

# 炸制过程中糖醋脆皮鱼风味物质的变化

## The changes of flavor substances of sweet and sour crispy fish during the deep-frying process

范海英<sup>1</sup> 袁 灿<sup>1</sup> 乔明锋<sup>1</sup> 陈丽兰<sup>1</sup>

FAN Haiying<sup>1</sup> YANG Can<sup>1</sup> QIAO Mingfeng<sup>1</sup> CHEN Lilan<sup>1</sup>

蔡雪梅<sup>1</sup> 易宇文<sup>1</sup> 王 卫<sup>2</sup>

CAI Xuemei<sup>1</sup> YI Yuwen<sup>1</sup> WANG Wei<sup>2</sup>

(1. 四川旅游学院, 四川 成都 610100; 2. 肉类加工四川省重点实验室, 四川 成都 610100)

(1. Sichuan Tourism University, Chengdu, Sichuan 610100, China;

2. Meat Processing Key Lab of Sichuan Province, Chengdu, Sichuan 610100, China)

**摘要:**目的:为糖醋脆皮鱼的产业化生产提供理论依据。

**方法:**利用电子鼻、电子舌、气相离子迁移谱图(GC-IMS)、氨基酸自动分析仪,结合主成分分析(PCA)、聚类分析(CA)和相关性分析,分别从香气化合物和滋味化合物变化进行评价。**结果:**在炸制过程中,糖醋脆皮鱼的香气响应强度呈先增加后减小的趋势,滋味响应强度呈增大的趋势。糖醋脆皮鱼中共检出香气化合物 46 种,其中醛类 7 种,酮类 5 种,醇类 10 种,酯类 9 种,烯烃类 4 种,杂环类 7 种,其他化合物 4 种;A 样品(定型炸制 1.5 min)相对含量最高的是醇类,B 样品(定型炸制 3.0 min)相对含量最高的是醛类和酮类。糖醋脆皮鱼中共检出游离氨基酸 21 种,其所含的谷氨酸、丙氨酸、精氨酸等对样本的鲜味、甜味、苦味均有较大贡献,其中 C 样品(熟制 1 min)的鲜味、甜味均表现突出。由相关性分析可见,醇类化合物与大部分电子鼻传感器呈显著性正相关( $P < 0.05$ ),鲜味氨基酸和电子舌传感器 AHS、PKS、CTS 和 NMS 呈显著性正相关( $P < 0.05$ ),醛类化合物与甜味氨基酸和苦味氨基酸呈显著性负相关( $P < 0.05$ )。**结论:**糖醋脆皮鱼的大部分香气化合物在炸制过程中呈先增加后降低趋势,滋味成分呈增大的趋势。

**关键词:**鱼;油炸;风味物质;香气化合物;游离氨基酸

**Abstract: Objective:** This study aimed to provide the theoretical foundation for the industrialization production of sweet and sour crispy fish. **Methods:** The changes of aroma and taste compounds were assessed by using the electronic-nose, electronic-tongue, GC-IMS, and automatic amino acid analyzer, along with the principal component analysis, clustering analysis and correlational analysis. **Results:** The results showed that the aroma response intensity increased and then decreased, and the taste response intensity increased during the deep-frying process. According to the GC-IMS analysis, a total of 46 aroma compounds were detected, including 7 aldehydes, 5 ketones, 10 alcohols, 9 esters, 4 olefins, 7 heterocyclic compounds and 4 other components. The relative content of alcohols in A sample (fried-forming for 1.5 min) was maximum, and the relative content of aldehydes and ketones in the B sample (fried-forming for 3.0 min) was maximum. A total of 21 free amino acids were identified. Among them, glutamic acid, alanine, and arginase made a greater contribution to the umami, sweet and bitter taste respectively. The umami taste in C samples (cooking for 1.0 min) was outstanding. The correlational analysis results showed that alcohol compounds presented a significant positive correlation with most of the sensors of electronic-nose ( $P < 0.05$ ). Delicate amino acids and the sensors of AHS, PKS, CTS and NMS exited a markedly positive relationship ( $P < 0.05$ ). There was a significantly negative correlation between aldehydes and sweet and bitter amino acids ( $P < 0.05$ ). **Conclusion:** Most aroma compounds of sweet and sour crispy fish increased first and then decreased, and the taste compounds increased during the deep-frying process.

**基金项目:**肉类加工四川省重点实验室科研项目(编号:22-R-08);四川省科技厅应用基础研究项目(编号:2018JY0450);烹饪科学四川省高等学校重点实验室科研项目(编号:PRKX2020Z16)

**作者简介:**范海英,女,四川旅游学院在读本科生。

**通信作者:**袁灿(1987—),男,四川旅游学院讲师,博士。

E-mail:389657360@qq.com

**收稿日期:**2023-03-16 **改回日期:**2023-07-10

**Keywords:** sweet and sour crispy fish; deep-frying; flavor substances; aroma component; free amino acids

糖醋脆皮鱼是一道著名川菜,色泽金黄,外酥内嫩,香气扑鼻,备受国内外消费者青睐。其制作工艺包括刮刀、码味、挂糊、油炸、淋汁 5 道工序<sup>[1]</sup>。糖醋脆皮鱼的色泽金黄,外酥内嫩主要是由挂糊和油炸步骤决定,同时油炸步骤对糖醋脆皮鱼的风味也有很大的影响。有研究<sup>[2]</sup>指出,消费者对油炸食品的喜爱,不仅在于脂肪赋予食物的物理特性,更多的是因为其特有的、令人愉悦的、具有特征性的油炸香味。而这种香味既可能来自热诱导食物变化和油原料产生的香味,也可能来自淀粉糊化、美拉德反应、焦糖化作用等复杂变化<sup>[3-5]</sup>。由此可见,炸制过程对于糖醋脆皮鱼香味的形成至关重要,但是,关于糖醋脆皮鱼炸制过程中的风味变化研究较少。

风味是评价糖醋脆皮鱼品质优劣的重要指标之一<sup>[6]</sup>。脆皮鱼风味由滋味和气味两部分组成。滋味是由氨基酸、有机酸、糖类呈味物质刺激口腔内味蕾,以及与其相连的神经末梢产生的;气味是由挥发性化合物刺激人体嗅觉器官产生的,其成分和含量对脆皮鱼整体风味有重要影响<sup>[7-8]</sup>。目前针对糖醋脆皮鱼风味挥发性物质的研究鲜有报道。研究拟通过气相色谱—离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)、电子鼻、电子舌和氨基酸分析技术,分析糖醋脆皮鱼在油炸过程中香味化合物和滋味化合物的变化,以期对糖醋脆皮鱼的产业化提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

