

比较2种蓝圆鲹腌干工艺中脂质氧化与挥发性风味物质形成的关系

吴燕燕¹, 曹松敏^{1,2}, 李来好¹, 杨贤庆¹, 王锦旭¹, 胡晓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)

摘要: 为探明鱼类腌制过程脂质氧化与特征风味物质形成的关系, 以蓝圆鲹 (*Decapterus maruadsi*) 为原料, 采用2种不同的腌干方法, 传统高盐 (traditional high salt, HS) 法和低盐乳酸菌 (low-salt lactic acid fermentation, LAF) 法对其进行加工。测定2种工艺的腌干鱼加工过程中不同加工阶段脂肪氧合酶 (lipoxigenase, LOX)、过氧化值 (peroxide value, POV)、硫代巴比妥酸 (thiobarbituric acid reactive substances, TBARS) 值、主要挥发性风味物质的变化规律, 利用Person相关系数分析2种工艺加工过程中脂质氧化、挥发性风味物质形成规律及两者之间的关系。结果表明: LOX活性均呈现先增加后降低趋势, 除烘干末期之外酶活性HS法大于LAF法 ($P<0.05$), 成品中LOX活性较鲜鱼分别增加了25% (HS)、34.8% (LAF); POV、TBARS值变化趋势与LOX变化趋势基本相同, 烘干后期POV急速下降; 成品中主要挥发性风味物质为醛、酮、烃、醇类物质, 挥发性风味物质主要形成于烘干期间; LAF法生产的产品在HS法产品风味基础上增加了花香味; LOX与脂肪的氧化、风味物质形成之间具有一定的正相关性且脂肪氧化对风味物质的形成具有重要作用; LAF法更利于LOX发挥酶活力, 促进风味物质特别是醛类物质的形成。

关键词: 鱼类传统高盐腌干法; 低盐乳酸菌腌干法; 蓝圆鲹; 脂肪氧合酶; 脂肪氧化; 挥发性风味物质

Comparison of the Relationship between Lipid Oxidation and the Formation of Volatile Flavor Components in *Decapterus maruadsi* during Two Different Dry-Salting Processes

WU Yanyan¹, CAO Songmin^{1,2}, LI Laihao¹, YANG Xianqing¹, WANG Jinxu¹, HU Xiao¹

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

2. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In order to understand the relationship between lipid oxidation and the formation of flavor components in *Decapterus maruadsi* during two different dry-salting processes, i.e. traditional high salt (HS) and low-salt lactic acid fermentation (LAF), the changes in lipoxigenase (LOX), thiobarbituric acid reactive substance (TBARS) value, peroxide value (POV), and flavor components were measured. The relationship between lipid oxidation and flavor components was analyzed by the Pearson correlation coefficient. The results showed that LOX activity increased in the first three stages and then decreased in the final stage for both dry-salting processes, and it was higher in HS samples in the first three stages but lower in the final stage compared with LAF samples. LOX activities in the final dried products produced by HS and LAF were increased by 25% and 34.8% in comparison with fresh fish, respectively. The values of POV and TBARS showed similar changes to LOX, but POV decreased sharply in the final stages for both processes. The major volatile compounds of the final products, which were generated mainly during the drying period, were aldehydes, alcohols, ketones and hydrocarbons. Compared with HS, LAF additionally produced a floral flavor. A positive correlation was seen between LOX and fat oxidation as well as the formation of flavor substances, and fat oxidation played an important role in the formation of flavor substances. LAF could improve the activity of LOX and thus promote the formation of flavor substances, particularly aldehydes.

Key words: traditional dry-salted fish; low-salt lactic acid fermentation; *Decapterus maruadsi*; lipoxigenase (LOX); lipid oxidation; volatile flavor components

收稿日期: 2016-07-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31371800; 31571869)

作者简介: 吴燕燕 (1969—), 女, 研究员, 博士, 研究方向为水产品加工与质量安全控制。E-mail: wuyygd@163.com

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201706026

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 06-0165-08

引文格式:

吴燕燕, 曹松敏, 李来好, 等. 比较2种蓝圆鲹腌干工艺中脂质氧化与挥发性风味物质形成的关系[J]. 食品科学, 2017, 38(6): 165-172. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201706026. <http://www.spkx.net.cn>

WU Yanyan, CAO Songmin, LI Laihao, et al. Comparison of the relationship between lipid oxidation and the formation of volatile flavor components in *Decapterus maruadsi* during two different dry-salting processes[J]. Food Science, 2017, 38(6): 165-172. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201706026. <http://www.spkx.net.cn>

传统咸鱼主要是采用高盐即20%~30%食盐进行加工制作, 产品风味独特, 耐贮藏, 一直深受消费者喜欢, 但研究发现高盐^[1]食品不利于人体健康。近年来, 开发研制低盐且具有传统咸鱼风味的腌制鱼类制品越来越受到人们重视^[2]。腌制鱼类制品的特色挥发性风味物质成分主要为醛类、酮类、醇类、酯类^[3]等, 这些物质主要来源于脂肪的降解及氧化, 有研究发现不同的加工方式对脂质氧化分解具有不同的影响^[4], 同时对内源性酶类活性大小也具有较大的影响。脂肪氧合酶(lipoxygenases, LOX)是能够用于催化产品中不饱和脂肪酸发生氧化反应的一类肌肉内源酶类^[5]。研究人员在培根中发现LOX活性在整个加工过程中均较大, 对挥发性风味物质形成具有重要的影响作用^[6]。Wang Ying等^[7]探究了风干鸭加工过程中挥发性风味物质的变化以及LOX的变化, 但未对两者相互影响做出系统的说明。目前对于腌制咸鱼的研究主要集中于加工过程中有害物质以及主要风味成分的探究, 并未对风味形成的影响因素做更深层次的探究。

本研究以蓝圆鲹为原料, 采用传统咸鱼的高盐(high salted, HS)腌干法和低盐乳酸菌(low-salt lactic acid fermented, LAF)腌干法对其进行加工, 测定出各个加工阶段的LOX活力变化; 脂肪氧化指标: 过氧化值(peroxide value, POV)、硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid reactive substances, TBARS)值的变化情况; 主要挥发性风味物质组成和相对含量, 分析探究蓝圆鲹不同腌干工艺加工过程中脂肪氧化的变化规律, 以及LOX变化同脂质氧化及风味形成之间的关系, 揭示蓝圆鲹不同腌干过程中的脂肪氧化规律, 为蓝圆鲹腌干鱼制品的实际加工生产及品质控制和工艺改进提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

