

不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸品质特性和蛋白二级结构的影响

洪金玲¹, 何慧琪¹, 翁武银¹, 姜泽东^{1,2,3,4}, 倪辉^{1,2,3,4}, 郑明静^{1,2,3,4*}

¹集美大学海洋食品与生物工程学院 福建厦门 361021

²福建省食品微生物与酶工程重点实验室 福建厦门 361021

³海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心 大连工业大学 辽宁大连 116034

⁴厦门市食品与生物工程技术研究中心 福建厦门 361021)

摘要 目的:为提高柚子皮的利用率和高值化利用,开发添加柚子皮全粉的鱼糜制品,研究不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸品质特性和蛋白二级结构的影响。方法:采用粒径筛分和气流粉碎处理技术制备不同粒径的柚子皮全粉,并以市售膳食纤维为对照,研究不同粒径的柚子皮全粉对冷藏和冻藏鱼丸的持水力、凝胶强度、质构及色泽等品质特性的影响。基于红外光谱分析不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸蛋白质结构的影响规律。结果:与空白组鱼丸对比,冷藏 24 h 后,添加不同粒径的柚子皮全粉和膳食纤维,导致冷藏鱼丸的持水力、凝胶强度、硬度和咀嚼性降低($P<0.05$)。冻藏 7 d 后,添加粒径 $<150\ \mu\text{m}$ 柚子皮全粉,鱼丸的持水力显著高于空白组和添加市售膳食纤维的鱼丸($P<0.05$),其凝胶强度和弹性均与空白组无明显差异($P\geq 0.05$)。随着柚子皮全粉颗粒粒径的减小,对鱼丸的持水力提高作用降低,鱼丸的硬度和咀嚼性显著降低。冻藏鱼丸 FTIR 光谱分析显示,添加 $<150\ \mu\text{m}$ 柚子皮全粉使鱼丸的 β -折叠结构增加,蛋白凝胶分子结构的有序性提高。结论:较大颗粒的柚子皮全粉($<150\ \mu\text{m}$)更适用于生产加工冻藏鱼丸,可起到明显改善鱼丸持水力的作用。不同粒径的柚子皮全粉对冻藏鱼丸蛋白二级结构的影响显著。

关键词 柚子皮全粉; 鱼丸; 凝胶特性; 蛋白二级结构

文章编号 1009-7848(2022)07-0123-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.07.013

柚子为芸香科植物常绿果树柚树的成熟果实,主要分布在热带和亚热带地区,我国柚子资源丰富,年产量位居世界前列,福建、广东、广西等地区为柚子的主产区,是当地特色的经济作物之一^[1-3]。柚子表皮呈浅黄色或橙色,约占整个柚果实质量的 40%~50%^[3-4]。在生产果汁、果酱、水果罐头、蜜饯等的过程中会产生大量的柚子皮、渣副产物,大多作为垃圾废弃,造成资源浪费和环境污染等问题^[2-3]。近年来对柚子皮的综合利用受到关注。柚子皮中含有 61.79%±0.87%(干基)总膳食纤维^[5]、10.41%多糖^[6]、1.06% 香精油^[7]以及多种生理活性成分。目前对其的综合利用主要作为上述活性成分的提取原料,而对于柚子皮全粉的利用研究相对较少。张璐^[8]将柚子皮添加到肉酱中,制得的柚

子皮肉酱柚香浓郁、颜色鲜亮、咀嚼感强,具有丰富的营养和保健作用。本文为提高柚子皮副产物的高值化利用,将柚子皮全粉应用于开发鱼糜制品。

我国水产品资源丰富,鱼糜是市场上主要的水产加工制品。2019 年,我国鱼糜制品产量为 139.40 万 t,占我国水产品总量为 2.15%;其中,福建鱼糜制品产量居全国榜首,约为 431 274 t,占全国鱼糜制品总产量的 30.94%^[9]。鱼丸是我国常见的传统鱼糜制品之一,属于高蛋白质食品,可通过添加膳食纤维提高其膳食结构的合理性。例如:孟爽爽^[10]研究报告,麸皮膳食纤维应用于鱼糜凝胶时,需筛选合适的粒径以减小其对鱼糜凝胶强度和质构的影响。目前,对膳食纤维改善鱼糜凝胶的研究集中在可溶性膳食纤维含量高的原料上,而针对不溶性膳食纤维高的原料如何影响鱼糜制品的品质及其作用机制尚不明确。因此,本文以不溶性膳食纤维为主的柚子皮为研究对象,结合粒径筛分和气流粉碎处理技术制备不同粒径的柚子皮全粉,研究不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸品质特

收稿日期: 2021-07-14

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目(U1805235);
厦门市海洋与渔业发展专项资金项目(21CZP005HJ07)

作者简介: 洪金玲(1993—),女,硕士,助理工程师

通信作者: 郑明静 E-mail: zmjfst@163.com

性和蛋白二级结构的影响。本研究结果不仅可为高膳食纤维鱼丸的开发提供理论依据,还可提高柚子加工过程中柚子皮副产物的利用率。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

冷冻白鲢鱼糜,福建省安井食品股份有限公司;柚子皮,福建柚之乡食品有限公司;木薯淀粉(食品级),福建省双龙食品有限责任公司;复合磷酸盐(质量比为1:1:1的六偏磷酸钠、焦磷酸钠和三聚磷酸钠的混合物均为食品级),湖北兴发化工集团股份有限公司;盐、TG酶、膳食纤维AQ、膳食纤维7000F均为食品级,市售;溴化钾光谱级,上海阿拉丁有限公司。

