

鱼糜凝胶性能研究进展

曲楠, 曾名勇, 赵元辉

(中国海洋大学 水产品高质化利用实验室, 山东青岛, 266003)

摘要: 鱼糜是水产品精深加工的重要内容。鱼糜凝胶性能是鱼糜制品品质的一个重要指标, 在鱼糜的加工过程中, 如何有效提高凝胶强度是目前鱼糜的加工过程中面临的一个焦点问题。本文综述了鱼糜凝胶的形成, 影响因素及提高凝胶性的措施, 并对鱼糜发展前景进行了展望。

关键词: 鱼糜; 凝胶强度; 弹性

Research Progress on Gel Properties of Surimi

QU Nan, ZHENG Mingyong, ZHAO Yuanhui

(Ocean University of China, Qingdao 266003)

Abstract: Surimi is an important element of the aquatic deep processing industry. The gel property of surimi is an key factor for evaluating the character of surimi products. How to improve the gel properties in surimi processing is a focus issue nowadays. This article summarized the formation, influencing factors and ways of enhancing the gelation of surimi.

Key words: surimi; gel strength; elasticity

中图分类号: TS254.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-8123(2009)10-0080-05

0 前言

鱼糜(Surimi)是将鱼肉经过采肉、漂洗、脱水后, 加入适量的糖类、多聚磷酸盐等防止蛋白质冷冻变性的添加物, 使之在较低温度条件下, 能够较长时间保藏的鱼糜制品^[1]。由于其加工便利, 能够充分有效的利用水产资源, 具有高蛋白、低脂肪、食用方便、便于携带等特点, 已成为一种具有发展前途的现代水产加工食品, 深受消费者喜爱。但是, 目前我国大多数鱼糜制品生产厂家大部分原料都依赖进口, 而导致产品成本偏高。近年来, 国内外研究学者普遍认为鱼糜及其制品的加工是中国淡水鱼加工的一个重要发展方向。将淡水鱼加工成鱼糜(surimi), 不但可以解决淡水鱼供销的淡旺季矛盾, 还可以使其增值, 减少生产成本, 降低鱼糜价格。

评价鱼糜制品的好坏主要通过它的弹性、持水性、风味、色泽, 其中最主要的是弹性。鱼糜制品的弹

性是硬度、伸缩性以及粘性的综合体现, 主要取决于鱼糜中蛋白质胶凝的情况。作为鱼糜加工的原料必须有一定的凝胶能力。本文针对鱼糜凝胶性、影响因素及其改良措施做一简要综述。

1 鱼糜凝胶化

凝胶化主要指肌球蛋白和肌动蛋白分子在50℃前形成一个比较松散的网状结构, 由溶胶变成凝胶。当蛋白质凝胶化后, 在一定的蛋白质浓度、pH值和离子强度下, 鱼肉的肌球蛋白分子的 α -螺旋会慢慢解开, 蛋白质分子间通过疏水作用和二硫键相互作用。当温度达到50-60℃时, 凝胶形成断裂的网状结构, 出现凝胶劣化现象。如果继续升高温度, 凝胶会变成有序和非透明状, 凝胶强度明显增大, 此时出现鱼糕化。蛋白质的凝胶性能是决定鱼肉制品的质量优劣的关键因素, 因为它直接影响着鱼肉制品的组织特性、保水性、粘结性以及产品的得率^[2]。

收稿日期: 2009-09-14

作者简介: 曲楠(1985-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向水产品高质化利用。手机 13698663406 E-mail: qunanbetty@sina.com

肌原纤维蛋白质是一类以肌球蛋白和肌动蛋白为主体组成的具有重要生物学功能特性的结构蛋白质群,它是最重要的肌肉蛋白,又称盐溶蛋白质。肌肉盐溶蛋白质的凝胶特性对产品结构特性起着重要的作用,决定着产品的产量、质构、粘着力、脂肪含量及保水性等。Ferry^[3]在1948年指出,蛋白质形成凝胶的机理是肌原纤维蛋白受热使非共价键解离,引起构象改变,使反应基团暴露出来,特别是肌球蛋白的疏水基团有利于蛋白质之间的相互作用,使受热变性展开的蛋白质基团因聚合作用而形成较大分子的凝胶体。

