

白鲢鱼糜流变特性的研究

李 勇, 程裕东*

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

摘 要: 本实验利用 ARES-RDA 流变仪, 通过动态振荡测量, 研究了不同温度和浓度下的白鲢鱼糜的流变特性、凝胶过程及动态粘弹性的变化规律。结果表明白鲢鱼糜的粘度随剪切速率增大而减小, 存在剪切变稀行为; 鱼糜的动态剪切模量(包括弹性模量和损耗模量)在 5℃ 和 10℃ 时几乎与动态频率(f) (2~16Hz) 无关, 其中 G' 远高于 G'' , 20℃ 时, 当动态频率(f) > 8Hz, 糊状鱼糜的动态剪切模量与动态频率有关, 随着频率的增加而增加; 温度扫描(温度范围: 5~70℃) 结果表明鱼糜凝胶过程经历了三个阶段: 第一段在 30℃ 之前, 第二段出现在 38~43℃, 第三段出现在 46℃ 之后, 蛋白开始形成了最终的凝胶。该结果为进一步扩宽白鲢鱼糜的应用范围有一定的借鉴意义。

关键词: 白鲢鱼糜; 流变; 动态黏弹性

Rheological Properties of Silver Carp Surimi

LI Yong, CHENG Yu-dong*

(College of Food Science and Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract: With the ARES-RDA rheometer, the effects of different temperatures and the concentrations on the rheological property, gelation process and dynamic viscoelasticity of silver carp surimi paste by dynamic oscillatory measurements were studied. According to the results, the viscosity of silver carp surimi pastes increases as the decreases of shear rate, and there is shear-thinning behavior; Dynamic shear modulus surimi paste of (including the elastic modulus and loss modulus) at 5 °C and 10 °C almost has nothing to do with dynamic frequency (f) (2~16 Hz), G' is far higher than G'' . At 20 °C, when the dynamic frequency (f) > 8 Hz, the dynamic shear modulus of surimi paste increases as the frequency increases. The results of temperature scanning (temperature range: 5~70 °C) showed that the gel process of surimi has three stages: the first stage appears before 30 °C, the second stage appears in 38~43 °C, the third stage appears after 46 °C, and protein began to form the final gel. The results provided a certain reference for further widening the scope of the application of the silver carp surimi.

Key words silver carp surimi pastes; rheology; dynamic viscoelasticity

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)10-0100-05

我国是世界上淡水鱼产量最大的国家。近年来, 淡水渔业发展迅猛, 2005 年全国水产品总产量 5101.65 万吨, 其中淡水产品产量 2263.57 万吨, 占总产量的 44%, 而淡水养殖鱼类中, 鲢鱼产量位居第二, 产量为 352.48 万吨^[1]。我国的一些淡水鱼如鲢、草、鳊等除鲜销外, 有较大的剩余, 且易腐败变质, 为了提高其贮藏性, 适合广域流通, 并使产品多样化, 实现集约化工业生产, 市场已开发出一些鱼糜制品如鱼丸、鱼香肠、鱼糕、竹轮、模拟蟹棒等。鱼糜制品是以碎鱼肉或冷冻鱼糜为主要原料。“鱼糜(surimi)”是指将鱼体经过采肉、漂洗、脱水, 然后再精滤而制得的湿的肌肉蛋白

浓缩物^[2]。在鱼糜制品化过程中, 鱼糜在加热凝胶变性以前的连续式或者间歇式管道运输过程中表现为一种流体食品。

在流体食品中, 除了牛顿型流体外, 还有很多非牛顿型流体。在流体食品(鱼糜)的管道输送、搅拌混合及热交换等加工中, 了解鱼糜的流动类型, 测量或计算出鱼糜的流变参数, 对于加工设备的设计计算及加工过程的控制、管理, 都有十分重要的实际意义^[3]。由于鱼糜物料的流变特性与鱼糜的质地稳定性和加工工艺设计等有重要关系, 所以通过对鱼糜流变特性的研究, 可以了解鱼糜的组分、内部结构和分子形态等, 能为

收稿日期: 2007-08-27

*通讯作者

基金项目: 上海市科学技术委员会攻关项目(2006 第 9317 号(2))

