

基于GC-IMS结合多元统计分析方法分析迷迭香提取物对鲐鱼脱腥效果的影响

王源渊, 张正雨, 祁立波, 黄旭辉, 傅宝尚

Effect of Rosemary Extract on Deodorization of Mackerel Based on GC-IMS Combined with Multivariate Statistical Analysis Method

WANG Yuanyuan, ZHANG Zhengyu, QI Libo, HUANG Xuhui, and FU Baoshang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024040351>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于GC-IMS结合多元统计模型分析不同酵母菌发酵对豆汤酱挥发性化合物的影响

Effects of Yeast Fermentation with Different Varieties on Flavor Compounds of Bean Sauce Based on GC-IMS Combined With Multivariate Statistical Methods

食品工业科技. 2024, 45(14): 282–289 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023090051>

基于HS-SPME-GC-MS和多元统计分析三种红茶特征挥发性成分

Analysis of Characteristic Volatile Components of Three Kinds of Black Tea Based on HS-SPME-GC-MS and Multivariate Statistics

食品工业科技. 2023, 44(17): 342–350 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022110267>

基于电子鼻结合GC-IMS分析不同烹饪方式猪肉的挥发性成分差异

Analysis of Differences in Volatile Components of Pork between Cooking Methods Based on Electronic Nose Combined with GC-IMS

食品工业科技. 2024, 45(14): 234–244 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023080228>

基于GC-IMS和GC-MS技术结合化学计量法分析干燥方式对香椿挥发性成分的影响

Analysis of the Effect of Drying Methods on Volatile Components of *Toona sinensis* Based on GC-IMS and GC-MS Combined with Chemometrics

食品工业科技. 2024, 45(11): 222–234 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070120>

基于电子鼻、气相-离子迁移谱 (GC-IMS) 法分析广西螺蛳粉与螺蛳鸭脚煲风味

Analysis of the Flavor of Guangxi Luosi-Noodle and Luosi-Hot-Pot by Electronic Nose and Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry (GC-IMS)

食品工业科技. 2021, 42(9): 281–288 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070197>

基于气相色谱-离子迁移谱技术分析不同包装条件对黄瓜风味的影响

Analysis of the Effect of Different Packaging Conditions on Cucumber Flavor Based on Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry Technology

食品工业科技. 2022, 43(8): 296–304 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021080221>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

王源渊, 张正雨, 祁立波, 等. 基于 GC-IMS 结合多元统计分析方法分析迷迭香提取物对鲐鱼脱腥效果的影响 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(7): 187-197. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024040351

WANG Yuanyuan, ZHANG Zhengyu, QI Libo, et al. Effect of Rosemary Extract on Deodorization of Mackerel Based on GC-IMS Combined with Multivariate Statistical Analysis Method[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(7): 187-197. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024040351

· 工艺技术 ·

基于 GC-IMS 结合多元统计分析方法分析 迷迭香提取物对鲐鱼脱腥效果的影响

王源渊¹, 张正雨², 祁立波^{1,3}, 黄旭辉^{1,3}, 傅宝尚^{1,3,*}

(1. 大连工业大学食品学院, 辽宁大连 116034;

2. 华谱科仪(北京)科技有限公司, 北京 101400;

3. 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁大连 116034)

摘要: 为探究迷迭香提取物 (rosemary extract, RE) 脱腥液对鲐鱼脱腥效果的影响, 先运用单因素及响应面试验优化得出脱腥工艺, 再采用气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS) 对脱腥前后鲐鱼挥发性成分进行鉴定。结果表明: 脱腥前后鲐鱼的挥发性风味具有明显差异。在 RE 脱腥液浓度为 0.16%, 料液比为 1:3.3 (g/mL), 浸泡时间为 41 min 的条件下, TBA 值和感官腥味值最低, 分别为 0.881 mg MDA/kg 和 1.34 分。GC-IMS 技术共检出 45 种挥发性物质, 脱腥前醛类相对含量最高, 经脱腥处理后, 显著降低了 30.73%, 脱腥后酮类和酯类相对含量显著提高 ($P<0.05$), 分别提高了 0.87 倍和 2.11 倍。通过正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 建立了稳定性好的模型, 依据变量投影重要性因子 (variable importance in projection, VIP) 筛选出脱腥前关键风味物质 (VIP>1) 有己醛 (M)、己醛 (D)、丁醛, 这些物质共同构成脱腥前鲐鱼的整体风味, 脱腥后关键风味物质 (VIP>1) 有异丁酸乙酯、异戊醇 (M)、3-羟基-2-丁酮, 表明 RE 脱腥液有效改善了鲐鱼挥发性风味。

关键词: 鲴鱼, 脱腥, 响应面, 气相色谱-离子迁移谱, 正交偏最小二乘判别分析

中图分类号: TS254.4

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2025)07-0187-11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024040351

本文网刊: 

Effect of Rosemary Extract on Deodorization of Mackerel Based on GC-IMS Combined with Multivariate Statistical Analysis Method

WANG Yuanyuan¹, ZHANG Zhengyu², QI Libo^{1,3}, HUANG Xuhui^{1,3}, FU Baoshang^{1,3,*}

(1. School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. Accchrom Technology Co., Ltd., Beijing 101400, China;

3. National Research Center for Marine Engineering Technology, Dalian 116034, China)

Abstract: To investigate the effect of rosemary extract deodorizing solution on the deodorization of mackerel, the deodorization process was optimized using one-way and response surface tests, and the volatile components of mackerel before and after deodorization were identified by gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS). The results indicated that the volatile flavors of mackerel were significantly different before and after deodorization. The lowest TBA and sensory fishy flavor values of 0.881 mg MDA/kg and 1.34 score, respectively, were obtained at a concentration of 0.16% in rosemary extract deodorizing solution, a mass-liquid ratio of 1:3.3 (g/mL) and an immersion time of 41 min. A total of 45 volatiles were detected by GC-IMS, with the highest relative content of aldehydes before deodorization. After

收稿日期: 2024-04-23

基金项目: 辽宁省揭榜挂帅项目 (2023JH1/11200001); 大连金石湾实验室项目 (Dljswj202401)。

作者简介: 王源渊 (1999-), 女, 硕士, 研究方向: 农 (水) 产品精深加工, E-mail: 1017512259@qq.com。

* 通信作者: 傅宝尚 (1989-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品资源开发与综合利用, E-mail: fubaoshang@dlpu.edu.cn。

deodorization treatment, the relative content of aldehydes was significantly reduced by 30.73%, and the relative content of ketones and esters was significantly increased ($P<0.05$), by 0.87 and 2.11 fold, respectively. An orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) was utilized to develop a model with reliable stability. Based on the variable importance in projection (VIP), the key flavor substances before deodorization ($VIP>1$) were identified as hexanal (M), hexanal (D), and butanal, all of which constituted the overall flavor of mackerel before deodorization. The key flavor substances ($VIP>1$) after deodorization were ethyl isobutyrate, isoamyl alcohol (M), and 3-hydroxy-2-butanone, indicating that the rosemary extract deodorizing solution effectively improved the volatile flavor of mackerel.

Key words: mackerel; deodorization; response surface; gas chromatography-ion mobility spectrometry; orthogonal partial least squares-discriminant analysis

近年来随着食品加工行业的迅猛发展及科学水平的提高,预制菜由于其方便快捷、种类丰富而发展势头正旺,在此大环境下,将水产品加工成预制食品成为了一大新的消费市场风口。鲐鱼,属鲈形目鲭科鲭属鱼类,又名青花鱼、油桐鱼,是我国近海主要的经济鱼种之一。2022年捕捞量高达37万吨^[1]。鲐鱼含有大量生物活性化合物,如长链 ω -3脂肪酸(PUFAs)——二十二碳六烯酸(DHA)和二十碳五烯酸(EPA),脂溶性维生素(E和D)和易于消化的蛋白质,具有较高的营养价值^[2]。但由于生活环境和生理条件的影响,其本身具有的鱼腥味不易被消费者所接受,尤其是内陆消费者,这导致其加工和消费价值有所降低,内陆市场开拓难度提升,严重制约了鲐鱼加工产业的发展及内陆市场的拓展。因此在鲐鱼加工过程中,脱腥步骤至关重要。

目前常用的鱼类脱腥方法主要有物理脱腥法、化学脱腥法、生物脱腥法和复合脱腥法。随着绿色食品的日渐兴起,以使用天然植物提取物为主的绿色生物脱腥技术开始广受关注,并逐渐得以广泛应用。迷迭香提取物(rosemary extract, RE)主要成分是鼠尾草酸、迷迭香酚和鼠尾草酚等,具有安全、高效、广谱及耐热的抗氧化性能,已成为近年来食品加工中的重要抗氧化剂之一^[3],在肉制品、果蔬、水产品等防腐保鲜及食品加工过程中有害物质控制等方面多有应用,且在GB 2760-2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》中以抗氧化剂形式有用量要求,其最大添加量为0.7 g/kg^[4]。RE中含有多种脱腥活性物质,这些物质可以通过改变鱼肉中肌原纤维蛋白的构象和与腥味物质竞争结合位点来达到脱腥效果^[5]。Huang等^[6]通过探索RE对鲤鱼的脱腥能力,得出RE大大降低了鱼腥味值和鱼腥味活性物质的浓度;李婷婷等^[7]通过将RE加入鲅鱼蔬菜鱼丸进行冷藏贮藏,得出在鱼糜制品冷藏保鲜中加入RE可有效延缓鱼肉脂肪氧化、风味劣变。目前对于RE的研究主要集中在贮藏过程中的氧化控制,缺少通过多元化统计学分析方法解析鱼类脱腥前后的风味变化。

