

不同冷藏期鲳鱼及草鱼气味变化分析

张晶晶, 梁萍, 施文正*, 顾赛麒, 王锡昌
(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要:以鲳鱼和草鱼分别作为海水鱼和淡水鱼代表, 利用电子鼻评价冷藏条件下不同贮藏期的鱼肉气味, 并通过气相色谱-质谱检测挥发性风味成分的变化。结果表明, 电子鼻可以较好区分不同贮藏期的鱼肉气味, 且草鱼的气味变化较鲳鱼更为显著。贮藏期间鲳鱼和草鱼分别鉴定出22种和19种挥发性物质, 主要包括醛类、醇类、酯类及腐败性化合物等。新鲜鲳鱼挥发性风味主要以1-戊烯-3醇、己醛、1-辛烯-3醇、庚醛、2-辛烯醛为主, 草鱼以己酸甲酯为主。贮藏期间, 鲳鱼和草鱼气味成分变化也具有差异性, 鲳鱼中和腐败相关的化合物主要为三甲胺和3-甲基丁醇等, 且贮藏过程中醛类、醇类均呈下降趋势; 草鱼贮藏过程中的第2天及第4天较为相关的化合物为癸醛、1-辛烯-3醇、己醛和壬醛等脂肪氧化的产物, 而贮藏后期与腐败相关的化合物较少。上述结果初步说明生长环境、脂肪氧化及微生物腐败影响了海鱼和淡水鱼冷藏期气味形成。

关键词: 鲳鱼; 草鱼; 电子鼻; 气相色谱-质谱; 挥发性风味

Changes in Volatile Compounds of Pomfret and Grass Carp during Different Storage Periods

ZHANG Jingjing, LIANG Ping, SHI Wenzheng*, GU Saiqi, WANG Xichang
(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Pomfret and grass carp were chosen as representatives of sea and freshwater fish, respectively to investigate odor changes by electronic nose (E-nose) and changes in volatile flavor components during chilled storage by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that e-nose could distinguish the odor of different species of fish at different storage periods, and the odor changes of grass carp were much more obvious. A total of 22 and 19 volatiles were identified in pomfret and grass carp, respectively, during refrigeration, mainly consisting of aldehydes, alcohols, esters, and putrefactive compounds etc. The major volatiles of fresh pomfret were 1-penten-3-ol, 1-octen-3-ol, hexanal, heptanal and 2-octenal, while the major volatile of grass carp was caproic acid methyl ester. There were different changes in odorous components of pomfret and grass carp during refrigeration. The putrefactive compounds of pomfret were mainly trimethylamine and 3-methyl-butanol, and the contents of most aldehydes and alcohols showed a decreasing tendency. The fat oxidation products decanal, 1-octen-3-ol, hexanal and nonanal were found to be the main volatiles of grass carp stored for two and four days. Moreover, fewer putrefactive compounds were detected during the late storage period. The above results noted that growing environment, lipid oxidation and microbial spoilage may influence the odor of sea fish and freshwater fish during cold storage.

Key words: pomfret; grass carp; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile compounds

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201620006

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2016)20-0031-06

引文格式:

张晶晶, 梁萍, 施文正, 等. 不同冷藏期鲳鱼及草鱼气味变化分析[J]. 食品科学, 2016, 37(20): 31-36. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201620006. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Jingjing, LIANG Ping, SHI Wenzheng, et al. Changes in volatile compounds of pomfret and grass carp during different storage periods[J]. Food Science, 2016, 37(20): 31-36. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201620006. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-04-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31471685); 上海市高校知识服务平台项目(ZF1206)

作者简介: 张晶晶(1985—), 女, 工程师, 博士研究生, 研究方向为水产品加工。E-mail: zhangjj@shou.edu.cn

*通信作者: 施文正(1975—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为水产品加工。E-mail: wzshi@shou.edu.cn

淡水鱼和海水鱼的气味存在较大差异。新鲜海水鱼的气味比较柔和,通常为各种羰基化合物和醇提供的清香,而淡水鱼较海水鱼有明显的土腥味^[1]。不同鱼类在贮藏过程中的气味特征与鱼类生活环境导致的微生物种类差异、脂肪氧化酶活性及特性的差异、脂肪酸构成差异均有一定关系^[2]。鲳鱼(*Pampus sinensis*)是中国沿海地区产量较高的经济型鱼类,2014年全国海洋捕捞产量达32.99万t^[3],其富含蛋白质、不饱和脂肪酸及多种微量元素,肉质细嫩,烹饪后较少有鱼腥味而受到大众喜爱。草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)为我国四大家鱼之一,2014年草鱼养殖产量达537.68万t^[3],鱼肉营养丰富、味道鲜美,食用价值高,但由于生活或养殖环境含有大量藻类,适合放线菌繁殖生长,细菌通过鱼鳃侵入鱼体血液中,使鱼体具有海鱼通常没有的土臭味,而在贮藏过程中,海鱼和淡水鱼呈现的气味特点也不尽相同。由于部分地区生活环境所限制,鱼类消费多以淡水鱼或养殖鱼类为主,因此以海鱼的典型鲳鱼和淡水鱼典型草鱼为比较对象,希望通过对两者在新鲜及贮藏期间的气味变化作比较,初步探讨两类鱼气味差异及来源,为进一步改善淡水鱼养殖或加工条件提供一定的借鉴。

