

不同天然抗氧化剂乳液对冷藏鱼丸贮藏品质变化的影响分析

刘祉妤^{1,2}, 张翔宇^{1,2}, 姜淙允^{1,2}, 常莉莉^{1,2}, 崔浩哲¹, 唐越^{1,2*}

(1. 大连工业大学食品学院, 辽宁大连 116034) (2. 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁大连 116034)

摘要: 为探究天然抗氧化剂乳液的添加对冷藏鱼丸保鲜效果的影响, 该研究以酪蛋白为乳化剂构筑水包油乳液体系, 探究酪蛋白添加量及贮藏时间对乳液稳定性的影响。将添加不同天然抗氧化剂(鼠尾草酸、苹果多酚、葡萄籽多酚)乳液与鱼糜混合制成鱼丸, 以鱼丸的硬度、弹性、凝胶强度、硫代巴比妥酸值(TBA)、菌落总数以及感官评分为考察指标, 探究不同抗氧化剂乳液对鱼丸在4℃贮藏期间品质的影响。研究发现, 酪蛋白质量分数为2%时的乳液贮藏14 d后粒径为372.33 nm, 电位为33.53 mV, 稳定性最好。天然抗氧化剂乳液可显著改善贮藏过程中鱼丸的硬度、凝胶强度、硫代巴比妥酸值及菌落总数($P<0.05$)。此外, 经鼠尾草酸-酪蛋白乳液处理的鱼丸在贮藏末期的硬度为511.79 g, 凝胶强度为293.64 g, 硫代巴比妥酸值为0.64 mg/kg, 显著优于苹果多酚-和葡萄籽多酚-酪蛋白乳液组, 且在贮藏第12天后的菌落总数为4.95 lg CFU/g, 仍在标准范围内。该研究成果表明鼠尾草酸-酪蛋白乳液对鱼丸贮藏期间的品质保持效果最好。

关键词: 天然抗氧化剂; 乳液; 鱼丸; 贮藏; 品质变化

文章编号: 1673-9078(2023)10-151-159

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.10.1270

Effects of Different Natural Antioxidant Emulsions on the Storage Quality of Refrigerated Fish Balls

LIU Zhiyu^{1,2}, ZHANG Xiangyu^{1,2}, JIANG Congyun^{1,2}, CHANG Lili^{1,2}, CUI Haozhe¹, TANG Yue^{1,2*}

(1.School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

(2.National Engineering Research Center of Seafood, Dalian 116034, China)

Abstract: In order to explore the effects of natural antioxidant emulsions on the preservation outcome of refrigerated fish balls, this research used casein as the emulsifier to build an oil-in-water emulsion system, and explored the effect of casein dosage and storage time on the stability of the emulsion. Emulsions with different natural antioxidants (carnosic acid, apple polyphenols, and grape seed polyphenols) were mixed with fish meat paste to prepare fish balls. The hardness, elasticity, gel strength, thiobarbituric acid value (TBA), total number of bacteria, and sensory score of fish balls were used as indicators to examine the effects of different antioxidant emulsions on the quality of fish balls during the storage at 4 °C. It was found that after 14 days of storage, the particle size of the emulsion with 2% casein was 372.33 nm and the potential was 33.53 mV, indicating the best stability. The addition of a natural antioxidant emulsion could significantly improve the hardness, gel strength, TBA value, and total colony number of the fish balls during storage ($P<0.05$). In addition, the hardness, gel strength, and TBA value of the fish balls treated with the carnosic acid-casein emulsion were 511.79 g, 293.64 g, and 0.64 mg/kg, respectively, at the end of storage (which were significantly superior to those involving the apple polyphenols- and grape seed polyphenols-casein emulsions), with the total number of bacteria

引文格式:

刘祉妤,张翔宇,姜淙允,等.不同天然抗氧化剂乳液对冷藏鱼丸贮藏品质变化的影响分析[J].现代食品科技,2023,39(10):151-159

LIU Zhiyu, ZHANG Xiangyu, JIANG Congyun, et al. Effects of different natural antioxidant emulsions on the storage quality of refrigerated fish balls [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(10): 151-159

收稿日期: 2022-10-06

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31901687); 大连市高层次人才创新支持计划项目(2020RQ065); 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(LJKZ0547)

作者简介: 刘祉妤(1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 海洋蛋白质资源开发与利用, E-mail: 1739738650@qq.com

通讯作者: 唐越(1985-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 海洋蛋白质资源开发与利用, E-mail: 249913440@qq.com

being 4.95 lg CFU/g after 12 days of storage (which was still within the standard range). The research results showed that the carnosic acid-casein emulsion had the greatest preservative effect on the quality of fish balls during storage.

Key words: natural antioxidants; emulsion; fish balls; storage; quality change

我国渔业资源丰富,2020年全国水产品总产量为 6.55×10^7 t,其中鱼类产量为 3.52×10^7 t^[1]。鱼类在加工过程中产生大量低值渔业副产物,将其制成鱼糜制品可有效提高经济价值。鱼糜制品多采用冷冻和冷藏方式储存,但在冷冻贮藏过程中,会引起蛋白质变性、营养流失,导致鱼糜品质发生劣化^[2];而采用冷藏方式会使鱼糜制品货架期过短,不利于品质保持^[3],因此通过添加天然抗氧化剂来抑制蛋白质或脂肪氧化,从而延缓贮藏过程中鱼糜制品品质劣变^[4]。

近年来,由于脂溶性天然抗氧化剂来源广、易接受、安全可靠等特点,常将其替代合成抗氧化剂应用于食品品质保持^[5]。鼠尾草酸是迷迭香的主要提取物之一,具有抗炎、抗肿瘤等作用^[6,7]。杨磊等^[8]研究发现添加0.2 mg/g鼠尾草酸能有效抑制鱼油氧化,延长鱼油货架期。Guan等^[9]研究发现向带鱼鱼丸中添加鼠尾草叶、牛至叶、葡萄籽提取物可减缓鱼丸在贮藏过程中的脂质氧化。葡萄籽多酚具有较好的抗氧化功效,可避免空气中的氧气与食品中油脂相互反应、结合,防止食品过快腐败^[10]。苹果多酚具有清除自由基、抗氧化等功效^[11,12]。研究表明嫩苹果多酚的加入可延缓4℃贮藏过程中草鱼鱼糜的脂质氧化,延缓其货架期^[13]。因此,鼠尾草酸、葡萄籽多酚、苹果多酚可应用于鱼糜制品中以期延长保质期,但由于其亲脂特性,直接应用于食物保鲜效果不佳。目前常用乳液体系包埋脂溶性抗氧化剂,防止其氧化失活的同时起到缓释抗氧化剂的作用,此外,脂溶性抗氧化剂的加入也提高了乳液的稳定性^[14-16],将抗氧化剂乳液应用于食品中既能发挥更有效的抗氧化作用,又能提升食品品质,延长食品货架期。

