

真空斩拌和钙离子浓度对白鲢鱼糜胶凝特性的影响

郭秀瑾¹, 尹涛², 石柳³, 马瑶兰², 尤娟², 胡杨², 熊善柏²

(1. 农业农村部冷冻调理水产品加工重点实验室, 福建安井食品股份有限公司, 福建厦门 361026)

(2. 华中农业大学食品科学技术学院, 国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心(武汉), 湖北武汉 430070)

(3. 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 湖北武汉 430064)

摘要: 本文研究了真空和钙离子对白鲢鱼糜胶凝特性的影响, 以为高品质鱼糜制品的加工提供理论依据。结果如下: 随着钙离子浓度增加, 常压斩拌的鱼糜凝胶的破断力呈现出先增大后减小、然后增大再减小的趋势, 两个峰值对应的浓度分别为 20 mmol/kg 和 40 mmol/kg; 蛋白的交联程度逐渐从 18.08% 增加到 30.98%, 在钙离子浓度高于 30 mmol/kg 后逐渐降低并达到最小值 14.54%; 微观结构从无特征性结构转变为连续的网络结构、再转变为分散的聚集体。真空条件下, 鱼糜凝胶特性值(破断力、和蛋白交联度)和微观结构随钙离子浓度变化的趋势与常压条件下相同, 但是峰值或转变点所对应的钙离子浓度均低 10 mmol/kg。真空和常压条件下, 持水性随着钙离子浓度增加均逐渐从 80.74% 和 82.27% 分别降低到 62.09% 和 67.23%, 白度值逐渐从 79.11 和 79.10 分别增加到 83.80 和 83.15。结果表明, 真空具有降低钙离子影响鱼糜胶凝特性“效应浓度”的作用。

关键词: 冷冻鱼糜; 真空斩拌; 氯化钙; 胶凝特性; 扫描电镜

文章编号: 1673-9078(2019)01-65-71

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.1.010

Effects of Vacuum Chopping and Calcium Ion Concentration on Gelling Properties of

Silver Carp Surimi

GUO Xiu-jin¹, YIN Tao², SHI Liu³, MA Yao-lan², YOU Juan², HU Yang², XIONG Shan-bai²

(1. Key Laboratory of Refrigeration and Conditioning Aquatic Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Fujian Anjoy Food Co. Ltd., Xiamen, 361026, China)

(2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, National R&D Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing (Wuhan), Wuhan 430070, China)

(3. Institute of Agricultural Products Processing and Nuclear-agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China)

Abstract: Gelling properties of silver carp surimi as influenced by vacuum and calcium ion concentration were investigated for the production high-quality surimi products. As concentration of calcium chloride increased, breaking forces of surimi gels prepared under atmospheric pressure fluctuated, which increased and then decreased twice ($p < 0.05$). The calcium ion concentrations corresponding to the two peaks were 20 mmol/kg and 40 mmol/kg. Cross-linking degree of surimi gels increased from 18.08% to 30.98%, and then decreased gradually after 30 mmol/kg and finally reached the minimum value of 14.54%. Microstructure was in irregular form firstly, and then changed to a continuous network followed by scattered aggregations. Under vacuum chopping, changes in characteristic values of surimi gel, including breaking force and cross-linking degree, were similar to those under atmospheric pressure. However, calcium ion concentrations corresponding to the peaks and turnover were lower by 10 mmol/kg. Under both chopping conditions, water holding capacities of surimi gels decreased from 80.74% and 82.27% to 62.09% and 67.23%, respectively. And their whiteness were increased from 79.11 and 79.10 to 83.80 and 83.15, respectively. Results indicated that vacuum changed the gelling properties of surimi by decreasing calcium ion concentrations.

Key words: frozen surimi; vacuum chopping; calcium chloride; gelling properties; scanning electron microscopy

收稿日期: 2018-09-19

基金项目: 农业农村部冷冻调理水产品加工重点实验室开放课题基金 (KLRCAPP2018-02); 现代农业产业技术体系专项资金 (CARS-45-27); 湖北省重大科技创新计划 (2017ABA141)

作者简介: 郭秀瑾 (1989-), 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 水产品加工及贮藏工程

通讯作者: 熊善柏 (1962-), 男, 教授, 研究方向: 水产品加工及贮藏工程

近年来,我国鱼糜及鱼糜制品生产发展迅速,其产量已从2005年的44.63万吨迅速增加到2016年的155.36万吨,是我国发展最快的精深加工的水产食品(年均增长率高达12.01%)^[1]。在鱼糜制品加工过程中添加钙离子是改善鱼糜凝胶特性(特别是提高硬度)的重要手段之一^[2]。钙离子可起到激活内源转谷氨酰胺酶(TGase)的作用,促进蛋白-蛋白之间形成 ϵ (γ -谷氨酰)赖氨酸键。另外,钙离子促进蛋白质结构适度伸展,也有利于增强分子间疏水相互作用力和形成更多二硫键^[3,4]。鱼糜中最适钙盐的添加浓度与钙盐种类、鱼肉的本底钙、肌原纤维蛋白特性、TGase特性等有关^[5-7]。An等^[8]报道超声处理和钙离子对白鲢肌球蛋白结构的变化具有“协同”效应,超声处理降低影响肌球蛋白聚集的钙离子临界点浓度。因此,除了钙盐种类和鱼肉蛋白特性,加工方式也可能影响鱼糜中最适钙盐的添加浓度。

