

## 蓝莓花青素对罗非鱼鱼皮脱腥及挥发性风味物质的影响

熊华兴, 何远菊, 王辉, 陈雷, 滕慧\*

(广东海洋大学食品科技学院 广东省水产品加工与安全重点实验室 广东省海洋生物制品工程实验室  
广东省海洋食品工程技术研究中心 水产品深加工广东普通高等学校重点实验室 广东湛江 524088)

**摘要** 目的:研究蓝莓花青素(BA)对罗非鱼鱼皮挥发性化合物的影响,揭示其脱腥机理。方法:采用不同质量浓度的蓝莓花青素处理罗非鱼鱼皮,通过电子鼻、GC-IMS、GC-MS等分析风味物质的变化。结果:0.03,0.06,0.12,0.24 mg/mL BA组鱼皮在表征风味物质的电子鼻传感器中,获得比空白组和对照组(0.06 mg/mL GA)较低的响应值,特征传感器 W2S、W1W、W1S中空白组响应值分别为 1.106,1.196,1.114,表明 BA 处理可有效减少鱼皮中的醇、醛、酮类、含硫化合物、芳香族化合物等物质。GC-IMS 鉴定指纹图结果表明,经 BA 处理的鱼皮的挥发性物质与空白组存在差异。GC-MS 定量结果再次验证鱼皮中的特征性风味化合物的含量及气味活性值受 BA 的影响,庚醛含量由 159.16  $\mu\text{g}/\text{kg}$  减少到 121.46  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,辛醛含量由 121.62  $\mu\text{g}/\text{kg}$  减少到 99.90  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,壬醛含量由 445.57  $\mu\text{g}/\text{kg}$  减少到 419.58  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ( $P<0.05$ )等,BA 处理使鱼皮中反式-2-壬烯醛的含量出现显著差异,0.03 mg/mL BA 组含量为 17.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ( $P<0.05$ ),并通过气味活性值变化评估了单个挥发性化合物对罗非鱼风味的相对重要性。结论:本研究揭示了 BA 对罗非鱼鱼皮中特征性风味成分变化有影响,BA 处理减少了鱼皮中风味物质在电子鼻特征传感器上所引起的响应值,并使鱼皮风味物质的含量有所减少,具有改善罗非鱼鱼皮贮藏期间品质变化的作用,并揭示了其对特征风味的形成过程的作用机理。

**关键词** 罗非鱼皮; 蓝莓花青素; 定量; 定性; 气味活性值

**文章编号** 1009-7848(2024)04-0381-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.04.036

罗非鱼(*Oreochromis mossambicus*)味道鲜美,价格低廉,且含有丰富的优质蛋白、氨基酸、矿物质及不饱和脂肪酸<sup>[1]</sup>。现阶段,罗非鱼常被加工成冷冻鱼片,销往世界各地<sup>[2]</sup>。然而,加工后的大部分鱼体,如鱼头、鱼骨、鱼皮及鱼鳞等副产物综合利用率低,造成资源浪费和环境污染,引发了界的关注<sup>[3]</sup>。

罗非鱼皮是罗非鱼片和鱼糜加工中常见的副产品<sup>[4]</sup>,其具有很多优点。研究表明,罗非鱼鱼皮具有良好的营养价值,富含蛋白质,可用于提取胶原蛋白<sup>[5]</sup>、明胶<sup>[6]</sup>和胶原蛋白肽<sup>[7]</sup>。鱼皮具有与人类皮肤相似的形态和高断裂拉伸性的优势,能促进伤口愈合,可用于治疗成人和儿童烧伤皮肤的异种移植物<sup>[8]</sup>。此外,相关研究表明鱼皮具有清除自由基和保护红细胞的能力<sup>[9]</sup>,促进钙和铁吸收的能力<sup>[10]</sup>等,是食品及医疗领域相关功能性材料的优

质原料。

然而,罗非鱼皮作为一种低脂肪含量、高优质蛋白质含量的原料,存在着区别于海鲜鲜味的特殊腥味,这些腥味物质一方面来源于外界环境,鱼通过鳃、肠、皮肤等器官吸收这类外源化合物,再富集到鱼体组织上,从而产生土腥味;另一方面,还通过鱼体脂肪氧化,微生物作用,还原糖和氨基酸的美拉德反应等产生,并受到养殖模式、加工条件、前处理方式等多方面的影响。鱼腥味的产生使鱼皮制品品质降低,带来不良风味,较大程度地限制了鱼皮类产品的精深加工和利用<sup>[11]</sup>。

目前对鱼制品的去腥处理常用香辛料和食盐。香辛料能够掩盖鱼体腥味,主要是香辛料中的有机成分与鱼体腥味物质发生反应,如生姜中的姜醇、姜酚以及花椒中的川辣素等与腥味物质反应,起到去异增香的作用<sup>[12]</sup>。随着生活水平及营养认知的提高,在食品加工中运用具有生物活性的天然物质,越来越受到消费者的青睐。相关研究发现,将天然抗氧化剂浸泡或者涂覆应用于鱼或其它海产品可有效改善水产品的品质和感官。如:Shao 等<sup>[13]</sup>报道鼠尾草酸(RA)、原花青素(PA)、槲

收稿日期: 2023-07-30

基金项目: 广东省教育厅普通高校园科项目  
(2023ZDZX2026)

第一作者: 熊华兴,男,本科生

通信作者: 滕慧 E-mail: tenghui850610@126.com

皮素(QE)等几种多酚类物质处理鱼片后,可有效保持罗非鱼片在冷冻过程中的新鲜度,对于维持罗非鱼片的色泽和风味品质有较好的效果。蓝莓花青素(Blueberry anthocyanin,BA)含有大量的高抗氧化活性成分矢车菊素-3-O-葡萄糖苷,具有保护神经、改善视力、抗糖尿病和抗肥胖、抗癌、抗炎和抗菌等生理活性效果,现已广泛应用于天然食品着色剂及功能性保健食品成分<sup>[4]</sup>。

