

基于电子鼻和气相色谱-质谱法对市场上臭鳊鱼风味物质分析

柯泽华, 刘贵巧, 陈佳悦, 汤静月, 王 斌*

(河北工程大学生命科学与食品工程学院, 邯郸 056038)

摘 要: **目的** 检测市场上主流 6 个品牌臭鳊鱼的挥发性物质, 确定臭鳊鱼共性风味物质、特征风味物质, 验证电子鼻快速检测臭鳊鱼主要成分的可行性。**方法** 通过电子鼻和气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对臭鳊鱼挥发性物质进行检测, 使用风味活性值(odor activity value, OAV)等方法确定出主要风味物质, 利用正交偏最小二乘判别分析方法对电子鼻传感器和臭鳊鱼关键风味的相关性进行分析。**结果** GC-MS 共检测出 86 种挥发性物质。其中乙醇、正己醇、芳樟醇、乙酸、三甲胺、吲哚等物质为 6 个品牌臭鳊鱼所共有, 是臭鳊鱼主要风味物质。通过 Simca 软件将电子鼻结果和 GC-MS 结果做正交偏最小二乘分析, 找到不同物质和探头间的相关性, 建立了三甲胺、吲哚、芳樟醇等关键风味物质与电子鼻的回归模型($R^2 > 0.8$, $P < 0.05$)。**结论** 不同品牌臭鳊鱼风味物质有差异, 但主要风味物质大体相同。电子鼻可以用于臭鳊鱼风味的预测分析。

关键词: 气相色谱-质谱法; 风味物质; 臭鳊鱼; 电子鼻

Analysis of flavor compounds in stinky mandarin fish on the market based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry

KE Ze-Hua, LIU Gui-Qiao, CHEN Jia-Yue, TANG Jing-Yue, WANG Bin*

(College of Life Sciences and Food Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, 056038, China)

ABSTRACT: Objective To detect the volatile substances of six mainstream brands of stinky mandarin fish on the market, determine the common and characteristic flavor substances of stinky mandarin fish, and verify the feasibility of the electronic nose to quickly detect the main components of stinky mandarin fish. **Methods** Volatile substances in stinky mandarin fish were determined by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the main flavor substances were determined by odor activity value(OAV) value and other methods. The correlation between the electronic nose sensor and the key flavor of the mandarin fish was analyzed by orthogonal partial least square discriminant analysis. **Results** A total of 86 volatile substances were detected by GC-MS. Among them, ethanol, n-hexanol, linalle alcohol, acetic acid, trimethylamine, indoles and other substances were existed in 6 brands of stinky mandarin fish, which were the main flavor substances. Orthogonal partial least squares analysis was performed on the electronic nose results and GC-MS results by using Simca software to find the correlation between different substances and the probe, and regression models were established between the electronic nose and key flavor substances such as trimethylamine, indoles and linalool ($R^2 > 0.8$, $P < 0.05$). **Conclusion** There are differences

*通讯作者: 王斌, 教授, 主要研究方向为家禽遗传育种与繁育技术。E-mail: hdwangbin@126.com

*Corresponding author: WANG Bin, Professor, College of Life Sciences and Food Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China. E-mail: hdwangbin@126.com

of flavoring substances between the different brands of stinky mandarin fish, but the main flavor substances are approximately the same. The flavor of stinky mandarin fish can be predicted and analyzed by electronic nose.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; flavoring substances; stinky mandarin fish; electronic nose

1 引言

臭鳊鱼具有独特的风味,是安徽特产的一种发酵鱼。据统计 2018 年臭鳊鱼产业总产值突破 30 亿元,生产厂家有 30 余家^[1],目前产品已经销往全国各地。但产品质量不稳定,缺少可量化的评价标准,这些严重影响了产业的健康发展。风味是臭鳊鱼品质的主要评价因素,常见的风味物质检测方法主要有电子鼻检测法和气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)。电子鼻能快速对产品中风味物质进行类别鉴定,气相色谱-质谱法能对产品中挥发性风味物质进行定性定量检测^[2]。李春萍等^[3]认为臭鳊鱼主要风味物质是三甲胺、芳樟醇、1-辛烯-3 醇等。王伟^[4]认为三甲胺、丁酸、正己醛等是臭鳊鱼的主要风味物质。但这些研究的对象仅为单一品牌臭鳊鱼,而没有对多个臭鳊鱼品牌进行综合评价。鉴于此,本研究以市场上影响力较大的 6 个臭鳊鱼品牌为研究对象,采用电子鼻检测法和气相色谱-质谱法鉴定臭鳊鱼的风味物质,找出不同品牌臭鳊鱼的特征风味物质和共同具有的风味物质,分析电子鼻与质谱检测结果的相关性,旨在为臭鳊鱼风味物质的调控,以及制定可量化的臭鳊鱼的标准提供理论依据。

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

6 个品牌的臭鳊鱼均采购于相应厂商。每个品牌至少 3 个重复,冷冻运输至实验室,于冰箱-18 °C 冻藏,备用。

2,4,6-三甲基吡啶、正构烷烃混合标准品 C7-C40(色谱纯,上海阿拉丁公司)。

SPME 型固相微萃取装置(含二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)涂层萃取头,美国 Supelco 公司); QP-2010 气相色谱-质谱(日本岛津公司); Spme 手动进样器、DB-WAX 毛细管色谱柱(30 m×0.20 mm, 0.25 μm, 美国 Agilent 公司); EPA/VOA 螺纹进样瓶(30 mL, 美国 SuperTech 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品前处理

