

黔东南地区5种市售鱼酱酸的品质特性及风味特征

林莉, 董玮, 周婵, 严红光, 袁玮, 陈壁, 石敏, 张妹桥

Research on Quality and Flavor Characteristics of Five Kinds of Commercially Available Sour Fish Sauce in Qiandongnan

LIN Li, DONG Wei, ZHOU Chan, YAN Hongguang, YUAN Wei, CHEN Bi, SHI Min, and ZHANG Meiqiao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023080022>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电子鼻结合GC-MS检测沙拉酱对挪威三文鱼风味的影响

Effect of Mayonnaise on Norwegian Salmon Flavor by Electronic Nose Combined with GC-MS

食品工业科技. 2019, 40(17): 257–262,275 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.17.042>

基于电子鼻和气相-离子迁移谱对美人椒酱的风味分析

Flavor Analysis of *Capsicum frutescens* L. Sauce Based on Electronic Nose and Gas Chromatograph–Ion Mobility Spectrometer(GC-IMS)

食品工业科技. 2019, 40(23): 193–198,206 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.23.032>

电子鼻和气相离子迁移谱技术比较瓮臭味及正常红酸汤的风味差异

Analysis on the Flavor Difference of Red Sour Soup Including Urn Odor and Normal Flavor Samples with Electronic Nose and Gas Chromatography–Ion Mobility Spectroscopy

食品工业科技. 2020, 41(14): 216–221,227 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.14.035>

杀菌方式对湘西酸鱼挥发性风味物质及质构的影响

Effects of Sterilization Methods on Volatile Flavor Compounds and Texture of Xiangxi Sour Fish

食品工业科技. 2018, 39(19): 237–242 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.19.042>

基于电子鼻、HS-GC-IMS和HS-SPME-GC-MS分析五种水产原料的风味特征

Analysis of Flavor Characteristics of Five Aquatic Raw Materials Based on Electronic Nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS

食品工业科技. 2021, 42(19): 106–117 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030193>

13种市售原酿本味酱油品质分析

Quality Analysis of 13 Kinds of Natural Plain Fermented Soy Sauce

食品工业科技. 2021, 42(12): 287–293 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020080263>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

林莉, 董玮, 周婵, 等. 黔东南地区 5 种市售鱼酱酸的品质特性及风味特征 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(13): 246–256. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080022

LIN Li, DONG Wei, ZHOU Chan, et al. Research on Quality and Flavor Characteristics of Five Kinds of Commercially Available Sour Fish Sauce in Qiandongnan[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(13): 246–256. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080022

· 分析检测 ·

黔东南地区 5 种市售鱼酱酸的品质特性及风味特征

林 莉¹, 董 琦², 周 婵¹, 严红光^{1,*}, 袁 珮¹, 陈 壁¹, 石 敏¹, 张妹桥¹

(1.凯里学院大健康学院, 贵州凯里 556001;

2.凯里学院理学院, 贵州凯里 556001)

摘要:为明确黔东南地区鱼酱酸的品质特性及风味特征, 以 5 种市售鱼酱酸为研究对象, 对其理化、营养指标、游离氨基酸及挥发性风味物质进行分析。结果表明: 5 种鱼酱酸的水分、灰分、总酸、氨基酸态氮、还原糖、蛋白质、维生素 C、脂肪均差异显著 ($P<0.05$)。5 种鱼酱酸共检测出了 17 种游离氨基酸, 其中有 7 种必需氨基酸和 10 种非必需氨基酸, 总的游离氨基酸含量在 7.954~14.998 mg/g 之间, 其中 Z 样品中的游离氨基酸总含量最高, 为 14.998 mg/g。呈鲜味的谷氨酸在 L 样品中含量最高, 为 4.689 mg/g, 味觉活性值 (Taste activity value, TAV) 达到 15.63, 远高于其他样品。电子鼻评价结果显示, 5 种鱼酱酸的主要挥发性气味成分为氮氧化合物、短链烷烃、无机硫化合物、醇醚醛酮类和有机硫化物, 主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 能够明显地区分不同品牌的鱼酱酸。利用气相色谱-质谱 (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用仪检测到 5 种鱼酱酸中共有挥发性成分 57 种, 其中酯类 20 种、醇类 14 种、烯类 14 种、酸类 2 种、酚类 2 种、醛类 3 种、酮类 2 种。利用正交偏最小二乘法 (Orthogonal least partial squares, OPLS-DA) 的重要性变量投影 (Variable importance projection, VIP) 共筛选出姜烯、乙醇、十六烷酸乙酯、亚油酸乙酯、柠檬烯、乙酸、芳樟醇、十四酸乙酯、4-乙基-2-甲氧基苯酚、苯乙醇、芳姜黄烯、水杨酸甲酯、 β -倍半水芹烯、柠檬醛、异戊醇、莰烯、 β -红没药烯、香叶醇 18 个 VIP 值>1 的关键挥发性香气物质。综上, 研究结果可为鱼酱酸的品质评价和综合开发提供科学依据。

关键词:鱼酱酸, 风味特性, 游离氨基酸, 电子鼻, 气相色谱-质谱 (GC-MS)

中图分类号:TS254.5⁺⁵ 文献标识码:A 文章编号:1002-0306(2024)13-0246-11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080022

本文网刊:



Research on Quality and Flavor Characteristics of Five Kinds of Commercially Available Sour Fish Sauce in Qiandongnan

LIN Li¹, DONG Wei², ZHOU Chan¹, YAN Hongguang^{1,*}, YUAN Wei¹, CHEN Bi¹, SHI Min¹, ZHANG Meiqiao¹

(1.School of Life and Health Science, Kaili University, Kaili 556001, China;

2.School of Science, Kaili University, Kaili 556001, China)

Abstract: Five kinds of commercially available sour fish sauce were taken as the research object to clarify their quality and flavor characteristics. The physicochemical and nutritional indexes, free amino acids, and volatile components were analyzed. The results showed that the moisture, ash, total acid, amino acid nitrogen, reducing sugar, protein, vitamin C and

收稿日期: 2023-08-10

基金项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目 (黔教合 KY 字 [2022]373); 凯里学院校级规划课题 (2023XJGHYB07); 凯里学院校级规划课题 (2023XJGHYB08); 贵州省科技厅平台项目 (黔科合平台人才 [2020]1003 号); 凯里学院博士发展项目 (BSFZ202103); 贵州省教育厅创新人才团队项目 (黔教合人才团队字 [2013]26 号)。

作者简介: 林莉 (1989-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品加工与风味分析, E-mail: 240324317@qq.com。

* 通信作者: 严红光 (1981-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 发酵食品微生物, E-mail: 363840342@qq.com。

fat contents in the five kinds of sour fish sauce were significantly different ($P<0.05$). In total, 17 free amino acids were detected, including 7 essential amino acids and 10 non-essential amino acids. The content of total free amino acids in the samples ranged from 7.954~14.998 mg/g. The total content of free amino acids in sample Z was the highest at 14.998 mg/g. The content of umami glutamic acid was the highest in the L sample, which was 4.689 mg/g, and the taste activity value (TAV) reached 15.63, which was much higher than that of other samples. The electronic nose results showed that the main volatile components of five kinds of sour fish sauce were nitrogen oxides, short-chain alkanes, inorganic sulfur compounds, alcohol ether aldehydes, and organic sulfides. Principal component analysis could differentiate between different sour fish sauces. In this study, 57 volatile components were detected in five kinds of sour fish sauce using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), including 20 esters, 14 alcohols, 14 alkenes, 2 acids, 2 phenols, 3 aldehydes and 2 ketones. Using orthogonal least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) and variable important projection (VIP) selection, eighteen key volatile aroma compounds, including zingalene, ethanol, ethyl cetanoate, ethyl linoleate, limonene, acetic acid, linalool, ethyl myristate, 4-ethyl-2-methoxyphenol, phenethyl alcohol, alpha-curcumene, methyl salicylate, β -sesquiphellandrene, citral, isoamyl alcohol, camphene, β -bisabolene and geraniol, were identified in the five kinds of sour fish sauce. In conclusion, the results provide a basis for the quality evaluation and comprehensive development of sour fish sauce.

