

苹果多酚改性蛋清改善鲛鱼鱼糜的凝胶性质

孙科, 闫方华, 许晓敏, 韩玲钰, 李婷婷

(大连民族大学生命科学学院, 辽宁大连 116600)

摘要: 为探讨苹果多酚改性蛋清对鲛鱼鱼糜性质的作用机制, 将质量比分别为 0.50%、0.75%、1.00%、1.25%、1.50% 苹果多酚改性的蛋清加入鱼糜中, 与控制组(只添加蛋清)及空白组对比, 通过测定凝胶特性; 测定鱼糜凝胶的 TVB-N、菌落总数、TBARS、以及 TPA 参数随贮藏时间的变化; 检测鲛鱼鱼糜肌原纤维蛋白的圆二色谱、及紫外吸收光谱。结果显示添加苹果多酚改性蛋清的鱼糜凝胶强度(2962.81、3342.79、3088.05、2527.83、2147.12 mm·g)、持水性(0.87%、0.85%、0.87%、0.86%、0.86%)有着显著性的提升($p<0.05$), 随着苹果多酚浓度的增加, 鱼糜的 L^* (亮度)从 69.58 降至 64.10, a^* (红绿值)从 -1.83 升至 1.23 ($p<0.05$); 鱼糜凝胶硬度、弹性、回复性存在先上升后下降的趋势; 在贮藏期内, 挥发性盐基氮值、过氧化值和菌落总数值相对于空白组均有显著性下降($p<0.05$)。经过苹果多酚改性蛋清处理的鱼糜肌原纤维蛋白, 0.5% AP-EW 组相对于空白组的 α -螺旋含量增加了 1.87%, β -转角和无规卷曲相对含量有降低。结果证明苹果多酚改性蛋清的添加可显著提高鲛鱼鱼糜的凝胶性质。

关键词: 苹果多酚改性蛋清; 鲛鱼鱼糜; 凝胶性质; 肌原纤维蛋白

文章编号: 1673-9078(2020)10-210-217

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.10.0382

Apple Polyphenols-modified Egg White Improves the Gelling Properties of Spanish Mackerel Surimi

SUN Ke, YAN Fang-hua, XU Xiao-min, HAN Ling-yu, LI Ting-ting

(College of Life Science, Dalian Minzu University, Dalian 116600, China)

Abstract: In order to investigate the mechanism of action of apple polyphenol to modify egg white and then the properties of mackerel surimi, egg white modified by apple polyphenols was added in mass ratios of 0.50%, 0.75%, 1.00%, 1.25%, and 1.50% to Spanish mackerel surimi, and the gelling properties of the fortified surimi samples were compared with those of the control group (added with egg white only) and the blank group. The TVB-N, total number of colonies, TBARS value and TPA parameters of the surimi gel changed with storage time. The myofibril protein of the Spanish mackerel surimi was analyzed by Circular dichroism and ultraviolet absorption spectroscopy. The results showed that the addition of apple polyphenol-modified egg white led to significant increases in surimi's gel strength (2962.81 mm·g, 3342.79 mm·g, 3088.05 mm·g, 2527.83 mm·g and 2147.12 mm·g, respectively) and water-holding capacity (0.87%, 0.85%, 0.87%, 0.86% and 0.86%). In meantime, with the increase in the concentration of apple polyphenols, the L^* value (brightness) of surimi decreased from 69.58 to 64.10, whilst a^* value (red-green value) increased significantly from -1.83 to 1.23 ($p<0.05$). The hardness, elasticity and resilience of surimi gel increased first and then decreased. During the storage period, the volatile base nitrogen value, peroxide value and total plate count significantly decreased ($p<0.05$), compared with the blank group. Compared to the blank group, the surimi myofibril protein treated with 0.5% AP-EW had an increased α -turn content (1.87%), and slightly decreased β -turn and random coil contents. The results proved that the addition of apple polyphenol-modified egg white can significantly improve the gelling properties of Spanish mackerel surimi.

引文格式:

孙科, 闫方华, 许晓敏, 等. 苹果多酚改性蛋清改善鲛鱼鱼糜的凝胶性质[J]. 现代食品科技, 2020, 36(10): 210-217

SUN Ke, YAN Fang-hua, XU Xiao-min, et al. Apple polyphenols-modified egg white improves the gelling properties of spanish mackerel surimi [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(10): 210-217

收稿日期: 2020-04-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD0400601)

作者简介: 孙科 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 水产品加工及贮藏; 共同第一作者: 闫方华 (1999-), 女, 本科生, 研究方向:

通讯作者: 李婷婷 (1978-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 水产品贮藏加工及质量安全; 共同通讯作者: 韩玲钰 (1986-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 天然高分子产物修饰及靶向设计

Key words: apple polyphenol modified egg white; spanish mackerel surimi; gelling properties; myofibrillar protein

鱼糜制品是一类以各种海水鱼鱼糜或淡水鱼鱼糜为原料,经过擂溃、成型、凝胶化等过程制成,具有一定弹性的凝胶状食品^[1]。因具有低脂肪、低胆固醇、易消化吸收和营养价值高等优点而被大家所喜爱。由于鱼糜制品加工过程中存在易凝胶劣化、凝胶强度差导致弹性不足等问题,为提高鱼糜凝胶性质,大豆分离蛋白、乳清蛋白等蛋白类添加剂被广泛应用于鱼糜凝胶特性的改良^[2]。蛋清作为一种非鱼肉蛋白成分,包含多种蛋白质,其中卵白蛋白(54%)为主要蛋白质,其次为伴清蛋白(12%)和卵类黏蛋白(11%),由于其具有乳化性、胶凝性、粘着性等多种功能特性,在食品工业中有着广泛的应用。周爱梅^[4]等的研究表明,蛋清可在不同程度上提高鱼糜的凝胶特性,同时可以提高凝胶的白度以及表面光滑性。

