

郑文栋,陈悦,王敏君,等. 臭氧氧化对鲢肌球蛋白流变特性的影响[J]. 华中农业大学学报, 2024, 43(1): 219-225.  
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2024.01.025

## 臭氧氧化对鲢肌球蛋白流变特性的影响

郑文栋<sup>1</sup>, 陈悦<sup>2</sup>, 王敏君<sup>1</sup>, 尹涛<sup>1</sup>, 刘茹<sup>1</sup>, 熊善柏<sup>1</sup>, 尤娟<sup>1</sup>

1. 华中农业大学食品科学技术学院/国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心(武汉), 武汉 430070;  
2. 湖北安井食品有限公司, 潜江 433100

**摘要** 为探究鲢鱼糜加工中臭氧的氧化作用对鱼糜凝胶品质的改善效果,以臭氧氧化的鲢肌球蛋白为原料,采用流变仪并结合 Ostwald-de Waele 方程、Burgers 方程拟合,研究臭氧氧化鲢肌球蛋白的流变特性,并分析其凝胶化过程中凝胶特性的变化。结果显示,肌球蛋白溶液储能模量  $G'$  始终大于损耗模量  $G''$ ,臭氧氧化 45 s 时,肌球蛋白溶液  $G'$  和  $G''$  最大,对频率依赖性最弱;臭氧氧化使肌球蛋白溶液黏性系数  $k$  值下降;不同臭氧氧化时长的肌球蛋白凝胶化趋势相似,但臭氧氧化作用使肌球蛋白  $G'$  达到峰值所需时间减小、峰值增加;在蠕变-恢复扫描测试中,臭氧氧化作用使肌球蛋白弛豫时间减少,弹性响应变快,臭氧氧化 45 s 时形变量  $\epsilon$  最小。结果表明,肌球蛋白溶液属于弱凝胶及假塑性流体,一定程度的臭氧作用可使肌球蛋白在热诱导凝胶化中加速形成凝胶且凝胶特性得到一定程度提升。

**关键词** 鲢; 鱼糜; 肌球蛋白; 臭氧; 流变特性; 凝胶特性

**中图分类号** TS254.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2024)01-0219-07

鱼糜制品是一种重要的水产加工品,2022年全国鱼糜制品总计 135.48 万 t<sup>[1]</sup>,深受广大消费者的喜爱。冷冻鱼糜是生产鱼糜制品的主要原料。漂洗是生产冷冻鱼糜的重要工序,传统漂洗耗水量大,目前企业采用“采肉→滚筒筛冲洗过滤→自来水漂洗”工艺漂洗鱼糜达到节水目的,但是该工序漂洗后的鱼糜色泽、凝胶性能、风味等品质均有下降<sup>[2]</sup>,笔者所在实验室前期研究发现采用“自来水+臭氧水”漂洗节水的同时,一定程度上可以改善鱼糜品质<sup>[3-4]</sup>。臭氧是一种强氧化剂,可以通过直接或者间接产生活性自由基对鱼糜蛋白产生氧化效应。在适当的浓度下臭氧氧化可使鱼糜蛋白分子构象以及蛋白之间的相互作用发生改变,形成共价或非共价键,从而促进鱼糜凝胶的形成<sup>[5]</sup>。Zhang 等<sup>[6]</sup>研究表明,低浓度臭氧水对鳙肌原纤维蛋白的理化性能有积极作用,改善了鳙鱼糜凝胶的性能。多项研究发现臭氧水漂洗鱼糜蛋白可促使二级结构由  $\alpha$ -螺旋向  $\beta$ -折叠转变,过度的臭氧氧化则会导致蛋白发生交联,通过二硫键交联形成聚集体<sup>[7-9]</sup>。

目前关于臭氧氧化改善鱼糜凝胶品质的机制研究还较缺乏,流变特性在一定程度上可以反映大分子的分子结构和链构象<sup>[10-12]</sup>。Kim 等<sup>[13]</sup>利用小振幅振荡试验,结合普适性理论和橡胶弹性理论,研究了黄原胶刺槐豆混合物和阿拉斯加鳕鱼糜 2 种生物聚合物的力学模量与浓度的依赖关系。由于肌原纤维蛋白在加热和冷却时能产生三维凝胶,可控制鱼肌肉(鱼糜)的流变特性。Huang 等<sup>[14]</sup>研究了草鱼肌原纤维蛋白的流变特性,发现肌原纤维蛋白溶液表现出剪切变稀的行为,且随着浓度的增加而变得越来越明显。肌原纤维蛋白溶液在 15 和 20 mg/mL 时形成弱凝胶结构,而在 5 和 10 mg/mL 时形成浓溶液或缠结网络。然而,臭氧氧化后鱼糜蛋白的流变学性能还未被系统研究,因此,本研究以不同臭氧氧化程度的鲢肌球蛋白为原材料,通过流变仪静态扫描、频率扫描、稳态剪切、温度扫描、蠕变恢复测试对其流变学性能进行分析,旨在明确臭氧氧化对鲢鱼糜加工适应性的影响,为臭氧在鱼糜生产中应用提供一定参考。

