

基于GC-IMS和SPME-GC-MS分析柠檬汁对太平洋牡蛎 (*Crassostrea gigas*) 酶解液风味的改善作用

南富心, 赵那娜, 马昱阳, 刘荔, 杨心怡, 曾名

Using GC-IMS and SPME-GC-MS to Analysis the Flavor Improvement of Oyster (*Crassostrea gigas*) Hydrolysates Treated with Lemon Juice

NAN Fuxin, ZHAO Nana, MA Yuyang, LIU Li, YANG Xinyi, and ZENG Mingyong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021110196>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于GC-IMS技术分析不同香辛料水煮液的风味物质组成差异

Based on GC-IMS Technology to Analyze the Difference in Flavor Composition of Different Spice Boiling Liquids

食品工业科技. 2021, 42(17): 278-284

基于GC-MS与GC-IMS技术对四种柚皮精油挥发性风味物质的检测

Analysis of Volatile Flavour Components in Four Pomelo Peel Essential Oils Based on GC-MS and GC-IMS

食品工业科技. 2021, 42(15): 256-268

基于GC-IMS技术分析炖煮过程中大鲵头汤挥发性风味物质

Volatile Flavor Compounds of Giant Salamander (*Andrias davidianus*) Head Soup during Stewing based on GC-IMS Technology

食品工业科技. 2021, 42(19): 307-313

基于电子鼻、HS-GC-IMS和HS-SPME-GC-MS分析五种水产原料的风味特征

Analysis of Flavor Characteristics of Five Aquatic Raw Materials Based on Electronic Nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS

食品工业科技. 2021, 42(19): 106-117

基于气相-离子迁移谱技术分析烤羊肉串的挥发性风味成分

Analysis of Volatile Flavor Substances in Mutton Shashlik Based on GC-IMS Technology

食品工业科技. 2021, 42(8): 256-263

SPME-GC-MS结合ROAV分析腌制时间对大河乌猪火腿挥发性风味物质的影响

Analysis of the Effect of Curing Time on the Volatile Flavor Compounds of Dahe Black Pig Ham by SPME-GC-MS and ROAV

食品工业科技. 2021, 42(18): 317-324



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

南富心, 赵那娜, 马昱阳, 等. 基于 GC-IMS 和 SPME-GC-MS 分析柠檬汁对太平洋牡蛎(*Crassostrea gigas*)酶解液风味的改善作用 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(17): 43-54. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110196

NAN Fuxin, ZHAO Nana, MA Yuyang, et al. Using GC-IMS and SPME-GC-MS to Analysis the Flavor Improvement of Oyster (*Crassostrea gigas*) Hydrolysates Treated with Lemon Juice[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(17): 43-54. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110196

· 研究与探讨 ·

基于 GC-IMS 和 SPME-GC-MS 分析柠檬汁 对太平洋牡蛎 (*Crassostrea gigas*) 酶解液风味的改善作用

南富心, 赵那娜, 马昱阳, 刘 荔, 杨心怡, 曾名湧*

(中国海洋大学食品科学与工程学院, 青岛市海洋食品保鲜技术工程研究中心, 山东青岛 266003)

摘要:目的: 探究柠檬汁对牡蛎脂质氧化的抑制作用与改善牡蛎酶解液风味的效果, 明确牡蛎酶解液风味改善前后的特征香气差异。方法: 采用柠檬汁参与牡蛎水解过程对牡蛎(太平洋牡蛎)不良风味进行改善, 利用感官评价、气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)与固相微萃取-气相色谱-质谱(SPME-GC-MS)等技术分析牡蛎酶解液风味改善前后的挥发性化合物, 并结合感觉阈值和相对气味活度值(ROVA)对其进行特征性香气分析。结果: GC-IMS 技术对牡蛎匀浆液、牡蛎酶解液及柠檬汁脱腥后的牡蛎酶解液中共鉴定出 40 种挥发性化合物, 其中, 经柠檬汁脱腥后牡蛎酶解液中新生成了 7 种具有花香、果香等愉快风味特点的挥发性化合物, 它们是: 蒎烯、苯甲醇、氧化芳樟醇、十二醛、2-庚酮、2-甲氧基苯酚、乙酸丁酯; 减少了 6 种具有鱼腥味等不愉快特征风味的挥发性化合物含量, 分别为(E,E)-2,4-辛二烯醛、庚醛、壬醛、(E)-2-辛烯醛、辛醛、1-辛烯-3 醇。SPME-GC-MS 技术及 ROAV 法鉴定分析结果显示, 经柠檬汁脱腥处理后烯烃类物质的相对含量由 8.37% 上升为 42.84%, 主要增加了月桂烯、D-柠檬烯等柠檬汁的特征挥发性风味成分, 1-辛烯-3 醇不再作为关键风味成分, 具有鱼腥味特点的庚醛和(E)-2-辛烯醛的 ROAV 值下降, 整体不良风味减弱。结论: 柠檬汁参与牡蛎水解过程可有效减少牡蛎酶解液的腥味及异味, 该方法高效、便捷、安全, 可为扩大牡蛎酶解液的应用及推动产业脱腥技术的发展提供有益参考。

关键词: 太平洋牡蛎, 柠檬汁, 酶解液, 气相色谱-离子迁移谱, 挥发性风味物质

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)17-0043-12

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021110196



本文网刊:

Using GC-IMS and SPME-GC-MS to Analysis the Flavor Improvement of Oyster (*Crassostrea gigas*) Hydrolysates Treated with Lemon Juice

NAN Fuxin, ZHAO Nana, MA Yuyang, LIU Li, YANG Xinyi, ZENG Mingyong*

(College of Food Science and Engineering, Qingdao Engineering Research Center for Preservation Technology of Marine Foods, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: Objects: The aim of this study was to find out the effect of lemon juice on the inhibition of lipid oxidation in oyster and flavor improvement of oyster hydrolysates. Furthermore, the difference of characteristic aromatic compounds in oyster hydrolysate before and after flavor improvement was clearly elucidated. Methods: The lemon juice was added to participate to the oyster (*Crassostrea gigas*) hydrolysis process to ameliorate the unpleasant odor of the hydrolysates. The volatile components in oyster hydrolysate before and after flavor improvement were analyzed by sensory evaluation, gas chromatography ion mobility spectrometry (GC-IMS), solid phase micro-extraction gas chromatograph mass spectrometer

收稿日期: 2021-11-17

作者简介: 南富心(1993-),女,硕士,研究方向:水产品高值化利用,E-mail: 21160711028@stu.ouc.edu.cn。

* 通信作者: 曾名湧(1965-),男,博士,教授,研究方向:水产品高值化利用,E-mail: mingyz@ouc.edu.cn。

(SPME-GC-MS), and the characteristic aroma of oyster hydrolysate was analyzed by combining sensory threshold and ROAV (relative odor activity value) method. Results: The results showed that 40 kinds of volatile flavor compounds were identified in oyster samples with different treatment methods by GC-IMS. Seven new volatile flavor compounds with pleasant, fragrant, fruity characteristics were increased such as pinene, benzyl alcohol, linalool oxide, dodecanal, 2-methoxyphenol, 2-heptanone and butyl acetate. In contrast, six volatile flavor compounds with fishy and unpleasant characteristics were reduced such as (E,E)-2,4-octadienal, heptanal, nonanal, (E)-2-octenal, octanal and 1-octen-3-ol. The results of SPME-GC-MS analysis and ROAV showed that the amount of olefins were increased from 8.37% to 42.84%. The major volatile components of lemon such as D-limonene and β -Myrcene were detected in oyster protein hydrolysates with adding lemon juice. In addition, the results showed that, lemon juice had positive effect on oyster hydrolysates flavor, 1-octen-3-ol was not a key flavor compound (ROAV ≥ 1) and the ROAV value of volatile flavor compounds with fishy and unpleasant smell such as heptanal and (E)-2-octenal were decreased, and the overall bad flavor weakened. Conclusion: Lemon juice participating in the hydrolysis process of oyster can effectively reduce the fishy and unpleasant smell of oyster hydrolysate. This method is efficient, convenient and safe. This study can provide valuable reference for expanding the application of oyster hydrolysate and promoting the development of industrial deodorization technology.

