

酶解前后牡蛎风味变化的对比分析

苏国万, 黄可欣, 何伟炜, 赵谋明

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 为了解牡蛎肉酶解前后挥发性风味物质变化及确定关键风味化合物, 本文利用顶空固相微萃取技术 (Solid Phase Micro-extraction, SPME) 提取牡蛎肉酶解前后的挥发性风味物质, 采用气相色谱-质谱 (Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS) 联用法对风味物质进行鉴定, 根据 ROAV 值来量化评价各组分对牡蛎肉及酶解液风味的贡献程度, 并结合感官评价实验对牡蛎肉及其酶解液风味进行分析。感官结果显示牡蛎肉主要呈现果香味和青草味, 而酶解后呈现较重的腥味和哈喇味。利用 GC-MS 从牡蛎肉及其酶解液中分别检测出 42 种和 41 种包括醛类、酮类、醇类、酯类、烃类等挥发性物质; 且经计算可得牡蛎肉及其牡蛎酶解液的关键风味化合物 (ROAV \geq 1) 分别为 4 种和 8 种, 同时有 6 和 5 种挥发性化合物 (0.1 \leq ROAV $<$ 1) 分别对牡蛎肉及其酶解液总体风味有重要修饰作用, 结合感官数据, 牡蛎酶解后腥味和哈喇味增强, 青草味和果香味减弱, 酶解后牡蛎风味变差。

关键词: 牡蛎; 风味; 酶解; 关键风味化合物

文章编号: 1673-9078(2020)07-242-249

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.7.0841

Comparative Analysis on Flavor Changes of Oyster before and after Enzymatic Hydrolysis

SU Guo-wan, HUANG Ke-xin, HE Wei-wei, ZHAO Mou-ming

(School of Food Science and Engineering, South China university of technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to understand the changes of volatile flavors before and after enzymatic hydrolysis of oyster meat and to determine key flavor compounds, in this work, the volatile flavor substances before and after enzymatic hydrolysis of oyster meat were extracted by headspace solid phase microextraction (SPME). The flavor substances were identified by chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and the contribution of these flavor substances for the characteristic flavor of enzymatic hydrolysate of oyster meat were quantified according to ROAV values. The sensory evaluation was also used to evaluate the flavor of oyster meat and its enzymatic hydrolysates. The sensory results showed that the oysters mainly showed fruity aroma and grassy taste before enzymatic hydrolysis, and showed heavier fishy smell and scent after enzymatic hydrolysis. The 42 and 41 kinds of volatile substances including aldehydes, ketones, alcohols, esters, hydrocarbons were detected from oyster meat and its enzymatic hydrolysate by GC-MS. The key flavor compounds (ROAV \geq 1) of oyster hydrolysate are 4 and 8 respectively, and 6 and 5 volatile compounds (0.1 \leq ROAV $<$ 1) are important for the overall flavor of oyster meat and its enzymatic hydrolysates, respectively. Combined with the sensory data, the flavor of oyster was degraded by enzymatic hydrolysis. The sensory results showed that the oysters mainly showed fruity aroma and grassy taste before enzymatic hydrolysis, and showed heavier fishy smell and scent after enzymatic hydrolysis.

Key words: oyster; flavor; enzymatic hydrolysis; key odor compounds

引文格式:

苏国万,黄可欣,何伟炜,等.酶解前后牡蛎风味变化的对比分析[J].现代食品科技,2020,36(7):242-249

SU Guo-wan, HUANG Ke-xin, HE Wei-wei, et al. Comparative analysis on flavor changes of oyster before and after enzymatic hydrolysis [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(7): 242-249

收稿日期: 2019-08-30

基金项目: “广东省特支计划” 科技青年拔尖人才项目 (2016TQ03N728)

作者简介: 苏国万 (1981-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品生物技术、风味化学

通讯作者: 赵谋明 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品生物技术、蛋白质化学与工程、海洋资源综合利用

牡蛎俗称生蚝,是我国养殖产量最大的经济贝类,在广东、福建、浙江等沿海地区均有大量养殖^[1]。牡蛎含有丰富的营养物质,如蛋白质(包括均衡8种必需氨基酸)、糖原、维生素及锌、硒、铁、铜、碘等微量元素,尤其牛磺酸含量较高,是一种营养价值极高的海产软体类动物^[2]。

目前市场上牡蛎大部分以开壳鲜食为主^[3],随着生物技术的快速发展,对牡蛎进行精深加工、开发牡蛎新产品、实现牡蛎资源的优化及高值化利用受到国内外科研工作者及企业的高度重视。有研究指出,富含优质蛋白质的牡蛎是开发生物活性肽的优质材料^[4]。牡蛎经过不同方式酶解,可制备出不同生物活性的牡蛎肽,如具有抗氧化、抗菌、抗衰老、抗肿瘤、降血糖和降血压等生理作用的功能性肽产品,Dong等人^[5]采用多种蛋白酶(胰蛋白酶、Alcalase蛋白酶和中性蛋白酶)复合酶解牡蛎肉,并从酶解产物中纯化出具有强还原力和DPPH·清除力的抗氧化肽。