真空斩拌技术在高品质鱼糜制品生产中逐渐得到应用,一般认为其主要作用是排除斩拌过程中混入原料中的空气,以防止加热后凝胶中形成大的气孔。最新研究发现,真空还可能通过促进蛋白质结构伸展的方式改善食品的品质^[9-11]。在鱼肉和畜肉制品的腌制加工中,真空滚揉技术产生的“压差效应”不仅能够促进盐离子在肉中的渗透扩散,使盐分分布更均匀,显著缩短腌制时间^[12,13],而且可以促进肌动球蛋白和原肌球蛋白的解离^[14]。真空可能通过促进斩拌过程中蛋白质结构的变化和钙离子在鱼肉蛋白质中的渗透,影响鱼肉蛋白胶凝特性。但是,关于真空环境下钙离子浓度对鱼糜胶凝特性影响的相关研究还未见报道。因此,本课题以白鲢冷冻鱼糜为原料,研究了真空斩拌和钙离子浓度对鱼糜胶凝特性的影响,以期高品质鱼糜制品的加工提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

白鲢冷冻鱼糜(AAA)购于洪湖市井力水产食品有限公司。

氯化钾(KCl)、氯化钠(NaCl),国药集团化学试剂有限公司;邻苯二甲醛(OPA),国药集团化学试剂有限公司;其它试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

UMC5型真空斩拌机,德国Stephan公司;AVANTI J-26型冷冻高速离心机,美国贝克曼公司;TA-XT Plus型质构仪,美国Stable Micro System公司;FJ-200型

均质机,上海标本模型厂;CR-400型色度仪,日本柯尼卡美能达公司;721型分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;JSM-6390PLV型扫描电镜,日本电子株式会社。

1.3 试验方法

1.3.1 鱼糜凝胶的制备

鱼糜凝胶的制备参考王蒙娜等^[15]的方法。冷冻鱼糜在室温条件下解冻40 min,切成小块,于1500 r/min转速下常压斩拌1 min;加入2% (W/W)的氯化钠,继续在1500 r/min转速下常压斩拌1 min;添加不同浓度的氯化钙(0、10、20、30、40、60和80 mmol/kg),加入冰水调节水分含量为78%;最后分别在常压(真空度0 MPa)和真空(真空度0.06 MPa)条件下,于3000 r/min转速下斩拌3 min。将斩拌好的鱼糜灌入塑料肠衣(直径为22 mm)中,两端封口,采用两段式加热(40℃/1 h, 90℃/0.5 h)鱼肠,冰水冷却,4℃条件下冷藏过夜。

1.3.2 质构特性的测定

质构特性的测定参考马瑶兰等^[16]的方法。鱼肠置于室温下平衡温度2 h,切成2 cm长的小圆柱,采用质构仪测定样品的质构特性参数:破断力(g)和凹陷深度(mm)。质构仪测试参数如下:球形探头(P/0.25 s)直径为5 mm,测前、测中和测后速度分别为5、1和5 mm/s,穿刺距离为15 mm,触发力为5 g。

1.3.3 持水性的测定

持水性(WHC)的测定参照Yin等^[17]的方法,略作修改。将鱼肠切成厚度大约为5 mm的圆片,称重(m_1),用双层滤纸包裹,置于离心管中;于4000 r/min离心15 min,称重(m_2)。持水性的计算公式如下:

$$WHC(\%)=[1-(m_1-m_2)/(m_1 \times 78\%)] \times 100$$

1.3.4 色度值的测定

鱼肠置于室温下平衡温度2 h,切成2 cm长的小圆柱,采用色度仪测定样品的 L^* (透明度), a^* ($+a^*$ 表示样品偏红, $-a^*$ 表示样品偏绿)和 b^* ($+b^*$ 表示样品偏黄, $-b^*$ 表示样品偏蓝)值,测定前用标准白板对色差仪进行校正。白度(W)计算公式如下^[18]:

$$W=100-[(100-L^*)^2+a^{*2}+b^{*2}]^{1/2}$$

1.3.5 蛋白共价交联程度的测定

采用邻苯二甲醛法(OPA)测定鱼糜和凝胶的自由氨基相对含量,来表征鱼糜凝胶蛋白的交联程度。参考Jia等^[19]和Ma等^[10]的方法,略作修改。OPA试剂的配制:25 mL 0.1 mol/L硼砂,2.5 mL 20% SDS,40 mg OPA(用1 mL甲醇溶解),加入100 μ L β -巯基乙醇,用蒸馏水定容到50 mL,此试剂现配现用。称