电子鼻能模拟人的嗅觉系统,利用气体传感器阵列的响应曲线来识别样品气味,并对样品整体气味进行判别,是一种操作简单、快速、准确的无损分析技术而被广泛应用^[4-5]。顶空固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术也被广泛应用于食品中挥发性成分的测定,SPME集采样、萃取、浓缩、进样于一体,可以萃取食品中的挥发性物质,该前处理方式具有成本低、操作方便等优点^[6]。

本实验选取鲳鱼和草鱼分别作为海水鱼和淡水鱼的代表,利用电子鼻结合GC-MS联用技术分析贮藏7 d两者挥发性成分的变化,通过研究其新鲜及冷藏过程中的气味变化差异以及引起差异的可能原因,以期改善养殖鱼类挥发性风味提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料

新鲜鲳鱼,购于浙江舟山水产城;新鲜草鱼,购于上海市古棕路菜市场。

1.2 仪器与设备

AUW320电子分析天平 梅特勒-托利多仪器有限公司; FJ200-SH数显高速分散均质机 上海标本模型厂; PHS-3C pH计 上海仪电科学仪器股份有限公司; DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限公司; Fox 4000 Sensory Array Fingerprint

Analyzer 法国Alpha MOS公司; 7890-5977A GC-MS联用仪 美国Agilent公司; 65 μm PDMS/DVB SPME萃取头、手柄 美国Supelco公司; 25 μL 1700系列气相进样针 上海安谱实验科技股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

取新鲜的鲳鱼和草鱼,清洗后去头尾、皮、内脏,切块后(草鱼取背部白肉)混合均匀,用保鲜袋分装,每份20 g于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷藏待用,在不同的时间内(1~7 d)取出样品进行电子鼻和GC-MS检测。

1.3.2 电子鼻测定

新鲜草鱼和鲳鱼分别去头、去皮和去内脏,分别取腹部肌肉和白肉后搅碎,准确称取经搅碎的鲳鱼和草鱼鱼肉各1.0 g,加入1.0 mL 0.18 g/mL NaCl溶液,匀浆后精确称取每份质量(2.00 $\pm$ 0.01) g的鱼肉样,立即装入5 mL电子鼻自动进样瓶中,封盖后将进样瓶于45 $^{\circ}\text{C}$ 平衡10 min后,以洁净干燥空气为载气,流速150 mL/min,进样体积2 500 μL ,1 s进样完毕,注射针温度55 $^{\circ}\text{C}$,数据采集时间120 s,传感器清洗时间1 080 s。为保证结果可靠性,两种鱼肉分别制备8个平行样。

1.3.3 GC-MS检测

1.3.3.1 顶空SPME

新鲜草鱼和鲳鱼分别去头、去皮和去内脏,各取腹部肌肉和白肉后搅碎,分别称取经搅碎的鲳鱼和草鱼鱼肉各2.5 g,加入2.5 mL 0.18 g/mL NaCl溶液,匀浆后置于含有微型搅拌子的15 mL顶空瓶中,将含有鱼肉的顶空瓶然后置于磁力搅拌水浴锅中,并将SPME针管插入顶空瓶的硅橡胶瓶垫,伸出65 μm PDMS/DVB萃取头,在45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下顶空吸附30 min。待吸附完毕,取出插入GC-MS进样口解吸5 min。为保证结果可靠性,两种鱼肉分别制备3个平行样。

1.3.3.2 测定条件

GC条件: HP-5ms石英毛细柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.5 μm); 升温程序: 起始温度30 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至120 $^{\circ}\text{C}$,保持0 min,以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$,保持3 min。载气为99.999%高纯氦气,流速1.2 mL/min,压力59.3 kPa,分流比5:1。

MS条件: 电子电离源; 电子能量70 eV,灯丝发射电流200 μA ,离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$,四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度250 $^{\circ}\text{C}$,GC-MS接口温度280 $^{\circ}\text{C}$,检测器电压1.2 kV,质量扫描范围 m/z 50~350。

