

# 传统加工咸鲅鱼的挥发性风味成分

王玉, 王睿迪, 薛勇, 赵延宁, 薛长湖

(中国海洋大学食品科学与工程学院, 食品科学与人类健康实验室, 山东青岛 266003)

**摘要:** 为研究北方传统咸鲅鱼挥发性风味物质的变化, 采用 SPME-GC-MS (固相微萃取-气相色谱-质谱) 和电子鼻技术研究两种市售利用传统方法制作的咸鲅鱼挥发性风味物质。对传统加工的 5 个阶段即鲜鱼、腌制后、干燥 1 d、干燥 3 d、干燥 5 d 的样品进行研究, 分析加工过程中咸鲅鱼风味变化。电子鼻结果显示: 5 个加工阶段传感器对样品的响应值各不相同, 2 号 (对氮氧化物灵敏) 传感器响应值最高, 说明腌制和干燥过程咸鲅鱼风味发生变化, 使得电子鼻能对不同加工阶段的样品进行区分。SPME-GC-MS 结果显示: 样品 L1, L2, L3, L4, L5 和 J1, J2, J3, J4, J5 中挥发性风味成分种类数分别为 22, 17, 26, 23, 33 种和 32, 29, 25, 36, 33 种。腌制和干燥阶段是咸鲅鱼风味生成的主要加工阶段, 醛类和醇类构成了咸鲅鱼的主体风味, 其中壬醛、己醛、庚醛、(Z)-4-庚烯醛、正辛醛、1-戊烯-3-醇、1-戊醇、(Z)-2-戊烯-1-醇、己醇、1-辛烯-3-醇、2-乙基呋喃是咸鲅鱼风味的主要成分。腌制和干燥过程是咸鲅鱼风味形成的主要过程, 控制腌制和干燥条件可为咸鲅鱼工艺化生产提供理论指导。

**关键词:** 咸鲅鱼; 挥发性风味成分; 电子鼻; SPME-GC-MS

文章编号: 1673-9078(2018)09-268-276

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.9.038

## Analysis of Volatile Flavor Compounds Changes during Traditional Processing of Salted Spanish Mackerel

WANG Yu, WANG Rui-di, XUE Yong, ZHAO Yan-ning, XUE Chang-hu

(Ocean University of China, Food Science and Human Health Laboratory, Qingdao 266003, China)

**Abstract:** The study was focus on the mechanism of flavor formation during traditional processing of salted spanish mackerel. Solid phase micro-extraction (SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and electronic nose were used to identify the flavor changes from fresh fish through salting and three stages drying, then the main volatile flavor compounds were assayed. The results of electronic nose showed that the response values of sensor to sample were different during the five processing stages, and the response value of the sensor No.2 (sensitive to nitrogen oxides) was the highest. So the results confirmed that electronic nose was capable to discriminate flavor of salted fish in different processing stages. Moreover, GC-MS analysis showed that the total volatile flavor compounds of L sample in 5 stages were 22, 17, 26, 23 and 33, respectively. Meanwhile, the total volatile flavor compounds of J sample were 32, 29, 25, 36 and 33, respectively. Therefore the characteristic compounds of salted spanish mackerel were formed during salting and drying. And the major volatile compounds of salted spanish mackerel were aldehydes and alcohols, including nonanal, hexanal, heptanal, (Z)-4-heptenal, octanal, 1-Penten-3-ol, 1-Pentanol, (Z)-2-Penten-1-ol, 1-Hexanol, 1-Octen-3-ol and 2-ethyl- Furan. Controlling the conditions of salting and drying could provide theoretical guidance for the process production of salty spanish mackerel.

**Key words:** salted spanish mackerel; volatile flavor compounds; electronic nose; SPME-GC-MS

鲅鱼又名蓝点马鲛, 主要分布于我国渤海、黄海和东海等地, 秋汛期间鲅鱼常用来制作腌制咸鲅鱼。腌制鲅鱼是我国沿海地区最具代表性的咸干鱼制品, 即以鲜(冻)鱼肉为主要原料, 采用食盐腌制工艺和干燥工艺加工而成的传统水产品<sup>[1]</sup>, 每年 11 月份到 1 月份, 北方沿海市场会利用自然条件腌制传统鲅鱼,

收稿日期: 2018-04-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0400404)

作者简介: 王玉(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水产品加工

通讯作者: 薛勇(1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 水产品加工与贮藏

咸鲅鱼具有独特的风味, 深受消费者欢迎。

咸干鱼品质优劣常用挥发性风味指标进行评价, 电子鼻(electronic nose)作为一种新型人工智能嗅觉装置, 利用气体传感器阵列来测定样品中挥发性气体成分的整体信息, 达到模拟人鼻子嗅闻样品, 获得样品整体综合信息的效果, 最后应用化学计量学的统计学方法进行定性定量分析<sup>[2,3]</sup>, 白一凡等<sup>[4]</sup>实验证明电子鼻系统用于监控酱牛肉加工过程中老汤的风味变化是可行的。但电子鼻不能对风味物质进行定性定量分析, 而 GC-MS 联用法是定性定量分析挥发性风味成

分的有效方法,张家骊等<sup>[5]</sup>采用气质联用仪分析了腌干带鱼初加工过程中挥发性风味成分,认为醛类、醇类、酮类和酯类等化合物对鱼肉的风味贡献较大。李春萍等<sup>[6]</sup>通过 SPME-GC-MS 法分析发现三甲胺,芳樟醇,壬醛,乙酸,1-辛烯-3-醇辛醛,二甲基二硫,己醛,庚醛,2-甲基丁酸,吡啶以及正丁醇等是臭鳊鱼的主体风味成分。SPME-GC-MS 与电子鼻技术进行联用能更好地对食品中的挥发性风味物质进行分析。

