

电子束辐照前处理对梅鱼鱼糜凝胶挥发性成分的影响

杨文鸽^{1,2} 邓思瑶^{1,2} 吕梁玉^{1,2} 徐大伦^{1,2} 楼乔明^{1,2} 傅佳^{1,2}

(1. 宁波大学海洋学院, 宁波 315211; 2. 宁波大学浙江省动物蛋白食品精深加工重点实验室, 宁波 315211)

摘要: 为分析电子束辐照对鱼糜凝胶嗅感的影响,采用不同电子束辐照剂量处理梅鱼鱼糜,通过热诱导形成鱼糜凝胶,利用顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)、感官评定和电子鼻分析,结合相对气味活度值研究辐照前处理对梅鱼鱼糜凝胶挥发性风味的影响。结果表明:辐照组鱼糜凝胶鱼香味略有减弱,高剂量组(≥ 7 kGy)稍有辐照异味;对照组与辐照组鱼糜凝胶电子鼻风味线性判别分析(LDA)图区分明显,其中3 kGy和5 kGy组、7 kGy和9 kGy组有重叠,说明2组间挥发性风味相似;辐照后鱼糜凝胶挥发性成分种类增加,含有更高含量的烃类、醛类和酮类物质;梅鱼鱼糜凝胶最关键的嗅感成分为癸醛、1-辛烯-3-醇、3-甲基丁醛、2,3-辛二酮等物质,低剂量(≤ 5 kGy)辐照对鱼糜凝胶嗅感起关键和修饰作用的挥发性成分的种类没有影响,而在高剂量组中(Z)-2-壬烯醛、(Z)-2-癸烯醛、2-己烯醛等物质变为重要风味成分,2-乙基呋喃、乙酸乙酯对风味的贡献减弱,可能是导致辐照异味的主要原因。利用3~5 kGy电子束剂量前处理梅鱼鱼糜,能较好地保持鱼糜凝胶风味,而高剂量辐照会导致辐照异味的产生。试验结果为利用电子束辐照前处理改善鱼糜凝胶品质提供了依据。

关键词: 梅鱼; 鱼糜凝胶; 电子束辐照; 挥发性成分; 气质联用; 相对气味活度值

中图分类号: TS254.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)09-0344-08

Effects of Electron Beam Irradiation Pre-treatment on Volatile Flavor Components of *Collichthys lucidus* Surimi Gel

YANG Wen'ge^{1,2} DENG Siyao^{1,2} LÜ Liangyu^{1,2} XU Dalun^{1,2} LOU Qiaoming^{1,2} FU Jia^{1,2}

(1. School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China

2. Key Laboratory of Animal Protein Food Deep Processing Technology of Zhejiang Province, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: *Collichthys lucidus* is an important raw material for surimi production. Well known as one of the effective cold sterilization methods, electron irradiation has been widely used in industrial food preservation, as well as in food quality improvement, food safety, and other allied fields in many countries. Some studies indicated that electron irradiation can change the conformation of surimi proteins, leading to protein denaturation, aggregation and gelation. Thus the quality of surimi gel will be improved by using electron beam irradiation pre-treatment. The purpose was to investigate the influence of electron beam irradiation on the smell of surimi gel. Using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and relatively odor activity value (ROAV), the effect of different electron beam dose on the volatile flavor components of *Collichthys lucidus* surimi gel was studied. The sensory evaluation in association with electronic nose was applied to confirm the optimal dose, which can effectively maintain the original flavor of surimi gel. The results showed that the fish smell of gel derived from surimi irradiated was slightly reduced, and a little bit of irradiation odor was presented in high-dose group (≥ 7 kGy). Compared with the control and irradiation groups, the difference of linear discriminant analysis (LDA) by electronic nose was obvious. The overlap of LDA between groups of 3 kGy and 5 kGy showed these two groups had similar odor characteristics, so did groups of 7 kGy and 9 kGy. After dealing with different irradiation doses, the species of volatile flavor compound and the relative contents of hydrocarbons, aldehydes and ketones from surimi gel were increased. Decanal, 1-octen-3-ol, 3-methyl-butanal and 2,3-octanedione were the key odor compounds of surimi gel. There was little influence of electron beam irradiation with low-dose (less than or equal to 5 kGy) on the key and modify odor compounds of surimi gel. When the irradiation dose

收稿日期: 2017-02-21 修回日期: 2017-03-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31371793)、海洋公益性行业科研专项(201305013)和宁波大学学科项目(xkzsc1429)

作者简介: 杨文鸽(1966—),女,教授,博士生导师,主要从事水产品保鲜加工与高值化利用研究,E-mail: yangwenge@nbu.edu.cn

was more than 7 kGy, (Z)-2-nonenal, (Z)-2-decene aldehyde, 2-hexenal in the surimi gel became important flavor components, the contribution to the flavor of ethyl acetate and 2-ethyl-furan was significantly reduced, it was likely to be the leading cause of the irradiation odor. In conclusion, 3 ~ 5 kGy of electron beam irradiation dose, the original flavor of *Collichthys lucidus* surimi gel can be effectively maintained, but high dose (more than or equal to 7 kGy) of irradiation would cause the generation of special off-odor. The results can provide some theoretical basis for using electron beam irradiation pre-treatment to improve the quality of surimi gel.

