

不同阳离子下鱼明胶特性的比较分析

刘敏^{1,2}, 张丰香³, 赵利^{2*}

(1. 江西科技师范大学化学化工学院, 江西南昌 330013)(2. 江西科技师范大学生命科学学院, 江西南昌 330013)
(3. 潍坊医学院公共卫生学院, 山东潍坊 261042)

摘要: 配制含有不同浓度(0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mol/L)的5种常见阳离子(Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Fe^{3+})的鱼明胶溶液, 采用DHR流变仪、质构仪对鱼明胶溶液进行温度扫描实验和TPA质构分析, 并测其起泡性和乳化性, 探究食品中常见阳离子对鱼明胶流变特性和质构特性以及起泡性和乳化性的影响。结果表明, 低浓度(0.01~0.05 mol/L)的 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 可以增加鱼明胶的弹性模量(G')和粘性模量(G''), 从而增加鱼明胶的热稳定性; 低浓度(0.01~0.05 mol/L)的 K^+ 、 Na^+ 可显著提高鱼明胶的融化点和凝固点; 低浓度(0.01~0.05 mol/L)的 K^+ 、 Na^+ 可显著提高鱼明胶的硬度和咀嚼性; 高浓度(0.1~1.0 mol/L)的 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 可提高起泡性和起泡性稳定性; 低浓度(0.01~0.05 mol/L)的5种阳离子均可提高乳化性和乳化稳定性。说明添加一定浓度的不同阳离子可有效改善鱼明胶特性, 其中低浓度的 K^+ 、 Na^+ 改性效果最显著, 该研究结果为拓宽鱼明胶在食品领域的应用提供了科学依据和理论基础。

关键词: 鱼明胶; 离子; 流变学特性; 质构特性; 功能性

文章编号: 1673-9078(2022)05-244-253

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.5.0836

Comparative Analysis of the Characteristics of Fish Gelatin in the Presence of Different Cations

LIU Min^{1,2}, ZHANG Fengxiang³, ZHAO Li^{2*}

(1. Chemical Institute of Chemical Industry, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)
(2. College of Life Science, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)
(3. School of Public Health, Weifang Medical University, Weifang 261042, China)

Abstract: Fish gelatin solutions containing one of the 5 common cations (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ and Fe^{3+}) at different concentrations (0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 mol/L) were prepared. DHR rheometer and texture analyzer were used to conduct temperature scanning experiments and TPA texture analyses of fish gelatin solutions, and their foaming and emulsifying properties were measured, and the effects of the common cations occurring in foods on the rheological and textural properties along with foaming and emulsifying characteristics of fish gelatins. The results showed that adding K^+ , Mg^{2+} or Na^+ at a low concentration (0.01~0.05 mol/L) increased the elastic modulus (G') and viscous modulus (G'') of the fish gelatin solutions, thereby increasing their thermal stability. The melting point and freezing point of fish gelatin could be significantly increased by the addition of K^+ or Na^+ at low concentrations (0.01~0.05 mol/L). The hardness and chewiness of fish gelatin could be significantly increased by adding K^+ or Na^+ at a low concentration (0.01~0.05 mol/L). Foamability and foam stability were improved after the addition of K^+ , Na^+ or Fe^{3+} at a high concentration (0.1~1.0 mol/L); Emulsifiability and emulsion stability could be improved by adding one of the 5 cations at a low concentration (0.01~0.05 mol/L). The results indicated that the properties of fish gelatin could be effectively improved by adding different cations at a certain concentration, with K^+ and Na^+ at low concentrations being the most effective for modification. The results of this research provide a scientific basis and a theoretical foundation for broadening the application of fish gelatin in the food field.

引文格式:

刘敏,张丰香,赵利.不同阳离子下鱼明胶特性的比较分析[J].现代食品科技,2022,38(5):244-253,+225

LIU Min, ZHANG Fengxiang, ZHAO Li. Comparative analysis of the characteristics of fish gelatin in the presence of different cations [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(5): 244-253, +225

收稿日期: 2021-08-03

基金项目: 江西省现代农业产业技术体系专项项目(赣财文指[2018]13号)

作者简介: 刘敏(1996-),女,硕士,研究方向:食物大分子化学, E-mail: 17865651810@163.com

通讯作者: 赵利(1967-),女,博士,教授,研究方向:食品化学, E-mail: 13970892565@126.com

Key words: fish gelatin; ion; rheological properties; texture properties; functionality

明胶,是一种没有固定结构和相对分子质量的可溶性天然高分子多肽聚合物^[1]。通常从动物骨头或者结缔组织中提炼出来,为淡黄至黄色半透明微带光泽的薄片或粉粒,不溶于冷水,在热水中溶解,溶液冷却后即凝结成胶块,主要成分为蛋白质,含有20种人体必需的氨基酸,是多种氨基酸按一定比例进行缩合的产物^[2],具有良好的持水性、成膜性、乳化性、起泡性及凝胶性等独特的物理化学特性及功能性,常被用作胶凝剂、增稠剂、乳化剂、填充剂、稳定剂等。

鱼明胶与哺乳动物明胶相比,在凝胶强度、热稳定性、成膜性、乳化和发泡等功能特性相对较差,主要是因为鱼明胶中的亚氨基酸^[3]、脯氨酸和羟脯氨酸^[4]等的含量较低,从而导致目前有关鱼明胶的应用推广进展慢^[5-8]。为了推广鱼明胶在各领域的使用,我们需要对鱼明胶的各种性质及影响因素进行研究。

一般来说,鱼明胶具备低抗原性、低致敏性、高度可溶性等诸多良好性质,鱼明胶凝胶在人体温下溶化,又具有胶原蛋白高聚物特殊口感^[9]。因此在食品领域,鱼明胶的应用有非常广阔的前景。我国所发表的有关鱼明胶的研究论文和生产工艺专利数量逐渐增多,也出现了鱼明胶生产企业,使鱼明胶的应用得到了推广^[10]。目前,国内外对鱼明胶的研究主要在鱼明胶的制备工艺、功能特性(如:流变、质构、成膜性、乳化性、发泡性等)以及开发改性等方面,许多学者研究不同离子多糖^[11]、卡拉胶和结冷胶^[12]、电解质和非电解质^[13]、酶^[13]、以及酚类、醛类物质^[13]等物质对鱼明胶的改性,而食品中常见的糖、盐、酸^[14]等物质对鱼明胶的改性研究较少。因此,本课题主要研究食品中常见阳离子对鱼明胶功能性质的影响,以氯盐类为主,例如:NaCl、CaCl₂、MgCl₂、KCl、FeCl₃,通过分析不同浓度(0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mol/L)的5种阳离子对鱼明胶质构、流变及功能特性(起泡性和乳化性)的影响,从而研究阳离子浓度和种类对鱼明胶的改性,为鱼明胶在食品体系的使用提供科学依据,使鱼明胶在食品领域的应用得到进一步发展,能更好的满足消费者对鱼明胶的需求。

1 材料与方法

1.1 原料

材料:鱼明胶(冻力200),上海鑫汐生物科技有限公司;大豆油(元宝牌),嘉里粮油(天津)有限公司。

试剂:实验所用盐类及其它试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

DHR流变仪,美国TA仪器DHR系列旋转流变仪;CT3质构仪(p58),美国博勤飞(BROOKFIELD);恒温振荡器,国华企业;数显高速分散均质机,上海标本模型厂;卡萨帝冰箱(BCD-321WDCC),青岛海尔股份有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 鱼明胶溶液的制备

将各种氯化盐类分别配制成浓度为:0.01、0.05、0.1、0.5、1.0 mol/L的溶液,各200 mL。称量13.34 g鱼明胶分别加入盐溶液中,静置1 h,然后经60℃水浴振荡30 min,配制成6.67% (m/V)的鱼明胶溶液,同时还要配制空白样品,即不加任何盐溶液的6.67% (m/V)鱼明胶溶液,用以结果比较。

