱼基本组成及鲜度指标

水分/%	粗蛋白/%	脂肪/%	灰分/%	pH	K值/%	TVBN/μg·g ⁻¹
78.19	19.87	2.74	1.27	6.23	11.52	131.7

2.2 解冻方式的比较

实验考察了冰箱解冻、流水解冻、微波解冻3种解冻方式对于鱼糜凝胶特性的影响。从图1的结果可知,微波解冻效果最差,解冻后制备的鱼糜制品的破断力、凹陷度及凝胶强度都是最低;而4℃冰箱解冻和流水解冻后制备的鱼糜制品凝胶形成能力都较好,其中4℃冰箱解冻略高。这可能与这2种解冻方式时鱼肉蛋白变性程度较小有关。

为进一步说明不同解冻方式对鱼肉蛋白造成的影响,实验考察了3种方式解冻后鱼肉盐溶蛋白含量

及ATPase酶活的变化(见表2)。从表2中结果可知,流水解冻与4℃冰箱解冻对鱼肉中盐溶蛋白影响都较小,而微波解冻后鱼糜样品盐溶性蛋白质含量低,说明微波解冻过程中有些蛋白由于热变性发生了改变,成为盐不溶蛋白。微波解冻中盐溶性蛋白质的损失,可能就是微波解冻原料生产的鱼糜凝胶形成能力较差的原因。ATPase酶活的变化进一步证明了流水解冻方式与4℃冰箱解冻是对蛋白破坏较小的解冻方式。综上所述,尽管微波解冻速度快且解冻过程不存在被微生物感染的可能,但由于微波解冻加热

时微波场分布不均匀,对部分蛋白产生破坏作用,而难以得到好的鱼糜制品。流水解冻和4℃解冻得到

的鱼糜品质较好,但4℃解冻需时较长。

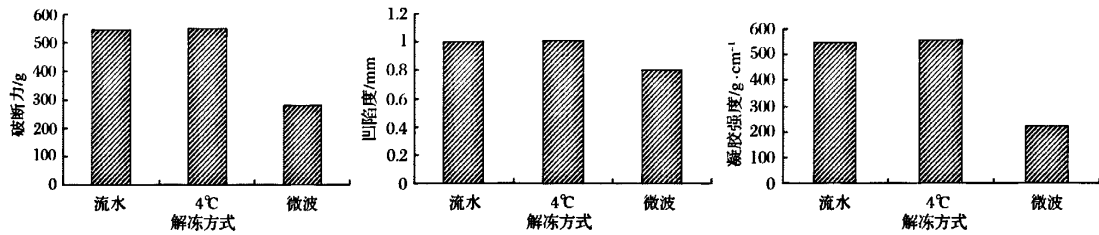


图1 解冻方式对冷冻竹荚鱼鱼糜凝胶能力的影响

表2 解冻方式对冷冻竹荚鱼盐溶蛋白含量及其

ATPase 酶活的影响

	流水 解冻	4℃ 解冻	微波 解冻
盐溶蛋白含量/mg · mL ⁻¹	10.47	10.26	9.87
ATPase 酶活/μmol · (min · mg) ⁻¹	0.054	0.058	0.048

2.3 CaCl₂ 漂洗对竹荚鱼鱼糜凝胶特性的影响

由于加热条件对竹荚鱼鱼糜凝胶强度有较大影

响,如汪之和等人^[11]考察了僵硬期的竹荚鱼的热凝胶特性,指出竹荚鱼在低温40℃下有凝胶化现象而60~70℃时会有明显的劣化现象产生。所以本试验选取30℃ 20 min、90℃ 20 min及30/90℃ 2段加热这3种加热方式来考察冷冻竹荚鱼鱼糜的最佳加热方式及钙漂洗对其影响。

