

羟自由基氧化对冷藏高白鲑品质及微观结构的影响

刘彩华,朱新荣,张 建*

(石河子大学食品学院,新疆石河子 832000)

摘要: 本研究的目的是对羟基自由基氧化体系(HRGS)中的 pH、电导率、持水力、质构和微观结构进行研究。将高白鲑肌肉经氧化体系氧化 5 h 后进行冷藏,利用质构仪的 TPA 模式和 HDP/BS-Warner 刀具对高白鲑肌肉的质构特性和剪切力值进行测试,并结合扫描电子显微镜观察肌肉组织结构的变化。结果表明:随着贮藏时间的延长,氧化处理的高白鲑肌肉 pH 和持水力较未氧化处理的下降速度快;氧化处理组和对照组高白鲑肌肉的电导率值均随时间的增加呈现上升趋势,变化差异显著($p < 0.05$);氧化处理和未氧化处理样品的硬度、弹性、内聚性、胶着性、咀嚼性、回复性及剪切力值等 7 个参数均呈现不同程度的下降趋势,而黏附性值则呈上升趋势,且经 $\cdot\text{OH}$ 氧化处理的质构参数较未氧化处理的变化速率快。扫描电镜结果显示,随着冷藏时间的延长,高白鲑肌肉组织结构变得疏松,且经羟自由基氧化处理的肌肉组织结构的疏松程度较大。这些 $\cdot\text{OH}$ 氧化引起的变化说明, $\cdot\text{OH}$ 氧化对冷藏高白鲑肌肉的质构特性以及微观组织结构具有较大的破坏作用。

关键词: 高白鲑,羟自由基,冷藏,质构特性,微观结构

Effects of protein oxidation on qualities and microstructure in refrigerated *Coregonus peled* muscle exposed to a hydroxyl radical-generating system

LIU Cai-hua, ZHU Xin-rong, ZHANG Jian*

(College of Food Science, Shihezi University, Shihezi 832000, China)

Abstract: The object of this study was to investigate pH, electroconductivity, water-holding capacity, textures and microstructure of refrigerated *Coregonus peled* muscle treated by hydroxyl radical-generating systems(HRGS) peroxide for 5 h. Hardness, adhesiveness, springiness, cohesiveness, gumminess, chewiness, resilience and shear force of refrigerated *Coregonus peled* muscle were tested by using Texture Profile Analysis(TPA) model and the Warner-Brazler of texture analyzer, and the microstructure changes were observed by scanning electron microscope. The results showed that pH and water-holding capacity were in decline as refrigeration time increased, and the oxidized samples declined faster than those unoxidized samples, while the electroconductivity increased during refrigerating storage, what's more, the oxidized samples increased faster than those unoxidized samples ($p < 0.05$). Hardness, springiness, cohesiveness, gumminess, chewiness, resilience and shear force of *Coregonus peled* muscle both oxidized and unoxidized were dropped in different degree with the storage time increased, however, the adhesiveness highlighted a rising trend over the refrigeration time. In addition, the results observed scanning electron microscope showed that refrigerated *Coregonus peled* muscle became loose with the storage time increased, and the changes of those samples operated with hydroxyl radical were more significant than those unoxidized samples. These oxidation-induced textural and microstructural changes reveal high susceptibility of *Coregonus peled* muscle to hydroxyl radical stress.

Key words: *Coregonus peled*; hydroxyl radical; refrigeration; texture; microstructure

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)23-0238-07

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2017.23.044

高白鲑(*Coregonus peled*)隶属于鲑形目(*Salmoniformes*)、鲑科(*Salmonidae*)、白鲑属(*Coregonus*),自然分布于俄罗斯境内西伯利亚地区的湖泊及河流中,为典型冷水鱼,具有较高的经济价

值^[1]。高白鲑适应性强,肉味鲜美,营养丰富(蛋白质、不饱和脂肪酸、必需氨基酸含量远高于大多数常见养殖鱼类),生长速度快,易捕捞,经济价值较高,也是典型的以浮游动物为主食鱼类,是国内外水

收稿日期:2017-05-05

作者简介:刘彩华(1993-),女,硕士研究生,研究方向:食品工程,E-mail:liucaihua009@163.com。

* 通讯作者:张建(1979-),男,博士,教授,研究方向:食品生物化学,E-mail:zhangjian0411@163.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(31460438);石河子大学重大科技攻关计划项目(gxjs2015-zdgg06)。

产市场深受欢迎的冷水鱼品种^[2-3]。蛋白质是鱼类肌肉组织的主要组成成分之一,其降解、聚合和变性都会导致蛋白质功能的丧失,从而直接决定鱼类肌肉质量的好坏。目前对鱼类肌肉蛋白的研究报道表明,氧化不仅可以降低鱼肉的食用品质,如色泽、风味、嫩度及多汁性等,还会影响肉的组织结构和功能性质。许多研究发现,羟基自由基($\cdot\text{OH}$)生成系统中,随着 H_2O_2 浓度和氧化时间的增加,鲤鱼肌原纤维蛋白的持水力、蛋白凝胶的保水性、弹性、硬度和咀嚼性等质构参数都有所下降,同时凝胶微观结构也会遭到破坏,形成空隙较大且不均匀的网络结构^[4-7]。

全质构分析(Texture Profile Analysis, TPA)及评价是一种目前常用的食品品质模拟测定的方法,已广泛用于许多食品的品质测定^[8-9],如面制品、凝胶制品、果蔬物料、乳制品及肉制品等。Dilip Jain等^[11]对南亚野鲮在冰藏期间质构参数变化的研究发现,在贮藏5 d后,鱼皮的硬度和韧性急剧下降,pH呈现上升趋势。刘丽荣等^[12]对鲤鱼在冰温贮藏条件下质构变化的研究表明,鱼肉质构的测定结果可以反映其品质的变化,但是目前对于高白鲑等冷水鱼在发生蛋白质氧化及冷藏期间的质构特性等品质变化研究报道甚少。

