

罗非鱼皮明胶的脱腥方法及理化性质

曾少葵¹, 杨萍¹, 邓楚津¹, 洪鹏志¹, 崔绮珊¹, 章超桦^{1*}, 李来好²

(1. 广东海洋大学食品科技学院, 广东 湛江 524025;

2. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 广东 广州 510300)

摘要:以罗非鱼鱼皮明胶为原料,通过感官评定比较活性炭吸附法、酵母菌发酵法及乳酸菌发酵法的去腥效果,从中筛选出适宜的脱腥方法;采用正交试验探讨不同的脱腥条件对明胶溶液透明度及腥味感官评分值的影响。同时对经脱腥处理后的明胶进行理化性质分析,并利用同时蒸馏萃取与气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术测定其挥发性成分,为工业化制备无腥味罗非鱼皮明胶提供理论依据。结果表明:活性炭吸附法、酵母菌发酵法及乳酸菌发酵法均对明胶溶液具有脱腥作用,它们之间的脱腥效果差异显著($P < 0.05$),其中以活性炭吸附法脱腥效果最好。正交试验确定的活性炭吸附脱腥的适宜条件为添加1.5% (w/v)活性炭到5% (w/v)明胶溶液中,40℃吸附30 min。经脱腥处理后制得的明胶无腥味,粗蛋白含量为91.3%,凝胶强度高达301 g,透明度增加,水不溶物减少;GC-MS分析结果显示,明胶溶液脱腥前检出的挥发性成分有33种,其中大部分是酯类物质,其次是醇类、酮类和烯类等物质,明胶溶液脱腥后检出的挥发性成分有26种,种类及相对含量比脱腥前的少,减少的主要是烯类和酮类物质。研究表明,活性炭吸附法能有效去除明胶的腥味,改善其理化性质,可应用于工业化生产无腥味罗非鱼皮明胶。

关键词:罗非鱼;鱼皮;明胶;鱼腥味;理化性质;挥发性成分

中图分类号:TS 254.5

文献标识码:A

明胶是一种常见的生物高聚物,由动物结缔组织(如皮、骨等)经预处理转化,再经适当温度提取制得。因其具有独特的功能特性,可作为胶凝剂、稳定剂、乳化剂、增稠剂、发泡剂、粘合剂、澄清剂而广泛应用在食品、医药、照相以及化妆品工业^[1]。目前,商用明胶主要以牛和猪的皮与骨为原料。近几年来,由于疯牛病、猪口蹄疫的传染所造成的安全性危机以及宗教习俗等原因,人们开始寻求从水生动物尤其是鱼类组织中提取明胶^[2-6]。罗非鱼(*Oreochromis niloticus*)具有生长快,肉质好,易养殖,产量高等特点,已成为世界渔业养殖的主要鱼种。FAO统计数据表明,2008年世界罗非鱼产量达250万t,中国约占其产量的50%。目前,罗非鱼除一部分鲜销外,大部分用于加工成冷冻鱼片出口,其生产过程留下大量的鱼

皮、鱼鳞等下脚料,是提取明胶潜在的良好原料^[7-8]。然而,养殖罗非鱼鱼皮明胶带有腥味,从而限制其应用,因此,有必要进行脱腥处理。

目前,鱼类制品脱腥主要采用包埋法、吸附法、微胶囊法、酶法、类蛋白法及微生物发酵法^[9]。本文通过感官评定比较活性炭吸附法和微生物发酵法对罗非鱼皮明胶的脱腥效果,从中筛选出适宜的方法,同时对脱腥前后明胶的理化性质及挥发性成分进行分析比较。

1 材料与方法

1.1 材料

罗非鱼皮明胶为本实验室制备(粗蛋白为87.7%,水分8.86%,凝胶强度254 Bloom,灰分0.63%及pH 5.9)。安琪酵母购于湖北安琪酵

母有限公司;嗜热乳链球菌 (*Streptococcus thermophilus*, GIM1. 83)、保加利亚乳杆菌 (*Lactobacillus bulgaricus*, GIM1. 204), 购于广东省微生物研究所菌种保藏中心;粉末状食用活性炭购于上海唐新活性炭有限公司;其它试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

灭菌器 YXQ-SG46-280SA, 上海贝塔生物制品有限公司产品;722s 可见分光光度计, 上海精密仪器有限公司产品;TMS-Pro 型物性分析仪, Food Technology Corporation (U. S. A) 产品;气相色谱-质谱联用仪 GCMS-QP2010, 日本岛津仪器公司产品。