1.2 仪器与设备

斩样机,英博机械制造有限公司;LHL50气流粉碎机,潍坊正远粉体工程设备有限公司;HH-4数显恒温水浴锅,金坛西城新瑞仪器厂;C21-RH2153电磁炉,广东美的生活电器制造有限公司;HZA500电子天平,华志(福建)电子科技有限公司;TA.TOUCH质构仪,上海保圣实业发展有限公司;Centrifuge5810R离心机,艾本德中国有限公司;ADCI-WSI白度仪,北京辰泰克仪器技术有限公司;Nicolet iS50傅里叶红外光谱分析仪,赛默飞世尔科技公司;Free Zone 6 plus真空冷冻干燥机,美国Labconco公司;SC-412冰箱,青岛海尔特种电冰柜有限公司。

1.3 方法

1.3.1 柚子皮全粉的制备 新鲜柚皮块采用水提和醇提法(柚皮粉与60%乙醇溶液按质量浓度0.1 g/mL混合后,于50℃浸提3~4次)脱苦后,烘干、粗粉碎得到柚子皮粗粉,将部分柚子皮粗粉利用100目筛网筛选<150 μm柚子皮全粉;另外一部分柚子皮粗粉结合气流粉碎机超微粉碎处理,通过调节工作频率为50,75,100 Hz分别获得90%粒径范围小于20,28,53 μm的柚子皮全粉。

1.3.2 鱼丸的制备 鱼丸的配方:冷冻白鲢鱼糜700 g,水180 g,木薯淀粉100 g,盐20 g,柚子皮全粉或市售膳食纤维10 g,复合磷酸盐2 g,TG酶1 g。

将冷冻的白鲢鱼糜放于4℃温度下,解冻10

h左右,获得半解冻鱼糜。

将不同粒径的柚子皮全粉或市售膳食纤维溶于小部分水中,充分搅拌后,溶胀1~2 h左右;剩下的水放于冰块中,使其成冰水备用。

将半解冻鱼糜切成小块,将小块鱼糜置于斩样机中低速空斩3~4 min成糊状;先将30%食用盐分2次加入,中速斩拌7 min,至浆料黏稠、细腻;加入70%食用盐中速擂溃2 min,至浆料更加细腻、有光泽;加入溶胀后的柚子皮全粉或膳食纤维,并加入少量冰水,中速斩拌2 min,使柚子皮全粉或膳食纤维与浆料混合均匀(以不添加柚子皮全粉和膳食纤维的鱼丸做空白组);最后依次加入木薯淀粉、混合磷酸盐、剩余冰水和TG酶,高速斩拌至浆料混合均匀;将混合均匀的浆料挤成小圆球,先在45℃的水温下低温定型30 min,然后立即在90℃的水温下高温定型5 min,定型好的鱼丸迅速加冰冷却10 min左右。冷却后的鱼丸一部分放于4℃冰箱中贮藏24 h后测定各项指标,一部分放于-18℃以下的冻库中贮藏7 d后测定各项指标。

1.3.3 鱼丸持水力测定 参考梁雯雯等^[11]方法,将鱼丸切成薄片,称取(2.00±0.20) g样品(M_1 , g),用双层滤纸包裹,置于50 mL离心管中,4℃,8 000 r/min离心10 min,取出样品称其质量(M_2 , g),按式(1)计算持水力:

$$\text{持水力}(\%) = \frac{M_2}{M_1} \times 100 \quad (1)$$

1.3.4 鱼丸质构特性测定 将鱼丸切成约为2 cm×2 cm×2 cm的方块,采用TA.TOUCH质构仪,探头型号为P36R,模式为压缩,设定测试前速度2 mm/s,测试速度1 mm/s,测试后速度2 mm/s,触发力5 g,形变50%。质构参数:硬度、弹性、咀嚼性。

1.3.5 鱼丸凝胶强度测定 将鱼丸切成约为2 cm×2 cm×2 cm的方块,采用型号为TA.TOUCH质构仪,探头型号为P/5S,模式设定为压缩模式,设定测试前速度2 mm/s,测试速度1 mm/s,测试后速度2 mm/s,触发力5 g,穿刺深度10 mm。

1.3.6 鱼丸白度测定 将鱼丸切成约为2 cm×2 cm×2 cm的方块,采用白度仪测定,仪器先用调黑,再用标准白板校准,测定其白度值。

1.3.7 傅里叶红外光谱分析 参照 Guan 等^[12]方法,将鱼丸切成薄片后冷冻干燥,粉碎成细粉,与溴化钾粉末按 1:100 混合,研磨均匀并压片,使用红外光谱仪,在 4 000~400 cm^{-1} 范围内扫描样品。采用 PeakFit 软件针对 1 700~1 600 cm^{-1} 范围进行 Gaussian 拟合分析鱼丸蛋白二级结构^[13]。

1.3.8 数据分析 傅里叶红外光谱试验平行次数为 3 次,其余试验平行次数为 5 次,采用 Origin 8.0 软件作图,应用 SPSS Statistics 26 软件和 Excel 软件对试验数据进行分析,采用 Duncan 多重比较进行各数据之间的显著性对比, $P < 0.05$ 。

