第 38 卷第 9 期
2014 年 9 月

水 产 学 报
JOURNAL OF FISHERIES OF CHINA

Vol. 38, No. 9
Sep., 2014

文章编号:1000 - 0615(2014)09 - 1592 - 09　　DOI:10.3724/SP.J.1231.2014.49228

变性淀粉对鲢鱼糜冻结速率及凝胶特性的影响

曹立伟[1,2,3], 熊善柏[1,2,3], 李莎莎[1], 刘 茹[1,2,3*]

(1. 华中农业大学食品科技学院,湖北 武汉 430070;
2. 华中农业大学国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心,湖北 武汉 430070;
3. 华中农业大学环境食品学教育部重点实验室,湖北 武汉 430070)

摘要:为了比较 4 种变性淀粉与商业抗冻剂(4% 蔗糖 + 4% 山梨醇)对鲢鱼糜在冻结过程(-20、-80 ℃下静止冻结)中的影响,对冻结速率、冻结相变热特性参数、凝胶强度和持水性能进行了测定。结果表明,鱼糜在 -80 ℃下的冻结速率均显著高于 -20 ℃下;同一冻结温度下,几种添加物均会降低鱼糜的冻结速率及冻结相变焓,而提高冷冻鱼糜凝胶的持水性能,且变性淀粉组的持水性都显著高于商业抗冻剂组($P < 0.05$)。在 -80 ℃冻结时,添加交联酯化淀粉与醋酸酯化淀粉的鱼糜的冻结速率相近,且均显著小于其他组($P < 0.05$)。在 2 种冻结温度下,醋酸酯化淀粉组的凝胶强度均与商业抗冻剂组无显著性差异,而显著高于其他实验组($P < 0.05$)。研究表明,4% 蔗糖 + 4% 醋酸酯化淀粉可有效地防止鱼糜在冻结过程中的品质变化,可代替商业抗冻剂应用在冷冻鱼糜中。

关键词:鲢;鱼糜;变性淀粉;冻结速率;冻结相变;凝胶特性

中图分类号:TS 254　　**文献标志码**:A

冷冻鱼糜及其制品是我国主要水产加工产品之一,2011 年产量为 104.017 万 t,相比 2010 年增长 8.13%,已成为我国水产加工品中增长速度最快的产品类型之一[1]。鱼糜在冷冻过程中,肌肉蛋白质尤其是肌原纤维蛋白易发生冷冻变性,导致持水性能和凝胶形成能力等下降[2-3],这些品质变化是由冻结速率、贮藏温度及贮藏时间、包装、温度波动和反复冻融等因素决定的[4]。目前冷冻鱼糜生产中通常采用添加抗冻剂的方法来降低冷冻及冷藏过程中形成的冰晶体对肌肉组织细胞的机械损伤[5-6]。常用的商业抗冻剂配方是 4% 蔗糖 + 4% 山梨醇。抗冻剂一般分为低分子量和高分子量化合物 2 大类,如一些低分子量糖类、多元醇、多聚磷酸盐、蛋白质水解产物等低分子量化合物已经被报道具有较好的抗冻效果[7-12],而关于高分子量化合物作为抗冻剂的报道并不常见,且已有研究报道低分子量和高分子量化合物作为抗冻剂的作用机理并不相同[13]。变性淀粉具有来源丰富、成本较低、添加工艺简单等优点,且在原淀粉分子上引入新的官能团或改变淀粉分子大小和颗粒性质后,其物理化学性质和功能特性都得到了改善。变性淀粉通过影响冻结和冻藏过程中冰晶体的形成数量、大小及增长速度来发挥抗冻作用,不同来源和变性方式对变性淀粉的抗冻效果有很大影响。Uijttenboogaart 等[14]曾报道,2.8% 山梨醇 + 4% 淀粉对短时间冻藏过程中的鸡肉肌原纤维蛋白的抗冻效果最好;Hunt 等[15]报道了淀粉可以提高鱼糜凝胶的持水能力和冻融稳定性;羟乙基淀粉也已经被证明对生物细胞和组织具有较好的抗冻效果[13]。但目前关于变性淀粉的抗冻效果及其对冷冻鱼糜凝胶特性的影响还鲜有研究,需要进行深入探讨。

本实验以新鲜鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*)为原料,分别于 -20 和 -80 ℃低温冰箱内静止冻结制备冷冻鱼糜,研究 4 种变性淀粉对鱼糜冻结速率、冻结相变热特性参数及凝胶特性

收稿日期:2014-04-09　　**修回日期**:2014-05-16

资助项目:中央高校基本科研业务费专项(2013PY105);现代农业产业技术体系建设专项(CARS-46-23);国家自然科学基金(31201391)

通信作者:刘 茹,E-mail:liuru@mail.hzau.edu.cn

的影响,比较 4 种变性淀粉与商业抗冻剂的抗冻性差异,以期为冷冻鱼糜的加工及品质控制提供理论参考。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

鲜活鲢购自华中农业大学菜市场,体质量 1.5 ~ 2.0 kg;醋酸酯化淀粉(AAES)、交联酯化淀粉(CES)、羟丙基化淀粉(HS)、交联羟丙基淀粉(CHS),杭州普罗星淀粉有限公司;蔗糖(Z)、山梨醇(S),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2　仪器与设备