根据前期试验发现,BA对罗非鱼鱼皮的风味有改善作用,而未见相关研究报道。本文在前期试验的基础上,继续探究蓝莓花青素粗提物对罗非鱼鱼皮品质和风味的影响。采用电子鼻、GC-IMS、GC-MS分析BA对鱼皮中关键腥味特征物质含量及气味活性值(OVA)的影响,为罗非鱼脱腥以及深加工和品质管理提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及试剂

新鲜罗非鱼,湖光市场(湛江,广东,中国);蓝莓粉(25%),西安圣青生物科技有限公司(西安,陕西,中国);仲辛醇(2-Octanol,GC,纯度 $\geq 99.5\%$ ),广东省麦克林有限公司(广州,广东,中国)。

### 1.2 仪器与设备

PEN3电子鼻,德国施维林;FlavourSpec气相离子迁移谱,德国多特蒙德;GCMS-TQ8050NX三重四极杆气相色谱质谱联用仪,日本岛津;1260 Infinity II高效液相色谱仪,美国安捷伦。

### 1.3 蓝莓花青素的LC-MS分析

根据Lang等<sup>[5]</sup>的方法进行修改。

LC-MS/MS分析是使用气质(Waters XEVO G2-XS QTof)联用的超高效液相色谱系统进行。

液相系统条件:使用Waters ACQUITY UPLC BEH C18色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm,1.7  $\mu$ m)进行液相色谱分离。流动相为0.1%甲酸水溶液(溶剂A)和甲醇(溶剂B)。温控柱温箱设定在35 $^{\circ}$ C。样品管理器温度为室温(23 $^{\circ}$ C)。流速0.3 mL/min。进样量1  $\mu$ L。总运行时间15 min。样品用以下线性梯度洗脱:10%B,0~2 min;10%~60%B,2~10 min;60%~10%B,10~12 min;10%B,12~15 min。

质谱分析条件:在灵敏度模式和负电喷雾电

离(ESI-)下以MSE模式获取数据。采集范围为100~1 000  $m/z$ 。毛细管电压2 kV。取样锥电压40 V,源偏移80 V。源温度120 $^{\circ}$ C。脱溶温度450 $^{\circ}$ C。锥形气体流量50 L/h。解溶气体流量700 L/h。数据由MassLynx V 4.1软件处理。

### 1.4 鱼皮样品制备

将新鲜的罗非鱼(平均每条1.0 kg)敲晕,切取整块鱼皮,刮去肉及脂肪,加少许盐在表皮以促进黏液的去除,洗净后用吸水纸吸干,然后切成小条状(约1 cm $\times$ 0.5 cm),分成多份置于4 $^{\circ}$ C备用;试验组(添加0.03,0.06,0.12,0.24 mg/mL BA)、对照组(添加0.06 mg/mL没食子酸)和空白组(不添加任何物质)。将鱼皮浸入物料比为1:2的浸泡液中,置于-20 $^{\circ}$ C冰箱12 h后,取出置于流水中解冻30 min左右,而后保存在4 $^{\circ}$ C冰箱以待后续分析。

### 1.5 电子鼻分析

根据Ma等<sup>[6]</sup>的方法略作修改,称取每组BA处理的2.5 g鱼皮样品置于20 mL电子鼻顶空瓶中,在40 $^{\circ}$ C水浴下平衡20 min,以增强挥发性气味,使用PEN3电子鼻(WinMuster Airsense Analysis)以400 mL/min的流速进行检测,采集时间设置为57~60 s,每组样品平行测定3次。

### 1.6 GC-IMS分析

称取各处理组3 g鱼皮样品置于20 mL的顶空小瓶并密封待测。使用气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)风味分析仪(FlavourSpec)分析挥发性有机成分(VOCs)。GC-IMS的参数根据Li等<sup>[7]</sup>的研究设定。

顶空进样条件:分析时间30 min;顶空孵育温度80 $^{\circ}$ C,孵育时间20 min,加热方式为振荡加热,顶空进样针温度75 $^{\circ}$ C;注射量500  $\mu$ L,无分流模式,孵化转速500 r/min;用高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$ )推动并清洁顶部空间针头0.5 min。GC单元的操作条件:柱温40 $^{\circ}$ C;运行时间20 min;载气(N<sub>2</sub>,纯度 $\geq 99.999\%$ );漂移气体速度150 mL/min;载气速度的程序增加,2 mL/min(0 min),2 mL/min(2 min),100 mL/min(25 min),100 mL/min(30 min)。离子迁移光谱条件:漂移管长度5 cm;管内的线性电压400 V/cm;漂移管温度40 $^{\circ}$ C;漂移气体(高纯度N<sub>2</sub>,纯度 $\geq 99.999\%$ );流速150 mL/min;IMS探测器温度45 $^{\circ}$ C。所有样品一式3

份制备。

### 1.7 GC-MS 分析

参考 Liu 等<sup>[18]</sup>的方法进行修改。

GC 条件: 色谱柱: InertCap Pure-WAX (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 设置进样口温度 240 °C, 柱温 40 °C, 初始保持 5 min, 以 5 °C/min 程序升到 100 °C, 再以 5 °C/min 程序升到 180 °C, 最后以 8 °C/min 升到 240 °C, 保持 3 min, 不分流模式进样。载气为 He, 流量 1.0 mL/min;

MS 条件: 离子源 EI, 离子源温度(O)230 °C; 接口温度(T)250 °C; 溶剂延迟时间(s)0.5 min; 质量选择检测的质量扫描范围为 33~550 *m/z*, 电子能量 70 eV。

通过将所有检测到的化合物的质谱与 NIST 17.00 库中的质谱图进行比较来分析鉴定挥发物。当匹配度和反向匹配度均高于 80% 时, 结果被接受。

1.7.1 鱼皮挥发性化合物的定性分析 参考 Cheng 等<sup>[19]</sup>的方法进行修改。称取各组处理的 7 g 鱼皮放入 40 mL 顶空瓶中, 插入萃取手柄并固定, 推出 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头, 纤维尖端与样品之间的距离约为 10 mm, 在 60 °C 水浴平衡 40 min 收集分析物, 等待吸附完毕后, 立即取出插入 GC-MS 进样口, 240 °C 解析 5 min, 热脱附进行 GC-MS 检测, 使用三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050NX) 分析挥发性化合物。