本实验采用羟基自由基氧化系统对高白鲑肌肉进行蛋白质氧化,并在 $4(\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 冷藏条件下贮藏,通过分析鱼肉pH、电导率、持水力及质构参数和剪切参数的变化,并结合扫描电镜观察高白鲑鱼肉在冷藏过程中品质以及组织结构的变化,研究蛋白质氧化对冷藏高白鲑肌肉品质的影响,旨在为抑制新疆高白鲑肌肉蛋白质氧化及冷藏期间的品质劣变提供理论依据,从而对高白鲑的实际生产贮藏提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

高白鲑:8尾,捕捞自新疆博州赛里木湖,鲜活,每尾重约800 g,平均体长约34 cm。乙二醇四乙酸二钠 Biotopped公司;磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、戊二醛、乙酸异戊酯、氯化铁、抗坏血酸、过氧化氢、无水乙醇等均为分析纯。

高速冷冻离心机 赛默飞世儿科技有限公司;PHS-3C pH计 上海仪电科学仪器股份有限公司;DDS-307型电导率仪 上海仪电科学仪器股份有限公司;TA.XT Plus型质构仪 北京微讯超技仪器技术有限公司;JSM-6490LV扫描电子显微镜 日本JEOL公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 在 4°C 低温环境中将新鲜活鱼击晕、致死并放血后去鳞、去内脏、去头,用预冷水清洗干净,去皮、剔除鱼骨,将背部肌肉分割成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 或 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的鱼块,大小不同的肉块随机分为两组,一组作为空白对照:随机各取3块装入封口袋($10\text{ cm} \times 15\text{ cm}$)内,封口,在 $4(\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 冷藏条件下贮藏;另一组肉块放在 4°C 冰箱

中备用,进行氧化处理,两组贮藏样品每隔一天取出测定。

1.2.2 氧化体系的制备及氧化反应 参考刘娟^[13]等人的方法制备氧化体系,该系统主要由 FeCl_3 、Asc和 H_2O_2 通过铁的氧化还原反应而产生自由基,也可称为羟基自由基氧化系统(hydroxyl radical-generating system, HRGS)。本实验主要采用过氧化氢氧化体系,体系中含有5 mL 0.1 mmol/L氯化铁、5 mL 0.1 mmol/L抗坏血酸和5 mL 20 mmol/L过氧化氢。

氧化反应:将样品置于含有氧化体系的10 mL 50 mmol/L磷酸缓冲液(pH6.0)中,然后将样品在 4°C 条件下分别放置5 h,使样品发生相同程度的氧化,反应结束后加入1 mL 1 mmol/L EDTA终止氧化。

1.2.3 新鲜度测定

1.2.3.1 pH的测定 称取鱼肉样品5.00 g,捣碎,加入50 mL蒸馏水,搅匀后静置30 min后过滤,取滤液10 mL,用pH计测定^[14]。

1.2.3.2 电导率值的变化 称取鱼肉样品5.00 g,用组织捣碎机进行搅拌,绞碎的肌肉置于烧杯中,加入蒸馏水至50 mL,搅匀后静置30 min后过滤,取其滤液用DDS-307型电导率仪测定其电导率值^[15]。

1.2.3.3 持水力的测定 持水力的测定用离心法,根据R.Lakshmanan等^[16]的方法并稍作修改,即将10.00 g的样品在 4°C 下以 $3000 \times g$ 离心15 min,离心管质量为 W_0 ,离心前样品和离心管的质量为 W_1 ,离心后去除上清液,称取沉淀和离心管的质量,计为 W_2 ,WHC按以下公式计算:

$$\text{WHC}(\%) = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100$$

1.2.4 全质构分析测试 采用TA.XT Plus型质构仪通过模拟人口腔的咀嚼运动,对样品进行两次压缩,测试与微机连接,通过界面输出质构测试曲线,从中可以分析质构特性参数,包括硬度(Hardness)、黏附性(Adhesiveness)、弹性(Springiness)、内聚性(Cohesiveness)、胶着性(Gumminess)、咀嚼性(Chewiness)、回复性(Resilience), $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 鱼肉块置于样品台上,鱼刺的方向平行于载物台。鱼肉质构特性分析模式:平底圆柱型探头P36R。测试条件:测前速率1.00 mm/s,测试速率2.00 mm/s,测后速率2.00 mm/s,目标压缩距离5.000 mm,应力形变75.0%,维持时间5.00 s,触发力为10.0 g,数据采集速率200 pps。

1.2.5 HDP-BS剪切测试 采用质构仪的HDP/BS-Warner刀具对 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的样品进行剪切测试,测定时垂直肌原纤维进行切割。测试条件:测前速率2.00 mm/s,测试速率2.00 mm/s,测后速率5.00 mm/s,目标压缩距离5.000 mm,应力形变50.0%,触发力50.0 g,数据采集速率200 pps。

1.2.6 组织结构观察 采用扫描电子显微镜(scanning electronic microscopy, SEM)对鱼肉的组织结构进行观察。

SEM样品操作根据Y L Xiong等^[17]的方法并稍作修改:将样品切成约 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的小块,

将取得的样品用新鲜配制的 2.5% 戊二醛溶液 (0.1 mol/L 磷酸缓冲液配制, pH7.4) 浸泡 24 h 固定。然后用 0.1 mol/L PBS (pH7.4) 重复洗涤 3 次, 每次洗涤 10 min。接着分别用体积分数为 30%, 50%, 70%, 90% 乙醇各脱水 1 次, 再用 100% 乙醇脱水 2 次, 每次均为 15 min。然后用醋酸异戊酯置换 15 min, 将置换后的样品进行冷冻干燥处理后, 用离子溅射仪在表面镀上一层 10 nm 厚的铂金膜, 调节 SEM 相关参数后进行结构观察、拍照。

1.2.7 数据处理 除组织结构观察实验, 本实验均为 3 次独立的重复实验, 数据均采用 SPSS Statistics 17.0 软件进行统计学方差分析, 显著性水平为 0.05, 而后采用 Origin 8.5 软件进行制图, 结果表示均为平均值 $\pm$ 标准差。

