

不同产地进口三文鱼挥发风味物质组成特征研究

赵勇¹, 蒋东丰¹, 朱克卫², 何杞悦¹, 戴金¹, 柏建山^{1*}

(1. 广州白云机场海关, 国家水产品重点实验室, 广州 510470; 2. 黄埔海关技术中心, 广州 510700)

摘要: **目的** 初步探索不同产地三文鱼中挥发性风味物质种类和含量组成特征, 区分三文鱼的产地。**方法** 采用固相微萃取-气相色谱质谱检测出不同产地进口三文鱼中的挥发性风味成分, 通过组成特征分析各成分在三文鱼产地差异分析中的作用。**结果** 检出法罗群岛、挪威、澳大利亚、智利、英格兰、加拿大各含有 56、51、53、53、43、43 种挥发性成分。醛类化合物和碳氢类化合物是三文鱼挥发性风味成分的主要组成。智利三文鱼含有醛类相对百分含量最高, 挪威三文鱼含有醛类相对百分含量最低。反式-2-癸烯醛、2, 4-辛二烯醛仅在智利的三文鱼中检出。2, 4-十二碳二烯醛和十七醛仅在澳大利亚三文鱼中有检出。2, 3-辛二酮仅法罗群岛三文鱼中有检出。1-羟基-2-甲基-1-苯基-3-戊酮仅在澳大利亚三文鱼中检出。2, 6-双(1, 1-二甲ethyl)-2, 5-环己二烯-1, 4-二酮和 5-十二烷基二氢-2(3H)-咪喃酮仅在加拿大三文鱼中检出。丁酸 1-丙基戊酯仅在英格兰三文鱼中检出。2, 2-二甲基癸烷仅在挪威三文鱼中被检出。正二十烷仅在挪威三文鱼中检出 28.13% (匹配度 93%), 3-十二炔仅在法罗群岛检出 5.64%(86%)。**结论** 特征性的挥发性风味成分可作为特征指标对三文鱼产地进行区分。

关键词: 进口三文鱼; 挥发性风味物质; 组成特征; 产地分析

Study on the characteristics of volatile flavor components of imported salmon from different habitats

ZHAO Yong¹, JIANG Dong-Feng¹, ZHU Ke-Wei², HE Qi-Yue¹, Dai Jin¹, BAI Jian-Shan^{1*}

(1. Key Laboratory of Aquatic Product Testing, Guangzhou Baiyun Airport Customs, Guangzhou 510640, China;
2. Huangpu Customs Technical Center, Guangzhou 510700, China)

ABSTRACT: Objective To explore the characteristics and content characteristics of volatile flavor substances in salmon from different producing areas, and distinguish the origin of salmon. **Methods** The volatile flavor components of imported salmon from different areas were detected by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. The role of each component in the analysis of the differences in the origin of salmon was analyzed by component characteristics. **Results** A total of 56, 51, 53, 53, 43 and 43 volatile compounds were detected in Faroe Islands, Norway, Australia, Chile, England and Canada. Aldehydes and hydrocarbons were the main components of volatile flavor components in salmon. Chile salmon had the highest relative content of aldehydes, while Norway salmon

基金项目: 广东省动植物与食品进出口技术措施研究重点实验室开放课题(IQTC201702)、原广东检验检疫局科技项目(2018GDK37)

Fund: Supported by the Open Project of Key Laboratory about Technical Measures for Animals and Plants and Foods of Import and Export in Guangdong Province (IQTC201702), Science and Technology Project of former Guangdong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau (2018GDK37)

*通讯作者: 柏建山, 博士, 高级兽医师, 主要研究方向为水产品质量安全研究。E-mail: bjslinyi@qq.com

*Corresponding author: BAI Jian-Shan, Ph.D, Senior Veterinarian, Guangzhou Baiyun Airport Customs, Key Laboratory of Aquatic Product Testing, Inspection and Quarantine Supervision Area, Heng 15 Road, North Work Area of Baiyun International Airport, Guangzhou 510470, China. E-mail: bjslinyi@qq.com

has the lowest relative content of aldehydes. Trans-2-decenal and 2, 4-octadienal were only detected in salmon from Chile. 2, 4-dodecadienal and heptadecanal were detected only in Australian salmon. 2, 3-octanedione was only detected in salmon of Faroe Islands. 1-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-3-pentanone was detected only in Australian salmon. 2, 6-bis (1, 1-dimethylethyl)-2, 5-cyclohexadiene-1, 4-dione and 5-dodecylidihydro-2(3H)-furanone were detected only in Canadian salmon. Butyric acid, 1-propylamyl ester was only detected in English salmon. 2, 2-dimethyldecane was detected only in Norwegian salmon. N-eicosane was only detected in 28.13% of Norwegian salmon, and 3-dodecyne was only detected in 5.64% of Faroe Islands. **Conclusion** The characteristic volatile flavor components can be used as a characteristic indicator to distinguish the origin of salmon.

