

不同原料鱼酿造鱼酱油的挥发性风味差异

江津津¹, 黎海彬¹, 陈丽花², 曾庆孝³, 朱志伟³

(1.广州城市职业学院食品系, 广东 广州 510405;

2.上海应用技术学院, 上海 200235; 3.华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510641)

摘要: 采用不同原料鱼在传统工艺下酿造鱼酱油, 用气相色谱-质谱联用和电子鼻测定分析其挥发性风味化合物, 并与风味品质等级最高的原汁鱼酱油进行比较。结果表明: 不同原料鱼鱼酱油的挥发性化合物种类和数量差异很大, 蓝圆鲹鱼酱油检出的挥发性化合物最为丰富, 有17种, 其中包括含硫化合物3种、醛6种、酸3种, 鱼酱油特征挥发性化合物10种, 表现出较好的挥发性风味特性。其次是绿鳍马面鲷鱼酱油, 共检出对特征气味有贡献的化合物9种。鳀因其易腐败特性, 故而被多用于鱼酱油生产, 但其特征挥发性化合物种类数量却不是最丰富, 尤其是鳀的幼鱼——丁香鱼的挥发性化合物种类最少。本研究表明, 蛋白质含量高, 氨基酸总量高, 尤其是含硫氨基酸含量高的原料鱼较易形成鱼酱油特征气味, 而脂肪含量过高的原料鱼则不适合进行鱼酱油生产。

关键词: 鱼酱油; 风味; 挥发性化合物; 特征气味

Difference in Volatile Odor of Fish Sauce Made from Different Fish Materials

JIANG Jin-jin¹, LI Hai-bin¹, CHEN Li-hua², ZENG Qing-xiao³, ZHU Zhi-wei³

(1. Department of Food, Guangzhou City Polytechnic, Guangzhou 510405, China;

2. Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China;

3. College of Food and Light Industry, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The volatile compounds of fish sauce made from different fish materials by traditional processing were investigated by GC-MS and electronic nose, respectively, and compared with original fish sauce with best flavor quality. The results showed that fish sauce made from different fish materials has different volatile compounds indeed. Fish sauce made from brown-striped mackerel scad had more volatile compounds including 3 sulfur-containing compounds, 6 aldehydes and 4 volatile fatty acids. Fish sauce made from Bluefin leatherjacket had 9 volatile compounds. Anchovy reveals the characteristics of easy decay, especially young anchovy; therefore, it is usually used for the preparation of fish sauce. However, the volatile compounds of anchovy fish sauce were not abundant, particularly for young anchovy. Moreover, this study has found that the protein and amino acids, especially for sulfur-containing amino acids at higher contents are favorable for the formation of characteristic volatile odor, and fish with higher fat content are not suitable for fish sauce preparation.

Key words: fish sauce; flavor; volatile compounds; characteristic odor

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)04-0195-04

世界各国鱼酱油的发酵大多数采用鳀鱼、鲭、鲱、沙丁鱼等海洋低值鱼, 原料的选择是鱼酱油加工中必须考虑的环节, 原料鱼化学组成对鱼酱油加工工艺、成品的挥发性香气及味道有不同程度的影响, 尤其是蛋白质、脂肪和酶对风味影响最大^[1-2]。大多数国家由于环境温度及工艺不同, 发酵时间一般均不超过一年, 各国生产的鱼酱油风味也各具特色。我国鱼酱油的生产主要采用传统发酵工艺, 其工艺流程如下^[3-5]: 新鲜鱼和盐混合(3:1)→前期发酵(腌渍自溶)→中期发酵(日晒夜露)→

后期发酵1~3个月→调配→过滤→检验→杀菌→包装→成品。广东省鱼酱油年产量为2万t左右, 占全国产量的60%以上, 其中潮汕鱼酱油出口超过千吨, 又采用传统工艺, 可以作为中国鱼酱油的典型代表^[3,6]。潮汕鱼酱油常用的原料鱼鳀为广温性中上层小型低值鱼类, 常用于提炼鱼油和制作鱼粉, 或制成咸干品和用作鱼饵^[1-2]。鱼酱油加工可用鳀鱼成鱼也可用其幼鱼, 潮汕地区的渔民把鳀鱼幼鱼称为“鳆”, 本研究对鳀鱼成鱼和鳀鱼幼鱼(称丁香鱼)制成的鱼酱油分别进行研究。蓝圆鲹别名巴

