

低盐乳酸菌法与传统法腌干鱼制品的风味比较

吴燕燕^{1*}, 游刚^{1,2}, 李来好¹, 杨贤庆¹, 邓建朝¹, 陈胜军¹

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 农业部水产品加工重点实验室, 广东 广州 510300;

2. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 为了研究不同腌制方法对鱼肉风味的影响, 为腌干鱼制品加工新技术的进一步优化和应用提供理论依据, 采用固相微萃取-气相色谱-质谱(SPME-GC-MS)联用法分析, 鉴定比较了鲜红牙鲷原料采用低盐乳酸菌法和传统法腌干鱼制品的风味成分变化。结果表明: 鲜红牙鲷、低盐乳酸菌法腌干鱼和传统腌干鱼肉中分别检测出 80、110、91 种挥发性成分, 醛、醇、酮类化合物是构成腌干鱼肉独特风味的主要成分。经低盐乳酸菌法腌干的鱼肉挥发性物质对风味贡献较大的醛、醇、酮类化合物总量达 35 种, 而鲜鱼和传统腌干鱼肉中分别只有 17 和 21 种。低盐乳酸菌法腌干鱼肉风味物质中含有大量的醇、醛类物质, 但不含有胺类物质, 在保持传统腌制鱼肉风味的基础上增加了特有的花香味、水果香味及酒香味, 提升了鱼肉感官品质。所以采用低盐结合复合乳酸菌法制备腌干鱼, 不仅能缩短腌制时间, 还能提升腌干鱼肉特有的风味, 而且防止了胺类物质的产生, 显著提高产品的品质和安全性。

关键词: 低盐乳酸菌法腌干鱼制品; 传统法腌干鱼制品; 挥发性风味物质; 食品安全

中图分类号: TS 254.1

文献标志码: A

传统腌干鱼制品由于风味独特, 深受消费者喜爱, 但由于加工技术落后, 产品品质和安全性得不到保证^[1]。为了使传统的水产加工产品满足现代人的需求, 应用有益微生物来缩短腌制时间和提高产品特征风味, 是当前传统腌干鱼制品亟需解决的问题。

近些年来, 乳酸菌在水产品中的应用研究逐渐增多, 从传统腌制水产品中分离筛选性状优良的微生物(产酸型、产香型、嗜盐型等), 人工接种到相应的水产品中, 控制发酵环境, 得到品质风味显著改善的产品。田国军等^[2]从传统腊鱼中分离纯化得到的优势微生物主要为乳酸菌, 并且发现乳酸菌能够改善腌制品质量和风味, 缩短腌制时间。谭汝成等^[3]接种植物乳杆菌(*Lactobacillus plantarum*)和戊糖片球菌(*Pediococcus pentosaceus*)发酵鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*)制作鱼鲞, 鱼鲞制品中水溶蛋白含量、水溶性固形物含量和总酸含量显

著提高, 产生较多的游离氨基酸, 改善鱼鲞的品质和风味。吴燕燕等^[4-5]利用从传统腌制鱼中分离纯化得到的植物乳杆菌和戊糖片球菌建立了一种有效降低亚硝酸盐的方法, 同时显著改善了腌制鱼的风味及品质。一些研究学者对不同鱼肉的风味成分做了一定的研究, 咸鱼的风味主要由烃类、醛类、酯类、醇类、酮类、酸类、胺类等物质共同作用形成^[6-7]。

本实验在前期研究应用微生物法快速腌干鱼制品加工技术的基础上, 分别比较采用低盐结合乳酸菌法快速制备腌干鱼制品与传统方法制备的腌干鱼制品的风味组成与变化, 从而为腌干鱼制品加工新技术的进一步优化和应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

冰鲜红牙鲷(英文名: tigertooth croaker, 学

收稿日期: 2013-12-20 修回日期: 2014-01-28

资助项目: 国家自然科学基金(31371800); 中国水产科学研究院基本科研业务费资助(2014C05XK01); 广东省海洋渔业科技推广专项(A201301C01, A201201I04)

通信作者: 吴燕燕, E-mail: wuyygd@163.com

名:*Otolithes ruber*,俗名:三牙鱼)、传统腌干红牙鲢均购自台山市广海镇李贵记水产品加工厂。

低盐乳酸菌法腌干红牙鲢为本实验室自制。

1.2 主要仪器设备

固相微萃取装置(DVB-PDMS 65 μm)(美国 Supelco 公司);GCMS-QP2010 气质联用仪(日本岛津公司);电热鼓风干燥箱;恒温培养箱;灭菌锅;无菌操作台等。

1.3 实验方法

传统法腌干鱼工艺^[8] 将冰鲜红牙鲢去内脏,用水冲洗干净,放入腌渍池内,层鱼层盐,用盐量为鱼质量的 20%,加入饱和食盐水,上面用砖加压,室温放置,36 h 后取出,用清水浸泡 2~3 h,期间换水 2~3 次,取出后,放在晒网上晾晒到表面干,再移入(30 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干,至鱼体水分含量约为 30%,包装即为成品。

低盐乳酸菌法腌干鱼工艺 将冰鲜红牙鲢去内脏,用水冲洗干净,放入腌渍池内,采用低温(4 $^{\circ}\text{C}$)腌制,盐用量为 8%~10%,腌制 18~24 h 后取出,接种混合乳酸菌液,菌液浓度 10⁹ cfu/mL,接种量为 10 mL/100 g,在 25~27 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温发酵 17 h,然后移入(28 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干至鱼体水分含量为 30%,包装即为成品。

1.4 挥发性风味成分的分析方法

挥发性风味物质富集^[7] 称取处理好的样品 5 g,加入适量的生理盐水,均质完全,迅速倒入 15 mL SPME 旋盖玻璃瓶中,迅速盖上盖子并调整固定萃取头的位置,置于温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 的磁力搅拌台上,加热 40 min。采用顶空固相微萃取法富集鱼肉样品中的挥发性物质。待吸附完成后,将萃取头

迅速插入 GC-MS 的进样口,解析 10 min。

固相微萃取的萃取头:DVB-PDMS 65 μm ,萃取温度:60 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间:40 min。

挥发性成分的分析鉴定^[7] 将萃取头插入气相色谱仪的进样口,进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,解析 10 min 后取出。

(1) 色谱条件

色谱柱:DB-5MS(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm);进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:35 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,再以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,最后以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;载气:氦气;流量为 1.0 mL/min;采用恒线速度,分流比为 1:20。