收稿日期: 2023-05-20

基金项目:现代农业产业技术体系专项(CARS-45)

郑文栋, E-mail: 1490040390@qq.com

通信作者: 尤娟, E-mail: juanyou@mail.hzau.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

新鲜鲢(2~3 kg/尾),购自华中农业大学校外农贸市场(袋装带水保活运输至实验室)。

GCQJ-1-3电解式高浓度臭氧气机,武汉威蒙环保科技有限公司;AR2000ex流变仪,美国TA仪器公司。

### 1.2 肌球蛋白的提取

在Park等<sup>[15]</sup>提取肌球蛋白的方法基础上,略微进行修改,工艺流程见图1。其中,缓冲液A:0.10

mol/L KCl、20 mmol/L Tris-HCl、0.02% NaN<sub>3</sub>, pH 7.5;缓冲液B:0.45 mol/L KCl、20 mmol/L Tris-HCl、5 mmol/L β-ME、0.2 mol/L Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>、1 mmol/L EGTA, pH 6.8;缓冲液C:0.50 mol/L KCl、20 mmol/L Tris-HCl、5 mmol/L β-ME, pH 7.5;缓冲液D:0.60 mol/L NaCl、20 mmol/L Tris-HCl, pH 7.0。KHCO<sub>3</sub>溶液浓度均为1 mmol/L,静置条件均为4℃。通过Lowry法测肌球蛋白溶液浓度后,用适量缓冲液D(0.60 mol/L NaCl、20 mmol/L Tris-HCl, pH 7.0)溶解稀释使肌球蛋白溶液质量浓度维持在20 mg/mL,并在4℃密封存放以作备用。

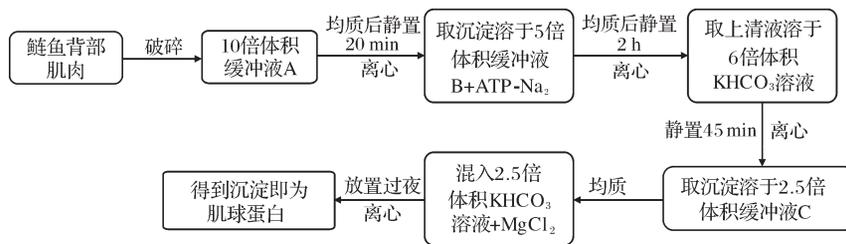


图1 鲢肌球蛋白的提取工艺

Fig.1 Extraction process of myosin from silver carp

### 1.3 臭氧处理

将120 mL的肌球蛋白溶液(20 mg/mL)均分置于6只100 mL锥形瓶中,通入臭氧气体,设备流量参数调整为10 g/h,控制臭氧通入时间分别为0、15、30、45、60 s,使用磁力搅拌器使溶液与臭氧气体混合均匀。氧化后的蛋白质溶液保存于4℃备用。

### 1.4 流变试验

流变学测试参考Huang等<sup>[14]</sup>的方法并略作修改,包括应力扫描、频率扫描、稳定剪切温度扫描和蠕变恢复测试,使用AR2000ex流变仪(TA Instruments Ltd, Crawley, UK)测定。将肌球蛋白样品装入传感器系统,静置平衡2 min,以消除样品在板上的加载效应,进行温度平衡。在暴露的样品边缘覆盖一层薄薄的液体石蜡,以避免样品脱水。

1)应力扫描。采用平行板(直径40 mm,夹缝距离1 mm)进行应力扫描试验。扫描温度为10℃,振荡频率设置为0.1 Hz,应力扫描范围为0.1~100 Pa,记录储能模量 $G'$ 及对应所施加的应力,探究臭氧处理下的肌球蛋白的线性黏弹区。

2)频率扫描。采用平行板(直径40 mm;夹缝距离1 mm),各参数分别设置为应力1 Pa,扫描温度10℃,震荡频率范围0.062 8~100 rad/s,记录整个过程中的 $G'$ 、 $G''$ 。

