复合添加剂对鲟鱼籽酱（*Huso dauricused* × *sturger schrenckii*）挥发性成分的影响

黄 卉[1]，何 丹[1,2]，李来好[1]，林婉玲[1]，魏 涯[1]，杨贤庆[1]，郝淑贤[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，国家水产品加工技术研发中心，广东 广州 510300；2.上海海洋大学食品学院，上海 201306）

摘 要：采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析技术，分别检测未经添加剂处理的鲟鱼籽酱、添加0.5‰山梨酸钾和0.2‰抗坏血酸的鲟鱼籽酱（A1组），添加0.5‰山梨酸钾、0.2‰抗坏血酸和0.2‰乳酸链球菌素（Nisin）的鲟鱼籽酱（A2组），添加0.5‰山梨酸钾、0.2‰抗坏血酸和0.2‰ *L*-抗坏血酸棕榈酸酯的鲟鱼籽酱（A3组），在0 ℃冷藏时挥发性物质的变化，经NIST 05a.L和NIST 05.l谱库数据库检索，确定其挥发性成分。结果表明：初始鲟鱼籽酱检测出46 种挥发性成分，醛类物质作为主要气味贡献组分，其中壬醛、己醛、辛醛和庚醛含量较高，另外，一定含量的*D*-柠檬烯、长叶烯和石竹烯可能赋予新鲜鲟鱼籽酱独特的柠檬香、木香等清新气味。3 组复合添加剂的使用，都有利于防止在贮藏过程中鱼籽酱挥发性物质的流失，减少了酮类和醇类物质的变化。其中，A2组中，山梨酸钾、抗坏血酸和Nisin的添加促进了贮藏3 个月后鱼籽酱中醛类物质的还原反应，导致醛类物质的大量减少，酯类物质的大量增加。最后，在贮藏期间醛类物质的变化，显示A1组和A3组复合防腐剂的处理促使鲟鱼籽酱具有更浓的腥味、青草味。

关键词：鲟鱼籽酱；固相微萃取；气相色谱-质谱法；挥发性成分

Effect of Synthetic Preservatives on Volatile Flavor Compounds in Caviar of Sturgeon (*Huso dauricused* × *sturger schrenckii*)

HUANG Hui[1], HE Dan[1,2], LI Laihao[1], LIN Wanling[1], WEI Ya[1], YANG Xianqing[1], HAO Shuxian[1,*]
(1. National R & D Center for Aquatic Product Processing, 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: Changes in the volatile flavor compounds of sturgeon caviar (*Huso dauricused* × *sturger schrenckii*) during cold storage were analyzed by solid phase microextraction (SPME) coupled to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) through NIST 05a.L mass spectral library search and alignment. Stugeon caviar was divided into four groups including control group (with no additives), group A1 (with 0.5‰ potassium sorbate and 0.2‰ ascorbate), group A2 (with 0.5‰ potassium sorbate, 0.2‰ ascorbate and 0.2‰ nisin), and group A3 (with 0.5‰ potassium sorbate, 0.2‰ ascorbate and 0.2‰ *L*-ascorbyl palmitate). A total of 46 volatile compounds were identified in fresh sturgeon caviar. The compounds responsible for the flavor of sturgeon carviar were mostly aldehydes, among which, hexanal, heptanal, octanal, and nonanal showed higher levels. In addition, the unique lemony and woody aroma of fresh caviar may contribute to *D*-linonene, longifolene and caryophyllene. The loss of volatile flavor compounds in sturgeon caviar was prevented by additive treatments in the present study, and the levels of ketones and alcohols were decreased as well. The reduction reaction of aldehydes was promoted in caviars by the addition of 0.5‰ potassium sorbate, 0.2‰ ascorbate and 0.2‰ nisin, thus leading to a substantial decrease in aldehydes and a notable increase in esters. Finally, the changes in aldehydes caused by A1 and A3 treatments were responsible for a stronger fishy and grassy smell of sturgeon caviar.

Key words: sturgeon caviar; solid phase micro-extraction (SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatiles flavor compounds

中图分类号：TS254.4 文献标志码：A 文章编号：1002-6630（2015）12-0097-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201512018

收稿日期：2014-11-23

基金项目：公益性行业（农业）科研专项（201003055-06）；国家重大科技成果转化项目（ZD-2014-345-3）；中央级公益性科研院所基本科研业务费专项（中国水产科学研究院南海水产研究所）（2012YDOI）

作者简介：黄卉（1980—），女，副研究员，博士，研究方向为水产品加工及质量安全。E-mail：huanghuigd@aliyun.com

*通信作者：郝淑贤（1972—），女，研究员，博士，研究方向为水产品加工与质量安全。E-mail：susanhao2001@163.com

鱼籽酱是从雌鱼卵巢的结缔组织中分离后得到的鱼籽，经筛选、盐渍而制得的产品[1]。世界上最著名的鱼卵产品是鲟鱼籽酱，素有“黑色黄金”之称，与鹅肝，松露并称为世界三大美食。鲟鱼籽酱富含大量的蛋白质和脂肪，尤其是长链不饱和脂肪酸。然而，由于鱼籽中的*n*-3长链不饱和脂肪酸易氧化，从而缩短鱼籽酱的货架期，所以鱼籽酱的保藏方法非常重要。鲟鱼籽酱的盐浓度和低温贮藏是保证其贮藏质量的重要因素，但是随着人们越来越偏好于低盐度的鱼籽酱（2.8%～3.5%盐含量）[2]，而且低温贮藏不能终止脂肪氧化和蛋白质氧化等化学反应[3]，所以为延长鲟鱼籽酱的贮藏期，其他有效的保藏措施是必要的。Sternin等[4]曾提出鲟鱼籽酱的巴氏消毒温度控制在60 ℃以下，可以防止鱼籽酱中的蛋白质变性。然而，巴氏消毒到会影响鱼籽酱产品的质量，一直未被广泛使用。作为即食产品的鱼籽酱，添加适宜防腐剂的鱼籽酱可以消除市场的安全隐患。硼砂、硝酸钾、山梨酸、乳酸链球菌素（Nisin）等是俄罗斯的鲟鱼籽酱产品中常用添加剂，其中硼砂只有一些欧洲国家允许做为食品添加剂，包括中国在内的大多数国家，硼砂不允许用于食品中[1]。近几年复合添加剂的研究成为热点，如Nisin和有机酸的联用可以有效延长即食食品的货架期[5]，以及*L*-抗坏血酸和*L*-抗坏血酸棕榈酸酯的结合使用也有很好的效果。

