

秋刀鱼热加工后挥发性风味成分变化的分析

贡慧¹, 杨震¹, 刘梦¹, 彭朝辉², 田颖², 史智佳^{1*}

(1.中国肉类食品综合研究中心, 北京 100068; 2.北京北水食品工业有限公司, 北京 100068)

摘要: 以秋刀鱼为研究对象, 运用电子鼻、固相微萃取-气相色谱-质谱联用法 (solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS) 和感官评价的方法研究热加工对秋刀鱼风味物质的影响。结果表明: 生鲜秋刀鱼共检出27种挥发性风味物质, 主要风味构成为己醛、2,4-反式-庚二烯醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-2-戊烯-1-醛、庚醛、2,4-反式-己二烯醛、1-戊烯-3-醇和2,3-戊二酮; 115 °C热加工后检出48种挥发性风味物质, 其主要风味物质构成为己醛、3-甲基环己醇、反式-2-辛烯-1-醇、顺式-3-辛烯-1-醇、反式-2,4-己二烯-1-醇、2,4-癸二烯-1-醇、2-乙基呋喃、2-戊基呋喃和反-2-(2-戊烯基)-呋喃; 热加工前后秋刀鱼风味物质发生明显改变, 醛酮类腥味物质种类和相对含量减少, 而油脂味、肉香味、烤肉香气等怡人风味物质含量增加; 不同热加工温度对秋刀鱼风味物质构成产生不同影响, 100 °C热加工后风味物质与经115 °C和121 °C热加工后差异显著, 且115 °C的样品获得更高感官评价分值。上述结果有助于秋刀鱼产品热加工温度选择与优化。

关键词: 秋刀鱼; 电子鼻; 固相微萃取; 气相色谱质谱联用法

Changes in Volatile Flavor Compounds during Heat Processing of *Cololabis saira*

GONG Hui¹, YANG Zhen¹, LIU Meng¹, PENG Zhaohui², TIAN Ying², SHI Zhijia^{1*}

(1. China Meat Research Centre, Beijing 100068, China; 2. Beijing Beishuijialun Product of Water Co. Ltd., Beijing 100068, China)

Abstract: The impact of heat processing on the volatile flavor compounds of *Cololabis saira* was examined by electronic nose, sensory evaluation and solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS). The results showed that a total of 27 volatile flavor compounds were identified in fresh *Cololabis saira*, including hexanal, 2,4-*trans,trans*-heptadienal, (*E*)-2-hexenal, (*Z*)-2-penten-1-ol, heptanal, (*E,E*)-2,4-hexadienal, 1-penten-3-ol and 2,3-pentanedione and 48 in heat-processed *Cololabis saira*, including hexanal, *cis*-3-methylcyclohexanol, *trans*-2-octen-1-ol, (*Z*)-3-octen-1-ol, 2,4-hexadien-1-ol, 2,4-decadien-1-ol, 2-ethyl furan, 2-pentyl furan and *trans*-2-(2-pentenyl)furan. The volatile flavor compounds of *Cololabis saira* were significantly changed before and after heat processing, that is the relative contents of fishy odor compounds including alcohols, aldehydes and ketones were reduced and the compounds responsible for the oily flavor, meaty flavor, barbecue aroma and other pleasant flavors were increased. Different heating temperatures had different effects on the flavor composition of *Cololabis saira*. There were significant differences between treatments at 100 °C and at 115 or 121 °C, and the 115 °C treated sample had higher sensory evaluation scores. The results were helpful to select the optimal processing temperature for *Cololabis saira* products.

Key words: *Cololabis saira*; electronic nose; solid phase microextraction (SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-201701005

中图分类号: TS251.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123 (2017) 01-0025-07

引文格式:

贡慧, 杨震, 刘梦, 等. 秋刀鱼热加工后挥发性风味成分变化的分析[J]. 肉类研究, 2017, 31(1): 25-31. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-201701005. <http://www.rlyj.pub>GONG Hui, YANG Zhen, LIU Meng, et al. Changes in volatile flavor compounds during heat processing of *Cololabis saira*[J]. Meat Research, 2017, 31(1): 25-31. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/rlyj1001-8123-201701005. <http://www.rlyj.pub>

收稿日期: 2016-07-03

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目 (2016YFD0400703)

作者简介: 贡慧 (1987—), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为食品化学分析。E-mail: ghsunmer@126.com

*通信作者: 史智佳 (1982—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为食品工程与工艺。E-mail: szj2006@sina.com