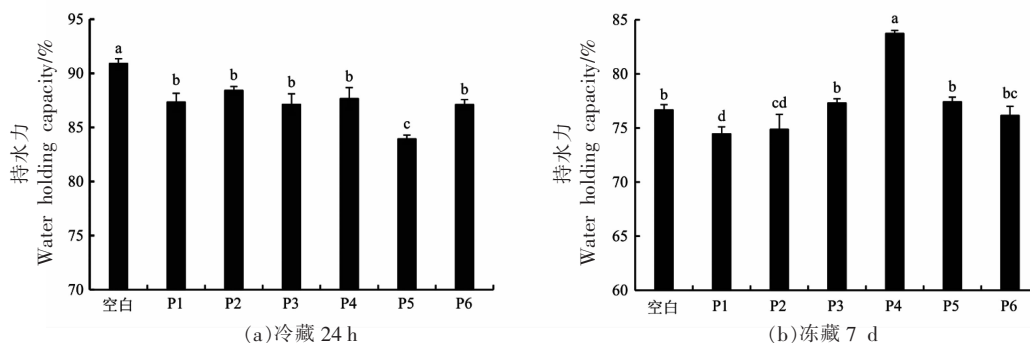
2 结果与分析

2.1 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸持水力的影响

鱼糜的持水力是指当鱼肉受外力(如加压、解冻和腌制)影响时,保持其水分的能力,也称为鱼糜的持水性或保水性,是评价鱼糜及其制品品质的重要参数^[14-15]。不同粒径的柚子皮全粉对冷藏鱼丸的持水力的影响如图 1a 所示,结果表明,与空白组相比,添加 1% 柚子皮全粉或市售膳食纤维均会导致冷藏鱼丸持水力降低($P < 0.05$)。这可能是由柚子皮全粉与膳食纤维的添加引起鱼糜凝胶结构的破坏,导致凝胶截留水分能力降低,与涂晓琴^[16]研究豆渣对白鲢鱼糜持水力影响的结果相一致。另外,添加市售膳食纤维 AQ 的鱼丸持水力低于添加市售膳食纤维 7000F 的鱼丸持水力,说明不

同品种膳食纤维对鱼丸持水力的影响有显著差别。与此类似,添加 1.5% 甘蔗不溶性膳食纤维的复合肌原纤维蛋白凝胶的持水力显著高于添加 1.5% 魔芋葡甘露聚糖的蛋白凝胶的持水力($P < 0.05$)^[17]。对比不同粒径的柚子皮全粉对冷藏鱼丸持水力的影响,发现粒径变化对其持水性影响差异性不显著($P \geq 0.05$)。这与前人研究相一致,当重组鱼糜的水分含量一定时,外源添加物的粒径对冷藏鱼糜凝胶持水性并无显著性影响^[16,18]。

冻藏 7 d 后,不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸持水力的影响如图 1b 所示。结果表明,与冷藏鱼丸相比,冻藏后对应试验组的持水力均显著降低($P < 0.05$)。这说明贮藏温度变化对鱼丸持水力有较大影响,可能由于鱼糜在冷冻过程中,水分子的运动、冰晶的形成与生长,加速了鱼糜蛋白质的聚集和变性,破坏了蛋白凝胶结构对水分的截留能力,从而导致冻藏鱼丸的持水力低于冷藏鱼丸^[19]。添加市售膳食纤维 AQ 和 7000F 鱼丸的持水力与空白组相当,无显著性差异($P \geq 0.05$)。添加粒径小于 150 μm 柚子皮全粉时,鱼丸的持水力显著提高至 83.74%,较空白组增加了 9.22% ($P < 0.05$);然而,随着柚子皮全粉粒径的降低,鱼丸持水力逐渐减少,当其粒径低于 53 μm 时,所制备鱼丸的持水力甚至低于空白组($P < 0.05$)。这可能与超微粉碎处理破坏了不可溶性膳食纤维的结构完整性,并降低其与水结合的能力有关^[20-21],削弱了柚子皮全粉将水固定在鱼丸凝胶蛋白网状结构内的能力。



注:P1、P2、P3 和 P4 分别为粒径小于 20、28、53、150 μm 柚子皮全粉,P5 为市售膳食纤维 AQ,P6 为市售膳食纤维 7000F,下同。同一贮藏环境不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$),图 2、图 3 同。

图 1 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸持水力的影响

Fig.1 Effects of pomelo peel powder with different particle sizes on the water holding capacity of fish balls

2.2 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸凝胶强度的影响

凝胶强度是表征凝胶类食品物理结构的刚性因子,是评价鱼糜制品的组织结构、持水性和贮藏稳定性等品质特性的重要指标^[21]。不同粒径的柚子皮全粉对冷藏 24 h 鱼丸凝胶强度的影响如图 2a 所示,与空白组相比,小于 20 μm 柚子皮全粉和市售膳食纤维 AQ 对冷藏鱼丸的凝胶强度影响较小,无显著性差异($P \geq 0.05$);而添加小于 28, 53, 150 μm 的柚子皮全粉和市售膳食纤维 7000F 显著降低鱼丸的凝胶强度($P < 0.05$)。添加不同粒径的柚子皮全粉对冻藏 7 d 鱼丸凝胶强度的影响如图 2b 所示,与空白组相比, <53 μm 柚子皮全粉和市售膳食纤维 AQ 显著降低鱼丸的凝胶强度($P < 0.05$),其它粒径范围的柚子皮全粉和市售膳食纤维 7000F 对鱼丸凝胶强度的影响不显著($P \geq 0.05$)。结果说明,柚子皮全粉和膳食纤维对鱼丸

凝胶强度受颗粒粒径、膳食纤维品种以及贮藏条件的影响。孟爽爽^[10]研究发现添加麸皮不溶性膳食纤维,可显著降低鱼糜凝胶的凝胶强度,其对鱼糜凝胶的破坏作用与穿插阻断蛋白交联有关,而且破断力(凝胶强度)随粒径的降低呈先降低后增大的趋势。由此推断,柚子皮全粉使鱼丸凝胶强度下降可能与其阻断蛋白交联有关。研究表明鱼丸的持水力与凝胶强度密切相关,一般认为鱼丸的持水力越高,说明蛋白质之间的网络结构越紧密,保持水分的能力越强,相应的凝胶强度也越高^[24]。然而,本研究显示,与空白组相比,添加粒径小于 150 μm 柚子皮全粉时,鱼丸的持水力显著增加,然而其凝胶强度并未有显著性变化。由此推断,较大颗粒柚子皮全粉对鱼丸持水力的影响更可能与其物料的结合水能力变化有关,而不取决于复合体系凝胶特性。