Key words: oyster (*Crassostrea gigas*); lemon juice; hydrolysate; GC-IMS; volatile flavor composition

牡蛎味道鲜美,营养丰富,是我国主要养殖经济贝类之一^[1]。太平洋牡蛎(*Crassostrea gigas*),又称乳山牡蛎、长牡蛎,是黄渤海地区的代表性养殖品种,具有环境适应能力强、生长快、味道鲜美、营养丰富等特点^[2]。长期以来,我国牡蛎的加工技术滞后于行业发展,精加工技术落后,通过生物酶解技术利用牡蛎高蛋白特性以获取具有不同功能活性的牡蛎生物活性肽成为研究热点。但是,由于酶解过程中牡蛎的脂质氧化和蛋白质降解,导致牡蛎酶解液的腥苦味加重,风味变差^[3],已成为制约其加工利用的瓶颈问题。目前,已报道的水产品酶解液脱腥方法有包埋法^[4]、吸附法^[5-6]、发酵法^[7]、联合脱腥法^[8-9]等,但这些方法会导致营养物质的部分损失,或存在操作复杂、成本较高等缺点。

柠檬(*Citrus limon* L.),芸香科柑橘属植物。富含多酚、柠檬精油、类黄酮、柠檬酸、维生素C和维生素E,具有很强的抗氧化能力^[10]。此外,柠檬还具有令人愉快风味,常用于制作果汁及调味。目前,将柠檬用于水产品酶解液的风味改善研究较少,郑世杰等^[11]采用冻干柠檬皮粉对木瓜蛋白酶水解后的四角蛤蜊水解液进行脱腥处理,利用柠檬皮的气味掩蔽四角蛤蜊酶解液中的部分不良风味。但用柠檬汁参与酶解过程对牡蛎酶解液进行异味改善尚未有人研究。

为改善牡蛎酶解液的不良风味,探究柠檬汁是否在共酶解作用下对腥味物质具有脱除及掩盖、产生愉快风味的能力,本研究利用感官评价、气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)、固相微萃取-气相色谱-质谱(SPME-GC-MS)等技术对柠檬汁处理前后牡蛎酶解液的整体感官轮廓、风味物质指纹图谱、挥发性化合物进行分析,明确经脱腥处理前后牡蛎酶解液特征风味成分的差异,探讨柠檬汁对牡蛎酶解液风味的改善作用。该方法简便、快捷、安全,可为改善牡蛎酶解液风味及行业加工利用提供一定的实验依据和有益参考。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

新鲜带壳太平洋牡蛎(*Crassostrea gigas*)软体组织平均重(15.0 \pm 2.5)g 青岛团岛市场,购于1月;柠檬 青岛团岛市场,产地四川安岳;动物蛋白酶(由外切酶、内切酶、风味蛋白酶复合而成的中性蛋白酶,酶活 10⁶ U/g) 广西东恒华道酶制剂公司;本实验所用化学试剂均为分析纯 北京索莱宝科技有限公司。

GL-21M 高速冷冻离心机 湘仪离心机仪器有限公司;QP2010-SE 气相色谱质谱联用仪 日本岛津公司;VT32-20 顶空进样瓶 日本岛津公司;UV-2550 紫外可见分光光度计 岛津仪器(苏州)有限公司;57329 U DVB/CAR/PDMS 萃取头 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;Flavour Spec 气相离子迁移谱联用仪 德国 G.A.S 仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 牡蛎匀浆液的制备:新鲜太平洋牡蛎去壳,洗净。为改善牡蛎风味,降低牡蛎咸腥味,反复用 4 $^{\circ}$ C 的冰水混合物浸泡清洗牡蛎进行脱盐处理^[12],每次浸泡 30 min,每隔 15 min 测定盐浓度直至参数不变。牡蛎蒸馏水洗净、沥干,打浆按牡蛎与蒸馏水质量之比为 1:2 添加蒸馏水。

牡蛎酶解液的制备:按 5000 U/g(粗蛋白)在牡蛎匀浆液中加入动物蛋白酶,pH 维持自然条件(pH 约为 6.5~7.0),50 $^{\circ}$ C 条件下酶解 4 h,经 100 $^{\circ}$ C 灭酶处理 10 min,冷却至室温后备用。

柠檬汁处理牡蛎酶解液的制备:将柠檬洗净切开,挤压取汁,滤去果肉,迅速装入瓶中密封后冷藏保鲜备用。酶解前加入 50% 质量分数柠檬汁(w 柠檬汁/w 牡蛎净重),用饱和碳酸钾溶液调节 pH 至 6.5,共同参与水解反应,酶解条件与未添加柠檬汁的牡蛎酶解液相同。

1.2.2 抗氧化能力的测定 参考 Wu 等^[13]的方法。将 0.2 mmol/L DPPH 的 95% 乙醇溶液和柠檬汁或

不同浓度的 Trolox 1:1 混合, 室温下避光放置 30 min, 在 517 nm 处测定吸光度。DPPH 自由基清除率计算如下式。用 Trolox 制作标准曲线, 柠檬汁的自由基清除活性表示为 mol/L Trolox。

$$\text{DPPH 自由基清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_3}\right) \times 100$$

式中, A_1 为样品组(样品+DPPH 溶液)的吸光度, A_2 为空白组(样品+95% 乙醇)吸光度, A_3 为对照组(去离子水+DPPH 溶液)的吸光度。

1.2.3 水解度的测定 采用邻苯二甲醛法^[14]测定水解度。方法如下: 7.62 g 硼砂和 200 mg 十二烷基硫酸钠(SDS)溶解于 150 mL 去离子水中, 160 mg 邻苯二甲醛试剂(OPA)溶解于 4 mL 无水乙醇后全部加入到溶有硼砂和 SDS 的溶液中, 再加入 176 mg 二硫苏糖醇(DTT), 用去离子水定容到 200 mL。用丝氨酸作标准品, 绘制标准曲线。

牡蛎肉匀浆处理液的制备方法为: 2 mL 牡蛎肉匀浆和 4 mL 盐酸(6 mol/L HCl)于 120 °C 反应 24~36 h。样品根据浓度进行适当稀释后备用。取 3 mL OPA 溶液于不同离心管中, 分别加入 400 μ L 蒸馏水、丝氨酸标准溶液、牡蛎肉匀浆处理液、待测样品(不同条件下制备得到的牡蛎酶解液), 分别涡旋充分混合 5 s 后静置等待反应 2 min, 迅速在 340 nm 处测定吸光度。

根据公式计算水解度:

$$\text{DH}(\%) = (A_1 - A_0)/(A_2 - A_0) \times 100$$

式中, A_1 为牡蛎酶解液中游离氨基的含量, mg/mL; A_0 为空白; A_2 为牡蛎肉匀浆处理液(完全酸水解液)中游离氨基的含量, mg/mL。

1.2.4 硫代巴比妥酸反应物质(TBARS)测定 参考苏明月等^[15]的方法, 在 5 g 不同酶解时间下的牡蛎酶解液和经柠檬汁处理牡蛎酶解液中加入 25 mL 7.5 g/100 mL 的三氯乙酸(含 0.1% EDTA), 均质混匀, 50 °C 振荡提取 30 min, 过滤。取滤液 5 mL, 加 5 mL 0.02 mol/L 硫代巴比妥酸(TBA)溶液, 90 °C 反应 30 min, 冷却至室温。用 1,1,3,3-四乙氧基丙烷作为标准品, 绘制标准曲线在 532 nm 波长处测定吸光度。

1.2.5 感官评定 将样品放于 100 mL 锥形瓶中, 在密封条件下平衡 30 min。选择 12 位经过系统感官评定课程学习和培训的感官评定员, 年龄 22~26 岁, 经嗅闻、讨论后确定使用与牡蛎风味相关的描述词, 并分别对牡蛎及其酶解液进行评价。本实验采用国际标准 ISO 6564-1985《感官分析方法学—风味剖面检验》中的独立方法对样品进行感官评价, 选择贝肉香、青草味、水果香、蛤蜊味、鱼腥味作为描述词, 将每种气味的分值设置为 0~5 分, 分别代表(以贝肉香为例)0-无任何贝肉香、1-刚好可识别贝肉香、2-贝肉香弱、3-贝肉香中等、4-贝肉香强、5-贝肉香很强来

表示其程度。

1.2.6 GC-IMS 测定条件 量取 8 mL 样品置于 20 mL 顶空进样瓶中, 进样体积 500 μ L, 进样针温度 60 °C。采用极性柱(MXT-WAX 15 m \times 0.53 mm \times 1 μ m), 柱温 50 °C, IMS 温度 45 °C, EI 流速设置为 150 mL/min, 载气为氦气。使用 Library Search(Version 1.0.8)工作站, 比较 RI 和 GC-IMS 库分析定性每种化合物, 利用 LAV(Version 2.21 版本, G.A.S 公司出品)工作站完成实验数据识别、整理及绘图工作。

1.2.7 SPME-GC-MS 分析条件 固相微萃取条件: 在 20 mL 的顶空专用进样瓶中装入 8 mL 待测样品, 旋紧瓶盖后平稳放置在振荡器上, 设置温度 60 °C、萃取时间 30 min, 结束后立即将萃取头插入 QP 2010-SE 的进样口, 解析温度 250 °C, 解析时间 4 min。

气相色谱条件: HP-INNO Wax 色谱柱: 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, 载气为高纯氦气(99.999%), 氦气流速为 1.0 mL/min, 不分流进样, 进样口温度 250 °C。起始柱温 40 °C 保持 2 min, 再以 8 °C/min 速度升温至 250 °C 保持 10 min。

质谱条件: 溶剂切除时间 1 min, 离子阱温度 150 °C, 传输线温度 250 °C, 选用 Scan 采集方式并设置扫描范围为 45~450 amu, 扫描速率 0.220 s/scan。EI 电子能量 70 eV。

数据处理: 采用岛津 GC-MSsolution(Version 4.4.1)工作站的 NIST17.L Libraries 谱库自动检索各组分质谱数据, 选取匹配度大于 80% 的鉴定结果。用峰面积归一化法确定物质的相对含量。

1.2.8 关键风味成分分析 某一种挥发性化合物对整体风味的贡献大小受其浓度和感觉阈值影响。感觉阈值越低, 在同等浓度下该风味物质对整体风味影响越大^[16]。经推导, 三者关系的计算公式如下^[17]:

$$\text{ROAV} \approx \frac{C_i}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i} \times 100$$