植物多酚因其天然的抗氧化活性,在肉制品保鲜和品质的提升中起到积极的作用。苹果多酚是由黄酮醇,二硫三氢查耳酮,原花青素和原多酚酚活性化合物共同组成的一种天然植物多酚^[6]。许多植物多酚都能与蛋白质之间形成相互作用,从而改善凝胶特性。该作用主要源于多酚类物质的氧化中间产物醌类物质,这类物质可以促进蛋白质中赖氨酸,蛋氨酸,丝氨酸的氧化交联,形成更稳定的弹性凝胶网络结构^[7],从而提高鱼糜的凝胶特性,增强凝胶持水性^[8],降低蒸煮损失。可见,蛋清和苹果多酚对鱼糜凝胶性质有一定的影响,但是两者复配对鱼糜凝胶的作用影响还未明确。因此,本实验以鲛鱼鱼糜为实验材料,研究苹果多酚改性蛋清对鲛鱼鱼糜品质的影响,以期对制得高品质的鱼糜制品提供一定理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

材料:新鲜鲛鱼(平均体长30 cm左右,体重约1.0 kg),购于大连市开发区乐购超市;鸡蛋(AA级),购于大连市开发区乐购超市;苹果多酚(纯度80%),购于西安瑞林生物科技有限公司。

试剂:氯化钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠(分析纯)、无水乙醇、氯化镁、硼酸、甲基红、次甲基蓝溶液、盐酸、硫代巴比妥酸、1,1,3,3-四乙氧基丙烷、三氯乙酸、马来酸、Tris,购于科密欧。

1.2 仪器与设备

AD500S-H 均质机,上海昂尼仪器仪表有限公司;

灌肠机,小熊电器股份有限公司;彩谱 CHN Spec 色差计,杭州彩谱科技有限公司;AR224CN 电子天平,奥豪斯仪器有限公司;DGG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;SB-5200 DTD 超声波清洗机,宁波新芝生物科技股份有限公司;DK-S24 型电热恒温水浴锅,上海森信实验仪器有限公司;DF-101S 恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司;UV-1600 紫外可见分光光度计,上海美谱仪器有限公司;AOC-20I 气相色谱质谱联用仪,日本岛津;Applied photophysics 圆二色谱仪,英国应用光物理公司;H-1850R 高速冷冻离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 苹果多酚改性蛋清的制备

取适量蛋清(Egg White),轻轻搅拌并用三层纱布过滤,向滤液中分别添加蛋清质量0.50%、0.75%、1.00%、1.25%、1.50%的苹果多酚(Apple Polyphenol),搅拌至均匀,然后在恒温水浴(25±2)℃下通过磁力搅拌器连续搅拌混合物90 min,得到浓度分别为0.50%、0.75%、1.00%、1.25%和1.50%的苹果多酚改性蛋清(AP-EW),将产物储存在4℃备用。

1.3.2 鱼糜凝胶的制备

将解冻后的鲛鱼去除头、尾和内脏,鱼肉上的血色冲洗干净后剔除骨刺取鱼肉,在取肉的过程中将肉与肉之间的有色纹理以及鱼皮弃去。取完鱼肉后,先用5倍去离子水漂洗20 min,重复两次,再用0.25%的NaCl溶液漂洗20 min后过滤。将一定质量漂洗过的鱼肉加入搅拌机内,分别加入5%不同浓度的苹果多酚改性蛋清的实验组,同时设置只添加5%蛋清的为控制组和未添加的为空白组,加入鱼肉质量3%的食盐和少量冰块,搅拌2 min至鱼肉均匀,在搅拌过程中将温度控制在4~10℃。

搅拌结束后,将鱼糜浆料灌入塑料肠衣中。密封完成后,把鱼肠放入到恒温水浴锅中加热35 min,温度为40℃,接着取出放入温度为90℃恒温水浴锅中加热20 min。鱼糜加热结束后取出,将鱼糜样品冷却至室温,放入冰箱保存待测。

1.3.3 鱼糜凝胶特性的测定

1.3.3.1 鱼糜凝胶强度的测定^[9]

除去肠衣,将鱼糜切成各边长度为25 mm的立方体,用质构仪测定鱼糜的凝胶强度。在测定之前首先要标注重量和高度,选用的探头型号为P/5S的圆柱

形探头,测试的条件为:测前测后速度均为1 mm/s,压缩形变为50%,触发力为15 g,接触力为1 g。每组平行测定三次,得到破断力与破断距离的乘积即为凝胶强度。

1.3.3.2 鱼糜凝胶持水性的测定^[10]

将鱼糜切成小块状或厚度为5 mm的薄片,称重为W1,将样品用滤纸包裹后置于50 mL离心管底部,设置温度为4℃,3000 r/min的条件下离心10 min,吸干凝胶表面多余的水分,称重记为W2。每组平行测定三次,凝胶持水性按式(1)计算。

$$\text{持水性}/\% = \frac{W1}{W2} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3.3 鱼糜凝胶蒸煮损失的测定^[11]

将凝胶样品切成长为10 mm,高为20 mm,宽为10 mm的长方体,准确称重为M1,放入蒸煮袋中,并用封口机封口。放入90℃水浴20 min,后立即取出(注意每一个样品受热均匀,受热时间一致),擦干表面水分后再次称重M2。每组平行测定三次,按式(2)计算。

$$\text{蒸煮损失}/\% = \frac{M1 - M2}{M1} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.3.4 鱼糜凝胶白度的测定