采肉机,厦门英博机械有限公司;Y90S-4 三相异步电动离心机,上海潮龙焊接机电有限公司;DW-86L 386 立式超低温保存箱,青岛海尔特种电器有限公司;K600(3205)食品调理机,德国博朗电器公司;AVANTI J-26 高速冷冻离心机,美国贝克曼公司;TA-XT*Plus* 质构仪,美国 Stable Micro Surrey,Surrey;LTD 硬度计,日本 Kiya Seiakush;差示扫描量热仪(DSC),美国 PE 公司;CTF 9004 食品热处理评估与监测系统,丹麦 ELLAB 公司。

1.3　实验方法

冷冻鱼糜的制备

新鲜鲢→去鳞、头、内脏→清洗→采肉→漂洗→脱水→斩拌→定量包装→ 未冻结 / −20 ℃冻结 / −80 ℃冻结

↑ 外源添加物

其中,外源添加物分别为 4% Z + 4% S,4% Z + 4% AAES,4% Z + 4% CES,4% Z + 4% HS,4% Z + 4% CHS。新鲜鲢总重约 20 kg,同一批宰杀,控制鱼糜最终水分含量均为 80% ~ 82%。

鱼糜凝胶的制备　冷冻鱼糜→解冻(4 ℃/0.5 h)→切片→斩拌(空斩拌 2 min,加 2.5% 盐斩拌 2 min)→灌肠→两端封口→两段式加热(40 ℃/1 h,90 ℃/0.5 h)→流水冷却→4 ℃下冷藏过夜[2]

冻结速率的测定　将含有外源添加物的新鲜鱼糜和空白组的新鲜鱼糜分别做成直径 20 mm,高 30 mm 的圆柱体,并用泡沫封闭隔热,在 4 ℃环境下平衡 2 h 后,分别于 −20 和 −80 ℃低温冰箱中静止冻结。采用 CTF 9004 食品热处理评估与监测系统记录每分钟样品中心温度和表面温度的变化(中心温度记录起始点均为 4 ℃,仪器精度 0.1 ℃),绘制冻结曲线。冻结速率的计算参考高福成等[16]的方法,以鱼糜中心温度从 −1 ℃下降到 −5 ℃的温度差与通过 −1 ~ −5 ℃最大冰晶生成带所需的时间之比进行计算。

低温相变区(−40 ~ 10 ℃)热特性参数的测定　参考鲁长新等[17]的方法,采用差示扫描量热仪(DSC)测定,在标准液体铝坩埚中准确称取(5 ± 0.1)mg 样品,液压密封,用空铝坩埚作为空白。设置温度程序:初温 10 ℃恒温 5 min,以 5 ℃/min降温至 −45 ℃,恒温 5 min 后再 1 ℃/min 升温至 10 ℃,恒温 5 min。分别测定各样品的冻结相变温区、冰点温度和冻结相变焓。冻结相变的始温和终温由相变热流峰两侧的外推曲线与热流基线的交点而定,把相变峰温度确定为冰点温度,冻结相变焓通过热流曲线相对基线进行积分确定。

凝胶强度的测定　鱼糜凝胶置于室温下(约 25 ℃)平衡 2 h 后切成高度为 20 mm 的圆柱体,每组样品 5 个平行样,采用 TA-XT*Plus* 质构仪进行穿刺实验。测试参数:P/0.25S 探头,触发力 5 g,测试前速度 5.0 mm/s,测试中速度 1.0 mm/s,测试后速度 1.0 mm/s,下压距离 15 mm。曲线上第 1 个峰对应的力和距离分别为破断强度和凹陷深度,凝胶强度是破断强度与凹陷深度的乘积,即:

凝胶强度(g × mm) = 破断强度(g) × 凹陷深度(mm)

凝胶压缩失水率的测定　参考刘茹等[18]的方法,将鱼糜凝胶切成厚 5 mm 的圆片并称重(W_1),用滤纸包裹后用硬度计加压 5 kg 的力并保持 2 min,去掉滤纸,再将样品称重(W_2),做 5 个平行样。凝胶的压缩失水率可用下式计算:

$$压缩失水率(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

1.4　数据处理

测定鱼糜的低温相变区热特性参数时,其热流信号都从 DSC 曲线上读出,采用热分析软件 Proteus(德国耐驰公司)和 Microsoft Excel 2003

软件进行数据分析。应用 Origin 8.0 软件作图，方差分析采用 SAS 8.0 软件的 ANOVA 过程处理，显著性检验采用 Duncan 新复极差法。

2 结果与分析

2.1 变性淀粉对鱼糜冻结曲线的影响

冷冻初期鱼糜的中心温度急剧下降至过冷温度后略有回升。此阶段放出的显热使温度回升，但显热与整个冻结过程全部放出的热量相比较小，故降温快，曲线较陡。随后鱼糜的中心温度仍不断下降，但曲线较平缓。这是由于鱼糜中大部分水分开始冻结成冰，放出的相变潜热减慢了温度的下降趋势。由于样品中心的热量向环境中传递的热阻高于表面，故中心温度的下降速率低于表面。随着冻结时间的进一步延长，残留的水分继续结冰，已成冰的部分进一步降温至冻结终温。水变成冰后其比热容下降，冰进一步降温的显热减小，但因还有残留水分结冰放出的冻结潜热，所以降温没有冷冻初期快，曲线也不及冷冻初期陡[19]。最终样品的表面温度和中心温度重合，样品内外温度达到平衡。

