

# 油浸鲣鱼罐头贮藏过程中挥发性成分的变化规律研究

王朝阳<sup>1</sup> 王祖忠<sup>1</sup> 李 晔<sup>1</sup> 周 君<sup>1</sup> 张凌芷<sup>1</sup> 苏秀榕<sup>1\*</sup> 夏静波<sup>2</sup> 王求娟<sup>2</sup> 陈义方<sup>2</sup> 吕 燕<sup>3</sup>

(1. 宁波大学海洋学院 浙江宁波 315211;

2. 宁波今日食品有限公司 浙江宁波 315502;

3. 农业部农产品质量安全监督检验测试中心(宁波) 浙江宁波 315043)

**摘 要:** 运用电子鼻和顶空固相微萃取气质联用(headspace solid phase micro extraction gas chromatograph-mass spectrometer, HS-SPME-GC-MS)技术,分析不同贮藏时间的油浸鲣鱼罐头的挥发性成分的变化。结果表明:电子鼻能够快速、灵敏地检测到油浸鲣鱼罐头在贮藏过程中的气味变化。利用气质联用仪在油浸鲣鱼罐头贮藏过程共鉴定出47种可挥发性化合物,呋喃类化合物、含氮类化合物为主要挥发性成分,其中呋喃类化合物相对含量随着贮藏时间的延长,含量不断降低,从刚出厂罐头的51.42%减少到贮藏第4年的41.20%。电子鼻可以用来区分罐头的贮藏时间,超过保质期的罐头挥发性风味物质变化较大。

**关键词:** 鲣鱼 油浸罐头 挥发性成分 电子鼻 气质联用法(GC-MS)

## Research on the detection of the volatile substances changes of canned oil skipjack during storage

WANG Zhao-yang<sup>1</sup>, WANG Zu-zhong<sup>1</sup>, LI Ye<sup>1</sup>, ZHOU Jun<sup>1</sup>, ZHANG Ling-zhi<sup>1</sup>, SU Xiu-rong<sup>1\*</sup>,  
XIA Jing-bo<sup>2</sup>, WANG Qiu-juan<sup>2</sup>, CHEN Yi-fang<sup>2</sup>, LV Yan<sup>3</sup>

(1. School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Ningbo Today Food Co., Ltd., Ningbo 315502, China;

3. Ningbo Academy of Agricultural Sciences, Ningbo 315043, China)

**Abstract:** Electronic nose combining with headspace solid phase micro extraction gas chromatograph-mass spectrometer (HS-SPME-GC-MS) were used to identify the variety and amount of volatile flavor compounds in canned oil skipjack during storage. The results showed that the electronic nose was capable of rapid and sensitive detect of the smell changes of canned oil skipjack during storage. The application of GC-MS in canned oil skipjack had identified 47 kinds of volatile compounds during its storage. Furan compounds and nitrogen-containing compounds were the main volatile components, where in the relative amounts of furan compounds decreased with the extension of storage time from 51.42% of the first delivery to 41.20% after being stored for four years. It proved that the electronic nose could be used to distinguish the storage time of cans and volatile flavor compounds of canned tuna warranty expired had a big change.

**Key words:** skipjack; canned in oil; volatile components; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)08-0316-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.08.053

鲣鱼,属鲈形总目、金枪鱼亚目、金枪鱼科、舵鲣亚科、鲣属<sup>[1]</sup>。俗称炸弹鱼,是制作金枪鱼罐头的主要原料,在欧美市场十分畅销。世界上最大的金枪鱼进口国和金枪鱼罐头生产国是美国,其最主要的供应国为印度尼西亚、泰国、菲律宾和马来西亚等20多个国家和地区。近年来,随着人们对蛋白质的需

求持续增长、水产品消费量的不断增大、民众购买力的变强、人们对健康意识的提升,没有污染的高档水产开始进入居民家庭,金枪鱼罐头的消费量也呈现不断上升的趋势。在中国金枪鱼罐头还有待于进一步加大。

油浸鲣鱼是国内外市场上出现较早,且比较常

收稿日期: 2016-09-19

作者简介: 王朝阳(1992-),男,硕士研究生,研究方向: 食品安全, E-mail: 1970260643@qq.com。

\* 通讯作者: 苏秀榕(1956-),女,博士,教授,研究方向: 食品科学与工程、生化与分子生物学, E-mail: suxiurong@nbu.edu.cn。

