

# 3种处理方式制作的瑶柱主体风味成分分析

张夏磊, 林慧敏, 邓尚贵\* (浙江海洋大学食品与医药学院, 浙江舟山 316022)

**摘要** 使用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对3组自制瑶柱样品(空白对照组、卡拉胶浸渍及黄原胶浸渍组)的挥发性成分进行萃取、分离鉴定。通过感官阈值、相对气味活度值法确定3组的主体风味成分,并且分析各组主体风味的特征以及产生的方式。结果表明,3组中对各组风味贡献较大的成分包括4种醛类物质(癸醛、戊醛、壬醛、苯甲醛)、3种烃类物质(D-柠檬烯、甲苯、苯乙烯)和三甲胺。3组主要呈现的气味是青香、果香、柑橘香、柠檬香、酒香,并伴有鱼腥味。空白对照组以及黄原胶浸渍组较卡拉胶浸渍组因为酮类物质香叶基丙酮的存在,风味上多了一些热带水果的香味。仅空白对照组检测出了丁内酯,风味上较其余2组多了牛奶的香味。

**关键词** 瑶柱;主体风味;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱联用仪;相对气味活度值

**中图分类号** TS254 **文献标识码** A

**文章编号** 0517-6611(2019)19-0201-03

**doi**:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.19.058



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

## Analysis of Flavor Components of Dried Scallop Produced by Three Treatment Methods

ZHANG Xia-lei, LIN Hui-min, DENG Shang-gui (College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan, Zhejiang 316022)

**Abstract** The volatile components of self-made dried scallop samples (blank control group, carrageenan impregnation and xanthan gum impregnation group before baking) were extracted, separated and identified by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Three groups of main flavor components were determined by sensory threshold and relative odor activity value methods, and the characteristics of the flavors of each group and the manner of production were analyzed. The results showed that among the three groups, the components contributing a lot to the flavor of each group include four kinds of aldehydes such as furfural, valeraldehyde, furfural and benzaldehyde, and three hydrocarbons such as D-limonene, toluene and styrene, and trimethylamine. Three groups presented the main smell was green, fruity, citrus, lemon, wine and accompanied by the smell of fish. The blank control group and the xanthan gum impregnated group had more flavor of tropical fruit than the carrageenan impregnated group because of the presence of the ketone-like geranyl acetone. Only the blank control group detected butyrolactone, and the flavor of the milk was higher than that of the other two groups.

**Key words** Dried scallop; Main flavor; Headspace solid phase microextraction; Gas chromatography-mass spectrometer; Relative odor activity value

扇贝的闭壳肌经过干制脱水后的制品就是瑶柱。瑶柱与鲍鱼、海参等被誉为“海八珍”,是一种蛋白质含量极高的食品。瑶柱因为美味、高蛋白、有丰富的营养及其可以储存很长时间,而深受人民喜欢。在瑶柱的干制过程中,往往会发生一系列反应,例如脂质降解、美拉德反应等,这会让瑶柱在味道、颜色以及口感等方面较新鲜的扇贝更加美味。通过比较瑶柱以及新鲜扇贝,发现瑶柱比新鲜扇贝的腥味更少,还产生了特殊的肉的香味,诸如此类的味道都是因为瑶柱干制工程中发生的一系列生化反应,从而产生了优于新鲜扇贝的挥发性风味<sup>[1]</sup>。

挥发性风味是用来衡量水产品整体的可接受性的一个重要指标,在加工过程中,制作工艺的不同、添加物质的不同等因素都会是最后制品挥发性风味产生不同的因素,更甚至在不同的加工工艺中还会产生区别于其他工艺的特殊风味<sup>[2]</sup>。我国南方海域华贵栉孔扇贝产量大、价格低,其闭壳肌蛋白含量高,滋味鲜美,但利用其开发瑶柱产品及风味特性方面的研究较少<sup>[3]</sup>。该研究采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace-solid phase micro extraction-GC-MS, HS-SPME-GC-MS)联用方法对不同处理方式加工的瑶柱进行

