

臭鳊鱼发酵工艺优化及挥发性风味物质分析

杨召侠^{1,2} 刘洒洒^{1,2} 高宁^{1,2} 朱容仟^{1,2} 纪超凡^{1,2}

董秀萍^{1,2} 杨松³ 闫晓明³ 林心萍^{1,2*}

(¹大连工业大学食品学院 辽宁大连 116034

²国家海洋食品工程技术研究中心 辽宁大连 116034

³安徽省农科院农产品加工研究所 合肥 230000)

摘要 利用正交试验设计优化臭鳊鱼的发酵工艺,通过感官评价得到最佳发酵工艺条件:发酵温度 12℃,食盐 6%,发酵 7 d。利用电子鼻分析新鲜鳊鱼及最佳工艺条件下的发酵鳊鱼,结果显示:鳊鱼经过发酵,烃类、芳香类、含硫类化合物及醇类有较大改变;用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法(SPME-GC-MS)测定新鲜及发酵鳊鱼的挥发性物质,在发酵鳊鱼中检测到 67 种挥发性物质,其中醇类 17 种,酮类 6 种,醛类 5 种,酸类 2 种,酯类 3 种,含氮化合物 2 种,含硫化合物 1 种,芳香族化合物 11 种和含碳氢化合物 20 种。发酵前、后挥发性风味成分改变最大的为醛类、酮类、芳香族及含氮化合物。

关键词 臭鳊鱼;发酵;挥发性风味;电子鼻;顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法

文章编号 1009-7848(2019)05-0253-10 **doi:** 10.16429/j.1009-7848.2019.05.031

臭鳊鱼,又称为腌鲜鱼,它是以前新鲜鳊鱼为原料,经过发酵而得。鳊鱼具有生长快,肉嫩味美,营养价值高等的特点。经过发酵作用,鱼体内的蛋白质、脂肪及其它有机物被降解成氨基酸、游离脂肪酸、核苷酸及其它小分子物质,使得鱼体散发出似臭非臭的气味。再经过烹饪,产生一种独有的臭味,臭鳊鱼也因此得以闻名,成为传统徽式名菜的代表。

臭鳊鱼作为中国传统发酵鱼制品,其生产现仍以家庭作坊式的自然发酵为主,周期长,发酵工艺过程研究较少,关键工艺参数等的描述较为模糊,产品品质难以控制。市场上采用传统工艺加工的臭鳊鱼极少。目前大部分饭店出售的臭鳊鱼都采用臭豆腐熏制而成,其风味物质来源于臭豆腐,而非鳊鱼肉自身发酵产生的。对臭鳊鱼加工过程

的关键参数及其特征挥发性风味物质的研究,是开发臭鳊鱼产品的前提和亟待解决的问题。

本试验中采用正交试验设计研究臭鳊鱼关键发酵工艺参数(发酵时间、盐度、发酵温度),采用感官评价筛选出品质最优的试验组,并用电子鼻和 SPME(固相微萃取)-GC-MS 检测臭鳊鱼产品的挥发性风味物质,为加快臭鳊鱼的工业化进程提供试验基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鳊鱼,购自大连新长兴市场;调味料(八角、茴香、辣椒粉、孜然、花椒、葱姜、食盐等),沃尔玛超市;2,4,6-三甲基吡啶,Aladdin 公司;C6-C20 正构烷烃,Sigma 公司。

1.2 主要仪器和设备

PEN3 型便携式电子鼻,德国 AIRSENSE 公司;Agilent 7890A/5975C-GC/MSD 气相色谱-质谱联用仪,安捷伦科技(中国)有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的制备 根据查找资料^[1-5]及预试验结果,影响鳊鱼发酵及口感的因素有:发酵时间、温

收稿日期:2018-05-09

基金项目:十三五国家重点研发计划项目(2016YFD0400400, 2018YFD0400404);大连市高层次人才创新创业项目(2017RQ045);辽宁省自然科学基金指导计划项目(20170540057)

作者简介:杨召侠,女,1996 年出生,硕士

通讯作者:林心萍 E-mail: yingchaer@163.com

度、盐度。利用 Mini tab 软件设计 3 因素 4 水平正交试验表,做 $L_{16}(4^3)$ 正交试验。

1.3.2 感官评价方法 参考文献[6],选取具有食品感官评定基本知识的相关专业学生 10 名,事先进进行臭鳊鱼加工知识、臭鳊鱼审评标准及审评方法的培训。该 10 名学生组成感官评价小组,分别对产品的组织状态、色泽、气味、口感、滋味 5 个指标进行感官评价。感官评价标准^[7-9]见表 2。对感官评分结果按照组织状态、色泽、气味、口感、滋味分别占 0.1,0.1,0.15,0.3,0.35 的权重^[7]计算分值。

