

EGCG 和 EGC 对微波加热海鲈鱼鱼片功能特性和蛋白氧化的影响

李颖畅¹, 郑婕¹, 崔蕾¹, 仪淑敏¹, 励建荣^{1*}, 杨青², 位正鹏²

(¹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

²荣成泰祥食品股份有限公司 农业农村部冷冻调理海洋食品加工重点实验室 山东荣成 264309)

摘要 热加工既可以消除食品中的有害微生物,又可以改变肉类食品风味、质地及营养特性和消化特性,而过度热加工会导致蛋白质氧化,对水产品的感官品质和营养价值产生负面影响。为降低蛋白质在热加工中的氧化水平,常加入天然多酚类物质以改善蛋白质的功能特性或营养价值。研究不同浓度表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)和表没食子儿茶素(EGC)对微波加热的海鲈鱼鱼片感官特性和蛋白氧化的影响。结果表明:EGCG 和 EGC 使微波加热的海鲈鱼鱼片蒸煮损失率显著下降,相比对照组,蒸煮损失率分别降低了 47.98%~62.72%,38.54%~58.63%。硬度和咀嚼度下降,羰基含量也下降;水分含量和巯基含量上升。EGCG 和 EGC 显著改善了海鲈鱼鱼片肌肉纤维组织的断裂和聚集情况;降低了鱼片中的酸味感且没有增加其涩味感;EGCG 和 EGC 减少了氮氧化合物类的挥发性气味,促使含硫化合物类气味的生成。

关键词 海鲈鱼鱼片;表没食子儿茶素没食子酸酯;表没食子儿茶素;微波;蛋白氧化

文章编号 1009-7848(2024)01-0179-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.01.019

海鲈鱼主要分布在我国黄海和渤海等地区,其可以人工养殖,是主要的经济鱼类之一。其含有丰富的蛋白质且肉质鲜美,是深受大众欢迎的滋补佳肴之一。加工方式是影响海鲈鱼营养价值的主要因素之一,如高温加热会破坏其营养成分,使蛋白质过度氧化。微波是一种非传统的加热技术,利用电磁波使物质内极性分子振动,从而将动能转换为热量,达到加热食物的目的,具有节能、便利的优点。与传统的加热方式不同,微波加热面积均匀,不会出现食物表面温度过高,而中心未熟的情况。微波加热速率快,在瞬时产生大量热量,可缩短加热时间。在停止微波时,极性分子振动立即结束,产热也随之停止。其余热对后续食品品质的影响较小^[1]。为了防止食品热加工过程中的过度氧化,常在食品中添加一些抗氧化剂。于超^[2]研究发现,阿魏酸低聚糖不仅能够抑制胶原纤维蛋白氧化,而且可以提高蛋白的凝胶强度、弹性和持水能力。Xu 等^[3]发现,脱乙酰化魔芋葡甘聚糖可与肌球蛋白交联形成耐热复合物,从而显著提高蛋白

的热稳定性。韩馨蕊等^[4]发现,安石榴苷与焦磷酸钠复合处理肌球蛋白,使其蒸煮损失率下降 54.37%。茶多酚作为国标中允许食用的多酚类食品添加剂,不仅可以抑制食品在加工和贮藏过程中的氧化,还可以强化食品本身的优质特性。本研究表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)和表没食子儿茶素(EGC)对微波加热海鲈鱼鱼片的蒸煮损失率、风味、质构特性和微观结构的影响,同时考察海鲈鱼鱼片氧化情况,为热加工过程中改善和提高水产品品质和营养价值提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

海鲈鱼,质量(1.65±0.11)kg,购于辽宁省锦州市林西路水产市场。活体运输至实验室,宰杀后去皮取背部肌肉,并于 4℃下贮存。EGCG,EGC(>97%),上海源叶生物科技有限公司;2,5-二甲基苯甲醛(DNPH)、5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸)(DTNB),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2,4,6-三硝基苯磺酸(TNBS),Sigma-Aldrich 公司。

1.2 仪器及设备

PHSJ-3F pH 计,上海雷磁有限公司;UV-2550 紫外分光光度计,尤尼科(上海)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;F-7000 荧光分光光度计,日本 Hitachi 公

收稿日期:2023-01-07

基金项目:“十三五”国家重点研发计划项目
(2018YFD0901004)

第一作者:李颖畅,女,博士,教授

通信作者:励建荣 E-mail: lij6491@163.com

司;SA402B 电子舌,日本 Insent 公司;TA-XT Plus 质构仪,英国 Stable Micro Systems 公司;80-i 尼康正置显微镜,尼康(上海)有限公司;SN-80C 多功能绞肉机,北京汉佳欧斯电子科技;Milli-Q 超纯水系统,美国 Millipore 公司;DF386 微烤一体变频微波炉,松下(中国)有限公司;Thermo X1R 高速冷冻离心机,上海博讯医疗生物仪器股份有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品准备 将去皮的背部肌肉切成 4 cm×4 cm×1 cm(长×宽×厚),质量为(18.80±2.91)g 的鱼片,贮存于 4℃备用。分别制备 0.2,0.4,0.6 mg/mL 的 EGCG 和 EGC 水溶液,将鱼片按 1:1(g/mL)的比例浸泡于上述溶液中,共浸泡 1 h,间隔 30 min 翻面。对照组鱼片用超纯水浸泡,置于 4℃环境中操作。浸泡后的鱼片沥干表面多余水分,每组(54.31±2.83)g,放入微波专用盘中进行微波加热处理。微波加热条件为 400 W,加热时间为 90 s(中心温度达到(73.9±0.2)℃)。加热后立即取出,置于冰中冷却至 25℃,搅碎于 4℃备用。

1.3.2 蒸煮损失测定 蒸煮损失参考汪雪娇^[5]的方法测定,蒸煮损失用微波加热前、后样品质量的损失百分率表示。浸泡后的鱼片,沥干水分称重记录质量为 m_1 。微波加热后,冷却至室温,记录质量为 m_2 。用手持数字温度计测量鱼片的中心温度降低至 25℃。蒸煮损失计算如下:

$$\text{蒸煮损失}(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

1.3.3 水分分布的测定 采用 Wang 等^[6]的方法,检测微波加热下不同浓度 EGCG 和 EGC 处理的海鲈鱼鱼片的水分分布。将鱼片切成 2 cm×2 cm×1 cm 的长方体,放入 12 mm 直径的专用核磁管中。测定参数如下:采样频率为 200 Hz,90°脉冲时间为 14.0 μs,180°脉冲时间为 28.0 μs,扫描次数为 16 次,采样温度为 32℃。

