

咸鱼中的挥发性风味成分

李来好^{1*}, 丁丽丽^{1,2}, 吴燕燕¹, 杨贤庆¹, 邓建朝¹, 刘法佳^{1,3}

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 国家水产品加工技术研发中心, 农业部水产品加工重点实验室, 广东 广州 510300;
2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 3. 广东海洋大学食品科技学院, 广东 湛江 524088)

摘要: 为了探明咸鱼挥发性气味特征物质, 采用顶空固相微萃取和气相色谱—质谱联用分析技术, 对柳叶鱼、红牙鲷、小黄鱼以及带鱼等4种常见鱼的咸鱼进行萃取和分离鉴定。结果表明, 这4种咸鱼的挥发性风味成分的组成和种类各不相同, 分别得到105种、89种、88种以及72种挥发性风味物质(匹配度超过80%), 以醛类、醇类以及烃类物质为主, 总量分别占了这4种鱼的49.99%、53.09%、60.54%以及86.18%。研究表明, 咸鱼的特征香气以鱼腥味、青草味-脂肪味为主; 咸鱼特征风味物质是3-甲基丁醛、己醛、(z)-4-庚醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、1-戊烯-3-醇、3-甲基丁醇、1-辛烯-3-醇、庚醇、三甲胺。

关键词: 咸鱼; 挥发性风味物质; 固相微萃取; 气相色谱—质谱联用

中图分类号: TS 254.1

文献标志码: A

咸鱼是鲜鱼经食盐腌渍后晒干的鱼, 是我国传统的腌制水产品, 营养丰富、咸中带香且品种繁多, 其中比较常见的有青鱼(*Mylopharyngodon piceus*)、鲤(*Cyprinus carpio carpio*)、红鳍笛鲷(*Lutjanus erythropterus*)、带鱼(*Trichiurus haumela*)、红牙鲷(*Otolithes ruber*)、柳叶鱼(*Spirinchus lanceolatus*)、金线鱼(*Nemipterus virgatus*)、四指马鲛(*Eleutheronema rhadinum*)、小黄鱼(*Pseudosciaena polyactis*)等。目前, 咸鱼加工工艺比较落后, 主要靠生产者自身的经验来判断产品的质量, 没有形成一个正统规范的操作体系, 使得咸鱼制品的风味存在很大的不稳定性, 直接影响消费者的购买欲望。风味是食品的香气、味道和入口获得的香味的统称, 其中挥发性风味成分对于产品的整体风味起着至关重要的作用, 是影响产品质量及经济效益的重要因素之一, 然而目前有关咸鱼风味特征的研究报道还很少, 因此需要确定咸鱼的特征共有风味物质, 为其品质确定提供参考。

本研究以柳叶鱼、红牙鲷、小黄鱼以及带鱼这

4种常见的咸鱼为实验材料, 采用顶空固相微萃取技术有效的吸附咸鱼中的气味成分, 并用气质联用仪分析鉴定咸鱼中的挥发性风味成分^[1], 旨在为腌制水产品的加工提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料

柳叶鱼、红牙鲷、小黄鱼等4种鱼的咸鱼均购自广东新广隆食品加工有限公司, 带鱼购自广东省台山市和贵水产有限公司。

1.2 主要仪器设备

固相微萃取(DVB-PDMS 65 μm , 美国 Supelco 公司), GCMS-QP2010 岛津气质联用仪(日本岛津公司)。

1.3 试验方法

样品气味成分的顶空采样 采用混合取样法, 每种咸鱼取3个样品混匀后捣碎, 取4 g混合好的样品, 迅速倒入15 mL顶空瓶中, 置于磁力搅拌台上, 水浴加热并调整固定萃取头的位置。将65 μm DVB-PDMS 萃取头插入样品瓶顶空部分,

收稿日期: 2011-08-15 修回日期: 2011-11-01

资助项目: 中国水产科学研究院基本科研业务费资助(2012A0901); 广东省海洋渔业科技推广专项(A201101H01); 国家现代农业产业技术体系(CARS-49)

通讯作者: 李来好, E-mail: laihaoli@163.com

于 45 °C 下萃取 30 min 后取出, 迅速插入到气相色谱仪的进样口进行下一步的分析鉴定。

气质联用仪分析鉴定 将萃取头插入到气相色谱仪的进样口, 进样口温度为 250 °C, 解析 5 min 后取出。

采用气相色谱—质谱联用仪进行分析鉴定, 经计算机 NIST 谱库数据库检索, 并通过对质谱图库中的标准谱图进行比较, 并结合有关文献进行人工谱图解析来确认咸鱼中的挥发性成分, 此外, 通过 Excel 数据处理系统, 按面积归一化法进行分析, 得到各成分的相对百分含量, 检测的数据用平均值表示。

气相色谱条件: 采用 DB-5MS(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)色谱柱; 程序升温: 柱初温 35 °C, 保持 1 min, 以 5 °C/min 的速度升温到 60 °C 保持 1 min, 再以 6 °C/min 上升到 140 °C 保持 1 min, 最后以 8 °C/min 升温到 230 °C, 保持 5 min; 载气: 氦气; 流量

