

草鱼咸干的脱盐与卤鱼加工风味的研究

万娟¹, 张慇^{*1}, 王拥军², 徐丰民²

(1. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122; 2. 杭州严州府食品有限公司, 浙江 杭州 310014)

摘要: 研究了草鱼咸干的脱盐工艺和加工工艺, 比较了静水脱盐和真空渗透脱盐过程中电导率、可溶蛋白质的变化。结果表明, 水料体积质量比 10 : 1、水温 30 ℃, 脱盐 180 min 后草鱼干可满足生产需要。正交优化卤鱼最佳工艺为预干时间 1.5 h、卤制时间 2.5 h、干燥时间 1.5 h、酱制时间 1 h。采用顶空固相微萃取气相色谱-质谱法 (HS-SPME-GC-MS) 法, 分析检测了卤鱼的挥发性风味成分, 共鉴定出 48 种风味化合物。

关键词: 脱盐; 卤鱼; 草鱼干; 风味研究; 电导率

中图分类号: TS 205 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2012)05-0525-06

Study on the Desalination of Dried Grass Carp and the Flavor Research of Marinated Fish

WAN Juan¹, ZHANG Min^{*1}, WANG Yong-jun², XU Feng-min²

(1. State Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Hangzhou Yangzhoufu Food Company, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The desalting process and process technology of dried Grass Carp were studied in this manuscript. The optimum desalting parameters were determined by comparing the change of conductivity and soluble proteins in clear water desalination and vacuum osmosis desalination, and listed as follows: the ratio of water and material 10 : 1, water temperature 30 ℃ and desalting time 180 min. Then the process parameters was determined by orthogonal experiments: first step drying time 1.5 h, marinating time 2.5 h, drying time 1.5 h, saucing time 1 h. Volatile flavor compounds of Marinated Fish were analyzed by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) combined with GC-MS. Results indicated that total 48 volatile flavor compounds were identified.

Key words: desalination, marinated fish, dried grass carp, flavor research, conductivity

草鱼是我国重要的淡水鱼之一, 四大家鱼之首。草鱼肉性味甘、温、无毒, 有暖胃和中之功效, 肉质肥嫩, 味道鲜美, 含有丰富的蛋白质、脂肪及矿物质元素。但长期以来, 淡水鱼加工非常薄弱, 制约了淡水养殖业的发展。随着优质淡水鱼的引进和

繁育, 淡水鱼的产量还会进一步扩大。因此对其进行深加工, 充分利用淡水鱼资源, 开发优质高蛋白食品显得非常重要。

卤制就是利用特制香料药材熬成的液体使食物致熟并让其入味的一种烹调方法。卤制品的特

收稿日期: 2011-02-23

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重点项目 (2008BADA1B05)。

*通信作者: 张慇 (1962-), 男, 浙江平湖, 教授, 工学博士, 博士研究生导师, 主要从事农产品贮藏与加工研究。

E-mail: min@jiangnan.edu.cn

点:色泽艳丽持久、主料软嫩、香浓醇厚。进行卤鱼制品的研制既充分利用了淡水鱼资源,又发扬了中华传统美食。

1 材料与方法

1.1 实验材料

市售草鱼干:购于无锡天鹏食品城。鸡精、蔗糖、酱油、黄酒、八角、香叶、桂皮、豆豉酱、白砂糖:购于无锡天惠超市。

考马斯亮兰 G-250、磷酸、硝酸银,无水乙醇,铬酸钾:均为分析纯。

101-2-BS 电热恒温鼓风干燥箱:上海跃进医疗器械厂;PB203-N 电子天平:上海天平仪器厂;UV2006 型紫外分光光度计:上海天美科学仪器有限公司;循环水式多用真空泵 SHB-ⅢA:上海豫康科教仪器设备有限公司;DDS-11AT 数字电导仪:上海蕾磁新泾仪器有限公司;气相色谱质谱联用仪 Trace MS:美国 Finigon 质谱公司制造;SPME 萃取装置。