将 6 个不同品牌臭鳊鱼鱼肉分别搅碎。每个样品取 10 g 于 30 mL 螺纹进样瓶中。将萃取头插入螺纹瓶中萃取。萃取温度 70 °C, 萃取时间 40 min, 每个品牌样品至少做 3

个重复^[2]。

2.2.2 电子鼻检测

利用中国农业大学自主研制的电子鼻进行检测^[5],方法参照文献^[6]。

2.2.3 气相色谱-质谱检测

(1) 色谱条件

色谱柱为: DB-WAX 毛细管色谱柱(30 m×0.20 mm, 0.25 μm), 进样口温度: 250 °C, 程序升温初始温度为 30 °C, 保持 1 min。以 4 °C/min 上升至 92 °C, 保持 2 min, 以 5 °C/min 上升至 200 °C, 以 6 °C/min 上升至 240 °C, 保持 6 min。载气流速 1 mL/min, 不分流进样。

质谱条件: 电离方式(EI); 电子能量 70 eV; 接口温度 250 °C; 离子源温度 250 °C; 质谱扫描范围 29~450 *m/z*, 采集模式为全扫。

(2) 定性与定量

1) 定性方法

实验数据通过 XCALIBUR 系统软件处理, 挥发性化合物采用 NIST2.0LIBRARY 标准谱库鉴定, 要求正反匹配度(SI/RSI)均大于 800, 匹配度最大值为 1000。在与样品相同的气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)条件下, 结合 C₅-C₂₅ 正构烷烃的色谱结果, 进一步计算挥发性风味物质的保留指数(retention index, RI)。综合 MS 和 RI 鉴定结果, 对风味物质进行鉴定。计算公式如下。

$$RI = 100 \times \frac{T_X - T_N}{T_{N+1} - T_N} \times 100 N$$

其中: T_X : 待测物保留时间, min; T_N : 与待测物含有相同碳原子正构烷烃的保留时间, min; T_{N+1} 比待测物碳原子数多 1 的正构烷烃保留时间, min; N : 待测物碳原子数。

2) 相对定量测定

样品中加入 1 μL 0.1% 的 2,4,6-三甲基吡啶作为内标, 对挥发性风味物质进行相对定量分析。根据内标和挥发性物质峰面积的比例计算化合物浓度。

$$\text{化合物浓度} = \frac{\text{化合物面积}}{\text{内标物面积}} \times \text{内标浓度}$$

2.2.4 数据分析

每个样品至少设置 3 个重复, 数据结果采用 SPSS 进行统计分析、一般线性回归及显著性分析($P < 0.05$), 绘图由 Origin 8.5 和 Excel 2013 完成。用 Simca 14.1 分析关键风味物质与电子鼻数据之间的关系, 并绘图。

3 结果与分析

3.1 不同品牌臭鳊鱼挥发性物质组成分析

本研究采用固相微萃取-GC-MS 方法对市面上的 H1、H2、H3、H4、H5、H6 6 个品牌的臭鳊鱼进行了挥发性物质的测定。样品中挥发性物质经 (DVB/CAR/PDMS) 图层探头萃取, GC-MS 分析, MS 和 RI 方法鉴定, 共鉴定出 86 种化合物, 根据化合物特点将其分为 9 类, 分别为: 醇类、酮类、醛类、酸类、酯类、含氮类、烯类和其他化合物, 其中氨基类物质 2 种, 醇类物质 25 种, 醚类物质 2 种, 酸类物质 19 种, 酯类物质 15 种, 酮类物质 7 种, 烯类物质 7 种, 其他物质 2 种, 其中乙醇、正己醇、芳樟醇、1-辛烯-3-醇、正丁醇、正己醛、乙酸、丙酸、4-邻甲苯丁酸、4'6-二甲基-2-羟基苯乙酮、三甲胺、吡啶等物质为 6 个品牌臭鳊鱼所共有。

由图 1 可以看出, 不同品牌的臭鳊鱼总挥发性物质及各类挥发性物质在总挥发性物质中的占比不同, 其中挥发性物质总量最高的为 H2(3230.39 ng/g), 其次是 H1(3155.68 ng/g)、H3(2238.49 ng/g)、H5(2222.79 ng/g)、H4(2084.26 ng/g), 挥发性物质最少的为 H6(1945.97 ng/g)。从不同类型的物质占比来看, 大多数品牌的臭鳊鱼醇类、氨基类、酸类含量占比较高, 醇类所占百分比为 33.77%~77.08%, 其中 H5 含量