为 1.0 mL/min; 采用恒线速度, 分流比为 1 : 20。

质谱条件: 离子源温度为 200 °C; 电子能量 70 eV; 质量扫描范围 m/z 35-350, 无溶剂切除时间。

2 结果

2.1 不同咸鱼挥发性风味物质的成分分析

分别对柳叶鱼、红牙鲷、小黄鱼以及带鱼这 4 种咸鱼进行 GC-MS 分析, 得到 4 个样品的总离子流色谱图(图 1~图 4)。经计算机谱库 NIST 05 a.L 检索及分析, 鉴定出不同咸鱼的挥发性成分, 取相似度大于 80% 的挥发性风味物质, 腌制柳叶鱼、红牙鲷、小黄鱼以及带鱼分别为 105, 89, 88 和 72 种。

2.2 咸鱼中挥发性风味物质的组成

从咸鱼中鉴定出来的风味物质的种类繁多, 故每种咸鱼做多次平行, 取其共有成分进行分析, 其中柳叶鱼有 71 种, 红牙鲷 58 种、小黄鱼 51 种, 带鱼 44 种(表 1)。

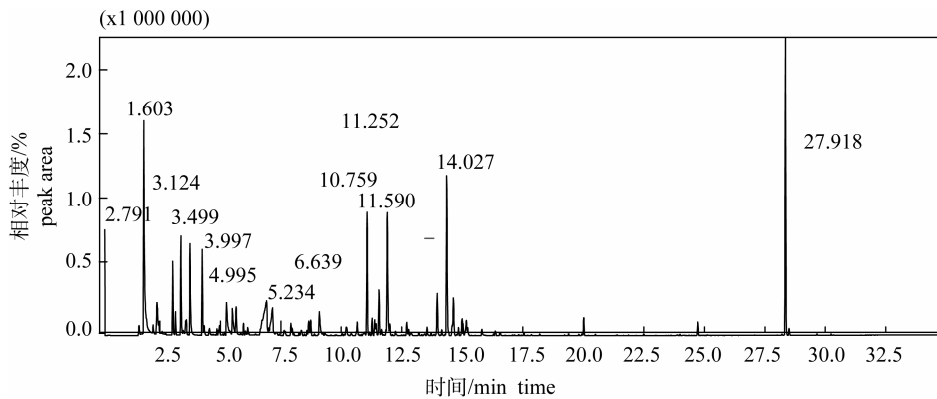


图 1 腌制柳叶鱼总离子流图
Fig. 1 The ion-flow graph of salted-dried karafuto-shishamo

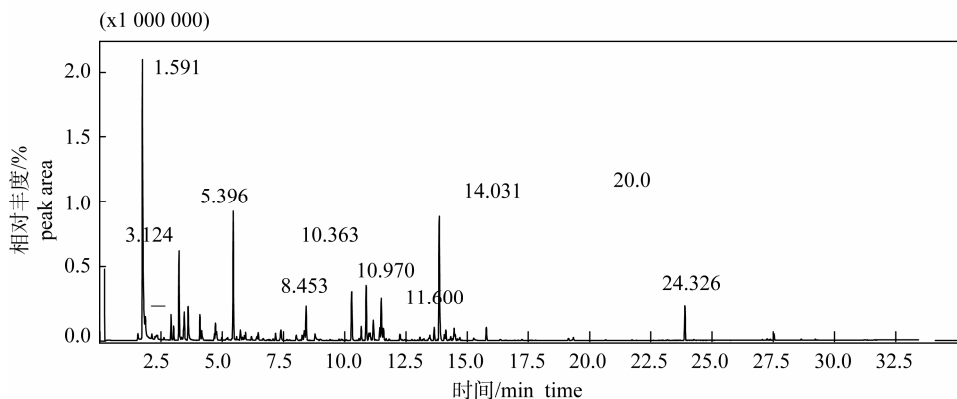


图 2 腌制红牙鲷的总离子流图
Fig. 2 The ion-flow graph of salted-dried tigertooth croaker

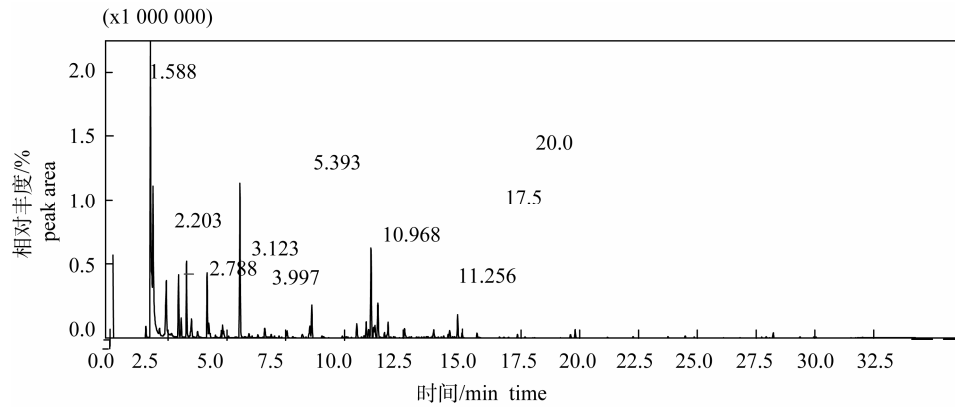


图 3 腌制小黄鱼的总离子流图

Fig. 3 The ion-flow graph of salted-dried little yellow croaker

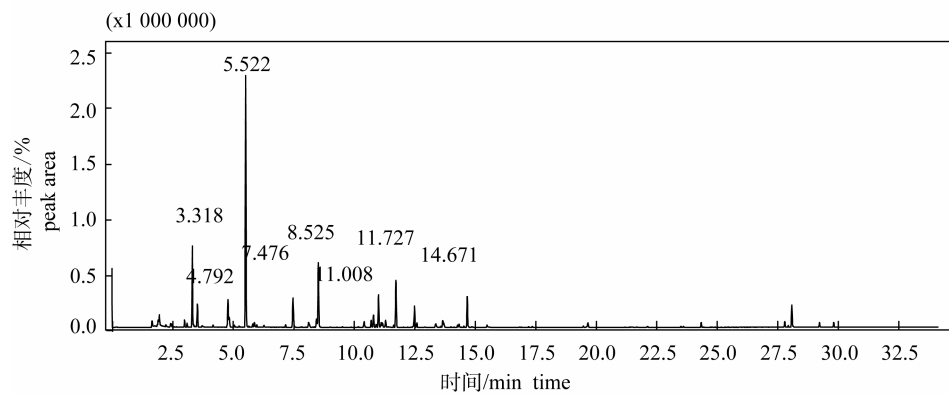


图 4 腌制带鱼总离子流图

Fig. 4 The ion-flow graph of salted-dried hairtail

表 1 不同咸鱼的挥发性风味成分及其百分量

Tab. 1 Volatile compounds and the opposite percentage of different salted-dried fishes