取 2 g 样品加入 18 mL 硼酸缓冲液 (0.070 mol/L SDS, 0.002 mol/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, pH 8.9), 均质, 用摇床在 75 °C 下水浴震荡 15 min, 以防止蛋白水解; 震荡结束后于 60 °C 水浴 2 h, 4000 r/min 离心 15 min, 取上清液。上清液用 1% SDS 稀释, 取 200 μL 稀释液加入 4 mL OPA 试剂, 混匀后于室温下反应 2 min, 在 340 nm 下测定吸光值, 以 1% SDS 为空白。标准曲线采用 L-亮氨酸制作。交联程度的计算公式如下:

$$\text{交联程度} = (1 - a'/a) \times 100\%$$

式中: a 为鱼糜中自由氨基含量; a' 为鱼糜凝胶中自由氨基含量。

1.3.6 微观结构的分析

参考 Yin 等^[17]的方法。蛋白凝胶用刀片切成小块后用 2.5% 戊二醛 (磷酸缓冲液, pH 7.2) 在 4 °C 条件下固定 12 h 以上, 依次用 30%、50%、70% 和 80% 的乙醇脱水, 每次 15 min, 再用 90% 和 100% 的乙醇分别脱水 1 次和 2 次, 每次 10 min; 然后用乙酸异戊酯置换乙醇 15 min, 最后用临界点干燥仪干燥。干燥的样品喷金, 用扫描电镜观测。

1.4 数据处理方法

试验重复两次, 每个试验数据至少做三次平行。采用 Excel 2007 软件处理数据和绘图, SPSS statistics (13.0) 进行单因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 凝胶强度

真空对不同氯化钙浓度制备的鱼糜凝胶破断力和凹陷深度的影响如图 1 所示。随着氯化钙浓度逐渐增加到 80 mmol/kg, 常压斩拌 (0 MPa) 制备的鱼糜凝胶的破断力呈现出先增大后减小、然后增大再减小的趋势 ($p < 0.05$), 这与刘海梅等^[7]报道的结果基本一致。在低氯化钙浓度下 (≤ 20 mmol/kg), 破断力随添加浓度的增加而增加, 其原因是与钙离子激活鱼肉内源性转谷氨酰胺酶 (TGase) 和促进蛋白质结构伸展有关: 钙离子激活鱼肉内源性 TGase, 催化肌球蛋白重链 (MHC) 之间发生共价交联 (图 3), 其交联程度与鱼糜凝胶的破断力呈显著的正相关^[20]; 另一方面, 低浓度钙离子具有“盐溶”效应, 可促进蛋白质三维结构的伸展^[21], 暴露隐蔽在蛋白质内部的功能性基团, 有利于增强分子间相互作用力 (例如疏水相互作用力和二硫键含量)^[4,22,23], 从而使凝胶的破断力增大。随着氯化钙浓度的增加, 破断力显著减小 ($p < 0.05$), 其原因可能是与蛋白质快速聚集有关^[4]; 在高氯化钙浓

度下 (40 mmol/kg), 破断力第二次增加, 其原因与二价的钙离子与蛋白质侧链上的 $-\text{COO}^-$ 之间相互作用形成了分子间的“钙桥”有关^[2,7]。随着氯化钙浓度的进一步增加 (60~80 mmol/kg), 凝胶的破断力再次显著减小 ($p < 0.05$), 可能是与蛋白质交联程度降低 (图 3) 及在高浓度二价阳离子环境下的“盐析”作用有关^[21]。随着氯化钙浓度的增加, 两种真空度条件制备的鱼糜凝胶的凹陷深度均逐渐减小 ($p < 0.05$), 变化趋势与 Ding 等^[5]的报道结果基本一致。

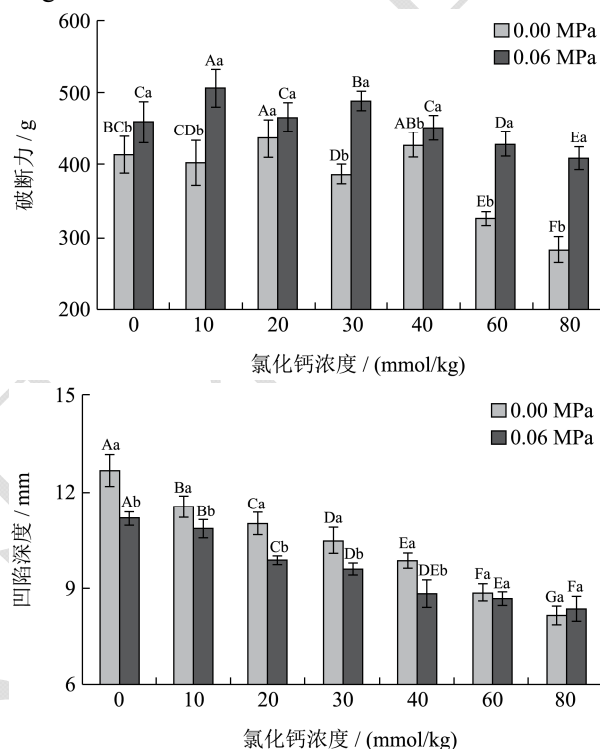


图 1 真空对不同氯化钙浓度制备的鱼糜凝胶破断力和凹陷深度的影响

Fig.1 Effects of vacuum on breaking force and penetration distance of surimi gels prepared under different calcium chloride concentrations

