

## 电子鼻结合 GC-MS 分析不同干燥方式对罗非鱼片挥发性风味成分的影响

罗静<sup>1a,2</sup>, 李敏<sup>1b</sup>, 张莹<sup>1a,2</sup>, 刘岩<sup>1b</sup>, 关志强<sup>1b</sup>

1. 广东海洋大学 a. 食品科技学院; b. 机械与动力工程学院, 广东湛江 524088
2. 广东省水产品加工与安全重点实验室, 广东湛江 524088

**摘要:** 为了解不同干燥方式对罗非鱼片挥发性风味物质的影响, 为罗非鱼片加工提供参考依据, 采用电子鼻和顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术 (HS-SPME-GC-MS) 分析了经超声波辅助聚葡萄糖渗透热泵干燥 (UAPOHPD)、热泵干燥 (HPD)、超声波辅助聚葡萄糖渗透真空冷冻-热泵联合干燥 (UAPOVFHPCD) 和真空冷冻干燥 (VFD) 所得罗非鱼片干制品的挥发性风味物质, 并对不同干制品的风味物质进行主成分分析, 利用相对气味活度值确定不同干制品的关键风味成分。结果表明, 电子鼻能较好地地区分不同罗非鱼片干制品。其中, 新鲜罗非鱼片有 3 种关键风味成分, UAPOVFHPCD 制品有 4 种关键风味成分, 而 UAPOHPD、HPD 和 VFD 制品均有 5 种关键风味成分。HPD 制品挥发性气味物质的综合得分最高, 其后依次为 UAPOHPD、VFD 和 UAPOVFHPCD 制品。

**关键词:** 罗非鱼片干制品; 干燥方式; 挥发性风味物质; 电子鼻; 顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术  
**中图分类号:** S 986.1

**文献标志码:** A

**开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):**



## Effect of different drying methods on volatile components of tilapia fillets analyzed by electronic nose combined with GC-MS

LUO Jing<sup>1a,2</sup>, LI Min<sup>1b</sup>, ZHANG Ying<sup>1a,2</sup>, LIU Yan<sup>1b</sup>, GUAN Zhiqiang<sup>1b</sup>

1. a. College of Food Science and Technology; b. College of Mechanical and Power Engineering, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Aquatic Product Processing and Safety, Zhanjiang 524088, China

**Abstract:** To investigate the effect of different drying methods on the volatile flavor components of tilapia fillets, and to provide references for the processing of tilapia fillets, four dried tilapia fillets were obtained by ultrasound-assisted polydextrose osmotic heat pump drying (UAPOHPD), heat pump drying (HPD), ultrasound-assisted polydextrose osmotic vacuum freezing-heat pump combined drying (UAPOVFHPCD), vacuum freeze drying (VFD), respectively, and their volatile components were analyzed by electronic nose combined with HS-SPME-GC-MS. The volatile flavor components of tilapia fillets were analyzed by principal component analysis (PCA), and the key flavor components of different dried products were determined by the relative odor activity value. The results show that the electronic nose could better distinguish different dried tilapia products. The fresh tilapia fillets, UAPOHPD products, HPD products, UAPOVFHPCD products and VFD products had three, five, five, four and five key flavor components, respectively. The comprehensive score of HPD products was the highest, followed by UAPOHPD products, VFD products and UAPOVFHPCD products.

**收稿日期:** 2021-03-27; **修回日期:** 2021-07-03

**基金项目:** 广东省自然科学基金项目 (2015A030313613)

**作者简介:** 罗静 (1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水产品冷冻冷藏及干燥贮藏加工。E-mail: 2629082063@qq.com

**通信作者:** 李敏 (1967—), 女, 教授, 硕士, 从事水产品加工及贮藏工艺研究。E-mail: lim@gdou.edu.cn

**Key words:** Dried tilapia fillets products; Drying methods; Volatile components; Electronic nose; HS-SPME-GC-MS

罗非鱼具有生长、繁殖快的特点,是水产养殖中最受欢迎的鱼类之一<sup>[1-2]</sup>。但新鲜罗非鱼含水量高,在微生物和组织酶的作用下易发生腐败变质,如不采取有效的处理方式,会严重影响其品质,造成巨大的经济损失,进而阻碍罗非鱼产业的发展<sup>[3-4]</sup>。干燥是一种常见的加工方式,能在保持食品原味的同时改善其风味。通过干燥方式可除去食品中大部分水分,防止其腐败变质,从而延长贮藏期。罗非鱼经干燥处理后体积减小,有利于运输<sup>[5]</sup>,且罗非鱼富含蛋白质和多不饱和脂肪酸<sup>[6]</sup>,在加热条件下,蛋白质受热易变性,脂肪也易发生氧化分解,从而形成具有气味的挥发性风味物质。风味是评价食品质量的指标之一,也是影响消费者购买的关键因素<sup>[7]</sup>。对罗非鱼片采用不同干燥方式处理,其干制品挥发性风味物质存在较大差异,通过电子鼻和顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)鉴别不同罗非鱼片干制品的主体挥发性风味物质,可为水产品加工方式的选择及进一步精加工提供参考依据。

