

# 基于气相色谱—质谱—自动解卷积技术 分析鲫鱼中的挥发性物质

Analysis of volatile compounds in crucian carp using  
GC—MS and combined with AMDIS

付 奥 赵 利 袁美兰 白春清 江 勇

FU Ao ZHAO Li YUAN Mei-lan BAI Chun-qing JIANG Yong

(江西科技师范大学生命科学学院, 江西 南昌 330013)

(School of Life Science, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang, Jiangxi 330013, China)

**摘要:**为探索 HS—SPME—GC/MS—AMDIS 在鲫鱼鱼肉挥发性物质分析中的应用,采用顶空固相微萃取技术对鲫鱼鱼肉中挥发性物质进行萃取,利用气相色谱—质谱联用法结合自动质谱解卷积系统对挥发性物质鉴定,同时测定各物质的相对保留指数,经与文献比较,能够准确对各挥发性物质定性。结果表明:在该方法下鲫鱼鱼肉中共鉴定出 102 种挥发性物质,其中苯类化合物 18 种、醇类化合物 17 种、烷类化合物 13 种、酮类化合物 13 种、萜类化合物 12 种、醛类化合物 9 种、蒽类化合物 4 种、酯类化合物 3 种、酸类化合物 3 种、酚类化合物 2 种、胺类化合物 2 种、含硫化合物 2 种、含氮化合物 1 种。与传统方法相比,采用自动解卷积系统和相对保留指数鉴定鲫鱼鱼肉中的挥发性物质的数量更多,结果更为可信,为改善和提高鲫鱼鱼肉品质及生产符合消费者满意的产品提供理论指导。

**关键词:**顶空固相微萃取;气相色谱—质谱法;自动解卷积系统;保留指数;鲫鱼;挥发性物质

**Abstract:** The aim of this study was to explore the application of HS—SPME—GC/MS—AMDIS in the analysis of carp fish volatile substances. The volatile compounds in crucian carp fish were extracted by headspace solid phase micro extraction, and analyzed by using the gas phase chromatography-mass spectrometry combined with automatic mass spectral deconvolution and retention index, simultaneously compared with literature, to accurately determine the

volatile compounds. The results showed that using this method 102 kinds of volatile compound was identified in the carp fish, including 18 kinds of benzene, 17 kinds of alcohols, 13 kinds of alkanes, 13 kinds of ketones, 12 kinds of naphthenes, 9 kinds of aldehyde, 4 kinds of indene, 3 kinds of esters, 3 kinds of acids, 2 kinds of phenols, 2 kinds of amine, 2 kinds of ether, 2 kinds of sulfur and a nitrogen. Comparing the present results with those obtained by using traditional methods, we can find that more volatile compounds in fish carp could be detected using the automatic mass spectral deconvolution and identification system, with higher credibility. Therefore, this may provide theoretical guidance for improving the quality of crucian carp and the satisfaction of consumer with better productions.

**Keywords:** headspace solid phase micro-extraction(HS—PMES); gas chromatography-mass spectrometer (GC—MS); automatic mass spectral deconvolution and identification system (AMDIS); retention index(RI); crucian carp; volatile compounds

鲫鱼(*Carassius auratus*),属于鲤科鲫属。在中国具有悠久的养殖和生长历史,是中国大宗淡水鱼养殖品种之一,年产量一直在稳步增长。分析鲫鱼的挥发性物质对了解鱼肉中挥发性物质的组成,评价鲫鱼的品质,指导鲫鱼的生产加工,以及延长鲫鱼产业链均有积极意义。水产品中挥发性物质的分析方法很多,目前主流的分析方法是将顶空固相微萃取(headspace sampling—solid phase micro-extraction, HS—SPME)与气质联用法(gas chromatography—mass spectrometer, GC—MS)联用。

HS—SPME 技术集采样、萃取、浓缩、进样于一体,无需试剂、成本低、操作简单、选择性好<sup>[1]</sup>,能够有效提取样品中的挥发性物质。GC 对物质具有强大的分离能力,而 MS 对未知化合物有很强的鉴别能力,因此 HS—SPME 结合 GC—MS 已广泛应用于食品挥发性物质的检测<sup>[2-6]</sup>。RI 仅与物质性质、固定相及柱温度有关<sup>[7]</sup>,通过测定 RI 值,同时查阅

