

糖基化凝胶增强剂对鱼糜制品凝胶特性的影响

刘建华, 苏琦, 朱旻琪, 罗亚洪, 丁玉庭*
(浙江工业大学海洋学院, 浙江 杭州 310014)

摘要:以新鲜蛋清、刺槐豆胶和瓜尔豆胶为原料, 采用湿法糖基化法制备凝胶增强剂, 并加入到冷冻鱼糜中, 研究糖基化凝胶增强剂对红娘鱼鱼糜制品的凝胶强度、质构、白度、持水性和化学作用力等的影响。结果表明, 凝胶增强剂经湿法糖基化改性后可显著提高鱼糜制品的凝胶强度 ($P < 0.05$)。最佳改性条件为反应温度55℃、加热时间12 h。在此条件下, 凝胶增强剂接枝度为 $(23.37 \pm 1.62)\%$, 十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳显示蛋白聚集体的形成, 表明蛋清蛋白与刺槐豆胶和瓜尔豆胶复配胶显著发生糖基化反应, 添加到冷冻鱼糜中可明显改善鱼糜制品的凝胶强度、白度和持水力等。与未添加凝胶增强剂的鱼糜制品相比, 凝胶强度提高64%; 与添加同等含量的新鲜蛋清的鱼糜制品相比, 凝胶强度提高26.9%; 与添加未发生糖基化反应的凝胶增强剂的鱼糜制品相比, 凝胶强度提高4.7%。实验表明, 糖基化改性后的凝胶增强剂具有显著提高鱼糜制品凝胶特性的作用, 在鱼糜产业中具有广阔的应用前景。

关键词:凝胶增强剂; 蛋清; 刺槐豆胶; 瓜尔豆胶; 糖基化; 鱼糜制品; 凝胶特性

Effect of Glycosylated Gel Enhancers on the Gel Properties of Surimi Products

LIU Jianhua, SU Qi, ZHU Minqi, LUO Yahong, DING Yuting*
(College of Ocean, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Glycosylated gel enhancers were prepared by glycosylation of egg white with a mixture of locust bean gum and guar gum under wet-heating conditions in order to investigate their effect on the gel strength, texture, whiteness, water holding capacity and chemical forces of frozen surimi from red gurnard (*Aspitrigla cuculus*). The results showed that the gel strength of surimi could be significantly improved by the addition of glycosylated gel enhancers ($P < 0.05$). The optimum reaction conditions were found to be glycosylation at 55℃ for 12 hours, and the grafting degree of the glycosylated gel enhancer prepared under these conditions was $(23.37 \pm 1.62)\%$. Sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) confirmed the formation of protein aggregates indicating the occurrence of glycosylation. The addition of the glycosylated gel enhancer significantly increased the gel strength, whiteness and water-holding capacity of surimi. The gel strength was increased by 64%, 26.9% and 4.7%, respectively as compared to surimi without the addition of any gel enhancer, with the addition of the same amount of egg white, and with the addition of non-glycosylated gel enhancer. The results of the present study demonstrated that glycosylated gel enhancers could significantly enhance gel properties of surimi products, making it promising for applications in the surimi industry.

Keywords: gel enhancers; egg white; locust bean gum; guar gum; glycation; surimi products; gel properties

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171220-231

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2019) 04-0102-06

引文格式:

刘建华, 苏琦, 朱旻琪, 等. 糖基化凝胶增强剂对鱼糜制品凝胶特性影响[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 102-107.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171220-231. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Jianhua, SU Qi, ZHU Minqi, et al. Effect of glycosylated gel enhancers on the gel properties of surimi products[J].

Food Science, 2019, 40(4): 102-107. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20171220-231.

<http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2017-12-20

第一作者简介: 刘建华 (1982—) (ORCID: 0000-0001-7367-4493), 男, 副教授, 博士, 研究方向为功能性食品研究和水产品加工。E-mail: jhliu@zjut.edu.cn

*通信作者简介: 丁玉庭 (1963—) (ORCID: 0000-0002-9844-7454), 男, 教授, 博士, 研究方向为水产品加工、贮藏和保鲜。E-mail: dingyt@zjut.edu.cn