目前鉴定食品中的挥发性风味物质主要采用电子鼻和 HS-SPME-GC-MS。电子鼻是一种模拟人类嗅觉的技术,可将化学信号转变成电信号,利用传感器对风味进行识别,对整体风味物质进行有效区分,具有快速、重复性好及操作简单的优势<sup>[8]</sup>,但无法进行定性和定量分析<sup>[9]</sup>;HS-SPME-GC-MS 是一种新型技术,可对挥发性风味物质进行定性、定量分析,具有操作简单、重复性好、灵敏度高等特点<sup>[10-12]</sup>。电子鼻结合 HS-SPME-GC-MS 技术能全面分析挥发性风味物质,该组合技术已广泛应用于食品中不同挥发性风味物质的鉴别。马琦等<sup>[13]</sup>采用电子鼻结合 HS-SPME-GC-MS 技术鉴定了不同杏鲍菇(*Pleurotus eryngii*)干制品的挥发性风味物质含量,并对其进行了主成分分析(PCA),发现杏鲍菇经中短波红外干燥后的风味、品质最佳。此外,电子鼻结合 HS-SPME-GC-MS 技术也用于鉴定黄鳍金枪鱼(*Thunnus albacares*)和草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)挥发性风味物质及其相对含量<sup>[14-15]</sup>。但是 HS-SPME-GC-MS 技术无法区分食品中的主体挥发性风味物质,需通过各挥发性风味物质的气味活度值(Odor activity value, OAV)来确定。OAV

是指各挥发性风味物质的浓度与其阈值的比值<sup>[16]</sup>,其值越大表明该挥发性物质对食品的总体风味贡献越大。OAV>1 表明对总体风味有直接影响作用,0.1<OAV<1 表明对总体风味起修饰作用<sup>[17]</sup>。PCA 常被用于研究挥发性风味物质<sup>[18]</sup>,指通过降维方式将多个指标简化成几个综合指标,既能实现数据的简单化又可最大限度保留原有变量信息。

目前,对于水产品挥发性风味物质的研究主要集中在种类和相对含量的测定上,关于罗非鱼片干制品的 PCA 和风味评价模型建立的研究报道较少。本研究采用电子鼻结合 HS-SPME-GC-MS 技术分析超声波辅助聚葡萄糖渗透热泵干燥(UAPOHPD)、热泵干燥(HPD)、超声波辅助聚葡萄糖渗透真空冷冻-热泵联合干燥(UAPOVFHPCD)、真空冷冻干燥(VFD)这 4 种干燥方式对罗非鱼片挥发性风味物质的影响,对其进行 PCA 的同时建立风味评价模型,通过相对气味活度值(Relative odor activity value, ROAV)确定不同罗非鱼片干制品的主体挥发性风味物质,为罗非鱼片干燥方式的选择和进一步优化精加工工艺提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

鲜活罗非鱼购自湛江市麻章区湖光市场,共 15 尾,平均体质量约 1 000 g,30 min 内运至实验室即杀死备用。聚葡萄糖(食品级)购自河北百味生物科技有限公司。氯化钠(分析纯)购自西陇科学股份有限公司。

### 1.2 仪器设备

GCMS-TQ8050NX 型三重四级杆气相色谱质谱联用仪(日本岛津);SH-Rxi-5Sil MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm)型毛细管柱;50/30UM DVB/CAR on PDMS 萃取头;德国 PEN3 型电子鼻(北京盈盛恒泰科技有限公司);热泵干燥装置(本课题组自行搭建);KQ-500DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);LGJ-10E 型冷冻干燥机(北京四环科学仪器厂有限公司)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品制备

取罗非鱼背部两侧的肌肉,切成规格为 100

mm×50 mm×5 mm 的鱼片, 质量约 30 g。

### 1.3.2 UAPOHPD

通过前期实验确定 UAPOHPD 罗非鱼片最佳预处理条件: 超声波功率 400 W、超声波时间 65 min、聚葡萄糖浓度  $60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 采用该条件对罗非鱼片进行预处理, 然后将其放置在温度  $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、风速  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  的热泵装置中进行干燥, 直到干基含水量降为  $(0.3\pm 0.02) \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 停止干燥<sup>[19]</sup>。

### 1.3.3 HPD

将处理好的鱼片置于温度  $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、风速  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  的热泵装置中进行热泵干燥, 当干基含水量降为  $(0.30\pm 0.02) \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 停止干燥。

### 1.3.4 UAPOVFHPCD

通过前期实验<sup>[19]</sup> 确定 UAPOVFHPCD 罗非鱼片最佳预处理条件: 超声波功率 450 W、超声波时间 65 min、聚葡萄糖浓度  $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。采用该条件对罗非鱼片进行预处理, 后将其置于  $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  冷阱中预冻 2 h (直到中心温度达到  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 接着将其放置在隔板温度  $36 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度 10 Pa 以下的真空冷冻干燥装置中进行真空冷冻干燥 5 h, 最后将其转入温度  $45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、风速  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  的热泵装置中进行干燥, 当干基含水量降为  $(0.3\pm 0.02) \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 停止干燥。

### 1.3.5 VFD

将罗非鱼片置于  $-60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  冷阱中预冻 2 h (直至其中心温度达  $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 然后将其放置在隔板温度  $36 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、真空度 10 Pa 以下的真空冷冻干燥装置中进行升华, 当干基含水量降为  $(0.30\pm 0.02) \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 停止干燥。

### 1.3.6 电子鼻的测定<sup>[20]</sup>

准确称取  $1.0 \text{ g} (\pm 0.1 \text{ g})$  均匀绞碎新鲜鱼肉及不同干制品粉末置于 25 mL 烧杯中, 迅速用保鲜膜封口, 在室温下静置 30 min, 采用顶空进样方式进行检测, 每组平行检测 5 次。电子鼻程序设置为载气流速  $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 传感器流量  $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 清洗时间为 120 s, 检测时间 120 s, 每隔 1 s 采样 1 次。