1.3.4 质构特性的测定 参考 Li 等^[7]的方法。将鱼片切成 2 cm×2 cm×1 cm 的长方体,用 P50 探针(50 mm)TPA 模式进行测试。测试条件:每个样品 2 次压缩间隔为 5 s,预测试速度为 1.00 mm/s;测试速度为 5.00 mm/s;测试后速度为 5.00 mm/s;触发力为 5 g。每组样品做 3 次平行,数据采集应用

TA-XT Plus 软件处理。

1.3.5 挥发性气味测定 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,加入磁转子,密封,用磁力搅拌器搅拌混匀,加热温度 50℃。

固相微萃取(Solid phase microextraction, SPME):将老化后的 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取针插入顶空瓶上部,固定手柄,推出萃取头,顶空吸附 45 min 后,取出,插入 GC 进样口解析 5 min,进行质谱分析。

色谱条件:色谱柱采用 DB-Wax 毛细管柱(30 m×250 μm,0.25 μm);程序升温:初始温度为 50℃保持 4 min,以 5℃/min 上升到 160℃,再以 6℃/min 上升到 270℃保持 6 min;进样口温度设为 270℃,萃取头解析 5 min;载气为 He,流速 1.2 mL/min,不分流进样。质谱条件:电离方式为 Electron ionization(EI);离子源温度为 230℃;电子能量为 70 eV;电压为 350 V;扫描质量范围:35~500 m/z 。

1.3.6 滋味测定 利用电子舌测定样品味感的变化,参考吴慧琳等^[8]的方法。取 15.0 g 搅碎的海鲈鱼鱼片,加入 100 mL 超纯水,匀浆,静置 30 min,混合物 10 000 r/min 离心 10 min,上清液过 0.22 μm 滤膜,收集滤液待测。

1.3.7 组织结构的测定 将鱼片切成 1 cm×1 cm×1 cm 的正方体,粘到样品托并于-80℃冰箱中冷冻 20 min,在冷冻切片机中切成 10 μm 的薄片。组织染色按 HE 染色试剂盒说明操作,染色后切片置于光学显微镜下放大 40 倍观察并拍照。

1.3.8 蛋白羰基测定 蛋白质羰基含量参照于小番^[9]的方法。称取 2.00 g 碎鱼肉与 10 mL,20 mmol/L 磷酸钠缓冲液(含有 0.6 mol/L NaCl,pH 6.5)混合,均质,12 000 r/min,4℃离心 10 min,取上清液测定羰基含量。

1.3.9 蛋白总巯基和游离巯基的测定 称取 2.00 g 碎鱼肉与 10 mL,50 mmol/L 磷酸钠缓冲液(pH 6.0)混合、均质,并离心 10 min(12 000 r/min,4℃),取上清液测定蛋白质浓度,控制在 5 mg/mL 以内。总巯基和游离巯基的含量测定分别参照 Jiang 等^[10]和 Rakotondramavo 等^[11]的方法。

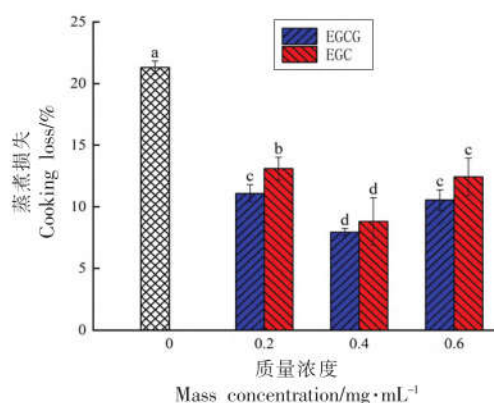
1.3.10 数据分析 本试验数据处理均使用 Ori-

gin 2022 和 SPSS 25.0 进行统计学分析和处理,无特殊说明的指标,样品重复 3 次,结果均以“平均值 $\pm$ 标准差”表示。

2 结果与分析

2.1 蒸煮损失的变化

蒸煮损失是热处理后肌肉中脂肪、可溶性蛋白以及水分损失情况的综合指标,蒸煮损失通常与肌肉质构、蛋白变性程度有关^[12]。图 1 是微波加热后海鲈鱼的蒸煮损失变化。对照组的海鲈鱼片蒸煮损失最高,为 21.30%,显著高于 EGCG 和 EGC 处理组($P<0.05$)。由于肉类在加热中通常会出现细胞破裂,肌原纤维蛋白聚集,肌纤维收缩,肌浆蛋白聚集和结缔组织溶解,导致水分流失^[13]。Shen 等^[14]发现一些蛋白质氧化反应(如羰基化),改变氨基酸残基的极性和蛋白质的等电点,降低蛋白质中亲水性基团与水分子之间的相互作用,从而使其持水能力下降。蛋白质羰基也会参与蛋白质分子内或分子间的交联,从而导致肌肉蛋白质持水性降低^[15]。而经过 EGCG 和 EGC 处理的海鲈鱼片的蒸煮损失显著下降($P<0.05$),EGCG 处理组的蒸煮损失更小。随着 EGCG 和 EGC 质量浓度的升高,蒸煮损失都呈先降低后上升的趋势,0.4 mg/mL 的 EGCG 和 0.4 mg/mL 的 EGC 处理组的蒸煮损失最低。EGCG 和 EGC 使海鲈鱼鱼片蒸煮损失降低的原因有:(1)EGCG 和 EGC 与肌肉蛋白结合,生成稳定的复合物,减少热诱导迫使肌纤维纵向收缩、肌浆蛋白聚集和结缔组织过度溶解的发生;(2)EGCG 和 EGC 减少羰基化合物的生成,从



注:图中不同小写字母表示差异显著, $P<0.05$ 。

图 1 EGCG 和 EGC 对海鲈鱼鱼片蒸煮损失的影响
Fig.1 Effects of EGCG and EGC on cooking loss of sea bass fillets

