

## 前处理方式对空气炸制鱼饼中 AGEs 生成的影响

武润琳, 秦瑞珂, 荣建华, 贾才华, 熊善柏, 刘茹\*  
(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)  
长江经济带大宗水生生物产业绿色发展教育部工程研究中心 武汉 430070)

**摘要** 探究前处理方式对空气炸制鱼饼的晚期糖基化终末产物(AGEs)生成的影响。以冷冻鱼糜为原料制备鱼饼,其中试验组鱼饼在空气炸制前分别进行预油炸、预油炸+冷冻和裹糊预油炸3种前处理,对照组鱼饼直接进行空气炸制,并将炸制后的鱼饼分为内层、表层和糊层(仅存在于裹糊预油炸组中)3个部分,分别测定其中的 AGEs 含量及其它理化指标,并做相关性分析。结果表明:与对照组相比,预油炸及预油炸+冷冻贮藏处理显著提高了鱼饼表层的油脂吸收(83.83%和203.48%),进而通过加速美拉德和油脂氧化反应,促进鱼饼中 AGEs 的生成,其中羧甲基赖氨酸(CML)含量增加了120%~151%,而裹糊预油炸处理组的糊层减少了样品表层和内层的油脂吸收(72.63%和60.00%)和水分散失(3.87%和0.70%),并通过削弱油脂氧化反应及美拉德早期产物糠氨酸的降解而减少 AGEs 的产生,其中羧乙基赖氨酸(CEL)含量降低了59.32%。相关性分析显示,氧化反应与美拉德反应均与鱼饼中 AGEs 的生成呈显著正相关,且油脂氧化与 AGEs 含量的相关系数最大。结论:裹糊预油炸前处理在提高产品色泽的同时,降低了鱼饼的氧化和美拉德反应程度,有效减少了产品中 AGEs 含量。

**关键词** 空气炸制; 前处理; 鱼饼; 晚期糖基化终末产物; 油脂氧化

文章编号 1009-7848(2024)10-0309-11 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.10.028

鱼饼是一种营养丰富的传统中华美食,具有香、滑、爽、嫩、鲜的特点,深受消费者喜爱,油炸是其常用的烹饪方式。油炸过程中,煎炸物料的水分在高温驱动下快速散失,同时煎炸油进入其中,进而与食品中的还原糖和蛋白质等基本成分相互作用,发生美拉德以及油脂和蛋白质的氧化降解等化学反应<sup>[1]</sup>。这些反应在赋予食品色、香、味的同时,也可能导致油炸食品中晚期糖基化终末产物(AGEs)、丙烯酰胺、反式脂肪酸和杂环胺等安全危害因子的生成<sup>[2-4]</sup>。课题组研究人员前期检测了油炸鱼块及鱼饼中的多种安全危害因子,发现 AGEs 是主要的安全危害因子<sup>[4-5]</sup>。AGEs 是一系列复杂的化合物,主要源于还原糖的羰基和蛋白质或核酸中的游离氨基间的美拉德反应<sup>[6]</sup>。在食品生产过程中,加工方式、加工工艺和原料成分等均是影响终产品中 AGEs 含量的重要因素<sup>[7]</sup>,有研究发现富含油脂及蛋白质的食品在热加工过程中极易产生 AGEs<sup>[8]</sup>。

近年来,随着消费者对食品安全关注度的提高,研究食品中安全危害因子的生成机理和控制方法愈发重要。有研究报道通过新兴的空气炸制技术可以得到类似传统油炸食品风味、口感的低含油量炸制食品<sup>[9-11]</sup>。此外,空气炸制也可以延缓产品的油脂氧化,减少炸薯条中丙烯酰胺及鱼饼中 AGEs 的生成<sup>[10-14]</sup>,因此空气炸制技术的应用对于健康安全的炸制食品的生产有重要意义。随着人们生活节奏的加快,方便型油炸食品的需求与日俱增,预油炸食品也愈来愈受欢迎<sup>[15]</sup>。通常预油炸产品是指将食品在工厂进行短时间油炸后,于低温下保存,食用前采用简便方式来复热的半成品<sup>[16]</sup>。对于动物源的油炸食品而言,为获得外酥里嫩的口感,通常会在油炸前进行裹糊处理。这些前处理方式是影响炸制鱼饼中 AGEs 的含量,尚未见报道。本研究聚焦于炸制鱼饼中安全危害因子 AGEs,对鱼饼进行预油炸、预油炸+冷冻贮藏、裹糊预油炸3种前处理,辅以空气炸锅复热,对比前处理方式对空气炸制鱼饼中 AGEs 生成的影响,为家庭烹饪以及工业化生产提供数据支撑。

收稿日期: 2023-10-17

基金项目: 现代农业产业技术体系专项(CARS-45)

第一作者: 武润琳,女,博士生

通信作者: 刘茹 E-mail: liuru@mail.hzau.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

冷冻鱼糜(AAA级), 洪湖井力水产食品股份有限公司; 玉米淀粉、中筋面粉、面包糠、低芥酸特香菜籽油等, 华中农业大学中百超市。

正己烷、石油醚、硫代巴比妥酸、三氯乙酸、2,4-二硝基苯肼(DNPH)均为分析纯级, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇、乙腈均为色谱纯级, 美国 Thermo Fisher 公司; 糠氨酸, 美国 Sigma-Aldrich 公司; 羧甲基赖氨酸(CML)、羧乙基赖氨酸(CEL)、甲基乙二醛氢咪唑酮(MG-H1), 加拿大 Toronto Research Chemicals 有限公司。

### 1.2 设备与仪器

HD9232 空气炸锅, 飞利浦(中国)投资有限公司; UV-1750 可见-紫外分光光度计, 日本岛津公司; 色度计, 美国 Hunter Lab 公司; e2696-高效液相色谱仪, Acquity UPLC 超高效液相色谱仪, Xevo TQ-S 质谱仪, 美国 Waters 有限公司; F-4600 荧光分光光度计, 上海卓好实验室设备有限公司。

### 1.3 方法

**1.3.1 样品的制备** 鱼饼制备: 将冷冻鱼糜于 4℃解冻 12 h, 调理机空斩 1.5 min 后加入冰水和食用盐, 再次斩拌 3.5 min, 抽真空后将鱼糜灌入肠衣(直径 35 mm)并封口, 40℃水浴预加热 1 h 成型, 取出冷却后切分成 1.2 cm 厚的鱼饼。

外裹糊制备: 将 58 g 中筋面粉, 40 g 玉米淀粉, 0.5 g 泡打粉及 1.5 g 食用盐充分混合后加入 110 mL 蒸馏水, 快速搅拌使其完全混匀。

