



食品与发酵工业

Food and Fermentation Industries

ISSN 0253-990X, CN 11-1802/TS

《食品与发酵工业》网络首发论文

题目: 茶多酚对牡蛎酶解液的风味改善作用
作者: 张自然, 李雪霜, 游刚, 方怀义, 陈静, 庞庭才
DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.035069
收稿日期: 2023-02-09
网络首发日期: 2023-03-14
引用格式: 张自然, 李雪霜, 游刚, 方怀义, 陈静, 庞庭才. 茶多酚对牡蛎酶解液的风味改善作用[J/OL]. 食品与发酵工业.
<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.035069>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

茶多酚对牡蛎酶解液的风味改善作用

张自然^{1,2}, 李雪霜², 游刚², 方怀义¹, 陈静², 庞庭才^{2✉}

(1.广西北部湾海洋生物多样性养护重点实验室(北部湾大学), 广西壮族自治区钦州市, 535011; 2.北部湾大学食品工程学院, 广西壮族自治区钦州市, 535011)

*通信作者 庞庭才, 硕士, 高级实验师为通信作者, E-mail: 254797536@qq.com

摘要 为研究茶多酚对牡蛎酶解液风味的影响, 在探讨酶解时间、茶多酚处理方式和添加剂量对牡蛎酶解液水解度和感官评分的影响基础上, 借助电子鼻和气相色谱-质谱联用仪(Gas Chromatograph-mass Spectrometer, GC-MS)对茶多酚处理前后牡蛎肉酶解液中的挥发性风味物质进行比较鉴定。结果表明: 酶解会引起牡蛎风味变差; 酶解前添加茶多酚可显著改善牡蛎酶解液的风味, 且不会影响氨基态氮的释放, 最佳添加剂量为 0.4%; 从牡蛎酶解液(Oyster Enzymatic Hydrolysates, OEH)及茶多酚预处理牡蛎酶解液(Oyster Enzymatic Hydrolysates with Tea Polyphenols Pretreatment, OEH-TP)中分别鉴定出 31 和 23 种挥发性化合物, 共同被检测出的成分有 13 种; 关键性风味化合物分别为 8 种和 5 种, 同时分别有 6 种和 4 种挥发性化合物对两组酶解液的风味起重要的修饰作用。结合感官数据和电子鼻分析结果, 研究发现酶解前添加 0.4% 茶多酚不会显著影响氨基态氮的释放, 可通过改变挥发性成分的组成及含量, 有效减弱酶解液的腥臭味, 提升果香味, 从而达到改善牡蛎酶解液风味的效果。

关键词 牡蛎酶解液; 风味; 茶多酚; 气相色谱-质谱法

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.035069

Effect of Tea Polyphenols on Flavor Improvement of Oyster Hydrolysates

ZHANG Ziran^{1,2}, LI Xueshuang², YOU Gang², FANG Huaiyi¹, CHEN Jing², PANG Tingcai^{2✉}

(1.Guangxi Key Laboratory of Beibu Gulf Marine Biodiversity Conservation, Qinzhou 535011, China; 2.College of Food Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China)

Abstract To study the effects of tea polyphenols on the flavor of the oyster hydrolysates, both the effects of treatment and dosage of tea polyphenols on hydrolysis degree and sensory value of the hydrolysates were analyzed. The volatile components were identified by chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and the contribution of these flavor substances for the characteristic flavor of the oyster hydrolysates was quantified according to ROAV values. Sensory evaluation results showed that enzymolysis could lead to the deterioration of oyster flavor, which could be significantly improved by adding tea polyphenols before hydrolysis, with no significantly influence on the hydrolysis efficiency. The optimal dosage of tea polyphenols was 0.4%. A total of 31 and 23 kinds of volatile compounds including aldehydes, ketones, alcohols and esters were detected from the oyster enzymatic hydrolysates (OEH) and its tea polyphenols pretreated hydrolysates (OEH-TP) by GC-MS. Only 13 kinds of compounds were detected in both samples. The types of key flavor compounds for OEH and OEH-TP were 8 and 5, respectively. Moreover, there were 6 and 4 kinds of volatile compounds played important role in modifying the flavor of the two samples, respectively. It was indicated that pretreatment with 0.4% tea polyphenols did not significantly affect the release of amino nitrogen, but could weaken the fishy odor of the hydrolysates and enhance the fruit flavor by changing the composition and content of volatile components, so as to improve the flavor of oyster hydrolysates.

Key words oyster hydrolysates; flavor; tea polyphenols; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

收稿日期: 2023-02-09

基金项目: 广西北部湾海洋生物多样性养护重点实验室项目(2020ZC01); 高层次人才科研启动经费项目(2021KYQD09); 广西自然科学基金项目(2021JJB130328)

作者简介: 张自然, 博士, 讲师

网络首发时间: 2023-03-14 08:30:07 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1802.ts.20230311.1747.003.html>

牡蛎别名海蛎、蛎蛤、牡蛤、蛎子、蚝等,是世界上第一大养殖贝类^[1]。我国是牡蛎生产大国,2020年广西牡蛎66.2万吨,占广西贝类总产量的62.8%,占全国牡蛎总产量的8.06%^[2]。牡蛎味鲜美,富含蛋白质,是制备活性肽的良好原料。酶解技术具有反应条件温和、安全可控、选择性高等优点,已成为活性肽制备的重要技术手段^[3]。牡蛎酶解液具有抗氧化、抗肿瘤和降血压等生理活性,牡蛎活性肽的制备与生产已然成为国内外研究的热点^[4]。但,牡蛎固有的腥味及酶解过程中产生的异味严重阻碍了其在食品加工领域中的应用^[5]。

