

牙鲆冷藏过程中肌肉挥发性风味成分的变化

徐永霞¹,张朝敏¹,赵佳美¹,仪淑敏¹,朱文慧¹,励建荣^{1*},李钰金²

1(渤海大学 食品科学与工程学院,辽宁省食品安全重点实验室,生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心,辽宁 锦州,121013)

2(泰祥集团山东海洋食品营养研究院,山东 荣成,264303)

摘 要 为研究牙鲆不同贮藏阶段挥发性风味物质的组成特征,采用固相微萃取-气质联用技术测定牙鲆 4 ℃ 冷藏条件下肌肉挥发性风味物质的变化情况,并利用主成分分析法和聚类分析法对挥发性物质的组成差异进行分析。结果表明:在冷藏牙鲆肌肉中共检测出 66 种主要的挥发性物质,包括醛、醇、酮、烃、酯和胺类化合物等。主成分分析结果表明,不同贮藏时间牙鲆肌肉的特征风味物质组成不同,其中贮藏初期以醛、酮和醇类化合物为主,在第 0 天和第 3 天时鱼肉样品的特征风味物质主要是己醛、壬醛、苯甲醛、2-壬酮、2-乙基己醇、1-戊烯-3-醇等;贮藏后期以胺类化合物为主,在贮藏 12d 时鱼肉样品的特征风味物质主要是甲基乙胺、N-己基甲胺、十九胺等。聚类分析发现,不同贮藏阶段鱼肉样品的风味轮廓可各自聚为一类。

关键词 牙鲆;挥发性物质;SPME-GC-MS;主成分分析;聚类分析

牙鲆(*Paralichthys olivaceus*)又名牙片、偏口等,属硬骨鱼纲(*Osteichthys*) 鲽形目(*Pleuronectiformes*) 鲆科(*Bothidae*) 牙鲆属(*Paralichthys*) 水产动物,主要分布于渤海、黄海、东海和南海,以及南北美洲的东西岸^[1]。牙鲆为高蛋白、低脂肪、富含维生素的比目鱼类,也是名贵的海产鱼类和重要的海水养殖鱼类。由于其肉质鲜嫩、味道鲜美,蛋白质易消化吸收,且含有丰富的不饱和脂肪酸等特点,深受消费者的青睐。然而,由于鱼肉水分含量高,富含蛋白质等营养物质,肌肉组织脆弱,在蛋白酶和微生物的作用下,肌肉组织快速变软^[2],在贮运过程中极易腐败变质。水产品贮藏过程中的新鲜度下降与腐败是一个复杂的理化过程,期间伴随着微生物的生长繁殖。相关研究表明,水产品在腐败变质的过程中,不仅会引起肌肉品质的变化,而且还带来鱼肉风味特征的改变(这里风味仅指气味,由挥发性风味物质构成)^[3-4]。刚捕捞上来的鱼通常具有柔和、浅淡与令人愉快的气味,鲜鱼的这种气味主要是由挥发性羰基化合物和醇类引起^[5]。但随着鱼类新鲜度的下降,各种挥发性含硫化合物和胺类物质逐渐形成,一些挥发性酸、醇、羰基化合物的含量也逐渐增加,使鱼体特有的风味变淡,开始出现

不良气味,使感官上不可接受,品质劣变^[6-8]。已有研究表明,水产品中这些挥发性物质的变化与其新鲜度存在着密切关联^[9]。

本文利用固相微萃取-气质联用技术(SPME-GC-MS)分析鉴定牙鲆冷藏过程中挥发性成分的变化,并通过 PCA 和聚类分析法进行分析比较,旨在揭示不同贮藏期内牙鲆的风味特征和探索利用风味成分对不同贮藏期的牙鲆进行区分的可能性。

1 材料与方法

1.1 材料

新鲜牙鲆,购于锦州市林西街水产市场,质量约 800~1 000 g/尾;NaCl(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;平板计数琼脂,北京奥博星生物技术有限公司。

1.2 仪器与设备

7890N/5975 气质联用仪,美国 Agilent 公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头、20 mL 顶空钳口样品瓶,美国 Supelco 公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品预处理

