

秘鲁鱿鱼丝在加工过程中 挥发性风味物质的变化规律

杨立平, 仪淑敏*, 李学鹏, 徐永霞, 李颖畅, 励建荣*

(渤海大学食品科学研究院, 渤海大学化学化工与食品安全学院, 辽宁锦州 121013)

摘要:为研究秘鲁鱿鱼丝在加工过程中挥发性风味物质的变化规律, 本文采用电子鼻和顶空固相微萃取-气质联用技术(HS-SPME-GC-MS)分析了鱿鱼丝在加工工艺中5个关键控制点(原料、蒸煮4min、40℃烘干、-18℃平衡水分7d、125℃焙烤后压延拉丝)的挥发性风味物质变化。研究表明不同关键控制点样品的电子鼻信号表现出很强的聚类特性, 主成分分析(PCA)和载荷分析(LA)测试样品的识别贡献率均达99.8%以上; HS-SPME-GC-MS结果分析出119种物质, 各个关键控制点的产品中挥发性风味物质分别是23、31、45、61、35种, 并对其中主要的挥发性风味物质的相对含量、相对气味活度值(ROAV)、气味特征及来源进行了计算和分析, 表明秘鲁鱿鱼在不同加工过程中挥发性风味物质变化较大, 共16种挥发性风味物质对鱼肉气味有显著性贡献, 且不同关键控制点的气味物质也不完全相同。

关键词: 秘鲁鱿鱼丝, 加工过程, 顶空固相微萃取-气质联用技术, 挥发性风味物质

Volatile flavor compounds changing in dried-seasoned squid (*Dosidicus gigas*) during the processing

YANG Li-ping, YI Shu-min*, LI Xue-peng, XU Yong-xia, LI Ying-chang, LI Jian-rong*

(Food Science Research Institute, College of Chemistry, Chemical Engineering and
Food Safety, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: In order to analyze the changes of volatile flavor components of dried-seasoned squid (*Dosidicus gigas*) during the processing, the electronic nose (eNose) technology and headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) technology were used to detect the volatile compounds variation of dried-seasoned squid at 5 critical control points, including raw material, cooking 4min, 40℃ drying, -18℃ equilibrium moisture one week and rolling drawing after 125℃ baking. The eNose signals of different critical control point's samples showed a strong cluster trend. The contribution ratio of the test samples were above 99.8% through principal component analysis (PCA) and loadings analysis (LA), respectively. The total of 119 volatile flavor compounds were identified by HS-SPME-GC-MS, and the kinds during each essential control point of test samples were 23, 31, 45, 61 and 35, respectively. The relative amount, relative odor activity value (ROAV), order characteristics and source of volatiles were further calculated and evaluated. Results also indicated that the flavor composition in squid processing changed significantly, and the number of contribution volatile flavor compounds to the fish odor was 16 kinds and they were also different in different stages.

Key words: dried-seasoned squid; manufacturing process; HS-SPME-GC-MS; volatile flavor compounds

中图分类号: TS254.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)11-0265-08

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2015.11.046

秘鲁鱿鱼是美洲大赤鱿 (*Dosidicus gigas*) 的俗称, 其分布广泛、味道鲜美、营养丰富^[1], 适合加工成各种休闲食品, 鱿鱼丝就是其中一种。但是秘鲁鱿鱼的肌肉呈酸味、苦涩味, 对产品的加工有不利影

响。早在上世纪80年代就有研究鱿鱼中风味成分变化的报道, 用来指导鱿鱼产品的加工。Lee等人^[2]和Koizumi等人^[3]采用同时蒸馏提取的方法分别研究了鱿鱼在加工过程和成品中的挥发性化合物, 共

收稿日期: 2014-08-21

作者简介: 杨立平(1986-), 女, 硕士研究生, 主要从事水产品贮藏加工及质量安全控制方面研究。

* 通讯作者: 仪淑敏(1980-), 女, 博士, 副教授, 主要从事水产品贮藏加工及质量安全控制方面的研究。励建荣(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事水产品和果蔬贮藏加工及果蔬贮藏加工与质量安全控制方面的研究。

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金课题优先发展领域(20113326130001); 国家自然科学基金(31301418, 31201308); “十二五”国家科技支撑计划课题(2012BAD29B06)。

