

鱼肉制品腥味物质形成及脱除的研究进展*

游丽君, 赵谋明

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州, 510640)

摘 要 综述了鱼肉制品腥味物质的形成机理、检测方法和脱除方法的国内外研究进展。重点介绍了物理法、化学法、生物法、感官屏蔽法祛腥的特点及应用, 旨在为鱼肉制品加工过程中的脱腥研究提供参考和借鉴。

关键词 鱼腥味, 形成机理, 脱腥

鱼肉制品营养丰富, 味道鲜美。而且鱼类资源由于量大质优, 吸收利用率高, 因此世界各国已开展了鱼类加工方面的大量研究。我国渔业资源极为丰富, 但精深加工却跟不上渔业的发展^[1]。我国淡水鱼主要的加工途径有制作鱼片、鱼糜及其制品、液体鱼蛋白、鱼骨粉、软罐头以及废弃物加工制品, 但加工率不到 10%, 部分原因是鱼肉固有的腥味大大限制了鱼肉的精深加工和利用^[2,3]。因此, 研究鱼肉制品的脱腥技术, 对我国渔业发展和鱼类的加工利用具有重要意义。本文综述了鱼肉制品腥味物质的形成机理、检测方法和脱除方法的国内外研究进展, 旨在为以后鱼肉制品加工过程中的脱腥研究提供参考和借鉴。

1 鱼腥味的形成原因和机理

鱼腥味形成的主要原因有: (1) 新鲜鱼由于不当的处理和储藏而导致的微生物、酶作用或自动氧化; (2) 鱼对来自外部的挥发性有机化合物的吸收; (3) 来自鱼的饮食或它的生存环境中的物质在生物体内蓄积^[4]。

鱼腥味形成的主要机理有^[5]: (1) 由酶引起的脂质降解和类胡萝卜素的转化。(2) 游离脂肪酸的自动氧化分解。如在氧化鱼油的气味中, 其成分有部分来自 ω -不饱和脂肪酸自动氧化而生成的碳化合物——2, 4-癸二烯醛、2, 4, 7-癸三烯醛等^[6,7]。(3) 含硫含氮前体物质的酶催化转化。如存在于鱼皮粘液及血液内的 δ -氨基戊酸、 δ -氨基戊醛和六氢吡啶类等腥味特征化合物的前体物质, 在酶的催化转化作用下形成鱼腥味。此外, 鱼体内含有的氧化三甲胺也会在微生物和酶的作用下降解生成三甲胺和二甲胺。当三甲胺与

不新鲜鱼的 δ -氨基戊酸、六氢吡啶等成分共同存在时则会增强鱼的腥臭感。由于氧化三甲胺在海鱼中的含量高于在淡水鱼中的含量, 所以一般海鱼的腥臭味比淡水鱼更加强烈。(4) 特种前体物质的高温分解。如挥发性有机酸和挥发性醛、酮等物质。Zhou 等人^[8]采用同时蒸馏萃取法提取鲤鱼鱼体中的挥发和半挥发性有机物, 用 GC/MS 从提取物中分析鉴定出鱼腥味和疑是鱼腥味物质 16 种, 包括醛、烯醛、酮和呋喃 4 类化合物。其中己醛、庚醛和 2, 4-二烯癸醛被确认为是导致鲤鱼具有鱼腥味的主要化合物。Triqui^[9]发现, Z-1, 5-辛二烯-3-酮和 Z-4-庚烯含量达到 B 级是导致狗鲟鱼存放过程中产生刺激性气味的最可能原因。

2 鱼腥味的评价和检测方法

2.1 感官评价

在鱼肉制品的脱腥过程中, 首先必须确定腥味的的评价方法。感官鉴评被认为是评价腥气成分最方便、最快捷的方法。评价时, 由若干名受过专业训练的感官评定员组成评判小组对鱼类产品的腥味进行打分, 将他们对同种样品评价的分值相加即为该样品的腥味值。分值越大则腥气越重^[10]。

2.2 腥气成分的检测

感官鉴评虽然简便快捷, 但是该方法主观性强、重复性差, 而且人的感觉器官对气味具有一定的适应性, 容易出现感官疲劳而影响分析结果。随着食品检测设备的发展, 越来越多客观、快捷、重复性好的检测手段被用于鱼肉制品腥味成分的检测。