1.3 实验方法

微生物发酵法

(1) 酵母发酵法: 添加 1.0% (w/v) 活性酵母到 6.67% (w/v) 罗非鱼皮明胶溶液, 搅拌, 35 °C 发酵 1.5 h 后离心 (4 000 r/min, 20 min), 取上清液进行感官评定^[9]。

(2) 乳酸菌发酵法: 添加 8.0% (v/v) 保加利亚乳杆菌与嗜热乳链球菌混合菌种 (2:1) 到 6.67% (w/v) 罗非鱼皮明胶溶液, 搅拌, 42 °C 发酵 7 h, 灭菌后离心 (4 000 r/min, 20 min), 取上清液进行感官评定^[10]。

活性炭吸附法 添加 1.5% (w/v) 活性炭到 6.67% (w/v) 罗非鱼皮明胶溶液, 搅拌, 40 °C 保温 0.5 h, 离心 (4 000 r/min, 20 min), 取上清液进行感官评定^[9]。

感官评定 明胶溶液脱腥后, 由 10 名受过专门训练的感官评定员根据闻的腥味大小, 按表 1 标准评分, 结果表示为 10 人的平均值。

表 1 感官评分标准

Tab.1 Scoring standard of sensory test

感官评价 sensory evaluation judgment	评分 score
腥味浓 (对照) stronger fishy odour (control)	0
腥味较浓 strong fishy odour	1
腥味略浓 fishy odour	2
腥味淡 slightly fishy odour	3
无腥味 barely detectable fishy odour	4

粗蛋白测定 采用凯氏定氮法^[11]; 水分、水不溶物测定参考文献^[12]。

透明度与色泽测定 采用分光光度计测定明胶溶液在 630 nm 的透射比为透明度, 色泽则以 6.67% (w/v) 明胶溶液在 450 nm 的吸光值表示^[13]。

凝胶强度测定 参照文献^[14-15]略有改动。6.67% (w/v) 明胶溶液于 (10 ± 1) °C 放置 16 ~ 17 h, 用 TMS-Pro 型物性分析仪测定, 直径为 12.7 mm 的探头以 30 mm/min 速度插入明胶表面 4 mm 处所承受的力 (g, Bloom) 表示为凝胶强度。

统计分析 采用 SAS (statistical analysis system) 软件进行数据统计分析, 当方差分析显示差异显著时, 采用最小显著差数法 (LSD) 比较平均值。

挥发性成分测定

(1) 同时蒸馏萃取: 取 100 g 6.67% (w/v) 罗非鱼皮明胶溶液于 250 mL 圆底烧瓶接于 SDE 装置一端, 电热套加热, 保持微沸, 磨口烧瓶装 50 mL 重蒸乙醚接 SDE 装置另一端, 45 °C 水浴加热, 接通循环冷却水, 蒸馏 2 h 后, 保留乙醚萃取液, 加无水 Na₂SO₄ 脱水, 置冰箱过夜, 取出后用氮吹仪将萃取液浓缩至 1 mL, 得挥发性成分浓缩物, 供气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 分析。

(2) GC-MS 定性分析: 色谱柱为 Rtx-5ms, 30 m × 0.25 μm × 0.25 mm 石英毛细管柱; 程序升温至 50 °C, 保持 2 min 后以 5 °C/min 的速度升温到 300 °C, 再以 10 °C/min 升温到 320 °C, 进样温度 250 °C, 体积流量 1.58 mL/min; 分流比 12:1。

(3) 质谱条件: 电离方式为 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度为 200 °C, 接口温度为 250 °C。实验数据处理由软件系统完成, 未知化合物经计算机检索同时与 NIST 谱库 (107k compounds) 和 Wiley 谱库 (320k compounds, version 610) 相匹配, 仅列出匹配度大于 80% 的化合物。

2 结果与讨论

2.1 脱腥方法筛选

对经微生物发酵、活性炭吸附的明胶溶液进行感官评定。酵母菌、乳酸菌发酵及活性炭吸附对明胶溶液具有脱腥作用, 脱腥效果差异显著 (表 2), 其中活性炭吸附法效果最好, 这与刘丽娜等^[16]报道的研究结果一致。

表2 不同脱腥方法的感官评分
Tab.2 Sensory scores of gelatin solution after removed fishy odour by different methods

方法 methods	分值 score
酵母菌发酵 yeast fermentation	1.3 ± 0.48 ^c
乳酸菌发酵 lactobacillus fermentation	1.4 ± 0.52 ^b
活性炭吸附 active carbon absorption	3.3 ± 0.48 ^a

注:不同字母上标评分值具有显著差异($P < 0.05$),以下各表相同。
Notes: Different letters mean significant difference ($P < 0.05$), the same as following.