采用酶解方式对牡蛎肉进行精深加工,牡蛎中固有的腥味以及酶解过程中产生的异味严重影响牡蛎酶解产物的应用^[6]。有研究表明,牡蛎酶解液腥味主要来源于牡蛎自身生长环境,以及牡蛎酶解过程中脂质和蛋白质的氧化降解。在牡蛎肉加工过程中,肌肉组织受到机械损伤,不饱和脂肪会暴露在空气中,促使氧化进行,并且经过蛋白酶水解作用,牡蛎质构变得松散,导致脂肪与空气中氧气接触面积进一步增大,从而加剧氧化裂解反应。同时,蛋白质酶解产物中大量释放的氨基酸会与脂肪氧化产物发生反应,进一步加强酸败作用,引起牡蛎酶解液色、香、味的不断恶化^[7]。

本研究将采用SPME-GC-MS分析鉴定牡蛎肉的风味物质基础,并通过ROAV值确定牡蛎肉酶解前后的关键风味化合物,为深入研究酶解对牡蛎风味的影响机制,以及为进一步去腥处理提供理论支撑。

1 材料和方法

1.1 原料

冰冻近江牡蛎肉由广东华肽生物科技有限公司提供;胰蛋白酶(120 U/mg),重庆翔盛生物工程有限公司;风味蛋白酶(500 LAPU/g)诺维信;氢氧化钠、盐酸等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

电子天平(AL204型),瑞士梅特勒-托利多集团;气相色谱-质谱联用仪(Trace DSQ GC-MS),美国

Finnigan公司;SPME(50/30 μm DVB-CAR-PDMS萃取头),美国Supelco公司;恒温水浴振荡器(THZ-82A型),常州奥花仪器有限公司;高速离心机(GL-21M型),长沙湘仪离心仪器有限公司;pH计,梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备方法

样品1:取100 g冰冻牡蛎肉自然解冻,搅拌机搅碎,匀浆,取10 g待测。

样品2:取100 g冰冻牡蛎肉自然解冻,搅拌机搅碎,匀浆;取10 g牡蛎匀浆,加蒸馏水,使料液比为1:3,摇匀。用1 mol/L氢氧化钠和1 mol/L盐酸调节pH至8.0,添加蛋白酶(加酶量为牡蛎肉固体的0.5%,胰蛋白酶和风味蛋白酶比例为1:3)在55℃下恒温水解3 h,然后酶解液加热至90℃保温30 min进行灭酶,冷却后于8000 r/min离心15 min,取上清液进行浓缩,待用。

1.3.2 感官评分

感官评定分析在温度为(23±2)℃的感官评价室进行,将样品装在100 mL锥形瓶中。选取10个感官评定员(5男5女),学过系统的感官评定课程,有丰富的感官评定经验。采用0~10分制评定气味强度,0分最弱,10分为最强,取平均值为气味最后得分。在训练阶段,感官评定员在嗅闻样品后经过讨论,决定使用与牡蛎风味相关的感官描述词汇。

1.3.3 挥发性成分的收集

将样品1和样品2分别装入20 mL固相萃取小瓶中,迅速将盖子旋紧,置于60℃水浴中预热平衡30 min。将DVB-CAR-PDMS萃取头于250℃老化30 min后插入固相萃取瓶中,吸附30 min。待吸附完成后,进样至气相色谱进样口解析4 min,然后通过气相色谱-质谱联用仪检测并分析挥发性风味物质。

1.3.4 色谱方法

色谱柱型DB-WAX石英毛细管色谱柱(I.D 30 m×0.25 mm);升温程序40℃保持2 min,6℃/min的速度升温至120℃,再以10℃/min的速度升温至250℃,保持8 min。载气流量He 0.8 mL/min。

1.3.5 质谱方法

谱检测器EI电离源电离电压70 eV,传输线温度250℃,离子源温度200℃。扫描质量范围33~550 μ,检测器电压350 V。

1.3.6 GC-MS结果处理方法

化合物经计算机检索,与NIST Library和Wiley Library Version 6.0相匹配,取匹配度80%以上者;同

时, 根据保留时间, 参考相关文献对实验中检测到的物质进行定性分析; 相对含量按峰面积归一化法计算。

1.3.7 牡蛎肉酶解前后关键风味化合物分析

食品中挥发性风味化合物的气味强度由该化合物在样品中浓度及其感官阈值决定。相同浓度下, 化合物阈值越低则气味强度越大。通常把人们能够感受到的化合物风味的最低浓度称为“感觉阈值”。化合物的感觉阈值与该化合物在样品中的存在方式及自身结构有关。

