

鳀鱼蒸煮液膜浓缩与蒸发浓缩的比较分析

张建友, 柳敏, 林龙, 丁玉庭

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江杭州 310014)

摘要: 本文研究了纳滤浓缩条件, 分析膜浓缩(微滤-纳滤联用)与传统蒸发浓缩两种方式制备的鳀鱼蒸煮浓缩液的主要营养成分和挥发性风味物质。20 bar、45 °C纳滤浓缩效果较好。膜浓缩液中可溶性蛋白质和氨基态氮分别浓缩了4.05倍和2.21倍, 蒸发浓缩液则分别为6.20倍和5.91倍。膜浓缩实际能耗为0.51度/L; 蒸发浓缩实际能耗2.36度/L, 是膜浓缩的4.63倍。膜浓缩液的黄蓝值(b^*)相对蒸煮原液增大了3.96, 亮度值(L^*)和红绿值(a^*)变化较小; 蒸发浓缩液 b^* 值相对蒸煮原液增大了1.99, 同时 a^* 值增大2.42, 色系明显发生改变。采用顶空固相微萃取(Headspace SPME)提取蒸煮原液、膜浓缩液和蒸发浓缩液中的风味物质, 由气相色谱-质谱法(GC/MS)分析鉴定, 分别检测出45、42、33种物质成分。因此, 微滤-纳滤联用的膜浓缩方式比蒸发浓缩能更好的保持鳀鱼蒸煮液的颜色和风味。

关键词: 蒸煮液; 纳滤; 气相色谱-质谱法; 风味物质

文章编号: 1673-9078(2014)4-205-210

Comparative Analysis of the Membrane Concentrate and Evaporation Concentrate of Anchovy Cooking Liquid

ZHANG Jian-you, LIU Min, LIN Long, DING Yu-ting

(College of Biology and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The conditions of nanofiltration, and the main nutritional components and flavor substances of initial cooking soup, concentrated soup by membrane and evaporation were studied. The optimal condition of nanofiltration was 20 bar at 45 °C with solution containing NaOH and 0.1% (*m/m*) SDS. The soluble protein and the amino nitrogen of membrane concentrated soup were concentrated by 4.05 and 2.21 times respectively. However, the concentrated soup by evaporation was higher than those by membrane, being of 6.20 and 5.91 times, respectively. The energy consumption of evaporation was higher than membrane concentration. The b^* value (an indicator of yellowness-bluesness) of membrane concentrated soup increased by 3.96, while L^* value (an indicator of light and dark) and a^* value (an indicator of redness-greenness) had changed relatively little. Meanwhile, the b^* value and a^* value of evaporation concentrated soup increased 1.99 and 2.42, respectively. Therefore the color system of concentrated soup by evaporation had larger change. 45, 42 and 33 volatile flavor compounds were detected in the initial cooking soup, concentrated soup of membrane and evaporation analyzed by HS-SPME- Gas chromatography - mass spectrometry. Compared with evaporation, membrane concentration combined microfiltration and nanofiltration was a better way to persist the color and flavor of anchovy cooking liquid.

Key words: cooking soup; nanofiltration; gas chromatography - mass spectrometry; flavor

鳀鱼一般是鳀属(*Engraulis*)鱼类的统称, 又名鳀抽条、海蜒, 鲮鱼食, 分布于南北半球的温带沿海水域, 是一种中上层集群性鱼类, 亦是世界上海洋捕捞量最大的鱼种, 年产量大约有900万t^[1]。日本鳀鱼是东亚国家重要的渔业资源, 其加工蒸煮后会产生大量的蒸煮液。蒸煮液中含有丰富的蛋白质、核苷酸、氨基酸、牛磺酸、内源蛋白酶类等营养成分, 及挥发

性风味物质和微量元素, 是生产食品添加剂、蛋白强化剂和调味品的极好原料, 可应用于各种休闲食品、宠物食品及调味品中。具有较高的开发利用价值, 市场前景广阔。

然而, 富含蛋白质的鳀鱼蒸煮液除部分用于生产鳀鱼汁外, 大部分未经充分利用便排放, 或直接丢弃, 引起资源浪费的同时使海洋和陆地环境遭受一定程度的污染^[2]。针对蒸煮液利用甚少的现状, 采用膜浓缩技术对蒸煮液进行浓缩利用。将微滤作为纳滤的预处理, 可显著降低纳滤的能耗, 提高浓缩效果^[3]。在先前的研究中已确定微滤和纳滤集成的膜浓缩工艺, 重

收稿日期: 2013-11-20

基金项目: 浙江省科技厅重大科技专项(2012C03009-5)