Key words: *Collichthys lucidus*; surimi gel; electron beam irradiation; volatile components; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); relative odor activity value (ROAV)

引言

梅鱼 (*Collichthys lucidus*) 为近海小型经济鱼类, 资源丰富、价格低廉, 我国的年捕获量已达 30 万 t。除鲜销或加工成鱼干外, 梅鱼也是我国海水鱼糜加工的重要原料^[1]。依靠鱼糜肌原纤维蛋白胶凝性能所形成的弹性凝胶体即鱼糜凝胶, 其凝胶强度、白度、风味等是衡量凝胶品质的重要指标, 如何有效改善鱼糜蛋白的凝胶性能, 是鱼糜及其制品加工所面临的重要问题。电子束辐照是近年发展起来的一种新型食品加工技术, 具有操作方便、不升温、无二次污染、低能耗等优点, 加上电子束的产生不需要借助任何放射性元素, 因此在控制食源性疾病发生、降低农产品产后损耗、延长食品货架期、改善食品品质等方面的应用越来越广泛^[2]。研究发现, 电子束辐照能影响鱼糜蛋白间的相互作用力, 从而改变鱼糜蛋白构象, 导致蛋白变性、聚集或凝胶化, 合适剂量的电子束处理能改善鱼糜凝胶品质。如 LIN 等^[3]发现采用 7 kGy 剂量对带鱼鱼糜进行前处理, 有利于改善带鱼鱼糜的凝胶特性, 提高其凝胶强度和白度; JACZYNSKI 等^[4]发现 6 kGy 剂量可有效改善狭鳕鱼鱼糜凝胶特性。

然而, 在电子束辐照的过程中, 食品中的水会辐解产生离子和自由基, 并进一步诱导或加速脂肪氧化及蛋白降解, 形成一些低分子量的醛、酮、酸和醇等挥发性物质, 有可能导致辐照异味的产生^[5]。目前有关辐照对食品挥发性风味影响的研究较多, 但主要集中在粮谷、畜禽肉等食品, 如 YUN 等^[6]研究表明即食鸡胸肉经 γ -射线辐照产生了较多的醛类、二甲基二硫等挥发性化合物; CULLERÉ 等^[7]利用电子束辐照处理松露, 发现其 (E,E)-2,4-壬二烯醛、乙醛、壬醛含量均明显上升; 而辐照面包的异味与其烃类和醛类的种类和含量显著增加有关^[8]。本文通过不同剂量电子束处理梅鱼鱼糜, 采用顶空固相微萃取-气质联用 (HS-SPME-GC-MS) 分离鉴定梅鱼鱼糜热诱导凝胶中的挥发性风味成分, 利用相

对气味活度值 (Relatively odor activity value, ROAV) 找出其中的关键嗅感成分, 并结合感官评定和电子鼻检测确定能较好保持梅鱼鱼糜凝胶良好风味的最适剂量, 进而为电子束辐照技术用于提高鱼糜凝胶品质提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

冷冻梅鱼鱼糜, 由浙江兴业集团有限公司提供, -20℃ 冻藏待用。食盐: 食品级, 宁波市盐业有限公司。PVDC 塑料肠衣: 直径 25 mm, 食品级, 南通皇佳肠衣有限公司。

1.2 主要设备

UMC 5 型真空斩拌机, 德国 Stephan Machinery 公司; 7890A 型气相色谱仪, 美国安捷伦科技有限公司; M7-80EI 型质谱仪, 北京普析通用仪器有限公司; 65 μ m PDMS/DVB (聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯) 型萃取头, 美国 Supelco 公司; NBL-1010 型电子直线加速器, 宁波超能科技股份有限公司; PEN3 型便携式电子鼻系统, 德国 Aairsense 有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 电子束辐照处理

取 250 g/包 PE 袋真空包装冷冻鱼糜, 辐照时单包排列, 不重叠。采用 NBL-1010 型电子直线加速器 (能量 10 MeV) 进行辐照, 剂量率 1 kGy/s, 平均电流强度 1 128 μ A, 剂量分别为 0、1、3、5、7、9 kGy, 其中 0 剂量为未辐照组 (对照组), 每剂量设定 3 个平行。吸收剂量通过 FWT-60 型薄膜剂量计标定, 该剂量计经中国计量科学院比对, 剂量误差控制在 3% 之内。

1.3.2 梅鱼鱼糜热诱导凝胶制备

取对照组及各辐照组梅鱼鱼糜于真空斩拌机中, 低温条件下空斩 2 min 后添加 2.5% 食盐, 继续斩拌 8 min。斩拌后的鱼糜溶胶灌入肠衣, 两头扎紧, 进行二段式加热凝胶化^[9]: 40℃ 加热 30 min 后进一步 90℃ 加热 30 min, 冰浴冷却后将鱼糜凝胶置于 4℃ 储藏 24 h, 用于感官评定、电子鼻检测和 HP-

SPME – GC – MS 分析。

1.3.3 感官评定

10 名经过感官评定训练的成员,分别从气味、

色泽和弹性 3 方面评价梅鱼鱼糜凝胶。各项分值分别为 5、4、3、2、1,低于 3 分为不可接受。表 1 为梅鱼鱼糜凝胶感官评定标准。

表 1 梅鱼鱼糜凝胶感官评定标准

Tab.1 Standard of sensory evaluation for *Collichthys lucidus* surimi gel

分值	气味	色泽	弹性
5	鱼香味浓郁,无异味	白色	中指用力压,明显凹陷而不裂,放手复原
4	鱼香味较浓郁,无异味	乳白色	中指稍压,明显凹陷而不裂,放手复原
3	鱼香味较平淡,略有异味	灰白色	中指稍压,略有凹陷而不裂,放手复原
2	鱼香味平淡,有异味	浅灰色	中指稍压,凹陷而不裂,放手不复原
0~1	鱼香味消失,有明显异味	灰黄色	中指稍压,凹陷破裂