高温酶解过程中的脂肪氧化生成了醛类、酮类、醇类等挥发性风味物质,是导致酶解后牡蛎海腥味及哈喇味的主要原因^[6,7]。目前针对酶解液风味改善研究主要集中于酶解后处理,如在酶解液中添加姜汁掩蔽^[8]、酵母发酵、活性炭吸附^[9]或加入还原糖进行美拉德反应^[10]。但,这些方法或导致营养物质的损失,或影响酶解液的生理活性,或产生一些有害物质。因此,研究一种安全有效的异味去除方法,消除牡蛎酶解液异味,生产兼具营养、生理活性与美味的牡蛎制品成为牡蛎加工亟待解决的问题。

茶多酚又称茶单宁或茶鞣质,是从茶叶中提取的天然小分子多酚类物质,是儿茶素、黄酮、花青素和酚酸等多酚类物质的总称,具有抗氧化、防腐保鲜、抑菌除臭及抗衰老等多种生理活性,在食品工业中具有良好的前景。据报道,添加1%~2%的绿茶提取物可以减少碎牛肉中的脂肪氧化^[11],0.3 g/kg的茶多酚可有效降低腊肉过氧化值、硫代巴比妥酸反应物值,从而改善肉制品的色泽和风味^[12]。

前期研究发现,牡蛎酶解液具有较好的抗氧化作用^[13],但其本身的异味严重影响了产品的推广与应用。基于此,本研究在探讨牡蛎酶解过程中风味变化的基础上,探索茶多酚对牡蛎酶解液风味的改善作用,运用感官评价法、电子鼻技术及GC-MS技术探讨不同处理方法对牡蛎酶解液的制备效率、感官风味及其中主要风味成分的影响,旨在寻求一种安全、经济、有效改善牡蛎酶解液风味的方法,从而为推动牡蛎深加工利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜香港牡蛎于2021年10月购于钦州市东风市场,并用破碎匀浆机搅碎,得到的牡蛎匀浆放于-18℃冰箱冷冻备用;茚三酮、磷酸二氢钾、十二水磷酸氢二钠、甘氨酸、牛血清白蛋白、氢氧化钠、硫酸铜、无水乙醇等试剂均为分析纯,上海国药制药集团;茶多酚(食品级),安徽红星药业股份有限公司;碱性蛋白酶(活力8000 U/g),广西庞博生物科技有限公司。

高压均质机(GJJ-05/25)诺尼轻工机械(上海)有限公司;紫外分光光度计(840-210800)赛默飞世尔科技(中国)有限公司;水浴恒温振荡器(HT-110X30)金坛区金城春兰实验仪器厂;电子鼻(PEN3)德国AIRSENSE公司;7890B GC System美国安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 牡蛎酶解液的制备

牡蛎酶解液的制备参考Zhang等^[13]的方法操作,具体如下:取牡蛎肉匀浆100 g,调节pH至8.0,加入1%的碱性蛋白酶,于50℃水浴恒温振荡锅中酶解,100℃水浴灭酶10 min。冷却至室温后,使用高速离心机5 000 r/min离心10 min,取上清液即为牡蛎酶解液,密封,于-18℃冰箱中保存备用。

1.2.2 茶多酚处理方式对酶解液风味的影响

为考察茶多酚添加时机对酶解液风味的影响,分别在酶解前或酶解后添加同等剂量的茶多酚,制备酶解液,同时制备牡蛎酶解液对照组。具体操作如下:

(1) 茶多酚预处理牡蛎酶解液组(Oyster Enzymatic Hydrolysates with Tea Polyphenols Pretreatment, OEH-TP-P)的制备:于新鲜牡蛎肉匀浆中加入匀浆质量0.2%的茶多酚,参照1.2.1,加入碱性蛋白酶酶解4 h,制备酶解液,于4℃冰箱保存备用。

(2) 茶多酚后处理牡蛎酶解液理组 (Oyster Enzymatic Hydrolysates with Tea Polyphenols Aftertreatment, OEH-TP-A) 的制备: 另取同等质量的新鲜牡蛎肉匀浆, 参照 1.2.1 制备酶解液, 于牡蛎肉酶解液中加入匀浆质量 0.2% 的茶多酚, 摇匀, 于 4 °C 静置 4 h, 保存备用。

(3) 牡蛎酶解液对照组 (Oyster Enzymatic Hydrolysates, OEH) 的制备: 再取等质量的新鲜牡蛎肉匀浆, 参照 1.2.1 制备酶解液, 记为 OEH。

1.2.3 茶多酚添加量对牡蛎酶解液风味的影响

在常温条件下, 于新鲜牡蛎肉匀浆中放入 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 的茶多酚; 然后参照 1.2.1 酶解 4 h, 灭酶, 冷却, 离心得到酶解液, 于 4 °C 冰箱中保存备用。