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素		
	A (发酵时间/d)	B (发酵温度/°C)	C (发酵盐度/%)
1	6	4	3
2	7	8	6
3	8	12	9
4	9	15	12

表 2 臭鳊鱼的感官评价标准

Table 2 Sensory evaluation standard of the stinky mandarin fish

项目	感官评价标准			
	100~80 分	79~50 分	49~20 分	19~0 分
组织状态	肉质整齐,骨肉分离、蒜瓣状明显	肉质较整齐,骨肉分离、蒜瓣状较明显	肉质基本整齐,骨肉分离、蒜瓣状基本明显	肉质不整齐,骨肉不分离,无蒜瓣状
色泽	肉色呈白红色,带有光泽	肉色呈白红色,光泽度一般	肉色呈白色,有光泽	肉色呈黄色,无光泽
气味	具有鱼肉发酵后的特殊臭味,无腐败味及其它不良气味	发酵后臭味稍浓或淡,无腐败味及其它不良气味	发酵后臭味稍浓或稍淡,有少许腐败味及其它不良气味	无发酵后特殊臭味,有明显的腐败味
口感	口感细腻,紧致具有弹性	口感较为细腻,较紧致,较有弹性	口感一般,紧致及弹性一般	口感差,松散无弹性
滋味	滋味鲜美,有回香,咸度适中	滋味较为鲜美,有少许回香,咸度稍重/稍轻	滋味一般,无回香,咸度较重/较轻	滋味不好,咸度太重/无咸味

1.3.3 电子鼻检测方法 发酵完成的鳊鱼,蒸制 10 min,取肉打浆;称取(10 ± 0.1) g 样品放入 40 mL 顶空瓶中,加盖密封,放入 30 °C 恒温箱中待检。检测前,用空气对电子鼻检测系统进行清洗。将电子鼻吸气口插入样品瓶中测定,测定时间 70

s,可满足所有的传感器达到稳定值;数据记录的时间间隔是 0.1 s^[9]。空气清洗探针的时间为 60 s,检测完成后保存数据。

电子鼻传感阵列如表 3 所示。

表 3 PEN 3 型电子鼻传感器阵列

Table 3 PEN 3 e-nose sensor arrays

传感器序号	传感器名称	传感器性能描述	传感器序号	传感器名称	传感器性能描述
R(1)	W1C	对甲烷灵敏	R(6)	W1S	对芳香成分灵敏
R(2)	W5S	灵敏度大,对氮氧化物很灵敏	R(7)	W1W	对无机硫化物灵敏
R(3)	W3C	氨水,对芳香成分灵敏	R(8)	W2S	对乙醇灵敏
R(4)	W6S	主要对氢气有选择性	R(9)	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
R(5)	W5C	烷烃,芳香成分	R(10)	W3S	对烷烃灵敏

1.3.4 GC-MS 检测方法 按照 1.3.3 节方法处理。称取 3.0 g(精确至 0.1 g)样品贴壁放入 20 mL 顶空进样瓶中,加盖密封。将样品在 60 °C 下孵育 30 min,萃取 40 min 完成抽取。

气-质谱联用仪条件:色谱柱为 HP-5 MS,30 m×250 μm×0.25 μm(美国安捷伦公司)。

气相色谱条件:初温 30 °C,保持 5 min;以 3 °C/min 升至 50 °C,保持 3 min;5 °C/min 升至 150 °C;20 °C/min 升至 250 °C,保持 5 min^[10]。进样口温度 260 °C,载气流速(He)1.5 mL/min,不分流模式进样。

质谱条件:电子轰击(EI)电离模式,电子能量 70 eV;全谱扫描,质量扫描范围 29~400 u;四极杆检测器温度 150 °C。以与样品相同的 GC-MS 条件检测正构烷烃,计算保留指数(RI)。利用 NIST11 谱库检索(MS)及 RI 值比对,对化合物进行定性分析。

RI 值计算公式:

$$RI=1000 \frac{R(X)-R(Z)}{R(Z+1)-R(Z)}+100 \times Z$$

式中: X ——未知化合物; $Z,Z+1$ ——分别为未知化合物流出前、后正构烷烃所含碳原子的数目; $R(X),R(Z),R(Z+1)$ 分别表示未知化合物及碳原子数为 $Z,Z+1$ 正构烷烃的保留时间。

1.3.5 挥发性风味物质的定量方法

1.3.5.1 内标物的配制 选用 2,4,6-三甲基吡啶为内标,利用去离子水将 2,4,6-三甲基吡啶配制成 50 mg/L 的母液,使用时将母液稀释 100 倍,即质量浓度为 0.5 mg/L,使用量为 60 μL。

