

## 基于生物脱腥的扇贝挥发性风味成分解析

林晓姿<sup>1,2</sup>, 梁璋成<sup>1,2</sup>, 韦航<sup>3</sup>, 何志刚<sup>1,2\*</sup>, 林晓婕<sup>1,2</sup>, 苏昊<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>福建省农业科学院农业工程技术研究所 福州 350003

<sup>2</sup>福建省农产品(食品)加工重点实验室 福州 350003

<sup>3</sup>福建省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所 福州 350003

**摘要** 目的:解析扇贝微生物发酵对其主要挥发性风味成分的影响,阐明生物脱腥作用机制。方法:结合臭氧减菌预处理,分别采用单菌(乳杆菌 RP38)和混菌(乳杆菌 RP38+酿酒酵母 JJ4)对扇贝进行生物脱腥,顶空固相微萃取与气-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)法解析挥发性风味成分,通过多元统计学方法及相对气味活度值(ROAV)法明确生物脱腥扇贝的主体风味活性成分。结果:臭氧处理使菌落总数降低约 1 个数量级,减少 48.4%的挥发性盐基氮(TVB-N),对风味影响不大。扇贝生物脱腥前、后的差异风味由醛类和醇类物质构建,生物发酵主要降解低级饱和醛类和烯炔类,增加不饱和脂肪醛、醇类和酮类物质。主成分分析显示:单菌发酵特征产物为正庚醇、红没药醇和(2E)-2-壬醛等,混菌发酵特征产物为 1-戊醇、苯甲醛、反-2-辛烯醛和新铃兰醛等,混菌发酵带来更丰富多样的挥发性风味成分。ROAV 分析表明:扇贝主体挥发性风味活性成分是正辛醛、(2E)-2-壬醛、壬醛、1-壬醇、庚醛和癸醛,正庚醇、2-壬酮、(2Z)-2-庚烯醛和反-2-辛烯醛是生物脱腥后风味的重要修饰成分。结论:臭氧处理能较好地保持扇贝鲜度;生物脱腥主要通过降解腥味特征的低级醛类物质,生成清新特征的不饱和醛类和醇类成分;混菌发酵可实现脱腥增效。

**关键词** 扇贝; 生物脱腥; 挥发性成分; 相对气味活度值; 气-质谱联用; 臭氧处理

**文章编号** 1009-7848(2022)08-0261-15 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.08.029

扇贝又名海扇,是我国沿海主要养殖贝类之一,属于典型的高蛋白质生物资源<sup>[1]</sup>。其较为明显的腥味影响大部分消费者的接受度,也不利于精深加工。扇贝采用滤食性捕食方式,能富集生长环境中大量复杂的微生物菌群,其中超过 50%丰度的细菌未被鉴定出来<sup>[1]</sup>,这是扇贝养殖、贮藏、加工等环节潜在的生物性安全隐患。臭氧被证实是一种高效的经济型灭菌方式,可在较短时间内明显减少菌量或抑制贮藏期间的微生物增殖<sup>[2]</sup>。水产品的腥味物质主要由内源酶降解、脂质氧化、微生物生长、饮食或环境污染等产生<sup>[3]</sup>,如碱性氨基酸在酶催化和转化作用下生成具有异味的  $\delta$ -2 氨基戊酸、 $\delta$ -2 氨基戊醛和六氢吡啶等成分<sup>[4]</sup>。脂肪氧合酶降解多不饱和脂肪酸产生 2,4-癸二烯醛、2,4,7-癸三烯醛等不良气味<sup>[5]</sup>,而不同水产品的嗅觉腥味与其挥发性物质组成及其含量密切相关。脱腥

处理可分为物理法、化学法及生物法等,物理和化学方法成本较高,对风味等品质损害较大或存在安全隐患;生物脱腥是利用微生物代谢或微生物酶作用,对小分子异味物质进行分子结构修饰或转化成其它物质,实现有效脱除异味<sup>[6]</sup>。乳酸菌及酵母菌都有良好的生物脱腥作用,是常用的生物脱腥菌种。适宜的乳酸菌应具有良好的产酸性,且具有脱羧酶阴性、明胶液化阴性、胺氧化酶阳性、产 H<sub>2</sub>S 及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 阴性、能产生良好风味等基本特征<sup>[7]</sup>。不同微生物的代谢路径及机制不同,其发酵脱腥效果及风味也存在差异。现有研究大多应用在鱼类及其制品上,如用安琪酵母<sup>[8-9]</sup>和植物乳杆菌<sup>[10-11]</sup>对鱼类产品进行发酵脱腥,主要是脱除辛醛、庚醛、苯甲醛、庚醛、己醛、1-辛烯-3-醇等醛类物质,尤其是去除烯醛类、二烯醛类物质作用,而具有奶香气味的己酸、2,3-丁二酮、乙偶姻、3-甲基-1-丁醇、十二酸乙酯、十四酸乙酯等物质含量增加,从而实现生物脱腥效果。目前鲜有针对扇贝进行脱腥处理及挥发性风味成分的报道。本课题组前期采用混菌发酵技术对海带进行脱腥处理,取得良好效果<sup>[12]</sup>。本文利用臭氧进行减菌预处理,

收稿日期: 2021-08-02

基金项目: 福建省省属公益类科研院所基本科研专项  
(2020R1032009)

作者简介: 林晓姿(1975—),女,本科,研究员

通信作者: 何志刚 E-mail: njgzx@163.com

联合乳杆菌和酿酒酵母对扇贝进行复合发酵生物脱腥,研究微生物发酵脱腥对扇贝原料挥发性风味的影响,为扇贝精深加工提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

#### 1.1.1 原料

1.1.1.1 菌种 副干酪乳杆菌副干酪亚种 RP38 (*Lactobacillus paracasei* subsp. *paracasei*)和酿酒酵母 JJ4 (*Saccharomyces cerevisia*),福建省农产品(食品)加工重点实验室分离并保藏。

1.1.1.2 扇贝 养殖于漳州海域,收获后速冻至 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,由福建乐隆隆食品科技有限公司提供。

#### 1.1.2 培养基

1.1.2.1 MRS 液体培养基 用于乳酸菌活化、扩培。

1.1.2.2 糖蜜培养基 将糖蜜稀释至可溶性固形物至5%,用柠檬酸调节 pH 值至 $5.0\pm 0.2$ , $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高压灭菌 30 min。用于酵母菌活化、扩培。

### 1.2 仪器与设备

GC-2010 气相色谱、GCMS-TQ 8040 质谱,日本岛津公司;KMSY-5G 臭氧发生器(臭氧产量 5 g/h,出气量 10 L/min),青岛科美力创净化设备有限公司;SPME 装置手柄、固定搭载装置、50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 萃取头,美国 Supelco 公司;SYG-2 数显恒温水浴锅,常州朗越仪器有限公司。

### 1.3 试验方法

1.3.1 种子液制备<sup>[12]</sup> 乳酸菌 RP38 和酿酒酵母 JJ4 经两次活化,分别扩培至菌量达 $1.0\times 10^9$  CFU/mL 和 $5.0\times 10^8$  CFU/mL 以上,以 4 800 r/min、 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 离心 5 min,取菌泥洗脱 2 次,备用。将菌种 RP38 用等体积无菌水振荡悬浮,成为乳酸菌种子液。将菌种 RP38 和 JJ4 按 3:1 比例用等体积无菌水振荡悬浮,成为混菌种子液。

1.3.2 脱腥处理 配制 1%糖水,用柠檬酸调节至 pH 4.5, $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高压灭菌 20 min,制备成发酵基液,备用。扇贝原料解冻,清洗后沥干,加水浸没,通臭氧预处理 20 min,捞出沥干 10 min,取 100 g 加入发酵基液 50 g,按总质量的 1%分别接入乳酸菌种子液和混菌种子液,充  $\text{CO}_2$  密封,于  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下隔氧发酵 6 h,分别进行感官评价并取样检测臭氧预处

理后(C组)及发酵后(乳酸菌单菌为 R 组,混菌组为 RJ 组)的扇贝挥发性风味物质成分。试验重复 3 次。

### 1.4 检测方法

1.4.1 菌落总数 采用 GB 4789.2-2016《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》中的方法。

1.4.2 挥发性盐基氮 采用 GB 5009.228-2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》中的方法。