1.3.2 鱼明胶功能性质待测样品的制备

分别取15 mL浓度为6.67% (m/V)的1.3.1中所制的鱼明胶溶液,加入100.05 mL(近似100 mL)对应浓度的盐溶液,稀释成浓度为1% (m/V)的鱼明胶溶液,用于测定鱼明胶的功能性质。

1.3.3 鱼明胶流变特性的测定

用胶头滴管吸取少量水浴后的鱼明胶溶液置于流变仪平台上,当平板转子与溶液挤压接触后,锁住平板转子,将挤压出的多余溶液擦掉,在平板转子四周封上一圈硅油,然后解锁转子,点击运行,采用特定条件对鱼明胶溶液进行流变测定。从而得到粘性模量(Loss modules, G')、弹性模量(Storage modules, G'')、损耗角正切(Loss tangent, tanδ)、凝胶点和融化点等相关数据和变化曲线。

条件设置:测定模式, Oscillation Temperature Ramp; 夹具, 圆形平板探头, 40 mm; 夹缝1000.0 μm; 应力3.0 Pa; 频率1.0 Hz; 温度4~40℃; 变温速率2℃/min。

1.3.4 鱼明胶质构特性的测定

将水浴后的鱼明胶溶液,倒入规格统一的1盎司塑料杯中,将其放入冰箱,于4℃下冷藏16 h后取出,在特定条件下采用质构仪对其进行TPA质构分析,每个样品做5次平行。

TPA测定条件:触发点负载5 g;测试速度1 mm/s;探头TA5;夹具TA-ATT。

1.3.5 鱼明胶功能性质的测定

(1) 起泡性和起泡稳定性测定方法

参考Nagarajan等^[15]的起泡性测定方法,取1%

(*m/V*) 的鱼明胶溶液 20 mL 于 25 mL 的量筒中, 10000 r/min 均质 2 min, 以产生的泡沫的顶端与液面的距离为测量高度, 等到泡沫稳定后, 测量泡沫高度 (H_{t-0})。随后, 测定室温放置 0、30、60、90、120、150 min 的泡沫层高度 (H_t) 和搅拌前高度 (H_0), 同时做三个平行样, 按照如下公式分别计算起泡性和起泡稳定性:

$$\text{起泡性} / \% = \frac{H_{t-0}}{H_0} \times 100\%$$

$$\text{起泡稳定性} / \% = \frac{H_t}{H_{t-0}} \times 100\%$$

(2) 乳化性和乳化稳定性测定方法

参照 Koli 等人^[16]的乳化性测定方法, 取 1% (*m/V*) 的鱼明胶溶液和大豆油各 20 mL 于 100 mL 离心管中, 13000 r/min 均质 1 min, 然后取 10 mL 倒入 15 mL 离心管中, 4000 r/min 离心 10 min, 测乳化层高度 (H_e) 和总高度 (H), 然后 80 °C 水浴 30 min, 冷却至室温, 再进行离心, 测乳化层高度 (H_h)。同时做三个平行样, 按照如下公式分别计算乳化性和乳化稳定性:

$$\text{乳化性} / \% = \frac{H_e}{H} \times 100\%$$

$$\text{乳化稳定性} / \% = \frac{H_h}{H_e} \times 100\%$$

1.4 数据处理

每组实验重复 3 次以上, 数据以平均值±标准差表示。采用 Excle 2019 和 SPSS 25.0 进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 食品中常见阳离子对鱼明胶流变学特性的影响

为了研究不同种类和浓度阳离子对鱼明胶流变学特性的影响, 我们采用旋转流变仪对其进行温度扫描 (分降温 and 升温两个阶段) 测试其弹性模量 (G') 和粘性模量 (G'') 的变化。

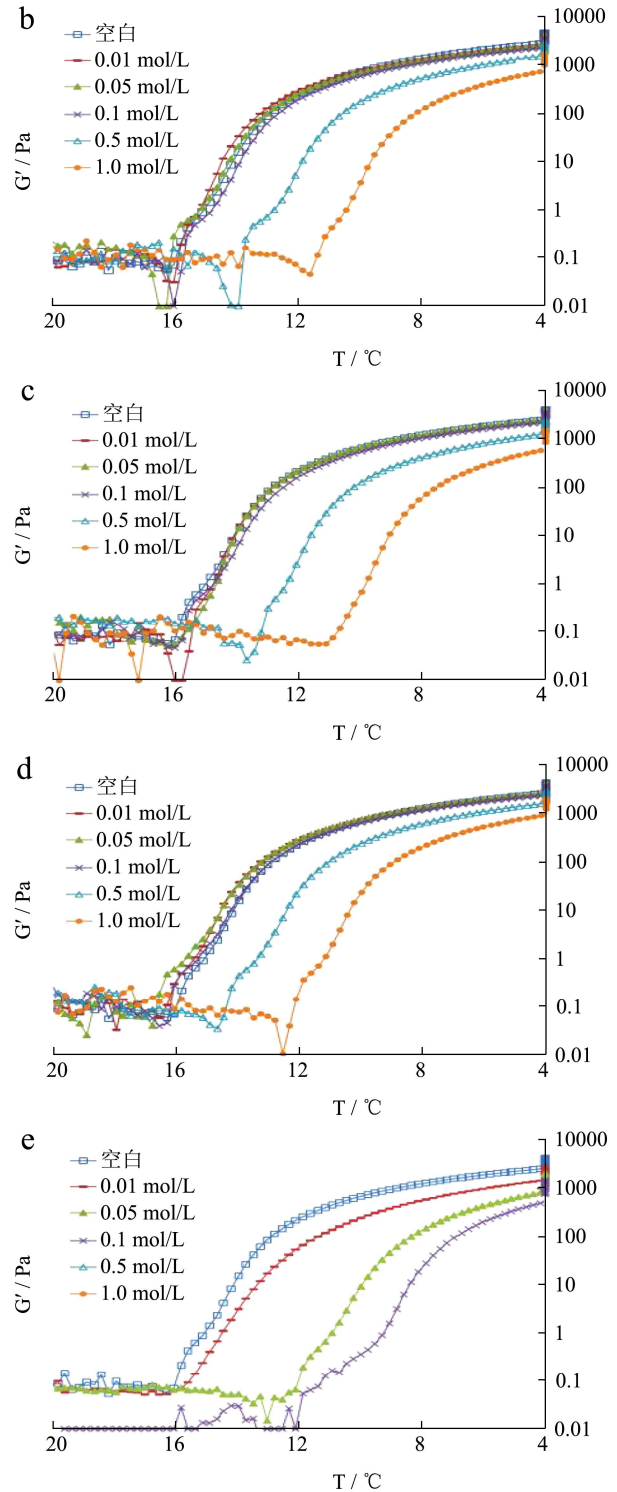
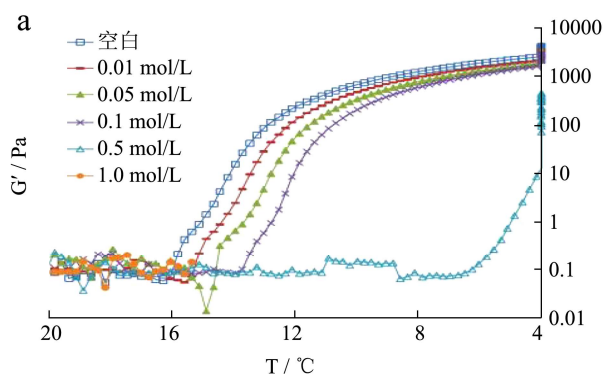


图1 降温过程中不同浓度5种阳离子对鱼明胶弹性模量的影响
Fig.1 Influence of different concentrations of 5 cations on elastic modulus of fish gelatin during cooling process