1.2.4 水解度的测定

采用茚三酮法测定水解度^[14]。取 0.5 mL 待测样品, 加入蒸馏水补足至 2.0 mL, 加入茚三酮试剂 1.0 mL, 立即摇匀, 沸水浴 15 min, 冷却至室温, 然后加入 5.0 mL 40% 乙醇, 摇匀后, 立刻于 570 nm 处测定吸光度值, 使用蒸馏水为空白参比。采用甘氨酸制作标准工作曲线。水解度计算公式见下式所示:

$$DH = \frac{h}{h_{tot}} \times 100\% = \frac{\frac{C_h - C_m}{6.25 \times N}}{h_{tot}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_h 表示酶解液中的氨基含量, $\mu\text{mol/L}$; C_m 表示原料蛋白质中游离氨基的含量, mmol/g ; N 表示酶解液蛋白含量, mg/mL ; 6.25 表示蛋白换算系数; 牡蛎的 $h_{tot}=7.94 \text{ mmol/g}$ ^[15]。

1.2.5 可溶性蛋白质的测定

酶解液中蛋白质含量的测定的使用福林酚法^[16]。取待测样品 1.0 mL, 加入福林酚甲 5.0 mL, 立刻摇匀, 于室温 (25 °C) 放置 10 min; 然后, 加入福林酚乙 0.5 mL; 立刻摇匀, 于室温下放置 30 min, 500 nm 波长下测定吸光值。

1.2.6 感官评定

由 10 名经过系统培训、具备一定感官经验的感官评定员组成评定小组, 参照表 1 进行感官评定。提前打印好感官评定表格, 根据牡蛎酶解液色泽、澄清度、鲜味、腥味和苦涩味特征进行评价。

表1 感官评价标准
Table 1 Sensory evaluation criteria

项目	标准				
色泽 (5 分)	无色或浅黄	淡黄色	黄色	黄色较深	深黄色
澄清度 (5 分)	澄清	较澄清	浑浊	较浑浊	十分浑浊
鲜味 (5 分)	突出	较突出	一般	较淡	无鲜味
腥味 (5 分)	几乎无	较淡	明显	较重	重
苦涩味 (5 分)	几乎无	较淡	明显	较重	重
合计 (25 分)	21~25	16~20	11~15	6~10	1~5

1.2.7 电子鼻分析

取 10 mL 酶解液于 50 mL 顶空瓶中, 密封, 在 50 °C 水浴锅中加热 10 min 后采用顶空吸气法进行电子鼻检测分析。电子鼻分析参数设置为: 采样时间间隔为 1s/组, 传感器自动清洗时间为 100 s, 样品测试分析时间为 100 s, 进样流量 400 mL/min。取 80~89 s 之间的 10 秒数据, 采用电子鼻自带的 WinMuster 软件完成主成分分析 (PCA)。

1.2.8 挥发性风味物质的测定

参考 Balcerzak 等^[17]的方法, 采用气质联用仪分析挥发性风味成分, 并作修改。准确量取 6 mL 样品, 放入 20 mL 顶空瓶中, 密封后置于 50 °C 水浴锅中加热平衡 10 min, 再插入经 260 °C 老化处理 30 min 的 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头吸附 30 min 后, 迅速将萃取头插入 GC-MS 中, 解析 5 min 后取出, 样品重复两次。

色谱条件: 色谱柱为 Agilent 122-5532UIHP-INNOWAX(60 m×250 μm ×0.25 μm), 不分流进样, 进

样口温度为 250 °C。柱温：初温 40 °C 恒温 3 min，6 °C/min 升至 250 °C，再以 10 °C/min 升至 250 °C，该温度下保持 10 min。

质谱条件：电离源为 EI，电子能量为 70 eV，离子阱温度为 150 °C，GC-MS 传输线温度为 250 °C。

1.2.9 牡蛎酶解液挥发性成分 ROAV 分析方法

为更全面地分析牡蛎风味化合物组成变化，采用刘登勇等^[18]提出的 ROAV 法（相对气味活度值法）对添加茶多酚前后的牡蛎酶解液关键性风味化合物进行分析。计算公式如下：

$$ROAV \approx 100 \times \frac{C_{ri}}{C_{max}} \times \frac{T_{max}}{T_i} \quad (2)$$

式中： C_{ri} ，各化合物的相对浓度； T_i ，各化合物的感觉阈值； C_{max} ，对总体风味贡献最大的组分的相对浓度； T_{max} ，对总体风味贡献最大的组分的感觉阈值。

1.3 数据分析与处理

所有待测样品均进行 3 次平行试验。采用 Origin 软件对数据进行分析处理以及图表的制作；采用 SPSS 17.0 软件对数据进行误差分析与显著性分析。

2 结果与分析

2.1 牡蛎酶解过程中的风味变化

图 1 显示，酶解后，牡蛎风味发生了很大的变化，感官评分总体呈现显著下降的趋势（ $p < 0.05$ ），这与张等^[10]的研究结果相一致。牡蛎含有不饱和脂肪酸，在酶解过程中易发生氧化与酸败，产生多种挥发性物质，从而增加了其哈喇味和腥味，这是造成酶解液风味变化的重要原因^[5]。在 2-8h 酶解过程中，酶解液的感官评分呈现先上升后下降的趋势，在 4 h 时达到最大值（12 分），但仍显著低于酶解前（13 分）（ $p < 0.05$ ）。由此可见，酶解处理会使得牡蛎的风味变差，这严重限制了其推广应用。