### 1.3.7 GC-MS 检测<sup>[21]</sup>

挥发性风味物质萃取条件: 称取  $2.0 \text{ g}$  鱼粉置于  $40 \text{ mL}$  顶空瓶中, 在室温下平衡 10 min, 后将顶空瓶置入  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴锅中, 插入已老化的萃取头, 萃取 40 min, 之后在  $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$  解析 2 min。GC 条件: SH-Rxi-5Sil MS ( $30 \text{ m}\times 0.25 \text{ mm}\times 0.25 \mu\text{m}$ ) 型毛细管柱; 升温程序: 起始柱温为  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

保留 1 min, 以  $3 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  上升至  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  无保留; 再以  $2 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  上升至  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  无保留,  $8 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  上升至  $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$  保留 3 min。载气流量  $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 不分流模式。MS 条件: 离子源温度  $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 接口温度  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 扫描范围  $33\sim 450 \text{ m}\cdot\text{z}^{-1}$ , 扫描速度 1428, 每组平行 5 次。挥发性风味物质定性定量分析: 将 GC-MS 所获得的挥发性物质通过 NIST 谱库和人工检索处理, 并仅对相似度大于 80 (最大 100) 的挥发性风味物质进行分析, 采用面积归一化法求出各挥发性风味物质的相对含量。

## 1.4 主体成分的评价方法

OAV 可评价各化合物对总体风味的贡献, 计算公式为:

$$\text{OAV} = \frac{C}{T} \quad (1)$$

式中:  $C$  为各挥发性风味物质的浓度;  $T$  为各挥发性风味物质对应的阈值;  $\text{OAV} < 0.1$  时表示该挥发性风味物质对总体风味无任何贡献作用;  $\text{OAV} > 0.1$  时表示该物质对总体风味有直接影响作用, 在一定范围内,  $\text{OAV}$  越大表明该物质对总体风味贡献越大。但由于样品中的挥发性化合物往往有几十或上百种, 计算出每种挥发性风味物质的绝对定量几乎无法实现, 因此可采用面积归一化法求出各化合物的相对浓度 ( $C_r$ ), 用  $C_r$  替代  $C$ <sup>[22]</sup>。

为了方便分析各挥发性风味物质对总体风味的影响, 把最大  $\text{OAV}$  值作为标准, 并采用 ROVA 分析各挥发性风味物质对总体风味的影响, 计算公式<sup>[23]</sup> 为:

$$\text{ROAV} = \frac{C_{ri}}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $C_{ri}$  和  $T_i$  分别代表各挥发性物质的相对含量 (%) 和相对应的感觉阈值 ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ );  $C_{\max}$  和  $T_{\max}$  分别代表对总体风味贡献最大组分的相对含量 (%) 和相对应的感觉阈值 ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。公式 (2) 的  $\text{ROAV}$  介于 0~100 时,  $\text{ROAV} > 1$  表明该挥发性物质对样品的总体风味贡献较大;  $0.1 < \text{ROAV} < 1$  表明对样品的总体风味有修饰作用;  $\text{ROAV} < 0.1$  表明对样品的总体风味无实际影响<sup>[15]</sup>。

## 1.5 数据处理

采用电子鼻配套的 Winmuster 软件进行 PCA; 利用 SPSS 23.0 软件对 4 种罗非鱼片干制品挥发性风味物质相对含量进行 PCA, 并建立不同罗非鱼片干制品挥发性风味物质的评价模型, 通过该模型

计算出不同干燥方式对样品的风味综合得分。

## 2 结果与分析

### 2.1 罗非鱼片干制品挥发性风味物质变化

PCA 是电子鼻通过传感器将所获得的多指标信息进行转化和降维, 确定贡献率最大和最主要的因子, 从而有效区分样品间的差异<sup>[24]</sup>。不同罗非鱼片干制品的主成分 1 (PC1) 和主成分 2 (PC2) 的贡献率分别为 98.10% 和 1.64%, 总贡献率为 99.74% (图 1)。其贡献率大于 95%, 说明干扰较小, 可代表样品挥发性风味物质的主要特征<sup>[25]</sup>。每组数据的点几乎重叠在一起, 说明数据重复性好; 并且不同罗非鱼片干制品在 PC1 上已完全分

开, 表明新鲜罗非鱼片经过不同干燥方式处理后, 其风味物质存在一定差异 (图 1)。通过比较不同罗非鱼片干制品的横坐标发现 HPD 和 UAPOHPD、FS 和 VFD 在 PC1 上的差距较小, 但 HPD 和 UAPOHPD 在 PC1 上与 FS 和 VFD 差距较大, UAPOVFHPCD 在 PC1 上分别与 FS 和 VFD、HPD 和 UAPOHPD 差距较大, 表明新鲜罗非鱼片与 VFD 制品的挥发性风味物质差异较小; 通过 HPD 和 UAPOHPD 的罗非鱼片挥发性风味物质差异较小, 但经过 UAPOVFHPCD 的干制品挥发性风味物质与新鲜鱼肉及 VFD、HPD、UAPOHPD 的罗非鱼片挥发性风味物质存在明显差异。

