顶空固相微萃取-气质联用技术结合电子鼻分析 4 ℃冷藏过程中三文鱼片挥发性成分的变化

李婷婷[1, 2]，丁婷[3]，邹朝阳[3]，周凯[3]，赵国华[1]，励建荣[1, 3]

（1.西南大学食品科学学院，重庆 400715）（2.大连民族学院生命科学学院，辽宁大连 116600）

（3.渤海大学食品科学研究院，辽宁省食品安全重点实验室，辽宁锦州 121013）

摘要：采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术，结合电子鼻，对 4 ℃冷藏过程中三文鱼片的挥发性成分进行测定，并探究三文鱼片在 4 ℃冷藏过程中挥发性成分的变化。结果表明，HS-SPME-GC-MS 方法共检测出 288 种挥发性成分，主要为醛类、醇类和烃类（烷烃、烯烃、芳香烃）物质，且在冷藏期间挥发性成分中醛类物质不断减少，而酸类物质有积累的趋势，醇类和芳香族类物质则先呈现增加后降低的趋势。烃类物质在第 12 d 时有最大峰面积值；酯类物质则在第 6 d 以后出现且为增高的趋势；而胺类等其他物质的含量在冷藏期间波动较大。用电子鼻对三文鱼在冷藏期间挥发性物质进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)、负荷加载分析(Loadings Analysis, LA)以及线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA)，所得结果与 HS-SPME-GC-MS 方法相一致，均表明冷藏三文鱼片在第 6 d、12 d 及 15 d 的挥发性成分变化较大，是其新鲜度变化的拐点。

关键词：固相微萃取；气相色谱-质谱联用；电子鼻；三文鱼片；挥发性成分

文章篇号：1673-9078(2015)2-249-260 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.2.040

Analysis of Changes in Volatile Components of Salmon Fillets during Refrigerated Storage by the HS-SPME-GC-MS Technique Combined with Electronic Nose

LI Ting-ting[1, 2], DING Ting[3], ZOU Zhao-yang[3], ZHOU Kai[3], ZHAO Guo-hua[1], LI Jian-rong[1,3]

(1.College of Food Science, Xi Nan University, Chongqing 400715, China) (2.College of Life Science, Dalian Nationality of University, Dalian 116600, China) (3.Food Science Research Institute of Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, Jinzhou 121013, China)

Abstract: The volatile components of salmon fillets were determined using headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS) combined with the electronic nose technique, and the changes of volatile components during storage at 4 ℃ were also explored. The results showed that the 288 types of volatile components determined by HS-SPME/GC-MS mainly consisted of aldehydes, alcohols, and hydrocarbons (alkanes, alkenes, and aromatics). Additionally, during cold storage, the volatile aldehyde content of salmon fillets decreased continuously, acids showed an increasing trend, and alcohols and aromatics showed a decreasing trend after initial increase. The maximum peak area value of the hydrocarbons appeared on day 12; esters appeared after day 6 with an increasing trend; the contents of amines and other components fluctuated greatly during cold storage. The volatile components of cold-stored salmon fillets, detected by electronic nose, were analyzed by principal component analysis (PCA), loading analysis (LA), and linear discriminant analysis (LDA). The obtained results were consistent with the results of the HS-SPME-GC-MS method, indicating that significant changes in volatile components took place on days 6, 12, and 15, which were the inflection points of the freshness of salmon fillets during refrigerated storage.

Key words: solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; salmon fillets; volatile components

收稿日期：2014-04-29

基金项目：国家自然科学基金青年科学基金（31301572）；中国博士后科学基金（2014M552302）；“十二五”国家科技支撑计划（2012BAD29B06）；高等学校博士学科点专项科研基金（优先发展领域）（20113326130001）；中央高校基本科研业务费专项资金资助（DC12010303）

作者简介：李婷婷(1978-)，女，博士，副教授，主要从事水产品贮藏加工及质量安全控制方面的研究

通讯作者：励建荣(1964-)，男，博士，教授，博导，主要从事水产品贮藏加工及质量安全控制方面的研究

三文鱼(Salmon)，也叫撒蒙鱼或萨门鱼，学名鲑鱼，属硬骨鱼纲鲑形目鲑亚目鲑科。广泛分布在太平洋北部及欧洲、亚洲和美洲的北部地区。三文鱼肉质细嫩，口感爽滑，颜色鲜艳，是制作刺身的良好原料，被誉为“冰海之王”、“水中珍品”。三文鱼营养物质丰富，含有多种不饱和脂肪酸（EPA、DHA和DPA等），是脑黄金和深海鱼油的主要成分，对人体健康十分有益。目前挪威三文鱼在中国的消费量以每年50%的速度递增，成为最受中国人喜爱的鱼类之一。

新鲜的三文鱼具有独特的风味，被描述为鲑鱼香或类鲑鱼香，且三文鱼中含有类面包香的化合物，这种化合物具有一种烷基取代呋喃酮类的结构。但三文鱼因其含有丰富的不饱和脂肪酸，极易氧化酸败，同时其含水量较高，营养物质丰富，易被微生物污染而在储藏后期产生不愉快的气味并发生腐败变质，从而导致品质急剧下降。因此在储藏过程中气味的变化也是评价鱼类新鲜度的重要特征之一。

固相微萃取（Solid Phase Micro-Extraction，SPME）是一种在气相色谱分析之前快速、灵敏、经济、无溶剂残留的样品前处理方法[1]。它集采样、萃取、浓缩、进样于一体，有效萃取食品中的挥发性物质，具有灵敏度高、成本低、操作简单快捷、重现性好等优点[2]。顶空固相微萃取技术结合气质联用技术（Gas Chromatography-Mass Spectrometry，GC-MS）已广泛用于多种食品挥发性成分的测定。电子鼻技术是模拟人的嗅觉系统，用气体传感器的响应图谱识别样品的挥发性成分来评价样品整体的新鲜情况，弥补了感官评价中人为因素影响和识别精度低等缺点，客观、准确、快捷，重复性好[3]。因此，对三文鱼片在冷藏期间的挥发性成分进行鉴定，研究三文鱼片在冷藏期间的挥发性成分的变化，为确定其品质质量与新鲜度评价提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料及预处理

冰鲜的挪威三文鱼(从挪威运往大陆需3 d左右)，购自锦州林西水产市场。将买回的三文鱼去皮，切成5 cm×5 cm×0.3 cm左右的三文鱼片，装入已经灭菌的保鲜袋中（约100 g/袋），放在4 ℃下储藏，定期取样对三文鱼挥发性成分进行顶空固相微萃取-气质联用检测和电子鼻检测。

1.2 仪器与设备

PEN3 电子鼻，德国 AIRSENSE 公司；Agilent 7890N/5975 气质联用（GC-MS）仪，50/30 μm DVB/CAR/PDS SPME 萃取头，美国 Agilent 公司；；样品瓶为20 mL 顶空钳口样品瓶，美国 Supelco 公司；DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器，郑州长城科工贸有限公司

