

迷迭香酸和表儿茶素对海鲈鱼鱼肉风味特性的影响

楚晓燕, 赵淞民, 郑婕, 李园园, 李颖畅*, 李学鹏

(渤海大学食品科学与工程学院 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)

摘要 鱼类宰杀后营养成分在内源酶作用下易发生降解和氧化,如三磷酸腺苷(ATP)的降解、蛋白质变性等,使其品质下降和风味特性变差。为延缓肌苷酸(IMP)降解,保留鱼肉特有风味,通过电子鼻和气相色谱-质谱(GC-MS)等技术探究迷迭香酸和表儿茶素对冷藏海鲈鱼鱼肉风味特性的影响。结果表明:迷迭香酸(RA)和表儿茶素(EC)使海鲈鱼中呈味核苷酸相对含量和 K 值显著降低,前期 IMP 含量由原来的 $0.61 \mu\text{g}/100 \text{g}$ 分别升至 $1.70 \mu\text{g}/100 \text{g}$ 和 $1.39 \mu\text{g}/100 \text{g}$,此时风味和苦味比最高,2 d 后 IMP 开始降解,降解速率系数分别是 0.079 和 0.037,RA 和 EC 均能有效延缓 IMP 降解。GC-MS 结果表明,在贮藏前期共检出挥发性物质 25 种,其中醛类 3 种、醇类 4 种、酯类 2 种、醚类 3 种、胺类物质 9 种、酸类和其它烷烃类 4 种。在贮藏中期,共检出挥发性物质 39 种,其中醛类 2 种、酮类 1 种、醇类 6 种、酯类 6 种、醚类 4 种、胺类物质 10 种、酸类和其它烷烃类 10 种。在贮藏后期,共检出挥发性物质 44 种,其中醛类 2 种、醇类 7 种、酯类 3 种、醚类 3 种、胺类物质 11 种、酸类和其它烷烃类 18 种。经 RA 和 EC 处理的海鲈鱼,其挥发性气味较对照有明显差异,且 RA 和 EC 也能减缓海鲈鱼肌肉中水分流失。

关键词 酸性磷酸酶; 迷迭香酸; 表儿茶素; 海鲈鱼; 风味特性

文章编号 1009-7848(2024)11-0325-10 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.11.030

海鲈鱼(*Lateolabrax japonicus*)是海洋中常见的经济鱼类之一,因味道鲜美、高营养及低脂肪含量而受到国内消费者的欢迎^[1-2]。在冷藏期间,由于微生物及蛋白质自溶降解,导致海鲈鱼变色、酸败和出现异味^[3],影响其感官特性和整体可接受性^[4]。海水鱼死后,一定量的腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)在短时间内通过糖酵解途径合成,而后 ATP 降解为二磷酸腺苷(ADP)、一磷酸腺苷(AMP)和肌苷酸(IMP),其中 IMP 在几小时内达到峰值,随后 IMP 缓慢分解。IMP 在 5'-核苷酸酶或者酸性磷酸酶(ACP)作用下降解为次黄嘌呤核苷(HxR)、次黄嘌呤(Hx),Hx 可与某些氨基酸和肽发生作用,产生苦味^[5]。

多酚类物质是一种天然活性物质,大多数存在于果蔬和饮料中,具有抗氧化和清除自由基作用,对人类健康产生积极影响^[6]。迷迭香酸(Rosmarinic acid, RA)是从迷迭香植物中提取的一种

天然水溶性多酚物质。RA 可以有效抑制蛋白质和脂肪的氧化^[7]。迷迭香提取物可作为一种潜在的防腐剂,与壳聚糖结合形成薄膜以保持大黄鱼的贮藏品质^[8]。表儿茶素(Epicatechin, EC)是一种从茶叶中提取的天然水溶性酚类物质。目前,对 EC 的研究主要集中在食品中的抗氧化性和营养成分的影响方面。在鲑鱼油中加入 EC,可有效延缓鲑鱼油的脂质氧化^[9]。李云龙等^[10]的研究表明 EC 能降低牛肉汤中总糖和蛋氨酸含量,增加固形物和不饱和脂肪酸含量。Demir^[11]的研究表明,表儿茶素和石榴甙提取物可有效延长猪肉丸贮藏期。本文采用电子鼻和气相色谱-质谱(GC-MS)等技术探究迷迭香酸和表儿茶素对冷藏海鲈鱼鱼肉挥发性物质和肌苷酸等含量的影响,为贮藏期间海鲈鱼风味保持提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

海鲈鱼购买于辽宁省锦州市林西路水产市场,新鲜活鱼运送至实验室,宰杀后取新鲜鱼肝提取酸性磷酸酶,4 °C 贮存。迷迭香酸(RA,纯度 ≥ 97%)、表儿茶素(EC,纯度 ≥ 97%),上海源叶生物科技有限公司。

收稿日期: 2023-11-06

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点项目(U20A2067)

第一作者: 楚晓燕,女,硕士生

通信作者: 李颖畅 E-mail: liyingchangsy@sina.com

1.2 仪器与设备

PEN3 便携式电子鼻,德国 Aisence 公司;Agilent-GC7890 气相色谱仪,美国安捷伦科技公司;LC-2030 岛津液相色谱,岛津仪器(苏州)有限公司;NMI-20 低场核磁共振仪,上海纽迈电子科技有限公司;FSH-2A 高速匀浆机,常州越新仪器制造有限公司;SN-80C 多功能绞肉机,北京汉佳欧斯电子科技;MS105DU 电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;Milli-Q 超纯水系统,美国 Millipore 公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理 海鲈鱼去内脏并用超纯水洗净,吸干水分,取鱼背部肉,放入预冷的绞肉机中,将 30 mg 多酚(RA 和 EC)分别加入 100 g 鱼背部肉中,混合搅匀,纯鱼肉为对照组,含有多酚的鱼肉组(RA 组和 EC 组)为试验组,所有组别均在 4 °C 贮藏,每隔 1 d(共 8 d)取样测定相关指标,各个指标平行测定 3 次。

