

DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2024.04.018

引文格式:刘瑞,刘智禹,陈贝,等.双斑东方鲀鱼头美拉德反应工艺优化及挥发性风味物质分析[J].中国调味品,2024,49(4):109-115.
LIU R, LIU Z Y, CHEN B, et al. Optimization of Maillard reaction process of *Takifugu bimaculatus* head and analysis of volatile flavor substances[J]. China Condiment, 2024, 49(4): 109-115.

双斑东方鲀鱼头美拉德反应工艺优化 及挥发性风味物质分析

刘瑞^{1,2}, 刘智禹², 陈贝², 方旭波^{3*}, 张瑞娟³, 陈小娥¹

(1. 浙江海洋大学 食品与药学院, 浙江 舟山 316022; 2. 福建省海洋生物增殖与高值化利用重点实验室, 福建 厦门 361013; 3. 浙江国际海运职业技术学院, 浙江 舟山 316024)

摘要: 为了提高双斑东方鲀鱼头的附加值, 制备了河鲀鱼风味基料。以鱼头为原料, 酶解后利用美拉德反应对其进行增香、呈色, 采用正交试验优化工艺条件, 并利用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术和电子鼻分析美拉德反应前、后挥发性物质的变化。结果表明, 双斑东方鲀鱼头酶解液美拉德反应的最适条件为木糖-氨基葡萄糖配比 1:2、还原糖添加量 3.5%、反应时间 65 min、反应温度 115 °C。GC-MS 结果显示, 美拉德反应改善了酶解液的整体风味, 醛类是美拉德反应产物中最主要的挥发性物质, 其他化合物则使其风味更加丰富。电子鼻雷达图分析结果与 GC-MS 数据结果基本保持一致。该研究结果为以双斑东方鲀鱼头为原料开发海鲜风味基料提供了理论基础。

关键词: 双斑东方鲀鱼头; 美拉德反应; 正交试验; 风味; GC-MS; 电子鼻

中图分类号: TS254.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-9973(2024)04-0109-07

Optimization of Maillard Reaction Process of *Takifugu bimaculatus* Head and Analysis of Volatile Flavor Substances

LIU Rui^{1,2}, LIU Zhi-yu², CHEN Bei², FANG Xu-bo^{3*}, ZHANG Rui-juan³, CHEN Xiao-e¹

(1. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2. Key Laboratory of Propagation, Cultivation and High-value Utilization of Marine Organisms in Fujian Province, Xiamen 361013, China; 3. Zhejiang International Maritime College, Zhoushan 316024, China)

Abstract: In order to improve the added value of *Takifugu bimaculatus* head, the pufferfish flavor basic material is prepared. With fish head as the raw material, after enzymatic hydrolysis, Maillard reaction is used to enhance its aroma and color. The process conditions are optimized by orthogonal test. The changes of volatile substances before and after Maillard reaction are analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and electronic nose. The results show that the optimum conditions for Maillard reaction of *Takifugu bimaculatus* head enzymatic hydrolysate are as follows: xylose-glucosamine ratio is 1:2, the addition amount of reducing sugar is 3.5%, reaction time is 65 min and reaction temperature is 115 °C. The results of GC-MS show that Maillard reaction improves the overall flavor of enzymatic hydrolysate. Aldehydes are the main volatile substances in Maillard reaction products, and other compounds make the flavor richer. The analysis results of electronic nose radar diagram are basically consistent with the results of GC-MS data. The results of this study have provided a theoretical basis for the development of seafood flavor basic material with *Takifugu bimaculatus* head as the raw material.

Key words: *Takifugu bimaculatus* head; Maillard reaction; orthogonal test; flavor; GC-MS; electronic nose

收稿日期: 2023-09-08

基金项目: 福建省海洋生物增殖与高值化利用重点实验室开放基金(2020fjscq02)

作者简介: 刘瑞(1999—), 女, 硕士, 研究方向: 水产加工与贮藏。

* 通信作者: 方旭波(1972—), 男, 教授, 博士, 研究方向: 水产加工与贮藏。

双斑东方鲀(*Takifugu bimaculatus*)属鲀形目、鲀科、东方鲀属,为福建省养殖河鲀的主要品种之一^[1]。养殖双斑东方鲀营养价值较高、风味独特^[2],其中鱼皮与鱼肉均为无毒级别,可安全食用^[3]。近年来,东方鲀养殖业发展迅速,在其加工过程中由于缺乏良好的利用途径,鱼头大多作为副产物被丢弃,造成了严重的资源浪费^[4]。

美拉德反应是指在加热条件下,还原糖的羰基与氨基酸、肽或蛋白质的氨基之间发生的一种非酶促褐变反应^[5]。该反应可产生数百种化合物,赋予食品诱人的色泽和独特的芳香风味^[6]。陈启航等^[7]以鲤鱼蒸煮液为原料,利用美拉德反应制备具有鲤鱼风味的调味基料。步营等^[8]发现蓝蛤超高压酶解液经过美拉德反应后的风味得到明显改善,用其研发了一种风味良好、天然营养的海鲜调味料。邢贵鹏等^[9]以罗非鱼熬煮液和木糖为原料,探究美拉德反应的最优条件,得到的产物风味较好,具有浓郁的海鲜风味。双斑东方鲀鱼头富含蛋白质,经蛋白酶酶解后形成大量多肽和氨基酸,可以与还原糖混合加热进行美拉德反应,用于制作海鲜风味基料,然而目前关于此方面的研究鲜有报道。