本文通过GC-IMS结合多元统计方法分析,进一步探明去具有脱腥和抗氧化的机制。先采用RE脱腥液对鲐鱼进行处理,通过单因素实验,同时依据Box-Behnken试验设计原理,以感官腥味值和TBA

值为响应值来优化最佳工艺参数,再通过GC-IMS技术分析比较脱腥处理前后鲐鱼的挥发性化合物的变化,并根据ROAV阈值筛选关键风味物质,最后采用OPLS-DA构建模型,依据VIP值分析判定得出鲐鱼挥发性化合物中贡献大的风味物质,为鲐鱼预制菜的脱腥加工工艺提供理论及应用基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

冷冻鲐鱼 青岛益和兴食品有限公司;迷迭香提取物(迷迭香酸20%) 湖南德诺健康产业有限公司;2-硫代巴比妥酸、三氯乙酸、盐酸、1,1,3,3-四乙氧基丙烷 国药集团化学试剂有限公司;盐酸 天津科密欧试剂有限公司。

SKIPIO 顶置式冷柜 上海世备电子有限公司;ME204 电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;YP6001N 天平 上海精密科学仪器有限公司;M200 酶标定量测定仪 瑞士 Tecan Infinite 公司;Thermo Fisher 冷冻离心机 上海卡耐兹试验仪器设备有限公司;FlavourSpec[®]风味分析仪 德国 G.A.S 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品预处理 冷冻鲐鱼于4℃冰箱解冻12 h左右,取鱼背部肌肉备用。

1.2.2 迷迭香提取物脱腥液的制备 将迷迭香提取物与去离子水混合,配制成浓度分别为0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%(质量分数)的迷迭香提取物脱腥液。

1.2.3 单因素实验设计 RE浓度对脱腥效果的影响。准确称取鱼肉20 g,在室温条件下,选取料液比为1:3 g/mL、浸泡时间40 min,考察RE浓度(0、0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%)对TBA值和感官腥味值的影响。

料液比对脱腥效果的影响。准确称取鱼肉20 g,在室温条件下,选取RE浓度0.15%,料液比为1:3 g/mL,考察料液比(1:0、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 g/mL)对TBA值和感官腥味值的影响。

浸泡时间对脱腥效果的影响。准确称取鱼肉20 g,在室温条件下,选取RE浓度0.15%,料液比为1:3 g/mL,考察浸泡时间(0、15、30、40、50、60 min)

对 TBA 值和感官腥味值的影响。

1.2.4 响应面试验设计 以 RE 浓度(A)、料液比(B)、浸泡时间(C)三个单因素为影响因素, 每个因素设置三个水平, 以 TBA 值和感官腥味值为响应值来建立模型, 试验因素及水平设计见表 1。

表 1 RE 对鲐鱼脱腥效果的响应面优化试验因素水平
Table 1 Factors and levels of response surface optimization test of RE on deodorization of mackerel

水平	因素		
	A RE浓度(%)	B料液比(g/mL)	C浸泡时间(min)
-1	0.10	1:2	30
0	0.15	1:3	40
1	0.20	1:4	50

1.2.5 感官腥味值的测定 参考黄丕苗^[5]和鲍佳丽等^[8]的方法略做修改。对食品专业研究生进行感官评价培训, 选择 10 名感官评定人员(5 名男性, 5 名女性, 年龄控制在 20~30 岁), 对脱腥前后的鲐鱼样品进行 5 分制感官腥味值评定。感官腥味值进行如下评级: 1: 腥味很淡或没有; 2: 腥味强度较弱; 3: 腥味强度正常; 4: 腥味强度较强; 5: 腥味强度强劲。

1.2.6 TBA 值的测定 参考 John 等^[9]的方法并略做修改。准确称取 1.00 g 未脱腥及不同脱腥条件处理的样品, 加入 5 mL 硫代巴比妥酸溶液(0.375% 2-硫代巴比妥酸, 15% 三氯乙酸, 0.25 mol/L 盐酸溶液), 以 8000 r/min 匀浆 1 min, 在水浴锅中 100 ℃ 加热 20 min, 后迅速于冰水中降温冷却至室温, 再在 4 ℃ 以 8000 r/min 离心 10 min, 上清液被用于在 532 nm 处测定吸光度。使用 1,1,3,3-四甲氧基丙烷制备标准曲线($y=0.3021x+0.0428$, $R^2=0.9991$), 根据吸光度计算丙二醛(MDA)含量。

1.2.7 GC-IMS 的测定 参考 Hu 等^[10]的方法并略做修改。准确称取 2.00 g 脱腥前及经响应面优化脱腥条件处理后的鱼肉样品, 放入 20 mL 顶空瓶中, 设置孵育温度 60 ℃, 孵化转数 500 r/min, 孵育时间 20 min, 采用顶空自动进样模式, 进样体积为 500 μ L; 每个样品设置 3 个平行重复试验, 按如下条件进行分析测定。

GC 条件: 色谱柱 MXT-WAX(15 m \times 0.53 mm \times 1 μ m), 柱温: 40 ℃。运行时间: 30 min, 载气起始流速 2 mL/min, 保持 2 min, 10 min 内增至 10 mL/min, 20 min 内增至 100 mL/min, 30 min 增至 150 mL/min。

IMS 条件: 漂移管长度 9.8 cm; 管内线性电压 400 V/cm; 温度 45 ℃; 漂移气流速 150 mL/min(N_2 , 纯度 $\geq 99.99\%$)。

定性定量分析: 利用 FlavourSpec[®]风味分析仪进行物质图谱分析, 使用 GC \times IMS Library Search 软件内置 NIST 数据库和 IMS 数据库定性, 采用峰体积归一化法进行定量。

1.2.8 风味物质评价 采用刘登勇等^[11]的 ROAV 法评价样品中各组分对主体风味的贡献度。定义风味贡献最大的组分为 $ROAV_{stan}=100$, 其他组分的 ROAV 按公式计算:

$$ROAV = \frac{C_i}{T_i} \times \frac{T_{stan}}{C_{stan}} \times 100$$

式中: C_i 、 T_i 为某种挥发性化合物的相对含量(%)和感觉阈值(μ g/kg); C_{stan} 、 T_{stan} 为贡献最大的挥发性成分的相对含量(%)和感觉阈值(μ g/kg)。

1.3 数据处理

所有实验均采用三次平行, 实验结果以平均值 \pm 标准差表示, 用 Microsoft Excel 2019 进行数据统计; 采用 SPSS 20.0 对数据进行显著性分析; 采用 Origin 2018 进行数据绘图。

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果与分析

2.1.1 RE 浓度对鲐鱼脱腥的效果的影响 TBA 值的变化反映了脂质氧化的程度, TBA 值越高, 脂质氧化程度越高。多不饱和脂肪酸的氧化会产生挥发性醛类化合物, 包括己醛、庚醛等。醛类具有较低的阈值, 是鱼腥味等异味形成的主要因素, 因此, TBA 值的变化和腥味是密切相关的^[12]。由图 1 可知, 随着 RE 浓度的增加, TBA 值和感官腥味值都呈现先降低后趋于平缓的趋势。鲐鱼肌肉中含有大量的多不饱和脂肪酸, 容易发生脂质氧化。当 RE 浓度为 0 时, TBA 值为 2.624 mg MDA/kg, 0.15%RE 组的 TBA 值为 1.059 mg MDA/kg, 降低了 42.60%, 可见 RE 处理可有效延缓脂质氧化, 从而降低鲐鱼的腥味, 感官腥味值的降低可能是由于 RE 中的迷迭香酸、鼠尾草酸等活性成分延缓了脂肪氧化, 鲴鱼中的醛酮类具有腥味的风味物质生成减少, 且自身具有的独特风味对腥味有一定的掩蔽作用。TBA 值和感官腥味值都在 RE 为 0.15% 时达到最低值, 之后随着 RE 浓度的提高, TBA 值和感官腥味值未有显著差异变化($P>0.05$)。因此, 选择 RE 浓度为 0.15% 为后续响应面

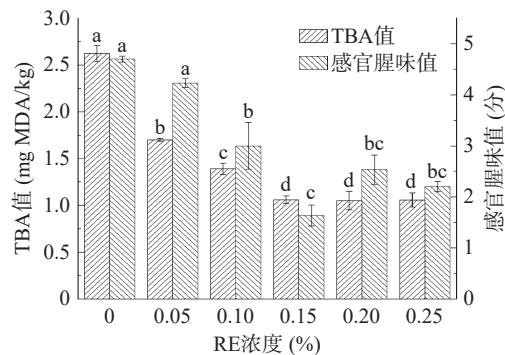


图 1 RE 浓度对鲐鱼脱腥效果的影响
Fig.1 Effect of rosemary extract concentration on the deodorization effect of mackerel

