

不同烤制时间对沙丁鱼片风味及品质的影响

蔡路昀^{1,2}, 马帅¹, 程煊茹¹, 曹爱玲³, 冯建慧¹, 励建荣^{1,2*}

(1. 渤海大学食品科学与工程学院, 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心, 辽宁省食品安全重点实验室, 辽宁 锦州 121013;
2. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715;
3. 萧山出入境检验检疫局, 浙江 杭州 311208)

摘要: 为探讨烤制时间对沙丁鱼片风味及品质的影响, 以沙丁鱼为研究对象, 研究经不同烤制时间处理的沙丁鱼片的色泽、质构特性及挥发性成分的变化。采用电子鼻和顶空固相微萃取—气质联用技术分析沙丁鱼片在不同烤制时间过程中挥发性成分的变化。结果表明, 随着烤制时间的延长, 沙丁鱼肉的硬度、咀嚼度均有提高, 弹性下降; 电子鼻能够较好区分不同烤制时间得到的沙丁鱼片制品的风味。主成分分析显示各个样品间差异明显, 电子鼻区分度良好; 采用气—质联用技术分析表明, 180 °C条件下沙丁鱼块在不同烤制时间(0、1、2、3、4 min)下的挥发性成分发生明显变化, 主要挥发性物质有醇、醛、酮、酸、酯、烃、芳香族和含氮化合物等。不同烤制时间下, 样品中检出的挥发性化合物种类分别为43、47、47、54和46种; 酸类、酯类、烃类及芳香族类等化合物的相对含量呈先上升后下降趋势; 而醇类、醛类、酮类等化合物的相对含量呈先下降后上升趋势; 烤制的同时产生了大量的吡嗪类、吡咯类、噻唑类等呈香化合物, 这些杂环化合物对烤制沙丁鱼片的风味具有重要贡献。

关键词: 沙丁鱼; 烤制; 风味; 挥发性成分; 电子鼻; 气—质联用

中图分类号: TS 254.4

文献标志码: A

沙丁鱼(*Sardina pilchardus*)属鲱形目(Clupeiformes), 鲱科(Clupeidae), 沙丁鱼属, 系近海洄游性, 暖温水中上层鱼类, 是一种资源量大、分布广的海水鱼种^[1]。沙丁鱼肉质鲜美, 风味独特, 因富含蛋白质、维生素、多不饱和脂肪酸及微量元素等营养成分而深受人们的青睐^[2]。国外以沙丁鱼为原料, 主要加工成油浸罐头、冷冻鱼丸、冷冻鱼棒、鱼糕及鱼香肠等多种方便食品。目前, 国内对沙丁鱼的加工利用多以茄汁沙丁鱼罐头为主, 产品比较单一, 不能满足人们的需求^[3]。因此, 需要加强研究沙丁鱼的加工技术和综合利用的方法, 配合此鱼种资源的不断开发, 以满足市场对水产品的需求。

Stadelman^[4]指出口感是一种食品获得认可的重要特征。风味是肉制品重要的品质特性, 与质地、营养和安全特性一起成为决定消费者接受一个产品的主要因素, 也是决定一种食品长时间占有市场和被重复购买的主要因素^[5]。对风味的分析常用感官评价和色谱技术相结合的方法^[6]。目前, 国内外学者开展了大量研究, 如Pippen等^[7]研究发现肉制品在加工过程中瘦肉部分形成的香气成分会溶解在脂肪中。Motttram^[8]对肉制品风味的形成途径进行了深入研究。孙洋等^[9]研究的半干鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*)片口感适宜、营养损失少、加工成本低。章小英^[10]研究日本黄姑鱼(*Nibea japonica*)片在150 °C烤制

收稿日期: 2015-08-31 修回日期: 2015-12-07

资助项目: 国家自然科学基金(31401478, 31471639); 国家博士后基金面上项目(2015M570760); “十二五”国家科技支撑计划(2012BAD29B06); 国家留学基金(201508210023); 辽宁省科技攻关项目(2015103020); 重庆市博士后专项(Xm2015021)

通信作者: 励建荣, E-mail: li34008@126.com

后其风味及品质的变化,结果表明,烤制后鱼片的水分含量降低、鱼肉变得紧密,鱼肉的质感和韧性得到了提高。

烤制作为食品加工过程中的重要工序,可以迅速、均匀地将食品加热,在杀灭微生物的同时大量减少食品中的水分,使食品中蛋白质变性,并且质地也会相应的发生变化。在水产领域中,关于沙丁鱼烟熏的加工工艺国内已有相关报道^[1],但烤制沙丁鱼片制品中挥发性成分的研究鲜有报道。本研究主要从色泽、质构特性、挥发性成分3方面探讨不同烤制时间下沙丁鱼片挥发性成分的变化,以期为风味沙丁鱼片烤制品加工提供更多的技术支持和参考依据。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

新鲜沙丁鱼购自锦州市林西街水产市场;各种调味料均为食品级,购自锦州市华联超市;氯化钠(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 仪器与设备

DHG-9123A电热恒温鼓风干燥箱,上海中贤恒温设备厂;YYSJ-6B新型烤鱼疏松分离机,大连乐乐家机械有限公司;CR-400色彩色差计,日本KONICA MINOLTA公司;TA-XT PLUS质构仪,英国STABLE MICRO SYSTEMS公司;PEN3便携式电子鼻,德国AIRSENSE公司;固相微萃取装置、50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头、20 mL顶空钳口样品瓶,美国SUPELCO公司;7890/5975气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪,美国AGILENT公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司。

1.3 样品处理方式

将新鲜的沙丁鱼击晕处死→去头、去鳞、去内脏→清洗干净→切片→调味液腌制12 h→40 $^{\circ}\text{C}$ 热风干燥3 h→180 $^{\circ}\text{C}$ 条件下不同时间(0、1、2、3、4 min)烤制,备用。

1.4 色差测定

采用色差仪对不同烤制时间的沙丁鱼片 $[(2\pm 0.1)\text{cm}\times(2\pm 0.1)\text{cm}\times(1\pm 0.1)\text{cm}]$ 进行测定,每个样品平行测定3次,记录相应的亮度值 L^* 、红绿

值 a^* 、黄蓝值 b^* 。

1.5 质构测定

取不同烤制时间的沙丁鱼片,分别切成 $(2\pm 0.1)\text{cm}\times(2\pm 0.1)\text{cm}\times(1\pm 0.1)\text{cm}$ 的鱼块,采用质构分析仪及球形探头P/0.5 s,对样品进行2次压缩质地多面剖析模式测试。测定指标包括硬度(hardness)、弹性(springiness)、黏聚性(cohesiveness)、胶着性(gumminess)、咀嚼度(chewiness)和回复性(resilience)。每个样品做3个平行,取平均值。

TPA设定参数:测试前速度(pre-test speed) 1.00 mm/s,测试速度(test speed) 1.00 mm/s,测试后速度(post-test speed) 1.00 mm/s;样品压缩形变量为30%,感应力(trigger force) 5.0 g;2次压缩时间间隔为5 s;数据的采集速率为200.00 pps。