(2) 质谱条件

离子源温度:200 $^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV,质量扫描范围 35~350 m/z,无溶剂切除时间。

1.5 数据处理和质谱检索

利用计算机 NIST 05a. L 谱库数据库检索,与质谱图库中的标准谱图进行比较,确认挥发性成分,各成分的相对含量按面积归一化法进行分析。显著性水平设为 $P < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 两种腌干方法鱼肉的挥发性风味物质的分类分析

分别对鲜红牙鲢、传统法腌干鱼、低盐乳酸菌法制备的腌干鱼进行 GC-MS 分析,得到的 3 个样品的总离子流色谱图如图 1~图 3,各组分质谱经计算机谱库检索及资料分析,鉴定出样品鱼的不同挥发性成分,取相似度大于 80% 的挥发性风味物质。

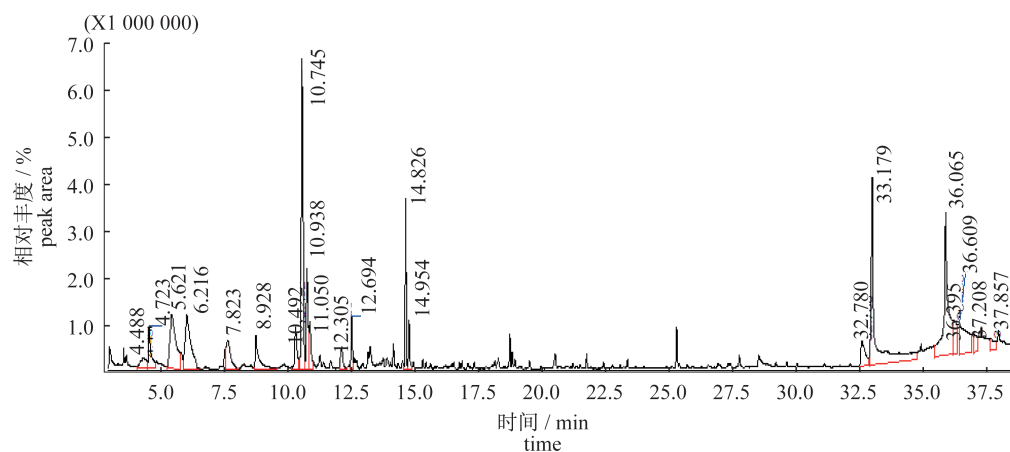


图 1 鲜红牙鲢总离子流色谱图

Fig. 1 The total ion count (TIC) chromatogram of fresh *Otolithes ruber*

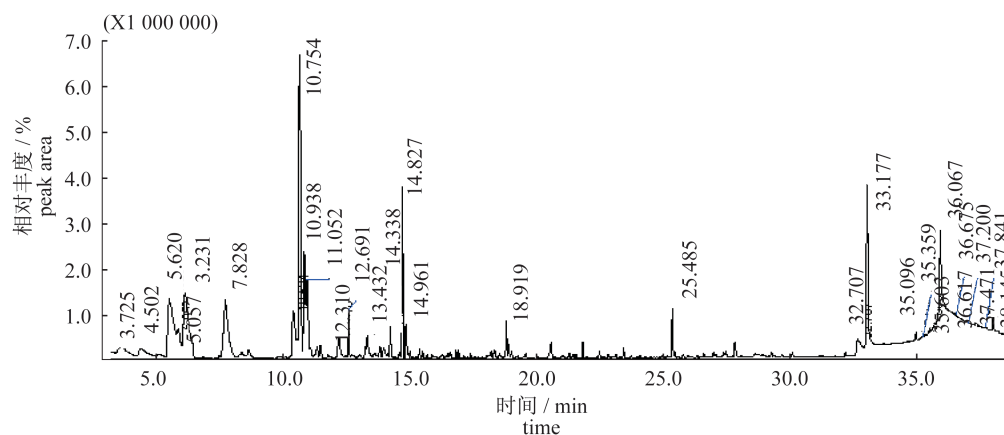


图 2 低盐乳酸菌法腌干鱼总离子流色谱图

Fig. 2 The total ion count (TIC) chromatogram of low-salt fermented fish

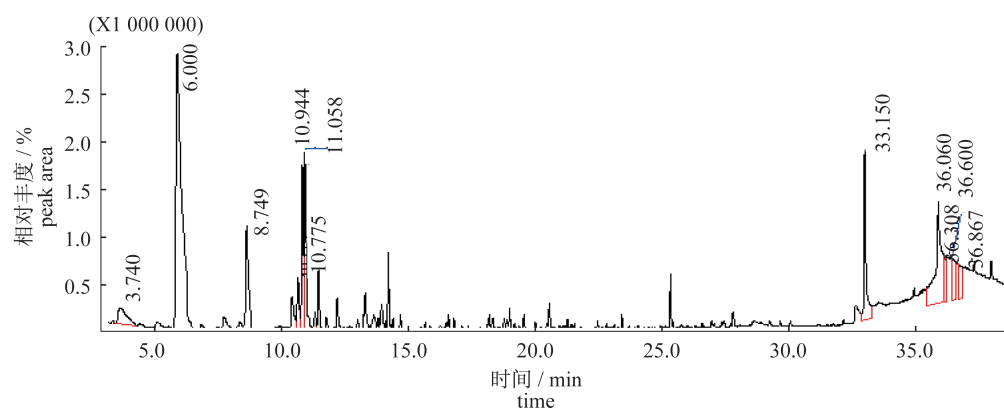


图 3 传统法腌干鱼总离子流色谱图

Fig. 3 The total ion count (TIC) chromatogram of traditional salted fish

表 1 不同处理方式鱼的挥发性风味物质种类及其相对百分含量

Tab. 1 Species and relative percentage of volatile compounds of different fish treated by different methods

化合物种类 compound species	鲜红牙鲷 fresh <i>Otolithes ruber</i>		低盐乳酸菌法腌干鱼 low-salt lactic acid fermented fish		传统法腌干鱼 traditional salted fish	
	种类数量 quantities	相对含量/% relative content	种类数量 quantities	相对含量/% relative content	种类数量 quantities	相对含量/% relative content
酯类 esters	10	9.65 ± 3.02	11	5.78 ± 1.07	12	8.51 ± 5.37
烃类 hydrocarbons	16	24.82 ± 6.39	26	21.31 ± 5.96	23	13.46 ± 6.04
醇类 alcohols	12	6.61 ± 3.04	16	26.44 ± 7.29	9	11.07 ± 1.48
酮类 ketones	7	3.01 ± 1.92	16	8.48 ± 5.14	11	1.94 ± 0.89
醛类 aldehydes	16	3.80 ± 1.03	28	18.53 ± 1.94	20	33.41 ± 9.64
酸类 acids	8	28.37 ± 6.51	8	18.0 ± 7.01	12	17.66 ± 8.25
胺类 amines	3	5.38 ± 2.02	0	0	1	0.02 ± 0.01
其他 others	8	18.36 ± 7.05	5	1.46 ± 2.02	3	13.94 ± 1.46