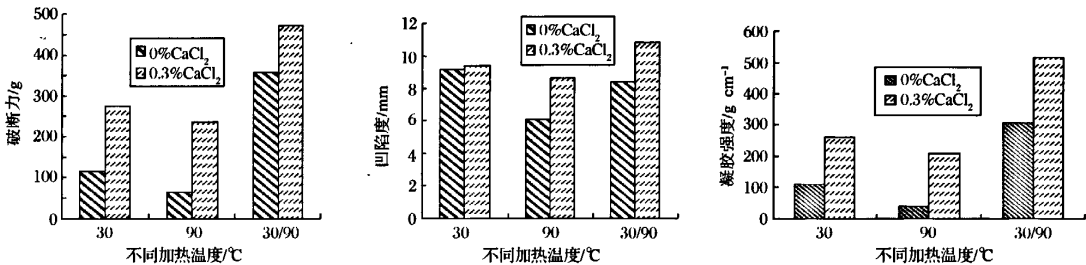


图2 CaCl₂ 漂洗对冷冻竹荚鱼鱼糜加热特性的影响

从实验结果(见图2)看,在竹荚鱼鱼糜加工过程中采用钙漂洗对冷冻竹荚鱼的鱼糜凝胶的破断力、凹陷度及凝胶强度都有提高作用,作用最明显为鱼糜破断力,提高程度可达50%。通过比较3种不同的加热方式,可知钙漂洗对鱼糜凝胶强度都有明显的提高作用。何松等人^[12]的研究结果表明,CaCl₂(60 mmol/kg)在40℃下可明显提高太平洋无须鲷鱼鱼糜凝胶强度,而在90℃和60℃下效果均不明显。Ca²⁺对冷冻竹荚鱼的鱼糜凝胶强度的改善要高于鲷鱼,这可能与鱼体内内源酶的含量和活力有关。刘海梅^[13]的研究显示,Ca²⁺对鱼糜凝胶的加强作用主要是由于其对内源性转谷氨酰胺酶的激活作用及Ca²⁺与蛋白的架桥作用,在蛋白凝胶过程中由钙离子激活鱼肉中转谷氨酰胺酶(TGase),然后催化谷氨酸残基中的γ-羧基酰胺基团与其他氨基酸残基发生交联作用,通过共价键形成更牢固的网状结构。所以鱼糜加

工过程中,采用钙漂洗是提高冷冻竹荚鱼鱼糜凝胶强度的有效途径。

图2的结果也说明,不同的加热条件对鱼糜凝胶的凝胶强度也有很大影响。冷冻竹荚鱼的鱼糜通过适当的高温放置(30℃)可以明显提高其凝胶强度。30/90℃ 2段加热鱼糜凝胶的强度比90℃一段加热的鱼糜提高1倍以上。这可能是由于在30℃下竹荚鱼的内源TGase作用使蛋白通过共价键形成一定强度的网状结构,再快速通过60℃附近的凝胶裂化阶段,以减轻因碱性蛋白酶作用而发生的解胶现象,当温度升到90℃高温时,可使在凝胶化过程形成的包含水分的网络结构即刻固定下来成为凝胶强度更强的制品。试验证明2段加热法是冷冻竹荚鱼鱼糜的最佳加热方式,因此,在以下的研究中鱼糜凝胶化都采用了2段加热的方式。