1.4.3 硫代巴比妥酸(TBA) 采用 GB/T 35252-2017《动植物油脂 2-硫代巴比妥酸值的测定 直接法》中的方法。

#### 1.4.4 挥发性风味物质测定

1.4.4.1 固相微萃取(SPME)条件 样品沥干后打浆。将萃取头  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 老化 60 min,备用。取 5.0 g 粉碎均匀的待测样品于 20 mL 萃取瓶中,封口,置  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 10 min 达到平衡,插入老化的萃取头,萃取 30 min 后,转移至  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进样口中热解析 3 min,插入 GC-MS 进样口。

#### 1.4.4.2 GC-MS 分析条件

1) GC 条件 毛细管柱 Rtx-5Sil MS (30 m $\times$  0.25 mm,膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ )。程序升温方式:起始温度  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min;以  $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升至  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min;以  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率升至  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 1 min;以  $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  速率上升至  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保持 5 min。载气为 He,纯度 99.999%,流速 1.0 mL/min,不流进样。

2) MS 条件 EI 模式,电压为 70 eV,离子源温度  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,扫描速率 2.88 scan/s,质谱检测范围 35~550  $m/z$ ,发射电流 100  $\mu\text{A}$ 。

#### 1.4.4.3 化合物定性和半定量分析<sup>[8,12]</sup>

1) 定性分析 将气相色谱-质谱联用仪所得数据通过 NIST2014 谱库检索,选择 RTE 积分器积分,选择质量数大于 80 的化合物,结合保留指数(Retention index, RI)做定性分析。

2) 半定量分析 扣除色谱图中的硅氧烷类杂峰及其它非嗅感物质杂峰,计算挥发性风味物质的总峰面积,采用面积归一化法计算各化合物的相对含量。以  $\text{C}_7\sim\text{C}_{30}$  正构烷烃(质量浓度为 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,溶于二氯甲烷溶剂)为标准品,采用保留指

数的线性升温公式:  $RI=100n + 100(t_x - t_n) / (t_{n+1} - t_n)$ , 计算各挥发性组分的 RI 值, 其中  $t_x, t_n, t_{n+1}$  分别为被分析组分和碳原子处于  $n$  和  $n+1$  之间的正构烷烃混标标准品流出峰的保留时间。

1.4.5 感官评价 根据 GB/T 10220-2012《感官分析 方法学 总论》及 GB/T 16861-1997《感官分析 通过多元分析方法鉴定和选择用于建立感官剖面的描述词》进行剖面描述。评价小组由 10 位经过培训的感官评定员组成, 选定海腥味、泥土味、鲜甜味、醇香味、花草味和奶酪味为气味感官描述词, 要求评价员采用标度“0~5”定量描述感受到的风味强度, 采用雷达图法对原料组(CK 组)、臭氧处理组(C 组)、乳酸菌 RP38 发酵组(R 组)、混菌 RP38+JJ4 发酵组(RJ 组)进行分析与评价。

1.4.6 关键风味活性成分的评价方法<sup>[13]</sup> 采用相对气味活度值(ROAV)评价各化合物对样品风味的贡献。对样品总体风味贡献最大的组分定义为:  $ROAV_{stan}=100$ , 其它挥发性风味活性成分的 ROAV 计算公式:  $ROAV_i \approx 100 \times Cri / Crstan \times Tstan / Ti$ 。式中,  $Cri$  和  $Ti$  分别是各挥发性风味物质的含量(%)和感觉阈值( $\mu\text{g}/\text{kg}$ );  $Crstan, Tstan$  分别是对样品总体风味贡献最大(OAV 值最高)组分的含

量(%)和感觉阈值( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), ROAV 值越大的组分对样品总体风味的贡献越大。

## 1.5 数据分析

运用 SPSS 19.0 软件进行 ANOVA 方差分析, 采用 Origin 2019 绘图并计算均值标准误 SEM, 数据用( $\bar{x} \pm s$ )表示。采用 SIMCA 14.1 软件进行主成分 PCA 分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 臭氧处理对扇贝鲜度的影响

臭氧是水产品减菌处理常见的方式<sup>[14]</sup>。挥发性盐基氮(TVB-N)是蛋白质分解产生的氨和胺类碱性物质, 是食品安全和评价水产品鲜度的重要标准<sup>[15]</sup>。硫代巴比妥酸(TBA)是与脂肪氧化密切相关<sup>[16]</sup>, 可用菌落总数、挥发性盐基氮和硫代巴比妥酸代表原料的新鲜度。扇贝臭氧水处理前、后的结果见图 1。臭氧处理能降低菌落总数约 1 个数量级, 并减少 48.4%的 TVB-N, 差异均达极显著水平( $P < 0.01$ )。TBA 略有上升, 差异不显著。TVB-N 是蛋白质在内源酶和微生物作用下分解产生的氨和胺类碱性物质, 臭氧处理能快速减少杂菌并破坏相关内源酶活性, 因此有利于降低 TVB-N 含量。

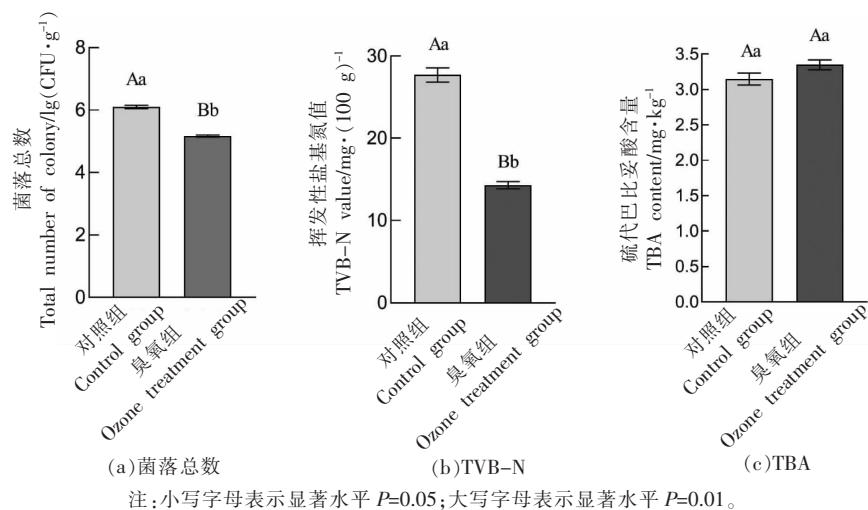


图 1 臭氧处理对菌落总数、TVB-N 和 TBA 的影响

Fig.1 Effects of ozone treatment on the total number of colonies, TVB-N and TBA

### 2.2 扇贝生物脱腥处理前、后的风味

原料组(CK 组)、臭氧处理组(C 组)、乳酸菌 RP38 发酵组(R 组)和混菌 RP38+JJ4 发酵组(RJ 组)的感官评价结果见图 2。CK 组和 C 组的扇贝

风味接近, 带有典型的海腥味和泥土味, R 组和 RJ 组的生物发酵都脱除了大部分腥味和土味, R 组具有典型的乳酸发酵特点和花果香, RJ 组则增加了酵母发酵的醇香味和鲜甜味。综上, 臭氧处理没

有显著改变对扇贝的风味,即脱腥效果不明显,而生物发酵改变了扇贝风味特征且脱腥效果显著。

### 2.3 生物脱腥前、后的挥发性成分

分别将C组、R组和RJ组进行HS-SPME-GC-MS解析,GC-MS总离子流图见图3。3个处理组图谱各不相同,说明生物发酵对扇贝挥发性成分组成影响较大。从韦恩图(图4)也可看出,各处理组的共有成分占58%,单菌发酵和混菌发酵分别新增成分20个和22个。