研究,旨在探讨不同方式产生的风味物质的不同。

## 1 材料与方法

### 1.1 瑶柱的制备

**1.1.1 材料。**新鲜华贵栉孔扇贝,规格8 cm×8 cm,个体差异不明显,生命体征正常,购于浙江省舟山市沈家门东河市场;卡拉胶、黄原胶,购于上海麦克林生化科技有限公司;氯化钠,购于国药集团化学试剂有限公司。

### 1.1.2 加工工艺。

**1.1.2.1 处理新鲜扇贝。**在沈家门东河市场购新鲜扇贝,要求扇贝个体差异不明显,生命体征正常。立即带回实验室,使用刷子清洁掉扇贝表面的污垢后在90~100℃的水中煮制3~5 min,至贝壳张开,立刻取出使其冷却。用尖头小刀轻轻割下闭壳肌后常温冷水浸泡1 h,并剥除表面附着的黑色薄膜,对每个闭壳肌进行修正,确保所有闭壳肌大小、性状相同,并且能直立与桌面。

**1.1.2.2 制作瑶柱。**将闭壳肌分组好后,配制各组的腌渍液,腌渍液浓度均为0.22%,分组情况见表1,在腌渍液中浸泡20 min,空白对照组不予浸泡。将浸泡好的闭壳肌分组放入8%食盐水中复煮第二遍,复煮温度105℃复煮时间5 min。将闭壳肌放入烘箱中,温度为110℃,烘制3 h后取出。

## 1.2 风味物质的检测

**1.2.1 材料与仪器。**仪器信息:Agilent 7980A GC; MS, 5975C; 75 μm CAR/PDMS/DVB 萃取纤维头,美国 SUPELCO

**基金项目** 国家重点研发计划(2017YFD0400105-05);浙江省团队特派员项目(2017T1106)。

**作者简介** 张夏磊(1994—),男,陕西汉中,人,硕士研究生,研究方向:水产品加工与贮藏。\*通信作者,教授,博士,博士生导师,从事水产品加工与贮藏研究。

**收稿日期** 2019-02-28

公司。GC-MS 条件:色谱柱为 HP-INNOWAXS 毛细管柱子 (30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为 He,流速 1 mL/min,分离比 5:1;进样温度为 250 ℃;升温程序为起始温度 40 ℃,保持 5 min,以 8 ℃/min,升至 250 ℃,保持 5 min。质谱条件:EI 电离源,能量 70 eV;离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,接口温度 250 ℃,扫描范围 30~500 m/z<sup>[4]</sup>。

表 1 组别设置  
Table 1 Group settings

组别 Group	烘制时间 Baking time h	泡发时间 Bubble time min
空白对照组 Blank control group	3	15
卡拉胶腌渍组 Carrageenan impregnation	3	15
黄原胶腌渍组 Xanthan gum impregnation group	3	15

1.2.2 试验方法。取制作好的样品按照制样要求分别浸泡 30、15 min,泡发干贝剪碎,置于 20 mL 顶空瓶中,拧压紧瓶盖,于 60 ℃下平衡 5 min 后,用固相微萃取针萃取 40 min,250 ℃进样口解吸 5 min。然后上机检测。

1.3 关键风味化合物的确定<sup>[5]</sup> 对 3 组样品中挥发性风味重要程度的确定采用相对气味活度值法(relative odor activity value, ROAV)。相对气味活度值法将样品中对样品风味贡献最大的成分定义为 ROAV<sub>STAN</sub> = 100,那么剩下的检测出的风味物质就有以下:

$$ROAV_i \approx \frac{C_{ri}}{C_{rstan}} \times \frac{T_{stan}}{T_i} \times 100$$

式中, $C_{ri}$  为挥发性化合物的相对百分含量; $T_i$  为该挥发性化合物的感官阈值; $C_{rstan}$  为总体风味贡献最大的挥发性风味的相对百分含量; $T_{stan}$  为总体风味贡献最大的挥发性风味的感