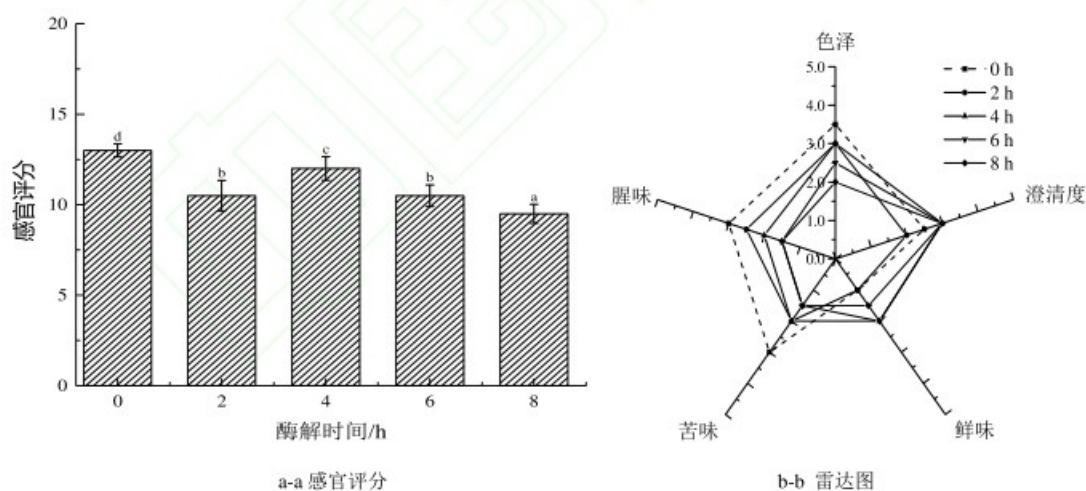


图 1 酶解时间对牡蛎酶解液风味的影响
注：同一曲线中标注不同符号者之间存在显著性差异（ $p < 0.05$ ），以下类同。

Fig.1 Enzymatic hydrolysis time on the flavor of oyster hydrolysates

2.2 茶多酚对牡蛎风味及水解度的影响

2.2.1 茶多酚处理方式对牡蛎风味的影响

图 2 显示，酶解前加入茶多酚，可显著提升牡蛎酶解液的感官品质（ $p < 0.05$ ），而酶解后添加对酶解液的风味无显著影响（ $p > 0.05$ ）（图 2A）。牡蛎富含不饱和脂肪酸，在酶解过程中易发生酶促

氧化或自动氧化分解成许多挥发性的小分子醛、酮、酸等,而这些次级氧化产物的形成是致使酶解液的腥味和哈喇味加重的主要原因^[6]。茶多酚,作为天然的抗氧化成分,可以有效抑制脂肪氧化,目前在食品保藏及风味改善方面具有良好的应用。如干贝表面添加茶多酚,可有效延长干贝的氧化诱导时间,降低不饱和脂肪酸的含量损失,提升干贝的氧化稳定性^[19]。另外,茶多酚本身的茶香味可以掩盖酶解液的腥味和异味^[12]。图 2B 显示,酶解前添加茶多酚可以增强牡蛎酶解液的色泽、提升鲜味、减弱不良气味,从而有效提升产品的感官品质。因此,本研究选择酶解前添加茶多酚的处理方式作进一步分析

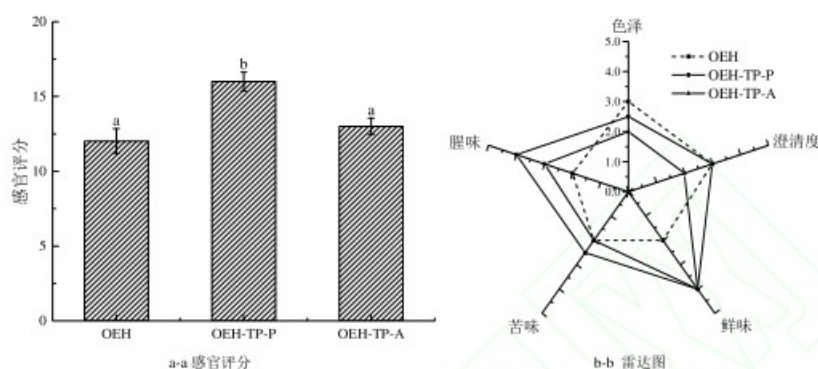


图 2 茶多酚处理方式对牡蛎酶解液风味的影响
Fig.2 Effect of tea polyphenol treatment on the flavor of oyster hydrolysates