在冻结过程中，鱼糜中约 80% 的水分会在最大冰晶生成带（－1 ~ －5 ℃）中冻结成冰晶，并释放出大量的潜热，因而在最大冰晶生成带温度下降缓慢，曲线平缓（图 1、图 2）。鱼肉细胞组织在此温度区间易受到生成大量的冰晶体的机械压迫，肌肉蛋白质的分子结构也受到破坏，因此，最大冰晶生成带也是冻结过程中对鱼糜品质带来损害最大的温度区间。与 －20 ℃相比，－80 ℃下冻结速率较大，通过最大冰晶生成带的时间缩短，鱼糜组织细胞的机械损伤较小。鱼糜在 －20 ℃ 下冻结时，表面温度和中心温度相差较大，而在 －80 ℃下，冻结时表面温度和中心温度相差较小，说明在 －80 ℃下冻结鱼糜内部和表面的传热效果较好，细胞内外的水分同时冻结有利于形成均匀分布于细胞内外且颗粒较小的冰晶体，减小鱼糜受到的机械损伤[20]。因此，与 －20 ℃相比，在 －80 ℃下冻结的鱼糜质量保持得较好。

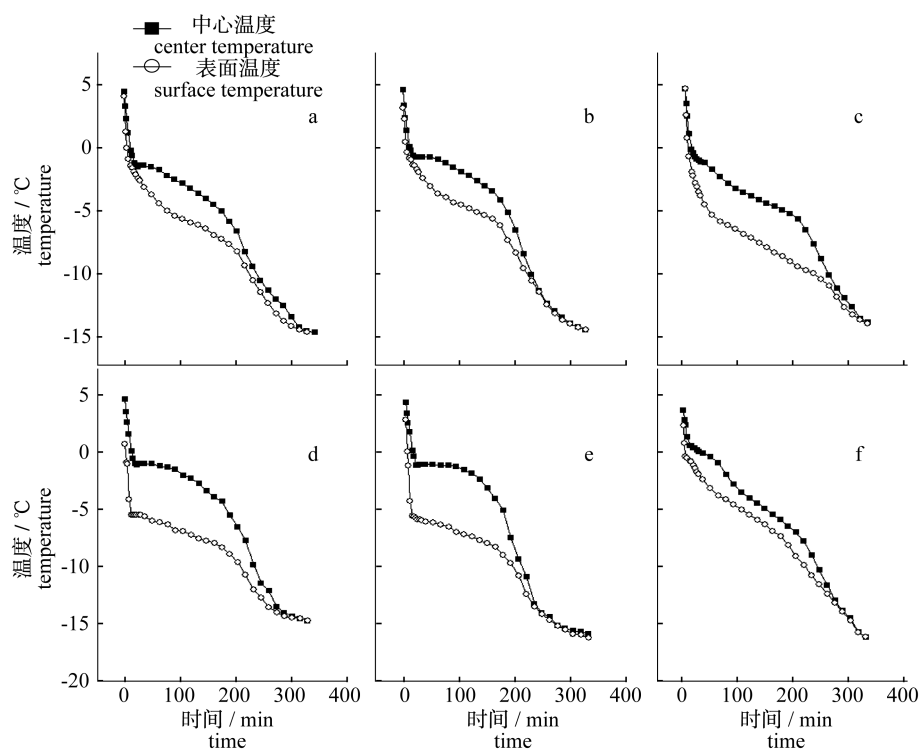

图 1 －20 ℃下添加不同变性淀粉的鱼糜的冻结曲线

a. Z + S，b. Z + AAES，c. Z + CES，d. Z + CHS，e. Z + HS，f. 空白组（C），下同

Fig. 1 Freezing curves of surimi with modified starch at －20 ℃

a – e. represent the freezing curve of surimi with Z + S，Z + AAES，Z + CES，Z + CHS，Z + HS，respectively；f. represents the freezing curve of surimi without additives（c），the same as the following