1.7.2 鱼皮挥发性化合物的定量分析 参考 Chen 等<sup>[20]</sup>的方法进行修改, 称取各组处理的 7 g 鱼皮放入 40 mL 顶空瓶中, 向其中加入 21 μL 质量浓度为 100 μg/mL 的内标物仲辛醇 (2-Octanol) 溶液, 收集分析物, 随后热脱附进行 GC-MS 检测, 使用三重四极杆气相色谱质谱联用仪 (GCMS-TQ8050NX) 分析挥发性化合物。

在 GC-MS 条件下, 通过计算峰面积与峰面积的比值来确定各挥发性化合物的浓度。本研究采用 2-Octanol 作为内标, 校正因子均假定为 1.00。样品中各挥发性化合物的估计浓度计算如下:

$$C_i = \frac{\rho \times V \times S_i \times 1000}{S \times m \times 1000} \quad (1)$$

式中,  $\rho$ ——内标物的质量浓度, μg/mL;

$V$ ——内标物体积, μL;  $S_i$ ——各挥发性组分的峰面积;  $S$ ——内标物质的峰面积;  $m$ ——样品的质量, g; 1 000——换算系数。

1.7.3 气味活性值 (OAV) 分析 根据 Zhang 等<sup>[21]</sup>的描述, 气味活性值 (OAV) 代表挥发性化合物对风味的贡献, 通过挥发性化合物的浓度除以其气味阈值来计算, OAV 大于 1 的挥发性化合物被认为是相对重要的化合物。OVA 根据公式 (2) 计算:

$$OAV = \frac{C_i}{OT_i} \quad (2)$$

式中,  $C_i$ ——化合物的浓度, μg/g;  $OT_i$ ——文献中报道的化合物的气味阈值。

### 1.8 统计分析

试验数据重复测定 3 次, 结果用“平均值±标准差 ( $\bar{x} \pm s$ )”表示。使用 SPSS (27.0 版, SAS Institute Inc. Cary, NC, USA) 进行统计分析。使用 OriginPro 2021 对数据处理和绘图。WinMuster 软件 (1.6.2 版) 用于电子鼻传感器响应值的主成分分析。NIST 数据库和建立在 GC-IMS 图书馆搜索软件中的 IMS 数据库用于物质的定性分析。NIST17 数据库基于 GC-MS 图书馆用于物质的定性、定量分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 蓝莓粉的定性和定量

如图 1a 所示, HPLC-DAD 和 LC-MS/MS 结果表明蓝莓粉 (纯度 25%) 中的主要花青素为矢车菊素-3-*O*-葡萄糖苷 (C3G), 这与 Chen 等<sup>[22]</sup>的研究结果基本一致。定量分析所用蓝莓粉 (纯度 25%) 中主要花青素矢车菊素-3-*O*-葡萄糖苷的含量为 7.72 μg/mL, 这与 Koh 等<sup>[23]</sup>的表述一致 (图 1b)。

### 2.2 电子鼻分析

电子鼻的传感器阵列由于其高灵敏度和出色的选择性, 可以区分气味或食品风味, 且挥发物的微小变化会导致传感器响应的显著差异<sup>[24]</sup>。

经不同质量浓度的 BA 处理的鱼皮电子鼻的雷达图如图 2a 所示, 其中, W2S、W1W、W1S 和 W3S 等 5 个传感器具有较强的感应值, 表明在鱼皮中, 醇类、醛类、酮类、烷烃类、硫化物和芳香族化合物是主要的气味化合物。经过 BA 对罗非鱼

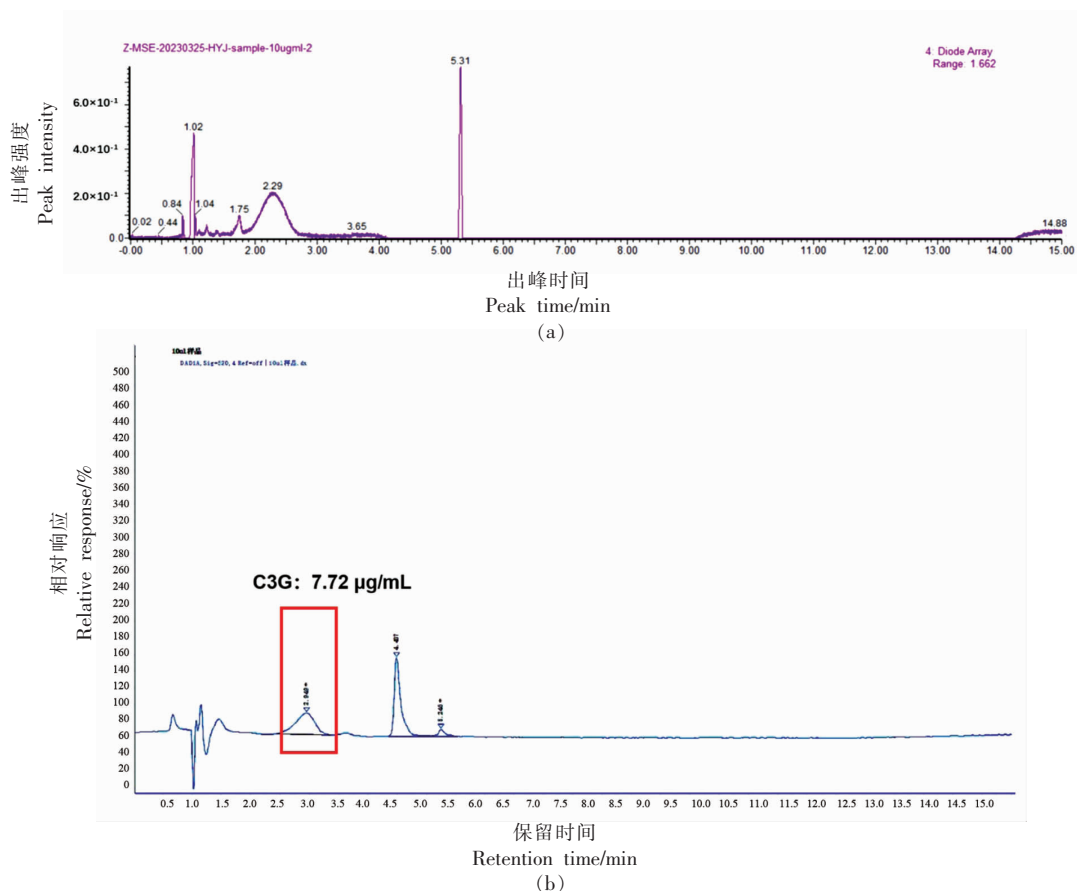


图1 蓝莓花青素(a)及矢车菊素-3-O-葡萄糖苷标准品(b)的高效液相色谱图

Fig.1 HPLC of blueberry anthocyanin (a) and centaurin-3-O-glucoside standard (b)