将挥发性成分按照结构分类统计见表 1, 运用峰面积归一化法, 求得各成分相对含量见表 2。由表 1 知, 鲜红牙鲷检测出 80 种挥发性成分, 低盐乳酸菌法腌干鱼检测出 110 种成分, 传统法腌

干鱼检测出 91 种成分。乳酸菌法腌干鱼肉中, 含量最丰富的 3 种挥发性成分是醛类、醇类和烃类物质, 占总量的 66.28%; 传统法腌干鱼肉中的醛类、醇类和烃类物质占总挥发性成分的 57.94%;

两种方法腌制鱼肉所产生的挥发性物质种类较鲜鱼肉分别高出 31.05% 和 22.71%, 构成腌制鱼肉特征风味的主要挥发性风味成分。传统法腌干鱼肉的醇类物质含量较低, 只有 9 种, 含量只有 11.07%, 而低盐乳酸菌法腌干鱼肉中由于乳酸菌的发酵作用, 产生了大量的醇类物质, 醇类总含量高达 26.44%, 种类达到 16 种, 从表 2 可见低盐乳酸菌法腌干鱼肉中 3-甲基-1-丁醇含量较传统法腌干鱼肉中高 5.9 倍, 且含有 1-辛烯-3-醇, 这是一种具有浓郁植物芳香味的成分, 挥发性醇类产生清淡的香气味, 使发酵后的鱼肉更加柔和清香^[9-11]。低盐乳酸菌法腌干鱼肉中醛类物质种类比传统法多 8 种, 但含量只有 18.53%, 而传统法有 33.41%, 约是传统腌干法总挥发性成分的

一半, 醛类的风味阈值很低, 对风味有较大的贡献, 如 3-甲基正丁醛有黑巧克力味, 辛醛有清甜味, 壬醛有烤香味, 低盐乳酸菌腌干鱼肉中这一类的醛含量较高, 而传统腌干鱼肉中正己醛含量较高。乳酸菌法腌干鱼肉中未检出胺类物质成分, 可能是由于乳酸菌作用, 降解了胺类等物质^[12]。酮类物质对鱼肉风味有增强作用^[13-14], 在乳酸菌法腌干鱼肉中, 酮类物质的含量较传统法增加 6.54%。低盐乳酸菌法腌干鱼肉中酸类物质有 8 种, 传统腌干法有 12 种(表 2), 低盐乳酸菌法腌干鱼肉增加了 (Z)-6-十八烯酸、9-十八烯酸、2-十二碳烯-1-(-)琥珀酸酐、(Z,Z)-9, 12-十八碳二烯酸等酸类挥发性物质, 这些小分子量的酸类挥发性物质能赋予鱼肉干酪风味^[15]。

表 2 不同处理方式鱼的挥发性风味成分及其相对百分含量

Tab. 2 Volatile compounds and the relative percentage of different fish treated by different methods

化合物名称 name of compounds	鲜红牙鲷 fresh <i>Otolithes ruber</i>		低盐乳酸菌法腌干鱼 low-salt lactic acid fermented fish		传统法腌干鱼 traditional salted fish	
	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content
	3-甲基正丁醛	-	-	3.149	3.1	-
正己醛	-	-	5.957	3.68	6	22.03
(E)-2-己烯醛	-	-	7.442	0.02	-	-
庚醛	8.734	0.19	8.742	0.47	8.749	4.23
(E)-2-庚烯醛	-	-	10.317	0.03	-	-
苯甲醛	-	-	-	-	10.542	1.2
辛醛	11.585	0.23	11.585	2.39	11.591	1.39
(E,E)-2,4-庚二烯醛	11.877	0.46	11.877	0.14	11.453	0.32
苯乙醛	12.809	0.28	12.814	2.1	12.815	0.13
(E)-2-辛烯醛	13.126	0.17	13.13	0.16	13.128	0.29
壬醛	14.339	0.51	14.338	2.67	14.341	1.26
(E)-2-壬烯醛	15.798	0.14	15.797	0.11	15.804	0.14
4-乙基苯甲醛	-	-	15.987	0.11	15.987	0.11
癸醛	16.937	0.13	16.936	2.17	16.939	0.2
2-癸烯醛	18.333	0.25	18.145	0.06	18.258	0.11
5-壬烯醛	-	-	18.217	0.07	-	-
(E)-2-十三烯醛	-	-	18.33	0.23	-	-
十一烯醛	-	-	-	-	18.335	0.28
十四醛	-	-	19.378	0.04	-	-
2,4-癸二烯醛	19.7	0.18	19.699	0.14	19.701	0.28
丁香碳醛	-	-	20.147	0.05	-	-
2-十一碳烯醛	-	-	20.35	0.03	-	-
(E)-2-十三烯醛	20.704	0.49	-	-	-	-
十二醛	21.689	0.1	21.686	0.08	-	-
2-十二烯醛	-	-	22.95	0.1	20.706	0.58
反-2-十二烯醛	-	-	-	-	22.964	0.11
十一醛	-	-	23.856	0.05	-	-
十五醛	-	-	24.061	0.02	-	-

