

食盐添加量对预制鲈鱼冷藏保鲜及热加工特性的影响

邵 颖^{1,2}, 王小红², 吴文锦¹, 李 新¹, 熊光权¹,
乔 宇¹, 王 俊¹, 廖 李¹, 汪 兰^{1*}

(1. 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所/湖北省农业科技创新中心农产品加工研究分中心, 武汉 430064;
2. 华中农业大学食品科学技术学院, 武汉 430070)

摘 要: 为研究不同食盐添加量(0~2.0%)对鲈鱼冷藏保鲜及热加工特性的影响, 采用差示扫描量热法, 研究鲈鱼鱼肉的含水率、冰点、变性温度、热焓和比热容等热特性并进行分析。研究发现, 预制鲈鱼的冰点和含水率随食盐添加量的增加而逐渐降低; 加热温度 50 ℃ 附近吸热峰的起始温度、终止温度及变性热焓随食盐添加量的增加均逐渐降低; 70 ℃ 附近吸热峰仅明显存在于新鲜鲈鱼样品中, 其他食盐添加量条件下 70 ℃ 附近吸热峰消失; 鲈鱼鱼肉的比热容随食盐添加量的增加未呈现明显的变化趋势($P>0.05$), 当鱼肉处于冻结状态、肌球蛋白及肌动蛋白处于变性状态时, 2.0% 食盐添加量鲈鱼的比热容最高, 当鱼肉处于未冻结状态时, 1.0% 食盐添加量鲈鱼的比热容最高。研究表明: 在不同食盐添加量(0~2.0%)条件下, 随着食盐添加量的增多, 鲈鱼冰点和含水率逐渐下降, 肌球蛋白变性温度向低温方向移动, 峰高逐渐降低, 变性热焓逐渐下降, 肌动蛋白峰消失; 添加食盐的鲈鱼比热容变化皆小于新鲜鲈鱼(除 1.0% 食盐添加量)($P<0.05$); 在不同食盐添加量(0~2.0%)条件下, 未冻结鱼肉的比热容高于冻结鱼肉($P<0.05$), 加工后的鱼肉的比热容高于未加工的鱼肉($P<0.05$)。研究结果为预制鲈鱼热加工和低温贮藏的品质控制提供参考。

关键词: 冷藏; 变性; 温度; 差示扫描量热法; 盐溶性蛋白质; 冰点; 热焓; 比热容

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.040

中图分类号: TS254.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-12-0280-07

邵 颖, 王小红, 吴文锦, 李 新, 熊光权, 乔 宇, 王 俊, 廖 李, 汪 兰. 食盐添加量对预制鲈鱼冷藏保鲜及热加工特性的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(12): 280—286. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.040
http://www.tcsae.org

Shao Ying, Wang Xiaohong, Wu Wenjin, Li Xin, Xiong Guangquan, Qiao Yu, Wang Jun, Liao Li, Wang Lan. Effect of different additive NaCl content on refrigeration freshness and thermal properties of precooked weevers[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(12): 280—286. (in Chinese with English abstract)
doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.040 http://www.tcsae.org

0 引 言

目前, 中国渔业经济保持良好的发展态势, 淡水鱼产量不断提高。鲈鱼作为一类名优淡水鱼类, 其经济价值远高于草鱼、鲢鱼及鳙鱼, 结合鲈鱼本身的高经济价值及市场对加工食用方便性的要求, 鲈鱼通常需要进行预制处理, 以半成品形式销售, 以便获得更高的经济效益。食盐作为鱼肉制品加工过程中一种不可缺少的增味剂与调味料, 在预制鱼类中应用广泛。食盐有助于鱼肉肌原纤维蛋白质的溶出^[1], 形成溶胶, 蛋白质分子互相交联, 加热后赋予鱼糜制品弹性的功能, 同时还具有缓解土腥味和抑制微生物生长的作用^[2-3]。李明清等^[4]研究显示添

加食盐会使鲤鱼肌原纤维蛋白分子的表面疏水性、凝胶持水性和变性温度降低, 白度增加, 并且凝胶结构更加致密。Offer G^[5]及章梁等^[6]研究发现添加食盐使肌球蛋白发生膨胀, 空间网络中的截留水增多, 导致盐溶性蛋白析出增多, 这对加工过程中肌动蛋白和肌球蛋白交联形成凝胶网络结构是有利的。刘友明^[7]研究显示在加盐斩拌过程中, Na^+ 、 Cl^- 会影响蛋白质分子的表面电荷, 导致静电相互作用发生变化, 从而引起凝胶特性的变化。Kirsti Greiff 等^[8]研究显示添加食盐会增加离子强度, 并增强盐离子和蛋白质之间的相互作用, 导致埋藏基团或亲水性基团的暴露, 且当食盐含量较低时有助于形成黏性蛋白糊状结构, 并且通过肌原纤维蛋白的溶解构建致密的蛋白质网络。但是, 当食盐添加量达到较高水平如食盐添加量达到 1.5% 时, 蛋白质分子排列顺序、低螺旋和高级无规则卷曲/无序结构会发生损失^[7], 形成蛋白质大的聚合体, 出现连续的纤维状网络, 不利于刚性凝胶网络的形成^[9]。鱼类肌肉蛋白质的稳定性, 关系鱼肉的加工适宜性和贮藏稳定性, 不同食盐添加量的鱼肉肌肉蛋白质的稳定性也有较大的差异。Park J W 等^[10]研究显示添加食盐使蛋白质部分展开, 热变性更加敏感, 导致鱼肉变性温度和变性热焓降低。Xiong 等^[11-12]研究发现随着食盐含

收稿日期: 2016-01-14 修订日期: 2016-04-16

基金项目: 湖北省重大科技创新计划(2015ABA038)“名优水产品调理食品工厂化加工关键技术研发”; 湖北省科技支撑计划(2014BBA158)“名优淡水鱼深加工与冷链物流技术研究示范”

作者简介: 邵 颖, 女, 助理研究员, 研究方向为淡水产品开发。武汉 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所/湖北省农业科技创新中心农产品加工研究分中心, 430064。Email: 275673017@qq.com