2.2.2 茶多酚添加量对牡蛎风味及水解效果的影响

随着茶多酚添加量的增加,牡蛎酶解液的感官评分呈现先上升后下降的趋势,如图 3 所示。当茶多酚添加量为 0.4%时,感官评分最高(17.5 分),此时牡蛎酶解液呈淡黄色,鲜味突出,腥味和苦涩味较淡,具有浓郁的牡蛎特征性香气,无异味,澄清度高。茶多酚是茶叶香气和色泽的主要来源,其中儿茶素类化合物约占 75%,是茶多酚的主体成分,具有明显的苦涩味^[11]。添加量过高,酚类物质呈现的涩味和茶香味掩盖了牡蛎特有的香味,色泽会略微变深,从而导致感官变差。另外,作为反映蛋白酶解程度的重要指标,水解度与酶解液的风味、生理活性密切相关。图 3A 显示茶多酚的添加对牡蛎酶解液中氨基态氮的释放无显著影响($p>0.05$)。类似的,30 mg/kg 茶多酚的添加未影响罗非鱼下脚料的酶解效果,且有效抑制了脂肪氧化,改善了酶解液风味^[20]。综上所述,酶解前添加茶多酚可以显著改善牡蛎酶解液的风味($p<0.05$),且不会改变酶解效率,其最佳添加量为 0.4%。

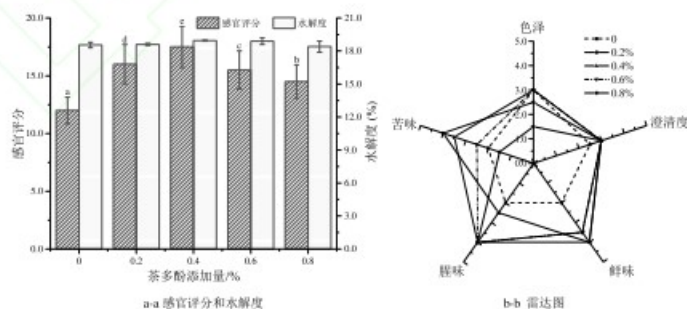


图 3 茶多酚添加量对牡蛎酶解液风味及水解度的影响
Fig.3 Effects of tea polyphenols dosage on the flavor and hydrolysis degree of oyster hydrolysates

2.3 茶多酚处理对牡蛎风味电子鼻图谱的影响

于酶解前添加 0.4%的茶多酚,水解 4 h,所得酶解液记为茶多酚处理组牡蛎酶解液(Oyster Enzymatic Hydrolysates with Tea Polyphenol treatment, OEH-TP)。图 4 显示,PCA 分析中两个主分的方差贡献率总和为 98.76%,其中第一主分的贡献率为 95.64%,远大于第二主分,表明两组牡蛎酶

解液的差异主要在第一主成分, 两组风味数据无交叉, 说明两个样品风味差异显著, 即茶多酚对牡蛎酶解液的风味成分产生了影响。这与图 2 结果一致。

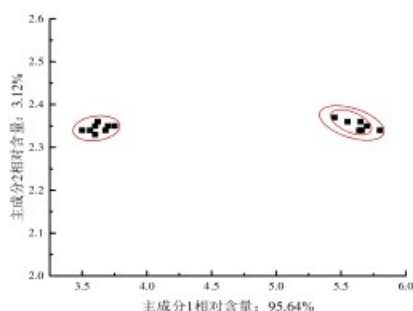


图 4 两组牡蛎酶解液 PCA 分析
Fig 4 PCA analysis of two groups of oyster hydrolysates

2.4 茶多酚对牡蛎酶解液风味成分的影响

表 2 显示, 在两组样品中共鉴定出 41 种挥发性物质, 只有 13 种物质在两组样品中均被检出。与 OEH 相比, OEH-TP 的挥发性风味成分组成及相对含量都发生了较大的变化, 说明茶多酚的添加对牡蛎酶解液风味产生了显著的影响。

研究普遍认为醛类、醚类、醇类、酯类和酮类的相对阈值较低, 对风味的贡献较大^[21]。两组样品中这四类成分组成差异较大, 如表 2 所示。OEH 中含量最高的物质为醛类 (31.29%), 添加茶多酚后减少至降低至 23.90%。牡蛎酶解液中的醛类物质多通过脂肪氧化快速形成, 阈值较低, 痕量存在时即可影响总体风味, 与 OEH 的鱼腥味、草腥味密切相关^[22]。与 OEH 相比, OEH-TP 中呈恶臭味的 3-甲硫基丙醛和呈现杏仁香味的苯甲醛含量分别由 3.51% 和 5.05% 降低至 0.90% 和 3.88%; OEH 中的不愉快气味物质如己醛、庚醛、3-甲基-2-丁烯醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-4-庚烯醛、辛醛、壬醛、丁醛和戊醛等, 在 OEH-TP 中未被检出; 这与茶多酚的抗氧化作用不无关系。茶多酚可以通过羟基提供活泼的氢生成更稳定的酚醛自由基来清除活性氧和自由基, 有效抑制脂质氧化初级产物氢过氧化物的生成, 从而减少醛、酮、醇等各种次级氧化物产物的产生^[19]。另外, 添加茶多酚后, 酶解液中呈现果香味的苯乙醛由 1.24% 增加至 6.77%; 同时, 在 OEH-TP 中出现了两种新的醛类物质: 呈现咖啡香味的 2-甲基丁醛 (4.65%) 和呈现苹果香味的异戊醛 (7.71%)。异戊醛和苯乙醛成为 OEH-TP 含量最大的两种醛类物质, 从而使得酶解液果香味更加突出。

醚类物质多与酶解液的不愉快气味相关, 如二甲基硫醚具有刺激的洋葱大蒜味, 是海产品腐败的产物, 也是其腥臭味的主要来源。OEH 中有二甲基硫醚和二甲基二硫醚两种醚类, OEH-TP 中仅检测出二甲基硫醚, 相对含量增加至 14.83%。类似的, 添加姜汁后的牡蛎酶解液中二甲基硫醚含量增加了 30.33%。这可能是 OEH-TP 仍具有一定腥臭味的原因。