最高为 77.08%, H1、H2、H3、H6 的含量分别为 50.05%、54.12%、49.70%、44.33%, H4 最少为 31.5%。

氨基类化合物所占比例较高的为 H6(20.04%)、H1(18.36%)。占比较低的为 H5(3.32%)、H4(5.79%)、H3(8.13%)、H2(2.73%)。酸类物质含量较高的为 H6(22.71%)、H2(26.16%), 含量居中的为 H4(16.72%)、H3(15.42%)、H1(15.49%), 含量最少的为 H5(12.65%)。醛类含量除 H4(38.18%)含量较高外, 其余几个品牌含量均较低, 分别为 H3(3.7%)、H1(3.37%)、H5(4.51%)、H6(3.23%)、H2(0.73%)。烯类物质含量差异也较大, 含量最高的为 H3(13.02%), H4 最低为 0, 其余品牌臭鳊鱼烯类物质含量在 0.18%~3.98%之间。酯类物质含量普遍较低, 最高的为 H2(9.18%), 其次是 H4(2.32%)、H6(2.2%)、H3(1.04%)、H1(0.59%)、H5(0.39%)。酮类物质含量在 0.74%~4.71%之间, 含量最高的是 H1(4.71%), 其次是 H3(3.97%)、H6(2.65%)、H2(2.39%)、H4(1.98%)、H5(0.89%)。醚类物质主要为二甲基二硫醚和茴香脑, 这类物质在臭鳊鱼中含量也较低, H2、H5 含量为 0, H1、H3、H4、H6 含量分别为 2.13%、4.59%、3.25%、3.76%。

3.2 不同品牌臭鳊鱼气味活度值

由表 1 可以看出, 不同品牌臭鳊鱼气味活度值不同, 6 个品牌臭鳊鱼不同类型的挥发性物质气味活度值总结如下:

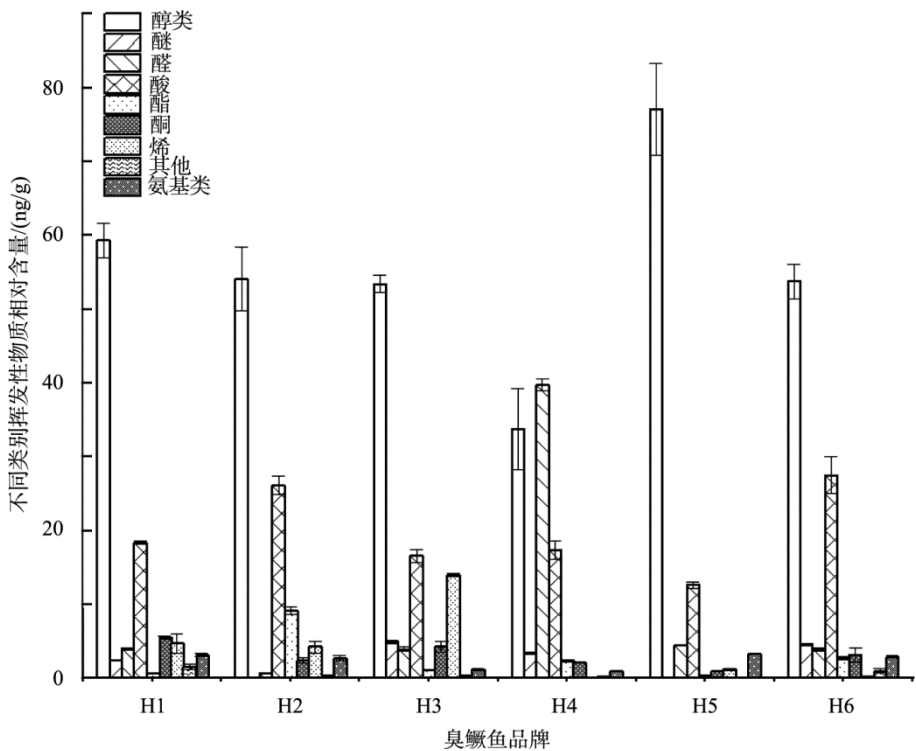


图 1 不同品牌臭鳊鱼挥发性物质组成(n=3)

Fig.1 Composition of volatile substances in different brands of smelly mandarin fish(n=3)

(1) 氨基类物质

氨基类含氮化合物是臭鳊鱼主要的风味物质, 包括三甲胺和吡嗪。其中三甲胺有腐烂鱼味^[10], 阈值很低, 在 6 个品牌臭鳊鱼中气味活度值很高, 它赋予臭鳊鱼淡淡的臭味, 肠杆菌科的一些微生物等能将氧化三甲胺在还原酶的作用下转化为三甲胺, 也有一些微生物通过分解卵磷脂产生三甲胺^[13], 本实验测定的 6 个品牌的臭鳊鱼中三甲胺含量分别为 548.81、38.91、174.47、112.82、51.25、380.10 ng/g, 略低于王伟^[4]测定的发酵 8 d 的臭鳊鱼的三甲胺含量(560.1 ng/g)。目前还没有臭鳊鱼的限量标准, 建议在大量数据的基础上建立相关标准。

吡嗪主要存在于天然植物中, 如茉莉花、苦橙花、水仙花、香罗等中, 微生物降解色氨酸也可以产生吡嗪^[14], 低浓度的吡嗪具有花香, 高浓度呈臭味。6 个品牌臭鳊鱼吡嗪含量各不相同, 最低的为 7.56 ng/g, 最高 49.22 ng/g。与王伟等^[4]的测定结果 9.25 ng/g 基本一致。