3)稳态剪切。测试探头采用锥板(直径40 mm,

锥角2°,夹缝距离61 μm),扫描温度为10℃,剪切速率扫描范围为0~100 s<sup>-1</sup>。记录表观黏度 $\eta$ 和剪切速率 $\gamma$ 。并采用Ostwald-de Waele方程对 $\eta$ 随 $\gamma$ 相应变化的数据进行拟合:

$$\eta = k\gamma^{n-1} \quad (1)$$

式(1)中, $\eta$ 为表观黏度,Pa·s; $\gamma$ 为剪切速率,s<sup>-1</sup>; $n$ 为流动指数, $n=1$ 表示溶液属于牛顿流体, $n \neq 1$ 表示溶液属于非牛顿流体,若 $n > 1$ ,表示溶液属于胀塑性流体,若 $n < 1$ ,表示溶液属于假塑性流体。 $n$ 越趋向于0,代表溶液越趋向于假塑性流体性质; $n$ 越趋向于1,代表溶液越趋向于牛顿流体性质。

4)温度扫描。采用平行板(直径40 mm,夹缝距离1 mm),振荡频率为0.1 Hz,应变为2%,以2℃/min的升温速率从10℃升温至90℃,然后以5℃/min的降温速率从90℃降温至25℃,记录整个试验过程中的 $G'$ 、相位角 $\delta$ 及时间。

5)蠕变恢复测试。采用平行板(直径40 mm,夹缝距离1 mm);蠕变扫描条件设置为应力1 Pa;蠕变时间为180 s,温度为10℃。恢复扫描条件设置为应力0 Pa,恢复时间15 min,温度为10℃。使用由Maxwell模型和Kelvin-Voigt模型构成的四组分Burgers模型对蠕变阶段的数据进行拟合<sup>[16]</sup>:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma}{\eta_3} t \quad (2)$$

式(2)中, $\epsilon$ 表示总变形,%; $\epsilon_1$ 表示一般弹性变

形, %;  $\epsilon_2$  表示高弹性变形, %;  $\epsilon_3$  表示黏流变形, %;  $\sigma$  表示蠕变条件下的恒定应力, Pa;  $E_1$  和  $E_2$  分别为弹性模量, Pa;  $t$  为蠕变时间, s;  $\tau$  为弛豫时间, s;  $\eta_3$  为黏流指数, Pa·s。

### 1.5 数据分析

采用 Excel 2007 软件对试验数据进行分析, Origin 8.5 软件进行作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 臭氧氧化鲢肌球蛋白溶液的应力扫描分析

图 2 是鲢肌球蛋白溶液的应力扫描结果。从图 2 可见, 肌球蛋白溶液在应力范围为 0.1~10.0 Pa 时,  $G'$  几乎保持不变, 表明其线性黏弹性区间大致区域为 0.1~10.0 Pa。因此, 在接下来的频率扫描测试和蠕变测试中应力定为 1 Pa。在施加相同应力条件下, 随臭氧氧化时间的增加, 肌球蛋白溶液的储能模量  $G'$  先下降后增加, 但是臭氧氧化对肌球蛋白溶液线性黏弹区影响并不显著。

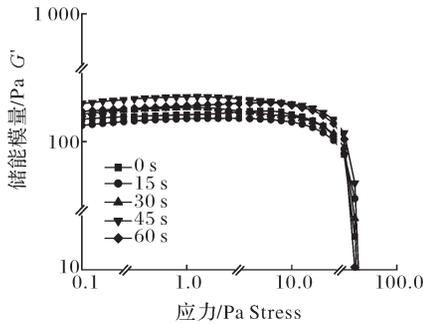


图 2 不同臭氧处理时间下鲢肌球蛋白溶液的应力变化  
Fig.2 Stress sweep for sliver carp myosin solution by ozone-treated for different time

### 2.2 臭氧氧化鲢肌球蛋白溶液的频率扫描分析

从图 3 中可以看出,  $G'$  和  $G''$  随角频率  $\omega$  增大而增大, 表明  $G'$  和  $G''$  对  $\omega$  有一定的依赖性, 同时  $G'$  始终大于  $G''$ , 说明肌球蛋白溶液属于弱凝胶类型。随着臭氧氧化时间的延长, 肌球蛋白溶液的  $G'$  和  $G''$  均呈现先降低后升高而后降低的变化, 且在臭氧氧化 45 s 时, 肌球蛋白溶液  $G'$  和  $G''$  最大, 同时  $G'$  曲线愈加趋向于平行, 表明此时臭氧氧化使肌球蛋白溶液体系趋向强凝胶转变, 凝胶三维网络结构达到最强。