用榔头敲击鱼头部至死,清洗鱼体表面,沥干后用无菌蒸煮袋空气包装,贮藏于 4 ℃ 冰箱中。分别在第 0、3、6、9、12 天取样分析。

1.3.2 感官分析

第一作者:博士,讲师(励建荣教授为通讯作者,E-mail:Ljlr8928@126.com)

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划(2015BAD17B03)

收稿日期:2015-07-31,改回日期:2015-08-31

由6名经过专门训练的品评员组成的感官评定小组进行,以鱼体、肌肉、眼球、鳃和气味5个指标进行评分。每项指标分为3个等级,一级(10~8分)、二级(7~4分)、三级(3~1分),评分上限为50分,低于20分表明样品不可食用。

1.3.3 细菌总数的测定

按GB 4789.2—2010《菌落总数测定》进行测定,采用平板倾注法计数。

1.3.4 挥发性成分提取

准确称取绞碎鱼肉样品3 g,装入20 mL顶空瓶内,加入6 mL饱和NaCl溶液混匀,加入磁力搅拌子,密封后于50℃磁力搅拌器上加热平衡15 min,用已活化好的萃取头顶空吸附40 min后,将萃取头插入气相色谱仪的进样口,解吸5 min。每个样品重复实验2次。

1.3.5 气相色谱-质谱联用条件

气相色谱条件:HP-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:250℃;载气为He,流速1.0 mL/min;进样模式:不分流;程序升温:40℃保持3 min,以3℃/min升至100℃,再以5℃/min升至230℃并保持5 min。

质谱条件:电子离子源(EI);电子能量70 eV;色谱-质谱传输线温度280℃,离子源温度230℃,四极杆温度150℃;质量扫描范围m/z 30~550。

1.4 数据处理

样品中的挥发性成分经气相色谱分离,用质谱进行分析鉴定。分析结果利用计算机谱库(Nist11/Wiley7.0)进行初步检索及资料分析,结合相关文献,确定其化学组成。利用SPSS 20.0软件对牙鲆冷藏过程中肌肉挥发性成分的变化进行主成分分析和聚类分析。

2 结果与分析

2.1 牙鲆冷藏过程中感官评分和细菌菌落总数的变化

牙鲆鱼在冷藏过程中感官评分和细菌总数的变化如图1所示。由图1可知,鱼肉样品的感官分值随贮藏时间的延长而显著下降($P<0.05$),在贮藏第12天时感官评分接近20,表明鱼肉已开始腐败。微生物的生长与繁殖是造成鱼体腐败最重要的原因之一。根据GB18406.4—2001《农产品安全质量-无公害水产品安全要求》规定,鱼肉中细菌总数 <4 lg(CFU/g)为一级鲜度, ≥ 6 lg(CFU/g)认为已达到腐败,不能食用。牙鲆鱼肉的初始菌落总数为3.62 lg(CFU/g),为一级新鲜度,随着贮藏时间的延长,样品中细菌总数逐渐增加,在第9天达到6.18 lg(CFU/g),超过了可食用标准,以此判定为货架期终点。

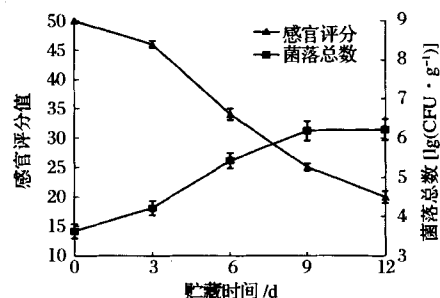


图1 牙鲆冷藏过程中感官评分和细菌菌落总数的变化

Fig. 1 Changes in sensory scores and TVC of *Paralichthys olivaceus* muscle during chilled storage

2.2 牙鲆冷藏过程中肌肉挥发性成分的变化

牙鲆冷藏过程中肌肉挥发性物质的组成及含量变化见表1。共检测出66种主要的挥发性成分,包括醛类、醇类、酮类、烃类、酯类、酸类和胺类化合物等,其中醛类、醇类、酮类和烃类等物质含量较高,种类也较多。