其中 C_i 与 T_i 分别代表某一种风味物质的相对浓度和对应的感觉阈值, C_{\max} 与 T_{\max} 分别代表对总体风味贡献最大的组分的相对浓度和对应的感觉阈值。各组分均满足以下关系: $0 < \text{ROAV} \leq 100$, $\text{ROAV} \geq 1$ 的风味物质为关键风味成分, $0.1 \leq \text{ROAV} < 1$ 的风味物质为重要修饰性风味成分。

1.3 数据处理

实验数据平行测定三次, 由 Excel 和 SPSS 22.0 对数据进行统计分析, $P < 0.05$ 表示差异显著, 分析结果由平均值 \pm 标准差, 利用 Origin 2018 对分析结果进行绘图。

2 结果与分析

2.1 柠檬汁抗氧化能力测定结果

柠檬汁在常温条件下 DPPH 自由基清除率为 94.08% \pm 1.12%, 自由基清除活性为(54.12 \pm 0.71)mol/L

Trolox, 该结果高于翟培等^[18]测定的扁实柠檬汁的自由基清除率 92.78%; 柠檬汁在 50 °C 条件密封加热下自由基清除率为 92.58%±0.84%, 自由基清除活性为 (53.24±0.49)mol/L Trolox, 在加热后柠檬汁的自由基清除率有所下降, 但仍保持较高的自由基清除能力, 这可能是由于多酚类^[19]、类黄酮^[20]及柠檬酸等抗氧化成分的含量不会因温度升高而降低, 因此所制备的柠檬汁仍具有较强的抗氧化能力。

2.2 柠檬汁处理前后牡蛎酶解液理化性质的变化

2.2.1 水解度(DH)的变化 牡蛎酶解液的水解度随着酶解时间的增加呈现先增大后减小的趋势(图 1), 并在 4 h 呈现峰值。酶解时间超过 4 h 时水解度呈下降趋势, 可能原因在于随酶解时间增加, 更多的游离氨基酸被释放出来, 而其中的疏水性氨基酸会发生聚集, 而后生成沉淀析出而致使水解度下降^[21]。由图可知, 经柠檬汁处理后的牡蛎酶解液与未处理的牡蛎酶解液相比水解度无明显差异。可能是由于经 pH 调整后的柠檬汁未对酶活产生影响, 因此不改变牡蛎酶解液的水解度。

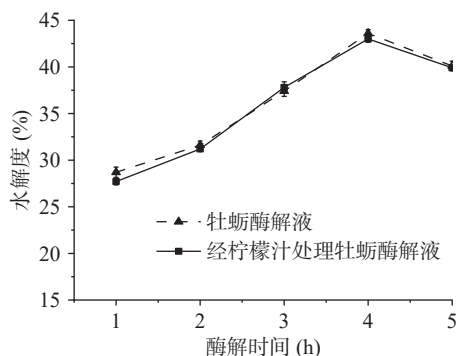


图 1 不同处理牡蛎样品的水解度随时间的变化情况

Fig.1 The changes of degree of hydrolysis at different time in different treated oyster samples

2.2.2 TBARS 值的变化 氧自由基作用于不饱和脂肪酸, 生成脂肪氧化产物, 脂质氧化程度可由脂肪氧化指标 TBARS 反映。根据图 2 可知, 添加柠檬汁后牡蛎酶解液的 TBARS 值在酶解过程中 1~4 h 内无显著变化($P>0.05$), 而无添加柠檬汁酶解过程中 TBARS

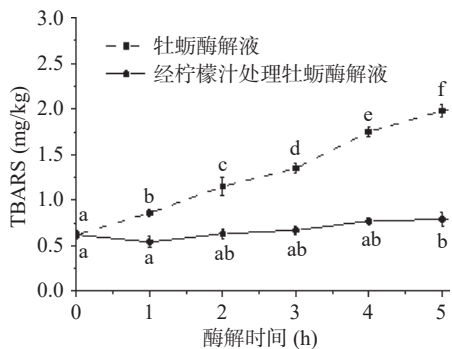


图 2 添加柠檬汁对牡蛎酶解液 TBARS 值的影响

Fig.2 The effects of adding lemon juice on TBARS value of oyster hydrolysates

注: 不同小写字母表示不同酶解时间差异显著($P<0.05$)。

值变化显著($P<0.05$), 其原因为柠檬汁的抗氧化活性抑制了牡蛎酶解过程中的脂质氧化反应。

2.3 感官描述分析

由图 3 可知, 牡蛎匀浆液呈现出明显的青草味, 其次是鱼腥味、水果香和贝肉香。经酶解后鱼腥味和蛤蜊味极显著增强($P<0.01$), 这可能与酶解过程中发生的脂质氧化反应相关; 青草味极显著下降($P<0.01$), 水果香显著下降($0.01<P<0.05$), 贝肉香基本维持不变。说明酶解后整体风味变差。该结果与张梅超^[22]的感官评定结果基本一致, 但本研究中太平洋牡蛎在酶解后水果香显著下降, 可能由于所用的酶不同导致。经过柠檬汁处理后牡蛎酶解液鱼腥味和蛤蜊味显著降低($P<0.05$), 青草味显著下降($P<0.05$), 水果味显著提高($P<0.05$), 贝肉香与未脱腥前相比基本无变化, 整体风味明显改善。

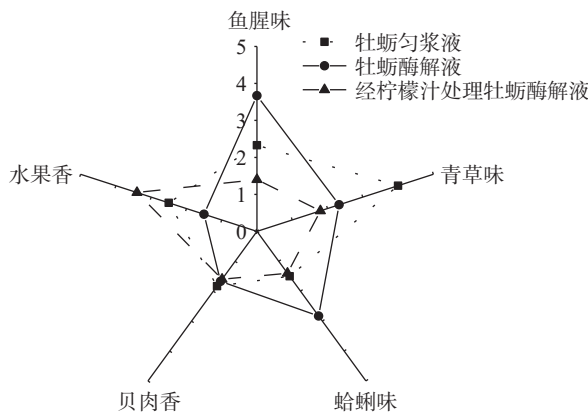


图 3 不同处理牡蛎样品气味的感官评价雷达图

Fig.3 Sensory evaluation radar map of odor of different treated oyster samples

2.4 柠檬汁处理前后牡蛎酶解液挥发性风味成分的变化分析

2.4.1 GC-IMS 风味成分谱图分析 将 GC-IMS 分析的不同处理牡蛎样品挥发性化合物(VOC)的数据以三维谱图形式可视化(图 4), 观察图 4 可知, 由 VOC 三维谱图很难将牡蛎匀浆和牡蛎酶解液的挥发性成分进行区分, 但经柠檬汁处理后的牡蛎酶解液和前二者出峰保留时间及峰强度均有明显区别, 说明经柠檬汁处理后的 VOC 种类和含量发生明显改变, 可

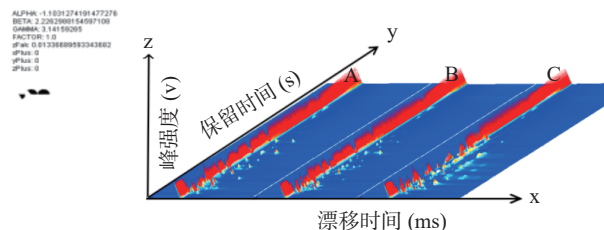


图 4 不同处理牡蛎样品挥发性化合物的 GC-IMS 三维谱图

Fig.4 GC-IMS three-dimensional spectra of volatile flavor compounds of different treated oyster samples

注: A: 牡蛎匀浆液; B: 牡蛎酶解液; C: 经柠檬汁处理牡蛎酶解液; 图 5~图 7 同。

能归因于柠檬汁的抗氧化作用抑制了脂质氧化反应, 在减少或消除部分挥发性风味成分的同时引入了新的挥发性风味成分^[10-11,18]。

将不同处理牡蛎样品 VOC 三维谱图投射生成二维地形图(图 5), 谱图中每个亮点表示一种挥发性化合物, 但某些具有高质子亲和力的分析物可能会有 1~2 个或多个斑点(指示单体、二聚体或三聚体)^[23], 具体取决于其浓度及性质^[24]。亮点越多代表该处理牡蛎样品中挥发性化合物种类越多, 亮点颜色则代表某种挥发性化合物的信号强弱, 红色代表信号强, 白色代表信号弱^[25]。牡蛎匀浆液及脱腥前后的牡蛎酶解液通过 GC-IMS 技术可以得到较好地识别和分离, 不同处理的牡蛎样品表现出特征性的 GC-IMS 谱图, 尤其是柠檬汁脱腥处理后的牡蛎酶解液亮点区域发生明显改变, 部分红色亮点区域增多, 部分白色亮点区域消失。这可能归因于柠檬汁中富含的多酚、类黄酮、柠檬酸、维生素 E 等成分所具有的较强抗氧化能力, 在酶解过程中与醛、酮、醇、烷烃等化合物发生作用, 同时柠檬汁引入了部分柠檬独有的风味物质, 改变了挥发性化合物的数量和种类^[10,18-20]。

2.4.2 GC-IMS 测定的挥发性化合物定性分析 经过对比特征挥发性化合物的保留时间和迁移时间, 使用 Library Search 软件, 对不同处理牡蛎样品挥发性风味成分进行定性分析, 由于 IMS 库现有容量有限且有拖尾现象, 仅对 40 种化合物成功完成定性, 包括 12 种醛、12 种醇、5 种酮、3 种酸、4 种酯、2 种呋喃、2 种其他化合物(见表 1)。其中, 醛类和醇类物质的种类最多, 其次是酮类物质。庚醛、壬醛、辛醛、(E)-2-辛烯醛、1-辛烯-3-醇等具有青草味、鱼腥味和蛤蜊味^[26], 是水产品中常见的腥味和蛤蜊味来源, 对鱼腥味具有加和作用。明确定性的挥发性物质 C 链介于 C₂~C₁₀, 已鉴定出的风味成分主要包括具有鱼腥味、青草味或花果香气的醛类、醇类、酮类、酯类、酸类及呋喃类成分。