目前，对水产品质量进行鉴定的方法主要有感官评定、微生物和生化指标的分析，然而，感官评定的结果不确定性较大，微生物分析耗时耗力，某些生化指标不能显示水产品的质量变化，比如挥发性盐基氮（total volatile base nitrogen，TVB-N）和三甲胺（trimethylamine，TMA）只在鱼块贮藏后期才升高[6]。所以，找到一种新型的能快速鉴定水产品质量的方法非常有必要。作为世界三大珍馐的鲟鱼籽酱，其独特的风味和气味是吸引消费者的重要因素。Caprino等[7]发现来自不同饲料喂养的养殖鲟鱼，其鱼籽酱挥发性成分没有显著性差异。Golovnya等[8]比较了鲟鱼籽酱与鲑鱼子酱挥发性成分中的单羰基化合物，发现鲟鱼籽酱含较多的饱和醛和2-烯醛，而2,4-二烯醛和甲基酮含量较鲑鱼子酱少。气味是确定水产品品质、质量的重要因素，作为鲜鱼特征挥发性成分的醛和酮，其含量随着腐败过程中酶[9]和微生物[10]的作用而改变，通过挥发性成分的变化评估水产品贮藏质量已有较多报道[11-13]。Edirisinghe等[11]发现3-甲基-1-丁醇和十五烷与冷藏过程中黄鳍金枪鱼（*Thunnus albacares*）的质量有显著关系。Soncin等[13]发现金头鲷（*Sparus aurata*）和对虾（*Penaeus vannamei*）在冷藏过程中，3-甲基-1-丁醇，2-甲基-丁醛，3-甲基-丁醛和3-羟基-2-丁酮的含量逐渐增加，可作为其产品腐败的标志物。

目前，国内外有关鱼籽酱保藏质量的研究有限，且主要集中于微生物[14-15]和生化指标[16]的分析。贮藏过程中鱼籽酱挥发性成分的分析尚未报道。

固相微萃取（solid phase micro-extraction，SPME）结合气相色谱-质谱（gas chromatography-mass spectrometry，GC-MS）的联用近年来被广泛用于研究水产品挥发性有机化合物，它是一种快速、无溶剂的新技术[17]，是一种可用于产品的快速质量检测和货架期的评估方法。本研究采用SPME-GC-MS法，将鲟鱼籽酱产品复合添加日常食品防腐剂：山梨酸钾与Nisin、*L*-抗坏血酸和*L*-抗坏血酸棕榈酸酯，并于0 ℃环境中冷藏，以挥发性成分为指标，探索最能保持鱼籽酱气味的防腐剂保藏方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用鲟鱼籽酱 杭州千岛湖鲟龙科技股份有限公司。鲟鱼籽酱用金属罐罐装，每罐大约30 g，经冰藏运输至实验室。

山梨酸钾（食品级） 南通醋酸化工股份有限公司；Nisin（食品级） 浙江银象生物工程有限公司；抗坏血酸、*L*-抗坏血酸棕榈酸酯（食品级食品添加剂） 广州市食品工业研究所。

1.2 仪器与设备

PC-420D手动SPME进样手柄、聚二甲基硅氧烷/二乙基苯（polydimethylsiloxane/divinylbenzene，PDMS/DVB）65 μm型萃取头 美国色谱科公司；CNW18-400顶空进样瓶 上海安普科学仪器有限公司；2010PLUS GC-MS仪 日本岛津公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

将鲟鱼籽酱分为4 组，分别为对照组A和复合添加剂组A1、A2、A3。各组添加剂的具体添加量为，A1组：0.5‰山梨酸钾和0.2‰抗坏血酸的鲟鱼籽酱；A2组：0.5‰山梨酸钾、0.2‰抗坏血酸和0.2‰ Nisin的鲟鱼籽酱；A3组：0.5‰山梨酸钾、0.2‰抗坏血酸和0.2‰ *L*-抗坏血酸棕榈酸酯。将各添加剂按照质量分数称取定量的添加剂后，小心搅拌2 min，最后罐装、置于0 ℃冰箱中冷藏。

1.3.2 SPME

取3 g鱼籽酱用研钵研2 min，按料液比1∶3（*m*/*V*）比例加饱和食盐水，冰水浴中匀浆，迅速倒入15 mL顶空样品瓶中，置于磁力搅拌台上。DVB/PDMS萃取头对分子质量小、沸点低的醛、醇和酮物质具有较好提取效果，是常见的提取水产品挥发性物质的萃取头[18]。另外萃取温度低不利于挥发性成分的释放，而萃取温度过高会降低萃取头的吸附能力使吸附量下降，当萃取温度为60 ℃时，DVB/PDMS萃取头的萃取效果最好[18]。将65 μm DVB/PDMS萃取头插入样品瓶顶空部位，萃取温度60 ℃、磁力搅拌条件下平衡10 min，顶空萃取40 min后取出萃取头，迅速用GC-MS联用仪进行分析鉴定[19]。

1.3.3 GC条件

色谱柱：DB-5MS毛细管柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；升温程序：柱初温40 ℃，保持2 min，以6 ℃/min升温到200 ℃保持3 min，再以10 ℃/min上升到250 ℃保持3 min；载气（He）流速1.0 mL/min；不分流进样；进样口温度250 ℃。

