

腌鱼腌制过程中挥发性成分的变化分析

庞一扬, 余远江, 袁桃静, 赵笑颖, 江虹锐, 刘小玲

(广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

摘要: 本文采用电子鼻和气相-离子迁移谱(Gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS)对使用不同用量料酒腌制后的禾花鱼、罗非鱼和金丝鱼进行挥发性成分的变化分析。结果表明: 料酒添加量由0%增加至6%的过程中, 三种腌制鱼鱼肉的整體风味轮廓变化相似, 氮氧化物、甲基类化合物和无机硫化物的响应值均呈增大趋势。在腌制过程中, 利用GC-IMS鉴定出三种鲜鱼共同风味物质为正辛醛、壬醛、乙酸乙酯(单体)和正戊醇。料酒添加量为6%时, 4℃下腌制4h后三种鱼出现的共同风味成分为乙酸乙酯(单体)、乙酸乙酯(二聚体), 且鱼肉中的腥味成分如壬醛、正己醛和2,3-丁二酮等含量减少, 表明料酒腌制对鱼肉脱腥具有积极作用, 为深入探究料酒腌制过程挥发性有机物的变化规律和水产品加工过程中脱腥工艺提供参考。

关键词: 电子鼻; 气相-离子迁移谱(GC-IMS); 腌制; 风味

文章编号: 1673-9078(2020)08-281-289

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0119

Analysis of Volatile Compounds Changes of Cured Fish during the Curing Process

PANG Yi-yang, YU Yuan-jiang, YUAN Tao-jing, ZHAO Xiao-ying, JIANG Hong-rui, LIU Xiao-ling

(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Electronic nose (E-nose) and gas chromatograph-ion mobility spectrometer (GC-IMS) were used to analyze the volatile compounds of *Procypris merus*, *Marcusenius* and *Nemipterus virgatus* during the curing process. The results showed that the overall flavor profile of fishes was similar with the cooking wine's addition of 0~6%. The response values of nitrogen oxides, methyl compounds and inorganic sulfides were increased. During the curing process, n-octyl aldehyde, nonylal, ethyl acetate (monomer) and n-amyl alcohol were the common VOCs of the three kinds of fresh fishes by GC-IMS. When the cooking wine's addition was 6% and the preserving conditions were 4℃ for 4 h, ethyl acetate (monomer) and ethyl acetate (dimer) were found to be the common VOCs of the three kinds of fishes. The fishy components such as nonaldehyde, n-hexanaldehyde and 2,3-butanedione were decreased. The results showed that cooking wine had a positive effect on fish deodorization, which provided a reference for further study on the change of VOCs and deodorization technology in the process of aquatic products.

Key words: electric nose; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); cured; flavor

引文格式:

庞一扬,余远江,袁桃静,等.腌鱼腌制过程中挥发性成分的变化分析[J].现代食品科技,2020,36(8):281-289

PANG Yi-yang, YU Yuan-jiang, YUAN Tao-jing, et al. Analysis of volatile compounds changes of cured fish during the curing process [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(8): 281-289

广西地处亚热带地区,气候温暖,雨水丰沛,适宜养殖多种淡水鱼类。罗非鱼(*Marcusenius*),又称非洲鲫鱼,在海南、两广地区多有分布,富含蛋白质

收稿日期: 2020-02-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0400105); 国家重点研发计划项目(2018YFD0901003)

作者简介: 庞一扬(1995-),女,硕士生,研究方向:水产品加工与风味研究

通讯作者: 刘小玲(1972-),女,博士,教授,研究方向:海洋水产资源开发与营养风味健康

和多种脂肪酸,具有营养价值高、肉质细嫩、无肌间刺,易加工等特点^[1]。禾花鱼(*Procypris merus*),又称禾花乌鲤,原产于广西桂北地区,因养殖于稻田以禾花为食而得名。禾花鱼体型较小,具有皮薄肉嫩、刺少肉多且带有特殊清香等特点^[2]。金丝鱼(*Nemipterus virgatus*),又称金线鱼,是我国东南沿海的重要经济鱼类,是南海北部湾最主要的渔获种类之一。2013年南海区金线鱼占海洋捕捞总产量的9.72%^[3]。金丝鱼肉质鲜美、营养丰富,是供应内地消费的主要海水鱼之一。

气味是水产品一个重要的感官评判指标。鱼类由于养殖环境、饲料组成、体表吸附和自身生化反应等因素,会产生令人不愉快的气味,如鱼腥味、土臭味等,不良气味极大影响了水产品的消费与加工。国内外对水产品的气味研究甚多,研究表明鱼肉的腥味成分主要包括醛、醇、酮、烃、呋喃、硫醚、萘、萜烯衍生物等挥发性有机物^[4]。另外,有研究者发现虹鳟鱼、罗非鱼、北极鲑鱼和大西洋鲑鱼等鱼类的土腥味主要是由土臭素(geosmin, GEO)和二甲基异茨醇(2-MIB)两种有机化合物构成,分别具有泥土味和有霉味^[5]。

电子鼻技术是一种快速、准确的无损技术。该系统由一系列气体传感器组成,这些传感器可以与各种气味分子相互作用以生成不同的电子信号(即传感器响应)^[6],主要利用气体传感器的响应曲线来识别样品的挥发性气味,具有灵敏度高、重现性好等优点。气相-离子迁移谱法(GC-IMS)是一种简单,快速且灵敏的检测技术。该仪器主要结合了气相色谱高效的分离能力和离子迁移谱具有的响应速度快和灵敏度高的特点^[7]。并且在进行样品挥发性成分分析时不需要经过任何前处理,即能对样品中的挥发性化合物进行有效识别,大大提高了分析检测效率。另外,通过感官掩蔽法对鱼类进行不良气味掩蔽是大部分消费者接受的方法^[8]。本研究选以广西当地的三种盛产鱼类:禾花鱼、罗非鱼和金丝鱼为原料,选用料酒为不良气味掩蔽剂,使用电子鼻和气相-离子迁移质谱对腌制过程样品挥发性气味变化进行监测比较,以期在实际生产中如何控制水产品不良气味来源提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