红娘鱼 (*Lepidotrigla microptera* Günther) 是硬骨鱼纲, 鲉形目, 鲉科, 红娘鱼属鱼类的通称。分布于西北太平洋区, 市场需求大, 群体产量高, 生长繁殖速度快且营养丰富、口感鲜嫩, 在云南、广东、中国台湾以及东南亚、南亚、中东等地区备受青睐^[1]。将其机械剔骨切碎, 洗涤以除去血液、脂肪和其他有气味的物质制成鱼糜, 便于冷冻保存, 且由于具有独特的凝胶特性, 被用来制作蟹类、扇贝类、虾类等多种海产品的功能性蛋白质成分^[2]。目前, 在鱼糜凝胶生产期间用以改善鱼糜产品品质的副配料和改良剂较多, 大致可分为淀粉、可食亲水胶体、转谷氨酰胺酶、非酶蛋白质、油脂、膳食纤维和酚类等^[3]。陈海华等^[4]发现较低含量的木薯淀粉和小麦淀粉能够显著提高竹荚鱼鱼糜凝胶的凝胶强度和持水性 ($P < 0.05$)。由于淀粉糊化颗粒吸水膨胀, 受到鱼糜蛋白凝胶网络的限制, 通过对蛋白网络结构施加作用力从而增强凝胶强度与持水性^[5]。范选娇等^[6]通过测定白鲢鱼糜凝胶劣化温度条件下结冷胶对鱼糜制品品质影响, 结果表明结冷胶可以促进凝胶中肌球蛋白重链之间的交联, 对于鱼糜凝胶劣化有一定的改善作用。

蛋清由蛋白质组成, 其中卵白蛋白 (54%) 为主要蛋白质, 其次为卵转铁蛋白 (12%) 和卵类黏蛋白 (11%)。蛋清在食品工业起着重要作用^[7], 它可以通过形成凝胶来提高食品的稠度和质地^[8]。糖基化反应是改善蛋白质功能性质的一种有效方法, 它涉及糖、氨基酸以及蛋白质的浓缩, 并发展成一个复杂的网络结构产物^[9]。胥伟等^[10]选用葡聚糖与蛋清粉发生糖基化反应, 结果表明, 在反应5 d后其蛋清蛋白的乳化活性提高1.4倍。干热法反应条件的控制较为严格且反应时间长, 在反应过程中很难进行过程化控制, 这给糖基化产物的工业化生产带来了一定难度。王松等^[11]以大豆分离蛋白为原料, 与葡萄糖共混进行湿法糖基化反应0~6 h, 结果表明, 大豆分离蛋白与葡萄糖发生相互作用, 同时使大豆分离蛋白球状分子伸展, 疏水基团暴露, 并且葡萄糖的加入增加了溶液的黏度, 以及糖基化带来的空间位阻能够显著地阻碍热作用的进行, 使得大豆分离蛋白溶解性、乳化活性和乳化稳定性均显著提高。许亚彬等^[12]将蛋清粉与干法糖基化改性蛋清粉添加至鲢鱼鱼糜中, 发现糖基化改性蛋清粉对鲢鱼鱼糜品质的改善效果要优于普通蛋清粉。

目前, 对于干热法对蛋白粉进行糖基化改性已有大量的研究, 湿热法糖基化改性蛋白应用于改善鱼糜蛋白质凝胶性的研究较少。因此, 本实验以湿热法糖基化技术提高鱼糜蛋白质的凝胶性, 不同时间配制的蛋清蛋白与刺槐豆胶和瓜尔豆胶复配胶的糖基化凝胶增强剂, 并将新鲜蛋清与糖基化凝胶增强剂添加至红娘鱼鱼糜中, 探究糖基化改性凝胶增强剂对红娘鱼鱼糜的凝胶特性、

质构特性、色泽以及化学作用力的影响, 以期为新型凝胶增强剂在鱼糜加工中的广泛应用提供理论依据与技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜鸡蛋 (蕴康土鸡蛋)、马铃薯淀粉、蔗糖、食盐 市购; 红娘鱼冷冻鱼糜 浙江兴业集团有限公司; 刺槐豆胶、瓜尔豆胶 杭州金茵克生物科技有限公司; 六偏磷酸钠、焦磷酸钠 (均为食品级) 徐州天嘉食用化工有限公司; 氯化钠、尿素、十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate, SDS)、 β -巯基乙醇均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

HYJD超纯水器 杭州永洁达洁净科技有限公司; YP 3001N型电子天平 上海精科仪器有限公司; ALLEGRA 64R型冷冻离心机 德国Beckman制造; TA.XTPlus食物物性测定仪 英国Stable System公司; YC-5斩拌机 上海烨昌食品机械有限公司; XHF-DY型高速分散机 宁波新芝生物科技股份有限公司; 85-2型恒温磁力搅拌器 上海司乐仪器有限公司; HH-4数显恒温水浴锅 上海江星仪器有限公司; DYY-6C型电泳仪 北京市六一仪器厂; Color Quest XE色差仪 美国Hunter Lab公司。

1.3 方法

1.3.1 糖基化产物的制备

新鲜蛋清与纯水按质量比1:1混合, 磁力搅拌10 min后纱布过滤, 边搅拌边加入3%刺槐豆胶与瓜尔豆胶的复配胶至混合均匀, 转移到烧杯中, 将烧杯密封置于55℃水浴锅中分别加热0、4、8、12、16、20、24 h后, 取出迅速冷却, 得到糖基化复合物。

1.3.2 接枝度的测定^[13]