1.3.5.2 定量方法 通过内标法对臭鳊鱼中的挥发性物质进行定量分析,用内标物的峰面积与挥发性化合物峰面积的比值计算化合物的浓度。计算公式:

$$\text{化合物含量}(\text{ng}/100\text{g}) = \frac{\text{化合物峰面积}}{\text{内标物峰面积}} \times \text{内标物质量浓度}(\text{ng}/\mu\text{L})$$

2 结果与讨论

2.1 正交试验设计及结果

由感官评定小组对正交试验设计的 16 组试验结果进行感官评分,所得分数按照方法 1.3.2 节

所述进行加权平均计分,结果见表 4。 B 因素(发酵温度)对感官评定的影响最大,其次是因素 C (发酵盐度),影响最小的为因素 A (发酵时间)。感官评分最高的组合是 $A_2B_1C_2$,由极差得到影响感官评分的主次因素: $B>C>A$ 。根据正交试验得到的最优工艺组合为 $A_2B_3C_2$ 。综上,臭鳊鱼最优发酵工艺参数为:发酵时间 7 d、发酵温度 12 °C、添加盐含量为 6%。

表 4 臭鳊鱼的感官评分结果

Table 4 Sensory evaluation results of the stinky mandarin fish

试验号	因素 A	因素 B	因素 C	得分 y
1	6	4	3	69.84
2	6	8	6	78.99
3	6	12	9	82.54
4	6	15	12	69.35
5	7	4	6	87.26
6	7	8	3	72.30
7	7	12	12	80.94
8	7	15	9	63.86
9	8	4	9	79.79
10	8	8	12	80.48
11	8	12	3	73.45
12	8	15	6	69.38
13	9	4	12	73.74
14	9	8	9	74.40
15	9	12	6	78.93
16	9	15	3	57.06
K_1	300.73	310.63	272.65	
K_2	318.15	306.17	314.56	
K_3	311.45	315.85	300.59	
K_4	309.84	259.65	304.50	
k_1	75.18	77.66	68.16	
k_2	79.54	76.54	78.64	
k_3	77.86	78.96	75.15	
k_4	77.46	64.91	76.13	
R	4.35	14.05	10.48	

2.2 电子鼻检测结果

对发酵 7d 的鳊鱼及新鲜鳊鱼进行电子鼻检测,用 SPSS 软件进行主成分分析(PCA)。主成分分析是设法将原来众多具有一定相关性的几个指标,重新组合成一组新的互相无关的综合指标来代替原来的指标,以评价原来变量的信息。在 PCA 主成分分析图中,距离越远的两组差异越大,距离越近的两组差异越小。由表 5 可知第一主成分的贡献率为 98.171%,第二主成分的贡献率为 1.252%,累计贡献率为 99.423%,累计贡献率大于

80%可以进行 PCA 分析^[9]。利用 Origin 软件制作 PCA 图,结果如图 1 所示。可以看出新发酵 7d 鳊鱼与新鲜鳊鱼的主成分有明显的差异,可将发酵鳊鱼与新鲜鳊鱼区分开。

采用雷达图对电子鼻数据进行分析,结果如图 2 所示。发酵 7d 的鳊鱼与新鲜鳊鱼相比 R(5)(烃类)、R(6)(芳香类)、含硫类化合物及醇类变化明显。提示臭鳊鱼发酵前后,烃类、芳香类、含硫类化合物及醇类有较大改变。

表 5 解释的总方差

Table 5 Total variance explained

成份	初始特征值			提取平方和载入		
	合计	方差的%	累积的%	合计	方差的%	累积的%
1	9.817	98.171	98.171	9.817	98.171	98.171
2	0.125	1.252	99.423			
3	0.032	0.323	99.746			
4	0.022	0.224	99.97			
5	0.003	0.03	100			
6	9.03×10^{-16}	9.03×10^{-15}	100			
7	3.50×10^{-16}	3.50×10^{-15}	100			
8	1.21×10^{-16}	1.21×10^{-15}	100			
9	-1.02×10^{-16}	-1.02×10^{-15}	100			
10	-2.96×10^{-16}	-2.96×10^{-15}	100			

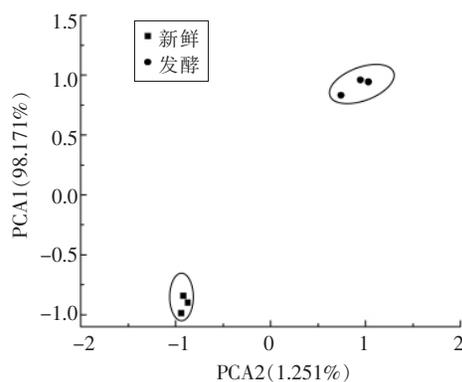


图 1 新鲜鳊鱼与发酵 7d 的臭鳊鱼主成分分析图

Fig.1 Principal component analyses of the fresh and stinky mandarin fish fermented 7 days