1.3.4 MS条件

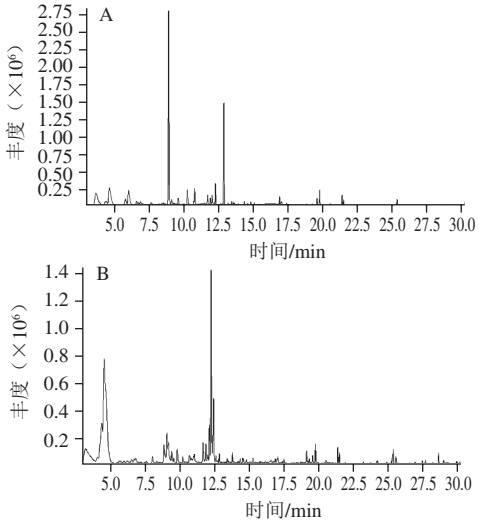
电子电离源；电子能量70 eV；溶剂切除时间2 min；传输线温度270 ℃；离子源温度230 ℃；质量扫描范围*m*/*z* 35～350。

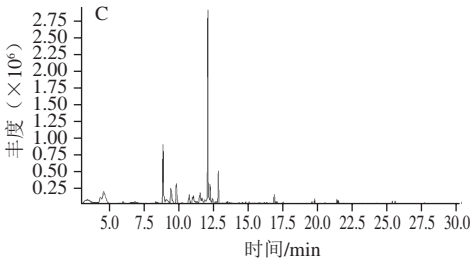
1.3.5 定性和定量方法

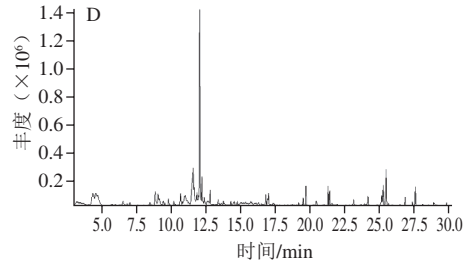
定性：与NIST Library（10.7万 种化合物）和Wiley Library（32万 种化合物，Version 6.0）相匹配，取匹配度85%以上者[19]；同时，根据保留时间，参考相关文献对实验中检测到的物质核对和确认。定量：按峰面积归一化法计算化合物相对含量。

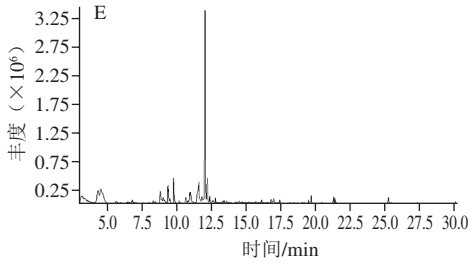
2 结果与分析

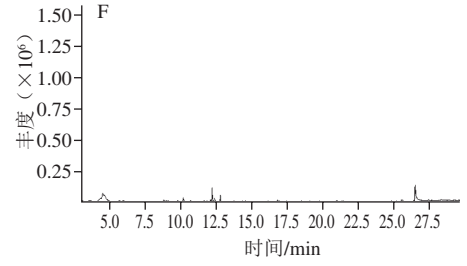
2.1 不同添加剂处理的鲟鱼籽酱冷藏过程挥发性物质组成的变化

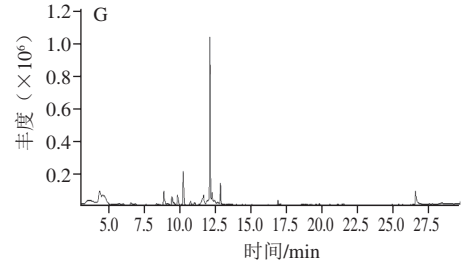


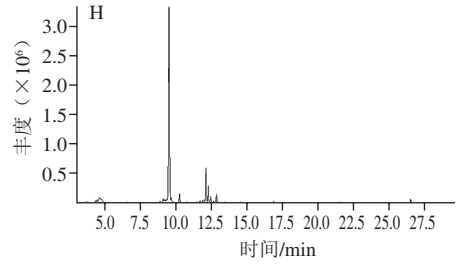


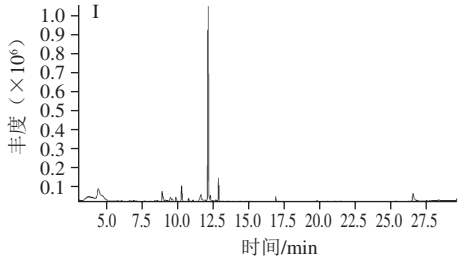










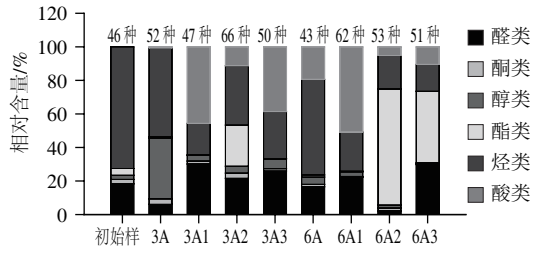


A为初始鱼籽酱；B、F分别为贮藏3 个月和6 个月的对照组鱼籽酱；C、G分别为贮藏3 个月和6 个月添加0.5‰山梨酸钾和0.2‰抗坏血酸的鲟鱼籽酱；D、H分别为贮藏3 个月和6 个月添加0.5‰山梨酸钾、0.2‰抗坏血酸和0.2‰ Nisin的鲟鱼籽酱；E、I分别为贮藏3 个月和6 个月添加0.5‰山梨酸钾、0.2‰抗坏血酸和0.2‰ *L*-抗坏血酸棕榈酸酯的鲟鱼籽酱。

图1 复合添加剂处理的鲟鱼籽酱挥发性成分的GC-MS总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of volatile compounds in sturgeon caviar treated with different synthetic preservatives