1.2 工艺流程

原料→脱盐→预干→卤制→干燥→酱制→包装→杀菌→成品

1.3 操作要点

1.3.1 脱盐 将经过初步漂洗的草鱼干浸泡于水中进行脱盐。

1.3.2 预干 脱盐后的鱼干放在不锈钢网上,置于鼓风干燥箱中进行初步烘干,温度 50℃。

1.3.3 卤制 将经过预干的鱼干置于煮沸的卤汁中进行卤制。

1.3.4 干燥 将卤制完毕的鱼干置于鼓风干燥箱中进行干燥,温度 50℃。

1.3.5 酱制 将干燥结束的鱼干置于调味酱中进行酱制。

1.3.6 包装、杀菌 包装采用复合包装材料 PET/AL/PP,121℃杀菌 15 min。

1.4 测定方法

1.4.1 NaCl 质量浓度测定 GB/T5009-39 中铬酸钾指示剂法;可溶性蛋白质质量浓度:采用考马斯亮蓝 G-250 比色法;电导率的测定^[7]:电导仪。

1.4.2 卤鱼加工感官评定 感官评定小组由 10 名受过专门训练的成员组成,分别对咸味、鲜味、香

味、回味、咬劲、色泽进行打分,以 10 分计,评定标准见表 1。

表 1 卤鱼感官评定标准

Tab. 1 Sensory evaluation standards of marinated fish

类别	评分标准	分值	类别	评分标准	分值
咸味 (ST)	适宜	12—15	回味 (DR)	悠长	12—15
	稍重	8—11		较长	8—11
	较重	5—7		短	4—7
	重	0—4		无回味	0—3
鲜味 (DF)	明显	12—15	咬劲 (CHA)	足	12—15
	不足	8—11		较强	6—11
	很轻	4—7		无	2—5
	无鲜味	0—3		烂	0—1
香味 (AR)	浓郁	16—20	色泽 (CL)	色泽好	8—10
	较淡	11—15		稍深(浅)	6—7
	很淡	6—10		深(浅)	4—5
	无香味	0—5		发暗	0—3

1.4.3 正交试验 在加工工艺上主要对卤预干时间、制时间、干燥时间、酱制时间进行四因素三水平的正交实验,实验方案见表 2。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交实验因素水平表

Tab. 2 $L_9(3^4)$ Levels of orthogonal test

水平	因素			
	预干时间 A	卤制时间 B	干燥时间 C	酱制时间 D
1	0.5	2	1	0.5
2	1	2.5	1.5	1
3	1.5	3	2	1.5

1.4.4 风味分析 采用顶空固相微萃取与 GC-MS 联用分析卤鱼挥发性成分。7 g 样品,装入 15 mL 样品瓶中,将样品瓶置于 50℃ 的水溶液中保温 15 min,萃取头 50℃ 顶空吸附 40 min,气相进样口 25℃ 下解析 2 min。

色谱条件:OV1701 柱(柱长 30 m,液膜厚度 0.25 μm),起始温度 32℃,保持 3 min,然后以 4℃/min 的升温速度升温到 60℃,再以 18℃/min 的速度升温到 240℃,汽化室温度 25℃,进样量 1 L,载气为 He,体积流速 0.8 mL/min。

质谱条件:电离方式为 EI,电子能量 70 eV,离子源温度为 200 ℃,接口温度为 250 ℃。

数据处理:数据由 Xcalibur 软件系统完成,未知化合物经计算机检索同时与 NTST 谱库和 wiley 谱库匹配,仅采用正反匹配度大于 800(最大值为 1 000)的鉴定结果。

2 结果与分析

2.1 溶液中 NaCl 质量浓度与电导率的关系

据文献[8-9]报道,水溶液中盐的质量浓度与其电导率有一定的关系,盐质量浓度在较低浓度范围(50~300 mg/L)时,含盐质量浓度与电导率成正比,在较高质量浓度时,电导率与质量浓度也存在一定的线性关系。

用固体 NaCl(AR 级)与蒸馏水配成不同质量浓度的 NaCl 溶液,并测定溶液的电导率^[4]。得到溶液中 NaCl 的质量浓度与电导率的关系,见图 1。该曲线的 $R^2=0.9953$ 。

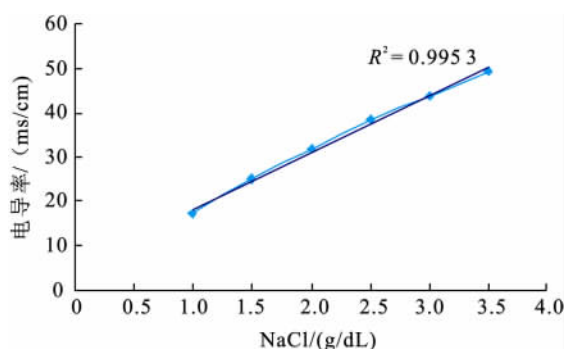


图 1 溶液中氯化钠质量浓度与电导率的关系

Fig. 1 Effect of NaCl concentration on the conductivity of solution

在实际生产中,一般采用溶液的电导率来检测脱盐过程。溶液中的盐质量浓度与鱼干的盐质量浓度成一定的关系,通过测定溶液的电导率,可以得到鱼干的含盐量。因此此曲线可为实际生产提供参考。