新鲜禾花鱼、罗非鱼、金丝鱼(个体重0.1~0.3 kg)均购自广西南宁市鲁班农贸市场;料酒(厨邦葱姜汁料酒),符合国家安全标准,均购于当地南宁百货超市;2-丁酮(2-Butanone)、2-戊酮(2-Pentanone)、2-己酮(2-Hexanone)、2-庚酮(2-heptanone)、2-辛酮(2-Octanone)、2-壬酮(2-nonanone)购于斯坦福分析化学公司。

1.2 仪器与设备

便携式电子鼻,德国AIRSENSE公司;FlavourSpec[®] GC-IMS气相离子迁移谱联用仪(配有CTC自动顶空进样器、Laboratory Analytical Viewer(LAV)分析软件及GC×IMS Library Search Software

定性软件),德国G.A.S公司。

1.3 方法

1.3.1 原料鱼的预处理

将新鲜的禾花鱼、罗非鱼、金丝鱼于室温下宰杀,去除内脏、鱼鳃、鱼鳞等不可食部分,分别将清洗干净的鱼按鱼重的0%、2%、4%、6%(m/m)添加料酒并于4℃下腌制4 h。腌制结束后,从鲜鱼的背肌部分取下肌肉组织,剪碎后4000 r/min匀浆,样品分为若干份,用于测定三种鱼的挥发性组成。

1.3.2 电子鼻测定

参考文献^[9,10]方法并稍作修改。称取2.00 g样品,分别置于20 mL顶空瓶中,加盖密封,置于(25±1)℃测量环境下稳定20 min,待样品的挥发性成分至平衡状态后,插入电子鼻探头吸取顶空瓶上端气体,分析测定其挥发性物质。电子鼻测定参数:清洗时间120 s,样品准备时间15 s,测定时间120 s,载气流速350 mL/min,每组样品均进行3次平行实验,利用WinMuster软件进行数据分析。

电子鼻传感器的性能描述如表1所示。

表1 PEN3的标准传感器阵列

Table 1 Response feature of the PEN3 sensor array

阵列序号	传感器名称	检测成分
R1	W1C	苯类, 芳香成分
R2	W5S	对氮氧化物很灵敏
R3	W3C	氨类, 芳香成分
R4	W6S	主要对氧化物有选择性
R5	W5C	短链烷类, 芳香成分
R6	W1S	对甲基类灵敏
R7	W1W	对无机硫化物灵敏
R8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏
R9	W2W	对有机硫化物灵敏, 芳香成分
R10	W3S	对长链烷烃灵敏

1.3.3 GC-IMS 测定

称取2.00 g预处理好的样品,装入20 mL顶空进样瓶中,45℃孵化15 min,进样后通过气相-离子迁移谱进行测试分析,1个样品检测完毕后自动进入下个样品的检测程序。其中,量取1 mL料酒进行气味检测,作为实验参考组。每组试验重复两次。

参考Arroyo^[11], Guo^[12]等的方法设定测试条件如下: FlavourSpec[®]系统条件:运行时间为30 min。漂移气流量为150 mL/min。载气流量设置为0~2 min: 2 mL/min; 10~20 min: 50 mL/min; 20~25 min: 100 mL/min; 25~30 min: 150 mL/min。迁移管温度为45℃。色谱条件:色谱柱型号为SE54;柱温为40℃;进样

口温度为 80 ℃。

自动进样器条件：孵化温度为 45 ℃；孵化时间为 15 min；振荡速度为 500 r/min；振荡时间为 15 min；进样温度为 80 ℃；进样量为 1 mL。实验结果通过 GC-IMS Library Search 软件、LAV 软件和 Gallery Plot 插件对三组样品的挥发性有机物质进行图谱分析；通过仪器内置的 NIST 数据库和 IMS 库对挥发性物质进行定性分析。

