

鱼糜蛋白冷冻变性规律及调控方法研究进展

Research progress of change rules in freezing denaturation of surimi protein and its regulatory methods

余璐涵¹ 陈旭¹ 蔡茜茜¹ 杜明²

YU Lu-han¹ CHEN Xu¹ CAI Xi-xi¹ DU Ming²

吴金鸿³ 黄建联^{4,5} 汪少芸¹

WU Jin-hong³ HUANG Jian-lian^{4,5} WANG Shao-yun¹

(1. 福州大学生物科学与工程学院, 福建 福州 350108; 2. 大连工业大学食品学院, 辽宁 大连 116034; 3. 上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240; 4. 福建安井食品股份有限公司, 福建 厦门 361022; 5. 农业农村部冷冻与调理水产品加工重点实验室, 福建 厦门 361022)

(1. College of Biological Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China; 2. School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian, Liaoning 116034, China; 3. School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 4. Fujian Anjoy Food Co., Ltd., Fuzhou, Fujian 361022, China; 5. Key Laboratory of Refrigeration and Conditioning Aquatic Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Xiamen, Fujian 361022, China)

摘要:文章介绍了鱼糜在低温过程中主要指标的变化规律,论述了引起鱼糜蛋白变性的影响因素,并综述了鱼糜蛋白在抗冻方面的调控方法。

关键词:鱼糜;肌原纤维蛋白;凝胶;变化规律;调控方法

Abstract: The change rule of main indexes of frozen surimi was introduced, and the influencing factors of surimi protein denaturation were briefly analyzed and discussed. Moreover, the regulation methods of surimi protein in antifreeze were reviewed.

Keywords: surimi; myofibrillar protein; gel; change rule; control methods

19 世纪以来,中国渔业飞速发展^[1]。受季节影响以及加工业发展的相对缓慢,大量淡水鱼集中上市而滞销,鱼糜加工技术的出现在一定程度上缓解了这一问题^[2]。鱼糜通常采用冷链物流的方式销往内陆^[3]。而在实际的运输和贮藏过程中,冰晶生长和重结晶,导致细胞组织遭到破坏、鱼糜蛋白发生冷冻变性,严重影响鱼糜的口感和

营养价值^[4]。探究冷冻鱼糜在低温过程中品质变化规律,解决保鲜问题,是中国水产加工业发展的一大难题。

大量学者通过采用各项指标对低温过程中鱼糜品质的变化规律进行了探究,这些研究为解决鱼糜的保鲜问题提供了理论依据,目前,中国在冷冻保鲜方面主要是通过添加抗冻剂来抑制鱼糜蛋白的冷冻变性。文章拟从低温过程中鱼糜蛋白变化规律和调控方法两个方面出发,综述近年来相关研究的研究进展,为水产制品保鲜技术的进一步发展提供研究思路。

1 鱼糜蛋白在低温过程中的变性规律

冷冻贮藏是一种被广泛使用的水产品保鲜方法,通过低温来抑制微生物生长和酶降解,从而达到保鲜的目的^[5]。冻藏过程中,蛋白质不可避免地发生变性,Yang 等^[6]研究发现肌原纤维蛋白的降解是造成蛋白变性的首要原因,冻藏 21 d 后肌纤维的所有超微结构都是模糊的,组织结构消失,没有 Z 线和 M 线的分散块(见图 1)。肌原纤维蛋白的完整性决定着鱼糜及其制品品质的优劣,其冷冻变性会对鱼糜蛋白质的溶解度、凝胶特性和酶活性等产生严重的负面影响。

1.1 肌原纤维蛋白的盐溶性变化

肌原纤维蛋白是鱼糜在低温过程中变性的主要部分。冷藏过程中,冰晶的生长促使肌原纤维蛋白分子之间形成非共价键,导致蛋白质链大量聚集,形成不溶性大

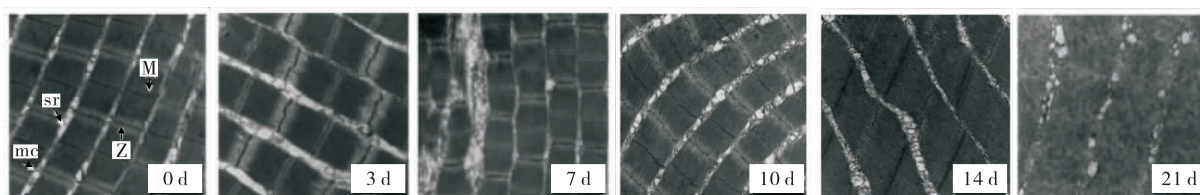
基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目(编号:2018YFD0901006);国家自然科学基金面上项目(编号:U1905202,31972017)

作者简介:余璐涵,女,福州大学在读硕士研究生。

通信作者:汪少芸(1970—),女,福州大学教授,博士。

E-mail: shywang@fzu.edu.cn

收稿日期:2020-07-08



M, M 线 Z, Z 盘 mc, 线粒体 sr, 肌浆网

图 1 草鱼鱼片超低温贮藏 21 d 的超微结构^[6]

Figure 1 Ultrastructure of grass carp fillet during 21 days of superchilled storage

分子凝集体,使其盐溶性下降。而蛋白质的功能性如凝胶特性、乳化特性、流变学特性等只有在高溶解度状态时才能表现出来^[7]。Zhang 等^[8]研究发现新鲜鱼糜中盐溶性蛋白的初始含量接近 150 mg/g,但冷冻处理 3 个月后,其含量急剧下降至原来的 1/3,且在第 1 个月内下降最为迅速。罗非鱼鱼糜从冷冻开始的第 1~4 周期间,盐溶蛋白含量下降率高达 35.49%^[9]。乌鳢肌原纤维蛋白在 4 °C 条件下冷藏 3 d 后,蛋白含量从初始浓度 3.55 mg/mL 下降至 2.42 mg/mL,总体下降达 31.83%^[10]。