1.3.2 核苷酸物质含量的测定 各种呈味核苷酸的含量测定方法和色谱条件参考中华人民共和国水产行业标准《鱼类鲜度指标 K 值的测定》(SC/T 3048-2014)^[12]和 Özogul 等^[13]的方法。使用外标方法,以每个核苷酸的质量浓度为横坐标,以线性范围内的响应值,即峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。相关核苷酸化合物含量(w , $\mu\text{g}/100\text{g}$)计算方法见式(1)。

$$w(\mu\text{g}/100\text{g}) = (C \times V)/m \quad (1)$$

式中: C 为标准曲线下查的核苷酸质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V 为样品中定容体积, mL ; m 为样品质量, 100g 。

K 值为肌苷(HxR)和次黄嘌呤(Hx)含量之和占 ATP 和降解产物的百分比,计算方法见式(2)。

$$K \text{ 值} = (w_{\text{HxR}} + w_{\text{Hx}}) \times 100 / (w_{\text{ATP}} + w_{\text{ADP}} + w_{\text{AMP}} + w_{\text{IMP}} + w_{\text{HxR}} + w_{\text{Hx}}) \quad (2)$$

风味-苦味比(Flavor/bitter ratio, FBR)计算参考 Zhang 等^[14]的方法,见式(3)。

$$\text{FBR} = w_{\text{IMP}}(w_{\text{HxR}} + w_{\text{Hx}}) \quad (3)$$

Howgate^[15]使用两个数学模型研究了 ATP 的降解动力学,一个模型仅取决于内源性酶在连续一级反应中的作用,另一个模型假设肌苷通过细菌作用额外转化为次黄嘌呤。本研究属于前者,因

此可以计算 IMP 损失速率常数。鱼屠宰后不久采集的样本仅含有低浓度的 ATP、低浓度的 ADP 和 AMP 以及高浓度的 IMP。因此,动力学常数限于以下顺序:IMP→HxR→Hx。当存在可用于酶的样品底物时,底物的损失率与底物的浓度成比例,即遵循一级动力学。对于一级反应,特定时间底物浓度由式(4)给出。

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (4)$$

式中: C_t 为时间 t 时的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; C_0 为反应物的初始质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; k 为反应速率系数。

Kahley 等^[16]为任何数量的连续反应提供了一个通用公式。假设前文所示的序列 IMP→HxR→Hx,其中 IMP 是唯一初始反应物且 HxR 和 Hx 初始浓度为零的模型,方程见式(5)。

$$[\text{IMP}]_t = [\text{IMP}]_0 e^{-kt} \quad (5)$$

式中: $[\text{IMP}]_t$ 和 $[\text{IMP}]_0$ 分别为时间为 t 和 0 时的初始质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; k 为 IMP 降解反应速率系数。

1.3.3 GC-MS 测定 取 3 g 鱼肉于 20 mL 顶空萃取瓶,加入 6 mL 饱和氯化钠溶液和 7 μL 环己酮内标(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)密封待测,于 50 °C 磁力搅拌器中进行下一步萃取。固相微萃取、色谱条件和质谱条件均参考 Li 等^[17]的方法,风味物质的含量(ng/g)计算方法见式(6)。

$$\text{风味物质含量}(\text{ng}/\text{g}) = F \times (\text{各物质峰面积} \times \text{样品质量}) / (\text{内标物峰面积} \times \text{内标质量}) \quad (6)$$

式中:内标质量为 5 228.06 ng;样品质量为 3 g; F 表示校正因子(校正因子为 1)

1.3.4 电子鼻测定 利用电子鼻测定样品挥发性气味的变化,参考王霞等^[18]的方法。将 5 g 搅碎后的鱼肉置于 50 mL 烧杯中,保鲜膜密封,富集 30 min,使烧杯中的气体到达饱和状态。样品准备时间为 5 s;传感器清洗时间为 100 s,进样流量为 600 mL/min;分析时间为 100 s。使用 PEN3 Aisence 电子鼻软件进行数据分析,在 50~60 s 内完成数据采集,每组样品 3 个平行。

1.3.5 水分分布测定 参考周倩倩等^[19]的方法,使用低场核磁共振仪检测质量分数为 0.03% 的 RA 和 EC 处理的海鲈鱼鱼片的水分分布。鱼片切成长方体(2 cm × 2 cm × 1 cm),放进 12 mm 直径的核磁共振管中。测定参数如下:采样频率为 200

Hz;90°脉冲时间为 14.0 μ s;180°脉冲时间为 28.0 μ s;扫描次数为 8 次。

1.3.6 数据分析 试验数据以平均值 \pm 标准差表示,每个样品组平行 3 次。数据使用 SPSS 26 进行方差分析,当 $P < 0.05$ 有显著差异,Origin 2019 作图。