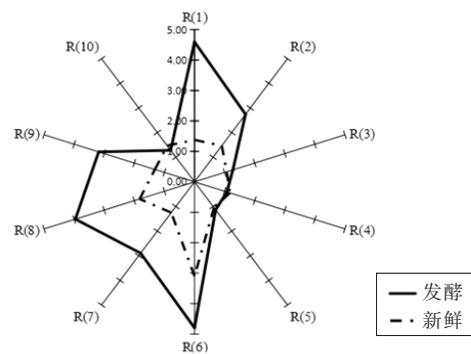


图 2 新鲜鳊鱼及发酵 7d 的臭鳊鱼电子鼻数据的雷达图分析

Fig.2 Radar map analysis of fermented 7 days and fresh Mandarin fish

2.3 GC-MS 检测结果

采用顶空固相微萃取的方法结合 GC-MS 分

析新鲜鳊鱼及臭鳊鱼的挥发性物质,得到发酵 7d 及新鲜鳊鱼的挥发性物质。经过 NIST 谱库检索,

发酵鳊鱼中检出 67 种挥发性风味物质,各种挥发性物质及相对含量见表 6。检出的 67 种挥发性物质中有醇类 17 种,酮类 6 种,醛类 5 种,酸类 2 种,酯类 3 种,含氮化合物 2 种,含硫化合物 2 种,芳香族化合物 11 种和含碳氢化合物 20 种。在总的挥发性物质中醇类的总含量为 10 887.04 ng/100 g,是主要的挥发性物质;其次是酮类 4 106.79 ng/100 g,含氮化合物 3 140.08 ng/100g,醛类 136.51 ng/100 g,依次为含碳氢化合物、芳香族化

合物、酯类、酸类及含硫化合物。而在新鲜鳊鱼中共检出 30 中挥发性物质,依次为醛类 (3 827.61 ng/100 g),醇类 (276.49 ng/100 g),酮类(201.31 ng/100 g),芳香族类(169.10 ng/100 g),酯类(131.87 ng/100 g),含碳氢化合物(69.28 ng/100 g),含硫化合物(17.95 ng/100 g),酸类(10.07 ng/100 g)及含氮化合物(2.13 ng/100 g)。可以看出发酵鳊鱼与新鲜鳊鱼相比,无论是挥发性物质的种类还是数量都存在明显差异。

表 6 臭鳊鱼挥发性化合物分析

Table 6 Analysis of the volatile compounds of stinky mandarin fish

序号	RI 值	化合物名称	分子式	新鲜样品 化合物 含量/ng· (100g) ⁻¹	发酵 7d 样 品化合物 含量/ng· (100g) ⁻¹
醇类					
	978	2-庚炔-1-醇	C ₇ H ₁₂ O	9.43	8.52
	984	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	235.37	526.27
	1 034	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	11.97	4 074.35
	1 042	2-甲基-5-异丙基-二环[3.1.0]己烷-2-醇	C ₁₀ H ₂₀ O ₂		12.27
	1 073	顺式 5-辛烯-1-醇	C ₈ H ₁₆ O	15.30	
	1 075	正辛醇	C ₈ H ₁₈ O		
	1 102	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	4.42	1 264.71
	1 113	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O		11.23
	1 131	4,7,7-三甲基-二环[4.1.0]庚-3-醇	C ₁₀ H ₁₈ O		3.01
	1 138	反式-3-赖氨酸-2-醇	C ₁₀ H ₁₆ O		4.06
	1 142	1,3,3-三甲基二环[2.2.1]-庚-2-醇	C ₁₀ H ₁₈ O		31.58
	1 148	4,6,6-三甲基-[1S-(1α,2β,5α)]-二环[3.1.1]庚-3-烯-2-醇	C ₁₀ H ₁₆ O		16.96
	1 181	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O		1 888.34
	1 194	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-环己醇	C ₁₀ H ₁₈ O		520.25
	1 230	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O		10.99
	1 289	茴香甲醇	C ₁₀ H ₁₄ O		2 503.99
	1 395	1,5-脱水-2-脱氧-D-阿拉伯-己-1-烯醇	C ₆ H ₁₀ O ₄		4.17
	1 746	3,7,11-三甲基-1-十二烷醇	C ₁₅ H ₃₂ O		2.93
	1 886	1,14-十四烷二醇	C ₁₄ H ₃₀ O ₂		3.40
	Σ19			276.49	10 887.04
酮类					
	989	2-甲基-3-辛酮	C ₉ H ₁₈ O	199.05	3 431.46
	1 228	2,2,6-三甲基-,反式-1-氧杂螺[2.5]辛-4-酮	C ₁₀ H ₁₆ O ₂		5.17
	1 244	对乙基苯乙酮	C ₁₀ H ₁₂ O		8.40
	1 257	胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	2.25	629.66
	1 301	2(1H)-喹啉酮	C ₉ H ₇ NO		29.17
	1 687	5,9-二甲基-2-(1-甲基乙基)-1-环癸酮	C ₁₅ H ₂₈ O		2.94
	Σ6			201.31	4 106.79