2.4 CaCl₂ 漂洗的最佳质量分数的确定

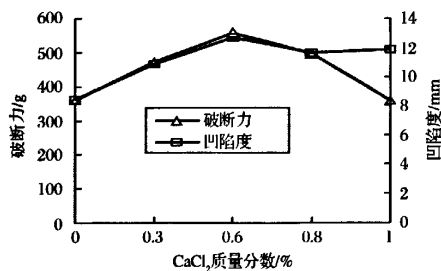


图3 不同质量分数 CaCl_2 漂洗对冷冻竹荚鱼鱼糜凝胶强度的影响

由图3可知,使用 Ca^{2+} 浓度为 $0\% \sim 0.6\%$ 的漂洗液漂洗时,鱼糜凝胶的破断强度及凹陷度均随钙离子浓度的增加而增加;但当 $C_{[\text{Ca}^{2+}]}$ $> 0.6\%$ 时,鱼糜凝胶的凝胶能力开始降低,而继续增加 $C_{[\text{Ca}^{2+}]}$ (1%),鱼糜凝胶的凝胶强度和破断强度继续下降,凹陷度不再下降。推测低 $C_{[\text{Ca}^{2+}]}$ 漂洗可以提高内源 TGase 酶活,并且少量的 Ca^{2+} 可能会发生有利于蛋白交联的桥联作用,使鱼糜凝胶的强度得到增强;但高浓度的 Ca^{2+} 漂洗会有额外的负离子与带正电的肌球蛋白非特异性结合,影响蛋白质的结构,阻碍肌原纤维蛋白三维网络结构的形成,导致凝胶强度降低,因此低质量分数的 CaCl_2 漂洗使鱼糜凝胶强度增强,而高质量分数 CaCl_2 漂洗反而导致鱼糜凝胶强度降低。刘海梅等人的研究^[13]指出,高浓度 $C_{[\text{Ca}^{2+}]}$ 能与白鲢鱼糜蛋白之间形成足够多的钙桥,引起鱼糜硬度增大、弹性降低。本文的研究则表明,高 $C_{[\text{Ca}^{2+}]}$ 也会引

起硬度的下降,说明高 $C_{[\text{Ca}^{2+}]}$ 在竹荚鱼鱼糜蛋白之间不能形成足够多的钙桥,而低浓度 Ca^{2+} 对冷冻竹荚鱼的鱼糜的凝胶改良作用主要是通过提高内源 TGase 酶活,钙桥因素比较少。

图4为不同质量分数 CaCl_2 溶液对鱼肉保水性的影响,可知在质量分数 $0.6\% \text{CaCl}_2$ 以下漂洗鱼肉,对其保水力没有影响,但较高质量分数的 CaCl_2 漂洗会引起竹荚鱼鱼糜凝胶保水力下降,说明此种情况下的蛋白结构不够紧密,进一步验证了高质量分数 CaCl_2 会影响肌原纤维蛋白的交联。

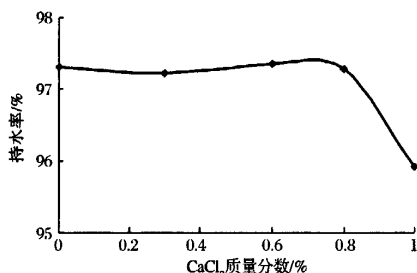
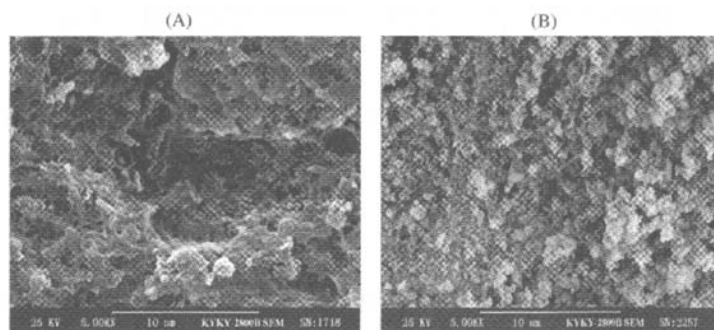


图4 不同浓度 CaCl_2 漂洗对冷冻竹荚鱼鱼糜持水性的影响

2.5 CaCl_2 漂洗对鱼糜微观结构的影响

从电镜图(见图5)观察发现,经 $0.3\% \text{CaCl}_2$ 漂洗的鱼糜形成的凝胶网络结构相对洞眼较多、结构比较松散;而经 $0.6\% \text{CaCl}_2$ 漂洗的鱼糜凝胶网络结构更致密、均匀。这进一步从微观结构说明了 CaCl_2 漂洗是一种有效的弹性增强的加工工艺。



A— $0.3\% \text{CaCl}_2$ 漂洗样; B— $0.6\% \text{CaCl}_2$ 漂洗样

图5 不同 CaCl_2 漂洗对冷冻竹荚鱼鱼糜凝胶微观结构的影响

3 结论

研究考察了冷冻竹荚鱼鱼糜加工时解冻方式及 CaCl_2 漂洗对鱼糜凝胶的影响。结果表明, 4°C 解冻

原料加工得到的鱼糜品质最佳,但耗时较长,微波解冻后制备的鱼糜凝胶强度较低。 CaCl_2 漂洗可以提高竹荚鱼鱼糜制品的凝胶强度, CaCl_2 溶液最佳质量分数为 0.6% 。在最佳条件(流水解冻, $0.6\% \text{CaCl}_2$