**基金项目:**江西省现代农业产业技术体系建设专项资金资助(编号:赣财教指 2013-258);江西省教育厅 2014 年度科学技术研究项目(编号:GJJ14575);江西省科技厅科技支撑重大项目(编号:20152ACF60008);江西省青年科学基金计划(编号:20151BAB214023)

**作者简介:**付奥,女,江西科技师范大学在读硕士研究生。

**通讯作者:**江勇(1969—),男,江西科技师范大学副教授,博士。

E-mail:jiangyong69@hotmail.com

**收稿日期:**2016-03-02

相关文献或数据库,能有效避免因质谱图相似而导致定性错误。目前将 HS—SP/ME—GCMS—AMDIS 结合 RI 分析物质中的挥发性物质的研究主要集中在中药药材方面,卢俊宇等<sup>[8]</sup>利用 GC—MS—AMDIS 结合保留指数分析比较青椒与竹叶花椒挥发油的组成成分,两种样品共鉴定出 66 种化合物,青椒药材样品共鉴定出 45 种化合物,竹叶花椒药样品共鉴定出 49 个化合物,竹叶花椒和青椒挥发油成分存在显著差异,有 17 种化合物仅在青椒中含有,而有 21 种化合物仅在竹叶花椒中含有;任恒鑫等<sup>[9]</sup>采用 GC—MS—AMDIS 结合保留指数的方法分析了藿香挥发油,最终确定了 46 种物质,其中 22 种物质之前未见报道;苏越等<sup>[10]</sup>将基于准确质量测定和保留指数的 GC—MS 方法用于分析薄荷中的挥发性成分,最终确定了 68 种物质,有效避免了挥发性物质中同分异构体如 1,5,8-三甲基二氢萜等物质和质谱图谱相似物质如茴香醛等物质的定性错误。由于水产品基质复杂,极性、结构类似的挥发性物质在色谱图上部分或完全重叠,干扰质谱库检索,不能对此类物质准确性,自动质谱退卷积定性系统(automatic mass spectral deconvolution and identification system, AMDIS)由 NIST 公司开发,对低浓度物质的峰、背景较复杂的峰和重叠峰有很强的分辨解析能力<sup>[11]</sup>; AMDIS 和保留指数(retention index, RI)结合,能够更准确地确定鲫鱼鱼肉中的挥发性物质。

为鉴定出鲫鱼鱼肉中更多的挥发性物质,并避免因同分异构体而导致的定性错误,本试验拟采用 HS—SPME 与 GC—MS 联用,并结合 AMDIS、RI 分析鲫鱼鱼肉中的挥发性物质,旨在为改善和提高鲫鱼鱼肉品质及生产消费者满意的产品提供理论指导。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

鲫鱼:每尾重 350~450 g,购于南昌市乐买家超市;

正构烷烃混合对照品溶液( $C_5 \sim C_{44}$ ):包括正戊烷( $C_5$ ),正己烷( $C_6$ ),正庚烷( $C_7$ ),正辛烷( $C_8$ ),正壬烷( $C_9$ ),正癸烷( $C_{10}$ ),正十一烷( $C_{11}$ ),正十二烷( $C_{12}$ ),正十四烷( $C_{14}$ ),正十五烷( $C_{15}$ ),正十六烷( $C_{16}$ ),正十七烷( $C_{17}$ ),正十八烷( $C_{18}$ ),正二十烷( $C_{20}$ ),正二十四烷( $C_{24}$ ),正二十八烷( $C_{28}$ ),正三十二烷( $C_{32}$ ),正三十六烷( $C_{36}$ ),正四十烷( $C_{40}$ ),正四十四烷( $C_{44}$ ),美国 Restek 公司;

其他试剂:均为分析纯,国药试剂公司。

### 1.2 仪器与设备

气相色谱质谱联用仪:GC—MS—QP2010 型,日本岛津公司;

顶空—固相微萃取三合一自动进样器:AOC-5000 型,瑞士 CTC 公司;

聚丙烯酸酯萃取头:85  $\mu\text{m}$  型,美国 Supelco 公司;

聚四氟乙烯磁性盖头:20 mm 型,德国 CNW 公司;

顶空瓶:20 mL 型,美国 Altech 公司。

### 1.3 方法

1.3.1 样品处理 头部重击致死(晕),去鳞、内脏后洗净,取鲫鱼可食用部分肌肉绞碎成鱼糜后备用。称取 5 g 鲫鱼鱼糜置于 20 mL 有磁转子的顶空瓶中,用聚四氟乙烯磁性盖头