续表 2

化合物名称 name of compounds	鲜红牙鲷		低盐乳酸菌法腌干鱼		传统法腌干鱼	
	fresh <i>Otolithes ruber</i>		low-salt lactic acid fermented fish		traditional salted fish	
	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content
十六醛	-	-	29.81	0.08	-	-
十八醛	29.813	0.16	34.249	0.02	29.813	0.13
二甲基硅烷二醇	3.733	0.4	3.683	0.32	-	-
3-甲基-1-丁醇	4.498	1.14	4.502	1	4.533	0.17
正己醇	-	-	7.828	4.95	-	-
庚醇	-	-	10.651	2.43	-	-
1-辛烯-3-醇	10.938	3.24	9.029	3.42	10.944	3.97
2,4-二甲基环己醇	12.576	0.1	11.767	0.04	-	-
2-乙基-1-己醇	-	-	12.31	1.02	-	-
(E)-2-辛烯-1-醇	13.344	0.43	13.352	0.28	13.359	0.29
1-戊烯-3-醇	13.692	0.15	13.7	0.14	-	-
4-甲基-1-戊烯-3-醇	-	-	-	-	13.702	0.11
喇叭醇	-	-	21.147	0.11	-	-
十二醇	-	-	23.117	2.03	-	-
2-己基-1-正癸醇	-	-	23.264	0.09	23.272	0.09
1-十六醇	-	-	23.398	2.03	-	-
1,2-二氢芳樟醇	25.901	0.1	-	-	25.909	0.11
1-十五醇	27.105	0.15	-	-	-	-
异十三醇	-	-	28.544	0.02	-	-
1-十七醇	31.294	0.13	-	-	-	-
1-十八醇	-	-	31.32	0.04	-	-
环十二醇	-	-	32.225	2.01	-	-
2-己基-1-正癸醇	-	-	33.821	2.13	-	-
3-十二醇	-	-	36.617	2.64	-	-
3-壬-2-醇	-	-	-	-	36.431	0.89
3-十六醇	-	-	-	-	36.6	2.21
环十二烷甲醇	-	-	-	-	37.561	0.77
2-甲基-3-戊酮	-	-	-	-	3.74	2.08
3-羟基-2-丁酮	5.022	0.29	-	-	-	-
2-庚酮	-	-	-	-	8.392	0.09
6-甲基-2-庚酮	10.178	0.12	10.187	0.07	10.193	0.13
2,3-辛二酮	-	-	11.052	2.74	11.058	5.08
2-辛酮	13.946	0.25	11.188	1.31	-	-
2-甲基-3-辛酮	-	-	13.757	1.16	-	-
2-壬酮	-	-	13.946	1.36	13.951	0.25
3,5-辛二烯-2-酮	14.083	0.44	14.081	0.37	13.43	1
2-癸酮	-	-	16.56	0.05	-	-
2-十一烷酮	19.013	0.35	19.01	0.3	19.018	0.22
3,5-壬二烯-2-酮	-	-	21.563	0.1	14.079	0.68
3-十二烯基-2,5-呋喃二酮	-	-	-	-	34.398	0.26
2-羟基环十五烷酮	-	-	34.891	0.21	-	-
二氢-5-十四烷基-2(3H)-呋喃酮	35.606	0.46	35.604	0.59	35.599	0.54
3,6-二甲基辛烷-2-酮	-	-	-	-	37.036	0.62
氯甲酸正己酯	7.823	2.16	-	-	-	-
n-己酸乙酯	11.05	1.54	-	-	-	-
癸酸甲酯	17.041	0.14	-	-	-	-
2-乙基丁酸-1,2,3-甘油三酯	-	-	17.258	0.08	17.253	0.09
6-乙基-3-辛基三氯乙酸酯	-	-	19.327	0.06	-	-

续表 2

化合物名称 name of compounds	鲜红牙鲷		低盐乳酸菌法腌干鱼		传统法腌干鱼	
	fresh <i>Otolithes ruber</i>		low-salt lactic acid fermented fish		traditional salted fish	
	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content
5,5-壬烷二丁酯	-	-	20.832	0.06	-	-
4-十六烷基二氯乙酸酯	-	-	21.147	0.11	-	-
邻苯二甲酸二乙酯	25.485	0.83	-	-	25.488	0.89
十六烷酸甲酯	-	-	-	-	32.315	0.08
邻苯二甲酸二丁酯	-	-	33.058	0.13	-	-
(E,E,E)-9-十八烯酸-1,2,3-甘油三酯	-	-	34.774	0.33	34.781	0.33
十八烷酸-2-丙基酯	-	-	35.096	0.63	35.098	1.27
二十烷酸-1,2,3-甘油三酯	-	-	35.359	0.85	-	-
(Z)-7-十六碳烯酸甲酯	-	-	-	-	35.465	0.59
棕榈酸乙酯	37.129	0.62	37.129	0.7	-	-
亚麻酸三甲基硅烷基酯	-	-	-	-	37.257	0.67
十六烷酸-2,3-二羟基丙酯	-	-	37.654	0.52	-	-
十八烷酸-3-羟基丙基酯	37.663	0.72	-	-	37.669	0.93
(E,E,E)-9-十八烯酸-1,2,3-丙三醇酯	37.857	0.91	-	-	-	-
十六烷酸-2-羟基-1,3-丙二酯	38.146	0.87	38.145	0.78	38.146	1.31
2-三甲基硅醚单硬脂酸甘油酯	-	-	38.347	0.51	-	-
油酸甲酯	-	-	35.464	0.52	-	-
E-6-十八烯-1-醇酯	-	-	-	-	38.683	0.12
2,5-二甲基苯磺酸	-	-	8.468	0.46	-	-
2-己烯-1-醇-乙酸盐	-	-	-	-	13.771	0.53
十四酸	28.712	0.83	28.762	0.25	28.775	0.46
油酸	-	-	32.787	1.32	32.793	1.09
十五酸	-	-	33.177	9.53	33.15	5.01
10-溴十一烷酸	-	-	-	-	33.925	0.23
(Z)-6-十八烯酸	-	-	36.067	12.91	-	-
十八碳-9-烯酸	-	-	36.675	3.89	-	-
2-十二碳烯-1-(-)琥珀酸酐	-	-	37.56	0.54	-	-
(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸	-	-	38.675	0.09	-	-
十八烯酸	32.78	1.84	-	-	-	-
十八酸	35.099	0.67	-	-	34.058	0.19
三甲基硅棕榈酸	-	-	-	-	34.551	0.26
3-十四炔酸	-	-	-	-	35.182	0.23
9-癸烯酸	-	-	-	-	36.478	0.66
(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸	35.36	0.29	38.675	0.09	-	-
十七酸	36.395	1.82	-	-	-	-
十六酸	-	-	-	-	36.783	0.65
(E)-2-十三碳酸	-	-	-	-	36.833	0.27
2-丁氧基乙基油酸	38.527	0.15	-	-	-	-
三甲胺	3.175	0.64	-	-	-	-
十四酰胺	36.609	4.28	-	-	-	-
环丙烷	3.516	0.16	-	-	-	-
氟化三甲基硅烷	-	-	3.725	0.66	-	-
二氯二硝基丙烷	3.849	0.45	-	-	-	-
1-氯-5-甲基己烷	-	-	5.214	0.17	-	-
1-氯-正己烷	-	-	-	-	5.233	0.42
六甲基环三硅氧烷	10.492	1.69	6.231	6.07	-	-
八甲基三硅氧烷	7.733	0.63	-	-	-	-
1-氯庚烷	-	-	-	-	7.865	0.88

