

文章编号:1673-1689(2008)06-0065-04

磷酸酯淀粉对冷冻大菱鲆鱼肉保水效果的影响

赵前程¹, 谢智芬¹, 刘俊荣¹, 金桥¹, 汪秋宽¹,
顾光珍¹, 白鹤¹, 王翀²

(1. 大连水产学院 食品工程学院 辽宁省水产品加工与综合利用重点开放实验室, 辽宁 大连 116023; 2. 沈阳农业大学 食品学院, 辽宁 沈阳 110161)

摘 要:以木薯淀粉为原料,利用酯化改性技术,采用不同时间和温度制备出磷酸酯淀粉;研究了磷酸酯淀粉对冷冻大菱鲆鱼肉的保水效果及其本身的冻融稳定性。结果表明:磷酸酯淀粉对冷冻大菱鲆鱼肉有明显的保水效果和很好的冻融稳定性,其保水效果和冻融稳定性均随着取代度的增加即制备磷酸酯淀粉的反应时间增加和反应温度的提高而增强,磷酸酯淀粉可以应用于冷冻水产及其制品的抗冻剂。

关键词:磷酸酯淀粉;大菱鲆鱼肉;保水性

中图分类号:TS 254.1

文献标识码:A

Effect of Phosphate Starch on Water Retention of Refrigerated Flesh of *Scophthatmus maximus*

ZHAO Qian-cheng, XIE Zhi-fen, LIU Jun-rong, JIN Qiao, GU Guang-zhen, BAI He

(1. Key and Open Laboratory of Aquatic Products Processing and Utilization of Liaoning Province, College of Food Engineering, Dalian Fisheries University, Dalian 116023, China; 2. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: Phosphate starches were prepared by adopting esterification techniques based on native cassava starch as raw material under different time and temperatures. The water retention capacity of the fish flesh of *scophthatmus maximus* by applying phosphate starches was studied, and the freeze-thawing stability of the starches was also studied. The results showed that phosphate starch improved significantly the water retention capacity of the fish flesh of *scophthatmus maximus*, and the modified starches themselves showed good freeze-thawing stability. The results also indicated the water retention capacity and freeze-thawing stability enhanced with the increase of substitute degree, reaction time and temperature. Modified starch can be applied as a cryoprotective for the refrigerated aquatic products.

Key words: Phosphate starch; Flesh of *Scophthatmus maximus*; Water retention capacity

淀粉资源极其丰富,但由于原淀粉性质所限, 在应用中受到很大限制,原淀粉经过改性后,冻融

收稿日期:2007-09-07.

作者简介:赵前程(1966-),男,辽宁大连人,工学博士,副教授,主要从事水产品加工与贮藏、食品营养与安全的研究. Email:zqc66@sohu.com

稳定性好、抗老化性强、透明度高,因此在食品工业中得到广泛应用^[1-2]。其中的磷酸酯淀粉就是一种非常重要的改性淀粉,美国FDA规定允许将磷酸二氢钠作为食品的酯化剂,但淀粉中的磷残留不得超过0.4%(即取代度应小于0.025)^[3],同时对磷酸酯淀粉中的钠盐也要控制,因为钠盐的存在直接影响到淀粉的性质和食品的质量^[4]。水产及其制品由于长期在低温冷冻条件下保藏,不但引起蛋白质变性,而且还引起营养与水分一起流失^[5-6]。因此,鲜活水产品的保鲜一直是个研究热点^[7],但由于渔业产量的稳步提升和地区分布的不平衡,冷藏保藏成为一种重要的贮藏手段。在实际生产中多采用磷酸盐作为抗冻剂,抗冻剂的添加可以减少蛋白质氨基酸的损失,有效地阻止蛋白质的变性^[8-9],但其使用的种类和数量受到严格限制^[10]。糖类也是很好的抗冻剂,而淀粉单独作用不起作用^[11]。作者以大菱鲆鱼肉为原料,研究磷酸酯淀粉对其冷冻保水效果的影响,旨在为冷冻水产品提供新的保藏方法。

1 材料与方法

1.1 材料

木薯淀粉,泰国进口;鲜活大菱鲆鱼,大小相近,每尾质量约2 kg,购于大连市水产品市场。

1.2 仪器

FW100型高速万能粉碎机,BL610型电子天平,天津市泰斯特仪器有限公司制造;BS110 S分析天平,北京赛多利斯天平有限公司制造;PHS-3C型精密pH计,上海精密科学仪器有限公司制造;HWS26型电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司制造;数显恒温水浴锅,国华电器有限公司制造;101-2-BS型电热鼓风干燥箱,上海跃进医疗器械厂制造;101A-3型干燥箱,上海市实验仪器总厂制造;LD5-2A低速离心机,北京医用离心机厂制造。

