

基于电子鼻和 SPME-GC-MS 评价烟熏液对 熏鲍挥发性风味物质的影响

吴靖娜^{1,2}, 路海霞¹, 蔡水淋¹, 苏捷¹, 潘南¹, 廖登远¹, 刘智禹¹

(1. 福建省水产研究所, 福建省海洋生物增殖与高值化利用重点实验室, 福建省海洋生物资源开发利用协同创新中心, 福建厦门 361013) (2. 华侨大学生物化工学院, 福建厦门 361021)

摘要: 运用电子鼻区分不同烟熏液处理鲍鱼的香气差异, 固相微萃取结合气质联用 (SPME-GC-MS) 分析挥发性风味成分的变化情况, 进而揭示不同熏液处理鲍鱼主要特征风味的成因。结果表明, 电子鼻能够灵敏地检测到不同烟熏液处理鲍鱼的香气变化, 通过 GC-MS 分析表明, 经过液熏处理后鲍鱼的挥发性风味物质种类和相对含量发生了明显的变化, 经 II-2001 超级烟熏液处理的液熏鲍 I 共检测出 72 种挥发性物质, 经 II-2008A 着色烟熏液处理的液熏鲍 II 共鉴定出 98 种挥发性物质; 酚类物质作为烟熏风味的特征风味物质, 液熏鲍 I 共检测出 19 种, 含量为 47.52%, 液熏鲍 II 共检测出 22 种, 含量高达 55.94%; GC-MS 数据经 PCA 分析发现, GC-MS 能够有效地区分不同烟熏液处理的鲍鱼样品, 样品间风味物质的差异结果与电子鼻结果相吻合。

关键词: 鲍鱼; 烟熏液; 电子鼻; 气质联用仪; 挥发性风味物质

文章编号: 1673-9078(2016)07-220-230

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.7.034

Analysis of Volatile Flavors in Smoked Abalone Using Electronic Nose and Solid Phase Micro-extraction Coupled with GC-MS

WU Jing-na^{1,2}, LU Hai-xia¹, CAI Shui-lin¹, SU Jie¹, PAN Nan¹, LIAO Deng-yuan¹, LIU Zhi-yu¹

(1. Fisheries Research Institute of Fujian, Key Laboratory of Cultivation and High-value Utilization of Marine Organisms in Fujian Province, Fujian Collaborative Innovation Center for Exploitation and Utilization of Marine Biological Resources, Xiamen 361013, China) (2. College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Differences in volatile flavors of abalone processed using different fumeols were analyzed by electronic nose, and solid phase micro-extraction (SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was employed to investigate changes in volatile flavor components, allowing for identification of factors affecting flavor formation in response to different fumeol treatments. The results indicated that changes in the volatile flavors of abalone samples generated by different fumeol treatments could be sensitively detected using the electronic nose method. The results of GC-MS demonstrated that there were significant changes in the types and relative contents of volatile flavor compounds in fumeol-treated abalone, and 72 and 98 volatile compounds were detected in the liquid smoked abalone I processed with super fumeol II-2001 and liquid smoked abalone II processed with super fumeol II-2008A, respectively. Additionally, phenolic compounds were characteristic substances related to the smoked flavor, and 19 and 22 volatile phenolic compounds (contents: 47.52% and 55.94%, respectively) were found in liquid smoked abalone samples I and II, respectively. Principal component analysis (PCA) of GC-MS data suggested that GC-MS could effectively distinguish the abalone samples processed using different fumeols, and GC-MS results of the differences in flavor substances were consistent with those from the electronic nose.

Key words: abalone; fumeol; electronic nose; gas chromatography mass spectrometry; volatile flavor compounds

收稿日期: 2015-07-08

基金项目: 国家海洋公益性科研专项 (201405016); 福建省科技重大专项 (2014NZ0001-1); 厦门市海洋经济发展专项 (14GZP041HJ15); 福建省海洋高新技术产业专项; 闽台重要海洋生物资源高值化开发技术公共服务平台和“福建重要海洋经济生物种质库与资源高效开发技术公共服务平台 (14PZY017NF17)

作者简介: 吴靖娜(1984-), 女, 助理研究员, 博士研究生, 研究方向: 水产品加工与综合利用研究

通讯作者: 刘智禹 (1972-), 男, 博士, 教授级高工, 研究方向: 水产品加工与综合利用研究

近几年,随着经济社会快速发展,优质食品的需求不断增加,鲍鱼凭借着浓厚的传统文化背景、独特的口感风味和较高的营养价值,日益受到人们的青睐。在需求量的导向作用下,鲍鱼养殖业的规模迅速扩大,据报道,2013年,仅福建省的鲍鱼养殖量就达到8.85万吨,约占全国鲍鱼产量的80%^[1]。但是,由于阶段性供过于求等因素的影响,鲍鱼价格飞速下跌。单纯依靠出售鲜活鲍鱼已很难获得高额利润,有必要寻找方便、高效、安全的鲍鱼高值化精深加工技术。液熏法是用烟熏香味料替代气体烟熏制食品的一种方法,其广泛地应用于水产品的加工中。目前,液熏品的研究主要集中于液熏工艺的优化及成品品质变化情况的研究,而对于液熏产品呈味物质的变化情况和不同烟熏液处理的产品所呈现的香气区别较少进行系统的研究,因此,分析比较不同熏液处理所得熏鲍挥发性风味物质的差异,对于揭示产品风味成因,及时掌握产品品质变化情况具有重要的意义。

