壳聚糖和植酸复合生物保鲜剂对冷藏鱼丸品质的影响

王庆丽[1]，励建荣[*1,2]，朱军莉[1]，张旭光[1]，刘建君[3]
（1. 浙江工商大学 食品与生物工程学院，浙江 杭州，310035；2. 渤海大学 辽宁省食品安全重点实验室，辽宁 锦州，121013；3. 辽宁省大连海洋渔业集团公司，辽宁 大连 116113）

摘要：通过定期分析处理组和对照组鱼丸样品的感官特征、物理指标（白度、硬度、弹性）和微生物指标（菌落总数）指标，评价了复合保鲜剂 0.4 g/dL 壳聚糖和 0.04 g/dL 植酸对在−2 ℃冷藏条件下鱼丸品质的影响。结果表明，在冷藏过程中，保鲜剂处理能延长鱼丸货架期 14 d 以上，在货架期终点 35 d 时，保鲜剂处理组和对照组样品的细菌总数分别为 3.51 lgCFU/g 和 6.3 lgCFU/g。保鲜组鱼丸白度分别为 85.21%和 86.12%，弹性分别为 0.88 和 0.86，硬度分别为 576.43 和 576.43，感官评分分别为 3.76 和 2.73，失水率分别为 6.63%和 7.93%。可见，复合保鲜剂在鱼丸冷藏保鲜过程中能有效地抑制细菌繁殖，提高了感官品质，延长了货架期。

关键词：壳聚糖；植酸；生物保鲜剂；冷藏鱼丸；货架期
中图分类号：TS 254.4　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673—1689(2012)12—1239—06

Influence on Quality of Fish Meatballs by the Chitosan and Phytic Acid

WANG Qing-li[1]，*LI jian-rong*[*1,2]，*ZHU Jun-li*[1]，*ZHANG Xu-guang*[1]，*LIU Jian-jun*[3]
（1. College of Food Science and Biotechnology，Zhejiang Gongshang University，Hangzhou 310035，China；2. Food Safety Key laboratory of Liaoning Province，Bohai University，Jinzhou，121013，China；3. Fishery Company of Liaoning Province，Dalian，116113，China）

Abstract：With sensory characteristics，physical index（whitness，hardness，stress），microbiological（total viable count）as parameters，the effects of tea polyphenols（0.4 g/dL）and phytic acid（0.04 g/dL）on the quality of fish ball during cold storage were examined. It was found that the shelf life of treatment was increased 14 d during storage at −2±0.5. At the end of shelf life（35 d），the total viable count of the treated group decreased to 3.51 lgCFU/g（the control is 6.3 lgCFU/g），the Whiteness was 85.21 and 86.12，spinginess was 0.88 and 0.86，hardness was 576.43 and 500，senerory attribute value was 3.76 and 2.73，and the water loss was 6.63% and 7.93%，respectivly. Based on the aboved results，it was suggested that the compound bio-preservative had great effects on the propagation of bacteria and improvement of sensory quality，which prolonged signigicantly the

收稿日期：2012-02-21
基金项目：国家自然科学基金项目（31071514）；国家“十二五”科技支撑计划项目（2012BAD29B06）；浙江省科技厅优先主题项目（2009C03017-5）。
*通信作者：励建荣（1964—），男，浙江慈溪人，工学博士，教授，博士研究生导师，主要从事农产品、水产品贮藏加工与安全控制，食品生物技术等方面的研究。E-mail：lijianrong@zjgsu.edu.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

preservation time of fish ball.

Keywords: chitosan, phytic acid, bio-preservation, cold storaged fish meatballs, shelf life

鱼糜制品是我国发展最快、加工程度较高的终端产品之一,同时也是出口创汇较多的水产制品之一。鱼糜原料来源丰富,年产量从 1999 年的 9.32 万t 增长到 2008 年的 81.91 万 t, 平均每年以 28.86 % 的速度递增。冻结保鲜使得汁液流失严重,影响了产品的食用品质,增加了生产成本。由于冰温能在较长时间内保持食品固有的风味和新鲜度而广受重视[1-2]。

