

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

吴燕燕¹, 王悦齐^{1,2}, 李来好^{1*}, 王锡昌², 杨贤庆¹,
蔡秋杏³, 赵永强¹, 辛少平¹

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 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. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266000)

摘要: 为探究不同生产工艺对腌干带鱼挥发性风味物质的影响, 实验采用电子鼻和顶空固相微萃取—气质联用技术(HS-SPME-GC-MS)对新鲜带鱼、传统和发酵腌干带鱼的风味物质进行定性定量分析。结果显示, 电子鼻能对不同处理方式腌干带鱼的挥发性风味成分进行有效区分, 第一主成分贡献率为96.44%, 第二主成分贡献率为2.60%。采用HS-SPME-GC-MS法在新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼中分别检测出27、45和56种挥发性物质, 醛类、醇类和酮类是构成腌干带鱼挥发性风味差异的主要化合物。研究表明, 鱼肉的特征风味物质包括己醛、苯甲醛、辛醛、(E, E)-2, 4-庚二烯醛、1-辛烯-3-醇、己醇、3-甲基丁醇、3-羟基-2-丁酮和三甲胺等。新鲜带鱼以鱼腥味和水果香味为主, 传统腌干带鱼以脂肪味、蘑菇—泥土味和水果香味为主, 而发酵腌干带鱼的奶油味、青草—脂肪味和水果香味更加浓郁, 味觉分布更加均匀。

关键词: 带鱼; 腌干; 挥发性成分; 电子鼻; 顶空固相微萃取; 气相色谱—质谱联用

中图分类号: S 985.1; TS 207.3

文献标志码: A

腌干带鱼(*Trichiurus lepturus*)作为我国传统的水产加工食品, 是将新鲜带鱼用食盐腌渍后经过热泵干燥或自然晒干加工成的鱼类制品^[1], 传统腌干带鱼主要是利用鱼肉自身携带的微生物在自然条件下进行发酵, 但由于加工条件落后, 产品的品质和风味得不到保证^[2]。乳酸菌能够利用鱼体作为碳源, 经EMP途径(embden-meyerhof-parnas, 己糖二磷酸途径)将碳水化合物降解为乳酸等化合物, 同时在鱼体内源蛋白酶和微生物酶的协同作用下, 分解鱼体中的蛋白质和脂肪, 形成醛、酮、醇、酯等风味化合物, 赋予腌干鱼特殊的风味。

挥发性风味是评价发酵制品品质优劣的重

要指标之一, 在消费者感官体验中有重要的地位。电子鼻技术(E-nose)是模拟人的嗅觉系统, 将化学信号转换为电信号, 形成传感器阵列对气味的响应谱, 能够对整体风味物质进行区分, 但不能对风味物质进行定量定性分析。静态顶空固相微萃取—气质联用技术(HS-SPME-GC-MS)集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 能检测食品中风味物质的种类和含量, 将其与电子鼻进行联用有利于全面分析食品中的挥发性风味物质。Chung等^[3]采用SPME-GC-MS技术分析腌干鳓(*Ilisha elongata*)的香气特征风味物质, 确认3-甲基丁醛为最强的气味活性物质, 对其特征性风味有重要贡献; 李婷婷等^[4]用电子鼻对鲑

收稿日期: 2016-04-08 修回日期: 2016-06-08

资助项目: 国家自然科学基金面上项目(31571869, 31371800); 广东省海洋渔业科技与产业发展专项(A201501C02); 广东省海洋渔业科技推广专项(A201301C02)

通信作者: 李来好, E-mail: laihao@163.com

(*Salmo salar*)在冷藏期间挥发性物质进行主成分分析(principal component analysis, PCA),发现冷藏鲑在第6、12及15天的挥发性成分变化较大,是其新鲜度变化的拐点,其结果与HS-SPME-GC-MS分析结果一致。本研究采用电子鼻与HS-SPME-GC-MS联用技术对新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼的挥发性成分进行分离鉴定,比较不同生产工艺的腌干带鱼挥发性风味物质的差异,分析腌干鱼风味成分形成途径,为科学建立快速低盐发酵腌干鱼技术提供理论依据,以期改进腌干鱼制品风味,提升产品的市场占有率与竞争力。

1 材料与方法

1.1 实验材料

冰鲜带鱼购于广州华润万家生活超市,鱼体质量约为1~1.2 kg;戊糖片球菌(*Pediococcus pentosaceus*, 编号1.104)、植物乳杆菌(*Lactobacillus plantarum*, 编号1.111)和干酪乳杆菌(*L. casei*, 编号1.121),以上发酵菌种由农业部水产品加工重点实验室分离自传统腌干鱼制品,具有耐盐、还原酶阴性和产酸等特性;2,4,6-三甲基吡啶(TMP),美国Sigma公司;其他试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

iNose电子鼻,美国isenso公司;GCMS-QP2010 plus气相质谱联用仪,日本岛津公司;65 μm DVB-PDMS萃取头,美国Supelco公司;BS224S分析天平,美国Sartorius公司;SHP-150生化培养箱,上海精宏设备有限公司;SA-900-1JZ超净工作台,上海稼丰有限公司;RCX-1500-1540热泵除湿干燥箱,佛山市显高冷冻设备厂。