作者简介: 张建友(1977-), 男, 博士, 副教授, 水产品加工方向

通讯作者: 丁玉庭(1963-), 男, 博士, 教授, 水产品加工方向

点研究了不同操作条件对微滤浓缩的影响^[4]。因此,本实验将采用微滤与纳滤联用,以纳滤浓缩微滤透过液为主,研究压力、温度对纳滤膜通量、截留率的影响,以及清洗剂对膜通量恢复的影响,确定较优的纳滤浓缩条件和膜清洗方式。并考察较优膜浓缩工艺制备的膜浓缩液与传统蒸发方式制备的蒸发浓缩液在蛋白质、氨基酸、盐含量的浓缩倍数、能耗、色差以及挥发性风味物质成分等各方面的差异,分析微滤纳滤联用的膜浓缩方式的经济可行性,为今后相关领域的研究工作提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料

碟片离心后鳃鱼蒸煮液由浙江瑞安市华盛水产有限公司提供, -18 °C 冷冻保藏。

1.2 仪器设备

752N 紫外可见分光光度计、PHS-3C 型数显酸度计,上海精科; CR21G II 高速冷冻离心机, 日本日立; LNG-CM-101 实验室小型陶瓷膜设备; LNG-NF-101 实验室小型纳滤膜设备, 上海朗极; ES-421 数显盐度计, 日本爱宕。

陶瓷膜(管): 高纯度 Al₂O₃/TiO₂/ZrO₂ 混合材料, 膜面积为 0.04 m², 膜孔径 0.14 μm。纳滤膜: 聚醚砜/聚砜复合材料, 膜面积 0.32 m², 截留分子量 360 Da。

1.3 实验方法

1.3.1 压力对纳滤浓缩的影响

选用 360 Da 纳滤膜和温度 25 °C, 在不同压力条件下对 3 L 微滤透过液进行纳滤浓缩, 当体积浓缩因子 (V_{浓缩前}/V_{浓缩后}) 达到 2 时, 停止浓缩。对纳滤透过液进行分析, 比较不同压力的膜通量、氨基态氮截留率、蛋白质截留率和盐截留率变化, 确定纳滤浓缩压力。

1.3.2 温度对纳滤浓缩的影响

选用 360 Da 纳滤膜和压力 10 bar, 在不同温度条件下对 3 L 微滤透过液进行纳滤浓缩, 当体积浓缩因子达到 2 时, 停止浓缩。对纳滤透过液进行分析, 比较不同温度的膜通量、氨基态氮截留率、蛋白质截留率和盐截留率变化, 确定纳滤浓缩温度。

1.3.3 化学清洗剂对膜通量恢复的影响

纳滤循环 1 h 后, 将料液排空, 用蒸馏水冲洗设备。用化学清洗剂循环清洗 40 min, 清洗过程中清洗回流阀保持全开, 温度 30 °C。清洁结束后, 排空清洗

液, 用蒸馏水将设备洗至中性。比较使用不同清洗剂清洗后膜通量恢复率的变化, 确定合适的化学清洗剂。

1.3.4 膜浓缩液制备

选用 0.14 μm 陶瓷膜, 在 3 bar 和 45 °C 条件下对蒸煮液进行微滤浓缩, 然后将微滤透过液在 20 bar 和 45 °C 条件下进行纳滤浓缩。膜浓缩工艺流程见图 1, 处理量和浓缩时间见表 1, 体积浓缩因子为 5.6, 耗电为 5.63 度, 即 0.51 度/L。

表 1 膜单元处理量、功率及浓缩时间

Table 1 Processing capacity, power and concentrated time of

| membrane unit | | |
|---------------|-------|--------|
| 膜处理量/L | 功率/kW | 浓缩时间/h |
| 蒸煮原液 | 11 | |
| 微滤截留液 | 0.56 | 6.5 |
| 微滤透过液 | 10.44 | |
| 纳滤截留液 | 1.4 | 0.5 |
| 纳滤透过液 | 9.04 | |

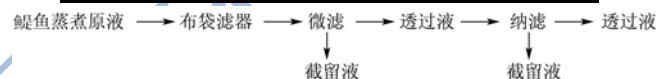


图 1 膜浓缩工艺流程图

Fig.1 Process flow diagram of membrane concentration

1.3.5 蒸发浓缩液制备

将 45 °C 的 2.75 L 蒸煮液分两次倒入 2 L 烧杯, 置于功率 1 kW 电炉上加热蒸发。6.5 h 后, 烧杯中剩余的蒸煮液为 490 mL, 体积浓缩因子为 5.6, 耗电 6.5 度, 即 2.36 度/L。