目前,风味品质鉴别通常是经过专业培训的感官评价人员进行评价或者利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术进行分析,然而感官评价挥发性风味物质只能靠“人鼻子”感官评价,评价结果因时、因地、因人而异,易受主观因素的影响,所得结果离散性很大,从而很难对产品进行客观而准确的评价。GC-MS虽能对样品中风味物质的种类和含量进行检测,但它不能分析这些物质作为一个整体时对样品风味的贡献^[2],存在一定的局限性。电子鼻,也称气味扫描仪,它是通过特定的传感器和模式识别系统快速提供被测样品的整体信息,指示样品的隐含特征^[3],能对各样品的整体香气特征进行比较,样品准备简单,分析时间短,已广泛地用于检测食品的新鲜度,区分不同加工类型的果汁^[4],判断产品的成熟度和货架期等^[5]。若能将电子鼻和GC-MS两者配合评价产品的风味品质,将有利于从宏观和微观上全面研究食品风味^[6]。因此,本研究采用电子鼻和GC-MS检测分析不同烟熏液处理鲍鱼的挥发性风味物质,并采用主成分分析(PCA)法对各样品的整体风味进行比较,以明确不同烟熏液处理后鲍鱼的整体风味的差异,为现代液熏工艺产品的改进提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料为皱纹盘鲍(*Haliotis discus hannai* Ino)由厦门岛之原生物科技有限公司提供。II-2008A着色烟熏液、II-2001超级烟熏液购于济南华鲁食品有限

公司。

1.2 主要仪器设备

电子鼻,德国AIRSENSE公司PEN 3型;固相微萃取装置(Solid-phase Micro-extraction, SPME):美国Sulpco公司;顶空采样瓶:Agilent仪器有限公司;Trace DSQ II GC/MS气相色谱-质谱联用仪:美国Thermo fisher公司。

1.3 方法

1.3.1 液熏鲍的制备

鲜活鲍鱼:鲜活鲍鱼去壳去内脏、洗净、沥干;液熏鲍I:鲜活鲍鱼去壳去内脏、洗净、沥干后,于2%白砂糖、1%味精、4%食盐、3%II-2001超级烟熏液腌制处理2h,75℃烘干40min;液熏鲍II:鲜活鲍鱼去壳去内脏、洗净、沥干后,于2%白砂糖、1%味精、4%食盐、3%II-2008着色烟熏液腌制处理2h后在75℃条件下烘40min。

1.3.2 电子鼻分析鲍液熏前后的风味差别

1.3.2.1 电子鼻系统

根据样品顶空挥发物通过传感器的电阻值G与基准气体通过传感器的电阻值G₀的比值而进行数据处理和模式识别^[7]。传感器阵列由10个金属氧化物传感器组成,每个传感器的性能见表1。

表1 PEN 3传感器阵列及相应特性

Table 1 Sensors array and their main properties in PEN 3

阵列 序号	传感器 名称	传感器响应特性	检测限
1号	W1C	对芳香成分灵敏	10 ⁻⁶
2号	W5S	对氮氧化合物很灵敏,灵敏度大	10 ⁻⁹
3号	W3C	对氨水,对芳香成分灵敏	10 ⁻⁶
4号	W6S	对氢气有选择性	10 ⁻⁶
5号	W5C	对烷烃芳香成分灵敏	10 ⁻⁶
6号	W1S	对甲烷灵敏	10 ⁻⁶
7号	W1W	对硫化物灵敏	10 ⁻⁹
8号	W2S	对乙醇灵敏	10 ⁻⁶
9号	W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏	10 ⁻⁹
10号	W3S	对烷烃灵敏	10 ⁻⁶

1.3.2.2 电子鼻检测

将整只鲍样品分别放入250 mL烧杯中,用保鲜膜密封,室温静置40min,使瓶内样品与气体部分达到一个相的平衡,采用顶空吸气法进行电子鼻检测,每组均3个平行。

测定条件为:传感器清洗时间80s,归零时间10s,样品准备时间5s,样品测试时间60s,内部流量

300 mL/min。为保证数据的稳定性和精确性，经预实验选取测定过程中 57~59 s 的数据用于后续分析。

1.3.3 SPME-GC-MS 分析

顶空固相微萃取条件：选用 DVB/CAB/PDMS 萃取头，萃取温度 70 °C，萃取时间 30 min，平衡时间 20 min，解析时间 5 min。

气相色谱条件：色谱柱，TR-35MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)，进样口温度 250 °C。升温程序：初始柱温 50 °C，保持 3 min，以 8 °C/min 的速度升温至 230 °C 保持 10 min，载气 (He) 流速 0.8 mL/min，不分流进样。

质谱条件：电子轰击 (EI) 离子源，电子能量 70 eV，传输线温度 250 °C，离子源温度 250 °C，质量扫描范围 m/z33~450。

1.4 数据处理方法

气相色谱-质谱检测结果通过计算机检索，利用 NIST 和 WILEY 谱库相互匹配进行定性分析。本文对谱库中化合物相似度低于 80 (最大值为 100) 组分标为未鉴定出，各组分相对百分含量按照峰面积归一法计算。

采用 SPSS.20 软件对电子鼻、GC-MS 数据进行主成分分析 (principal component analysis, PCA)。PCA 是应用方差分解, 对所提取的多维数据信息进行降维, 从而提取出数据中最主要的元素和结构的方法, 并对降维后的特征向量进行线性分类, 最后在 PCA 分析的散点图上显示两维散点图。主成分 1 (principal component 1, PC1) 和主成分 2 (principal component 2, PC2) 上包含了在 PCA 转换中得到的第一主成分和第二主成分的贡献率, 贡献率越大, 说明主要成分可以较好地反应原来多指标的信息^[8]。