水包油乳液是具备亲水外壳和亲脂内核的球形乳滴,在食品行业中多用来包埋脂溶性功能活性物质,如营养素、益生菌等^[17,18],可提高其贮藏稳定性及生物利用度,达到缓释效果^[19,20]。蓝妙传等^[21]研究表明向肉糜制品中加入高内相Pickering乳液能有效抑制加热过程中的脂质氧化。Xiao等^[22]研究表明生育酚纳米乳液使生育酚在鱼香肠中具有更好的抗氧化活性,有效延缓脂质氧化。EGCG和生育酚与椰子油纳米乳液结合可改善冷藏沙丁鱼鱼糜的凝胶性能,提高其贮存稳定性^[23]。因此可通过向鱼糜制品中加入抗氧化剂乳液,以期解决鱼糜制品在冷藏过程中因脂质或蛋白氧化而发生的品质劣变。

本研究在筛选条件制备出稳定的鼠尾草酸-酪蛋白乳液、苹果多酚-酪蛋白乳液、葡萄籽多酚-酪蛋白乳液的基础上,将其与海水杂鱼糜混合制备鱼丸,通过测定其硬度、弹性、凝胶强度、硫代巴比妥酸值、菌落总数及感官评价等指标,探讨添加不同天然抗氧化剂乳液对鱼丸冷藏贮存期间品质变化的影响,以期减缓鱼丸在贮藏期间品质劣变的速度,为添加天然抗氧化剂乳液在鱼糜制品品质控制上的应用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜海水杂鱼糜(由海水杂鱼的边角料制得)购于鞍山安润食品有限公司,-18℃冻藏保存;大豆蛋白粉购于河南万邦有限公司;转谷氨酰胺酶(TG酶)、卡拉胶购于浙江一诺生物科技有限公司;鼠尾草酸(纯度60%)、苹果多酚(纯度70%)购于西安全奥生物科技有限公司;乳酸链球菌素(纯度70%)、葡萄籽多酚(纯度70%)购于西安雅图生物科技有限公司;其他试剂均为分析纯。食盐、料酒、姜粉、淀粉均为市售。

1.2 仪器与设备

98-2型予华强磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;BSA224S型电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司;H1离心机,湖南湘仪实验室仪器有限公司;T25型高速分散器,IKA设备有限公司;FR-900型封口机,浙江鼎业机械设备有限公司;ZEN3690型纳米粒度仪,英国Malvern Panalytical仪器公司;PandaPLUS+2000型高压均质机,意大利GEA Niro公司;SCCWE 101万能蒸烤箱,德国RATIONAL公司;TA.XT.PLUS型质构仪,英国SMS公司。

1.3 方法

1.3.1 酪蛋白乳液的制备

参照刘竞男等^[24]的方法并略作修改。将酪蛋白溶于磷酸盐缓冲液(pH值7.0)中,分别配制质量分数(以下均是)为1%、2%、3%的蛋白溶液,并向其加入质量分数为0.2%的乳酸链球菌素,磁力搅拌器搅拌12 h,4℃水化过夜。加入体积分数为10%的玉米油,采用高速分散器在3 357×g下分散2 min,得到粗乳液,

之后采用高压均质机在 800 bar 下均质 6 次, 得到乳液, 于 4 ℃ 条件下分别冷藏 0、1、4、7、14 d, 拍照记录。

1.3.2 乳液粒径电位的测定

参照王笑涵等^[25]方法。将贮藏不同时间的乳液分别用去离子水稀释 100 倍, 采用激光粒度仪测定乳液的平均粒径、Zeta 电位。测试参数: 水相溶液折射率 1.33, 测试温度 25 ℃。

1.3.3 天然抗氧化剂-酪蛋白乳液的制备

分别向玉米油中加入质量浓度为 30 mg/mL 鼠尾草酸、葡萄籽多酚、苹果多酚, 至磁力搅拌器上搅拌至颗粒溶解, 制成油相, 样品均制备两份, 一份备用, 一份用于制备天然抗氧化剂乳液, 其余方法同 1.3.1。

1.3.4 鱼丸制作配方与工艺

表 1 鱼丸配料

Table 1 List of fish ball ingredients	
配料	添加量/g
海水杂鱼糜	2 000
食盐 (任意品牌均可)	30
姜粉	10
料酒	90
马铃薯淀粉	360
大豆蛋白粉	90
卡拉胶	6
转谷氨酰胺酶	14
去离子水	1 042
乳液	45

鱼丸制作工艺流程: 参考常莉莉等^[26]的方法, 并略作修改。取冷冻海水杂鱼糜流水解冻 2 h, 解冻后将其装入斩拌机中斩拌 10 min, 加入食盐斩拌 10 min 后, 依次加入姜粉、料酒、马铃薯淀粉、大豆蛋白粉继续斩拌 10 min, 最后加入卡拉胶和 TG 酶斩拌均匀。将斩拌好的鱼糜平均分成 8 组, 分别向其加入 45 mL 三种天然抗氧化剂油溶液、酪蛋白乳液、三种天然抗氧化剂-酪蛋白乳液和去离子水溶液 (含与乳液相同的玉米油), 继续斩拌 10 min。将上述鱼糜制成个重为 25 g 的鱼丸, 采用两段式加热 (40 ℃ 水浴加热 30 min 后

90 ℃ 水浴加热 30 min), 得 8 组鱼丸, 冷却至室温后, 4 ℃ 保存待测。

1.3.5 质构测定

1.3.5.1 硬度和弹性测定

参考常莉莉等^[26]的方法, 对海水鱼丸进行预处理, 将海水鱼丸切成 1 cm×1 cm×1 cm 的立方体, 利用质构仪在 TPA 模式下进行测定。测试参数如下: 探头类型 P50, 测前速度 2 mm/s, 测后速度 1 mm/s, 测试速率 1 mm/s, 压缩比 30%。质构测定指标选取: 硬度和弹性。

1.3.5.2 凝胶强度测定

参考常莉莉等^[26]的方法, 将海水鱼丸切 1 cm×1 cm×1 cm 的立方体, 利用质构仪进行测定。测试参数如下: 探头类型 P5/S, 测前速度 2 mm/s, 测后速度 10 mm/s, 测试速率 1 mm/s, 压缩比 50%。

