



保鲜处理对冷鲜鲟鱼肉特征性风味成分的影响

岳琪琪¹, 刘文¹, 韩千慧¹, 龚恒¹,
侯温甫^{1,2*}, 周敏^{1,2}, 王宏勋^{2,3}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 湖北 武汉 430023;

2. 湖北省生鲜食品工程技术研究中心, 湖北 武汉 430023;

3. 武汉轻工大学生物与制药工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要: 为明晰保鲜处理对冷鲜鲟鱼肉冷藏期间的特征性风味物质的影响。本实验利用固相微萃取—气相色谱—质谱联用 (SPME-GC-MS) 结合电子鼻和电子舌技术, 对经微酸性氧化电解水和 ϵ -聚赖氨酸两步法保鲜处理的冷鲜鲟鱼肉在冷藏期间的挥发性成分和滋味成分进行分析。电子鼻能够对挥发性成分从整体上进行分析, 贮藏后期保鲜处理组和对照组的鲟鱼肉挥发性气味的数据集无重叠区域, 差异明显。利用 SPME-GC-MS 定性鉴定出 46 种挥发性物质, 主要包括醛类、酮类、烃类和醇类等物质, 其中己醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、癸醛和 2,5-辛二酮、苯乙酮、3,5-辛二烯-2-酮为保鲜处理组的主要挥发性物质, 保鲜处理延缓了冷鲜鲟鱼肉腥味的产生以及鱼肉香味的下降。电子舌检测冷藏过程中鲟鱼肉的滋味物质时发现, 保鲜处理组苦味、涩味、咸味均低于对照组, 两组样品贮藏 6 d 后, 在苦味、涩味、咸味、鲜味方面均呈显著差异。保鲜处理起到了减缓冷藏期间冷鲜鲟鱼肉风味物质下降的作用, 为保鲜处理在冷鲜鲟鱼肉中的应用提供了一定的理论基础。

关键词: 鲟鱼肉; 冷鲜; 风味; 固相微萃取—气相色谱—质谱联用; 电子鼻; 电子舌

中图分类号: TS 254.1

文献标志码: A

鲟营养丰富, 具有较高的食用价值及保健功效, 是我国重要的养殖经济鱼类。目前, 鲟的产品形式较为单一, 除鱼子酱外, 新鲜鲟鱼肉是重要的产品消费形式^[1-2]。冷鲜鲟鱼肉受众广泛, 具有广阔的市场前景。但冷鲜鱼肉极易受微生物污染而腐败变质的特点, 制约了该产品的发展。为维持新鲜鱼肉品质, 延长货架期, 众多学者采用氧化电解水^[3-4]、 ϵ -聚赖氨酸^[5]、气调包装^[6-9]等保鲜处理手段以降低产品中初始微生物数量以及抑制贮运环节微生物的增殖, 均起到了良好的作用^[10]。

挥发性气味成分和非挥发性滋味成分是构成鱼肉风味的主要物质。其中挥发性气味成分是构成鱼肉风味物质的重要组分, 含量较低但对鱼肉品质贡献极大, 研究表明电子鼻可准确、客观区分鱼肉腐败期气味差异^[11-13], 结合品质指标拟合分析模型可达到区别鱼肉新鲜程度的目的^[14-15]; 固相微萃取—气相色谱—质谱联用 (SPME-GC-MS) 通过量化挥发性物质相对百分比含量, 可以区别鱼肉不同部位、不同时期以及不同处理的挥发性气味^[16-19]; 电子舌能够检测不同时段鱼类产品的滋味成分的变化^[20-21], 有效区

收稿日期: 2019-12-04 修回日期: 2020-01-30

资助项目: 国家重点研发计划 (2016YFD0401202)

通信作者: 侯温甫, E-mail: hwf407@163.com

分不同部位、不同处理的鱼肉滋味^[22]。基于电子舌、SPME-GC-MS、电子鼻技术, 可区分鱼类产品随时间、处理方式等因素所引起的鱼肉品质的变化, 符合现代水产品的生产和消费要求^[23-25]。

目前, 保鲜处理后的鱼肉品质维持规律已有较多的研究^[26-28], 但保鲜处理对气调条件下冷鲜鲟鱼肉的风味影响研究则少见报道。本研究采用实验室前期优化得到的微酸性氧化电解水和 ϵ -聚赖氨酸保鲜法处理新鲜鲟鱼肉^[5, 29], 以气调包装的冷鲜鲟鱼肉为对照^[30], SPME-GC-MS 联合电子鼻与电子舌作为检测手段, 分析冷藏期间的鲟鱼肉挥发性成分和滋味成分, 探究保鲜处理对冷鲜鲟鱼肉风味的影响, 为保鲜处理在冷鲜鲟鱼肉中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜俄罗斯鲟 (*Acipenser gueldenstaedti*), 产地为湖北宜昌清江水域。

微酸性氧化电解水(有效氯浓度为 70 mg/L, 氧化还原电位 928 mV, pH 值为 6.5), 武汉轻工大学化学与环境工程学院自制; 氯化钠(优级纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司; ϵ -聚赖氨酸(食品级), 郑州拜纳佛生物工程有限公司。

1.2 仪器与设备

LRH-100C 型低温培养箱, 上海一恒科学仪器有限公司; DVB-PDMS 65 μm 萃取头, 美国 Supelco 公司; FSH-2A 可调高速匀浆机, 金坛市医疗仪器厂; GCMS-7890A-5975C 安捷伦气质联用仪, 美国安捷伦公司; FOX4000 电子鼻系统, 法国 Alpha M.O.S 公司; CP214(C)型电子天平, 奥豪斯仪器(上海)有限公司; SA 402B 电子舌系统, 日本 Insent 公司; LXJ-IIB 低速大容量多管离心机, 上海安亭科学仪器厂。

1.3 实验方法

样品处理 采购体质量为 (1 500±300)g 的鲜活鲟, 击晕, 除鳞、内脏, 用无菌刀去皮、切块, 每块鱼肉厚度 1 cm, 重 20~30 g。自来水冲洗鱼肉表面黏液和血液, 用无菌滤纸吸去水分, 随机平均分为 2 组。