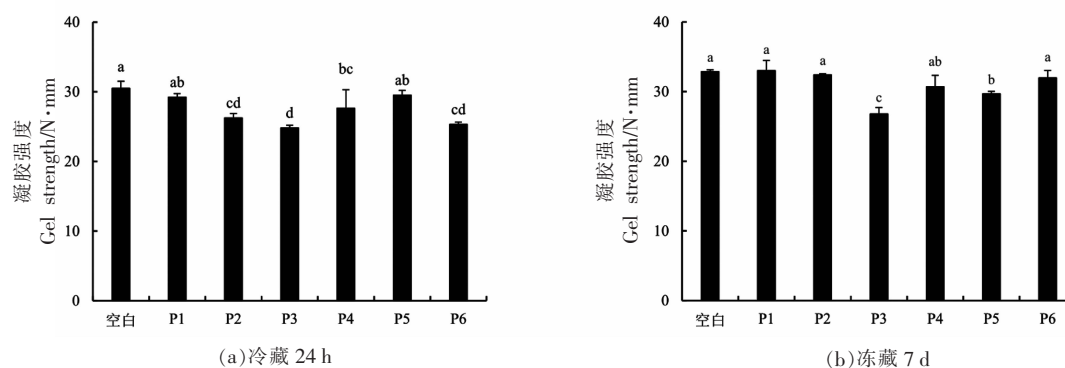


图 2 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸凝胶强度的影响

Fig.2 Effects of pomelo peel powder with different particle sizes on the gel strength of fish balls

2.3 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸质构特性的影响

不同粒径的柚子皮全粉对冷藏 24 h 后鱼丸质构特性的影响如表 1 所示。与空白组相比,添加柚子皮全粉与膳食纤维一样,冷藏鱼丸的硬度和咀嚼性均显著降低($P < 0.05$),这可能与上述提及柚子皮全粉与膳食纤维破坏鱼糜蛋白凝胶结构有关,导致口感变软。相较于其它粒径范围的柚子皮全粉,添加小于 28, 53 μm 的柚子皮全粉的冷藏鱼丸的硬度较小($P < 0.05$)。然而不同粒径柚子皮全粉对于鱼丸的咀嚼性的影响差异不明显($P \geq 0.05$)。另外,除了市售膳食纤维 7000F 显著提高

($P < 0.05$)冷藏鱼丸的弹性外,不同粒径柚子皮全粉和市售膳食纤维 AQ 对冷藏 24 h 鱼丸的弹性影响差异性不显著($P \geq 0.05$)。

冻藏 7 d 后,添加不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸质构特性的影响如表 1 所示。相比于冷藏组鱼丸,冻融后所有试验组鱼丸的硬度和咀嚼性均显著增加($P < 0.05$),这主要由于冻藏过程中鱼丸中的大部分液态水被转化为固态冰,冰晶的形成和生长会破坏鱼丸的凝胶结构,导致鱼丸的口感、质地整体下降^[25]。添加柚子皮全粉和市售膳食纤维时,冻藏鱼丸的硬度和咀嚼性明显低于空白组,其弹性与空白组相当。

表 1 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸质构特性的影响

Table 1 Effects of pomelo peel powder with different particle sizes on textural properties of fish balls

	样品	硬度/N	弹性	咀嚼性/N
冷藏 24 h	空白	24.66 ± 0.76 ^a	0.92 ± 0.01 ^b	18.13 ± 0.69 ^a
	P1	22.33 ± 0.67 ^{bc}	0.96 ± 0.03 ^{ab}	16.70 ± 0.16 ^{ab}
	P2	19.20 ± 0.43 ^d	0.96 ± 0.04 ^{ab}	15.10 ± 0.59 ^b
	P3	21.10 ± 1.59 ^c	0.95 ± 0.04 ^{ab}	15.70 ± 1.69 ^b
	P4	23.24 ± 0.75 ^{ab}	0.91 ± 0.01 ^b	16.35 ± 1.05 ^{ab}
	P5	22.38 ± 0.24 ^{bc}	0.90 ± 0.01 ^b	15.79 ± 0.15 ^b
	P6	18.78 ± 0.42 ^d	1.00 ± 0.00 ^a	15.73 ± 0.75 ^b
冻藏 7 d	空白	32.51 ± 0.56 ^a	0.92 ± 0.02 ^a	21.88 ± 0.35 ^a
	P1	29.31 ± 1.53 ^b	0.92 ± 0.00 ^a	19.61 ± 1.07 ^b
	P2	25.58 ± 1.05 ^{bcd}	0.95 ± 0.04 ^a	17.94 ± 1.21 ^{bc}
	P3	24.95 ± 1.43 ^{cd}	0.95 ± 0.04 ^a	17.12 ± 0.73 ^c
	P4	26.10 ± 1.19 ^c	0.90 ± 0.02 ^a	18.11 ± 0.45 ^{bc}
	P5	24.42 ± 0.97 ^{cd}	0.95 ± 0.03 ^a	17.38 ± 1.29 ^c
	P6	23.07 ± 1.63 ^d	0.91 ± 0.01 ^a	16.34 ± 0.90 ^c

注:同一贮藏环境、同一指标不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.4 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸白度的影响