KEY WORDS: imported salmon; volatile flavor components; composition characteristics; origin analysis

1 引言

三文鱼中含有丰富的不饱和脂肪酸,能有效降低血脂和血胆固醇,其所含的 Ω -3脂肪酸有增强脑功能、防止老年痴呆和预防视力减退的功效,享有“水中珍品”的美誉^[1]。挪威冰凉透彻的深海造就了挪威三文鱼的肥嫩细滑,干净无污染的环境成就了挪威三文鱼的上等肉质,人们对挪威三文鱼格外偏爱。而被利益驱使部分商家将其他产地三文鱼作为挪威三文鱼高价售卖或者将国产淡水虹鳟冒充三文鱼的事件时有发生,因此为维护消费者权益,增强消费者对水产品市场信任度,建立健全水产品产地溯源体制,对进口三文鱼产地鉴别显得十分必要。在贸易全球化和国际标准欠缺的现状下,为保证水产品质量安全许多国家也提出建立食品的可追溯体系,从而做到“从原料到餐桌”的全程可追溯性^[2]。

水产品的产地溯源已有一些报道,马冬红等^[3]对来自广东、海南、广西、福建罗非鱼组织中 δ 2H稳定同位素进行分析,得出不同地域来源的罗非鱼组织中氢同位素组成随着纬度增加而减小的结论。赵新达等^[4]应用元素分析及稳定同位素连用技术对中国6个不同沿海地区的虾夷扇贝碳氮稳定同位素组成进行测定,结合主成分分析法探讨虾夷扇贝产地来源。Liu等^[5]对产自我国渤海、黄海和东海3个水域的海参体内15种元素进行检测分析,并应用主成分分析、聚类分析以及线性判别3种技术对海参产地识别。Guo等^[6]运用原子吸收光谱结合电感耦合等离子体质谱检测了4种中国东海商业海鱼品种中的25种元素,通过对检测结果多元统计学分析鉴别同种海鱼样品的来源产地。Masoum等^[7]运用 ^1H 核磁共振技术对产自加拿大、阿拉斯加、丹麦等8个国家的鲑鱼进行产地溯源。Tatsadjieu等^[8]分季节采集了喀麦隆北部3个湖泊的罗非鱼通过分析罗非鱼体内以及生长环境中微生物的16S rRNA核苷酸序列实现区分罗非鱼的原产地。董志国等^[9]应用气相色谱质谱GC-MS技术结合多元分析方法研究我国湛江、大连、连云港、东营、舟山和漳州海区6个地区秋冬季三疣梭子蟹天然群体的脂肪酸含量差异实现产地鉴别。报道中通过

检测同位素、元素等指标含量差异实现水产品产地溯源,使用的仪器价格高昂,普及率不高。为提高溯源结果准确率以及避免仪器、实验条件的局限性,采用多方法、多参数的结合分析,有必要建立具有普遍适用性的溯源体系。

目前对进口到我国的水产品产地溯源以及进口三文鱼产地鉴别的文献报道较少,为了保证我国进口三文鱼质量安全,维护国际水产品市场的秩序推进全球水产品行业的发展,在全球范围内建立较为全面的溯源数据库,本研究利用现有的固相微萃取-气相色谱质谱法对6个国家的进口三文鱼中挥发性风味成分进行检测,为建立健全全球范围内统一的水产品产地溯源技术规范给予数据支持。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

50/30 μm 二乙烯基苯(divinyl benzene, DVB)/碳分子筛(carbon molecular sieves, CMS)/聚二甲甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)萃取头、SAAB-57357U固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)操作平台(美国Supelco公司); NaCl(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 正己烷(色谱纯,德国Merck公司)。

来自法罗群岛、挪威、智利、澳大利亚、加拿大、英格兰的三文鱼各30个。

2.2 主要实验仪器

QP-2010气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司); 57330USPME手动进样手柄(美国安捷伦); DS-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(中国河南子华仪器有限公司); MSA225S-ICE-DU电子天平(德国赛多利斯公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品前处理

参照翁丽萍^[10]的方法并稍加改进。将首次使用的DVB/CMS/PDMS萃取头分别在气相色谱的进样口老化至无杂峰。老化温度270 $^{\circ}\text{C}$,时间30min。

称取2.5g三文鱼于15mL顶空样品瓶中,加入2.5mL 0.18g/mL氯化钠溶液,将样品瓶于90 $^{\circ}\text{C}$ 中平衡

30 min。将老化好的萃取头插入样品瓶顶空部分, 吸附 40 min, 再将吸附好的萃取头取出, 然后迅速插入气相色谱进样口, 260 °C解吸 5 min, 同时启动仪器采集数据。

2.3.2 气相色谱质谱分析条件

1) 气相色谱条件

毛细管色谱柱: Agilent Rxi-5MS 柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度: 260 °C;

程序升温: 初始温度 40 °C, 保留 3min; 以 4 °C/min 升温至 160 °C, 保留 8min 以 7 °C/min 升温至 260 °C, 保留 3min; 。载气: He; 柱流速: 1.0 mL/min; 不分流进样。柱箱温度: 40 °C

2) 质谱条件

载气: He; 电离方式为 EI; 离子源温度为 200 °C; 接口温度为 230 °C; 电子能量为 70 eV; 检测器电压: 0.2 kV; 扫描范围为 m/z 35~550。

2.3.3 数据采集和统计

每个三文鱼样品平行进样。文中选择的挥发性成分含量通过面积归一法以峰面积百分含量表示: 挥发性成分的峰面积/挥发性成分总峰面积*100。实验数据处理有 Labsolution

软件系统完成, 未知化合物经计算机检索同时与 NIST 谱库相匹配进行定性, 文中报道化合物均是与质谱库化合物匹配度大于 80 且每地多票样品稳定响应的鉴定结果。