化合物名称 name of compounds	柳叶鱼 karafuto-shishamo		红牙鲷 tigertooth croaker		小黄鱼 little yellow croaker		带鱼 hairtail		感觉阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$) detection threshold	气味描述 odor description
	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area		
2-甲基丙醛	1.986	0.38	1.988	0.28	1.983	0.4	—	—	0.1~2.3 ^[2]	
3-甲基丁醛*	2.791	3.19	2.792	2.37	2.788	4.56	3.001	0.57	0.02 ^[1]	水果香 ^[3] fruity
2-甲基丁醛	2.901	1.04	2.901	0.74	2.898	1.17	—	—	1 ^[1]	水果香 ^[1] fruity 青草味 ^[4]
己醛*	5.393	1.85	5.396	8.56	5.393	10.82	5.522	28.26	4.5 ^[1]	脂肪味 ^[3] green, fatty, grease
(Z)-4-庚醛*	8.369	0.91	8.377	1.42	8.366	1.00	8.451	1.41		脂肪味 ^[4] fatty, grease
庚醛*	8.451	0.71	8.453	2.38	8.45	3.28	8.525	8.64	3 ^[1]	鱼腥味 ^[4] fishy
苯甲醛*	10.36	0.76	10.363	4.97	10.362	2.1	10.415	0.90	350~ 3 500 ^[2]	杏仁味、坚果味 ^[1] almond, nutty
正辛醛*	11.69	0.49	11.694	1.89	11.692	2.25	11.727	6.54	0.7 ^[2]	青草味- 脂肪味 ^[1] green, fatty, grease
苯乙醛	12.884	0.16	—	—	—	—	—	—		花香味 ^[5] rose