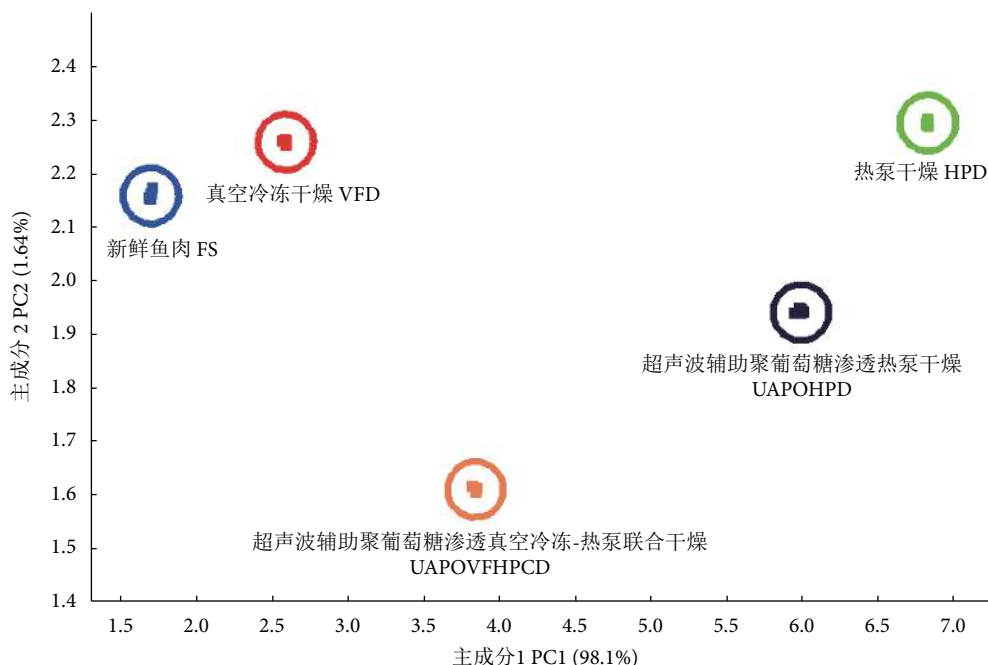


图1 不同干制罗非鱼片挥发性风味物质主成分分析图

Fig. 1 PCA diagram of volatile flavor compounds in different dried tilapia fillets

### 2.2 干燥方式对罗非鱼片挥发性风味物质种类的影响

新鲜罗非鱼片共检出 39 种挥发性风味物质 (表 1)。经 UAPOHPD、HPD、UAPOVFHPCD、VFD 处理后, 罗非鱼片的挥发性风味物质分别为 88、90、62 和 49 种。在新鲜罗非鱼片和罗非鱼片干制品中, 烃类的相对含量最大; 新鲜鱼肉中未检出醚类物质, 而经干燥后罗非鱼片中均检出醚类物质。与新鲜罗非鱼片相比, 干制品挥发性风味物质酮类、醇类、醛类的相对含量均增加, 其中酮类物质相对含量由 0.273% 变为 5.801%、10.528%、1.354% 和 2.457%, 醇类物质相对含量由 4.862%

变为 6.024%、9.556%、13.984% 和 8.061%, 醛类物质相对含量由 1.346% 变为 3.553%、1.547%、8.215% 和 6.188%。表明 4 种干燥方式均可改变新鲜鱼肉自身挥发性风味物质的种类和相对含量, 使不同干制品均有其特殊的风味。

### 2.3 不同干燥方式对罗非鱼片挥发性风味物质和相对含量的影响

酮类物质主要来源于脂肪分解和醇类的氧化, 根据附录 A (详见 <http://dx.doi.org/10.12131/20210098> 的资源附件), 新鲜鱼肉经过不同干燥方式处理后, 酮类的种类和相对含量明显增加。新鲜鱼肉中仅含 1 种酮类物质, 其相对含量为 0.273%, 但新

表1 不同干燥方式对罗非鱼片挥发性风味物质种类及相对含量的影响  
Table 1 Effect of different drying methods on types and relative contents of volatile flavor compounds in tilapia fillets

类别 Category	新鲜鱼肉 FS		超声波辅助聚葡萄糖渗透热泵干燥 UAPOHPD		热泵干燥 HPD	
	数量 Amount	相对含量 Relative amount/%	数量 Amount	相对含量 Relative amount/%	数量 Amount	相对含量 Relative amount/%
酮 Ketone	1	0.273	5	5.801	5	10.528
醇 Alcohol	5	4.862	15	6.024	20	9.556
醛类 Aldehydes	4	1.346	5	3.553	2	1.547
酯 Esters	1	0.453	4	2.925	9	5.834
醚 Ethers	—	—	4	2.202	2	1.022
烃类 Hydrocarbon	21	64.031	44	54.568	44	43.483
其他类 Others	7	12.722	11	24.927	8	28.093

类别 Category	超声波辅助聚葡萄糖渗透真空冷冻-热泵联合干燥 UAPOVFHPCD		真空冷冻干燥 VFD	
	数量 Amount	相对含量 Relative amount/%	数量 Amount	相对含量 Relative amount/%
酮 Ketone	2	1.354	4	2.457
醇 Alcohol	18	13.984	12	8.061
醛类 Aldehydes	3	8.215	5	6.188
酯 Esters	4	1.721	4	0.345
醚 Ethers	3	2.359	1	0.185
烃类 Hydrocarbon	26	67.876	20	70.101
其他类 Others	6	4.433	3	12.662

注: —, 未检测到。

Note: —, Not detected.