秋刀鱼学名 *Cololabis saira*, 也称 Pacific saury, 因其自身较高的营养价值和低廉的价格作为一种重要的经济鱼类, 在日本、俄罗斯、韩国和中国台湾省受到了广泛欢迎^[1]。有研究报道, 秋刀鱼在蛋白质、脂肪、矿物质与氨基酸等营养指标上均可与三文鱼、金枪鱼等高价鱼类相媲美^[2]。同时, 秋刀鱼是一种高脂肪鱼类, 其中主要成分为不饱和脂肪酸^[3], 特别是二十二碳六烯酸 (docosahexaenoic acid, DHA)、二十碳五烯酸 (eicosapentamethic acid, EPA) 的比例较高, ω -6/ ω -3 的值达到 0.17, 是一种含 ω -3 不饱和脂肪酸极其丰富的鱼类^[4-5]。

但是, 我国消费者对于秋刀鱼的接受程度还普遍偏低, 造成捕捞的秋刀鱼大多出口, 并未真正走上国内老百姓的餐桌。秋刀鱼营养价值高、风味独特^[6], 本身的风味除了海洋鱼类共有的鲜香、肉香与鱼腥味^[7]外还有一种特殊的微苦味道, 形成了一种特殊的风味, 这种味道在日本的接受度较高。在以往的科学研究中较少涉及秋刀鱼风味的研究, 经过热加工之后的挥发性风味物质研究则更鲜见。关于水产品风味的报道多集中于贝类和大型海洋鱼类^[8-9], 比如贝类含有较多的醛类、呋喃和含氮化合物 (吡啶、吡嗪和吡咯), 而海洋鱼类则 1-戊烯-3-醇、2-乙基呋喃和 2,3-戊二酮等挥发性物质含量较多^[10-12]。

本研究采用电子鼻分析和比较秋刀鱼生鲜样和不同的熟制温度下的熟肉样的不同挥发性物质种类的响应变化, 结合感官评价选出风味与口感俱佳的熟制温度样品, 再进一步运用固相微萃取-气相色谱-质谱法 (solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC/MS) 对生鲜与选定熟制温度后的秋刀鱼样品的挥发性成分进行测定, 将生鲜与不同熟制温度的秋刀鱼挥发性成分进行定性分析与定量分析, 以期对其风味的形成机制有进一步了解, 为秋刀鱼的加工工艺与品质控制提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

秋刀鱼 (远洋捕捞产品) 由北京水产食品有限公司提供, $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻藏备用。

1.2 仪器与设备

PEN3 便携式电子鼻系统 德国 Airsense 公司; TRACE 1310-TSQ8000 气相色谱-质谱联用仪 美国 Thermo 公司; CAR/PDMS 固相微萃取萃取头 美国 Supelco 公司。

PEN3 型电子鼻有 10 个金属氧化物传感器, 它们对不同类型挥发性物质的敏感程度不同, 具体性能描述如表 1 所示。

表 1 PEN3 型便携式电子鼻传感器性能描述^[13]

Table 1 Chemical sensors corresponding to different types of volatile substances^[13]

阵列序号	传感器名称	性能描述
R1	W1C	芳香成分苯类
R2	W5S	灵敏度大, 对氮氧化物很灵敏
R3	W3C	氨类, 对芳香成分灵敏
R4	W6S	主要对氢化物有选择性
R5	W5C	短链烷烃芳香成分
R6	W1S	对甲基类灵敏
R7	W1W	对无机硫化物灵敏
R8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏
R9	W2W	芳香成分, 对有机硫化物灵敏
R10	W3S	对长链烷烃灵敏

1.3 方法

1.3.1 样品制备

秋刀鱼解冻后, 去内脏与骨, 生鲜样品则直接将鱼肉绞碎备用; 不同加工温度样品则将鱼肉真空包装后 (未加调味料), 分别在 100 、 115 、 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ 蒸汽加热 20 min , 冷却至室温, 绞碎备用。感官评价样品则无需绞碎, 保留其原始组织结构。

1.3.2 感官评价

感官评价采用定量描述性感官评价法^[14]。分析前, 综合考虑秋刀鱼的滋气味与组织结构特点制定 6 个评价指标, 分别是鱼腥味、油脂味、金属味、苦涩味、肉香味与组织结构, 具体评价标准如表 2 所示, 采用标度法中直线评估法进行打分。