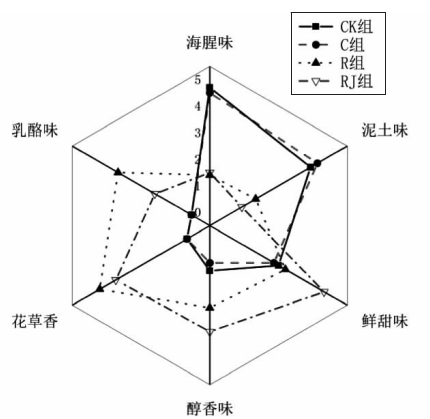


图2 扇贝生物脱腥感官剖面图

Fig.2 The sensory section of biological deodorization of the kelp

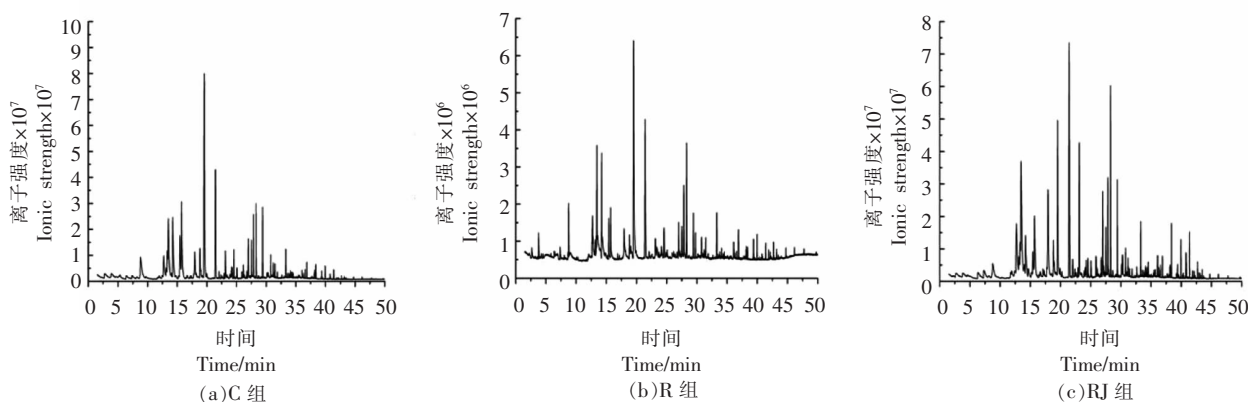


图3 不同处理组挥发性成分的GC-MS总离子流图

Fig.3 GC-MS total ion flow diagram of volatile flavor components in different treatment groups

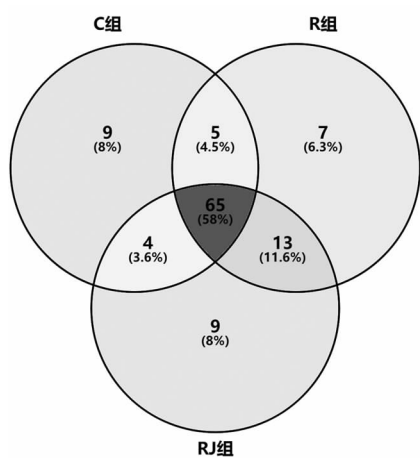


图4 各处理组的韦恩图

Fig.4 Venn diagram in different samples

共检测出112种成分(表1),3个处理组的主要挥发性成分分别是醛类(26.67%~34.64%)、醇类(19.09%~33.10%)、酮类(9.79%~11.59%)和烯炔类(6.41%~11.41%)。各处理组挥发性共有成分以醇类、醛类和酮类为主,占比较大的是:壬醛、2-乙基-己醇、正辛醛、庚醛、(+)-柠檬烯、正辛醇、3-癸烯-2-酮、2-十一酮、3-十二炔、1-壬醇、2-壬酮、癸醛等。各处理组中的酸类成分少且含量低,也未检出乙醇等酵母代谢产物,这可能与本试验采用的弱极性毛细管柱有关。也有报道认为HP-SPME技术对于强极性成分的萃取效果较差<sup>[17]</sup>。

C组挥发性成分含量最高的类型依次是醛类、醇类和烯炔类,两个生物发酵组则是醇类、醛类和酮类,说明生物发酵主要降解了醛类和烯炔类,增强了醇类和酮类物质。扇贝脱腥前挥发性成



表1 各处理组挥发性成分的GC-MS解析结果 (n=3)

序号	物质名称	英文名称	CAS	RI	分子式	C 组/%	R 组/%	RJ 组/%
1	2-氨基-5-甲基苯甲酸	2-Amino-5-methylbenzoic acid	2941-78-8	945	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	0.25±0.12	-	1.24±0.12
2	2-乙基丁酸	2-Ethylbutanoic acid	88-09-5	1 265	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.63±0.08	0.57±0.07	0.64±0.01
3	7-甲基-4-辛醇-乙酸	7-Methyl-4-octanyl acetate	33933-81-2	1 294	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	-	0.21±0.01	0.17±0.02
酸类								
1	1-戊醇	1-Pentanol	71-41-0	786	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	1.54±0.72	0.71±0.07	1.71±0.37
2	正乙醇	Hexanol	111-27-3	884	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	0.54±0.09	1.09±0.10	1.01±0.02
3	3-甲基环己醇	3-Methylcyclohexanol	591-23-1	996	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0.71±0.09	-	-
4	正庚醇	1-Heptanol	111-70-6	1 001	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	0.45±0.12	6.42±0.38	-
5	2-甲基丁醇	2-Methyl-1-butanol	137-32-6	1 002	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	-	-	6.26±0.26
6	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	3391-86-4	1 010	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	1.80±0.43	1.44±0.06	1.41±0.04
7	2-乙基己醇	2-Ethyl hexanol	104-76-7	1 064	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	7.68±0.53	7.27±0.17	4.86±0.17
8	正辛醇	1-Octanol	111-87-5	1 109	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	3.71±0.50	7.22±0.08	6.51±0.20
9	(9Z,12Z,15Z)-十八碳三烯-1-醇	(9Z,12Z,15Z)-Octadecatrien-1-ol	506-44-5	1 149	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O	0.23±0.01	0.30±0.04	0.22±0.03
醇								
10	1-壬醇	1-Nonanol	143-08-8	1 217	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	2.12±0.35	6.64±0.12	4.82±0.33
11	2-亚甲基-环戊烷丙醇	2-Methylene-cyclopentanepropanol	53544-48-2	1 241	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	-	-	0.56±0.01
12	2-丙基-1-庚醇	2-Propylheptanol	10042-59-8	1 261	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	0.07±0.04	0.08±0.01	0.05±0.02
13	1-癸醇	1-Decanol	112-30-1	1 321	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	0.20±0.02	0.59±0.05	0.40±0.03
14	1-癸烯-3-醇	1-Decen-3-ol	51100-54-0	1 331	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	1.60±0.02	1.72±0.07	1.23±0.05
15	十二醇	1-Dodecanol	112-53-8	1 443	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	0.18±0.01	0.15±0.00	0.13±0.02
16	1-二十醇	1-Eicosanol	629-96-9	1 489	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	0.05±0.02	-	-
17	1-十三醇	1-Tridecanol	112-70-9	1 535	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	-	0.1±0.01	0.09±0.01
18	红没药醇	α-Bisabolol	515-69-5	1 688	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	-	0.09±0.00	-
醇类								
1	6-甲基-2-庚酮	2-Heptanone, 6-methyl-	928-68-7	978	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	19.09±1.39	33.10±0.38	27.74±0.81
2	2-壬酮	2-Nonanone	821-55-6	1 127	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	0.09±0.04	-	0.04±0.01
3	(3E,5E)-辛-3,5-二烯-2-酮	3,5-Octadien-2-one	38284-27-4	1 129	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	2.11±0.09	2.08±0.04	1.71±0.02
4	异佛尔酮	Isophorone	78-59-1	1 155	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	1.04±0.11	1.19±0.02	1.09±0.01
5	植酮	Hexahydrofamesyl acetone	502-69-2	1 236	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	-	0.28±0.01	0.29±0.01
6	1-癸-3-酮	1-Decen-3-one	56606-79-2	1 328	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.38±0.04	-	-
						-	0.18±0.01	0.18±0.03

(续表 1)