2.2 水料比对脱盐速率的影响

鱼的脱盐速率与水料比、温度、肌肉区域、样品大小、鱼皮、搅拌速度、真空度等有关^[6]。图 2 为静水脱盐时水料体积质量比 5、10、15 mL/g 的脱盐速率曲线(水温 30 ℃)。由图 2 可看出,水料体积质量比越大,脱盐速度越快。3 种比例的脱盐曲线在前 120 min 内盐分下降很快,当 180 min 之后,3 个

曲线上升速度均缓慢,上升曲线变得平缓,基本达到平衡。6 h 后,鱼干含盐量分别为 2.34%、1.30%、1.07%。由此可见,水料体积质量比为 5:1 时,6 h 脱盐后鱼体含盐量仍稍高。因此选择水料体积质量比 10 mL/g 能较好地达到脱盐效果,180 min 之后脱盐基本达到平衡。

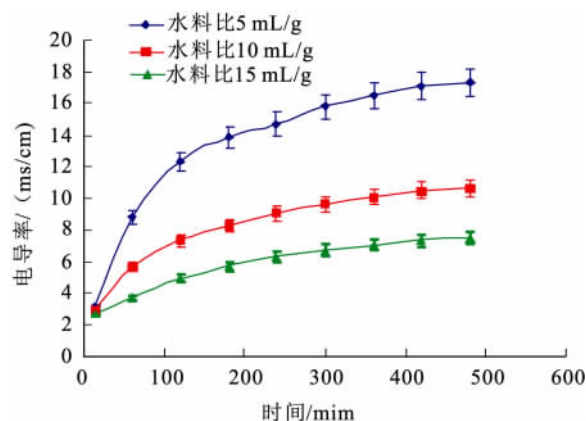


图 2 水料比对草鱼干脱盐过程的影响

Fig. 2 Effect of the ratio of water to materials on desalination

2.3 温度对脱盐速率的影响

在生产过程中,采用静水脱盐方法时提高脱盐温度可加快脱盐速率,缩短加工周期。研究中采用温度分别为常温 30、40、50 ℃ 的水进行脱盐处理,水料质量体积比采用 10 mL/g。由图 3 知,温度越高,脱盐的速率越快。经过 6 h 后,最终盐含量分别为 1.30%、1.15%、0.92%,实验发现,40 ℃、尤其 50 ℃ 时,浸泡液的浊度明显增大,50 ℃ 时鱼干变得容易破碎,体内脂肪被热水浸提出来漂浮在水面上,产品质量明显下降。30 ℃ 下进行脱盐,所得鱼干含盐量可满足加工需求,并且质构保持较好、节约能源,因此选择 30 ℃ 脱盐。

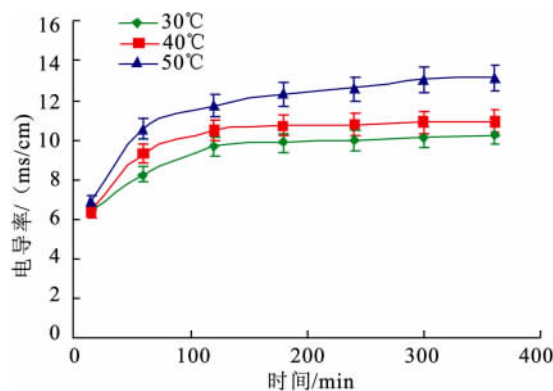


图 3 温度对电导率的影响

Fig. 3 Effects of temperature on the conductivity of the solution

2.4 静水脱盐与真空渗透脱盐对比研究

采用蒸馏水为渗透液,利用蒸馏水与鱼干内盐离子的高质量浓度梯度,并通过抽真空来增加渗透动力,使鱼干中的盐离子不断向低浓度渗透,从而达到脱盐的作用^[1]。将待处理的鱼干样品置于真空釜中,接通后抽真空,进行反压渗透处理,工作压力为 0.09 MPa,定时测定电导率、可溶蛋白质的变化。^[3]