续表 2

化合物名称 name of compounds	鲜红牙鲷		低盐乳酸菌法腌干鱼		传统法腌干鱼	
	fresh <i>Otolithes ruber</i>		low-salt lactic acid fermented fish		traditional salted fish	
	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content
壬烷	8.582	0.13	-	-	-	-
三乙基(2-苯基乙氧基)硅烷	-	-	10.524	2.19	-	-
八甲基环四硅氧烷	10.745	10.12	10.754	10.38	-	-
三甲基硅烷	-	-	12.691	0.96	-	-
十甲基四硅氧烷	12.694	1.34	-	-	-	-
十甲基环戊硅氧烷	14.827	3.02	-	-	14.829	0.26
十二甲基五硅氧烷	15.62	0.16	15.62	0.15	-	-
十二烷	16.712	0.13	-	-	-	-
2,3,5,8-四甲基癸烷	-	-	16.712	0.13	-	-
十二甲基环己硅氧烷	18.921	0.67	-	-	18.919	0.29
正十四烷	21.408	0.11	21.407	0.14	21.41	0.17
十四甲基环庚三烯硅氧烷	22.602	0.13	22.599	0.14	22.601	0.14
十五烷	-	-	23.552	0.23	-	-
十一基环己烷	-	-	20.699	0.56	-	-
十九烷	-	-	21.563	0.1	-	-
二十四烷	-	-	23.552	0.23	-	-
十七烷	23.553	0.2	-	-	23.558	0.23
二十一烷	-	-	-	-	25.59	0.09
2-甲基十二烷	27.516	0.13	-	-	27.517	0.12
1,1-氧癸烷	-	-	-	-	33.808	0.35
十四环氧乙烷	-	-	-	-	34.249	0.23
环碳硅烷	-	-	37.763	0.3	-	-
2,4-二甲基-1-庚烯	6.946	0.14	-	-	6.972	0.3
1,3,5,7-环辛四烯	-	-	-	-	8.479	0.38
3,5,5-三甲基-2-己烯	-	-	-	-	10.773	1.52
3-丁基环己烯	11.18	0.24	-	-	-	-
右旋柠檬烯	-	-	-	-	12.327	0.86
E,Z-4-亚乙基己烯	-	-	18.674	0.13	-	-
(Z)-14-甲基-8-十六碳烯	-	-	20.699	0.56	-	-
长叶烯	-	-	21.945	0.31	-	-
(Z)-9-二十三烯	29.051	0.22	-	-	29.052	0.17
2,4-二苯基-4-甲基-2(E)-戊烯	30.226	0.16	30.224	0.13	30.228	0.16
顺-9-十六碳烯	-	-	-	-	33.705	1.15
1-十九碳烯	35.291	0.42	-	-	-	-
17-五角三十碳烯	-	-	-	-	37.132	0.91
顺式-1-氯-9-十八碳烯	-	-	-	-	37.47	0.85
(Z)-14-甲基-8-十六碳烯	-	-	37.382	0.41	37.859	1.21
(Z)-9-二十三碳烯	37.472	0.71	37.471	0.78	-	-
(Z)-3-癸烯-1-炔	13.427	0.81	13.432	0.88	-	-
(Z)-6-十三碳烯-4-炔	14.531	0.15	-	-	-	-
3-十二炔	18.468	0.36	18.472	0.3	18.476	0.34
3-(乙硫基甲基)-1-异丙基苯	5.621	5.59	5.62	0.51	-	-
六甲基环三硅醚	6.216	5.2	-	-	-	-
乙苯	-	-	7.593	0.11	7.608	0.16
甲氧基-苯基肟	8.928	2.22	-	-	-	-
萘	-	-	16.645	0.14	16.645	0.14
1,1-二甲基丙基-苯	29.389	0.15	29.388	0.14	29.394	0.15

注：“-”表示未检出

Notes:“-” means not found

表 3 不同处理方式鱼肉中对风味贡献较大的物质成分
 Tab.3 The main flavor substance in different cured fish flesh

样品 sample	香气特征 odour description	挥发性物质名称 volatile compounds
鲜红牙鲷 fresh <i>Otolithes ruber</i>	鱼腥味 ^[16] fishy	庚醛、(E)-2-壬烯醛、三甲胺 heptanal, (E)-2-nonenal, TMA
	杏仁味、坚果味 ^[17] almond, nutty	十八醛、3-甲基丁醇 octadecanal, 3-methyl butanol
	花香味 ^[17-19] rose	苯乙醛、(E)-2-辛烯醛、癸醛、十二醛 benzeneacetaldehyde, (E)-2-octenal, decanal, dodecanal
	蘑菇、泥土味 ^[20-21] mushroom, muddy	1-辛烯-3-醇、2-辛酮、3,5-辛二烯-2-酮 1-octene-3-ol, 2-octanone, 3,5-octadien-2-one
	醚香 ether	-
	酒香 bouquet	-
	烤洋葱味 ^[22] fried onion	1-戊烯-3-醇 1-pentene-3-ol
	青草味-脂肪味 ^[16,18,23] green-fatty	2,4-癸二烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛 2,4-decadienal, (E,E)-2,4-heptadienal
水果香味 ^[20,23] fruity	辛醛、(E)-2-癸烯醛 octanal, (E)-2-decenal	
传统法腌干鱼 traditional salted fish	鱼腥味 ^[16] fishy	庚醛、(E)-2-壬烯醛 heptanal, (E)-2-nonenal
	杏仁味、坚果味 ^[17] almond, nutty	苯甲醛、十八醛、3-甲基丁醇 benzaldehyde, octadecanal, 3-methyl butanol
	花香味 ^[17-19] rose	苯乙醛、(E)-2-辛烯醛、癸醛、十一烯醛 benzeneacetaldehyde, (E)-2-octenal, decanal, undecenal
	蘑菇、泥土味 ^[20-21] mushroom, muddy	1-辛烯-3-醇、3,5-辛二烯-2-酮 1-octene-3-ol, 3,5-octadien-2-one
	醚香 ether	-
	酒香 ^[20] bouquet	2-壬酮 2-nonanone
	烤洋葱味 ^[22] fried onion	1-戊烯-3-醇 1-pentene-3-ol
	青草味-脂肪味 ^[16,18,23] green-fatty	壬醛、2,4-癸二烯醛、正己醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛 nonanal, 2,4-decadienal, hexanal, (E,E)-2,4-heptadienal
水果香味 ^[20,23] fruity	辛醛、(E)-2-癸烯醛、2-庚酮、2,3-辛二酮 octanal, (E)-2-decenal, 2-heptanone, 2,3-octanedione	
低盐乳酸菌法腌干鱼 low-salt lactic acid fermented fish	鱼腥味 ^[16] fishy	庚醛、(E)-2-壬烯醛 heptanal, (E)-2-nonenal
	杏仁味、坚果味 ^[17] almond, nutty	十八醛、3-甲基丁醇 octadecanal, 3-methyl butanol
	花香味 ^[17-19] rose	苯乙醛、(E)-2-辛烯醛、癸醛、十二醛、十一醛、十六醛、2-乙基-1-己醇、十二醇、1-十六醇、1-十八醇、2-乙基-1-正癸醇 benzeneacetaldehyde, (E)-2-octenal, decanal, dodecanal, undecenal, hexadecanal, 2-ethyl-1-hexanol, dodecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 2-ethyl-1-decanol
	蘑菇、泥土味 ^[20-21] mushroom, muddy	1-辛烯-3-醇、2-辛酮、3,5-辛二烯-2-酮 1-octene-3-ol, 2-octanone, 3,5-octadien-2-one
	醚香 ^[19] ether	2-甲基-3-辛酮 2-methyl-3-octanone
	酒香 ^[19-20] bouquet	庚醇、2-壬酮 heptanol, 2-nonanone
	烤洋葱味 ^[22] fried onion	1-戊烯-3-醇 1-pentene-3-ol
	青草味-脂肪味 ^[16,18,23] green-fatty	壬醛、2,4-癸二烯醛、正己醇、正己醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛 nonanal, 2,4-decadienal, hexanol, hexanal, (E,E)-2,4-heptadienal
水果香味 ^[19,20,23] fruity	3-甲基正丁醛、(E)-2-己烯醛、(E)-2-庚烯醛、辛醛、(E)-2-癸烯醛、(E)-2-十三烯醛、十四醛、2,3-辛二酮 3-methyl-n-butyraldehyde, (E)-2-hexenal, (E)-2-heptenal, octanal, (E)-2-decenal, (E)-2-tridecane, tetradecanal, 2,3-octanedione	