2 结果与讨论

2.1 电子鼻分析结果

2.1.1 样品的传感器信号分析结果

由图 1 可知，电子鼻的 10 个传感器对不同加工处理鲍鱼的挥发性风味成分均有响应，说明利用电子鼻分析不同加工过程鲍鱼的风味成分变化是可行的。采用 II-2001 超级烟熏液处理得到的液熏鲍 I 的 2、4、6、7、8、9 和 10 号传感器响应值相对于鲜活鲍鱼分别增加了 21.68、0.03、8.08、17.03、7.77、15.08 和 0.05，采用 II-2008A 着色烟熏液处理得到的液熏鲍 II 的 2、4、6、7、8 和 9 号传感器的响应值相对于鲜活鲍鱼分别增加了 15.68、0.05、10.49、20.86、6.73 和

17.09，说明相对于鲜活鲍鱼来说，液熏鲍 I 和液熏鲍 II 的含氮含氧类杂环化合物、甲烷、含硫化合物、芳香化合物的含量有所增加，特别是氮氧化合物、含硫化合物和芳香化合物的变化最大。液熏鲍 I 的 1、3 和 5 号传感器的响应值相对于鲜活鲍鱼分别减少了 0.24、0.06 和 0.07，液熏鲍 II 的 1、3、5 和 10 号传感器的响应值相对于鲜活鲍鱼分别减少了 0.31、0.13、0.09 和 0.02，总体来说变化幅度较小。

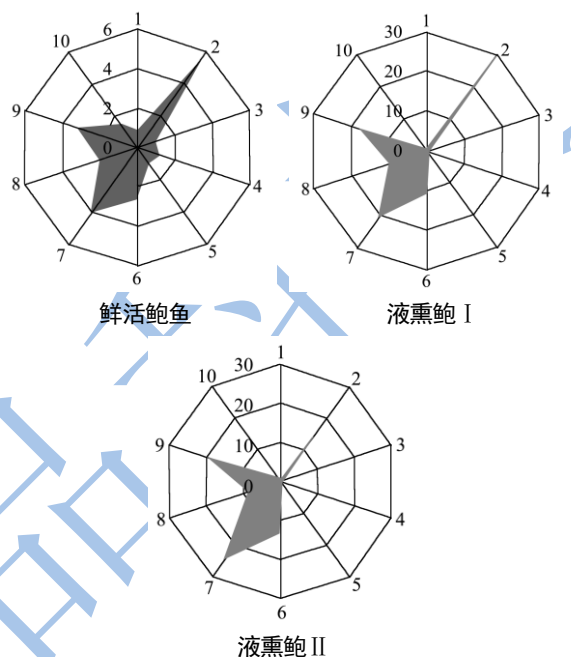


图 1 10 个传感器对不同处理鲍鱼风味物质的响应图

Fig.1 Response graphs of 10 sensors for flavor compounds from different processed abalone samples

2.1.2 样品的主成分分析 (PCA) 结果

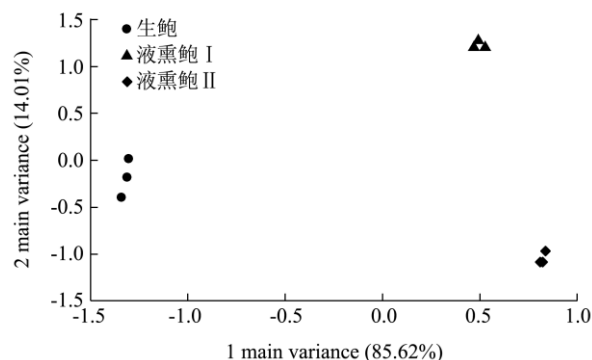


图 2 3 种样品电子鼻区分的主成分分析图

Fig.2 Principal component analysis of electronic nose data from three types of samples

3 个样品电子鼻区分的主成分效果如图 2 所示，PC1 和 PC2 的方差贡献率分别为 85.62% 和 14.01%，累积达 99.62%，说明 PC1 和 PC2 已包含很大的信息量，能反应样品的整体信息，各样品的差异主要体现在 PC1。由图可以看出，各个样品均分布于各自独立

的区域,说明电子鼻可以较好地地区分不同加工处理的鲍鱼样品。从PCA图中可看出,鲜活鲍鱼与液熏鲍在整体风味的差异主要体现在PC1,而液熏鲍I和液熏鲍II的差异主要体现在PC2。

2.2 GC-MS 分析结果

2.2.1 样品的挥发性风味物质分析结果

由表2和表3可以看出,鲜活鲍鱼共鉴定出39种挥发性风味物质,其中醇类9种,相对含量为14.32%;醛类6种,相对含量为73.73%;酮类3种,相对含量为0.43%;烃类2种,相对含量为5.68%;酯类4种,相对含量为1.04%;酸类5种,相对含量为1.19%;芳香类2种,相对含量为0.43%;含氮类3种,相对含量为1.80%;酚类3种,相对含量为0.28%。采用II-2001超级烟熏液处理得到的液熏鲍I共检测出挥发性风味物质72种,其中醇类6种,相对含量为4.40%;醛类6种,相对含量为14.16%;酮类9种,相对含量为2.86%;烃类2种,相对含量为0.41%;醚类3种,相对含量为0.26%;酯类9种,相对含量为8.27%;酸类5种,相对含量为4.62%;芳香类6种,相对含量为3.63%;含氮类6种,相对含量为3.97%;酚类19种,相对含量为47.52%。采用II-2008A着色烟熏液处理得到的液熏鲍II共鉴定出挥发性风味物质98种,其中醇类3种,相对含量为2.81%;醛类9种,相对含量为19.87%;酮类20种,相对含量为6.60%;烃类4种,相对含量为0.19%;醚类3种,相对含量为0.20%;酯类9种,相对含量为6.76%;酸类12种,相对含量为2.92%;芳香类7种,相对含量为2.46%;含氮类9种,相对含量为1.72%;酚类22种,相对含量为55.94%。