1.3.4 鱼糜凝胶电子鼻分析

准确称取鱼糜凝胶 2.0 g 于 10 mL 进样瓶中,利用电子鼻检测,清洗时间 300 ~ 500 s,数据采集时间为 199 s 和 200 s。

1.3.5 鱼糜凝胶挥发性风味成分测定

固相微萃取条件:精确称取 4 g 样品,于 15 mL 顶空样品瓶,60℃水浴平衡 20 min,65 μm PDMS/DVB 萃取头吸附 30 min,将萃取头针管插入到进样口,于 210℃解吸 4 min,以不分流模式进样。

色谱条件:Vocol 挥发性色谱柱 (60 m × 0.25 mm,1.8 μm);进样口温度 220℃;柱初温 60℃,保持 2 min,以 3℃/min 上升到 80℃,保持 1 min,再以 5℃/min 上升到 220℃,保持 30 min;载气流速 1.29 mL/min。

质谱条件:EI 电离源,电子能量 70 eV;离子源温度 200℃;扫描质量范围为质荷比 33 ~ 500,扫描时间 35 min。

1.3.6 ROAV 评价

根据相关挥发性风味成分的感觉阈值,参照刘登勇等^[10-11]方法计算相对气味活度值 (ROAV)。ROAV 越大,挥发性风味成分对样品总体气味的贡献越大,定义 ROAV 在 1 以上为关键风味成分,对样品总体风味起关键性作用;ROAV 在 0.1 ~ 1 之间为

重要风味成分,对样品总体风味具重要的修饰作用。

1.4 数据处理

电子鼻测定结果:采用线性判别分析 (Linear discriminant analysis, LDA),LDA 是将所提取的传感器多指标的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 LDA 散点图上显示主要的二维散点图。

GC – MS 数据处理:以 Xcalibur 软件进行数据处理,通过 NIST 2.0 标准谱库进行未知化合物检索匹配,正反匹配度均大于 800 (最大值 1 000)的鉴定结果给出物质名称。

2 结果与分析

2.1 感官评定

对各组鱼糜凝胶进行感官评分,结果如表 2 所示。可以看出,辐照后鱼糜凝胶气味评分值下降,但 5 kGy 及以下的辐照剂量与对照组相比鱼香味变化并不显著,仍有较浓郁的鱼肉香味;7 kGy 和 9 kGy 辐照组鱼香味明显减弱,且略有辐照异味。随着辐照剂量的增加,鱼糜凝胶的色泽和弹性评分先增加后减小,5 kGy 组达到最大值,改善了鱼糜凝胶的色泽和弹性,这与 LIN 等^[3]、JACZYNSKI 等^[4]研究一致,可见一定剂量的电子束辐照有利于改善鱼糜的凝胶品质。

表 2 电子束辐照对鱼糜凝胶感官评分的影响

Tab.2 Effects of electron beam irradiation on sensory evaluation of surimi gel

感官指标	辐照剂量/kGy					
	0	1	3	5	7	9
气味	4.96 ± 0.01	4.90 ± 0.02	4.53 ± 0.01	4.52 ± 0.01	3.99 ± 0.01	3.02 ± 0.01
色泽	4.11 ± 0.02	4.18 ± 0.01	4.21 ± 0.07	4.32 ± 0.03	4.25 ± 0.02	4.19 ± 0.04
弹性	4.48 ± 0.01	4.53 ± 0.03	4.67 ± 0.04	4.88 ± 0.03	4.69 ± 0.02	4.45 ± 0.04

2.2 电子鼻风味线性判别分析

利用电子鼻进行风味分析时,线性判别分析 (LDA) 方法能够区分同一样品所收集数据的分布以及它们之间的距离,因此具有较高的分类精度。如图 1 所示,不同辐照剂量下鱼糜凝胶挥发性气味成分 LDA 的总贡献率为 85.88%,每组椭圆代

表着不同鱼糜凝胶挥发性气味的数据分布,可以看出随着辐照剂量的增加,辐照组鱼糜凝胶的椭圆离对照组越来越远,表明辐照鱼糜所形成的鱼糜凝胶的挥发性气味发生变化。对照组 (0 kGy) 和 1 kGy 组鱼糜凝胶的 LDA 图没有重叠,纵向距离较近,而横向距离较远,可见辐照处理会引起鱼

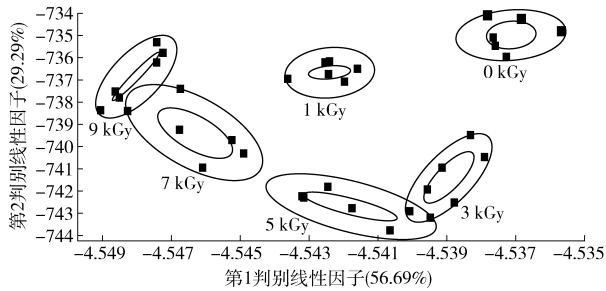


图1 梅鱼鱼糜凝胶的线性判别分析

Fig.1 LDA of *Collichthys lucidus* surimi gel

糜凝胶气味的改变;同时在一一定的辐照剂量范围内,鱼糜凝胶的气味呈现一定的聚类现象,如

3 kGy 和 5 kGy 组、7 kGy 和 9 kGy 组的 LDA 图有部分重叠,说明两组鱼糜凝胶的气味比较相似,且明显有别于对照组鱼糜凝胶。为探究辐照剂量对鱼糜凝胶气味组成成分的影响,进一步采用顶空固相微萃取-气质联用技术对不同组鱼糜凝胶的挥发性风味物质进行鉴定。