切好的鱼饼进行以下前处理, 对照组: 在鱼饼表面涂抹少量油后, 空气炸制 5 min; 预油炸组: 将鱼饼放入 180℃的油炸锅中预油炸 2.5 min, 空气炸制复热 2 min; 预油炸+冷冻贮藏组: 将鱼饼放入 180℃的油炸锅中预油炸 2.5 min 后, 放入-18℃冰箱中冷冻 48 h, 取出解冻后放入空气炸锅中复热 2 min; 裹糊预油炸组: 将鱼饼浸入外裹糊中, 约 20 s 后取出, 待外裹糊不成股滴下后均匀裹上面包糠, 将裹糊、裹糠的鱼饼置于 180℃的油炸锅中, 预油炸 2.5 min 后, 空气炸制复热 2 min。用手术刀将鱼饼的表层和内层分离, 其中裹糊组分为 3 层(糊层、鱼饼表层和内层), 将分离并切碎混合均匀的样品置于-80℃冰箱保存备用。

**1.3.2 水分和油脂含量的测定** 水分和油脂含量分别按照《食品安全国家标准 食品中水分的测定》(GB 5009.3-2016)和《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》(GB 5009.6-2016)中的 105℃干燥法和索氏提取法进行测定, 其中油脂含量以干基计。

**1.3.3 色泽的测定** 用色差计测定鱼饼表面和内部的色泽。用标准白板校准色差计, 然后在冷却至室温的各组样品的不同位置测定 6 次, 记录样品的  $L^*$  值、 $a^*$  值和  $b^*$  值, 并按照公式(1)计算鱼饼表层和糊层的  $\Delta E$  值。

$$\Delta E = \sqrt{(a^* - a_{\text{对}}^*)^2 + (b^* - b_{\text{对}}^*)^2 + (L^* - L_{\text{对}}^*)^2} \quad (1)$$

式中:  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $L^*$  表示试验组炸制鱼饼的色度值;  $a_{\text{对}}^*$ 、 $b_{\text{对}}^*$ 、 $L_{\text{对}}^*$  表示对照组炸制鱼饼的色度值。

**1.3.4 丙二醛含量的测定** 按照《食品安全国家标准 食品中丙二醛的测定》(GB 5009.181-2016)的方法, 稍作修改。将 20 mL 三氯乙酸混合液加入到含 2 g 样品的离心管中, 密封摇匀后, 置于 50℃恒温振荡器中, 振摇 30 min, 冷却至室温后, 用双层滤纸过滤, 弃去初滤液。移取上述滤液和标准系列溶液各 5 mL, 于 20 mL 具塞比色管内, 另取 5 mL 三氯乙酸混合液作空白, 分别加入 5 mL 硫代巴比妥酸溶液, 加塞混匀, 于 90℃水浴反应 30 min, 取出冷却至室温后测其在波长 532 nm 处的吸光值。以 0.01~0.25  $\mu\text{g/mL}$  的 1,1,3,3-四乙氧基丙烷标品稀释液为标准溶液, 测定其在波长 532 nm 处的吸光值并绘制标准曲线。

**1.3.5 蛋白质和羰基含量的测定** 盐溶性蛋白提取参考 Huang 等<sup>[17]</sup>的方法, 稍作修改, 称取 2 g 样品, 加入正己烷涡旋脱脂, 弃去正己烷。将脱脂样品与 20 mL 含有氯化钠(0.55 mol/L NaCl)的高盐磷酸缓冲液(20 mmol/L, pH 7.0)混合后于 10 000 r/min 下均质 30 s, 接着在 4℃下静置 3 h 后离心 10 min(10 000 r/min)得到上清液, 采用 lowry 法测定蛋白浓度。

羰基含量测定参考 Mesquita 等<sup>[18]</sup>的方法, 略作改进。在 2 mL 蛋白溶液中加入 2 mL 10 mmol/L DNPH(含有 0.5 mol/L  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 混合均匀。在常温下反应 10 min 后, 加入 1 mL 6 mol/L NaOH 溶液, 继续在室温下反应 10 min。反应液于波长 450

nm 处测定吸光值,以消光系数 22 308 L/(mol·cm) 计算蛋白羰基衍生物含量。

1.3.6 糠氨酸含量的测定 参考 Trevisan 等<sup>[9]</sup>的方法,称取 0.1 g 鱼饼,置于耐热具塞试管中,加入 5 mL 6 mol/L 盐溶液混匀,在 110 °C 烘箱中加热 24 h。取出冷却至室温后,过 0.22 μm 尼龙膜,取 0.5 mL 冻干后复溶于 1 mL 溶液中(水:甲醇:甲

酸=95:5:0.2),过 0.45 μm 水系滤膜至进样瓶中,待 HPLC 测定。色谱柱采用 Hypercarb 色谱柱(100 mm×4.6 mm,3 μm),检测波长为 280 nm,流动相 A、B 分别为含 0.2% 的甲酸水溶液和甲醇,流速 0.8 mL/min,柱温 30 °C,进样量 30 μL,采用梯度洗脱和外标法定量。梯度洗脱见表 1。

表 1 糠氨酸梯度洗脱条件

Table 1 Elution gradient of furosine

时间/min	0	6	12	18	24	30	36
流动相 A/%	100	90	80	70	80	90	100
流动相 B/%	0	10	20	30	20	10	0

1.3.7 褐变程度的测定 参考 Jiang 等<sup>[2]</sup>的方法,在含有 2 g 样品的离心管中加入 20 mL 50%乙醇并均质(8 000 r/min,30 s),冰浴条件下放置 10 min。在 4 °C 下以 10 000 r/min 离心 10 min 后,过滤收集滤液,重复 2 次。合并全部滤液并在波长 420 nm 处测定吸光值。

1.3.8 荧光 AGEs 的测定 参考 Wu 等<sup>[4]</sup>的方法,称取 2 g 样品,加入 18 mL 磷酸盐缓冲液(50 mmol/L,pH 7.4),于 37 °C 恒温振荡器下振荡 1 h 后,4 000 r/min 离心 5 min,过滤收集滤液并用荧光光度计测定荧光值。仪器参数设置:激发波长 345 nm,发射波长 425 nm,狭缝宽度 5 nm,电压 700 V,响应时间 0.5 s。

