

轻度盐腌大黄鱼的气味特征及形成途径

关君兰¹, 姚雨萱¹, 伍菱^{1,2,3}, 王永兴⁴, 沈细冰⁴, 杜希萍^{1,2,3}, 倪辉^{1,2,3,5,*}

(1.集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2.大连工业大学 海洋食品精深加工关键技术
省部共建协同创新中心, 辽宁 大连 116034; 3.福建省食品微生物与酶工程重点实验室, 福建 厦门 361021;
4.漳州市科技情报研究所, 福建 漳州 363000; 5.厦门市食品与生物工程与技术研究中心, 福建 厦门 361021)

摘要:以大宗养殖海水鱼——冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼为对象, 通过固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME) 结合气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用、气相色谱-嗅闻 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 检测和气味强度值 (odor activity value, OAV) 分析, 研究轻度盐腌对大黄鱼风味的影响。GC-MS分析表明, 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中正己醛、壬醛、庚醛、1-辛烯-3-醇、茴香脑和正己醇含量高于其他挥发性化合物。GC-O和OAV分析表明, 冰鲜大黄鱼中1-辛烯-3-醇、正辛醛、壬醛、正己醛、庚醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、反-2-辛烯醛和茴香脑对风味有较大的影响 (OAV>1); 轻度盐腌大黄鱼中芳樟醇、壬醛、正己醛、正辛醛、1-辛烯-3-醇、茴香脑、(E,Z)-2,6-壬二烯醛和庚醛对风味有较大影响 (OAV>1)。轻度盐腌后风味变化的原因是芳樟醇的OAV显著增加, 以及1-辛烯-3-醇、正己醛、壬醛和正辛醛OAV显著降低。相关风味成分的变化可能和不饱和脂肪酸氧化降解、萜类的生物合成、芳香醇异构化、脂肪醛氧化及还原、酯化等反应相关。

关键词: 大黄鱼; 轻度盐腌; 气相色谱-质谱联用; 特征香气成分; 反应途径

Odor Characteristics and Formation Pathways of Low-Salted Large Yellow Croaker

GUAN Junlan¹, YAO Yuxuan¹, WU Ling^{1,2,3}, WANG Yongxing⁴, SHEN Xibing⁴, DU Xiping^{1,2,3}, NI Hui^{1,2,3,5,*}

(1. College of Marine Food and Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2. Collaborative Innovation Center of Key Technologies for Deep Processing of Marine Food, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 3. Fujian Provincial Key Laboratory of Food Microbiology and Enzyme Engineering, Xiamen 361021, China; 4. Zhangzhou Science and Technology Information Research Institute, Zhangzhou 363000, China; 5. Xiamen Research Center of Food and Biotechnology, Xiamen 361021, China)

Abstract: In this study, our purpose was to investigate the effect of mild salting on the flavor of large yellow croaker. The volatile flavor compounds of raw (unsalted) and low-salted large yellow croaker were determined by solid phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and evaluated by gas chromatography-olfactometry (GC-O) and odor activity values (OAV) analysis. The GC-MS analysis showed that the contents of hexanal, nonanal, heptanal, 1-octene-3-ol, anethole and hexanol in both samples were higher than those of other volatile compounds identified. GC-O and OAV analysis showed that the flavor of raw large yellow croaker was significantly affected by 1-octene-3-ol, octanal, nonanal, hexanal, heptanal, (E,Z)-2,6-nonadienal, *trans*-2-octenal and anethole (OAV > 1); the flavor of low-salted large yellow croaker was significantly affected by linalool, nonanal, hexanal, octanal, 1-octene-3-ol, anethole, (E,Z)-2,6-nonadienal and heptanal (OAV > 1). The changes in flavor after salting treatment was attributed to a significant increase in the OAV of linalool and anethole, and a significant decrease in the OAV of 1-octene-3-ol, hexanal, nonanal, *trans*-2-octenal, (E,Z)-2,6-nonadienal, heptanal and octanal. The changes of some flavor components

收稿日期: 2023-02-20

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2018YFD0901003)

第一作者简介: 关君兰 (1999—) (ORCID: 0000-0002-3589-5903), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品科学。

E-mail: jlguan99@163.com

*通信作者简介: 倪辉 (1973—) (ORCID: 0000-0001-5827-1717), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品酶学与食品风味。

E-mail: nihui@jmu.edu.cn

might be related to reactions such as the oxidative degradation of unsaturated fatty acids, the biosynthesis of terpenoids, the isomerization of aromatic alcohols, the oxidation and reduction of aliphatic aldehyde and esterification.

Keywords: large yellow croaker; low-salted; gas chromatography-mass spectrometry; characteristic aroma components; reaction pathway

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230220-189

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 24-0235-10

引文格式:

关君兰, 姚雨萱, 伍菱, 等. 轻度盐腌大黄鱼的气味特征及形成途径[J]. 食品科学, 2023, 44(24): 235-244. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230220-189. <http://www.spkx.net.cn>

GUAN Junlan, YAO Yuxuan, WU Ling, et al. Odor characteristics and formation pathways of low-salted large yellow croaker[J]. Food Science, 2023, 44(24): 235-244. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230220-189. <http://www.spkx.net.cn>

我国具有丰富的海水资源, 是水产品生产、加工和消费大国。2020年, 全国水产养殖面积达到7 036.11千公顷, 全国水产品总产量达到6 549.02万 t^[1]。水产品具有高蛋白、低脂肪、低热量、富含二十碳五烯酸和二十二碳六烯酸等特点, 深受消费者的喜爱^[2-3]。气味是影响水产品经济价值及衡量水产品质量的重要指标^[4]。因此, 深入研究加工对水产品的气味和挥发性风味物质的影响规律对提升水产品风味具有重要意义^[5-6]。

研究气味的方法包括感官检验、固相微萃取-气相色谱-质谱 (solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)、气相色谱-嗅闻 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 等^[7]。水产品中的气味化合物主要是醛类、醇类、酮类、酯类和含氮、含硫化合物等^[8-9]。相关研究表明加工过程中的脂质氧化、微生物降解等反应都有助于水产品气味的产生和改良^[10]。Li Chunsheng等^[11]通过添加发酵剂改善低盐鱼酱的风味, 与传统的高盐鱼酱相比, 其含有更多挥发性化合物, 尤其是醛类、酯类和醇类。Zang Jinhong等^[12]在接种混合发酵剂的低盐发酵鲤鱼中鉴定出81种挥发性化合物, 研究表明发酵前期以醛类为主, 后期以酯类为主, 同时发现乳酸菌在发酵过程中起主导作用, 参与了大部分风味物质的形成。

腌制水产品是传统的风味产品, 其中, 盐腌是一种有效防止微生物生长, 并能增强风味的食品加工工艺^[13-14]。添加盐可以抑制腐败微生物生长, 同时在嗜盐微生物的代谢下, 水产品中的蛋白质和脂肪通过各种代谢途径降解, 形成独特的风味化合物^[11]。已有研究表明己醛、庚醛、辛醛、壬醛、1-戊烯-3-醇、1-戊醇、己醇和1-辛烯-3-醇是咸鱼的特征风味成分^[15]。王玉等^[16]研究发现腌制和干燥是咸鱼特征风味形成的主要阶段, 醛类、醇类、酮类和烃类是其主要的挥发性物质。相关学者研究发现在低盐乳酸菌腌干鱼中对风味贡献较大的挥发性物质包括含量丰富的醇、醛类物质, 且不含胺类物质,

同时鱼肉增加了特有的花香、水果香和酒香^[17]。目前, 针对腌制品风味成分的鉴定及形成条件进行了一些研究, 但不同的水产腌制品风味具有很大差异, 尚需要深入研究。

大黄鱼 (*Larimichthys crocea*) 是我国养殖规模及产量最大的海水鱼, 其肉嫩味鲜、氨基酸种类丰富, 除鲜销外, 还被加工成黄鱼鲞 (轻度盐腌制品) 等产品^[18-20]。相关学者对大黄鱼及其加工产品的气味特征进行了研究, 例如, 吕卫金等^[21]在养殖大黄鱼中检测出39种挥发性成分, 包括烃类、醛类、醇类、酯类和酮类等物质。蔡瑞康等^[22]用HS-SPME-GC-MS技术检测了大黄鱼不同糟制时期的挥发性成分, 主要为醇类和酯类。吴靖娜等^[23]用SPME-GC-MS技术检测液熏大黄鱼中的挥发性成分, 发现液熏后的风味成分增加了23种, 主要为酚类和酮类等物质。在前期研究中, 本课题组采用SPME-GC-MS等方法对大黄鱼的气味成分进行了分析测定研究^[24]。基于以上背景, 本研究以冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼为研究对象, 采用SPME-GC-MS方法研究探讨轻度盐腌对大黄鱼风味的影响, 旨在为大黄鱼的加工及其品质评价提供参考和依据, 也为了解盐腌水产风味形成机制提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