*通信作者: 汪 兰, 女, 副研究员, 研究方向为农产品加工和天然产物化学。武汉 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所/湖北省农业科技创新中心农产品加工研究分中心, 430064。Email: 2005lily@gmail.com

量的增加, 肌肉肌原纤维蛋白的热转换峰变小, 变性焓降低。李煜等^[13]研究发现添加 1.5% 的食盐可显著降低肌球蛋白头部和肌动蛋白的变性温度, 但会提高肌球蛋白尾部与肌浆蛋白的热稳定性。鲁长新^[14]以鲢鱼的冰点、表观比热和热焓等作为指标研究了不同食盐添加量对鲢鱼的热特性影响, 发现随着 NaCl 添加量增多, 鲢鱼鱼肉中的肌球蛋白、肌浆蛋白和肌动蛋白变性温度逐渐向低温方向移动, 峰型逐渐变低, 变宽, 变性焓越来越小。

食盐添加量对鱼肉热特性的影响目前研究较多, 鱼种主要为草鱼、鲢鱼及鳙鱼等鱼类, 且食盐添加量远高于预制鱼肉应有水平。但是, 不同食盐添加量 (0~2.0%) 对预制鲈鱼这类名优淡水鱼类的热特性影响鲜有研究, 而鱼肉组织特性和感官质量的变化主要源于鱼肉肌肉蛋白在加热过程中的变化, 研究蛋白质加热过程中热特性可以为预制鲈鱼设计合理的工艺提供理论依据。本文以鲈鱼为研究对象, 采用差示扫描量热 (differential scanning calorimetry, DSC) 测定不同食盐添加量 (0~2.0%) 条件下预制鲈鱼的热特性 (含水率、冰点、变性温度、热焓及比热容等), 为预制鲈鱼热加工和低温贮藏的品质控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

主要试验原料为 550~650 g 新鲜鲈鱼 (*Lateolabrax sp.*, 2 h 内致死) 购于湖北省武汉市武商量贩农科城店, 鱼体健康无病; 食盐 (湖北盐业集团有限公司, 加碘盐)。

1.2 试验仪器

本试验使用的主要仪器有电子天平: ME303E/02 型, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; 差示扫描量热仪 (DSC): DIN51007 型, 耐驰仪器 (上海) 有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 原料处理

每尾鱼分别取背部肌肉即自鱼体两侧鳃盖骨后至尾鳍前取体背部肌肉作为样品进行测定^[15]。将鱼宰杀去掉鱼头、鱼皮和内脏, 用水冲洗干净, 手工取侧线上方、背鳍附近的白肉, 将其切成块 (2 cm×2 cm×2 cm), 称取 100 g 鱼块共 15 份, 分为 5 组, 每组 3 次重复, 本课题组在前期研究的基础上向每组分别加入 0、0.5%、1.0%、1.5% 及 2.0% 的固态 NaCl, 涂抹均匀后放于自封袋 (120 mm×170 mm) 中, 置于 4℃ 冰箱中腌制 24 h 后测定。

1.3.2 实际含盐量测定

参考 SC/T 3011-2001 水产品中盐分的测定中直接滴定法, 稍作修改: 用滤纸吸干样品表面水分, 将表面附盐杂质去除干净, 捣碎混匀。称取 30 g 样品于 250 mL 烧杯中, 加蒸馏水 100 mL, 加热煮沸, 自然冷却后, 将液体转入 250 mL 容量瓶中, 然后将残渣用 50 mL 蒸馏水冲洗 3 次, 洗液合并于上述容量瓶中, 冷却, 用蒸馏水定容, 最后, 用双层滤纸过滤。取 50 mL 滤液至 250 mL 三角瓶中, 加入 1.0 mL 质量分数 10% K₂CrO₄ 指示剂, 用 0.1 mol/L AgCl 溶液滴定至刚显砖红色沉淀且 30 s 保持不变, 即为终点。平行测定 3 次且滴定空白作为对照。

1.3.3 差示扫描量热 (DSC) 测定

选择质量相近的铝坩埚压封后用作参比坩埚。试验分别进行基线测试、标样测试 (蓝宝石) 和样品测试。设置温度程序为: 初温为 0℃, 以 3℃/min 降温至 -50℃, 恒温 10 min, 再以 3℃/min 升温至 90℃, 恒温 10 min。准确称量 19.0~5.0 mg 新鲜鱼肉作为样品, 压封于 DSC 铝制坩埚中。冷却方式为机械制冷, 样品吹扫气和保护气 (氮气, 纯度>99%) 分别为 20 mL/min 和 60 mL/min。每组样品按上述方法重复 5 次。为方便后续讨论, 本课题组将 -40~0℃ 鱼肉定义为冷冻鱼肉; 0~35℃ 鱼肉定义为天然鱼肉; 35~80℃ 鱼肉统称为热变性鱼肉, 其中 65℃ 鱼肉定义为肌球蛋白变性且肌动蛋白未变性鱼肉, 80℃ 鱼肉定义为肌球蛋白及肌动蛋白均变性鱼肉。

1.3.4 冰点的确定

采用差示扫描量热法 (DSC) 测定冰点, 在升温曲线上, 冰点理论上为结晶刚刚溶解完成的温度, 但由于试样熔化完后, 基线受升温速率和样品量的影响, 出现不同程度的滞后现象, 因此把相变峰温确定为鱼肉的冰点^[16]。

1.3.5 含水率的确定

含水率是通过差示扫描量热法 (DSC) 测定鱼肉样品中的可冻结水的冷冻 (熔融) 焓, 按文献^[17]修改为下式进行计算。

$$\omega = \frac{\Delta H_{T_f}}{L} + \alpha \quad (1)$$

式中 ω 为含水率, % (湿基); α 为不可冻结含水率, % (湿基); T_f 为样品冻结 (熔融) 温度, °C; ΔH_{T_f} 为样品在 T_f 下的冻结 (熔融) 焓, J/g; L 为 (未) 冻结纯水在 T_f 下的熔融 (冻结) 焓, 333.802 J/g。

