

鱼肉蛋白质纺丝原液的流变性质

薛长湖 陈修白

(青岛海洋大学, 266003)

收稿日期 1990年1月8日

关键词 鱼肉蛋白质, 纺丝原液, 流变性质

提要 利用3种低值鱼类原料: 狼牙鲛 (*Muraenox cinereus*), 绿鳍马面鲀 (*Navodon modestua*), 白鲢 (*Hypophthalmichthys molitrix*) 制备蛋白质纺丝原液 (dope)。鱼肉蛋白质纺丝原液的最佳蛋白质浓度为3.0—5.0%, 纺丝原液的流变性质研究结果表明鱼肉蛋白质纺丝原液流变行为符合 Casson 方程。在纺丝原液中添加1—5% 卡拉胶可改进纺丝原液的可纺性。

在蛋白质纺丝工艺过程中, 第一步是制备具有流变性的、粘稠的纺丝原液。本文对3种鱼肉蛋白质的纺丝原液的流变性、稳定性以及添加物的影响进行了研究。

I. 材料与方法

I. 1. 材料

海鳗(俗称狼牙鲛)系冻结品; 绿鳍马面鲀系冰藏品; 鲢鱼从市场购得; 褐藻胶, 采用海洋化工厂生产的超低粘度褐藻胶; 卡拉胶, 取10g 角叉菜加500mL 水煮15min 后过滤, 得到1.0—1.2% 的卡拉胶溶液待用。

I. 2. 方法

I. 2. 1. 原料预处理

将整鱼去头和内脏采肉切碎后, 用5—6倍0.15% NaCl 水溶液进行漂洗, 重复漂洗4—7次。然后将鱼肉脱水并绞碎。

I. 2. 2. 提取蛋白质

在100g 碎肉中加入400g 水混匀后, 加入0.3% NaOH 溶液500mL, 搅拌15min, 使鱼肉蛋白质完全溶解, 此时溶液的pH值为11—12。

I. 2. 3. 蛋白质沉淀

用100目尼龙筛绢将上述蛋白质溶液过滤除去不溶性物质。得到1000mL 滤液中加入30—35 mL 1mol/L HCl 调pH至5.0—5.5, 沉淀出蛋白质。

I. 2. 4. 纺丝原液的制备

将上述蛋白质沉淀物600g 加水至1000mL, 搅成蛋白质悬浮液, 加入40—45mL 1 mol/L NaOH 溶液调pH至11—12 得纺丝原液, 用离心机脱泡15—20min。

I. 2. 5. 纺丝原液流变性的测定

用 Brabender 流变仪锥板系统测定纺丝原液的流变性。其表观粘度由流变曲线推出。

II. 结果与讨论

II. 1. 纺丝原液的流变性质

从狼牙鳎、绿鳍马面鲀、白鲢鱼鱼肉蛋白质制成的纺丝原液的流变曲线见图 1a—c。该曲线表示不同鱼肉蛋白质浓度下剪切应力随剪切速率的变化。从图中可以看出,上述 3 种鱼肉蛋白质纺丝原液的剪切应力都随剪切速率增大而增大,也随其蛋白质浓度增高而增大,但呈非线性关系。3 种鱼肉蛋白质纺丝原液中,3.5% 浓度的海鳗鱼肉蛋白质纺丝原液表观粘度最高,可能与其蛋白质结构和变性程度有关。

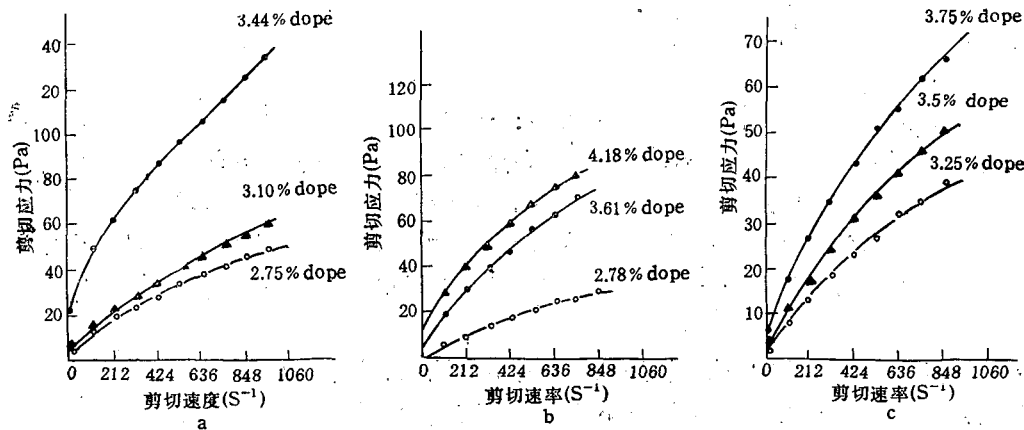


图 1 狼牙鳎 (a)、马面鲀 (b)、白鲢 (c) dope 的流变曲线

注: 剪切应力单位原文为 Dyn/cm^2 , 现改为法定计量单位 Pa, $1\text{Dyn/cm}^2 = 0.1\text{Pa}$, 后同。

Fig. 1 Rheological curve of sharp-toothed eel (a), filefish (b), silver carp (c) dope