Marianne 等^[11]研究发现巯基氧化产生的二硫键会促进蛋白质间或内的聚合,使其成为高分子量的蛋白质聚合物,导致盐溶性蛋白的可提取性/溶解度较差。此外,冰结晶引起的蛋白质脱水也会导致蛋白质变性,从而降低盐溶性蛋白的溶解度^[5]。总的来说,鱼糜在低温过程中,盐溶性蛋白质含量通常会下降,且冻藏时间越长蛋白溶解度越差。

1.2 肌原纤维蛋白的 Ca^{2+} -ATPase 活性变化

低温过程中,肌球蛋白通过蛋白质分子间相互作用发生分子重排,引起 Ca^{2+} -ATPase 活性的丧失。有研究^[12]表明,肌球蛋白分子的完整性可以用 Ca^{2+} -ATPase 活性来衡量。随着冻藏时间的延长,冰晶的形成以及头部区域的肌球蛋白变性致使 Ca^{2+} -ATPase 活性下降^[13]。

Lin 等^[14]试验发现,新鲜的鲢鱼鱼糜在 -18 °C 条件下冻藏 4 个月后 Ca^{2+} -ATPase 活性下降至原来的 11.5%,且在第一个月下降最为迅速。Li 等^[15]研究发现在 5 个冻融循环周期后 Ca^{2+} -ATPase 活性从 0.34 mmol/g 显著降低至 0.17 mmol/g。此外,李芳菲等^[16]在研究低温对肌原纤维蛋白结构影响时发现,不同冻藏温度下 Ca^{2+} -ATPase 均随冻藏时间的延长而下降,且在 -5 °C 和 -18 °C 冻藏 1 个月后, Ca^{2+} -ATPase 显著下降了 30.2% 和 17.2%,而在 -70 °C 冻藏 6 个月 Ca^{2+} -ATPase 活性仅下降了 9.6%。但也有研究^[17]发现,沙丁鱼在 pH 5.8、-20 °C 和 -80 °C 的冷藏条件下冷藏 10 d,其 Ca^{2+} -ATPase 活性均下降为 40% 左右,与冷藏的温度关系不大。因此,温度不是影响 Ca^{2+} -ATPase 活性的唯一因素,其活性可能还与 pH、离子强度、冻藏时间等多种因素有关。

1.3 肌原纤维蛋白巯基含量的变化

巯基是蛋白质中反应性最强的官能团之一,易氧化为二巯基团,随着贮藏时间的增加,总巯基和活性巯基含量逐渐降低。巯基含量降低可能是由于半胱氨酸巯基氧化或二硫键交换反应导致二硫键的形成^[18],也可能是由蛋白质中暴露的巯基与添加剂或水溶性蛋白质中部分小分子量化合物相互作用造成的^[19]。

Zhang 等^[8]研究发现半胱氨酸中的巯基极易被肌肉食物贮藏过程中产生的活性氧(ROS)氧化修饰成二硫键,鲜鱼糜在冷藏 3 个月后巯基含量显著下降至初始值的 51.03%。Kong 等^[20]研究发现,低温下贮藏 35 d 后,未添加抗冻剂组鱼糜中总巯基和活性巯基含量分别从新鲜鱼糜时的 44.3 mmol/kg 和 9.9 mmol/kg 下降到 23.3 mmol/kg 和 2.4 mmol/kg,添加细胞联合低温保护剂组的鱼糜在 35 d 时显著高于未添加组。

1.4 质构特性的变化

鱼糜凝胶的质构特性是反映鱼糜在低温贮藏过程中品质变化情况的重要指标之一,其主要包括鱼糜凝胶的硬度、弹性、黏聚性和咀嚼性,其中硬度是质构评价中的一个重要参数。刘慧等^[21]在研究反复冻融对鲢鱼鱼糜凝胶特性的影响时发现,3 次冻融循环过程中,添加抗冻剂和未添加抗冻剂的鱼糜凝胶质构特性和嫩度均出现降低趋势,可能是反复冻融过程中冰晶的不稳定变化破坏了细胞膜,造成肌纤维结缔组织膜的损坏,从而导致鱼糜蛋白完整性丧失,质构特性显著下降^[22],添加抗冻剂组的鱼糜凝胶无论在硬度、弹性、黏聚性、咀嚼性方面都比未添加的好,这也证明了抗冻剂在质构方面的低温保护作用。此外,Westphalen 等^[23]研究发现鱼糜凝胶在冻藏 8 个月后硬度降低 23%。魏跃胜等^[24]则认为鱼糜凝胶化所制得的鱼丸,其质构特性与鱼的种类有关,淡水鱼丸经冷冻后质构特性各项指标均显著降低,而海水鱼丸却无显著性变化,其中持水性对鱼丸质构影响最大(相关系数 0.968 2),提高鱼丸的持水性或降低含水量可以增强鱼丸制品质构稳定性。

1.5 鱼糜凝胶强度

冻藏过程中,低温诱导鱼蛋白变性,使蛋白质降解,

空间网络结构遭到破坏会导致凝胶形成能力丧失^[25],凝胶强度是反映鱼糜成胶能力和凝胶质量的一个重要指标。凝胶强度是凝胶凹陷深度和破断力的乘积,凝胶破断力和凹陷深度分别反映了鱼糜凝胶的硬度和弹性,凝胶强度越大,鱼糜制品的凝胶特性就越好^[26]。Lin 等^[14]研究发现冷冻大大降低了鲢鱼鱼糜的凝胶形成能力,在 -18°C 下冷冻保存4个月后,鲢鱼鱼糜凝胶的凝胶强度仅为初始值的39.4%。张雅静^{[27]23}研究发现,鱼糜凝胶强度与冻藏温度也有密切的关系, -4°C 冻藏的鱼糜在第2周时凝胶强度下降了57.0%,2周后基本无法形成凝胶态,而 -20°C 和 -40°C 冻藏的鱼糜在第2周时凝胶强度下降了48.6%和41.7%,随后凝胶强度无显著下降。