作者简介: 李勇(1983-), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品工程学。

产品配方、加工工艺、设备选型及质量检测等提供方便和依据^[4]。

流变学是力学的一个分支,是研究物质在力作用下变形的科学。主要研究和处理表观上连贯的粘性物质的变形问题,同时也研究和处理生产工艺过程中物质的流动和物质物理性质变化的问题。流变学研究的对象包括固体、液体、黏弹性体以及塑性流体。流变性可以简单的理解为,物体在力学作用下发生形变,在流动过程中表现出来的性质^[5]。

目前国外对鱼糜的流变特性研究基本上主要是海水鱼糜,而对淡水鱼糜很少涉及。虽然国内也有学者对淡水鱼糜流变特性有所研究,但是主要集中在静态流变特性方面,而对淡水鱼糜的动态流变特性的研究几乎处于空白阶段。

因此,本实验将着重进行白鲢鱼糜在不同温度和浓度下的动态黏弹性等流变特性的研究。

1 材料与方法

1.1 材料和设备

冷冻鱼糜(白鲢) 实验室自制。

NaCl; 去离子水。

UMC5electronic Stephon NHY20 型低温真空斩拌机; ARES-RDA 流变仪 美国 TA 仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 实验样品

冷冻白鲢鱼糜经室温自然半解冻后,切成小块,使用Stephon NHY20 型低温真空斩拌机空播5min(600r/min)后,加入2.5%的NaCl 擂溃15~20min(900r/min),经真空脱气2min(900r/min)(控制操作温度小于10℃)后,取出至于0~4℃冰箱中待测。浓度是影响流变特性的一个非常重要的因素,为了考察浓度对鱼糜流变特性的影响,本实验的鱼糜样品为调整过水分含量(水分含量分别为75%、78%和81%浓度)的鱼糜。

1.2.2 动态测量

1.2.2.1 频率扫描

采用ARES-RDA 流变仪的平行板测定,平板直径为25mm,将制备好的白鲢鱼糜(75%、78%和81%水分含量鱼糜)上样于板板之间,调节两平板之间的距离(GAP)为1.5mm。要除去过量的样品,而且在样品裸露部位添加一薄层硅化油,以防止水分的蒸发。应变为1%。剪切速率范围:1~100rad/s(1Hz=2 π rad/s);测试温度选择在鱼糜变性温度以前,测试温度点为5、10、20℃。

1.2.2.2 温度扫描

采用ARES-RDA 流变仪的平行板测定体系的黏弹性

和凝胶温度,将制备好的样品上样于板板之间。调节GAP 距离为1.5mm,要除去过量的样品,而且在样品裸露部位添加一薄层硅化油,以防止水分的蒸发。应变为1%,测试频率为1.0Hz。按程序降温到5℃后,恒温10min,之后按1℃/min 升温到70℃。

1.3 数据分析

采用SPSS 13.0 数据分析软件进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 浓度和温度对白鲢鱼糜的黏度的影响

浓度和温度是影响鱼糜流变特性的两个非常重要的因素,不同浓度和温度下鱼糜体系的黏度是不一样的。图1为10℃条件时,不同浓度的鱼糜其黏度与剪切速率的变化关系图。从图1中可知,随着剪切速率的增加,其黏度迅速降低。鱼糜的黏度随着水分含量的增加而降低。75%水分含量的黏度比78%和81%两个浓度的要大,后两者区别不是很大。5℃和20℃时,不同浓度的鱼糜黏度与剪切速度的变化趋势与图1一致。图2表示鱼糜水分含量为78%时,不同温度下的黏度随剪切速率的变化情况。从图2中可以明显的看出,20℃温度下的鱼糜的黏度值最大,10℃次之,5℃最小,后两者之间的差别较小。水分含量为75%和81%的鱼糜,在不同温度下的黏度随剪切速度变化与图2的变化趋势相同。

鱼糜随着剪切速率的增加,其黏度迅速下降,说明鱼糜存在剪切变稀行为。从图2中可以看出,鱼糜在三个不同温度下,20℃时的黏度值最大,10℃和5℃较小并且黏度值差别不大。推测其主要原因可能是鱼糜在20℃左右形成了第一次凝胶,黏度增加,而在10℃和5℃时肌浆蛋白分子处于开始相互交联阶段,还没有形成稳定的网络结构。