咸干鱼制作方式多样,仅我国就有各类规格的腌腊鱼达 100 多种,例如咸带鱼、咸黄鱼、咸鲮鱼、咸鲱鱼和海蜇等,主要来自福建、海南、山东、浙江和湖北等地区<sup>[7]</sup>。本研究采用 SPME-GC-MS 和电子鼻技术,研究北方传统咸鳊鱼从原料到成品的生产加工过程中风味成分变化,探究咸鳊鱼风味形成的关键加工步骤,为实现工艺加工、提高咸鱼品质提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

鳊鱼青岛市场购买,鲜鳊鱼体长 43~45 cm,体重 1~1.5 kg;电子鼻 PEN3,德国 Airsense 公司;气相色谱-质谱联用仪(7980A/5975C),美国 Agilent 公司;固相微萃取装置(DVB/CAR/PDMS 50/30  $\mu\text{m}$ ),美国 Supelco 公司。

### 1.2 样品制备

选定两种由作坊式商户以传统制作工艺加工而成的咸鳊鱼,标注为 L、J。L、J 样品均是鲜鳊鱼采用干腌的方式经自然晾晒而成,其中 L 样品干腌 1 h、J 样品干腌 10 h。分别购买 L、J 两家的鲜鳊鱼、腌制后、干燥 1 d、干燥 3 d、干燥 5 d 等阶段鳊鱼(标记为 J1, J2, J3, J4, J5 样品和 L1, L2, L3, L4, L5 号样品)。各样品去头、去尾、去皮、去刺、去骨后绞碎,于 -18  $^{\circ}\text{C}$  冻藏。

### 1.3 SPME-GC-MS 分析条件

固相微萃取方法:取 2 g 样品放入 20 mL 顶空瓶中,水浴 60  $^{\circ}\text{C}$  平衡 5 min,将固相微萃取(SPME)萃取头插入到顶空瓶中顶空 60  $^{\circ}\text{C}$  吸附 30 min,迅速插入 GC 进样口中。

色谱条件:色谱柱为 HP-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;采用分流模式进样(分流比 10:1);载气:氦气,柱流速:1 mL/min,解吸时间:5 min,解吸温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;采用阶段式程序升温模式,初始温度 40  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min,以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至

250  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 4 min。

质谱条件:电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,传输线温度 250  $^{\circ}\text{C}$ 。扫描质量范围  $m/z$  45~300。

### 1.4 电子鼻的测定

分别取 0.5 g 样品置于 50 mL 顶空瓶中,加盖密封,常温平衡 15 min 后,依次用 PEN3 电子鼻进行监测,每个样品测定三次。

表 1 电子鼻传感器及其功能

Table 1 Sensory evaluation standard of salted fish

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物很灵敏
3	W3C	氨水,对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	短链烷烃芳香成分
6	W1S	对甲基类灵敏
7	W1W	对无机硫化物灵敏
8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
10	W3S	对长链烷烃灵敏

### 1.5 数据分析

关键风味化合物的确定:采用相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)法<sup>[9]</sup>,定义对样品风味贡献最大的组分:ROAV<sub>stan</sub>=100,对其他挥发性成分按下式计算:

$$ROAV_i \approx \frac{C_i}{C_{rs \tan}} \times \frac{T_{rs \tan}}{T_i} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $C_i$ 、 $T_i$  是各挥发性组分的相对含量和相对应的感觉阈值;  $C_{rs \tan}$ 、 $T_{rs \tan}$  分别是对样品总体风味贡献最大的组分的相对含量和相对应的感觉阈值。

GC-MS 采用 NIST 谱库和 Wiley 谱库对挥发性成分进行定性分析(匹配度大于 80,最大值为 100)。通过 Excel 数据处理系统统计挥发性风味成分总面积(扣除硅氧烷类杂峰及其他非嗅感物质杂峰),按面积归一化法求得各挥发性成分的相对含量百分比。

采用 MeV 软件根据挥发性风味成分对样品进行分级聚类分析(HCA),将具有相似特征的样品或变量组合在一起,结果用热图展示。

电子鼻采用 Winmuster 软件进行数据采集与处理,用 Excel 进行雷达图分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电子鼻分析结果

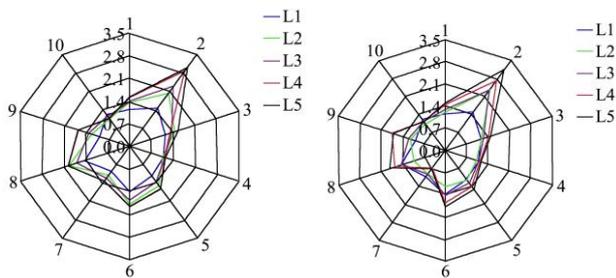


图 1 L、J 样品加工阶段雷达图分析

Fig.1 Analysis of Radar Diagrams during salted processing of L and J Samples

电子鼻是一个新颖的分析、识别和检测复杂嗅味和挥发性成分的传感器阵列形式的电化学传感系<sup>[10]</sup>。和人体嗅觉器官相比，电子鼻分析不受主观因素的影响，测定结果加准确、可靠，重现性更好<sup>[11]</sup>。L、J 样品不同加工阶段对电子鼻传感器的响应值雷达图如图 1 所示，从雷达图中可以看出电子鼻的十根传感器对咸鲮鱼样品的挥发性物质都有明显响应，且不同加工阶段传感器对样品的响应强度各不同。2、5、6、8、9 号传感器响应值比较明显，其中 2 号传感器响应值最大且变化明显。结合表 1 可知，2 号传感器对氮氧化合物敏感，结合 GC-MS 分析(表 2)主要是挥发性含氮化合物三甲胺等物质。5、6、8、9 号传感器分别对短链烷烃、甲基类、醇醛酮类、有机硫化物敏感。由图 1 知，醛类、醇类和烃类是咸鲮鱼挥发性风味物质的主要组成成分，结合 GC-MS 分析(表 2)可知有机硫化物主要有二甲基二硫、二甲基三硫。不同加工阶段咸鲮鱼的气味不同，因而电子鼻能将各阶段区分开来，同时也说明腌制和干燥过程使得咸鲮鱼气味发生改变。因采用 GC-MS 方法对挥发性风味物质成分进行进一步分析与鉴定明确加工过程中风味成分的变化。