收稿日期: 2011-12-04

基金项目: 广州市属高校科研项目(10B013); 国家中央高校基本科研项目(2009ZM0301); 广东省科技计划项目农业攻关项目(2009B020410002); 广东省教育部产学研结合项目(2012B091000036)

作者简介: 江津津(1977—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为食品科学。E-mail: starjjj@126.com



浪、池鱼、黄占、是鲈形目鲈科圆鲈属的1种。绿鳍马面鲀,又叫扒皮鱼、马面鱼、橡皮鱼、面包鱼、羊鱼等,为我国重要的海产经济鱼类之一^[1-2],用于鱼酱油加工的绿鳍马面鲀是体长4~5cm的扒皮鱼仔,汕头当地称之为“迪仔”。可用于鱼酱油生产的其他常见鱼类还包括沙丁鱼、金枪鱼、七星鱼、三角鱼和玉筋鱼等,但这些并非潮汕鱼酱油常用的原料鱼。本研究以不同原料鱼采用传统工艺酿造的鱼酱油为研究对象,用气相色谱-质谱法(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)和电子鼻对其挥发性风味物质进行检测和分析,并与风味品质最佳的原汁鱼酱油进行比较,研究不同原料鱼发酵的鱼酱油在同种工艺条件下挥发性风味的差异与变化。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料鱼及鱼酱油样品(包括原汁酱油、鳀鱼酱油、蓝圆鲈鱼酱油、绿鳍马面鲀鱼酱油、丁香鱼(鳀幼鱼)鱼酱油) 广东汕头鱼酱油厂有限公司;基准氯化钠、2-巯代巴比妥酸、铬酸钾等(均为分析纯) 广州精科化玻仪器有限公司;甲醇、乙腈(均为色谱纯) 美国Sigma公司。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪 美国Waters公司;PICO.TAG氨基酸分析柱 广州颖禾生物科技有限公司;78HW-1恒温磁力搅拌器 江苏省金坛市医疗仪器厂;752N紫外-可见分光光度计 上海精密科学仪器有限公司;pHS-25型pH计 上海虹益仪器厂;KDN-16C消化炉 上海精隆科学仪器有限公司;6890N型气相色谱仪、5975型质谱仪 美国安捷伦公司;顶空进样(head space, HS)装置和TurboMatrix 40 Trap捕集阱 铂金艾尔默仪器上海公司;电子鼻 法国Alpha M. O. S公司。

1.3 方法

1.3.1 原料鱼一般营养成分的测定

样品制备:取整条鱼鱼肉和内脏,切碎后按质量比1:1比例混合。水分含量测定:直接干燥法,参照GB/T 5009.3—2003《食品中水分的测定》^[7];脂肪含量测定采用酸水解法,参照GB/T 5009.6—2003《食品中脂肪的测定》^[8];蛋白质的测定:采用凯氏定氮法^[9];灰分含量测定采用直接灰化法,参照GB/T 5009.4—2010《食品中灰分的测定》^[10];碳水化合物测定:3,5-二硝基水杨酸比色法^[11]。

1.3.2 原料鱼游离氨基酸含量测定

采用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)分析。样品前处理方法如下:样品匀浆后称取1g,用50mL 0.01mol/L的盐酸浸提30min;摇匀后过滤,准确吸取滤液2mL于离心管中,加入8%

磺基水杨酸2mL,混匀静置15min,3000r/min离心20min,取上清液过0.45μm超滤膜后上机测定。检测条件如下:Waters高效液相色谱;分析柱为PICO.TAG氨基酸分析柱;温度为38℃;流速为1mL/min;检测波长为254nm。

1.3.3 鱼酱油样品准备

鱼酱油10mL经滤纸过滤和0.45μm超滤膜过滤后放入标准顶空进样小瓶内,其气相部分(顶空)导入顶空进样装置连接的气相色谱。顶空条件为:炉温为65℃;取样针为105℃;传输线为150℃;保温30min后解吸0.2min;加压1min;解吸压为103421.4Pa;柱压为172369Pa;瓶压为275790.4Pa。