2.4.3 特征挥发性成分指纹图谱分析 利用 GC-

IMS 分析牡蛎匀浆液和经柠檬汁处理前后牡蛎酶解液挥发性风味物质变化情况的指纹图谱如图 6 所示。

a 区中(E,E)-2,4-辛二烯醛、庚醛、壬醛、(E)-2-辛烯醛、辛醛、1-辛烯-3-醇均为具有土腥味、蛤蜊味等不良风味的挥发性风味化合物, 且由于阈值较低会对整体风味产生显著影响。(E)-2-辛烯-1-醇, 具有泥土味, 在白链鱼糜等水产品中是重要的特征风味成分^[27]。牡蛎酶解液经柠檬汁处理后, 上述风味物质被检出的含量明显下降, 证实其具有风味改善效果。b 区包含戊酸(刺激性气味)、丁酸(刺激性气味)^[28]、丁酸内酯、戊醛(辛辣气息, 稀释后呈果香味)^[29]、2-苯乙醛、甲硫基丙醛(酱味、洋葱味、红烧肉味)^[3], 是牡蛎酶解液中较其他两种试样更为突出的挥发性风味物质, 在风味改善后含量降低或未检出。c 区是经柠檬汁处理后牡蛎酶解液中含量较牡蛎匀浆及牡蛎酶解液含量增加的挥发性风味化合物, 包含蒎烯、苯甲醇、氧化芳樟醇、十二醛、2-庚酮、2-甲氧基苯酚、乙酸丁酯。蒎烯具有松木味; 氧化芳樟醇又称 2-甲基-2-乙炔基-5-四氢呋喃, 具有强烈的甜香、草本香气和鲜花香气, 工业常用于增强水果和茶类等香精的香气和口感^[30]; 十二醛具有强烈脂肪香气, 并有类似松叶油和橙油的强烈香气^[31]; 2-庚酮具有一定的果香味; 2-甲氧基苯酚又称为愈创木酚, 是一种天然有机物, 具有特殊的香味, 常用作香料^[32], 乙酸丁酯为有果香气味的风味物质, 可为整体气味贡献愉快的果香气味。综上, 经柠檬汁处理后的牡蛎酶解液具有更多愉快气味的挥发性风味化合物, 主要呈现花香、果香、甜香等风味特征。而呈鱼腥味、蛤蜊味等不愉快气味特征的挥发性风味成分含量明显降低。由于 GC-IMS 与 SPME-GC-MS 检测原理不同, 所检测到的醛类、醇类、烯炔、芳香族化合物存在区分, 因此, 该结果可与本研究中 SPME-GC-MS 技术鉴定结果互为补充。

2.4.4 基于 GC-IMS 的主成分分析 将 GC-IMS 所检出的牡蛎匀浆、牡蛎酶解液和经柠檬汁处理牡蛎酶解液中挥发性成分数据进行主成分分析, 结果见

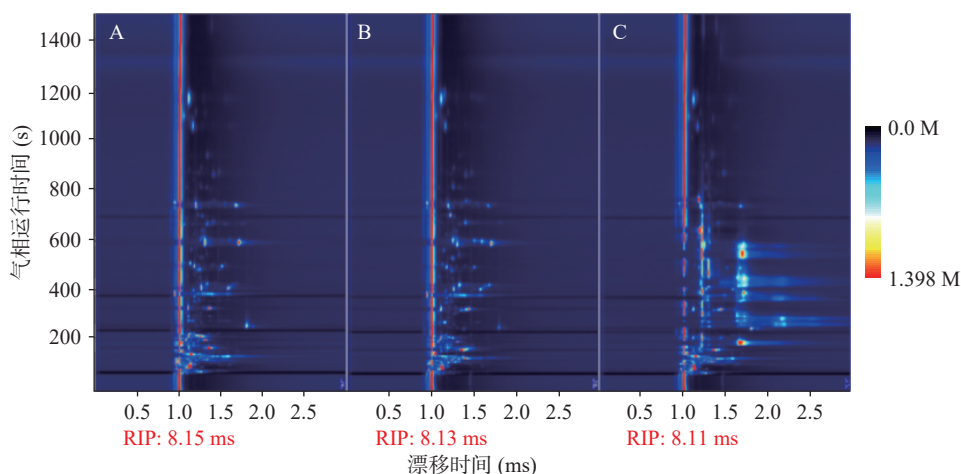


图 5 不同处理牡蛎样品挥发性化合物的 GC-IMS 二维谱图

Fig.5 GC-IMS two-dimensional spectra of volatile flavor compounds of different treated oyster samples

表1 基于GC-IMS鉴定不同处理牡蛎样品挥发性化合物

Table 1 Volatile flavor compounds identified of oyster samples with different treatment methods detected by GC-IMS

种类	中文名称	CAS	化学式	质量分数	保留指数(RI)	保留时间(s)	漂移时间(ms)	
醛类	(E,E)-2,4-壬二烯醛	C5910872	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1210.7	1069.5299	1.351	
	(E,E)-2,4-辛二烯醛	C30361285	C ₈ H ₁₂ O	124.2	1111.8	889.98	1.267	
	(E)-2-辛烯醛	C2548870	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1066.8	808.07996	1.328	
	庚醛	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	894	427.03497	1.332	
	壬醛	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1098.4	865.82996	1.478	
	辛醛	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	996.8	666.32996	1.82	
	戊醛	C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	691.6	168.84	1.187	
	葵烯醛	C3913711	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1262.1	1162.77	1.114	
	甲硫基丙醛	C3268493	C ₄ H ₈ OS	104.2	906.3	452.96997	1.09	
	2-苯乙醛	C122781	C ₈ H ₈ O	120.2	1034.5	746.13	1.542	
	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	953.2	562.38	1.146	
	十二醛	C112549	C ₁₂ H ₂₄ O	184.3	1412.6	1435.864	1.2333	
	醇类	氧化芳樟醇	C60047178	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170.3	1065.1	804.93	1.255
		异辛醇	C104767	C ₈ H ₁₈ O	130.2	1038.7	754.52997	1.415
(E)-2-辛烯-1-醇		C18409171	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1067.9	810.18	1.09	
1-庚醇		C111706	C ₇ H ₁₆ O	116.2	967	595.98	1.256	
1-辛烯-3-醇		C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	923.5	491.61	1.179	
(E)-2-己烯-1-醇		C928950	C ₆ H ₁₂ O	100.2	877.7	395.43	1.168	
1-己醇		C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	872.2	385.34998	0.942	
2-己烯醇		C2305217	C ₆ H ₁₂ O	100.2	853.1	352.59	1.185	
2,3-丁二醇		C513859	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.1	837	327.38998	1.358	
呋喃甲醇		C98000	C ₅ H ₆ O ₂	98.1	870.1	381.465	1.379	
3-甲基-3-丁烯-1-醇		C763326	C ₅ H ₁₀ O	86.1	741.9	209.79	1.254	
甲醇		C116096	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	671.9	157.5	1.044	
酮类		5-甲基-3-庚酮	C556241	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	1029.7	736.47	1.197
		3,4-己二酮	C4437518	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.1	797.5	272.895	1.108
	2-环己烯酮	C930687	C ₆ H ₈ O	96.1	926.1	497.59497	1.405	
	2-庚酮	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	873.7	388.08	1.715	
	3-羟基-2-丁酮	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	732	200.34	1.075	
酸类	戊酸	C109524	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.5	918.7	480.68997	1.245	
	丁酸	C107926	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	796.9	272.16	1.171	
	乙酸	C64197	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	623.4	137.34	1.148	
酯类	甲基丙酸乙酯	C97621	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	750	217.98	1.194	
	乳酸乙酯	C97643	C ₅ H ₁₀ O ₃	118.1	795.7	270.69	1.146	
	丁酸内酯	C96480	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	889.1	417.16498	1.29	
	乙酸丁酯	C123864	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	812.6	292.74	1.108	
呋喃	2-二甲基呋喃	C625865	C ₆ H ₈ O	96.1	717.6	187.73999	1.029	
	乙基呋喃	C3208160	C ₆ H ₈ O	96.1	726.4	195.29999	1.307	
其他	2-甲氧基苯酚	C90051	C ₇ H ₈ O ₂	124.1	1104.2	876.32996	1.117	
	蒎烯	C80568	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1043.6	764.19	1.175	

图7。PC1(61%)和PC2(28%)叠加贡献率可达89%,说明这两部分代表了样品绝大部分信息,PCA结果具有可信性。不同处理牡蛎样品风味物质主成分得分图具有明显差距,说明牡蛎匀浆、牡蛎酶解液、柠檬汁处理后牡蛎酶解液挥发性成分之间存在较大差异。该结果与指纹图谱分析及感官描述分析规律一致,表明本研究采用GC-IMS对不同处理牡蛎样品的挥发性风味物质分析结果具有可行性。