2 结果与分析

2.1 $\cdot\text{OH}$ 氧化对冷藏高白鲑肌肉新鲜度的影响

鱼肉的 pH 反映其酸碱度, 可以作为鱼体死后发生的生化变化的一项重要指标。pH 主要通过调控蛋白水解酶的活性以及 Ca^{2+} 对肌原纤维的作用间接影响肉的嫩度^[18]。由表 1 可知: 在冷藏期间, 经羟自由基氧化系统氧化和未经氧化的鱼肉 pH 总体呈下降趋势, 而且氧化处理的鱼肉 pH 下降速度较快, 变化差异显著 ($p < 0.05$)。在冷藏前期 pH 下降是由于鱼体死后, 在糖酵解和乳酸菌等产酸微生物作用下, 使乳酸等酸性物质积累, 以及 ATP 和磷酸肌酸等物质降解产生无机磷酸, 从而导致 pH 下降^[19]。贮藏第 3 d, 鱼肉 pH 急剧升高至最大, 且经氧化处理的 pH 较未经处理的 pH 大, 分别为 6.90 和 6.87, 可能是由于鱼肉中的蛋白质和非蛋白质的含氮物质在内源性酶和微生物的作用下氧化分解, 产生氨、组胺、吲哚以及三甲胺等大量碱性物质。这与鲢鱼、草鱼、鲤鱼和罗非鱼^[19-22]等在冷藏条件下 pH 先下降后上升的变化趋势有所不同, 可能是由于鱼种类、营养水平、饲养条件、捕捞季节和抓捕过程中产生的应激活动等造成。

鱼肉冷藏期间, 蛋白质及脂肪等在细菌和酶的作用下分解为大量的小分子物质, 产生大量的离子, 从而使水产品的浸出液中含有大量的具有导电能力的物质。随着贮藏时间的延长, 分解产生的物质也

就越多, 导电能力也就越强, 鱼肉的鲜度也就越低^[23]。由表 1 可见, 新鲜高白鲑鱼肉的电导率值最小, 随着贮藏时间的延长, 未经氧化处理和氧化处理的鱼肉电导率总体呈上升趋势, 表明高白鲑鱼肉的鲜度在逐渐下降, 变化差异显著 ($p < 0.05$)。此外, 经 $\cdot\text{OH}$ 氧化处理的鱼肉在贮藏过程中电导率较对照组高, 这是由于鱼体死后发生自溶, 鱼体内的蛋白质、脂肪等逐渐降解, 且经氧化系统氧化处理后部分蛋白质已经发生了降解, 使代谢小分子物质的形成增加, 产生大量的离子, 致使鱼肉浸出液产生大量具有导电能力的物质, 使溶液导电能力增强^[24]。

持水力是反映肌肉在受到外力作用时, 保持其原有水分的能力。持水力直接影响了肉制品的质地、嫩度、多汁性等品质。由表 1 可知, 新鲜高白鲑鱼肉的持水力最大为 86.64%, 随着冷藏时间的延长, 未经氧化处理的鱼肉和经氧化处理的鱼肉持水力均呈现下降趋势, 且经氧化处理的鱼肉持水力显著低于未氧化处理的鱼肉持水力。肌肉中的结构蛋白决定了肌肉的持水力, 鱼肉在冷藏过程中会发生一系列与活体自身不同的生化反应, 特别是肌肉组织的分解反应引起蛋白质分解及变性^[25]。未氧化的鱼肉在冷藏前 2 d 持水力变化不显著 ($p > 0.05$), 冷藏 4 d 后的持水力和 3 d 后的持水力变化也不显著, 贮藏 7 d 后持水力显著降低 ($p < 0.05$), 相比新鲜高白鲑肌肉持水力下降了 21.65%。经 $\cdot\text{OH}$ 氧化系统处理的鱼肉在冷藏前 2 d 持水力变化差异显著 ($p < 0.05$), 冷藏第 3 d 到第 5 d 持水力变化差异不显著 ($p > 0.05$), 贮藏 7 d 后持水力降至最低, 相比新鲜高白鲑肌肉持水力下降了 23.94%。这表明, 新鲜鱼肉发生一定程度的蛋白质氧化后再经冷藏的过程中蛋白质变性程度增加, 会加速持水力的下降。

2.2 $\cdot\text{OH}$ 氧化对冷藏高白鲑肌肉质构特性的影响

2.2.1 $\cdot\text{OH}$ 氧化对冷藏高白鲑肌肉硬度的影响 硬度为表现鱼肉软硬程度的一项重要指标, 它既可理解为是鱼肉抵抗弹性变形、塑性变形或破坏的能力, 也可表述为抵抗残余变形和反破坏的能力^[26]。从图 1 可见, 高白鲑肌肉硬度均随冷藏时间的增加而逐渐下降, 且在第 2~4 d, 经 $\cdot\text{OH}$ 氧化系统氧化处理的鱼肉硬度值显著低于未处理的肌肉硬度 ($p < 0.05$)。新

表 1 $\cdot\text{OH}$ 氧化对冷藏高白鲑肌肉 pH、电导率及持水力的影响

Table 1 Effect of hydroxyl radical oxidation on pH, electroconductivity and water-holding capacity of cold *Coregonus peled* muscle