1.4 数据处理

1.4.1 定性与定量

定性方法: 将测得各挥发物的谱图与NIST 2008和Wiley 9谱库中标准物质的谱图进行比对,仅报道正反匹配度均大于800(最大值为1 000)的结果;同时计算各挥

发物的保留指数 (retention index, RI) 并与文献中的RI值进行比对, RI的计算公式如下:

$$RI = \left(\frac{Rt(x) - Rt(n)}{Rt(n+1) - Rt(n)} + n \right) \times 100$$

式中: $Rt(x)$ 、 $Rt(n)$ 及 $Rt(n+1)$ 分别为待测挥发性成分、含 n 个碳原子正构烷烃及 $n+1$ 个碳原子正构烷烃的保留时间。

定量方法: 按照绝对峰面积表示。

1.4.2 主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和货架期 (shelf life, SL) 分析

由AlphaSoft V12.0及SPSS 19.0软件完成。

2 结果与分析

2.1 电子鼻检测

2.1.1 PCA

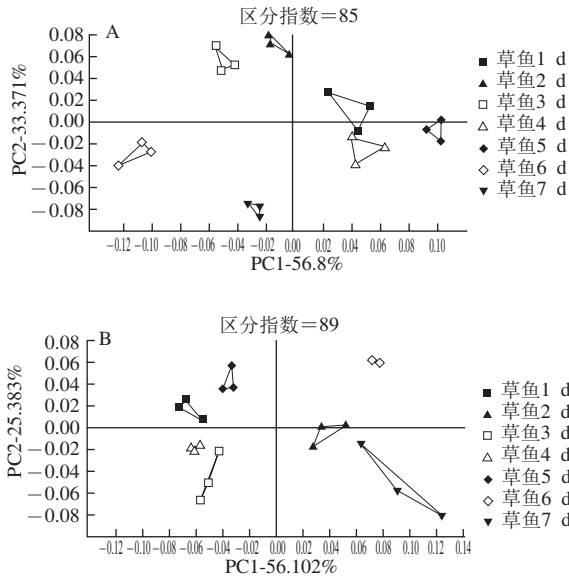


图1 贮藏于4 °C条件下草鱼 (A) 和鲳鱼 (B) 挥发性气味在不同贮藏时间内的PCA

Fig. 1 Principal component analysis (PCA) of the volatile components of grass carp (A) and pomfret (B) during different storage periods at 4 °C

PCA是对所提取的传感器多指标信息进行数据转换和降维处理, 在保存原数据中的主要信息的基础上, 对降维后的特征向量进行线性分类, 最终以二维散点图形式呈现出来^[7], 其中PC1和PC2包含了在PCA转换中得到的第1主成分和第2主成分的贡献率, 贡献率越大, 说明所选取的主要成分对原来多指标信息的代表性越强^[8]。如图1所示, PC1和PC2的贡献率之和各达90%和80%以上, 说明不同贮藏期间样品气味差异明显, 这2个主成分能较好地反映原始高维矩阵的信息。从表1可以看到, 草鱼和鲳鱼均在贮藏前5 d样品间的距离差异不明

显, 但前5 d与第6天及第7天的样品间马氏距离明显增加, 这可能与这2种鱼均在第5天产生更为显著的腐败有关。而且草鱼贮藏6 d之后的样品和其他组鲳鱼的距离更远, 差异更为显著。

表1 PCA图马氏距离

Table 1 Mahalanobis distance of PCA analysis

草鱼			鲳鱼		
样品名	参考名	马氏距离	样品名	参考名	马氏距离
CA	CB	0.09	CHA	CHB	0.12
CA	CC	0.11	CHA	CHC	0.08
CA	CD	0.05	CHA	CHD	0.08
CA	CE	0.09	CHA	CHE	0.07
CA	CF	0.16	CHA	CHF	0.16
CA	CG	0.12	CHA	CHG	0.18
CB	CC	0.04	CHB	CHC	0.10
CB	CD	0.12	CHB	CHD	0.11
CB	CE	0.14	CHB	CHE	0.10
CB	CF	0.14	CHB	CHF	0.09
CB	CG	0.15	CHB	CHG	0.09
CC	CD	0.13	CHC	CHD	0.04
CC	CE	0.16	CHC	CHE	0.09
CC	CF	0.11	CHC	CHF	0.17
CC	CG	0.14	CHC	CHG	0.14
CD	CE	0.06	CHD	CHE	0.07
CD	CF	0.16	CHD	CHF	0.16
CD	CG	0.10	CHD	CHG	0.16
CE	CF	0.21	CHE	CHF	0.21
CE	CG	0.15	CHE	CHG	0.15
CF	CG	0.11	CHF	CHG	0.11