基金项目: 海洋经济创新发展区域示范项目(2013710);宁波市科技局农业与社发重大科技项目(2010C10040);宁波市教育局重点学科资助项目。

见的鱼罐头,其他品种都是在它的基础上开发起来的,而随着我国经济的快速发展和人们生活水平的不断提高,消费者对于罐头品质的要求也在不断提高。罐头食品的保质期在一定程度上体现了技术的先进,是反应产品质量水平的一项重要指标。

目前国内外对鲑鱼的研究主要集中在鲑鱼鱼肉的保鲜<sup>[2-3]</sup>、加工过程中的变化<sup>[4-5]</sup>、渔业资源分布<sup>[6]</sup>以及罐头杀菌工艺的研究等<sup>[7]</sup>,国内尚无对鲑鱼罐头产品保质期以及贮藏期间的风味研究,国外相关研究也比较少,Sims等采用感官分析来衡量不同品种的鲑鱼罐头质量指标<sup>[8]</sup>。当前鱼类罐头的保质期是来自于原中国轻工业部于1991年发布的“关于印发《罐头、饮料等十类食品专业标签标注内容》的通知”,其中规定鱼类罐头保质不短于24个月;而随着罐头生产技术越来越成熟,罐头产品的保质期逐渐能够延长至三年、五年,甚至更久。但部分消费者会对保质期较长的产品产生疑虑,因此,为了确保产品的质量安全,切实维护消费者的利益,对鲑鱼罐头进行贮存实验,探究油浸鲑鱼罐头在贮藏期间品质变化规律的研究很有必要。本文采用电子鼻和HS-SPME-GC-MS(顶空固相微萃取-气质联用)技术对鲑鱼罐头挥发性风味物质的组成变化进行研究,以期对油浸鲑鱼罐头的质量安全控制以及保质期的确定提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

同一批次的、常温干燥避光仓库分别贮藏0、1、2、3、4年的油浸鲑鱼罐头,宁波今日食品有限公司提供。

PEN3 电子鼻 德国 AIRSENSE 公司; Agilent 7890A 气相色谱仪 安捷伦科技有限公司; M7 质谱仪 单四极杆质谱仪,北京普析通用仪器有限责任公司; XHF-DY 高速分散器 宁波新芝生物科技股份有限公司; 萃取头 65  $\mu\text{m}$  PDMS,美国 Supelco 公司; 毛细管色谱柱(VOCOL 60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  1.8  $\mu\text{m}$ ) 美国 Supelco 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品预处理 不同贮藏时间油浸鲑鱼罐头摇匀、破罐,倾倒入圆孔筛上沥干3 min后,于高速分散器上粉碎均匀后准确称量1.0 g放入带盖可密封的15 mL样品瓶中,每组取8个平行样品,5个做电子鼻,3个用于GC-MS检测。

1.2.2 常规理化指标检测 罐头内固形物的含量与pH的测定采用GB/T 10786-2006; 鱼肉中的水分:直接干燥法(GB 5009.3-2010); 蛋白质:GB 5009.5-2010; 粗脂肪:索氏抽提法(GB/T 14772-2008); 组胺:AOAC Official Method 977.13等,每组取5个平行样品。

1.2.3 电子鼻检测条件 PEN 3 电子鼻,传感器室流量300 mL/min,样品流量300 mL/min,测定时间200 s,清洗时间根据实际情况,本次实验电子鼻采集时间定为200 s。

1.2.4 HS-SPME-GC-MS 检测条件

1.2.4.1 固相微萃取 将萃取头在气相色谱的进样口250  $^{\circ}\text{C}$ 老化30 min。萃取头插入样品瓶于60  $^{\circ}\text{C}$ 水浴吸附30 min后在进样口210  $^{\circ}\text{C}$ 解吸2 min。

1.2.4.2 气相色谱条件 VOCOL 毛细管色谱柱(60 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  1.8  $\mu\text{m}$ ); 载气 He, 流速1 mL/min; 不分流模式进样,进样时间1 min; 进样口温度210  $^{\circ}\text{C}$ ; 程序升温:起始柱温60  $^{\circ}\text{C}$ ,保持2 min,以5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至210  $^{\circ}\text{C}$ ,保留35 min。