壳聚糖为甲壳素脱乙酰化的天然产物,具有广谱抗菌性。由于壳聚糖具有良好的抗菌性和成膜性,已广泛应用于水产品保鲜,GB2760[3]中允许壳聚糖作为增稠剂和被膜剂在食品中使用。Wu Tao 等将壳聚糖添加到草鱼鱼糕,在 4 ℃空气包装条件下贮藏能够显著抑制鱼糕 TVB-N 值、pH 值和细菌总数的增加[4]。前期研究[5]表明,添加 0.5 g/dL 的壳聚糖能显著抑制梅鱼鱼丸优势微生物肠杆菌、假单胞菌等生长,使其货架期明显延长,而低于 0.5 g/dL 则抑菌效果不明显。然而,由于壳聚糖不易溶于水,在鱼浆中溶解不完全,造成鱼丸口感较涩,从而影响鱼丸的感官品质。植酸是一种从天然植物中提取的安全、多功能的新型食品添加剂。植酸具有高度络合金属离子的性质,从而可以抑制氧化、褐变反应,促进沉淀作用,达到食品保鲜的目的。美国、日本等国已把植酸作为新型添加剂广泛应用于食品工业,在我国食品添加剂安全标准中,允许其作为抗氧化剂应用于多种食品。王陆玲[6]研究报道植酸与增效剂复合使用效果很好,可以延缓果实中维生素 C 的降解,保持果实中的可溶性固形物和含酸量。而植酸应用于水产品保鲜中鲜有报道。

作者将壳聚糖和植酸复合保鲜剂用于冷藏鱼丸,通过分析细菌总数、感官指标和质构指标评价了其保鲜效果,旨为开发鱼糜制品高效的生物保鲜剂提供依据。

1 材料与设备

1.1 原料与仪器

冷冻红娘鱼糜: 浙江兴业集团有限公司提供;壳聚糖:脱乙酰度>85%,宁波市镇海海鑫生物制品有限公司;植酸溶液:植酸含量>51%,浙江桐乡鑫洋食品添加剂有限公司。

CM-14 斩拌机: 西班牙 MAINCA 公司;TA-XT PLUS 型质构分析仪: 英国 Stable Micro Systems 公司;Forma 702 超低温冰箱:美国 thermo 公司;DZD-400/2S 真空包装机: 江苏腾通包装机械有限公司;CHROMA METER CR400 色差仪: 日本 KONICA MINOLTA 公司;3-30 高速冷冻离心机: 德国 Sigma 公司。

1.2 鱼丸生产工艺与前处理

每 100 g 鱼丸配方为鱼糜 50 g,盐 1.5 g,淀粉 20 g,水 25 g,糖 2 g,味精 1 g。复合保鲜剂为 0.4 g/dL 壳聚糖+0.04 g/dL 植酸。

0 ℃下解冻后的鱼糜→斩拌 3 min→添加盐、水等配料及保鲜剂→成型→水浴(45 ℃)凝胶化 20 min→热水煮 5 min→冰水冷却→沥干→包装→贮藏。

将制作好的鱼丸随机分组,以热封包装组作为样品的对照组,与保鲜剂组的鱼丸均采用真空包装方式,在-2 ℃下贮藏。

1.3 品质指标的测定方法

1.3.1 微生物分析 细菌总数按 GB/T 4789.2 规定的方法进行平板计数;按 GB/T 4789 规定的方法分别对沙门氏菌、金黄色葡萄球菌、副溶血弧菌、志贺氏菌等肠道菌和致病菌进行检测。

1.3.2 TVB-N 值测定 参考《鲜鱼和冻鱼中挥发性盐基氮(TVB-N)的测定》[7]改进测定。使用 FOSS KJELTEC 2300 全自动定氮仪,设定仪器条件为:1% 硼酸接收液 30 mL,蒸馏时间 5 min,0.1 moL/mL 盐酸标准滴定液,结果用 mgN/100 g 表示。用无氮称量纸称量 10.0 g 左右捣碎样品到 750 mL 的蒸馏管中。加入 50 mL 超纯水到蒸馏管中,摇匀,然后加入 1 g MgO,连接到定氮仪上。