对初始鱼籽酱，以及不同防腐剂处理后，贮藏3 个月和6 个月的鲟鱼籽酱进行GC-MS分析，9 组鱼籽酱的挥发性成分总离子流色谱图见图1。经NIST谱库数据库检索、分析，鉴定出不同阶段的鲟鱼籽酱的挥发性物质，将这些挥发性成分按结构分类，结果见图2。



柱形图顶端标注数字为鱼籽酱挥发性成分的种类数；初始样代表对照组鱼籽酱；组别A、A1、A2、A3前面的数字3、6分别代表贮藏3、6 个月的样品。

图2 复合添加剂处理的鲟鱼籽酱冷藏过程中挥发性物质组成比较

Fig.2 Comparison of volatile compounds profiles in different caviars treated with different synthetic preservatives during cold storage

由图2可知，初始鲟鱼籽酱的挥发性成分物质含有46 种，其中烃类和醛类占大多数，且不含酸类物质。贮藏6 个月后，对照组鲟鱼籽酱（图1F）的挥发性物质从贮藏3 个月的52 种减少到43 种，且贮藏6 个月对照组鱼籽酱的峰面积大小明显小于其他的峰面积大小（图1F）。然而，添加防腐剂的鲟鱼籽酱其挥发性成分的种类数随着贮藏期的延长而增多，峰面积也没有出现显著性变化。结果表明，实验中复合防腐剂的添加，有利于防止在贮藏过程中鱼籽酱挥发性物质的流失。

由图2可知，醛类、醇类、酯类和烃类是鲟鱼籽酱的主要挥发性成分，且随着贮藏时间的延长和不同的添加剂处理，鱼籽酱挥发性物质的组成和相对含量都在发生变化。羰基化合物包括醛类物质和酮类物质，其阈值较低，对食品挥发性物质的形成贡献很大[20]。醛类物质是养殖鲟鱼籽酱的主要特征挥发性物质，占总挥发性有效成分的60%以上[7]。醛类物质能在脂质氧化中快速形成，酮类物质可能由多不饱和脂肪酸的热氧化或氨基酸降解产生的[21]。研究[20]表明，醛类和酮类与水产品青草味、腥味、油脂味等有关，两者存在协同作用，使腥味增强或改变，是很多淡水鱼肉挥发性物质的主要成分。醇类物质一般来源于糖、氨基酸以及醛类物质的还原，C_4～C_{11}醇类物质会产生使人不愉快的类似金属或泥土的气味，且不饱和醇的阈值较低，对鱼肉气味贡献较大[20]。对醛类物质，除A2组在贮藏3 个月后出现显著性减少，所有鱼籽酱的醛类物质相对含量随着贮藏期的延长而显著增加或者伴有小波动。这与李阳等[22]研究白鲢鱼肉－18 ℃冻藏一周后醛类物质的减少相反，可能与实验原料和贮藏温度的不同有关。

对于酮类和醇类物质，所有的鲟鱼籽酱都是先增加后减少的趋势，且对照组的变化幅度最大。在贮藏过程中，在脂肪氧合酶的作用下，鲟鱼籽酱发生了脂肪氧化，长链不饱和脂肪酸被氧化为挥发性短链羰基化合物、不饱和醇和双烯化合物[12]。然而，低温贮藏对脂肪氧合酶的抑制作用，导致多不饱和脂肪酸降解产物含量降低[23]。在贮藏后期，随着脂肪氧化速度放慢和酯化反应的进行，酮类和醇类的损失量大于它的生成量。实验结果表明，3 组复合添加剂的处理都明显抑制了鱼籽酱的脂肪氧化，减少了酮类和醇类物质的变化。

酯类化合物由脂质代谢生成的羧酸和醇经酯化反应而形成，酯类大多给予食品一种果香或花香味[20]。除A2组随着贮藏期的延长，其相对含量增加外，其余鱼籽酱样品是先减少后显著增加的趋势，与醇类物质的变化相反，这是由于醇类物质发生酯化反应生成酯类。实验结果表明，A2组中，山梨酸钾、抗坏血酸和Nisin的添加促进了贮藏3 个月后鱼籽酱中醛类物质的还原反应，导致醛类物质的大量减少，酯类物质的大量增加。

烃类物质一般来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂，其阈值较大，一般认为对鱼肉气味的形成直接贡献不大[21]。除A1组和对照组出现增加的趋势，其余鱼籽酱的烃类物质相对含量随着贮藏期的延长而减少，这与醛类物质正好相反，这是由于烃类物质尤其是烯烃类物质在一定条件下形成了醛类物质[20]。另外，在实验中，A1组和对照组随着贮藏期的延长而明显增加，A2组和A3组的酸类物质相对含量出现先显著增加后下降的趋势；对于其他的物质，除对照组和A3组在末期出现小幅增加，所有鲟鱼籽酱的其他物质相对含量随着贮藏期的延长而减少。

2.2 初始鲟鱼籽酱中主要挥发性物质的变化分析

由表1可知，初始鲟鱼籽酱中，阈值高的烃类和其他类所占比例较高，表明初始鱼籽酱的挥发性物质

较少。在初始鱼籽酱的挥发性物质组成中，*D*-柠檬烯（2.26%）、壬醛（2.18%）、己醛（1.50%）、石竹烯（1.44%）、长叶烯（0.73%）、辛醛（1.18%）、庚醛（0.94%）的相对含量较高，其中，壬醛、己醛、辛醛和庚醛等醛类物质，在鲟鱼肉中也被检出[19]，这些低级醛被认为是鱼腥味的代表物质。己醛普遍存在于淡水鱼及海水鱼中，阈值为4.5 μg/kg，主要表现为腥味、青草味等气味，可能由*n*-6不饱和脂肪酸氧化产生[24]。辛醛具有青草味和油脂味，壬醛和庚醛具有油脂哈喇味[22]。长叶烯和石竹烯具有木香以及温和的丁香香气，对鲟鱼籽酱的清新气味有一定作用[19]。刘奇等[19]在鲟鱼体内也检测出较多长叶烯和石竹烯。*D*-柠檬烯具有新鲜柠檬样香气，在白鲢鱼肉[22]和大黄鱼肉[25]中也有较多存在。