分离鉴定出 75 种物质,但未从中进一步筛选出对鲑鱼整体香气有主要贡献的化合物。目前国内在秘鲁鲑鱼风味研究方面的报道较少,普遍认为秘鲁鲑鱼肉有酸臭味。夏松养^[4]证明了秘鲁鲑鱼肌肉的酸味接近乳酸,泮凤等^[5]发现采用六偏磷酸钠可去除其酸味。曹俊^[6]报道了采用 NaHCO_3 漂洗可部分脱除秘鲁鲑鱼肉异味。解薇等^[7]发现原料鱼中烃类物质最多,在肉中呈对称分布,乙酸、N,N-二甲基甲酰胺和二胺这三种物质对秘鲁鲑鱼肉产生的“怪酸”味起主要作用。秘鲁鲑鱼丝的传统加工工艺中温度变化较大的 5 个关键控制点是原料、蒸煮、烘干、平衡水分、焙烤^[8],而高温的处理又是甲醛产生的一个重要原因,将会严重影响鲑鱼丝的品质。本实验采用的工艺参数是改进后的工艺^[9],其成品中的甲醛湿基含量降低到 8.7mg/kg,达到了国家标准 10mg/kg 以下。秘鲁鲑鱼丝在加工过程中由于受热作用风味会发生一系列的变化,芳香性挥发性风味物质主要来源于氨基酸和还原糖发生的美拉德反应和脂质的热降解。

通过特定的传感器阵列、信号处理和模式识别系统组成的电子鼻,能快速提取被测样品的整体信息,以进行等级的划分和新鲜度的判断^[10]。但它不能对样品中某个或几种成分进行定性或定量,从而不能确定对食品有贡献的气味物质。顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术则能够对挥发性风味物质进行精确地定性、定量,分析出了各种挥发性风味物质对总体香气所作出贡献大小,使各种检测结果互相补充得以完善,将有利于深入研究产品的质量和进行产品质量控制。

本文利用电子鼻和顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术分析秘鲁鲑鱼丝加工过程中 5 个关键控制点(原料、蒸煮 4min、40℃ 烘干 10h、-18℃ 平衡水分 7d、125℃ 焙烤后压延拉丝)的挥发性风味物质变化,从挥发性风味物质角度分析其品质的变化,评价产品的品质,以期能为生产加工秘鲁鲑鱼丝,改进鲑鱼丝品质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

秘鲁鲑鱼(*Dosidicus gigas*) 购于辽宁锦州市林

西路水产市场;YYSJ-6B 新型烤鱼疏松分离机 大连乐乐家机械有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 郑州长城科工贸有限公司;PEN3 型电子鼻 德国 AIRSENSE 公司;BL301B3 型赛康绞肉机 上海赛康电器有限公司;Agilent 7890N/5975 气质联用(GC-MS)仪器 美国 Agilent 公司;固相微萃取装置、20mL 顶空钳口样品瓶 美国 Supelco 公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS(二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷)萃取头 美国 Supelco 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 鲑鱼丝的加工工艺 原料→自然解冻→脱皮→剖片(1cm)→蒸煮(95℃,4min)→冷却→烘干(40℃,10h,至水分含量 40%~45%)→平衡水分(-18℃,7d)→焙烤(125℃,3min)→压延,拉丝^[9]

1.2.2 样品处理 电子鼻检测样品:准确称取原料、蒸煮 4min、40℃ 烘干 10h、-18℃ 平衡水分 7d 和 125℃ 焙烤后压延拉丝 5 个关键控制点的鱼肉 3 份,每份 10.00g 于 100mL 的烧杯中,迅速用保鲜膜封口(5 层)静置 30min 收集气味,用于电子鼻检测。

GC-MS 检测样品:根据本实验建立的方法取 3.00g 于绞肉机绞碎的样品于 20mL 的顶空瓶中,加入 6mL 饱和氯化钠溶液及微型磁力搅拌子,用聚四氟乙烯隔垫密封。将 SPME 针管插入样品瓶中,在温度 60℃ 的磁力搅拌条件下加热平衡 20min,顶空吸附 30min 后取出萃取头,用 GC-MS 进行鉴定。

1.2.3 电子鼻检测 电子鼻测定时间为 120s,清洗时间 300s,内部流量 300mL/min,进样流量 300mL/min。每个样品重复测定 3 次。取稳定后第 100~102s 进行主成分分析(Principal Component Analysis,PCA)和载荷分析(Loadings Analysis,LA)。

1.2.4 气质联机分析鉴定 气相色谱条件:HP-5MS 毛细管柱(30m \times 0.25mm \times 0.25 μm);进样口温度为 250℃;载气为 He(99.999%),流速 1.0mL/min;不分流模式进样;程序升温:柱初温 40℃,保持 3min,以 3℃/min 升至 75℃,保持 3min,再以 4℃/min 升至 240℃ 并保持 5min。

质谱条件:色谱-质谱接口温度 280℃,离子源温度 250℃,四极杆温度 150℃;离子化方式 EI;电子能量 70eV;质量扫描范围 m/z 30~550^[11-13]。