注: 大写字母不同表示不同氯化钙浓度下样品的测试值之间有显著性差异 ($p < 0.05$), 小写字母不同表示不同真空度下样品的测量值之间有显著性差异 ($p < 0.05$), 下同。

真空斩拌 (0.06 MPa) 制备样品的破断力随氯化钙浓度的变化趋势与常压斩拌样品的一致 (图 1)。然而, 在未添加氯化钙条件下, 真空斩拌鱼糜破断力高于常压斩拌样品 11.13%, 并且在相同氯化钙添加浓度下, 真空斩拌样品破断力均显著大于常压斩拌样品的破断力 ($p < 0.05$), 其原因可能是与真空脱除鱼糜中的气泡有关^[9]。常压斩拌条件下, 鱼糜凝胶的破断力的两个峰值分别出现在氯化钙浓度为 20 mmol/kg 和 40 mmol/kg 时; 而真空斩拌条件下, 两个峰值分别出现在 10 mmol/kg 和 30 mmol/kg 时。破断力随氯化钙浓

度变化的整体趋势(增大—减小—增大—减小)不受斩拌过程中真空的影响,但峰值的对应氯化钙浓度在真空环境下降低了 10 mmol/kg,其原因可能主要是与真空促进钙离子在蛋白中的渗透有关^[12,13]。An 等^[8]报道超声和钙离子共同作用的白鲢肌球蛋白的表面疏水性显著高于单独钙离子作用的样品,另外超声作用降低影响肌球蛋白聚集的钙离子临界点浓度。在较低氯化钙浓度(0~40 mmol/kg)条件下,真空斩拌制得的鱼糜凝胶的凹陷深度显著低于常压斩拌($p<0.05$);而氯化钙浓度高于 40 mmol/kg 时,两种斩拌方式制得的鱼糜凝胶的凹陷深度没有显著性的差异($p>0.05$)。

2.2 持水性

蛋白凝胶的持水性与极性氨基酸结合水的能力、水分子的分布、凝胶网络结构等有关^[24,25]。氯化钙浓度对鱼糜凝胶持水性的影响主要有三个方面^[2]:第一,钙离子能够激活内源 TGase,促进蛋白质结构伸展,有利于蛋白质分子间的相互作用,增加凝胶网络结构的均匀性和致密性,从而使持水性增强;第二,钙离子和氯离子能够与蛋白质表面带相反电荷的基团结合,影响极性氨基酸与水的结合能力和水分的分布,从而降低持水性;第三,钙离子浓度影响蛋白质溶解性和聚集速率,在高氯化钙浓度下蛋白质“盐析”、聚集速率过快,均会使凝胶网络结构不均匀、形成较大的孔洞,进而降低持水性^[26]。

真空对不同氯化钙浓度制备的鱼糜凝胶持水性的影响如图 2 所示。随着氯化钙浓度的增加,常压条件制备的鱼糜凝胶的持水性先从 80.74%增加到 81.95% ($p<0.05$),然后逐渐降低到 62.09% ($p<0.05$)。在低浓度氯化钙条件下,钙离子促进蛋白质结构的伸展,诱导内源 TGase 催化 MHC 共价交联(图 3),形成凝

胶的网络结构均一(图 4),有利于增大凝胶持水性;然而,钙离子和氯离子与蛋白质表面带相反电荷的基团结合,降低持水性。在两种相反作用力影响下,鱼糜凝胶持水性基本保持不变。在高浓度氯化钙条件下,钙离子和氯离子与蛋白质基团的作用增强,蛋白质“盐析”作用增强,形成的鱼糜网络结构均一性、连续性下降(图 4),因而持水性显著降低。在鱼糜最后一次漂洗过程中,常添加一定浓度的氯化钙以利于脱水,其作用机制也与降低蛋白表面净电荷有关^[2]。

真空斩拌条件下,鱼糜凝胶的持水性随氯化钙浓度的增加,逐渐从 82.27%降低到 67.23%,这与常压条件制备鱼糜凝胶持水性的变化趋势基本一致。在低浓度氯化钙浓度条件下(<20 mmol/kg),两种真空度制得的鱼糜凝胶持水性无显著性差异($p>0.05$);而在高氯化钙浓度条件下(≥ 60 mmol/kg),真空斩拌制备鱼糜凝胶持水性较常压斩拌样品高 8.27%~15.86%,这可能是因为真空斩拌制得的鱼糜凝胶气孔较少有关。高氯化钙浓度下,蛋白质结合水的能力弱,减少鱼糜凝胶气孔有利于物理截留水分子^[27]。