鲍鱼液熏前后风味成分的组成和相对含量发生较大的变化,据文献报道,烟熏液含有400余种化学成分,包括各种酚类、醛类、酮类和含氮化合物等,液熏产品所具有的色泽、风味是烟熏液中众多化合物共同作用的结果^[9],液熏鲍的风味特征是由无数种不同物质相互作用达到平衡形成的。

烟熏味的主要主体风味物质是酚类化合物及其衍生物,其更多的是提供尖刺气息、焦香及烟熏香^[10],液熏产品酚类化合物的相对含量与烟熏液制备过程中所使用的材料品种、产烟方法等密切相关^[11],其中苯酚、4-乙基-2-甲氧基-苯酚、2-甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、2-甲氧基-4-乙基苯酚、丁香酚等都是烟熏的特征风味物质^[12]。不同烟熏液处理产品得到的酚类风味物质见表2。根据GC-MS鉴定结果发现(见表2、3),鲜

活鲍鱼中仅含有3种酚类物质,而经烟熏液处理的液熏鲍I和液熏鲍II酚类物质种类分别为19和22种,其中相同的酚类物质有12种;液熏鲍II酚类物质的种类和相对含量均高于液熏鲍I。液熏鲍I中含量最高的酚类物质为2-甲氧基-4-甲基-苯酚(9.47%),其次为2-甲氧基苯酚(8.27%)、4-甲基-苯酚(6.03%)、4-乙基-2-甲氧基-苯酚(5.43%)、2-甲基苯酚(4.58%)和苯酚(3.79%);液熏鲍II中含量最高的为2-甲氧基苯酚(15.28%)、其次为2,6-二甲氧基苯酚(13.22%)、苯酚(6.92%)、4-甲基-苯酚(6.44%)、4-乙基-2-甲氧基-苯酚(4.44%)和2-甲氧基-3-甲基苯酚(1.95%)。苯酚、2-甲氧基苯酚、4-甲基-苯酚、2-甲氧基-6-甲基苯酚等关键烟熏风味物质含量液熏鲍II明显高于液熏鲍I;而液熏鲍I的4-乙基-2-甲氧基-苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚含量高于液熏鲍II。Varlet V^[13]等检测出熏制鲑鱼的主要酚类有邻甲酚、2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-甲基苯酚、4-乙基-2-甲氧基-苯酚、2-甲氧基-4-乙基苯酚、2-甲氧基苯酚、丁香酚和2-甲氧基-4-丙基苯酚。

烟熏液中存在大量醛类及酮类等羰基化合物,这些物质是熏制品的色泽和风味形成的主要原因。经液熏处理后,醛类物质种类并未减少,但是相对含量却显著降低,液熏鲍I和液熏鲍II的醛类物质的相对含量从73.73%分别降至14.16%和19.87%,这主要是由于苯甲醛(68.15%)和1-辛烯-3-醇(9.22%)的相对含量较高造成的,苯甲醛具有令人愉快的杏仁香味,可加和鲜活鲍鱼的整体风味^[14]。不饱和醇嗅感往往比饱和醇高,能够更大程度的改变鱼类制品的风味。以亚油酸为前体合成的1-辛烯-3-醇,具有与蘑菇和泥土相似的气味,常出现在鱼类挥发性香味物质中^[15]。相对于鲜活鲍鱼风味物质种类,液熏鲍I新增加了异戊醛、5-甲基糠醛、糠醛、3-甲硫基丙醛、5-甲基呋喃醛和缩氨基脲-丁醛,液熏鲍II新增加了辛醛、5-甲基糠醛、糠醛、2-羟基-苯甲醛、顺式-9-十六烯醛和十八醛,其中糠醛含量均为最高,分别为10.39%和15.36%,其是具有呋喃基团的特色性醛类物质,主要来源于纤维素和半纤维素热分解,会产生木香、焦糖香和烘烤食品香味,能缓和烟熏香味的刺激性,得到柔和及丰满感的烟香^[16]。如表2和表3所示,鲍鱼经II-2001超级烟熏液和II-2008A着色烟熏液处理之后,酮类物质的种类和相对含量均有增加,其中相同的酮类只有1种,为2,3-二甲基-环戊烯酮。液熏鲍I中含量最高的酮类物质为2-乙基环丁酮(0.70%),其次为2,3-二甲基-环戊烯酮(0.52%)、甲基环戊烯醇酮(0.50%)、2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮(0.41%);液熏鲍II中含量

最高的酮类物质为1-(2-呋喃基)乙酮(2.22%),其次为2-甲基-环戊烯酮(1.14%)、2-甲基-环戊烯酮(0.77%)、3-甲基-环戊烯酮(0.50%)。羰基类化合物能与蛋白分子中的氨基反应,形成特征性的烟熏色泽,是烟熏色泽形成的主要原因^[17]。虽然最终产品的色泽是由一系列物质共同作用的结果,但是羰基化合物含量的高低决定着烟熏色泽的优劣^[18]。

如表2和表3所示,液熏鲍I和液熏鲍II醇类的

挥发性风味的相对含量从鲜活鲍鱼的14.32%分别降低到4.40%和2.81%,其中1-辛烯-3-醇和乙醇的变化最明显。此外,液熏鲍I和液熏鲍II酯类化合物的相对含量分别从鲜活鲍鱼的1.04%增加至8.27%和6.76%,酸类化合物从1.19%提高至4.62%和2.92%,芳香类化合物从0.43%提高到3.63%和2.46%,烃类化合物从5.68%降至0.41%和0.19%,含氮类化合物从1.80%改变至3.97%和1.72%。