表1 牙鲆冷藏过程中主要挥发性成分分析

Table 1 Volatile components of *Paralichthys olivaceus* during cold storage

类别	保留时间/ min	编码	中文名称	峰面积/10 ⁶				
				第0天	第3天	第6天	第9天	第12天
醛类	5.79	Ald1	己醛	23.09	10.10	11.09	12.02	18.23
	9.62	Ald2	庚醛	—	2.71	3.11	0.61	4.04
	12.29	Ald3	苯甲醛	3.29	1.45	0.82	0.03	0.24
	19.27	Ald4	壬醛	10.40	3.78	3.05	3.47	4.96
	21.61	Ald5	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	—	0.47	0.59	0.97	—
	24.06	Ald6	癸醛	5.56	2.13	2.04	1.64	3.77
	39.85	Ald7	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	1.11	1.13	—	—	—
	3.47	K8	2-戊酮	—	6.12	—	—	—

续表 1

类别	保留时间/ min	编码	中文名称	峰面积/10 ⁶				
				第 0 天	第 3 天	第 6 天	第 9 天	第 12 天
酮类	12.31	K9	苯乙酮	-	0.58	-	-	-
	13.50	K10	2,3-辛二酮	1.15	4.46	2.86	1.97	4.44
	17.59	K11	2-壬酮	-	55.92	-	10.40	-
	27.48	K12	2-十九酮	-	0.21	-	3.04	-
	33.49	K13	2-十三酮	-	-	-	2.72	-
酯类	37.21	K14	2-(1-环己烯基)-环己酮	0.81	2.00	-	-	-
	2.67	Es15	亚硫酸二甲酯	6.59	-	-	-	-
	6.32	Es16	乙酸丁酯	-	0.51	0.93	1.77	-
	16.56	Es17	苯甲酰甘氨酸乙酯	-	1.39	-	-	-
	24.41	Es18	环己基异硫氰酸酯	5.69	4.70	-	-	0.75
	41.05	Es19	肉豆蔻酸异丙酯	-	0.68	-	-	-
	47.29	Es20	N-十二烷酰-DL-高丝氨酸内酯	-	2.83	-	-	-
	3.19	Alc21	2-戊烯-1-醇	2.59	2.51	7.02	10.37	1.18
	3.27	Alc22	1-戊烯-3-醇	-	3.17	1.58	2.30	-
	3.28	Alc23	3-甲基-3-丁烯-2-醇	-	2.07	-	-	-
醇类	3.38	Alc24	环戊醇	-	-	-	-	14.57
	13.29	Alc25	1-辛烯-3-醇	5.66	5.46	4.41	9.45	7.14
	15.69	Alc26	2-乙基己醇	5.44	-	-	-	-
	29.07	Alc27	十二烷基硫醇	-	-	1.25	-	-
	33.05	Alc28	1-十五醇	-	1.78	-	-	-
	4.82	29.00	甲苯	40.67	21.04	29.02	74.36	386.18
	7.89	30.00	间二甲苯	-	13.34	13.20	-	9.98
	7.94	31.00	乙苯	7.69	2.19	-	7.34	-
芳香类	8.20	32.00	邻二甲苯	6.77	-	-	5.32	2.20
	8.42	33.00	对二甲苯	9.29	2.08	-	-	4.11
	15.28	34.00	间异丙基甲苯	6.84	1.53	1.07	-	1.54
	22.79	35.00	萘	1.44	0.80	-	0.49	0.33
	27.29	36.00	1-甲基萘	3.63	1.54	-	-	0.39
	27.93	37.00	丁羟甲苯	15.52	4.79	1.09	1.99	-
	12.99	Alke38	3,5,5-三甲基-1-己烯	10.15	7.86	6.62	16.92	-
	15.47	Alke39	D-柠檬烯	4.62	4.58	5.22	5.59	8.07
烯烃类	17.74	Alke40	1,3-环辛二烯	-	5.96	4.20	9.79	-
	17.75	Alke41	(E)-1,3-(Z)-5-辛三烯	-	-	-	-	5.63
	29.68	Alke42	1-十九烯	4.82	-	-	-	-
	29.69	Alke43	8-甲基-1-癸烯	-	2.00	-	-	-
	30.98	Alke44	长叶烯	2.52	-	1.02	-	-
	23.81	45.00	十二烷	2.07	1.41	1.45	1.97	-
	27.67	46.00	十三烷	3.23	1.97	1.77	2.76	-
	30.81	47.00	十四烷	6.52	-	-	-	5.13
烷烃类	33.56	48.00	十五烷	25.10	16.92	12.34	20.53	4.24
	36.04	49.00	十六烷	-	-	1.86	2.69	1.78
	38.34	50.00	十七烷	10.83	5.98	4.78	7.29	3.40
	38.48	51.00	2,6,10,14-四甲基十五烷	8.63	5.22	5.46	8.27	3.34
	40.50	52.00	十八烷	0.61	0.72	-	-	-
	46.34	53.00	十九烷	0.47	0.87	-	-	-
	2.70	Ac54	乙酸	6.72	3.73	1.81	-	-
	10.36	Ac55	2-氨基-5-甲基苯甲酸	89.47	35.63	26.35	52.58	1.19
酸类	11.26	Ac56	2-氨基-6-甲基苯甲酸	7.29	2.02	0.94	0.23	-
	0.17	Am57	N-己基甲胺	-	-	-	-	4.83
	3.09	Am58	甲基乙胺	-	-	-	-	1.38
	3.39	Am59	2,2-二甲基丙酰胺	7.29	2.77	3.55	3.97	-
	16.15	Am60	十九胺	-	-	-	-	0.12
	16.27	Am61	苯乙胺	-	-	0.57	-	-
	12.51	O62	2-巯基-4-苯基噻唑	-	9.81	6.40	11.59	11.87
	13.76	O63	2-戊基咪唑	3.92	-	-	-	-
其他类	32.67	O64	2,6-二叔丁基苯醌	2.43	2.20	1.39	-	4.82
	36.10	O65	2-甲硫基苯并噻唑	-	1.54	-	-	-
	39.57	O66	3-甲基-5-苯基-1H-吡唑	0.78	-	-	-	-