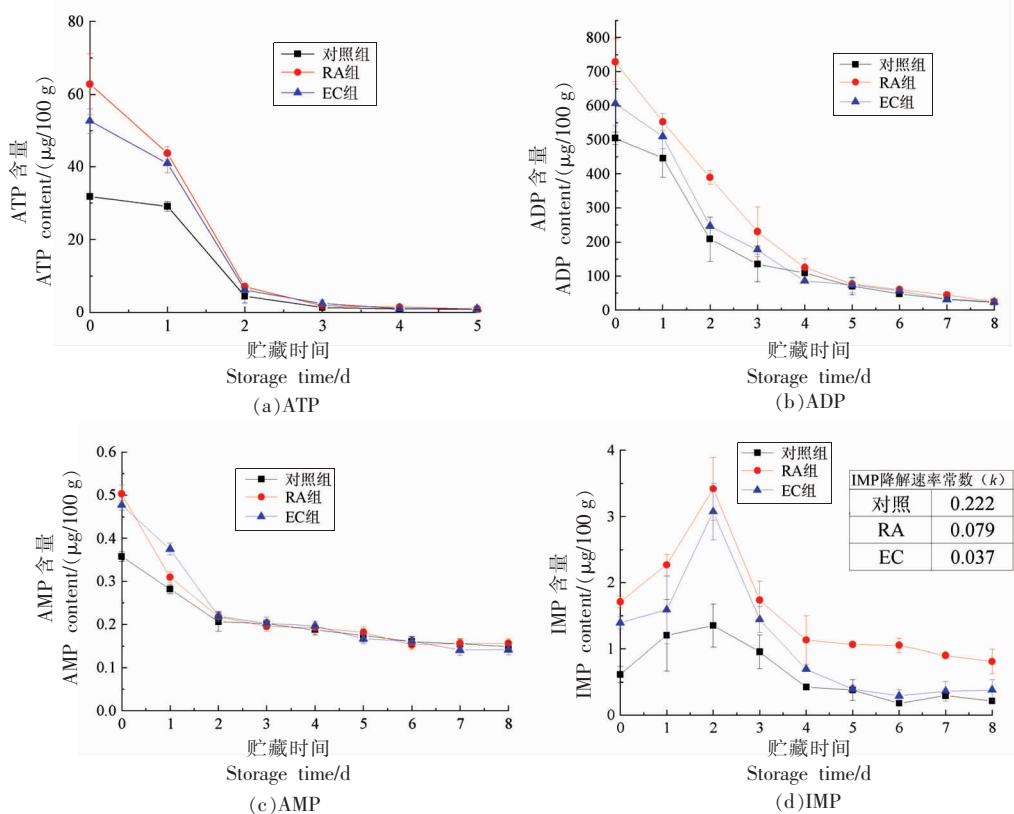
2 结果与分析

2.1 核苷酸含量变化

贮藏期间呈味核苷酸积累和分解主要受内源酶和微生物的影响,核苷酸含量如图 1 所示。新鲜海鲈鱼肉在贮藏过程中 ATP 含量显著降低 ($P < 0.05$),从初始含量 31.82 μ g/100 g 逐渐降低至 0.76 μ g/100 g,整个降解过程在第 5 天左右基本完成,第 6 天后几乎检测不到。ATP 在短时间内快速降解主要是由于肌肉中三磷酸腺苷酶作用。RA 组和 EC 组的 ATP 初始含量分别为 62.79 μ g/100 g 和 52.60 μ g/100 g,且在贮藏前 3 d 内,RA 组和 EC 组的 ATP 含量显著高于对照组 ($P < 0.05$),多酚与肌肉中肌原纤维结合,加速肌糖原分解,ATP 含量短期内积累。随着贮藏时间增加,RA 组和 EC 组的 ATP 含量逐渐下降,其中,第 2 天下降最快,之

后 ATP 含量与对照中含量无显著变化。随着 ATP 的降解,ATP 降解生成为 ADP 和 AMP,而 ADP 和 AMP 受到内源酶影响使其含量也逐渐下降。AMP 在腺苷酸脱氨酶作用下迅速转化为 IMP,AMP 含量较少。RA 组和 EC 组的 ADP 含量显著高于对照组 ($P < 0.05$),AMP 含量 2 d 后无明显变化。

IMP 是 ATP 降解产物之一,也是鱼肉鲜味的主要成分之一,在贮藏前期,IMP 积累,此时鱼肉较为新鲜,肉质鲜嫩。整个贮藏过程中 IMP 变化出现 3 个阶段:增长、蓄积和下降。前期 ATP 降解使得 IMP 含量积累且显著升高 ($P < 0.05$),而贮藏后期 IMP 在内源酶的作用下开始生成 HxR 和 Hx,IMP 开始降解,此时 IMP 含量开始逐渐下降,降解反应的速率系数为 0.222。RA 组和 EC 组的 IMP 含量显著高于对照组 ($P < 0.05$),由原来的 0.61 μ g/100 g 分别升高到 1.70 μ g/100 g 和 1.39 μ g/100 g,随后 IMP 也开始降解,降解速率系数分别是 0.079 和 0.037,可能是因为 RA 和 EC 与酸性磷酸酶结合,酶的催化程度在前期受到抑制最大,随后酶的抑制程度不大,可能后期 IMP 受微生物的影响较大。



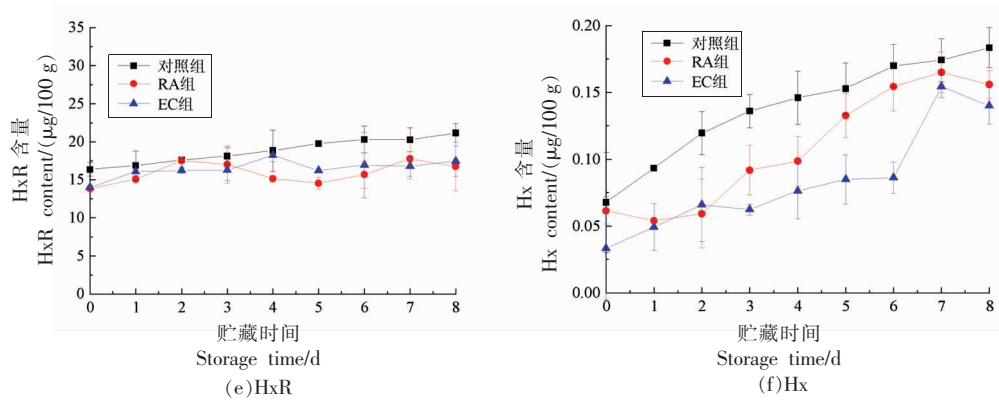


图1 贮藏过程中海鲈鱼肌肉中核苷酸含量变化

Fig.1 Changes in nucleotide content of muscle from sea bass during storage

HxR 和 Hx 是核苷酸的主要分解产物,二者被认为是造成鱼肉风味下降的标志。在冷藏过程中对照组中 HxR 和 Hx 含量逐渐升高,HxR 从 $16.37 \mu\text{g}/100 \text{g}$ 升高到 $21.13 \mu\text{g}/100 \text{g}$,而 Hx 从 $0.067 \mu\text{g}/100 \text{g}$ 升高到 $0.18 \mu\text{g}/100 \text{g}$,主要是因为 IMP 受到磷酸酶的作用下生成 HxR,冷藏后期在黄嘌呤氧化酶作用下 HxR 产生了 Hx。RA 组和 EC 组的 HxR 和 Hx 含量显著低于对照组 ($P < 0.05$),说明 RA 和 EC 与酸性磷酸酶发生作用,酶活性降低。

2.2 K 值和风味-苦味比变化

K 值是反映水产品新鲜度的指标,K 值越小,表明鱼肉越新鲜。Saito 等^[20]的研究表明 K 值低于 20% 的水产品非常新鲜,20%~50% 的水产品为中等新鲜,高于 70% 的水产品则为不新鲜。如图 2 所示,对照组海鲈鱼初始 K 值为 3.05%,随贮藏时间