序号	物质名称	英文名称	CAS	RI	分子式	C 组/%	R 组/%	RJ 组/%
7	3-十一酮	3-Undecanone	2216-87-7	1 336	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	-	0.16±0.02	0.16±0.01
8	2-十一酮	Undecan-2-one	112-12-9	1 341	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2.77±0.03	2.74±0.19	2.48±0.25
9	二环[3.3.1]壬烷-2,6-二酮	Bicyclo(3.3.1)nonane-2,6-dione	16473-11-3	1 366	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	-	0.29±0.03	0.23±0.01
10	3-癸烯-2-酮	3-Decen-2-one	10519-33-2	1 391	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	2.51±0.14	2.59±0.20	2.09±0.17
11	4-(1,1-二甲基丙基)环己酮	4-Tert-pentylcyclohexanone	16887-71-6	1 437	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	1.31±0.04	1.30±0.05	1.01±0.01
12	α-紫罗酮	α-Ionone	127-41-3	1 474	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	0.39±0.03	0.37±0.01	0.30±0.02
13	β-紫罗酮	β-Ionone	79-77-6	1 539	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	0.30±0.02	0.31±0.01	0.20±0.02
14	(Z)-氧代环十七烯-7-烯-2-酮	Oxacycloheptadec-7-en-2-one	7779-50-2	1 546	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0.03±0.02
15	2-十三烷酮	2-Tridecanone	593-08-8	1 555	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0.09±0.01	0.10±0.01	0.06±0.01
16	己醛	Hexanal	66-25-1	809	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	10.86±0.23	11.59±0.38	9.79±0.46
17	2-己烯醛	(2E)-2-Hexenal	6728-26-3	864	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	0.62±0.15	0.29±0.03	0.46±0.13
18	庚醛	Heptanal	111-71-7	917	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0.26±0.00	0.17±0.01	0.53±0.09
19	(2Z)-2-庚烯醛	(2Z)-2-Heptenal	57266-86-1	981	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	4.43±0.31	2.58±0.12	2.42±0.02
20	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	985	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0.55±0.00	0.88±0.08	0.32±0.06
21	正辛醛	Octanal	124-13-0	1 033	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	7.37±0.66	4.52±0.27	3.75±0.18
22	(E,E)-2,4-庚二烯醛	(E,E)-2,4-Heptadienal	4313-03-5	1 042	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	0.18±0.04	0.73±0.04	0.88±0.14
23	反-2-辛烯醛	(2E)-2-Octenal	2548-87-0	1 096	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	0.24±0.07	0.26±0.04	0.46±0.10
24	壬醛	Nonanal	124-19-6	1 141	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	15.45±1.37	12.51±1.15	9.22±0.11
25	(2E,6Z)-2,6-壬二烯醛	(2E,6Z)-2,6-Nonadienal	557-48-2	1 191	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	0.63±0.04	0.84±0.01	0.76±0.07
26	(2E)-2-壬烯醛	(2E)-2-Nonenal	18829-56-6	1 199	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	0.35±0.06	0.46±0.02	0.40±0.03
27	2-甲基十一醛	2-Methylundecanal	110-41-8	1 204	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	0.27±0.04	0.33±0.01	0.31±0.05
28	反-4-癸醛	(4E)-4-Decenal	65405-70-1	1 499	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.85±0.38	0.99±0.11	0.57±0.04
29	癸醛	Capraldehyde	112-31-2	1 251	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	-	0.12±0.00	-
30	(2E)-2-癸烯醛	(2E)-2-Decenal	3913-81-3	1 307	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.44±0.04	0.59±0.01	0.61±0.06
31	(2E,4E)-2,4-癸二烯醛	(2E,4E)-2,4-Decadienal	25152-84-5	1 368	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	-	-	0.32±0.07
32	2-十二烯醛	2-Dodecenal	4826-62-4	1 420	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	-	-	0.16±0.03
33	新铃兰醛	Lyral	31906-04-4	1 445	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0.91±0.16
34	十二醛	Dodecanal	112-54-9	1 461	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	0.71±0.09	0.49±0.04	0.36±0.02
35	13-甲基肉豆蔻醛	13-Methyltridecanal	75853-51-9	1 571	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	0.30±0.02	0.27±0.01	0.28±0.02
36	肉豆蔻醛	1-Tetradecanal	124-25-4	1 639	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	0.10±0.01	-	0.08±0.01
37	十五醛	pentadecanal	2765-11-9	1 678	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	0.28±0.02	0.27±0.02	0.27±0.01
38	十三醛	Tridecanal	10486-19-8	1 755	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	0.06±0.01	0.04±0.01	-

(续表 1)

序号	物质名称	英文名称	CAS	RI	分子式	C 组/%	R 组/%	RJ 组/%
24	十六醛	1-Hexadecanal	629-80-1	1 785	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	0.58±0.05	0.49±0.04	1.23±0.14
25	十八醛	Octadecanal	638-66-4	1 893	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	0.32±0.03	0.61±0.02	0.61±0.06
26	十七(碳)醛	Heptadecanal	629-90-3	1 955	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	-	0.2±0.02	0.39±0.05
27	二十烷醛	Icosanal	2400-66-0	2 001	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	-	0.5±0.03	0.86±0.05
	醛类					34.64±2.94	27.97±1.33	26.67±1.00
1	甲酸戊酯	Pentyl formate	638-49-3	785	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.34±0.07	0.23±0.04	0.26±0.02
2	D-(+)-泛醌内酯	DL-Pantolactone	599-04-2	1 112	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	-	0.89±0.03	-
3	氟 2-(5-氧代-2H-咪唑-2-基)-呋喃	5-[2-(Fluoroxy)-2-oxoethyl]-2(5H)-furanone	32486-23-0	1 137	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	-	0.22±0.05
4	辛酸乙酯	Ethyl caprylate	106-32-1	1 242	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.60±0.16	0.55±0.12	/
5	正己酸乙酯	Vinyl caproate	3050-69-9	1 285	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0.51±0.12	0.60±0.04	0.91±0.10
6	反-环己烷-1,4-二甲醇二乙酸酯	trans-1,4-Cyclohexylenedimethylene diacetate	10412-78-9	1 324	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	0.20±0.00	0.19±0.00	0.19±0.02
7	辛基丁酸酯	2-Ethylhexyl butanoate	25415-84-3	1 370	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	0.09±0.01	0.08±0.04	0.07±0.01
8	2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	6846-50-0	1 651	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub>	0.30±0.05	0.24±0.02	-
9	十四酸乙酯	Ethyl tetradecanoate	124-06-1	1 867	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0.06±0.01
10	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	84-74-2	2 042	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	0.05±0.00	-	-
	酯类					1.97±0.25	2.49±0.35	1.61±0.07
1	3,5,5-三甲基-1-己烯	3,5,5-Trimethyl-1-hexene	4316-65-8	1 002	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	4.10±0.81	-	-
2	(+)-柠檬烯	(+)-(R)-limonene	5989-27-5	1 058	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	3.86±0.45	2.79±0.21	1.77±0.09
3	2-壬烯	2-Nonyne	19447-29-1	1 105	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub>	0.32±0.11	0.49±0.01	0.48±0.01
4	3-十二烯	3-Dodecyne	6790-27-8	1 315	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	2.30±0.08	2.70±0.01	2.64±0.06
5	(6R)-6-[(E)-丁-1-烯基]环庚-1,4-二烯	(6R)-6-[(E)-But-1-Enyl]Cyclohepta-1,4-Diene	33156-93-3	1 416	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	0.24±0.02	0.28±0.01	0.28±0.07
6	(Z)-7-十五烯炔	(Z)-7-Pentadecen-5-yne	74744-49-3	1 453	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub>	-	0.34±0.03	0.36±0.01
7	1-二十二烯	1-Docosene	1599-67-3	1 496	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	0.10±0.01	0.12±0.00	0.05±0.02
8	β-蒎烯	β-Selinene	17066-67-0	1 549	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.28±0.02	0.30±0.01	0.20±0.01
9	十七烯	1-Heptadecene	6765-39-5	1 552	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	0.20±0.03	0.13±0.00	0.13±0.02
10	(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)环己烯	(S)-β-Bisabolene	495-61-4	1 569	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.12±0.01	0.11±0.02	0.10±0.01
11	α-律草烯	α-Caryophyllene	6753-98-6	1 599	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.18±0.03	0.14±0.04	0.14±0.02
12	1,8,11,14-十七烷四烯	1,8,11,14-Heptadecatetraene	71046-96-3	1 621	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	0.25±0.00	0.27±0.01	0.27±0.02
13	新植二烯	Neophytadiene	504-96-1	2 002	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	0.41±0.05	-	-

(续表 1)