对照组: 将处理后的鱼肉以 30% CO₂+70%

N₂ 气调包装, 贮藏于 4 °C 冰箱, 分别于第 0、3、6、9、12 天进行测定。

保鲜处理组: 两步法对冷鲜鲟鱼肉进行保鲜处理, 即将处理后的鱼肉按照质量体积比 1:2(W/V) 投入到微酸性氧化电解水溶液中, 浸泡 5 min 后沥干; 再按照质量体积比 1:3(W/V) 投入浓度为 0.5% 的 ϵ -聚赖氨酸溶液中浸泡 3 min 后沥干, 然后将鱼肉进行气调包装 (30% CO₂+70% N₂), 置于 4 °C 冰箱贮藏, 分别于第 0、3、6、9、12 天进行测定。

电子鼻分析 样品准备: 准确称取鲟鱼肉样品 4.0 g, 切碎, 置于 10 mL 样品瓶中, 压盖密封, 冰浴待测。电子鼻分析参数: 顶空产生时间 300 s, 温度 60 °C, 振荡速率 500 r/min, 注射体积 3 500 μL , 注射速率 2 500 $\mu\text{L}/\text{s}$ 。获取参数: 获取时间 180 s, 获取间隔时间 1 s。电子鼻检测环境温度为 (23±1) °C, 相对湿度为 62%, FOX4000 所用载气为过滤的干燥的空气。

SPME-GC-MS 联用分析 样品准备: 准确称取鲟鱼肉样品 5.0 g, 绞碎, 按照 1:3(W/V) 的比例加入饱和 NaCl 溶液 15 mL, 匀浆后取 5.0 g 匀浆液置于 10 mL 玻璃进样瓶中, 每个样品设置 3 次重复。固相萃取条件: 采用 65 μm PDMS/DVB 萃取头, 萃取温度 60 °C, 孵化箱中平衡 20 min, 萃取 30 min, 萃取完成后迅速用气质联用仪进行分析鉴定, 解析温度为 250 °C, 解析时间为 5 min。每个样品 3 次平行。气相色谱条件: DB-5MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 程序升温: 柱初温 40 °C, 保持 4 min, 以 6 °C/min 的速率升温到 200 °C 保持 5 min, 以 10 °C/min 上升到 250 °C 保持 5 min; 载气为氦气, 流量 1.0 mL/min; 采用恒线速率, 不分流进样。质谱条件: 离子源温度 230 °C; 电子能量 70 eV; 质量扫描范围 50~400 m/z, 溶剂切除时间 2 min。

电子舌分析 样品准备: 准确称取鲟鱼肉样品 20.0 g, 加入 200 mL 蒸馏水匀浆 2 min, 于 4 °C 下 12 000 r/min 离心 10 min, 取上清液抽滤, 滤液于 4 °C 静置 12 h, 备用。电子舌分析参数: 参照 Kobayashi 等^[31] 的方法。去除传感器上吸附的物质和洗涤传感器, 读取参比溶液电势 V_r 和样品溶液电势 V_s , 通过不同传感器 V_s-V_r 的电势差值对样品的鲜味、酸味、咸味、苦味和涩味 5 个基本味进行检测; 再次洗涤传感

器后读取参比溶液电势 Vr' ，通过 $Vr'-Vr$ 的电势差对样品苦味、鲜味和涩味 3 个基本味的回味进行检测。每个样品重复测定 4 次，取后 3 次测量的数据进行后续分析。

1.4 数据分析

电子鼻数据处理 样品数据经 Software Unscrambler X 10.4 (64-bit, CAMO Software Inc. USA) 统计分析软件分析得出 18 个金属氧化物传感器信号强度图，将经过优化后的传感器响应特征值进行主成分分析。

SPME-GC-MS 联用数据处理 ①定性分析：化合物经计算机检索，与 NIST Library11 (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 80% 以上者；②定量分析：相对百分比含量按峰面积归一化法计算。③初始样品进行 3 次平行实验，计算数据的相对标准偏差 (%RSD)，能够识别的挥发性物质的 %RSD 的范围为 5%~19%，平均值为 9%。

电子舌数据处理 样品数据经电子舌统计分析软件分析得出传感器信号值，将经过优化后的传感器响应特征值进行差分分析，并利用差分后的响应特征值作雷达图，利用 SPSS 软件进行单因素方差分析，显著性水平为 0.05。

2 结果

2.1 基于电子鼻技术定性分析保鲜处理对冷鲜鲟鱼肉挥发性气味物质的影响

电子鼻检测的数据通常需要进行降维处理，提取主要特征，将主要信息保留在几个主成分中，其中 PCA 分析为研究中常采用的方法。对保鲜处理后的冷鲜鲟鱼肉在贮藏 12 d 中的挥发性风味物质进行 PCA 分析。在贮藏期间，对照组和保鲜处理组 PC1 和 PC2 的贡献率之和分别为 97.713%、94.814%、94.450%、81.872%、96.369%，均高于 80%(图 1)，主成分 PC1 和 PC2 已包含绝大多数的挥发性物质信息，能够反映样品的整体变化趋势。