Key words: sour fish sauce; flavor characteristics; free amino acids; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

鱼酱酸是贵州省黔东南苗族侗族自治州苗族原生态传统发酵食品^[1-2], 其制作与食用具有地方性和民族性^[3]。鱼酱酸主要采用新鲜红辣椒和野生爬岩鱼、泥鳅、钢鳅等小河鱼为主要原料, 加入香禾糯酿制的甜酒、生姜、大蒜等辅料发酵而成^[4]。鱼酱酸富含人体所需的氨基酸、蛋白质、维生素等营养成分^[5]。游离氨基酸是鱼酱酸滋味的重要来源, 也是挥发性风味的重要前体物质, 其中天冬氨酸和谷氨酸赋予产品良好的鲜味特征, 使得鱼酱酸的风味独特, 味道鲜美^[6]。

近年来, 市场上出现许多品牌的鱼酱酸如桥港鱼酱酸、永乐冷府鱼酱酸、响水岩鱼酱酸、冷竹山鱼酱酸、苗家鱼酱酸以及老腾鱼酱酸等, 这些鱼酱酸的制作工艺大致相同, 但制作时所添加的辅料或发酵工艺不同, 导致各品牌鱼酱酸的营养成分及风味成分存在差异。目前, 对于鱼酱酸的研究大多停留在生产技术规范^[7]、加工工艺^[8]、营养成分、微生物多样性^[9]等方面, 缺乏对不同鱼酱酸的理化、营养和风味进行全面性、系统性的研究。

本文以黔东南地区市售的 5 种鱼酱酸产品为研究对象, 通过对其理化及营养指标以及游离氨基酸进行对比分析, 运用电子鼻技术和主成分分析法(PCA)对 5 种鱼酱酸的挥发性气味成分进行区分, 通过气相色谱-质谱(GC-MS)技术对挥发性气味物质进行测定, 结合正交偏最小二乘法和相关性分析获得鱼酱

酸的关键挥发性香气物质, 以期对独具地方特色风味的鱼酱酸生产标准化、控制规范化提供数据支持, 为后续进一步积极开发民族传统特色食品鱼酱酸奠定一定的基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

黔东南地区 5 种 市售生产日期相近的鱼酱酸品牌, 详细信息见表 1; 石油醚、硼酸 成都金山化学试剂有限公司; 2,6-二氯靛酚钠 合肥巴斯夫生物科技有限公司; 氢氧化钠 四川西陇科学股份有限公司; 酒石酸钾钠 天津市科密欧化学试剂有限公司; 乙酸锌、草酸 天津市东丽区天大化学试剂厂; 硫酸铜 天津市巴斯夫化工有限公司; 无水乙酸钠 天津市大茂化学试剂厂, 试剂均为分析纯。

HP6890/5975C 气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦公司; Biochrom 30+氨基酸分析仪 英国 Biochrom 公司; PEN3 便携式电子鼻 德国 Airsense 公司; WLD-50A 万利多卤素水分仪 厦门雄发仪器仪表有限公司; AR224CN 电子天平 奥豪斯仪器(常州)有限公司; T6 新世纪紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限公司; HH-2A 电热恒温水浴锅、101-3 电热鼓风干燥箱 北京科伟永兴仪器有限公司; SX2-8-10N 箱式电阻炉 上海一恒科学仪器有限公司。

表 1 鱼酱酸原辅材料

Table 1 Raw and auxiliary materials of sour fish sauces

品牌	原辅材料	产地	生产日期
X	河鳝鱼、爬岩鱼、红辣椒、生姜、木姜子、食盐、米酒	黔东南州雷山县乌开村	2022年3月
Q	爬岩鱼、米酒、食盐、新鲜红辣椒、木姜子、大蒜、生姜	黔东南州雷山县桥港村	2022年3月
Z	爬岩鱼、米酒、食盐、红辣椒、生姜、木姜子、大蒜、花椒、茴香	黔东南州雷山县水电村	2022年3月
L	爬岩鱼、红辣椒、生姜、食盐、米酒	黔东南州雷山县新桥村	2022年3月
B	小河鱼、红辣椒、糯米、生姜、食盐、米酒、甜酒酿	凯里市经济开发区翁义村	2022年3月

1.2 实验方法

1.2.1 理化指标测定 水分: GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》(直接干燥法); 灰分: GB 5009.4-2016《食品安全国家标准 食品中灰分的测定》(食品中总灰分的测定); 氨基酸态氮: GB 5009.235-2016《食品安全国家标准 食品中氨基酸态氮的测定》(比色法); 总酸: GB 12456-2021《食品安全国家标准 食品中总酸的测定》(酸碱指示剂滴定法)。

1.2.2 营养指标测定 还原糖: GB 5009.7-2016《食品安全国家标准 食品中还原糖的测定》(直接滴定法); 脂肪: GB 5009.6-2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》(索氏提取法); 蛋白质: GB 5009.5-2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》(凯氏定氮法); 抗坏血酸: GB 5009.86-2016《食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定》(2,6-二氯靛酚法)。

1.2.3 游离氨基酸测定 参考潘季红等^[10]的方法略作修改。称取 2 g 样品于 50 mL 容量瓶中定容, 取上清液 2 mL 于 10 mL 离心管中, 加入 20 mL 5% 碘基水杨酸溶液混匀, 在 6000 r/min 转速下离心 10 min, 吸取上清液 2 mL 在旋转蒸发仪中蒸干后加入 1 mL 柠檬酸钠缓冲液(pH2.2)进行溶解, 0.45 μm 膜过滤后装瓶, 运用氨基酸分析仪进行分析。

呈味贡献分析: 味觉活性值(Taste activity value, TAV)被定义为滋味物质的浓度与该物质呈味阈值的比值, $TAV = C/T$, C 为滋味物质的绝对含量(mg/100 g), T 为滋味物质的绝对阈值(mg/100 g)^[11]。TAV 反映了单一化合物对整体滋味的贡献。TAV 值大于 1 表示对样品滋味有贡献, 反之则未对样品滋味有贡献, 且数值越大贡献越大^[11]。

1.2.4 挥发性成分的测定

1.2.4.1 电子鼻的测定 样品前处理: 参照何扬波等^[12]的方法略作修改。准确称取 10.0 g 鱼酱酸样品于烧杯中, 60 °C 水浴 10 min 后备用。

分析条件: 采样时间间隔为 1 s, 传感器自清洗时间为 80 s, 传感器归零时间为 10 s, 样品准备时间为 5 s, 分析采样时间为 120 s, 进样流量为 400 mL/min。

1.2.4.2 GC-MS(Gas chromatography-mass spectrometry)联用仪的测定 取 2.0 g 样品放入固相微萃取仪的 10 mL 采样瓶中, 插入装有 2 cm-50/30 μm

DVB/CAR/PDMS StableFlex 纤维头的手动进样器, 于 65 °C 加热板上进行顶空提取 60 min, 并用磁力搅拌使其升温, 随后取出萃取头, 然后将其立即插入气相色谱仪的进样口, 于 230 °C 下进行热解析进样。

色谱条件: HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 40 °C 柱温下保持 2 min, 然后以 3 °C/min 升到 160 °C, 再以 10 °C/min 升温至 220 °C, 保持 10 min; 载气: 99.999% 的高纯度 He; 柱压: 7.06 psi; 流量: 1.0 mL/min; 不分流; 溶剂延迟时间: 1 min。

质谱条件: 电子轰击离子源为 EI 源, 温度 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 电子能量 70 eV; 发射电流 34.6 μA; 倍增器电压 2341 V; 接口温度 240 °C; 质量范围 29~500 amu。

定性方法: 通过对总离子流图中的各峰进行检索, 并与 Nist 20 和 Wiley 275 标准质谱图对比, 同时结合 RI 值、相关文献标准质谱图进行定性。

定量方法: 根据峰面积归一化法评估挥发性成分的相对含量。计算公式:

$$w_i(\%) = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100$$

式中, w_i 组分 i 的相对含量; A_i 组分 i 的峰面积。

1.3 数据处理

实验结果重复三次, 采用 Excel 进行理化、营养指标、电子鼻、挥发性成分和氨基酸数据统计, 采用 SPSS 19.0 的单因素方差分析(ANOVA)进行差异显著性分析, 表中均采用均值±标准差表示。采用 Origin 2021 软件绘制雷达图和柱状图以及进行 PCA 分析, 通过 SIMCA 14.1 软件进行挥发性成分 OPLS-DA 分析。

2 结果与分析

2.1 理化指标分析

由表 2 可知, 5 种不同鱼酱酸中的水分、灰分、氨基酸态氮和总酸差异显著($P<0.05$)。其中 B 样品的水分含量最高为 81.71%, X 样品的水分含量最低为 72.05%; L 样品和 Z 样品水分含量差异不显著($P>0.05$), Q 样品和 Z 样品水分含量差异不显著($P>0.05$)。Z 样品中灰分含量最高为 10.39 g/100 g, B 样品中灰分含量最低为 6.93 g/100 g。氨基酸态氮含

表 2 不同鱼酱酸理化指标测定结果

Table 2 Results of physicochemical indexes in different sour fish sauces

成分	X	Q	Z	L	B
水分(%)	72.05±1.26 ^d	74.87±1.52 ^c	76.23±0.39 ^{bc}	77.33±0.73 ^b	81.71±0.53 ^a
灰分(g/100 g)	8.75±0.02 ^c	7.21±0.01 ^d	10.39±0.04 ^a	8.83±0.03 ^b	6.93±0.01 ^e
氨基酸态氮(g/100 g)	0.22±0.026 ^{cd}	0.42±0.01 ^a	0.34±0.01 ^b	0.24±0.02 ^c	0.20±0.01 ^d
总酸(g/kg)	27.62±0.05 ^a	7.98±0.07 ^d	20.61±0.16 ^c	24.75±0.03 ^b	23.27±0.06 ^b