1.3 实验方法

1.3.1 电子鼻检测

取三份4 ℃冷藏的三文鱼样品各1 g，置于25 mL小烧杯中，用保鲜膜密封，静置半小时后用电子鼻PEN3 系统吸取烧杯顶空气体进行检测分析。电子鼻设置检测时间100 s，清洗时间100 s。获得电子鼻的响应值后，利用电子鼻自带 WinMuster 软件对4 ℃冷藏的三文鱼片挥发性气味进行主成分分析（Principal Component Analysis，PCA）、负荷加载分析（Loadings analysis，LA）以及线性判别分析（Linear Discriminant Analysis，LDA）。

1.3.2 顶空挥发性成分的萃取

参照徐永霞[4]等人的方法并稍加改进。准确称取3 g 绞碎的鱼肉、6 mL 饱和 NaCl 混合后加入20 mL 样品瓶中，放入微型磁力搅拌子并密封后将 SPME 针插入样品瓶中，在50 ℃恒温磁力搅拌器中平衡15 min，再吸附 40 min 后取出萃取头（萃取头老化温度：270 ℃；老化时间：1 h），并迅速插入气相色谱进样口中，解析5 min 后，拔出。

1.3.3 气相色谱-质谱联用条件

采用 HP-5MS 毛细管柱（30 m×0.25 mm×0.25 μm），进样口温度250 ℃；柱温40 ℃，保持3 min，以3 ℃/min 程序升温到100 ℃，再以5 ℃/min 升到230 ℃，保持5 min，载气（He）流量0.8 mL/min，解析温度250 ℃，不分流模式进样。质谱条件为传输线温度280 ℃，离子源温度230 ℃，四级杆温度150 ℃，扫描范围为：m/z 30~550，电离电压70 eV。

1.3.4 挥发性成分的鉴定及相对含量确定

样品中的挥发性组分经气相色谱分离，用质谱进行分析鉴定。实验数据经计算机检索与 Nist 和 Willey 质谱库进行检索与鉴定。冷藏三文鱼片挥发性组分的化学组成通过各挥发性化合物的峰面积归一化进行定量分析。

1.4 数据分析

用 EXCEL2003 软件和 Origin8.0 软件进行数据处理和作图，分析4 ℃冷藏的三文鱼片挥发性成分变化。

2 结果与讨论

2.1 顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用(HS-SPME-GC-MS)结果

采用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用（HS-SPME-GC-MS）技术检测到的挥发性成分如表 1 所示。可以看出，冷藏三文鱼片在储藏期间共检出 288 种物质。醛类、醇类、烃类物质所占比例较大，种类也较多。

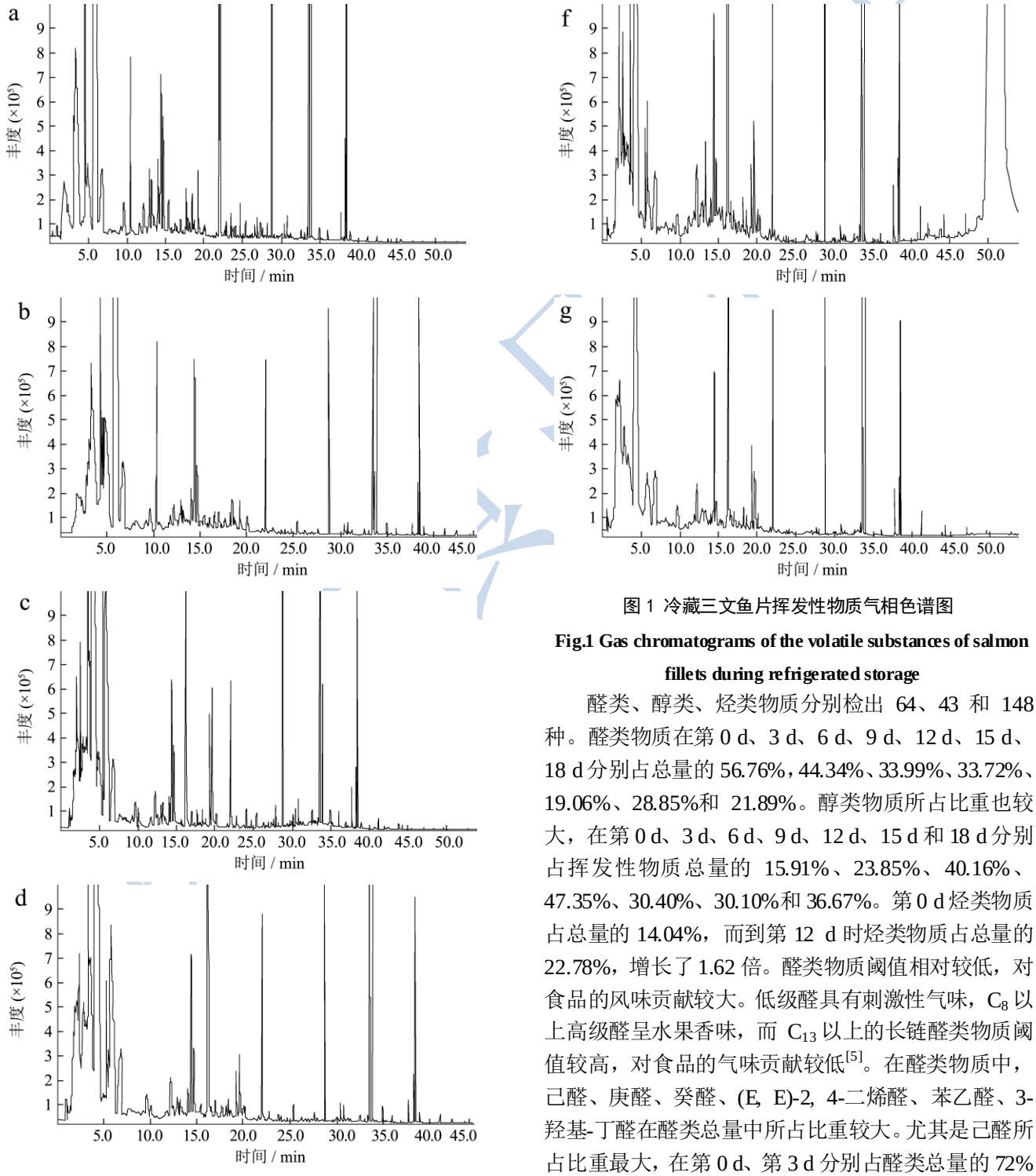


图 1 冷藏三文鱼片挥发性物质气相色谱图

Fig.1 Gas chromatograms of the volatile substances of salmon fillets during refrigerated storage

醛类、醇类、烃类物质分别检出 64、43 和 148 种。醛类物质在第 0 d、3 d、6 d、9 d、12 d、15 d、18 d 分别占总量的 56.76%，44.34%、33.99%、33.72%、19.06%、28.85%和 21.89%。醇类物质所占比重也较大，在第 0 d、3 d、6 d、9 d、12 d、15 d 和 18 d 分别占挥发性物质总量的 15.91%、23.85%、40.16%、47.35%、30.40%、30.10%和 36.67%。第 0 d 烃类物质占总量的 14.04%，而到第 12 d 时烃类物质占总量的 22.78%，增长了 1.62 倍。醛类物质阈值相对较低，对食品的风味贡献较大。低级醛具有刺激性气味，C_8 以上高级醛呈水果香味，而 C_{13} 以上的长链醛类物质阈值较高，对食品的气味贡献较低[5]。在醛类物质中，己醛、庚醛、癸醛、(E, E)-2, 4-二烯醛、苯乙醛、3-羟基-丁醛在醛类总量中所占比重较大。尤其是己醛所占比重最大，在第 0 d、第 3 d 分别占醛类总量的 72%