注：“-”表示未检出。

羰基类化合物在水产品风味特征中起重要作用。其中醛类与鱼类的植物性气味及脂肪味有关,因其阈值很低,对鱼肉整体风味特征有重要贡献。由表1可知,在牙鲆鱼肉中共检测到7种醛类物质,包括己醛、庚醛、壬醛、癸醛、苯甲醛等。其中己醛、壬醛、苯甲醛和癸醛在鱼肉中相对含量较高,且随着贮藏时间的延长,其含量明显降低。其中己醛由 ω -6不饱和脂肪酸氧化产生,具有青草气味,是构成鱼腥味的物质^[10];壬醛具有油脂和甜橙气味;苯甲醛具有令人愉快的坚果香和水果香,可通过苯丙氨酸降解生成,为海产品中重要的挥发性风味物质。这些物质可能是导致新鲜牙鲆散发令人愉快风味的主要原因。酮类化合物的阈值远高于同分异构体的醛类,对鱼肉风味的贡献相对较小^[11],但具有独特的清香和果香味,对鱼腥味有一定的增强作用。实验中共检出7种酮类物质,如2-戊酮、苯乙酮、2,3-辛二酮、2-壬酮和2-十三酮等。当牙鲆贮藏第3天时,检出的酮类化合物种类最多,含量也最高,这可能是由于贮藏初期脂肪氧化酶活性较大,作用于不饱和脂肪酸而产生的。

醇类物质一般是由脂肪氧化分解或羰基化合物还原而成,其中饱和醇类阈值较高,对鱼肉风味贡献很小,但不饱和醇类阈值相对较低,对鱼肉风味的形成有一定作用^[12]。牙鲆鱼肉中共检出8种醇类化合物,其含量随贮藏时间的延长整体呈上升趋势。1-戊烯-3-醇具有鱼腥味,是新鲜鱼肉中典型的醇类化合物^[13]。2-戊烯-1-醇在贮藏前期随贮藏时间的延长含量逐渐增加,而贮藏12d时含量明显下降。1-辛烯-3-醇在贮藏9d后含量明显下降,IGLESIAS等^[14]研究表明1-辛烯-3-醇含量与过氧化值、硫代巴比妥酸值等脂肪氧化指标高度相关,因此1-辛烯-3-醇含量变化可以反映牙鲆鱼肉的酸败程度。

