

高瑞昌,冯雪平,袁丽,等. 腌制冷风干燥过程中白鲢的游离脂肪酸变化[J]. 江苏农业科学,2014,42(11):284-287.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2014.11.102

腌制冷风干燥过程中白鲢的游离脂肪酸变化

高瑞昌,冯雪平,袁丽,盖静,陈博宇

(江苏大学食品与生物工程学院,江苏镇江 212013)

摘要:对白鲢进行腌制、冷风干燥,分析了鲢鱼腌制风干过程中脂肪含量及成分的变化。结果表明:鲢鱼在腌制、冷风干燥过程中 TBA 值逐步增加,游离总脂肪含量则逐步降低,饱和脂肪酸含量显著增加,不饱和脂肪酸含量减少。游离脂肪酸非皂化组分中检测到了烷类、脂肪酸、酯类、酮类、胺类等化合物,并且随干燥时间的延长,产生了甲氧基、乙氧基类、吡啶、嘧啶以及环状化合物等物质。

关键词:白鲢;游离脂肪酸;游离脂肪酸非皂化组分

中图分类号: TS254.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)11-0284-04

鲢鱼肉含有丰富的脂肪酸,其中多不饱和脂肪酸含量高达 54%^[1-3]。自然干燥过程中,在紫外线作用下,鱼肉中部分多不饱和脂肪酸被氧化成低碳链的醛、酮等。不饱和脂肪酸的自动氧化是肉制品形成挥发性物质最重要的途径之一。腌制及风干过程中,由于微生物及组织酶的作用,鱼肉中的部分蛋白质及脂肪被降解成氨基酸、醛类、酮类等风味物质,使鱼增添了特殊的腌腊香味^[4]。挥发性风味物质大部分由脂类物质氧化分解形成,小部分由脂类、蛋白质降解产物共同反应或氨基酸单独降解形成。冷风干燥因具有特殊的干燥环境,可生产出具有典型腌腊风味的腌干鱼。目前关于白鲢低温腌制和冷风干燥过程中脂肪及脂肪酸含量变化研究较少。为了更好地调控腌干鱼的风味,本研究探讨了鲢鱼腌制风干过程中脂肪含量及成分的变化,以期为腌干鱼干燥工艺的优化提供理论基础。

1 材料与与方法

1.1 材料

鲜活白鲢购自江苏大学菜场,宰杀后取背部肌肉,备用。
2-硫代巴比妥酸、三氯醋酸、三氟化硼甲醇(质量分数 12%~15%)、盐酸、石油醚、氢氧化钠、甲醇(含水量≤0.5%)、正己烷、无水硫酸钠均为分析纯。

1.2 仪器与设备

6890N/5973N 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司);UV-1600 紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司);BS 124S 分析天平(赛多利斯公司);HH·S 恒温水浴锅(金坛市医疗仪器厂);1HP-5 小型冷风干燥机(青岛欧美亚科技公司);卤素水分测定仪。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理 鲜活鲢鱼经宰杀、放血后取背部肌肉,

宽约 5 cm。取 100 g 背部肌肉作为新鲜原料备用,其余进行腌制,腌制液为 10% 盐水,抽真空腌制 4 h,后用 2% 食醋溶液浸泡约 10 min,留取 100 g 背部肌肉,作为腌制后材料。将腌制好的白鲢放入冷风干燥机内干燥,干燥温度为 10 ℃,湿度为 30%~50%,风速 0.28 m/s,水分含量达 50% 为干燥终点。分别在干燥 2 d、5 d、7 d 时取样,作为干燥前期、干燥中期、干燥后期的样品备用。