1.2.4.3 质谱条件 电子轰击离子源(EI); 电子能量70 eV; 传输线温度210  $^{\circ}\text{C}$ ; 离子源温度220  $^{\circ}\text{C}$ ; 质量扫描范围 m/z 45~400。

## 1.3 数据处理

电子鼻数据主要利用 WinMuster1.2.5.1 软件(德国 AIRSENSE 公司)进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)以及 Loading 分析。PCA 分析是常用的降维技术,可以对新求出的“主元”向量的重要性进行排序,根据需要取前面最重要的部分,将后面的维数省去,可以达到降维的效果,同时最大程度的保持了原有数据的信息,Loadings 分析则是用来反应主成分变量占原来变量的比重,常应用于指标(变量)分类。将电子鼻的各个传感器当成变量,通过 Loading 分析可以直观看出各种传感器在 PCA 分析中的作用。

气相色谱-质谱检测的数据利用 NIST 和 WILEY 谱库相互匹配进行定性分析。将谱库中化合物相似度大于80(最大值为100)的组分利用谱图库工作站数据处理系统按峰面积归一化法进行定量分析,求得各化学成分在挥发性风味物质中的相对含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 贮藏时间对气味的影响

图1是对不同生产日期的油浸鲑鱼的罐头的电子鼻 PCA 分析结果,经过分析可得,PC1、PC2 的方差贡献率为97.77%和1.51%,总贡献率为99.28%,说明 PCA 分析提供的信息可以很好地反应原始高维矩阵数据的信息。在 PCA 分析中不同贮藏期的油浸鲑鱼罐头呈现一定的聚类特性,不同贮藏时间阶段的罐头均能相互区分。贮藏3年内的产品样品聚集在同一区域,在 x 轴即第一主成分上距离较近,而贮藏

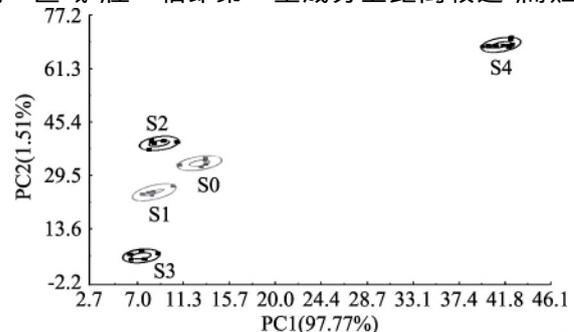


图1 不同贮藏期油浸鲑鱼罐头的 PCA 分析

Fig.1 PCA for canned oil skipjack with different storage period

注: S0, 当年生产的罐头; S1 贮藏1年的罐头; S2 贮藏2年的罐头; S3 贮藏3年的罐头; S4 贮藏4年的罐头。

表1 鲣鱼罐头不同贮藏时间的常规理化指标( $\bar{x} \pm s$ )Table 1 General physical and chemical indicators of canned oil skipjack at different storage time( $\bar{x} \pm s$ )

贮藏时间 (年)	固形物含量 (%)	鱼肉水分 (%)	pH	组胺 (mg/kg)	脂肪 (g/100 g)	蛋白质 (g/100 g)
0	68.2 ± 0.7	69.2 ± 1.1	6.02 ± 0.26	14.56 ± 0.21	14.5 ± 0.7	9.1 ± 0.5
1	73.3 ± 1.3*	72.3 ± 1.5**	6.13 ± 0.19	14.89 ± 0.59	14.8 ± 0.5	8.9 ± 0.2
2	72.9 ± 0.9**	73.1 ± 0.8**	6.14 ± 0.32	15.21 ± 0.88	14.9 ± 0.7	9.3 ± 0.9
3	74.3 ± 0.6**	72.3 ± 1.2**	6.07 ± 0.28	14.98 ± 0.75	15.6 ± 1.1*	9.1 ± 0.7
4	74.6 ± 1.1**	73.8 ± 1.0**	6.09 ± 0.25	15.73 ± 0.76	16.1 ± 1.3*	8.8 ± 0.2