表 1 PEN3 型便捷式电子鼻传感器性能描述

Table 1 Properties of sensor on PEN3 electronic nose

传感器序号	传感器名称	性能描述	备注
R(1)	W1S	对芳香成分灵敏	$\text{C}_7\text{H}_8, 10\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
R(2)	W5S	灵敏度大,对氮氧化合物很灵敏	$\text{NO}_2, 1\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
R(3)	W3C	氨水,对芳香成分灵敏	$\text{C}_6\text{H}_6, 10\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
R(4)	W6S	主要对氢气有选择性	$\text{H}_2, 100\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
R(5)	W5C	烷烃,芳香成分	$\text{C}_3\text{H}_8, 1\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
R(6)	W1C	对甲烷灵敏	$\text{CH}_4, 100\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
R(7)	W1W	对无机硫化物灵敏	$\text{H}_2\text{S}, 1\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
R(8)	W2S	对乙醇灵敏	$\text{CO}, 100\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
R(9)	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏	$\text{H}_2\text{S}, 1\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$
R(10)	W3S	对烷烃灵敏	$\text{CH}_4, 10\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$

1.2.5 挥发性风味物质的鉴定及定量 样品中的挥发性风味物质利用计算机谱库(Nist11/Wiley7.0)进行检索,按峰面积归一化法计算各挥发性成分在鱼肉气味物质中的相对百分含量。仅报道相似度大于80%的鉴定结果。

1.2.6 主体风味成分的评价方法 挥发性风味物质对于样品总体风味的贡献由其在风味体系中的浓度和感觉阈值共同决定。本研究采用相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)的方法评价各化合物对样品总体风味的贡献^[14]。各化合物的 ROAV 按下式计算:

$$ROAV_i = 100 \times \frac{C_{ri}}{C_{max}} \times \frac{T_{max}}{T_i}$$

式中: C_{ri} 、 T_i 分别是各挥发性风味物质的相对浓度和相应的感觉阈值, C_{max} 、 T_{max} 是对总体风味贡献最大组分的相对浓度和相应的感觉阈值。所有的组分均满足 $0 < ROAV \leq 100$, ROAV 值越大的组分对样品总体风味的贡献越大。ROAV ≥ 1 的风味化合物是所分析样品的主体风味成分,而 $0.1 \leq ROAV < 1$ 的组分也对样品总体风味具有比较重要的贡献^[15]。

2 结果与分析

2.1 电子鼻检测结果

在电子鼻应用中,PCA 分析是将所提取的传感器多指标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分类,最后在 PCA 分析的散点图上显示主要的两维散点图^[16]。由图 1 可知,主成分 1 和主成分 2 的贡献率分别为 99.18% 和 0.68%,总贡献率为 99.86%,表明样品整体差异信息能在上述主成分平面上充分展示,不同关键控制点的挥发性风味物质在 PCA 图中有特定的分布区域。五个关键控制点没有重叠,说明鱿鱼丝在加工过程中挥发性风味物质发生了显著性变化,尤其是-18℃平衡水分 7d 和 125℃焙烤后压延拉丝显著区别于其它加工过程。

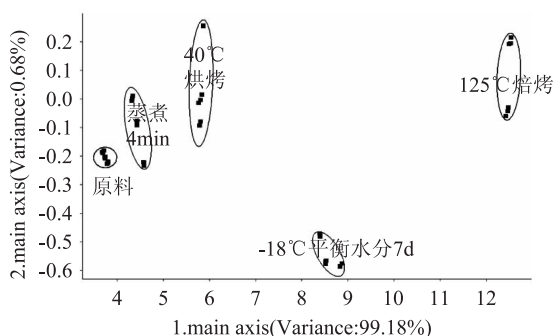


图1 鱿鱼丝加工过程中各关键控制点挥发性风味主成分分析图

Fig.1 Principal component analysis(PCA) of volatile odor of squid processed at critical control points

LA 分析可以判断传感器对于样品挥发性气味贡献率的大小。载荷值越大贡献率越大,反之则小。由图 2 可知:LA1 和 LA2 的贡献率分别是 99.18%、0.69%,总贡献率为 99.87%,其中贡献率较大的是传感器 W1S、W2W 和 W5S,说明电子鼻传感器对于鱿鱼丝加工过程中产生的芳香成分、含硫化合物和氮

氧化合物灵敏。

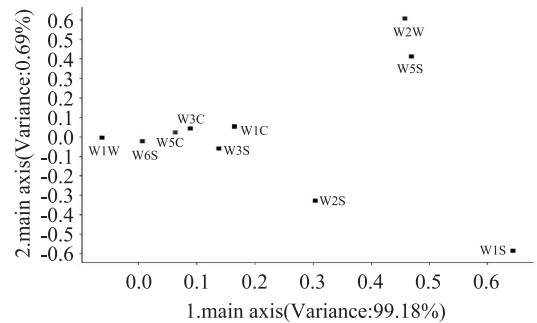


图2 鱿鱼丝加工过程中各关键控制点挥发性风味载荷分析图

Fig.2 Loadings analysis(LA) of volatile odor of squid processed at critical control points