肌球蛋白是肌肉蛋白质中最主要的凝胶因素,单独条件下可形成好的凝胶,其它的肌原纤维蛋白质如肌动蛋白、调节蛋白和细胞骨骼蛋白不形成凝胶,但是对肌球蛋白形成的凝胶的粘弹特性具有重要的影响^[4]。Lin^[5]认为影响鱼肉凝胶特性的最主要因素是肌浆蛋白的含量,肌浆蛋白通过影响肌球蛋白的聚集来降低肌原纤维蛋白凝胶形成能力及特性(如强度、保水性等),因此提高肌原纤维蛋白的凝胶能力的关键是在漂洗过程中尽可能地去除肌浆蛋白。

2 鱼糜凝胶的劣化

鱼糜凝胶劣化(modori)是鱼糜制品加工过程中普遍存在的现象,将导致鱼糜制品品质下降。国外研究表明,鱼糜制品的软化是因内源热稳定蛋白酶水解了肌球蛋白而导致的,这些蛋白酶包括溶酶体半胱氨酸组织蛋白酶B、L或类L(L-like),H等蛋白酶^[6~8]。长期以来,为提高鱼糜的凝胶强度,人们在实际生产中一直采用漂洗工艺去除存在于鱼肉肌浆蛋白中的凝胶软化诱导蛋白酶,以提高鱼糜制品的品质。但是许多研究都证明,漂洗工艺并不能完全去除组织蛋白酶B、L、L-like及H,尤其是组织蛋白酶L^[9~12]。李树红^[13]研究表明,漂洗后的鲢鱼鱼糜中残留了蛋白酶B、L、H活性,与上述研究结果一致。此外,还发现组织蛋白酶L活性的残留率最高,这可能是因为鲢鱼组织蛋白酶L与肌球蛋白的亲合力较高,不易被漂洗去除。这与海水鱼太平洋牙鲆中组织蛋白酶L的性质相似^[13]。也有研究表明组织蛋白酶L对狭鳕等鱼类没有明显作用。根据鱼种的不同,肌球蛋白上很可能还结合着能够引起自身水解的其他类型蛋白酶,如肌原纤维结合的丝氨酸蛋白酶(MBSP)。

3 鱼糜凝胶强度的影响因素及其增强措施

鱼糜凝胶强度可以通过测定鱼糜及其制品的破断强度、凹陷度与持水性来衡量。凝胶强度为破断强度与凹陷度的乘积,也可以采用胶凝化指数与胶凝劣化指数来衡量。鱼糜凝胶强度的影响因素主要包括鱼的种类、鲜度、漂洗工艺、加热方式、凝胶增强剂的添加

