

乙酯型鱼油对鱼糜制品理化特性和风味的影响

翟璐^{1,2,3}, 陈康^{1,2,3}, 金仁耀^{1,2,3*}, 刘征^{4*}

(¹浙江工商大学海洋食品研究院 杭州 310012

²浙江省水产品加工技术研究联合重点实验室 杭州 310012

³海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心 辽宁大连 116000

⁴中国美术学院 文创设计制造业协同创新中心 杭州 310024)

摘要 乙酯型鱼油主要通过增强蛋白间疏水作用力增强凝胶强度,并有利于二硫键的形成,而对内源性转谷氨酰胺酶(TGase)不起作用。为确定乙酯型鱼油添加量对鱼糜凝胶品质的影响,测定凝胶强度、质构特性、白度、持水和挥发性风味等指标,通过蛋白分子间作用力和凝胶电泳方法测定添加效果并分析其作用机理。结果表明:乙酯型鱼油添加量为1.2%时凝胶强度达到最大值,具有较高的质构特性,然而导致白度降低。随着乙酯型鱼油添加量的增加,热处理过程中不饱和脂肪酸损失量也会增加。气相色谱-质谱结果表明:乙酯型鱼油会增加鱼糜凝胶的腥味成分,尚在可接受范围。红外光谱结果表明:乙酯型鱼油对鱼糜凝胶蛋白结构无影响。经综合比较,乙酯型鱼油添加量为1.2%时鱼糜凝胶品质得到改善。本研究结果为提高鱼糜制品品质及生产研发提供理论依据。

关键词 鱼糜制品;乙酯型鱼油;化学作用力;挥发性风味成分

文章编号 1009-7848(2022)03-0159-10 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2022.03.019

鱼糜是鱼体经采肉、漂洗、脱水、精滤等加工工序而制得的浓缩肌原纤维蛋白。为提高冷冻鱼糜的储存稳定性和质量特性,漂洗工艺中鱼体内大量脂类物质被除去^[1]。然而,脂类对于维持肉糜制品的质地和流变特性,产生独特风味和增加高营养价值是必不可少的^[2-4]。肉糜中缺乏脂质会产生令人不适的橡胶触感^[5]。外源性脂肪/油总是作为原料回填到鱼糜中,以改善鱼糜制品品质。国内外关于各类脂质添加物对改善鱼糜凝胶品质的文献屡见不鲜,如 Shi 等^[6]研究表明,不同植物油对鱼糜凝胶强度、白度、持水性和微观结构等影响均有差异;Shao 等^[7]研究了不同脂肪(猪肉脂肪和大豆油)制备的加热肉糜的蛋白质结构变化。

近年来,人们健康认知方面的不断进步,提高了对功能性海产品的需求。目前向鱼糜制品中加入 ω -3 多不饱和脂肪酸油是研究热点。 ω -3 多不

饱和脂肪酸的主要功能性成分为二十碳五烯酸(Eicosapentaenoic Acid,简称 EPA)和二十二碳六烯酸(Docosahexaenoic Acid,简称 DHA)。EPA 具有“血管清道夫”之称,对胆固醇和血脂等有降解作用,可降低老年痴呆及动脉硬化等疾病患病率^[8-9]。DHA 在人类健康方面发挥着不可或缺的作用,对人脑神经和视觉系统的发育也起着重要作用,享有“脑黄金”的美誉^[10]。天然状态下,EPA 和 DHA 主要以甘油三酯的形式存在于深海鱼油中,其含量通常仅 30%左右,不能满足需求。目前,高含量 EPA 和 DHA 的鱼油主要是乙酯型的。

本文研究乙酯型鱼油的添加量对鱼糜凝胶质构特性、白度、持水量、蛋白分子间作用和微观结构等的影响,旨在为进一步改善鱼糜凝胶特性,增加鱼糜营养价值提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

FF 级冷冻鱼糜,浙江渔福食品有限公司;乙酯型精制鱼油(EPA:14.52%;DHA:43.85%),来源为海洋鱼类废弃物提取,浙江兴业食品有限公司;食盐、PVDC 肠衣(直径 45 mm)均为市售;十二烷基硫酸钠(SDS)、四甲基乙二胺(TEMED)、过硫酸

收稿日期:2021-03-27

基金项目:科技部重点研发专项子课题(2018YFC 0311205);浙江省健康智慧厨房系统集成重点实验室开放基金项目(2019F05)

作者简介:翟璐(1996—),女,硕士生

通信作者:金仁耀 E-mail: nodjin@163.com

刘征 E-mail: aliu6@126.com

铵、 β -巯基乙醇、三羟基氨基甲烷(Tris)为电泳纯,美国Bio-Rad公司;即用型蛋白质分子质量标准(高),宝生物工程有限公司;其它化学试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 设备与仪器

EF 410 型食品调理机,美国Ashton公司;WF-12 型液压灌肠机,嘉兴市瑞邦机械工程有限公司;TMS-Pro 质构仪,美国FTC仪器有限公司;Color Quest XE 色差仪,美国Hunter Lab仪器有限公司;SpectraMax 190 全波长酶标仪,美国Molecular Devices公司;Mini-protein Tetra Cell 垂直电泳槽、PowerPac Basic 电泳仪、GS 800 凝胶扫描仪,美国Bio-Rad仪器有限公司;T-18 均质机,德国IKA仪器有限公司;Lynx 4000 型高速冷冻离心机、Evolution 60s 紫外分光光度计,美国Thermo Fisher Scientific公司;7890A 气相色谱仪,美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 鱼糜凝胶的制备 取 500 g 冷冻鱼糜于 4 °C 下解冻,切碎后擂溃,擂溃过程中加入 2% 食盐、不同质量分数的乙酯型鱼油 (0%, 0.4%, 0.8%, 1.2%, 1.6%), 温度控制在 10 °C 以下。鱼糜溶胶灌肠成型后,采用二段加热法 (45 °C, 30 min; 90 °C, 20 min) 凝胶化,冰水冷却后 4 °C 冷藏待测。以上百分含量皆以冷冻鱼糜质量为参照。