冰鲜蓝圆鲹(质量约为80~100 g/只)、海水晒制粗盐 广东台山李贵记水产有限公司。

植物乳杆菌(*Lactobacillus plantarum*, Lp)、肠膜明串珠菌(*Leuconostoc mesenteroides*, Lm)和戊糖片球菌(*Pediococcus pentosaceus*, Pp)分离自台山市广

海镇李贵记水产品加工厂腌制大黄鱼(*Pseudosciaena crocea*); 嗜酸乳杆菌(*Lactobacillus acidophilus*, La)、短乳杆菌(*Lactobacillus brevis*, Lb)分离自腌制三牙鱼(*Otolithes ruber*)。所有菌种均经过特性鉴定, 并冻干保存。

亚油酸、硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid, TBA)、1,1,3,3-四乙氧基丙烷、二硫苏糖醇(DL-dithiothreitol, DTT)(均为分析纯) 美国Sigma-Aldrich公司; MRS肉汤培养基 广州环凯微生物科技有限公司; 考马斯亮蓝总蛋白含量测试盒 南京建成生物技术有限公司; 氯仿、三氯乙酸(trichloroacetic acid solution, TCA)、乙二胺四乙酸二钠(ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, EDTA- Na_2)、柠檬酸、柠檬酸钠、吐温-20、三羟甲基氨基甲烷(tris(hydroxymethyl)methyl aminomethane, Tris)、还原铁粉(均为分析纯) 广州化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

BS224S分析天平 美国Sartorius公司; 3k30冷冻离心机 美国Sigma公司; UV-2550紫外分光光度计、QP2010 plus气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用仪 日本岛津公司; T25均质机 德国IKA公司; HH-4快速恒温数显水浴箱 常州澳华仪器公司; RC-5型热泵干燥机 广东省农业机械研究所干燥设备制造厂。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

HS法腌干鱼工艺^[8]: 冰鲜蓝圆鲹去内脏后洗净, 放入腌渍池中, 层鱼层盐, 盐鱼的比例为1:5(m/m), 后灌入饱和食盐水至淹没全部鱼体, 4℃条件下腌制36 h, 取出并清水浸泡3~4 h(0.5~1 h换水一次), 浸泡脱盐结束后置于晒网上晾干水分, 再移入(28±2)℃烘箱中烘干至鱼体水分含量约为30%, 包装即为成品。

LAF法腌干鱼工艺^[9]: 冰鲜蓝圆鲹去内脏后洗净, 放入腌渍池中, 层鱼层盐, 盐鱼的比例为1:10(m/m), 后灌入饱和食盐水至淹没全部鱼体, 4℃腌制36 h, 取出并清水浸泡3~4 h(0.5~1 h换水一次), 浸泡脱盐结束后置于晒网上晾干水分, 接种混合乳酸菌液(V(Lp):V

(Pp): $V(Lm)$: $V(La)$: $V(Lb)$ =4:4:2:3:4), 菌液浓度 10^9 CFU/mL, 接种量为10 mL/100 g, 接种完成后置于烘箱中调节温度在 $(26\pm 1)^\circ\text{C}$, 恒温发酵17 h, 然后调节温度至 $(28\pm 2)^\circ\text{C}$ 烘干至鱼体水分含量为30%, 包装即为成品。

2种腌制加工工艺在加工过程分5个阶段取样: 样品A(鲜蓝圆鲈)、样品B(腌制后)、样品C(脱盐后)、样品D(烘干中期)、样品E(烘干后成品)。每个阶段取样阶段均取5~8条样品鱼, 去除可见脂肪及鱼皮, 用绞肉机将样品鱼肉均匀绞碎, 密封保存于 -30°C 冰箱中。

1.3.2 LOX活力测定

LOX粗酶液的提取和相关酶活的测定以及亚油酸底物制备均参照Jin Guofeng^[6]、Gata^[10]和Huang Yechuan^[11]等方法略作修改。

1.3.2.1 LOX粗酶液的提取

准确称取样品5.0 g(精确到0.001 g), 抽取20 mL磷酸缓冲液(50 mmol/L、pH 7.0、含1 mmol/L DTT、1 mmol/L EDTA)加入至样品中, 混匀; 均质机高速均浆(15 000 r/min、 6×10 s、 0°C); 均质后匀速搅拌(30 min、 0°C); 搅拌后低温离心(4°C 、 $10\ 000\times g$); 离心后取上层液体, 并用4层纱布滤去上层脂肪, 再用抽提缓冲液定容至25 mL。利用考马斯亮蓝试剂盒测定蛋白质含量, 分析酶活。

亚油酸底物制备: 准确称取140 mg亚油酸, 将其溶解于含180 μL 吐温-20的脱氧重蒸水中, 调节pH值至9.0, 亚油酸完全溶解后用脱氧重蒸水定容至50 mL, -18°C 条件下贮存备用。

1.3.2.2 LOX活性测定

室温条件下吸取200 μL 亚油酸底物与2.9 mL柠檬酸缓冲溶液(50 mmol/L、pH 5.5)混匀, 利用紫外分光光度计测定混合液于波长234 nm处稳定后的吸光度, 然后吸取0.1 mL酶提取液加入混合液中快速混匀, 室温条件下反应1 min后, 于波长234 nm处测定反应液吸光度, 计算反应前后吸光度差值。每个样品测定3个平行。1个酶活性单位(U): 每分钟每克酶蛋白质吸光度增加1。