贮藏天数 (d)	pH		电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		持水力 (%)	
	未氧化	氧化	未氧化	氧化	未氧化	氧化
0	6.78 $\pm$ 0.01 ^b	6.78 $\pm$ 0.01 ^b	676 $\pm$ 1.00 ^f	676 $\pm$ 1.00 ^b	86.64 $\pm$ 1.106 ^a	86.64 $\pm$ 1.106 ^a
1	6.69 $\pm$ 0.01 ^c	6.60 $\pm$ 0.01 ^c	749 $\pm$ 1.00 ^c	786 $\pm$ 1.00 ^c	85.70 $\pm$ 0.425 ^a	83.44 $\pm$ 2.931 ^b
2	6.67 $\pm$ 0.00 ^d	6.58 $\pm$ 0.00 ^d	636 $\pm$ 0.00 ^g	743 $\pm$ 1.01 ^f	84.39 $\pm$ 0.516 ^{ab}	78.72 $\pm$ 2.333 ^c
3	6.87 $\pm$ 0.01 ^a	6.90 $\pm$ 0.01 ^a	589 $\pm$ 1.01 ^h	721 $\pm$ 0.58 ^g	82.17 $\pm$ 1.431 ^{bc}	77.65 $\pm$ 1.485 ^c
4	6.65 $\pm$ 0.01 ^e	6.59 $\pm$ 0.01 ^{cd}	739 $\pm$ 1.00 ^d	822 $\pm$ 1.00 ^c	80.66 $\pm$ 2.355 ^c	76.47 $\pm$ 1.259 ^c
5	6.63 $\pm$ 0.01 ^f	6.56 $\pm$ 0.00 ^c	726 $\pm$ 1.00 ^e	800 $\pm$ 1.01 ^d	77.61 $\pm$ 1.819 ^d	76.88 $\pm$ 1.520 ^c
6	6.61 $\pm$ 0.02 ^g	6.53 $\pm$ 0.01 ^f	848 $\pm$ 0.00 ^b	912 $\pm$ 0.99 ^b	74.79 $\pm$ 2.342 ^c	72.98 $\pm$ 1.198 ^d
7	6.57 $\pm$ 0.00 ^h	6.50 $\pm$ 0.01 ^g	911 $\pm$ 1.00 ^a	985 $\pm$ 0.00 ^a	67.88 $\pm$ 1.294 ^f	65.90 $\pm$ 1.606 ^e

注: 表中同列字母相同者差异不显著, 不同者差异显著, 显著性水平 ($p < 0.05$)。

鲜高白鲑肌肉的硬度是(9.949 ± 0.631) N, 贮藏 7 d 后, 对照组鱼肉硬度降低至(3.298 ± 0.512) N, 经·OH 氧化系统氧化处理的鱼肉硬度降至(3.026 ± 0.175) N, 较新鲜鱼肉分别下降了 66.85% 和 69.58%。由此可见, 4 ℃ 的冷藏条件下, 微生物的生长繁殖速度会减缓, 但是有一些酶如组织中内源蛋白酶、胶原酶等活性仍然较高, 又由于·OH 氧化系统氧化处理致使鱼肉肌原纤维蛋白水解严重, 蛋白质的立体结构发生改变, 进而引起肌肉硬度显著下降^[27]。

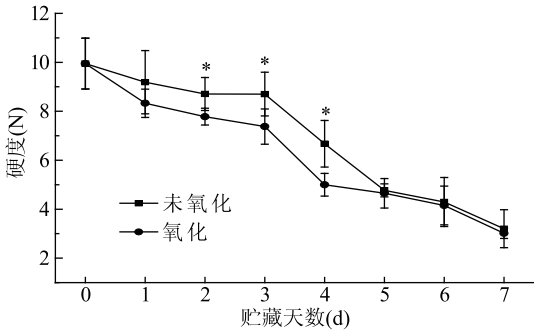


图1 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉硬度的影响

Fig.1 Effect of hydroxyl radical oxidation on hardness of cold *Coregonus peled* muscle

注: 图中 * 表示不同处理之间差异显著, $p < 0.05$, 下同。

2.2.2 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉黏附性的影响 黏附性是反映在咀嚼鱼肉时, 其表面与舌、齿等物体粘在一起的力。黏附性参数可反映鱼肉细胞间结合力大小, 细胞间结合力减小, 则黏附性值增大^[28]。从图 2 可见, 贮藏 1 d 后, 高白鲑肌肉的黏附性值均减小至最低 ($p < 0.05$), 而后随着时间的延长, 黏附性值逐渐增大, 且·OH 氧化系统氧化处理的鱼肉黏附性值高于未氧化的肌肉黏附性。这可能是由于经过·OH 氧化系统氧化处理后, 随着贮藏时间的延长, 发生的蛋白质变性程度较对照组大, 二硫键被严重破坏, 吸水性下降, 细胞间结合力减小, 导致黏附性下降^[29]。

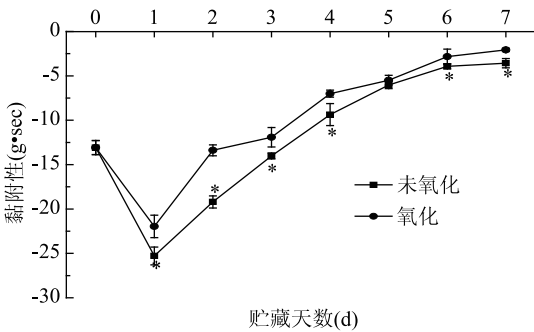


图2 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉黏附性的影响

Fig.2 Effect of hydroxyl radical oxidation on adhesiveness of cold *Coregonus peled* muscle

2.2.3 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉弹性的影响 弹性为反映鱼肉受外力作用时变性及其去除后的恢复程度。肌肉弹性与肌肉间结合力大小密切相关, 肌肉间结合力越大, 即鱼肉组织破坏程度越小, 弹性越大^[30]。由图 3 可见, 高白鲑肌肉的弹性随着冷藏时间的延长而降低, 且 1 d 后, ·OH 氧化处理的鱼肉弹性下降速度较未处理的快。新鲜高白鲑肌肉的弹性

为 0.920 ± 0.009 , 在冷藏 7 d 后, 对照组样品的弹性降至 0.683 ± 0.011 , 较新鲜肌肉弹性下降 25.76%, 经·OH 氧化的肌肉弹性下降至最小 ($p < 0.05$), 较新鲜肌肉弹性下降 37.07%。这可能是由于贮藏前的·OH 氧化处理使肌球蛋白和肌动蛋白发生氧化变性, 以及在贮藏期间部分低温微生物和酶的作用, 使肌肉组织受损程度加重, 导致弹性下降^[31]。

