

郑文栋,楼倚洋,安玥琦,等.臭氧漂洗及冷冻贮藏对鲢鱼糜蛋白氧化和风味的影响[J].华中农业大学学报,2023,42(1):154-162.
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2023.01.019

臭氧漂洗及冷冻贮藏对鲢鱼糜蛋白氧化和风味的影响

郑文栋¹,楼倚洋¹,安玥琦^{1,2},尤娟^{1,2},尹涛^{1,2},刘茹^{1,2},熊善柏^{1,2}

1. 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),武汉 430070;
2. 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 为探究臭氧处理对冷冻鱼糜保质期内的蛋白氧化和风味影响,以鲢为原料,采用臭氧漂洗制备新鲜和冷冻的鱼糜,分别测定盐溶性蛋白、水溶性蛋白、活性巯基、游离氨基酸含量,并采用电子鼻、电子舌和气相色谱-离子迁移谱联用仪(GC-IMS)测定挥发性风味成分组成。结果显示,臭氧漂洗新鲜鱼糜的水溶性蛋白含量下降,盐溶性蛋白含量上升;冷冻贮藏后,水溶性、盐溶性蛋白含量均显著下降($P<0.05$)。臭氧漂洗新鲜鱼糜活性巯基含量显著下降($P<0.05$),冷冻贮藏后,活性巯基含量也有显著下降,但与臭氧漂洗相比,下降幅度较小。臭氧漂洗鱼糜的游离氨基酸含量显著下降,冷冻贮藏后,游离氨基酸含量大幅度下降。电子鼻、电子舌检测结果显示,冷冻鱼糜与新鲜鱼糜的气味、滋味可以有效区分开,但臭氧漂洗鱼糜与清水漂洗鱼糜不能有效区分。GC-IMS共鉴定出59种挥发性风味物质,臭氧漂洗鱼糜检测出的不饱和醇类数量明显低于自来水漂洗鱼糜,并且在冷冻后醇类物质减少,醛类物质显著增加。结果表明,臭氧漂洗初步运用到鱼糜及鱼糜制品等水产加工业中,可以改善鱼糜品质及风味,但在鱼糜冷冻贮藏过程中影响较小。

关键词 臭氧漂洗;冷冻鱼糜;蛋白氧化;游离氨基酸;风味物质;GC-IMS

中图分类号 TS254.4 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2023)01-0154-09

鱼糜是我国传统水产制品,具有高蛋白、低脂肪、营养价值高、安全健康等优点,深受消费者欢迎,2021年我国鱼糜制品产量达到134.98万t,相较2020年增加6.47%^[1]。我国淡水渔业资源丰富,鲢常被用作生产鱼糜的原料鱼,但是利用鲢生产的鱼糜存在腥味重、白度低等问题。

漂洗是制作鱼糜的一道关键工序,漂洗可以富集肌原纤维蛋白,提高其浓度,增强鱼糜凝胶形成能力,去除鱼肉腥味,改善鱼糜品质,同时也会降低一些呈味核苷酸类物质和水溶性游离氨基酸的含量,进而影响鱼糜产品的风味特性^[2]。臭氧处理是有效去除异味、抑菌的安全方法,目前已被逐渐应用于鱼糜加工中。笔者所在实验室前期在不影响其凝胶品质的前提下已开发出臭氧水漂洗方法^[3],然而臭氧的强氧化性,会引起鱼糜脂肪、蛋白质等组分的变化,并且其自身的气味会对鱼糜气味和滋味物质有较大影响^[4]。鱼糜生产后常以冷冻方式贮藏,冷冻鱼糜可

以有效延长鱼糜的保质期,但是鱼糜在冷冻过程中会发生蛋白变性,影响鱼糜风味品质^[5]。目前关于臭氧漂洗及冷冻贮藏对鲢鱼糜蛋白氧化和风味影响的报道比较少。

本研究以鲢为原料,采用臭氧漂洗制备新鲜和冷冻的鱼糜,通过测定盐溶性蛋白、水溶性蛋白、活性巯基含量、游离氨基酸组成以及电子鼻、电子舌和GC-IMS检测挥发性风味成分等方法研究臭氧漂洗及冷冻贮藏对鱼糜蛋白氧化和风味影响,分析蛋白氧化与风味物质变化的内在联系,研究臭氧漂洗工艺对新鲜鱼糜及冷冻鱼糜风味的影响,旨在为臭氧在鱼糜及鱼糜制品等水产加工业中的应用提供理论基础,为优质鱼糜的生产和品质调控提供方法和依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜鲢(2.0~3.0 kg/尾),购于华中农业大学校

收稿日期:2022-11-08

基金项目:国家重点研发计划(2022YFD2100901);财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系(CARS-45);华中农业大学自主创新基金(2662020SCPY006)

郑文栋,E-mail:1490040390@qq.com

通信作者:尤娟,E-mail:juanyou@mail.hzau.edu.cn

内农贸市场,活鱼运输到实验室。

GCQJ-1-3电解式高浓度臭氧气机,武汉威蒙环保科技有限公司;ASTREE II电子舌,Alpha M.O.S公司;L-8900全自动氨基酸分析仪,日本日立公司;FOX-4000型电子鼻,Alpha M.O.S公司;7890A气相色谱仪,美国安捷伦公司;FlavourSpec[®]气相离子迁移谱联用仪,德国G.A.S.公司。

1.2 样品处理方法

新鲜鲢清洗,去头、去尾去内脏后用采肉机采肉,均分为2组,第1组用清水(自来水)漂洗2次;第2组用清水漂洗1次,8 mg/L臭氧水漂洗1次,漂洗完鱼肉用三足式离心机离心脱水,再使用水分分析仪测定并调节水分含量至76%,得到清水漂洗新鲜鱼糜(QSYM)和臭氧漂洗新鲜鱼糜(O3YM)。在上述2种鱼糜中加入抗冻剂(4%蔗糖、4%山梨糖醇、0.1%焦磷酸钠、0.1%三聚磷酸钠),使用食品调理机斩拌均匀,放置于-18℃冷冻贮藏45 d,得到清水漂洗冷冻鱼糜(QSLD)和臭氧漂洗冷冻鱼糜(O3LD)。