2.2 GC-MS 检测结果

2.2.1 秘鲁鱿鱼丝加工工艺中挥发性风味物质相对百分含量结果 在秘鲁鱿鱼加工过程中共鉴定出 119 种物质(见表 2),其中原料、蒸煮 4min、40℃ 烘烤 10h、-18℃ 平衡水分 7d、125℃ 焙烤 3min 后压延拉丝各个关键控制点样品中分别有 23、31、45、61、35 种挥发性风味物质,风味成分变化较大,不同阶段主要的挥发性风味物质不一样,且对样品气味有显著性贡献的物质也不完全相同。

由表 2 可知在鱿鱼加工过程中共鉴定出 46 种碳氢类化合物,五个关键控制点挥发性风味物质的种类和相对百分含量分别是 8、12、18、32、12 和 27.16%、26.78%、28.54%、69.09%、13.46%,其中-18℃平衡水分 7d 后的物质种类和相对含量显著高于其它关键控制点,这类烷烃类可能是通过烷基自由基的氧化分解产生的。125℃ 焙烤后压延拉丝后,相对百分含量显著降低($p < 0.05$),说明高温有利于其中部分碳氢化合物分解,也可能是鱿鱼丝成品中碳氢化合物减少,杂环化合物和胺类物质增加的原因之一。杂环类共鉴定出 17 种物质,其种类和相对百分含量分别是 1、1、7、3、9 和 4.34%、0.39%、6.7%、4.29%、45.57%,主要为吡嗪类物质;鱿鱼经过 125℃ 焙烤压延拉丝为成品后其相对含量高达 45.57%,显著高于其他关键控制点,且这类物质对风味有较大的贡献。醛类物质在加工过程中共鉴定出 10 种,其种类和相对百分含量分别是 7、6、3、7、6 和 34.85%、17.34%、7.22%、10.27%、13.6%。随着加工过程的进行,其相对百分含量变化较大,呈由多到少,又由少到多的趋势。原料鱿鱼中的相对百分含量显著高于其他关键控制点。酯类物质共鉴定出 16 种,其种类和相对百分含量分别是 2、2、5、9、2 和 0.66%、12.03%、11.03%、4.63%、2.39%。蒸煮 4min 和 40℃ 烘烤 10 h 相对百分含量显著高于其它处理过程。酮类物质共鉴定出 7 种,其种类和相对百分含量分别是 2、4、3、1、1 和 25.05%、18.64%、9.6%、1.21%、13.32%;相对百分含量呈先减少后增多的趋势。秘鲁鱿鱼丝在加工过程中总共鉴定出 6 种醇类物质。其它类物质共鉴定出 14 种,其相对百分含量分别较少,对风味有贡献的主要是二甲基二硫和三甲基胺。

表2 鱿鱼加工过程中挥发性风味物质的组成、相对百分含量和感觉阈值
Table 2 The volatile components, relative percent and odor threshold of squid during process

命名	感觉阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	原料 (%)	蒸煮 (%)	烘烤 (%)	平衡水分 (%)	焙烤 (%)
长叶环烯	18000				0.2	
萘	16000		0.73	0.49	0.5	0.21
4-甲基联苯	12000			0.74		
甲苯	10000	15.53	15.38	7.35	34.66	9.1
长叶烯	4500			0.58	0.62	
异长叶烯	4000				0.25	
GAMMA-萘品烯, 松油烯	200		0.19			
双戊烯	10	7.21	4.96	1.18	5.54	2.37
蒎烯	6				0.71	
2-亚甲基炭烷			0.21		0.64	
3-甲基-5-(2-乙基)丁基十八烷					0.46	
1-甲烯基-1-萘		0.38				
3-甲基十七烷					0.6	
1,2,4,5-四甲苯					0.12	
1-十九碳烯					1.5	
十六烷			0.35	1.98	2.74	
2-苯基甲苯				0.75		
2-甲基萘				0.13	0.37	
2-甲基十六烷					1.58	
4-甲基十六烷				0.88		
2-甲基十七烷					0.59	
1,3-二环己基-2-乙基丙烷						0.07
17-环己基三十三烷						0.08
17-三十五烷烯					0.44	
4-异丙基甲苯			0.93			
5-ALPHA-雄烷				0.38	0.52	
6-环己基-十二烷				1.13		
9-环己基二十烷					1.47	
9-辛基二十烷		1.2	0.49			0.2
9-乙基-9-庚基十八烷		0.35	1.28			
苯并环庚三烯				0.23		
姥鲛烷					1.68	0.27
邻-异丙基苯		1.05			0.67	0.39
七甲基壬烷					0.29	
间二甲苯					0.78	
十二烷					0.1	
十三烷					0.22	
环15烷				0.31	0.66	
环十二烷					0.73	
正二十烷		0.87	1.25	4.44	2.32	0.18
正三十一烷			0.51			
正十八烷				2.21	1.14	
正十九烷				1.59		
正十七烷		0.57		2.11	1.81	0.22
正十五烷			0.5		0.81	0.09
植烷				2.06	4.37	0.28
2,4-二甲基苯甲醛	20000			0.21		
苯甲醛	350	3.73	3.04	1.91	1.62	1.3