等,此外,高压处理也会提高凝胶的强度。

3.1 鱼的种类

鱼的种类不同,其基本成分的含量也不同,形成凝胶的难易程度及凝胶的质量也不尽相同。例如海水鱼凝胶形成能比淡水鱼强,白肉鱼比红肉鱼强,硬骨鱼比软骨鱼强。

3.2 鲜度

许多学者已经对鱼肉在低温贮藏下蛋白质变性情况作了大量的研究。这些研究表明在低温贮藏下鱼肉蛋白质会发生变性,这主要表现在肌原纤维蛋白质空间结构的变化^[15~16],肌原纤维蛋白溶解性的变化^[17],肌动球蛋白的ATPase活性变化^[18~19],肌原纤维蛋白的巯基含量变化^[20],肌原纤维蛋白的疏水性变化^[16, 20]以及肌原纤维蛋白在内源或外源性酶的作用下水解^[22~23]等。大量研究表明,在冻藏过程中鱼糜蛋白的理化指标的变化有一定的相关性,长时间储存会导致肌球蛋白发生变性,疏水区暴露,疏水性增强,肌球蛋白头部空间结构改变使ATPase活性降低,巯基被氧化,二硫键的增多。潘锦锋^[24]发现鲢鱼鱼糜蛋白各理化特性的下降之间呈现一定相关性;鲢鱼鱼糜蛋白在冻藏过程中形成了二硫键,进而导致了盐溶性和酶活的下降,并最终导致其保水性的下降。周国艳^[25]研究发现,鱼糜盐溶蛋白变性温度随蛋白损失量的增大而减少。王金余^[26]等人对鲢鱼鱼糜肌球蛋白交联反应和凝胶化最适条件进行研究,发现在肌球蛋白的交联和凝胶强度存在明显的正相关性。

总之,随着鲜度的下降,鱼糜凝胶性也降低,因此要得到高质量的鱼糜,就必须选择新鲜的原料。

3.3 漂洗工艺

未漂洗的鱼糜凝胶破断强度、凹陷度和凝胶强度最低,析水率最高,而经过不同浓度的CaCl₂溶液漂洗的鱼糜凝胶,其破断强度、凹陷度和凝胶强度均有不同程度的提高,析水率降低。这说明未漂洗的鱼糜凝胶中,由于有大量水溶性蛋白的存在,导致盐溶性肌球蛋白不能形成致密的凝胶网络结构;而经过漂洗后,除去了鱼肉中的可溶性肌浆蛋白、色素等凝胶劣化因子,并且Ca²⁺的存在,激活了鱼肉中内源性TGase的活性,该酶具有催化肌球蛋白重链发生交联的作用;此外,Ca²⁺还具有桥联的作用,能加固蛋白质的网络结构。因此经过漂洗后,鱼糜凝胶的品质比未漂洗的对照样品显著提高。Baxter^[27]研究了清洗次数对螃蟹凝胶的影响,清洗次数不超过3次时,凝胶的保水性明显提高,螃蟹凝胶的强度增大。

3.4 加热条件及方式

加热条件及方式会严重地影响鱼糜凝胶特性。由

于各种鱼糜基本上在40℃左右具有较强的凝胶形成能力,因此,先使鱼糜低温凝胶,然后迅速加热到使其快速通过凝胶劣变温度带,可显著提高其凝胶强度。有人研究了不同的加热温度、加热时间和加热方式对8种西非鱼糜冻藏后凝胶特性的影响,结果显示,这些鱼糜在40℃加热时基本上都具有较强的凝胶强度,60—70℃为凝胶劣化温度带。采用40℃加热20min后再在90℃加热40min的二段加热方式,可使鱼糜制品具有较高的硬度、弹性和凝胶强度。

3.5 添加剂

在鱼糜加工时,常加入一些添加剂来增强其凝胶性能。在淡水鱼鱼糜加工时,常用的添加剂有淀粉、膳食纤维、蛋白酶制剂、含Ca²⁺物质及还原物质等,它们对淡水鱼鱼糜的凝胶特性与品质有重要的影响。在加入这些物质时,除了考虑单一因素对淡水鱼鱼糜的影响,还应当考虑它们的协同作用。

3.5.1 淀粉和膳食纤维

淀粉是肉类制品中常用的增稠剂和赋形剂。淀粉能影响鲤鱼鱼糜凝胶品质。研究表明马铃薯淀粉对鲤鱼鱼糜凝胶品质的影响优于玉米淀粉和地瓜淀粉。在蛋白添加量相同的条件下,卵清蛋白对鲤鱼鱼糜凝胶的作用显著好于花生蛋白。卡拉胶能提高鲤鱼鱼糜凝胶的品质。马铃薯淀粉、卵清蛋白和卡拉胶以10:1:1复配时,对鲤鱼鱼糜凝胶品质的改善作用最强^[28]。膳食纤维有保水能力,能明显提高鱼糜的凝胶强度,能有效地延缓鱼糜凝胶劣化。