1.3 鱼糜理化指标的测定方法

1)水溶性及盐溶性蛋白的测定。参考Xiong等^[6]的方法提取出蛋白后用福林酚法测定蛋白含量。

2)羰基含量的测定。参考Mesquita等^[7]的方法进行前处理,以22 308 L/(mol·cm)消光系数计算蛋白质的羰基衍生物含量,单位为nmol/mg。

3)活性巯基含量的测定。参考Zhang等^[8]的方法,盐溶性蛋白用高盐缓冲液稀释至1 mg/mL后取1 mL,加200 μL Ellman试剂和3 mL Tris-甘氨酸缓冲液(0.086 mol/L Tris,0.09 mol/L 甘氨酸,0.004 mol/L EDTA,8 mol/L 尿素)混合,于室温下反应1 h后,412 nm处测量吸光值,计算活性巯基含量。

4)游离氨基酸含量测定。参考GB 5009.124—2016《食品中氨基酸的测定》方法。

1.4 鱼糜的电子舌分析方法

参照Luo等^[9]的方法对鱼糜样品进行电子舌分析。

1.5 鱼糜的电子鼻评价方法

参照陈冬清^[10]的方法进行电子鼻分析并根据付湘晋等^[11]建立的模型,电子鼻中的18种探头用来检测鱼肉的气味。

1.6 GC-IMS风味分析方法

取2 g样品置于20 mL顶空瓶中,60℃孵育20 min后进样,进样针温度65℃,进样500 μL,设置分析条件:MXT-5色谱柱(15 m×0.53 mm,1 μm),柱

温60℃,使用N₂作为载气和漂移气,漂移气流速为150 mL/min,载气流速在0~2 min为2 mL/min,2~20 min内为100 mL/min,每个样品重复测定3次。采用系统自带的VOCal、Reporter插件、GalleryPlot插件和DynamicPCA插件进行谱图和数据的定性定量以及二维俯视图、三维谱图和差异谱图、指纹图谱的分析。

1.7 数据统计与分析

所有试验重复3次,每组试验做3个平行。采用SAS 8.0(SAS8.0, Institute Inc., Cary, NC, USA)进行相关性分析和方差分析。采用Origin 9.0软件作图。

2 结果与分析

2.1 臭氧漂洗后新鲜和冷冻的鲢鱼糜蛋白含量的变化

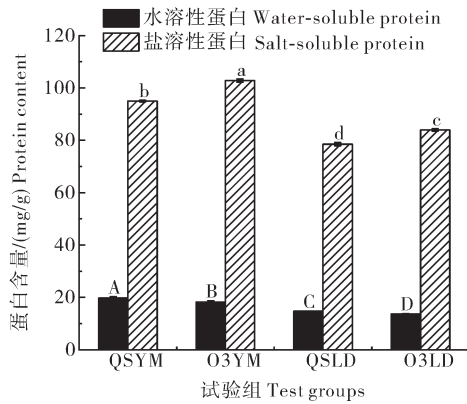
由图1可见,相较清水漂洗新鲜鱼糜,臭氧漂洗新鲜鱼糜水溶性蛋白含量下降,盐溶性蛋白含量上升,表明臭氧漂洗会促进鱼糜中水溶性蛋白的溶出,从而使盐溶性蛋白相对含量增加。相较新鲜鱼糜,冷冻鱼糜水溶性蛋白,盐溶性蛋白均有显著下降($P<0.05$)。其中清水漂洗鱼糜贮藏后水溶性蛋白下降34.42%,而臭氧水漂洗鱼糜贮藏后水溶性蛋白下降24.80%;而对盐溶性蛋白,清水漂洗鱼糜经贮藏后下降17.31%,臭氧漂洗鱼糜下降18.35%。

2.2 臭氧漂洗后新鲜和冷冻的鲢鱼糜羰基及活性巯基含量的变化

由图2可见,臭氧漂洗鱼糜的羰基含量相较清水漂洗鱼糜显著上升,表明臭氧氧化对鱼糜蛋白具有氧化作用,而冷冻贮藏后,羰基含量相较新鲜鱼糜大幅上升,表明冷冻贮藏相较臭氧氧化对鱼糜影响更加显著。臭氧漂洗鱼糜活性巯基含量较清水漂洗鱼糜下降16.92%,而冷冻贮藏45 d后,臭氧冷冻鱼糜活性巯基含量较清水冷冻鱼糜下降16.57%,表明臭氧漂洗使鱼糜中活性巯基含量显著下降,而鱼糜在冷冻贮藏过程中,臭氧漂洗对鱼糜活性巯基含量下降的影响相对较小。

2.3 臭氧漂洗后新鲜和冷冻的鲢鱼糜游离氨基酸组成及其滋味活度值(TAV)评估

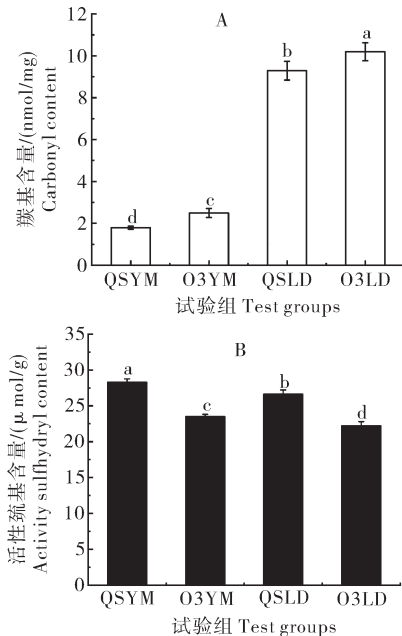
滋味活度值(taste activity value, TAV)为样品中滋味物质浓度与其阈值的比值,当TAV≥1时,表明该滋味物质对样品滋味贡献较大。由表1可见,样品中单个氨基酸TAV值均小于1,表明影响鱼糜滋味



QSYM表示清水漂洗新鲜鱼糜;O3YM表示臭氧漂洗新鲜鱼糜;QSLD表示清水漂洗冷冻鱼糜;O3LD代表臭氧漂洗冷冻鱼糜。不同大写字母表示水溶性蛋白含量差异显著,小写字母表示盐溶性蛋白含量差异显著($P<0.05$)。QSYM represents tag water rinsing fresh surimi; O3YM represents ozone water rinsing fresh surimi; QSLD represents tag water rinsing frozen surimi; O3LD represents ozone water rinsing frozen surimi. Different capital letters indicate significant differences in water-soluble protein content, while small letters indicate significant differences in salt soluble protein content ($P<0.05$).