1.3.9 CML、CEL 和 MG-H1 的测定 参考 Qin 等<sup>[4]</sup>的方法。称取约 100 mg 冻干样品,加入 3 mL 正己烷,4 000 r/min 离心 15 min,重复 2 次。向脱脂样品中加入 2 mL 硼酸盐缓冲液(0.2 mol/L,pH 9.2)和 0.4 mL 硼氢化钠溶液(2 mol/L,溶于 0.1 mol/L NaOH 溶液),4 °C 条件下还原 8 h 后,将蛋白沉淀转移至具塞玻璃管中,加入 4 mL 6 mol/L 的盐酸溶液,110 °C 酸解 24 h。取 1 mL 盐酸水解液,在 60 °C 条件下烘至近干,复溶于 1 mL 超纯水中,过 0.22 μm 尼龙滤膜。将样品溶液过 MCX 固相萃取柱(60 mg/3 mL),采用 3 mL 2% 的甲酸水溶液和 3 mL 甲醇依次除杂,真空抽干后用 2 mL 5% 的氨水甲醇溶液洗脱,收集洗脱液,氮吹至近干后,复溶于 1 mL 超纯水中,过 0.22 μm 水系滤膜至进样瓶中,采用外标法进行检测定量,其中标

准品质量浓度的范围为 0.01~0.20 μg/mL。

色谱条件:色谱柱选取 BEH Amide(100 mm×2.1 mm,1.7 μm),流动相 A 和 B 依次为 0.25 mol/L 乙酸铵甲酸水溶液(甲酸体积分数为 1%)和乙腈,柱温 35 °C,进样量 3 μL,流速 0.3 mL/min,梯度洗脱见表 2。

表 2 CML、CEL 和 MG-H1 梯度洗脱条件

Table 2 Elution gradient of CML, CEL and MG-H1

时间/min	0	1	6.5	9	10
流动相 A/%	15	15	35	35	15
流动相 B/%	85	85	65	65	85

质谱条件如下,离子源:电离子喷雾;扫描方式:正离子扫描;检测方式:多反应监控模式(MRM);干燥器温度 350 °C;干燥气流量 10 L/min;雾化器压力 20 psi;毛细管电压 4 000 V;碎裂电压 135V。MRM 模式中 CML、CEL 和 MG-H1 的离子条件分别是 205>84,219>84 和 229>70。

#### 1.4 数据统计分析

试验数据均以“平均值±标准偏差”表示。采用 Origin 2022 软件做图,IBM SPSS 23.0 进行数据分析( $P < 0.05$  表示存在显著性差异)。

## 2 结果与分析

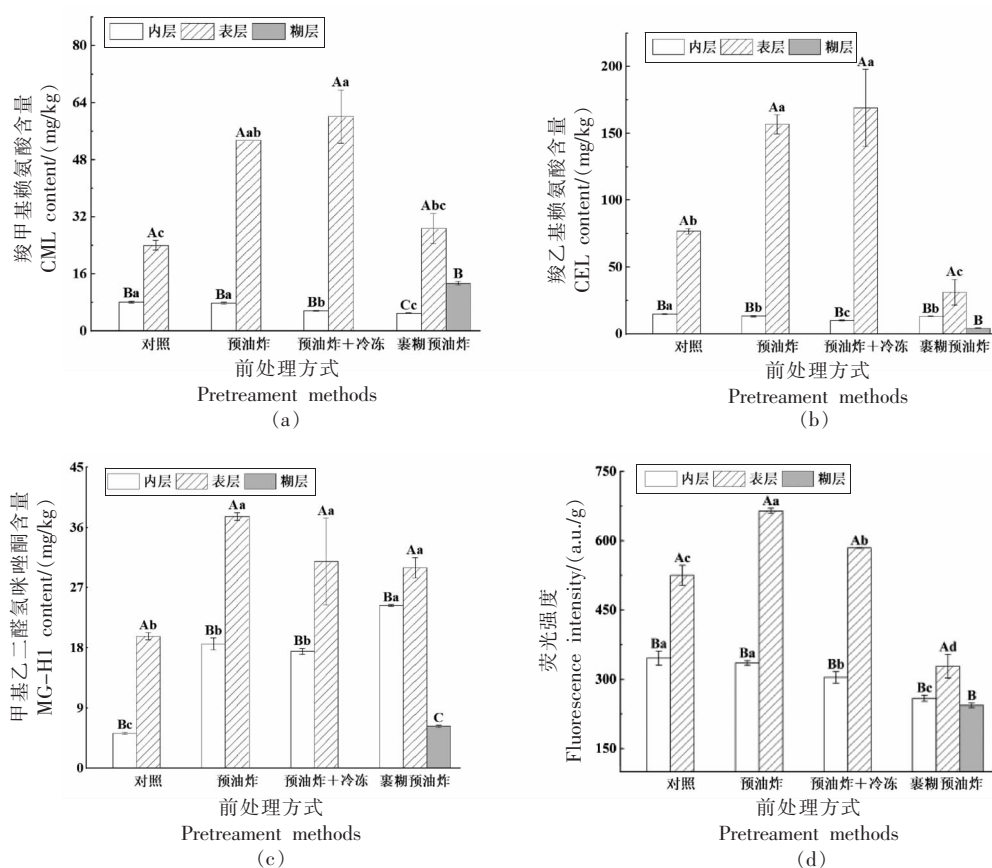
### 2.1 前处理方式对空气炸制鱼饼 AGEs 含量的影响

图 1 为不同前处理条件下空气炸制鱼饼的非荧光 AGEs (CML、CEL 和 MG-H1) 和荧光 AGEs



含量。总体来看,与对照组相比,预油炸和预油炸+冷冻贮藏处理导致鱼饼中较多 AGEs 的生成 ( $P < 0.05$ ), 其中预油炸+冷冻贮藏处理组鱼饼表层中 CML 含量增加了 1.51 倍,而裹糊预油炸明显降低了 AGEs 的生成, 其中 CEL 含量最多可降低 59.32%。AGEs 被认为是由糖类与蛋白质、氨基酸等物质的氨基通过美拉德反应而形成的产物<sup>[20]</sup>, AGEs 也可通过葡萄糖的自动氧化和脂质过氧化生成的二羰基化合物与氨基结合生成<sup>[21]</sup>。在高温炸制过程中, 美拉德反应和油脂蛋白质氧化降解等化学反应可同时发生<sup>[7]</sup>, 因此推测影响以上化学反应的因素也会引起炸制鱼饼中 AGEs 含量的差异。空气炸制是以循环热空气为传热介质, 在食品表面喷洒少量油而不是浸在热油中来加热产品的一项新技术<sup>[9]</sup>。相比之下, 由于加热介质的差异, 油炸加热时食品内部温度上升较快, 水分散失也快,