1.3 腌干带鱼不同加工工艺

低盐发酵法加工腌干带鱼工艺 将冰鲜带鱼去头去内脏,用清水冲洗干净后放入腌渍池内,将浓度为 10^9 cfu/mL的混合菌液(植物乳杆菌:干酪乳杆菌:戊糖片球菌=1:1:1)接种至鱼体内,常温发酵2 h后,采用低温低盐(4 $^{\circ}\text{C}$)腌制,用盐量为实验鱼总重量的6%~8%,腌制16 h后取出,用清水脱盐漂洗2 h,期间换水3次,补充接种 10^9 cfu/mL的菌液后,在(28 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 下恒温发酵8 h,然后移入(30 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 的热泵除湿干燥箱中烘干水分至40%左右,包装称量即为成品。

传统法加工腌干带鱼工艺 将冰鲜带鱼去

头去内脏,用清水冲洗干净后放入腌渍池内,按照层鱼层盐的摆放方式,用盐量为鱼总重量的20%,加入饱和食盐水将其浸没,室温腌制24 h后取出,用清水脱盐漂洗2 h,期间换水3次,在晒网上沥干水分后,移入(30 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 的热泵除湿干燥箱中烘干水分至40%左右,包装称量即为成品。

1.4 电子鼻检测

精确称取(0.50 \pm 0.01) g均匀绞碎的肉样品,迅速加盖密封,装入15 mL的电子鼻进样瓶中,在4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下静置0.5 h后,吸取顶空气体进行检测分析,重复测定3次。电子鼻的获取检测时间为120 s,清洗时间为90 s,载气为合成干燥空气,利用SPSS 19.0对腌干带鱼优化后的传感器响应特征值进行PCA分析(主成分分析)。

1.5 静态顶空固相微萃取条件

精确称取(1.00 \pm 0.01) g均匀绞碎的肉样品,加入5 mL生理盐水与0.2 μL 内标物2,4,6-三甲基吡啶(TMP),迅速封闭瓶口,插入已活化的65 μm DVB-PDMS的萃取头,置于温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 的磁力搅拌台上,吸附40 min,再插入GC/MS进样口进行解析,进样口温度为250 $^{\circ}\text{C}$,解析10 min,重复测定3次。

1.6 GC-MS参数条件

色谱条件 色谱柱为DB-5MS(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);载气为氦气;流量1.0 mL/min,采用恒线速率,分流比为1:20;进样量1 μL ;升温方式:35 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至60 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,再以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升至140 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,最后以8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至230 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min;

质谱条件 离子源温度为200 $^{\circ}\text{C}$;电子能量为70 eV;质量扫描范围为35~350 m/z;无溶剂切除时间。

1.7 定性定量分析

利用计算机检索各风味化合物,与系统自带的NIST 05a.L谱库数据库相匹配,当化合物的正反匹配度大于800(最大值1000)才予以报道。按面积归一化法求得各挥发性成分的相对含量,各化合物的绝对含量按照挥发性风味化合物与内标物TMP的峰面积之比计算:

$$\text{挥发性风味化合物绝对含量}(\text{ng/g}) = \frac{\text{峰面积之比} \times 2 \mu\text{g}(\text{TMP})}{1 \text{ g}} \times 10^3$$

1.8 数据分析

数据用Microsoft Excel 2010统计处理并做图, 利用SPSS 19.0软件进行主成分分析。

2 结果与讨论

2.1 电子鼻分析结果

将不同加工方式的腌干带鱼对传感器的响应曲线峰值点进行雷达图分析, 结果如图1所示, 新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼的风味轮廓之间存在显著差异, 气味差异较为明显的传感器分别是 S_2 (氮氧化合物)、 S_3 (有机硫化物)、 S_5 (萜类、酯类)、 S_{11} (烷烃)和 S_{12} (无机硫化物), 说明3个样品间的气味差异主要体现在这5个传感器上。

PCA分析是将所提取的多个传感器信息进行数据转换和降维, 并对降维后的特征向量进行线性变换, 在一定的视角来寻找样品间的差异的一种算法。PCA分析可以从多元变量中识别

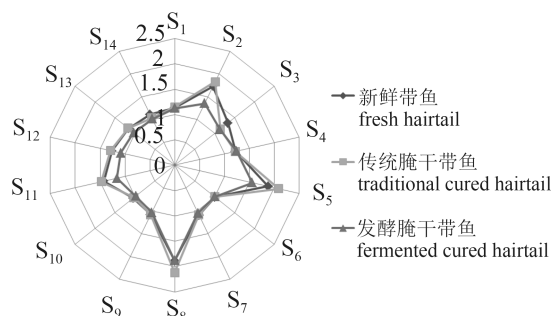


图1 不同加工方式腌干带鱼电子鼻传感器响应强度雷达图

Fig. 1 Sensor response value of different processing for cured hairtail

样品间的差异, 得出最主要和贡献率最大的因子。表1是主成分因子载荷矩阵、得分系数矩阵和其方差贡献率。第一主成分(PC1)的特征值为10.621, 贡献率为96.443%, 第二主成分(PC2)的特征值为3.379, 贡献率为2.601%。由因子载荷矩阵可知, 对PC1贡献率较大的传感器是 S_2 (0.883)、

表1 主成分因子载荷矩阵及方差贡献率

Tab. 1 Factor loading matrix score coefficient matrix and variance contributions of the significant principal components