图1 不同处理鲢鱼糜的水溶性蛋白与盐溶性蛋白含量

Fig.1 The contents of water-soluble protein and salt-soluble protein in surimi of silver carp under different treatments



不同字母表示差异显著($P<0.05$)。Different letters indicate a significant difference ($P<0.05$).

图2 不同处理鲢鱼糜的羰基(A)及活性巯基含量(B)

Fig. 2 The contents of carbonyl(A) and active sulfhydryl content(B) in surimi of silver carp under different treatments

特征的可能并不是单一氨基酸,而是多种氨基酸共同作用导致。鱼糜中呈鲜味的谷氨酸(Glu)、甜味的丙氨酸(Ala)、甜/苦味的缬氨酸(Val)、赖氨酸(Lys)和苦味的亮氨酸(Leu)含量较高。臭氧漂洗后,这些呈味游离氨基酸含量显著下降,其中甜味氨基酸含量由71.14 mg/100 g下降到43.60 mg/100 g,下降38.71%;苦味氨基酸含量由108.29 mg/100 g下降到79.38 mg/100 g,下降26.70%;鲜味氨基酸含量由179.43 mg/100 g下降到122.98 mg/100 g,下降31.34%;表明臭氧漂洗对新鲜鱼糜滋味影响明显。鱼糜冻藏后,大部分游离的呈味氨基酸含量进一步下降,下降幅度也远大于臭氧漂洗,表明冻藏是鱼糜滋味变化的主要因素之一。臭氧漂洗鱼糜冻藏后与清水漂洗鱼糜冻藏后呈味氨基酸含量相差不大,表明臭氧漂洗对鱼糜冻藏过程中氨基酸损失影响不大。

2.4 电子舌测定臭氧漂洗及冻藏对鲢鱼糜滋味的影响

对电子舌采集到的各组数据进行主成分分析,并做主成分分析(PCA)图和滋味雷达图。由图3A可知,PC1和PC2贡献率之和为100%,说明涵盖了原始数据的绝大部分信息。新鲜鱼糜主要分布在第一、四象限,冷冻鱼糜主要分布在第二、三象限,说明新鲜鱼糜和冷冻鱼糜的滋味特征值能有效区分,滋味轮廓相差较大。而臭氧漂洗和清水漂洗置信区间均有重叠,说明臭氧漂洗和清水漂洗滋味轮廓相差较小,PCA图无法有效区分。4种鱼糜电子舌雷达图如图3B所示,由电子舌传感器响应值可知,新鲜鱼糜和冷冻鱼糜风味存在显著不同,但是臭氧漂洗与清水漂洗响应值差别不大,这与PCA结果相一致。冷冻鱼糜的酸味、苦味、甜味、鲜味、咸味相较新鲜鱼糜均显著下降。

2.5 电子鼻测定臭氧漂洗及冻藏对鲢鱼糜气味的影响

由图4A可见,主成分1(PC1)贡献率达78.2%,主成分2(PC2)贡献率为13.1%,总贡献率为91.3%,大于90%,可以代表样品的整体气味信息。从鱼糜电子鼻传感器响应值在PCA图中的分布可以看出,新鲜鱼糜和冷冻鱼糜的气味特征值能有效区分,其中新鲜鱼糜主要分布在第二、三象限,冷冻鱼糜主要分布在第一、四象限,但臭氧漂洗和清水漂洗鱼糜置信区间均有重叠,说明新鲜鱼糜和冷冻鱼糜气味轮廓相差较大,但是臭氧漂洗和清水漂洗鱼糜气味轮

表 1 不同处理鲢鱼糜的游离氨基酸组成和滋味活度值(TAV)评估
Table 1 Free amino acid composition and taste activity value (TAV) assessment of silver carp surimi under different treatments