(续表 6)

序号	RI 值	化合物名称	分子式	新鲜样品 化合物 含量/ng· (100g) ⁻¹	发酵 7d 样 品化合物 含量/ng· (100g) ⁻¹
醛类					
	802	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	3 264.19	19.52
	904	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	150.83	7.57
	1 106	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	204.22	78.27
	1 208	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	7.06	20.00
	1 222	(3,3-二甲基亚环己基)-乙醛	C ₁₀ H ₁₈ O		11.16
	Σ5			3 827.61	136.51
酸类					
	1 564	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		3.88
	1 673	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	10.07	21.09
	Σ2			10.07	24.96
酯类					
	874	丙烯酸正丁酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	131.87	
	882	己酸甲酯	C ₇ H ₁₄ O ₂		14.99
	1 076	甲酸庚酯	C ₈ H ₁₆ O ₂		24.58
	1 652	己酸己酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂		11.99
	Σ4			131.87	51.56
含氮化合物					
	1 140	4-(氨基甲基)-1-乙基吡啶	C ₆ H ₁₁ N ₃		42.37
	1 297	吡啶	C ₅ H ₇ N	2.13	3 097.71
	Σ2			2.13	3 140.08
芳香族化合物					
	991	苯酚	C ₆ H ₆ O		333.88
	1 031	双戊烯	C ₁₀ H ₁₆	20.16	297.86
	1 186	萘	C ₁₀ H ₈	15.78	29.40
	869	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	53.38	53.01
	892	乙基苯	C ₈ H ₁₀	36.50	27.09
	964	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	10.08	19.94
	1 075	4-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	23.26	181.21
	1 166	3,4-二氢-1H-苯并吡喃	C ₉ H ₁₀ O	9.93	
	1 189	异丙烯基甲苯	C ₁₀ H ₁₂		22.66
	1 201	茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O		555.92
	1 316	2-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀		7.74
	1 388	(1-甲氧基-4-甲基-3-戊烯基)-萘	C ₁₃ H ₁₈ O		17.53
	Σ12			169.10	1 546.25
含硫化合物					
	704	硫代乙酸甲酯	C ₃ H ₆ OS	17.95	
	1 219	二甲基四硫醚	C ₂ H ₆ S ₄		12.31
	Σ2			17.95	12.31

(续表6)

序号	RI 值	化合物名称	分子式	新鲜样品 化合物 含量/ng· (100g) ⁻¹	发酵 7d 样 品化合物 含量/ng· (100g) ⁻¹
碳氢化合物					
	891	环辛四烯	C ₈ H ₈		31.76
	977	β-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	17.70	142.54
	1 018	3-甲基-6-(1-甲基亚乙基)-环己烯	C ₁₀ H ₁₆		362.07
	1 027	1,3,8-对-青霉烯	C ₁₀ H ₁₄		417.79
	1 052	3-薷烯	C ₁₀ H ₁₆		9.85
	1 062	γ-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	8.15	492.49
	1 070	水芹烯	C ₁₀ H ₁₆		967.87
	1 099	5-亚乙基-1-甲基-环庚烯	C ₁₀ H ₁₆		452.61
	1 125	螺[4.5]癸-1-烯	C ₁₀ H ₁₆		65.62
	1 197	1-环己基-1-戊炔	C ₁₁ H ₁₈		21.62
	1 354	α-松油烯	C ₁₀ H ₁₆		10.41
	1 378	6-甲基-十三烷	C ₁₄ H ₃₀		4.10
	1 402	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	5.92	8.76
	1 420	罗汉柏烯	C ₁₅ H ₂₄		2.84
	1 428	A-柏木萜烯	C ₁₅ H ₂₄		3.46
	1 471	4,11-二甲基-十四烷	C ₁₆ H ₃₄	17.16	8.74
	1 538	反-菖蒲烯	C ₁₅ H ₂₂	4.33	3.76
	1 602	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	4.40	5.24
	1 683	环十四烷	C ₁₄ H ₂₈	2.97	2.52
	1 702	正十七烷	C ₁₇ H ₃₆	26.36	41.93
	Σ20			69.28	2 091.97