注：“\*\*”表示差异极显著( $p < 0.01$ )，“\*”表示差异显著( $p < 0.05$ )。

4年的罐头距离其他样品较远,说明油浸鲣鱼罐头气味随贮藏时间的延长在不断发生变化,贮藏4年后的鲣鱼罐头的气味与其他年份差异较大。

图2是不同贮藏期油浸鲣鱼罐头的Loading分析,如果传感器的分布点接近于(0,0),说明该传感器在所做分析的识别力可以忽略,从图2可以看出,2号传感器在x轴方向上距离最远,即其对第一主成分的识别能力最强,1号和7号传感器在y轴方向上相对其他传感器距离最远,说明1号和7号传感器对第二主成分的识别较强。而电子鼻PEN3的1、2、7号传感器分别对苯类芳香成分、含氮类化合物、无机硫化物比较灵敏,其中2号传感器灵敏度比较大,敏感物质种类较多,除了对含氮类化合物比较灵敏外,对于呋喃类、酸类、醇类等也比较灵敏,故用GC-MS对不同生产日期的油浸鲣鱼罐头的挥发性风味物质做进一步鉴定和分析。

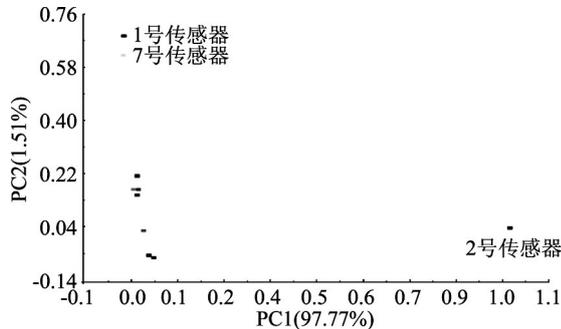


图2 不同贮藏期油浸鲣鱼罐头的 Loading 分析

Fig.2 The Loading analysis of canned oil skipjack with different storage period

## 2.2 常规理化指标

从表1可以看出,鲣鱼罐头随着贮藏时间的延长,固形物以及鱼肉水分含量总的趋势是上升的,固形物含量从刚生产出的68.2%升高到第4年的74.6%,与刚生产的鲣鱼罐头相比,其他几个年份的固形物以及鱼肉水分含量均有显著差异( $p < 0.05$ ),原因是刚生产的罐头经高温灭菌后,罐内的鱼肉和汤汁未能充分渗透,所以贮藏时间较短的罐头固形物和鱼肉水分相对较低,但经过一段时间的贮藏后,其鱼肉水分和固形物含量基本不再变化。除3、4年的脂肪外,罐头中的蛋白质、脂肪以及pH在保质期内没有明显差异( $p > 0.05$ ),说明罐头的主要营养成分基本没有流失,而组胺在贮藏第4年的含量较高,可能是由于罐头中的鱼肉的蛋白质发生降解所导致。

## 2.3 主要挥发性成分分析

鲣鱼罐头中检测出的挥发性成分(见表2)主要包括呋喃类、烃类、醛类、醇类、酯类等化合物,5个样品中共检测出47种可挥发性化合物,包括3种呋喃类、17种烃类、5种醛类、6种酮类、6种醇类、3种酯类、2种杂环类、2种酸类以及胺类、酚类、脲类化合物各1种。其主要挥发性成分为十四烷、2-乙基呋喃、2-戊基呋喃、顺-2-(2-戊烯基)呋喃、苯甲醛、壬醛、2-丁酮、2-庚酮、(Z)-2-戊烯-1-醇、(Z)-3-己烯-1-醇、2-呋喃甲醇、1-辛烯-3-醇、亚麻酸甲酯、4-乙基酚、2-乙酰基吡咯以及DHA等。鲣鱼罐头随着贮藏期的延长,所鉴定出的挥发性成分数量、含量都在不断发生变化,在常温干燥避光贮藏0、1、2、3、4年后鉴定出的挥发性成分数量分别为33、32、28、28、32种。其中,呋喃类化合物、亚麻酸甲酯以及2-乙酰基吡咯等的芳香物质总体变化趋势是不断降低的,十四烷、苯甲醛、2-庚酮、(Z)-2-己烯-1-醇、1-辛烯-3-醇、2-乙酰基吡咯等物质的变化趋势不断上升。其中,2,6-二甲基苯甲醛、2,4-二氨基噻唑-5-酮、2-硫代呋喃甲醇仅在刚出厂的样品中检测到,己醛、庚醛、4-乙基酚仅在储藏2年以前的罐头中出现,甲氧基苯基脲只在2年后的罐头中检出,2-羟甲基氨基-4-噻唑烷酮、醋酸、O-癸基-羟胺以及2,5-二甲基吡嗪仅在第4年的罐头中检出。全晶晶<sup>[5]</sup>等采用GC-MS对95℃的鲣鱼普通肉的挥发性成分进行检测,结果检出烃类、醛类、醇类、酮类、杂环类等21种物质,含量分别为58.61%、19.60%、0.25%、1.79%、7.60%。而油浸鲣鱼罐头内原料为去除红肉的普通鲣鱼肉,与之相比,检出物质种类类似,数量偏多,其中呋喃类物质取代烃类物质为挥发性成分的主要成分,应是由于油浸鲣鱼罐头的加工温度高(杀菌时达到121℃)以及辅料大豆油的使用所导致。