注: 表中CA~CG和CHA~CHG分别为草鱼及鲳鱼冷藏放置1~7 d的样品。

2.1.2 SL分析

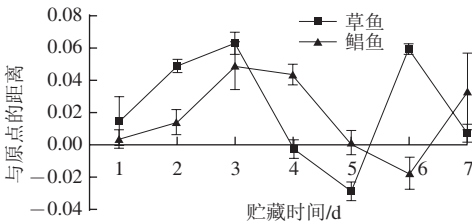


图2 不同贮藏时间鲳鱼和草鱼的SL分析

Fig. 2 Shelf life charts for pomfret and grass carp during different storage periods at 4 °C

电子鼻SL分析是以PCA为基础, 以时间为横坐标, 相同条件下样品的不同贮藏时间的传感器响应值的重心差距为纵坐标, 来表示样品在不同贮藏条件下的气味变化^[4], 如图2所示, 随贮藏时间的延长, 2种鱼的气味变化均较大, 草鱼和鲳鱼均在贮藏3 d后和原点的距离达到最大, 这可能与放置3 d后产生了明显腐败有关, 而贮藏3 d的样品在SL图上显示下降, 可能与贮藏过程中气味强度减弱有关。相较之下, 第2天的草鱼样品和新鲜样品间的差距也较鲳鱼较大, 这与上述PCA所呈现的结果一

致,推断可能和草鱼较易腐败相关。两者在第5天的时候又出现了第2个拐点,且草鱼气味较鲳鱼也更为剧烈,这可能和样品深度腐败造成气味更为强烈有关。总体看来,贮藏期间草鱼的气味变化较鲳鱼差异更为明显,这和PCA呈现的结果基本一致。

2.2 SPME-GC-MS测定及挥发物分析

贮藏期间鲳鱼共检测出22种挥发性成分,草鱼共检测出19种挥发性成分,其中主要为醛类、醇类、酮类、烃类等,详细结果见表2。

2.2.1 醛类物质

醛类是脂肪氧化的主要产物,阈值相对较低,对鱼类总体气味贡献明显^[9],在不同贮藏期间的鲳鱼和草鱼样品中均能检测到如己醛、壬醛、癸醛等饱和直链醛。己醛产生途径多样^[10],在新鲜鱼肉或腐败过程中各呈现不同的气味特征,普遍存在于淡水及海水鱼中^[11]。壬醛具有较强的青草味^[12]或脂肪味^[13],为油酸的氧化产物^[10]。癸醛具有香甜味,对鲳鱼气味贡献较大^[14]。2-辛烯醛对鱼腥味也有一定影响,可能与其他成分共同构成鱼腥味^[10]。

由表2可知,鲳鱼中醛类物质含量总体呈下降的趋势,草鱼中大部分醛类呈先下降后上升的趋势。鲳鱼中醛类尤其是己醛,随着贮藏时期的延长己醛的含量下降并且甚至消失,说明随着时间的延长鲳鱼腐败时,腥味会逐渐减小,而草鱼会先上升后下降并且在第3天时腥味超过了鲳鱼,达到了最大值。因此通过某些醛类的变化可以反映贮藏过程中海水鱼、淡水鱼挥发性物质中醛类的变化、脂肪的氧化程度,为判断其新鲜度提供依据。这与李婷婷等^[5]对三文鱼片冷藏过程中挥发性成分的变化一致。

2.2.2 醇类物质

不变饱和醇阈值较低,对鱼肉的气味贡献较大^[14],例如1-辛烯-3-醇、2-辛烯-1-醇、1-戊烯-3-醇等。1-辛烯-3-醇被报道普遍存在于淡水和海水鱼,挥发性气味重,由亚油酸的氢过氧化物降解产生,具有类似泥土或蘑菇的气味^[15]。Iglesias等^[16]报道1-戊烯-3-醇和1-辛烯-3-醇含量与鱼肉脂肪氧化有关的化学指标高度相关,是亚油酸氧化后产生的小分子挥发物,从表2可看出,鲳鱼在贮藏过程中这两种物质含量逐步下降,可能与脂肪氧化酶活性下降有关。

2.2.3 酯类物质

酯类化合物一般由酸和醇酯化作用缩合而成,是肉品特征香味的重要来源^[17]。由表2可知,两种鱼均检出丁酸甲酯及己酸甲酯。酯类化合物在新鲜及贮藏期的鱼肉中报道较少,田迪英等^[13]在5种海鱼中检出乙酸乙酯、丁酸甲酯呈先上升后下降的趋势,并均在第2天达到最大值,酯类物质的增加可能与鱼体内源酶及微生物代谢共同作用导致^[7],后期下降可能和某些醇和酸的含量降低有