注：“RI”值为本次试验中挥发性成分的保留指数；“7 d”代表发酵7天。

由表6可知,臭鳊鱼中存在着大量的醇类物质,是新鲜鳊鱼的39.38倍。其含量由高到低依次为α-松油醇、茴香甲醇、4-萜烯醇、芳樟醇、1-辛烯-3-醇、1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-环己醇、1,3,3-三甲基双环[2.2.1]-庚-2-醇、4,6,6-三甲基-[1S-(1α,2β,5α)]-双环[3.1.1]庚-3-烯-2-醇、2-甲基-5-异丙基-二环[3.1.0]己烷-2-醇、2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-甲醇、2-庚炔-1-醇、1,5-脱水-2-脱氧-D-阿拉伯-己-1-烯醇、反式-3-赖氨-2-醇、1,14-十四烷二醇、4,7,7-三甲基-双环[4.1.0]庚-3-醇、3,7,11-三甲基-1-十二烷醇。醇类物质被认为是脂肪酸氧化的产物^[11],推测可能是鳊鱼在发酵过程中,丰富的脂肪酸氧化分解为醇类物质,使其风味增加。该结果与发酵鱼露中检测到几

种低浓度的酯类及醇类^[12]对鱼露的风味起重要作用相类似。

酮类物质含量是仅次于醇类物质含量的第二大类挥发性物质。从臭鳊鱼中检测到的酮类物质总量为新鲜鳊鱼的20.40倍,包括6种化合物,依次为2-甲基-3-辛酮、胡椒酮、2(1H)-喹啉酮、对乙基苯乙酮、2,2,6-三甲基-反式-1-氧杂螺[2.5]辛-4-酮及5,9-二甲基-2-(1-甲基乙基)-1-环癸酮。胡椒酮具有类似樟脑和薄荷的香味,C4-C9酮类物质是通过β-氧化产生的,能够产生较为强烈的气味且有较低的阈值^[13],是食物重要的成香物质。例如,发酵香肠^[14]中2,3-辛二酮等酮类是构成其奶油香气,赋予其特殊风味的重要成分。

在发酵鳊鱼中检测到5种醛类物质,包括己

醛、庚醛、壬醛、癸醛、(3,3-二甲基亚环己基)-乙醛。其中壬醛具玫瑰、柑橘等香气,有强的油脂气味。在发酵过程中,脂肪及脂肪组织发生脂解作用,产生的游离脂肪酸是氧化反应的底物,脂肪氧化产生的主要物质是醛类^[15]。脂肪醛具有较低的阈值,大部分具有灼烧后的味道^[16],也是构成肉制品特殊风味的重要物质^[17-18]。

在新鲜鳊鱼中检出1种酸类化合物,在发酵鳊鱼中检出2种酸类化合物,酸类化合物大部分来自碳水化合物分解的产物^[19],还有一部分来自脂肪的氧化和氨基酸的微生物发酵^[16]。在发酵鳊鱼中的两种酸类分别是油酸和棕榈酸,这些长链脂肪酸是滋味和风味物质的前提物质,而在腌制食品中不能直接提高产品的感官^[20]。

发酵7d鳊鱼与新鲜鳊鱼中酯类含量相差不多,种类成分明显差异。通常,酯类物质会赋予产品香甜的果香味^[21]。酯类是微生物利用醇和酸进行酯化作用产生的^[19]。其中甲酸庚酯、己酸甲酯具有尧尾和玫瑰底香果香,有似梅子的甜的香韵^[22]。这些酯类物质赋予臭鳊鱼独特的酯香味。

含氮化合物在发酵的鳊鱼中共检测到2种,含量很高。吡啶(3 097.71 ng/100 g),4-(氨基甲基)-1-乙基吡啶(42.37 ng/100 g),吡啶的含量较高,并具有较低的阈值,在新鲜鳊鱼中检测到少量的吡啶(2.13 ng/100 g),推测吡啶为发酵鳊鱼的特征性风味物质,主要存在于花油中,呈花香味。在发酵的鳊鱼中共检测出1种含硫化合物二甲基四硫醚(12.31 ng/100 g),主要是在发酵过程中微生物分解蛋氨酸产生的^[19],含硫化合物使食品产生不愉快的味道。

芳香族化合物检测到11种,含量依次为茴香脑、苯酚、双戊烯、4-甲基苯酚、邻二甲苯、萘、乙基苯、异丙烯基甲苯、苯甲醛、(1-甲氧基-4-甲基-3-戊烯基)-苯。茴香脑又称茴香烯,是植物中的一种化学物质,存在于八角小茴香中,带有甜味,具有茴香特殊的香味^[23]。其中双戊烯又称为柠檬烯,具有柠檬香味,从干发酵香肠中检测出双戊烯^[24]。一些酚类化合物具有药香味^[16]。这些化合物赋予发酵鳊鱼特有的发酵的味道。

发酵7d,从鳊鱼中共检测到20种碳氢化合物,为新鲜鳊鱼的30.20倍。其中 β -罗勒烯、松油

烯、水芹烯、罗汉柏烯、 α -柏木萜烯及反-菖蒲烯是植物中的化学物质具有特殊的香味^[23,25]。在发酵的鳊鱼中检测到这种香味,可能是由于发酵时放入的植物香料在发酵过程中释放到发酵体系中,后被发酵体系中的鳊鱼吸收。