### 2.2 SPME-GC-MS 分析结果

经 SPME-GC-MS 分析(表 2)，L、J 样品分别检测出 109 种和 129 种挥发性风味成分，主要有醛类、醇类、酮类和烃类，在 5 个加工阶段各挥发性风味成分的种类数量和相对百分比含量见图 2。

由图 2 可知，在加工过程中，传统咸鲮鱼主要的挥发性风味成分的种类和相对含量在不断变化。L、J 样品在 5 个阶段主要挥发性风味成分种类数分别是 19, 17, 23, 21, 29 种和 27, 25, 23, 28, 26 种。5 个阶段总相对含量分别为 43.48%, 72.59%, 48.62%, 54.47%, 50.92% 和 51.72%, 59.04%, 69.80%, 61.38%, 69.21%。腌制后 L 样品总相对含量由 43.48% 增加到

72.59%，J 样品由 51.72% 增加到 59.04%，腌制过程中咸鲮鱼风味物质增加，说明腌制可促进原料鱼中挥发性物质及前体向咸鱼特征风味物质的转化<sup>[7]</sup>。

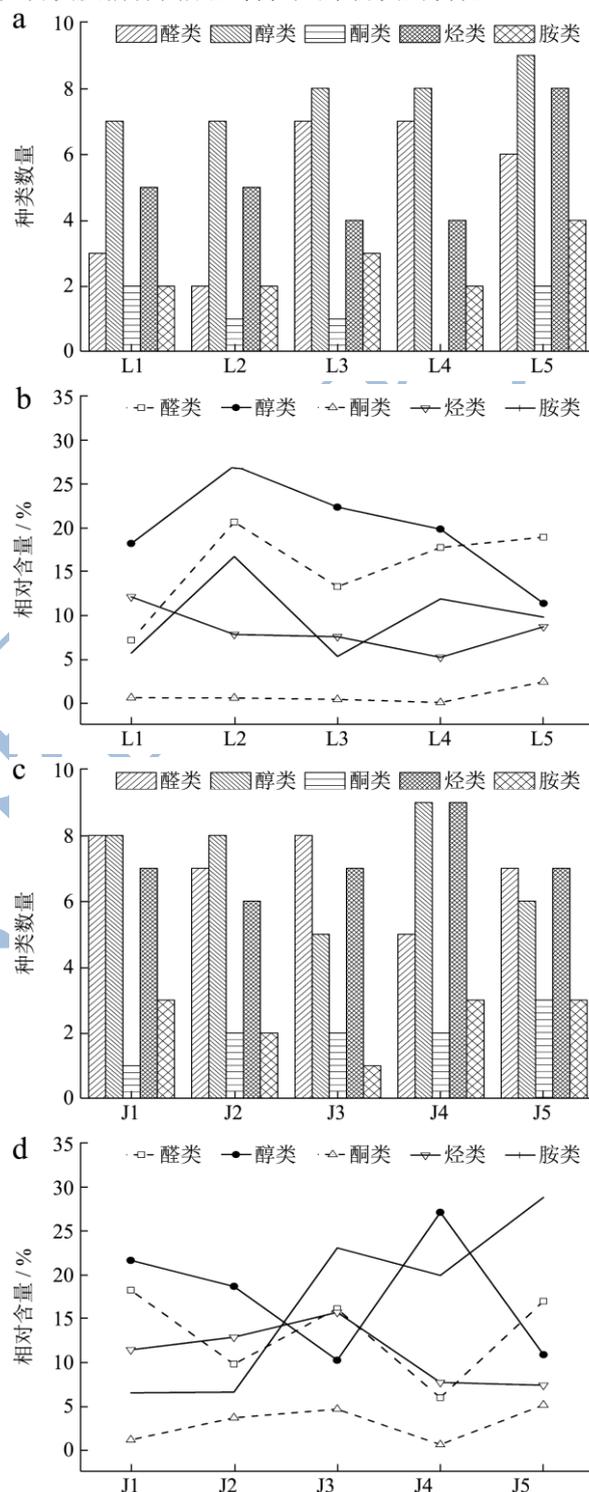


图 2 L、J 样品加工过程中主要挥发性物质种类和相对含量

Fig.2 Changes in composition and relative content of compound classes during salted processing

干燥过程，咸鲮鱼风味物质总相对含量呈无规律波动，干燥 5 d 后 L、J 样品总相对含量分别增加到 50.92% 和 69.21%。有研究表明，咸鱼的风味主要由烃

类、醛类、酯类、醇类、酮类、酸类、胺类、含氮和含硫化合物等物质共同作用形成<sup>[12]</sup>。经 GC-MS 分析, 醛类、醇类、酮类、烃类和胺类是咸鲛鱼挥发性成分的主要组成成分, 这些物质的变化趋势反映了加工过程中咸鲛鱼风味的形成过程。

