

预处理方式对微粒化白鲢鱼骨泥物理特性的影响

尹涛^{1,2} 石柳¹ 熊善柏^{1,2} 胡杨^{1,2} 尤娟^{1,2}

1.华中农业大学食品科学技术学院,武汉 430070; 2.国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心,武汉 430070

摘要 以白鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*)鱼骨为原料,采用湿法粉碎的方法制备微粒化鱼骨泥,研究不同的预处理方式(常温加冰、低温冷冻、100℃蒸煮和120℃蒸煮)对鱼骨泥物理特性的影响。结果表明,采用120℃蒸煮预处理后加工制备的鱼骨泥中鱼骨颗粒的粒度最小(164.11 μm),其次分别为低温冷冻组(317.40 μm)、100℃蒸煮组(343.47 μm)和常温加冰组(522.61 μm)。120℃蒸煮预处理后加工制备的鱼骨泥中鱼骨颗粒的比表面积显著($P<0.05$)大于其他3组的比表面积。低温冷冻预处理后加工的鱼骨泥中鱼骨颗粒多呈短棒状,表面光滑;而蒸煮预处理的鱼骨颗粒接近球形,表面凹凸不平。与常温加冰和低温冷冻加工预处理组相比,采用高温蒸煮预处理后加工的鱼骨泥的 b^* 值、 L^* 值、持水性、乳化活性指数和乳化稳定性相对较高($P<0.05$),而粘度值相对较低($P<0.05$)。

关键词 鱼骨泥; 鱼骨; 白鲢; 粒径分布; 微观结构; 色度

中图分类号 Q 24 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2016)05-0112-05

在鱼糜和鱼片等水产品加工中,原料的利用率低,通常仅为20%~30%,剩余的鱼骨和碎肉等部分被丢弃或者加工成鱼粉,因而得不到有效的利用。鱼骨中钙、磷、铁、锌、镉和铜等矿物质含量丰富,但是鱼骨不可直接食用,需经过一定的加工方可作为补充矿物质的来源。I型胶原蛋白和矿物盐是鱼骨的基本组成,它们经过7级层级结构组装后,形成的鱼骨具有一定刚性和韧性^[1]。鱼骨中矿物盐和胶原蛋白的含量、胶原的特性以及胶原蛋白-矿物盐复合物的组装方式等共同决定鱼骨的力学特性^[2]。超微粉碎是骨制品加工的一种有效的方法,可极大增加骨粒的比表面积从而提高钙的生物利用率^[3],同时改善添加到其他产品中后对感官品质的不良影响^[4]。但是,目前对鱼骨加工的研究报道主要集中在制备活性钙、提取硫酸软骨素和胶原蛋白等方面^[5-6],而关于采用超微粉碎技术制备微粒化鱼骨泥的研究还鲜见报告。低温冷冻和高温蒸煮是最主要的2种超微粉碎加工骨类制品的预处理方式^[7],冷冻法是将鲜骨置于-15~25℃下使其充分冷冻脆化,而高温蒸煮法是将鲜骨置于高温(≥ 100 ℃)下使其酥软。适宜的预处理方式可能会降低骨的加工

难度,节约能耗和保持较高的营养品质。本研究以白鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*)鱼骨为原料,研究不同的预处理方式对微粒化鱼骨泥物理特性(鱼骨粒的粒度和微观结构以及骨泥的色度、持水性、乳化性和粘度等)的影响,以为鱼骨泥食品的开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1)白鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*),个体质量(2.0±0.3) kg,购于武汉市南湖渔场。白鲢宰杀后,去鳞、去头和内脏,切成2片,用滚筒式采肉机分离白鲢鱼脊骨,清洗干净后,置于-18℃备用。

2)主要试剂。氯化钠和甘油,分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

3)主要仪器和设备。ZM-100 高温蒸煮锅,广州标际包装设备有限公司;JL-80 绞肉机,北京市联华工业有限公司;MKCA6-2 骨泥机,日本 MASU-KO 公司;TGL-16GA 台式高速离心机,湖南星科科学仪器有限公司;IB-3 离子溅射仪,日本 EIKO 公司;JSM-6390LV 扫描电镜,日本 NTC 公司;AR500

收稿日期: 2015-12-15

基金项目: 现代农业产业技术体系专项(CARS-46-23); 中央高校基本科研业务费专项(2662015QD041)