(2) 酯类化合物

酯类中的多数化合物气味较好^[15]醋酸乙酯具有发酵后奶油味, 乙酸芳樟酯具有柠檬、生梨、薰衣草的香味, 乙酸异戊酯有香蕉气味。6 个品牌的臭鳊鱼酯类物质含量不同, 品牌 H1、H4、H6、H5 等没有气味活度值大于 1 的酯类物质, H2 气味活度值大于 1 的酯类物质是乙酸芳樟酯, 气味活度值为 2.146, H3 气味活度值大于 1 的酯类物质是乙酸乙酯, 活度值为 1.764。

(3) 醇类化合物

醇类化合物可以通过糖代谢、脂质代谢、蛋白代谢等多种途径产生。戊醇可以来源于亚油酸的分解, 己醇可以来源于棕榈酸和油酸的分解, 辛醇可以来源于油酸氧化^[16], 芳樟醇多数来源于植物, 但酵母菌也可以分解香叶醇为芳樟醇。不同的醇类产生的风味物质不同, 如正己醇有果香气; 芳樟醇类有似花香的气味; 甲硫醇有香甜味、菜心味; 1-辛烯-3-醇有食用菌类类似的味道; 4-萜烯醇具有胡椒味; 桉叶油醇为樟脑味^[17]; 3-甲基-1-丁醇的味道辛辣难闻。在 6 个品牌的臭鳊鱼中, 醇类物质对它们风味的贡献不同, 在品牌 H1 中, 气味活度值大于 1 的醇类物质有 4 种, 这 4 种物质及它们的活度值分别为桉叶油醇(155.69)、4-萜烯醇(269.64)、芳樟醇(84.84)、1-辛烯-3-醇(27.01); 在品牌 H2 中, 气味活度值大于 1 的醇类物质有 5 种, 包括甲硫醇(339)、芳樟醇(314.71)、桉叶油醇(102.62)、1-辛烯-3-醇(33.51)、正己醇(6.27); 在品牌 H3 中, 气味活度值大于 1 的醇类物质有 7 种, 分别是甲硫醇(2014.5)、芳樟醇(95.90)、桉叶油醇(220.19)、4-萜烯醇(88.29)、1-辛烯-3-醇(26.69)、正己醇(4.27)、3-甲基-1-丁醇(1.75); 在品牌 H4 中, 气味活度值大于 1 的醇类物质有 4 种, 分别为芳樟醇(3.09)、1-辛烯-3-醇(69.3)、正己醇(6.69)、3-甲基-1-丁醇(4.87); 在品

牌 H5 中, 气味活度值大于 1 的醇类物质有 3 种, 分别是芳樟醇(366.31)、1-辛烯-3-醇(35.06)、正己醇(4.36); 在品牌 H6 中, 气味活度值大于 1 的醇类物质有 5 种, 1-辛烯-3-醇(30.29)、4-萜烯醇(29.67)、桉叶油醇(15.73)、芳樟醇(9.26)、正己醇(2.65)。由以上数据可以看出, 6 个品牌的臭鳊鱼中芳樟醇对香味贡献有主要作用, 李春萍^[3]认为臭鳊鱼的中芳樟醇可能来自臭鳊鱼的腌渍料, 花椒是臭鳊鱼加工过程中常用的辅料, 花椒中含有大量的芳樟醇, 臭鳊鱼中的芳樟醇部分来源于此。

(4) 酸类化合物

酸类化合物主要来源于微生物和内源酶对糖类及脂肪的代谢。其中脂肪被水解酶降解会生成乙酸、油酸, α -酮酸, 在脱羧酶的作用下能生成 3-甲基丁酸、2-甲基丁酸。清酒乳杆菌可以产生乳酸、乙酸等酸性物质^[11], 丁酸梭菌、酪丁酸梭菌、嗜热丁酸梭菌等可以分解糖类物质产生丁酸^[9], 克氏梭状芽胞杆菌(*Clostridium kluyveri*)可以转化乙醇、乙酸为丁酸、己酸^[18]。瘤胃球菌科细菌(*Ruminococcaceae spp.*)能将乳酸转化为己酸, 己酸在乙醇存在的条件下可形成辛酸。酸类也是臭鳊鱼的主要风味物质, 丁酸具有哈喇奶油味, 4-甲基戊酸呈酸的刺鼻味, 乙酸具有醋香^[19], 正己酸有汗臭味, 正戊酸有令人不愉快的气味, 2-甲基丁酸呈现甜香味、奶酪香。由表 1 可以看出, 在 6 个臭鳊鱼品牌中, 气味活度值大于 1 的酸类物质 H1 有 8 种, 分别为乙酸、丁酸、4-邻甲苯丁酸、正戊酸、2-甲基丁酸、异丁酸、丙酸、正己酸, H2 与 H1 相比少 1 种丁酸; H3 与 H1 相比, 8 种酸都有, 但在含量上比 H1 降低约 1/2, H4 与 H1 相比没有 4-甲基戊酸、正戊酸、2-甲基丁酸、异丁酸 4 种酸, 增加了正己酸。H5 与 H1 相比缺少了正戊酸、异丁酸两种酸类物质, 其酸类物质含量与 H3 酸类物质含量相近, 约为 H1 酸类物质含量的 1/2, H6 与 H1 相比 8 种酸都有, 乙酸、正戊酸、2-甲基丁酸活度值低于 H1, 但丁酸、异丁酸、4-甲基戊酸活度值高于 H1。