1.3.4 GC-MS条件

HP-5弹性石英毛细管柱(30m×0.25mm, 0.25μm);升温程序:起始温度为30℃,程序升温至50℃,然后以5℃/min的升温速率升温至230℃;进样口温度:220℃;质谱接口温度:250℃;分流比为10:1;载气:高纯氦气,体积流量1.0mL/min。电离方式:电子电离(electron ionization, EI);电子能量:70eV;电压:350V;扫描质量:35~395u。数据检索:NIST/05a.L。采用峰面积归一化法定量,对质谱图通过检索、核对并参照文献标准谱图进行解谱。

1.3.5 电子鼻分析参数

电子鼻采用法国Alpha M. O. S公司的FOX 4000系统,由18个金属氧化物传感器(MOS)按一定的阵列组合而成;配套设备:自动进样器HS100(Alpha M.O.S.公司);配套软件:αSOFTV9.1。载气为合成干燥空气,流速为150mL/min。采用10mL的进样小瓶,样品量为1mL,产生时间为300s。产生温度为40℃,搅动速度为500r/min,注射速度为1000μL/s,注射体积为1000μL,注射针总体积2.5mL,注射针温度70℃,获取时间900s,延滞时间600s。传感器自动检测诊断,灵敏度可达10⁻⁹。

1.4 数据分析

采用SPSS12.0和Excel进行数据处理,差异性分析(ANOVA)被用来检查各个不同结果的平均值间的显著性差异,采用3个平行,取95%置信度($P<0.05$)。

2 结果及分析

2.1 原料鱼一般营养成分分析结果

表1 不同原料鱼主要化学成分含量

Table 1 General chemical composition of different fish materials

鱼名	% (m/m)				
	水分含量	蛋白质含量	粗脂肪含量	灰分含量	碳水化合物含量
鳀	72.97±0.02	19.93±0.03	3.14±0.02	2.63±0.02	1.05±0.03
蓝圆鲈	71.20±0.03	21.87±0.04	3.83±0.01	2.14±0.02	3.31±0.01
绿鳍马面鲀	77.81±0.01	18.43±0.01	1.60±0.03	2.14±0.01	1.17±0.02
丁香鱼(鳀幼鱼)	72.67±0.03	16.02±0.02	5.00±0.02	2.88±0.03	3.92±0.03



从表1可看出,4种鱼的蛋白质含量差别不大,均在16%~21%的范围内,丁香鱼蛋白质含量最低(16%),而脂肪和灰分含量为最高,分别是5.1%和2.88%。

2.2 原料鱼游离氨基酸组成分析

表2 不同原料鱼的氨基酸含量及占总游离氨基酸比例
Table 2 Amino acid compositions of different fish materials

氨基酸种类	蓝圆鲹		鳀		丁香鱼		绿鳍马面鲀	
	含量/ (mg/100g)	占总游 离氨基酸 比例/%	含量/ (mg/100g)	占总游 离氨基酸 比例/%	含量/ (mg/100g)	占总游 离氨基酸 比例/%	含量/ (mg/100g)	占总游 离氨基酸 比例/%
天冬氨酸Asp	1934.8	9.96	1333	6.93	1434	10.75	1807	10.39
谷氨酸Glu	3100	15.97	2468	12.8	2232	16.74	2905	16.7
丝氨酸Ser	743	3.83	811.5	4.22	606	4.54	738	4.24
甘氨酸Gly	1024	5.27	1063	5.53	938	7.03	951	5.47
组氨酸His	626.1	3.22	857	4.46	298	2.23	779	4.48
精氨酸Arg	1250	6.44	1180	6.13	986	7.39	888	5.1
苏氨酸Thr	908	4.68	1020	5.3	645	4.84	848	4.87
丙氨酸Ala	1205	6.21	1745	9.07	934	7	951	5.47
脯氨酸Pro	712.8	3.67	980	5.09	—	—	614	3.53
酪氨酸Tyr	686.3	3.53	570	2.96	538	4.03	685	3.94
缬氨酸Val	1116.7	5.75	1150	5.98	672	5.04	990	5.69
甲硫氨酸Met	443.2	2.28	474.5	2.47	402	3.01	465	2.67
胱氨酸Cys	264	1.36	—	—	—	—	231	1.33
异亮氨酸Ile	975	5.02	802.6	4.17	530	3.97	867	4.98
亮氨酸Leu	1629.5	8.39	1793	9.32	1007	7.55	1564	8.99
色氨酸Trp	244.6	1.26	305	1.59	282	2.11	251	1.44
苯丙氨酸Phe	792	4.08	1046	5.44	587	4.4	804	4.62
赖氨酸Lys	1761.4	9.07	1637	8.51	1244	9.33	1058	6.08
含硫氨基酸 ¹	886.2	4.56	474.5	2.47	402	3.01	696	4
芳香族氨基酸 ²	1478.3	7.61	1616	8.4	1125	8.44	1489	8.56
总量	19416.4	100	19235.6	100	13335	100	17396	100