注: 不同小写字母表示不同处理组之间指标有显著性差异($P<0.05$), 图 2~图 3 同。

试验的中心点。

2.1.2 料液比对鲐鱼脱腥的效果的影响 由图2可知,随着料液比从1:0 g/mL增加到1:3 g/mL, TBA值显著下降($P<0.05$),但由于鱼体本身的次级氧化产物丙二醛含量有限,因此当料液比继续增加,从1:3 g/mL到1:5 g/mL过程中TBA值未有显著性变化($P>0.05$)。还有可能是随着脱腥液的增加,活性成分的含量增高,但脱腥时间并未有所延长,作用于鱼体的时间有限,因此即便料液比一直增加,对脂肪氧化的延缓效果并未有显著性差异。未浸泡组的TBA值和感官腥味值分别为1.842 mg MDA/kg和4.67分,在料液比为1:3 g/mL时,TBA值和感官腥味值分别降低了42.08%和62.96%,并且随着料液比的增加,TBA值未有显著变化。因此,选择料液比为1:3 g/mL为后续响应面试验的中心点。

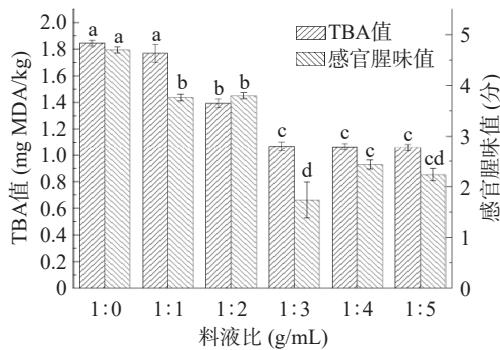


图2 料液比对鲐鱼脱腥效果的影响

Fig.2 Effect of material-liquid ratio on deodorization of mackerel

2.1.3 浸泡时间对鲐鱼脱腥的效果的影响 由图3可知,随着浸泡时间的延长,TBA值和感官腥味值呈现先下降后趋于平缓或略有上升的趋势。当浸泡时间为40 min时,TBA值最小,为1.00 mg MDA/kg,相比于浸泡时间为0 min时,下降了45.56%,TBA值在浸泡时间不断延长后略有上升,感官腥味值在浸泡时间不断延长后先下降后上升,这可能是因为RE中活性成分的消耗及活力的下降或内源酶的作用所致^[5]。因此选择浸泡时间为40 min为后续响应面试验的中心点。

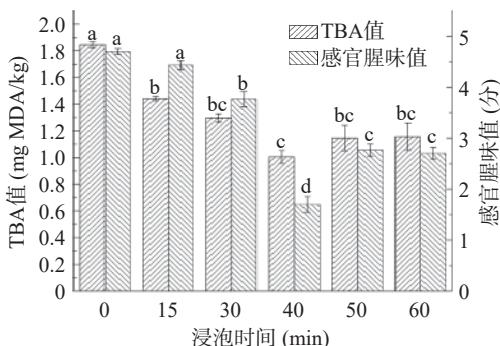


图3 浸泡时间对鲐鱼脱腥效果的影响

Fig.3 Effect of soaking time on deodorization of mackerel

2.2 响应面试验结果与分析

2.2.1 响应面试验结果与回归模型方差分析 以单因素实验结果为基础,选择TBA值、感官腥味值为响应值,RE浓度(A)、料液比(B)、浸泡时间(C)为变量,进行响应面优化。试验设计和结果以及回归模型方差分析见表2和表3。

表2 响应面试验设计和结果

Table 2 Response surface experimental design and results

试验号	A RE浓度 (%)	B 料液比 (g/mL)	C 浸泡时间 (min)	TBA值 (mg MDA/kg)	感官腥味值 (分)
1	0.15	1:2	50	1.81	4.70
2	0.15	1:3	40	0.96	1.35
3	0.15	1:2	30	1.75	4.50
4	0.10	1:2	40	1.74	3.90
5	0.15	1:4	50	1.32	3.05
6	0.10	1:3	50	1.75	4.16
7	0.15	1:3	40	0.89	1.29
8	0.15	1:3	40	0.92	1.34
9	0.20	1:2	40	1.47	3.41
10	0.10	1:3	30	1.68	3.69
11	0.20	1:3	50	1.40	3.00
12	0.15	1:3	40	0.97	1.47
13	0.15	1:4	30	1.55	3.68
14	0.20	1:4	40	1.12	2.60
15	0.20	1:3	30	1.74	3.70
16	0.10	1:4	40	1.27	2.90
17	0.15	1:3	40	0.97	1.39

表3 回归模型方差分析

Table 3 Analysis of variance for the regression model

方差来源	F值		P值	
	TBA值	感官腥味值	TBA值	感官腥味值
模型	137.63	34.81	<0.0001	<0.0001
A-RE浓度	41.29	7.18	0.0004	0.0006
B-料液比	187.67	34.93	<0.0001	<0.0001
C-浸泡时间	15.72	0.83	0.0054	0.0836
AB	2.20	0.14	0.1815	0.4387
AC	27.09	5.22	0.0012	0.0015
BC	14.58	2.63	0.0066	0.0089
A^2	166.07	30.47	<0.0001	<0.0001
B^2	123.98	68.64	<0.0001	<0.0001
C^2	574.63	138.57	<0.0001	<0.0001
失拟项	1.41	5.58	0.4149	0.0651
R^2	0.9944	0.9958		
R^2_{adj}	0.9872	0.9904		

利用Design-Expert软件对试验数据进行多元线性回归和二项拟合分析,建立RE脱腥液对鲐鱼脱腥的最佳工艺的回归模型,得出TBA值的回归方程: $Y_1=0.94-0.089A-0.19B-0.055C+0.029AB-0.10AC-0.075BC+0.25A^2+0.21B^2+0.46C^2$,感官腥味值的回归方程: $Y_2=1.37-0.24A-0.53B-0.083C+0.047AB-0.29AC-0.21BC+0.74A^2+1.09B^2+1.52C^2$ 。

由表3可知,建立的TBA值回归模型中 $F=$

137.63, $P < 0.01$, 表明这个回归模型表现为极显著, 而失拟项的 P 值为 0.4149, 大于 0.05, 表明其他因素对试验结果影响较小, 表明方程拟合效果较好, 方案设计可靠。TBA 值回归模型中决定系数 $R^2 = 0.9944 > 0.85$, 说明方程拟合程度较好, 可用这个回归方程代替试验真实点, 来描述各变量与响应值之间的关系。校正决定系数 R^2_{adj} 为 0.9872, 说明这个模型可解释 98.72%RE 对鲐鱼脱腥 TBA 值的影响变化。感官腥味值回归模型中 $F = 34.81$, $P < 0.01$, 表明这个回归模型均表现为极显著; 而失拟项的 P 值为 0.0651, 大于 0.05, 表明其他因素对试验结果影响较小, 表明方程拟合效果较好, 方案设计可靠; 感官腥味值回归模型中决定系数 $R^2 = 0.9958 > 0.85$, 说明方程拟合程度较好, 可用这个回归方程代替试验真实点, 来描述各变量与响应值之间的关系。校正决定系数 R^2_{adj} 为 0.9904, 说明这个模型可解释 99.04%RE 对鲐鱼脱腥感官腥味值的影响变化。

由表 3 可以得出, 一次项 A、B、C, 交互项 AC、BC 和二次项 A^2 、 B^2 、 C^2 对 RE 脱腥后鲐鱼 TBA 值影响极显著 ($P < 0.01$), 交互项 AB 影响不显著; 一次项 A、B, 二次项 A^2 、 B^2 、 C^2 对 RE 脱腥后鲐鱼感官腥味值影响极显著 ($P < 0.01$), 交互项 AC、BC 对 RE 脱腥后鲐鱼感官腥味值影响显著 ($P < 0.05$), 其他因素的影响不显著。可知三因素对 TBA 值和感官腥味值影响程度大小为料液比 (B) > RE 浓度 (A) > 浸泡时间 (C)。

2.2.2 模型验证 对回归拟合方程进行求解, 得出最佳脱腥条件: 当 RE 浓度为 0.16%, 料液比为 1:3.34 (g/mL), 浸泡时间为 40.90 min, 在此条件下, 预测 TBA 值最低, 为 0.888 mg MDA/kg, 感官腥味值也最低, 为 1.29 分。考虑到试验和实际操作的可行性, 修正 RE 浓度为 0.16%, 料液比为 1:3.3 (g/mL), 浸泡时间为 41 min, 在此条件下测得 TBA 值为 0.881 mg MDA/kg, 感官腥味值为 1.34 分。该结果与模型预测值较为接近, 说明模型可以较好地预测 RE 浓度、料液比及浸泡时间对鲐鱼的脱腥效果。