而降低蛋白质的交联和聚集;(3)EGCG 和 EGC 可以有效保护蛋白质的氨基酸侧链的极性,从而保持其对水分的亲和度^[14]。

2.2 水分含量的变化

水分分为结合水、不易流动水和自由水等形式^[16], P_{22} , P_{23} 分别为不易流动水和自由水含量的变化。不易流动水是鱼肉中水分的主要存在形式,由图 2 可知,EGCG 和 EGC 处理组的不易流动水含量高于对照组,而 EGCG 和 EGC 二者之间没有显著差异,说明 EGCG 和 EGC 可以保持肌肉蛋白良好的网络结构的完整性和稳定性,对肌肉中水分的保留程度较高。且对照组的自由水的含量较 EGCG 和 EGC 处理组显著升高。对照组的水分流失主要原因是与大分子结合的水、纤维组织结构中不易流动水向自由水转化,微波加热破坏了蛋

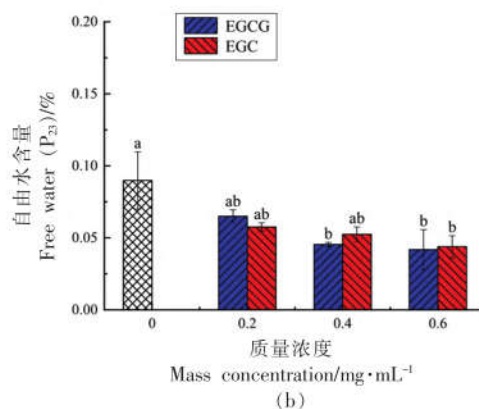
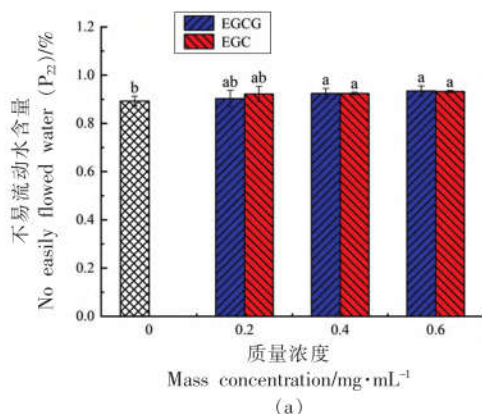


图 2 EGCG 和 EGC 对海鲈鱼鱼片水分含量的影响

Fig.2 Effects of EGCG and EGC on water content of sea bass fillets

白质分子间或者分子内的氢键,诱导了蛋白质大分子的快速聚集和交联,导致纤维组织内的水被迫挤出^[17]。经 EGCG 和 EGC 处理后,肌肉组织中的自由水渗出现象降低,肌肉对水的结合能力增强,有效地稳固蛋白质和组织内的结合水,从而减少肌肉中的结合水和不易流动水向自由水的转化。EGCG 和 EGC 可以与蛋白之间形成更多的氢键和良好致密的网络结构,以防止水分流失,且 EGCG 和 EGC 本身富含亲水性基团,会影响蛋白质氨基酸侧链的极性,促使蛋白质结合更多的水分子^[18]。

2.3 质构特性的变化

图 3 是不同质量浓度的 EGCG 和 EGC 对硬度、弹性、咀嚼度和回复性的影响。对照组海鲈鱼鱼片的硬度和咀嚼度分别为 4 088.06 g 和 1 384.27 g/mm,显著高于 EGCG 和 EGC 处理组的硬度和咀嚼度。鱼肉加热后质地变硬、咀嚼度上升的原因是

加热引起蛋白质的交联和聚集,水分蒸发,导致表面质地变硬^[19]。添加 EGCG 和 EGC 的海鲈鱼片的咀嚼度和硬度显著下降,因为 EGCG 和 EGC 可以有效降低蛋白质氧化变性的程度,从而抑制肌原纤维蛋白氧化,减少蛋白之间不良交联^[19],从而抑制微波加热后其硬度值和咀嚼度的上升。Wang 等^[20]发现抗氧化剂存在时,鱼糜凝胶中的游离巯基或脂质氧化产物与肌纤维蛋白氨基之间的交联被抑制,从而抑制了其硬度的上升。咀嚼度和硬度的变化趋势一致,0.6 mg/mL EGCG 和 0.6 mg/mL EGC 质量浓度下咀嚼度略有上升,原因可能是由于过多游离的 EGCG 和 EGC 单体产生醌-蛋白质共价化合物,进而使蛋白之间过度交联和聚集形成不良的凝胶结构,导致其硬度和咀嚼度上升。图 3b 和图 3d 是海鲈鱼鱼片弹性和回复性的变化,EGCG 和 EGC 的添加并没有显著影响弹性和回复性的变化($P>0.05$)。