迅速密封,在温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ ,转速为 500 r/min 的磁力搅拌器中平衡 5 min。然后用已经活化好的 85  $\mu\text{m}$  聚丙烯酸酯(polyacrylate, PA)萃取头(260  $^{\circ}\text{C}$  活化 5 min)顶空吸附 20 min 后,迅速将萃取头插入 GC 中解吸 5 min。

### 1.3.2 GC—MS 条件

(1) 色谱条件:DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ )。色谱柱的起始温度为 40  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min,然后以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升到 150  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度升温到 300  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 4 min;进样口温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ ,不分流进样;载气为 He(99.999%);柱前压为 50.4 kPa。

(2) 质谱条件:离子化方式为电子轰击离子化(electron impact ionization, EI);离子源温度为 230  $^{\circ}\text{C}$ ,传输线温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ ,电子能量为 70 eV;初始状态为不分流进样,2 min 后打开分流阀,分流比例 20:1;溶剂延迟:2 min,2.5 min 后采集信号;扫描质量范围( $m/z$ )50~350。

### 1.4 数据分析

由 1.3 得到鲫鱼鱼肉中挥发性物质的总离子流图(total ion chromatogram, TIC)经 AMDIS 进行自动解卷积处理后,每一种物质在 NIST 质谱库中按照正逆匹配度由高到低排列,得到一系列的可能性物质,选取正逆匹配度均在 700(最高值为 1000)以上的可能物质,测定并计算 RI 值,然后在 Search for Species Data by Chemical Name(<http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>)已发表的文献中搜索被测物质的 RI,若两者 RI 值误差在  $\pm 3\%$  以内,则可对被测挥发性物质定性。保留指数是鲫鱼鱼肉样品和  $C_5 \sim C_{44}$  的正构烷烃内标在同样分析条件下进样,然后根据程序升温线性保留指数公式由 AMDIS 自动计算所得<sup>[12]</sup>。

$$RI = 100n + 100 \times \frac{(t_{Rx} - t_{Rn})}{t_{Rn+1} - t_{Rn}}, \quad (3)$$

式中:

RI——程序升温线性保留指数;

$n$ ——正构烷烃的碳原子数;

$t_{Rn+1}$ 、 $t_{Rn}$ ——碳数为  $n$ 、 $n+1$  的正构烷烃的保留时间, min;

$t_{Rx}$ ——被测组分保留时间( $t_{Rn+1} > t_{Rx} > t_{Rn}$ ), min。

## 2 结果与分析

经 HS—SPME 和 GC—MS 分析后得到鲫鱼鱼肉挥发性物质的 TIC 图,见图 1。利用 AMDIS 对 TIC 图进行解析,同时结合 RI 在质谱库中检索所检测的物质结果,相较于直接利用 TIC 图在质谱库中检测的结果能鉴定出更多的

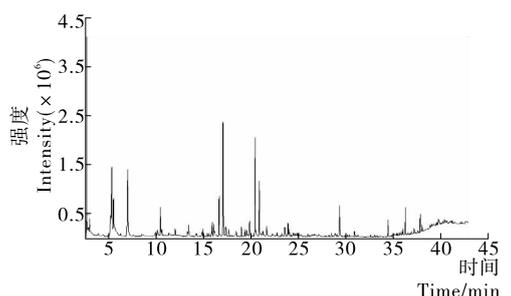


图 1 鲫鱼鱼肉中挥发性物质的总离子流图

Figure 1 TIC profile of volatile components in crucian carp

挥发性物质,其结果更加准确。因为 AMDIS 可以除去干扰峰,对重叠峰进行解卷积,得到每一种挥发性物质较纯净的谱图<sup>[13]</sup>,所以在鉴定低浓度的挥发性物质、复杂背景的挥发性物质或重叠峰时具有优越性<sup>[11]</sup>,RI 仅与固定相的性质、柱子温度有关<sup>[7]</sup>,通过比较参考文献中同一物质的 RI,能进一步提高定性的准确性。通常分析鱼肉中的挥发性物质,大多采用 GC—MS,如沈丽等<sup>[14]</sup>采用固相微萃取—GC/MS 法分离测得鱼体中挥发性物质 23 种;章超桦等<sup>[15]</sup>采用氮气吹扫, Tenax TA 捕集管收集,结合 GC—MS,分析出鲫鱼 28 种挥发性物质,鉴定了其中 25 种成分;冯倩倩等<sup>[16]</sup>通过 SPME—GS/MS 分析鉴定了罗非鱼鱼肉 35 种挥发性物质,仅采用