2.5 柠檬汁处理前后牡蛎酶解液 SPME-GC-MS 分析结果

2.5.1 挥发性成分风味分析 采用 SPME-GC-MS

技术,经标准谱库检索匹配,以面积归一化法计算相对百分含量进行分析,柠檬汁处理前后的牡蛎脱腥酶解液挥发性风味成分及特征见表2。由表2及图8可知,牡蛎酶解液中共检测出56种挥发性风味化合物,其中,醛类16种,相对含量37.46%;醇类16种,相对含量32.69%;酮类9种,相对含量10.61%;烯炔类4种,相对含量8.37%;其他化合物(烷烃类、炔烃类、呋喃类、酸类、酯类)11种,相对含量10.87%。柠檬汁处理后的牡蛎酶解液中共检测出66种挥发性风味化合物,其中醛类增加4种,相对含量下降12.13%;醇类减少5种,相对含量下降16.18%;烯炔

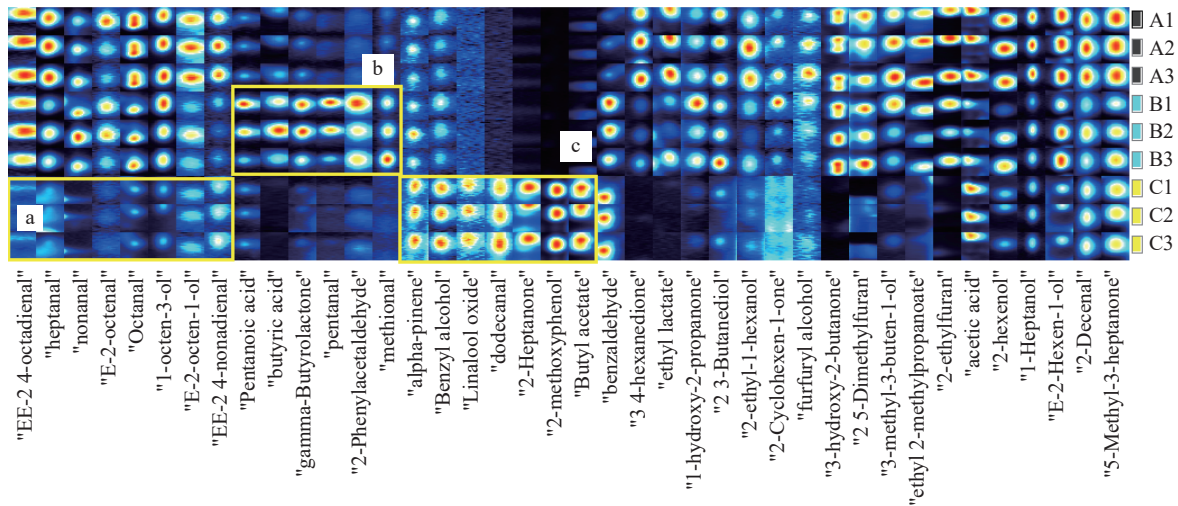


图 6 不同处理牡蛎样品挥发性化合物指纹谱图

Fig.6 Galley plot of volatile flavor compounds in oyster samples with different treatment methods

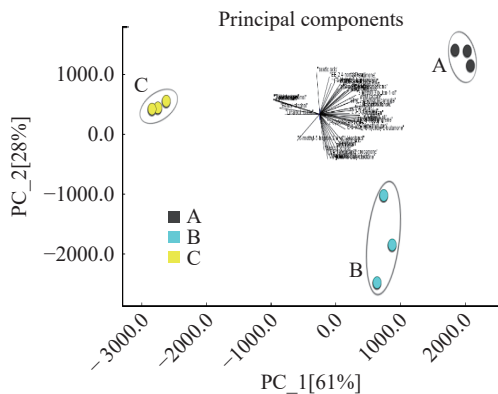


图 7 不同处理牡蛎样品挥发性化合物主成分分析图

Fig.7 Principal component analysis of volatile flavor compounds in oyster samples with different treatment methods

类增加 4 种, 相对含量上升 34.47%; 酮类增加 2 种, 相对含量下降 3.34%; 其他化合物 16 种, 相对含量之和为 8.05%。

醛类物质是在水产品风味中起主导作用的一类物质。醛类阈值较低, 且部分醛类物质可与其他组分产生明显的风味重叠效果, 因此, 痕量存在时即可对风味产生显著贡献。柠檬汁处理后牡蛎酶解液中己醛、庚醛、辛醛、(E)-2-辛烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛相对含量从 1.12%、2.49%、4.36%、3.70%、7.24% 分别下降至 0.60%、0.67%、1.15%、0.83%、0.75%。这些直链饱和醛、烯醛和二烯醛是由不饱和脂肪酸氧化产生的, 是牡蛎酶解液中鱼腥味的来源^[24]。(E,E)-2,4-癸二烯醛具有强烈的鸡香和鸡油味, 是亚油酸氧化产生的, 经柠檬汁处理脱腥后相对含量从 0.26% 下降为 0.12%, 这可能是由于柠檬汁中富含类黄酮、多酚和 V_C 等抗氧化成分在柠檬汁参与共酶解过程中抑制了牡蛎不饱和脂肪酸的氧化, 降低了上述不饱和脂肪酸及亚油酸氧化产物的生成, 降低了牡蛎酶解液的鱼腥味。此外, 柠檬汁脱腥后增加了具有愉快气味的醛类物质, 如(E)-2-己烯醛(清香、脂肪

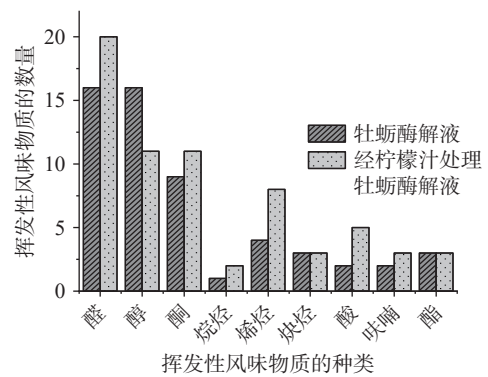
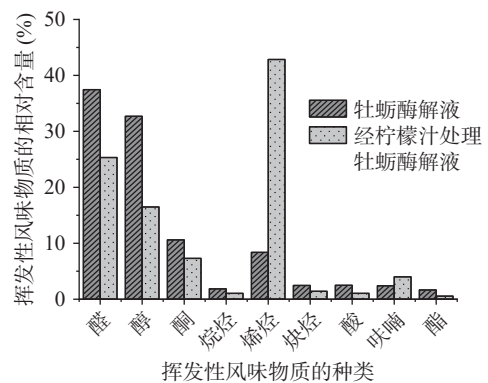


图 8 柠檬汁处理前后牡蛎酶解液的挥发性风味成分统计

Fig.8 Relative amount of different types of volatile flavor compounds in oyster hydrolysis solution and oyster hydrolysis solution with lemon juice

香)、(Z)-2-庚烯醛(蔬菜香、类亚麻油香)、癸醛(甜香、蜡香、花香、橘香)、苯甲醛(杏仁味)、(E)-壬烯醛(脂肪及黄瓜味)、紫丁香醛 C(花香味)、肉豆蔻醛(脂肪香、蜡香、牛奶香、奶油香)相对含量从 0.89%、0.00%、0.00%、2.43%、1.13%、0.00%、0.00% 分别增加为 3.32%、0.39%、0.16%、4.36%、2.35%、4.13%、0.09%, 为脱腥后的牡蛎酶解液贡献了果蔬香、脂香、花香等愉快气味。

柠檬汁脱腥前后醇类物质种类及相对含量发生了较大改变, 但由于饱和的长链醇一般阈值很高, 故

表2 柠檬汁处理前后牡蛎酶解液的挥发性风味成分分析

Table 2 Analysis of volatile flavor compounds in oyster hydrolysate and oyster hydrolysate with lemon juice