2.2 活性炭吸附条件确定

选取活性炭添加量、吸附时间、吸附温度及明胶溶液浓度4因素进行实验,考察它们对明胶溶液透明度及腥味去除效果的影响。

单因素试验

(1) 吸附时间对脱腥效果的影响:添加1.5% (w/v) 活性炭到6.67% (w/v) 明胶溶液中,在40℃吸附不同时间后,离心(4 000 r/min, 20 min),取上清液进行感官评定,并测定其透明度,结果见表3及图1。活性炭是非极性物质,主要通过分子间作用力吸附有机物。从表3可知,吸附时间分别为10、20、30 min的感官评分值具有显著差异($P < 0.05$),吸附30、40、50 min的脱腥效果无显著差异。从图1可知,腥味物质被吸附后,明胶溶液的透明度增加,吸附30 min后,透射比无显著增加。因此,适宜的吸附时间为30 min。

表3 吸附时间对明胶感官评分的影响
Tab.3 The effect of time on sensory scores of gelatin solution

吸附时间 (min) time	评分 score
10	1.3 ± 0.48 ^c
20	2.9 ± 0.57 ^b
30	3.9 ± 0.57 ^a
40	4.0 ± 0.67 ^a
50	4.1 ± 0.57 ^a

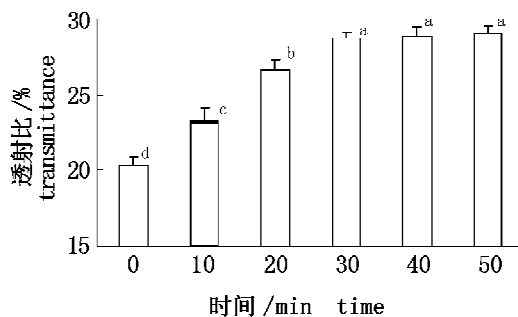


图1 吸附时间对明胶溶液透明度的影响
Fig.1 The effect of time on transmittance of gelatin solution

(2) 活性炭添加量对脱腥效果的影响:添加不同量的活性炭到6.67% (w/v) 明胶溶液中,40℃吸附30 min,离心(4 000 r/min, 20 min),取上清液进行感官评定,并测定其透射比,测定结果见图2及表4。从图2和表4可以看出,活性炭添加量与明胶溶液的透明度、感官评分值呈正相关。添加量为0.5%、1.0%、1.5%时,腥味评分值及透明度均具有显著差异($P < 0.05$)。添加量1.5%和2.0%间无显著差异。随着活性炭添加量的增大,明胶溶液的腥味越来越淡,透明度增加,达到1.5% (w/v)后,腥味变化不大。因此,适宜活性炭添加量为1.5% (w/v)。

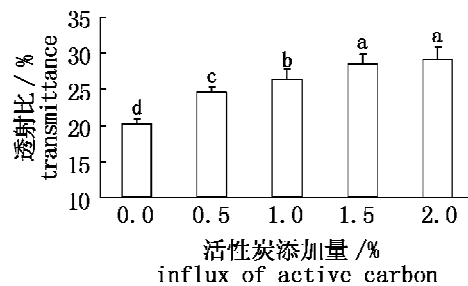


图2 活性炭添加量对明胶溶液透射比的影响
Fig.2 The effect of influx of active carbon on transmittance of gelatin solution

表4 活性炭添加量对感官评分的影响
Tab.4 The effect of influx of active carbon on sensory scores of gelatin solution

添加量(%) influx	分值 score
0	0 ^d
0.5	1.8 ± 0.42 ^c
1.0	3.2 ± 0.63 ^b
1.5	4.0 ± 0.67 ^a
2.0	4.0 ± 0.67 ^a