草鱼、菜籽油:市售;

红薯淀粉:北京闵松经贸有限公司;

盐酸(浓度 $\geq 35\%$ )、苯酚、磺基水杨酸:分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

### 1.2 仪器与设备

电子鼻:FOX 4000 型,法国 Alpha MOS 公司;

电子舌: Astree 型,法国 ALPHA MOS 公司;

气相色谱—离子迁移谱联用仪(GC-IMS): FlavourSpec1H1-00053 型,德国 GAS 公司;

全自动氨基酸分析仪:S-433D 型,德国 Sykam 公司。

### 1.3 方法

1.3.1 糖醋脆皮鱼生产工艺 鲜鱼以流水洗净体表黏液和杂质、腹腔内血污、内脏和黑膜,将鱼身两侧各剖 5 刀,用食盐、料酒、姜、葱码味 15 min,再用水淀粉进行挂糊,放入 180 °C 的食用油中油炸定型后捞出,定型炸制时间为 3 min,每隔 1.5 min 取样,样品分别记为 A 和 B。而后待油温升到 200 °C 时,再将鱼放入炸至色黄、酥脆时捞出

装入盘中,熟制时间为 2 min,每隔 1 min 取样,样品分别记为 C 和 D;少许食用油烧至 120 °C,加入姜、葱、蒜炒香,再加入鲜汤、食盐、酱油、醋、白糖、水淀粉收汁,味汁浇在鱼上,撒上葱丝、泡辣椒丝即成<sup>[1]</sup>。

1.3.2 电子鼻分析 将切碎的糖醋脆皮鱼样本 2.00 g 放入 25 mL 的顶空中,加盖密封,于 50 °C 水浴加热 30 min,室温平衡 10 min 后测定。载气流速 150 mL/s,进样体积 500  $\mu$ L,数据采集时间 120 s,数据采集延迟 180 s。每个样品平行测定 8 次,取后 5 次数据<sup>[9]</sup>。

1.3.3 电子舌分析 取脆皮鱼样品 10 g,分别加入 80 mL 蒸馏水混匀,6 000 r/min 离心 30 min,取上清液,使用电子舌进行测定。样品数据采集时间为 120 s,以采集与清洗交替进行采集,采集周期为 1.0 s,每个糖醋脆皮鱼样品平行重复采集 5 次<sup>[10]</sup>。

1.3.4 GC-IMS 分析 根据文献<sup>[11]</sup>,修改如下:将样品绞碎,称取 5.00 g 于 20 mL 顶空萃取瓶中,自动取样器的孵育温度为 60 °C,孵育时间为 15 min。

1.3.5 氨基酸分析 根据文献<sup>[9]</sup>,修改如下:称量糖醋脆皮鱼样品 10.0 g 置于 50.0 mL 容量瓶中。

### 1.4 统计分析

通过 Unscrambler X 10.4 软件进行偏最小二乘法(partial least squares regression, PLSR)分析,采用 SPSS 20.0 软件进行 Pearson 相关性分析,利用 Origin 2019 中 Apps 插件进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和聚类分析(cluster analysis, CA),并通过 Origin 2019 绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电子鼻分析

2.1.1 电子鼻对糖醋脆皮鱼的响应 由图 1 可知,12 根传感器 TA/2、T40/1、T40/2、P30/2、P40/2、P30/1、PA/2、T70/2、P40/1、P10/1、P10/2 和 T30/1 信号强度较为明

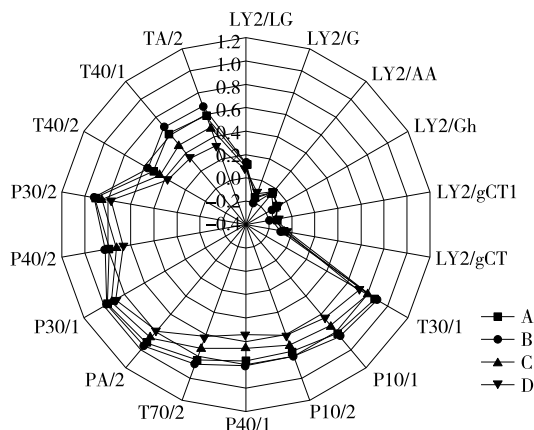


图 1 不同阶段糖醋脆皮鱼样品的电子鼻雷达图  
Figure 1 E-nose radar plot of sweet and sour crispy fish samples in different stage

显,与文献[12—13]传感器的信号响应值相似。而不同阶段的糖醋脆皮鱼信号强度大小排列顺序为B>A>C>D,可能随着炸制时间的延长,挂糊的淀粉发生糊化,鱼肉本身发生美拉德反应,使得样品的香气强度增加,致使样

品B表现出较强的信号强度,而熟制过程,油炸时间过长,会导致样品的香气强度下降<sup>[12-13]</sup>。由表1可知,糖醋脆皮鱼中碳氢化合物、苯类、胺类、醇类、烷烃类、酮类和氯类物质信号强度较为明显。

表1 传感器对应敏感物质类型<sup>[9]</sup>

Table 1 Sensitive substance type of each sensor

序号	传感器名称	敏感物质类型	序号	传感器名称	敏感物质类型
1	LY2/LG	氯、氟、氮氧化物、硫化物	10	P40/1	氟、氯
2	LY2/G	氨、胺类化合物、氮氧化物	11	T70/2	甲苯、二甲苯、一氧化碳
3	LY2/AA	乙醇、丙酮、氨	12	PA/2	乙醇、氨水、胺类化合物
4	LY2/Gh	氨、胺类化合物	13	P30/1	碳氢化合物、氨、乙醇
5	LY2/g CTI	硫化物	14	P40/2	氯、硫化氢、氟化物
6	LY2/g CT	丙烷、丁烷	15	P30/2	硫化氢、酮
7	T30/1	极性化合物、氯化氢	16	T40/2	氯
8	P10/1	非极性;碳氢化合物、氨、氯	17	T40/1	氟
9	P10/2	非极性;甲烷、乙烷	18	TA/2	乙醇

2.1.2 电子鼻对糖醋脆皮鱼的主成分分析 从图2可以看出,PC1和PC2累计贡献度为97.6%,说明提取的信息能够反映出糖醋脆皮鱼样本的香气特征信息。样品A、B、C和D数据点之间无重复,并分布在不同的4个象限,表明电子鼻能很好地区分不同炸制阶段的样品的香气。样品A和B分布在Y轴右侧,样品C和D分布在Y轴左侧,说明样品A和B的香气特征与样品C和D的有显著差异,可能是由于样品A和B为定型阶段采集的样品,炸制时间短,而样品C和D为熟制阶段采集的样品,炸制时间较长,使得香气化合物总量降低。