烃类物质阈值较高,对鱼肉风味的形成贡献不大。实验中检出较多的烷烃类和烯烃类,其中烷烃类主要为长链脂肪烃类化合物。研究报道,各种烷烃($C_6 \sim C_{19}$)和烯烃类化合物广泛存在于鱼类挥发物中。其中烯烃类可在一定条件下形成醛和酮,是产生鱼腥味的潜在因素^[4]。D-柠檬烯在整个贮藏期均检测到,且相对含量较大,该物质可能产生于周围的环境中。此外,牙鲆鱼肉中还检出较多的芳香族化合物,包括甲苯、乙苯、萘、1-甲基萘和丁羟甲苯等,这类化合物可能来自环境中的污染物^[15]。

鱼类死后,组织中一些含氮物会被分解为氨、组胺等胺类物质,使鱼体产生腥臭味。实验中共检出5种

胺类物质,其中N-己基甲胺、甲基乙胺和十九胺在贮藏12d时检出,可能与鱼肉的腐败变质相关。鱼肉中还检出3种酸类物质和6种酯类物质,其中乙酸在鱼类等水产品中已被检出,主要由微生物降解糖类而产生;酯类化合物已在鱼类及蒸煮后的甲壳类挥发物中发现。此外,鱼肉中还检出其他一些物质,其中噻唑类化合物通常具有很低的阈值,对肉品的风味贡献较大。

2.3 主成分分析结果

主成分分析(PCA)是利用降维的思想,在损失较少信息的前提下将多个指标转化为几个综合指标的多元统计方法,能够分析指标变量相关性并给出其中重要的信息^[16]。牙鲆不同贮藏期得到的挥发性成分峰面积比较离散,采用PCA进行标准化处理,可以对样品的相似性及差异性进行明确评价。为区分牙鲆贮藏期间挥发性物质组成的差异,对48种挥发性物质(烷烃类和芳香烃类除外)进行主成分分析,得到主成分1的贡献率为36.424%,主成分2贡献率为30.293%,主成分3贡献率为24.421%,3个主成分的贡献率累积达到91.137%,可反映样品的大部分信息,故取这3个主成分作为数据分析的有效成分。

主成分所包含的因子载荷系数综合反映出牙鲆鱼肉中各挥发性风味物质对各主成分的影响,初始因子负荷矩阵负荷越大,则主成分对该变量的代表性越强^[18]。由图2(a)可看出,Es15、Alke42、Alc26、Ald4、Ac56、Alke44、Ald3、Ald6、Ald1等与第1主成分高度正相关,分别为亚硫酸二甲酯、1-十九烯、2-乙基己醇、壬醛、2-氨基-6-甲基苯甲酸、长叶烯、苯甲醛、癸醛、己醛等。K14、K11、Alc23、Es17、K9、K8、Alke43、Alc28、Alc22等在主成分2上有较高的载荷,这些物质分别是2-(1-环己烯基)-环己酮、2-壬酮、3-甲基-3-丁烯-2-醇、苯甲酰甘氨酸乙酯、苯乙酮、2-戊酮、8-甲基-1-癸烯、1-十五醇、1-戊烯-3-醇等。由图2(b)可看出,主成分3与O64、Am57、K10、Alke41、Am58、Alc24、Am60等高度正相关,分别为2,6-二叔丁基苯醌、N-己基甲胺、2,3-辛二酮、(E)-1,3-(Z)-5-辛三烯、甲基乙胺、环戊醇、十九胺等。

将各特征向量数据标准化后,各主成分得分如表2所示。由表可知,第0天样品与主成分1相关性最大,第3天样品与第2主成分相关性最大,第12天样品与主成分3相关性最大。由此可以说明,第1主成分代表了第0天样品,第2主成分代表了第3天样品,第3主成分代表了第12天样品。牙鲆在不同贮藏时间内的特征挥发物组成不同,其中第0天和贮藏3天时鱼肉样品的挥

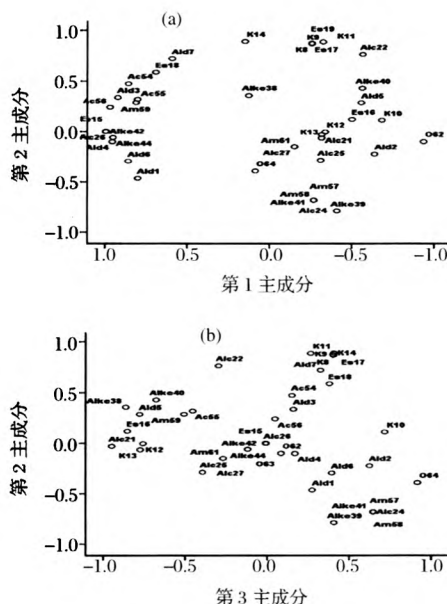


图2 不同贮藏时间牙鲆肌肉挥发性成分主成分分析载荷图

Fig. 2 PCA load diagram of volatiles in *Paralichthys olivaceus* flesh at different storage periods