本研究参考刘登勇的方法^[8], 考虑各个风味物质感觉阈值的差异, 采用气味活度值“OAV”值对牡蛎肉酶解前后的挥发性风味成分进行分析。即:

$$OAV=C/T \quad (1)$$

其中: C 为浓度, T 为感觉阈值。

OAV<1 说明该化合物对样品风味无实际作用, OAV>1, 说明该化合物对总体风味有直接影响。在一定范围内, OAV 值越大, 表明化合物对样品风味的贡献越大。食品的挥发性风味物质越多, 成分越复杂, 绝对定量的难度就越大。因此我们用峰面积归一化法计算得到的挥发性风味化合物相对浓度 (C_r) 来代替绝对浓度进行分析, 即:

$$C_r \approx C \quad (2)$$

为了便于分析, 定义一个新的参数 ROAV 使得对样品总体风味贡献最大的组分 $ROAV_{max}=100$ 则对于其他组分化合物 (i) 的 ROAV 值计算公式如下:

$$OAV = \frac{OAV_i}{OAV_{max}} \times 100 \quad (3)$$

式中: OAV_{max} 表示 OAV 最高化合物的 OAV 值。

根据 (1)、(2) 和 (3) 得:

$$ROAV_i \approx \frac{C_i}{C_{max}} \times \frac{T_{max}}{T_i} \times 100 \quad (4)$$

显然, 所有组分均应满足 $ROAV \leq 100$, 并且 ROAV 越大的组分对样品总体风味贡献也就越大。本研究认为 $ROAV \geq 1$ 的组分为样品的主体风味成分, 而 $0.1 \leq ROAV < 1$ 的化合物起到风味修饰作用。

按照公式 (4) 计算各个共有组分的 ROAV 值, 结果见表 2。

2 结果与讨论

2.1 酶解前后牡蛎肉感官描述分析

蛋白质酶解是改造蛋白质、实现蛋白质功能多元化、提高蛋白质价值的最有效途径之一, 通过酶解后制成牡蛎肽具有广阔的应用前景。但牡蛎本身腥味会对牡蛎酶解制品的应用造成一定影响^[9]。本文首先采

用感官评价方法分析牡蛎肉酶解前后的风味表现, 初步探讨酶解对牡蛎肉的风味影响, 结果如图 1 所示。

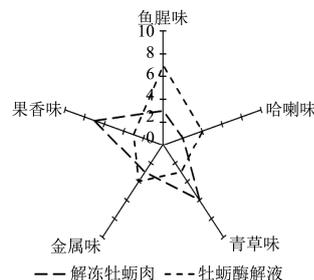


图 1 酶解前后牡蛎肉的风味感官描述

Fig.1 Sensory description of oysters before and after enzymatic hydrolysis

由图 1 感官评定结果可知, 牡蛎肉呈现出较强的果香味和青草味, 同时带有少许海腥味、哈喇味和金属味。牡蛎在生长过程中, 主要采食水体中藻类, 牡蛎内脏中存有消化及部分未消化的藻类物质, 因此呈现出果香及青草香味。而腥味与牡蛎的生长环境以及生长过程中吸附水体中腥味物质密切相关。牡蛎肉中存在一定含量的脂肪及大量水分, 经脱壳后放入冷库长时间冻藏会导致脂肪发生氧化反应, 从而产生哈喇味。牡蛎金属味主要来自于牡蛎吸附水体中金属离子并在体内富集。经过蛋白酶水解后, 牡蛎果香味和青草味减弱, 主要是因为蛋白酶使得牡蛎蛋白降解, 牡蛎内脏中藻类物质被分离出来, 并通过离心分离去除所致。海腥味及哈喇味在酶解后明显提高, 可能是由于酶解过程中高温加速了不饱和脂肪酸氧化, 并释放出更多牡蛎原有的海腥物质。酶解后牡蛎的金属味也有所增强, 可能是与酶解产生的异味物质发生加和作用有关。由此可见, 酶解会使得牡蛎的风味品质变差, 严重限制其应用领域。

2.2 牡蛎肉及其酶解液挥发性成分分析

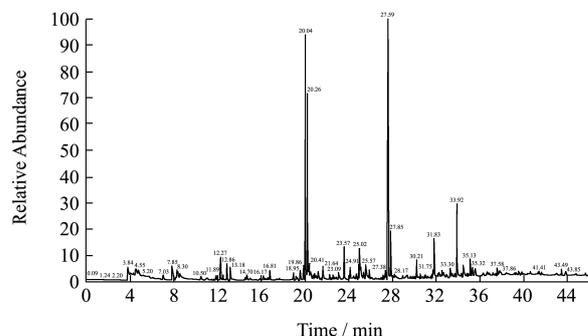


图 2 酶解前牡蛎肉的风味物质总离子流图

Fig.2 Diagram of total ion flow of flavor substances in oyster meat before enzymatic hydrolysis