2.2 频率对鱼糜体系弹性模量的影响

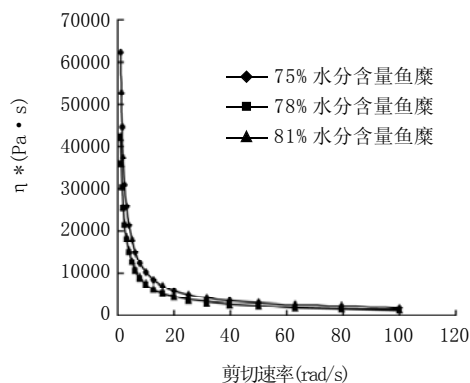


图1 10℃时,不同浓度的鱼糜的黏度和剪切速度图

Fig.1 Relationship between shear rate and viscosity at 10℃ for different concentrations of surimi

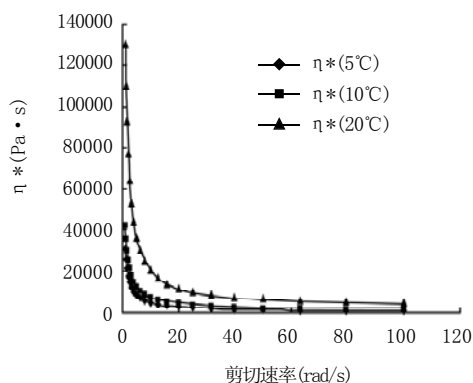


图2 鱼糜水分含量为78%时,不同温度的鱼糜的剪切速度和黏度图

Fig.2 Relationship between shear rate and viscosity at 78% moisture content for different temperatures of surimi

物质的黏弹性经常用小应变或应力的振荡剪切而非稳态剪切进行测试。材料的动态黏弹性测量是对材料施加一个连续的正弦应力或应变,然后记录材料的响应。 δ 是应力波与应变波间的相位差, G' 是动态弹性模量(储能模量),是表征材料的弹性特征; G'' 是黏性损耗模量(耗能模量),是代表材料的黏性特征;相位差 δ 的大小表征材料是类似固体特征行为还是液体特征行为, $\tan \delta = G''/G'$ 。如果 δ 等于0,材料突出固体弹性行为; δ 等于 90° 材料表现出液体黏性行为;而 δ 介于 $0 \sim 90^\circ$ 之间,则既有黏性成分,又有弹性成分,材料表现出黏弹性性质,一般的材料都具有黏弹性^[6]。

图3~5表示在固定温度下,频率对不同水分含量鱼糜的凝胶特性的影响。图6表示78%水分含量鱼糜在不同频率对 $\tan \delta$ 的影响。其他水分含量鱼糜的 $\tan \delta$ 与图6的变化趋势相同。

由上述诸图,可见:(1)在频率较小即 $0.1 \sim 2\text{Hz}$ 之间时鱼糜体系的弹性模量迅速增加,增加的速度明显要

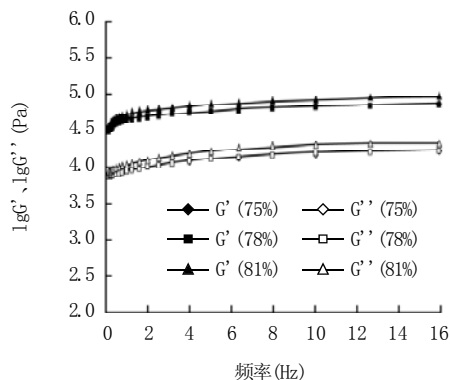


图3 5℃时,不同浓度鱼糜的弹性模量(G')及损耗模量(G'')与振荡振荡频率的相关性

Fig.3 Dependence of storage modulus (G') and loss modulus(G'') of surimi at various concentrations upon dynamic frequency at 5 °C

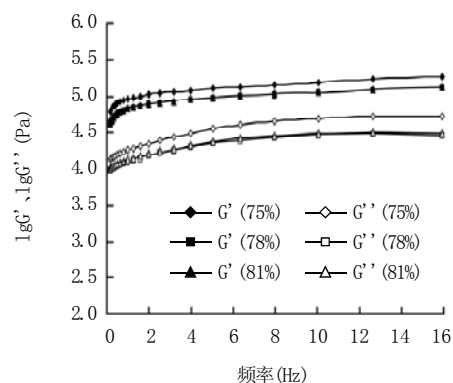


图4 10℃时,不同浓度鱼糜的弹性模量(G')及损耗模量(G'')与振荡振荡频率的相关性

Fig.4 Dependence of storage modulus (G') and loss modulus(G'') of surimi at various concentrations upon dynamic frequency at 10 °C