同时吸油量显著提高<sup>[12,14]</sup>, 由此推测预油炸促进了鱼饼炸制前期的美拉德及油脂氧化反应, 生成更多的二羰基化合物(AGEs 的前体物质), 进而导致经预油炸处理(裹糊预油炸除外)的产品中生成较多的 AGEs。在传统油炸与空气炸制的对比研究中也发现空气炸制可以降低鸡肉和鱼饼中的 AGEs 含量<sup>[14,22-23]</sup>。较其它处理组而言, 裹糊预油炸处理组鱼饼表层的 AGEs 含量明显较低, 这可能由于该组样品中较厚的糊层减缓了炸制过程中热量向内部传递, 削弱了表层的美拉德和油脂氧化反应。对于鱼饼不同部分而言, 鱼饼表层的 AGEs 含量明显高于内层和糊层。炸制过程中, 空气炸锅内高速循环的热空气对鱼饼进行加热, 使其表面温度迅速升高, 水分逐渐散失, 为鱼饼表层的美拉德反应提供有利的高温、低水分环境, 而表层失水硬化后, 可阻挡热量向内层的传递。因此推测炸制鱼饼



注:不同大写字母表示同一前处理方式的不同部分之间有显著差异,不同小写字母表示相同部分的不同前处理方式之间有显著差异( $P < 0.05$ ),下同。

图 1 不同前处理条件下炸制鱼饼中的 AGEs 含量

Fig.1 AGEs contents of fried fish cakes under different pretreatment methods

表层 AGEs 的生成量显著高于内层, 主要由于炸制过程中不同部分受热差异导致美拉德及氧化反应程度不同。此外, 内层和表层主要成分为鱼糜, 而糊层以淀粉为主, 蛋白质含量较鱼糜低, 可被糖基化修饰的氨基酸残基量较少, 从而有效地减少了糊层中 AGEs 的生成量。类似地, 课题组前期对比了直接油炸鱼块与裹粉或裹糊油炸鱼块中 CML 的生成量, 也发现裹粉和裹糊处理可以减少产品中 CML 的生成<sup>[4,23]</sup>。为进一步揭示前处理方式对空气炸制鱼饼中 AGEs 生成的影响, 后续分别对其基本成分、油脂蛋白质氧化反应及美拉德反应产物进行测定。

## 2.2 前处理方式对空气炸制鱼饼基本成分的影响

图 2 显示, 在不同前处理方式下, 对鱼饼表层而言, 预油炸+冷冻贮藏处理组鱼饼的水分含量显著低于其它组, 油脂含量反之。推测冷冻过程中, 水结成冰, 体积增大, 破坏了鱼饼的组织结构, 导致后续高温炸制过程中鱼饼多孔结构形成, 进而促进水分蒸发。有报道指出水分损失和油脂吸收呈良好线性关系<sup>[24]</sup>, 这也解释了本研究中预油炸+冷冻贮藏处理组较高的油脂含量。此外, 预油炸和预油炸+冷冻贮藏处理组鱼饼表层的油脂含量都

显著高于对照组, 这主要由于空气炸制与油炸过程中加热介质的差异, 空气炸制的加热介质为循环热空气, 显著减少了炸制过程中煎炸油的使用量, 而油炸更易造成煎炸油向食品中渗透。对于裹糊处理的鱼饼而言, 其糊层主要由面粉、淀粉和面包糠组成, 与未裹糊组表层相比, 外裹糊本身含水量较低, 持水能力较弱, 且具有较大的粗糙度, 更易促进油炸过程中油脂的吸收, 导致糊层具有最低的水分含量和最高的油脂含量。然而, 糊层形成的酥脆外壳也可以阻止煎炸油和温度的内部渗透<sup>[25]</sup>, 减少鱼饼表层的水分蒸发, 使裹糊预油炸组表层具有较高的水分含量和较低的油脂含量, 其中表层和内层的油脂含量分别降低了 72.6% 和 60%。对于所有样品的内层来说, 其水分油脂含量变化幅度较小, 这主要是由于样品内层在炸制过程中未与加热介质直接接触, 受热程度较弱。结合 AGEs 含量变化来看, 低水分高油脂的油炸+冷冻贮藏处理组具有较高的 AGEs 含量, 因此推测低水分环境促进了空气炸制过程中的美拉德反应, 而高油脂含量可能促进炸制后期油脂氧化产物活性二羰基化合物的增加, 最终导致鱼饼中生成较多的 AGEs。

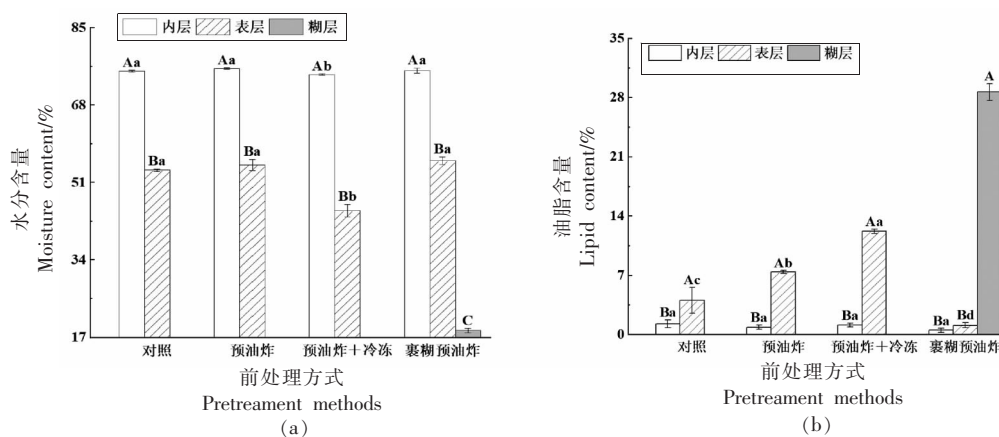


图 2 不同前处理条件下炸制鱼饼中的水分(a)和油脂(b)含量

Fig.2 Moisture (a) and lipid (b) contents of fried fish cakes under different pretreatment methods

## 2.3 前处理方式对空气炸制鱼饼中氧化反应的影响

丙二醛是油脂氧化的主要次级产物之一, 其含量可以表征样品的油脂氧化程度<sup>[26]</sup>。图 3 显示, 与对照组相比, 预油炸处理组(裹糊组除外)鱼饼

表层的丙二醛含量显著提高, 表明预油炸可促进鱼饼的油脂氧化。在油炸食品中, 炸制过程中吸入的煎炸油也会提高产品的丙二醛含量<sup>[2]</sup>, 结合油脂含量(图 2b), 推测预油炸和预油炸+冷冻贮藏处理组鱼饼中较高的丙二醛含量与其较高的油脂含