1.3.3 氧化指标的测定

1.3.3.1 POV的测定

采用GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》中的比色法测定, 结果以meq/kg表示。

1.3.3.2 TBARS值的测定

采用Ulu^[12]的方法进行测定, 略做修改。取绞碎后试样1 g于试管中, 量取25 mL 7.5% TCA溶液(含

0.1% EDTA- Na_2)加入到试管中与试样混合, 振摇40 min; 中速滤纸过滤2次, 取5 mL滤液(空白管用5 mL蒸馏水替代)与5 mL TBA(0.02 mol/L)溶液混合, 40 min沸水浴后冷却至室温后; 最后加入5 mL氯仿, 摇匀, 静置分层后取上清液; 于波长538 nm处测上清液吸光度。丙二醛(malondialdehyde, MDA)含量通过1,1,3,3-四乙氧基丙烷标准曲线标定计算得出, 结果以 $\mu\text{g MDA/g}$ 表示。

1.3.4 挥发性风味物质的测定^[13]

1.3.4.1 样品气味成分的顶空采样

采用混合取样法: 将每个取样阶段的5条样品鱼处理干净后绞碎混匀, 取混合鱼肉1 g(精确至0.001 g)至10 mL顶空瓶中并迅速加入3 mL饱和食盐水混匀; 将顶空瓶置于磁力搅拌台上, 搅拌加热(65°C); 将65 μm 二乙基苯/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/polydimethylsiloxane, DVB/PDMS)萃取头插入样品瓶顶空部分, 于 65°C 条件下萃取40 min后进行分析鉴定。

1.3.4.2 GC-MS联用仪分析鉴定^[14]

将萃取头插入到GC进样口, 进样口温度为 250°C , 解吸10 min后取出。采用GC-MS联用仪进行分析鉴定, 经计算机NIST谱库数据库检索, 与质谱图库中的标准谱图进行比较, 且与其他文献相互比对分析, 通过人工谱图解析来确定所测得的挥发性成分; 利用Excel进行数据处理, 按照面积归一化法得到各成分的相对含量从而对挥发性成分进行分析。

GC条件: DB-SMS色谱柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$); 程序升温: 色谱柱初温 35°C , 保持1 min, 然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 60°C 保持1 min, 后连续以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 140°C 保持1 min, 最后以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 230°C 保持5 min; 载气为氦气; 流量 $1.0\text{ mL}/\text{min}$; 采用恒线速度; 分流比1:20。

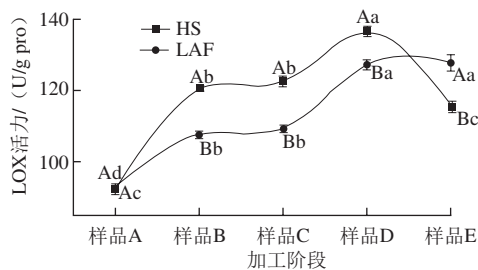
MS条件: 离子源温度 200°C ; 电子能量70 eV; 质量扫描范围 m/z 35~350; 无溶剂切除时间。

1.4 数据处理

本实验设计的所有指标均设计3个平行, 并用Excel计算各指标平均值及标准差。利用Origin 7.0软件作图, JMP 7.0软件分析方法中的Tukey HSD检验进行数据的显著性分析。利用SPSS软件进行脂肪氧化指标及挥发性风味成分的皮尔逊分析。

2 结果与分析

2.1 2种腌干工艺LOX活性变化分析



不同小写字母表示同一加工工艺不同加工阶段酶活性差异显著 ($P < 0.05$)；不同大写字母表示不同加工工艺同一加工阶段酶活性差异显著 ($P < 0.05$)。图2同。

图1 2种蓝圆鲹不同腌干工艺加工过程中LOX活性变化

Fig. 1 Changes in LOX activity of *Decapterus maruadsi* during dry salting processes

由图1可知, LOX活性在2种腌干工艺过程中变化趋势基本相同, 均呈波浪式上升趋势, LOX酶活性除烘干末期外均为HS大于LAF ($P > 0.05$), 蓝圆鲹在腌制、烘干2个阶段LOX活性显著增强 ($P < 0.05$), HS、LAF法腌干鱼成品中LOX酶活性较鲜鱼中活性分别增加了25%、34.8%; 推测蓝圆鲹腌干制品加工过程中较高的盐分能够更显著激活LOX酶活力, 这与Devatkal^[15]和Andrés^[16]等其他腌制肉制品加工过程中所发现的LOX的变化规律相同。Jin Guofeng等^[6]同样发现在风干鸭的腌制过程中高盐腌制过程中LOX的活性一直高于低盐腌制。相比于鲜鱼中LOX活性, 成品中LOX活性显著增强 ($P < 0.05$)。另外, HS法中LOX活性在烘干中期达到最大值, 而后酶活性呈现显著下降 ($P < 0.05$), 这是因为在烘干后期脂肪氧化产物(氢过氧化物)含量增加钝化了LOX^[17], 从而降低了酶的活性, Jin Guofeng等^[6]在干腌培根的加工过程中发现了相似的酶活力变化规律。LAF法中LOX活性仅在脱盐阶段略有下降, 而在烘干中后期活性达最大值, 到成品时酶活力略有降低但不显著 ($P > 0.05$), 由此可见LAF法中烘干末期LOX活性大于烘干中期作用, 推测为LAF法中复合乳酸菌的发酵作用使得烘干后期氢过氧化物得到部分降解降低了对LOX的钝化作用。

2.2 2种腌干工艺氧化指标的变化分析

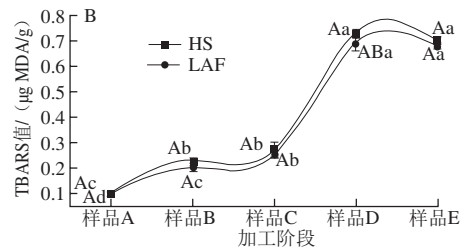
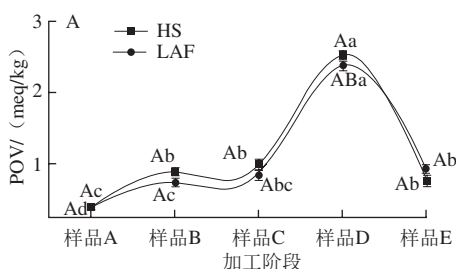