1.3.2 样品的制备 分别将新鲜、腌制后、干燥前期、干燥中期、干燥后期的样品用粉碎机进行粗粉碎,随后冻藏于 -40 ℃ 冰箱中待用。

1.3.3 水分含量的测定 采用卤素水分测定仪连续快速干燥方法测定各阶段样品的水分含量。

1.3.4 TBA 值的测定 参照罗永康的方法^[5]测定硫代巴比妥酸值(TBARs)。

1.3.5 游离脂肪酸含量和组成测定 根据 GB/T 9695.1—2008《肉与肉制品 游离脂肪含量测定》中规定的方法测定游离脂肪酸含量;根据 GB/T 9695.2—2008《肉与肉制品 脂肪酸测定》中规定的方法测定游离总脂肪组成。气相色谱条件为:色谱柱为 TR-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm,Thermo Hypersil-Keystone 公司);程序升温:柱初温 100 ℃,保持 2 min,以 5 ℃/min 上升到 240 ℃,保持 20 min,以 5 ℃/min 上升到 290 ℃,保持 2 min。进样口温度:250 ℃;载气流量(He):0.8 mL/min;分流比:40:1;进样量:1 μL。质谱条件:传输线温度:280 ℃;EI 源:70 eV;离子温度:230 ℃;扫描范围:33~500 amu。

1.3.6 游离脂肪酸未皂化组分测定 测完游离脂肪酸含量后,继续在样品中加入 7 mL 三氟化硼甲醇溶液,煮沸 33 min,经冷凝管上部加入 2 mL 正己烷,停止加热,移去冷凝管,立即加入 20 mL 饱和 NaCl 溶液。盖上瓶盖,用力振荡 15 s。继续加入饱和 NaCl 溶液至烧瓶颈部。吸取上层正己烷溶液 1~2 mL 于试管中,加适量无水硫酸钠脱水,用气质联用仪进行分析。Agilent 气相色谱条件:色谱柱为 DB-WAX(60 m×0.25 mm×0.25 μm,美国 Agilent 公司)。程序升温:柱初温 40 ℃,以 4 ℃/min 上升到 120 ℃,保持 2 min;以 4 ℃/min 上升到 250 ℃,保持 2 min。进样口温度:250 ℃;载气流量

收稿日期:2014-05-09

基金项目:江苏省自然科学基金(编号:BK2009215);江苏大学“青年骨干教师培养工程”。

作者简介:高瑞昌(1976—),男,山东枣庄人,博士,副教授,主要从事水产品化学与综合利用研究。E-mail:xiyuan2008@ujs.edu.cn。

(He): 0.8 mL/min; 分流比 40 : 1; 进样量 1 μ L。质谱条件: 传输线温度: 280 $^{\circ}$ C; EI 源: 70 eV; 离子温度: 230 $^{\circ}$ C; 扫描范围: 33 ~ 500 amu。

2 结果与分析

2.1 水分含量变化趋势

如图 1 所示, 白鲢背部肌肉在腌制、干燥过程中的水分含量均呈下降趋势。新鲜鱼肉水分含量约为 78%, 腌制后水分略有下降。干燥前期水分含量下降较快, 干燥 2 d 水分含量为 62%, 随后水分流失速度变慢, 干燥 7 d 水分含量为 43.9%, 试验停止。腌制过程中由于盐渗透作用导致肌肉内部水分流失。在干燥过程中, 干燥介质带走肌肉表面水分, 内部水分通过扩散作用流失, 达到干燥目的。干燥前期, 肌肉中水分含量急剧下降, 这是由于干燥初期自由水的散失所导致的。干燥中期样品表面开始出现硬化现象, 导致干燥速率下降。

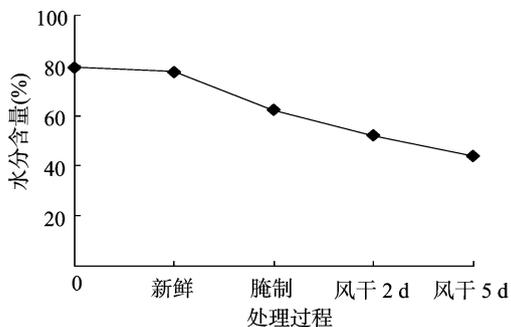


图1 鲢鱼在腌制、干燥过程中中水分含量变化趋势

2.2 鲢鱼加工过程中 TBA 值的变化

如图 2 所示, 新鲜鲢鱼的 TBA 值非常低, 为 2.223 mg/kg。宰杀后 TBA 值开始升高, 腌制结束时达到 5.919 mg/kg, 增幅比较明显。干燥 2 d 后达到 7.069 mg/kg, 随后的干燥阶段 TBA 值增加比较缓慢, 干燥 7 d TBA 值达到 7.122 mg/kg, 这可能是因为次级产物丙二醛 (MDA) 与氨基相互作用进一步生成 1-氨基-3-氨基丙烯^[6], 从而导致 TBA 值上升缓慢。