白度也是衡量鱼糜制品品质的一个重要指标。不同粒径的柚子皮全粉对冷藏鱼丸白度的影响结果如图 3a 所示,相较于空白组,冷藏鱼丸中添加 $<150 \mu\text{m}$ 的柚子皮全粉后,其白度显著降低($P < 0.05$);而随着柚子皮全粉粒径减小,柚子皮全粉对鱼丸的白度影响不显著($P \geq 0.05$)。添加市售膳食纤维时,鱼丸的白度显著高于空白组和添加柚子皮全粉鱼丸的白度($P < 0.05$)。图 3b 显示了冻藏 7 d 后,添加不同粒径的柚子皮全粉对冻藏鱼丸白度的影响。冻藏 7 d 后,与冷藏鱼丸相比,所有试验组的白度值都显著下降($P < 0.05$),这可能与鱼丸的持水力减弱有关,冰晶变化破坏了鱼丸蛋白网状结构,从而削弱了鱼丸对水分的截留能力,解冻后水分流失而使鱼丸表面潮湿,对

光线的反射能力降低,从而影响鱼丸的白度值^[16]。对比不同粒径的柚子皮全粉对冻藏鱼丸白度的影响与冷藏条件下相似,除了小于 $150 \mu\text{m}$ 的柚子皮全粉,小于 $53 \mu\text{m}$ 的柚子皮全粉也导致鱼丸白度下降($P < 0.05$)。柚子皮全粉使鱼丸白度下降以及膳食纤维使鱼丸白度提高,可能与市售膳食纤维颗粒呈白色、柚子皮全粉呈淡黄色的色泽差异有关。与此类似,Zhang 等^[26]研究发现在鱼糜香肠中添加蜂蜡油后,由于蜂蜡的黄色,鱼糜香肠的白度显著降低。Zhang 等^[27]发现在鱼糜中添加酵母 β -葡聚糖时,鱼糜的白度随酵母 β -葡聚糖添加量的增加而降低。而随着粒径的降低,超微粉碎处理可能引起柚子皮全粉的色素损失,因而对鱼丸色泽的影响减弱^[28]。

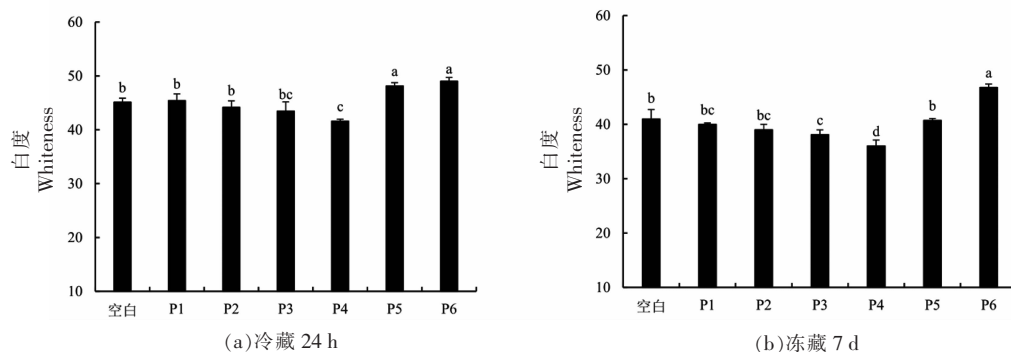


图 3 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸白度的影响

Fig.3 Effects of pomelo peel powder with different particle sizes on whiteness of fish balls

2.5 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸蛋白二级结构的影响

目前,市场上的鱼糜制品多以冷冻方式运输、销售以及贮藏,冷藏鱼糜制品则常见于手工作坊鲜销市场。对比冷藏和冻藏鱼丸凝胶强度,发现不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸凝胶强度的影响规律迥然不同。例如,添加小于 $150\ \mu\text{m}$ 的柚子皮全粉导致冷藏鱼丸的持水力明显下降,而却能显著提高冻藏鱼丸的持水力;小于 $28\ \mu\text{m}$ 的柚子皮全粉显著降低冷藏鱼丸的凝胶强度,而对冻藏鱼丸的凝胶强度的影响较小,与空白组相当。因此,在研究柚子皮全粉在鱼丸中的应用时,还应考虑贮藏条件的差异,针对不同贮藏条件筛选合适柚子皮全粉的粒径。冷藏时,不同粒径的柚子皮全粉的添加引起鱼丸的持水力、凝胶强度、硬度和咀嚼性降低;冻藏时,小于 $150\ \mu\text{m}$ 的柚子皮全粉能够显著提高冻藏鱼丸的持水力,而凝胶强度和弹性与空白组相当。由此可见,柚子皮全粉更适用于冻藏鱼丸的生产。对此,本文进一步采用 FTIR 测定柚子皮全粉对鱼丸蛋白分子结构变化的影响,以期解析不同粒径的柚子皮全粉影响鱼丸加工品质(持水性、凝胶强度、硬度等质构特性)的分子机制。

FTIR 是检测蛋白质二级结构的常用方法之一,具有操作方便,检测速度快,对样品损坏小的特点^[29]。用 FTIR 对冻藏 7 d 后的鱼丸进行分析,不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸蛋白二级结构的影响如图 4 所示。空白组鱼丸在 $3299\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2927\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现吸收峰,分别对应的是酰胺 A 和酰胺 B 区^[12]。添加柚子皮全粉和市售膳食纤维主要影响鱼糜酰胺 A 区的特征峰波数变化,颗粒小于 $53\ \mu\text{m}$ 和 $150\ \mu\text{m}$ 的柚子皮全粉和市售膳食纤维导致酰胺 A 区的特征峰波数变高,表明体系中 N-H 伸缩振动增强。波谱带 $1700\sim 1600$, $1600\sim 1500$, $1330\sim 1220\ \text{cm}^{-1}$ 分别为蛋白结构的酰胺带 I 和 C=O 振动、酰胺带 II 和 N-H 弯曲、酰胺带 III 和 C-N、N-H 拉伸^[30-31]。与空白组相比,酰胺带 I、II 和 III 在 1657 , $1547\ \text{cm}^{-1}$ 以及 $1248\ \text{cm}^{-1}$ 的特征峰,添加柚子皮全粉和市售膳食纤维的吸收峰波数较低,尤其是市售膳食纤维 7000F;另外,不同粒径的柚子皮全粉之间酰胺带 I、II 和 III 特征峰波数差异不明显。表明较大颗粒柚子皮全粉和膳