注: a-e 分别代表 CaCl₂、KCl、MgCl₂、NaCl、FeCl₃, 下同。

2.1.1 降温过程不同阳离子对鱼明胶流变学特性的影响

从弹性模量 (G') 和粘性模量 (G'') 两方面分析降温过程中鱼明胶流变学特性受阳离子种类和浓度的影响, 见图 1 和图 2。降温过程中, 添加不同浓度阳离子

的鱼明胶溶液与纯鱼明胶溶液的流变特性曲线变化相似, 鱼明胶弹性模量 (G') 和粘性模量 (G'') 与温度成反比, 即随温度降低而升高, 此结果与汲聪玲^[12]研究结果一致。通过图 1a 得知, G' 与 Ca^{2+} 浓度成反比, 即随浓度的增加而降低, 当 Ca^{2+} 浓度增加到 0.5 mol/L 时, G' 和 G'' 明显偏低且变化最明显, 而 1.0 mol/L CaCl_2 的 G' 几乎为 0 Pa, 可以看出高浓度的 Ca^{2+} 凝胶强度差, 在整个变温过程中不易凝胶或不发生凝胶, 可能是高浓度 Ca^{2+} 破坏了鱼明胶稳定的网状结构, 此结果与 Karayannakidis 等^[17]的研究成果一致。因此, 低浓度 (<0.5 mol/L) 的 Ca^{2+} 对鱼明胶的 G' 影响较小, 下降幅度较规律, 对鱼明胶的凝胶强度和粘弹性的影响较小。

由图 1b~1d、图 2b~2d 可以看出, 随 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 浓度增加, 对鱼明胶 G' 和 G'' 的影响趋势图相似, 可以得知这 3 种离子对鱼明胶 G' 和 G'' 的影响程度相似。其中 0.01、0.05、0.1 mol/L 浓度的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 对鱼明胶的 G' 和 G'' 几乎没有影响, 而当浓度达到 0.5 mol/L 时曲线变化显著, 说明高浓度阳离子对 G' 和 G'' 影响较大, 且 G' 变化曲线低于空白曲线, 即高浓度的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} , 可以降低鱼明胶的 G' 。

图 1e 和图 2e 可以看出, Fe^{3+} 对鱼明胶弹性模量影响较大, 仅添加 0.01 mol/L 的 FeCl_3 就能明显地改变鱼明胶的 G' 和 G'' 。0.5、1.0 mol/L FeCl_3 的 G' 和 G'' 几乎为 0 Pa, 在整个变温过程不发生凝胶, 因此未在图中呈现变化曲线。可能由于 FeCl_3 对鱼明胶的网状结构进行破坏, 使其形成不稳定结构, 或使其肽链断裂成凝胶性差的单条肽链, 从而降低鱼明胶溶液的凝胶强度。

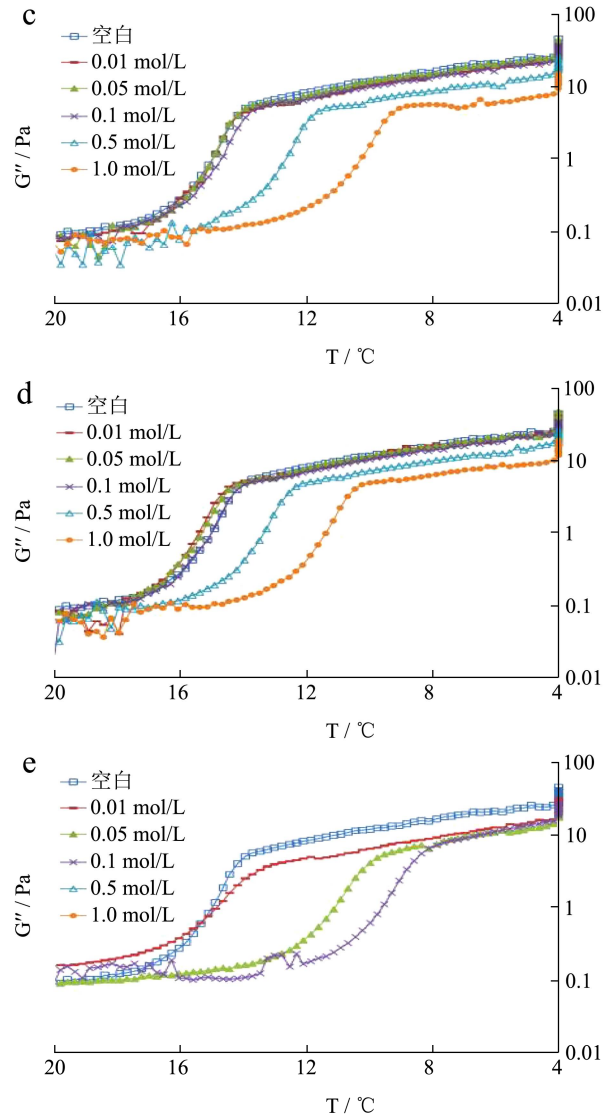
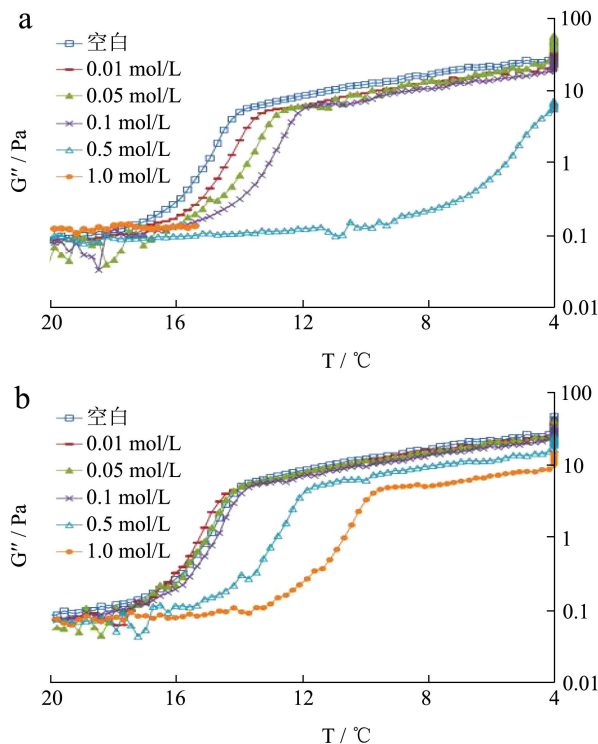


图 2 降温过程中不同浓度 5 种阳离子对鱼明胶粘性模量的影响

Fig.2 Influence of different concentrations of 5 cations on viscosity modulus of fish gelatin during cooling process

2.1.2 升温过程不同阳离子对鱼明胶流变学特性的影响

升温过程中不同阳离子对鱼明胶弹性模量 (G') 和粘性模量 (G'') 的影响, 见图 3 和图 4。升温过程不同阳离子对鱼明胶弹性模量的影响变化趋势图与降温过程的呈对称性, 可以看出鱼明胶有很好的温度可逆性。升温过程鱼明胶 G' 和 G'' 受阳离子种类和浓度的影响程度和降温过程相同, 温度升高 G' 和 G'' 降低, 此结果与汲聪玲^[12]的研究结果一致。当 Ca^{2+} 浓度增加到 0.5 mol/L 时, 鱼明胶的 G' 有显著变化, 而 1.0 mol/L CaCl_2 的 G' 同样为 0 Pa, 曲线不规则, 低浓度时, 呈规律小幅度变化。随 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 浓度增加, 对 G' 和 G'' 影响的变化曲线相似。同样只有 0.01、0.05、0.1 mol/L 这三个浓度的 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 曲线和