3.5.2 抗冻剂

抗冻剂主要有蔗糖、山梨醇、复合磷酸盐和低聚糖等。蔗糖、山梨醇的—OH基团能与鱼糜肌原纤维蛋白周围的水分子形成稳定结构,复合磷酸盐能调整鱼糜的pH值,防止鱼糜蛋白质变性;能螯合鱼糜中的金属离子,增加鱼糜中的离子强度;可使肌动球蛋白分解为肌动蛋白和肌球蛋白,也可以起着溶解盐溶性蛋白质的作用。添加蔗糖等一些甜味物质作为抗冻剂时,鱼糜制品的风味会受到一定的影响,因此非甜味的抗冻剂的研究正受到越来越多的关注。

海藻糖为非还原性二糖,具有对生物脱水的保护作用,能抑制冻藏过程中肌原纤维蛋白盐溶性、Ca²⁺-ATPase 活性、巯基含量降低和表面疏水性升高,延缓鳙肌原纤维蛋白的冷冻变性,效果优于蔗糖、山梨醇混合物^[29]。也有研究表明在鱼糜中添加茶多酚可以明显降低冷藏鱼糜的酸价、过氧化值、TVBN值,对冷藏鱼糜和冷冻鱼糜含水量的减少有一定的抑制作用,能显著地延缓冷藏鱼糜凝胶强度的降低,而对冷冻鱼糜凝胶强度的影响不显著。

3.5.3 还原物质

在鱼糜凝胶前期加入一些还原物质,可以抑制淡水鱼鱼糜肌原纤维蛋白质中的巯基氧化成二硫键,恢复鱼肉冷藏变性蛋白的活性。比如在鱼糜凝胶前期加入0.08%—0.10%的巯基乙醇和硫酸氢钠等还原剂,可以使冷冻贮藏后淡水鱼鱼糜肌肉中已被氧化的一部分巯基恢复活性,恢复水平可达80%以上。

3.5.4 亲水胶体

亲水胶体影响竹荚鱼鱼糜的凝胶特性。添加可得胶、罗望子胶、魔芋胶、卡拉胶、琼胶和CMC能提高竹荚鱼鱼糜的凝胶强度。添加瓜尔豆胶和海藻酸钠对竹荚鱼鱼糜的凝胶特性略有影响,但不显著。黄原胶和果胶具有降低竹荚鱼鱼糜凝胶特性的作用^[30],魔芋胶(KG)对肌球蛋白重链带(MHC)带的强度影响不大,但可使鱼糜形成致密、均匀的凝胶网络结构,同时增加凝胶强度及持水性,降低鱼糜凝胶的白度^[31]。

3.5.5 蛋白添加剂

蛋白添加剂使鱼糜特别是淡水鱼鱼糜的凝胶强度得到了一定的改善,如大豆胰蛋白酶制剂(STI)对鲢鱼肌肉中肌原纤维结合型丝氨酸蛋白酶(MBSP)引起的肌原纤维蛋白降解有抑制作用。研究发现,半胱胺蛋白酶对海水鱼鱼糜凝胶劣化有抑制作用,但对淡水鱼鱼糜凝胶劣化的抑制作用较小。大豆分离蛋白(SPI)可增强MHC的强度^[31]。研究表明酪氨酸酶对鸡胸肉肌原纤维蛋白热稳定性和凝胶形成具有一定的影响^[32]。SDS-PAGE 凝胶电泳的结果显示,肌球蛋白、肌钙蛋白对酪氨酸酶最敏感,而肌动蛋白没有发生明显变化,在肌原纤维蛋白中对凝胶起决定性作用的是肌球蛋白,因此添加酪氨酸酶使鸡胸肉凝胶强度、硬度、保水性均增大。卵清蛋白和牛血浆蛋白由于对鱼体内组织蛋白酶有抑制作用,因而能够减缓鱼糜凝胶的软化。