1.3.2 质构特性的测定 将待测样品切成 20 mm 厚的圆柱体,室温下平衡 30 min 后,TPA 方法测定质构特性,P/S 球形探头。根据公式(1)计算凝胶强度。

$$\text{凝胶强度 (g}\cdot\text{cm)} = \text{破裂强度 (g)} \times \text{凹陷深度 (cm)} \quad (1)$$

1.3.3 白度的测定 将待测样品切成 20 mm 厚的圆柱体,于室温下平衡 60 min。测定 L^* 、 a^* 、 b^* 值。根据公式(2)计算白度(W)。

$$W = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2} \quad (2)$$

1.3.4 持水性的测定 参考 Shi 等^[11]方法进行测定。准确称取 3.0 g (M_1) 鱼糜样品,3 层滤纸包裹后,于 50 mL 离心管中 5 000 g 离心 15 min,离心温度 4 °C,再次称重 (M_2)。根据公式(3)计算持水性(WHC)。

$$\text{WHC}(\%) = M_2/M_1 \times 100\% \quad (3)$$

1.3.5 化学作用力的测定 参考 Cao 等^[12]的方法测定。准确称取 2.0 g 鱼糜样品分别与 10 mL 不同的化学作用力破坏试剂混合均质,4 °C 搅拌 60 min 后离心,bradford 法测定上清液中的蛋白浓度。化学作用力破坏试剂为:0.05 mol/L NaCl (SA),0.6 mol/L NaCl (SB),0.6 mol/L NaCl+1.5 mol/L 尿素 (SC),0.6 mol/L NaCl+8 mol/L 尿素 (SD),0.6 mol/L NaCl+8 mol/L 尿素+0.05 mol/L β -巯基乙醇(SE)。化学作用力以组间上清液蛋白浓度差表示:离子键为 SB 与 SA 差异,氢键以 SC 与 SB 差异,疏水作用力以 SD 与 SC 差异,二硫键以 SE 与 SD 差异。

1.3.6 挥发性风味的鉴定 准确称取 3.0 g 样品切碎置于顶空提取瓶中。萃取温度 70 °C,萃取时间 40 min,平衡时间 10 min,解吸温度 250 °C,解吸时间 4 min,萃取头为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS^[13]。

气相采用 TRACE TR-35MS (30 m \times 0.25 mm (i.d.) \times 0.25 μm) 色谱柱;载气流速 1 mL/min,不分流;进样口温度 250 °C;升温程序为:起始温度 40 °C 保持 1 min,4 °C/min 升至 92 °C 保持 2 min,再 5 °C/min 升至 200 °C,最后 6 °C/min 升至 240 °C,保持 4 min。

质谱采用 EI 源,电子能量 70 eV;传输线温度 250 °C;离子源温度 250 °C;检测器温度 280 °C;扫描速率 5 scans/sec;扫描范围 m/z:33-450。

检测到的未知化合物通过 NIST 2.0 标准谱库检索,正反匹配度均大于 800 才予以定性。分析 C8-C20 正构烷烃混合物,计算所匹配化合物 RI 值。结合 MS 和 RI 鉴定结果,使用面积归一化法进行定量。

1.3.7 脂肪酸成分的测定 粗脂肪提取参照 Bligh 等^[14]方法,准确称取 2.0 g 鱼糜凝胶样品,加入 12.0 mL 脂质提取液 (二氯甲烷:无水甲醇=2:1),超声提取 20 min 后,加入 5.0 mL 纯水,离心取下层氮吹得粗油脂。甲酯化方法参照张郢峰等^[15]的方法稍作修改。粗油脂中加入 5 mL 0.5 mol/L KOH-甲醇溶液,65 °C 水浴 30 min,振摇至油滴消失并冷却至室温。加入 2.0 mL 14% 三氟化硼甲醇溶液,65 °C 水浴 5 min 后,超声提取 10 min。准确加入 2.0 mL 正己烷,振摇后用 2.0 mL 饱

和 NaCl 淋洗,离心取上层用无水硫酸钠脱水,0.22 μm 过滤待测。

气相色谱条件^[16]:HP-INNOWAX 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm,0.15 μm);升温程序:初温 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 15 min;进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,分流比 40:1,进样量 1 μL ,载气流速为 0.65 mL/min。

1.3.8 SDS-PAGE 凝胶电泳 根据 Balange 等^[17]的方法,称取鱼糜凝胶样品 3.0 g,加入 30.0 mL 5% SDS 溶液,均质后于 85 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴 60 min,冷却至室温后离心,取上清液与上样缓冲液 1:1 混合,沸水浴 5 min。电泳条件:4%浓缩胶,10%分离胶,浓缩胶和分离胶的电压分别为 80 V 和 120 V。

1.3.9 傅里叶变换红外光谱 将冷冻干燥的鱼糜凝胶和氯化钾按质量比 1:100 于玛瑙研钵研磨均匀,20 MPa 压力下压片,使用傅里叶变换红外光谱仪扫描。在波数 400~4 000 cm^{-1} 范围内收集光谱,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 64 次。