空白曲线重合,对鱼明胶的 G' 和 G'' 几乎没有影响。通过图 3e 和图 4e 可以得知,浓度达到 0.05 mol/L 的 Fe^{3+} 使鱼明胶 G' 和 G'' 的曲线变化显著,而当浓度达到 1.0 mol/L 时,凝胶温度超出变温范围,因此在图中未呈现。

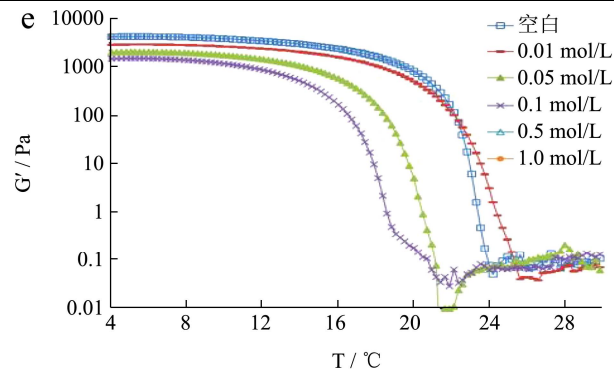
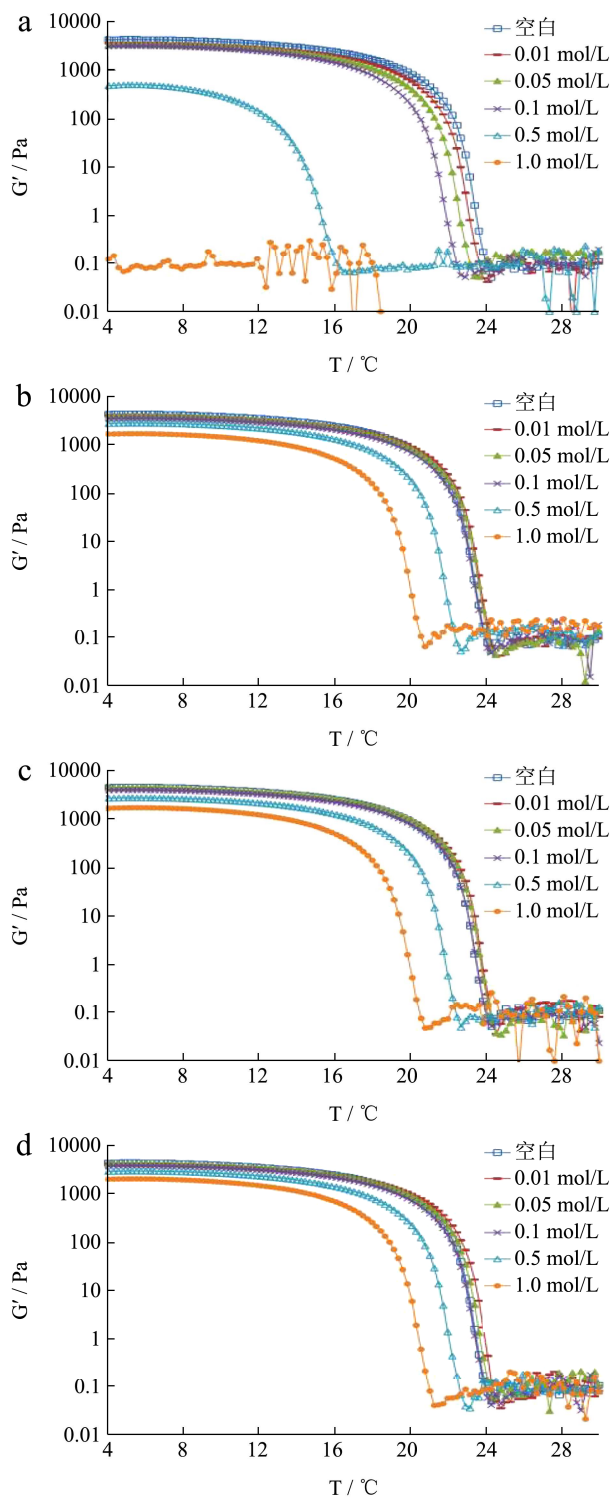
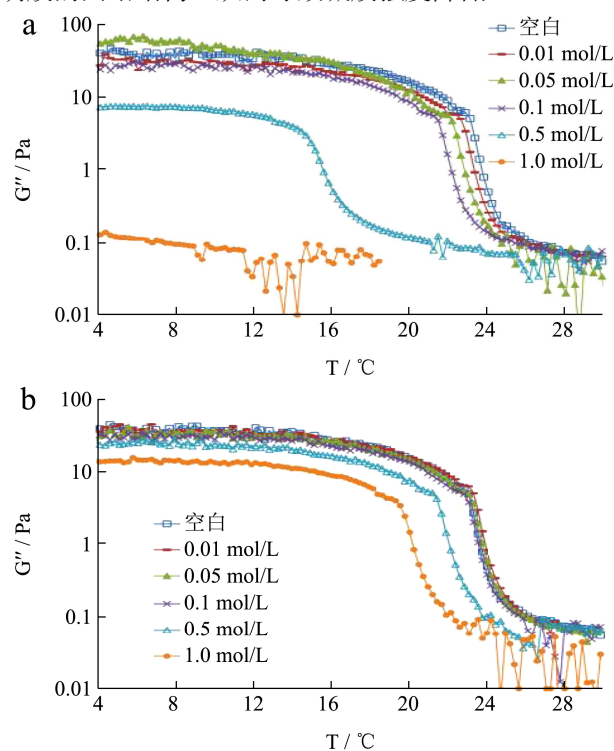


图3 升温过程中不同浓度5种阳离子对鱼明胶弹性模量的影响

Fig.3 Influence of different concentrations of 5 cations on elastic modulus of fish gelatin during heating process

综上所述,鱼明胶有很好的温度可逆性,这与陈小雷^[18]的结果相似,在5种阳离子中, K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 对鱼明胶影响相似,且低浓度时几乎没有影响; Ca^{2+} 有明显影响,但影响较小且成规律性,只有高浓度(0.5、1.0 mol/L)时影响较大,此结果与Karayannakidis等^[17]研究成果相似;其中, Fe^{3+} 的影响最为明显,可能因为 Fe^{3+} 是三价阳离子,对鱼明胶的凝胶网络结构有更强的破坏作用。阳离子的添加可能改变了鱼明胶蛋白质的构象,阻止了凝胶的形成^[19],且在高浓度下,阳离子对水的亲和力增加,破坏了鱼明胶的网络结构,从而导致凝胶强度降低^[13]。



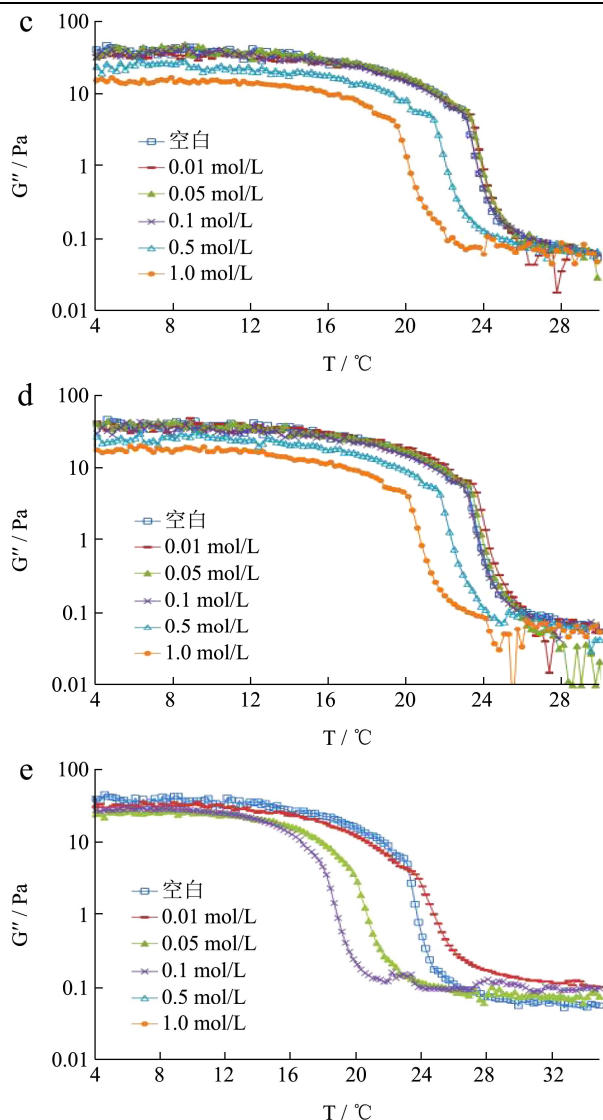


图4 升温过程中不同浓度5种阳离子对鱼明胶粘性模量的影响

Fig.4 Influence of different concentrations of 5 cations on viscosity modulus of fish gelatin during heating process