(3) 吸附温度对脱腥效果的影响:添加1.5% (w/v) 活性炭到6.67% (w/v) 明胶溶液中,于不同温度吸附30 min,离心(4 000 r/min, 20 min),取上清液进行感官评定,并测定其透射比,结果见图3和表5。图3表明,温度对明胶溶液透射比的影响不显著($P > 0.05$)。从表5可知,吸附温度为20、30和40℃间的感官评分值具有显著差异($P < 0.05$)。温度对活性炭微粒的运动影响极大,温度越高,微粒运动越快,活性炭与腥味物质的接触越充分。但40、50和60℃间的感官评分值差异不显著。

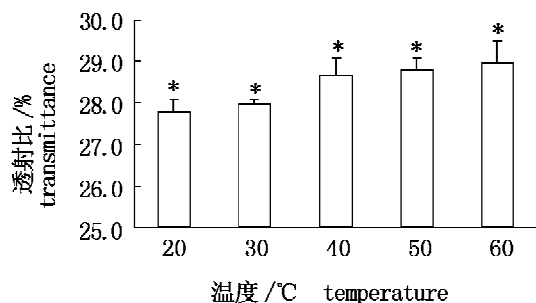


图3 吸附温度对透射比的影响

* 表示无显著差异, $P > 0.05$ 。

Fig. 3 The effect of temperature on transmittance of gelatin solution

* means no significant difference, $P > 0.05$.

表5 吸附温度对明胶感官评分的影响

Tab. 5 The effect of temperature on sensory scores of gelatin solution

温度(°C) temperature	分值 score
20	2.1 ± 0.74 ^c
30	3.1 ± 0.57 ^b
40	3.8 ± 0.42 ^a
50	3.8 ± 0.42 ^a
60	3.7 ± 0.48 ^a

(4) 溶液浓度对脱腥效果的影响: 添加 1.5% (w/v) 活性炭到不同浓度明胶溶液中, 于 40 °C 吸附 30 min, 离心 (4 000 r/min, 20 min), 取上清液进行感官评价, 并测定其透射比, 结果见图 4 及表 6。从图 4 可知, 不同浓度明胶溶液的透明度差异显著 ($P < 0.05$)。表 6 表明, 明胶溶液浓度在 2.0% ~ 6.67% 间经活性炭吸附后的感官评分值无显著差异。溶液的浓度越小, 透明度越好; 但由于明胶溶液具有粘稠性, 浓度越大, 粘稠度越大, 离心除去活性炭越困难。因此, 综合考虑, 活性炭吸附脱腥的明胶溶液浓度为 5% (w/v) 较好。

表6 浓度对明胶溶液感官评分的影响

Tab. 6 The effect of concentration on sensory scores of gelatin solution

浓度(%) concentration	分值 score
2.0	3.7 ± 0.48 ^a
3.5	3.6 ± 0.52 ^a
5.0	3.6 ± 0.52 ^a
6.67	3.2 ± 0.63 ^a

正交试验 活性炭对 5% (w/v) 的明胶溶液吸附脱腥, 以溶液透射比 (%) 及感官评分值为

指标, 选择活性炭添加量 (A)、处理时间 (B) 及吸附温度 (C) 3 个因素, 每个因素 3 个水平进行正交试验 $L_9(3^4)$ (表 7)。

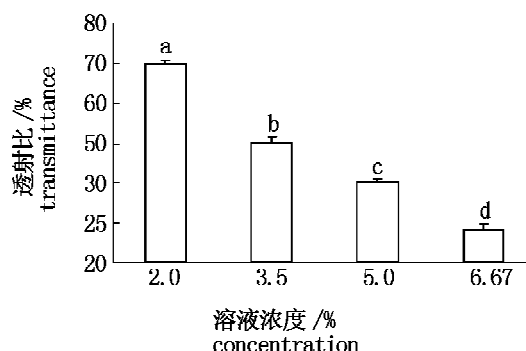


图4 溶液浓度对透射比的影响

Fig. 4 The effect of concentration on transmittance of gelatin solution

根据表 7 的极差 R 大小判断, 各因素对明胶溶液透射比影响主次关系为 $B > A > D > C$, 即吸附时间对透射比影响最大, 适宜条件为 $A_2B_2C_1$, 就感官评分值而言, 影响的主次关系为 $A > B = C > D$, 适宜条件为 $A_3B_3C_2$ 或 C_3 。综合考虑透射比及感官评分值, 确定的吸附条件为 $A_3B_3C_2$, 即活性炭添加量 1.5% (w/v), 吸附时间 30 min, 吸附温度 40 °C。