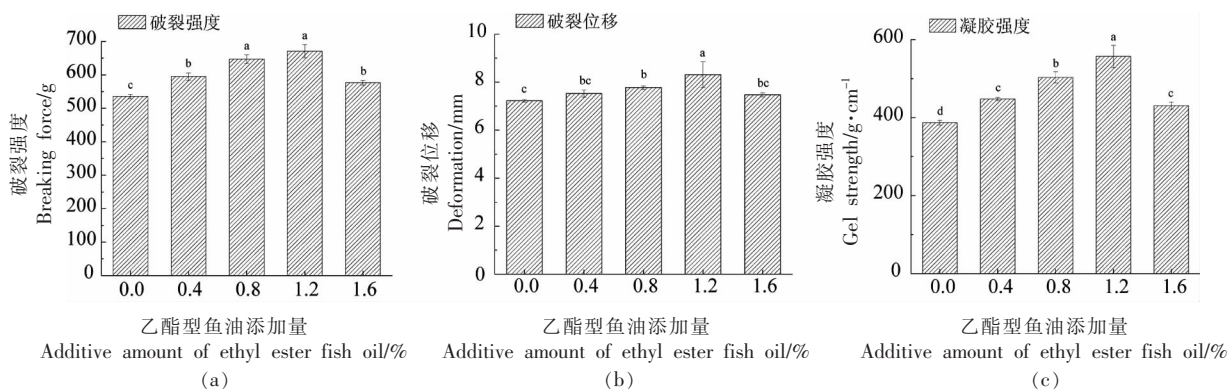
1.3.10 数据分析 试验数据采用 SPSS 16.0 和 Origin 8.6 软件数据分析及制图,差异显著性为 $P<0.05$,每个样品平行 3 次。

2 结果与分析

2.1 乙酯型鱼油对鱼糜凝胶特性的影响

凝胶强度是衡量鱼糜制品质量的关键指标之一,凝胶强度较高的产品较易被消费者所接受^[18]。由图 1 可知,随着乙酯型鱼油添加量的增加,鱼糜

凝胶的破裂强度、破裂位移和凝胶强度都呈现出先升后降的趋势,最大值均出现在鱼油添加量为 1.2%,添加鱼油组的凝胶强度均高于对照组($P<0.05$),说明鱼油的添加对提高鱼糜凝胶强度有显著影响。周绪霞等^[19]研究发现,油茶籽油可以通过形成脂质蛋白凝胶体系,增强脂质残基疏水作用力。Zhou 等^[20]发现,山茶油可能增强鱼糜蛋白的 β 折叠结构,而 β 折叠与凝胶强度呈正相关^[21]。相关研究表明,油脂可以占据蛋白质凝胶基质的空隙,改变蛋白质的结构,从而提高凝胶强度^[22]。当鱼油添加量继续增加时,鱼糜蛋白包裹的油已经饱和,因此凝胶强度有所下降。Gani 等^[23]研究发现,添加过量的椰子油时,鱼糜蛋白纤维结构中的油滴由球形变为椭球型,导致凝胶强度下降。但也有文献报道,随着鱼油的加入,鱼糜的断裂力、形变和凝胶强度显著降低^[24]。事实上,一些报道表明,不同的外源性油脂种类或者加工方法会影响鱼糜系统中蛋白质-油的相互作用,从而影响鱼糜凝胶强度。Zhou 等^[25]研究表明,鱼糜凝胶强度与软磷脂的添加量成反比,这是因为软磷脂的亲水性使其与水结合,阻碍鱼糜中蛋白质的交联,削弱或破坏鱼糜的凝胶结构。Gani 等^[23]研究发现^[23],添加 15% 初榨椰子油会持续降低鱼糜凝胶的破断力,凝胶的形变也略有减少。但在对照鱼糜凝胶和添加 5% 纳米乳化原始椰子油的鱼糜凝胶之间未发现断裂力和形变的明显区别。这些研究证明,外源性油脂种类和乳化程度直接影响鱼糜凝胶的凝胶强度。



注:不同小写字母表示差异显著($P<0.05$),下同。

图 1 乙酯型鱼油添加量对鱼糜凝胶破裂强度(a)、凹陷深度(b)和凝胶强度(c)的影响

Fig.1 Effects of ethyl ester fish oil on the breaking force (a), deformation (b) and gel strength (c) of surimi gels

由表1可知,随着乙酯型鱼油添加量的增加,鱼糜的硬度、弹性、内聚性、胶黏性和咀嚼性都随之提高,至添加量为1.2%时达最大值($P<0.05$)。这

些结果与 Debusca 等^[26]的报告一致,他们发现使用 $\omega-3$ 多不饱和脂肪酸油进行强化可以提高鱼糜凝胶的硬度和剪切力。

表1 乙酯型鱼油添加量对鱼糜凝胶质构特性的影响

Table 1 Effect of ethyl ester fish oil on the texture properties of surimi gels

	乙酯型鱼油添加量/%				
	0	0.4	0.8	1.2	1.6
硬度/N	9.04 ± 0.15 ^c	9.45 ± 0.12 ^{bc}	9.93 ± 0.20 ^{ab}	10.13 ± 0.07 ^a	9.29 ± 0.70 ^{bc}
弹性/mm	12.06 ± 0.08 ^c	12.25 ± 0.08 ^c	12.76 ± 0.19 ^b	13.87 ± 0.17 ^a	12.71 ± 0.14 ^b
内聚性	0.33 ± 0.03 ^{bc}	0.36 ± 0.02 ^{abc}	0.37 ± 0.02 ^{ab}	0.39 ± 0.02 ^a	0.33 ± 0.02 ^c
胶黏性/N	3.07 ± 0.02 ^d	3.26 ± 0.09 ^c	3.48 ± 0.05 ^b	3.65 ± 0.09 ^a	3.44 ± 0.07 ^b
咀嚼性	36.25 ± 0.14 ^c	39.68 ± 0.20 ^d	40.68 ± 0.16 ^c	43.63 ± 0.16 ^a	42.72 ± 0.15 ^b

注:不同小写字母表示不同组间的显著性差异($P<0.05$),下同。

2.2 乙酯型鱼油对鱼糜凝胶色泽的影响

由表2可知,随着鱼油添加量的增加, a^* 、 b^* 值不断升高,表明鱼糜凝胶不断偏红黄,这是由于乙酯型鱼油颜色为偏黄色。白度是评价鱼糜品质的重要指标,是鱼糜制品感官的直接体现。由表2可知,鱼糜凝胶的白度随鱼油添加量的增加而整