### 2.3 臭氧氧化鲢肌球蛋白溶液的表观黏度测试分析

不同臭氧氧化时间鲢肌球蛋白溶液黏度值随剪切速率变化结果如图 4 所示。由图 4 可见, 肌球蛋白溶液黏度值随剪切速率增加而下降并逐渐趋于平

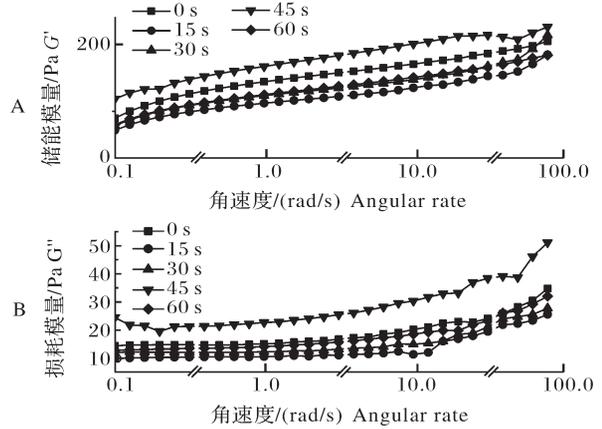


图 3 不同臭氧处理时间下鲢肌球蛋白溶液的储能模量  $G'$  (A) 和损耗模量  $G''$  (B)

Fig.3 Storage modulus  $G'$  (A) and loss modulus  $G''$  (B) of sliver carp myosin solution by ozone-treated for different time

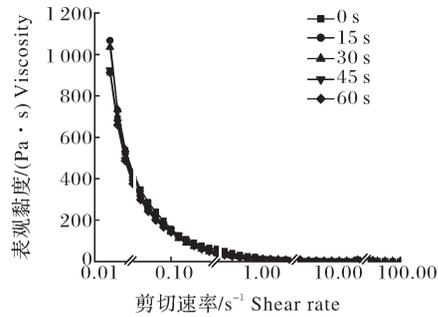


图 4 不同臭氧处理时间下鲢肌球蛋白溶液表观黏度的变化  
Fig.4 Apparent viscosity of sliver carp myosin solution by ozone-treated for different time

缓, 表现为典型的假塑性流体。随着剪切速率的增大, 沿着剪切力方向流动, 蛋白质分子链逐渐解缠并伸展, 伴随着流动阻力的减小而更易出现滑移, 即表现出表观黏度随剪切速率增大而降低的剪切稀化的现象。不同臭氧处理时间的肌球蛋白溶液表观黏度随剪切速率的变化趋势一致, 均为假塑性流体, 且在 60 s 以内, 随着臭氧处理时间的延长, 肌球蛋白溶液的表观黏度差异不显著, 但剪切速率在 0.1~1.0  $s^{-1}$  范围内, 肌球蛋白溶液经臭氧氧化后的表观黏度值普遍减小。

使用 Ostwald-de Waele 方程对图 4 曲线进行拟合, 回归方程及相关系数如表 1 所示, 各回归方程的相关系数  $R^2 > 0.996$ , 说明拟合值与实测值吻合性良好, 回归方程有效。

从表 1 中可知, 臭氧氧化使肌球蛋白溶液  $k$  值先下降后稍有上升, 表明臭氧氧化会降低体系稠度, 臭氧处理 45 s 后黏稠度会稍有增大, 但不超过未氧化肌

球蛋白溶液;各回归方程流动指数 $n$ 值都远小于1,说明肌球蛋白溶液具有较强的假塑性,臭氧氧化使肌球蛋白溶液 $n$ 值先减小后增大,且臭氧氧化45 s和60 s时 $n$ 值显著增大,说明此程度的臭氧氧化使肌球蛋白溶液的流动性提高、假塑性减弱。

表1 不同臭氧处理时间下鲢肌球蛋白溶液的Ostwald-de Waele模型拟合参数

Table 1 Fit parameter of Ostwald-de Waele model for sliver carp myosin solution by ozone-treated for different time

| 氧化时间/s<br>Oxidation time | $k$    | $n$   | $R^2$ |
|--------------------------|--------|-------|-------|
| 0                        | 20.077 | 0.070 | 0.998 |
| 15                       | 16.946 | 0.053 | 0.999 |
| 30                       | 17.157 | 0.063 | 0.999 |
| 45                       | 19.583 | 0.134 | 0.996 |
| 60                       | 19.510 | 0.133 | 0.999 |