续表

命名	感觉阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	原料 (%)	蒸煮 (%)	烘烤 (%)	平衡水分 (%)	焙烤 (%)
戊醛	12	10.15				
正己醛	4.5	4.01	3.88		2.72	0.8
庚醛	3	0.74	0.67		0.21	
壬醛	1	1.85	2.02		1.12	0.58
异戊醛	0.4					4.48
3-甲硫基丙醛	0.33	13.87	6.98	5.1	4.02	6.03
癸醛	0.1	0.5	0.75		0.46	0.41
2,6-二甲基苯甲醛					0.12	
乙酸丁酯	66				0.49	
邻苯二甲酸二丁酯	1000			1.07		0.06
乙酸乙酯	5		9.71	7.75		
丁酸异戊酯	10000				0.37	
1-氯乙酸庚酯				0.71		
1,2-苯二羧酸双十一烷基酯		0.12				
2-氯丙酸十八醇酯					0.66	
2-氯丙酸十六醇酯					0.71	
2-甲基丙酸-2,4,4-三甲基-3-羟基戊酯					0.18	
乙酸 13-烯基十四烷酯				0.24		
乙酸二十八醇酯				1.26	0.86	
乙酸三十酯					0.86	
酞酸二乙酯					0.5	
氯甲酸正辛酯		0.54				
氯乙酸-2-庚酯			2.32			
甲酸 2-丙烯酯						2.33
2-乙基-6-甲基吡嗪	800000				0.1	0.78
2,3,5,6-四甲基吡嗪	10000					1.39
4-甲基噻唑	10000					0.83
2,3-二甲基吡嗪	2500					9.9
2,6-二甲基吡嗪	1500					8.08
佳乐麝香	1000			1.14		
4,5-二甲基噻唑	450			0.33	0.2	18.73
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	0.4					0.27
二氢沉香呋喃				0.2		
反式依杜兰				0.59		
乙酰可待因			0.39			
3-呋喃甲醇				0.18		
1,2,5,6-二苯并咪唑				4.11		
2,4-二甲基苯并噻啉						0.06
2-巯基-4-苯基噻唑		4.34			3.99	
2-甲基-5(E)丙烯基吡嗪				0.15		
3-异戊基-2,5-二甲基吡嗪						5.53
2,3-丁二酮	2.3			6.45		13.32
橙化基丙酮	60	0.26				
甲基庚烯酮	50	24.79	2.22			
丙酮酸	30000			3.15		
4-羟基-2-丁酮			15.88			
4-氰基苯甲酮			0.05			
4-(乙酰苯基)苯甲烷			0.49		1.21	
2-乙基己醇	270000				0.81	

续表

命名	感觉阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	原料 (%)	蒸煮 (%)	烘烤 (%)	平衡水分 (%)	焙烤 (%)
alpha-松油醇	330				0.08	
(Z)-9-十四碳烯-1-醇					0.29	
4-甲基环己醇		5.8				
二十八烷醇				0.4		
2-甲基-3-羟基丁烯			9.21			
二甲基二硫	0.6	1.57	1.33	0.38	1.76	1.2
三甲胺	0.37					4.96
硬脂酰肼				0.2		
甜菜碱						5.07
2-氨基丁烷				0.13		
1-氨基蒽			3.19	8.65		
1-溴二十二烷				1.77		
1-溴二十烷					0.22	
1-溴三十四烷						0.17
甲基立枯磷					0.11	
1-氯二十七烷					0.57	
1-氯十八烷			0.55			
1-氯十九烷				0.62		
2,6-二叔丁基苯醌			0.41			