图2 2种蓝圆鲹不同加工工艺腌干过程脂肪氧化指标的变化

Fig. 2 Changes in fat oxidation indicators during dry salting processes

由图2可知, POV和TBARS值变化趋势同LOX活力变化趋势非常相似, 均是在加工过程逐步上升: 腌制阶段增加较缓慢, 烘干初期快速增加, 至烘干中期较高, 而后开始降低。POV在烘干后期急速下降, 这是由于POV反映的是脂肪氧化初级产物(氢过氧化物)含量, 成品期氢过氧化物被急速分解为酮、醛等其他化合物, 使得POV出现显著下降趋势; TBARS值反映的是脂肪氧化的二级产物(MDA)含量, 因此它的最高峰出现在烘干中期以后, 明显滞后于POV; MDA在成品期可以与氨基酸等物质结合^[18]发生相关反应, 从而使得TBARS值在成品期出现降低趋势, 方差分析显示降低趋势不明显 ($P > 0.05$); 2种方法生产的产品中的POV均低于国家标准(0.5/100 g油脂), 说明产品的脂质氧化程度均在安全范围内; TBARS值均在0.1~1.0 mg/kg之间, 没有腐败气味产生^[19], 产品的风味均可被食用者接受。综上所述, HS法和LAF法生产的腌干蓝圆鲹中POV、TBARS值差异性并不显著 ($P > 0.05$), 说明2种工艺加工过程中脂肪氧化程度基本相同。

2.3 主要风味物质相对含量变化分析

2种蓝圆鲹腌干工艺加工过程, 5个加工阶段测定得到的风味物质种类分别为: HS法中, 样品A为46种、样品B为53种、样品C为54种、样品D为68种、样品E为70种; LAF法中, 样品A为46种、样品B为50种、样品C为53种、样品D为66种、样品E为72种。2种腌干工艺加工成品中总风味物质峰面积分别增加84.4% (HS)、135% (LAF)。

由表1可知, 随着加工阶段的不断推进, 2种加工工艺所测得的总风味物质峰面积不断增大。风味物质种类和相对含量在烘干阶段增加最为明显, 这与LOX活性、POV和TBARS值的变化趋势基本相吻合, 说明风味物质的形成与脂肪氧化的关系非常密切。2种腌干工艺中, 烘干中期之前测得的风味物质相对含量为HS法大于LAF法, 烘干末期则为HS法小于LAF法, 初步推测烘干中期之前由于HS法的盐分含量较高, 促进了脂质氧化, 导致风味物质相对含量HS法大于LAF法, 而烘干后期由于LAF的发酵作用促进了产品中风味物质的形成, 致使风味物质相对含量迅速增加。由表1可知, 腌干蓝圆鲹的风

味物质成分主要为醛类、酮类、烃类、醇类。醛类物质普遍阈值较低,是主要风味成分,部分酮类、醇类、烃类由于阈值较高的原因对风味的影响作用有限^[20-21]。

表 1 2 种腌干工艺过程中主要风味物质的相对含量及变化
Table 1 Changes in the contents of the main volatile compounds in
***Decapterus maruadsi* during dry salting processes**