## 2.4 臭氧氧化鲢肌球蛋白溶液的温度扫描分析

图5反映了鲢肌球蛋白溶液在升温 and 降温过程中储能模量的变化。在升温过程中, $G'$ 变化大致可分为3个阶段:第一阶段为35~43℃,温度上升, $G'$ 迅速增大,肌球蛋白溶液开始凝胶化,于43℃左右达到峰值;第二阶段为43~48℃,温度上升, $G'$ 急剧下降,该阶段为凝胶劣化阶段;第三阶段为48~90℃,温度上升, $G'$ 重新上升,趋势逐渐平缓,达到平衡,蛋白形成凝胶。在降温过程中, $G'$ 不断稳步增加,且温度降到43℃以下 $G'$ 增加速率均增大。不同臭氧氧化时间下鲢肌球蛋白溶液的温度扫描变化趋势相似,且与未经臭氧氧化的肌球蛋白溶液变化趋势一致,但受臭氧氧化作用 $G'$ 达到峰值所需时间减少且峰值增加。由图5可以看出,臭氧氧化15 s与未氧化的肌球蛋白溶液在整个变温过程中没有显著性差异,臭氧氧化30 s的肌球蛋白溶液从第二阶段开始与0、15 s差

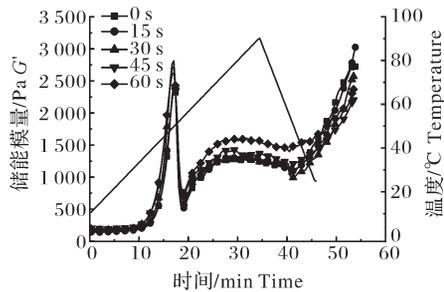


图5 不同臭氧处理时间下鲢肌球蛋白溶液储能模量的变化  
Fig.5 Changes of storage modulus ( $G'$ ) of sliver carp myosin solution by ozone-treated for different time

异不明显,而臭氧氧化45、60 s的肌球蛋白溶液与未氧化的肌球蛋白溶液在升温 and 降温过程中均呈现较高的储能模量。

表2列举了肌球蛋白溶液的流变特性关键变化点的参数。由表2可见,臭氧氧化15 s的肌球蛋白溶液与未经过臭氧氧化的流变特性参数较为接近;臭氧氧化30 s时,肌球蛋白溶液 $G'$ 第一峰值最高, $G'$ 上升速率也较快,说明肌球蛋白凝胶结构形成速率最快,但同时 $G'$ 下降速率也最快, $G'_v$ 值也较小,即凝胶劣化速率较快;而臭氧氧化45 s时,虽肌球蛋白溶液的 $G'_p$ 没有臭氧氧化30 s时的高,但其 $G'$ 下降幅度和下降速率相对更低,且 $\delta$ 的终值更小。在整个升温过程中,臭氧氧化30 s或者更长时间的 $T_{G'_p}$ 略高,而 $T_{G'_v}$ 和 $T_{\delta_p}$ 略低。综合来看,适度臭氧氧化45 s处理的肌球蛋白溶液的流变特性的关键参数较优。

表2 肌球蛋白流变特性参数变化的关键点

Table 2 Critical points of rheological parameters of sliver carp myosin ozone-treated for different time

| 流变特性参数<br>Rheological characteristics<br>parameters | 氧化时间/s Oxidation time               |       |       |       |       |       |
|---|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | 0                                   | 15    | 30    | 45    | 60    |       |
| $G'/\text{Pa}$                                      | 初始值 Initial                         | 158   | 144   | 178   | 205   | 166   |
|   | $G'_p$                              | 2 440 | 2 387 | 2 811 | 2 717 | 2 628 |
|   | $G'_v$                              | 532   | 517   | 556   | 658   | 752   |
| $\delta/(\text{°})$                                 | 初始值 Initial                         | 6.11  | 7.70  | 4.93  | 4.79  | 5.31  |
|   | 终值 Terminal                         | 19.22 | 17.20 | 19.20 | 14.56 | 14.87 |
| $G'$ 变化速率/<br>(Pa/°C)<br>Change rate                | 上升速率<br>Rise speed<br>(35~43 °C)    | 263.0 | 244.2 | 277.8 | 270.0 | 239.1 |
|   | 下降速率<br>Decline speed<br>(44~47 °C) | 635.5 | 658.8 | 664.9 | 623.1 | 615.7 |
| 温度/°C<br>Temperature                                | $T_{G'_p}$                          | 43.6  | 43.5  | 44.0  | 44.1  | 44.1  |
|   | $T_{G'_v}$                          | 47.6  | 47.6  | 47.5  | 47.5  | 48.2  |
|   | $T_{\delta_p}$                      | 46.3  | 46.3  | 46.1  | 46.1  | 46.1  |

注:1)初始值为10℃时的对应值,终值为90℃时的对应值;2) $G'_p$ 、 $G'_v$ 分别代表在升温过程中 $G'$ 的峰值和谷值;3) $\delta_p$ 代表在升温过程中, $\delta$ 达到峰值时的温度;4) $T_{G'_p}$ 、 $T_{\delta_p}$ 、 $T_{G'_v}$ 分别代表在升温过程中,相应值达到峰值、谷值的温度。Note: 1) The corresponding value when the initial value is 10 °C, and the final value is 90 °C; 2)  $G'_p$  and  $G'_v$  represent the peak and valley values of  $G'$  respectively during the heating process; 3)  $\delta_p$  represents the temperature when the  $\delta$  peaks during the heating process; 4)  $T_{G'_p}$ ,  $T_{\delta_p}$  and  $T_{G'_v}$  represent the temperature when the corresponding values reach the peak and valley value during the heating process, respectively.