由于鱼肉的不可冻结含水率 α 很小, 可忽略不计, 则式 (1) 可简化为下式进行计算。

$$\omega = \frac{\Delta H_{T_f}}{L} \quad (2)$$

1.3.6 比热容的确定

采用差示扫描量热法 (DSC) 测定比热容, 按下式计算^[18]

$$C_{app} = \frac{m_{std}}{m_s} \cdot \frac{DSC_s - DSC_b}{DSC_{std} - DSC_b} \cdot C_{p, std} \quad (3)$$

式中 C_{app} 为样品的比热, J/(g·K); m_{std} 为标准物的质量, mg; m_s 为样品的质量, mg; DSC_s 为样品的热流信号, mW; DSC_b 为空盘的热流信号, mW; DSC_{std} 为标准物的热流信号, mW; $C_{p, std}$ 为标准物的比热, J/(g·K)。

1.3.7 热焓的确定

热焓和比热的关系可用下式表示, 本试验参考温度为 -40℃, 即 -40℃ 的热焓 $H=0$ ^[19]。

$$H = \int_{-40}^T T - 40 C_{app}(T) dT, \quad (4)$$

式中 H 为热焓, J/g; T 为温度, °C; $C_{app}(T)$ 为温度 T 时的表观比热, J/(g·K)。

1.4 数据分析

在进行鱼肉的热特性测定时, 其热流信号都从 DSC

曲线上读出,如图 1。数据分析采用热分析软件 Proteus Thermal Analysis 6.1.0 (德国耐驰公司)、数学软件 SAS 8.0 和 Microsoft Excel,热特性数据结果采用均值±标准差形式表示。

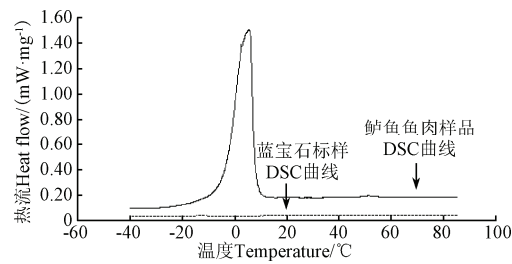


图 1 未添加 NaCl 的鲈鱼肌肉 DSC 扫描曲线
Fig.1 DSC scanning curves of weever muscle without NaCl

2 结果与分析

2.1 实际含盐量

由表 1 发现,当食盐添加量为 0、0.5%、1.0%、1.5% 及 2.0%时,鲈鱼实际含盐量分别为 0.044%、0.477%、0.855%、1.262%及 1.556%。由此发现,新鲜鲈鱼本身含有微量食盐,对于不同食盐添加量的鲈鱼,其实际含盐量明显低于添加量 ($P<0.05$),一方面可能是因为添加的食盐未完全渗透进入鲈鱼鱼肉内部,另一方面可能是由于食盐使鱼肉发生脱水后食盐随汁液发生部分流失。

表 1 不同 NaCl 添加量的鲈鱼实际含盐量
Table 1 Actual salt content of weevers with different additive NaCl content

添加量 Additive content/%	实际含盐量 Actual salt content/%
0	0.044±0.0000 ^E
0.5	0.477±0.0011 ^D
1.0	0.855±0.0005 ^C
1.5	1.262±0.0006 ^B
2.0	1.556±0.0005 ^A

注:数据上标大写字母表示不同 NaCl 添加量对应指标的差异显著性 ($P<0.05$),下同。
Note: Different capital letters mean significant difference of corresponding indexes of different additive NaCl content at 0.05 level, the same blow.

2.2 鱼肉含水率及冰点

表 2 中含水率特指鱼肉中自由水含量,结合水特征峰 (-40 °C) 的热特性参数并未列出,主要因为 DSC 分析发现几乎不存在该峰,可能是由于鱼肉肌肉中结合水含量很低^[20],DSC 检测限未能检出。由表 2 知,当食盐添加量增加时,鲈鱼含水率及冰点皆呈现明显的下降趋势 ($P<0.05$),其中,新鲜鲈鱼的冰点和含水率最高,2.0% 食盐添加量鲈鱼则最低。李明清^[4]的研究显示添加食盐导致肌原纤维蛋白凝胶持水性的降低。林婉瑜^[21]研究发现添加食盐使肌球蛋白发生膨胀,增加了肌丝纤维之间的空隙,肌丝纤维对水分的截留能力减弱。表 2 中结果与以上研究基本吻合。新鲜鲈鱼达到冰点时,鱼肉中水分子之间产生氢键而形成规律的晶体结构,但是,当添加

食盐后,食盐会妨碍晶体的形成,因而导致冰点的降低,另外,食盐可以通过脱水作用和渗透作用使鱼肉的含水率降低。Fennema^[22]的研究认为部分盐类如 NaCl 会降低蛋白的水合作用且与水合能力较强。本试验中添加食盐后鱼肉含水率的降低可能由于 Na^+ 和 Cl^- 通过离子水合作用形成水分子层,影响蛋白质结构的邻近水^[14],导致蛋白质的亲水性下降。鲁长新^[14]的研究表明,冰点越低,对应的相变热焓越低,这有利于鱼肉通过 -1~-5 °C 的最大冰晶形成温区,从而实现急速冷却,在一定程度上减少蛋白质的变性。因此对于预制调理鱼制品,食盐添加量高有利于急速冷却,在冷冻保鲜过程中预制鲈鱼肌肉蛋白质变性的可能性小,更加稳定。