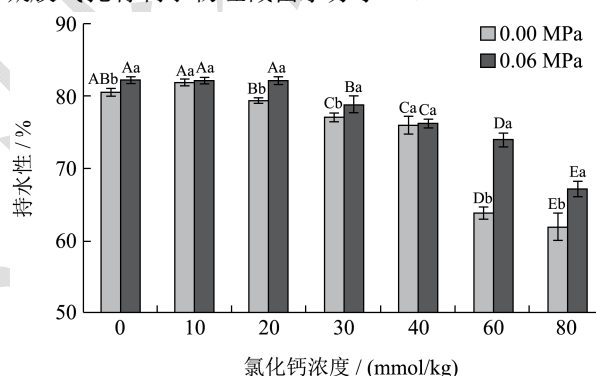


图 2 真空对不同氯化钙浓度制备的鱼糜凝胶持水性的影响

Fig.2 Effects of vacuum on the water holding capacity of surimi gels prepared under different calcium chloride concentrations

表 1 真空度对不同氯化钙浓度制备的鱼糜凝胶色度值的影响

Table 1 Effects of vacuum on the color values of surimi gels prepared under different calcium chloride concentrations

色度参数	真空度 / MPa	氯化钙浓度/(mmol/kg)						
		0	10	20	30	40	60	80
L^*	0	79.60±0.89 ^{Fa}	79.52±0.61 ^{Fa}	80.68±0.24 ^{Ea}	81.46±0.22 ^{Da}	82.29±0.52 ^{Ca}	83.60±0.46 ^{Ba}	84.53±0.35 ^{Aa}
	0.06	79.70±0.29 ^{Ea}	79.61±0.48 ^{Ea}	80.43±0.37 ^{Da}	82.02±0.53 ^{Ca}	82.63±0.51 ^{Ba}	83.84±0.32 ^{Aa}	84.05±0.52 ^{Aa}
a^*	0	-2.18±0.07 ^{Fa}	-2.22±0.05 ^{Fa}	-2.12±0.06 ^{Ea}	-2.06±0.03 ^{Da}	-2.01±0.07 ^{Ca}	-1.91±0.03 ^{Ba}	-1.80±0.02 ^{Aa}
	0.06	-2.41±0.05 ^{Db}	-2.47±0.05 ^{Db}	-2.33±0.08 ^{Cb}	-2.22±0.04 ^{Bb}	-2.18±0.05 ^{Bb}	-2.06±0.04 ^{Ab}	-2.02±0.05 ^{Ab}
b^*	0	3.89±0.17 ^{Cb}	3.65±0.18 ^{Db}	3.79±0.19 ^{CDb}	3.89±0.12 ^{Cb}	4.13±0.20 ^{Bb}	4.20±0.13 ^{Bb}	4.45±0.12 ^{Ab}
	0.06	4.34±0.08 ^{Ca}	3.92±0.11 ^{Ea}	4.09±0.09 ^{Da}	4.42±0.24 ^{Ca}	4.63±0.05 ^{Ba}	4.87±0.10 ^{Aa}	5.03±0.10 ^{Aa}
W	0	79.11±0.86 ^{Fa}	79.08±0.59 ^{Fa}	80.20±0.22 ^{Ea}	80.95±0.20 ^{Da}	81.70±0.54 ^{Ca}	82.97±0.47 ^{Ba}	83.80±0.33 ^{Aa}
	0.06	79.10±0.28 ^{Da}	79.09±0.46 ^{Da}	79.87±0.36 ^{Ca}	81.35±0.47 ^{Ba}	81.89±0.50 ^{Ba}	82.99±0.29 ^{Aa}	83.15±0.52 ^{Ab}

注:同行大写字母不同表示不同氯化钙浓度下样品的测试值之间有显著性差异($p<0.05$),同列小写字母不同表示不同真空度下样品的测量值之间有显著性差异($p<0.05$)。

2.3 白度

真空对不同氯化钙浓度制备的鱼糜凝胶白度的影响如表1所示。随着氯化钙浓度的增加,鱼糜凝胶的透明度(L^*)、红色度(a^*)、黄色度(b^*)和白度(W)分别从79.60、-2.18、3.89和79.11增加到84.53、-1.80、4.45和83.80。透明度的变化可能与光在气泡中的折射和凝胶表面自由水中的散射有关^[27]。随着氯化钙浓度的增加,鱼糜凝胶中混入的气泡含量可能增多^[9,10],同时持水性下降(图2),使光的折射和散射效果增强。真空条件下,鱼糜凝胶的 L^* 和 W 随氯化钙浓度的变化与常压条件制备的鱼糜凝胶色度值的变化一致。相对于常压斩拌,真空斩拌对鱼糜凝胶的透明度(L^*)和白度(W)没有显著性的影响($p>0.05$),红色度(a^*)显著降低7.66%~12.22%,黄色度(b^*)显著增加7.39%~13.62%。