官阈值<sup>[6]</sup>。

## 2 结果与分析

水产品的挥发性风味指的是常说的气味,挥发性风味因为产品的新鲜度、种类等因素的不同而不同,与水产品加工的过程与方法也密切相关。挥发性风味通常被认为对海产品风味具有重要的影响,也是用来评价海产品风味的一个重要因素。通常根据挥发性风味的化学结构,将检测出的挥发性风味分为烯炔类、烷炔类、芳香族类、酮类、醛类、醇类等几个大类<sup>[7]</sup>。

在空白对照组的挥发性物质中,共计有风味物质 42 种,其中匹配度在 86% 以上的有 27 种,含量达 96.99%;在卡拉胶腌渍组的挥发性物质中,共计有风味物质 38 种,其中匹配度在 86% 以上的有 23 种,含量达 92.59%;在黄原胶腌渍组的挥发性物质中,共计有风味物质 35 种,其中匹配度在 86% 以上的有 24 种,含量达 98.51%;3 组中,主要的挥发性风味有炔类物质、醛类物质、醇类物质、酮类物质以及三甲胺这个含氮化合物。通过比较 3 组的挥发性风味,卡拉胶腌渍组和黄原胶腌渍组的挥发性气味种类接近,在这 2 组中同样的挥发性风味有 19 种;与空白对照组的挥发性物质相比均为 18 种。3 组挥发性风味进行比较,发现共有 14 种相同的挥发性化合物。

3 组样品的挥发性成分如表 2 所示。总体来看,3 组样品的炔类挥发性物质含量占有较大的比例,分别达 83.34%、85.87% 和 92.17%;在其余的 6 类化合物中,空白对照组中的醛类化合物相对含量最高,达 9.34%。在空白对照组中未检测到酚类物质,在卡拉胶腌渍组中未检测到酮类以及酯类物质;在黄原胶腌渍组中未检测出酯类物质。各种物质含量占比见表 2。各种挥发性风味成分气味活度值见表 3。

表 2 3 组不同样品的 HS-SPME-GC-MS 分析结果

Table 2 Results of HS-SPME-GC-MS analysis of 3 different samples

组别 Group	醇类 Alcohols		含氮化合物 Nitrogen-containing compound		酚类 Phenols		醛类 Aldehydes		酮类 Ketones		酯类 Esters		炔类 Hydrocarbon	
	数量 Number	含量 Content	数量 Number	含量 Content	数量 Number	含量 Content	数量 Number	含量 Content	数量 Number	含量 Content	数量 Number	含量 Content	数量 Number	含量 Content
	个	%	个	%	个	%	个	%	个	%	个	%	个	%
空白对照组 Blank control group	1	1.44	1	2.31	0	0	4	9.34	1	0.29	1	0.27	19	83.34
卡拉胶腌渍组 Carrageenan impregnation	1	0.42	1	1.66	1	0.17	4	4.46	0	0	0	0	17	85.87
黄原胶腌渍组 Xanthan gum impregnation group	2	0.41	1	1.18	1	0.20	4	4.34	1	0.21	0	0	14	92.17

总而言之,在 3 组检测出的挥发性物质中,2 组腌渍组的醇类、含氮化合物、醛类、酮类以及酯类均比空白组低。

2.1 醛类物质 醛类化合物由于其阈值较低,被认为是食品加工过程中产生的最有价值的挥发性化合物成分。3 组中醛类物质的相对气味活度均较高,对 3 组的风味贡献都比较大。一般醛类化合物为青香、果香、坚果香和甜香。卡拉胶浸渍组与黄原胶浸渍组中醛类的相对含量分别为 4.46% 和 4.34%,空白对照组的醛类化合物明显高于其余两者,达 9.34%,推测可能是因为在烘干等过程中,不饱和脂肪酸氧化、美拉德反应较