本试验以双斑东方鲀鱼头为原料,利用美拉德反应对其进行增香、呈色,以感官评分和褐变程度为指标,通过单因素试验结合正交试验优化美拉德反应参数,确定最佳工艺条件,然后通过气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry,GC-MS)联用技术和电子鼻对比美拉德反应前、后产物的挥发性风味物质差异,为双斑东方鲀鱼头的高值化利用提供了一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

双斑东方鲀鱼头(质量为 (50 ± 5) g):购于福建省漳州市漳浦县佛昙镇。

风味蛋白酶($15\ 000\ \text{U/g}$):江苏锐阳生物科技有限公司;木糖、氨基葡萄糖(均为食品级):山东鑫泰生物科技有限公司;氢氧化钠、盐酸等试剂(均为分析纯):国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

BXM-30R 立式压力蒸汽灭菌器 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司;UV-2800 紫外可见分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司;PEN3 便携式电子鼻 德国 Airsense 公司;Trace 1310 ISQ-LT GC-MS 联用仪 美国赛默飞世尔科技公司。

1.3 试验方法

1.3.1 双斑东方鲀鱼头酶解液的制备

将双斑东方鲀鱼头用流水解冻,去眼、去鳃、去皮后洗净,用搅碎机搅碎,按料液比 $1:5(\text{g/mL})$ 加入去离子水,再次搅拌。酶解液的制备参照方旭波等^[10]的

方法,并略作修改,调节 pH 至 7.0,加入 $350\ \text{U/g}$ 的风味蛋白酶后于 $50\ ^\circ\text{C}$ 下酶解 3 h,反应结束后置于沸水中灭酶 10 min,冷却至室温,使用 4 层纱布过滤,收集滤液,于 $4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中冷藏备用。

1.3.2 美拉德反应产物的制备

将双斑东方鲀鱼头酶解液滤液转移至锥形瓶中,向其中添加一定量的还原糖,混合均匀,封口,置于高压蒸汽灭菌锅中进行美拉德反应。反应结束后冷却至室温,于 $4\ ^\circ\text{C}$ 冰箱中冷藏备用。

1.3.3 单因素试验

以木糖-氨基葡萄糖配比($1:3$ 、 $1:2$ 、 $1:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$)、还原糖添加量(1.0% 、 2.0% 、 3.0% 、 4.0% 、 5.0%)、反应时间(40,50,60,70,80 min)和反应温度(85,95,105,115,125 $^\circ\text{C}$)作为单因素,考察不同因素对美拉德反应产物褐变程度和感官评分的影响,其余各因素固定为还原糖添加量 3.0% 、木糖-氨基葡萄糖配比 $1:1$ 、反应时间 60 min、反应温度 $115\ ^\circ\text{C}$,每组各做 3 次平行试验。

1.3.4 正交试验

在单因素试验的基础上,以感官评分为指标,进行正交优化试验,见表 1。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	因素			
	A 木糖-氨基葡萄糖配比	B 还原糖添加量/%	C 反应时间/min	D 反应温度/ $^\circ\text{C}$
1	1:3	2.5	55	110
2	1:2	3.0	60	115
3	1:1	3.5	65	120

1.3.5 感官评定

参照方旭波等^[10]的方法并作适当修改。感官评定小组由 10 名经过专业培训的食品专业学生组成,根据表 2 中的评分标准,对双斑东方鲀鱼头酶解液美拉德反应产物进行独立评价打分,满分为 50 分,其中气味 20 分、滋味 15 分、色泽 15 分,分值越大,说明美拉德反应产物的风味越好。每组评分的结果为剔除异常数后所取的平均值。

表 2 美拉德反应产物感官评价表

Table 2 Sensory evaluation table of Maillard reaction products

项目	评分标准		
	一级	二级	三级
气味(20 分)	海鲜香味浓郁,无异味,整体香气协调、圆润饱满(14~20 分)	有淡淡的鱼香味,略有异味,整体香气不够协调(7~13 分)	有明显腥味或焦糊味等异味,整体香气不协调(0~6 分)
滋味(15 分)	口感细腻、柔和,有浓郁鲜味(11~15 分)	口感一般,略有不适感(6~10 分)	口感粗糙,有焦苦味等不适感(0~5 分)
色泽(15 分)	棕黄色或棕褐色,光泽度好(11~15 分)	色泽较浅或较深,光泽度一般(6~10 分)	色泽过浅或过深,光泽度差(0~5 分)

1.3.6 褐变程度测定

褐变程度的测定参照柯志刚等^[11]的方法,并略作修改。将 1.3.2 中获得的美拉德反应液在 8 000 r/min、4 ℃ 条件下离心 10 min,收集上清液。将上清液稀释 11 倍后,在波长 420 nm 处测定其吸光度值。