TGase的添加可催化鳗鱼糜的MHC形成交联键,从而提高其凝胶特性,表现在添加5%TGase的鳗鱼糜凝胶具有高出对照样3倍多的凝胶强度^[33]。同时,添加剂与调味料的添加都可以影响或限制腥味物质的产生,因为这些物质会抑制微生物产生腥味物质的活力,会中和、转化、吸附、包埋或掩蔽腥味物质,达到降低或脱除腥味的目的。

3.6 压力

研究表明,适当的高压有利于蛋白质凝胶。由于高压可以引导蛋白质共价结构的改变,有利于蛋白质的相互作用,因而能够提高鱼糜的凝胶弹性。但过高的压力会使肌动蛋白变性,对蛋白质的成胶性产生不良影响。Iwasaki等^[34]也曾报道过类似结论,他们认为

200MPa的压力预处理有利于蛋白成胶,超过200MPa就会抑制胶的弹性等。

4 前景和展望

随着人们对鱼糜制品的要求不断提高,提高凝胶强度成为人们的研究重点。肌肉盐溶蛋白的凝胶是鱼糜凝胶好坏的决定因素,肌原纤维蛋白热诱导凝胶的形成是一个复杂的动力学过程,还有很多因素在不同程度上会影响凝胶的形成。因此,对于肌原纤维蛋白凝胶形成及其影响因素还需要深入地进行研究。

参考文献

- [1] Weerasinghe V C, Morrissey M T. Characterization of active components in food-grade protease inhibitor for surimi manufacture. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 1995, 44: 2584-2590.
- [2] Hermansson A M. Gel Characteristics-Structure as Related to Texture and Waterbinding of Blood Plasma Gels[J]. *Journal of Food Science*, 1982, 47(6): 1965-1972.
- [3] FERRY D. Protein gels[J]. *Adv Protein Chem*, 1948, 4(1): 1-2.
- [4] Siriporn Riebroy, Soottawat Benjakul & Wonnop. et al. Acid -induced gelation of natural actomyosin from Atlantic cod and burbot[J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, (11): 1-14.
- [5] LIN S B, CHEN L C, CHEN H H. 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: 19-27.
- [6] Jiang S T, Lee B L, Tsao C Y, et al. Mackerel cathepsins B and L effects on thermal degradation of surimi[J]. *Journal of Food Science*, 1997, 62 (2): 310-315.
- [7] Ho M L, Chen G H, Jiang S T. Effect of mackerel cathepsins L and L like, and calpain on the degradation of mackerel surimi[J]. *Fisheries Science*, 2000, 66 (3): 558-568.
- [8] Cao M J, Hara K, Osatomi K, et al. Myofibril bound serine proteinase (MBP) and its degradation of myofibrillar proteins[J]. *Journal of Food Science*, 1999, 64 (4): 644-647.
- [9] Kinoshita M, Toyohara H, Shimizu Y. Diverse distribution of four distinct types of modori (gel degradation) inducing proteinases among fish species[J]. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 1990, 56 (9): 1485-1492.
- [10] 孔保华, 南庆贤. 鲢鱼组织蛋白酶活性的研究[J]. *东北农业大学学报*, 2001, 32 (2): 105-110.
- [11] An H, Seymour A T, Wu J, et al. Assay systems and characterization of Pacific Whiting (Merluccius productus) Protease[J]. *Journal of Food Science*, 1994, 59 (2): 277-281.
- [12] Jiang S T, Lee B L, Tsao C Y, et al. Mackerel cathepsins B and L effects on thermal degradation of surimi[J]. *Journal of Food Science*, 1997, 62 (2): 310-315.
- [13] 李树红, 张楠, 刘欢. 鲢鱼背肌肌原纤维蛋白自溶与内源组织蛋白酶B, L, H的关系[J]. *中国农业大学学报*, 2004, 9(5): 71-75.
- [14] Yaqin Hu, Katsuji Morioka, Yoshiaki Itoh. Non-binding property of cathepsin L to myosin[J]. *Food Chemistry*, 2008(106): 741-744.
- [15] 汪秋宽, 李振民, 刘俊荣. 鲤在-20℃冻藏过程中的质构变化[J]. *水产学报*, 1997, 21(2): 185-188.
- [16] Roura S I, Saavedra J P, Truco R E. Conformational change in actomyosin from post-spawned Hake stored on ice[J]. *JFS*, 1992, 57(5): 1109-1111.
- [17] Suvanich V, Jahncke M L, Marshall DL. Changes in selected chemical quality characteristics of channel catfish frame mince during chill and frozen storage[J]. *JFS*, 2000, 65(1): 24-29.
- [18] Miki H, Nishimoto J, Yamanaka T. Relation between protein denaturation and lipid oxidation in fish muscle during storage at low temperatures[J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1994, 60(5): 631-634.
- [19] Azuma Y, Konno K. Freeze denaturation of Carp myofibrils compared with thermal denaturation[J]. *Fisheries Science*, 1998, 64(2): 287-290.
- [20] Lian P Z, Lee C M, Hufnagel L. Physicochemical properties of frozen Red Hake mince as affected by cryoprotective ingredients[J]. *JFS*, 2000, 65(7): 1117-1123.
- [21] Benjakul S, Baher F. Physicochemical and enzymatic changes of Cod muscle proteins subjected to different freeze-thaw cycles[J]. *J. Sci. Food Agric*, 2000, 80: 1143-1150.
- [22] Yamashita M, Konagaya S. Hydrolytic action of salmon cathepsins B and L to muscle structural proteins in respect of muscle softening[J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1991, 57(10): 1917-1922.
- [23] An H, Weerasinghe V. Cathepsin degradation of