和 84%。且己醛阈值极低，为 4.50 μg/kg，已被确认为是鱼体腥味的主要物质[6]。此外，庚醛、苯甲醛、(E, E)-2, 4-庚二烯醛、(E, E)-2, 4-壬二烯醛和 2, 2-二甲基-丙醛在储藏初期也有出现，且以上物质也都被证实具有鱼腥味。而辛醛具有的脂肪和水果香气，壬醛具有的脂肪和柑橘样的风味，苯甲醛的苦杏仁香气等这些物质可能是导致新鲜三文鱼散发柔和、浅淡和令人愉快的气味的主要原因。辛醛、壬醛是油酸氧化的产物，2, 4-癸二烯醛是聚不饱和脂肪酸氧化的产物。因此通过某些醛类的变化可以反映冷藏三文鱼片中脂肪的氧化程度进而为判断其新鲜度提供依据。这与沈丽[7]等对鲫鱼腥味物质的鉴定所得结果一致。

表 1 冷藏三文鱼片储藏过程中挥发性成分

Table 1 Volatile components of salmon fillets during refrigerated storage

类别	保留时间	中文名称	Area (×10^6)						
			0 d	3 d	6 d	9 d	12 d	15 d	18 d
醛类	3.0407	3-甲基-丁醛	-	-	-	-	50.26	-	-
	5.7633	己醛	491.57	441.63	90.11	188.36	114.96	-	48.48
	12.1891	苯甲醛	20.21	16.77	20.44	24.19	15.66	45.37	29.17
	9.628	庚醛	27.14	19.91	263.04	18.26	14.67	24.49	22.91
	24.0484	癸醛	3.32	-	3.35	-	2.71	-	1.21
	14.0467	(E,E)-2,4-庚二烯醛	-	46.27	-	-	8.96	-	8.70
	19.2609	壬醛	16.61	-	21. 84	10.11	20.68	-	19.68
	27.9131	十三醛	-	-	4.18	-	-	-	-
	16.9997	(E)-2-辛烯醛	7.66	-	6.92	9.36	-	-	-
	14.0233	(E,E)-2,4-壬二烯醛	29.58	-	0.59	-	-	-	-
	21.5912	(E,E)-2,6-壬二烯醛	-	-	0.81	-	0.86	-	-
	14.0347	(E,E)-2,4-二烯醛	-	-	44.87	13.50	-	62.81	-
	7.7012	(E)-2-己烯醛	-	2.45	-	-	-	-	-
	16.2614	苯乙醛	8.02	-	93.25	144.97	113.41	267.08	225.66
	27.925	十五醛	-	-	-	-	5.22	0.40	0.34
	4.8061	2-乙基丙烯醛	-	-	-	-	2.51	-	-
	7.6671	(E)-2-己烯醛	-	-	-	-	8.72	-	-
	17.001	(E)-十二烯醛	-	-	-	-	4.47	-	-
	5.0368	3-羟基-丁醛	-	-	52.40	121.56	6.50	79.98	-
	24.3256	3,4-二甲基-苯甲醛	-	-	-	-	1.49	0.80	-
	3.3868	2,2-二甲基-丙醛	82.50	-	-	-	-	-	-
醇类	3.3636	环戊醇	138.79	64.95	17.04	-	-	-	-
	20.0568	苯乙醇	-	-	34.55	19.67	17.56	36.64	22.69
	3.456	乙醇	-	-	69.89	157.35	96.14	92.75	157.48
	12.9503	3,4,4-三甲基-1-戊炔-3-醇	-	15.90	12.18	15.78	-	-	-
	11.7045	5-十六醇	-	-	8.72	-	-	-	2.58
	5.4287	2,3-丁二醇	-	-	34.61	9.01	29.20	23.40	23.51
	4.1136	3-甲基-1-丁醇	-	-	497.56	532.32	439.40	184.56	292.19
	3.0521	4-甲基-环己醇	-	12.75	-	-	-	-	-
	10.7007	1-二十一醇	-	6.51	-	-	-	-	5.57
	4.1942	2-辛醇	-	25.18	-	-	-	-	-
	3.4213	(E)-2-戊烯-1-醇	-	133.28	-	-	-	-	-
	2.21	3-甲基-1,2-丙二醇	-	-	-	-	-	21.32	92.62
	5.7863	3-甲基 2-戊醇	-	-	-	-	-	72.58	-

转下页

接上页

	3.1328	1-戊烯-3-醇	30.47	19.79	-	10.57	-	-	-
	13.2502	1-辛烯-3-醇	23.19	5.14	10.63	-	9.65	-	-
烯烃类	18.1994	1,4-环辛二烯	3.73	-	-	-	-	-	-
	11.6816	4-乙基-2-辛烯	-	4.78	-	-	-	17.95	-
	20.4605	1-甲基-环癸烯	-	1.30	-	-	-	-	-
	18.1763	环庚烯	-	8.38	-	-	-	-	-
	15.4538	柠檬烯	-	-	2.22	-	-	-	-
	30.9702	长叶烯	-	-	2.11	-	-	-	-
	15.8115	甲基乙基环戊烯	5.03	-	-	-	-	-	-
	4.2405	2,3-二甲基-1-戊烯	8.09	-	-	-	-	-	-
	9.1549	苯乙烯	-	-	-	-	-	14.27	-
	23.6677	1,3-环辛二烯	2.35	-	-	-	-	14.97	-
	22.9179	3-乙基-环己烯	4.04	-	-	3.83	-	4.99	-
	38.180	1-十七烯	-	-	-	-	10.47	1.15	-
	15.6272	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	-	-	-	-	2.14	11.93	-
	27.8555	苯丙环庚三烯	0.82	-	-	-	-	-	0.27
	18.2112	环庚烯	-	-	-	-	-	-	10.49
	12.9506	(E)-3-甲基-3-壬烯	-	-	-	-	-	-	12.54
	7.1822	2,4-二甲基-1-庚烯	-	-	-	-	-	-	6.76
	11.6467	4-乙基-2-辛烯	-	-	-	-	-	-	5.89
	15.4538	右旋柠檬烯	13.71	7.79	-	5.98	380	18.69	6.50
	33.3468	1-十五烯	2.05	-	-	1.17	-	1.87	-
烷烃类	16.5498	萘烷	6.91	-	-	-		-	-
	23.7831	十二烷	2.07		1.15	2.11	26.41	1.82	-
	27.6593	十三烷	2.50	0.99	4.29	1.79	0.94	1.61	0.55
	30.8088	十四烷	3.61	3.06	5.06	2.46	-	0.49	0.42
	33.5429	十五烷	71.26	37.78	34.54	43.27	1.97	2.70	0.36
	19.4337	1,3-二甲基-金刚烷	1.94	4.37	-	-	-	-	-
	38.4804	2,6,10,14-四甲基-十五烷	-	-	27.06	-	-	8.66	-
	38.3305	十七烷	10.28	5.37	6.71	5.11	6.82	0.88	0.58
	26.9786	十九烷	-	-	-	-	62.22	0.82	-
	11.8428	1,1,2,3-四甲基-环己烷	-	9.90	-		-	11.70	-
	32.5506	2,6,11-三甲基-十二烷	-	0.86	-	0.94	-	-	-
	17.5995	1,1,3,5-四甲基-环己烷	-	4.85	-	2.82	-	-	-
	36.0232	十六烷	1.84	-	3.14	1.19	1.87	0.87	0.29
	49.2327	二十一烷	-	-	-	-	15.63	13.17	-
	47.3061	二十五烷	-	-	-	-	37.08	-	-
	40.3958	二十八烷	-	-	-	-	39.14	-	-
	41.7225	三十一烷	-	-	-	-	119.89	-	-
	32.5508	2,6,10,14-四甲基-十六烷	-	28.01	27.06	21.19	26.51	-	-
	43.5568	9-辛基-二十烷	-	-	-		33.89	7.08	-
	30.7049	环己烷	4.20	-	0.66	-	-	8.66	6.74
	46.7058	十四烷基-环氧乙烷	-	-	-	-	-	17.74	-