采用改进后的邻苯二甲醛法测定蛋白质的接枝度以评定其糖基化程度。配制试剂一: 将40 mg的邻苯二甲醛溶解在1 mL甲醇中, 再加入3 mL纯水, 混匀置于棕色瓶中备用; 试剂二: 2.5 mL质量分数20%的SDS溶液, 25 mL 0.1 mol/L的硼砂及100 μ L β -巯基乙醇混合, 纯水定容至50 mL。

分别取0.3 mL试剂一与3.7 mL试剂二于试管中混匀, 加入样品液200 μ L, 混匀后于35℃反应2 min, 于波长340 nm处测吸光度, 以纯水代替样品液为空白, 二者之差为自由氨基的净吸光度。赖氨酸作标准曲线, 根据净吸光度计算样品中自由氨基的含量C。每组实验重复3次, 取平均值。接枝度为各样品中自由氨基含量的相对百分比, 按公式(1)计算:

$$\text{接枝度}/\% = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

式中： C_0 为未反应时样品自由氨基总质量浓度/（ $\mu\text{g/mL}$ ）； C_1 为反应 t 时刻样品自由氨基的质量浓度/（ $\mu\text{g/mL}$ ）。

1.3.3 SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳（SDS-sulphate polyacrylamide gel electrophoresis, SDS-PAGE）分析^[14]

使用5%浓缩胶，12%分离胶。样品溶解液为0.01 mol/L pH 8.0 Tris-HCl缓冲液，内含2% SDS、10%甘油、0.02%溴酚蓝（非还原SDS-PAGE不含 β -巯基乙醇，还原SDS-PAGE含5% β -巯基乙醇），将样品溶于样品溶解液中调成蛋白质浓度为2 mg/mL。在沸水浴中加热5 min后冰浴冷却，直接电泳进样，上样量为15 μL ，浓缩胶中电压为80 V，进入分离胶之后将其增至120 V。考马斯亮蓝R-250染色，10%甲醇和7.5%醋酸脱色至条带清晰，并进行扫描成像分析。

1.3.4 鱼糜凝胶的制备

将冷冻鱼糜放置4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱解冻12 h，取一定量置于斩拌机中空擂，再添加食盐、蔗糖、马铃薯淀粉等继续斩拌，然后分别添加质量分数3%的新鲜蛋清、蛋清与胶复合物、糖基化鱼糜凝胶增强剂，手动擂溃均匀后灌入蛋白肠衣中，两段式加热（40 $^{\circ}\text{C}$ /60 min，90 $^{\circ}\text{C}$ /30 min），结束后立即置于冰水中冷却，并于4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏过夜，待测各指标。

1.3.5 鱼糜凝胶凝胶强度的测定

将鱼糜凝胶从4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中取出，室温条件下平衡30 min，样品高度为30 mm，用TA.XTPlus食物物性测定仪测定样品的破断强度和凹陷深度，两者乘积即为样品的凝胶强度。测试参数：P5S球形探头，测试前、中、后速率分别为1.0、1.1、1.0 mm/s，位移15 mm，触发力5 g，数据采集速率400脉冲数/s。每组实验重复6次，结果以平均值计。

1.3.6 鱼糜凝胶全质构的测定

样品高度为20 mm，用TA.XTPlus食物物性测定仪测定样品的硬度、弹性、凝聚性、胶黏性、咀嚼性、回复力等指标。测试参数为：TPA模式，P36R圆柱形探头，测试前、中、后速率分别为5.0、1.0、1.0 mm/s，压缩比为50%，触发力为10 g，数据采集速率400脉冲数/s。每组实验重复6次，结果以平均值计。

1.3.7 鱼糜凝胶白度的测定

参考于海涛^[15]的方法，将鱼肠切成5 mm厚圆片，室温条件下用色差仪测定样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值。每组实验重复3次，取平均值。样品的白度按公式（2）计算：

$$W = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad (2)$$

式中： W 为白度； L^* 为样品的亮度； a^* 为样品的红绿值； b^* 为样品的黄蓝值。

1.3.8 鱼糜凝胶持水力的测定

取约5 g凝胶样本放入直径30 mm的离心管中，4 $^{\circ}\text{C}$ 、1 000 $\times g$ 离心15 min，除去离心出的水分，测定离心前后凝胶的质量。按公式（3）计算持水力：

$$\text{持水力}/\% = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (3)$$

式中： m_0 为离心管质量/g； m_1 为离心前离心管和凝胶质量/g； m_2 为离心后离心管和凝胶质量/g。

1.3.9 鱼糜凝胶化学作用力的测定^[16]

