

保水剂及冷风干燥对鱼糜溶胶水分状态的影响研究

张涛, 张莉莉⁺, 张金昂, 姜晓明, 薛勇^{*}, 薛长湖
(中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266003)

摘要:目的:探讨保水剂及冷风干燥对鱼糜溶胶水分状态的影响。方法:将鱼糜中添加不同保水剂制成溶胶,经冷风干燥一定时间后进行高温处理,测量冷风干燥不同时间后水分含量、水分活度和水分状态的变化,通过5分法评分标准评定鱼糜溶胶高温处理后的凝胶特性。结果:随着冷风干燥时间的延长,空白组及添加保水剂组的鱼糜溶胶的水分含量均呈现下降趋势,添加保水剂组的水分含量降低速率均小于空白组;水分活度也呈现一定的下降趋势,添加保水剂可显著降低鱼糜溶胶的水分活度,弛豫时间 T_{21} 和 T_{22} 明显向低的弛豫时间方向迁移,鱼糜溶胶中的结合水和自由水含量随冷风干燥时间的延长均呈现上升趋势,而不易流动水呈现下降趋势,另外,鱼糜溶胶高温处理后的凝胶特性呈现上升的趋势。结论:降低水分含量可有效提高鱼糜溶胶高温处理后的凝胶特性,同时可通过添加保水剂改变水分活度和水分状态从而进一步提高鱼糜溶胶的高温处理热稳定性。

关键词:鱼糜溶胶,保水剂,冷风干燥,水分状态,高温处理

Effects of water retaining agents and cold-drying on the moisture state of surimi sols

ZHANG Tao, ZHANG Li-li, ZHANG Jin-ang, JIANG Xiao-ming, XUE Yong^{*}, XUE Chang-hu

(Ocean University of China, Department of Food Science and Engineering, Qingdao 266003, China)

Abstract: Objective: Effects of water retaining agents and cold-drying on the moisture state of surimi sols were explored. Methods: The surimi sols were made of surimi and different water retaining agents. After a different period cold-drying, the moisture content, water activity and moisture status changes of the sols were measured. Then the surimi sols were treated with high temperature and afterwards their gel properties were evaluated by a five-point grading system. Results: With cold-drying time increasing, the moisture content of the surimi sols showed a downward trend. The decreasing rate of the surimi sols with different water retaining agents was lower than that of the blank. The water activity also showed a downward trend. Water retaining agents significantly improved the water activity of the surimi sols. The relaxation time T_{21} and T_{22} became shorter and shorter. The hydration water and immobilized water content of the surimi sols showed an upward trend, while the free water content showed a downward trend. Moreover, the gel properties of the surimi sols after high-temperature treatment showed an upward trend. Conclusion: Decreasing the moisture content effectively improved the gel properties of the surimi sols with high-temperature treatment while changing the water activity and moisture state by adding water retaining agents further improved the thermal stability of the surimi sols.

Key words: surimi sol; water retaining agents; cold-drying; moisture state; high-temperature treatment

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)10-0097-05

随着生活节奏的日益加快,方便即食食品越来越受欢迎。鱼糜制品具有原料丰富,营养全面等特点,目前市面上仅有的几种制品,如冷冻鱼丸、鱼肉

肠、鱼肉水饺等,都是需要低温流通的半成品,若能将鱼糜制品研制成常温流通即食形式,将使其产品形式得到很大程度的丰富,从而吸引更多的消费者,拓宽鱼糜制品的市场。高温灭菌在即食食品的加工过程中起着非常重要的作用。之前的研究发现,高温处理将破坏鱼糜制品的凝胶特性,使得鱼糜制品的持水性能急剧下降,进而影响制品的品质。水分作为鱼糜制品中含量最高且非常重要的化学组分,其含量和分布状态在鱼糜制品整个加工过程中的变化,是决定鱼糜制品质量的重要因素。肉制品中有3种状态水,分别为与大分子相互作用的水、肌原纤维和网