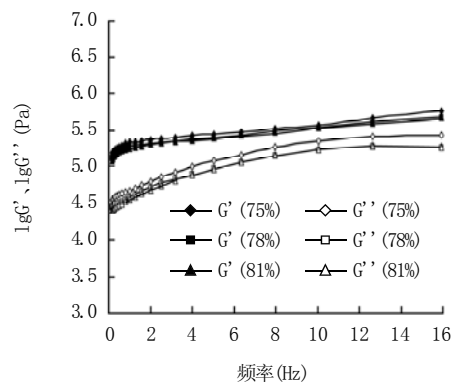


图5 20℃时,不同浓度鱼糜的弹性模量(G')及损耗模量(G'')与振荡振荡频率的相关性

Fig.5 Dependence of storage modulus (G') and loss modulus(G'') of surimi at various concentrations upon dynamic frequency at 20 °C

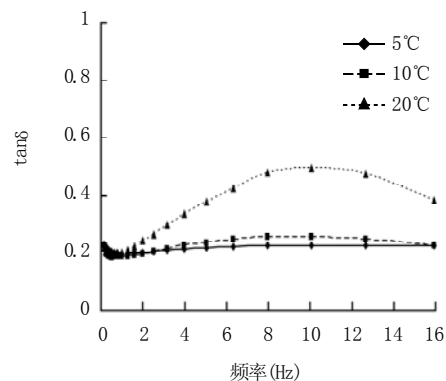


图6 鱼糜水分含量为78%时,频率对不同温度下鱼糜的 $\tan \delta$ 的影响图

Fig.6 Effects of frequencies on the $\tan \delta$ at 78% moisture content of surimi for different temperatures

比损耗模量的增长速度快。在 $0.1 \sim 2\text{Hz}$ 低频区范围中,所有样品的 G'' 、 G' 都是频率的增函数,并且同时由图

6中 $\tan\delta$ 在频率为0.1~2Hz时的降低现象可以得出 G''/G' 减小,即 G' 增加幅度比 G'' 大,主要是因为鱼糜内分子与分子之间形成了牢固的网络结合,具有较强的凝胶弹性。低频的振动不足以破坏分子链与分子链之间的结合,对凝胶网络影响较小。而当频率继续增大时,在高频区,鱼糜其 G' 和 G'' 出现了明显的平台(plateau),其比值不受频率影响或者受频率影响较小,该现象被认为是鱼糜内蛋白分子的缠绕形成网络结构的过程,此结果与Shinsaku Kobyashi等研究相吻合的^[7]; (2)在相同频率的情况下,随着水分含量的增加,鱼糜的弹性模量和损耗模量基本呈下降趋势,75%水分含量的值最大,78%和81%水分含量的鱼糜的值小,75%水分含量的与后两者大小差别明显。主要是因为75%水分含量鱼糜的蛋白质含量要比其他两个高,分子之间形成的缠绕就越强,其粘弹性模量也就越大,所以在频率扫描时,75%水分含量的鱼糜的粘弹性模量高于其他两种鱼糜; (3)所有频率下,样品的 $\tan\delta < 1$,反映粘弹性的分子之间的交联的网络结构较强,弹性固体性质突出。并且随着剪切速度的增加,各个浓度下的 G' 要显著大于 G'' ,说明鱼糜体系形成了稳定的分子链缔合区(交联区),有较强的凝胶结构,且两者对频率的依赖性不强(除20℃测量的)。从图5可以看到,温度为20℃测得的 G' 在频率为8Hz前出现了明显的平台(plateau),8Hz后 G' 随着频率的增加而增加, G' 和 G'' 之间差别减小,图6中20℃时的 $\tan\delta$ 增大也反应了这一问题,说明鱼糜在20℃时当频率大于8Hz时,其流动性增加。

2.3 温度对鱼糜动态黏弹性的影响

图7表示的是不同水分含量的鱼糜的储能模量(G')随温度变化图。图8~10分别表示水分含量为75%、78%和81%的鱼糜的动态黏弹性随温度的变化图。

上述四个图中,开始的时候 G' 增加,当到温度范围为20~25℃的时候开始下降,下降的速度随着鱼糜水

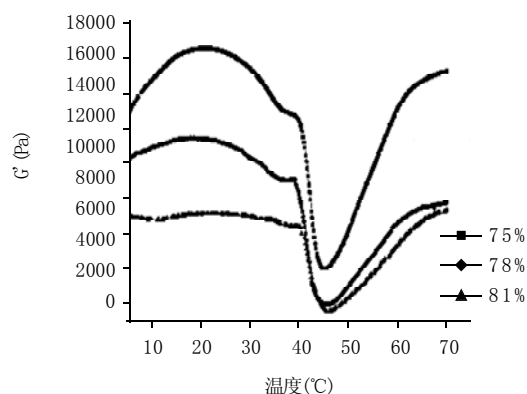


图7 储能模量随着不同水分含量鱼糜的变化图

Fig.7 Changes of storage modulus (G') of surimi as affected by moisture concentrations