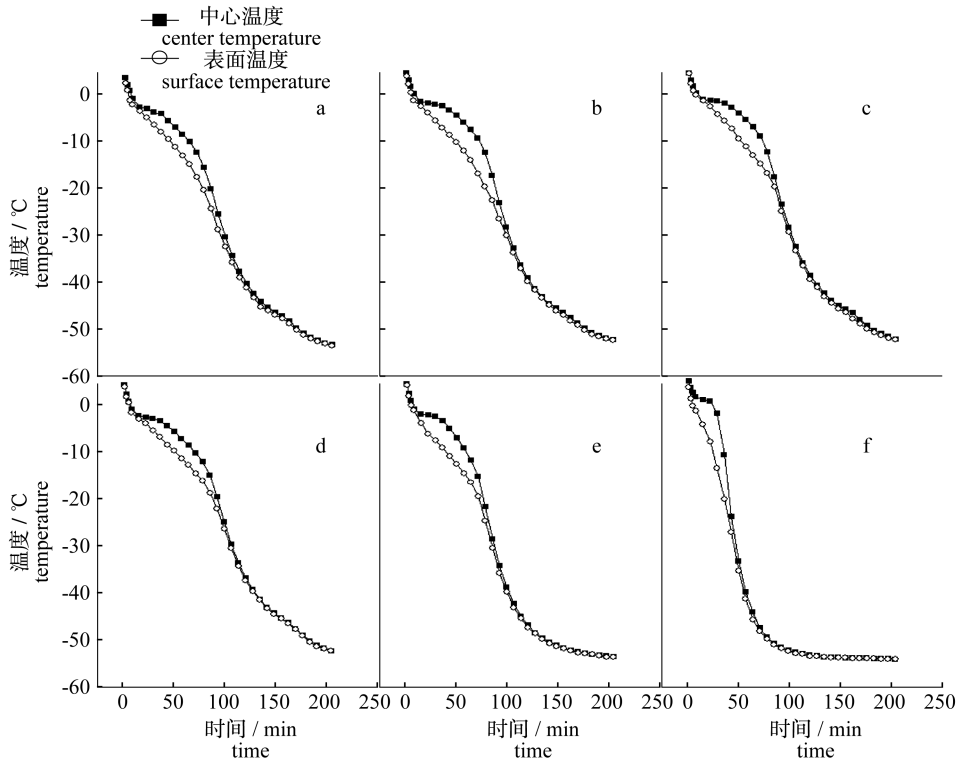

图 2　－80 ℃下添加不同变性淀粉的鱼糜的冻结曲线

Fig. 2　Freezing curves of surimi with modified starch at －80 ℃

总体而言,鱼糜在－80 ℃下的冻结速率均显著高于－20 ℃下($P<0.05$);在同一冻结温度下,添加变性淀粉均会不同程度地降低鱼糜的冻结速率(表 1)。可能是由于蔗糖、变性淀粉含有的羟基及其他亲水性基团对水分子有很强的结合能力,鱼糜中部分自由水转化为结合水,减缓了冰晶的生成速率,导致通过最大冰晶生成带的时间延长,这与国外学者提出的鱼糜中添加几丁质会减缓水分冻结速率的结论相一致[21]。

表 1　－20 和－80 ℃下添加变性淀粉的鱼糜的冻结速率($\times 10^{-2}$℃/min)

Tab. 1　Freezing rate of surimi with modified starch at －20 or －80 ℃

冻结温度/℃ freezing temperature	Z + S	Z + AAES	Z + CES	Z + HS	Z + CHS	C
－20	2.54 ± 0.07^{bB}	2.45 ± 0.08^{bB}	2.55 ± 0.09^{bB}	2.53 ± 0.07^{bB}	2.40 ± 0.09^{bB}	3.60 ± 0.09^{aB}
－80	12.12 ± 0.18^{bA}	9.75 ± 0.15^{eA}	9.52 ± 0.14^{eA}	11.76 ± 0.11^{cA}	10.53 ± 0.12^{dA}	15.38 ± 0.11^{aA}

注:同行不同的小写字母表示不同添加物间有显著差异($P<0.05$);同列不同的大写字母表示不同冻结温度间有显著差异($P<0.05$)

Notes: different lowercases in the same line indicate significant differences between different additives($P<0.05$); different capitals in the same column indicate significant differences between different freezing temperatures($P<0.05$)

不同变性方式得到的变性淀粉对鱼糜冻结速率的影响存在一定的差异。其中,在－80 ℃下冻结时,添加 4% 蔗糖 + 4% 醋酸酯化淀粉与 4% 蔗糖 + 4% 交联酯化淀粉的鱼糜冻结速率最小,随后由小到大的顺序依次为 4% 蔗糖 + 4% 交联羟丙基淀粉、4% 蔗糖 + 4% 羟丙基淀粉、4% 蔗糖 + 4% 山梨醇和空白组。醋酸酯化淀粉是原淀粉分子中 C2、C3、C6 位的自由羟基被乙酰基取代后制备而得,这些取代基打断了直链淀粉的线性结构及支链淀粉的分支链段,其空间位阻效应使淀粉分子之间相互作用减弱,促进了游离水向淀粉颗粒无定形区的渗透并以化学作用力相结合[22],大部分游离水渗入淀粉颗粒转化为结合水。交联酯化淀粉是原淀粉经乙酰化和交联化复合处理得到的,交联作用能较大幅度地增大淀粉糊粘度,使凝胶网络孔隙充满不能自由流动的水分和胀润的淀粉

颗粒,而空白组的网络结构中主要包含的是游离水[23-24];酯化作用引入了乙酰基,削弱了分子间氢键的缔合作用,使淀粉在水中分散度好,增强了其亲水性能[25]。双重变性作用使更多的自由水转变为不可冻结水。这2种变性淀粉的添加均有效地促进了可冻结水向不可冻结水的转变,同时淀粉颗粒的胀润作用使这些不可冻结水中溶质的浓度和体系中溶液的粘度增加,最终显著降低了冰晶的成核和增长速率[26]($P<0.05$)。在-20 ℃冻结时,添加变性淀粉与添加商业抗冻剂均会显著降低鱼糜的冻结速率,但它们之间无显著性差异($P>0.05$)。

2.2 变性淀粉对鱼糜冻结相变热特性参数的影响

与空白组相比,添加变性淀粉均会降低鱼糜的冻结相变焓,体现为冻结相变峰面积减小(图3)。冻结相变焓的大小表明参与结晶自由水(或可冻水)含量的多少,冻结相变焓降低则表明参与结晶的自由水含量减少[27]。这是由于添加的蔗糖和变性淀粉易于吸收鱼糜中的自由水,并将其转化为结合水;同时这些外源添加物的水合作用使体系中溶液的粘稠性增强,从而弱化了水的结晶过程。