图 2 表明, 醛类、醇类和烃类物质在咸鲛鱼中含量最为丰富, 其总量在 L、J 成品中分别达 38.83% 和 35.28%, 总种类数分别为 29 种和 26 种。醛类物质感觉阈值较低, 对咸鲛鱼的风味贡献较大。L 样品在腌制过程中, 醛类、醇类物质的相对含量由 7.01%、18.15% 分别增加到 20.61%、27.03%, J 样品中反而减少, 由 18.20%、21.59% 分别增加到 9.82%、18.63%。这可能与腌制方式不同有关, L 样品采用干腌的方式, J 样品在干腌的基础上用海水冲洗脱盐。在这个过程中, 脂肪氧化, 烷氧基自由基分解, 产生醛类物质使醛含量增加<sup>[13]</sup>, 而海水脱盐阶段有可能醛类物质溶解, 或者进一步氧化为酮类物质使得醛类物质减少。干燥阶段, L、J 样品醛类相对含量均出现先下降后增加的趋势, 醛类物质生成量与参加反应损失量间关系导致趋势变化。这与丁丽丽等<sup>[14]</sup>研究结果不一致, 她测得醛的含量在干制阶段呈上升趋势, 认为醛类物质增加可能与蛋白质水解有关, 干燥条件促进蛋白质水

解产生大量游离氨基酸, 氨基酸氧化降解形成醛, 使得醛类物质增加。郇延军等<sup>[15]</sup>的研究结果显示醛的含量在干制阶段呈下降趋势, 认为在较高温度下醛类物质之间以及它们的降解产物之间反应使得醛类物质减少, 醛类物质的生成量大于它参加反应损失的量。

醇类物质主要来源于脂肪的氧化降解以及糖、氨基酸的还原。由图 A、C (图 2) 知, 5 个阶段中 L、J 样品醇种类数均为最多, 但其相对含量变化两样品不一致。在腌制阶段, 醇类相对含量在 L 样品中增加, J 样品中减少。在干燥过程中, L 样品中醇类相对含量逐渐减少, J 样品中无明显规律, 但 L、J 样品在干燥前后醇相对含量均减少, 由 27.03%、18.63% 降低到 11.32%、10.90%。在加工过程中, 醛类物质的还原使醇类物质增加, 随着加工的进行氧化反应和酯化反应使的醛类物质减少。

烃类物质主要来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂, 但烃类物质的阈值较大, 一般认为对风味贡献不大<sup>[16,17]</sup>。但一些含苯的化合物如苯、甲苯类化合物, 是导致鱼肉产生令人不愉快风味的物质。酮类在加工过程中种类数和相对含量均较低, 对风味贡献不大。胺类主要为三甲胺, 氧化三甲胺在酶的作用下还原生成, 是海水鱼腥臭味的主要来源<sup>[18]</sup>。

表 2 咸鲛鱼加工过程中挥发性成分及相对含量

Table 2 Changes in volatile compounds and their relative contents during salted processing

化合物名称	保留时间	相对峰面积百分含量/%									
		L1	L2	L3	L4	L5	J1	J2	J3	J4	J5
<b>醛类</b>											
异戊醛	1.48	-	19.14	4.46	12.63	9.20	6.08	-	8.71	3.74	9.70
己醛	3.35	1.17	-	4.74	2.40	5.18	5.60	5.46	3.12	1.37	3.59
庚醛	6.13	-	-	1.97	0.76	1.50	2.83	1.34	0.77	-	0.88
2-己烯醛	7.04	5.43	-	0.98	-	-	0.39	-	-	-	-
(Z)-4-庚烯醛	7.77	-	-	-	0.24	-	0.51	1.04	0.42	0.14	0.67
正辛醛	8.84	-	-	-	0.70	1.17	1.57	1.00	0.75	0.33	0.61
壬醛	10.95	0.50	-	0.63	0.69	1.28	1.11	0.58	1.11	0.43	0.62
(E,E)-2,4-庚二烯醛	12.26	-	-	0.17	-	-	-	0.15	-	-	-
苯甲醛	13.17	-	-	-	-	-	-	-	0.98	-	-
2,6-壬二烯醛	14.19	-	-	0.26	-	-	0.09	0.24	-	-	-
苯乙醛	15.05	-	1.46	-	0.27	0.54	-	-	0.25	-	0.89
<b>醇类</b>											
1-戊烯-3-醇	5.89	9.49	6.41	11.47	5.83	6.55	10.20	10.02	6.06	5.78	6.06
异戊醇	7.12	-	14.62	3.58	8.01	-	2.77	-	1.89	14.71	1.74
1-戊醇	8.16	0.83	0.76	1.52	0.95	0.92	1.05	1.42	-	1.09	0.68
(E)-2-戊醇	9.52	-	-	-	-	-	-	0.42	-	-	-