蒸发的理论能耗以 11 L 的蒸煮液浓缩因子达到 5.6 后, 蒸发 9.04 kg 水计, 理论能耗 6.4 度, 即 0.58 度/L, 计算方法如下:

$$W = \frac{M \times C \times (100 - T) + m \times H}{3600 \times V}$$

注: W-理论蒸发能耗, 度/L; M-样品质量 (近似样品体积), 11 kg; C-水的比热容, 4.2 kJ/kg; T-起始温度, 45 °C; m-蒸发质量, 9.04 kg; H-水的汽化热, 2258 kJ/kg; V-浓缩前的样品体积, 11 L。

1.4 膜通量恢复率

浓缩开始前, 在 30±1 °C 和 5 bar 下测定纯水通量 J_i; 料液循环 1 h 后, 将料液排空, 纯水冲洗设备 5 min, 在相同条件下测定纯水通量 J_w; 用化学清洗剂循环清洗 40 min, 清洗过程中清洗回流阀保持全开, 温度 30 °C。清洁结束后, 排空清洗液, 用蒸馏水将设备洗至中性, 在相同条件下测定纯水通量 J_c, 通量恢复率 Fr (%) 的计算公式如下:

$$Fr(\%) = (J_c - J_w) / (J_i - J_w) \times 100$$

1.5 成分分析

蛋白质含量采用双缩脲比色法测定^[5], 氨基态氮参考 GB/T 5009.39-2003 《酱油卫生标准的分析方法》采用甲醛滴定法。盐含量采用盐度计测定: 将样品离心分离 (8000 g, 10 min, 4 °C), 过滤, 取一定量滤液置于调零后的盐度计中, 读取数据。

1.6 色差分析

将样品离心分离 (8000 g, 10 min, 4 °C), 过滤, 取一定量滤液置于 10 mm×10 mm 比色皿中。比色皿紧贴色差仪的测量圆孔, 盖上铁盖, 避光测定亮度值 (L*)、红绿值 (a*) 和黄蓝值 (b*)。

1.7 挥发性风味成分分析

采用 HS-SPME/GC-MS 分析样品的挥发性成分。使用 75 μm CAR/PDMS 于 50 °C 水浴吸附 30 min。色谱: DB-WAX (30 m×25 mm×0.25 μm) 作为分离柱, 进样温度 250 °C, 柱初温 40 °C, 保持 4 min, 以 6 °C/min 速度升至 80 °C, 再以 10 °C/min 升温至 230 °C, 保持 6 min; 载气为氦气 (不分流), 流速 0.8 mL/min。质谱条件: 离子源温度 200 °C, 传输杆温度 250 °C, 电子能量为 70 eV。

2 结果与分析

2.1 浓缩压力、温度和清洗剂对纳滤浓缩的影响

2.1.1 压力的影响

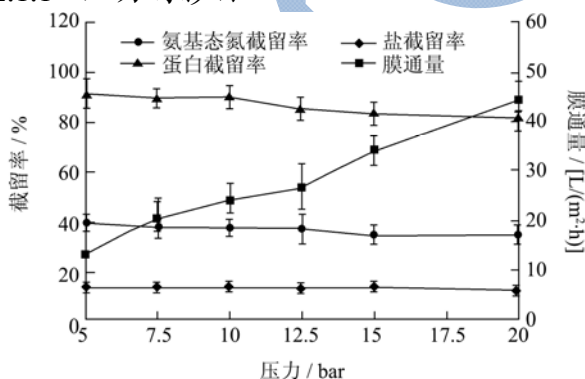


图2 压力对纳滤浓缩的影响

Fig.2 The effect of stress on nanofiltration

压力是纳滤浓缩的动力来源, 由图2可以看出, 当温度为 25 °C 时, 随着压力从 5 bar 升高至 20 bar 过程中, 纳滤的平均膜通量逐渐升高, 增加了 224.53%; 但蛋白质截留率和氨基态氮截留率逐渐降低, 分别降

低 10.83% 和 11.77%; 盐截留率基本不变, 保持在 13% 左右, 表明纳滤膜的脱盐效果较差。(蒸煮原液即为 13%)

压力增加, 溶剂和溶质对于膜面的作用力增加, 渗透性能增加, 但由于传递过程的位阻效应, 溶剂水的优先渗透性仍然对提高膜通量做出主要贡献。因此, 膜通量的升高幅度远大于蛋白质、氨基态氮截留率的降低幅度。同时, 在所有操作压力下蛋白质、氨基态氮的截留率分别不超过 91.38%、39.52%, 说明实验选择的纳滤膜对蛋白质的截留作用较好, 但对氨基态氮的截留效果较低。综上所述, 为减少浓缩时间, 选择 20 bar 为纳滤浓缩的压力。