类别	气味特征 ^[33-37]	中文名称	英文名称	保留时间(min)	1#(%)	2#(%)	
醛	类似煮熟的肉味	正戊醛	pentanal	4.33	1.13	0.76	
	鱼腥味、生油脂和青草气及苹果香味	己醛	hexanal	6.573	1.12	0.60	
	-	(E)-2-戊烯醛	2-pentenal, (E)-	7.801	1.38	0.69	
	鱼腥味、坚果香、甜杏气味	庚醛	heptanal	9.112	2.49	0.67	
	清香、脂肪香	(E)-2-己烯醛	2-hexenal, (E)-	10.065	0.89	3.32	
	-	(Z)-4-庚烯醛	4-heptenal, (Z)-	10.67	1.93	0.28	
	青草味、腥臭味	辛醛	octanal	11.817	4.36	1.15	
	蔬菜香, 类亚麻油香	(Z)-2-庚烯醛	2-heptenal, (Z)-	12.73	0.00	0.39	
	花香、蜡香、脂香、橘香	壬醛	nonanal	14.448	1.16	0.57	
	青草味、蛤蚧味	(E)-2-辛烯醛	2-octenal, (E)-	15.311	3.70	0.83	
	草腥味、鱼腥味	(E,E)-2,4-庚二烯醛	2,4-heptadienal, (E,E)-	16.197	7.24	0.75	
	甜香、蜡香、花香、橘香	癸醛	decanal	16.95	0.00	0.16	
	杏仁味	苯甲醛	benzaldehyde	17.563	2.43	4.36	
	脂肪及黄瓜味	(E)-壬烯醛	2-nonenal, (E)-	17.756	1.13	2.35	
	紫罗兰香气、黄瓜似香气	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	2,6-nonadienal, (E,Z)-	18.33	4.29	1.31	
	-	(E)-2-癸烯醛	2-decenal, (E)-	20.125	0.75	0.00	
	花香香气, 低浓度呈果香	苯乙醛	benzeneacetaldehyde	20.145	3.20	2.41	
	-	3-乙基-苯甲醛	benzaldehyde, 3-ethyl-	21.455	0.00	0.39	
	花香味	紫丁香醛C	lilac aldehyde C	21.72	0.00	4.13	
	呈强烈的鸡香和鸡油味	(E,E)-2,4-癸二烯醛	2,4-dodecadienal, (E,E)	23.467	0.26	0.12	
	脂肪香、蜡香、牛奶香、奶油香	肉豆蔻醛	tetradecanal	29.235	0.00	0.09	
	醇	土腥味	1-戊烯-3-醇	1-penten-3-one	8.872	3.81	0.30
		-	1,6-辛二烯-3-醇	1,6-octadien-3-ol	10.998	1.15	0.00
-		2-亚甲基-环戊烷丙醇	cyclopentanepropanol, 2-methylene-	11.31	0.65	0.00	
-		(Z)-2-戊烯-1-醇	2-penten-1-ol, (Z)-	12.554	0.70	0.42	
有似穿樟脑气味		正己醇	1-Hexanol	13.42	0.00	0.63	
腥味、菇类气味		1-辛烯-3-醇	1-octen-3-ol	15.805	10.34	1.65	
强烈芳香气味		1-庚醇	1-heptanol	15.904	0.56	0.62	
-		反式-1,2-环辛二醇	1,2-cyclooctanediol, trans-	16.038	0.96	0.00	
-		3,7-二甲基-1,6-壬二烯-3-醇	3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	18.011	1.24	4.15	
-		乙基环己醇	4-ethylcyclohexanol	17.81	0.00	0.00	
-		(Z)-2-辛烯-1-醇	2-octen-1-ol, (Z)-	19.47	0.18	0.33	
-		2-环己烯-1-醇	2-cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, trans-	20.641	0.36	0.00	
-		3,7-二甲基-1,6-壬二烯-3-醇	1,6-nonadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	20.775	0.42	0.00	
-		3-环己烯-1-乙醇	3-cyclohexene-1-ethanol	20.913	3.06	0.00	
-		2,4-癸二烯-1-醇	2,4-decadien-1-ol	20.955	0.00	1.12	
-		3-环己烯-1-甲醇	3-cyclohexene-1-methanol	21.207	4.62	0.00	
-		(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇	3,6-nonadien-1-ol, (E,Z)-	22.185	2.19	4.97	
-		(E)-2-己烯-1-醇	2-hexen-1-ol, (E)	22.998	0.00	2.25	
-		(E)-3,7-二甲-2,6-辛二烯-1-醇	2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (E)-	22.403	0.43	0.00	
-		(Z)-3,7-二甲-2,6-辛二烯-1-醇	2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (Z)-	23.221	2.02	0.00	
-		1-环戊基-2-丙烯-1-醇	1-cyclopentyl-2-propen-1-ol	23.645	0.00	0.07	
酮		-	2,3-戊二酮	2,3-pentanedione	6.154	0.30	0.10
		-	2,5-己二酮	2,5-hexanedione	7.85	0.00	0.68
	-	4-甲基-3-戊烯-2-酮	3-penten-2-one, 4-methyl-	7.858	1.44	0.00	
	-	2-辛酮	2-octanone	9.115	0.00	0.07	
	-	6-甲基-2-庚酮	6-methyl-2-heptanone	10.559	0.00	0.10	
	树脂清香	3-辛酮	3-octanone	10.917	0.00	1.85	
	-	5-甲基-5-庚-3-酮	5-hepten-3-one, 5-methyl-	12.794	2.64	0.00	
	-	2,5-辛二酮	2,5-octanedione	12.805	0.00	0.34	
	-	6-甲基-5-庚-2-酮	5-hepten-2-one, 6-methyl-	13.082	0.53	0.34	
	花果香、油脂香气	2-壬酮	2-nonanone	14.329	0.96	0.74	

续表 2

类别	气味特征 ^[33-37]	中文名称	英文名称	保留时间(min)	1#(%)	2#(%)
	蛤蚧味	3,5-辛二烯-2-酮	3,5-octadien-2-one	17.365	2.18	0.00
	柑橘类香气	2-十一酮	2-undecanone	19.139	0.00	2.46
	-	2-甲基-1-壬烯-3-酮	1-nonen-3-one, 2-methyl-	20.563	0.38	0.00
	带有薄荷香气	2-戊基-环己酮	2-pentyl-cyclohexanone	21.64	0.00	0.34
	-	2-环己烯-1-酮	2-cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (R)-	22	1.20	0.00
	-	双环(3.3.1)壬烷-2,6-二酮	bicyclo(3.3.1)nonane-2,6-dione	26.15	0.98	0.25
酯	-	丙烯酸酯	acrylic acid, 5,7-octadien-1-yl ester	7	0.00	0.09
	-	甲酸己酯	formic acid, hexyl ester	10.925	0.00	0.22
	有玫瑰和熏衣草香气	2,3-环氧醋酸香叶酯	geranyl acetate, 2,3-epoxy-	17.315	0.55	0.00
	-	6-壬烯酸甲酯	6-nonenoic acid, methyl ester	19.41	0.40	0.00
	有甜味, 浓度高时其刺激性气味	乙酸乙酯	diethyl-acetic acid	21.416	0.71	0.24
酸	-	丙二酸	malonic acid	12.936	2.20	0.00
	-	丙酸	propanoic acid	18.09	0.00	0.13
	-	辛酸	octanoic Acid	28.085	0.00	0.08
	-	壬酸	nonanoic acid	29.865	0.00	0.15
	-	富马酸	fumaric acid, ethyl 2-methylallyl ester	37.62	0.00	0.14
	-	肉豆蔻酸	tetradecanoic acid	40.05	0.29	0.54
烷烃	-	三氯甲烷	trichloromethane	5.247	0.00	0.31
	-	八甲基环四硅氧烷	octamethyl cyclotetrasiloxane	4.739	1.85	0.74
烯烃	-	α -蒎烯	1R- α -pinene	5.096	1.16	2.00
	-	水芹烯	β -phellandrene	7.276	1.36	0.00
	-	β -蒎烯	β -pinene	8.878	3.56	0.00
	令人愉快的甜香脂味	月桂烯	β -myrcene	9.514	0.00	21.37
	甜香, 柑橘香, 柠檬香气	D-柠檬烯	D-limonene	9.717	0.00	10.61
	类似柠檬的宜人香气	萜烯	(+)-4-carene	11.797	2.29	4.91
	-	1,3-乙基-2-甲基-1,3-庚二烯	1,3-heptadiene, 3-ethyl-2-methyl-	14.975	0.00	0.17
	-	2,5,5-三甲基-2-己烯	2,5,5-trimethyl-2-Hexene,	16.04	0.00	0.96
	-	3,5,5-三甲基-2-己烯	3,5,5-trimethyl-2-Hexene	16.65	0.00	2.76
	-	2,5,5-三甲基-1-己烯	1-hexene, 2,5,5-trimethyl-	22.655	0.00	0.06
炔烃	-	6-十三烯-2-炔	(Z)-6-tridecen-4-yne	11.245	0.51	0.11
	-	3-十二炔	3-dodecyne	23.865	1.79	1.19
	-	1,11-十二二炔	1,11-dodecadiyne	27.56	0.16	0.11
呋喃	-	2,3-二氢呋喃	2,3-dihydrofuran	5.637	0.00	0.16
	土豆和蔬菜香气	2-戊基呋喃	2-pentyl-Furan	10.24	0.00	2.26
	-	反-2-(2-戊烯基)呋喃	trans-2-(2-Pentenyl)furan	12.283	1.97	1.58
	豆香、面包香、麦芽香	2-乙基呋喃	furan, 2-ethyl-	14.739	0.44	0.00

注: 1#为牡蛎酶解液; 2#为柠檬汁处理牡蛎酶解液; 表3同。

对整体气味影响很小, 但部分不饱和醇类物质会对香气产生显著影响。柠檬汁脱腥后 1-辛烯-3-醇(阈值 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$) 相对含量由 10.34% 下降为 1.65%, 1-戊烯-3-醇(阈值 $358.1 \mu\text{g}/\text{kg}$) 相对含量由 3.81% 下降为 0.30%。其中, 1-辛烯-3-醇具有鱼腥味、菇类气味, 由于阈值较低常被认为是水产品中土腥味的主要来源。推断该两种成分的下降是由于柠檬汁的抗氧化作用抑制了牡蛎酶解过程中脂肪的氧化反应, 减少了牡蛎酶解液中的不良风味。酮类物质相对含量的改变可能与部分氨基酸的降解和美拉德反应有关, 贝类中发现的甲基酮($\text{C}_3\sim\text{C}_{17}$)一般可为整体气味贡献芳香味、水果香, 柠檬汁脱腥后新增了 3-辛酮(树脂清香、相对含量 1.85%)和柠檬的特征香气成分 2-十一酮(柑橘类香气、相对含量 2.46%)。烯烃类物质是柠檬中一类重要的挥发性风味成分, 柠檬汁脱腥后月