注: 同行不同小写字母表示差异显著($P<0.05$); 表3~表4, 表6~表7同。

量能反映氨基酸和多肽的整体水平^[13-14], 并在一定程度上体现鱼酱酸的鲜味, 鱼酱酸中氨基酸态氮含量高, 能起到提鲜的作用。5 种鱼酱酸中 Q 样品的氨基酸态氮含量最高为 0.42 g/100 g, 同时与其他组样品差异显著($P<0.05$)。而 B 样品中的含量最低为 0.20 g/100 g, 这可能是由于各企业在生产工艺、原料的来源以及原辅料比例等方面存在差异所致。5 种鱼酱酸总酸含量从低至高分别为 7.98、20.61、23.27、24.75、27.62 g/kg, 其中 Q 样品的总酸含量最低为 7.98 g/kg, 这可能是由于 Q 样品发酵的产酸量较其它样品少, 也可能是 Q 样品在发酵过程中微生物产生的酸与原料中的醇发生酯化反应进一步形成酯类芳香化合物^[15]。

2.2 营养指标分析

不同鱼酱酸样品所添加的辅料或发酵工艺不同, 其基本营养成分含量也存在差异。由表 3 可知, Z 样品的还原糖含量与其余四种鱼酱酸样品差异显著($P<0.05$), 且 Z 样品的还原糖含量最高为 11.18 g/100 g。蛋白质含量分别为 0.68、1.94、2.04、2.29、2.67 g/100 g, 其中 B 样品的蛋白质含量最低为 0.68 g/100 g, 与其他四种鱼酱酸样品的蛋白质含量差异显著($P<0.05$)。维生素 C 是水溶性维生素, 5 种鱼酱酸样品的维生素 C 含量差异较大, 分别为 2.67、4.00、4.27、5.87、8.00 mg/100 g, 这可能是在加工过程中清

洗、破碎等原因导致维生素 C 流失造成的^[16]。同时, 由于鱼酱酸的原料中 85% 为红辣椒, 10% 为鱼, 剩余 5% 为香辛调味料, 因此脂肪含量低, 分别为 1.05、1.46、1.60、1.68、2.19 g/100 g, 这有利于减轻杂菌污染, 尤其是产膜性酵母的侵染^[17], 从而利于鱼酱酸保存。

表 3 不同鱼酱酸营养指标测定结果

Table 3 Results of nutritional indexes in different sour fish sauces

成分	X	Q	Z	L	B
还原糖 (g/100 g)	2.89±0.05 ^c	4.82±0.09 ^b	11.18±0.84 ^a	4.55±0.01 ^b	4.80±0.03 ^b
蛋白质 (g/100 g)	1.94±0.45 ^b	2.67±0.08 ^a	2.04±0.15 ^b	2.29±0.30 ^{ab}	0.68±0.17 ^c
维生素C (mg/100 g)	5.87±0.46 ^{ab}	2.67±0.46 ^c	4.27±2.01 ^{bc}	8.00±0.80 ^a	4.00±0.80 ^{bc}
脂肪 (g/100 g)	1.68±0.08 ^b	1.46±0.07 ^c	2.19±0.09 ^a	1.60±0.02 ^b	1.05±0.04 ^d

2.3 鱼酱酸的呈味物质分析

游离氨基酸是鱼酱酸滋味的重要来源, 也是挥发性风味的重要前体物质^[18-19]。由表 4 可知, 5 种鱼酱酸共检测出 17 种游离氨基酸, 10 种非必需氨基酸总含量在 3.813~8.915 mg/g, 7 种必需氨基酸总含量在 4.071~8.826 mg/g。5 种鱼酱酸的游离氨基酸总含量在 7.954~14.998 mg/g 范围内, 其含量由高到低

表 4 不同鱼酱酸游离氨基酸含量

Table 4 Content of free amino acids and taste activity value in different sour fish sauces

氨基酸(mg/g)	X	Q	Z	L	B
天冬氨酸	0.972±0.12 ^a	0.106±0.05 ^b	0.112±0.02 ^b	0.743±0.04 ^a	1.018±0.31 ^a
谷氨酸	0.843±0.05 ^b	0.224±0.07 ^c	0.119±0.01 ^c	4.689±0.24 ^a	0.655±0.08 ^b
总鲜味氨基酸	1.815±0.17 ^b	0.330±0.07 ^c	0.231±0.03 ^c	5.432±0.28 ^a	1.673±0.39 ^b
苏氨酸*	0.443±0.01 ^b	0.077±0.01 ^c	0.923±0.13 ^a	0.523±0.09 ^b	0.510±0.02 ^b
丝氨酸	0.916±0.11 ^{ab}	0.435±0.06 ^c	1.301±0.14 ^a	1.021±0.36 ^{ab}	0.811±0.14 ^b
甘氨酸	0.365±0.10 ^b	0.062±0.03 ^c	0.783±0.01 ^a	0.343±0.03 ^b	0.288±0.04 ^b
丙氨酸	1.128±0.25 ^b	2.212±0.06 ^a	2.100±0.06 ^a	0.961±0.01 ^b	0.629±0.02 ^c
脯氨酸	0.478±0.02 ^c	0.257±0.01 ^d	0.665±0.02 ^a	0.586±0.03 ^b	0.460±0.07 ^c
总甜味氨基酸	3.330±0.49 ^b	3.043±0.15 ^b	5.772±0.36 ^a	3.434±0.49 ^b	2.698±0.25 ^b
缬氨酸*	0.679±0.01 ^b	0.761±0.08 ^b	1.085±0.02 ^a	0.688±0.03 ^b	0.575±0.02 ^c
异亮氨酸*	0.698±0.04 ^b	0.924±0.14 ^{ab}	1.153±0.25 ^a	0.741±0.13 ^b	0.588±0.10 ^b
亮氨酸*	1.179±0.34 ^b	1.276±0.21 ^b	1.883±0.15 ^a	1.123±0.04 ^b	0.954±0.03 ^b
苯丙氨酸*	0.631±0.04 ^b	0.726±0.03 ^b	1.126±0.11 ^a	0.613±0.02 ^b	0.589±0.01 ^b
组氨酸	0.134±0.01 ^{bc}	0.156±0.01 ^b	0.230±0.02 ^a	0.084±0.00 ^d	0.120±0.02 ^c
酪氨酸	0.433±0.02 ^b	0.175±0.02 ^c	0.724±0.13 ^a	0.220±0.04 ^c	0.243±0.05 ^c
精氨酸	0.794±0.05 ^a	0.048±0.00 ^c	0.054±0.00 ^c	0.183±0.03 ^b	0.046±0.00 ^c
蛋氨酸*	0.534±0.13 ^b	0.558±0.11 ^b	0.859±0.12 ^a	0.453±0.05 ^b	0.433±0.09 ^b
胱氨酸	0.083±0.02 ^a	0.138±0.04 ^a	0.084±0.01 ^a	0.085±0.01 ^a	0.087±0.01 ^a
总苦味氨基酸	5.165±0.664 ^b	4.429±0.32 ^{bc}	7.198±0.81 ^a	4.190±0.35 ^{bc}	3.635±0.33 ^c
赖氨酸*	0.979±0.24 ^b	0.152±0.09 ^c	1.797±0.33 ^a	0.407±0.11 ^c	0.422±0.09 ^c
总无味氨基酸	0.979±0.24 ^b	0.152±0.09 ^c	1.797±0.33 ^a	0.407±0.11 ^c	0.422±0.09 ^c
总必需氨基酸	5.143±0.81 ^b	4.141±0.33 ^b	8.826±1.11 ^a	4.548±0.47 ^b	4.071±0.36 ^b
总非必需氨基酸	6.146±0.75 ^b	3.813±0.35 ^c	6.172±0.42 ^b	8.915±0.76 ^a	4.357±0.70 ^c
总游离氨基酸	11.289±1.56 ^b	7.954±0.58 ^c	14.998±1.53 ^a	13.463±1.23 ^{ab}	8.428±1.06 ^c

注: *表示必需氨基酸。

依次为Z>L>X>B>Q, 5种鱼酱酸含量存在差异主要与鱼酱酸制作过程中的原料来源、比例、工艺以及发酵微生物等不同息息相关。5种鱼酱酸中所含游离氨基酸的呈味特性可分为4类:鲜味、甜味、苦味和无味。5种鱼酱酸中苦味氨基酸总量占比最高,分别为46%、56%、48%、31%、43%,其次是甜味氨基酸,总量占比分别为30%、38%、39%、26%、32%,鲜味氨基酸总量占比分别为16%、4%、1%、40%、20%,无味氨基酸的占比最少。

游离氨基酸对滋味的贡献与其含量和阈值有关^[20],表5可知,5种鱼酱酸大部分游离氨基酸的TAV值小于1。谷氨酸和天冬氨酸是主要的鲜味氨基酸,但天冬氨酸的TAV值只在B样品中大于1,说明天冬氨酸对B样品的鲜味有贡献,而谷氨酸的TAV值在Q样品和Z样品中小于1,其他均大于1,在L样品中最高达到15.63,且远高于其他鱼酱酸,

表5 不同鱼酱酸呈味氨基酸TAV值

Table 5 Taste activity values of flavor amino acids in different sour fish sauces

