

文章编号:1000-0615(2009)04-0692-05

## 顶空固相微萃取—气相色谱—质谱—嗅觉 测量联用初探鲢肉的挥发性风味物质

张青, 王锡昌, 刘源

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

**摘要:**为探明鲢肉挥发性气味特征物质,通过顶空固相微萃取法提取和浓缩了鲢肉中的挥发性物质,并利用气相色谱—质谱联用以及气相色谱—嗅觉测量法对气味物质进行了定性分析及气味特征的评价。由8人组成的评价小组通过检测频率法进行嗅觉测量。结果表明,经GC-MS分析鉴定得到了29种挥发性气味物质,主要是一些羰基类和醇类化合物,占了总挥发性物质的88%。通过检测频率分析法鉴定出12种化合物具有气味特征,表现为鱼腥、金属、青草、油脂氧化、蘑菇等特征。另外有4种未知物也显示了较强的风味特性,它们协同作用构成了鲢的特殊气味。

**关键词:**鲢;固相微萃取;气质联用;嗅觉测量

**中图分类号:**S 986.1

**文献标识码:**A

鲢是我国“四大家鱼”之一,在全国各大水系随处可见,是一种比较重要的食用淡水鱼种。对于此种鱼肉风味的研究报道比较少,陈俊卿等<sup>[1]</sup>和江健等<sup>[2]</sup>分别对鲢肉的挥发性物质进行了提取和鉴定,但未对气味特征化合物进行深入研究。

气相色谱—嗅觉测量法(gas chromatography-olfactometry, GC-O)是研究挥发性气味物质的一个有力工具,它将气相色谱的分离能力与人类鼻子敏感的嗅觉联系在一起,对于鉴别气味特征化合物以及确定气味化合物的气味强度和作用大小都是非常有用的。GC-O法广泛应用于各类食品风味的研究中,如肉制品<sup>[3-4]</sup>、乳制品<sup>[5]</sup>、水果制品<sup>[6]</sup>、酒类<sup>[7]</sup>以及茶<sup>[8]</sup>的风味研究。

本文采用顶空—固相微萃取—气相色谱—质谱法提取鉴定鲢肉的挥发性化合物,并利用GC-O中的检测频率分析法(detection frequency analysis, DFA)来研究其气味特征物质,以期探明对鲢肉整体风味有重要贡献的化合物。

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验材料

鲜活鲢,购于上海杨浦区国泰市场。急杀后取鱼肉部分,并将鱼肉搅碎后分装于小包装袋中,在-20℃下冻藏待用。

#### 1.2 主要仪器与装置

固相微萃取装置:手动进样手柄、萃取头[聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB),涂层厚度65 μm],美国Supelco公司。

气相色谱—质谱联用仪:Trace MS,美国Finnigan公司。

嗅觉测量仪:Olfactory Port, OP 275,荷兰ATAS & GL公司。

#### 1.3 实验条件

GC条件 色谱柱为DB-WAX毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, J & W Scientific)。程序升温:柱初温40℃,保持3 min,以5℃/min

升温至 230 ℃,保持 5 min。进样口温度为 250 ℃;热解吸 10 min;载气为氦气,流量 1.0 mL/min。不分流模式进样。

**MS 条件** 电离源能量 70 eV,离子源温度 200 ℃,传输线温度 250 ℃。质谱扫描范围:m/z 35 ~ 350。

实验数据处理由 Xcalibur 软件系统完成。挥发性成分通过 NIST 和 Wiley 谱库确认定性,且仅当正反匹配度均大于 800(最大值为 1 000)的鉴定结果才予以报道。通过 Excel 数据处理系统,按面积归一化法求得各化学成分在鱼肉气味物质中的相对百分含量。

**GC-O 条件** GC 条件与前面相同。GC 毛细管柱的流出物被分成两部分,一部分进入质谱,另一部分被用来进行感官评价(比例约为 1:1)。分流阀处的补充气体为氦气,流量 5 mL/min。柱箱和嗅探口之间的传输线温度为 120 ℃。在嗅探