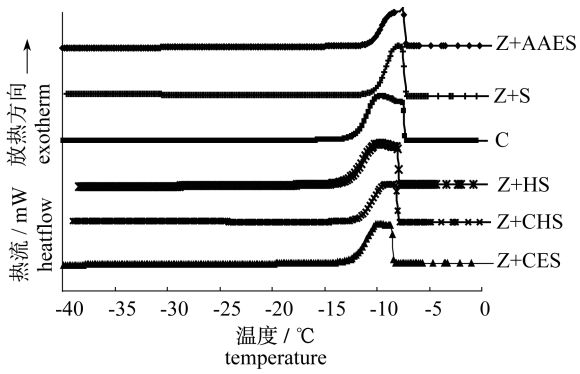

图3 变性淀粉对鱼糜的冻结相变DSC曲线的影响

Fig.3 Effects of modified starch on DSC thermogram for surimi during freezing phase transition

空白组的冻结相变温区为-7.270~-11.874 ℃(表2)。添加4%蔗糖+4%羟丙基淀粉的鱼糜和4%蔗糖+4%交联酯化淀粉的鱼糜冻结相变区均向低温方向移动,但前者的冻结相变峰变宽,后者的冻结相变峰变窄。添加商业抗冻剂和4%蔗糖+4%醋酸酯化淀粉的鱼糜冻结相变温区向高温方向偏移,且冻结相变峰明显变窄。说明不同变性淀粉对鱼糜的降温曲线表现出不稳定的趋势,这可能是因为变性淀粉中引入了不同的功能基团,它们与鱼糜中水分的相互作用对水分的过冷度产生的影响存在差异。相变峰变窄说明鱼糜冻结过程中可在更窄的温度范围内完成相变,因此形成的冰晶均匀细小。比较各样品的冻结相变峰值温度(冰点温度)发现,4%蔗糖+4%醋酸酯化淀粉组的值最小,其次是商业抗冻剂组的($P<0.05$)。通常认为某种抗冻剂如果能够有效降低水溶液的冰点,其抗冻性能就越好[27]。因此,通过对鱼糜冻结相变热特性参数的分析可以得出结论,即4%蔗糖+4%醋酸酯化淀粉的抗冻效果最好,略优于商业抗冻剂的效果。

表2 变性淀粉对鱼糜冻结相变热特性参数的影响

Tab.2 Effects of modified starch on thermal property parameters for surimi during freezing phase transition

外源添加物 additives	冻结相变温度/℃ freezing transition temperature			焓变/(J/g) enthalpy
	始温 initial temperature	峰值 peak temperature	终温 final temperture	
4% Z+4% S	-7.22^{a}	-7.903^{b}	-10.087^{a}	-182.43^{a}
4% Z+4% AAES	-7.235^{a}	-7.506^{a}	-10.605^{b}	-201.247^{e}
4% Z+4% CES	-8.397^{d}	-9.739^{f}	-12.170^{e}	-199.312^{d}
4% Z+4% HS	-7.816^{b}	-9.672^{e}	-12.614^{f}	-190.002^{b}
4% Z+4% CHS	-8.030^{c}	-9.107^{c}	-11.746^{c}	-193.375^{c}
C	-7.270^{a}	-9.509^{d}	-11.874^{d}	-223.751^{f}

注:同列不同的小写字母表示不同添加物间有显著性差异($P<0.05$)

Notes: different lowercases in the samecolumn indicate significant differences between different additives($P<0.05$)

2.3 变性淀粉和冻结条件对鱼糜凝胶特性的影响

变性淀粉和冻结条件对鱼糜凝胶强度的影响

与空白对照组相比,外源添加物均会显著地提高冷冻鱼糜的凝胶强度,当添加物相同时,-80 ℃下冻结的鱼糜凝胶强度均显著高于-20 ℃下(图4),这可能与其较大的冻结速率密切相关,冻结速率较大时形成的冰晶细小,对组织细胞的破坏作用小[28-29],因而能很好地保持冷冻鱼糜的品质。这与汪之和等[29]报道的冻藏温度对鲢肉蛋白质冷冻变性的影响结果一致。

在-20和-80 ℃下冻结,添加4%蔗糖+4%醋酸酯化淀粉与添加商业抗冻剂的鱼糜凝胶强度相近,且显著高于添加其他变性淀粉的鱼糜

凝胶强度($P<0.05$)。一方面可能是吸水胀润的醋酸酯化淀粉颗粒填充于蛋白质凝胶网络结构之中,起到较好的支撑作用,对鱼糜凝胶强度的提高有一定作用[15];另一方面醋酸酯化淀粉吸收自由水并转化为结合水,减少了分散于网络结构中的游离水含量,从而减少冰晶生成的数量。蛋白质网络结构破坏程度减小,鱼糜凝胶强度较大[30-31]。结合上文研究发现,4% 蔗糖 +4% 醋酸酯化淀粉有效地降低了鱼糜的冻结速率和冻结相变峰值温度,可推论 4% 蔗糖 +4% 醋酸酯化淀粉的抗冻效果最好。因此,4% 蔗糖 +4% 醋酸酯化淀粉兼具抗冻和填充作用,较好地提高了冷冻鱼糜的凝胶强度,可代替 4% 蔗糖 +4% 山梨醇应用于冷冻鱼糜及其制品中。