## 2.5 臭氧氧化鲢肌球蛋白溶液的蠕变恢复扫描分析

由图6可见,在蠕变阶段,肌球蛋白溶液的应变随着时间的延长而呈现出先上升后平缓的趋向;在恢复阶段,应变随时间推移而呈现出先下降后平缓的趋向。臭氧氧化与未经臭氧氧化的肌球蛋白溶液的变化趋势一致,但臭氧氧化不同时间的肌球蛋白溶液有着不同的应变程度。在蠕变阶段,随着臭氧氧化时间的延长,应变量呈现先增大后减小再增大的过程,而在恢复阶段,应变量随着臭氧处理时间增大而呈现先增大后减小的趋势;其中臭氧氧化45 s肌球蛋白溶液应变量最小,不可恢复变形也较低,说明此时肌球蛋白溶液的凝胶弹性更大。

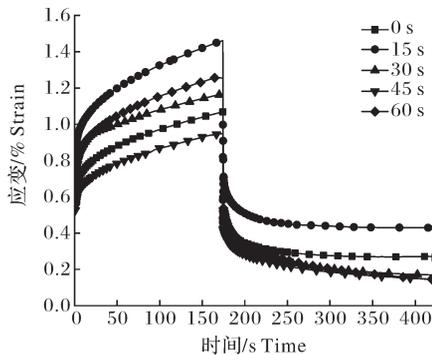


图6 不同臭氧处理时间下鲢肌球蛋白溶液的蠕变恢复测试

Fig.6 Creep-recovery curve of sliver carp myosin solution by ozone-treated for different time

鲢肌球蛋白溶液的蠕变恢复结果经 Burgers 模型拟合的参数见表3。结果显示,拟合的相关系数  $R^2$  均大于0.99,说明该模型符合拟合所需的要求。从表3中可以看出,臭氧处理使肌球蛋白溶液的弛豫时间  $\tau$  减少,弹性响应变快。与未经臭氧氧化肌球蛋白溶液相比,臭氧氧化30、45 s时,黏流指数  $\eta_3$  增大,即黏流应变减小。经臭氧氧化后的肌球蛋白溶液普弹形

表3 不同臭氧处理时间下鲢肌球蛋白溶液蠕变阶段 Burgers模型的拟合参数

Table 3 Burgers model parameters in creep test of sliver carp myosin solution by ozone-treated for different time

| 氧化时间/s<br>Oxidation time | $E_1/(\times 10^2 \text{ Pa})$ | $E_2/(\times 10^2 \text{ Pa})$ | $\tau/\text{s}$ | $\eta_3/[\times 10^2 (\text{Pa}\cdot\text{s})]$ | $R^2$ |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|---|-------|
| 0                        | 1.57                           | 6.14                           | 12.11           | 612.95  | 0.996 |
| 15                       | 1.16                           | 4.37                           | 11.96           | 439.36  | 0.996 |
| 30                       | 1.34                           | 5.39                           | 8.51            | 701.88  | 0.996 |
| 45                       | 1.81                           | 6.69                           | 9.50            | 649.92  | 0.996 |
| 60                       | 1.34                           | 4.87                           | 12.02           | 524.07  | 0.996 |

变模量  $E_1$  和高弹形变模量  $E_2$  均呈现为先减小后增大,在臭氧氧化45 s时达到最大值后又减小的趋势,表明臭氧氧化45 s时体系弹性大、结构恢复率高、内聚力强、凝胶结构最强。