桂烯(令人愉快的甜香脂味)、D-柠檬烯(甜香, 柑橘香, 柠檬香气)、萜烯(类似柠檬的宜人香气)相对含量从 0.00%、0.00%、2.29% 分别上升为 21.37%、10.61%、4.91%, 为整体风味贡献了令人愉快的水果香气、甜香脂味。Allegrone 等^[38]利用 SPME-GC-MS 技术比较了四种不同品种的新鲜柠檬汁挥发性物质含量, 主要成分均为单萜, 柠檬烯占 54%~68.8%, 说明经柠檬脱腥后的牡蛎酶解液增加的烯烃类芳香物质主要来自于柠檬汁所具有的单萜烯烃类挥发性化合物^[34-35], 可对不良风味起到掩蔽作用。

酯类物质是由醇和羧酸通过酯化反应生成, 通常与美拉德反应有关, 有部分可能由于加热灭酶而产生, 一般来说香气良好。柠檬汁脱腥后产生了两种新的酯类物质, 相对含量较低, 对整体气味贡献不大。酸类物质和烷烃类物质一般阈值较高^[28]且相对含量

表3 柠檬汁处理前后牡蛎酶解液的关键挥发性风味成分分析

Table 3 Analysis of key volatile flavor compounds in oyster hydrolysate and oyster hydrolysate with lemon juice

类型	1#挥发性组分	阈值 ^[35-36,38-39] ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ROAV	2#挥发性组分	阈值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ROAV
关键风味物质	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	0.01	100	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	0.01	100
	(E)-壬烯醛	0.08	3.29	(E)-壬烯醛	0.08	22.42
	辛醛	0.7	2.03	辛醛	0.70	1.76
	1-辛烯-3-醇	1	1.85	癸醛	0.10	1.22
				月桂烯	14	1.17
	(E)-2-癸烯醛	0.35	0.50	1-辛烯-3-醇	1	0.96
	(E)-2-辛烯醛	3	0.29	D-柠檬烯	10	0.81
	壬醛	1.1	0.25	苯乙醛	4	0.46
	庚醛	3	0.19	壬醛	1.1	0.40
	苯乙醛	4	0.19	(Z)-2-庚烯醛	0.80	0.37
修饰性风味物质	(E,E)-2,4-庚二烯醛	15.4	0.11	十一酮	5.5	0.34
				2-戊基呋喃	6.00	0.29
				(E)-2-辛烯醛	3.00	0.21
				庚醛	3.00	0.17
				1-庚醇	3.00	0.16
				2-壬酮	5.00	0.11
				己醛	4.50	0.10

有限,对风味贡献程度不大。呋喃类成分通常有较低的香气阈值,会对整体气味产生一定影响,柠檬汁脱腥后增加了两种呋喃类物质,即2,3-二氢呋喃和2-戊基呋喃(土豆和蔬菜香气);2-乙基呋喃(豆香、面包香、麦芽香)仅在牡蛎酶解液中检出。

2.5.2 关键挥发性风味化合物分析 结合感觉阈值对表2牡蛎酶解液及柠檬汁脱腥处理牡蛎酶解液的挥发性风味成分进行分析对比,确定每种挥发性风味成分的气味活度值(OAV)及最大气味活度值(OAV_{max})物质,根据公式计算其他风味物质 ROAV 值,将关键风味物质及修饰性风味物质列于表3。牡蛎酶解液中关键风味物质有(E,Z)-2,6-壬二烯醛(紫罗兰香气、黄瓜似香气)、(E)-壬烯醛(脂肪及黄瓜味)、辛醛(鱼腥味)和1-辛烯-3-醇(鱼腥味、菇类气味),ROAV 值分别为100、3.29、2.03和1.85。修饰性风味成分中有具有鱼腥味、蛤蜊味的(E)-2-辛烯醛、庚醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛,ROAV 值分别为0.29、0.19、0.11,两种具有花果香气味的壬醛、苯乙醛的ROAV 值分别为0.25、0.19。牡蛎酶解液的主要气味特征以青草味、鱼腥味和蛤蜊味为主,该结果与感官描述分析结论一致。

柠檬汁脱腥处理后,关键风味成分中辛醛(鱼腥味、蛤蜊味)的ROAV 值下降为1.76,1-辛烯-3-醇不再作为关键风味成分出现,(E,Z)-2,6-壬二烯醛仍为ROAV 值最大的成分,(E)-壬烯醛ROAV 值上升为22.42,关键风味成分新增了具有甜脂香气的月桂烯和呈甜香、蜡香、花香和橘香的癸醛,ROAV 值分别为1.17和1.22。修饰性风味成分中增加了6种具有愉快花香、果香、蔬菜香特点的挥发性风味化合物,包括D-柠檬烯(甜香、柑橘香、柠檬香气)、(Z)-2-庚烯醛(蔬菜香、类亚麻油香)、十一酮(柑橘类香气)、2-戊基呋喃(土豆和蔬菜香气)、1-庚醇(强烈芳

香气味)、2-壬酮(花果香、油脂香气);壬醛(花香、蜡香、脂香、橘香)、苯乙醛(低浓度呈果香)ROAV 值上升,可能是由于引入了柠檬所含具有愉快风味特征的挥发性风味成分;鱼腥味、蛤蜊味的庚醛和(E)-2-辛烯醛 ROAV 值下降。说明柠檬汁的添加对牡蛎酶解液的风味具有良好改善作用。但对比张梅超^[21]采用姜汁-酵母发酵及黄可欣^[17]采用酵母-壳聚糖等联合脱腥方法,柠檬汁对1-辛烯-3-醇、壬醛、庚醛的脱除能力有限,可能是由于柠檬汁不能脱除牡蛎生长过程中富集在体内的腥味成分。

3 结论

在太平洋牡蛎肉酶解过程中添加柠檬汁可抑制不饱和脂肪酸的氧化,降低TBARS 值,但不会影响酶解液的理化性质,该方法操作简单、便捷。本文结合GC-IMS和SPME-GC-MS技术对柠檬汁脱腥前后牡蛎酶解液的挥发性风味化合物及关键风味物质变化进行了详细分析。添加柠檬汁实现牡蛎酶解液风味改善的原因有二,一方面可通过抑制酶解过程中不饱和脂肪酸氧化,减少直链饱和醛、烯醛和二烯醛的生成,从而降低牡蛎酶解液的鱼腥味;另一方面,引入柠檬自身具有的花香、柠檬香和甜脂香特征的烯炔类和酮类风味物质,丰富牡蛎酶解液的整体气味,对鱼腥味等不良气味起到掩蔽作用。但是,本研究仍存在以下不足:本方法对于在牡蛎体内富集的来自外界环境的土腥味成分和微生物代谢相关的腥臭味成分的脱除能力有限(如辛醛、庚醛等),需联合其他方法进一步脱除。此外,关于柠檬汁与牡蛎酶解液中风味物质及脂肪氧化过程的相互作用机理还有待进一步探究。

参考文献

- [1] 林海生,秦小明,章超桦,等.中国沿海主要牡蛎养殖品种的营养品质和风味特征比较分析[J].南方水产科学,2019,15(2):