表 2 感官评价标准

Table 2 Sensory evaluation criteria

评价指标	指标描述
鱼腥味	水产品具有的腥味, 以强弱评价
油脂味	熟制后鱼或肉类散发的油脂香味, 以强弱评价
金属味	熟制后鱼类散发的类似于金属的气味, 以强弱评价
苦涩味	秋刀鱼特有的苦涩味道, 以强弱评价, 适中为宜
肉香味	鱼或肉熟制后散发的肉香味, 以强弱评价
口感	咀嚼时的感受, 以松软有弹性为优, 干柴为差

将不同加工温度的秋刀鱼分别取 $10\sim 20\text{ g}$ 保持样品温度保持在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 进行感官分析。按 GB 10220—2012《感官分析 方法学 总论》^[14], 成立感官小组。对每一种风味指标的气味强度进行 5 分制打分, 取平均值, 并绘制风味剖面图。

1.3.3 电子鼻方法^[15-16]

样品制备: 取各组样品 2 g 于 10 mL 的样品瓶中密封, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温环境平衡 1 h , 传感器响应信号在 70 s 后稳定, 分析的时间点选取在其响应稳定的时间为宜, 本实验选取 75 s 处分析^[21]。每组样品设 7 次平行重复。

1.3.4 SPME-GC-MS 方法

固相微萃取方法^[17]: 取各组样品 5 g 于 20 mL 固相微萃取顶空瓶中, 密封放入 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中稳定 30 min 后,

将经过老化处理过的固相微萃取头插入顶空瓶中，吸附40 min，迅速将吸附了待分析成分的萃取头置于进样口解吸2 min，进行GC-MS分析。

色谱方法^[18]：TG-WAXMS石英毛细管柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；进样口温度与接口温度均为250℃；程序升温：起始柱温40℃保持3 min，以5℃/min升至200℃，以10℃/min升至230℃，保持3 min，以10℃/min升至270℃；采用不分流进样模式；载气为He。

质谱方法^[19]：离子源：电子轰击源（electron impact, EI）；温度280℃；电子能量70 eV；接口温度260℃；扫描质量范围40~600 u。

1.4 数据处理

电子鼻测定结果利用Winmuster进行响应值分析、载荷（loadings）分析、线性判别式分析（linear discriminant analysis, LDA）以及主成分分析（principal component analysis, PCA）。

GC-MS数据检测结果通过计算机检索，并与NIST 27和NIST 147数据库提供的谱图相匹配，选取匹配度和纯度大于800（最大值为1 000）的化合物来实现定性鉴定^[20-21]。采用面积归一化法进行定量分析，求得各挥发性成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 热加工后秋刀鱼风味的电子鼻测定结果分析

2.1.1 不同传感器响应分析

秋刀鱼生鲜和不同热加工温度后（100、115、121℃）样品气味（挥发性成分）的强度变化，可通过电子鼻的不同传感器在特定时间点（实验选取75 s处）的响应值变化来表示。

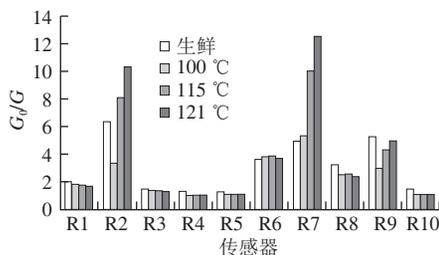


图1 电子鼻传感器对不同加热温度下秋刀鱼挥发性物质的响应值
Fig. 1 Responses of electronic nose sensors to volatile substances of *Cololabis saira* under different temperatures

由图1可知，R1苯类、R3氨类、R4氢化物、R5短链烷烃类和R10长链烷烃类传感器响应值较低且变化不大，说明生鲜和熟制后的秋刀鱼挥发性成分在氨类、氢化物和烷烃类的含量上几乎没有变化；R6甲基类和R8醇醛酮类传感器的响应一直较高，说明这两类物质在生鲜和熟

制后的秋刀鱼中含量均较高；R2氮氧化物类、R7无机硫化物类和R9有机硫化物类传感器响应值较高且变化明显，说明氮氧化物和硫化物有可能是秋刀鱼的主要风味来源。R8醇醛酮类传感器的响应值在生鲜样品最高，不同熟制温度样品的响应值变化不明显，说明此类物质由生鲜到熟制后的变化较大，考虑是鱼类特有的腥味物质，需要结合气相色谱质谱法的检测进一步确定；R2氮氧化物类、R9有机硫化物类传感器响应随着熟制温度的升高而升高，而生鲜样品的响应也很高，表明这两类物质在经过熟制时有先下降后上升的过程；而R7无机硫化物类传感器的响应则是生鲜时最低，熟制后随熟制温度上升而升高，所以说明此类物质有可能是随温度升高挥发性增加的一类物质，而较少伴有物质的转化。