注:—,未检测出。1.含硫氨基酸包括甲硫氨酸、半胱氨酸和胱氨酸;2.芳香族氨基酸包括苯丙氨酸和酪氨酸。

由表2可见,从各原料鱼的氨基酸含量和组成来看,蓝圆鲹氨基酸总量最高,其次是鳀、绿鳍马面鲀,丁香鱼最少。由于食品风味挥发性化合物中含硫化合物往往

是关键化合物,所以特别比较含硫氨基酸的含量,含硫氨基酸的含量由大到小的顺序为:蓝圆鲹、绿鳍马面鲀、鳀、丁香鱼。芳香族氨基酸的含量由大到小的排序为:鳀、绿鳍马面鲀、蓝圆鲹和丁香鱼。

2.3 不同原料鱼鱼酱油挥发性风味化合物及其归一化含量

根据作者之前研究,采用顶空GC-MS法对品质等级最高的原汁鱼酱油(不同原料鱼发酵调配得到的风味品质最优品)的挥发性化合物进行鉴定,得到对鱼酱油独特风味有贡献的主要化合物20余种以挥发性的短链脂肪酸、醇、醛类为主^[1-3,13]。从表3可以看出,相同发酵工艺条件下,不同原料鱼鱼酱油的挥发性化合物种类和数量很不相同,其中丁香鱼鱼酱油的挥发性化合物种类(7种)和数量最少,蓝圆鲹鱼酱油的挥发性化合物最为丰富,主要有17种,其中包括含硫化合物3种、醛6种、酸3种,其中有10种属于鱼酱油特征挥发性化合物^[13],表现出较好的挥发性风味特性。其次是绿鳍马面鲀鱼酱油,其挥发性化合物中对风味有贡献的化合物有9种。鳀是东南亚各国生产鱼酱油最常用的鱼种,但其特征挥发性风味化合物的情况仅比丁香鱼(鳀幼鱼)要好,除了3种挥发性脂肪酸和2种甲基硫醚以外,未见其他特征化合物检出。鳀因其易腐特性适合鱼酱油生产,但未必是酿造鱼酱油风味品质最好的原料鱼。根据表3的数据分析,只有蛋白质含量高,氨基酸总量高,尤其是含硫氨基酸含量大的原料鱼才最容易产生鱼酱油的特征气味,这种原料鱼也比较容易生产出气味醇香浓郁的产品。实际生产中,常用不同原料鱼的鱼酱油发酵液按一定比例进行调配。调配往往仅依据技术人员的个人经验,该结论可为产品勾兑提供理论依据。以上结果也说明,原料鱼的化学组成对鱼酱

表3 不同原料鱼鱼酱油挥发性风味化合物及其归一化含量
Table 3 Identification of volatile flavor compounds in fish sauce prepared by different fish materials