呈味	游离氨基酸	阈值 (mg/100 g)	TAV值				
			X	Q	Z	L	B
鲜味	天冬氨酸	100	0.97	0.11	0.11	0.74	1.02
	谷氨酸	30	2.81	0.75	0.39	15.63	2.18
甜味	苏氨酸	260	0.17	0.03	0.36	0.20	0.19
	丝氨酸	150	0.61	0.29	0.86	0.68	0.54
苦味	甘氨酸	130	0.28	0.05	0.60	0.26	0.22
	丙氨酸	60	1.88	3.69	3.50	1.60	1.05
苦味	脯氨酸	300	0.16	0.09	0.22	0.19	0.15
	缬氨酸	40	1.69	1.90	2.71	1.72	1.44
苦味	异亮氨酸	90	0.78	1.02	1.28	0.82	0.65
	亮氨酸	190	0.62	0.67	0.99	0.59	0.50
苦味	苯丙氨酸	90	0.70	0.81	1.25	0.68	0.65
	组氨酸	20	0.67	0.78	1.15	0.42	0.60
苦味	酪氨酸	91	0.48	0.19	0.79	0.24	0.27
	精氨酸	50	1.59	0.09	0.11	0.37	0.09
苦味	蛋氨酸	30	1.78	1.86	2.863	1.51	1.443
	胱氨酸	ND	ND	ND	ND	ND	ND
无味	赖氨酸	50	1.96	0.30	3.59	0.81	0.84

注:“ND”表示未查到阈值。

表6 电子鼻对5种鱼酱酸的响应值结果
Table 6 Electronic nose response values to five kinds of sour fish sauce

传感器	性能描述	X	Q	Z	L	B
W1C	苯类	2.00±0.01 ^d	2.70±0.18 ^c	2.98±0.05 ^b	3.01±0.09 ^b	3.36±0.10 ^a
W5S	氮氧化合物	19.13±0.24 ^e	31.58±0.80 ^d	37.10±0.50 ^c	41.47±0.30 ^b	49.71±0.51 ^a
W3C	氨水	1.18±0.00 ^d	1.23±0.01 ^c	1.26±0.00 ^b	1.26±0.01 ^b	1.29±0.01 ^a
W6S	氢气	1.37±0.01 ^d	1.64±0.08 ^c	1.83±0.06 ^b	1.79±0.18 ^b	1.95±0.08 ^a
W5C	烷烃芳香类	1.12±0.00 ^d	1.16±0.01 ^c	1.16±0.00 ^b	1.17±0.00 ^b	1.18±0.00 ^a
W1S	短链烷烃	19.76±0.35 ^e	28.52±0.37 ^d	32.79±0.13 ^c	35.21±0.66 ^b	39.59±0.87 ^a
W1W	无机硫化物	47.12±0.40 ^e	55.58±0.94 ^d	60.44±0.32 ^c	66.46±0.38 ^b	70.17±0.92 ^a
W2S	醇醚醛酮	22.83±0.54 ^e	30.03±3.71 ^d	35.33±0.74 ^c	39.71±0.67 ^b	43.55±0.18 ^a
W2W	有机硫化物	30.89±0.24 ^e	33.24±0.42 ^d	35.40±0.28 ^c	37.29±0.27 ^b	39.35±0.26 ^a
W3S	长链烷烃类	1.21±0.01 ^d	1.30±0.03 ^c	1.42±0.14 ^b	1.40±0.02 ^b	1.49±0.03 ^a

表明L样品的鲜味比另四种鱼酱酸更为浓烈。5种鱼酱酸中丙氨酸的TAV值均大于1,丙氨酸呈甜味,但丙氨酸与谷氨酸和鸟苷酸等呈味物质并存时,可以增加食品的鲜味^[21]。5种不同鱼酱酸中,呈苦味的氨基酸种类最多,TAV值均大于1的有缬氨酸和蛋氨酸,但大部分呈苦味的氨基酸TAV值小于1,且含量较低,对鱼酱酸滋味影响不大。由此表明不同游离氨基酸协同作用构成鱼酱酸的特殊滋味。

2.4 鱼酱酸挥发性成分分析

2.4.1 电子鼻分析 从表6可看出,10根传感器对5种鱼酱酸挥发性成分的响应值各不相同,表中W5S、W1S、W1W、W2S和W2W号传感器对鱼酱酸的响应值较强,可认为氮氧化合物、短链烷烃、无机硫化物、醇醚醛酮类、有机硫化物这五类挥发性物质在鱼酱酸中贡献较大。

结合表6数据绘制电子鼻指纹雷达图,由图1可知,5种鱼酱酸对传感器响应值较高的分别为W5S、W1S、W1W、W2S和W2W,其余5个传感器响应值较小;5种鱼酱酸对10根传感器的敏感度由强到弱均为B>L>Z>Q>X。5种鱼酱酸在W1W传感器中的响应值最高,其次分别为W2W、W2S、W1S、W5S,这表明鱼酱酸中的主要挥发性成分有无

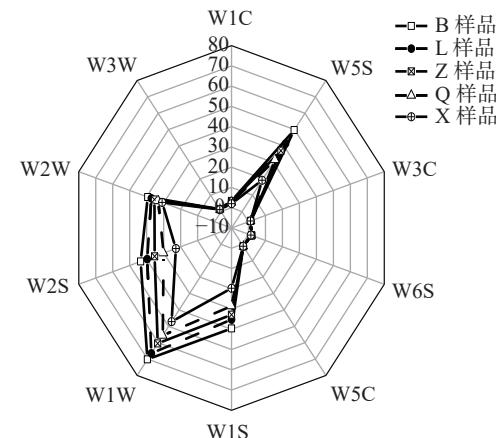


图1 电子鼻对5种鱼酱酸样品的雷达图

Fig.1 Radar map of five kinds of sour fish sauce using electronic nose

机硫化物、有机硫化物、醇醚醛酮类、短链烷烃、氮氧化合物。在传感器 W1C、W3C、W6S、W5C、W3S 中有较弱信号, 表明含有少量或几乎不含有烷烃类、氢气、氨水类化合物。从图 1 还可看出每种鱼酱酸对 10 根传感器的响应强度大小不同, 得到的雷达图形状不同。因此, 基于电子鼻技术测定鱼酱酸挥发性成分, 根据雷达图可初步获得鱼酱酸的风味物质种类, 但无法区分各样品间的差异, 故有必要进行主成分(PCA)分析。

PCA 是一种线性特征提取技术, 它以最小的信息损失降低数据的维数, 最大限度地将原有变量保留在最小的维数上, 来评估样本之间的异同^[22]。通过 PCA 对电子鼻数据进行统计分析, 结果见图 2。图 2 显示 5 种鱼酱酸样品能够单独区分出来, 说明电子鼻可以准确识别和区分鱼酱酸。PC1 和 PC2 贡献率分别为 92.8% 和 2.9%, 合计主成分贡献率为 95.7%, 总贡献率大于 70% 即此方法有效, 说明电子鼻对五种鱼酱酸挥发性成分的信息提取较为完整。主成分 PC1 的贡献率显著高于主成分 PC2, 基本代表了 5 种鱼酱酸样品的主要信息特征。由图 2 可知, 不同样品之间位置较分散, 不同样品之间互不重叠, X 样品与其余 4 种样品的距离较远, 说明 X 样品的挥发性化合物与其它样品存在显著性差异, 原因是 X 样品的原料中加入了河膳鱼, 其在发酵过程产生了区别于其它样品的挥发性化合物导致挥发性化合物的显著差异。B 样品与其它 4 种样品的距离也较远, 这可

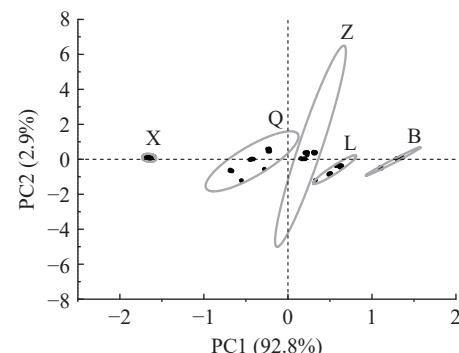


图 2 电子鼻对 5 种鱼酱酸样品的主成分分析

Fig.2 Principal component analysis of five kinds of sour fish sauce using electronic nose

能是由于 B 样品的原料中加入了甜酒酿, 导致产生了有别于其它样品的挥发性化合物。由图 2 还可知, Q 样品、L 样品和 Z 样品之间虽然距离较近, 但没有重叠区域, 这可能是由于 Q 样品和 Z 样品中加入了大蒜和木姜子, 而 L 样品中没有, Z 样品中又添加了花椒和茴香 2 种香辛料, 使得这三个样品的气味化合物存在着差异性。综上, 通过 PCA 分析可知可用电子鼻技术来初步判别 5 种不同鱼酱酸的挥发性气味物质成分的差异。