序号	物质名称	英文名称	CAS	RI	分子式	C 组/%	R 组/%	RJ 组/%
烯烃类								
1	癸烷	Decane	124-18-5	1 029	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	11.41±1.09	7.25±0.09	6.41±0.24
2	2,6-二甲基辛烷	2,6-dimethyloctane	2051-30-1	1 014	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0.98±0.21	-	-
3	十一烷	Undecane	1120-21-4	1 028	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	-	2.17±0.24	-
4	2,2-二甲基癸烷	2,2-Dimethyldecane	17302-37-3	1 083	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.52±0.28	0.86±0.25	1.13±0.16
5	3-甲基十一烷	3-Methyl-Undecane	1002-43-3	1 211	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.36±0.17	0.42±0.02	0.31±0.05
6	3-亚甲基十一烷	3-Methylenundecane	71138-64-2	1 228	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0.19±0.06	0.2±0.01	0.17±0.03
7	十二烷	Dodecane	112-40-3	1 245	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0.74±0.15	0.73±0.07	0.52±0.09
8	1-硝基己烷	1-Nitrohexane	646-14-0	1 294	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	0.23±0.02	-	-
9	2-(1-甲基丙基)-[2.2.1]庚烷	2-(1-Methylpropyl)bicyclo[2.2.1]heptane	74663-93-7	1 346	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub>	0.36±0.04	0.36±0.04	0.18±0.03
10	十三烷	Tridecane	629-50-5	1 349	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0.17±0.02	0.17±0.00	0.10±0.02
11	7-甲基十七烷	7-Methylheptadecane	20959-33-5	1 384	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0.07±0.03	-	0.09±0.02
12	2-溴十二烷	2-Bromododecane	13187-99-0	1 420	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> Br	0.54±0.23	0.78±0.01	-
13	十四烷	Tetradecane	629-59-4	1 451	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0.67±0.02	0.66±0.02	0.45±0.12
14	1-亚甲基十一烷	1-Methylenespiro[5.5]undecane	27723-50-8	1 454	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub>	0.25±0.10	-	-
15	4-甲基十四烷	4-Methyltetradecane	25117-24-2	1 513	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	-	0.10±0.01	-
16	正十五烷	Pentadecane	629-62-9	1 560	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	-	0.44±0.01	0.33±0.02
17	2-甲基二十四(碳)烷	2-Methyltetracosane	1560-78-7	1 617	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	0.16±0.01	0.19±0.00	0.16±0.02
18	正十八烷	Octadecane	593-45-3	1 664	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	-	0.20±0.01	-
19	姥鲛烷	Pristane	1921-70-6	1 773	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	0.29±0.04	0.27±0.01	0.23±0.02
烷烃类								
1	2-氨基甲基-4-氨基苯酚	4-Amino-2-aminomethylphenol	79352-72-0	1 054	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	5.19±0.99	6.83±0.51	3.98±0.54
2	萘	Naphthalene	91-20-3	1 223	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	0.33±0.01	0.51±0.03	0.27±0.01
3	5-酮基己腈	5-Ketohexanenitrile	10412-98-3	1 291	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO	0.22±0.12	0.30±0.03	0.25±0.05
4	2-甲基戊酸酐	2-Methylpentanoic anhydride	63169-61-9	1 304	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	0.63±0.05	0.52±0.02	0.40±0.03
5	1,3-二叔丁基-苯	1,3-Bis(1,1-Dimethylethyl)-Benzene	1014-60-4	1 337	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	0.13±0.01	0.16±0.00	0.15±0.01
6	2,6-二叔丁基对甲酚	Butylated Hydroxytoluene	128-37-0	1 564	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	0.25±0.02	0.24±0.02	0.18±0.03
7	4,5-二氯喹啉	4,5-Dichloroquinoline	21617-18-5	1 960	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N	0.11±0.01	0.14±0.02	0.30±0.03
其它						1.67±0.10	2.04±0.04	1.44±0.16



分含量较高的依次是：壬醛、2-乙基-己醇、正辛醛、庚醛、3,5,5-三甲基-1-己烯、(+)-柠檬烯、正辛醇、2-十一酮、3-癸烯-2-酮、3-十二炔、1-壬醇、2-壬酮、癸醛、1-辛烯-3-醇、1-癸烯-3-醇等。单菌发酵的 R 组则是：壬醛、2-乙基-己醇、正辛醇、1-壬醇、正庚醇、正辛醛、(+)-柠檬烯、2-十一酮、3-十二炔、3-癸烯-2-酮、庚醛、2,6-二甲基辛烷、2-壬酮、1-癸烯-3-醇、1-辛烯-3-醇等。混菌发酵的 RJ 组是：壬醛、正辛醇、2-甲基丁醇、2-乙基-己醇、1-壬醇、正辛醛、3-十二炔、2-十一酮、庚醛、3-癸烯-2-酮、(+)-柠檬烯、2-壬酮、1-辛烯-3-醇、十六醛、1-癸烯-3-醇等。

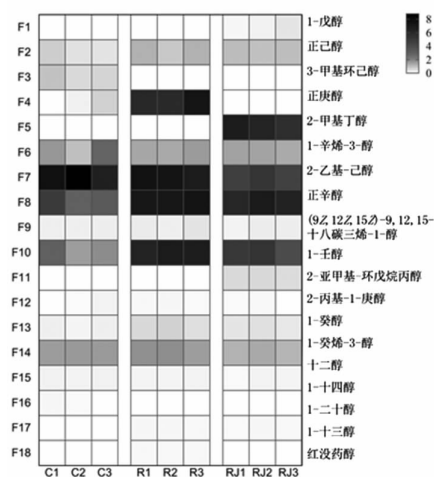
#### 2.4 生物脱腥对挥发性成分类型的影响

8 类成分的方差分析及其含量对比见图 5。方差齐性分析显示,除烯炔类,其它 7 类成分均为方差齐性。对齐性成分做方差分析,醇类和醛类的差异达极显著水平,是构成生物脱腥前、后挥发性风味的差异主体。醛类对挥发性风味贡献较大,在生物发酵前、后都是最重要的主体成分;醇类产生品质柔和的气味,是鱼肉等水产品的重要贡献因素;饱和酮类物质是不饱和脂肪酸氧化形成的稳定羟过氧化物,气味阈值较高,对嗅觉影响不大;烷烃类通常阈值较高,对挥发性风味影响较小<sup>[18]</sup>。

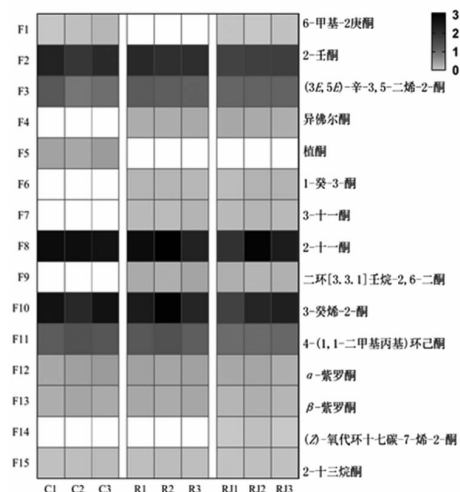
C 组含量显著高于其它两个发酵组的主要有:3-甲基环己醇、2-乙基-己醇、十二醇、2-壬酮、植酮、己醛、庚醛、正辛醛、壬醛、癸醛、十三醛、肉

豆蔻醛、3,5,5-三甲基-1-己烯、新植二烯、癸烷、1-硝基己烷、1-亚甲基-十一烷,这些成分可以认为是被生物发酵降解的成分,以醇类和低级醛为主。低级碳醛往往是扇贝中脂质降解或氧化的产物<sup>[19]</sup>。短链饱和脂肪醛大多具有刺鼻气味,如壬醛、正辛醛、庚醛和癸醛,不饱和酮与醛类往往有加和作用,对腥味物质起增强作用<sup>[20]</sup>。