(5) 烯类

6 个品牌臭鳊鱼中检出 9 种烯类物质, 具有芳香气味, 但由于多数种类阈值较高, 气味活度值大于 1 的只有柠檬烯, 柠檬烯具有菠萝香、花香, 赋予臭鳊鱼水果香味, 6 个品牌的气味活度值分别为 H1(1.34)、H2(3.7)、H3(6.24)、H4(0)、H5(1.58)、H6(0.3)。臭鳊鱼中的烯类物质来源于制作过程中的香辛料, 风味活度值大于 0 小于 1 的烯类物质, 在臭鳊鱼风味形成过程中起辅助作用。

(6) 酮类

酮类物质形成的机制可能是不饱和脂肪酸的热降解、脂肪氧化、氨基酸降解以及美拉德反应^[20]。6 个品牌臭鳊鱼中检出 7 种酮类物质, 占总挥发性物质含量的 0.74%~4.71%, 其中气味活度值大于 1 的品牌有 H4、H6,

气味活度值大于 1 的酮类物质只有一种, 是 2,3-辛二酮, 它呈现甜的奶油香, 气味活度值分别为 H4(3.09)、H6(1.24)。

(7)醛类

6 个品牌臭鳊鱼中检出 7 种醛类物质, 品牌 H4 醛类物质占总挥发性物质的比率最高为 38.18%, H2 醛类物质占总挥发性物质的比率最小为 0.66%, 其余 4 个品牌醛类物质占总挥发性物质的 3.22%~3.73%, 这 7 种醛类物质中, 气味活度值大于 1 的品牌 H1 中醛类物质分别为辛醛(60.45)、壬醛(24.52)、己醛(3.17); 气味活度值大于 1 的 H2 中醛类物质只有 1 种为己醛(5.27); 气味活度值大于 1 的 H3 中醛类物质只有 3 种为壬醛(18.63)、辛醛(13.15)己醛(8.27); 气味活度值大于 1 的 H4 中醛类物质有 5 种, 包括壬醛(30.46)、己醛(27.54)、正辛醛(21.33)、苯甲醛(14.27)、庚醛(9.6), (*E*)-反-2-辛烯醛的气味活度值为 0.92, 接近 1。气味活度值大于 1 的 H5 中醛类物质有 4 种, 包括壬醛(23.45)、正辛醛(15.97)、己醛(6.24)、庚醛(6.96); 气味活度值大于 1 的 H6 中醛类物质有 4 种, 为壬醛(20.27)、正辛醛(6.52)、己醛(4.92)、庚醛(1.23)。正己醛呈青草味, 庚醛呈现鱼腥味, 正辛醛有花香、果

香。壬醛有鱼味, 青草味, 苯甲醛有坚果香味^[21]。目前认为己醛、庚醛、戊醛、辛醛、壬醛等可以由不饱和脂肪酸氧化获得。苯甲醛由苯甲醇的氧化或由微生物代谢芳香氨基酸、苯甲酸及 4-羟基苯甲酸生成^[22]。(*E*)-反-2-辛烯醛有类似于榛子的香气。由此可见醛类对臭鳊鱼的风味贡献较大。

(8)醚类

本实验的醚类物质主要是二甲基二硫醚和茴香脑, 二甲基二硫醚是含硫氨基酸的降解产物, 有类似葱、蒜的臭味, 6 个品牌的臭鳊鱼中只有 H1、H6 检出, 气味活度值分别为 H1(5.07)、H6(16.42); 茴香脑带有茴香味, 6 个品牌的臭鳊鱼中 H2、H5 未检出, 其余 4 个品牌的气味活度值分别为 H1(4.12)、H3(6.85)、H4(4.52)、H6(3.67), 醚类物质赋予臭鳊鱼特有的臭味及茴香的香味, 茴香脑来源于香料八角、小茴香。

由此可见, H1 气味活度值大于 1 的有 21 种, H2 有 17 种, H3 有 23 种, H4 有 19 种, H5 有 16 种, H6 有 22 种, 6 个品牌共有的风味物质是乙酸、吡啶、三甲胺、4-邻甲苯丁酸、芳樟醇、1-辛烯-3-醇、丙酸、正己醇、正己醛等。

表 1 不同品牌臭鳊鱼挥发性物质气味活度值
Table 1 Odor activity of volatile components of different brands of mandarin fish

物质名称	文献阈值	气味活度值					
		H1	H2	H3	H4	H5	H6
吡啶	0.003 ^[7]	10203.33	16406.67	2520.00	2650.00	7526.67	3280.00
乙酸	0.006 ^[7]	8838.33	17151.67	4273.33	9535.00	3436.67	5353.33
三甲胺	0.10 ^[8]	5488.10	389.2	1744.70	1128.20	512.50	3801.00
4-甲基戊酸	0.40 ^[7]	294.88	802.30	155.35	0.00	136.53	535.63
丁酸	0.20 ^[8]	549.80	0.00	312.00	345.95	356.90	220.10
4-邻甲苯丁酸	0.20 ^[7]	217.00	357.15	217.40	377.15	138.05	203.35
正戊酸	0.037 ^[7]	403.78	1198.38	167.84	0.00	0.00	120.54
1-辛烯-3-醇	1.50 ^[9]	27.01	33.51	26.69	69.30	35.06	30.29
4-萜烯醇	340.00 ^[7]	269.24	0.00	88.29	0.00	0.00	29.67
壬醛	1.10 ^[8]	24.52	0.00	18.63	30.45	23.44	20.27
2-甲基丁酸	0.70 ^[7]	40.37	127.29	19.69	0.00	26.03	19.04
二甲基二硫醚	1.10 ^[8]	5.07	0.00	0.00	0.00	0.00	16.42
桉叶油醇	0.26 ^[9]	155.69	102.62	220.19	0.00	0.00	15.73
芳樟醇	2.50 ^[9]	84.84	314.71	95.90	3.09	366.31	9.26
异丁酸	1.50 ^[7]	5.20	7.05	3.66	0.00	0.00	8.86
丙酸	5.70 ^[7]	7.17	14.24	3.35	6.87	4.71	6.65
正辛醛	0.60 ^[8]	60.45	0.00	13.15	21.33	15.97	6.52