1.3.3 失水率 称取(5±0.5) g 样品(m_1),用一层滤纸包裹,置于50 mL 离心管中,恒重。于 4 ℃、3 000 r/min 离心 15 min,离心后取出样品称其质量(m_2),按下式计算持水力[8]:

$$\text{持水力}=\frac{m_1-m_2}{m_1}\times 100\% \qquad (1)$$

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.3.4 色度测定 使用色差计测量，将鱼丸切开后，测量鱼丸内表面的亮度值 L^*(lightness)、红绿值 a^* (redness/greenness) 和黄蓝值 b^* (yellowness/blueness)，白度 W 通过 Fujii 等(1973)[9]提出公式计算：

$$W = 100-[(100-L^*)^2+a^{*2}+b^{*2}]^{1/2} \quad (2)$$

1.3.5 质构分析 测定时将鱼丸切成约 1.5 cm^3 的立方体，探头接触点在鱼丸中心部位，每个鱼丸只测一次，每组样品取不同鱼丸测量 5 次以上，取平均值。TPA 模式测定参数为：测量前探头下降速度 3.0 mm/s；测试速度 0.5 mm/s；测量后探头回程速度 3.0 mm/s；测试距离 5 mm；触发力值 5 g；2 次压缩时间间隔 5 s；探头类型 p/5。本实验主要测定硬度和弹性两个指标。

1.3.6 感官评分 感官评定由 5 名专业人员组成的感官评定小组进行，首先对鱼丸的色泽、气味和表观特征进行评分。用各因素的分数乘以权重比例后相加，以综合分数评定其感官质量，评分标准见表 1。

表 1 鱼丸感官评定分值标准表

Tab.1 List of sensory evaluation standards of fish-ball

因素（权重）	5 分	4 分	3 分	2 分	1 分
气味（0.25）	有鱼肉鲜味，无异味	鱼肉鲜味较淡，无异味	无鱼肉鲜味，鱼腥味浓，无异味	有酸臭味，有腐败的鱼腥臭味	浓烈酸臭味，及鱼类腐败气味
滋味（0.3）	口感爽，肉滑	口感较爽，肉滑	口感一般	口感较差	已不能食用
色泽（0.15）	乳白，有光泽，无杂色	乳白，稍暗	灰白，无光泽，局部有黄点	鱼丸多处泛黄，暗淡无光泽	整个鱼丸暗黄，暗淡无光泽
表观特征（0.3）	表面致密光滑，无其他不良特征	表面致密光滑，有少量汁液流失	表面有粗糙感，汁液流失较明显，汁液清亮	表面松软发黏，少量有黄色汁液流失较多且略浑浊	表面发黏，有较多黄色汁液流失多而较浑浊

1.4 数据分析

试验所有指标至少 2 个平行测定，通过肖维勒准则对可疑值进行剔除，采用 Origin8.0 绘图，SPSS17.0 进行重复测量方差分析，选择 Tukey HSD 法分析，显著性水平设置为 $P<0.05$。

2 结果与分析

2.1 细菌总数的变化

添加壳聚糖和植酸保鲜剂和对照样品在贮藏过程中细菌总数结果见图 1。样品的初始细菌总数为 2.5 lgCFU/g，两组样品菌落总数在冰温贮藏期间都呈不同程度的上升趋势，其中保鲜剂组细菌总数增长速率较缓慢，而对照组细菌总数却呈现显著增加趋势，在冷藏 35 d 时保鲜组和对照组细菌总数分别达到了 3.51 lgCFU/g 和 6.3 lgCFU/g。结果表明，添加保鲜剂能显著抑制鱼丸中微生物的生长 ($P<0.05$)。真空包装保鲜组在整个贮藏期间都未超过国标规定的非即食类鱼糜制品卫生标准。壳聚糖结构中含有游离氨基酸，能溶于低酸度的水溶液中，在微酸环境中表现较强的抑菌杀菌作用[10]。试验发现，0.4 g/dL 壳聚糖能完全溶解于 0.04%的植酸溶液中，使壳聚糖在低于 0.5 g/dL 质量浓度下表现良好的抑菌效果。壳聚糖对革兰氏阳性和阴性细菌的作用机理不同：一种是壳聚糖上的阳离子与细菌表面的阴离子结合，使得细菌磷脂蛋白吸附在壳聚糖表面来实现其抑菌作用的[11]；而 Sudharshan 等[12]认为壳聚糖可渗入细菌细胞核中，结合 DNA，抑制 mRNA 合成，从而阻碍了 mRNA 到蛋白质的翻译，起到抗菌作用。