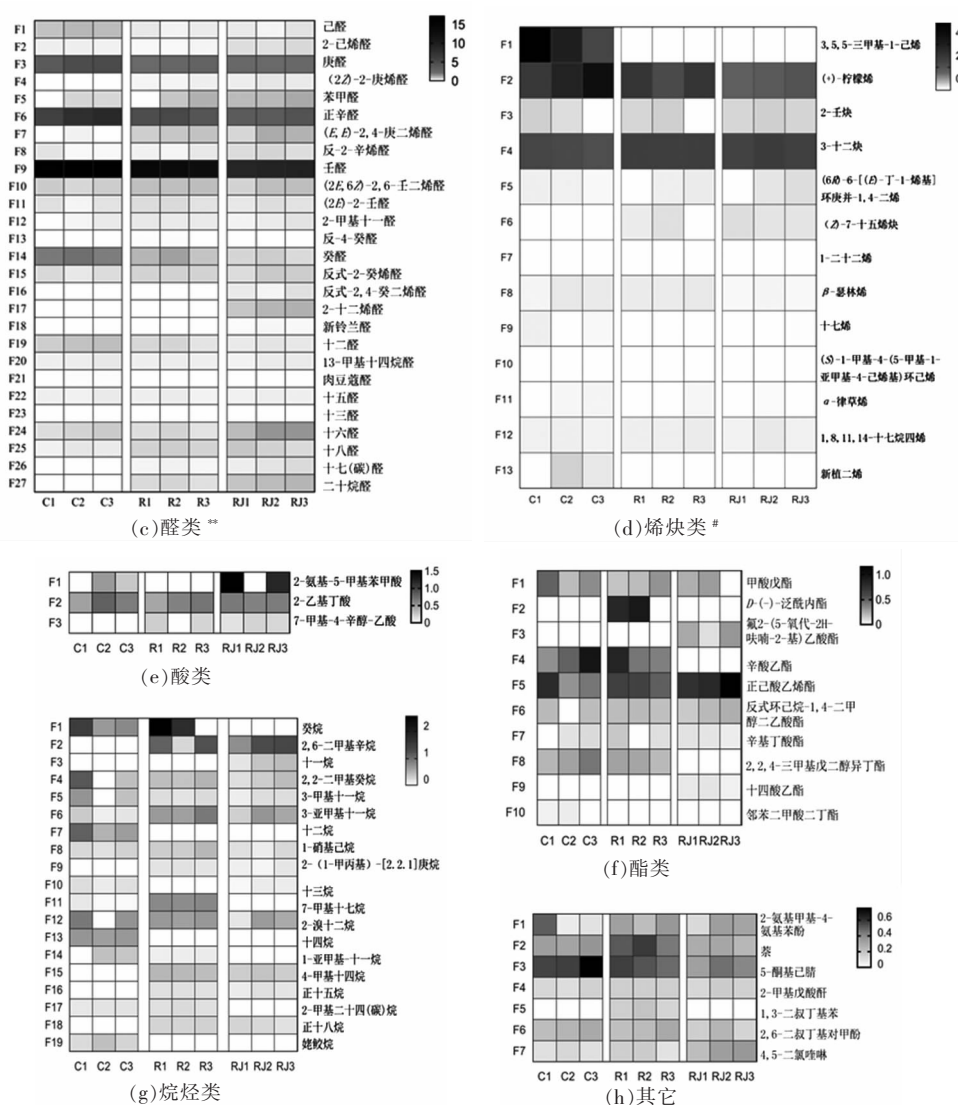
R 组新增或增加较多的成分可认为是乳杆菌 RP38 的特征代谢产物,有 7-甲基-4-辛醇-乙酸、正庚醇、正辛醇、1-壬醇、异佛尔酮、1-癸-3-酮、3-十一酮、二环[3.3.1]壬烷-2,6-二酮、(2Z)-2-庚烯醛、十七(碳)醛、二十烷醛、(Z)-7-十五烯炔、2,6-二甲基辛烷、十一烷、正十五烷。与 C 组和 R 组相比,RJ 组新增或增加较多的可能是酿酒酵母 JJ4 的特征代谢产物:2-氨基-5-甲基苯甲酸、1-戊醇、2-甲基丁醇、2-亚甲基-环戊烷丙醇、反式-2,4-癸二烯醛、2-十二烯醛、新铃兰醛、氟 2-(5-氧代-2H-咪喃-2-基)乙酸酯。两个生物发酵组含量较高的是醇类、不饱和醛类和酮类,说明生物发酵主要降解饱和脂肪醛类和烯炔类,增加不饱和醛、醇类和酮类物质。短链不饱和醛多有愉快的较浓郁的果香,醇类大多产生品质柔和的气味,酮类是不饱和脂肪酸受热氧化和降解的产物,常带有花香和果香,并随碳链增加而呈现出更加明显的花香芬芳<sup>[21]</sup>。



(a) 醇类 \*\*



(b) 酮类



注:#代表方差齐性( $P < 0.05$ );\*代表ANOVA分析差异显著( $P < 0.05$ ),\*\*代表ANOVA分析差异极显著( $P < 0.01$ )。

图5 各类物质的相对含量

Fig.5 Relative content of various substances

## 2.5 4类挥发性骨架风味的主成分分析

将占比最高的醛类、醇类、酮类及烯炔类进行主成分分析,以明确影响各处理组风味的重要挥发性成分。采用散点载荷双标图解释样品间组分不同维度的显著差异,3个处理组载荷分析结果见图6。3个样品分别处于不同象限,说明样品间差异较明显,C组与两个生物发酵组分别处于Y轴两侧,这说明生物发酵对扇贝挥发性风味影响较大,各成分与样品间的距离可视为影响样品风味特性的重要程度。结合表1进行综合分析,可以找到各组样品的特征风味成分。

C组特征风味成分有3-甲基环己醇、十二醇、

6-甲基-2庚酮、植酮、己醛、庚醛、正辛醛、癸醛、十二醛、3,5,5-三甲基-1-己烯等,其中饱和醛类相对含量高,己醛、正辛醛、庚醛和癸醛被证实大量存在于贝类<sup>[22-23]</sup>、鱼类<sup>[11]</sup>和海带<sup>[12]</sup>等水产品中,高浓度时有酸败和令人作呕的气味,是腥味重要来源,而在低浓度时则呈现青草香味、果香味<sup>[24]</sup>。

R组特征成分较为简单,有正庚醇、(9Z,12Z,15Z)-9,12,15-十八碳三烯-1-醇、红没药醇、反-4-癸醛、(2E)-2-壬醛等,红没药醇具有花草清香<sup>[24]</sup>,正庚醇具有淡奶油香气<sup>[25]</sup>,反-4-癸醛则具有香草青辛味。RJ组特征是以支链不饱和醛类成分为主,如1-戊醇、苯甲醛、反-2-辛烯醛、反式-2,

4-癸二烯醛、2-十二烯醛、新铃兰醛、十六醛、2-甲基丁醇、2-亚甲基-环戊烷丙醇、2-己烯醛等,除了2-己烯醛和反-2-辛烯醛,其它成分均为RJ组新增成分,说明这些成分是酿酒酵母JJ4的代谢产

物。其中,1-戊醇具有鲜糯果香<sup>[26]</sup>,2-甲基丁醇是酵母菌的主要代谢副产物<sup>[27]</sup>,2-十二烯醛和新铃兰醛具有清淡而甜润的花香气息<sup>[28]</sup>。混菌发酵能赋予扇贝更丰富多样的良好风味组成。

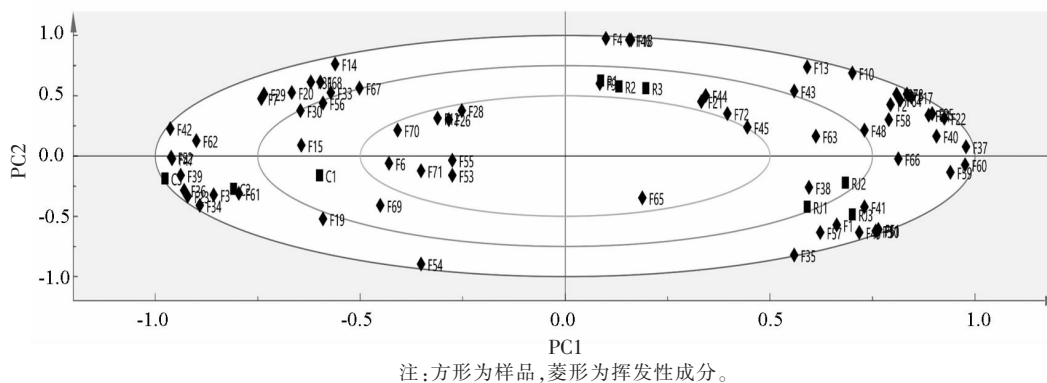


图 6 生物脱腥前、后挥发性风味的散点载荷双标图

Fig.6 Scatter load double plot of the volatile flavor compounds in microbiological deodorization