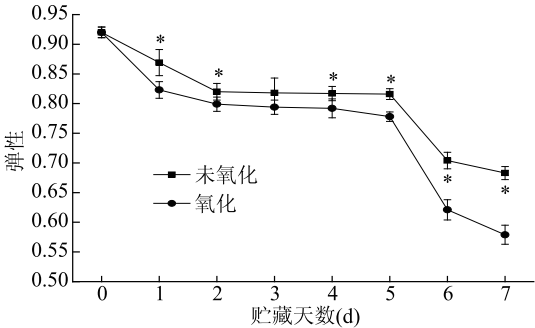


图3 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉弹性的影响

Fig.3 Effect of hydroxyl radical oxidation on springiness of cold *Coregonus peled* muscle

2.2.4 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉内聚性的影响 内聚性反映的是咀嚼鱼肉时, 鱼肉抵抗受损并紧密连接使其保持完整的性质, 它同样反映细胞间结合力的大小, 但与黏附性反映的鱼肉的性质恰好相反。细胞间结合力越大, 内聚性值越大, 鱼肉凝聚性越高, 咀嚼时口感越细腻。由图 4 可以看出, 高白鲑肌肉在冷藏期间的内聚性均呈下降趋势, 经 7 d 冷藏后, ·OH 氧化和未氧化前处理的肌肉内聚性分别下降了 31.52% 和 26.09%, 其原因可能是高白鲑肌肉细胞间结合力随冷藏时间的延长而下降, 以及蛋白质的氧化变性, 以致肌肉组织变得疏松, 从而引起内聚性的下降^[32]。

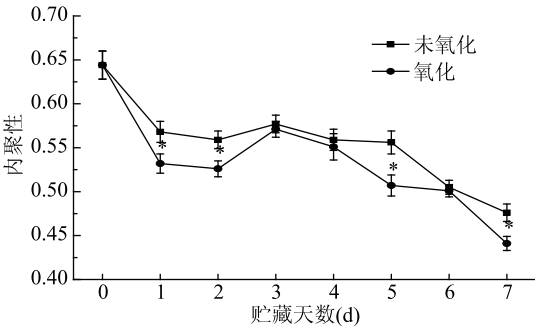


图4 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉内聚性的影响

Fig.4 Effect of hydroxyl radical oxidation on cohesiveness of cold *Coregonus peled* muscle

2.2.5 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉胶着性的影响 胶着性是用来描述半固态食品在一定力的作用下流动性的参数, 它由硬度和内聚性的乘积来表示, 可模拟表示将半固态的食品破裂成吞咽时的稳定状态所需要的能量。从图 5 可见, 高白鲑肌肉的胶着性在冷藏期间内均呈现下降的趋势, 且在冷藏 1 d 后, ·OH 在第 2 d 和第 5 d, 氧化处理组和对照组的胶着性之间无显著性差异, 氧化处理的肌肉胶着性显著低于未氧化的鱼肉, 贮藏 7 d 后, 氧化处理和未经

氧化的肌肉胶着性分别下降 79.23% 和 54.30%。这种变化的原因可能是肌肉经羟自由基氧化系统氧化后,肌原纤维蛋白发生一定程度的降解,冷藏期间在酶的作用下会进一步变性降解,蛋白质分子间的水分流细胞,起到润滑剂的作用,从而导致胶着性的下降^[33]。

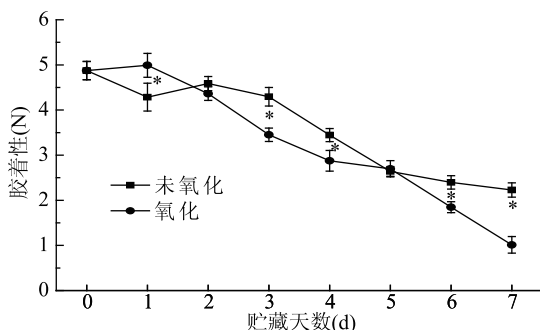


图5 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉胶着性的影响

Fig5 Effect of hydroxyl radical oxidation on gumminess of cold *Coregonus peled* muscle

2.2.6 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉咀嚼性的影响 咀嚼性为模拟鱼肉样品咀嚼成吞咽时所需的能量,即所说的咬劲,是肌肉硬度、肌肉细胞间凝聚力及肌肉弹性等综合作用的结果,是一项质地综合评价参数,咀嚼性越高,则反映的口感越好。高白鲑在冷藏过程中,咀嚼性的变化趋势同硬度、弹性和内聚性基本相同。由图 6 可见,随冷藏时间的延长,经 ·OH 氧化后的高白鲑肌肉咀嚼性较未氧化的下降程度大,这可能是肌肉蛋白质在内源酶、特定腐败微生物及其分泌产物作用下,造成蛋白质降解、肌肉细胞间结合力下降,进而引起鱼肉组织结构崩解、汁液流失及口感下降^[34]。

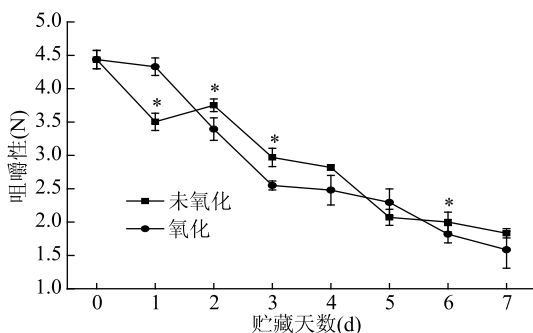


图6 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉咀嚼性的影响

Fig6 Effect of hydroxyl radical oxidation on chewiness of cold *Coregonus peled* muscle