鲜罗非鱼片经 UAPOHPD、HPD、UAPOVFHPCD 和 VFD 干燥处理后, 其酮类分别为 5、5、2 和 4 种, 相对含量分别增加至 5.801%、10.528%、1.354% 和 2.456%。与 UAPOHPD、UAPOVFHPCD 和 VFD 干燥方式相比, 经 HPD 后罗非鱼片酮类物质的相对含量最高, 这可能是由于 HPD 处理罗非鱼片时间长<sup>[19]</sup>, 干燥过程中罗非鱼片长时间与空气接触从而促使鱼肉中更多脂肪分解和醇类物质氧化。UAPOVFHPCD 和 VFD 干制品酮类物质的相对含量较低, 这是由于罗非鱼片在 UAPOVFHPCD 前, 对其采用超声波辅助聚葡萄糖渗透进行了预处理, 对多不饱和脂肪酸起到一定保护作用, 将预处理的罗非鱼片先进行 VFD, 可使其内部组织形成一定空隙, 缩短了后期 HPD 处理时间<sup>[7]</sup>, 同时避免鱼片与空气长时间接触, 大大减少了脂肪分解和醇类物质氧化; 采用 VFD 方式干燥的罗非鱼片酮类物质相对含量低, 这是由于鱼片在低温、低压、无氧状态下, 其多不饱和脂肪酸分

解较少。在 4 种罗非鱼片干制品中均检出 3-羟基-2-丁酮, 其具有奶油香味, 可赋予罗非鱼片干制品特殊香味。

大部分醇类物质主要源于脂肪氧化, 饱和醇类物质阈值较大, 对样品气味无影响<sup>[26]</sup>, 有少数不饱和醇类物质阈值较小, 呈现蘑菇味、芳香味和土腥味<sup>[27]</sup>。从新鲜罗非鱼片、UAPOHPD 制品、HPD 制品、UAPOVFHPCD 制品和 VFD 制品检测到醇类物质的种类分别为 5、15、20、18 和 12 种, 其相对含量分别为 4.862%、6.024%、9.555 7%、13.984% 和 8.061 3%。与新鲜罗非鱼片醇类物质相比, 其干制品的醇类物质种类和相对含量均明显增加, 其中 5-甲基-2-丙-2-基己烷-1-醇、2-异丙基-5-甲基-1-庚醇和十二醇均在 4 种罗非鱼片干制品检出。新鲜罗非鱼片中 1-辛烯-3-醇的相对含量较大, 呈现鱼腥味; 但经干燥后仅在 UAPOHPD 制品中检出 1-辛烯-3-醇, 其由亚油酸氧化形成, 呈现蘑菇味, 赋予 UAPOHPD 制品一种特殊香味。

其他3种干制品均未检出该物质,这可能是由于罗非鱼片干燥工艺不同,导致醇类物质种类不同。新鲜罗非鱼片经不同干燥方式处理后,其腥味下降并逐渐被其他香味所取代。Iglesias和Medina<sup>[28]</sup>的研究表明1-辛烯-3-醇的含量与鱼肉中脂肪氧化产生的硫代巴比妥酸值高度相关,根据1-辛烯-3-醇的含量可判断脂肪氧化程度。

醛类物质主要由不饱和脂肪酸氧化形成的过氧化物质裂解形成<sup>[29]</sup>,其阈值较小,且醛类物质气味有相加作用,尽管其相对含量较低,但对总体气味的影响较大<sup>[30]</sup>。新鲜罗非鱼片经干燥后,醛类物质相对含量均增加。与HPD制品相比,UAPOHPD制品醛类的相对含量较高;与VFD制品相比,UAPOVHPCD制品醛类的相对含量较高,说明超声波处理有利于醛类物质的产生(表1)。此外,在新鲜鱼片中未检出壬醛,但在4种干制品均有检出。壬醛有水果香味,可赋予干制品特殊香味。在UAPOVHPCD、VFD制品中检出了异戊醛,其呈现清新的水果香气;仅在UAPOVHPCD制品检出庚醛,该物质呈现干鱼味。

酯类物质可通过多途径形成,如蛋白质降解、内源酶作用和脂肪氧化,但主要由酸类和醇类的酯化反应形成<sup>[31-32]</sup>。酯类物质可使肉制品呈现水果香味,对肉制品香气有重要影响<sup>[33]</sup>。表1内的VFD制品醛类的相对含量为0.345%,新鲜罗非鱼片为0.453%,两者几乎接近,由于鱼片在低温、低压、无氧条件下干燥,可防止蛋白质变性和脂肪氧化。而罗非鱼片经HPD后酯类物质的相对含量增加到5.834%,由于HPD时间长,在干燥过程中罗非鱼片发生了蛋白质变性、脂肪氧化,从而增加了酯类物质的相对含量。

烃类主要来源于脂肪酸烷氧自由基的裂解,烃类包括烷烃和烯烃,烷烃的阈值较大,对总体风味贡献率不大<sup>[34]</sup>,但烯烃在一定条件下可作为形成醛类和酮类的前体物质,使样品产生新的风味<sup>[35]</sup>。其他类如2,6-二甲基吡嗪具有一种特殊的犹如牛肉加热时所散发的香味;2,5-二甲基吡嗪呈现烤香味和青草味。新鲜鱼片中未检出这两种物质,罗非鱼片经干燥后均形成了吡嗪类物质,说明加热可提高食品的香味。HPD制品的2,6-二甲基吡嗪的相对含量最高,这是由于罗非鱼片长时间与空气接触,使鱼片发生美拉德反应和多不饱和脂肪酸分解。此外在新鲜罗非鱼片中检出了萘,显示罗非鱼受到生