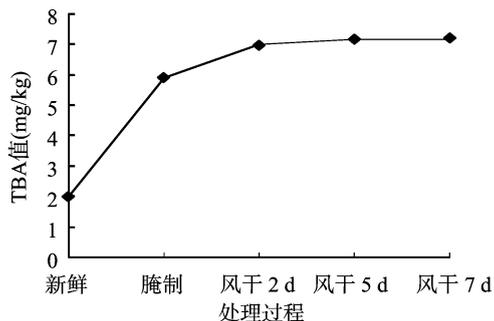


图2 鲢鱼在腌制、干燥过程中的TBA值变化

2.3 游离总脂肪酸含量、组成变化

2.3.1 游离脂肪酸含量变化 鲢鱼新鲜肌肉组织内的游离脂肪酸含量比较低, 只有 0.15%, 在腌制、干燥过程中含量呈现下降趋势 (图 3)。这可能是由于腌制过程中游离脂肪随腌液渗透流失引起的。

2.3.2 游离脂肪酸组分 鲢鱼腌制、风干过程中游离脂肪组成发生了较大变化 (表 1)。鲢鱼游离脂肪中有 18 种脂肪酸,

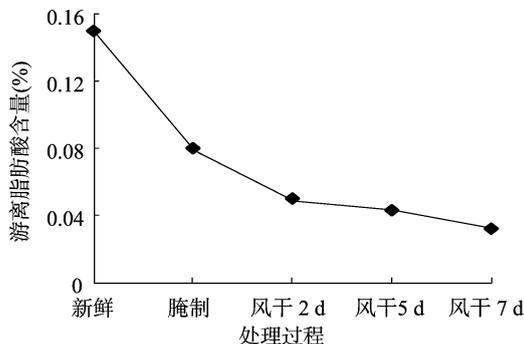


图3 鲢鱼在腌制、干燥过程中的游离脂肪含量变化

其中不饱和脂肪酸有 10 种。在腌制、风干过程中, 十二烷酸、十三烷酸、12-甲基-十三烷酸、十四烷酸、2,3-二甲基-2-十六烯酸、十五烷酸、15-甲基十六碳-11-烯酸、6,9,12,15-二十二碳四烯酸、二十碳-11-烯酸、二十碳烯酸均发生了较大变化。鲢鱼腌制风干过程中, 饱和脂肪酸的相对含量逐渐升高, 不饱和脂肪酸的相对含量缓慢下降 (表 2)。这可能是因为腌制风干过程中不饱和脂肪酸被氧化为饱和脂肪酸, 另外不饱和脂肪酸发生氧化后还会进一步断裂分解, 这也与张亚军等的研究结论^[7]一致。

2.3.3 游离脂肪酸非皂化组分变化 通过对游离脂肪制备过程中获得的未皂化组分进行分析, 发现未皂化组分中存在大量风味物质, 这些风味物质的形成与腌制、干燥工艺密切相关。如图 4 所示, 正己烷直接进样时基本没有峰出现, 证明正己烷试剂中无脂肪酸类杂质。通过数据库检索发现, 新鲜鲢鱼样品中除含有脂肪酸外, 还含有烷类、胺类等化合物。有些脂肪酸以甘油三酯即结合态的形式存在, 如十二烷酸、十四烷酸、十五烯酸、十六烷酸、6,9,12,15-二十二碳四烯酸、二十碳烯酸等。另外一些脂肪酸既有结合态的形式, 又有游离态的形式, 如十三烷酸、十五烷酸、十六烯酸、十七烷酸、十八烷酸、十八烯酸、DHA、EPA 等。胺类物质主要为 2-甲基丙酰胺、十二烷胺、2-氰乙酰胺、2-氨基乙酰胺、1,4-环己二胺、3,5-二甲基苯乙胺、反式 2-丁胺等。此外, 还检测到了 5-硝基-3-氰基-2-羟基吡啶、N,N-二甲基胍等化合物。

