

微生物对低钠干腌马鲛鱼风味的影响

麦锐杰¹, 潘奕丞¹, 黄沛麟¹, 吴思亮¹, 杨娟^{1,2}, 白卫东^{1,2*}

(¹仲恺农业工程学院 轻工食品学院 广州 510225

²仲恺农业工程学院 现代农业工程创新研究院 广州 510225)

摘要 为明确微生物对低钠干腌制马鲛鱼风味的影响,测定抑菌剂(柠檬烯和肉桂醛)处理对低钠干腌制马鲛鱼的挥发性风味物质及其前体物质种类和含量的影响。结果显示,2种抑菌剂均可以抑制干腌马鲛鱼中风味物质的产生,分别使得风味物质从36种降到24种和20种。关键香气物质均从9种降到8种(辛醛、壬醛、庚醇、顺-4-癸醛、癸醛、己醛、1-辛烯-3-醇和6-甲基-5-庚烯-2-酮),减少了3-甲基丁醛。抑菌剂同样抑制了风味前体脂肪酸和氨基酸的产生,提示微生物活动对低钠干腌马鲛鱼风味的产生影响显著。本研究结果为干腌马鲛鱼加工工艺提供了技术支持。

关键词 马鲛鱼; 抑菌剂; 风味物质; 氨基酸; 脂肪酸

文章编号 1009-7848(2023)05-0227-14 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.05.023

干腌马鲛鱼是一种以马鲛鱼为原料,经过盐腌(3%~6%)和干风(1~5 d)制成的干腌鱼肉制品,因咸、鲜的风味而深受消费者喜爱^[1]。干腌工艺是一种传统的肉制品加工工艺,原料肉经干腌后,其水分减少,水分活动降低,微生物活动受到抑制,从而达到一定的保藏目的^[2]。同时,在组织内源酶、微生物的作用下,形成干腌肉制品独特的风味。虽然干腌肉制品风味独特,但是在其腌制的过程中,高盐的使用与当代的健康饮食观点存在冲突,因此,当今低钠盐的研究越来越多。如 Armenteros 等^[3]发现 50%氯化钾代替钠盐腌制和 100%氯化钠腌制的干腌猪腰肉在感官评价上没有显著性差异。

低钠干腌马鲛鱼主要挥发性风味物质包括醛类、醇类、酮类、酯类等,其关键香气物质主要包括:3-甲基丁醛、辛醛、壬醛、顺-4-癸醛、癸醛、己醛、1-辛烯-3-醇、1-庚醇和 6-甲基-5-庚烯-2-酮^[4],其中大部分挥发性风味物质来自脂肪酸氧化,少数来自亮氨酸的降解。游离脂肪酸是脂肪源风味物质的重要前体物质,如己醛、庚醛、辛醛和壬醛等来源于多不饱和脂肪酸的氧化^[5],1-己醇来

自于棕榈酸的氧化^[6],2-辛烯醛、2-癸烯醛、1-庚醇等来自于油酸的氧化^[7]。游离氨基酸是蛋白源风味物质的前体物质,如 3-甲基丁醛来自亮氨酸的降解^[8],苯乙醛来源于苯丙氨酸的降解^[9]。

微生物在腌制过程中发挥着重要的作用,能促进挥发性风味物质的生成。Xu 等^[10]在研究发酵酸鱼时发现,微生物促进脂肪源挥发性风味物质的生成。王蔚新^[11]在研究发酵酸鱼时发现,微生物促进支链氨基酸(亮氨酸、异亮氨酸和缬氨酸)和芳香族氨基酸(苯丙氨酸)降解,进而生成挥发性风味物质。微生物对于多数产品风味物质的形成具有重要作用,然而,目前关于微生物对干腌鱼制品风味形成的影响研究极少,仅 Yang 等^[12]通过 KEGG 分析方法分析了微生物与其风味物质的关联性,结果表明:低钠盐干腌制马鲛鱼加工过程中相对丰度较大的微生物是肠杆菌、芽孢杆菌、不动杆菌、葡萄球菌等,它们与蛋白源香气物质的产生存在一定关联性,目前尚未得到证明。柠檬烯和肉桂醛是常见的抑菌物质。前人研究表明,柠檬烯和肉桂醛对上述微生物有良好抑菌效果^[13-17]。

本研究以马鲛鱼为原料,以 50%的氯化钾代替氯化钠进行腌制,并分别用柠檬烯和肉桂醛作为抑菌剂,系统研究整个加工过程中挥发性风味物质、脂肪酸和氨基酸含量的变化,为干腌马鲛鱼的实际生产、加工、品控和工艺优化提供理论数据。

收稿日期: 2022-05-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0901003);广东省岭南特色食品科学与技术重点实验室(2021B1212040013)

第一作者: 麦锐杰,男,硕士生

通信作者: 白卫东 E-mail: 767313893@qq.com

1 材料与方法

1.1 材料

马鲛鱼购于海南省海南厨房有限公司。购买后全程冷链运输,在接收后置于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温冰箱保存。

1.2 试剂

正构烷烃(C6~C40),美国 o2si 公司;6-甲基-5-庚烯-2-酮、辛醛、壬醛、癸醛、顺式-4-癸醛、己醛、1-庚醇、3-甲基丁醛、3-甲基丁醇、1-辛烯-3-醇、苯乙醛、2,4,6-三甲基吡啶、柠檬烯、肉桂醛等, Sigma 公司;氨基酸标准溶液,安捷伦科技(中国)有限公司;脂肪酸标准溶液,上海安谱实验科技股份有限公司;食盐,广州家乐福超市。

1.3 仪器与设备

PQX-350H 人工气候箱,中仪国科(北京)科技有限公司;BS223S 电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;8890-5977B 气相色谱质谱联用仪、1260 高效液相色谱仪和 7820A 气相色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司;JP-300B-8D 高速多功能粉碎机,永康市久品工贸有限公司;50/30 μm DVB-PDMS 萃取头,上海安谱实验科技股份有限公司;PC-420D 磁力加热搅拌器,美国康宁股份有限公司。

1.4 试验方法

1.4.1 加工工艺 将马鲛鱼切成质量为 $(200\pm 1.0)\text{g}$ 、尺寸为 $20\text{ cm}\times 10\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 大小的肉块。

空白组:按质量分数 4.5%加入低钠盐($m_{\text{氯化钠}}:m_{\text{氯化钾}}=1:1$)和质量分数 2%的无菌去离子水进行腌制,用保鲜膜密封,在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下腌制 5 h,然后在恒温 $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的人工气候箱中风干 5 d。

柠檬烯组:按质量分数 4.5%加入低钠盐($m_{\text{氯化钠}}:m_{\text{氯化钾}}=1:1$)和质量分数 2%的柠檬烯进行腌制,用保鲜膜密封,在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下腌制 5 h,然后在恒温 $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的人工气候箱中风干 5 d。

肉桂醛组:按质量分数 4.5%加入低钠盐($m_{\text{氯化钠}}:m_{\text{氯化钾}}=1:1$)和质量分数 2%的肉桂醛进行腌制,用保鲜膜密封,在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下腌制 5 h,然后在恒温 $16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的人工气候箱中风干 5 d。

分析的样品分别在 3 个阶段采集:腌制前、腌制后、风干后,每个阶段取样后用绞肉机绞碎,置于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。

1.4.2 风味物质测定方法 参考 Yang 等^[12]的方法,并略有修改。称取 $(3.0\pm 0.1)\text{g}$ 的样品,加入内标物 2,4,6-三甲基吡啶(1 mg/mL , 0.01 mL), $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 平衡 10 min,萃取 40 min,解析 5 min。

气相色谱条件:色谱柱为 DB-5MS($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);载气为氦气(99.999%);横线速度 1 mL/min ;采用不分流模式;进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$;进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$;升温程序:在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持 3 min,然后以 $3\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 上升至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,然后以 $6\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 上升至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,最后以 $8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 上升至 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 2 min。

质谱条件:离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$;电子电压 70 eV;扫描方式为全扫描(Scan);质量扫描范围 $30\sim 400\text{ m/z}$;连接口温度 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

定性:利用安捷伦 GCMSD 软件将挥发性物质的保留时间与谱库 NIST17.L 对比,筛选匹配度 >80 的物质,并利用正构烷烃(C6~C40)计算保留指数(RI),与标准 RI 进行比较。

1.4.3 氨基酸测定方法 参考 Aro 等^[18]的方法,并略有修改。准确称取 5.00 g 样品,加入 25 mL 三氯乙酸(50 g/L),均质, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ }000\text{ r/min}$ 离心 20 min,取上清液,去离子水定容至 50 mL, $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴 1 h 后,用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 水系滤膜过滤。采用 Agilent 自动衍生进样程序,用高效液相色谱仪分析。

1.4.4 脂肪酸测定方法 参考方法 Shi 等^[19]的方法并略有修改。准确称取 2.00 g 样品,加入 10 mL 甲醇-氯仿($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{氯仿}}=1:2$),均质后静置 2 h,过滤,加入 4 mL 生理盐水(0.9%)并充分振荡, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $5\text{ }000\text{ r/min}$ 离心 20 min,取下层液体,氮吹至溶剂完全挥发,依次加入 2 mL 正己烷和 4 mL 氢氧化钾-甲醇溶液(2 mol/L),涡旋 3 min,静置分层,取上层溶液稀释 10 倍,用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 有机系滤膜过滤。