注:“-”表示相关风味的物质未检出

Note:“-” means not found

2.2 两种腌干方法鱼肉主要风味物质成分

不同处理方式鱼肉中对风味贡献较大的物质成分见表3^[7,24]。由表2和表3可知,鲜红牙鲷鱼肉主要呈现鱼腥味和蘑菇、泥土味,主要的风味物质有:庚醛、三甲胺、1-辛烯-3-醇、2-辛酮、1-戊烯-3-醇。经过腌制之后,挥发性风味物质种类和含量均增多,采用传统高盐腌制后的鱼肉风味较鲜鱼肉变化较大的主要是鱼腥味、青草味-脂肪味和蘑菇、泥土味,主要的风味成分有:庚醛、(E)-2-壬烯醛、壬醛、1-辛烯-3-醇、正己醛。经过低盐结合乳酸菌法腌制的鱼肉主要呈现青草味-脂肪味、鱼腥味和蘑菇、泥土味,并且在这些风味基础上增加了特有的花香味、水果香味及酒香味,主要风味物质成分有:3-甲基正丁醛、正己醛、辛醛、壬醛、癸醛、3-甲基丁醇、正己醇、庚醇、1-辛烯-3-醇、2-乙基-1-己醇、2-辛酮、2-壬酮。其中,含花香味的物质成分显著增加,丰富了发酵鱼肉的花香风味。具有酒香味的庚醇、2-壬酮和具有醚香风味的2-甲基-3-辛酮是发酵鱼肉特有风味成分,而且阈值较低^[25],对鱼肉风味影响显著。低盐结合乳酸菌法腌制鱼肉中的醛类物质较传统法腌制鱼肉显著增加,醛类物质具有水果香味,有利于提升腌制鱼肉风味;同时鱼腥味物质成分含量显著降低,提升了鱼肉的风味品质。

2.3 腌制-发酵作用对鱼肉主要风味物质的影响

鱼肉主体风味可用鱼腥味,杏仁味、坚果味,花香味,蘑菇、泥土味,醚香,酒香,烤洋葱味,青草味-脂肪味,水果香味来表征,这些物质质量的差异,是造成不同处理方法鱼肉不同风味的重要原因。利用 Excel 软件,构建这几种咸鱼的风味轮(图4),直观地显示了不同处理方式鱼肉风味的差异及其相互关系。鲜红牙鲷主要以鱼腥味和蘑菇、泥土味为主,传统腌干鱼主要呈现出青草味-脂肪味,但也有鱼腥味和蘑菇、泥土味,低盐乳酸菌法腌干鱼在传统腌制鱼肉风味基础上增加了花香味、水果香味和少量的酒香味(图4)。

鱼腥味物质成分变化 庚醛、(E)-2-壬烯醛、三甲胺是鱼腥味的主体成分,这3种成分在鲜红牙鲷肉中的含量较高,三甲胺类物质是由鱼类中存在的氧化三甲胺经兼性厌氧菌还原而产生的,对鱼腥味的产生起着至关重要的作用。在传统高盐腌干鱼肉中的含量较鲜鱼肉低,这主要是

因为高浓度食盐抑制了细菌的生长、破坏了鱼腥味成分的形成途径导致的。而低盐乳酸菌法腌干鱼肉,鱼腥味物质含量只有2.17%,含量显著降低($P < 0.05$),这一方面是由于乳酸菌的大量生长,竞争性抑制了其他杂菌的繁殖;另一方面是其发酵作用,分解了三甲胺等腥味物质成分或抑制了其形成。

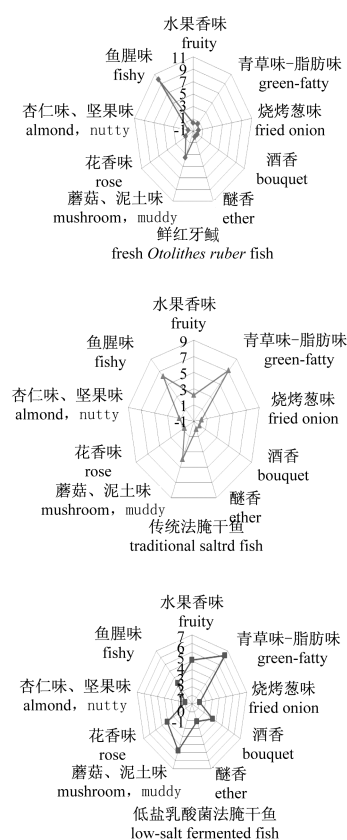


图4 鲜红牙鲷、传统腌干鱼和低盐乳酸菌法腌干鱼的风味轮图

Fig. 4 Sensory profile of fresh *Otolithes ruber* fish, traditional salted fish and low-salt fermented fish