电子鼻是 1 种新颖的模拟人的嗅觉来分析、识别和检测复杂臭味和挥发性成分的仪器^[11]。电子鼻主要由气味取样操作器、气体传感器阵列和信号处理系统 3 种功能器件组成。Connell 等人^[12]采用电子鼻系统来评价和分析阿根廷狗鲟鱼肉的新鲜度, 发现电子鼻可以根据鱼体气味, 区分不同贮藏天数的鱼肉,

第一作者: 博士研究生(赵谋明教授为通讯作者)。

* 国家十一五科技支撑计划项目(2006BAD27B03), 广东省科技计划项目(2006A25006001)

收稿日期: 2007-10-16, 改回日期: 2008-01-07

而不同质量的鱼肉样品对电子鼻评价其新鲜度没有影响。目前,国外已开发出专门用于检测鱼肉的NST3210 (4MOS)电子鼻系统,其发展前景十分广阔^[13]。

气相色谱是近年来用于测定样品中挥发性成分的有效手段之一。顶空固相萃取技术是1990年代以来出现的样品处理方法,可将腥气成分进行浓缩。将固相微萃取技术与色谱-质谱联用,能够精确地鉴定鱼肉制品中的气味成分。Dufflos等人^[14]用固相微萃取/质谱检测出了白鲟鱼、鳕鱼和鲑鱼3种鱼在4℃下储藏10d后鱼体的86种气味成分,其中20种可用于鉴定鱼肉新鲜度,主要是一些醇、酮、醛和C₂~C₁₁酯。Triqui^[9]采用气味萃取稀释分析法(AEDA)和SPME-顶空测定法来检测狗鲟鱼在不同新鲜度下的腥味成分。陈俊卿等人^[15,16]以白鲢鱼为原料,建立了顶空固相微萃取技术与气相色谱-质谱联用分析鉴定鱼肉中气味成分的方法。赵庆喜等人^[17]用微波蒸馏(MD)-固相微萃取装置(SPME)提取鳙鱼鱼肉中的挥发性成分,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对气味化合物成分进行了定性分析,同时利用嗅觉监测器鉴别了部分挥发性物质的气味特征,共定性确定出了鳙鱼鱼肉挥发性成分中53种化合物,经分析,这些成分分别具有青草味、鱼腥味、泥土味等气味特征,其协同作用构成了鳙鱼鱼肉特殊的鱼腥味、泥腥味。

3 鱼肉制品的脱腥方法

脱除鱼腥味的方法很多,从作用机理来看,可分为以下几种类型:物理祛腥法、化学祛腥法、生物祛腥法、感官屏蔽祛腥法等。

3.1 物理祛腥法

3.1.1 吸附法

采用吸附法祛腥,主要是利用吸附剂的吸附作用。在日常生活和工业生产中,用于脱除令人不愉快气味的吸附剂主要有两类:一类是活性炭、活性氧化铝、分子筛、硅胶等,这类吸附剂对腥臭物质的吸附限于其表面,叫做物理吸附。另一类是离子交换树脂类,这类吸附剂对不良气味物质的吸附,称为化学吸附。在上述两类吸附剂中,活性炭使用最为广泛,因为活性炭的多孔结构和特殊的表面,可以产生高效的吸附作用^[18]。但是活性炭用于水产蛋白水解液的脱腥脱苦处理,会导致部分营养成分的吸附损失,因此使用时必须注意选择活性炭的型号和控制操作条件。施文正^[1]用活性炭对白鲢鱼蛋白水解液进行脱腥脱

苦研究,发现活性炭能够脱去一定的鱼蛋白液的腥苦味,并且作用后颜色得到改善,但缺点是蛋白质损失较大。

3.1.2 微胶囊包埋法

微胶囊技术是利用高分子物质作为壁材将腥味物质包在一微小封闭的胶囊内。崔炳群^[19]采用微胶囊技术制作鱼肝油软糖,既能包埋其腥味,又能防止鱼油氧化。吴琼英等人^[3,20]选取蔗糖酯1.0%、鱼油添加量为壁材量的30%、麦芽糊精12%、明胶3%、阿拉伯胶3%的工艺条件制作微胶囊化鱼油,能克服鱼油具有难闻氧化味的缺点。