## 3 讨论

肌球蛋白溶液和臭氧氧化15、30、60 s的肌球蛋白溶液均属于弱凝胶,臭氧氧化45 s的肌球蛋白溶液有强凝胶的属性。且随着角频率  $\omega$  的增大,  $G'$  值均增大,可能是由于  $\omega$  的增大使有效弛豫时间减少,肌球蛋白分子链间缺少充足的时间进行滑移,而使凝胶中网络结点越发趋向固定,从而构建的临时凝胶网络结构储存能量的能力不断提升<sup>[17]</sup>。当有剪切力作用时,臭氧氧化与未氧化的肌球蛋白溶液均呈现剪切稀化的现象,均属于假塑性流体,且臭氧氧化后的肌球蛋白溶液的表现黏度值稍有降低,可能是由于臭氧氧化使肌球蛋白分子结构展开,  $\alpha$ -螺旋含量减少并转变为较为松散的  $\beta$ -折叠、 $\beta$ -转角及无规则卷曲,结构相对伸展<sup>[5]</sup>,流动阻力减小,溶液假塑性减弱。在臭氧氧化作用中,氧化45、60 s时  $k$  值和  $n$  值显著增大,可能是臭氧氧化使得蛋白结构的伸展,形成分子间聚集而缠结,更有利于形成稳定的三维网络状结构。

不同臭氧氧化时长的肌球蛋白溶液的热诱导凝胶化趋势相似,在升温阶段均经历了3个阶段。第一阶段,肌球蛋白受热伸展,随后肌球蛋白轻链亚基发生解离,蛋白内部分子交联形成一定的网络结构,肌球蛋白弹性增加。在40℃左右,游离的肌球蛋白发生聚集。当肌球蛋白处于40~43℃温度区间时表现出不错的热稳定性和热聚集能力;第二阶段,肌球蛋白尾部杆状部分随着部分氢键的断裂而发生  $\alpha$ -双螺旋解链,而表现出应力松弛状态,肌球蛋白弹性下降;第三阶段,伸展后的肌球蛋白之间相互重新排列聚集,形成三维网络状结构。在降温过程中,  $G'$  的增加可能由于氢键重新排列,凝胶三维网络结构进一步加强同时水分子被固定。但相比未氧化肌球蛋白,臭氧的氧化作用使原本包埋在肌球蛋白内部的活性巯基和疏水性基团暴露出来,促使活性巯基氧化成二硫键以及疏水相互作用增强,从而有利于升温过程中分子的交联,使肌球蛋白所需交联时间减小、凝胶强度增强。因此,一定程度的臭氧氧化有助于肌球蛋白在加热过程中凝胶形成速率和弹性的提升,其中臭氧氧化45 s效果最显著,且臭氧氧化45 s

时,体系刚性、弹性大、不可恢复形变低、结构恢复率高。因此,一定程度臭氧氧化有助于鲢肌球蛋白溶液的流动,臭氧氧化45 s的肌球蛋白之间更易交联,得到更为稳定的三维网络结构,提升鱼糜制品的凝胶品质。