取制得的鱼糜凝胶样品2 g，分别与10 mL的0.05 mol/L NaCl（SA）、0.6 mol/L NaCl（SB）、0.6 mol/L NaCl+1.5 mol/L尿素（SC）、0.6 mol/L NaCl+8 mol/L尿素（SD）、0.6 mol/L NaCl+8 mol/L尿素+0.05 mol/L β -巯基乙醇（SE）混合均质后4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱放置1 h，1 000 $\times g$ 离心15 min，用考马斯亮蓝法测定上清液中蛋白质含量。鱼糜凝胶中离子键的贡献以溶解于SB与SA溶液中的蛋白含量差表示；氢键的贡献以溶解于SC与SB溶液中的蛋白含量差表示；疏水键的贡献以溶解于SD与SC溶液中的蛋白含量差表示；二硫键的贡献以溶解于SE与SD溶液中的蛋白含量差表示。

1.4 数据统计分析

采用SPSS 19.0软件中的单因素方差分析法对实验结果进行分析， $P < 0.05$ ，差异显著，使用Origin 8.6软件绘制图表，结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。

2 结果与分析

2.1 反应时间对凝胶增强剂接枝度的影响

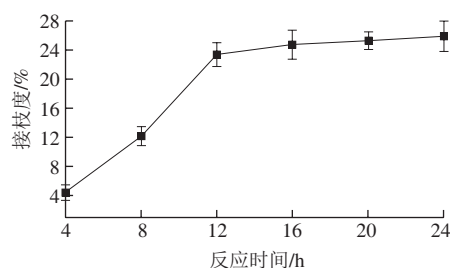


图1 不同反应时间凝胶增强剂接枝度的变化

Fig. 1 Change in grafting degree as a function reaction time

在糖基化反应过程中，蛋白质的游离氨基基团会与糖类物质或者糖降解产物发生接枝反应，使得游离氨基减少，故糖基化反应的进行程度可通过测定游离氨基的变化得到较好的显示^[17]。由图1可知，随着反应时间的延长，接枝度呈现逐渐升高的趋势，反应12 h时接枝度为（23.37 \pm 1.62）%，继续反应对接枝度的影响较小，可能是因为过长的时间使得凝胶增强剂形成蛋白膜，且时

间越长形成的蛋白膜厚度和韧性越强,膜内水分蒸干,影响了糖基化反应的进程。因此后续糖基化产物制备的时间选择湿热法加热12 h。

2.2 糖基化凝胶增强剂SDS-PAGE分析

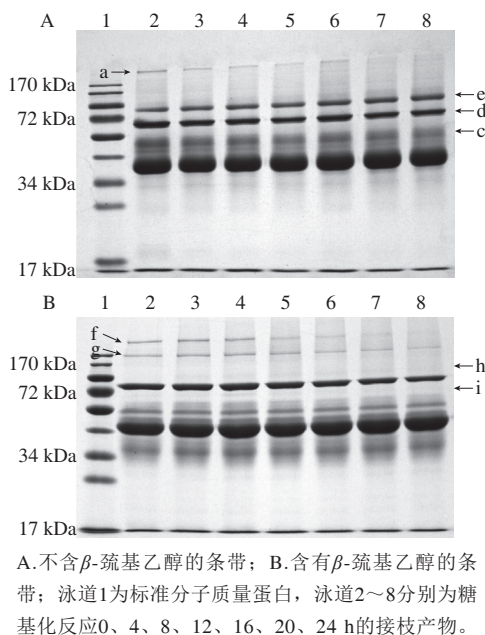
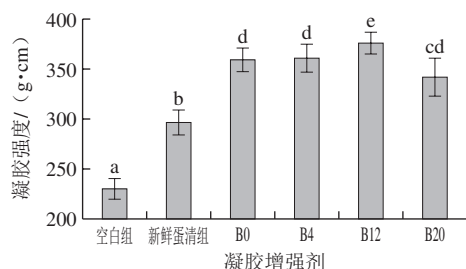


图2 糖基化凝胶增强剂的SDS-PAGE图谱

Fig. 2 SDS-PAGE patterns of glycosylated gel enhancers

由图2A可以看出,凝胶增强剂中的a、c、d条带比未反应的位置有轻微上移,即分子质量稍增大,泳道7、8未在上方出现a条带可能是因为该物质分子质量太大未进入分离胶。随着糖基化反应时间延长,条带e的颜色越来越浅,表明蛋白质分子向上迁移形成聚集体,由于不含 β -巯基乙醇未破坏二硫键,说明是由其他的共价键导致一些聚集体的形成。由图2B可以看出,蛋白质f、g、i均由清晰逐渐变得模糊或消失,可能是蛋白质f、g、i均发生分子间交联形成了分子质量更大的蛋白质聚集体,其次, β -巯基乙醇能够破坏二硫键,说明糖基化反应过程中蛋白质聚集体的形成一部分也是由于二硫键导致的。

2.3 糖基化凝胶增强剂对鱼糜制品凝胶强度的影响



不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 图4、5同; B0、B4、B12、B20分别为糖基化反应0、4、12、20 h的凝胶增强剂组,下同。