收稿日期: 2012-11-29 * 通讯联系人 + 并列第一作者

作者简介: 张涛(1989-), 硕士研究生, 研究方向: 水产品加工及高值化利用。

张莉莉(1984-), 博士研究生, 研究方向: 水产品加工及高值化利用。

基金项目: 公益性行业科研专项经费项目(201305013); “泰山学者”建设工程专项经费; 长江学者和创新团队发展计划资助。

状组织中的水以及细胞外水^[1-2], 它们的 T_2 值范围依次为: T_{2B} (1~10ms)、 T_{21} (30~60ms)、 T_{22} (100~400ms或200~500ms)^[3-5]。其中, T_{2B} 反映与大分子紧密结合的水即结合水, T_{21} 反映位于高度组织化蛋白质结构内部的水(含肌动蛋白/原肌球蛋白细纤丝与肌球蛋白粗纤丝之间)即不易流动水, 而 T_{22} 为肌原纤维蛋白外部水包括肌浆蛋白部分即自由水^[3,5-6]。目前, 即食鱼糜制品非常少, 通过调节制品的水分含量及状态来改变产品的质构尚未见报道。本实验旨在研究具有不同水分含量及水分状态的鱼糜溶胶经高温热处理后的凝胶特性, 为常温流通鱼糜制品的开发提供一定的理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

阿拉斯加狭鳕鱼糜(AAA级) 购于山东青岛锦灿食品有限公司, 于-20℃冻藏; 食盐 为市售食品级; 其他化学试剂 为分析纯。

TMS-PRO质构仪 美国Food Technology公司; UMC5型真空斩拌机 德国Stephan公司; 桑普特电汽两用杀菌锅 诸城市金鼎食品机械有限公司; AND快速水分测定仪MX-50 日本; NOVASINA水分活度仪 瑞士; 核磁共振成像分析仪 上海纽迈电子科技有限公司; 电热恒温水浴锅 金坛市荣华仪器制造有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 阿拉斯加狭鳕鱼糜溶胶的制备 取冻藏阿拉斯加狭鳕鱼糜200g, 半解冻后用真空斩拌机在10℃以下空播5min, 添加3.0%食盐继续盐播2min, 然后添加不同保水剂(0.5%复合磷酸盐(m三聚磷酸钠:m焦磷酸钠:m六偏磷酸钠=2:2:1)^[7]、0.3%丙二醇、1.35%丙三醇)继续播溃5min, 将鱼糜充填至直径为30mm的尼龙肠衣中, 将其于4℃放置过夜, 待测。空白组不添加保水剂。

1.2.2 干燥条件 将鱼肠切成3mm厚薄圆片, 于冷风干燥机冷风干燥箱内干燥0、2、4、6、8h, 温度为10℃, 风速为1.5m/s, 相对湿度是60%~70%。

1.2.3 高温处理条件 将干燥后的样品置于电汽两用杀菌锅进行高温处理。高温处理条件为: 温度: 121℃; 时间15min; 压力: 0.12MPa。

1.2.4 水分含量 样品经冷风干燥后测定水分含量, 采用水分测定仪直接测定, 每组实验重复3次, 实验结果为3次测定结果的平均值。

1.2.5 A_w 值 样品经冷风干燥后测定 A_w 值, 采用水分活度测定仪直接测定, 每组实验重复3次, 实验结果为3次测定结果的平均值。

1.2.6 NMR自旋-自旋弛豫时间(T_2)测量 样品经冷风干燥后测定 T_2 弛豫时间, 测试条件为: 质子共振频率为22.6MHz, 测量温度为32℃。约2g的样品放入

直径15mm的核磁管, 而后放入分析仪中。自旋-自旋弛豫时间 T_2 用CPMG序列进行测量^[8-10]。所使用的参数为: τ -值(90°脉冲和180°脉冲之间的时间)为200 μ s。重复扫描16次, 得到5000个回波, 得到的图为指数衰减图形, 每个测试4次重复。

1.2.7 NMR T_2 数据的处理 NMR弛豫测量得到的图为自由诱导指数衰减曲线, 其数学模型为:

$$A(t) = \sum [A_0 i \exp(-t/T_{2i})] \quad \text{式(1)}$$

式中, $A(t)$ 为衰减到时间 t 时的幅值大小; A_0 为平衡时的幅值大小; T_{2i} 为第 i 个组分的自旋-自旋弛豫时间。

CPMG指数衰减曲线用仪器自带的MultiExp Inv Analysis 软件进行反演, 得到 T_2 值。本软件使用综合迭代算法, 结果为离散型与连续型相结合的 T_2 谱。反演的结果为生成弛豫图和各个弛豫过程的弛豫幅值、其对应时间常数(峰值)及其所占面积分数、每个峰起始时间和结束时间等。为了分析的方便, 采用了弛豫图每个组分峰值对应的时间作为 T_2 , 而弛豫峰的宽度为基线上峰底的宽度。