传感器名称 name of sensor	主成分因子载荷矩阵 factor loading matrix		得分系数矩阵 score coefficient matrix	
	PC1	PC2	PC1	PC2
S_1	0.791	-0.612	0.074	0.181
S_2	0.883	-0.185	0.081	0.055
S_3	0.524	0.852	0.048	0.252
S_4	-0.792	0.124	-0.068	0.037
S_5	0.923	-0.386	0.087	-0.114
S_6	0.651	0.859	0.059	0.254
S_7	0.963	0.269	0.094	0.080
S_8	0.518	-0.856	0.046	-0.253
S_9	0.796	-0.186	0.074	-0.250
S_{10}	0.758	0.288	0.072	0.085
S_{11}	0.820	-0.142	0.079	-0.042
S_{12}	0.674	-0.207	0.056	-0.042
S_{13}	0.909	-0.050	0.084	-0.015
S_{14}	0.251	0.959	0.014	0.325
特征值	10.621	3.379		
贡献率/%	96.44	2.60		
累计贡献率/%	96.44	99.04		

$S_5(0.923)$ 、 $S_7(0.963)$ 、 $S_{11}(0.820)$ 和 $S_{13}(0.909)$ ，对PC2贡献率较大的传感器是 $S_3(0.852)$ 、 $S_6(0.859)$ 、 $S_8(-0.856)$ 和 $S_{14}(0.959)$ 。得分系数表示各个指标对主成分的影响程度，通过得分系数可以将各个变量进行线性组合，建立关于第一主成分(PC1)、第二主成分(PC2)与14个传感器间的得分系数模型，因此，第一主成分可提取为 $PC1=0.074S_1+0.081S_2+0.048S_3-0.068S_4+0.087S_5+0.059S_6+0.094S_7+0.046S_8+0.074S_9+0.072S_{10}+0.079S_{11}+0.056S_{12}+0.084S_{13}+0.014S_{14}$ ，第二主成分可提取为 $PC2=0.181S_1+0.055S_2+0.252S_3+0.037S_4-0.114S_5+0.254S_6+0.080S_7-0.253S_8+0.074S_9+0.072S_{10}+0.079S_{11}+0.056S_{12}+0.084S_{13}+0.014S_{14}$ 。

PC1和PC2的总贡献率为99.0%，说明PC1和PC2已经包含大量的信息，完全可以代表样品原始高维矩阵信息。发酵腌干带鱼和传统腌干带鱼的气味差异主要体现在PC1轴上，新鲜带鱼与腌干带鱼的气味差异主要体现在PC2轴上，3个鱼肉样品分布在图中的不同区域内，之间没有相互重叠(图2)，且DI值(判别指数)为98.8%，DI值在80%~100%表明区分有效，该值越大，整体区分效果越好，因此说明电子鼻的PCA分析法能够对新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼的挥发性风味成分进行有效区分。

2.2 HS-SPME-GC-MS分析结果

本研究采用HS-SPME-GC-MS法测定了新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼的挥发性风味成分，各组分通过NIST 05a.L谱图库检索和分析，鉴定出不同组分的化合物，扣除由萃取头带来的硅氧烷类杂质峰，取相似度大于80%的

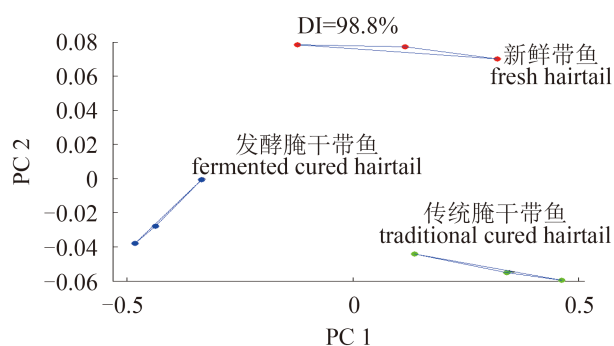


图2 不同处理方式带鱼的挥发性成分PCA分析图

Fig. 2 Principal component analysis of the volatile components of different hairtail treated by different methods

挥发性风味物质，新鲜带鱼检测出27种成分，传统腌干带鱼检测出45种成分，发酵腌干带鱼检测出56种成分，主要由醛类、醇类和酮类组成(表2)。醛类、醇类和酮类总相对含量分别占新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼挥发性风味成分的50.86%、62.43%和66.26%，表明不同加工方式对腌干带鱼的挥发性风味成分影响较大。

醛类化合物是脂质降解产物，在挥发性成分中其含量高且阈值相对较低，对腌干鱼整体风味形成贡献较大。从新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼中检测到的挥发性风味成分中醛类物质分别为7种、11种和13种，其含量分别为560.67、1710.40和1618.47 ng/g(表2)。己醛、庚醛、壬醛、辛醛、(E, E)-2, 4-庚二烯醛和(E)-2-壬烯醛在各个样品中均检出，这些醛类物质主要是由不饱和脂肪酸的氧化降解产生^[5-8]。己醛作为腌制食品中主要的氧化产物，主要来源于 ω -6不饱和脂肪酸的氧化，在低浓度时会呈现青草蔬菜香味，而浓度过高时则会产生强烈的哈喇味^[4]。腌制和烘干过程烷氧基自由基发生分解，促进腌干鱼脂质的氧化程度，传统腌干带鱼己醛含量为658.47 ng/g，而发酵腌干带鱼中己醛含量仅为415.51 ng/g，比传统腌干带鱼降低了36.90%，由此可推测乳酸菌发酵在一定程度上抑制腌干鱼过度氧化。(E, E)-2, 4-癸二烯醛来源于亚油酸和花生四烯酸的氧化降解，具有脂肪味，已被确认为鱼体不良风味物质。本研究发现传统腌干带鱼中(E, E)-2, 4-癸二烯醛的含量为102.85 ng/g，远高于发酵腌干带鱼。苯甲醛是由氨基酸的Strecker(斯特克雷尔)反应生成的，具有令人愉快的杏仁味^[9]，与传统腌干带鱼相比，发酵腌干带鱼中苯甲醛的含量提高了122.76 ng/g。另外辛醛具有青草—脂肪味，是油酸氧化的产物，对腌制带鱼良好风味的形成有很好的调和作用，壬醛具有水果味，这些物质间的差异可能是导致腌干带鱼散发出柔和香味的主要原因。