鱼糜样品在室温下恒温30 min后,使用色差计测量样品的亮度值L*,红绿值a*,黄蓝值b*。每组平行测定三次,按式(3)计算。

$$\text{白度} = 100 - \left[(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

1.3.4 鱼糜保鲜效果研究

1.3.4.1 鱼糜凝胶TVB-N值的测定

参照国标GB 5009.228-2016^[12]方法检测。

1.3.4.2 鱼糜凝胶菌落总数的测定

参照国标GB 4789.2-2016^[13]方法测定。

1.3.4.3 鱼糜凝胶TBARS的测定

参照国标GB 5009.181-2016^[14]食品中丙二醛的方法测定。

1.3.4.4 鱼糜凝胶TPA参数的测定

将样品室温放置30 min,切成2.5 cm大小的立方体,置于质构仪探头正下方的样品台上。测试条件:圆柱形探头型号为P/50;测前,测中,测后速度均为1 mm/s;压缩形变为40%;触发力为5 g,选取硬度1 g,弹性、回复性为TPA参数,每组平行测定三次。

1.3.5 鱼糜凝胶的作用机理

1.3.5.1 肌原纤维蛋白的提取

参考Manuel^[15]等的方法略作修改。取适量鱼糜凝胶,加入相当于鱼糜凝胶4倍体积的0.05 mol/L NaCl-20 mmol/L Tris-maleate (pH 7.0)的缓冲液,高速均质3次,每次30 s,间隔20 s,为防止发热,将管置于冰盒中,在8000 g、4℃条件下离心10 min,去除上清液,在沉淀中加入4倍体积的0.6 mol/L NaCl-20 mmol/L Tris-maleate (pH 7.0)缓冲液,高速均质3次,每次30 s,间隔20 s,将试管置于冰盒中,在8000 g、4℃条件下离心10 min,取上清液即为肌原纤维蛋白。

1.3.5.2 圆二色谱的测定

用0.6 mol/L NaCl-20 mmol/L Tris-maleate (pH 7.0)缓冲液稀释样品浓度,样品槽直径为1 mm,在190~250 nm之间进行扫描,重复两次,采集时间为2 s,CD范围100。缓冲溶液作空白对照,测定过程扣除空白,圆二色性用平均残基椭圆值[θ]表示,单位为deg·cm²/dmol。

1.3.5.3 紫外吸收光谱的测定

用0.6 mol/L NaCl-20 mmol/L Tris-maleate (pH 7.0)缓冲液稀释样品浓度,用0.6 mol/L NaCl-20 mmol/L Tris-maleate (pH 7.0)缓冲液稀作为空白对照,波长范围为190~340 nm,扫描速度为高速,采样间隔为0.1 nm。

1.4 数据处理与分析

采用SPSS 22软件对实验数据进行显著性分析,所得结果利用Origin 95软件作图。

表1 苹果多酚改性蛋清对鲛鱼鱼糜凝胶强度,持水性,蒸煮损失的影响

Table 1 Effect of apple polyphenol modified egg white on the gel strength, cooking loss and water holding capacity of mackerel surimi

组别	破断距离/mm	破断力/g	凝胶强度/(mm·g)	持水性/%	蒸煮损失/%
ck	5.11±0.23 ^a	235.54±38.33 ^a	1193.39±195.17 ^a	0.82±0.01 ^a	6.28±0.23 ^b
ct	6.49±0.87 ^{ab}	388.10±24.98 ^b	2231.87±360.01 ^{abc}	0.85±0.01 ^{ab}	5.13±0.28 ^a
0.50% AP-EW	7.26±0.24 ^b	407.43±10.59 ^{bc}	2962.81±157.36 ^{bc}	0.87±0.01 ^b	4.79±0.15 ^a
0.75% AP-EW	7.35±0.26 ^b	454.93±15.25 ^c	3342.79±170.13 ^c	0.85±0.01 ^{ab}	4.37±0.19 ^a
1.00% AP-EW	7.33±0.75 ^b	410.44±27.85 ^{bc}	3088.05±483.65 ^{bc}	0.87±0.01 ^b	5.76±0.15 ^b
1.25% AP-EW	6.88±0.21 ^{ab}	368.17±13.77 ^{bc}	2527.83±106.99 ^{bc}	0.86±0.01 ^b	5.08±0.16 ^a
1.50% AP-EW	6.60±0.32 ^{ab}	324.44±10.65 ^b	2147.12±152.46 ^{abc}	0.86±0.01 ^{ab}	5.94±0.07 ^b

注: 字母不同表示显著性差异 ($p<0.05$), 下同。

2 结果与讨论

2.1 苹果多酚改性蛋清对鲛鱼鱼糜凝胶特性的影响

由表1可知, 对于空白组, 各组的破断力和破断距离均有提升, 其中0.50% AP-EW、0.75% AP-EW、1.00% AP-EW三组破断距离呈显著性提升 ($p<0.05$); 而其余各组均有提升但不显著 ($p>0.05$), 并且当苹果多酚的浓度为0.75%时破断距离最大, 林晓霞^[16]等的研究表明, 酚类物质可显著提高鲛鱼鱼糜的凝胶破断力, 但对于破断距离作用不显著。破断力与凝胶强度和抗凝胶断裂性相关, 代表鱼糜凝胶的弹性, 对于空白组235.54 g, 控制组和实验组的破断力有显著性提升 ($p<0.05$), 由此可见, 添加蛋清或苹果多酚改性蛋清可有效提高鱼糜凝胶的弹性。而实验组与仅加入蛋清的控制组相比, 当苹果多酚的浓度小于1.25%破断力和破断距离有提升, 但是只有浓度为0.75%苹果多酚处理的蛋清组破断力有显著性提升 ($p<0.05$); 当苹果多酚浓度过高时 (即苹果多酚浓度大于1.50%) 破断力有轻微下降, 这可能是因为苹果多酚自我聚集导致蛋白质交联能力下降, 不利于鱼糜凝胶网络结构的形成, 从而降低了鱼糜的凝胶强度。