1.6 鱼糜凝胶微观结构

鱼糜凝胶质构特性、凝胶强度能体现鱼糜凝胶品质的优劣,推断鱼糜蛋白的变性程度,而凝胶微观结构的观察则可以更加直观地体现鱼糜蛋白在低温过程中所发生的变化。宁云霞等^[28]研究发现革胡子鲶鱼鱼糜未经冻藏和在 -18°C 条件下冻藏30 d制作的鱼豆腐三维空间网络结构结合紧密、孔洞小,冻藏60 d后鱼糜制作的鱼豆腐的微观结构出现疏松现象,而冻藏90 d鱼糜制作的鱼豆腐的三维空间结构空隙明显变大(见图2),由此可见,鱼豆腐的品质受鱼糜冻藏时间的影响,鱼糜冻藏时间越短鱼豆腐的品质越好。

2 鱼糜蛋白的冷冻变性机制

低温贮藏是鱼糜能够长期保存的主要方法之一^[29],而低温条件通常会使得肉蛋白分子内致密的网络结构发生变化,导致鱼糜蛋白的理化性质和生物学性质发生改

变,降低鱼糜的营养价值和耐储性^[30]。

鱼类产品的功能和结构特征主要取决于肌原纤维蛋白,肌动球蛋白是肌原纤维中的主要蛋白,其凝胶特性是鱼糜制品加工中最重要的功能特性,对鱼糜的凝胶特性和风味、色泽等起着决定性作用^[31]。Chaosap 等^[32]认为肌球蛋白是导致蛋白质变性的主要部分;Abe 等^[33]认为肌球蛋白头部变性导致肌球蛋白重链聚合速率降低进而影响肌原纤维蛋白的凝胶能力;而 Yang 等^[6]则认为肌原纤维结构蛋白对鱼肉蛋白变性也有巨大的贡献,结合蛋白和肌钙蛋白降解引发了鱼肉质地的退化,伴肌动蛋白和肌联蛋白导致质地退化进一步加剧。

目前蛋白质变性理论的说法有4种^[12,34]:①结合水脱离变性学说;②细胞液浓缩变性学说;③肌肉中脂类变性学说;④水化作用学说。目前较为受到认可的是水化作用学说,该学说认为蛋白质是由分子内的非极性键和氢键来维持的,冻结等低温过程破坏了结合水和蛋白质分子的结合状态,使蛋白质分子内部的次级键发生变化,旧键的断裂和新键的形成导致蛋白质的变性(图3~4)。

3 鱼糜蛋白冷冻变性的影响因素

冻藏是鱼糜长期保存的重要技术之一。在鱼糜冷冻、解冻和冻藏过程中,不可避免的会发生一些变化,包括味道、颜色、气味和质地^[35]。鱼糜的质量损失程度取决于多种因素,例如鱼的种类、漂洗效果、冻结速率、冻藏温度、冻融次数、解冻方式等(见图5)。

鱼肉作为鱼糜的原材料,其鱼类品种的多样性造就了鱼糜不同的品质特性,最适合用来制作鱼糜的主要原料为白色肉且低脂肪的鱼类,这类鱼所制作的鱼糜具有

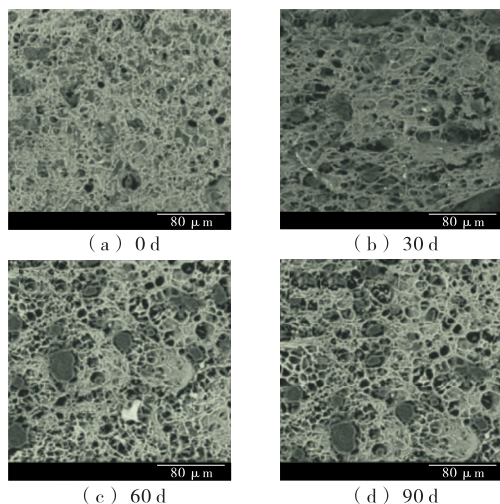


图2 革胡子鲶鱼鱼糜冻藏时间对鱼豆腐微观结构的影响^[28]

Figure 2 Effects of frozen storage time of *Clarias gariepinus* surimi on microstructure of fish tofu ($\times 1\,000$)



图3 具有 α -螺旋结构的蛋白质在冻藏中的变性(聚集)模型^{[27]3}

Figure 3 A schematic model of denaturation (aggregation) of α -helical proteins during frozen storage

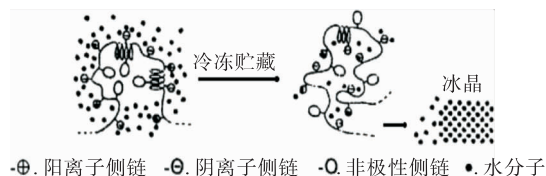


图4 非螺旋结构(球形结构)蛋白质在冻藏中的变性(开链)模型^{[27]3}

Figure 4 A schematic model of denaturation (unfolding) of nonhelical (globular) proteins during frozen storage

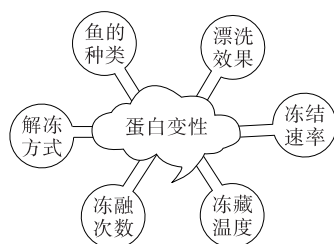


图 5 鱼糜蛋白变性的主要因素

Figure 5 The main factor of surimi protein denaturation

良好的色泽风味和强凝胶成型性。一般认为,海水鱼中由于富含较多的盐溶性蛋白,其凝胶特性好于淡水鱼,但成本较高。已有研究^[36]表明,不同种类鱼糜以合适的比例混合,对其凝胶特性具有协同增效作用,还能改善鱼糜制品的色香味。