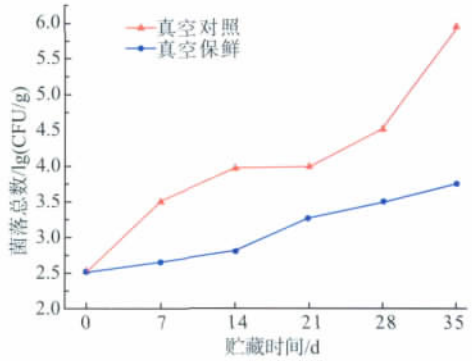

图 1 贮藏过程中细菌总数的变化

Fig.1 Time-course of total viable counts in samples during storage

2.2 动力学拟合曲线

真空包装对照组(k=0.367，R^2=0.973 0)和真空包装保鲜剂组(k=0.124，R^2=0.986 0)细菌总数的一

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

级动力学模型拟合曲线见图 2。结果显示,它们能够较好地拟合一级化学反应动力学模型(R^2=0.999 9)。结果表明,用一级化学反应动力学模型预测鱼丸中细菌总数的增长规律具有较高的可信度。

国标(GB10132-2005)鱼糜制品卫生标准中规定即食类鱼糜制品中大肠菌群不能超过 30 MPN/100 g,贮藏过程中各组鱼丸样品的大肠菌群都未超过此标准。此外,经间断性抽检发现,沙门氏菌、金黄色葡萄球菌、副溶血弧菌、志贺氏菌、单核细胞增生李斯特氏菌都未检出,表明保鲜剂和对照组的鱼丸均符合国家规定的卫生标准,产品质量较安全。

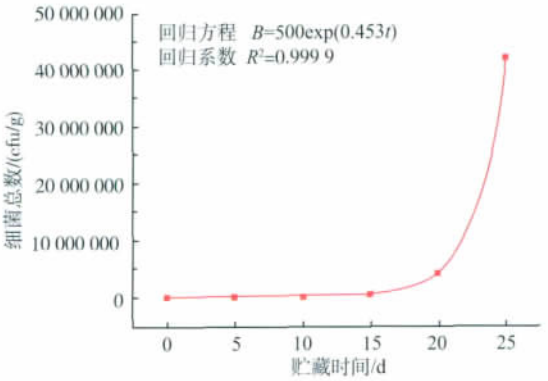

图 2 一级动力学模型拟合曲线

Fig.2 Exponential curve of the first-order kinetic model

2.3 色度的变化

鱼丸白度的变化能反映内部色泽的变化,结果见图 3。冰温贮藏期间,保鲜组鱼丸的白度略高于对照组,这可能是壳聚糖添加使鱼丸颜色发生了细微的改变。随着货架期的延长至 21 d 时,保鲜组和对照组的差别开始变小,是由于贮藏过程中鱼丸中微生物生理生化活动,其数量和代谢的增加导致鱼丸的颜色和亮度发生了改变,但保鲜剂组的白度保持较稳定, 而且两组样品组之间的白度差异不显著。结果表明,保鲜剂对鱼丸的色泽产生影响较小。

2.4 鱼丸质构的变化

TPA (Texture Profile Analysis) 分析是由 Sczesniak 定义质构参数并首先使用,模仿食品质地的感官评价而开发的力学测试方法,主要作用是作为食品物性的感观评价和仪器分析间的桥梁[13]。TPA 质构测试主要通过模拟人的咀嚼运动,对样品进行两次压缩,通过输出质构测试曲线,从中可以分析质构特性参数[14]。