表2 不同烟熏液处理对挥发性风味物质的影响

Table 2 Effects of different fumeol treatments on volatile flavor compounds

序号	保留时间	中文名	相对含量/%		
			鲜活鲍鱼	液熏鲍I	液熏鲍II
醇类					
1	0.16	α -(1-氨基乙基)间羟基苜醇	0.22	-	0.12
2	1.92	甲硫醇	0.19	0.10	0.05
3	4.74	α -苯乙胺-甲醇	0.12	-	-
4	9.12	1-戊烯-3-醇	0.54	-	-
5	17.16	1-辛烯-3-醇	9.22	-	-
6	18.02	7-氧杂二环[4.1.0]庚烷-2-醇	0.27	-	-
7	18.45	2-乙基-1-己醇	2.25	-	-
8	21.40	DL- α -(甲胺基甲基)苜醇	0.01	-	-
9	25.97	5-癸烯-1-醇	1.50	-	-
10	3.76	乙醇	-	3.94	2.64
11	1.76	4-氨基-戊醇	-	0.01	-
12	16.45	2-甲基-环己醇	-	0.16	-
13	16.56	环己烷二甲醇	-	0.15	-
14	37.80	美雌醇	-	0.04	-
醛类					
15	7.29	乙醛	3.67	-	0.01
16	16.47	壬醛	0.93	-	0.22
17	18.86	苯甲醛	68.15	-	1.40
18	21.93	苯乙醛	0.56	-	-
19	10.31	异戊醛	0.35	0.40	-
20	34.47	3-甲基-2-亚甲基, (1-甲基乙基) 踪丁醛	0.07	-	-
21	20.20	5-甲基糠醛	-	1.39	2.60
22	16.53	糠醛	-	10.39	15.36
23	17.27	3-甲硫基丙醛	-	0.26	-
24	20.19	5-甲基呋喃醛	-	1.71	-
25	42.16	缩氨基脲-丁醛	-	0.01	-
26	13.46	辛醛	-	-	0.01
27	22.75	2-羟基-苯甲醛	-	-	0.22
28	35.78	顺式-9-十六烯醛	-	-	0.01
29	37.78	十八醛	-	-	0.04
酮类					

转下页

接上页

30	26.64	3,4,5-三甲基-环戊烯酮	0.09	-	-
31	24.50	1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮	0.13	-	-
32	27.74	8-甲基-8-氮杂双环[4.3.1]癸-10-酮	0.21	--	-
33	2.50	丙酮	-	0.41	-
34	3.35	6,10-二甲基-(E)-5,9-十二碳二烯-2-酮	-	0.04	-
35	10.48	2-乙基环丁酮	-	0.70	-
36	14.98	甲基环戊烯醇酮	-	0.50	-
37	16.23	1-甲基-2-哌啶酮	-	0.04	-
38	17.22	2,3-二甲基-环戊烯酮	-	0.52	1.14
39	19.47	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	-	0.41	-
40	21.25	3,5,5-环戊烯酮	-	0.18	-
41	25.87	2-羟基-3-甲基-环戊烯酮	-	0.06	-
42	38.37	雌酚酮	-	-	0.03
43	13.44	3,3-二甲基-4-氮乙基-氮杂环丁酮	-	-	0.05
44	14.51	环戊烯酮	-	-	0.45
45	15.00	2-甲基-环戊烯酮	-	-	0.77
46	17.98	3,4-二甲基-环戊烯酮	-	-	0.19
47	18.49	1-(2-咪唑基)乙酮	-	-	2.22
48	18.82	3-甲基-环戊烯酮	-	-	0.50
49	19.96	2,3,4-三甲基-环戊烯酮	-	-	0.14
50	21.95	2,5-二氢-3,5-二甲基-2-咪唑酮	-	-	0.18
51	22.88	2-甲基-5-丙酰咪唑	-	-	0.20
52	23.75	4-乙基-2-羟基环戊-2-烯-1-酮	-	-	0.06
53	24.64	邻甲基苯乙酮	-	-	0.07
54	25.87	甲基环戊烯醇酮	-	-	0.12
55	26.87	1-(2-甲基-1-环戊烯基)乙酮	-	-	0.05
56	27.31	3-乙基-2-羟基-环戊烯酮	-	-	0.10
57	29.89	2,3-二氢茚酮	-	-	0.07
58	30.44	4-甲氧基-3-羟基苯乙酮	-	-	0.10
59	30.46	1-(2-羟基-6-甲氧基苯基)乙基-1-酮	-	-	0.07
60	37.70	2-羟基-环十五烷酮	-	-	0.09
<hr/>					
烃类					
61	17.18	4-丙酸基十三烷	0.29	-	-
62	18.17	3,5,5-三甲基-1-己烯	5.39	-	-
63	0.16	二十二烯	-	0.10	-
64	21.96	3,3-二甲基-1-苯基-三氮烯	-	0.31	-
65	14.33	(Z,Z)-4,5,6,7-四氢化氧杂环四烯	-	-	0.11
66	21.34	2,2-二甲基-庚炔	-	-	0.01
67	25.19	8-硫杂二环[3.2.1]-2-辛烯	-	-	0.04
68	37.80	1,2-环氧十八烷	-	-	0.03
<hr/>					
酯类					
69	8.40	4-环丁烷甲酯	0.11	-	-
70	25.81	十六碳烯酸乙酯	0.38	-	-