2.1.2 温度的影响

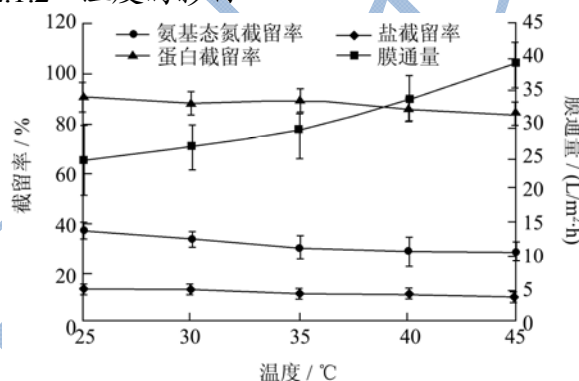


图3 温度对纳滤浓缩的影响

Fig.3 The effect of temperature on nanofiltration

本实验纳滤膜是以聚醚砜/聚砜两种材料复合制备, 极限耐受温度为 50 °C, 因此实验选择的最高温度为 45 °C。从图3可以看出, 当压力为 10 bar, 温度从 25 °C 升高至 45 °C 时, 平均的纳滤膜通量逐渐升高, 增加 60.93%; 然而蛋白质、氨基态氮和盐的截留率逐渐降低, 分别降低了 8.00%、24.86%、25.71%。升高温度, 膜的孔径增大, 截留分子量增大, 溶质和溶剂的渗透性能也增加。但温度升高对蛋白质截留率的影响较小, 可能是因为蛋白质的空间位阻大, 渗透阻力大; 而且蛋白质的分子量分布较广, 能透过 360 Da 膜的蛋白质含量较少。而氨基酸和盐的分子量和空间位阻小, 因此温度的变化对氨基酸、盐截留率的影响较大。

45 °C 浓缩时, 虽然氨基酸的截留率较低, 但浓缩时间大大缩短, 综合考虑选择 45 °C 为纳滤浓缩的温度。

2.1.3 清洗剂条件

针对以蛋白质为主的纳滤膜污染物, 分别选择了 pH=10 的 NaOH 溶液、0.1% 的 SDS 溶液、0.1% 的 EDTA 溶液、NaOH+SDS 溶液 (pH=10、0.1%)、NaOH+EDTA 溶液 (pH=10、0.1%) 和 NaOH+SDS+EDTA 溶液

(pH=10、0.1%、0.1%) 六种清洗剂进行清洗实验, 结果如图 4 所示。

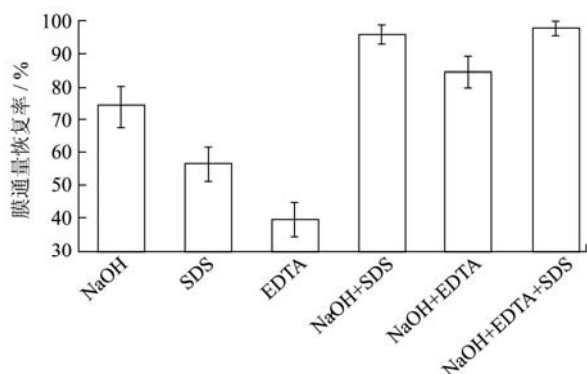


图 4 不同清洗剂对膜通量恢复的影响

Fig.4 The effect of different cleaning agents on the recovery of membrane flux

NaOH+SDS+EDTA 清洗剂和 NaOH+SDS 清洗剂清洗效果相似, 膜通量恢复率达到 96% 以上。NaOH+EDTA 清洗剂的清洗效果虽优于单一的 NaOH 溶液, 但低于 NaOH+SDS 清洗剂的清洗效果, 而且 EDTA 单一清洗剂的清洗效果较差, 说明 EDTA 不适用于本实验的纳滤膜清洗。SDS 单一清洗剂的清洗效果也并不理想, 膜通量恢复率仅为 56.51%, 但与 NaOH 联用可以实现理想的清洗效果。因此, 选用

表 2 蒸煮原液、膜浓缩液和蒸发浓缩液中盐、可溶性蛋白和氨基态氮的含量以及浓缩能耗

Table 2 Salts, soluble protein and amino nitrogen content of initial cooking soup, concentrated soup of film and evaporation as well as concentrated energy

| | 蒸煮原液 | 微滤截留液 | 纳滤截留液 | 膜浓缩液 | 蒸发浓缩液 |
|-------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 盐/% | 2.83 | 2.98 | 3.20 | 3.10 | 15.60 |
| 可溶性蛋白/(10 ⁻² g/mL) | 0.74 | 4.54 | 2.24 | 3.00 | 4.59 |
| 氨基态氮/(10 ⁻² mg/mL) | 63.86 | 98.59 | 157.88 | 141.11 | 377.76 |
| 能耗/(耗电量/浓缩前样品体积, 度/L) | / | / | / | 0.51 | 2.36 |
| 单位蛋白质浓缩倍数的能耗/(度/L) | / | / | / | 0.13 | 0.38 |
| 单位氨基态氮浓缩倍数的能耗/(度/L) | / | / | / | 0.23 | 0.40 |