2.2 电子舌分析

2.2.1 电子舌对糖醋脆皮鱼的响应 电子舌的传感器包括AHS-Sourcess、CTS-Saltiness、NMS-UMAMI、PKS、

CPS、ANS、SCS共7个传感器,其中AHS、CTS、NMS传感器分别为酸、咸、鲜,具有专一性识别<sup>[9]</sup>。由图3可知,传感器AHS、NMS和CPS信号强度大小差异不明显。传感器CTS的信号强度大小顺序为D>C>B>A,传感器ANS的信号强度为A>B>C>D,传感器SCS传感器型号强度大小顺序为D>A>B>C,表明样品间的鲜味和酸味差异不明显,样品D的咸味最明显。

2.2.2 电子舌对糖醋脆皮鱼的主成分分析 从图4可以看出,PC1和PC2累计贡献度为86.8%,超过85%,说明提取的信息能够反映糖醋脆皮鱼样本的滋味特征信息。糖醋脆皮鱼样品的数据采集点的区域无重叠,且分布于象限不同的区域,说明主成分分析可以对样品进行有效区分,且不同炸制阶段的样品的滋味在PC1和PC2上具有显著性差异。在PC1上,糖醋脆皮鱼的滋味响应强度随着炸制时间的延长而提高,可能是由于随加热时间的

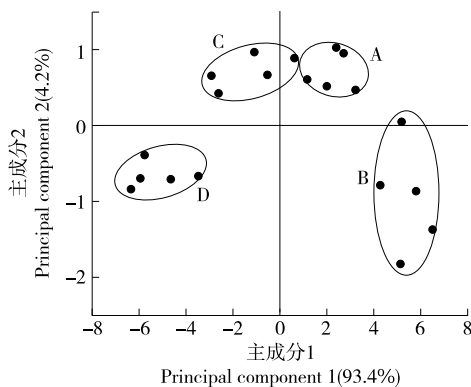


图2 不同阶段糖醋脆皮鱼样品电子鼻的主成分(PCA)分析

Figure 2 Principal component analysis 2D image of E-nose data for sweat and sour crispy fish samples in different stage samples

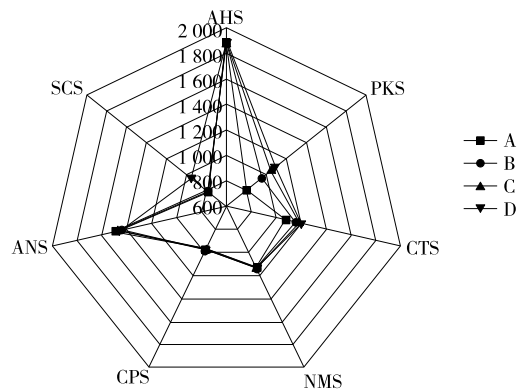


图3 不同阶段糖醋脆皮鱼样品的电子舌雷达图  
Figure 3 E-tongue radar plot of sweat and sour crispy fish samples in different stage

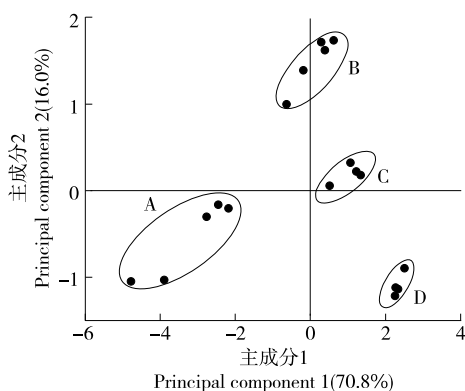


图 4 不同阶段糖醋脆皮鱼样品电子舌的主成分(PCA)分析

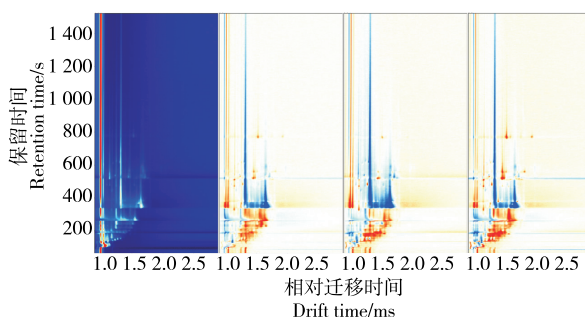
Figure 4 Principal component analysis 2D image of E-tongue data for sweat and sour crispy fish samples in different stage

延长,风味物质增多<sup>[7]</sup>。

### 2.3 GC-IMS 分析

2.3.1 GC-IMS 谱图和指纹谱图分析 由图 5 可知,部分反应离子峰(reaction ion peak,RIP)的点颜色随炸制时间的延长而加深,部分 RIP 峰的点颜色随之变浅直至消失,表明随炸制时间的延长,既有新的香气化合物产生,也有香气化合物的消除。

为进一步分析不同炸制阶段糖醋脆皮鱼样品的香气化合物,采用 GC-IMS 的 Gallery Plot 插件产生 RIP 峰的指纹谱图。如图 6 所示,指纹图谱可分为 3 个区域,区域 A 的香气化合物浓度在不同炸制阶段无明显变化,包括二甲基乙酰胺、 $\beta$ -罗勒烯、3-甲基丁醇、2,3-丁二酮、糠醛、丙酮、2-己酮、丁醛、3-甲基-1-戊醇和噻唑。区域 B 的香气化合物浓度随炸制时间的延长而降低,主要的化合物有乙酸丙酯、乙酸乙酯(单聚体)、(E)-3-己烯醇、庚醛、己醛、 $\alpha$ -松油烯、2-丁氧基乙醇、 $\alpha$ -正丙醇、二甲基三硫、戊酸



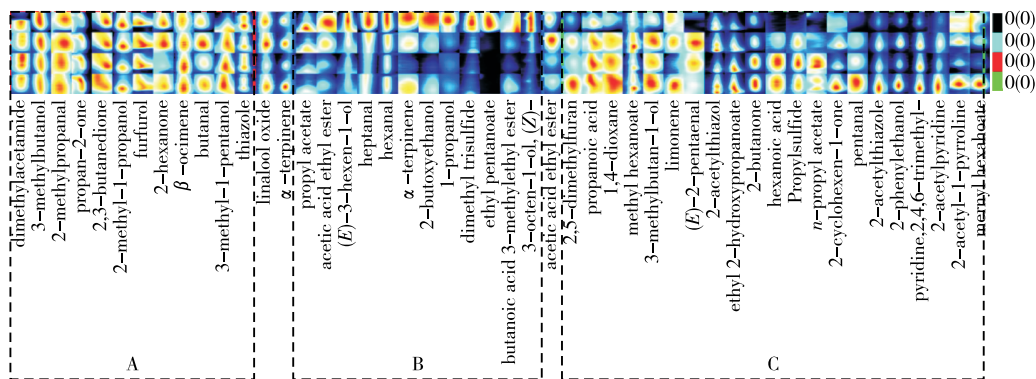
RIP 峰的颜色深浅代表香气化合物的浓度高低,红色说明香气化合物的浓度越高,颜色越深说明其浓度越高,白色表示其浓度越低