漂洗是鱼糜加工中不可缺少的环节^[37]。通过漂洗去除水溶性蛋白和脂肪,减少肌原纤维蛋白酶和脂肪氧化而引起的蛋白质聚集和变性,同时可提高盐溶性蛋白的相对浓度,提升鱼糜凝胶形成能力,因此漂洗效果的好坏直接影响了鱼糜蛋白冷冻变性的程度^[38-39]。

冰晶的大小是决定鱼糜质量的关键因素。低温过程中形成的冰晶破坏其细胞结构,最终引起冷冻水产品鱼糜品质的降低,而冰晶的大小和位置与结冰速度密切相关,一般认为在冻藏过程中冻结温度越低、冻结速率越快,鱼糜的品质就越好^[40]。冻藏温度是影响鱼肉蛋白冷冻变性速度和程度的关键因素,冻藏温度越低,越能有效地抑制微生物的生长繁殖和生化反应的发生,抑制鱼糜蛋白变性。鱼糜在冻藏过程中产生的冰晶对温度的波动十分敏感,微小的变化就会引起冰晶的融化或重结晶,Abe等^[33]研究发现重复冻融对阿拉斯加鳕鱼鱼糜凝胶形成质量有严重的影响,重复冻融显著降低了鱼糜的成胶能力且冻融次数越多成胶能力越低。

解冻是鱼糜加工过程中必不可少的步骤,速冻水产品的最终质量取决于解冻条件,解冻时间与冷冻食品中微生物和致病菌污染的风险呈正比,解冻方法不当将对鱼的质量带来不可逆转的影响。传统的解冻方法有空气解冻、水解冻、真空解冻、低频解冻等已在食品工业中得到应用,但这些解冻方式各有优缺点^[41]。因此,解冻方式的进一步优化也是提高冷冻鱼糜品质的关键。

4 鱼糜蛋白冷冻变性调控方法

蛋白质的冷冻变性问题是冷冻鱼糜制品生产过程中的一大障碍,现有的研究表明,添加抗冻剂是迄今为止防止蛋白质冷冻变性最有效的一种方法。Noguchi等^[42]经过多年的研究,总结出对鱼蛋白具有抗冻效果的化学物质一般拥有以下特点:①分子中必须具有一个—COOH或—OH必须基团,以及一个以上的

—COOH、—OH、—NH₂、—SH、—OPO₃、—SO₃H辅助基团;②分子中的功能基团(必须及辅助基团)之间必须合理的分布;③分子相对较小。在鱼糜工业中使用最为广泛的是商业抗冻剂(4%蔗糖,4%山梨糖醇,0.3%复合磷酸),这种复合抗冻剂早已被证实对鱼肉肌原纤维蛋白具有很好的抗冻效果^[43]。但这种传统商业抗冻剂其高甜度、高热量不利于肥胖症患者及糖尿病人,因此研发绿色的、新型的抗冻剂具有重要的经济效益和现实意义。根据抗冻剂的类型及作用途径可将其分为糖类、磷酸盐类、多酚类、蛋白水解物类和抗冻多肽类(见表1),特别是近年来出现的蛋白水解物和抗冻多肽类添加剂,其良好的抗冻效果为绿色新型抗冻剂的开发指引了方向。

4.1 糖类抗冻剂

冻融和冻干过程中糖长期以来被认为是能够稳定大量存在的物质^[58]。其分子中含有的大量羟基可以和蛋白质分子上的某些基团相互作用,使蛋白质分子处于饱和的相对稳定状态,有效地减缓了蛋白质分子之间的聚集变性。另一方面,糖类物质的存在可以束缚水分子,减缓蛋白质分子的聚集,减少冰晶的形成,进而减缓鱼糜蛋白的变性。

Gao等^[46]研究发现3%可溶性大豆多糖(SSPS)可有效抑制肌球蛋白重链浓度在冷冻12周后的下降,防止鲮鱼鱼糜蛋白质冷冻变性,并且液氮冷冻和SSPS对鲮鱼糜的理化性质和蛋白质结构有协同作用。使用液氮冷冻并添加可溶性大豆多糖的鲮鱼鱼糜具有最高的蛋白溶解度、Ca²⁺-ATPase活性、巯基含量和重链浓度。由此可见,SSPS作为一种新型的冷冻保护剂,可以显著提高鱼糜产品的质量,避免过甜和高热量,当与其他技术联用可提高其抗冻活性,这一发现为糖类抗冻剂应用于冷冻鱼糜及其制品提供了优势。Liu等^[59]在研究海藻糖溶液对

表 1 各类抗冻剂抗冻途径及主要代表

Table 1 Antifreeze pathways and main representatives of various antifreeze agents

抗冻剂	抗冻途径	代表
糖类	束缚水分子,抑制冰晶的形成	海藻糖 ^[44-45] 、可溶性大豆多糖 ^[46] 、魔芋葡甘聚糖 ^[47]
磷酸盐类	提高持水性,减少解冻损失	三聚磷酸盐 ^[9] 、复合磷酸盐 ^[48] 、多聚磷酸盐 ^[49]
多酚类	清除自由基,抑制氧化反应	苹果多酚 ^[50] 、生育酚 ^[51] 、茶多酚 ^[52]
蛋白水解物	提高水的稳定性,抑制巨大冰晶的形成	鲢鱼副产物蛋白水解物 ^[53] 、鲑鱼蛋白水解液 ^[54]
抗冻多肽	调节冰晶大小,抑制重结晶,保护细胞膜	丝胶肽 ^[55] 、罗非鱼鳞片抗冻肽 ^[56] 、猪皮胶原蛋白抗冻肽 ^[57]