气相色谱条件:色谱柱为 TR-FAME($100\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.20\text{ }\mu\text{m}$);载气氦气(99.999%);流量 10 mL/min ;不分流模式;进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$;进样口温度 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$;升温程序:起始温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,再以 $4\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min,最后以 $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min。

1.4.5 数据处理 数据采用 MetaboAnalyst 5.0 和 Origin 2021 作图,用 IBM SPSS Statistics 25 进行

方差分析、Duncan's 多重极差比较($P<0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 抑菌剂对干腌制马鲛鱼风味物质影响

如表 1 所示,经过腌制和风干后,空白组总共检出 36 种挥发性风味物质,其中醛、醇、酮、酯类和其它类物质分别有 12,8,6,3,7 种。添加抑菌剂后,挥发性风味物质显著减少。柠檬烯组总共检出 24 种挥发性风味物质,其中醛、醇、酮和其它类物质相比于空白组。分别减少了 2,2,3,5 种,肉桂醛组总共检出 21 种挥发性风味物质,其中醛、醇、酮、酯类和其它类物质相比于空白组分别减少了 3,2,3,2,6 种。以上结果说明,微生物与干腌马鲛鱼风味物质的产生具有直接的关联性,这也是首次关于干腌鱼制品风味产生与微生物关系的报道。

醛类是干腌制马鲛鱼中最主要的挥发性风味物质,由于醛类物质的感觉阈值较低,所以即使在低含量下,也会对干腌制马鲛鱼的风味产生重要的影响^[20]。在所有加工阶段中,空白组均检测出 3-甲基丁醛、己醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、葵醛和顺式-4-癸醛,与此相比,柠檬烯组少了 3-甲基丁醛,肉桂醛组少了 3-甲基丁醛和苯乙醛。其中,己醛是所有醛类中变化最为明显以及是含量最高的醛类,空白组己醛的相对含量从 13.76 mg/kg 增长至 70.75 mg/kg,柠檬烯组增长至 20.49 mg/kg,肉桂醛组增长至 17.46 mg/kg。

醇类物质也是干腌制马鲛鱼中重要的挥发性物质,研究表明,具有长直碳链的醇类会表现出较低阈值,对干腌马鲛鱼的风味具有更加显著的影响^[21]。在所有加工阶段中,空白组均能检测出 1-戊烯-3-醇、1-戊醇、1-庚醇、1-辛烯-3-醇和 2-辛醇。此外,在腌制后或风干阶段,未添加抑菌剂的样品检测出 (*E*)-2-戊烯-1-醇、3-甲基-1-丁醇、正己醇、(*E*)-2-辛烯-1-醇,添加抑菌剂的样品均仅检测出 (*E*)-2-戊烯-1-醇和正己醇。

酮类和酯类化合物含量较低,除了 6-甲基-5-庚烯-2-酮和 2,3-辛二酮。由于酮类物质和酯类物质的阈值较高,因此对干腌制马鲛鱼的风味影响较小。研究表明,酮类物质主要由不饱和脂肪酸的热氧化降解和氨基酸的 Strecker 降解产生^[22]。酯类物质主要是由于羧酸和醇类物质发生酯化反

应生成,由于在含水的环境下,酯键会再次发生水解,进而重新生成醇类和羧酸类,因此酯类在干腌制马鲛鱼中含量较低^[23]。

添加抑菌剂后样品的挥发性风味物质在数量和含量上均小于未添加抑菌剂样品,可能柠檬烯或肉桂醛抑制了微生物的生长繁殖,使参与产生香气物质的各种酶减少,说明干腌制马鲛鱼的风味形成与微生物的作用具有一定的相关性。

2.2 总体风味关联度分析

2.2.1 挥发性风味物质火山图分析 横坐标是差异倍数(Fold change)的 \log_2 取值,纵坐标是差异的显著性(P -Value)的 $-\lg$ 取值,当 $P<0.05$ 且 $|FCI|\geq 2$,表明物质之间具有显著差异^[24]。在图 1 中,A-B 中具有显著差异的挥发性风味物质较多,说明腌制阶段是微生物最活跃的阶段,也是挥发性风味物质形成的主要阶段。A-BR 和 A-BN 中具有显著差异的挥发性风味物质比 A-B 少,说明柠檬烯或肉桂醛抑制了微生物的生长繁殖,微生物代谢活动减弱,进而挥发性风味物质生成减少,最终导致在样品风干后,A-CR 和 A-CN 中具有显著差异的挥发性风味物质比 A-B 少。

2.2.2 干腌马鲛鱼加工过程中风味物质相关性分析和 PLS-DA 分析 为进一步确定不同样品之间的关键挥发性风味物质,利用由 PLS-DA 确定的变量投影重要性(Variable important for the projection, VIP)图量化变量对分类的贡献度,一般认为 VIP 值大于 1 为分类贡献度较大的变量^[24]。由图 2 可得,VIP>1 的物质有 6-甲基-5-庚烯-2-酮、己醛、壬醛、1-辛烯-3-醇和 *N,N*-二甲基-甲胺,说明这些物质可以用来区分不同的样品^[24]。

2.3 抑菌剂对干腌马鲛鱼关键香气物质的影响

虽然通过 GC-MS 检测出了多种挥发性风味物质,但由于风味物质阈值的不同,所以不是所有的挥发性风味物质均对干腌马鲛鱼的风味有显著影响,因此与阈值相关的指数 OAV 的引入则显得尤为重要^[25]。如表 2 所示,使用 GC-MS(SIM 模式)进行绝对定量分析和结合 OAV 鉴定低钠干腌马鲛鱼成品的关键风味物质。腌制后,6-甲基-5-庚烯-2-酮的 OAV<1,说明此时该物质含量较低,对风味的影响有限。风干后,空白组共鉴定出 9 种挥发性风味物质(OAV>1),共有醛类 6 种,醇类 2 种

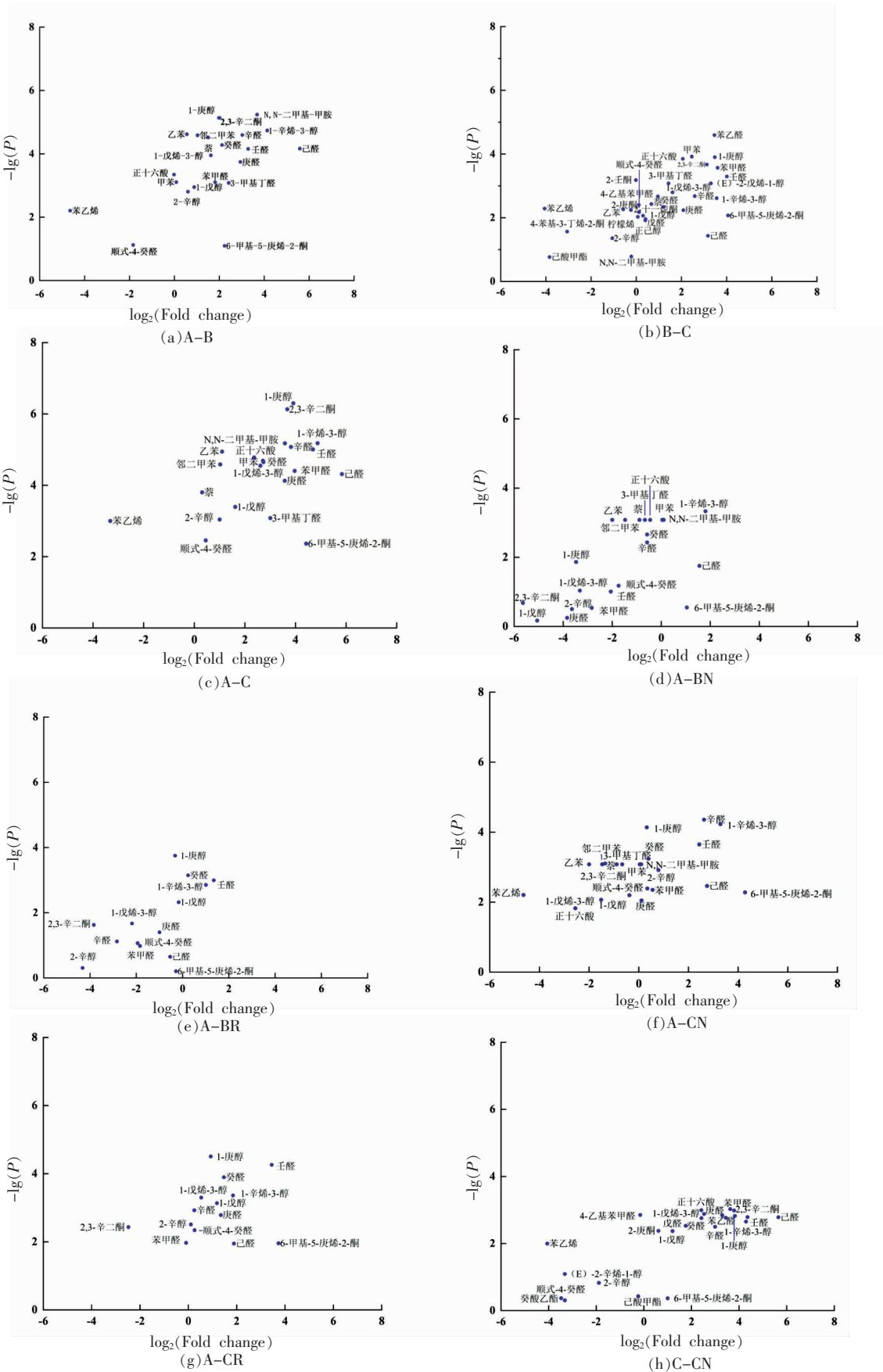
表1 干腌马鲛鱼加工过程的风味物质含量变化(mg/kg)