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，对鱼类风味贡献较大。从新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼检测到的挥发性风味成分中醇类物质分别为3种、6种和9种，其含量分别为106.25、544.69和846.81 ng/g(表2)，发酵腌干带鱼含有的醇类化合物无论数量和含量均高于传

表 2 不同处理方式带鱼的挥发性风味成分及其相对含量和绝对含量

Tab. 2 Volatile compounds and their relative and absolute contents of different hairtail treated by different methods

化合物名称 compound species	新鲜带鱼 fresh hairtail		传统腌干带鱼 traditional cured hairtail		发酵腌干带鱼 fermentation cured hairtail		气味描述 ^[5-8] odor description
	相对含量/% relative content	绝对含量/(ng/g) absolute content	相对含量/% relative content	绝对含量/(ng/g) absolute content	相对含量/% relative content	绝对含量/(ng/g) absolute content	
己醛	6.90±0.37	102.10±4.40	16.93±0.98	658.47±18.41	9.64±0.62	415.51±14.05	脂肪味
2-戊烯醛	—	—	0.12±0.04	4.81±0.24	0.45±0.06	19.51±0.67	脂肪味
庚醛	17.27±0.23	255.48±10.74	3.76±0.17	146.21±7.83	2.93±0.56	126.17±5.17	鱼腥味
2,4-己二烯醛	—	—	0.87±0.33	33.74±2.78	0.29±0.06	12.68±1.15	
(E)-2-己烯醛	—	—	—	—	0.48±0.06	20.59±2.37	杏仁味
苯甲醛	—	—	3.22±0.18	125.35±3.96	5.76±0.20	248.11±15.12	杏仁味
辛醛	0.66±0.06	9.81±1.79	7.09±0.39	275.72±6.02	8.45±0.31	364.05±11.28	青草—脂肪味
(E,E)-2,4-癸二烯醛	1.63±0.16	24.17±1.10	2.64±0.37	102.85±7.65	0.48±0.06	20.71±2.00	脂肪味
壬醛	7.64±0.08	112.98±3.51	8.25±0.53	320.76±14.73	6.60±0.28	284.21±4.07	水果味
(E)-2-壬烯醛	3.43±0.49	50.7±1.53	0.30±0.12	11.82±2.02	—	—	鱼腥味
苯乙醛	—	—	0.59±0.08	23.14±2.44	0.73±0.14	31.59±1.08	花香味
2-癸烯醛	—	—	0.19±0.05	7.54±0.64	—	—	
(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	—	—	—	—	0.12±0.02	5.25±0.42	
十一醛	0.37±0.07	5.43±0.31	—	—	1.55±0.22	66.88±3.35	水果味
(E,E)-2,4庚二烯醛	—	—	—	—	0.07±0.04	3.21±0.25	青草—脂肪味
1-戊烯-3-醇	—	—	0.76±0.09	29.67±0.80	0.36±0.06	15.55±0.79	烤洋葱味
2-戊烯-1-醇	—	—	2.82±0.17	109.52±3.46	—	—	
环丁基甲醇	—	—	—	—	6.89±0.13	296.70±4.44	
3-甲基丁醇	—	—	—	—	0.28±0.06	12.09±1.49	杏仁味
3-壬烯-2-醇	—	—	0.35±0.04	13.54±1.76	—	—	
己醇	2.70±0.40	39.92±1.17	—	—	0.51±0.04	21.76±1.17	水果味
1-辛烯-3-醇	4.06±0.71	60.07±2.75	8.98±0.06	349.33±12.32	4.22±0.15	181.58±6.82	蘑菇—土腥味
2-丁基-1-辛醇	—	—	—	—	0.88±0.10	37.96±3.77	
(Z)-8-十二烯-1-醇	0.42±0.09	6.26±0.71	0.25±0.10	9.88±0.99	3.35±0.43	144.33±6.37	
(Z)-6-壬烯-1-醇	—	—	—	—	1.70±0.13	73.26±2.43	
苯乙醇	—	—	0.84±0.11	32.76±2.87	1.48±0.30	63.58±3.14	花香味
甲苯	0.48±0.06	7.07±0.65	0.11±0.03	4.28±0.19	0.12±0.02	5.17±0.20	化学刺激味
邻二甲苯	0.54±0.06	8.05±0.80	0.55±0.06	21.44±1.55	0.24±0.05	10.43±0.32	化学刺激味
2-癩烯	0.95±0.06	14.00±1.09	1.20±0.16	46.78±1.01	0.08±0.02	3.40±0.39	
2-庚烯	—	—	0.46±0.06	17.84±0.62	—	—	
1,2-二异丙烯基环丁烷	—	—	2.40±0.17	93.55±2.52	—	—	
3-甲基十一烷	—	—	1.03±0.12	39.88±3.45	1.29±0.26	55.37±2.26	
正十二烯	—	—	0.65±0.05	25.47±1.64	0.24±0.05	10.43±0.80	

