

## 鱼糜组分间相互作用对其凝胶特性影响的研究进展

王卉楠<sup>1,2</sup>, 励建荣<sup>1,2\*</sup>, 李学鹏<sup>2\*</sup>, 高瑞昌<sup>3</sup>, 周小敏<sup>4</sup>, 王明丽<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>天津科技大学食品科学与工程学院 天津 300457

<sup>2</sup>渤海大学食品科学与工程学院 国家鱼糜及鱼糜制品加工技术研发分中心  
生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心 辽宁锦州 121013

<sup>3</sup>江苏大学食品与生物工程学院 江苏镇江 212013

<sup>4</sup>浙江兴业集团有限公司 浙江舟山 316120

<sup>5</sup>蓬莱京鲁渔业有限公司 山东烟台 265600)

**摘要** 凝胶特性是鱼糜制品品质的决定性因素之一。鱼糜制品是典型的多相、多组分食品体系,蛋白、多糖、脂质等主要组分间的相互作用是鱼糜凝胶网络结构形成的基础,并最终决定产品品质。目前鱼糜混合体系中多组分间的作用机制及其对鱼糜复合凝胶品质的影响机制尚未明确,制约其加工技术以及理论的创新。本文基于鱼糜凝胶的形成机理以及影响因素,综述蛋白类、多糖类、脂质类、多酚等外源添加物对鱼糜热诱导凝胶特性的影响,总结鱼糜组分间的作用规律及其对凝胶特性的影响规律,为新型鱼糜制品开发和凝胶品质调控提供理论依据。

**关键词** 鱼糜制品; 鱼肉蛋白; 外源添加物; 相互作用; 凝胶特性

**文章编号** 1009-7848(2022)09-0365-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.09.037

我国是世界渔业大国,水产品产量实现多年持续增长,总产量近 6 500 万 t,总产值 1.5 万亿元左右,连续 20 余年位居世界第一,渔业成为驱动国家经济发展的重要引擎。鱼糜制品因营养丰富,具有高蛋白、低脂肪、食用方便的特点而颇受现代消费者的喜爱<sup>[1]</sup>,市场需求旺盛。2021 年,我国鱼糜制品总产量约 134.9 万 t,与 2010 年相比增长了 44.91%<sup>[2]</sup>,行业规模已超过 200 亿元,成为我国水产品加工行业中增长最快的门类。随着行业的快速发展,一些制约鱼糜制品行业可持续发展的瓶颈问题逐渐暴露出来,其中产品品质不高、质量不稳定、营养价值有待提升以及产品结构单一、同质化严重、缺少创新产品等问题尤为突出。如何有效提升鱼糜制品凝胶品质,开发健康新型的鱼糜产品,一直是水产加工领域的研究热点。

鱼糜(Surimi)一词源自上世纪 50 年代,最早出现在中国。鱼糜是将原料鱼宰杀后去除头部和内脏,去皮,经采肉、漂洗、精滤、脱水,斩拌等一系

列过程制成的一种水产调理食品原料。鱼糜制品是以生鲜鱼糜或冷冻鱼糜为原料,添加辅料后经擂溃、成型、熟制,形成的富有弹性且具有独特风味的凝胶状水产食品。生活中常见的鱼糜产品包括鱼丸、鱼糕、鱼饼、鱼香肠、鱼豆腐等。

凝胶特性是评价鱼糜制品品质优劣的关键指标。在鱼糜凝胶形成过程中,通常需要添加一些外源物质来改善产品的凝胶、感官和功能特性。鱼肉蛋白可与其它聚合物以不同的方式相互作用,这取决于它们自身的分子特征(例如分子质量、粒子大小、电荷)和相互作用条件(例如初始浓度和比例、pH 值、离子强度、温度)。凝胶化是蛋白质变性和聚集的结果,受到分子间和分子内共价和非共价化学相互作用的影响所形成的三维网络空间结构。随着新型复合鱼糜制品的开发以及外源添加物质种类的不断增多,传统的鱼糜凝胶理论在解释复合鱼糜体系凝胶机制等方面面临诸多挑战,制约着鱼糜制品加工基础理论和技术创新以及行业的健康发展。鉴于此,需深入探究鱼糜中不同组分分子之间的互作机制,揭示组分相互作用和凝胶品质的内在联系,阐明组分互作对鱼糜混合体系相分离和复合凝胶品质影响的分子机制,创新发展新型鱼糜复合凝胶理论,为鱼糜制品新产品

收稿日期: 2021-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(U20A2067,31972107)

作者简介: 王卉楠(1993—),女,博士生

通信作者: 励建荣 E-mail: lijr6491@163.com

李学鹏 E-mail: xuepengli8234@163.com

开发和凝胶品质调控技术提供理论依据。

## 1 鱼糜凝胶的形成机理

### 1.1 参与形成凝胶的鱼肉蛋白

鱼肉蛋白按其溶解性可分为三大类,分别为水溶性的肌浆蛋白、盐溶性的肌原纤维蛋白(myofibrillar protein, MP) 以及不溶性的肌基质蛋白。肌浆蛋白约占鱼肉蛋白的 30%~35%,由于其具有水溶性并且热凝胶性能差,一般在鱼糜生产的漂洗过程中被去除。肌原纤维蛋白占肌肉蛋白的 55%~60%左右,是重要的结构蛋白,也是参与形成鱼糜凝胶的主要蛋白,由肌球蛋白、肌动蛋白、肌动球蛋白、肌钙蛋白等构成,其中肌球蛋白占 43%以上,对鱼糜凝胶结构的形成有至关重要的影响。

肌球蛋白(myosin)是肌原纤维蛋白粗丝的主要组成蛋白,是一种多结构域蛋白,具有 6 个多亚肽单位、两条重链(MHC)和四条轻链(MLC),相对分子质量为 540 ku。两个球形疏水性头部附着在一条长螺旋杆状亲水尾部上,组成一个不对称的“Y”型分子<sup>[3]</sup>。肌球蛋白的头部(S1)由运动域(MD)和轻链域(LCD)组成,其中包含两条基础轻链(ELC)和调节轻链(RLC)。肌球蛋白的尾部(S2)是由两条重链的 c 端部分相互缠绕形成的螺旋结构<sup>[4]</sup>。在加热条件下,肌球蛋白变性,肌球蛋白的头部和尾部发生结构变化使肌球蛋白能够通过蛋白质-蛋白质相互作用发生聚集,形成了三维网状空间结构,这种交联的网状结构是鱼糜凝胶形成的基础也是产品具有良好持水力和感官的必备条件<sup>[5]</sup>。

### 1.2 鱼糜凝胶的形成过程

传统的鱼糜生产一般采用热诱导鱼糜形成凝胶,这个过程主要包括凝胶化(Suwari)、凝胶劣化(Modori)和鱼糕化(Kamaboko)3 个阶段<sup>[6]</sup>。凝胶化发生在加热初始阶段(<50 °C),首先肌球蛋白和肌动蛋白发生水化作用聚合成肌动球蛋白(溶胶体)。温度升高使蛋白质构象发生变化,肌球蛋白的  $\alpha$ -螺旋展开, $\beta$ -折叠和无规则卷曲结构增加,分子内部的疏水基团和巯基暴露出来,在分子间作用力、疏水相互作用、氢键、二硫键等作用力下发生聚集,形成一定的三维网状结构,由溶胶态变

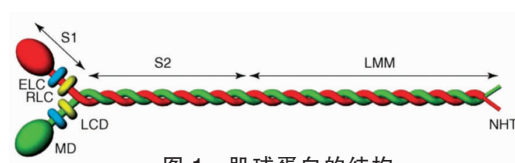


图 1 肌球蛋白的结构

Fig.1 The structure of myosin



图 2 鱼糜凝胶的形成过程

Fig.2 The formation process of surimi gel

为具有一定弹性的凝胶态<sup>[7]</sup>。凝胶劣化是温度达到 50~70 °C时,鱼肉中的内源性蛋白酶被激活,从而降解肌原纤维蛋白,导致已形成的凝胶网络逐渐瓦解、断裂,严重影响凝胶的结构,造成凝胶产品品质下降。当温度升高至 70~90 °C时,内源性蛋白酶的活性受到抑制,鱼糜凝胶结构重新变得致密有序,凝胶强度和弹性显著增加,形成不可逆的空间结构,决定了最终鱼糜产品的质量,此过程称为鱼糕化。

## 2 鱼糜凝胶品质的影响因素

影响鱼糜凝胶特性的因素可以分为内部因素和外部因素。内部因素主要是鱼种的差异,导致鱼肉中肌肉蛋白的含量、脂肪含量和内源性蛋白酶的激活温度等不同。一般来说,海水鱼与淡水鱼相比,生活环境温度低,肌肉蛋白含量高,脂肪含量相对较少,因此形成的鱼糜凝胶性能好,品质高<sup>[8]</sup>。另外,白肉鱼要优于红肉鱼,硬骨鱼要优于软骨鱼<sup>[9]</sup>。如今,由于人们消费需求的增多以及过度捕捞等问题致使适合做鱼糜的高值海水鱼资源日益锐减、人工成本增高,因此淡水鱼以及低值海水鱼逐渐成为鱼糜制品行业的重要原料,低值鱼糜高值化成为水产品开发的新趋势。

外部影响因素有:1)加工条件:漂洗方式(漂洗液的酸碱度、漂洗温度、漂洗时间等);擂溃方式

(擂溃温度、时间、速度等)<sup>[10-11]</sup>;环境因素(蛋白质浓度、pH值、温度和离子强度)。2)凝胶方式:热诱导凝胶(水浴加热、欧姆加热、微波加热、射频加热)、超声波/微波辅助、超高压技术诱导等<sup>[10]</sup>。3)外源添加物:蛋白质(肌肉蛋白、非肌肉蛋白)、多糖(淀粉、纤维素、食用胶体)、脂质(动物脂肪、植物油)、无机盐、酚类物质、凝胶增强剂等<sup>[18]</sup>。其中,外源添加物对鱼糜及其制品凝胶特性的改善以及口感的提升效果显著,并且可以降低部分生产成本,因此受到国内外研究人员的广泛关注。

### 3 组分间相互作用及其对鱼糜凝胶特性的影响机制

鱼糜是一种多组分共存并相互作用的食物体系,组分间的相互作用是鱼糜凝胶三维网络结构形成的基础,并最终决定其产品的品质特性。结构影响功能,充分了解不同组分与鱼糜蛋白之间的互作机制,可以更加合理地使用外源添加剂来改善鱼糜的凝胶特性,也有助于开发新型的复合鱼糜制品以及凝胶增强剂。下面主要就三类生物大分子(蛋白质、多糖、脂质)以及小分子物质-多酚与鱼肉蛋白的相互作用对鱼糜凝胶特性影响的研究进展进行阐述和分析。

#### 3.1 外源蛋白-鱼肉蛋白相互作用

鱼糜制品制作过程中,为了改善凝胶特性、增加风味成分以及降低生产成本,经常会添加一些外源蛋白。蛋白质的结构和分子量决定了蛋白质的功能,蛋白质的浓度影响其在体系中的分散性和组织化,环境的pH值和离子强度影响蛋白质的表面电荷和溶解度,从而影响蛋白质-蛋白质的相互作用。根据蛋白质间相互作用的方式不同,鱼糜生产中常用的外源蛋白可分为两类:酶类蛋白和非酶类蛋白。

3.1.1 非酶类蛋白 非酶类蛋白与鱼肉蛋白之间主要存在两种作用方式:一种是外源蛋白通过自身的凝胶作用与鱼肉蛋白发生交联,作为填充剂填补鱼糜凝胶网络中的空隙,从而使网络结构更致密,改善凝胶特性。关键点在于要选择适宜的蛋白添加浓度,浓度太高会稀释鱼肉蛋白的浓度,影响凝胶网络基质的形成;浓度太低则不利于两种蛋白之间产生相互作用。另外一种方式是一些外