1.2.8 曲折实验 样品经高温处理后通过曲折实验进行质量检测, 由5级法表示, 如表1所示。此法与传统的评分法的对应关系为: 5分: AA, 4分: A, 3分: B, 2分: C, 1分: D。

1.2.9 统计分析方法 所有实验数据用SAS 8.0进行分析, 采用Duncan多重比较对数据之间的显著性进行对比。

2 结果与分析

2.1 冷风干燥对添加不同保水剂鱼糜溶胶水分含量的影响

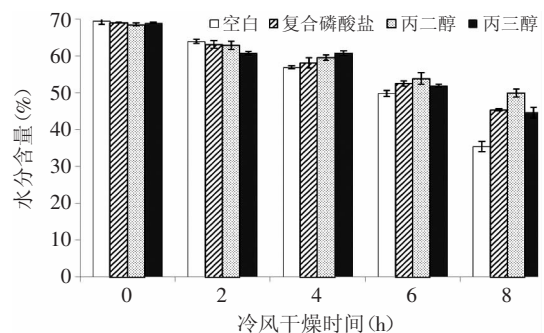


图1 添加不同保水剂的鱼糜溶胶经冷风干燥后的水分含量
Fig.1 Moisture content of surimi sols with different water retaining agents after cold-drying treatment

图1显示了添加不同保水剂鱼糜溶胶经冷风干燥不同时间后的水分含量变化。鱼糜溶胶的水分含量随冷风干燥时间的延长而依次降低。添加保水剂可在一定程度上影响水分含量的降低速率, 其中添加丙二醇的鱼糜溶胶经冷风干燥后水分的降低速率

表1 5分法评分标准

Table 1 Five-point grading system

分数	5	4	3	2	1
形状	折成4折无龟裂	折成2折无龟裂	折成2折部分龟裂	折成2折马上龟裂	指压即崩溃

最慢,其次是添加复合磷酸盐组和添加丙三醇组,三者的水分降低速率均低于空白组。由此可以看出,添加保水剂均可在一定程度上提高鱼糜溶胶的保水性能。

2.2 冷风干燥对添加不同保水剂鱼糜溶胶水分活度的影响

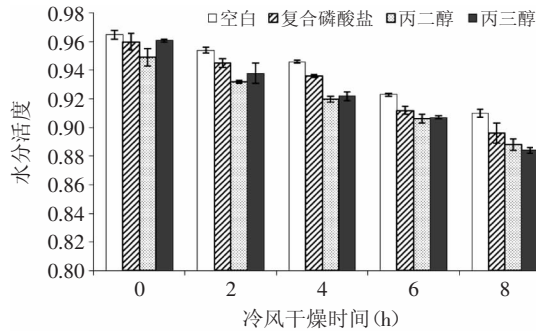


图2 添加不同保水剂的鱼糜溶胶经冷风干燥后的水分活度变化

Fig.2 Water activity of surimi sols with different water retaining agents after cold-drying treatment

磷酸盐、丙二醇和丙三醇具有降低水分活度的作用。图2显示了这些品质改良剂对冷风干燥鱼糜溶胶水分活度的影响。从图2中可以看出,随冷风干燥时间的延长,空白组和添加保水剂组鱼糜溶胶的水分活度都呈现下降的趋势。与空白组相比,添加保水剂组都可显著降低鱼糜溶胶的水分活度,其中丙三醇降低鱼糜溶胶水分活度的效果最好,其次依次是丙二醇、复合磷酸盐。