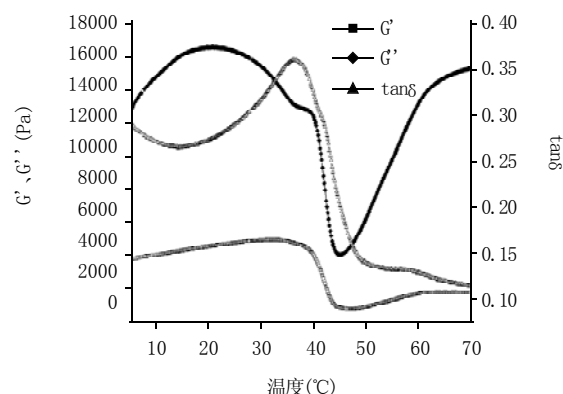


图8 75%水分含量鱼糜的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 随温度的变化图
Fig.8 Changes of G' , G'' and $\tan\delta$ of surimi containing 75% moisture

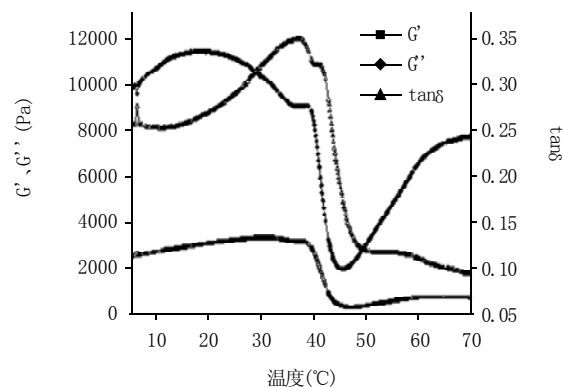


图9 78%水分含量鱼糜的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 随温度的变化图
Fig.9 Changes of G' , G'' and $\tan\delta$ of surimi containing 78% moisture

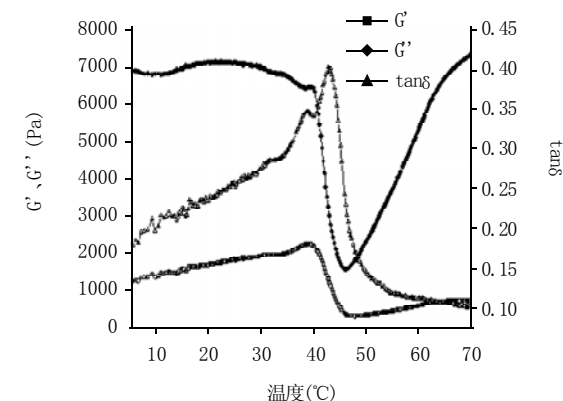


图10 81%水分含量鱼糜的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 随温度的变化图
Fig.10 Changes of G' , G'' and $\tan\delta$ of surimi containing 81% moisture

分含量的增加而减少。 G' 在45℃左右的时候达到最小值,接着在45~63℃之间开始快速上升,之后达到一个平衡。

G' 最小值出现在45℃左右(图7~10),主要原因是肌动球蛋白的结构发生变化(伸展),之后 G' 快速增加,

由于疏水作用形成稳定的凝胶结构^[8]。从图7可以看出,鱼糜水分含量的多少对伸展的蛋白质分子的降解有影响。鱼糜的水分含量越高,降解速度越慢(降解温度延后)。实验结果如下:75%水分含量鱼糜的降解温度为45.07℃,78%的降解温度为45.60℃,81%的降解温度为46.22℃。当温度升高到46℃后,可以看到 $G' > G''$,表明凝胶的弹性进一步增强,这与图中的 $\tan \delta$ 值不断下降的变化趋势是一致的。

图8~10数据表明,各个水分含量的鱼糜的 $\tan \delta$ 都是小于1的,说明鱼糜表现出固体性质而非液体性质,主要原因是糊状鱼糜中蛋白质含量比较高并且蛋白质分子相互缠绕^[9]。