风味成分	相对含量/%									
	样品A		样品B		样品C		样品D		样品E	
	HS、LAF	HS	LAF	HS	LAF	HS	LAF	HS	LAF	HS
烯烯	0.50 ^{ab}	0.60 ^a	0.35 ^{bc}	0.40 ^{bc}	0.26 ^{cd}	0.48 ^{ab}	0.28 ^a	ND	0.14 ^d	
2,4-癸二烯醛	0.38 ^c	0.86 ^b	0.54 ^{bc}	0.68 ^{bc}	0.42 ^c	1.60 ^a	0.84 ^b	0.59 ^{bc}	0.40 ^c	
2-癸烯醛	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.33 ^a	
癸醛	0.04 ^e	0.30 ^b	0.27 ^{bcd}	0.22 ^{cd}	0.21 ^d	0.29 ^{bc}	0.23 ^{cd}	0.51 ^a	0.50 ^a	
二甲基辛烷	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.57 ^a	0.31 ^b	
3-甲基壬烷	ND	ND	ND	ND	ND	0.22 ^b	0.14 ^c	0.62 ^a	0.29 ^b	
癸烷	ND	ND	ND	ND	ND	0.52 ^b	0.50 ^{bc}	2.38 ^a	2.45 ^b	
正-1-十一碳烯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.57 ^a	0.38 ^b	
2-十一烷酮	0.40 ^{ab}	0.46 ^{ab}	0.64 ^a	0.13 ^b	0.47 ^{ab}	0.28 ^b	0.22 ^b	0.36 ^{ab}	0.35 ^{ab}	
正十二烷	ND	ND	ND	ND	ND	0.46 ^c	0.58 ^c	2.60 ^a	1.95 ^b	
2-丁基-1-辛醇	ND	0.03	ND	ND	ND	0.14 ^{cd}	0.37 ^b	0.18 ^c	0.73 ^a	
4,6-二甲基十二烷	0.23 ^b	0.19 ^b	0.24 ^b	0.24 ^b	0.21 ^b	0.20 ^b	0.25 ^b	0.59 ^a	0.21 ^b	
2-己基-1-辛醇	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.30 ^{ab}	0.47 ^c	0.22 ^b	
长叶烯	0.28 ^{ab}	0.31 ^a	0.28 ^a	0.17 ^{abc}	0.20 ^{ab}	0.15 ^{ab}	0.12 ^{bc}	0.05 ^c	0.09 ^{abc}	
十五烷	2.10 ^{ab}	2.25 ^a	2.19 ^{ab}	1.82 ^{bc}	1.89 ^{abc}	1.40 ^{cd}	2.00 ^{cd}	1.08 ^d	1.54 ^{cd}	
1-十二醇	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.09 ^a	
十六醛	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.03 ^a	
1-十六醇	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06 ^a	ND	0.03 ^b	
正十八醛	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.03 ^{bc}	ND	0.02 ^d	
正十九烷	0.22 ^a	0.19 ^a	0.17 ^a	0.19 ^a	0.16 ^a	0.05 ^b	0.02 ^b	0.02 ^b	ND	
反-2-己烯醛	ND	ND	ND	1.11 ^a	1.15 ^a	0.90 ^b	0.99 ^{ab}	0.69 ^c	0.88 ^b	
己醛	20.21 ^{ab}	22.60 ^a	21.14 ^a	17.76 ^{bc}	14.97 ^{cd}	22.88 ^a	17.23 ^c	16.82 ^c	13.25 ^d	
2,4-己二烯醛	0.11 ^{de}	0.59 ^a	0.09 ^c	0.23 ^c	0.35 ^b	0.50 ^a	0.24 ^c	0.35 ^b	0.21 ^d	
2,4-二烯醛	13.73 ^{de}	26.64 ^a	23.83 ^a	22.26 ^{abc}	21.20 ^{bc}	20.06 ^{bc}	17.87 ^{cd}	9.66 ^c	9.99 ^c	
庚醛	4.01 ^a	4.86 ^a	4.83 ^a	5.64 ^a	5.11 ^a	3.26 ^b	3.22 ^b	3.11 ^a	3.21 ^a	
3,5-辛二烯-2-酮	3.48 ^c	4.13 ^{bc}	3.89 ^c	4.03 ^c	3.88 ^c	9.98 ^a	5.62 ^b	9.92 ^a	9.95 ^a	
1-辛烯-3-酮	0.61 ^a	0.76 ^a	0.29 ^b	0.48 ^{ab}	0.52 ^{ab}	0.25 ^{ab}	0.63 ^a	ND	0.22 ^b	
反-2-辛烯醛	ND	ND	ND	0.63 ^a	1.09 ^a	ND	0.82 ^a	ND	1.15 ^a	
2,3-辛二酮	10.87 ^d	12.51 ^b	14.05 ^a	11.10 ^{cd}	13.11 ^{ab}	11.18 ^{cd}	12.26 ^{bc}	7.84 ^c	7.00 ^c	
正辛醛	4.17 ^c	5.53 ^b	4.54 ^{bc}	6.81 ^a	5.07 ^c	3.04 ^c	4.79 ^{cd}	2.40 ^c	3.90 ^c	
苯乙醛	1.87 ^a	1.56 ^{ab}	0.90 ^{cd}	0.83 ^{cd}	0.87 ^{cd}	0.67 ^{cd}	1.82 ^a	ND	2.24 ^a	
(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.54 ^a	0.35 ^a	0.27 ^a	0.36 ^a	1.16 ^a	0.60 ^a	0.61 ^a	0.28 ^b	0.39 ^b	
戊醛	0.39 ^a	0.78 ^a	0.80 ^a	0.77 ^a	0.81 ^a	0.47 ^a	0.70 ^a	0.44 ^a	0.40 ^a	
主要成分相对含量	64.14 ^d	85.55 ^a	79.33 ^b	75.92 ^{bc}	73.17 ^c	79.59 ^b	72.77 ^c	62.03 ^c	62.81 ^d	
主要成分峰面积 (×10 ⁵)	0.78 ^d	1.03 ^{cd}	0.86 ^d	1.24 ^{bc}	1.04 ^{cd}	1.50 ^b	1.55 ^b	1.40 ^{ab}	1.61 ^a	
醛类相对含量	45.46 ^c	64.12 ^a	57.23 ^{bc}	57.33 ^{bc}	52.46 ^{cd}	54.28 ^{bc}	49.41 ^c	34.82 ^c	36.85 ^d	
醛类物质峰面积 (×10 ⁵)	0.55 ^d	0.77 ^{cd}	0.62 ^{cd}	0.93 ^{ab}	0.74 ^{cd}	1.03 ^b	1.05 ^b	0.78 ^{bc}	0.95 ^{ab}	
醇类相对含量	ND	0.03 ^c	ND	ND	ND	0.14 ^c	0.72 ^b	0.64 ^b	1.07 ^a	
醇类物质峰面积 (×10 ⁵)	ND	0.04 ^c	ND	ND	ND	0.27 ^c	1.53 ^b	1.44 ^b	2.75 ^a	
酮类相对含量	15.36 ^c	17.85 ^b	18.87 ^b	15.74 ^c	17.99 ^b	21.69 ^a	18.73 ^b	18.11 ^b	17.52 ^b	
酮类物质峰面积 (×10 ⁵)	0.19 ^b	0.21 ^b	0.21 ^b	0.26 ^b	0.26 ^b	0.41 ^a	0.40 ^a	0.41 ^a	0.45 ^a	
烃类相对含量	3.32 ^{de}	3.54 ^{cd}	3.23 ^{de}	2.86 ^{de}	2.72 ^e	3.48 ^{de}	3.91 ^c	8.46 ^a	7.37 ^b	
烃类物质峰面积 (×10 ⁵)	0.04 ^d	0.04 ^d	0.03 ^d	0.04 ^{cd}	0.04 ^{cd}	0.07 ^{bc}	0.08 ^b	0.19 ^a	0.19 ^a	
总峰面积 (×10 ⁵)	1.22 ^{de}	1.20 ^{de}	1.09 ^f	1.80 ^{bc}	1.49 ^{de}	2.13 ^b	1.89 ^{bc}	2.25 ^{ab}	2.57 ^a	

注: ND.未检出; 同行不同肩标小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

由表1可知,无论从峰面积还是相对含量,2种腌干工艺中,腌干蓝圆鲹中醛类物质均高于其他醇类、酮类、烃类等。醛类在加工过程中的变化趋势与主要成分的变化趋势一样,是主要的风味物质,对腌干蓝圆鲹的风味起到决定性作用。吴燕燕等^[22]发现腌干红牙鲷产品的主要风味物质为醛、酮、醇类物质,其中醛类物质含