反复冻融循环过程中制备鲈鱼鱼糜质量的影响中发现,随着冻融周期的增加,被海藻糖溶液浸泡过的鲈鱼鱼糜其 L^* (亮度)、 b^* (黄色)、总挥发性盐基氮含量与未被浸泡的对照组相比显著降低,而 pH、 a^* (红色)、剪切力和处理组样品的水分含量显著增加。且与对照组相比,海藻糖溶液处理过的样品平均细胞面积更大,细胞空间更小。这表明海藻糖溶液能有效提高鱼类产品的保水能力,抑制蛋白质的降解。Liu 等^[47] 研究发现添加了魔芋葡甘聚糖的红姑鱼在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏 50 d 冷冻过程中较未添加的对照组相比,盐溶性蛋白高 14.81%、总硫基含量高 6.90%、凝胶强度高 10.85%,魔芋葡甘聚糖具有较强的抗氧化活性且硫代巴比妥酸值较低,添加量仅为 0.5% 就具有很好的效果。可溶性大豆多糖、海藻糖、魔芋葡甘聚糖等这类糖作为膳食纤维,具有低热量、低甜度甚至没有甜味、绿色安全,而且在鱼糜抗冻方面也具有很好的效果,虽然价格相比商业抗冻剂略高,但随着各种生产技术的丰富和成熟,此类抗冻剂仍然有很好的应用前景。

4.2 磷酸盐类抗冻剂

复合磷酸盐的低温保护作用主要通过提高淡水鱼的持水能力和减少冷冻鱼的解冻损失来改善产品的功能特性^[60]。在鱼糜中添加适量的磷酸盐可以提高 pH 值和凝胶的保水性,同时还可以增加肌原纤维的溶解度^[61]。但也有研究^[62]发现,由于磷酸盐具有螯合钙离子的能力,其添加会在一定程度上减缓并抑制鱼糜凝胶的凝固。

Lee 等^[63]研究了不同磷酸盐对冻阿拉斯加鳕鱼片和鱼糜理化特性的影响,发现当磷酸钠浓度为 0.3% 时,鱼片中氧化三甲胺脱甲基化酶活性和甲醛浓度显著高于鱼糜,在 6 次冻融循环过程中,三聚磷酸钠和焦磷酸四钠组的鱼糜比其他组具有较低的烹饪损失和较高的盐溶性蛋白质提取性,但鱼糜的质地韧性低于其他处理。但 Huang 等^[64]研究发现磷酸盐的添加对草鱼鱼糜凝胶具有最低的流动性和最大的弹性、结构性能以及最好的微观结构,此外,磷酸盐可以将一部分弱的不流动水更紧密地包裹在蛋白质网络较小的孔隙中,使鱼糜凝胶更具弹性和保水性。为了更有效地防止鱼糜蛋白的冷冻变性,复合磷酸盐通常与糖类等其他抗冻剂复配使用。Lian 等^[65]发现,同时将 0.4% 藻酸盐、4% 山梨醇和 0.3% 三聚磷酸钠加入红狗鲑鱼糜中,在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 贮藏 17 周后,与对照组相比硫基含量多出约 20%。但是,过量的磷酸盐会抑制人体对钙的吸收,因此在实际应用中应严格控制磷酸盐的添加量。

4.3 多酚类抗冻剂

鱼蛋白对氧化反应非常敏感,在处理、加工、以及鱼类和鱼类产品的贮藏过程中均易发生。氧化可导致蛋白质发生交联,聚集和构象变化,导致鱼肉蛋白溶解度、凝胶和乳化特性的丧失。多酚类物质可以通过提供电子或

提供氢原子来清除自由基,有效控制鱼糜中氧化反应的发生。

Sun 等^[50]从常作为农业废弃物丢弃在苹果园的苹果中分离得到了苹果多酚,对其进行体外抗氧化活性研究发现苹果多酚可以抑制草鱼鱼糜在冷藏过程中可溶性肌原纤维蛋白的降解,并且在蛋白质功能特性、凝胶强度和结构特性方面保护了草鱼鱼糜在冷藏过程中的理化性质,延长草鱼鱼糜的感官保质期。Tang 等^[51]也研究发现生育酚对鲟鱼糜也有很好的低温保护作用,与 Sun 等^[50]研究结果相似,此外,在 $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 贮藏 16 周期间,仅添加 0.1% 的生育酚其抗冻效果与添加 8% 的商业抗冻剂相当,这也进一步证明了酚类物质的强大抗冻能力,但是大多数的天然多酚类物质都具有颜色,作为抗冻保护剂添加到鱼糜制品中,可能会对感官品质具有不良的影响,此外,多酚和蛋白质会通过共价键和非共价键相互作用导致蛋白质交联,并可能影响蛋白质的结构和功能,这也成为多酚类物质广泛应用的一大局限。

4.4 蛋白水解产物抗冻剂

近年来,随着水产品综合利用的不断深入,水产品下脚料的酶解物被广泛研究和利用,蛋白质水解物作为一种绿色产品,其大量亲水性氨基酸能与水相互作用形成氢键,保证了冻结过程中水的稳定性,减少巨大冰晶体的形成,这一特点赋予了蛋白水解产物良好的抗冻活性^{[66]45-46}。

Zhang 等^[8]用胰蛋白酶和碱性蛋白酶制备的鱼糜加工副产物 (SPB) 水解液在体外具有清除自由基和金属螯合活性。当加入鱼糜时,这些水解产物有效地延缓了巯基氧化、羰基化、肌球蛋白变性和疏水氨基酸在冷藏过程中的暴露,凝胶的凝胶性能和持水能力也得到了改善。总的来说,SPB 的水解产物可以作为常规使用的化学抗氧化剂和冷冻保护剂的潜在双功能替代品。Zhou 等^[53]研究发现,鲢鱼副产物蛋白酶解液可以作为一种有效的低温保护剂,在冻融循环过程中,与添加蔗糖—山梨醇混合物的对照组相比,鲢鱼蛋白水解物对鱼糜起到良好的冷冻保护作用,而不增加鱼糜的甜度。因而可知,蛋白水解产物的开发利用,缓解了水产鱼类利用率较低的问题,提高了水产加工产业的附加值。