3.2 化学祛腥法

3.2.1 分子包埋法

β -CD由7个葡萄糖分子通过 α -1,4糖苷键连接,分子呈环形和中空的圆柱结构,其空穴内壁具疏水性,而环的外侧是亲水的^[18]。当 β -CD加到蛋白质水解液中,一些疏水小肽和疏水性氨基酸往往被包络到 β -CD的空穴内部,从而起到脱腥苦的作用。考虑到 β -CD单独处理时通常用量较大,所以一般需要和其他方法配合使用。而施文正^[1]认为鱼蛋白水解液中苦味肽分子相对于糊精的空腔太大,并且苦味肽一般具有2个以上的疏水基团,糊精无法将其包埋,并且作用的温度较高,所以单独使用时脱腥效果不明显。杨文鸽^[21]用1.5% β -CD和0.5%活性炭复配,处理蚌肉水解液,使其苦味消失,腥味大大减弱。

3.2.2 美拉德反应祛腥法

美拉德反应是利用酶解液中小分子肽、氨基酸和单糖反应生成有焙烤香气的吡咯类、吡啶类、吡嗪类和噻吩类等风味化合物。在酶解液中添加不同的反应物质进行美拉德反应,往往可以得到不同的风味,如酱香、肉香型反应液。反应后酶解液的风味发生了根本变化,腥味消失,风味物质增加,酶解反应液呈现浓郁、圆润的酱香风味^[22]。值得注意的是,美拉德反应是以部分氨基酸的损失为代价,不同的氨基酸和葡萄糖反应产生不同的香气,如组氨酸反应无明显香气,蛋氨酸呈马铃薯味,半胱氨酸呈麦粉味,异亮氨酸和亮氨酸呈温和面包味,苯丙氨酸呈焦糖味,赖氨酸呈烤马铃薯味等。

3.2.3 酸碱盐处理法

水产品中腥味成分与酸碱发生化学反应可生成无腥味的物质,其中盐的作用一般认为主要是促进水产品中腥味成分的析出,从而实现脱腥。例如,在鱼肉烹饪时,常常加入香醋以中和鱼中的腥味物质达到

去腥。在加工东方螺肉时,用酸碱处理可以除去其腥味。Josephson 等人报道了在新鲜和氧化的银鱼黏液的水提取物中添加亚硫酸氢钠(100~500 mg/kg),可抑制鱼腥味。这是因为亚硫酸氢钠可与腥味成分的酮和醛发生反应,从而减轻鱼的腥臭味。

3.2.4 溶剂萃取法

利用有机溶剂对腥味成分的溶解萃取原理达到脱腥的作用。在日常生活中,利用添加料酒的方法烹饪水产食品,以达到去腥的目的。乙醚是常用的有机溶剂,当用于鲈鱼鱼肉水解液脱腥时,采用 50% 乙醚处理 20 min 连续处理 3 次,腥味去除效果较好^[18]。

3.2.5 抗氧化剂法

红茶中含黄酮类化合物如茶黄素、茶红素等可以消除甲基硫醇化合物,并可以与氨基酸结合,故也可以用于去除腥味成分。段振华等人^[23,24]采用正交试验优化了鳙鱼片脱腥的处理工艺,即鳙鱼片在温度 15℃ 条件下,以 1.5% 红茶+0.75% NaCl 为脱腥剂,浸泡处理 3 h,鳙鱼片与脱腥液的比例为 1g:5 mL 时可达最好的脱腥效果。