1.6 电子鼻检测

准确称取不同烤制时间的绞碎鱼肉3份,每份2.0 g于25 mL的烧杯中,迅速用保鲜膜封口(5层)后置於4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中0.5 h,用于电子鼻检测。获得电子鼻的响应值后,利用电子鼻自带WinMuster软件对不同烤制时间下的沙丁鱼片挥发性气味进行主成分分析(principal component analysis, PCA)。电子鼻测定时间150 s;顶空温度25 $^{\circ}\text{C}$;内部流量300 mL/min;进样流量300 mL/min。PEN3型便捷式电子鼻传感器性能描述见表1。

1.7 GC-MS 检测

固相微萃取:准确称取经绞碎的鱼肉3.0 g于20 mL顶空瓶中,迅速加入6 mL饱和NaCl溶液及磁转子,用聚四氟乙烯隔垫密封,于65 $^{\circ}\text{C}$ 磁力搅拌器中加热平衡15 min。用已活化好的DVB/CAR/PDMS 50/30 μm 萃取头(270 $^{\circ}\text{C}$ 活化60 min)顶空吸附30 min后,将萃取头插入GC-MS进样器中,使待测组分解析5 min,进入GC-MS分离分析。

气相色谱条件:VF-5MS毛细管柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm);进样口温度为250 $^{\circ}\text{C}$,不分流模式进样;载气为He(99.999%),流速1.0 mL/min;程序升温:柱初始温度40 $^{\circ}\text{C}$,保持4 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至100 $^{\circ}\text{C}$,再以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至240 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min。

质谱条件:色谱—质谱接口温度为280 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度150 $^{\circ}\text{C}$;离子化方

表1 PEN3型便捷式电子鼻传感器性能描述

传感器 sensor	性能描述 properties of sensor	阈值/(mL/m ³) threshold
R(1)	对芳香成分灵敏	C ₇ H ₈ , 10
R(2)	灵敏度大, 对氮氧化物灵敏	NO ₂ , 1
R(3)	氨水, 对芳香成分灵敏	C ₆ H ₆ , 10
R(4)	主要对氢气有选择性	H ₂ , 100
R(5)	烷烃, 芳香成分	C ₃ H ₈ , 1
R(6)	对甲烷灵敏	CH ₄ , 100
R(7)	对无机硫化物灵敏	H ₂ S, 1
R(8)	对乙醇灵敏	CO, 100
R(9)	芳香成分, 对有机硫化物灵敏	H ₂ S, 1

注: 分子式后面的数字代表传感器能够检测到挥发性气味的最低浓度

Notes: after chemical formula, the digitals mean that sensors can detect the minimum concentration of volatile odors

式为EI; 电子能量70 eV; 质量扫描范围30~550 u。

1.8 数据处理

色差及质构数据分析 采用Excel 2003软件及Orign 8.6软件进行数据统计分析与作图, 采用SPSS 19.0软件对数据进行方差分析及邓肯多重比较(Duncan's multiple-range test)。每个处理重复3次, 显著性水平设置为 $P < 0.05$ 。

电子鼻数据分析 利用电子鼻自带的WinMuster软件对不同烤制时间下的沙丁鱼片挥发性气味进行PCA分析。取稳定后的125~127 s的数据信息进行主成分分析。

GC-MS数据分析 根据GC-MS分析对不同烤制时间下的沙丁鱼片中挥发性化合物进行鉴定, 将分离出的化合物的质谱数据与计算机检索标准谱图库相匹配。采用峰面积归一化法计算出各挥发性成分的相对含量^[12]。

2 结果与分析

2.1 不同烤制时间过程中沙丁鱼片色泽与质构特性的变化

随着烤制时间的延长, 烤制鱼片的色泽由浅黄色逐渐变为红褐色, 颜色加深(图1-a)。其L*值呈现下降趋势($P < 0.05$), a*值随烤制时间的延长而增大, a*值越高, 说明样品的红度越高, b*值呈现先上升后下降趋势($P < 0.05$), b*值越高则说

明褐变反应过程中有较多的黄褐色物质产生。可能是由于沙丁鱼片在烤制过程中其体内含有的大量氨基酸与还原糖经高温处理发生了美拉德反应, 产生褐色物质所致^[13-14]。但是随着烤制时间的延长, 沙丁鱼肉体内的氨基酸有所损失, 使美拉德反应的程度有所下降, 从而导致了b*值的下降。

沙丁鱼片在受热过程中, 水分损失及蛋白质变性是造成其硬度、弹性等质构特性发生变化的主要原因。随着烤制时间的延长, 样品的硬度、咀嚼度增加, 而弹性降低($P < 0.05$, 图1-b,c,d)。硬度和咀嚼度反映出食品在人口腔中咀嚼的困难程度, 这些指标的数值越大, 说明在食用过程中咀嚼越费力^[15]。硬度增加可能是由于随着烤制时间的延长, 沙丁鱼肉中水分逐渐变少, 肌原纤维蛋白开始变性, 体内的部分蛋白质三维空间逐渐收缩, 分子开始伸展, 形成了有规律的排列, 使得蛋白质分子间结合致密且有力, 形成一种较硬的稳定网状结构, 使样品硬度增加^[16]; 咀嚼度增加可能是由于烤制引发原本折叠的肌原纤维蛋白分子侧链被切断而展开, 随后在分子之间形成更坚固的侧链结合, 并进一步凝集, 使沙丁鱼肉质变硬^[17-18]; 而弹性下降可能是由于肌动蛋白与肌球蛋白之间的结合力变弱导致^[19]。这与董志俭等^[20]的研究结果相一致。

2.2 电子鼻对不同烤制时间处理的沙丁鱼片挥发性气味分析

电子鼻技术是一种操作简单、快速、准确的无损技术, 它利用气体传感器阵列的响应曲线来识别样品的挥发性气味^[21], 具有灵敏度高、重现性好等优点^[22]。近年来, 电子鼻技术得到迅速发展, 在肉品检测^[23]、饮料识别^[24]等食品领域中得到广泛应用。在水产品方面, Di Natale等^[25]在传统分析的基础上, 采用2种不同的电子鼻检测鳕(*Gadus*)的新鲜度; 赵梦醒等^[26]结合感官、理化和微生物指标, 采用电子鼻检测了凡纳滨对虾(*Litopenaeus vannamei*)虾头和虾肉的气味变化。本研究中不同烤制时间处理的鱼肉样品风味轮廓之间存在明显差异, 响应值变化较为明显的传感器由大到小分别是R(7)、R(9)、R(2), 也就是说沙丁鱼肉随着烤制时间的延长其风味变化比较明显, 无机硫化物R(7)、有机硫化物