1.4 数据处理

采用 SPSS Statistics 22 和 Origin 2018 进行数据与图像处理。

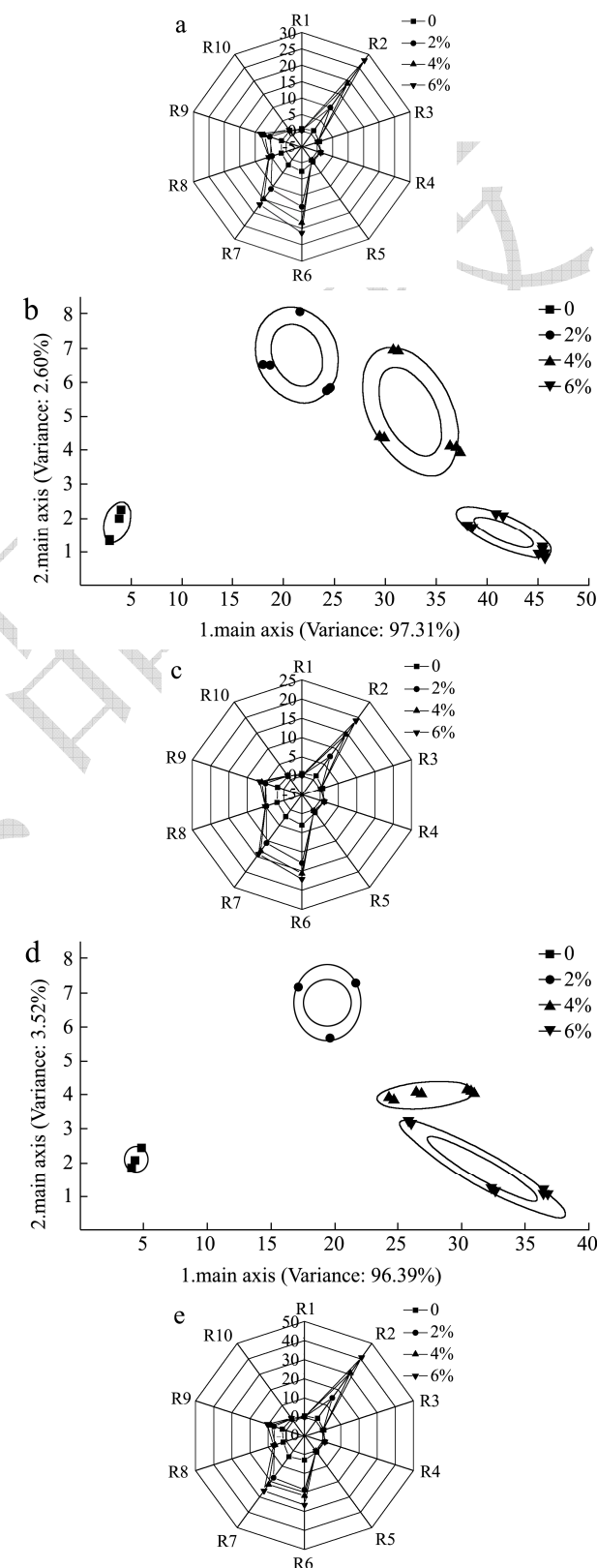
2 结果与分析

2.1 料酒腌制前后三种鱼挥发性有机物电子鼻分析

采用电子鼻对三种鱼进行料酒腌制后的挥发性气味进行分析。图 1 表示禾花鱼 (a)、罗非鱼 (c) 以及金丝鱼 (e) 使用不同用量的料酒腌制后的电子鼻传感器的响应雷达图，该图中每条坐标轴代表一个金属传感器类型，坐标轴上的点表示样品中检测到的香气强度值，并与相邻坐标轴上的点连接形成闭合回路，形成雷达图^[13]。当传感器的响应值大于 1 时，该响应值则具有研究意义^[14]。结合表 1 和图 1 可知，图 1 (a、c、e) 中传感器 R2、R6、R7 和 R9 的响应值均大于 1，对本次实验具有重要意义。其中，R2 对氮氧化物很灵敏，R6 对甲基类化合物灵敏，R7 和 R9 对硫化物灵敏。从图中可以看出，当料酒添加量为 0 时，三种鱼的气味轮廓非常相似，各个传感器的响应值相差不大；随着料酒添加量的不断增大，三种鱼的 R2、R6、R7、R8 和 R9 传感器的响应值均不断增大的趋势，其中，R2 和 R6 的变化趋势最为明显。说明在料酒腌制过程中，三种鱼肉中的氮氧化物和甲基类化合物的增加趋势最为明显。三种鱼腌制后的电子鼻传感器响应值大小差别明显，比较腌制后响应强度最大的 R2 传感器响应值，可知禾花鱼最大响应值为 27.88，罗非鱼最大响应值为 18.97，金丝鱼最大响应值为 40.94。说明不同种类的鱼经过腌制后的挥发性气味成分种类虽变化相似，但不同品种鱼类的气味响应值大小仍存在一定差异。

主成分分析 (PCA) 是将多变量线性转换选出较少重要变量的一种多元统计分析方法^[15]。PCA 主要是通过降级数据集的维数来进行数据提取的。即将 m 维

数据集(m 是传感器的个数)投影到小于 m 的维数中^[16]，从而得到几个具有代表性的主成分来代替原变量。一般就二维平面来说，当主成分 PC1 和 PC2 的累计贡献率大于 85%，即可认为 PC1 和 PC2 包含了原指标变量的大部分信息，具有较好的代表性。



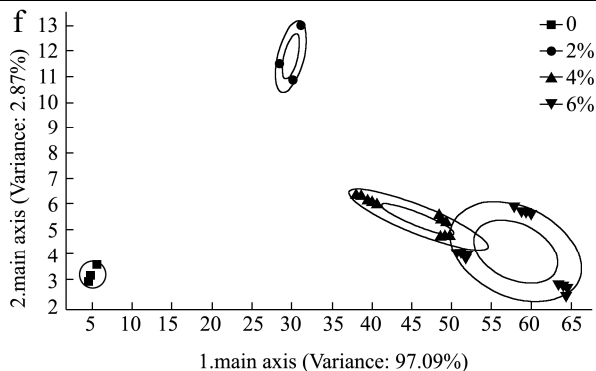


图1 料酒腌制三种鱼的电子鼻传感器响应雷达图与主成分分析图

Fig.1 Electronic nose sensor response radar diagram and principal component analysis diagram

注：a、b 表示禾花鱼；c、d 表示罗非鱼；e、f 表示金丝鱼。

图1 (b, d, f) 分别表示禾花鱼、罗非鱼以及金丝鱼使用不同用量的料酒腌制后的气味 PCA 分析图。图中横纵坐标分别代表主成分 1 (PC1) 和主成分 2 (PC2)，三种鱼的主成分贡献率均大于 85%。由图可知经过料酒腌制的鲜鱼与未进行腌制的空白样品的气味成分差异较大。对三种原料鱼来说，空白样均分布在靠近坐标轴原点的位置，使用鱼重的 2% 质量的料酒进行腌制时，其气味区域开始远离空白样品对应的区域。随着料酒用量不断增大，其距离不断增大。有研究者表明使用不同烟熏液处理鲍鱼后，新鲜鲍鱼样品气味区域靠近坐标轴原点，处理后样品均远离原点且具有其独立的气味区域^[17]。与本实验结果相一致，说明电子鼻可对样品的整体风味进行差异分析。

如图 1 (b、d) 所示，随着料酒添加量的增大，腌制后禾花鱼与罗非鱼样品的气味区域逐渐远离原点，与鲜鱼样品距离不断增大，不同添加量组样品的气味区域互不重叠，说明气味差异较大，主要体现在 PC1 上，两者 PC1 贡献率分别为 97.31% 与 96.39%。同组样品中的数据点离散度不同，说明平行样品的气味也存在一定差异，图中表明未腌制样品的自身气味成分差异最小。从图 1 (f) 可以看出，金丝鱼样品在料酒添加量为 4% 和 6% 时气味区域有少部分重叠，说明两者具有相似的气味。