## 参考文献References

- [1] 农业农村部渔业渔政管理局. 中国渔业统计年鉴-2022[M]. 北京: 中国农业出版社, 2022. Bureau of Fisheries of the Ministry of Agriculture. China fishery statistical yearbook: 2022 [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2022 (in Chinese).
- [2] 焦道龙. 鲢鱼鱼糜的加工工艺以及相关特性的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010. JIAO D L. Study on processing technology and related characteristics of silver carp surimi [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2010 (in Chinese with English abstract).
- [3] 张顺治, 郑文栋, 安明琦, 等. 不同漂洗方式的白鲢鱼糜品质比较[J]. 现代食品科技, 2022, 38(6): 160-168, 279. ZHANG S Z, ZHENG W D, AN Y Q, et al. Quality of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi rinsed using different methods [J]. Modern food science and technology, 2022, 38(6): 160-168, 279 (in Chinese with English abstract).
- [4] 阮秋风, 蒋文馨, 熊善柏, 等. 臭氧漂洗工艺对鲢鱼糜品质的影响[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(6): 67-73. RUAN Q F, JIANG W X, XIONG S B, et al. Effect of ozone rinsing process on quality of silver carps surimi [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(6): 67-73 (in Chinese with English abstract).
- [5] 蒋文馨. 臭氧氧化对白鲢肌球蛋白结构的影响及氧化位点的鉴定[D]. 武汉: 华中农业大学, 2017. JIANG W X. Effect of ozone oxidation on myosin structure of silver carp and identification of oxidation site [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017 (in Chinese with English abstract).
- [6] ZHANG T, XUE Y, LI Z J, et al. Effects of ozone-induced oxidation on the physicochemical properties of myofibrillar proteins recovered from bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) [J]. Food and bioprocess technology, 2015, 8(1): 181-190.
- [7] 李文协, 李学鹏, 刘慈坤, 等. 臭氧水漂洗对鲢鱼鱼糜品质及肌原纤维蛋白氧化的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(16): 7-15. LI W X, LI X P, LIU C K, et al. Effects of ozone water rinsing on the qualities and oxidation of surimi myofibrillar proteins of Spanish mackerel surimi [J]. Science and technology of food industry, 2020, 41(16): 7-15 (in Chinese with English abstract).
- [8] 刘慈坤. 臭氧介导的肌原纤维蛋白质氧化对草鱼鱼糜凝胶持水性的影响机制研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2019. LIU C K. Study on the mechanism of ozone-mediated myogenic fibrous protein oxidation on the water holding capacity of grass carp surimi gel [D]. Jinzhou: Bohai University, 2019 (in Chinese with English abstract).
- [9] 蒯博燕. 臭氧水处理对草鱼肌原纤维蛋白氧化及凝胶特性的影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2019. LIN B Y. Effects of ozone water treatment on oxidation and gel properties of myofibrillar protein in grass carp [D]. Jinzhou: Bohai University, 2019 (in Chinese with English abstract).
- [10] OLIVEIRA N M, DOURADO F Q, PERES A M, et al. Effect of guar gum on the physicochemical, thermal, rheological and textural properties of green Edam cheese [J]. Food and bioprocess technology, 2011, 4(8): 1414-1421.
- [11] TAN L J, PAN D, PAN N. Gelation behavior of polyacrylonitrile solution in relation to aging process and gel concentration [J]. Polymer, 2008, 49(26): 5676-5682.
- [12] XU X J, XU J, ZHANG Y Y, et al. Rheology of triple helical Lentinan in solution: steady shear viscosity and dynamic oscillatory behavior [J]. Food hydrocolloids, 2008, 22(5): 735-741.
- [13] KIM H, KIM B Y, GUNASEKARAN S, et al. Comparison of concentration dependence of mechanical modulus in two biopolymer gel systems using scaling analysis [J]. Food science and biotechnology, 2013, 22(6): 1601-1606.
- [14] HUANG J J, ZENG S W, XIONG S B, et al. Steady, dynamic, and creep-recovery rheological properties of myofibrillar protein from grass carp muscle [J]. Food hydrocolloids, 2016, 61: 48-56.
- [15] PARK J W, LANIER T C. Scanning calorimetric behavior of *Tilapia* myosin and actin due to processing of muscle and protein purification [J]. Journal of food science, 1989, 54(1): 49-51.
- [16] 刘友明. 鲢鱼和草鱼肌原纤维蛋白的聚集及鱼糜凝胶特性的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015. LIU Y M. Studies on aggregation of myofibrillar protein and properties of surimi gel from silver carp and grass carp [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015 (in Chinese with English abstract).
- [17] 张英华, 王丽. 前处理对大豆分离蛋白热凝胶流变学特性的影响[J]. 东北农业大学学报, 2011, 42(2): 16-20. ZHANG Y H, WANG L. Effect of pre-treatment on the rheological characteristic of soy protein isolates heat-set gel [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2011, 42(2): 16-20 (in Chinese with English abstract).

## Effect of ozone oxidation on rheological properties of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) myosin

ZHENG Wendong<sup>1</sup>, CHEN Yue<sup>2</sup>, WANG Minjun<sup>1</sup>, YIN Tao<sup>1</sup>, LIU Ru<sup>1</sup>, XIONG Shanbai<sup>1</sup>, YOU Juan<sup>1</sup>

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

2. Hubei Anjoy Foods Co., Ltd., Qianjiang 433100, China

**Abstract** Ozone is used in the processing of aquatic products to remove the fishy odour and improve the whiteness. In order to investigate the effect of ozone oxidation on processing adaptability of silver carp surimi, the rheological properties of ozone-oxidized silver carp myosin were studied by using rheometer and the fitting of Ostwald-de Waele equation and Burgers equation. Meanwhile, the gelation process and gel properties were also analyzed. The results showed that the storage modulus ( $G'$ ) of the myosin solution was always larger than the loss modulus ( $G''$ ). At 45 s of ozone oxidation,  $G'$  and  $G''$  reached their maximum values, with the weakest frequency dependency. Ozone-oxidation decreased the viscosity coefficient  $k$  of myosin solution. The gelation trend of myosin was similar in different ozone oxidation time, but the time required for myosin  $G'$  to reach the peak value decreased and the peak value increased due to ozone oxidation. In the creep recovery scanning test, the relaxation time of myosin was reduced and the elastic response was accelerated by ozone oxidation. The shape variable  $\epsilon$  was the smallest at 45 s of ozone oxidation. Therefore, myosin solution belongs to weak gel and pseudoplastic fluid, and a certain degree of ozone can accelerate the formation of myosin gel in heat-induced gelation, and the gel properties can be improved to a certain extent.

**Keywords** silver carp; surimi; myosin; ozone; rheological properties; gel property

(责任编辑:赵琳琳)