源蛋白可以作为内源性蛋白酶抑制剂,抑制蛋白酶对鱼肌原纤维蛋白的降解,防止凝胶劣化现象的发生。根据蛋白质的来源不同,非酶类蛋白又可以分为植物性蛋白和动物性蛋白。

1) 植物性蛋白 近年来,植物蛋白因具有多种生理活性以及较高的经济价值而得到人们的重视,通常作为营养强化剂或者脂肪及动物蛋白的替代物应用到鱼糜制品的加工中。添加植物蛋白不仅可以均衡鱼糜制品的营养价值,而且可以提高制品的凝胶强度。首先,它们可以作为鱼糜中的蛋白酶抑制剂。一般豆类种子分离蛋白中都含有内源性蛋白酶抑制剂,能够抑制蛋白凝胶的自溶现象,改善鱼糜的凝胶性能。Kudre等<sup>[23]</sup>发现,黑豆分离蛋白和绿豆分离蛋白能有效抑制沙丁鱼鱼糜蛋白的水解,提高了鱼糜凝胶强度和保水性。其次,植物蛋白可以与鱼肉蛋白发生相互作用,在鱼糜蛋白凝胶中形成共凝胶或者在原有的基质结构上作为不连续的凝胶相,填补凝胶基质的空隙。在这种情况下,蛋白质与蛋白质的相互作用包括聚集、相分离和协同作用,这取决于蛋白质的特性、浓度、环境和加工技术。Dla等研究了添加混合植物蛋白(大豆分离蛋白(SPI)+花生分离蛋白(PPI)、大米分离蛋白(RPI)+PPI、SPI+RPI)对肌原纤维蛋白(MP)凝胶微观结构、流变学性质和分子驱动力的影响,结果显示,SPI自身可以形成较为均匀的凝胶结构,且SPI的凝胶能力优于PPI和RPI;将MP与SPI+PPI和SPI+RPI混合后,凝胶结构变得更加致密、光滑,说明添加混合植物蛋白能够促进凝胶化,提高凝胶质量。植物蛋白凝胶和MP与植物蛋白混合凝胶的分子驱动力主要是疏水相互作用和二硫键。面筋蛋白因其含有丰富的Gln和Cys,在鱼糜内源性TGase的催化下,与鱼肉蛋白发生交联反应,促进了鱼糜蛋白之间以及鱼糜蛋白与面筋蛋白之间的相互作用,有助于形成具有一定弹性的凝胶结构,进而提高了鱼糜凝胶的延展性和质构特性<sup>[24]</sup>,除此之外,面筋蛋白还可以与水形成富有黏弹性的网络结构来填补鱼糜凝胶结构的空隙,从而改善鱼糜的凝胶性能<sup>[25]</sup>。

2) 动物性蛋白 鱼糜中常添加的动物性蛋白包括动物肌肉蛋白(鸡肉、猪肉等)、动物血浆蛋白、乳清蛋白和蛋清蛋白等。添加动物肌肉蛋白可

以增加混合鱼糜凝胶中肌原纤维蛋白的含量,促进蛋白质间的交联,使复合体系的网络结构更加紧凑,从而改善鱼糜的凝胶形成能力;另一方面,肌肉蛋白也可以作为交联剂,在混合过程中与鱼糜中的肌原纤维蛋白相互作用,通过氢键和疏水作用促进凝胶网络的形成。Wang等<sup>[26]</sup>发现加入鸡胸肉后的未漂洗鱼糜凝胶比漂洗过的鱼糜凝胶网络结构更加均匀和致密,肌球蛋白重链和肌动蛋白的含量明显增加,凝胶的持水性和含水率显著提高。动物血浆中含有蛋白酶抑制剂和内源性转谷氨酰胺酶(ETG)酶,一方面可以抑制鱼糜内源性蛋白酶的活性并降低鱼糜凝胶的自溶;另一方面,血浆蛋白具有一定的凝胶能力,可以与鱼糜蛋白产生相互作用。与此同时ETG催化肌原纤维蛋白分子以非二硫共价键的形式产生交联,形成致密的三维网络结构,提高鱼糜凝胶的形成能力<sup>[27]</sup>。研究证明<sup>[27]</sup>,猪血浆蛋白中特有的半胱氨酸蛋白酶抑制剂和牛血浆蛋白中的丝氨酸蛋白酶抑制剂能有效抑制鱼糜蛋白的降解,并且可以显著提高鱼糜的凝胶强度。Rawdkuen等<sup>[31]</sup>研究发现乳清浓缩蛋白(whey protein concentrate, WPC)对大眼鲷、金线鱼和蜥蜴鱼鱼糜的凝胶自溶有抑制作用,随着WPC浓度的增加,鱼糜凝胶的凝胶强度和持水力显著提高。

**3.1.2 酶类蛋白 谷氨酰胺转移酶(transglutaminase, 简称TGase)**是鱼糜生产中最常用的一种酶类蛋白,它能够催化蛋白质中赖氨酸残基上的 $\epsilon$ -氨基和谷氨酸残基上的 $\gamma$ -酰胺基发生转酰胺反应,诱导蛋白质分子内和分子间生成 $\epsilon$ -( $\gamma$ -Glu)-Lys共价键,发生交联反应,从而促进鱼糜蛋白凝胶网络结构的形成。虽然鱼肉中含有内源性的TGase酶,但是含量极少,通常需要添加外源的TGase酶来提高鱼糜凝胶的性能。Kurdre等<sup>[32]</sup>研究了不同质量分数(0%~6%)的班巴花生分离蛋白(BGPI)与不同质量浓度(0, 0.3, 0.6 U/g 鱼糜)的微生物转谷氨酰胺酶(MTGase)对沙丁鱼(*Sardinella albella*)鱼糜凝胶特性的影响。加入MTGase后,沙丁鱼糜凝胶的破断力和破断距离显著增大( $P < 0.05$ ),并且与BGPI的浓度变化无关。随着BGPI添加量的提高,凝胶的白度略有下降,但MTGase的加入对白度没有显著的影响( $P > 0.05$ )。电泳图

谱显示,肌球蛋白重链随着MTGase的加入而减少,证明MTG酶促进了肌球蛋白之间的交联反应。Zhu等<sup>[33]</sup>将阿拉斯加鳕鱼在25℃下进行超高压处理(HPP),加入MTGase后,凝胶强度和形变性(断裂应力、应变)均高于其它测试组。并且添加MTGase的处理组游离巯基(SH)基团减少,证明了蛋白质的聚合作用增强。经扫描电子显微镜观察,添加MTGase后,鱼糜的凝胶结构变得更加平整、细腻。

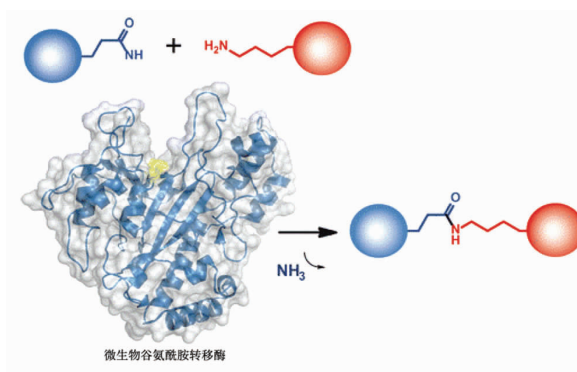


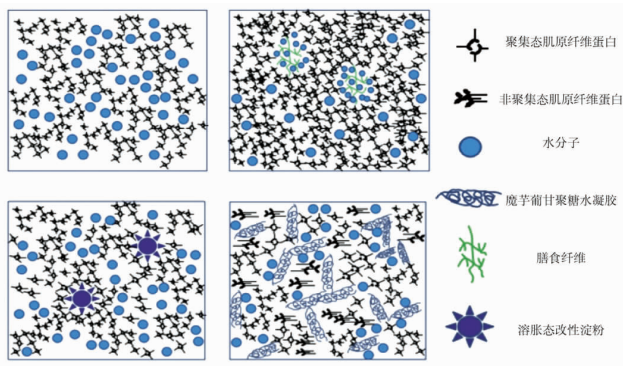
图3 TGase酶催化转酰胺反应机理<sup>[34]</sup>

Fig.3 Mechanism of transamidation reaction catalyzed by TGase<sup>[34]</sup>

### 3.2 多糖-鱼肉蛋白相互作用

多糖因其成本低、凝胶性能好,成为鱼糜制品加工中常用的一种外源添加物。根据水化作用不同,常用的多糖可以分为三类:淀粉(马铃薯淀粉、木薯淀粉、小麦淀粉、玉米淀粉、改性淀粉等)、食用胶体(魔芋胶、卡拉胶、明胶、果胶等)和纤维素(微晶纤维素,羧甲基纤维素,羟丙基甲基纤维素、纳米纤维素等)。多糖与蛋白质之间的相互作用是基于两种物质中不同的分子侧链、片段以及基团之间产生的静电相互作用、疏水相互作用、氢键、范德华力,二硫键等多种化学作用力以及生物大分子之间相互缠绕共同作用的结果。不同种类的多糖由于自身结构以及所带电荷不同,对鱼糜凝胶特性的影响也有所差异。

**3.2.1 淀粉** 淀粉的保水能力,以及其改善冻藏稳定性的能力,可以在不影响鱼糜凝胶特性的基础上代替部分鱼糜降低生产成本,故而成为鱼糜制品生产中应用最广泛的添加物之一。天然淀粉倾向于提高鱼糜的凝胶强度,而改性淀粉能提高

图 4 多糖对 MP 凝胶性能的影响<sup>[35]</sup>Fig.4 Effect of polysaccharides on MP gel properties<sup>[35]</sup>

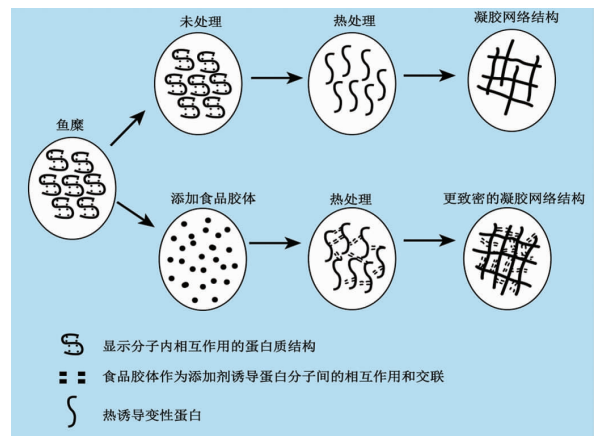
凝胶制品的冻藏稳定性<sup>[36]</sup>。不同种类的淀粉对鱼糜凝胶特性的影响大不相同,一般来说,直链淀粉含量高的淀粉不易吸水膨胀,会产生脆性凝胶;支链淀粉含量高的淀粉容易吸水糊化,发生聚合反应形成弹性凝胶结构<sup>[36]</sup>。因此,在实际生产中常选用支链淀粉含量高的淀粉。

淀粉可与鱼肉蛋白在加热过程中发生相互作用,首先鱼糜中的蛋白质变性展开,鱼肉蛋白之间相互作用,形成基本的凝胶网络结构。在糊化温度下,淀粉吸收鱼糜中游离的水分,溶胀形成半透明颗粒,此时可作为填充剂向凝胶基质施加压力,使凝胶网络结构更为致密,也在一定程度上提高了鱼肉蛋白的浓度和鱼糜凝胶的持水能力<sup>[38]</sup>。王丽丽等<sup>[39]</sup>比较了马铃薯淀粉、小麦淀粉和木薯淀粉对带鱼鱼糜凝胶特性的影响,发现木薯淀粉糊化温度低,在鱼糜-淀粉体系中能较早吸水溶胀,糊化充分,进而可提高体系的凝胶强度。Mi 等<sup>[40]</sup>研究表明,淀粉的加入能促进鱼糜凝胶的疏水作用,疏水基团的聚集能显著提高鱼糜凝胶网络结构的致密度,这可能是由于淀粉中的羟基或葡萄糖残基与肌原纤维蛋白残基交联,增加了疏水相互作用。同时,添加淀粉后,凝胶的凝胶强度、硬度、弹性、黏聚性、咀嚼性、WHC 和白度都得到了显著提高。

### 3.2.2 食用胶体

食用胶体是从植物和海藻中提取,或由微生物合成的具有高分子质量的多聚糖,在室温下可以通过氢键进行凝胶化,高温下氢键断裂进入流态化。蛋白质-食用胶体之间的相互作用主要是由蛋白质上带正电荷的基团与亲水胶体上的阴离子基团之间产生的静电相互作用。在热