氨基酸 Amino acid	阈值/(mg/100 g) Threshold	滋味 Taste	QSYM		O3YM		QSLD		O3LD	
			含量/(mg/100 g) Content	TAV	含量/(mg/100 g) Content	TAV	含量/(mg/100 g) Content	TAV	含量/(mg/100 g) Content	TAV
天冬氨酸 Asp	100	鲜/甜 Delicate/sweet(+)	1.571±0.211a	0.0157	1.052±0.300a	0.0105	0.551±0.037b	0.0055	0.813±0.140b	0.0081
苏氨酸 Thr	260	甜 Sweet(+)	—	—	—	—	1.413±0.168a	0.0054	1.733±0.247a	0.0067
丝氨酸 Ser	150	甜 Sweet(+)	0.510±0.096c	0.0034	0.528±0.066c	0.0035	1.058±0.033b	0.0071	1.309±0.114a	0.0087
谷氨酸 Glu	30	鲜 Delicate(+)	32.946±4.523a	1.0982	21.894±3.296b	0.7298	5.509±0.305c	0.1836	7.482±0.906c	0.2494
甘氨酸 Gly	130	甜 Sweet(+)	7.316±0.236a	0.0563	4.825±0.470b	0.0371	0.748±0.004c	0.0058	0.368±0.046d	0.0028
丙氨酸 Ala	60	甜 Sweet(+)	28.799±0.930a	0.4800	15.297±0.009b	0.2550	2.368±0.242c	0.0395	3.185±0.460c	0.0531
胱氨酸 Cys	—	苦/甜/硫 Bitter/sweet/sulfur(-)	9.088±0.265a	—	6.803±0.192b	—	0.010±0.001c	—	—	—
缬氨酸 Val	40	甜/苦 Sweet/bitter(-)	20.354±2.405a	0.5089	15.366±0.880b	0.3842	2.679±0.114c	0.0670	3.326±0.365c	0.0832
蛋氨酸 Met	30	苦/甜/硫 Bitter/sweet/sulfur(-)	1.274±0.093b	0.0425	1.091±0.073b	0.0364	1.276±0.057b	0.0425	2.015±0.220a	0.0672
异亮氨酸 Ile	90	苦 Bitter(-)	12.163±0.776a	0.1351	8.565±0.952b	0.0952	0.232±0.017c	0.0026	0.299±0.032c	0.0033
亮氨酸 Leu	190	苦 Bitter(-)	22.963±2.487a	0.1209	14.098±0.577b	0.0742	0.866±0.088c	0.0046	0.853±0.052c	0.0045
酪氨酸 Tyr	—	苦 Bitter(-)	3.782±0.1150a	—	3.532±0.077b	—	—	—	0.096±0.005c	—
苯丙氨酸 Phe	90	苦 Bitter(-)	12.084±0.294a	0.1343	9.139±0.954b	0.1015	0.804±0.257c	0.0089	0.993±0.078c	0.0110
赖氨酸 Lys	50	甜/苦 Sweet/bitter(-)	18.539±0.251a	0.3708	15.707±1.093b	0.3141	4.626±0.499d	0.0925	7.690±1.311c	0.1538
组氨酸 His	20	苦 Bitter(-)	8.043±0.589a	0.4022	5.080±0.259b	0.2540	9.301±0.167a	0.4651	7.144±1.405ab	0.3572
精氨酸 Arg	50	甜/苦 Sweet/bitter(+)	—	—	—	—	1.492±0.101b	0.0298	2.654±0.938a	0.0531
脯氨酸 Pro	—	甜/苦 Sweet/bitter(+)	—	—	—	—	—	—	—	—
TUSAA			71.142±5.102a		43.596±3.523b		13.170±0.359c		17.595±2.923c	
TBAA			108.291±1.059a		79.380±0.336b		19.794±0.362d		22.416±0.657c	
TFAA			179.433±6.161a		122.977±3.187b		32.964±0.721c		40.010±3.580c	

注：TUSAA 表示甜味氨基酸，TBAA 表示苦味氨基酸，TFAA 表示游离氨基酸。Note: TUSAA as sweet amino acid, TBAA as bitter amino acid, TFAA as free amino acid.

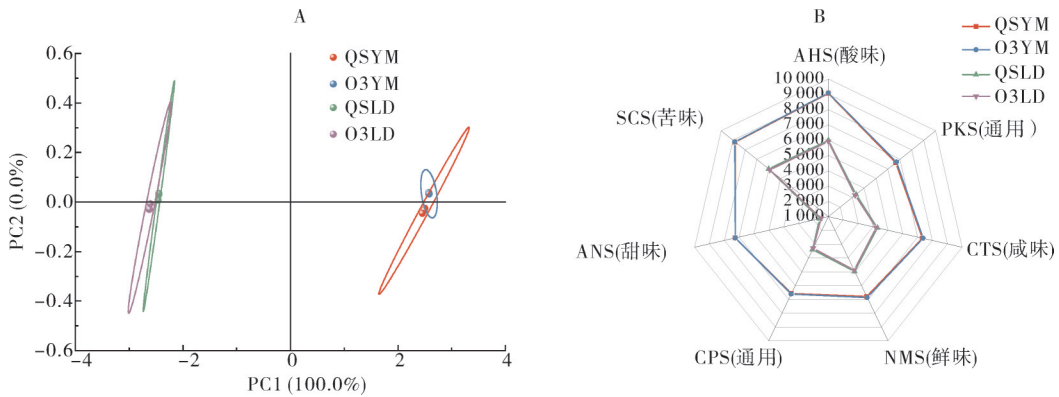


图3 不同处理鲢鱼糜基于电子舌滋味特征的PCA分析(A)和雷达图(B)

Fig.3 PCA analysis (A) and radar chart (B) of electronic tongue taste characteristics of silver carp surimi under different treatments

廓相差较小,PCA图无法有效区分。表明冻藏过程对鱼糜气味特征影响较大,而电子鼻主成分分析不能很好地区分臭氧处理对鱼糜风味特征的影响。

由4种鱼糜的电子鼻响应值的雷达图(图4B)可知,T30/1、T40/2和T70/2探头能表明哈喇味,臭氧漂洗新鲜鱼糜较清水漂洗鱼糜,3个探头响应值略有下降,但是经过冻藏后,臭氧漂洗鱼糜响应值高于清水漂洗鱼糜,表明臭氧漂洗一定程度上可以降低新鲜鱼糜的哈喇味,但是冻藏之后,臭氧对鱼糜气味可

能有负影响,即哈喇味增加;分析探头PA/2(酮类、醇类、氨水、胺类化合物、含硫化合物)、P30/1(氨类、醇类)、P30/2(醇类、醛类、硫化氢)响应值的变化可知,臭氧漂洗鱼糜冻藏后醇类、醛类、酮类物质含量略有上升。T40/1探头表明土霉味,LY2/g CTL1、LY2/GH是对鱼腥味特异响应的传感器(图4C)。可见臭氧漂洗新鲜鱼糜鱼腥味和土霉味较清水漂洗新鲜鱼糜均有明显降低,且清水漂洗的冷冻鱼糜哈喇味、鱼腥味和土霉味均高于臭氧漂洗的冷冻鱼糜,表