如图 4、图 5 所示,真空渗透脱盐速率大于静水脱盐速率,真空渗透脱盐可溶蛋白质变化速率小于静水脱盐过程中可溶蛋白质的变化速率。因此,在达到相同的含盐量时,真空渗透脱盐可缩短脱盐时间,降低可溶蛋白质的析出。

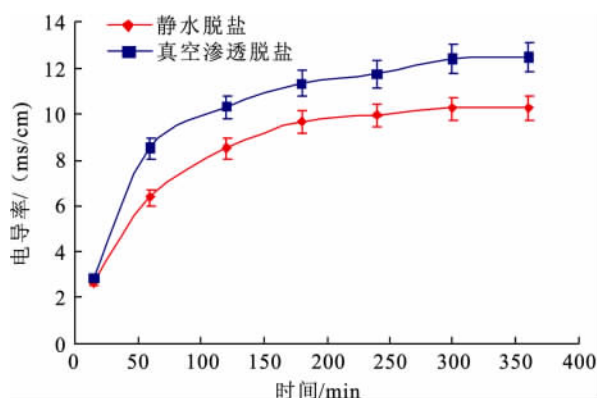


图 4 真空渗透与常压静水脱盐对电导率的影响

Fig. 4 Effects of clear water desalination and vacuum osmosis desalination on conductivity

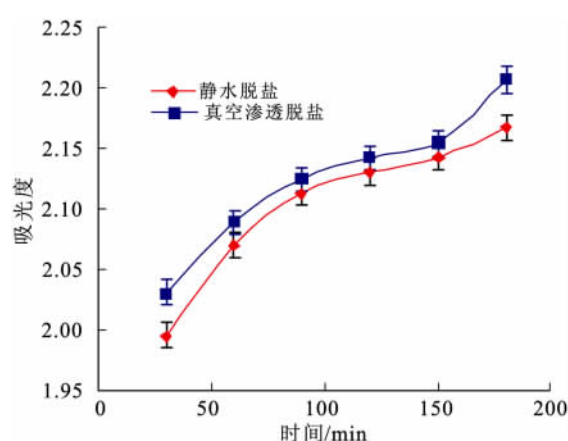


图 5 静水脱盐与真空渗透脱盐对可溶蛋白质的影响

Fig. 5 Effects of clear water desalination and vacuum osmosis desalination on contents of soluble proteins

2.5 卤鱼加工感官风味研究

卤制时间、酱制时间影响卤鱼制品的口味、质地,预干时间、干燥时间也会影响卤鱼制品的质地。为了得到较好的加工工艺,考察了预干时间、卤制时间、干燥时间、酱制时间对卤鱼制品的影响,进行四因素三水平的正交实验。

表 3 正交实验结果

Tab. 3 Results of orthogonal test

处理号	因子				评分
	A	B	C	D	
1	1	2	1	1	57.4
2	1	2	2	2	73.8
3	1	3	3	3	62.2
4	2	1	2	3	63.4
5	2	2	3	1	58.2
6	2	3	1	2	71.4
7	3	1	3	2	71.2
8	3	2	1	3	66.8
9	3	3	2	1	64.2
K_1	193.4	192.0	195.6	179.8	
K_2	193.0	198.8	201.4	216.4	
K_3	202.2	197.8	191.6	192.4	
R	9.2	6.8	9.8	36.6	

因子主次: $D > C > A > B$, 因此最佳工艺为预干时间 1.5 h、卤制时间 2.5 h、干燥时间 1.5 h、酱制时间 1 h。

2.6 卤鱼风味成分分析

用 HS-SPME-GC-MS 法分析检测卤鱼的挥发性风味物质的总离子图见图 6,挥发性风味组成分及其相对质量分数见图 7。本次研究卤鱼中共检出 48 种挥发性风味物质,其中主要风味物质是柠檬烯、2-甲基丁醛、己醛、反式-茴香脑、乙酸、1-溴乙基苯。产生挥发性风味物质的主要反应是氨基酸和还原糖之间的美拉德反应和脂质的热降解^[10]。从各种挥发性物质中可以看出,其质量分数最高的是烃类物质,其主要来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂,例如辛烷和乙苯等。而醛类和醇类物质主要来自于脂肪的氧化降解。醚类在风味物质中也具有相当重要的作用,如含苯环的醚,大多具有强烈愉快的香气。^[11]