1.3.7 GC-MS 分析

参照 Zhang 等^[5]的方法,并略作修改。分别取 5 mL 酶解液滤液和美拉德反应液置于 20 mL 顶空瓶中,加入 10 μ L 2,4,6-三甲基吡啶(0.1 mg/mL)作为内标物,拧紧瓶盖后插入 75 μ m 的 PDMS SPME 萃取头,于 55 ℃ 萃取 30 min,用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分析测定。

GC 条件: TG-Wax 色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m),进样采用分流模式,分流比为 5:1,载气(高纯度氮气)流速为 1.0 mL/min,升温程序:起始温度 40 ℃,保持 1 min,再以 3 ℃/min 的速率升温至 180 ℃,最后以 20 ℃/min 的速率升温至 230 ℃,保持 15 min。

质谱条件:电子碰撞(EI)模式,电离能 70 eV,发射电流 50 μ A,离子源温度 260 ℃,传输线温度 230 ℃,进样口温度 250 ℃,质量扫描范围(m/z):29~350 amu,扫描时间间隔 0.2 s。

1.3.8 电子鼻分析

参照李泽林等^[12]的方法,并略作修改。分别取 20 mL 酶解液滤液和美拉德反应液置于 50 mL 烧杯中,用保鲜膜密封,在室温下静置 40 min,进行电子鼻检测分析,通过 WinMuster 软件分析得到样品气味对电子鼻 10 个金属传感器的响应值信息。测定参数:采样时间设置为 98 s,载气流速和进样流量均设置为 200 mL/min。每组做 3 个平行。传感器的识别性能见表 3^[12-13]。

表 3 PEN3 电子鼻传感器阵列性能描述
Table 3 Performance description of PEN3
electronic nose sensor array

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	对苯类、芳香成分灵敏
2	W5S	对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	对氨水、芳香成分敏感
4	W6S	对氢气有选择性
5	W5C	对烷烃、芳香成分灵敏
6	W1S	对甲基类灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对醇类、醛类和酮类灵敏
9	W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏
10	W3S	对芳香烷烃灵敏

1.4 数据处理

采用 SPSS 18.0 软件进行数据分析,采用 OriginPro 2018 软件绘图。气味雷达图通过 WinMuster 软件获取响应值结果后使用 OriginPro 2018 软件制作。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果

2.1.1 木糖-氨基葡萄糖配比对美拉德反应产物的影响

木糖是美拉德反应常用的还原糖之一,氨基葡萄糖含氨基和羰基,单一物质具备发生美拉德反应的条件^[14]。本研究以木糖和氨基葡萄糖搭配使用进行美拉德反应,并研究二者的最佳配比。木糖-氨基葡萄糖比对美拉德反应产物的影响见图 1。

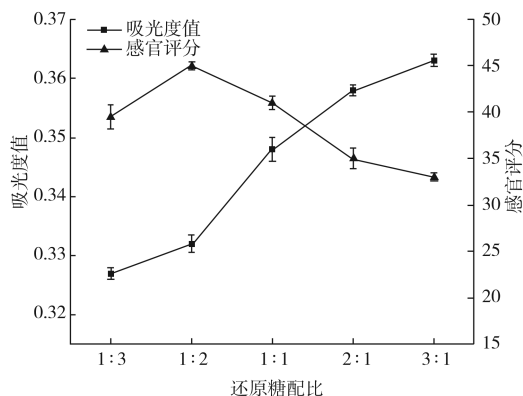


图 1 木糖-氨基葡萄糖比对美拉德反应产物的影响

Fig. 1 Effect of xylose-glucosamine ratio on
Maillard reaction products

由图 1 可知,当还原糖配比为 1:2 时,双斑东方鲀鱼头酶解液美拉德反应产物呈现出最佳的风味和品质。还原糖配比从 1:3 调整至 3:1,即当木糖配比不断增加时,褐变程度越来越大,感官评分先升后降,表明木糖配比的提高会使美拉德反应加剧,比例过高时,产品品质下降。综上所述,选择木糖-氨基葡萄糖配比为 1:2 进行正交优化试验。

2.1.2 还原糖添加量对美拉德反应产物的影响

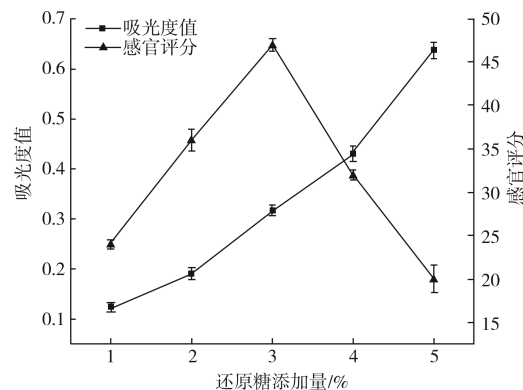


图 2 还原糖添加量对美拉德反应产物的影响

Fig. 2 Effect of the addition amount of reducing
sugar on Maillard reaction products

由图 2 可知,褐变程度随着还原糖添加量的增加而加剧。还原糖添加量较少时,感官评分和褐变程度均较低,其原因可能是还原糖作为美拉德反应的重要前体物质,在添加量不足的情况下,反应程度降低,导致产生的芳香分子量减小,总体风味不够丰满醇厚;但当还原糖添加量过多时,导致美拉德反应过程中生成大量类黑精等物质,从而产生浓重的焦苦味,掩盖了其