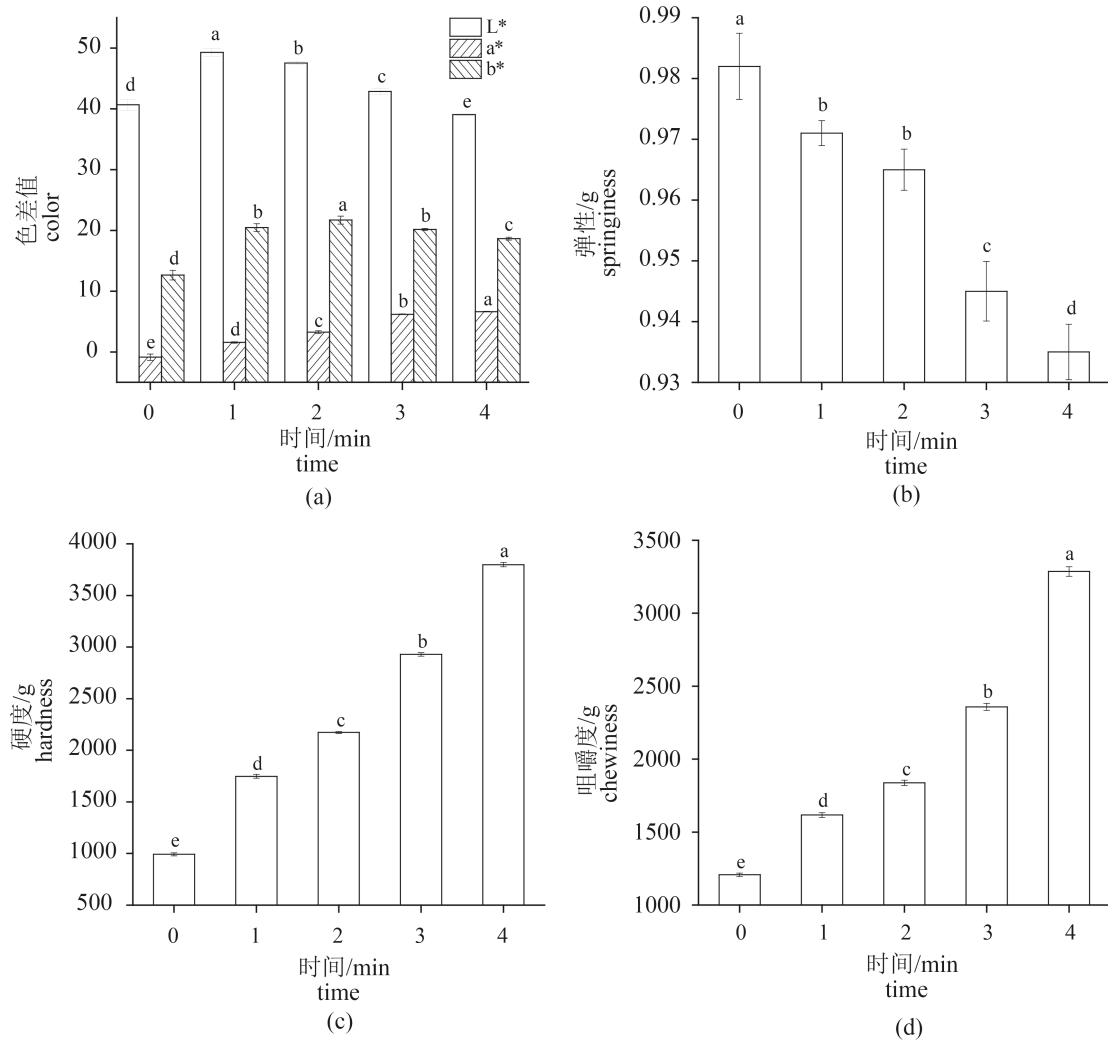


图1 不同烤制时间过程中鱼片色泽(a)、弹性(b)、硬度(c)及咀嚼度(d)变化 ($n=3$)

不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)

Fig. 1 The changes of color (a), springiness (b), hardness (c) and chewiness (d) of sardine slices at different roasting time periods

Different small letters indicate significant differences between means ($P < 0.05$)

R(9)和氮化合物R(2)的含量明显升高,使得鱼肉香味、烧烤味增强。当烤制时间为4 min时,烤制后的沙丁鱼片出现较强的焦糊味,色泽变得更深(图2)。

为进一步分析不同烤制时间对沙丁鱼肉样品中挥发性成分的影响,采用PCA法对气味指纹数据进行数理统计。在电子鼻应用中,PCA分析是将所提取的传感器多指标信息进行数据转换和降维,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在PCA分析的散点图上显示主要的两维散点图^[27]。PCA对原来具有信息重叠的多个指标进行线性组合,这样使得这些综合指标间既互不相关,又能反映原来多指标的信息^[28]。主成分1和

主成分2的贡献率分别为90.23%和9.01%,总贡献率为99.24%(大于85%)。贡献率越大,说明不同烤制时间处理的沙丁鱼片的挥发性成分可以较好地通过PCA方法完全区分开来,表明样品整体差异信息能在上述主成分平面上充分展示,不同烤制时间的样品挥发性成分在PCA图中有特定的分布区域(图3)。5种处理方式的结果没有重叠,说明沙丁鱼样品的挥发性成分发生了显著性变化。因此用PCA分析方法能够明显区分不同鱼肉样品的气味变化。