- Pacific whiting Surimi proteins[J]. J.Food Sci, 1994, 59: 1010-1017.
- [24] 潘锦锋,罗永康.鲑鱼鱼糜在冻藏过程中理化特性的变化[J]. 肉类研究, 2008,9(115):45-49.
- [25] 周国艳,郭堂鹏.鲑鱼鱼糜在储藏过程中新鲜度和盐溶性蛋白质变化研究[J].食品科技, 2008 (8) : 240-243.
- [26] 王金余,刘承初.白鲑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.
- [27] BAXTER S R, SKONBERG D I. Gelation properties of previously cooked minced meat from Jonah crab (*Cancer borealis*) as affected by washing treatment and salt concentration[J]. Food Chemistry, 2008,109: 332-339.
- [28] 陈海华, 薛长湖.不同添加物对鲤鱼鱼糜蛋白凝胶品质改良的研究[J].食品与发酵工业, 2008, 34 (10) : 79-84.
- [29] 薛勇,薛长湖.海藻糖对冻藏过程中鳙肌原纤维蛋白冷冻变性的影响[J]. 中国水产科学, 2006,13(4):637-641.
- [30] 陈海华,薛长湖.亲水胶体对竹荚鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 农业机械学学报, 2009, 40(2):119-125.
- [31] 周爱梅, 曾庆孝. 鳙鱼鱼糜凝胶特性改良的研究[J]. 华南农业大学学报, 2004, 25(2):104-107.
- [32] LANTTO R, PUOLANN E, KRUUS K, et al. Tyrosinase-aided protein cross-linking: effects on gel formation of chicken breast myofibrils and texture and water-holding of chicken breast meat homogenate gels[J].Agriculture of Food Chemistry, 2007, 55: 1248-1255.
- [33] 谢超,陶莉.转谷氨酰胺酶对鳗鱼冷冻鱼糜凝胶性能的影响[J].肉类研究,2008, 10(116):19-22.
- [34] IwasakiT., NoshiroyaK., SaitohN , etal.Studies of the effect of hydrostatic Pressure Pretreatment on thermal gelation of chicken myofibrils and Pork meat Patty[J]. J.FoodChem., 2006, 95(3):474-483.