2.3 冷风干燥对添加不同保水剂鱼糜溶胶水分状态的影响

图3显示了添加不同保水剂的鱼糜溶胶经冷风干燥不同时间后的 T_2 弛豫时间的变化。 T_2 弛豫的特点是在0.1~10ms的位置有一个小峰(T_{2B}),在10~100ms有一个大峰(T_{21}),在100~1000ms有一个小峰(T_{22}),分别对应于3种水的状态,即结合水、不易流动水和自由水。由图3中可以看出,随着冷风干燥时间的延长, T_{2B} 峰的积分面积很小,图中不易看出明显的变化规律,而 T_{21} 和 T_{22} 明显向低的弛豫时间方向迁移。

图4显示的是添加不同保水剂的鱼糜溶胶经冷风干燥不同时间后不同状态的水的含量变化。从图4中可以看出,随冷风干燥时间的延长,空白组和添加保水剂组的鱼糜溶胶的结合水含量均呈现上升的趋势,其中空白组和添加丙二醇、丙三醇组结合水的含量在冷风干燥4h时达到最高之后趋于平衡,而添加复合磷酸盐组的结合水含量在整个干燥过程中呈现逐渐上升的趋势。不易流动水的含量随冷风干燥时间的延长均呈现下降趋势,下降速率不尽相同,其中空白组的下降速率最大,其次依次是丙三醇、丙二醇、复合磷酸盐。随冷风干燥时间的延长,空白组和添加保水剂组的鱼糜溶胶的自由水含量在整个冷风干燥过程中均呈现上升的趋势,其中冷风干燥时间为0~6h内空白组的自由水含量上升速率最大,其次

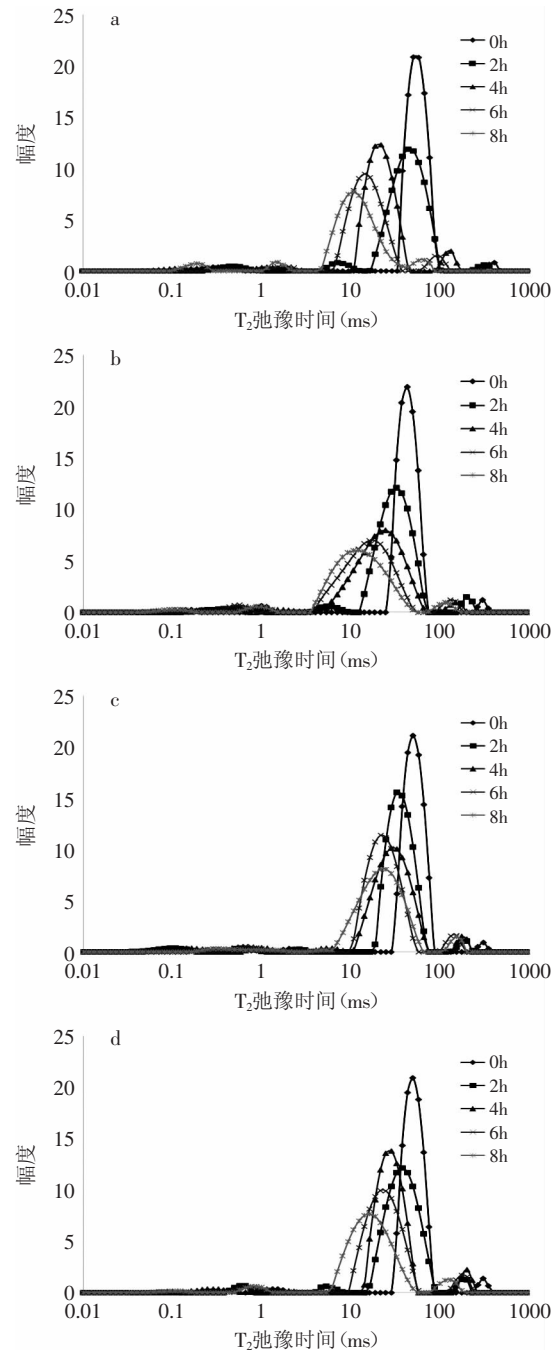


图3 添加不同保水剂的鱼糜溶胶经冷风干燥后的 T_2 弛豫时间

Fig.3 T_2 relaxation time of surimi sols with different water retaining agents after cold-drying treatment