2.3 气相色谱—质谱(GC-MS)分析结果

为明确不同烤制时间下沙丁鱼片样品的挥发

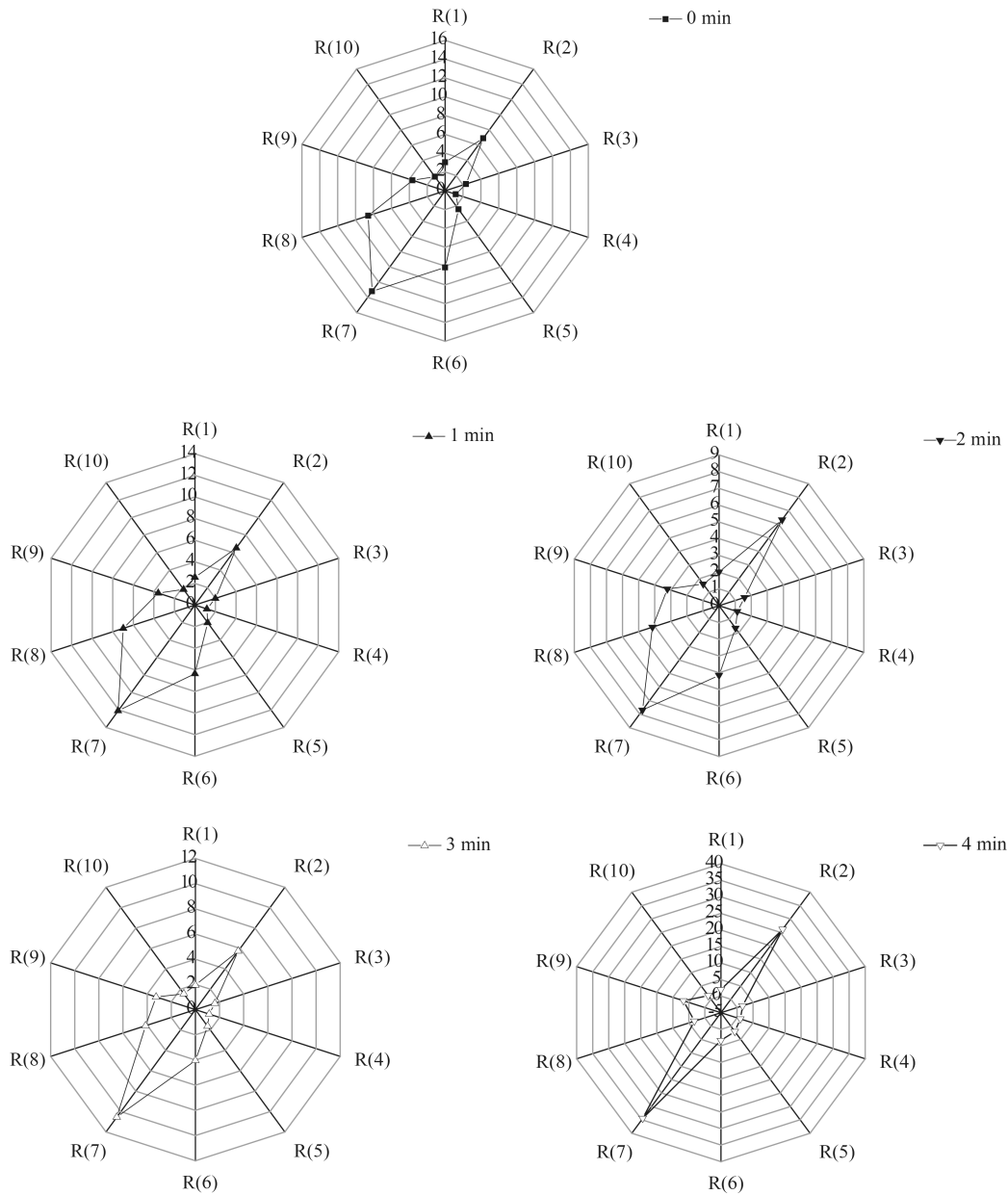


图 2 不同烤制时间鱼肉样品的气味感应强度雷达图

Fig. 2 Radar chart of odor in sardine slices at different roasting time periods

性成分的变化, 采用GC-MS对挥发性成分做进一步的分析与鉴定。烤制前后挥发性成分的组成及相对含量均有明显变化(表2)。未烤制的沙丁鱼片中鉴定出43种挥发性化合物, 不同烤制时间的样品中, 检出的挥发性化合物种类分别为47、47、54和46种(表3); 沙丁鱼片烤制前, 鉴定出的主要成分为醛类物质, 占总量的47.71%, 其次为烃类、醇类物质, 分别占总量的18.67%和9.41%。烃类化合物芳香阈值较高, 对风味贡献较小^[29]。醛类物质是脂肪降解的主要产物, 具有脂肪香味, 8~12个碳的饱和醛在低浓度下就可以

散发出愉悦的香气, 而不饱和醛大多具有愉悦的香气, 其嗅感较强烈。醛类化合物的风味阈值低, 可能对产品风味的形成发挥了重要作用^[30]。检出的挥发性风味成分中, 醛类化合物是最主要的, 且风味阈值通常比其他化合物的阈值低, 具有脂肪香味^[31], 对整体风味有重要贡献。一般认为3~4个碳原子的醛具有强烈的刺激性风味, 5~9个碳原子的醛具有油香、脂香风味, 分子质量较高的醛具有类似橘子皮风味^[32], 如辛醛和壬醛具有鲜青草气味^[33], 而支链醛则具有愉快的甜味或水果特征味, 甲基丁醛具有干果味、

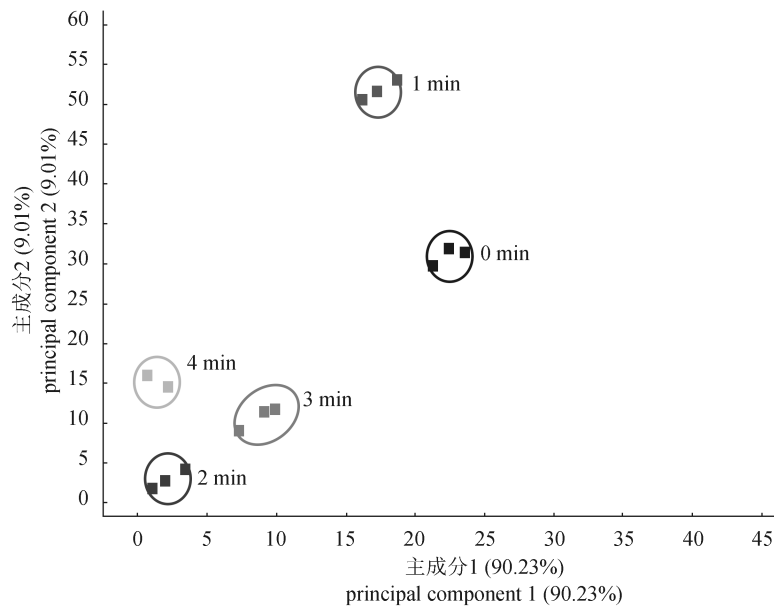


图3 不同烤制时间沙丁鱼片样品的PCA图

Fig. 3 PCA plot of sardine slices at different roasting time periods

表2 不同烤制时间下样品的挥发性风味成分分析

Tab. 2 Analysis of volatile flavor components of the samples at different roasting time periods

分类 classification	保留时间/min retention time	化合物名称 name of compound	相对含量/% relative levels				
			0 min	1 min	2 min	3 min	4 min
醇类 ethanol	17.33	苯乙醇	1.21	0.97	2.91	1.66	—
	18.71	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	4.54	3.04	3.00	3.32	0.65
	18.83	2-(4'-甲基-3'-环己烯基)异丙醇	2.85	—	—	—	—
	21.19	8-七烯醇	0.81	—	—	—	—
	18.38	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	—	0.99	—	0.57	—
	18.83	(S)- α , α -4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	—	2.03	—	—	—
	20.51	1,2-二苯基乙二醇	—	—	—	0.52	—
	27.22	环十二醇	—	—	—	0.37	—
醇类总量 amounts of ethanol			9.41	7.03	5.91	6.44	0.65
醛类 aldehydes	9.34	庚醛	1.99	3.28	3.22	3.43	—
	11.37	苯甲醛	5.20	—	2.13	1.48	0.60
	14.17	苯乙醛	25.97	3.61	3.06	1.64	0.78
	16.08	壬醛	8.21	7.07	8.19	6.07	1.88
	19.15	癸醛	3.02	1.84	4.75	3.48	0.85
	19.28	2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛	1.47	—	1.26	—	—
	21.99	十一醛	0.57	—	—	0.49	—
	29.62	十四醛	0.50	1.82	0.35	0.17	—
	31.89	十五醛	0.78	0.96	1.14	0.15	0.23
	34.06	十八醛	—	—	0.32	—	—

