

文章编号:1673-1689(2009)06-0759-05

鲫鱼块冰点调节剂的研究

韩利英, 张 愨*

(食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 研究了不同冰点调节剂对鲫鱼块冰点的影响, 并通过响应面优化设计对几种较好的冰点调节剂进行复配, 较大幅度的降低了鲫鱼块的冰点。实验结果表明: 氯化钙、山梨醇、氯化钠是较好的冰点调节剂, 当山梨醇添加质量分数为 1.74%, 氯化钙添加质量分数为 5.15%, 氯化钠添加质量分数为 2.13% 时鲫鱼块的冰点降低到 $-1.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

关键词: 鲫鱼块; 冰点调节剂; 响应面

中图分类号: S 98

文献标识码: A

Reseach of Freezing Point Regulators of Crucian Crap Block

HAN Li-ying, ZHANG Min*

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In this manuscript, the effect of different freezing point regulators on the the crucian crap block freezing point was investigated and optimized through the response surface design. The optimum conditions described as follows: sorbitol content 1.74%, calcium chloride content 5.15%, sodium chloride content 2.13%. with the optimum conditions, the freezing point of the crucian crap block decreased to $-1.6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Key words: crucian crap block, freezing point regulators, response surface

传统的冷藏条件下水产品的贮藏期较短, 冰温技术 (Controlled freezing point) 是继冷藏和气调贮藏之后的第三代保鲜技术, 该方法的研究始于 20 世纪 70 年代, 由日本的山根昭美氏首创^[1-2]。在食品的低温贮藏中, 贮藏温度高于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (通常为 $0\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 称为冷藏, 低于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (通常为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下) 称为冷冻。食品的冰点 (又称冻结点) 均低于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 当其温度高于冰点时, 细胞始终处于活体状态。山根博士把 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下、冰点以上的温度区域定义为该食品的“冰温带”, 简称“冰温”^[1], 所谓的冰温技术就是在冰温带的范围内贮藏。冰温的机理包含两方面

内容^[1]: (1) 将食品的温度控制在冰温带内可以维持其细胞的活体状态; (2) 当食品冰点较高时, 可以人为加入冰点调节剂使其冰点降低, 扩大其冰温带。根据冰温保鲜理论, 当给物料配加一定的冰点调节剂时, 可使其冰点下降, 超过原极限冰点, 成为超冰温。常用的冰点调节剂有蔗糖、尿素、VC、氯化钙、山梨醇、乳糖、氯化钠等^[2-3]。由于目前对冰温保鲜研究的物料多为果蔬, 对水产品的冰温保鲜还未见报道, 所以考虑成本与增加鲫鱼的营养及改善口感等问题, 选用了蔗糖、VC、氯化钙、山梨醇、乳糖、氯化钠作为冰点调节剂进行试验。

收稿日期: 2008-04-16

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAD30B02)。

* 通讯作者: 张愨 (1962-), 男, 浙江平湖人, 工学博士, 教授, 博士生导师。Email: minlichunli@163.com

1 材料与方 法

1.1 材 料

鲫鱼:购自无锡市雪浪镇菜市场,收购时选用体质健壮、大小一致(约 300 ± 20 g)的鱼。将鲫鱼切为厚度为2.5 cm,重量约为30 g的鲫鱼块,进行冰点调节试验。

1.2 方 法

1.2.1 结冰点温度的测定 取鲫鱼块分别经配置好的冰点调节剂溶液中浸泡1 h,取出后沥干。将热电偶的测温端插入鱼背部肌肉中心处,并予以固定,然后将其放于超低温冰箱内进行冻结,测定其结冰点。

1.2.2 不同冰点调节剂浸泡液对鲫鱼块冰点温度的影响 为了分析浸泡液对鲫鱼块冰点温度的影响,分别浸泡在不同质量分数的浸泡液溶液中1 h,取出后沥干。将热电偶的测温端插入鱼背部肌肉