2.3 不同防腐剂处理的鲟鱼籽酱贮藏过程中主要挥发性物质组分的变化分析

由表1可知，鲟鱼籽酱中有很多挥发性物质是在贮藏过程中产生的。醛类物质的阈值一般较其他物质的阈值低，是水产品中重要的气味组成部分。许多醛类物质根据其碳原子数和不饱和度，能赋予水产品特有的香味（表2）[26]。醛类物质中，2-己烯醛、3-甲硫基-丙醛、2-庚烯醛、2,4-庚二烯醛、2-辛烯醛、2,4-癸二烯醛、2-十二烯醛、4-乙基苯甲醛是在贮藏过程中新生成的，表明随着贮藏期的延长，鲟鱼籽酱的挥发性物质更加丰富。2-己烯醛、2-庚烯醛、2-辛烯醛、2-十二烯醛等单烯醛化合物阈值较低，为多不饱和脂肪酸的氧化降解产物，其气味特征是果香和清香，以及明显的脂肪香气[26]。2,4-庚二烯醛为亚麻酸的氧化产物，具有草腥味[18,27]。2,4-癸二烯醛来自于亚油酸和花生四烯酸的降解产物，具有脂肪味，也是很多鱼类的典型腥味物质[20]。饱和醛类物质主要来自*n*-6的*n*-9的多不饱和脂肪酸或单不饱和脂肪酸的氧化降解，一般具有草香、清香等气味，C_6～C_{12}短链饱和醛类物质阈值较低，对气味贡献较大，而长链饱和醛类物质具有较高的阈值，对气味贡献较小[28]。己醛在鱼籽酱贮藏过程中整体呈增长趋势，且A1组和A3组处理的鱼籽酱增加幅度尤其大。庚醛和辛醛在6 个月的贮藏过程中，A1组和A3组鱼籽酱变化不明显，而对照组和A2组显著减少。壬醛在贮藏过程中，所有鱼籽酱的含量都明显减少甚至未能检测到，而癸醛的变化相反，其含量随着贮藏期的延长而增加。总体来看，除己醛变化明显，其余短链醛类的变化较小，这和Ross等[29]发现己醛相对于其他脂肪氧化产物，能更有效预测肉的脂肪氧化程度。从己醛的变化可知，A1组和A3组复合防腐剂的处理促使鲟鱼籽酱具有更浓的腥味、青草味。

酮类可能产生于脂肪酸氧化、氨基酸降解及微生物氧化等作用[30]，具有独特的清香和果香气味，并且随着碳链的增长呈现更强的花香特征，但阈值高、含量少，一般认为它们对气味特征贡献较小[21]。鲟鱼籽酱中共检测到3 种酮类物质，其中环己酮和苯乙酮随着贮藏时间的延长而减少甚至消失，3-辛酮其气味特征为醚味[31]，其相对含量先增加，后期减少。

醇类物质一般来源于糖、氨基酸以及醛类物质的还原[31]。实验中共检测到11 种醇类物质，贮藏3 个月对照组鱼籽酱的醇类相对含量较多，达到36.11%，其中2-亚甲基-环戊丙醇、3-甲基-1-丁醇、3,7-二甲基-1-辛醇的含量较高。醇类物质是由脂肪氧合酶催化*n*-3和*n*-6多不饱和脂肪酸的过氧化反应形成，其阈值较高，且饱和醇的阈值比不饱和醇的阈值要高，对气味贡献值极小[9]。在实验中，油醇作为不饱和醇，其含量随着贮藏期的延长而增加，符合贮藏中鱼籽酱发生脂肪氧化的事实。Soncin等[13]发现预熟对虾（*Penaeus vannamei*）和金头鲷（*Sparus aurata*）挥发性成分中的3-甲基-1-丁醇，随着贮藏期的延长而增加，可作为微生物腐败的标志。

酯类物质的产生来自于酸和醇之间的酯化作用，实验中共检测到11 种酯类物质，其中4-己烯酸乙酯和2,4-己二烯酸乙酯分别在贮藏6 个月的A2组和A3组相对含量达到52.30%和38.79%。

烃类物质中，主要饱和烷烃有2,6,10,14-四甲基-十五烷、十二烷、十五烷、十九烷。C_6～C_{19}的各种烷烃都在鱼肉的挥发性成分中被发现，但因阈值较高，对食品的整体气味贡献很小，然而一些支链烃可能对鱼肉的香气有贡献[32]。其中，2,6,10,14-四甲基-十五烷具有青草味，主要来源于类胡萝卜素的降解和烷基自由的脂肪酸自动氧化，在鲟鱼肉中也有发现[19]。对照组和A2组鱼籽酱中2,6,10,14-四甲基-十五烷相对含量随贮藏期延长而先增加后减少，相反，A1组和A3组会减少其含量。不饱和烷烃主要有3,5-辛二烯、4-辛炔、*α*-蒎烯、长叶烯、长叶环烯、石竹烯、2-十五烯-4-炔、*D*-柠檬烯、4-叔丁基-环己烯。虽然这些物质的本身阈值较高，对鲟鱼籽酱的挥发性成分贡献不大，但是不饱和烷烃可进一步氧化，生成酮、醛类化合物，是风味化合物的潜在前体物质[33]。芳香类物质主要有甲苯、乙苯、对二甲苯和丁羟甲苯，这些物质的来源尚不清楚，但在野生金头鲷（（*Sparus aurata*）[9]和扇贝（*Patinopecten yessoensis*）[34]中都有发现。