2.3 鱼肉肌肉蛋白变性温度及变性热焓

表 3 显示,食盐添加量为 0、0.5%、1.0%、1.5% 及 2.0%时,鲈鱼鱼肉肌肉蛋白的变性温度和变性热焓存在显著差异 ($P<0.05$)。加热温度 50 °C 附近的吸热峰对应肌球蛋白和肌浆蛋白,70 °C 附近的吸热峰对应肌动蛋白^[14,23-27]。本试验发现随着食盐添加量的增多,鲈鱼肌球蛋白变性温度向低温方向移动,峰高逐渐变低,变性热焓逐渐下降,肌动蛋白峰仅明显存在于新鲜鲈鱼样品中,其他食盐添加量条件下 70 °C 附近肌动蛋白峰消失。鲁长新^[14]研究发现当食盐添加量超过 5%时,肌球蛋白和肌浆蛋白峰形已不易辨认,峰型趋于直线。林婉瑜^[21]的研究表明食盐以及擂溃作用使得肉类中原本的肌纤维结构遭到了破坏,盐溶性蛋白溶出。李庆云^[28]的研究发现一定浓度的氯化钠可以使肌肉组织中的肌原纤维蛋白片段破碎从而溶解渗出。Pietrasik Z^[29]等研究发现食盐的添加,一方面增强了肉凝胶体系中的离子强度,有利于猪肉肉糜肌原纤维蛋白质的溶出,使得加热过程中蛋白质多肽链的交互作用增强,形成更稳定的凝胶网络结构;另一方面,添加的食盐可以增强蛋白质中肌原纤维丝之间的静电排斥力,有利于肌原纤维丝的伸展。Wu M C^[30-31]等的研究认为在鱼肉凝胶制品中添加食盐有利于肌原纤维蛋白溶出,降低鱼肉蛋白质的热稳定性,增强鱼肉的持水性,与鱼肉制品组织特性的改善有一定的联系。根据以上发现,初步推论本试验中肌球蛋白变性温度和变性热焓的降低可能是由于肌球蛋白与肌动蛋白作为肌原纤维蛋白组成成分,都具有较强的盐溶性,而食盐增高了鱼肉中离子强度,使鱼肉组织中的肌原纤维蛋白类盐溶性蛋白质溶出而含量减少,且增强肌原纤维丝之间的静电排斥力,从而发生伸展,蛋白分子链展开,构象发生改变,从而使蛋白质变性,肌动蛋白同理,但是由于肌动蛋白占肌原纤维蛋白组成的 20%左右,远低于肌球蛋白^[24],因而食盐导致的肌球蛋白的溃溶使得其峰型减小,而肌动蛋白峰则完全消失。DSC 曲线中吸热峰的相变温度和变性热焓值是蛋白质热稳定性的反映,相变温度和变性热焓值越高,说明蛋白质的热稳定性越高^[32]。从表 2 和表 3 中可以发现,新鲜鲈鱼的肌球蛋白和肌动蛋白热稳定性相对而言最高,因而在热加工过程中最不易发生变性,当食盐添加量达到 2.0%时则相反。

表 2 不同 NaCl 添加量对鲈鱼 0 ℃ 附近热特性的影响
Table 2 Effects of different additive NaCl content on thermal characteristics of weevers around 0 ℃

添加量 Additive content/%	起始温度 $T_i/^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_p/^\circ\text{C}$	终止温度 $T_c/^\circ\text{C}$	热焓值 $\Delta H/^\circ\text{C}$	冰点 $T_f/^\circ\text{C}$	含水率 Moisture content/%
0	-3.20±0.72 ^A	-0.30±0.00 ^A	1.80±0.26 ^A	226.13±8.16 ^A	-0.30±0.00 ^A	67.74±2.45 ^A
0.5	-4.53±0.21 ^B	-1.20±0.10 ^B	0.17±0.15 ^B	212.63±10.47 ^A	-1.20±0.10 ^B	63.70±3.14 ^A
1.0	-4.83±0.31 ^{BC}	-1.20±0.00 ^B	0.33±0.21 ^B	210.30±6.59 ^A	-1.20±0.00 ^B	63.00±1.97 ^A
1.5	-5.60±0.28 ^{CD}	-1.90±0.14 ^C	-0.55±0.35 ^C	189.30±0.99 ^B	-1.90±0.14 ^C	57.37±1.16 ^B
2.0	-6.07±0.21 ^D	-2.33±0.21 ^D	-1.13±0.35 ^D	180.57±13.65 ^B	-2.33±0.21 ^D	54.09±4.09 ^B

表 3 不同 NaCl 添加量对鲈鱼 50 ℃ 附近热特性的影响
Table 3 Effects of different additive NaCl content on thermal characteristics of weevers around 50 ℃

添加量 Additive content/%	起始温度 $T_i/^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_{p1}/^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_{p2}/^\circ\text{C}$	峰值温度 $T_{p3}/^\circ\text{C}$	终止温度 $T_c/^\circ\text{C}$	热焓值 $\Delta H/^\circ\text{C}$
0	38.93±0.71 ^A	45.50±0.70 ^A	52.37±0.12 ^A	57.40±0.53 ^C	62.57±1.02 ^B	2.3707±0.1753 ^A
0.5	32.27±0.15 ^B	36.20±0.53 ^B	50.83±0.25 ^B	60.03±0.06 ^A	64.57±0.31 ^A	1.4397±0.1735 ^B
1.0	30.80±0.66 ^C	36.27±0.15 ^B	51.03±0.23 ^B	60.10±0.26 ^A	63.5±0.81 ^{AB}	1.2717±0.2429 ^{BC}
1.5	30.27±0.50 ^C	36.93±0.32 ^B	49.97±0.21 ^C	59.00±0.00 ^B	61.30±0.44 ^C	1.1862±0.2765 ^{BC}
2.0	30.60±0.10 ^C	36.80±0.17 ^B	49.47±0.29 ^D	58.67±0.15 ^B	60.77±0.40 ^C	1.1000±0.2400 ^C