续表 1

化合物名称 name of compounds	柳叶鱼 karafuto-shishamo		红牙鲷 tigertooth croaker		小黄鱼 little yellow croaker		带鱼 hairtail		感觉阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$) detection threshold	气味描述 odor description
	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area		
壬醛*	14.656	1.09	14.654	0.92	14.651	1.36	14.671	4.37	1 ^[1]	青草味-脂肪味 ^[3] green, fatty, grease
2-丁醛	15.943	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
2-乙基-2-丁醛	—	—	6.161	0.26	—	—	—	—	—	—
戊醛	—	—	—	—	—	—	3.528	2.76	12~14 ^[1]	—
2-己醛	—	—	—	—	5.192	0.08	—	—	—	—
丙醛	—	—	—	—	22.11	0.09	1.959	2.51	9.5~37 ^[1]	坚果味 ^[4] nutty
丁醛	—	—	—	—	—	—	2.425	0.68	9~37.3 ^[2]	—
2-甲基丙醇	2.497	0.10	—	—	—	—	—	—	7000 ^[2]	酒香 ^[3] alcohol
1-戊烯-3-醇*	3.124	4.24	3.123	5.11	3.123	5.46	3.318	7.34	400 ^[1]	烤洋葱味 ^[1] fried onion
3-甲基-丁醇*	3.997	3.90	4.002	1.53	3.997	4.59	4.180	0.18	170 ^[1]	坚果味 ^[4] nutty
2-甲基-丁醇	4.076	0.54	4.076	0.78	4.073	0.98	—	—	—	—
环丁基甲醇*	4.703	0.49	4.699	0.58	4.701	0.41	4.839	1.21	—	—
1-己烯-3-醇	4.919	0.12	4.918	0.17	—	—	5.057	0.16	—	—
2,3-丁二醇	4.995 /5.234	2.08/ 1.50	—	—	—	—	—	—	—	—
1-辛烯-3-醇*	10.967	0.71	10.97	5.06	10.968	7.15	11.008	4.72	10 ^[1]	蘑菇味、泥土味 ^[1] mushroom, muddy
苯乙醇	14.831	0.76	14.836	0.46	14.836	0.92	—	—	750~1100 ^[2]	—
戊醇	—	—	4.652	2.11	4.653	1.74	4.792	3.55	120 ^[1]	酒香、醚香 ^[6] alcohol, ether
己醇	—	—	7.393	2.02	7.397	1.55	7.476	4.18	250 ^[1]	脂肪味 ^[1] fatty, grease
正庚醇*	10.664	1.14	10.671	1.14	10.669	1.15	10.708	1.01	3 ^[2]	酒香 ^[1] alcohol
苯甲醇	—	—	12.594	0.06	—	—	—	—	—	—
3-环己烯-1- 甲醇	—	—	14.705	0.33	—	—	—	—	—	—
2-甲基-甲醇	—	—	—	—	5.062	0.02	—	—	—	—
辛醇	—	—	—	—	14.314	0.58	13.707	0.60	110 ^[1]	—
甲苯*	4.605	0.29	4.606	0.34	4.602	0.40	14.861	0.08	200 ^[1]	塑料、化学 气味 ^[7] plastic, chemical
2,4-辛二烯	5.694	0.52	5.868	0.24	—	—	5.814	0.38	—	—
(Z,Z)-3,5- 辛二烯	5.867	0.35	5.697	0.6	—	—	5.983	0.19	—	—
5-甲基-庚烯	6.452	1.40	—	—	—	—	—	—	—	—
P-二甲苯	7.358	0.24	—	—	—	—	—	—	—	—
(E,Z)-1,3,5- 辛三烯	7.69	0.31	—	—	—	—	—	—	—	—
(3E,5E)-1,3,5- 辛三烯	7.754	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—
3,5,5-三甲基 -2-己烯*	10.759	5.15	10.762	2.11	10.76	2.51	10.803	1.77	—	—
2,2-二甲基奎烷	11.252	1.80	—	—	—	—	—	—	—	—
连三甲苯	11.359	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—
顺式-1,2-双 (甲基乙烯基) 环丁烷	12.461	0.22	—	—	—	—	—	—	—	—

续表 1

化合物名称 name of compounds	柳叶鱼 karafuto-shishamo		红牙鲷 tigertooth croaker		小黄鱼 little yellow croaker		带鱼 hairtail		感觉阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$) detection threshold	气味描述 odor description
	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% area		
(Z)-5-十四 烯-炔	13.635	1.86	—	—	—	—	—	—		
2-壬炔	14.300	2.27	—	—	—	—	—	—		
3,3,4-三甲基己 烷	14.509	0.28	—	—	12.614	0.11	—	—		
异三十烷	27.918	9.58	—	—	—	—	—	—		
2-辛烯	—	—	5.534	0.35	—	—	—	—		
2,3,4-三甲基 己烷	—	—	5.916/ 7.173	0.35/ 0.41	—	—	—	—		
2,5,5-三甲基- 庚烷	—	—	11.808/11 .933	0.08/ 0.13	—	—	—	—		
3,3-二甲基己烷	—	—	14.514	0.25	—	—	—	—		
正十七碳烷	—	—	24.326	3.48	—	—	—	—		
2,2-二甲基十 四烷	—	—	—	—	10.864	0.56	—	—		
3,7-二甲基壬烷	17.193	0.12	—	—	11.256	4.10	—	—		
2,2,3,4-四甲基 戊烷	—	—	—	—	—	—	11.302	0.98		
6-乙基-2-甲基 癸烷	—	—	—	—	—	—	11.637	0.24		
D-柠檬烯	—	—	—	—	13.371	0.20	12.496	2.95		水果香 ^[3] fruity
2-丁酮	2.215	0.80	—	—	—	—	—	—	50 000 ^[1]	醚味 ^[3] ether
3-羟基-2-丁酮	3.499	4.15	3.505	2.7	3.558	0.46	—	—		奶油发酸味 ^[5] sour
2-羟基-2-环戊 稀-1-酮	8.192	0.07	—	—	—	—	—	—		
丙酮	—	—	1.715/ 10.14	0.46/ 0.04	10.141	0.03	5.252/ 10.189	0.15/ 0.07	500 000 ^[2]	
2-庚酮	—	—	8.039	0.46	8.038	0.24	8.12	0.96	140 ^[1]	水果香 ^[1] fruity
3-辛酮	—	—	11.135	0.64	—	—	—	—	28 ^[1]	醚味 ^[1] ether
(E,E)-3,5- 辛二烯-2-酮	—	—	13.638	0.45	13.635	1.29	—	—		
2-壬酮	—	—	14.251	0.38	14.249	0.47	14.27	0.32	5~200 ^[1]	
3,5-二甲基 -4-辛酮	—	—	27.86	0.09	—	—	23.496	0.11		
3,4-二甲基-4- 辛酮	—	—	—	—	17.194	0.22	—	—		
苯乙酮	12.173	0.03	—	—	—	—	11.402	0.09	65 ^[1]	
6,7-十二烷二酮	—	—	—	—	—	—	13.373	0.68		
3,5-辛二酮	—	—	—	—	13.371	0.2	13.661/14. 333	1.12/0.5 4		
2-甲基-4-庚酮	—	—	—	—	—	—	22.121	0.1		
乙酸乙酯	2.357	0.2	—	—	—	—	—	—	5~5 000 ^[1]	
1,4-二甲基-4- 乙酸己酯	3.347	1.27	—	—	—	—	—	—		
2-甲基-丁酸 乙酯	6.735	0.6	—	—	—	—	—	—		水果香 ^[7] fruity
3-甲基-1-丁酯	7.638	0.56	—	—	—	—	—	—		
丙烯酸乙酯	—	—	8.204	0.03	—	—	—	—		
乙酸、丁氧基 羟基丁酯	—	—	—	—	—	—	3.106	0.31		