2.3 明胶脱腥前后理化性质比较

明胶溶液经活性炭在上述适宜条件下吸附脱腥后干燥, 分析其理化性质, 结果如表 8 所示。由表 8 可知, 罗非鱼皮明胶脱腥后粗蛋白含量为 97.9% (以干基计), 较脱腥前的 96.2% (以干基计) 高, 而水不溶物含量减少, 凝胶强度及透明度均有所提高。凝胶强度是衡量明胶质量的一个重要指标, 商用明胶要求其强度为 100 ~ 300 g^[3]。活性炭吸附脱腥过程除去了一部分杂质, 提高了凝胶强度, 改善了明胶的质量。

2.4 明胶脱腥前后挥发性成分的比较

明胶脱腥前挥发性成分 利用同时蒸馏-气相色谱-质谱联用技术测定罗非鱼皮明胶的挥发性成分, 图 5 是其脱腥前的 GC-MS 图, 经质谱数据库检索, 确定有 33 种挥发性成分, 各成分及相对含量如表 9 所示。从表 9 可知, 明胶脱腥前的挥发性成分, 大多是一些含有羰基的饱和或不饱和酯类、酮类和醇类等物质, 其中酯类 15 种、醇类 5 种、酮类 5 种、烯类 3 种, 其他物质 5 种。酯

表 7 正交设计及结果
Tab. 7 $L_9(3^4)$ orthogonal design and result

序号 no.	因素 factor				指标 dependent variables	
	A/添加量(%) influx	B/时间(min) time	C/温度(°C) temperature	D/空列	透射比(%) transmittance	感官评分 score
1	1(0.5)	1(10)	1(30)	1	25.8	2.9
2	1(0.5)	2(20)	2(40)	2	32.3	3.1
3	1(0.5)	3(30)	3(50)	3	24.6	3.1
4	2(1.0)	1(10)	2(40)	3	28.6	3.6
5	2(1.0)	2(20)	3(50)	1	30.0	3.6
6	2(1.0)	3(30)	1(30)	2	26.7	3.7
7	3(1.5)	1(10)	3(50)	2	20.7	4.2
8	3(1.5)	2(20)	1(30)	3	27.6	3.7
9	3(1.5)	3(30)	2(40)	1	18.8	4.3
透射比(%) transmittance						
\bar{k}_1	27.567	25.033	26.770	24.876		
\bar{k}_2	28.433	29.967	26.567	66.567		
\bar{k}_3	22.367	23.367	25.100	66.933		
R	6.066	6.600	1.600	2.066		
感官评分值 score						
\bar{k}_1	3.033	3.567	3.433	3.600		
\bar{k}_2	3.633	3.467	3.667	3.667		
\bar{k}_3	4.067	3.7	3.633	3.467		
R	1.034	0.233	0.234	0.1		

表 8 脱腥前后明胶理化性质比较
Tab. 8 Comparison of the physicochemical properties of gelatin

	水分(%) moisture	粗蛋白(%) crude protein	凝胶强度(g) gel strength	水不溶物(%) water-undissolved matter	透明度(%) transmittance	色泽 color
脱腥前 before removal	8.86 ± 0.05	87.7 ± 0.78	254 ± 2.1	0.98 ± 0.02	20.4 ± 0.5	1.56 ± 0.01
脱腥后 after removal	6.78 ± 0.02	91.3 ± 0.17	301 ± 3.2	0.54 ± 0.04	28.7 ± 0.4	1.06 ± 0.03

注:凝胶强度折合为含水量 12% 的值。

Notes: The gel strength was converted into value of gelatin with 12% moisture.