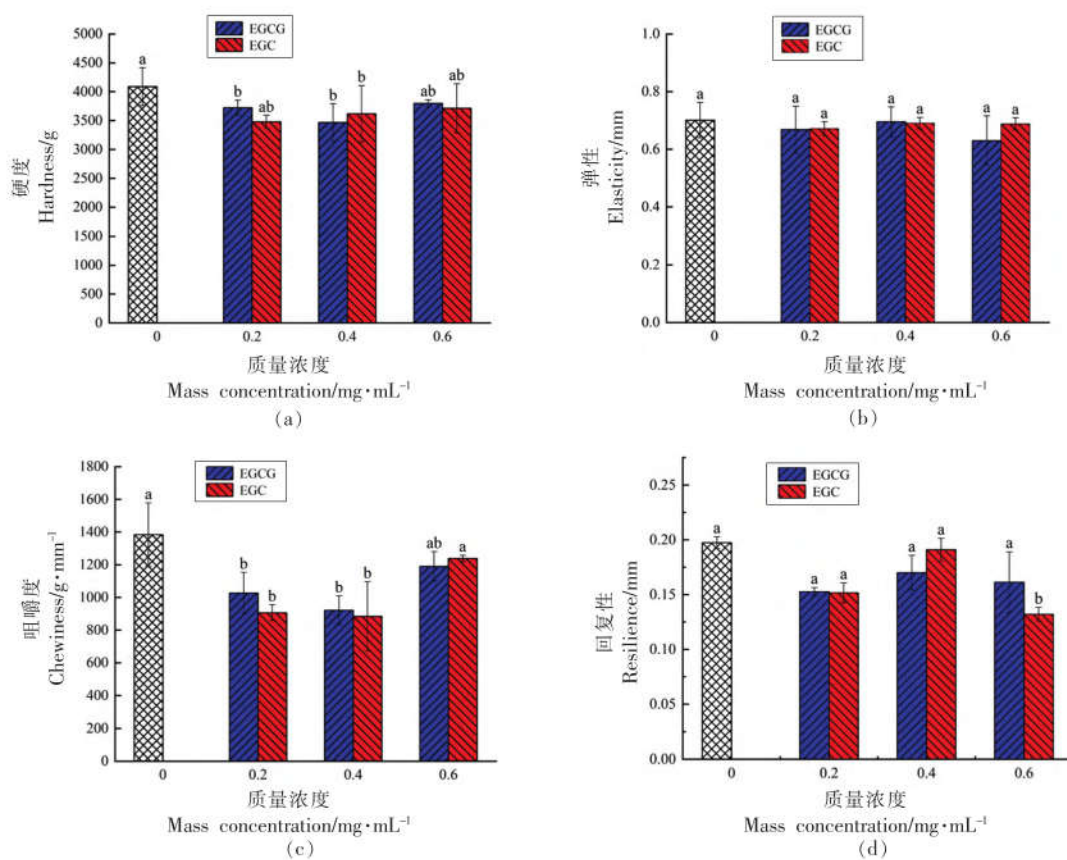


图 3 EGCG 和 EGC 对海鲈鱼鱼片质构特性的影响

Fig.3 Effects of EGCG and EGC on texture characteristics of sea bass fillet

2.4 挥发性气味的变化

由图4可知,醛类和含氮化合物是对照组海鲈鱼鱼片中主要的两类气味化合物。醛类物质是脂质氧化和热降解产生的脂肪族化合物,由于其阈值较低,通常被认为是肉制品的主要风味成分^[21]。鱼肉的腥味主要来源是壬醛、庚醛,主要由不饱和脂肪酸降解产生;而己醛则反映脂质的氧化水平,且己醛来源于 *n*-6 脂肪酸的氧化,会使肉类物质产生令人不快、刺鼻和腐臭的气味。鲜香味主要贡献的化合物为 2,4-戊二烯醛、苯甲醛、2-己烯醛、2-壬烯醛、2-癸烯醛、(*E*)-2-己烯醛、(*E*)-2-庚烯醛等。与对照组相比,添加 EGCG 和 EGC 的海鲈鱼鱼片产生鱼腥味的醛类物质种类和含量减少,己醛、烷基醛、烯醛和二烯醛类物质含量降低,说明 EGCG 和 EGC 的添加可以显著降低鱼肉中腥味物质含量并且降低脂质氧化水平。

酸类物质是由氨基酸降解或者甘油三酯和磷脂的水解、脂质氧化反应产生^[22]。大量的酸类化合物可能与不愉悦感密切相关。EGCG 和 EGC 组的鱼片中酸类物质种类和含量减少。对照组中十四酸、2-(氨氧基)-丙酸、3-甲基-戊酸、3-氨基-2-乙基丁酸、二十四烷酸、辛酸、硬脂酸、6-十八烯酸、正十六酸、壬酸含量较高;而添加 EGCG 和 EGC 的海鲈鱼鱼片则未检出二十四烷酸、3-氨

基-2-乙基丁酸、3-甲基-戊酸和 2-(氨基氧基)-丙酸;壬酸含量降低。说明 EGCG 和 EGC 可以减少鱼肉加热后不良风味的生成。

烃类是脂肪酸烷氧自由基断裂形成的,阈值高,对鱼肉风味的整体贡献较小^[23]。与对照组相比,添加 EGCG 和 EGC 的海鲈鱼鱼片烷烃类物质种类和含量减少,说明 EGCG 和 EGC 的添加会抑制脂肪酸的氧化裂解。酯类化合物本身具有香气,同样对水产品风味有影响^[24]。与对照组相比,添加 EGCG 的海鲈鱼鱼片的酯类化合物种类不同,数量和含量上无显著差别;EGC 组则未检出酯类化合物,说明添加 EGC 的海鲈鱼鱼片在加工过程中对酯类化合物的产生影响较大。胺类化合物是含氮类化合物之一,是水产品中主要的腥臭气味化合物^[25]。相比对照组,添加 EGCG 和 EGC 组的鱼片的含氮类化合物种类和含量有所降低,减少了鱼肉氨基酸的脱羧反应,从而减少鱼肉腥味物质的生成^[26]。

醇类主要来源于脂类的氧化和降解、羰基化合物还原和 Strecker 降解反应,具有宜人的香气。然而,除不饱和醇外,它们的气味阈值相对较高,对风味贡献较小^[25]。与对照组相比,添加 EGCG 和 EGC 的海鲈鱼鱼片的不饱和醇类物质数量无显著差别,而总体含量下降。

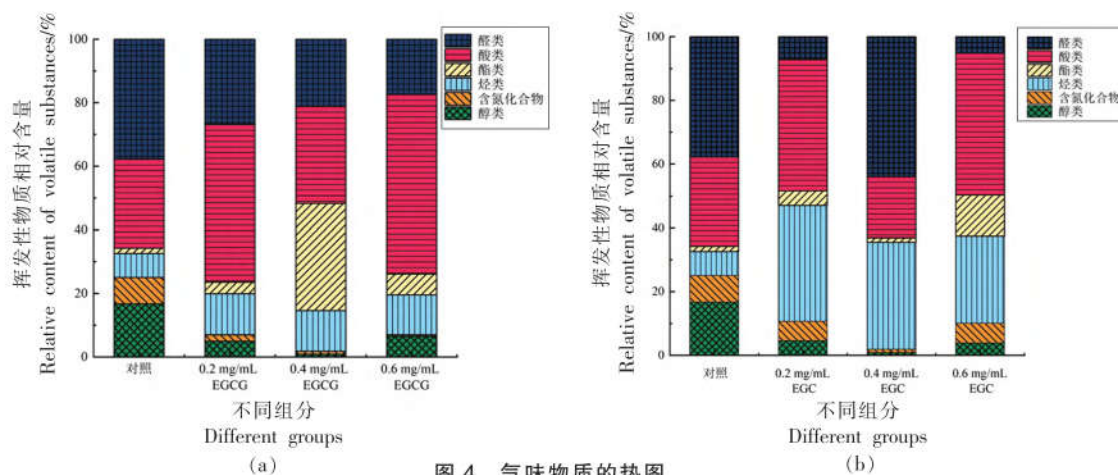


图4 气味物质的热图

Fig.4 The heatmap of volatile odor

2.5 滋味的变化

图5和图6分别为不同质量浓度 EGCG 和 EGC 的海鲈鱼鱼片的 PCA 和味觉值雷达图。PCA 总结了属性与样本之间的整体关系,PC1 的主要

贡献率为 97.99%,PC2 的主要贡献率 1.76%,二者贡献率占 99.75%,可以代表整体味觉值的变化。相较于 EGC 处理组,EGCG 处理组的滋味值更接近对照组。而添加 EGC 的海鲈鱼鱼片,第一主要