醇类物质在 OEH 中的含量仅次于醛类。加入茶多酚后, 酶解液中醇的种类和含量都发生了较大的变化。OEH 中含量最大的 1-辛烯-3-醇 (18.19%), 作为花生四烯酸的氧化产物, 是水产品土腥味的主要来源^[21], 在 OEH-TP 中未检测到; 另外, 从 OEH-TP 中检测到呈现柑橘和玫瑰味的 1-辛醇和呈现清香、甜瓜香的 (Z)-2-辛烯-1-醇。

水产品酶解液中的酮类物质来自不饱和脂肪酸的热氧化降解、微生物的发酵作用以及氨基酸分解作用^[8]。酮类物质多具有使人愉快的香味, 如果香、青草香味。与 OEH 相比, OEH-TP 中除了呈现辛辣气味的丙酮未检测到, 其余酮类物质都有了不同程度的增加, 整体酮类含量增加至 11.52%。

此外, 添加茶多酚后, 酶解液中未检测出呋喃类物质和苯甲酸, 检测到具有茶香味的酯类物质乙基-2-(5-甲基-5-乙基四氢呋喃-2-烯)丙基-2-烯碳酸酯, 这种酯类来源于茶多酚。

表2 牡蛎酶解液样品中的挥发性风味物质分析
Table 2 Analysis of volatile flavor substances in oyster hydrolysates

序号	化合物名称	保留时间 /min	相对含量/%		气味特征描述 ^[6, 22, 23]
			OEH	OEH-TP	
1	三甲胺	5.16	-	4.58	腥臭味
2	二甲基硫醚	6.42	7.51	14.83	刺激的洋葱和大蒜味
3	丙酮	7.23	0.69	-	果香
4	2-甲基丁醛	8.96	-	4.65	呈咖啡和可可香气, 微带甜水果和巧克力似风味
5	异戊醛	9.05	-	7.71	苹果香的刺鼻气味
6	苯	9.65	-	1.16	
7	2-乙基呋喃	9.92	1.32	-	豆香、焦香
8	甲苯	12.15	0.20	0.54	芳香气味
9	二甲基二硫醚	13.00	0.26	-	强烈的洋葱味
10	己醛	13.13	0.61	-	草香、果香
11	6,6-二甲基庚-2,4-二烯	13.42	-	0.76	-
12	1,3-顺式, 5-顺式-辛三烯	13.55	3.12	-	-
13	庚醛	15.85	3.81	-	油脂味、鱼腥味
14	3-甲基-2-丁烯醛	16.33	1.01	-	咖啡香
15	2-乙基苯酚	16.71	0.22	-	-
16	(E)-2-己烯醛	16.81	0.39	-	青草味
17	(Z)-4-庚烯醛	17.33	7.23	-	草香、脂肪香
18	3-辛酮	17.61	3.57	8.90	树脂清香
19	辛醛	18.49	5.13	-	青草味、哈喇味
20	(E)-2-(2-戊烯基)呋喃	18.76	0.62	-	焦香
21	3-庚烯-2-酮	18.81	-	0.88	强烈尖刺青草气味
22	(Z)-2-戊烯-1-醇	19.02	0.03	2.23	-
23	(E)-3-己烯-1-醇	20.62	1.71	2.92	-
24	3-辛醇	20.68	0.21	-	呈强烈油脂、果仁和草药香味
25	2-壬酮	20.86	0.51	0.54	果香、脂香、奶香
26	壬醛	20.99	1.53	-	鱼腥味、哈喇味
27	1-辛烯-3-醇	21.98	15.79	-	土腥味
28	3-甲硫基丙醛	22.53	3.51	0.90	极其恶臭的和持久的气味
29	2-(5-甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-基)丙-2-基碳酸乙酯	22.72	-	0.73	茶香味
30	苯甲醛	24.17	5.05	3.88	杏仁香、樱桃及坚果香
31	1-辛醇	24.28	-	0.54	强烈的油脂气息, 并带有柑橘和玫瑰气味
32	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	25.30	1.78	-	脂肪、坚果、紫罗兰、瓜果香
33	2-十一烷酮	25.40	0.95	1.20	果香
34	(Z)-2-辛烯-1-醇	25.52	-	8.17	清香、甜瓜香
35	苯乙醛	26.59	1.24	6.77	果香
36	环辛二烯	26.91	14.17	21.97	-
37	(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇	28.24	0.99	-	-
38	水杨酸甲酯	29.25	1.75	1.63	冬青味
39	苯甲醇	30.72	-	0.70	-
40	4-甲基苯酚	33.79	3.68	3.80	芳香气味
41	苯甲酸	39.14	11.43	-	-

注: “-”表示未检测到。

2.5 茶多酚对牡蛎酶解液关键风味化合物成分的影响

某种挥发性化合物对于样品总体风味的贡献不仅与其浓度有关，还与其阈值密不可分。由表 3 可知，OEH 中的关键风味化合物（ROAV≥1）有 8 种，同时有 6 种化合物对总体风味起到修饰作用（0.1≤ROAV<1）。其中，关键风味化合物中，二甲基硫醚、1-辛烯-3-醇、辛醛、壬醛和庚醛具有腥臭味、哈喇味，(Z)-4-庚烯醛、2-乙基呋喃和苯乙醛具有一定的草香、果香味，从而使得牡蛎酶解液同时具有浓郁的腥味和一定的清香味，这与感官评定结果一致。