1.3.6 硫代巴比妥酸值 (Thiobarbituric Acid Reactive Substances, TBARS) 测定

参考 Sun 等^[27]方法并略作修改。称取 1 g 鱼丸粉碎样品, 加入 5 mL TBARS 溶液, 振荡均匀后, 沸水浴加热 20 min, 待溶液变成粉红色, 流水冲洗冷却。6 570×g 离心 15 min, 取上清液, 在 532 nm 处测量吸光度值。TBARS 值以每千克氧化样品中丙二醛的毫克数表示 (mg/kg)。计算见公式 (1):

$$TBARS = \frac{A_{532nm}}{m} \times 2.77 \quad (1)$$

式中:

TBARS——每千克氧化样品中丙二醛的毫克数, mg/kg;

A_{532nm} ——溶液的吸光度;

m ——样品的质量, g;

2.77——为常数。

1.3.7 菌落总数检验

根据 GB 4789.2-2016《食品安全国家标准食品微生物学检验菌落总数测定》^[28]进行测定。将样品用无菌生理盐水按 10 倍稀释制成 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 样品稀释液, 采用平板倾注法注入琼脂培养基表面, 将其置于 (36±1) ℃ 条件下恒温培养 48 h, 取出计数。

表 2 感官评定表

Table 2 Sensory rating scale

分数/分	色泽	气味	外观特征
5	颜色新鲜、乳白色、有光泽、无杂色	有鱼肉鲜香味、无异味	表面致密光滑、无汁液流出、无其他不良特征
4	颜色乳白色、较有光泽、基本无杂色	鱼肉香味较淡、无异味	表面致密光滑、有少量汁液流出、有细微小孔
3	颜色灰白色、无光泽、有少许黄点	无鱼肉香味、酸臭味较淡	表面有粗糙感、有汁液流出、汁液清亮
2	鱼丸多处泛黄、暗淡无光泽	酸臭味较大、有腐败的鱼肉腥味	表面松软发黏、汁液流失较多且较混浊
1	整个鱼丸暗黄、暗淡无光泽	浓烈酸臭味和鱼肉腐败的腥味	表面发黏、有部分塌陷汁液流失多且浑浊

1.3.8 感官评定

参照崔天琦等^[29]的方法并略作修改,选取 10 名经专门培训人员,采用双盲法对不同鱼丸样品(个重 25 g、直径 4 cm 的鱼丸切半成半球形)的色泽、气味和外观特征进行感官评分,汇总所有人的评分结果,以鱼丸的综合分数反应其贮藏过程中的感官品质,感官评分标准如表 2 所示。

1.4 数据分析与处理

每组实验均至少做 3 次平行并取平均值,数据以平均值±标准差表示。利用 SPSS 19.0 软件进行单因素方差分析(ANOVA)和显著性检验方法(Duncan)多重比较, $P<0.05$ 为显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 不同酪蛋白质量分数对乳液贮藏稳定性的影响

影响

乳液在贮藏过程中的外观形态、乳液的粒径和 Zeta 电位是表征乳液特性和衡量乳液贮藏稳定性的重要指标。图 1a 为三组不同质量分数酪蛋白乳液在贮藏 14 d 后的外观形态图,三组乳液均呈现出状态稳定分布均匀的乳白色液体体系,无絮状沉淀、分层情况的出现。三组不同质量分数酪蛋白乳液在贮藏过程中的粒径变化如图 1b 所示,随着贮藏时间的延长,三组乳液的平均粒径均有所增长,质量分数 1%、2%、3% 的酪蛋白乳液贮藏 14 d 后平均粒径分别从 363.90、356.20、351.30 nm 增长到 441.15、372.33、391.20 nm,当酪蛋白质量分数为 2% 时粒径最小,且在贮藏期间粒径变化幅度最小,这是因为蛋白在油水界面吸附层易受自身结构、形态影响而导致蛋白乳液絮凝^[30],当具有无序结构的酪蛋白吸附在油-水界面时会因蛋白质中二硫键和巯基交换反应导致乳液的絮凝^[31],当蛋白质质量分数较低时,会出现桥接絮凝,而蛋白质质量分数过高时,会因存在大量未吸附蛋白,造成蛋白包被的油滴产生耗散絮凝^[31,32],因此,当酪蛋白质量分数为 2% 时,能很好地吸附在油水界面上,贮藏稳定性较好。Zeta 电位结果表明(图 1c),随着贮藏时间的延长,不同酪蛋白质量分数的乳液其 Zeta 电位的绝对值均显著下降。贮藏 14 d 时,质量分数为 2% 的酪蛋白乳液 Zeta 电位绝对值最大(33.53 mV),即乳液体系中电荷的相互排斥力最大^[33],表明在酪蛋白质量分数为 2% 时,乳液颗粒最不容易聚集,在贮藏期间最稳定。以上结果表明,2% 为构筑酪蛋白乳液的最优质量分数。

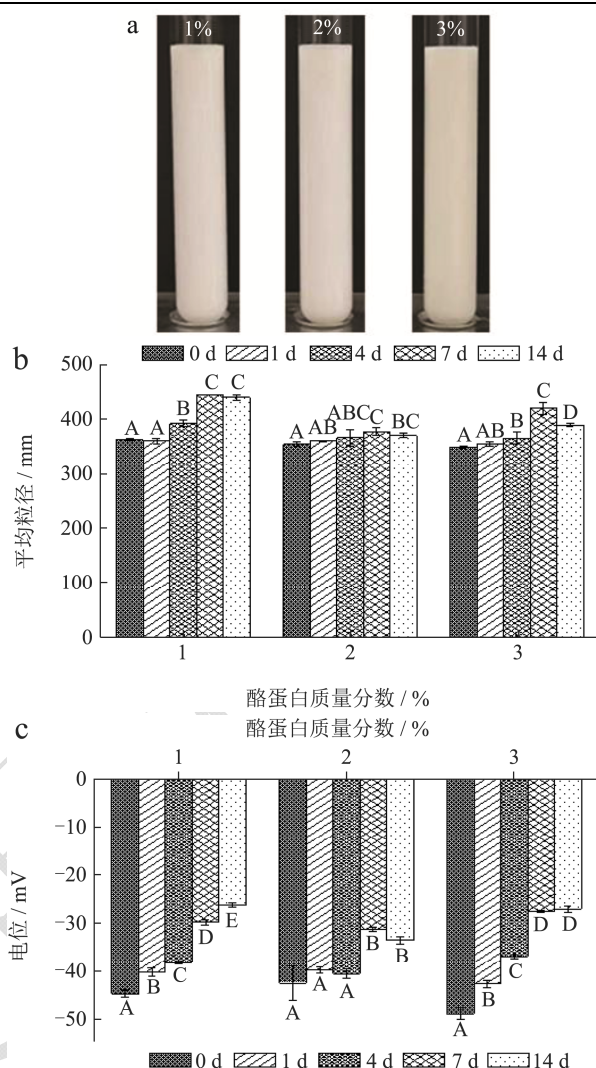


图 1 不同酪蛋白质量分数对贮藏期间乳液外观形态(a)、粒径(b)、电位(c)的影响

Fig.1 Effects of different casein concentrations on appearance morphology (a), particle size (b) and potential (c) of emulsion during storage