续表 1

化合物名称 name of compounds	柳叶鱼 karafuto-shishamo		红牙鲷 tigertooth croaker		小黄鱼 little yellow croaker		带鱼 hairtail		感觉阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$) detection threshold	气味描述 odor description
	保留时间 /min retention time	峰面积 /% Area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% Area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% Area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% Area		
邻苯二甲酸环 丁基乙酯	—	—	—	—	—	—	25.968	0.04		
乙酸	2.142	1.2	2.126	0.77	2.203	6.74	—	—	22 000 ^[11]	酸味 sour
2-甲基-丙酸	4.294	0.33	—	—	4.352	0.14	—	—		鱼腥味 ^[3] fishy
3-甲基丁酸	6.639	4.21	6.391	0.78	—	—	—	—	130 ^[8]	干酪味 ^[3] cheesy
2-甲基-丁酸	6.882	1.97	6.65	0.4	6.724	1.39	—	—		
2-乙酰基-5- 甲基呋喃	7.974	0.39	—	—	7.168	0.03	—	—		
反式-2-(2- 戊烯基)呋喃	11.533	0.23	11.541	0.86	—	—	—	—		
2-丙基呋喃	11.922	0.17	—	—	—	—	—	—		
2-戊基-呋喃	—	—	11.273	1.54	—	—	—	—	6 ^[11]	水果香 ^[3] fruity
2,6-二甲基 吡嗪	8.803	1.63	8.827	0.74	8.876	0.16	—	—	200~9 000 ^[2] [7]	焦臭味 empyreum atic
2,3-二甲基 吡嗪	9.025	0.94	9.037	0.13	—	—	—	—		
三甲基吡嗪	11.590	5.81	11.600	3.49	—	—	—	—	400 ^[8]	焦臭味 ^[4] empyreum atic
四甲基吡嗪	14.027	6.99	14.031	9.8	—	—	—	—		焦臭味 ^[7] empyreum atic
2,3,5-三甲基- 6-乙基吡嗪	—	—	16.006	0.96	—	—	—	—		
(S)-1-丙氨 酸乙胺	1.508	0.15	1.508	0.21	1.397	0.68	—	—		
三甲胺*	1.603	11.69	1.591	22.06	1.588	20.58	1.91	1.18		鱼腥味 ^[4] fishy
丙酸酐	4.534	0.03	—	—	—	—	—	—		
甲氧基甲基环 氧乙烷	5.582	0.11	—	—	—	—	—	—		
六甲基环三硅 氧烷*	5.777	0.20	5.78	0.24	5.778	0.3	5.886	0.55		
甲氧基苯基肟	8.295	0.20	—	—	—	—	—	—		
乙酰戊酰	9.738	0.10	—	—	9.744	0.12	—	—		
异丁酸酐	11.801	0.03	—	—	—	—	—	—		
3,3,7,7-四甲 基-1,5-二氮杂 双环[3.3.0]	12.384	0.52	—	—	—	—	—	—		
辛烷										
1-碘壬烷	13.385	0.09	—	—	13.224	0.07	—	—		
6-苯甲酰氨基 -4-苯甲酰基 1,2,4-三嗪-3,5 (2H,4H)-二酮	13.508	0.05	—	—	—	—	—	—		

续表 1

化合物名称 name of compounds	柳叶鱼 karafuto-shishamo		红牙鲷 tigertooth croaker		小黄鱼 little yellow croaker		带鱼 hairtail		感觉阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$) detection threshold	气味描述 odor description
	保留时间 /min retention time	峰面积 /% Area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% Area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% Area	保留时间 /min retention time	峰面积 /% Area		
N-[(五氟苯基)亚甲基]-.beta., 4-二(三甲硅氧基)苯乙胺	15.471	0.3	15.477	0.26	—	—	15.489	0.31		
2-乙基己基亚硫酸己酯	22.109	0.45	—	—	—	—	24.335	0.62		
5-甲基-1H-1,2,4-三氮唑-3-胺	—	—	16.591	0.06	—	—	—	—		
4-异噻唑羧胺亚硫酸异丁基戊酯	—	—	16.815	0.02	23.75	0.1	16.831	0.05		
p-甲苯酸-4-硝基苯酯	—	—	29.209	0.06	—	—	—	—		
二甲基二硫醚	—	—	—	—	3.334	1.51	—	—		
乙烯亚胺	—	—	—	—	4.13	0.18	—	—		
2-硝基对苯二甲酰胺	—	—	—	—	6.857	0.13	—	—		
苯酚	—	—	—	—	9.976	0.06	—	—		
5-氨基-1H-四氮唑	12.314	0.02	—	—	—	—	7.995	0.04		
苯丙酰溴	—	—	—	—	—	—	10.483	0.02		
1-苯基-1,3,3-三甲基茛满	—	—	—	—	30.182	0.05	28.078	2.84		

注: *几种咸鱼的共有成分; —未检出。

Notes: *the same volatiles flavor compounds in different salted-dried fishes; — not found.