花香味物质成分变化 传统腌干鱼肉中的花香风味主要是由苯乙醛、(E)-2-辛烯醛、癸醛、十一烯醛共同作用形成的;低盐乳酸菌法腌干鱼肉中花香风味主要是由苯乙醛、(E)-2-辛烯醛、癸醛、十二醛、十一醛、十六醛、2-乙基-1-己醇、十二醇、1-十六醇、1-十八醇、2-乙基-1-正癸醇共同形成的。具有花香味的物质在低盐乳酸菌法腌干鱼中较传统法腌干鱼肉显著增多,这是因为鱼肉在低盐腌制条件下,经过复合乳酸菌发酵后,大量分解糖及脂肪类物质,产生醇、醛类等风味物质,而

且十二醇的阈值较低,为 0.054 mg/m^3 ,显著丰富了发酵鱼的风味^[26]。

水果香味物质成分变化 传统腌干鱼肉风味成分中具有水果香味的物质主要是辛醛、(E)-2-癸烯醛和 2-庚酮,其中 2-庚酮是传统腌干鱼肉中特有风味成分;低盐乳酸菌法腌干鱼肉风味成分中,具有水果香味的物质成分增加显著,主要是一些醛类物质:3-甲基正丁醛、(E)-2-己烯醛、(E)-2-庚烯醛、辛醛、(E)-2-癸烯醛、(E)-2-十三烯醛、十四醛、十五醛。其中,3-甲基正丁醛、(E)-2-己烯醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-十三烯醛、十四醛、十五醛是低盐乳酸菌法腌干鱼肉风味中特有的成分,具有水果香味,感觉阈值较低,能赋予鱼肉清新的苹果香味,这是由于鱼肌肉组织中含有的大量的不饱和脂肪酸和饱和脂肪酸在乳酸菌和氧气的作用下发生氧化,降解而生成各种小分子化合物形成,它们产生水果香味,使鱼肉风味更加鲜美,大大丰富了发酵鱼的风味。3-甲基正丁醛是缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸等经 Strecker 氨基酸降解产生^[27],可以氧化成羧酸和 3-甲基丁醇。

其他风味成分变化 3-甲基丁醇、1-辛烯-3-醇、1-戊烯-3-醇是鱼肉 3 种共有成分,3-甲基丁醇具有坚果的气味^[21],它是由亮氨酸以及异亮氨酸的氧化分解产生的 3-甲基丁醛和 3-甲基丁酸还原而来的^[25]。1-辛烯-3-醇具有蘑菇、泥土味^[21],来源于不饱和脂肪酸的氧化,1-戊烯-3-醇具有烤洋葱味^[21],可能来源于不饱和脂肪酸的氧化。传统腌干鱼的挥发性成分中,正己醛的含量较高,并且具有青草味-脂肪味,含量过高时,产生强烈的脂肪酸败味。它是脂肪酸氧化的产物,在高盐腌制过程中大量增加,说明腌制过程中,鱼肉中的长链脂肪酸在酶的作用下发生氧化^[6]。

3 结论

通过采用顶空固相微萃取方法对鲜红牙鲢、低盐乳酸菌法腌干鱼、传统法腌干鱼的鱼肉中,挥发性风味成分进行研究,表明醛、醇、酮类化合物是构成腌干鱼肉独特风味的主要成分。经低盐乳酸菌法腌干的鱼肉中,挥发性物质对风味贡献较大的醛、醇、酮类化合物总量达 35 种,而鲜鱼和传统腌干鱼肉中分别只有 17 和 21 种。低盐乳酸菌法腌干鱼肉风味物质中含有大量的醇、醛类物质,在保持传统腌制鱼肉风味的基础上增加了特有的

花香味、水果香味及酒香味,提升了鱼肉感官品质。所以采用低盐结合复合乳酸菌法来制备腌干鱼,不仅能缩短腌制时间,还能提升腌干鱼肉特有的风味,而且降解了胺类物质,使产品品质 and 安全性显著改善。

参考文献:

- [1] Zhang T, Wu Y Y, Li L H, *et al.* Correlation analysis of sensory with instrumental texture measurement of salted fish [J]. *Journal of Fisheries of China*, 2013, 37(2): 303 - 310. [张婷, 吴燕燕, 李来好, 等. 咸鱼品质的质构与感官相关性分析. *水产学报*, 2013, 37(2): 303 - 310.]
- [2] Tian G J, Shang Y Y, Huang Z Y. Isolation, purification and identification of dominant lactic acid bacteria from cured fish [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2011, 37(6): 78 - 81. [田国军, 尚艳艳, 黄泽元. 腊鱼中优势乳酸菌的分离、纯化及性质鉴定. *食品与发酵工业*, 2011, 37(6): 78 - 81.]
- [3] Tan R C. Optimization of manufacturing processes and the flavor effect for cured fish products [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2004. [谭汝成. 腌腊鱼制品生产工艺优化及其对风味影响的研究. 武汉: 华中农业大学, 2004.]
- [4] Liu F J, Wu Y Y, Li L H, *et al.* Nitrite degradation characteristics of lactic acid bacterium from salted fish [J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2012(1): 94 - 97. [刘法佳, 吴燕燕, 李来好, 等. 降解咸鱼中亚硝酸盐的乳酸菌降解特性研究. *广东农业科学*, 2012, 39(1): 94 - 97.]
- [5] Wu Y Y, Liu F J, Li L H, *et al.* Isolation and identification of nitrite-degrading lactic acid bacteria from salted fish [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 393(20): 828 - 834.
- [6] Li L H, Ding L L, Wu Y Y, *et al.* Analysis of the volatile flavor compounds in salted-dried fish [J]. *Journal of Fisheries of China*, 2012, 36(6): 979 - 988. [李来好, 丁丽丽, 吴燕燕, 等. 咸鱼中的挥发性风味成分. *水产学报*, 2012, 36(6): 979 - 988.]
- [7] Ding L L, Wu Y Y, Li L H, *et al.* Changes of volatile flavor compounds during salted hairtail (*Trichiurus haumela*) processing [J]. *Food Science*, 2011(24): 208 - 212. [丁丽丽, 吴燕燕, 李来好, 等. 咸带鱼加工过程挥发性风味成分的变化. *食品科学*, 2011, 32(24): 208 - 212.]
- [8] Bie C Y, Zong X, Yang X S. The study of microbiology and quality changes of lighted salted