2.4 冻结与天然鱼肉比热容

表 4 显示, -40 ℃ 和 20 ℃ 分别为鱼肉处于冻结和天然状态温度。在冻结与天然状态下, 不同食盐添加量鲈鱼对应的比热容无明显变化趋势, 但是, 不同食盐添加量的鲈鱼之间比热容存在显著差异 ($P<0.05$), 且同一食盐添加量的鲈鱼比热容存在显著差异 ($P<0.05$)。其中, -40 ℃ 时 2.0% 食盐添加量的鲈鱼比热容最大, 新鲜鲈鱼的比热容最小, 说明冻结状态下 2.0% 食盐添加量的单位质量鲈鱼升高单位温度所需的能量最多, 新鲜鲈鱼则相反; 20 ℃ 时 1.0% 食盐添加量的鲈鱼比热容最大, 1.5% 食盐添加量的鲈鱼比热容最小, 说明天然状态下 1.0% 食盐添加量的单位质量鲈鱼升高单位温度所需的能量最多, 1.0% 食盐添加量的鲈鱼则相反。另外, 新鲜鲈鱼由冻结过渡至天然状态时比热容的变化最大, 1.5% 食盐添加量的鲈鱼最小, 且添加食盐的鲈鱼比热容变化皆小于新鲜鲈鱼 (除 1.0% 食盐添加量), 即在冷冻和天然状态下单位质量新鲜鲈鱼升高单位温度所需的能量最大, 1.5% 食盐添加量的鲈鱼则相反, 且添加食盐的鲈鱼升高单位温度所需的能量皆小于新鲜鲈鱼 (除 1.0% 食盐添加量), 即相比于新鲜鲈鱼, 添加食盐 (除 1.0% 食盐添加量) 的鲈鱼为达到相同温度所需要的能量更少, 有利于热加工。不同食盐添加量的鲈鱼从冻结状态过渡至天然状态时, 比热容均升高, 即冻结状态鲈鱼鱼肉比天然状态升高单位温度所需的能量更低。Wang 等^[33]研究发现非晶块体的比热容存在温度依赖性, 受结晶的影响, 且该非晶块体处于结晶状态时比热容明显下降。鲁长新^[14]研究发现向鲢鱼鱼肉组织中添加 NaCl 后, 表现比热会逐渐减小, 当鱼肉完全冻结 (-40 ℃) 后表现比热增大。另外, 鲁长新^[16]研究发现鲢鱼发生相变前食盐含量越大, 则不可冻结含水率越多, 从而导致在相同温度下的表现比热越大。上述发现与表 4 基本吻合。鱼肉组织在低温保藏过程中, 食盐不仅改变鱼肉组织中各成分在鱼肉体系中的比例, 同时与组织中水分等以离子键形式结合改变组织中的水

合作用, 从而影响组织的表现比热, 而处于冻结状态鱼肉的表观比热与不可冻结水含量相关, 不可冻结水含量越高, 表观比热越大, 随着温度升高, 在完全冻结的鱼肉中冰晶吸热融化转变成液态水, 表观比热随之增大, 而绝大多数冰都在 -5~1 ℃ 之间吸热融化, 放出潜热导致表观比热急剧增大^[14]。

表 4 NaCl 添加量对鲈鱼在冻结与天然状态下比热容值的影响
Table 4 Effects of NaCl additive content on specific heat capacity value of weevers in frozen and natural states

添加量 Additive content/%	比热容 $C_p/(\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1})$		比热容差值 $\Delta C_p/(\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1})$
	-40 ℃	20 ℃	
0	1.6610±0.0656 ^{Bb}	3.5393±0.1522 ^{Aa}	1.8783
0.5	1.8027±0.0532 ^{ABb}	3.4933±0.1107 ^{Aa}	1.6906
1.0	1.7413±0.1098 ^{ABb}	3.6037±0.2904 ^{Aa}	1.8624
1.5	1.7677±0.1243 ^{ABb}	3.2907±0.1312 ^{Aa}	1.5230
2.0	1.8917±0.1759 ^{Ab}	3.3757±0.1145 ^{Aa}	1.4840

注: 数据上标大小写字母分别表示不同及同一 NaCl 添加量对应指标的差异显著性 ($P<0.05$), 下同。
Note: Different capital letters mean significant difference of corresponding indexes of different additive NaCl content at 0.05 level. Different small letters mean significant difference of corresponding indexes of same additive NaCl content at 0.05 level, the same blow.

2.5 热变性与未变性鱼肉肌球蛋白比热容

2.5.1 天然与变性肌球蛋白比热容

表 5 显示, 20 ℃ 和 65 ℃ 分别为鱼肉处于天然和肌球蛋白变性且肌动蛋白未变性状态温度。在天然与肌球蛋白变性且肌动蛋白未变性状态下, 不同食盐添加量鲈鱼对应的比热容无明显变化趋势, 且天然状态时不同食盐添加量的鲈鱼之间冻结前后的比热容没有显著性差异 ($P>0.05$), 肌球蛋白变性且肌动蛋白未变性时差异显著 ($P<0.05$); 同一食盐添加量的鲈鱼比热容除了未添加食盐的条件, 其他均无显著差异 ($P>0.05$)。其中, 20 ℃ 时 1.0% 食盐添加量对应比热容最大, 1.5% 食盐添加量的比热容最小, 说明天然状态下 1.0% 食盐添加量单位质量鲈鱼升高单位温度所需的能量最多, 1.5% 食盐添加量时

则相反; 65 ℃时 1.0%食盐添加量对应比热容最大, 2.0%食盐添加量的比热容最小, 说明肌球蛋白变性且肌动蛋白未变性状态下 1.0%食盐添加量单位质量鲈鱼升高单位温度所需的能量最多, 2.0%食盐添加量时则相反。另外, 1.0%食盐添加量鲈鱼比热容的变化最大, 2.0%食盐添加量时最小, 且添加食盐的鲈鱼比热容变化皆小于新鲜鲈鱼(除 1.0%食盐添加量), 即在天然和肌球蛋白变性且肌动蛋白未变性状态下 1.0%食盐添加量单位质量鲈鱼升高单位温度所需的能量差异最大, 2.0%食盐添加量时则相反, 且添加食盐的鲈鱼升高单位温度所需的能量皆小于新鲜鲈鱼(除 1.0%食盐添加量), 即相比于新鲜鲈鱼, 添加食盐(除 1.0%食盐添加量)的鲈鱼为达到相同温度所需要的能量更少, 有利于热加工。不同食盐添加量鲈鱼鱼肉从天然状态过渡至肌球蛋白变性且肌动蛋白未变性状态时, 比热容均升高, 即天然状态鲈鱼鱼肉比肌球蛋白变性且肌动蛋白未变性状态升高单位温度所需的能量更低。鲁长新^[16]研究发现鲢鱼发生相变后随着食盐含量增加, 相同温度下的表观比热变小, 但温度对表观比热的影响不大, 该发现与表 5 基本吻合。这可能是由于冰晶完全转变成液态水, 进一步升温不存在相变潜热的影响, 因此相同食盐添加量组处于不同温度时表观比热变化不大。