的延长,K 值逐渐增加,贮藏 4 d 后,K 值为 17.13%,贮藏至 8 d 后,K 值达到 88.69%。RA 组和 EC 组的 K 值显著低于对照组 ($P < 0.05$),其中加入 RA 后,海鲈鱼初始 K 值为 1.75%,贮藏 4 d 后 K 值为 11.89%,贮藏至 8 d 后 K 值达到 66.33%;加入 EC 后,海鲈鱼初始 K 值为 2.12%,贮藏 4 d 后 K 值为 15.95%,贮藏至 8 d 后 K 值达到 74.21%。K 值下降表明在整个贮藏期间,RA 和 EC 能有效延缓鱼肉的降解。

水产品中风味-苦味比(FBR)适用于指示水产品的风味,因为 IMP 表示风味的产生,HxR 和 Hx 可产生苦味和腐败异味,造成鱼肉风味下降^[21]。如图 2b 所示,在贮藏期间,对照组中 FBR 先升高后降低,其初始 FBR 值为 0.037,第 2 天达到最大值(0.076),第 8 天最低为 0.010;RA 组和 EC 组的 FBR 虽与对照趋势一致,但是 FBR 值均显著性升

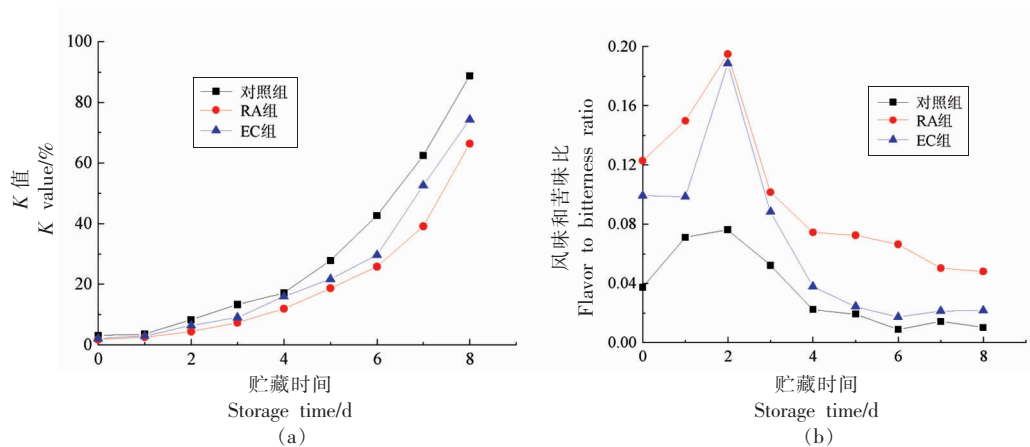


图2 贮藏过程中海鲈鱼 K 值和风味-苦味比变化

Fig.2 Changes of K value and flavor-bitterness ratio in sea bass during storage

高,RA组FBR初始值0.122,第2天达到最大值(0.194),第8天最低为0.048;EC组FBR初始值0.099,第2天达到最大值(0.188),第8天最低为0.021。此结果与IMP含量变化基本一致,即加入RA和EC后,有利于鱼肉的风味保持。

2.3 挥发性风味物质分析

挥发性风味物质,如酸、醇、醛、酯和酮,主要由氨基酸、短肽、脂肪酸和有机酸及其它风味前体物质,通过一系列反应如美拉德反应、脂质氧化、氨基酸分解和其它反应转化而成。脂肪酸、醛(己醛、壬醛等)、酮(2-辛酮、2-癸酮、2-丙烷酮)、三甲胺等是主要的风味特征化合物^[22]。图3为在4℃贮藏过程中海鲈鱼的挥发性风味物质和相对百分含量。在贮藏前期(第0天),通过GC-MS共检测到25种挥发物,包括3种醛类、4种醇类、2种酯类、3种醚类、9种胺类和4种酸和其它烷类。在贮藏中期(第4天),共检测到39种挥发物,包括2种醛、1种酮、6种醇、6种酯、4种醚、10种胺和10种酸及其它烷烃。在贮藏后期(第8天),共检测到44种挥发性物质,包括2种醛类、7种醇类、3种酯类、3种醚类、11种胺类和18种酸类及其它烷类。

醛类主要是脂质氧化及降解产物,具有低阈值^[23],因此,强烈影响食品的整体风味。其中,产生鲜香气味的有2-甲基-1-丁醛和2,4-庚二烯醛等;己醛、壬醛、庚醛是来自脂质氧化,主要是产生鱼腥味。贮藏前期,对照组己醛含量是627.31 ng/g,RA组和EC组的己醛含量分别是604.56 ng/g

和219.09 ng/g;表明RA和EC可以显著降低海鲈鱼脂质氧化。贮藏中期,只检测到对照组中己醛含量(246.96 ng/g),RA组和EC组并未检测出,原因可能是RA和EC延缓了脂肪酸降解。后期所有组别均未检测出己醛,很可能此时醛类物质已经被氧化转变为其它物质(如酸类物质)。

醇对肉制品风味的影响相对小于醛类。挥发性醇主要是氧化后的分解产物和美拉德反应的衍生物^[24]。乙醇、1-丁醇和1-丙醇等短直链的醇具有较高的阈值,通常对食品风味影响较小。相比之下,长直链和支链醇如1-戊醇和1-己醇具有相对较低的阈值,并可显著影响海鲈鱼风味,3-甲基-1-丁醇具有麦芽香气,主要来源于美拉德反应中亮氨酸或异亮氨酸的Strecker降解^[25]。1-辛烯-3-醇具有蘑菇香气,是亚油酸酶促氧化的产物^[26]。贮藏前期,与对照组相比,RA和EC组鱼肉中2,6-二叔丁基对甲酚含量升高,其它不饱和醇类数量和含量升高。贮藏中期,对照组中不饱和醇类(2-乙基己醇)含量为240.14 ng/g,RA组和EC组其含量均下降(94.58 ng/g和109.48 ng/g),表明中期RA和EC均可减少醇类生成。贮藏后期,对照组中不饱和醇类数量增加,RA组和EC组并未检测到醇类物质。

氮化合物如吡啶和胺类等虽然在低浓度时具有令人愉悦的香气,但在高浓度时具有难闻的气味,是水产品中主要引起腥臭气味的化合物^[27]。相比对照组,贮藏期间海鲈鱼含氮化合物尤其是吡啶类物质和胺类物质数量和含量上显著升高,RA