其余两组更多,从而产生更多的醛类物质。相对气味活度大于 1 的醛类物质有癸醛、戊醛、壬醛,为各组的主体风味。不同的醛类物质呈现出不同的气味,戊醛具有果香、面包香;壬醛具有蜡香、甜橘香、脂肪味;癸醛具有奶油香、甜味、坚果香。苯甲醛的相对气味活度均为 0.1~1.0,对该组整体风味有比较重要的影响。苯甲醛被认为是烤花生的主要香气化合物,具有令人愉快的杏仁香、坚果香和水果香<sup>[8]</sup>。空白对照组中戊醛含量比其余 2 组均高很多,可能是区别这类特征风味的重要因素。

表 3 3 组样品挥发性风味成分的相对气味活度

Table 3 Relative odor activity of volatile flavor components of three groups of samples

化合物 Compound	感官阈值 Sensory threshold μg/kg	ROAV		
		空白对照组 Blank control group	卡拉胶 腌渍组 Carrageenan impregnation	黄原胶 腌渍组 Xanthan gum impregnation group
苯乙烯 Styrene	730	1.096	1.681	1.496
D-柠檬烯 D-limonene	10	15.243	21.170	12.838
1-甲基萘 1-methyl-naphthalene	14	—	0.219	0.180
萘 Naphthalene	60	0.098	0.114	—
2-甲基萘 2-methyl-naphthalene	14	0.256	—	—
甲苯 Toluene	200	2.313	2.419	2.018
苯乙酮 Acetophenone	65	—	0.062	0.053
戊醇 Pentanol	4 000	0.009	0.003	0.002
三甲胺 Trimethylamine	0.37	52.496	49.581	25.660
苯甲醛 Benzaldehyde	350	0.112	0.117	0.111
戊醛 Valeraldehyde	3	45.999	18.967	7.537
癸醛 Decanal	0.1	100	100	100
壬醛 Nonanal	1	37.595	33.468	28.255
香叶基丙酮 Geranylac-etone	60	0.115	—	0.080

**2.2 酮类物质** 酮类物质很可能是多不饱和脂肪酸受热氧化和降解的产物,其往往具有甜的花香和果香<sup>[9]</sup>。空白对照组与黄原胶浸渍组均含有香叶基丙酮,且空白对照组的香叶基丙酮相对气味活度为 0.115,对该组整体风味有比较重要的影响。香叶基丙酮具有青香、果香、蜡香、木香,并有生梨、番石榴、苹果、香蕉、热带水果香韵,正是香叶基丙酮的存在,赋予了空白对照组好的香气特征。

**2.3 醇类物质** 醇类物质的自身阈值较高,所以通常对于整体的风味贡献不大。3 组样品检测出的挥发性风味中的醇类物质中均有戊醇,且 3 组检测出的戊醇相对气味活度均为 0~0.1,对整体风味贡献较小。黄原胶浸渍组含有的柏木脑其余两组样品均未检测出。柏木脑又称八氢-3,6,8,8-四甲基-1H-3a,7-亚甲基甘菊环-6-醇,属三环倍半萜类醇,天然存在于柏木油和桉叶油中,可用作香料,调配东方型香精用于化妆品,调配皂用香精、室内清香剂以及化妆品定香剂。柏木脑赋予的黄原胶浸渍组温和的柏木香气。

**2.4 杂类物质** 三甲胺的出现往往代表了海产品的腐败程度的大小,是挥发性风味中含氮化合物的主要代表。3 组样品检测出的三甲胺相对气味活度均大于 1,说明三甲胺均为 3 组的主体风味。三甲胺具有浓烈的刺激性风味。通常海产品利用三甲胺氧化物来调节自身的渗透压达到平衡,而三甲胺则是在三甲胺氧化物造成的腐败过程中通过还原产生出来的。海产品中的三甲胺氧化物本身是没有气味的,但是腐败后产生的三

甲胺却具有强烈的刺激性气味,这类气味通常会被描述成“陈旧的鱼味”和鱼的“类巢味”<sup>[10]</sup>。在 2 组样品中,三甲胺的含量均比较高,空白对照组三甲胺含量高于其余 2 组,这可能说明在瑶柱的干制过程中加入卡拉胶或者黄原胶对三甲胺的产生有抑制作用。