图 5 糖醋脆皮鱼香气成分 GC-IMS 二维图

Figure 5 GC-IMS 2D topographic of volatile compounds in sweat and sour crispy fish samples

乙酯、丁酸三甲基酯和 3-辛烯-1-醇。区域 C 的香气化合物浓度随炸制时间的延长而增加,主要化合物包括 2,5-二甲基咪唑、丙酸、己酸甲酯、3-甲基丁烷-1-醇、柠檬烯、2-乙酰噻唑(M)、2-羟基丙酸乙酯、2-丁酮、丙基硫化物、2-环己烯-1-酮、戊醛、2-乙酰噻唑、2-苯乙醇、2,4,6-三甲基吡啶、2-乙酰基-1-吡咯啉和 2-乙酰吡啶(D)。

2.3.2 香气化合物的定性分析 由表 2 可知,不同炸制阶段的糖醋脆皮鱼中共检出 46 种单体或者二聚体香气化合物,其中醛类 7 种、酮类 5 种、醇类 10 种、酯类 9 种、烯炔类 4 种、杂环类 7 种、其他化合物 4 种。糖醋脆皮鱼香气体化合物在不同炒制阶段的相对含量如图 7 所示。由图 7 可知,糖醋脆皮鱼香气化合物的醛类和酮类相对占比差异性明显,分别为 16.00%~21.50%,15.10%~24.20%,呈先增后减的趋势,其中相对含量最大的是 B 样品。醛类和酮类主要来源于脂质氧化而生成的典型化合物,呈现出甜香、花果香等<sup>[14]</sup>,比如油酸经热处理可以形



同一行表示同一糖醋脆皮鱼香气化合物的信号峰,同一列表示不同样品的同一种香气化合物的信号峰

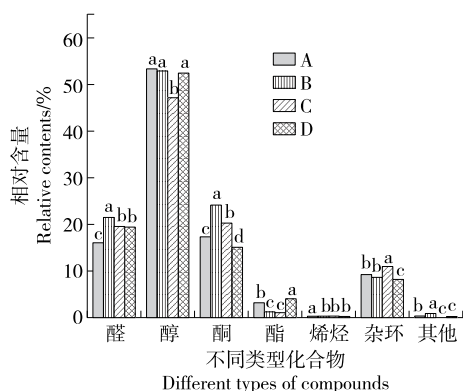
图 6 糖醋脆皮鱼香气成分指纹谱图

Figure 6 The fingerprint chromatogram aroma substance sweat and sour crispy fish samples

表 2 糖醋脆皮鱼香气物质鉴定结果

Table 2 Identification results of aroma substance in sweat and sour crispy fish samples

类别	序号	名称	R1 值	保留时间/s	风味描述	
醛	F1	丁醛	603.6	1.281 26		
	F2	戊醛	704.0	1.420 19	刺激性气味	
	F3	2-甲基丙醛	589.8	1.072 97	果香、焙烤香	
	F4	己醛	789.3	1.251 56	果香	
	F5	庚醛	893.3	1.325 59	果香	
	F6	糠醛	823.0	1.329 03	杏仁味	
	F7	(E)-2-戊烯醛	758.9	1.333 29	果香	
酮	F8	2-环己烯-1-酮	930.1	1.386 85	薄荷香气	
	F9	丙酮	502.6	1.140 50	辛辣甜香	
	F10	2-丁酮	590.4	1.236 67		
	F11	2,3-丁二酮	575.5	1.186 10	奶油香气甜香	
	F12	2-己酮	783.3	1.519 64		
醇	F13	2-甲基-1-丙醇	630.8	1.174 85	辛辣味	
	F14	3-甲基丁醇	745.6	1.252 75	辛辣味	
	F15	正丙醇	565.2	1.117 31		
	F16	2-丁氧基乙醇	912.1	1.613 59		
	F17	2-苯乙醇	1 133.9	1.523 00	玫瑰花香	
	F18	(E)-3-己烯醇	859.4	1.252 69	花香	
	F19	氧化芳樟醇	1 063.6	1.256 03	花香、木香	
	F20	3-甲基-1-戊醇	841.7	1.322 06	果香	
	F21	3-辛烯-1-醇	1 061.8	1.320 72	草药香	
	F22	3-甲基丁烷-1-醇	744.0	1.497 94		
酯	F23	乙酸乙酯	611.0	1.324 01		
	F24	乙酸乙酯	611.3	1.103 20	果香	
	F25	己酸甲酯	916.8	1.258 90	果香	
	F26	丁酸 3-甲基乙酯	924.9	1.635 67	辛辣味	
	F27	己酸甲酯	922.4	1.685 53		
	F28	2-羟基丙酸乙酯	818.2	1.557 21	果香	
	F29	戊酸乙酯	901.4	1.657 09	果香	
	F30	乙酸丙酯	722.9	1.175 10	果香	
	F31	乙酸丙酯	706.2	1.485 08	果香	
	烯烃	F32	$\beta$ -罗勒烯	1 036.0	1.688 76	木香
		F33	柠檬烯	1 021.3	1.664 23	柠檬香气
F34		$\alpha$ -松油烯	1 016.8	1.713 81	柠檬香气	
F35		$\alpha$ -松油烯	1 021.7	1.242 88	柠檬香气	
杂环	F36	2-乙酰基-1-吡咯啉	919.8	1.448 71	芳香味	
	F37	2,5-二甲基咪喃	705.0	1.375 25		
	F38	2-乙酰噻唑	1 018.3	1.459 12	坚果香	
	F39	2-乙酰噻唑	1 016.6	1.141 82		
	F40	2,4,6-三甲基吡啶	995.4	1.150 86	芳香味	
	F41	噻唑	740.6	1.045 67		
	F42	2-乙酰吡啶	1 033.8	1.472 03	坚果香	
其他	F43	1,4-二恶烷	704.0	1.316 91		
	F44	二甲基乙酰胺	887.9	1.044 94		
	F45	二甲基三硫	959.8	1.326 38		
	F46	丙酸	708.2	1.263 66		



同类化合物标注的字母不同表示有显著性差异 ( $P < 0.05$ )