皮的处理,鱼皮样品对 W2S、W1W、W1S 3 个传感器感应值较高且样品之间存在差异,然而 BA 组所对应的电子鼻传感器响应值显著低于对照组和空白组,由此说明 BA 可显著减少鱼皮中由电子鼻传感器所表征的醇醛酮类物质、短链烷烃以及含硫化合物类物质等的生成,且电子鼻中的这 3 个传感器可以区分不同处理的鱼皮。

经不同质量浓度的 BA 处理的鱼皮电子鼻的主成分分析如图 2b 所示,其中,PC1(第一主要贡献成分贡献率)为 84%,PC2(第二主要贡献成分贡献率)为 13.48%,累积贡献率为 97.48%,接近 1,说明即该结果能有效代表鱼皮的整体信息。另外,在主成分分析区域中,BA 处理组与对照组和空白组位置区分明显,说明电子鼻能有效区分不同处理对鱼皮主要成分的变化。

据报道,Farvin 等<sup>[25]</sup>用马铃薯皮提取物处理冷藏鲭鱼,发现马铃薯皮提取物降低了鱼糜的过氧

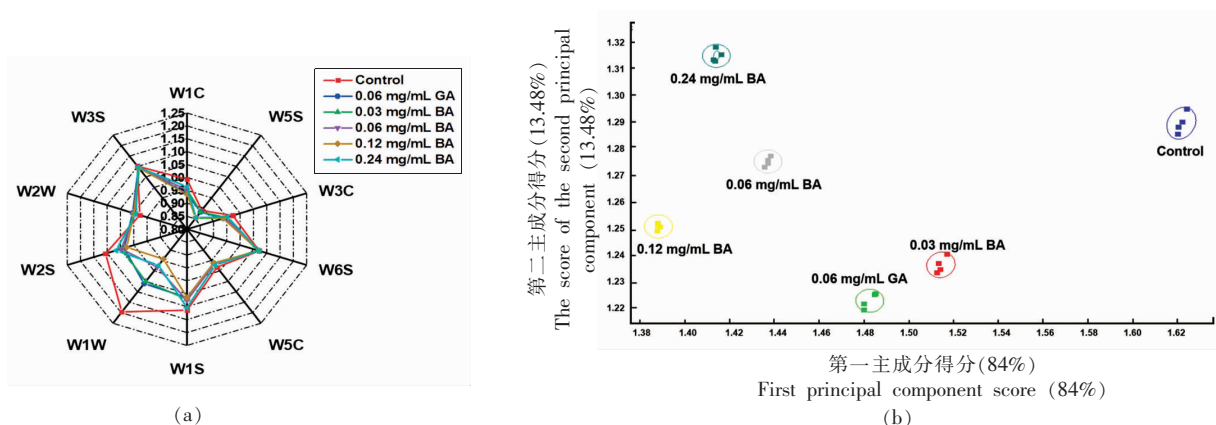
化值,减少鱼糜中挥发性化合物和羰基化合物的生成,并防止  $\alpha$ -生育酚、色氨酸和酪氨酸残基的损失;此外,Fu 等<sup>[26]</sup>在使用抗氧化剂处理鲑鱼片时,发现用维生素 C(VC)和茶多酚(TP)腌制鲑鱼片有助于增强微波干燥去除鲑鱼中的泥土霉味,而且 TP 有效地抑制了鲑鱼片中鱼腥味和“氧化油”异味的形成。

### 2.3 GC-IMS 分析

如图 3a 所示,在鱼皮样品参比图中,对照组的图谱为最接近空白组的挥发性化合物,BA 组的挥发性化合物含量显著低于空白组。当添加 BA 的质量浓度越高时,发现挥发性化合物的变化越明显。通过 NIST 数据库和 IMS 数据库共鉴定出 19 种挥发性风味物质,包括 3 种醛类、6 种醇类、4 种酯类和其它物质,如酸类、烷烃类、噻唑类化合物等。

如图 3b 所示,在 GC-IMS 指纹图谱中,鱼皮





注: PEN3 电子鼻传感器阵列及传感器对应的灵敏度: W1C(对芳香成分、苯类敏感), W5S(对氮氧化物敏感), W3C(对氨和芳香成分敏感), W6S(主要对氢化物有选择性), W5C(对短链烷烃芳香成分敏感), W1S(对甲基类敏感), W1W(对无机硫化物敏感), W2S(对醇、醛、酮、醚等敏感), W2W(对芳香成分、有机硫化物敏感), W3S(对长链烷烃敏感)。

图 2 电子鼻测定不同质量浓度的蓝莓花青素腌制罗非鱼表皮挥发性化合物的雷达图(a)及主成分分析(b)结果

Fig.2 Radar image (a) and principal component analysis (b) of volatile compounds in tilapia skin pickled with blueberry anthocyanins at different mass concentrations by electronic nose

样品中的挥发性物质丁醛、庚醛、己醇等在 BA 处理下出现差异;此外,在高质量浓度 BA 腌制的鱼皮样品中,出现具有麦芽味或坚果味香气的 3-甲基丁醛;有研究指出,庚醛是导致鱼腥味的挥发性化合物之一<sup>[27]</sup>;3-甲基丁醛既是干腌鱼 4 °C 和 25 °C 贮藏下的主要挥发性成分<sup>[28]</sup>,又是海鲈鱼变质的标志,通过亮氨酸的 Strecker 降解或微生物氨基酸降解形成<sup>[29]</sup>,而 3-甲基丁醛的风味阈值较低,对罗非鱼皮的风味变化起到积极作用。