2.2 料酒腌制前后三种鱼挥发性有机物 GC-IMS 分析

采用顶空气相-离子迁移谱 (GC-IMS) 对料酒腌制的三种鱼的挥发性成分进行检测分析，将获得的 GC-IMS 三维谱图进行降维处理得到样品挥发性有化

合物差异谱图，如图 2 所示。图中新鲜禾花鱼、新鲜罗非鱼和新鲜金丝鱼分别用 HX、LX、JX 表示。

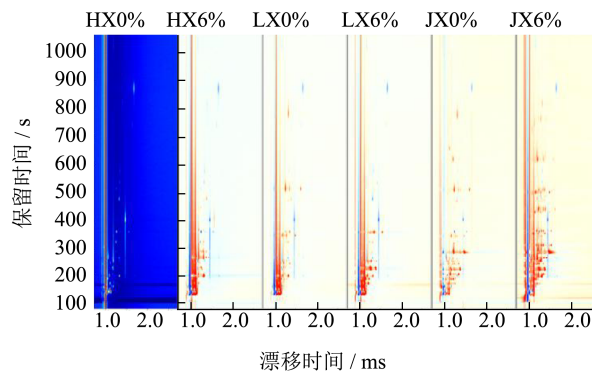


图2 料酒腌制前后三种鱼挥发性成分 GC-IMS 差异图谱

Fig.2 GC-IMS spectrum of volatile components

图中的所有亮点分别代表新鲜禾花鱼、新鲜罗非鱼和新鲜金丝鱼样品经过腌制处理前后的全部顶空成分。为了更加鲜明比较样品间的差异性，取未经腌制的禾花鱼作为参比，其他样品在原有基础上扣减参比，扣减后原有背景色褪至白色。在参比图中，以蓝色为背景，横坐标 1.0 处的红色竖线为经过归一化处理后的反应离子峰 (Reactive ion peak, RIP)^[18]。RIP 峰右边的每一个亮点代表一种挥发性有机物 (VOCs)，由白色到红色，颜色越深代表物质含量越高，颜色越浅代表物质越低^[19]。在非参比图中，若 VOCs 含量高于参比，则该物质显示红色；若低于参比，该物质显示蓝色。与参比对比可以看出，在保留时间为 200 s~800 s 时，六个样品的 VOCs 含量各不相同。三种新鲜鱼的 VOCs 含量较少，腌制后 VOCs 含量明显增多。其中，一些亮点亮度增大，一些亮度变暗，这是可能是由于料酒腌制过程中，料酒中 VOCs 与鱼类固有挥发性有机物发生反应产生新的化合物，使原有物质含量降低；也可能是料酒中引入的香气强烈、浓度较大的有机物掩蔽了鱼肉本身的不良气味。由下图可看到，料酒添加量为 6% 时，三种鱼的气味较鲜鱼有较大变化。项怡^[20]等研究表明甲鱼添加 6% 料酒-6% 醪糟腌制 60 min 时气味物质也发生较大变化，对甲鱼腥味贡献较大的醛酮化合物显著降低甚至完全消失。

由图 2 可以看出，三种鱼在腌制过程中，VOCs 的总体浓度呈上升趋势，但不能直观看出是哪一种挥发性有机物发生相应变化，故进一步利用 GC-IMS 内部自带 Gallery Plot 插件在 VOCs 图库中选取所有对应离子峰进行指纹图谱对比^[18]。图 3 为所选取的 69 种变化明显的部分特征峰对应的指纹图谱。该图横坐标为显示的已定性的挥发性成分，用其名称表示；未定性的物质用编号表示。纵坐标显示不同的样品的名称，

从上至下分别表示料酒, 禾花鱼、罗非鱼以及金丝鱼样品经过腌制处理后的样品名称。其中, 每一横行代

表的是一次检测样品所选取的全部信号峰, 每一纵列代表的是同一 VOCs 在不同样品中的信号峰^[18]。

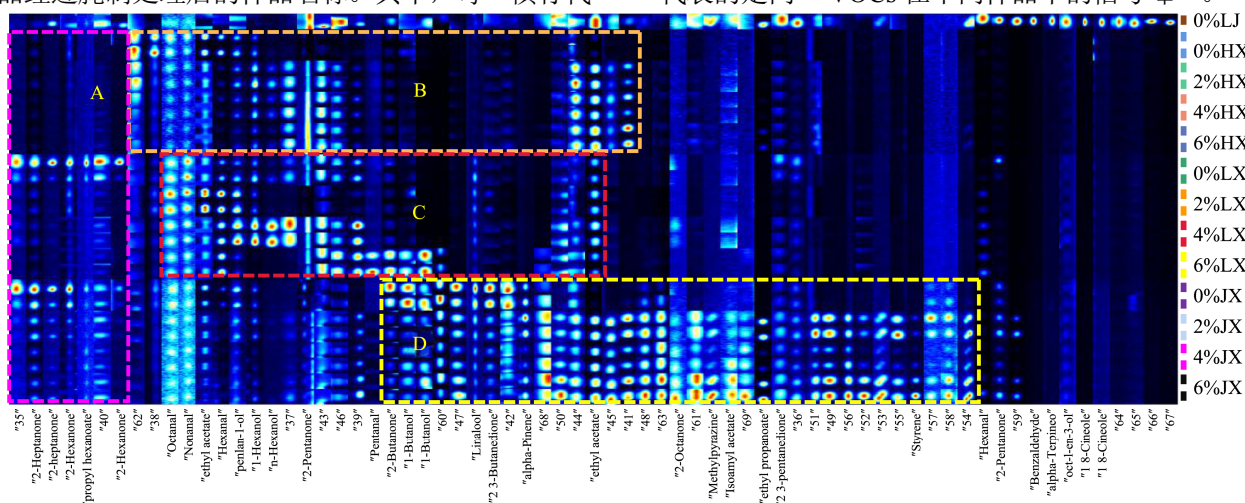


图3 料酒腌制前后三种鱼 GC-IMS 谱图中 VOCs 的图库

Fig.3 Gallery pattern of VOCs in GC-IMS spectra

从图3中 VOCs 的离子峰排列可明显看出, 料酒的 VOCs 种类较多, 腌制过程中, 料酒的 VOCs 种类减少。三种鲜鱼原有挥发性物质种类较少, 经过腌制后挥发性成分种类增多。腌制过程样品组内一些 VOCs 的变化具有相似的变化规律; 腌制条件相同的三种鱼肉样品各有其特有的 VOCs, 样品组间则呈现