2.4.2 GC-MS 分析 挥发性风味物质是形成鱼酱酸独特风味特征的重要物质基础^[23]。5 种鱼酱酸样品挥发性成分的定性和定量分析结果见表 7、图 3 和图 4。由表 7 可知, 5 种不同鱼酱酸总共检测到了

表 7 不同鱼酱酸共有挥发性成分相对百分含量

Table 7 Relative percentage of volatile components in different sour fish sauces

化合物	CAS号	保留指数	相对含量(%)				
			X	Q	Z	L	B
醇类							
乙醇	64-17-5	427	6.28±1.38 ^a	11.69±5.33 ^a	10.24±4.29 ^a	12.11±5.42 ^a	10.63±4.17 ^a
芳樟醇	78-70-6	1099	3.97±0.13 ^a	1.57±0.42 ^b	0.50±0.34 ^c	0.33±0.18 ^c	0.66±0.17 ^c
香叶醇	106-24-1	1255	1.96±0.28 ^a	0.72±0.09 ^{bc}	0.90±0.38 ^b	0.26±0.05 ^c	0.64±0.16 ^{bc}
桉树脑	470-82-6	1032	1.00±0.19 ^a	0.9±0.23 ^a	1.04±0.18 ^a	0.37±0.16 ^b	0.71±0.18 ^{ab}
氧化芳樟醇	1365-19-1	1086	0.31±0.01 ^a	0.03±0.01 ^b	0.21±0.04 ^a	0.18±0.11 ^{ab}	0.25±0.07 ^a
香茅醇	106-22-9	1228	0.30±0.05 ^a	0.45±0.13 ^a	0.34±0.14 ^a	0.08±0.03 ^b	0.07±0.02 ^b
橙花叔醇	7212-44-4	1544	0.17±0.01 ^b	0.26±0.03 ^a	0.16±0.01 ^b	0.08±0.01 ^c	0.09±0.02 ^c
异戊醇	123-51-3	736	0.21±0.07 ^b	0.37±0.16 ^b	0.51±0.26 ^b	0.58±0.41 ^{ab}	1.28±0.31 ^a
苯乙醇	60-12-8	1116	0.12±0.05 ^b	0.53±0.01 ^b	1.66±0.53 ^a	1.84±0.51 ^a	2.43±0.16 ^a
龙脑	6627-72-1	1167	0.25±0.20 ^a	0.21±0.01 ^a	0.32±0.07 ^a	0.16±0.01 ^a	0.14±0.04 ^a
苯甲醇	100-51-6	1036	0.10±0.03 ^b	0.17±0.01 ^a	0.09±0.03 ^b	0.05±0.03 ^{bc}	0.02±0.01 ^c
2-甲基-1-丁醇	137-32-6	739	0.05±0.01 ^b	0.16±0.06 ^b	0.09±0.03 ^b	0.18±0.08 ^b	0.4±0.05 ^a
异丁醇	78-83-1	624	0.05±0.02 ^a	0.15±0.01 ^a	0.11±0.07 ^a	0.21±0.12 ^a	0.1±0.06 ^a
正己醇	111-27-3	868	0.02±0.01 ^b	0.13±0.05 ^a	0.11±0.04 ^a	0.04±0.00 ^b	0.07±0.02 ^{ab}
酯类							
十六烷酸乙酯	628-97-7	1993	3.44±0.16 ^c	10.21±1.10 ^a	8.49±0.82 ^{ab}	8.61±2.27 ^{ab}	5.62±0.52 ^{bc}
亚油酸乙酯	544-35-4	2160	2.09±0.56 ^c	8.89±2.17 ^a	3.93±0.82 ^{bc}	6.40±2.49 ^{ab}	5.57±0.12 ^{abc}
十四酸乙酯	124-06-1	1793	1.16±0.18 ^c	1.89±0.11 ^b	3.53±0.14 ^a	2.11±0.49 ^b	1.05±0.13 ^c
乙酸乙酯	141-78-6	612	1.24±0.48 ^a	1.99±0.57 ^a	0.93±0.57 ^a	1.48±0.47 ^a	0.96±0.36 ^a
亚麻酸乙酯	1191-41-9	2169	0.66±0.26 ^a	1.75±0.59 ^a	1.61±0.48 ^a	1.73±0.50 ^a	1.19±0.05 ^a
乙酸香叶酯	105-87-3	1382	0.79±0.09 ^a	0.68±0.10 ^{ab}	0.52±0.23 ^{ab}	0.38±0.04 ^b	0.56±0.09 ^{ab}

续表 7

化合物	CAS号	保留指数	相对含量(%)				
			X	Q	Z	L	B
十二酸乙酯	106-33-2	1594	0.51±0.04 ^{bc}	0.44±0.01 ^{bc}	1.23±0.11 ^a	0.57±0.06 ^b	0.41±0.03 ^c
十五酸乙酯	41114-00-5	1894	0.28±0.12 ^d	0.83±0.08 ^a	0.56±0.05 ^{bc}	0.66±0.17 ^{ab}	0.34±0.06 ^{cd}
十六烷酸甲酯	112-39-0	1926	0.28±0.07 ^b	0.75±0.10 ^a	0.32±0.04 ^b	0.46±0.13 ^b	0.32±0.05 ^b
十八酸乙酯	111-61-5	2195	0.22±0.1 ^b	0.65±0.21 ^a	0.55±0.15 ^{ab}	0.47±0.12 ^{ab}	0.34±0.05 ^{ab}
2-羟基-3-苯基丙酸甲酯	32981-85-4	1432	0.15±0.03 ^{bc}	0.03±0.00 ^c	0.23±0.06 ^b	0.37±0.08 ^a	0.24±0.01 ^b
十四酸甲酯	124-10-7	1725	0.14±0.01 ^a	0.12±0.01 ^{ab}	0.11±0.01 ^b	0.08±0.02 ^c	0.05±0.01 ^d
癸酸乙酯	110-38-3	1396	0.18±0.04 ^a	0.06±0.01 ^b	0.14±0.06 ^{ab}	0.06±0.01 ^b	0.13±0.02 ^{ab}
水杨酸甲酯	68917-75-9	1192	0.11±0.04 ^b	2.02±0.45 ^a	0.14±0.05 ^b	0.21±0.09 ^b	0.16±0.03 ^b
十六烷酸丙酯	110-34-9	2091	0.10±0.04 ^b	0.40±0.08 ^a	0.09±0.05 ^b	0.08±0.03 ^b	0.16±0.01 ^b
油酸甲酯	112-62-9	2110	0.10±0.01 ^a	0.17±0.05 ^a	0.09±0.03 ^a	0.13±0.07 ^a	0.09±0.02 ^a
(Z)-9-十六烯酸甲酯	1120-25-8	1899	0.05±0.01 ^{bc}	0.06±0.01 ^b	0.1±0.01 ^a	0.03±0.01 ^{cd}	0.02±0.01 ^d
亚麻酸甲酯	301-00-8	2099	0.04±0.01 ^c	0.11±0.03 ^a	0.06±0.01 ^{bc}	0.09±0.02 ^{ab}	0.06±0.01 ^{bc}
乙酸异戊酯	123-92-2	876	0.05±0.01 ^b	0.04±0.02 ^b	0.03±0.01 ^b	0.05±0.02 ^b	0.09±0.01 ^a
十七酸乙酯	14010-23-2	2092	0.03±0.01 ^b	0.09±0.04 ^{ab}	0.14±0.04 ^a	0.06±0.02 ^b	0.03±0.01 ^b
酸类							
乙酸	64-19-7	610	6.50±3.90 ^a	3.40±1.27 ^a	1.93±1.38 ^a	3.89±1.84 ^a	3.41±2.85 ^a
棕榈酸	57-10-3	1968	0.19±0.01 ^a	0.38±0.18 ^a	0.43±0.29 ^a	0.44±0.01 ^a	0.77±0.36 ^a
醛类							
柠檬醛	5392-40-5	1273	0.12±0.01 ^c	1.79±0.33 ^a	0.76±0.35 ^b	0.12±0.01 ^c	0.11±0.04 ^c
苯甲醛	100-52-7	962	0.11±0.03 ^{ab}	0.10±0.01 ^{ab}	0.34±0.24 ^a	0.05±0.01 ^b	0.04±0.01 ^b
苯乙醛	122-78-1	1045	0.09±0.02 ^b	0.05±0.01 ^b	0.46±0.22 ^a	0.08±0.03 ^b	0.09±0.03 ^b
酮类							
甲基庚烯酮	129085-68-3	986	0.56±0.22 ^a	0.03±0.01 ^b	0.03±0.01 ^b	0.01±0.00 ^b	0.01±0.00 ^b
樟脑	464-49-3	1144	0.12±0.01 ^a	0.03±0.01 ^b	0.07±0.03 ^{ab}	0.06±0.03 ^b	0.08±0.01 ^{ab}
烯类							
柠檬烯	5989-54-8	1031	7.31±2.18 ^a	0.28±0.20 ^b	0.37±0.04 ^b	0.31±0.17 ^b	0.91±0.09 ^b
姜烯	555-66-8	1495	1.04±0.67 ^c	6.16±1.26 ^b	9.74±2.46 ^a	4.04±0.17 ^{bc}	3.56±0.08 ^{bc}
月桂烯	123-35-3	991	1.40±0.51 ^a	0.21±0.1 ^b	0.34±0.08 ^b	0.06±0.02 ^b	0.18±0.01 ^b
左旋- α -蒎烯	7785-26-4	937	0.74±0.29 ^a	0.25±0.14 ^b	0.29±0.07 ^b	0.10±0.07 ^b	0.32±0.01 ^b
β -倍半水芹烯	20307-83-9	1524	0.47±0.09 ^d	2.58±0.44 ^b	3.89±0.89 ^a	1.63±0.16 ^{bc}	1.36±0.04 ^{cd}
芳姜黄烯	4176-06-1	1483	0.39±0.03 ^c	2.14±0.44 ^b	3.43±0.93 ^a	1.24±0.19 ^{bc}	0.85±0.15 ^c
β -红没药烯	495-61-4	1509	0.40±0.09 ^c	1.23±0.23 ^b	2.11±0.48 ^a	0.80±0.07 ^{bc}	0.66±0.02 ^{bc}
莰烯	79-92-5	952	0.41±0.17 ^b	0.77±0.4 ^{ab}	1.09±0.21 ^a	0.26±0.17 ^b	0.85±0.08 ^{ab}
Δ -杜松烯	483-76-1	1524	0.22±0.03 ^b	0.22±0.04 ^b	0.39±0.12 ^a	0.19±0.01 ^b	0.13±0.01 ^b
γ -萜品烯	99-85-4	1060	0.25±0.09 ^a	0.01±0.00 ^b	0.04±0.01 ^b	0.02±0.01 ^b	0.06±0.02 ^b
(E)- β -金合欢烯	18794-84-8	1457	0.18±0.04 ^a	0.13±0.02 ^{ab}	0.17±0.05 ^a	0.05±0.01 ^b	0.05±0.01 ^b
萜品油烯	586-62-9	1017	0.11±0.04 ^a	0.01±0.00 ^c	0.07±0.02 ^{ab}	0.02±0.01 ^c	0.05±0.01 ^{b,c}
α -蒎烯	3856-25-5	1376	0.09±0.03 ^{ab}	0.09±0.03 ^{ab}	0.18±0.06 ^a	0.07±0.01 ^b	0.06±0.01 ^b
水芹烯	99-83-2	1005	0.14±0.09 ^a	0.08±0.04 ^a	0.20±0.06 ^a	0.12±0.01 ^a	0.13±0.01 ^a
酚类							
4-乙基苯酚	123-07-9	1169	0.14±0.11 ^c	0.58±0.01 ^a	0.48±0.18 ^{ab}	0.27±0.07 ^{bc}	0.20±0.02 ^c
4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	1282	0.09±0.02 ^b	2.22±0.17 ^a	0.14±0.05 ^b	0.13±0.01 ^b	0.15±0.01 ^b