长环境的污染,且经不同干燥方式处理后萘类并未消除,说明干燥并不能去除鱼肉中的污染物。

## 2.4 不同干制品挥发性气味物质的 ROAV 分析

挥发性风味物质含量并不能决定风味特征,风味特征是由挥发性风味物质在风味体系中的浓度及其感觉阈值共同决定<sup>[33]</sup>。通过ROAV判断不同罗非鱼片干制品中的主体挥发性风味物质和起修饰作用的挥发性风味物质,可区别不同罗非鱼片干制品的挥发性风味物质。在新鲜罗非鱼片中,1-辛烯-3-醇的相对含量较高,感觉阈值较低,其对总体风味的贡献最大,将其ROAV定义为100,通过公式(2)求出各挥发性风味物质的ROAV,通过ROAV确定1-辛烯-3-醇、十二醇和癸醛(ROAV>1)这3种物质是新鲜罗非鱼片的关键风味成分(表2);1-辛醇、正十四烷醛(0.1<ROAV<1)对总体风味起修饰作用,其中1-辛烯-3-醇、癸醛和1-辛醇使新鲜罗非鱼片产生腥味。鱼片经UAPOHPD后其关键风味成分是壬醛、1-辛烯-3-醇、癸醛、3-羟基-2-丁酮和十二醇;2-壬酮、2,6-二甲基吡嗪、十一烷、1,2-二甲苯、异丁酸异戊酯、十四烷和L-石竹烯对总体风味起修饰作用。经HPD后其关键风味成分是壬醛、十二醇、2,6-二甲基吡嗪、乙酸异丁酯和3-羟基-2-丁酮;L-石竹烯、十四烷和2-壬酮对总体风味起修饰作用。经UAPOVHPCD后其关键风味成分是壬醛、庚醛、十二醇和异戊醛;3-羟基-2-丁酮、L-石竹烯、十四烷和乙基苯对总体风味起修饰作用。经VFD后其关键风味成分是异戊醛、壬醛、癸醛、十二醇和3-羟基-2-丁酮;十一烷、十四烷对总体风味起修饰作用。

## 2.5 不同干制品挥发性气味物质分析

### 2.5.1 不同干制品挥发性气味物质 PCA

前3个主成分可反映总体100%的原始信息(表3)。载荷量的大小代表主成分对挥发性气味物质类别的反映程度(表4)。主成分PC1的贡献率为66.484%,该主成分主要反映醛类、酮类、酯类;其中主成分PC1与酮类、酯类呈正相关,但与醛类呈负相关。主成分PC2的贡献率为21.935%,该主成分主要反映醚类和醇类,且呈正相关。主成分PC3的贡献率为11.581%,该主成分主要反映醇类,两者呈正相关。

### 2.5.2 不同干制品的挥发性气味物质评价模型

采用 $F_1$ 、 $F_2$ 和 $F_3$ 分别代表主成分PC1、PC2、PC3的得分,根据挥发性气味物质类别的特征向量

表2 5种不同罗非鱼片挥发性风味物质的相对气味活度值  
Table 2 ROAVS of volatile flavor compounds in five different tilapia fillets

化合物 Compound	阈值 Threshold value/( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	相对气味活度值 Relative odor activity value				
		超声波辅助聚葡萄糖 渗透热泵干燥 UAPOHPD	热泵干燥 HPD	超声波辅助聚葡萄糖 渗透真空冷冻-热泵 联合干燥 UAPOVFHPCD	真空冷冻干燥 VFD	新鲜鱼肉 FS
3-羟基-2-丁酮 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	55.000	2.917	1.205	0.487	1.011	
2-壬酮 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	41.000~82.000	0.268~0.535	0.160~0.319		0.024~0.047	
1-辛烯-3-醇 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	1.500	32.850				100.000
十二醇 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$	16.000	2.789	5.443	1.462	3.038	4.237
植物醇 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$	640.000	0.002				
反式-橙花叔醇 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$	250.000	0.018 1		0.003		
1-癸醇 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	775.000~2 800.000		0.001-0.005			
2-乙基-1-丁醇 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	75.200				0.028	
2-乙基己醇 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	25 482.200					0.004
1-辛醇 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	125.000					0.475
壬醛 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	1.000	100.000	100.000	100.000	79.689	
癸醛 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	0.100~2.000	3.542~70.845			3.727~74.531	25.358
庚醛 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	3.000			25.052		
异戊醛 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	1.1.000			1.193	100.000	
正十四烷醛 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$	110.000					0.254
十五醛 $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$	1 000.000					0.014
异丁酸异戊酯 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	87.000~430.000	0.160~0.788				
乙酸异丁酯 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	25.000		2.851			
十四烷 $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	1 000.000	0.149	0.300	0.137	0.166	
十一烷 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	2 140.000	0.185	0.013		0.202	0.056
1-十四碳烯 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$	60.000	0.088				
L-石竹烯 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	64.000	0.111	0.713	0.144		
2,6-二叔丁基对甲酚 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	1 000.000	0.036	0.006		0.031	
2,4-二叔丁基苯酚 $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$	500.000		0.002			
百里酚 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	1 700.000		0.008			
1,2-二甲苯 $\text{C}_8\text{H}_{10}$	450.230	0.182		0.076		
对二甲苯 $\text{C}_8\text{H}_{10}$	1 000.000		0.093	0.014		
乙基苯 $\text{C}_8\text{H}_{10}$	29.000			0.107		
2,6-二甲基吡嗪 $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	200.000	0.255 0	3.382			
2,5-二甲基吡嗪 $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	1 800.000			0.001	0.008	

可得到  $F_1$ 、 $F_2$  和  $F_3$  表达式。此外, 将各主成分的贡献率  $\beta_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) 作为加权系数并采用综合函数  $F=\sum_i^k \times \beta_i \times F_i$  建立不同干制品的挥发性气味物质