出明显的差异性。

根据特征峰特性, 可以通过 GC×IMS Library Search 插件进一步解析出各特征峰所代表的挥发性物质, 共定性出 34 种气味成分 (包含二聚体), 结果如表 2 所示。

表 2 料酒腌制前后三种鱼的挥发性组分定性

Table 2 Volatile Organic Compounds identified by GC-IMS

编号	物质	化学式	RI	Rt/s	Dt/RI Prel	气味
1	2-庚酮 (单体)	C ₇ H ₁₄ O	891.4	512.438	1.2601	梨香味
2	2-庚酮 (二聚体)	C ₇ H ₁₄ O	892.5	514.666	1.6288	梨香味
3	2-己酮 (单体)	C ₆ H ₁₂ O	784.6	345.850	1.1906	丙酮气味
4	己酸丙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	1097.5	1204.182	1.4102	菠萝气味
5	2-己酮 (二聚体)	C ₆ H ₁₂ O	786.2	347.967	1.4996	丙酮气味
6	正辛醛	C ₈ H ₁₆ O	1007.7	820.813	1.4126	油脂味, 青草味 ^[21]
7	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1109.2	1257.508	1.4817	油脂味, 青草味 ^[21]
8	乙酸乙酯 (单体)	C ₄ H ₈ O ₂	605.8	199.640	1.0957	芳香气味
9	正己醛 (单体)	C ₆ H ₁₂ O	795.2	359.732	1.2673	青草香, 脂香 ^[22,23]
10	正戊醇	C ₅ H ₁₂ O	765.8	322.471	1.2537	浓烈甜味 ^[22]
11	正己醇 (单体)	C ₆ H ₁₄ O	870	473.629	1.3251	松脂香, 花香 ^[22]
12	正己醇 (二聚体)	C ₆ H ₁₄ O	872	477.076	1.6450	松脂香, 花香
13	2-戊酮 (单体)	C ₅ H ₁₀ O	685.5	244.780	1.1203	水果香气
14	戊醛	C ₅ H ₁₀ O	697.7	253.930	1.1890	食用香料气味
15	甲乙酮	C ₄ H ₈ O	584.2	189.461	1.2427	-
16	正丁醇 (单体)	C ₄ H ₁₀ O	661.3	228.813	1.1674	酒精味 ^[21]
17	正丁醇 (二聚体)	C ₄ H ₁₀ O	662.2	229.338	1.3937	酒精味
18	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1089.5	1167.806	1.2201	花香 ^[24]
19	2,3-丁二酮	C ₄ H ₆ O ₂	581.6	188.220	1.1621	黄油香

转下页

接上页						
20	2-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	941.0	619.523	1.2322	松菇特有气味 ^[25]
21	乙酸乙酯(二聚体)	C ₄ H ₈ O ₂	605.8	199.640	1.3305	芳香气味
22	仲辛酮	C ₈ H ₁₆ O	996.9	782.226	1.3318	-
23	2-甲基吡嗪	C ₅ H ₆ N ₂	852.8	444.681	1.0735	烤肉香, 可可香
24	乙酸异戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	876.5	485.196	1.3066	香蕉气味
25	丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	712.7	266.618	1.4493	甜香, 水果香 ^[25]
26	2,3-戊二酮	C ₅ H ₈ O ₂	694.9	251.773	1.2974	-
27	苯乙烯	C ₈ H ₈	885.6	501.752	1.5137	特殊香气 ^[26]
28	正己醛(二聚体)	C ₆ H ₁₂ O	795.0	359.445	1.5573	苹果香, 番茄香
29	2-戊酮(二聚体)	C ₅ H ₁₀ O	683.9	243.604	1.3658	水果香气
30	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	958.7	665.144	1.1506	苦杏仁气味
31	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1174.8	1556.800	1.2201	-
32	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	987.1	749.416	1.1590	蘑菇味, 泥土味
33	桉叶油醇(单体)	C ₁₀ H ₁₈ O	1025.3	888.553	1.3077	-
34	桉叶油醇(二聚体)	C ₁₀ H ₁₈ O	1025.0	887.371	1.7238	-

料酒腌制三种原料鱼经 GC-IMS 分析, 共检出 69 种 VOCs, 其中定性出 34 种化合物(包含二聚体)。图 3 中的第一横行为料酒的挥发性化合物指纹图。料酒中检出 40 种 VOCs, 定性出 21 种。总体表现为水果香、花香、油脂香、醇香、奶油香、蘑菇味、烘烤香、苦杏仁味等。可以看出, 三种原料鱼经过料酒腌制后均未检测出正己醛(二聚体)、2-戊酮(二聚体)、苯甲醛、 α -松油醇、1-辛烯-3-醇、桉叶油醇等 12 种挥发性成分。其中, α -松油醇和桉叶油醇为葱、姜的特征风味成分^[27,28]。桉叶油醇具有樟脑和清凉的中药香气^[29]。

图 3 的 A 部分代表三种鲜鱼腌制后的部分挥发性成分的变化; B、C、D 几个部分分别代表的是禾花鱼、罗非鱼和金丝鱼在使用不同用量料酒腌制后的大部分气味变化情况。从图中可以看出, 对于新鲜鱼肉的挥发性成分而言, 2-庚酮、2-己酮和己酸丙酯等 7 种挥发性成分是新鲜罗非鱼与金丝鱼共有的, 而禾花鱼则没有这些物质。三种鲜鱼共同风味物质为正辛醛、壬醛、乙酸乙酯(单体)和正戊醇。

结合图 3 中料酒挥发性成分与 B 部分进行分析, 可以直观表现料酒腌制禾花鱼时的气味变化情况。在腌制前后的禾花鱼中, 共检出 17 种 VOCs, 定性出 9 种。这些化合物在总体呈现出清香、水果香、油脂香和青草香。新鲜禾花鱼本身具有 8 种 VOCs, 定性出的 6 种分别为正辛醛、壬醛、乙酸乙酯(单体)、正己醛、正戊醇和正己醇(单体), 表现为青草味、油脂味、水果香气。其中, 正辛醛、壬醛、乙酸乙酯(单体)、正己醛和正戊醇在新鲜禾花鱼中含量较大, 腌制过程中随着料酒用量的增大, 含量逐渐降低甚至完全消失。