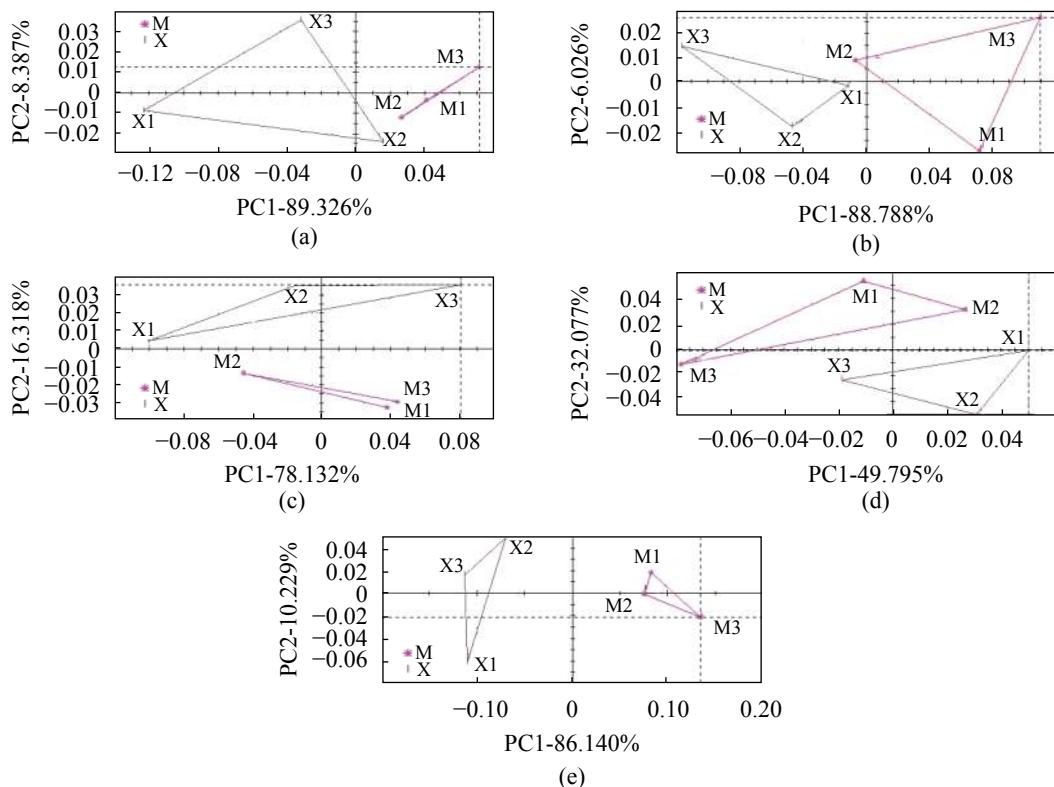


图 1 冷藏过程中鲟鱼肉挥发性成分 PCA 图

M.对照组，X.保鲜处理组；(a)第 0 天；(b)第 3 天；(c)第 6 天；(d)第 9 天；(e)第 12 天，下同

Fig. 1 PCA scatter plot of volatile compounds of sturgeon meat during refrigerated storage

M. control group, X. fresh-keeping treatment group; (a) 0 day; (b) 3 day; (c) 6 day; (d) 9 day; (e) 12 day, the same below

体信息。贮藏初期, 保鲜处理组和对照组的鲟鱼肉挥发性气味相近, 随着贮藏时间的延长, 二者样品间的距离加大, 挥发性气味的数据无重叠区域, 差异明显, 保鲜处理对贮藏期间冷鲜鲟鱼肉的挥发性气味物质影响较大。

2.2 基于 SPME-GC-MS 技术定量分析保鲜处理对鲟鱼肉挥发性成分的影响

在电子鼻定性区分样品挥发性成分的基础

上, 采用 SPME-GC-MS 技术进一步分析鲟鱼肉在贮藏过程中挥发性成分的种类和相对含量, 以定量表征保鲜处理对鲟鱼肉挥发性成分的影响。基于 SPME-GC-MS 技术检测冷藏过程中冷鲜鲟鱼肉的挥发性成分结果见表 1。结果表明, 冷鲜鲟鱼肉中检测到的挥发性成分有 46 种, 主要为醛类、酮类、烃类、醇类, 以及少量的酯类物质和苯类化合物。

两组鱼肉中检测到的醛类物质共 18 种, 总

表 1 鲟鱼肉冷藏期间挥发性化合物及其相对百分含量

Tab. 1 Content of compounds and relative percentages of sturgeon meat during refrigerated storage

化合物名称 compound	保留时间/ min retention time	相对百分含量/% relative percentage content							
		对照组 control group				保鲜处理组 fresh-keeping treatment group			
		0 d	3 d	6 d	9 d	0 d	3 d	6 d	9 d
醛类化合物									
己醛 hexanal	5.62	27.873	25.695	18.511	14.945	27.889	25.385	16.333	15.853
庚醛 heptanal	8.69	4.666	4.399	4.881	5.460	5.202	3.921	6.317	6.469
2-庚烯醛 2-heptenal	10.38	0.584	—	—	—	0.359	0.422	1.075	—
苯甲醛 benzaldehyde	10.49	2.962	3.491	4.707	3.864	2.988	3.396	4.918	6.456
辛醛 octanal	11.77	4.196	3.380	3.855	4.059	4.776	4.074	4.164	4.610
(E,E)-2,4-庚二烯醛 (e,e)-2,4-heptadienal	11.99	0.677	0.707	0.976	0.758	0.401	0.726	0.506	1.681
2-辛烯醛 2-octenal	13.33	0.956	1.003	1.379	0.964	0.945	—	2.078	1.478
壬醛 nonanal	14.60	11.991	9.349	11.043	12.845	14.533	13.268	10.811	14.086
2-壬烯醛 2-nonenal	16.05	—	0.233	0.266	0.294	—	0.995	0.340	0.308
3-乙基苯甲醛 3-ethylbenzaldehyde	16.14	0.541	1.062	0.393	0.446	0.475	0.749	0.488	0.583
癸醛 decanal	17.21	8.140	9.506	3.993	5.045	5.025	10.542	2.196	2.982
2,4-壬二烯醛 2,4-nonadienal	17.46	0.123	0.135	—	—	0.126	0.140	—	—
2-癸烯醛 2-decenal	18.57	0.305	0.360	0.284	—	0.351	0.438	0.355	0.264
十一醛 undecanal	19.65	0.906	0.958	0.390	0.366	0.624	1.148	0.306	0.286
2,4-癸二烯醛 2,4-decadienal	19.90	0.500	0.288	0.214	—	0.391	0.397	0.510	0.581
1-十二烯醛 1-dodecenal	20.39	—	—	—	—	—	0.735	—	—
十二醛 dodecanal	21.93	0.655	0.710	0.243	0.265	0.425	0.765	0.172	0.168
5,9,13-三甲基-4,8,12-三烯醛 5,9,13-trimethyl-4,8,12-tetradecatrienal	30.12	1.480	0.708	—	0.452	1.577	0.256	0.377	0.369
酮类化合物									
2,5-辛二酮 2,5-octanedione	11.26	16.765	21.095	23.189	26.221	17.657	17.474	22.427	24.749
苯乙酮 acetophenone	13.52	0.092	—	—	1.882	0.078	—	—	2.393
3,5-辛二烯-2-酮 3,5-octadien-2-one	13.63	3.715	6.033	4.261	6.163	4.510	6.834	5.636	4.342
香叶基丙酮 6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one	22.73	0.596	0.641	0.210	0.753	1.225	0.349	0.280	0.546