从表 1 可知, 醛类、醇类和烃类是咸鱼的主要风味物质种类, 其总的相对含量分别占柳叶鱼、红牙鲷、小黄鱼以及带鱼这 4 种咸鱼挥发性风味成分的 49.99%、53.09%、60.54% 以及 86.18%。3-甲基丁醛、己醛、(z)-4-庚醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、1-戊稀-3 醇、3-甲基丁醇、环丁基甲醇、1-辛烯-3-醇、庚醇、甲苯、3,5,5-三甲基-2-己烯、三甲胺以及六甲基环三硅醚的总的相对含量分别占四种咸鱼风味成分的 36.81%、62.29%、68.92% 以及 68.73%, 是咸鱼的共有风味成分, 其中具有风味活性的物质有 13 种。另外, 从对 4 种咸鱼的挥发性风味成分的分析来看, 它们之间存在显著性差异, 分别用“水果香气”、“青草味—脂肪味”、“脂肪味”、“鱼腥味”、“杏仁味、坚果味”、“花香味”、“蘑菇味、泥土味”、“烤洋葱味”、“酒香-醚香”、“塑料、化学气味”、“酸味”、“干酪味”、“焦臭味”来表征, 这些物质含量的差异, 是造成咸鱼不同风味

的重要原因。利用 Excel 软件, 构建这几种咸鱼的风味轮(图 5), 直观地显示了不同咸鱼风味的差异及其相互关系。

不同的咸鱼品种呈现出来的风味也各不相同, 这是因为鱼本身含有的或者加工过程中产生的挥发性物质由于其自身的挥发性、分子结构等不同, 使得各自的呈味阈值和呈现出来的气味不相同(图 5)。虽然每种咸鱼测重的风味特征不同, 但在一定程度上都以青草味—脂肪味以及鱼腥味为主。其中, 三甲胺是鱼腥味的主要来源。而产生青草味—脂肪味的主要是一些醛类物质, 如己醛、辛醛、壬醛等。

3 讨论

3.1 咸鱼中醛类化合物的风味特征

醛类化合物的阈值较低, 能在脂质氧化中快速形成, 因此对咸鱼风味的形成贡献很大。它通常是传统腌腊肉制品的挥发性成分中含量最高的化合物^[9], 具有很强的与其它物质重叠的风味效应,

