

羊肉冻融过程中蛋白质变性的 DSC 热学分析

肖宇, 古明辉, 张昊阳, 刘永峰*

(陕西师范大学 食品工程与营养科学学院, 陕西 西安 710062)

摘要: 为探究羊肉在冻融过程中蛋白质的变化, 利用差示扫描量热 (DSC) 法研究新疆羊肉在未冻融 (NFT)、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻融 1 次 (TFT1)、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻融 2 次 (TFT2)、 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻融 1 次 (EFT1) 共 4 种冻融程序下的变化, 并分析了冻融次数、最低冻融温度和制样到测样之间时长对 DSC 热焓曲线的影响。结果表明, 冻融后蛋白质变性温度发生偏移; 相较于 NFT 组, TFT1 组和 EFT1 组的肌球蛋白热吸收峰焓值分别降低了 57.0% 和 89.6% ($P<0.05$), TFT1 组、TFT2 组和 EFT1 组的肌动蛋白热吸收峰焓值分别降低了 47.0%、68.8% 和 59.6% ($P<0.05$), TFT1 组和 TFT2 组的水分迅速蒸腾热吸收峰焓值分别升高了 1.3% ($P>0.05$) 和降低了 11.9% ($P<0.05$), EFT1 组的水分迅速蒸腾热吸收峰焓值升高了 15.6% ($P<0.05$); 在 PCA 分析中, 制样到测样之间时长和肌动蛋白热吸收峰焓值有明显的负相关关系, 样品质量对其他指标影响不明显。因此, 冻融次数增多使肌球蛋白和肌动蛋白变性程度均增加, 且对肌球蛋白的影响更大; 相同降温速率条件下, DSC 冻融程序的最低温度降低, 蛋白质变性加剧, 但冻融过程中样品水分散失降低; 制样到测样之间时长与肌动蛋白变性程度呈正相关关系。

关键词: 冻融; 差示扫描量热法 (DSC); 蛋白质; 羊肉

中图分类号: TS 251.44 文章编号: 1673-1689(2022)09-0030-07 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.09.004

DSC Thermal Analysis of Protein Denaturation in Mutton During Freezing-Thawing Process

XIAO Yu, GU Minghui, ZHANG Haoyang, LIU Yongfeng*

(College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: In order to further explore the protein changes of mutton during freezing-thawing process, differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the changes of Xinjiang mutton under four freeze-thaw procedures, including non-freezing-thawing (NFT), one cycle of freezing-thawing at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TFT1), two cycles of freezing-thawing at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (TFT2), and one cycle of freezing-thawing at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (EFT1). The effects of the freezing-thawing cycles, minimum freezing-thawing temperature and duration of sample preparation and measurement on the DSC enthalpy curve were analyzed. The results showed that the temperature of protein denaturation shifted after freezing-thawing process. Compared with the NFT group, the peak enthalpy of myosin in TFT1 and EFT1 groups decreased by 57.0% and 89.6% ($P<0.05$), respectively, and the heat absorption peak enthalpy of actin in TFT1,

收稿日期: 2021-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1903109); 陕西省重点研发计划项目 (2021ZDLNY02-05, 2022NY-028); 榆林市科技计划项目 (2019-155); 中央高校基本科研业务费专项 (GK202001002)。

* 通信作者: 刘永峰 (1981—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事畜产品科学与营养研究。E-mail: yongfeng200@126.com

TFT2 and EFT1 groups decreased by 47.0%, 68.8% and 59.6% ($P<0.05$), respectively. The heat absorption peak enthalpy of rapid moisture transpiration in TFT1 and TFT2 groups increased by 1.3% ($P<0.05$) and decreased by 11.9% ($P<0.05$), respectively, while that of EFT1 group increased by 15.6% ($P<0.05$). In PCA analysis, there was a significant negative correlation between the duration from sample preparation to measurement and the thermal absorption peak enthalpy of actin, while sample weight had no obvious effect on other indexes. The results showed that the increase of freezing-thawing cycles increased the denaturation degree of myosin and actin, showing a more significant effect on myosin. Under the same cooling rate, the decrease of minimum freezing-thawing temperature could aggravate the denaturation of protein, but the moisture loss during the cycle could be reduced. There was a positive correlation between the duration between sample preparation and measurement and the degree of actin degeneration.