· 续表 1 ·

化合物名称 compound	保留时间/ min retention time	相对百分含量/% relative percentage content							
		对照组 control group				保鲜处理组 fresh-keeping treatment group			
		0 d	3 d	6 d	9 d	0 d	3 d	6 d	9 d
烃类化合物									
1 -乙基-环己烯 1-ethyl-cyclohexene	11.61	0.416	0.422	—	—	—	0.542	0.805	—
柠檬烯 limonene	12.53	—	—	1.582	—	—	—	—	—
1,4 -环二辛烯 1,4-cyclooctadiene	16.97	—	0.978	0.315	—	0.500	0.757	0.449	0.710
十四烷 tetradecane	21.73	0.421	0.518	0.311	0.397	0.172	0.448	0.172	0.297
二十八烷 octacosane	23.58	0.944	0.516	1.181	0.749	0.865	0.508	0.303	0.353
十五烷 pentadecane	23.79	0.747	—	1.594	1.143	—	0.292	1.085	1.480
十九烷 nonadecane	24.51	0.531	0.591	—	—	0.991	0.242	0.226	—
环十五烷 cyclopentadecane	24.93	0.286	0.212	0.274	1.026	0.211	0.142	0.667	0.147
十六烷 hexadecane	25.85	0.623	0.632	1.029	3.101	0.505	0.308	1.149	0.581
1,2-环氧十八烷 hexadecyl-oxirane	26.10	0.650	0.761	—	—	0.480	0.696	—	—
十七烷 heptadecane	27.76	0.855	0.690	1.975	1.978	1.142	—	3.108	0.992
2,6,10,14-四甲基十五烷 2,6,10,14-tetramethyl-pentadecane	27.83	1.723	0.971	4.420	3.892	1.008	0.745	5.299	2.746
庚烷 heptane	28.04	—	0.382	—	—	—	—	—	—
十八烷 octadecane	29.56	0.185	0.243	0.330	—	0.136	0.156	1.751	0.152
醇类化合物									
3,6-壬二烯-1-醇 3,6-nonadien-1-ol	12.52	0.960	0.260	0.309	0.447	0.859	0.560	0.367	1.643
3,5 -辛二烯-2-醇 3,5-octadien-2-ol	12.74	0.264	0.335	—	0.336	0.341	0.417	0.278	0.432
1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	15.73	0.092	—	—	—	—	—	—	—
2-辛烯-1-醇 2-octen-1-ol	16.31	—	—	—	—	0.793	—	—	—
其他化合物									
萘 naphthalene	16.72	0.708	0.717	0.884	0.923	0.567	0.564	0.885	0.882
2,3,5,6-四甲基苯酚 2,3,5,6-tetramethyl-phenol	17.56	0.090	0.135	—	—	0.102	0.221	—	—
茴香醚 anethole	19.18	0.445	0.770	2.068	0.599	0.300	0.395	1.525	0.539
二丁基羟基甲苯 butylated hydroxy toluene	23.92	0.834	0.539	4.257	0.345	0.646	0.246	0.740	0.428
十六碳酸烷基-2,2,2-三氯乙基酯 carbonic acid, hexadecyl 2,2,2-trichloroethyl ester	27.62	0.117	—	—	—	0.112	—	—	—
邻苯二甲酸异丁酯 phthalic acid, isobutyl octyl ester	30.57	1.292	0.555	0.409	0.283	0.697	0.477	0.490	0.388
合计 total		99.906	99.980	99.733	100.001	99.984	99.730	98.588	99.974
									99.998

注: —未检出

Notes: — not detected

量占总挥发性物质的 50% 以上。贮藏初期保鲜处理组中癸醛含量为 5.025%，低于对照组。保鲜处理组壬醛含量在初期高于对照组，但后期

有下降趋势，而对照组壬醛呈缓慢增长；不饱和醛类如 2-癸烯醛、2,4-癸二烯醛为亚油酸降解产物，苯甲醛可能为其他非脂肪氧化产物^[32]，2-

癸烯醛在各组中均下降, 2,4-癸二烯醛在后期未检测到。辛醛具有水果香和青草香, 贮藏期间各组辛醛相对百分比含量呈下降趋势, 在贮藏第9天, 对照组和保鲜处理组的鱼肉中辛醛相对百分比含量分别为4.059%和4.610%, 一定程度上说明保鲜处理组能有效保留鲳鱼肉固有香味。2,4-壬二烯醛呈脂肪味, 贮藏前期检测到少量存在, 后期未检测出。

本次共检出4种酮类物质, 主要是2,5-辛二酮、苯乙酮、3,5-辛二烯-2-酮、香叶基丙酮。2,5-辛二酮呈现出令人不愉悦的鱼腥味。贮藏期间, 由于脂肪酸氧化作用及微生物生长繁殖导致2,5-辛二酮含量均呈上升趋势; 贮藏第9天, 对照组及保鲜处理组的2,5-辛二酮相对百分比含量的增幅分别为36.06%和28.66%, 可见保鲜处理对鱼腥味相关化合物的产生有一定程度的影响。3,5-辛二烯-2-酮具有清新的水果香气, 保鲜处理组较对照组变化较小, 可能是由于气调包装中的气体压力对鱼肉中的香气成分产生了保留作用。此次还检测出微量的香叶基丙酮, 在一些香料的挥发性成分中发现较多, 在水产品的挥发性物质研究中尚未报道。

烃类物质检出的种类较多, 共14种, 但烃类物质相对含量较低, 除了2,6,10,14-四甲基十五烷是烃类物质中对鲳鱼肉风味贡献较大的物质, 其余化合物含量均低于1%。贮藏第12天, 在保鲜处理组的挥发性物质检测中, 烷烃种类较第9天减少, 但十五烷、十六烷、十七烷、2,6,10,14-四甲基十五烷的相对百分比含量增加, 可能是鲳鱼肉在冷藏后期, 脂肪酸的氧化裂解速率加快所导致。

本次的挥发性检测中, 共检出4种醇类物质, 分别为3,6-壬二烯-1-醇、3,5-辛二烯-2-醇、2-辛烯-1-醇、1-辛烯-3-醇。两组样品中3,6-壬二烯-1-醇、3,5-辛二烯-2-醇含量相对较高, 2-辛烯-1-醇只在保鲜处理组中微量检出, 而1-辛烯-3-醇仅在对照组中微量检出。鲳鱼肉中的挥发性物质中也检测到一些萘类、苯类、酚类和酯类化合物。酯类化合物一般由酸、醇酯化缩合而成, 是肉品特征香味的重要来源, 由上表可以看出, 所检测到的两种脂类物质, 如碳酸、十六碳酸烷基-2,2,2-三氯乙基酯和邻苯二甲酸异辛酯含量均较少。