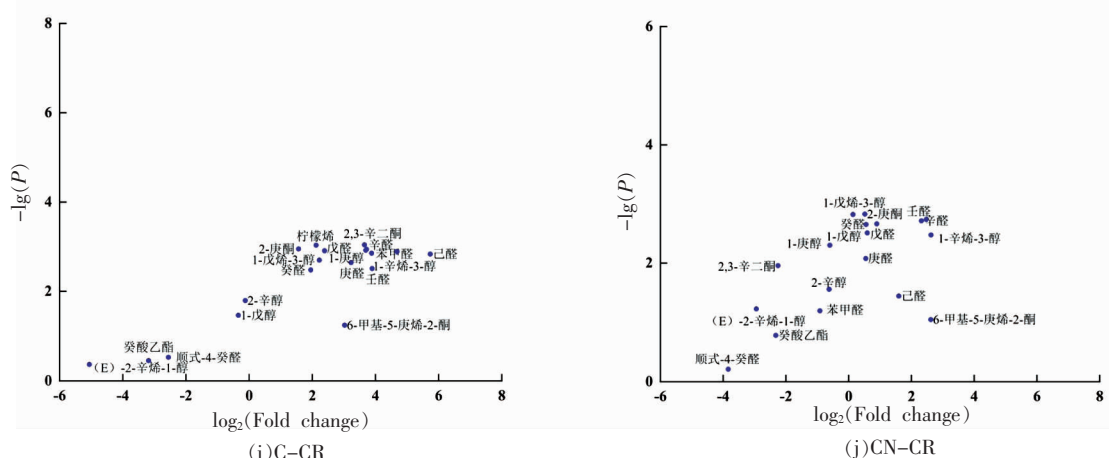
编号	风味物质	定性	RI	腌制前			腌制后			风干后		
				空白	空白	肉桂醛	空白	柠檬烯	肉桂醛	空白	柠檬烯	肉桂醛
醛类												
1	3-甲基丁醛	MS, RI, STD	670	0.63±0.01 ^e	5.97±0.13 ^d	nd	nd	8.66±0.24 ^a	nd	nd	nd	nd
2	戊醛	MS, RI	681	nd	5.06±0.11 ^b	1.45±0.04 ^d	0.42±0.04 ^f	6.38±0.18 ^a	3.00±0.13 ^c	1.14±0.13 ^c	1.14±0.13 ^c	1.14±0.13 ^c
3	己醛	MS, RI, STD	833	13.76±0.40 ^e	61.73±1.29 ^b	16.7±0.48 ^d	14.45±0.33 ^{ab}	70.75±1.96 ^a	20.49±0.57 ^c	17.46±0.48 ^d	17.46±0.48 ^d	17.46±0.48 ^d
4	顺式-4-庚烯醛	MS, RI	951	nd	nd	nd	nd	1.05±0.06 ^a	nd	nd	nd	nd
5	庚醛	MS, RI	955	3.57±0.11 ^f	11.24±0.23 ^b	3.50±0.10 ^f	4.07±0.08 ^e	15.49±0.43 ^a	4.65±0.13 ^d	6.11±0.17 ^c	6.11±0.17 ^c	6.11±0.17 ^c
6	苯甲醛	MS, RI	990	3.41±0.10 ^e	6.92±0.14 ^b	3.55±0.15 ^d	3.69±0.20 ^d	19.06±0.53 ^a	4.88±0.54 ^c	4.35±0.35 ^e	4.35±0.35 ^e	4.35±0.35 ^e
7	辛醛	MS, RI, STD	1 026	1.42±0.14 ^f	9.55±0.52 ^b	2.09±0.16 ^e	1.56±0.14 ^f	15.56±0.43 ^a	7.60±0.21 ^c	2.61±0.07 ^d	2.61±0.07 ^d	2.61±0.07 ^d
8	苯乙醛	MS, RI	1 036	nd	1.92±0.05 ^e	nd	nd	12.92±1.21 ^a	3.13±0.25 ^b	nd	nd	nd
9	壬醛	MS, RI, STD	1 121	2.82±0.18 ^f	12.58±0.56 ^c	3.06±0.28 ^f	5.37±0.51 ^e	28.68±0.79 ^a	8.23±0.23 ^d	13.79±0.38 ^b	13.79±0.38 ^b	13.79±0.38 ^b
10	4-乙基苯甲醛	MS, RI	1 162	nd	3.11±0.16 ^a	nd	nd	1.17±0.04 ^b	0.27±0.01 ^e	nd	nd	nd
11	癸醛	MS, RI, STD	1 169	1.09±0.13 ^f	5.43±0.11 ^b	1.76±0.15 ^e	2.27±0.25 ^d	7.74±0.71 ^a	2.4±0.26 ^d	3.87±0.11 ^c	3.87±0.11 ^c	3.87±0.11 ^c
12	顺式-4-癸醛	MS, RI, STD	1 195	2.82±0.28 ^e	3.10±0.16 ^b	3.12±0.13 ^b	3.08±0.11 ^b	4.19±0.11 ^a	4.09±0.09 ^a	4.02±0.17 ^a	4.02±0.17 ^a	4.02±0.17 ^a
13	肉桂醛	MS, RI, STD	1 275	nd	nd	nd	1 078.17±22.54 ^a	nd	nd	315.71±8.75 ^b	315.71±8.75 ^b	315.71±8.75 ^b
醇类												
1	(E)-2-戊烯-1-醇	MS, RI	636	nd	9.89±0.21 ^a	3.68±0.11 ^b	2.32±0.19 ^e	nd	nd	nd	nd	nd
2	1-戊烯-3-醇	MS, RI	648	1.13±0.14 ^f	4.21±0.28 ^b	1.23±0.14 ^{ef}	1.35±0.13 ^{ab}	7.25±0.20 ^a	1.48±0.14 ^d	2.58±0.17 ^c	2.58±0.17 ^c	2.58±0.17 ^c
3	1-戊醇	MS, RI	762	2.14±0.36 ^e	3.98±0.38 ^c	2.17±0.16 ^c	3.03±0.16 ^d	5.21±0.54 ^a	2.91±0.28 ^d	4.42±0.12 ^b	4.42±0.12 ^b	4.42±0.12 ^b
4	3-甲基丁醇	MS, RI, STD	779	nd	nd	nd	nd	4.18±0.51 ^a	nd	nd	nd	nd
5	正己醇	MS, RI	892	nd	4.89±0.41 ^b	nd	nd	6.22±0.17 ^a	nd	nd	nd	nd
6	1-庚醇	MS, RI, STD	985	0.37±0.05 ^f	4.32±0.49 ^b	0.28±0.04 ^f	1.17±0.12 ^e	15.45±0.43 ^a	1.62±0.14 ^d	2.28±0.16 ^c	2.28±0.16 ^c	2.28±0.16 ^c

(续表 1)

编号	风味物质	定性	RI	腌制前			腌制后			风干后		
				(空白)	空白	柠檬烯	肉桂醛	空白	柠檬烯	肉桂醛		
7	1-辛烯-3-醇	MS, RI, STD	991	2.61±0.28 ^f	20.18±1.42 ^b	6.1±0.18 ^d	4.62±0.21 ^e	31.96±0.88 ^a	12.39±0.35 ^c	6.22±0.17 ^d		
8	2-辛醇	MS, RI, STD	1 004	2.09±0.13 ^c	3.61±0.18 ^c	2.17±0.16 ^c	2.14±0.14 ^e	4.09±0.11 ^a	3.82±0.11 ^b	3.17±0.18 ^d		
9	(E)-2-辛烯-1-醇	MS, RI	1 066	nd	nd	nd	nd	1.05±0.13 ^a	1.15±0.18 ^a	1.02±0.11 ^a		
酮类												
1	2-庚酮	MS, RI	935	nd	2.36±0.15 ^b	0.18±0.03 ^e	0.13±0.02 ^e	3.44±0.29 ^a	1.91±0.15 ^c	0.48±0.03 ^d		
2	6-甲基-5-庚烯-2-酮	MS, RI, STD	1 000	49.04±1.41 ^d	53.74±2.12 ^c	51.1±2.48 ^{cd}	49.86±2.04 ^d	70.48±2.95 ^a	68.48±2.9 ^a	62.34±2.73 ^b		
3	2,3-辛二酮	MS, RI	1 005	0.38±0.05 ^{ef}	4.42±0.19 ^b	0.40±0.03 ^d	0.45±0.03 ^{de}	13.14±0.67 ^a	0.77±0.12 ^c	0.56±0.11 ^{de}		
4	2-壬酮	MS, RI	1 109	nd	0.88±0.07 ^b	nd	nd	1.87±0.15 ^a	nd	nd		
5	4-苯基-3-丁烯-2-酮	MS, RI	1 212	nd	0.70±0.06 ^b	nd	nd	0.82±0.05 ^a	nd	nd		
6	2-十一烷酮	MS, RI	1 266	nd	2.24±0.15 ^b	nd	nd	3.09±0.28 ^a	nd	nd		
酯类												
1	己酸甲酯	MS, RI	1 008	nd	0.84±0.05 ^b	nd	nd	0.91±0.11 ^a	0.06±0.01 ^e	nd		
2	癸酸乙酯	MS, RI	1 376	nd	nd	nd	nd	3.15±0.17 ^a	3.24±0.18 ^a	3.04±0.19 ^a		
3	正十六酸	MS, RI	1 887	0.73±0.05 ^c	1.72±0.14 ^b	nd	nd	5.89±0.36 ^a	0.56±0.06 ^d	nd		
其它												
1	N,N-二甲基-甲胺	MS, RI	503	1.07±0.03 ^c	13.91±0.59 ^a	nd	nd	13.05±0.36 ^b	nd	nd		
2	甲苯	MS, RI	732	1.03±0.05 ^c	2.09±0.14 ^b	nd	nd	7.59±0.61 ^a	nd	nd		
3	乙苯	MS, RI	841	0.25±0.03 ^d	1.72±0.04 ^b	nd	nd	2.39±0.16 ^c	nd	nd		
4	邻二甲苯	MS, RI	850	0.36±0.03 ^b	2.40±0.05 ^c	nd	nd	2.40±0.06 ^c	nd	nd		
5	苯乙烯	MS, RI	873	0.11±0.02 ^c	0.15±0.00 ^b	0.11±0.01 ^c	nd	0.21±0.01 ^a	0.15±0.02 ^b	nd		
6	柠檬烯	MS, RI	1 023	nd	3.54±0.17 ^c	595.53±17.19 ^a	nd	4.59±0.13 ^c	340.26±29.43 ^b	0.24±0.01 ^c		
7	萘	MS, RI	1 167	0.54±0.05 ^c	3.37±0.17 ^a	nd	nd	1.78±0.05 ^b	nd	nd		