关。草鱼中检出*n*-己酸己烯酯,周才琼等^[18]的研究中证实该物质属于酸肉发酵过程中的挥发性物质。该物质在鲳鱼中未检出。

2.2.4 芳香类物质

苯、甲苯类化合物一般由脂类氧化或苯丙氨酸分解代谢产生,或由环境带入^[19],能造成不愉快气味。由表2可知,两种鱼肉均检出较高含量的苯系物,可能在一定程度上反映鱼体脂肪的氧化程度。草鱼中未检出甲苯, Ogata等^[20]研究指出,近海鱼类面临石油等工业产物的污染,而通过GC-MS联用检测得到,甲苯为一种环境带入的主要异味物质,表明甲苯可能与鱼类生活环境受污染程度相关,推测此次实验未检测出甲苯与之相关。

2.2.5 其他

萘和柠檬烯类可能与环境有关,在龙虾、扇贝和蟹中均有检出^[21-22]。D-柠檬烯在两种鱼贮藏期中均有较高含量的检出。三甲胺由氧化三甲胺在细菌酶的作用下产生,呈现令人不愉快的氨味并广泛存在于水产品中尤其海鱼^[23],是鱼类腐败的标志物。由表2可知,在鲳鱼中检出三甲胺,实验数据表明随着贮藏时间的延长,鲳鱼中三甲胺的含量在第4天有了显著增加,这与上述电子鼻SL基本一致。

2.3 鱼肉挥发性成分PCA

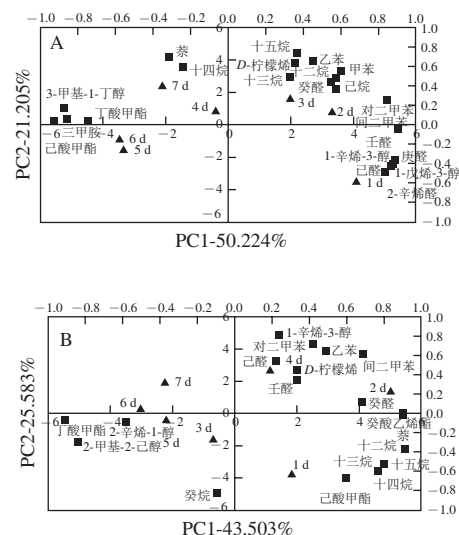


图3 鲳鱼(A)和草鱼(B)贮藏期间内挥发物PCA载荷图

Fig. 3 Biplot of principal component analysis (PCA) of the volatile compounds of pomfret and grass carp during different storage periods at 4 °C

将鲳鱼和草鱼中各挥发物的绝对峰面积经Z-Score标准化后作为PCA的原始数据,结果如图3所示。从图3A可以看出第1~3天均在第1和第4象限(右上和右下侧),属于比较新鲜的样品,第4天偏向于第2象限(左上侧),而第2~7天均位于第2和第3象限(左上和左下侧),因此可以看出以挥发物为变量所做的贮藏期内主

表2 不同贮藏期间草鱼和鲳鱼挥发性成分变化
Table 2 Changes in volatile components of grass carp and pomfret during different storage periods at 4 ℃