2.3 脱腥前后鲐鱼的挥发性风味 GC-IMS 结果分析

2.3.1 脱腥前后鲐鱼的挥发性风味物质二维图谱分析 GC-IMS 可通过提供的化合物的保留时间和漂

移时间来鉴定样品中的挥发性化合物, 进而通过峰面求得各物质的相对含量^[13]。为了更加直观体现各组挥发性物质之间的差异, 以漂移时间为横坐标, 保留时间为纵坐标, 选取脱腥前样品为参比, 脱腥后样品扣除参比后绘制二维气相离子迁移谱图, 图中每个点代表一种挥发性化合物, 点的颜色和面积代表物质含量的大小。区域越红, 挥发性化合物的含量越高, 蓝色则相反。从图 4 可以直观看出, 化合物保留时间在 200~1400 s 之间, 漂移时间在 6~12 ms 之间, 且脱腥前后的挥发性成分有明显差异。

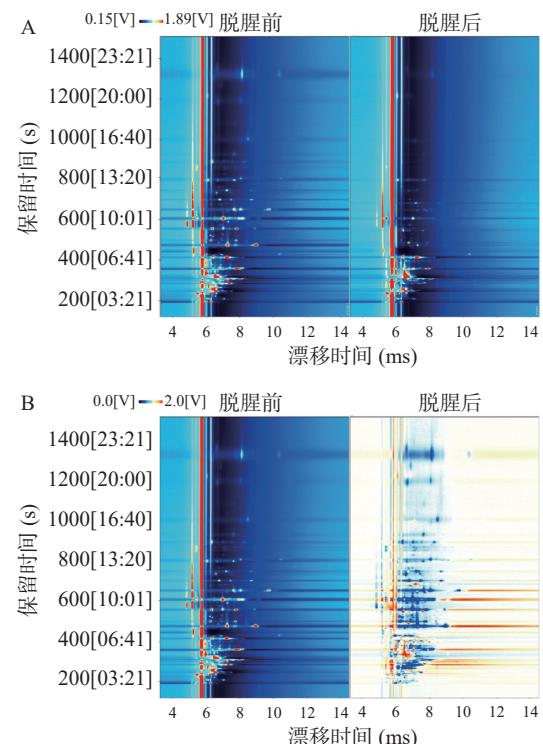


图 4 脱腥前后鲐鱼的二维图谱

Fig.4 Two-dimensional mapping of mackerel before and after deodorization
注: A: 俯视图; B: 对比图。

2.3.2 脱腥前后鲐鱼的挥发性风味物质指纹图谱分析 为了进一步分析脱腥前后鲐鱼的挥发性化合物的差异, 对挥发性化合物进行指纹图谱分析比较。不同的列代表各种挥发性化合物, 不同的行代表不同处理组的样品。信号点的颜色深浅代表物质的浓度^[14]。从图 5 可以看出, 脱腥前后的鲐鱼各有其特

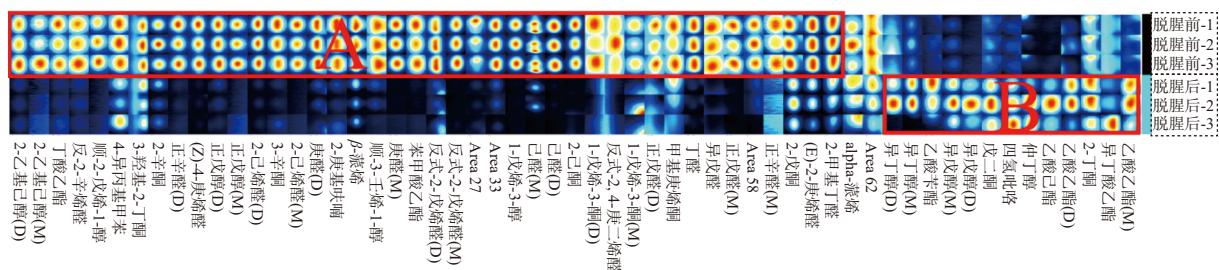


图 5 脱腥前后鲐鱼的 GC-IMS 指纹图谱

Fig.5 GC-IMS fingerprints of mackerel before and after deodorization

征挥发性化合物,区域A是脱腥前的主要挥发性化合物的区域,主要为己醛(M)、己醛(D)、庚醛、丁醛、1-戊烯-3-醇等物质,经脱腥处理后其亮度变浅,表明其含量明显下降;区域B是脱腥后的主要挥发性化合物的区域,主要为乙酸乙酯、异丁酸乙酯、2-丁酮、异丁醇等物质,与脱腥前相比其亮度变深,表明其含量显著提高。脱腥前后的挥发性化合物组成有明显差异。

2.3.3 脱腥前后鲐鱼的挥发性化合物相对含量变化分析 结合图6和表4可以看出,脱腥前后鲐鱼中共检测出41种挥发性化合物的单体和二聚体形式,包括醛类13种、醇类8种、酮类9种、酯类6种、其他类5种,未知4种,这些挥发性有机化合物共同构成了脱腥前后鲐鱼的特征性风味。

脱腥前鲐鱼具有强烈鱼腥味、青草味和油脂味等具有不良气味的挥发性醛类物质和其他风味物质,

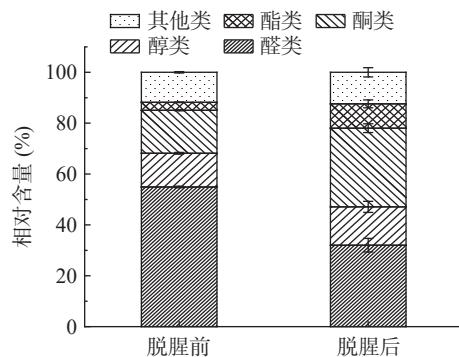


图6 脱腥前后鲐鱼挥发性风味物质类别相对百分浓度

Fig.6 Relative percentage concentration of volatile flavor components in mackerel before and after deodorization

主要有己醛、庚醛、丁醛、正辛醛、(Z)-4-庚烯醛、2-己烯醛、反式-2-戊烯醛(D)、异戊醛、2-乙基己醇(M)、正戊醇、顺-2-戊烯-1-醇、顺-3-壬烯-1-醇、1-戊烯-3-醇、2-辛酮、2-己酮、3-辛酮、苯甲酸乙酯、2-庚基呋喃、 β -蒎烯等,脱腥后相对含量显著上升的物质为2-甲基丁醛、异戊醇(M)、异戊醇(D)、异丁醇(M)、异丁醇(D)、仲丁醇、1-戊烯-3-酮(M)、1-戊烯-3-酮(D)、2-戊酮、2-丁酮、3-羟基-2-丁酮、戊二酮、甲基庚烯酮、乙酸乙酯(M)、乙酸乙酯(D)、乙酸己酯、乙酸苄酯、异丁酸乙酯、4-异丙基甲苯、四氢吡咯、alpha-蒎烯,脱腥后生成的醇类、酮类及酯类物质多,可能部分腥味物质的路径受到抑制,而部分醇类、酮类及酯类反应路径得到了促进,为鱼体带来其他更多风味。

醛类物质阈值相对较低,对风味贡献较大^[15]。在脱腥前鲐鱼中相对含量高达51.76%,是鲐鱼中主要的风味物质,经脱腥处理后其相对含量下降为30.73%,显著减少了40.63%(P<0.05)。醛类化合物产生的主要原因是脂质氧化^[16],脂质氧化产生的主要挥发性化合物是6~10个碳原子的醛类化合物,如己醛、庚醛等^[17],其中脱腥前相对含量最高的是己醛,是鲐鱼鱼腥味的重要物质,来源于n-6多不饱和脂肪酸的氧化^[18-19],挥发性强,具有强烈的青草味和脂肪味。经RE处理后己醛相对含量显著下降(P<0.05),可能是因为RE中鼠尾草酸、迷迭香酸、鼠尾草酚等物质具有较强的抗氧化作用,添加后可以有效延缓n-6多不饱和脂肪酸的氧化;庚醛具有鱼腥味和哈喇味^[20],经RE处理后相对含量显著下降(P<0.05)。(Z)-4-庚烯醛可能由(E,Z)-2,6-壬二烯醛的氧化降解

表4 脱腥前后鲐鱼挥发性风味物质组成及相对含量

Table 4 Composition and relative content of volatile flavor compounds in mackerel before and after deodorization