2.1.2 载荷分析

载荷分析是电子鼻不同传感器对于主成分分析贡献率大小的分析，各传感器的载荷贡献率差异明显，据此可对传感器进行选择与优化，选取贡献率最大的传感器进行重点研究。

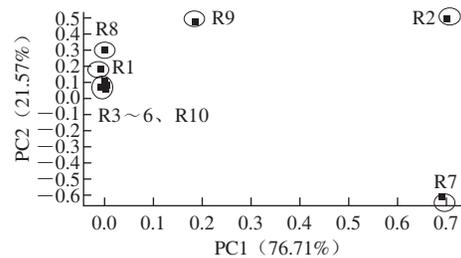


图2 电子鼻10个传感器响应值的载荷分析
Fig. 2 Loadings analysis of responses of ten electronic nose sensors

通过综合4个样品的电子鼻测试结果进行载荷分析，由图2可知，在第1主成分贡献率方面，R2、R7传感器贡献率最大；而在第2主成分贡献率方面，R2、R8、R9传感器贡献率较大，其余传感器相差较小。此结果与传感器响应分析相一致，说明可以选择R2、R7、R8和R9传感器所属的敏感物质类型，也就是氮氧化物类、无机硫化物类、醇醛酮类和有机硫化物类化合物进行重点分析研究。

2.1.3 主成分分析

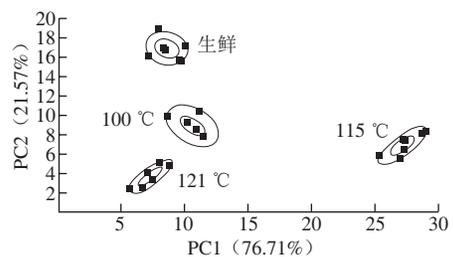


图3 生鲜与不同加工温度下的秋刀鱼PCA分析
Fig. 3 PCA analysis of fresh and processed *Cololabis saira* under different temperatures

对于生鲜和熟制后秋刀鱼的电子鼻检测数据经PCA分析后结果如图3所示。第1主成分(PC1)和第2主成分(PC2)的贡献率分别为76.71%和21.57%，累积贡献率为98.28%，大于90%，表明2个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。生鲜样品与熟制后样品的挥发性风味差异明显，而此差异能在PC1、PC2构建的平面上充分展示，并且在平面上分布很有规律性，随着温度的升高，样品沿第1主成分轴向右分布。

生鲜和熟制后秋刀鱼电子鼻PCA分析的判别指数如表3所示。

表3 生鲜与熟制后秋刀鱼电子鼻风味检测的判别指数
Table 3 Discriminant index of raw and cooked *Cololabis saira* by electronic nose detection

指标	生鲜	100 °C	115 °C	121 °C
生鲜		94.2	92.5	91.9
100 °C	94.2		97.8	87.3
115 °C	92.5	97.8		38.6
121 °C	91.9	87.3	38.6	

由表3可知，除115 °C与121 °C间的判别指数较低外，其他各组间的判别指数均在80%~100%之间。在组间的判别指数高于80%时，说明组间区分明显，而115 °C与121 °C样品间的判别指数低于80%，说明二者的风味差异最小，进行后续挥发性风味物质分析时可以将其差异忽略。生鲜样品与熟制样品相对比，其判别指数均高于90%，且差距不大，所以选取任一熟制温度与生鲜样品对比均可考察生、熟样品间的风味变化。

2.1.4 线性判别式分析

LDA分析更加注重样品在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析，将样品信号数据通过运算法则投影到某一方向，投影后保证模式样本在新的子空间有最大的组间距离和最小的组内距离，即模式在该空间中有最佳的可分离性。

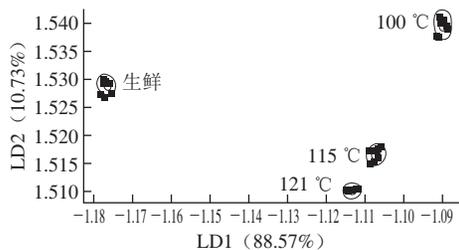


图4 生鲜与不同加工温度下的秋刀鱼LDA分析
Fig. 4 LDA analysis of fresh and processed *Cololabis saira* under different temperatures