2.2 不同阳离子对鱼明胶凝胶点和融化点的影响

采用汲聪玲^[12]研究中所提到的对鱼明胶凝胶点和融化点的确定方法,即在升温(降温)过程中, $\tan\delta=1$ 的温度为明胶的融化点(凝胶点)。通过分析温度扫描过程中 G' 和 G'' 的变化得到鱼明胶的凝胶点和融化点。纯鱼明胶溶液的凝胶点为: 15.60 °C, 融化点为: 23.40 °C; 由于 Fe^{3+} 浓度大于 0.1 mol/L 时, 凝胶温度超出变温范围, 因此图中未呈现凝胶点和融化点。由表 1 可知, 只有加入 0.01、0.05 mol/L 的 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 和 0.01 mol/L 的 Fe^{3+} 的鱼明胶溶液与原来鱼明胶溶液相比, 融化点增加, 加入 0.05 mol/L 的 K^+ 和 0.01、0.05 mol/L 的 Na^+ 使凝胶点增加, 其他浓度的 5 种阳离子均低于纯鱼明胶的凝胶点和融化点。因此, 一般加入 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 均会使鱼明胶凝胶点和

融化点降低, 且低浓度的离子对胶凝温度和融化温度的影响不大。凝胶点随 K^+ 和 Na^+ 浓度先增加再降低, 且两者变化趋势相似; 随着 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度的增加而急剧降低。融化点则随 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度的增加而降低。 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的影响较小且相似; Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 对凝胶点和融化点的影响幅度最大, 在添加阳离子的时候, 注意 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 的使用。这与汲聪玲^[12]的研究中提到 CaCl_2 、 KCl 改性明胶的熔点和凝固点随着离子浓度的增加而增高的结果相反, 可能是因为所使用的鱼明胶的种类不同, 其氨基酸的组成、分子量分布、 α/β 链之间的比例以及电荷的密度等^[20]方面有所不同, 从而加入阳离子后得到的凝胶点和融化点变化有所不同。Haug 等^[4]研究发现离子强度较高会使鱼明胶的凝胶温度和胶融温度降低。因此, 加入 0.01、0.05 mol/L K^+ 、 Na^+ 的鱼明胶溶液可提高鱼明胶的胶融温度, 以改善鱼明胶胶融温度低的特性。

表 1 不同浓度 5 种阳离子的凝胶点和融化点

Table 1 Gelation points and melting points of 5 cations with different concentrations

离子种类	浓度/(mol/L)	凝胶点/°C	融化点/°C
CaCl_2	0.01	14.72±0.23 ^a	23.13±0.24 ^a
	0.05	13.90±0.23 ^b	22.61±0.22 ^a
	0.1	12.61±0.23 ^c	21.90±0.24 ^b
	0.5	4.65±0.24 ^d	15.42±0.24 ^c
	1.0	3.98±0.31 ^e	11.46±0.61 ^d
KCl	0.01	15.26±0.24 ^b	23.67±0.24 ^a
	0.05	17.20±0.24 ^a	23.66±0.24 ^a
	0.1	15.25±0.24 ^b	23.35±0.22 ^a
	0.5	12.76±0.23 ^c	21.74±0.23 ^c
	1.0	10.07±0.24 ^d	19.86±0.24 ^d
MgCl_2	0.01	14.66±0.24 ^b	23.57±0.24 ^a
	0.05	14.64±0.23 ^b	23.63±0.24 ^a
	0.1	15.61±0.23 ^a	23.34±0.23 ^a
	0.5	12.30±0.24 ^c	21.75±0.23 ^c
	1.0	9.45±0.23 ^d	19.96±0.25 ^d
NaCl	0.01	15.52±0.23 ^a	23.80±0.23 ^a
	0.05	16.25±0.23 ^a	23.65±0.24 ^a
	0.1	16.26±0.23 ^b	23.45±0.23 ^a
	0.5	13.67±0.23 ^c	22.01±0.24 ^b
	1.0	10.91±0.24 ^d	20.42±0.25 ^c
FeCl_3	0.01	14.18±0.23 ^a	24.37±0.24 ^a
	0.05	10.62±0.24 ^b	20.62±0.24 ^b
	0.1	8.76±0.21 ^c	18.48±0.23 ^c
	0.5	4.00±0.00 ^d	11.26±0.23 ^d