3 结果与分析

3.1 挥发性风味成分的测定结果

不同产地三文鱼中检测出的风味化合物主要包括醛、醇、酮、酯、酸、碳氢化合物、芳香族化合物等, 挥发性成分在组成和含量上存在一定的差异, 但主体风味物质存在交叉, 因此风味和口感略有不同。法罗群岛、挪威、澳大利亚、智利、英格兰、加拿大样品中共检测到 133 种风味物质, 包括 29 种醛类、18 种醇类、17 种酮类、10 种酯类、4 种酸类、50 种碳氢化合物、4 种芳香族化合物、1 种呋喃类。不同产地三文鱼挥发性成分组成及相对含量(%), 匹配程度如表 1 所示。分别从法罗群岛、挪威、澳大利亚、智利、英格兰、加拿大三文鱼中检出风味物质 56、51、53、53、43、43 种。而各地三文鱼所含醛、醇、酮、酯、碳氢化合物、芳香族化合物等不同种类挥发成分的个数也有不同, 不同产地三文鱼挥发性成份种类个数组成情况如图 1。

表 1 不同产地三文鱼挥发性成分组成及相对含量、匹配程度

Table 1 Composition, relative content and matching degree of volatile components of salmon from different origins

保留时间/min	中文名称	相对含量%/匹配程度/%					
		法罗群岛	挪威	澳大利亚	智利	英格兰	加拿大
	醛类化合物						
3.983	己醛	2.58/93	1.58/86	4.77/94	9.92/94	3.61/95	5.11/95
5.526	2-己烯醛	2.03/87		0.4/92	0.58/92	0.14/88	0.12/88
6.773	庚醛	0.61/91	0.64/92	1.42/88	1.92/96	3.08/96	2.4/97
7.317	3-甲硫基丙醛	0.22/92					
8.865	2-庚醛	0.48/88		0.14/82		0.38/91	0.28/91
9.05	苯甲醛	2.23/82			5.11/98	2.03/91	
10.334	正辛醛	0.78/96	0.38/96		2.25/96	1.6/97	3.58/96
10.986	2,4-庚二烯醛	0.45/94		1.1/95	1.18/94		
12.032	苯乙醛	1.27/94	0.23/91	0.11/89	0.64/93		
12.507	2-辛烯醛	0.53/93	0.16/91	0.54/93	0.53/93	2.07/94	3.5/93
14.048	壬醛	3.41/94	1.97/95	3.82/94	6.34/95	4.76/95	4.87/95
14.858	(2E,4E)-2,4-辛二烯醛				0.31/83		
15.933	反-2-顺-6-壬二烯醛	2.21/90	0.32/91	0.73/91	0.97/94		
16.212	反式-2-壬醛	0.24/96	0.1/88	0.13/87	0.26/90	1.46/96	1.32/97

续表 1

保留时间/min	中文名称	相对含量%/匹配程度/%					
		法罗群岛	挪威	澳大利亚	智利	英格兰	加拿大
16.301	4-乙基苯甲醛	1.5/94	0.65/93	2.16/94	3.01/94	1.57/94	0.13/93
17.762	十二醛	0.44/92	0.12/92	0.42/92		0.15/93	0.11/94
17.799	正癸醛				0.34/93	0.25/95	0.21/94
19.838	反式-2-癸烯醛				2.25/92		
21.001	(E, E)-2, 4-十二碳二烯醛			1.35/91			
21.282	十一醛	0.33/97	0.12/94	0.24/95	0.17/94	0.19/96	0.12/96
21.813	反式-2, 4-癸二烯醛			4.01/94	1.15/95	5.99/96	5.73/96
23.253	2-十一烯醛	0.58/91	0.24/85	1.78/96	2.36/96	8.46/96	7.98/96
24.034	顺-4, 5-环氧-(E)-2-癸醛				0.45/85	3.43/91	0.11/82
26.52	2-十二烯醛					0.21/92	0.29/94
27.792	十三醛			0.47/93	0.19/92		0.11/93
30.804	十四醛			0.57/97	0.4/96	0.36/95	
33.664	十七醛			1.48/96			
37.289	十八醛	0.51/95	1.43/96	3.83/96	3.36/95		
45.008	9-十六碳烯醛	0.15/82		0.27/96	0.32/94		
	醇类化合物						
2.823	正戊醇	2.44/89					
5.926	正己醇	0.21/81					
8.065	3-壬烯-2-醇	0.23/82					
9.357	1-辛烯-3-醇	4.65/96	3.97/96	0.51/95	0.58/84		
9.695	4-仲丁基-环己醇					1.91/82	1.33/81
10.47	反式-2-辛烯-1-醇			0.85/88			
11.214	2-乙基己醇	0.27/95	2.45/95				
13.918	Z-10-戊二烯-1-醇				0.32/84		
14.46	2-辛烯-1-醇	0.12/84	1.32/90				
14.605	苯乙醇	1.31/89	0.18/86				
17.482	3-十四烯-1-醇					0.21/86	
19.859	反式-2-癸烯醇			2.41/88			
20.35	2-己基癸醇	0.22/91	0.18/94	0.12/88			
20.65	(1R)-6, 6-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-2-甲醇			0.34/81			