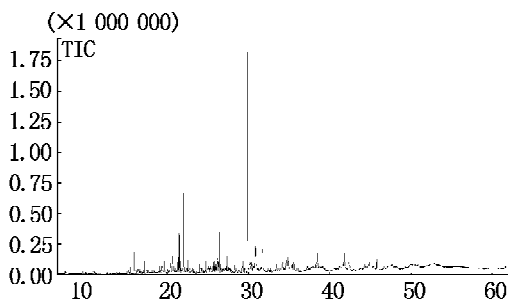


图 5 脱腥前明胶溶液总离子流色谱图
Fig. 5 Total ion current (TIC) spectra of gelatin solution

类会给予食品一种香甜的果香,酮类可能是不饱和脂肪酸热氧化或降解的产物^[16]。

明胶脱腥后挥发性成分 图 6 是脱腥后明

胶溶液的 GC-MS 图,经质谱数据库检索,确定有 26 种挥发性成分。表 10 是明胶溶液脱腥前后挥发性成分变化。一般认为,鱼腥味成分主要是烯醛类物质,如 2,6-壬二烯醛^[17]。据 Josenphson 等^[18-19]报道,与淡水鱼气味相关的化合物主要是一些 C₆-C₉ 的烯醇类、烯酮类及烯醛类化合物。章超桦等^[20]认为己醛是与鲫 (*Carassius auratus*) 特征气味最为相关的成分,其次是 1-戊烯-3-酮、2,3-戊二酮、1-戊烯-3-醇、反-2,顺-4-庚二烯醛、1-辛烯-3-醇、1,5-辛二烯-3-醇等 C₅ ~ C₈ 的羰基化合物和醇类。Sellis 等^[21]认为 2-甲基-1-己醇是与虹鳟 (*Oncorhynchus mykiss*) 不良气味相关的物质。鱼皮明胶经活性炭吸附后,烯类物质从原来 3 个减少为 1 个,相对含量亦减少,酮类及醇类

亦有减少,腥味减弱可能与这些物质的减少有关。本实验中未检出文献报道与腥味相关的物质2,6-壬二烯醛、己醛、己醇、烯醇,这可能与萃取方法有关。SDE法集蒸馏与萃取于一身,对样品长时间的高温沸腾,会损失易挥发化合物,从而影响检

测结果。因此,SDE法更适宜于提取半挥发性的风味化合物^[22]。要准确分析鱼皮明胶脱腥后的挥发性成分,还有待采用顶空-固相微萃取法与GC-MS联用技术进一步分析。

表9 明胶溶液脱腥前挥发性成分
Tab.9 The volatile compounds of gelatin solution

保留时间(min) retention time	化合物 compound	相对含量(%) relative contents
7.450	2-丙烯酸-2-甲基丁酯	0.23
16.621	异十三醇	0.21
17.075	二十二酸壬酯	0.58
20.340	十六酸十二酯	0.49
21.983	3,5-二(1,1-二甲基乙基)苯酚	3.47
22.169	3,7,11,15-四甲基-1-十六醇	0.38
23.785	十八酸十二酯	0.12
24.568	二苯胺	0.17
25.007	2-(乙酰氧基)-1,2,3-丙三羧酸-三(2-乙基己基)酯	0.33
27.870	2-乙基-2-甲基十三烷醇	0.30
28.843	25-甲基二十七酸甲酯	0.19
29.875	1,2-苯二甲酸-二(2-甲基丙基)酯	11.72
30.127	三甲硅基醚豆甾醇	0.37
31.347	3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-氢-苯丙胺酸甲酯	0.14
32.715	7,9-壬二烯-6,9-二烯-2,8-二酮	0.25
33.053	5-[1-(2-乙基己氧基羰基)-1,4-二氢吡啶-4-亚基]-2,2-二甲基-1,3-二氧杂环己烷-4,6-二酮	0.28
33.907	13-甲基-Z-14-二十九烯	0.18
37.100	3-胆甾烷酮	0.23
37.367	7-胆甾烷酮环1,2-亚乙基乙缩醛	0.46
37.579	奋乃静酯	0.12
38.458	苯二醇	2.22
38.727	环氧-5-2-丁烯酸	0.25
38.787	油酸酰胺	0.45
39.020	13-甲基-Z-14-二十九烯	0.29
39.867	2-三十三酮	0.12
41.758	1,2-苯二羧酸十三酯	1.19
42.329	3-羟基-7-酮	0.59
43.267	3-羟基-21-氧代-齐墩果-12-烯-28-酸甲酯	0.12
45.233	8,9-二庚基-8-十六烯	0.23
45.784	三十碳六烯	0.62
47.207	2-(2-乙基己醇氨基)乙基-2-(2-乙基己醇胺乙基)己酸	0.32
47.507	13-甲基-Z-14-二十九烯	0.32
49.980	3-螺甾醇乙酸戊酯	0.34
50.187	3,3-[1,2-亚乙基二(氧基)]-胆甾烷-2-羧酸甲酯	0.29
50.400	二十二酸-1,2,3-丙三酯	0.19