注: MS. 质谱(Mass spectrum); RI. 保留指数(Retention index); STD. 标准分析(Standard analysis); nd. 未检出(No detection), 不同字母代表差异显著(P<0.05)。





注: A.未腌制;B.空白组腌制后;BN.柠檬烯组腌制后;BR.肉桂醛组腌制后;C.空白组风干后;CN.柠檬烯组风干后;CR.肉桂醛组风干后;下同。

图 1 干腌马鲛鱼风味物质火山图

Fig.1 Volcanic map of volatile compounds in dry-cured mackerel

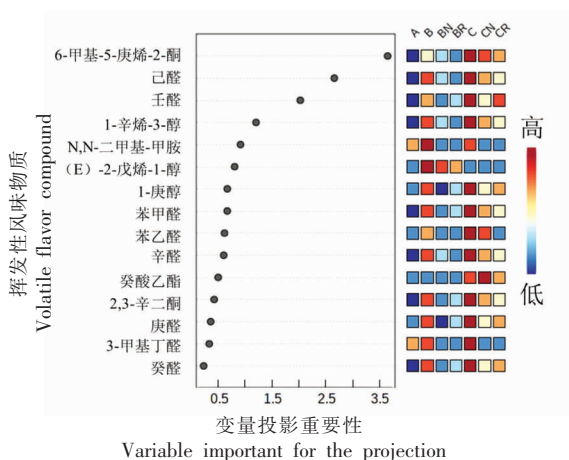


图 2 干腌马鲛鱼风味物质 VIP 分析图

Fig.2 VIP chart of flavor compounds of dry-cured mackerel

和酮类 1 种,分别为 3-甲基丁醛、辛醛、壬醛、顺-4-癸醛、癸醛、己醛、1-辛烯-3-醇、庚醇和 6-甲基-5-庚烯-2-酮,结果与 Wu 等^[9]的研究一致。柠檬烯组和肉桂醛组分别是辛醛、壬醛、顺-4-癸醛、癸醛、己醛、1-辛烯-3-醇和 6-甲基-5-庚烯-2-酮,均只有 7 种,且大部分 OAV 值均小于空白组。未添加抑菌剂和添加抑菌剂的样品的顺-4-癸醛和 6-甲基-5-庚烯-2-酮含量没有差异性显著,导致 OAV 值相差不大,这可能是该物质的生成主要与内源酶有关,与微生物的联系较小。

2.4 抑菌剂对干腌制马鲛鱼风味前体物质的影响

2.4.1 抑菌剂对干腌制马鲛鱼游离脂肪酸的影响

根据游离脂肪酸所含双键的个数,一般可分为饱和脂肪酸(SFA)、单不饱和脂肪酸(MUFA)和多不饱和脂肪酸(PUFA)。在肉制品加工过程中,脂质分子水解生成游离脂肪酸,同时游离脂肪酸也在发生氧化反应生成各种小分子物质^[26],而在这个过程中,微生物起着主要的作用,内源酶的作用较小^[10]。

干腌马鲛鱼加工过程中游离脂肪酸含量的变化情况如表 3 所示。SFA、PUFA 和 MUFA 含量在加工过程中均呈显著的升高趋势,空白组游离脂肪酸总量从 241.12 $\mu\text{g/g}$ 升至 1 295.77 $\mu\text{g/g}$,说明游离脂肪酸在加工过程中不断积累,这与 Huang 等^[27]的研究结果相似。柠檬烯组其总量升至 1 009.41 $\mu\text{g/g}$,肉桂醛组其总量升至 1 038.52 $\mu\text{g/g}$ 。脂质分子水解生成游离脂肪酸主要是内源酶起作用,而微生物一定程度上也能促进游离脂肪酸的释放^[10],这可能是添加抑菌剂样品的游离脂肪总量不如未添加抑菌剂样品的原因之一。在加工过程中,PUFA 和 MUFA 逐渐上升,而 SFA 的占比逐渐下降,这可能是脂质更容易水解成不饱和脂肪,这与 Xu 等^[10]的研究结果相似。

表2 GC-MS(SIM模式)测定关键香气化合物的浓度(mg/kg)和气味活度值(OAVs)
Table 2 Contents (mg/kg), and odor active values (OAVs) of key aroma compounds by GC-MS (SIM mode)

关键香气物质	腌制前				腌制后				风干后			
	空白		肉桂醛		柠檬烯		空白		柠檬烯		肉桂醛	
	含量	OAV	含量	OAV	含量	OAV	含量	OAV	含量	OAV	含量	OAV
3-甲基丁醛	0.76 ± 0.03 ^b	nd	nd	nd	10.39 ± 0.24 ^a	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
顺-4-癸醛	0.69	6.51	0.00	0.00	9.45	0.00	0.00	4.91 ± 0.09 ^a	4.82 ± 0.17 ^a	0.00	0.00	0.00
庚醇	3.38 ± 0.28 ^c	3.72 ± 0.16 ^b	3.74 ± 0.13 ^b	3.7 ± 0.11 ^b	5.03 ± 0.11 ^a	9.24	12.57	7.66 ± 0.18 ^a	1.37 ± 0.13 ^d	12.27	12.06	12.06
己醛	8.46	9.3	9.36	9.24	1.42	0.67	0.67	0.67	0.25	0.67	0.25	0.25
辛醛	nd	6.07 ± 0.11 ^b	1.74 ± 0.04 ^e	0.5 ± 0.04 ^f	84.9 ± 1.96 ^a	24.59 ± 0.57 ^c	24.59 ± 0.57 ^c	84.9 ± 1.96 ^a	20.95 ± 0.48 ^d	24.59 ± 0.57 ^c	20.95 ± 0.48 ^d	20.95 ± 0.48 ^d
壬醛	0.00	1.12	0.32	0.09	16.51 ± 0.4 ^e	17.34 ± 0.33 ^{b,c}	17.34 ± 0.33 ^{b,c}	16.51 ± 0.4 ^e	4.19	16.51 ± 0.4 ^e	4.19	4.19
癸醛	3.30	14.82	4.01	3.47	1.7 ± 0.14 ^f	2.51 ± 0.16 ^e	2.51 ± 0.16 ^e	1.7 ± 0.14 ^f	3.13 ± 0.07 ^d	1.7 ± 0.14 ^f	3.13 ± 0.07 ^d	3.13 ± 0.07 ^d
壬醛	1.7 ± 0.14 ^f	11.46 ± 0.52 ^b	4.18	3.12	18.67 ± 0.43 ^a	9.12 ± 0.21 ^e	9.12 ± 0.21 ^e	18.67 ± 0.43 ^a	5.22	9.12 ± 0.21 ^e	5.22	5.22
壬醛	2.84	19.10	4.18	3.12	31.12	15.20	15.20	31.12	16.55 ± 0.38 ^b	15.20	15.20	15.20
壬醛	3.38 ± 0.18 ^f	15.1 ± 0.56 ^c	3.67 ± 0.28 ^f	6.44 ± 0.51 ^e	34.42 ± 0.79 ^a	9.88 ± 0.23 ^d	9.88 ± 0.23 ^d	34.42 ± 0.79 ^a	15.04	9.88 ± 0.23 ^d	15.04	15.04
癸醛	3.08	13.72	3.34	5.86	31.29	8.98	8.98	31.29	4.64 ± 0.11 ^e	8.98	8.98	8.98
壬醛	1.31 ± 0.13 ^f	6.52 ± 0.11 ^b	2.11 ± 0.15 ^e	2.72 ± 0.25 ^d	9.29 ± 0.71 ^a	2.88 ± 0.26 ^d	2.88 ± 0.26 ^d	9.29 ± 0.71 ^a	2.32	2.88 ± 0.26 ^d	2.32	2.32
壬醛	0.65	3.26	1.06	1.36	4.64	1.44	1.44	4.64	7.46 ± 0.17 ^d	1.44	1.44	1.44
1-辛烯-3-醇	3.13 ± 0.28 ^f	24.22 ± 1.42 ^b	7.32 ± 0.18 ^d	5.54 ± 0.2 ^e	38.35 ± 0.88 ^a	14.87 ± 0.35 ^e	14.87 ± 0.35 ^e	38.35 ± 0.88 ^a	4.98	14.87 ± 0.35 ^e	4.98	4.98
壬醛	2.09	16.14	4.88	3.70	25.57	9.91	9.91	25.57	74.81 ± 2.73 ^b	9.91	9.91	9.91
6-甲基-5-庚烯-2-酮	58.85 ± 1.41 ^d	64.49 ± 2.12 ^e	61.32 ± 2.48 ^{cd}	59.83 ± 2.04 ^d	84.58 ± 2.95 ^a	82.18 ± 2.9 ^a	82.18 ± 2.9 ^a	84.58 ± 2.95 ^a	1.10	82.18 ± 2.9 ^a	1.10	1.10
壬醛	0.87	0.95	0.90	0.88	1.24	1.21	1.21	1.24	1.10	1.21	1.10	1.10