口还有增湿气体(空气,流量 1 mL/min),用于降温及防止鼻粘膜的脱水。

#### 1.4 实验方法

**HS-SPME** 取搅碎的鱼肉 2.5 g,加 6.5 mL NaCl 饱和溶液,匀浆后放入含有微型搅拌子的 15 mL 顶空瓶中。然后置于磁力搅拌台上,将 SPME 针管插入顶空瓶中,调整并固定萃取头在顶空体积中的位置,磁力搅拌速度为 900 r/min。在 45 ℃ 恒温水浴条件下顶空萃取 50 min,迅速插入到气相色谱仪的进样口,解吸 10 min 后取出。

**GC-O** 在进行 GC-MS 检测时,同时开启 GC-O 进行气味测量。实验中评价小组由 8 名感官员组成(6 女 2 男,21 ~ 24 岁,其中有 2 人经过训练)。每人做 3 次平行,将至少一半的感官员在同一嗅闻时间处得到相同的感官描述作为结果记录下来,同时记录气味的强度。表 1 是正式实验前经小组讨论确定的感官描述词。

表 1 GC-O 分析中使用的对鲢肉挥发性物质的气味描述和定义  
Tab.1 Odor descriptors and their definitions used in GC-O analysis  
of volatile compounds of silver carp meat

气味描述 odor descriptors	定义 definitions
鱼腥味 fishy smell	类似鱼的气味
青草味 grassy smell	新鲜割的青草味,草本的气味
泥土味 muddy smell	土壤,霉味,地下室的气味
油脂氧化味 oil oxidation smell	油炸的/焦油/油脂氧化的气味
蘑菇味 mushroom smell	新鲜蘑菇/种植土壤的气味
金属味 metallic smell	似金属的、生锈的、臭氧的气味

## 2 结果与讨论

通过 GC-MS 分析鉴定,共得到 29 种挥发性物质(表 2),其中醛类 8 种、醇类 10 种、酮类 5 种、烃类 4 种以及其它化合物 2 种。羰基类和醇类化合物占了总挥发性物质的 88%。从表 2 中可以看出,己醛、己醇、1-辛烯-3-醇以及庚醛的相对含量较高,它们是鲢鱼肉中主要的挥发性化合物。

但是,含量高的物质对鱼肉整体风味的贡献不一定是最大的,因为这还与该物质的阈值有关<sup>[9]</sup>。马永昆等<sup>[10]</sup>认为在食品已鉴定的成分中真正对食品香气有贡献的成分不足 5%,食品的

香气只由几种主要的挥发成分即特征香气成分构成,它们的含量并不一定高,但是阈值较低,对食品的总体香气却起至关重要的作用和影响。

为了从所有挥发性物质中选择出具有气味特征的物质,我们将样品进行 GC-O 分析。8 名感官评价员对在嗅探口感觉到的每种风味物质进行了描述(表 2)。发现有 12 种物质是有气味特征的,这说明鲢肉的风味并非只由某一种呈香物质产生,而是由多种呈香物质相互协调、共同作用产生的。其中己醛、辛醛、壬醛、6-甲基-2-庚酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-十一烷酮等物质的检测频率较高,强度也较强,是对鲢整体风味有重要贡献的化合物。

表2 鲢肉中的挥发性成分及其气味描述、检测频率和强度  
 Tab.2 Volatile compounds of silver carp meat determined by GC-O analysis,  
 and their odor descriptors, detection frequency and intensity