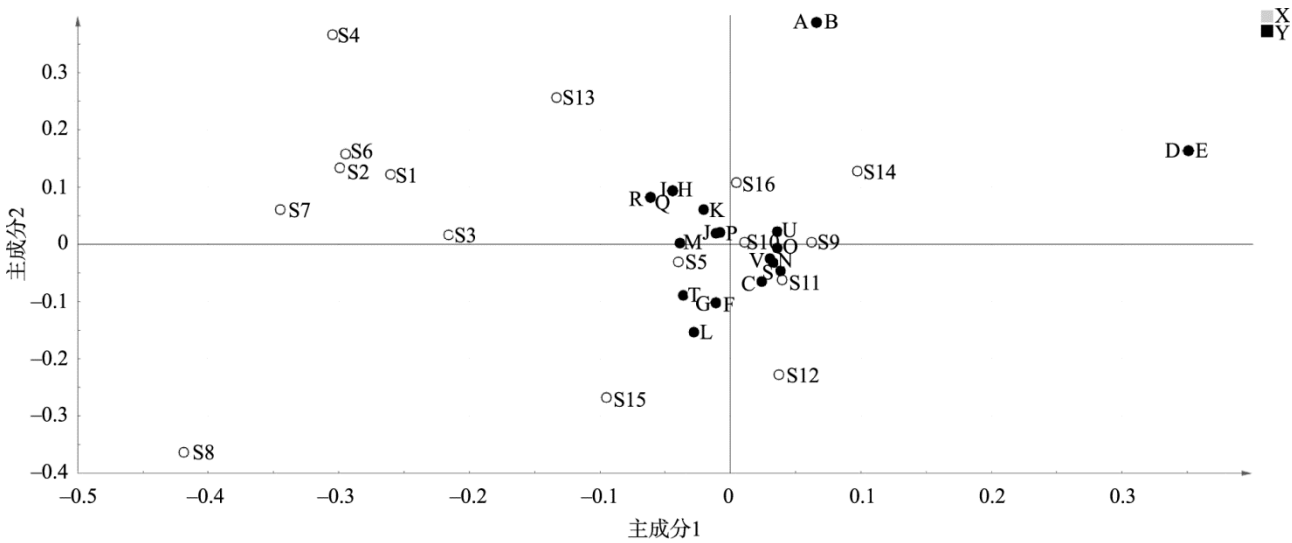
续表 1

物质名称	文献阈值	气味活度值					
		H1	H2	H3	H4	H5	H6
正己醛	4.50 ^[10]	3.17	5.27	8.27	27.54	6.24	4.92
茴香脑	15.00 ^[9]	4.12	0.00	6.85	4.52	0.00	3.67
正己醇	5.70 ^[9]	3.36	6.27	4.26	6.69	4.36	2.65
2,3-辛二酮	12.00 ^[9]	0.00	0.00	0.82	3.09	0.00	1.24
庚醛	2.90 ^[8]	0.00	0.00	0.00	9.60	6.96	1.23
柠檬烯	10.00 ^[11]	1.38	3.70	6.24	0.00	1.58	0.35
苯甲醛	41.70 ^[12]	0.00	0.00	0.18	14.27	0.40	0.11
甲硫醇	0.02 ^[10]	0.00	339.00	2014.50	2169.50	0.00	0.00
正己酸	0.60 ^[9]	0.00	0.00	0.00	30.35	0.00	0.00
3-甲基-1-丁醇	4.00 ^[9]	0.00	0.00	1.75	4.87	0.00	0.00
(E)-反-2-辛烯醛	3.00 ^[9]	0.00	0.00	0.00	0.92	0.00	0.00
乙酸乙酯	5.00 ^[9]	0.00	0.00	1.76	0.00	0.00	0.00
乙酸芳樟酯	110.90 ^[9]	0.17	2.15	0.08	0.00	0.00	0.00
乙酸异戊酯	33.00 ^[9]	0.00	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00

3.3 主要风味物质和电子鼻相关性分析

通过电子鼻数据和 GC-MS 结果建立相关性分析, 由图 2 可知和探头 S₂ 有正相关的有 4-萜烯醇、反式-2-辛烯-1-醇; 和探头 S₃ 呈负相关的是芳樟醇、甲硫醇; 和探头 S₄ 呈正相关的有 4-萜烯醇、反式-2-辛烯-1-醇、正戊醇; 和探头 S₅ 呈显著负相关的有月桂烯、芳樟醇、甲硫醇; 和探头 S₇