2.3 浓缩液色泽及风味分析

2.3.1 色差分析

表 3 蒸煮原液、膜浓缩液和蒸发浓缩液的色泽变化

Table 3 The color change of initial cooking soup, concentrated soup of film and evaporation

| | L* | a* | b* |
|-------|------------|-----------|-----------|
| 蒸煮原液 | 33.77±0.10 | 0.03±0.02 | 1.95±0.13 |
| 膜浓缩液 | 32.89±0.04 | 0.72±0.11 | 5.91±0.21 |
| 蒸发浓缩液 | 30.88±0.12 | 2.45±0.03 | 3.94±0.05 |

蒸煮液的颜色变化可以用不同的色泽指标衡量, 蒸煮液各组间亮度(L*)、红绿值(a*)和黄蓝值(b*)均具有较好的一致性, 亦存在差异^[6]。膜浓缩液和蒸发

NaOH+SDS 的复合清洗剂用于纳滤膜的清洗。

2.2 鳃鱼蒸煮液、膜浓缩液和蒸发浓缩液成分

及能耗分析

分析两种不同处理方法浓缩得到的鳃鱼浓缩液与鳃鱼蒸煮原液中的可溶性蛋白、氨基态氮和盐的含量, 结果如表 2 所示: 膜浓缩液中的可溶性蛋白质和氨基态氮含量分别浓缩了 4.05 倍和 2.21 倍, 浓缩倍数较低。而蒸发浓缩液由于高温蒸发使鳃鱼蒸煮液中的蛋白质降解, 其可溶性蛋白质和氨基态氮的浓缩倍数高于膜浓缩液, 分别为 6.20 倍和 5.91 倍。但蒸发浓缩液的盐含量较高, 达到 15.60%, 是膜浓缩液的 5 倍。

在能耗方面, 膜浓缩的能耗较低, 实验实际能耗为 0.51 度/L, 略低于蒸发浓缩的理论能耗(0.58 度/L)。而蒸发浓缩的能耗较高, 实验实际能耗(2.36 度/L)是膜浓缩的 4.63 倍。结合蛋白质、氨基态氮的浓缩倍数与能耗的关系, 膜浓缩的单位蛋白质浓缩倍数的能耗和单位氨基态氮浓缩倍数的能耗分别为 0.13 度/L 和 0.23 度/L, 小于蒸发浓缩的单位蛋白质浓缩倍数的能耗和单位氨基态氮浓缩倍数的能耗。因此, 膜浓缩具有浓缩时间短、能耗低、浓缩效率高的优点。

浓缩液的色差分析结果如表 3, 膜浓缩液的黄蓝值(b*) 相对蒸煮原液显著增大, 亮度值(L*) 和红绿值(a*) 变化较小; 蒸发浓缩液 b* 值相对蒸煮原液也显著增大, 但小于膜浓缩液, 同时 a* 值也增大, 色系发生改变, 表明蒸煮液在长时间的高温蒸发条件下发生了一定程度的褐变。

2.3.2 挥发性成分分析

用顶空固相微萃取与 GC-MS 联用法分析蒸煮原液、膜浓缩液和蒸发浓缩液(浓缩因子相同)的挥发性风味成分的总离子流见图 5, 挥发性风味组成及相对百分含量见表 4。鳃鱼蒸煮原液共检出 45 种挥发性风味成分, 主要以二甲基硫醚(31.65%)、醛类(13.29%)、醇类(11.65%)和酮类(4.35%)为主。