表1 复合防腐剂处理的鱼籽酱冷藏过程中挥发性成分及其相对含量

Table 1 Changes in volatile compounds and their relative contents in caviars treated with synthetic preservatives during cold storage

%

保留时间/min	化合物名称	相对含量								
		初始样	3A	3A1	3A2	3A3	6A	6A1	6A2	6A3
	醛类									
4.376	己醛	1.50	—	2.55	2.61	4.54	6.02	8.97	—	16.11
5.646	2-己烯醛	—	0.15	0.38	0.11	0.31	—	0.28	—	0.23
6.868	庚醛	0.94	0.56	0.96	0.40	0.96	0.58	0.86	—	0.83
7.041	3-甲硫基-丙醛	—	0.15	0.23	0.62	0.19	—	0.10	—	0.40
8.359	2-庚烯醛	—	0.23	0.55	0.25	0.49	—	0.53	—	0.50
8.512	苯甲醛	0.51	0.13	0.49	0.46	0.35	—	0.39	—	0.88
9.579	辛醛	1.18	—	—	0.45	0.81	0.67	1.17	—	1.26
9.831	2,4-庚二烯醛	—	1.03	7.90	0.70	6.95	1.44	6.34	0.68	3.99
11.056	2-辛烯醛	—	0.59	1.51	1.41	2.16	0.56	0.80	—	0.57
12.253	壬醛	2.18	—	—	1.97	—	—	—	—	1.78
13.058	4-羟基-2-甲基苯甲醛	—	—	—	0.13	0.11	—	—	—	—
13.495	2,6-壬二烯醛	—	0.13	—	0.23	0.43	—	—	—	—
13.673	2-壬烯醛	—	0.06	0.16	—	0.53	—	—	—	—
13.787	4-乙基苯甲醛	—	0.53	0.13	0.46	0.15	0.39	—	0.15	0.13
14.800	癸醛	—	—	0.22	—	—	0.39	0.12	0.07	—
16.160	2-十二烯醛	—	0.13	0.18	—	0.52	0.61	0.20	0.94	0.12
17.494	2,4-癸二烯醛	—	0.30	0.26	0.18	0.80	0.37	0.14	—	—
	酮类									
6.727	环己酮	0.60	—	—	—	—	—	—	—	—
9.085	3-辛酮	—	2.68	1.06	1.30	1.05	1.31	0.52	1.51	0.67
11.206	苯乙酮	0.37	—	—	0.48	—	—	—	—	0.06
	醇类									
3.247	3-甲基-1-丁醇	—	5.39	1.10	0.67	3.29	—	—	—	—
4.410	3,7-二甲基-1-辛醇	—	7.74	—	—	—	—	—	—	—
11.891	3-环己烯-1-丙醇	0.92	1.29	—	—	—	—	—	—	—
12.253	2-亚甲基-环戊丙醇	—	10.82	—	—	—	—	—	—	—
12.429	2-乙基-环戊丙醇	—	4.08	0.97	1.02	1.11	—	2.04	1.66	—
20.964	1-十六醇	—	—	—	—	—	0.89	—	—	—
21.013	油醇	—	—	—	—	—	0.69	0.49	—	0.17
21.617	1-十二烷醇	—	—	—	0.64	—	—	—	—	—
25.768	三甲基-1-十二烷醇	—	—	—	—	—	0.20	—	—	—
26.771	1-十八醇	—	—	—	—	—	1.56	—	—	—
27.091	2-己基-1-癸醇	—	—	—	—	—	0.50	—	—	—
	酯类									
4.397	丁酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—	1.83	—
5.487	2-甲基-丁酸乙酯	—	—	—	—	—	—	0.10	0.26	—
5.620	戊酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—	0.54	—
6.220	3-甲基-1-丁醇乙酸酯	—	0.41	—	—	—	—	0.04	0.10	—
9.469	4-己烯酸乙酯	—	—	—	0.73	—	—	—	52.30	—
9.647	3-己烯酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—	1.72	—
12.016	苯甲酸甲酯	1.42	—	—	1.04	—	0.65	—	—	—
12.089	2,4-己二烯酸乙酯	—	—	—	11.75	—	—	—	7.88	38.79
13.944	苯甲酸乙酯	—	—	—	—	—	—	0.25	—	—
14.523	辛酸乙酯	—	0.29	—	—	—	—	—	0.29	—
23.199	邻苯二甲酸二乙酯	0.06	—	0.17	0.47	0.08	0.47	—	—	—
	烃类									
3.661	甲苯	6.24	—	—	—	—	—	3.12	1.04	3.94
4.583	3,5-辛二烯	—	16.11	—	—	4.44	26.35	—	2.91	—
4.688	4-辛炔	—	11.61	—	2.03	3.46	—	—	2.75	—
5.216	2.4-二甲基-1-庚烯	—	—	—	—	—	—	0.27	0.13	—
5.771	乙苯	1.79	—	—	0.40	—	0.58	0.53	—	0.42
6.013	对二甲苯	5.56	0.27	—	0.33	0.17	2.14	0.44	0.16	0.47

