

文章编号:1000 - 0615(2005)04 - 0547 - 05

鲢、狭鳕鱼糜微波加热凝胶形成的动力学分析

曹 燕, 程裕东

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

摘要:以鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*)和狭鳕(*Theragra chalcogramma*)鱼糜为对象,在微波、水浴两种加热条件下,对鱼糜及鱼糜大豆蛋白复合素材试样的凝胶特性——破断力值加以测定,进而考察不同加热方式下两种鱼糜的凝胶形成速度以及微波加热所需的活化能,并对试样能量吸收值进行了比较。结果表明:(1)鲢、狭鳕鱼糜微波加热凝胶形成速度比传统水浴加热高两个数量级,不同鱼种的鱼糜微波加热凝胶形成速度有一定的差异性($P > 0.05$)。(2)微波加热下,欲达到相同的破断力值,鲢需要高于狭鳕 1 倍的活化能,两者对应的复合素材的活化能均小于相应的单一鱼糜试样。(3)与水浴加热相比,在能量吸收值相同的情况下,微波加热试样能达到更高凝胶破断力值。

关键词:鲢;狭鳕;鱼糜;微波加热;凝胶形成速度;活化能

中图分类号:S986.1, TS254.1

文献标识码:A

Study on gel-forming kinetics of silver carp and Alaska pollack surimi during microwave heating

CAO Yan, CHENG Yu-dong

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

Abstract: The breaking force of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) and Alaska pollack (*Theragra chalcogramma*) surimi gel heated by microwave and water-bath was measured respectively. Then the gel-forming rate of different heating methods and the activation energy under microwave were calculated and compared. Energy absorption of the samples heated by different methods was also calculated and compared. The results indicated that, (1) their gel-forming rate during microwave heating was quicker than that heated by water-bath, and under microwave heating the gel-forming rate of different fish surimi was different. (2) under microwave heating, the activation energy that freshwater fish silver carp needed was larger than the seawater fish Alaska pollack, and the activation energy of their corresponding composite surimi was less than the simplex surimi. It was closely related with their myofibrillar protein's heat stabilities and their content. (3) compared with water-bath heating, the surimi samples absorbed the same or less energy during microwave heating, while the breaking force of the gel was larger instead. Microwave heating showed more advantages.

Key words: *Hypophthalmichthys molitrix*; *Theragra chalcogramma*; surimi; microwave heating; gelation rate; activation energy

加热凝胶化是鱼糜类制品生产的重要过程之一,主要加工手段有传统水浴加热^[1-3]、通电加热^[4,5]、微波加热^[6]以及高压处理。产业中以使用传统水浴(水蒸气)加热为主,此类加热虽然操作简单,但存在预热时间长,物料温度梯度大及因

长时间加热易引起凝胶劣化而使鱼糜制品品质下降的缺点^[3];通电加热具有加热均匀、速度较快的特点,Zhou 等^[4]亦曾研究过通电加热对狭鳕鱼糜凝胶特性的影响,但由于对样品要求高,并且无法实现过程连续化等原因,尚未在产业界普及应用。

收稿日期:2004-08-31

资助项目:上海市曙光计划基金项目(2000SG36)

作者简介:曹 燕(1979-),女,江西波阳人,硕士研究生,主要从事水产品加工及贮藏研究。E-mail: angel-cyan@sohu.com

通讯作者:程裕东, Tel: 021 - 65710296, E-mail: ydcheng@shfu.edu.cn

而关于微波加热作为鱼糜凝胶化方式的研究未见报道。本文运用速度论的理论从凝胶形成速度、活化能、能量吸收等角度对两种鱼糜及其复合素材凝胶化反应加以解析,对其凝胶形成动力学加以分析,深入探讨微波加热凝胶优越的机理。

1 材料与方法

1.1 材料

冷冻鲢 (*Hypophthalmichthys molitrix*) 鱼糜实验室自制,制作方法见文献 [1, 2]。冷冻狭鳕 (*Theragra chalcogramma*) 鱼糜购于上海鱼品厂。