量密切相关。对于裹糊处理组而言,由于其糊层阻碍了油脂向内部渗透,因此鱼饼表层和内层都具有较低的丙二醛含量,其中表层丙二醛含量降低了22%。然而裹糊预油炸鱼饼的糊层的丙二醛含量也显著低于其它处理组,这与前期裹粉油炸结果相反<sup>[2]</sup>,理论上糊层与空气中的氧气相接触,且油脂含量较高,油脂氧化程度应处于较高水平,而本试验中鱼饼糊层的丙二醛含量较低,这可能是空气炸制和油炸对食品炸制过程中油脂氧化的影响程度不同,其深层次原因有待进一步探究。结合AGEs含量(图1),发现丙二醛含量较高的处理组中生成了较多的AGEs,这也证明了油脂氧化促进了炸制鱼饼中AGEs的生成。对于鱼饼的不同部分而言,与前面指标类似,由于表层和糊层与加热

介质直接接触,炸制过程中受热温度及氧气接触面积较高,因此样品表层和糊层的丙二醛含量均高于内层。

羰基化合物的产生是蛋白质氧化的显著特征,常用羰基含量表征蛋白氧化水平<sup>[27]</sup>。图3b显示鱼饼表层及糊层的羰基含量高于内层,而不同处理组表层的羰基含量无显著差异( $P \geq 0.05$ ),内层的羰基含量值也相接近。Lund等<sup>[28]</sup>曾报道肉类在热处理过程中油脂氧化产生的自由基会加速蛋白质氧化。此外,高温加热可引发活性氧的产生,进而提高蛋白氧化程度<sup>[29]</sup>。因而推测鱼饼表层羰基含量显著高于内层的主要原因是两部分在炸制过程中接触温度存在差异。

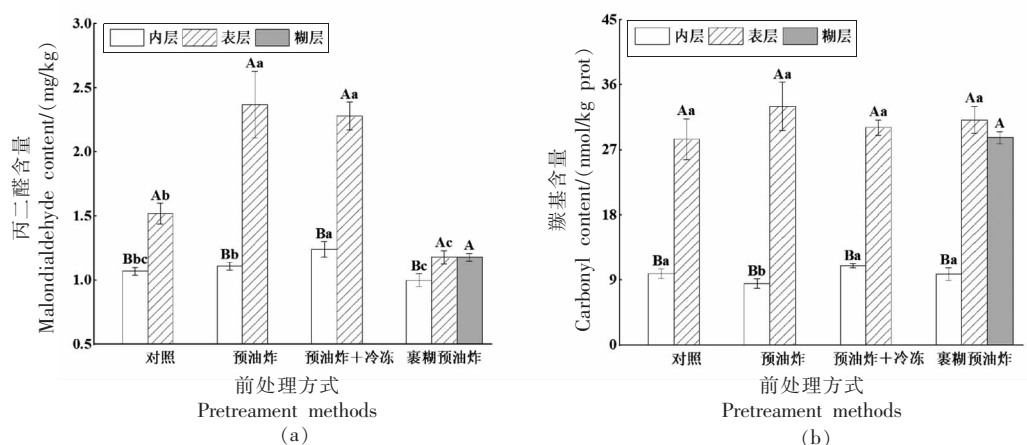


图3 不同前处理条件下炸制鱼饼中的丙二醛(a)和羰基含量(b)

Fig.3 Malondialdehyde (a) and carbonyl (b) contents of fried fish cakes under different pretreatment methods

#### 2.4 前处理方式对空气炸制鱼饼中美拉德反应的影响

糠氨酸是美拉德反应早期的重要标志物,可用于评估食品的热处理程度<sup>[30]</sup>。图4a显示糠氨酸含量在未裹糊的处理组样品中无显著差异( $P \geq 0.05$ ),而裹糊处理组样品具有较高的糠氨酸含量。糠氨酸作为美拉德反应早期产物,在加热过程中会进一步降解并参与后续反应,生成中间产物或者AGEs,造成其含量下降,且反应条件越激烈,糠氨酸含量减少越明显<sup>[31]</sup>。Trevisan等<sup>[19]</sup>研究发现油炸牛肉饼中糠氨酸含量随着加热时间的延长呈先增后减的趋势,即当加热条件持续增强时,糠氨酸含量出现降低的现象。因此推测未裹糊处理组

表层的高温促进了样品中糠氨酸的降解反应,而裹糊预油炸处理组由于糊层的保护作用,保留了大量的糠氨酸。对于鱼饼的不同部分来说,鱼饼内部的糠氨酸含量显著低于表层和糊层( $P < 0.05$ ),且不同处理组间无显著差异( $P \geq 0.05$ ),这主要是炸制过程中鱼饼内层一直处于相对低温、低氧的环境,限制了美拉德反应的进行。

类黑精素是一种色素类的美拉德末期产物,其含量可通过波长420 nm处的吸光值评估<sup>[32]</sup>。图4b为不同前处理条件下空气炸制鱼饼的 $A_{420\text{nm}}$ 值,由图可知,预油炸处理可以显著提高样品表层的 $A_{420\text{nm}}$ 值( $P < 0.05$ ),而样品内层的 $A_{420\text{nm}}$ 值无显著差异( $P \geq 0.05$ ),裹糊预油炸的糊层具有最高的



$A_{420\text{nm}}$  值。炸制过程中样品的水分油脂含量、油脂氧化程度、受热温度和氧气接触量均会影响美拉德反应程度<sup>[6,21]</sup>。对于预油炸处理产品而言,推测其中低水分含量(图 2a)促进美拉德反应,而高油脂含量(图 2b)和油脂氧化程度(图 3a)通过提供自由基和活性羰基化合物,促进美拉德反应。结合 AGEs 含量测定结果发现, $A_{420\text{nm}}$  值变化趋势与 AGEs 含量变化趋势相似,这也说明炸制过程中美拉德反应促进了样品中 AGEs 的生成。此外,图 2

中的水分、油脂含量也显示裹糊预油炸样品的糊层具有最高的油脂含量和最低的水分含量,且含水量仅为 18.5%,Lund 等<sup>[6]</sup>曾报道美拉德反应速率在水分含量为 10%~25%时最高,因此推测低水分环境促进了糊层美拉德及焦糖化反应的进行,进而引起类黑精素的大量积累。相反地,对于样品内层而言,其在炸制过程中的高水分含量、低受热温度和氧气接触量削弱了美拉德反应,因此内层的  $A_{420\text{nm}}$  值明显低于其它层。