转下页

接上页

	17.0112	3,6-二甲基-癸烷	-	-	-	-	-	21.12	-
	38.4689	2,4,6,10-四甲基十五烷	-	-	-	-	-	-	13.20
	11.8892	1,1,2,3-四甲基-环己烷	-	-	-	-	-	-	30.73
	13.4697	环氧十九烷	-	-	-	-	-	-	24.96
	17.1267	1,2-二丁基-环戊烷	-	-	-	-		-	8.23
芳香烃	4.8058	甲苯	8.92	139.25	90.52	-	-	-	22.13
	12.4427	2-氨基蒽	-	-	-	-	6.07	-	5.48
	8.1859	1,3-二甲基-苯	4.16	-	-	5.27	-	-	-
	33.9351	二丁基羟基甲苯	43.53	-	-	-	-	-	-
	20.0453	十氢-2-甲基-萘	2.72	-	-	3.21	-	-	1.33
	27.2669	1-甲基-萘	-	0.45	1.71	1.13	-	-	-
	8.3704	对二甲苯	-	6.32	-	-	-	8.57	13.41
	16.5612	十氢-萘	-	-	-	7.49	-	19.35	7.95
	33.935	丁羟甲苯		36.22	17.57	30.91	25.92	0.29	12.82
	22.6293	十氢-2,6-二甲基-萘	-	1.05	-	-	-	8.54	-
	31.2471	2,6-二甲基-萘	-	-	2.25	-	-	-	-
	8.2205	m-苯乙基-氰苯	-	-	2.02	-	-	-	3.61
	8.1862	邻二甲苯	-	-		-	0.92	2.49	-
	22.7448	萘	3.78	1.85	3.38	2.54	2.01	2.30	2.42
	15.2577	对伞花烃	3.60	-	-	-	-	-	-
	12.4775	2-苯基吲哚嗪	10.00	-	-	-	-	-	-
胺类	42.1719	N-甲基 1-辛胺	-	0.17	0.07	0.17	-	-	-
	1.0337	二甲己胺	-	0.12	-	0.05	2.09	-	-
	36.1501	间羟胺	-	-	50.43	-	-	-	0.46
	40.4877	2-丙烯酰胺	-	-	0.18	-	-	-	-
	11.1739	胱胺	1.45	0.37	-	0.53	-	-	0.26
	38.861	丙酰胺	-	0.38	-	-	-	-	0.97
	29.4012	氯乙酰胺	-	2.16	0.15	0.87	-	-	0.47
	1.714	二甲胺	11.48	-	-	-	-	-	-
	45.5521	N-甲基-1-十八胺	-	-	-	1.32	-	-	0.42
	48.1941	苯丙胺	0.28	0.43	0.31	0.19	-	-	-
	1.6913	2-羟基-丙酰胺	-	-	-	-	13.82	4.03	1.28
	11.6584	N-甲基马来酰亚胺	7.37	-	-	-	-	-	0.18
	48.6784	2-戊胺	-	0.11	0.10	0.04	--		
	2.1062	三甲胺	-	-	-	-		40.25	-
	47.5709	布苯丙胺	-	0.22	-	-	-	0.14	0.16
	4.3213	二甲基-氢胺	1.96	-	-	-	-	-	-
酸类	26.921	6-甲基烟酸	4.42	-	-	-	-	-	-
	25.8481	DL-胱氨酸	-	0.26	0.17	0.54	-	-	0.85
	2.6599	乙酸	-	30.43	40.72	44.66	58.63	55.53	56.97
	26.5288	花生五烯酸	2.87	-	-	-	-	-	-
	1.8871	2-甲基-腺苷酸	14.99	-	-	-	-	-	-
	41.9529	邻苯二甲酸二异丁酯	-	-	0.55	-	-	3.17	-

转下页

接上页

酯类	43.8218	邻苯二甲酸二丁酯	-	-	0.97	0.15	-	1.71	0.15
	2.2793	肼基甲酸乙酯	-	-	35.18	-	-	-	-
	5.1979	碳酸二乙酯	-	-	-	5.46	-	-	-
	1.437	氨基甲酸甲酯	-	-	-	3.00	-	-	-
	4.0793	甲酸异戊酯	-	-	-	-	87.92	338.12	404.89
	32.378	邻苯二甲酸二甲酯	-	-	-	-	2.23	1.44	-
	13.5276	己酸异丙酯	-	-	-	-	5.68	4.77	4.39
	11.1626	3-羟基丁酸乙酯	-	-	-	-	1.84	9.80	-
其它类	0.9295	甲基十五烷基乙醚	2.81	-	-	-	-	-	3.92
	2.1755	氨基甲酰肼	14.23	-	-	-	-	-	-
	47.6172	去氧肾上腺素	-	-	0.14	-	-	-	1.43
	3.3176	烯丙基缩水甘油醚	-	-	45.62		-	-	-
	13.7929	2-戊基-呋喃	-	-	-	-	11.56	-	-
	1.9563	乙醚	26.73	11.61	-	-	-	0.59	-
	2.3484	1,2-二甲基-肼	-	-	-	67.03	-	-	-
	7.6782	2,4 二甲基-喹啉	-	-	-	7.90	-	-	-
	12.4658	2-巯基-4-苯基噻唑	-	-		6.54	-	-	-
	19.4569	3-(三氯甲基)苯酚乙基呋喃		-	-	2.63	-	-	-
	37.8574	顺式乌头酸酐	-	-	-	0.34	0.20	-	-
	9.2241	5-甲基-2-苯基吲哚	-	-	-	9.21	-	-	-
	11.6929	乙酰氰	-	-	-	4.57	-	-	-
	11.8084	壬腈	5.05	-	-	-	-	-	-
	15.1884	阿根廷蚁素	-	10.77	-	-	-	-	-
	4.6326	羟基丁酮	-	18.35	-	-	-	-	-
	2.7638	异丙基乙烯基醚	-	-	28.02	-	-	-	-
	32.2854	5-甲基-6-苯基-3-吗啉酮	-	-	2.87	-	-	-	-
	8.6589	5-甲基-2-苯基-1H-吲哚	-	-	4.09	-	-	-	-
	13.5042	2,5-辛二酮	15.79	-	-	-	-	-	-