Keywords: freezing and thawing, differential scanning calorimetry (DSC), protein, mutton

冷冻肉在现代肉及肉制品加工工业中占据重要地位。随着我国近几年羊肉产值稳步增长,羊肉市场需求量较大,为保证肉品质,大部分的羊肉都是以冷冻的方式在市场流通^[1-2]。虽然肉的冻藏能抑制绝大部分微生物的增殖、降低生物酶活性、延长贮藏期、保障肉品质,以推进全球肉类商业化的进程,但在羊肉冻结过程中,冰晶体积增大时破坏细胞膜,引起解冻后汁液流失,蛋白质等营养成分及众多风味物质损失,导致肉及肉制品的品质降低^[3-4]。更值得关注的是,由于羊肉在流通过程冷链不健全,冻藏运输、包装、零售前的修整及消费者购买后再次冷藏都会使羊肉有意或无意被多次冻融,特别在偏远地区冷冻肉的储运期间,冻融现象更严重^[5]。此外,羊肉在冻融过程中,蛋白质发生冷变性,主要有两种类型:一是蛋白质的聚集,冻结过程中冰晶的形成使水分子从亲水基团上脱离,这些游离的功能基团相互作用,使蛋白质分子聚集;二是蛋白质多肽链的展开,高度水化的蛋白质具有较高的焓值,冻结过程中冰晶形成促使多肽链水化程度降低,导致焓值降低^[6]。并且,随着冻融循环次数增加,蛋白质冷变性作用随之加剧,降低肉品质^[6-7]。因此,检测冻融过程中蛋白变性情况对评价肉品质具有重要意义。

差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)法可用于表征食品物料的热性能和热反应,利用其检测得到的热转变温度和热转变对应的焓变,能对食品物料中的水分和蛋白质活性状态进行评估^[8]。陈清敏探究了牛肉反复冻融后 DSC 曲线的变化,发现肌球蛋白变性程度随着冻融次数增加而增加^[9];台瑞瑞对比了黑鲈在缓冻和速冻后 DSC 曲线

的变化,发现速冻对蛋白质变性影响比缓冻小^[10];何向丽利用 DSC 法研究了不同解冻方法对猪里脊的影响,发现空气解冻对蛋白质变性的影响较小^[11]。这些研究利用冰箱或冷库对肉样进行冷冻,冻融处理后制样,再利用 DSC 法对肉样中蛋白质变性情况进行分析,能够反映真实冻融过程肉中蛋白质的冷变性情况,但由于 DSC 仪器处理量小和单个样品测样时间长等特性,使得制样到测样之间的时长难以控制,这期间肉质可能发生变化,使结果不能准确地反映冻融后蛋白质变性情况。

综上,对冷冻后的肉样切片,利用 DSC 液氮冷冻系统对测定样品进行冻融处理,探索冻融过程中不同最低冻融温度、不同冻融次数下的羊肉 DSC 热焓曲线变化,并考虑制样到测样之间时长、样品质量给 DSC 热焓曲线带来的影响,以期 DSC 法应用于肉类研究提供更加充分的参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

羊肉:采样自新疆华凌畜牧屠宰基地,选取健康成年新疆山羊,宰后取其左右两侧背最长肌,于 4 ℃环境中成熟 24 h 后置于干冰中,运输回陕西实验室,后转入-80 ℃冰箱贮藏,待用。

1.2 仪器与设备

DSC Q1000 型差示扫描量热仪:美国 TA 公司产品;超低温冷冻储存箱:中科美菱低温科技有限责任公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备 从-80 ℃冰箱中取出羊肉样品,