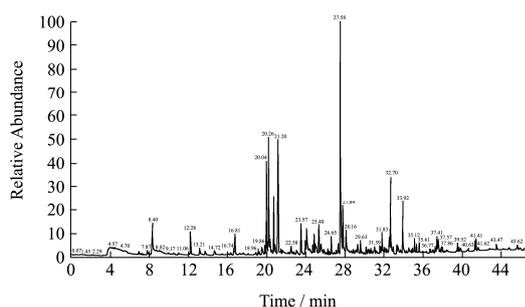


图3 酶解后牡蛎肉的风味物质总离子流图

Fig.3 Diagram of total ion flow of flavor substances in oyster meat after enzymatic hydrolysis

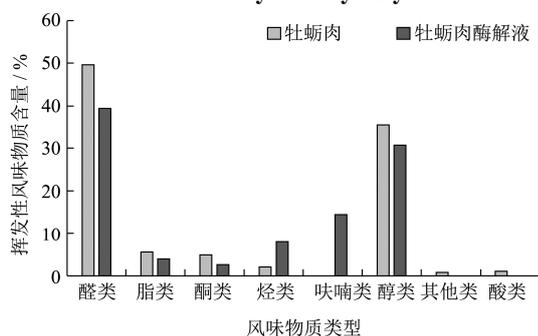


图4 酶解前后的牡蛎肉挥发性组分

Fig.4 Volatile components of oysters before and after enzymatic hydrolysis

由于感官评定实验只能对牡蛎肉及其酶解液整体风味特征进行描述, 并不能清楚了解挥发性风味物质组成及含量变化, 因此, 后续采用 SPME-GC-MS 对

牡蛎酶解前后的挥发性风味物质进行分析, 牡蛎肉及其酶解液挥发性风味物质总离子流图及风味物质种类变化图如图2~图4所示。

由图2、3、4可知, 从牡蛎肉匀浆中共检测出42种风味化合物, 其中醛类物质21种, 含量为49.83%; 醇类物质6种, 含量为35.33%; 酮类5种, 含量为4.98%; 酯类4种, 含量为5.64%; 烃类物质4种, 含量为2.41%; 酸类2种, 含量为1.41%; 其他类如胺类物质和醚类物质各1种。经过胰蛋白酶和风味蛋白酶酶解后, 从牡蛎肉酶解液中共检测出41种风味化合物, 其中醛类物质21种, 含量为39.88%; 醇类物质8种, 含量为30.56%; 呋喃类物质3种, 含量为14.64%; 烃类物质6种, 含量为8.22%; 酯类物质3种, 含量为4.06%; 酮类物质4种, 含量为2.73%。该结果和邓嫣容^[10]研究结果相似, 都在酶解液中检测到了包括醛类、醇类、酸类、酯类、呋喃类等风味物质, 但是种类和含量存在差异, 可能是复合酶解使用酶的种类不同造成的。

牡蛎肉酶解前后风味物质相对含量变化及气味特征描述见表1。

醛类物质在较多食品气味中都有着关键作用, 它们可能与牡蛎肉及其酶解液的鱼腥味、草腥味息息相关, 能通过脂肪氧化快速形成, 醛类物质有很强的叠加效应, 痕量存在时仍对总体风味有很大贡献^[11]。

表1 牡蛎肉酶解前后风味化合物分析

Table 1 Analysis of flavor compounds of oysters before and after enzymatic hydrolysis

序号	化合物名称	保留时间 /min	#1 相对含量 /%	#2 相对含量 /%	气味特征描述 ^[7]
1	戊醛	7.03	0.54	0.26	具有特殊香味
2	1-戊烯-3-醇	7.87	1.38	0.49	土腥味
3	硅烷二醇二甲酯	8.30	1.11	-	-
4	2-乙基呋喃	8.40	-	2.90	有强烈的焦香香气, 略有甜味
5	己醛	12.28	1.85	2.12	鱼腥味、呈生的油脂和青草气及苹果香味
6	2-戊烯醛	13.21	-	0.85	腥味 青草味
7	2-己烯醛	14.72	0.47	0.34	青草味
8	环己醇	16.17	0.32	-	有似樟脑气味
9	Z-4-庚烯醛	16.73	0.25	-	-
10	庚醛	16.81	0.62	1.30	呈强烈和不愉快脂肪气味、鱼腥味、哈喇味
11	3-辛酮	19.21	-	0.32	树脂清香
12	苯甲醛	19.57	0.85	0.69	具有苦杏仁、樱桃及坚果香
13	1-辛醇	20.04	16.81	6.63	强烈的油脂气息, 并带有柑橘、玫瑰气味
14	1-辛烯-3-醇	20.26	19.58	18.80	具有蘑菇、薰衣草、玫瑰和干草香气、土腥味
15	2,3-辛二酮	20.41	0.5	0.67	金属味