1.2 鱼糜凝胶的制备

鱼糜凝胶的制备参见文献 [6]。鱼糜室温空气半解冻 - 切成小块 - 补加冷水与抗冻剂(蔗糖)调整鱼糜主要成分含量(粗蛋白 14.7%, 水分脂肪 78%, 其中脂肪 1% 左右, 添加物 7.3%) - 斩拌混匀 5 min - 加入 3% 的 NaCl 斩拌擂溃 15 ~ 20 min - 真空脱气 2 min - 灌入直径为 22 mm 的聚偏二氯乙烯肠衣, 两端扎紧。

1.3 样品的加热处理

样品加热凝胶化之前置于冰水浴中, 初始温度为 5 ~ 10。对不同组样品分别进行微波和水浴加热, 加热处理方式及温度测定参见文献 [6]。

1.4 破断力的测定

经加热的样品切成规格试样 ($h = 25$ mm), 置于流变仪 (SHIMADZU EZ-test-100N) 样品台上, 使圆形截面的中心位于探头 (球形探头直径为 3 mm) 的正下方, 探头下降速度为 $6 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, 做压缩实验测定其破断力 [1, 2]。

1.5 蛋白质凝胶形成速度

蛋白质凝胶形成速度参考文献 [7, 8] 方法, 计算公式如下:

$$K_f = (\ln J_t - \ln J_0) / t \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

式中: J_t 为鱼糜加热时间 t 后的破断力 (N); J_0 为鱼糜溶胶加热初始的破断力 (N); t 为鱼糜加热凝胶的时间 (s)。

1.6 蛋白质凝胶的动力学分析

经不同温度加热的鱼肉蛋白质凝胶的凝胶形成速度的对数值 ($\log K_f$ 对温度 (绝对温度) 的倒数 ($1/T$) 作图, 得出阿列纽斯曲线 [7, 8] (Arrhenius

plot), 进而计算出反应所需要的活化能。

$$E_a = 2.303 \cdot R \cdot d(\log K_f) / d(1/T)$$

其中: R 为通用气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K}^{-1})$]; T 为凝胶化的绝对温度 (K); K_f 是鱼糜蛋白质凝胶形成速度。

1.7 鱼糜能量吸收值 Q_m 的计算

Q_m 的计算参考文献 [9] 的方法公式如下:

$$Q_m = Q_t / m = C \cdot (T_f - T_0) \quad (2)$$

式中: Q_m 是单位质量的鱼糜吸收能量 ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$); Q_t 是试样吸收的总能量 (J); C 是鱼肉的比热 [$3.537 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$]; m 是试样的质量 (kg); T_0 是鱼糜加热凝胶化初始的温度 (K); T_f 是鱼糜加热凝胶化终了的温度 (K)。

2 结果与讨论

2.1 微波、水浴加热鱼糜凝胶形成速度的比较

为了比较不同试样在不同加热方式的不同温度下的凝胶形成速度, 根据不同温度下蛋白质凝胶的破断力值, 按式 (1) 算出鲢、狭鳕及其复合素材在微波、水浴分别加热下的凝胶形成速度, 以凝胶形成速度的对数值为纵坐标, 加热温度 (绝对温度) 的倒数为横坐标, 作鲢及狭鳕鱼糜的阿列纽斯曲线图 (arrhenius plot) (图 1)。

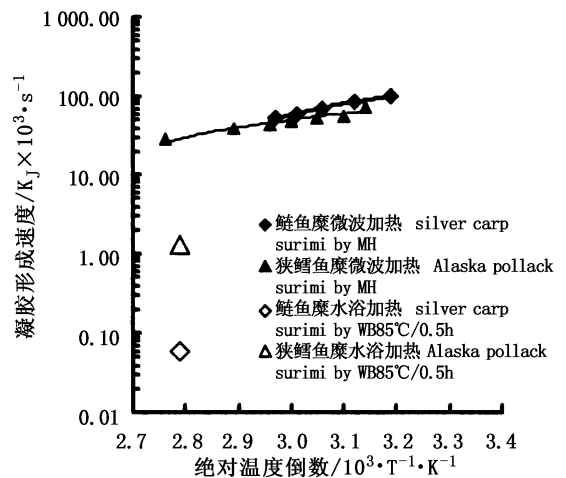


图 1 鲢和狭鳕鱼糜凝胶形成速度阿列纽斯图

Fig. 1 Arrhenius plots for gelation rate of silver carp and Alaska pollack simplex surimi