沿肌纤维方向随机切成 10~30 mg 厚度均匀的薄片,记录样品质量;进行 DSC 测定,并记录样品从切片到进行 DSC 测定之间的时长。

1.3.2 DSC 测定程序 参照何向丽的程序进行测定^[1],略有修改。以空盘作对照(未放置样品),将样品分为未冻融(not freeze-thaw, NFT)组、-20 °C冻融 1 次(-20 °C freeze-thaw once, TFT1)组、-20 °C冻融 2 次(-20 °C freeze-thaw twice, TFT2)组、-80 °C冻融 1 次(-80 °C freeze-thaw once, EFT1)组,每组样品至少重复测定 3 次,此外,-20 °C冻融表示最低冻融循环温度为-20 °C,-80 °C冻融表示最低冻融循环温度为-80 °C;由于运输条件限制,样品在 DSC 测定之前已经过 1 次最低冻融温度为-80 °C的冻融过程,即文中冻融次数均是 DSC 仪器冻融次数。具体方案如下:

1) NFT 组 肉样在 25 °C 平衡 5 min, 然后以 5 °C/min 升温到 150 °C。

2) TFT1 组 肉样在 25 °C 平衡 5 min, 之后以 1 °C/min 降温到-20 °C, 然后以 1 °C/min 升温到 25 °C, 平衡 5 min, 再以 5 °C/min 升温到 150 °C。

3) TFT2 组 肉样在 25 °C 平衡 5 min, 之后以 1 °C/min 降温到-20 °C, 然后以 1 °C/min 升温到 25 °C, 再以 1 °C/min 降温到-20 °C, 以 1 °C/min 升温到 25 °C, 平衡 5 min, 然后以 5 °C/min 升温到 150 °C。

4) EFT1 组 肉样在 25 °C 平衡 5 min, 之后以 1 °C/min 降温到-80 °C。然后以 1 °C/min 升温到 25 °C, 平衡 5 min, 再以 5 °C/min 升温到 150 °C。

1.4 数据处理

采用 TA Universal Analysis 软件对升温曲线热相图进行分析,得到起始温度 (T_m , °C)、峰值温度 (T_p , °C)和热吸收峰焓值(ΔH , J/g)。采用 Excel 2018 软件进行数据处理和分析。通过 Origin 2018 软件进

行双标图的相似性分析。

2 结果与分析

2.1 冻融次数对 DSC 曲线的影响

对样品进行最低冻融温度-20 °C的 2 次冻融处理,25~150 °C部分升温曲线如图 1 所示。3 种冻融次数样品的升温曲线都在 80 °C和 100 °C左右出峰,此外,NFT 组和 TFT1 组在 60 °C左右出峰,NFT 组在 85 °C左右出峰。按照曲线出峰的温度顺序,4 个热转变峰分别命名为峰 1、峰 2、峰 3 和峰 4,其中峰 1 代表肌球蛋白引起的热流变化^[12],峰 2 代表肌动蛋白引起的热流变化^[13],峰 3 可能代表肌联蛋白引起的热流变化^[14],峰 4 代表水分迅速蒸腾引起的热流变化。这些热转变峰对应的热焓值,峰 4 最大,峰 2 次之,峰 1 最小。表 1 具体列举了最低冻融温度为-20 °C的 3 种处理的 4 个峰的 T_m 、 T_p 和 ΔH 。

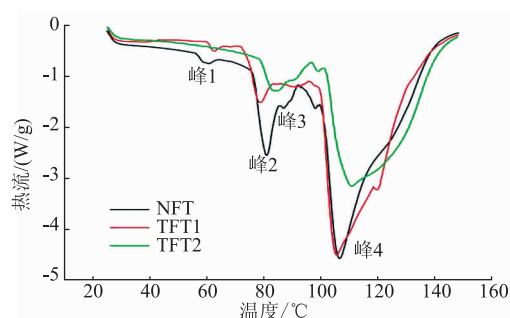


图 1 最低温度-20 °C冻融升温曲线热相图

Fig. 1 Thermal phase diagram of freezing-thawing heating curve with the minimum temperature of -20 °C

结合图 1 和表 1 可知,样品在冻融处理后出峰位置发生了偏移。3 种处理中 TFT2 组没有峰 1, TFT1 组和 TFT2 组没有峰 3。TFT1 组的峰 2 较 NFT 组稍微向低温偏移,其 T_{m2} 和 T_{p2} 在 3 种冻融处理下

表 1 最低温度-20 °C冻融升温曲线热相图热力学指标

Table 1 Thermodynamic indexes of thermal phase diagram of freezing-thawing heating curve with the minimum temperature of -20 °C