诱导凝胶过程中,亲水胶体可以作为填充剂或黏合剂分散在鱼糜蛋白凝胶基质中,并在重组结构中发挥其功能作用,影响鱼糜凝胶的结构和性质。Chen 等<sup>[41]</sup>研究了可得然胶、黄原胶、k-卡拉胶和明胶在不同添加水平下对鲢鱼鱼糜凝胶特性和蛋白质构象的影响。研究表明,添加低水平的可得然胶、k-卡拉胶或明胶均能显著提高鱼糜凝胶的凝胶强度、质构特性和保水性(WHC)( $P<0.05$ ),但是随着黄原胶添加量的增加,鱼糜的凝胶强度和 WHC 逐渐降低。可得然胶和 k-卡拉胶的加入都显著提高了鱼糜凝胶的白度,但 k-卡拉胶浓度达到 5 g/kg 时,鱼糜凝胶的白度有所下降。随着可得然胶、k-卡拉胶或明胶浓度的增加,疏水相互作用和氢键含量先升高后降低,而离子键指数先降低后升高。根据拉曼光谱学分析数据,少量可得然胶或 k-卡拉胶促进了鱼糜蛋白从  $\alpha$ -螺旋到  $\beta$ -折叠的构象转变,导致了鱼糜凝胶特性的变化。扫描电镜图像显示,添加 4 g/kg 可得然胶或 2 g/kg k-卡拉胶的鱼糜凝胶网络结构最致密。以上研究结果表明鱼糜凝胶特性的变化与添加的食用胶体的种类和浓度密切相关。

图 5 亲水胶体与鱼糜蛋白相互作用机制<sup>[42]</sup>Fig.5 Interaction mechanism between hydrophilic colloid and surimi protein<sup>[42]</sup>

### 3.2.3 纤维素

天然纤维素是自然界中含量最丰富的多糖,由于分子间存在大量氢键,影响了与其它物质的相互作用<sup>[43-44]</sup>。通过改性,纤维素可以作为稳定剂、保水剂、乳化剂等应用在肉制品加工中,以共聚物或填充物的形式影响蛋白质的三维

网络结构,填补空隙,从而提高凝胶体系的热稳定性、凝胶强度和保水性。目前已在食品行业得到应用的纤维素及其衍生物有纤维素醚类(羧甲基纤维素(CMC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)等)、微晶纤维素(MCC)以及细菌纤维素(BC)、纳米纤维素(NC)、非晶态纤维素(AC)等。纤维素与蛋白质之间的相互作用主要是非共价作用力,包括静电相互作用(静电引力和静电斥力)、疏水相互作用、氢键、范德华力等。在中性条件下,蛋白质大多带负电荷,纤维素不带电荷或带负电荷,可以通过调节混合体系的pH值和离子强度来改变两者间的静电相互作用性质和强度。鱼糜中的蛋白质和纤维素之间可能存在两种相互作用:一是由于静电引力使鱼肉蛋白和纤维素之间相互吸引作用增强,易发生聚集,形成不溶性复合物(结合型相分离);二是由于静电斥力或热力学不相容,混合体系发生相分离,形成两个不相容的富集相(离散型相分离)<sup>[45]</sup>。有研究表明,由于HPMC的分子链上含有羟丙基和甲基基团,因此具有加热凝胶化,冷却熔融化的能力。添加HPMC可以改善鱼糜的凝胶结构及其流变性能,增强鱼糜的表现黏度、流动稠度指数和屈服应力,同时降低了鱼糜的剪切稀化性能,提高了鱼糜的储能模量( $G'$ ),并且添加HPMC粉末比添加HPMC溶胶能更有效地增强鱼糜蛋白网络结构的稳定性<sup>[46]</sup>。

### 3.3 脂质-鱼肉蛋白相互作用

脂类物质对肉制品的质地、多汁性、色泽和风味等特性有重要影响。然而,在鱼糜的生产过程中,为了提高肌原纤维蛋白的浓度,延长储存期,漂洗过程中通常会将鱼脂肪去除,与此同时也降低了产品的风味和口感。因此,通常在鱼糜产品加工过程中添加一些富含不饱和脂肪酸的外源性油脂来弥补鱼糜漂洗过程中脂质的流失,改良品质的同时保证凝胶特性不被降低。常用的油脂主要有玉米油、大豆油、花生油、椰子油等以及动物脂肪<sup>[47]</sup>。

在鱼糜凝胶形成过程中,油脂与蛋白质间主要存在两种作用力关系,首先是由静电引力作用形成界面蛋白膜的蛋白质间的相互作用;其次是油脂与界面蛋白膜间相互作用。最终形成油脂-界

面蛋白膜-蛋白质基质乳化体系。而油脂的种类和pH值等环境因素,通过影响油脂与蛋白质间作用力的形成,改变鱼糜凝胶的微环境和分子结构,进而影响鱼糜凝胶的理化性质。由于植物油脂较动物脂肪含有更多的不饱和脂肪酸,如今,对于营养与健康多方面的需要,通常使用植物油替代动物脂肪,降低鱼糜制品中饱和脂肪酸的含量。油脂可以改变鱼糜凝胶的微环境和分子结构,进而影响鱼糜凝胶的理化性质。Zhou等<sup>[50]</sup>研究了不同浓度茶油对鱼糜凝胶理化性质和蛋白质二级结构的影响。随着茶油浓度(0~8 g/100 g 鱼糜)的增加,鱼糜凝胶硬度、白度、WHC、总可接受性、贮存模量( $G'$ )、离子键和疏水相互作用指数显著增加( $P < 0.05$ )。冷冻扫描电镜(Cryo-SEM)显示,油脂占据了蛋白质基质的空隙,并形成了较为坚固的结构。拉曼光谱学的研究表明,油脂浓度的增加改变了鱼糜蛋白的二级结构和局部环境,导致疏水相互作用和 $\beta$ -折叠含量增加, $\alpha$ -螺旋含量减少。相关性分析表明,鱼糜凝胶的硬度与 $\alpha$ -螺旋含量呈负相关,与 $\beta$ -折叠含量和疏水作用呈正相关。Shao等<sup>[51]</sup>也曾报道,在加热过程中,乳状液体系中蛋白质-脂质和蛋白质-蛋白质相互作用导致 $\beta$ -折叠结构的增加。油脂的存在可以改变鱼糜蛋白质的微环境,引起疏水基团的暴露,疏水性侧链嵌入到油滴中,产生更强的脂质-蛋白质相互作用,进一步影响鱼糜凝胶的性能。

### 3.4 其它小分子物质-鱼肉蛋白相互作用

鱼糜生产过程中往往会发生一定程度的氧化,特别是油脂和水分含量较高的鱼糜制品,蛋白质的氧化会影响蛋白分子的交联、聚集,进而影响凝胶网络结构的形成。因此需要添加一定的抗氧化剂来抑制氧化反应的发生。多酚作为一种天然抗氧化剂,常被用于抑制肉制品的脂肪氧化及保鲜,除了抗氧化作用外,多酚还可以与蛋白质发生相互作用,修饰氨基酸侧链基团,改变蛋白质的结构及功能特性。有研究表明,向鱼糜中添加天然植物多酚尤其是氧化态多酚,能促进凝胶的形成并且可以显著提高鱼糜凝胶的凝胶强度和持水性<sup>[53]</sup>。多酚可以作为蛋白质交联剂来提高蛋白质凝胶制品的凝胶性能,目前已在肉制品行业中得到了应用,常用的有表没食子儿茶素没食子酸酯、白藜芦

醇、茶多酚、咖啡酸、绿原酸等。影响蛋白质-多酚相互作用的主要因素是：蛋白质的类型和酚类化合物的结构。酚类化合物可以通过非共价键和共价键与鱼肉蛋白相互作用，改变蛋白质的结构稳定性、聚集性和可溶性，导致其功能性变化<sup>[54]</sup>。多酚与鱼肉蛋白之间的非共价作用，通常包括疏水相互作用、氢键、范德华力和静电相互作用等<sup>[56]</sup>。黄渊等<sup>[58]</sup>研究发现，多酚与肌球蛋白之间为自发结合过程，并且表没食子儿茶素没食子酸酯和白藜芦醇与鲢鱼肌球蛋白的非共价相互作用主要是氢键和范德华力。多酚与鱼肉蛋白质的共价相互作用通常是一种不可逆的加成反应，相互作用的结果与酚类化合物的种类、溶解度和分子质量大小密切相关。酚类化合物在分子质量、甲基化、羟基化和糖基化程度上有所不同且随着分子质量的增加，酚类化合物与蛋白质的结合亲和力增加<sup>[59]</sup>。鱼肉蛋白与多酚的共价互作位点主要为氨基和巯基，多酚的酚羟基被氧化为醌类物质后与肌原纤维蛋白发生加成反应生成“氨基-醌”和

“巯基-醌”，使肌原纤维蛋白游离氨基、总巯基水平显著降低，肌原纤维蛋白的二级结构和三级结构发生改变<sup>[60-61]</sup>。Feng 等<sup>[63]</sup>发现 EGCG 和肌原纤维蛋白之间的共价交联形成了巯基醌和胺基醌加合物，促进了非二硫键聚合的形成。Tang 等也发现 RA 的醌可以与含有巯基的化合物发生反应，形成了巯基醌加合物。Dai 等<sup>[65]</sup>阐明了迷迭香酸(RA)与肌球蛋白在凝胶形成过程中的相互作用。在 30~40 °C 时，主要相互作用为疏水作用和氢键。在 40~60 °C 时，肌球蛋白头部聚集减弱转变为尾部交联。在加热后期，部分氧化型 RA 与肌球蛋白的巯基形成共价交联。RA 与肌球蛋白的相互作用促进了肌球蛋白结构的去折叠，导致肌球蛋白的  $\alpha$ -螺旋含量降低，疏水基团暴露，加速了加热过程中肌球蛋白凝胶的形成并且提高了肌球蛋白凝胶的强度、保水性和弹性模量。因此，在鱼糜中添加多酚类物质可以作为交联剂促使肌原纤维蛋白交联，从而形成更稳固的凝胶结构，改善鱼糜凝胶特性。

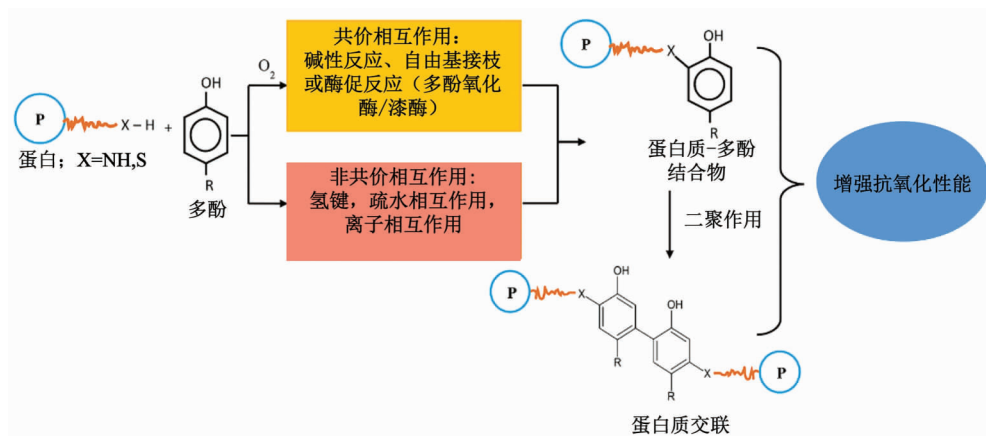


图 6 多酚与鱼糜蛋白相互作用机制<sup>[66]</sup>

Fig.6 Interaction mechanism between polyphenol and surimi protein<sup>[66]</sup>

#### 4 总结与展望

本文主要论述了多糖、蛋白质、脂质等生物大分子以及多酚等小分子物质与鱼肉蛋白之间的相互作用及其对鱼糜凝胶特性的影响。尽管目前国内关于鱼糜凝胶特性及其影响因素的研究较多，但现有的相关研究仍多以鱼糜蛋白为单一凝胶主体、其它组分仅起物理填充效应或者协助作