类别	挥发性物质	CAS	保留指数	保留时间(s)	迁移时间(ms)	相对含量(%)	
						脱腥前	脱腥后
醛类	己醛(M)	C66251	1100.2	475.46	1.26809	6.6±0.05 ^a	3.32±1.8 ^b
	己醛(D)	C66251	1100.2	475.495	1.56104	8.33±0.14 ^a	0.99±0.11 ^b
	庚醛(M)	C111717	1198.3	652.994	1.33344	2.98±0.04 ^a	1.8±0.16 ^b
	庚醛(D)	C111717	1198	652.611	1.70002	1.97±0.04 ^a	0.29±0.03 ^b
	丁醛	C123728	890.8	285.035	1.28341	5.81±0.09 ^a	1.9±0.22 ^b
	正辛醛(M)	C124130	1300.7	806.035	1.40415	0.86±0.04 ^a	0.45±0.06 ^b
	正辛醛(D)	C124130	1300.6	805.929	1.81798	0.13±0.01 ^a	0.09±0.01 ^b
	正戊醛(M)	C110623	1006.8	363.893	1.18645	0.74±0.01 ^b	1.57±0.22 ^a
	正戊醛(D)	C110623	1006.6	363.689	1.42431	1.06±0.08 ^a	0.11±0.01 ^b
	反式-2-戊烯醛(M)	C1576870	1148.4	557.779	1.10649	3.2±0.11 ^a	3.52±1.04 ^a
	反式-2-戊烯醛(D)	C1576870	1148.6	558.15	1.3628	4.22±0.13 ^a	0.54±0.16 ^b
	反-2-辛烯醛	C2548870	1367.3	928.698	1.33297	0.35±0.02 ^a	0.25±0.02 ^b
	(Z)-4-庚烯醛	C6728310	1256.8	736.193	1.15159	0.83±0.02 ^a	0.19±0 ^b

续表 4

类别	挥发性物质	CAS	保留指数	保留时间(s)	迁移时间(ms)	相对含量(%)	
						脱腥前	脱腥后
醇类	2-乙基己醇(M)	C104767	1534.9	1326.394	1.41556	4.5±0.24 ^a	2.91±0.49 ^b
	2-乙基己醇(D)	C104767	1533.9	1323.643	1.80492	0.5±0.08 ^a	0.42±0.06 ^a
	正戊醇(M)	C71410	1263.9	747.006	1.25581	1.39±0.01 ^a	0.65±0.07 ^b
	正戊醇(D)	C71410	1263.7	746.648	1.513	0.4±0.01 ^a	0.28±0.07 ^b
	异戊醇(M)	C123513	1220.5	683.452	1.24329	0.3±0.03 ^b	3.14±0.42 ^a
	异戊醇(D)	C123513	1220.5	683.452	1.49294	0.03±0 ^b	0.45±0.15 ^a
	异丁醇(M)	C78831	1107.5	487.135	1.17397	0.57±0.09 ^b	3.35±2.02 ^a
	异丁醇(D)	C78831	1107.6	487.258	1.36317	0.12±0.03 ^b	0.41±0.26 ^a
	顺-2-戊烯-1-醇	C1576950	1347.9	891.122	1.44569	0.45±0.04 ^a	0.28±0.04 ^b
	顺-3-壬烯-1-醇	C10340235	1174.6	608.266	1.38565	2.27±0.05 ^a	1±0.34 ^b
酮类	1-戊烯-3-醇	C616251	1114.7	498.811	1.34908	1.87±0.08 ^a	0.33±0.06 ^b
	仲丁醇	C78922	1037.7	397.386	1.3235	0.09±0.01 ^b	1.24±0.45 ^a
	1-戊烯-3-酮(M)	C1629589	1041.7	401.982	1.07997	0.17±0.03 ^b	0.36±0.03 ^a
	1-戊烯-3-酮(D)	C1629589	1041.9	402.13	1.31051	0.18±0.02 ^b	0.37±0.12 ^a
	2-辛酮	C111137	1296.3	798.5	1.33079	1.57±0.16	1.76±0.36
	2-己酮	C591786	1063.6	427.859	1.20287	1.01±0.07 ^a	0.21±0.06 ^b
	2-戊酮	C107879	1001.7	358.668	1.37046	8.5±0.17 ^b	13.44±0.93 ^a
	2-丁酮	C78933	916.9	300.674	1.06018	0.62±0.06 ^b	3.23±0.08 ^a
	3-羟基-2-丁酮	C513860	1295.9	797.823	1.06406	2.31±0.12 ^b	6.87±1.12 ^a
	3-辛酮	C106683	1232.5	700.435	1.30293	0.77±0.03 ^a	0.35±0.10 ^b
酯类	戊二酮	C600146	1037.9	397.637	1.22787	0.22±0.01 ^b	1.84±0.28 ^a
	甲基庚烯酮	C110930	996.8	353.977	1.17324	0.58±0.05 ^b	1.25±0.18 ^a
	乙酸乙酯(M)	C141786	896.1	288.132	1.09423	0.12±0.01 ^b	1.54±0.14 ^a
	乙酸乙酯(D)	C141786	897.4	288.859	1.336	0.21±0.08 ^b	1.67±0.52 ^a
	丁酸己酯	C2639636	1403.6	1003.287	1.48078	0.93±0.06 ^a	0.72±0.14 ^b
	乙酸己酯	C142927	1037.7	397.386	1.39076	0.02±0.00 ^b	0.57±0.19 ^a
	乙酸苄酯	C140114	1142.7	547.303	1.32213	0.04±0.01 ^b	0.54±0.19 ^a
	苯甲酸乙酯	C93890	1165.9	590.979	1.26652	0.68±0.02 ^a	0.16±0.03 ^b
	异丁酸乙酯	C97621	915.6	299.856	1.201	0.94±0.05 ^b	3.99±2.06 ^a
	4-异丙基甲苯	C99876	1295.7	797.467	1.16347	0.81±0.04 ^b	1.55±0.67 ^a
其他	2-庚基呋喃	C3777717	1198.6	653.296	1.40514	1.72±0.07 ^a	0.98±0.28 ^b
	β-蒎烯	C127913	1174.4	607.858	1.21952	7.79±0.17 ^a	5.79±0.92 ^b
	四氢吡咯	C123751	1037.7	397.386	1.27306	0.1±0.01 ^b	1.11±0.3 ^a
	alpha-蒎烯	C80568	997.7	354.644	1.21762	0.71±0.11 ^b	2.49±0.27 ^a
未知	unknown-1	—	—	—	—	1.94±0.26 ^a	0.74±0.19 ^b
	unknown-2	—	—	—	—	2.7±0.04 ^a	1.25±0.17 ^b
	unknown-3	—	—	—	—	0.48±0.02 ^b	1.78±0.05 ^a
	unknown-4	—	—	—	—	0.61±0.04 ^a	0.26±0.11 ^b

注: (M) 表示单倍体, (D) 表示二聚体, “—”表示未检出; 同行不同小写字母表示具有显著性差异($P<0.05$)。

产生^[21], 会为鱼体带来强烈的鱼腥味; 丁醛带来的刺激性气味也会引起人体不适, 这些特征挥发性物质间发生交互作用共同构成鱼体腥味^[22]。潘晓倩等^[23]对卤牛肉在常温贮藏过程中异味的产生情况进行了研究分析, 发现 1-辛烯-3-醇、庚醛、正辛醛、壬醛等可能是产生异味的主要物质。姚晓波等^[24]通过采用酵母提取物和迷迭香提取物复配对鲈鱼进行脱腥, 得出脱腥后鱼肉中戊醛、异戊醛、己醛、庚醛、壬醛等腥味物质含量降低, 这可能是由于迷迭香提取物延缓了不饱和脂肪酸的氧化进程。

醇类物质通常来源于脂肪氧化降解, 可赋予水产品清香气味^[25-26]。鲐鱼脱腥前含有 2-乙基己醇

(M)、正戊醇、顺-2-戊烯-1-醇、顺-3-壬烯-1-醇、1-戊烯-3-醇等醇类物质, 其中 1-戊烯-3-醇是鲐鱼的重要腥味物质, 呈现鱼腥味、青草味及蘑菇香味^[27], 经 RE 处理后相对含量显著下降($P<0.05$), 且经 RE 脱腥后醇类物质增加了仲丁醇、异戊醇、异丁醇、仲丁醇等物质, 为鱼体带来了焦香、甜味、淡淡的花香味、香草香味及水果芳香味^[28-29], 这与黄丕苗^[5]的研究结果相似, 使得鱼肉腥味得到一定程度的改善。

脱腥处理后酮类化合物和酯类化合物相对含量显著提高($P<0.05$), 分别提高了 0.87 倍和 2.11 倍; 酮类物质由脂肪氧化和其他反应生成, 具有奶油及果香等气味特征^[30], 鲴鱼脱腥后 1-戊烯-3-酮、2-戊酮、

2-丁酮、3-羟基-2-丁酮、戊二酮、甲基庚烯酮相对含量显著提高($P<0.05$)，2-己酮、3-辛酮相对含量显著降低($P<0.05$)。酯类物质气味阈值低，具有令人愉悦水果香气或酒香味，还可以削弱脂肪酸产生的苦味和刺激味，有效协调鲐鱼整体风味品质^[31]。酯类化合物的气味阈值低，可以削弱脂肪酸产生的苦味和刺激味，有效协调鲐鱼整体风味品质^[31]。Wang 等^[32]研究表明短链酯具有果味，长链酯具有脂肪味。RE 脱腥处理带来了乙酸乙酯、乙酸己酯、乙酸苄酯、异丁酸乙酯，这些物质相对含量在脱腥后显著提高($P<0.05$)，这与杨学博等^[33]研究结果相一致，丁酸己酯、苯甲酸乙酯相对含量在脱腥后显著降低($P<0.05$)。