2.2.7 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉回复性的影响 回复性反映的是鱼肉在受压状态下快速恢复变形的能力,而弹性表示鱼肉在一定时间内恢复变形的能力,二者都均可反映鱼肉的生物体弹性,区别在于恢复变形的时间不同^[35]。从图 7 可见,高白鲑肌肉的回复性随冷藏时间的增加而逐渐下降,且在冷藏第 1 d 后,回复性均急剧下降,且显著低于新鲜肉块的回复性($p < 0.05$),经羟自由基氧化系统氧化和未经氧化的鱼肉回复性从初始的 0.488 ± 0.016 分别下降至 0.299 ± 0.01 和 0.311 ± 0.009 ,下降了 38.73%

和 36.27%,而后下降速度减缓,且经 ·OH 氧化的高白鲑肌肉回复性在整个冷藏期间均低于未氧化处理的肌肉回复性,但氧化组和对照组之间变化差异不显著。第 1 d,回复性急剧下降可能是由于鱼体死后,肌肉发生自溶,且由于部分肌肉内源酶活性的作用使肌球蛋白和肌动蛋白等的分解变性程度增大,肌肉间细胞结合力降低,回复性降低^[36]。

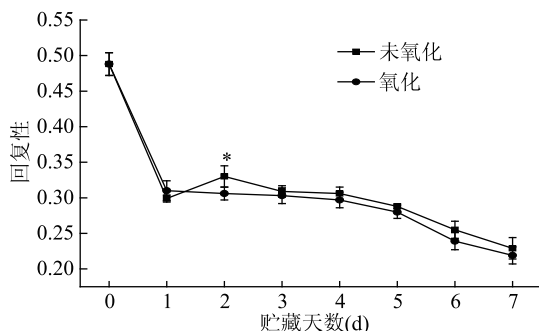


图7 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉回复性的影响

Fig7 Effect of hydroxyl radical oxidation on resilience of cold *Coregonus peled* muscle

2.3 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉剪切力值的影响

由图8可知,高白鲑在冷藏期间肌肉的剪切力值均呈现下降趋势,且经 ·OH 氧化的高白鲑肌肉剪切力较未氧化处理的下降速度快。这是因为高白鲑肌肉经羟自由基氧化系统氧化,使肌肉组织肌原纤维蛋白在冷藏前发生了一定程度的变性,以及冷藏后鱼肉逐渐自溶腐败,组织细胞膜的破裂和汁液流失,导致肌肉组织软化,肉质的嫩度降低,剪切力降低^[37]。经 ·OH 氧化的高白鲑肌肉剪切力从初始的 (987.708 ± 32.414) g 降低到 (198.327 ± 10.443) g,降低了 79.92%,未氧化的肌肉剪切力值降到了 (221.548 ± 24.574) g,降低了 77.57%。可见,高白鲑肌肉随贮藏时间的延长明显变软,肌纤维破裂,组织结构遭到严重破坏,此时,鱼肉的品质已出现明显的劣化,剪切力的减小,标志着鱼肉硬度降低,咀嚼用功减小,弹性减小。

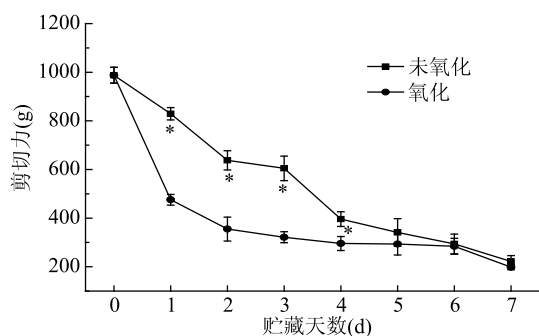


图8 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉剪切力值的影响

Fig8 Effect of hydroxyl radical oxidation on shear force of cold *Coregonus peled* muscle

2.4 ·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉微观结构的影响

·OH 氧化对冷藏高白鲑肌肉微观组织结构的影响如图9,新鲜高白鲑肌肉肉组织微观结构(图9Con),切面稍有凸起,肌纤维直挺、排列整齐,肌内

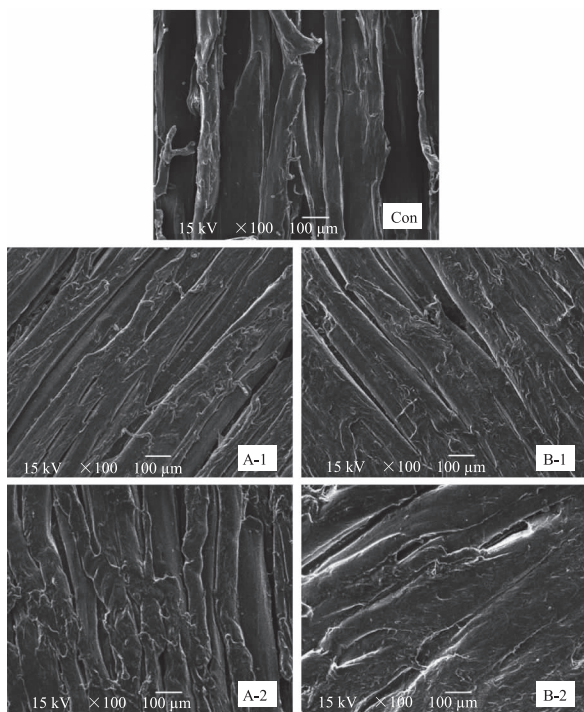


图9 $\cdot\text{OH}$ 氧化对冷藏高白鲑肌肉微观组织结构的影响

Fig9 Effect of hydroxyl radical oxidation on microstructure of cold *Coregonus peled* muscle

注:Con 为新鲜高白鲑肌肉的扫描电镜图,A-1 和 A-2 分别为未氧化的高白鲑肌肉在贮藏 3 d 和 7 d 的扫描电镜图,B-1 和 B-2 分别为羟自由基氧化系统氧化的高白鲑肌肉在贮藏 3 d 和 7 d 的扫描电镜图。