注:挥发性风味物质的感觉阈值来自参考文献^[17-20]。

2.2.2 秘鲁鱿鱼丝加工工艺中主体挥发性风味物质结果 通过对各挥发性风味物质的相对气味活度值(ROAV)的计算(表3),秘鲁鱿鱼丝加工过程中的5个关键控制点主体挥发性风味物质主要是醛类,气味物质的种类数量呈先减少再增加的趋势,125℃焙烤压拉丝种类最多、气味最复杂,由此可见高温有利于鱿鱼丝气味物质的增加。3-甲硫基丙醛、二甲

基二硫和双戊烯是对5个关键控制点的风味均有显著性贡献的物质,3-甲硫基丙醛的ROAV值均为100,具有强烈的刺激性气味,二甲基二硫具有强烈的洋葱、大蒜、甘蓝、煮洋白菜气味,双戊烯具有令人愉快的柠檬香气。

3 讨论

本文结果表明,秘鲁鱿鱼丝在加工过程中的气

表3 各种挥发性风味物质相对气味活度值

Table 3 The relative odor activity value of various volatile components

名称	ROAV				
	原料	蒸煮 4min	40℃烘烤	-18℃平衡水分 7d	125℃焙烤
正己醛	2.12	4.08		4.96	0.97
2,3-丁二酮			18.15		31.69
3-甲硫基丙醛	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪					3.69
4,5-二甲基噻唑					0.23
二甲基二硫	6.23	10.48	4.10	24.08	10.95
庚醛	0.59	1.06		0.57	
癸醛	11.90	35.46		37.76	22.44
甲基庚烯酮	1.18	0.21			
蒎烯				0.97	
壬醛	4.40	9.55		9.19	3.17
三甲胺					73.36
双戊烯	1.72	2.34	0.76	4.55	1.30
戊醛	2.01				
乙酸乙酯		9.18	10.03		
异戊醛					61.29

注:表3中的ROVA值仅取大于0.1的。

味变化与应用电子鼻技术分析后结果一致,对电子鼻测定结果进行 PCA 和 LA 分析得出秘鲁鱿鱼丝在加工工艺中挥发性风味物质会发生显著性变化,五个关键控制点分别分布在不同的区域,尤其是 -18°C 平衡水分 7d 和 125°C 焙烤后压延拉丝显著区别于其它加工过程。

对 HS-SPME-GC-MS 技术鉴定结果进行相对百分含量和 ROAV 值计算,相对百分含量分析表明碳氢类化合物是秘鲁鱿鱼丝加工过程中的主要挥发性风味物质之一,一般无气味或气味微弱,对鱿鱼风味的贡献较小^[21]。它主要来自于脂肪酸烷氧自由基的均裂,但有些化合物是形成杂环化合物的重要中间体,对提高样品的整体风味有不可忽视的基底作用^[22],如杂环类在鱿鱼经过 125°C 焙烤压延拉丝为成品后其相对含量高达 45.57%,显著高于其他关键控制点。醛类物质是由脂肪降解的、阈值低但对风味贡献大的一类物质^[23];酯类物质是发酵或脂质代谢产物的羧酸和醇发生酯化作用生成的^[24],这类物质大多具有酯的芳香气味,且能够提升样品的其他风味化合物的气味^[25];酮类物质可能是由于多不饱和脂肪酸的热氧化或降解、氨基酸降解或在微生物的作用下发生氧化产生的^[26];醇类大多数是由脂质氧化分解而来的,因种类和含量较少,阈值较大,对鱼肉风味的整体贡献较小^[7];其它类物质对风味有贡献的主要是二甲基二硫和三甲胺。

从挥发性风味物质的 ROAV 值可知,挥发性风味成分的相对百分含量大小和其对总体风味的贡献程度不成正比。虽然不同关键控制点的风味化合物组成和含量各不相同,但主体风味物质组成存在交叉关系,各种化合物相互作用形成了各关键控制点的特征风味,且每一种挥发性化合物对于每个关键控制点的风味贡献程度也不相同,这可能是造成不同关键控制点风味存在差异的原因。秘鲁鱿鱼丝加工过程中的 5 个关键控制点主体挥发性风味物质主要是醛类,3~4 个碳原子的醛类具有强烈的刺激性气味,而 5~9 个碳原子的醛类则具有清香、油香、脂香和牛脂香,如异戊醛具有苹果的清香气味,己醛具有油脂和青草气及苹果香味,是表征样品“新鲜”的特征挥发性物质^[27]。原料和蒸煮 4min 样品中气味的区别主要是由于甲基庚烯酮的气味贡献显著性降低,而它是合成芳樟醇的中间体,具有新鲜的青香、柑橘样气息;蒸煮后的样品增加了乙酸乙酯的气味,该物质具有醚香、苹果和冰激凌的香气,对食品花香味有一定的作用^[17]。40 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤 10h 后样品的气味变化显著区别于其它关键控制点,对气味有贡献的风味物质较少,与蒸煮 4min 相比,少了醛类物质,多了 2,3-丁二酮,ROAV 值较大,其具有强烈的奶油香味^[28],对样品的气味有显著性贡献。蒎烯只有在 -18°C 平衡水分 7d 对鱼肉的气味有贡献,具有强烈的松木样香气和柑橘香味^[17]。三甲胺、异戊醛、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、4,5-二甲基噻唑是 125°C 焙烤压延拉丝独有的气味。三甲胺(TMA)是产生腐败气味的主要物质,有浓烈的鱼腥味,也是水产品新鲜程