与 OEH 不同，OEH-TP 中的关键风味化合物有 5 种，同时 4 种化合物对总体风味起到修饰作用。虽然，三甲胺和二甲基硫醚这两种不愉快气味仍是酶解液的主体风味成分，但其余的关键风味化合物都呈现脂肪香味和果香味，从而使得酶解液具有腥味的同时，具有突出的脂肪香味和果香味。

以上结果表明，茶多酚改变了牡蛎酶解液中关键性风味化合物的组成及修饰风味化合物的组成及各个组分的贡献值。结合表 2 可知，茶多酚从整体上减弱了酶解液中呈现腥臭味的风味化合物的种类和含量，增加了香气成分的相对含量，从而实现改善酶解液风味的效果。

表3 牡蛎酶解液中关键风味化合物分析
Table3 Analysis of key flavor compounds of the oyster hydrolysates

OEH 香气成分		气味阈值 ^[6, 22] (μg/kg)	ROAV	OEH-TP 香气成分		气味阈值 ^[6, 22] (μg/kg)	ROAV
关键风味化合物	二甲基硫醚	0.3	100.00	三甲胺		2	4.63
	2-乙基呋喃	2	2.63	二甲基硫醚		0.3	100.00
	庚醛	3	5.07	2-甲基丁醛		1	9.40
	(Z)-4-庚烯醛	0.8	36.09	异戊醛		0.4	38.97
	辛醛	0.7	29.25	苯乙醛		4	3.42
	壬醛	1	6.10				
	1-辛烯-3-醇	1	63.08				
	苯乙醛	4	1.24				
修饰风味化合物	己醛	4.5	0.55	3-辛酮		38	0.47
	(E)-2-己烯醛	17	0.09	苯甲醛		350	0.02
	3-辛酮	38	0.37	(Z)-2-辛烯-1-醇		40	0.41
	(E)-2-(2-戊烯基)呋喃	6	0.41	水杨酸甲酯		40	0.08
	2-壬酮	200	0.01				
	苯甲醛	350	0.06				
潜在风味化合物	丙酮	500000	<0.01	苯		3630	<0.01
	甲苯	1550	<0.01	甲苯		1550	<0.01
	3-辛醇	110	<0.01	2-壬酮		200	<0.01
				1-辛醇		125.8	<0.01

3 结论

酶解会引起牡蛎风味劣化，酶解前添加茶多酚可显著改善牡蛎酶解液的感官品质，同时不影响酶解效率；茶多酚预处理可改变酶解液中挥发性成分的组成与相对含量以及关键风味化合物和修饰风味化合物的组成；酶解液中腥臭味物质的减少和香味物质的增加是茶多酚添加后牡蛎酶解液风味改善的主要原因。本研究为水产品酶解液风味的改善及活性肽产品的推广应用提供了理论参考。

参考文献

[1] 李旭东, 彭吉星, 吴海燕, 等. 牡蛎中营养、呈味及功能成分研究进展[J]. 水产科学. 2022, 41(4): 682-694.
LI X D, PENG J X, WU H Y, et al. Research progress of nutrition, flavor and functional components in oyster[J]. Fisheries Science. 2022, 41(4): 682-694.

[2] 中国牡蛎产业发展报告[J]. 中国水产. 2021(6): 20-31.
China oyster industry development report [J]. China Fisheries. 2021(6): 20-31.

[3] NWACHUKWU I D, ALUKO R E. Structural and functional properties of food protein-derived antioxidant peptides[J]. Journal of Food Biochemistry. 2019, 43(1): e12761.