- 110-120. [LIN H S, QIN X M, ZHANG C H, et al. Comparative analysis of nutritional components and flavor characteristics of cultivated oyster from different coastal areas of China[J]. *South China Fisheries Science*, 2019, 15(2): 110-120.]
- [2] 王伟军. 长牡蛎生长和肉质性状的遗传参数研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015. [WANG W J. Studies on genetic parameters of growth and flesh traits in pacific oyster (*Crassostrea gigas*)[D]. Qingdao: Ocean University China, 2015.]
- [3] 袁林, 查锋超, 姚烨, 等. 牡蛎酶解产物与还原糖美拉德反工艺优化及挥发性风味物质分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(24): 1-9. [YUAN L, ZHA F C, YAO Y, et al. Optimization of maillard reaction for oyster enzymatic hydrolysates and reducing sugar by response surface methodology and analysis of volatile flavor compounds in reaction products[J]. *Food Science*, 2015, 36(24): 1-9.]
- [4] 刘奇. 鲟鱼腥味物质特征及其与脂肪酸氧化的关系研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013. [LIU Q. Study on the off-flavor compounds character of sturgeon and their relationship with lipid oxidation[D]. Qingdao: Ocean University China, 2013.]
- [5] 盛洁, 胡凌豪, 陈建康, 等. 凤尾鱼酶解产物脱腥脱色工艺优化[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(7): 8. [SHENG J, HU L H, CHEN J K, et al. Optimization of deodorization and decolorization process of anchovy fish enzymatic hydrolysate[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(7): 8.]
- [6] LI J, XIONG S, WANG F, et al. Optimization of micro-encapsulation of fish oil with gum arabic/casein/beta-cy-clodextrin mixtures by spray drying[J]. *Journal of Food Science*, 2015, 80(7): 1445-1452.
- [7] 吴建中, 王倩倩, 廖顺, 等. 安琪酵母发酵对秋刀鱼汤的脱腥作用原因分析[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(7): 213-220. [WU J Z, WANG Q Q, LIAO S, et al. Causes analysis of deodorization of saury soup by Angel yeast fermentation[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(7): 213-220.]
- [8] 邓静, 杨苕, 朱佳倩, 等. 水产原料腥味物质的形成及脱腥技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(8): 2097-2102. [DENG J, YANG H, ZHU J Q, et al. Research progress in the formation and deodorization technology of fishy odor for aquatic raw material[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2019, 10(8): 2097-2102.]
- [9] 张朝敏, 徐永霞, 姜程程, 等. 茶多酚-海藻糖脱腥液对白鲢鱼贮藏品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(24): 321-324, 337. [ZHANG C M, XU Y X, JIANG C C, et al. Effect of deodorization on quality of silver carp fillets during storage by tea polyphenols and trehalose[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2015, 36(24): 321-324, 337.]
- [10] 刘义武, 王碧. 柠檬营养成分与综合利用研究进展[J]. *内江师范学院学报*, 2012, 27(8): 46-51. [LIU Y W, WANG B. Research progress of nutritional components and comprehensive utilization of citrus limon[J]. *Journal of Neijiang Normal University*, 2012, 27(8): 46-51.]
- [11] 郑世杰, 王朝瑾, 来庆华, 等. 冻干柠檬皮粉在四角蛤蜊水解液中的脱腥研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(15): 225-232. [ZHENG S J, WANG C J, LAI Q H, et al. Research of deodorization of enzymatic hydrolysis solution of *Macraa veneriformis* by lemon peel powder[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(15): 225-232.]
- [12] 张宇昊, 马良, 谢祥, 等. 花生短肽脱盐工艺研究[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(2): 117-120. [ZHANG Y H, MA L, XIE X, et al. Desalinization process of peanut oligopeptide[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2010, 25(2): 117-120.]
- [13] WU H C, CHEN H M, SHIAU C Y. Free amino acids and peptides as related to antioxidant properties in protein hydrolysates of mackerel (*Scomber austriasicus*)[J]. *Food Research International*, 2003, 36(9/10): 949-957.
- [14] NIELSEN P M, PETERSEN D, DAMBMANN C. Improved method for determining food protein degree of hydrolysis[J]. *Journal of Food Science*, 2001, 66(5): 642-646.
- [15] 苏明月, 岳敏, 毛振杰, 等. 蒸煮牡蛎肉的蛋白酶解特性及风味特征的研究[J]. *肉类研究*, 2019, 44(5): 128-134. [SU M Y, YUE M, MAO Z J, et al. Enzymatic properties and flavor characteristics of cooked oyster (*Crassostrea gigas*)[J]. *Food Science and Technology*, 2019, 44(5): 128-134.]
- [16] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: "ROAV"法[J]. *食品科学*, 2008, 29(7): 370-374. [LIU D Y, ZHOU G H, XU X L. "ROAV" method: A new method for determining key odor compounds of rugao ham[J]. *Food Science*, 2008, 29(7): 370-374.]
- [17] 黄可欣. 牡蛎酶解液挥发性风味成分分析及脱腥工艺研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020. [HUANG K X. Study on analysis of volatile components of oyster enzymatic hydrolysate and its deodorization process[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.]
- [18] 翟培, 韩晋辉. 扁实柠檬汁抗氧化活性及其对冷鲜肉保鲜效果的研究[J]. *保鲜与加工*, 2018, 18(1): 26-31. [ZHAI P, HAN J H. Study on antioxidant activity and preservative effects on chilled meat of citrus depressa hayata juice[J]. *Storage and Process*, 2018, 18(1): 26-31.]
- [19] 王丹, 王智能, 董丽红, 等. 灭菌和贮藏温度对荔枝汁中多酚化合物组成、含量及其抗氧化活性的影响[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(11): 275-280. [WANG D, WANG Z N, DONG L H, et al. Effect of sterilization and storage temperature on the composition, content and antioxidant activity of polyphenol compounds in lychee juice[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(11): 275-280.]
- [20] 程江华, 王灼琛, 董万领, 等. 葛根植物饮料中试生产过程中总黄酮含量变化研究[J]. *中国酿造*, 2013, 32(7): 98-100. [CHENG J H, WANG Z C, DONG W L, et al. Change of flavonoids in *Pueraria lobata* plant beverage during pilot production[J]. *China Brewing*, 2013, 32(7): 98-100.]
- [21] 苏国万, 赵炫, 张佳男, 等. 酱油中鲜味二肽的分离鉴定及其呈味特性研究[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(5): 7-15. [SU W G, ZHAO X, ZHANG J N, et al. Isolation, identification and taste characteristics of umami dipeptides from soy sauce[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2019, 35(5): 7-15.]
- [22] 张梅超. 牡蛎蛋白酶解液风味改善及运动饮料的研制[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014. [ZHANG M C. Studies on improvement of oyster hydrolysates flavor and technology of oyster sports

- beverage[D]. Qingdao: Ocean University China, 2014.]
- [23] LI X, WANG K, YANG R, et al. Mechanism of aroma compounds changes from sea cucumber peptide powders (SCPPs) under different storage conditions[J]. *Food Research International*, 2020, 128: 108757.
- [24] 杜超, 戚军, 姚文生, 等. 基于气相-离子迁移谱分析反复炖煮过程中鸡肉风味物质的变化规律[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(9): 265-271. [DU C, QI J, YAO W S, et al. Detection of volatile compounds in re-stewed chicken by GC-IMS[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(9): 265-271.]
- [25] 余远江, 鹿一扬, 袁桃静, 等. 基于电子鼻、HS-GC-IMS 和 GC-MS 分析五种水产原料的风味特征[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(19): 106-117. [YU Y J, PANG Y Y, YUAN T J, et al. Analysis of flavor characteristics of five aquatic raw materials based on electronic nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(19): 106-117.]
- [26] LI X P, LIU Y W, WANG Y Y, et al. Combined ultrasound and heat pretreatment improve the enzymatic hydrolysis of clam (*Aloididae aloidii*) and the flavor of hydrolysates[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2021, 67: 102596.
- [27] 陈小冬, 江猛, 王菊琳, 等. 白鲢鱼糜熟制后挥发性风味的对比[J]. *食品科技*, 2016, 41(4): 152-160. [CHEN X D, JIANG M, WANG J L, et al. Comparison of cooked silver carp surimi on volatile flavor[J]. *Food Science and Technology*, 2016, 41(4): 152-160.]
- [28] CHEN K, YANG X, HUANG Z, et al. Modification of gelatin hydrolysates from grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) scales by Maillard reaction: Antioxidant activity and volatile flavor compounds[J]. *Food Chemistry*, 2019, 295: 569-578.
- [29] 王俊宁, 任雪岩, 余树明, 等. 9个菠萝蜜品系香气成分及特征香气分析[J]. *果树学报*, 2018, 35(5): 574-585. [WANG J N, REN X Y, YU S M, et al. Analysis of aroma compounds in 9 jackfruit varieties[J]. *Journal of Fruit Science*, 2018, 35(5): 574-585.]
- [30] 徐杨斌, 王凯, 朱瑞芝, 等. 香柠檬油挥发性成分的 GC-TOFMS 分析[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(22): 134-137. [XU Y B, WANG K, ZHU R Z, et al. Analysis of volatile components of bergamot oil by GC/TOFMS[J]. *Food Research and Development*, 2015, 36(22): 134-137.]
- [31] 谢恬, 王丹, 马明娟, 等. OAV 和 GC-O-MS 法分析五香驴肉风味活性物质[J]. *食品科学*, 2018(8): 123-128. [XIE T, WANG D, MA M J, et al. Identification of flavor-active compounds in spiced donkey meat by odor activity value (OAV) calculation and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2018(8): 123-128.]
- [32] 常海军, 彭荣, 唐春红. 重庆城口腊肉挥发性风味化合物分析[J]. *食品科学*, 2016, 37(4): 120-126. [CHANG H J, PENG R, TANG C H. Volatile flavor compounds of chongqing chengkou bacon[J]. *Food Science*, 2016, 37(4): 120-126.]
- [33] 王建辉, 杨晶, 刘永乐, 等. 不同贮藏条件下草鱼肌肉挥发性成分的变化分析[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(9): 297-303. [WANG J H, YANG J, LIU Y L, et al. Variation in volatile components of grass carp muscle under different storage conditions[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(9): 297-303.]
- [34] 杨姣, 安玥琦, 陈雨欣, 等. 鱼糜制品加热过程中过熟味的特征风味成分解析[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(8): 265-280. [YANG J, AN Y Q, CHEN Y X, et al. Characterization of odorant components in surimi products with warmed-over flavor during the heating process[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(8): 265-280.]
- [35] 孙宝国. 食用调香术. 第2版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. [SUN B G. The technology of food flavoring. Second edition[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.]
- [36] 梅明鑫. 巴氏灭菌前后沃尔卡姆柠檬汁挥发性成分的分析比较[J]. *中国酿造*, 2020, 39(10): 176-182. [MEI M X. Analysis and comparison of aroma components of Volkamer lemon juice before and after pasteurization[J]. *China Brewing*, 2020, 39(10): 176-182.]
- [37] 陈晓晶, 黄文佳, 杜丽清. 柠檬果皮精油的成分分析及其抗氧化活性研究[J]. *广东化工*, 2021, 48(8): 89-92. [CHEN X J, HUANG W J, DU L Q. Chemical constituents and antioxidant activities of essential oils from lemon peel[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(8): 89-92.]
- [38] ALLEGRONE G, BELLIARDO F, CABELLA P, et al. Comparison of volatile concentrations in hand-squeezed juices of four different lemon varieties[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(5): 1844-1848.
- [39] IGLESIAS J, MEDINA I. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile flavor compounds associated to oxidation of fish muscle[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1192(1): 9-16.