

# 鳀鱼蒸煮液及酶解液的风味特性分析

徐永霞, 曲诗瑶, 赵洪雷, 冯媛, 李学鹏, 仪淑敏, 励建荣

(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)

**摘要:** 为了研究鳀鱼蒸煮液和酶解液的风味特征, 通过电子鼻、电子舌和固相微萃取 (SPME)-气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术, 结合氨基态氮和可溶性肽含量分析鳀鱼蒸煮液和酶解液的风味物质组成差异。研究结果表明, 蛋白酶处理组的氨基态氮含量及可溶性肽含量显著高于蒸煮液 ( $p < 0.05$ ), 其中复合蛋白酶组最高, 分别为 418.60 mg/100 mL 和 5327.68  $\mu\text{g/mL}$ ; 电子舌和电子鼻可以很好的区分三组样品, 其中蒸煮液和酶解液的滋味和气味特征存在明显差异; SPME-GC-MS 分析共鉴定出 92 种挥发性风味化合物, 蒸煮液、风味蛋白酶酶解液和复合蛋白酶酶解液中分别鉴定出 61、60 和 65 种, 其中醛类物质最丰富, 其次是烃类、醇类、杂环类等, 蒸煮液风味以醛类和烃类为主, 而酶解液中醛类、杂环类含量明显增加, 烃类含量明显降低。

**关键词:** 鳀鱼; 蒸煮液; 酶解液; 风味

文章编号: 1673-9078(2019)12-267-275

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.12.034

## Analysis of Flavor Characteristics in *Engraulis japonicus* Cooking Liquid and Enzymatic Hydrolysates

XU Yong-xia, QU Shi-yao, ZHAO Hong-lei, FENG Yuan, LI Xue-peng, YI Shu-min, LI Jian-rong

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

**Abstract:** The flavor characteristics of anchovy (*Engraulis japonicus*) cooking liquid and enzymatic hydrolysates were investigated by electronic nose, electronic tongue and solid phase microextraction (SPME)-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), combined with amino nitrogen and soluble peptide content analysis. The results showed that the amino nitrogen and soluble peptide content of the protease treatment groups were significantly higher than that of the cooking liquid group ( $p < 0.05$ ), and the protamex group was the highest, which reached 418.60 mg/100 mL and 5327.68  $\mu\text{g/mL}$ , respectively. The electronic tongue and the electronic nose could well distinguish the flavor of three groups, and there were significant differences in taste and odor characteristics between anchovy cooking liquid and enzymatic hydrolysates. Meanwhile, a total of 92 volatile flavor compounds were identified by SPME-GC-MS analysis, and 61, 60 and 65 volatiles were detected in cooking liquid, flavourzyme hydrolysate and protamex hydrolysate, respectively. Among them, aldehydes were the most abundant, followed by hydrocarbons, alcohols and heterocycles. The flavor of cooking liquid was dominated by aldehydes and hydrocarbons. Compared to cooking liquid, the content of aldehydes and heterocyclic compounds in the enzymatic hydrolysates increased obviously, and the hydrocarbons decreased significantly.

**Key words:** *Engraulis japonicus*; cooking liquid; enzymatic hydrolysate; flavor

鳀鱼属鲱形目, 鳀科, 鳀属, 是一种集群性强的中上层小型鱼类, 广泛分布于我国黄海、渤海和东海

收稿日期: 2019-07-18

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFD0400705); 国家自然科学基金青年基金项目 (31701631); 辽宁省科学事业公益研究基金项目 (20170035); 大学生创新项目 (2017146)

作者简介: 徐永霞 (1983-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 水产品贮藏加工

通讯作者: 励建荣 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 水产品贮藏加工及质量安全控制

海域, 是单种鱼类资源生物量最大的鱼种<sup>[1,2]</sup>。鳀鱼具有丰富的营养价值, 其蛋白质含量为 15%~20%, 且富含多种人体必需氨基酸, 是优质的水产蛋白资源<sup>[3,4]</sup>。但鳀鱼等小杂鱼大多被用来加工成蛋白粉、鱼粉或咸干制品, 未能得到充分的利用, 造成了严重的资源浪费和环境污染<sup>[5]</sup>。因此, 如何实现鳀鱼及其加工副产物的高值化利用是亟待解决的问题。

水产蛋白的酶解、煮制及海鲜调味料的开发是实现低值水产品及其加工副产物高值化利用的有效途径。采用蛋白酶酶解技术可以使蛋白质充分降解, 更

好的释放出游离氨基酸、肽和核苷酸等多种风味前体物质,水解产物兼具呈味和营养功能,可进一步用于开发高附加值和功能性的调味品<sup>[6,7]</sup>。目前国内关于鳃鱼酶解液的研究主要集中在酶解工艺条件优化及营养成分变化等方面。汪少芸等<sup>[1]</sup>研究发现新型复合风味蛋白酶水解鳃鱼时可以得到较多的风味前体,并确定了最佳的酶解工艺条件。周明明等<sup>[8]</sup>研究了不同蛋白酶对鳃鱼的深度酶解效果,发现菠萝蛋白酶水解鳃鱼时可以将水解液中氨基氮含量提高至 0.60 g/100 mL。吴代武等<sup>[9]</sup>研究了鳃鱼鱼浆酶解过程中营养物质的变化规律及酶解条件。高温处理鱼肉得到的蒸煮液营养丰富、味道鲜美、风味独特,主要是因为熬制过程中鱼肉中蛋白质受热发生降解,产生可溶性的氨基酸和小肽等风味物质,使汁液变得鲜美。赵华杰等<sup>[10]</sup>以贻贝蒸煮液为原料,经过发酵加工制得了呈味良好、风味独特的发酵调味品。Zhang 等<sup>[11]</sup>研究了不同的烹饪温度对鲫鱼汤蛋白质水解产物及感官品质的影响,发现 85 °C 下处理可以得到具有更好的风味和更高的营养价值的汤汁。此外,也有少数学者采用固相微萃取、同时蒸馏萃取结合气质联用技术研究了草鱼烹制过程中挥发性成分的变化,发现醛类和萜烯类等化合物使其具有最受欢迎的风味,同时研究了生姜和大蒜对草鱼烹饪过程中挥发性成分的影响<sup>[12-14]</sup>。然而,目前关于蒸煮液及酶解液的风味特性研究仍比较有限,尤其是鳃鱼相关的研究鲜见报道。