处理 方式	峰 1			峰 2			峰 3			峰 4		
	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_2/(\text{J/g})$	$T_{m3}/^\circ\text{C}$	$T_{p3}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_3/(\text{J/g})$	$T_{m4}/^\circ\text{C}$	$T_{p4}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_4/(\text{J/g})$
NFT	57.40± 0.75	59.23± 1.17	6.25± 0.83	76.46± 0.47 ^b	80.71± 0.24 ^b	75.63± 5.21 ^a	86.06± 0.76	88.16± 1.77	8.18± 1.70	100.18± 0.76 ^b	107.20± 1.01 ^b	787.47± 41.28
TFT1	61.03± 0.54	61.97± 0.26	2.69± 0.42	74.51± 0.78 ^c	78.13± 0.23 ^c	40.08± 0.23 ^b	—	—	—	99.94± 0.50 ^b	104.87± 0.43 ^c	797.70± 0.43 ^c
TFT2	—	—	—	78.86± 0.42 ^a	82.93± 0.55 ^a	23.59± 0.55 ^c	—	—	—	101.99± 0.83 ^a	110.74± 0.68 ^a	693.96± 0.68 ^a

最低;TFT2组的峰2较NFT组向高温偏移,其 T_{on2} 和 T_{p2} 在3种冻融处理下最高。3种冻融处理组的 ΔH_2 随冻融次数增加而依次降低,TFT1组的 ΔH_2 比NFT组降低了47.0%($P<0.05$),TFT2组的 ΔH_2 比NFT组降低了68.8%($P<0.05$)。与3个处理组的峰2变化规律相似,NFT组的 T_{on4} 和 T_{p4} 在3种冻融处理下居中;TFT1组的 T_{on4} 在3种冻融处理中最低;TFT2组的 T_{on4} 和 T_{p4} 在3种冻融处理中最高。NFT组和TFT1组的 ΔH_4 相差不大,TFT2组 ΔH_4 相对较小。

峰起始温度 T_{on} 和峰值温度 T_p 反映了羊肉中活性蛋白质对加热的敏感性, T_{on} 和 T_p 越大,说明该成分热稳定性越强。热焓值 ΔH 的大小反映了蛋白质的变性程度,对于同一物质的不同处理, ΔH 越大,说明在升温到变性温度之前,蛋白质的变性程度越小。一方面,两个冻融处理组的 ΔH_2 随着冻融次数的增加显著下降,且 T_{on2} 和 T_{p2} 与未冻融组相比发生偏移,说明冻融过程不仅会使肌动蛋白发生变性,还会影响肌动蛋白的稳定性。另一方面,随着冻融次数增加,TFT2组峰1消失,TFT1组和TFT2组峰3消失,说明冻融次数增加导致肌球蛋白和肌联蛋白变性程度加剧。肉中的部分水分在冻融和升温的过程中散失,当温度达到100℃左右时,非游离水迅速转化为自由水并在达到沸点后迅速蒸腾,导致峰4出现^[15]。TFT1组的 ΔH_4 比NFT组升高了1.3%($P>0.05$),说明进行最低冻融温度-20℃冻融1次对样品水分的影响较小;TFT2组的 ΔH_4 比NFT组降低了11.9%($P<0.05$),说明进行最低冻融温度-20℃冻融2次对水分有明显影响。另外,所有处理组在98℃左右出现一个小峰,这可能是由于温度达到DNA变性温度,DNA发生解旋导致^[16]。综上可知,在最低温度为-20℃的冻融处理下,冻融次数对羊肉的DSC升温曲线具有明显影响。

2.2 冻融温度对DSC曲线的影响

对样品进行了未冻融(NFT)、-20℃冻融1次(TFT1)、-80℃冻融1次(EFT1)处理,25~150℃部分升温曲线如图2所示。相较于NFT组和TFT1组,EFT1组峰1和峰2变小,峰4变大,表2具体列举了最低冻融温度为-20℃和-80℃的4个峰的 T_{on} 、 T_p 和 ΔH 。3种冻融处理组的 ΔH_1 和 ΔH_2 随最低冻融温度下降而依次降低,TFT1组和EFT1组的 ΔH_1 比NFT组分别降低了57.0%($P<0.05$)和89.6%($P<$