发性物质主要是醛类、酮类和醇类化合物,贮藏 12 d 时鱼肉样品的挥发性物质主要是胺类物质。

表 2 标准化后的主成分得分

贮藏时间/d	第 1 主成分	第 2 主成分	第 3 主成分
0	1.778 53	0.005 83	-0.013 58
3	-0.460 91	1.568 58	0.718 21
6	-0.271 57	-0.256 6	-0.478 57
9	-0.565 12	-0.108 72	-1.383 74
12	-0.480 93	-1.209 08	1.157 68

2.4 聚类分析结果

聚类分析是根据某种标准将样本进行分类的一种多变量统计分析方法,可准确反映类别间的相似与距离。本文采用聚类分析法中的平方欧氏距离为度量准则,并用组内连接距离方法进行系统聚类分析,得到不同贮藏期鱼肉样品聚类树状图。

由图 3 可知,第 3 天、第 6 天和第 9 天的鱼肉样品在距离 2.3 左右可以很好地聚为一类,而第 0 天和贮藏 12 天的样品则各成一类。这与感官评分、细菌总数测定结果一致,第 0 天鱼肉样品极新鲜,自成一类,第 3 天、第 6 天和第 9 天处于一级或二级鲜度,聚成一类,而 12 天时鱼肉已腐败变质,自成一类。在距离 3 左右,第 0 天、第 3 天、第 6 天和第 9 天样品聚为一类,贮藏 12 天的样品自成一类。这说明通过对挥

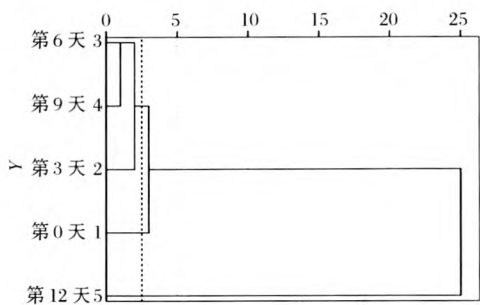


图 3 不同贮藏时期牙鲆肌肉样品的聚类分析图

Fig. 3 Dendrogram of *Paralichthys olivaceus* muscle samples at different storage periods

发性成分的聚类分析,可以反映不同贮藏期牙鲆肌肉的品质特征。

3 结论

采用固相微萃取结合气质联用技术测定牙鲆不同贮藏期肌肉中挥发性成分的变化情况,共鉴定出 66 种主要的挥发性物质,其中醛类、醇类、酮类和烃类等物质相对含量较高。牙鲆肌肉中挥发性物质的组成及含量随贮藏时间的延长而发生改变,经 PCA 分析得出不同贮藏时间牙鲆肌肉的特征风味物质组成,其中贮藏初期鱼肉中风味物质以醛类、酮类与醇类化合物为主,在第 0 天和贮藏 3 d 时鱼肉样品的特征挥发性物质主要是壬醛、苯甲醛、癸醛、己醛、2-壬酮、2-乙基己醇、3-甲基-3-丁烯-2-醇、1-戊烯-3-醇等;贮藏后期以胺类物质为主,贮藏 12 d 时鱼肉样品的特征挥发性物质主要是甲基乙胺、N-己基甲胺、十九胺等。此外,通过对风味成分的聚类分析也能有效地区分不同贮藏期的鱼肉样品。

参 考 文 献

[1] 李辉,刘莲凤,杨博峰,等. 冰温保鲜条件下牙鲆的鲜度及质构变化[J]. 渔业科学进展, 2011, 32(3): 63-68.

[2] CABALLERO M J, BETANCOR M, ESCRIG J C, et al. Post mortem changes produced in the muscle of sea bream (*Sparus aurata*) during ice storage [J]. Aquaculture, 2009, 291(3/4): 210-216.