由图4可知，LDA分析中各组间距离增大，组内距离减小，达到了算法的目的。其中，线性判别函数LD1和

LD2的贡献率分别为88.57%和10.73%，累积贡献率达到99.30%。LDA分析方法可更直观地看出不同组样品间的距离(图4中各类中心点间的距离)与变化趋势，秋刀鱼生鲜样品与熟制样品在LD1上变化较大，且呈现向LD1方向延伸的趋势，说明熟制前后的风味变化较剧烈，熟制过程中秋刀鱼的腥味减弱、本身特色风味释放、肉香与鲜香味散发等风味变化多集中于这一阶段；而100 °C样品在LD2上与115、121 °C样品距离较大，且呈现在LD2方向上回归的趋势，说明100 °C样品的风味有向另外2个样品变化的趋势。

综合电子鼻各项分析结果，可以看出对于秋刀鱼热加工后风味变化明显，氮氧化合物、硫化物和醇醛酮类化合物变化尤其显著，热加工温度达到115 °C后秋刀鱼的风味趋于稳定，可在115 °C与121 °C样品间选取一个与生鲜样品风味进行对比分析。

2.2 热加工后秋刀鱼风味的感官评价分析

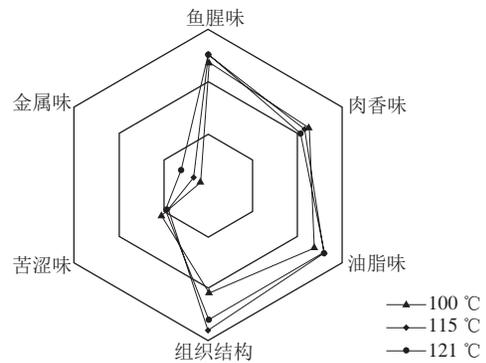


图5 不同温度下秋刀鱼鱼肉风味剖面图
Fig. 5 Flavor profiles of *Cololabis saira* under different temperatures

通过风味剖面感官分析法对3个不同熟制温度秋刀鱼的风味进行整体评价。图5表明不同熟制温度的秋刀鱼风味主要以鱼腥味、油脂味和肉香味为主，并带有一定程度的特有苦涩味和较轻的金属味，在各个气味强度上存在差异。3个温度的样品在鱼腥味与肉香味上差异不明显，100 °C的样品在油脂味上明显比另2个样品淡，金属味最轻，而苦涩味却重，整体气味感觉较差。这也证明了100 °C的样品不适宜作为特征风味分析的样品。除此之外，鱼肉的组织结构也是感官评价的重要指标之一，组织结构过紧会造成干柴的不良口感，而过松则会给人造成肉质糟烂的不良感觉，将气味感觉较优的115 °C和121 °C样品相比，115 °C样品在口感上更优。故综合电子鼻和感官评价实验结果，选取115 °C熟制的秋刀鱼进行特征风味分析最为适宜。

2.3 热加工后秋刀鱼风味的SPME-GC-MS分析

经SPME-GC-MS测定后，生鲜秋刀鱼共检测出27种挥发性风味物质，熟制后的(115 °C条件下)共监测出



48种挥发性风味物质，主要物质种类为醛类、醇类、酮类和杂环类化合物，具体物质种类与相对含量如表4所示。

表4 秋刀鱼肉挥发性成分及其相对含量
Table 4 Volatile compounds and their relative contents in Cololabis saira

化合物名称	相对含量/%	
	生样品	熟样品 (115 °C)
醛类	42.24	14.99
(E)-2-己烯醛	4.05	
(Z)-2-戊烯-1-醛	3.68	
2,4-反式-庚二烯醛	6.45	0.83
2,4-反式-己二烯醛	2.62	
2-乙基-4-戊烯醛	3.54	
4-异丙基苯甲醛		0.28
5,9-二甲基-4,8-癸二烯醛	1.70	
苯甲醛	2.39	
丁香醛D		0.10
反-2-顺-6-壬二烯醛	0.41	0.63
反式-2,4-癸二烯醛		0.10
反式-2-壬醛		0.16
庚醛	3.17	
癸醛		0.19
己醛	10.54	11.80
壬醛		0.74
十一醛		0.13
顺-7-十四碳烯醛		0.02
戊醛	2.52	
辛醛	1.17	
醇类	29.14	35.91
1-庚醇	0.90	
1-戊烯-3-醇	21.22	
1-辛烯-3-醇		0.08
2,4-癸二烯-1-醇		3.47
2,7-辛二烯醇	1.88	
2-壬烯-1-醇		0.65
3,7,11-三甲基-1-十二烷醇		0.02
3-甲基环己醇		11.80
cis-2-甲基环己醇		0.08
二十三醇	0.72	
反式-2,4-己二烯-1-醇		4.83
反式-2-辛烯-1-醇		7.67
茴香脑	2.93	
顺-3-庚烯-1-醇		0.16
顺式-3-辛烯-1-醇		7.15
乙烯戊醇	1.49	
酮类	8.04	1.58
2,3-戊二酮	6.30	
3,5-辛二烯酮	1.74	0.60
7-辛烯-2-酮		0.08
侧柏酮		0.90
烃类	20.54	32.34
1-丙基-环己烯		3.22
3,5,5-三甲基-2-己烯	7.31	
3-甲基-1,4-庚二烯	5.20	
4,4-二甲基-环戊烯	1.21	
薄荷烯		0.36
苯乙烯	1.33	