转下页

接上页

(Z)-2-戊烯-1-醇	9.70	-	-	1.95	1.03	1.16	1.67	-	1.16	0.71	1.37
2-甲基-3-戊醇	9.91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-戊醇	9.94	-	-	-	-	-	-	0.53	-	-	-
己醇	10.34	3.07	1.48	2.19	2.18	0.85	2.32	3.27	-	2.21	-
叶醇	10.89	-	-	-	-	-	-	0.30	-	-	-
(E)-2-己烯-1-醇	11.32	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-
1-辛烯-3-醇	12.13	3.07	1.67	1.25	1.03	0.76	2.28	2.52	0.86	-	0.76
2-乙基己醇	12.79	-	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-
庚醇	12.19	0.87	0.57	-	-	-	1.15	-	-	-	-
1-辛醇	13.86	0.27	-	0.12	0.25	0.22	-	-	-	0.29	-
2,3-丁二醇	14.34	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-
苜醇	18.32	-	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-
苯乙醇	18.76	0.54	1.52	0.23	0.51	0.41	0.14	0.16	0.28	1.96	0.29
<b>酮类</b>											
3-己酮	3.06	-	-	-	-	-	-	2.38	-	-	1.76
2-庚酮	6.23	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35	-
3-羟基-2-丁酮	8.74	-	-	-	-	2.13	-	-	4.26	-	2.64
2,3-辛二酮	9.80	-	-	-	-	-	-	1.35	-	-	-
2-壬酮	10.87	0.23	-	0.34	-	0.22	-	-	-	0.34	-
3,5-辛二烯-2-酮	13.94	-	-	-	-	-	1.22	-	0.45	-	0.80
甲基壬基甲酮	14.40	0.30	0.51	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>烷烯烃</b>											
正辛烷	1.04	-	-	-	-	-	-	-	-	3.04	-
双戊烯	6.35	-	-	-	-	-	-	-	-	0.17	-
右旋萜二烯	6.28	1.30	0.51	-	-	0.77	-	1.03	-	-	-
十五烷	12.90	5.54	3.95	2.78	1.79	3.30	1.65	2.94	5.69	1.25	2.13
2,6,10,14-四甲基十五烷	15.61	-	0.79	-	-	1.31	2.09	5.14	2.66	0.52	1.18
环辛二烯	15.76	-	-	-	-	0.91	-	-	-	-	-
十七烷	15.98	2.04	1.67	3.20	1.69	1.02	1.97	1.18	1.68	2.35	1.19
二十一烷	18.69	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12
<b>芳香烃</b>											
苯	1.63	-	-	-	-	-	1.25	-	-	-	-
甲苯	2.62	1.95	-	-	-	-	2.66	1.43	2.93	2.29	1.69
对二甲苯	4.32	-	-	0.33	0.45	0.13	-	-	0.35	0.27	0.21
间二甲苯	4.61	-	-	-	-	0.19	-	-	-	0.22	-
1,2-二甲苯	4.68	-	-	-	-	-	0.59	-	0.53	-	-
苯乙烯	7.99	1.23	0.85	1.20	1.22	1.01	1.26	1.16	1.85	0.66	0.90
<b>含氮含硫化合物</b>											
三甲胺	0.82	3.33	16.30	4.95	11.72	9.11	6.00	6.39	23.01	18.43	24.38
2,5-二甲基吡嗪	1.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.43
二甲基二硫	3.15	-	-	0.13	-	0.14	0.34	-	-	0.27	-
2-吡嗪酮	8.91	2.31	-	0.18	-	0.27	0.23	0.26	-	-	-
二甲基三硫	10.54	-	-	-	-	0.23	-	-	-	1.19	0.92

转下页

接上页

3-甲硫基丙醇	16.17	-	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N,N-二丁基甲酰胺	16.81	-	-	-	0.11	-	-	-	-	-	-	-
<b>其他</b>												
2-乙基呋喃	1.74	2.84	-	3.73	2.21	1.86	3.19	2.91	-	2.29	1.97	-
2-正戊基呋喃	7.41	-	0.51	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-
乙二醇单丁醚	11.16	4.91	-	2.76	2.66	-	4.11	2.58	1.69	1.47	2.41	-
乙酸	12.16	-	-	-	-	1.72	-	-	-	2.47	1.09	-
丙酸异戊酯	12.30	0.18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丙酸	13.59	-	0.38	-	-	-	-	-	-	1.17	-	-
甲酸辛酯	13.87	-	-	-	-	-	0.21	0.18	-	-	-	-
异丁酸	14.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
丁酸	14.96	-	-	-	-	1.14	-	-	-	2.62	0.80	-
异戊酸	15.57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
己酸	17.98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.90
辛酸	20.65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
磷酸三丁酯	21.36	-	-	-	-	0.15	0.37	0.49	0.46	0.11	0.90	-
棕榈酸甲酯	22.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
酞酸二甲酯	23.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11
酞酸二乙酯	24.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
邻苯二甲酸二异丁酯	25.83	-	-	-	-	-	0.22	-	-	-	0.21	-
棕榈酸	29.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-

表3 咸鲑鱼的特征风味及其相对气味活度值

Table 3 Characteristic flavor compounds and ROAV during salted processing

化合物	阈值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	气味特征	ROAV									
			L1	L2	L3	L4	L5	J1	J2	J3	J4	J5
三甲胺	2.4 <sup>[19]</sup>	鱼腥、氨味	100	100	100	100	100	61.75	100	100	100	100
己醛	4.5 <sup>[14]</sup>	鱼腥、果味、青叶香	10.39	-	10.98	6.94	11.34	55.42	17.88	33.60	6.23	20.99
庚醛	3 <sup>[14]</sup>	鱼腥、坚果香	-	-	6.84	3.31	4.92	42.04	6.60	12.48	-	7.74
(Z)-4-庚烯醛	0.8 <sup>[14]</sup>	蔬菜香、类亚麻油香	-	-	-	3.91	-	28.53	19.21	25.39	3.70	21.91
正辛醛	0.7 <sup>[14]</sup>	脂肪香、橙香、蜜香	-	-	-	13.06	16.44	100	21.04	51.92	9.79	23.13
壬醛	1.00 <sup>[14]</sup>	鱼腥、脂香、青香	20.18	-	6.58	8.99	12.61	49.56	8.58	53.97	8.76	16.46
2-乙基呋喃	2.3 <sup>[19]</sup>	豆香、麦芽香气	49.39	-	16.91	12.51	7.96	61.76	18.63	-	20.41	22.51
1-辛烯-3-醇	10 <sup>[14]</sup>	蘑菇香气、泥土味	12.28	6.27	1.31	1.34	0.75	10.15	3.71	4.18	-	2.01
1-戊烯-3-醇	400 <sup>[14]</sup>	青香、鱼腥	0.95	0.60	0.30	0.19	0.16	1.14	0.37	0.74	0.30	0.40
1-戊醇	120 <sup>[14]</sup>	酒香、醚香	0.28	0.24	0.13	0.10	0.08	0.39	0.17	-	0.19	0.15
(Z)-2-戊烯-1-醇	89.2 <sup>[24]</sup>	青草香、橡胶味	-	-	0.23	0.15	0.13	0.83	-	0.63	0.16	0.40
己醇	250 <sup>[14]</sup>	新鲜脂肪味	0.49	0.22	0.09	0.11	0.03	0.41	0.19	-	0.18	-
1-辛醇	110 <sup>[24]</sup>	脂肪香、青草香	0.10	-	0.01	0.03	0.02	-	-	-	0.05	-
苯乙醇	750 <sup>[24]</sup>	具有玫瑰花的香气	0.03	0.08	0.003	0.01	0.01	0.01	0.003	0.02	0.05	0.01