注:不同字母代表差异显著($P < 0.05$);nd表示未检出。

C16 是 1-己醇的前体物质^[6],而由于不饱和和双键不稳定,PUFA 比 SFA 更容易氧化分解呈小分子物质,是肉制品挥发性物质的重要前体物质^[28],C18:1N9 是 2-辛烯醛、2-癸烯醛、1-庚醇等的前体物质^[7],C18:2N6 是己醛、戊醛、(E, E)-2,4-庚二烯等的前体物质^[29]。空白组的 C16 的含量从 62.42 $\mu\text{g/g}$ 升至 220.51 $\mu\text{g/g}$, 柠檬烯组其含量升至 146.98 $\mu\text{g/g}$, 肉桂醛组其含量升至 159.24 $\mu\text{g/g}$;空白组的 C18:1N9 的含量从 19.78 $\mu\text{g/g}$ 升至 272.68 $\mu\text{g/g}$, 柠檬烯组其含量升至 261.85 $\mu\text{g/g}$, 肉桂醛组其含量升至 218.49 $\mu\text{g/g}$;空白组的 C18:2N6 含量从 36.44 $\mu\text{g/g}$ 升至 164.59 $\mu\text{g/g}$, 柠檬烯组其含量升至 138.96 $\mu\text{g/g}$, 肉桂醛组其含量升至 131.64 $\mu\text{g/g}$ 。结合 GCMS,添加抑菌剂样品的挥发性风味物质含量比未添加样品低的原因可能是微生物受抑制引起的前体物质较少以及微生物受抑制较少参与游离脂肪酸发生氧化反应生成挥发性风味物质的过程。

2.4.2 抑菌剂对干腌制马鲛鱼游离氨基酸的影响 氨基酸主要由蛋

表 3 干腌马鲛鱼加工过程中脂肪酸的变化(μg/g)