尹涛,博士,讲师。研究方向:水产品加工及贮藏工程。E-mail: yintao@mail.hzau.edu.cn

通信作者: 熊善柏,博士,教授。研究方向:水产品加工保鲜理论与技术创新。E-mail: xionsgb@mail.hzau.edu.cn

流变仪,英国 TA-XT 公司;722s 可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;CR-400 色度计,日本 KONICA MINOLTA 公司;Mastersizer 2000 激光粒度仪,英国 Malvern 公司。

1.2 试验方法

1)微粒化鱼骨泥的制备。冷冻鱼骨经 4 种不同方式的预处理后,切成长约 3 cm 的小段,用绞肉机粗粉碎,再用骨泥机微粉碎。微粉碎的条件为:先在转速 1 500 r/min 和转盘间隙 1 mm 条件下粉碎 2 次,接着在转速 3 000 r/min 和转盘间隙 1 mm 条件下粉碎 1 次。制备的鱼骨泥立即用于分析。4 组预处理方式为:常温加冰组(M1),即冷冻鱼骨于 4 ℃ 条件下解冻,在如上所述的粗粉碎和微粉碎加工前向原料中加入冰块;低温冷冻组(M2),即冷冻鱼骨不解冻,直接进行加工;100 ℃ 蒸煮组(M3),即冷冻鱼骨经 4 ℃ 条件下解冻后置于蒸煮锅中蒸煮,蒸煮条件为 100 ℃ 和 30 min;120 ℃ 蒸煮组(M4),即冷冻鱼骨经 4 ℃ 条件下解冻后置于蒸煮锅中蒸煮,蒸煮条件为 120 ℃ 和 30 min。

2)粒径分布和比表面积的测定。取一定质量的鱼骨泥置于烧杯中,加入 8 倍体积的蒸馏水,充分搅拌,静置一段时间,倾倒入上层脂肪;重复操作 3~5 次,至上层无悬浮物;反复冲洗烧杯底部鱼骨粒,沥干水分,置于 105 ℃ 条件下干燥 4 h;鱼骨粒的粒度分布和比表面积采用激光粒度仪测定。其中, $d(0.1)$ 、 $d(0.5)$ 和 $d(0.9)$ 分别表示样品的累计粒度的体积分数达到 10%、50% 和 90% 时所对应的粒径。

3)微观结构的分析。同本文“1.2 2)”方法制备的鱼骨粒,用扫描电镜观察骨粒的表面形态,试样观察前先用铂金真空喷涂覆形。

4)色度的测定。测定骨泥的 L^* 值(亮度)、 a^* 值(红色/绿色)和 b^* 值(黄色/蓝色),白度值(W)的计算公式为: $W = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$

5)持水性的测定。精确称取 5.0 g 样品,置于离心管中,加入 20 mL 蒸馏水,搅拌均匀,然后在 3 000 r/min 离心 10 min;倾倒入上层清液,在 105 ℃ 下干燥沉淀;骨泥的持水性表述为离心后鱼骨泥的含水质量与离心后鱼骨泥干物质质量的比值。

6)乳化活性指数和乳化稳定性的测定。精确称

取 2.0 g 样品,加入 100 mL 1% 的氯化钠和 30 mL 大豆油,均质剪切 1 min;分别于 0 min 和 10 min 时从底部吸取 40 μ L 样液,立即加入到 25 mL 0.1% 的 SDS 溶液中,混合均匀后测定 D_{500} 值。乳化活性指数(E_{AI})和乳化稳定性(E_s)的计算公式分别为: $E_{AI} = (2.303 \times 2 \times D_{500}) / (C \times \Phi \times L)$, $E_s = D_{500} \times \Delta t / \Delta D_{500}$ 。式中: E_{AI} 为每克蛋白质的乳化面积, m^2/g ; L 为比色皿的宽度,cm,本试验中为 1; C 为单位体积鱼骨泥中蛋白的质量, g/mL ; Φ 为油相所占的分数,本试验中为 1/4; Δt 为测试间隔时间, min,本试验中为 10; ΔD_{500} 为前后 2 次吸光值的差值。

7)粘度的测定。参考李勇等^[8]的方法,采用动态流变仪测定,其中所使用的上下平板直径为 40 mm。将制备好的鱼骨泥置于上下平板之间,调节平板之间的距离为 1.5 mm,除去平板边缘过量的样品,盖上盖板,在盖板边缘滴加甘油以防止水分的蒸发;样品测试温度为 20 ℃,剪切速率范围为 1~100 s^{-1} 。

1.3 数据分析

数据采用 SASV8.1 软件进行分析,采用 ANOVA 进行方差分析(SAS Institute Inc., Cray, NC, USA, 2000),显著性方差分析法为 LSD,检测限为 0.05。