注:不同大写字母代表同一质量分数下不同贮藏天数之间存在显著差异($P<0.05$)。

2.2 天然抗氧化剂-酪蛋白乳液对鱼丸贮藏期间质构的影响

鱼丸在贮藏期间的硬度变化如表 3 所示,随着贮藏天数的增加,所有处理组的鱼丸硬度值出现了先降低再增加随后又下降的趋势。这可能是因为鱼肉中的蛋白质在短期冷藏过程中易发生凝结变性,其内部肌原纤维蛋白骨架遭到破坏,无法形成较好的空间网络结构,使硬度值有所下降;而后随着贮藏时间的延长,蛋白持水性下降,进而硬度又有所提升^[3],与王金路等^[34]研究金线鱼鱼丸冷藏过程中硬度变化趋势一致。

但随着微生物的大量繁殖, 鱼肉蛋白质的空间网络结构被进一步破坏, 导致鱼丸在贮藏过程中硬度再次下降^[35]。当鱼丸贮藏至第 12 天时, 经天然抗氧化剂乳液处理组的鱼丸硬度明显高于其各自直接添加天然抗氧化剂组, 说明乳液系统能够有效递送天然抗氧化剂, 起到缓释的作用, 并提高其抗氧化活性^[15,16]。鱼丸在贮藏末期时的硬度, W 组显著低于 CE 组 ($P<0.05$), CACE 组显著高于 CA 组 ($P<0.05$), APCE 和 AP 组结果不显著 ($P>0.05$), GPCE 组显著低于 GP 组 ($P<0.05$), CACE>APCE>GPCE 组, 且直接加入抗氧剂的 CA 组也显著高于 AP、GP 两组, 结果表明 CACE 处理组较其他组能使鱼丸保持较好的硬度。

鱼丸在贮藏期间的弹性变化如表 4 所示, 各个处理组鱼丸样品的弹性随着贮藏时间的延长呈缓慢的下降趋势。这是因为鱼丸的弹性与肌球蛋白密切相关, 由于微生物的大量繁殖, 鱼肉中的肌球蛋白被缓慢分解, 含量降低, 导致其结合水的能力也逐渐被减弱, 从而使鱼丸的弹性降低^[13]。值得注意的是, 随着贮藏至 14 d, W 组的弹性显著低于各组 ($P<0.05$), 添加三种抗氧化剂乳液的鱼丸弹性大小排序依次为 CACE>APCE>GPCE 组, CA 组优于 AP、GP 两组, 与直接添加抗氧剂的硬度 (表 3) 结果类似。以上结果表明 CACE 处理组的添加能更好的减缓鱼丸在贮藏过程中弹性变化。

表 3 不同添加物对贮藏过程中鱼丸硬度的影响

Table 3 Effects of different additives on hardness of fish pellets during storage

组别	贮藏时间/d				
	0	5	10	12	14
W	272.68±10.56 ^{Aa}	207.38±1.19 ^{Ab}	260.81±2.54 ^{Aa}	264.83±26.51 ^{Aa}	209.64±3.99 ^{Aa}
CE	447.4±16.58 ^{Ba}	374.28±14.83 ^{Bb}	465.67±16.80 ^{Ba}	257.82±6.91 ^{Ac}	344.63±22.20 ^{Bd}
CA	524.78±6.68 ^{Ca}	383.35±6.76 ^{Bb}	473.25±13.93 ^{Bc}	253.13±7.3 ^{Ad}	434.09±15.48 ^{Cc}
CACE	516.29±12.10 ^{Ca}	481.29±7.61 ^{Ca}	623.38±10.79 ^{Cb}	361.07±28.74 ^{Bc}	511.79±24.20 ^{Da}
AP	451.74±7.16 ^{Ba}	420.68±19.97 ^{Da}	448.57±32.65 ^{Ba}	263.48±27.66 ^{Ab}	361.91±27.77 ^{Bc}
APCE	601.94±24.39 ^{Da}	345.89±3.96 ^{Eb}	407.32±17.76 ^{Dc}	411.59±18.12 ^{Cc}	349.43±19.86 ^{Bb}
GP	438.50±22.59 ^{Ba}	281.04±24.04 ^{Fb}	377.97±10.99 ^{Ec}	374.24±3.34 ^{Bc}	352.96±30.00 ^{Bc}
GPCE	574.02±21.97 ^{Da}	458.82±10.03 ^{Cb}	452.93±10.77 ^{Bb}	455.87±8.51 ^{Db}	303.68±7.45 ^{Ec}

注: 大写字母表示相同贮藏时间不同处理组差异显著 ($P<0.05$); 小写字母表示同一处理组在不同贮藏时间差异显著 ($P<0.05$); W (Water) 组表示添加去离子水, 即对照组, CE (Caseinemulsion) 组表示添加酪蛋白乳液, CA (Carnosic Acid) 组表示直接添加鼠尾草酸, CACE (Carnosic Acid Caseinemulsion) 组表示添加鼠尾草酸乳液, AP (Apple Polyphenol) 组表示直接添加苹果多酚, APCE (Apple Polyphenol Caseinemulsion) 组表示添加苹果多酚乳液, GP (Grapeseed Polyphenols) 组表示直接添加葡萄籽多酚, GPCE (Grape Seed Polyphenols Case in Emulsion) 组表示添加葡萄籽多酚乳液, 下同。

表 4 不同添加物对贮藏过程中鱼丸弹性的影响

Table 4 Effects of different additives on elasticity of fish balls during storage