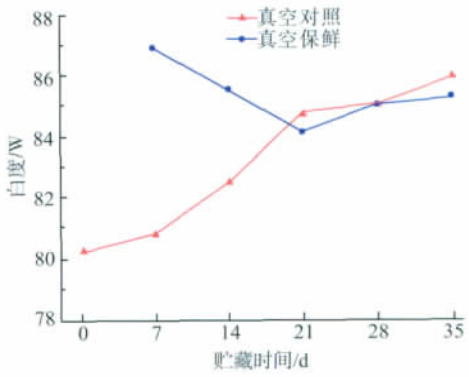

图 3 贮藏过程中样品白度的变化

Fig.3 Time course of the whiteness of samples during storage time

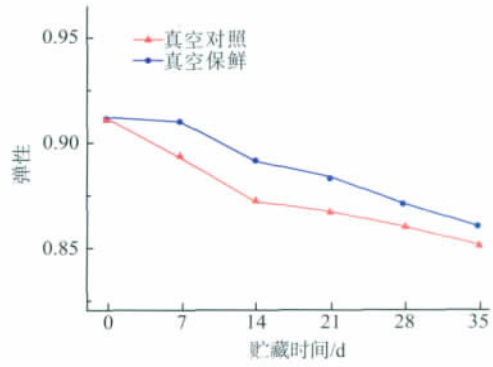

图 4 贮藏过程中对鱼丸弹性的变化

Fig.4 Time course of the springiness of fish ball during storage time

弹性(Springiness)指的是当使食品变形的力去除后,食品所能恢复到变形前状态的程度,鱼丸的弹性优劣是影响消费者嗜好度的重要指标之一[15]。图 4 显示, 保鲜组鱼丸弹的弹性略有下降的趋势(P<0.05),两个处理组无显著差异(P<0.05),说明壳聚糖添加对鱼丸弹性影响不明显,可能是因为植酸呈弱酸性,使鱼丸的凝胶特性改变。

硬度(Hardness)指的是食品达到一定变形所需的力,即食品保持形状的内部结合力。由图 5 可知,真空包装的鱼丸硬度在贮藏期间比热封包装要略有提高,保鲜组鱼丸硬度高于对照组,随着货架期延长,两组样品硬度显著上升(P<0.05)。这是由于壳聚糖具有很强的黏附力,黏附于蛋白质表面使结构相对稳定,不易降解,鱼丸硬度增加。同时,经蒸煮预冷后的鱼丸在-2 ℃冷藏温度下内部结构持续收缩,使鱼丸的硬度升高,而微生物的生长和品质的劣变使鱼丸弹性降低。有研究[16]表明,在鱼丸贮藏过程中,由于凝胶内部结构的凝聚使硬度增加的同时

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

会减少凝胶结构之间的间隙，使弹性下降。

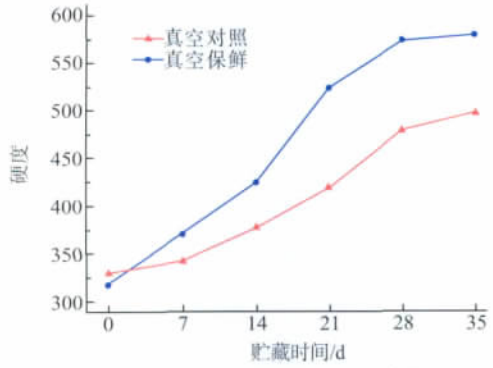

图 5　贮藏过程中对鱼丸硬度的变化

Fig.5　Time course of the hardness of fish ball during storage time

2.5　感官的变化

作为直接面向市场和消费者的鱼糜即食食品以及火锅料理，鱼丸的口感及其外观品质将直接影响着产品的销量。感官评分值 3 分以下表示鱼丸感官上不可接受。图 6 显示，经保鲜剂处理的鱼丸其感官评分明显优于对照组（$P<0.05$）。在整个贮藏过程中，感官评分随着货架期的延长而降低，对照组的鱼丸降低更快；贮藏过程中对照组鱼丸汁液流失严重，白度变化更大。因此，植酸溶液呈酸性，能使壳聚糖溶解完全，增加了抑菌效果，还减弱了壳聚糖对鱼丸口感的影响。