注: 不同字母表示显著差异 ($p<0.05$), 下表同。

表2 不同浓度5种阳离子的质构特性

Table 2 Texture properties of 5 cations at different concentrations

离子种类	浓度/(mol/L)	硬度/g	粘性/mJ	内聚性	弹性/mm	咀嚼性/mJ
CaCl ₂	空白	368.00±10.00 ^a	0.07±0.06 ^a	0.86±0.01 ^b	3.90±0.03 ^a	12.07±0.55 ^{ab}
	0.01	372.00±11.79 ^a	0.07±0.06 ^a	0.86±0.03 ^b	3.98±0.02 ^a	12.47±0.91 ^a
	0.05	331.67±13.50 ^b	0.07±0.06 ^a	0.89±0.04 ^{ab}	3.86±0.17 ^a	11.23±0.40 ^{bc}
	0.1	331.00±6.00 ^b	0.13±0.06 ^a	0.86±0.03 ^b	3.87±0.08 ^a	10.67±0.60 ^c
	0.5	171.67±12.58 ^c	0.10±0.00 ^a	0.87±0.02 ^b	3.87±0.03 ^a	5.50±0.30 ^d
	1.0	10.33±3.79 ^d	0.10±0.00 ^a	0.97±0.10 ^a	1.05±0.84 ^b	0.13±0.12 ^e
KCl	空白	368.00±10.00 ^c	0.07±0.06 ^a	0.86±0.01 ^b	3.90±0.03 ^a	12.07±0.55 ^c
	0.01	441.33±16.77 ^a	0.07±0.06 ^a	0.84±0.00 ^b	3.85±0.12 ^a	14.57±0.74 ^a
	0.05	403.67±6.11 ^b	0.10±0.10 ^a	0.89±0.03 ^{ab}	3.80±0.14 ^a	13.47±0.74 ^b
	0.1	360.33±5.86 ^c	0.20±0.10 ^a	0.86±0.03 ^b	3.77±0.02 ^a	10.83±0.70 ^d
	0.5	271.33±7.51 ^d	0.10±0.00 ^a	0.86±0.03 ^b	3.89±0.03 ^a	8.97±0.40 ^e
	1.0	189.67±6.43 ^e	0.17±0.06 ^a	0.91±0.03 ^a	3.85±0.12 ^a	6.53±0.25 ^f
MgCl ₂	空白	368.00±10.00 ^a	0.07±0.06 ^b	0.86±0.01 ^{ab}	3.90±0.03 ^a	12.07±0.55 ^a
	0.01	362.33±25.70 ^a	0.10±0.00 ^b	0.87±0.02 ^a	3.77±0.13 ^a	11.67±1.11 ^{ab}
	0.05	355.67±6.11 ^a	0.17±0.06 ^a	0.82±0.00 ^b	3.82±0.02 ^a	10.93±0.15 ^{bc}
	0.1	325.67±13.80 ^b	0.10±0.00 ^b	0.85±0.05 ^{ab}	3.81±0.14 ^a	10.33±0.42 ^{cd}
	0.5	296.67±17.04 ^c	0.10±0.00 ^b	0.83±0.02 ^{ab}	3.83±0.04 ^a	9.27±0.51 ^d
	1.0	219.67±5.69 ^d	0.10±0.00 ^b	0.84±0.03 ^{ab}	3.57±0.62 ^a	7.10±0.46 ^e
NaCl	空白	368.00±10.00 ^c	0.07±0.06 ^c	0.86±0.01 ^b	3.90±0.03 ^a	12.07±0.55 ^b
	0.01	430.67±20.55 ^b	0.10±0.00 ^{bc}	0.86±0.02 ^b	3.93±0.01 ^a	14.20±0.70 ^a
	0.05	453.00±1.00 ^a	0.17±0.06 ^{ab}	0.87±0.02 ^{ab}	3.99±0.04 ^a	13.17±0.21 ^{ab}
	0.1	385.67±11.68 ^c	0.20±0.00 ^a	0.85±0.06 ^b	3.95±0.08 ^a	14.37±2.48 ^a
	0.5	370.67±2.31 ^c	0.17±0.06 ^{ab}	0.87±0.02 ^{ab}	3.89±0.05 ^a	12.33±0.38 ^{ab}
	1.0	321.00±10.58 ^d	0.13±0.06 ^{abc}	0.92±0.03 ^a	3.84±0.18 ^a	11.10±0.26 ^b
FeCl ₃	空白	368.00±10.00 ^b	0.07±0.06 ^c	0.86±0.01 ^b	3.90±0.03 ^a	12.07±0.55 ^a
	0.01	392.33±7.02 ^a	0.30±0.00 ^a	0.86±0.02 ^b	3.89±0.07 ^a	12.87±0.59 ^a
	0.05	104.33±1.53 ^c	0.13±0.06 ^{bc}	0.87±0.03 ^b	3.82±0.04 ^a	3.43±0.31 ^b
	0.1	52.67±2.52 ^d	0.20±0.10 ^{ab}	1.01±0.03 ^a	3.82±0.14 ^a	2.03±0.12 ^c

2.3 食品中常见阳离子对鱼明胶质构特性的影响

Lau 等^[21]研究表明,混合胶的硬度对结冷胶/明胶比率下降而下降,随 Ca²⁺浓度增加先增加后下降,其脆度、弹性和内聚力对低 Ca²⁺浓度敏感,对高 Ca²⁺浓度和高结冷胶/明胶比率较不敏感。高浓度 Ca²⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Fe³⁺对鱼明胶的质构特性影响较大,其中硬度、咀嚼性数值变化波动较大。与纯鱼明胶溶液相比,高浓度的离子主要使硬度降低、咀嚼性降低、粘性增加,弹性和内聚性影响较小。0.5、1.0 mol/L 浓度 Fe³⁺在 4 °C 下不发生凝胶,因此不做质构特性分析。

由表 2 可知,鱼明胶的硬度随 Ca²⁺、Na⁺、K⁺、

Mg²⁺、Fe³⁺浓度的增加而降低,其中 Ca²⁺、Fe³⁺变化幅度较大,而 Ca²⁺、K⁺、Mg²⁺三种离子在低浓度时对硬度的影响变化趋势较平稳,0.5、1.0 mol/L 浓度时五种阳离子对硬度的影响较明显,可能因为随着浓度增加时,破坏了鱼明胶蛋白质分子结构,削弱了明胶结构的稳定性,降低了明胶的凝胶能力,使其本身结构稳固性减弱,从而导致明胶硬度下降,此结果与刘项^[14]研究成果一致。粘性随阳离子浓度的增加呈无规则变化,有增有减,其中,粘性随 K⁺浓度增加;随 Mg²⁺、Ca²⁺、Na⁺浓度的增加,先增大再减小,其中 Mg²⁺浓度变化对粘性影响较大,不同阳离子存在一个浓度使粘性达到最大,即 Mg²⁺在 0.05 mol/L、Ca²⁺和 Na⁺均在 0.1 mol/L 时达到最大值;随着 Fe³⁺浓度降低而增大。可能是不同阳离子在特定低浓度下对明胶的粘性结构

有增强或减弱作用, 加强或削弱多肽链间的连接, 增强(降低)明胶的凝胶强度, 从而使粘性有所增加(减小)。明胶内聚性随离子浓度增加而平缓降低, 高浓度时所轻微增大的趋势, 其受阳离子种类和浓度影响不大, 波动范围在 0.82~0.95 之间, 根据周新^[22]的研究可知, 内聚性是测量明胶内部结构损坏的困难程度。因此, 离子浓度对鱼明胶内聚性影响不大, 其内聚性需要更大的能量才能遭到破坏。弹性随离子浓度增加

平缓变化, 而后轻微下降, 其中 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 分别在 0.05、0.5 mol/L 时的鱼明胶弹性急剧下降, 可能是因为 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 分别是二价盐和三价盐, 对鱼明胶分子结构有更强的破坏作用, 从而弹性明显下降^[14]。鱼明胶咀嚼性随离子浓度增加而降低, 其中 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 在高浓度时影响明显, 主要由于高浓度离子对明胶结构有所影响, 使其弹性下降, 韧性下降, 进而咀嚼性下降。

表 3 不同浓度 5 种阳离子的起泡性和起泡稳定性

Table 3 Foaming properties and foaming stability of 5 cations at different concentrations