图 5 为腌制鲢鱼中游离脂肪酸的气相色谱图。腌制鲢鱼样品中同样检测到脂肪酸以及烷类、酯类、胺类化合物。与新鲜鲢鱼相比, 2,4-二甲基苯丙胺, 5-硝基-3-氰基-2-羟基吡啶, N,N-二甲基胍消失了, 增加了 2-甲基氮杂环丁二烯之类的化合物。图 6 为风干 2 d 的鲢鱼中游离脂肪酸的气相色谱图。风干 2 d 鲢鱼中同样检测到脂肪酸、烷类、酯类、酮类、胺类化合物, 主要成分为脂肪酸与胺类。风干 2 d 后, 一些脂肪酸增加了甲氧基、乙氧基等基团, 这是脂肪酸氧化形成的。图 7 为风干 5 d 的鲢鱼中游离脂肪酸的气相色谱图。风干 5 d 后, 游离脂肪酸样品除了含有脂肪酸、烷类等化合物以外, 还增加了吡啶、嘧啶以及环状化合物。图 8 为风干 7 d 的鲢鱼中游离脂肪酸的气相色谱图。风干 7 d 后, 游离脂肪酸样品中的物质种类发生了较大变化, 出现了许多新物质, 脂肪酸有十八碳-11-烯酸、16-甲基-十七烷酸、15-甲基-16-烷酸、癸酸, 其他物质有 1,4-环己二胺二甲胺、吡啶-3,4-咪唑、2-氨基基环己醇、1,3-环辛二烯、十二烷-4,8-二烯、6-亚甲基二环辛烷、1,5-二乙烯-3-甲基-2-甲基

表1 鲢鱼游离脂肪酸组分在加工过程中的变化

时间 (min)	化合物	新鲜	腌制	干燥 2 d	干燥 5 d	干燥 7 d
13.66	2-甲巯基苯并咪唑	-	+	-	+	+
14.76	2,4-二叔丁基苯酚	+	+	+	+	+
15.00	十二烷酸	+	+	-	-	-
17.34	十三烷酸	+	+	+	-	-
18.75	1,2-甲基-十三烷酸	+	+	+	+	-
19.57	十四烷酸	+	-	-	-	-
20.50	2,3-二甲基-2-十六烯酸	+	-	-	-	-
20.91	十五烷酸	+	+	+	+	-
21.68	14-十五烯酸	+	-	-	+	+
22.96	2,2-(1,2-亚乙基)-6,6-二甲基二环[3.1.1]-2-庚烯	+	-	+	-	-
23.36	顺-9-十六烯酸	+	-	+	+	+
23.79	十六烷酸(棕榈酸)	+	+	+	+	+
25.26	15-甲基十六碳-11-烯酸	+	+	-	-	-
25.69	十七烷酸	+	+	+	+	+
27.15	9-十八烯酸	+	+	+	+	+
27.56	十八烷酸	+	+	+	+	+
30.25	6,9,12,15-廿二碳四烯酸	+	-	-	-	-
30.66	二十碳-11-烯酸	+	+	+	+	-
31.15	二十碳烯酸	+	+	+	+	-
34.11	二十二烷六烯酸(DHA)	+	+	+	+	+
34.46	二十五碳五烯酸(EPA)	+	+	+	+	+

注：“+”表示检出，“-”表示未检出。

表2 鲢鱼腌制风干过程中饱和、不饱和脂肪酸相对含量变化

处理	饱和脂肪酸含量(%)	不饱和脂肪酸(%)
新鲜	35.976 6	63.748 0
腌制	31.612 4	67.955 0
风干 2 d	34.615 3	63.600 0
风干 5 d	36.424 9	60.486 7
风干 7 d	40.034 6	57.166 8