他芳香气味,使得感官急剧劣变;当还原糖添加量为 3%时,感官评分最高。综上所述,选择还原糖添加量为 3%进行正交优化试验。

2.1.3 反应时间对美拉德反应产物的影响

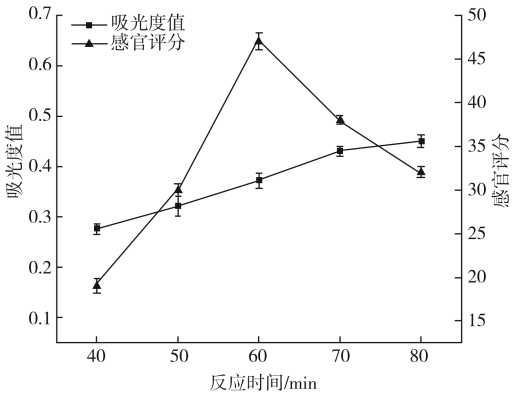


图 3 反应时间对美拉德反应产物的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on Maillard reaction products

由图 3 可知,反应时间低于 60 min 时,随着反应时间的不断延长,双斑东方鲀鱼头酶解液美拉德反应呈色物质不断积累,褐变程度随之增加,香气物质不断产生,感官评分随之上升;反应时间超过 60 min 后,褐变程度仍随着反应时间的延长而增加,但感官评分开始下降,这可能是由于反应时间过长导致反应原料不断消耗,美拉德反应不再剧烈,褐变程度逐渐减缓,此时继续反应使得产品出现不良风味和口感,感官评分下降。综上所述,选择反应时间为 60 min 进行正交优化试验,这与邢贵鹏等^[9]的研究结果相似。

2.1.4 反应温度对美拉德反应产物的影响

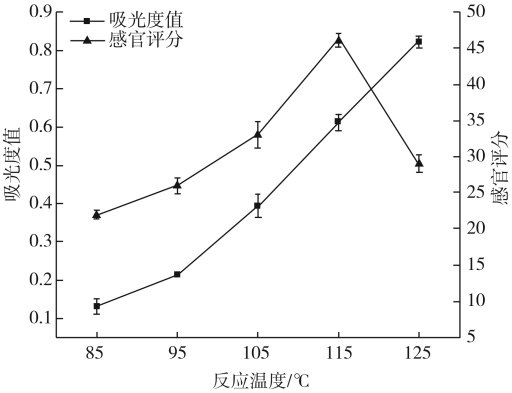


图 4 反应温度对美拉德反应产物的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on Maillard reaction products

由图 4 可知,随着反应温度从 85 °C 升高至 125 °C,美拉德反应产物的褐变程度逐渐加剧,感官评分则呈先上升后下降的趋势。当反应温度为 115 °C 时,感官评分达到最高值,此时双斑东方鲀鱼头酶解液美拉德反应产物呈棕褐色,香气协调,味道浓郁。当反应温度过高时,反应速度急剧加快,感官评分迅速下降,导致产品的接受度降低,这是由于过度反应产生了焦苦味

和黑棕色物质,掩盖了香味和河鲀鱼味。综上所述,选择反应温度为 115 °C 进行正交优化试验,这与王林果等^[15]的研究结果相似。

2.2 正交试验结果分析及验证

表 4 双斑东方鲀鱼头美拉德反应工艺优化正交试验结果

Table 4 Orthogonal test results of Maillard reaction process optimization of *Takifugu bimaculatus* head

试验号	A 木糖-氨基葡萄糖配比	B 还原糖添加量	C 反应时间	D 反应温度	感官评分
1	1	1	1	1	37.4
2	1	2	2	2	40.4
3	1	3	3	3	42.8
4	2	1	2	3	39.5
5	2	2	3	1	41.6
6	2	3	1	2	44.0
7	3	1	3	2	42.2
8	3	2	1	3	38.1
9	3	3	2	1	39.8
k_1	40.200	39.700	39.833	39.600	
k_2	41.700	40.033	39.900	42.200	
k_3	40.033	42.200	42.200	40.133	
R	1.667	2.500	2.367	2.600	

由表 4 可知,影响双斑东方鲀鱼头美拉德反应产物感官评分的因素大小顺序为 $D>B>C>A$ 。最佳工艺条件为 $A_2B_3C_3D_2$,即木糖-氨基葡萄糖配比为 1:2,还原糖添加量为 3.5%,反应时间为 65 min,反应温度为 115 °C,在此基础上进行了验证试验,平行 3 次,得到的感官评分为 44.3 ± 0.3 ,高于表 4 中的任一数据,说明正交试验得到的美拉德工艺优化参数具有适用性和可靠性。美拉德反应得到的产品鱼香味浓,无腥味和其他异味,总体香味丰满,口感细腻,味道鲜美,颜色呈深棕色,光泽感强。