相较空白组, 控制组和实验组的凝胶强度均有提升, 0.50% AP-EW、0.75% AP-EW、1.00% AP-EW 和 1.25% AP-EW 有显著提升 ($p<0.05$), 其中 0.75% AP-EW 处理的鱼糜凝胶强度最大为 3342.79 mm·g, 相对于空白组 1196.39 mm·g 增加了 2146.4 mm·g。相对于空白组 6.28%, 控制组和实验组蒸煮损失均有所降低; 控制组、0.50% AP-EW、0.75%

AP-EW 及 1.25% AP-EW 组均存在显著性差异 ($p<0.05$), 最低值 4.37%为 0.75% AP-EW 组, 相对于空白组降低了 30.41%。蒸煮损失是衡量鱼糜凝胶品质的一个重要物理指标。添加苹果多酚改性蛋清后鲛鱼鱼糜凝胶蒸煮损失降低是由于其可以与鱼糜蛋白相互作用, 促使鱼糜形成相对致密的空间网络结构, 增强鱼糜凝胶强度, 使不易流动水的被捕获能力增强, 以及游离水向不易移动水转移, 进而降低蒸煮损失。但当浓度大于 0.75%时, 可能会对蛋白质分子产生过度聚集作用, 从而改变鱼糜的凝胶结构, 产生不利影响。

与空白组相比, 控制组和实验组的鱼糜凝胶持水性均有提升, 其中 0.50% AP-EW、1.00% AP-EW、1.25% AP-EW 有显著性差异 ($p<0.05$); 而其它组与空白组并没有显著性差异 ($p>0.05$)。持水性是鱼糜凝胶对其中所含水分的保持能力的反应, 通常与形成鱼糜凝胶的空间网络结构有关, 鱼糜蛋白经过螺旋, 伸展和聚合, 形成空间三维网状结构, 可以捕获更多水分, 增加持水性能^[17]。添加苹果多酚改性的蛋清后可以在一定程度上提高鱼糜凝胶的持水性, 可能是由于多酚-蛋白质复合物填充在凝胶中, 凝胶结构更为紧密, 持水性增加; 随着苹果多酚的浓度增大, 持水性降低, 可能是因为肌原纤维蛋白随着氧化酚酸质量分数升高, 发生了过氧化现象, 导致肌原纤维蛋白质之间过度的交联, 肌原纤维蛋白之间内部蛋白质网络的结构受到破坏, 水的束缚能力减弱, 因此持水性降低^[17]。鱼糜中的水一部分是以结合的形式存在于蛋白质分子内部, 苹果多酚改性蛋清的添加, 可以有效促进鱼糜蛋白质分子间后分子内部的相互交联, 对持水性和蒸煮损失有利。

表 2 苹果多酚改性蛋清对鲛鱼鱼糜白度的影响

Table 2 Effect of apple polyphenol modified egg white on whiteness of mackerel surimi

组别	L*	a*	b*	色差
ck	69.58±0.71c	-1.83±0.06 ^a	11.02±0.44 ^a	87.54±0.43 ^a
ct	67.97±0.48 ^c	-1.23±0.02 ^b	10.54±0.62 ^a	87.96±0.52 ^a
0.50% AP-EW	67.71±0.11 ^{bc}	-0.28±0.03 ^c	9.85±0.33 ^a	88.62±0.29 ^a
0.75% AP-EW	68.05±0.60 ^c	0.07±0.04 ^d	9.51±0.09 ^a	88.94±0.09 ^a
1.00% AP-EW	64.98±0.36 ^{ab}	0.55±0.05 ^c	9.15±0.37 ^a	89.09±0.42 ^a
1.25% AP-EW	64.10±0.30 ^a	1.07±0.06 ^f	10.25±0.49 ^a	88.07±0.07 ^a
1.50% AP-EW	65.14±1.26 ^{ab}	1.23±0.06 ^f	9.59±0.13 ^a	88.41±0.16 ^a

注: L*是亮度值, 数值为 0~100 之间, 表示从黑色到白色的变色程度; a*表示红绿值, +偏红、-偏绿; b*表示黄蓝值, +偏黄、-偏蓝^[19]。

由表 2 可知, b* (黄蓝值) 和色差并没表现出显

著性差异 ($p>0.05$); 而随着苹果多酚浓度的增加,

a* (红绿值) 呈上升趋势, 从-1.83 升至 1.23, 存在显著性差异 ($p<0.05$); L* (亮度) 呈下降趋势从 69.58 降至 64.10, 这可能是由于苹果多酚呈红棕色使鱼糜凝胶颜色加深; 综合考虑, 在鲑鱼鱼糜中添加苹果多酚改性蛋清对鱼糜凝胶白度会产生一定影响, 随着苹果多酚蛋清的添加鱼糜颜色会偏红, 但整体可接受。