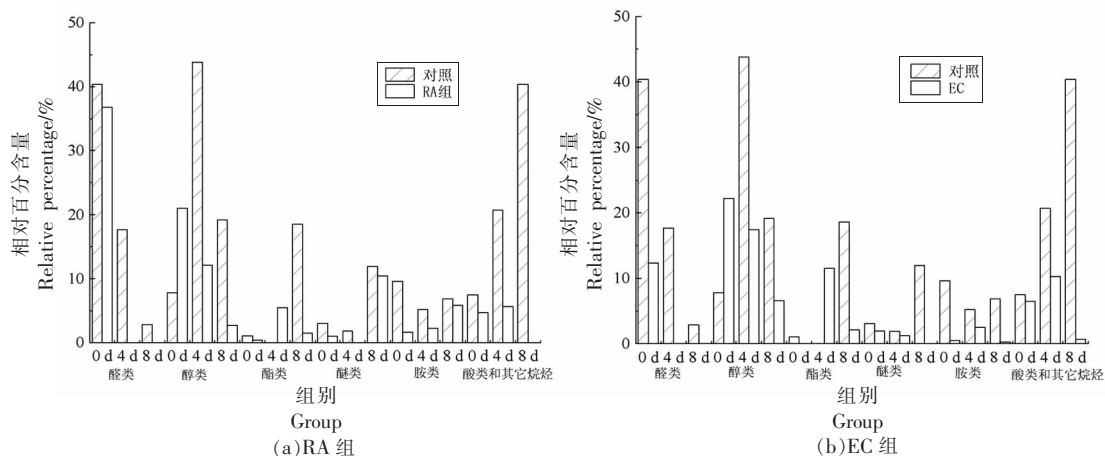


图3 贮藏过程中RA和EC对海鲈鱼挥发性风味物质的影响

Fig.3 Effects of volatile flavor substances in sea bass by RA and EC during storage

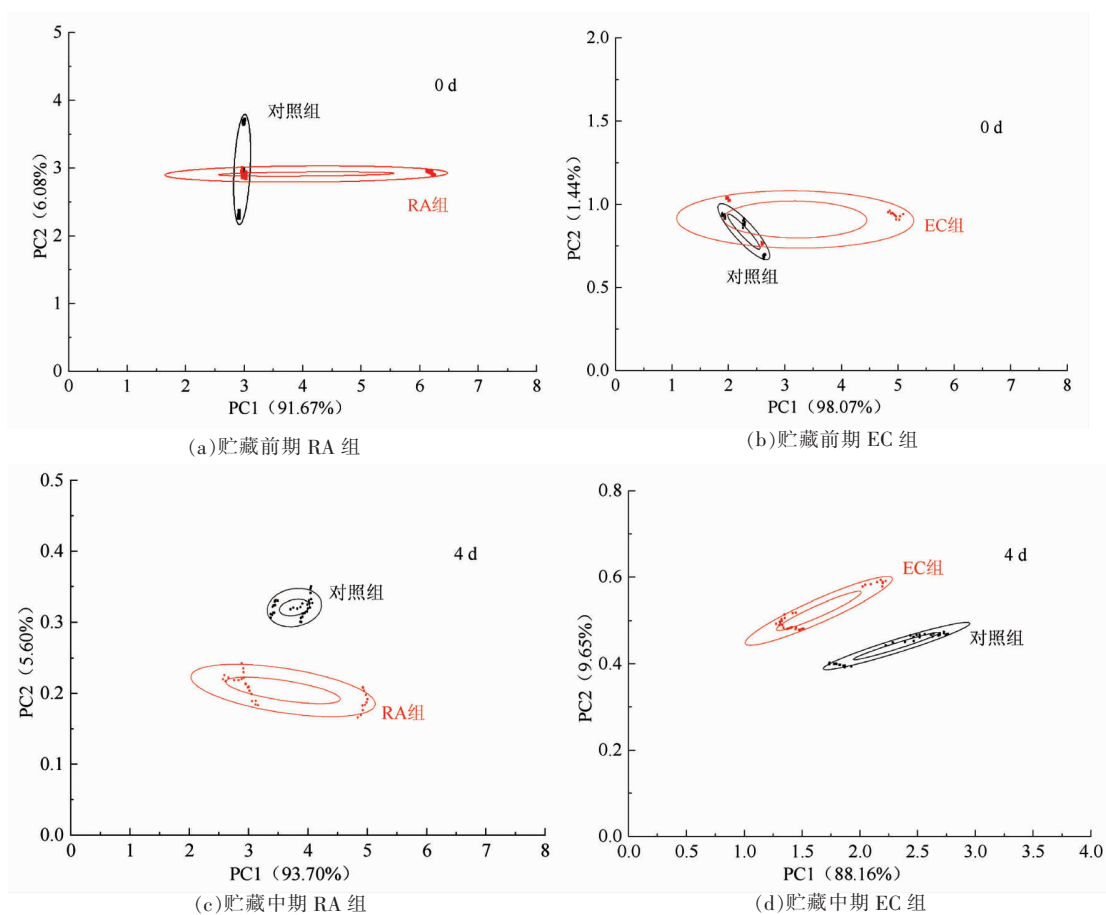
组和 EC 组海鲈鱼的含氮类化合物种类和含量有所降低,表明 RA 和 EC 能减少鱼肉氨基酸的脱羧反应,从而减少鱼肉腥味物质的生成。

海鲈鱼中的酸可以通过氨基酸降解或者脂质氧化产生。贮藏前期和中期,与对照组相比,RA 组和 EC 组的海鲈鱼在贮藏期间酸类物质数量和含量无显著性差异。在后期,海鲈鱼对照中酸类物质数量和含量显著升高,如油酸、亚油酸、癸酸和棕榈酸等,很可能是先前的醛类物质在贮藏期间被氧化成大量的酸。RA 组和 EC 组的海鲈鱼并未检测有油酸和亚油酸等各类酸类物质,表明 RA 和 EC 能减少海鲈鱼的酸性物质产生。其它碳氢化合物(烷烃等)主要由脂质氧化产生^[28],通常具有高阈值,不会显著影响风味。总体而言,整个贮藏期间可检测到的烷烃类物质数量和含量并无显著性差异。