贡献成分明显减少,第二主要贡献物与 EGC 的浓度呈正相关。酸味和咸味无味点分别为-13 和-6 (高于无味点人类味觉才可感觉到),其它味觉值的无味点皆是 0^[27]。图 6a 为样品的全部味觉值,在数据上仅涩味和涩味回味值皆小于 0,因此经过 EGCG 和 EGC 处理的海鲈鱼鱼片的涩味变化,人们的味觉察觉不到。图 6b 是样品的有效味觉值,经 EGCG 和 EGC 处理的海鲈鱼鱼片的酸味显著降低,其余味道没有显著变化,尤其是 EGCG 和 EGC 的加入不会对鲜味物质产生破坏。EGCG 和 EGC 对酸味的削弱作用可能是 EGCG 和 EGC 可以有效抑制脂质的氧化分解产生的酸类物质,减少热加工过程中脂肪氧化对鱼肉风味的影响。

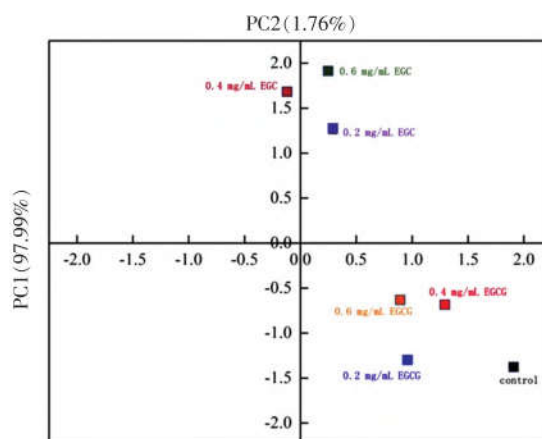
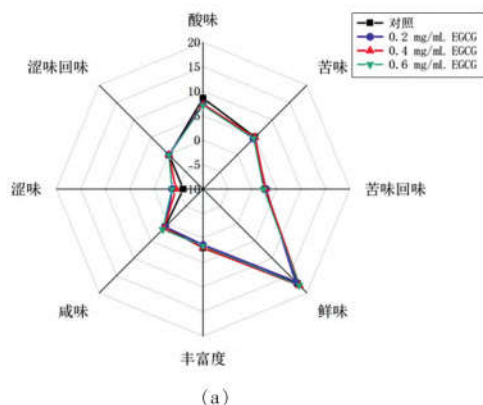


图5 电子舌的主成分分析

Fig.5 PCA analysis of electronic tongue

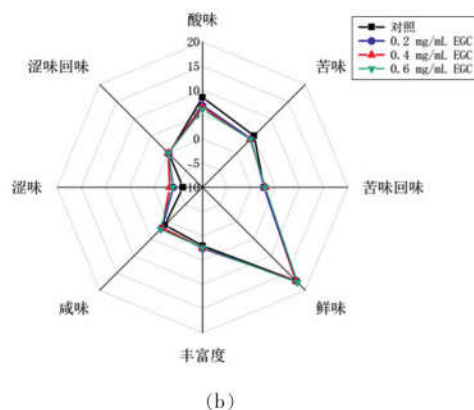


图6 EGCG 和 EGC 对海鲈鱼鱼片味觉值和有效味觉值的影响

Fig.6 Effects of EGCG and EGC on taste value and effective taste value of sea bass

2.6 微观结构的变化

图 7 为海鲈鱼鱼片微观结构的变化。新鲜的海鲈鱼鱼肉的肌肉纤维排列紧密而有序,孔洞细小而均匀,未出现肌肉纤维聚集的情况。加热后对照组的肌肉纤维断裂,肌肉纤维束变粗,排列错杂,发生聚集,且肌肉纤维之间出现大量空隙。这是由加热引起的肌肉水分流失、肌原纤维蛋白的收缩以及各类蛋白质的聚集、结缔组织的溶解造成的^[28]。而经过 EGCG 和 EGC 处理的海鲈鱼肉在微波加热后,肌肉组织虽出现断裂,但肌纤维之间的空隙明显减小,肌原纤维束排列相对整齐,肌原纤维束未发生过度聚集。随着 EGCG 和 EGC 质量浓度的增加,肌原纤维束孔隙逐渐减少,断裂情况减少,说明 EGCG 和 EGC 可以有效降低肌原纤维

蛋白氧化变性的程度以及结缔组织的溶解程度。此结果与蒸煮损失、水分含量以及质构变化一致。

2.7 蛋白质氧化

2.7.1 总巯基的变化 巯基是一种不可逆的蛋白质氧化产物,是蛋白质经过非酶修饰和加热诱导下产生的^[29]。巯基含量是评价肉类蛋白质氧化程度的重要指标之一,与蛋白质的断裂和聚集有很大的相关性^[30]。巯基的生成通常有 4 种途径:1)氨基酸侧链的氧化;2)多肽骨架断裂;3)非酶糖基化;4)蛋白质与非蛋白巯基化合物结合^[31]。蛋白质变性和结构变化会产生巯基,巯基会继续攻击蛋白质,发生高级氧化级联反应,从而破坏蛋白质营养价值。图 8 是微波加热后海鲈鱼鱼片的巯基含量变化,对照组的巯基含量最高为 6.62 nmol/mg