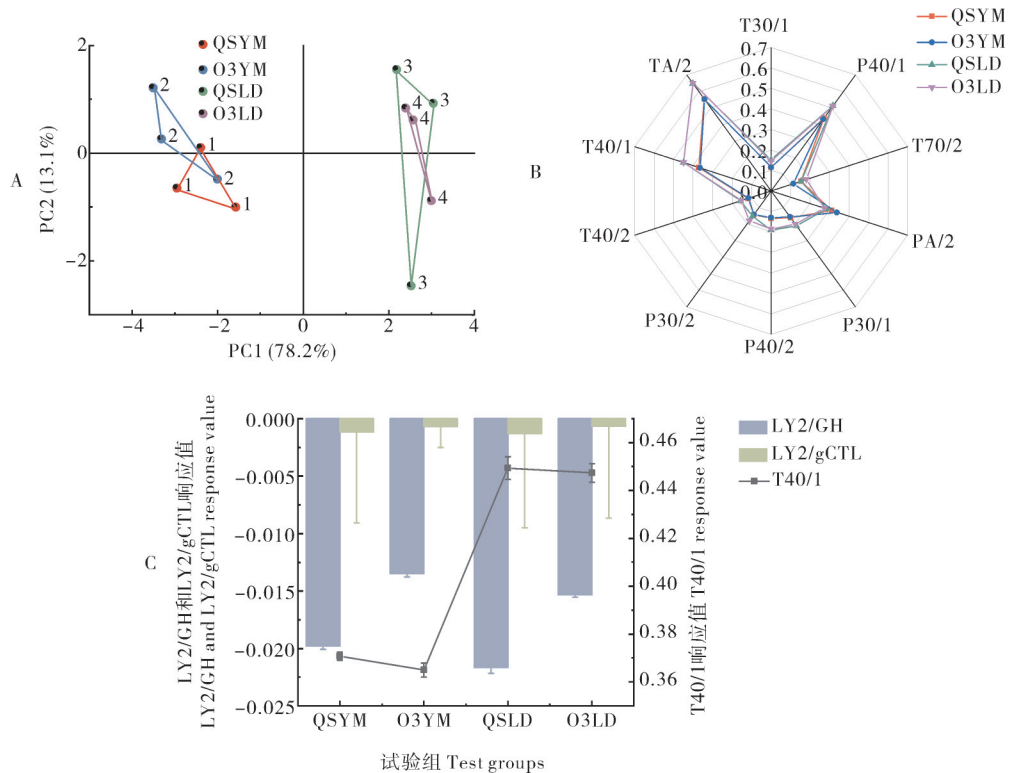


图4 鲢鱼糜基于电子鼻气味特征的PCA分析(A)、雷达图(B)和腥味评价(C)

Fig.4 PCA analysis (A), radar chart (B) and odor evaluation (C) of silver carp surimi based on odor characteristics of electronic nose

明臭氧漂洗能够有效减少冷冻贮藏对鱼糜风味的不良影响,这一结果也与游离氨基酸含量变化相印证。

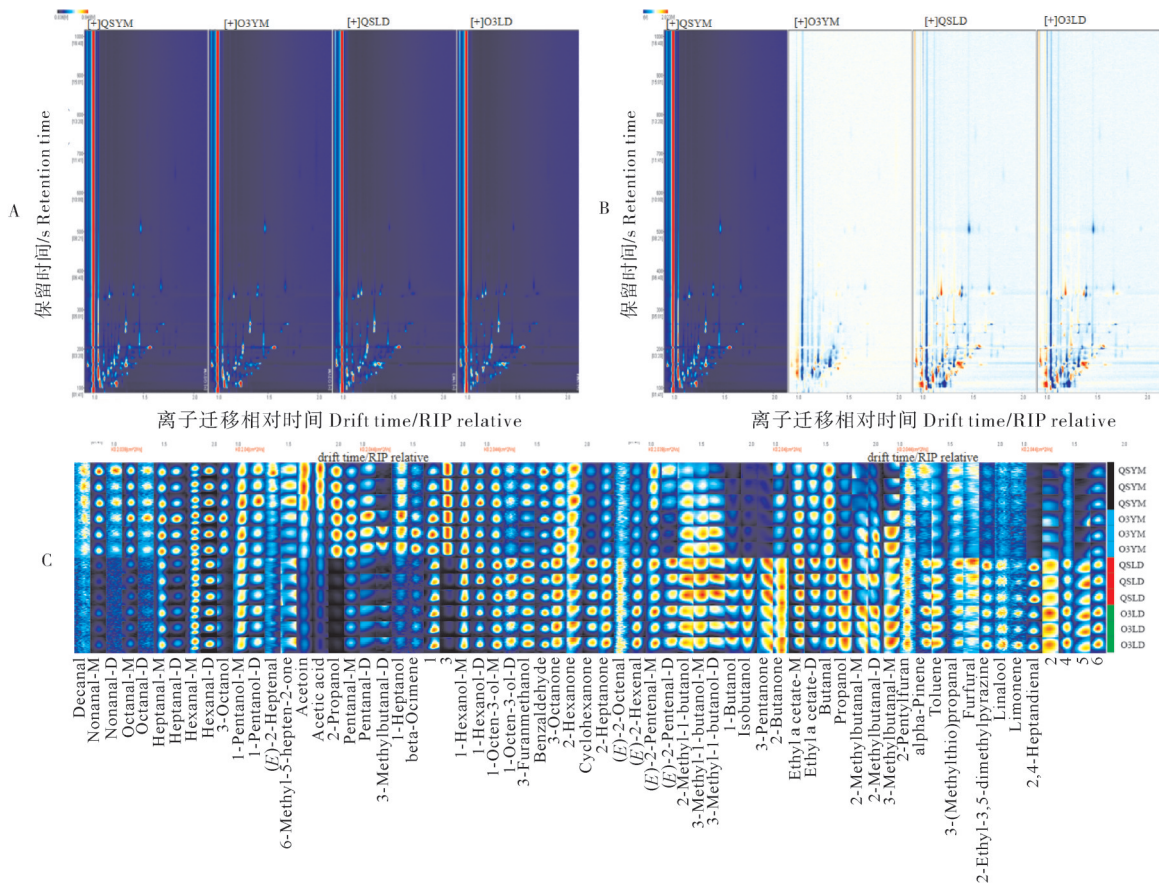
2.6 GC-IMS 风味成分分析

从 GC-IMS 三维俯视图(图 5A)可以直观看出不同样品中的挥发性有机物差异,反应离子峰(RIP)右侧的每个点代表 1 种挥发性有机物。以清水新鲜鱼糜(QSYM)的谱图作为参比,剩余 3 个样品的谱图扣减参比,扣除后原始背景褪色为白色,如图 5B 所示,鱼糜样品挥发性风味物质的种类和浓度明显不同。