量最高,Corral等^[23]发现醛类物质同样为发酵香肠中的主要风味物质。除烘干末期出现下降以外,醛类物质的峰面积随着加工过程的不断推进呈现出显著增大趋势 ($P<0.05$)而这种变化趋势同LOX的变化趋势完全吻合,说明LOX利于催化醛类物质的生成,2种加工工艺成品中醛类峰面积为LAF法大于HS法,醛类物质的阈值较低^[24]对风味的影响较大,且LAF法中LOX活力在烘干末期的活性显著高于HS法,因此LAF法制得的腌干鱼风味物质更加丰富。腌干蓝圆鲹中检测到的醛类物质主要有己醛、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^[25];己醛来源于亚油酸的分解^[26],它是干腌肉制品的主要氧化产物,高浓度时呈现出油脂的腐败味,低浓度具有青草和蔬菜气味;HS法加工过程中己醛相对含量高于LAF法, Jin Guofeng等^[6]的风干鸭加工过程中在发现不同盐分含量对己醛的含量有一定的影响,这是由于盐含量高能够促进鱼肉中亚油酸氧化分解,使己醛含量增加。苯乙醛具有花香味^[27],HS法烘干阶段苯乙醛显著降低,成品中已经检测不到其成分,但LAF法烘干阶段其相对含量明显增多;正辛醛具有水果香味^[28],在LAF法和HS法的加工过程中相对含量变化趋势相同,但LAF法成品中正辛醛相对含量明显高于HS法成品中相对含量;LAF法成品中苯乙醛、正辛醛相对含量高于HS成品,进一步证明了LAF法更利于腌干蓝圆鲹风味物质的形成,这一现象与LAF法中接种乳酸菌的发酵作用以及烘干阶段LOX的高活性有密切联系。LAF法腌干鱼中除了含有传统腌干鱼肉中主要花香味物质(如苯乙醛、癸醛)外,还检测到了其他花香味物质成分为十二醛、十一醛、十六醛^[22],推测这些醛类物质由鱼肉中的糖类和脂肪类物质通过复合乳酸菌的发酵催化生成。

醇类物质由糖、氨基酸、醛氧化还原^[29]而成。2种不同工艺中,醇类物质变化趋势基本相同,相对含量均在烘干阶段逐渐增加,这与图1、2中LOX的高活力以及POV、TBARS值的显著性增高呈现出一定的相关性;LAF法腌干鱼成品中醇类物质相对含量显著高于HS法腌干鱼成品 ($P<0.05$),LAF法中复合乳酸菌的发酵作用能够促进腌干鱼中醇类物质的形成。酮类物质在腌干蓝圆鲹风味物质中的相对含量较烃类、醇类高,但由于酮类物质阈值较高,对风味的影响较小^[30];随加工的进行2种腌干工艺样品中酮类物质峰面积逐步增加,在烘干期间峰面积增加最为明显,这与图2中POV、TBARS值在烘干期间的增高趋势呈现出了正相关性,因此推测酮类物质的形成与脂肪氧化具有一定的正相关性;相对于其他酮类物质,3,5-辛二烯-2-酮^[22]阈值相对较低且具有蘑菇、泥土的香味,对腌干鱼的风味形成具有一定的贡献作用,2种工艺加工过程中,3,5-辛二烯-2-酮相对含量变化

趋势基本相同。烃类物质来源于脂肪酸烷基的裂解^[22]，但由于其较高的阈值，使得它对风味的贡献极低；2种工艺的脱盐阶段烃类物质均出现降低趋势，烘干期间出现增高趋势，这与POV、TBARS值得变化趋势相仿，说明烃类物质的形成与脂肪氧化关系密切；蒽烯、长叶烯能够呈现出一定的松油味，LAF法成品中两者相对含量均高于HS法，这与LAF法烘干末期较高的LOX活力和复合乳酸菌的发酵作用有一定的相关性。

2.4 不同加工工艺风味差异分析

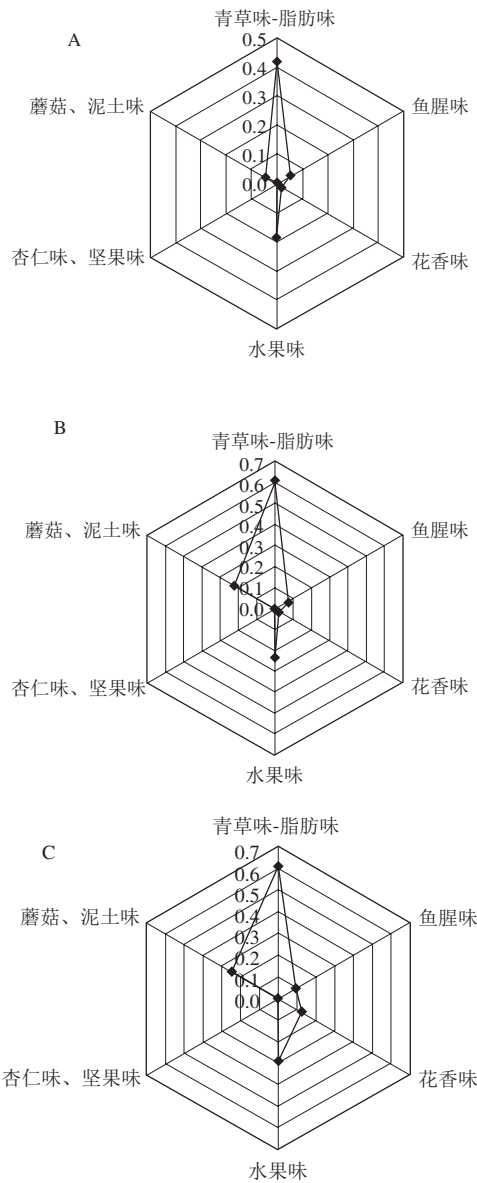


图3 新鲜蓝圆鲹(A)、HS法腌干蓝圆鲹(B)和LAF法(C)腌干蓝圆鲹风味轮图

Fig. 3 Sensory profiles of fresh fish (A), traditional salted fish (B) and low-salt fermented fish (C)

如图3所示，新鲜蓝圆鲹主要挥发性呈味物质以青草味-脂肪味、蘑菇、泥土味、水果味和鱼腥味为主；HS法

腌干蓝圆鲹则在青草味-脂肪味的基础上，蘑菇味、泥土味和鱼腥味更加明显，水果味也略有提升；LAF法腌干蓝圆鲹中的挥发性物质则在HS法的呈味基础上增添了花香味，提升了蘑菇、泥土味，青草-脂肪味略有降低。结合图1、2，不难发现烘干末期LAF法中的酶促氧化较高而HS法中的自动氧化程度较高，且风味轮证明了LAF法制得的产品中特色风味比HS更加丰富，所以LAF法烘干末期的LOX以及复合乳酸菌的发酵作用能够显著提升产品风味物质的相对含量，丰富风味物质的种类。