冰鲜大黄鱼 (去鱼鳞和内脏, 真空包装后于-18℃贮存)、轻度盐腌大黄鱼 (去鱼鳞和内脏, 10℃低温盐腌10h, 含盐量约为3%, 风干至水分质量分数30%~40%, 真空包装后于-18℃贮存), 购自福建省宁德市香雲天海产品加工厂。

2,4,6-三甲基吡啶、C₈~C₂₀正构烷烃、2,6-二叔丁基对甲酚、香叶基丙酮、反-2-辛烯醛、2-壬烯醛、癸醛、柠檬醛、甲基庚烯酮标准品 (色谱级) 美国Sigma-Aldrich公司; 庚醛、苯甲醛、正辛醛、壬醛、芳樟醇、

橙花醇、香叶醇、反式-2-癸烯醛、柠檬烯、姥鲛烷、棕榈酸乙酯、正庚醇、正己醇、2,4-癸二烯醛、反式-2,4-庚二烯醛(纯度>98%) 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 正己醛、十六醛、苯乙醛、1-辛烯-3-醇、萜品醇、橙花叔醇、3,5-辛二烯-2-酮(纯度>98%), 无水乙醇(色谱级) 上海麦克林生化科技有限公司; 氯化钠(分析纯) 广东光华科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

GC-MS-QP-2010-plus GC-MS联用仪 日本岛津公司; Rtx-5MS毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm, 0.25 μm) 美国Restek公司; OP275嗅闻仪 日本GL Sciences公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头、HH-157330-U手动SPME进样器 美国Supelco公司; XB-CPJ高速多功能粉碎机 永康市久品工贸有限公司; SPS402F电子天平 奥豪斯国际贸易(上海)有限公司; HH-1数显恒温水浴锅 常州国华电器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

冰鲜大黄鱼、轻度盐腌大黄鱼在5℃冰箱中自然解冻24 h, 清洗后用厨房纸吸干表面水分。去掉鱼头、鱼尾、鱼鳍和主骨, 用绞肉机绞碎成鱼糜状, 分装于保鲜袋, 存于-18℃冰箱保藏备用。

1.3.2 感官评价

采用定量描述性分析方法进行感官评价^[25], 评价小组由10名经过专业感官评价培训的评价人员组成, 包括6名女性和4名男性, 年龄在20~30岁之间。感官气味描述包括花香、甜香、青草味、脂肪味和鱼腥味, 气味强度采用5分制(0分无气味, 5分气味最强)。每个样品进行3次重复评价, 结果取平均值。

1.3.3 SPME条件

参考相关文献的方法并加以修改^[23-24]。分别准确称取3 g冰鲜大黄鱼、轻度盐腌大黄鱼置于20 mL顶空瓶, 加入5%的氯化钠溶液1 mL和100 mg/L的2,4,6-三甲基吡啶标准溶液3 μL作为内标物, 振荡混匀后密封顶空瓶, 置于80℃的水浴锅中平衡20 min。将经过250℃老化后的50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头插入顶空瓶中, 顶空吸附40 min。吸附结束后迅速将萃取头插入GC-MS进样口, 解吸附5 min, 进行GC-MS分析。每个样品进行3次重复实验。

1.3.4 GC-MS条件

GC条件: Rtx-5MS色谱柱(60.0 m×0.32 mm, 0.25 μm), 载气为高纯度的氦气(纯度为99.999%), 柱流量为2.00 mL/min, 不分流进样。升温程序: 进样口温度为250℃, 初始温度为35℃, 以10℃/min的速率升到60℃, 保持5 min, 再以10℃/min的速率升到270℃, 保持5 min, 总程序时间为33.50 min。

MS条件: 离子源温度为230℃, 电离方式为电子电离, 电离能量为70 eV, 接口温度为150℃, 扫描方

式设为SCAN模式进行定性分析, 离子碎片的扫描范围 m/z 35~450, 溶剂延迟时间3 min。

1.3.5 挥发性化合物的定性分析

通过质谱数据库(NIST11、NIST11s、FFNSC1.3)进行相似度检索, 根据不同化合物的基峰、质荷比进行串联检索与人工解析, 化合物鉴定标准为质谱匹配度大于80%。计算各样品中挥发性化合物的保留指数后, 与文献报道的保留指数进行比对, 并对特征离子碎片等进行定性分析, 保留指数计算参照Vandendool等^[26]的方法, 按式(1)计算:

$$RI_x = 100n + 100 \times \frac{t_x \times t_n}{t_{n+1} - t_n} \quad (1)$$

式中: RI_x 为目标化合物的保留指数; n 为正构烷烃的碳原子数; t_x 为目标化合物的保留时间/min; t_n 和 t_{n+1} 分别为待测组分出峰前后相邻两个正构烷烃的保留时间/min。

1.3.6 挥发性化合物的定量分析

根据定性结果, 将有标准品的挥发性化合物建立标准曲线。配制8个不同质量浓度的混合标准品样品, 选择一个合适质量浓度的混合标准品样品建立SIM模式的方法, SPME和GC-MS条件同1.3.2节及1.3.3节。将混合标准品样品质量浓度从小到大依次进行SIM模式分析。建立各挥发性成分的标准曲线, 待测物含量与内标含量比值为 X , 待测物峰面积与内标峰面积的比值为 Y , 分别计算各挥发性成分的含量。

对于没有标准品的挥发性化合物, 采用内标法进行半定量, 根据2,4,6-三甲基吡啶含量按式(2)计算待测物含量:

$$\text{待测物含量}(\mu\text{g/kg}) = \frac{\text{待测物峰面积} \times \text{内标物含量}}{\text{内标物峰面积}} \quad (2)$$

1.3.7 GC-O测定

嗅闻仪条件: 嗅探端口传输线温度为200℃; 湿空气以50 mL/min的速率通入嗅探端口, 以减少鼻腔黏膜脱水, 保持嗅觉敏感性。嗅觉检测口和质谱仪之间以16:9的比例分配。

嗅闻方法^[27]: 由3名经过培训的评价人员进行嗅闻, 当气味从嗅闻仪嗅探端口流出时, 评价人员需记录保留时间、气味描述和强度(5分制: 1分为气味微弱, 5分为气味强烈)。每个样品进行3次平行实验, 至少有2名评价员描述一致时方可确定气味化合物。

1.3.8 气味强度值(odor activity value, OAV)分析

OAV可表示挥发性物质在样品气味中作用的强度, 当 $OAV > 1$ 时, 该挥发性物质可能对样品气味的贡献和影响较大, 当 $OAV < 1$ 时, 该挥发性物质对样品气味无实质性贡献和影响, 一般情况下, OAV越大说明该物质对总体气味的贡献和影响越大。计算如式(3)所示:

$$OAV = \frac{C}{OT} \quad (3)$$

式中： C 为目标化合物含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ ； OT 为目标化合物在水中的嗅觉阈值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ 。

1.4 数据统计分析

使用Microsoft Office Excel 2021计算实验数据的平均值和标准偏差，并制作图表；使用Origin制作热图；使用ChemDraw20.0绘制反应途径。

2 结果与分析

2.1 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼感官评价分析

为了解冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼的气味差异，进行感官评价分析，结果显示（图1），冰鲜大黄鱼主要的气味为鱼腥味和脂肪味；轻度盐腌大黄鱼主要的气味为脂肪味、甜香和花香。与冰鲜大黄鱼相比，轻度盐腌大黄鱼鱼腥味明显减弱，花香和甜香明显增强。Zhao Dandan等^[25]研究发现新鲜的生草鱼具有鲜味和鱼腥味，盐腌后咸味增强。有研究表明大黄鱼糟制后主要的风味是果香、脂香、青豆味、酯香味、麦芽香、花香、清香和苦杏仁味^[22]。相关学者研究表明腌制使鱼肉中的腥味减少，水果香、油脂味和烤肉味增强^[28]。通过感官评价分析发现轻度盐腌后大黄鱼气味特征变化与相关研究发现腌制使鱼腥味降低、果香增强具有相似性^[22,25,28]。大黄鱼经过轻度盐腌后其整体气味轮廓有较大的改变，轻度盐腌对大黄鱼气味有显著影响。