图 7 糖醋脆皮鱼香气物质相对含量

Figure 7 Relative content of aroma substance in sweat and sour crispy fish samples

成一定量的己醛、庚醛、辛醛和壬醛。醛类化合物主要有糠醛、戊醛、己醛、庚醛、2-丁酮、2,3-丁酮和 2-己酮。其中己醛被认为对熟草鱼的风味具有较大的贡献<sup>[3]</sup>, 2,3-丁二酮可提供奶油的香气。醇类相对含量占比最高, 样品间的差异性不明显, 样品 A、B 和 D 的含量相似, 其占比范围为 47.00%~53.30%, 其中样品 A 的占比最高。醇类物质一般由醛酮发生还原而生成或者由脂质氧化分解而来, 其风味与化合物本身碳原子数有关, 一般 3 个碳原子以下的醇类物质大多具有愉悦的香味, 4~6 个碳原子具有近似麻醉气味, 超过 7 个碳原子有芳香气味<sup>[15]</sup>, 主要的醇类物质有 3-辛烯-1-醇、3-甲基丁醇、异丁醇、2-苯乙醇和 (*E*)-3-己烯醇, 其中 3-辛烯-1-醇具有类似蘑菇香气, 是由亚油酸降解而来<sup>[3]</sup>。酯类主要由醇类与酸类物质酯化反应而成, 是肉类特征香味的重要物质, 可呈现甜香和果香。样品间的酯类相对占比差异明显, 但是, 酯类物质占比较少, 其归因于高温油炸不利于脂类物质的生成<sup>[16]</sup>。酯类百分含量占比为 1.10%~4.00%, 主要有乙酸乙酯、戊酸乙酯、丁酸 3-甲基乙酯和 2-羟基丙酸乙酯。杂环占比 8.20%~11.00%。高温或者长时间油煎会导致少量美拉德反应风味物质(呋喃)的形成<sup>[17]</sup>, 主要有 2,5-二甲基呋喃、2-乙酰噻唑、2,4,6-三甲基吡啶和噻唑, 可赋予样品坚果香和芳香味<sup>[18]</sup>。烯烃 0.25%~0.41%, 其他 0.20%~0.90%,  $\alpha$ -松油烯、 $\beta$ -罗勒烯和柠檬烯均属于萜类化合物, 可提供样品木香和柠檬香<sup>[19]</sup>。

#### 2.4 氨基酸分析

糖醋脆皮鱼的游离氨基酸是由鱼肉炸制过程中蛋白质降解产生, 游离氨基酸是食品的重要的滋味的呈味物质, 其含量多少取决于 Strecker 降解、氨基酸与糖的交联、肽的降解反应<sup>[20-22]</sup>。由表 3 可知, 糖醋脆皮鱼中共检测出 21 种游离氨基酸, 游离氨基酸总量 (TFAA) 为 1 142.6~1 540.7 mg/kg, 其变化无规律性, 与文献<sup>[21]</sup>中

游离氨基酸随烹制时间延长而显著增加不同。游离氨基酸可分为鲜味、甜味、苦味、无味四大类呈味氨基酸, 与文献<sup>[21]</sup>报道油炸鱼块在油炸过程中游离氨基酸组成和含量相似。鲜味氨基酸为谷氨酸和天冬氨酸, 鲜味氨基酸含量差异性明显, 其含量排列顺序为  $C > D > B > A$ 。甜味氨基酸以甘氨酸、苏氨酸、丙氨酸、丝氨酸、脯氨酸为主, 甜味氨基酸含量差异性明显, 其大小顺序为  $A > C > D > B$ , 主要苦味氨基酸有氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、组氨酸、酪氨酸、精氨酸, 其含量差异性明显, 大小顺序为  $A > D > C > B$ , 其中组氨酸被认为是造成水产品中的“肉香”特征品质<sup>[22]</sup>。无味氨基酸以磷丝氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、鸟氨酸和羟脯氨酸为主。

采用滋味强度值 (taste activity value, TAV) 进一步分析游离氨基酸对糖醋脆皮鱼滋味的影响, 其为样品中滋味物质的含量与相应阈值比值, 结果如表 3 所示, TAV 值  $> 1$  的氨基酸有谷氨酸、丙氨酸、精氨酸、蛋氨酸, 说明谷氨酸、丙氨酸、精氨酸对样品的鲜味、甜味、苦味分别有较大贡献。有研究<sup>[3]</sup>发现, 谷氨酸和组氨酸对于鲜草鱼滋味有影响, 样品中谷氨酸的 TAV 值排列顺序为  $C > D > B > A$ , 该顺序与电子舌 NMS 顺序不同, 这可能是由于除游离氨基酸外, 呈味多肽对于样品的鲜味贡献较大。丙氨酸的 TAV 值大小顺序为  $C > A = D > B$ 。精氨酸的 TAV 值大小顺序为  $A > D > B > C$ 。

#### 2.5 风味物质聚类分析

为进一步探究不同糖醋脆皮鱼的香气化合物和滋味物质的差异性, 根据糖醋脆皮鱼的 GC-IMS 的香气化合物峰体积和游离氨基酸的含量进行聚类分析, 结果如图 8 所示。由图 8(a)可知, 在平均距离为 9 时, 不同的糖醋脆皮鱼被分为 2 个聚类, 样品 A、B 和 C 聚为一类, 样品 D 聚为一类。在平均距离为 8 时, 样品 A 和 C 聚为一类。由图 8(b)可知, 在平均距离为 8 时, 不同的糖醋脆皮鱼被分为 2 个聚类, 样品 B、C 和 D 聚为一类, 样品 A 聚为一类。在平均距离为 6 时, 样品 B 和 C 聚为一类。

#### 2.6 相关性分析

采用 Pearson 相关系数关联性确定智能感官电子鼻和电子舌传感器与糖醋脆皮鱼的挥发性和氨基酸的相关性, 结果如图 9 所示。醇类物质与 TA/2、T40/1、T40/2、P30/2、P40/2、P30/1、PA/2、T70/2、P40/1、P10/1、P10/2 和 T30/1 呈显著性正相关 ( $P < 0.05$ ), 鲜味氨基酸与传感器 AHS、PKS、CTS 和 NMS 呈显著性正相关 ( $P < 0.05$ )。醛类化合物与甜味和苦味氨基酸呈显著性负相关 ( $P < 0.05$ ), 其他类型化合物与电子鼻的 LY2/G、LY2/AA、LY2/Gh、LY2/gC1 和 LY2/gCT 呈显著性负相关 ( $P < 0.05$ ), 与 NMS 传感器呈显著性负相关的有甜味氨基酸、苦味氨基酸和无味氨基酸。

