



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107361122 A

(43)申请公布日 2017.11.21

---

(21)申请号 201710503038.4

(22)申请日 2017.06.27

(71)申请人 江苏华友装饰工程有限公司

地址 213102 江苏省常州市天宁区朝阳瑞  
景华庭1-1,1-2,1-3,1-4,1-5

(72)发明人 吴义峰 王之霖

(74)专利代理机构 北京风雅颂专利代理有限公  
司 11403

代理人 马骁

(51)Int.Cl.

A23B 4/20(2006.01)

---

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种水产品抗冻剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种水产品抗冻剂的制备方法，属于水产加工技术领域。本发明通过对粗品复合多糖中的蛋白和多糖羧甲基化，利用本身具有的大量羟基与蛋白质分子的某些基团结合，使蛋白质分子处于饱和状态，从而避免蛋白质分子之间的聚集变性。同时，通过羧甲基具有比羟基更强的氢键作用，改变包埋在蛋白质分子中结合水的状态，取代蛋白质分子表面的结合水而与之结合，起到抑制蛋白质发生变性的作用，同时通过蛋白增强冻结过程中水的稳定性，减少巨大冰晶体的形成，从而避免鱼肉蛋白空间构象变化而引起的开链变性，有效抑制水产品蛋白质的冷冻变性，且甜味和热量低，对水产品的风味和营养价值无影响。

1. 一种水产品抗冻剂的制备方法,其特征在于,具体制备步骤为:
  - (1) 取藻类洗净打浆,得打浆液,将打浆液与去离子水混合,在55~60℃下提取1~5min,经离心分离得沉淀和提取液;
  - (2) 将沉淀重复提取2~3次后合并提取液,再经浓缩、醇沉、离心分离得粗品复合多糖;
  - (3) 将粗品复合多糖碱化1~2h,再加入氯乙酸异丙醇溶液,在55~60℃下反应3~6h,并用醋酸溶液调节pH至中性,再经醇沉后过滤,得滤渣,用乙醇洗涤滤渣2~3次后冷冻干燥,得改性藻蛋白复合多糖;
  - (4) 取改性藻蛋白复合多糖、乳糖醇、低聚木糖混合均匀,得水产品抗冻剂。
2. 如权利要求1所述的一种水产品抗冻剂的制备方法,其特征在于,所述藻类为红藻、马尾藻、螺旋藻中的任意一种。
3. 如权利要求1所述的一种水产品抗冻剂的制备方法,其特征在于,所述打浆液与去离子水的体积比为1:10~1:15。
4. 如权利要求1所述的一种水产品抗冻剂的制备方法,其特征在于,所述碱化过程为将粗品复合多糖与异丙醇混合后加入质量分数为20%氢氧化钠溶液中。
5. 如权利要求1所述的一种水产品抗冻剂的制备方法,其特征在于,所述氯乙酸异丙醇溶液的质量分数为10~20%,氯乙酸与粗品复合多糖的质量比为2:1~4.8:1。
6. 如权利要求1所述的一种水产品抗冻剂的制备方法,其特征在于,所述改性藻蛋白复合多糖、乳糖醇、低聚木糖的重量份为1~2份改性藻蛋白复合多糖,3~5份乳糖醇,2~3份低聚木糖。

## 一种水产品抗冻剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水产品抗冻剂的制备方法,属于水产加工技术领域。

### 背景技术

[0002] 水产品味道鲜美、营养丰富、保健作用强,但由于新鲜水产品肌肉中水分含量约为70%、组织脆弱、天然免疫物质少、不饱和脂肪酸易氧化以及可溶性蛋白质含量高,因此比一般的动物肉组织更容易腐败。目前,最常用的贮藏方法是低温冷冻贮藏,可有效抑制微生物的繁殖,同时降低物料蛋白内部的生化反应速率,从而延长水产品的货架期,但长时间的低温冷冻将导致鱼类中的肌原纤维蛋白发生较大程度的变性,引起理化性质的变化。

[0003] 抗冻剂的添加可有效抑制冷冻水产品中冰晶的生长、减少蛋白质的冷冻变性、降低冷藏对肌肉品质造成的影响。糖类物质作为抗冻剂被广泛应用于冷冻水产品 中,其作用机理是糖类可改变包埋在蛋白质分子中结合水的状态,取代蛋白质分子表面的结合水并与之结合,从而达到抑制蛋白质变性的效果。水产品加工业中,常以山梨醇和蔗糖的混合物为抗冻剂,以抑制水产品蛋白质的冷冻变性,但其甜味和热量相对较高,在一定程度上影响了产品的风味和营养价值。

[0004] 因此,开发一种低甜味、低热量的新型抗冻剂显得尤为重要。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题:针对水产品加工业中,常以山梨醇和蔗糖的混合物为抗冻剂,以抑制水产品蛋白质的冷冻变性,但其甜味和热量相对较高,在一定程度上影响了产品的风味和营养价值的问题,本发明提供了一种水产品抗冻剂的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