另外, 料酒腌制后出现的挥发性成分有正己醇(单体)、正己醇(二聚体)、2-戊酮和乙酸乙酯(二聚体)等 9 种物质, 其中 2-戊酮和乙酸乙酯在料酒中存在, 且在腌制鱼中出现, 并随着料酒添加量的增大而不断增大, 说明这两种物质是由料酒引入。可知用料酒腌制在一定程度上减弱了禾花鱼肉鱼腥味并赋予其芳香气味。

醇类物质一般是由脂肪氧化分解或羰基化合物还原而生成的, 但由于其阈值较高, 所以对鱼的风味贡献不大。醛酮类和酯类化合物的阈值较低, 对鱼类的风味贡献较大。鱼肉中的醛类主要是由于不饱和脂肪酸的酶促氧化或自动氧化时产生氢过氧化物, 氢过氧化物的进一步分解而成^[30]。如鱼肉中的正己醛主要来源于 Omega-6 不饱和脂肪酸的降解, 呈现出青草香气^[23], 为水产品中常见气味物质, 对水产品腥味有一定贡献。文献^[30]表明, 实验中检测出的壬醛和正己醛是构成水产品腥味的重要成分。在料酒腌制过程中, 壬醛和正己醛等物质含量不断下降, 料酒添加量为 6% 时基本消失。在前人研究中, 使用 6% 料酒-6% 醪糟对甲鱼进行腌制后, 其所含腥味成分中的己醛、庚醛、辛醛、壬醛的相对含量均显著减少^[20]。说明一些腥味成分在料酒腌制后逐渐减少, 这可能与料酒含有葱姜汁等香辛料物质的引入有关, 周若琳^[30]的研究中通过生姜提取液处理后, 草鱼中不愉快气味物质明显减少, 与本实验结果相一致。

结合图 3 中的 A、C 部分进行分析可知, 腌制前后的罗非鱼样品中共检出 25 种 VOCs, 定性 18 种。总体上呈现出水果香、青草香、醇香等气味。其中鲜鱼本身具有的 VOCs 中, 2-庚酮(单体)、2-庚酮(二聚体)、2-己酮(单体)、己酸丙酯和 2-己酮(二聚体)

腌制后完全消失；而腌制鱼中的正辛醛和壬醛含量则随料酒添加量的增大而逐渐减小。罗非鱼在料酒腌制后出现的 VOCs 有正己醛（单体）、正戊醇、正己醇（单体）、正己醇（二聚体）、2-戊酮、戊醛、甲乙酮、正丁醇（单体）和正丁醇（二聚体）。其中，正己醇（单体）、正己醇（二聚体）、2-戊酮这三种物质在料酒添加量为 4% 时出现；戊醛、甲乙酮、正丁醇（单体）和正丁醇（二聚体）在料酒添加量为 6% 时出现。其中甲乙酮、正丁醇存在于料酒中，因此为料酒中引入。有研究表明^[29]戊醛、辛醛、壬醛等直链醛主要来源于不饱和脂肪酸的氧化。鱼类中富含不饱和脂肪酸，因此腌制罗非鱼中戊醛的出现可能来自不饱和脂肪酸的氧化降解。罗非鱼的不同腌制阶段出现了各个阶段的特征气味，说明 GC-IMS 分析也可作为进行样品鉴别分析的一种手段。

由图 3 中 A、D 部分可以看出，腌制前后的金丝鱼中共检出 44 种 VOCs，定性出 22 种。总体表现为水果香、油脂香、醇香、松萜气味、烤肉香、奶油香和花香等。新鲜金丝鱼肉固有的香气物质有 14 种。其中，2-庚酮（单体）、2-庚酮（二聚体）、2-己酮（单体）、己酸丙酯、乙酸乙酯（单体）、正戊醇、甲乙酮、正丁醇（单体）、正丁醇（二聚体）、芳樟醇、2,3-丁二酮等 15 种挥发性成分经腌制处理后含量逐渐降低，甚至完全消失。鲜鱼中未检测出，腌制后出现的挥发性成分为乙酸乙酯（二聚体）、仲辛酮、2-甲基吡嗪、乙酸异戊酯、2,3-戊二酮、丙酸乙酯和苯乙烯等 24 种物质。其中，苯乙烯为腌制金丝鱼的特殊香气。结合料酒的气味成分进行分析可知，腌鱼中的乙酸乙酯（二聚体）、仲辛酮、2-甲基吡嗪、乙酸异戊酯、2,3-戊二酮、丙酸乙酯和 2-戊酮（二聚体）等气味物质是由料酒引入。有研究者表明，2,3-丁二酮主要是由饱和脂肪酸氧化产生或酮酸脱羧基产生，虽然呈现出乳香微甜的黄油香味，但对腥味物质具有显著增强作用^[31]。由图 2 可以看出，6% 料酒腌制后新鲜金丝鱼中 2,3-丁二酮完全消失，项怡^[20]等人的研究表明对甲鱼腥味贡献较大的 2,3-丁二酮、2,3-戊二酮、2-庚酮含量显著降低甚至完全去除，说明料酒腌制对一些腥味增强剂的浓度有减轻作用。另外，料酒的腌制赋予了金丝鱼肉一些新的气味如烤肉香气、香蕉气味、水果香和甜香等。

上述结果表明，料酒腌制后一些呈腥味的挥发性化合物如壬醛、正己醛和 2,3-丁二酮减少甚至消失，与前人研究表明^[32]使用姜葱蒜-黄酒复合脱腥液对新鲜草鱼腌制后也具有较好的脱腥效果结果相一致。

3 结论

3.1 本研究通过电子鼻对料酒腌制的三种原料鱼进行挥发性成分测定，发现随料酒添加量的增大，三种鱼肉中的氮氧化合物、甲基类化合物和醇类、醛酮类化合物和硫化物不断增大，三者整体风味轮廓变化相似，其中三种腌制鱼类的氮氧化合物传感器响应值最大，金丝鱼的响应值达 40.94，其次为禾花鱼达 27.88，最后为罗非鱼达 18.97。