二甲基硫醚具有洋葱、西红柿、浆果、土豆、甘蓝、鱼扇贝、奶油的香气，葱、蒜、西红柿蔬菜的味道^[7]，在蒸煮液的相对含量最高，是鳃鱼蒸煮液的特征风味成分。

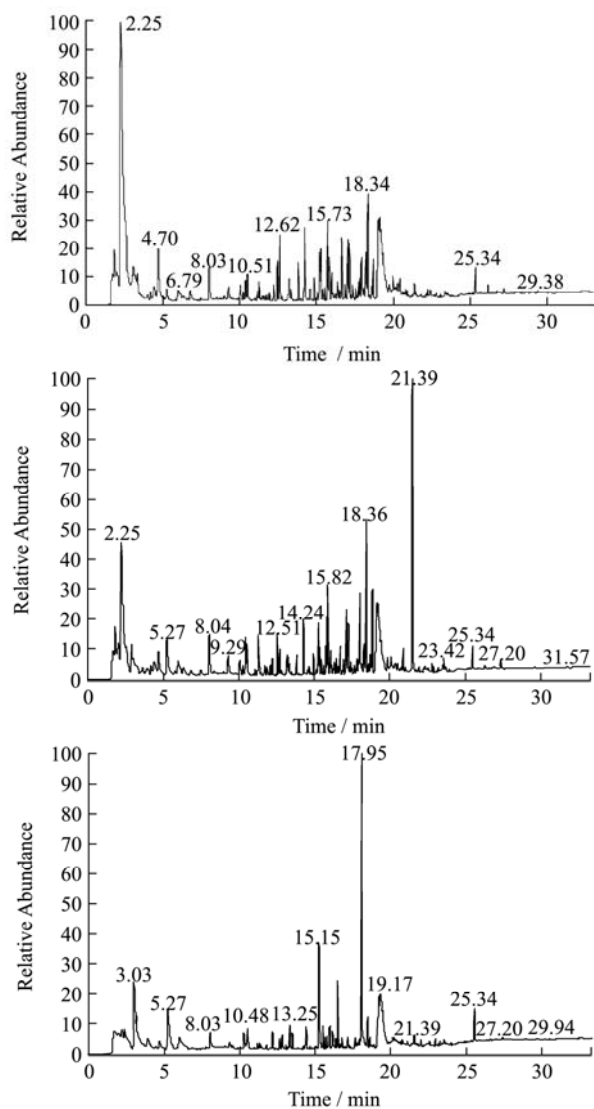


图5 蒸煮原液、膜浓缩液和蒸发浓缩液的GC-MS总离子流图

Fig. 5 The GC-MS total ion chromatogram of initial cooking soup, concentrated soup of film and evaporation

膜浓缩液共检出42种挥发性成分，其中二甲基硫醚(13.40%)特征风味成分的相对百分含量比蒸煮原液有一定程度的降低；醛类(17.78%)和酮类(4.45%)的相对百分含量都有不同程度的升高，使腥味增强。因为醛类物质以及酮类物质对腥味物质呈味起到促进作用^[8-10]。同时，腥味物质三甲胺的含量也增大。醇类(18.84%)的相对百分含量升高，但醇类物质的阈值高，对风味的贡献不如醛类、酮类。短直链醇的风味微弱，但随着链的增长，风味逐渐增强，产生草木香和脂香。膜浓缩液中的十二醇(9.73%)的相对百分含量增加了18.9%，使其具有特殊的脂香味。膜浓

缩液与蒸煮原液挥发性风味物质的相对含量存在较大差别，但风味物质种类大体相同，膜浓缩对鳃鱼蒸煮液的风味保持较好。

而蒸发浓缩液的风味相对鳃鱼蒸煮原液有较大的改变，共检出33种挥发性风味成分，其中糠醛、5-甲基糠醛、糠醇、3-甲基丁醛、环丙基甲醇、3-甲基正丁硫醇、2-氧代-1-甲基-3-异丙基吡嗪为新增加的风味成分，糠醇(13.91%)的含量最高。鱼腥味的关键物质己醛、庚醛、2,6-壬二烯醛和三甲胺^[11]的含量减少或没有检出；酮类物质基本没有检出；酸类物质的含量大幅度增加，乙酸的相对百分含量增加至8.49%；特征风味成分二甲基硫醚的相对百分含量降低至1.16%。这可能是因为在长时间的高温条件下，蒸煮液中的物质发生美拉德反应以及其他复杂的化学反应，发生褐变，使风味成分发生较大的改变。蒸发浓缩具有脱除鳃鱼蒸煮液的鱼腥味作用，但却不能保持鳃鱼蒸煮液的特有风味。

因此，膜浓缩能更好的保持鳃鱼蒸煮液的风味，不发生热化学反应(如美拉德反应)，色泽保持应有的黄色。

表4 蒸煮原液、膜浓缩液和蒸发浓缩液的挥发性风味成分及含量

Table 4 Volatile flavor composition and content of initial cooking soup, concentrated soup of film and evaporation