## 2.6 关键风味活性成分的贡献评价

为进一步评价影响嗅觉的特征风味活性成分,基于可查阅到的感官阈值,综合表 1 和图 5、图 6 的分析,选取含量占比高、变化幅度大及主成分分析特征显著的成分进行 ROAV 计算,结果见表 2。根据 ROAV 法获得 3 种样品中均以正辛醛的 OAV 值最高,定义正辛醛的 ROAV 值为 100,所有成分均满足  $0 < \text{ROAV} < 100$ ,一般认为主体风味活性成分的  $\text{ROAV} \geq 1$ ,  $0.1 \leq \text{ROAV} < 1$  的成分对整体风味起重要辅助或修饰作用。C 组主体风味活性成分是正辛醛、(2E)-2-壬醛、壬醛、1-壬醇、庚醛、癸醛和己醛;R 组和 RJ 组均是正辛醛、(2E)-2-壬醛、1-壬醇、壬醛、庚醛、癸醛、正辛醇;己醛、正庚醇、2-壬酮和 (2Z)-2-庚烯醛对 R 组风味有修饰作用;己醛、(2Z)-2-庚烯醛和反-2-辛烯醛对 RJ 组风味有修饰作用。

## 3 结论与讨论

臭氧水被证实具有高效杀菌功效,扇贝解冻后经臭氧处理可降低菌落总数约 1 个数量级,减少 48.4% 的 TVB-N,达到显著减菌与保持原料鲜度的目的,然而,无脱除腥味的效果。扇贝挥发性风味成分以醇类、醛类和酮类为主,脱腥前、后的醛类和醇类物质差异达极显著水平,壬醛、正辛

醛、庚醛、癸醛等低级饱和醛占比大且阈值低,是扇贝的主要腥味来源<sup>[30]</sup>,生物脱腥主要路径是减少具有典型腥臭味的低分子碳链醛类腥味物质,增加支链脂肪醛物质和醇类。单菌发酵及复合发酵均有显著的生物脱腥效果,分别新增成分 20 个和 22 个,R 组中正庚醇和 1-壬醇、2,6-二甲基辛烷等优势成分在 RJ 组中大幅减少甚至消失,这可能是因为这些成分是酿酒酵母 JJ4 的代谢底物,或者某些代谢路径受到不同菌属间的互作效应。

主成分分析显示,乳杆菌 RP38 代谢产生的特征风味产物是正庚醇、红没药醇、(2E)-2-壬醛、反-4-癸醛等,酿酒酵母 JJ4 的代谢特征风味产物包括 1-戊醇、2-甲基丁醇、2-亚甲基-环戊烷丙醇、2-己烯醛、苯甲醛、反-2-辛烯醛、反式-2,4-癸二烯醛、2-十二烯醛、新铃兰醛、十六醛等,如采用混菌发酵能产生更复杂丰富的良好风味,实现脱腥增效。ROVA 分析显示:正辛醛、(2E)-2-壬醛、壬醛、1-壬醇、庚醛、癸醛是扇贝脱腥前、后的主体风味活性成分,正庚醇、2-壬酮、(2Z)-2-庚烯醛和反-2-辛烯醛是生物脱腥后的重要修饰性风味成分,生物脱腥通过改变影响嗅觉的主体风味及修饰风味成分的含量和比例,实现减少腥味和掩盖腥味的目的。

GC-MS 分析方法是现在最常见的挥发性风

表2 主要特征成分的ROAV值

Table 2 ROAV values of the main characteristic components

序号	关键风味成分	感觉阈值/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ [29]	ROAV		
			C组	R组	RJ组
1	1-戊醇	5.0000	-	-	0.0010
2	正庚醇	0.2000	0.0210	0.4980	-
3	2-甲基丁醇	6.0000	-	-	0.0200
4	2-乙基-己醇	270.0000	-	-	-
5	正辛醇	0.0540	0.6520	2.0730	2.2540
6	1-壬醇	0.0020	10.0630	51.4540	44.9960
7	十二醇	1000.0000	-	-	-
8	2-壬酮	0.0800	0.2510	0.4040	-
9	异佛尔酮	4.0000	-	0.0010	0.0010
10	2-十一酮	7.0000	0.0040	0.0060	0.0070
11	己醛	0.0075	1.0970	0.5990	0.7890
12	2-己烯醛	0.1500	-	0.0180	0.0580
13	庚醛	0.0100	4.2090	4.0040	4.5280
14	(2Z)-2-庚烯醛	0.0100	-	0.3510	0.6040
15	苯甲醛	0.5000	0.0100	0.0270	0.0370
16	正辛醛	0.0007	100.0000	100.0000	100.0000
17	反-2-辛烯醛	0.0800	0.0290	0.0510	0.1150
18	壬醛	0.0150	10.7720	13.9860	11.4800
19	(2E)-2-壬醛	0.0001	41.9300	89.1140	94.1950
20	癸醛	0.0070	2.5050	2.1850	1.5210
21	反式-2,4-癸二烯醛	1.0000	-	-	0.0060
22	十二醛	0.5000	0.0140	0.0150	0.0130
23	肉豆蔻醛	0.0600	0.0150	-	0.0240
24	(+)-柠檬烯	500.0000	-	-	-

注：“-”表示未检出，或ROVA<0.0001。

味物质解析手段,然而,不同化合物在同一时间洗脱出来,无法有效分离挥发性物质<sup>[31]</sup>。后续可借助现在兴起的气相色谱-嗅觉测量法(GC-O)和全二维气相色谱-飞行时间质谱法(GC×GC-TOFMS),前者能从大量挥发性物质中挑选出气味活性成分并衡量其贡献,后者具有分辨率高、灵敏度高、峰容量大、分离速度快、定性定量准确性好等特点。

### 参 考 文 献

- [1] 邹建威,曹善茂,李晓雨,等.岩扇贝原种和繁育后代肠道和内脏团细菌多样性分析[J].大连海洋大学学报,2019,34(3):323-331.  
ZOU J W, CAO S M, LI X Y, et al. Bacterial diversity in intestine and viscera of rock scallop *Cras-*  
*sadoma gigantean*[J]. Journal of Dalian Ocean University, 2019, 34(3): 323-331.
- [2] CHEN J, HUANG J, DENG S G, et al. Combining ozone and slurry ice to maximize shelf-life and quality of bighead croaker (*Collichthys niveatus*)[J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 53(10): 1-10.
- [3] 许劲,孙丽滢,郭吉泰.扇贝裙边酶解过程中呈味组分的变化规律研究[J].现代食品科技,2019,35(7):121-127.  
XU J, SUN L Y, GUO J T. Study on the changes in taste-active components during enzymatic hydrolysis of scallop brim[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(7): 121-127.
- [4] 李兆杰.水产品化学[M].北京:化学工业出版社,2007:121-122.  
LI Z J. Aquatic product chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 121-122.