· 续表2 ·

分类 classification	保留时间/min retention time	化合物名称 name of compound	相对含量/% relative levels				
			0 min	1 min	2 min	3 min	4 min
	3.36	戊醛	-	-	-	2.62	-
	5.99	正己醛	-	-	-	5.75	-
	18.08	十三醛	-	-	-	1.70	-
	2.90	2-甲基丁醛	-	-	-	-	8.54
醛类总量 amounts of aldehydes			47.71	18.58	24.42	26.98	12.88
酮类 ketones	20.52	2, 6, 6-三甲基-2, 4-环庚二烯-1-酮	1.36	0.92	-	-	0.56
	25.81	(E)-6, 10-二甲基-5, 9-十一烷二烯-2-酮	0.69	-	-	0.40	-
	27.87	9-氧杂-1, 5, 5-三甲基-双环[4, 3, 0]壬-6-烯-8-酮	0.28	-	-	0.38	-
	25.81	顺式-6, 10-二甲基十一烷基-5, 9-二烯-2-酮	-	-	0.96	-	-
	20.19	2, 4-二甲基苯乙酮	-	-	-	0.30	-
	20.74	6-戊基-2H-四氢吡喃-2-酮	-	-	-	0.28	-
酮类总量 amounts of ketones			2.33	0.92	0.96	1.36	0.56
酸类 acids	37.06	十六烷酸	1.80	1.26	1.58	1.38	0.33
	40.45	油酸	1.94	-	-	-	-
	40.76	十八烷酸	1.89	2.06	-	2.69	0.29
	11.37	苯甲酸	-	1.63	-	-	-
	35.53	亚油酸	-	1.22	-	-	-
	40.44	(E)-9-十八烯酸	-	-	2.27	1.75	-
	40.76	(Z)-9-十八烯酸	-	-	2.14	-	-
酸类总量 amounts of acids			5.63	6.17	5.99	5.82	0.62
酯类 esters	22.20	5-异丙基间甲苯甲基氨基甲酸酯	0.65	-	-	-	-
	26.69	除虫菊酯I	0.43	0.41	-	-	-
	39.11	N-甲基邻氨基苯甲酸丁酯	0.33	-	-	-	-
	36.25	十六酸甲酯	0.13	0.14	0.39	0.22	
	0.85	氨基甲酸乙酯	-	1.02	-	-	-
	11.62	氰酸苯酯	-	0.34	-	-	-
	20.74	3-甲基-4辛内酯	-	0.29	-	-	-
	27.87	二氢猕猴桃内酯	-	0.26	-	-	-
	28.09	环己酸葵酯	-	0.21	-	-	
	35.17	邻苯二甲酸二丙酯	-	-	-	-	0.03
	36.25	2-甲基十四酸甲酯	-	-	-	-	0.05
酯类总量 amounts of esters			1.54	2.67	0.39	0.22	0.08
烃类 hydrocarbon	31.54	正十六烷	0.55	0.34	0.54	0.79	0.08
	33.67	正十五烷	0.19	-	-	-	-
	11.82	6, 6-二甲基-2-亚甲基-二环[3. 1. 1]-庚烷	-	2.67	-	2.32	-

· 续表2 ·

分类 classification	保留时间/min retention time	化合物名称 name of compound	相对含量/% relative levels				
			0 min	1 min	2 min	3 min	4 min
	31.54	正二十烷	-	0.56	0.23	0.34	0.09
	24.42	正十四烷	-	-	0.25	-	-
	31.54	正十七烷	-	-	0.96	0.81	-
	31.66	2-环戊基乙烷	-	-	0.96	-	-
	32.89	2-甲基十七烷	-	-	0.14	0.32	-
	30.59	3-甲基二十一烷	-	-	-	0.28	-
	31.25	环十五烷	-	-	-	0.28	-
	33.87	正二十三烷	-	-	-	0.25	-
	24.42	正十九烷	-	-	-	-	0.09
	31.66	2, 6, 10, 15, 19, 23-六甲基二十四烷	-	-	-	-	0.14
	11.82	beta-蒎烯	1.14	-	2.43	-	1.44
	12.99	3, 7, 7-三甲基二环[4. 1. 0]庚-3-烯	3.65	10.29	8.79	7.43	5.06
	13.62	1-甲基-4-异丙基环己烯	5.19	-	10.70	9.63	-
	22.86	4-甲基-1-异丙基-4-乙烯基-3-异丙烯基环己烯	0.84	14.67	1.17	0.95	-
	23.89	ALPHA-蒎烯	0.32	0.65	-	-	-
	24.72	[1R-(1R*, 4Z, 9S*)]-4, 11, 11-三甲基-8-亚甲基-二环[7. 2. 0]十一烯	0.73	0.96	0.80	-	-
	25.06	[1R-(1R*, 4E, 9S*)]-4, 11, 11-三甲基-8-亚甲基二环[7. 2. 0]十一-4-烯	5.82	15.28	11.29	10.75	10.96
	34.55	2, 6, 10, 15, 19, 23-六甲基-2, 6, 10, 14, 18, 22-二十四碳四烯	0.24	-	-	-	-
	10.35	6, 6, 10-三甲基双环-3, 1, 1-庚-2-烯	-	0.74	0.68	-	-
	12.39	3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯	-	2.25	-	-	-
	14.60	(1R)-2, 6, 6-三甲基二环[3. 3. 1]庚-2-烯	-	0.62	-	-	-
	17.92	3-甲基-1, 3, 5-己三烯	-	1.77	-	-	-
	22.86	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)环己烯	-	1.32	1.81	-	-
	23.17	(-)-A-萜澄茄油烯	-	0.33	0.65	-	-
	25.93	丁香烯	-	1.00	-	-	-
	34.55	(E)-2, 6, 10, 15, 19, 23-六甲基-2, 6, 10, 14, 18, 22-二十四碳己烯	-	0.45	-	-	-
	12.37	5, 6-二甲基-1, 3-环己二烯	-	-	2.74	-	-
	14.61	2-甲基-1-庚烯-3-炔	-	-	0.79	-	-
	26.61	A-姜黄烯	-	-	0.17	-	-
	10.37	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-1, 3-环己二烯	-	-	-	1.11	-
	12.39	7-甲基-3-亚甲基-1, 6-辛二烯	-	-	-	1.71	-
	17.91	1-甲基-1, 4-环己二烯	-	-	-	1.19	-
	25.93	ALPHA-律草烯	-	-	-	0.77	-
	4.46	2-甲基-1-戊烯-3-炔	-	-	-	-	1.85
	12.41	1-(1-甲基乙基)-4-甲烯基环己烯	-	-	-	-	1.29