转下页

接上页					
16	2-戊基呋喃	20.78	-	3.55	具有豆香、果香、泥土香
17	(E,E)-2,4-壬二烯醛	20.79	3.11	15.45	脂肪、坚果、紫罗兰香气、瓜果清香
18	(E,E)-2,4-庚二烯醛	21.67	1.27	1.40	鱼腥味, 草腥味
19	3-羟基己酸乙酯	22.27	0.32	-	果香
20	(Z)-2-辛烯醛	22.51	2.17	2.41	哈喇味, 青草味
21	4-乙基-2-炔醛	22.59			
22	苯乙醛	23.09	0.66	-	有类似风信子的香气, 稀释后具行水果的甜香气
23	2-辛炔-1-醇	24.13	-	2.06	-
24	环十五酮	24.45	0.24	-	-
25	2-壬酮	24.90	0.79	1.11	呈水果、花、油脂和药草似香气
26	3,5-辛二烯-2-酮	25.03	3.02	0.63	哈喇味
27	壬醛	25.40	-	1.85	鱼腥味、哈喇味
28	柠檬醛	25.57	1.71	-	柠檬香气
29	(Z,E)-2,6-壬二烯醛	27.59	19.75	-	具有强烈的紫罗兰和黄瓜似香气
30	(Z)-2-壬烯醛	27.84	-	5.13	脂肪、坚果、紫罗兰香气、瓜果清香
31	(E)-壬烯醛	27.85	3.09	-	具有脂肪气息、青香、蜡香、黄瓜香
32	二乙基苯甲醛	28.16	-	1.58	-
33	肉豆蔻醛	29.36	1.20	2.60	具有脂肪香、蜡香、牛奶香、奶油香
34	癸醛	29.63	-	0.86	黄瓜味
35	十一醛	29.64	0.16	1.27	脂蜡气和甜橙玫瑰样花香
36	异戊酸	29.66	0.17	-	-
37	2-丁基乙酸	30.21	1.13	-	-
38	2-乙酸甘油酯	31.83	2.83	-	-
39	癸醇	32.70	0.49	-	-
40	(E,E)-2,4-癸二烯醛	33.30	1.00	1.10	黄色液体, 呈强烈的鸡香和鸡油味
41	2-壬炔酸甲酯	33.92	-	3.21	呈尖锐清香, 稀释后呈紫罗兰香气
42	丁香醛	33.92	4.09	-	-
43	羟基十一烷酸内酯	35.13	0.89	-	-
44	异戊酸香叶酯	35.32	-	0.43	呈玫瑰香气, 有苹果和菠萝底香
45	十二醛	35.61	-	0.73	具有强烈脂肪香气, 类似松叶油香
46	2,5-十八碳二炔酸甲酯	37.21	-	0.42	-
47	油醇	37.41	2.16	-	-
48	2-甲基-1-十六烷醇	39.52	-	0.54	-
49	(9Z,12Z)-十八碳-9,12-二烯醛	43.00	2.85	-	-

由表 1 可知, 在牡蛎肉挥发性风味物质中, (E,Z)-2,6-壬二烯醛含量最高, 达 19.75%, 呈现强烈的紫罗兰和黄瓜似香气; (E,E)-2,4-壬二烯醛含量为 3.11%, 酶解后增加到 15.45%, 主要呈现脂肪气息和坚果紫罗兰气息; (E)-壬烯醛含量为 3.09%, 酶解后消失, 呈现脂肪和瓜果气味。其中己醛、庚醛含量分别为 1.85%、0.62% 增加到酶解后的 2.12%、1.30%。主要呈现不愉快的脂肪味和鱼腥味^[12]。(E,E)-2,4-癸二烯醛和 (E,E)-2,4-庚二烯醛分别由酶解前的 1.00%、1.27% 增加

到 1.10%、1.40%, 主要呈现鱼腥味和草腥味。其中 (E,E)-2,4-庚二烯醛由 n-3 不饱和脂肪酸氧化产生, 己醛和庚醛主要由不饱和脂肪酸氧化酸败产生, (E,E)-2,4-癸二烯醛是亚油酸氧化产^[13]。

牡蛎肉挥发性物质中, 醇类物质有 6 种, 酶解后有 8 种。其中 1-辛烯-3-醇含量最高为 19.17%, 酶解后为 18.88%, 主要呈现土腥味, 是花生四烯酸氧化的产物。1-辛醇含量为 16.81%, 酶解后减少到 6.63%, 主要呈现油脂和柑橘气息^[14]。1-戊烯-3-醇酶解前含量

为 1.38%，酶解后减少到 0.49%，主要呈现土腥味。其他饱和醇类由于阈值较高，不作为重点研究对象。

牡蛎酶解前酮类物质有 5 种，酶解后有 4 种，其中 3,5-辛二烯-2-酮、2-壬酮的含量分别由酶解前的 3.02%、0.79%增加到酶解后的 0.63%和 1.11%。2,3-辛二酮主要呈现金属味，酶解后减少到 0.63%，3,5-辛二烯-2-酮对腥味有一定加和作用。2-壬酮主要呈现水果和花香气味。酮类物质可能来源于脂肪氧化和氨基酸降解反应，对腥味有一定的增强作用。