2.3 挥发性风味成分分析

利用 HP-SPEM-GC-MS 分析不同电子束剂量对鱼糜凝胶挥发性成分的影响,其中各类别挥发性成分的种数及相对含量如表 3 所示,具体成分名称及其相对含量如表 4 所示^[12-14]。

表 3 鱼糜凝胶中挥发性成分的种数及相对含量(%)

类别	辐照剂量/kGy					
	0	1	3	5	7	9
烃类	14 (28.92)	18 (32.60)	20 (35.94)	16 (36.40)	22 (36.84)	18 (37.81)
醇类	10 (22.38)	5 (14.20)	5 (11.86)	10 (16.18)	8 (6.99)	5 (3.14)
醛类	7 (14.37)	9 (17.79)	8 (17.42)	7 (17.50)	11(21.73)	10 (23.48)
酮类	4 (20.21)	5 (23.80)	7 (21.80)	7 (20.68)	9 (26.83)	10 (28.88)
酯类	4 (5.77)	2 (5.95)	3 (4.78)	3 (3.33)	3 (1.96)	2 (0.74)
其他	5 (7.82)	5(5.40)	6 (7.96)	6 (4.60)	6 (5.63)	6 (5.78)

表 4 鱼糜凝胶中挥发性风味成分的相对含量(%)

类别		化合物	感觉阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	辐照剂量/kGy					
				0	1	3	5	7	9
烃类		丁基环丁烷		0.41	—	—	—	—	—
		2,2,3-三甲基戊烷		—	—	0.60	—	0.48	—
		正己烷		—	1.15	2.04	2.46	1.16	0.96
		环己烷		1.88	2.55	1.64	1.32	0.69	0.85
		庚烷		—	—	—	2.67	2.02	2.43
		辛烷		—	—	—	0.23	0.08	0.17
		癸烷		—	1.09	2.93	4.06	2.25	2.02
		2-甲基癸烷		2.89	0.48	2.22	1.95	2.02	1.00
		十一烷		—	0.58	3.82	—	1.28	—
		十二烷		3.21	0.71	1.75	2.05	0.53	0.71
		十三烷		2.30	5.10	4.73	8.05	10.42	10.31
		2,6,10-三甲基十四烷		0.08	0.70	0.86	0.17	0.44	0.13
		十五烷		—	4.97	1.46	—	—	—
		2,6-二甲基十七烷		4.56	1.54	1.38	3.46	1.97	4.31
		6-甲基十八烷		—	0.77	1.54	1.74	1.33	1.13
		3-甲基-2,4-己二烯		—	—	0.51	—	—	—
		1,3,5-庚三烯		0.88	—	—	—	3.17	3.01
		2,4-辛二烯		0.36	—	—	—	0.68	—
		月桂烯		—	0.41	0.32	—	0.14	0.17
		甲苯	200	—	0.60	0.82	0.65	0.37	0.45
含氮化合物		乙苯	29	0.36	0.54	2.79	2.95	3.55	2.96
		1-甲基萘	14	4.41	2.42	1.32	0.59	0.74	2.58
		2-甲基萘		4.34	4.16	2.68	1.87	1.59	3.09
		3-硫氮杂茛		0.84	1.04	0.64	—	0.63	—
		1-亚乙基-1H-茛		2.40	3.79	1.89	2.18	1.30	1.53