#### 2.4 蓝莓花青素对鱼皮挥发性风味物质的影响

如图 4a 所示,通过 GC-MS 物质峰图谱,在鱼皮中得到 29 个挥发性风味物质标记峰,包括 13 种醛类、7 种醇类和其它(4 种烃类、2 种酮类、1 种酯类、1 种酸类、1 种胺类)。

在罗非鱼挥发性风味的相关研究中, Li 等<sup>[30]</sup>发现如己醛、壬醛、庚醛和辛醛等直链醛是罗非鱼鱼糜中最丰富的醛,存在于鱼肠的挥发性化合物第一大类醛类中;其次,1-辛烯-3-醇是最丰富的醇,存在于香肠发酵过程中挥发性化合物的第二大类型中;另外,进一步的研究确定了己醛、庚醛、辛醛、苯甲醛、1-辛烯-3-醇和其它化合物是罗非鱼香肠中的关键挥发性有机物和风味决定因素<sup>[31]</sup>。

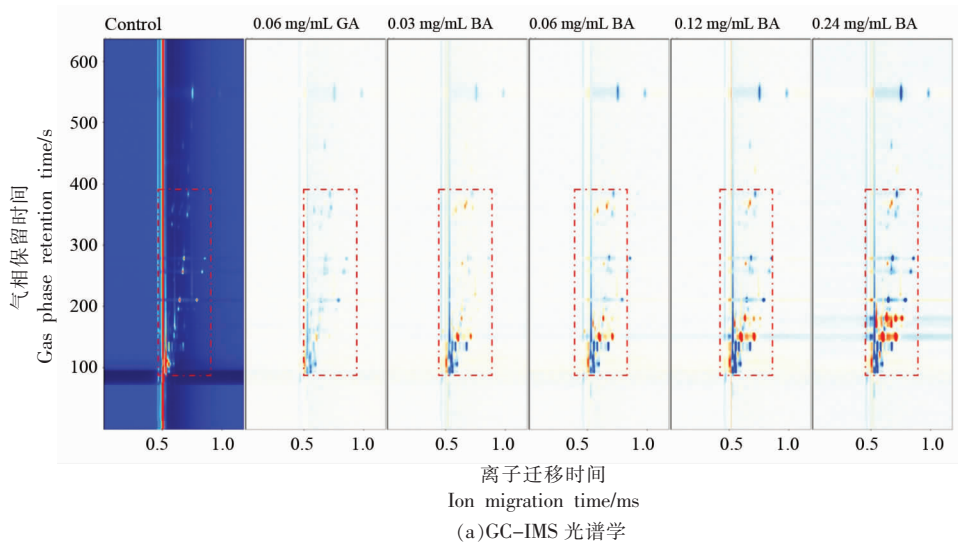
如图 4b 所示,经 BA 腌制处理后,鱼皮中的

具有鱼腥味的物质反式-2-壬烯醛的含量变化存在显著差异( $P < 0.05$ )。醛类主要是多不饱和脂肪酸氧化降解的产物,具有浓郁的花香和果香<sup>[32]</sup>。己醛、庚醛、辛醛等物质在 BA 处理下没有出现显著性差异,然而这些低分子化合物有助于鱼的腥味和风味。相关研究指出,鱼皮的鱼腥味与脂肪氧化程度具有一致性<sup>[33]</sup>;而加热可以促进脂质氧化,从而导致鱼皮中更多的腥味挥发性物质,如己醛、庚醛、辛醛、1-戊烯醇等生成<sup>[34]</sup>。与醛相比,醇对肉制品的风味影响较小。挥发性醇主要是脂肪氧化的分解产物和美拉德反应的衍生物。1-辛烯-3-醇具有蘑菇香味,并且是亚油酸<sup>[35]</sup>及 12-脂氧合酶介导的花生四烯酸的氧化<sup>[36]</sup>,它以高浓度存在于发酵鱼产品中<sup>[37-38]</sup>,并被认定为发酵鱼制品的香气和风味。

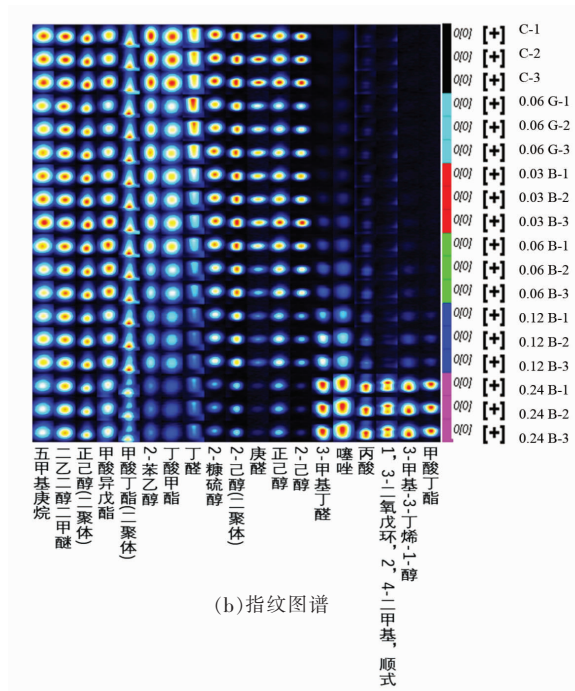
#### 2.5 蓝莓花青素对罗非鱼鱼皮化合物气味活性值(OVA)的影响

OVA 可用于评估单个挥发性化合物对食品气味分布的相对重要性<sup>[39]</sup>。各挥发性化合物的气味阈值见表 1。

如图 5 所示,在空白组鱼皮中具有 5 种重要的醛类挥发性化合物(己醛、庚醛、辛醛、壬醛和反式-2-壬烯醛)和 1 种醇类(1-辛烯-3-醇)。结果发现,经 BA 腌制处理的鱼皮中,BA 组鱼皮中的