1.3 试剂

脲(尿素),氢氧化钠,体积分数95%的乙醇,柠檬酸,磷酸二氢钠,均为分析纯;进口三聚磷酸盐。

1.4 方法

1.4.1 鲜活大菱鲆鱼的处理 将鲜活的大菱鲆鱼快速杀死,去头、皮、内脏,洗净沥干后,取较厚的背部肉,将鱼肉切成大小相同,厚度均匀,每块质量为15 g左右,放在4℃冰箱中保存备用。

1.4.2 磷酸酯淀粉的制备 将2.5 g磷酸二氢钠和0.5 g尿素溶于50 mL水中,用稀氢氧化钠溶液调节到pH 5.5,然后加入25 g淀粉,混合均匀,在25℃水浴中搅拌30 min,然后过滤,将滤饼置于平

皿中,在烘箱内干燥至一定含水量。在保持搅拌的条件下,在一定温度烘箱内加热一定时间,使之发生磷酸酯化反应,然后用自来水洗3次,蒸馏水洗2次,离心后放于40℃烘箱内干燥,即得磷酸单酯淀粉。

1.4.3 磷酸酯淀粉取代度的测定 采用磷钼蓝法:准确称取磷酸酯淀粉(已经洗过多次的,以去除游离磷)样品0.5 g于100 mL的凯氏烧瓶内,加入15 mL浓硫酸-硝酸(体积比1:1)混合液,凯氏烧瓶上口放一小玻璃漏斗。在电炉上小心逐渐加热至液体微沸,继续煮沸直至棕色气体变白色,液体澄清为止,若液体深暗色不褪,逐滴加体积分数65%的硝酸溶液,继续加热至溶液颜色变成无色透明。冷却后加10 mL蒸馏水,并继续加热,直到再次出现白色蒸气为止。取出冷却,并加入45 mL蒸馏水,用10 mol/L的NaOH溶液将pH值调到7,再将瓶内溶液移入100 mL容量瓶内,加水至刻度。吸取1 mL于50 mL容量瓶中,加入10 mL体积分数26%的硫酸溶液,5 mL质量分数2%的钼酸铵溶液,每次加入后摇匀。用蒸馏水稀释至约45 mL,加质量分数5%抗坏血酸溶液2 mL,混匀,在沸水浴中加热10 min,冷却后稀释至刻度。以试剂作空白,测定方法同上。从标准曲线上可查出样品的磷量 $m(\mu\text{g})$ 。

按下列公式计算:

$$\text{磷含量 } w_p = \frac{m \times 100 \times 10^{-6}}{\text{样品质量}} \times 50 \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{DS} = \frac{\frac{w_p/31}{100 - 3.32 \times w_p}}{162} = \frac{5.23 \times w_p}{100 - 3.32 w_p} \quad (2)$$

式中 m 为从标准曲线上查得的磷含量(μg)

1.4.4 大菱鲆鱼肉保水性的测定 取一定质量分数的原淀粉或磷酸酯淀粉,在100℃的恒温水浴锅内将淀粉糊化,并不断搅拌,至完全糊化后冷却至室温。取大菱鲆鱼肉块,均匀裹上一层淀粉糊,并称重,装袋并封口(磷酸盐处理的鱼肉是将磷酸盐配成一定浓度,将新鲜大菱鲆鱼肉块放在溶液中浸泡10 min,浸泡完毕称重;磷酸盐与淀粉共用时是先将磷酸盐配成一定浓度的溶液,再加淀粉混合,其他步骤同淀粉处理)。然后迅速放到-30℃的冷柜中进行速冻,2 h后取出,在-18℃的冰箱中贮藏2个月取出,在4℃条件下自然解冻,去除淀粉和析出的水分,计算出失水率。

$$S = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中: S 为失水率,%; M_1 为冷冻前的鱼肉质量,g; M_2 为解冻后的鱼肉质量,g。

1.4.5 淀粉冻融稳定性的测定 配制一定质量分数的淀粉溶液,在恒温水浴锅内充分糊化,冷却后放于-18℃冰箱中冷冻,48 h 后取出,在室温条件下解冻,将析出的水分去掉,再放于-18℃冰箱中冷冻,然后在室温条件下解冻,去掉水分,称重,反复 3 次,计算出总的析水量,计算出析水率。

$$X=\frac{m_1-m_2}{m_1}\times 100\%$$
 (4)