本实验研究了蒸煮和酶解处理对鳃鱼风味特性的影响,通过测定氨基态氮含量、可溶性肽含量等指标变化,并结合电子鼻、电子舌和气相色谱-质谱联用技术对鳃鱼蒸煮液和酶解液的风味差异进行对比分析,旨在为鳃鱼酶解及其调味料的开发提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

冷冻鳃鱼,购于锦州市林西街水产市场。

风味蛋白酶、复合蛋白酶(食品级),湖北安琪酵母股份有限公司;C8~C20 正构烷烃混标,美国 Supelco 公司;甲醛(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;氢氧化钠、Folin-酚试剂、浓硫酸、硫酸钾、硫酸铜(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

Biofuge stratos 台式冷冻高速离心机,美国 Thermo Fisher 公司;ecator™蛋白消化仪,瑞典 Foss 公司;Kjeltec 8400 型全自动定氮仪,瑞典 Foss 公司;

UV-2550 分光光度计,日本岛津公司;PEN3 便携式电子鼻,德国 AIRSENSE 公司;SA402B 电子舌,日本 Nikon 公司;Agilent 7890N/5975 气质联用仪,美国 Agilent 公司;20 mL 顶空钳口样品瓶、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头,美国 Supelco 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品前处理

鳃鱼蒸煮液的制备:准确称取 60 g 鱼肉,按 1:3 的料液比加入去离子水,隔水蒸制 3 h 后取鱼汤,于 5000 r/min 下离心 10 min,取上清液备用。

鳃鱼酶解液的制备:准确称取 60 g 鱼肉于锥形瓶中,按 1:3 的料液比加入去离子水,用保鲜膜密封后于 100 °C 水浴中灭酶 15 min。灭酶结束后冷却至室温,调节 pH 至最适,分别加入质量分数 0.3% 的风味蛋白酶和 0.3% 的复合蛋白酶,于 50 °C 下酶解 3 h,酶解结束后再次灭酶 15 min,然后于 5000 r/min 下离心 10 min,取上清液备用。

#### 1.3.2 氨基态氮的测定

参照 GB 5009.235-2016 食品安全国家标准 食品中氨基酸态氮的测定的分析方法<sup>[15]</sup>,采用甲醛滴定法测定蒸煮液和酶解液中氨基态氮的含量。采用全自动 Foss 凯氏定氮法测定样品中总氮含量。

#### 1.3.3 TCA-可溶性肽的测定

取 3 mL 样品,加入 27 mL 5% 的三氯乙酸溶液,均质后于 4 °C 静置 1 h,过滤,取滤液稀释 0.5 倍,采用 Lowry 法测定可溶性肽的含量<sup>[16]</sup>。

#### 1.3.4 电子鼻分析

准确称取鳃鱼蒸煮液和酶解液样品各 5 g,置于 25 mL 烧杯中,用保鲜膜迅速封口,于 4 °C 冰箱中静置平衡 30 min,用电子鼻探头吸取烧杯顶端空气进行分析。仪器设置参数为:检测时间 100 s,顶空温度 25 °C,选取 85~90 s 内数据进行主成分分析,每个样品重复测定 3 次。

#### 1.3.5 电子舌分析

采用 SA402B 电子舌系统,该系统由 7 根化学传感器阵列(SRS、GPS、STS、UMS、SPS、SWS 和 BRS)、一个参比电极、电信号处理器以及模式识别系统组成。样品测定前,需对电子舌进行活化、校准及诊断等步骤。称取适量稀释后的样品于电子舌专用杯中,放入指定位置,电子舌自动进样检测,每个样品重复测定 3 次。

电子舌参数设置为:采样时间 120 s,1 次/s,选取传感器信号趋于稳定即每根传感器第 120 s 响应值进行分析。

### 1.3.6 GC-MS 分析

准确吸取 8mL 样品于 20 mL 顶空瓶中,加入 1.44 g 氯化钠及磁转子,迅速密封后于 60 °C 磁力搅拌器中加热平衡 15 min,用活化好的 SPME 萃取头顶空吸附 40 min,然后将萃取头插入 GC 进样口,解吸 5 min。

GC 条件:HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 250 °C,不分流模式进样;载气为 He,流速 1.0 mL/min;柱初温 40 °C 保留 3 min,以 3 °C/min 的速率升温至 100 °C,然后以 5 °C/min 升温至 230 °C,保留 5 min。

MS 条件:采用 EI 离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 230 °C,色谱-质谱接口温度 280 °C,四极杆温度 150 °C;采用全扫描方式(30~550  $m/z$ )。