一种水产品抗冻剂的制备方法,其特征在于,具体制备步骤为:

(1) 取藻类洗净打浆,得打浆液,将打浆液与去离子水混合,在55~60℃下提取1~5min,经离心分离得沉淀和提取液;

(2) 将沉淀重复提取2~3次后合并提取液,再经浓缩、醇沉、离心分离得粗品复合多糖;

(3) 将粗品复合多糖碱化1~2h,再加入氯乙酸异丙醇溶液,在55~60℃下反应3~6h,并用醋酸溶液调节pH至中性,再经醇沉后过滤,得滤渣,用乙醇洗涤滤渣2~3次后冷冻干燥,得改性藻蛋白复合多糖;

(4) 取改性藻蛋白复合多糖、乳糖醇、低聚木糖混合均匀,得水产品抗冻剂。

[0007] 所述藻类为红藻、马尾藻、螺旋藻中的任意一种。

[0008] 所述打浆液与去离子水的体积比为1:10~1:15。

[0009] 所述碱化过程为将粗品复合多糖与异丙醇混合后加入质量分数为20%氢氧化钠溶液中。

[0010] 所述氯乙酸异丙醇溶液的质量分数为10~20%,氯乙酸与粗品复合多糖的质量比为2:1~4.8:1。

[0011] 所述改性藻蛋白复合多糖、乳糖醇、低聚木糖的重量份为1~2份改性藻蛋白复合多糖,3~5份乳糖醇,2~3份低聚木糖。

[0012] 本发明的有益技术效果是：

本发明通过对粗品复合多糖中的蛋白和多糖羧甲基化,利用本身具有的大量羟基

与蛋白质分子的某些基团结合,使蛋白质分子处于饱和状态,从而避免蛋白质分子之间的聚集变性。同时,通过羧甲基具有比羟基更强的氢键作用,改变包埋在蛋白质分子中结合水的状态,取代蛋白质分子表面的结合水而与之结合,起到抑制蛋白质发生变性的作用,同时通过蛋白增强冻结过程中水的稳定性,减少巨大冰晶体的形成,从而避免鱼肉蛋白空间构象变化而引起的开链变性,有效抑制水产品蛋白质的冷冻变性,且甜味和热量低,对水产品的风味和营养价值无影响。

### 具体实施方式

[0013] 首先取藻类水洗干净后装入打浆机中打浆,再加入2.8~3.0L去离子水中,混合均匀后置于闪式提取器中,在55~60℃下提取2~3min,随后转入离心机中,以6000~8000r/min离心分离15~20min,收集提取液和沉淀;将沉淀再重复提取2~3次,收集并合并上清液,将合并上清液置于闪式浓缩器中,浓缩至原液体积的8~10%,得浓缩液,再将浓缩液加入600~800mL无水乙醇中,以300~400r/min搅拌1~2h,静置20~24h后转入离心机中,以6000~8000r/min离心分离15~20min,收集沉淀物,得粗品复合多糖;称取1~2g粗品复合多糖加入20~40mL去离子水中,以300~400r/min搅拌10~20min再加入10~12mL异丙醇,以300~400r/min搅拌10~20min,再加入35~42mL质量分数为20%氢氧化钠溶液,继续搅拌反应1~2h,再加入40~48mL质量分数为16%氯乙酸异丙醇溶液,加热至55~60℃保温反应4~5h,得反应液,用质量分数为5%醋酸溶液调节反应液pH至中性,随后再加入150~180mL质量分数为95%乙醇溶液,静置1~2h后过滤,用质量分数为95%乙醇溶液洗涤滤渣2~3次,再将洗涤后的滤渣置于冷冻干燥箱中,在-30~-20℃下干燥10~12h,得改性藻蛋白复合多糖,取1~2g改性藻蛋白复合多糖,3~5g乳糖醇,2~3g低聚木糖混合均匀,得水产品抗冻剂。所述藻类为红藻、马尾藻、螺旋藻中的任意一种。

[0014] 实例1

首先取红藻水洗干净后装入打浆机中打浆,再加入2.8L去离子水中,混合均匀后置于闪式提取器中,在55℃下提取2min,随后转入离心机中,以6000r/min离心分离15min,收集提取液和沉淀;将沉淀再重复提取2次,收集并合并上清液,将合并上清液置于闪式浓缩器中,浓缩至原液体积的8%,得浓缩液,再将浓缩液加入600mL无水乙醇中,以300r/min搅拌1h,静置20h后转入离心机中,以6000r/min离心分离15min,收集沉淀物,得粗品复合多糖;称取1g粗品复合多糖加入20mL去离子水中,以300r/min搅拌10min再加入10mL异丙醇,以300r/min搅拌10min,再加入35mL质量分数为20%氢氧化钠溶液,继续搅拌反应1h,再加入40mL质量分数为16%氯乙酸异丙醇溶液,加热至55℃保温反应4h,得反应液,用质量分数为5%醋酸溶液调节反应液pH至中性,随后再加入150mL质量分数为95%乙醇溶液,静置1h后过滤,用质量分数为95%乙醇溶液洗涤滤渣2次,再将洗涤后的滤渣置于冷冻干燥箱中,在-30℃下干燥10h,得改性藻蛋白复合多糖,取1g改性藻蛋白复合多糖,3g乳糖醇,2g低聚木糖混合均匀,得水产品抗冻剂。