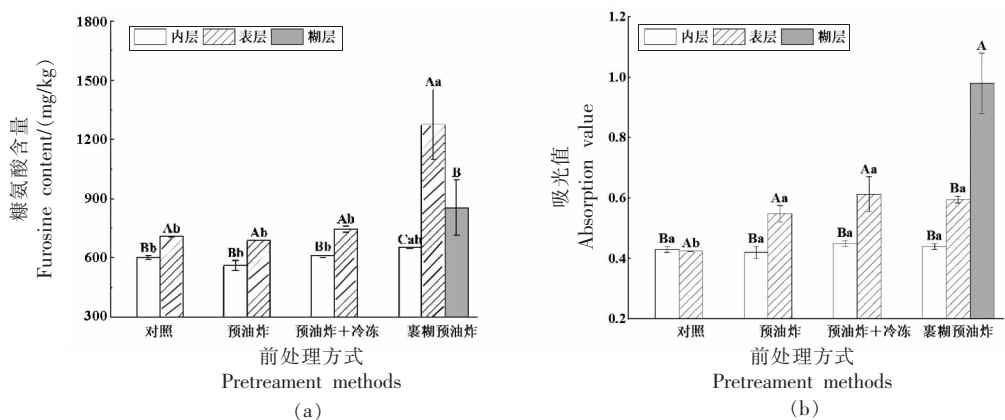


图 4 不同前处理条件下炸制鱼饼中的糠氨酸含量(a)和褐变程度(b)

Fig.4 Furosine content (a) and browning intensity (b) of fried fish cakes under different pretreatment methods

## 2.5 前处理方式对空气炸制鱼饼色泽的影响





色泽是评价油炸食品品质的重要指标,由表 3 可知,裹糊预油炸组鱼饼的糊层具有最低的  $L^*$  值和最高的  $a^*$ 、 $b^*$  和  $\Delta E$  值,表层具有较低的  $b^*$  值,说明裹糊预油炸前处理对炸制鱼饼的颜色影响最大。对比其它 3 个处理组, $L^*$  和  $a^*$  值均无显著差异 ( $P \geq 0.05$ ),而经预油炸和预油炸+冷冻贮藏处理组样品表层的  $b^*$  值显著高于对照组 ( $P < 0.05$ )。油炸食品的色泽主要受美拉德反应和油脂氧化的影响<sup>[33]</sup>,此外,低水分和高油脂环境可通过促进上述化学反应或减弱光反射来影响样品的色泽<sup>[34]</sup>。结合水分油脂含量及  $A_{420\text{nm}}$  值可推测,糊层在预油炸过程中水分快速散失,促进油脂吸收和美拉德反应,此外,由于糊层基本原料为中筋面粉和玉米淀粉,炸制过程中美拉德和焦糖化反应会同时发生,进而产生较多的色素物质,形成了金黄色外壳。这也与样品中较低的  $L^*$  值和较高  $b^*$  值相对应。类似地,对于未裹糊组表层  $b^*$  值而言,经预油炸的产品中较高的  $b^*$  值可能与其较高油脂氧

化(图 3a)和美拉德程度(图 4b)相关。对其内层来说,因炸制过程中未与加热介质和氧气直接接触,而限制了影响色泽形成的美拉德和油脂氧化反应,因此各处理组间色度值相差不大。

## 2.6 相关性分析

为明晰空气炸制鱼饼中 AGEs 生成的主要影响因素,分析了 AGEs 的生成量与炸制鱼饼中其它理化指标间的相关性,由图 5a 可知,油脂含量、丙二醛含量、羰基含量、褐变程度和  $b^*$  值均与 AGEs 的生成量呈显著正相关,水分含量和  $L^*$  值与 AGEs 的生成量呈显著负相关,其中丙二醛含量与 AGEs 含量间的相关系数最大(丙二醛含量与 CML、CEL、MG-H1 和荧光 AGEs 的相关系数依次为 0.94, 0.98, 0.69, 0.95)。类似地,相关研究也发现,水分含量与 AGEs 的形成呈负相关,油脂含量与 AGEs 的形成呈正相关,油脂氧化和美拉德反应与 AGEs 的形成呈正相关<sup>[2,14]</sup>。这可能是较低的水分含量促进了美拉德反应,较高的油脂含量促进油脂氧化反应。此外,油脂氧化和美拉德反应

表3 不同前处理条件下炸制鱼饼中的色度值  
Table 3 The color of fried fish cakes under different pretreatment methods

色度值	部分	对照	预油炸	预油炸+冷冻贮藏	裹糊预油炸
					
$L^*$	外层	$71.53 \pm 0.85^{Bb}$	$70.8 \pm 0.53^{Bb}$	$71.91 \pm 2.36^{Bb}$	$74.69 \pm 0.72^{Ba}$
	内层	$75.29 \pm 0.78^{Ab}$	$75.74 \pm 0.64^{Ab}$	$75.32 \pm 0.91^{Ab}$	$78.17 \pm 0.61^{Aa}$
	糠层				$65.06 \pm 1.48^C$
$a^*$	外层	$-2.45 \pm 0.49^{Aa}$	$-2.19 \pm 0.15^{Aa}$	$-2.44 \pm 0.29^{Aa}$	$-2.07 \pm 0.1^{Aa}$
	内层	$-2.1 \pm 0.08^{Aa}$	$-2.09 \pm 0.05^{Aa}$	$-2.07 \pm 0.04^{Aa}$	$-2.03 \pm 0.05^{Aa}$
	糠层				$-3.38 \pm 0.16^B$
$b^*$	外层	$9.67 \pm 0.85^{Ac}$	$14.55 \pm 2.12^{Aa}$	$12.05 \pm 1.38^{Ab}$	$6.77 \pm 0.36^{Bd}$
	内层	$3.99 \pm 0.49^{Bab}$	$3.94 \pm 0.23^{Bb}$	$4.6 \pm 0.65^{Ba}$	$4.1 \pm 0.51^{Cab}$
	糠层				$17.73 \pm 1.04^A$
$\Delta E$	表/糊层		$4.96 \pm 2.14^b$	$4.33 \pm 0.64^b$	$10.41 \pm 1.59^a$

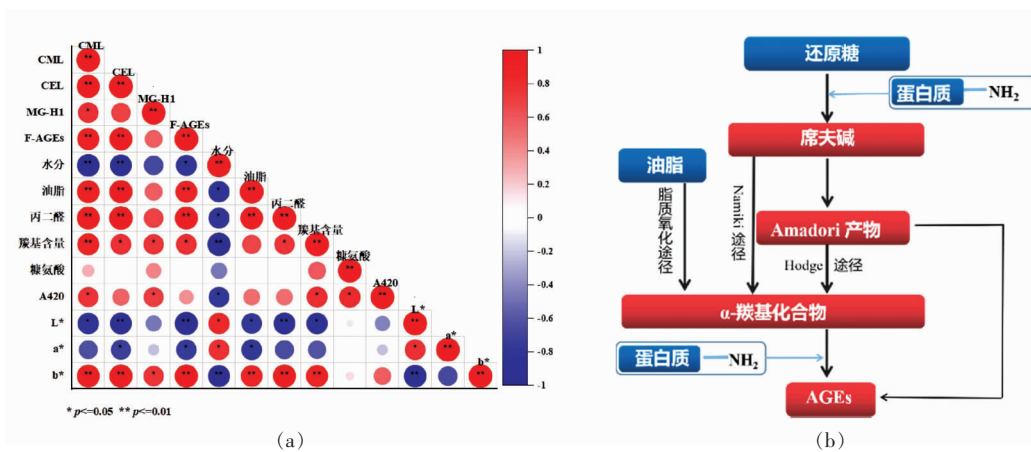


图5 AGEs 与理化指标间的相关性分析(a)及空气炸制鱼饼中 AGEs 的形成途径(b)