环己烷、2-硝基-二氨基安息香醛、1-十二烷胺、1,2-二氯-1-乙氧基乙烷、1-甲氧基十六烯、1,1-二甲氧基十八烷、 α -1-氨基乙酸苄酯、2-甲氨基环己醇。由此可知,鲢鱼在腌制风干过程中脂肪发生了一系列裂解、氧化等反应。单氢过氧化物分解产生烷氧基,脂肪链烷氧基上的C—C键断裂生成各种挥发性化合物如烷烃、醛、醇、酯、羧酸等。脂肪烃、醇类大多数是由脂质氧化分解而来,醛主要是由不饱和脂

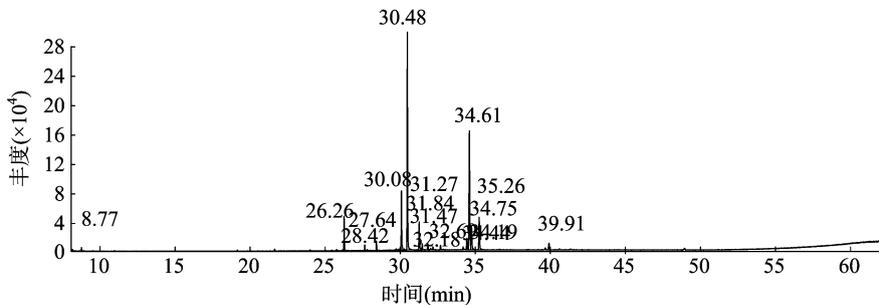


图4 新鲜鲢鱼游离脂肪酸非皂化部分气相色谱图

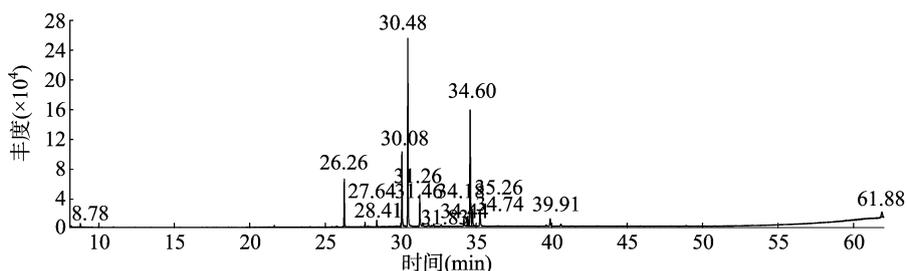


图5 腌制鲢鱼游离脂肪酸非皂化部分气相色谱图

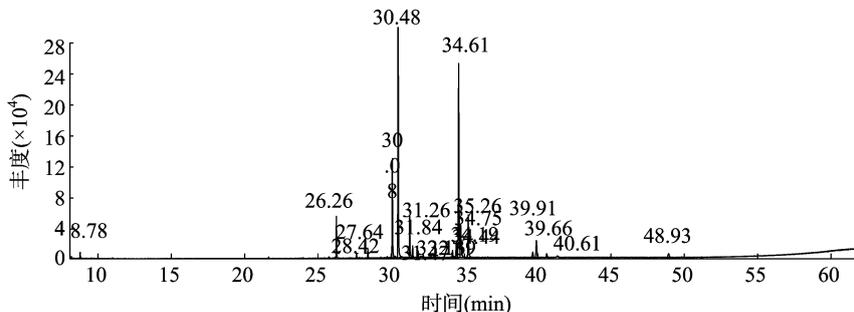


图6 鲢鱼风干 2 d 游离脂肪酸非皂化部分的气相色谱图

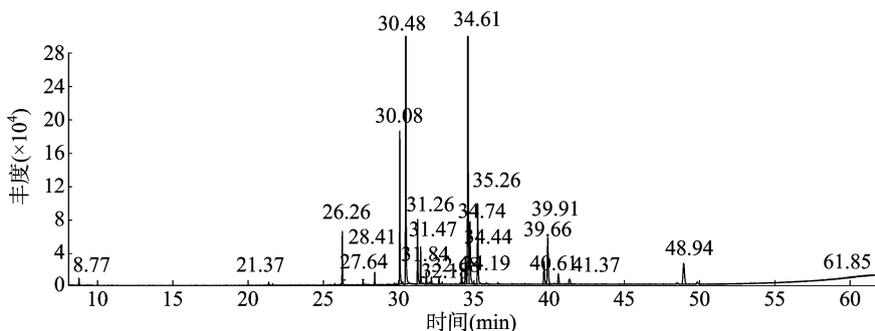


图7 鲢鱼风干 5 d 游离脂肪酸非皂化部分的气相色谱图

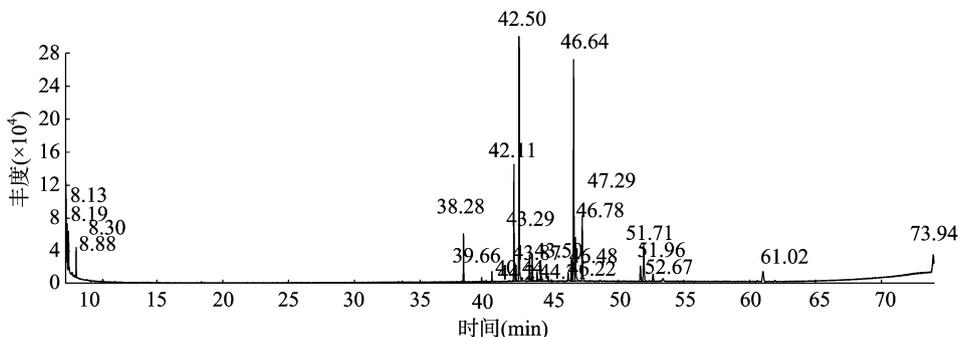


图8 鲢鱼风干 7 d 游离脂肪酸非皂化部分的气相色谱图

肪酸氧化形成的,酯来源于各种醇、羧酸的酯化。呋喃、吡啶、酮等与挥发性香气成分有关的化合物均来源于脂质分解氧化反应以及蛋白质、肽、氨基酸的进一步反应,还有一些物质源于游离氨基酸的 Strecker 降解以及 Maillard 反应^[8-9]。

3 结论

鲢鱼在腌制、冷风干燥过程中 TBA 值逐步增加,游离总脂肪含量则逐步降低,饱和脂肪酸含量显著增加,不饱和脂肪酸含量减少。游离脂肪酸未皂化样品中除检测到脂肪酸外,还检测到烷类、酯类、酮类、胺类、吡啶、吡咯、醛类等化合物,随着加工时间的延长,游离脂肪酸样品中检测到的非脂肪酸类物质种类不断增加。