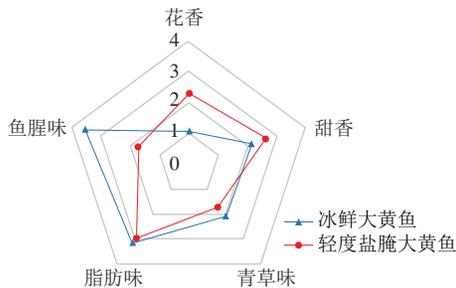


图1 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼感官评价雷达图

Fig. 1 Radar chart of sensory evaluation of raw and low-salted large yellow croaker

2.2 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中挥发性化合物定性分析

采用SPME萃取冰鲜大黄鱼及轻度盐腌大黄鱼中的挥发性化合物，通过GC-MS鉴定分析，得到冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼的挥发性化合物总离子流图如图2所示，根据质谱库相似度检索、特征离子碎片和保留指数对比分析，定性结果如表1所示。在冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中共鉴定出51种挥发性化合物，包括醛类17种、醇类10种、碳氢化合物6种、芳香化合物6种、酯类5种、酮类4种、酸类2种、含硫化合物1种。冰鲜大黄鱼中鉴定出40种挥发性成分，包括醛类15种、醇类5种、酯类5种、芳香化合物5种、碳氢化合物4种、酮类3种、酸类2种、含硫化合物1种。轻度盐腌大黄鱼中鉴定出39种

挥发性成分，包括醛类13种、醇类8种、酯类3种、芳香化合物4种、碳氢化合物5种、酮类4种、酸类1种、含硫化合物1种。如图3所示，在冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中醛类物质最多，其次是醇类、酯类、芳香化合物、碳氢化合物、酮类、酸类和含硫化合物。相关研究表明养殖大黄鱼的挥发性成分主要是酯类、烃类、醇类及醛类^[21]。徐军方等^[29]研究发现新鲜大黄鱼的主要挥发性成分为烃类、醛类、酮类及醇类。本研究结果与相关研究表明大黄鱼产品含有丰富的醛类、醇类、酯类和烃类具有一定相似性^[21,29]，这些物质对大黄鱼的气味起主要贡献作用。相比于冰鲜大黄鱼，轻度盐腌大黄鱼中的醇类、碳氢化合物和酮类物质增多，而醛类、酯类、芳香化合物及酸类物质减少。与相关学者研究发现发酵后罗非鱼香肠中的挥发性化合物增加主要集中在醛类、醇类、烃类和酮类具有相似性^[30]；同时与Tian Xuyan等^[31]研究发现在低盐发酵鱼中酯类、酮类、醇类和烯烃类有不同程度的增加，且醛类、烷烃类减少具有相似性。

腌鱼中风味的发展是一个动态且复杂的过程，取决于内源酶和微生物活性的综合作用^[25]。轻度盐腌过程中，内源酶作用以及微生物的生长代谢促进了氨基酸代谢和脂质氧化等反应，产生了风味化合物，并且在贮存过程中的氧化导致酯键断裂会释放大量游离脂肪酸^[18]，是挥发性化合物的前体，风味化合物的生成和降解直接影响了大黄鱼的气味特征。此外，微生物和酶活性会受到温度、盐含量和时间等加工条件的影响。醛类和醇类是轻度盐腌大黄鱼中重要的挥发性化合物，也是发酵鱼制品中主要的风味物质^[30]，主要由不饱和脂肪酸的氧化降解和氨基酸降解产生，有助于大黄鱼鱼腥味、青草味和花香的改善，形成了轻度盐腌大黄鱼独特的风味。

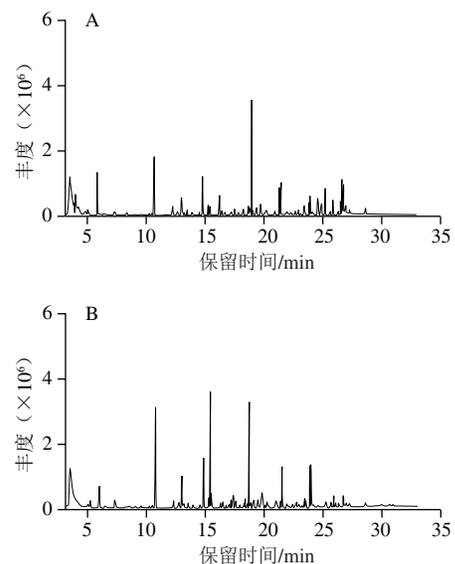


图2 冰鲜大黄鱼(A)和轻度盐腌大黄鱼(B)挥发性化合物总离子流图

Fig. 2 Total ion current chromatograms of volatile compounds in raw (A) and low-salted large yellow croaker (B)

表1 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中挥发性成分定性结果
Table 1 Qualitative analysis of volatile compounds in raw and low-salted large yellow croaker

类别	序号	挥发性成分	保留时间/min	RI ^a	RI ^b	特征离子碎片	鉴定依据
醛类	1	正己醛	7.191	801	801	41, 44, 56	MS, RI, Std
	2	庚醛	10.446	904	904	41, 44, 70	MS, RI, Std
	3	2-庚烯醛	12.027	962	962	27, 41, 55	MS, RI
	4	正辛醛	13.183	1006	1006	41, 43, 44	MS, RI, Std
	5	反式-2,4-庚二烯醛	13.402	1016	1016	41, 81, 110	MS, RI, Std
	6	反-2-辛烯醛	14.464	1064	1064	29, 41, 55	MS, RI, Std
	7	壬醛	15.406	1108	1108	41, 43, 57	MS, RI, Std
	8	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	16.358	1160	1160	41, 69, 70	MS, RI
	9	2-壬烯醛	16.462	1166	1166	29, 41, 43	MS, RI, Std
	10	癸醛	17.247	1210	1210	41, 43, 57	MS, RI, Std
	11	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	17.890	1250	1250	27, 41, 69	MS, RI
	12	反式-2-癸烯醛	18.179	1269	1269	41, 43, 70	MS, RI, Std
	13	柠檬醛	18.344	1279	1278	39, 41, 69	MS, RI, Std
	14	十一醛	18.852	1312	1311	41, 43, 57	MS, RI
	15	2,4-癸二烯醛	19.049	1326	1326	39, 41, 81	MS, RI, Std
	16	十四烷醛	22.883	1619	1621	43, 57, 82	MS, RI
	17	十六醛	25.179	1824	1826	43, 57, 82	MS, RI, Std
醇类	1	正己醇	9.450	872	872	41, 43, 56	MS, RI, Std
	2	正庚醇	12.350	974	974	41, 56, 70	MS, RI, Std
	3	1-辛烯-3-醇	12.588	983	983	43, 57, 72	MS, RI, Std
	4	芳樟醇	15.323	1103	1103	55, 71, 93	MS, RI, Std
	5	4-萜烯醇	16.902	1190	1182	43, 71, 111	MS, RI
	6	萜品醇	17.122	1202	1202	59, 93, 121	MS, RI, Std
	7	橙花醇	17.650	1235	1235	41, 69, 93	MS, RI, Std
	8	香叶醇	18.046	1260	1260	41, 68, 69	MS, RI, Std
	9	十二醇	21.145	1479	1479	43, 55, 69	MS, RI
	10	橙花叔醇	22.349	1575	1575	41, 43, 69	MS, RI
碳氢化合物	1	3,5,5-三甲基-2-己烯	12.464	978	985	41, 57, 70	MS, RI
	2	柠檬烯	13.852	1036	1036	67, 68, 93	MS, RI, Std
	3	1-十三烯	18.565	1293	1293	41, 43, 55	MS, RI
	4	α -柏木烯	20.685	1444	1444	93, 105, 119	MS, RI
	5	十七烯	23.755	1694	1694	41, 43, 55	MS, RI
	6	姥蛟烷	23.893	1706	1707	43, 57, 71	MS, RI, Std
芳香化合物	1	苯乙烷	10.196	896	897	78, 103, 104	MS, RI
	2	苯甲醛	12.197	968	968	77, 105, 106	MS, RI, Std
	3	苯乙醛	14.223	1053	1053	91, 92, 120	MS, RI, Std
	4	4-乙基苯甲醛	16.632	1175	1164	105, 133, 134	MS, RI
	5	茴香脑	18.647	1298	1301	117, 147, 148	MS, RI
	6	2,6-二叔丁基对甲酚	21.795	1530	1533	57, 205, 220	MS, RI, Std
酯类	1	肉豆蔻酸胆固醇酯	24.876	1795	1796	43, 70, 88	MS, RI
	2	棕榈酸甲酯	26.261	1929	1929	43, 74, 87	MS, RI
	3	顺-9-十六碳烯酸乙酯	26.757	1979	1978	55, 69, 88	MS, RI
	4	邻苯二甲酸二丁酯	26.798	1983	1980	41, 149, 150	MS, RI
	5	棕榈酸乙酯	26.927	1996	1996	43, 88, 101	MS, RI, Std
酮类	1	2,3-辛二酮	12.698	987	987	27, 30, 43	MS, RI
	2	甲基庚烯酮	12.797	990	991	41, 43, 69	MS, RI, Std
	3	3,5-辛二烯-2-酮	15.213	1098	1098	43, 81, 95	MS, RI, Std
	4	香叶基丙酮	20.925	1462	1463	41, 43, 69	MS, RI, Std
酸类	1	肉豆蔻酸	24.500	1761	1762	43, 60, 73	MS, RI
	2	棕榈酸	26.601	1963	1964	43, 60, 73	MS, RI
含硫化合物	1	甲氧基苯基胍	10.779	916	914	133, 135, 151	MS, RI