2.2 苹果多酚改性蛋清对鲑鱼鱼糜保鲜效果的研究

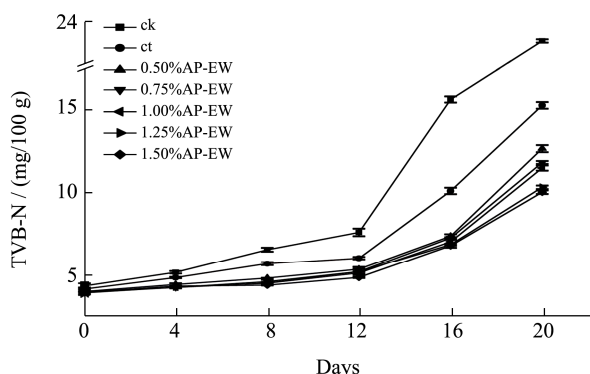


图1 鲑鱼鱼糜无菌贮藏期内 TVB-N 值的变化

Fig.1 Change of TVB-N value during the aseptic storage period of mackerel surimi

鲑鱼鱼糜无菌贮藏期内 TVB-N 值的变化如图 1, 可以看出, 挥发性盐基氮的含量会随着贮藏天数的增加而增加, 水产品中蛋白质含量丰富, 三甲胺、二甲胺和其他含氮化合物是蛋白质经过微生物的内切酶作用下产生的, 这类物质统称为 TVB-N, 是由于蛋白质在微生物分泌的蛋白酶作用下, 形成大量的脂肪族、芳香族和杂环族的有机碱等小分子, 而其中组氨酸、酪氨酸和色氨酸又进一步反应形成相应的组胺、酪胺、色胺等一系列的挥发碱^[20]。前期缓慢增加可能是微生物生长处于迟缓期, 为细菌的分裂繁殖合成并积累充足的酶、辅酶和中间代谢产物, 而后期急速增加, 可能是乳酸菌成为优势菌^[21], 所以含量升高。贮藏结束后, 控制组和实验组的 TVB-N 值均小于空白组, 与控制组相比, 添加 1.50% 苹果多酚改性蛋清的挥发性盐基氮含量最低。挥发性盐基氮是判断鱼类新鲜度的重要指标之一, 根据中国食品卫生标准《食品安全国家标准鲜、冻动物性水产品》(GB 2733-2015)^[22]知, 海水鱼的限度为 30 mg/100 g, 新鲜鱼类在挥发性盐基氮低于 30 mg/100 g 时认定为新鲜, 因此添加苹果多酚改性蛋清后鲑鱼鱼糜的挥发性盐基氮含量均未超过国家标准, 并且添加苹果多酚改性蛋清能够延缓品质劣变, 从而延长其保质期, 添加 1.50% 的苹果多酚改性蛋清, 对鲑鱼鱼糜中 TVB-N

的生成有最好的抑制作用。

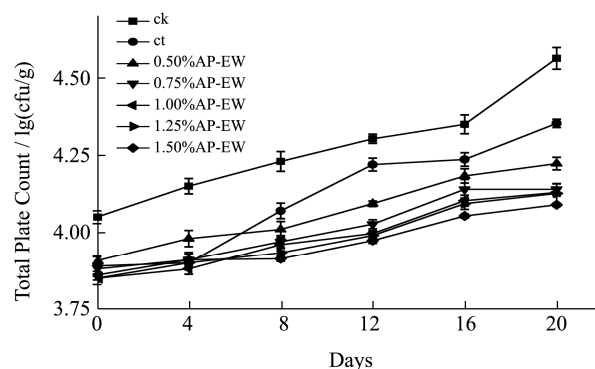


图2 鲑鱼鱼糜无菌贮藏菌落总数的变化

Fig.2 Changes of the total number of bacterial colonies of mackerel surimi during aseptic storage

鲑鱼鱼糜无菌贮藏菌落总数的变化如图 2, 鱼糜制品品质的变化主要是由于微生物的生长造成的, 实验数据表明, 空白组, 控制组, 实验组的鱼糜菌落微生物总数都呈现持续增长的趋势, 但是, 对于包装相同的鱼糜, 空白组和控制组的菌落总数明显高于实验组 ($p<0.05$), 其原因可能是因为多酚作为抗菌剂对微生物的生长繁殖具有一定抑制作用, 同时, 实验组产生一些抗菌代谢物 (如细菌素), 它可以抑制一些杂菌 (如腐败菌) 的生长, 表明蛋清与鱼糜凝胶对菌落总数抑制效果良好, 并且随着添加量的增多, 抑制效果越好, 添加 1.50% 苹果多酚改性蛋清可以明显抑制鲑鱼鱼糜中微生物的生长。结合图 1 鲑鱼鱼糜无菌贮藏 TVB-N 值的变化可以看出, 大多组在 12 天后菌落总数有明显的上升, 对应的 TVB-N 值也呈现出了急剧上升的趋势, 证明了鱼糜在贮藏过程中 TVB-N 的变化趋势与鱼糜中的菌落总数有关^[23]。

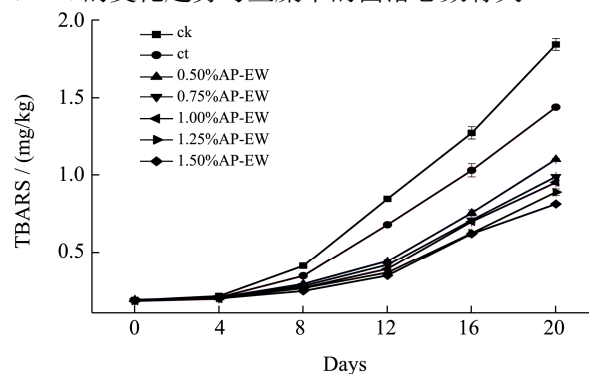


图3 鲑鱼鱼糜贮藏期内 TBARS 值的变化

Fig.3 Changes of TBARS of mackerel surimi during aseptic storage

由图 3 可知, 0~4 d 时各组的 TBARS 值均缓慢上升并且没有显著差异 ($p>0.05$), 4 d 后上升急剧 ($p<0.05$), 并且增幅随着多酚含量的增加而减小; 20 d 时, 控制组为 1.435 mg/kg, 1.50% AP-EW 实验