GC—MS 分析鱼肉中挥发性物质,最终能被定性的物质有限,这就需要改进分析方法,尽可能更全面和准确地分析出其中的挥发性物质。

AMDIS 解析后在 NIST 谱库中检索到 274 种挥发性物质。结合 RI 和柱子型号对被检查进行定性,最终确定了其中 102 种物质,共 14 类,结果见表 1、2。根据文献<sup>[17]</sup>可知,鱼肉中挥发性物质主要包括烃类、醛类、酯类、酚类、醇类、酮类、含硫化合物、含氮化合物,共计 300 多种。其中一些醛类、醇类和酮类化合物是共有的,如辛醛、癸醛、苯甲醛、己醇、庚醇、1-辛烯-3-醇、2-庚酮、2-壬酮,这些物质在本试验中也有被检测出。

表 1 HS—SPME—GC—MS 法测定鲫鱼鱼肉中挥发性成分

Table 1 Analysis of the volatile compounds from crucian carp by HS—SPME—GC—MS

物质 种类	中文名	保留时 间/min	相对保留指数		定量离子 <i>m/z</i>	正匹配	逆匹配	峰面积
			计算值	参考值				
酮类	3-甲基-2-丁酮	2.995 8	696.8	673	86	841	890	14 140
	3-戊酮	3.057 5	699.9	700	86	839	905	4 934
	2,3-戊二酮	3.193 3	706.9	700	57	950	950	32 600
	环戊酮	4.955 8	797.5	794	84	931	967	2 987
	2,3-庚烷二酮	6.094 2	838.3	816	57	866	887	58 005
	2-庚酮	7.577 5	890.5	889	58	875	928	94 542
	2,3-辛二酮	10.640 8	985.4	986	71	830	897	504 463
	苯乙酮	13.292 5	1 066.5	1 062	105	933	933	108 725
	2-壬酮	14.080 8	1 090.6	1 090	58	894	903	73 861
	3-乙基苯乙酮	18.485 8	1 231.2	1 242	133	890	902	265 530
	3-十一酮	20.162 5	1 287.5	1 283	72	844	886	23 646
	2-十一酮	20.325 0	1 293.0	1 294	58	859	907	616 143
	2-十三烷酮	25.921 7	1 526.0	1 500	58	848	854	87 110
	酯类	硫代乙酸甲酯	3.230 0	708.8	702	90	915	948
丁内酯		8.535 8	921.1	922	86	967	970	218 817
正己酸乙酯		11.072 5	998.6	998	88	890	910	45 151
十四酸乙酯		28.410 0	1 755.0	1 793	88	667	695	47 388
醇类	异戊醇	3.824 2	739.3	730	55	927	927	482 317
	2-甲基丁醇	3.884 2	742.4	743	70	864	910	754 309
	1-戊醇	4.449 2	771.5	768	55	955	957	154 648
	正己醇	7.010 8	870.6	867	56	954	955	8 014 607
	正庚醇	10.179 2	971.3	969	70	913	913	585 871
	1-辛烯-3-醇	10.473 3	980.3	986	57	962	962	3 557 842
	2-乙基己醇	12.055 0	1 028.7	1 029	57	943	946	976 141
	4-乙基环己醇	12.328 3	1 037.0	1 003	81	818	818	175 160
	苯乙醇	14.886 7	1 115.8	1 116	91	951	953	1 261 273
	顺-3-壬烯-1-醇	16.115 8	1 154.5	1 156	55	949	949	558 366
	1-壬醇	16.670 0	1 172.0	1 171	56	967	967	2 274 115
	1-癸醇	19.750 0	1 273.7	1 274	70	807	878	45 116
	2-丁基辛醇	21.494 2	1 333.5	1 277	57	807	878	52 460
	十一醇	22.650 0	1 373.9	1 374	70	888	888	128 798
	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	23.599 2	1 409.3	1 407	109	856	860	346 821
	十二醇	25.385 0	1 491.6	1 490	TIC	939	939	106 279
9-苄甲醇	28.300 0	1 741.8	1 797	166	719	729	125 593	