综上, 冷鲜鲳鱼肉中主要挥发性物质为醛类、酮类、烃类和醇类, 其中己醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、癸醛和2,5-辛二酮、苯乙酮、3,5-辛二烯-2-酮为保鲜处理的冷鲜鲳鱼肉的主要挥发性物质。与对照组相比, 经保鲜处理的冷鲜鲳鱼肉中形成腥味物质的壬醛、不饱和醛类等醛类增加较慢, 同时形成鲳鱼肉香味的辛醛、烃类化合物等下降较慢。保鲜处理延缓了冷鲜鲳鱼肉腥味、哈喇味的产生, 起到维持冷鲜鲳鱼肉的新鲜气味的作用。

2.3 基于电子舌技术分析保鲜处理对冷鲜鲳鱼肉滋味成分的影响

采用电子舌技术综合判断保鲜处理对鲳鱼肉的滋味的影响, 冷藏第0天, 保鲜处理组与对照组各滋味指标的响应值基本重合, 表明保鲜处理并未立即造成冷鲜鲳鱼肉滋味较大的改变。但是随着贮藏时间的延长, 处理组与对照组在涩味、咸味、苦味及酸味上差异逐渐加大, 对照组涩味、咸味、苦味指标均高于保鲜处理组(图2)。酸味指标方面, 冷藏第6天时, 保鲜处理组的酸味上升, 到冷藏第12天时, 保鲜处理组酸味高于对照组5个单位。进一步的各滋味指标单因素方差分析结果显示(图3), 贮藏初期, 保鲜处理对滋味影响不显著($P>0.05$), 贮藏过程中, 贮藏6 d以后保鲜处理组与对照组在苦味、涩味、咸味、鲜味方面均呈显著差异($P<0.05$)。

3 讨论

利用电子鼻技术可以对样品中的挥发性物质进行定性识别, 起到对不同样品进行区分的目的。研究中电子鼻技术直观地呈现了对照组和保鲜处理在主成分PC1的PC2差别, 并随着冷藏时间的延长, 两组样品挥发性成分整体差异加大, 显示了电子鼻技术在区分不同处理方式对挥发性风味物质影响上的作用。食品的风味中, 滋味也是决定食品品质的一个重要因素, 可以通过电子舌进行不同样品滋味成分的定性识别。电子舌可以测定酸味、苦味、涩味、咸味、鲜味五味以及鲜味回味、苦味回味和涩味回味。利用电子舌各传感器对样品所采集的信号差分处理后所得到的雷达图可直观判断各传感器对样品信号响应的差异, 综合判断保鲜处

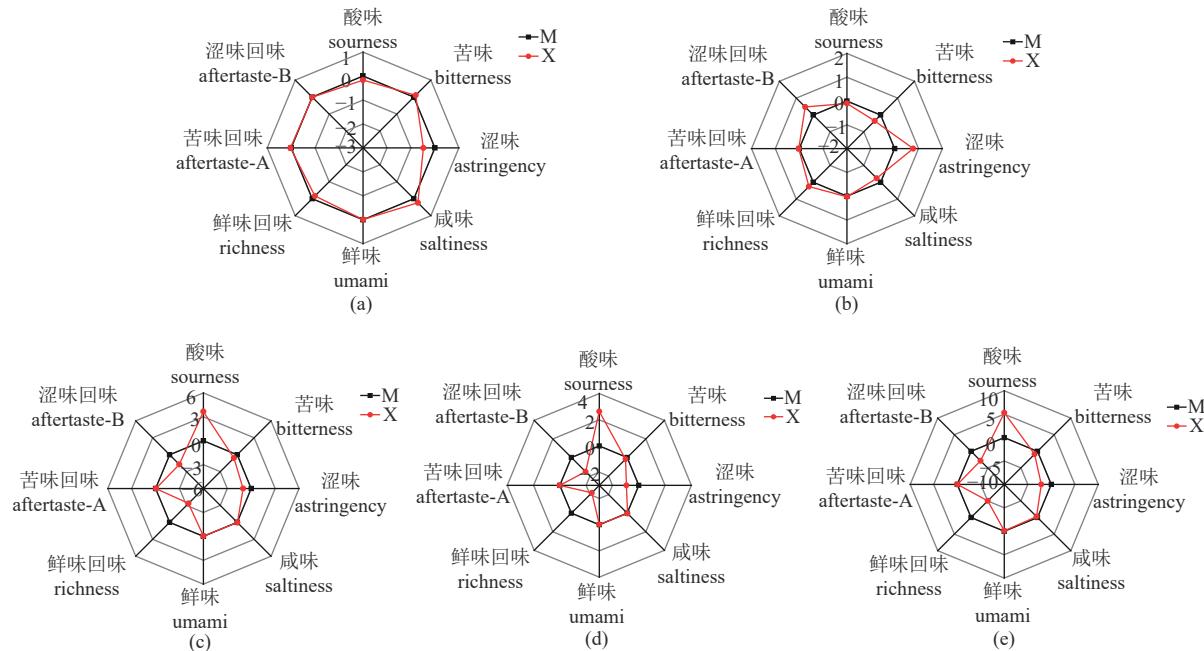


图2 冷藏期间鲟鱼肉电子舌信号雷达图

Fig. 2 Signal radar map of sturgeon meat during refrigerated storage

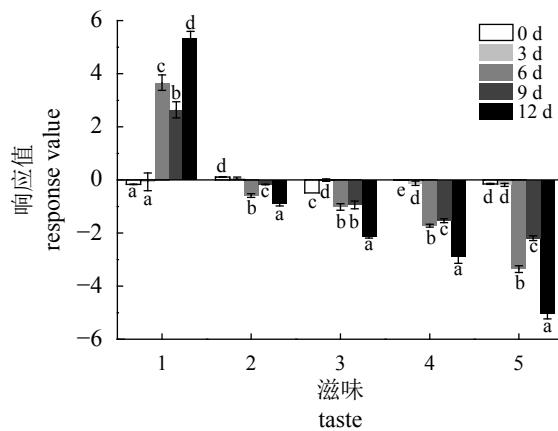


图3 鲟鱼肉冷藏期间滋味指标单因素方差分析

同一滋味指标贮藏期间显著性差异采用不同小写字母表示($P<0.05$)。1. 酸味, 2. 苦味, 3. 涩味, 4. 咸味, 5. 鲜味

Fig. 3 ANOVA for taste indicators of sturgeon meat during refrigerated storage

Significant differences during storage of the same taste index are indicated by different lowercase letters ($P < 0.05$). 1. sourness, 2. bitterness, 3. astringency, 4. saltiness, 5. umami