续表4

化合物名称	相对含量/%	
	生样品	熟样品 (115 °C)
姜黄烯		0.05
石竹烯		0.04
1-甲基亚乙基环己烷		1.30
2,4-二乙烯基-1-甲基-环己烷		10.62
癸烷		2.98
甲苯	2.44	
邻-异丙基苯		0.20
萘		0.42
壬烷		12.19
十二烷		0.65
十九烷		0.02
十七烷		0.22
十四烷		0.07
十五烷	3.05	
亚丁烯基环己烷		0.82
酸类	0.06	0.04
蝶呤-6-羧酸	0.06	
二十二碳六烯酸		0.03
二十碳烯酸		0.01
其他	0.00	14.63
4-乙基-愈创木酚		0.23
二甲氧基苯酚		0.04
2-乙基呋喃		0.11
2-戊基呋喃		1.25
反式-2-(2-戊烯基)呋喃		12.68
甲基烯丙基三硫醚		0.24
二烯丙基三硫醚		0.08

由表4可知，生鲜秋刀鱼的主要风味构成为己醛、2,4-反式-庚二烯醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-2-戊烯-1-醛、庚醛、2,4-反式-己二烯醛、1-戊烯-3-醇和2,3-戊二酮；而熟制后秋刀鱼的主要风味构成为己醛、3-甲基环己醇、反式-2-辛烯-1-醇、顺式-3-辛烯-1-醇、反式-2,4-己二烯-1-醇和2,4-癸二烯-1-醇、2-乙基呋喃、2-戊基呋喃和反-2-(2-戊烯基)-呋喃。

2.3.1 醛醇酮类化合物分析

生鲜秋刀鱼中醛类化合物的相对含量较高，含量达42.24%，主要为己醛、2,4-反式-庚二烯醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-2-戊烯-1-醛、庚醛、2,4-反式-己二烯醛。其中己醛与庚醛是饱和醛，己醛是亚油酸氧化的产物^[22]，具有青草香味；庚醛则是被证实的鱼类腥味物质。其他的不饱和醛则是鱼类腥味的主要来源或者具有腥味的促进作用，2,4-反式-庚二烯醛是被证实的鱼类腥味物质，(Z)-2-戊烯-1-醛具有青草味，(E)-2-己烯醛具有清新香气，2,4-反式-己二烯醛具有黄瓜香味，这些物质的气味与腥味物质混合后会对腥味产生促进作用。熟制后的秋刀鱼中醛类化合物的相对含量明显下降，115 °C样品的醛类含量下降至14.99%，其中具有腥味的庚醛和2,4-反式-庚二烯醛的含量明显降低，甚至未检出，说明其腥味减退。己醛含量变化不明显，说明亚油酸的氧化与温度

关系不大,生熟秋刀鱼中含量变化不明显。熟制后样品检出了壬醛、反式-2-壬醛和反式-2,4-癸二烯醛等具有油脂或油炸香气的物质,说明熟制后的秋刀鱼产生了天然的油脂香味,与感官评价结果相一致。风味中醛类物质多数来源于不饱和脂肪酸的氧化,有报道证实壬醛是油酸氧化的产物,反式-2,4-癸二烯醛是聚不饱和脂肪酸氧化的产物^[23-24]。这也从一个侧面反映出秋刀鱼的不饱和脂肪酸含量较高,熟制后不饱和脂肪酸氧化分解形成具有油脂香味的醛类物质,形成秋刀鱼独特的肉香风味。

生鲜秋刀鱼样品中1-戊烯-3-醇是主要醇类挥发性风味物质,相对含量为21.22%,其对鱼腥味的形成起重要作用;115℃热加工后,秋刀鱼主要醇类风味物质是3-甲基环己醇、反式-2-辛烯-1-醇和顺式-3-辛烯-1-醇,相对含量达到26.62%,3-甲基环己醇具有油脂香气,反式-2-辛烯-1-醇具有肉汤风味,顺式-3-辛烯-1-醇有类似蘑菇的香气,是亚油酸的氢过氧化物的降解产物,是熟鱼肉香气的重要组成成分。