表 3 糖醋脆皮鱼游离氨基酸含量、阈值、呈现特性及 TAV 值<sup>†</sup>

Table 3 The contents, their thresholds in water, taste attributes and TVA of free amino acids in sweat and sour crispy fish samples

类别	序号	氨基酸	阈值/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	游离氨基酸含量/(mg · kg <sup>-1</sup> )				游离氨基酸 TAV 值				
				A	B	C	D	A	B	C	D	
鲜味	T1	谷氨酸(Glu)	30.0	84.5±4.1 <sup>d</sup>	483.8±28.5 <sup>c</sup>	723.9±38.9 <sup>a</sup>	631.7±25.6 <sup>b</sup>	2.8	16.1	24.1	21.1	
	T2	天冬氨酸(Asp)	100.0	12.6±1.5 <sup>c</sup>	14.8±2.8 <sup>c</sup>	31.4±5.4 <sup>a</sup>	18.3±3.2 <sup>b</sup>	0.1	0.1	0.3	0.2	
		合计		97.2	498.6	755.4	650.0					
甜味	T3	甘氨酸(Gly)	130.0	101.4±5.2 <sup>a</sup>	31.9±1.8 <sup>c</sup>	31.0±2.5 <sup>c</sup>	37.9±4.1 <sup>b</sup>	0.8	0.2	0.2	0.3	
	T4	丙氨酸(Ala)	60.0	162.8±13.9 <sup>b</sup>	132.1±7.3 <sup>c</sup>	232.6±12.5 <sup>a</sup>	159.4±8.4 <sup>b</sup>	2.7	2.2	3.9	2.7	
	T5	苏氨酸(Thr)	260.0	68.0±3.6 <sup>a</sup>	14.4±1.2 <sup>c</sup>	20.2±1.6 <sup>b</sup>	21.0±2.3 <sup>b</sup>	0.3	0.1	0.1	0.1	
	T6	丝氨酸(Ser)	150.0	17.1±0.8 <sup>c</sup>	28.6±1.4 <sup>b</sup>	41.6±2.1 <sup>a</sup>	41.1±3.5 <sup>a</sup>	0.1	0.2	0.3	0.3	
	T7	脯氨酸(Pro)	—	244.4±14.9 <sup>a</sup>	14.3±1.9 <sup>c</sup>	18.6±0.7 <sup>b</sup>	18.7±1.7 <sup>b</sup>	—	—	—	—	
		合计		593.6	221.1	343.9	278.1					
	苦味	T8	缬氨酸(Val)	40.0	—	—	—	0.5±0.2	—	—	—	—
T9		异亮氨酸(Ile)	90.0	18.7±0.5 <sup>b</sup>	10.3±0.4 <sup>d</sup>	12.6±0.9 <sup>c</sup>	20.4±1.8 <sup>a</sup>	0.2	0.1	0.1	0.2	
T10		亮氨酸(Leu)	190.0	37.6±1.3 <sup>b</sup>	25.7±0.7 <sup>d</sup>	31.4±2.3 <sup>c</sup>	48.7±2.2 <sup>a</sup>	0.2	0.1	0.2	0.3	
T11		苯丙氨酸(Phe)	90.0	18.2±1.0 <sup>b</sup>	11.0±0.6 <sup>c</sup>	12.2±0.8 <sup>c</sup>	22.8±1.5 <sup>a</sup>	0.2	0.1	0.1	0.3	
T12		组氨酸(His)	20.0	8.5±0.3 <sup>a</sup>	3.6±0.2 <sup>d</sup>	5.1±0.4 <sup>c</sup>	7.4±0.4 <sup>b</sup>	0.4	0.2	0.3	0.4	
T13		酪氨酸(Tyr)	—	31.5±1.4 <sup>a</sup>	10.6±0.9 <sup>c</sup>	12.5±0.7 <sup>c</sup>	17.7±1.1 <sup>b</sup>	—	—	—	—	
T14		赖氨酸(Lys)	—	310.3±14.8 <sup>a</sup>	250.9±17.5 <sup>c</sup>	280.1±10.3 <sup>b</sup>	278.7±8.9 <sup>b</sup>	—	—	—	—	
T15		精氨酸(Arg)	50.0	127.9±5.2 <sup>a</sup>	38.1±2.3 <sup>c</sup>	30.1±1.6 <sup>d</sup>	57.8±3.7 <sup>b</sup>	2.6	0.8	0.6	1.2	
		合计		552.7	350.2	384.0	454.0					
无味		T16	磷酸丝氨酸(Ps)	—	8.3±0.3 <sup>b</sup>	4.9±0.4 <sup>d</sup>	14.3±0.7 <sup>a</sup>	7.3±0.2 <sup>c</sup>	—	—	—	—
		T17	胱氨酸(Cys)	—	14.8±1.2 <sup>b</sup>	13.8±0.6 <sup>b</sup>	14.1±0.9 <sup>b</sup>	26.8±1.5 <sup>a</sup>	—	—	—	—
	T18	蛋氨酸(Met)	30.0	38.1±1.7	—	—	—	1.3	—	—	—	
	T19	β-丙氨酸(β-Ala)	—	—	6.3±0.3 <sup>a</sup>	2.8±0.4 <sup>b</sup>	3.0±0.2 <sup>b</sup>	—	—	—	—	
	T20	鸟氨酸(Orn)	—	171.7±7.5 <sup>a</sup>	41.6±1.6 <sup>c</sup>	26.2±0.8 <sup>d</sup>	107.6±2.7 <sup>b</sup>	—	—	—	—	
	T21	羟脯氨酸(Hry)	—	36.4±1.3 <sup>a</sup>	6.1±0.3 <sup>c</sup>	—	13.0±0.9 <sup>b</sup>	—	—	—	—	
		合计		269.3	72.7	57.4	157.7					
总游离氨基酸(TFAA)				1 512.7	1 142.6	1 540.7	1 539.7					
呈味氨基酸(DAA)				1 243.4	1 069.9	1 483.3	1 382.0					