中心处,测定鲫鱼块的冰点。每组3次,取平均值。下表为选取的冰点调节剂浸泡液及其质量分数。

表1 不同冰点调节剂及浓度的选择

Tab. 1 Selection of different freezing point regulators and Concentration

冰点调节剂	质量分数/%				
维生素C	1.0	1.5	2.0	3.0	—
氯化钙	1.0	2.0	3.0	5.0	7.0
山梨醇	0.5	1.0	2.0	3.0	—
乳糖	1.0	2.0	3.0	5.0	7.0
氯化钠	1.0	2.0	3.0	5.0	—
蔗糖	1.0	2.0	3.0	5.0	—

2 结果与讨论

2.1 不同浸泡液对鲫鱼块冰点温度的影响

表2 不同浸泡液及其浓度对鲫鱼块冰点温度的影响

Tab. 2 Impact of different of leachate and concentrations to the freezing temperatures of crucian carp block

VC溶液浸泡		氯化钙溶液浸泡		山梨醇溶液浸泡		乳糖溶液浸泡		氯化钠溶液浸泡		蔗糖溶液浸泡	
质量分数/%	冰点温度/℃	质量分数/%	冰点温度/℃	质量分数/%	冰点温度/℃	质量分数/%	冰点温度/℃	质量分数/%	冰点温度/℃	质量分数/%	冰点温度/℃
1.0	-0.4	1.0	-0.4	0.5	-0.5~ -0.6	1.0	-0.4	1.0	-0.4~ -0.5	1.0	-0.3~ -0.4
1.5	-0.3	2.0	-0.3	1.0	-0.6~ -0.7	2.0	-0.4	2.0	-0.7	2.0	-0.3~ -0.4
2.0	-0.4	3.0	-0.7	2.0	-1.0	3.0	-0.5	3.0	-0.4~ -0.5	3.0	-0.5~ -0.6
3.0	-0.4	5.0	-1.1	3.0	-0.4	5.0	-0.6~ -0.7	5.0	-0.3~ -0.4	5.0	-0.5~ -0.6
—	—	7.0	-0.4~ -0.5	—	—	7.0	-0.6	—	—	—	—

由试验结果可以看出,VC、乳糖、蔗糖对鲫鱼块冰点的影响比较小,这可能是由于它们都属于大分子物质不易浸入鱼肉组织,所以对冰点的调节效果不大。而氯化钙、氯化钠属于小分子,所以浸入鱼肉组织会比较容易,山梨醇是一种亲水性的糖醇,有利于与水的结合,所以对鲫鱼块冰点的影响比较显著。浸泡溶液质量分数的不同,鲫鱼块冰点温度降低的程度也不同,1%和2%的氯化钙对鲫鱼块的冰点基本没有影响,随着氯化钙浸泡液质量分数的增加鲫鱼块的冰点开始下降,其中5%氯化钙浸泡液浸泡后鲫鱼块的冰点温度下降了0.7℃,2%的氯化钠溶液中浸泡后的鲫鱼块冰点下降了0.3℃,2%山梨醇浸泡液浸泡后鲫鱼块的冰点温度下降了

0.7℃,当浓度继续增加时冰点温度又有所上升。这可能是由于当浸泡液的质量分数继续升高时就会产生较高的渗透压,造成鱼肉组织中本身含有的小分子物质较多的渗出,所以鱼肉组织的冰点就会有所上升。

2.2 响应面分析法优化冰点调节剂配方

响应面分析法^[4](response surface methodology, RSM)是一种优化工艺条件的有效方法^[5],系采用多元二次回归方法为函数估计的工具,通过中心组合实验^[6-7],将多因素实验中的因素与水平的相互关系用多项式进行拟合,然后对函数的响应面进行分析,可精确地描述因素与响应值之间的关系^[8-9]。