生鲜秋刀鱼样品中挥发性风味物质中的酮类含量为8.04%,其中的2,3-戊二酮呈现乳香微甜气味,但对腥味物质具有增强作用。熟制后的秋刀鱼样品的酮类含量明显降低,为1.58%,对腥味的减退有促进作用。酮类物质具有特殊的香气,多数呈现脂肪味和焦燃味,对鱼肉气味的阈值远远高于其同分异构体的醛^[25],对鱼肉气味的贡献相对较小。

结合前文电子鼻的检测结果,也就是图1中醇醛酮类传感器R8的变化趋势可以发现,SPME-GC-MS的检测结果与其相一致,也就是说生鲜秋刀鱼中醇醛酮类挥发性风味物质的含量较高,热加工后醇醛酮类物质的含量降低。也可以综合看出生鲜秋刀鱼中腥味的主要来源物质是醛醇酮类物质,熟制后这类物质含量明显降低,且伴有物质的转化,形成了兼具油脂与肉香的风味。

2.3.2 烃类与其他化合物分析

生鲜与熟制后秋刀鱼样品中均有大量烷烃检出,一般饱和烃的阈值较高,对整体风味贡献不大。具有环己烷结构的烷烃对肉香风味的构成和转化有一定的作用。而不饱和烃,特别是萜烯类的化合物在许多食品中均可检出,文献也有在其他品种的水产品中检出的报道^[26-27]。

熟制后的秋刀鱼中含有较大量的呋喃和含硫化合物,它们多在烤制肉品中发现,是重要的呈香物质,主要来源于美拉德反应与硫胺素的热解反应。熟制后秋刀鱼产生的硫醚类化合物其含量虽然不高,但它具有极低的香气阈值和特殊的洋葱气味,所以对肉香味的产生有重要的影响,这也与电子鼻传感器响应的结果相一致。呋喃类化合物大都具有很强的肉香味以及极低的香气阈值,具有强烈焦香气味的2-乙基呋喃、具有类火腿香味

的2-戊基呋喃和反-2-(2-戊烯基)-呋喃在生鲜秋刀鱼中均未检出,但在熟制秋刀鱼中含量并不低,这主要源于熟制秋刀鱼中硫胺素的降解。

秋刀鱼属于高脂鱼类,生鲜时含有较多的腥味物质主要与不饱和脂肪酸常温分解后产生醛、酮等腥味物质有关;而熟制后,温度促进脂肪酸进一步氧化分解,产生具有油脂、肉香气味的醛酮类化合物,形成熟鱼肉香气。以上结果与电子鼻和感官评价结果相一致。

3 结论

综合运用电子鼻、感官评价和顶空固相微萃取气质联用法对生鲜和不同温度热加工的秋刀鱼进行风味分析,发现生鲜秋刀鱼与熟制后的风味差异明显,且熟制温度在115℃时风味特征明显。生鲜秋刀鱼中检出较多种类与较高相对含量的腥味物质,比如1-戊烯-3-醇、庚醛和2,4-反式-庚二烯醛,而熟制后腥味物质种类与含量减少,反之以油脂味、肉香味的3-甲基环己醇、反式-2-辛烯-1-醇的具有烤肉香气的2-乙基呋喃、2-戊基呋喃等物质为主要呈香特征物质,这与电子鼻的传感器响应程度和感官评价结果相一致。本研究的结果给秋刀鱼精深加工中的风味调控、除腥处理与热加工温度选取提供了一定的指导意义。

参考文献:

- [1] MORI H, TONE Y, SHIMIZU K, et al. Studies on fish scale collagen of Pacific saury (*Cololabis saira*) [J]. Materials Science and Engineering C, 2013, 33(1): 174-181. DOI:10.1016/j.msec.2012.08.025.
- [2] SALLAM K I, AHMED A M, ELGAZZAR M M, et al. Chemical quality and sensory attributes of marinated Pacific saury (*Cololabis saira*) during vacuum-packaged storage at 4℃ [J]. Food Chemistry, 2007, 102(4): 1061-1070. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.06.044.
- [3] 叶彬清,陶宁萍,王锡昌.秋刀鱼肌肉营养成分分析及评价[J].营养学报,2014,36(4):406-408. DOI:10.13325/j.cnki.acta.nutr.sin.2014.04.023.
- [4] 叶彬清,陶宁萍,王锡昌,等.秋刀鱼营养成分分析、贮藏加工及副产物综合利用研究进展[J].食品工业科技,2013,34(22):367-370. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2013.22.013.
- [5] SALLAM, KHALID I. Effect of marinating process on the microbiological quality of pacific saury (*Cololabis saira*) during vacuum packaged storage at 4℃ [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2008, 43(2): 220-228. DOI:10.1111/j.1365-2621.2006.01421.x.
- [6] 王凤玉,曹荣,赵玲,等.解冻方式对冷冻秋刀鱼品质的影响[J].食品安全质量检测学报,2015(11):4584-4590.
- [7] 洪伟,周春霞,洪鹏志,等.水产品腥味物质的形成及脱腥技术的研究进展[J].食品工业科技,2013,34(8):386-389. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2013.08.083.
- [8] 杜利农,柴春祥,郭美娟.电子鼻在水产品品质检测中的应用研究进展[J].电子测量技术,2014,37(5):80-84.
- [9] 吴薇,陶宁萍,顾赛麒,等.蒸制刀鲚肉挥发性成分的鉴定与分析[J].食品工业科技,2013,34(20):82-86. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2013.20.038.



- [10] 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.
- [11] 荣建华, 熊诗, 张亮子, 等. 基于电子鼻和SPME-GC-MS联用分析脆肉鲩鱼肉的挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2015, 36(10): 124-128. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201510025.
- [12] 吴薇, 顾赛麒, 陶宁萍. 熟制刀鱼肉挥发性风味轮廓研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(6): 163-166. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2013.06.065.
- [13] 李迎楠, 刘文营, 成晓瑜. GC-MS结合电子鼻分析温度对肉味香精风味品质的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 104-109. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614018.
- [14] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 10220—2012 感官分析方法学总论[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [15] 李琴, 周惠明. 利用电子鼻分析熬制时间对3种食用菌汤风味的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 151-155.
- [16] GOMEZ A H, HU G, WANG J, et al. Evaluation of tomato maturity by electronic nose[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2006, 54(1): 44-52. DOI:10.1016/j.compag.2006.07.002.
- [17] 张军, 刘建福, 范勇, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析库尔勒香梨花序香气成分[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 115-120. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602020.
- [18] 徐元芬, 刘信平, 张驰. GC-MS分析不同生长期荸荠杨梅果实挥发油化学成分[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 87-91. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602015.
- [19] 苗菁, 苏慧敏, 张敏. 米饭中关键风味化合物的分析[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 82-86. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602014.
- [20] STEPHAN A, BUCKING M, STEINHART H. Novel analytical tools for food flavours[J]. Food Research International, 2000, 33(3/4): 199-209. DOI:10.1016/S0963-9969(00)00035-1.
- [21] BINIECKA M, CAROLI S. Analytical methods for the quantification of volatile aromatic compounds[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(11): 1756-1770. DOI:10.1016/j.trac.2011.06.015.
- [22] QIN Z, PANG X, CHEN D, et al. Evaluation of Chinese tea by the electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry: correlation with sensory properties and classification according to grade level[J]. Food Research International, 2013, 52(2): 864-874. DOI:10.1016/j.foodres.2013.02.005.
- [23] 吴帅, 杨锡洪, 解万翠, 等. 低值虾发酵制备传统虾酱风味的综合分析比较[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 121-127. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602021.
- [24] TIAN H, LI F, QIN L, et al. Quality evaluation of beef seasonings using gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose: correlation with sensory attributes and classification according to grade level[J]. Food Analytical Methods, 2014, 8(6): 1522-1534. DOI:10.1007/s12161-014-0031-4.
- [25] TOMAC A, COVA M C, NARVAIZ P, et al. Texture, color, lipid oxidation and sensory acceptability of gamma-irradiated marinated anchovy fillets[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2015, 106: 337-342. DOI:10.1016/j.radphyschem.2014.08.010.
- [26] KO A Y, RAHMAN M M, EL-ATY A M A, et al. Identification of volatile organic compounds generated from healthy and infected powdered chili using solvent-free solid injection coupled with GC/MS: application to adulteration[J]. Food Chemistry, 2014, 156(3): 326-332. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.02.001.
- [27] SELLI S, PROST C, SEROT T. Odour-active and off-odour components in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) extracts obtained by microwave assisted distillation-solvent extraction[J]. Food Chemistry, 2009, 114(1): 317-322. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.09.038.