体呈显著下降趋势($P<0.05$),在添加量高于0.8%时下降更为明显。Shi 等^[27]发现,鱼糜中油脂蛋白乳化物会形成光散射,增加鱼糜制品白度。这可能是添加少量乙酯型鱼油白度下降平缓的原因,而继续添加鱼油时,油滴增大导致乳化物稳定性下降,引起白度迅速下降。

表2 乙酯型鱼油添加量对鱼糜色度及白度的影响

Table 2 Effect of ethyl ester fish oil on the chromatic and whiteness values of surimi gels

	乙酯型鱼油添加量/%				
	0	0.4	0.8	1.2	1.6
L^*	78.49 ± 0.21 ^b	78.11 ± 0.17 ^c	78.9 ± 0.18 ^a	78.54 ± 0.2 ^b	77.06 ± 0.1 ^d
a^*	-2.19 ± 0.03 ^d	-1.78 ± 0.11 ^c	-1.66 ± 0.05 ^c	-1.43 ± 0.08 ^b	-1.13 ± 0.02 ^a
b^*	6.42 ± 0.4 ^c	8.82 ± 0.16 ^d	9.94 ± 0.08 ^c	11.82 ± 0.37 ^b	13.23 ± 0.23 ^a
白度	77.45 ± 0.09 ^a	76.33 ± 0.13 ^b	76.62 ± 0.19 ^b	75.46 ± 0.34 ^c	73.5 ± 0.08 ^d

2.3 乙酯型鱼油对鱼糜凝胶持水性的影响

持水性表示凝胶与水结合的能力,通常基于蛋白质-水相互作用、凝胶结构和水分分布^[28]。如图2所示,乙酯型鱼油的添加显著影响鱼糜凝胶的持水性($P<0.05$),在添加量为0.8%时持水性最高。这可能是由于蛋白为油水两亲物质,乙酯型鱼油填充入蛋白凝胶网状结构中,包裹住网状结构内部水分,增强持水性^[29]。而随着鱼油添加量的增加,蛋白分子间疏水相互作用力增强,氢键作用力下降,导致持水性降低^[30]。Pramuakijja 等^[31]报告称,将米糠油含量从0%增加到10%会导致牛肉可溶性蛋白凝胶中WHC值的增加。

2.4 乙酯型鱼油对鱼糜凝胶化学作用力的影响

表3显示了不同处理方式后鱼糜凝胶中可溶

蛋白的变化,作为离子键、氢键、疏水相互作用和二硫键的度量。随着乙酯型鱼油添加量的增加,离

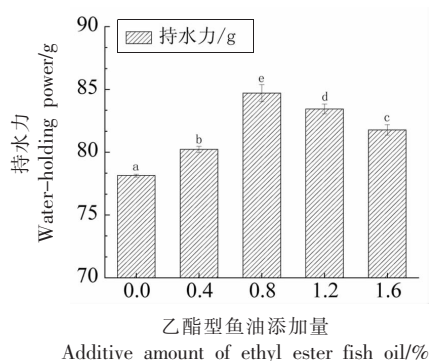


图2 乙酯型鱼油添加量对鱼糜凝胶持水力的影响

Fig.2 Effect of ethyl ester fish oil additions on the water holding capacity of surimi gel

子键和二硫键呈先升后降趋势,均在鱼油添加量为 1.2% 时达最大值;疏水相互作用随鱼油添加量增加迅速上升 ($P < 0.05$);氢键则呈显著下降趋势。研究表明^[32],鱼糜凝胶形成过程中,随着氢键的显著下降,疏水作用力是鱼糜凝胶结构的主要作用力。氢键是维持蛋白质分子二级结构的重要化学作用力^[33],在凝胶形成过程中进行重新排列过程,而鱼油的添加会形成油-蛋白质相互作用,限制氢键的重新形成。离子键通常在各带相反电荷的氨基酸残基之间形成,鱼油的添加提供了疏水环境,导致蛋白质分子展开,使内部埋藏的氨基酸残基

暴露,从而使蛋白质结构和蛋白质静电相互作用增加^[34]。同时,鱼油的添加引起鱼糜蛋白疏水侧链暴露增多,疏水相互作用显著增加,但疏水相互作用过强则会导致鱼糜凝胶网状结构平衡破坏,反而引起凝胶强度下降^[35]。二硫键增加的可能原因是鱼油提供的疏水环境使蛋白质内部的巯基暴露,有利于生成二硫键交联^[8]。研究发现,疏水相互作用、二硫键和非二硫共价键是维持鱼糜凝胶网状结构的主要作用力,这与本文凝胶强度的结果基本一致^[36]。

表 3 不同乙酯型鱼油添加量对鱼糜凝胶化学作用力的影响

Table 3 Effects of ethyl ester fish oil additions on the chemical bonds of surimi gels

乙酯型鱼油添加量/%	离子键/ $g \cdot L^{-1}$	氢键/ $g \cdot L^{-1}$	疏水相互作用/ $g \cdot L^{-1}$	二硫键/ $g \cdot L^{-1}$
0	0.42 ± 0.01^c	0.82 ± 0.01^a	5.53 ± 0.36^d	0.36 ± 0.02^d
0.4	0.53 ± 0.02^b	0.76 ± 0.03^a	8.56 ± 0.10^c	0.47 ± 0.03^c
0.8	0.74 ± 0.03^a	0.66 ± 0.04^b	9.49 ± 0.06^b	0.67 ± 0.02^a
1.2	0.76 ± 0.03^a	0.43 ± 0.03^c	10.78 ± 0.06^a	0.71 ± 0.01^a
1.6	0.55 ± 0.04^b	0.25 ± 0.04^d	11.04 ± 0.26^a	0.56 ± 0.03^b