注：-未检出。

在醇类中，饱和醇类阈值较高，对鱼体气味贡献率不大，而不饱和醇类阈值低，具有蘑菇香气和类金属味，对气味的贡献率较大。从表 1 中可以看出，冷藏三文鱼片的挥发性醇类物质中，3-甲基-1-丁醇含量较高，其次是 3, 4, 4-三甲基-1-戊炔-3-醇。另外，1-辛烯-3-醇来自亚油酸的氢过氧化物降解产物，具有蘑菇和土腥味[8]，在三文鱼片的储藏前期出现且含量较大，因此 1-辛烯-3-醇对于三文鱼初期的挥发性气味也有一定的影响。Iglesias[9] 等采用 HS-SPME-GC-MS 证明 1-戊烯-3-醇和 1-辛烯-3-醇含量与鱼肉脂肪氧化有关的过氧化值、硫代巴比妥酸值等化学指标高度相关，因此 1-戊烯-3-醇和 1-辛烯-3-醇含量变化也可以反映三文鱼片的酸败程度。

烃类物质阈值较高，对鱼体风味贡献较小，主要由烷烃、烯烃和芳香烃组成。烃类物质主要来自脂肪酸烷基自由基的均裂，而芳香烃如苯、甲苯类化合物能造成不愉快气味，一般由脂类氧化或苯丙氨酸分解代谢产生，因此烃类物质的含量可以反映鱼体脂肪的氧化程度。

胺类尤其是低级脂肪胺（如三甲胺）有不愉快的气味，导致鱼发出腥臭味。三甲胺是由氧化三甲胺在微生物和酶的作用下分解形成的。在新鲜的鱼体内并不存在。其阈值很低，为 300~600 μg/kg。从表 1 中也可以看出，三甲胺储存到第 15 d 才开始出现，且含量较大，占第 15 d 胺类总含量的 90.61%。这也说明第 15 d 三文鱼新鲜度急剧下降。到储存后期时，鱼体产生丁二胺（腐胺）和戊二胺（尸胺），具有极臭气味，使鱼体达到感官不可接受状态。但到第 18 d 时没有检测到腐胺和尸胺，这可能是因为鱼肉还没有产生腐胺或尸胺，达到极度腐败的状态。

酮类物质在三文鱼片冷藏期间检出量较少，因此归为其他类。酮类物质阈值比醛类高，一些酮类在低阈值时，与醛类或其他物质存在相互作用，使腥味增强或改变。在冷藏三文鱼片储藏期间，酮类只有在储藏初期检出羟基丁酮和 2, 5-辛二酮，这两种酮类可能对三文鱼气味产生影响。

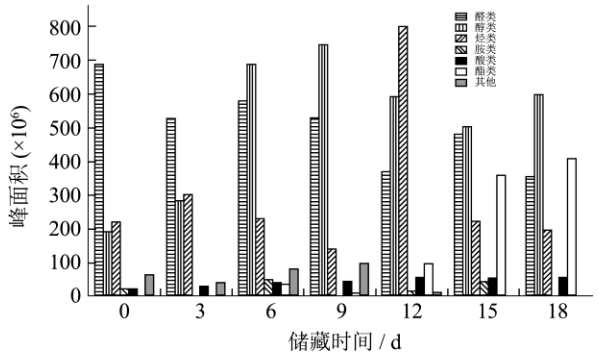


图 2 冷藏三文鱼醛类、醇类、烯烃类、烷烃类、芳香族类、酯类、胺类、酸类、其他物质的变化

Fig.2 Changes in the aldehydes, alcohols, alkenes, alkanes, aromatic species, ester material, amine, acids and, other substances of salmon fillets during refrigerated storage

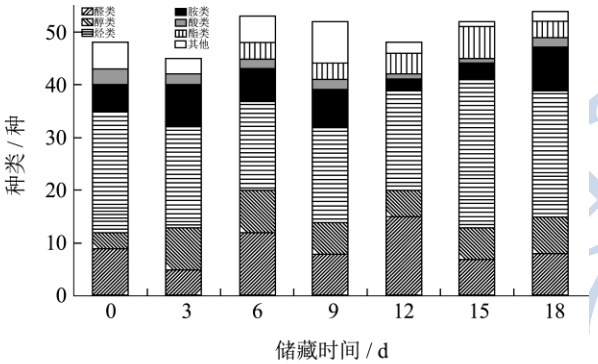


图 3 冷藏三文鱼片储藏期间挥发性物质种类变化

Fig.3 Changes in volatile components of salmon fillets during refrigerated storage

新鲜的鱼体通常散发柔和、浅淡和令人愉快的气味，这些香气由各种羰基化合物和醇提供的清香、类植物香和蜜瓜香及由溴苯酚作用产生的海鱼中的类碘酊香。新鲜的三文鱼具有独特的风味，散发令人愉快的鲑鱼香或类鲑鱼香味。随着储存时间的延长，由于脂肪氧化和微生物代谢等因素，三文鱼片逐渐产生一些不愉快气味，并伴随颜色变白等一系列现象的发生。而挥发性气味的变化是影响消费者感官判断其新鲜度的重要影响方法。图 2 为冷藏三文鱼片在储藏过程中各个种类的挥发性物质的含量和种类变化情况。从图中可以看出，在三文鱼片的冷藏过程中，醛类物质总体呈现降低的趋势；醇类物质先增高后降低。但这两种物质含量相对较高。烃类物质在第 12 d 前变化不大，直到第 12 d 达到最大值后急剧减少。这也表明第 12 d 三文鱼片新鲜度变化较大。而酯类物质从储藏第 6 d 才开始检出，在第 15 d 时突然增多，到第 18 d 时达到最大值。酯类物质的增加可能是由于鱼体自身酶和微生物新陈代谢的共同作用所致，因此第 15 d 也可能是新鲜度变化的拐点。这与杨华[10]等人对美国红鱼所做检测中所得后期酯类物质增加这一结果相一致。从图中还可以看出，酸类物质呈现缓慢增加的趋势，在第 12 d 达到最大值；而胺类物质和其他物质则波动较大。胺类物质在第 6 d 和 15 d 有最大峰值，其他物质在第 9 d 达到最大峰面积。因此冷藏三文鱼挥发性物质变化趋势相对应，由此可以推断，第 6 d、第 12 d 和第 15 d 是冷藏三文鱼片新鲜度变化的拐点。