组别	贮藏时间/d				
	0	5	10	12	14
W	0.93±0.02 ^{ABa}	0.92±0.04 ^{ABa}	0.90±0.08 ^{Aa}	0.87±0.03 ^{ACab}	0.80±0.01 ^{Ab}
CE	0.90±0.02 ^{ACab}	0.94±0.06 ^{Bb}	0.86±0.02 ^{Aa}	0.91±0.04 ^{BCab}	0.91±0.02 ^{Bab}
CA	0.94±0.01 ^{Ba}	0.92±0.02 ^{ABab}	0.89±0.03 ^{Ab}	0.93±0.04 ^{Bab}	0.90±0.02 ^{Bab}
CACE	0.94±0.02 ^{Ba}	0.90±0.00 ^{ABb}	0.89±0.01 ^{Abc}	0.93±0.01 ^{Ba}	0.92±0.02 ^{Bab}
AP	0.93±0.01 ^{ABa}	0.89±0.03 ^{ABab}	0.85±0.07 ^{Ab}	0.87±0.00 ^{ACab}	0.84±0.02 ^{Db}
APCE	0.92±0.03 ^{ABa}	0.91±0.01 ^{ABab}	0.87±0.01 ^{Ab}	0.85±0.01 ^{Abc}	0.90±0.04 ^{Bab}
GP	0.93±0.02 ^{ABa}	0.86±0.02 ^{Ab}	0.85±0.02 ^{Ab}	0.88±0.03 ^{ACb}	0.86±0.02 ^{CDb}
GPCE	0.89±0.01 ^{Ca}	0.92±0.07 ^{ABa}	0.86±0.01 ^{Aa}	0.88±0.01 ^{ACa}	0.88±0.02 ^{BCDa}

注: 大写字母表示相同贮藏时间不同处理组差异显著 ($P<0.05$); 小写字母表示同一处理组在不同贮藏时间差异显著 ($P<0.05$)。鱼丸的凝胶强度在贮藏过程中的变化如表 5 所示, 除 CACE 组外, 其他组的鱼丸凝胶强度随着贮藏天数增加至 12 d 时基本呈现下降趋势, 这是由于鱼丸在贮藏过程中腐败程度逐渐增加, 鱼肉内部肌原纤维蛋白的交联凝胶结构遭到破坏, 凝胶强度逐渐降低^[13]; 此外, 低温环境使蛋白质结构变得松散, 保水

性下降,也会引起凝胶强度下降^[36]。贮藏天数至 12 d 时鱼丸的凝胶强度 CACE 组最高,且优于 APCE 和 GPCE 组,经天然抗氧化剂乳液处理的鱼丸凝胶强度优于其各自经天然抗氧化剂处理组,说明小粒径的乳液能更好地促进鱼糜中的蛋白发生交联作用。贮藏末期,鱼丸的凝胶强度 W 组显著低于 CE 组 ($P<0.05$),CACE 组与 GPCE 组差异不显著 ($P<0.05$),但两者显著高于 APCE 组 ($P<0.05$),经天然抗氧化剂处理各组的凝胶强度大小依次为 GP>AP>CA 组,并且所有处理组贮藏 14 d 后凝胶强度有所上升,推测可能是因随着贮藏天数的增加,乳液中脂质玉米油不断析出,

经酪蛋白乳化后的油滴粒径更小,能更均匀的填充在鱼糜凝胶中,促进肌原纤维蛋白分子间的相互作用^[37,38],提高蛋白质的凝胶特性,这与宋春勇等^[39]研究加入预乳化大豆油乳液能够改善鱼糜凝胶三维网络结构孔径的结果类似。另外,CACE 组鱼丸在贮藏至第 10 天时凝胶强度达到最大值,而其在其他贮藏时间凝胶强度无明显差异,说明鼠尾草酸与乳液结合能使鱼丸的凝胶强度在贮藏 10 d 后发挥最好的效果,从而在整个贮藏过程中较好地保持鱼丸品质。结合鱼丸的硬度、弹性、凝胶强度结果,表明 CACE 处理组能够较好的减缓鱼丸在贮藏过程中的品质劣变。

表 5 不同添加物对贮藏过程中鱼丸凝胶强度的影响

Table 5 Effects of different additives on gel strength of fish pellets during storage

组别	贮藏时间/d				
	0	5	10	12	14
W	219.73±18.67 ^{Aa}	134.78±11.18 ^{Ab}	116.36±5.65 ^{Abc}	113.17±7.76 ^{Ac}	184.43±1.11 ^{Ad}
CE	272.49±17.08 ^{BCa}	199.60±17.99 ^{Bb}	246.34±6.58 ^{Ba}	132.88±15.94 ^{Bc}	250.38±14.60 ^{Ba}
CA	293.08±18.55 ^{Ca}	256.68±17.85 ^{Cb}	265.26±8.81 ^{BEb}	176.51±6.42 ^{Cc}	222.57±12.57 ^{Cd}
CACE	295.71±4.07 ^{Ca}	303.67±26.16 ^{Da}	438.11±20.47 ^{Cb}	302.86±14.60 ^{Da}	293.64±7.76 ^{Da}
AP	258.80±2.27 ^{BCa}	129.92±10.11 ^{Ab}	250.49±13.82 ^{Ba}	120.85±11.02 ^{ABb}	228.44±16.05 ^{CEc}
APCE	351.85±7.30 ^{Da}	178.50±4.82 ^{Bb}	192.07±7.38 ^{Db}	197.10±8.41 ^{Eb}	237.63±17.13 ^{BCEc}
GP	206.72±16.65 ^{Aa}	196.43±12.69 ^{Ba}	176.71±0.46 ^{Db}	192.69±11.37 ^{CEab}	245.47±2.23 ^{BEc}
GPCE	324.37±23.82 ^{Ea}	274.53±16.91 ^{Cb}	279.04±19.99 ^{Db}	235.59±2.57 ^{Fc}	309.64±4.13 ^{Da}

注:大写字母表示相同贮藏时间不同处理组差异显著 ($P<0.05$);小写字母表示同一处理组在不同贮藏时间差异显著 ($P<0.05$)。

2.3 天然抗氧化剂-酪蛋白乳液对鱼丸贮藏期

间 TBARS 的影响

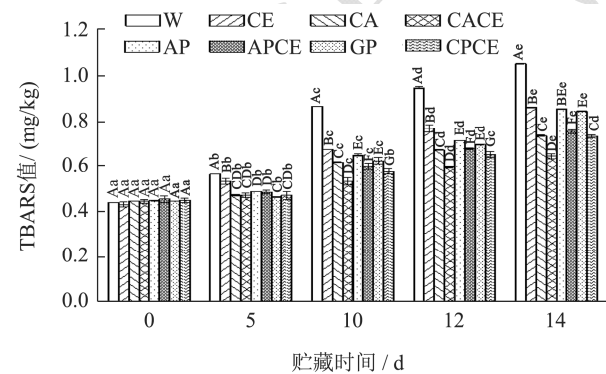


图 2 不同添加物对贮藏过程中鱼丸 TBARS 的影响

Fig.2 Effects of different additives on thiobarbituric acid value of fish pellets during storage