## 2.4 主要挥发性成分的变化规律

在贮藏过程中,鲣鱼罐头贮藏的挥发性成分变化较为复杂。刚生产的与贮藏1年后的罐头挥发性成分种类和含量变化不大,贮藏2年、3年时检出的挥发性成分数量减少,贮藏4年的罐头挥发性成分种类又明显增多,一些酸类、胺类、吡嗪物质第一次被检出。在所检出的烃类可能是由于烷基自由基的自氧化过程产生的,变化范围在25.67%~31.23%之间,但是因为烃类物质的阈值较大,对罐头风味贡献较小,主要起加成作用<sup>[9]</sup>。

表2 不同贮藏时间的鲣鱼罐头挥发性风味成分及含量  
Table 2 Flavor components of canned oil skipjack at different production date

化合物名称	挥发性成分相对含量(%)				
	贮藏时间(年)				
	0	1	2	3	4
烃类					
戊烷	1.45	1.95	1.68	1.52	1.57
庚烷	3.70	3.19	2.88	2.75	2.96
壬烷	2.13	1.84	2.04	1.84	1.74
(Z)-2-辛烯	1.04	1.76	1.79	2.59	1.29
(Z)-3-辛烯	1.46	1.53	1.25	2.06	1.31
(Z,Z)-3,5-辛二烯	2.41	1.68	2.88	2.29	1.85
3-甲基-1,4-庚二烯	1.23	0.99	1.4	1.57	1.3
2-氯己烷	-	-	-	-	0.99
3-乙基己烷	-	4.85	-	-	-
3,5,5-三甲基-2-己烯	-	-	0.86	-	-
2-甲基-1-庚烯-3-炔	1.78	0.91	1.26	-	-
3-(1-甲基乙基)-环己烯	2.05	1.56	1.99	1.31	1.14
癸烷	-	-	-	0.34	-
(Z)-2-十五碳烯-4-炔	2.41	2.07	2.38	2.42	2.21
十八烷	0.74	-	-	-	-
十一烷	-	-	-	0.67	-
十四烷	5.27	4.83	10.82	11.12	10.93
总含量	25.67	27.16	31.23	30.48	27.29
呋喃类					
2-乙基呋喃	18.51	18.68	18.01	17.7	15.4
2-戊基呋喃	15.31	15.85	15.46	14.19	12.74
顺-2-(2-戊烯基)呋喃	17.6	17.03	16.67	14.97	13.06
总含量	51.42	51.56	50.14	46.86	41.2
醛类					
己醛	1.24	0.81	-	-	-
庚醛	0.81	0.57	-	-	-
苯甲醛	0.79	0.53	0.91	1.39	1.17
壬醛	1.74	0.82	1.06	0.62	1.03
2,6-二甲基苯甲醛	0.55	-	-	-	-
总含量	5.13	2.73	1.97	2.01	2.2
酮类					
2-丁酮	0.92	0.88	0.45	1.03	1.43
甲基异丁基酮	-	0.74	-	-	0.29
2-庚酮	0.59	1.16	1.34	1.2	1.31
二氢-2-甲基-3(2H)-呋喃酮	-	-	-	1.19	-
2-羟甲基氨基-4-噻唑烷酮	-	-	-	-	1.21
2,4-二氨基噻唑-5-酮	0.91	-	-	-	-
总含量	2.42	2.78	1.79	3.42	4.24
醇类					
(Z)-2-戊烯-1-醇	0.77	0.99	1.34	1.33	2.21
(Z)-3-己烯-1-醇	0.96	1.77	0.69	1.96	1.25
2-呋喃甲醇	-	-	0.82	0.93	1.48
2-硫代呋喃甲醇	0.41	-	-	-	-
1-辛烯-3-醇	2.45	3.2	4.29	4.77	4.83
3-庚炔-1-醇	3.49	2.25	0.85	-	1.86