转下页

接上页

71	35.76	L-抗坏血酸-2,6-二棕榈酸酯	0.17	0.16	0.13
72	36.51	酸二乙酯	0.38	0.18	0.45
73	2.59	醋酸甲酯	-	3.72	1.00
74	3.20	乙酸乙酯	-	0.32	-
75	20.33	2-糠酸甲酯	-	1.01	-
76	21.58	苯甲酸甲酯	-	0.53	2.53
77	22.82	丁乙酸二乙酯	-	1.36	-
78	27.34	2-甲基-2-羟基丙酸乙酯	-	0.63	-
79	28.34	2-甲基-3-羟基丙酸-2,4,4-三甲酯	-	0.36	0.05
80	3.35	乙酸乙氧乙酯	-	-	0.04
81	20.33	2-糠酸甲酯	-	-	2.54
82	35.82	顺-10-十四烯-1-醇醋酸酯	-	-	0.01
83	48.25	1,3-硬脂酸甘油酯	-	-	0.01

醚类

84	23.92	邻苯二甲醚	-	0.07	-
85	37.04	对苯二酚单(三甲硅基)醚	-	0.19	-
86	25.20	4-氟苯甲醚	-	-	0.02
87	30.50	3,4-二甲基茴香醚	-	-	0.11
88	35.80	十八烷基乙烯基醚	-	-	0.07

酸类

89	34.39	十六烷酸	0.17	-	0.06
90	37.19	苯甲酸	0.66	0.14	0.19
91	42.28	硬脂酸	0.04	0.07	0.04
92	32.78	十四酸	0.27	-	-
93	37.30	二十三酸	0.05	-	-
94	16.99	乙酸	-	0.38	0.36
95	17.01	乙酸	-	0.18	-
96	32.00	山梨酸	-	3.73	-
97	37.29	二十四酸	-	0.30	0.692
98	3.45	3-(BOC-氨基)丁酸	-	-	0.06
99	21.39	丙二酸	-	-	0.07
100	26.29	十一酸	-	-	0.09
101	33.41	无水醋酸	-	-	0.05
102	34.65	二十烷酸	-	-	0.28
103	36.02	3-羟基-4-甲氧基苯甲酸	-	-	1.01
104	42.16	羟基十六酸	-	-	0.02

芳香类

105	24.46	萘	0.41	-	-
106	26.95	1,4-二氢-1,4-甲氢茶	0.02	-	-
107	22.15	乙酰苯	-	0.60	0.81
108	25.81	3,4-二甲氧基甲苯	-	0.07	0.39
109	29.04	2,5-二甲氧基甲苯	-	0.29	-
110	30.71	3,4,5-三甲氧基甲苯	-	0.08	-

转下页

接上页

111	36.02	1,2,4-三甲氧基苯	-	0.56	-
112	38.28	4-正丙基联苯	-	2.03	-
113	20.98	氰苯	-	-	0.07
114	23.91	1,2-二甲基苯	-	-	0.28
115	25.58	2-羟基苯乙酮	-	-	0.10
116	30.73	1,2,3-三甲基-5-甲基-苯	-	-	0.64
117	38.28	4-正丙基联苯	-	-	0.17

含氮类

118	1.63	1-甲基戊胺	0.12	-	-
119	10.36	精氨酸	0.13	-	-
120	28.72	3,4-亚甲二氧基-N,N'-二庚(1,7-双二胺)苄叉二氯	0.65	-	-
121	33.75	2-氧代-3-甲基-顺式-全氢化-1,3-苯并恶嗪	0.05	-	-
122	37.52	吡啶	0.84	-	-
123	25.22	醋氨心安	0.01	-	-
124	1.55	二辛胺	-	0.57	0.25
125	5.50	7-甲基, 7H-二苯并[c,g]吡啶	-	0.22	-
126	16.47	1-甲醛哌嗪	-	0.26	-
127	18.50	2-乙酰基吡喃	-	1.40	-
128	20.33	2-吡喃甲酰肼	-	1.08	-
129	28.87	2-乙酰基吡咯	-	0.44	-
130	1.62	DL-丙氨酸-DL-缬氨酸	-	-	0.38
131	1.44	N-己基甲胺	-	-	0.07
132	4.73	2-甲酰基组胺	-	-	0.07
133	9.72	吡啶	-	-	0.13
134	12.92	甲基-吡啶	-	-	0.03
135	21.24	5-甲基-2-乙酰基吡喃	-	-	0.29
136	24.89	氨基吡嗪	-	-	0.05
137	28.55	1,1-二甲基脲	-	-	0.03
138	28.87	2-乙酰基吡咯	-	-	0.37
139	35.14	4,5,6,7-四氢化-7-甲基-吡啶	-	-	0.05

酚类

140	29.52	苯酚	0.02	3.79	6.92
141	30.21	4-乙基-2-甲氧基-苯酚	0.18	5.43	4.44
142	35.63	2,5-二叔丁基苯酚	0.08	-	0.01
143	26.64	2-甲氧基苯酚	-	8.27	15.28
144	27.00	2-甲氧基-3-甲基苯酚	-	1.12	1.95
145	27.78	2,6-二甲基苯酚	-	0.40	0.95
146	28.68	2-甲氧基-4-甲基-苯酚	-	9.47	-
147	29.56	2-甲基苯酚	-	4.58	-
148	30.21	2-乙基苯酚	-	0.20	0.27
149	30.44	对叔丁基邻苯二酚	-	0.26	-
150	30.94	4-甲基-苯酚	-	6.03	6.44
151	31.46	2-甲氧基-4-丙基苯酚	-	0.29	0.73