2.3 美拉德反应前、后挥发性物质变化分析

双斑东方鲀鱼头酶解液和美拉德反应产物的 GC-MS 分析结果见图 5 和表 5。

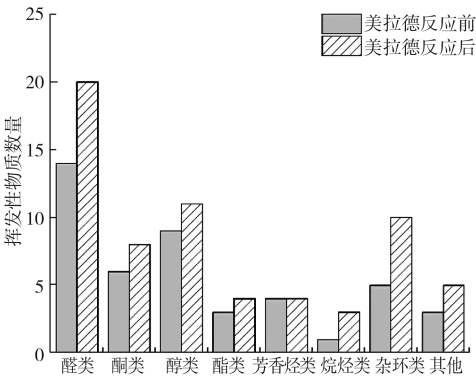


图 5 双斑东方鲀鱼头美拉德反应前、后挥发性物质种类及数量变化

Fig. 5 Changes of types and number of volatile substances of *Takifugu bimaculatus* head before and after Maillard reaction

表 5 美拉德反应前、后挥发性成分分析
Table 5 Analysis of volatile components before
and after Maillard reaction

类别	化合物名称	香味特征	反应前相对含量/(ng/mL)	反应后相对含量/(ng/mL)
醛类	异戊醛	麦芽香、苹果香	106.15	2 025.70
	异丁醛	麦芽香	ND	106.34
	2-甲基丁醛	可可香、咖啡香、苹果香	51.28	651.22
	糠醛	烧烤味、焦糖味	1.43	3 346.36
	庚醛	鱼腥味	41.67	21.98
	3-甲硫基丙醛	马铃薯味	ND	178.68
	苯甲醛	杏仁香、樱桃香、焦糖香、坚果香	77.09	308.18
	正辛醛	水果香、甜橙香	22.24	29.81
	苯乙醛	水果香、青草香、玫瑰香	18.05	326.85
	反-2-辛烯醛	脂肪香、鸡肉香	4.86	5.26
	壬醛	花香、柑橘香、脂香、青草香	58.04	90.58
	己醛	油脂味、青草味、葡萄酒味	126.69	159.02
	顺-4-庚烯醛	脂香	3.80	4.94
	肉豆蔻醛	脂肪香、蜡香	4.55	17.32
	棕榈醛	花香、蜡香	71.56	178.09
	十五醛	醛味	ND	27.33
	反-2-壬烯醛	油脂味、青草味、醛味	3.59	3.38
	2-甲基-2-丁烯醛	香草味、金属味	ND	8.11
	3-甲基-2-丁烯醛	NA	ND	11.28
	十二醛	甜花香、柑橘香	ND	5.51
酮类	丙酮	辛辣甜味	442.36	386.62
	2-丁酮	水果味	8.92	28.27
	2-庚酮	水果味	12.80	9.11
	2,3-丁二酮	黄油香	5.15	15.24
	2-壬酮	花果香、油脂香	8.92	7.73
	香叶基丙酮	木兰香	2.06	4.00
	4-环戊烯-1,3-二酮	NA	ND	11.33
	2,6-二甲基-3-庚酮	NA	ND	42.92
醇类	糠醇	焦糖味、酱香味	4.19	40.09
	异辛醇	玫瑰花香、青草味	21.60	20.63
	叔丁醇	樟脑味	96.23	105.17
	正戊醇	面包香	7.01	5.10
	正己醇	树脂味、花香、青草味	26.81	24.41
	1-辛烯-3-醇	蘑菇味、泥土味、玫瑰香	45.67	67.71
	异丁醇	苦味	ND	7.68
	4-萜烯醇	胡椒香、泥土香	ND	6.80
	庚醇	鲜柠檬似香气	5.46	7.62
	苯甲醇	花香、甜香	ND	4.98
	(-)-4-萜品醇	NA	4.07	10.27
酯类	(2Z)-2-辛烯-1-醇	NA	4.59	ND
	乙酸乙酯	水果味、甜味	10.83	17.97

续 表

类别	化合物名称	香味特征	反应前相对含量/(ng/mL)	反应后相对含量/(ng/mL)
芳香烃类	乙酸丁酯	NA	ND	5.90
	甲酸辛酯	NA	10.99	15.07
	十二烷基甲酸酯	NA	2.35	3.66
	萘	樟脑味	14.55	10.76
	邻二甲苯	水果味、糖果味	ND	8.92
烷烃类	对二甲苯	烟熏味	ND	1.77
	甲苯	水果味、甜味	13.39	ND
	苯乙烯	甜香、脂香、塑料味	0.92	11.10
	4-异丙基甲苯	柑橘香	6.96	ND
	十一烷	NA	ND	18.09
杂环类	十二烷	NA	ND	6.33
	2,4-二甲基庚烷	NA	25.25	11.48
	2-乙基呋喃	咖啡香、焦糖香	176.68	93.58
	2-正戊基呋喃	水果香、青草香、火腿香	68.83	115.22
	3-苯基呋喃	芳香	ND	32.50
	(E)-2-(2-戊烯基)呋喃	NA	83.17	120.68
	2-甲基吡嗪	巧克力香	ND	129.15
	吡嗪	坚果香	ND	13.61
	2,3-二甲基吡嗪	爆米花香	ND	2.01
	1-糠基吡咯	NA	ND	8.32
其他	吡嗪	花香、樟脑味	21.72	19.52
	3-甲基吡嗪	樟脑味	90.78	64.15
	二叔丁基过氧化物	NA	351.25	213.15
	2,4-二叔丁基苯酚	丁香	2.09	3.91
	二甲基三硫	卷心菜味、鱼腥味	ND	15.62
	甲基环氧丙烷	NA	ND	9.02
	三甲胺	鱼腥味	13.38	3.67