注:a:空白组;b:复合磷酸盐组;c:丙二醇组;d:丙三醇组。

依次是丙三醇、丙二醇、复合磷酸盐,6h之后各组的自由水含量均趋于平衡。

2.4 曲折实验结果

本实验采用曲折实验来反映鱼糜溶胶经高温处理后的凝胶强度,图5中显示了添加不同保水剂冷风干燥不同时间的鱼糜溶胶经高温处理后的质量评分。从图5中可以看出,冷风干燥可有效提高鱼糜溶胶高温热处理后的凝胶强度,冷风干燥相同时间,与空白组相比,添加复合磷酸盐和丙三醇可显著提高鱼糜溶胶高温处理后的凝胶强度,而添加丙二醇作

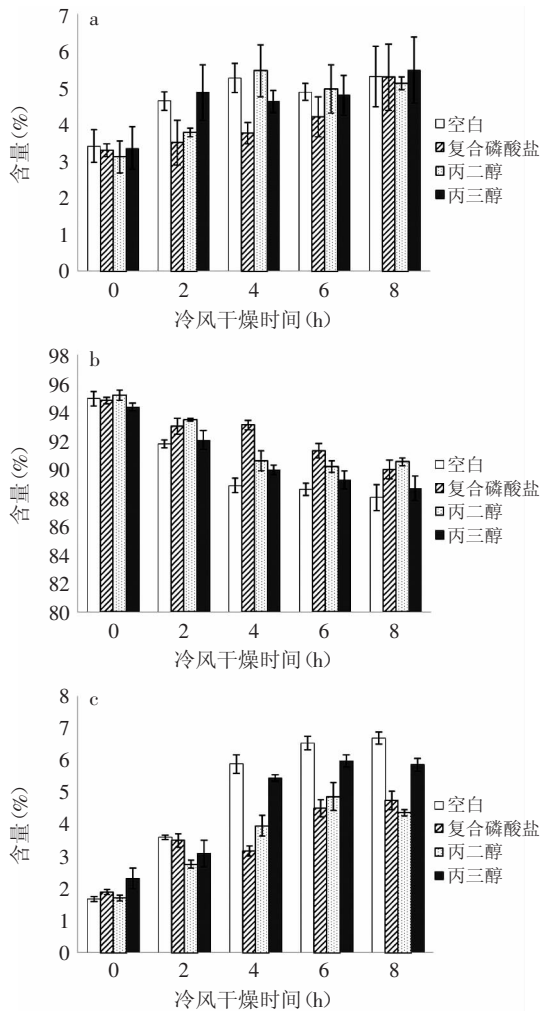


图4 添加不同保水剂的鱼糜溶胶经冷风干燥后不同状态水的含量

Fig.4 Different states of water content of surimi sols with different water retaining agents after cold-drying treatment
注:a:结合水;b:不易流动水;c:自由水。

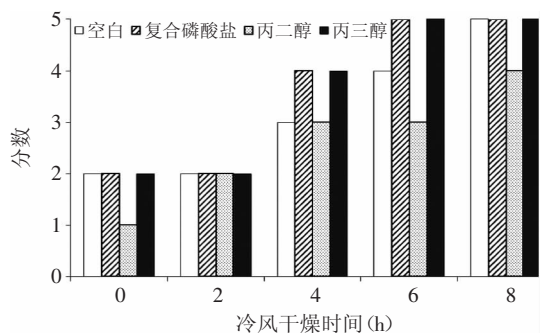


图5 添加不同保水剂冷风干燥不同时间的鱼糜溶胶经高温处理后的质量评分

Fig.5 Quality score of surimi sols with different water retaining agents after different period cold-drying and high-temperature treatment successively