参考文献:

[1]郭月红,李洪军,韩叙. 腊肉加工过程中脂肪氧化分解及其与风味形成的研究进展[J]. 肉类研究,2005(3):33-36.
[2]胡凌飞. 浅谈我国水产品加工业的发展趋势[J]. 食品与发酵工

业,1999,25(1):63-66.
[3]夏文水,姜启兴,许艳顺. 我国水产加工业现状与进展(上)[J]. 科学养鱼,2009(11):2-4.
[4]丁玉庭. 鲢鳙鲫鱼肉的蛋白质组成及分离研究[J]. 水产科学,1999,18(3):21-25.
[5]罗永康. 7种淡水鱼肌肉和内脏脂肪酸组成的分析[J]. 中国农业大学学报,2001,6(4):108-111.
[6]吕斌,陈舜胜,横山雅仁,等. 三种中国淡水鱼肌肉脂质的研究[J]. 上海水产大学学报,2001,10(4):338-342.
[7]张亚军,陈有亮. 传统干腌火腿脂类水解氧化机理的研究[J]. 肉类工业,2003(3):18-22.
[8]付万冬,杨会成,李碧清,等. 我国水产品加工综合利用的研究现状与发展趋势[J]. 现代渔业信息,2009,24(12):3-5.
[9]Methakhup S, Chiewchan N, Devahastin S. Effects of drying methods and conditions on drying kinetics and quality of Indian gooseberry flake [J]. LWT - Food Science and Technology, 2005, 38(6):579-587.