续表 4

类别	化合物	感觉阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	辐照剂量/kGy					
			0	1	3	5	7	9
醇类	乙醇	52 000	0. 41	—	—	0. 23	—	—
	1-戊烯-3-醇	400	1. 43	—	—	—	—	—
	1-戊醇	4 000	—	—	—	—	0. 30	—
	3,4-二甲基戊醇		1. 30	—	—	—	—	—
	2-丙基-1-戊醇		1. 32	—	—	1. 33	0. 27	0. 30
	4-氨基-1-戊醇		0. 44	0. 84	0. 28	0. 23	0. 52	0. 58
	己醇	250	—	—	—	1. 78	—	—
	己二醇		—	—	—	—	0. 42	—
	1,5-己二烯-3-醇		3. 29	—	—	—	—	—
	环庚醇		—	—	—	—	1. 41	—
	2-己基-1-辛醇		0. 51	1. 34	—	2. 34	—	—
	1-辛烯-3-醇	1	9. 74	8. 81	8. 96	7. 73	—	—
	2-癸烯-1-醇		—	1. 60	—	0. 47	2. 50	—
	十六醇		0. 53	1. 61	0. 86	0. 47	1. 22	0. 38
	2-甲基-1-十六醇		—	—	0. 15	0. 15	0. 35	0. 12
酯类	4-甲基甘露醇		3. 41	—	1. 61	1. 45	—	1. 76
	乙酸乙酯	5	2. 03	1. 95	2. 25	0. 90	0. 36	—
	乙酸丁酯	66	0. 45	—	—	—	0. 40	—
	丁酸丁酯	100	2. 98	4. 00	1. 15	0. 59	1. 20	0. 51
	4-乙基苯甲酸环戊基酯		0. 31	—	1. 38	1. 84	—	0. 23
醛类	3-甲基丁醛	0. 2	1. 69	2. 80	1. 56	1. 85	1. 94	1. 67
	己醛	4. 5	2. 11	1. 07	1. 75	1. 92	1. 48	3. 97
	2-己烯醛	17	—	—	—	—	—	4. 25
	庚醛	3	2. 45	0. 66	1. 08	0. 71	1. 06	1. 68
	2-乙基己醛		—	0. 27	—	—	0. 26	—
	辛醛	0. 5	0. 80	1. 07	0. 90	2. 47	2. 12	1. 87
	苯甲醛	3	1. 11	1. 72	0. 32	2. 13	0. 74	2. 29
	(E,E)-2,4-庚二烯醛	10	—	—	1. 02	—	—	—
	壬醛	1	0. 75	2. 38	1. 61	3. 81	6. 91	4. 20
	(Z)-2-壬烯醛	8	—	—	—	—	1. 49	0. 49
	癸醛	0. 1	5. 46	5. 99	9. 18	4. 61	4. 02	2. 54
	(Z)-2-癸烯醛	4	—	—	—	—	0. 27	0. 52
	10-十八烯醛		—	1. 83	—	—	1. 44	—
酮类	丙酮	500 000	3. 58	1. 60	1. 49	1. 50	1. 22	1. 64
	2,3-戊二酮	5. 13	—	—	1. 97	0. 80	0. 68	0. 95
	4-羟基-4-甲基-2-戊酮		6. 29	8. 52	7. 84	9. 92	4. 61	0. 60
	2,5-己二酮		—	—	1. 06	—	0. 64	1. 24
	辛酮	28	—	0. 95	—	—	4. 03	6. 23
	2,3-辛二酮	2. 52	6. 20	10. 52	4. 67	4. 35	4. 05	0. 80
	2-甲基-3-辛酮		—	—	2. 41	2. 70	—	5. 28
	3,6-二甲基-4-辛酮		—	—	—	—	3. 61	4. 60
	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	150	4. 14	2. 21	2. 36	0. 93	7. 03	6. 04
	5-甲氧基-1-茛酮		—	—	—	0. 48	0. 96	1. 50
其他挥发性成分	三甲胺	1. 4	0. 47	0. 30	—	—	—	—
	三乙胺		2. 31	2. 38	1. 96	1. 74	—	—
	乙酸	22 000	—	—	—	0. 24	0. 29	0. 34
	2-乙基呋喃	2. 3	1. 36	1. 60	1. 59	0. 84	0. 48	0. 34
	叔丁基甲基醚		2. 81	—	2. 60	—	2. 74	2. 87
	十二烷基醚		—	—	1. 06	1. 07	1. 07	0. 99
	4,6-二叔丁基间甲酚		0. 87	0. 80	0. 40	0. 27	0. 23	0. 23
	3-乙基-1H-吡咯		—	0. 32	0. 35	0. 44	0. 82	1. 01

注：“—”表示未检出。

在对照组鱼糜凝胶中,共鉴定出 44 种挥发性化合物,包含 14 种烃类、10 种醇类、7 种醛类、4 种酮类、4 种酯类及 5 种其他类物质。经过 1、3、5、7、9 kGy 剂量辐照后,挥发性化合物的种数分别为 44、

49、49、59、51 种。由表 3 可知,梅鱼鱼糜凝胶的挥发性成分以烃类物质为主,除 5 kGy 组醛类和醇类物质的种数与对照组一致外,辐照鱼糜所制得的鱼糜凝胶烃类、醛类和酮类物质的种数和相对含量均有增加,而醇类物质的种数及其相对含量下降。鱼糜经 1、3、5、7、9 kGy 剂量辐照后,鱼糜凝胶中醛类物质的相对含量由对照组的 14.37% 分别增加到 17.79%、17.42%、17.50%、21.73%、23.48%,酮类化合物则由 20.21% 分别增加到 23.80%、21.80%、20.68%、26.83%、28.88%,高剂量组 (≥ 7 kGy) 比低剂量组 (≤ 5 kGy) 鱼糜凝胶的醛、酮类化合物相对含量高。研究表明,醛酮类种数和相对含量的增加与鱼糜中脂类物质受辐照诱发,氧化生成低分子产物醛、酮类等物质有关,且这类物质很可能是引起“辐照味”的主要因素^[15],因此高剂量组鱼糜凝胶中辐照异味的产生很可能与醛、酮类化合物相对含量的升高相关。

2.3.1 挥发性烃类物质

烃类是梅鱼鱼糜凝胶挥发性成分中种数最多、含量最高的一类物质,辐照鱼糜所形成的鱼糜凝胶中烃类物质的含量随辐照剂量的增加而增加。烃类包括烷烃、芳香烃和烯烃类化合物,其中烷烃类主要来源于脂肪酸烷氧自由基的断裂,因其阈值较高,对鱼香味形成的直接贡献不大^[16];但烯烃类化合物可作为羰基化合物及醇类等的前体物质,为凝胶的整体风味做贡献;芳香烃可能由芳香族的游离氨基酸氧化产生,还有一些芳香烃化合物如甲苯、1-甲基萘、2-甲基萘等可能是因捕捞海区环境污染而转移到梅鱼体中,通常有不良的风味,会导致鱼肉异味的产生^[17]。辐照后鱼糜凝胶中 1-甲基萘、2-甲基萘的含量减少,说明辐照可以有效降解鱼糜凝胶中污染物的含量,且在 5 kGy、7 kGy 组中的降解作用最为显著。此外,在低剂量组中未检出 1,3,5-庚三烯,而在高剂量组凝胶中它的相对含量高于对照组,1,3,5-庚三烯可能会进一步形成酮或醛,是产生腥味的潜在因素。