注: RI^a为本实验计算所得的保留指数; RI^b为NIST Chemistry WebBook数据库检索的保留指数; MS表示谱库检索结果, RI表示保留指数定性, Std表示标准品对比结果。

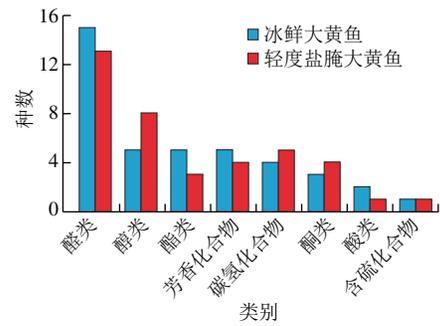


图3 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中挥发性化合物类别

Fig. 3 Types of volatile compounds in raw and low-salted large yellow croaker

2.3 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中挥发性化合物定量分析

对表1挥发性化合物定量分析, 结果如表2所示, 正己醛、甲氧基苯基胍、壬醛、庚醛、十六醛、1-辛烯-3-醇、茴香脑、正己醇在冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中含量较高。冰鲜大黄鱼中甲氧基苯基胍含量(137.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$)最高, 其次是正己醛(105.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、棕榈酸(89.28 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、顺-9-十六碳烯酸乙酯(59.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、1-辛烯-3-醇(50.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。轻度盐腌大黄鱼中茴香脑(109.61 $\mu\text{g}/\text{kg}$)含量最高, 其次是正己醛(90.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、芳樟醇(80.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、甲氧基苯基胍(36.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、萜品醇(27.97 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。魏育坤等^[24]的研究表明大黄鱼中壬醛的含量最高, 其次是柠檬烯、3-环己烯-1-乙醇、2,3-辛二酮、2,6,10,14-四甲基-十五烷和1-辛烯-3-醇。张艳霞等^[32]的研究表明养殖大黄鱼中主要的挥发性物质为醛类、醇类和烃类, 其中己醛、庚醛、壬醛、癸醛和1-辛烯-3-醇的含量较高。Duan Zelin等^[33]的研究表明在虹鳟鱼中醛类占比最多, 其中己醛最为主要, 占有醛类的73%。杨茗媛等^[34]研究发现新鲜大黄鱼中正己醛含量最高, 同时庚醛、辛醛等为主要贡献物质。本研究结果与国内外相关研究表明正己醛、庚醛、壬醛和1-辛烯-3-醇的含量较高具有相似性^[32-34], 但发现了甲氧基苯基胍在大黄鱼中含量较高, 轻度盐腌大黄鱼中有高含量的茴香脑和芳樟醇。

表2还显示, 苯乙醛、4-乙基苯甲醛、癸醛、橙花醇、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、香叶醇、柠檬醛、 α -柏木烯、十四烷醛、肉豆蔻酸、肉豆蔻酸胆固醇酯、顺-9-十六碳烯酸乙酯仅在冰鲜大黄鱼中检出; 芳樟醇、4-萜烯醇、萜品醇、1-十三烯、十一醛、2,4-癸二烯醛、香叶基丙酮、十二醇、2,6-二叔丁基对甲酚、橙花叔醇、十七烯仅在轻度盐腌大黄鱼中检出。与冰鲜大黄鱼相比, 轻度盐腌大黄鱼中正己醇、茴香脑、2,3-辛二酮、姥蛟烷含量增加, 正己醛、庚醛、2-庚烯醛、苯甲醛、正庚醛、正辛醛、壬醛、反式-2,4-庚二烯醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、2-壬烯醛、反-2-辛烯醛、反式-2-癸烯醛、十六

醛、1-辛烯-3-醇、正庚醇、甲基庚烯酮、3,5-辛二烯-2-酮、甲氧基苯基酚、苯乙烯、3,5,5-三甲基-2-己烯、柠檬烯、棕榈酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、棕榈酸乙酯、棕榈酸含量减少。相关研究表明盐腌后水产品风味成分会发生显著变化^[35-36]。Zhao Yue等^[37]的研究发现发酵后罗非鱼的特征挥发性化合物(己醛、庚醛、辛醛、苯甲醛、(E)-2-辛醛、4-乙基苯甲醛、(E)-2-庚烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、1-辛烯-3-醇、2-戊基呋喃和2-乙基呋喃)显著增强。王琦等^[38]研究发现腌制和风干金鲳鱼醛类(己醛、苯甲醛、壬醛、癸醛)含量降低。相比国内外研究,本研究结果与王琦等^[38]研究结果具有一定的相似性,而与Zhao Yue等^[37]研究结果不同,其原因可能是由于鱼种类不同。轻度盐腌促进了大黄鱼的脂质氧化,并引起了挥发性化合物的转化,且主要集中在醛类(正己醛、庚醛、正辛醛)和醇类(1-辛烯-3-醇、芳樟醇、萜品醇)。

表2 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中挥发性成分定量结果
Table 2 Qualitative analysis of volatile components in raw and low-salted large yellow croaker

类别	序号	挥发性成分	标准曲线	R ²	线性范围/ (μg/L)	含量/(μg/kg)	
						冰鲜 大黄鱼	轻度盐 腌大黄鱼
醛类	1	正己醛	Y=0.330 3X-0.002 1	0.991	2~16	105.48±4.71	90.43±2.44
	2	庚醛	Y=0.256 3X+0.003 5	0.999	1~15	40.77±3.21	15.60±2.62
	3	2-庚烯醛	—	—	—	2.73±1.17	1.36±0.51
	4	正辛醛	Y=0.726 1X+0.000 6	0.991	1~15	16.08±1.56	6.52±1.03
	5	反式-2,4-庚二烯醛	Y=3.557 4X-0.064 7	0.999	2~16	4.29±1.42	2.76±1.38
	6	反-2-辛烯醛	Y=1.175 1X+0.013 0	0.994	1~15	6.31±1.49	1.66±1.42
	7	壬醛	Y=0.802 0X+0.020 6	0.999	2~16	30.13±2.17	24.55±1.64
	8	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	—	—	—	10.40±1.44	4.55±1.15
	9	2-壬烯醛	Y=1.766 7X+0.009 1	0.996	1~15	4.97±0.71	2.07±0.68
	10	癸醛	Y=2.643 7X-0.000 6	0.996	2~16	2.16±1.27	ND
	11	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	—	—	—	4.44±0.54	ND
	12	反式-2-癸烯醛	Y=7.306 2X-0.182 4	0.997	2~16	3.50±0.54	2.52±0.25
	13	柠檬醛	Y=2.626 2X-0.054 0	0.995	2~16	5.24±0.32	ND
	14	十一醛	—	—	—	ND	1.80±0.44
	15	2,4-癸二烯醛	Y=2.715 5X-0.005 8	0.990	1~15	ND	2.46±1.95
	16	十四烷醛	—	—	—	8.82±0.67	ND
	17	十六醛	Y=0.335 5X-0.000 1	0.992	1~15	21.91±1.64	12.81±0.83
醇类	1	正己醇	Y=0.330 3X-0.002 1	0.999	2~16	11.37±3.28	23.01±0.08
	2	正庚醇	Y=0.482 5X-0.008 3	0.997	2~16	11.53±1.14	7.27±1.89
	3	1-辛烯-3-醇	Y=0.265 0X+0.010 3	0.995	0.5~10	50.67±1.62	14.15±3.46
	4	芳樟醇	Y=1.422 6X-0.020 7	0.996	5~40	ND	80.09±2.07
	5	4-萜烯醇	—	—	—	ND	3.52±0.79
	6	萜品醇	Y=0.374 5X+0.006 5	0.995	1~15	ND	27.97±3.92
	7	橙花醇	Y=1.376 2X-0.003 5	0.997	1~15	2.65±0.46	ND
	8	香叶醇	Y=0.194 5X+0.007 9	0.992	0.5~10	2.35±0.06	ND
	9	十二醇	—	—	—	ND	2.02±0.32
	10	橙花叔醇	Y=9.022 4X+0.007 8	0.994	1~15	ND	6.06±1.46
碳氢化合物	1	3,5,5-三甲基-2-己烯	—	—	—	9.47±1.28	3.92±1.66
	2	柠檬烯	Y=1.955 8X-0.033 6	0.990	1~15	7.30±0.85	3.03±0.59
	3	1-十三烯	—	—	—	ND	1.66±0.44
	4	α-柏木烯	—	—	—	3.20±0.61	ND
	5	十七烯	—	—	—	ND	2.52±0.73
	6	姥鲨烷	Y=21.341 0X-0.951 9	0.990	5~40	5.17±0.25	5.45±0.44