用不大。

3 讨论

肌原纤维蛋白在鱼糜加工过程中起很重要的作用,它的一个重要性质是在加热后形成凝胶,凝胶的

形成不仅与制品黏聚性和良好的质构有关^[11],而且对产品赋形,保留产品的水分起重要作用^[12]。

水分是鱼肉中含量最高的化学组分(肌肉含水70%),水分含量、水分活度和水分状态对鱼糜溶胶的质构具有非常重要的作用。本研究发现,对不添加保水剂的鱼糜溶胶进行冷风干燥会使得鱼糜溶胶的水分含量呈现线性下降趋势,经高温处理后其凝胶强度呈现线性上升趋势,这说明在研究常温流通鱼糜制品的过程中,降低水分含量是一个非常可行的手段。另外,水分根据其不同活动状态,可分为结合水、不易流动水和自由水3种。其中,不易流动水占总水分的80%,存在于纤丝、肌原纤维及膜之间,它能溶解盐类及其他物质,在0℃或稍低温度下结冰,通常情况下肌肉的系水力主要由这部分水决定。结合水指与蛋白质分子表面紧密结合的水分子层,占总水量的5%左右;结合水的冰点很低,为-40℃,不易解离和蒸发,并不易受肌肉蛋白质结构和电荷变化的影响,甚至在施加严重外力的条件下,也不能改变其与蛋白质结合的状态,因此结合水对肌肉系水力没有影响。自由水是存在于肌细胞外间隙中的水分,主要靠毛细管凝结作用而存在于肌肉中^[13-14]。蛋白质的二级结构是由肽链内和肽链间的氢键维持,三级结构是由于二级结构间相互作用而包接在一起形成球形,一些三级结构的球状蛋白体结合在一起形成四级结构,靠非共价键间的相互作用来维持。100~121℃高温处理有利于蛋白质二级结构的稳定,而对三级结构和四级结构有较大的影响,随着高温处理温度的提高,蛋白质由于共价结合而发生聚集,水和蛋白质间的相互作用发生改变,导致蛋白质的持水能力下降,最终破坏凝胶的质构特性^[10]。本实验通过冷风干燥降低了鱼糜溶胶中的水分含量,T₂弛豫时间图谱中发现水分的自由度随水分含量的降低而降低。这说明蛋白质与水分的结合更加紧密,能很好地抑制高温处理对二者相互作用的影响,从而抑制凝胶结构的破坏,保持鱼糜的质构特性。因而,通过改变鱼糜溶胶中不易流动水及自由水的含量可有效改善鱼糜溶胶的高温处理热稳定性。

4 结论

降低水分含量可有效提高鱼糜溶胶高温处理后的凝胶特性,同时可通过添加保水剂来降低水分活度改变水分状态,从而进一步提高鱼糜溶胶的高温处理热稳定性。这对今后的常温流通鱼糜制品的研究与开发具有非常重要的指导意义。

参考文献

- [1] Fjellkner-modig S, Tormberg E. Water distribution in porcine *M. longissimus dorsi* in relation to sensory properties[J]. Meat Science, 1986, 17(3):213-231.
- [2] Tormberg E, Andersson A, Goransson A, et al. Water and fat distribution in pork in relation to sensory properties[M/OL]. Oxon: CAB International, 1993:239-258.
- [3] Bertram H C, Karlsson A H, Andersen H J. The significance

(下转第107页)

虾味香精的整体香气也具有重要贡献。

3 结论

3.1 随着还原糖和氨基酸添加量的增多、pH和温度的升高、反应时间的延长,虾味香精感官评分值先升高后降低。其中糖添加量为6%,氨基酸添加量为2%,pH为8,在115℃还原下反应20min时的虾味香精澄清透明、虾肉香味和烧烤味浓郁,感官评价最好。

3.2 通过电子鼻测定可知,美拉德反应改变了虾味香精的风味轮廓,其中无机硫化物、有机硫化物和氮氧化合物的含量有所升高。

3.3 用GC-MS法分析虾味香精挥发性成分,结果表明,与虾酶解液相比,虾味香精中胺类、烃类、酸类、酯类等化合物含量显著降低,醛类、吡咯类化合物含量显著升高,同时产生大量醚类、吡嗪类、呋喃类、噻唑类、嘧啶类、醇类等呈香化合物,这些杂环类化合物对虾味香精风味具有重要贡献。

参考文献

- [1] Norhana W, Poole S E, Deeth H C, *et al.* Prevalence, persistence and control of *Salmonella* and *Listeria* in shrimp and shrimp products: A review[J]. *Food Control*, 2010, 21: 343-361.
- [2] 郑捷,王平,尹诗,等. 酶解虾下脚料制备海鲜味复合调味料[J]. *中国调味品*, 2011, 36(11): 48-50, 54.
- [3] 张连富,隋伟. 以虾壳为原料生产热反应型调味料的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2006, 32(10): 82-85.
- [4] 解万翠,杨锡洪,陈昊林,等. 固相美拉德反应增香法制备虾风味料工艺及SPME-GC-MS测定[J]. *食品科学*, 2010, 31(24): 199-205.
- [5] 刘安军,魏灵娜,曹东旭,等. 美拉德反应制备烧烤型虾味香精及气质联用分析[J]. *现代食品科技*, 2009, 25(6): 674-

677, 680.