图 3 是冷藏三文鱼片挥发性物质种类变化趋势。图中可以看出，第 6 d、9 d、15 d 和 18 d 挥发性物质相对较多，分别为 41 种、44 种、45 种和 46 种。挥发性物质种类较多的是烃类物质，在第 0 d、3 d、6 d、9 d、12 d、15 d、18 d 分别为 23、19、17、18、19、28、24 种。醇类检出数量较为稳定。第 18 d 挥发性物质检出较多，可能是因为在储藏后期，三文鱼片中的微生物新陈代谢产物较多所致。从图中还可以看出，在冷藏三文鱼片挥发性物质中，第 18 d 时胺类物质种类相对较多，这可能是由于微生物分解三文鱼体内蛋白质导致胺类含氮物质增加所致。

2.2 冷藏三文鱼片电子鼻检测结果分析

2.2.1 主成分分析 (PCA)

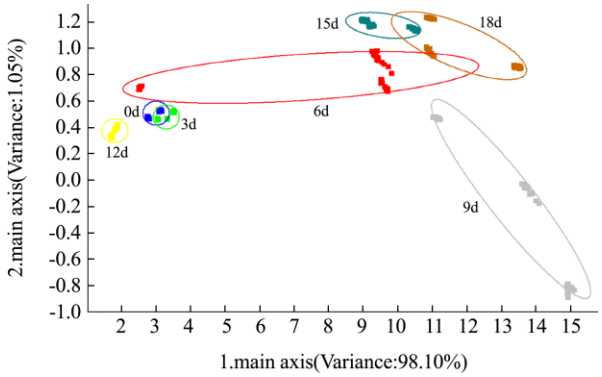


图 4 冷藏三文鱼片挥发性成分主成分分析图

Fig.4 Principal component analysis of the volatile components of salmon fillets during refrigerated storage

主成分分析可以从多元变量中得出最主要和贡献率最大的因子，从而观察并比较不同样品的主成分分析值在空间的分布差异[11]。图 4 为冷藏三文鱼片挥发性成分的主成分分析图，从图中可以看出，数据采集点所在的椭圆区域在主成分分析图中有特定的分布区域且互不重叠，说明主成分分析法适用于不同储藏时

间的冷藏三文鱼片挥发性成分分析。从图中还可以看出，第一主成分贡献率达98.10%，第二主成分贡献率为1.05%，总贡献率为99.15%，所受干扰较小，所以这两个主成分能较好的反应原始高维矩阵的信息，可以反映冷藏三文鱼储藏过程中挥发性成分的变化。从图3中椭圆随储藏时间的变化趋势来看，第0 d和第3 d沿PC1轴正向变化，到第6 d时则变为沿PC2轴正向变化，而第6 d到第12 d沿PC1轴向左变化，到第12 d又变为沿PC1轴向右变化，这说明第6 d、12 d三文鱼片新鲜度变化较大。且从椭圆之间距离来看，第0 d和第3 d椭圆距离较近，说明气味变化不大；第3 d到第6 d，第9 d到第12 d以及第12 d到第15 d距离都较大，说明第6 d、12 d、15 d冷藏三文鱼挥发性成分变化较大，是其新鲜度变化的拐点。这一结论与气质联用所得结果一致。

表2 主成分分析的解释总方差

Table 2 Total variance explained in principal component analysis

成分	初始特征值			提取平方和载入		
	合计	方差/%	累积/%	合计	方差/%	累积/%
1	5.610	80.150	80.150	5.610	80.150	80.150
2	0.959	13.705	93.855			
3	0.349	4.989	98.843			
4	0.071	1.018	99.861			
5	0.009	0.129	99.990			
6	0.001	0.010	99.999			
7	4.769E-005	0.001	100.004			

表3 主成分分析的成分矩阵

Table 3 Component matrix of principal component analysis

时间/d	成分
	1
0	0.871
3	0.875
6	0.987
9	0.984
12	-0.453
15	0.988
18	0.981

表2为主成分分析的解释总方差图，由图可知，一共提取了1个主成分，这个主成分占到总方差的80.150%，且第一主成分方差为5.610。

表3为主成分分析的成分矩阵图，从图5可以看出，6 d、9 d、15 d、和18 d在第一主成分上有较高载荷，说明第一主成分基本上可以反映不同储藏天数三文鱼片挥发性物质的信息。由成分矩阵可以得到第一主成分的函数表达式为：

$$Y_1=0.368\times0d+0.369\times3d+0.417\times6d+0.415\times9d-0.191\times12d+0.417\times15d+0.414\times18d$$

其中1 d-18 d为标准化之后的数值。

第一主成分的得分 = 因子1得分×5.610的算术平方根。

因此，R1-R10传感器的主成分得分如表4所示。

表4 冷藏三文鱼片主成分分析结果

Table 4 Results of the principal component analysis of salmon fillets during refrigerated storage

传感器名称	因子得分	主成分得分	排名
R1	-0.41448	-0.982	6
R2	1.38242	3.274	1
R3	-0.60172	-1.425	7
R4	-0.68967	-1.634	9
R5	-0.67866	-1.607	8
R6	0.94738	2.244	3
R7	-1.59799	-3.785	10
R8	1.1413	2.703	2
R9	0.86168	2.041	4
R10	-0.35026	-0.830	5

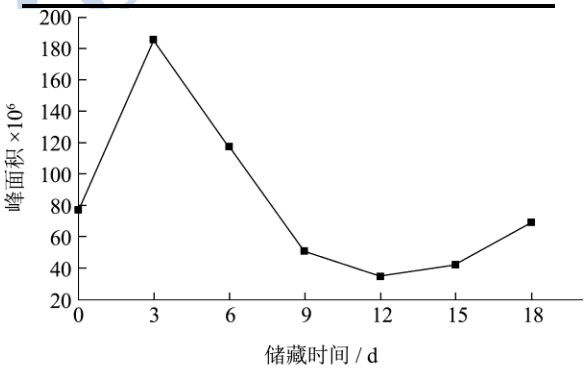


图5 芳香烃峰面积变化图

Fig.5 Peak area variation of aromatic hydrocarbons

从表4中可以看出，R2传感器主成分得分最高，为3.274。其次为R8和R6传感器。R2、R8和R6传感器主要对氮氧化合物、乙醇以及芳香成分比较灵敏。这说明在三文鱼片在储藏过程中的挥发性气味的主成分主要与氮氧化合物、乙醇以及芳香成分的含量变化有关。在气质联用检测中，乙醇的含量在第0 d、第3 d均没有检测出，而到第6 d乙醇物质才被检出，峰面积为69.89；到第9 d时乙醇含量增加，为157.35，而到第12 d时，又减小到96.14，到第15 d时又开始增加，从92.75增加到157.48。因此从气质联用也可以看出，第6 d、第12 d、第15 d也是乙醇变化的拐点，这与电子鼻R8传感器所检测物质所得结果相一致。R6传感器对芳香成分比较灵敏，气质联用中所检测芳