2.3.2 挥发性醇、酯类物质

挥发性醇具有芳香、植物香或土气味等较为柔和的气味^[18]。在对照组及低剂量组鱼糜凝胶中,含量最高的醇类物质为 1-辛烯-3-醇,它是亚油酸氢过氧化物的降解产物,普遍出现于鱼肉中,由于其阈值较低,被认为与新鲜鱼清淡的香气味相关,使鱼肉更加柔和清香。辐照处理后 1-辛烯-3-醇含量降低,在高剂量组中未检出,这可能与高剂量组鱼糜凝胶鱼香味变淡、略有异味有关。对照组中的 1-戊烯-3-醇具有鱼腥味^[19],辐照组中均未检出,可见适当的辐

照处理可以降低鱼糜凝胶的鱼腥味。

酯类赋予肉制品水果香味以及甜味,对水产品风味的产生起着重要作用。由表 3 可知,高剂量辐照后酯类的含量和种类明显下降,这可能是导致鱼肉固有气味变淡的主要原因。其中乙酸乙酯的水果香对鱼糜凝胶良好的嗅感起到积极作用。由于乙酸乙酯阈值低且含量较高,因此是梅鱼鱼糜凝胶中对风味贡献最大的酯类,随着辐照剂量的增加,乙酸乙酯含量下降,9 kGy 组中未检出。

2.3.3 挥发性醛类物质

醛类的气味阈值一般较低,所以对鱼肉气味所做的贡献比较大,其中烷基醛、烯醛和二烯醛通常是亚油酸酯和亚麻酸酯的氢过氧化物降解的产物,也是肉类各种氧化风味的来源,有些醛类则产生鱼腥味^[20]。对照组鱼糜凝胶中,具有脂香、花香、橘香味的癸醛含量较高,其次为庚醛、己醛,这 2 种醛通常具有一定的鱼腥味^[13]。与对照组相比,1 kGy、3 kGy 组中癸醛含量增加,而 5 kGy、7 kGy、9 kGy 组中的癸醛含量下降,壬醛贡献青草味^[21-22],辛醛会产生令人不愉快、辛辣的刺激性气味,辐照组凝胶中壬醛、辛醛的相对含量增加,这些变化很可能与高剂量组凝胶鱼香味的减弱有关。当辐照剂量在 7 kGy 及以上,醛类含量由对照组的 14.37% 增加至 21.73% 和 23.48%,主要新增的是具有青草香的 2-己烯醛、西瓜味的 (Z)-2-壬烯醛以及蜡香、蘑菇香的 (Z)-2-癸烯醛,这些烯醛类物质的产生可能与辐照异味有关。

2.3.4 挥发性酮类物质

酮类由多不饱和脂肪酸的氧化、热降解、氨基酸降解或微生物氧化产生,电子束辐照处理后鱼糜凝胶中酮类化合物的种类和相对含量增加,尤其在 7 kGy 和 9 kGy 剂量组中,3,6-二甲基-4-辛酮、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮、2-甲基-3-辛酮、辛酮等,这些酮类的相对含量增加显著。其中,(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮具有蘑菇、泥土味,2-甲基-3-辛酮具有醚香,辛酮具有蜡香、菜香^[14],这些物质的增加很可能导致鱼糜凝胶鱼香味的降低,加剧辐照异味的产生。

2.3.5 其他挥发性物质

三甲胺的气味阈值很低,仅为 1.4 $\mu\text{g/kg}$,一般认为三甲胺与鱼肉腐败味有关,梅鱼鱼糜经 3 kGy 及以上剂量辐照后鱼糜凝胶中的三甲胺消失。对照组鱼糜凝胶中未检出 3-乙基-1H-吡咯,但辐照后其相对含量随着剂量的增加而增加,吡咯类物质有特殊臭味,可能导致鱼糜凝胶不良风味的产生。杂环化合物是重要的肉类风味剂,多数通过脂质降解物和美拉德反应物相互作用形成。含有氧杂环的呋喃类化合物是肉类风味物质的重要成分之一,经

1 kGy、3 kGy 剂量处理后,2-乙基呋喃相对含量有所增加,可贡献鱼糜凝胶宜人的清香气味,但在 7 kGy、9 kGy 组中其相对含量显著减小。酸类物质可能由氨基酸的降解产物或饱和脂肪酸氧化降解形成^[23],通常具有刺激性气味,低浓度的挥发性酸对肉品风味有一定的调和作用。辐照组鱼糜凝胶中检测出少量乙酸,但因其阈值较高,故对鱼糜凝胶风味的贡献较小。

2.4 挥发性风味成分的 ROAV 分析

挥发性化合物含量与风味特征并没有直接的关系,其对总体风味的贡献由挥发性组分在风味体系中的浓度和感觉阈值共同决定。其中癸醛在梅鱼鱼糜凝胶中的相对含量较高,且其阈值较小,对鱼糜凝胶的总体风味贡献最大,定义癸醛的相对气味活度值(ROAV)为 100,并计算其他挥发性风味成分的 ROAV,列出 ROAV 在 0.1 以上的嗅感成分,具体见表 5^[12-14]。由表 5 可见,在对照组鱼糜凝胶中,挥发性风味的关键成分(ROAV 在 1 以上)是癸醛、1-辛烯-3-醇、3-甲基丁醛、2,3-辛二酮、辛醛、庚醛、壬醛、2-乙基呋喃,己醛、乙酸乙酯、苯甲醛、三甲胺、1-甲基萘等为重要风味成分(ROAV 在 0.1~1 之