离子种类	浓度/(mol/L)	起泡性/%	起泡稳定性/%				
			30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
CaCl_2	空白	10.13±1.27 ^c	78.67±6.36 ^b	62.10±4.77 ^c	49.47±6.37 ^d	30.52±8.75 ^c	16.34±5.18 ^c
	0.01	9.68±1.17 ^c	81.89±5.32 ^{ab}	70.51±7.77 ^{bc}	60.10±3.37 ^c	48.72±2.22 ^b	48.72±2.22 ^b
	0.05	13.57±1.85 ^d	88.76±2.98 ^a	79.10±3.75 ^{ab}	69.44±4.81 ^b	69.44±4.81 ^a	66.20±4.88 ^a
	0.1	18.14±2.56 ^c	91.67±1.67 ^a	84.44±1.92 ^a	72.78±2.55 ^{ab}	71.67±4.41 ^a	65.56±5.09 ^a
	0.5	24.16±1.43 ^b	88.63±3.91 ^a	81.59±2.33 ^a	77.24±2.03 ^{ab}	74.70±4.13 ^a	72.06±4.00 ^a
	1.0	28.69±1.05 ^a	88.40±7.58 ^a	83.40±7.51 ^a	80.01±6.52 ^a	78.39±7.44 ^a	74.17±7.95 ^a
KCl	空白	10.13±1.27 ^b	78.67±6.36 ^c	62.10±4.77 ^c	49.47±6.37 ^c	30.52±8.75 ^c	16.34±5.18 ^c
	0.01	10.09±3.25 ^b	80.78±1.36 ^c	80.78±1.36 ^b	77.45±6.56 ^b	68.82±8.30 ^b	62.94±6.14 ^b
	0.05	11.21±0.71 ^b	88.43±0.80 ^b	78.94±2.00 ^b	77.08±4.55 ^b	69.44±4.81 ^b	65.74±9.76 ^b
	0.1	21.85±9.75 ^a	92.02±1.00 ^{ab}	92.02±1.00 ^a	88.18±6.49 ^a	82.77±2.61 ^a	82.77±2.61 ^a
	0.5	27.95±3.65 ^a	96.91±2.75 ^a	95.16±5.31 ^a	92.13±3.43 ^a	89.04±4.22 ^a	87.52±4.02 ^a
	1.0	28.27±8.24 ^a	95.25±1.41 ^a	92.59±1.49 ^a	88.21±2.43 ^a	83.46±2.63 ^a	80.22±5.74 ^a
MgCl_2	空白	10.13±1.27 ^c	78.67±6.36 ^b	62.10±4.77 ^b	49.47±6.37 ^c	30.52±8.75 ^b	16.34±5.18 ^c
	0.01	9.48±0.57 ^c	83.93±4.73 ^{ab}	81.55±8.81 ^a	72.62±2.06 ^b	72.62±2.06 ^a	67.86±6.19 ^b
	0.05	13.81±4.96 ^{bc}	87.69±1.12 ^a	83.38±4.81 ^a	75.37±2.25 ^{ab}	75.37±2.25 ^a	73.15±5.78 ^{ab}
	0.1	17.81±4.46 ^b	90.42±3.15 ^a	85.00±4.33 ^a	81.67±10.10 ^{ab}	79.58±8.87 ^a	77.50±6.50 ^{ab}
	0.5	20.25±6.70 ^b	90.55±6.38 ^a	83.87±8.11 ^a	77.20±9.92 ^{ab}	75.69±7.98 ^a	72.55±6.51 ^{ab}
	1.0	30.53±3.15 ^a	91.79±3.39 ^a	87.53±2.93 ^a	86.14±3.81 ^a	83.47±6.12 ^a	81.88±3.41 ^a
NaCl	空白	10.13±1.27 ^{cd}	78.67±6.36 ^b	62.10±4.77 ^c	49.47±6.37 ^c	30.52±8.75 ^d	16.34±5.18 ^d
	0.01	5.60±1.51 ^d	85.11±4.29 ^{ab}	75.56±7.70 ^b	68.89±10.18 ^b	62.22±3.85 ^c	50.00±10.00 ^c
	0.05	5.61±1.52 ^d	82.22±1.35 ^{ab}	75.56±7.70 ^b	65.56±5.09 ^b	62.22±3.85 ^c	56.67±5.77 ^{bc}
	0.1	12.95±1.46 ^{bc}	89.93±1.01 ^{ab}	79.87±2.02 ^{ab}	76.16±8.27 ^{ab}	69.12±13.15 ^{bc}	66.09±9.23 ^b
	0.5	17.38±0.80 ^b	91.48±1.92 ^{ab}	87.91±8.09 ^a	84.25±5.11 ^a	80.59±7.95 ^{ab}	80.40±4.67 ^a
	1.0	24.05±6.70 ^a	92.52±3.95 ^a	89.23±5.99 ^a	87.01±4.83 ^a	85.67±2.95 ^a	83.71±6.31 ^a
FeCl_3	空白	10.13±1.27 ^c	78.67±6.36 ^b	62.10±4.77 ^c	49.47±6.37 ^c	30.52±8.75 ^c	16.34±5.18 ^d
	0.01	6.44±1.25 ^{cd}	79.44±4.19 ^b	61.67±12.58 ^c	58.89±8.39 ^c	58.89±8.39 ^b	38.33±12.58 ^c
	0.05	5.17±1.30 ^d	82.78±7.52 ^{ab}	69.72±9.14 ^{bc}	58.89±8.39 ^c	58.89±8.39 ^b	36.11±12.73 ^c
	0.1	14.65±2.58 ^b	85.61±2.91 ^{ab}	76.57±1.42 ^{ab}	74.72±2.36 ^b	67.52±1.48 ^b	67.52±1.48 ^b
	0.5	14.81±4.38 ^b	92.22±4.28 ^a	88.61±2.68 ^a	87.50±4.17 ^a	87.50±4.17 ^a	85.00±4.33 ^a
	1.0	20.25±1.27 ^a	91.65±3.62 ^a	85.38±3.67 ^a	82.31±1.04 ^{ab}	79.12±3.76 ^a	78.14±2.73 ^{ab}

综上所述, 0.01 mol/L 和 0.05 mol/L 的 K^+ 、 Na^+ 以及 0.01 mol/L 的 Fe^{3+} 可以显著增加鱼明胶的硬度; 0.01、0.05 mol/L 的 K^+ 可以提高鱼明胶咀嚼性,

0.05~1.0 mol/L 的 Na^+ 可提高鱼明胶的粘性, 1.0 mol/L 的 Ca^{2+} 、 K^+ 可提高鱼明胶内聚性, 较高浓度的阳离子则降低鱼明胶的硬度、咀嚼性和弹性。阳离子的种类

和浓度不同程度地影响着鱼明胶的质构特性,可能是由于阳离子的种类和浓度会不同程度地影响鱼明胶的稳定结构、增强(减弱)明胶分子链间的交联、影响分子间氢键的形成等方面,造成凝胶能力的改变,从而影响其各种质构特性。

2.4 食品中常见阳离子对鱼明胶起泡性和乳化的影响

依据蔡路昀等^[1]的研究可知,明胶具有两亲性,含有亲水基团和疏水基团,能在油-水界面形成具有高粘弹性的蛋白薄膜,通过降低油相和水相间的表面张力发生乳化作用;当明胶蛋白在气相和液相两个不同相之间形成蛋白膜,同时使气体进入,从而产生泡沫。

2.4.1 阳离子对鱼明胶起泡性及起泡稳定性的影响

表3表明,起泡性随阳离子浓度的降低而降低;不同阳离子其价态不一样,离子浓度不一样,对鱼明胶起泡性的影响程度不一样,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 影响程度相似,且都呈直线上升趋势; Na^+ 、 K^+ 和 Fe^{3+} 对起泡性的影响是先平缓增加后明显增加。可能是是因为阳离子影响了两不同相间蛋白膜的形成,又或者影响鱼明胶的结构、凝胶能力等以及肽链间的连接、疏水氨基酸的组成和分子量大小等,从而对其起泡性有一定的影响。加入0.1、0.5、1.0 mol/L浓度的 Ca^{2+} 、0.5 mol/L和1.0 mol/L的 K^+ 、 Na^+ 以及1.0 mol/L的 Fe^{3+} 使鱼明胶的起泡性增强。

从图1~4可知,因为阳离子随时间变化的趋势大多相似,所以从整体看,起泡稳定性随时间的增加而降低;但在下降过程中均存在一个平衡时间段,大多在90 min后起泡稳定性下降幅度减小,趋于平稳。另外,阳离子在低浓度时,起泡稳定性的下降程度较急剧,阳离子浓度越高,泡沫越稳定。其中0.5 mol/L和1.0 mol/L的 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 的起泡稳定性较好。

2.4.2 阳离子对鱼明胶乳化性及乳化稳定性的影响

相比其他的乳化剂,鱼明胶的乳化能力较弱,通过加入阳离子对其乳化性进行改变。

乳化性随离子浓度的增加变化呈不规则状态,有增有减,但整体处于小幅度变化,影响比较平稳。 Ca^{2+} 对乳化性影响较大,在0.1 mol/L时 Ca^{2+} 下降幅度开始变大。不同阳离子在特定浓度下的乳化性存在一个最大值, Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 在0.1 mol/L时, K^+ 在0.5 mol/L, Mg^{2+} 在1.0 mol/L时, Na^+ 浓度为0.01 mol/L的鱼明胶溶液的乳化性最好。所以,在提高鱼明胶乳化性时,

注意离子的种类和浓度选择。

表4 不同浓度5种阳离子的乳化性和乳化稳定性

Table 4 Emulsification and emulsification stability of 5 cations with different concentrations