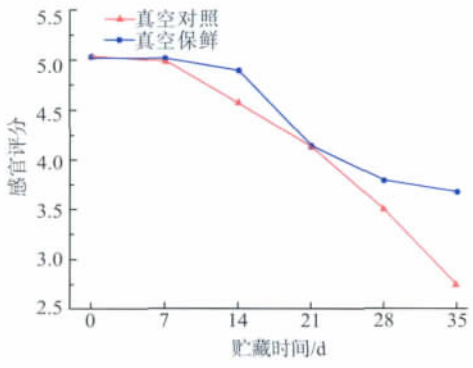

图 6　贮藏过程中样品感官品质的变化

Fig.6　Changes in sensory attributes of samples during storage time

2.6　鱼丸失水率的变化

添加壳聚糖和植酸的鱼丸和对照组在贮藏过程中失水率见图 7。失水率的大小反映了鱼丸的持水性能，持水性能好的鱼丸，内部水分不易外渗。保鲜组和对照组样品在贮藏期间的失水率都呈上升趋势，贮藏期间鱼丸内部结构逐渐破坏，持水性逐步下降，这可能是由于真空包装压力变大，致使鱼丸的凝胶间隙变得致密，导致失水率增加。而添加壳聚糖和植酸保鲜剂可明显提高鱼糜制品凝胶的持水力，与壳聚糖涂膜[17]处理过的鱼片在加热过程中能有效地提高持水力结果一致。结果表明，壳聚糖在维持鱼丸的持水性上发挥一定的作用，提高了鱼丸的感官品质。

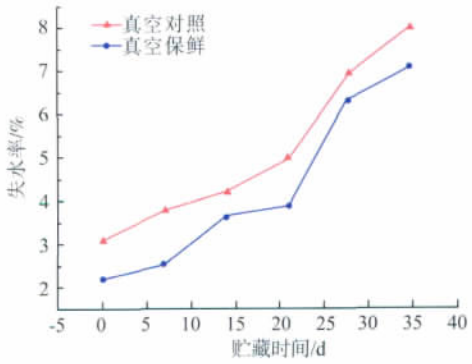

图 7　贮藏过程中对鱼丸失水率的变化

Fig.7　Time course of the water loss rate of fish ball during storage time

3　结　语

鱼糜制品是指以鲜鱼肉或冷冻鱼糜为原料，添加食盐、辅料等景象擂溃成鱼浆后，再成型、加热制成有弹性的凝胶化状食品。前期研究表明，在不同生鲜水产品中，鱼糜制品贮藏过程中 TVB-N、pH 等指标与贮藏时间弱相关，不建议作为反映其品质变化的指标[18]，而菌落总数、硬度、感官评分指标与贮藏时间显著相关，可作为反映其品质变化的指标。因此，通过分析菌落总数、硬度和弹性、色差及感官评分评价了壳聚糖和植酸复合保鲜剂对冷藏鱼丸的保鲜效果。研究表明，植酸添加能明显改善单独使用壳聚糖所引起的鱼丸色泽偏暗、口感偏涩的缺陷，提高了其感官品质，而且有效地提高了鱼丸的持水性能和硬度。真空包装虽然延长了货架期，但失水率却稍微有所增加，这可能是由于真空改变了包装的气压，从而使鱼丸的失水率增加。壳聚糖和植酸的复合保鲜剂在抑菌方面有较大优势，使细菌生长速率较对照组降低了 66%，对色差、口感等感官指标无显著影响，延长了鱼丸的货架期。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献:

[1] Magnussen O M,Haugland A,Anne K,et al. Advancesin superchilling-process characteristics and product quality[J]. **Trends in Food Science& Technology**,2008,19:418-424.

[2] Fernandezak E,Aspeae,Roeckelm. Shelf-life extension on fillets of Atlanticsalm on (Salmo salar) using natural additives, superchilling and modified atmosphere packaging[J]. **Food Control**,2009,20(11):1036-1042.

[3] GB 2760-2011,**食品安全国家标准 食品添加剂使用标准**[S].

[4] WU Tao,MAO Lin-chun. Application of chitosan to maintain the quality of kamaboko gels made from grass carp (*Ctenopharyngodon Idellus*) during storage[J]. **Journal of Food Processing and Preservation**,2009,33(2):218-230.