· 续表2 ·

化合物名称 compound species	新鲜带鱼 fresh hairtail		传统腌干带鱼 traditional cured hairtail		发酵腌干带鱼 fermentation cured hairtail		气味描述 ^[5-8] odor description
	相对含量/%	绝对含量/(ng/g)	相对含量/%	绝对含量/(ng/g)	相对含量/%	绝对含量/(ng/g)	
	relative content	absolute content	relative content	absolute content	relative content	absolute content	
正十二烷	3.35±0.08	49.54±3.97	0.90±0.17	34.89±1.33	1.96±0.11	84.49±3.65	
4-十二烯	—	—	0.26±0.05	10.13±0.90	0.28±0.06	11.86±2.06	
壬烷	2.51±0.27	37.07±2.47	—	—	—	—	
2, 6, 11-三甲基十二烷	0.21±0.10	3.10±0.22	1.60±0.26	62.18±2.61	0.6±0.19	25.65±1.62	
2-甲基十四烷	—	—	—	—	0.04±0.02	1.61±0.08	
正葵基联苯	—	—	0.05±0.02	1.88±0.15	0.10±0.01	4.30±0.19	
氯代十四烷	—	—	—	—	0.11±0.02	4.67±0.32	
3-甲基十五烷	0.83±0.11	12.26±0.70	—	—	0.06±0.03	2.8±0.10	
(z)-3-十六烯	0.55±0.09	8.19±0.28	0.13±0.01	5.23±0.65	0.22±0.06	9.45±0.87	
9-十九烯	—	—	0.29±0.04	11.42±0.46	0.06±0.01	2.56±0.30	
2, 6, 10, 14-四甲基十六烷	—	—	0.39±0.06	15.12±0.15	1.01±0.17	43.55±1.20	
2, 4-二苯基-4-甲基-1-戊烯	0.58±0.10	8.60±0.45	0.20±0.05	7.85±0.48	—	—	
2, 3-辛二酮	—	—	—	—	2.10±0.25	90.48±3.81	奶油味
3-辛酮	4.11±0.54	60.73±1.88	2.06±0.13	80.13±12.90	0.15±0.03	6.66±0.51	
3-羟基-2-丁酮	0.54±0.29	8.00±0.72	0.70±0.08	27.17±1.61	2.43±0.18	104.61±2.10	奶油味
3, 5-辛二烯酮	—	—	1.33±0.08	51.70±4.79	2.04±0.13	87.78±1.82	
1-戊烯-3-酮	—	—	—	—	0.35±0.24	15.26±1.15	
(E, E)3, 5-辛二烯-2-酮	1.12±0.10	16.59±1.14	—	—	0.21±0.11	9.05±0.66	
6-甲基-5-庚烯-2-酮	—	—	0.22±0.09	8.45±1.05	1.54±0.06	66.34±3.16	水果香味
2-庚酮	—	—	0.17±0.04	6.53±0.37	0.20±0.08	8.78±0.45	奶油味
己酸乙酯	—	—	2.47±0.38	96.15±0.96	1.01±0.11	43.58±3.32	水果香味
庚酸烯丙酯	—	—	—	—	1.16±0.22	49.9±1.24	水果香味
己酸异丙酯	—	—	0.76±0.21	29.43±0.81	—	—	
癸酸甲酯	3.73±0.13	55.22±2.20	—	—	0.04±0.02	1.93±0.24	
邻苯二甲酸二乙酯	—	—	0.91±0.25	35.58±1.72	2.32±0.22	99.74±1.98	水果香味
乙酸	—	—	0.39±0.07	15.12±1.00	1.18±0.21	50.98±3.66	奶油味
三甲胺	1.61±0.20	43.76±3.59	0.25±0.10	9.88±0.29	0.21±0.04	8.88±1.38	鱼腥味
4-异噻二唑羧胺	—	—	0.31±0.16	12.25±0.44	0.44±0.11	19.00±1.08	
N, N-二丁基甲酰胺	—	—	0.08±0.16	3.12±0.32	0.05±0.03	2.23±0.39	
N, N-二甲基十五胺	0.89±0.10	13.18±2.15	0.06±0.28	2.17±0.49	—	—	
异丁酸酐	—	—	—	—	1.95±0.15	84.07±1.15	
吡啶	1.61±0.26	23.76±2.70	—	—	—	—	
DL-胱氨酸	—	—	—	—	0.17±0.04	7.13±0.27	
2-甲基萘	—	—	—	—	0.44±0.06	18.95±0.96	
2, 3-二氢-1, 1, 3, 3-三甲基-3-苯基-1H-茚	1.00±0.16	14.81±1.17	—	—	—	—	

注: —, 未检出

Notes: —, not detected

统腌干带鱼。1-辛烯-3-醇是亚油酸的氧化产物, 具有蘑菇味和土腥味, Iglesias等^[10]证明1-辛烯-3-醇含量与鱼类脂肪氧化指标TBARS(硫代巴比妥酸)值高度相关, 能在一定程度上反映鱼类脂肪氧化程度的高低。本研究发现传统腌干带鱼中1-辛烯-3-醇含量为349.33 ng/g, 而发酵腌干带鱼中1-辛烯-3-醇含量仅为181.58 ng/g, 比传统腌干带鱼降低了48.02%, 结合上述的己醛含量可推测乳酸菌发酵可能对腌干鱼中的不饱和脂肪酸有一定的抗氧化作用。曾雪峰^[11]发现接种酵母菌后酸鱼中乙醇含量增加明显, 而本研究未检出乙醇, 这可能是酸鱼在密封低氧条件下发酵, 酵母菌将糖类转化为二氧化碳和乙醇, 而发酵腌干带鱼在发酵过程中氧气含量相对较高, 糖类主要转化为二氧化碳和水, 因此说明发酵条件也是影响挥发性风味的主要因素。此外, 己醇具有水果味、1-戊烯-3-醇具有烤洋葱味、3-甲基丁醇具有坚果味而苯乙醇具有花香味, 这些物质共同作用赋予了发酵腌干带鱼特殊的风味。