RE 作为天然绿色的植物提取物，对鲐鱼进行处理可有效延缓脂质氧化，且其风味对鱼腥味具有一定的掩蔽作用，最终达到掩蔽或消除腥味的作用。经 RE 处理后，鲐鱼中具有鱼腥味、青草味、脂肪味的风味物质相对含量显著减少，并且产生了水果香气、甜味、淡淡的花香味等令人愉悦的酯类、醇类物质，表明 RE 对鲐鱼进行脱腥处理可有效改善鲐鱼腥味，从而易被消费者接受。

2.3.4 脱腥前后鲐鱼的关键风味物质的 ROAV 阈值分析 根据得出的挥发性风味化合物的相对含量并不能有效说明其对样品整体风味起关键性作用，还需结合自身风味阈值进行分析^[34]。目前，ROAV 法被广泛应用于分析各类肉品中关键性风味化合物，化合物贡献度随着 ROAV 的变化而变化^[35]。当 ROAV>1，则认定该化合物为关键性风味物质。在脱腥前样品中，选定相对含量较高且感官阈值较低的(Z)-4-庚烯醛为关键性风味化合物，设定其为 ROAV_{stan}(100)，进行 ROAV 值分析^[36]。在脱腥后样品中，选定相对

含量较高且感官阈值($\mu\text{g}/\text{kg}$)较低的异丁酸乙酯为关键性风味化合物，设定其为 ROAV_{stan}(100)，进行 ROAV 值分析。由表 5 可以得出，脱腥前后鲐鱼中 ROAV>1 的风味物质有(Z)-4-庚烯醛、庚醛(M)、庚醛(D)、己醛(M)、己醛(D)、丁醛、异戊醛、2-甲基丁醛、正辛醛(M)、(E)-2-庚烯醛、异丁酸乙酯、乙酸乙酯(M)、乙酸乙酯(D)、异戊醇(M)、3-羟基-2-丁酮、4-异丙基甲苯，其中(Z)-4-庚烯醛、庚醛(D)、己醛(M)、己醛(D)、丁醛、异戊醛和正辛醛(M)的 ROAV 值在脱腥后有所下降，其中庚醛是 ω -6 多不饱和脂肪酸中亚油酸的氧化产物，具有油脂味^[37]；己醛是不饱和脂肪酸花生四烯酸的氧化产物，目前被广泛认为是水产品中的腥味特征物质，具有香草味、牛油气味和鱼腥味^[38]；辛醛主要源于油酸的氧化^[39]，可以为鱼体带来鱼腥味、青草味、脂肪味^[40]；丁醛具有刺激性醛味^[41]；异戊醛呈现麦芽味^[41]；烯醛主要源自亚油酸酯和亚麻酸酯的氢过氧化物的降解^[42]，其中(Z)-4-庚烯醛呈现青草味、油脂味^[43]，这些物质共同构成了脱腥前鲐鱼的主要风味特征。经 RE 脱腥处理后，2-甲基丁醛、(E)-2-庚烯醛、异丁酸乙酯、乙酸乙酯(M)、乙酸乙酯(D)、异戊醇(M)、3-羟基-2-丁酮、4-异丙基甲苯的 ROAV 值有所增加，其中(E)-2-庚烯醛呈现青草香味、刺激臭味^[40]；醇类化合物通常来源于脂肪氧化降解，可赋予水产品清香气味^[25-26]。异戊醇(M)是由 α -酮异己酸酯在 L-亮氨酸生物合成途径中产生^[43]，具有蜜糖味、葡萄酒味和果香味，赋予了鱼肉特殊气味；而酯类物质主要通过肉中脂肪氧化及醇酯化反应得到，其中异丁酸乙酯具有果香味^[44]，乙酸乙酯具有果香和酒香气味，都可以为鱼体提供良好风味，不作为腥味物质；酮类物质主要由脂

表 5 脱腥前后鲐鱼关键风味物质的 ROAV 阈值结果

Table 5 ROAV threshold results for key flavor compounds in mackerel before and after deodorization

物质	气味描述	气味阈值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ROAV	
			脱腥前	脱腥后
(Z)-4-庚烯醛	青草、油脂气味 ^[43]	0.000025	100.00	42.61
庚醛(M)	柑橘、鱼腥、脂肪气味 ^[37]	0.0028	3.20	3.54
庚醛(D)	柑橘、鱼腥、脂肪气味 ^[37]	0.0028	2.12	0.57
己醛(M)	香草、牛油气味 ^[38]	0.005	3.97	3.66
己醛(D)	香草、牛油气味 ^[38]	0.005	5.01	1.09
丁醛	刺激性醛味 ^[41]	0.002	8.74	5.25
异戊醛	麦芽气味 ^[41]	0.0011	1.45	1.14
2-甲基丁醛	强烈的烧烤气味	0.001	10.90	27.71
正辛醛(M)	鱼腥、青草、脂肪气味 ^[40]	0.000587	4.40	4.24
(E)-2-庚烯醛	青草香、刺激臭气味 ^[40]	0.04	0.61	1.31
异丁酸乙酯	果香气味 ^[44]	0.00022	12.86	100.00
乙酸乙酯(M)	果香和酒香气味	0.005	0.07	1.70
乙酸乙酯(D)	果香和酒香气味	0.005	0.13	1.84
异戊醇(M)	蜜糖味、葡萄酒味和果香味 ^[43]	0.004	0.22	4.34
3-羟基-2-丁酮	奶油、脂肪香气味 ^[45]	0.014	0.50	2.71
4-异丙基甲苯	-	0.00501	0.49	1.71

注：阈值数据主要来源于《化合物嗅觉阈值汇编》；仅列出 ROAV>1 的化合物。

肪酸的氧化降解以及醇类物质的氧化生成^[42]。通常含量低、阈值高, 3-羟基-2-丁酮具有强烈的奶油、脂肪香气^[45], 对腥味的去除有一定的贡献, 亦不作为腥味物质。巨晓军等^[45]在中速型 3A 鸡和花山麻鸡样品中发现乙酸乙酯和 3-羟-2-丁酮含量极高, 这两种物质可以提供奶油、脂肪、白脱样香气及水果、酒香风味。

2.3.5 脱腥前后鲐鱼的 OPLS-DA 及 VIP 分析

OPLS-DA 是用于可视化数据并使用数据之间的相关性来量化样本之间的差异程度的分析方法^[46]。**表 5** 中物质的相对含量被作为 OPLS-DA 模型设计的 Y 变量^[47]。利用 OPLS-DA 中的得分散点图对脱腥前后鲐鱼样品中的风味物质进行分析, 结果如图 7 所示。由图 7A 可知, 根据随机的分类变量的排列方式可以形成相应的模型, $R^2X=0.985$, $R^2Y=0.999$, $Q^2=0.992$, 当 R^2 和 Q^2 处于 0.5~1 之间时, 表明模型有较好的概括解释率和预测能力, 可用于区分脱腥前后鲐鱼的挥发性风味组成的差异。再对模型进行 200 次交叉替换测试, 结果如图 7B 所示, $R^2(0.0433)$ 和 $Q^2(0.879)$ 小于保留值 1.0, 模型的 Q^2 回归线与横坐标的截距为负, 为 -0.343, 这表明模型没有过拟合, 验证有效, 相关性较好, 可用于对鲐鱼脱腥前后风味物质的分析鉴定。由图 7A 可以看出, 脱腥前样品显著靠近己醛(D)、己醛(M)、庚醛(M)、丁醛等一侧, 这些物质都是鱼肉中常见的腥味醛类, 具有香草、鱼腥、脂肪气味等。脱腥后样品显著靠近异戊醇(M)、3-羟基-2-丁酮、异丁酸乙酯等一侧, 可以明显与脱腥

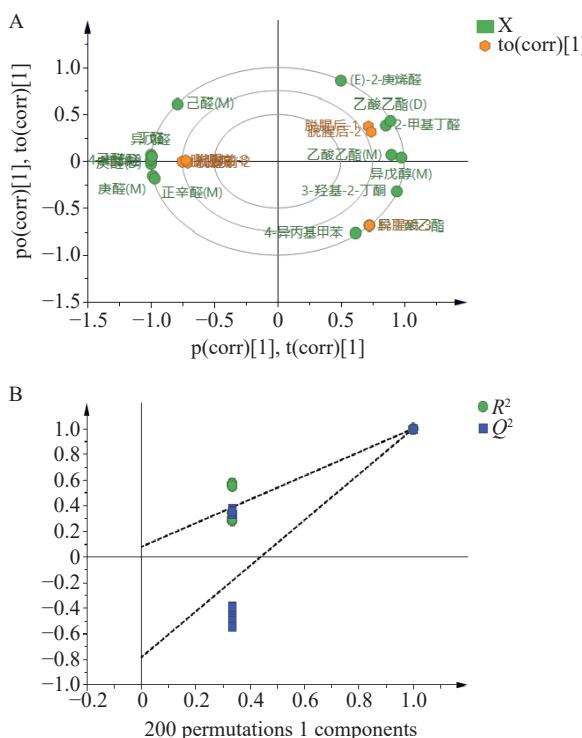


图 7 脱腥前后鲐鱼挥发性风味物质 OPLS-DA 得分图(A)和置换检验图(B)