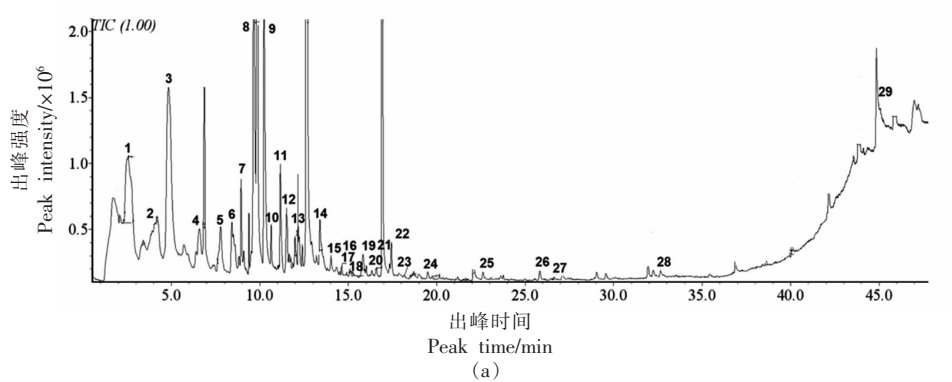
(a)GC-IMS 光谱学



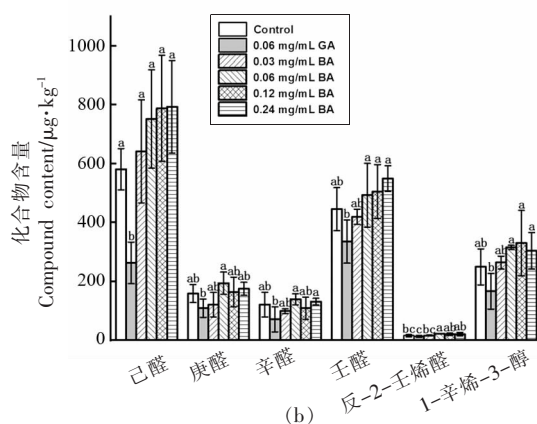
(b)指纹图谱

图3 基于 GC-IMS 数据的不同质量浓度的蓝莓花青素腌制罗非鱼鱼皮样品的挥发性化合物

Fig.3 Volatile compounds of pickled tilapia skin samples with different mass concentrations of blueberry anthocyanins based on GC-IMS data



(a)



注:小写字母表示显著水平  $P=0.05$ 。

图 4 不同质量浓度的蓝莓花青素浸泡罗非鱼鱼皮样品中挥发性化合物总离子图(a)和挥发性化合物变化(b)的 GC-MS 结果

Fig.4 Total ions of volatile compounds (a) and changes of volatile compounds (b) in Tilapia skin samples soaked with blueberry anthocyanins at different mass concentrations were GC-MS results

风味物质反式-2-壬烯醛的 OVA 与对照组和空白组存在显著性差异( $P<0.05$ ),结合定量的结果说明,反式-2-壬烯醛对鱼皮的风味贡献较大。而鱼皮中的己醛、庚醛、辛醛和 1-辛烯-3-醇等 5 种挥

发性化合物的 OVA 在 BA 处理下未出现显著性差异,结合定量结果说明 BA 的腌制处理对鱼皮中的庚醛、辛醛、1-辛烯-3-醇等几种物质的含量变化影响不大。

表 1 鱼皮中挥发性物质的气味活性值

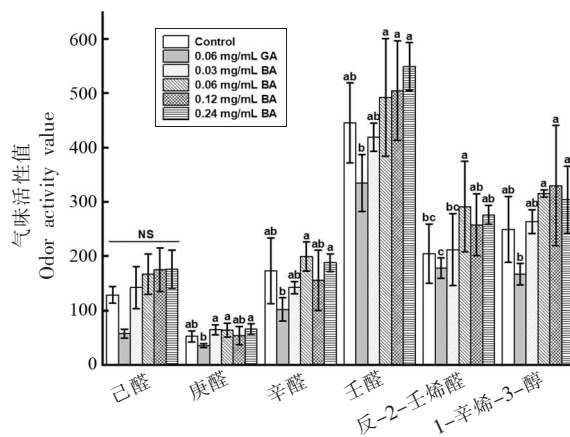
Table 1 Odor activity value of volatile substances in fish skin

化合物名称	气味特征 <sup>a</sup>	气味阈值 <sup>b</sup> / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
醛类		
己醛 <sup>▲</sup>	鱼腥味,青草味	4.5
庚醛 <sup>▲</sup>	鱼腥味	3
辛醛 <sup>▲</sup>	青草味	0.59
壬醛 <sup>▲</sup>	青草味,哈喇味	1.1
反-2-壬烯醛 <sup>▲</sup>	鱼腥味,黄瓜味	3
醇类		
1-辛烯-3-醇 <sup>▲</sup>	蘑菇味	1.5

注:▲. 表示气味活性值大于 1 的挥发性化合物。a. 气味描述主要来自文献[40]和在线数据库 (<http://www.flavornet.org>;<http://www.odour.org.uk>);b. 气味阈值主要来自文献[41],以水为基质 (<http://www.flavornet.org>;<http://www.odour.org.uk>)。

### 3 结论

结果表明,蓝莓花青素处理罗非鱼鱼皮后,BA 组的鱼皮在表征风味物质的电子鼻传感器中获得比空白组和对照组较低的响应值,说明 BA



注:小写字母表示显著水平  $P=0.05$ 。

图 5 不同质量浓度的蓝莓花青素对罗非鱼鱼皮样品挥发性化合物气味活性值的影响

Fig.5 Effects of different mass concentrations of blueberry anthocyanins on the odor activity of volatile compounds in tilapia skin samples

处理对减少鱼皮中的醇、醛、酮类、含硫化合物、芳香族化合物等物质有积极作用;GC-IMS 鉴定结果说明经 BA 处理后,鱼皮中的挥发性物质与空白组存在显著差异,且符合指纹图中各物质的变化

规律。GC-MS 定量结果说明鱼皮中的特征性风味化合物的含量及气味活性值受 BA 及其质量浓度的影响,由各物质气味活性值的变化说明了该挥发性化合物对罗非鱼风味的相对重要性。