### 1.4 数据处理

采用 Origin 9.0 绘图,采用 Spss 19.0 进行数据处理和绘图。电子鼻采集数据采用配套的 Win Muster 软件进行分析,电子舌采集数据根据系统自带的 Alph Soft 进行主成分分析。挥发性成分采用 NIST 11/Wiley 7.0 谱库进行定性分析,以 C8~C20 正构烷烃作为标准,计算挥发性物质的保留指数。采用峰面积归一化法计算各挥发性物质的相对含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 氨基态氮含量分析

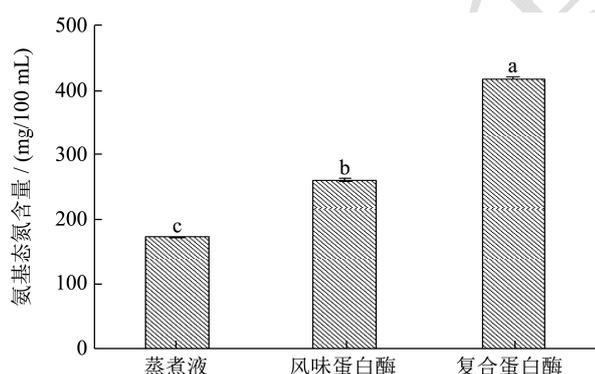


图1 鳀鱼蒸煮液和酶解液的氨基态氮含量

Fig.1 Amino nitrogen content of anchovy cooking liquid and enzymatic hydrolysates

注:不同小写字母表示有差异性 ( $p<0.05$ )。表2同。

酶解和蒸煮处理均可以将鳀鱼蛋白质分解成小分子物质,通过测定氨基酸态氮含量可判断鳀鱼蛋白质的降解情况。由图1可知,鱼肉酶解液中氨基态氮含量明显高于蒸煮液 ( $p<0.05$ ),其中复合蛋白酶处理组的氨基态氮含量最高,达到 418.60 mg/100 mL,是蒸煮液中氨基态氮含量的 2.4 倍。这是由于酶解处理可

以较好的降解鳀鱼蛋白,其中复合蛋白酶处理效果更好,使鱼肉中的游离氨基酸、小肽等风味前体物质更多的溶出和释放,为美拉德反应制备海鲜调味基料提供底物,而鳀鱼在高温蒸煮过程中蛋白质溶出率和氨基态氮含量相对较低<sup>[17]</sup>。顾赛麒<sup>[18]</sup>也发现烟熏鳀鱼粉经酶解后会释放大量的游离氨基酸,酶解 5 h 后其氨基酸总量达到 1563.02 mg/100 mL,对酶解液的滋味及营养起到一定贡献。

### 2.2 TCA-可溶性肽含量分析

不同处理方式下样品中 TCA-可溶性肽的含量如图2所示。由图可知,鳀鱼酶解液中可溶性肽含量明显高于蒸煮液 ( $p<0.05$ ),其中复合蛋白酶酶解液中可溶性肽含量最高,达到 5327.68 μg/mL,其次是风味蛋白酶组,蒸煮液中可溶性肽含量最低(1357.68 μg/mL),且三组样品之间差异显著 ( $p<0.05$ )。在制备蒸煮液时蛋白质受热发生降解,但由于蒸煮过程中温度较高,使得鱼肉中的内源性蛋白酶失活,此外蒸煮加热对蛋白质一级结构的破坏作用有限,因此蒸煮液中溶出的可溶性肽和氨基态氮含量有限。而酶解处理时可以充分的水解鳀鱼蛋白,并且复合蛋白酶处理时的作用位点可能更多,从而释放出更多的可溶性肽和游离氨基酸。

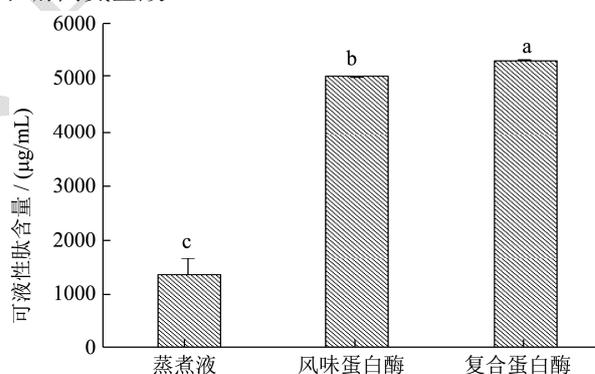


图2 鳀鱼蒸煮液和酶解液的 TCA-可溶性肽含量

Fig.2 TCA-soluble peptide content of anchovy cooking liquid and enzymatic hydrolysates

### 2.3 电子鼻分析

电子鼻是模拟人体嗅觉机理、利用传感器阵列的响应曲线来识别样品气味的整体信息,是近年来食品感官检测和品质控制方面客观且可靠的一种手段<sup>[19]</sup>。利用电子鼻自带分析软件对鳀鱼蒸煮液和酶解液样品的信号数据进行主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA),结果如图3所示。由图可知,PCA分析中第一主成分(PC1)贡献率为 98.82%,PC1 和第二主成分(PC2)贡献率之和为 99.65%,LDA分析中 PC1