4.5 抗冻多肽

抗冻多肽是一类在结冰或亚结冰状态下,能保护生物体免受冻害的一类小分子物质^[29]。它能有效减少低温过程中,食品中水分冰晶的形成和重结晶,其优良的冰晶抑制效应引起了学者们^[67-69]的广泛研究。Srinivasan 等^[70]研究表明,明胶肽通过与带负电荷的冰面的初始非特异性静电相互作用进行结构调整,使其与冰表面的氧形成最佳氢键,并通过肽的相邻疏水残基形成的部分非极性环境来稳定肽与冰晶复合体中的静电相互作用和氢

键,从而达到抑制冰晶生长的目的。Wu 等^[55]研究发现丝胶肽用于鱼糜冻藏过程中的性能稳定,能有效地防止鱼糜冻存肌动球蛋白中巯基含量的下降,减缓其表面疏水残基的暴露和肌球蛋白重链的降解,对低温条件下草鱼鱼糜有显著的抗冻活性。李晓坤^{[66]54-57}也研究发现猪皮明胶抗冻肽对鱼糜有良好的低温保护作用,冻藏过程中,猪皮明胶抗冻肽可抑制蛋白变性,有效保留巯基和盐溶性蛋白含量,且当添加量为 8% 时效果最佳。

5 结语

鱼糜种类复杂多样,不同鱼肉制作的鱼糜其蛋白质含量也不尽相同,低温贮藏过程中,外部环境的差异也影响鱼糜制品品质,想要完全了解鱼糜蛋白在低温过程中的变性机理相对来说较为困难,而变化规律的探究在一定程度上有助于解决这一难题。目前,中国防止鱼糜蛋白质冷冻变性,普遍还是通过添加抗冻剂来实现,商业抗冻剂甜度大、热量高,不符合现阶段消费者对营养健康的需求,因此开发新型绿色的抗冻剂就显得尤为重要。

参考文献

- [1] 宋迁红, 赵永锋. 我国淡水鱼加工产业浅析[J]. 科学养鱼, 2014(9): 12-17.
- [2] 任宏伟, 胡柳. 我国鱼糜制品现状及发展态势[J]. 中国水产, 2010(8): 25-26.
- [3] 欧强. 冷链物流与鱼糜制品弹性质量控制[J]. 物流工程与管理, 2012, 34(6): 93-94.
- [4] JIA Ru, JIANG Qing-qing, KANDA M, et al. Effects of heating processes on changes in ice crystal formation, water holding capacity, and physical properties of surimi gels during frozen storage[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 90: 254-265.
- [5] NIKOO M, BENJAKUL S, RAHMANIFARAH K. Hydrolysates from marine sources as cryoprotective substances in seafoods and seafood products[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 57: 40-51.
- [6] YANG Fang, JIA Sheng-nan, LIU Ji-xuan, et al. The relationship between degradation of myofibrillar structural proteins and texture of superchilled grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) fillet[J]. Food Chemistry, 2019, 301: 125278.
- [7] 孔保华. 畜产品加工储藏新技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 68-72.
- [8] ZHANG Long-teng, LI Qian, HONG Hui, 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.
- [9] 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.
- [10] 王美婧. 短期冷藏过程中乌鳢肌原纤维蛋白变化及其应用研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2020: 18.
- [11] MARIANNE N, MARINA H, CAROLINE P, et al. Protein oxidation in muscle foods: A review[J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2011, 55(1): 83-95.
- [12] 岳开华, 张业辉, 刘学铭, 等. 关于冷藏鱼糜理化性质及凝胶特性的研究进展[J]. 食品工业, 2016, 37(4): 228-232.
- [13] BENJAKUL S, BAUER F. Physicochemical and enzymatic changes of cod muscle proteins subjected to different freeze-thaw cycles[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000, 80(8): 1 143-1 150.
- [14] LIN Jun, HONG Hui, ZHANG Long-teng, 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.
- [15] LI Fang-fei, WANG Bo, KONG Bao-hua, et al. Decreased gelling properties of protein in mirror carp (*Cyprinus carpio*) are due to protein aggregation and structure deterioration when subjected to freeze-thaw cycles [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 97: 105223.
- [16] 李芳菲, 王博, 石硕, 等. 低温胁迫肌原纤维蛋白结构和热稳定性的变化[J]. 中国食品学报, 2019, 19(3): 232-241.
- [17] KAMAL M, WATABE S, HASHIMOTO K. Postmortem changes in myofibrillar atpase of sardine ordinary and dark muscles[J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1991, 57(6): 1 177-1 184.
- [18] XIA Xiu-fang, KONG Bao-hua, LIU Qian, et al. Physicochemical change and protein oxidation in porcine longissimus dorsi as influenced by different freeze-thaw cycles[J]. Meat Science, 2009, 83(2): 239-245.
- [19] LEELAPONGWATTANA K, BENJAKUL S, VISES-SANGUAN W, et al. Physicochemical and biochemical changes during frozen storage of minced flesh of lizardfish (*Saurida micropectoralis*) [J]. Food Chemistry, 2005, 90 (1/2): 141-150.
- [20] KONG Bao-hua, GUO Yuan-yuan, XIA Xiu-fang, et al. Cryoprotectants reduce protein oxidation and structure deterioration induced by freeze-thaw cycles in common carp (*Cyprinus carpio*) surimi[J]. Food Biophysics, 2013, 8 (2): 104-111.
- [21] 刘慧, 李开雄, 付翠萍. 反复冻融对鲢鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 农产品加工(学刊), 2010(4): 17-20.
- [22] 刘永乐, 田苗苗, 李向红, 等. 鲢鱼酶解物对冻融鱼糜制品品质及其蛋白质体外消化率的影响[J]. 食品与机械, 2018, 34(10): 118-123.
- [23] WESTPHALEN A D, BRIGGS J L, LONERGAN S M. Influence of muscle type on rheological properties of porcine myofibrillar protein during heat-induced gelation[J]. Meat Science, 2006, 72(4): 697-703.
- [24] 魏跃胜, 张晖, 戴涛, 等. 水分与鱼丸制品质构特性相关性研究[J]. 食品科技, 2019, 44(7): 173-178.