续表 1

保留时间/min	中文名称	相对含量/%/匹配程度/%					
		法罗群岛	挪威	澳大利亚	智利	英格兰	加拿大
24.756	顺-9-十四烯醇		1.19/84				
32.12	9-十八烯-1-醇		1.27/93			0.11/95	
32.268	十九烷醇				0.27/91		
39.693	3, 7, 11, 15-四甲基己烯-1-醇(叶绿醇)			0.13/90	0.25/92	0.37/92	0.23/91
	酮类化合物						
2.584	3-羟基-2-丁酮		5.46/98				
8.141	3-乙烯基-环己酮			0.49/85	0.28/82		
9.111	1-羟基-2-甲基-1-苯基-3-戊酮			4.06/82			
9.656	2, 3-辛二酮	1.56/86					
9.694	2-甲基-3-辛酮		4.7/87				
9.71	2, 5-辛二酮			0.67/91	0.54/92		
11.937	5-甲基-3-庚烷-2-酮	0.48/86					
12.935	3, 5-辛二烯-2-酮	2.84/85	3.59/82	0.57/88			
12.936	苯乙酮				0.14/92		
13.556	2-壬酮	0.22/86	0.31/97				
19.92	2-辛基-环己酮					0.22/80	
20.736	2-十一酮	0.61/96	1.52/95	0.12/84			
23.475	二氢-5-戊基 2(3H)-呋喃酮					0.16/87	
23.801	3-甲基-2-戊基-环戊酮	0.18/82					
26.024	2, 6-双(1, 1-二甲基乙基)-2, 5-环己二烯-1, 4-二酮						1.63/84
42.742	四氢-6-壬基-2H-吡喃-2-酮				0.45/91		
47.737	5-十二烷基二氢-2(3H)-呋喃酮						1.18/92
	酯类化合物						
13.861	丁酸 4-十五酯						0.83/88
13.863	丁酸 1-丙基戊酯					1.91/88	
14.87	亚硫酸丁基癸酯	0.29/88					
19.663	2-乙基丁酸, 3-甲基戊-2-基酯	0.15/84					
20.203	环辛醇乙酸乙酯		0.18/86				

续表1

保留时间/min	中文名称	相对含量%/匹配程度/%					
		法罗群岛	挪威	澳大利亚	智利	英格兰	加拿大
23.106	反式-2-(3-环丙基-7-去甲酰基)乙酸甲酯	0.36/82					
29.742	丙酸2-甲基-1-(1,1-二甲基乙基)-2-甲基-1,3-丙二酯			0.18/88			0.13/89
39.699	三氟乙酸油醇酯		0.31/90				
43.87	邻苯二甲酸二丁酯	0.44/98		1.32/98	0.53/97	1.61/98	0.59/98
46.219	五烯酸二十烷乙酯				0.12/86		
	酸类化合物						
2.745	醋酸	2.98/97					
17.453	9,12,15-十八碳三烯酸	0.83/81					
26.472	花生五烯酸			0.69/84	0.41/83		
31.89	8,11,14-二十碳三烯酸				0.13/83		
	碳氢化合物						
6.277	苯乙烯			0.4/91	0.41/92		0.58/90
9.095	2,2-二甲基癸烷		1.4/86				
9.125	3,5,5-三甲基-2-己烯	7.73/93	3.16/91	1.99/85			
10.475	2,2,4,4,6,8,8-七甲基壬烷		0.73/92				
11.024	2,4-七烯					0.5/90	0.92/95
12.813	1-十二烯-3-炔	4.71/88	2.05/85				
13.179	环辛二烯			0.34/81			
13.384	十一烷	0.94/97	0.32/94				
15.97	3-甲基十一烷		0.3/93	0.16/92			
16.022	2,6-壬二烯					0.14/93	0.26/95
16.806	1-十二烯	0.11/87				1.15/85	
17.056	正十二烷	2.28/98	1.28/97	0.34/97	0.25/96		0.28/96
17.502	1,2-环氧-5-环癸烯				0.42/86		
19.606	7-十四烯					3.36/83	4.22/82
19.786	2-癸烯					5.51/92	8.48/92
19.832	3-十二炔	5.64/86					
20.377	1-十四烯		0.23/92				
20.583	十三烷	1.24/97	0.48/97	0.45/96	0.34/96	0.11/94	0.13/93
20.666	1,2-二环丙基-环丁烷						0.31/82
20.825	1-丁烯基环己烷			0.19/85			
20.963	2,4-十二烯					1.34/92	
22.502	1-二十二烯				0.37/84		