图3 凝胶增强剂对鱼糜凝胶强度的影响

Fig. 3 Effect of different gel enhancers on gel strength of surimi

如图3所示,新鲜蛋清、未糖基化改性凝胶增强剂与糖基化改性凝胶增强剂都可提高红娘鱼鱼糜的凝胶强度,选取糖基化反应时间为4、12、20 h的凝胶增强剂,等比例添加到鱼糜中,随着凝胶增强剂糖基化反应时间的延长,鱼糜凝胶的凝胶强度呈先增大后减小的趋势,当反应时间为12 h时,凝胶强度最高,未添加凝胶增强剂的鱼糜制品凝胶强度为 $(229.30 \pm 10.49) \text{ g} \cdot \text{cm}$; 添加3%新鲜蛋清的鱼糜制品凝胶强度增至 $(296.01 \pm 12.72) \text{ g} \cdot \text{cm}$; 添加3%未糖基化改性凝胶增强剂的鱼糜制品凝胶强度为 $(358.93 \pm 16.63) \text{ g} \cdot \text{cm}$, 明显好于添加3%的普通新鲜蛋清; 而当添加3%糖基化改性12 h后的凝胶增强剂,鱼糜制品的凝胶强度高达 $(375.7 \pm 10.47) \text{ g} \cdot \text{cm}$, 较未添加凝胶增强剂的鱼糜制品相比,凝胶强度提高64%,较添加3%新鲜蛋清的鱼糜凝胶强度提高了26.9%,较添加未发生糖基化反应的凝胶增强剂的鱼糜制品相比,凝胶强度提高4.7%。

新鲜蛋清能够提高鱼糜制品的凝胶强度归因于两方面,一方面鱼糜制品制作过程中经过二段加热 ($40^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$), 当处于 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 的温度带时鱼糜发生凝胶劣化,由肌原纤维蛋白中内源性热稳定蛋白酶诱导从而降解肌球蛋白,蛋清中含有半胱氨酸蛋白酶、卵母细胞球蛋白与卵巨球蛋白能够特异性作用于肌原纤维蛋白中的半胱氨酸蛋白酶、丝氨酸蛋白酶与天冬氨酸蛋白酶,从而抑制肌球蛋白降解^[18]; 另一方面,在蛋清中卵白蛋白和卵转铁蛋白共占总蛋白质的70%,两者对蛋清凝胶性能起主要作用^[19],卵转铁蛋白是蛋清中最易受热变性的蛋白质,变性温度在 $60 \sim 65^\circ\text{C}$ ^[20]。卵白蛋白是蛋清中唯一的含有自由巯基的蛋白质,也已证明它在蛋清的热诱导凝胶形成过程中起着非常重要的作用,其温度在 80°C 左右能够促进蛋清凝胶^[21]。添加刺槐豆胶和瓜尔豆胶复配胶之后会提高卵转铁蛋白的变性温度,故蛋清蛋白在 55°C 条件下主要与胶发生糖基化反应,并有效提高蛋清本身的功能特性以及对肌原纤维蛋白的黏合性从而对鱼糜制品的凝胶强度进行改善^[22]。综上可知,糖基化改性凝胶增强剂对鱼糜凝胶强度的改善效果要优于新鲜蛋清,并且是通过对蛋白酶进行抑制和黏合作用的凝胶强化。

2.4 糖基化凝胶增强剂对鱼糜制品全质构的影响

表1 凝胶增强剂对鱼糜凝胶质构特性的影响

Table 1 Effects of different gel enhancers on textural properties of surimi gels

处理组	硬度/g	黏度/(g/s)	弹性	内聚性	胶黏性	咀嚼性/(gmm)	回复性/mm
空白	4 994.24 \pm 25.65 ^a	-70.99 \pm 13.97 ^a	0.878 \pm 0.003 ^a	0.644 \pm 0.002 ^a	3 249.22 \pm 43.13 ^a	2 866.83 \pm 60.61 ^a	0.279 \pm 0.001 ^a
新鲜蛋清	5 570.06 \pm 42.42 ^a	-111.29 \pm 24.93 ^a	0.866 \pm 0.002 ^a	0.674 \pm 0.001 ^{bc}	3 689.51 \pm 55.30 ^a	3 202.89 \pm 31.05 ^a	0.312 \pm 0.003 ^a
B0	5 785.72 \pm 20.58 ^a	-169.19 \pm 30.46 ^a	0.870 \pm 0.004 ^a	0.679 \pm 0.003 ^{cd}	3 891.69 \pm 25.63 ^a	3 307.95 \pm 19.03 ^{cd}	0.313 \pm 0.003 ^a
B4	5 781.39 \pm 29.97 ^a	-167.65 \pm 13.43 ^a	0.877 \pm 0.001 ^a	0.677 \pm 0.001 ^{cd}	3 835.48 \pm 17.09 ^a	3 244.06 \pm 48.67 ^{bc}	0.316 \pm 0.001 ^{cd}
B12	5 876.70 \pm 30.58 ^a	-184.02 \pm 10.06 ^a	0.893 \pm 0.001 ^b	0.682 \pm 0.001 ^d	3 892.67 \pm 25.22 ^a	3 372.67 \pm 19.24 ^d	0.319 \pm 0.001 ^d
B20	5 629.85 \pm 32.32 ^a	-162.56 \pm 9.93 ^a	0.870 \pm 0.001 ^a	0.668 \pm 0.003 ^b	3 739.25 \pm 19.66 ^b	3 228.73 \pm 31.57 ^{bc}	0.303 \pm 0.002 ^b