† 同行字母不同表示有显著性差异(P<0.05);—表示未检出。

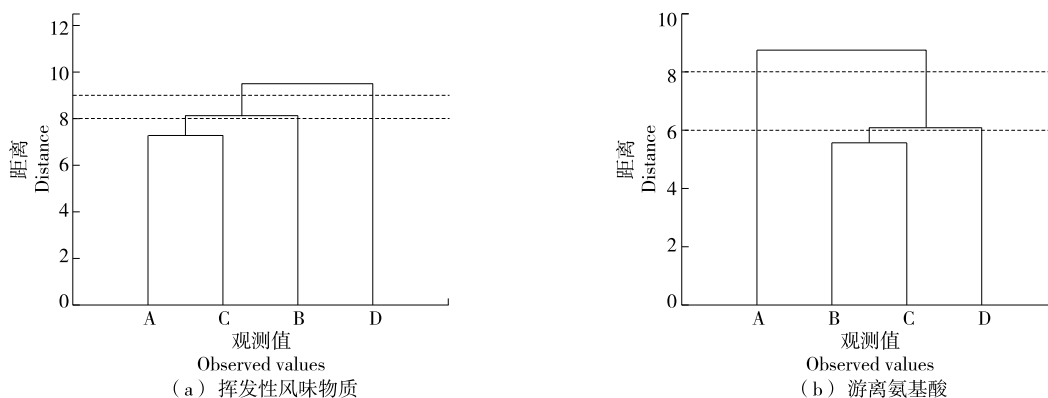
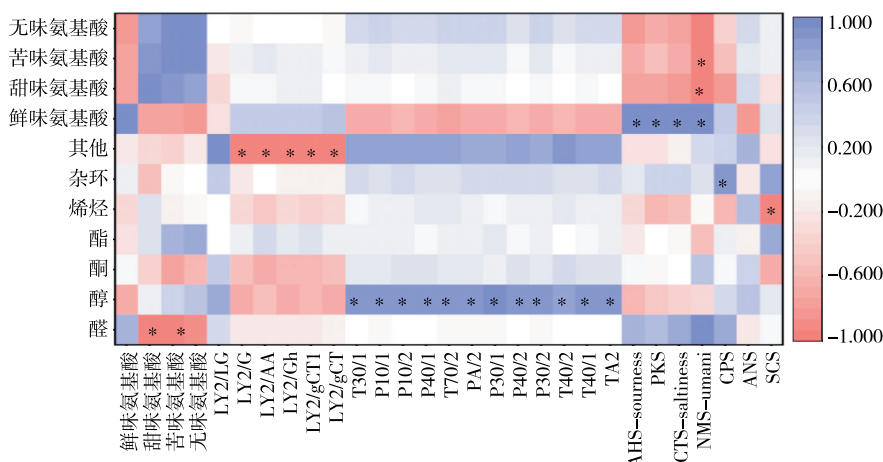


图 8 糖醋脆皮鱼风味物质聚类分析

Figure 8 The clustering analysis of sweat and sour crispy fish samples



红色和蓝色分别表示正 ( $0 < r < 1$ ) 和负 ( $-1 < r < 0$ ) 相关性; “\*” 表示相关性显著 ( $P < 0.05$ ); “\*\*” 表示相关性极显著 ( $P < 0.01$ )

图 9 糖醋脆皮鱼感官评价和特征香气 Pearson 相关性图

Figure 9 Pearson correlation map of sensory evaluation and the characteristic aroma components

### 3 结论

研究通过气相色谱离子迁移谱 (GC-IMS)、电子鼻、电子舌和氨基酸分析技术,并结合主成分、聚类分析和 Pearson 相关性分析,分析了糖醋脆皮鱼在定型炸制 1.5, 3.0 min (记为样品 A、B), 熟制 1.0, 2.0 min (记为样品 C、D) 后香味化合物和滋味化合物的变化。电子鼻分析测试主成分结果显示,糖醋脆皮鱼香气化合物的信号响应强度呈先增加后减少的趋势,样品 A、B、C 和 D 的香气差异明显。电子舌的主成分分析可知,样品 A、B、C 和 D 的滋味成分差异明显,样品间的鲜味和酸味差异性不明显,样品 D 的咸味最高。GC-IMS 对糖醋脆皮鱼的挥发性化合物分析,在糖醋脆皮鱼中共鉴定出 46 种,其中包括 7 种醛类,5 种酮类,10 种醇类,9 种酯类,4 种烯烃类,7 种杂环类和 4 种其他化合物,其中醛类、酮类、醇类和杂环化合物相对含量较高,占比分别为 16.00%~21.50%, 15.10%~24.20%, 47.00%~53.30%, 8.20%~11.00%。糖醋脆皮鱼的游离氨基酸共检测出 21 种,其中 TAV 值 > 1 的氨基酸有谷氨酸、丙氨酸、精氨酸和蛋氨酸,说明谷氨酸、丙氨酸和精氨酸对样品的鲜味、甜味、苦味有较大贡献。由聚类分析可知,样品 A 和 C 在香气化合物方面聚为一类,样品 B 和 C 在氨基酸方面上聚为一类。后续拟采用气相色谱质谱联用对糖醋脆皮鱼关键风味物质进行定量分析,并通过液相色谱质谱联用对滋味物质脂肪酸、肌苷酸等进行分析,进一步探索糖醋脆皮鱼的风味形成机制。

#### 参考文献

[1] 卢一, 杜莉. 中国川菜 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2016: 111.  
 LU T, DU L. Sichuan (China) cuisine [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 2016: 111.  
 [2] NAWAR W W. Volatile components of the frying process[J]. Grasas

Y Aceites, 1998, 49(3/4): 271-274.

[3] 江洋, 时浩楠, 贾才华, 等. 外裹糊处理对油炸草鱼块的晚期糖基化终末产物的影响 [J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(4): 121-127.  
 WANG Y, SHI H N, JIA C H, et al. Effect of batter treatment on the formation of advanced glycation end products of fried grass carp[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(4): 121-127.  
 [4] 王勤志, 藤建文, 王海军. 油炸过程中扣肉皮褐变现象分析 [J]. 食品科技, 2013, 38(1): 150-152.  
 WANG Q Z, TENG J W, WANG H J, et al. Analysis of braised meat skin browning in frying[J]. Food Science and Technology, 2013, 38(1): 150-152.  
 [5] 刘芹邑, 张琪, 安婧, 等. 添加糖与酱油对油炸鲟鱼晚期糖化终末产物形成的影响研究 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(22): 30-36.  
 LIU Q Y, ZHANG Q, AN J, et al. Effect of soft white sugar and soy sauce addition on the formation of advanced glycation end products in fried sturgeon patties [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(22): 30-36.  
 [6] 顾赛麒, 周洪鑫, 郑皓铭, 等. 干制方式对腌腊草鱼脂肪氧化和挥发性风味成分的影响 [J]. 食品科学, 2018, 39(21): 1-10.  
 GU S Q, ZHOU H X, ZHENG H M, et al. Effects of different drying methods on lipid oxidation and volatile flavor components of cured grass carp[J]. Food Science, 2018, 39(21): 1-10.  
 [7] 陈惠, 刘焱, 李志鹏, 等. 热加工对草鱼鱼肉品质及风味成分的影响 [J]. 食品与机械, 2017, 33(9): 53-57.  
 CHEN H, LIU Y, LI Z P, et al. The influence of thermal treatment on grass carp and volatile flavor compounds[J]. Food & Machinery, 2017, 33(9): 53-57.  
 [8] 安玥琦, 阮秋风, 张学振, 等. 六种淡、海水鱼糜制品的滋味特征及其指纹图谱的建立 [J]. 食品科学, 2023, 44(10): 231-237.  
 AN Y Q, RUAN Q F, ZHANG X Z, et al. Taste characteristics and their fingerprint map of surimi products made from six kinds of freshwater and seawater fish [J]. Food Science, 2023, 44(10):