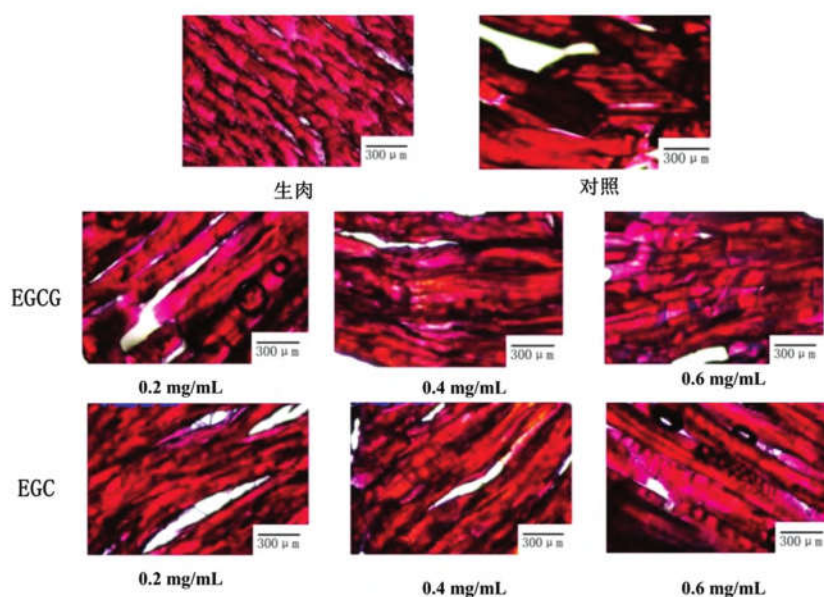
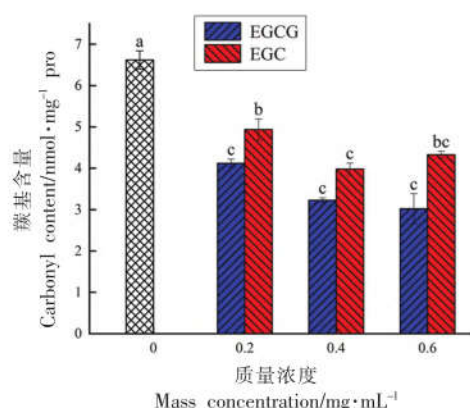
图7 EGCG 和 EGC 对海鲈鱼鱼片微观结构的影响($\times 40$ 倍)Fig.7 Effect of EGCG and EGC on microstructures of sea bass fillet($\times 40$)

图8 EGCG 和 EGC 对海鲈鱼鱼片蛋白总羰基的影响

Fig.8 Effects of EGCG and EGC on total carbonyls of sea bass protein

pro。因为热诱导下 ROS 的攻击、脂质氧化和糖基化同时发生,使蛋白质氧化形成羰基化合物。此外,肌肉组织中存在的血红色素、铁离子和氧化酶都会促进蛋白质发生氧化。相对对照组,EGCG 和 EGC 处理组的羰基含量显著降低($P < 0.05$),说明 EGCG 和 EGC 具有抗氧化的作用,羰基含量的下降归因于以下几点:1)EGCG 和 EGC 都可以经过自氧化形成的苯羟基中和 ROS,从而降低 ROS 对蛋白质的氧化攻击。2)EGCG 和 EGC 对金属离子有螯合作用,减少亚铁离子诱导氨基酸侧链的氧化修饰。3)EGCG 和 EGC 与蛋白质形成的复合物

更加稳定^[32]。4)EGCG 和 EGC 可以抑制脂质的氧化和分解,防止脂质氧化产生的 HNE 或 MDA 与蛋白质的氨基酸侧链反应生成羰基化合物,从而减少羰基产生的途径。

2.7.2 总巯基和游离巯基的变化 肌肉组织中的蛋白富含巯基基团,尤其是肌纤维中的蛋白。巯基基团对氧化因子敏感度高,极易形成二硫键。总巯基的含量反映了蛋白质的氧化程度,游离巯基在蛋白质稳定构象中起着重要作用。图 9 是蛋白质的总巯基和游离巯基的变化。微波处理后,对照组的总巯基含量和游离巯基含量,分别为 145.59 nmol/mg pro 和 114.63 nmol/mg pro。热诱导使体系内的 ROS 含量升高,蛋白质氧化变性暴露出更多的内部巯基基团,进而含硫氨基酸更易被氧化,导致巯基含量下降。EGCG 和 EGC 处理,总巯基和游离巯基的含量都高于对照组,其中 0.4 mg/mL EGCG 总巯基含量最高。总巯基和游离巯基含量高于对照组的原因是 EGCG 和 EGC 在微波加热过程中阻碍半胱氨酸被氧化攻击,减少蛋白质分子间和分子内过度的交联和聚集,从而保护蛋白质的氧化稳定性和结构稳定性。相对低质量浓度的 EGCG 和 EGC 处理,0.6 mg/mL 的 EGC 的总巯基含量反而下降,可能是由于较多游离的 EGC 和蛋白之间形成醌类-蛋白质共价化合物,促进了蛋

白质分子间和分子内二硫键的生成。Ding 等^[33]发现 0.5% 的荔枝提取物可以有效抑制 TBARS 的升高和巯基值的降低,效果要优于 1.0% 和 1.5% 的