续表

化合物名称	挥发性成分相对含量(%)				
	贮藏时间(年)				
	0	1	2	3	4
总含量	8.08	8.21	7.97	8.99	11.63
	酯类				
乙酸丁酯	1.72	1.52	0.68	-	-
丙酸乙酯	-	0.13	-	-	-
亚麻酸甲酯	3.38	3.11	4.35	3.96	2.41
总含量	5.1	5.37	5.03	3.96	2.41
	其他				
醋酸	-	-	-	-	0.40
0-癸基-羟胺	-	-	-	-	1.22
甲氧基苯基胍	-	-	-	2.19	4.74
4-乙基酚	0.77	0.56	-	-	-
2,5-二甲基吡嗪	-	-	-	-	2.37
2-乙酰基吡咯	0.66	1.02	1.18	1.45	1.66
DHA	0.75	0.61	0.69	0.64	0.64
总含量	2.18	2.19	1.87	4.28	11.03

注“-”为未检出。

呋喃类化合物在所有样品都有检出。一般地,呋喃类化合物被认为是亚油酸氧化特有产物,大都具有很强的肉香味以及极低的香气阈值,几乎存在于所有的食品香味中<sup>[10]</sup>,不过也有研究表明硫胺素的降解也会产生众多呋喃类化合物<sup>[11]</sup>。文中呋喃类化合物含量相对较高,总体变化趋势是随着贮藏时间的延长,含量不断降低,从出厂的51.42%减少到第4年的41.20%,油浸鲑鱼罐头的肉类香气与这几种呋喃类物质密切相关。其中2-乙基呋喃有强烈的焦香气,略有甜味,存在于干鲑鱼中,属天然等同香料。2-戊基呋喃是亚油酸的9-羟基自由基开裂产生的共轭双烯自由基与氧反应生成乙烯基氢过氧化物,该乙烯基氢过氧化物经由烷氧自由基经历环化作用生成<sup>[12]</sup>,其阈值较低,具有辣根样的辛味和油腻味,是含脂食品中的重要香味物质,在各种植物油<sup>[13]</sup>、肉类<sup>[14]</sup>、水产品<sup>[15]</sup>以及一些发酵产品中<sup>[16]</sup>基本都能检出。而来自于n-3系列多不饱和脂肪酸的顺-2-(2-戊基)呋喃具有很强的肉香,许多这类呋喃化合物在煮肉香味及模拟肉味系统中也有被发现<sup>[17]</sup>。因此,可以判断,这几种呋喃类物质是油浸鲑鱼罐头脂香、肉香味的重要组成部分,而且随着时间延长,呋喃类物质含量下降,罐头的脂香、肉香有一定的减弱。

小分子的醛,一般阈值比较低,具有强烈气味。被检出的5种小分子醛类基本都是油酸和亚油酸的重要氧化裂解产物,其中己醛具有大豆豆腥味,是亚油酸的一级氧化产物,它自动氧化生成C9-和C13-的氢过氧化物;C13-的氢过氧化物将裂解生成己醛<sup>[18]</sup>,在含量较低时己醛的气味一般被描述为新鲜、青草味,在己醛含量很大时呈油脂味。庚醛是11-亚油酸氢过氧化物裂解产物,在稀释后具有面包香和果香。壬醛是油酸的一级氧化产物,具有强烈的油脂气息。苯甲醛是芳香族醛,具有苦杏仁及坚果香