从图中可看出,微波加热下不同终了温度对其凝胶形成速度影响有一定的影响,两者呈线性变化,鲢及狭鳕鱼糜的阿列纽斯线方程分别为: $y = 219.59x - 600.26$ ($R^2 = 0.9968$) 和 $y = 102.93x - 258.1$ ($R^2 = 0.9223$),且变化平缓。从图 1 的微波加热与水浴加热的比较来看,显然微波加热下两种试样的凝胶形成速度要明显快于水浴加热,并高于水浴加热约两个数量级,微波加热优于传统水浴加热。

2.2 微波、水浴加热鱼糜类复合素材凝胶形成速度的比较

同样本文对不同加热方式下鲢以及狭鳕鱼糜的复合素材(其制备方法参见[6,10])的凝胶形成速度进行了比较,其阿列纽斯曲线如图 2。鲢及狭鳕鱼糜类复合素材的阿列纽斯线方程分别为: $y = 102.1x - 249.81$ ($R^2 = 0.9323$) 和 $y = 83.841x - 208.68$ ($R^2 = 0.9627$)。

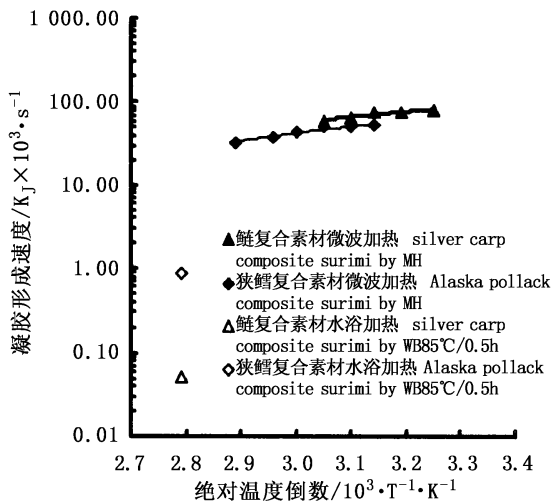


图 2 鲢、狭鳕鱼糜类复合素材凝胶形成速度的阿列纽斯图

Fig. 2 Arrhenius plots for gelation rate of silver carp and Alaska pollack composite surimi

图 2 显示出了与纯鱼糜相似的变化趋势。但与其对应的单一鱼糜凝胶形成速度的阿列纽斯曲线相比,复合素材的斜率比其对应的鱼糜斜率均小,且对两不同复合素材微波加热回归线斜率进行数理统计显著性差异分析 ($P < 0.05$),两者无显著性差异,这与两种试样的蛋白质种类有较大的关系。因为复合素材含较高比例的植物蛋白——大豆蛋白,而鱼肉的肌原纤维蛋白是其凝胶

形成的主体,故微波加热温度对复合素材凝胶形成速度的影响比单一鱼糜平缓。另微波加热的复合素材试样凝胶形成速度比传统水浴加热约大 2 个数量级。进一步显示了微波加热的鱼糜凝胶化优越性。

2.3 微波加热凝胶形成速度的比较

不同鱼种鱼糜微波加热凝胶化速度随微波加热温度的变化表现为不同斜率的阿列纽斯直线,如图 1 所示,有一定的差异性 ($P > 0.05$),单一鲢鱼糜的斜率约是单一狭鳕的两倍,其曲线较陡。这与两种鱼类的肌原纤维蛋白的热稳定性有一定的关系,狭鳕是冷水性鱼类,其肌原纤维蛋白的热稳定性较温水性鱼类鲢鱼低^[2],经微波短时加热后肌原纤维蛋白已变性,再进一步微波长时高温加热凝胶形成速度变化不大,故其变化曲线较鲢鱼糜缓和。这与 Katoh 等^[11]对狭鳕、白姑鱼、罗非鱼的研究结果极为一致。