由以上单因素试验结果可知,每种冰点调节剂都对鲫鱼的冰点有一定程度的影响,但是单独使用其中的任何一种冰点调节剂冰点的降低幅度都不是很大。因此采用响应面分析法对几种较好的冰点调节剂进行复配并得到最佳的配方。

2.2.1 因素水平的选取 根据单因素的试验结果,选择山梨醇、氯化钙、氯化钠作为实验的因素,分别取水平,进行三因素三水平的响应面分析试验,以鲫鱼块的冰点作为评价指标,每组试验重复三次,试验结果取平均值。进行中心组合实验设计(表 1),其中实验 1~12 是析因实验,13~15 为中心实验以得到实验误差。各试验因素与水平设计见表 7。

表 3 因素水平表

Tab. 3 Table of factor and level

水平	浸泡液质量分数		
	A(山梨醇,%)	B(氯化钙,%)	C(氯化钠,%)
-1	1.5	4	1.5
0	2	5	2
1	2.5	6	2.5

2.2.2 试验设计与结果 对山梨醇(A)、氯化钙(B)和氯化钠(C)的添加量作如下变换: $x_1=(A-2)/0.5$, $x_2=(B-5)/1$, $x_3=(C-2)/0.5$,以鲫鱼块冰点结果的平均值为响应值 y ,实验设计及试验

结果见表 8。回归分析结果分别见表 9,响应面分析结果见图 1、图 2 和图 3。

表 4 实验设计与试验结果

Tab. 4 Experimental design and results

试验号	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	0	-1.2
2	-1	1	0	-1.3
3	1	-1	0	-1.2
4	1	1	0	-1.3
5	0	-1	-1	-1.4
6	0	-1	1	-0.9
7	0	1	-1	-0.7
8	0	1	1	-1.5
9	-1	0	-1	-1.6
10	1	0	-1	-1.5
11	-1	0	1	-1.4
12	1	0	1	-1.2
13	0	0	0	-1.6
14	0	0	0	-1.6
15	0	0	0	-1.7

表 5 方差分析表

Tab. 5 Analysis of variance

来源	自由度	平方和	均方	F	Prob>F
模型	9	0.946 833	0.105 204	4.818 49	0.049 052
X_1	1	0.011 25	0.011 25	0.515 267	0.504 998
X_2	1	0.001 25	0.001 25	0.057 252	0.820 392
X_3	1	0.005	0.005	0.229 008	0.652 454
$X_1 * X_1$	1	0.006 41	0.006 41	0.293 6	0.611 187
$X_1 * X_2$	1	0	0	0	1
$X_1 * X_3$	1	0.002 5	0.002 5	0.114 504	0.748 82
$X_2 * X_2$	1	0.431 026	0.431 026	19.74163	0.006 745
$X_2 * X_3$	1	0.422 5	0.422 5	19.351 15	0.007 028
$X_3 * X_3$	1	0.102 564	0.102 564	4.697 592	0.082 414
误差	5	0.109 167	0.021 833		
总误差	14	1.056		$R^2=0.896 6$	

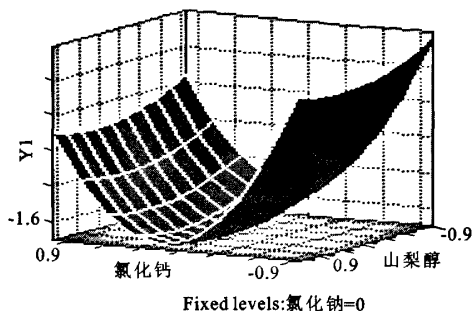


图1 冰点对山梨醇和氯化钙浸泡液质量分数的响应面

Fig. 1 Response surface plot showing effect of sorbitol and calcium chloride impregnation concentration on freezing temperatures