2 结果与分析

2.1 预处理方式对鱼骨颗粒粒度分布和比表面积的影响

经不同方式预处理后制备的鱼骨泥中鱼骨颗粒的相关粒度参数见表 1。预处理方式对鱼骨颗粒的粒径和比表面积有显著性($P < 0.05$)的影响。采用常温加冰(M1)、低温冷冻(M2)、100 ℃ 蒸煮(M3)和 120 ℃ 蒸煮(M4)预处理后加工制备的鱼骨泥中鱼骨颗粒的粒径参数中 $d(0.5)$ 分别为 522.61、317.40、342.47 和 164.11 μm , $d(0.9)$ 分别为 1 052.79、692.77、855.52 和 375.192 μm 。采用 M4 预处理后加工制备的鱼骨颗粒的表面积平均粒径(51.55 μm)和体积平均粒径(185.41 μm)显著($P < 0.05$)小于其他 3 种预处理方式下加工的表面平均粒径(128.63~274.24 μm)和体积平均粒径(362.54~571.30 μm),而比表面积(0.12 m^2/g)显著($P < 0.05$)大于其他 3 种预处理方式下加工的比

表 1 不同预处理方式制备的鱼骨泥中骨粒的粒度和比表面积参数

Table 1 Parameters of size and specific surface area for the fish bone particles in the pastes under different pretreatments

预处理 Pretreatments	$d(0.1)/\mu\text{m}$	$d(0.5)/\mu\text{m}$	$d(0.9)/\mu\text{m}$	比表面积/ (m^2/g) SSA	表面积平均粒径/ μm SSAMD	体积平均粒径/ μm VMD
M1	153.95±4.23a	522.61±5.89a	1 052.79±8.09a	0.02±0.01d	274.24±2.38a	571.30±7.12a
M2	95.16±9.04b	317.40±3.23c	692.77±3.54c	0.04±0.01c	155.96±5.67b	362.54±2.45c
M3	68.89±7.45c	343.47±3.67b	855.52±7.08b	0.05±0.01b	128.63±1.45bc	409.83±5.67b
M4	24.18±3.89d	164.11±1.09d	375.19±3.24d	0.12±0.03a	51.55±3.45c	185.41±8.96d

注 Note: SSA: Specific surface area; SSAMD: Specific surface area mean diameters; VMD: Volume mean diameters. 同列数据不同字母表示差异显著, 下同。Different capitals in same column represent significant difference, the same as follows.

表面积(0.02~0.05 m^2/g)。

2.2 预处理方式对鱼骨颗粒微观结构的影响

鱼骨泥中鱼骨颗粒的微观结构见图 1。M2 预

处理下的鱼骨颗粒多为短棒状, 棱角分明, 表面光滑; 而 M4 预处理下的鱼骨颗粒相对较小, 骨粒接近球形, 表面凹凸不平。

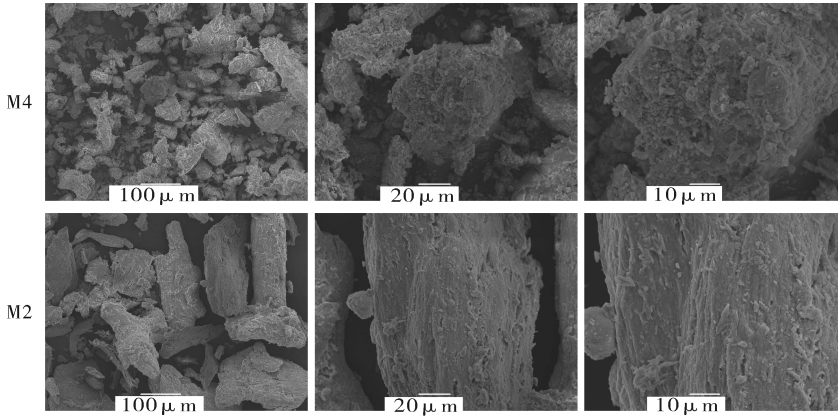


图 1 不同预处理方式下制备的鱼骨泥中骨粒的微观结构

Fig.1 Microstructure of fish bone particles in the pastes under different pretreatments

2.3 预处理方式对鱼骨泥色度的影响

不同预处理方式下制备的鱼骨泥的色度参数见表 2。与鱼肉相比, 鱼骨泥的 L^* 值(亮度)和 W 值(白度)相对较低($P < 0.05$), 而 b^* 值(黄色)相对较高($P < 0.05$)。采用高温预处理后(M3 和 M4)加工