酮类化合物来源于脂类的分解和醇类的氧化。水产品中的挥发性成分以C3-C17甲基酮为主, 是饱和脂肪酸经由碳链烃的 β -氧化和 β -酮酸脱羧作用生成的, 且随碳链的增长其香味越浓郁。由表2可知, 从新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼检测到的挥发性成分中酮类物质分别为3种、5种和7种, 其含量分别为85.31、173.98和388.97 ng/g。3-羟基-2-丁酮是乳酸菌分解碳水化合物的主体产物, 具有奶油香味。本研究三个样品均检测到3-羟基-2-丁酮, 然而发酵腌干带鱼中3-羟基-2-丁酮的含量为104.61 ng/g, 远高于新鲜带鱼和传统腌干带鱼, 这主要因为乳酸菌接种到鱼肉中大量繁殖, α -乙酰乳酸在微生物的作用下发生分解生成该化合物。发酵腌干带鱼独有的2,3-辛二酮含量丰富, 具有强烈的奶油香味, 被认为是发酵制品特征香气物质。

烷烃主要来自脂肪酸烷氧自由基的均裂, 是形成某些杂环类物质的中间体。本研究检测到的烃类物质虽然种类较多, 但由于其阈值较高而不被认为具有气味活性, 对鱼肉风味整体贡献不大, 而一些芳香烃化合物如甲苯、萘等化合物阈值较低, 且会产生令人不愉快的化学刺激性气味^[12]。本研究检测到3个样品均含有甲苯和邻二甲苯, 这些化合物可在鱼体内不断富集, 可能来源于苯丙氨酸的分解代谢或者是来

自外界环境的污染物转移到鱼体内而被鉴定出来, 此研究与顾赛麒等^[13]的研究结果类似。另外发酵腌干带鱼中独有的乙酸是一种小分子化合物, 来源于乳酸菌的产酸作用以及其他微生物对碳水化合物的代谢, 具有奶油的味道, 对发酵腌干带鱼风味形成起到重要作用。邻苯二甲酸二丁酯是羧酸和醇类发生酯化反应生成的, 具有特殊的水果香味, 是腌干带鱼特有的物质。三甲胺是氧化三甲胺(TMA-O)经兼性厌氧菌还原的产物, 是鱼腥味的主体成分, 腌干带鱼中三甲胺的含量低于鲜带鱼, 主要是由于食盐抑制了腐败菌的生长, 破坏了三甲胺形成途径导致的^[9]。

2.3 主体风味差异分析

从腌干带鱼的挥发性风味成分来看, 腌干鱼的特征风味物质包括己醛、苯甲醛、辛醛、(E, E)-2,4-庚二烯醛、1-辛烯-3-醇、己醇、3-甲基丁醇、3-羟基-2-丁酮和三甲胺等。结合相关文献^[5, 8, 14]可知, 鱼肉主体风味可用青草—脂肪味、水果香味、杏仁味、脂肪味、蘑菇—土腥味、烤洋葱味、奶油香味、化学刺激味和鱼腥味来表征, 因此可利用主要挥发性风味成分相对含量的差异构建风味轮图, 直观反映鱼肉主体风味的差异及联系。新鲜带鱼以鱼腥味和水果香味为主, 传统腌干带鱼以脂肪味、蘑菇—泥土味和水果香味为主, 同时增加了杏仁味和花香味, 而混菌发酵(植物乳杆菌、干酪乳杆菌和戊糖片球菌)的腌干带鱼与传统腌干带鱼相比, 其奶油味、青草—脂肪味和水果香味更加浓郁, 味觉分布更加均匀(图3)。李来好等^[15]对毛鳞鱼(*Mallotus villosus*)、红牙鲷(*Otolithes ruber*)、小黄鱼(*Larimichthys polyactis*)以及带鱼等4种传统腌干鱼的风味物质进行萃取和分离鉴定, 发现腌干鱼的挥发性风味成分的组成和种类各不相同, 其特征香气以鱼腥味、青草—脂肪味为主, 而本研究测定的腌干鱼腥味成分相对较低, 这可能受到腌干鱼的风味形成与原料、工艺条件、发酵剂和发酵条件等参数的影响。

乳酸菌在腌干带鱼的发酵过程中占主导地位, 对发酵腌干带鱼的风味形成起到了重要的作用, 其风味形成主要包括以下途径。首先是碳水化合物分解代谢形成风味物质, 发酵腌干鱼中乳酸菌的大量生长繁殖, 代谢鱼肉中碳水

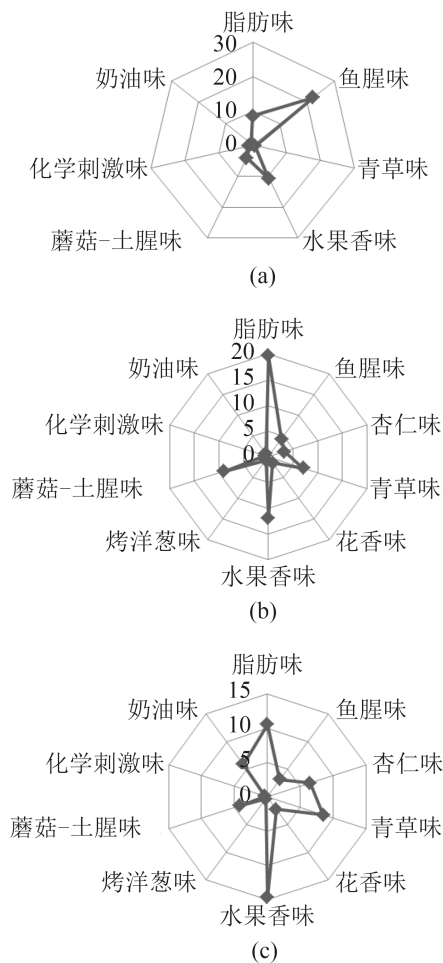


图3 新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼的风味轮

(a) 新鲜带鱼; (b) 传统腌干带鱼; (c) 发酵腌干带鱼

Fig. 3 Sensory profile of fresh hairtail, traditional cured hairtail and fermented cured hairtail