2.5 复合鱼糜凝胶 SDS-PAGE 分析

鱼糜中,肌球蛋白重链(MHC)是主要的蛋白质,在鱼糜凝胶形成过程中起决定性作用,其次为肌动蛋白和原肌球蛋白^[37]。而内源性 TG 酶可以催化肌球蛋白重链的形成 ϵ -(γ -谷氨酰) 赖氨酸非二硫共价键,不会被电泳体系中的 SDS 和 DTT 所破坏,因此可以通过凝胶电泳观察乙酯型鱼油对内源性 TG 酶催化作用的影响^[38]。由图 3 可知,与未添加乙酯型鱼油的对照组相比,添加鱼油的鱼糜凝胶中肌球蛋白重链条带颜色无明显变化,表明乙酯型鱼油不会影响内源性 TG 酶的活性,主要通过化学作用力影响鱼糜凝胶强度。

2.6 挥发性风味的鉴定

通过标准谱库检索匹配,并以面积归一化法计算相对百分比含量,添加乙酯型鱼油鱼糜的挥发性风味成分及其感觉阈值^[39-41]见表 4,不同乙酯型鱼油添加量的鱼糜凝胶中分别检出 57,65,63,66 和 70 种挥发性成分,主要为醛类、酮类、醇类、烃类和脂类。

根据感觉阈值,计算各挥发性风味物质的 ROAV 值,根据计算结果对风味物质进行分类并

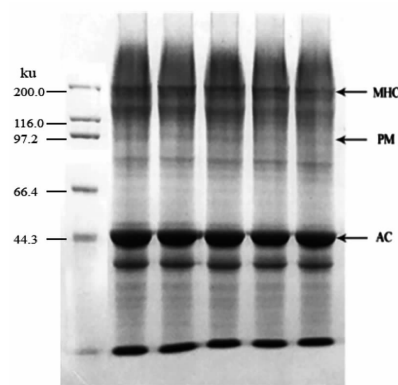


图 3 鱼糜蛋白-脂质复合凝胶的 SDS-PAGE 图谱

Fig.3 SDS-PAGE pattern of surimi protein-lipids composite gels

分析结果。未添加乙酯型鱼油组中,癸醛的相对含量虽然不大,但因其具超低的感受阈值,对鱼糜总体风味贡献最大,因此定义癸醛的相对气味活度值(ROAV)为 100,计算得其它挥发性风味物质的 ROAV,结果见表 5。同理在添加乙酯型鱼油的鱼糜中,己酸乙酯对鱼糜总体风味贡献最大,定义其 ROAV 值为 100,并得出其它挥发性风味物质的 ROAV 值。

5个梯度乙酯型鱼油添加量的关键风味物质分别有10,13,12,13和14种,其中壬醛、正辛醛、己醛、苯甲醛、庚醛、2-乙基呋喃和(Z)-4-庚烯醛

是共有的关键风味物质;对鱼糜风味有影响的重要风味成分分别有8,2,2,2和3种,其中2-壬酮是均有的。对比分析未添加乙酯型鱼油组和添加

表4 鱼糜凝胶挥发性风味成分相对含量和感觉阈值

Table 4 Relative content and sensory threshold of volatile flavor components in surimi gel

化合物	相对含量/%					感觉阈值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	感官描述
	0	0.4	0.8	1.2	1.6		
乙醛	0.03	0.09	0.09	0.03	0.03	15	
3-甲基丁醛	0.25	0.04	0.03			0.2	杏仁、坚果香
己醛	2.09	0.47	0.38	0.38	0.33	4.5	鱼腥,果香,叶香
庚醛	0.83	0.16	0.13	0.13	0.11	3	鱼腥,坚果香
(Z)-4-庚烯醛	0.88	0.36	0.30	0.33	0.29	10	蔬菜香,类亚麻油香
正辛醛	1.12	0.20	0.19	0.15	0.13	0.5	脂香,橙香,蜂蜜香
苯甲醛	0.98	0.35	0.36	0.34	0.29	3	杏仁、坚果香
壬醛	4.32	0.37	0.29	0.20	0.17	1	脂香,青草香
癸醛	0.83					0.1	甜香,蜡香,花香
肉豆蔻醛	0.38					14	
十六醛		0.71	0.81	0.54	0.42		
戊二醛			0.03	0.05	0.03		
丙醛					0.05	9.5	坚果味
1-庚醇	0.07					3	
1-辛烯-3-醇	1.71	0.22		0.15	0.14	1	鱼腥,蘑菇香,油脂气息
2-乙基-1-己醇	0.19					270 000	
辛醇	0.18					110	土腥味,金属味
苯乙醇	0.14		0.03			750	
1-戊烯-3-醇		0.07	0.05	0.07	0.07	400	果香,蔬菜香
3-辛酮	0.25					28	醚味
2-壬酮	0.37	0.11	0.12	0.08	0.08	38.9	水果香,甜香
2-十一酮	0.49	0.14	0.17		0.10	7	水果香,青草香
2-辛酮			0.03		0.02	50	
壬酸	0.16					3 000	
正十六烷酸	3.74					10 000	
乙酸		0.05				22 000	酸味
肉豆蔻酸		0.27	0.10			10 000	
3-甲基-1,4-庚二烯	0.32	0.26	0.20	0.22	0.19		
乙基苯	0.36					29	芳香气息
邻二甲苯	0.57					68.6	
萘	0.26	0.10	0.14	0.16	0.12	21	
丁酸乙酯		0.10		0.10	0.10	4.5	
戊酸乙酯				0.23	0.20	1.5	果香,水果酯香
己酸乙酯		0.52	0.47	0.47	0.31	1	
十六酸乙酯		16.36	16.68	17.29	18.19		
油酸乙酯		10.20	10.61	11.96	12.85		
硬脂酸乙酯		6.89	7.22	8.59	9.03		
2-乙基呋喃	0.21	0.14	0.08	0.12	0.10	2.3	豆香,麦芽香气
甲氧基苯基-胍	1.48	0.64	0.24	0.29	0.25		