在牡蛎肉酶解产物挥发性成分中，2-戊烯醛、(E)-2 辛烯醛、壬醛、癸醛、十二醛为新产生的醛类物质，其中，十二醛和(E)-2 辛烯醛呈现脂肪香和瓜果香，癸醛呈现黄瓜香，2-戊烯醛和壬醛主要呈现腥味和鱼腥味，2-戊烯醛可能是由于 n-3 不饱和脂肪酸氧化产生，有研究认为壬醛是由于 n-9 不饱和脂肪酸氧化产生。

2-戊基呋喃和 2-乙基呋喃是酶解后新产生的物

质，其中 2-戊基呋喃呈现土豆和蔬菜香气。2-乙基呋喃主要呈现强烈的焦糖香气和甜味^[15]，可能是由于酶解过程中糖类和氨基酸类发生美拉德反应产生的。这两种物质阈值都较低，对酶解液风味成分起到一定贡献作用。酶解后产生了 3 种酯类物质，异戊酸香叶酯和 2-壬炔酸甲酯，主要呈现尖锐的花香和果香。

饱和烃类物质一般阈值很高，主要来源于脂肪酸烃链的断裂，对风味贡献程度不大，因此不做分析。

2.3 牡蛎酶解前后关键风味化合物分析

结合表 1 数据，牡蛎酶解前 42 种组分中 (Z,E)-2,6-壬二烯醛含量最高，按照食品风味研究的一般方法^[16]，可判断其对总体风味贡献程度最大，故规定其 ROAV=100，同理，牡蛎酶解后 (E,E)-2,4-壬二烯醛总体风味贡献程度最大，规定其 ROAV=100，根据 1.3.7 公式计算各风味物质的 ROAV 值，结果见表 2。

表 2 牡蛎酶解前后关键风味化合物分析

Table 2 Analysis of key flavor compounds before and after enzymatic hydrolysis of oyster

#1 香气成分	阈值 ^[7] /(μg/kg)	ROAV 值	#2 香气成分	阈值 ^[7] /(μg/kg)	ROAV 值	
(Z,E)-2,6-壬二烯醛	0.01	100	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.09	100	
(E)-壬烯醛	0.08	1.99	(E)-2-壬烯醛	0.09	33.04	
1-辛烯-3-醇	1.00	1.00	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.1	8.12	
关键风味 化合物	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.09	肉豆蔻醛	0.23	6.57	
			(E)-2,4-癸二烯醛	0.2	3.18	
			2-乙基呋喃	1.29	1.31	
			1-辛烯-3-醇	1	1.09	
			壬醛	1	1.08	
			(E)-2 辛烯醛	3	0.47	
			2-戊基呋喃	6	0.35	
修饰风味 化合物	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.1	0.66	庚醛	3	0.25
	肉豆蔻醛	0.23	0.27	己醛	4.5	0.27
	(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.2	0.26	十一醛	5	0.15
	正辛醛	0.7	0.05	癸醛	6	0.08
	(E)-2 辛烯醛	3	0.05	1-辛醇	110	0.04
	戊醛	1.03	0.03	2-壬酮	28	0.02
	己醛	4.5	0.02			
潜在风味 化合物	庚醛	3	0.01	戊醛	1.03	<0.01
	1-戊烯-3-醇	400	<0.01	1-戊烯-3-醇	400	<0.01
	2-己烯醛	17	<0.01	2-戊烯醛	1500	<0.01
	环己醇	2500	<0.01	正辛醇	110	<0.01
	(Z)-4-庚烯醛	10	<0.01	3-辛酮	28	<0.01
	苯甲醛	350	<0.01	苯甲醛	350	<0.01
	1-辛醇	110	<0.01			
	苯乙醛	4	<0.01			
	2-壬酮	28	<0.01			
	十一醛	5	<0.01			

结果表明,牡蛎肉的挥发性关键风味化合物(ROAV \geq 1)有4种,分别为(E,Z)-2,6-壬二烯醛、(E)-壬烯醛、1-辛烯-3-醇、(E,E)-2,4-壬二烯醛,同时(E,E)-2,4-庚二烯醛、肉豆蔻醛、(E,E)-2,4-癸二烯、正辛醛、(E)-2-辛烯醛、戊醛、己醛、庚醛对总体风味起到修饰作用(0.1 \leq ROAV $<$ 1)。这使得新鲜牡蛎肉主要呈现黄瓜香气、青草香和清甜的果香,同时带有一定的脂肪味、土腥味和鱼腥味。