## [0015] 实例2

首先取马尾藻水洗干净后装入打浆机中打浆,再加入3.0L去离子水中,混合均匀后置于闪式提取器中,在55℃下提取2min,随后转入离心机中,以7000r/min离心分离18min,收集提取液和沉淀;将沉淀再重复提取2次,收集并合并上清液,将合并上清液置于闪式浓缩器中,浓缩至原液体积的9%,得浓缩液,再将浓缩液加入700mL无水乙醇中,以300r/min搅拌1h,静置22h后转入离心机中,以7000r/min离心分离18min,收集沉淀物,得粗品复合多糖;称取1g粗品复合多糖加入30mL去离子水中,以350r/min搅拌15min再加入11mL异丙醇,以350r/min搅拌15min,再加入40mL质量分数为20%氢氧化钠溶液,继续搅拌反应1h,再加入45mL质量分数为16%氯乙酸异丙醇溶液,加热至58℃保温反应4h,得反应液,用质量分数为5%醋酸溶液调节反应液pH至中性,随后再加入160mL质量分数为95%乙醇溶液,静置1h后过滤,用质量分数为95%乙醇溶液洗涤滤渣2次,再将洗涤后的滤渣置于冷冻干燥箱中,在-20℃下干燥12h,得改性藻蛋白复合多糖,取1g改性藻蛋白复合多糖,4g乳糖醇,2g低聚木糖混合均匀,得水产品抗冻剂。

## [0016] 实例3

首先取螺旋藻水洗干净后装入打浆机中打浆,再加入3.0L去离子水中,混合均匀后置于闪式提取器中,在60℃下提取3min,随后转入离心机中,以8000r/min离心分离20min,收集提取液和沉淀;将沉淀再重复提取3次,收集并合并上清液,将合并上清液置于闪式浓缩器中,浓缩至原液体积的10%,得浓缩液,再将浓缩液加入800mL无水乙醇中,以400r/min搅拌2h,静置24h后转入离心机中,以8000r/min离心分离20min,收集沉淀物,得粗品复合多糖;称取2g粗品复合多糖加入40mL去离子水中,以400r/min搅拌20min再加入12mL异丙醇,以400r/min搅拌20min,再加入42mL质量分数为20%氢氧化钠溶液,继续搅拌反应2h,再加入48mL质量分数为16%氯乙酸异丙醇溶液,加热至60℃保温反应5h,得反应液,用质量分数为5%醋酸溶液调节反应液pH至中性,随后再加入180mL质量分数为95%乙醇溶液,静置2h后过滤,用质量分数为95%乙醇溶液洗涤滤渣3次,再将洗涤后的滤渣置于冷冻干燥箱中,在-30℃下干燥12h,得改性藻蛋白复合多糖,取2g改性藻蛋白复合多糖,5g乳糖醇,3g低聚木糖混合均匀,得水产品抗冻剂。

[0017] 对比例:添加以山梨醇和蔗糖的混合物为抗冻剂的南美白对虾。

[0018] 对添加本发明水产品抗冻剂与添加以山梨醇和蔗糖的混合物为抗冻剂的南美白对虾检测,其检测结果如表1所示:

在0~4℃条件下,将南美白对虾进行清洗,去头、尾及壳,选取大小均一的完整虾仁个体,沥干并用纱布拭干水分,在4℃溶液中浸泡2h,每隔20min搅拌1次,再次沥干并用纱布拭干水分,称质量m<sub>1</sub>(精确至0.001g,下同)。将虾仁于-18℃条件下进行冻藏保存,每隔7d取样1次。取样虾仁在室温条件下解冻2h,纱布拭干水分,称质量记为m<sub>2</sub>。按下式计算虾仁解冻损失率。解冻损失率/%=(m<sub>1</sub>-m<sub>2</sub>)×100/m<sub>1</sub>

表1

检测项目	实例 1	实例 2	实例 3	对比例
解冻损失率 %	8.8	8.2	7.1	9.8
弹性 mJ	8.05	8.21	8.43	6.38
胶原纤维蛋白含量 mg/g	108.25	113.46	116.75	98.13
胶原纤维蛋白活性 U/mg	0.132	0.135	0.138	0.112
甜味	无	无	无	略微

综上所述,本发明水产品抗冻剂抗冻效果好,解冻损失率低,甜味低,对水产品的风味和营养价值无影响。