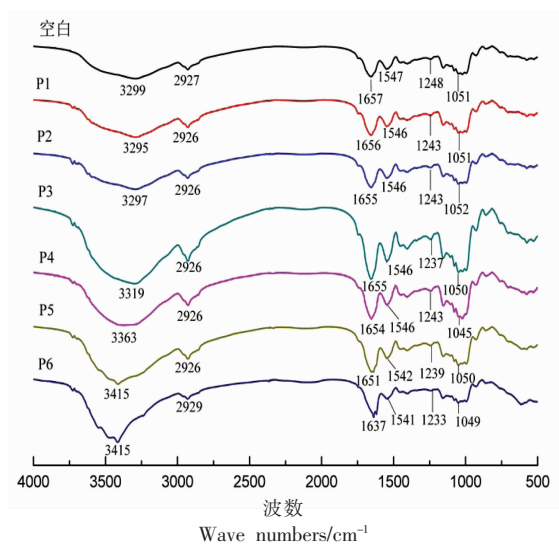


图 4 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸蛋白红外光谱的影响
Fig.4 Effect of different particle sizes of pomelo peel powder on the FT-IR spectra of fish balls protein

食纤维的添加能够影响蛋白质的交联作用,导致复合体系酰胺带官能团的振动变化差异。

蛋白二级结构包括 α -螺旋、 β -折叠、 β -转角、无规则卷曲 4 种主要形式,对应红外光谱的波数范围分别为 $1650\sim 1660$, $1600\sim 1640$, $1660\sim 1700$, $1640\sim 1650\ \text{cm}^{-1}$ 。基于 Gaussian 拟合 $1700\sim 1600\ \text{cm}^{-1}$ 范围的蛋白二级结构比例,不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸蛋白二级结构比例的影响如表 2 所示。结果表明,与空白组对比,添加不同粒径的柚子皮全粉和市售膳食纤维均对 α -螺旋和无规则卷曲结构比例的影响无显著性差异 ($P \geq 0.05$)。添加 $< 150\ \mu\text{m}$ 柚子皮全粉和市售膳食纤维 AQ、7000F 均显著提高鱼丸蛋白 β -折叠的比例,且市售膳食纤维还相应地降低了 β -转角结构的比例 ($P < 0.05$)。然而,随着粒径的减小,柚子皮全粉对 β -折叠的比例影响较弱,与空白组相比无显著性差异 ($P \geq 0.05$)。在鱼糜蛋白的热致凝胶过程中, β -折叠的形成往往伴随着 α -螺旋的展开, β -折叠结构促进更有序、更紧凑网络结构的形成^[32]。鱼糜蛋白的二级结构对其加工特性影响显著, α -螺旋结构的含量与加工中的凝胶强度密切相关, β -折叠结构则提供了鱼糜凝胶的硬度, β -转角和无规则卷曲结构则不能促使生成有序的凝胶网状结构; α -螺旋的降低与 β -折叠的增加,被认为与鱼糜凝

胶强度和持水性增加密切相关^[33-34]。本研究中,与市售膳食纤维类似,较大粒径范围的柚子皮全粉(<150 μm)能够影响鱼丸蛋白二级结构的形成,促进无序结构转变为更有序的凝胶结构;进一步的颗粒微细化处理并不能影响其二级结构的形成。从上述鱼糜蛋白二级结构与加工特性的相关性理论推断,与空白组相比,添加较大粒径范围的柚子

皮全粉(<150 μm)以及膳食纤维的鱼丸表现为较高的凝胶强度、硬度和持水性;然而实际测试结果显示,仅<150 μm 的柚子皮全粉可以提高鱼丸的持水性,对其凝胶强度无显著性影响,而明显降低了硬度。这说明不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸蛋白二级结构及鱼丸持水性、凝胶强度和质构特性的影响机制需要进一步深入研究。

表 2 不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸蛋白二级结构比例的影响

Table 2 Effect of different particle sizes of pomelo peel powder on the secondary structure ratio of fish balls protein

样品	α -螺旋/%	β -折叠/%	β -转角/%	无规则卷曲/%
空白	17.35 \pm 2.23 ^a	32.28 \pm 1.10 ^b	32.43 \pm 2.46 ^{ab}	17.94 \pm 1.96 ^a
P1	17.86 \pm 8.14 ^a	29.01 \pm 4.89 ^b	36.34 \pm 5.91 ^a	16.80 \pm 5.93 ^a
P2	21.72 \pm 5.49 ^a	26.91 \pm 4.85 ^b	40.17 \pm 2.88 ^a	11.20 \pm 3.78 ^a
P3	18.14 \pm 1.85 ^a	32.01 \pm 3.81 ^b	34.79 \pm 1.14 ^a	15.06 \pm 6.59 ^a
P4	21.09 \pm 1.27 ^a	44.53 \pm 5.04 ^a	24.00 \pm 4.91 ^{bc}	9.96 \pm 2.01 ^a
P5	18.85 \pm 2.94 ^a	49.48 \pm 7.52 ^a	19.73 \pm 5.74 ^a	11.93 \pm 0.42 ^a
P6	23.04 \pm 4.75 ^a	42.56 \pm 1.84 ^a	22.13 \pm 8.51 ^c	12.27 \pm 1.97 ^a