乙酯型鱼油组可得, 添加乙酯型鱼油组的酯类物质相对含量比未添加组显著增加, 这可能因为乙酯型鱼油本身含有较多酯类的挥发性风味物质。与未添加鱼油组相比, 己醛、庚醛和 1-辛烯-3-醇相对含量显著上升。王国超等^[42]认为, 低分子质量醛、醇、酮类和少量呋喃、萜类等物质是水产品的腥味主要构成, 这说明添加乙酯型鱼油的鱼糜凝胶腥味加重。而通过感官嗅闻, 添加量为 1.2% 时腥味不明显, 在可接受范围。

2.7 复合鱼糜凝胶中 DHA 及 EPA 含量变化

本文所使用的乙酯型鱼油, 主要成分为 DHA 和 EPA。DHA 又称“脑黄金”, 对智力和视力发育至关重要, EPA 又称“血管清道夫”, 可以有效降低老年人心血管疾病的发病率。在鱼糜中添加乙酯型鱼油, 可以在增强鱼糜凝胶强度的同时, 增加鱼糜制品的营养价值和功能价值, 具有重要的研究价值。如表 5 所示, 在鱼糜中添加乙酯型鱼油可以显著增加鱼糜制品产品中的不饱和脂肪酸含量。

表 5 乙酯型鱼油添加量对鱼糜凝胶 DHA 及 EPA 的影响

Table 5 Effect of ethyl ester fish oil additions on DHA and EPA of surimi gel

	乙酯型鱼油添加量/%				
	0	0.4	0.8	1.2	1.6
EPA 峰面积/%	2.93	4.58	4.61	5.42	5.76
DHA 峰面积/%	9.31	15.70	15.81	18.72	20.09

2.8 复合鱼糜凝胶蛋白的红外光谱分析

图 4 显示了不同浓度(0~8 g/500 g)乙酯型鱼油的鱼糜凝胶的傅里叶变换红外光谱。PK₁(558~569 cm⁻¹)存在较强的磷酸基团吸收峰, 这是由于动物骨骼中的钙主要是以羟基磷灰石或磷酸氢钙形式存在。PK₂(1 116~1 054 cm⁻¹)是表征碳碳或碳氧拉伸振动的吸收峰。PK₃(接近 1 560 cm⁻¹)代表 N-H 弯曲振动和 C-N 拉伸振动吸收, 属于酰胺 II 带。PK₄(接近 1 654 cm⁻¹)是碳氧拉伸振动的吸收峰, 属于酰胺 I 带。PK₅(2 850~2 950 cm⁻¹)代表 C-H 拉伸振动, 这是饱和脂肪烃的特征。PK₆(3 000~3 700 cm⁻¹)代表 O-H 或 N-H 拉伸振动的吸收峰。由图 4 可知, 添加不同量的乙酯型鱼油后, 鱼糜蛋白的特征吸收峰酰胺 A 发生显著变化, 吸收峰的强度与对照组相比均增强并向低频移动。这一结果表明, 乙酯型鱼油的加入导致分子内和分子间氢键的增加, 与持水力结果一致。其它特征吸收峰无显著变化。试验结果表明, 不同鱼油添加量的鱼糜凝胶的红外光谱峰一致, 无明显变化, 说明乙酯型鱼油对蛋白质骨架结构没有影响。

3 结论

在鱼糜中加入一定量的乙酯型鱼油可以提高鱼糜制品的凝胶强度并具有更好的质构特性, 但

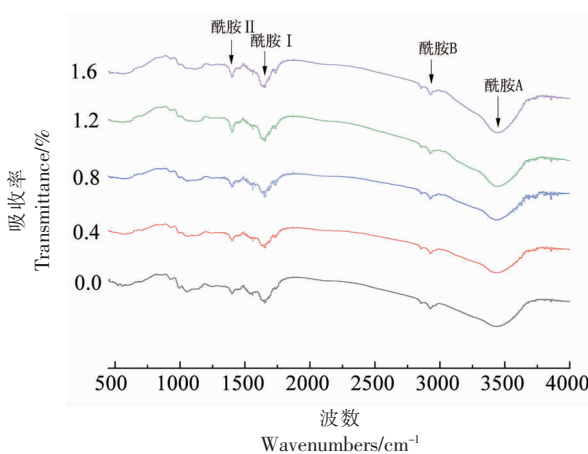


图 4 添加不同浓度乙酯型鱼油的鱼糜凝胶蛋白的红外谱图

Fig.4 FTIR spectra of protein in surimi gel with different ethyl ester fish oil additions

也会导致白度下降, 色度偏黄。乙酯型鱼油可以显著增强鱼糜制品的疏水作用力, 有助于二硫键的形成, 不影响内源性 TGase 诱导的非二硫共价键产生, 且对鱼糜凝胶蛋白结构亦无影响。添加乙酯型鱼油可以显著增加鱼糜制品中的 DHA 和 EPA 含量, 但随着添加量的增加, 热处理过程产生的损失也会增加。添加乙酯型鱼油对冷冻鱼糜整体风味影响较小, 醛类、醇类和脂类是对鱼糜整体风味贡献较为明显的物质。研究结果表明, 乙酯型鱼油

会增强鱼糜凝胶的腥味,但在可接受范围。因此,当乙酯型鱼油添加量为1.2%时,鱼糜凝胶特性最好,色度更易接受,并且饱和脂肪酸在热处理过程中的损失较小。本研究可以为后续开发适合儿童和老年人的特殊膳食食品提供重要的数据支撑和研究参考,具有较高的研究意义。