转下页

接上页

152	32.27	2,4-二甲基-苯酚	-	1.00	0.25
153	32.39	2,3-二甲基-苯酚	-	0.08	-
154	32.79	3,4-二甲基苯酚	-	0.07	1.23
155	32.80	2-甲氧基-3-烯丙基苯酚	-	3.23	-
156	32.87	3-乙基苯酚	-	0.11	0.25
157	34.47	2,6-二甲氧基苯酚	-	3.12	1.70
158	35.76	4-烯丙基苯酚	-	0.07	-
159	28.28	2-甲氧基-6-甲基苯酚	-	-	13.22
160	29.04	2,3,5-三甲基-1,4-苯二酚	-	-	0.84
161	31.08	2,3,5-三甲基-1,4-苯二酚	-	-	0.10
162	31.79	2-乙基-6-甲基苯酚	-	-	0.13
163	32.39	丁香酚	-	-	0.60
164	32.99	2-甲氧基-4-烯丙基苯酚	-	-	0.04
165	33.29	2,3,6-三甲基苯酚	-	-	0.17
166	35.60	2,4-二叔丁基苯酚	-	-	0.03
167	39.67	2,4,6-三甲酚	-	-	0.39
其他					
168	6.95	二甲基二硫	0.09	-	-
169	8.42	3,4-二氢-2H-吡喃	0.03	-	-
170	34.76	9,9-二甲基-9H-9-硅杂芴	-	0.04	-
171	19.02	2-(1,3-苯并二氧-5基)-8-甲氧基-3-硝基-2H-苯并吡喃	-	5.40	-

注：挥发性成分总结时去除了杂质和未知物质。“-”表示该挥发性成分未检出。

表 3 不同烟熏液处理鲍鱼挥发性成分的变化

Table 3 Changes in the volatile components of abalone samples prepared using different fumeol treatments

种类	挥发性物质种类			各类挥发性物质峰面积百分比			与主成分的相关系数	
	鲜活鲍鱼	液熏鲍 I	液熏鲍 II	鲜活鲍鱼	液熏鲍 I	液熏鲍 II	PC1	PC2
醇类	9	6	3	14.32	4.40	2.81	-0.946	0.324
醛类	6	6	9	73.73	14.16	19.87	-0.993	0.115
酮类	3	9	20	0.43	2.86	6.60	0.662	-0.750
烃类	2	2	4	5.68	0.41	0.19	-0.972	0.235
醚类	0	2	3	0.00	0.26	0.20	1.000	0.020
酯类	4	9	9	1.04	8.27	6.76	1.000	-0.003
酸类	5	5	12	1.19	4.62	2.92	0.950	0.311
芳香类	2	6	7	0.43	3.63	2.46	0.986	0.167
含氮类	3	6	9	1.8	3.97	1.72	0.640	0.768
酚类	3	19	22	0.28	47.52	55.94	0.942	-0.336
其他	2	2	0	0.12	5.40	0.00	0.649	0.761
	39	72	98	99.02	95.50	99.47		

注：挥发性成分总结时去除了杂质和未知物质。

2.2.2 挥发性风味物质的主成分分析 (PCA) 结果

不同加工处理鲍鱼挥发性风味物质相对含量的主成分分析效果图如图 2 所示。通过分析各因素与主成分的相关系数发现(见表 3), PC1 主要为醇类、醛类、

烃类、醚类、酯类、芳香类和酚类, 其相关系数分别为-0.946%、-0.993%、-0.972%、1.000、1.000、0.950、0.986 和 0.942; PC2 主要有酮类、含氮类和其他, 其相关系数分别为-0.750、0.768 和 0.761。由图 3 可看出, 第一主成分 (PC1) 和第二主成分 (PC2) 分别解

释了变量(挥发性风味物质相对含量)的 80.52%和 19.48%, 总和为 100%, 包含了变量的绝大部分信息, 各样品间的差异主要反映在 PC1 上; 同时可以看出, 各个样品均分布于各自独立的区域, 说明以挥发性风味物质相对含量为变量通过 PCA 分析可以很好地区分不同加工处理的鲍鱼。从 PCA 图中可看出, 鲜活鲍鱼与液熏鲍的区别主要体现在 PC1 上, 液熏鲍 I 和液熏鲍 II 样品差异主要体现在 PC2 上, 这与电子鼻的 PCA 分析结果相吻合。