由图可知凝胶过程经历了三段:第一段在30℃之前, G' 增加(81%水分含量的鱼糜现象不明显,可能是由于蛋白质含量较低,不能形成稳定的三维网状的凝胶结构);第二段出现在38~43℃, $\tan \delta$ 下降, G' 回升;第三段出现在46℃之后,蛋白形成了最终的凝胶。

第一段凝胶形成时肌球蛋白轻链亚基解离,造成内部分子交联,形成三维网状结构从而形成凝胶,接着尾部杆状部分发生 α 双螺旋解链呈松弛状态^[10],随着温度的升高,不稳定的解链结构发生缠绕聚集^[11],加强了凝胶的弹性模量,形成第二次凝胶;温度进一步升高时,肌球蛋白头部S1、S2开始变形解离,形成不规则状,使得系统黏性模量升高,但经过短暂的升温后,其内部分子开始以较高的凝胶速率形成规则的矩阵状三维网络结构,最终结构变不可逆。

3 结 论

通过对白鲢鱼糜的动态粘弹性流变学特性研究,

可以得出如下结论:(1)在本实验范围内,白鲢鱼糜为非牛顿流体中的假塑性流体;(2)白鲢鱼糜的黏度随着剪切速率的增加而迅速下降,鱼糜存在剪切变稀行为;(3)在频率扫描过程中,不同水分含量对鱼糜的 G' 和 G'' 值都有显著影响,在低频率时,鱼糜体系的弹性模量增加速度较快;(4)在温度扫描过程中,鱼糜体系的凝胶形成过程经历了三段:第一段在30℃之前,第二段出现在38~43℃,第三段出现在46℃之后,蛋白形成了最终的凝胶。

参考文献:

- [1] 农业部渔业局计划处. 2005年及“十五”期间全国渔业统计情况(上)[J]. 中国畜牧杂志, 2006, 42(14): 9-10.
- [2] LIANIER T C, LEE C M. Surimi technology[M]. New York: Marcel Dekker INC, 1992: 3-21, 79-163, 357-388, 273-302.
- [3] 陈坤杰. 蜂乳的流变特性研究[J]. 农业机械学报, 2000, 31(4): 64-66.
- [4] 周宇英, 唐伟强. 食品流变特性的研究进展[J]. 粮油加工与食品机械, 2001(8): 7-9.
- [5] 陈克复, 卢晓江, 金醇哲, 等. 食品流变学及其测量[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1989.
- [6] 杨仁党, 陈克复. 甘蔗渣碱法制浆废液多聚物的动态粘弹性[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2003, 31(4): 93-96.
- [7] KOBAYASHI S, TSUJIHATA S. Preparation and rheological characterization of carboxymethylkonjac glucomannan[J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16: 289-294.
- [8] MLEKO S, FOEGEDING E A. pH induced aggregation and weak gel formation of whey protein polymers[J]. J Food Sci, 2000, 65(1): 139-143.
- [9] ESTURK O. Characterization of rheological properties and thermal stability of fish myofibrillar proteins[D]. Oregon State University, 2003.
- [10] OGAWA M, KANAMARU J, MIYASHITA H, et al. Alpha-helical structure of fish actomyosin: changes during setting[J]. J Food Sci, 1995, 60: 297-299.
- [11] SANO T, NOGUCHI S F, MARSUMOTO J J, et al. Thermal gelation characteristics of myosin subfragments[J]. J Food Sci, 1990, 55: 55-58, 70.

服务农产品加工企业

培育农产品加工市场

农产品加工

《农产品加工》杂志, 刊期为旬刊, 中国标准连续出版物号 ISSN1671-9646/1310/s。

上旬出版《农产品加工》(邮发代号22-121); 中旬出版《农产品加工·创新版》(邮发代号22-19); 下旬出版《农产品加工·学刊》(邮发代号22-150)。

每期定价8元, 全年96元。全国各地邮局均可订阅, 逾期可直接向本刊广告发行部订阅。

联系地址: 山西省太原市双塔东街124号闻汇商务大厦B座2102室

联系人: 段军义 邮编: 030012

开户行: 农行太原迎宾支行 账号: 141601040010634

电话: 0351-4606085 4606086 4606089(传真)

E-mail: ncpjg@163.com

欢迎订阅

敬请赐稿

欢迎刊登广告