0.05);TFT1组和EFT1组的 ΔH_2 比NFT组分别降低了47.0%($P<0.05$)和59.6%($P<0.05$)。这表明更低的冻融温度对蛋白质变性的影响更大,且肌球蛋白比肌动蛋白更容易受到冻融的影响。TFT1组的 ΔH_4 比NFT组升高了1.3%($P>0.05$),EFT1组的 ΔH_4 比NFT组增大了15.6%($P<0.05$),表明更低的冻融温度降低了羊肉冻融过程中水分的散失。

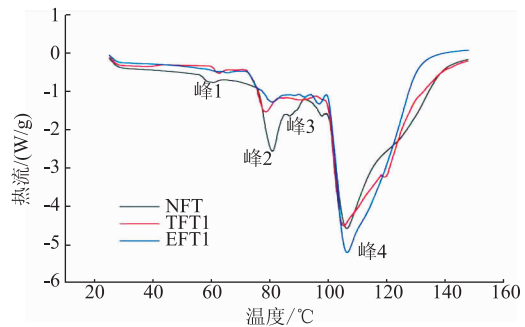


图2 不同最低冻融温度升温曲线热相图

Fig. 2 Thermal phase diagram of freezing-thawing heating curve with different minimum temperatures

2.3 DSC曲线指标主成分分析

由于DSC程序运行较为耗时,单次只能测试1个样品,从制样到测样之间存在不同的时长,使同一样品不同测定之间的DSC曲线出现小部分差异。考虑到这种不确定因素,统计了24次最低冻融温度为-20℃的DSC曲线70~110℃的部分结果,其中包括了NFT、TFT1以及TFT2,结果见图3。

以冻融次数对24次测定进行分组,按照制样到测样间时长的增大顺序进行组内排序,由于部分测定组的DSC曲线没有出现峰1,为保证结果的可信度,图3没有将 ΔH_1 纳入考量。在图3中,PC1和PC2解释了数据中64.7%的可变性。图中线段之间的夹角表示各指标相互之间的影响,线段之间的夹角小于90°表明正相关,两线段之间夹角越小,正相关性越强。从图中可知,制样到测样之间时长和 ΔH_2 呈现明显的负相关,说明时长增加会加剧肌动蛋白变性。双标图中两点距离表示样本差异大小,两点距离近,说明相似性较好,两点距离远则表明相似性较差。根据图3可知,NFT的点与TFT2的点相距较远,TFT1的点则分布在两者之间,说明冻融次数增加,肉的蛋白质变性加剧。TFT1的点较为分散,序号较小的点更靠近NFT的点,序号较大的点更靠近TFT2的点,进一步说明时长影响蛋白质变性情况。

表 2 不同最低冻融温度下 DSC 热力学指标

Table 2 DSC thermodynamic indexes of freezing-thawing heating curve with different minimum temperatures

处理 方式	峰 1			峰 2			峰 3			峰 4		
	$T_{on1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p1}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_1/(\text{J/g})$	$T_{on2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_2/(\text{J/g})$	$T_{on3}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p3}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_3/(\text{J/g})$	$T_{on4}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p4}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_4/(\text{J/g})$
NFT	57.40± 0.75 ^c	59.23± 1.17 ^b	6.25± 0.83 ^a	76.46± 0.47	80.71± 0.24 ^a	75.63± 5.21 ^a	86.06± 0.76	88.16± 1.77	8.27± 1.81	100.18± 0.76	107.20± 1.01 ^a	787.47± 41.28 ^b
TFT1	61.03± 0.54 ^a	61.97± 0.26 ^a	2.69± 0.42 ^b	74.51± 0.78	78.13± 0.23 ^c	40.08± 0.23 ^b	—	—	—	99.94± 0.50	104.87± 0.43 ^b	797.70± 0.44 ^b
EFT1	59.63± 0.10 ^b	61.07± 0.15 ^a	0.65± 0.16 ^c	74.41± 2.43	79.94± 0.22 ^b	30.54± 1.11 ^c	—	—	—	101.08± 0.52	106.50± 0.04 ^a	910.50± 27.58 ^a