2.5 腌干过程中脂质氧化与挥发性风味物质的相关关系

表2 2种腌干过程中主要挥发性风味物质和脂肪氧化之间的Pearson相关系数
Table 2 Pearson's correlation coefficients between volatile compounds and lipid oxidation during dry salting process for *Decapterus maruadsi*

项目	方法	LOX	TBARS	POV	总峰面积	醛类峰面积	酮类峰面积	醇类峰面积	烃类峰面积
LOX	HS	1.000							
	LAF	1.000							
TBARS	HS	0.650	1.000						
	LAF	0.965 ^{aa}	1.000						
POV	HS	0.839 ^a	0.663	1.000					
	LAF	0.709	0.743	1.000					
总峰面积	HS	0.389	0.936 ^{aa}	0.374	1.000				
	LAF	0.875 ^a	0.900 ^a	0.499	1.000				
醛类峰面积	HS	0.963 ^{aa}	0.630	0.837 ^a	0.398	1.000			
	LAF	0.953 ^{aa}	0.976 ^{aa}	0.836 ^a	0.885 ^a	1.000			
酮类峰面积	HS	0.607	0.992 ^{aa}	0.627	0.956 ^{aa}	0.619	1.000		
	LAF	0.950 ^{aa}	0.982 ^{aa}	0.621	0.958 ^{aa}	0.944 ^{aa}	1.000		
醇类峰面积	HS	0.061	0.703	-0.065	0.887 ^a	0.025	0.721	1.000	
	LAF	0.858 ^a	0.916 ^a	0.428	0.900 ^a	0.819 ^a	0.957 ^{aa}	1.000	
烃类峰面积	HS	0.066	0.715	-0.048	0.898 ^a	0.037	0.736	0.999 ^{aa}	1.000
	LAF	0.739	0.784	0.173	0.865 ^a	0.661	0.872 ^a	0.961 ^{aa}	1.000

注：a.在0.05水平（单侧）上显著相关；aa.在0.01水平（单侧）上显著相关。

如表2所示，HS法中LOX与TBARS、POV呈现出一定的正相关性，LAF法中LOX与TBARS呈现出极显著差异（ $P<0.01$ ），说明LOX在LAF法中发挥的氧化作用大于HS法中发挥的作用；HS法和LAF法中TBARS值均分别与总峰面积呈现出极显著（ $P<0.01$ ）和显著相关性（ $P<0.05$ ），因此可推测腌干蓝圆鲹的风味物质主要来源于脂肪的氧化；LAF法中总峰面积在与LOX活性呈现出显著相关性（ $P<0.05$ ），这与图1中LOX在LAF烘干末期活性显著大于HS中酶活性具有一定的相关性，LAF法中的复合乳酸菌能够对脂质氧化产物进行一定的发酵降解，从而使得LAF法加工过程中氧化产物对LOX酶的钝化作用降低，因此LAF法更利于LOX发挥酶活力，促使腌干鱼在低盐环境中产生更多的特殊风味；LAF法中醛类峰面积与LOX、TBARS均呈现出极显著的正相关性（ $P<0.01$ ），醛类物质为挥发性风味物质的最主要成分，因此LAF法中LOX对风味物质的形成具有较大的催

化作用; HS法中LOX与总峰面积未呈现出显著相关性, 但醛类峰面积与LOX、POV分别呈现出极显著的正相关性 ($P<0.01$) 和显著相关性 ($P<0.05$), 这与HS法后期LOX受到显著抑制有关, 在HS法的烘干前期LOX对腌干鱼风味的形成同样发挥了一定的催化作用, 醛类物质极可能主要源于LOX的催化作用且脂肪氧化初期就有大量醛类物质生成; 酮类峰面积与TBARS呈现出了极显著相关性 (HS和LAF; $P<0.01$), 这与酮类物质主要形成于脂肪氧化的第2个阶段的规律相吻合; 醇类峰面积只在LAF法中同LOX和TBARS呈现出了显著相关性, 说明LOX能够起到增加醇类物质相对含量的作用, 但在HS法中LOX活性在烘干末期受到抑制不能充分发挥其作用, LAF法更利于醇类物质的生成; 在2种咸鱼加工工艺中烃类峰面积与LOX以及脂肪氧化指标均未表现出明显的相关性, 说明烃类物质与脂肪氧化的相关性并不高。

3 结 论

3.1 2种蓝圆鲹腌干工艺中脂质氧化规律及挥发性风味物质形成规律

蓝圆鲹的2种不同工艺加工过程中: LOX活性均出现了显著变化, 在烘干中期之前的各个加工阶段LOX活性均显著增强, 且活性大小为HS法大于LAF法 ($P<0.05$); POV和TBARS值变化趋势与LOX活性变化趋势基本相同, 其中POV在烘干后期急速下降; 挥发性风味物质主要形成于烘干阶段。2种工艺加工成品中醛类、酮类、烃类、醇类挥发性化合物是腌干鱼独特风味物质的主要构成成分; LAF法制得的腌干蓝圆鲹制品在HS法腌干蓝圆鲹制品的风味基础上显著提升了水果味、增加了花香味。

3.2 腌干鱼脂质氧化与风味物质形成之间的关系

Pearson相关系数分析结果显示: LAF法中LOX对脂肪氧化的贡献率大于HS法; HS法和LAF法中TBARS值分别与总峰面积呈现极显著 ($P<0.01$) 和显著相关性 ($P<0.05$), 腌干蓝圆鲹的风味物质主要来源于脂肪的氧化; HS法中LOX与总峰面积未呈现显著相关性, 但LOX与醛类峰面积呈现极显著正相关性 ($P<0.01$), 这与HS法后期LOX受到显著抑制有关; LAF法中总峰面积与LOX活性显示出显著相关性 ($P<0.05$), LOX与醛类峰面积、醇类峰面积分别呈现极显著正相关性 ($P<0.01$) 和显著相关性 ($P<0.05$), 因此LAF法中LOX对风味物质的形成具有较大的催化作用; 酮类峰面积与TBARS呈现极显著相关性 (HS和LAF; $P<0.01$), 酮类物质主要形成于脂肪氧化的第2个阶段。