续表 1

保留时间/min	中文名称	相对含量/%/匹配程度/%					
		法罗群岛	挪威	澳大利亚	智利	英格兰	加拿大
22.694	5-十三烯						1.99/83
22.929	3, 8-二甲基癸烷			0.34/90			0.24/88
22.942	2-溴十二烷		0.48/89				
23.019	植烷	0.12/93	0.17/94	0.12/89	0.21/88		
23.921	正十六烷	0.61/97	0.65/97	0.79/97	4.71/97	0.48/92	
23.945	十四烷		0.91/97			0.23/95	0.29/95
24.126	长叶烯	0.38/93	0.21/83				
24.584	3-庚烯-5-炔			0.85/82			
25.492	十一烷环戊烷		0.22/91		0.14/88		
25.758	2, 6, 10, 15-四甲基十七烷			0.26/91	0.29/91		
25.765	正十八烷		0.27/92	0.36/97	0.27/96	0.13/97	8.49/96
26.015	1-乙基-1, 5-环辛二烯	0.32/84					
26.043	双 1-环辛烯-1-基				0.63/85		
26.886	1-十五烯	0.12/96	1.21/97			0.11/96	0.1/95
27.082	正十五烷	1.6/97	15.31/96	12.34/97	7.44/97	10.84/97	7.44/97
27.157	1, 4, 8-十二碳三烯	0.2/85					
29.17	3-甲基十五烷	0.27/84	0.2/90		0.27/91		
29.593	14-甲基-8-十六烯					0.19/92	0.31/93
32.271	3-十七烯		0.31/93	0.54/92	0.19/95		0.25/93
32.568	8-十七烯		0.32/94				
32.774	十七烯		1.3/97	0.64/97		0.45/97	0.27/97
32.932	正十七烷			16.25/97			
32.934	2, 6, 10, 14-四甲基-十五烷	11.72/96			15.15/96	12.26/95	
32.966	正二十烷		28.13/93				
33.625	1, 1, 2-三甲基环十一烷		0.37/87				
39.534	1-十九碳烯					0.4/95	
44.32	贝壳杉烯-15-烯						0.35/92
45.721	贝壳杉烯-16-烯						0.46/89
	芳香族化合物						
16.869	萘				0.13/95		
25.941	2, 5-二甲基-2-十一苯			0.15/86			
26.594	(1-环丙基-1-甲基乙基)-苯	0.15/83					
29.654	3-甲基-5-十一苯				0.12/84		
	呋喃类化合物						
9.917	反式-2-(2-戊烯基)呋喃				0.27/88	0.14/84	

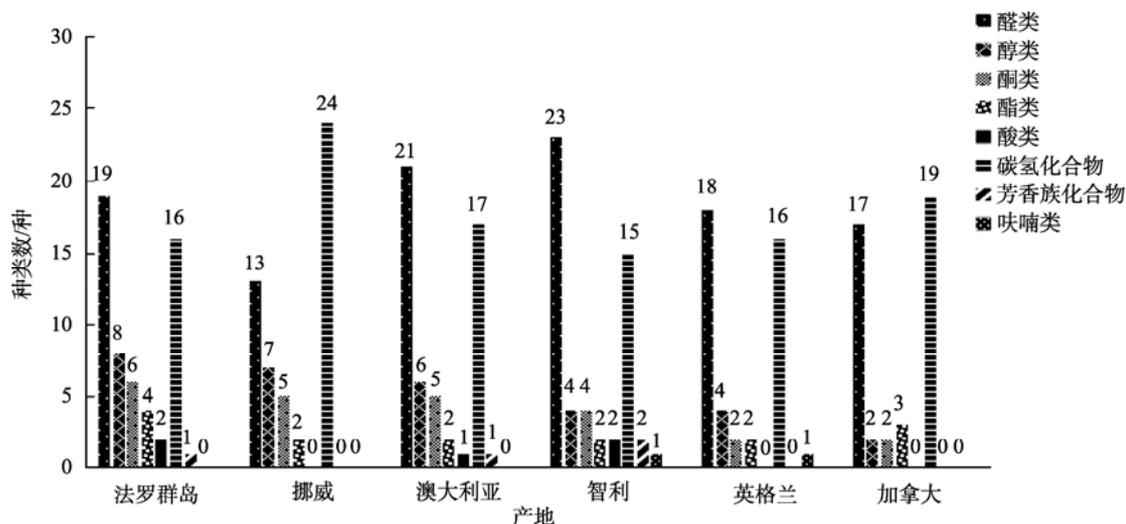


图1 不同产地三文鱼挥发成分种类组成情况

Fig.1 Volatile components of salmon from different habitats

3.2 挥发性成分在三文鱼产地差异分析中的作用

不同产地三文鱼因挥发性风味成分的种类和构成比例不同口感也不相同。挥发性羰基化合物和醇等主体风味物质可能是主要因素。特别是挥发性羰基化合物,它产生原生的、浓郁的香味,而挥发性醇则产生品质较为柔和的气味^[11]。除挪威以外法罗群岛、澳大利亚、智利、英格兰、加拿大三文鱼含有挥发性风味成分均以挥发性羰基化合物和醇类为主,其相对百分含量分别为40.94%、42.2%、48.03%、46.24%、41.89%。而挪威三文鱼挥发性羰基化合物和醇类相对百分含量在六地中最低,仅为34.57%,风味成分以碳氢化合物为主,六地中最高,相对百分含量为60.01%。

3.2.1 醛类化合物在三文鱼产地差异分析中的作用

醛类化合物不仅对鱼类风味贡献较大,对三文鱼风味也起到重要的作用,相对百分含量占比较大。法罗群岛、挪威、澳大利亚、智利、英格兰、加拿大三文鱼中醛类物质的相对百分含量分别为20.55%、7.94%、29.74%、44.01%、39.74%、35.97%。在六个产地三文鱼中都检出己醛、庚醛、壬醛、2-壬醛、4-乙基苯甲醛、十一醛、2-十一醛、2-辛烯醛,其中己醛、壬醛是醛类风味物质中的主要成分,在各地三文鱼中均含量较高,己醛也被确认为是鱼体腥味的主要物质^[12],他们并不是作为产地差异分析的理想指标。英格兰、加拿大三文鱼检出较高含量的2-十一醛,考虑可通过它将英格兰和加拿大三文鱼同其他产地三文鱼加以区分。反式-2-癸烯醛、2,4-辛二烯醛仅在智利的三文鱼中检出,含量分别为2.25%(92)和0.31%(83),匹配度较高的反式-2-癸烯醛作为鉴别智利三文鱼特征风味物质准确度可