表 5 不同 NaCl 添加量对鲈鱼在天然与肌球蛋白变性(肌动蛋白未变性)状态下比热容值的影响

添加量 Additive content/%	比热容 $C_p/(J \cdot (g \cdot K)^{-1})$		比热容差值 $\Delta C_p/(J \cdot (g \cdot K)^{-1})$
	20 ℃	65 ℃	
0	3.5393±0.1522 ^{Aa}	3.8963±0.0516 ^{ABb}	0.3570
0.5	3.4933±0.1107 ^{Aa}	3.6780±0.2042 ^{ABa}	0.1847
1.0	3.6037±0.2904 ^{Aa}	4.1630±0.5426 ^{Aa}	0.5593
1.5	3.2907±0.1312 ^{Aa}	3.4907±0.1050 ^{Ba}	0.2000
2.0	3.3757±0.1145 ^{Aa}	3.3980±0.2164 ^{Ba}	0.0223

2.5.2 变性与未变性肌动蛋白比热容

表 6 显示, 65 ℃为鱼肉肌球蛋白变性且肌动蛋白未变性状态温度, 而 80 ℃为肌球蛋白及肌动蛋白均变性状态温度。在上述状态下, 不同食盐添加量鲈鱼对应的比热容无明显变化趋势, 但是, 不同食盐添加量鲈鱼之间比热容存在显著性差异 ($P<0.05$), 而同一食盐添加量鲈鱼冻结前后比热容无显著性差异 ($P>0.05$)。其中, 65 ℃及 80 ℃时 1.0%食盐添加量鲈鱼的比热容最大, 2.0%食盐添加量时比热容最小, 说明上述状态下 1.0%食盐添加量单位质量鲈鱼升高单位温度所需的能量最多, 2.0%食盐添加量时则相反。另外, 1.0%食盐添加量鲈鱼比热容的变化最大, 2.0%食盐添加量时最小, 且添加食盐的鲈鱼比热容变化皆小于新鲜鲈鱼(除 1.0%食盐添加量), 即在上述状态下 1.0%食盐添加量单位质量鲈鱼单位温度所需能量的差异最大, 2.0%食盐添加量时则相反, 且添加食盐的鲈鱼升高单位温度所需的能量皆小于新鲜鲈鱼(除 1.0%食盐添加量), 即相比于新鲜鲈鱼, 添加食盐(除

1.0%食盐添加量)的鲈鱼为达到相同温度所需要的能量更少, 有利于热加工。不同食盐添加量鲈鱼鱼肉肌球蛋白发生热变性且肌动蛋白从未变性状态过渡至变性状态时, 比热容基本上均升高(除 1.5%及 2.0%食盐添加量), 即未变性状态鱼肉肌动蛋白比变性状态升高单位温度所需的能量更低。从表 4~表 6 中不难发现 1.0%食盐添加量对应比热容比较特殊, 这可能由于鱼肉实际含盐量的差异即鱼肉体系中盐离子强度的差异, 其导致肌原纤维蛋白溶解度及浓度的差异。李明清^[4]研究发现在 0~1.0 mol/L 的 NaCl、KCl 和 $MgCl_2$ 溶液中, 鲤鱼肌原纤维蛋白的溶解性随着盐浓度的升高呈现先增大后降低的趋势。表 4 中比热容差值随实际含盐量增加整体呈现不断减小的变化, 而 1.0%食盐添加量处比热容异常增大, 即呈现先减小再增大最后减小的波动性变化, 与上述发现存在一定差异。但是同时, 李明清^[4]研究发现在 0~0.2 mol/L NaCl 和 KCl 的混合溶液中, 鲤鱼肌原纤维蛋白出现溶解性下降的趋势。该发现在一定程度上解释了上表中比热容差值的异常变化。据推测, 这可能是由于食盐添加过程中引入少量钾盐, 从而鱼肉体系中同时存在钠盐和钾盐, 导致电荷屏蔽效应以两种不同的方式影响蛋白质的溶解度, 即此时蛋白质的溶解度取决于不同食盐添加量鲈鱼蛋白质的表面性质, 如果蛋白质含有高比例的非极性区域, 那么此电荷屏蔽效应使它的溶解度下降, 相反则升高, 进而引起比热容变化的异常。

表 6 不同 NaCl 添加量对鲈鱼在肌动蛋白未变性与变性状态下比热容值的影响

添加量 Additive content/%	比热容 $C_p/(J \cdot (g \cdot K)^{-1})$		比热容差值 $\Delta C_p/(J \cdot (g \cdot K)^{-1})$
	65 ℃	80 ℃	
0	3.8963±0.0516 ^{ABa}	3.9567±0.0957 ^{ABa}	0.0604
0.5	3.6780±0.2042 ^{ABa}	3.6823±0.2231 ^{ABa}	0.0123
1.0	4.1630±0.5426 ^{Aa}	4.2567±0.6558 ^{Aa}	0.0937
1.5	3.4907±0.1050 ^{Ba}	3.4490±0.0624 ^{Ba}	-0.0417
2.0	3.3980±0.2164 ^{Ba}	3.3910±0.2400 ^{Ba}	-0.0070

3 结 论

- 1) 预制鲈鱼的冰点和含水率随食盐添加量的增加而逐渐降低, 因而对于预制调理鱼制品, 食盐添加量高有利于急速冷却, 在冷冻保鲜过程中预制鲈鱼肌肉蛋白质变性的可能性小, 更加稳定;
- 2) 随食盐添加量的升高, 预制鲈鱼的肌球蛋白变性温度及变性热焓都逐渐降低, 即新鲜鲈鱼肌球蛋白的变性温度和变性热焓相对而言最高, 且肌动蛋白峰仅明显存在于新鲜鲈鱼样品中, 其他食盐添加量条件下肌动蛋白峰消失, 故而新鲜鲈鱼的蛋白质稳定性最高, 因而在热加工过程中最不易发生变性;
- 3) 添加食盐的鲈鱼比热容变化皆小于新鲜鲈鱼(除 1.0%食盐添加量), 即添加食盐的鲈鱼升高单位温度所需的能量皆小于新鲜鲈鱼(除 1.0%食盐添加量)。相比