用的凝胶机理上。研究内容主要集中在不同外源组分对鱼糜蛋白凝胶性能的表现影响和凝胶条件优化等方面，对于鱼糜中大分子与大分子之间、大分子与小分子之间相互作用机理的研究仍不够深入全面，研究方法较为局限；关于不同种类外源添加物的复配使用及其相互间作用的研究也较少。在今后的研究中，可以借鉴其它学科的研究方法，

利用一些先进的设备和手段,进一步探究不同组分间的相互作用对鱼糜凝胶特性的影响,创新发展新型鱼糜复合凝胶理论。另外,可以依据不同种类添加物之间的协同作用进行复配,开发新型的凝胶改良剂以及多组分复合鱼糜产品,促进行业的健康发展。

### 参 考 文 献

- [1] PARK W J. Surimi and surimi seafood[M]. Florida: The Chemical Rubber Company Press, 2013.
- [2] 农业部渔业部. 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2021.  
Fisheries Bureau of the Ministry of Agriculture. China Fishery Statistical Yearbook [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2021.
- [3] YU N, XU Y, JIANG Q, et al. Molecular forces involved in heat-induced freshwater surimi gel: Effects of various bond disrupting agents on the gel properties and protein conformation changes[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 193–201.
- [4] CRAIG R W, WOODHEAD J L. Structure and function of myosin filaments[J]. Current Opinion in Structural Biology, 2006, 16(2): 204–212.
- [5] SAMEJIMA K, HARA S, Y AMAMOTO K, et al. Physicochemical properties and heat-induced gelling of cardiac myosin in model system[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1985, 49(10): 2975–2983.
- [6] ZHOU A, LIN L, LIANG Y, et al. Physicochemical properties of natural actomyosin from threadfin bream (*Nemipterus spp*) induced by high hydrostatic pressure[J]. Food Chemistry, 2014, 156(4): 402–407.
- [7] PARK W J. Surimi and surimi seafood[M]. Florida: The Chemical Rubber Company Press, 2013.
- [8] KOBAYASHI Y, PARK J W. Biochemical and physical characterizations of fish protein isolate and surimi prepared from fresh and frozen whole fish[J]. LWT—Food Science and Technology, 2017, 77(2): 200–207.
- [9] NOH E S, PARK Y J, KIM E M, et al. Development of primer set for the identification of fish species in surimi products using denaturing gradient gel electrophoresis[J]. Food Control, 2017, 79: 74–79.
- [10] JIN S K, KIM I S, KIM S J, et al. Effect of muscle type and washing times on physico-chemical characteristics and qualities of surimi[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 81(3): 618–623.
- [11] HE Y, PARK J W, YIN T. Biochemical and gelling properties of silver carp surimi as affected by harvesting season and chopping time[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2019, 43(12): 14247.
- [12] CHIZOBAHIZZOBA EKEZIE F G, CHENG J H, SUN D W. Effects of nonthermal food processing technologies on food allergens: A review of recent research advances [J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 74: 12–25.
- [13] YONGSAWATDIGUL J, PARK J W, KOLBE E, et al. Ohmic heating maximizes gel functionality of Pacific Whiting surimi [J]. Journal of Food Science, 2010, 60(1): 10–14.
- [14] CHEN J, ZHANG X, CHEN Y, et al. Effects of different ultrasound frequencies on the structure, rheological and functional properties of myosin: Significance of quorum sensing [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 69: 105268.
- [15] YANG H, CHEN Q, CAO H, et al. Radiofrequency thawing of frozen minced fish based on the dielectric response mechanism[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2019, 52: 80–88.
- [16] FENG D, YONG X, LI Z, et al. Effects of microwave radiation and water bath heating on the physicochemical properties of actomyosin from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) during setting: Effects of microwave radiation and water bath heating[J]. Journal of Food Processing & Preservation, 2017, 41(4): 1–10.
- [17] MA X, YI S, YU Y, et al. Changes in gel properties and water properties of *Nemipterus virgatus* surimi gel induced by high-pressure processing[J]. LWT – Food Science and Technology, 2015, 61(2): 377–384.
- [18] DLA B, LZ B, RI A, et al. Effect of plant protein mixtures on the microstructure and rheological properties of myofibrillar protein gel derived from red sea bream (*Pagrosomus major*) [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96(11): 537–545.
- [19] JIA R, KATANO T, YOSHIMOTO Y, et al. Effect of small granules in potato starch and wheat starch



- on quality changes of direct heated surimi gels after freezing [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 104 (1): 105732.
- [20] JIAO X, CAO H, FAN D, 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(5): 164–173.
- [21] LIN Y, CHEN K, TU D, et al. Characterization of dietary fiber from wheat bran (*Triticum aestivum* L.) and its effect on the digestion of surimi protein[J]. *LWT – Food Science and Technology*, 2019, 102 (1): 106–112.
- [22] FENG L, HE L, ZHOU T, et al. Effect of transglutaminase on gel properties of surimi and precocious Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) meat [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 98(5): 105261.
- [23] KUDRE T, BENJAKUL S, KISHIMURA H. Effects of protein isolates from black bean and mungbean on proteolysis and gel properties of surimi from sardine (*Sardinella albella*) [J]. *LWT–Food Science and Technology*, 2013, 50(2): 511–518.
- [24] SHERWRY P R, TATHAM A S, H KOKSEL, et al. Effects of transglutaminase enzyme on gluten proteins from sound and bug –(*Eurygaster* spp.) damaged wheat samples [J]. *Special Publication – Royal Society of Chemistry*, 2000, 261 (3): 291–295.
- [25] 王崑, 马兴胜, 仪淑敏, 等. 面筋蛋白和大米蛋白对鲢鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(11): 46–51.
- WANG W, MA X S, YI S M, et al. Effects of gluten and rice protein on gel properties of silver Carp Surimi[J]. *Food Science*, 2017, 38(11): 46–51.
- [26] WANG R, GAO R, XIAO F, et al. Effect of chicken breast on the physicochemical properties of unwashed sturgeon surimi gels[J]. *LWT*, 2019, 113 (5): 108306.
- [27] DAVILA E, PARES D, CUVELIER G, et al. Heat-induced gelation of porcine blood plasma proteins as affected by pH[J]. *Meat Science*, 2007, 76 (2): 216–225.
- [28] LORAND L. Crosslinks in blood: Transglutaminase and beyond[J]. *Faseb Journal Official Publication of the Federation of American Societies for Experimental Biology*, 2007, 21(8): 1627–1632.
- [29] 雷雨, 夏文水, 姜启兴, 等. 猪血浆蛋白对鲢鱼鱼糜品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(14): 103–106.
- LEI Y, XIA W S, JIANG Q X, et al. Effect of porcine plasma protein on the quality of silver carp surimi[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(14): 103–106.
- [30] WEERASINGHE V C, MORRISSEY M T, AN H. Characterization of active components in food-grade proteinase inhibitors for surimi manufacture[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44 (9): 2584–2590.
- [31] RAWDKUEN S, BENJAKUL S. Whey protein concentrate: Autolysis inhibition and effects on the gel properties of surimi prepared from tropical fish [J]. *Food Chemistry*, 2008, 106(3): 1077–1084.
- [32] KUDRE T G, BENJAKUL S. Combining effect of microbial transglutaminase and bambara groundnut protein isolate on gel properties of surimi from Sardine (*Sardinella albella*) [J]. *Food Biophysics*, 2013, 8(4): 240–249.
- [33] ZHU Z, LANIER T C, FARKAS B E, et al. Transglutaminase and high pressure effects on heat-induced gelation of Alaska pollock (*Theragra chalcogramma*) surimi [J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 131(6): 154–160.
- [34] STROP P. Versatility of microbial transglutaminase [J]. *Bioconjug Chem*, 2014, 25(5): 855–862.
- [35] ZHUANG X B, JIANG X P, ZHOU H Y, et al. Insight into the mechanism of physicochemical influence by three polysaccharides on myofibrillar protein gelation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229(2): 115449.
- [36] 刘海梅. 变性淀粉的流变学特性及在鱼糜制品加工中的应用 [J]. *食品科学*, 2010, 31(1): 5–97.
- LIU H M. Cassava modified starches: Rheological properties and applications in surimi-based products [J]. *Food Science*, 2010, 31(1): 5–97.
- [37] HUNT A, GETTY K J K, PARK J W. Roles of starch in surimi seafood: A review [J]. *Food Reviews International*, 2009, 25(4): 299–312.
- [38] YANG H, PARK J W. Effects of starch properties and thermal-processing conditions on surimi-starch gels [J]. *LWT–Food Science and Technology*, 1998, 31(4): 344–353.

- [39] 王丽丽, 杨文鸽, 徐大伦, 等. 不同淀粉对带鱼鱼糜凝胶品质的影响[J]. 核农学报, 2016, 30(7): 1379-1385.  
WANG L L, YANG W G, XU D L, et al. Effect of different starches on the gel properties of Hairtail surimi[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2016, 30(7): 1379-1385.
- [40] MI H, LI Y, WANG C, et al. The interaction of starch-gums and their effect on gel properties and protein conformation of silver carp surimi[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 112(8): 106290
- [41] CHEN J, DENG T, WANG C, et al. Effect of hydrocolloids on gel properties and protein secondary structure of silver carp surimi[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(5): 2252-2260.
- [42] JA R, URESTI R M, VELAZQUEZ G, et al. Food hydrocolloids as additives to improve the mechanical and functional properties of fish products: A review [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(8): 1842-1852.
- [43] WANG S, LU A, ZHANG L N. Recent advances in regenerated cellulose materials[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 53(2): 169-206.
- [44] NISHIYAMA Y, SUGIYAMA J, CHANZY H, et al. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I $\alpha$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(47): 14300-14306.
- [45] 操义平. 多糖/蛋白质混合体系复杂相行为的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2016: 1-5.  
CAO Y P. Complex phase behaviors of protein/polysaccharide aqueous mixtures[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2016: 1-5.
- [46] CHEN H H, HUANG Y C. Rheological properties of HPMC enhanced surimi analyzed by small- and large-strain tests-II: effect of water content and ingredients [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(10): 313-322.
- [47] 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.
- [48] GANI A, BENJAKUL S, ASHRAF Z. Nutraceutical profiling of surimi gel containing  $\beta$ -glucan stabilized virgin coconut oil with and without antioxidants after simulated gastro-intestinal digestion [J]. Journal of Food Science and Technology, 2020, 57(8): 1-10.
- [49] VIEIRA P, BARROS C, MENDES E S, et al. Development and characterization of fresh sausages made with marine catfish *Sciades herzbergii* (Bloch, 1794)[J]. Acta Scientiarum Technology, 2019, 41(1): 40299.
- [50] ZHOU X, JIANG S, ZHAO D, et al. Changes in physicochemical properties and protein structure of surimi enhanced with camellia tea oil [J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 84(10): 562-571.
- [51] 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.
- [52] NA J, WANG L, SHAO J, et al. Changes in the structural and gel properties of pork myofibrillar protein induced by catechin modification[J]. Meat science, 2017, 127(5): 45-50.
- [53] BALANGE A, BENJAKUL S. Enhancement of gel strength of bigeye snapper (*Priacanthus tayenus*) surimi using oxidised phenolic compounds [J]. Food Chemistry, 2009, 113(1): 61-70.
- [54] 曹云刚. 植物多酚对肉蛋白氧化稳定性和功能特性的影响机理及应用[D]. 无锡: 江南大学, 2016: 10-80.  
CAO Y G. Effect of plant-derived polyphenols on oxidative stability and functional properties of meat proteins: mechanism and application[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016: 10-80.
- [55] LE B C, RENARD C M G C. Interactions between polyphenols and macromolecules: quantify - cation methods and mechanisms [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2012, 52(3): 213-248.
- [56] JAKOBEK L. Interactions of polyphenols with carbohydrates, lipids and proteins [J]. Food Chemistry, 2015, 175(5): 556-567.
- [57] PRIGENT S. Interactions of phenolic compounds with globular proteins and their effects on food-related functional properties[D]. Wageningen: Wageningen University, 2005: 1-10.
- [58] 黄渊, 岳世阳, 熊善柏, 等. 2种天然抗氧化剂与鲢鱼肌球蛋白的相互作用[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 14-20.  
HUANG Y, YUE S Y, XIONG S B, et al. Inter-

- action between Two Natural Antioxidants and Silver Carp Myosin[J]. *Food Science*, 2019, 40(4): 14–20.
- [59] DUBEAU S, SAMSON G, TAJMIR-RIAAHI H A. Dual effect of milk on the antioxidant capacity of green, Darjeeling, and English breakfast teas [J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(3): 539–545.
- [60] JONGBERG S, TERKELSEN L D S, MIKLOS R, et al. Green tea extract impairs meat emulsion properties by disturbing protein disulfide cross-linking[J]. *Meat Science*, 2015, 100(2): 2–9.
- [61] TANG C B, ZHANG W G, ZHOU Y F, et al. Influence of Ros A-protein adducts formation on myofibrillar protein gelation properties under oxidative stress[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 67(6): 197–205.
- [62] PRODPRAN T, BENJAKUL S, PHATCHARAT S. Effect of phenolic compounds on protein cross-linking and properties of film from fish myofibrillar protein[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, 51(5): 774–782.
- [63] FENG X, CHEN L, LEI N, et al. Emulsifying properties of oxidatively stressed myofibrillar protein emulsion gels prepared with (–)-epigallocatechin-3-gallate and NaCl[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2017, 65(13): 2816.
- [64] FENG X, NG V K, MARATA M K, et al. Effects of fish gelatin and tea polyphenol coating on the spoilage and degradation of myofibril in fish fillet during cold storage[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10(9): 89–102.
- [65] DAI H, CHEN X, PENG L, et al. The mechanism of improved myosin gel properties by low dose rosmarinic acid addition during gel formation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 106(15): 105869.
- [66] QUAN T H, BENJAKUL S, SAE-LEAW T, et al. Protein-polyphenol conjugates: Antioxidant property, functionalities and their applications[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 91(8): 507–517.