和 PC2 贡献率之和为 97.06%，均超过了 85%，这说明第一和第二主成分几乎包含了样品中气味的整体信息。由图可以看出，采用 PCA 或 LDA 分析时，同组样品的数据点分布比较集中，表明电子鼻分析检测结果的重现性良好；各组样品之间不相互重叠，自成一类，说明电子鼻能有效区分蒸煮液、风味蛋白酶酶解液和复合蛋白酶酶解液的气味差异。鳀鱼蒸煮液和酶解液中风味的形成主要是由于肌肉和骨骼中蛋白质、脂肪和糖类发生分解、脂肪氧化和美拉德反应等引起的。复合蛋白酶组与风味蛋白酶组之间相距较近，说明两者整体气味差异较小；而蒸煮液与酶解液样品组之间距离较远，说明鳀鱼蒸煮液与酶解液的气味差异较大。

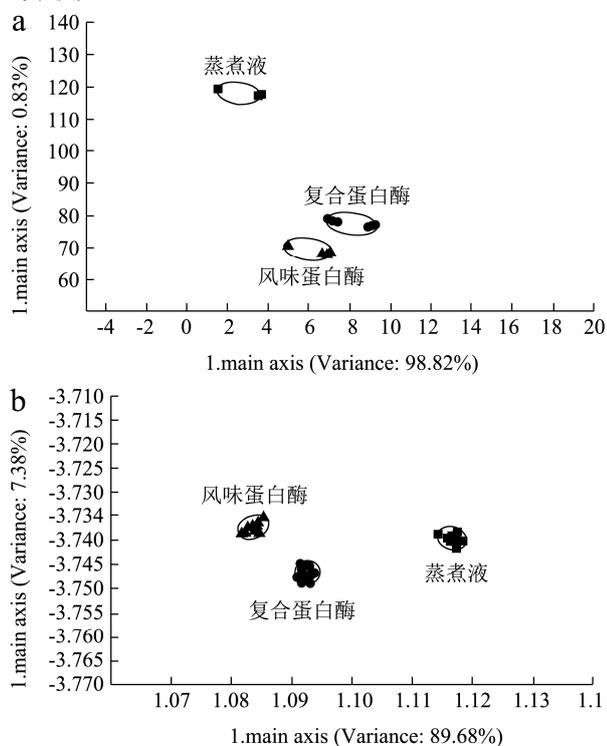


图3 电子鼻对鳀鱼蒸煮液和酶解液的 PCA (a) 和 LDA (b) 分析图

Fig.3 PCA and LDA plot of anchovy cooking liquid and enzymatic hydrolysates by electronic nose

### 2.4 电子舌分析

电子舌是模拟人体味觉机理研制出的一种基于化学传感器和模式识别的智能电子系统，能够模拟人的舌头对样品的酸、甜、苦、咸、鲜和涩味进行评价，是近年来快速发展的一种分析检测液体滋味的新型手段<sup>[19]</sup>。图4为鳀鱼蒸煮液和酶解液电子舌的雷达图和主成分分析图。因实验所用基准液为酒石酸和氯化钾，故酸味和咸味的无味点分别是-13和-6。鳀鱼蒸煮液和酶解液的涩味、回味、丰富度和咸味均在无味点以下，

因此将其其他味觉作为有效评价指标。由图可知，鳀鱼酶解液滋味特征的雷达图轮廓较为相似，其中复合蛋白酶组的酸味强度最高，风味蛋白酶组的苦味最低，蒸煮液的酸味最低，蒸煮液和酶解液的鲜味强度差异不大。由主成分分析图可知，PC1 和 PC2 的累积贡献率为 99.33%，超过了 85%，说明两种主成分可以充分的反映样品滋味的整体特性。图中三组样品分别位于 3 个象限，且分距较远彼此互不重叠，说明电子舌主成分分析可以很好地区分三组样品的滋味特征。风味蛋白酶组和复合蛋白酶组分别位于第一和第四象限，而蒸煮液位于第三象限，说明各样品组之间滋味差异较大。但是和蒸煮液组相比，风味蛋白酶组和复合蛋白酶组距离相对较近，说明其滋味较为接近，这与电子鼻的分析结果相一致。据相关文献报道，鱼肉中的主要滋味成分是氨基酸、肽类、核苷酸类 and 无机盐等<sup>[1]</sup>，由于蛋白酶处理破坏菌体细胞，能够使游离氨基酸、小肽及核苷酸等呈味成分更容易溶出，从而使鳀鱼蒸煮液和酶解液的滋味相差较大<sup>[20]</sup>。

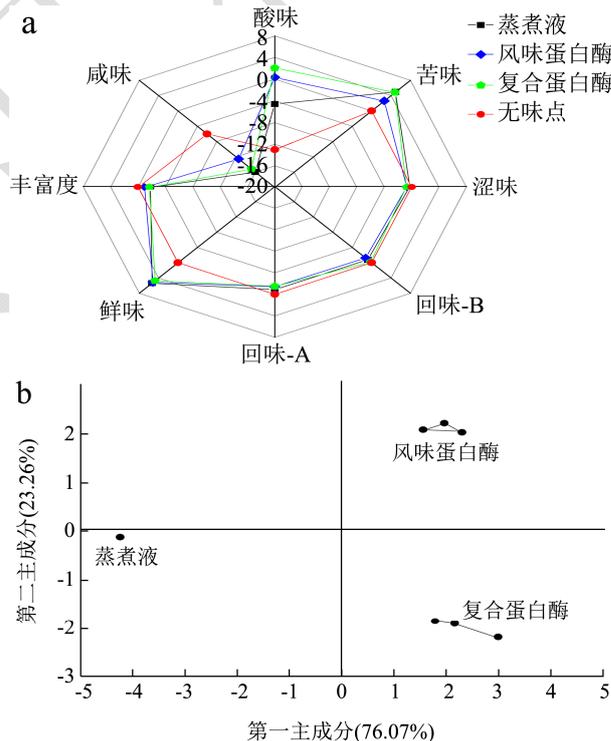


图4 电子舌对鳀鱼蒸煮液及酶解液的雷达图 (a) 和 PCA 分析 (b)