续表2

类别	序号	挥发性成分	标准曲线	R ²	线性范围/ (μg/L)	含量/(μg/kg)	
						冰鲜 大黄鱼	轻度盐 腌大黄鱼
芳香化合物	1	苯乙烯	—	—	—	5.90±1.75	4.39±0.48
	2	苯甲醛	Y=1.989 9X-0.029 1	0.991	2~16	22.89±0.93	6.63±1.13
	3	苯乙醛	Y=0.104 6X+0.009 5	0.997	0.5~10	12.00±1.06	ND
	4	4-乙基苯甲醛	—	—	—	9.66±1.11	ND
	5	茴香脑	—	—	—	22.19±4.06	109.61±0.35
	6	2,6-二叔丁基对甲酚	Y=6.154 3X-0.137 3	0.997	2~16	ND	2.38±0.06
酯类	1	肉豆蔻酸胆固醇酯	—	—	—	18.36±2.21	ND
	2	棕榈酸甲酯	—	—	—	9.69±0.44	2.99±0.60
	3	顺-9-十六碳烯酸乙酯	—	—	—	59.37±5.70	ND
	4	邻苯二甲酸二丁酯	—	—	—	11.56±2.58	2.50±0.62
	5	棕榈酸乙酯	Y=12.400 5X-0.037 4	0.990	1~15	1.76±0.14	0.40±0.21
酮类	1	2,3-辛二酮	—	—	—	4.34±0.59	7.51±1.34
	2	甲基庚烯酮	Y=0.194 5X+0.007 9	0.992	0.5~10	30.35±2.19	7.08±2.31
	3	3,5-辛二烯-2-酮	Y=2.185 4X-0.041 8	0.998	2~16	13.59±0.52	6.11±1.01
	4	香叶基丙酮	Y=16.249 9X+0.021 0	0.990	1~15	ND	0.33±0.21
酸类	1	肉豆蔻酸	—	—	—	28.99±5.49	ND
	2	棕榈酸	—	—	—	89.28±2.61	6.89±2.91
含硫化合物	1	甲氧基苯基酚	—	—	—	137.81±2.40	36.84±14.38

注: —,无标准曲线; ND,不含该挥发性化合物。

2.4 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼的特征香气成分分析

OAV是评价特征香气成分的重要指标^[39]。当挥发性化合物的OAV>1时,表明该化合物影响了整体气味,并被认为是特征香气成分。冰鲜大黄鱼中有13种物质的OAV>1(表3),由高到低分别为1-辛烯-3-醇(OAV=34)、正辛醛(OAV=27)、壬醛(OAV=27)、正己醛(OAV=21)、庚醛(OAV=15)、(E,Z)-2,6-壬二烯醛(OAV=13)、香叶醇(OAV=2)、正庚醇(OAV=2)、反-2-辛烯醛(OAV=2)、正己醇(OAV=2)、苯乙醛(OAV=2)、苯乙烯(OAV=2)和茴香脑(OAV=1.5)。轻度盐腌大黄鱼中有11种物质的OAV>1,由高到低分别为芳樟醇(OAV=36.4)、壬醛(OAV=22)、正己醛(OAV=18)、正辛醛(OAV=11)、1-辛烯-3-醇(OAV=9)、茴香脑(OAV=7)、(E,Z)-2,6-壬二烯醛(OAV=6)、庚醛(OAV=6)、正己醇(OAV=4)、正庚醇(OAV=1.3)、苯乙烯(OAV=1.2)。将同类香气物质的OAV加和后比较分析,图4显示,冰鲜大黄鱼主要的气味为脂香和鱼腥味,与其1-辛烯-3-醇、正辛醛、壬醛、正己醛、庚醛OAV较高相关,而轻度盐腌大黄鱼花香极为突出,甜香增加,鱼腥味和脂香有明显的降低,与其芳樟醇和茴香脑OAV增加以及壬醛、正己醛、正辛醛和1-辛烯-3-醇OAV的降低相关,此结果与感官评价结果一致。

GC-O可以有效识别感觉阈值较低的香气活性化合物^[40]。如表3所示,通过GC-O共确定11种化合物可被嗅

闻到, 包括正己醛、庚醛、1-辛烯-3-醇、正辛醛、反-2-辛烯醛、壬醛、癸醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛, 具有青草味、油脂味和黄瓜味, 以及3,5-辛二烯-2-酮、芳樟醇和茴香脑, 具有奶香、花香和甜香, 这些物质都具有低阈值及高OAV, 但不是所有低阈值或高OAV的化合物都被嗅闻到, 可能是由于其与食物基质的结合或是挥发性化合物之间的相互作用。综合GC-O结果和OAV分析确定1-辛烯-3-醇、正辛醛、壬醛、正己醛、庚醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、反-2-辛烯醛和茴香脑为冰鲜大黄鱼的特征香气成分; 芳樟醇、壬醛、正己醛、正辛醛、1-辛烯-3-醇、茴香脑、(E,Z)-2,6-壬二烯醛和庚醛是轻度盐腌大黄鱼的特征香气成分。Wu Siliang等^[7]通过GC-O及OAV分析确定干腌西班牙鲑鱼中的关键芳香化合物为3-甲基-1-丁醛、辛醛、1-辛烯-3-醇、壬醛、顺式-4-癸烯醛、己酸乙酯、反-2-辛烯醛、(Z)-2-壬醛、3-甲基-1-丁醇、正庚醇、3-辛酮、2-辛醇和甲基庚烯酮。张秀洁等^[41]研究发现己醛、庚醛、辛醛、壬醛、(Z)-4-庚烯醛、反式-2,4-庚二烯醛对大黄鱼风味有较大贡献。王玉等^[16]研究发现咸鲱鱼的主体风味物质为己醛、庚醛、辛醛、壬醛、(Z)-4-庚烯醛、苯甲醛、1-辛烯-3-醇等。Shen Yingying等^[42]研究发现芳樟醇、壬醛、1-辛烯-3-醇、柠檬烯和癸醛是影响发酵鳕鱼的整体风味的主要成分。本研究结果与国内外相关研究表明醛类、醇类和烃类是大黄鱼的主要风味贡献成分相似^[7,16,41-42]。

表3 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中挥发性化合物的OAV及GC-O结果
Table 3 OAV and GC-O results of volatile compounds in raw and low-salted large yellow croaker

序号	挥发性化合物	嗅觉阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV		气味描述	强度	
			冰鲜大黄鱼	轻度盐腌大黄鱼		冰鲜大黄鱼	轻度盐腌大黄鱼
1	正己醛	5	21	18	油脂味、青草味	1.5	1.0
2	正己醇	5.6	2	4	—	—	—
3	苯乙烯	3.6	2	1.2	—	—	—
4	庚醛	2.8	15	6	青草味、肉味、咸香	2.1	1.9
5	苯甲醛	750.89	<1	<1	—	—	—
6	正庚醇	5.4	2	1.3	—	—	—
7	1-辛烯-3-醇	1.5	34	9	铁锈味、青草味	2.4	1.8
8	甲基庚烯酮	68	<1	<1	—	—	—
9	正辛醛	0.587	27	11	油脂味、霉味、奶味	1.8	1.5
10	反式-2,4-庚二烯醛	15.4	<1	<1	—	—	—
11	柠檬烯	200	<1	<1	—	—	—
12	苯乙醛	6.3	2	—	—	—	—
13	反-2-辛烯醛	3	2	<1	青草味、铁锈味	1.8	—
14	3,5-辛二烯-2-酮	100	<1	<1	奶香	1.5	—
15	芳樟醇	0.22	—	364	花香、柠檬香	—	3.0
16	壬醛	1.1	27	22	肉味	1.8	1.6
17	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	0.8	13	6	黄瓜味	2.9	1.7
18	4-乙基苯甲醛	123.13	<1	—	—	—	—
19	4-萜烯醇	1200	—	<1	—	—	—
20	茴香脑	1200	—	<1	—	—	—
21	癸醛	3	<1	—	纸味、霉味、油脂味	1.4	—