理对鲟鱼肉滋味的影响。并通过进一步的差分分析直观体现出不同样品之间在各传感器之间响应值的差异度，该分析是以每次测定的处理组各传感器的响应值与对照组做差分，呈现两组样品之间在五味上的差异程度。冷藏第6天时，保鲜处理组的酸味上升，这可能是由于

保鲜处理中酸性氧化电解水与 ϵ -聚赖氨酸处理在鲟鱼肉中的迁移导致酸味有一定程度的增强。冷藏第12天时，保鲜处理组酸味高于对照组5个单位，推测与保鲜处理对微生物抑制，从而与减缓微生物分解产生的碱性物质有关^[33]。贮藏初期，保鲜处理对滋味影响不显著($P>0.05$)，贮藏6 d后两组样品在苦味、涩味、咸味、鲜味上均呈显著差异($P<0.05$)，此结果与电子鼻的结果相一致。

SPME-GC-MS 联用可以对样品中挥发性风味物质进行定性与定量分析，该技术可以进一步表明处理方式对鱼肉中具体的挥发性成分的影响。除了固有挥发性成分外，鱼肉中挥发性物质的产生还与蛋白质被内源性酶类及微生物增殖分解及不饱和脂肪酸发生氧化有关。醛类与酮类为冷鲜鲟鱼肉中的主要挥发性物质，醛类物质是鱼肉脂肪氧化的主要产物，阈值相对较低^[34]，对总体挥发性成分贡献较大，可产生青草味、腥味等气味^[35]。己醛具有青草味，与油酸的降解有关。冷藏过程中，各组己醛含量下降趋势相同，可能与低温、无氧的气调包装在一定程度上抑制了油酸的降解^[36]以及保鲜剂 ϵ -聚赖氨酸协同气调包装能有效延缓鱼肉中的生化反应有关^[37]。庚醛和壬醛是油脂酸败的产物，具

有鱼腥味、哈喇味。保鲜剂处理是采用微酸性电解水和 ε -聚赖氨酸溶液对产品进行2步法处理, 微酸性氧化电解水主要降低鲟鱼肉中初始微生物数量, 起到杀菌和减菌的作用, 而 ε -聚赖氨酸主要在贮藏过程中发挥抑菌的作用。但是由于微酸性电解水含有的有效氯的氧化作用, 一定程度上加剧了样品中脂肪的氧化, 因此, 第0天样品中表征脂肪酸败氧化的庚醛及壬醛等挥发性物质较第0天的对照组高, 但同时聚赖氨酸的作用造成了呈现鱼肉清香味有关的辛醛等正向风味物质含量也较高, 同时又一定程度上延缓了脂肪的氧化, 因此起到了保鲜的作用。酮类物质主要由不饱和脂肪酸的氧化、微生物作用及氨基酸降解产生, 对腥味物质起到一定的增强作用, 阈值较高, 对气味贡献较小。苯乙酮挥发性低, 阈值高, 对鱼肉气味特征作用不大, 具有蘑菇气味, 可对鱼肉的腥味产生加和作用, 贮藏后期, 两组中苯乙酮含量增幅大, 说明后期鱼肉气味变差。大量研究表明, 烃类物质普遍存在于鱼类挥发性物质中, 含量低、阈值高, 对鱼类的风味特征贡献小, 但对鱼肉整体风味有一定的加和作用。烯烃类物质是腥味的潜在因素, 一定情况下可形成羰基类化合物, 产生令人不愉悦的气味。2,6,10,14-四甲基十五烷在贮藏后期, 由于鱼肉脂质氧化加重、类胡萝卜素分解加重导致各组鱼肉2,6,10,14-四甲基十五烷的相对百分含量上升^[38], 进一步说明鱼肉的气味已经变差。萘阈值高, 可造成鱼肉中的不愉快气味, 在龙虾、扇贝和蟹中均有检出, 一般认为萘受环境的影响较大, 可能是环境中的污染物转移到鱼体中而形成^[39]。贮藏期间, 醇的协同作用较少, 对风味的贡献较少。

本研究中, 鲟鱼肉中己醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、癸醛和2,5-辛二酮、苯乙酮、3,5-辛二烯-2-酮含量较高。与对照组相比, 经保鲜处理的冷鲜鲟鱼肉中形成腥味物质的庚醛、壬醛、不饱和醛类等增加较慢, 同时形成鲟鱼肉香味的辛醛、烃类化合物等下降较慢。因此, 总体来看, 无论是第0天, 还是在后期的贮藏过程中, 保鲜处理均对样品有一定程度的影响, 起到了延缓冷鲜鲟鱼肉腥味的产生, 维持冷鲜鲟鱼肉的新鲜气味的作用, 与电子鼻和电子舌技术检测结果相一致。采用保鲜手段来维持鱼

肉鲜度及品质是生产中常用的技术手段, 目前采用微酸性氧化电解水和 ε -聚赖氨酸联合保鲜手段处理鱼肉以及评价其对鱼肉的风味影响研究则较少见, 本研究采用SPME-GC-MS联合电子鼻与电子舌技术开展保鲜处理对冷鲜鲟鱼肉风味成分的影响分析, 均证实了保鲜处理对冷鲜鲟鱼肉风味品质的维持作用, 为保鲜处理在冷鲜鲟鱼肉中的应用提供了一定的理论支撑。

参考文献 (References):