参 考 文 献

- [1] ZHANG H, YIN W, LIN W, et al. Early brain functional segregation and integration predict later cognitive performance[J]. *Connectomics in NeuroImaging*, 2017, 10511: 116-124.
- [2] PARK Y, KELLEHER S D, MCCLEMENTS D J, et al. Incorporation and stabilization of omega-3 fatty acids in surimi made from cod, *gadus morhua*[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(3): 597-601.
- [3] ZORBA O. The effects of the amount of emulsified oil on the emulsion stability and viscosity of myofibrillar proteins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(5): 698-702.
- [4] PIETROWSKI B N, TAHERGORABI R, JACZYNSKI J. Dynamic rheology and thermal transitions of surimi seafood enhanced with ω -3-rich oils[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 27(2): 384-389.
- [5] CHOI Y S, CHOI J H, HAN D J, et al. Optimization of replacing pork back fat with grape seed oil and rice bran fiber for reduced-fat meat emulsion systems[J]. *Meat Ence*, 2010, 84(1): 212-218.
- [6] SHI L, WANG X F, CHANG T, et al. Effects of vegetable oils on gel properties of surimi gels[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 57(2): 586-593.
- [7] SHAO J H, ZOU Y F, XU X L, et al. Evaluation of structural changes in raw and heated meat batters prepared with different lipids using Raman spectroscopy[J]. *Food Research International*, 2011, 44(9): 2955-2961.
- [8] SCHACKY C V, HARRIS A W S. Cardiovascular benefits of omega-3 fatty acids[J]. *Cardiovascular Research*, 2007, 73(2): 310-315.
- [9] 李妍, 王静, 李麒龙, 等. EPA和DHA最新研究进展[J]. *农产品加工*, 2013(3): 6-13.
- [10] LI Y, WANG J, LI Q L, et al. The recent advances in the studies of EPA and DHA[J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2013(3): 6-13.
- [11] ELDIN K E, YANISHLIEVA N V. N-3 fatty acids for human nutrition: stability considerations[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2002, 104(12): 825-836.
- [12] SHI L, WANG X, CHANG T, et al. Effects of vegetable oils on gel properties of surimi gels[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 57(2): 586-593.
- [13] CAO H W, FAN D, JIAO X D, et al. Effects of microwave combined with conduction heating on surimi quality and morphology[J]. *Journal of Food Engineering*, 2018, 228: 1-11.
- [14] 翁丽萍, 王宏海, 卢春霞, 等. SPME-GC-MS法鉴定养殖大黄鱼主要挥发性风味物质的条件优化[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(9): 209-215.
- [15] WENG L P, WANG H H, LU C X, et al. Optimization of headspace solid-phase microextraction for the analysis of specific flavors in *pseudosciaena crocea*[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2012, 12(9): 209-215.
- [16] BLIGH E G, DYER W J. A rapid method of total lipid extraction and purification[J]. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 1959, 37(8): 911-917.
- [17] 张鄂峰, 赵月然. 气相色谱法测定市售鱼油产品中的EPA和DHA含量[J]. *应用化工*, 2015, 44(7): 1363-1365.
- [18] ZHANG Y F, ZHAO Y R. Content determination of EPA and DHA in commercially available fish oil by GC[J]. *Applied Chemical Industry*, 2015, 44(7): 1363-1365.
- [19] 宋恭帅, 彭茜, 张蒙娜, 等. 5种脱色剂对粗鱼油挥发性风味物质及脂肪酸组成的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(18): 35-41.
- [20] SONG G S, PENG X, ZHANG M N, et al. Volatile flavor compounds and fatty acid profiles of crude fish oil decolorized with five decoloring agents[J]. *Food Science*, 2018, 39(18): 35-41.
- [21] BALANGE A K, BENJAKUL S. Effect of oxidised phenolic compounds on the gel property of mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) surimi[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2009, 42(6): 1059-1064.
- [22] KONG W J, ZHANG T, FENG D D, et al. Effects