于新鲜鲈鱼, 添加食盐(除 1.0%食盐添加量)的鲈鱼为达到相同温度所需要的能量更少, 有利于热加工;

4) 在不同食盐添加量条件下, 鱼肉未冻结状态和蛋白质变性状态的比热容分别比鱼肉冻结状态和蛋白质未变性状态的比热容更高, 即未冻结鱼肉的比热容高于冻结鱼肉, 加工后鱼肉的比热容高于未加工鱼肉。

参 考 文 献

- [1] 李继红, 彭增起. 常见的几种添加剂对肉制品功能特性的影响[J]. 肉类工业, 2003(4): 36—38.
- [2] Marita R, Eero P. Reducing sodium intake from meat products[J]. Meat Science, 2005, 70(3): 531—541.
- [3] 翁世兵, 林琳, 张静雅, 等. 斩拌加盐量对白鲢鱼糜物理特性的影响[J]. 肉类工业, 2010(10): 25—28.
Weng Shibing, Lin Lin, Zhang Jingya, et al. Effect of chopping salt concentration on physical properties of silver carp surimi[J]. Meat Industry, 2010(10): 25—28. (in Chinese with English abstract)
- [4] 李明清. 鲤鱼肌原纤维蛋白功能特性的研究[D]. 东北: 东北农业大学, 2010.
Li Mingqing. Functional Properties of Common carp (*Cyprinus Carpio*) Myofibrillar Proteins[D]. Dongbei: Dongbei Agricultural University, 2010. (in Chinese with English abstract)
- [5] Offer G, Trinick J. On the mechanism of water holding in meat: the swelling and shrinking of myofibrils[J]. Meat Science, 1983, 8(4): 245—281.
- [6] 章梁, 侯温甫, 黄泽元. 肌原纤维特性及其在鱼肉制品加工中的应用[J]. 武汉工业学院学报, 2008, 27(4): 19—22.
Zhang Liang, Hou Wenpu, Huang Zeyuan. The properties of myofibril and its application in fish products[J]. Journal of Wuhan Polytechnic University, 2008, 27(4): 19—22. (in Chinese with English abstract)
- [7] 刘友明. 鲢鱼和草鱼肌原纤维蛋白的聚集及鱼糜凝胶特性的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
Liu Youming. Studies on Aggregation of Myofibrillar Protein and Properties of Surimi From Silver Carp and Grass Carp[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010. (in Chinese with English abstract)
- [8] Kirsti Greiff, Ida G Aursand, Ulf Erikson, et al. Effects of type and concentration of salts on physicochemical properties in fish mince[J]. Food Science and Technology, 2015(64): 220—226.
- [9] Li Cheng Sow, Hongshun Yang. Effects of salt and sugar addition on the physicochemical properties and nanostructure of fish gelatin[J]. Food Hydrocolloids, 2015(45): 72—82.
- [10] Park J W, Lanier T C. Scanning calorimetric behavior of tilapia myosin and actin due to processing of muscle and protein denaturation[J]. Journal of Food Science, 1999(54): 49—51.
- [11] 周光宏. 肉品学[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999: 253—328.
- [12] Stone A P, Stanley D W. Muscle protein gelation at low ionic strength[J]. Food Research International, 1994, 27(2): 155—163.
- [13] 李煜, 孙高军, 余霞, 等. 食盐与超高压对低脂猪肉糜凝胶品质及热特性的影响[J]. 肉类研究, 2011, 25(4): 12—16.
Li Yu, Sun Gaojun, Yu Xia, et al. Effects of salt and ultra-high pressure on gel qualities and thermal properties of low-fat ground pork[J]. Meat Research, 2011, 25(4): 12—16. (in Chinese with English abstract)
- [14] 鲁长新. 淡水鱼肌肉的热特性研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2007.
Lu Changxin. Studies on the Thermal Properties of Fresh Water Fish Muscle[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2007. (in Chinese with English abstract)
- [15] 张延华, 马国红, 宋理平, 等. 4 种鱼肉的基本成分及胶原蛋白含量分析[J]. 中国农村小康科技, 2014, 4(9): 80.
Zhang Yanhua, Ma Guohong, Song Liping, et al. Analysis of proximate composition and collagen content of fish muscles[J]. Chinese countryside Well-off Technology, 2014, 4(9): 80. (in Chinese with English abstract)
- [16] 鲁长新, 赵思明, 熊善柏, 等. 鲢鱼肉相变区间的热特性研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 39—43.
Lu Changxin, Zhao Siming, Xiong Shanbo, et al. Thermophysical properties of silver carp meat during phase transition[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2007, 23(6): 39—43. (in Chinese with English abstract)
- [17] 高才, 周国燕, 胥义, 等. 乙二醇和丙三醇水溶液冻结特性的研究[J]. 物理化学学报, 2004, 20(2): 123—128.
Gao Cai, Zhou Guoyan, Xu Yi, et al. Freezing properties of EG and glycerol aqueous solutions by DSC[J]. Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao), 2004, 20(2): 123—128. (in Chinese with English abstract)
- [18] 刘振海. 分析化学手册(热分析)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [19] Hamdami N, Monteau J Y. Thermophysical properties evolution of French partly baked bread during freezing[J]. Food Research International, 2004, 37(7): 703—713.
- [20] 郭园园, 孔保华. 冷冻贮藏引起的鱼肉蛋白质变性及其物理化学特性的变化[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 335—340.
Guo Yuanyuan, Kong Baohua. Advance in the research of denaturation and change in physico-chemical properties of fish protein during frozen storage[J]. Food Chemistry, 2011, 32(7): 335—340. (in Chinese with English abstract)
- [21] 林婉瑜, 林晶晶, 林向阳, 等. 利用核磁共振技术研究食盐对鱼糜加工的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 105—109.
Lin Wanyu, Lin Jingjing, Lin Xiangyang, et al. Effect of salt on surimi processing explored by nuclear magnetic resonance[J]. Food Chemistry, 2013, 34(5): 105—109. (in Chinese with English abstract)
- [22] Fennema O R. Food Chemistry[M]. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 1996: 1055.
- [23] 刘大松, 姜启兴, 梁丽, 等. 草鱼肉冷藏条件下肌肉蛋白的变化[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2013, 28(1): 20—24.
Liu Dasong, Jiang Qixin, Liang Li, et al. Change in grass carp muscle proteins during chilled storage[J]. Journal of Zhengzhou University of Light Industry: Natural Science, 2013, 28(1): 20—24. (in Chinese with English abstract)
- [24] 任丽娜. 白鲢鱼肉肌原纤维蛋白冷冻变性的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
Ren Lina. Effects of freezing and frozen storage temperature on myofibrillar protein freeze denaturation of silver carp muscle[D]. Wuxi: Jiangnan university, 2014. (in Chinese with English abstract)
- [25] Deng Y, Roasenvold K, Karlsson A H, et al. Relationship between