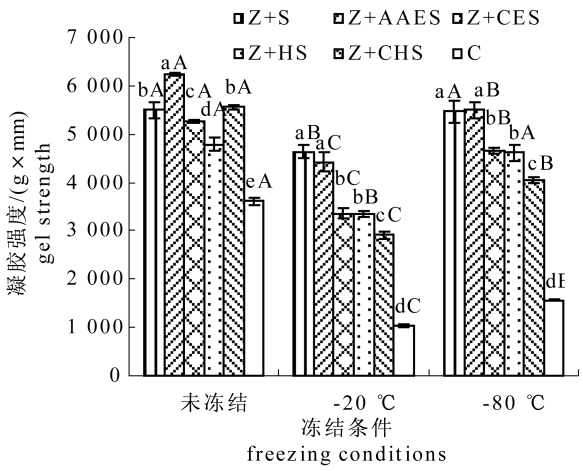

图 4　变性淀粉和冻结条件对鱼糜凝胶强度的影响

(1)不同小写字母表示相同冻结条件下不同添加物间有显著性差异($P<0.05$);(2)不同大写字母表示相同添加物在不同冻结条件下有显著性差异($P<0.05$),下同

Fig. 4　Effects of modified starch and freezing temperature on gel strength of surimi gel

(1) different lowercases indicate significant differences between different additives under the same freezing conditions ($P<0.05$); (2) different capitals indicate significant differences between different freezing conditions with the same additives ($P<0.05$). The same as the following

变性淀粉和冻结条件对鱼糜凝胶持水力的影响　空白组冻结前的凝胶压缩失水率显著低于冻结后的,在 -80 ℃下冻结的凝胶压缩失水率显著低于 -20 ℃下冻结的($P<0.05$)(图 5)。这说明鱼糜凝胶持水性能由高到低分别为新鲜鱼糜 > -80 ℃下冻结鱼糜 > -20 ℃下冻结鱼糜,这与 -80 ℃下冻结速率较快,鱼糜受到的机械损伤较小,解冻后细胞失水较少有关。就添加外源物质的鱼糜而言,添加 4% 蔗糖 +4% 交联酯化淀粉的鱼糜在 -80 ℃下冻结后形成的凝胶持水能力最好;而在 -20 ℃下添加几种变性淀粉的鱼糜凝胶的持水能力之间差异较小,并且都显著高于商业抗冻剂组($P<0.05$),空白组的持水能力最差。这与变性淀粉、蔗糖或山梨醇较强的亲水性有关,它们的添加降低了自由水含量,冻结时生成的冰晶颗粒的数量和尺寸也相应减小,肌肉蛋白受到的机械损伤也有所降低,因而提高了冷冻鱼糜的持水性能。交联羟丙基淀粉中的羟丙基增加了分子链的分支性,且羟丙基本身较强的亲水性使淀粉分子高度水合和分散[32]。胀润的淀粉颗粒与热变性的鱼糜蛋白一起形成致密的凝胶网络结构,持水性能显著高于其他实验组。

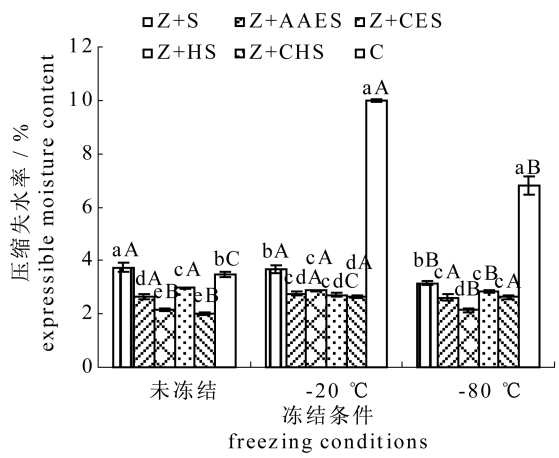

图 5　变性淀粉和冻结条件对鱼糜凝胶失水率的影响

Fig. 5　Effects of modified starch and freezing temperature on expressible drip of surimi gel

3　结论

实验所用的 4 种变性淀粉和商业抗冻剂均会降低鱼糜的冻结速率。在 -80 ℃下冻结时,添加交联酯化淀粉与醋酸酯化淀粉鱼糜的冻结速率相近,且均显著小于其他实验组($P<0.05$)。DSC 数据显示,4 种变性淀粉和商业抗冻剂使冻结相变温区向高温或低温方向移动,但影响趋势不一致。它们均会降低鱼糜的冻结相变焓,4% 蔗糖 +4% 醋酸酯化淀粉和商业抗冻剂都会使鱼糜的冰点温度显著降低。4 种变性淀粉和商业抗冻剂均会显著提高冷冻鱼糜的凝胶强度和持水能力,对于同种添加物的鱼糜来说,在 -80 ℃下冻结鱼糜

的凝胶强度显著高于在 -20 ℃冻结的($P<0.05$),在 -80 ℃下冻结鱼糜的持水能力一般优于在 -20 ℃冻结下的,这与其在 -80 ℃下有较高的冻结速率密切相关;在 -80 ℃下添加 4% 蔗糖 + 4% 醋酸酯化淀粉与商业抗冻剂的凝胶强度相近且显著高于添加其他变性淀粉组的($P<0.05$),可代替商业抗冻剂在冷冻鱼糜中应用。

参考文献:

[1] National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China statistics yearbook 2012 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2012. [中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2012. 北京: 中国统计出版社, 2012.]