续表1

%

保留时间/min	化合物名称	相对含量								
		初始样	3A	3A1	3A2	3A3	6A	6A1	6A2	6A3
6.558	苯乙烯	—	—	—	0.86	—	—	1.29	0.69	—
7.526	1,3,6-辛三烯	—	0.12	—	—	—	—	—	—	—
7.638	α-蒎烯	0.86	0.17	—	0.19	0.14	—	0.40	—	0.56
9.187	4-叔丁基-环己烯	—	2.38	1.15	1.09	0.79	—	—	—	—
10.232	*D*-柠檬烯	2.26	0.37	0.22	0.76	0.43	3.56	8.43	2.99	4.61
10.69	β-罗勒烯	0.47	—	—	—	—	—	—	—	—
10.841	5-十四烯-3-炔	—	0.38	2.75	0.36	2.80	—	—	—	—
11.000	2-壬炔	—	—	0.86	—	1.57	—	0.50	—	—
11.673	1,5,9-环十二碳三烯	—	—	—	1.99	—	—	—	—	1.13
11.678	5,6-二乙烯基-环辛烯	1.40	—	—	—	—	—	—	—	—
11.678	环十二炔	—	1.53	—	—	—	1.17	—	—	—
11.892	2-十五烯-4-炔	—	—	0.92	1.42	1.14	11.81	1.67	—	0.64
12.333	十二烷	0.25	0.84	—	0.33	0.31	0.61	0.17	0.51	0.26
18.769	长叶环烯	0.19	0.11	—	0.22	0.14	—	—	—	—
19.112	1,4,8-十二烷三烯	—	1.00	—	—	—	—	—	—	—
19.554	长叶烯	0.73	0.44	0.30	0.55	0.36	0.30	0.29	0.20	0.21
19.748	石竹烯	1.44	1.32	0.60	1.25	0.87	0.51	0.50	0.26	0.42
21.349	十五烷	0.91	0.96	0.46	1.94	0.78	0.78	0.70	0.45	0.26
21.457	丁羟甲苯	0.59	0.59	0.42	0.89	0.67	0.44	0.28	0.29	0.18
23.356	十九烷	0.04	0.06	0.02	0.17	—	—	—	—	—
24.855	8-十七烷烯	—	—	—	—	—	0.90	0.22	—	0.16
25.316	2,6,10,14-四甲基-十五烷	0.87	1.04	0.51	1.65	0.84	—	0.12	—	—

注：—.未检出；组别A、A1、A2、A3前面的数字3、6分别代表贮藏3、6 个月的样品。

表2 鱼籽酱挥发性成分中特征挥发性成分的来源、阈值和气味描述

Table 2 The possible origin, odor threshold and odor description of volatile compounds in sturgeon caviar

化合物	来源	阈值/（μg/kg）	气味描述
己醛	*n*-6多不饱和脂肪酸自氧化[35]	4.5[20]	青草味，刺激气味[28]
庚醛	*n*-9单不饱和脂肪酸和*n*-6多不饱和脂肪酸的氧化[12]	3[20]	青草味，鱼腥味，脂肪味，刺激气味[28]
辛醛	单不饱和脂肪酸和*n*-6多不饱和脂肪酸的氧化[26]	0.7[20]	青草味，果香[28]
壬醛	单不饱和脂肪酸和*n*-6多不饱和脂肪酸的氧化[26]	1[20]	青草味，油脂味，柑橘香味，肥皂味[28]
2-己烯醛	多不饱和脂肪酸（主要是亚麻酸）的氧化[7]		清香，脂肪香，苹果味[18]
2-庚烯醛	多不饱和脂肪酸（主要是亚麻酸）的氧化[7]		果香，脂肪香，硫磺味，烤鱼味[26,28]
2-辛烯醛	多不饱和脂肪酸（主要是亚油酸）的氧化[7]		清香，脂肪香，坚果味，杏仁味[26,28]
2-十二烯醛	多不饱和脂肪酸脂肪酸氧化[26]		果香，清香，脂肪香[26,28]
2,4-庚二烯醛	*n*-3多不饱和脂肪酸自氧化[35]	126.76[7]	脂肪味，坚果味，青草味[28]
2,4-癸二烯醛	*n*-6多不饱和脂肪酸自氧化[35]	68.67[7]	奶油味，脂肪味，青草味[28]
D-柠檬烯		2.95[31]	清香，水果香[31]
苯乙酮		65[31]	
3-辛酮		28[31]	醚味[31]
3-甲基-1-丁醇	微生物腐败[30]	170[31]	坚果味[31]

3 结 论

采用顶空SPME技术，提取出鲟鱼籽酱的挥发性成分，经GC-MS测定，初步鉴定出新鲜鲟鱼籽酱含46 种挥发性物质，并确定其相对含量。通过分析发现，壬醛、己醛、辛醛和庚醛等醛类物质是新鲜鲟鱼籽酱的主要挥

发性成分，赋予鲟鱼籽酱青草味和腥味。另外，一定含量的*D*-柠檬烯、长叶烯和石竹烯可能赋予新鲜鲟鱼籽酱独特的柠檬香、木香等清新气味[19]。

本实验中3 组复合防腐剂的使用，有利于防止在贮藏过程中鱼籽酱挥发性物质的流失，抑制了鱼籽酱的脂肪氧化，从而减少了酮类和醇类物质的变化。其中，A2组中，山梨酸钾、抗坏血酸和Nisin的添加促进了贮藏3 个月后鱼籽酱中醛类物质的还原反应，导致醛类物质的大量减少，酯类物质的大量增加。另外，醛类物质作为鲟鱼籽酱的主要气味贡献组分，在贮藏期间醛类物质的变化，显示A1组和A3组复合防腐剂的处理促使鲟鱼籽酱具有更浓的腥味、青草味。本研究对鲟鱼籽酱在冷藏过程中挥发性成分的变化进行分析，其研究成果可为以后通过挥发性成分的变化判定鲟鱼籽酱的质量提供理论基础。

参考文献：

[1] 郝淑贤, 何丹, 魏涯, 等. 鱼卵加工产品类型与鱼籽酱保鲜技术研究进展[J]. 南方水产科学, 2014, 10(3): 104-108.

[2] BLEDSOE G E, BLEDSOE C D, RASCO B. Caviars and fish roe products[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2003, 43(3): 317-356.

[3] MAQSOOD S, BENJAKUL S. Synergistic effect of tannic acid and modified atmospheric packaging on the prevention of lipid oxidation and quality losses of refrigerated striped catfish slices[J]. Food Chemistry, 2010, 121(1): 29-38.

[4] STERNIN V, DUNCAN D, RESEARCH B C. Roe processing technology manual[M]. Vancouver, BC, Canada: BC Food Technology Center, Applied Biology Division, BC Research Corp, 1992: 1-153.