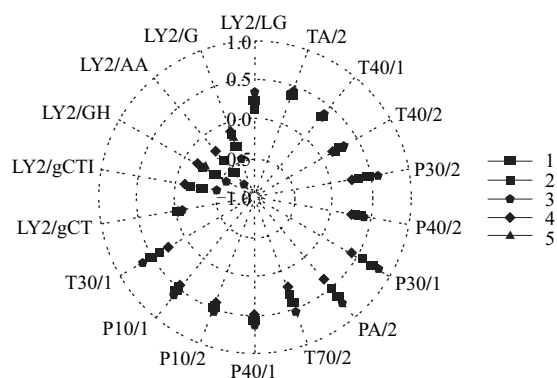
分类	化合物名称	鳀鱼鱼酱油		蓝圆鲹鱼酱油		绿鳍马面鲀鱼酱油		丁香鱼鱼酱油	
		保留时间/min	峰面积/%	保留时间/min	峰面积/%	保留时间/min	峰面积/%	保留时间/min	峰面积/%
酸	1 乙酸	2.140	4.37			2.146	5.65		
	2 丙酸	3.393	0.88						
	3 丁酸	5.614	3.96	5.527	2.74	5.479	42.8		
	4 3-甲基丁酸			7.083	1	7.24	6.79		
	5 2-甲基丁酸			7.386	0.84				
醇、醛	1 乙醇	1.589	28.17	1.595	22.97	1.6	23.09	1.568	52.49
	2 3-甲基-1-丁醇	3.982	0.2					3.928	1.01
	3 异丙醇							1.654	33.12
	4 丙醇							1.886	3.86
	5 3-甲基丁醛	2.621	0.73	2.632	2.29	2.626	1.5	2.584	1.78
	6 2-甲基丙醛			1.903	4.37	1.897	1.15		
	7 3-羟基丁醛			2.005	0.92				
	8 2-甲基丁醛			2.74	3.83			2.718	1.15
	9 乙醛			9.536	0.2			9.492	1.82
	10 苯甲醛			10.438	0.74	10.405	1.77		
酮、酯	1 丙酮	1.681	18.54	1.687	35.86	1.692	7.42		
	2 2-丁酮			2.146	9.21				
	3 戊酸甲酯					7.418	0.57		
含氮	1 2,5-二甲基咪唑	2.724	1.53						
	2 2,6-二甲基吡嗪			8.941	0.64				
含硫	1 2-甲基二硫化物	4.08	0.73	4.103	2.25	4.096	1.01		
	2 3-甲基丙醛			8.747	0.31	8.709	0.88		
	3 2-甲基三硫化物	10.616	0.26	10.638	1.43	10.605	0.54		
其他	1 丙烷			4.625	0.52	4.422	2.2		

注:表内空白表示未检测到。

油挥发性气味有影响,主要是氨基酸种类、数量以及脂肪含量的影响,原料鱼脂肪含量高则鱼酱油气味变差,更加说明对鱼酱油风味有贡献的短链脂肪酸及甲基丁酸等挥发性脂肪酸^[13]并非主要来源于原料鱼的脂肪。企业实际生产时,原料鱼脂肪会漂浮在发酵液上方,需要将上层脂肪捞出才利于下一步生产。但原料鱼脂肪酸含量与组成对鱼酱油挥发性气味的影响尚需要进一步探讨。

2.4 不同原料鱼鱼酱油气味的电子鼻分析结果

由于人的嗅觉对气味变化的区分往往带有主观性和易变性,顶空进样的气相色谱-质谱联用技术虽然在气味分析中具有优势,但由于风味化合物的复杂多样,色谱柱难以全部有效的分离,从而给化合物鉴定带来一定不可靠性^[13-15]。因此用电子气味指纹分析仪对不同原料鱼鱼酱油样品进行整体气味分析,以原汁鱼酱油为标样比较气味差异大小,结果见图1~2。



1.原汁鱼酱油; 2.蓝圆鲹鱼酱油; 3.鲢鱼酱油;
4.丁香鱼酱油; 5.绿鳍马面鲉鱼酱油。下同。

图1 不同原料鱼鱼酱油的气味感应强度雷达图

Fig.1 The radar chart of odor in fish sauce prepared by different fish materials

由图1可见,5个样品之间存在着显著的差异,差异主要表现在LY型传感器上(此类传感器对含硫化合物相对敏感)。可以通过电子鼻区分不同原料鱼鱼酱油气味之间的差异。这些样品在每个传感器上都有很好的重现性(RSD<5%)。由图1可见,样品2蓝圆鲹鱼酱油、绿鳍马面鲉鱼酱油与样品1原汁鱼酱油香气较为接近,样品4丁香鱼酱油与原汁鱼酱油的气味差别最大。为进一步表征各样品气味之间的差异用主成分分析(PCA)法对这些气味指纹数据作数理统计,如图2所示,经PCA分析,可明显看出气味间的差异。