组为 0.808 mg/kg, 相对于空白组 1.840 mg/kg 分别降低了 22.01%和 56.07%。由于 TBARS 是评估贮藏过程中脂质氧化程度的重要指标, 主要用于测量脂质氧化的副产物。而脂质氧化不仅会对食品的质量和保质期造成负面影响, 还会降低其营养价值。仅加入蛋清的控制组 TBARS 值降低的原因可能是由于添加蛋

清, 使鱼糜的网状结构更加致密, 而加入苹果多酚改性蛋清的实验组 TBARS 值降低是由于苹果多酚由一个或以上多个带有极性羟基 (-OH) 的疏水性芳香核酸团所组成, 能提供大量的活性羟基, 对样品品质中游离自由基抑制或清除作用较强, 能有效抑制脂肪酸腐败, 延长其货架期^[24]。

表 3 鲛鱼鱼糜贮藏期内 TPA 参数的变化

Table 3 Changes of TPA of mackerel surimi during aseptic storage

时间	组别	硬度/g	弹性	回复性
0	ck	2791.28±92.84 ^a	0.84±0.01 ^a	0.22±0.00 ^a
0	ct	4633.63±108.84 ^c	0.85±0.01 ^{ab}	0.25±0.00 ^b
0	0.50% AP-EW	3546.87±108.68 ^b	0.86±0.01 ^{ab}	0.26±0.00 ^b
0	0.75% AP-EW	4997.71±68.45 ^d	0.87±0.00 ^{ab}	0.29±0.00 ^c
0	1.00% AP-EW	3295.05±92.50 ^b	0.89±0.01 ^b	0.25±0.00 ^b
0	1.25% AP-EW	3297.39±89.71 ^b	0.86±0.01 ^{ab}	0.21±0.00 ^a
0	1.50% AP-EW	3363.73±36.84 ^b	0.86±0.01 ^{ab}	0.22±0.00 ^a
20	ck	2047.96±53.57 ^A	0.72±0.01 ^A	0.19±0.00 ^A
20	ct	4163.11±46.93 ^B	0.77±0.01 ^{BC}	0.23±0.00 ^C
20	0.50% AP-EW	3250.88±55.06 ^C	0.78±0.00 ^C	0.23±0.00 ^C
20	1.75% AP-EW	4528.18±95.28 ^E	0.78±0.01 ^C	0.27±0.00 ^C
20	1.00% AP-EW	2673.05±46.91 ^B	0.77±0.01 ^{BC}	0.24±0.00 ^D
20	1.25% AP-EW	2620.22±89.04 ^B	0.76±0.01 ^{BC}	0.19±0.00 ^A
20	1.50% AP-EW	2709.23±82.48 ^B	0.75±0.00 ^B	0.20±0.00 ^B

注: 字母不同表示显著性差异 ($p<0.05$)。

鱼糜制品的营养和食用品质主要受其物理质构和化学特性的影响, 如表 3, 第 0 d 硬度的最大值为 4997.71 g, 相对于空白组增加了 66.00%; 到第 20 d 时, 硬度的最大值为 4528.18 g, 相对于空白组增加了 121.11%, 而未处理组 20 d 的硬度下降了 26.63%; 并且, 添加了蛋清和苹果多酚改性蛋清的鱼糜凝胶硬度在 0 d 到 20 d 都有显著的提升 ($p<0.05$), 这可能是因为较高离子强度的条件下, 鱼糜蛋白中的肌原纤维蛋白发生了溶解反应, 使得肌原纤维蛋白能够与肌红蛋白相互交联, 从而加强了蛋白质的凝胶结构。对于弹性和回复性而言, 在 0 d 时, 添加物对其影响不大, 但是第 20 d 时, 发生了显著性变化, 说明添加物对弹性有良好的保护作用, 保持鱼糜制品凝胶体系的弹性, 增强了凝胶强度和硬度。

2.3 苹果多酚改性蛋清对鲛鱼肌原纤维蛋白

的作用机理

185~245 nm 的远紫外区和 245~320 nm 的近紫外区, 是蛋白质的圆二色谱分段。远紫外区反应蛋白质主链构象, 是肽键的吸收峰范围。由图 4 可知, 在

190~197 nm 范围内为正峰, 空白组在 198~246 nm 为负槽、0.75% AP-EW 组在 198~243 nm 为负槽、其余组均为负槽, 肌原纤维蛋白在 209 nm 和 220 nm 附近有负峰, 是 α -螺旋的特征峰, 表明蛋白质中存在 α -螺旋结构, 而负峰值的降低表明 α -螺旋的相对含量降低。多聚 L-赖氨酸的标准圆二色谱图表明, 在 209 nm 和 222 nm 左右的两个负槽是 α -螺旋结构的特征峰, 称双负槽曲线, 在 215 nm 左右负槽代表 β -折叠结构^[25]。