2.4 微波加热凝胶形成活化能的比较

活化能是衡量蛋白质凝胶化反应的难易程度的指标,根据图 2 中阿列纽斯曲线运用速度与活化能的关系式计算出不同鱼糜微波加热下凝胶反应的活化能(图 3)。

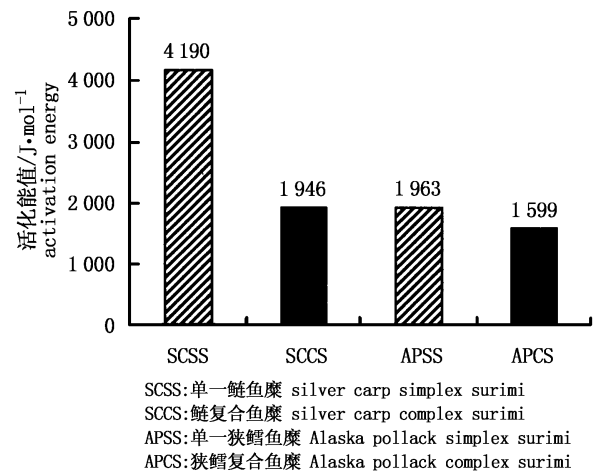


图 3 鲢和狭鳕鱼糜及其复合素材微波加热活化能的比较

Fig. 3 Comparison of activation energy for the gelation rate of silver carp and Alaska pollack protein

从图 3 可知,单一鲢鱼糜的活化能比单一狭鳕鱼糜约高 1 倍,体现了淡水鱼鲢肌原纤维蛋白具有较高的热稳定性,狭鳕在微波加热凝胶化过程中所需的能量较少,易形成凝胶。鲢及狭鳕的

复合素材,由于含一半比例的大豆蛋白,鱼肉肌原纤维蛋白含量减少了一半,故其活化能比对应的单一鱼糜低,更易形成凝胶,但并不意味着凝胶性好。

2.5 微波、水浴鲢鱼糜与狭鳕鱼糜及其复合素材能量吸收的比较

为了考察相同温度条件下样品能量吸收值对其凝胶形成的影响,本研究对相同加热温度不同加热方式处理的淡、海水鱼糜凝胶的破断力差异性进行考察,按式(2)计算其相应加热方式下的能量吸收值并比较。

鲢鱼糜能量吸收与破断力的比较 鲢鱼糜微波加热与水浴加热两种加热方式下的破断力与能量吸收的情况如图 4 所示。从图中可看出,在两组样品加热终了中心温度都接近 50 的条件下,微波加热 35 s 的凝胶试样的破断力比水浴加热 60 h⁻¹的试样约高 70%,而其在这两种方式下吸收能量相近。传统水浴加热至在 60 左

右鱼糜凝胶劣化较严重,破断力较小;而微波加热可避免该温度下劣化的发生,从而出现实验中的结果^[6]。再从水浴加热 85 (0.5h)⁻¹和微波加热 40 s 的比较情况,在两种方式加热的样品中心终了温度相差较大条件下,对应能量吸收相差较大,破断力相差也较大,但两者的变化趋势相反,水浴 85 0.5h⁻¹吸收的能量比微波 40 s 多,但微波 40 s 加热的凝胶试样破断力反而大。因此,微波加热下鲢鱼糜吸收相近或较少能量的却能获得较高的破断力,优于水浴加热。

狭鳕鱼糜能量吸收与破断力的比较 两种加热方式下狭鳕鱼糜的能量吸收及凝胶破断力与鲢鱼糜基本一致,在中温(50)相近的能量吸收下,破断力相差较大,微波加热的明显比水浴加热高;高温(70)左右下,破断力差异性不及中温显著,但微波加热仍略显优势。因为在达到相近的破断力下,微波加热时间比水浴加热短几十倍(图 5)。

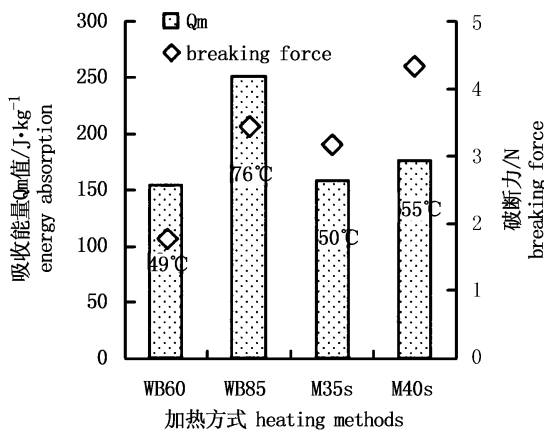


图 4 鲢鱼糜凝胶破断力与其吸收能量的比较

Fig. 4 Comparison of silver carp simplex surimi gel breaking force and its energy absorption