膜和肌束膜结构完整。未经氧化系统处理和氧化处理后的肌肉经过 3 d 冷藏后在电镜下呈现不同程度的劣变(图 9A-1、B-1),肌原纤维在电镜下呈现出明显的皱缩,直挺的肌纤维结构变得松散,且经氧化系统氧化后冷藏的高白鲑肌肉的肌纤维结构松散程度较大,此外,由于肌肉蛋白发生了一定程度的氧化变性,使得原来存在于肌原纤维蛋白内部的水分溢出,和部分肌浆蛋白填充于间隙中。同时在冷藏过程中,肌肉的肌节可能会发生聚合或收缩,从而加速间隙增大,且在体内蛋白酶的作用下,结缔组织的不断降解,导致肌纤维与肌内膜发生了脱离,亦会使间隙增大^[38]。随着冷藏时间的延长,高白鲑肌肉的组织结构发生了更大程度的劣变,高白鲑直接冷藏和经过 $\cdot\text{OH}$ 氧化系统氧化后冷藏 7 d 的组织结构显示(图 9A-2、B-2),肌纤维结构越加松散,排列不整齐,形状发生扭曲,且蛋白质氧化变性的程度加大导致肌原纤维内部的汁液流失严重,溶出的肌浆明显增多,覆盖在肌原纤维表面,肌内膜发生破裂,肌肉组织的完整性遭到严重破坏,使肌肉失去鲜肉应具有的微观结构。

3 结论

高白鲑肌肉在经过 $\cdot\text{OH}$ 氧化体系氧化和未氧化处理条件下进行冷藏,结果显示:随着贮藏时间的延长,高白鲑肌肉的 pH 和持水力总体呈下降趋势,电导率值总体呈上升趋势,表明高白鲑鱼肉的鲜度在逐渐下降,变化差异显著($p < 0.05$);高白鲑肌肉的硬

度、弹性、内聚性、胶着性、咀嚼性、回复性及剪切力值等 7 个参数均呈现不同程度的下降趋势,而黏附性则呈先下降后上升的趋势,且经 $\cdot\text{OH}$ 氧化处理的质构参数较未氧化处理的变化速率快。随着冷藏时间的延长,高白鲑肌肉组织结构变得疏松,肌纤维排列略乱,肌内膜和肌束膜破裂,且经羟自由基氧化处理的肌肉组织结构的疏松程度较大。可见, $\cdot\text{OH}$ 氧化和冷藏均会使鱼肉品质发生一定程度的劣化,且 $\cdot\text{OH}$ 氧化的破坏程度更大。

参考文献

- [1] Dulmaa A, Slynko Y V, Gordon N Y, et al. *Coregonus peled* (Gmelin) transplanted into Ulaagchny Khar lake (western mongolia) showed no evidence of hybridization with other introduced *Coregonus* species [J]. *Contemporary Problems of Ecology*, 2016, 9(2): 172-176.
- [2] 郭焱.我国白鲑属鱼类增殖进展与前景[J].水利渔业, 2005, 25(4): 43-44.
- [3] 张北平, 杨文荣.高白鲑在赛里木湖的生长发育观测[J].淡水渔业, 2000, 30(6): 3-5.
- [4] Li Y, Kong B, Xia X, et al. Structural changes of the myofibrillar proteins in common carp (*Cyprinus carpio*) muscle exposed to a hydroxyl radical-generating system [J]. *Process Biochemistry*, 2013, 48(5): 863-870.
- [5] 李艳青, 孔保华, 夏秀芳, 等.羟自由基氧化对鲤鱼肌原纤维蛋白乳化性及凝胶性的影响[J].食品科学, 2012, 33(9): 31-35.
- [6] 李艳青.蛋白质氧化对鲤鱼蛋白结构和功能性的影响及其控制技术[D].哈尔滨:东北农业大学, 2013.
- [7] 李银, 李侠, 张春晖, 等.羟自由基导致肉类肌原纤维蛋白氧化和凝胶性降低[J].农业工程学报, 2013, 29(12): 286-292.
- [8] 程学勤, 林洁文, 黄敏, 等.质构仪及其在食品研究中的应用简介[J].广东化工, 2012, 39(9): 164-165.
- [9] 纪宗亚.质构仪及其在食品品质检测方面的应用[J].食品工程, 2011(3): 22-25.
- [10] 胡芬, 李小定, 熊善柏, 等.5种淡水鱼肉的质构特性及与营养成分的相关性分析[J].食品科学, 2011, 32(11): 69-73.
- [11] Jain D, Pathare P B, Manikantan M R. Evaluation of texture parameters of Rohu fish (*Labeo rohita*) during iced storage [J]. *Journal of food engineering*, 2007, 81(2): 336-340.
- [12] 刘丽荣, 柴春祥, 鲁晓翔.冰温贮藏对鲤肉质构的影响[J].浙江农业学报, 2015, 27(7): 1239.
- [13] 刘娟, 田童童, 童军茂, 等.蛋白质氧化对白斑狗鱼肌肉蛋白理化性质变化的影响[J].食品工业, 2016(4): 46-50.
- [14] Tokur B, Ozkütük S, Atici E, et al. Chemical and sensory quality changes of fish fingers, made from mirror carp (*Cyprinus carpio* L., 1758), during frozen storage ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) [J]. *Food Chemistry*, 2006, 99(2): 335-341.
- [15] 张丽娜, 罗永康, 李雪, 等.草鱼鱼肉电导率与鲜度指标的相关性研究[J].中国农业大学学报, 2011, 16(4): 153-157.
- [16] Lakshmanan R, Parkinson J A, Piggott J R. High-pressure processing and water-holding capacity of fresh and cold-smoked salmon (*Salmo salar*) [J]. *LWT-Food Science and Technology*,

2007,40(3):544-551.

[17] Xiong Y L, Blanchard S P, Oozumi T, et al. Hydroxyl Radical and Ferryl-Generating Systems Promote Gel Network Formation of Myofibrillar Protein[J]. Journal of food science, 2010,75(2):C215-C221.

[18] 雒莎莎, 童彦, 应铁进. 超高压处理对鳙鱼质构特性的影响[J]. 中国食品学报, 2012(5):182-187.