度的重要评价指标^[29];吡嗪类物质大多都具有肉类、可可、花生、坚果、咖啡、巧克力等香味,对成品风味贡献较大;噻唑类物质主要是苦味,也对秘鲁鱿鱼风味有一定影响。

秘鲁鱿鱼丝加工过程中气味变化较大,5 个关键控制点中主要的气味物质也不完全相同,且每一种挥发性风味物质对每个关键控制点的风味贡献程度也不相同。因此可以从风味角度观测其品质变化,然后根据实际情况采取合理措施增加愉悦气味物质的产生及预防、去除不良的气味物质产生。

4 结论

秘鲁鱿鱼丝在加工过程中发生了一系列的风味变化,对电子鼻测定结果进行 PCA 和 LA 分析得出秘鲁鱿鱼丝在加工工艺中五个关键控制点没有重叠,且其贡献率均大于 99.8%。利用 HS-SPME-GC-MS 技术共鉴定出 119 种物质,其中各个关键控制点肉中分别是 23、31、45、61、35 种挥发性风味物质。碳氢类物质共检测出 46 种;杂环类共鉴定出 17 种物质,主要是吡嗪类和噻唑类物质;醛类物质相对百分含量呈先减少,后增加的趋势,主要有庚醛、戊醛、异戊醛、己醛等;酯类物质总共检测出 16 种;酮类物质共鉴定出 7 种;其它类物质共鉴定出 14 种,其相对百分含量分别较低,对风味有贡献的主要是二甲基二硫和三甲胺。挥发性风味物质的 ROAV 计算表明,16 种物质对 5 个关键控制点的气味有显著性贡献,其主体挥发性风味物质主要是醛类。3-甲基丙醛、二甲基二硫和双戊烯是对 5 个关键控制点的风味都有显著性贡献的物质。甲基庚烯酮只对原料和蒸煮 4min 的鱼肉气味有贡献,且呈显著性降低的趋势;乙酸乙酯的香气只存在于蒸煮 4min 和 40°C 烘烤 10h 鱼肉中;2,3-丁二酮只对 40°C 烘烤 10h 和 125°C 焙烤压延拉丝的鱼肉气味有贡献;蒎烯只有在 -18°C 平衡水分 7d 对鱼肉的气味有贡献;三甲胺、异戊醛、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、4,5-二甲基噻唑是 125°C 焙烤压延拉丝鱼肉独有的气味。

参考文献

- [1] 林丹,薛勇,崔宏博,等.秘鲁鱿鱼丝褐变抑制剂的筛选[J].食品工业科技,2012,33(3):292-296.
- [2] Lee J H, Choi B D, Lee K H, et al. Flavor Components in the Squid Processing[J]. Bull Korean Fish SOC, 1989, 22:370-374.
- [3] Kolzumi C, Ohshima T, Lee E H. Volatile Constituents of Processed Squid Product[J]. Korean Soc Food Nutr, 1990, 19(6):547-554.
- [4] 夏松养.秘鲁鱿鱼肌肉酸性物质去除的初步研究[J].食品科技,2007(9):121-123.
- [5] 洋凤,杨金生,夏松养.六偏磷酸钠对秘鲁鱿鱼去酸效果及鲜度的影响[J].食品科技,2014,39(2):255-259.
- [6] 曹俊.秘鲁鱿鱼肉异味脱除实验[J].水产科技情报,2008,35(5):226-228.
- [7] 解薇,姜永江.顶空固相微萃取-气质联用技术分析秘鲁鱿鱼的挥发性风味成分[J].食品工业科技,2012,33(5):71-76.