GC-IMS 从样品中共鉴定出挥发性风味物质 59 种,其中醛类 17 种、醇类 13 种、酮类 7 种、酯类 1 种、其他化合物 21 种,其中有 2-戊基呋喃等重要风味化合物。清水漂洗新鲜鱼糜壬醛、辛醛、6-甲基-5-庚-2-酮、1-戊醇、醋酸、异丙醇等物质的含量较高,臭氧漂洗后的新鲜鱼糜 3-辛醇、庚醛、1-戊醇、戊醛、3-甲基丁醛、异丙醇、 β -罗勒烯、庚醇等物质的含量较高,清水漂洗冷冻鱼糜 3-辛酮、1-辛烯-3-醇、3-呋喃甲醇、环己酮、(E)-2-戊烯醛、2-甲基-1-丁醇、3-甲基

-1-丁醇、3-戊酮、1-丁醇、乙酸乙酯、丁醛、丙醇、2-丁酮、糠醛、异丁醇等物质的含量较高,其中醇类、烯醛类香气物质的含量较高,大多是鱼腥味的重要特征物质。臭氧漂洗后的冷冻鱼糜中(E)-2-己烯醛、乙偶姻、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、1-丁醇、丙醇、2-丁酮等物质的含量较高。

由图 5C 可知,冷冻前后鱼糜的风味发生了较大的变化,冷冻前,QSYM 与 O3YM 中癸醛、壬醛、辛醛、庚醛、己醛、3-辛醇、1-戊醇、(E)-2-庚烯醛、6-甲基-5-庚烯-2-酮、乙偶姻、乙酸、2-丙醇、戊醛、3-甲基丁醛、1-庚醇、 β -罗勒烯等物质的含量较高,而冷冻后鱼糜中 1-辛烯-3-醇、3-呋喃甲醇、苯甲醛、3-辛酮、2-己酮、环己酮、2-庚酮、(E)-2-辛烯醛、(E)-2-己烯醛、(E)-2-戊烯醛、2-甲基丁醇、3-甲基丁醇、1-丁醇、异丁醇、3-戊酮、2-丁酮、乙酸乙酯、丁醛、丙醇、2-甲基丁醛、2-戊基呋喃、 α -蒎烯、甲苯、3-甲硫基丙醛、糠醛、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、芳樟醇、柠檬烯、2,4-庚二烯醛等物质的含量较高。



C 图中横坐标数字代表未能定性物质。The abscissa number in Fig.C represents the non qualitative substance.

图 5 鱼糜挥发性组分的 GC-IMS 谱图俯视图(A)、差异图(B)和指纹图谱(C)

Fig.5 GC-IMS spectrum top view (A), two-dimensional differential map (B) and fingerprint map (C) of the volatile components of surimi of silver carp

3 讨论

3.1 臭氧漂洗和冷冻贮藏对鱼糜蛋白氧化的影响

鱼肉主要成分一般由水溶性的肌浆蛋白、盐溶性的肌原纤维蛋白和不溶性的基质蛋白组成,已有研究表明臭氧漂洗会一定程度改变这些鱼肉蛋白结构,进而导致蛋白溶解度发生一定程度的改变,适度的臭氧氧化导致鱼肉蛋白结构发生轻微改变,增强了蛋白的溶解性,使其在漂洗过程中溶出增多^[12-13]。而鱼糜是一种富含蛋白质的鱼肉加工品,臭氧具有强氧化性,因此,在漂洗过程中会对鱼糜蛋白产生一定的氧化作用,已有研究表明氨基酸侧链基团容易被氧化成羰基衍生物^[14],而含有巯基基团的半胱氨酸、蛋氨酸对氧化环境敏感^[15],巯基易被氧化生成二硫键^[16],因此羰基和活性巯基含量变化常被用作蛋白质氧化的重要指示^[17]。李文协等^[17]研究发现臭氧水漂洗后鲢鱼糜羰基含量显著上升,活性巯基含量显著下降。Zhang等^[18]用7.6 mg/L臭氧水漂洗鲮鱼糜20 min后,肌原纤维蛋白总巯基含量和活性巯基显著减少($P<0.05$)。本研究中臭氧漂洗使鱼糜中水溶性蛋白含量减少,盐溶性蛋白含量增加,羰基含量上升,活性巯基含量下降,与前人的研究结果相一致。鱼糜在冻藏过程中,肌原纤维蛋白分子间由于氢键、疏水键、二硫键、盐键的形成而聚集变性,从而使其盐溶性下降^[19]。Xiong等^[20]研究发现草鱼鱼糜在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下贮藏30 d后,盐溶性蛋白下降到新鲜鱼糜的40.1%。有研究表明巯基在鱼糜冷冻或冷藏过程中容易被氧化成二硫键,导致巯基含量下降^[21]。Zhou等^[22]研究发现罗非鱼鱼糜在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 贮藏24周后,总巯基含量降低了14.4%。同样,本研究中冷冻鱼糜相较新鲜鱼糜,水溶性及盐溶性蛋白含量显著下降,羰基含量大幅上升,活性巯基含量下降。并且臭氧漂洗鱼糜较清水漂洗鱼糜在冷冻贮藏过程中水溶性/盐溶性蛋白变化幅度不明显,表明冷冻贮藏对鱼糜品质影响更大。