57 种共有挥发性风味物质, 其中酯类 20 种、醇类 14 种、烯类 14 种、酸类 2 种、酚类 2 种、醛类 3 种、酮类 2 种。醇类、酯类、烯类物质在 5 种鱼酱酸样品中占比最高。由图 4 可知, 酯类在 Q 样品中相对含量最高为 31.17%, 烯类在 Z 样品中相对含量最高为 22.04%, 酸类在 X 样品中相对含量最高为 6.69%, 在 Z 样品中相对含量最低为 2.36%。

X 样品、Q 样品、Z 样品、L 样品、B 样品鱼酱酸检测出的酯类相对含量分别为 11.62%、31.18%、

22.80%、24.03%、17.39%。酯类化合物一方面是在发酵过程中产生的酸和醇发生酯化反应形成^[24]; 另一方面则可能是由于鱼酱酸发酵原料中的小河鱼经多种微生物发酵代谢后形成。5 种鱼酱酸中相对含量最高的酯类化合物为呈微弱蜡香和奶油香气的十六烷酸乙酯, 分别为 3.44%、10.21%、8.49%、8.61%、5.62%。乙酸乙酯贡献食品特殊的水果香味^[25], 在 5 种鱼酱酸中的相对含量分别为 1.24%、1.99%、0.93%、1.48%、0.96%。

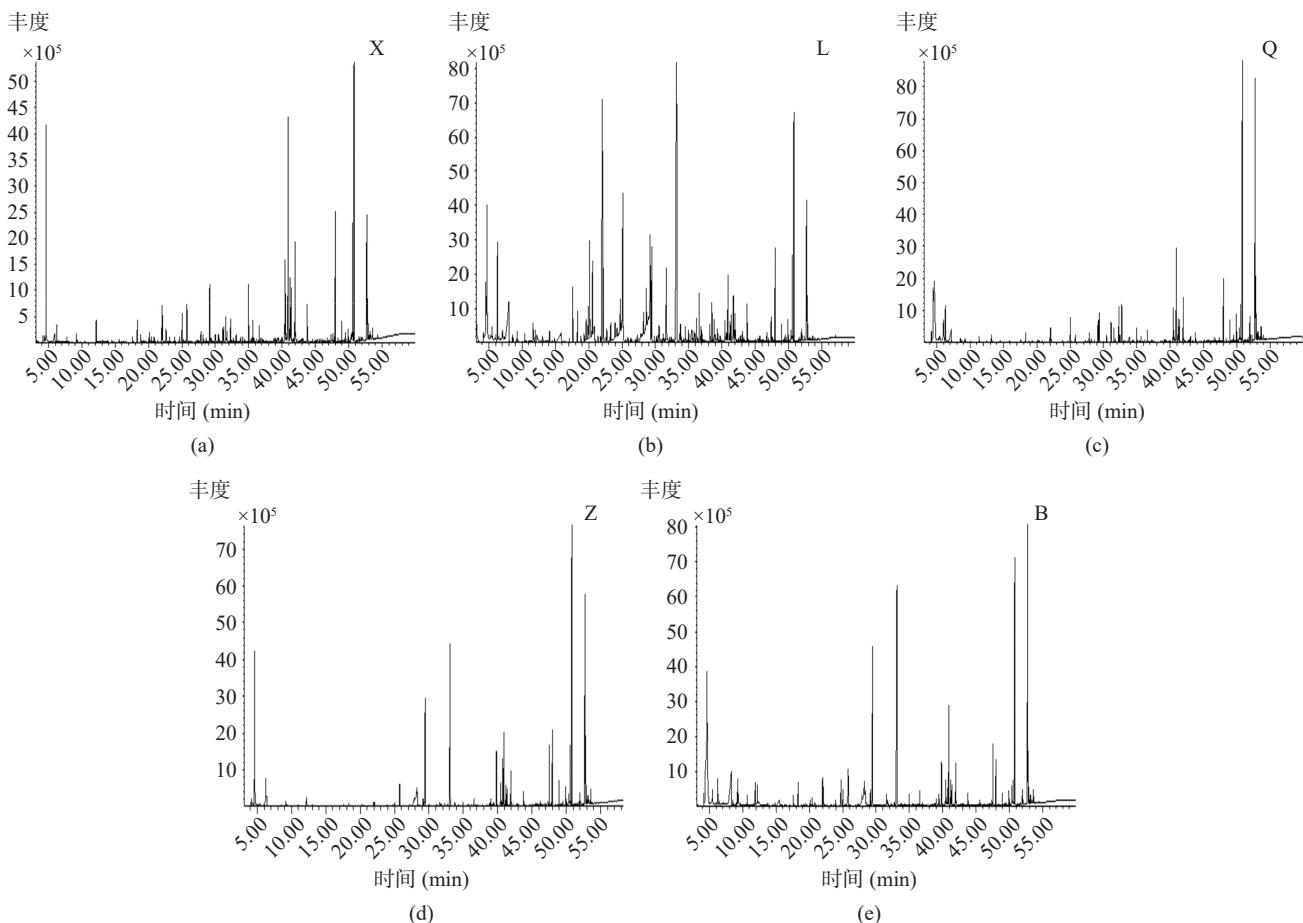


图 3 鱼酱酸总离子流

Fig.3 Ion current in sour fish sauces

注: (a) 为 X 样品总离子流图; (b) 为 Q 样品总离子流图; (c) 为 Z 样品总离子流图; (d) 为 L 样品总离子流图; (e) 为 B 样品总离子流图。

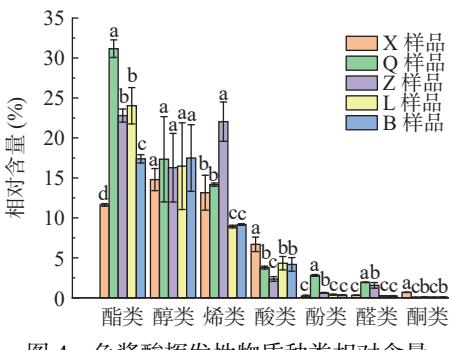


图 4 鱼酱酸挥发性物质种类相对含量

Fig.4 Relative content of volatile substances in sour fish sauces

注: 图中不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

醇类物质主要是酵母菌的代谢物, 为有机酸与酯类物质生产提供前提物质, 促进风味形成。醇类化合物中乙醇的相对含量最高分别为 6.28%、11.69%、10.24%、12.11%、10.63%, 这可能是鱼酱酸中微生物发酵产生醇或制作过程添加米酒的原因^[26]。5 种鱼酱酸的醇类组分相似, 包含芳樟醇、香叶醇、异丁醇、橙花叔醇和香茅醇等。芳樟醇贡献百合花香气, 且沸点低, 属于上等的天然香料^[27], 在 X 样品中相对含量为 3.97%, 显著高于其他样品($P<0.05$)。香叶醇和香茅醇带有玫瑰花香气; 橙花叔醇含有弱的甜清柔美的橙花气息, 带有像玫瑰、铃兰和苹果花的气