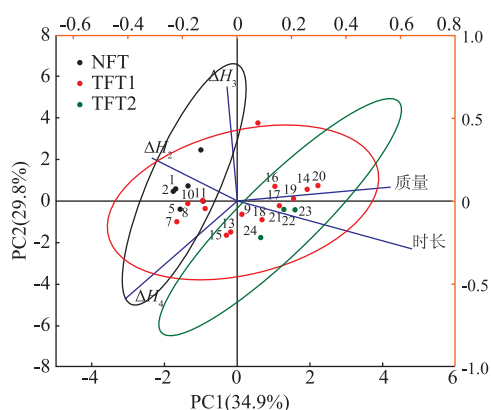


图 3 最低温度-20 °C下冻融次数对DSC曲线影响的双标图

Fig. 3 Biplot of effects of different freezing-thawing cycles on DSC curves with the minimum temperature of -20 °C

2.4 讨论

肉在宰后运输过程中,冻融问题常常发生,蛋白质也因此面临冷变性而失去活力,导致蛋白质的凝胶化特性、与风味物质的结合能力以及水合能力发生改变,最终引起肉持水力下降、风味发生变化、肉的色泽劣变等问题,从而降低肉品质。其中,当蛋白质因冻融发生冷变性时,内部的疏水基团暴露到外部,降低与水亲和的能力,这解释了冻融次数增加后 TFT2 处理组的 ΔH_4 显著降低的现象^[17];黄鸿兵研究了冻融循环对猪肉持水力的影响,发现随着冻融次数的增加,猪肉滴水损失增大^[18],与该实验结果一致。冷变性作用和冰晶的形成有关,速冻形成的冰晶相较缓冻小,对蛋白质的破坏作用也较小,大量的研究证实了这一点^[6-7,19-20]。有研究表明,更快的降温速率和更低的冻藏温度有利于肉品质的保持,因此,在控制相同 DSC 仪器降温速率条件下,作

者比较了 EFT1 组与 TFT1 组的 DSC 曲线,结果表明,相同的降温速率下,更低的冻融温度会加剧蛋白质变性,但也能减少冻融和升温过程羊肉的水分散失。这可能是由于温度在下降到-20 °C之后,温度继续下降,冰晶的生长仍在进行,肉中部分自由水会向半结合态水转变,使得水分在程序升温过程中蒸发变少,从而引起 EFT1 组的 ΔH_4 较 TFT1 组显著增大。

肉在加热过程中蛋白质发生变性,其变性过程反映为 DSC 曲线的吸热峰,这些峰的出现是特定温度范围下蛋白质二级结构由螺旋转变为无规则卷曲的结果^[21]。一般而言,肌球蛋白热转变温度为 43~67 °C^[12],肌浆蛋白热转变温度为 67~69 °C,肌动蛋白热转变温度为 71~83 °C^[13],这 3 种蛋白质受热发生变化引起各自温度范围中热吸收峰的出现^[22-23]。而在该实验中,没有出现肌浆蛋白热转变峰,这可能是由于肌浆蛋白更易受到冻融影响,在运输和制样过程中已经发生变性所致。DSC 曲线在 85 °C 左右出峰,可能是肌联蛋白变性所致^[14,24],只有 NFT 组出现峰 3,可能是肌联蛋白在第一次冻融中就已经完全变性。此外,肌肉纤维组成的差异和肌肉极限 pH 可能也会影响出峰情况,Rozita 等利用 DSC 法研究不同纤维类型牛肉,发现 II 型肌肉纤维中肌球蛋白比 I 型纤维中更容易发生变性^[14];Rios-mera 等利用 DSC 法研究不同极限 pH 的牛背最长肌的蛋白质变性温度,发现中间范围的极限 pH (极限 pH 5.81~6.19)下蛋白质变性程度最轻^[25];这两种影响因素解释了不同研究中肉在相同温度区间里 T_{on} 和 T_p 的偏移。除此之外,影响蛋白质热稳定性的因素还有肉的品质、加工方式和储藏条件^[26-27]。作者对同一肉样切片,控制了以上因素的影响。然而,不同的冻