注：“NA”表示未查询到资料，“ND”表示未检出。

由表 5 可知,共检测出挥发性化合物 68 种,其中酶解液中检测出 45 种挥发性物质,美拉德反应液中检测出 65 种挥发性物质,包括 20 种醛类、8 种酮类、11 种醇类、4 种酯类、4 种芳香烃类、3 种烷烃类、10 种杂环类化合物和 5 种其他化合物。这些化合物组成了双斑东方鲀鱼头美拉德反应前、后的挥发性风味轮廓,美拉德反应前、后挥发性物质在数量和含量上存在着显著差异,其中美拉德反应后挥发性风味物质的总体数量明显增多,对芳香味贡献较大的多数化合物含量提高,腥味相关化合物含量降低。醛类是在双斑东方鲀鱼头美拉德反应产物风味中起最主要作用的挥发性物质,其他种类化合物尤其是呋喃类、吡嗪类、含硫类化合物则使其风味更加丰富。

醛类物质的阈值较低,因此即使微量也对双斑东方鲀鱼头美拉德反应液的香气具有突出贡献,这类物质可能源于不饱和脂肪酸氧化、蛋白质或者氨基酸 Strecker 降解等一系列化学反应^[16]。已有研究证明很多 Strecker 醛自身及其反应产物对食品风味有着十分显著

的促进作用^[17]。其中, $C_6 \sim C_{12}$ 饱和醛类物质的阈值相对较低^[18], 对风味的贡献较大, 一般有青草及芳香的脂肪气味。本试验中检测到了 20 种醛类物质, 其中酶解液中有 14 种, 比美拉德反应液少了 6 种。与鱼腥味有关的庚醛^[19]在美拉德反应后相对质量浓度由 41.67 ng/mL 降低至 21.98 ng/mL, 说明美拉德反应具有一定的脱腥作用。美拉德反应后, 除了反-2-壬烯醛含量降低外, 其他与芳香味有关的醛类挥发性风味物质均在美拉德反应后出现或者含量增加, 对海鲜风味产生重要影响。其中, 异戊醛和糠醛含量增加最明显, 异戊醛具有麦芽味、苹果香, 糠醛具有烧烤味和焦糖味, 表明在美拉德反应中异戊醛和糠醛的产率较高, 是双斑东方鲀鱼头美拉德反应产物中重要的香气化合物。2-甲基丁醛增加幅度也较大, 作为常用香料已广泛用于食品工业中, 具有可可香、咖啡香和苹果香等风味。这些醛类物质的种类及含量变化表明, 通过美拉德反应, 双斑东方鲀鱼头的腥味得到了有效改善, 花香、果香、烘烤香等多种香气更加凸显, 使得产物的整体风味更加圆润柔和、和谐饱满、富有层次感。此外, 醛类物质在与其他物质混合时还通常起到增强其风味的作用, 其中和酮类物质的交互作用在鱼、肉制品形成独特风味的过程中发挥着重要作用^[9]。

本研究中共检测出 8 种酮类, 其来源可能是醇类的氧化或脂类的分解^[20]。由于酮类物质的气味阈值一般高于其同分异构体的醛类物质^[16], 所以相对于醛类物质, 酮类对风味的贡献作用不大, 但对整体风味也有一定的促进作用。酮类主要赋予水产品花香和果香, 通常花香的味道强度与碳链长度成正比^[21]。本研究中, 丙酮含量最高, 具有辛辣甜味, 经美拉德反应后含量有所降低。2-丁酮、2,3-丁二酮、4-环戊烯-1,3-二酮和 2,6-二甲基-3-庚酮的含量增加较明显, 其中 2-丁酮具有水果香, 2,3-丁二酮具有黄油香, 可作为食品香料。

醇类物质的感官阈值较高, 对水产品的风味贡献小, 一般与其他物质混合, 对风味有重叠效应^[21]。醇类物质通常有芳香、泥土味、青草味。在本研究中, 美拉德反应液中检测出 11 种醇类物质, 比美拉德反应前增加了 2 种。糠醇、1-辛烯-3-醇和 4-萜烯醇三者含量在美拉德反应后增加较明显, 使特征芳香风味进一步得到了增强。1-辛烯-3-醇为脂肪氧化产物, 具有玫瑰香、蘑菇香和泥土味, 可以增强肉味的感官强度^[22]。但美拉德反应后, 产生了异丁醇, 增加了反应体系的苦味。

共检测出 4 种酯类化合物, 美拉德反应使得酯类含量显著上升。酯类物质一般由羧酸和醇经酯化反应生成^[20], 通常具有典型的水果香气。在美拉德反应液中检测出的 4 种酯类中, 乙酸乙酯含量最高, 具有令人愉悦的水果味和甜味。