间)。其中辛醛具清香味、油脂气息,当辐照剂量在 5 kGy 及以上时,辛醛的相对气味活度值显著增加;庚醛具有鱼腥味,与对照组相比,1~5 kGy 辐照处理明显降低了其对总体风味的贡献率,而在 9 kGy 组中庚醛的 ROAV 明显增加。对照组鱼糜凝胶中 2-乙基呋喃属于关键性风味成分,具有麦芽香、豆香,但是在 7 kGy、9 kGy 组中其对凝胶风味的作用显著减弱。比较对照组和辐照组重要风味物质的变化,可以发现鱼糜经过辐照,三甲胺对鱼糜凝胶风味的影响减弱,说明辐照具有减小鱼肉腐败臭味的作用。具有清香、水果香的乙酸乙酯随着辐照剂量的增加,对鱼糜凝胶风味的影响减弱;高剂量组中(Z)-2-壬烯醛、(Z)-2-癸烯醛、2-己烯醛等烯醛类物质以及辛酮、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮变为重要风味成分。因此,低剂量辐照对梅鱼鱼糜凝胶中重要的挥发性风味成分未产生明显影响,但在高剂量组中乙酸乙酯、2-乙基呋喃对风味的贡献减弱,(Z)-2-壬烯醛、(Z)-2-癸烯醛、2-己烯醛、辛酮、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮对风味的贡献作用增加,这很可能是导致辐照异味产生的主要原因。

表 5 鱼糜凝胶挥发性化合物的相对气味活度值
Tab.5 ROAV of volatile flavor compounds in surimi gel

化合物	气味特征	辐照剂量/kGy					
		0	1	3	5	7	9
癸醛	脂香、花香	100	100	100	100	100	100
1-辛烯-3-醇	蘑菇香	17.84	14.71	9.76	16.77	—	—
3-甲基丁醛	果香、清香、坚果香	15.48	23.37	8.50	20.06	24.13	32.87
2,3-辛二酮	水果香	4.51	6.97	2.02	3.74	4.00	1.25
辛醛	清香、油脂气息	2.93	3.57	1.96	10.72	10.55	14.72
庚醛	鱼腥味	1.50	0.37	0.39	0.51	0.88	2.20
壬醛	脂肪香、青草香	1.37	3.97	1.75	8.26	17.19	16.54
2-乙基呋喃	豆香、麦芽香	1.08	1.16	0.75	0.79	0.52	0.58
己醛	青草味	0.86	0.40	0.42	0.93	0.82	3.47
乙酸乙酯	清香、水果香	0.74	0.65	0.49	0.39	0.18	—
苯甲醛	青草香、脂肪香	0.68	0.96	0.12	1.54	0.61	3.01
三甲胺	鱼肉腐败味	0.61	0.36	—	—	—	—
1-甲基萘	樟脑气息	0.58	0.29	0.10	—	0.13	0.73
戊二酮	水果香	—	—	0.42	0.34	0.33	0.73
辛酮	青草香、蜡香、菜香	—	—	—	—	0.36	0.88
(Z)-2-壬烯醛	西瓜样香	—	—	—	—	0.46	0.24
(Z)-2-癸烯醛	蜡香、脂香、蘑菇	—	—	—	—	0.17	0.51
2-己烯醛	青草香、脂肪香	—	—	—	—	—	0.98
(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	蘑菇、泥土味	—	—	—	—	0.12	0.16

3 结束语

与对照组相比,辐照组鱼糜凝胶的鱼香味略有减弱,低剂量组鱼糜凝胶无辐照异味产生,但高剂量组稍有辐照异味。电子鼻检测发现,3 kGy 和 5 kGy 组、7 kGy 和 9 kGy 组鱼糜凝胶的挥发性气味比较相似,且有别于对照组鱼糜凝胶。梅鱼鱼糜凝胶挥发性风味物质中,烃类物质相对含量最高,经不同剂量

电子束处理,鱼糜凝胶中醛类、酮类化合物相对含量均有不同程度增加。通过 SPME-GC-MS 结合 ROAV 分析,低剂量辐照对鱼糜凝胶嗅感起关键和修饰作用的挥发性风味物质基本没有影响,同时辐照还有利于减弱三甲胺及环境污染物 1-甲基萘对气味的作用;随着辐照剂量的增加,鱼糜凝胶中乙酸乙酯、2-乙基呋喃对风味的贡献减弱,7 kGy、9 kGy 鱼糜凝胶中(Z)-2-壬烯醛、(Z)-2-癸烯醛、2-己烯

醛、辛酮、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮变为重要挥发性物质,很可能是产生辐照异味的主要原因。结合电子束辐照前处理对梅鱼鱼糜蛋白结构及其所形成凝胶质构、持水性等影响^[24],可以发现在改善鱼糜凝胶品质的基础上,3~5 kGy 剂量处理梅鱼鱼糜,能较好地保持其鱼糜凝胶原有风味,不会产生辐照异味。利用电子束辐照前处理改善鱼糜凝胶品质,具有很好的应用前景。