牡蛎酶解液的关键风味化合物(ROAV \geq 1)的有7种,分别为(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E)-2-壬烯醛、肉豆蔻醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E)-2,4-癸二烯醛、2-乙基呋喃、壬醛、1-辛烯-3-醇,同时(E)-2-辛烯醛、2-戊基呋喃、庚醛、己醛、十一醛、癸醛、1-辛醇、2-壬酮对总体风味起到修饰作用。这使得牡蛎酶解液主要呈现脂肪和瓜果清香,同时呈现较重的鱼腥味、草腥味和哈喇味。张梅超^[17]在研究牡蛎蛋白酶解液风味改善时也有类似结果,感官分析发现牡蛎肉酶解后青草味减少,哈喇味和腥味加重,酶解前牡蛎肉挥发性风味物质主成分为1-辛烯-3-醇、辛醛、2,3-辛二酮等,主要贡献青草味,酶解后主成分为2-壬烯醛、壬醛、2-乙基呋喃等,呈现较重的哈喇味与腥味,酶解使得牡蛎风味变差。

3 结论

3.1 本文利用感官实验结合SPME-GC-MS法对牡蛎酶解前后挥发性风味物质进行分析,通过感官实验可知,牡蛎酶解前主要呈现青草味和果香味,同时存在一定的腥味和哈喇味。而酶解后,腥味和哈喇加重,青草味和果香味减弱。利用GC-MS从牡蛎肉及其酶解液中分别检测出42种和41种包括醛类、酮类、醇类、酯类、烃类等挥发性物质,虽然酶解后醛类物质从酶解前的49.83%减少到39.88%,但是呈现愉悦气味的醛类物质减少,呈现不愉快气味的醛类物质增加,酶解前后己醛、庚醛含量从1.85%、0.62%增加到2.12%、1.30%,(E,E)-2,4-癸二烯醛和(E,E)-2,4-庚二烯醛分别由酶解前的1.00%、1.27%增加到1.10%、1.40%,这些成分主要呈现鱼腥味和草腥味,可能是由牡蛎酶解过程中脂肪氧化或蛋白质和氨基酸降解产生的。酶解后产生了呈果香或焦糖香气的呋喃类物质如2-乙基呋喃和对腥味有增强作用的3,5-辛二烯-2-酮等,脂肪氧化可能也是其主要来源。

3.2 通过ROAV值分析发现,牡蛎肉挥发性风味化合物主要以醛类物质为主,酶解前牡蛎肉关键风味化合物主要有4种,分别为(Z,E)-2,6-壬二烯醛、(E)-壬烯醛、1-辛烯-3-醇、(E,E)-2,4-壬二烯醛,主要呈现

瓜果香气、脂肪香气和青草味。而酶解后变为8种,主要为(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E)-2-壬烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E)-2,4-癸二烯醛、2-乙基呋喃、壬醛、肉豆蔻醛、1-辛烯-3-醇,使牡蛎酶解液呈现较重的青草味、腥味和哈喇味等让人不愉快的气味。结合感官分析,酶解前牡蛎果香味,青草味明显,酶解后腥味和哈喇味增强,这和SPME-GC-MS结果相符合。说明酶解使得牡蛎挥发性风味成分发生了变化,使得不愉快气味增多,酶解后牡蛎风味变差。

3.3 本文对牡蛎酶复合酶解前后挥发性风味物质种类及关键风味化合物进行了分析,但并未对风味化合物来源进行探究,牡蛎酶解前后风味物质与脂肪氧化的关系还有待研究。

参考文献

- [1] 董晓伟,姜国良,李立德,等.牡蛎综合利用的研究进展[J].海洋科学,2004,4:62-65
DONG Xiao-wei, JIANG Guo-liang, LI Li-de, et al. Research developments in the general utilization of oyster [J]. Marine Science, 2004, 4: 62-65
- [2] 刘晓丽,解万翠,杨锡洪,等.SPME-GC-MS分析近江牡蛎酶解液挥发性风味成分[J].食品科学,2010,31(24):410-414
LIU Xiao-li, XIE Wan-cui, YANG Xi-hong, et al. Analysis of volatile components in *Ostrea rivularis* hydrolysates by SPME-GC-MS [J]. Food Science, 2010, 31(24): 410-414
- [3] 方磊,李国明,徐姗姗,等.牡蛎生物活性肽的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2018,9(7):1548-1553
FANG Lei, LI Guo-ming, XU Shan-shan, et al. Research progress of bioactive peptides from oyster [J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2018, 9(7): 1548-1553
- [4] 陈弘培,刘艺琳,龚世禹,等.响应面法优化牡蛎多肽酶解工艺的研究[J].农产品加工,2019,9:19-23,27
CHEN Hong-pei, LIU Yi-lin, GONG Shi-yu, et al. Optimization of enzymatic hydrolysis of oyster polypeptide by response surface methodology [J]. Farm Products Processing, 2019, 9: 19-23, 27
- [5] Dong X P, Zhu B W, Zhao H X, et al. Preparation and in vitro antioxidant activity of enzymatic hydrolysates from oyster (*Crassostrea talienwhannensis*) meat [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 45(5)
- [6] Comps M, Park M S, Desportes I. Fine structure of *Marteilioides chungmuensis* parasite of the oocytes of the oyster *Crassostrea gigas* [J]. Aquaculture, 1987, 67(1-2): 264-265
- [7] 刘奇.鲟鱼腥味物质特征及其与脂肪酸氧化的关系研究