本研究中检测出的烃类主要包括芳香烃和烷烃。烃类物质一般香气阈值较高, 因此认为其对双斑东方

鲀鱼头美拉德反应液的整体风味没有重要贡献, 然而一些芳香烃, 如具有水果味和糖果味的邻二甲苯、呈现烟熏味的对二甲苯和具有甜香、脂香、塑料味的苯乙烯可以使双斑东方鲀鱼头美拉德反应液的风味更加饱满^[23]。另外, 它们还是形成对肉味有贡献作用的杂环类化合物的重要中间体^[24]。

本研究中检测到的杂环类化合物主要有呋喃类、吡嗪类、吡咯类和吲哚类, 共 10 种, 且美拉德反应后含量显著增加。双斑东方鲀鱼头中的含硫氨基酸通过 Strecker 降解产生硫化氢和氨, 为大量杂环类风味物质的形成提供了前体物质, 再经氧化生成吡嗪类化合物^[18]。呋喃类化合物通常是由还原糖-氨基酸相互作用、糖或硫胺素受热降解产生的^[25]。一些呋喃类和吡嗪类化合物的气味阈值较低, 具有典型的肉香、烘烤香和焦香等令人愉快的气味^[24], 对双斑东方鲀鱼头美拉德反应液的整体香气贡献较大。2-正戊基呋喃、(E)-2-(2-戊烯基)呋喃和 2-甲基吡嗪三者含量较丰富, 是赋予双斑东方鲀鱼头美拉德产物关键肉香味的化合物。吲哚, 又称苯并吡咯, 是一类具有复杂气味特征的含氮化合物, 低浓度时伴随着令人愉悦的花香, 而在高浓度时具有强烈而持久的粪便气味。

含硫化合物的香气阈值相对较低, 可显著影响食品的风味, 被认为是引起基础肉香气特征的关键化合物^[19]。在本研究中, 美拉德反应后产生了含硫化合物二甲基三硫, 能够提供卷心菜味和鱼腥味。此外, 在双斑东方鲀鱼头酶解液中检测到了三甲胺, 含量为 13.38 ng/mL。作为鱼腥味的标志性物质之一^[26], 三甲胺的阈值较低, 对双斑东方鲀鱼头酶解液的整体风味具有不良影响。经美拉德反应后, 其含量减少至 3.67 ng/mL, 鱼腥味减弱, 再一次说明了美拉德反应具有良好的脱腥作用。

2.4 美拉德反应前、后电子鼻结果分析

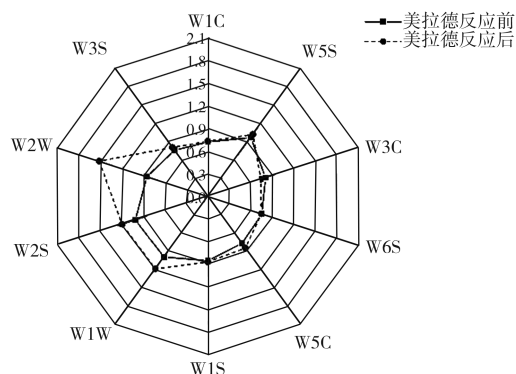


图 6 双斑东方鲀鱼头酶解液美拉德反应前、后气味雷达图
Fig. 6 Odor radar diagram of enzymatic hydrolysate of *Takifugu bimaculatus* head before and after Maillard reaction

由图 6 可知, 美拉德反应前、后风味轮廓存在较大差异, 响应值升高最明显的传感器为 W1W、W2W 和 W2S, 其他传感器略有升高或降低。结合表 3 可知, W1W 对硫化物灵敏, W2W 对芳香成分和有机硫化物

灵敏,W2S对醇类、醛类和酮类灵敏。该结果与GC-MS检测结果基本一致,说明美拉德反应后体系中产生了较多的含硫化合物、醛类、酮类、醇类等芳香挥发性成分,使得肉香味、烘烤香和海鲜风味增强。由此说明,美拉德反应可以赋予食品诱人的香味,提高产物的感官品质。

3 结论

本研究以双斑东方鲀副产物鱼头为原料,经风味蛋白酶酶解后,产生大量多肽和氨基酸等用于美拉德反应的前体物质,加入木糖和氨基葡萄糖后混合加热即可发生反应,制备河鲀鱼风味调味基料。以褐变程度和感官评分为指标,通过单因素试验和正交试验得到美拉德反应的最优条件为木糖-氨基葡萄糖配比1:2、还原糖添加量3.5%、反应时间65 min、反应温度115℃。在此条件下制备的美拉德反应产物感官评分为 44.3 ± 0.3 ,光泽度好,鲜味浓郁,风味怡人。通过GC-MS对双斑东方鲀鱼头酶解液和美拉德反应产物进行挥发性风味物质检测,分别检测到45种和65种挥发性风味物质,包括20种醛类、8种酮类、11种醇类、4种酯类、4种芳香烃类、3种烷烃类、10种杂环类化合物和5种其他化合物。分析发现美拉德反应后,大量贡献芳香味的化合物产生或增加,而与腥味有关的物质明显减少,改善了双斑东方鲀鱼头酶解液的整体风味。其中,醛类是构成双斑东方鲀鱼头美拉德反应产物风味最主要的挥发性物质,其他种类化合物则使得整体风味更加协调、饱满。电子鼻分析结果显示,美拉德反应后响应值升高最明显的传感器为W1W、W2W和W2S,再次说明美拉德反应后体系中产生了较多的含硫化合物、醛类、酮类、醇类等芳香挥发性成分。本研究结果可为双斑东方鲀加工副产物的高值化利用提供一定的借鉴和参考。