3.3 生物祛腥法

通过微生物的新陈代谢作用,小分子的腥味物质参与代谢转变成无腥味的物质,或者在微生物酶的作用下发生分子结构的修饰,转化成为无腥味的成分,从而达到脱腥的目的。Fukami 等人^[25,26]发现,从扁舵鲈鱼露中分离得到的 2 种葡萄球菌接种培养后,可减轻鱼露的腥味,改善其风味。毋瑾超等人^[27]在鱼鲜酱油的酿制中,采用鱼肉液体制曲提高蛋白利用率并利用制曲过程去除鱼腥味。结果表明:制曲温度为 40℃,制曲时间为 24 h,种曲添加量 0.4% 为最佳制曲条件,此时,对三甲胺的去除率可达 74.7%,大大减弱鱼腥味。这可能是由于制曲过程中微生物如曲霉、酵母、乳酸菌等在较短时间内大量繁殖,造成曲液环境如 pH 值、含氧量、CO₂ 等的突变,从而抑制了兼性厌氧菌的还原作用,在一定程度上减弱了三甲胺的形成;同时由于制曲过程中氧化三甲胺、三甲胺等物质可能被其他微生物分解利用,产生不具有腥味的物质,所以减弱了酱油的腥臭味。裘迪红等人^[28]分别采用活性炭吸附、 β -CD 包埋法、乙醚萃取法、酵母发酵法对鲈鱼蛋白水解液进行处理,经比较发现,酵母发酵法效果更佳,水解液中加入 2% 酵母粉进行 35℃、1 h 发酵后,腥味基本脱除。邓尚贵等人^[29]发现, β -CD 包埋法不能完全除去青鳞鱼的腥臭味,而酵母粉则能完全除臭脱腥。

3.4 感官屏蔽祛腥法

掩盖法是采用食物烹饪学方面的原理,利用其他的香辛料成分来掩盖水产食品的腥味,达到去腥作用。例如在鱼肉烹饪过程中,可用姜、葱、料酒腌制去腥,也可以用泡姜、泡菜、泡辣椒、花椒等去腥。研究表明:由八角、桂皮、花椒等的水提液浸泡处理过的鲢鱼、鳙鱼、海鳗鱼肉,在一定程度上可以减轻其带有的各种腥异味^[18]。

4 讨论与展望

随着人们生活水平的提高,鱼肉制品中的腥臭味问题已成为限制其发展和消费的一大瓶颈,科学而高效地脱除鱼腥味已成为鱼肉制品加工过程中急需解决的问题。物理方法虽然方便简单,但很难彻底脱除鱼腥味,而且活性炭用于鱼肉制品腥味物质的脱腥处理,会导致部分营养成分的吸附损失;化学方法脱腥如酸碱盐处理法、溶剂萃取法较易有化学物质残留,消费者通常较难接受。随着生物技术 in 食品中的应用,采用发酵技术可以去除鱼肉制品的腥味和异味,并能产生特殊的香味,发酵后含氮物质对产物的香味有增强作用。李春美等人^[30]在鱼鳞酶解液里加入 2% 酵母,在 35℃ 进行培养 1 h 后,腥味基本被脱除,并带来较好的清香味,并且氨态氮损失较少。生物法脱腥克服了物理法和化学法的缺陷,已成为脱腥技术的研究热点,所用的菌种从酵母菌发展到曲霉、乳酸菌等,显示出广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 施文正,汪之和,林争艳,等. 白鲢鱼蛋白水解液脱腥脱苦的研究[J]. 海洋水产研究,2004,(6):28~32
- 2 张敏,段振华,汤坚. 低值淡水鱼加工利用研究进展[J]. 渔业现代化,2003,(3):30~31
- 3 金晶,周坚. 鱼制品脱腥脱苦技术研究进展[J]. 食品科技,2007(5):14~17
- 4 Santos G V, Da Cunha Veloso M C, De Paula Pereira P A, et al. Fish off flavor analysis by headspace and off line purge- and- trap followed by HRGC MS [J]. American Lab-oratory,2001,33(24):28~30
- 5 Hau Yin Chung, Chi Wang Yeung, Joo Shin Kim, et al. Static headspace analysis-olfactometry (SHA-O) of odor impact components in salted-dried white herring (*Ilisha elongata*) [J]. Food Chemistry,2007(104):842~851
- 6 丁耐克. 食品风味化学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1996. 248~249