## Research Progress on the Effect of Component Interactions on the Gel Properties of Surimi

Wang Huinan<sup>1,2</sup>, Li Jianrong<sup>1,2\*</sup>, Li Xuepeng<sup>2\*</sup>, Gao Ruichang<sup>3</sup>, Zhou Xiaomin<sup>4</sup>, Wang Mingli<sup>5</sup>

<sup>1</sup>College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457

<sup>2</sup>National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Products, National Technology Research and Development Sub-center for Surimi and Surimi Products Processing, College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, Liaoning

<sup>3</sup>College of Food and Biotechnology Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu

<sup>4</sup>Zhejiang Xingye Industrial Group Co., Ltd., Zhoushan 316120, Zhejiang

<sup>5</sup>Penglai Jinglu Fishery Co., Ltd., Yantai 265600, Shandong

**Abstract** Gel properties are one of the important determining factors for the quality and sensory properties of surimi products. Surimi is a typical multi-phase, multi-component food system. The interaction between the main components such as proteins, polysaccharides and lipids is the basis for the formation of surimi and ultimately determines the quality of the products. However, the interaction mechanism between the multiple components in the surimi mixed system and its effect on the quality of surimi products are still unclear. This constrains the processing technology, theoretical innovation and the healthy development of the industry for surimi products. In this paper, the effects of exogenous additives such as proteins, polysaccharides, lipids and polyphenols on the thermally induced gelation properties of surimi are reviewed based on the formation mechanism and influencing factors of surimi gels. The purpose is to analyze the interaction between the components in surimi products and their influence on gel characteristics. In this way, we provide a theoretical basis for the development of new surimi products and the regulation of gel quality.

**Keywords** surimi products; fish protein; exogenous additives; interaction; gelation properties

## 富含多不饱和脂肪酸的油脂微囊化研究进展

宋秋枫<sup>1,2</sup>, 侯东园<sup>1</sup>, 施佩影<sup>3</sup>, 刘文莹<sup>1</sup>, 刘文玉<sup>2\*</sup>, 蔡路昀<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>浙江大学宁波研究院 生物系统工程与食品科学学院 浙江宁波 315100

<sup>2</sup>石河子大学食品学院 新疆植物药资源利用教育部重点实验室 新疆石河子 832000

<sup>3</sup>大洋世家(浙江)股份公司 浙江舟山 316100

**摘要** 近年来,富含多不饱和脂肪酸(PUFAs)的油脂的营养价值和对人体健康的益处,使人们对其需求迅速增加。然而,PUFAs在某种程度上容易受到某些因素的影响,如温度、光照和pH值等。为了防止其在食品加工和储存过程中发生氧化和降解,微囊作为一种稳定油脂的主要方法,目前被广泛采用。本文概述可用于微囊化富含PUFAs的油脂的方法,比较各种方法的优点和局限性。总结常用3种类型的壁材及富含PUFAs的油脂的微囊化研究结果,并分析富含PUFAs的油脂微囊应用到食品中的不同特性。展望富含PUFAs的油脂微囊化的发展趋势,特别是新型的绿色材料作为壁材的应用潜能。

**关键词** 多不饱和脂肪酸(PUFAs); 油脂; 微囊; 稳定性; 应用

**文章编号** 1009-7848(2022)09-0376-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.09.038

我国是食用油生产和消耗大国,每年全国消耗食用油可达1500万t<sup>[1]</sup>。随着居民的营养健康饮食观念的增强,对油脂的营养品质要求也越来越高。多不饱和脂肪酸(PUFA)含量是评价食用油营养水平的重要依据。目前,常见的含有较多PUFAs的食用油主要有玉米油、大豆油、葵花籽油、亚麻籽油、紫苏籽油、核桃油、鱼油等。我国油料资源丰富,有多种富含PUFAs的特种油脂正在被研究和开发,如米糠油、葡萄籽油、红花籽油、大麻种籽油、番木瓜籽油、柠檬籽油、奇亚籽油等<sup>[2-7]</sup>。PUFAs含有亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸等。人体不能合成亚油酸和亚麻酸,它们被称为必需脂肪酸(EFAs),须从日常膳食中补充。根据双键的位置及功能又将多不饱和脂肪酸分为 $\omega$ -6系列和 $\omega$ -3系列。亚油酸和花生四烯酸属 $\omega$ -6系列,亚麻酸、DHA、EPA属 $\omega$ -3系列。世界卫生组织和北大

西洋公约组织建议每天消费0.3~0.5g EPA+DHA。全球平均消费低于这些建议<sup>[8]</sup>。流行病学和临床研究表明,富含多不饱和脂肪酸(PUFAs)的油脂,如 $\omega$ -3和 $\omega$ -6,除了提供能量和作为脂溶性营养物质的载体外,还具有健康又营养的益处<sup>[9]</sup>。经常食用富含不饱和脂肪酸的食物,可降低患多种疾病的风险,尤其是心血管疾病、癌症和代谢综合征<sup>[10]</sup>。有研究表明,在怀孕或产后补充富含EPA的 $\omega$ -3脂肪酸,可降低孕妇患抑郁症的概率<sup>[11]</sup>。

虽然富含PUFAs的油脂营养高,但是易受到光、温度、pH值等环境因素的影响,导致脂质氧化,从而使油脂营养价值降低,产生不良气味,保质期缩短。同时,油脂也因在水溶液中的低溶解度、生物利用率低而限制了其在更多方面的应用。须开发适当的保护和输送机制,以防止富含PUFAs的油在加工、储存和运输过程中降解,并促进其在食品加工中的应用。目前食品工业主要采取两种措施来降低富含不饱和脂肪酸的油脂在加工、运输和储存过程中的劣变:1)在油脂中加入合成或天然抗氧化剂,达到抗氧化的目的。然而,合成抗氧化剂的安全问题以及消费者对它非常敏感,其在食品方面的应用受到限制<sup>[12]</sup>。天然抗氧化剂由于效果达不到预期或者成本过高等原因,还不能在食品工业中广泛应用<sup>[13]</sup>。2)将油脂微囊化可增加其生物利用度,以及防止它们与环境因素

**收稿日期:** 2021-09-07

**基金项目:** 温州市重大科技项目(ZN2021002);宁波市公益重点项目(2022S148);新疆兵团科技局高新/农业技术领域科技攻关项目(2019AB018, 2018AB014);国家重点研发计划项目(2018YFD0901106);宁波市3315系列计划项目(2020B-34-G)

**作者简介:** 宋秋枫(1997—),女,硕士生

**通信作者:** 刘文玉 E-mail: 1538805022@qq.com

蔡路昀 E-mail: cailuyun@zju.edu.cn

直接接触,包括氧气、温度、水分和光照<sup>[9]</sup>。本文重点阐述第 2 种方法。

微囊化是多个领域都在广泛研究和探索的技术。近年来,微囊化技术在食品工业中应用的重要性日益凸显。本文总结有关微囊化的方法,以及富含不饱和脂肪酸的油脂在不同食品基质中的应用研究结果,阐明了如何克服各种不利因素来探索微囊化的研究进展。

## 1 微囊化技术概述

微囊化技术可定义为一种或多种材料被膜包裹的过程,以保护敏感成分避免环境条件(特别是水分、pH 值和氧化)的影响,同时也可促进这些材料在特定位置和条件下的受控释放<sup>[14]</sup>。目前已经研究出复杂的壁材和方法,可以通过微囊封装实现更广泛的用途。可以使用任何类型的外部因素来促使封装成分释放,例如 pH 值变化、机械应力、温度、酶活性、时间、渗透力等<sup>[15]</sup>。微胶囊通常是多功能系统,它的直径小,一般在 1~1 000  $\mu\text{m}$  之间,还具有表面积大、大容量、选择性、稳定的特点和延展性的外壳<sup>[16]</sup>。微囊可以产生许多形态,有 3 种主要形态更为常用:单核微囊,即壁材中包裹 1 个芯材;多核微囊,即壁材包裹两个或多个芯材;以及在基质中嵌入许多芯材的聚合体<sup>[17]</sup>,如图 1 所示。这些结构的具体形成取决于芯材和壁材的选择,以及选择用于生产的过程方法<sup>[18]</sup>。目前,将富含不饱和脂肪酸的油脂微囊化的方法有很多,根据微囊化之前是否乳化可将方法分为基于乳化的微囊化方法(如喷雾干燥、冷冻干燥、喷雾冷却、形成脂质体和复凝聚法)和基于非乳化的微囊化方法(如流体床涂层法、挤压法和超临界流体技术)<sup>[19]</sup>。在大部分用于富含不饱和脂肪酸的油脂微囊化的工业技术中,第 1 步是乳状液的制备。包埋芯材的载体基质是通过:1) 简单地将基质化合物溶解在水相中并喷雾干燥;2) 离子凝胶;3) 相分离(复凝聚)或通过其它方法在油水界面上建立一个确定的结构来建立的。这些技术的另一个共同特点是都有干燥这一步骤,目的是从产品中除去水分,形成固体多相颗粒<sup>[20]</sup>。本文重点介绍富含不饱和脂肪酸的油脂微囊化过程常用的 4 种方法。



图 1 微囊产生的 3 种形态

Fig.1 Three major forms produced by microcapsules of (a) mononuclear capsules, (b) polynuclear capsules, and (c) aggregates

### 1.1 喷雾干燥

在现有方法中,喷雾干燥是食品行业使用最多的方法,它具有工艺简单、成本相对较低、灵活性强,可在连续模式下进行大规模生产,封装效率高,成品稳定性好,处理方便,易于控制微粒特性,且挥发性保持良好等优点<sup>[21-24]</sup>。此外,由于其干燥时间短(5~30 s),它可用于封装热敏材料(如富含不饱和脂肪酸的材料)<sup>[15]</sup>。壁材的选择是喷雾干燥法的重要步骤,必须考虑与食品的兼容性、机械强度、微粒的大小和热或溶解释放度等因素<sup>[25]</sup>。喷雾干燥的主要缺点是颗粒的形成大小和形状不均匀,以及微粒比较聚集<sup>[26]</sup>。