挥发性物质在风味体系中的浓度与感觉阈值共同决定其对总体风味的贡献度，为进一步描述传统咸鲑鱼主体风味成分变化，通过对挥发性物质的相对含量和感觉阈值进行分析，利用相对气味活度值分析传统咸鲑鱼主体风味成分变化。结果如表3所示，定义三

甲胺的相对气味活度值  $ROAV_{\text{stan}}=100$ ，其他挥发性风味物质的相对气味活度值（ROAV）可由公式（1）计算得到，从而分析加工过程中传统咸鲑鱼主体风味构成，并对其气味特征进行描述。

一般认为，当  $ROAV \geq 1$  的物质为所分析样品的主

体风味成分,且 ROVA 值越大对样品总体风味的贡献也就越大,另外  $0.1 \leq ROVA \leq 1$  的物质对样品总体风味也有比较重要的影响<sup>[20]</sup>。由表 3 可知,咸鲮鱼的主体风味由三甲胺、己醛、庚醛、(Z)-4-庚烯醛、正辛醛、壬醛、2-乙基呋喃、1-戊烯-3-醇、1-戊醇、(Z)-2-戊烯-1-醇、己醇、1-辛烯-3-醇等构成。总的来说,醛类和醇类构成了咸鲮鱼的主体风味。

研究发现脂肪族醛类如己醛、庚醛、壬醛辛醛等主要是通过脂质降解和氧化产生<sup>[21]</sup>。壬醛、己醛、庚醛、正辛醛在 L、J 样品干燥阶段均被检出且 ROAV $\geq 1$ ,表明对样品风味有较大贡献。己醛具有青草香气,在鲜鱼中含量较多,赋予鲮鱼特有的清香气味。L 样品中,己醛相对含量在腌制阶段迅速增加,说明腌制过程中鲮鱼中的长链脂肪酸在酶的作用下发生氧化使得己醛含量增加<sup>[5]</sup>,在干燥过程中由于水分、温度的变化抑制脂肪酶的作用,鱼肉中脂肪酸氧化分解减慢使己醛含量减少。J 鲜鱼样品中己醛含量较少,其腌制方式与 L 样品不同,长时间的腌制以及海水脱盐抑制脂肪酶作用使得己醛含量减少,在干制初期由于鱼肉中脂肪酸迅速氧化分解使得己醛含量迅速增加,但在干燥后期可能受干燥条件、水分活度等影响,使得己醛含量开始下降。辛醛是油酸氧化的产物,在 L、J 成品中相对气味活度值均为最大,具有脂肪香味,丁丽丽等<sup>[14]</sup>研究表明对辛醛对腌制带鱼良好风味的形成有很好的调和作用。(Z)-4-庚烯醛对特殊的鱼类风味没有贡献,但它能够加强 2,4,7-癸三烯醛所产生的陈腐味、焦香或鱼香和鱼肝油香。在鱼贮藏过程中会形成各种挥发性酸,如在鱼肉中会形成甲酸、乙酸、丙酸、正和异戊酸等<sup>[22]</sup>,可能产生不愉快的气味。庚醛与鱼腥味的产生有关<sup>[12]</sup>,这些醛类变化趋势与己醛基本一致,说明腌制与干燥阶段是脂肪酸氧化的主要阶段,干燥条件对酶活力有抑制作用。

醇类化合物来源于脂肪的氧化、氨基酸的还原和碳水化合物的代谢,不饱和醇类阈值较低,具有花香味、蘑菇味、土腥味或酸败味,对于风味贡献较大<sup>[23]</sup>。1-戊烯-3-醇是咸鱼的有效气味成分,能产生烤洋葱的香味,与鱼腥味的产生有关<sup>[24]</sup>。1-辛烯-3-醇是鱼体中比较常见的醇类<sup>[25]</sup>,吴海燕等<sup>[26]</sup>研究表明 1-辛烯-3-醇是金丝鱼的特征香气成分,Giri 等<sup>[9]</sup>研究发现 1-辛烯-3-醇等支链醇类由酵母发酵中的两条途径生成:碳水化合物的 EMP 途径和氨基酸的 Ehrlich 途径。己醇、1-戊醇等与其他醇类变化趋势类似,在腌制过程中 ROAV 值增加,干制过程中减少,说明腌制过程促进挥发性物质及前体向咸鱼特征风味物质的转化,干燥过程因脂质氧化、蛋白质分解、微生物作用、糖类还

原等使得醇类含量变化,咸鲮鱼风味逐渐形成。

呋喃类化合物大都具有很强的肉香味以及极低的香气阈值,几乎存在于所有的食品香味中,从产品中鉴定出的 2-乙基呋喃具有强烈的焦香气味<sup>[27]</sup>。此外,在咸鲮鱼中检测到的胺类主要是三甲胺,其是海水鱼的主要腥味物质,三甲胺在水产制品中常见报道,如 Giri 等<sup>[9]</sup>在发酵鱼酱中发现,三甲胺是最主要的含氮化合物,且对产品整体的鱼腥味起作用。