化合物名称 name of compounds	保留时间 (min) retention time	峰面积 (%) peak area	气味描述 odor descriptors	检测频率 detection frequency	强度 intensity
<b>醛 aldehydes</b>					
己醛	hexanal	10.88	18.69	青味 grassy	8 S
庚醛	heptanal	13.37	8.71	油脂, 鱼腥 oil oxidation fishy	5 L
辛醛	octanal	16.2	1.91	油脂, 青味 oil oxidation, grassy	7 S
壬醛	nonanal	18.93	2.52	鱼腥 fishy	6 S
(E)-2-辛烯醛	2-octenal, (E)-	19.93	0.34		
(E,E)-2,4-庚二烯醛	2,4-heptadienal, (E,E)-	20.8	1.80		
苯甲醛	benzaldehyde	22.25	0.56		
(E)-2-壬烯醛	2-nonenal, (E)-	22.48	0.22		
<b>醇 alcohols</b>					
1-戊醇	1-pentanol	15.65	3.03	青味 grassy	5 L
(Z)-2-戊烯-1-醇	2-penten-1-ol, (Z)-	17.36	0.47	青味, 泥土 grassy, earth	6 M
1-己醇	1-hexanol	18.14	16.05		
1-辛烯-3-醇	1-octen-3-ol	20.42	12.43	蘑菇, 泥土 mushroom, earth	4 L
1-庚醇	1-heptanol	20.6	3.98		
(Z)-1,5-辛二烯-3-醇	(5Z)-octa-1,5-dien-3-ol	21.28	4.21	鱼腥, 金属 fishy, metallic	4 M
正辛醇	1-octanol	22.99	1.50		
(E)-2-辛烯-1-醇	2-octen-1-ol, (E)-	24.31	1.38		
1-壬醇	1-nonanol	25.29	0.46		
3-环己烯-1-乙醇	3-cyclohexene-1-ethanol	25.82	1.68		
<b>酮 ketones</b>					
6-甲基-2-庚酮	2-heptanone, 6-methyl-	14.92	1.72	鱼腥 fishy	7 M
5,6-甲基-5-庚烯-2-酮	hepten-2-one, 6-methyl-	17.6	0.38	青味 grassy	8 S
(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	(E,E)-3,5-octadien-2-one	23.34	2.92	青味 grassy	6 M
2-十一烷酮	2-undecanone	23.89	0.36	青味 grassy	7 S
4-苯甲酰基-2H-吡喃-3-酮	4-(benzoyloxy)-2H-pyran-3-one	24.94	2.49		
<b>烃类 hydrocarbons</b>					
十五烷	pentadecane	21.39	1.63		
十六烷	hexadecane	23.81	0.49		
十七烷	heptadecane	26.09	5.62		
8-十七碳烯	8-heptadecene	26.53	0.56		
<b>其它 others</b>					
甲基萘	methylnaphthalene	29.47	2.98		
1-甲氧甲基-4-甲基萘	1-methoxymethyl-4-methylnaphthalene	31.65	0.89		

注: S-强; M-中; L-弱

Notes: S-strong; M-moderate; L-low

已有文献表明,新鲜鱼肉的气味是由挥发性的羧基化合物和醇类造成的,它们通过特定的脂肪氧合酶(如1,2-脂肪氧合酶、1,5-脂肪氧合酶)作用于鱼脂质中的多不饱和脂肪酸衍生而来<sup>[11]</sup>。一般醛类阈值很低,具有油脂氧化味<sup>[12]</sup>,如鉴定的庚醛和辛醛。而已醛具有青香或青草的气味,来自 $\omega$ -6 不饱和脂肪酸<sup>[13]</sup>。壬醛具有鱼腥味,这与赵庆喜等<sup>[14]</sup>的结果一致。醇类一般产生品质较为柔和的气味,有类似植物和水果的香味。如1-辛烯-3-醇,显示了典型的蘑菇风味<sup>[4,14]</sup>; (Z)-2-戊烯-1-醇则有青香、橡皮的气味。酮类有特殊的香气,尤其是烯酮类化合物如6-甲基-5-庚烯-2-酮、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮带有植物芳香或壤香<sup>[8,15]</sup>。

本实验中还有4种未知的化合物也表现出了比较强的风味特征,但是在检测结果中找不到化合物与之相匹配。它们分别是嗅闻起始时间在11.785、18.600、28.401和29.568 min的化合物,其中在嗅闻时间为28.401 min的化合物具有很强的青草气味,而另3个则表现为强烈的鱼腥味。其因为有些物质阈值较低,即使它在样品中的含量极低,甚至不能为质谱所鉴定,但是它仍能被感官评价员闻到,它们对鲢肉的整体风味贡献也是非常显著的。