- [8] 辛学倩. 秘鲁鱿鱼丝甲醛含量控制及工艺改进研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [9] 励建荣, 朱军莉. 秘鲁鱿鱼丝加工过程甲醛产生控制的研究[J]. 中国食品学报, 2006, 6(1): 20-203.
- [10] Luisa Torri, Nicoletta Sinelli, Sara Limbo. Shelf life evaluation of fresh-cut pineapple by using an electronic nose[J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 56: 239-245.
- [11] Kawai T, Ishida Y. Comparison of Volatile Components of Dried Squid to Reaction Products Formed from the Mixtures of Hydrogen Sulfide, Ammonia, and Aldehydes [J]. Agric Food Chem, 1989, 37(4): 1026-1031.
- [12] Kawai T, Ishida Y, Kakiuchi H. Flavor Components of Dried Squid[J]. Agric Food Chem, 1991, 39(4): 770-777.
- [13] Kubota K, Matsukage Y, Sekiwa Y. Identification of the Characteristic Volatile Squid (Todarodes pacificus STEENSTRUP) [J]. Food Sci, 1996, 2(3): 163-169.
- [14] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 金华火腿主体风味成分及其确定方法[J]. 南京农业大学学报, 2009, 32(2): 173-176.
- [15] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 370-374.
- [16] 张晓敏, 朱丽敏, 张婕, 等. 采用电子鼻评价肉制品中的香精质量[J]. 农业工程学报, 2008, 24(9): 175-178.
- [17] 孙宝国等编著. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 8: 25-32.
- [18] Robert M. The LRI & Odour Database: Flavour Research Group in the University of Reading [EB/OL]. [2014-08-16]. <http://www.odour.org.uk>.
- [19] Odor thresholds: 3M 2004 Respirator Selection Guide [EB/OL]. [2014-08-16]. http://www.lbl.gov/ehs/chs/html/odor_threshold.shtml.
- [20] 林翔云. 调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007, 11: 85-129.
- [21] 王宏海, 戴志远, 杨荣华. GC-MS 法分析烟熏前后鱿鱼的风味成分[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(11): 149-153.
- [22] 蔡原, 赵有璋, 蒋玉梅, 等. 顶空固相微萃取-气-质联用检测合作猪肉挥发性风味成分[J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 2006, 42(4): 74-78.
- [23] Mattram D S. Flavor Formation in Meat and Meat Products: a review[J]. Food Chem, 1998, 62(4): 415-424.
- [24] 俞海峰, 何芳, 周浙良. 水产品的风味研究进展[J]. 现代渔业信息, 2009, 24(3): 14-16.
- [25] 冯杰, 詹晓北. 两种膜过滤生产的纯生酱油风味物质比较[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(1): 33-39.
- [26] Cha Y. Volatile Flavor Components in Snow Crab Cooker Effluent and Effluent Concentrate [J]. Food Sci, 1992, 58(3): 525-530.
- [27] 张晶晶. 不同新鲜度养殖大黄花鱼中特征性挥发物的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(10): 79-84.
- [28] 练敏, 纪晓俊, 黄和, 等. 香料 2,3-丁二酮的合成现状及展望[J]. 现代化工, 2008, 28(8): 29-33.
- [29] 李丰. 水产品中氧化三甲胺、三甲胺、二甲胺检测方法及其鱿鱼丝中甲醛控制研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2010.

(上接第 250 页)

- [J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2011, 23(5): 76-79.
- [4] 柳昌武, 陈晓光, 韦藤幼, 等. 响应面优化减压内部沸腾法提取辣椒碱工艺[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 72-76.
- [5] 陈晓光, 韦藤幼, 彭梦微, 等. 内部沸腾法提取香菇多糖的工艺优化[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 31-34.
- [6] 石灵高. 银杏总黄酮减压内部沸腾法提取及分离工艺研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012
- [7] J H Jeong, Jung H, Lee S-R, et al. Anti-oxidant, anti-proliferative and anti-inflammatory activities of the extracts from black raspberry fruits and wine [J]. Food chemistry, 2010, 123(2): 338-344.
- [8] 袁亚娜, 张平平, 秦蕊, 等. 红枣山楂果丹皮和果糕的制作及品质评价[J]. 食品科技, 2013(2): 107-111.
- [9] 陈晓光, 韦藤幼, 彭梦微, 等. 内部沸腾法提取香菇多糖的工艺优化[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 31-34
- [10] 李文超, 王龙阁, 王保伟, 等. 蒽酮-硫酸法测定菊花多糖方法的研究[J]. 中国野生植物资源, 2013(1): 45-47.
- [11] 许英伟, 肖小年, 刘剑青, 等. 响应面法优化内部沸腾法提取生米藜头多糖[J]. 南昌大学学报: 理科版, 2013, 36(5): 449-452.
- [12] 郑毅, 伍斌, 邓建梅, 等. 番石榴风味果糕的加工研究[J]. 中国农学通报, 2011, 27(11): 88-92.
- [13] 刘明学, 牛靖娥, 苏忠伟, 等. 覆盆子多糖提取, 结构分析及自由基清除作用研究[J]. 食品科技, 2009(7): 163-167.

欢迎登陆我们的网站:
www.spgykj.com