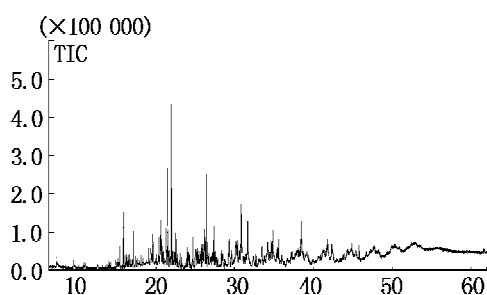


图6 脱腥后明胶总离子流色谱图
Fig.6 Total ion current (TIC) spectra of gelatin solution after removal fishy odour

表10 明胶脱腥前后挥发性成分比较
Tab.10 Comparison of the volatile components of gelatin solution

挥发性成分 volatile components	脱腥前 before removal	脱腥后 after removal
烯类 olefines	3	1
酯类 esters	15	14
酮类 ketones	5	4
醇类 alcohols	5	3
其他 others	5	4
总计 total	33	26

3 结论

(1) 活性炭吸附法、酵母菌发酵法及乳酸菌发酵均能减弱罗非鱼皮明胶的腥味,其中活性炭吸附法的脱腥效果最好。

(2) 活性炭吸附脱腥的适宜条件为添加 1.5% (w/v) 活性炭到 5% (w/v) 明胶溶液中,在 40 ℃ 保温 30 min。

(3) 脱腥后的鱼皮明胶粗蛋白含量、凝胶强度及透明度增加,水不溶物含量减少,色泽变浅。

(4) SDE 与 GC-MS 测定结果表明,脱腥前罗非鱼皮明胶溶液的挥发性成分有 33 种,其中主要是酯类物质,其次是醇类、酮类和烯类等物质,明胶溶液脱腥后检出的挥发性成分有 26 种,种类及相对含量较脱腥前的少,减少的主要是烯类和酮类物质。

参考文献:

- [1] 于洋,方旭波. 罗非鱼皮明胶的制备及性质研究[J]. 中国食品与营养,2009,(1): 26-39.
- [2] 杨忠丽,吴波,陈运中. 鲷鱼皮明胶的提取工艺研究[J]. 食品科技,2008,(2): 213-215.
- [3] Karim A A, Bhat R. Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(3): 563-576.
- [4] Cho S M, Gu Y S, Kim S B. Extraction optimization and physical properties of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) skin gelatin compared to mammalian gelatins[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(2): 221-229.
- [5] Liu H Y, Li D, Guo S D. Extraction and properties of gelatin from channel catfish (*Ictalurus punctatus*) skin [J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(3): 414-419.
- [6] Kolodziejka I, Skierka E, Sadowska M, et al. Effect of extracting time and temperature on yield of gelatin from different fish offal [J]. Food Chemistry, 2008, 107(2): 700-706.
- [7] 叶小燕,曾少葵,余文国,等. 罗非鱼皮营养成分分析及鱼皮明胶提取工艺的探讨[J]. 南方水产, 2008, 4(5): 55-60.
- [8] Jamilah B, Harvinder K G. Properties of gelatins from

skins of fish-black tilapia (*Oreochromis mossambicus*) and red tilapia (*Oreochromis nilotica*) [J]. Food Chemistry, 2002, 77(1): 81-84.