融处理使得 T_m 和 T_p 偏移,说明冻融处理会影响蛋白质热稳定性,且对不同蛋白质的影响程度不同。

肉在解冻过程中容易受到微生物、氧化作用、酶等因素的影响^[28-30],使肉质在制样到测样之间的时间差内发生变化,该实验中制样到测样之间时长与 ΔH_2 呈负相关,即与肌动蛋白变性程度呈正相关,表明实际操作中应当注意制样到测样之间时长对测定结果带来的影响。陈咏莹等论述了 DSC 的原理和应用,认为有机样品质量在 5~10 mg 为宜,并且样品的质量越小越好^[28]。该实验中样品质量与各热焓值相关性并不明显,意味着在实际操作中控制样品质量在适宜范围内后,样品质量对 DSC 曲线的影响小。

3 结语

DSC 冻融过程使羊肉的肌球蛋白和肌动蛋白发生变性,其中肌球蛋白比肌动蛋白更易受到冻融处理的影响,且两者的变性程度都随着冻融次数增加而增加;相同降温速率情况下,-80℃的冻融处理比-20℃的冻融处理增加了肌球蛋白和肌动蛋白的变性程度,但前者的水分蒸发情况较后者更轻;从制样到测样之间的时长与肌动蛋白变性程度呈现正相关,时长越长,变性程度越大。总之,冻融处理对不同蛋白质的影响具有差异,利用 DSC 法可以较为直观地将这种差异展现出来,但产生这种差异的原因仍不清楚,利用 DSC 结合其他技术,如傅里叶变换红外光谱可能是一种有效途径。

参考文献:

- [1] NEDIANI M T, GARCIA L, SAAVEDRA L, et al. Adding value to goat meat: biochemical and technological characterization of autochthonous lactic acid bacteria to achieve high-quality fermented sausages[J]. *Microorganisms*, 2017, 5(2): 26-43.
- [2] BRAND T S, VANDERMERWE D A, HOFFMAN L C, et al. The effect of dietary energy content on quality characteristics of Boer goat meat[J]. *Meat Science*, 2018, 139: 74-81.
- [3] FRELKA J C, PHINNEY D M, YANG X, et al. Assessment of chicken breast meat quality after freeze/thaw abuse using magnetic resonance imaging techniques[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(2): 844-853.
- [4] 张懋, 黄略略. 冷冻生鲜食品品质调控的研究进展[J]. *食品与生物技术学报*, 2008, 27(3): 6-12.
- [5] 戚军. 反复冻融对羊肉品质的影响研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
- [6] 李媛媛, 赵钜阳, 韩齐, 等. 反复冻融对肉制品品质影响的研究进展[J]. *食品工业*, 2015, 36(8): 243-248.
- [7] 郭园园, 孔保华, 夏秀芳, 等. 冷冻-解冻循环对鲤鱼肉物理化学特性的影响[J]. *食品科学*, 2011, 32(13): 125-130.
- [8] LEYVA-PORRAS C, CRUZ-ALCANTAR P, ESPINOSA-SOLÍ S V, et al. Application of differential scanning calorimetry (DSC) and modulated differential scanning calorimetry (MDSC) in food and drug industries[J]. *Polymers*, 2019, 12(1): 18-39.
- [9] 陈清敏. 反复冻融牛肉品质变化评价技术的适用性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- [10] 台瑞瑞. 冷冻-反复冻融对大口黑鲈品质的影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
- [11] 何向丽. 猪里脊肉冻结解冻特性及高压静电场(HVEF)解冻机理研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
- [12] SMYTH A B, SMITH D M, VEGA-WARNER V, et al. Thermal denaturation and aggregation of chicken breast muscle myosin and subfragments[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44(4): 1005-1010.
- [13] BRUNTON N P, LYNG J G, ZHANG L, et al. The use of dielectric properties and other physical analyses for assessing protein denaturation in beef *biceps femoris* muscle during cooking from 5 to 85 °C[J]. *Meat Science*, 2006, 72(2): 236-244.
- [14] ROZITA V, ANNIE V, MINH H, et al. Thermal denaturation of proteins in the muscle fibre and connective tissue from bovine muscles composed of type I (*masseter*) or type II (*cutaneous trunci*) fibres: DSC and FTIR microspectroscopy study[J]. *Food Chemistry*, 2021, 343: 1-11.
- [15] 朱莹莹, 张丽, 汝骅, 等. 牛肉加热过程中水分迁移规律研究[J]. *保鲜与加工*, 2021, 21(2): 122-127.
- [16] 郭瑞光, 尉志武. 十六烷基三甲基溴化铵对 DNA 热稳定性的影响[J]. *化学通报*, 2004(6): 439-443.
- [17] 黄倩, 黄兰兰, 陈炼红, 等. 冻融对冷藏羊肉保水性及蛋白氧化和溶解特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(19): 21-28.