以上研究表明LAF法更利于LOX发挥酶活力, 借助复合乳酸菌的发酵催化作用和低盐对LOX活性的低抑制性, 能够在满足消费者对低盐食品需求的同时促进制品特色风味的产生, 减少或者消除腌干咸鱼制品中不适宜风味。本研究为从根本上提升腌干鱼的品质与风味的加工技术提供了理论研究基础。

参考文献:

- [1] MORGAN T, AUBERT J F, BRUNNER H. Interaction between sodium intake, angiotensin II, and blood pressure as a cause of cardiac hypertrophy[J]. American Journal of Hypertension, 2001, 9(1): 914-920. DOI:10.1016/S0895-7061(01)02135-5.
- [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. DOI:10.3969/j.issn.2095-0780.2015.04.016.
- [3] 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. DOI:10.3724/SP.J.1231.2012.27682.
- [4] GLADYSHEV M I G I, SUSHCHIK N N, GUBANENKO G A, et al. Effect of way of cooking on content of essential polyunsaturated fatty acids in muscle tissue of humpback salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*)[J]. Food Chemistry, 2006, 96(3): 446-451. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.02.034.
- [5] 吴燕燕, 曹松敏, 魏涯, 等. 腌制鱼类中内源性酶类对制品品质影响的研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(8): 358-363. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2016.08.067.
- [6] JIN G F, ZHANG J H, YU X, et al. Lipolysis and lipid oxidation in bacon during curing and drying-ripening[J]. Food Chemistry, 2010, 123(2): 465-471. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.05.031.
- [7] WANG Y, JIANG Y T, CAO J X, et al. Study on lipolysis-oxidation and volatile flavour compounds of dry-cured goose with different curing salt content during production[J]. Food Chemistry, 2016, 190: 33-40. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.05.048.
- [8] 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. DOI:10.3969/j.issn.2095-0780.2015.01.012.
- [9] 游刚, 吴燕燕, 李来好, 等. 接种乳酸菌对腌干鱼总脂肪及游离脂肪酸的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(11): 292-295. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.11.050.
- [10] GATA J L, PINTO M C. lipoxygenase activity in pig muscle: purification and partial characterization[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44(9): 2573-2577. DOI:10.1021/jf960149n.
- [11] HUANG Y, LI H, HUANG T, et al. Lipolysis and lipid oxidation during processing of Chinese traditional smoke-cured bacon[J]. Food Chemistry, 2014, 149: 31-39. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.10.081.
- [12] ULU H. Evaluation of three 2-thiobarbituric acid methods for the measurement of lipid oxidation in various meats and meat products[J]. Meat Science, 2004, 67(4): 683-687. DOI:10.1016/j.meatsci.2003.12.014.
- [13] 丁丽丽, 吴燕燕, 李来好, 等. 咸带鱼加工过程挥发性风味成分的变化[J]. 食品科学, 2011, 32(24): 208-212.
- [14] 吴燕燕, 刘法佳, 李来好, 等. GC-MS检测咸鱼中N-亚硝胺的条件优化[J]. 南方水产科学, 2012, 8(4): 16-22. DOI:10.3969/j.issn.2095-0780.2012.04.003.
- [15] DEVATKAL S K, NAVEENA B M. Effect of salt, kinnow and pomegranate fruit by-product powders on color and oxidative stability

- of raw ground goat meat during refrigerated storage[J]. Meat Science, 2010, 85(2): 306-311. DOI:10.1016/j.meatsci.2010.01.019.
- [16] ANDRÉS A I, CAVA R, VENTANAS J, et al. Lipid oxidative changes throughout the ripening of dry-cured Iberian hams with different salt contents and processing conditions[J]. Food Chemistry, 2004, 84(3): 375-381. DOI:10.1016/S0308-8146(03)00243-7.
- [17] FU X J, XU S Y, WANG Z. Kinetics of lipid oxidation and off-odor formation in silver carp mince: the effect of lipoxygenase and hemoglobin[J]. Food Research International, 2009, 42(1): 85-90. DOI:10.1016/j.foodres.2008.09.004.
- [18] DÍAZ P, LINARES M B, EGEA M, et al. TBARs distillation method: revision to minimize the interference from yellow pigments in meat products[J]. Meat Science, 2014, 98(4): 569-573. DOI:10.1016/j.meatsci.2014.06.012.
- [19] 王永丽, 章建浩, 靳国锋, 等. 风干成熟工艺对风鸭脂质分解氧化影响的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(14): 81-86.
- [20] ANSORENA D, GIMENO O, ASTIASARAN I, et al. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: chorizo de Pamplona[J]. Food Research International, 2001, 34(1): 67-75. DOI:10.1016/S0963-9969(00)00133-2.
- [21] GARCÍA-GONZÁLEZ D L, NOLIEAL T, RAMÓN L, A R, et al. Relationship between sensory attributes and volatile compounds qualifying dry-cured hams[J]. Meat Science, 2008, 80(2): 315-325. DOI:10.1016/j.meatsci.2007.12.015.
- [22] 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): 600-611. DOI:10.3724/SP.J.1231.2014.49049.
- [23] CORRAL S, SALVADOR A, FLORES A. Salt reduction in slow fermented sausages affects the generation of aroma active compounds[J]. Meat Science, 2013, 93(3): 776-785. DOI:10.1016/j.meatsci.2012.11.040.
- [24] 郇延军, 周光宏, 徐幸莲. 脂类物质在火腿风味形成中的作用[J]. 食品科学, 2004, 25(1): 186-190.
- [25] 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, 22(10): 55-59.
- [26] PURRIÑOS L, FRANCO D, CARBALLO J, et al. Influence of the salting time on volatile compounds during the manufacture of dry-cured pork shoulder "lacón"[J]. Meat Science, 2012, 92(4): 627-634. DOI:10.1016/j.meatsci.2012.06.010.
- [27] 夏延斌. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 182.
- [28] 张晓鸣. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 182.
- [29] 沈月新. 水产食品学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 103.
- [30] 卜俊芝, 戴志远, 李燕, 等. 细点圆趾蟹加工水煮液的营养成分及风味物质分析[J]. 中国食品学报, 2013, 13(9): 207-216. DOI:10.16429/j.1009-7848.2013.09.037.