3.2 利用顶空气相-离子迁移谱鉴定可知，腌制前后三种鱼的 VOCs 发生了不同变化。三种鱼肉中的氮氧化合物、醛酮类、酯类和甲基类化合物种类增多，含量增大，与电子鼻 R2、R6、R8 传感器的响应值变化规律相符。

3.3 三种新鲜鱼共有的 VOCs 为正辛醛、壬醛、乙酸乙酯（单体）和正戊醇。料酒腌制后三种鱼共同风味物质为乙酸乙酯（单体）、乙酸乙酯（二聚体）。另外，腌制后禾花鱼和罗非鱼共同的 VOCs 为 2-戊酮，正己醛（单体）、正己醛（二聚体）；罗非鱼与金丝鱼的共有 VOCs 为仅为正丁醇（单体）。腌制过程中，新鲜鱼肉中的腥味成分如壬醛、正己醛和 2,3-丁二酮减少，出现多种新的醛酮类、酯类和甲基类化合物如戊醛、2-戊酮、乙酸乙酯、2-甲基吡嗪等，表现为腥味减少，水果香、油脂香和烤肉香增强。因此料酒腌制对减弱腥味具有积极作用。

3.4 由于气相-离子迁移谱的 NIST 库不全，本研究未能对 GC-IMS 所检测出的所有挥发性成分进行定性分析，有待后期利用 GC-O-MS 对鱼类腌制过程中的腥味物质进行鉴定，为深入探究料酒腌制过程挥发性有机物的变化规律和水产品加工过程中脱腥工艺提供参考。

参考文献

- [1] 薛永霞,卫赛超,张菊,等.尼罗罗非鱼制作传统上海熏鱼过程中的风味变化[J].水产学报,2019,43(7):1661-1677
XUE Yong-xia, WEI Sai-chao, ZHANG Ju, et al. Flavor changes in the process of making traditional Shanghai smoked fish from Nile tilapia [J]. Journal of Fisheries of China, 2019, 43(7): 1661-1677
- [2] 杨四秀,蒋艾青.禾花鲤含肉率与肌肉营养成分分析[J].水生生态学杂志,2009,30(2):154-157
YANG Si-xiu, JIANG Ai-qing. Analysis of meat content and muscle nutrition in *Procypris merus* [J]. Journal of Hydroecology, 2009, 30(2): 154-157
- [3] 庄海旗,刘江琴,崔燎,等.南海海域 8 种金线鱼肌肉的脂肪酸分析[J].现代食品科技,2018,34(3):218-225
ZHUANG Hai-qi, LIU Jiang-qin, CUI Liao, et al. Analysis of

- muscle fatty acids in eight species of threadfin bream (*Nemipteridae*) in the South China Sea [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2018, 34(3): 218-225
- [4] 吴燕燕,朱小静.鱼肉腥味物质的来源及控制方法研究进展[J].*中国渔业质量与标准*,2016,6(2):14-19
WU Yan-yan, ZHU Xiao-jing. Research progress on sources and control methods of fishy odor substances [J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2016, 6(2):14-19
- [5] Podduturi R, Petersen M A, Vestergaard M, et al. Geosmin fluctuations and potential hotspots for elevated levels in recirculated aquaculture system (RAS): A case study from pikeperch (*Stizostedion lucioperca*) production in Denmark [J]. *Aquaculture*, 2020, 514: 734501
- [6] Chen H, Zhang M, Guo Z. Discrimination of fresh-cut broccoli freshness by volatiles using electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 148: 168-175
- [7] Li X, Wang K, Yang R, et al. Mechanism of aroma compounds changes from sea cucumber peptide powders (SCPPs) under different storage conditions [J]. *Food Research International*, 2020, 128: 108757
- [8] 邢贵鹏,黄卉,李来好,等.罗非鱼加工副产物脱腥工艺及其腥味物质分析[J].*食品工业科技*,2019,40(20):140-145
XING Gui-peng, HUANG Hui, LI Lai-hao, et al. Deodorization process of tilapia processing by-products and its fishy odor component analysis [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(20): 140-145
- [9] 孙莹,苗榕芯,江连洲.电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析贮存条件对马铃薯面包挥发性成分的影响[J].*食品科学*,2019,40(2):222-228
SUN Ying, MIAO Rong-xin, JIANG Lian-zhou. Analysis of volatile components of potato bread under different storage conditions by electronic nose combined with HS-SPME-GC-MS [J]. *Food Science*, 2019, 40(2): 222-228
- [10] 王玉,王睿迪,薛勇,等.传统加工咸鲛鱼的挥发性风味成分[J].*现代食品科技*,2018,34(9):268-276
WANG Yu, WANG Rui-di, XUE Yong, et al. Analysis of volatile flavor compounds changes during traditional processing of salted Spanish mackerel [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2018, 34(9): 268-276
- [11] Arroyo-Manzanares N, Martín-Gómez A, Jurado-Campos N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace - gas chromatography - ion mobility spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2017, 246: 65
- [12] Yu G, Dong C, Yifei D, et al. Characteristic volatiles fingerprints and changes of volatile compounds in fresh and dried *Tricholoma matsutake* singer by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *Journal of Chromatography B*, 2018, 1099: 46-55
- [13] 宋丽,陈星星,谷凤林,等.GC-MS 与电子感官结合对烟熏液风味物质的分析[J].*食品科学*:1-14[2020-05-08]
SONG Li, CHEN Xing-xing, GU Feng-lin, et al. Flavor components of smoke liquid analyzed by GC-MS combined with electronic sense [J]. *Food Science*: 1-14[2020-05-08]
- [14] Hui G, Shi Z, Zhen Y, et al. Time-dependent categorization of volatile aroma compound formation in stewed Chinese spicy beef using electron nose profile coupled with thermal desorption GC-MS detection [J]. *Food Science and Human Wellness*, 2017, 6(3): 137-146
- [15] 栾宏伟,朱文慧,祝伦伟,等.不同发酵时间对乌虾酱风味的影响[J].*食品工业科技*:1-14[2020-05-08]
LUAN Hong-wei, ZHU Wen-hui, ZHU Lun-wei, et al. Effect of different fermentation time on the flavor of shrimp paste [J]. *Science and Technology of Food Industry*: 1-14[2020-05-08]
- [16] Hong X, Wang J, Hai Z. Discrimination and prediction of multiple beef freshness indexes based on electronic nose [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2012, 161(1): 381-389
- [17] 吴靖娜,路海霞,蔡水淋,等.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[J].*现代食品科技*, 2016,32(7):220-230
WU Jing-na, LU Hai-xia, CAI Shui-lin, et al. Analysis of volatile flavors in smoked abalone using electronic nose and solid phase micro-extraction coupled with GC-MS [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 32(7): 220-230
- [18] 王熠瑶,张丞彦,孙俊,等.基于 GC-IMS 技术分析糙米储藏过程中风味物质变化[J].*食品与发酵工业*,2020,46(6):250-255
WANG Yi-yao, ZHANG Zheng-yan, SUN Jun, et al. Analysis of flavor changes during storage of brown rice based on gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(6): 250-255
- [19] Guan W, Ren X, Li Y, et al. The beneficial effects of grape seed, sage and oregano extracts on the quality and volatile flavor component of hairtail fish balls during cold storage at 4 °C [J]. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie / Food Science and Technology*, 2019, 101: 25-31
- [20] 项怡,李洪军,徐明悦,等.甲鱼脱腥方法的研究[J].*肉类工业*, 2015,9:30-35