- [25] RUTTANAPORNVAREESAKUL Y, SOMJIT K, OTSUKA A, et al. Cryoprotective effects of shrimp head protein hydrolysate on gel forming ability and protein denaturation of lizardfish surimi during frozen storage[J]. Fisheries Science, 2006, 72(2): 421-428.
- [26] 王永巍, 王欣, 刘宝林, 等. 低场核磁共振技术检测煎炸油品质[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 171-175.
- [27] 张静雅. 白鲢鱼糜蛋白的冷冻变性机理及抗冻剂的应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- [28] 宁云霞, 鲍佳彤, 杨洪越, 等. 革胡子鲶鱼糜冻藏时间对鱼豆腐品质特性的影响[J]. 肉类研究, 2020, 34(4): 64-70.
- [29] 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(17): 331-337.
- [30] 吴晓, 孙卫青, 杨华, 等. 反复冻融对草鱼和鲤鱼冷冻鱼糜品质变化的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 323-327.
- [31] 张怡, 陈秉彦, 曾红亮, 等. 肌原纤维蛋白与鱼糜凝胶特性相关性概述[J]. 亚热带农业研究, 2016, 12(1): 13-24.
- [32] CHAOSAP C, SITTHIGRIPONG R, SIVAPIRUNTHEP P, et al. Myosin heavy chain isoforms expression, calpain system and quality characteristics of different muscles in goats[J]. Food Chemistry, 2020, 321: 126677.
- [33] ABE S, ASADA T, KAJIWARA K. Effects of freeze-thaw cycles on gel-forming ability and protein denaturation in alaska pollock frozen surimi[J]. Journal of Food Quality, 2019, 2019(7): 3760368.
- [34] 潘锦锋, 沈彗星, 宋永令, 等. 鱼蛋白冷冻变性及其抗冻剂的研究综述[J]. 肉类研究, 2009(6): 9-15.
- [35] 年琳玉. 鲱鱼抗冻蛋白对真鲷品质特性的影响及抗冻机制研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2019: 1-6.
- [36] 王崑, 仪淑敏, 李学鹏, 等. 鱼糜凝胶的形成机制及混合鱼糜研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(1): 231-237.
- [37] TANG Shu-wei, GAO Rui-chang, ZHAO Yuan-hui, et al. Optimization of rinsing process for sturgeon surimi and its effects on production quality[J]. Progress in Fishery Sciences, 2019, 40(1): 155-160.
- [38] 刘前, 吴靖娜, 陈晓婷, 等. 加工工艺对鱼糜及其制品品质影响的研究进展[J]. 渔业研究, 2019, 41(6): 540-548.
- [39] LIN Shi-bin, CHEN Li-chen, CHEN Hui-huang. 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.
- [40] GAO Wen-hong, HOU Rui, ZENG Xin-an. Synergistic effects of ultrasound and soluble soybean polysaccharide on frozen surimi from grass carp[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 240: 1-8.
- [41] LIU Yi, CHEN Shu-hang, PU Yun-feng, et al. Ultrasound-assisted thawing of mango pulp: Effect on thawing rate, sensory, and nutritional properties[J]. Food Chemistry, 2019, 286: 576-583.
- [42] NOGUCHI S, MATSUMOTO J J. Studies on the control of denaturation of fish muscle proteins during frozen storage VI: Preventive effect of carbohydrates[J]. Nihon-suisan-gakkai-shi, 1975, 41(2): 243-249.
- [43] YOON K S, LEE C M. Cryoprotectant effects in surimi and surimi mince-based extruded products[J]. Journal of Food Science, 1990, 55(5): 1 210-1 216.
- [44] SU Zhao, HU Qiang, LI Shu-hong, et al. Effects of trehalose on quality of grass carp surimi during frozen storage[J]. Food and Machinery, 2017, 33(7): 139-144.
- [45] WANG Ning, LI Liang, LI Min, et al. Influence of trehalose, sorbitol and sodium citrate on anti-freeze denaturation of large yellow croaker muscle's proprotein[J]. Science & Technology of Food Industry, 2017, 38(18): 232.
- [46] GAO Wen-hong, HUANG Yang-ping, ZENG Xin-an, 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.
- [47] LIU Jian-hua, FANG Chun-hua, LUO Ya-hong, et al. Effects of konjac oligo-glucomannan on the physicochemical properties of frozen surimi from red gurnard (*Aspitrigla culculus*) [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 668-673.
- [48] 林钗, 蒋高强. 肉制品复合磷酸盐保水剂的优化[J]. 浙江农业科学, 2017, 58(10): 1 746-1 748.
- [49] 陈秋妹, 付才力, 汪少芸, 等. 多聚磷酸盐对鱼排保水性的影响及其作用机理[J]. 中国食品学报, 2016, 16(4): 65-71.
- [50] SUN Li-jun, SUN Jiao-jiao, 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.
- [51] TANG Shu-wei, FENG Guang-xin, CUI Wen-xuan, et al. Effect of tocopherol on the physicochemical properties of sturgeon surimi during frozen storage[J]. Molecules, 2019, 24(4): 710.
- [52] LI Xue-peng, LIU Ci-kun, WANG Jin-xiang, et al. Tea polyphenols affect oxidative modification and solution stability of myofibrillar protein from grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. Food Biophysics, 2020, DOI: 10.1007/s11483-020-09635-x.
- [53] ZHOU Wen-juan, WANG Fa-xiang, YU Jian, et al. Cryoprotective effects of protein hydrolysates prepared from by-products of silver carp (*Hypophthalmichthys Molitrix*) on freeze-thawed surimi[J]. Applied Sciences-Basel, 2019, 9(3): 563.
- [54] JENKELUNAS P J, LICHAN E C Y. Production and assessment of Pacific hake (*Merluccius productus*) hydrolysates as cryoprotectants for frozen fish mince[J].