荔枝提取物。同时,EGC 的抗氧化效果要略微弱于 EGCG,这可能与酚类化合物的结构差异有关。

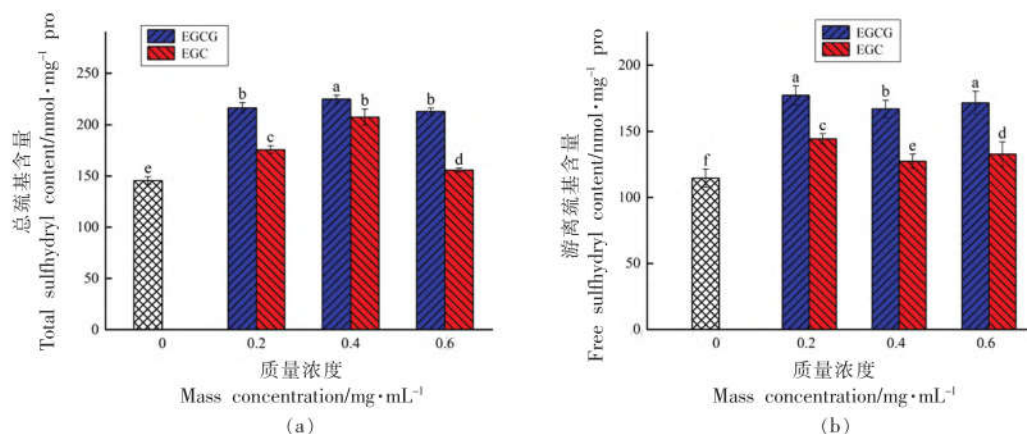


图9 EGCG和EGC对海鲈鱼鱼片蛋白巯基值的影响

Fig.9 Effects of EGCG and EGC on protein sulfhydryl values of sea bass fillet

3 结论

1) EGCG和EGC有效降低了鱼肉的蒸煮损失率。随着EGCG质量浓度的升高,鱼肉的蒸煮损失率呈先上升后下降的趋势,0.4 mg/mL的EGCG蒸煮损失率最低,且EGCG的效果优于EGC处理组。EGCG和EGC提高了对水分的保持能力,二者无显著差异。

2) EGCG和EGC可以减缓鱼肉表面质地变硬,对弹性和回复性没有显著影响,可以有效降低肌原纤维束的聚集和断裂。EGCG和EGC对海鲈鱼鱼片的气味有影响,氮氧化合物减少,在适当的质量浓度下会增加含硫化合物的生成;同时,EGCG和EGC可以降低海鲈鱼的酸味感,对涩味和鲜味等味感无显著影响。

3) EGCG和EGC使蛋白质的羰基值含量降低,总巯基值含量上升,有效抑制蛋白质氧化。

参考文献

[1] 钟比真. 微波场中卵清蛋白糖基化反应不均匀性的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
ZHONG B Z. Inhomogeneity of glycation of ovalbumin in microwave field[D]. Nanchang: Nanchang University, 2021.

[2] 于晶超. 阿魏酸低聚糖对肌原纤维蛋白结构和功能特性的调控机理研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2021.
YU J C. The mechanism of feruloylated oligosaccharides on the structure and functional properties of myofibrillar protein [D]. Yantai: Yantai University, 2021.
[3] XU Y, YIN Y, WANG R, et al. Effect of deacetylated konjac glucomannan on heat-induced structural changes and flavor bindingability of fish myosin[J]. Food Chemistry, 2021, 365: 130540.
[4] 韩馨蕊, 李颖, 刘苗苗, 等. 安石榴苷与焦磷酸钠对肌原纤维蛋白氧化稳定性及凝胶性能的影响[J/OL]. 食品科学: 1-13 [2022-04-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210816.1628.111.html>.
HAN X R, LI Y, LIU M M, et al. Effect of punicalagin combined with sodium pyrophosphate on the oxidative stability and gel properties of myofibrillar protein[J/OL]. Food Science: 1-13 [2022-04-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210816.1628.111.html>.
[5] 汪雪娇. 微波处理对鱼肉制品咸度感知的增强作用与减盐鱼糜的加工适应性[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
WANG X J. Saltiness perception enhancement of fish products by microwave treatment and processing adaptability in salt-reduced surimi[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
[6] WANG X, MUHOZA B, WANG X, et al. Compar-

- ison between microwave and traditional water bath cooking on saltiness perception, water distribution and microstructure of grass carp meat[J]. Food Research International, 2019, 125: 108521.
- [7] LI J, MUNIR S, YU X, et al. Double-crosslinked effect of TGase and EGCG on myofibrillar proteins gel based on physicochemical properties and molecular docking[J]. Food Chemistry, 2021, 345: 128655.
- [8] 吴慧琳, 李苗云, 朱瑶迪, 等. 利用电子舌分析热加工酸肉滋味特征[J]. 肉类研究, 2019, 33(12): 39-44.
- WU H L, LI M Y, ZHU Y D, et al. Electronic tongue analysis of taste characteristics of thermally processed sour meat[J]. Meat Research, 2019, 33(12): 39-44.
- [9] 于小番. 不同烹调热处理对刀额新对虾蛋白质结构, 氧化特性及消化性的影响[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
- YU X F. Effects of different cooking heat treatments on protein structure, oxidation characteristics and digestibility of *Metapenaeus*[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [10] JIANG L, LIU Y, LI L, et al. Covalent conjugates of anthocyanins to soy protein: Unravelling their structure features and in vitro gastrointestinal digestion fate [J]. Food Research International, 2019, 120: 603-609.
- [11] RAKOTONDRAMAVO A, RIBOURG L, MEYNIER A, et al. Monitoring oxidation during the storage of pressure-treated cooked ham and impact on technological attributes[J]. Heliyon, 2019, 5(8): e02285.
- [12] 吴炳存, 尚珊, 傅宝尚, 等. 热处理对红鳍东方鲀鱼肉嫩化效果的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(21): 202-209.
- WU B C, SHANG S, FU B S, et al. Effect of heat treatment on the tenderization of *Takifugu rubripes* fish meat[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(21): 202-209.
- [13] VASKOSKA R, HA M, ONG L, et al. Myosin sensitivity to thermal denaturation explains differences in water loss and shrinkage during cooking in muscles of distinct fibre types[J]. Meat Science, 2021, 179: 108521.
- [14] SHEN Y, GUO X, LI X, et al. Effect of cooking temperatures on meat quality, protein carbonylation and protein cross-linking of beef packed in high oxygen atmosphere[J]. LWT, 2022, 154: 112633.
- [15] ESTÉVEZ M, VENTANAS S, HEINONEN M. Formation of Strecker aldehydes between protein carbonyls - α -amino adipic and γ -glutamic semialdehydes - and leucine and isoleucine[J]. Food Chemistry, 2011, 128(4): 1051-1057.
- [16] CHENG S, WANG X, LI R, et al. Influence of multiple freeze-thaw cycles on quality characteristics of beef semimembranous muscle: With emphasis on water status and distribution by LF-NMR and MRI [J]. Meat Science, 2019, 147: 44-52.
- [17] JIANG Y, LI D, TU J, et al. Mechanisms of change in gel water-holding capacity of myofibrillar proteins affected by lipid oxidation: The role of protein unfolding and cross-linking[J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128587.
- [18] XUE H, TU Y, ZHANG G, et al. Mechanism of ultrasound and tea polyphenol assisted ultrasound modification of egg white protein gel[J]. Ultrason-Sonochem, 2021, 81: 105857.
- [19] BOTINESTEAN C, KEENAN D F, KERRY J P, et al. The effect of thermal treatments including sous-vide, blast freezing and their combinations on beef tenderness of *M. semitendinosus* steaks targeted at elderly consumers[J]. LWT, 2016, 74: 154-159.
- [20] WANG T, LI Z, YUAN F, et al. Effects of brown seaweed polyphenols, α -tocopherol, and ascorbic acid on protein oxidation and textural properties of fish mince (*Pagrosomus major*) during frozen storage [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97(4): 1102-1107.
- [21] ZHOU C Y, LE Y I, ZHENG Y Y, et al. Characterizing the effect of free amino acids and volatile compounds on excessive bitterness and sourness in defective dry-cured ham[J]. LWT, 2020, 123: 109071.
- [22] LUBINSKA-SZCZYGEŁ M, RÓŻAŃSKA A, NAMIEŚNIK J, et al. Influence of steam cooking on pro-health properties of small and large variety of *Momordica charantia*[J]. Food Control, 2019, 100: 335-349.
- [23] ZHANG J, CAO J, PEI Z, et al. Volatile flavour components and the mechanisms underlying their production in golden pompano (*Trachinotus blochii*) fillets subjected to different drying methods: A comparative study using an electronic nose, an elec-