本研究分析了蓝莓提取物腌制对罗非鱼皮中挥发性化合物的影响,为浆果类植物提取物在肉制品风味方面的研究提供了一种可靠参考,后续将进一步探讨热加工条件下多酚类物质对罗非鱼皮等水产品的品质及风味的影响。

### 参 考 文 献

- [1] MA T T, WANG Q, WEI P Y, et al. EGCG-gelatin biofilm improved the protein degradation, flavor and micromolecule metabolites of tilapia fillets during chilled storage[J]. Food Chemistry, 2021, 375: 131662.
- [2] WU T T, GUO H, LU Z W, et al. Reliability of LipidSearch software identification and its application to assess the effect of dry salting on the long-chain free fatty acid profile of tilapia muscles[J]. Food Research International, 2020, 138: 109791.
- [3] FANG M C, CHIN P S Y, SUNG W C, et al. Physicochemical and volatile flavor properties of fish skin under conventional frying, air frying and vacuum frying[J]. Molecules, 2023, 28(11): 4376.
- [4] SUN R, WU T T, GUO H, et al. Lipid profile migration during the tilapia muscle steaming process revealed by a transactional analysis between MS data and lipidomics data[J]. NPJ Sci Food, 2021, 5(1): 30.
- [5] SHI C P, BI C H, DING M Z, et al. Polymorphism and stability of nanostructures of three types of collagens from bovine flexor tendon, rat tail, and tilapia skin[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 93: 253-260.
- [6] ZHANG T, SUN R, DING M Z, et al. Effect of extraction methods on the structural characteristics, functional properties, and emulsion stabilization ability of Tilapia skin gelatins[J]. Food Chemistry, 2020, 328: 127114.
- [7] SHANG Y L, YAO S Y, QIAO X R, et al. Evaluations of marine collagen peptides from tilapia skin on experimental oral ulcer model of mice[J]. Materials Today Communications, 2020, 26: 101893.
- [8] AIMEIDA B C, MACIEL E J L, ODORICO M F M D, et al. Use of tilapia skin as a xenograft for pediatric burn treatment: A case report[J]. Journal of Burn Care Research: Official Publication of the American Burn Association, 2019, 40(5): 714-717.
- [9] REN Y, WU H, CHI Y L, et al. Structural characterization, erythrocyte protection, and antifatigue effect of antioxidant collagen peptides from tilapia (*Oreochromis nilotica* L.) skin[J]. Food Function, 2020, 11(11): 10149-10160.
- [10] LIN S T, HU X, LI L H, et al. Preparation, purification and identification of iron-chelating peptides derived from tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin collagen and characterization of the peptide-iron complexes[J]. LWT, 2021, 149: 111796.
- [11] WU T, WANG M Q, WANG P, et al. Advances in the formation and control methods of undesirable flavors in fish[J]. Foods, 2022, 11(16): 2504.
- [12] XUE D D, HE T P, YOU M C, et al. Effects of different treatments on fishy odor of fish soups[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2018, 27(6): 722-732.
- [13] SHAO F H, MA X Y, WEI P Y, et al. The effects of polyphenols on fresh quality and the mechanism of partial freezing of tilapia fillets[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102(13): 6014-6023.
- [14] YANG W J, GUO Y X, LIU M, et al. Structure and function of blueberry anthocyanins: A review of recent advances[J]. Journal of Functional Foods, 2022, 88: 104864.
- [15] LANG Y X, TIAN J L, SHEN Y X, et al. Effects of  $\alpha$ -casein on the excretion of blueberry anthocyanins via urine and feces: Analysis of their bioavailability [J]. Food Chemistry, 2023, 413: 135565.
- [16] MA T T, WANG Q, WEI P Y, et al. EGCG-gelatin biofilm improved the protein degradation, flavor and micromolecule metabolites of tilapia fillets during chilled storage[J]. Food Chemistry, 2021, 375: 131662.
- [17] LI Y, YUAN L, LIU H J, et al. Analysis of the changes of volatile flavor compounds in a traditional