注:同一指标不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

3 结论

研究不同粒径的柚子皮全粉对鱼丸品质特性和蛋白二级结构的影响。结果表明:与空白组鱼丸对比,冷藏 24 h 后,添加不同粒径的柚子皮全粉和膳食纤维导致冷藏鱼丸的持水力、凝胶强度、硬度和咀嚼性降低($P < 0.05$);冻藏 7 d 后,添加粒径 < 150 μm 的柚子皮全粉后,鱼丸的持水力显著高于空白组和添加市售膳食纤维的鱼丸($P < 0.05$),其凝胶强度和弹性均与空白组无明显差异($P \geq 0.05$)。说明通过粒径筛选,柚子皮全粉更适用于冻藏鱼丸的生产加工。进一步针对不同粒径的柚子皮全粉影响冻藏鱼丸 FTIR 光谱分析结构显示,添加 < 150 μm 的柚子皮全粉会引起鱼丸 β -折叠结构增加,促进蛋白分子凝胶的有序性,然而不同粒径的柚子皮全粉影响鱼丸品质特性的作用机制有待进一步探究。研究结果表明添加一定粒径的柚子皮全粉可以提高鱼糜制品在冻藏过程中的持水性,为功能性鱼丸产品开发及柚子皮的高值利用提供参考。

参 考 文 献

[1] LIU Y, LIU A, IBRAHIM S A, et al. Isolation

and characterization of microcrystalline cellulose from pomelo peel [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 717-721.

- [2] LI X, YE F Y, ZHOU Y, et al. Utilization of pomelo peels to manufacture value-added products: A review[J]. Food Chemistry, 2021, 351: 129247.
- [3] ZHU L, WANG Y, WANG Y X, et al. An environmentally friendly carbon aerogels derived from waste pomelo peels for the removal of organic pollutants / oils [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 241: 285-292.
- [4] BEN Y, ZENG X, WANG L F, et al. Preparation of nanofibrillated cellulose from grapefruit peel and its application as fat substitute in ice cream [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 254: 117415.
- [5] WANG L, XU H G, FANG Y, et al. Physicochemical characterization of five types of citrus dietary fibers[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2015, 4(2): 250-258.
- [6] 江飞凤, 谭晓辉, 胡鹏刚, 等. 超声-微波协同提取柚子皮多糖工艺优化及单糖组成、结构和抗氧化活性分析[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(2): 196-204.
- JIANG F F, TAN X H, HU P G, et al. Optimization of ultrasonic-microwave extraction process of pomelo peel polysaccharide and analysis

- of monosaccharide composition, structure and antioxidant activity[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(2): 196–204.
- [7] BALWINDER S, JATINDER PAL S, KAUR A, et al. Insights into the chemical composition and bioactivities of citrus peel essential oils[J]. Food Research International, 2021, 143: 110231.
- [8] 张璐. 柚子皮肉酱加工工艺研究[J]. 中国调味品, 2020, 45(12): 106–111.
- ZHANG L. Research on processing technology of pomelo peel and meat sauce[J]. China Condiment, 2020, 45(12): 106–111.
- [9] 国家统计局. 中国统计年鉴 2019[M]. 北京: 中国统计出版社, 2019.
- National Bureau of Statistics. China Statistical Yearbook 2019[M]. Beijing: China Statistics Press, 2019.
- [10] 孟爽爽. 麸皮膳食纤维的提取及其对鱼糜凝胶特性影响的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
- MENG S S. Study on the extraction of dietary fiber from wheat bran and its effect on the gel properties of surimi[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016.
- [11] 梁雯雯, 龚钰桥, 郭建, 等. 可溶性褐藻膳食纤维对低盐鱼糜制品物理特性的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(2): 37–40, 46.
- LIANG W W, GONG Y Q, GUO J, et al. Effect of soluble brown seaweed dietary fiber on physical properties of low salt surimi products[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(2): 37–40, 46.
- [12] GUAN A Y, MEI K L, LV M C, et al. The effect of electron beam irradiation on IgG binding capacity and conformation of tropomyosin in shrimp[J]. Food Chemistry, 2018, 264: 250–254.
- [13] ZHOU X X, CHEN T, LIN H H, et al. Physicochemical properties and microstructure of surimi treated with egg white modified by tea polyphenols[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 90: 82–89.
- [14] MI H B, 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, 2021, 112: 106290.
- [15] 仪淑敏, 叶贝贝, 李学鹏, 等. 鱼糜及鱼糜制品中水分研究进展[J]. 中国食品学报, 2019, 19(12): 304–310.
- YI S M, YE B B, LI X P, et al. Research progress of water in surimi and surimi-based products[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(12): 304–310.
- [16] 涂晓琴. 豆渣对白鲢鱼糜凝胶特性及冻融稳定性的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013.
- TU X Q. Effects of Okara on the gel properties and freeze-thaw stability of silver carp surimi[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2013.
- [17] 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: 115449.
- [18] SÁNCHEZ-ALONSO I, SOLAS M T, BORDERÍAS A J. Technological implications of addition of wheat dietary fibre to giant squid (*Dosidicus gigas*) surimi gels[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 81(2): 404–411.
- [19] CASTRO M, GÓMEZ-GUILLÉN M C, MONTERO P. Influence of frozen storage on textural properties of sardine (*Sardina pilchardus*) mince gels[J]. Food Chemistry, 1997, 60(1): 85–93.
- [20] YIN Z X, WANG Z J, HE Z Y, et al. Effect of particle size and microstructure on the physical properties of soybean insoluble dietary fiber in aqueous solution[J]. Food Bioscience, 2021, 41: 100898.
- [21] ZHU K X, HUANG S, PENG W, et al. Effect of ultrafine grinding on hydration and antioxidant properties of wheat bran dietary fiber[J]. Food Research International, 2010, 43(4): 943–948.
- [22] ZHENG M J, LIU X, CHUAI P J, et al. Effects of crude fucoidan on physicochemical properties, antioxidation and bacteriostasis of surimi products[J]. Food Control, 2021, 122: 107806.
- [23] ZHANG S, HSIEH F H, VARDHANABHUTI B. Acid-induced gelation properties of heated whey protein-pectin soluble complex (part I): Effect of initial pH[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 36: 76–84.
- [24] YANG S, TU Z C, WANG H, et al. Effects of coagulant promoter on the physical properties and microstructure of the mixed system of ultrafine fishbone and surimi[J]. LWT, 2020, 131: 109792.
- [25] DU X, LI H J, DONG C H, et al. Effect of ice