### 1.2 冷冻干燥

冷冻干燥是通过升华除去物质中的冰或其它冷冻溶剂,并通过解吸除去结合水分子的过程。冷冻干燥的优点是在干燥过程中保持产品温度足够低,避免了干燥后产品外观和特性的变化。它是保存各种热敏性物质的一种极好的方法<sup>[27]</sup>。Heinzelmann 等<sup>[28]</sup>通过冷冻干燥获得干燥的微胶囊鱼油(DMFO),并评估了各种工艺参数对氧化稳定性的影响。迷迭香精油具有抗氧化、抗菌等作用,但是容易受到环境因素的影响使其应用受到了很大的限制。Barrow 等<sup>[19]</sup>用冷冻干燥法对迷迭香精油进行微囊化,提高了其储存稳定性<sup>[29]</sup>。但是,冷冻干燥的商业成本比喷雾干燥和其它方法高得多,因此它主要用于干燥高价值物质。与喷雾干燥的粉末相比,通过冷冻干燥产生的粉末具有较多的多孔结构,这会降低稳定性并增加运输和储存的成本。此外,该方法需要很长的干燥时间,并且难以扩展到多吨级的水平,从而限制了冷冻

干燥在现代食品工业中的利用。

### 1.3 挤压

挤压法是一种有潜力的微囊化油脂的方法。挤压法的主要原理是通过小孔挤压液体混合物(含有生物活性物质的封装材料),并在喷嘴的排出点形成液滴,形成的液滴通过物理或化学反应立即凝固到胶囊中<sup>[26]</sup>。这项技术的基本方法已由 Saleeb 和 Arora 申请专利,发明人认为挤压优于喷雾干燥,因为挤压后的产品孔隙较少<sup>[20,30]</sup>。这项技术产生的颗粒比喷雾干燥过程的少,但是成本是喷雾干燥的 2 倍。此外,在高压下使用螺杆挤出器会产生高剪切力,可降低芯材的不稳定性<sup>[31]</sup>。所有挤压技术的共同优点是在温度和溶剂方面使用比较温和的操作条件。然而,这样产生的微粒数量较少(不足以用于工业应用),并且形成的胶囊直径非常大(>2 mm)<sup>[26]</sup>。因此,这种方法在工业上的应用比较有限。

### 1.4 复凝聚法

复凝聚是一种相分离过程,该过程基于介质修饰引起的带相反电荷的聚电解质的同时去溶剂化<sup>[20,32]</sup>。Timilsena 等<sup>[33]</sup>证明了通过复合凝聚然后喷雾干燥获得的微胶囊比通过简单乳化然后喷雾干燥获得的微胶囊具有更高的包封效率和增加的氧化稳定性。这表明,与简单的喷雾干燥相比,基于凝聚的复杂微囊可以更好地保护富含 PUFAs 的油<sup>[9]</sup>。复凝聚法制备微囊一般需要经历 4 个步骤,分别是芯材乳化、壁材单体发生凝聚反应、凝聚相凝胶化和微囊固化<sup>[34]</sup>。复凝聚产生的微胶囊具有典型的核-壳结构,有两个主要结构:单核和多核微胶囊。但微粒的大小和形状取决于乳液形成的方法和材料为基础的参数,如聚合物的类型、分子量、电荷密度、浓度、比例和制备过程的 pH 值、温度、冷却和凝固速率等因素。复凝聚的主要优点是生产颗粒尺寸较小的微胶囊,一般在 1~1 000  $\mu\text{m}$  之间。此外,与其它微囊化工艺相比,复杂凝固过程的单核有效载荷非常高,高达 90%,多核有效载荷高达 60%。这一过程还成功地防止了油脂向粒子表面迁移,与其它方法相比,表面油的浓度通常较低,特别是在多核微囊形成的过程中<sup>[35]</sup>。该方法简单、成本低、可扩展、可重复,具有很高的有效载荷和包埋效率并且能够比其它封装

技术更好地控制释放率,因此在食品、化妆品、医药和农业领域都有广泛的应用<sup>[36]</sup>。

这种方法的主要局限性是粒子容易聚集和大小不易控制,形成的粒子对 pH 值和离子强度高度敏感,因此限制了它在某些领域中的使用<sup>[18]</sup>。目前的工艺主要使用明胶作为带正电荷的聚合物,但动物衍生的明胶是素食主义者所不能接受的<sup>[37]</sup>。

## 2 微囊壁材

壁材,通常是负责包封化合物并形成颗粒的聚合物。选择壁材主要基于其溶解性等理化特性,如成膜能力、pH 值稳定性、溶解度、乳化性能、最终材料的孔隙度和产生低黏度溶液,且不与芯材相互作用<sup>[38]</sup>。另外,壁材的成本也需考虑进去。由于壁材直接影响芯材的贮存稳定性、安全性和可控释放,并影响制备的效率,因此有必要对壁材进行正确的选择<sup>[39]</sup>。目前微囊化富含 PUFAs 的油脂比较常用的壁材主要有碳水化合物、蛋白质和脂质类物质,具体取决于微胶囊化成分的工艺和所需特性。

### 2.1 碳水化合物

淀粉、麦芽糊精和玉米糖浆等碳水化合物常用于食品成分的微胶囊化,然而,这些化合物作为壁材具有较差的界面特性,必须进行化学修饰,以改善其表面活性<sup>[40]</sup>。Hoyos-Leyva 等<sup>[41]</sup>以芋头淀粉球形聚合物作为微囊化富含 PUFAs 的杏仁油的壁材,从而保护杏仁油免受氧化应激反应,增强了杏仁油的化学稳定性。天然多糖胶具有生物相容性、无毒、可生物降解性和增强黏度等性能,因此在食品和医药领域拥有广泛的应用<sup>[42]</sup>。壳聚糖也是微囊化技术中常用的壁材。在一项研究中,将从小龙虾废壳中获得的壳聚糖用作壁材,通过喷雾干燥技术将香菜(*Coriandrum sativum* L.) 香精油微囊化,得到的微囊的粒径为 400 nm~7  $\mu\text{m}$ <sup>[43]</sup>。多糖类物质通常也和其它壁材联用以达到较好的封装效果。例如,阿拉伯胶中的两亲性特征分子可以使阿拉伯树胶起到乳化剂的作用,它也是食品工业中使用最广泛的碳水化合物乳化剂。明胶-阿拉伯胶复合是复凝聚法制备微囊中最传统的壁材材料,原因如下:1)疏水性材料由聚合物完全包裹,确保油脂中的  $\omega$ -3 脂肪酸免受不利的环境条件的

影响;2)产生圆形的微胶囊(这一特征在大多数其它壁材组合中没有观察到),这种形态易于流动从而有助于微囊在食品中的应用<sup>[44]</sup>。Yang 等<sup>[45]</sup>通过复凝聚法,使用阿拉伯胶-明胶作为壁材制备了罂粟籽油微囊以增强罂粟籽油的储存稳定性,为罂粟油在食品工业上的应用提供了更多的可能。Hu 等<sup>[46]</sup>同样使用阿拉伯胶和明胶作为壁材将富含不饱和脂肪酸且具有抗癌活性成分的鸦胆子(*Brucea javanica*) 油脂微囊化提高其氧化稳定性且不影响抗癌活性。阿拉伯胶和麦芽糊精也是常见的壁材组合。Edris 等<sup>[47]</sup>将黑孜然籽油脂在含有阿拉伯树胶/麦芽糊精(质量比 1:1)的水溶液中乳化,经喷雾干燥后微胶囊化为粉末,其包封效率为 84.2%~96.2%,此研究结果可用于不同的加工食品、乳制品或保健品的营养强化。

## 2.2 蛋白质

蛋白质具有双亲特性,可提供封装疏水芯材所需的物理化学和功能特性,如乳化性、成膜和成凝胶性。一般来说,用于微囊化的蛋白质主要为植物蛋白和动物蛋白两大类。动物蛋白作为壁材往往很有优势,部分原因是它们更容易处理。一般来说,在更宽的 pH 值范围内,动物蛋白往往比植物源性蛋白更容易溶解,它们的分子质量往往更小(例如,大豆甘氨酸的分子质量约为 350 ku,而酪蛋白的分子质量约 20 ku),而且更灵活,使它们更迅速地扩散到界面上,以稳定粗乳状液中的油滴。从动物源提取的蛋白通常单独使用或与多糖材料相结合作为壁材<sup>[48]</sup>。从动物蛋白中分离出的酪蛋白酸钠和乳清蛋白是近年来最常用的壁材<sup>[39]</sup>。在一项研究中,Legako 等<sup>[49]</sup>使用乳清蛋白分离物作为壁材微囊化营养丰富的鱼油,并探究了喷雾干燥中喷嘴类型和设计对鱼油封装效率和微囊性能的影响,并与冷冻干燥法制得的微囊作比较,化学和物理特性的结果表明,新型超声波喷嘴确实具有在尺寸和形状的均匀性的优点。除此之外,明胶也是食品工业中常用的动物蛋白,特别是在复凝聚法制备微囊的过程中。Lv 等<sup>[50]</sup>采用明胶和阿拉伯胶复合凝聚法制备耐热茉莉香油纳米胶囊,结果表明,在碱性条件下交联的纳米胶囊能在 80 °C 的水浴条件下可耐受 7 h,而 GC-MS 对挥发性化合物的分析表明,茉莉精油的风味特征在 5

h 以上才开始受到影响。

在微囊化中利用植物蛋白作为壁材料,响应了食品、制药和化妆品行业当前的“绿色”运动<sup>[42]</sup>。众所周知,植物蛋白与它们的动物类似物相比,它们的致敏性更低,价格更便宜且原料更丰富<sup>[51]</sup>。有研究证明植物蛋白作为壁材能够有效地保护不同形式的含有活性成分的芯材。因此,在过去的几年里,开发富含蛋白质的植物产品的新应用已成为一个越来越热门的研究课题<sup>[52]</sup>。常见的植物蛋白有油籽蛋白(如大豆、油菜籽、芝麻、葵花籽、鹰嘴豆蛋白等)和谷物蛋白(如豌豆蛋白、小麦麸质、大麦蛋白、玉米蛋白等),这些天然聚合物的良好的物理化学特性使其具有作为优质壁材的潜力。Priol 等<sup>[53]</sup>探究了 5 种植物蛋白提取物(豌豆蛋白、大豆蛋白、糙米蛋白、大麻蛋白和葵花籽蛋白)作为葵花籽油通过喷雾干燥法微囊化壁材的潜力,制备过程中未使用有机溶剂或表面活性剂。结果表明,用于葵花籽油微囊化的植物蛋白提取物的性质对氧化稳定性效率有很大影响。而大豆和豌豆蛋白提取物是用于封装和保护葵花籽油的合适壁材。微囊化显著提高了葵花籽油的氧化稳定性,这些发现对于为食品和饲料工业开发富含 PUFAs 的配方提供解决方案具有重要意义。此外,植物蛋白也可以与多糖相结合进行微囊化。例如,在 Zhou 等<sup>[54]</sup>的研究中,通过复合大豆分离蛋白和麦芽糊精作为壁材,使用喷雾干燥方法成功制备了核桃油微囊。最佳条件如下:大豆分离蛋白与麦芽糊精的比例为 1(w/w),壁材质量分数为 7%,壁材与芯材的比例为 1.5(w/w)。在最佳条件下,封装效率可达 72.2%。并且在 60 °C 储存 7 d 后,核桃油 PV 几乎是核桃油微囊的 5.3 倍。结果表明,核桃油的氧化稳定性显著提高,核桃油在微囊中得到了很好的保护。

## 2.3 脂质

亲脂性生物活性成分最有用的递送系统之一是通过基于脂质的包埋系统。通常,基于脂质的递送系统可调节生物活性成分的吸收率和化学稳定性,并且能够靶向特定的组织<sup>[55]</sup>。对于封装,最广泛使用的脂质类壁材是具有乳化特性的脂质,如磷脂、叶黄素等<sup>[38]</sup>。Wang 等<sup>[56]</sup>研究了大豆卵磷脂浓度对乳清分离蛋白(WPI)稳定乳液及喷雾干燥获

得的牡丹籽油微囊的影响。结果表明,在卵磷脂浓度在 0.5%~1.0%时,由于卵磷脂与乳清蛋白分离物在吸附层中的相互作用,形成的微胶囊表现出较高的封装效率和可再利用性。总体而言,WPI-卵磷脂相互作用可以显著影响乳液和微胶囊的特性,这表明使用卵磷脂-WPI 混合系统获得理想特性的微胶囊的可能性。