3.2 臭氧漂洗和冷冻贮藏对鱼糜风味的影响

鱼肉中丰富的游离氨基酸是其滋味特性的主要来源之一。现有的研究表明,鲢鱼肉特有的风味游离氨基酸主要是组氨酸、赖氨酸、丙氨酸、苏氨酸等,而鲢鱼糜中苦味的亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、缬氨酸、蛋氨酸,以及具有鲜味的谷氨酸的含量相对较高,且谷氨酸对生鱼糜滋味贡献较大^[23-24]。本研究

也得出相似的结论。臭氧漂洗后鱼糜中游离氨基酸的含量稍有减少,可能是由于臭氧的氧化作用,含量较高的游离氨基酸被氧化而减少,从而导致臭氧漂洗后鱼糜风味与新鲜鱼糜有所差异。而冷冻贮藏后,鱼糜中游离氨基酸大幅减少,且减少幅度显著大于臭氧漂洗鱼糜。有研究表明一些水溶性游离氨基酸含量可能会因冻藏过程中细胞结构破坏导致解冻过程中汁液流失而减少^[25]。另外,Yin等^[26]研究发现,冻藏过程中游离氨基酸也可能与其他化合物发生反应导致其含量下降。鱼糜的风味评价包括滋味评价和气味评价。目前已有研究表明鱼肉的主要气味物质是己醛、壬醛、辛醛、1-辛烯-3-醇、1-戊烯-3-醇等。而生产鱼糜时的漂洗工艺将显著降低鱼糜中的挥发性成分庚醛、壬醛含量,冷冻贮藏也将影响鱼糜的气味物质^[27]。在本研究的GC-IMS分析中,臭氧漂洗的鱼糜检测出的不饱和醇类都明显低于清水漂洗鱼糜,且庚醛、戊醛、己醛等醛类物质含量增加,可能是由于臭氧的氧化作用使得脂质氧化或者将醇类物质氧化为醛类或酮类物质,从而造成了清水漂洗鱼糜和臭氧漂洗鱼糜电子鼻分析结果的差异。安玥琦^[24]在冷冻鲢鱼糜中共鉴定出80种气味物质,包括31种醛类物质、13种醇类物质及11种酮类物质,而本研究中仅鉴定出59种气味物质,这可能是由于采用的鉴定方法有差别,但整体趋势一致,醛类物质偏多,其次是醇类物质,再次是酮类物质。与新鲜鱼糜相比,鱼糜在冷冻后醇类物质减少,醛类物质显著增加,从而显著改变鱼糜的气味,臭氧漂洗后再冷冻贮藏的鱼糜中醛类物质的增加更为显著,与电子鼻分析的结果相一致。

综上,臭氧漂洗及冷冻贮藏对鱼糜品质及风味均有影响,其中冷冻贮藏影响更大。一定浓度臭氧水漂洗使鱼糜中盐溶性蛋白含量增加,羰基含量上升,活性巯基含量下降,呈味氨基酸含量略有下降,鱼糜鱼腥味、土霉味减弱。而冷冻鱼糜相较新鲜鱼糜,盐溶性蛋白含量显著下降,羰基含量大幅上升,活性巯基含量下降,呈味游离氨基酸含量大幅度下降,风味差异显著。臭氧漂洗鱼糜冷冻贮藏后相关指标变化趋势与清水漂洗鱼糜冷冻贮藏后变化趋势接近。臭氧漂洗主要对新鲜鱼糜影响较大,在后续冷冻贮藏过程中影响较小。因此,臭氧漂洗可以初步运用到鱼糜及鱼糜制品等水产加工业中。