脂肪酸	腌制前				腌制后				风干后			
	空白	肉桂醛	柠檬烯	空白	肉桂醛	柠檬烯	空白	肉桂醛	柠檬烯	空白	肉桂醛	柠檬烯
C10	6.08 ± 0.22 ^d	7.32 ± 0.26 ^b	7.24 ± 0.26 ^{bc}	7.93 ± 0.29 ^a	7.24 ± 0.26 ^{bc}	7.15 ± 0.26 ^c	7.93 ± 0.29 ^a	7.84 ± 0.28 ^a	7.82 ± 0.28 ^a	7.93 ± 0.29 ^a	7.84 ± 0.28 ^a	7.82 ± 0.28 ^a
C13	0.28 ± 0.03 ^e	0.39 ± 0.02 ^f	0.47 ± 0.02 ^e	0.85 ± 0.03 ^c	0.47 ± 0.02 ^e	0.54 ± 0.02 ^d	0.85 ± 0.03 ^c	1.18 ± 0.04 ^a	1.09 ± 0.04 ^b	0.85 ± 0.03 ^c	1.18 ± 0.04 ^a	1.09 ± 0.04 ^b
C14:1	0.25 ± 0.03 ^f	0.36 ± 0.04 ^d	0.34 ± 0.03 ^e	1.36 ± 0.05 ^a	0.34 ± 0.03 ^e	0.36 ± 0.02 ^d	1.36 ± 0.05 ^a	1.23 ± 0.04 ^b	1.20 ± 0.04 ^c	1.36 ± 0.05 ^a	1.23 ± 0.04 ^b	1.20 ± 0.04 ^c
C15	1.04 ± 0.04 ^e	2.08 ± 0.08 ^d	1.78 ± 0.06 ^e	3.64 ± 0.13 ^a	1.78 ± 0.06 ^e	1.70 ± 0.06 ^f	3.64 ± 0.13 ^a	3.31 ± 0.12 ^c	3.54 ± 0.13 ^b	3.64 ± 0.13 ^a	3.31 ± 0.12 ^c	3.54 ± 0.13 ^b
C15:1	0.71 ± 0.03 ^d	0.50 ± 0.02 ^e	0.65 ± 0.02 ^e	1.98 ± 0.07 ^a	0.65 ± 0.02 ^e	0.60 ± 0.02 ^f	1.98 ± 0.07 ^a	1.77 ± 0.06 ^b	1.53 ± 0.06 ^c	1.98 ± 0.07 ^a	1.77 ± 0.06 ^b	1.53 ± 0.06 ^c
C16	62.42 ± 2.26 ^f	80.8 ± 2.93 ^d	73.45 ± 2.67 ^e	220.51 ± 8.00 ^b	73.45 ± 2.67 ^e	72.22 ± 2.62 ^e	220.51 ± 8.00 ^b	159.24 ± 5.78 ^b	146.98 ± 5.33 ^c	220.51 ± 8.00 ^b	159.24 ± 5.78 ^b	146.98 ± 5.33 ^c
C16:1	3.91 ± 0.14 ^f	6.12 ± 0.22 ^d	5.01 ± 0.18 ^e	44.00 ± 1.60 ^a	5.01 ± 0.18 ^e	4.64 ± 0.17 ^e	44.00 ± 1.60 ^a	40.33 ± 1.46 ^b	32.97 ± 1.20 ^c	44.00 ± 1.60 ^a	40.33 ± 1.46 ^b	32.97 ± 1.20 ^c
C17	1.38 ± 0.05 ^e	3.58 ± 0.10 ^d	2.48 ± 0.09 ^e	6.15 ± 0.23 ^a	2.48 ± 0.09 ^e	1.75 ± 0.06 ^f	6.15 ± 0.23 ^a	5.53 ± 0.20 ^b	4.43 ± 0.16 ^c	6.15 ± 0.23 ^a	5.53 ± 0.20 ^b	4.43 ± 0.16 ^c
C17:1	1.10 ± 0.04 ^d	0.66 ± 0.02 ^f	0.94 ± 0.04 ^{de}	18.02 ± 0.65 ^a	0.94 ± 0.04 ^{de}	0.87 ± 0.03 ^e	18.02 ± 0.65 ^a	14.38 ± 0.52 ^b	12.93 ± 0.47 ^c	18.02 ± 0.65 ^a	14.38 ± 0.52 ^b	12.93 ± 0.47 ^c
C18	37.87 ± 1.37 ^e	79.48 ± 2.88 ^d	72.25 ± 2.62 ^e	115.68 ± 4.19 ^a	72.25 ± 2.62 ^e	55.97 ± 2.03 ^f	115.68 ± 4.19 ^a	110.25 ± 4.00 ^a	90.35 ± 3.27 ^c	115.68 ± 4.19 ^a	110.25 ± 4.00 ^a	90.35 ± 3.27 ^c
C18:1N9	19.78 ± 0.71 ^f	28.81 ± 1.05 ^d	21.59 ± 0.78 ^d	272.68 ± 9.89 ^b	21.59 ± 0.78 ^d	23.39 ± 0.85 ^e	272.68 ± 9.89 ^b	218.49 ± 7.92 ^c	261.85 ± 9.50 ^b	272.68 ± 9.89 ^b	218.49 ± 7.92 ^c	261.85 ± 9.50 ^b
C18:2N6	36.44 ± 1.32 ^e	69.39 ± 2.52 ^d	47.42 ± 1.72 ^f	164.59 ± 5.97 ^a	47.42 ± 1.72 ^f	54.75 ± 1.99 ^e	164.59 ± 5.97 ^a	131.64 ± 4.77 ^c	138.96 ± 5.04 ^b	164.59 ± 5.97 ^a	131.64 ± 4.77 ^c	138.96 ± 5.04 ^b
C18:3N6	0.33 ± 0.02 ^e	0.65 ± 0.02 ^f	0.79 ± 0.03 ^d	2.80 ± 0.10 ^a	0.79 ± 0.03 ^d	0.71 ± 0.03 ^e	2.80 ± 0.10 ^a	2.44 ± 0.08 ^b	2.08 ± 0.08 ^c	2.80 ± 0.10 ^a	2.44 ± 0.08 ^b	2.08 ± 0.08 ^c
C20:1	0.07 ± 0.01 ^e	0.53 ± 0.02 ^d	0.29 ± 0.01 ^f	1.85 ± 0.06 ^a	0.29 ± 0.01 ^f	0.35 ± 0.02 ^e	1.85 ± 0.06 ^a	1.13 ± 0.04 ^c	1.24 ± 0.04 ^b	1.85 ± 0.06 ^a	1.13 ± 0.04 ^c	1.24 ± 0.04 ^b
C18:3N3	2.80 ± 0.10 ^e	5.51 ± 0.20 ^d	3.38 ± 0.12 ^f	22.61 ± 0.82 ^a	3.38 ± 0.12 ^f	4.09 ± 0.15 ^e	22.61 ± 0.82 ^a	8.36 ± 0.30 ^c	9.07 ± 0.33 ^b	22.61 ± 0.82 ^a	8.36 ± 0.30 ^c	9.07 ± 0.33 ^b
C21	0.21 ± 0.01 ^e	0.28 ± 0.01 ^e	0.26 ± 0.01 ^d	0.77 ± 0.03 ^a	0.26 ± 0.01 ^d	0.29 ± 0.01 ^e	0.77 ± 0.03 ^a	0.74 ± 0.03 ^b	0.76 ± 0.03 ^a	0.77 ± 0.03 ^a	0.74 ± 0.03 ^b	0.76 ± 0.03 ^a
C20:2	0.35 ± 0.01 ^e	0.50 ± 0.02 ^d	0.42 ± 0.01 ^e	1.98 ± 0.07 ^a	0.42 ± 0.01 ^e	0.39 ± 0.01 ^f	1.98 ± 0.07 ^a	1.88 ± 0.07 ^b	1.47 ± 0.05 ^c	1.98 ± 0.07 ^a	1.88 ± 0.07 ^b	1.47 ± 0.05 ^c
C20:3N6	6.30 ± 0.23 ^d	8.07 ± 0.29 ^e	8.00 ± 0.29 ^e	12.67 ± 0.46 ^a	8.00 ± 0.29 ^e	8.10 ± 0.30 ^e	12.67 ± 0.46 ^a	12.41 ± 0.45 ^b	12.56 ± 0.45 ^{ab}	12.67 ± 0.46 ^a	12.41 ± 0.45 ^b	12.56 ± 0.45 ^{ab}
C22:1N9	1.55 ± 0.06 ^e	1.70 ± 0.06 ^d	1.66 ± 0.06 ^d	7.50 ± 0.27 ^a	1.66 ± 0.06 ^d	1.67 ± 0.06 ^d	7.50 ± 0.27 ^a	7.39 ± 0.27 ^c	7.47 ± 0.27 ^{ab}	7.50 ± 0.27 ^a	7.39 ± 0.27 ^c	7.47 ± 0.27 ^{ab}
C20:4N6	3.42 ± 0.13 ^e	14.51 ± 0.52 ^d	11.02 ± 0.40 ^e	24.82 ± 0.90 ^a	11.02 ± 0.40 ^e	7.10 ± 0.25 ^f	24.82 ± 0.90 ^a	21.26 ± 0.77 ^b	14.12 ± 0.51 ^c	24.82 ± 0.90 ^a	21.26 ± 0.77 ^b	14.12 ± 0.51 ^c
C23	5.37 ± 0.20 ^e	3.31 ± 0.12 ^d	1.78 ± 0.06 ^f	12.89 ± 0.47 ^a	1.78 ± 0.06 ^f	2.65 ± 0.10 ^e	12.89 ± 0.47 ^a	10.83 ± 0.39 ^b	9.19 ± 0.33 ^c	12.89 ± 0.47 ^a	10.83 ± 0.39 ^b	9.19 ± 0.33 ^c
C20:5N3	1.78 ± 0.06 ^e	3.98 ± 0.14 ^e	2.63 ± 0.09 ^f	13.64 ± 0.49 ^a	2.63 ± 0.09 ^f	2.46 ± 0.09 ^f	13.64 ± 0.49 ^a	6.36 ± 0.23 ^c	5.51 ± 0.20 ^d	13.64 ± 0.49 ^a	6.36 ± 0.23 ^c	5.51 ± 0.20 ^d
C24:1N9	0.33 ± 0.01 ^e	2.12 ± 0.08 ^d	0.72 ± 0.03 ^f	6.74 ± 0.25 ^a	0.72 ± 0.03 ^f	0.87 ± 0.03 ^e	6.74 ± 0.25 ^a	5.68 ± 0.21 ^c	6.03 ± 0.22 ^b	6.74 ± 0.25 ^a	5.68 ± 0.21 ^c	6.03 ± 0.22 ^b
C22:6N3	46.65 ± 1.69 ^e	107.36 ± 3.90 ^d	79.34 ± 2.88 ^e	326.87 ± 11.85 ^a	79.34 ± 2.88 ^e	51.32 ± 1.86 ^f	326.87 ± 11.85 ^a	261.48 ± 9.48 ^b	233.46 ± 8.46 ^c	326.87 ± 11.85 ^a	261.48 ± 9.48 ^b	233.46 ± 8.46 ^c
Σ SFA	114.63 ± 4.15 ^e	177.22 ± 6.42 ^d	159.68 ± 5.78 ^e	368.40 ± 13.36 ^a	159.68 ± 5.78 ^e	142.24 ± 5.16 ^f	368.40 ± 13.36 ^a	298.90 ± 10.83 ^b	264.15 ± 9.58 ^c	368.40 ± 13.36 ^a	298.90 ± 10.83 ^b	264.15 ± 9.58 ^c
Σ MUFA	28.44 ± 1.03 ^f	42.39 ± 1.54 ^d	33.60 ± 1.22 ^e	357.4 ± 12.95 ^a	33.60 ± 1.22 ^e	33.74 ± 1.22 ^e	357.4 ± 12.95 ^a	293.82 ± 10.66 ^b	328.05 ± 11.89 ^b	357.4 ± 12.95 ^a	293.82 ± 10.66 ^b	328.05 ± 11.89 ^b
Σ PUFA	98.06 ± 3.56 ^e	209.95 ± 7.60 ^d	152.98 ± 5.54 ^e	569.97 ± 20.66 ^a	152.98 ± 5.54 ^e	128.90 ± 4.68 ^f	569.97 ± 20.66 ^a	445.81 ± 16.17 ^b	417.21 ± 15.12 ^c	569.97 ± 20.66 ^a	445.81 ± 16.17 ^b	417.21 ± 15.12 ^c
Σ FFA	241.12 ± 8.74 ^e	429.56 ± 15.57 ^d	346.26 ± 12.54 ^e	1 295.77 ± 46.98 ^a	346.26 ± 12.54 ^e	304.88 ± 11.07 ^f	1 295.77 ± 46.98 ^a	1 038.52 ± 37.66 ^b	1 009.41 ± 36.59 ^c	1 295.77 ± 46.98 ^a	1 038.52 ± 37.66 ^b	1 009.41 ± 36.59 ^c

注:不同字母代表差异显著(P<0.05)。

白质和多肽水解形成,除了直接影响滋味外,也是挥发性芳香化合物的来源,对改善制品的特征风味具有重要作用^[30]。干腌制马鲛鱼加工过程中氨基酸的含量变化如表4所示,未添加抑菌剂的样品在所有阶段均检测出16种氨基酸,且含量都随着加工的进行而增加,结果说明了在加工过程中氨基酸降解的速率慢于蛋白质降解成氨基酸的速率,导致氨基酸呈现上升的趋势,这与Salum等^[31]的研究结果一致。

亮氨酸在亮氨酸转氨酶和支链氨基酸转氨酶的作用下降解生 α -酮异己酸,再在 α -酮酸脱羧酶的作用下进一步降解而成3-甲基丁醛^[8],与3-甲基丁醛的代谢相关的微生物有芽孢杆菌、肠杆菌和葡萄球菌属等^[12]。由表1和表4可知,空白组的3-甲基丁醛的含量从0.63 mg/kg升至8.66 mg/kg,添加抑菌剂的样品均未检出(峰面积低于1 000),未添加抑菌剂的样品的亮氨酸的含量从2.21 mg/100 g升至35.16 mg/100 g,柠檬烯组其含量升至7.99 mg/100 g,肉桂醛组其含量升至9.66 mg/100 g,可能是柠檬烯和肉桂醛抑制了芽孢杆菌、肠杆菌和葡萄球菌的活性,导致其相关的亮氨酸转氨酶、支链氨基酸转氨酶和 α -酮酸脱羧酶活性较低,催化能力减弱,导致 α -酮异己酸含量较低,进而抑制了3-甲基丁醛的产生。苯丙氨酸在苯丙氨酸转氨酶和芳香族氨基酸转氨酶的作用下降解生成苯丙酮酸,再在苯丙酮酸脱羧酶的作用下进一步降解而成苯乙醛^[9],与苯丙氨酸的代谢有关的微生物有肠杆菌和葡萄球菌等^[12]。由表1和表4可知,空白组的苯乙醛的含量从0升至12.92 mg/kg,柠檬烯组其含量为3.13 mg/kg,肉桂醛组未检出苯乙醛(峰面积低于1 000),空白组的苯丙氨酸的含量从4.82 mg/100 g升至30.71 mg/100 g,柠檬烯组其含量升至17.81 mg/100 g,肉桂醛组其含量升至10.98 mg/100 g,可能是柠檬烯和肉桂醛抑制了肠杆菌和葡萄球菌的活性,导致苯丙氨酸转氨酶、芳香族氨基酸转氨酶和苯丙酮酸脱羧酶活性较低,催化能力减弱,导致苯丙酮酸含量低,进而抑制苯乙醛的产生。