### 2.3 HCA 分析

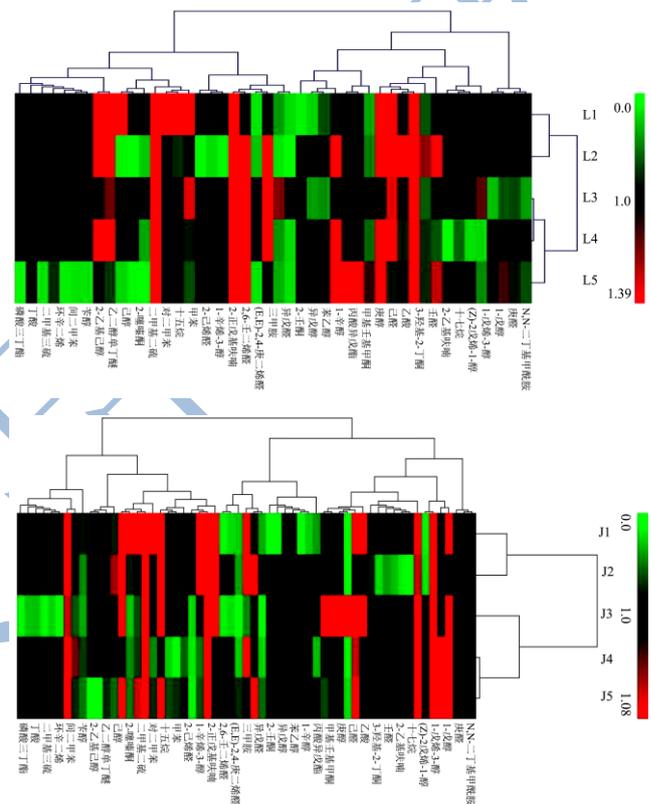


图 3 L、J 样品加工阶段聚类热图

Fig.3 Hierarchical cluster analysis during salted processing

为增强分类的可视性,将测得挥发性风味成分进行分级聚类分析(HCA),并通过产生的热图呈现挥发性成分丰度的改变,结果如图 3 所示。HCA 分析是基于距离计算的数据的自然分类的一种方法<sup>[28]</sup>,热图用于可视化分析样品中挥发性风味物质的相对含量变化。HCA 分析得到一个树状图,其中类似的样品被分组,且这种相似性是样品之间距离的函数。如图 3 所示,经聚类分析后,L、J 样品均明显分为两大类,L1、L2 及 J1、J2 之间具有高度相似性,L3、L4、L5 及 J3、J4、J5 之间具有高度相似性,说明腌制和干燥阶段使得咸鲮鱼风味改变,与电子鼻结果一致。

### 3 结论

通过电子鼻和 SPME-GC-MS 技术对北方传统咸鲮鱼加工过程中挥发性成分变化进行研究,表明醛类和醇类构成了咸鲮鱼的主体风味,其中壬醛、己醛、庚醛、(Z)-4-庚烯醛、正辛醛、1-戊烯-3-醇、1-戊醇、(Z)-2-戊烯-1-醇、己醇、1-辛烯-3-醇、1-辛醇、2-乙基呋喃是咸鲮鱼风味的主要成分。腌制可促进原料鱼中挥发性物质及前体向咸鱼特征风味物质的转化,干燥过程是咸鲮鱼风味形成的主要过程。研究传统咸鱼在加工过程中主体风味变化,为进一步实现工艺化加工、提高咸鱼品质提供理论指导。