制备的 L^* 和 b^* 值显著高于低温预处理后(M1 和 M2)制备的鱼骨泥的 L^* 值和 b^* 值($P < 0.05$)。采用 M1、M2 和 M4 预处理后加工制备的鱼骨泥的 W 值无显著性差异($P > 0.05$), 均显著($P < 0.05$)低于 M3 预处理后加工制备的 W 值。

表 2 不同预处理方式下制备的鱼骨泥的色度参数

Table 2 Color parameters of fish bone pastes under different pretreatments

参数 Parameters	鱼肉 Fish meat	M1	M2	M3	M4
L^*	77.26±1.55a	71.41±0.42c	71.20±1.03c	76.56±0.49ab	75.28±1.79b
a^*	-2.50±0.10d	-1.16±0.07c	-0.86±0.13c	0.25±0.13b	1.94±0.15a
b^*	2.31±0.22d	7.48±0.27c	7.29±0.21c	12.90±0.83b	16.33±0.54a
W	77.01±1.53a	70.42±0.41c	70.28±1.00c	73.24±0.44b	70.28±1.30c

2.4 预处理方式对鱼骨泥持水性和乳化性的影响

不同预处理方式下制备的鱼骨泥的持水性和乳

化性见表 3。M4 预处理下制备的鱼骨泥的持水性、乳化活性指数和乳化稳定性显著($P < 0.05$)高于

M1 和 M2 预处理组的,而 M3 预处理下制备的鱼骨泥的持水性显著($P < 0.05$)低于 M1 和 M2 组的持水性。

表 3 不同预处理方式下制备的鱼骨泥的持水性、乳花活性指数和乳花稳定性

Table 3 Water holding capacity, emulsion reactive index and emulsion stability of fish bone pastes under different pretreatments

预处理 Pretreatments	持水性/(g/g) WHC	乳花活性指数/ (m ² /g) E _{AI}	乳花稳定性/ min E _S
M1	2.66±0.03b	0.42±0.01c	3.60±0.06d
M2	2.60±0.09b	0.28±0.02d	5.95±0.31c
M3	2.28±0.07c	0.56±0.02b	6.61±0.54b
M4	3.16±0.01a	1.81±0.18a	8.52±0.33a

注 Note: WHC: Water holding capacity; E_{AI}: Emulsion reactive index; E_S: Emulsion stability.

2.5 预处理方式对鱼骨泥粘度的影响

不同预处理方式下制备的鱼骨泥的粘度见图 2。随着剪切速率的增加,4 种预处理方式下制备的鱼骨泥的粘度迅速下降,说明鱼骨泥存在剪切变稀行为。采用低温冷冻预处理后(M2)加工制备的鱼骨泥的粘度最高。采用高温蒸煮预处理后(M3 和 M4)加工制备的鱼骨泥的粘度显著低于常温加冰(M1)和低温冷冻(M2)预处理后加工制备的鱼骨泥的粘度。

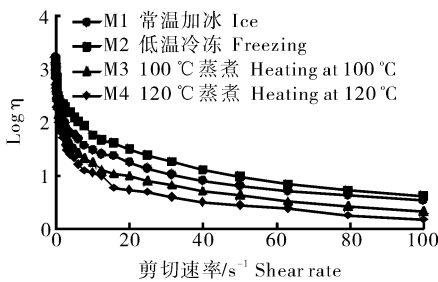


图 2 不同预处理方式下制备的鱼骨泥的粘度

Fig.2 Viscosity of fish bone pastes under different pretreatments

3 讨论

鱼骨是由有机物和无机物组成的,有机物主要是胶原蛋白,而无机物主要是钙质和磷酸盐。胶原纤维平行排列成层并借无定形基质粘合在一起,同一层骨板内的胶原纤维平行排列,而相邻 2 层骨板内的纤维方向互相垂直,如同多层木质胶合板一样,这种结构形式能承受多方压力,增强了骨的韧性。矿物盐紧密而有规律地沿着胶原纤维的长轴排列,