### 3 结论

通过GC-O分析得出,鲢肉中的气味特征物质为己醛、庚醛、6-甲基-2-庚酮、戊醇、(Z)-2-戊烯-1-醇、辛醛、1-辛烯-3-醇、(Z)-1,5-辛二烯-3-醇、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-十一烷酮、壬醛、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮以及4种未知化合物。它们表现出青草味、鱼腥味、油脂氧化、金属、蘑菇等气味特征,对鲢肉的整体风味起了重要的作用和影响。

GC-O法能够有效地筛选出鲢肉中的气味特征物质,并对它们的贡献作出评价。因此,它是一种从复杂混合物中选择气味特征物质的有效工具。

### 参考文献:

- [1] 陈俊卿,王锡昌. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析白鲢中的挥发性成分[J]. 质谱学报, 2005, 26(2): 76-80.
- [2] 江健,王锡昌,陈西瑶. 顶空固相微萃取与

- GC-MS联用法分析淡水鱼肉气味成分[J]. 现代食品科技, 2006, 2(22): 219-222.
- [3] Machiels D, van Ruth S M, Posthumus M A, *et al.* Gas chromatography-olfactometry analysis of the volatile compounds of two commercial Irish beef meats[J]. *Talanta*, 2003, 4(60): 755-764.
- [4] 田怀香,王璋,许时婴. GC-O法鉴别金华火腿中的风味活性物质[J]. *食品与发酵工业*, 2004, 12: 117-123.
- [5] Frank D C, Owen C M, Patterson J, *et al.* Solid phase microextraction (SPME) combined with gas chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds [J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2004, 37: 139-154.
- [6] Komthong P, Hayakawa S, Kato T, *et al.* Determination of potent odorants in apple by headspace gas dilution analysis [J]. *LWT*, 2006, 39: 472-478.
- [7] Campo E, Ferreira V, Escudero A, *et al.* Quantitative gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of four Madeira wines [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 563: 180-187.
- [8] 秦宏亮,李春美. 采用HS-SPME/GC-MS/GC-Olfactometry/RI对绿茶和绿茶鲜汁饮料香气的比较分析[J]. *茶叶科学*, 2007, 27(1): 51-60.
- [9] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 24-32.
- [10] 马永昆,刘晓庚. 食品化学[M]. 南京: 东南大学出版社, 2007: 305.
- [11] 夏海迪. 肉制品与水产品的风味[M]. 第二版. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 117-120.
- [12] Mottram D S. Flavor formation in meat and meat products: a review [J]. *Food Chemistry*, 1998, 62(4): 415-424.
- [13] Elmore J S, Mottram D S, Enser M, *et al.* Effect of the polyunsaturated fatty acid composition of beef muscle on the profile of aroma volatiles [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1999, 47(4): 1619-1625.
- [14] 赵庆喜,薛长湖,徐杰. 微波蒸馏-固相微萃取-气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用分析鳙鱼鱼肉中的挥发性成分[J]. *色谱*, 2007, 25(2): 267-271.
- [15] 王锡昌,陈俊卿. 顶空固相微萃取与气质联用法分析鲢肉中风味成分[J]. *上海水产大学学报*, 2005, 14(2): 176-180.

## Preliminary study on volatile flavor compounds of silver carp meat by HS-SPME coupled with GC-MS and GC-O

ZHANG Qing, WANG Xi-chang, LIU Yuan

(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** To survey silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) meat flavor, the volatile compounds were extracted and concentrated by headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME), and evaluated by gas chromatography-olfactometry (GC-O), and were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in this study. GC-O was performed by a group of eight assessors using the detection frequency methods, and the odors of detected compounds were described as well. Twenty-nine volatile compounds were identified by GC-MS, among those most of them were carbonyls and alcohols, the percentage of which is up to 88%. According to detection frequency analysis, twelve volatile compounds and four unknown compounds possessed odor activity in silver carp meat. They are characterized by fishy, grassy, metallic, oil oxidation and mushroom odors, respectively. Their synergistic action formed the characterized odor of silver carp meat.

**Key words:** silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*); solid phase micro-extraction (SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); gas chromatography-olfactometry (GC-O)