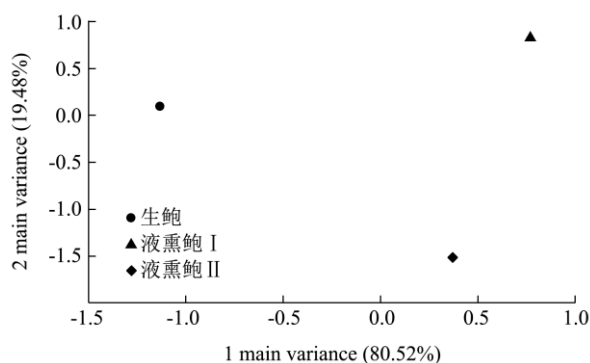


图 3 3 种样品 GC-MS 区分的主成分分析图

Fig.3 Principal component analysis of GC-MS data from three types of samples

3 结论

电子鼻能够灵敏有效地区分不同烟熏液处理的鲍鱼气味, 结合 GC-MS 分析鉴定表明, 经过液熏处理后鲍鱼的挥发性风味物质种类和相对含量发生了明显的变化, 不同的烟熏液处理的产品具有明显的区别。经 II-2001 超级烟熏液处理的液熏鲍 I 共检测出 72 种挥发性物质, 经 II-2008A 着色烟熏液处理的液熏鲍 II 共鉴定出 98 种挥发性物质, 只有 29 种物质在 2 个样品中均有检出; 酚类物质作为烟熏风味的特征风味物质, 液熏鲍 II 的种类和相对含量高于液熏鲍 I, 液熏鲍 I 中相对含量较高的酚类化合物为 2-甲氧基-4-甲基-苯酚 (9.47%)、2-甲氧基苯酚 (8.27%)、4-甲基-苯酚 (6.03%)、4-乙基-2-甲氧基-苯酚 (5.43%), 液熏鲍 II 中相对含量较高的酚类物质为 2-甲氧基苯酚 (15.28%)、2-甲氧基-6-甲基苯酚 (13.22%)、苯酚 (6.92%)、4-甲基-苯酚 (6.44%); 液熏鲍 II 的醛类物质种类和相对含量高于液熏鲍 I, 其中糠醛的相对含量均最高, 分别为 15.36%和 10.39%; 酮类物质的种类从未熏产品的 3 种增加到液熏鲍 I 的 9 种和液熏鲍 II 的 20 种, 相对含量从 0.43%分别增加到 2.86%和 6.60%。同时, 将 GC-MS 分析数据经 PCA 分析发现, GC-MS 能够有效地区分不同烟熏液处理的鲍鱼样品, 3 个样品间风味物质的差异结果与电子鼻结果相吻

合。因此, 电子鼻和 GC-MS 相配合能较好地比较不同烟熏处理鲍鱼整体风味的变化规律。

参考文献

- [1] 中国渔业统计年鉴[M].中国农业出版社,2014
China Fisheries Statistical Yearbook [M]. China Agriculture Press ,2014.
- [2] Tik K, Haugen J, Andersen H, et al. Monitoring of warmed-over flavor in pork using the electronic nose-correlation to sensory attributes and secondary lipid oxidation products [J]. Meat Science, 2008, 80(4):1254-1263
- [3] 王俊,胡桂仙,于勇,等.电子鼻与电子舌在食品检测中的应用研究进展[J].农业工程学报,2004,20(2):292-295
WANG Jun, HU Gui-xian, YU Yong, et al. Research and application of electronic nose and electronic tongue in food inspection [J]. Transactions of the CSAE, 2004, 20(2): 292-295
- [4] I S P E. Comparison of headspace GC and electronic sensor techniques for classification of processed orange juices [J]. LWT- Food Science and Technology, 2000, 33(5):331-334
- [5] Gómez A H, Wang J, Hu G, et al. Discrimination of storage shelf-life for mandarin by electronic nose technique[J]. Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 2007, 40(4): 681-689
- [6] Hansen T, Petersen M A, Byrne D V. Sensory based quality control utilizing an electronic nose and GC-MS analyses to predict end-product quality from raw materials [J]. Meat Science, 2005, 69(4):621-634
- [7] 高利萍,王俊,崔绍庆.不同成熟度草莓鲜榨果汁的电子鼻和电子舌检测[J].浙江大学学报:农业与生命科学版,2012, 38(6):715-724
GAO Li-ping, WANG Jun, CUI Shao-qing. Evaluation of fresh juice of strawberries at different degrees of ripeness using electronic nose and electronic tongue [J]. Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sec.), 2012, 38(6): 715-724
- [8] Lozupone C. UniFrac: a new phylogenetic method for comparing microbial communities [J]. Applied & Environmental Microbiology, 2005, 71(12): 8228-8235
- [9] 吴靖娜,许永安,刘智禹.液熏技术在水产加工中的应用[J].现代农业科技,2011,19:231
WU Jing-na, XU Yong-an, LIU Zhi-yu. Application of liquid smoking technology on aquatic products [J]. Modern Agriculture Science and Technology, 2011, 19: 231
- [10] Cardinal M, Cornet J, S érot T, et al. Effects of the smoking process on odor characteristics of smoked herring (*Clupea*

- harengus*) and relationships with phenolic compound content [J]. Food Chemistry, 2006, 96(1): 137-146
- [11] S áot T, Baron R, Knockaert C, et al. Effect of smoking processes on the contents of 10 major phenolic compounds in smoked fillets of herring (*Cuplea harengus*) [J]. Food Chemistry, 2004, 85(1): 111-120
- [12] 赵冰,任琳,陈文华,等.烟熏工艺对熏肉挥发性风味物质的影响[J].食品科学,2013,34(6):180-187
ZHAO Bing, REN Lin, CHEN Wen-hua, et al. Effect of different smoking methods on volatile flavor compounds in bacon [J]. Food Science, 2013, 34 (6):180-187
- [13] Varlet V, Knockaert C, Prost C, et al. Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon [J]. J. Agric. Food Chem., 2006, 54(9): 3391-3401.
- [14] 李淑荣,王丽,张春红,等.烘烤花生中关键香味化合物的研究[J].中国农业科学,2010,43(15):3199-3203
LI Shu-rong, WANG Li, ZHANG Chun-hong, et al. Analysis of the key odorants of roasted peanut [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2010, 43(15): 3199-3203
- [15] Kawai T. Fish flavor [J]. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 1996, 36(3): 257-298
- [16] Guillén M D, Manzanos M J, Ibargoitia M L. Carbohydrate and nitrogenated compounds in liquid smoke flavorings [J]. J. Agric. Food Chem., 2001, 49(5): 2395-2403
- [17] 刘安军,魏灵娜,曹东旭.美拉德反应制备烧烤型虾味香精及气质联用分析[J].现代食品科技,2009, 5(6):674-680
LIU An-jun, WEI Ling-na, CAO Dong-xu, et al. Preparation of barbecue shrimp essence by maillard reaction and its analysis by GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(6): 674-680
- [18] 吴靖娜,刘智禹,苏捷,等.GS-MS 法分析液熏前后大黄鱼风味成分的变化[J].福建水产,2014,36(2):102-109
WU Jing-na, LIU Zhi-yu, SU Jie, et al. Analysis of volatile compounds of fresh and liquid- smoked *Pseudosciaena crocea* by chromatography- mass spectrometry [J]. Journal of Fujian Fisheries, 2014, 36(2): 102-109.