### 3 微囊化富含 PUFA 油脂产品的特性分析

相当多的科学证据表明,食用 PUFAs 不仅能降低患多种疾病的风险,还能促进身心健康。许多国家已就增加这些健康脂肪酸的日常消费提出了建议。因此,功能性食品市场对 PUFAs 的需求正在增加。微囊化是目前工业上使用的将生物活性成分掺入食品并保持成分稳定,并将其释放到人体内目标部位的技术,可以通过喷雾干燥、复凝聚和其它途径来完成。早在 2008 年,Subramanian 等<sup>[57]</sup>就提出了利用微囊的方式将 PUFAs 应用到食品中以强化食品的特性,并获得了专利。这证明了微囊技术的可行性,故研究人员和食品生产商都致力于尝试将富含 PUFAs 的微囊加入各种食品中,如面包、牛奶、果汁、玉米饼、巧克力、酸奶、果酱、花生酱、鸡蛋和肉类等产品中,以提高营养价值、改善感官特性和生物利用度<sup>[55]</sup>。

#### 3.1 氧化稳定性分析

微封装过程可以解决营养丰富的油脂在食品中的应用限制,如食品加工条件下油脂氧化以及它们与其它食物成分发生反应等。Jiménez-Martín 等<sup>[58]</sup>利用鱼油精制了富含  $\omega$ -3 脂肪酸微囊的冷冻鸡块,研究了冷冻储存时间对鸡块氧化稳定性和感官质量的影响。结果表明,微囊化对脂质和蛋白质氧化有保护作用,尤其是在储存的第 1 个月,提高了产品的氧化稳定性和相应的保质期,且保留产品的感官特征。这个研究也表明微胶囊化技术是一种可提高鱼油预煎冷冻肉制品的氧化保质期,并保持其感官品质特性的方法。类似地,Aquilani 等<sup>[59]</sup>研究了储存对含  $\omega$ -3 脂肪酸的猪肉汉堡的影响,证明了鱼油微胶囊技术可以有效地丰富肉类中的  $\omega$ -3 脂肪酸,提高了添加的 PUFAs 的氧化稳定性。在 El-Massry 等<sup>[60]</sup>的研究中,采用喷雾干燥法对椰枣籽油进行微胶囊化并将其加入

到橄榄油中,以稳定橄榄油作为功能性食品的性能。

#### 3.2 感官分析

评估食品的感官特性非常重要,因为食物的感官特征最终将决定其对特定应用的可接受性。微囊技术应用在食品工业中可掩盖一些不良气味。例如,为了保护鱼油中的不饱和脂肪酸免受脂质氧化和便于应用,Giorgio 等<sup>[61]</sup>利用大豆蛋白成功地封装了鱼油,形成微囊掩盖了其特殊气味,同时表现出一定的氧化稳定性,这些微粒可用于将富含  $\omega$ -3 脂肪酸的健康鱼油转化为功能性食物。而 Chen 等<sup>[62]</sup>则将植物甾醇、柠檬烯和鱼油共同作为芯材,以乳清分离蛋白和酪蛋白酸钠为壁材,采用喷雾干燥技术进行微囊化,以保护鱼油免受氧化,并掩盖鱼油的腥味。另外,将富含 PUFAs 的油脂微囊应用到食品中可提高其脆度,Kang 等<sup>[63]</sup>通过在面糊中加入大豆油微囊提高了微波加热鱼块的脆度。

#### 3.3 营养价值分析

微封装是保护富含 PUFAs 油在加工过程中氧化的替代方法之一,将其添加到食品中可进一步增强食物的营养特性,从而给消费者带来健康益处。Gautam 等<sup>[64]</sup>开发了一种制备营养棒或其它食品的方法,并获得了专利,主要以封装形式(尤其是微胶囊)掺入富含多不饱和脂肪酸的物质(主要是鱼油),并将包封的粉末掺入到食品中以获得相应的营养价值。目前新食品的开发也常用到微囊技术。例如,Jeyakumari 等<sup>[65]</sup>和 Umesha 等<sup>[66]</sup>分别将鱼油和印度独行菜(*Lepidium sativum*)籽油通过喷雾干燥进行微囊化加入到饼干中,增加饼干中 PUFAs 的含量,从而获得具有更高营养价值的饼干产品。Andajani<sup>[67]</sup>为了增强冰淇淋中的营养价值,采用冷冻干燥和喷雾干燥的方法制备了鱼油微囊,并与冰淇淋成分混合,测定冰淇淋的脂肪酸谱。可得出结论,从总 PUFAs 的角度来看,冷冻干燥方法是该鱼油混合物的微囊包封过程的最佳方法,在冰淇淋中增加 15 g 微囊化鱼油可增加 PUFAs 含量。Goyal 等<sup>[68]</sup>开发了亚麻籽油微囊并将其用作牛奶中以增强牛奶中的功能成分  $\omega$ -3 脂肪酸,同时在素食者和不吃鱼肉者的饮食中开发一种有效率的  $\omega$ -3 脂肪酸输送系统。



### 3.4 生物利用度分析

微囊系统应增强或至少不降低包埋成分的生物利用性<sup>[69]</sup>。活性物质的生物利用度和生物效率也取决于包埋和递送系统。据研究表明,鱼油的微囊化有利于鱼油在口服过程中的输送、稳定性和生物利用性,而 *N*-月桂酰化壳聚糖是比较合适的壁材<sup>[69]</sup>。Calvo 等<sup>[70]</sup>研究了微囊化核桃油的体外消化能力,以及微胶囊消化后  $\omega$ -3 和  $\omega$ -6 脂肪酸可用性并与未进行微囊化处理的原油比较。结果发现,基于蛋白质的微囊具有高度可消化性,核桃油的微胶囊化是在不改变加工食品的感官特性的前提下,在加工食品中添加高不饱和脂肪酸油以保证其生物利用度的可行方法。

## 4 结论与展望

越来越多的科学证据表明,食用富含 PUFAs 的油脂能促进人体身心健康。但是由于其容易氧化而导致营养价值和感官特性降低,可能还会产生有害物质。因此,必须采用合适的方法以最大限度地发挥 PUFAs 的营养价值。微囊化富含 PUFAs 油在技术和商业上是可行的,一般可通过喷雾干燥、复凝聚等方法进行。然而,不同的制备方法都有特定的反应条件,如温度、剪切力和 pH 值,这些因素反过来又影响成分的保存。因此,必须制定适合芯材的微囊化策略,制定具有预期功能特性的壁材,选择微囊技术,调整适合芯材的加工条件。

但是,这项技术的最大缺点是壁材的供应有限。到目前为止,明胶是在商业上成功的蛋白质,但是出于素食主义者的需求,寻找替代品成为一种必然的趋势。许多研究已经证明,从植物中提取的蛋白以其良好的溶解度、乳化能力等特性具有作为高效壁材的潜力,此外,植物蛋白也可与多糖联用以达到较好的封装效果。因此,应用新型的绿色壁材取代动物蛋白可能是目前微囊技术的趋势。

由于富含 PUFAs 的油脂的营养价值,其在功能性食品的市场有很大的潜力。虽然微囊化技术可以保持其稳定性,但是目前大多数处于研究阶段,而在商业食品中特别是在需要长时间保质期的产品中,其稳定性、生物利用率和成本需要进一

步改善,这可能是未来的一个重要的研究方向。

## 参 考 文 献

- [1] 吴越. 植物油中不饱和脂肪酸的分析与提取[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2014: 1-2.  
WU Y. Analysis and extraction of unsaturated fatty acids in vegetable oil[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2014: 1-2.
- [2] 胡小中, 李辉尚. 浅论我国谷物油脂资源的开发与利用[J]. 中国食物与营养, 2011, 17(1): 24-27.  
HU X Z, LI H S. Development and utilization of cereals oil in China[J]. Food and Nutrition in China, 2011, 17(1): 24-27.
- [3] 乔路, 李燕杰, 陈月坤. 特种植物油脂开发思路的探讨[J]. 中国油脂, 2013, 38(4): 15-17.  
QIAO L, LI Y J, CHEN Y K. Discussion on the development of special vegetable oils[J]. China Oils and Fats, 2013, 38(4): 15-17.
- [4] 蒲凤琳, 孙伟峰, 车振明. 功能性油脂研究与开发进展[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(8): 5-8.  
PU F L, SUN W F, CHE Z M. Research and development progress of functional oils[J]. Cereals & Oils, 2016, 29(8): 5-8.
- [5] 毛国兴, 何秋璇, 刘国琴, 等. 番木瓜籽油的营养特性及稳定性[J]. 中国油脂, 2021, 46(2): 97-101.  
MAO G X, HE Q X, LIU G Q, et al. Stability and nutritional properties of papaya seed oil[J]. China Oils and Fats, 2021, 46(2): 97-101.
- [6] 蒋永波, 汪开拓, 代领军, 等. 冷榨柠檬籽油复合脱苦工艺的优化及理化特性和脂肪酸组成分析[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(12): 166-175.  
JIANG Y B, WANG K T, DAI L J, et al. Optimization of combined debitteration processes for cold-pressed lemon seed oil and the analysis of its physicochemical properties and fatty acid composition [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47 (12): 166-175.
- [7] 姚宏燕. 奇亚籽油制备多不饱和脂肪酸乙酯的工艺研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019: 1-16.  
YAO H Y. Preparation of polyunsaturated fatty acid ethyl esters from chia seed oil[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019: 1-16.
- [8] ARAB-TEHRANY E, JACQUOT M, GAIANI C, et al. Beneficial effects and oxidative stability of

- omega-3 long-chain polyunsaturated fatty acids [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2012, 25 (1): 24-33.
- [9] TIMILSENA Y P, WANG B, ADHIKARI R, et al. Advances in microencapsulation of polyunsaturated fatty acids (PUFAs)-rich plant oils using complex coacervation: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 69: 369-381.
- [10] GONZÁLEZ A, MARTÍNEZ M L, PAREDES A J, et al. Study of the preparation process and variation of wall components in chia (*Salvia hispanica* L.) oil microencapsulation[J]. *Powder Technology*, 2016, 301: 868-875.
- [11] HSU M C, TUNG C Y, CHEN H E. Omega-3 polyunsaturated fatty acid supplementation in prevention and treatment of maternal depression: Putative mechanism and recommendation[J]. *J Affect Disord*, 2018, 238: 47-61.
- [12] OBANDO M, PASTERGIADIS A, LI S, et al. Impact of lipid and protein co-oxidation on digestibility of dairy proteins in oil-in-water (O/W) emulsions[J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(44): 9820-9830.
- [13] 陈霄汉. 硒与竹叶提取物协同抗油脂氧化及其对Hela细胞抑制研究[D]. 恩施: 湖北民族学院, 2018: 1-5.
- CHEN X H. Synergistic effect of selenium and bamboo leaf extracts on anti-lipid oxidation and its inhibition on Hela cells are studied [D]. Enshi: Hubei Minzu University, 2018: 1-5.
- [14] COMUNIAN T A, GOMEZ-ESTACA J, FERRO-FURTADO R, et al. Effect of different polysaccharides and crosslinkers on echium oil microcapsules [J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 150: 319-329.
- [15] DESAI K G H, JIN PARK H. Recent Developments in Microencapsulation of Food Ingredients[J]. *Drying Technology*, 2005, 23(7): 1361-1394.
- [16] XIAO Z, LIU W, ZHU G, et al. A review of the preparation and application of flavour and essential oils microcapsules based on complex coacervation technology[J]. *J Sci Food Agric*, 2014, 94(8): 1482-1494.
- [17] SCHROOYEN P M M, MEER R V D, KRUIF C G D. Microencapsulation: its application in nutrition [J]. *The Proceedings of the Nutrition Society*, 2001, 60(4): 475-479.
- [18] TARONE A G, CAZARIN C B B, MAROSTICA JUNIOR M R. Anthocyanins: New techniques and challenges in microencapsulation[J]. *Food Res Int*, 2020, 133: 109092.
- [19] BARROW C J, WANG B, ADHIKARI B, et al. Food enrichment with omega-3 fatty acids[M/OL]. Australia: Elsevier, 2013: 194-225 [2022-08-20]. <https://doi.org/10.1533/9780857098863.2.194>.
- [20] DRUSCH S, MANNINO S. Patent-based review on industrial approaches for the microencapsulation of oils rich in polyunsaturated fatty acids[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2009, 20 (6/7): 237-244.
- [21] GONÇALVES B, MOEENFARD M, ROCHA F, et al. Microencapsulation of a natural antioxidant from coffee-chlorogenic acid (3-caffeoylquinic acid)[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10 (8): 1521-1530.
- [22] CASANOVA F, ESTEVINHO B N, SANTOS L. Preliminary studies of rosmarinic acid microencapsulation with chitosan and modified chitosan for topical delivery[J]. *Powder Technology*, 2016, 297: 44-49.
- [23] ESTEVINHO B N, LOPES A R, SOUSA V, et al. Microencapsulation of *Gulosibacter molinivorax* ON4 T cells by a spray-drying process using different biopolymers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 85-92.
- [24] ĐORĐEVIĆ V, BALANČ B, BELŠČAK-CVITANOVIĆ A, et al. Trends in encapsulation technologies for delivery of food bioactive compounds[J]. *Food Engineering Reviews*, 2014, 7(4): 452-490.
- [25] AKHAVAN MAHDAVI S, JAFARI S M, ASSADPOUR E, et al. Storage stability of encapsulated barberry's anthocyanin and its application in jelly formulation[J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 181: 59-66.
- [26] MARISA RIBEIRO A, ESTEVINHO B N, ROCHA F. Microencapsulation of polyphenols - The specific case of the microencapsulation of *Sambucus Nigra* L. extracts - A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 105: 454-467.
- [27] MASSOUNGA BORA A F, MA S, LI X, et al. Application of microencapsulation for the safe delivery of green tea polyphenols in food systems: Review and recent advances[J]. *Food Res Int*, 2018, 105: 241-249.