2.4 蛋白共价交联程度

真空对不同氯化钙浓度制备的鱼糜蛋白共价交联程度的影响如图3所示。随着氯化钙浓度的增加,常压斩拌制备的鱼糜凝胶蛋白的交联程度先从18.08%增加到33.32%,再逐渐降低到14.54%。氯化钙浓度为20~40 mmol/kg左右时交联程度最大,相较于未添加氯化钙样品增加84.29%。氯化钙浓度对蛋白交联程度的影响受到TGase催化活力和底物蛋白结构变化的影响^[28,29]。在低浓度下,TGase催化活力随着钙离子浓度的增加而增加。Kishi等^[30]报道完全激活白鲢TGase所需的钙离子浓度为5 mmol/L。另外一方面,钙离子浓度增加有利于蛋白质结构展开,暴露TGase的催化底物(谷氨酸和赖氨酸残基)^[3]。因此,在低浓度下,鱼糜蛋白交联程度随着钙离子浓度的增加而增加。然而,钙离子浓度过高,蛋白质聚集速度急剧加快^[4],不利于谷氨酸和赖氨酸残基充分接触而形成共价交联键。王金余^[31]等研究添加5.4 mmol/kg~54 mmol/kg氯化钙对白鲢鱼糜肌球蛋白重链的交联程度的影响,发现交联程度随着氯化钙浓度的增加而增强,当氯化钙浓度大于18 mmol/kg后,交联程度无显著变化。在王金余^[31]等的研究中,交联程度在高浓度氯化钙条件下无显著性降低,其原因可能是采用的氯化钙最高浓度较低(<60 mmol/kg)和测定交联程度方法的灵敏度较低(电泳的方法)。

在真空斩拌条件下,鱼糜凝胶蛋白的交联程度随氯化钙浓度的增加,先从19.31%增加到32.36%,再逐渐降低到19.04%,其变化的趋势与常压斩拌制备样品的一致。但是,常压和真空样品交联程度的两个峰

值分别出现在氯化钙浓度为30 mmol/kg和20 mmol/kg时。真空条件下,最大蛋白交联度对应的钙离子浓度下降,其原因可能是与真空促进钙离子在鱼肉蛋白质中的渗透以及对蛋白结构的伸展有关^[10,12,13]。

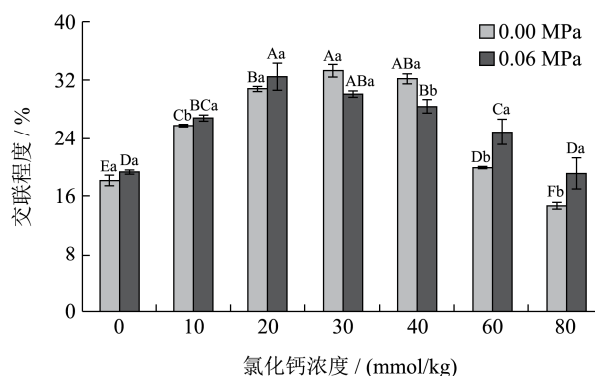


图3 真空对不同氯化钙浓度制备的鱼糜凝胶蛋白交联程度的影响

Fig.3 Effects of vacuum on cross-linking degree of proteins from surimi gels prepared under different calcium chloride concentrations

2.5 微观结构

真空对不同氯化钙浓度制备的鱼糜凝胶微观结构的影响如图4所示。对于空白对照组(氯化钙添加量为0 mmol/kg),常压斩拌制备的鱼糜凝胶显示多孔、不规则片状的微观结构,其原因可能是由于肌原纤维蛋白未能充分伸展,蛋白质分子间相互作用弱^[10];添加10 mmol/kg氯化钙后,形成的鱼糜凝胶具有清晰的纤维状网络结构,但是网络结构不均匀,含有较大孔隙;增加氯化钙浓度为20 mmol/kg后,网络结构变得致密。低浓度时,氯化钙主要起到激活内源TGase的作用,促进蛋白-蛋白之间形成 ϵ (γ -谷氨酰)赖氨酸键(图3);另外,钙离子促进蛋白质结构适度伸展,也有利于形成分子间疏水相互作用^[3]。蛋白质分子间相互作用的增强有利于形成有序、致密的鱼糜凝胶三维网络结构。

未添加氯化钙时,真空斩拌制备的鱼糜凝胶呈现多孔、不规整的三维结构;添加10 mmol/kg氯化钙后,形成有序、致密的纤维状网络结构;氯化钙浓度增加到20 mmol/kg后,纤维状网络结构消失。添加低浓度氯化钙时,真空斩拌制备的鱼糜凝胶的网络结构较常压斩拌制备的样品规则、致密,其原因可能是真空斩拌增强钙离子渗透,从而促进蛋白质结构伸展和增强蛋白质分子间共价交联^[12,13]。