- [D].青岛:中国海洋大学,2013
- LIU Qi. Study on the off-odor compounds character of sturgeon and their relationship with lipid oxidation [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013
- [8] 刘登勇,周光宏,徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法:ROAV法[J]. 食品科学,2008,7:370-374
- LIU Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-Lian. "ROAV" method: A new method for determining key odor compounds of kugao ham [J]. Food Science, 2008, 7: 370-374
- [9] 邓嫣容. 牡蛎复合酶解液的制备及其风味成分的测定[J]. 现代食品科技,2011,27(8):968-971
- DENG Yan-rong. Preparation of oyster enzymatic hydrolysate and determination of its flavors [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(8): 968-971
- [10] 刘慧,秦小明,林华娟,等. 牡蛎蛋白酶解液脱腥技术的研究[J]. 中国食品报,2012,12(9):78-86
- LIU Hui, QIN Xiao-ming, LIN Hua-juan, et al. Study on deodorization techniques for oyster enzymatic hydrolysate [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(9): 78-86
- [11] Varlet Vincent, Knockaert Camille, Prost Carole, et al. Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(9): 3391-3401
- [12] Pino, Jorge A. Odour-active compounds in papaya fruit cv. red maradol [J]. Food Chemistry, 2014, 146: 120-126
- [13] Andrzej Stołyhwo, Ilona Kołodziejska, Zdzisław E Sikorski. Long chain polyunsaturated fatty acids in smoked Atlantic mackerel and Baltic sprats [J]. Food Chemistry, 2006, 94(4): 589-595
- [14] Feng S, Huang M, Crane J H, et al. Characterization of key aroma-active compounds in lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2017, 26(2): 497-503
- [15] Chen D, Chen X, Chen H, et al. Identification of odor volatile compounds and deodorization of *Paphia undulata* enzymatic hydrolysate [J]. Journal of Ocean University of China, 2016, 15(6): 1101-1110
- [16] Garcia C J.J. Berdagué, Antequera T, et al. Volatile components of dry cured Iberian ham [J]. Food Chemistry, 1991, 41(1): 23-32
- [17] 张梅超. 牡蛎蛋白酶解液风味改善及其运动饮料的研制[D]. 青岛:中国海洋大学,2014
- ZHANG Mei-chao. Studies on improvement of oyster hydrolysates flavor and technology of oyster sports beverage [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014

(上接第 312 页)

- [14] GB 9685-2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S]
- GB 9685-2016, National food safety standard Application Standard for Additives Used in Food-contact Materials and Articles [S]
- [15] BS EN 13130-1: 2004, Materials and Articles in Contact with Foodstuffs-Plastics Substances Subject to Limitation-Part 1: Guide to Test Methods for the Specific Migration of Substances from Plastics to Foods and Food Simulants and the Determination of Substances in Plastics and the Selection of Conditions of Exposure to Food Simulants [S]
- [16] EN 14338:2003, Paper and Board Intended to Come into Contact with Foodstuffs Conditions for Determination of Migration from Paper and Board using Modified Polyphenylene Oxide (MPPO) as a Simulant [S]
- [17] 王云玉,李丹,刘莹峰,等. 顶空-GC/MS法测定食品模拟物中的甲基丙烯酸甲酯[J]. 现代测量与实验室管理,2011,19(1): 8-9,18
- WANG Yun-yu, LI Dan, LIU Ying-feng, et al. Determination of methyl methacrylate in food simulant by headspace GC/MS [J]. Advanced Measurement and Laboratory Management, 2011, 19(1): 8-9, 18
- [18] 张蓉,朱瑞芝,张凤梅,等. 纸质包装材料中甲醛、乙醛向食品模拟物改性聚苯醚的迁移行为[J]. 分析化学,2015,43(7): 1092-1097
- ZHANG Rong, ZHU Rui-zhi, ZHANG Feng-mei, et al. Migration behavior of formaldehyde and acetaldehyde in paper packaging materials to food simulant modified polyphenylene oxide [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(7): 1092-1097
- [19] 韩伟,于艳军,赵青,等. 纸基包装材料中抗氧化剂及增塑剂向干性食品模拟物Tenax TA迁移的研究[J]. 分析测试学报,2016,35(8):955-961
- HAN Wei, YU Yan-jun, ZHAO-Qing, et al. Migration of antioxidant and plasticizer from paper packaging material into dry food simulant Tenax TA [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(8): 955-961
- [20] Poças M d F, Oliveira J C, Pereira J R, et al. Modelling migration from paper into a food simulant [J]. Food Control, 2011, 22(2): 303-312