- [18] 黄鸿兵. 冷冻及冻藏对猪肉冰晶形态及理化品质的影响[D]. 南京:南京农业大学, 2005.
- [19] 李孟孟, 李腾飞, 杜鹏飞, 等. 反复冻融对羊肉品质的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 290-294.
- [20] 王芳芳, 张一敏, 罗欣, 等. 冷冻解冻对生鲜肉品质的影响及其新技术研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(11): 295-302.
- [21] JOACHIM S, HANS-JOACHIM S. Thermal protein unfolding by differential scanning calorimetry and circular dichroism spectroscopy two-state model versus sequential unfolding[J]. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 2016, 49: 1-24.
- [22] YARMAND M S, NIKMARAM P, DJOMEH Z E, et al. Microstructural and mechanical properties of camel longissimus dorsi muscle during roasting, braising and microwave heating[J]. *Meat Science*, 2013, 95(2): 419-424.
- [23] 李银, 孙红梅, 张春晖, 等. 牛肉解冻过程中蛋白质氧化效应分析[J]. 中国农业科学, 2013, 46(7): 1426-1433.
- [24] POSPIECH E, GREASER M L, MIKOLAJCZAK B, et al. Thermal properties of titin from porcine and bovine muscles[J]. *Meat Science*, 2002, 62(2): 187-192.
- [25] RIOS-MERA J D, PINTO J S D S, CONTRERAS-CASTILLO C J. Effect of ultimate pH and ageing on thermal denaturation of bovine muscle proteins[J]. *Meat Science*, 2017, 131: 25-27.
- [26] HERRERA J J, PASTORIZA L, SAMPEDRO G. A DSC study on the effects of various maltodextrins and sucrose on protein changes in frozen-stored minced blue whiting muscle[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2001, 81(4): 377-384.
- [27] 卢忆, 戴妍, 杜新, 等. 欧姆加热不同电压与终温对羊肉蛋白质降解及肉品质影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(11): 196-202, 318.
- [28] 陈咏萱, 周东山, 胡文兵. 示差扫描量热法进展及其在分子表征中的应用[J]. 高分子学报, 2021, 52(4): 423-444.
- [29] 辜雪冬, 孙术国, 杨飞艳, 等. 冰温或冷藏对牦牛肉贮藏品质及水分迁移的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(16): 343-350.
- [30] 刘英丹, 孟天宇, 李勇勇, 等. 恒温蓄冷剂冻结对大黄鱼品质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2020, 39(9): 39-45.

科技信息

欧盟批准己二酸氢氧化铁作为新型食品投放市场

据欧盟官方公报消息, 2022年8月5日, 欧盟委员会发布法规 2022/1373 号条例, 根据欧洲议会和理事会法规 No. 2015/2283, 批准己二酸氢氧化铁(iron hydroxide adipate tartrate)作为新型食品投放市场, 并修订欧盟委员会实施条例 2017/2470 的附件。管理局在其科学意见中指出, 有关新食品安全性的结论, 是根据申请文件中所载的体外哺乳动物细胞微核实验、使用胸苷激酶基因的体外哺乳动物细胞基因突变实验, 以及在啮齿动物身上进行的 90 d 口服毒性研究的科学数据得出的。

[信息来源] EUR-Lex home.EUR-Lex -32022R1373-EN:authorising the placing on the market of iron hydroxide adipate tartrate as a novel food and amending implementing regulation (EU) 2017/2470[EB/OL]. (2022-8-5). https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv%3A0J.L_.2022.206.01.0028.01.ENG&toc=OJ%3AL%3A2022%3A206%3ATOC.