在所有检测到的化合物中,变化最明显的是醇类化合物、酮类化合物及烯炔类化合物,推测这些风味成分的改变可能与臭鳊鱼的特殊风味有关。

3 结论

利用正交试验对臭鳊鱼发酵条件进行优化,得到最佳发酵工艺条件:发酵时间7d、发酵温度12℃、添加盐含量6%,在此条件下生产的臭鳊鱼鱼肉呈独特的蒜瓣状,具有独特的香臭味及回香味。利用电子鼻可明显区分新鲜鳊鱼和发酵后鳊鱼,挥发性风味物质中炔类、芳香类、含硫类化合物及醇类有明显的变化。采用SPME-GC-MS对鳊鱼的挥发性物质进行检测,共检测到67种挥发性物质,其中包括醇类17种,酮类6种,醛类5种,酸类2种,酯类3种,含氮化合物2种,含硫化合物1种,芳香族化合物11种和含碳氢化合物20种。鳊鱼发酵前、后醇类化合物增加了39.38倍,酮类化合物增加20.40倍,碳氢类化合物增加30.20倍,含氮化合物1471.00倍,推测这些风味成分的改变可能与臭鳊鱼的特殊风味有关。

参 考 文 献

- [1] 李春萍, 吴佳佳, 李燕. 臭鳊鱼的风味物质及风味活性物质分析[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(7): 178-184.
- [2] 李春萍. 臭鳊鱼发酵中营养和风味变化的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013: 40-57.
- [3] 杨培周, 钱静, 姜绍通. 臭鳊鱼的质构特性、特征气味及发酵微生物的分离鉴定[J]. 现代食品科技, 2014, 30(4): 55-62.
- [4] 王雪峰, 李春萍, 吴佳佳. 臭鳊鱼发酵中滋味成分的鉴定与分析[J]. 中国食品学报, 2015, 15(1): 222-229.
- [5] 李燕. 黄山臭鳊鱼发酵过程中微生物多样性的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2014: 32-53.

- [6] HARIKEDUA S D, WIJAYA C H, ADAWIYAH D R. Relationship between sensory attributes of *bakasang* (a traditional Indonesian fermented fish product) and its physicochemical properties[J]. *Fisheries Science*, 2011, 78(1): 187–195.
- [7] 宋亚琼, 闫晓明, 丁之恩. 基于模糊数学的臭鳊鱼的感官评定[J]. *中国酿造*, 2015, 34(5): 123–126.
- [8] 朱东艳, 黄晓春, 姜永江. 半干带鱼的感官评定和质构分析[J]. *食品工业*, 2010, (5): 94–95.
- [9] LU L, DENG S P, ZHU Z W, et al. Classification of rice by combining electronic tongue and nose[J]. *Food Analytical Methods*, 2014, 8(8): 1893–1902.
- [10] MAJID M. Chemical composition of the volatile fractions from flowers, leaves and stems of *Salvia mirzayanii* by HS-SPME-GC-MS[J]. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 2015, 18(2): 464–476.
- [11] GILART N, CORMACK P A, MARCE R M, et al. Preparation of a polar monolithic coating for stir bar sorptive extraction of emerging contaminants from wastewaters[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013: 42–47.
- [12] CHA Y J, CADWALLADER K R. Volatile component in salt-fermented fish and shrimp pastes [J]. *Journal of Food Science*, 1995, 60(1): 19–24.
- [13] GAO P, WANG W X, JIANG Q X, et al. Effect of autochthonous starter cultures on the volatile flavour compounds of Chinese traditional fermented fish (*Suan yu*)[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2016, 51(7): 1630–1637.
- [14] ENGELVIN G, FERON G, PERRIN C, et al. Identification of β -oxidation and thioesterase activities in *Staphylococcus carnosus* 833 strain[J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2000, 190(1): 115–120.
- [15] OLIVARES A, NAVARRO J L, FLORES M. Distribution of volatile compounds in lean and subcutaneous fat tissues during processing of dry fermented sausages[J]. *Food Research International*, 2009, 42(9): 1303–1308.
- [16] JIANG J J, ZENG Q X, ZHU Z W. Analysis of volatile compounds in traditional Chinese fish sauce (Yu Lu)[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2008, 4(2): 266–271.
- [17] STAHNKE L H. Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosum* at different temperatures and with different ingredient levels—Part II. Volatile components[J]. *Meat Science*, 1995, 41(2): 193–209.
- [18] 李俊, 蒋思翠, 吴扬, 等. 天然级苯甲醛制备的研究[J]. *中国食品添加剂*, 2003, (A1): 73–77.
- [19] HERRANZ B, HOZ L D L, HIERRO E, et al. Improvement of the sensory properties of dry-fermented sausages by the addition of free amino acids [J]. *Food Chemistry*, 2005, 91(4): 673–682.
- [20] ANSORENA D, GIMENO O, ASTASARAN I, et al. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage chorizo de Pamplona[J]. *Food Research International* 2001, 34(1): 67–75.
- [21] 王锡昌, 陈俊卿. 顶空固相微萃取与气质联用法分析鲢肉中风味成分[J]. *上海海洋大学学报*, 2005, 14(2): 176–180.
- [22] 李晨辉, 朱元娣, 仇占南, 等. 不同贮藏方式对‘京白梨’果实香气成分的影响[J]. *果树学报*, 2016, (A1): 157–165.
- [23] 李超群, 蒋天成. 高纯度天然大茴香脑生产技术研究[J]. *香料香精化妆品*, 2013, (2): 17–19.
- [24] BIANCHI F, CANTONI C, CARERI M, et al. Characterization of the aromatic profile for the authentication and differentiation of typical Italian dry-sausages[J]. *Talanta*, 2007, 72(4): 1552–1563.
- [25] SAROGLU V, DORIZAS N, KYPRIOTAKIS Z, et al. Analysis of the essential oil composition of eight *Anthemis* species from Greece[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1104(1/2): 313–322.