[2] Liu R, Qian M, Xiong S B, *et al*. Influncing factors of silver carp surimi modori [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2007, 26 (5): 709 - 713. [刘茹, 钱曼, 熊善柏, 等. 白鲢鱼糜凝胶劣化的影响因素. 华中农业大学学报, 2007, 26 (5): 709 - 713.]

[3] Zhang J Y, Lu J F, Lin L, *et al*. Optimization of cryoprotectant formula for silver carp surimi during frozen storage [J]. Food Science, 2012, 33 (2): 127 - 132. [张静雅, 陆剑锋, 林琳, 等. 鲢鱼冷冻鱼糜抗冻剂的复配研究. 食品科学, 2012, 33 (2): 127 - 132.]

[4] Benjakul S, Sutthipan N. Muscle changes in hard and soft shell crabs during frozen storage [J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42 (3): 723 - 729.

[5] Li Y Q, Kong B H, Xia X F, *et al*. Inhibition of frozen storage-induced oxidation and structural changes in myofibril of common carp (*Cyprinus carpio*) surimi by cryoprotectant and hydrolysed whey protein addition [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2013, 48 (9): 1916 - 1923.

[6] Downey G. Effects of cryoprotectant mixtures on physical properties of frozen and thawed puréed cooked potatoes: some introductory studies [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2003, 38 (8): 857 - 868.

[7] Chou Y T, Lin K W. Effects of xylooligosaccharides and sugars on the functionality of porcine myofibrillar proteins during heating and frozen storage [J]. Food Chemistry, 2010, 121 (1): 127 - 131.

[8] Etemadian Y, Shabanpour B, Sadeghi Mahoonak A R, *et al*. Cryoprotective effects of polyphosphates on *Rutilus frisii kutum* fillets during ice storage [J]. Food Chemistry, 2011, 129 (4): 1544 - 1551.

[9] Kittiphattanabawon P, Benjakul S, Visessanguan W, *et al*. Cryoprotective effect of gelatin hydrolysate from blacktip shark skin on surimi subjected to different freeze-thaw cycles [J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 47 (2): 437 - 442.

[10] Sultanbawa Y, Li-Chan E C Y. Cryoprotective effects of sugar and polyol blends in ling cod surimi during frozen storage [J]. Food Research International, 1998, 31 (2): 87 - 98.

[11] Sultanbawa Y, Li-Chan E C Y. Structural changes in natural actomyosin and surimi from ling cod (*Ophiodon elongatus*) during frozen storage in the absence or presence of cryoprotectants [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49 (10): 4716 - 4725.

[12] 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, 2006, 96 (1): 96 - 103.

[13] Stolzing A, Naaldijk Y, Fedorova V, *et al*. Hydroxyethylstarch in cryopreservation-mechanisms, benefits and problems [J]. Transfusion and Apheresis Science, 2012, 46 (2): 137 - 147.

[14] Uijttenboogaart T G, Trziszka T L, Schreurs F J G. Cryoprotectant effects during short time frozen storage of chicken myofibrillar protein isolates [J]. Journal of Food Science, 1993, 58 (2): 274 - 277.

[15] Hunt A, Getty K J K, Park J W. Roles of starch in surimi seafood: a review [J]. Food Reviews International, 2009, 25 (4): 299 - 312.

[16] Gao F C, Zhang M. Quick-frozen food [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998. [高福成, 张慜. 速冻食品. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.]

[17] Lu C X, Zhao S M, Xiong S B. Thermophysical properties of silver carp meat during phase transition [J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23 (6): 39 - 43. [鲁长新, 赵思明, 熊善柏. 鲢鱼肉相变区间的热特性研究. 农业工程学报, 2007, 23 (6): 39 - 43.]

[18] Liu R, Wang L, Xiong S B. Roles of three additives on the gel properties of fish/pork mixed gels [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32 (9): 350 - 353. [刘茹, 汪丽, 熊善柏. 三种添加剂在鱼肉猪肉复合凝胶中的作用. 食品工业科技, 2011, 32 (9): 350 - 353.]

[19] Feng Z Z. Food refrigeration [M]. Beijing: China Light Industry Press,2001:58 – 63. [冯志哲. 食品冷藏学. 北京:中国轻工业出版社,2001:58 – 63.]

[20] Zheng L. Innovations in freezing process[M] // Sun D W. Handbook of frozen food processing and packaging. Boca Raton:CRC Press,2006:173 – 195.

[21] Yamashita Y, Zhang N, Nozaki Y. Effect of chitin hydrolysate on the denaturation of lizard fish myofibrillar protein and the state of water during frozen storage [J]. Food Hydrocolloids, 2003, 17(5):569 – 576.

[22] Miyazaki M, Van Hung P, Maeda T, *et al*. Recent advances in application of modified starches for breadmaking [J]. Trends in Food Science & Technology,2006,17(11):591 – 599.