WB60:60 水浴加热 1 h, WB60 1 h⁻¹; WB85: 85 水浴加热 0.5 h, WB85 0.5h⁻¹; M35s:微波加热 35 s, Microwave for 35 s; M40s:微波加热 40 s, Microwave for 40 s; M60s:微波加热 60 s, Microwave for 60s

复合素材能量吸收与破断力的比较 鲢鱼糜大豆蛋白复合素材以及狭鳕鱼糜复合素材的微波、水浴加热的能量吸收与破断力的差异性如图 6 和图 7。图 6 结果表明鲢鱼糜复合素材相近温度(50)的微波水浴不同加热下,能量吸收相近,

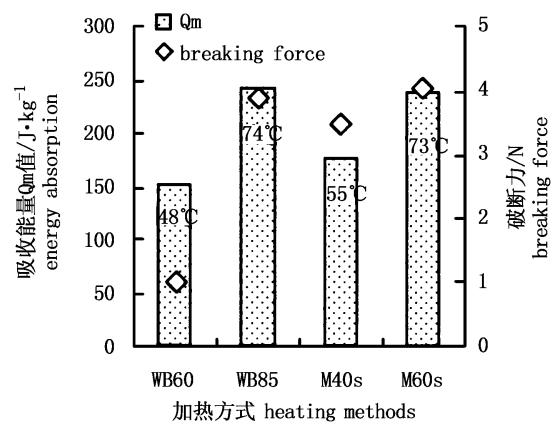


图 5 狭鳕鱼糜凝胶破断力与其吸收能量的比较

Fig. 5 Comparison of Alaska pollack simplex surimi gel breaking force and its energy absorption

WB60:60 水浴加热 1 h, WB60 1 h⁻¹; WB85: 85 水浴加热 0.5 h, WB85 0.5h⁻¹; M35s:微波加热 35 s, Microwave for 35 s; M40s:微波加热 40 s, Microwave for 40 s; M60s:微波加热 60 s, Microwave for 60s

而微波加热的破断力略大,变化趋势同单一鲢鱼糜。图 7 的能量吸收比较结果亦同单一狭鳕鱼糜变化趋势。

从上述结果可推测,在相近的能量吸收情况下,不同加热方式的凝胶的破断力不同,其凝胶形

成不仅与能量吸收有关,更重要的是与能量供给速度有关,微波加热供给速度快,形成的凝胶破断

力大,存在一定的优越性,但两者的确切关系有待今后进一步的研究。

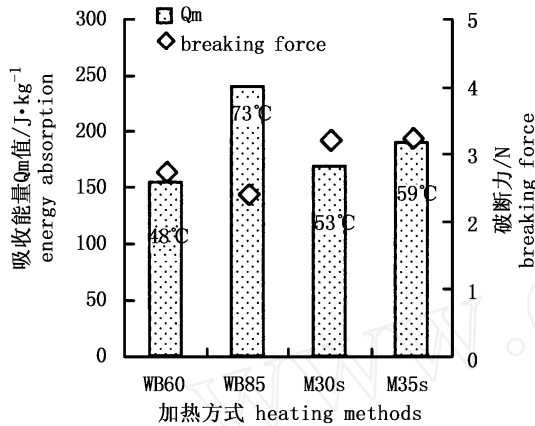


图6 鲢鱼复合凝胶破断力与吸收能量的比较

Fig. 6 Comparison of silver carp composite surimi gel breaking force and its energy absorption

WB60:60 水浴加热 1 h, WB60 $1 h^{-1}$; WB85: 85 水浴加热 0.5 h, WB85 $0.5 h^{-1}$; M35s: 微波加热 35 s, Microwave for 35 s; M40s: 微波加热 40 s, Microwave for 40 s; M60s: 微波加热 60 s, Microwave for 60s