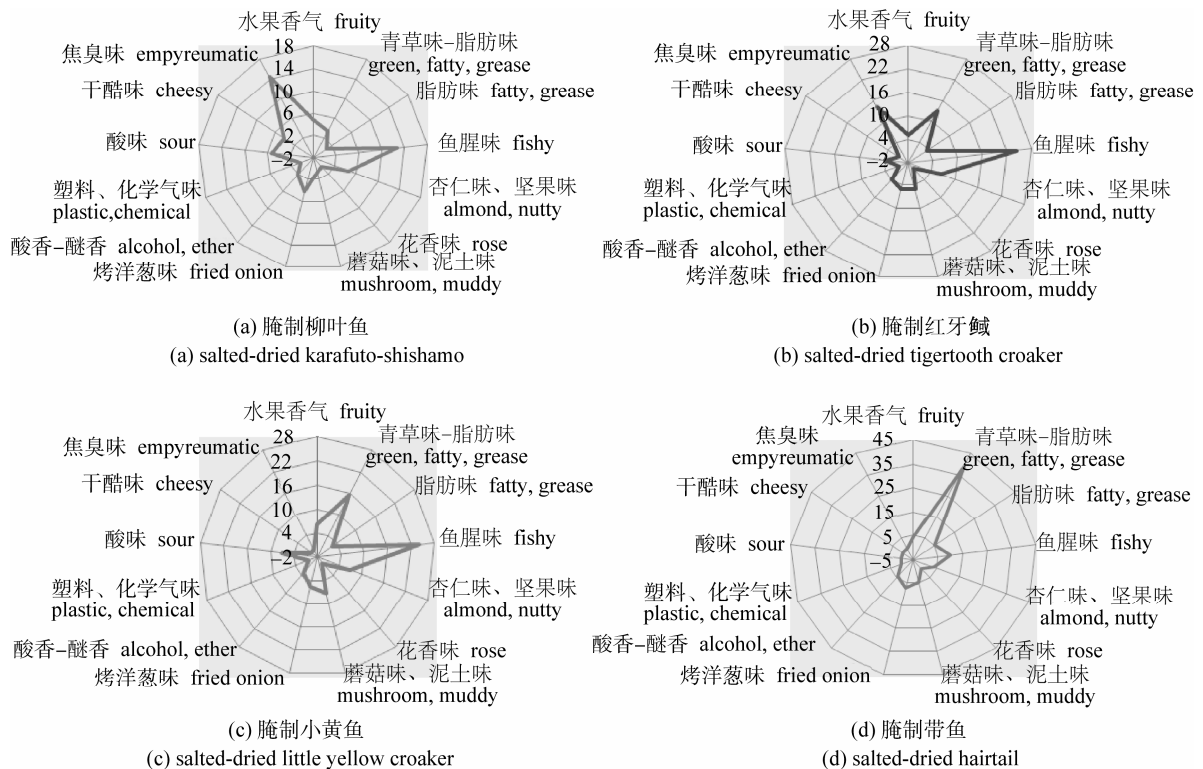


图5 不同咸鱼的风味轮

Fig. 5 Sensory profile of different salted-dried fishes

甚至当它在痕量存在的条件下也有这种效应。饱和醛和 C6-C9 不饱和醛类物质具有蔬菜、青草、酸败和水果的香味，它们具体的气味描述与浓度有关。在咸鱼中检测到己醛、庚醛、辛醛、壬醛主要来源于油酸、亚油酸、亚麻酸及花生四烯酸等不饱和脂肪酸的分解^[9]，己醛可能来源于 ω -6 不饱和脂肪酸^[10]，也可能来源于 n-6 脂肪酸^[11]，它是干腌肉制品中主要的氧化产物，在高浓度时具有油脂的腐败味，在低浓度具有青草和蔬菜的气味。而被检出的三甲基丁醛是缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸等经 Strecker 氨基酸降解产生，可以氧化成羧酸或还原成三甲基丁醇^[12]，同时阈值较低，为 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，能产生清新的苹果香味^[7]。

3.2 咸鱼中醇类化合物的风味特征

醇类物质一般来源于糖、氨基酸以及醛类物质的还原^[13]，在被检出的醇类物质中，甲基支链的醇可能来源于氨基酸的 Strecker 降解，如 3-甲基丁醇具有坚果的气味^[4]，它是由亮氨酸以及异亮氨酸的氧化分解产生的三甲基丁醛和 3-甲基丁酸还原而来的^[14-16]。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^[17]。1-辛烯-3-醇来自于不饱和脂肪酸的氧化，具有蘑菇、泥土的气味，普遍存在与淡水鱼和海水鱼的挥发性香味物质中。而饱和醇类可能是在加热过程中脂肪经氧化分解生成的或是有羰基化合物还原而生成醇，阈值比较高，除非以高浓度存在，否则对鱼肉的风味贡献很小^[18]。由表 1 可知，饱和醇的百分含量分别占 4 种咸鱼挥发性风味物质总量的 9.75%、8.16%、11.02%以及 10.73%，相对浓度较高，因此对鱼肉的特征风味有一定的贡献。

3.3 咸鱼中烃类化合物的风味特征

烃类物质的阈值较大，可能来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂，通常认为对腌腊制品的风味贡献不大^[19-20]。但一些烯烃类物质，如试验中检出的 3,5,5-三甲基-2-己烯可能在一定条件下形成醛类物质，从而对咸鱼的风味有一定的影响。此外，一些含苯的化合物如苯、甲苯类化合物，是造成鱼肉中令人不愉快的风味物质。本研究中检测到的甲苯，是咸鱼的共有成分，一般由脂类氧化或者苯丙氨酸分解代谢产生的^[21]，但也可能作为一种环境污染存在于大多数的食品中^[7]。

3.4 咸鱼中其他物质的风味特征

本研究检测到的酮类物质虽然种类较多, 有 14 种, 但相对含量较少, 阈值比同分异构体的醛类物质高, 一般呈现桉叶味、脂肪味和焦燃味^[17], 对咸鱼风味的影响相对较小。而在多数咸鱼中检测出的三甲胺物质, 是由鱼类(尤其是海产鱼类)中存在的氧化三甲胺经兼性厌氧菌还原而产生的^[6], 对鱼腥味的产生起着至关重要的作用, 会随着贮藏时间的延长而增加。另外, 从研究结果可以看出, 在腌制柳叶鱼和红牙鲢中检测到大量的吡嗪类物质, 可能来源于氨基酸或氨与二羰基化合物之间的缩合反应^[22], 也可能来自美拉德反应^[7], 具有较低的风味阈值^[23], 是咸鱼焦臭味的主要来源。而咸鱼风味中的羧酸如乙酸, 可以调整咸鱼中的碱性化合物如胺和吡嗪的风味^[9], 它可能是甘油三酯和磷脂的水解产物。还有一些含氮、含硫化合物, 他们的阈值较低, 对咸鱼风味有一定的影响, 可能来源于氨基酸和还原糖之间的美拉德反应, 氨基酸的热解及硫胺素的热解^[24]。

3.5 咸鱼整体的风味特征

通过采用顶空固相微萃取方法萃取不同咸鱼的挥发性成分, 经气质联用仪分析表明醛类、醇类和烃类是咸鱼的主要风味物质种类。结合有关文献分析表明咸鱼的特征香气以青草味-脂肪味、鱼腥味为主; 咸鱼特征风味物质是 3-甲基丁醛、己醛、(z)-4-庚醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、1-戊烯-3-醇、3-甲基丁醇、1-辛烯-3-醇、庚醇、三甲胺。咸鱼的气味成分组成复杂多变, 故需要进一步研究并结合感官试验方法加以确定, 本研究不仅为传统咸鱼风味组成的探明提供了一些初步的数据, 也为今后如何改善咸鱼的不良风味提供理论参考。

参考文献:

[1] 卢春霞, 翁丽萍, 王宏海, 等. 3 种网箱养殖鱼类的主风味成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(10): 163-169.