- [1] 陈细华, 李创举, 杨长庚, 等. 中国鲟鱼产业技术研发现状与展望[J]. 淡水渔业, 2017, 47(6): 108-112.
Chen X H, Li C J, Yang C G, et al. Status and prospects of techniques in the sturgeon aquaculture industry in China[J]. Freshwater Fisheries, 2017, 47(6): 108-112(in Chinese).
- [2] 刑薇, 罗琳, 李铁梁. 鲟鱼营养价值研究进展[J]. 中国水产, 2014(9): 70-73.
Xing W, Luo L, Li T L. Research progress on nutritional value of Sturgeon[J]. China Fisheries, 2014(9): 70-73(in Chinese).
- [3] 王玲. 酸性电解水处理对鲟鱼冰温贮藏品质变化的影响 [D]. 大连: 大连工业大学, 2018: 48-55.
Wang L. Effect of acidic electrolyzed water pretreatment on quality of sturgeon during ice temperature storage[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018: 48-55(in Chinese).
- [4] Wang J J, Lin T, Li J B, et al. Effect of acidic electrolyzed water ice on quality of shrimp in dark condition[J]. Food Control, 2014, 35(1): 207-212.
- [5] 何丽, 侯温甫, 艾有伟. 鲜切草鱼鱼腩保鲜剂筛选与货架期[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 260-265.
He L, Hou W F, Ai Y W. Preservative screening for prolonged shelf life of fresh-cut grass fish belly during cold storage[J]. Food Science, 2016, 37(4): 260-265(in Chinese).
- [6] Qian Y F, Xie J, Yang S P, et al. In vivo study of spoilage bacteria on polyphenoloxidase activity and melanosis of modified atmosphere packaged Pacific white shrimp[J]. Food Chemistry, 2014, 155: 126-131.
- [7] Nagaraj Rao R C. Recent advances in processing and packaging of fishery products: a review[J]. Aquatic Procedia, 2016, 7: 201-213.

- [8] 张新林, 谢晶, 杨胜平, 等. 三文鱼气调保鲜技术的研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(4): 395-399.
- Zhang X L, Xie J, Yang S P, et al. Progress on modified atmosphere packaging technology of salmon[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(4): 395-399(in Chinese).
- [9] 杨震, 贡慧, 刘梦, 等. 气调包装对冷藏过程中秋刀鱼品质变化的影响[J]. 肉类研究, 2017, 31(2): 28-32.
- Yang Z, Gong H, Liu M, et al. Effect of modified atmosphere packaging on the quality changes of pacific saury during cold storage[J]. Meat Research, 2017, 31(2): 28-32(in Chinese).
- [10] Olatunde O O, Benjakul S. Natural preservatives for extending the shelf - life of seafood: a revisit[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2018, 17(6): 1595-1612.
- [11] 申朝文. 基于电子鼻的鱼肉新鲜度评价方法的研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2008: 33-35.
- Shen C W. The research of quality evaluation of fish freshness by electronic nose[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2008: 33-35 (in Chinese).
- [12] 卞瑞姣, 曹荣, 赵玲, 等. 电子鼻在秋刀鱼鲜度评定中的应用[J]. 现代食品科技, 2017, 33(1): 243-247, 260.
- Bian R J, Cao R, Zhao L, et al. Application of the electronic nose for assessing the freshness of *Cololabis saira*[J]. Modern Food Science & Technology, 2017, 33(1): 243-247, 260(in Chinese).
- [13] Vajdi M, Varidi M J, Varidi M, et al. Using electronic nose to recognize fish spoilage with an optimum classifier[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 13(2): 1205-1217.
- Berna A. Metal oxide sensors for electronic noses and their application to food analysis[J]. Sensors, 2010, 10(4): 3882-3910.
- [15] 孔丽娜. 电子鼻技术在草鱼鲜度及风味分析的应用研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2015: 30-36.
- Kong L N. Application of electronic nose in freshness and flavor analysis of grass carp[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015: 30-36 (in Chinese).
- [16] 刘奇, 郝淑贤, 李来好, 等. 鲤鱼不同部位挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2012, 33(16): 142-145.
- Liu Q, Hao S X, Li L H, et al. Volatile component analysis of different parts of sturgeon[J]. Food Science, 2012, 33(16): 142-145(in Chinese).
- [17] 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.
- Rong J H, Xiong S, Zhang L Z, et al. Analysis of volatile flavor components in crisp grass carp muscle by electronic nose and SPME-GC-MS[J]. Food Science, 2015, 36(10): 124-128(in Chinese).
- [18] Mahugija J A M, Njale E. Effects of washing on the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contents in smoked fish[J]. Food Control, 2018, 93: 139-143.
- [19] Rascón A J, Azzouz A, Ballesteros E. Trace level determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in raw and processed meat and fish products from European markets by GC-MS[J]. Food Control, 2019, 101: 198-208.
- [20] 白娟, 张瑶, 汪雪瑞, 等. 基于电子舌和电子鼻的鲜肉粉风味分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(3): 270-274.
- Bai J, Zhang Y, Wang X R, et al. Flavor analysis of fermented meat rice based on E-tongue and E-nose[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(3): 270-274(in Chinese).
- [21] Mabuchi R, Ishimaru A, Tanaka M, et al. Metabolic profiling of fish meat by GC-MS analysis, and correlations with taste attributes obtained using an electronic tongue[J]. Metabolites, 2019, 9(1): 1.
- [22] 方林, 施文正, 刁玉段, 等. 冻结方式对不同部位草鱼呈味物质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(12): 199-204.
- Fang L, Shi W Z, Diao Y D, et al. Effect of freezing methods on the taste components in different parts of grass carp meat[J]. Food Science, 2018, 39(12): 199-204(in Chinese).
- [23] Triqui R, Bouchriti N. Freshness assessments of Moroccan sardine (*Sardina pilchardus*): comparison of overall sensory changes to instrumentally determined volatiles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(26): 7540-7546.
- [24] Grigorakis K, Taylor K D A, Alexis M N. Organoleptic and volatile aroma compounds comparison of wild and cultured gilthead sea bream (*Sparus aurata*): sensory differences and possible chemical basis[J]. Aquaculture, 中国水产学会主办 sponsored by China Society of Fisheries