| 序号 | 化合物名称 | RT /min | 相对百分含量/% | | |
|----|----------|---------|----------|-------|-------|
| | | | 蒸煮原液 | 膜浓缩液 | 蒸发浓缩液 |
| 醛类 | | | 13.29 | 17.78 | 8.85 |
| 1 | 糠醛 | 15.4 | nd | nd | 1.08 |
| 2 | 5-甲基糠醛 | 16.65 | nd | nd | 0.56 |
| 3 | 己醛 | 8.03 | 1.67 | 2.11 | nd |
| 4 | 戊醛 | 5.25 | 1.40 | 3.18 | 1.59 |
| 5 | 庚醛 | 10.38 | 0.60 | 1.24 | 0.47 |
| 6 | 辛醛 | 12.46 | 1.07 | 1.24 | 0.62 |
| 7 | 壬醛 | 14.32 | 0.96 | nd | 1.10 |
| 8 | 3-甲基丁醛 | 3.94 | nd | nd | 1.55 |
| 9 | 2-戊烯醛 | 9.29 | 0.71 | 0.99 | nd |
| 10 | 2-己烯醛 | 11.25 | 0.52 | 1.93 | 0.43 |
| 11 | 2-辛烯醛 | 14.85 | 0.50 | 0.61 | nd |
| 12 | 2-壬烯醛 | 16.34 | 0.41 | 0.61 | nd |
| 13 | 2-癸烯醛 | 17.73 | 0.44 | nd | nd |
| 14 | 2,4-庚二烯醛 | 15.81 | 1.41 | 2.67 | nd |
| 15 | 2,6-壬二烯醛 | 17.03 | 1.62 | 1.72 | 0.59 |
| 16 | 2,4-癸二烯醛 | 19.74 | nd | 0.44 | nd |
| 17 | 苯甲醛 | 16.26 | 1.06 | nd | 0.49 |

转下页

| | | | | | |
|-----|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| 接上页 | | | | | |
| 18 | 苯乙醛 | 17.77 | nd | nd | 0.37 |
| 19 | 对乙基苯甲 | 18.6 | nd | 0.60 | nd |
| 20 | 紫丁香醛 D | 18.7 | 0.92 | 0.44 | nd |
| 酮类 | | | 4.35 | 4.45 | 0.00 |
| 1 | 2-壬酮 | 14.21 | 2.32 | 2.43 | nd |
| 2 | 2-十一烷酮 | 17.14 | 1.14 | 1.27 | nd |
| 3 | 1-戊烯-3-酮 | 6.33 | 0.50 | 0.75 | nd |
| 4 | 反,反-3,5 辛二烯-2-酮 | 16.85 | 0.39 | nd | nd |
| 醇类 | | | 11.65 | 18.84 | 17.43 |
| 1 | 糠醇 | 17.95 | nd | nd | 13.91 |
| 2 | 乙醇 | 4.43 | 1.18 | 1.46 | nd |
| 3 | 戊醇 | 12.22 | 0.43 | 0.55 | 0.84 |
| 4 | 1-己醇 | 13.81 | 0.84 | 0.49 | nd |
| 5 | 壬醇 | 17.91 | 0.79 | nd | nd |
| 6 | 正庚醇 | 15.28 | 1.35 | 0.84 | nd |
| 7 | 十二醇 | 21.36 | 0.51 | 9.73 | 0.51 |
| 8 | 十五醇 | 23.42 | nd | 0.47 | nd |
| 9 | 1-戊烯-3-醇 | 10.51 | 1.20 | 1.49 | 1.37 |
| 10 | 1-辛烯-3-醇 | 15.17 | 0.63 | nd | nd |
| 11 | 2-乙基-1-己 | 15.73 | 2.20 | 1.59 | nd |
| 12 | 2-辛炔-1-醇 | 18.26 | 0.60 | 0.43 | nd |
| 13 | 反-2-戊烯-1- | 13.2 | 0.75 | 0.86 | nd |
| 14 | 1-环己烯-1- 甲醇 | 18.21 | 1.17 | 0.93 | nd |
| 15 | 环丙基甲醇 | 22.79 | nd | nd | 0.33 |
| 16 | 3-甲基-正 丁硫醇 | 15.2 | nd | nd | 0.47 |
| 酸类 | | | 1.36 | 1.94 | 12.97 |
| 1 | 乙酸 | 15.22 | 1.36 | 1.94 | 8.49 |
| 2 | 丙酸 | 16.37 | nd | nd | 3.02 |
| 3 | 3-甲基丁酸 | 18.04 | nd | nd | 1.12 |
| 4 | 2-丙烯酸 | 17.64 | nd | nd | 0.34 |
| 其他 | | | 54.05 | 35.50 | 13.48 |
| 1 | 1-环戊烯-1- 羧酸甲酯 | 13.42 | nd | nd | 0.87 |
| 2 | 2-甲基戊酸 甲酯 | 16.07 | nd | nd | 0.77 |
| 3 | 三甲胺 | 1.84 | 2.51 | 3.11 | 0.63 |
| 4 | 庚烷 | 2.03 | 0.81 | 1.47 | 1.02 |
| 5 | 二甲基硫醚 | 2.25 | 31.65 | 13.40 | 1.16 |
| 6 | 2,4-辛二烯 | 4.01 | nd | 0.66 | nd |
| 7 | 2-乙基呋喃 | 4.7 | 2.61 | 2.22 | 1.27 |
| 8 | 甲苯 | 6.79 | 0.54 | nd | nd |