保留 指数	名称	绝对峰面积 (×10 ⁵)													
		1 d		2 d		3 d		4 d		5 d		6 d		7 d	
		草鱼	鲳鱼	草鱼	鲳鱼	草鱼	鲳鱼	草鱼	鲳鱼	草鱼	鲳鱼	草鱼	鲳鱼	草鱼	鲳鱼
醛类															
791	己醛	20.38±2.37	43.83±6.27	35.60±15.99	25.60±3.34	40.20±0.75	9.85±1.55	38.46±3.08	Nd	29.37±3.05	Nd	21.12±2.02	Nd	34.56±4.31	Nd
896	庚醛	Nd	9.54±2.35	Nd	6.29±1.14	Nd	2.82±0.03	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
969	2-辛烯醛	Nd	9.56±1.14	Nd	6.78±0.67	Nd	2.80±3.22	Nd	3.22±0.70	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
1 099	壬醛	12.77±3.55	7.71±1.01	14.27±3.27	7.43±1.86	13.83±2.14	6.16±0.50	16.38±2.91	3.52±0.45	11.92±1.57	3.28±0.21	6.96±1.66	3.66±0.59	10.36±2.44	3.55±0.33
1 201	癸醛	3.81±0.42	2.38±0.10	6.04±1.83	2.51±0.66	7.83±0.70	2.62±1.88	7.21±1.41	1.89±0.18	4.00±0.33	1.67±0.26	3.64±1.64	2.31±0.07	5.06±1.93	2.43±0.26
	合计	41.86±7.72	74.03±16.60	60.29±14.35	50.62±9.08	67.97±15.83	27.26±3.16	65.58±15.67	12.62±1.69	57.25±10.71	11.79±1.39	37.32±7.97	11.96±1.70	58.46±13.47	12.98±1.68
醇类															
	1-戊烯-3-醇	Nd	22.26±2.25	Nd	9.28±0.82	Nd	4.79±3.90	Nd	3.90±0.96	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
718	3-甲基-1-丁醇	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	74.28±5.19	Nd	58.92±2.04	Nd	96.23±9.04	Nd	106.51±5.33
774	2-甲基-2-己醇	10.57±0.79	Nd	8.00±0.26	Nd	10.65±0.94	Nd	9.77±0.42	Nd	10.06±0.94	Nd	11.78±0.98	Nd	10.79±0.13	Nd
974	1-辛烯-3-醇	82.82±12.36	13.33±1.69	137.83±12.81	9.76±0.60	77.79±3.44	4.21±0.76	120.28±2.54	Nd	95.68±11.98	Nd	94.13±9.38	Nd	149.20±18.68	Nd
1 064	2-辛烯-1-醇	4.90±0.92	Nd	4.38±0.73	Nd	6.10±0.99	Nd	3.53±0.35	Nd	11.95±2.12	Nd	5.60±1.14	Nd	8.48±1.36	Nd
	合计	93.39±51.09	35.59±11.20	145.82±91.80	19.03±5.50	88.44±47.47	9.01±2.62	130.05±78.15	78.18±41.81	105.74±60.54	58.92±34.02	105.91±58.23	96.23±55.56	159.99±97.87	106.51±61.50
酯类															
707	丁酸甲酯	30.14±5.92	15.51±6.74	22.49±0.60	23.52±4.35	31.85±2.57	21.05±4.53	31.03±1.00	14.69±4.78	31.00±3.48	32.15±1.44	34.60±3.36	30.67±3.22	33.41±4.26	28.78±3.26
920	己酸甲酯	8.15±0.81	1.60±0.05	3.22±1.38	1.78±0.43	2.61±0.04	3.38±0.19	2.97±0.08	15.81±3.54	2.28±0.35	25.30±4.95	Nd	15.95±1.34	Nd	21.33±4.73
979	己酸乙酯	20.67±4.20	Nd	26.97±9.65	Nd	20.11±0.93	Nd	22.69±1.31	Nd	17.27±1.24	Nd	10.20±1.76	Nd	11.83±2.17	Nd
	合计	58.96±11.03	17.11±9.84	52.68±12.61	25.31±15.37	54.56±14.71	24.43±12.49	56.68±14.41	30.50±0.80	50.55±14.36	57.46±4.84	44.80±17.78	46.62±10.41	45.24±16.94	50.11±5.27
芳香类															
752	甲苯	Nd	6.09±0.89	Nd	8.05±2.57	Nd	9.25±3.68	Nd	7.86±0.63	Nd	5.83±0.27	Nd	5.15±0.47	Nd	5.84±0.67
854	乙苯	86.76±2.26	67.13±7.49	175.05±31.19	60.86±4.76	71.83±3.36	74.88±21.67	122.42±8.47	69.82±10.07	74.76±21.48	46.93±5.01	129.85±19.91	56.59±1.47	122.33±14.85	75.49±6.49
862	间二甲苯	193.54±11.44	287.94±25.00	329.42±11.06	252.90±17.61	155.36±7.80	246.78±12.25	250.40±9.36	183.17±161.70	163.92±29.83	177.71±19.23	213.03±37.46	175.13±8.37	226.13±18.35	223.03±13.34
888	对二甲苯	53.19±1.26	102.47±8.19	87.29±11.62	92.32±7.69	36.71±2.57	103.76±27.01	73.40±4.92	100.37±14.50	49.19±4.64	71.53±8.48	70.32±11.01	70.14±3.88	70.80±4.28	85.66±5.54
1 185	萘	4.20±0.51	2.92±0.95	6.29±1.25	4.84±0.87	2.51±0.15	5.29±0.84	3.013±0.23	4.12±0.92	2.71±0.31	5.19±1.13	2.84±0.60	3.97±1.34	2.45±0.51	5.23±0.78
	合计	337.69±80.26	466.54±116.65	598.04±138.33	418.97±101.44	266.41±65.59	439.95±98.33	449.23±104.29	365.35±73.97	290.57±67.76	307.17±70.87	416.04±89.30	310.98±69.81	421.71±94.27	395.24±88.87
其他类															
752	己烷	Nd	Nd	Nd	19.49±3.02	Nd	8.15±5.05	Nd	7.61±2.34	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
854	D-柠檬烯	37.59±6.03	47.71±5.37	32.68±1.84	45.06±2.31	12.08±2.24	70.56±41.19	161.69±7.21	50.42±2.14	15.16±2.54	38.35±0.71	14.50±2.09	44.61±4.42	8.68±0.32	55.24±3.04
862	癸烷	220.27±13.35	Nd	159.09±6.85	Nd	215.72±4.30	Nd	57.74±7.69	Nd	153.79±1.87	Nd	183.37±16.39	Nd	151.02±25.29	Nd
888	十二烷	3.91±1.89	3.47±1.21	4.00±0.95	4.55±1.01	1.16±0.06	3.53±0.83	1.55±0.07	4.11±1.21	1.17±0.05	3.26±0.91	Nd	2.28±0.15	Nd	3.79±0.39
1 392	十三烷	3.42±2.25	2.16±0.1	2.98±0.80	3.62±0.94	1.69±0.73	2.25±0.55	Nd	3.25±1.42	Nd	2.40±0.76	Nd	1.71±0.10	Nd	2.74±0.27
1 491	十四烷	9.80±6.00	3.98±0.85	8.28±2.55	7.65±2.51	5.78±8.09	4.31±3.49	1.89±0.65	6.45±2.71	1.29±0.64	3.66±1.58	1.47±0.07	7.24±1.80	1.15±0.43	9.90±4.33
1 590	十五烷	9.69±2.18	6.06±0.02	6.46±2.87	6.95±1.17	3.67±1.15	6.61±1.08	3.04±3.51	5.94±1.00	Nd	5.37±0.67	Nd	Nd	Nd	7.15±0.67
	合计	284.70±85.60	63.38±18.31	213.48±61.51	87.32±16.00	240.12±86.17	95.41±26.86	225.89±64.78	77.77±18.41	171.41±61.62	53.03±14.56	199.34±73.77	61.92±17.02	160.86±60.95	78.81±20.91
	三甲胺	Nd	3.67±1.56	Nd	4.23±1.18	Nd	23.71±4.23	Nd	312.64±20.11	Nd	798.86±81.68	Nd	1672.91±48.64	Nd	1461.10±105.63