- 2003, 225(1-4): 109-119.
- [25] Leduc F, Tournayre P, Kondjoyan N, et al. Evolution of volatile odorous compounds during the storage of European seabass (*Dicentrarchus labrax*)[J]. *Food Chemistry*, 2012, 131(4): 1304-1311.
- [26] 鞠健, 汪超, 李冬生, 等. 茶多酚和迷迭香结合Nisin对冷藏鲈鱼品质的影响[J]. *食品科学技术学报*, 2017, 35(1): 70-75.
- Ju J, Wang C, Li D S, et al. Effects of tea polyphenol and rosemary extract combined with Nisin on storage quality of weever (*Lateolabrax japonicus*)[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2017, 35(1): 70-75(in Chinese).
- [27] Feng L F, Jiang T J, Wang Y B, et al. Effects of tea polyphenol coating combined with ozone water washing on the storage quality of black sea bream (*Sparus macrocephalus*)[J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(4): 2915-2921.
- [28] Qiu X J, Chen S J, Liu G M, et al. Quality enhancement in the Japanese sea bass (*Lateolabrax japonicas*) fillets stored at 4 °C by chitosan coating incorporated with citric acid or licorice extract[J]. *Food Chemistry*, 2014, 162: 156-160.
- [29] 向思颖. 基于氧化电解水作用的肉类制品保鲜技术及其对品质影响研究 [D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2017: 8-19.
- Xiang S Y. Based on the electrolysis of water oxidation of meat preservation technology and its impact on the quality of research[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2017: 8-19 (in Chinese).
- [30] 李贝贝. 冷鲜鲟鱼肉保鲜关键技术研究 [D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2018: 31-38.
- Li B B. Study on the key techniques of fresh sturgeon meat at preservation[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2018: 31-38 (in Chinese).
- [31] Kobayashi Y, Habara M, Ikezaki H, et al. Advanced taste sensors based on artificial lipids with global selectivity to basic taste qualities and high correlation to sensory scores[J]. *Sensors*, 2010, 10(4): 3411-3443.
- [32] 吴燕燕, 王悦齐, 李来好, 等. 基于电子鼻与HS-SPME-GC-MS技术分析不同处理方式腌干带鱼挥发性风味成分[J]. *水产学报*, 2016, 40(12): 1931-1940.
- Wu Y Y, Wang Y Q, Li L H, et al. Analysis of volatile components in various cured hairtail by electronic nose and HS-SPME-GC-MS[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2016, 40(12): 1931-1940(in Chinese).
- [33] 秦乾安, 欧远, 周小敏, 等. 鳗鱼酶解过程中呈味物质变化趋势的研究[J]. *食品工业科技*, 2010(4). Qin Q A, Ou Y, Zhou X M, et al. Study on the tendency of taste substances in the enzymatic hydrolysis of crucian carp[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2010(4)(in Chinese).
- [34] Deleeuw D C, Lipowitz J, Rabe J A. Preparation of substantially polycrystalline silicon carbide fibers from methylpolydisilylazanes: US, 5268336[P]. 1993-12-07.
- [35] Gianelli M P, Flores M, Toldra F. Optimisation of solid phase microextraction (SPME) for the analysis of volatile compounds in dry-cured ham[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2002, 82(14): 1703-1709.
- [36] 刘冬敏. 草鱼脂质降解规律及其影响因素研究 [D]. 长沙: 长沙理工大学, 2013: 12-15.
- Liu D M. The degradation regularity and its influencing factors of grass carp lipid[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2013: 12-15 (in Chinese).
- [37] 张涵, 徐高原, 冯爱国, 等. 聚赖氨酸复合涂膜协同气调包装对金鲳鱼保鲜作用研究[J]. *食品科技*, 2018, 43(11): 166-171.
- Zhang H, Xu G Y, Feng A G, et al. Combined preservation effects of polylysine composite coating with modified atmospheric packaging on *Trachinotus ovatus*[J]. *Food Science and Technology*, 2018, 43(11): 166-171(in Chinese).
- [38] Turchini G M, Giani I, Caprino F, et al. Discrimination of origin of farmed trout by means of biometrical parameters, fillet composition and flavor volatile compounds[J]. *Italian Journal of Animal Science*, 2004, 3(2): 123-140.
- [39] 吴懿, 赵进, 管峰, 等. 冷藏期间真空包装鲻鱼肉中特征性挥发物研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(13): 263-270.
- Wu Y, Zhao J, Guan F, et al. Study on the characteristic volatile compounds generated during cold storage under vacuum-packed of mullet[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(13): 263-270(in Chinese).

Effects of preservation treatment on the characteristic flavor composition of chilled sturgeon meat

YUE Qiqi¹, LIU Wen¹, HAN Qianhui¹, GONG Heng¹,
HOU Wenfu^{1,2*}, ZHOU Min^{1,2}, WANG Hongxun^{2,3}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. Fresh Food Engineering and Technology Research Center of Hubei Province, Wuhan 430023, China;
3. College of Biological and Pharmaceutical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: In order to ensure the effect of fresh treatment on the characteristics of flavors of sturgeon meat during refrigerated storage, this experiment used solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry combined with electronic nose and electronic tongue technology to analyze chilled sturgeon meat with the fresh-keeping treatment of slightly acidic oxidation water and ϵ -polylysine during refrigerated storage. The result showed that the electronic nose can analyze the volatile components from the whole, and the data sets of the volatile odor of chilled sturgeon meat in the two groups had no overlapping areas, and the difference was obvious. SPME-GC-MS qualitatively identified 46 volatile substances, including aldehydes, ketones, hydrocarbons and alcohols. Among them, the main volatile substances of the fresh-keeping treatment group were caproaldehyde, enanthaldehyde, benzaldehyde, capryl aldehyde, nonanal, capric aldehyde, 2,5-octanedione, hypnone and 3,5-octenedipine-2-ketone. Thus, the preservation treatment can delay the production of astringency and the decline of flavor of chilled sturgeon meat. The bitterness, astringency and salty taste of chilled sturgeon meat during chilled storage were found to be lower than those of the control group. The two groups of samples showed significant differences in bitterness, astringency, salty taste and umami after 6 days of storage. The research showed the preservation treatment played a role in slowing down the decline of flavor of chilled sturgeon meat during refrigerated storage, and provided a theoretical basis for the application of chilled sturgeon meat preservation.

Key words: sturgeon meat; chilled; flavor; solid phase microextraction-gas chromatography-mass spe; electronic nose; electronic tongue

Corresponding author: HOU Wenfu. E-mail: hwf407@163.com

Funding projects: National Key R & D Program of China (2016YFD0401202)