[3] QIU X J, CHEN S J, LIU G M, et al. Characterization of farmed ovate pompano (*Trachinotus ovatus* Linnaeus) freshness during ice storage by monitoring the changes of volatile profile [J]. Food Science and Technology Research, 2014, 20(1): 79-84.

[4] LU F, ZHANG J Y, LIU S L, et al. Chemical, microbiological and sensory changes of dried *Acetes chinensis* during accelerated storage [J]. Food Chemistry, 2011, 127(1):

- 159–168.
- [5] LEDUC F, TOURNAYRE P, KONDOYAN N, et al. Evolution of volatile odours compounds during the storage of European seabass (*Dicentrarchus labrax*) [J]. Food Chemistry, 2012, 131(4): 1 304–1 311.
- [6] 章超桦, 解万翠. 水产风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012.
- [7] PARLAPANI F F, MALLOUCHOS A, HAROUTOUNIAN S A, et al. Microbiological spoilage and investigation of volatile profile during storage of sea bream fillets under various conditions[J]. International Journal of Food Microbiology, 2014, 189: 153–163.
- [8] MOREIRA N, VALENTE L M P, CASTRO-CUNHA M, et al. Effect of storage time and heat processing on the volatile profile of Senegalese sole (*Solea senegalensis* Kaup, 1858) muscle[J]. Food Chemistry, 2013, 138(4): 2 365–2 373.
- [9] TUCKEY N P L, DAY J R, MILLER M R. Determination of volatile compounds in New Zealand Greenshell™ mussels (*Perna canaliculus*) during chilled storage using solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2013, 136(1): 218–223.
- [10] VARLET V, KNOCKAERT C, PROST C, et al. Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(9): 3 391–3 401.
- [11] 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.
- [12] 刘昌华, 王艳, 章建浩, 等. 固相微萃取-气质联用法测定鲈鱼风干成熟工艺过程中的挥发性化合物变化[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 250–254.
- [13] DUFLOS G, COIN V M, CORNU M, et al. Determination of volatile compounds to characterize fish spoilage using headspace/mass spectrometry and solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(4): 600–611.
- [14] IGLESIAS J, MEDINA I. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile compounds associated to oxidation of fish muscle[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1 192(1): 9–16.
- [15] 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.
- [16] 燕雯, 张正茂. 不同麦胚含量馒头香气物质的主成分分析[J]. 中国食品学报, 2013, 13(2): 211–215.
- [17] 欧阳晶, 陶湘林, 李梓铭, 等. 高盐辣椒发酵过程中主要成分及风味的变化[J]. 食品科学, 2014, 35(4): 174–178.

Changes in volatiles of *Paralichthys olivaceus* muscle during chilled storage

XU Yong-xia¹, ZHANG Chao-min¹, ZHAO Jia-mei¹, YI Shu-min¹,
ZHU Wen-hui¹, LI Jian-rong^{1*}, LI Yu-jin²

1(College of Food Science and Technology, Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province,
National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology
for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Jinzhou 121013, China)

2(Taixiang Group, Shandong Institute of Marine Food Nutrition, Rongcheng 264300, China)

ABSTRACT To investigate the difference of volatile components in *Paralichthys olivaceus* at different storage periods, solid phase micro-extraction (SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was performed to detect the volatile compounds in muscle of *Paralichthys olivaceus* during storage at 4°C. Principal component analysis (PCA) and cluster analysis were used to study the changes of volatile components in *Paralichthys olivaceus*. Total of 66 predominant volatiles were identified in *Paralichthys olivaceus* muscle during chilled storage, such as aldehydes, alcohols, ketones, hydrocarbon, esters, amines and so on. The results of PCA showed that the volatile characteristics of fish muscle at different storage periods were different. Aldehydes, ketones and alcohols were the predominant compounds in early storage period and hexanal, nonanal, benzaldehyde, 2-nonanone, 2-ethyl hexanol and 1-pentene-3-ol were characteristic volatiles at 0d and 3d. Amines were dominated in later period, at the 12 d of the storage, the main volatiles substance in fish is 2-propanamine, n-hexylmethylamine and nonadecylamine. Clustering analysis results showed that, the volatile profile of fish samples at different storage periods could be classified as one cluster.

Key words *Paralichthys olivaceus*; volatile components; SPME-GC-MS; PCA; cluster analysis