参考文献 References

- [1] 农业农村部渔业渔政管理局. 2022中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2022. Bureau of Fisheries of the Ministry of Agriculture. China fishery statistical yearbook [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2022.
- [2] 马海建, 施文正, 付强, 等. 漂洗过程中白鲢鱼糜风味物质变化的分析[J]. 现代食品科技, 2015, 31(7): 354-360. MA H J, SHI W Z, FU Q, et al. Changes in flavor compounds of silver carp surimi during rinsing [J]. Modern food science and technology, 2015, 31(7): 354-360 (in Chinese with English abstract).
- [3] JIANG W X, HE Y F, XIONG S B, et al. Effect of mild ozone oxidation on structural changes of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) myosin[J]. Food and bioprocess technology, 2017, 10(2): 370-378.
- [4] 阮秋凤, 蒋文馨, 熊善柏, 等. 臭氧漂洗工艺对鲢鱼糜品质的影响[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(6): 67-73. RUAN Q F, JIANG W X, XIONG S B, et al. Effect of ozone rinsing process on quality of silver carps surimi [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(6): 67-73 (in Chinese with English abstract).
- [5] HADITH A, BAHAREH S, KAVEH R. Effects of frozen storage of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) on qualitative properties of surimi powder [J]. JFST, 2016, 4(4): 19-34.
- [6] XIONG G Y, GAO X Q, WANG P, et al. Comparative study of extraction efficiency and composition of protein recovered from chicken liver by acid-alkaline treatment [J]. Process biochemistry, 2016, 51(10): 1629-1635.
- [7] 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: 69-71.
- [8] ZHANG T, XUE Y, LI Z J, et al. Effects of ozone-induced oxidation on the physicochemical properties of myofibrillar proteins recovered from bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) [J]. Food and bioprocess technology, 2015, 8(1): 181-190.
- [9] 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/OL]. Food chemistry, 2022, 372: 131260 [2022-11-08]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131260>.
- [10] 陈东清. 草鱼片调理处理及其贮藏过程中的品质变化研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2015. CHEN D Q. Study on the processing technology of prepared grass carp fillets and changes of quality during storage [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2015 (in Chinese with English abstract).
- [11] 付湘晋, 许时婴, 王璋, 等. 电子鼻检测白鲢鱼腥味[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2010, 36(3): 316-321. FU X J, XU S Y, WANG Z, et al. Determination of off-flavors in silver carp mince using electronic nose [J]. Journal of Zhejiang University (agriculture and life sciences), 2010, 36(3): 316-321 (in Chinese with English abstract).
- [12] 肖淑婷, 尹涛, 胡杨, 等. 臭氧漂洗过程中鱼肉组分溶出及其对鱼糜品质的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(12): 155-163. XIAO S T, YIN T, HU Y, et al. Dissolution of fish components during ozone water rinsing and its effect on the quality of surimi [J]. Journal of Chinese institute of food science and technology, 2021, 21(12): 155-163 (in Chinese with English abstract).
- [13] ZHANG T, XUE Y, LI Z J, et al. Effects of ozone-induced oxidation on the physicochemical properties of myofibrillar proteins recovered from bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) [J]. Food and bioprocess technology, 2015, 8(1): 181-190.
- [14] ESTÉVEZ M. Protein carbonyls in meat systems: a review [J]. Meat science, 2011, 89(3): 259-279.
- [15] LUND M N, HEINONEN M, BARON C P, et al. Protein oxidation in muscle foods: a review [J]. Molecular nutrition & food research, 2011, 55(1): 83-95.
- [16] 袁凯. 白鲢鱼糜及其制品加工过程中的蛋白质氧化规律及其控制研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018. YUAN K. Protein oxidation and control in processing of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi and surimi-based food [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018 (in Chinese with English abstract).
- [17] 李文协, 李学鹏, 刘慈坤, 等. 臭氧水漂洗对鲢鱼鱼糜品质及肌原纤维蛋白氧化的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(16): 7-15. LI W X, LI X P, LIU C K, et al. Effects of ozone water rinsing on the qualities and oxidation of surimi myofibrillar proteins of Spanish mackerel surimi [J]. Science and technology of food industry, 2020, 41(16): 7-15 (in Chinese with English abstract).
- [18] ZHANG T, XUE Y, LI Z J, et al. Effects of ozone on the removal of geosmin and the physicochemical properties of fish meat from bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) [J]. Innovative food science & emerging technologies, 2016, 34: 16-23.
- [19] 周爱梅, 曾庆孝, 刘欣, 等. 冷冻鱼糜蛋白在冻藏中的物理化学变化及其影响因素[J]. 食品科学, 2003, 24(3): 153-157. ZHOU A M, ZENG Q X, LIU X, et al. Physicochemical changes of fish muscle protein during frozen storage and its affecting factors [J]. Food science, 2003, 24(3): 153-157 (in Chinese with English abstract).
- [20] XIONG G Q, CHENG W, YE L X, et al. Effects of konjac glucomannan on physicochemical properties of myofibrillar protein and surimi gels from grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) [J]. Food chemistry, 2009, 116: 413-418.
- [21] BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, TUEKSUBAN J. Changes in physico-chemical properties and gel-forming ability of lizardfish (*Saurida tumbil*) during post-mortem storage in ice [J]. Food chemistry, 2003, 80(4): 535-544.
- [22] ZHOU A M, BENJAKUL S, PAN K, et al. Cryoprotective effects of trehalose and sodium lactate on tilapia (*Sarotherodon nilotica*) surimi during frozen storage [J]. Food chemistry, 2006, 96(1): 96-103.
- [23] 惠心怡. 淡水鱼肉水溶性风味成分的分析[D]. 上海: 上海海洋

- 大学, 2006. HUI X Y. Analysis of water-soluble flavor components in freshwater fish [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2006 (in Chinese with English abstract).
- [24] 安玥琦. 鱼糜凝胶的交联结构对风味释放的影响与机制 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2020. AN Y Q. Mechanism of flavor release affected by cross-linking structure in surimi gels [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020.
- [25] 宋敏. 冻结方式和低盐腌制对鲶鱼片品质影响研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2018. SONG M. Effects of freezing methods and lightly salting on the quality of channel catfish (*Ictalurus punctatus*) fillets [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018 (in Chinese with English abstract).
- [26] YIN X F, LUO Y K, FAN H B, et al. Effect of previous frozen storage on quality changes of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during short-term chilled storage [J]. International journal of food science & technology, 2014, 49(6): 1449-1460.
- [27] ZHOU X X, CHONG Y Q, DING Y T, et al. Determination of the effects of different washing processes on aroma characteristics in silver carp mince by MMSE-GC-MS, e-nose and sensory evaluation [J]. Food chemistry, 2016, 207: 205-213.

Effects of ozone rinsing and freezing storage on protein oxidation and flavor of silver carp surimi

ZHENG Wendong¹, LOU Yiyang¹, AN Yueqi^{1,2}, YOU Juan^{1,2}, YIN Tao^{1,2}, LIU Ru^{1,2}, XIONG Shanbai^{1,2}

1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University/
National R & D Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing (Wuhan),
Wuhan 430070, China;

2. Engineering Research Center of Green Development for Conventional Aquatic Biological
Industry in the Yangtze River Economic Belt, Ministry of Education, Wuhan 430070, China

Abstract Fresh and frozen surimi were prepared by ozone rinsing, and the effects of ozone rinsing and frozen storage on protein oxidation and flavor of silver carp surimi were investigated. Ozone rinsing decreased water-soluble protein content and increased salt-soluble protein content in fresh surimi. After frozen storage, the contents of water-soluble and salt-soluble protein were significantly decreased ($P < 0.05$). The content of active sulfhydryl in fresh surimi was significantly decreased by ozone rinsing and frozen storage, but the decrease by frozen storage was smaller than that by ozone rinsing. The results of the electronic nose and electronic tongue showed that there was significant difference in the smell and taste between frozen surimi and fresh surimi. However, the ozone rinsing surimi and water rinsing surimi could not be effectively separated. Ozone rinsing and frozen storage significantly decreased the free amino acid content. A total of 59 volatile flavor compounds were identified by GC-IMS. The unsaturated alcohols in ozone-rinsing surimi were significantly lower than those in water-rinsing surimi. After freezing, alcohols decreased, aldehydes increased significantly. The results can provide a theoretical basis for the application of ozone rinsing in surimi and surimi products.

Keywords ozone rinsing; frozen surimi; protein oxidation; free amino acid; flavor substance; GC-IMS

(责任编辑: 赵琳琳)