(a) fresh hairtail; (b) traditional cured hairtail; (c) fermentation cured hairtail

化合物生成乳酸、乙酸和3-甲基丁酸等, α -乙酰乳酸在微生物的作用下分解为具有奶油味的3-羟基-2-丁酮, 发酵腌干带鱼中3-羟基-2-丁酮使其呈现出浓郁的奶油味^[16]; 其次, 蛋白质降解形成风味物质, 氨基酸通过Strecker降解发生脱氨脱羧反应产生羰基化合物是挥发性风味物质的重要来源, 如亮氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸、异亮氨酸等分别生成3-甲基丁醛、2-甲基丙醛、苯甲醛、2-甲基丁醛以及醇类衍生物, 有研究表明乳酸菌的肽链端解酶具有较强的亮氨酸和缬氨酸分解能力, 能通过Strecker降解生成各类挥发性成分^[16], 这与实验在发酵腌干带鱼中检测到亮氨酸的降解产物3-甲基丁醇的研究结果一致。另

外, 脂肪氧化与水解也是产生风味物质的主要途径, 乳酸菌对发酵腌干带鱼脂肪氧化和水解的调控具有重要作用, 不仅能促进脂肪发生氧化与水解产生多种醛酮类物质, 也能在一定程度上抑制不饱和脂肪酸发生过度氧化, 防止不愉快的风味产生。本研究发现乳酸菌能降低腌干带鱼中氧化产物己醛和1-辛烯-3-醇的含量, Zeng等^[17]也发现采用发酵剂(*L. plantarum* 120, *P. pentosaceus* 220, *S. cerevisiae* 22)接种于酸鱼后, 接种发酵剂组的酸鱼TBARS值增加得较为缓慢, 由此推测乳酸菌可能对不饱和脂肪酸有抗氧化作用, 在前期的研究工作中也发现在腌干带鱼生产过程中乳酸菌对不饱和脂肪酸的氧化有一定的抑制作用, 接菌发酵的腌干带鱼的POV值(过氧化值)、TBARS值、己醛含量和饱和脂肪酸含量显著低于传统腌干带鱼, 而AV值(酸价)和不饱和脂肪酸含量高于传统腌干带鱼, 但关于乳酸菌对腌干带鱼制品脂肪氧化与水解的作用机理还有待进一步研究。

3 结论

电子鼻能对不同处理方式腌干带鱼的气味差异进行有效区分, 3个鱼肉样品分布在主成分图的不同区域内, 之间没有相互重叠。发酵腌干带鱼和传统腌干带鱼的气味差异主要体现在PC1轴上, 新鲜带鱼与腌干带鱼的气味差异主要体现在PC2轴上, 第一主成分的特征值为10.621, 贡献率为96.443%, 第二主成分的特征值为3.379, 贡献率为2.601%。由因子载荷矩阵可知, 对PC1贡献率较大的传感器是 $S_2(0.883)$ 、 $S_5(0.923)$ 、 $S_7(0.963)$ 、 $S_{11}(0.820)$ 和 $S_{13}(0.909)$, 对PC2贡献率较大的传感器是 $S_3(0.852)$ 、 $S_6(0.859)$ 、 $S_8(-0.856)$ 和 $S_{14}(0.959)$ 。

通过采用HS-SPME-GC-MS法对新鲜带鱼、传统腌干带鱼和发酵腌干带鱼的挥发性成分进行研究, 新鲜带鱼检测出27种成分, 传统腌干带鱼检测出45种成分, 发酵腌干带鱼检测出56种成分, 醛类、醇类和酮类是构成腌干带鱼挥发性风味差异的主要化合物。鱼肉的特征风味物质包括己醛、苯甲醛、辛醛、(E, E)-2, 4-庚二烯醛、1-辛烯-3-醇、己醇、3-甲基丁醇、3-羟基-2-丁酮和三甲胺等。新鲜带鱼以鱼腥味和水果香味为主, 传统腌干带鱼以脂肪味、蘑菇—泥土

味和水果香味为主, 在新鲜带鱼基础上增加了杏仁味和花香味, 而混菌发酵(植物乳杆菌、干酪乳杆菌和戊糖片球菌)的腌干带鱼其奶油味、青草—脂肪味和水果香味更加浓郁, 味觉分布更加均匀。

参考文献:

- [1] 任中阳, 吴燕燕, 李来好, 等. 腌干鱼制品热泵干燥工艺参数优化[J]. 南方水产科学, 2015, 11(1): 81-88.
Ren Z Y, Wu Y Y, Li L H, *et al.* Optimization of heat pump drying technical parameters of salted dry fish[J]. South China Fisheries Science, 2015, 11(1): 81-88(in Chinese).
- [2] 游刚, 吴燕燕, 李来好, 等. 添加复合乳酸菌再发酵对腌干鱼肉微生物、亚硝酸盐和亚硝胺的影响[J]. 南方水产科学, 2015, 11(4): 109-115.
You G, Wu Y Y, Li L H, *et al.* Effect of inoculating compound lactic acid bacteria on microbial, nitrites and nitrosamines of salted fish[J]. South China Fisheries Science, 2015, 11(4): 109-115(in Chinese).
- [3] 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.
- [4] 李婷婷, 丁婷, 邹朝阳, 等. 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[J]. 现代食品科技, 2015, 31(2): 249-260.
Li T T, Ding T, Zou Z Y, *et al.* Analysis of changes in volatile components of salmon fillets during refrigerated storage by the HS-SPME-GC-MS technique combined with electronic nose[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 249-260(in Chinese).
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Jónsdóttir R, Sveinsdóttir K, Magnússon H, *et al.* Flavor and quality characteristics of salted and desalted cod (*Gadus morhua*) produced by different salting methods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(8): 3893-3904.
- [8] 吴燕燕, 游刚, 李来好, 等. 低盐乳酸菌法与传统法腌干鱼制品的风味比较[J]. 水产学报, 2014, 38(4): 601-612.
Wu Y Y, You G, Li L H, *et al.* Comparison of flavor components between low-salt lactic acid fermented fish and traditional salted fish[J]. Journal of Fisheries of China, 2014, 38(4): 601-612(in Chinese).
- [9] 李松林, 蒋长兴, 聂凌鸿, 等. 风鸡腌制和风干过程中挥发性成分的变化[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(3): 191-198.
Li S L, Jiang C X, Nie L H, *et al.* Changes of volatile compounds during curing and drying of air-dried chicken[J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(3): 191-198(in Chinese).
- [10] Iglesias J, Medina I. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile compounds associated to oxidation of fish muscle[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1192(1): 9-16.
- [11] 曾雪峰. 淡水鱼发酵对酸鱼品质影响的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
Zeng X F. Study on the effect of Suan yu property of fermented freshwater fish[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013(in Chinese).
- [12] Frank D, Poole S, Kirchhoff S, *et al.* Investigation of sensory and volatile characteristics of farmed and wild barramundi (*Lates calcarifer*) using gas chromatography-olfactometry mass spectrometry and descriptive sensory analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(21): 10302-10312.
- [13] 顾赛麒, 王锡昌, 陶宁萍, 等. 基于固相微萃取气质联用法和电子鼻法检测锯缘青蟹挥发性风味物[J]. 食品工业科技, 2012, 33(14): 140-145, 156.
Gu S Q, Wang X C, Tao N P, *et al.* Study on detection of volatile flavor components in mangrove crab (*Scylla serrate*) by HS-SPME-GC-MS and E-nose methods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(14): 140-145, 156(in Chinese).
- [14] Fernández-Segovia I, Escriche I, Gómez-Sintes M, *et al.* Influence of different preservation treatments on the volatile fraction of desalted cod[J]. Food Chemistry, 2006, 98(3): 473-482.
- [15] 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 L H, Ding L L, Wu Y Y, *et al.* Analysis of the volatile flavor compounds in salted-dried fish[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2012, 36(6): 979-988(in Chinese).
- [16] Papamanoli E, Tzanetakis N, Litopoulou-tzanetaki E, *et al.* Characterization of lactic acid bacteria isolated from a Greek dry-fermented sausage in respect of their technological and probiotic properties[J]. *Meat Science*, 2003, 65(2): 859-867.
- [17] Zeng X F, Xia W S, Jiang Q X, *et al.* Effect of autochthonous starter cultures on microbiological and physico-chemical characteristics of Suan yu, a traditional Chinese low salt fermented fish[J]. *Food Control*, 2013, 33(2): 344-351.

Analysis of volatile components in various cured hairtail by electronic nose and HS-SPME-GC-MS

WU Yanyan¹, WANG Yueqi^{1,2}, LI Laihao^{1*}, WANG Xichang², YANG Xianqing¹,
CAI Qiuxing³, ZHAO Yongqiang¹, XIN Shaoping¹

(1. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences,

Key Lab of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510300, China;

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

3. College of Food Science and Engineering, China Ocean University, Qingdao 266000, China)

Abstract: The impacts of various processing techniques on volatile compounds of cured hairtail were studied using an electronic nose and headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The obtained results indicated that the contributions of the first and second principal components were 96.44% and 2.60%, respectively, which contained sufficient sensory information to different samples. Totally 27, 45 and 56 volatile compounds were detected from hairtail samples that were fresh, traditional cured and fermented cured, respectively, and most of volatile compounds were aldehydes, alcohols and ketones. Hexanal, benzaldehyde, octanal, (E, E)-2, 4- heptadienal, 1-octen-3-ol, hexanol, 3-methyl-1-butanol, 3-hydroxy-2-butanone and trimethylamine were found involved in the formation of characteristic flavor of hairtail. Fresh hairtail exhibited mainly fishy and fruity flavors, and traditional cured hairtail showed fatty, mushroom-muddy and fruity flavors, while the main flavor of fermented cured hairtail were buttery, grassy-fatty and fruity, and these flavors were more intense and better-distributed.

Key words: *Trichiurus lepturus*; curing; volatile compounds; electronic nose; head space solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry

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

Funding projects: National Natural Science Foundation of China(31571869, 31371800); Special Promotion of Guangdong Ocean Fishery Technology (A201301C02); Special Project of Marine Fishery Technology and Industrial Development in Guangdong Province (A201501C102)