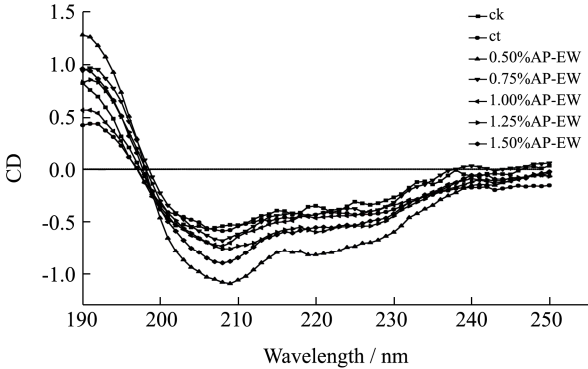


图 4 鱼糜肌原纤维蛋白圆二色谱的变化

Fig.4 Changes of fibrin circular dichroism in myofibril of surimi

表4 鱼糜肌原纤维蛋白蛋白质构象分析

Table 4 Conformational analysis of fibril protein in minnow muscle

组别	α -螺旋/%	反向平行/%	平行/%	β -转角/%	不规则卷曲/%	可信度/%
ck	18.30	38.60	12.30	20.60	41.00	130.60
ct	18.20	38.50	12.40	20.50	41.20	130.80
0.50% AP-EW	19.80	33.90	11.60	20.20	39.20	124.70
0.75% AP-EW	18.60	36.90	12.20	20.40	40.90	129.00
1.00% AP-EW	18.40	38.40	12.20	20.50	40.60	130.20
1.25% AP-EW	18.90	36.30	12.10	20.40	40.60	128.20
1.50% AP-EW	19.00	36.50	11.90	20.40	40.00	127.80

CD 图谱显示,添加物的降解使得在 209 nm 和 222 nm 附近的两个峰的负极摩尔椭圆度有所降低,说明 α -螺旋蛋白结构的紧密性发生了变化,由表 4 可知,相对于空白组 0.5% AP-EW 组的 α -螺旋含量增加了 1.87%,而 β -转角和无规卷曲相对含量降低;1.00% AP-EW 组的 α -螺旋含量增加了 0.1%。而 β -转角和无规卷曲相对含量有略微降低,说明实验组的 α -螺旋向 β -转角和无规卷曲转变,蛋白结构的紧密性以及构象的稳定性都遭到破坏。而肌球蛋白结构的尾部主要是 α -螺旋结构,它的降解会使 α -螺旋含量下降,导致凝胶性能差。

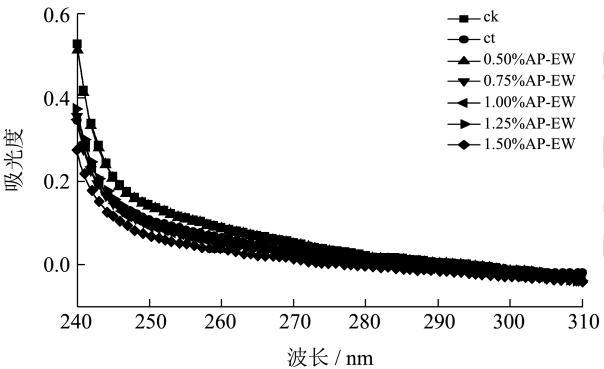


图5 鱼糜肌原纤维蛋白紫外吸收光谱的变化

Fig 5 Changes in the ultraviolet absorption spectra of fibrin in myofibril of surimi

紫外吸收光谱的产生是由于蛋白质分子中含有能够吸收紫外区某一波长光的基团,是一种用于检测和研究紫外吸收溶液中肌原纤维蛋白质分子的一种光谱学方法。蛋白质的紫外吸收光谱,可以直接反应肌原纤维蛋白内生色基(色氨酸残基、酪氨酸残基、苯丙氨酸残基)的含量,被广泛的应用于评价蛋白结构变化,进而可以检测出溶液中蛋白质分子的有序结构是否被破坏。鲢鱼肌原纤维蛋白紫外吸收光谱如图 5。由图可知,经过苹果多酚改性蛋清处理的鲢鱼鱼糜肌原纤维蛋白的紫外吸收度相对于空白组和控制组有所降低,这可能是由于添加苹果多酚改性蛋清使暴露在溶剂中的生色基团掩藏于分子内部,即这些基

团由原来的极性环境转变到非极性环境,从而使整体的紫外吸光度降低。

为探讨苹果多酚改性蛋清对鲢鱼鱼糜性质的作用机制,将质量比分别为 0.50%、0.75%、1.00%、1.25%、1.50%苹果多酚改性的蛋清加入鱼糜中,与控制组(只添加蛋清)及空白组对比,通过测定凝胶特性;测定鱼糜凝胶的 TVB-N、菌落总数、TBARS、以及 TPA 参数随贮藏时间的变化;检测鲢鱼鱼糜肌原纤维蛋白的圆二色谱、紫外吸收光谱和内源荧光。结果显示添加苹果多酚改性蛋清的鱼糜凝胶强度(2962.81 mm·g、3342.79 mm·g、3088.05 mm·g、2527.83 mm·g、2147.12 mm·g)、持水性(0.87%、0.85%、0.87%、0.86%、0.86%)有着显著性的提升($p<0.05$),随着苹果多酚浓度的增加,鱼糜的 L*(亮度)从 69.58 降至 64.10, a*(红绿值)从-1.83 升至 1.23 ($p<0.05$);鱼糜凝胶硬度、弹性、回复性存在先上升后下降的趋势;在贮藏期内,挥发性盐基氮值、过氧化值和菌落总数值相对于空白组均有显著性下降($p<0.05$)。经过苹果多酚改性蛋清处理的鱼糜肌原纤维蛋白,0.5% AP-EW 组相对于空白组的 α -螺旋含量增加了 1.87%, β -转角和无规卷曲相对含量有降低。结果证明苹果多酚改性蛋清的添加可显著提高鲢鱼鱼糜的性质。