Fermentation Process Optimization and Volatile Flavour Analysis of Stink Mandarin Fish (Chouguiyu)

Yang Zhaoxia^{1,2} Liu Sasa^{1,2} Gao Ning^{1,2} Zhu Rongqian^{1,2} Ji Chaofan^{1,2}

Dong Xiuping^{1,2} Yang Song³ Yan Xiaoming³ Lin Xinpeng^{1,2*}

⁽¹⁾College of Food Science, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning

⁽²⁾National Engineering Research Center of Seafood, Dalian 116034, Liaoning

⁽³⁾Institute of Agro-products Processing, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei 230000)

Abstract The fermentation process of Stink mandarin fish was optimized by orthogonal design, and the optimum fermentation conditions were obtained: temperature 12 °C, NaCl 6% and 7 days of fermentation. Then the fresh mandarin fish and the best fermented mandarin fish were analyzed by electronic nose. Results showed that the volatile compound of alkenes, aromatics, sulfur compounds and alcohols changed greatly after fermentation. The volatile flavor compounds of Stink mandarin fish were isolated by Headspace Solid Phase Micro-extraction and then identified by gas chromatography-mass spectrometry (HPME-GC-MS). 67 volatile flavor compounds were isolated and identified, including alcohols (17 kinds), ketones (6 kinds), aldehydes (5 kinds), acids (2 kinds), esters (3 kinds), nitrogen-containing compounds (2 kinds), sulfur-containing compound (1 kinds), aromatic compounds (11 kinds) and hydrocarbons (20 kinds). Among them, aldehydes, ketones, aromatic compounds and nitrogen containing compounds were the most important contributors to the special flavor of Stink mandarin fish.

Keywords mandarin fish; fermentation; volatile flavour electronic nose; GC-MS

科技动态

美开发出新型植物材料有望替代泡沫塑料

新华社华盛顿5月9日电 美国研究人员开发出一种环保植物性材料,其隔热性能优于聚苯乙烯泡沫塑料,未来有望成为制造一次性咖啡杯等用品的替代材料。

美国华盛顿州立大学9日发表公报说,这种环保材料主要由植物纤维素纳米晶体构成,制造过程简单,且无需使用有害溶剂。聚苯乙烯泡沫塑料广泛用于制造一次性咖啡杯及多种建筑材料,其原料常来自石油等不可再生能源,生成的聚苯乙烯在高温条件下可能产生对人体有害组分,且无法自然降解,燃烧时还会造成环境污染。此前研究人员虽尝试用植物纤维作为替代品,但后者强度和隔热性较差,高温高湿度条件下易降解。

在华盛顿州立大学团队开发的新材料中,从木浆中提取出的植物纤维素纳米晶体约占75%。研究人员在植物纤维素纳米晶体中加入另一种高分子材料聚乙烯醇,使其合成一种独特结构,实验显示其隔热性比聚苯乙烯泡沫塑料更佳。研究还显示,这种环保材料质量较轻,可支撑自身重量200倍的物体而不变形,还可自然降解,燃烧不会产生污染性烟尘。

相关研究发表在《碳水化合物聚合物》杂志网络版上。论文作者之一、华盛顿州立大学机械与材料工程学院助理教授阿米尔·阿梅利说,作为可再生材料的植物纤维素纳米晶体隔热和机械性能好,可节约化石能源,降低对环境的影响。

(消息来源:新华网)