- structuring protein on the microstructure and myofibrillar protein structure of mirror carp (*Cyprinus carpio* L.) induced by freeze-thaw processes [J]. LWT, 2021, 139: 110570.
- [26] ZHANG R F, ZHANG T, HU M Y, et al. Effects of oleogels prepared with fish oil and beeswax on the gelation behaviors of protein recovered from Alaska Pollock[J]. LWT, 2021, 137: 110423.
- [27] ZHANG H M, XIONG Y T, BAKRY A M, et al. Effect of yeast β -glucan on gel properties, spatial structure and sensory characteristics of silver carp surimi-ScienceDirect[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 88: 256-264.
- [28] HUANG X, LIANG K H, LIU Q, et al. Superfine grinding affects physicochemical, thermal and structural properties of *Moringa oleifera* leaf powders [J]. Industrial Crops & Products, 2020, 151: 112472.
- [29] 何建川, 邵阳, 张波. 蛋白质和变性蛋白质二级结构的 FTIR 分析进展[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(8): 1176-1180.
- HE J C, SHAO Y, ZHANG B. Progress in study of protein secondary structure and denaturated protein by FTIR [J]. Chemical Research and Application, 2012, 24(8): 1176-1180.
- [30] 张秋会, 黄现青, 李苗云, 等. 傅里叶红外光谱法研究肌肉蛋白质的二级结构[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(10): 247-251.
- ZHANG Q H, HUANG X Q, LI M Y, et al. Study on secondary structure of meat protein by FTIR [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(10): 247-251.
- [31] HOSSEINI S F, REZAEI M, ZANDI M, et al. Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 44: 172-182.
- [32] CANDO D, HERRANZ B, BORDERIAS A J, et al. Different additives to enhance the gelation of surimi gel with reduced sodium content [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 791-799.
- [33] OGAWA M, KANAMARU J, MIYASHITA H, et al. Alpha-helical structure of fish actomyosin: Changes during setting[J]. Journal of Food Science, 1995, 60(2): 297-299.
- [34] CHEN J X, DENG T Y, 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.

Effect of Pomelo Peel Powder with Different Particle Sizes on Quality Characteristics and Protein Secondary Structure of Fish Balls

Hong Jinling¹, He Huiqi¹, Weng Wuyin¹, Jiang Zedong^{1,2,3,4}, Ni Hui^{1,2,3,4}, Zheng Mingjing^{1,2,3,4*}

¹College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, Fujian

²Fujian Provincial Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering, Xiamen 361021, Fujian

³Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning

⁴Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen 361021, Fujian)

Abstract Objective: In order to improve the utilization rate and higher value application of pomelo peel, the surimi products with the addition of pomelo peel powder were developed, and the effects of pomelo peel powder with different particle sizes on the quality characteristics and protein secondary structure of fish balls were studied. Methods: Pomelo peel powder with different particle size were prepared by size sieving and jet-milling. The dietary fiber was used as a control, the changes of water holding capacity, gel strength, texture and color of frozen and frozen fish balls with pomelo peel powder at different sizes were investigated. The change law of protein secondary structure of fish balls affected by pomelo peel powder with different sizes was further analyzed by FT-IR. Results: Compared with the blank group, after cold storage for 24 h, the water holding capacity, gel strength, hardness and chewiness of fish balls decreased with different sizes of pomelo peel powder and dietary fiber ($P < 0.05$). After frozen storage for 7 d, the water holding capacity of the fish balls with pomelo peel powder of particle size $< 150 \mu\text{m}$ was significantly higher than that of

the blank group and the fish balls with dietary fiber ($P < 0.05$), of which the gel strength and springiness were not significantly different from those of the blank group ($P \geq 0.05$). With particle size of pomelo peel powder decreased, the enhancement of water holding capacity of the fish balls was weakened, and the hardness and chewiness decreased significantly. The results of FTIR spectrum analysis of frozen fish balls showed that the addition of pomelo peel powder with size $< 150 \mu\text{m}$ resulted in the increase of the β -sheet structure in fish balls, enhancing the formation of the more ordered structure of protein gel. However, such change of molecular structure did not lead to the corresponding change of macroscopic gel properties and hardness. Conclusion: Via the particle size sieving, the larger particles of pomelo peel powder ($< 150 \mu\text{m}$) were more suitable for the production of frozen fish balls, which could significantly improve the water holding capacity of fish balls. Different particle sizes of pomelo peel powder could significantly affect the protein secondary structure of frozen fish balls, however, the mechanism of association between the secondary structure and processing characteristics such as water retention, gel strength and texture of fish balls remains to be further explored.

Keywords pomelo peel powder; fish balls; gelling properties; protein secondary structure