呈负相关的有芳樟醇、甲硫醇; 和探头 S₈ 呈负相关的有芳樟醇、甲硫醇、吡嗪。和探头 S₉ 呈正相关得有棕榈酸; S₁₆ 和棕榈酸显著正相关。S₁₆ 探头与 4-萜烯醇显著正相关。表明电子鼻对于臭鳊鱼挥发性成分具有较好检测效果。探头 S₂、S₃、S₄、S₅、S₇、S₈、S₉、S₁₆ 这 9 个传感器数据可以对臭鳊鱼风味物质进行进行采集和收集。



注: A: 三甲胺, B: 吡嗪, C: 正己醇, D: 芳樟醇, E: 甲硫醇, F: 1-辛烯-3-醇, G: 正辛醇, H: 4-萜烯醇, I: 反式-2-辛烯-1-醇, J: 桉叶油醇, K: 正戊醇, L: 正己醛, M: 壬醛, N: 乙酸, O: 丙酸, P: 异丁酸, Q: 丁酸, R: 4-甲基戊酸, S: 棕榈酸, T: 2,3-辛二酮, U: 月桂烯, V: 柠檬烯。

图 2 传感器相对变化值与关键风味物质关系的正交偏最小二乘判别分析图

Fig.2 Orthogonal partial least squares discriminant analysis diagram of the relationship between sensor relative change value and key flavor substances

3.4 关键风味物质和电子鼻回归分析

以风味物质相对含量为因变量, 电子鼻相应特征值为自变量使用逐步回归建立模型。结果如下:

三甲胺: $Y_1=1.655X_1+0.74X_3-1.798$
吡嗪: $Y_2=411.317X_{10}+21.353X_8-607.97$
1-辛烯-3-醇: $Y_3=355.96X_{10}+4119X_5-4638.15$
芳樟醇: $Y_4=355X_{10}+4119X_5-4638.15$
正己醛: $Y_5=554.62X_{10}-708.056$
棕榈酸: $Y_6=174.845X_{14}-270.163$
氨基甲酸苯酯: $Y_7=20.42-9.283X_{15}$
戊二酸二甲酯: $Y_8=27-12.16X_{15}$

其中: X_n 是所对应电子鼻探头检测值; Y_n 为各物质含量, ng/g。

表 2 是对上述几个模型进行相关性和显著性验证。由表 2 可知上述各模型中 $R^2>0.8$, $P<0.05$, 说明该模型具有可靠性。因此, 通过电子鼻结果来预测臭鳊鱼中质谱检测结果是可行的, 能根据方程对三甲胺、吡嗪、芳樟醇等臭鳊鱼的主要风味物质进行预测分析。

表 2 回归模型的检验结果
Table 2 Test results of regression model

模型	<i>R</i>	<i>R</i> ²	标准估计误差	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值
<i>Y</i> ₁	0.96	0.93	0.06	67.40	0.00
<i>Y</i> ₂	0.97	0.93	11.30	29.45	0.00
<i>Y</i> ₃	0.97	0.94	8.03	28.70	0.04
<i>Y</i> ₄	0.95	0.90	157.67	18.33	0.01
<i>Y</i> ₅	0.93	0.86	11.43	31.30	0.03
<i>Y</i> ₆	0.92	0.84	0.97	26.73	0.04
<i>Y</i> ₇	0.91	0.83	1.36	23.63	0.04
<i>Y</i> ₈	0.92	0.85	4.80	27.92	0.03

4 结 论

臭鳊鱼风味物质组成复杂, 不同品牌臭鳊鱼在气味种类及气味活度值(气味强弱)上存在共性也存在差异, 这些差异构成了不同类型的臭鳊鱼产品特点。6 个品牌臭鳊鱼共有的气味成分为乙酸、吡嗪、三甲胺、4-邻甲苯丁酸、芳樟醇、1-辛烯-3-醇、丙酸、正己醇、正己醛等。电子鼻能通过预测模型对其中正己醇、芳樟醇、1-辛烯-3-醇、正己醛等成分进行预测分析, 可快速、低成本用于臭鳊鱼产品风味的检测。但目前研制的电子鼻设备存在一定的缺陷, 下一步将研制专属于臭鳊鱼风味物质检测的电子鼻设备。

参考文献

[1] 周迎芹, 鄢嫣, 林心萍, 等. 安徽省臭鳊鱼加工产业调研及分析[J]. 农产品加工, 2020, (5): 68–75.
Zhou YQ, Yan Y, Lin XP, *et al.* Research and analysis on the processing industry of stinky mandarin fish in Anhui province [J]. Process Agric Prod, 2020, (5): 68–75.

[2] Li CP, Wu JJ, Li Y, *et al.* Identification of the aroma compounds in stinky mandarin fish (*Siniperca chuatsi*) and comparison of volatiles during fermentation and storage [J]. Int J Food Sci Technol, 2013, 48(11): 2429–2437.

[3] 李春萍. 臭鳊鱼发酵中营养和风味变化的研究[J]. 杭州: 浙江工商大学, 2014.
Li CP. Studies on the changes of nutrition and flavor in the fermentation of stinky mandarin fish [J]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2014

[4] 王伟. 臭鳊鱼的营养成分, 理化性质, 风味特征及菌相组成[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
Wang W. Nutrient composition, physical and chemical properties, flavor characteristics and bacterial phase composition of the mandarin fish [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.