· 续表2 ·

分类 classification	保留时间/min retention time	化合物名称 name of compound	相对含量/% relative levels				
			0 min	1 min	2 min	3 min	4 min
	13.62	(R)1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己烯	-	-	-	-	8.08
	17.10	1,5-二甲基-1,4-环己二烯	-	-	-	-	0.55
	18.37	(R)-1-甲基-5-(1-甲乙烯)环己烯	-	-	-	-	0.44
	22.86	(1S,3S)-反式-4-萹烯	-	-	-	-	1.00
	24.33	B-榄香烯	-	-	-	-	0.28
烃类总量 amounts of hydrocarbon			18.67	53.90	45.10	38.93	31.35
芳香族类 aromatic series	15.67	3-甲基苯酚	4.25	3.71	4.03	-	-
	23.48	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚	1.11	-	-	0.65	-
	27.44	2,4-二叔丁基苯酚	1.39	0.46	-	0.47	0.13
	23.48	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	-	0.78	-	-	-
	20.19	1-乙基-4-异丙基甲苯	-	-	0.61	-	-
	22.21	2,3,5,6-四甲基苯酚	-	-	0.55	-	-
	23.49	2-甲氧基-5-(2-丙烯基)苯酚	-	-	0.94	-	-
	27.43	2,6-二叔丁基苯酚	-	-	0.71	-	-
	4.93	甲苯	-	-	-	1.44	-
	15.71	2-甲基苯酚	-	-	-	2.69	-
	22.21	3,4-二乙基苯酚	-	-	-	0.35	-
	23.47	3-烯丙基-6-甲氧基苯酚	-	-	-	-	0.15
芳香族类总量 amounts of aromatic series			6.75	4.95	6.84	5.60	0.28
胺类 amines	0.57	1-甲基-2-苯基乙胺	2.46	-	-	-	-
	3.34	二仲丁胺	0.29	-	-	-	-
	12.75	2-甲基-1,3-二苯胺	-	-	-	-	14.28
胺类总量 amounts of amines			2.75	0	0	0	14.28
吡嗪类 pyrazines	9.78	2,5-二甲基吡嗪	-	1.34	2.84	-	-
	15.33	3-乙基-2,5-甲基吡嗪	-	0.21	0.46	-	4.20
	9.71	2,6-二甲基吡嗪	-	-	-	3.81	19.93
	13.27	6-甲基-2-乙烯基吡嗪	-	-	-	0.96	2.32
	15.32	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	-	-	-	0.57	-
	15.53	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	-	-	-	-	3.72
	16.42	5-甲基-2-乙酰基吡嗪	-	-	-	-	0.52
	16.56	6-甲基-2-乙酰基吡嗪	-	-	-	-	0.80
	17.83	1-甲基-3,5-二乙基吡嗪	-	-	-	-	1.00
	18.01	5-甲基-2,3-二乙基吡嗪	-	-	-	-	0.46
	19.05	2,5-二甲基-3-异丁基吡嗪	-	-	-	-	0.31
	19.64	3,5-二甲基-2-乙酰基吡嗪	-	-	-	-	0.46

· 续表2 ·

分类 classification	保留时间/min retention time	化合物名称 name of compound	相对含量/% relative levels				
			0 min	1 min	2 min	3 min	4 min
	20.44	2-甲基-6-(3-甲基丁基)吡嗪	-	-	-	-	0.65
	21.95	2,5-二基-3-(3-甲基丁基)吡嗪	-	-	-	-	0.34
	22.25	3,5-二甲基-2-丁基吡嗪	-	-	-	-	0.82
吡嗪类总量 amounts of pyrazines			0	1.55	3.30	5.34	35.53
吡咯类 pyrroles	14.99	2-乙酰基吡咯	-	0.81	1.60	1.43	1.53
	8.97	1-(苯基磺酰基)吡咯	1.55	-	1.98	3.36	-
吡咯类总量 amounts of pyrroles			1.55	0.81	3.58	4.79	1.53
醚类 ethers	21.49	对丙烯基茴香醚	1.14	0.90	0.93	0.78	0.38
	19.28	4-乙基苯乙醚	-	1.03	-	-	-
醚类总量 amounts of ethers			1.14	1.93	0.93	0.78	0.38
其他化合物 others	21.71	2-甲基萘	0.26	-	-	-	-
	20.24	5-甲基噻唑	0.95	-	-	-	-
	29.10	[1R-(1R*, 4R*, 6R*, 10S*)]-4, 12, 12-三甲基-9-亚甲基-5-氧杂三环[8.2.0.4.6]十二烷	1.31	1.50	1.26	1.30	0.40
	29.63	1,2-环氧十八烷	-	-	0.48	-	-
	11.60	二甲基三硫	-	-	0.84	0.94	1.46
	4.47	二甲基二硫	-	-	-	1.50	-
其他化合物总量 amounts of others			2.52	1.50	2.58	3.74	1.86

注: -未检出

Notes: -. the volatile components are undetected

奶酪味和咸味^[34]。己醛、庚醛和壬醛作为沙丁鱼肌肉中主要的挥发性饱和醛类, 可能对产品最终的风味有重要作用。

随着烤制时间的延长, 沙丁鱼片风味物质种类显著增加, 但烤制时间过长, 风味物质的种类略有减少, 产物的香气会发生恶化。对比烤制前后的挥发性成分可知, 醛类、醇类、酮类化合物的相对含量较少, 分别由烤制前的47.71%、9.41%和2.33%显著下降至12.88%、0.65%和0.56%; 吡嗪类物质的相对含量随着烤制时间的延长明显升高, 由烤制前的0%快速增加至35.53%, 该类化合物是由氨基酸Strecker降解产生的 α -氨基酮缩合而成的, 具有烘烤焦香风味, 对烤制沙丁鱼片风味形成具有很大的贡献(图4)。在烤制沙丁鱼片的挥发性成分中还检出少量的吡咯类等杂环化合物, 这些杂环化合物主要是赖氨酸的热分解产物, 多数具有烘烤和熟肉香味, 对烤制后沙丁鱼片的整体香气具有

重要贡献^[35]。

3 结论

本研究对沙丁鱼片烤制过程中色泽、质构特性及挥发性风味物质的变化进行了分析。结果表明, 随烤制时间的延长, L*值呈现下降趋势; a*值随烤制时间的延长而增大, a*值越高, 说明样品的红度越高; b*值呈现先上升后下降趋势, b*值越高则说明褐变反应过程中有较多的黄褐色物质产生, 可能是由于沙丁鱼片在烤制过程中其体内含有的大量氨基酸与还原糖经高温处理发生了美拉德反应, 产生褐色物质所致。但是随着烤制时间的延长, 沙丁鱼肉中的氨基酸含量有所损失, 使美拉德反应的程度有所下降, 从而导致了b*值的下降。样品的硬度、咀嚼性增加, 弹性降低。烤制处理可有效地降低沙丁鱼片水分含量, 抑制微生物生长, 降低样品弹性, 使鱼肉更有嚼劲, 产品口感明显改善。

表 3 不同烤制时间下的沙丁鱼片样品中挥发性成分种类及个数

Tab. 3 Chemical classes and number of volatile compounds in sardines muscle samples at different roasting time periods