- [6] 陈丽花,周培根,肖作兵,等. 低值虾制备天然海鲜风味料的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2006, 32(11): 98-102.
- [7] 王尚豪. 酶法制备热反应虾味香精的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2012.
- [8] 沈璐璐. 虾类副产物酶解工艺和美拉德反应技术研究[D]. 舟山: 浙江海洋学院, 2011.
- [9] 孙丽平,汪东风,徐莹,等. pH和加热时间对美拉德反应挥发性产物的影响[J]. *食品工业科技*, 2009, 30(4): 122-125.
- [10] 张晓鸣. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009, 60-169.
- [11] 孟绍凤. 虾风味的分析和虾风味基料的制备[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [12] 孙宝国,刘玉平,郑福平,等. 肉味香精中单体香料的香味类型[J]. *北京工商大学学报*, 2003, 21(1): 1-8.
- [13] Nonaka M. Gas Chromatographic and mass spectral analysis of cooked pork liver[J]. *Agric Food Chem*, 1984, 15(14): 713-717.
- [14] 尹昕新. 龙虾头的酶解及Maillard反应制备海鲜味香精[D]. 南京: 南京林业大学, 2009.
- [15] Birch G G, Lindley M G. *Developments in food flavours*[C]. London: Elsevier Applied Science, 1986: 191-223.
- [16] 无锡轻工学院,天津轻工业学院合编. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1992.
- [17] Chung H Y, Cadwallader K R. Volatile components in blue crab meat and processing by-product[J]. *Journal of Food Science*, 1993(6): 1203-1207.
- [18] Pearson A M, Wenham L M, Carse W A, *et al.* Observations on the contributions of fat and lean to the aroma of cooked beef and lamb[J]. *Anim Sci*, 1973, (36): 511-515.
- [19] 田怀香,王璋,许时婴. GC-MS法鉴别金华火腿中的风味活性物质[J]. *食品与发酵工业*, 2004, 30(12): 117-123.

(上接第100页)

- of cooling rate on water dynamics in porcine muscle from heterozygote carriers and non-carriers of the halothane gene—a low-field NMR relaxation study[J]. *Meat Science*, 2003, 65(4): 1281-1291.
- [4] Renou J P, Kopp J, Gatellier P, *et al.* NMR relaxation of water protons in normal and malignant hyperthermia-susceptible pig muscle[J]. *Meat Science*, 1989, 26(2): 101-114.
 - [5] Bertram H C. Field gradient CPMG applied on postmortem muscles[J]. *Magnetic Resonance Imaging*, 2004, 22(4): 557-563.
 - [6] Bertram H C, Karlsson A H, Rasmusen M, *et al.* Origin of multiexponential T₂ relaxation in muscle myowater[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(6): 3092-3100.
 - [7] 汪学荣,彭顺清. 复合磷酸盐对鱼糜制品的保水效果研究[J]. *食品工业*, 2002(4): 41-42.
 - [8] Carr H Y, Purcell E M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments[J]. *American Journal*

of Physiology, 1954, 94(3): 630-638.

- [9] Meiboom S, Gill D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 1958, 29(8): 688-691.
- [10] Zhang L, Xue Y, Xu J, *et al.* Effects of high-temperature treatment ($\geq 100^{\circ}\text{C}$) on Alaska Pollock (*Theragra chalcogramma*) surimi gels[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115(1): 115-120.
- [11] Xiong Y L. *Structure-function relationships of muscle protein* [M/OL]. New York: Marcel Dekker, 1997: 341-392.
- [12] Bertram H C, Kristensen M, Østdal H, *et al.* Does oxidation affect the water functionality of myofibrillar proteins?[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(6): 2342-2348.
- [13] 周光宏. 肉品学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999: 253-328
- [14] 周光宏,张兰威,李洪军,等. 畜产食品加工学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002: 130-149.