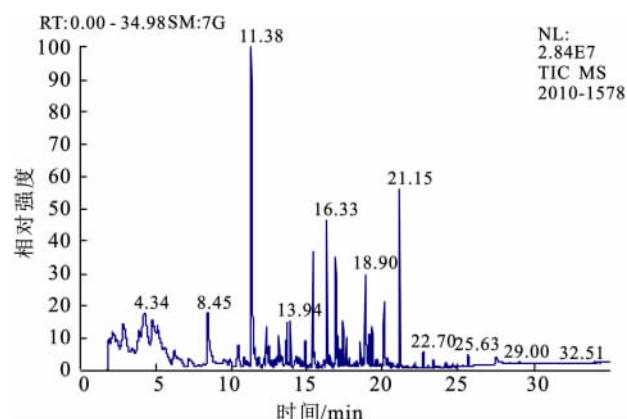


图6 卤鱼挥发性风味物质总离子流图

Fig. 6 Total ion current chromatogram of volatile flavor substances compounds of marinated fish

3 结语

1) 对草鱼干进行脱盐实验表明,在 30℃、水料体积质量比为 10 mL/g 时脱盐 180 min 达到平衡,脱盐时间较短,鱼体质构保全较好,无需中途换水,脱盐结束鱼干可直接用于加工,无需再添加盐。

2) 采用真空渗透脱盐可以明显缩短脱盐时间,

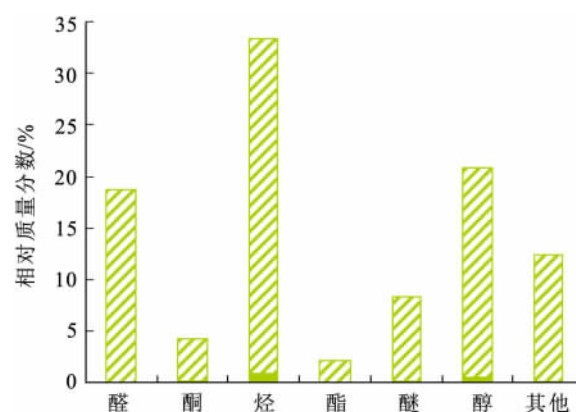


图7 卤鱼挥发性物质种类及其相对含量

Fig. 7 Volatile flavor substances compounds and their relative contents in marinated fish

同时降低可溶蛋白的析出,有利于鱼干营养成分的保持。

3) 正交优化最佳加工工艺为预干时间 1.5 h、卤制时间 2.5 h、干燥时间 1.5 h、酱制时间 1 h。使用该工艺生产的卤鱼制品品质构紧密、风味突出。

4) 风味研究中共检出 48 种挥发性风味物质,其中主要风味物质是柠檬烯、2-甲基丁醛、己醛、反式-茴香脑、乙酸、1-溴乙基苯。

参考文献(References):

- [1] 竹文礼,张慇.不同脱盐方式对海芦笋干制品品质的影响[J].干燥技术,2007,5(6):293-298.
ZHU Wen-li,ZHANG Min. Effect of different desalting methods on quality change of dehydrated salicornia bigelovii torr [J]. *Drying Technology & Equipment*, 2007,5(6):293-298. (in Chinese)
- [2] 顾林.生姜盐坯工艺研究[J].食品科学,2008,29(10):320-322.
GU Lin. Study on desalination technology of ginger salt blank[J]. *Food Science*, 2008,29(10):320-322. (in Chinese)
- [3] 阮宏伟,张慇.海芦笋脱盐和真空油炸工艺的优化[J].食品与生物技术学报,2009,28(3):332-337.
RUAN Hong-wei,ZHANG Min. Optimization of desalting and vacuum frying of salicornia bigelovii torr[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2009,28(3):332-337. (in Chinese)
- [4] 朱定和,王蔚新,夏文水.盐渍莲藕脱盐工艺研究[J].广州食品工业科技,2002,18:32-33.
ZHU Ding-he,WANG Wei-xin,Xia Wen-shui. A study on desalting process of salted lotus root[J]. *Guangzhou Food Science and Technology*, 2002,18:32-33. (in Chinese)
- [5] 霍健聪,邓尚贵.怪味梅童鱼方便食品的研制[J].食品与发酵工业,2008,34(3):82-84.
HOU Jian-cong,Deng Shang-gui. Study on instant food of flavored meitong fish[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2008,34(3):82-84. (in Chinese)
- [6] Ana Andres,Sneyder Rodriguez-Barona, Jose Manuel Barat. Analysis of some cod-desalting process variables[J]. *Journa of Food Engineering*, 2005,70:67-72.
- [7] 许淑芳,朱江.考马斯亮兰 G-250 法测定苹果浓缩制生产中的蛋白含量[J].饮料工业,2005,8(1):45-48.
XU Shu-fang,ZHU Jiang. Detemination of protein in apple juice concentrate production by coomassie brilliant blue G-250