续表3

序号	挥发性化合物	嗅觉阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV		气味描述	强度	
			冰鲜大黄鱼	轻度盐腌大黄鱼		冰鲜大黄鱼	轻度盐腌大黄鱼
22	橙花醇	680	<1	—	—	—	—
23	香叶醇	1.1	2	—	—	—	—
24	柠檬醛	53	<1	—	—	—	—
25	茴香脑	15	1.5	7	焦香、甜香	1.1	1.7
26	十一醛	12.5	—	<1	—	—	—
27	香叶基丙酮	60	—	<1	—	—	—
28	十二醇	16	—	<1	—	—	—
29	橙花叔醇	2250	—	<1	—	—	—
30	十四烷醛	110	<1	—	—	—	—
31	肉豆蔻酸	10000	<1	—	—	—	—
32	棕榈酸甲酯	2000	<1	<1	—	—	—

注: —无法计算OAV、GC-O无法检测。

醛类含量的变化与多不饱和脂肪酸的氧化以及盐含量、时间和温度等加工条件有关^[25], 研究表明醛类含量会随加工温度升高而增加, 而在贮藏过程中其含量会逐渐下降^[43]。微生物代谢及酶的相互作用决定了风味物质的生成及降解, 大多数醛类是由内源酶或微生物引发脂质氧化的产物, 在轻度盐腌大黄鱼中多数醛的含量及OAV降低, 说明轻度盐腌会促进大黄鱼中醛还原酶的生成使醛类降解并且含量降低, 但因其含量高且阈值低, OAV仍然较高, 对轻度盐腌后大黄鱼的风味同样有较大的影响。轻度盐腌促进了萜类合成途径, 在芳樟醇合酶的作用下使大黄鱼中新生成了芳樟醇, 并且芳樟醇的含量和OAV有极明显的增加, 其阈值较低, 是轻度盐腌大黄鱼中最主要的特征香气成分, 使轻度盐腌后的大黄鱼增加了花香及柠檬香气。

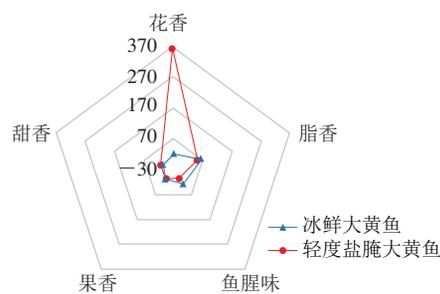


图4 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼同类香气成分OAV相加的风味雷达图

Fig. 4 Radar map of OAV sum of each class of aroma components in raw and low-salted large yellow croaker

2.5 冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼特征香气的变化途径分析

将冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼特征香气成分中OAV>1的物质进行聚类分析, 热图中显示冰鲜大黄鱼

和轻度盐腌大黄鱼中的特征香气成分分为3类(图5)。第1类为芳樟醇,其在轻度盐腌大黄鱼中气味强度明显增强,是轻度盐腌大黄鱼中最主要的香气成分,对其花香有极大的贡献。第2类为茴香脑、反-2-辛烯醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛和庚醛,这4种物质在冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中的OAV低于20且变化较小。第3类为正辛醛、1-辛烯-3-醇、正己醛和壬醛,这4种物质在冰鲜大黄鱼中的OAV低于35,在轻度盐腌大黄鱼中的OAV低于25,明显降低。通过聚类分析表明,轻度盐腌后风味变化的主要原因是芳樟醇含量和OAV明显增加,以及正己醛、壬醛、1-辛烯-3-醇和正辛醛含量和OAV明显降低。根据文献和京都基因与基因组百科全书平台推测了香气成分的变化途径显示,正己醛、庚醛、正辛醛、壬醛、反-2-辛烯醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛和1-辛烯-3-醇主要是通过不饱和脂肪酸(油酸、亚油酸和花生四烯酸)氧化降解产生^[7,44-47]。在醛还原酶的作用下,醛类可以部分还原成相应的醇类或氧化成酸^[7,46],如正己醛、庚醛和正辛醛被还原为己醇、庚醇和辛醇^[7,48],壬醛可被氧化为壬酸(图6A)。反-2-辛烯醛可通过灵菌红素生物合成途径生成(S)-3-乙酰辛基醛,(E,Z)-2,6-壬二烯醛可转化为反式-2,4-壬二烯醛^[49](图6B)。醇含量的降低主要是其可以被氧化产生醛,或与酸发生酯化产生酯类^[42],1-辛烯-3-醇可形成氧化物1-辛烯-3-酮^[50],或转化为辛酸乙酯^[27](图6C)。芳樟醇主要来自萜类的生物合成途径,也可经酵母菌分解香叶醇生成^[51](图6D)。芳香族化合物通常是通过芳香族的分解代谢生成^[37]。研究表明茴香脑是在对丙烯酚合酶的作用下,由乙酸香豆酯转化为4-丙烯基苯酚,4-丙烯基苯酚在S-腺苷-L-蛋氨酸的辅助下进一步转化为茴香脑^[46](图6E)。目前大多数的研究提到茴香脑主要来源于香料^[48],而在本研究中发现冰鲜大黄鱼中也含有茴香脑,并且在轻度盐腌后大黄鱼中的茴香脑含量和OAV有明显增加,这说明大黄鱼中茴香脑可能来源于大黄鱼体内的代谢途径。贡慧等^[52]的研究发现鲜秋刀鱼中存在茴香脑而熟制后未发现,此外有研究表明副干酪乳杆菌对茴香脑的产生起关键作用^[51]。以上研究说明茴香脑不仅能通过香料添加产生,也可能由于鱼体本身的合成代谢或者微生物的途径产生。此外,一些挥发性化合物会随着时间推移而消失,主要原因包括风味化合物制备和提取过程中由于低沸点引起的挥发、不同化合物之间的化学反应等^[46]。

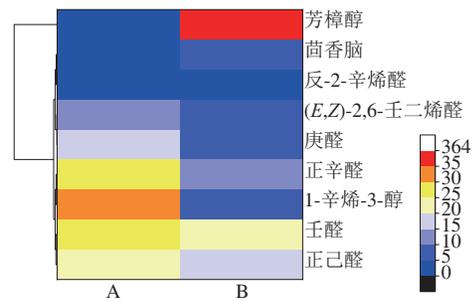
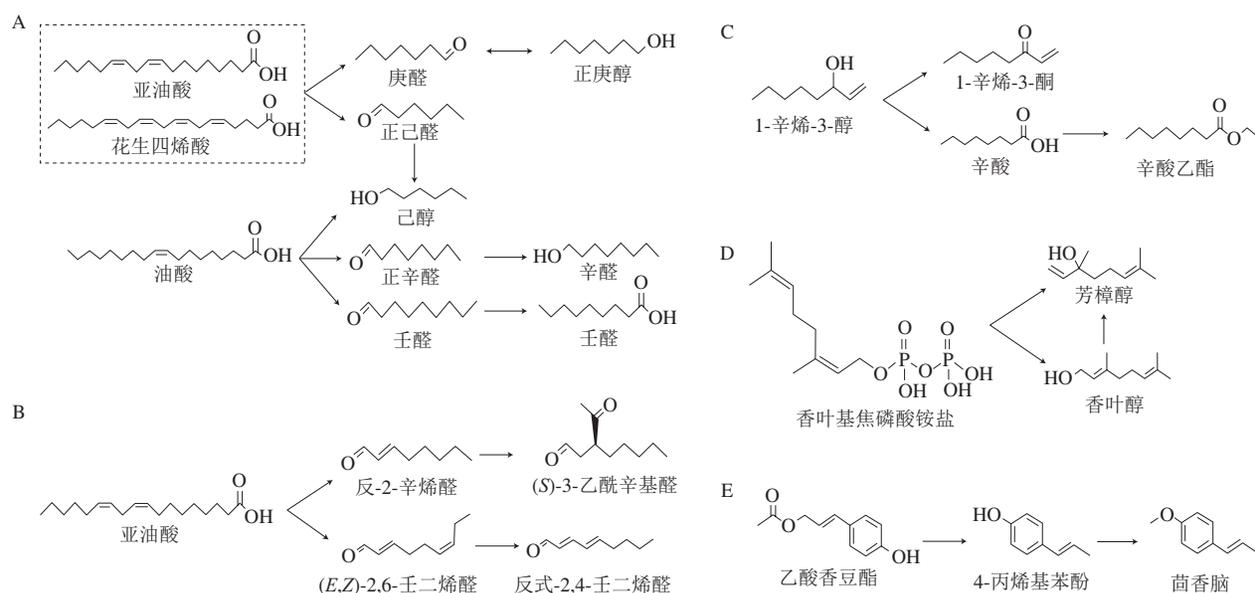