[2] 孙保国, 何坚. 香精概论: 生产、配方与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 446-456.

[3] Diego L, Garcia G, Noelia T, *et al.* Relationship between sensory attribute and volatile compounds qualifying dry-cured hams[J]. Meat Science, 2008, 2 (80): 315-325.

[4] 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.

[5] 谢建春. 现代香味分析技术及应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 199.

[6] 夏延斌. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 182.

[7] Théron L, Tournayre P, Kondjoyan N, *et al.* Analysis of the volatile profile and identification of odour-active compounds in Bayonne ham [J]. Meat Science, 2010, 85(3): 453-460.

[8] 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): 370-375.

[9] 董庆利, 李保国, 管晓. 亚硝酸盐对腌腊肉制品风味的影响[J]. 肉类研究, 2008, 10: 55-60.

[10] 张青, 王锡昌, 刘源. 顶空固相微萃取—气相色谱—质谱—嗅觉测量联用初探鲢肉的挥发性风味物质[J]. 水产学报, 2009, 33(4): 692-696.

[11] Muriel E, Andres A I, Petron M J, *et al.* Lipolytic and oxidative changes in Iberian dry-cured lion [J]. Meat Science, 2007, 75(2): 315-323.

[12] 吴海燕, 杨磊, 李思东, 等. 复合发酵剂对咸鱼风味品质的影响[J]. 广州化工, 2010, 38(6): 73-77.

[13] 沈月新. 水产食品学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 103.

[14] Elena M, Teresa A, Maria P, *et al.* Volatile compounds on the surface and within Iberian dry-cured loin[J]. European Food Research and Technology, 2004, 219(5): 445-451.

[15] Barbieri G, Bolzoni L, Parolari G, *et al.* Flavor compounds of dry-cured ham [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40(12): 2389-2394.

[16] Ventanas J, Córdoba J J, Antequera T, *et al.* Hydrolysis and Maillard reactions during ripening of Iberian ham [J]. Journal of Food Science, 1992, 57(4): 813-815.

[17] 王怡娟, 姜永江, 陈梨柯. 养殖美国红鱼鱼肉中挥发性成分的研究[J]. 水产科学, 2009, 28(6): 303-308.

[18] 王锡昌, 陈俊卿. 顶空固相微萃取与气质联用法分析里鲢肉中风味成分[J]. 上海水产大学学报, 2005, 14 (2): 176-180.

[19] 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.

[20] Toldrá F. Proteolysis and lipolysis in flavour development of dry-cured meat products [J]. Meat Science, 1998, 1(49): 101-110.

[21] Berdague J L, Denoyer C, Le Quere J L, *et al.* Volatile components of dry-cured ham [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39(7): 1257-1261.

[22] 孟绍凤. 虾风味的分析和虾风味基料的制备[D]. 无锡: 江南大学, 2006.

[23] Drumm T D, Spaniel A M. Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef during storage [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39(2): 336-343.

[24] 吴金凤. 重庆农家腊肉风味物质研究及其安全性评价[D]. 重庆: 西南大学, 2008.

Analysis of the volatile flavor compounds in salted-dried fish

LI Lai-hao^{1*}, DING Li-li^{1,2}, WU Yan-yan¹, YANG Xian-qing¹, DENG Jian-chao¹, LIU Fa-jia^{1,3}

(1. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, National Research and Development Center for Aquatic Product Processing, Key Laboratory of Aquatic Products Processing of Ministry of Agriculture, Guangzhou 510300, China;

2. College of Food Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306;

3. College of Food Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: To survey salted-dried fishes characteristic flavor substances, the volatile compounds in four traditional salted-dried fishes, namely, karafuto-shishamo(*Spirinchus lanceolatus*), tigertooth croaker(*Otolithes rube*), little yellow croaker (*Pseudosciaena polyactis*) and hairtail(*Trichiurus haumela*) were extracted by solid phase microextraction(SPME) and further analyzed and identified by method of gas chromatography-mass spectroscopy(GC-MS). The results showed that the compositions and kinds of volatile compounds were different in the four salted-dried fishes. There were 105, 89, 88 and 72 different kinds of volatile compounds with more than 80% matching degree isolated and identified. The contents of major volatile compounds were aldehydes, alcohols, hydrocarbons, which accounted for 49.99%, 53.09%, 60.54%, and 86.18% of the total volatile compounds of the four salted-dried fishes respectively. The major odors of salted-dried fishes were confirmed as fishy, grassy-fatty which were in good agreement with previous investigations. 3-methyl butanal, hexanal, (z)-4-heptenal, heptanal, benzaldehyde, octanal, nonanal, 1-penten-3-ol, 3-methyl butanol, 1-octen-3-ol, heptanol and trimethylamine, were found to be involved in the formation of characteristic flavour.

Key words: salted-dried fish; volatile compounds; solid phase microextraction(SPME); gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS)

Corresponding author: LI Lai-hao. E-mail: laihaoli@163.com