式中:X 为析水率,%; m₁ 为冷冻前的淀粉糊的质量,g; m₂ 为解冻后淀粉糊的质量,g。

2 结果与分析

2.1 磷酸酯淀粉对大菱鲆鱼肉保水效果的影响

从表 1 可以看出:磷酸酯淀粉对鱼肉有明显的保水效果,磷酸酯淀粉处理的鱼肉失水率显著低于对照(没经过淀粉处理直接冷冻),磷酸酯淀粉处理的鱼肉的最高失水率为 8.80%,仅相当于对照失水率 17.55%的一半;而且淀粉改性后显然比原淀粉保水效果好,两种质量分数的原淀粉处理的鱼肉的失水率分别为 15.25%和 13.83%,明显高于磷酸酯淀粉的。从表 1 中还可以看到,磷酸酯淀粉对大菱鲆鱼肉的保水效果随着反应的温度提高和时间延长而增强,即随着磷酸酯淀粉的取代度提高而增加,其中反应温度为 135℃,反应时间 6 h 的磷酸酯淀粉(取代度为 0.019)使鱼肉的失水率最低,5%质量分数的为 3.92%,10%质量分数的为 5.30%,保水性效果最好。除了 135℃ 6 h 制备的磷酸酯淀粉外,磷酸酯淀粉或淀粉的质量分数对鱼肉的失水率的影响都不明显。

表 1 大菱鲆鱼肉失水率的分析

Tab. 1 Result of water losing of flesh of *Scophthatmus maximus* by different treatments

鱼肉处理方式	取代度	鱼肉失水率/%	
		淀粉质量 分数 5%	淀粉质量 分数 10%
对照		17.55	17.55
原淀粉	0	15.25	13.83
125℃ 4 h 的磷酸酯淀粉	0.008	8.80	8.40
125℃ 6 h 的磷酸酯淀粉	0.011	7.73	7.70
135℃ 4 h 的磷酸酯淀粉	0.015	6.40	6.34
135℃ 6 h 的磷酸酯淀粉	0.019	3.92	5.30

2.2 多聚磷酸盐对大菱鲆鱼肉保水效果的影响

从表 2 可以看出:磷酸盐单独处理的鱼肉,其保水效果要好于磷酸盐与原淀粉混合处理的效果:

质量分数 2%多聚磷酸盐单独处理,其鱼肉失水率为 4.67%,而质量分数 2%多聚磷酸盐配成的质量分数 5%和 10%的淀粉溶液使鱼肉的失水率分别为 6.03%和 6.20%;质量分数 2%磷酸二氢钠处理的鱼肉,其失水率为 4.43%,显然低于其配成的 2 种质量分数的淀粉溶液的鱼肉失水率(5.93%和 7.94%)。而且,随着淀粉质量分数增加,鱼肉失水率增加。原因很可能是淀粉的存在,阻碍了磷酸根离子与鱼肉蛋白的接触机会。由此可见,多聚磷酸盐单独作用时,其对大菱鲆鱼肉的保水效果要比多聚磷酸盐配成的淀粉溶液对大菱鲆鱼肉的保水效果好。

表 2 磷酸盐及其淀粉溶液对大菱鲆鱼肉失水率的分析
Tab. 2 Influence of phosphate salt and its mixyure of starch on water losing of flesh of *Scophthatmus maximus*

处 理	鱼肉失水率/%
质量分数 2%多聚磷酸盐溶液	4.67
质量分数 2%多聚磷酸盐溶液配成的质量 分数 5%的淀粉溶液	6.03
质量分数 2%多聚磷酸盐溶液配成的质量 分数 10%的淀粉溶液	6.40
质量分数 2%磷酸二氢钠溶液	4.43
质量分数 2%磷酸二氢钠溶液配成的质量 分数 5%的淀粉溶液	5.93
质量分数 2%磷酸二氢钠溶液配成的质量 分数 10%的淀粉溶液	7.94

通过表 2 和表 3 比较,可以明显看到:较高取代度的磷酸酯淀粉对鱼肉的保水效果要比磷酸盐处理的效果好,其中取代度为 0.019 的磷酸酯淀粉(反应温度为 135℃,反应时间为 6 h)配成的质量分数 5%的使鱼肉失水率最少,仅为 3.92%,保水效能最好,明显高于磷酸盐单独处理的效果。取代度为 0.019 的磷酸酯淀粉(135℃,6 h)2 种质量分数处理的鱼肉平均失水率为 4.61%,远低于 2 种磷酸盐配成的 2 种质量分数淀粉溶液的;取代度为 0.015 即(135℃,4 h)的 2 种质量分数淀粉溶液使鱼肉的平均失水率为 6.37%,低于磷酸二氢钠配成的 2 种质量分数溶液处理的鱼肉失水率,与多聚磷酸盐配成的 2 种质量分数淀粉溶液处理的鱼肉失水率相近。

2.3 磷酸酯淀粉冻融稳定性的分析

从表 3 可以看出:磷酸酯淀粉具有很好的冻融稳定性,经过 3 次反复冷冻-融化处理,析水率明显低于原淀粉的,其中磷酸酯淀粉析水率最高的只有 6.2%,仅是原淀粉的 1/3。随着取代度的提高即反应的温度提高和反应时间增加,磷酸酯淀粉的析水