息^[27], 这些醇类赋予了鱼酱酸温和、纯正的气息。

烯类化合物也是鱼酱酸中一类重要的挥发性物质, 通常具有花草香, 类似薄荷和柠檬气味^[28]。5 种鱼酱酸样品中检测出的烯类化合物大多数来自于原料中添加的香辛料和辣椒, 其中姜烯(1.04%~9.74%)、 β -倍半水芹烯(0.47%~3.89%)、芳姜黄烯(0.39%~3.43%)相对含量较高。姜烯在 Z 和 Q 样品中相对含量分别为 9.74% 和 6.16%, 这可能是由于样品制作过程中添加生姜所致^[28]。柠檬烯具有柠檬的香味, 其在 X 样品中的相对含量最高为 7.31%。X 样品中的月桂烯相对含量为 1.40%, 显著高于其他样品($P<0.05$), 其具有天竺葵、胡椒的辛香味^[29]。

酸类物质能赋予鱼酱酸独特的酸鲜味, 使得鱼酱酸整体风味更加柔和。酸类物质大部分来自于碳水化合物的分解产物, 还有一部分来自于氨基酸的代谢产物^[30], 5 种鱼酱酸样品中检测到的共有酸类化合物有乙酸和棕榈酸 2 种。乙酸在 X 样品中的相对含量最高为 6.50%, 通过结合 2.1 理化指标分析发现, X 样品中的总酸含量也高于其他样品。酮类物质是美拉德反应或醛类氧化反应的产物, 通常呈清香、奶香和果香^[31]。鱼酱酸中酮类化合物的相对含量分别为 0.68%、0.06%、0.10%、0.07%、0.09%, 包含樟脑、甲基庚烯酮 2 种共有挥发性成分。醛类化合物

包括柠檬醛、苯甲醛、苯乙醛,其相对含量分别为0.32%、1.94%、1.56%、0.25%、0.24%。苯甲醛是脂肪氧化降解的产物,呈现杏仁风味^[32-33],在Z样品中相对含量最高为0.34%。

正交偏最小二乘法监督模型(Orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)可进一步挖掘数据间的相关性,对数据进行可视化分析,此外还可以量化特征风味物质造成样品之间差异的程度^[34]。以57种共有香气组分作为因变量,5种鱼

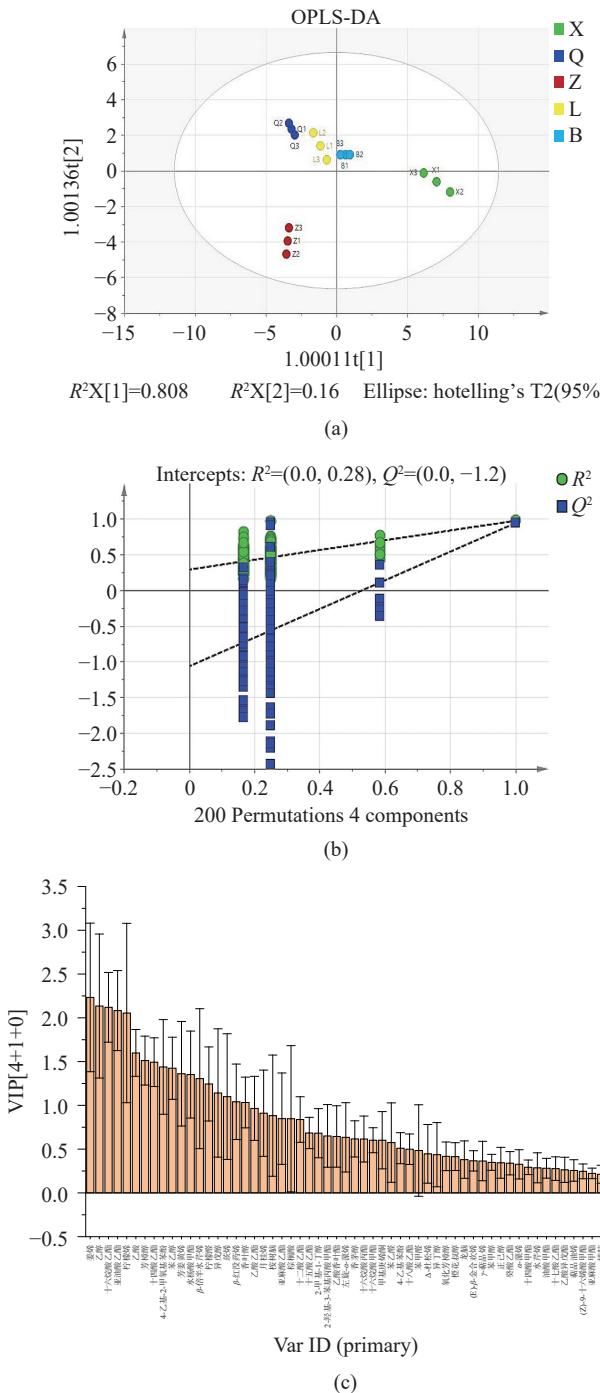


图5 鱼酱酸挥发性物质差异性分析

Fig.5 Difference analysis of volatile substance in sour fish sauces

注: (a)OPLS-DA模型得分散点图;(b)OPLS-DA拟合模型图;(c)VIP图。

酱酸样品作为自变量,通过OPLS-DA分析可以实现5种鱼酱酸样品的有效区分。如图5(a)所示,本次分析中的自变量拟合指数(R^2X)为0.968,因变量拟合指数(R^2Y)为0.966,模型预测指数(Q^2)为0.899,说明模型拟合结果可接受,该结果可用于鉴别5种鱼酱酸的香气特征物质。经过200次置换检验,如图5(b)所示, Q^2 回归线与纵轴的相交点小于0,说明模型不存在过拟合,模型验证有效,认为该结果可用于鱼酱酸的鉴别分析。利用OPLS-DA的重要性变量投影(VIP)筛选出关键差异物,VIP值越大,变量的差异越明显。由图5(c)所示,共筛选出姜烯、乙醇、十六烷酸乙酯、亚油酸乙酯、柠檬烯、乙酸、芳樟醇、十四酸乙酯、4-乙基-2-甲氧基苯酚、苯乙醇、芳姜黄烯、水杨酸甲酯、 β -倍半水芹烯、柠檬醛、异戊醇、莰烯、 β -红没药烯、香叶醇18个VIP值>1的关键挥发性香气物质,其中烯类和酯类物质对鱼酱酸的香味贡献最大。鱼酱酸的辛辣似生姜味主要由姜烯、芳姜黄烯和 β -红没药烯提供,十六烷酸乙酯、水杨酸甲酯、十四酸乙酯、亚油酸乙酯赋予了鱼酱酸油脂香气味;鱼酱酸的醇香味主要由乙醇提供,刺鼻醋酸味主要由乙酸提供。此外,柠檬烯还赋予了鱼酱酸柠檬香气味。

3 结论

通过对5种鱼酱酸的理化指标、营养指标、呈味以及挥发性成分进行检测分析,得出5种鱼酱酸的水分、灰分、氨基酸态氮、总酸、还原糖、蛋白质、维生素C、脂肪均差异显著($P<0.05$)。共测出17种游离氨基酸,其中必需氨基酸7种,本文检测出鱼酱酸的游离氨基酸总含量在7.954~14.998 mg/g,Z样品中的总游离氨基酸含量最高,为14.998 mg/g,呈鲜味的谷氨酸在L样品中含量最高,为4.689 mg/g,且TAV值达到15.63,远高于其他鱼酱酸,表明L样品的鲜味比另四种鱼酱酸更浓烈。电子鼻结果显示鱼酱酸对氮氧化合物、短链烷烃、无机硫化合物、醇醚酮类和有机硫化物较敏感,响应值较显著($P<0.05$)。利用GC-MS联用仪检测到5种鱼酱酸中共有挥发性成分57种,其中酯类20种、醇类14种、烯类14种、酸类2种、酚类2种、醛类3种、酮类2种。利用OPLS-DA重要性变量投影(VIP)共筛选出姜烯、乙醇、十六烷酸乙酯、亚油酸乙酯、柠檬烯、乙酸、芳樟醇、十四酸乙酯、4-乙基-2-甲氧基苯酚、苯乙醇、芳姜黄烯、水杨酸甲酯、 β -倍半水芹烯、柠檬醛、异戊醇、莰烯、 β -红没药烯、香叶醇18个VIP值>1的关键挥发性香气物质。综上,通过对5种不同鱼酱酸的风味进行比较分析,为黔东南地区苗族特色食品鱼酱酸的品质评价和综合开发提供科学依据。