挥发性成分 volatile components	数量/个 number				
	0 min	1 min	2 min	3 min	4 min
醇类 alcohol	4	4	2	5	1
醛类 aldehydes	9	6	9	11	6
酮类 ketones	3	1	1	4	1
酸类 acids	3	4	3	3	2
酯类 esters	4	7	1	1	2
烷烃类 alkanes	2	3	6	8	4
烯烃类 alkenes	8	13	12	8	10
芳香族类 aromatic series	3	3	5	5	2
胺类 amines	2	0	0	0	1
吡嗪类 pyrazines	0	2	2	3	13
吡咯类 pyrroles	1	1	2	2	1
醚类 ethers	1	2	1	1	1
其他化合物 other components	3	1	3	3	2
合计 total	43	47	47	54	46

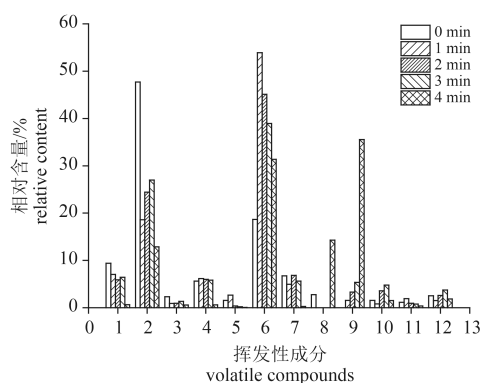


图 4 不同烤制时间样品中各类挥发性成分的相对含量

1. 醇类; 2. 醛类; 3. 酮类; 4. 酸类; 5. 酯类; 6. 烃类; 7. 芳香族; 8. 胺类; 9. 吡嗪类; 10. 吡咯类; 11. 醚类; 12. 其他化合物

Fig. 4 Comparison of relative content of volatile compounds in sardine muscle samples at different roasting time periods

1. ethanol; 2. aldehydes; 3. ketones; 4. acids; 5. esters; 6. hydrocarbon; 7. aromatic series; 8. amines; 9. pyrazines; 10. pyrroles; 11. ethers; 12. other components

利用电子鼻系统快速、有效地区分不同烤制时间处理的沙丁鱼片风味变化, 并结合电子鼻和顶空固相微萃取—气质联用技术对鱼肉的挥发性成分进行分离和分析。从样品中分离出醇

类、醛类、酮类、酸类和杂环类等挥发性成分, 这些成分的组成和相对含量随烤制时间的延长发生变化, 从而赋予不同烤制时间下沙丁鱼片的特征风味。

参考文献:

- [1] Zotos A, Kotaras A, Mikras E. Effect of baking of sardine (*Sardina pilchardus*) and frying of anchovy (*Engraulis encrasicolus*) in olive and sunflower oil on their quality [J]. Food Science and Technology International, 2013, 19(1): 11–23.
- [2] Le C M, Donnay M C, Bruzac S, et al. Proteolysis of sardine (*Sardina pilchardus*) and anchovy (*Stolephorus commersonii*) by commercial enzymes in saline solutions [J]. Food Technology and Biotechnology, 2015, 53(1): 87–90.
- [3] Tarley C R T, Visentainer J V, Matsushita M, et al. Proximate composition, cholesterol and fatty acids profile of canned sardines (*Sardinella brasiliensis*) in soybean oil and tomato sauce [J]. Food Chemistry, 2004, 88(1): 1–6.
- [4] Stadelman W J. The incredibly functional egg [J].

- Poultry Science, 1999, 78(6): 807–811.
- [5] Hayat Z, Cherian G, Pasha T N, *et al.* Sensory evaluation and consumer acceptance of eggs from hens fed flax seed and 2 different antioxidants [J]. Poultry Science, 2010, 89(10): 2293–2298.
- [6] Plagemann I, Zelena K, Krings U, *et al.* Volatile flavours in raw egg yolk of hens fed on different diets [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(11): 2061–2065.
- [7] Phippen E L, Mecchi E P, Nonaka M. Origin and nature of aroma in fat of cooked poultry [J]. Journal of Food Science, 1969, 34(5): 436–442.
- [8] Mottram D S. Flavour formation in meat and meat products: A review [J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415–424.
- [9] 孙洋, 姜启兴, 许学勤, 等. 半干鲢鱼片油炸工艺研究 [J]. 食品与机械, 2012, 28(3): 59–61.
Sun Y, Jiang Q X, Xu X Q, *et al.* Study on frying process of semi-dry silver carp fillets [J]. Food & Machinery, 2012, 28(3): 59–61 (in Chinese).
- [10] 章小英. 日本黄姑鱼食品加工工艺的初探 [J]. 现代渔业信息, 2009, 24(11): 23–24.
Zhang X Y. Study on processing technology of *Nibea japonica* (Temminck et Schlegel) [J]. Modern Fisheries Information, 2009, 24(11): 23–24 (in Chinese).
- [11] 李振民, 汪秋宽. 沙丁鱼和鲱鱼的熏制加工研究 [J]. 水产科学, 1996, 15(4): 18–20.
Li Z M, Wang Q K. Studies on the smoking technologies of sardine and mackerel [J]. Fisheries Science, 1996, 15(4): 18–20 (in Chinese).
- [12] Ibañez E, Bernhard R A. Solid-phase microextraction (SPME) of pyrazines in model reaction systems [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1996, 72(1): 91–96.
- [13] Guizani N, Al S A O, Mothershaw A, *et al.* Effects of salting and drying on shark (*Carcharhinus sorrah*) meat quality characteristics [J]. Drying Technology: An International Journal, 2008, 26(6): 705–713.
- [14] Nakamura M, Mao W J, Fukuoka M, *et al.* Analysis of the color change in fish during the grilling process [J]. Food Science and Technology Research, 2011, 17(6): 471–478.
- [15] 林婉玲, 关熔, 曾庆孝, 等. 彩鲷和普通罗非鱼不同部位营养及质构特性的研究 [J]. 现代食品科技, 2011, 27(1): 16–21.
Lin W L, Guan R, Zeng Q X, *et al.* Nutrition and textural properties of different parts of caidiao tilapia (*Sarotherodon* sp.) and common tilapia (*Tilapia nilotica* Linnaeus) [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(1): 16–21 (in Chinese).
- [16] 贾艳华, 杨宪时, 许钟, 等. 水分含量对软烤扇贝质构和色泽的影响 [J]. 食品与机械, 2010, 26(3): 47–50.
Jia Y H, Yang X S, Xu Z, *et al.* Effect of moisture content on the texture and chroma of lightly baked scallop [J]. Food & Machinery, 2010, 26(3): 47–50 (in Chinese).
- [17] 曹荣, 刘琪, 殷邦忠, 等. 虾仁TPA质构分析及不同熟制加工方式对其品质的影响 [J]. 食品研究与开发, 2010, 31(6): 1–5.
Cao R, Liu Q, Yin B Z, *et al.* Application of TPA in peeled prawn and effect of cooking technology on its quality [J]. Food Research and Development, 2010, 31(6): 1–5 (in Chinese).
- [18] 吴娜, 孙为正, 任娇艳, 等. 广式腊肠加工过程中质构与色泽变化的研究 [J]. 食品工业科技, 2009, 30(3): 95–97.
Wu N, Sun W Z, Ren J Y, *et al.* Study on the changes of texture and color of cantonese sausage during processing [J]. Science and Technology of Food Industry, 2009, 30(3): 95–97 (in Chinese).
- [19] 杨性民, 刘青梅, 杨祚胜, 等. 微波烤虾保藏技术研究 [J]. 食品工业科技, 2003, 24(5): 87–88.
Yang X M, Liu Q M, Yang Z S, *et al.* Preservation of microwave-cooked *Penaeus orientalis* [J]. Science and Technology of Food Industry, 2003, 24(5): 87–88 (in Chinese).
- [20] 董志俭, 李世伟, 莫尼莎, 等. 秘鲁鱿鱼烤制过程中的水分及质构变化 [J]. 食品工业科技, 2014, 35(11): 61–63.
Dong Z J, Li S W, Mo N S, *et al.* Change of moisture and texture of dosidicus squid during roasting process [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(11): 61–63 (in Chinese).
- [21] Amari A, El Bari N, Bouchikhi B. Electronic nose for anchovy freshness monitoring based on sensor array and pattern recognition methods: principal components analysis, linear discriminant analysis and support vector machine [J]. International Scientific Journal of