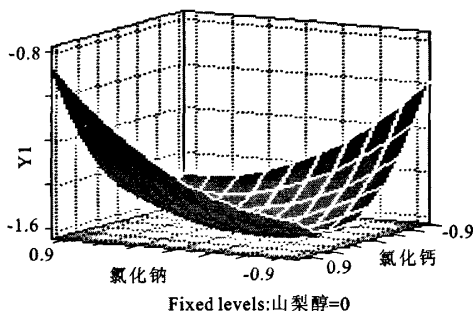


图2 冰点对氯化钙和氯化钠浸泡液质量分数的响应面

Fig. 2 Response surface plot showing effect of calcium chloride and sodium chloride impregnation concentration on freezing temperatures

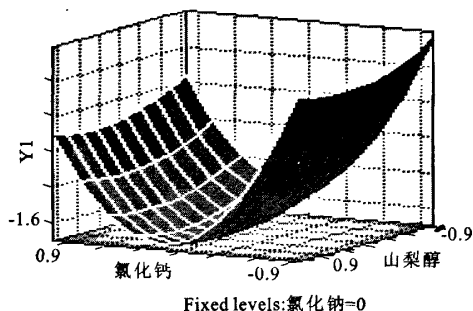


图3 冰点对山梨醇和氯化钠浸泡液质量分数的响应面

Fig. 3 Response surface plot showing effect of sorbitol and sodium chloride impregnation concentration on freezing temperatures

采用 SAS RSREG 程序对响应值与各因素进行回归拟合后,得到回归方程:

$$Y = -1.63333 + 0.0375X_1 - 0.0125X_2 + 0.025X_3 + 0.041667X_1^2 + 0.025X_1X_3 + 0.341667X_2^2 - 0.325X_2X_3 + 0.166667X_3^2$$

由 F 检验,当 $\text{Prob} > F$ 值小于 0.05 即可认为该指标显著,当小于 0.01 时即为高度显著 ($\text{Prob} > F$ 值为 F 检验的 P 值)。因此,由表 3.12 可知一次项 $X_2 * X_2$ 和 $X_2 * X_3$ 显著。复相关系数 $R^2 = 0.8966$,说明响应值(感官评价)的变化有 89.66% 来源于所选变量,即山梨醇、氯化钙和氯化钠的添加量。

根据回归分析结果(表 9),作出相应曲面图,如图 1~3 所示。从图上可以看出山梨醇、氯化钙对鲫鱼块冰点的影响较大。随着山梨醇、氯化钙、氯化钠使用量的加大,鲫鱼块的冰点反而有所回升,说明其对三者只有在合理配合时才能使鲫鱼块具有较低的冰点。为进一步确认最佳点的值,采用 SAS 软件的 Rsreg 语句对实验模型进行典型性分析,以获得最低的冰点值。经典型性分析得当 x_1 、 x_2 、 x_3 分别为 -0.53、0.15、0.27,即山梨醇添加质量分数为 1.74%,氯化钙添加质量分数为 5.15%,氯化钠添加质量分数为 2.13% 时,鲫鱼块冰点的理论值为 -1.76℃。按照最佳配比进行实验验证,鲫鱼块的冰点为 -1.6℃。冰点实验值与理论值比较接近。因此,可知利用响应面分析法得到的合成工艺参数是真实可靠、具有实用价值的。

3 结 语

本实验研究了不同冰点调节剂对鲫鱼块冰点的影响,并通过响应面优化设计对几种较好的冰点调节剂进行复配,较大幅度的降低了鲫鱼块的冰点。实验结果表明:氯化钙、山梨醇、氯化钠是较好的冰点调节剂,当山梨醇添加量为 1.74%,氯化钙添加量为 5.15%,氯化钠添加量为 2.13% 时鲫鱼块的冰点降低到 -1.6℃ 左右。

参考文献(References):

[1] 石文星,彦启森. 冰温技术及其在食品工业中的应用[J]. 天津商学院学报,1999(3):39-44.