添加高浓度氯化钙(80 mmol/kg)时,两种斩拌方式制备的鱼糜凝胶的微观形态发生明显变化,从三

维网络/片状结构转变为分散的聚集体。其原因是蛋白质在高氯化钙浓度存在条件下斩拌, 部分蛋白质“盐析”, 蛋白质结构未充分展开便快速聚集^[4,21]。

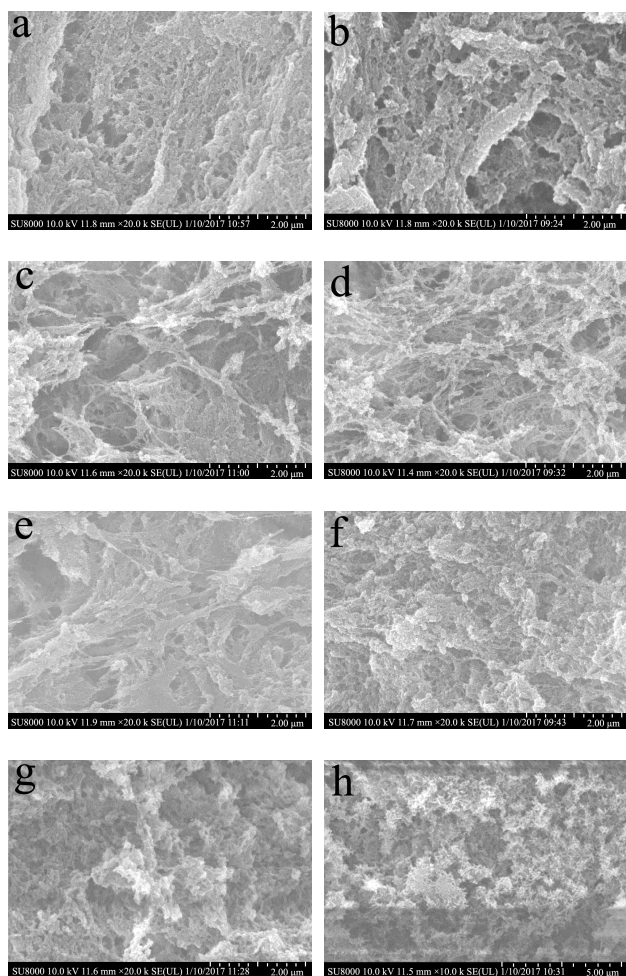


图4 真空对不同氯化钙浓度制备的鱼糜凝胶微观结构的影响

Fig.4 Effects of vacuum on micro structure of surimi gels prepared under different calcium chloride concentrations

注: a、b: 空白对照组(氯化钙添加量为0 mmol/kg); c、d: 氯化钙添加量为10 mmol/kg; e、f: 氯化钙添加量为20 mmol/kg; g、h: 氯化钙添加量为80 mmol/kg; a、c、e、g: 0 MPa; b、d、f、h: 0.06 MPa。

3 结论

3.1 添加氯化钙可显著增强鱼糜凝胶破断力, 其作用机制主要是与钙离子激活鱼肉内源性TGase, 催化肌球蛋白重链(MHC)之间发生共价交联, 最终形成致密、有序三维凝胶网络结构有关。

3.2 真空不改变鱼糜凝胶特性值(破断力、破断距离、持水性、白度和蛋白交联度)和微观结构随钙离子浓度变化的趋势, 但是降低峰值或转变点所对应的钙离子浓度(低10 mmol/kg), 其原因可能主要是与真空增强钙离子的渗透有关。

3.3 真空斩拌环境下, 白鲢鱼糜中钙离子的适宜添加量为10 mmol/kg。

参考文献

- [1] 农业部渔业渔政管理局. 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2017: 89-98
Fisheries and Fisheries Administration Bureau of the Ministry of Agriculture. China fishery statistics yearbook [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2017, 89-98
- [2] Park JW. Surimi and surimi seafood [M]. 3th ed. Boca Raton, Fla: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014, 101-139
- [3] Yongsawatdigul J, Sinsuwan S. Aggregation and conformational changes of tilapia actomyosin as affected by calcium ion during setting [J]. Food Hydrocolloid, 2007, 21(3): 359-367
- [4] Jia D, You J, Hu Y, et al. Effect of CaCl_2 on denaturation and aggregation of silver carp myosin during setting [J]. Food Chemistry, 2015, 185: 212-218
- [5] Ding Y, Liu Y, Yang H, et al. Effects of CaCl_2 on chemical interactions and gel properties of surimi gels from two species of carps [J]. European Food Research and Technology, 2011, 233(4): 569-576
- [6] Lee N, Park J W. Calcium compounds to improve gel functionality of pacific whiting and Alaska pollock surimi [J]. Journal of Food Science, 1998, 63(6): 969-974
- [7] 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: 87-90
LIU Hai-mei, XIONG shan-bai, XIE bi-jun. Effects of Ca^{2+} on heat-induced gelation of silver carp surimigel [J]. Food Science, 2006, 27: 87-90
- [8] An Y, Liu Q, Xie Y, et al. Aggregation and conformational changes of silver carp myosin as affected by ultrasound-calcium combination system [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018
- [9] 马瑶兰, 熊善柏, 胡杨, 等. 斩拌方式和氯化钠浓度对白鲢鱼糜凝胶特性的影响[J]. 现代食品科技, 2017, 33(8): 182-187
MA Yao-lan, XIONG Shan-bai, HU Yang, et al. Effects of chopping method and sodium chloride concentration on the quality characteristics of silver carp surimi [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(8): 182-187
- [10] Ma Y L, Xiong S B, You J, et al. Effects of vacuum chopping on physicochemical and gelation properties of myofibrillar proteins from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) [J]. Food Chemistry, 2018, 245, 557-563
- [11] Li M, Zhu KX, Peng J, et al. Delineating the protein changes