- 7 Yoshiwa T, Morimoto K, Sokamoto K, et al. Volatile compounds of fishy odor in sardine by simultaneous distillation and extraction under reduced pressure[J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1997, 63(2): 222~230
- 8 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
- 9 Triqui R. Sensory and flavor profiles as a means of assessing freshness of hake (*Merluccius merluccius*) during ice storage[J]. Eur Food Res Technol, 2005, 222 (1~2): 41~47
- 10 陈奇, 黄寿恩. 鱼制品脱腥工艺的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(6): 163~167
- 11 Jonsdottir R, Olafsdottir G, Martinsdottir E, et al. Flavor characterization of ripened cod roe by gas chromatography, sensory analysis, and electronic nose[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52 (20): 6 250~6 256
- 12 Manuela O'Connell, Gabriela Valdora, Gustavo Peltzer, et al. A practical approach for fish freshness determinations using a portable electronic nose[J]. Sensors and Actuators B, 2001(80): 149~154
- 13 Emmanuelle S, Jacques O B, Felix E. Electronic noses and their application to food[J]. Lebensm-Wiss U-Technol, 2000, 31: 305~316
- 14 Guillaume Duflos, Vincent Marcel Coin, Marie Cornu, et al. Determination of volatile compounds to characterize fish spoilage using headspace/mass spectrometry and solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Science of Food and Agriculture, 2006, 86: 600~611
- 15 陈俊卿, 王锡昌. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析白鲢鱼中的挥发性成分[J]. 质谱学报, 2005, 26(2): 76~80
- 16 Gislaine V. Fish off-flavour analysis by headspace and off-line purge-and-trap followed by HS-GC-MS[J]. Am Lab, 2001: 28~31
- 17 赵庆喜, 薛长湖, 徐杰, 等. 微波蒸馏-固相微萃取-气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用分析鳙鱼鱼肉中的挥发性成分[J]. 色谱, 2007, 25(2): 267~271
- 18 段振华, 汪菊兰, 王志国, 等. 水产品加工过程中的脱腥技术[J]. 渔业现代化, 2005(5): 48~49
- 19 崔炳群. 无腥味鱼肝油软糖的研制[J]. 食品工业, 2002, (6): 9~10
- 20 吴琼英, 贾俊强, 马海乐. 鱼油微胶囊化技术的研究[J]. 食品工业, 2005, (4): 54~56
- 21 杨文鸽, 张芝芬, 黄晓春, 等. 三角帆蚌肉酶解液的脱苦脱腥研究[J]. 食品科学, 2003, 24(4): 94~97
- 22 崔春, 赵谋明, 刘珊等. 低值鱼蛋白酶解产物对酱香型美拉德反应产物风味的影响[J]. 现代食品科技, 2006(2): 9~12
- 23 段振华, 张敏, 郝建, 等. 香脆缩鱼片的制备工艺[J]. 食品工业科技, 2003, 24(2): 44~47
- 24 邓后勤, 夏延斌, 邓友光, 等. 鱼制品脱腥技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(5): 109~112
- 25 Fukami K, Satomi M, Funatsu Y, et al. Characterization and distribution of *Staphylococcus* sp implicated for improvement of fish sauce odor[J]. Fisheries Science, 2004, 70 (5): 916~923
- 26 Fukami K, Funatsu Y, Kwasaki K, et al. Improvement of fish-sauce(Moromi) made from frigate mackerel[J]. Journal of Food Science, 2004, 69(2): 45~49
- 27 毋瑾超, 朱碧英, 胡锡钢, 等. 鱼肉液体制曲的工艺条件[J]. 湛江海洋大学学报, 2002, 22(3): 33~37
- 28 裘迪红, 周涛, 戴志远, 等. 鲈鱼蛋白质水解液脱苦脱腥的研究[J]. 食品科学, 2001, 22(5): 37~39
- 29 邓尚贵, 章超桦. 双酶法在水产品水解蛋白制作工艺中的应用[J]. 水产学报, 1998, 22(4): 354~356
- 30 李春美, 彭光华, 胡元华, 等. 鱼鳞酶解及酶解液脱腥工艺研究[J]. 食品工业科技, 2005, (3): 136~138

Advances on the Formation and Deodorization of Fishy Odor for Fish Product

You Lijun, Zhao Mouming

(College of Light Industry and Food Science Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT An introduction of fishy odor formation and its detection methods were presented. A review of the deodorization for fish products both internal and abroad were given in details. In order to offer a guidance to the deodorization during the fish product processing, some kinds of methods, such as physical, chemical and microbial methods were introduced.

Key words fishy odor, formation, deodorization