- Chinese shrimp paste during fermentation based on electronic nose, SPME-GC-MS and HS-GC-IMS[J]. Food Science and Human Wellness, 2023, 12(1): 173-182.
- [18] LIU X L, DU X P, YANG Y F, et al. Study on the aroma formation of baked sea bass (*Lateolabrax japonicus*) via solvent-assisted flavor evaporation coupled with gas chromatography-mass spectrometry (SAFE-GC-MS) analysis [J]. LWT, 2022, 171: 114152.
- [19] CHENG H, MEI J, XIE J. The odor deterioration of tilapia (*Oreochromis mossambicus*) fillets during cold storage revealed by LC-MS based metabolomics and HS-SPME-GC-MS analysis[J]. Food Chemistry, 2023, 427: 136699.
- [20] CHEN F X, SHEN L W, SHI X J, et al. Characterization of flavor perception and characteristic aroma of traditional dry-cured fish by flavor omics combined with multivariate statistics[J]. LWT, 2023, 173: 114240.
- [21] ZHANG X J, GAO P, XIA W S, et al. Characterization of key aroma compounds in low-salt fermented sour fish by gas chromatography-mass spectrometry, odor activity values, aroma recombination and omission experiments [J]. Food Chemistry, 2022, 397: 133773.
- [22] CHEN J, ZHAO Y, TAO X Y, et al. Protective effect of blueberry anthocyanins in a CCl<sub>4</sub>-induced liver cell model[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(2): 1105-1112.
- [23] KOH J, XU Z M, WICKER L. Blueberry pectin and increased anthocyanins stability under *in vitro* digestion[J]. Food Chemistry, 2020, 302: 125343.
- [24] XU Y J, ZHANG D Q, CHEN R X, et al. Comprehensive evaluation of flavor in charcoal and electric-roasted tamarix lamb by HS-SPME/GC-MS combined with electronic tongue and electronic nose [J]. Foods, 2021, 10(11): 2676.
- [25] FARVIN S K, GREJSEN D H, JACOBSEN C. Potato peel extract as a natural antioxidant in chilled storage of minced horse mackerel (*Trachurus trachurus*): Effect on lipid and protein oxidation[J]. Food Chemistry, 2011, 131(3): 843-851.
- [26] FU X J, LIN Q L, XU S Y, et al. Effect of drying methods and antioxidants on the flavor and lipid oxidation of silver carp slices[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 61(1): 251-257.
- [27] SHAO J J, YANG Y, WANG T Y, et al. Establishment of a novel loach-deodorization technology based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy analysis[J]. Food Bioscience, 2023, 53: 102783.
- [28] ZHANG Q, DING Y C, GU S Q, et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS[J]. Food Research International, 2020, 137: 109339.
- [29] ZHANG X X, DAI Z, FAN X J, et al. A study on volatile metabolites screening by HS-SPME-GC-MS and HS-GC-IMS for discrimination and characterization of white and yellowed rice[J]. Cereal Chemistry, 2020, 97(2): 496-504.
- [30] LI C S, ZHAO Y, WANG Y Q, et al. Contribution of microbial community to flavor formation in tilapia sausage during fermentation with *Pediococcus pentosaceus*[J]. LWT, 2022, 154: 112628.
- [31] ZHAO Y, WANG Y Q, LI C S, et al. Novel insight into physicochemical and flavor formation in naturally fermented tilapia sausage based on microbial metabolic network[J]. Food Research International, 2021, 141: 110122.
- [32] OLIVA-CRUZ M, MORI-CULQUI P L, CAETANO A C, et al. Total fat content and fatty acid profile of fine-aroma cocoa from Northeastern Peru[J]. Frontiers in Nutrition, 2021, 8: 677000.
- [33] SAE-LEAW T, BENIAKUL S. Fatty acid composition, lipid oxidation, and fishy odour development in seabass (*Lates calcarifer*) skin during iced storage[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2014, 116(7): 885-894.
- [34] PAN J F, LI Q, JIA H, et al. Physicochemical and functional properties of tiger puffer (*Takifugu rubripes*) skin gelatin as affected by extraction conditions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 109: 1045-1053.
- [35] LEE E, CHOE E. Changes in oxidation-derived off-flavor compounds of roasted sesame oil during accelerated storage in the dark[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2012, 1(1): 89-93.
- [36] FRATINI G, LOIS S, PAZOS M, et al. Volatile profile of Atlantic shellfish species by HS-SPME GC/MS[J]. Food Research International, 2012, 48(2): 856-865.

- [37] GAO P, JIANG Q X, XU Y S, et al. Esterase activities of autochthonous starter cultures to increase volatile flavour compounds in Chinese traditional fermented fish (Suan yu)[J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(1): S663–S672.
- [38] WANG Z H, XU Z, SUN L M, et al. Dynamics of microbial communities, texture and flavor in Suan zuo yu during fermentation[J]. *Food Chemistry*, 2020, 332: 127364.
- [39] PU D D, SHAN Y M, ZHANG L L, et al. Identification and inhibition of the key off-odorants in duck broth by means of the sensomics approach and binary odor mixture[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(41): 13367–13378.
- [40] GU S Q, WANG X C, TAO N P, et al. Characterization of volatile compounds in different edible parts of steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*)[J]. *Food Research International*, 2013, 54(1): 81–92.
- [41] GIRI A, OSAKO K, OHSHIMA T. Effects of hypobaric and temperature – dependent storage on headspace aroma – active volatiles in common squid miso[J]. *Food Research International*, 2011, 44(3): 739–747.

### Effects of Blueberry Anthocyanins on Deodorization and Volatile Flavor Substances in Tilapia Fish Skin

Xiong Huaxing, He Yuanju, Wang Hui, Chen Lei, Teng Hui\*

(College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Guangdong Key Laboratory of Aquatic Product Processing and Safety, Guangdong Marine Bioproducts Engineering Laboratory, Guangdong Marine Food Engineering Technology Research Centre, Key Laboratory of Deep Processing of Aquatic Products in Guangdong Ordinary Higher Education Institutions, Zhanjiang 524088, Guangdong)

**Abstract** Objective: To study the effect of blueberry anthocyanin (blueberry anthocyanin, BA) on the volatile compounds of tilapia fish skin and to reveal the deodorisation mechanism. Methods: Tilapia fish skin was treated with different mass concentrations of blueberry anthocyanin, and the changes of flavour substances were analysed by electronic nose, GC–IMS and GC–MS. Results: Fish skin of 0.03, 0.06, 0.12, 0.24 mg/mL BA group obtained lower response values than blank group and control group (0.06 mg/mL GA) in the electronic nose sensor for characterising flavour substances, and the response values of blank group in the characterisation sensors W2S, W1W, W1S were 1.106, 1.196, and 1.114, respectively, which indicated that BA treatment could effectively reduce the alcohols, aldehydes, ketones, sulphur-containing compounds, aromatic compounds and other substances in the fish skin. The results of GC–IMS identification fingerprints showed that the volatile substances of the BA-treated fish skin differed from those of the blank group. The quantitative results of GC–MS again verified that the contents of the characteristic flavour compounds and the odour activity values in the fish skins were affected by BA, and the content of heptanal was reduced from 159.16  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 121.46  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the content of octanal from 121.62  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 99.90  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and the content of nonanal from 445.57  $\mu\text{g}/\text{kg}$  to 419.58  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , etc, and BA treatment caused the volatiles to differ from the blank group ( $P<0.05$ ), etc. BA treatment resulted in a significant difference in the content of trans-2-nonenal in the fish skin, which was 17.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  in the 0.03 mg/mL BA group ( $P<0.05$ ), and the relative importance of the individual volatile compounds on the flavour of the tilapia fish was assessed by the change in the value of odour activity. Conclusion: The present study revealed that BA has an effect on the changes of characteristic flavour components in tilapia fish skin, BA treatment reduced the response values elicited by flavour compounds in the skin on the electronic nose characteristic sensor and caused a reduction in the content of flavour compounds in the skin, which can improve the quality changes of tilapia skin during storage, and revealed the mechanism of BA on the formation process of characteristic flavor.

**Keywords** tilapia skin; blueberry anthocyanin; quantitative; qualitative; odor activity value