添加肉桂醛的样品的天冬氨酸含量随加工过程而降低,可能的原因是肉桂醛与天冬氨酸或其降解产物产生反应,这结果与Li等^[32]用肉桂醛处

理炖牛肉汤后天冬氨酸的变化相似。添加肉桂醛样品的半胱氨酸含量随加工过程而降低,可能是肉桂醛与蛋白质中的亲核基团反应在形成肉桂醛-蛋白质结合物,而肉桂醛在蛋白质上的结合位点主要或完全是半胱氨酸残基的巯基^[33]。添加柠檬烯的样品的半胱氨酸含量随加工过程降低,可能是柠檬烯具有与半胱氨酸反应的双键碳^[34]。

3 总结

抑菌剂对低钠干腌制马鲛鱼风味的影响显著。结果显示,空白组总共检出36种挥发性风味物质,其中醛、醇、酮、酯类和其它类物质分别有12,8,3,6,7种。添加抑菌剂后,挥发性风味物质显著减少,柠檬烯组总共检出24种挥发性风味物质,其中醛、醇、酮和其它类物质分别减少了2,2,3,5种,肉桂醛组总共检出20种挥发性风味物质,其中醛、醇、酮、酯类和其它类物质分别减少了3,2,3,2,6种。未添加抑菌剂的样品挥发性风味物质含量高于添加抑菌剂样品,说明干腌制马鲛鱼的风味形成与微生物的作用具有一定的相关性。结合OAV对马鲛鱼关键风味物质进行鉴定,未添加抑菌剂的样品得到9种挥发性风味物质(OAV>1),分别为醛类6种,醇类2种和酮类1种,分别为3-甲基丁醛、辛醛、壬醛、顺-4-癸醛、癸醛、己醛、1-辛烯-3-醇、庚醇和6-甲基-5-庚烯-2-酮,添加抑菌剂的样品均少了3-甲基丁醛,且大部分OAV值均小于未添加抑菌剂样品。未添加抑菌剂的样品的大部分游离氨基酸和游离脂肪含量均高于添加抑菌剂样品。添加抑菌剂样品的脂肪源挥发性风味物质含量比未添加样品低的原因可能是相较于未添加抑菌剂样品,微生物受抑制后促进脂肪水解的程度较小,作为挥发性风味物质的前体物质脂肪含量较少。此外,微生物受抑制后,能参与游离脂肪酸氧化生成挥发性风味物质的程度减少,进而抑制脂肪源风味物质的生成。添加抑菌剂样品的蛋白源挥发性风味物质含量比未添加样品低的原因可能是柠檬烯和肉桂醛抑制了芽孢杆菌、肠杆菌和葡萄球菌的活性,导致其相关的亮氨酸转氨酶、支链氨基酸转氨酶、 α -酮酸脱羧酶、苯丙氨酸转氨酶、芳香族氨基酸转氨酶和苯丙酮酸脱羧酶等活性较低,导致催化能力减弱,前

表4 干腌马鲛鱼加工过程中游离氨基酸含量的变化(mg/100 g)

氨基酸	腌制前			腌制后			风干后		
	空白	柠檬烯	肉桂醛	空白	柠檬烯	肉桂醛	空白	柠檬烯	肉桂醛
天冬氨酸	4.88 ± 0.18 ^f	11.98 ± 0.25 ^b	5.77 ± 0.13 ^c	7.28 ± 0.21 ^d	38.11 ± 1.38 ^a	10.68 ± 0.26 ^c	2.16 ± 0.06 ^e		
谷氨酸	12.21 ± 0.19 ^f	34.99 ± 0.76 ^c	7.75 ± 8.51 ^e	13.83 ± 0.4 ^c	97.26 ± 3.53 ^a	48.58 ± 0.68 ^b	30.16 ± 0.83 ^d		
丝氨酸	4.71 ± 0.10 ^c	18.87 ± 0.40 ^c	4.39 ± 0.02 ^d	4.10 ± 0.09 ^f	66.46 ± 2.41 ^a	21.00 ± 0.30 ^b	7.11 ± 0.20 ^d		
组氨酸	2.99 ± 0.04 ^f	6.82 ± 0.15 ^e	15.00 ± 0.21 ^d	2.09 ± 0.06 ^e	24.55 ± 0.89 ^b	45.57 ± 0.64 ^a	15.37 ± 0.42 ^c		
甘氨酸	37.18 ± 0.53 ^c	39.94 ± 0.86 ^b	6.62 ± 0.09 ^f	5.33 ± 0.16 ^f	199.35 ± 7.23 ^a	19.74 ± 0.28 ^d	11.07 ± 0.30 ^e		
苏氨酸	47.28 ± 0.68 ^e	67.37 ± 1.45 ^c	45.17 ± 1.16 ^f	45.71 ± 1.54 ^f	121.89 ± 4.42 ^a	74.85 ± 2.45 ^b	61.76 ± 1.13 ^d		
精氨酸	11.61 ± 0.16 ^d	17.58 ± 0.38 ^c	10.67 ± 0.08 ^c	9.48 ± 0.57 ^f	69.98 ± 2.54 ^a	19.61 ± 0.28 ^b	19.47 ± 0.54 ^b		
丙氨酸	43.76 ± 0.62 ^c	52.92 ± 1.14 ^d	43.64 ± 0.20 ^e	43.15 ± 0.38 ^e	150.84 ± 5.47 ^b	82.97 ± 1.16 ^b	63.41 ± 1.48 ^c		
酪氨酸	6.22 ± 0.19 ^f	10.57 ± 0.23 ^d	8.31 ± 0.12 ^c	6.19 ± 0.18 ^f	31.41 ± 1.14 ^a	17.78 ± 0.25 ^b	12.44 ± 0.35 ^c		
半胱氨酸	8.29 ± 0.12 ^c	8.77 ± 0.19 ^b	5.87 ± 0.08 ^f	6.85 ± 0.20 ^d	14.07 ± 0.51 ^a	2.95 ± 0.14 ^e	6.10 ± 0.17 ^c		
缬氨酸	22.53 ± 0.33 ^e	23.97 ± 0.52 ^f	32.51 ± 0.47 ^d	25.99 ± 0.75 ^e	76.74 ± 2.78 ^a	46.25 ± 0.65 ^c	71.15 ± 1.97 ^b		
甲硫氨酸	6.44 ± 0.29 ^e	16.37 ± 0.35 ^d	6.82 ± 0.06 ^f	19.49 ± 0.57 ^e	66.02 ± 2.40 ^b	14.76 ± 0.21 ^c	36.99 ± 1.03 ^b		
苯丙氨酸	4.82 ± 0.07 ^f	9.01 ± 0.19 ^d	7.14 ± 0.10 ^e	4.39 ± 0.13 ^e	30.71 ± 1.11 ^a	17.81 ± 0.25 ^b	10.98 ± 0.30 ^c		
异亮氨酸	10.88 ± 0.16 ^c	12.74 ± 0.28 ^d	10.58 ± 0.05 ^e	10.76 ± 0.08 ^e	32.91 ± 1.20 ^a	19.02 ± 0.28 ^c	22.70 ± 0.35 ^b		
亮氨酸	2.21 ± 0.04 ^f	15.69 ± 0.34 ^b	2.63 ± 0.16 ^c	2.67 ± 0.23 ^c	35.16 ± 1.27 ^a	7.99 ± 0.44 ^d	9.66 ± 0.50 ^c		
赖氨酸	5.92 ± 0.08 ^f	18.03 ± 0.39 ^b	6.44 ± 0.09 ^e	6.27 ± 0.18 ^c	36.90 ± 1.34 ^a	12.15 ± 0.17 ^c	8.86 ± 0.25 ^d		
脯氨酸	8.94 ± 0.13 ^f	61.92 ± 1.34 ^b	8.62 ± 0.12 ^f	12.15 ± 0.35 ^e	177.00 ± 4.07 ^a	24.27 ± 0.34 ^d	48.39 ± 1.34 ^c		
总氨基酸	239.67 ± 1.70 ^e	425.4 ± 3.03 ^d	226.78 ± 1.63 ^f	224.61 ± 1.58 ^f	1263.02 ± 8.97 ^a	483.54 ± 3.45 ^b	435.60 ± 3.08 ^c		