注: 同列不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$); 表2同。

从表1可以看出,新鲜蛋清和凝胶增强剂的加入,红娘鱼鱼糜凝胶的形成能力增强,硬度、胶黏性、咀嚼性和回复性都显著增加($P<0.05$)。添加新鲜蛋清的鱼糜凝胶硬度、胶黏性和咀嚼性明显大于空白组鱼糜凝胶,这是由于鱼糜和蛋清蛋白在物理上相互交融后,由于蛋清蛋白在鱼糜中起到黏合剂的作用,红娘鱼鱼糜更好地黏合在一起,使结构更加致密^[23]。添加糖基化反应12 h的凝胶增强剂硬度、胶黏性、咀嚼性和回复性明显大于添加相同含量新鲜蛋清的鱼糜凝胶,这可能是由于凝胶增强剂经糖基化反应之后本身的凝胶性增大。黏合效果增强,同时填充了凝胶蛋白网络结构的空隙,形成更致密的凝胶网络结构^[24]。

2.5 糖基化凝胶增强剂对鱼糜制品白度的影响

表2 凝胶增强剂对鱼糜凝胶白度的影响

处理组	L^*	a^*	b^*	白度
空白	74.33±0.29 ^a	-2.63±0.05 ^b	2.84±0.02 ^a	74.04±0.27 ^a
新鲜蛋清	75.07±0.11 ^b	-2.75±0.03 ^a	2.79±0.04 ^a	74.76±0.13 ^b
B0	76.39±0.09 ^d	-2.48±0.04 ^c	3.20±0.03 ^b	76.05±0.10 ^d
B4	76.43±0.22 ^d	-2.56±0.04 ^{bc}	3.20±0.04 ^b	76.08±0.22 ^d
B12	76.69±0.24 ^d	-2.53±0.05 ^{bc}	3.16±0.05 ^b	76.34±0.19 ^d
B20	75.82±0.18 ^c	-2.62±0.08 ^b	2.95±0.11 ^a	75.50±0.19 ^c

从表2可知,凝胶增强剂对鱼糜亮度(L^* 值)的影响是最大的,亮度的变化是影响白度的重要因素。随着凝胶增强剂的添加,鱼糜凝胶 L^* 值呈先上升后下降趋势, a^* 值和 b^* 值无明显变化规律,鱼糜凝胶白度值是随 L^* 、 a^* 值和 b^* 值的变化而变化,白度值呈上升趋势。蛋清蛋白可以提高鱼糜凝胶的白度^[25],与刺槐豆胶和瓜尔豆胶经糖基化改性后,本身凝胶增强剂的白度会提高,肉眼可观察,从而影响鱼糜凝胶的色泽,糖基化反应20 h之后,鱼糜凝胶白度降低,这可能是由于在后期鱼糜制备过程中,凝胶增强剂与鱼肉蛋白发生非酶促褐变反应造成的。

2.6 糖基化凝胶增强剂对鱼糜制品持水力的影响

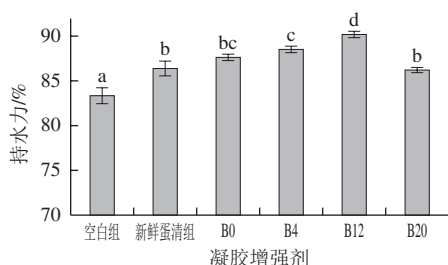


图4 凝胶增强剂对鱼糜凝胶持水力的影响

Fig. 4 Effect of different gel enhancers on water-holding capacity of surimi gels

由图4可知,新鲜蛋清与凝胶增强剂都可提高鱼糜凝胶的持水性,且添加糖基化改性凝胶增强剂持水力不断增强,这可能一方面是由于未与蛋清反应刺槐豆胶和

瓜尔豆胶有一定的吸水能力,添加到鱼糜中吸水形成致密的凝胶结构,另一方面是凝胶增强剂作为黏合剂的作用,鱼糜凝胶更紧实,更好地锁住水分,提高鱼糜凝胶的持水性。而糖基化反应20 h后的凝胶增强剂显著降低了鱼糜凝胶的持水力($P<0.05$),可能是由于过长时间的加热,蛋清与刺槐豆胶和瓜尔豆胶形成部分凝胶结而非凝胶,这取决于鱼糜中自由水的含量和加热过程中蛋清蛋白质展开和聚集的相对速度^[26]。随着持水率的不断增高,鱼糜凝胶的保水性在增强,口感也会得到改善,因此鱼糜持水性与鱼糜凝胶质构特性的结果有着一致性。