- Food Chemistry, 2018, 239: 535-543.
- [55] WU Jin-hong, WANG Shao-yun, WU Yan, et al. Cryoprotective effect of sericin enzymatic peptides on the freeze-induced denaturation of grass carp surimi [J]. Medical Materials and Engineering, 2012, 140: 291.
- [56] CHEN Xu, LI Ling, YANG Fu-jia, et al. Effects of gelatin-based antifreeze peptides on cell viability and oxidant stress of *Streptococcus thermophilus* during cold stage[J]. Food and Chemical Toxicology, 2020, 136: 111056.
- [57] CHEN Xu, WU Jing-hong, LI Ling, et al. The cryoprotective effects of antifreeze peptides from pigskin collagen on texture properties and water mobility of frozen dough subjected to freeze-thaw cycles[J]. European Food Research and Technology, 2017, 243(7): 1 149-1 156.
- [58] YI Shu-min, YE Bei-bei, ZHANG Shi-wen, et al. Cryoprotective effect of inulin on myofibrillar protein from silver carp surimi during frozen storage[J]. Food Science, 2019, 40(12): 16-21.
- [59] LIU Xiao-yue, XIONG Guang-quan, WANG Xiao-hong, et al. Quality changes of prepared weever (*Micropterus salmoides*) by base trehalose solution during repeated freeze-thaw cycles[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2019, 43(10): e14117.
- [60] CHANG C C, REGENSTEIN J M. Water uptake, protein solubility, and protein changes of cod mince stored on ice as affected by polyphosphates[J]. Journal of Food Science, 1997, 62(2): 305-309.
- [61] 郭祉含, 王嵬, 贾志慧, 等. 磷酸盐保水机理及其对水产品保水作用的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(3): 708-714.
- [62] YOO B J. The effect of cryoprotectants on the properties of pacific sand lance ammodytes personatus girard surimi during frozen storage[J]. Fisheries and Aquatic Sciences, 2014, 17(3): 291-298.
- [63] LEE J, YUAN Peng, HEIDOLPH B B, et al. Physicochemical properties of frozen Alaska pollock fillets and surimi as affected by various sodium phosphates[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2018, 42(3): e13530.
- [64] HUANG Jing-jing, BAKRY A M, ZENG Shu-wei, et al. Effect of phosphates on gelling characteristics and water mobility of myofibrillar protein from grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. Food Chemistry, 2019, 272: 84-92.
- [65] LIAN P Z, LEE C M, HUFNAGEL L. Physicochemical properties of frozen red hake (*Urophycis chuss*) mince as affected by cryoprotective ingredients[J]. Journal of Food Science, 2000, 65(7): 1 117-1 123.
- [66] 李晓坤. 利用猪皮明胶制备抗冻多肽及其低温保护作用研究[D]. 福州: 福州大学, 2013.
- [67] CHEN Xu, WU Jing-hong, LI Ling, et al. Cryoprotective activity and action mechanism of antifreeze peptides obtained from tilapia scales on *Streptococcus thermophilus* during cold stress[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(7): 1 918-1 926.
- [68] CHEN Xu, WANG Shao-yun. Cryoprotective effect of antifreeze glycopeptide analogues obtained by nonenzymatic glycation on *Streptococcus thermophilus* and its possible action mechanism[J]. Food Chemistry, 2019, 288: 239-247.
- [69] CHEN Xu, SHI Xiao-dan, CAI Xi-xi, et al. Ice-binding proteins: A remarkable ice crystal regulator for frozen foods[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, DOI: 10.1080/10408398.2020.1798354.
- [70] DAMODARAN S, WANG Shao-yun. Ice crystal growth inhibition by peptides from fish gelatin hydrolysate[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 70: 46-56.

信息窗

美国 FDA 发布关于发酵食品和水解食品无麸质标签的最终规定

2020 年 8 月 12 日,美国食品药品监督管理局(FDA)发布关于发酵食品和水解食品无麸质标签的最终规定。

美国 FDA 发布了一项最终规定,要求发酵和水解食品,或含有发酵或水解成分的食品,必须符合“无麸质”的要求。最后一条名为“发酵或水解食品无麸质标签”的规定涵盖了酸奶、酸菜、泡菜、奶酪、绿橄榄、FDA 监管的啤酒和葡萄酒等食品,以及用于改善加工食品(如汤、酱汁和调味料)风味或质地的水解植物蛋白。

由于水解和发酵食品中的面筋蛋白不再完整,并且目前无法通过测试充分检测和量化,因此最终规则

指出,FDA 将根据制造商保存的记录确定其合规性,以证明其食品在发酵或水解前不含麸质。它还包括对蒸馏食品(如醋)合规性的讨论。该规则并没有改变 FDA 在 2013 年建立的“无麸质”定义。

“无麸质”的定义旨在保护患有乳糜泻(一种遗传性、慢性小肠炎症性疾病)的人,建议他们避免饮食中的所有麸质来源,以防止与该疾病相关的不良健康影响。

美国 FDA 于 2015 年 11 月 18 日发布了有关发酵和水解食品合规性要求的拟议规则。

(来源: <http://news.foodmate.net>)