能更高。3-甲基丙醛只在法罗群岛三文鱼有检出,含量为0.22%匹配度为92%。2,4-十二碳二烯醛仅在澳大利亚三文鱼中有特征检出,含量为1.35%匹配度为91%,十七醛也仅在澳大利亚三文鱼中有检出,含量为1.48%匹配度达96%,可考虑将这些特征风味物质作为三文鱼产地差异分析的理想指标。另外,在其他五地中均检出2-己烯醛,而挪威三文鱼中其为阴性,同样,十二醛仅在智利三文鱼中没有检出。

3.2.2 醇类化合物在三文鱼产地差异分析中的作用

醇类化合物一般来源于脂肪酸的二级氢过氧化物的降解或是由羰基化合物还原生成的^[13],法罗群岛、挪威、澳大利亚、智利、英格兰、加拿大醇类物质的相对百分含量分别为9.45%、10.56%、4.36%、1.42%、2.6%、1.56%,挪威三文鱼中醇类物质检出稍高于其他几个国家,智利和加拿大醇类化合物含量相对较低。1-辛烯-3-醇被认为与新鲜淡水鱼中的香味物质相关^[14],具有类似蘑菇的气味^[15,16],在法罗群岛、挪威、澳大利亚、智利均检出匹配程度较高的1-辛烯-3-醇而英格兰和加拿大三文鱼中未检出,因此可考虑通过检测1-辛烯-3-醇将英格兰和加拿大三文鱼同其他国家区分出。在澳大利亚、智利、英格兰、加拿大三文鱼中均检测到含量不高但匹配程度较高的3,7,11,15-四甲基己烯-1-醇,而法罗群岛和挪威三文鱼没有检出。正戊醇仅在法罗群岛三文鱼中被检出,含量2.44%匹配度89%。反式-2-癸烯醇仅在澳大利亚三文鱼中被检出,含量2.41%匹配度88%。9-十四烯醇仅在挪威三文鱼中有检出,含量1.19%匹配度84%。十九烷醇仅在智利三文鱼中有检出,含量仅为

0.27%，但匹配程度为 91%，因此不同产地醇类化合物组成不同，含量不同，可通过以上特征醇类化合物对三文鱼产地进行分析。

3.2.3 酮类化合物在三文鱼产地差异分析中的作用

酮类化合物贡献鱼肉甜的花香和果香^[17]。六个产地三文鱼中共同检出的酮类化合物并不多。各地三文鱼中检出酮类化合物相对含量分别为 5.89%、15.58%、5.91%、1.41%、0.38%、2.81%。挪威三文鱼中酮类化合物比例相对较高，其中 3-羟基-2-丁酮、2-甲基-3-辛酮仅在挪威三文鱼中有检出，含量分别为 5.46%(98)和 4.7%(87)且具有较高的匹配程度，有望通过其对挪威三文鱼同其他产地三文鱼加以鉴别。而加拿大三文鱼中检出 2 种特有的酮类风味物质，2, 6-双(1, 1-二甲基乙基)-2, 5-环己二烯-1, 4-二酮和 5-十二烷基二氢-2(3H)-呋喃酮含量分别为 1.63%(84)和 1.18%(92)，可通过对两种物质的检测区分加拿大三文鱼与其他。2, 3-辛二酮仅法罗群岛三文鱼中有检出，相对百分含量为 1.56%匹配程度为 86%。仅澳大利亚三文鱼检出 1-羟基-2-甲基-1-苯基-3-戊酮，相对百分含量为 4.06%匹配度为 82%。英格兰三文鱼中检出酮类化合物相对含量较少，可通过对酮类化合物含量的检测将其区分开来。

3.2.4 酯类化合物在三文鱼产地差异分析中的作用

酯类化合物同样是组成三文鱼挥发性风味成分的一部分，但相对百分含量相较醛类、醇类、酮类较低分别为 1.24%、0.49%、1.5%、0.65%、3.52%、1.55%。在英格兰三文鱼中检出含量相对高的丁酸 1-丙基戊酯，含量为 1.91%，匹配度为 88%，可通过对其的特征检测区分英格兰三文鱼。在六个产地三文鱼中仅挪威三文鱼没有检出邻苯二甲酸二丁酯，除澳大利亚和英格兰三文鱼中其含量超过 1%外，其他三地含量均很低，但检出匹配度均比较高，因此具有一定的准确性，因此可通过检测是否含有邻苯二甲酸二丁酯，区分挪威三文鱼。

3.2.5 酸类化合物三文鱼产地差异分析中的作用

六地三文鱼中检测出酸类化合物种类较少，在法罗群岛检出含量较高的醋酸 2.98%，匹配程度为 97%，虽然含量较高，匹配程度较高但因其对风味的特殊贡献产生此物质原因需进一步验证。故含量低、匹配程度均不高的酸类化合物在产地差异分析中的作用存在一定的局限。