评价模型, 通过各表达式分别求出主成分得分和综合得分 (表 5)。

$$F_1 = 0.485X_1 - 0.291X_2 - 0.501X_3 + 0.421X_4 - 0.093X_5 + 0.494X_6 \quad (3)$$

$$F_2 = 0.151X_1 + 0.554X_2 + 0.014X_3 + 0.439X_4 + 0.688X_5 - 0.053X_6 \quad (4)$$

$$F_3 = 0.212X_1 + 0.608X_2 - 0.004X_3 + 0.236X_4 - 0.703X_5 - 0.187X_6 \quad (5)$$

$$F = 0.66484F_1 + 0.21935F_2 + 0.11581F_3 \quad (6)$$

PC1 得分最高的是 HPD, PC2 得分最高的是 UAPOVFHPCD, PC3 得分最高的是 VFD (表 5)。根据综合得分, 罗非鱼片经 HPD 后其挥发性气味物质的综合得分最高。

表3 主成分的特征值及贡献率  
Table 3 Eigenvalues and contribution rate of principal components

主成分 Principal component	特征值 Eigenvalue	贡献率 Contribution rate/%	累计贡献率 Cumulative contribution rate/%
PC1	3.989	66.484	66.484
PC2	1.316	21.935	88.419
PC3	0.695	11.581	100.000

表4 主成分的特征向量与载荷矩阵  
Table 4 Eigenvectors and loading matrix of principal components

类别 Category	主成分1 PC1		主成分2 PC2		主成分3 PC3	
	特征向量 Feature vectors	载荷量 Amount of load	特征向量 Feature vectors	载荷量 Amount of load	特征向量 Feature vectors	载荷量 Amount of load
酮类 Ketone	0.485	0.969	0.151	0.173	0.212	0.177
醇类 Alcohol	-0.291	-0.581	0.554	0.636	0.608	0.507
醛类 Aldehydes	-0.501	-1.000	0.014	0.016	-0.004	-0.003
酯类 Esters	0.421	0.841	0.439	0.504	0.236	0.197
醚类 Ethers	-0.093	-0.185	0.688	0.789	-0.703	-0.586
其他类 Others	0.494	0.986	-0.053	-0.061	-0.187	-0.156

表5 标准化主成分综合得分  
Table 5 Comprehensive scores of standardized principal components

干燥方式 Drying method	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F$	排序 Sorting
超声波辅助聚葡萄糖渗透热泵干燥 UAPOHPD	1.267	0.350	-0.991	0.804	2
热泵干燥 HPD	2.280	0.466	0.737	1.703	1
超声波辅助聚葡萄糖渗透真空冷冻-热泵联合干燥 UAPOVFPCD	-2.248	1.124	0.127	-1.233	4
真空冷冻干燥 VFD	-1.175	-1.128	0.810	-0.935	3

### 3 结论

本研究采用电子鼻结合 HS-SPME-GC-MS 技术比较了不同罗非鱼片干制品的挥发性风味物质, 发现干燥方式对罗非鱼片挥发性风味物质的影响有较大差异, 新鲜罗非鱼片经不同干燥方式处理后其腥味下降并产生特殊香味; 干燥前罗非鱼片经超声波辅助聚葡萄糖渗透预处理后, 其挥发性风味物质发生了一定变化; 通过对不同罗非鱼片干制品挥发性气味物质 PCA 和气味评价模型计算, 发现新鲜罗非鱼片经 HPD 后的风味最佳。研究结果可为同类水产品加工方式的选择和深加工提供参考依据。

### 参考文献:

- [1] WANG Q, LIU B, CAO J, et al. The impacts of vacuum microwave drying on osmosis dehydration of tilapia fillets[J]. J Food Process Eng, 2019, 42(1): e12956.
- [2] DUAN Z H, JIANG L N, WANG J L, et al. Drying and quality characteristics of tilapia fish fillets dried with hot air-microwave heating[J]. Food Bioprod Process, 2011, 89(4): 472-476.
- [3] KITUO G M, SHITANDA D, KANALI C, et al. Thin layer drying model for simulating the drying of tilapia fish (*Oreochromis niloticus*) in a solar tunnel dryer[J]. J Food Eng, 2010, 98(3): 325-331.
- [4] LI M, WU Y Y, GUAN Z Q. Effect of physical osmosis methods on quality of tilapia fillets processed by heat pump drying[J]. Pol J Food Nutr Sci, 2017, 67(2): 145-150.
- [5] 方嘉沁, 韩舜羽, 王凤娇, 等. 莲子的营养成分及其在食品工业中的加工研究进展 [J]. 农产品加工, 2019(6): 72-75.