鱼肉蛋白质纺丝原液是高分子的蛋白质溶液,它表现出非牛顿流体行为。纺丝原液的 pH 值高,使得蛋白质分子解链变性,而形成一种疏松结构,该结构随着剪切应力的增大而自行破坏,使得纺丝原液的表观粘度不能保持恒定。鱼肉蛋白质纺丝原液是非牛顿流体,其流变方程可以下式表示:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n + C \quad (1)$$

式中, K ——比例常数; C ——屈服应力 (Dyn/cm^2); τ ——剪切应力 (Dyn/cm^2); $\dot{\gamma}$ ——剪切速率 (S^{-1}); n ——牛顿指数 ($0 < n < 1$)

对公式(1)移项,两边取对数得到:

$$\lg(\tau - C) = n\lg\dot{\gamma} + \lg k \quad (2)$$

通过以 $\lg\dot{\gamma}$ 为横坐标, $\lg(\tau - C)$ 为纵坐标作图得到一直线,其截距为 $\lg k$,斜率为 n ,从图 2a 可知该直线不通过原点。

鱼肉蛋白质纺丝原液的流变性和血浆蛋白质溶液的相似。血浆蛋白质溶液的流变行为符合 Casson 方程,所以认为鱼肉蛋白质纺丝原液的流变性也可用 Casson 方程描述。

$$\sqrt{\tau} = b\sqrt{\dot{\gamma}} + \sqrt{C} \quad (3)$$

其相关性见图 2b,本文对此进行了检验,以每根直线的相关系数 r 来看,狼牙鳎的纺丝原液浓度在 2.75%, $r = 0.9999$, 3.10%,

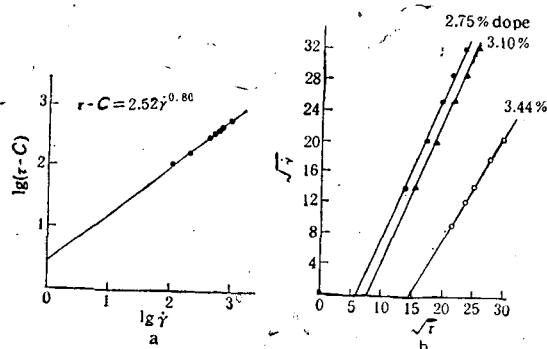


图 2 $\lg(\tau - C) - \lg\dot{\gamma}$ (a) 及 $\sqrt{\tau} - \sqrt{\dot{\gamma}}$ (b) 关系曲线

Fig. 2 Relationship curves of $\lg(\tau - C) - \lg\dot{\gamma}$ (a) and $\sqrt{\tau} - \sqrt{\dot{\gamma}}$ (b)

$r = 0.9999$, 3.44% , $r = 0.9991$, 应用可靠性检验 ($1h > r_a(n-2)$), $\alpha = 0.001$ 时也呈显著的线性相关。从上述结果可以证明鱼肉蛋白质纺丝原液的流变行为符合 Casson 方程。

II. 2. 纺丝原液的稳定性

由于蛋白质的变性, 鱼肉蛋白质纺丝原液在放置过程中会发生变化, 特别是其蛋白质浓度高时, 蛋白质易于凝集, 因此放置一段时间后会形成具有粘弹性的凝胶, 以至不能用来纺丝。在纺丝过程中, 纺丝原液制成后贮存的时间不能超过 6h。

纺丝原液的稳定性受温度的影响较大。在低于 5°C 条件下, 影响不显著; 高于 5°C 时, 温度对鱼肉蛋白质纺丝原液的稳定性影响见图 3a-c。从图中可以看出, 在相同的剪切速率时, 所有纺丝原液的剪切应力都随温度增加而减少, 其表观粘度下降的程度也很大。因此在鱼肉蛋白质纺丝原液制备和贮存过程中要保持较低的温度条件。