- [4] 章超桦. 牡蛎营养特性及功能活性研究进展[J]. 大连海洋大学学报. 2022, 37(5): 719-731.
ZHANG C H. Research progress on nutritional characteristics and functional activities of oyster[J]. Journal of Dalian Ocean University. 2022, 37(5): 719-731.
- [5] 苏国万, 黄可欣, 何伟伟, 等. 酶解前后牡蛎风味变化的对比分析[J]. 现代食品科技. 2020, 36(7): 242-249.
SU G W, HUANG K X, HE W W, et al. Comparative analysis of the changes of oyster flavor before and after enzymatic hydrolysis [J]. Modern Food Science and Technology. 2020, 36(7): 242-249.
- [6] SOARES L S, VIEIRA C F, FIDLER F, et al. Volatile organic compounds profile obtained from processing steps of Pacific Oysters (*Crassostrea gigas*) as perspective for food industry[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology. 2020, 29(2): 194-206.
- [7] 杨昭, 梁瑞进, 何春兰, 等. 牡蛎挥发性风味成分研究进展[J]. 食品研究与开发. 2021, 42(11): 196-203.
YANG Z, LIANG R J, HE C L, et al. Research progress on volatile flavor components of oyster[J]. Food Research and Development, 2021, 42(11): 196-203.
- [8] 张梅超, 慕金雨, 刘敏, 等. 姜汁对太平洋牡蛎 (*Crassostrea gigas*) 酶解液风味改善的研究[J]. 食品科学. 2014, 35(17): 170-175.
ZHANG M C, MU J Y, LIU M, et al. Study on the effect of ginger juice on the enzymatic hydrolysis of pacific oyster(*Crassostrea gigas*)[J]. Journal of Food Science, 2014, 35(17): 170-175.
- [9] 刘慧, 秦小明, 林华娟, 等. 牡蛎蛋白酶解液脱腥技术的研究[J]. 中国食品学报. 2012, 12(9): 78-86.
LIU H, QIN X M, LIN H J, et al. Study on defishiness of oyster hydrolysate by protease [J]. Chinese Journal of Food Science, 2012, 12(9): 78-86.
- [10] 张洁, 董士远, 郭晓伟, 等. 美拉德反应于牡蛎酶解液脱腥的研究[J]. 食品工业科技. 2009, 30(11): 215-217.
ZHANG J, Dong S Y, GUO X W, et al. Study on defishment of oyster by Maillard reaction[J]. Science and Technology of Food Industry, 2009, 30(11): 215-217.
- [11] JONGBERG S, TORNGREN M A, GUNVIG A, et al. Effect of green tea or rosemary extract on protein oxidation in Bologna type sausages prepared from oxidatively stressed pork[J]. Meat science. 2013, 93(3): 538-546.
- [12] 刘芝君, 黄业传, 卿兰, 等. 茶多酚微胶囊对腊肉理化性质及挥发性风味物质的影响[J]. 食品工业科技. 2020, 41(11): 51-59.
LIU Z J, HUANG Y C, QING L, et al. Effects of tea polyphenol microcapsules on physicochemical properties and volatile flavor substances of cured meat[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(11): 51-59.
- [13] ZHANG Z Z, ZHOU F B, LIU X L, et al. Particulate nanocomposite from oyster (*Crassostrea rivularis*) hydrolysates vi zinc chelation improves zinc solubility and peptide activity[J]. Food Chemistry. 2018, 258: 269-277.
- [14] 郭兴凤. 蛋白质水解度的测定[J]. 中国油脂. 2000, 25(6): 176-177.
GUO X F. Determination of proteolytic degree [J]. China Oils and Fats, 2000, 25(6): 176-177.
- [15] 谢丽蒙, 程凡升, 袁瑾, 等. 食源性蛋白质水解度常数 h_{101} 值的测定[J]. 氨基酸和生物资源. 2013, 1(35): 15-18.
XIE L M, CHENG F S, YUAN J, et al. Determination of hydrolytic degree constant h_{101} value of foodborne protein [J]. Amino Acid and Bioresources, 2013, 1(35): 15-18.
- [16] Lowry O. H., Rosebrough N. J., Farr A. L., 等. 福林酚试剂法测定蛋白质[J]. 食品与药品. 2011, 13(3): 147-151.
LOWRY O. H., ROSEBROUGH N. J., Farr A. L., et al. Determination of protein by folinol reagent [J]. Food and Drug, 2011, 13(3): 147-151.
- [17] BALCERZAK L, GIBKA J, SIKORA M, et al. Minor constituents of essential oils and aromatic extracts. Oximes derived from natural flavor and fragrance raw materials-sensory evaluation, spectral and gas chromatographic characteristics[J]. Food Chemistry. 2019, 301: 125283.
- [18] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: "ROAV" 法[J]. 食品科学. 2008(7): 370-374.
LIU D Y, ZHOU G H, XU X L. A new method for determining key flavor compounds in food: "ROAV" method [J]. Food Science, 2008(7): 370-374.
- [19] 樊凤娇, 谢宏凯, 罗谢琪, 等. 茶多酚处理方式对于贝脂质氧化稳定性和货架期的影响[J]. 食品科学. 2022, 43(18): 83-89.
FAN F J, XIE H K, LUO X Q, et al. Effects of tea polyphenol treatment on lipid oxidation stability and shelf life of scallops [J]. Food Science, 2022, 43(18): 83-89.
- [20] 吴郁丽. 罗非鱼下脚料酶解液风味改善的研究[J]. 食品研究与开发. 2011, 32(4): 62-66.
WU Y L. Study on improving the flavor of tilapia leftovers enzymatic hydrolysates [J]. Food Research and Development, 2011, 32(4): 62-66.
- [21] 董婧琪, 王圆圆, 闫保国, 等. 水产品腥味物质形成机理与脱腥技术研究进展[J]. 食品研究与开发. 2022, 43(5): 189-194.
DONG J Q, WANG Y Y, YAN B G, et al. Research progress in the formation mechanism of fishy odor substances and the techniques of removing odor in aquatic products [J]. Food Research and Development, 2022, 43(5): 189-194.
- [22] KAWABE S, MURAKAMI H, USUI M, et al. Changes in volatile compounds of living pacific oyster *Crassostrea gigas* during air-exposed storage[J]. Fisheries Science. 2019, 85(4): 747-755.
- [23] 邓嫣容. 牡蛎复合酶解液的制备及其风味成分的测定[J]. 现代食品科技. 2011, 27(8): 968-971, 1014.
DENG Y R. Preparation of oyster complex enzymatic hydrolysate and determination of flavor components [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(8): 968-971, 1014.