气,是苯丙氨酸降解的产物,它是氨基酸代谢的标志性产物,在罐头中的含量随贮藏时间的延长呈上升趋势,说明罐头中的氨基酸在不断发生降解。

酮类化合物一般由美拉德反应生成或来自于不饱和脂肪酸的热氧化降解,主要通过烷氧基被另一个烷游离基所氧化生成酮和烃类物质,这是一个链终止反应<sup>[19]</sup>。2-丁酮有类似丙酮气味,甲基异丁基酮浓度较低时有令人愉快的酮样香味,2-庚酮是亚油酸的氧化产物,该物质具有香蕉、奶酪和轻微的药香气味。二氢-2-甲基-3(2H)-呋喃酮、2-羟甲基亚氨基-4-噻唑烷酮以及2,4-二氨基噻唑-5-酮等可能来源于美拉德反应:氨基酸中的氨基与还原糖的羰基发生羟氨缩合反应,脱水后形成Schiff碱,经Amadori重排形成了1-氨基-1-脱氧-2-酮糖,在酸性条件下,1,2-烯醇化后脱去氨基,经过环化反应形成呋喃酮、吡喃酮或类似杂环化合物。随着贮藏时间的延长,罐头中的酮类物质总体呈种类增加以及含量上升的趋势,这可能导致罐头中刺激性气味的产生。

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<sup>[20]</sup>,脂质自动氧化生成醇的阈值比醛的高,所以在臭味方面的影响小。1-辛烯-3-醇为脂肪族不饱和醇,视含量不同而具蘑菇香气至霉味,系亚油酸自动氧化后降解所致,普遍存在于鱼的挥发性香味物质中。(Z)-3-己烯-1-醇有强烈新鲜的青叶香气,(Z)-2-戊烯-1-醇因浓度不同具甘甜清香及刺激臭。1-辛烯-3-醇、(Z)-3-己烯-1-醇、(Z)-2-戊烯-1-醇都是脂类氧化的产物,也是有代表性的不饱和醇,对油浸鲑鱼罐头风味的形成可能有重要作用。2-呋喃甲醇具有特殊的苦辣气味,贮藏2年检出为0.82%,含量逐渐增多至4年的1.48%。2-硫代呋喃甲醇微量时呈强咖啡香味和肉香气,天然品存在于鸡、牛肉、咖啡等中,可能来源于氨基酸与还原糖之间的美拉德反

应、氨基酸如脯氨酸以及硫胺素的热解反应,仅在刚生产出的产品有,应是罐头新鲜肉香的来源。醇类物质的种类和含量随着贮藏时间的延长基本都呈现上升的趋势,但醇类物质的浓度增加,香气可能转变为不良气味,影响罐头的风味感官,其对罐头的风味起到重要加成作用。

酯类物质一般认为是由脂肪氧化产生的醇和游离脂肪酸相互作用生成,乙酸丁酯能赋予食品一种清甜的果香,丙酸乙酯有菠萝的气味,亚麻酸甲酯有鱼腥味。这些酯类化合物的阈值都较低,对罐头的整体风味有柔和作用,在整个贮藏期间,随着贮藏时间延长,酯类物质种类含量总体呈下降趋势,这也说明了罐头风味品质有一定的降低。

有不愉快气味的胺类化合物是蛋白质的分解产物,与罐头的腐败味有关<sup>[21]</sup>。贮藏3年、4年的罐头都有检测出的甲氧基苯基肼,是含有羰基的醛、酮类化合物与羟胺作用而生成的有机化合物,O-癸基-羟胺在贮藏的4年后有被检出。所有样品都有检出的2-乙酰基吡咯具有核桃、甘草、烤面包、炒榛子和鱼样的香气。总的来看,贮藏4年后的罐头中检出醋酸、O-癸基-羟胺、2,5-二甲基吡嗪(具有坚果香、霉味、壤香、脂肪香),可能是由于鱼肉中的氨基酸发生Strecker降解反应所产生。此外具有肉香气的4-乙基酚仅在贮藏2年内罐头中检出,应是由美拉德反应生成。从上述结果可以看出,在贮藏后期,含氮类化合物如2,5-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡咯、O-癸基-羟胺、甲氧基苯基肼等含氮类化合物含量明显增多(见表2),应是蛋白质分解所导致,这与电子鼻的主成分分析检测结果比较吻合,即2号传感器(对含氮类化合物比较灵敏)对第一主成分贡献最大。可以推断,罐头中的蛋白质在不断发生降解,含氮类化合物含量不断升高,与罐头的常规理化指标的检测结果一致。