2.4 电子鼻分析

电子鼻子主要是通过模拟人类鼻子的活动,在挥发性成分的客观辨别中发挥重要作用。主成

分分析(Principal component analysis, PCA)是一种通过提取数据的主成分(PC)进行降维来评估样本之间总体差异的算法,横坐标和纵坐标分别代表第 1 主成分(PC1)和第 2 主成分(PC2),这 2 个主成分对结果的贡献率都超过 80%,表明这 2 个成分可以有效地解释挥发性成分之间的差异^[29]。在 4 °C 贮藏条件下,RA 组和 EC 组海鲈鱼的主成分分析在贮藏前期(0 d)、中期(4 d)和后期(8 d)的结果如图 4 所示。贮藏前期 RA 组的海鲈鱼的 PC1 和 PC2 的贡献率达到 97.75%(PC1 为 91.67%, PC2 为 6.08%),贮藏中期 RA 组的海鲈鱼的 PC1 和 PC2 的贡献率达到 99.30%(PC1 为 93.70%, PC2 为 5.60%),贮藏后期 RA 组的海鲈鱼的 PC1 和 PC2 的贡献率达到 99.91%(PC1 为 95.44%, PC2 为 4.47%)。贮藏前期 EC 组的海鲈鱼的 PC1 和 PC2 的贡献率达到 99.51%(PC1 为 98.07%, PC2 为 1.44%),贮藏中期 EC 组的海鲈鱼的 PC1 和 PC2 的贡献率达到 97.81%(PC1 为 88.16%, PC2 为 9.65%),贮藏后期 EC 组的海鲈鱼的 PC1



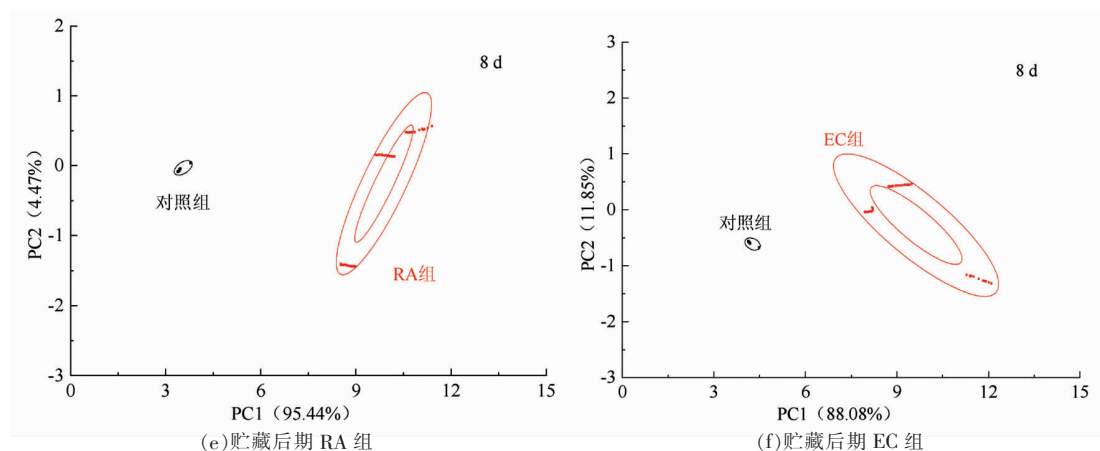


图 4 贮藏过程中海鲈鱼电子鼻主成分分析图

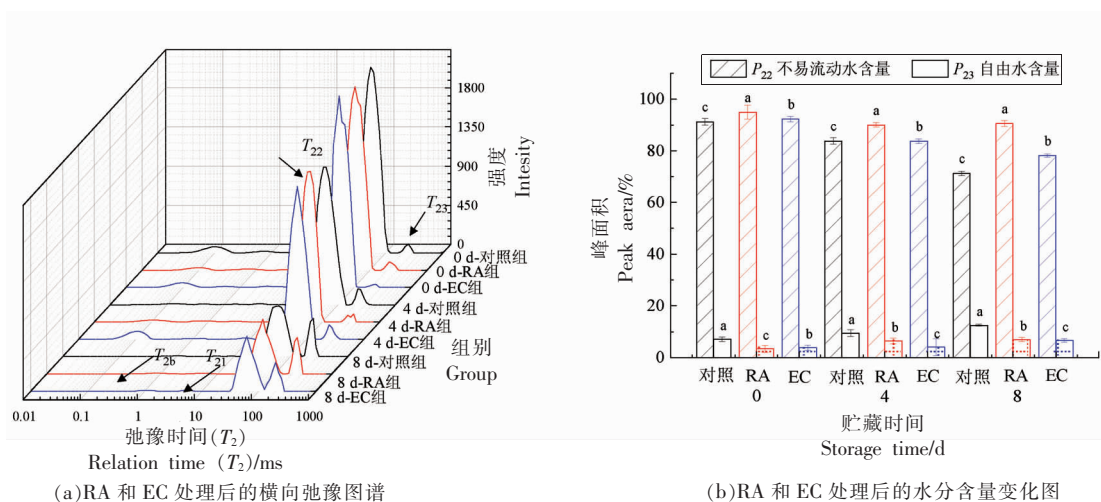
Fig.4 Principal component analysis plot for electronic nose of sea bass during storage

和 PC2 的贡献率达到 99.93% (PC1 为 88.08%, PC2 为 11.85%)。从图 4 可以看出,第 0 天,对照组和处理组挥发性成分接近和气味曲线重叠,无法有效区分,表明此时气味比较相似;在中期,挥发性成分数据之间距离明显分离,气味轮廓没有重叠,可有效区分,表明 RA 和 EC 处理的海鲈鱼气味能有效区分,有明显气味上的影响;在后期,挥发性成分之间距离明显增大且数据间分散无重叠,表明 RA 和 EC 处理的海鲈鱼在贮藏期间的 PC1 和 PC2 上有较为明显差异。

2.5 水分分布和水分含量变化

低场核磁分析是用氢原子研究的,而弛豫是

氢原子以非辐射形式从高能状态过渡到低能状态的过程^[30]。横向弛豫时间(T_2)反映了鱼的水分分布的变化,与氢质子的结合力及其自由度有关;氢质子的结合力越大或自由度越小, T_2 越短^[31]。 T_2 能区分鱼肌肉组织中 3 种不同的水分:大分子结构中结合水(T_{2b} , $T_2 < 1$ ms 和 T_{21} , $1 \sim 10$ ms)、不易流动水(T_{22} , $30 \sim 100$ ms)、自由水(T_{23} , > 100 ms),弛豫时间越长代表水分的流动性越大^[32]。 P_{22} 和 P_{23} 分别代表不易流动水含量和自由水含量。如图 5a 所示,海鲈鱼在整个贮藏期间相应 T_2 中明显观察到 T_{2b} 特征峰、 T_{22} 特征峰和 T_{23} 特征峰,发现特征峰 T_{21} 并不明显。随着贮藏时间的增加, T_{22} 峰的高度下降,