香烃类物质峰面积变化如图 5 所示。

从图 5 芳香烃峰面积变化图可以看出，芳香类物质峰面积在第 3 d 达到最大值，为 185.14，到第 6 d 时迅速下降，到第 12 d 时下降到最小值，为 34.92；而到第 15 d 时又缓慢升高，因此从图中也可看出，芳香类物质在第 6 d、12 d、15 d 时变化较大。这也与以下 LA 分析中所得 R2、R8 对第一主成分的贡献率最大，R9、R1、R6 对第二主成分贡献率较大所得结果相吻合。

2.2.2 负荷加载分析（LA）

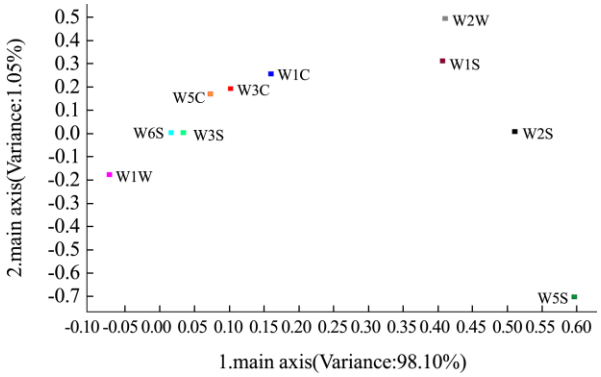


图 6 冷藏三文鱼片挥发性成分负荷加载分析图

Fig.6 Loading analysis of the volatile components of salmon fillets during refrigerated storage

表 5 电子鼻传感器名称与其响应物质

Table 5 The sensors of the electronic nose and the substances that they respond

传感器序号	传感器名称		传感器响应特性
R(1)	W1S	Aromatic	对芳香成分灵敏
R(2)	W5S	Broad range	对氮氧化合物灵敏,灵敏度大
R(3)	W3C	Aromatic	对氨水、芳香成分灵敏
R(4)	W6S	Hydrogen	对氢气有选择性
R(5)	W5C	Arom-aliph	对烷烃、芳香成分灵敏
R(6)	W1C	Broad-meth	对芳香成分灵敏
R(7)	W1W	Sulphur-or	对硫化成分（硫化氢等）灵敏
R(8)	W2S	Broad-alco	对乙醇灵敏
R(9)	W2W	Sulph-chlo	对芳香成分、有机硫化物灵敏
R(10)	W3S	Methane-al	对烷烃灵敏

电子鼻中内置 10 个金属传感器，对于不同气味给予不同的响应信号。10 个传感器所感应物质如表 3 所示。不同传感器在负荷加载分析图中的位置可以反映感器对于样品挥发性气味贡献率的大小。距离原点越远，表示此传感器对于挥发性成分的分析中所起的作用越大，反之，则说明该传感器作用较小。图 6 显示，第 1 主成分的贡献率是 98.10%，第 2 主成分贡献率为 1.05%，且 W5S（2 号）、W2S（8 号）传感器对第一主成分贡献率较大，且 W2W（9 号）对第二主成分贡献率最大，其次是 W1S（1 号）、W1C（6 号），即电子鼻对于氮氧化合物、芳香成分、乙醇的响应信号较强，贡献率较大。

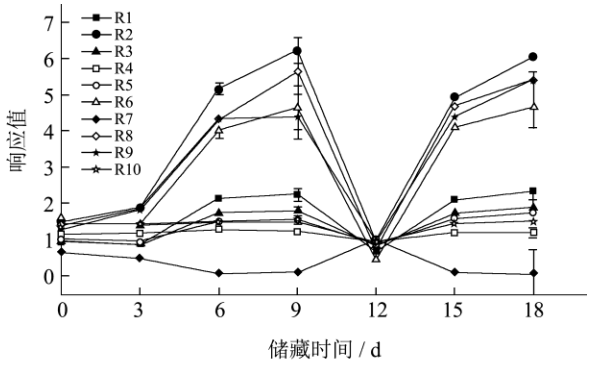


图 7 电子鼻传感器相应值变化图

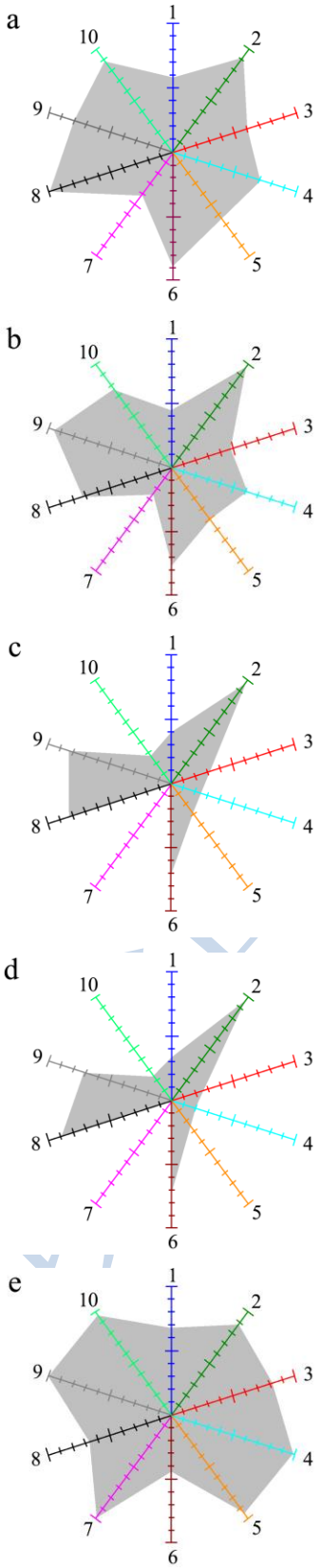
Fig.7 Plot of the changes in the response values of the electronic nose

图 7 为电子鼻内置 10 个传感器的响应信号值的变化图。从图中可以看出，R2（W5S）传感器相应值最大，其次为 R8（W2S）传感器。R6（W1C）传感器和 R9（W2W）传感器响应值相对较大。其他传感器响应值则较小。从图中还可以看出，除 R7 以外的所有传感器响应值变化趋势大体一致，在前 3 d 变化不大，到第 6 d 时挥发性物质增加较为明显，到第 9 d 时，R2、R6 和 R8 传感器所检测物质降低较为显著，说明氮氧化合物、芳香成分、乙醇等挥发性成分显著降低。其他传感器响应值无明显变化。到第 12 天时，R1-R10 传感器变化都较为显著，R7 传感器响应值升高，其他传感器都降低至最小值。R2、R6 和 R8 传感器所检测物质如乙醇、芳香族物质、氮氧化合物等都降低到最小值。到 15 d 时，除 R7 外，其他传感器响应值都呈增加趋势，到 18 d 时变化趋势趋于缓和。说明第 6 d、12 d、15 d 为电子鼻传感器相应值变化的拐点，挥发性成分变化显著，是三文鱼新鲜度变化的转折点。

图 8（a~g）分别为三文鱼片在储藏第 0、3、6、9、12、15、18 d 时挥发性物质的电子鼻检测雷达图。从图中可以看出，第 0 d 响应信号区域较大，到第 6 d 时传感器相应信号区域形状发生明显变化，R2、R6 和 R8 传感器响应值较大，R7 几乎没有响应信号。而到第 12 d 时，相应信号区域增大，R7 传感器相应值达到较大值。到第 15 d 时，R7 传感器响应值则减小，也说明在第 6、12、15 d 文鱼片挥发性物质变化较大。