### 3 结论

鲳鱼罐头在贮存过程中,呋喃类物质是其风味贡献最重要的挥发性成分,醛类、酮类、酯类和醇类物质等都是构成油浸鲳鱼罐头特异香气的重要组成部分。随着贮藏时间的延长,构成罐头脂香、肉香的呋喃类物质、2-硫代呋喃甲醇、己醛、庚醛、4-乙基酚等含量降低甚至消失,而可能会对罐头产生不良影响的酮类、胺类化合物种类和含量都呈上升趋势,醋酸、甲氧基苯基肼和2,5-二甲基吡嗪等物质在保质期外罐头内的出现也对罐头的风味有一定影响。但各种物质的具体浓度以及相应浓度下对罐头风味的影响还需要进一步进行研究。总的来说,保质期内的油浸鲳鱼罐头营养物质如蛋白质、脂肪等发生一定的降解,但幅度不大,对罐头总体风味的影响较小。

#### 参考文献

[1]陈爱娜,龚燕丹,苗圃. 鲳鱼的利用探索[J]. 科学养鱼, 2011(10): 69-69.

[2]高萌,张宾,王强,等. 流化冰保鲜对鲳鱼蛋白质功能特性的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 304-309.

[3]汤元睿,谢晶. 金枪鱼气调保鲜技术的研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(9): 296-300.

[4]崔晓美,陈树兵,许迪明,等. 鲳鱼(Eleotridae)不同部位中5种生物胺的分布及贮藏期间的变化研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(11): 130-133.

[5]全晶晶,侯云丹,黄健,等. 加工温度对鲳鱼挥发性成分的影响[J]. 中国食品学报, 2012, 12(8): 221-228.

[6]杨晓明,戴小杰,田思泉,等. 中西太平洋鲳鱼围网渔业资源的热点分析和空间异质性[J]. 生态学报, 2014, 34(13): 3771-3778.

[7]高涵,王玉,郭全友,等. 鲳鱼罐头的变温与恒温杀菌工艺比较[J]. 食品科学, 2016, 37(8): 81-85.

[8]Sims G G, Farn G, York R K. Quality indices for canned skipjack tuna: correlation of sensory attributes with chemical indices[J]. Journal of Food Science, 1992, 57(5): 1112-1115.

[9]Shahidi F, Rubin L J, D Souza L A. Meat flavor volatiles: a review of the composition, techniques of analysis, and sensory evaluation[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 1986, 24(2): 141-143.

[10]Calkins C R, Hodgen J M. A fresh look at meat flavor[J]. Meat Science, 2007, 77(1): 63-80.

[11]邹延军,周光宏,徐幸莲. 脂类物质在火腿风味形成中的作用[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 186-190.

[12]廖劲松,齐军茹. 脂质对肉类风味的作用[J]. 中国食品添加剂, 2002, 14(6): 52-55.

[13]周萍萍,黄健花,宋志华,等. 浓香葵花籽油挥发性风味成分的鉴定[J]. 食品工业科技, 2012, 33(14): 128-131.

[14]潘见,杨俊杰,朱双杰,等. 4种不同品质猪肉香气的差异[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 133-136.

[15]高先楚,王锡昌,顾赛麒,等. 中华绒螯蟹性腺加热熟制前后挥发性成分和脂肪酸组成分析[J]. 现代食品科技, 2014, 30(9): 265-274.

[16]赵国忠,孙峰宇,姚云平,等. 老陈醋酿造过程中乳酸菌筛选及对风味的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(24): 159-163.

[17]Mottram D S, Madruga M S, Whitfield F B. Some Novel Meatlike Aroma Compounds from the Reactions of Alkanediones with Hydrogen Sulfide and Furanthiols[J]. J Agric Food Chem, 1995, 43(1): 189-193.

[18]文志勇,孙宝国,梁梦兰,等. 脂质氧化产生香味物质[J]. 中国油脂, 2004, 29(9): 41-44.

[19]沈晓玲,李诚. 脂类物质与肉的风味[J]. 肉类研究, 2008, 20(3): 25-28.

[20]张娜,潘思轶. 棉籽蛋白提取工艺研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(11): 28-30.

[21]邵平,彭继腾,马新,等. 茶树菇软罐头加速贮藏过程中的品质变化规律[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(1): 226-231.

(上接第315页)

fruits. [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1999, 47(11): 4638-44.

[23]Zheng Y, Wang C Y, Wang S Y, et al. Effect of high-oxygen

atmospheres on blueberry phenolics, anthocyanins and antioxidant capacity. [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2003, 51(24): 7162-9.