[5] NORHANA M N, POOLE S E, DEETH H C, et al. Effects of nisin, EDTA and salts of organic acids on *Listeria monocytogenes, Salmonella* and native microflora on fresh vacuum packaged shrimps stored at 4 degrees C[J]. Food Microbiology, 2012, 31(1): 43-50.

[6] PARLAPANI F F, MALLOUCHOS A, HAROUTOUNIAN S A, et al. Microbiological spoilage and investigation of volatile profile during storage of sea bream fillets under various conditions[J]. International Journal of Food Microbiology, 2014, 189: 153-163.

[7] CAPRINO F, MORETTI V M, BELLAGAMBA F, et al. Fatty acid composition and volatile compounds of caviar from farmed white sturgeon (*Acipenser transmontanus*)[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 617(1/2): 139-47.

[8] GOLOVNYA R V, URALETS V P. Monocarbonyl compounds in the volatile components of rossiiskii cheese, flesh salmon, sturgeon and salmon caviar[J]. Food/Nahrung, 1972, 16(5): 497-506.

[9] SELLI S, CAYHAN G G. Analysis of volatile compounds of wild gilthead sea bream (*Sparus aurata*) by simultaneous distillation-extraction (SDE) and GC-MS[J]. Microchemical Journal, 2009, 93(2): 232-235.

[10] JOFFRAUD J J, LEROI F, ROY C, et al. Characterisation of volatile compounds produced by bacteria isolated from the spoilage flora of cold-smoked salmon[J]. International Journal of Food Microbiology, 2001, 66(3): 175-184.

[11] EDIRISINGHE R K B, GRAFFHAM A J, TAYLOR S J. Characterisation of the volatiles of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) during storage by solid phase microextraction and GC-MS and their relationship to fish quality parameters[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2007, 42(10): 1139-1147.

[12] DUFLOS G, COIN V M, CORNU M, et al. Determination of volatile compounds to characterize fish spoilage using headspace/mass spectrometry and solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(4): 600-611.

[13] SONCIN S, CHIESA L M, PANSERI S, et al. Determination of volatile compounds of precooked prawn (*Penaeus vannamei*) and cultured gilthead sea bream (*Sparus aurata*) stored in ice as possible spoilage markers using solid phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2009, 89(3): 436-442.

[14] HIMELBLOOM B H, CRAPO C A. Microbial evaluation of Alaska salmon caviar[J]. Journal of Food Protection, 1998, 61(5): 626-628.

[15] SAFARI R, YOSEFIAN M. Changes in TVN (total volatile nitrogen) and psycrotrophic bacteria in Persian sturgeon Caviar (*Acipenser persicus*) during processing and cold storage[J]. Journal of Applied Ichthyology, 2006, 22(Suppl 1): 416-418.

[16] WANG Y, YU J X, ZHANG C L, et al. Influence of flavonoids from *Phellinus igniarius* on sturgeon caviar: antioxidant effects and sensory characteristics[J]. Food Chemistry, 2012, 131(1): 206-210.

[17] 赵景丽. 金华火腿风味形成过程中游离氨基酸参与的美拉德反应研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2013.

[18] 刘敬科. 鲢鱼风味特征及热历史对鲢鱼风味的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.

[19] 刘奇, 郝淑贤, 李来好, 等. 鲟鱼不同部位挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2012, 33(16): 142-145.

[20] 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, 2012, 33(24): 208-212.

[21] 龙斌, 王锡昌, 张凤枰, 等. 川鲶挥发性风味成分和脂肪酸分析[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 250-256. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201322050.

[22] 李阳, 汪超, 胡建中, 等. 冻藏前后白鲢鱼肉中挥发性成分含量分析[J]. 质谱学报, 2014, 35(1): 59-65.

[23] 何雄, 薛长湖, 杨文鸽, 等. 罗非鱼鳃组织中脂肪氧合酶的性质研究[J]. 水产科学, 2005, 24(7): 15-19.

[24] VARLET V, KNOCKAERT C, PROST C, et al. Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(9): 3391-3401.

[25] 翁丽萍. 养殖大黄鱼和野生大黄鱼风味的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2012.

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

[27] 曾绍东, 吴建中, 欧仕益, 等. 罗非鱼酶解液中挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 342-346.

[28] VARLET V, PROST C, SEROT T. Volatile aldehydes in smoked fish: analysis methods, occurence and mechanisms of formation[J]. Food Chemistry, 2007, 105(4): 1536-1556.

[29] ROSS C F, SMITH D M. Use of volatiles as indicators of lipid oxidation in muscle foods[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2006, 5(1): 18-25.

[30] ALASALVAR C, TAYLOR K D A, SHAHIDI F. Comparison of volatiles of cultured and wild sea bream (*Sparus aurata*) during storage in ice by dynamic headspace analysis/gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(7): 2616-2622.

[31] 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.

[32] 盛金凤, 姜元欣, 刘小玲. 熏制即食罗非鱼片加工过程中的挥发性成分分析[J]. 现代食品科技, 2013, 29(12): 3038-3045.

[33] 迟明旭, 王帆, 韩德权, 等. 发酵鱼肉香肠挥发性风味物质的研究[J]. 中国调味品, 2013, 38(12): 36-41.

[34] CHUNG H Y, YUNG I K S, MA W C J, et al. Analysis of volatile components in frozen and dried scallops (*Patinopecten yessoensis*) by gas chromatography/mass spectrometry[J]. Food Research International, 2002, 35(1): 43-53.

[35] TURCHINI G M, MORETTI V M, MENTASTI T, et al. Effects of dietary lipid source on fillet chemical composition, flavour volatile compounds and sensory characteristics in the freshwater fish tench (*Tinca tinca* L.)[J]. Food Chemistry, 2007, 102(4): 1144-1155.