离子种类	浓度/(mol/L)	乳化性/%	乳化稳定性/%
CaCl ₂	空白	31.33±1.34 ^{bc}	4.42±0.22 ^c
	0.01	41.98±0.48 ^a	8.43±1.67 ^b
	0.05	43.29±1.45 ^a	7.00±2.70 ^{bc}
	0.1	43.80±2.42 ^a	5.81±1.07 ^{bc}
	0.5	35.31±1.85 ^b	11.72±0.71 ^a
	1.0	30.24±4.90 ^c	12.42±1.31 ^a
KCl	空白	31.33±1.34 ^d	4.42±0.22 ^d
	0.01	42.58±0.48 ^{bc}	71.11±15.56 ^a
	0.05	43.21±0.12 ^{bc}	65.35±17.97 ^{ab}
	0.1	42.04±0.43 ^c	49.13±3.18 ^{bc}
	0.5	44.88±0.09 ^a	44.52±4.23 ^c
	1.0	43.82±1.28 ^{ab}	36.92±4.90 ^c
MgCl ₂	空白	31.33±1.34 ^b	4.42±0.22 ^d
	0.01	42.58±0.48 ^a	23.56±3.00 ^a
	0.05	42.58±0.82 ^a	27.87±5.86 ^a
	0.1	42.44±0.36 ^a	16.09±1.99 ^b
	0.5	43.14±0.25 ^a	12.53±4.08 ^{bc}
	1.0	43.39±0.46 ^a	9.78±0.19 ^{cd}
NaCl	空白	31.33±1.34 ^c	4.42±0.22 ^b
	0.01	43.80±0.56 ^a	40.69±22.30 ^a
	0.05	41.34±0.28 ^b	27.86±2.58 ^a
	0.1	40.85±1.88 ^b	21.13±6.95 ^{ab}
	0.5	41.62±0.91 ^b	26.58±6.13 ^a
	1.0	39.61±0.83 ^b	25.66±4.11 ^a
FeCl ₃	空白	31.33±1.34 ^c	4.42±0.22 ^e
	0.01	42.92±0.71 ^b	92.29±1.99 ^a
	0.05	45.02±0.72 ^a	63.07±7.30 ^b
	0.1	45.12±1.76 ^a	24.79±3.95 ^c
	0.5	43.40±1.03 ^{ab}	10.76±1.1 ^{8de}
	1.0	44.04±0.49 ^{ab}	16.33±6.91 ^d

由表4得到,乳化稳定性随 K^+ 浓度增加而明显降低,随 Fe^{3+} 浓度增加先急剧降低后趋于平稳;随 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度的增加先减小后平稳增加。0.01 mol/L和0.05 mol/L的 Na^+ 、 Fe^{3+} 的乳化稳定性较好,其次是0.01 mol/L和0.05 mol/L的 K^+ , Ca^{2+} 的乳化稳定性较差; Mg^{2+} 浓度为0.05 mol/L时,乳化稳定性最好。

综上所述,加入0.1、0.5、1.0 mol/L浓度的 Ca^{2+} 、0.5 mol/L和1.0 mol/L的 K^+ 、 Na^+ 以及1.0 mol/L的 Fe^{3+} 使鱼明胶的起泡性增强;加入 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 以及低浓度 Ca^{2+} 时,可提高鱼明胶乳化性。

3 结论

本研究发现,低浓度(0.01~0.05 mol/L)的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 可以提高 G' 、 G'' ,增加鱼明胶的热稳定性;低浓度(0.01~0.05 mol/L)的 K^+ 、 Na^+ 的鱼明胶溶液可提高鱼明胶的胶融温度。随阳离子浓度的增加,硬度降低、咀嚼性降低、弹性和内聚性小幅度增减,影响较小;而粘性变化不规则;低浓度(0.01~0.05 mol/L)的 K^+ 、 Na^+ 以及 Fe^{3+} 可以增加鱼明胶的硬度和咀嚼性,其中 Na^+ 影响最大;高浓度(0.1~1.0 mol/L)的 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 的起泡稳定性较好;低浓度(0.01~0.05 mol/L)的 K^+ 、 Na^+ 乳化稳定性最好;较高浓度(0.1~1.0 mol/L)的 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 以及 Fe^{3+} 使鱼明胶的起泡性增强; K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 以及低浓度 Ca^{2+} 时均可提高鱼明胶乳化性。因此,低浓度的 K^+ 、 Na^+ 对于鱼明胶的改性效果最显著。本研究主要从流变学特性、质构特性、起泡性和乳化性这四个方面分析食品中不同阳离子对鱼明胶功能性质的影响,为进一步深入探究鱼明胶多种功能性质在食品体系中的应用提供了理论基础。

参考文献

- [1] 蔡路昀,宋艳艳,部建雯,等.鱼源明胶改性的研究进展[J].食品工业科技,2016,37(14):359-362
CAI Luyun, SONG Yanyan, BU Jianwen, et al. Research progress on modification of fish gelatin [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(14): 359-362
- [2] 汪多仁.鱼明胶的开发与应用进展[J].江西食品工业,2010,3:37-42
WANG Duoren. Development and application of fish gelatin [J]. Jiangxi Food Industry, 2010, 3: 37-42
- [3] Karim A A, Bhat R. Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects [J]. Trends in Food Science & Technology, 2008, 19(12): 644-656
- [4] Haug I J, Draget K I, Smidsod O. Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin [J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(2): 203-213
- [5] Karim A A, Bhat R. Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23: 563-576
- [6] Chen H H, Lin C H, Kang H Y. Maturation effects in fish gelatin and HPMC composite gels [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(7): 1756-1761
- [7] Choi S S, Regenstein J M. Physicochemical and sensory characteristics of fish gelatin [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(2): 194-199
- [8] MC Gómez-Guillén, Turnay J, M D Fernández-Daz, et al. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study [J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16(1): 25-34
- [9] 彭帅.罗非鱼皮明胶的流变、质构及其成膜性[D].上海:上海海洋大学,2015
PENG Shuai. Rheology, texture and film-forming properties of tilapia skin gelatin [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015
- [10] 缪进康.鱼明胶研究进展[J].明胶科学与技术,2011,31(2):57-69
MIU Jinkang. Research progress of fish gelatin [J]. The Science and Technology of Gelatin, 2011, 31(2): 57-69
- [11] 鲁金佩,丁可盈,郭雯雯,等.不同离子多糖对鱼明胶凝胶特性和结构的影响[J].食品与发酵工业,2021,47(17):140-147
LU Jinpei, DING Keying, GUO Wenwen, et al. Effects of different ionic polysaccharides on properties and structure of fish gelatin [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(17): 140-147
- [12] 汲聪玲.白鲢鱼皮明胶理化特性研究及其性能改进[D].合肥:合肥工业大学,2016
JI Congling. Research on physicochemical properties and performance improvement of Silver carp skin gelatin [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016
- [13] 詹丽,陈雪岚.鱼明胶特性及改性对其品质影响的研究进展[J].食品工业科技,2021,42(23):385-393
ZHAN Li, CHEN Xuelan. Research progress on the properties of fish gelatin and the effect of modification on its quality [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(23): 385-393
- [14] 刘项.食品中常见酸、糖、盐对罗非鱼皮明胶物化性质的影响[D].上海:上海海洋大学,2018
LIU Xiang. Effects of common acids, sugars and salts in food on physicochemical properties of tilapia skin gelatin [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018
- [15] Nagarajan M, Benjakul S, Prodpran T, et al. Characteristics and functional properties of gelatin from splendid squid (*Loligo formosana*) skin as affected by extraction temperatures [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(2): 389-397
- [16] Koli Jayappa M, Basu Subrata, Nayak Binay B, et al. Functional characteristics of gelatin extracted from skin and bone of Tiger-toothed croaker (*Otolithes ruber*) and pink perch (*Nemipterus japonicus*) [J]. Food and Bioprocess Processing, 2012, 90(3): 555-562

(下转第 225 页)