- [6] LUO J, LI M, ZHANG Y, et al. The low-field NMR studies the change in cellular water in tilapia fillet tissue during different drying conditions[J]. Food Sci Nutr, 2021, 9(5): 2644-2657.
- [7] BENET I, GUÀRDIA M D, IBAÑEZ C, et al. Analysis of SPME or SBSE extracted volatile compounds from cooked cured pork ham differing in intramuscular fat profiles[J]. LWT-Food Sci Technol, 2015, 60(1): 393-399.
- [8] HANSEN T, PETERSEN M A, BYRNE D V. Sensory based quality control utilising an electronic nose and GC-MS analyses to predict end-product quality from raw materials[J]. Meat Sci, 2005, 69(4): 621-634.
- [9] 蔡秋杏, 赵永强, 辛少平. 基于电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术分析不同处理方式腌干带鱼挥发性风味成分 [J]. 水产学报, 2016, 40(12): 1931-1940.
- [10] FRATINI G, LOIS S, PAZOS M, et al. Volatile profile of Atlantic shellfish species by HS-SPME GC/MS[J]. Food Res Int, 2012, 48(2): 856-865.
- [11] LEMA N L D, BELLINCONTRO A, MENCARELLI F, et al. Use of electronic nose, validated by GC-MS, to establish the optimum off-vine dehydration time of wine grapes[J]. Food Chem, 2012, 130(2): 447-452.
- [12] TIKK K, HAUGEN J E, ANDERSEN H J, et al. Monitoring of warmed-over flavour in pork using the electronic nose-correlation to sensory attributes and secondary lipid oxidation products [J]. Meat Sci, 2008, 80(4): 1254-1263.
- [13] 马琦, 伯继芳, 冯莉, 等. GC-MS 结合电子鼻分析干燥方式对杏鲍菇挥发性风味成分的影响 [J]. 食品科学, 2019, 40(14): 276-282.
- [14] EDIRISINGHE R K, GRAFFHAM A J, TAYLOR S J. Characterisation of the volatiles of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) during storage by solid phase microextraction and GC-MS and their relationship to fish quality parameters[J]. Int J Food Sci Tech, 2007, 42(10): 1139-1147.
- [15] 荣建华, 熊诗, 张亮子, 等. 基于电子鼻和 SPME-GC-MS 联用分析脆肉鲩鱼肉的挥发性风味成分 [J]. 食品科学, 2015, 36(10): 124-128.
- [16] WELKE J E, ZANUS M, LAZZAROTTO M, et al. Quantitative analysis of headspace volatile compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography and their contribution to the aroma of Chardonnay wine[J]. Food Res Int, 2014, 59: 85-99.
- [17] TCHABO W, MA Y, KWAW E, et al. Aroma profile and sensory characteristics of a sulfur dioxide-free mulberry (*Morus nigra*) wine subjected to non-thermal accelerating aging techniques[J]. Food Chem, 2017, 232: 89-97.
- [18] 张哲奇, 臧明伍, 张凯华, 等. 熟制高压灭菌和复热对粉蒸肉挥发性风味物质的影响 [J]. 食品科学, 2019, 40(10): 187-192.
- [19] 罗静, 李敏, 关志强. 干燥工艺对罗非鱼片品质的影响 [J]. 南方农业学报, 2020, 51(7): 1764-1775.
- [20] 李官丽, 聂辉, 苏可珍, 等. 基于感官评价和电子鼻分析不同蒸煮时间荸荠挥发性风味物质 [J]. 食品工业科技, 2020, 41(15): 1-7, 14.
- [21] 顾赛麒, 王锡昌, 陶宁萍, 等. 基于固相微萃取-气-质联用法和电子鼻法检测锯缘青蟹挥发性风味物 [J]. 食品工业科技, 2012, 33(14): 140-145, 156.
- [22] 丁丹, 王松磊, 罗瑞明, 等. 基于 SPME-GC-MS 分析不同烤制时间新疆烤羊腿表层及内层挥发性化合物 [J]. 食品科学, 2021, 42(2): 227-234.
- [23] 王丹, 丹彤, 孙天松, 等. SPME-GC-MS 结合 ROAV 分析单菌及复配发酵牛乳中关键性风味物质 [J]. 食品科学, 2017, 38(8): 145-152.
- [24] MELUCCI D, BENDINI A, TESINI F, et al. Rapid direct analysis to discriminate geographic origin of extra virgin olive oils by flash gas chromatography electronic nose and chemometrics[J]. Food Chem, 2016, 204: 263-273.
- [25] ENGELSEN S, JENSEN M, PEDERSEN H, et al. NMR-baking and multivariate prediction of instrumental texture parameters in bread[J]. J Cereal Sci, 2001, 33(1): 59-69.
- [26] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2018: 5.
- [27] REFSGAARD H H, HAAHR A M, JENSEN B. Isolation and quantification of volatiles in fish by dynamic headspace sampling and mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47(3): 1114-1118.
- [28] IGLESIAS J, MEDINA I. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile compounds associated to oxidation of fish muscle[J]. J Chromatogr A, 2008, 1192(1): 9-16.
- [29] 翁丽萍, 王宏海, 卢春霞, 等. SPME-GC-MS 法鉴定养殖大黄鱼主要挥发性风味物质的条件优化 [J]. 中国食品学报, 2012, 12(9): 209-215.
- [30] 刁玉段, 张晶晶, 史珊珊, 等. 致死方式对草鱼肉挥发性成分和脂肪氧合酶活性的影响 [J]. 食品科学, 2016, 37(18): 64-70.
- [31] KANOKRUANGRONG S, BIRCH J, BEKHIT E. Processing effects on meat flavor-ScienceDirect[J]. Enc Food Chem, 2019: 302-308.
- [32] GRABEZ V, BJELANOVIC M, ROHLOFF J, et al. The relationship between volatile compounds, metabolites and sensory attributes: a case study using lamb and sheep meat[J]. Small Rumin Res, 2019, 181: 12-20.
- [33] 杨文鸽, 邓思瑶, 吕梁玉, 等. 电子束辐照前处理对梅鱼鱼糜凝胶挥发性成分的影响 [J]. 农业机械学报, 2017, 48(9): 344-351.
- [34] JOSEPHSON D B, LINDSAY R C, STUIBER D A. Enzymic hydroperoxide initiated effects in fresh fish[J]. J Food Sci, 1987, 52(3): 596-600.
- [35] 刘志泉. 食品营养学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 1-30.