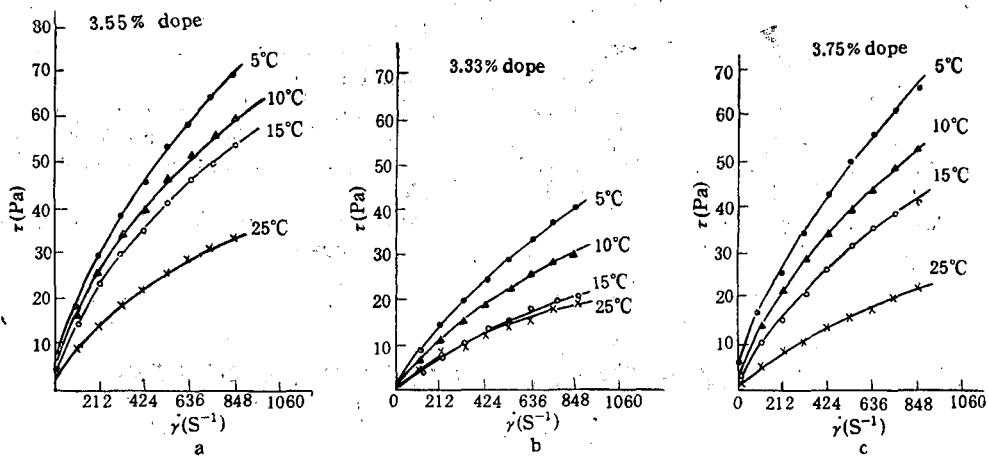


图 3 温度对狼牙鲅 (a)、马面鲈 (b)、白鲢 (c) dope 流变曲线的影响

Fig. 3. Effects of temperatures on the rheological curves of sharp-toothed eel (a), filefish (b), silvercarp (c) dope

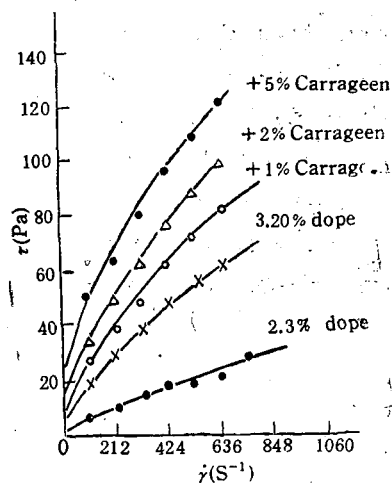


图 4 卡拉胶对狼牙鲅纺丝原液的影响

Fig. 4 Effects of carrageenan on the rheological curve of sharp-toothed eel dope

II. 3. 添加物对纺丝原液流变性的影响

本文对于鱼肉蛋白质纺丝原液中添加褐藻胶和卡拉胶的作用进行了研究。发现纺丝原液中添加褐藻胶比较困难,由于蛋白质中的金属离子易于和褐藻胶反应产生凝胶,不易脱泡纺丝。与褐藻胶比较,卡拉胶的 SO_4^{2-} 基因含量高, SO_4^{2-} 能与蛋白质上的 NH_2 反应,使蛋白质分子增大,这样纺丝原液的表现粘度就增高^[6]。从纺丝结果看,卡拉胶的添加能够改善鱼肉蛋白质纺丝原液的可纺性。

不同浓度的卡拉胶对纺丝原液的影响见图4,从图中可以看出,随着卡拉胶浓度的增加,鱼肉蛋白质纺丝原液的表现粘度增大。但卡拉胶加量是有限的,加量太高,纺出的蛋白纤维虽有较高强度却无弹性。从纺丝实验结果看添加1—5%卡拉胶量是较适宜的。

参 考 文 献

- [1] Boyer, R. A., 1954. U. S. Patent 2, 683466.
- [2] Young, R. H. and Lawie, R. A.; 1975. Utilization of edible protein from meat industry by products and waste. *J. Fd. Technol.* 10: 465.
- [3] Downey, G. and Burgess, K. J., 1979. Texture studies on edible protein fibres produced by a wet spinning technique. *J. Fd. Technol.* 14: 21.
- [4] Imeson, A. P., Mitchell and Ledward, D. A., 1979. Rheology of plasmar-alginate mixtures. *J. Fd. Technol.* 14: 319.
- [5] Mackie, I. M. and Thomson, B. W., 1982. The preparation and assessment of spun fibre from fish protein using a wet spinning process. *J. Fd. Technol.* 17: 483.
- [6] Horan, F. E., 1974. "New Protein Foods" Academic Press New York -London.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FISH PROTEIN SPINNING DOPE

Xue Changhu Chen Xiubai

(Ocean University of Qingdao, 266003)

Received: Jan. 8, 1990

Key Words: Fish protein, Rheological properties, Spinning dope

Abstract

Fish protein dope was prepared from three kinds of low valued fish: sharp-toothed eel (*Muraenox cinereus*), filefish (*Navodon modestua*) and silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*). The optimal ptoein concentration of the fish protein dope is 3.0-5.0%. Rheological properties show that the flow behavior of the fish protein dope fits Casson's equation. Two kinds of additives, carrageenan and alginate, were added to the dope at various levels to investigate their effects on the dope behavior and spinnability of the dope. In the study, 1-5% carrageenan was found to be useful to improve spinnability.