- XIANG Yi, LI Hong-jun, XU Ming-yue, et al. Research on deodorization methods of soft-shelled turtle [J]. Meat Industry, 2015, 9: 30-35
- [21] 李春萍. 臭鳊鱼发酵中营养和风味变化的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2014
- LI Chun-ping. Study on the changes in nutrition and flavor of stinky mandarin fish during fermentation [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2014
- [22] 董亮. 制麦过程中麦芽风味的产生机制及外源微生物对风味的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2013
- DONG Liang. Exploring the mechanism of malt flavors formation and microbes effects on the flavors during malting process [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013
- [23] Zhu W, Luan H, Bu Y, et al. Flavor characteristics of shrimp sauces with different fermentation and storage time [J]. LWT, 2019, 110: 142-151
- [24] 刘珍珍, 苏莹, 张斌, 等. 基于 GC-MS/GC-O 对白及花挥发性成分的分析[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(21): 178-186
- LIU Zhen-zhen, SU Ying, ZHANG Bin, et al. Analysis of the volatile component of *Bletilla striata* flower based on GC-MS and GC-O [J]. Food Research and Development, 2019, 40(21): 178-186
- [25] 黄星奕, 吴梦紫, 马梅, 等. 采用气相色谱-离子迁移谱技术检测黄酒风味物质[J]. 现代食品科技, 2019, 35(9): 271-276
- HUANG Xing-yi, WU Meng-zi, MA Mei, et al. Determination of flavor substances of chinese rice wine by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(9): 271-276
- [26] 姚征民. 清香型白酒特征香气成分鉴定及香气协同作用研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2018
- YAO Zheng-min. Study on key aroma compounds and sensory evaluation of synergism among odorants in light aroma-type liquors [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2018
- [27] 李茜云, 郭明, 董颖娜, 等. 典型品牌料酒风味物质的气相色谱/质谱指纹图谱构建及主成分分析和聚类分析[J]. 分析科学学报, 2019, 35(2): 175-181
- LI Qian-yun, GUO Ming, DONG Ying-na, et al. Construction of gas chromatography-mass spectrometry fingerprint analysis and principal component analysis and cluster analysis of flavor substances in typical brand cooking wine [J]. Journal of Analytical Science, 2019, 35(2): 175-181
- [28] 王瑞花, 田金虎, 姜万舟, 等. 基于电子鼻和气相质谱联用仪分析葱姜蒜复合物对炖煮猪肉风味物质的影响[J]. 中国食品学报, 2017, 17(4): 209-218
- WANG Rui-hua, TIAN Jin-hu, JIANG Wan-zhou, et al. The influence of onion, ginger and garlic complex on the flavor of stewed pork was analyzed by electronic nose and gas mass spectrometer [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(4): 209-218
- [29] 陈雨. 烧鸡主体风味物质及其主要影响因素[D]. 锦州: 渤海大学, 2019
- CHEN Yu. The key flavor compounds and the main effect factors of stewed chicken [D]. Jinzhou: Bohai University, 2019
- [30] 周若琳, 胡盛本, 姚磊, 等. 草鱼不同部位挥发性成分分析及生姜脱除草鱼腥味物质的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(20): 177-182
- ZHOU Ruo-lin, HU Sheng-ben, YAO Lei, et al. Volatiles from different parts of grass carp and the process of ginger in removing fishy smell [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(20): 177-182
- [31] 张晶晶, 王锡昌, 施文正. 白姑鱼和小黄鱼肉中挥发性风味物质的鉴定[J]. 食品科学, 2019, 40(14): 206-213
- ZHANG Jing-jing, WANG Xi-chang, SHI Wen-zheng. Identification of volatile compounds in white croaker and small yellow croaker [J]. Food Science, 2019, 40(14): 206-213
- [32] 吴涛, 茅林春. 天然复合脱腥保鲜液对草鱼的脱腥保鲜效果[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(10): 2543-2547
- WU Tao, MAO Lin-chun. Application of natural deodorant and preservative in the preservation of fresh grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2009, 48(10): 2543-2547

(上接第 146 页)

- [21] 陶淑华, 陈丽, 蒋镇焯, 等. 低温贮藏对美味猕猴桃布鲁诺果实主要挥发性物质和脂肪酸代谢的影响[J]. 核农学报, 2020, 34(2): 288-297
- TAO Shu-hua, CHEN Li, JIANG Zhen-ye, et al. Effects of low temperature storage on the metabolism of main volatile substances and fatty acids in bruno fruit of *actinidia deliciosa* [J]. Journal of Nuclear Agriculture, 2020, 34(2): 288-297