Fig.4 Radar and PCA plot of anchovy cooking liquid and enzymatic hydrolysates by electronic tongue

### 2.5 挥发性物质分析

鳀鱼蒸煮液和酶解液中挥发性成分的组成及含量见表1。共鉴定出 92 种挥发性物质，其中鳀鱼蒸煮液、风味蛋白酶酶解液和复合蛋白酶酶解液中分别鉴定出

61、60 和 65 种, 主要包括醛、酮、醇、酯、呋喃、苯酚、烃类等化合物。

醛类是鳀鱼蒸煮液和酶解液中检出种类数最多的挥发性物质, 含量也最为丰富。其中蒸煮液中共检出 22 种醛类化合物, 相对质量分数是 20.86%, 风味蛋白酶和复合蛋白酶酶解液中均检出 23 种, 相对质量分数分别是 49.50% 和 44.10%。三组样品中共同鉴定出的醛类物质有 19 种, 相对含量较高的有己醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E)-2-辛烯醛、壬醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、(E)-2-壬烯醛等, 并且酶解液中的相对含量均高于蒸煮液。醛类物质主要来源于脂肪的氧化或氨基酸的 strecker 降解反应, 其中 6~9 个碳原子的醛一般具有清香、果香和脂肪香味, 且阈值较低, 对鳀鱼蒸煮液和酶解液的整体气味特征具有重要作用<sup>[21]</sup>。酶解后醛类物质的增加可能是因为酶解过程中脂肪的氧化程度增加所引起。研究报道<sup>[22]</sup>, 己醛、庚醛、壬醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛等是鱼肉产生腥味的化合物, 而这些物质在酶解后的样品中相对含量明显增加, 从而导致酶解液存在一定的腥味问题。

研究表明<sup>[13]</sup>, 鱼及其制品中的醇和酮类物质一般是由脂肪酸的氧化形成, 其中鱼油多不饱和脂肪酸的

自动氧化可形成 6~10 个碳的醇及羰基化合物, 而酶解氧化则产生 5-、6-、8-、9-和 11-碳醇及羰基化合物。醇类和酮类虽然阈值一般高于醛类, 但具有独特的清香、水果香、花香和甜味等令人愉悦的风味, 可能对鳀鱼蒸煮液和酶解液特殊香味的形成有一定的作用<sup>[23]</sup>。实验中共检出 10 种醇类化合物, 蒸煮液和酶解液中均检出的醇类有 1-戊烯-3-醇、(Z)-4-庚烯醇、1-辛烯-3-醇等。1-辛烯-3-醇主要是由亚油酸的氧化降解产生, 具有蘑菇、泥土气味, 1-戊烯-3-醇具有水果香、青草香, 这两种不饱和醇都是鱼肉中的典型风味成分。此外, 在风味蛋白酶酶解液中检出芳樟醇, 对酶解液的腥味有一定的改善作用。鳀鱼蒸煮液和酶解液中共检出 9 种酮类, 其中复合蛋白酶酶解液中检出的酮类相对含量较高, 共同检出的有 2-庚酮、3,5-辛二烯-2-酮、2-壬酮、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮。(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮具有水果香, 该物质的存在可能会对鳀鱼蒸煮液及酶解液风味产生较好影响。实验中共检出 5 种酯类物质, 但相对含量较低, 其中乙酸乙酯仅在蒸煮液中检出, 酯类物质一般是通过醇和羧酸的酯化反应形成的, 通常具有甜的果香, 酯类和酮类物质共存可能对整体风味有协调的作用<sup>[24]</sup>。

表 1 鳀鱼蒸煮液及酶解液的挥发性成分组成

Table 1 Volatile constituent of anchovy cooking liquid and enzymatic hydrolysates

化合物名称	保留时间/min	保留指数/RI	相对含量/%		
			蒸煮液	风味蛋白酶	复合蛋白酶
<b>醛类</b>					
丙醛	1.93	<800	0.97	-	-
丁醛	2.43	<800	0.64	0.46	-
异戊醛	3.04	<800	0.57	0.54	0.69
2-甲基丁醛	3.17	<800	-	0.45	-
戊醛	3.69	<800	0.45	-	0.52
3-甲基-2-丁烯醛	5.05	<800	-	0.53	-
己醛	6.32	817	3.17	3.66	4.75
(E)-2-己烯醛	8.35	859	0.70	0.63	0.95
庚醛	10.35	901	1.72	3.18	2.75
3-甲硫基丙醛	10.64	907	-	-	0.14
(Z)-2-庚烯醛	12.95	955	0.15	0.23	0.31
苯甲醛	13.11	958	1.30	1.59	2.00
辛醛	15.15	1001	1.88	5.46	5.08
(E,E)-2,4-庚二烯醛	15.59	1010	0.97	7.83	5.59
苯乙醛	17.17	1043	0.45	1.40	1.22
(E)-2-辛烯醛	17.86	1057	0.67	3.10	3.12
壬醛	20.11	1103	2.60	4.80	3.78
(E,E)-2,4-辛二烯醛	20.39	1110	0.17	1.94	0.90