率降低,冻融稳定性增强。

表3 磷酸酯淀粉冻融稳定性分析

Tab.3 Results of freeze-thawing stability of phosphate starches

处 理	析水率/%
原淀粉糊	18.2
125 ℃ 4 h 磷酸酯淀粉糊	6.2
125 ℃ 6 h 磷酸酯淀粉糊	5.9
135 ℃ 4 h 磷酸酯淀粉糊	3.2
135 ℃ 6 h 磷酸酯淀粉糊	2.1

3 结 语

磷酸酯淀粉对冷冻大菱鲆鱼肉具有明显的保

水效果。磷酸酯淀粉的保水效果随着取代度的增加即制备磷酸酯淀粉的反应温度和时间增加而提高;磷酸酯淀粉对大菱鲆鱼肉的保水性要明显好于原淀粉和磷酸盐配成的淀粉溶液;高取代度的磷酸酯淀粉对大菱鲆鱼肉的保水效果好于磷酸盐的;磷酸酯淀粉本身具有很好的冻融稳定性。磷酸酯淀粉可以应用于水产及其制品的抗冻剂。

本文只是报道了几种取代度的磷酸酯淀粉对大菱鲆鱼肉的保水效果,有待于进一步研究更高取代度的磷酸酯淀粉对大菱鲆鱼肉的保水效果,以及不同方法制备的磷酸酯淀粉对大菱鲆鱼肉的保水效果,这将在以后的研究中作进一步探讨。

参考文献(References):

- [1] 张友松. 变性淀粉生产与应用手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 641—643.
- [2] 张燕萍, 汪振炯. 不同来源的淀粉制备淀粉磷酸单酯的性能及应用[J]. 中国粮油学报, 2003, 18(6): 59—61.
ZHANG Yan-ping, WANG Zhen-jiong. The properties of the mono- — starch phosphate made from different starches and their application[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2003, 18(6): 59—61. (in Chinese)
- [3] 赖利超. 香芋淀粉磷酸酯的糊化特性研究[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(4): 50—52.
LAI Li-chao. Study on gelatinization properties of colocasia esculenta schott starch phosphate ester[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2006, 23(4): 50—52. (in Chinese)
- [4] 赵前程, 李新华, 王翀. 食盐对普通玉米杂交种淀粉糊化性质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(3): 33—36
ZHAO Qian-cheng, LI Xin-hua, WANG Chong. Influence of salt on the pasting property of starches from normal corn hybrids[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2007, 26(3): 33—36. (in Chinese)
- [5] 关志强, 李敏, 宋小勇. 冻藏条件对文蛤和波纹巴非蛤营养成分影响的实验研究[J]. 食品科技, 2004(4): 214—218.
GUAN Zhi-qiang, LI Min, SONG Xiao-yong. Study on the effects of frozen storage conditions on nutritious constituents of meretrix linnaeus and paphia undulate[J]. *Food Science and Technology*, 2004(4): 214—218. (in Chinese)
- [6] Soottawat Benjakul. Comparative study on physicochemical changes of muscle proteins from some tropical fish during frozen storage[J]. *Food Research International*, 2003, 36: 787—795.
- [7] 张慧, 肖功年. 国内外水产品保鲜和保活技术研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2002, 21(1): 104—107.
ZHANG Min, XIAO Gong-nian. Research progress in freshness and living keeping techniques for aquatic products[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2002, 21(1): 104—107. (in Chinese)
- [8] Ohnishi M, Tsuchiya T, Matsumoto J J. Electron microscopic study of the croprotective effect of amino acids on freeze denaturation of carp actomyosin[J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1978, 44(7): 755—762.
- [9] Noguchi S, Matsumoto J J. Studies on the control of the denaturation of the fish muscle proteins during frozen storage- III. Preventive effect of some amino acids. Peptides, acetylamino acids sulfur compounds[J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1975, 41(2): 243—249.
- [10] 关志强, 宋小勇, 李敏. 抗冻技术在改善冷冻水产品品质中的应用研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(2): 54—57.
GUAN Zhi-qiang, SONG Xiao-yong, LI Min. The application of cryoprotection technology in improving frozen aquatic products quality[J]. *Journal of Food Research and Development*, 2006, 27(2): 54—57. (in Chinese)
- [11] 方竞. 鱼肉蛋白质冷冻变性机理、测定方法及防止措施[J]. 福建水产, 2001(3): 67—70.
FANG Jing. Echanism testing method and prevention measures for the denaturation of fish protein[J]. *Fujian Aquatics*, 2001(3): 67—70. (in Chinese)

(责任编辑: 秦和平, 朱明)