- 231-237.
- [9] 袁灿, 何莲, 胡金祥, 等. 基于电子舌和电子鼻结合氨基酸分析鱼香肉丝调料风味的差异[J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 48-55.
- YUAN C, HE L, HU J X, et al. The flavour difference of yu-shiang shredded pork seasoning revealed by electronic nose, electronic tongue and automatic amino acid analyzer [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(9): 48-55.
- [10] 冯瑶, 樊一鸣, 任洪利, 等. 炒制时间对不同复配比例黑皮鸡枞菌—平菇复合酱风味的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(20): 275-282.
- FENG Y, FAN Y M, REN H L, et al. Effect of cooking time on the flavor of *Oudemansiella raphanipes*-oyster mushroom mixed sauce with different mixing ratios [J]. Food Science, 2022, 43(20): 275-282.
- [11] 陈丽兰, 陈祖明, 袁灿. GC-IMS 结合化学计量法分析不同炒制时间对郫县豆瓣酱挥发性化合物的影响[J/OL]. 食品科学. (2023-01-31) [2023-02-23]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail//11.2206.TS.20230131.0850.008.html>.
- CHEN L L, CHEN Z M, YUAN C. Study on the effect of different cooking time on volatile compounds of Pixian bean paste by GC-IMS combined with chemometrics[J/OL]. Food Science. (2023-01-31) [2023-02-23]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail//11.2206.TS.20230131.0850.008.html>.
- [12] 周蓓蓓, 吴向骏, 张雷, 等. 后熟过程对封鲮鱼风味物质及氨基酸、脂肪酸组成的影响[J]. 食品科技, 2021, 46(8): 116-126.
- ZHOU B B, WU X J, ZHANG L, et al. Effect of post ripeness process on flavor components, amino acids and fatty acids of sealed bream [J]. Food Science and Technology, 2021, 46(8): 116-126.
- [13] 卢琳, 路索, 武润琳, 等. 第二段加热方式对鱼饼食用品质及脂肪含量的影响[J]. 华中农业大学学报, 2022, 41(6): 255-261.
- LU L, LU S, WU R L, et al. Effects of second-step heating on edible quality and content of fat in fish cakes [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2022, 41(6): 255-261.
- [14] SONG S Q, ZHANG X M, HAYAT K, et al. Formation of the beef flavour precursors and their correlation with chemical parameters during the controlled thermal oxidation of tallow [J]. Food Chemistry, 2011, 124(1): 203-209.
- [15] NI R J, YAN H Y, TIAN H L, et al. Characterization of key odorants in fried red and green huajiao (*Zanthoxylum bungeanum* maxim. and *Zanthoxylum schinifolium* sieb. et Zucc.) oils [J]. Food Chemistry, 2022, 377: 131984.
- [16] O'QUIMN T G, WOERNER D R, ENGLETT E, et al. Identifying consumer preferences for specific beef flavor characteristics in relation to cattle production and postmortem processing parameters [J]. Meat Science, 2016, 112: 90-102.
- [17] 魏光强, 李子怡, 黄艾祥, 等. 基于游离氨基酸、挥发性组分和感官评价的两种酸化技术加工乳饼的滋味特征差异分析[J]. 食品科学, 2021, 42(22): 263-268.
- WEI G Q, LI Z Y, HUANG A X, et al. Differential taste characteristics of milk cakes processed by two acidification methods revealed by free amino acids, volatile compounds and sensory evaluation[J]. Food Science, 2021, 42(22): 263-269.
- [18] 李锦, 刘玉兰, 徐晨辉, 等. 花椒风味油的制取及品质研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(2): 24-29.
- LI J, LIU Y L, XU C H, et al. Preparation and quality of *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil [J]. China Oils and Fats, 2020, 45(2): 24-31.
- [19] CHIANG J H, EYRE G T, SILCOCK P J, et al. Changes in the physicochemical properties and flavour compounds of beef bone hydrolysates after Maillard reaction [J]. Food Research International, 2019, 123: 642-649.
- [20] LEE S M, KWON G Y, KIM K O, et al. Metabolomic approach for determination of key volatile compounds related to beef flavor in glutathione-Maillard reaction products[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 703: 204-211.
- [21] 蒋晨毓, 邱伟强, 贡三月, 等. 草鱼油爆前后风味物质的变化分析[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 192-199.
- JIANG C Y, QIU W Q, YUN S Y, et al. Changes in flavor compounds during processing of deep-fried grass carp [J]. Food Science, 2019, 40(2): 192-199.
- [22] 陈启航, 方旭博, 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.
- CHEN Q H, FANG X B, CHEN X E, et al. Optimization of maillard reaction for skipjack tuna cooking liquid and amino acid analysis[J]. Journal of Nuclear Agricultural Science, 2021, 35(3): 651-659.

(上接第 28 页)

- [13] 陈巧, 王小宁. 味觉替代的膳食模式在健康促进中的新趋势[J]. 中国食品学报, 2023, 23(4): 473-480.
- CHEN Q, WANG X N. New trends in gustatory substitution dietary patterns in health promotion[J]. Chinese Journal of Food Science, 2023, 23(4): 473-480.
- [14] BIAN X, CHI L, GAO B, et al. The artificial sweetener acesulfame potassium affects the gut microbiome and body weight gain in CD-1 mice[J]. PLoS One, 2017, 12(6): 426-442.
- [15] LIN C H, LI H Y, WANG S H, et al. Consumption of non-nutritive sweetener, acesulfame potassium exacerbates atherosclerosis through dysregulation of lipid metabolism in ApoE mice [J]. Nutrients, 2021, 13(11): 3 984-3 996.
- [16] PROGRAM N T. NTP toxicology studies of acesulfame potassium (CAS No. 55589-62-3) in genetically modified (FVB Tg.AC Hemizygous) mice and carcinogenicity studies of acesulfame potassium in genetically modified [B6.129-Trp53(tm1Brd) (N5) Haploinsufficient] mice (feed studies) mice [M]// Discussion and Conclusions. Maryland: National Institutes of Health, 2005: 23-40.