- in Asian noodles induced by vacuum mixing [J]. Food Chemistry, 2014, 143: 9-16
- [12] 徐薇薇,王振宇,倪娜,等.羊肉脉动真空腌制工艺参数优化及腌制模型建立[J].食品科学,2015,36:29-33
XU Wei-wei, WANG Zhen-yu, NI Na, et al. Optimization of salting of lamb meat under pulsed vacuum pressure by response surface methodology [J]. Food Science, 2015, 36: 29-33
- [13] 刘承,周永昌.低盐高效,低温真空动态腌制淡水鱼加工技术研究[J].肉类工业,2016,5:26-30
LIU Chen, ZHOU Yong-chang. Study on processing technology of low salt, high efficiency and low temperature vacuum dynamic curing fresh water fish [J]. Meat Science, 2016, 5: 26-30
- [14] Wang Z, Xu W, Kang N, et al. Microstructural, protein denaturation and water holding properties of lamb under pulse vacuum brining [J]. Meat Science, 2016, 113: 132-138
- [15] 王蒙娜,熊善柏,尹涛,等.白鲢鱼糜斩拌工艺参数优化研究[J].食品科学技术学报,2017,35(5):61-65
WANG Meng-na, XIONG Shan-bai, YIN Tao, et al. Study on parameters optimization of chopping process for silver carp surimi [J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 35(5): 61-65
- [16] 马瑶兰,熊善柏,尤娟,等.加热模式和可得然胶对白鲢鱼糜胶凝特性的影响[J].现代食品科技.2017,33(4):224-228
MA Yao-lan, XIONG Shan-bai, YOU Juan, et al. Effects of heating methods and curdlan on the gelation properties of silver carp surimi gels [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(4): 224-228
- [17] Yin, T., Park, J W, Xiong, S B. Effects of micron fish bone with different particle size on the properties of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi gels [J]. Journal of Food Quality, 2017, 2017: 1-8
- [18] Park JW. Functional protein additives in surimigels [J]. Journal of Food Science, 1994, 59(3): 525-527
- [19] Jia D, Huang Q L, Xiong S B, et al. Chemical interactions and gel properties of black carp actomyosin affected by MTGase and their relationships [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 1180-1187
- [20] Benjakul S, Visessanguan W, Pecharat S. Suwari gel properties as affected by transglutaminase activator and inhibitors [J]. Food Chemistry, 2004, 85(1): 91-99
- [21] Arakawa T, Timasheff S N. Mechanism of protein salting in and salting out by divalent cation salts: balance between hydration and salt binding [J]. Biochemistry, 1984, 23: 5912-5923
- [22] Hemung B O, Yongsawatdigul J. Ca^{2+} affects physicochemical and conformational changes of threadfin bream myosin and actin in a setting model [J]. Journal of Food Science, 2005, 70(8): 455-460
- [23] Cao L W, Su S S, Regenstein J M, et al. Ca^{2+} induced conformational changes of myosin from silvercarp (*Hypophthalmichthys molitrix*) in gelation [J]. Food Biophysics, 2015, 10: 447-455
- [24] Ahmad M U, Tashiro Y, Matsukawa S, et al. Gelation mechanism of surimi studied by ^1H NMR relaxation measurements [J]. Journal of Food Science, 2007, 72(6):362-367
- [25] Han M, Zhang Y, Fei Y, et al. Effect of microbial transglutaminase on NMR relaxometry and microstructure of pork myofibrillar protein gel [J]. European Food Research and Technology, 2009, 228(4): 665-670
- [26] Maltais A, Remondetto G E, Gonzalez R, et al. Formation of soy protein isolate cold-set gels: protein and salt effects [J]. Journal of Food Science, 2005, 70(1): 67-73
- [27] Yin T, Reed Z H, Park J W. Gelling properties of surimi as affected by the particle size of fish bone [J]. LWT- Food Science & Technology, 2014, 58, 412-416
- [28] Yin, T, Park, J W. Effects of nano-scaled fish bone on the gelation properties of Alaska Pollock surimi [J]. Food Chemistry, 2014, 150, 463-468
- [29] 尹涛,刘庆,熊善柏,等.纳米鱼骨增强鱼肉肌球蛋白凝胶强度的机制研究[J].食品科学技术学报.2017,35(1):28-34
YIN Tao, LIU Qing, XIONG Shan-bai, et al. Mechanism on nano fish bone improving gel strength of fish actomyosin [J]. Journal of Food Science and Technology, 2017, 35(1): 28-34
- [30] Kishi H, Nozawa H, Seki N. Reactivity of muscle transglutaminase on carp myofibrils and myosin B [J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1991, 57: 1203-1210
- [31] 王金余,刘承初,赵善贞,等.白鲢鱼糜肌球蛋白交联反应和凝胶化最适条件的研究[J].食品科学,2008,29(11):223-227
WANG Jin-yu, LIU Chen-chu, ZHAO Shan-zhen, et al. Optimal conditions for maximal cross-linkage of myosin heavy chain (MHC) and gelation of surimi product from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix* L.) [J]. Food Science, 2008, 29(11): 223-227