Fig.5 Correlations of AGEs and physicochemical properties (a) and the formation of AGEs (b) in air-fried fish cakes

在炸制过程中可同时发生，并通过活性自由基和羰基化合物相互促进，共同导致较多 AGEs 的形成<sup>[7]</sup>。根据相关性分析结果可推测，炸制鱼饼中氧化反应和美拉德反应程度的加深均会促进其中 AGEs 的生成，而减少水分散失和油脂吸收，可降低鱼饼中 AGEs 的生成，因此前处理方式可能通过影响炸制鱼饼加工过程中的理化指标变化而造成终产品中 AGEs 的生成差异。此外，根据相关性系数可知，在炸制过程中油脂氧化反应对鱼饼中 AGEs 的生成影响最大，这也与前文中丙二醛含量较高的炸制鱼饼(预油炸和预油炸+冷冻贮藏处理组)中含有较高的 AGEs 相一致。结合相关性分析

和指标测定变化，进一步推测前处理方式对炸制鱼饼中 AGEs 形成途径的影响，如图 5b 所示，炸制鱼饼中 AGEs 主要通过美拉德反应和油脂氧化反应形成，此外结合理化指标变化推测预油炸及预油炸+冷冻贮藏处理组促进了鱼饼表层的油脂吸收和水分散失，进而通过加速美拉德和油脂氧化反应导致鱼饼中较高的 AGEs 含量；而裹糊预油炸处理组减少了样品表层和内层的油脂吸收和水分散失，通过削弱油脂氧化反应及美拉德早期产物羧氨酸的降解而降低 AGEs 的生成，其中 CEL 含量可减少 59.32%。综上，裹糊预油炸是一种既能保证鱼饼感官又可提高其安全品质的前处



理方式,值得在预油炸鱼饼生产中推广。

### 3 结论

本研究以冷冻鱼糜为原料,对比分析了预油炸、预油炸+冷冻贮藏以及裹糊预油炸3种前处理方式对空气炸制鱼饼中 AGEs 形成的影响。与直接进行空气炸制的鱼饼相比,预油炸及预油炸+冷冻贮藏处理显著增加了鱼饼表层的油脂含量、丙二醛含量、 $A_{420nm}$  值和 AGEs 含量,而裹糊预油炸显著降低了鱼饼表层的油脂含量、丙二醛含量和  $A_{420nm}$  值,且延缓了糠氨酸的进一步降解,有效降低了鱼饼中的 AGEs 含量(CEL 含量最高可降低 59.32%),此外,裹糊预油炸鱼饼糊层具有最低的水分和 AGEs 含量及最高的  $b^*$  值。相关性分析显示油脂氧化是空气炸制鱼饼中 AGEs 形成的主要影响因素。以上说明裹糊预油炸鱼饼在形成诱人色泽以及外酥里嫩口感的同时,也显著降低了 AGEs 的生成量,提高了食用安全性,因此裹糊预油炸是一种适合生产安全、美味、方便型空气炸制鱼饼的前处理方式。

### 参 考 文 献

- [1] ZHANG X T, ZHANG M, ADHIKARI B. Recent developments in frying technologies applied to fresh foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 98: 68-81.
- [2] JIANG Y, QIN R K, JIA C H, et al. Hydrocolloid effects on  $N^{\epsilon}$ -carboxymethyllysine and acrylamide of deep-fried fish nuggets[J]. Food Bioscience, 2021, 39: 100797.
- [3] WANG Y, HUI T, ZHANG Y W, et al. Effects of frying conditions on the formation of heterocyclic amines and trans fatty acids in grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. Food Chemistry, 2015, 167: 251-257.
- [4] WU R L, JIANG Y, QIN R K, et al. Study of the formation of food hazard factors in fried fish nuggets [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131562.
- [5] SHI H N, QIN R K, WU R L, et al. Effect of cryoprotectants on the formation of advanced glycation end products and acrylamide in fried fish cakes [J]. Food Bioscience, 2021, 44: 101433.
- [6] LUND M N, RAY C A. Control of Maillard reactions in foods: Strategies and chemical mechanisms [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(23): 4537-4552.
- [7] POULSEN M W, HEDEGAARD R V, ANDERSEN J M, et al. Advanced glycation endproducts in food and their effects on health[J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 60: 10-37.
- [8] URIBARRI J, WOODRUFF S, GOODMAN S, et al. Advanced glycation end products in foods and a practical guide to their reduction in the diet [J]. Journal of the American Dietetic Association, 2010, 110(6): 911-916.
- [9] ZAGHI A N, BARBALHO S M, GUIGUER E L, et al. Frying process: From conventional to air frying technology[J]. Food Reviews International, 2019, 35(8): 763-777.
- [10] CAO Y, WU G C, ZHANG F, et al. A comparative study of physicochemical and flavor characteristics of chicken nuggets during air frying and deep frying[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2020, 97(8): 901-913.
- [11] LIU W X, LUO X L, HUANG Y, et al. Influence of cooking techniques on food quality, digestibility, and health risks regarding lipid oxidation[J]. Food Research International, 2023, 167: 112685.
- [12] 江嘉琦, 张旭飞, 吉宏武, 等. 常压油炸与空气油炸对凡纳滨对虾中虾青素含量及抗氧化活性的影响 [J]. 食品科学, 2022, 43(13): 33-39.
- [13] JIANG J Q, ZHANG X F, JI H W, et al. Effects of astaxanthin content and antioxidant activity of *Litopenaeus vannamei* by deep frying and air frying [J]. Food Science, 2022, 43(13): 33-39.
- [14] VERMA V, SINGH V, CHAUHAN O P, et al. Comparative evaluation of conventional and advanced frying methods on hydroxymethylfurfural and acrylamide formation in French fries[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2023, 83: 103233.
- [15] QIN R K, WU R L, SHI H N, et al. Formation of AGEs in fish cakes during air frying and other traditional heating methods[J]. Food Chemistry, 2022, 391: 133213.
- [15] 张欢, 董福家, 陈倩, 等. 面糊组分对预油炸微波复热鸡米花品质及水分分布特性的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(6): 57-62.