转下页

接上页					
2-乙基苯甲醛	22.01	1150	0.06	1.26	0.20
(E,Z)-2,6-壬二烯醛	22.48	1162	0.98	3.44	2.41
(E)-2-壬烯醛	22.77	1169	0.88	2.26	1.81
4-乙基苯甲醛	22.92	1172	0.57	3.24	2.90
癸醛	24.87	1216	0.68	1.33	1.68
4-异丙基苯甲醛	26.36	1244	-	0.37	-
(E,E)-2,4-癸二烯醛	29.40	1311	0.78	1.59	1.38
(E)-2-十二烯醛	31.05	1419	0.50	0.21	0.74
藜芦醛	38.15	1557	-	-	0.58
十八醛	44.46	1826	-	-	0.59
酮类					
2-庚酮	9.92	892	0.28	0.18	0.31
4-甲基-2-庚酮	12.10	937	0.06	-	-
7-辛烯-2-酮	14.33	984	1.31	-	-
3,5-辛二烯-2-酮	18.57	1071	0.70	0.79	0.65
2-壬酮	19.54	1091	0.72	0.76	1.13
(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	19.64	1093	2.87	3.75	3.36
长叶薄荷酮	21.05	1126	-	-	0.27
3-壬烯-2-酮	21.87	1147	-	-	0.15
2-十一酮	28.48	1284	0.33	-	-
香叶基丙酮	34.06	1475	-	-	2.53
醇类					
乙醇	1.86	<800	0.44	0.25	0.31
1-戊烯-3-醇	3.48	<800	1.17	1.31	1.61
(Z)-4-庚烯醇	10.27	899	0.90	0.58	0.70
1-辛烯-3-醇	14.18	981	1.27	2.81	2.60
芳樟醇	20.01	1050	-	0.63	-
苯甲醇	30.13	1101	0.05	-	-
2,3-二甲基-3-丁烯-2-醇	31.93	1435	-	-	0.52
2-甲基-1-十六醇	41.70	1724	2.05	-	-
2-己基-1-癸醇	43.33	1782	-	-	1.30
2-辛基-1-癸醇	44.99	1848	1.28	-	-
酯类					
乙酸丁酯	6.89	829	0.13	-	-
丙烯酸丁酯	10.17	897	0.09	-	-
丁酸丁酯	31.43	995	0.94	0.72	0.47
邻苯二甲酸二异丁酯	45.81	1882	-	1.38	0.51
邻苯二甲酸二丁酯	48.11	1960	0.89	0.52	2.57
烃类					
1,6-庚二烯	12.44	944	0.06	0.31	-
3-乙基-1,4-己二烯	16.28	1024	-	-	0.10
环辛二烯	18.74	1075	1.76	-	1.95
1,4-环辛二烯	18.78	1075	0.92	3.58	0.33

转下页

接上页					
5,5-二甲基-1,3-庚二烯	19.41	1088	-	-	0.10
环庚烷	23.59	1189	-	0.56	0.50
1,6-二甲基环己烯	27.59	1267	1.36	-	-
1,4-辛二烯	27.61	1268	-	3.77	4.25
1,3-环辛二烯	31.33	1424	-	0.68	-
十一烷	33.70	1438	1.11	0.34	-
十五烷	35.46	1502	7.76	1.88	2.33
1-十六烯	38.43	1563	16.23	2.85	1.09
辛基环己烷	40.05	1588	-	0.94	1.28
十七烷	41.28	1709	11.19	2.85	5.02
姥鲛烷	41.41	1713	6.10	2.01	1.92
2,6,10-三甲基十四烷	42.28	1744	-	0.42	0.25
3-甲基十七烷	43.15	1775	1.12	-	-
十八烷	43.97	1805	7.43	2.50	3.23
植烷	44.17	1814	3.56	1.42	1.84
十九烷	46.45	1906	1.71	0.52	-
杂环类					
2-乙基咪喃	3.76	<800	1.19	2.63	2.73
2-丙基咪喃	5.99	810	-	0.32	-
1-(苯基磺酰基)吡咯	7.75	846	0.14	-	0.32
2-戊基咪喃	14.58	989	0.59	1.38	1.01
(Z)-2-(2-戊烯基)咪喃	15.05	999	0.55	3.32	2.76
苯并噻唑	25.73	1232	0.15	-	-
5-甲基噻唑	26.54	1247	-	-	0.26
2-甲基咪喃	28.25	1280	-	0.64	-
苯酚类					
4-乙基苯酚	11.19	918	0.15	0.41	0.45
4-甲氧基-3-甲基苯酚	21.16	1129	0.17	-	-
2-甲氧基-6-甲基苯酚	21.18	1130	-	-	0.16
乙基麦芽酚	25.10	1220	-	-	0.30
2,3,4,6-四甲基苯酚	25.43	1226	-	-	0.34
2,5-二乙基苯酚	25.46	1227	0.08	0.29	-
2,4-二叔丁基苯酚	36.22	1517	-	2.75	3.05
其它类					
N,N-二乙基-乙二胺	1.96	<800	-	0.30	-
2-丁胺	2.27	<800	-	-	0.21
硫代苯甲酰胺	27.90	1273	-	-	0.92
羟基苯丙胺	33.64	1467	-	0.14	-

烃类物质由于其阈值一般较高,对鳃鱼蒸煮液和酶解液的整体风味贡献不大<sup>[20]</sup>。实验中检出较多的烃类物质,主要包括烷烃类和烯烃类,其中烷烃类主要为长链脂肪烃类。蒸煮液中检出的烃类物质相对含量最高,可能是由于长时间的高温蒸制促进了脂肪酸的氧化降解而形成。十七烷在三组样品中均检出,且相