漂洗,30/90℃ 2段加热)下,冷冻竹荚鱼的鱼糜制品凝胶强度可达700 g·cm,说明适当的加工方式可生产出品质优良的冷冻竹荚鱼鱼糜产品。

参 考 文 献

- 1 张 敏,许柳雄. 开发利用东南太平洋竹荚鱼资源的分析探讨[J]. 海洋渔业, 2000, 22 (3):137~140
- 2 陈必文,张 敏,汪之和. 竹荚鱼资源的利用和加工产品及其生产工艺[J]. 水产科技情报, 2005, 32(5):227~229
- 3 Siriporn R. Physicochemical changes of seabass (*lates calcarifer*) muscle protein during iced and frozen storage [D]. Master Thesis of Science in Fishery Products Technoloty, Thailand; Prince of Songkla University, 2000
- 4 Soottawat B, Wonnop V, Chutima T, et al. Effect of frozen storage on chemical and gel-forming properties of fish commonly used for surimi production in Thailand [J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19: 197~207
- 5 Yamamoto Y, Okubo T, Hatayama S, et al. Frozen surimi product and process for preparing [P]. US, 5028. 1991-06-02
- 6 楼 明. 淡水鱼鱼糜性质研究[J]. 水产科学, 2003, 22 (5): 14~17
- 7 万建荣,洪玉菁,奚印慈,等. 水产食品化学分析手册[M]. 上海:上海科技出版社,1993
- 8 Yokoyama Y, Sakaguchi M, Kawai F, et al. Changes in Concentration of ATP-related ompocunts in various tissues of oyster during ice storage [J]. Bull Jap Sci Soc Fish, 1992, 58(11):2 125 ~ 2 136
- 9 Benjakul S, Visessanguan W, Tanaka M, et al. Effect of frozen storage on chemical and gel-forming properties of fish commonly used for surimi production in Thailand[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19: 197~207
- 10 关志苗. K值一判定鱼体鲜度的新指标[J]. 水产科学, 1995, 14(1):33~35
- 11 汪之和,范秀娟,顾红梅,等. 加热条件对几种西非鱼种鱼糜凝胶特性的影响[J]. 食品与生物技术. 2002, 21 (1):33~37
- 12 何 松,孙远明,孟凌华,等. 钙与热处理对鱼糜凝胶强度的影响[J]. 食品科学, 2000, 21(2):30~32
- 13 刘海梅,熊善柏,谢笔钧. 钙离子对白鲢鱼糜热诱导凝胶化的影响[J]. 食品科学, 2006, 27(8):87~90

Effect of the Different Thawing Ways and Washing on the Quality of Surimi from Frozen *Trachurus japonicus*

Shao Yi, Xue Yong, Xue Changhu, Chen Shiguo

(College of Food Science and Technology, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT The effect of the different thawing and washing methods of fish meat with caloium chloride (CaCl_2) on quality of the surimi gelation from frozen *Trachurus Japonicus* were studied. The comparison of the changes on soluble salt protein, ATPase activity and the gel strength of fish meat was studied by three kinds of thawing method; flowing water, 4℃ air and microwave thawing were compared. Also the effects of different Ca^{2+} concentrations on gel-forming ability, water holding ability and microstructure of surimi from frozen *Trachurus Japonicus* were investigated. The results showed that using 4℃ air as the thawing medium the gel strength of the surimi was best but cost too much time; the gel strength from flowing water thawing process took second place comparatively. CaCl_2 washing played an important role in the gel-forming ability of surimi. CaCl_2 with low concentration ($\leq 0.6\%$) can improve gel strength of surimi; the optimum CaCl_2 concentration was 0.6 % (w/v). However, when CaCl_2 concentration was higher than 0.6 %, the gel strength decreased with the CaCl_2 concentration increasing.

Key words frozen horse mackerel, surimi, thaw, calcium ion, washing