图5 冰鲜大黄鱼(A)和轻度盐腌大黄鱼(B)特征香气成分OAV分析聚类热图

Fig. 5 Cluster heatmap of OAV of characteristic aroma components in raw (A) and low-salted large yellow croaker (B)

以上研究表明,轻度盐腌引起大黄鱼的风味变化可能和不饱和脂肪酸氧化降解、萜类的生物合成、芳香醇异构化、脂肪醛氧化及还原、酯化等反应相关。有研究表明,干腌鱼中的主要挥发性化合物是通过脂肪酸自动氧化/酶氧化和氨基酸降解产生^[53]。Zhang Jiahui等^[54]的研究表明,干制金鲳鱼片中挥发性化合物的产生可能包括4个途径:美拉德反应、脂质氧化降解、蛋白质水解和Strecker降解;例如,吡嗪是由氨基酸的Strecker降解中羰基化合物的缩合产生,羰基化合物来自美拉德反应,同时脂质水解产生游离脂肪酸,如油酸、亚油酸和花生四烯酸,其易氧化为过氧化物,过氧化物进一步分解成烃类、酮类、醛类、羧酸、烯醇和烷基呋喃等低阈值挥发性化合物。此外,相关学者研究发现,发酵鱼中的微生物群落能够将蛋白质和其他底物分解代谢为醇、醛和挥发性脂肪酸,尤其是支链氨基酸、芳香族氨基酸和含硫氨基酸是发酵鱼中风味化合物的主要基质^[55]。Li Chunsheng等^[30]研究发现发酵鱼产品中的挥发性风味化合物主要由微生物群落的复杂代谢产生。Yang Zhaoxia等^[48]研究发现在臭鳊鱼自发发酵的过程中,其独特的风味是在鳊鱼体内酶和微生物的共同作用下降解蛋白质基质而形成,微生物通过影响蛋白质的水解,加速吡嗪等风味物质的形成和释放,改善了产品的整体风味和香气。本研究涉及的风味成分变化途径与相关研究具有一定的相似性^[53-54],但同时本研究发现了轻度盐腌大黄鱼中一些新的风味成分变化规律。目前较多研究报道了正己醛、庚醛、正辛醛和1-辛烯-3-醇的代谢途径,但对壬醛、反-2-辛烯醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、芳樟醇和茴香脑的代谢途径还不够完善。因此,本研究不仅揭示了轻度盐腌对大黄鱼风味的影响,而且揭示了其对风味变化的反应途径,为了解盐腌大黄鱼产品的风味及阐明盐腌水产品风味形成机制提供了参考。



A. 正己醛、庚醛和正辛醛还原为己醇、庚醇和辛醇，壬醇氧化为壬醛途径；B. 反-2-辛烯醛生成(S)-3-乙酰辛基醛，(E,Z)-2,6-壬二烯醛转化为反式-2,4-壬二烯醛途径；C. 1-辛烯-3-醇氧化为1-辛烯-3-酮或酯化为辛酸乙酯途径；D. 芳樟醇生成途径；E. 茴香脑生成途径。

图6 轻度盐腌大黄鱼气味形成途径
Fig. 6 Odor formation pathways of low-salted large yellow croaker

3 结论

研究表明，冰鲜大黄鱼和轻度盐腌大黄鱼中的挥发性化合物主要为醛类和醇类物质。其中，冰鲜大黄鱼中1-辛烯-3-醇、正辛醛、壬醛、正己醛、庚醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、反-2-辛烯醛、茴香脑对其风味有较大的影响(OAV>1)；轻度盐腌大黄鱼中芳樟醇、壬醛、正己醛、正辛醛、1-辛烯-3-醇、茴香脑、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、庚醛对其风味有较大影响(OAV>1)。轻度盐腌后风味变化的主要原因是芳樟醇的OAV显著增加，以及1-辛烯-3-醇、正己醛、壬醛和正辛醛OAV显著降低。相关风味成分的变化可能和不饱和脂肪酸氧化降解、萜类的生物合成、芳香醇异构化、脂肪醛氧化及还原、酯化等反应相关。本研究不仅揭示了轻度盐腌大黄鱼风味的特点，而且揭示了轻度盐腌影响大黄鱼风味的成分变化，不仅为大黄鱼的加工及其品质评价提供参考和依据，而且为了解盐腌水产风味形成机制提供了参考。

参考文献:

[1] 王丹, 吴反修. 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2021: 5-8.
 [2] 王小虎, 赵明军, 王宇光, 等. 基于营养当量的水产品营养价值评价研究[J]. 水产学杂志, 2021, 35(3): 80-85.
 [3] 黄鸾玉, 吴祥庆, 庞燕飞, 等. 主成分分析法综合评价水产品营养价值[J]. 食品科技, 2018, 43(2): 175-179. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2018.02.033.
 [4] 尹一鸣, 徐永霞, 张朝敏, 等. 水产品贮藏期间风味劣变机理的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(14): 269-274. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.023480.
 [5] 邵梦茹. 水产品中挥发性风味物质的提取分析[J]. 食品安全导刊, 2017(3): 116. DOI:10.16043/j.cnki.cfs.2017.03.085.

[6] 葛敏敏, 王建华, 王颖. 水产品挥发性成分研究进展[J]. 化学分析计量, 2018, 27(2): 122-125. DOI:10.3969/j.issn.1008-6145.2018.02.030.
 [7] WU S L, YANG J, DONG H, et al. Key aroma compounds of Chinese dry-cured Spanish mackerel (*Scomberomorus niphonius*) and their potential metabolic mechanisms[J]. Food Chemistry, 2021, 342: 128381. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128381.
 [8] 姜璐, 宫璇, 郭梦雪, 等. 不同加工方式对水产品挥发性风味物质影响的研究现状[J]. 广州化工, 2020, 48(5): 37-41. DOI:10.3969/j.issn.1001-9677.2020.05.018.
 [9] 刘纯友, 李子娟, 殷朝敏, 等. 水产品挥发性风味成分提取与检测方法研究进展[J]. 广州化工, 2017, 45(6): 30-33. DOI:10.3969/j.issn.1001-9677.2017.06.013.
 [10] LUO X Y, XIAO S T, RUAN Q F, et al. Differences in flavor characteristics of frozen surimi products reheated by microwave, water boiling, steaming, and frying[J]. Food Chemistry, 2022, 372: 131260. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.131260.
 [11] LI C S, LI W J, LI L H, et al. Microbial community changes induced by a newly isolated salt-tolerant *Tetragenococcus muritaticus* improve the volatile flavor formation in low-salt fish sauce[J]. Food Research International, 2022, 156: 111153. DOI:10.1016/J.FOODRES.2022.111153.
 [12] ZANG J H, XU Y S, XIA W S, et al. Correlations between microbiota succession and flavor formation during fermentation of Chinese low-salt fermented common carp (*Cyprinus carpio* L.) inoculated with mixed starter cultures[J]. Food Microbiology, 2020, 90: 103487. DOI:10.1016/j.fm.2020.103487.
 [13] 吴林洁, 张华毅, 洪梦蓉, 等. 腌制处理对养殖大黄鱼品质的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(22): 35-40. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2018.22.008.
 [14] WANG J, WANG H H, LU W B, et al. Low-salted salmon: effects of salt reduction on physicochemical, lipidomic, and sensory characteristics[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 152: 112311. DOI:10.1016/J.LWT.2021.112311.
 [15] 吴燕燕, 赵志霞, 李来好, 等. 传统腌制鱼类产品加工技术的研究现状与发展趋势[J]. 中国渔业质量与标准, 2017, 7(3): 1-7. DOI:10.3969/j.issn.2095-1833.2017.03.001.
 [16] 王玉, 赵延宁, 薛勇, 等. 基于电子鼻与SPME-GC-MS法分析咸鲮鱼加工过程挥发性风味成分变化[J]. 食品工业科技, 2018, 39(24): 266-272. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2018.24.045.