- tronic tongue and SDE-GC-MS[J]. Food Research International, 2019, 123: 217-225.
- [24] YIN X, LV Y, WEN R, et al. Characterization of selected Harbin red sausages on the basis of their flavour profiles using HS-SPME-GC/MS combined with electronic nose and electronic tongue[J]. Meat Science, 2021, 172: 108345.
- [25] 蔡路昀, 马帅, 曹爱玲, 等. 烤制温度对沙丁鱼块挥发性风味物质的影响[J]. 中国食品学报, 2017, 17(6): 195-205.
- CAI L Y, MA S, CAO A L, et al. Effect of roasting temperatures on aroma compounds of sardine fillets[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(6): 195-205.
- [26] 马帅, 曹爱玲, 冯建慧, 等. 6-姜酚结合超高压处理对海鲈鱼冷藏期间品质及风味变化的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(14): 313-319.
- MA S, CAO A L, FENG J H, et al. Effects of ultra-high pressure combined with 6- gingerol processing on quality and flavor changes of sea bass (*Lateolabrax japonicus*) during refrigerated storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(14): 313-319.
- [27] 王德华, 苏永裕, 林祥木, 等. 不同加工方式对姜母鸭感官风味影响的差异性分析[J]. 保鲜与加工, 2021, 21(5): 39-46.
- WANG D H, SU Y Y, LIN X M, et al. Difference analysis of multiple processing methods on sensory flavors of ginger duck[J]. Storage and Process, 2021, 21(5): 39-46.
- [28] MA J, WANG X, LI Q, et al. Oxidation of myofibrillar protein and crosslinking behavior during processing of traditional air-dried yak (*Bos grunniens*) meat in relation to digestibility [J]. LWT, 2021, 142: 110984.
- [29] SOBRAL M M C, CASAL S, FARIA M A, et al. Influence of culinary practices on protein and lipid oxidation of chicken meat burgers during cooking and *in vitro* gastrointestinal digestion[J]. Food and Chemical Toxicology, 2020, 141: 111401.
- [30] CHENG J, LIN Y, TANG D, et al. Structural and gelation properties of five polyphenols-modified pork myofibrillar protein exposed to hydroxyl radicals [J]. LWT, 2022, 156: 113073.
- [31] ESTEVEZ M. Protein carbonyls in meat systems: A review[J]. Meat Science, 2011, 89(3): 259-279.
- [32] JIN S, WANG M, YANG H, et al. Dietary supplementation of resveratrol improved the oxidative stability and spatial conformation of myofibrillar protein in frozen-thawed duck breast meat [J]. Food Bioscience, 2021, 43: 101261.
- [33] DING Y, WANG S Y, YANG D J, et al. Alleviative effects of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) flower on lipid peroxidation and protein degradation in emulsified pork meatballs [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2015, 23(3): 501-508.

Effects of EGCG and EGC on Functional Properties and Protein Oxidation of Sea Bass Fillets Being Heated by Microwave

Li Yingchang¹, Zheng Jie¹, Cui Lei¹, Yi Shumin¹, Li Jianrong^{1*}, Yang Qing², Wei Zhengpeng²

(¹College of Food Science and Technology, Bohai University, National and Local Joint Engineering Research Center for Storage, Processing and Safety Control Technology of Fresh Agricultural Products, Jinzhou 121013, Liaoning

²Taixiang Group, Rongcheng Taixiang Food Products Co. Ltd., Key Laboratory of Frozen Prepared Marine Foods Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Rongcheng 264309, Shandong)

Abstract Thermal processing can destroy harmful microorganisms in food, but also can change the flavor and texture of meat products and their nutritional and digestive properties. In addition, excessive thermal processing can lead to protein oxidation, effect the sensory quality of aquatic products and nutritional value. In order to reduce oxidation of proteins during thermal processing, natural polyphenols are used to improve the functional properties or nutritional value of proteins. The effects of different concentrations of epigallocatechin gallate (EGCG) and epigallocatechin (EGC) on sensory properties and protein oxidation of microwave-heated sea bass fillets were investigated. The results showed that EGCG and EGC can decrease significantly cooking loss, and the cooking loss rate was decreased by 47.98%-62.72% and

38.54%–58.63%, compared with the control. Hardness and chewiness, carbonyl, free amino and disulfide bond content of sea bass fillets were decreased, but moisture content and sulfhydryl group content were increased. EGCG and EGC significantly improved the breakage and aggregation of muscle fiber tissues in sea bass fillets; reduced the acidity in the fillets and did not increase their astringency. EGCG and EGC reduced the volatile odor of nitrogen oxide-type and contributed to the generation of sulfur-containing compounds-type odor in the sea bass fillets.

Keywords sea bass fillets; epigallocatechin gallate; epigallocatechin; microwave; protein oxidation