- of modified starches on the gel properties of Alaska Pollock surimi subjected to different temperature treatments [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 56(5): 20–28.
- [19] 周绪霞, 姜珊, 顾赛麒, 等. 油茶籽油对鱼糜凝胶特性及凝胶结构的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(9): 27–33.
- ZHOU X X, JIANG S, GU S Q, et al. Effect of camellia tea oil on properties and structure of surimi gels[J]. *Food Science*, 2017, 38(9): 27–33.
- [20] ZHOU X X, JIANG S, ZHAO D D, et al. Changes in physicochemical properties and protein structure of surimi enhanced with camellia tea oil[J]. *LWT*, 2017, 84: 562–571.
- [21] HERRERO A M, CARMONA P, LÓPEZ-LÓPEZ I, et al. Raman spectroscopic evaluation of meat batter structural changes induced by thermal treatment and salt addition [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(16): 7119–7124.
- [22] DICKINSON E, CHEN J S. Heat-set whey protein emulsion gels: Role of active and inactive filler particles[J]. *Journal of Dispersion Science & Technology*, 1999, 20(1): 197–213.
- [23] GANI A, BENJAKUL S, NUTHONG P. Effect of virgin coconut oil on properties of surimi gel[J]. *Food Sci Technol*, 2018, 55(2): 496–505.
- [24] JIAO X D, CAO H W, FAN D M, et al. Effects of fish oil incorporation on the gelling properties of silver carp surimi gel subjected to microwave heating combined with conduction heating treatment[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 94: 164–173.
- [25] ZHOU X X, LIN H H, ZHU S C, et al. Textural, rheological and chemical properties of surimi nutritionally-enhanced with lecithin[J]. *LWT*, 2020, 122: 108984.
- [26] DEBUSCA A, TAHERGORABI R, BEAMER S K, et al. Interactions of dietary fibre and omega-3-rich oil with protein in surimi gels developed with salt substitute[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(1): 201–208.
- [27] SHI L, WANG X F, CHANG T, et al. Effects of vegetable oils on gel properties of surimi gels[J]. *LWT – Food Science and Technology*, 2014, 57(2): 586–593.
- [28] MARÍN D, ALEMÁN A, SÁNCHEZ-FAURE A, et al. Freeze-dried phosphatidylcholine liposomes encapsulating various antioxidant extracts from natural waste as functional ingredients in surimi gels [J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 525–535.
- [29] ANYANWU U, ALAKHRASH F, HOSSEINI S, et al. Effect of bay (*Laurus nobilis* L.) essential oil on surimi gels nutritionally enhanced with salmon and flaxseed oils [J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2017, 26(4): 431–446.
- [30] MAO L C, WU T. Gelling properties and lipid oxidation of kamaboko gels from grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) influenced by chitosan[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 82(2): 128–134.
- [31] PRAMUALKIJA T, PIRAK T, KERDSUP P. Effect of salt, rice bran oil and malva nut gum on chemical, physical and physico-chemical properties of beef salt-soluble protein and its application in low fat salami[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 53(1): 303–310.
- [32] ZHANG L T, LI Q, SHI J, et al. Changes in chemical interactions and gel properties of heat-induced surimi gels from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) fillets during setting and heating: Effects of different washing solutions[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 75(1): 116–124.
- [33] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ I, CARMONA P, MORENO P, et al. Protein and water structural changes in fish surimi during gelation as revealed by isotopic H/D exchange and Raman spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2008, 106(1): 56–64.
- [34] MENG G T, CHAN J C K, ROUSSEAU D, et al. Study of protein-lipid interactions at the bovine serum albumin/oil interface by Raman microscopy[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(4): 845–852.
- [35] KAEWUDOM P, BENJAKUL S, KIJROONGROJANA K. Properties of surimi gel as influenced by fish gelatin and microbial transglutaminase[J]. *Food Bioscience*, 2013, 1: 39–47.
- [36] 刘海梅, 熊善柏, 谢笔钧, 等. 鲢鱼糜凝胶形成过程中化学作用力及蛋白质构象的变化[J]. *中国水产科学*, 2008, 15(3): 469–475.
- LIU H M, XIONG S B, XIE B J, et al. Changes of chemical interactions and protein conformation during forming of silver carp surimi gel [J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2008,

- 15(3): 469–475.
- [37] YIN T, PARK J W. Effects of nano-scaled fish bone on the gelation properties of Alaska pollock surimi[J]. Food Chemistry, 2014, 150(2): 463–468.
- [38] RAWDKUEN S, BENJAKUL S. Effect of protein additives, sodium ascorbate, and microbial transglutaminase on the texture and colour of red tilapia surimi gel[J]. Food Chemistry, 2008, 106(3): 1077–1084.
- [39] 李来好, 丁丽丽, 吴燕燕, 等. 咸鱼中的挥发性风味成分[J]. 水产学报, 2012, 36(6): 979–988.
- LI L H, DING L L, WU Y Y, et al. Analysis of the volatile flavor compounds in salted-dried fish[J]. Journal of Fisheries of China, 2012, 36(6): 979–988.
- [40] 卢春霞, 翁丽萍, 王宏海, 等. 3种网箱养殖鱼类的主体风味成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(10): 163–169.
- LU C X, WENG L P, WANG H H, et al. Investi-
- gation on the key odor compounds of three cage-farming fishes[J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 36(10): 163–169.
- [41] 丁浩宸, 李栋芳, 张燕平, 等. 南极磷虾肉糜对海水鱼糜制品挥发性风味成分的影响[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(2): 53–62.
- DING H C, LI D F, ZHANG Y P, et al. Effects of Antarctic krill paste on volatile flavor components of marine surimi seafood[J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(2): 53–62.
- [42] 王国超, 李来好, 郝淑娴, 等. 水产品腥味物质形成机理及相关检测分析技术的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(5): 401–409.
- WANG G C, LI L H, HAO S X, et al. Research progress in the mechanism of odor compounds in aquatic product and some relative techniques of detection and analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(5): 401–409.

Effect of Ethyl Ester Fish Oil on Physicochemical Properties and Flavor of Surimi Products

Zhai Lu^{1,2,3}, Chen Kang^{1,2,3}, Jin Renyao^{1,2,3*}, Liu Zheng^{4*}

¹Institute of Sea Food, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012

²The Joint Key Laboratory of Aquatic Products Processing of Zhejiang Province, Hangzhou 310012

³Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Dalian 116000, Liaoning

⁴Design Innovation Center, China Academy of Art, Hangzhou 310024

Abstract Ethyl ester fish oil mainly enhanced the gel strength by enhancing the hydrophobic interaction between proteins and conduced to the formation of disulfide bonds, and did not enhanced the endogenous TG enzyme. In order to determine the effects of ethyl ester fish oil with different additive amount on the gel quality of surimi were studied and gel strength, texture profile analysis (TPA) parameters, whiteness, water-holding capacity and volatile flavor component were used as the indicators of gel quality. The mechanism of action was preliminarily studied by using the intermolecular forces of protein and SDS-PAGE. When the addition amount of ethyl ester fish oil was 1.2%, the sample had the maximum gel strength and the highest texture characteristics, while the whiteness decreased. As the addition of ethyl ester fish oil increasing, the loss of unsaturated fatty acids were increasing during the heat treatment process. Ethyl ester fish oil could increase the fishy flavor of surimi gels, but it is still acceptable. The FTIR results show that the ethyl ester fish oil has no effect on the structure of surimi gel protein. Therefore, adding 1.2% ethyl ester fish oil could effectively improve the gel quality of surimi. The results can provide a theoretical basis for the production of high-quality surimi products.

Keywords surimi seafood; ethyl ester fish oil; chemical force; volatile flavor component