- Computing, 2014, 6(3): 61–67.
- [22] 张玉玉, 黄明泉, 陈海涛, 等. 7种面酱的电子鼻和电子舌辨别分析[J]. 中国食品学报, 2012, 12(1): 198–205.
Zhang Y Y, Huang M Q, Chen H T, *et al.* Discrimination and analysis of seven kinds of fermented flour paste by electronic nose and electronic tongue [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(1): 198–205 (in Chinese).
- [23] Ghasemi V M, Mohtasebi S S, Siadat M, *et al.* Meat quality assessment by electronic nose (Machine Olfaction Technology) [J]. Sensors, 2009, 9(8): 6058–6083.
- [24] Farnworth E R, Mckellar R C, Chabot D, *et al.* Use of an electronic nose to study the contribution of volatiles to orange juice flavor [J]. Journal of Food Quality, 2002, 25(6): 569–576.
- [25] Di Natale C, Olafsdottir G, Einarsson S, *et al.* Comparison and integration of different electronic noses for freshness evaluation of cod-fish fillets [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 77(1–2): 572–578.
- [26] 赵梦醒, 曹荣, 殷邦忠, 等. 电子鼻在对虾新鲜度评价中的应用[J]. 渔业科学进展, 2011, 32(6): 57–62.
Zhao M X, Cao R, Yin B Z, *et al.* Application of electronic nose in freshness evaluation of shrimp [J]. Marine Fisheries Research, 2011, 32(6): 57–62 (in Chinese).
- [27] Xu S, Zhou Z Y, Lu H Z, *et al.* Improved algorithms for the classification of rough rice using a bionic electronic nose based on PCA and the wilks distribution [J]. Sensors, 2014, 14(3): 5486–5501.
- [28] Labreche S, Bazzo S, Cade S, *et al.* Shelf life determination by electronic nose: Application to milk [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 106(1): 199–206.
- [29] 俞海峰, 何芳, 周浙良. 水产品的风味研究进展[J]. 现代渔业信息, 2009, 24(3): 14–16.
Yu H F, He F, Zhou Z L. Progress in research of flavor of aquatic products [J]. Modern Fisheries Information, 2009, 24(3): 14–16 (in Chinese).
- [30] Mansur M A, Bhadra A, Takamura H, *et al.* Volatile flavor compounds of some sea fish and prawn species [J]. Fisheries Science, 2003, 69(4): 864–886.
- [31] 章建浩, 唐志勇, 曾弢, 等. 金华火腿发酵成熟现代工艺及装备研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(8): 230–234.
Zhang J H, Tang Z Y, Zeng T, *et al.* Modern process and equipment for fermenting-ripening of Jinhua ham [J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(8): 230–234 (in Chinese).
- [32] Flores M, Grimm C C, Toldrá F, *et al.* Correlations of sensory and volatile compounds of Spanish “Serrano” dry-cured ham as a function of two processing times [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(6): 2178–2186.
- [33] Olivares A, Navarro J L, Flores M. Establishment of the contribution of volatile compounds to the aroma of fermented sausages at different stages of processing and storage [J]. Food Chemistry, 2009, 115(4): 1464–1472.
- [34] Nóbrega I C C, Ataíde C S, Moura O M, *et al.* Volatile constituents of cooked bullfrog (*Rana catesbeiana*) legs [J]. Food Chemistry, 2007, 102(1): 186–191.
- [35] 董志俭, 李冬梅, 李世伟, 等. 低值海虾制备烧烤型虾味香精及GC-MS结合电子鼻技术分析[J]. 食品工业科技, 2013, 34(10): 101–107.
Dong Z J, Li D M, Li S W, *et al.* Preparation of barbecue shrimp flavoring essence by Maillard reaction from low-valued sea shrimp and its analysis by GC-MS and electronic nose [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(10): 101–107 (in Chinese).

Effects of different roasting time periods on character and flavor in sardine slices

CAI Luyun^{1,2}, MA Shuai¹, CHENG Xuanru¹, CAO Ailing³, FENG Jianhui¹, LI Jianrong^{1,2*}

- (1. Food Safety Key Lab of Liaoning Province, National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, College of Food Science and Engineering of Bohai University, Jinzhou 121013, China;
2. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;
3. Xiaoshan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hangzhou 311208, China)

Abstract: In order to discuss the effects of different roasting time periods on character and flavor in sardine slices, the color, texture and the variations of volatile components in sardine slices at different roasting time periods were measured. The volatile aroma compounds in sardine slices at different roasting time periods were analyzed by electronic nose and headspace solid-phase microextraction was coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results revealed that with the increase of roasting, hardness, chewiness of sardine slices significantly increased, while springiness decreased during roasting. Electronic nose could discriminate the flavor characteristics of sardine slices at different roasting. Principal component analyses (PCA) showed that the apparent differences among samples roasted with different time periods could be well discriminated by electronic nose. The analyses of GC-MS showed that the volatile components of sardine slices at different roasting time changed obviously, the main volatile substances were alcohol, ester, aldehyde, ketone, acid, hydrocarbon, aromatic, nitrogen compounds, etc. With the increase of roasting time, 43, 47, 47, 54, 46 kinds of volatile compounds were detected respectively, and the content of acids, esters, hydrocarbons, aromatic showed a trend of decline after an initial rising, while the content of alcohols, aldehydes, ketones showed a trend of rising after an initial decline. At the same time, pyrazine, pyrrole, thiazole and other aroma compounds were produced, which made a significant contribution to aroma of roasted sardine slices.

Key words: *Sardina pilchardus*; roasting; flavor; volatile components; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry

Corresponding author: LI Jianrong. E-mail: li34008@126.com

Funding projects: National Natural Science Foundation of China (31401478, 31471639); National Postdoctoral Science Foundation of China (2015M570760); National Key Technologies R&D Program of China during the 12th Five-Year Plan Period (2012BAD29B06); China Scholarship Council (201508210023); Science and Technology Project of Liaoning Province (2015103020); Postdoctoral Special Funding of Chongqing City (Xm2015021)