3 结论

在本研究中,相较于空白组,加入苹果多酚改性蛋清的实验组中多酚-蛋白质的复合物填充在凝胶中,使得凝胶网络结构更稳定,持水性(0.87%、0.85%、0.87%、0.86%、0.86%)增强,鱼糜凝胶强度(2962.81、3342.79、3088.05、2527.83、2147.12 mm·g)提升显著。在鱼糜贮藏期内,挥发性盐基氮值的增长趋势与鱼肉中的细菌生长抑制有关,多酚提供大量的活性羟基,可以有效抑制脂肪酸败,延长其货架期。添加苹果多酚改性蛋清对鱼糜凝胶的弹性和回复性有良好的保护作用,并结合圆二色谱得结果,

其中0.5% AP-EW组相对于空白组的 α -螺旋含量增加了1.87%, β -转角和无规卷曲相对含量有略微降低,表明蛋白质结构发生变化,且鱼糜肌原纤维蛋白的紫外吸收光谱的吸收值下降。综合考虑凝胶特性,保鲜效果和其作用机理的测定结果,苹果多酚改性蛋清的添加可显著提高鲮鱼鱼糜凝胶的性质,当添加1.00%苹果多酚改性的蛋清时,鲮鱼鱼糜凝胶品质最佳。本研究的这些发现对苹果多酚改性蛋清改善鲮鱼鱼糜凝胶性质提供了较为清晰,全面的理解,为制得更高品质的鱼糜制品提供理论依据。

参考文献

- [1] 米红波,王聪,仪淑敏,等.淀粉在鱼糜制品中的应用研究进展[J].食品与发酵工业,2018,44(1):291-295
MI Hong-bo, WANG Cong, YI Shu-min, et al. Research progress on starch use in surimi seafood [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(1): 291-295
- [2] Lou Y K, Kuwahara R, Kaneniwa M, et al. Effect of soy prootein isolate on gel properties of Alaska pollock and common carp surimi at different setting conditions [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84(7): 663-671
- [3] Rawdkuen S, Benjakul S. Whey protein concentrate: Autolysis inhibition and effects on the gel properties of surimi prepared from tropical fish [J]. Food Chemistry, 2008, 106(3): 1077-1084
- [4] 周爱梅,曾庆孝,刘欣,等.两种蛋白类添加剂对鲮鱼鱼糜凝胶特性的改良[J].华南理工大学报:自然科学版,2004,33(4): 87-90
ZHOU Ai-mei. ZENG Qing-xiao, LIU Xin, et al. Improvement of gel properties of bighead (*Aristichthy nobilis*) surimi by two protein additives [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2004, 33(4): 87-90
- [5] Benjakul S, Visessanguan W, Srivilai C, et al. Porcine plasma proteins as gel enhancer in surimi from *Bigey Snapper* (*priacanthustayenus*) [J]. Journal of Food Biochemistry, 2001, 25: 285-305
- [6] Tsao R, Raymond Y. Optimization of a new mobile phase to know the complex and real polyphenolic composition: towards a total phenolic index using high-preformance liquid chrommato graphy [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1018: 29-40
- [7] CAO Yun-gang, XIONG You-ling. Chlorogenic acid-mediated gel formation of oxidatively stressed myofibrillar protein [J]. Food Chemistry, 2015, 180: 235-243
- [8] Harbourne N, Jacquier J C, Riordan D. Effects of addition of phenolic compounds on the acid gelation of milk [J]. Interational Dairy Journal, 2011, 21(3): 185-191
- [9] 许时婴,付湘晋,王璋,等.微波加热法制备白鲢鱼低盐鱼糜凝胶[J].中国食品学报,2010,10(3):52-57
XU Shi-ying, FU Xiang-jin, WANG Zhang, et al. Study on the preparation of low salt surimi gel from silver carp by microwave heating [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2010, 10(3): 52-57
- [10] 王明才,郑艺梅,华平,等.发芽糙米微波干燥工艺研究[J].粮食与饲料工业,2005,11:1-2
WANG Ming-cai, ZHENG Yi-mei, HUA Ping, et al. A study on technology for microwave drying of germinated brown rice [J]. Cereal & Feed Industry, 2005, 11: 1-2
- [11] 张南海.不同冻结方式、贮藏温度和解冻方式对彭泽鲫品质的影响[D].南昌:南昌大学,2018
ZHANG Nan-hai. Effect of different freezing methods, storage temperature and thawing, ethods on the quality of Pengze crucian carp [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018
- [12] GB 4789.2-2016 食品微生物学检验-菌落总数测定[S]
GB 4789.2-2016 Food microbiological examination - aerobic plate count[S]
- [13] GB 5009.228-2016 食品中挥发性盐基氮的测定[S]
GB 5009.228-2016 Determination of vilatile salt-base nitrogen in food [S]
- [14] GB 5009.181-2016 食品中丙二醛的测定[S]
GB 5009.181-2016 Determination of malondialdehyde in food [S]
- [15] Manuel P, Rodrigo M, Gallardo J M, et al. Proteomic evaluation of myofibrillar carbonylation in chilled fish mince and its inhibition by catechin [J]. Food Chemisty, 2013, 136(1): 64-72
- [16] 林晓霞,黄和,曹湛慧,等.番石榴多酚对金鲳鱼鱼糜的保鲜效果研究[J].食品工业,2017,2:88-91
LIN Xiao-xia, HUANG He, CAO Zhan-hui, et al. Preservation effect of guava (*Psidium guajava* L.) polyphenol on the trachinotus ovatus surimi [J]. The Food Industry, 2017, 2: 88-91

(下转第 164 页)