- thermal denaturation of poreine muscle protein and water-holding capacity[J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67(5): 1642—1647.
- [26] Korzenjowaka M, Cheung I W, Li-Chan E C. Effects of fish protein hrdolysate and freeze-thaw treatment on physicochemical and gel properties of natural actomyosin from Pacific[J]. *Food Chemistry*, 2012(138): 1967—1975.
- [27] Tironi V A, Tomas M, Aón M C. Structural and functional changes in myofibrillar proteins of sea salmon (*Pseudoperca semifasciata*) by interaction with malonaldehyde (RI)[J]. *Journal of Food Science*, 2007(67): 929—935.
- [28] 李庆云. 氯化钾、海藻粉和柠檬酸钠部分替代氯化钠对鸡胸肉肌原纤维蛋白热诱导凝胶特性的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2013.
Li Qingyun. Effects of Potassium Chloride, Edible Seaweeds and Sodium Citrate on Gel Characteristics of Chicken Myofibrillar Protein by Partical Substitute of Sodium Chloride[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [29] Pietrasik Z, Li-Chan E C Y. Response surface methodology study on the effects of salt, microbial transglutaminase and heating temperature on pork batter gel properties[J]. *Food Research International*, 2002, 35(4): 387—396.
- [30] Wu M C, Lanier T C, Hamann D D. Thermal transitions of admixed starch/fish protein systems during heating[J]. *Journal of Food Science*, 1985a, 50(1): 20—25.
- [31] Wu M C, Akahane T A, Lanier T C, Hamann, D D. Thermal transitions of actomyosin and surimi prepared from Ailantic croaker as studied by DSC[J]. *Journal of Food Science*, 1985b, 50(1): 10—13.
- [32] Zhou A M, Benjakul S, Pan K, et al. Cryoprotective effects of trehalose and sodium lactate on tilapia (*Sarotherodon nilotica*) surimi during frozen storage[J]. *Food Chemistry*, 2005, 32(7): 93—96.
- [33] Wang Zhixin, Sun Bin, Lu Jinbin. Effects of crystallization on low-temperature specific heat capacity of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$ bulk metallic glass[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21: 1309—1313.

Effect of different additive NaCl content on refrigeration freshness and thermal properties of precooked weevers

Shao Ying^{1,2}, Wang Xiaohong², Wu Wenjin¹, Li Xin¹, Xiong Guangquan¹,
Qiao Yu¹, Wang Jun¹, Liao Li¹, Wang Lan^{1*}

(1. *Institute of Agricultural Products Processing and Nuclear-agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences/Farm Products Processing Research Sub-center of Hubei Innovation Center of Agriculture Science and Technology, Wuhan 430064, China;*

2. *College of Food Science & Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)*

Abstract: The study was to investigate the refrigeration preservation and the hot working properties of muscle from weevers with different additive sodium chloride (NaCl) content (0-2.0%) by differential scanning calorimetry (DSC), and the analysis of thermal properties of the weevers included the moisture content, the freezing point, the denaturation temperature, the denaturation enthalpy, the specific heat capacity, and so on. Results showed that the freezing point and the moisture content both decreased gradually when the NaCl content increased; the original temperature, the end temperature and the denaturation enthalpy of decalcescence peak around 50 °C all decreased with the increase of the NaCl content; the decalcescence peak around 70 °C only existed in the fresh weever samples evidently and it could not be found under the condition of other additive NaCl contents. There was no obvious variation trend of the specific heat capacity when the NaCl content increased ($P<0.05$). The specific heat capacity of the precooked weever with 2.0% additive NaCl content was the highest in the condition of the precooked weever's frozen status, the myosin's denatured (and actin's non-denatured) status or actin's denatured status; the specific heat capacity of the precooked weever with 1.0% additive NaCl content was the highest when the precooked weever was in the unfrozen status. As demonstrated by the research, among these 5 kinds of different additive NaCl contents (0-2.0%), when the NaCl content increased, the freezing point and the moisture content of weever both gradually decreased, the denaturation temperature of myosin moved toward the direction of lower temperature, the denaturation enthalpy of myosin decreased, which could reflect the decrease of the height of myosin's decalcescence peak, and meanwhile the decalcescence peak of actin disappeared; the change of specific heat capacity of the weevers with the additive NaCl was less than that of fresh weevers (except that of the weevers with 1.0% additive NaCl content) ($P<0.05$); with the different additive NaCl content (0-2.0%), the specific heat capacity of unfrozen fishes was higher than that of frozen fishes ($P<0.05$) and the specific heat capacity under processed status was higher than that under unprocessed status ($P<0.05$). The research results can provide the reliable reference for the hot working and the cryopreservation of the precooked weevers.

Keywords: cold storage; denaturation; temperature; differential scanning calorimetry (DSC); salt soluble protein; freezing point; denaturation enthalpy; specific heat capacity