### 参考文献

- [1] 张进杰.中国南方传统腊鱼加工、品质及安全性研究[D].杭州:浙江大学,2012  
ZHANG Jin-jie. The researches of the processing technology, quality and safety evaluation of Layú [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012
- [2] Burlachenko J, Kruglenko I, Snopok B, et al. Sample handling for electronic nose technology: State of the art and future trends [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2016, 82: 222-236
- [3] Dragonieri S, Pennazza G, Carratu P, et al. Electronic nose technology in respiratory diseases [J]. Lung, 2017: 1-9
- [4] 白一凡,贡慧,张睿梅,等.电子鼻对酱牛肉煮制过程中老汤风味的检测[J].肉类研究,2014,11:27-29  
BAI Yi-fan, GONG Hui, ZHANG Rui-mei, et al. Detection of flavor compounds in the broth during cooking of sauced beef by electronic nose [J]. Meat Research, 2014, 11: 27-29
- [5] 张家骊,姜国伟,王秀云,等.带鱼初加工过程中风味物质的检测分析[J].生物加工过程,2010,8(6):63-66  
ZHANG Jia-li, JIANG Guo-wei, WANG Xiu-yun, et al. Analysis of hairtail flavor matter in the peimary processing [J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2010, 8(6): 63-66
- [6] 李春萍,吴佳佳,李燕,等.臭鳊鱼的风味物质及风味活性物质分析[J].食品与发酵工业,2013,39(7):178-184  
LI Chun-ping, WU Jia-jia, LI Yan, et al. Study of volatile compounds and odor- active compounds in stinky mandarin fish [J]. Food and Fermentation Industries, 2013, 39(7): 178-184
- [7] 谭汝成.腌腊鱼制品生产工艺优化及其对风味影响的研究[D].武汉:华中农业大学,2004  
TAN Ru-cheng. The researches of the optimization of production process and flavor of cured Layu products [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2004
- [8] 张娜.低盐度腌腊鱼生产中几个安全指标的变化及评价[D].武汉:华中农业大学,2010  
ZHANG Na. Change on several safety indicators and evaluation during the processing of low-salinity cured fish [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010
- [9] 王霞,黄健,侯云丹,等.电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析黄鳍金枪鱼肉的挥发性成分[J].食品科学,2012,12: 268-272  
WANG Xia, HUANG Jian, HOU Yun-dan, et al. Analysis of volatile components in yellowfin tuna by electronic nose and GC-MS [J]. Food Science, 2012, 12: 268-272
- [10] 毕丽君,高宏岩.电子鼻(EN)及其在多领域中的应用[J].医学信息(上旬刊),2006,19(7):1283-1286  
BI Li-jun, GAO Hong-yan. The electronic nose(EN)and its application in many field [J]. Medical Information, 2006, 19(7): 1283-1286
- [11] Gliszczynska-Świgło A, Chmielewski J. Electronic nose as a tool for monitoring the authenticity of food. A Review [J]. Food Analytical Methods, 2016: 1-17
- [12] Chung H Y, Yeung C W, Kim J S, et al. Static headspace analysis-olfactometry (SHA-O) of odor impact components in salted-dried white herring (*Ilisha elongata*) [J]. Food Chemistry, 2007, 104(2): 842-851
- [13] 方中允,李文杰.自由基与酶[M].北京:科学出版社,1989  
FANG Zhong-yun, LI Wen-jie. Free radicals and Enzymes [M]. Beijing: Science China Press, 1989
- [14] 丁丽丽,吴燕燕,李来好,等.咸带鱼加工过程挥发性风味成分的变化[J].食品科学,2011,32(24):208-212  
DING Li-li, WU Yan-yan, LI Lai-hao, et al. Changes of volatile flavor compounds during salted hairtail (*Trichiurus haumela*) processing [J]. Food Science, 2011, 32(24): 208-212
- [15] 郇延军,周光宏,徐幸莲.脂类物质在火腿风味形成中的作用[J].食品科学,2004,25(1):186-190  
HUAN Yan-jun, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian, et al. The role of lipids in the formation of ham flavour [J]. Food Science, 2004, 25(1): 186-190
- [16] 徐为民,徐幸莲,周光宏,等.风鹅加工过程中挥发性风味成分的变化[J].中国农业科学,2007,40(10):2309-2315  
XU Wei-min, XU Xing-lian, ZHOU Guang-hong, et al. Changes of volatile flavor compounds in dry-cured goose during processing [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2007, 40(10): 2309-2315
- [17] Toldra F. Proteolysis and lipolysis in flavour development of dry-cured meat products [J]. Meat Science, 1998, 49(Suppl 1):

- S101
- [18] 付湘晋.白鲢鱼脱腥及其低盐鱼糜制备的研究[D].无锡:江南大学,2009  
FU Xiang-jin. Removing the off-flavor of silver carp and the preparation of low salt surimi [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009
- [19] 顾赛麒,王锡昌,陶宁萍,等.顶空固相微萃取-气质联用及电子鼻技术检测中华绒螯蟹不同可食部位中的香气成分[J].食品科学,2013,34(18):239-24  
GU Sai-qi, WANG Xi-chang, TAO Ning-ping, et al. Analysis of aroma compounds from different edible parts of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) by HS-SPME-GC-MS and E-Nose [J]. Food Science, 2013, 34(18): 239-244
- [20] 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,2008,29(7):370-374  
LIU Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian. “ROAV” Method: A new method for determining key odor compounds of Rugao ham [J]. Food Science, 2008, 29(7): 370-374
- [21] Lorenzo J M, Dom ínguez R. Cooking losses, lipid oxidation and formation of volatile compounds in foal meat as affected by cooking procedure [J]. Flavour & Fragrance Journal, 2014, 29(4): 240-248
- [22] 丁耐克.食品风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,1996  
DING Nai-ke. Food flavor chemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1996
- [23] 吴燕燕,王悦齐,李来好,等.基于电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术分析不同处理方式腌干带鱼挥发性风味成分[J].水产学报,2016,40(12):1931-1940  
WU Yan-yan, WANG Yue-qi, LI Lai-hao, et al. Analysis of volatile components in various cured hairtail by electronic nose and HS-SPME-GC-MS [J]. Journal of Fisheries of China, 2016, 40(12): 1931-1940
- [24] 李来好,丁丽丽,吴燕燕,等.咸鱼中的挥发性风味成分[J].水产学报,2012,36(6):979-988  
LI Lai-hao, DING Li-li, WU Yan-yan, et al. Analysis of the volatile flavor compounds in salted-dried fish [J]. Journal of Fisheries of China, 2012, 36(6): 979-988
- [25] Giri A, Osako K, Ohshima T. Identification and characterisation of headspace volatiles of fish miso, a Japanese fish meat based fermented paste, with special emphasis on effect of fish species and meat washing [J]. Food Chemistry, 2010, 120(2): 621-631
- [26] 吴海燕,解万翠,杨锡洪,等.固相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定腌制金丝鱼挥发性成分[J].食品科学,2009,30(18):278-281  
WU Hai-yan, XIE Wan-cui, YANG Xi-hong, et al. SPME-GC-MS analysis of volatile components in cured golden thread (*Nemipterus virgatus*) meat [J]. Food Science, 2009, 30(18): 278-281
- [27] Calkins C R, Hodgen J M. A fresh look at meat flavor [J]. Meat Science, 2007, 77(1): 63-80
- [28] Sun S, Fu H, Ge X, et al. Identification and comparative analysis of the oriental river prawn (*Macrobrachium nipponense*) microRNA expression profile during hypoxia using a deep sequencing approach [J]. Comparative Biochemistry & Physiology Part D Genomics & Proteomics, 2016, 17: 41