- [17] 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.
- [18] ZHAO T F, BENJAKUL S, SANMARTIN C, et al. Changes of volatile flavor compounds in large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) during storage, as evaluated by headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry and principal component analysis[J]. Foods, 2021, 10(12): 2917. DOI:10.3390/FOODS10122917.
- [19] HUANG L Y, LU X D, ZHANG L Y, et al. Insight into the emulsifying properties of DHA-enriched phospholipids from large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) roe[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 150: 111984. DOI:10.1016/J.LWT.2021.111984.
- [20] 孙本进. 黄鱼鲞加工工艺与常温贮藏研究及车间设计[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
- [21] 吕卫金, 赵进, 毛赞燕, 等. 顶空固相萃取结合气相色谱-质谱分析大黄鱼肉挥发性成分[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 138-142. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201322028.
- [22] 蔡瑞康, 吴佳佳, 朱建龙, 等. 大黄鱼糟制过程中风味物质及风味活性物质分析[J]. 中国食品学报, 2017, 17(2): 264-273. DOI:10.16429/j.1009-7848.2017.02.034.
- [23] 吴靖娜, 刘智禹, 苏捷, 等. GS-MS法分析液熏前后大黄鱼风味成分的变化[J]. 福建水产, 2014, 36(2): 102-109. DOI:10.3969/j.issn.1006-5601.2014.02.003.
- [24] 魏育坤, 魏好程, 伍菱, 等. SPME/SDE-GC-MS分析宁德养殖大黄鱼挥发性化合物[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(15): 129-136. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2020.15.023.
- [25] ZHAO D D, HU J, CHEN W X. Analysis of the relationship between microorganisms and flavour development in dry-cured grass carp by high-throughput sequencing, volatile flavour analysis and metabolomics[J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130889. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.130889.
- [26] VANDENDOOL H, KRATZ P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography[J]. Journal of Chromatography, 1963, 11(C): 463-471.
- [27] XU Y X, JIANG Z D, DU X P, et al. The identification of biotransformation pathways for removing fishy malodor from *Bangia fusco-purpurea* using fermentation with *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Food Chemistry, 2022, 380: 132103. DOI:10.1016/J.Foodchem.2022.132103.
- [28] 庞一扬, 余远江, 袁桃静, 等. 腌鱼腌制过程中挥发性成分的变化分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(8): 281-289. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.8.0119.
- [29] 徐军方, 牟柏林, 李鹏全. 不同冷藏条件下大黄鱼质构和风味变化的研究[J]. 宁波大学学报: 理工版, 2018, 31(5): 12-17. DOI:10.3969/j.issn.1001-5132.2018.05.003.
- [30] LI C S, ZHAO Y, WANG Y Q, et al. Contribution of microbial community to flavor formation in tilapia sausage during fermentation with *Pediococcus pentosaceus*[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 154: 112628. DOI:10.1016/J.LWT.2021.112628.
- [31] TIAN X Y, GAO P, XU Y S, et al. Reduction of biogenic amines accumulation with improved flavor of low-salt fermented bream (*Parabramis pekinensis*) by two-stage fermentation with different temperature[J]. Food Bioscience, 2021, 44: 101438. DOI:10.1016/J.FBIO.2021.101438.
- [32] 张艳霞, 谢成民, 周纷, 等. 两种养殖模式大黄鱼肌肉营养价值评价及主体风味物质差异性分析[J]. 食品科学, 2020, 41(8): 220-227. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190513-133.
- [33] DUAN Z L, ZHOU Y G, LIU W J, et al. Variations in flavor according to fish size in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Aquaculture, 2020, 526: 735398. DOI:10.1016/j.aquaculture.2020.735398.
- [34] 杨茗媛, 王小凤, 乙丛敏, 等. 养殖大黄鱼挥发性成分分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(4): 202-209. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2018.04.037.
- [35] 顾赛麒, 郑皓铭, 戴王力, 等. 不同食盐添加量对腌制草鱼品质和风味的影响[J]. 浙江工业大学学报, 2020, 48(4): 455-465. DOI:10.3969/j.issn.1006-4303.2020.04.015.
- [36] VIDAL N P, MANZANOS M J, GOICOECHEA E, et al. Influence of different salting processes on the evolution of the volatile metabolites of vacuum-packed fillets of farmed and wild sea bass (*Dicentrarchus labrax*) stored under refrigeration conditions: a study by SPME-GC/MS[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2017, 97(3): 967-976. DOI:10.1002/jsfa.7821.
- [37] ZHAO Y, WANG Y Q, LI C S, et al. Novel insight into physicochemical and flavor formation in naturally fermented tilapia sausage based on microbial metabolic network[J]. Food Research International, 2021, 141: 110122. DOI:10.1016/J.FOODRES.2021.110122.
- [38] 王琦, 岳大鹏, 王然然, 等. 风干金鲳鱼制品加工过程中脂质氧化和挥发性成分的变化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(1): 54-60. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019100005.
- [39] ZHANG X J, GAO P, XIA W S, et al. Characterization of key aroma compounds in low-salt fermented sour fish by gas chromatography-mass spectrometry, odor activity values, aroma recombination and omission experiments[J]. Food Chemistry, 2022, 397: 1-8. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133773.
- [40] SALUM P, GUCLU G, SELLI S. Comparative evaluation of key aroma-active compounds in raw and cooked red mullet (*Mullus barbatus*) by aroma extract dilution analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(38): 8402-8408. DOI:10.1021/acs.jafc.7b02756.
- [41] 张秀洁, 郭全友, 王鲁民, 等. 养殖大黄鱼滋味和气味物质组成及评价[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(20): 242-249. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.021021.
- [42] SHEN Y Y, WU Y Y, WANG Y Q, et al. Contribution of autochthonous microbiota succession to flavor formation during Chinese fermented mandarin fish (*Siniperca chuatsi*) [J]. Food Chemistry, 2021, 348: 129107. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.129107.
- [43] ZHANG Q, DING Y C, GU S Q, et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS[J]. Food Research International, 2020, 137: 109339. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109339.
- [44] HUANG Q, DONG K, WANG Q, et al. Changes in volatile flavor of yak meat during oxidation based on multi-omics[J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131103. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131103.
- [45] QI S S, WANG P, ZHAN P, et al. Characterization of key aroma compounds in stewed mutton (goat meat) added with thyme (*Thymus vulgaris* L.) based on the combination of instrumental analysis and sensory verification[J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131111. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.131111.
- [46] AI-DALALI S, LI C, XU B C. Effect of frozen storage on the lipid oxidation, protein oxidation, and flavor profile of marinated raw beef meat[J]. Food Chemistry, 2022, 376: 131881. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.131881.
- [47] WANG K Y, BAO Y L, WANG Y, et al. Effects of stepwise steaming treatments at different temperatures on the eating quality of fish: a case study of large-mouth bass (*Micropterus salmoides*) [J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 132: 109844. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109844.
- [48] YANG Z X, LIU S S, LV J, et al. Microbial succession and the changes of flavor and aroma in Chouguiyu, a traditional Chinese fermented fish[J]. Food Bioscience, 2020, 37: 100725. DOI:10.1016/j.fbio.2020.100725.
- [49] LIU P P, ZHENG P C, FENG L, et al. Dynamic changes in the aroma profile of Qingzhuan tea during its manufacture[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131847. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.131847.
- [50] DING A Z, ZHU M, QIAN X Q, et al. Effect of fatty acids on the flavor formation of fish sauce[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 134: 110259. DOI:10.1016/j.lwt.2020.110259.
- [51] 柯泽华. 臭鳊鱼风味物质鉴定及优选菌株对其风味的影响研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2021. DOI:10.27104/d.cnki.ghbjy.2021.000006.
- [52] 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.
- [53] YANG J, WU S L, MAI R J, et al. Formation of amino acid-derived volatile compounds in dry-cured mackerel (*Scomberomorus niphonius*): metabolic pathways involving microorganisms, precursors, and intermediates[J]. Food Chemistry, 2021, 364: 130163. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.130163.
- [54] ZHANG J H, CAO J, PEI Z S, et al. Volatile flavour components and the mechanisms underlying their production in golden pompano (*Trachinotus blochii*) fillets subjected to different drying methods: a comparative study using an electronic nose, an electronic tongue and SDE-GC-MS[J]. Food Research International, 2019, 123: 217-225. DOI:10.1016/j.foodres.2019.04.069.
- [55] JI C F, ZHANG J B, LIN X P, et al. Metaproteomic analysis of microbiota in the fermented fish, *Siniperca chuatsi* [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 80: 479-484. DOI:10.1016/j.lwt.2017.03.022.