注:大写字母表示相同贮藏时间不同处理组差异显著 ($P<0.05$);小写字母表示同一处理组在不同贮藏时间差异显著 ($P<0.05$)。下同。

硫代巴比妥酸值 (TBA) 是检测油脂氧化的重要指标和有效方法,TBA 值越高反映样品的脂质氧化程

度越大,其腐败度越严重^[40]。不同处理组鱼丸在贮藏过程中的 TBA 值如图 2 所示。各组初始 TBA 值无显著差异 ($P<0.05$),随着贮藏时间的不断延长,均呈现增长趋势。当鱼丸贮藏至 12 d 时,经天然抗氧化剂处理各组的 TBA 值显著低于 W 对照组和 CE 组 ($P<0.05$),且 CE 组显著低于 W 对照组 ($P<0.05$),这表明酪蛋白可与肌原纤维蛋白结合并形成能阻挡自由基链式反应的保护膜^[41],此外,三种不同天然抗氧化剂也能在鱼丸的保鲜过程中发挥一定的抗氧化作用,有效抑制脂肪氧化^[40,42]。经过三种天然抗氧化剂和天然抗氧化剂乳液处理组的 TBA 值在贮藏 5 d 后无明显差异,但随着贮藏时间的延长,后者显著低于前者 ($P<0.05$),这主要是因为乳液递送系统与天然抗氧化剂具有协同效应。一方面,乳液能阻止其内部脂质与氧气的接触,进而能有效控制天然抗氧化剂的活性及释放情况,延长其在贮藏过程中的抗氧化能力^[43];另一方面,抗氧化剂的加入也能提高乳液的稳定性^[44]。在贮藏末期时,W 组的氧化程度显著高于 CE 组 ($P<0.05$),经 CACE 组处理的鱼丸 TBA 值显著低于 APCE、GPCE 处理组 ($P<0.05$),作用效果依次为 CACE>GPCE>APCE 组;CA 组样品的 TBA 值

也显著低于 AP、GP 两组, 作用效果依次为 CA>GP>AP 组。程获等^[45]研究发现, 与苹果多酚和葡萄多酚相比, 茶多酚能更好的改善鱼糜制品的储藏品质, 孙京新等^[46]研究表明鼠尾草对猪肉的抗氧化效果明显优于茶多酚处理组, 这些结果与本研究一致。综上, CACE 处理组能更好的抑制鱼丸在贮藏过程中的脂质氧化, 氧化程度最低。

2.4 天然抗氧化剂-酪蛋白乳液对鱼丸贮藏期间菌落总数的影响

菌落数量常常用来反映食品在贮藏期间的腐败程度。根据 GB 10132-2005《鱼糜制品卫生标准》^[47]中规定, 鱼丸的细菌总数最大可接受值为 5.00 lg CFU/g。鱼丸在贮藏期间的菌落总数如图 3 所示。随着贮藏时间的延长, 所有处理组的菌落总数都呈上升趋势, 其他处理组的菌落总数显著低于 ($P<0.05$) W 组和 CE 组的菌落总数, 这是由于天然抗氧化剂中存在的黄酮类物质能有效抑制水产品中自溶酶的作用, 延缓鱼丸中的脂质氧化反应, 抑制微生物的繁殖^[48]。在整个贮藏过程中, 经天然抗氧化剂乳液处理的样品组菌落总数明显低于经 CE、CA、AP、GP 处理的四组, 上升趋势较慢, 且它们贮藏至 10 d 后菌落总数仍低于 5.00 lg CFU/g, 说明乳液能很好的控制天然抗氧化剂的释放, 使三种天然抗氧化剂在鱼丸的贮藏过程中充分发挥抑菌效果。此外, 只有 CACE 组贮藏第 12 天时的菌落总数还在标准范围内, 为 4.95 lg CFU/g, 并且在整个贮藏期间, CACE 组的菌落增长速度要小于 APCE、GPCE 处理组, 总体增长较为缓慢, 这是由于鼠尾草酸对细菌细胞膜的通透性抑制了其 DNA 聚合酶的活性并且阻遏了 DNA 复制^[47], 有着更好的抑菌作用, 且乳液的加入也延长了鼠尾草酸的抑菌活性, 使添加 CACE 处理组的鱼丸在贮藏末期的菌落总数最少。

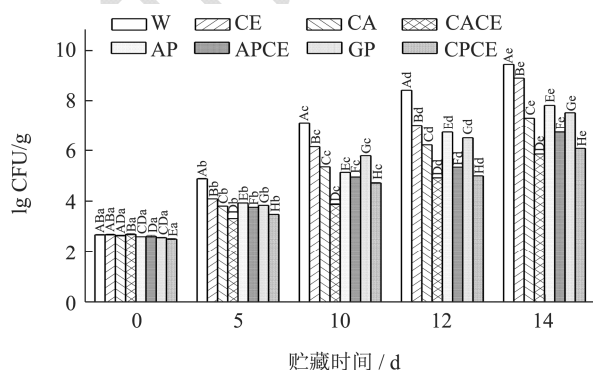


图3 不同添加物对贮藏过程中鱼丸菌落总数的影响

Fig.3 Effects of different additives on the total bacterial count of fish pellets during storage