参考文献:

- [1]贾哲,陈晓婷,蔡水淋,等.双斑东方鲀在冷藏保鲜过程中的水分迁移与品质变化[J].食品工业科技,2021,42(10):287-294.
- [2]陈晓婷,吴靖娜,许曼,等.四种河鲀鱼皮和鱼肉的营养成分分析与评价[J].现代食品科技,2020,36(1):69-77.
- [3]陈贝,张鸽,乔琨,等.双斑东方鲀鱼皮胶原多肽的制备及其在化妆品中的功效与刺激性评价[J].天然产物研究与开发,2020,32(7):1190-1199.
- [4]李晓朋.河豚鱼汤风味料的研究与开发[D].上海:上海海洋大学,2021.
- [5]ZHANG N L, YANG Y F, WANG W L, et al. A potential flavor seasoning from aquaculture by-products: an example of *Taki fugu obscurus*[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021,151:112160.
- [6]SHAKOOR A, ZHANG C P, XIE J C, et al. Maillard reaction chemistry in formation of critical intermediates and flavour compounds and their antioxidant properties[J]. Food Chemistry, 2022,393:133416.
- [7]陈启航,方旭波,陈小娥,等.鲮鱼蒸煮液美拉德反应优化及氨基酸分析[J].核农学报,2021,35(3):651-659.
- [8]步营,韩梦琳,祝伦伟,等.蓝蛤酶解液美拉德反应工艺优化及其对挥发性风味物质的影响[J].中国调味品,2022,47(6):10-17.
- [9]邢贵鹏,孙申宇,黄卉,等.美拉德反应改良罗非鱼加工副产物熬煮液风味[J].食品与发酵工业,2022,48(5):165-172.
- [10]方旭波,宋诗军,沈钉,等.海鲜风味调味料的制备及其氨基酸组成分析[J].食品科技,2021,46(11):269-273.
- [11]柯志刚,吴涛,陈慧,等.贻贝蒸煮液美拉德反应制备海鲜调味基料工艺研究及其挥发性风味分析[J].食品与发酵工业,2024,50(1):232-240.
- [12]李泽林,王秋婷,桂海佳,等.基于电子鼻和TAV对菌骨酶解液美拉德反应前后风味差异分析[J].中国调味品,2022,47(8):11-17.
- [13]侯钰柯,蒋宇飞,康明丽,等.美拉德反应制备鸡肉风味基料工艺优化及呈味特性分析[J].食品与发酵工业,2022,48(17):198-206.
- [14]唐杰,刘必谦,周湘池,等.虾蟹壳提取物氨基葡萄糖美拉德反应及其产物的抗氧化性能研究[J].海洋与湖沼,2012,43(4):741-747.
- [15]王林果,贾漪琳,张鹏程,等.鱼味香精的制作工艺优化及风味分析[J].中国调味品,2023,48(7):175-180,185.
- [16]尹含靓,肖何,邓高文,等.基于HS-SPME-GC-MS分析风味鱼仔加工过程中风味物质的变化[J].中国调味品,2022,47(3):8-13.
- [17]VAN BOEKEL M A J S. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction[J]. Biotechnology Advances, 2006, 24(2):230-233.
- [18]李娇.基于美拉德反应的马铃薯汁液风味改善及其在沙拉酱开发中的应用[D].雅安:四川农业大学,2022.
- [19]YE Y K, YE S S, WANYAN Z X, et al. Producing beef flavors in hydrolyzed soybean meal-based Maillard reaction products participated with beef tallow hydrolysates[J]. Food Chemistry, 2022,378:132119.
- [20]贝翠平,柳艳霞,赵改名,等.基于电子鼻与GC-MS分析精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性风味成分的差异性[J].食品研究与开发,2021,42(6):146-154.
- [21]张迪.美拉德反应改良南极磷虾酶解产物风味的研究[D].湛江:广东海洋大学,2017.
- [22]WU Q R, ZANG M W, WANG S W, et al. Changes in flavors profiles of stewed bone-in lamb loin during cooking by DHS/GC-MS combined with electronic bionic systems[J]. Food Bioscience, 2023,53:102767.
- [23]李优优.不同干燥方式对暗纹东方鲀风味的影响研究[D].上海:上海海洋大学,2021.
- [24]桂海佳,任丽蓉,王晓华,等.基于SPME-GC-MS和电子鼻技术对牛肉蛋白肽美拉德反应产物风味成分分析[J].中国调味品,2023,48(5):160-166.
- [25]张慧慧,卢建媚.河蟹酶解液Maillard反应挥发性风味成分HS-SPME-GC-MS分析[J].中国调味品,2019,44(9):172-175.
- [26]BALINO-ZUAZO L, BARRANCO A. A novel liquid chromatography-mass spectrometric method for the simultaneous determination of trimethylamine, dimethylamine and methylamine in fishery products[J]. Food Chemistry, 2016,196:1207-1214.