3.2.6 碳氢类化合物三文鱼产地差异分析中的作用

碳氢类化合物作为三文鱼挥发性风味成分的主要组成物质，相对含量较高。法罗群岛、挪威、澳大利亚、智利、英格兰、加拿大三文鱼中碳氢类化合物相对含量分别为 37.99%、60.01%、36.36%、31.09%、37.2%、35.37%，虽有报道称各种烷烃(C6-C19)化合物对鱼类风味贡献较小^[18]，但是当碳氢化合物相对含量较高时，对风味组成有一定的影响。在英格兰和加拿大三文鱼中检测到含量较高的 2-癸烯，分别为 5.51%(92)和 8.48%(92)，因此可

通过检测 2-癸烯将英格兰和加拿大三文鱼同其他产地区别，再通过酯类化合物丁酸 1-丙基戊酯(英格兰三文鱼特有)或者 5-十二烷基二氢-2(3H)-呋喃酮(加拿大三文鱼特有)区分英格兰和加拿大三文鱼。在六个产地中均检测到含量较高的正十五烷，相对含量分别为 1.6%、15.31%、12.34%、7.44%、10.84%、7.44%，因此法罗群岛三文鱼可通过其较低含量正十五烷加以区分外，正十五烷并不是区分所有产地三文鱼较理想的指标。2, 2-二甲基癸烷仅在挪威三文鱼中被检测到，含量 1.4%(匹配度 86%)，可作为挪威三文鱼产地区分的特征风味物质。仅挪威三文鱼中检出 28.13%(匹配度 93%)的正二十烷，仅法罗群岛检出 5.64%(86%)的 3-十二炔。除加拿大外，其他产地均检出正十六烷，除英格兰以外，其他产地均检出正十二烷，这些特征的风味物质均可以作为产地区分的特征指标。

3.2.7 其他化合物

芳香族化合物在三文鱼风味组成中相对含量较低，种类较少。呋喃类化合物仅检出一种，含量和匹配程度均不高，因此可不考虑将二者作为产地差异分析的目标指标。

在挥发性风味物质检测过程中在六个产地样品中均检出少量二丁基苯基甲苯，说明商家在三文鱼运输、储存过程中有添加一定量的防腐剂延迟食物的酸败，为保障三文鱼质量安全。需采取进一步定量检测手段，加强监管。

4 结 论

本文通过固相微萃取-气相色谱质谱检测出不同产地进口三文鱼中的挥发性风味成分，并通过讨论不同产地三文鱼中挥发性风味物质种类和含量组成特征对三文鱼产地区分进行初步探索，为通过挥发性风味物质实现产地鉴别的可行性奠定一定的研究基础，为挥发性风味物质分析应用于三文鱼产地鉴别提供数据依据。智利三文鱼含有醛类相对百分含量最高，挪威三文鱼含有醛类相对百分含量最低。反式-2-癸烯醛、2, 4-辛二烯醛仅在智利的三文鱼中检出。2, 4-十二碳二烯醛和十七醛仅在澳大利亚三文鱼中有检出。2, 3-辛二酮仅法罗群岛三文鱼中有检出。1-羟基-2-甲基-1-苯基-3-戊酮仅在澳大利亚三文鱼中检出。丁酸 1-丙基戊酯仅在英格兰三文鱼中检出。2, 6-双(1, 1-二甲基乙基)-2, 5-环己二烯-1, 4-二酮和 5-十二烷基二氢-2(3H)-呋喃酮仅在加拿大三文鱼中检出，这些特征性的挥发性风味成分可作为特征指标对三文鱼产地进行区分。为提高产地溯源的准确性，发挥挥发性风味物质在产地鉴别中的作用可将多指标作为产地区分的考察指标。本研究为在全球范围内建立健全