| | | | | | |
|----|----------------------|-------|------|------|------|
| 9 | 1-亚丁烯环 己烷 | 12.62 | 1.00 | 0.84 | 1.08 |
| 10 | 3,5,5-三甲基 -2-己烯 | 15.67 | 0.82 | 0.67 | 0.46 |
| 11 | 戊基环丙烷 | 16.64 | 1.35 | 0.81 | nd |
| 12 | 2,6,10,14-四 甲基十五烷 | 17.95 | 1.13 | 2.95 | nd |
| 13 | 十七烷 | 18.34 | 2.35 | 4.18 | 1.14 |
| 14 | N-甲基苯胺 | 19.03 | 5.32 | 2.90 | nd |
| 15 | 甲氧基苯胺 | 19.32 | 2.32 | 0.86 | 3.11 |
| 16 | 丁基羟基甲 | 20.27 | 0.37 | 0.69 | nd |
| 17 | 2-氧代-1-甲 基-3-异丙基 | 21.35 | nd | nd | 0.40 |
| 18 | 邻苯二甲酸 二乙酯 | 25.34 | 1.27 | 0.74 | 1.57 |
| 种类 | | | 45 | 42 | 33 |

3 结论

3.1 用截留分子量为 360 Da 的纳滤膜对微滤透过液进行浓缩, 在压力 20 bar 和温度 45 °C 操作条件下, 蛋白质截留效果好, 膜通量较大, 可以缩短浓缩时间。在膜清洗方面, 选择含有 SDS (0.1%) 和 NaOH (pH=10) 的化学清洗剂的清洗效果较好, 在 30 °C 的清洗条件下, 清洗 40 min 使膜通量回复率达到 96% 以上。

3.2 与传统的蒸发浓缩相比, 微滤和纳滤集成的膜浓缩方式具有浓缩时间短、能耗低、浓缩效率高的优点, 而且能避免热化学反应的发生, 更好的保持鳀鱼蒸煮液的风味与色泽。

参考文献

- [1] Wu H, Liu Z, Zhao Y, et al. Enzymatic preparation and characterization of iron-chelating peptides from anchovy (*Engraulis japonicus*) muscle protein [J]. Food Research International, 2012, 48(2): 435-441
- [2] 周晓蕾. 鳀鱼蒸煮液膜浓缩回收技术的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2011
- [3] Sangho Lee, Chung-Hak Lee. Microfiltration and ultrafiltration as a pretreatment for nanofiltration of surface water [J]. Separation Science and Technology, 2006, 41: 1-23
- [4] 张建友, 林龙, 王斌, 等. 鳀鱼蒸煮液膜浓缩工艺研究及风味物质分析[J]. 食品发酵与工业, 2013, 39(5): 72-77
ZHANG Jian-you, LIN Long, WANG Bin, et al. Study on membrane concentration process and flavor compounds analysis in fish *Engraulis japonicus* soup [J]. Food and Fermentation Industries, 2013, 39(5): 72-77

- [5] Ananthan C, Karthikeyan M M, Selva P A, et al. Studies on the seasonal variations in the proximate composition of ascidians from the Palk Bay, Southeast coast of India [J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2012, 2(10): 793-797
- [6] 李立祥,梅玉,常珊,等.绿茶汤色分析[J].食品发酵与工业, 2005, 31(10):123-126
LI Li-xiang, MEI Yu, CHANG Shan, et al. Analysis of Liquor Color of Green Tea [J]. Food and Fermentation Industries, 2005, 31(10): 123-126
- [7] Mosciano G. Oranoleptic characteristics of flavor materials [J]. Perfumer & Flavorist, 1998, 23(1): 33-36
- [8] Jacobo Iglesias, Isabel Medina. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile compounds associated to oxidation of fish muscle [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1192: 9-16
- [9] Kensuke Sakamaki, Susumu Ishizaki, Yasutaka Ohkubo, et al. Factors Influencing the Formation of Medicinal off-Flavor from Ascorbic Acid and α , β -Unsaturated Aldehydes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60: 12428-12434
- [10] Liu, Gao-Qiang, Wang, Xiao-Ling, Jin, Xian-Chun. Head-space gas chromatographic analysis for the volatile flavor compounds from submerged culture broth of *Ganoderma sinense*(a medicinal fungus) [J]. International conference on bioinformatics and biomedical engineering, 2009, 3: 1688-1690
- [11] Ranjith K B Edirisinghe, Andrew J Graham, Sarah J Taylor. Characterisation of the volatiles of yellow fin tuna (*Thunnus albacares*) during storage by solid phase microextraction and GC-MS and their relationship to fish quality parameters [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2007, 42: 1139-1147