2.5 天然抗氧化剂-酪蛋白乳液对鱼丸贮藏期间感官品质的影响

感官评价可以较为全面和综合的分析食品品质。如图 4 可知, 鱼丸的感官品质和贮藏天数呈正相关, 所有鱼丸样品组的感官评分均呈下降趋势, 并且 W 组的鱼丸样品下降速度和幅度明显比其他处理组大; CE 组的鱼丸感官评分显著低于 ($P<0.05$) 加入天然抗氧化剂的六组。国竞文等^[49]研究发现, 随着冷藏时间的延长, 白鲢鱼丸的感官评分呈下降趋势, 而添加迷迭香-鱼精蛋白复合保鲜剂处理组的感官评分下降较缓慢且显著高于对照组, 这与本研究结果相似。贮藏至 14 d 后, W 组和 CE 组的鱼丸样品在贮藏后期表面发黏, 多处泛黄, 具有鱼肉腐败的酸臭味和鱼腥味, 鱼丸品质发生劣变, 这与罗华彬等^[50]研究发现未经超高压处理的带鱼鱼丸在冷藏末期表面发黏严重、组织结构松软、感官评分较低的结果相似。经天然抗氧化剂-酪蛋白乳液处理的鱼丸感官评分与其各自直接添加抗氧化剂组相比无显著性差异 ($P>0.05$), CACE 和 APCE 组感官评分高于其他各组, 两者无差异显著性 ($P>0.05$), 直接加入天然抗氧化剂组的评分排序与对应的天然抗氧化剂-酪蛋白乳液组基本保持一致 (CA>AP>GP 组), 说明天然抗氧化剂的添加能延缓鱼丸的腐败, 保持鱼丸在贮藏过程中的感官品质。以上结果表明, 经 CACE 处理的鱼丸在贮藏末期仍能保持相对较高的感官评分, 能有效延缓鱼丸在贮藏过程中的品质劣变, 此结果与上述的质构、脂质氧化程度、菌落数量等指标的实验结果相吻合。

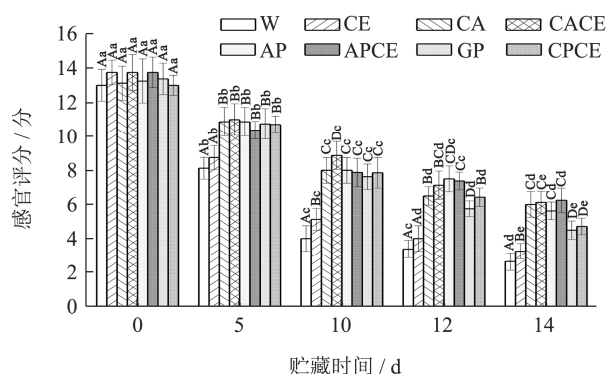


图4 不同添加物对贮藏过程中鱼丸感官评分的影响

Fig.4 Effects of different additives on sensory score of fish pellets during storage

3 结论

本实验首先研究了酪蛋白质量分数对乳液稳定性的影响, 发现当酪蛋白质量分数为 2% 时, 其粒径变

化最小, Zeta 电位绝对值最大, 贮藏稳定性最好。其次, 以 2%酪蛋白乳液负载鼠尾草酸、苹果多酚、葡萄籽多酚, 并将其与只添加酪蛋白乳液、分别只添加三种抗氧化剂和只添加水进行对照制备海水鱼丸, 研究不同处理组鱼丸在 4 °C 冷藏期间的品质变化。研究表明, 经过鼠尾草酸-酪蛋白乳液处理的样品在贮藏末期硬度和弹性最佳, 有较好的凝胶强度, 脂肪氧化程度最低, 菌落总数仍在可接受范围内, 外观形态较好。综上所述: 三种抗氧化剂乳液的添加可以延缓鱼丸冷藏期间的品质劣变, 鼠尾草酸-酪蛋白乳液对鱼丸贮藏期间的品质保持效果最好。上述研究不仅为抗氧化剂的高效利用提供新选择, 也为提高鱼丸品质特性和储藏性能提供新思路, 为今后天然抗氧化剂乳液的设计及其抗氧化效果的提升提供良好借鉴, 以期天然抗氧化剂乳液应用于肉类食品加工生产提供理论依据。

参考文献

- [1] 王丹, 吴反修. 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2021.
- [2] 杜鑫, 邓思杨, 畅鹏, 等. 冷冻鱼糜品质劣化的机制及其控制技术的研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(16): 306-312.
- [3] 孙卫青, 吴晓, 杨华, 等. 冰温贮藏对草鱼鱼糜脂肪氧化和质构变化的效应[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(4): 913-916, 922.
- [4] 励建荣, 王忠强, 仪淑敏, 等. 天然抗氧化剂对鱼糜及鱼糜制品抗氧化能力及品质影响的研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(21): 1-7.
- [5] 陈晓迪, 刘飞, 徐虹. 脂溶性天然抗氧化剂的研究进展[J]. 食品科学, 2017, 38(3): 299-304.
- [6] 罗成, 谭新敏, 刘红卫, 等. 鼠尾草草药理作用的研究进展[J]. 中药药理与临床, 2020, 36(2): 271-276.
- [7] 王静, 刁翠茹, 王华丽, 等. 鼠尾草酸对 α -淀粉酶的抑制作用[J]. 食品科学, 2020, 41(3): 12-17.
- [8] 杨磊, 刘芳, 王化, 等. 鼠尾草酸的抗氧化活性及对鱼油的氧化稳定性[J]. 中国食品学报, 2010, 10(3): 33-39.
- [9] Guan W L, Ren X C, Li Y J, et al. The beneficial effects of grape seed, sage and oregano extracts on the quality and volatile flavor component of hairtail fish balls during cold storage at 4 °C [J]. LWT - Food Science and Technology, 2019, 101(3): 25-31.
- [10] Esen E Y, Emin B Ö, Halil V. Extraction and identification of proanthocyanidins from grape seed (*Vitis vinifera*) using supercritical carbon dioxide [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 55(3): 924-928.
- [11] Xu X J, Chen X L, Huang Z Q, et al. Dietary apple polyphenols supplementation enhances antioxidant capacity and improves lipid metabolism in weaned piglets [J]. Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition, 2019, 103(5): 1512-1520.
- [12] Elzbieta, Ryszard. Diet and health: Apple polyphenols as antioxidants [J]. Food Reviews International, 2008, 24(2): 235-251.
- [13] Sun L J, Sun J J, Thavaraj P, et al. Effects of thinned young apple polyphenols on the quality of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) surimi during cold storage [J]. Food Chemistry, 2017, 224: 372-381.
- [14] Zhang C L, Li B. Fabrication and stability of carotenoids-loaded emulsions stabilized by soy protein isolate [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2020, 42(11): 1689-1694.
- [15] Wei Y, Zhou D, Yang S F, et al. Development of β -carotene loaded oil-in-water emulsions using mixed biopolymer-particle-surfactant interfaces [J]. Food & Function, 2021, 12(7): 3246-3265.
- [16] Kim S H, Lee E S, Lee K T, et al. Stability properties and antioxidant activity of curcuminnanosuspensions in emulsion systems [J]. Ciencia Y Tecnologia Alimentaria, 2021, 19(1): 40-48.
- [17] Shah P, Bhalodi D, Shelat P. Nanoemulsion: A pharmaceutical review [J]. Food Res Int, Systematic Reviews in Pharmacy, 2010, 1(1): 24-31.
- [18] Cheng Q, Erik A D, Hang X, et al. Inhibition of beta-carotene degradation in oil-in-water nanoemulsions: Influence of oil-soluble and water-soluble antioxidants [J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 1036-1043.
- [19] Hou K H, Xu Y Y, Cen K Y, et al. Nanoemulsion of cinnamon essential oil Co-emulsified with hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Tween-80: Antibacterial activity, stability and slow release performance [J]. Food Bioscience, 2021, 43: 101232.
- [20] Zhang Y Q, Kong L Y, Tan L B. Effectiveness of nanoscale delivery systems on improving the bioavailability of lutein in rodent models: a systematic review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 62(9): 1-16.
- [21] 蓝妙传, 李媛, 马良, 等. 高内相 Pickering 乳液替代脂肪对肉糜制品特性的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(18): 28-36.
- [22] Xiao F, Joleen Y Y T, Zhou Y G, et al. Effects of tocopherol nanoemulsion addition on fish sausage properties and fatty acid oxidation [J]. LWT - Food Science and Technology, 2020, 118: 108737.
- [23] Asir G, Soottawat B. Effect of antioxidants in combination of