2.7 糖基化凝胶增强剂对鱼糜制品化学作用力的影响

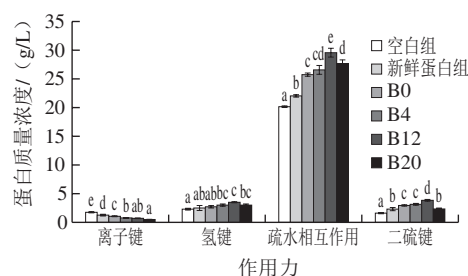


图5 凝胶增强剂对鱼糜凝胶化学作用力的影响

Fig. 5 Effect of different gel enhancers on chemical forces of surimi gels

在鱼糜凝胶体系中,维持凝胶三维网络结构的蛋白质分子间相互作用力主要有离子键、氢键、疏水相互作用、二硫键和非二硫共价键等。如图5所示,在所有鱼糜凝胶样品中,疏水相互作用值是最高的,这表明在鱼糜凝胶中,疏水相互作用起重要作用。研究表明,冷冻鱼糜中含大量离子键,要使其形成鱼糜凝胶,需添加盐离子打破这些离子键,分散蛋白,最终使经过热处理的凝胶具有弹性结构。因此,离子键在鱼糜凝胶形成过程中呈下降趋势^[27]。鱼糜凝胶中氢键的存在对于体系结合水的稳定性有着重要作用,且可在鱼糜制品冷却过程中增加其凝胶强度。Gómez-Guillén等^[16]研究表明,在鱼糜凝胶形成过程中,疏水相互作用和二硫键的贡献更重要。添加糖基化凝胶增强剂后鱼糜凝胶的疏水相互作用和二硫键含量较空白样品显著增加($P<0.05$),这是由于在40℃保温阶段建立的凝胶网络在90℃加热阶段会发生热收缩,释放水分并在凝胶网络中不均匀分散,故高温会导致疏水相互作用显著下降,当加入凝胶增强剂后可有效的锁住水分,促进蛋白之间的聚集和交联,从而促使其形成稳定凝胶三维网络结构^[28]。疏水相互作用的提高与其表观凝胶强度、硬度、持水性等特性的提高相符,也进一步验证了疏水相互作用在高温条件下维持鱼糜肠空间网络结构及其表观体现的质构上所发挥的作用。蛋清蛋白是倾向于形成具有通过二硫键广泛交联的热稳定性凝胶,在凝胶增强剂糖基化反应阶段,有一部分蛋白质聚集体是通过二硫键作用实现的^[29],肌原纤维蛋白和

蛋清蛋白在90℃高温条件下相互作用形成凝胶基质,可能是通过二硫键或者其他共价键与大部分肌球蛋白相互作用^[30]。

3 结 论

蛋清蛋白与刺槐豆胶和瓜尔豆胶复配物随着糖基化反应时间的延长(0~24 h),接枝度逐渐增大。通过SDS-PAGE分析,证实蛋清蛋白经湿法改性生成接枝共聚物,并且是通过二硫键和其他共价键与糖分子发生接枝反应,后期实验可进一步深入研究糖基化反应对蛋清蛋白功能特性的影响机制。红娘鱼鱼糜中添加糖基化凝胶增强剂可以提高鱼糜的凝胶特性,根据鱼糜凝胶的质构特性、白度、持水性和化学作用力,添加糖基化反应12 h的凝胶增强剂对鱼糜凝胶品质影响最好。糖基化凝胶增强剂对鱼糜凝胶性能的改良可能是通过蛋清蛋白作为黏合剂使用,同时糖基化后提高了黏合效果,使得鱼糜更好地黏合在一起,为进一步改善鱼糜制品的凝胶特性、提高鱼糜制品商品价值、充分开发利用我国鱼糜资源提供理论依据。

参考文献:

- [1] 胡晓亮,陈庆余,沈建. 响应面法优化深水红娘鱼去脏加工工艺[J]. 中国食品学报, 2014, 14(8): 150-157. DOI:10.16429/j.1009-7848.2014.08.020.
- [2] MATHIVANAN A, NAMBU DIRI D D. Electrophoretic identification of fish species used in surimi (products) and their quality evaluation[J]. Food, 2010, 4(1): 38-44. DOI:10.1111/j.1365-2621.1989.tb03055.x.
- [3] YANG Z, WANG W, WANG H, et al. Effects of a highly resistant rice starch and pre-incubation temperatures on the physicochemical properties of surimi gel from grass carp (*Ctenopharynxodon idellus*)[J]. Food Chemistry, 2014, 145: 212-219. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.08.040.
- [4] 陈海华,薛长湖. 淀粉对竹荚鱼鱼糜流变性质和凝胶特性的影响[J]. 农业工程学报, 2009(5): 293-298. DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2009.05.055.
- [5] 畅阳. 不同种木薯变性淀粉对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, 2012.
- [6] 范选娇,黄卓,林琳,等. 结冷胶对白鲢鱼糜凝胶劣化的影响[J]. 肉类工业, 2017(4): 23-27.
- [7] JING H, KITT S D D. Chemical and biochemical properties of casein-sugar Maillard reaction products[J]. Food and Chemical Toxicology, 2002, 40(7): 1007-1015. DOI:10.1016/S0278-6915(02)00070-4.
- [8] LIU J, RU Q, DING Y. Glycation a promising method for food protein modification: physicochemical properties and structure, a review[J]. Food Research International, 2012, 49(1): 170-183. DOI:10.1016/j.foodres.2012.07.034.
- [9] 迟玉杰. 蛋清蛋白质的糖基化产物结构与凝胶强度关系的探究[J]. 食品科学, 2009, 30(21): 485-488.
- [10] 胥伟,黄迪,王海滨,等. 糖基化反应过程中蛋清蛋白粉的功能性研究[J]. 食品科技, 2016, 41(1): 33-36. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2016.01.006.
- [11] 王松,夏秀芳,黄莉,等. 湿法糖基化改性对大豆分离蛋白功能性质的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(9): 38-42. DOI:10.16429/j.1009-7848.2016.01.023.
- [12] 许亚彬,胥伟,黄迪. 糖基化改性蛋清粉提高鲢鱼鱼糜凝胶性的研究[J]. 现代农业科技, 2015(22): 278-280. DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2015.22.162.
- [13] 管军军. 微波合成大豆蛋白-糖接枝物机理, 结构及功能性[D]. 无锡: 江南大学, 2005.
- [14] 陈俊博,曾茂茂,何志勇,等. 全蛋液贮藏过程中凝胶性能下降原因的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(13): 300-302. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2013.13.068.
- [15] 于海涛. 壳聚糖复配增稠剂对鱼肉肠品质的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [16] GÓMEZ-GUILLÉN M C, BORDERIAS A J, MONTERO P. Chemical interactions of nonmuscle proteins in the network of sardine (*Sardina pilchardus*) muscle gels[J]. LWT-Food Science and Technology, 1997, 30(6): 602-608. DOI:10.1006/ftsl.1997.0239.
- [17] 高威. 干法美拉德反应修饰酪蛋白凝胶性质的研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2014.
- [18] BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, TUEKSUBAN J, et al. Effect of some protein additives on proteolysis and gel-forming ability of lizardfish (*Saurida tumbil*)[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(3): 395-401. DOI:10.1016/S0268-005X(03)00127-9.
- [19] SU Y, DONG Y, NIU F, et al. Study on the gel properties and secondary structure of soybean protein isolate/egg white composite gels[J]. European Food Research and Technology, 2015, 240(2): 367-378. DOI:10.1007/s00217-014-2336-3.
- [20] 车永真. 高凝胶性蛋清粉的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [21] CHRIST D, TAKEUCHI K P, CUNHA R L. Effect of sucrose addition and heat treatment on egg albumen protein gelation[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(3): 230-238. DOI:10.1111/j.1365-2621.2005.tb07140.x.
- [22] 袁美兰,陈丽丽,吴润锋,等. 辅料改善草鱼鱼糜凝胶性能的机理[J]. 食品科学, 2015, 36(9): 44-48. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201509009.
- [23] 施珍珍,陈舜胜,王慧. 卵清蛋白对白鲢鱼糜凝胶性能的影响[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(12): 70-74. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201512013.
- [24] TABILO-MUNIZAGA G, BARBOSA-CÁNOVAS G V. Color and textural parameters of pressurized and heat-treated surimi gels as affected by potato starch and egg white[J]. Food Research International, 2004, 37(8): 767-775. DOI:10.1016/j.foodres.2004.04.001.
- [25] 许亚彬,胥伟,黄迪. 蛋清液与蛋清粉对鲢鱼鱼糜凝胶性的改良效果比较[J]. 中国家禽, 2016, 38(4): 34-37. DOI:10.16372/j.issn.1004-6364.2016.04.008.
- [26] 赖燕娜,吴建中,傅亮,等. κ -卡拉胶和魔芋胶及其复配对成蛋清鱼糜混合凝胶品质的改良[J]. 食品工业科技, 2012, 33(17): 284-287. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.17.043.
- [27] PARK J W. Surimi and surimi seafood[M]. Boca Raton: CRC Press, 2013: 116-126; 457-464.
- [28] 肖旭华. 米渣及米渣蛋白对鲢鱼糜凝胶特性和冻融稳定性的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014.
- [29] 刘海梅. 鲢鱼糜凝胶及形成机理的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2007.
- [30] 赖燕娜. 添加低值蛋白的罗非鱼鱼糜凝胶研究及品质改良[D]. 广州: 暨南大学, 2012.