- [9] 金晶,周坚. 鱼制品脱腥脱苦技术研究进展[J]. 食品科技,2007,(5): 14-17.
- [10] 曾少葵,杨萍,陈秀红. 微生物发酵对罗非鱼下脚料蛋白酶解液脱腥脱苦效果比较[J]. 南方水产, 2009, 5(4): 60-65.
- [11] 宁正祥. 食品分析手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社,1998: 105, 263-344.
- [12] 曾国爱,刘维树,夏志远,等. 食品添加剂-明胶[S]. GB6783-1994.
- [13] 刘小玲,许时婴. 从鸡骨中制取明胶的加工工艺[J]. 食品与发酵工业,2004,30(9): 48-53.
- [14] Bhat R, Karim A A. Ultraviolet irradiation improves gel strength of fish gelatin [J]. Food Chemistry, 2009, 113(4): 1160-1164.
- [15] 张雄,黄雅钦. 明胶的凝冻强度与黏度的测试方法[J]. 明胶科学与技术,2008,28(1): 12-20.
- [16] 刘丽娜,付湘晋,许时婴. 斑点叉尾鲷鱼皮明胶的风味成分及其脱腥的研究[J]. 食品与发酵工程, 2007, 33(12): 94-48.
- [17] Josephson D B, Lindsay R C. Volatile compounds characterizing the aroma of fresh Atlantic and Pacific oysters [J]. Journal Food Science, 1987, 50(1): 5-9.
- [18] Josephson D B, Lindsay R C, Stuiber D A. Identification of compounds characterizing the aroma of fresh whitefish [J]. Journal Agriculture Food Chemistry, 1983, 31(2): 326-330.
- [19] Josephson D B, Lindsay R C, Stuiber D A. Variations in the occurrences of enzymically derived volatile aroma compounds in salt and freshwater fish [J]. Journal Agriculture Food Chemistry, 1984, 32(6): 1344-1347.
- [20] 章超桦,平野敏行,铃木健,等. 鲫的挥发性成分[J]. 水产学报,2000,24(4): 354-359.
- [21] Selli S, Prost C, Serot T. Odour-active and off-odour components in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) extracts obtained by microwave assisted distillation-solvent extraction [J]. Food Chemistry, 2009, 114(1): 317-322.
- [22] 曾庆孝,江津津,阮征,等. 固相微萃取和同时蒸馏萃取分析鱼露的风味成分[J]. 食品工业科技, 2008, 29(1): 84-87.

Studies on the fishy odour removal and physicochemical properties of gelatin from Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin

ZENG Shao-kui¹, YANG Ping¹, DENG Chu-jin¹, HONG Peng-zhi¹,
CUI Qi-shan¹, ZHANG Chao-hua^{1*}, LI Lai-hao²

(1. The Faculty of Food Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524025, China;

2. South China Sea Fishery Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

Abstract: Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) aquaculture is expanding throughout the world, most notably in China. According to the statistics of FAO, annual China's production of tilapia by 2008 had risen to nearly 1.2 million tons, which accounts for about 50% of tilapia production in the world. During processing of tilapia to fillets, large quantities of the by-products such as skin are produced. On one hand, collagen contents in tilapia skins are rich. On the other hand, the bovine spongiform encephalopathy (BSE) episode, as well as religious concerns, has led to intensive research to identify and develop alternatives to mammal-derived gelatin. Therefore, tilapia skin can be a good resource of extracting gelatin. However, gelatin extraction from tilapia skin usually had a strong fishy odour, which would limit its utilization. In order to be applied to food and pharmaceutical industries, some methods must be adopted to make the gelatin odorless. In the present study, methods of active carbon absorption, yeast and lactobacillus fermentation were used to remove fishy odour in the gelatin, in which their roles to diminish fishy odour were compared with each other by sensory analysis. And the effects of active carbon absorption conditions on the transmittance and sensory scores of the gelatin solution were studied by orthogonal experiments. After removing fishy odour, the physicochemical properties of the gelatin were studied and its volatile components were evaluated by simultaneous distillation-extraction (SDE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Sensory analysis showed that the effects of fishy odour removal of gelatin were significantly different among methods of active carbon absorption, yeast and lactobacillus fermentation ($P < 0.05$). Among these methods, the best one was active carbon absorption. The results of orthogonal experiment indicated that the optimal conditions were the ratio of active carbon addition to 5% (w/v) gelatin solution 1.5% (w/v), and incubated at 40 °C for 30 min. After removal treatment, fishy odour in the tilapia skin gelatin was barely detectable. The content of crude protein in the gelatin was 91.3% and its gel strength was high up to 301 g. The transmittance of the tilapia skin gelatin solution was higher than before treatment, and the content of water-undissolved matter was diminished. A total of 33 volatile components in tilapia skin gelatin solution before removing fishy odour were detected by simultaneous distillation-extraction (SDE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The volatile compounds of the gelatin solution were predominantly esters, followed by alcohols, ketones and olefines. After removing fishy odour, a total of volatile components in gelatin solution have been diminished to 26 kinds, which were mainly olefines and ketones. The research shows that active carbon absorption appears as a suitable technique to remove fishy odour in tilapia skin gelatin and to improve their physicochemical properties. So, it can be used for industrial production of fishy odour free tilapia skin gelatin.

Key words: Nile tilapia; skin; gelatin; fishy odour; physicochemical properties; volatile components

Corresponding author: ZHANG Chao-hua. E-mail: chz2382@126.com