- VCO nanoemulsion on gel properties and storage stability of refrigerated sardine surimi gel [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2020, 55(6): 2451-2461.
- [24] 刘竞男,徐晔晔,王一贺,等.高压均质对大豆分离蛋白乳液流变学特性和氧化稳定性的影响[J].*食品科学*,2020,41(1): 80-85.
- [25] 王笑涵,姜卉,吴海涛,等.大黄鱼卵分离蛋白乳液的构筑及其体外消化规律[J].*食品科学*,2020,41(18):8-13.
- [26] 常莉莉,崔浩哲,张志慧,等.海水鱼丸加工工艺及外源添加剂对高温杀菌后鱼丸品质保持研究[J].*食品工业科技*,2020, 41(23):195-202.
- [27] Sun S, Wang S Q, Lin R, et al. Effect of different cooking methods on proton dynamics and physicochemical attributes in Spanish mackerel assessed by low-field NMR [J]. *Foods*, 2020, 9(3): 364.
- [28] GB 4789.2-2016,食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定[S].
- [29] 崔天琦,杜宏,吕欣然,等.植物乳杆菌JY-22细菌素粗提物在鲢鱼鱼丸保鲜中的应用[J].*食品科学*,2019,40(21):229-235.
- [30] 纪雪花,杜启伟,苏琪皓,等.基于油-水界面行为解析蛋白质乳液絮凝机制及其控制方法研究进展[J].*食品科学*,2021, 42(13):281-288.
- [31] Thorn D C, Ecroyd H, Carver J A, et al. Casein structures in the context of unfolded proteins [J]. *International Dairy Journal*, 2015, 46: 2-11.
- [32] Delahaije Roy J B M, Gruppen H, Giuseppin M L F, et al. Towards predicting the stability of protein-stabilized emulsions [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 219: 1-9.
- [33] Wang J M, Xia N, Yang X Q, et al. Adsorption and dilatational rheology of heat-treated soy protein at the oil-water interface: Relationship to structural properties [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(12): 3302-3310.
- [34] 王金路,王雪琦,仪淑敏,等.金线鱼鱼丸冷藏过程中品质变化规律研究[J].*水产科学*,2015,34(1):14-19.
- [35] Fan P H, Donald J H, Su Z H, et al. Effect of postharvest spray of apple polyphenols on the quality of fresh-cut red pitaya fruit during shelf life [J]. *Food Chemistry*, 2018, 243: 19-25.
- [36] 郑媛.海带鱼丸开发及品质特性的研究[D].福州:福建农林大学,2018.
- [37] Youssef M K, Barbut S, Smith A. Effects of pre-emulsifying fat/oil on meat batter stability, texture and microstructure [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2011, 46(6): 1216-1224.
- [38] Francisco J C. Healthier lipid formulation approaches in meat-based functional foods. Technological options for replacement of meat fats by non-meat fats [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2007, 18(11): 567-578.
- [39] 宋春勇,洪鹏志,周春霞,等.大豆油和预乳化大豆油对金线鱼鱼糜凝胶品质的影响[J].*食品科学*,2021,42(8):90-97.
- [40] Takao N, Masayuki T. Viscoelastic properties and microstructures of 11S globulin and soybean protein isolate gels: Magnesium chloride-induced gels [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(7): 1647-1654.
- [41] 毕海丹,崔旭海,王占一,等.茶多酚和乳清蛋白对冷藏鱼糜保鲜效果的影响[J].*食品科学*,2016,37(10):272-277.
- [42] 田陈琳.草鱼的复合保鲜技术及鱼丸加工工艺研究[D].厦门:集美大学,2017.
- [43] Rehman A, Tong Q Y, Sharif H R, et al. Biopolymer based nanoemulsion delivery system: An effective approach to boost the antioxidant potential of essential oil in food products [J]. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2021, 2: 100082.
- [44] 郭鑫,卢宇宁,张涛,等.生育酚对亚麻籽油纳米乳液稳定性的影响[J].*中国油脂*,2020,45(11):141-144.
- [45] 程荻,李维,杨宏.3种植物多酚对鱼糜制品储藏品质的影响[J].*华中农业大学学报*,2019,38(1):119-124.
- [46] 孙京新,罗欣,黄明,等.茶多酚和鼠尾草对猪肉的抗氧化效果[J].*食品研究与开发*,2009,30(10):31-34.
- [47] 王当丰,李婷婷,国竞文,等.茶多酚-溶菌酶复合保鲜剂对白鲢鱼丸保鲜效果[J].*食品科学*,2017,38(7):224-229.
- [48] 庞彩霞,王利民.银杏叶提取物对冷藏金线鱼鱼丸的保鲜效果研究[J].*食品研究与开发*,2017,38(13):194-198.
- [49] 国竞文,李婷婷,王当丰,等.迷迭香-鱼精蛋白复合保鲜剂对冷藏白鲢鱼丸的保鲜效果研究[J].*食品工业科技*,2017,38 (7):275-280.
- [50] 罗华彬,盛珍珍,司永利,等.超高压处理对冷藏带鱼鱼丸保鲜效果的影响[J].*食品科学*,2021,42(1):157-162.