- ZHANG H, DONG F J, CHEN Q, et al. Influence of different batter ingredients on the quality characteristics and water distribution of pre-fried microwave reheated popcorn chicken[J]. Food Science, 2018, 39(6): 57-62.
- [16] 施帅, 张伟, 徐海祥, 等. 微波预油炸鸡胸肉块工艺条件的优化[J]. 食品工业科技, 2016, 37(12): 283-287.
- SHI S, ZHANG W, XU H X, et al. Optimization of microwave pre-fried conditioning of chicken breast[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(12): 283-287.
- [17] HUANG J J, BAKRY A M, ZENG S W, et al. Effect of phosphates on gelling characteristics and water mobility of myofibrillar protein from grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. Food Chemistry, 2019, 272(1): 84-92.
- [18] MESQUITA C S, OLIVEIRA R, BENTO F, et al. Simplified 2,4-dinitrophenylhydrazine spectrophotometric assay for quantification of carbonyls in oxidized proteins[J]. Analytical Biochemistry, 2014, 458(1): 69-71.
- [19] TREVISAN A J B, LIMA D D, SAMPAIO G R, et al. Influence of home cooking conditions on Maillard reaction products in beef[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 161-169.
- [20] 李琳, 梁志理, 李冰. 食源性晚期糖基化终末产物的研究进展[J]. 中国食品学报, 2016, 16(9): 1-13.
- LI L, LIANG Z L, LI B. Dietary advanced glycation end products: A review[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(9): 1-13.
- [21] 孔盈斐, 梁迎岗, 熊前进, 等. 多酚对食源性晚期糖基化终末产物及其诱导的相关疾病的抑制作用研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(13): 227-236.
- KONG Y F, LIANG Y G, XIONG Q J, et al. Inhibitory effects of polyphenols on dietary advanced glycation end products and related diseases: A review[J]. Food Science, 2022, 43(13): 227-236.
- [22] ZHU Z S, FANG R, YANG J, et al. Air frying combined with grape seed extract on inhibition of *N*<sup>ε</sup>-carboxymethyllysine and *N*<sup>ε</sup>-carboxyethyllysine by controlling oxidation and glycosylation [J]. Poultry Science, 2021, 100(2): 1308-1318.
- [23] 江洋, 时浩楠, 贾才华, 等. 外裹糊处理对油炸草鱼块的晚期糖基化终末产物的影响[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(4): 121-127.
- JIANG Y, SHI H N, JIA C H, et al. Effect of batter treatment on the formation of advanced glycation end products of fried grass carp[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(4): 121-127.
- [24] SOUTHERN C R, CHEN X D, FARID M M, et al. Determining internal oil uptake and water content of fried thin potato crisps[J]. Food and Bioprocess Technology, 2000, 78(3): 119-125.
- [25] BRANNAN R G, MAH E, SCHOTT M, et al. Influence of ingredients that reduce oil absorption during immersion frying of battered and breaded foods [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2014, 116(3): 240-254.
- [26] PANTAZI D, PAPAVERGOU A, POURNIS N, et al. Shelf-life of chilled fresh Mediterranean swordfish (*Xiphias gladius*) stored under various packaging conditions: microbiological, biochemical and sensory attributes[J]. Food Microbiology, 2008, 25(1): 136-143.
- [27] SOLADOYE O P, JUAREZ M L, AALHUS J L, et al. Protein oxidation in processed meat: Mechanisms and potential implications on human health[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2015, 14(2): 106-122.
- [28] LUND M N, HEINONEN M, BARON C P, et al. Protein oxidation in muscle foods: A review [J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2011, 55(1): 83-95.
- [29] TRAORE S, AUBRY L, GATELLIER P, et al. Effect of heat treatment on protein oxidation in pig meat[J]. Meat Science, 2012, 91(1): 14-21.
- [30] ERBERSDOBLER H F, SOMOZA V. Forty years of using Maillard reaction products as indicators of the nutritional quality of foods [J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2007, 51(4): 423-430.
- [31] DELGADO-ANDRADE C, SSIQUER I, NAVARRO M P, et al. Maillard reaction indicators in diets usually consumed by adolescent population[J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2007, 51(3): 341-351.
- [32] TAVARES W P S, DONG S Y, JIN W Y, et al. Effect of different cooking conditions on the profiles of Maillard reaction products and nutrient composition of hairtail (*Thichiurus lepturus*) fillets[J]. Food

- Research International, 2018, 103: 390–397.
- [33] ROLDAN M, LOEBNER J, DEGEN J, et al. Advanced glycation end products, physico-chemical and sensory characteristics of cooked lamb loins affected by cooking method and addition of flavour precursors[J]. Food Chemistry, 2015, 168: 487–495.
- [34] PAN G K, JI H W, LIU S C. Vacuum frying of breaded shrimps[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 62(1): 734–739.

### Effect of Pretreatment Methods on the Formation of AGEs in Air-fried Fish Cakes

Wu Runlin, Qin Ruike, Rong Jianhua, Jia Caihua, Xiong Shanbai, Liu Ru\*  
(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University,  
National R&D Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing (Wuhan),  
Engineering Research Center of Green Development for Conventional Aquatic Biological Industry  
in the Yangtze River Economic Belt, Ministry of Education, Wuhan 430070)

**Abstract** To investigate the effect of pretreatment methods on the formation of advanced glycation end products (AGEs) in air-fried fish cakes. Fish cakes were prepared from frozen silver carp surimi, and the fish cakes in the experimental group were treated with three pretreatment methods (pre-frying, pre-frying + freezing, and pre-frying with coating) before air frying, and the direct air-fried fish cake was the control group. The AGEs contents, physicochemical indicators and their correlations in the interior, surface and batter layer of air-fried fish cakes were analyzed. Compared with the samples of control group, the pre-frying and pre-frying + freezing significantly increased the oil absorption (83.83% and 203.48%) in the surface layer of fried fish cakes, which accelerated the Maillard and lipid oxidation reactions, leading to an increase of 120%~151% in CML content. On the contrary, the golden crust formed in the pre-frying with coating group reduced the oil absorption (72.63% and 60.00%) and water loss (3.87% and 0.70%) in the interior and surface layer of the samples, and further decreased the generation of AGEs by weakening the lipid oxidation and the degradation of furosine. And the CEL content decreased by 59.32%. Correlation analysis showed that oxidation reaction and Maillard reaction had a positive correlation with the generation of AGEs in fish cake, and the highest correlation coefficient was found between lipid oxidation and AGEs content. In conclusion, the battered pre-frying not only improved the color of fried fish cakes but also decreased their AGEs contents via depressing the lipid oxidation and Maillard reaction.

**Keywords** air frying; pretreatment; fish cakes; advanced glycation end products; lipid oxidation