对含量较高,可能是由于烷氧自由基的均裂产生的。烯烃和支链烷烃的存在可能对产品整体风味的和谐有一定的贡献。鳃鱼蒸煮液和酶解液中共检出8种杂环类化合物,包括咪喃、噻唑和吡咯,其中风味蛋白酶酶解液中检出的杂环类相对含量最高,其次是复合蛋白酶组,蒸煮液最低。杂环类化合物一般阈值很低,

对鲱鱼蒸煮液和酶解液的风味形成具有重要影响。其中呋喃类化合物通常具有很强的肉香味,主要来源于氨基酸的热分解以及氨基酸与还原糖之间的美拉德反应。实验中共检出5种呋喃化合物,且主要是不含硫的呋喃,此类呋喃一般具有坚果香、甜香味<sup>[24]</sup>。共同检出的有2-乙基呋喃、2-戊基呋喃等。2-乙基呋喃具有强烈的肉香味、焦香味和甜味,2-戊基呋喃具有类似火腿的香味,对酶解液有一定的增香作用<sup>[20]</sup>。此外,实验中还检出少量的酚类和胺类等物质,但因其相对含量较低,对鲱鱼蒸煮液和酶解液的整体风味影响不大。

### 3 结论

蛋白酶处理组的氨基态氮及可溶性肽含量显著高于蒸煮液( $p < 0.05$ ),其中复合蛋白酶组最高;电子舌和电子鼻可以很好的区分鲱鱼蒸煮液和酶解液的滋味和气味特征,蒸煮液和酶解液中滋味特征主要呈现鲜味、苦味和酸味;SPME-GC-MS分析共鉴定出92种挥发性风味化合物,鲱鱼蒸煮液、风味蛋白酶酶解液和复合蛋白酶酶解液中分别鉴定出61、60和65种,其中醛类物质最丰富,三组样品中共同鉴定出的醛类物质有19种,其中相对含量较高的有己醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E)-2-辛烯醛、壬醛、(E)-2-壬烯醛和4-乙基苯甲醛等,与蒸煮液相比,蛋白酶处理组中醛类、杂环类含量明显增加,烃类含量明显降低。综上,酶解处理可以有效促进鱼肉中风味成分的释放。

### 参考文献

- [1] 汪少芸,黄景洁,常景立,等.新型复合酶制备鲱鱼蛋白水解物的研究[J].中国食品学报,2008,8(2):124-125  
WANG Shao-yun, HUANG Jing-jie, CHANG Jing-li, et al. Research on the preparation of protein hydrolysate from *Engraulis japonicus* by new type complex enzyme [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2008, 8(2): 124-125
- [2] Bensed A, Ucar Y, Bendeddouche B, et al. Effect of the icing with thyme, oregano and clove extracts on quality parameters of gutted and beheaded anchovy (*Engraulis encrasicolus*) during chilled storage [J]. Food Chemistry, 2014, 145: 681-686
- [3] He S, Wang F, Ning Z, et al. Autolysis of Anchovy (*Engraulis japonicus*) Protein: evaluation of antioxidant properties and nutritional quality of resulting hydrolysates [J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2015, 24(5): 417-428
- [4] Wang L, Su L, Zhang Y, et al. Biochemical and Sensory changes of low-salt anchovy (*Engraulis japonicus*) sauce prepared by a novel technique [J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2017, 26(6): 695-705
- [5] 康从民,王新宇,吕英波.鲱鱼的酶解加工利用[J].化学与生物工程,2011,28(3):74-76  
KANG Cong-min, WANG Xin-yu, LV Ying-bo. Enzymatic hydrolysis, processing and utilization of anchovy [J]. Chemistry & Bioengineering, 2011, 28(3): 74-76
- [6] Sun J, Yu X, Fang B, et al. Effect of fermentation by *Aspergillus oryzae* on the biochemical and sensory properties of anchovy (*Engraulis japonicus*) fish sauce [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2016, 51(1): 133-141
- [7] 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
- [8] 周明明,徐伟,薛长湖,等.鲱鱼酶解技术的条件优化[J].食品工业科技,2009,30(2):158-161  
ZHOU Ming-ming, XU Wei, XUE Chang-hu, et al. Optimization of zymohydrolysis conditions of protein enzymes from anchovy [J]. Science and Technology of Food Industry, 2009, 30(2): 158-161
- [9] 吴代武,税典章,蔡春芳,等.鲱鱼鱼浆的酶解过程与营养成分的变化[J].饲料工业,2015,36(24):25-30  
WU Dai-wu, SHUI Dian-zhang, CAI Chun-fang, et al. Nutrition changes associated with anchovy enzymolysis process [J]. Feed Industry, 2015, 36(24): 25-30
- [10] 赵华杰,杨荣华,戴志远.贻贝蒸煮液发酵调味品的感官评价及呈味成分的分析[J].中国食品学报,2009,9(4):185-191.  
ZHAO Hua-jie, YANG Rong-hua, DAI Zhi-yuan. Sensory evaluation and taste components analysis of fermented mussel juice seasoning [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2009, 9(4): 185-191
- [11] Zhang J, Yao Y, Ye X, et al. Effect of cooking temperatures on protein hydrolysates and sensory quality in crucian carp (*Carassius auratus*) soup [J]. Journal of Food Science and Technology, 2013, 50(3): 542-548
- [12] Li J L, Tu Z C, Zhang L, et al. Characterization of Volatile compounds in grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) soup cooked using a traditional Chinese method by GC-MS [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(4): 1-15