**2.5 烃类物质** 烃类化合物的风味通常是清香、甜香味,具有支链的烷烃更为明显,它来自于脂质,对海产品的风味具有重要的影响。检测数据显示,3 组中烃类化合物均种类最多、含量最大(超过 80%)。匹配度较高且含量较大的烃类有苯乙烯、D-柠檬烯、对二甲苯、间二甲苯、甲苯。结合相对气味活度值,D-柠檬烯、甲苯与苯乙烯的相对气味活度均大于 1,为各组的主体风味,空白对照组的 2-甲基萘,黄原胶浸渍组、卡拉胶浸渍组的 1-甲基萘相对气味活度 0.1~1.0,对各组的风味贡献较大。D-柠檬烯的风味为甜香、柑橘香、柠檬香,甲苯、对二甲苯、1-甲基萘、2-甲基萘等物质通常具有刺激性气息等不良的风味,这些不良风味会导致瑶柱产生不舒服的味道。类似于甲苯、对二甲苯、1-甲基萘、2-甲基萘这些物质的来源很可能从被污染的水域、环境中转移到贝类中的。

### 3 结论

通过 HS-SPME-GC-MS 技术分析、鉴定,3 组中对各组风味贡献较大的成分包括 4 种醛类物质(癸醛、戊醛、壬醛、苯甲醛)、3 种烃类物质(D-柠檬烯、甲苯、苯乙烯)和三甲胺。3 组主要呈现的气味是青香、果香、柑橘香、柠檬香、酒香,并伴有鱼腥味。空白对照组以及黄原胶浸渍组较卡拉胶浸渍组因为酮类物质香叶基丙酮的存在,风味上多了一些热带水果的香味。仅空白对照组检测出了丁内酯,风味上较其余 2 组多了牛奶、奶油的香味。

### 参考文献

- [1] 白亚乡,李婧,李新军. 静电干燥扇贝柱的实验研究[C]// 2009 年中国水产学会学术年会论文集摘要集. 北京:中国水产学会,2009.
- [2] CHUNG H Y, YUNG I K S, MA W C J, et al. Analysis of volatile components in frozen and dried scallops (*Patinopecten yessoensis*) by gas chromatography/mass spectrometry[J]. Food research international, 2002, 35(1): 43-53.
- [3] 祝亚辉,曹文红,刘忠嘉,等. 热加工处理对华贵栉孔扇贝柱特征风味形成的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 131-138.
- [4] 曾世通,高川川,赵瑞峰,等. 模拟环境中温湿度对卷烟主流烟气化学成分的影响[J]. 烟草科技, 2012(6): 55-62.
- [5] 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[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(10): 163-169.
- [6] 黄玉坤,田红媚,陈芳,等. 三种香型食用牛油挥发性风味物质分析及鉴定[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(3): 196-205.
- [7] 金燕. 蟹肉风味的研究[D]. 杭州:浙江工商大学, 2011.
- [8] 陈弦,张雁,陈于陇,等. 发酵蔬菜风味形成机制及其分析技术的研究进展[J]. 中国食品学报, 2014, 14(2): 217-224.
- [9] 金燕,杨荣华,周凌霄,等. 蟹肉挥发性成分的研究[J]. 中国食品学报, 2011, 11(1): 233-238.
- [10] 孟鸢,宇宇,康旭,等. 同时蒸馏萃取、溶剂萃取和顶空固相微萃取与 GC-MS 联用分析甜面酱的挥发性成分[J]. 中国调味品, 2011, 36(1): 97-100.

(上接第 164 页)

[11] 王志霞,刘国杰,梁艳萍,等. 桃果实迅速膨大期生长调节剂及摘心处理对果实品质影响[J]. 中国农业大学学报, 2011, 16(3): 76-80.

[12] 宋润刚,张宝香,路文鹏,等. 山葡萄结果枝不同时期摘心对果实品质和产量的影响[J]. 北方园艺, 2010(13): 27-29.

[13] 张琦,张萍,吴翠云,等. 摘心强度对密植骏枣生长和产量的影响[J]. 经济林研究, 2015, 33(3): 86-92.