Fig.7 OPLS-DA score plot (A) and permutation test (B) of volatile compounds in mackerel before and after deodorization

前样品区分开。为进一步表征脱腥前后鲐鱼样品挥发性化合物之间的差异, 计算并检验了 OPLS-DA 模型的 VIP 值, 将 $VIP > 1$ 作为化合物是否对鱼体风味有重要贡献的筛选标准, 其中 VIP 值越大, 表明该物质对组间分离贡献越大。由图 8 可以看出, $VIP > 1$ 的关键挥发性物质有 6 种, 分别是己醛(D)、3-羟基-2-丁酮、丁醛、己醛(M)、异丁酸乙酯、异戊醇(M), 这些化合物都是脱腥前后鲐鱼中贡献较大的关键挥发性物质。

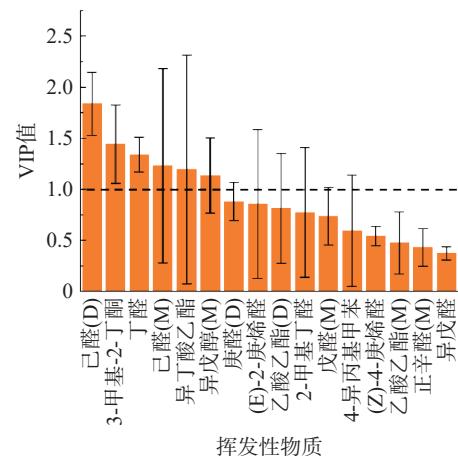


图 8 基于 OPLS-DA 模型分析的 VIP 值分布图
Fig.8 Distribution of VIP forecast values based on OPLS-DA model analysis

3 结论

本实验通过响应面试验优化 RE 脱腥液对鲐鱼的脱腥工艺, 采用 GC-IMS 技术得出了脱腥前后鲐鱼的挥发性成分, 再运用 ROAV 呈味阈值结合 OPLS-DA 模型分析了脱腥前后鲐鱼挥发性化合物, 探究了 RE 脱腥液对鲐鱼脱腥效果的影响。结果表明: 在 RE 脱腥液浓度为 0.16%, 料液比为 1:3.3(g/mL), 浸泡时间为 41 min 条件下, TBA 值为 0.881 mg MDA/kg, 感官腥味值为 1.34 分。通过 GC-IMS 共检出 41 种挥发性化合物的单体和二聚体形式, 包括醛类 13 种、醇类 8 种、酮类 9 种、酯类 6 种、其他类 5 种, 未知 4 种。脱腥前醛类化合物相对含量最高, 经脱腥处理后, 显著降低了 30.73%, 而酮类和酯类化合物相对含量分别提高了 0.87 倍和 2.11 倍。其中, 得出具有关键性风味($ROAV > 1$)的物质有 16 个, 利用 OPLS-DA 模型判别分析筛选出 $VIP > 1$ 的 6 种关键挥发性物质, 其中己醛(D)、己醛(M)、丁醛是脱腥前样品的关键挥发性物质, 使鱼体带有鱼腥味; 而 3-羟基-2-丁酮、异戊醇(M)、异丁酸乙酯是脱腥后样品的关键挥发性物质, 可以为鱼体带来果香味、酒香味及奶油香等其他新的气味, 表明 RE 脱腥液处理可有效改善鲐鱼的鱼腥味, 为预制水产品的脱腥及其他研发提供理论及应用基础。

参考文献

[1] 农业农村部渔业渔政管理局. 2023 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2023: 39. [Fishery and Fishery Administration of the Ministry of Agriculture and Rural Areas. 2023 Chinese fishery statistics yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2023: 39.]

[2] CROPOTOVA J, MOZURAITYTE R, STANDAL I B, et al. A non-invasive approach to assess texture changes in sous-vide cooked Atlantic mackerel during chilled storage by fluorescence imaging[J]. *Food Control*, 2018, 92: 216–224.

[3] 邱文兴, 杜柳, 易弛, 等. 不同加热方式结合迷迭香对大口黑鲈脂质氧化及其风味的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(11): 43–51. [QIU Wenxing, DU Liu, YI Chi, et al. Effects of different heating methods combined with *Rosmarinus* on lipid oxidation and its flavour in *Micropterus salmoides*[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(11): 43–51.]

[4] 王守印, 王雯慧, 赵亚楠, 等. 迷迭香提取物与茶多酚对猪肉饼品质及蛋白氧化的影响[J]. 肉类研究, 2023, 37(9): 8–13. [WANG Shouyin, WANG Wenhui, ZHAO Yanan, et al. Effects of rosemary extract and tea polyphenols on quality and protein oxidation in pork patties[J]. *Meat Research*, 2023, 37(9): 8–13.]

[5] 黄丕苗. 香辛料提取物对白鲢肉脱腥效果及其脱腥机理研究[D]. 重庆: 西南大学, 2022. [HUANG Pimiao. Research on deodorizing effect and deodorizing mechanism of spice extracts on silver carp[D]. Chongqing: Southwest University, 2022.]

[6] HUANG P, WANG Z, SHI Y, et al. Deodorizing effects of rosemary extract on silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) and determination of its deodorizing components[J]. *Journal of Food Science*, 2022, 87(2): 636–650.

[7] 李婷婷, 励建荣, 胡文忠, 等. 迷迭香对冷藏鲅鱼蔬菜鱼丸的保鲜效果[J]. 中国食品学报, 2012, 12(11): 90–96. [LI Tingting, LI Jianrong, HU Wenzhong, et al. Effect of rosemary extract on the quality of the vegetable fish-ball during chilled storage[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2012, 12(11): 90–96.]

[8] 鲍佳丽, 方旭波, 陈小娥, 等. 巴沙鱼片脱腥工艺优化及腥味物质分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 70–76. [BAO Jiali, FANG Xubo, CHEN Xiaoe, et al. Optimization of deodorization process and analysis of fishy aftertaste substances in *Pangasius bocourti* fillets[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(6): 70–76.]

[9] JOHN L, CORNFORTH D, CARPENTER C E, et al. Color and thiobarbituric acid values of cooked top sirloin steaks packaged in modified atmospheres of 80% oxygen, or 0.4% carbon monoxide, or vacuum[J]. *Meat Science*, 2005, 69(3): 441–449.

[10] HU M, WANG S, LIU Q, et al. Flavor profile of dried shrimp at different processing stages[J]. *LWT*, 2021, 146: 111403.

[11] 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(7): 370–374. [LIU Dengyong, ZHOU Guanghong, XU Xinglian. "ROAV" method: A new method for determining key odor compounds of rugao ham[J]. *Food Science*, 2008(7): 370–374.]

[12] MAQSOOD S, BENJAKUL S. Effect of bleeding on lipid oxidation and quality changes of Asian seabass (*Lates calcarifer*) muscle during iced storage[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(2): 459–467.

[13] FENG H, TIMIRA V, ZHAO J, et al. Insight into the characterization of volatile compounds in smoke-flavored sea bass (*Lateo-*labrax maculatus**) during processing via HS-SPME-GC-MS and HS-GC-IMS[J]. *Foods*, 2022, 11(17): 2614.

[14] 张浩, 易宇文, 朱开宪, 等. 基于GC-IMS结合化学计量法分析烧烤过程中温度对牦牛肉风味物质的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(22): 337–344. [ZHANG Hao, YI Yuwen, ZHU Kaixian, et al. Effect of temperature on flavor substances of yak meat during roasting as analyzed by chromatography-ion mobility spectrometry and chemometrics[J]. *Food Science*, 2023, 44(22): 337–344.]

[15] 付丽, 刘旖旎, 高雪琴, 等. HS-SPME与GC-MS协同法分析不同杀菌条件下酱牛肉中的挥发性风味物质[J]. 现代牧业, 2020, 4(2): 18–23. [FU Li, LIU Yini, GAO Xueqin, et al. Analysis of volatile flavor compounds in different sterilization sauce beef with HSPME and GC-MS[J]. *Modern Animal Husbandry*, 2020, 4(2): 18–23.]

[16] OLIVARES A, NAVARRO J L, FLORES M. Effect of fat content on aroma generation during processing of dry fermented sausages[J]. *Meat Science*, 2011, 87(3): 264–273.

[17] 高先楚, 王锡昌, 顾赛麒, 等. 中华绒螯蟹性腺加热熟制前后挥发性成分和脂肪酸组成分析[J]. 现代食品科技, 2014, 30(9): 265–274. [GAO Xianchu, WANG Xichang, GU Sailin, et al. Analysis of volatile components and fatty acids derived from *Eriocheir sinensis* Gonad before and after cooking[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(9): 265–274.]

[18] EL A S, HASSOUNA M. Proteolysis, lipolysis and sensory characteristics of a Tunisian dry fermented poultry meat sausage with oregano and thyme essential oils[J]. *Journal of Food Safety*, 2016, 36(1): 19–32.

[19] AN K, ZHAO D, WANG Z, et al. Comparison of different drying methods on Chinese ginger (*Zingiber officinale* Roscoe): Changes in volatiles, chemical profile, antioxidant properties, and microstructure[J]. *Food Chemistry*, 2016, 197: 1292–1300.