[5] **仪淑敏,朱军莉,励建荣,等. 壳聚糖对梅鱼鱼糜微生物菌群和品质的影响**[J]. **食品科学**,2011(5):8-12.
YI Shu-min,ZHU jun-li,LI Jian-rong,et al. The influence of chitosan-krill on preservation of collichthy fish-ball[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**,2011(5):8-12.(in Chinese)

[6] **王陆玲. 植酸与增效剂对草莓保鲜的研究**[J]. **食品研究与开发**,2004,(1):21-24.
WANG Lu-ling. The study phytic acid and synergistic agent on preservation of strawberry [J]. **Food Research and Development**,2004(1):21-24.(in Chinese)

[7] Foss **公司**. ASN 3140 **鲜鱼和冻鱼中挥发性盐基氮**(TVB-N)**的测定**[J]. FOSS **应用子报**,2002,8:1.
Foss Company. ASN 3140 fresh fish and frozen fish volatile salt and nitrogen(TVB-N) was measured[J]. **Applied ZiBao Foss**, 2002,8:1.(in Chinese)

[8] MAO Lin-chun,WU Tao. Gelling properties and lipid oxidation of kamaboko gels from grasscarp (*Ctenopharyngodon idellus*) influenced by chitosan[J]. **Journal of Food Engineering**,2007,82:128-134.

[9] Benjakul S,Visessanguan W,Tueksuban J. Changes in physical-chemical properties and gel-forming ability of lizardfish(*Saurida tumbil*) during post-mortem storage in ice[J]. **Food Chemistry**,2003,80(4):535-544.

[10] **夏文水,张帆,何新益. 甲壳低聚糖抗菌作用及其在食品保藏中的应用**[J]. **无锡轻工大学学报**,1998,17(4):10-14.
XIA Wen-shui,ZHANG Fan,HE Xin-yi. Carapace oligosaccharides antimicrobial function and the applicationon food preservation[J]. **Journal of WuXi light industry university**,1998,(4):10-14.(in Chinese)

[11] Nikaido H. Outer Membrane[M]. DC:American Society for Microbiology,1996:29-47.

[12] Sudharshan N R,Hoover D G,Knorr D. Antibacterial action of chitosan[J]. **Food Biotechnology**,1992,6(3):257-272.

[13] Maria A,Wenceslao C,Maria L. Influence of deformation rate and degree of compression on textural parameters of potato and apple tissues in texture profile analysis[J]. **Europe Food Research Technology**,2002,215(1):13-20.

[14] Bourne MC. Food texture and viscosity[M]. New York:Academic Press,2002.

[15] **谢三都,陈荔红,郑宝东. 臭氧对鲢鱼鱼丸贮藏过程品质影响的研究**[J]. **中国农学通报**,2009,25(17):31-35.
XIE San-du,CHEN Li-hong,ZHENG Bao-dong. The influence of ozone on silver fish balls in the storage[J]. **China Agriculture Bulletin**,2009,25 (1):31-35.(in Chinese)

[16] **张茜,夏文水. 壳聚糖对鲢鱼糜凝胶特性的影响**[J]. **水产学报**,2010,34(3):342-348.
ZHANG Qi,XIA Wen-shui. The influence of chitosan on the quality of surimi-based product fish balls of silver carp[J]. **Journal of Aquatic Products**,2010(3):342-348.(in Chinese)

[17] DUAN Jing-yun,JIANG Yan,Gita Cherian,et al. Effect of combined chitosan-krill oil coating and modified atmosphere packaging on the storability of cold-stored lingcod(*Ophiodon elongates*) fillets[J]. **Food Chemistry**,2010,122:1035-1042.

[18] **励建荣,刘永吉,朱军莉,等. 真空、空气和气调包装对冷藏鱼糜制品品质的影响**[J]. 2011,35(3):446-455.
LI Jian-rong,LIU Yong-ji,ZHU Jun-li,et al. Influence of vacuum packing,air packing and modified atmosphere packaging,on the quality of refrigerated surimi-based product[J]. **Journal of Fisheries of China**,2011,35(3):446-455.(in Chinese)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net