注: Nd.在样品中未鉴定出, 化合物鉴定方式为MS和保留指数。1-戊烯-3-醇仅为MS鉴定。

成分载荷图,可以较好地地区分各类新鲜度的样品。另外,新鲜鲳鱼和1-戊烯-3醇、己醛、1-辛烯-3醇、庚醛等较相关, Josephon等^[24]认为己醛、1-辛烯-3-醇等和新鲜鱼类呈植物性气味相关。章超桦等^[25]对鲳鱼各部分气味成分分析也表明,新鲜样品具有的特征气味与己醛、1-戊烯-3醇、1-辛烯-3醇、庚醛及2-辛烯醛有关。而第5、6天样品位置与三甲胺、3-甲基丁醇及一些有特殊气味的酯类较为紧密,说明样品在此期间内发生了明显的腐败,三甲胺通常为鱼肉腐败的标志性产物,而在此次实验中还发现了另一种与腐败较为相关的化合物3-甲基丁醇,该物质有报道可能为腐败优势菌的产物^[26]。而与放置7 d的样品相关的化合物较

少,这可能与样品深度腐败后产生挥发性的风味的前体物质有所损失有关。

从图3B可以看到,新鲜草鱼样品的气味和己酸甲酯呈较密切关系,而脂肪氧化产物相关的化合物癸醛、1-辛烯-3醇、己醛和壬醛均和第2天和第4天的样品密切相关,这可能与草鱼在贮存过程中脂肪氧合酶活性增大,异味增强有关,刘奇^[27]将冷藏条件下贮藏7 d的鲟鱼肉质脂肪氧合酶活性做了检测,结果也表明该酶在冷藏期间活性有先增加后降低的趋势,该结果的呈现也基本与草鱼SL较鲳鱼更为变化明显一致。而贮藏第5天后的样品主要与丁酸甲酯、2-辛烯-1醇及2-甲基-2己醇位置较相近,这和鲳鱼在后几天呈现腐败标志性产物三甲胺及3-甲基丁

醇差异较大,可能与2种品种鱼类中微生物种类及代谢有关,需做进一步研究探讨。

将挥发物PCA与电子鼻模拟的SL曲线比较也可以看到,2种鱼贮藏前期的样品与醛醇等重要气味化合物较为相关,而贮藏中期则与气味贡献不大的烷烃类等物质相关,贮藏6d后产生深度腐败标志物或重要气味化合物时,气味强度再度增加,这与SL较为一致。

3 结论

从电子鼻检测的SL结果来看,草鱼的SL变化较鲳鱼更为显著。新鲜鲳鱼的挥发性风味主要以醛类和醇类为主,在贮藏过程中这些物质的含量有所下降,贮藏后期产生海鱼特有的三甲胺及3-甲基丁醇等腐败标志物。新鲜草鱼相关的气味化合物较少,在贮藏期间产生较多醛类和醇类,而贮藏后期与腐败相关的化合物较少。挥发的PCA显示两种鱼在贮藏期间的挥发物分布情况与电子鼻检测的SL情况基本一致,且结合GC-MS联用技术能较好地鉴定出两种鱼冷藏期间气味变化差异的具体挥发物。