[20] 洪林欣, 童星, 孙乐常, 等. 酶解前后牡蛎肉风味变化研究[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(20): 120–128. [HONG Linxin, TONG Xing, SUN Lechang, et al. Study on flavor changes of oyster meat before and after enzymatic hydrolysis[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(20): 120–128.]

[21] 刘琳琳. 香港牡蛎酶解前后挥发性成分变化及其脱腥方法研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2019. [LIU Linlin. Study on the change of volatile components and the method of deodorization in the enzymatic hydrolysis of *Crassostrea hongkongensis*[D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2019.]

[22] 王森. 鸭肉腥味特征物质及脱腥技术研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2023. [WANG Sen. Study on characteristic substances of duck odorous smell and deodorization technology[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2023.]

[23] 潘晓倩, 周慧敏, 李素, 等. 卤牛肉贮藏过程中气味活性化合物变化及异味分析[J]. 食品科学, 2021, 42(22): 240–248. [PAN Xiaoqian, ZHOU Huimin, LI Su, et al. Changes in odor-active compounds during storage and analysis of off-flavor substances in stewed marinated beef[J]. *Food Science*, 2021, 42(22): 240–248.]

[24] 姚晓波, 熊光权, 乔宇, 等. 酵母提取物和迷迭香提取物对鲈鱼风味的影响[J]. 食品科技, 2020, 45(2): 144–150. [YAO Xiaobo, XIONG Guangquan, QIAO Yu, et al. Effect of yeast extract and rosemary extract on bass flavor[J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(2): 144–150.]

[25] 詹萍. 羊肉特征香气成分的鉴定及其肉味香精的制备[D]. 无锡: 江南大学, 2013. [ZHAN Ping. Identification of characteristic aroma and preparation of mutton flavor[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.]

[26] WANG Y, TIAN G, MAO K, et al. Effects of four cooking methods on flavor and sensory characteristics of scallop muscle[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 1022156.

[27] 陈珍珍, 曾欢, 陶宁萍. 生物脱腥对银鲫腥味物质及微观结构的影响[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(6): 126–134. [CHEN Zhenzhen, ZENG Huan, TAO Ningping. Effects of biological deodorization on fishy substances and microstructure of *Carassius auratus* gibelio[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(6): 126–134.]

[28] 刘红娜, 梁晓琳, 田越, 等. 兰州糟肉加工过程中挥发性风味物质的分析[J]. 中国食品学报, 2023, 23(9): 356–367. [LIU Hongna, LIANG Xiaolin, TIAN Yue, et al. Analysis of volatile flavor components in Lanzhou stewed pork with sufu during processing[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2023, 23(9): 356–367.]

[29] 李昶甫, 邓静, 王天杨, 等. 干式熟成时间对牦牛肉品质的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(15): 66–75. [LI Changfu, DENG Jing, WANG Tianyang, et al. Effects of dry aging times on the quality of yak[J]. *Meat Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(15): 66–75.]

[30] TANAKA T, YAMAUCHI T, KATSUMATA R, et al. Comparison of volatile components in commercial itohiki-natto by solid-phase microextraction and gas chromatography[J]. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 2003, 50(6): 278–285.

[31] 黄晓岚, 雷佳佳, 黄万一, 等. 不同热加工方式对小龙虾黄理化特性、挥发性风味物质和感官品质的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(15): 126–136. [HUANG Xiaolan, LEI Jiajia, HUANG Wanyi, et al. Effects of different thermal processing methods on the physicochemical properties, volatile flavor substances and sensory quality of crayfish hepatopancreas[J]. *Meat Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(15): 126–136.]

[32] WANG W, FENG X, ZHANG D, et al. Analysis of volatile compounds in Chinese dry-cured hams by comprehensive two-dimensional gas chromatography with high-resolution time-of-flight mass spectrometry[J]. *Meat Science*, 2018, 140: 14–25.

[33] 杨学博, 陈秋翰, 刘寿春, 等. 基于 GC-IMS 和 OPLS-DA 分析酵母-藿香复合对罗非鱼脱腥效果的影响[J/OL]. 食品与发酵工业, 1–11[2025-01-12]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802-ts.036573>. [YANG Xuebo, CHEN Qiuhan, LIU Shouchun, et al. Effect of yeast- *Agastache rugosus* complex on deodorization of tilapia based on GC-IMS and OPLS-DA[J]. *Food and Fermentation Industries*: 1–11[2025-01-12]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802-ts.036573>.]

[34] ZHANG Y, ZHANG S, FAN W, et al. Identification of volatile compounds and odour activity values in quinoa porridge by gas chromatography–mass spectrometry[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(8): 3957–66.

[35] YAO L, MO Y, CHEN D, et al. Characterization of key aroma compounds in Xinjiang dried figs (*Ficus carica* L.) by GC-MS, GC-olfactometry, odor activity values, and sensory analyses[J]. *LWT*, 2021, 150: 111982.

[36] PU D, ZHANG H, ZHANG Y, et al. Characterization of the key aroma compounds in white bread by aroma extract dilution analysis, quantitation, and sensory evaluation experiments[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2019, 43(5): e13933.

[37] 王静, 唐旭晓, 张应中, 等. 顶空固相微萃取茶油挥发性成分的响应面优化[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(13): 93–100. [WANG Jing, TANG Xuxiao, ZHANG Yizhong, et al. Optimization of headspace solid phase micro-extraction of volatile components from *Camellia oleifera* seeds oil by response surface methodology[J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(13): 93–100.]

[38] 尹一鸣, 徐永霞, 张朝敏, 等. 水产品贮藏期间风味劣变机理的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(14): 269–274. [YIN Yiming, XU Yongxia, ZHANG Zhaomin, et al. The progress on flavor deterioration mechanism of aquatic products during storage[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(14): 269–274.]

[39] GASPARDO B, PROCIDA G, TOSO B, et al. Determination of volatile compounds in San Daniele ham using headspace GC-MS[J]. *Meat science*, 2008, 80(2): 204–209.

[40] 王伯华, 王美焱, 王晨曦, 等. 臭氧处理对洞庭青鲫鱼肉挥发性成分的影响[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(15): 288–295. [WANG Bo, WANG Meiyuan, WANG Chenxi, et al. Effects of ozone floatation on volatile components of *Carassius auratus* var. Dongting meat[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(15): 288–295.]

[41] 金文刚, 别玲玲, 裴金金, 等. 基于 GC-IMS 技术分析炖煮过程中大鲵头汤挥发性风味物质[J]. 食品工业科技, 2021, 42(19): 307–313. [JIN Wengang, BIE Lingling, PEI Jinjin, et al. Volatile flavor compounds of giant salamander (*Andrias davidianus*) head soup during stewing based on GC-IMS technology[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(19): 307–313.]

[42] 顾赛麒, 唐锦晶, 周绪霞, 等. 腌腊鱼传统日晒干制过程中品质变化与香气形成[J]. 食品科学, 2019, 40(17): 36–44. [GU Sailin, TANG Jinjing, ZHOU Xuxia, et al. Quality change and aroma formation in cured fish during traditional sun drying processing[J]. *Food Science*, 2019, 40(17): 36–44.]

[43] 宋仪, 燕建辉, 张梅超, 等. 酵母发酵脱腥对黄鮰鱼鱼白风味特性的影响[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(16): 9–17. [SONG Yi, YAN Jianhui, ZHANG Meichao, et al. Effects of deodorization methods by yeast fermentation on flavor characteristics of *Seriola aureovittata* Milt[J]. *Food Research and Development*, 2023, 44(16): 9–17.]

[44] 曾桥, 吕生华, 段洁, 等. 基于气相离子迁移谱技术分析杜仲叶茯砖茶加工过程中挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2021, 42(21): 73–82. [ZENG Qiao, LÜ Shenghua, DUAN Jie, et al. Analysis of volatile compounds in the manufacturing process of *Eucalymnia ulmoides* leaves Fu brick tea based on gas chromatography-ion mobility spectrometry method[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(21): 73–82.]

[45] 巨晓军, 单艳菊, 刘一帆, 等. 基于气相-离子迁移谱技术分析不同生长速度肉鸡肌肉中挥发性有机物的差异[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(3): 170–175. [JU Xiaojun, SHAN Yanju, LIU Yifan, et al. The analysis of volatile organic compounds in broiler muscles with different growth rates based on GC-IMS technology[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(3): 170–175.]

[46] KANG C, ZHANG Y, ZHANG M, et al. Screening of specific quantitative peptides of beef by LC-MS/MS coupled with OPLS-DA[J]. *Food Chemistry*, 2022, 387: 132932.

[47] 徐永霞, 白旭婷, 冯媛, 等. 基于 GC-IMS 和化学计量学分析海鲈鱼肉蒸制过程中风味物质的变化[J]. 食品科学, 2021, 42(22): 270–275. [XU Yongxia, BAI Xuting, FENG Yuan, et al. Changes of flavor compounds in sea bass during steaming process as analyzed by gas chromatography-ion mobility spectroscopy and chemometrics[J]. *Food Science*, 2021, 42(22): 270–275.]