[23] Song X L, Zhang J G, Xian P Z, *et al*. Effect of modified starch on the quality of bread[J]. Cereal & Feed Industry,2011,12(3):28 – 31. [宋贤良,张建广,洗沛枝,等. 变性淀粉对面包品质的影响. 粮食与饲料工业,2011,12(3):28 – 31.]

[24] Rawdkuena S, Benjakula S, Visessanguan W, *et al*. Chicken plasma protein affects gelation of surimi from bigeye snapper(*Priacanthus tayenus*)[J]. Food Hydrocolloids,2004,18(2):259 – 270.

[25] Fang G H, Liu Y W, Zou J, *et al*. Effect of cross-linked esterification on peak viscosity of cassava starch[J]. Cereal & Feed Industry,2006,(3):16 – 18. [方桂红,刘亚伟,邹建,等. 交联酯化作用对木薯淀粉热糊粘度的影响. 粮食与饲料工业,2006,(3):16 – 18.]

[26] O'Brien F J, Harley B A, Yannas I V, *et al*. Influence of freezing rate on pore structure in freeze-dried collagen-GAG scaffolds [J]. Biomaterials, 2004,25(6):1077 – 1086.

[27] Yang S. Thermophysical properties study of polyhydroxy antifreeze at low temperature [D]. Hefei:Hefei University of Technology,2012. [杨锁. 多羟基类抗冻剂低温热物理性质研究. 合肥:合肥工业大学,2012.]

[28] Kaale L D, Eikevik T M, Bardalb T, *et al*. The effect of cooling rates on the ice crystal growth in air-packed salmon fillets during superchilling and superchilled storage [J]. International Journal of Refrigeration,2013,36(1):110 – 119.

[29] Wang Z H, Wang Z, Su D F. Efects of freezing rate and frozen stored temperature on freeze denaturation of *Hypophthalmichthys molitrix* muscle protein[J]. Journal of Fisheries of China, 2001, 25(6):564 – 569. [汪之和,王慥,苏德福. 冻结速率和冻藏温度对鲢肉蛋白质冷冻变性的影响. 水产学报,2001,25(6):564 – 569.]

[30] Pi H Z, Rui H M, Pan K Y, *et al*. Study on the effect of actiyl esterification starch on quality of crystal moon cake crust [J]. Science and Technology of Food Industry,2012,33(6):313 – 316. [皮鹤珍,芮汉明,潘柯伊,等. 醋酸酯化淀粉对水晶月饼饼皮品质的影响. 食品工业科技, 2012, 33(6): 313 – 316.]

[31] Qian D J, Yang G. Acetic ethylene ester starch: preparation and property study [J]. Journal of the Chinese Cereal and Oil Association, 2007, 22(2): 49 – 52,59. [钱大钧,杨光. 醋酸酯淀粉制备及性质研究. 中国粮油学报,2007,22(2):49 – 52,59.]

[32] Zou J, Liu Y W, Zheng Y. Study on the properties of cross-linked hydroxypropylated tapioca starch [J]. Journal of Food Science,2006,27(9):79 – 83. [邹建,刘亚伟,郑岩. 交联羟丙基木薯淀粉性质研究. 食品科学,2006,27(9):79 – 83.]

Effects of modified starches on the freezing rate and gel characteristics of surimi from silver carp(*Hypophthalmichthys molitrix*)

CAO Liwei[1,2,3], XIONG Shanbai[1,2,3], LI Shasha[1], LIU Ru[1,2,3*]

(1. *College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan* 430070, *China*;
2. *National R&D Branch Center For Conventional Freshwater Fish Processing(Wuhan), Huazhong Agricultural University, Wuhan* 430070, *China*;
3. *Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, Huazhong Agricultural University, Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: For silver carp(*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi with four kinds of modified starch or the conventional cryoprotectant(4% sucrose + 4% sorbitol), the freezing rate, thermal properties parameters during freezing phase transition and gel characteristics at −20 and −80 ℃ were measured in order to compare the cryoprotective effects of additives during freezing. The results indicated that the freezing rate of surimi at −80 ℃ was significantly higher than that at −20 ℃. The additives could significantly reduce the freezing rate and the freezing phase transition enthalpy of surimi, and improve water-holding capacity of frozen surimi gel. Higher water-holding capacity was obtained in surimi with modified starch, compared with that of surimi with the conventional cryoprotectant($P < 0.05$). The freezing rate of surimi with 4% sucrose (Z) + 4% cross-linking esterification starch(CES) was similar to that of surimi with 4% sucrose(Z) + 4% acetic acid esterified starch(AAES), and both were lower than that of the other groups at −80 ℃($P < 0.05$). There was no visible difference in gel strength betweeen surimi with 4% Z + 4% AAES and surimi with the conventional cryoprotectant. Meanwhile, their gel strength was higher than that of the other groups at −20 and −80 ℃, respectively($P < 0.05$). Therefore, 4% Z + 4% AAES appeared to be a promising alternative cryoprotectant of the conventional cryoprotectant in frozen surimi industry, due to its notable effectiveness on the prevention of surimi quality changes during freezing.

Key words: *Hypophthalmichthys molitrix*; surimi; modified starch; freezing rate; freezing phase transition; gel characteristics

Corresponding author: LIU Ru. E-mail: liuru@mail.hzau.edu.cn