- method[J]. **Beverage Industry**, 2005, 8(1): 45—48. (in Chinese)
- [8] 王伟. 水中全盐量的电导法测定[J]. **中国环境监测**, 1996, 12(5): 26—27.
WANG Wei. Determination for salt in water by conductivity[J]. **Environmental Monitoring in China**, 1996, 12(5): 26—27. (in Chinese)
- [9] 刘成伦, 徐龙君, 鲜学福. 水溶液中盐的浓度与其电导率的关系[J]. **中国环境监测**, 1999, 15(4): 21—24.
LIU Chenglun, et al. Study on the relationship between concentration of salt solution and its conductivity[J]. **Environmental Monitoring in China**, 1999, 15(4): 21—24. (in Chinese)
- [10] 臧明伍, 王宇, 韩凯. 香港酱牛肉挥发性风味化合物的研究[J]. **肉类研究**, 2009, (6): 46—51.
ZANG Ming-wu, WANG Yu, HAN Kai. Study on volatile flavor compounds of hongkong braised beef with soy sauce[J]. **Meat Research**, 2009, (6): 46—51. (in Chinese)
- [11] 张纯. 动态顶空进样法分析月盛斋酱牛肉的挥发性风味成分[J]. **食品与发酵工业**, 1994, 4: 47—53. (in Chinese)
ZHANG Chun. Analysis of volatile flavor components in yueshengzhai beef (beef cooked in soy sauce) by dynamic head-space sampling with GC[J]. **Food and Fermentation Industries**, 1994, 4: 47—53. (in Chinese)

会议信息

会议名称(中文): 第一届国际乳业生物技术大会

会议名称(英文): 1st international Dairy Biotechnology Conference

所属学科: 动植物微生物学, 生态学, 农林基础, 畜牧学, 动物食品科学

开始日期: 2012—09—24

结束日期: 2012—09—25

所在城市: 上海市 黄浦区

主办单位: 乳业生物技术国家重点实验室, 国际复杂碳水化合物联盟(ICC), 中加食品科学创新中心, 国家奶牛产业技术体系, 乳业产业技术创新战略联盟

协办单位: Food Hydrocolloids, Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, 《食品科学》, 《乳业科学与技术》

承办单位: 光明乳业股份有限公司乳业研究院, 江南大学食品学院食品生物技术中心, 上海交通大学农业与生物学院乳品科学研究中心

摘要截稿日期: 2012—06—30

联系人: 王老师

联系电话: 021—66553271

传真: 021—66553271

E-MAIL: IDBSPC@126.com

会议网站: <http://www.bio149.cn/html/Showinfo/0322332H012.html>

会议背景介绍: 第一届国际乳业生物技术大会将于 2012 年 9 月 24—25 日于中国上海隆重举行。本届盛会由乳业生物技术国家重点实验室、国际复杂碳水化合物联盟(ICC)等联合主办。本届大会主办方将邀请来自食品行业尤其是乳业领域内国际知名的专家、学者为本次盛会发表精彩演讲。本届盛会将就乳酸菌方面的最新研究与发展, 以及乳制品新型配料开发及其乳制品安全方面等展开深入的探讨, 期望作为学术界与企业等各方专家学者交流的一大平台, 更好地增强国内外乳制品企业与大学院校之间的沟通和联系, 共同促进世界乳制品行业的繁荣与发展。组委会特向您发出诚挚邀请, 敬请莅临。

论文征集及要求: 首次提交内容请包含第一作者简介、中英文标题、中英文单位、5~8 个关键词及中英文摘要。论文题目字数限制在 30 字以内, 摘要主题部分字数不超过 300 字。摘要部分请勿包括图表等。摘要请于 2012 年 6 月 30 日之前发送至会务组邮箱 IDBSPC@126.com 或 IDBSPC@hotmail.com 并请在邮件标题注明: “论文摘要 XXX(第一作者名字)”字样。

被本次会议收录的文章, 将优先在以下杂志刊出:

Food Hydrocolloids (SCI 杂志)

Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre

《食品科学》

《乳业科学与技术》