图2表明各样品气味均有一定区别,电子鼻气味指纹分析仪可以很好地区分各气味之间的差异,区分指数为98。由图2可见,1号原汁鱼酱油和5号绿鳍马面鲉鱼酱油气味最为接近,和4号丁香鱼酱油气味差异最大,与图1分析结果一致,与顶空GC-MS的挥发性化合物分析结果部分对应。该结果也说明电子鼻气味指纹仪在分析鱼酱油整体气味和气味差异上有独特优越性,传统的GC-MS气味分析能鉴定出不同的挥发性化合物并相对精确得定量,但在区分气味差异和鉴别香气品质方面则无法与电子鼻相媲美。

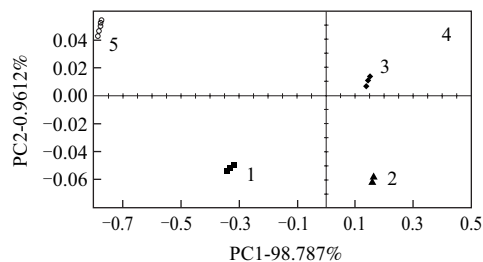


图2 5种鱼酱油样品的PCA图

Fig.2 PCA of 5 fish sauce samples

3 结论

3.1 相同的发酵工艺条件下,不同原料鱼鱼酱油的挥发性化合物种类和数量有很大的不同,蛋白质含量高,氨基酸总量高,尤其是含硫氨基酸含量高的原料才最能够形成传统鱼酱油的特征气味。蓝圆鲹鱼酱油检出的挥发性化合物最为丰富,有17种,其中包括含硫化合物3种、醛6种、酸3种,鱼酱油特征挥发性化合物10种,表现出较好的挥发性风味特性。其次是绿鳍马面鲉鱼酱油,共检出对特征气味有贡献的化合物9种。鲢鱼因其易腐败特性,故而适合鱼酱油生产,但其特征挥发性化合物种类数量却不是最丰富,尤其是鲢鱼的幼鱼——丁香鱼的挥发性化合物种类最少。原料鱼脂肪含量高则鱼酱油气味变差,脂肪含量高的原料鱼不适合进行鱼酱油生产。

3.2 不同原料鱼鱼酱油的挥发性气味有明显区别,电子鼻可以很好区分各样品之间的差异,区分指数为98。电子鼻气味指纹仪在分析鱼酱油整体气味差异和香气品质鉴别上有独特优越性。

参考文献:

- [1] 黄志斌. 鱼酱油及水解鱼蛋白[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997: 3-20.
- [2] 鸿巢章二, 桥本周久. 水产利用化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1994: 27-40.
- [3] 陶红丽, 朱志伟, 曾庆孝, 等. 鱼酱油快速发酵技术研究进展[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(3): 161-165.
- [4] LOPECHARAT K, PARK J W. Characteristics of fish sauce made from Pacific whiting and surimi by-products during fermentation stage[J]. Journal of Food Science, 2002, 67(2): 511-516.
- [5] 陈苍林. 鱼酱油的天然发酵工艺[J]. 中国酿造, 2001(3): 39-40.
- [6] 朱志伟, 曾庆孝, 阮征, 等. 鱼露及加工技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(5): 96-100.
- [7] GB/T 5009.3—2003 食品中水分的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [8] GB/T 5009.6—2003 食品中脂肪的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [9] SOMJINTANA T. Characterization of biochemical, functional properties, and market potential of pacific whiting fish sauce[D]. Corvallis: Oregon State University, 2004.
- [10] GB/T 5009.4—2010 食品中灰分的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [11] PARK J M, FUKUMOTO Y, FUJITA E, et al. Chemical composition of fish sauces produced in southeast and east Asian countries[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2001, 14(2): 113-125.
- [12] ZHANG Zhe, TONG Jin, CHEN Donghui, et al. Electronic nose with an air sensor matrix for detecting beef freshness[J]. Journal of Bionic Engineering, 2008, 5(1): 67-73.
- [13] 江津津, 曾庆孝, 黎海彬, 等. 潮汕鱼酱油中香气活性化合物的研究[J]. 食品科技, 2010, 35(8): 294-300.
- [14] 张晓敏, 朱丽敏, 张捷, 等. 采用电子鼻评价肉制品中的香精质量[J]. 农业工程学报, 2008, 24(9): 175-178.
- [15] 佟懿, 谢晶, 肖红, 等. 基于电子鼻的带鱼货架期预测模型[J]. 农业工程学报, 2010, 26(2): 356-360.