LDA 分析是在进行 PCA 分析之后，对电子鼻传感器所感应的挥发性物质的响应信号进一步优化处理，将数据之间的差异性扩大进而能够更好地反映不

同储藏时间下的挥发性物质的变化情况[12]。与主成分分析相比，LDA 方法能够注意同一类别内的分布及相互距离，从而能够从所有数据中收集信息，提高分类精度。



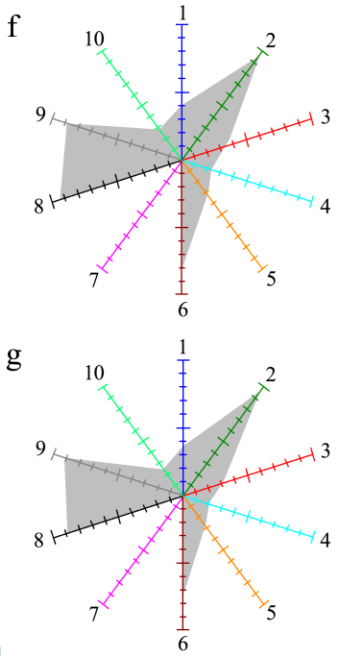


图 8 电子鼻雷达图

Fig.8 Radar plots of the electronic nose

2.2.3 线性判别分析(LDA)

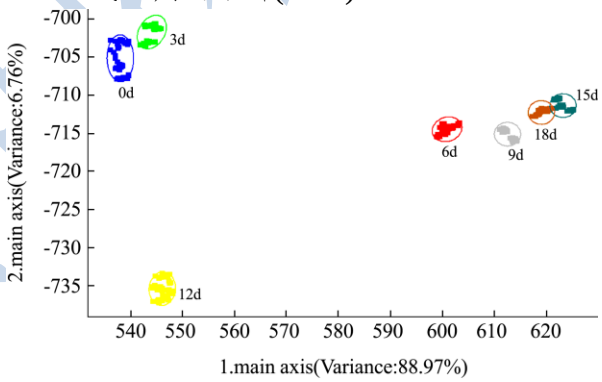


图 9 冷藏三文鱼片挥发性成分线性判别分析图

Fig.9 LDA analysis of the volatile components of salmon fillets during cold storage

冷藏三文鱼片的 LDA 分析见图 9，4 ℃条件下储藏的三文鱼片，LD1 和 LD2 的贡献率分别为 88.97%和 6.76%，两判别式的总贡献率为 95.73%。椭圆区域在图中有较好的变化趋势且互不重叠，说明 LDA 分析能很好的区分不同时间下的三文鱼片挥发性成分。另外，数据采集点的椭圆区域分布不同，第 0 d、3 d、12 d 分布较为分散，而第 6 d、9 d、15 d、18 d 则分布较为集中；从椭圆区域的距离来看，3 d 到第 6 d，第 9 d 到第 12 d 以及第 12 d 到第 15 d 椭圆间的距离较大，这也可以说明第 6 d、12 d 及 15 d 都是主成分变化较大的点。这以结论与 PCA 分析相吻合。

3 结论

利用HS-SPME-GC-MS方法共检测出288种冷藏三文鱼片的挥发性成分，主要为醛类、醇类和烃类物质。同时随着储藏时间的延长，挥发性醛类物质逐渐减少，酸类物质逐渐累积，醇类物质先增加后降低；烃类物质在第12 d时有最大峰面积值；酯类物质出现在第6 d以后且逐渐增加；胺类和其他类物质在冷藏期间波动较大。应用电子鼻对冷藏三文鱼在冷藏期间挥发性物质进行PCA分析、LA分析以及LDA分析，所得结果与HS-SPME-GC-MS相一致，表明第6 d、12 d及15 d挥发性成分变化较大，是其新鲜度变化的拐点。

参考文献

[1] Fratini G, Lois S, Pazos M, et al. Volatile profile of atlantic shellfish species by HS-SPME GC/MS [J]. Food Research International, 2012, 48(2): 856-865

[2] Fran çois Leduc, Pascal Tournayre, Nathalie Kondjoyan, et al. Evolution of volatile odorous compounds during the storage of European seabass (*Dicentrarchus labrax*) [J]. Food Chemistry, 2012, 131: 1304-1311

[3] ZHANG Mei-xiu, WANG Xi-chang, LIU Yuan, et al. Species discrimination among three kinds of puffer fish using an electronic nose combined with olfactory sensory evaluation [J]. Sensors, 2012, 12: 12562-12571

[4] 徐永霞,刘滢,桑敏,等.SPME 萃取头对大菱鲆鱼肉挥发性成分萃取效果分析[J].食品工业科技,2013,34(12):90-97
XU Yong-xia, LIU Ying, SANG Min, et al. Analysis of volatile compounds in Turbot by SPME with different extraction fibers [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(12): 90-97

[5] Varlet V, Prost C, Serot T. Volatile aldehydes in smoked fish: analysis methods occurrence and mechanisms of formation [J]. Food Chemistry, 2007, 105: 636-556

[6] Yoshiwa T, Morimoto K, Sokamoto K, et al. Volatile compounds of fishy odor in sardine by simultaneous distillation and extraction under reduced pressure [J]. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 1997, 63(2): 222-230

[7] 沈丽,张丽君,许柏球.固相微萃取-气质联用法测定鲫鱼体中挥发性物质[J].食品工业科技,2011,32(6):161-163
SHEN Li, ZHANG Li-jun, XU Bai-qiu. Determination of evaporated substances from crucian carp (*Carassius auratus*) by solid phase microextraction and chromatography-mass spectrometry [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(6): 161-163

[8] 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,2012,33(12): 268-272
WANG Xia, HUAGN Jian , HONG Yun-dan, et al. Analysis of volatile components in yellowfin tuna by electronic nose and GC-MS [J]. Food Science, 2012, 33(12): 268-272

[9] Iglesias J, Medina I. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile compounds associated to oxidation of fish muscle [J]. Journal of Chromatogr A, 2008, 1192(1): 9-16

[10] 杨华,张慧恩,蔡艳.养殖美国红鱼腥臭味形成机理研究[J].食品工业科技,2011,32(10):153-159
YANG Hua, ZHANG Hui-en, CAI Yan. Study on the fishy odor formation mechanism of cultured sciaenops ocellatus [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(10): 153-159

[11] TIAN Xiu-Ying, CAI Qiang, ZHANG Yong-Ming. Rapid classification of hairtail fish and pork freshness using an electronic nose based on the PCA method [J]. Sensors, 2012, 12: 260-277

[12] 唐艳,张宾,崔博升,等.基于电子鼻的鲐鱼新鲜度研究[J].食品工业,2012,33(9):34-37
TANG Yan, ZHANG Bin, CUI Bo-sheng, et al. Research on freshness of pneumatophorus japonicus based on electronic nose [J]. Food Industry, 2012, 33(9): 34-37