[19] 史策, 罗永康, 宋永令, 等. 鲢鱼鱼肉冷藏过程中理化性质的变化[J]. 食品科技, 2011,36(10):116-119.

[20] Liu D, Liang L, Xia W, et al. Biochemical and physical changes of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) fillets stored at -3 and 0 °C[J]. Food chemistry, 2013,140(1):105-114.

[21] 刘丽荣. 鲤鱼鲜度快速检测技术的研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2015:18-20.

[22] 何其, 王晶, 曹雪涛, 等. 基于质构变化的罗非鱼片冻藏保质期预测[J]. 食品科学, 2014,35(10):241-245.

[23] 周德庆, 马敬军, 徐晶晶. 水产品鲜度评价方法研究进展[J]. 莱阳农学院学报, 2004,21(4):312-315.

[24] 胡玥, 杨水兵, 余海霞, 等. 微冻保鲜方法对带鱼品质及组织结构的影响[J]. 食品科学, 2016,37(18):290-297.

[25] 姜晴晴, 鲁璐, 叶兴乾, 等. 肉制品中蛋白质氧化的研究进展[J]. 食品工业科技, 2013,34(23):386-389.

[26] 陈涛, 陆云飞, 叶晓峰, 等. 不同贮藏条件下东海马鲛鱼肉质构变化研究[J]. 食品科技, 2012(9):129-132.

[27] Lonergan E H, Zhang W, Lonergan S M. Biochemistry of postmortem muscle—Lessons on mechanisms of meat tenderization[J]. Meat science, 2010,86(1):184-195.

[28] 王俏仪, 董强, 卢水仙, 等. 冷冻贮藏对罗非鱼肌肉质构特性的影响[J]. 广东海洋大学学报, 2011,31(4):86-90.

[29] SCHUBRING R. Changes in texture, water holding capacity, colour and thermal stability of frozen cod (*Gadus morhua*) fillets: effect of frozen storage temperature[J]. Deutsche Lebensmittel-

Rundschau, 2005,101(11):484-493.

[30] 高萌, 张宾, 王强, 等. 流化冰保鲜对鲤鱼蛋白质功能特性的影响[J]. 食品科学, 2014(22):304-309.

[31] Liu Q, Chen Q, Kong B, et al. The influence of superchilling and cryoprotectants on protein oxidation and structural changes in the myofibrillar proteins of common carp (*Cyprinus carpio*) surimi[J]. LWT—Food Science and Technology, 2014,57(2):603-611.

[32] Viji P, Tanuja S, Ninan G, et al. Biochemical, textural, microbiological and sensory attributes of gutted and ungutted sutchi catfish (*Pangasianodon hypophthalmus*) stored in ice[J]. Journal of food science and technology, 2015, 52(6):3312-3321.

[33] Barraza F A A, León R A Q, Álvarez P X L. Kinetics of protein and textural changes in Atlantic salmon under frozen storage[J]. Food chemistry, 2015,182:120-127.

[34] Riebroy S, Benjakul S, Visessanguan W, et al. Effect of iced storage of bigeye snapper (*Priacanthus tayenus*) on the chemical composition, properties and acceptability of Som-fug, a fermented Thai fish mince[J]. Food Chemistry, 2007,102(1):270-280.

[35] 戴志远, 崔雁娜, 王宏海. 不同冻藏条件下养殖大黄鱼鱼肉质构变化的研究[J]. 食品与发酵工业, 2008,34(8):188-191.

[36] Veland J O, Torrisen O J. The texture of Atlantic salmon (*Salmo salar*) muscle as measured instrumentally using TPA and Warner-Brazler shear test[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1999,79(12):1737-1746.

[37] Martinez O, Salmeron J, Guillen M D, et al. Textural and physicochemical changes in salmon (*Salmo salar*) treated with commercial liquid smoke flavourings[J]. Food Chemistry, 2007,100(2):498-503.

[38] 汪金林. 茶多酚对冷藏养殖大黄鱼品质影响的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013:41-42.

(上接第237页)

[17] 华亚南, 陈辉, 张其中. 100种中草药水提物体外抑杀无乳链球菌的药效研究[J]. 生态科学, 2015,34(3):26-30.

[18] 蒋志国, 施瑞城. 10种中草药提取物对常见果蔬致腐真菌的抑制作用及有效成分分析[J]. 食品科技, 2006,31(4):68-71.

[19] Shan B, Cai Y Z, Johnd B, et al. Antibacterial and antioxidant effects of five spice and herb extracts as natural preservatives of raw pork[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2009,89(11):1879-1885.

[20] 朱立成, 刘文, 王祥胜, 等. 丁香等3种中草药提取物抑制植物病原真菌的研究[J]. 安徽农业科学, 2006,34(21):5581-5582.

[21] Prabuseenivasan S, Jayakumar M, Ignacimuthu S. In vitro antibacterial activity of some plant essential oils[J]. BMC Complementary and Alternative Medicine, 2006,6(1):1-8.

[22] Lee J H, Stein B D. Antimicrobial activity of a combination of

mume fructus, schizandrae fructus, and coptidis rhizoma on enterohemorrhagic *escherichia coli* O26, O111, and o157 and its effect on shiga toxin releases[J]. Foodborne Pathogens & Disease, 2011,8(5):643.

[23] Li Y, Xu C, Zhang Q, et al. In vitro anti-*Helicobacter pylori* action of 30 Chinese herbal medicines used to treat ulcer diseases[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2005,98(3):329-333.

[24] Kwon H A, Kwon Y J, Kwon D Y, et al. Evaluation of antibacterial effects of a combination of Coptidis Rhizoma, Mume Fructus, and Schizandrae Fructus against *Salmonella* [J]. International Journal of Food Microbiology, 2008,127(1-2):180-183.

[25] 刘华英. 北五味子木脂素提取工艺及提取物抑菌作用的研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2006.

[26] 闫绍悦, 林树乾, 傅剑, 等. 五味子提取液抑菌活性研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014,20(10):142-146.