参 考 文 献

- 1 胡飞华,陆海霞,励建荣,等.超高压处理对梅鱼鱼糜凝胶特性的影响[J].水产学报,2010,34(3):329-335.
HU Feihua, LU Haixia, LI Jianrong, et al. Effects of ultra-high pressure on gel properties of bighead croaker (*Collichthys lucidus*) surimi [J]. Journal of Fisheries of China, 2010, 34(3): 329-335. (in Chinese)
- 2 SOMMERS C H, NIEMIRA B A. Inactivation of a virulent yersinia pestis in beef bologna by gamma irradiation [J]. Journal of Food Protection, 2011, 74(4): 627-630.
- 3 LIN X P, YANG W G, XU D L. Effect of electron irradiation and heat on the structure of hairtail surimi [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2015, 114(5): 50-54.
- 4 JACZYNSKI J, PARK J W. Physicochemical changes in Alaska pollock surimi and surimi gel as affected by electron beam [J]. Food Chemistry and Toxicology, 2004, 69(1): 53-57.
- 5 YOO S R, MIN S, PRAKASH A. Off-odor study with γ -irradiation orange juice using sensory and volatiles compounds analyses [J]. Journal of Food Science, 2003, 68(4): 1259-1264.
- 6 YUN H, LEE K H, LEE H J, et al. Effect of high-dose irradiation on quality characteristics of ready-to-eat chicken breast [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(8): 1107-1110.
- 7 CULLERÉ L, FERREIRA V, VENTURINI M E, et al. Evaluation of gamma and electron-beam irradiation on the aromatic profile of blacktruffle (*Tuber melanosporum*) and summer truffle (*Tuber aestivum*) [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2012, 13(1): 151-157.
- 8 樊萍,钱平,何锦凤,等.辐照面包异常气味物质研究[J].食品科学,2008,29(1):234-238.
FAN Ping, QIAN Ping, HE Jinfeng, et al. Study on off-flavour compounds of bread with irradiation treatment [J]. Food Science, 2008, 29(1): 234-238. (in Chinese)
- 9 ALVAREZ C, COUSO I, TEJADA M. Thermal gel degradation (modori) in sardine surimi gels [J]. Journal of Food Science, 1999, 64(4): 633-637.
- 10 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,2008,29(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, 29(7): 370-374. (in Chinese)
- 11 刘登勇,周光宏,徐幸莲.腊肠主体风味物质及其分析新方法[J].肉类研究,2011,25(3):15-20.
LIU Dengyong, ZHOU Guanghong, XU Xinglian. A novel analytical method for key odor compounds of Chinese sausage [J]. Meat Research, 2011, 25(3): 15-20. (in Chinese)
- 12 丁浩宸,李栋芳,张燕平,等.南极磷虾肉糜对海水鱼糜制品挥发性风味成分的影响[J].食品与发酵工业,2015,41(2):53-62.
DING Haochen, LI Dongfang, ZHANG Yanping, et al. Effects of Antarctic krill paste on volatile flavor components of marine surimi seafood [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(2): 53-62. (in Chinese)
- 13 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.
LU Chunxia, WENG Liping, WANG Honghai, et al. Investigation on the key odor compounds of three cage-farming fishes [J]. Food and Fermentation Industries, 2010, 36(10): 163-169. (in Chinese)
- 14 丁浩宸,阮东娜,江银梅,等.高值海水鱼糜熟制后挥发性风味的分析及对比[J].食品与发酵工业,2015,41(8):163-169.
DING Haochen, RUAN Dongna, JIANG Yinmei, et al. Analysis and comparison of cooed high-value sea fish surimi volatile flavor [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(8): 163-169. (in Chinese)
- 15 OLIVIA B W, CHRISTINE M. Food irradiation-position of ADA [J]. Journal of the American Dietetic Association, 2000, 100(2): 246-253.
- 16 JOSEPHSON D B, LINDSAY R C, STUIBER D A. Enzyrnic hydroperoxide initiated effects in fresh fish [J]. Journal of Food Science, 1987, 52(3): 596-600.
- 17 马海建,施文正,付强,等.漂洗过程中白鲢鱼糜风味物质变化的分析[J].现代食品科技,2015,31(7):354-360.
MA Haijian, SHI Wenzheng, FU Qiang, et al. Changes in flavor compounds of silver carp surimi during rinsing [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(7): 354-360. (in Chinese)
- 18 REFSGAARD H H, HAAHR A M, JENSEN B. Isolation and quantification of volatiles in fish by dynamic headspace sampling and mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(3): 1114-1118.
- 19 MAURIZIO B, GIANLUCA G, CARLO G, et al. Determination of the threshold odor concentration of main odorants in essential oils using gas chromatography-olfactometry incremental dilution technique [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1150(1-2): 131-135.
- 20 张亮,侯云丹,黄健,等.加热温度对贻贝挥发性成分的影响[J].中国食品学报,2013,13(9):227-233.
ZHANG Liang, HOU Yundan, HUANG Jian, et al. Effect of temperature on the volatile compounds of mussel [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(9): 227-233. (in Chinese)
- 21 ARO T, TAHVONEN R, KOSKINEN L, et al. Volatile compounds of baltic herring analysed by dynamic headspace sampling-gas chromatography-mass spectrometry [J]. European Food Research and Technology, 2003, 216(6): 483-488.
- 22 沙坤,郭江南,郎玉苗,等.牦牛干巴和黄牛干巴挥发性风味特征与差异分析[J/OL].农业机械学报,2015,46(12):233-239. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20151231&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.12.031.
- 23 SHA Kun, GUO Jiangnan, LANG Yumiao, et al. Characteristics and differences analyses of volatile flavour compounds in dry-cured yak and beef [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(12): 233-239. (in Chinese)
- 24 杨文鸽,李超,徐大伦,等.电子束辐照对泥蚶肉挥发性风味成分的影响[J].中国食品学报,2012,12(3):176-184.
YANG Wen'ge, LI Chao, XU Dalun, et al. Effect of electron beam irradiation on the volatile flavors in tegillarca granosa meat [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(3): 176-184. (in Chinese)
- 24 邓思瑶,杨文鸽,徐大伦,等.电子束辐照对梅鱼鱼糜肌原纤维蛋白结构及凝胶特性的影响[J].现代食品科技,2017,33(1):31-39.
DENG Siyao, YANG Wen'ge, XU Dalun, et al. Effects of electron beam irradiation on the myofibrillar protein structure and gel properties of *Collichthys lucidus* surimi [J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(1): 31-39. (in Chinese)