水产品产地溯源做出了新的尝试,为保证水产品质量以及保证消费者权益提供数据支持,望为国际水产品行业健康稳定发展做出贡献。

参考文献

- [1] 三文鱼简介 [EB/OL]. [2018-07-02]. <https://wenku.baidu.com/view/fc23aed633d4b14e852468aa.html>
- Introduction to salmon [EB/OL]. [2018-07-02]. <https://wenku.baidu.com/view/fc23aed633d4b14e852468aa.html>
- [2] 吕青,王海波,顾绍平. 可追溯体系及其在水产品安全控制中的作用[J]. 渔业现代化, 2006, (3): 7-9.
- Lv Q, Wang HB, Gu SP. Traceability system and its role in aquatic product safety control [J]. Fishery Mod, 2006, (3): 7-9.
- [3] 马冬红,王锡昌,刘利平,等. 稳定氢同位素在出口罗非鱼产地溯源中的应用[J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 5-7.
- Ma DH, Wang XC, Liu LP, et al. Application of stable hydrogen isotopes in origin traceability of exported tilapia [J]. Food Mach, 2012, 28(1): 5-7.
- [4] 赵新达,刘禹,陶韦,等. 基于稳定同位素指纹的水产品产地溯源的研究—不同产地虾夷扇贝稳定同位素组成特征的分析[C]. 中国环境科学学会科学技术年会论文集, 2018.
- Zhao XD, Liu Y, Tao W, et al. A study on the origin tracing of aquatic products based on stable isotope fingerprint -analysis of stable isotope composition characteristics of scallops from different habitats [C]. Proceedings of the Annual Meeting of Science and Technology, Chinese Academy of Environmental Sciences, 2018.
- [5] Liu XF, Xue CH, Wang YM, et al. The classification of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) according to region of origin using multi-element analysis and pattern recognition techniques [J]. Food Control, 2012, 23(2): 522-527.
- [6] Guo LP, Gong LK, Yu YM, et al. Multi-element fingerprinting as a tool in origin authentication of four east China marine species [J]. J Food Sci, 2013, 78(12): C1852-C1857.
- [7] Masoum S, Malabat C, Jalali-heravi M, et al. Application of support vector machines to ¹H NMR data of fish oils: Methodology for the confirmation of wild and farmed salmon and their origins [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387(4): 1499-1510.
- [8] Tatsadjieu NL, Maïworé J, Hadjia MB, et al. Study of the microbial diversity of *Oreochromis niloticus* of three lakes of Cameroon by PCR-DGGE: Application to the determination of the geographical origin [J]. Food Control, 2010, 21(5): 673-678.
- [9] 董志国,沈双焯,李晓英,等. 中国沿海三疣梭子蟹脂肪酸指纹标记的多元分析[J]. 水产学报, 2013, (2): 192-200.
- Dong ZG, Shen SY, Li XY, et al. Multivariate analysis of fatty acid fingerprinting of *Portunus trituberculatus* in coastal China [J]. J Fisher, 2013, (2): 192-200.
- [10] 翁丽萍. 养殖大黄鱼和野生大黄鱼风味研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2011.
- Weng LP. Research on flavor of breeding large yellow croaker and wild large yellow croaker [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2011.
- [11] 章超桦,平野敏行. 鲫的挥发性成分[J]. 水产学报, 2000, 24(4): 354-358.
- Zhang CH, Ping YMX. Volatile components of *Carassius auratus* [J]. J Fisher, 2000, 24(4): 354-358.
- [12] Yoshiwa T, Morimoto K, Sokamoto K, et al. Volatile compounds of fishy odor in sardine by simultaneous distillation and extraction under reduced pressure [J]. Bull Japanese Soc Sci Fisher, 1997, 63(2): 222-230.
- [13] 焦慧. 海鱼及其制品挥发性风味的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2012.
- Jiao H. Study on the volatile flavor of marine fish and its products [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2012.
- [14] David B, Josephson D. Variations in the occurrences of enzymically derived volatile aroma compounds in salted and freshwater fish [J]. J Agric Food Chem, 1984, 32: 1344-1347.
- [15] 王霞,黄健,侯云丹,等. 电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析黄鳍金枪鱼肉的挥发性成分[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 268-272.
- Wang X, Huang J, Hou YD, et al. Analysis of volatile components in tuna meat by electronic nose coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Sci, 2012, 33(12): 268-272.
- [16] 王锡昌,陈俊卿. 顶空固相微萃取与气质联用法分析鲢肉中的风味成分[J]. 上海水产大学学报, 2005, 14(2): 176-180.
- Wang XC, Chen JQ. Analysis of flavor components in silver carp meat by headspace solid phase microextraction and GC-MS [J]. J Shanghai Fisher

Univ, 2005, 14(2): 176–180.

[17] Cha YJ, Baek HH, Hsieh TC. Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste [J]. *J Sci Food Agric*, 1971, (58): 239–242.

[18] 张慧芳, 李婷婷, 晋高伟, 等. HS-SPME-GC-MS 技术对冷藏鲢鱼片挥发性成分变化的分析[J]. *食品科学*, 2014, 35(24): 130–135.

Zhang HF, Li TT, Jin GW, *et al.* HS-SPME-GC-MS analysis of the change of volatile components in cold storage silver carp fillet [J]. *Food Sci*, 2014, 35(24): 130–135.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



赵 勇, 工程师, 硕士, 主要研究方向为食品质量安全研究。

E-mail: 398211889@qq.com



柏建山, 高级兽医师, 博士, 主要研究方向为水产品质量安全研究。

E-mail: bjslinyi@qq.com

“功能食品与活性物质研究”专题征稿函

功能性食品是指具有功能性成分、可调节人体生理活动功能的食品。目前已研发的功能性食品主要包括: 增强人体体质(增强免疫能力, 激活淋巴系统等)的食品; 防止疾病(高血压、糖尿病、冠心病、便秘和肿瘤等)的食品; 恢复健康(控制胆固醇、防止血小板凝集、调节造血功能等)的食品; 调节身体节律(神经中枢、神经末梢、摄取与吸收功能等)的食品和延缓衰老的食品等。由于其特殊的营养和保健功能, 越来越得到人们的关注。

鉴于此, 本刊特组织“功能食品与活性物质研究”专题, 征集的稿件主要围绕天然活性物质的分离、纯化、提取及综合利用; 活性物质的功能研究; 天然活性物质结构及功能活性分析; 功能食品(多糖、酚类、黄酮类、葡聚糖、蛋白质肽类)等或者您认为与本专题相关有意义的领域。该专题计划在 2020 年 4 月出版。

本刊主编吴永宁研究员与编辑部全体成员特邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 综述、研究论文和研究简报均可。请在 2020 年 2 月 15 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题功能食品与活性物质研究):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿选择“专题: 功能食品与活性物质研究”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsqq@126.com(备注: 功能食品与活性物质研究专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部