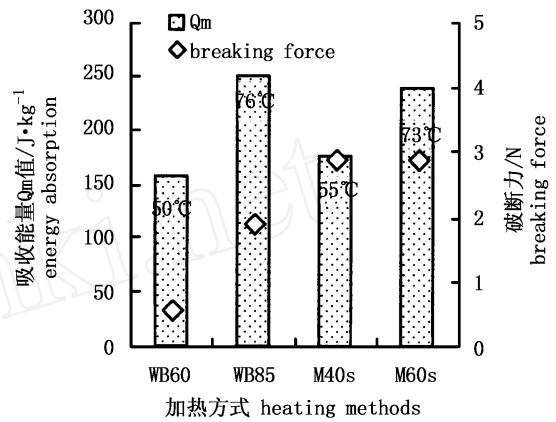


图7 狭鳕复合鱼糜凝胶破断力与其吸收能量的比较

Fig. 7 Comparison of Alaska pollack composite surimi breaking force and its energy absorption

WB60:60 水浴加热 1 h, WB60 $1 h^{-1}$; WB85: 85 水浴加热 0.5 h, WB85 $0.5 h^{-1}$; M35s: 微波加热 35 s, Microwave for 35 s; M40s: 微波加热 40 s, Microwave for 40 s; M60s: 微波加热 60 s, Microwave for 60s

3 结论

鲢、狭鳕鱼糜微波加热凝胶形成速度比传统水浴加热快,不同鱼种鱼糜微波加热凝胶形成速度产生有一定差异;微波加热下,鲢鱼糜所需活化能比狭鳕鱼糜大,两者对应的复合素材活化能均比相应的单一鱼糜小,这与其肌原纤维蛋白的热稳定性和含量密切相关;在吸收能量相近或更少的情况下,鲢、狭鳕鱼糜微波加热能形成比水浴加热更高的凝胶破断力值,微波加热更具优越性。

参考文献:

- [1] 福田裕, 陈舜胜, 程裕东, 等. 淡水鱼冷冻鱼糜的开发 [A]. 中日合作淡水渔业资源加工利用技术报告文集 [C]. 1999, 3: 87 - 94.
- [2] 张冬梅. 中国几种主要淡水鱼鱼肉蛋白质再组织化能力的研究 [D]. 上海水产大学 1999 级硕士学位论文.
- [3] 吴光红, 洪玉青. 水产食品学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1992.
- [4] Zhou L P, Uemura K, Fukuda Y, *et al.* Study on gel formation

of Alaska pollack frozen surimi by ohmic heating [A]. Development of technology for utilization and processing of freshwater fisheries resources [R]. JIRCAS Working Report, 2001, 20: 139 - 145.

- [5] Yongsawatdigul J, Park J W, Kolbe E, *et al.* Ohmic maximizes gel functionality of Pacific whiting surimi [J]. J Food Sci, 1995, 60 (2): 10 - 14.
- [6] Cao Y, Cheng Y D, Wang X C, *et al.* Effects of heating methods on gel-forming ability of silver carp surimi [J]. J Shanghai Fish Univ, 2003, 12 (suppl): 78 - 85.
- [7] Katoh N, Hashimoto A, Nozaki H, *et al.* Effect of temperature on the rate for the setting of meat pastes from Alaska pollack, white croaker and tilapia [R]. Bull Jap Soc Sci Fish, 1984, 50 (12): 2103 - 2108.
- [8] Hashimoto A, Katoh N, Nozaki H, *et al.* Effect of preservation temperature on the quality of defrosted surimi [J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 1983, 49 (9): 1429 - 1436.
- [9] Mohsenin N N. Thermal properties of foods and agricultural materials [M]. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1980.
- [10] 程裕东, 陈舜胜, 王锡昌, 等. 淡水鱼糜和大豆蛋白复合制品的开发 [A]. 第二届中日合作淡水渔业资源加工利用技术研讨会报告文集 [C], 1999.
- [11] Katoh N, Hashimoto A, Nozaki H, *et al.* Change in myofibrillar protein of the salted meat paste from Alaska pollack and tilapia during the setting [J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 1986, 52 (5): 875 - 880.