- [5] ZHANG C H, HIRANO T, SUZUK T, et al. Engymatically generated specific volatile compounds in ayu tissues[J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1992, 58(3): 559-565.
- [6] 杨玉平, 熊光权, 程薇, 等. 水产品异味物质形成机理、检测及去除技术研究进展[J]. *食品科学*, 2009, 30(23): 533-538.
- YANG Y P, XIONG G Q, CHENG W, et al. Review on formation mechanism, analysis and removal technologies of fishy off-odor [J]. *Food Science*, 2009, 30(23): 533-538.
- [7] 密更, 李婷婷, 仪淑敏, 等. 人工接种乳酸菌发酵鱼糜的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(5): 302-312.
- MI G, LI T T, YI S M, et al. The research advance of fermented surimi inoculated with lactic acid bacteria[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(5): 302-312.
- [8] 王求娟, 郑珍珍, 蔺佳良, 等. 利用传统酒酿发酵改善鳕鱼风味[J]. *中国食品学报*, 2015, 15(7): 203-209.
- WANG Q J, ZHENG Z Z, LIN J L, et al. Studies on the flavor improvement of *Katsuwonus pelamis* by using traditional fermented glutinous rice fermentation [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2015, 15(7): 203-209.
- [9] 吴建中, 王倩倩, 廖顺, 等. 安琪酵母发酵对秋刀鱼汤的脱腥作用原因分析[J]. *食品发酵工业*, 2019, 45(7): 217-224.
- WU J Z, WANG Q Q, LIAO S, et al. Causes analysis of deodorization of saury soup by angel yeast fermentation[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(7): 217-224.
- [10] 黄忠白, 明庭红, 董丽莎, 等. 金枪鱼鱼白的植物乳杆菌发酵脱腥增香作用研究[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(2): 147-154.
- HUANG Z B, MING T H, DONG L S, et al. Studies on the deodorization during fermentation of tuna's milt by *Lactobacillus plantarum*[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(2): 147-154.
- [11] 明庭红, 裘迪红, 周君, 等. 基于植物乳杆菌发酵草鱼脱腥增香的研究[J]. *中国食品学报*, 2017, 17(10): 202-210.
- MING T H, QIU D H, ZHOU J, et al. Analysis of the deodorization and aroma during fermentation of grass carp by *Lactobacillus plantarum*[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2017, 17(10): 202-210.
- [12] 王红丽, 梁璋成, 何志刚, 等. 生物发酵脱腥海带的挥发性风味物质分析[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(6): 295-303.
- WANG H L, LIANG Z C, HE Z G, et al. Analysis of volatile flavor compounds from microbial fermented deodorization kelp[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 20(6): 295-303.
- [13] 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 D Y, ZHOU G H, XU X L. 'ROAV' method: A new method for determining key odor compounds of rugao ham[J]. *Food Science*, 2008, 29(7): 370-374.
- [14] 郭姗姗, 荣建华, 赵思明, 等. 臭氧水处理对冰温保鲜脆肉鲩鱼片品质的影响[J]. *食品科学*, 2009, 30(24): 469-473.
- GUO S S, RONG J H, ZHAO S M, et al. Effect of ozone treatment on quality of crisped grass carp fillets stored at ice temperature[J]. *Food Science*, 2009, 30(24): 469-473.
- [15] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准鲜、冻动物性水产品: GB/T 2733-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015: 1-2.
- National Health and Family Planning Commission. Food safety national standard fresh and frozen animal aquatic products: GB/T 2733-2015[S]. Beijing: China Standards Press, 2015: 1-2.
- [16] 刘奇. 鲟鱼腥味物质特征及其与脂肪酸氧化的关系研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- LIU Q. Study on the off-flavor compounds character of sturgeon and their relationship with lipid oxidation [D]. Qindao: Ocean University of China, 2013.
- [17] 陈双. 中国黄酒挥发性组分及香气特征研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- CHEN S. Characterization of the volatile and aroma profile of Chinese rice wine[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [18] YANG W J, YU J, PEI F, et al. Effect of hot air drying on volatile compounds of *Flammulina velutipes* detected by HS-SPME-GC-MS and electronic nose[J]. *Food Chemistry*, 2016, 196(6): 860-866.



- [19] 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.
- [20] 杨倩倩, 邱杨, 余以刚, 等. 养殖大黄鱼脱脂脱腥处理前后挥发性成分的变化[J]. 食品科学, 2012, 33(14): 206-210.  
YANG Q Q, QIU Y, YU Y G, et al. Volatile component analysis in fresh and defatted deodorized *Pseudosciaena crocea*[J]. Food Science, 2012, 33(14): 206-210.
- [21] 王珏, 林亚楠, 马旭婷, 等. 鲈鱼干制过程中风味物质及风味活性物质分析[J]. 中国食品学报, 2019, 19(9): 269-278.  
WANG J, LIN Y N, MA X T, et al. Analysis of volatile compounds and odor-active compounds in dried mackerel[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(9): 269-278.
- [22] 祝亚辉. 华贵栉孔扇贝干贝生产工艺的改良及其风味形成机制的初步研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2017.  
ZHU Y H. Improvement of drying process of *Chlamys nobilis* scallop and formation mechanism of its flavor components[D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2017.
- [23] MORITA K, KUBOTA K, AISHIMA T. Investigating sensory characteristics and volatile components in boiled scallop aroma using chemometric techniques[J]. Food Chemistry, 2002, 78(1): 39-45.
- [24] 孙小鑫. 天然茉莉、菊花精油香气协同作用机制研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2019.  
SUN X X. Study on aroma perceptible interaction of natural jasmine and chrysanthemum essential oils[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2019.
- [25] 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.  
WANG D, DAN T, SUN T S, et al. Analysis of key volatile compounds in fermented cow milk produced by pure and mixed cultures by SPME-GC-MS combined with ROAV[J]. Food Science, 2017, 38(8): 145-152.
- [26] 褚能明, 柯剑鸿, 袁亮. 不同鲜食甜糯玉米挥发性风味物质主成分分析[J]. 核农学报, 2017, 31(11): 2175-2185.  
CHU N M, KE J H, YUAN L. Principal components analysis for volatility of flavor compositions in different fresh sweet glutinous corn[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2017, 31(11): 2175-2185.
- [27] 孙宗保. 镇江香醋挥发性成分分析及醋龄的识别研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014.  
SUN Z B. Analysis of volatile components and study on age discrimination of Zhenjiang aromatic vinegar[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014.
- [28] 唐健. 新铃兰醛的合成及应用[J]. 河北化工, 2009, 32(12): 10-11.  
TANG J. Synthesis and application of lylal[J]. Coal and Chemical Industry, 2009, 32(12): 10-11.
- [29] 里奥·范海默特. 化合物香味阈值汇编[M]. 刘强, 冒德寿, 汤峨, 译. 北京: 科学出版社, 2015: 1-228.  
VAN H·LEO. Compilation of fragrance thresholds for compounds[M]. LIU Q, MAO D S, TANG E, translation. Beijing: Science Press, 2015: 1-228
- [30] FENG Y Z, CAI Y, FU X, et al. Comparison of aroma-active compounds in broiler broth and native chicken broth by aroma extract dilution analysis (AEDA), odor activity value (OAV) and omission experiment[J]. Food Chemistry, 2018, 265(1): 274-275.
- [31] PARASTAR H, RADOVIC J R, BAYONA J M, et al. Solving chromatographic challenges in comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry using multivariate curve resolution-alternating least squares[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(19): 6235-6249.

## Analysis of Volatile Flavor Components in Scallop Based on Biological Deodorization

Lin Xiaozi<sup>1,2</sup>, Liang Zhangcheng<sup>1,2</sup>, Wei Hang<sup>3</sup>, He Zhigang<sup>1,2\*</sup>, Lin Xiaojie<sup>1,2</sup>, Su Hao<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Agricultural Engineering Technology, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350003

<sup>2</sup>Fujian Key Laboratory of Agricultural Products (Food) Processing, Fuzhou 350003

<sup>3</sup>Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology Research,

Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou 350003)

**Abstract** Objective: To analyze the effects of biological deodorization by microbial fermentation of scallop on the main volatile flavor components of scallop, and to clarify the mechanism of biological deodorization. Method: Combined with ozone pretreatment, respectively adopt single bacteria (*Lactobacillus* RP38) and mixed bacteria (*Lactobacillus* RP38 + *Saccharomyces cerevisiae* JJ4) to biological trends of scallops. The volatile flavor components were analyzed by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), and identified by multivariate statistical methods and ROAV (relative odor activity value). Results: Ozone treatment could reduce the total number of bacterial colonies by about 1 order of magnitude and 48.4% TVB-N, which had little effect on flavor. The different flavor of scallop before and after biological deodorization was constructed by aldehydes and alcohols. The low saturated aldehydes and alkynes were mainly degraded by biological fermentation, and unsaturated fatty aldehydes, alcohols and ketones were increased. Principal component analysis showed that the characteristic products of single fermentation were 1-heptanol,  $\alpha$ -bisabolol, (2E)-2-nonenal, etc., while the characteristic products of mixed fermentation were 1-pentanol, benzaldehyde, (2E)-2-octenal and lylal, etc. The mixed fermentation could produce more abundant and diverse volatile flavor components. ROAV analysis showed that the active components of volatile flavor of scallop were octanal, (2E)-2-nonenal, nonanal, 1-nonanol, heptanal and capraldehyde. 1-Heptanol, 2-nonanone, (2Z)-2-heptenal and (2E)-2-octenal were the important flavor modifying components after biological deodorization. Conclusion: The ozone treatment could maintain the freshness of scallop. Ozone treatment could keep scallop fresh. Biological deodorization mainly through degradation of low-grade aldehydes with odor characteristics, and the fresh unsaturated aldehydes and alcohols were produced. The mixed fermentation could achieve the synergistic deodorization effect.

**Keywords** scallops; biological deodorization; volatile components; ROAV; GC-MS; ozone treatment