注:不同小写字母表示相同贮藏时间下不同多酚处理的峰面积数据差异显著($P < 0.05$)。

图 5 贮藏过程中海鲈鱼的横向弛豫图谱和水分含量变化

Fig.5 Changes of transverse relaxation spectrum and moisture content sea bass during storage

表明在贮藏过程中不易流动的水逐渐损失,而 T_{23} 峰的强度增加,表明自由水含量增加,主要是由于不易流动的水逐渐转化为自由水,这反映了肌肉的保水能力下降,质量逐渐下降。同一贮藏条件下加入RA和EC后的海鲈鱼, T_{22} 和 T_{23} 趋势变化虽同对照一样,但 T_{22} 特征峰峰值高于对照, T_{23} 特征峰峰值低于对照,且从图5b可知,在贮藏期间 P_{22} 不易流动水的含量高于对照, P_{23} 自由水含量低于对照,表明RA和EC能减缓海鲈鱼肌肉中水分流失,有效改善鱼肉的品质。

3 结论

1) RA和EC均能有效延缓鱼肉IMP降解。添加RA和EC的海鲈鱼中ATP、AMP、ADP、HxR、Hx和K值含量与对照组相比显著降低,前期IMP含量由原来的 $0.61\ \mu\text{g}/100\ \text{g}$ 分别升高到 $1.70\ \mu\text{g}/100\ \text{g}$ 和 $1.39\ \mu\text{g}/100\ \text{g}$,此时风味与苦味比最高(其比值为3.45),2 d后IMP开始降解,降解速率系数分别是0.079和0.037。

2) RA和EC能减少海鲈鱼不良风味物质产生,减少鱼腥味和脂肪氧化等醛类、胺类化合物的生成。在贮藏第0天时,通过GC-MS共检测到26种挥发物,包括3种醛类、4种醇类、2种酯类、3种醚类、9种胺类和5种酸和其它烷烃类。第4天时,总共检测到39种挥发物,包括2种醛、1种酮、6种醇、6种酯、4种醚、10种胺和10种酸及其它烷烃类。第8天时,共检测到44种挥发性物质,包括2种醛类、7种醇类、3种酯类、3种醚类、11种胺类和18种酸类及其它烷烃类。

3) 经RA和EC处理的海鲈鱼,其挥发性气味较对照组有明显差异;除此之外,经RA和EC处理后能够减缓海鲈鱼肌肉中的水分流失,有效改善鱼肉的品质。

参 考 文 献

- [1] MUNEKATA P E S, PATEIRO M, DOMÍNGUEZ R, et al. Nutritional characterization of sea bass processing by-products[J]. *Biomolecules*, 2020, 10(2): 232.
- [2] WANG Y Q, LI J X, WU Y Y, et al. Analysis of volatile compounds in sea bass (*Lateolabrax japonicus*) resulting from different slaughter methods using electronic-nose (E-nose) and gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Molecules*, 2021, 26(19): 5889.
- [3] MEI J, MA X, XIE J. Review on natural preservatives for extending fish shelf life[J]. *Foods*, 2019, 8(10): 490.
- [4] BIAN C H, YU H J, YANG K, et al. Effects of single-, dual-, and multi-frequency ultrasound-assisted freezing on the muscle quality and myofibrillar protein structure in large yellow croaker (*Larimichthys scrocea*)[J]. *Food Chemistry*: X, 2022, 15: 100362.
- [5] TIKK M, TIKK K, TØRNGREN M A, et al. Development of inosine monophosphate and its degradation products during aging of pork of different qualities in relation to basic taste and retronasal flavor perception of the meat[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(20): 7769-7777.
- [6] CUTRIM C S, CORTEZ M A S. A review on polyphenols: Classification, beneficial effects and their application in dairy products[J]. *International Journal of Dairy Technology*, 2018, 71(3): 564-578.
- [7] TANG C B, ZHANG W G, ZOU Y F, et al. Influence of RosA-protein adducts formation on myofibrillar protein gelation properties under oxidative stress[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 67: 197-205.
- [8] LI T T, HU W Z, LI J R, et al. Coating effects of tea polyphenol and rosemary extract combined with chitosan on the storage quality of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*)[J]. *Food Control*, 2012, 25(1): 101-106.
- [9] YUAN Y, PAN B Y, NIU X Y, et al. Impacts of epicatechin on the formation of advanced lipid oxidation end products (ALEs) in a fish oil oxidation model[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 111: 582-587.
- [10] 李云龙, 赵月亮, 范大明, 等. 表儿茶素对牛肉汤营养成分和风味的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(16): 125-132.
- [11] LI Y L, ZHAO Y L, FAN D M, et al. Effect of epicatechin on the nutrient content and volatile flavor compounds of beef soup during stewing [J]. *Food Science*, 2021, 42(16): 125-132.
- [11] DEMIR T. Effects of green tea powder, pomegranate peel powder, epicatechin and punicalagin additives