注:不同字母代表差异显著($P < 0.05$)。

体物质含量较少,进而抑制蛋白源风味物质的生成,说明干腌制马鲛鱼的风味形成与微生物的作用具有一定的相关性。

参 考 文 献

- [1] 黄煜燃,汪薇,赵文红,等.不同鲜味物质对干腌马鲛鱼鲜味的贡献与比较分析[J].食品科学,2021,42(16):138-144.
HUANG Y R, WANG W, ZHAO W H, et al. Comparative analysis of the contribution of different umami substances to the umami taste of dry-cured Spanish mackerel (*Scomberomorus niphonius*) [J]. Food Science, 2021, 42(16): 138-144.
- [2] 林剑军,赵文红,张琳,等.干腌马鲛鱼工艺和品质变化的研究[J].食品科技,2021,46(3):116-124.
LIN J J, ZHAO W H, ZHANG L, et al. Study on the process and quality changes of dry-cured mackerel[J]. Food Science and Technology, 2021, 46(3): 116-124.
- [3] ARMENTEROS M, ARISTOY M C, BARAT J M, et al. Biochemical changes in dry-cured loins salted with partial replacements of NaCl by KCl[J]. Food Chemistry, 2009, 117(4): 627-633.
- [4] WU S L, YANG J, DONG H, et al. Key aroma compounds of Chinese dry-cured Spanish mackerel (*Scomberomorus niphonius*) and their potential metabolic mechanisms [J]. Food Chemistry, 2020, 342(3): 128381.
- [5] ZENG X F, XIA W S, JIANG Q X, et al. Contribution of mixed starter cultures to flavor profile of Suanyu - a traditional Chinese low - salt fermented whole fish[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(5): e13131.
- [6] BENET I, MD G, CARLES I E, et al. Analysis of SPME or SBSE extracted volatile compounds from cooked cured pork ham differing in intramuscular fat profiles[J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 60(1): 393-399.
- [7] 吴娜,王锡昌,陶宁萍,等.动物源食品中脂质氧化降解对香气物质形成的作用[J].中国食品学报,2016,16(7):209-215.
WU N, WANG X C, TAO N P, et al. Contribution of lipid oxidation and degradation to the formation of
- aroma compounds in animal-derived foods[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(7): 209-215.
- [8] AFZAL M I, DELAUNAY S, PARIS C, et al. Identification of metabolic pathways involved in the biosynthesis of flavor compound 3-methylbutanal from leucine catabolism by *Carnobacterium maltaromaticum* LMA 28 [J]. International Journal of Food Microbiology, 2012, 157(3): 332-339.
- [9] ANTONIO C, REIS S, CESAR R, et al. Simultaneous determination of ketoacids and dicarbonyl compounds, key Maillard intermediates on the generation of aged wine aroma[J]. Journal of Food science, 2007, 72(5): S314-S318.
- [10] XU Y S, LI L, REGENSTEIN J M, et al. The contribution of autochthonous microflora on free fatty acids release and flavor development in low-salt fermented fish[J]. Food Chemistry, 2018, 256: 259-267.
- [11] 王蔚新.酸鱼发酵过程中蛋白质降解及其风味形成机制研究[D].无锡:江南大学,2017.
WANG W X. Study on protein degradation and flavor formation mechanism during sour fish fermentation[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [12] YANG J, WU S L, MAI R J, et al. Formation of amino acid-derived volatile compounds in dry-cured mackerel (*Scomberomorus niphonius*): Metabolic pathways involving microorganisms, precursors, and intermediates [J]. Food Chemistry, 2021, 364(2): 130163.
- [13] AGGARWAL K K, KHANUJA S, AHMAD A, et al. Antimicrobial activity profiles of the two enantiomers of limonene and carvone isolated from the oils of *Mentha spicata* and *Anethum sowa*[J]. Flavour & Fragrance Journal, 2010, 17(1): 59-63.
- [14] KARAPANDZOVA M, STEFKOVA G, CVETKOVIC I, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Pinus peuce* (Pinaceae) growing wild in *R. Macedonia*[J]. Natural Product Communications, 2014, 9(11): 1623-1628.
- [15] MAKWANA S, CHOUDHARY R, HADDOCK J, et al. *In-vitro* antibacterial activity of plant based phenolic compounds for food safety and preservation[J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 62(2): 935-939.

- [16] SUN H W, SUN N, LI H, et al. Development of multiresidue analysis for 21 synthetic colorants in meat by microwave-assisted extraction-solid-phase extraction-reversed-phase ultrahigh performance liquid chromatography[J]. Food Analytical Methods, 2013, 6(5): 1291-1299.
- [17] MONTAGU A, MARIE-LAURE J G, ELISABETH R, et al. Stress conditions induced by carvacrol and cinnamaldehyde on *Acinetobacter baumannii*[J]. Frontiers in Microbiology, 2016, 7: 1133.
- [18] ARO J, NYAM-OSOR P, TSUJI K, et al. The effect of starter cultures on proteolytic changes and amino acid content in fermented sausages[J]. Food Chemistry, 2010, 119(1): 279-285.
- [19] SHI C, GUO H, WU T, et al. Effect of three types of thermal processing methods on the lipidomics profile of tilapia fillets by UPLC-Q-Extractive Orbitrap mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2019, 298(15): 125029.
- [20] SARNOSKI P J, O KEEFE S F, JAHNCKE M L, et al. Analysis of crab meat volatiles as possible spoilage indicators for blue crab (*Callinectes sapidus*) meat by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2010, 122(3): 930-935.
- [21] LORENZO J M, FRANCO D, CARBALLO J. Effect of the inclusion of chestnut in the finishing diet on volatile compounds during the manufacture of dry-cured 'Lacón' from Celta pig breed[J]. Meat Science, 2014, 96(1): 211-223.
- [22] 康翠翠, 施文正, 刁玉段, 等. 加热温度对花鲈鱼肉挥发性成分的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(18): 60-66.
- KANG C C, SHI W Z, DIAO Y D, et al. Effect of heating temperature on volatile components of sea bass meat[J]. Food Science, 2017, 38(18): 60-66.
- [23] 刘欢. 北京烤鸭关键挥发性风味物质鉴别及其形成机制研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
- LIU H. Identification and formation mechanism of key volatile flavor compounds in Beijing roast duck [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020.
- [24] 王华杰, 滑金杰, 余勤艳, 等. 基于 IRAE-HS-SPME/GC-MS 分析杀青方式对绿茶栗香形成的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 209-217.
- WANG H J, HUA J J, YU Q Y, et al. Analysis of the effect of green killing methods on the formation of chestnut aroma of green tea based on irae-hs-spme / GC-MS[J]. Food Science, 2021, 42(14): 209-217.
- [25] XU Y, BI S, XIONG C H, et al. Identification of aroma active compounds in walnut oil by monolithic material adsorption extraction of RSC18 combined with gas chromatography-olfactory-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2023, 402: 134303.
- [26] 韦友兵, 吴香, 周辉, 等. 萨拉米香肠发酵成熟过程中蛋白质水解及脂质氧化规律[J]. 食品科学, 2019, 40(20): 67-73.
- WEI Y B, WU X, ZHOU H, et al. Law of protein hydrolysis and lipid oxidation during fermentation and maturation of salami sausage[J]. Food Science, 2019, 40(20): 67-73.
- [27] HUANG Y, LI H, HUANG T, et al. Lipolysis and lipid oxidation during processing of Chinese traditional smoke-cured bacon[J]. Food Chemistry, 2014, 149: 31-39.
- [28] QIU C Y, ZHAO M M, SUN W Z, et al. Changes in lipid composition, fatty acid profile and lipid oxidative stability during Cantonese sausage processing [J]. Meat Science, 2013, 93(3): 525-532.
- [29] 符成刚, 刘文玉, 陈友志, 等. 加热温度对新疆马脂理化性质、脂肪酸及挥发性风味化合物的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 54-60.
- FU C G, LIU W Y, CHEN Y Z, et al. Effects of heating temperature on physicochemical properties, fatty acids and volatile flavor compounds of Xinjiang horse fat[J]. Food Science, 2021, 42(16): 54-60.
- [30] ZHANG S Y, ZHANG C Y, QIAO Y, et al. Effect of flavourzyme on proteolysis, antioxidant activity and sensory qualities of cantonese bacon[J]. Food Chemistry, 2017, 237: 779-785.
- [31] SALUM P, GUCLU G, SELLI S. Comparative evaluation of key aroma-active compounds in raw and cooked red mullet (*Mullus barbatus*) by aroma extract dilution analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(38): 8402-8408.
- [32] LI Y L, FAN D M, ZHAO Y L, et al. Effects of quercetin and cinnamaldehyde on the nutrient release from beef into soup during stewing process[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 131: 109712.
- [33] WEIBEL H, HANSEN J. Interaction of cinnamaldehyde

hyde (a sensitizer in fragrance) with protein [J]. *Contact Dermatitis*, 2010, 20(3): 161–166.

[34] KAIMOTO T, HATAKEYAMA Y, TAKAHASHI K, et al. Involvement of transient receptor potential A1

channel in algescic and analgesic actions of the organic compound limonene [J]. *European Journal of Pain*, 2016, 20(7): 1155–1165.

Effects of Microorganisms on the Flavor of Low Sodium Dry Cured Mackerel

Mai Ruijie¹, Pan Yicheng¹, Huang Peilin¹, Wu Siliang¹, Yang Juan^{1,2}, Bai Weidong^{1,2*}

(¹College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225

²Academy of Contemporary Agricultural Engineering Innovations, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225)

Abstract In order to study the effect of microorganisms on the flavor of low sodium dry cured mackerel, the effects of bacteriostatic agents (limonene and cinnamaldehyde) treatment on the volatile flavor substances and their precursors substances in low sodium dry cured mackerel were determined. The results showed that both bacteriostatic agents could inhibit the production of flavor substances in dry cured mackerel, reducing the flavor substances from 36 to 24 and 20, respectively. The key aroma substances were reduced from 9 to 8 (octanal, nonanal, heptanol cis-4-decanal, decanal, hexanal, 1-octene-3-alcohol and 6-methyl-5-heptene-2-one), and 3-methylbutyraldehyde was reduced. Bacteriostatic agents also inhibited the production of fatty acids and amino acids, suggesting that microbial activities had a significant effect on the flavor of low sodium dry cured mackerel. This study provides some technical support and theoretical reference for the processing technology of dry cured mackerel.

Keywords mackerel; bacteriostatic agents; flavor substances; amino acid; fatty acid