参考文献

- [1] 张文华, 袁玮, 张国辉, 等. 苗族原生态传统发酵食品鱼酱酸制作工艺[J]. 中国调味品, 2009, 34(8): 68-70, 80. [ZHANG W H, YUAN W, ZHANG G H, et al. The manufacturing process of pro-ecology traditional fermented food fish sauce-acid of Miao Nationality[J]. *China Condiment*, 2009, 34(8): 68-70, 80.]
- [2] 袁玮, 陈冬华, 石敏. 民族食品鱼酱酸工艺及成分分析[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(22): 12030-1201. [YUAN W, CHEN D H, SHI M. Process and composition analysis of ethnic food fish sauce acid[J]. *Journal of Anhuiagre Sci*, 2010, 38(22): 12030-12031.]
- [3] 张文华, 袁玮, 蒋天智, 等. 银鱼鱼酱酸制作及品质分析[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(36): 20720-20721, 20742. [ZHANG W H, YUAN W, JIANG T Z, et al. Manufacturing process and quality evaluation of white bait fish sauce acid[J]. *Journal of Anhuiagre Sci*, 2010, 38(36): 20720-20721, 20742.]
- [4] 张文华, 周江菊, 袁玮, 等. 苗族传统食品鱼酱酸制作工艺分析[J]. 中国酿造, 2009(8): 131-134. [ZHANG W H, ZHOU J J, YUAN W, et al. Analysis of manufacturing process of traditional fermented food fish sauce acid of Miao nationality[J]. *China Brewing*, 2009(8): 131-134.]
- [5] 华倩. 接种微生物发酵剂对鱼酱酸品质提升研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020. [HUA Q. Study on the improvement of fish-chili paste quality by inoculating starter cultures[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.]
- [6] 周晓琴, 石庆楠, 陈中爱. 凯里特色鱼酱酸品质特性研究[J]. 中国调味品, 2020, 45(3): 89-91. [ZHOU X Q, SHI Q N, CHEN Z A. Study on quality characteristics of typical fish sauce acid from Kaili[J]. *China Condiment*, 2020, 45(3): 89-91.]
- [7] 邹大维, 熊建军, 刘桂琼, 等. 鱼酱酸调味料生产技术规范研究[J]. 现代食品, 2017(18): 10-13. [ZOU D W, XIONG J J, LIU G Q, et al. Study on technical specifications for producing acid seasoning sauce[J]. *Moden Food*, 2017(18): 10-13.]
- [8] 邹大维, 熊建军, 刘桂琼, 等. 民族特色食品鱼酱酸调味料加工工艺分析研究[J]. 中国调味品, 2018, 43(5): 138-140. [ZOU D W, XIONG J J, LIU G Q, et al. Analysis and study on processing technology of nati onal characeristic food fish sauce acid seasoning [J]. *China Condiment*, 2018, 43(5): 138-140.]
- [9] 张莉娟, 谷新晰, 孙记录, 等. 雷山鱼酱酸中微生物多样性及品质特性分析[J]. 中国食品学报, 2022, 22(4): 350-359. [ZHANG L J, GU X X, SUN J L, et al. Analysis of Microbial diversity and quality characteristic of Leishan fish sauce acid[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(4): 350-359.]
- [10] 潘季红, 泰礼康, 文安燕, 等. 贵州红酸汤营养品质及呈味特征分析[J]. 中国调味品, 2020, 45(6): 43-48, 53. [PAN J H, QIN L K, WEN A Y, et al. Analysis on nutritional quality and flavor characteristics of Guizhou Hongyu decoction[J]. *Chinese Condiments*, 2020, 45(6): 43-48, 53.]
- [11] 许九红, 王修俊, 聂黔丽, 等. 基于两次发酵法遵义特色泡辣椒游离氨基酸组成的主成分分析及综合评价[J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 262-269. [XU J H, WANG X J, NIE Q L, et al. Principal component analysis and comprehensive evolution of free amino acid composition of Zunyi characteristic pickled peppers based on two-fermentation method[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(3): 262-269.]
- [12] 何扬波, 罗兴邦, 李咏富, 等. $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线辐照保鲜红酸汤效果评价及其品质变化研究[J]. 中国调味品, 2020, 45(7): 86-89, 95. [HE Y B, LUO X B, LI Y F, et al. Effect evaluation and quality change of $^{60}\text{Co}-\gamma$ -radiation preservation Hongyu decoction[J]. *Chinese Condiments*, 2019, 45(7): 86-89, 95.]
- [13] 郑斌, 刘宇, 何杏, 等. 半鳍金枪鱼(S⁺etipinnis taty)鱼露品质改善研究[J]. 食品科学, 2017, 38(13): 4484-4493.
- [14] 帕尔哈提·柔孜, 则拉莱·司马依, 刘源, 等. 3 种甘草种子蛋白游离氨基酸组成及呈味特性的对比分析[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(8): 53-60, 218. [ROZI P, SIMAYI Z, LIU Y, et al. Comparative analysis of free amino acid composition in proteins of seeds of three glycyrrhiza species and the flavor characteristics[J]. *Food Research and Development*, 2023, 44(8): 53-60, 218.]
- [15] 杨玲, 李海江, 吴海, 等. 中国四川重庆烟熏和风干火腿品质相关性研究[J]. 食品研究与国际, 2023, 164: 112274-112274.
- [16] 郭壮, 吴璞颖, 赵楠, 等. 泡菜水品质和细菌类群的关联性[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(23): 47-51. [GUO Z, WU P Y, ZHAO N, et al. Relevance study between microbial structure and quality of Paocai brine[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(23): 47-51.]
- [17] 严先朋, 刘刚, 张晓喻, 等. 发酵过程中韩式泡菜风味的变化[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(4): 150-159. [YAN X M, LIU G, ZHANG X Y, et al. Changes of Korean Kimchi's flavor in fermentation process[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2019, 38(4): 150-159.]
- [18] CORONA O, CINQUANTA L, LI C C, et al. Evolution of free amino acids, histamine and volatile compounds in the Italian anchovies (*Engraulis encrasiculus* L.) sauce at different ripening times[J]. *Foods*, 2022, 12(1): 126-126.
- [19] MANCA G, RU A, SIDDI G, et al. The effect of seasonality on the biogenic amines, free amino acids, and physico-chemical composition of raw milk Fiore Sardo cheese produced in Sardinia (Italy)[J]. *Food Control*, 2023, 145.
- [20] 刘新, 刘政芳, 张彦, 等. 基于游离氨基酸和感官鲜度评价的复合鲜味产品的呈味特征分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(7): 287-293. [LIU X, LIU Z F, ZHANG Y, et al. Taste characteristics analysis of compound umami products based on free amino acids and sensory evaluation of umami taste[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(7): 287-293.]
- [21] LI Y, YUAN L, LIU H, et al. Analysis of the changes of volatile flavor compounds in a traditional Chinese shrimp paste during fermentation based on electronic nose, SPME-GC-MS and HS-GC-IMS[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2023, 12(1): 173-182.
- [22] LAN T, WANG J Q, YUAN Q, et al. Evaluation of the color and aroma characteristics of commercially available Chinese kiwi wines via intelligent sensory technologies and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2022, 15: 100427.
- [23] WANG Z H, XU Z, SUN L M, et al. Dynamics of microbial communities, texture and flavor in Suan Zuo Yu during fermentation[J]. *Food Chemistry*, 2020, 332: 127364.
- [24] WANG J J, WANG R R, XIAO Q, et al. SPME/GC/MS characterization of volatile compounds of Chinese traditional-chopped pepper during fermentation[J]. *International Journal of Food Properties*, 2019, 22(1): 1863-1872.
- [25] CHUA J Y, QUAN S L. Effect of single amino acid addition on growth kinetics and flavor modulation by *Torulaspora del-*

- brueckii* in soy (tofu) whey alcoholic beverage fermentation[J]. *Food Research International*, 2020, 135: 109283.
- [26] LI J K, LIU Q Y, WANG J, et al. Effect of red pepper (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.) leaf extract on volatile flavor compounds of salted silver carp[J]. *Food Science & Nutrition*, 2020, 8(3): 1355–1364.
- [27] WANG C H, ZHANG Q, HE L P, et al. Determination of the microbial communities of Guizhou Suantang, a traditional Chinese fermented sour soup, and correlation between the identified microorganisms and volatile compounds[J]. *Food Research International*, 2020, 138: 109820.
- [28] LUO X L, WANG X Y, DU M, et al. Dispersive liquid-liquid microextraction followed by HS-SPME for the determination of flavor enhancers in seafood using GC-MS[J]. *Foods*, 2022, 11(10): 1507.
- [29] YOO S A, PARK S E, SEO S H, et al. A GC-MS based metabolic profiling of fermented sausage supplemented with pineapple[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2016, 25(6): 1657–1664.
- [30] HUANG Z J, ZENG Y H, SUN Q Y, et al. Insights into the mechanism of flavor compound changes in strong flavor Baijiu during storage by using the density functional theory and molecular dynamics simulation[J]. *Food Chemistry*, 2022, 373: 131522.
- [31] CHEN Y, LI P, LIAO L Y, et al. Characteristic fingerprints and volatile flavor compound variations in Liuyang Douchi during fermentation via HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2021, 361: 130055.
- [32] 张文玉, 李雅, 马赫, 等. 气相色谱-质谱联用结合化学计量法分析不同干燥方式对芫荽风味物质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(4): 294–301. [ZHANG W Y, LI Y, MA H, et al. Analysis of effects of different drying methods on flavor substances of coriander using GC-MS combined with stoichiometric method [J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(4): 294–301.]
- [33] 黄晨, 郭德军, 游刚, 等. 基于GC-MS和电子鼻技术分析不同烘烤度橡木对荔枝白兰地风味的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(2): 252–259. [HUANG C, GUO D J, YOU G, et al. Effect of different baking degrees of oak on lychee brandy volatility flavor based on electronic nose and GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(2): 252–259.]
- [34] 平洪睿, 王亚萍, 陈佳妮, 等. 贵州苗族、水族红酸汤滋味与香气差异分析[J]. 食品工业科技, 2024, 45(8): 273–283. [PING H R, WANG Y P, CHEN J N, et al. Analysis on the difference of taste and aroma of red sour soup of Miao Nationality and Shui Nationality in Guizhou[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(8): 273–283.]