其一旦与有机成分结合后,骨基质变得十分坚硬^[9]。鱼骨在超微化过程中主要受到剪切和挤压的作用。进行低温冷冻处理后,鱼骨脆性增加,在研磨过程中易于在平行于长轴的方向折断,形成短棒状的骨粒。而高温蒸煮可能会破坏胶原蛋白之间的相互作用力,使胶原蛋白的三维网络结构遭到破坏,因此,可以制备得到更小粒度的近球形的骨粒。胶原蛋白最常见的结构特征是 3 股螺旋结构,其由 3 条 α 多肽链组成,每条 α 多肽链都是左手螺旋构型,3 条左手螺旋链又相互缠绕成右手螺旋结构,即超螺旋结构。胶原蛋白独特的三重螺旋结构,使其分子结构非常稳定。胶原分子间通过氨基的氢原子和羰基团形成氢键,氢键位于 3 股螺旋内部,很难与水接触^[10]。经高温蒸煮处理后,胶原蛋白的三维结构受到破坏,增加了内部亲水基团与水接触的概率,持水性显著增加。低温冷冻制备的胶原蛋白聚集体的长度长于高温蒸煮的,因此在溶液中容易相互摩擦、缠绕,粘度相对较大^[11]。与低温加工制备的鱼骨泥相比,高温加热制备的鱼骨泥的颜色显著偏黄,其原因可能与鱼骨泥中脂肪的氧化有关。采用高温加工的鱼骨泥中的骨颗粒粒径相对较小,但是在高温作用下鱼骨泥的营养品质可能降低。关于加工方式对鱼骨泥营养品质的影响还有待进一步研究。

参 考 文 献

[1] WANG X M. Hierarchical structural comparisons of bones from wild-type and *liliput^{dnc232}* gene-mutated Zebrafish [J]. Journal of structural biology, 2004, 145: 236-245.

[2] ATKINS A, REZNIKOV N, OFER L. The three-dimensional structure of anosteocytic lamellated bone of fish [J]. Acta biomaterialia, 2015, 13: 311-323.

[3] 谢雯雯,尹涛,张晋,等.鱼骨粉粒径对鱼骨粉-鱼蛋白酶解物混合物中钙生物利用率的影响 [J].食品科学, 2014, 35(7): 211-216.

[4] YIN T, REED Z H, PARK J W. Gelling properties of surimi as affected by the particle size of fish bone [J]. LWT-journal of food science and technology, 2014, 58: 412-416.

[5] 刘华,赵莉,范艳,等.鱼骨的利用研究进展 [J].农产品加工, 2014, 355(6): 42-44.

[6] 袁美兰,赵莉,刘华,等.鱼头鱼骨的综合利用研究进展 [J].现代农业科技, 2015(18): 284-288.

[7] 杨迎伍,张利,李正国,等.畜骨的营养价值、开发现状及发展前景 [J].食品科技, 2002(1): 60-65.

[8] 李勇,陈裕东.白鲢鱼糜流变特性的研究 [J].食品科学, 2007, 28(10): 100-103.

[9] BHOWMIK R, KALPANA S K, KATTI D R. Mechanics of

- molecular collagen is influenced by hydroxyapatite in natural bone[J].*Journal of material science*,2007,42:8795-8803.
- [10] UZEL S G M, BUETHLER M J. Molecular structure, mechanical behavior and failure mechanism of the C-terminal cross-link domain in type I collagen[J].*Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*,2011,4(2):153-161.
- [11] 钟朝辉,李春美,窦宏亮,等.草鱼鱼鳞酶溶性胶原蛋白粘度特性及变形温度的研究[J].*食品与发酵工业*,2006,32:64-68.

Effects of pretreatments on physical properties of micro-sized silver carp bone pastes

YIN Tao^{1,2} SHI Liu¹ XIONG Shanbai^{1,2} HU Yang^{1,2} YOU Juan^{1,2}

1. *College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;*
 2. *National R & D Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing, Wuhan 430070, China*

Abstract Effects of pretreatments including ice, freezing, heating at 100 °C, and heating at 120 °C on the physical properties of fish bone pastes made from silver carp using wet milling were studied. Results showed that fish bone particles in the paste subjected to 120 °C heating before milling was the smallest with an average size of 164.11 μm. The increasing order of average particle size was sample subjected to freezing (317.40 μm), heating at 100 °C (343.47 μm) and ice (522.61 μm). Specific surface area of the fish bone particles in the paste subjected to 120 °C was significantly larger ($P < 0.05$) than that of other three groups. Result of SEM showed that fish bone particles in the paste subjected to freezing was short-rod like with a smooth surface. Fish bone particles in the paste subjected to 120 °C was nearly spherical with a coarse surface. Compared with the samples added with ice and/or subjected to freezing, b^* , L^* , water holding capacity, emulsion reactive index and emulsion stability of the paste subjected to 120 °C heating were significantly higher ($P < 0.05$), while its viscosity was lower ($P < 0.05$).

Keywords fish bone paste; fish bone; silver carp; particle size distribution; microstructure; color

(责任编辑:陆文昌)