Shi Wen-xing, Yan Qi-sheng. Freezing-technology and its application in food industry[J]. Journal of Tianjin University of

- Commerce, 1999(3):39-44. (in Chinese)
- [2] 张慙, 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, 2002, 21(1):104-107.
Zhang Min, Xiao Gong-nian. Development of the preservation and keeping-alive of aquatic products in the world[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2002, 21(1):104-107. (in Chinese)
- [3] 郭丽, 程建军, 马莺, 赵长信, 田树权. 油豆角冰温贮藏研究[J]. 东北农业大学学报, 2004, 35(5):568-572.
Guo Li, Cheng Jian-jun, Ma Ying, Zhao Chang-xing, Tian Shu-quan. Research of snap bean freezing-storage[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2004, 35(5):568-572. (in Chinese)
- [4] 刘学浩, 孙天臻, 宋东倩. 食品冰温概念和食品冰点降低剂[J]. 冷藏技术, 2005(1):36-38.
Liu Xue-hao, Shun Tian-qing, Song Duo-qian. Concept of freezing-temperature of food and freezing point regulator of food [J]. *Cold Storage Technology*, 2005(1):36-38. (in Chinese)
- [5] 李硕, 赵春芳, 吴泽强, 熊茵, 余龙江. 响应面分析法优化 7-Br-脱水长春碱合成工艺[J]. 化工进展, 2007, 26(10):1470-1474.
Li Suo, Zhao Chun-fang, Wu Zhe-qiang, Xiong Ying, Yu Long-jiang. Response surface methodology optimize synthesis technology of 7-Br-dehydration vinblastine[J]. *Chemical Industry Progress*, 2007, 26(10):1470-1474. (in Chinese)
- [6] 陈永江, 陈洪明, 李莉. 酒石酸长春瑞滨的合成[J]. 中国医药工业杂志, 1999, 30(1):6-8.
Cheng Yong-jiang, Cheng Hong-ming, Li Li. Synthesis of vinorelbine Bitartrate[J]. *Chinese Journal of Pharmaceuticals*, 1999, 30(1):6-8. (in Chinese)
- [7] 张立民. 神经网络及其应用[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1994:12-14.
- [8] 胡守仁. 神经网络应用技术[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1998:7-10.
- [9] 西广成. 神经网络的学习过程探索[J]. 自动化学报, 1991, 17(3):311-316.
Xi Guang-cheng. Exploration of the learning process of neural network[J]. *Acta Automatica Sinica*, 1991, 17(3):311-316. (in Chinese)
- [10] Lacher R C. Back-propagation learning in expert networks[J]. *IEEE Transaction on Neural Networks*, 1992, 1(3):62-72.
- [11] 宋丽敏. 毛酸浆冰温保鲜的研究[D]. 吉林大学硕士学位论文.

(责任编辑: 杨萌)

《食品与生物技术学报》2010年征稿征订启事

《食品与生物技术学报》(双月刊)是教育部主管、江南大学主办的有关食品科学与工程、生物技术与发酵工程及其相关研究的专业性学术期刊,为 CSCD 核心期刊、全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国期刊方阵双效期刊,目前被美国化学文摘(CA)等国内外 10 余家著名检索系统收录。主要刊发食品科学与工程,食品营养学,粮食、油脂及植物蛋白工程,制糖工程,农产品及水产品加工与贮藏,动物营养与饲料工程,微生物发酵,生物制药工程,环境生物技术等专业最新科研成果(新理论、新方法、新技术)的学术论文,以及反映学科前沿研究动态的高质量综述文章等,供相关领域的高等院校、科研院所、企事业单位的教学、科研等专业技术人员、专业管理人员以及有关院校师生阅读,热忱欢迎广大读者订阅。

《食品与生物技术学报》,双月刊, A4(大 16K)开本, 144 页, 全年 6 期, 每册定价 15.00 元, 全年定价 90 元。邮发代号: 28-79, 全国各地邮局均可订阅。

《食品与生物技术学报》编辑部