[5] 郑丽敏, 任发政, 葛克山, 等. 一种电子鼻系统的气体采集, 通气与密闭装置: 中国, 201527429U [P]. 2010-07–14.
Zheng LM, Ren FZ, Ge KS, *et al.* A gas acquisition, ventilation and airtight device for an electronic nose system: China, 201527429U [P]. 2010-07–14.

[6] 杨鑫, 郑丽敏, 杨璐. 基于电子鼻的红肠风味评价[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 177–184.
Yang X, Zheng LM, Yang L. Evaluation of red sausage flavor based on electronic nose [J]. Food Sci, 2019, 40(16): 177–184.

[7] Chemical Book [EB/OL]. [2020-10-08]. <https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6332996.htm>.

[8] Giri A, Osako K, Ohshima T. Identification and characterisation of headspace volatiles of fish miso, a Japanese fish meat based fermented paste, with special emphasis on effect of fish species and meat washing [J]. Food Chem, 2010, 120(2): 621–631.

[9] 王蔚新. 酸鱼发酵过程中蛋白质降解及其风味形成机制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
Wang WX. Protein degradation and its flavor formation mechanism in sour fish fermentation [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017

[10] 王珏. 鲈鱼干制过程中营养和风味物质变化研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2018.
Wang J. Nutritional and flavoring changes during drying [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2018.

[11] 程玉娇. 宽皮柑橘果汁中挥发性硫化物和风味活性组分研究[J]. 重庆: 西南大学, 2020.
Cheng YJ. Studies on volatile Sulfide and flavor active components in citrus juice with broad peel [J]. Chongqing: Southwest University, 2020.

[12] 程华峰, 葛孟甜, 吴浩然, 等. 3 种生态环境中华绒螯蟹肉挥发性风味特征的比较[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(23): 247–256.
Cheng HF, Ge MT, Wu HR, *et al.* Comparison of volatile flavor characteristics of Chinese *Eriocheir* crab meat in three ecological environments [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(23): 247–256.

[13] 唐森, 李军生, 胡金鑫, 等. 应用挥发胺/氧化三甲胺摩尔比值评价罗非鱼新鲜程度的可行性分析[J]. 广东农业科学, 2015, 42(4): 99–105.

- Tang S, Li JS, Hu JX, *et al.* Feasibility analysis of tilapia freshness evaluation using volatile amine/trimethylamine oxide mole ratio [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2015, 42(4): 99–105.
- [14] 庄洋, 田盼盼, 陈美林, 等. 不同发酵菌对腐乳风味的影响[J]. *湖北民族学院学报(自然科学版)*, 2017, 35(3): 270–277.
- Zhuang Y, Tian PP, Chen ML, *et al.* Effects of different fermented bacteria on the flavor of fermented bean curd [J]. *J Hubei Univ Nat (Nat Sci Ed)*, 2017, 35(3): 270–277.
- [15] Qian MC, Wang YY. Seasonal variation of volatile composition and odor activity value of 'marion' (*Rubus* spp. hyb) and 'thornless evergreen' (*R. laciniatus* L.) blackberries [J]. *J Food Sci*, 2005, 70(1): C13–C20.
- [16] 马华荣, 黄启超, 殷红, 等. 干腌火腿脂类的研究现状[J]. *肉类研究*, 2009, (5): 6–10.
- Ma RH, Huang QC, Yin H, *et al.* Research status of lipids in dry-cured ham [J]. *Meat Res*, 2009, (5): 6–10.
- [17] 潘从飞. 蜡梅花及其超临界 CO₂ 萃取物化学成分的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- Pan CF. Studies on the chemical constituents of *Prunus sinensis* and its supercritical CO₂ extract [D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [18] Carpino S, Randazzo CL, Pino A, *et al.* Influence of PDO Ragusano cheese biofilm microbiota on flavour compounds formation [J]. *Food Microbiol*, 2017, 61: 126–35.
- [19] 唐杰. 赤水晒醋醋曲品质, 微生物多样性及制曲工艺的探究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- Tang J. Research on quality, microbial diversity and Koji making process of red water sunburn vinegar [D]. Chongqing: Southwest University, 2018.
- [20] 常诗洁, 杨志颖, 殷玲, 等. 香辣草菇风味产品的加工及其风味特性分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(8): 135–140.
- Chang SJ, Yang ZL, Yin L, *et al.* Processing and flavor characteristics analysis of spicy straw mushroom flavor products [J]. *Food Sci*, 2008, 39(8): 135–140.
- [21] 刘登勇. 气味指纹技术的建立及其在腌腊肉制品中的应用[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.
- Liu DY. Establishment of odor fingerprint technology and its application in Preserved meat products [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2008.
- [22] 朱志远. 发酵剂对发酵香肠生物胺含量及理化品质的影响研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
- Zhu ZY. Effect of starter culture on bioamine content and physicochemical quality of fermented sausage [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



柯泽华, 主要研究方向为食品加工。
E-mail: 294766411@qq.com



王 斌, 教授, 主要研究方向为家禽
遗传育种与繁育技术。
E-mail: hdwangbin@126.com