- on antimicrobial, antioxidant potential and quality properties of raw meatballs[J]. *Molecules*, 2021, 26(13): 4052.
- [12] 中华人民共和国农业部. 鱼类鲜度指标 K 值的测定高效液相色谱法: SC/T3048-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014: 1-8.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Determination of K value as fishery freshness index- High performance liquid chromatography: SC/T3048-2014[S]. Beijing: China standard Press, 2014: 1-8.
- [13] ÖZOGUL F, ÖZDEN Ö, ÖZOĞUL Y, et al. The effects of gamma-irradiation on the nucleotide degradation compounds in sea bass (*Dicentrarchus labrax*) stored in ice[J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(3): 789-794.
- [14] ZHANG R J, QIU W Q, ZHANG M S, et al. Effects of different heating methods on the contents of nucleotides and related compounds in minced Pacific white shrimp and Antarctic krill[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2018, 87: 142-150.
- [15] HOWGATE P. Kinetics of degradation of adenosine triphosphate in chill-stored rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2005, 40(6): 579-588.
- [16] KAHLEY M J, NOVAK M. A practical procedure for determining rate constants in consecutive first-order systems [J]. *Journal of Chemical Education*, 1996, 73(4): 359-364.
- [17] LI X P, LIU Y W, WANG Y Y, et al. Combined ultrasound and heat pretreatment improve the enzymatic hydrolysis of clam (*Aloididae aloidii*) and the flavor of hydrolysates[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2021, 67: 102596.
- [18] 王霞, 黄建, 侯云丹, 等. 电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析黄鳍金枪鱼肉的挥发性成分[J]. *食品科学*, 2012, 33(12): 268-272.
WANG X, HUANG J, HOU Y D, et al. Analysis of volatile components in yellowfin tuna by electronic nose and GC-MS [J]. *Food Science*, 2012, 33(12): 268-272.
- [19] 周倩倩, 谢晶. 不同温度贮藏过程中海鲈鱼品质变化和货架期预测模型的建立[J]. *上海海洋大学学报*, 2020, 29(3): 457-465.
ZHOU Q Q, XIE J. Changes of quality characteristics and establishment of shelf-life prediction model for sea bass during storage at different temperatures [J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2020, 29(3): 457-465.
- [20] SAITO T, ARAI K, MATSUYOSHI M. A new method for estimating the freshness of fish[J]. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 1959, 24(9): 749-750.
- [21] LI Q, ZHANG L T, LU H, et al. Comparison of postmortem changes in ATP-related compounds, protein degradation and endogenous enzyme activity of white muscle and dark muscle from common carp (*Cyprinus carpio*) stored at 4 °C [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 78: 317-324.
- [22] LOUTFI A, CORADESCHI S, MANI G K, et al. Electronic noses for food quality: A review [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 144: 103-111.
- [23] SHEN Y Y, WU Y Y, WANG Y Q, et al. Contribution of autochthonous microbiota succession to flavor formation during Chinese fermented mandarin fish (*Siniperca chuatsi*) [J]. *Food Chemistry*, 2021, 348: 129107.
- [24] LUO X Y, XIAO S T, RUAN Q F, et al. Differences in flavor characteristics of frozen surimi products reheated by microwave, water boiling, steaming, and frying [J]. *Food Chemistry*, 2022, 372: 131260.
- [25] NIE S, LI L H, WANG Y Q, et al. Discrimination and characterization of volatile organic compound fingerprints during sea bass (*Lateolabrax japonicas*) fermentation by combining GC-IMS and GC-MS [J]. *Food Bioscience*, 2022, 50: 102048.
- [26] LEE E, CHOE E. Changes in oxidation-derived off-flavor compounds of roasted sesame oil during accelerated storage in the dark [J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2012, 1(1): 89-93.
- [27] YANG Z X, LIU S, LV J, et al. Microbial succession and the changes of flavor and aroma in Chouguiyu, a traditional Chinese fermented fish [J]. *Food Bioscience*, 2020, 37: 100725.
- [28] CHANG C, WU G C, ZHANG H, et al. Deep-fried flavor: Characteristics, formation mechanisms, and influencing factors [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(9): 1496-1514.
- [29] PAN W C, BENJAKUL S, SANMARTIN C, et al.

- Characterization of the flavor profile of bigeye tuna slices treated by cold plasma using E-nose and GC-IMS[J]. *Fishes*, 2022, 7(1): 13.
- [30] 赵宏强, 吴金鑫, 张苑怡, 等. 超高压处理对冷藏鲈鱼片品质及组织结构变化的影响[J]. *高压物理学报*, 2017, 31(4): 494-504.
- ZHAO H Q, WU J X, ZHANG Y Y, et al. Effect of high processing on quality and structure of *Lateolabrax Japonicus* fillets during cold storage[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2017, 31(4): 494-504.
- [31] 孙慧娟, 李敏, 张飞宇, 等. 烫漂温度及空气炸时间对鲶鱼鱼皮品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(13): 71-78.
- SUN H J, LI M, ZHANG F Y, et al. Effect of blanching temperature and air frying time on the quality of catfish skin[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(13): 71-78.
- [32] 刘云宏, 孙畅莹, 曾雅. 直触式超声功率对梨片超声强化热风干燥水分迁移的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(19): 284-292.
- LIU Y H, SUN C Y, ZENG Y. Effect of contact ultrasound power on internal moisture migration of pear slices during ultrasound enhanced hot air drying[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(19): 284-292.

Effects of Rosmarinic Acid and Epicatechin on Fish Flavor Characteristics of Sea Bass

Chu Xiaoyan, Zhao Songmin, Zheng Jie, Li Yuanyuan, Li Yingchang*, Li Xuepeng

(College of Food Science and Technology, Bohai University, National and Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology of Fresh Agricultural Products, Jinzhou 121013, Liaoning)

Abstract Fresh fish are susceptible to degradation and oxidation by endogenous enzymes after death, such as degradation of adenosine triphosphate (ATP) and protein denaturation, resulting in reducing quality and flavor characteristics. To delay the degradation of IMP and to preserve the flavor properties of fish, rosmarinic acid (RA) and epicatechin (EC) were used to inhibit ACP activity. The flavor characteristic was investigated mainly by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in sea bass. The results showed that nucleotides content and *K* value in sea bass treated with RA and EC decreased significantly, and the IMP content increased from 0.61 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ to 1.70 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ and 1.39 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, respectively, when the flavor to bitterness ratio was the highest, and the degradation of IMP started after 2 d, and the degradation rate coefficients were 0.079 and 0.037, respectively, and both RA and EC could effectively retard the degradation of IMP. A total of 25 volatile substances were detected by GC-MS in the pre-storage period, including 3 aldehydes, 4 alcohols, 2 esters, 3 ethers, 9 amines, and 4 acids and other alkanes. In the middle of storage, 39 volatile substances were detected, including 2 aldehydes, 1 ketone, 6 alcohols, 6 esters, 4 ethers, 10 amines, 10 acids, and other alkanes. 44 volatile substances were detected, including 2 aldehydes, 7 alcohols, 3 esters, 3 ethers, 11 amine substances, and 18 acids and other alkanes in the late storage period. The volatile odors of sea bass treated with RA and EC were more significantly different from that of the control. RA and EC could also slowdown the water loss in the muscle of sea bass.

Keywords acid phosphatase; rosmarinic acid; epicatechin; sea bass; flavor characteristic