- Pseudosciaenacrocer* stored at the different temperature [J]. South China Fisheries Science, 2005, 1(4): 60 - 63. [别春彦, 许钟, 杨宪时. 淡腌黄鱼在不同温度下贮藏的微生物及品质变化. 南方水产, 2005, 1(4): 60 - 63.]
- [9] Refsgaard H H, Haahr A, Jensen B. Isolation and quantification of volatiles in fish by dynamic headspace sampling and mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(3): 1114 - 1118.
- [10] Fernández-Segovia I, Escriche I, Gómez-Sintes M, *et al.* Influence of different preservation treatments on the volatile fraction of desalted cod [J]. Food Chemistry, 2006, 98(3): 473 - 482.
- [11] Funatsu Y, Kawasaki K, Konagaya S. Extractive components of fish sauces from waste of the frigate mackerel surimi processing and a comparison with those of several Asian fish sauces [J]. Developments in Food Science, 2004, 42: 193 - 202.
- [12] Suzzi G, Gardini F. Biogenic amines in dry fermented sausages; a review [J]. International Journal of Food Microbiology, 2003, 88(1): 41 - 54.
- [13] Sun J, Huang J, Hou Y D, *et al.* Analysis of volatile compounds of bigeye tuna (*Thunnus obesus*) meat by headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Science, 2011(22): 230 - 233. [孙静, 黄健, 侯云丹, 等. 顶空固相微萃取 - 气质联用分析大眼金枪鱼肉的挥发性成分. 食品科学, 2011, 32(22): 230 - 233.]
- [14] Xie J, Sun B, Zheng F, *et al.* Volatile flavor constituents in roasted pork of Mini-pig [J]. Food Chemistry, 2008, 109(3): 506 - 514.
- [15] Fukami K, Ishiyama S, Yagurumaki H, *et al.* Identification of distinctive volatile compounds in fish sauce [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(19): 5412 - 5416.
- [16] Aro T, Tahvonen R, Koskinen L, *et al.* Volatile compounds of Baltic herring analysed by dynamic headspace sampling-gas chromatography-mass spectrometry [J]. European Food Research and Technology, 2003, 216(6): 483 - 488.
- [17] Shen Y X. Fishery food [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2001: 103. [沈月新. 水产食品学. 北京: 中国农业出版社, 2001: 103.]
- [18] Sun B G, He J. Overview of essence: production, recipe and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 445 - 456. [孙宝国, 何坚. 香精概论: 生产, 配方与应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 445 - 456.]
- [19] Xia Y B. Food flavor chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 182. [夏延斌. 食品风味化学. 北京: 化学工业出版社, 2008: 182.]
- [20] Lu C X, Wen L P, Wang H H, *et al.* Investigation on the key odor compounds of three cage-farming fishes [J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 36(10): 163 - 169. [卢春霞, 翁丽萍, 王宏海, 等. 3种网箱养殖鱼类的主体风味成分分析. 食品与发酵工业, 2010, 36(10): 163 - 169.]
- [21] Song H L. Food flavor chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 130 - 214. [宋焕禄. 食品风味化学. 北京: 化学工业出版社, 2008: 130 - 214.]
- [22] Chung H Y, Yeung C W, Kim J, *et al.* Static headspace analysis-olfactometry (SHA-O) of odor impact components in salted-dried white herring (*Ilisha elongata*) [J]. Food Chemistry, 2007, 104(2): 842 - 851.
- [23] Zhang X M. Food flavor chemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009: 325. [张晓鸣. 食品风味化学. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 325.]
- [24] Wu W, Tao N P, Gu S Q. Research progress in characteristic odor compounds of fish meats [J]. Food Science, 2012, 34(11): 381 - 385. [吴薇, 陶宁萍, 顾赛麒. 鱼肉特征性气味物质研究进展. 食品科学, 2012, 34(11): 381 - 385.]
- [25] Vesely P, Lusk L, Basarova G, *et al.* Analysis of aldehydes in beer using solid-phase microextraction with on-fiber derivatization and gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(24): 6941 - 6944.
- [26] Liu D Y, Zhou G H, Xu X L. Study on key odor compounds of Jinhua Ham [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2009, 32(2): 173 - 176. [刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 金华火腿主体风味成分及其确定方法. 南京农业大学学报, 2009, 32(2): 173 - 176.]
- [27] Schonberg A, Moubacher R. The strecker degradation of α -amino acids [J]. Chemical Reviews, 1952, 50(2): 261 - 277.

Comparison of flavor components between low-salt lactic acid fermented fish and traditional salted fish

WU Yanyan^{1*}, YOU Gang^{1,2}, LI Laihao¹, YANG Xianqing¹, DENG Jianchao¹, CHEN Shengjun¹

(1. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510300, China;

2. College of Food Science & Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: Flavor components of low-salt lactic acid fermented fish and traditional salted fish were compared to provide a theoretical basis for the new processing technology. The volatile compounds in the fresh fish (*Otolithes ruber*) with low-salt lactic acid fermentation method and traditional salted method were extracted by solid phase microextraction (SPME) and further analyzed and identified by gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). The results showed that there were 80, 110 and 91 kinds of volatile compounds detected in the fresh fish, low-salt fermented dried fish and traditional salted-dried fish respectively. The contents of major volatile compounds in dry-salted fish products were aldehydes, alcohols and hydrocarbons. The major kinds of volatile components were only 17 and 21 in fresh fish and traditional salted-dried fish respectively, but there are 35 kinds in low-salt fermented dried fish. The volatile flavor components such as alcohols, aldehydes were increased a lot in low-salt fermented dried fish. The contents of amine substance in low-salt fermented did not exist. Not only the traditional salted fish flavor, but also fruity, floral, and winey flavors were increased significantly in low-salt fermented dried fish. The preparation for cured fish in low salt combined with compound lactic acid bacteria method, can not only shorten the curing time, but also enhance the flavor, prevent the amine production, and improve product quality and safety.

Key words: low-salt lactic acid fermented dried fish; traditional salted dried fish; volatile flavor substances; product safety

Corresponding author: WU Yanyan. E-mail: wuyygd@163.com