参考文献:

- [1] 吴薇,陶宁萍,顾赛麒. 鱼肉特征性气味物质研究[J]. 食品科学, 2013, 34(11): 381-385. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201311079.
- [2] 夏延斌. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 89-133.
- [3] 农业部渔业局. 中国渔业统计年鉴2015[M]. 北京: 中国农业出版社, 2015.
- [4] 陈丽丽,赵利,袁美兰,等. 电子鼻检测贮藏期草鱼新鲜度的变化[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(4): 64-68. DOI:10.3969/j.issn.2095-6002.2014.04.012.
- [5] 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, 37(2): 249-260. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.2.040.
- [6] LEDUC F, TOURNAYRE P, KONDOYAN N, et al. Evolution of volatile odorous compounds during the storage of European seabass (*Dicentrarchus labrax*)[J]. Food Chemistry, 2012, 131(4): 1304-1311. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.09.123.
- [7] 杨晶,王建辉,刘永乐,等. 草鱼肌肉风味变化与品质间的关联[J]. 食品科学, 2015, 36(12): 82-86.
- [8] GANHÃO R, ESTEVEZ M, MORCUENDE D. Suitability of the TBA method for assessing lipid oxidation in a meat system with added phenolic-rich materials[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 772-778. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.11.064.
- [9] 王建辉,杨晶,刘永乐,等. 不同贮藏条件下草鱼肌肉挥发性成分的变化分析[J]. 现代食品科技, 2014, 36(12): 297-303. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.049.
- [10] NIETO G, BAÑÓN S, GARRIDO M D. Effect of supplementing ewes' diet with thym (*Thymus zygis* ssp. *gracilis*) leaves on the lipid oxidation of cooked lamb meat[J]. Food Chemistry, 2011, 125(4): 1147-1152. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.09.090.
- [11] JOSEPHSON D B, LINDSAY R C. Volatile compounds characterizing the aroma of fresh atlantic and pacific oysters[J]. Journal of Food Science, 1987, 50(1): 5-9. DOI:10.1111/j.1365-2621.1985.tb13265.x.
- [12] JOSEPHSON D. Enzymic hydroperoxide initiated effects in fresh fish[J]. Journal of Food Science, 1985, 52(3): 596-600.
- [13] 田迪英,焦慧,陶威,等. 5种海鱼挥发性风味成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(10): 155-159. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201510029.
- [14] 施文正. 草鱼肉挥发成分及其影响因素的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2010: 58-60.
- [15] 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.
- [16] 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. DOI:10.1016/j.chroma.2008.03.028.
- [17] 陈桂平. 草鱼低温贮藏期间质构及风味物质变化研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2014: 44-46.
- [18] 周才琼,代小容,杜木英. 酸肉发酵过程中挥发性风味物质形成的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(7): 98-104.
- [19] 王锡昌,陈俊卿. 顶空固相微萃取与气质联用法分析鲢肉中风味成分[J]. 上海水产大学学报, 2005, 14(2): 176-180.
- [20] OGATA M, MIYAKE Y. Identification of substances in petroleum causing objectionable odour in fish[J]. Water Research, 1973, 7(10): 1493-1504. DOI:10.1016/0043-1354(73)90121-8.
- [21] BOONSUMREJ H, CHAIWANICHIRI S, TANTRATIAN S, et al. Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and cryogenic freezing[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(1): 292-299. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2006.04.059.
- [22] LU F, ZHANG J Y, LIU S L, et al. Chemical, microbiological and sensory changes of dried *Acetes chinensis* during accelerated storage[J]. Food Chemistry, 2011, 127(1): 159-168. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.12.120.
- [23] 李军生,杨军,阎柳娟,等. 氧化三甲胺与鱼产品品质及加工性能关系的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(3): 388-390. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.03.097.
- [24] JOSEPHSON D B, LINDSAY R C, STUIBER D A. Variations in the occurrences of enzymically derived volatile aroma compounds in salt and freshwater fish[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1984, 32: 1344-1347. DOI:10.1021/jf00126a031.
- [25] 章超桦,平野敏行,铃木健,等. 鲫的挥发性成分[J]. 水产学报, 2000(4): 354-358.
- [26] 洪兆鹏,邹小波,石吉勇,等. 接种不同优势腐败菌的冷藏猪肉中挥发性物质的研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(6): 111-115. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.06.022.
- [27] 刘奇. 鱼腥味物质特征及其与脂肪酸氧化的关系研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013: 31-32. DOI:10.7666/d.D326859.