- [13] 李金林,涂宗财,张露,等.SPME-GC-MS 法分析草鱼汤烹制过程中挥发性成分变化[J].食品科学,2016,37(22):149-154  
LI Jin-lin, TU Zong-cai, ZHANG Lu, et al. SPME-GC-MS Analysis of changes in volatile compounds during preparation of grass carp soup [J]. Food Science, 2016, 37(22): 149-154
- [14] Li J L, Tu Z C, Zhang L, et al. The effect of ginger and garlic addition during cooking on the volatile profile of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) soup [J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 53(8): 3253-3270
- [15] GB 5009.235-2016, 食品安全国家标准 食品中氨基酸态氮的测定[S]  
GB 5009.235-2016, National Food Safety Standards, Determination of Amino Acid Nitrogen in Food [S]
- [16] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, et al. Protein measurement with the Follin-phenol reagent [J]. Journal of Biological Chemistry, 1951, 193(1): 265-275
- [17] 陈怡颖,丁奇,赵静,等.鸡汤及鸡肉酶解液中游离氨基酸及呈味特性的对比分析[J].食品科学,2015,36(16):107-111  
CHEN Yi-ying, DING Qi, ZHAO Jing, et al. Comparison of free amino acids and taste characteristics in chicken soup and chicken enzymatic hydrolysate [J]. Food Science, 2015, 36(16): 107-111
- [18] 顾赛麒,彭玲玲,丁玉庭,等.烟熏鲣鱼粉复合酶解过程中的品质变化[J].食品科学,2017,38(5):180-185  
GU Sai-qi, PENG Ling-ling, DING Yu-ting, et al. Quality changes of smoked skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*) processing byproduct during enzymatic hydrolysis [J]. Food Science, 2017, 38(5): 180-185
- [19] 白娟,张瑶,汪雪瑞,等.基于电子舌和电子鼻的鲑肉粉风味分析[J].食品与发酵工业,2019,45(3):270-274  
BAI Juan, ZHANG Yao, WANG Xue-ru, et al. Analysis of flavor of fermented meat rice based on E-tongue and E-nose [J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(3): 270-274
- [20] 赵静,丁奇,孙颖,等.香菇菌汤及酶解液中滋味成分及呈味特性的对比分析[J].食品科学,2016,37(24):99-104  
ZHAO Jing, DING Qi, SUN Ying, et al. Comparison of taste compounds and taste characteristics of shiitake mushroom soup and enzymatic hydrolysate [J]. Food Science, 2016, 37(24): 99-104
- [21] Zhou Y Q, Wang Z J. Extraction and analysis on fishy odor-causing compounds in the different part of carp [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34: 165-167
- [22] 徐永霞,张朝敏,赵佳美,等.牙鲆冷藏过程中肌肉挥发性风味成分的变化[J].食品与发酵工业,2016,42(1):219-224  
XU Yong-xia, ZHANG Chao-min, ZHAO Jia-mei, et al. Changes in volatiles of *Paralichthys olivaceus* muscle during chilled storage [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(1): 219-224
- [23] 钱琴莲,李晔,王求娟,等.基于 GC-MS 和电子鼻技术的金枪鱼胰脏酶解气味解析[J].食品科学,2016,37(8):121-126  
QIAN Qin-lian, LI Ye, WANG Qiu-juan, et al. Analysis of volatile flavor compounds of tuna pancreatic protein hydrolysates produced by different proteases [J]. Food Science, 2016, 37(8): 121-126
- [24] 陈怡颖,张玥琪,孙颖,等.鸡肉及其酶解液挥发性风味成分的对比分析[J].精细化工,2015,32(4):426-433  
CHEN Yi-ying, ZHANG Yue-qi, SUN Ying, et al. Comparison of volatile compounds in chicken and enzymatic hydrolysate [J]. Fine Chemicals, 2015, 32(4): 426-433

## (上接第 196 页)

- [20] 马福敏,申如冰.茶花粉胶原保健型酸奶配方及制备工艺优化的研究[J].中国酿造,2015,34(10):156-160  
MA Fu-min, SHEN Ru-bing. Study on the formula of tea pollen collagen health-care yogurt and its preparation process optimization [J]. China Brewing, 2015, 34(10): 156-160
- [21] 刘敏.红枣膳食纤维酸奶的研制[D].保定:河北农业大学,2015  
LIU Min. Development of jujube dietary fiber yoghurt [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2015
- [22] 刘萍.大豆膳食纤维酸乳的研制[D].济南:山东师范大学,2010  
LIU Ping. Development of soybean dietary fiber yogurt [D]. Jinan: Shandong Normal University, 2010
- [23] 陈卓逐,阚建全,石慧.大肠杆菌耐酸分子机制研究进展[J].食品科学,2015,36(21):273-278  
CHEN Zhuo-zhu, KAN Jian-quan, SHI Hui. Advances in molecular mechanism of acid resistance of *Escherichia coli* [J]. Food Science, 2015, 36(21): 273-278
- [24] 刘兰杰.凝固型苦荞酸奶的研制及其对肠道菌群调节作用的研究[D].上海:上海应用技术大学,2016  
LIU Lan-jie. Preparation of solidified tartary yoghurt and its regulation on intestinal flora [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2016