- [28] KATRIN H, KNUT F, JOAQUÍN V, et al. Microencapsulation of fish oil by freeze-drying techniques and influence of process parameters on oxidative stability during storage [J]. *European Food Research and Technology*, 2000, 211(4): 234-239.
- [29] TURASAN H, SAHIN S, SUMNU G. Encapsulation of rosemary essential oil [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2015, 64(1): 112-119.
- [30] SALEEB F Z, ARORA V K. Method of preparing glass stabilized material: US5972395 [P]. 1999-10-26.
- [31] RODRÍGUEZ J, MARTÍN M J, RUIZ M A, et al. Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives [J]. *Food Research International*, 2016, 83: 41-59.
- [32] DUCEL V, RICHARD J, SAULNIER P, et al. Evidence and characterization of complex coacervates containing plant proteins: Application to the microencapsulation of oil droplets [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 232(2): 239-247.
- [33] TIMILSENA Y P, ADHIKARI R, BARROW C J, et al. Microencapsulation of chia seed oil using chia seed protein isolate-chia seed gum complex coacervates [J]. *Int J Biol Macromol*, 2016, 91: 347-357.
- [34] 徐子淇. 壳聚糖-阿拉伯胶复凝聚制备芳樟醇微囊的研究 [D]. 上海: 上海应用技术大学, 2018: 4-10.
- XU Z Q. Study on preparation of linalool microcapsules by complex coagulation of chitosan and gum arabic [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2018: 4-10.
- [35] KAUSHIK P, DOWLING K, BARROW C J, et al. Microencapsulation of omega-3 fatty acids: A review of microencapsulation and characterization methods [J]. *Journal of Functional Foods*, 2015, 19: 868-881.
- [36] TIAN Q, ZHOU W, CAI Q, et al. Concepts, processing, and recent developments in encapsulating essential oils [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 30: 255-271.
- [37] KRALOVEC J A, ZHANG S, ZHANG W, et al. A review of the progress in enzymatic concentration and microencapsulation of omega-3 rich oil from fish and microbial sources [J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(2): 639-644.
- [38] RIBEIRO J S, VELOSO C M. Microencapsulation of natural dyes with biopolymers for application in food: A review [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106374.
- [39] GERANPOUR M, ASSADPOUR E, JAFARI S M. Recent advances in the spray drying encapsulation of essential fatty acids and functional oils [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 102: 71-90.
- [40] GHARSALLAOUI A, ROUDAUT G, CHAMBIN O, et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview [J]. *Food Research International*, 2007, 40(9): 1107-1121.
- [41] HOYOS-LEYVA J D, BELLO-PEREZ L A, AGAMA-ACEVEDO J E, et al. Characterization of spray drying microencapsulation of almond oil into taro starch spherical aggregates [J]. *LWT*, 2019, 101: 526-533.
- [42] SAMBORSKA K, BOOSTANI S, GERANPOUR M, et al. Green biopolymers from by-products as wall materials for spray drying microencapsulation of phytochemicals [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 108: 297-325.
- [43] DUMAN F, KAYA M. Crayfish chitosan for microencapsulation of coriander (*Coriandrum sativum* L.) essential oil [J]. *Int J Biol Macromol*, 2016, 92: 125-133.
- [44] COMUNIAN T A, FAVARO-TRINDADE C S. Microencapsulation using biopolymers as an alternative to produce food enhanced with phytosterols and omega-3 fatty acids: A review [J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 442-457.
- [45] YANG X, GAO N, HU L, et al. Development and evaluation of novel microcapsules containing poppy-seed oil using complex coacervation [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 161: 87-93.
- [46] HU L, ZHANG J, HU Q, et al. Microencapsulation of brucea javanica oil: Characterization, stability and optimization of spray drying conditions [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2016, 36: 46-54.
- [47] EDRIS A E, KALEMBA D, ADAMIEC J, et al. Microencapsulation of *Nigella sativa* oleoresin by spray drying for food and nutraceutical applications [J]. *Food Chemistry*, 2016, 204: 326-333.
- [48] CAN KARACA A, LOW N H, NICKERSON M T. Potential use of plant proteins in the microencapsulation of lipophilic materials in foods [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2015, 42(1): 5-12.

- [49] LEGAKO J, DUNFORD N T. Effect of spray nozzle design on fish oil-whey protein microcapsule properties[J]. *J Food Sci*, 2010, 75(6): E394-400.
- [50] LV Y, YANG F, LI X, et al. Formation of heat-resistant nanocapsules of jasmine essential oil via gelatin/gum arabic based complex coacervation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 35: 305-314.
- [51] COIMBRA P P S, CARDOSO F S N, GONCALVES E. Spray-drying wall materials: relationship with bioactive compounds [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2020, 61(17), 1-18.
- [52] NESTERENKO A, ALRIC I, SILVESTRE F, et al. Vegetable proteins in microencapsulation: A review of recent interventions and their effectiveness[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 42: 469-479.
- [53] LE PRIOL L, DAGMEY A, MORANDAT S, et al. Comparative study of plant protein extracts as wall materials for the improvement of the oxidative stability of sunflower oil by microencapsulation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 105-115.
- [54] ZHOU D, PAN Y, YE J, et al. Preparation of walnut oil microcapsules employing soybean protein isolate and maltodextrin with enhanced oxidation stability of walnut oil[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2017, 83: 292-297.
- [55] MCCLEMENTS D J, LI Y. Structured emulsion-based delivery systems: Controlling the digestion and release of lipophilic food components[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2010, 159(2): 213-228.
- [56] WANG S, SHI Y, TU Z, et al. Influence of soy lecithin concentration on the physical properties of whey protein isolate-stabilized emulsion and microcapsule formation[J]. *Journal of Food Engineering*, 2017, 207: 73-80.
- [57] SUBRAMANIAN S, CONNOLLY B, CRANDELL M, et al. Food fortification with polyunsaturated fatty acids: US2008096964[P]. 2008-04-24.
- [58] JIMÉNEZ -MARTÍN E, PÉREZ -PALACIOS T, CARRASCAL J R, et al. Enrichment of chicken nuggets with microencapsulated omega-3 fish oil: Effect of frozen storage time on oxidative stability and sensory quality[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2015, 9(2): 285-297.
- [59] AQUILANI C, PÉREZ-PALACIOS T, SIRTORI F, et al. Cinta Senese burgers with omega-3 fatty acids: Effect of storage and type of enrichment on quality characteristics [J]. *Grasas y Aceites*, 2018, 69(1): 217-220.
- [60] EL-MASSRY K, EL-GHORAB A, FAROUK A, et al. Microencapsulation of date seed oil by spray-drying for stabilization of olive oil as a functional food[J]. *Asian Journal of Scientific Research*, 2019, 12(4): 516-523.
- [61] DI GIORGIO L, SALGADO P R, MAURI A N. Encapsulation of fish oil in soybean protein particles by emulsification and spray drying[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 87: 891-901.
- [62] CHEN Q, MCGILLIVRAY D, WEN J, et al. Co-encapsulation of fish oil with phytosterol esters and limonene by milk proteins[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 117(4): 505-512.
- [63] KANG H Y, CHEN H H. Improving the crispness of microwave-reheated fish nuggets by adding chitosan-silica hybrid microcapsules to the batter [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2015, 62(1): 740-745.
- [64] GAUTAM A, PATRICK M, DAGERATH M, LYNN. Nutrition bar or other food product and process of making: WO2006058634[P]. 2006-06-08.
- [65] JEYAKUMARI A, JANARTHANAN G, CHOUKSEY M K, et al. Effect of fish oil encapsulates incorporation on the physico-chemical and sensory properties of cookies[J]. *J Food Sci Technol*, 2016, 53(1): 856-863.
- [66] UMESHA S S, MANOHAR R S, INDIRAMMA A R, et al. Enrichment of biscuits with microencapsulated omega-3 fatty acid (Alpha-linolenic acid) rich Garden cress (*Lepidium sativum*) seed oil: Physical, sensory and storage quality characteristics of biscuits [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2015, 62(1): 654-661.
- [67] ANDAJANI P T. Microencapsulated mixture of fish oil and fortified in ice cream[J]. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Hasil Ternak*, 2017, 11(2): 1-10.
- [68] GOYAL A, SHARMA V, SIHAG M K, et al. Development and physico-chemical characterization of microencapsulated flaxseed oil powder: A functional ingredient for omega-3 fortification[J]. *Powder Technology*, 2015, 286: 527-537.
- [69] CHATTERJEE S, JUDEH Z M A. Impact of encapsulation on the physicochemical properties and gastrointestinal stability of fish oil[J]. *LWT - Food Sci-*

- ence and Technology, 2016, 65: 206–213.
- [70] CALVO P, LOZANO M, ESPINOSA –MANSILLA A, et al. In-vitro evaluation of the availability of  $\omega$ -3 and  $\omega$ -6 fatty acids and tocopherols from microencapsulated walnut oil[J]. Food Research International, 2012, 48(1): 316–321.

### Advances in Microencapsulation of Oils Rich in Polyunsaturated Fatty Acids (PUFAs)

Song Qiufeng<sup>1,2</sup>, Hou Dongyuan<sup>1</sup>, Shi Peiyang<sup>3</sup>, Liu Wenyong<sup>1</sup>, Liu Wenyu<sup>2\*</sup>, Cai Luyun<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup>Ningbo Research Institute, College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Ningbo 315100, Zhejiang

<sup>2</sup>School of Food Science and Technology, Key Laboratory of Xinjiang Phytomedicine Resource and Utilization of Ministry of Education, Shihezi University, Shihezi 832000, Xinjiang

<sup>3</sup>Ocean Family (Zhejiang) Co., Ltd., Zhoushan 316100, Zhejiang)

**Abstract** In recent years, demand for PUFAs-rich oils is increasing rapidly due to their nutritional value and health benefits. However, they are susceptible to certain factors, such as temperature, light and pH, to some extent. In order to prevent them from oxidation and degradation during food processing and storage, various microencapsulation strategies have been adopted to stabilize oils for better application in the food industry. In this review, the methods available for microencapsulation of PUFAs-rich oils are summarized, and the advantages and limitations of each method are compared. In addition, the research results of three kinds of wall materials and their microencapsulation of PUFAs-rich oil were summarized, and the different characteristics of PUFAs-rich oil microencapsulation applied to foods were analyzed. Finally, the development trend of oil microencapsulation rich in polyunsaturated fatty acids (PUFAs) was prospected, particularly with regard to the potential application of new green materials as wall materials.

**Keywords** polyunsaturated fatty acids (PUFAs); oil; microencapsulation; stability; application