续表 1

物质 种类	中文名	保留时 间/min	相对保留指数		定量离子 <i>m/z</i>	正匹配	逆匹配	峰面积
			计算值	参考值				
胺类	1,3-丙二胺	3.890 0	742.7	748	56	892	897	212 687
	<i>N,N</i> -二丁基甲酰胺	20.580 8	1 301.6	1 319	TIC	861	893	277 722
含硫类	二甲基二硫	3.947 5	745.7	742	94	937	943	35 144
	二甲基三硫	10.067 5	967.9	964	126	950	953	1 226 048
苯类	甲苯	4.385 0	768.2	776	TIC	937	943	22 828
	乙基苯	6.701 7	859.7	868	91	901	901	19 948
	苯乙烯	7.608 3	891.6	892	104	857	857	78 143
	叔丁基苯	11.899 2	1 023.9	992	119	834	834	2 641
	邻-异丙基苯	13.634 2	1 077.0	1 038	119	853	853	14 961
	1,3-二甲基-4-乙基苯	13.836 7	1 083.2	1 074	119	891	891	47 828
	3,4,5-三甲基甲苯	14.863 3	1 115.0	1 115	119	889	889	262 682
	1-甲基-4-(1-甲基丁酸)苯	15.762 5	1 143.4	1 141	119	852	855	40 847
	1,2,4,5-四甲苯	15.964 2	1 149.7	1 131	119	937	937	1 128 051
	1-甲基-4-(1-甲基丁酸)苯	16.239 2	1 158.4	1 141	119	844	846	94 541
	2-甲基-1,4-二乙基苯	16.476 7	1 165.9	1 155	133	920	935	92 816
1,2,4-三乙苯	18.597 5	1 234.9	1 249	133	871	873	46 691	
五甲基苯	19.896 7	1 278.6	1 281	133	911	911	1 388 244	
1,2,4-三甲基-5-(1-甲基乙基)苯	21.675 0	1 339.9	1 234	147	979	979	11 702	
联苯	22.875 0	1 381.8	1 387	154	945	945	163 126	
萘	25.695 8	1 509.4	1 523	154	827	902	53 501	
4-甲基联苯	25.740 0	1 512.7	1 492	168	892	894	110 756	
2,2'-二甲基联苯	26.789 2	1 589.9	1 554	TIC	841	860	80 407	
酸类	异丁酸	4.850 8	792.1	785	73	921	936	71 030
	丁酸	5.430 0	815.0	822	60	885	885	457 136
	异戊酸	6.763 3	861.9	867	60	914	916	681 552
醛类	苯甲醛	9.911 7	963.1	961	106	944	950	84 274
	苯乙醛	12.585 8	1 044.9	1 043	91	918	918	20 920
	反-2-辛烯醛	13.042 5	1 058.9	1 058	70	843	843	27 021
	正辛醛	13.460 8	1 071.7	1 070	56	924	924	802 484
	壬醛	14.547 5	1 105.1	1 105	57	876	876	77 995
	癸醛	17.745 0	1 206.3	1 206	57	852	899	46 148
	反式-2,4-癸二烯醛	21.125 8	1 320.7	1 320	81	879	931	88 585
	椰子醛	22.297 5	1 361.6	1 362	85	822	891	406 315
	十三醛	26.355 0	1 557.9	1 516	82	845	873	36 415
	醚类	二乙二醇乙醚	11.400 8	1 008.7	1 009	59	916	949
二甲基四硫醚		18.077 5	1 217.5	1 215	158	889	889	408 830
含氮类	三氟化氮	13.205 0	1 063.9	1 055	71	941	999	5 295

续表 1

物质种类	中文名	保留时间/min	相对保留指数		定量离子 $m/z$	正匹配	逆匹配	峰面积
			计算值	参考值				
萘类	萘	17.090 0	1 185.2	1 190	128	953	954	10 731 492
	1-甲基萘	20.467 5	1 297.8	1 299	142	966	968	9 380 916
	2-甲基萘	20.913 3	1 313.2	1 315	142	950	953	5 840 503
	2-乙基萘	23.277 5	1 395.8	1 398	141	911	912	410 307
	1-乙基萘	23.277 5	1 395.8	1 393	TIC	913	916	410 307
	1,3-二甲基萘	23.589 2	1 408.9	1 421	156	873	913	964 409
	1,7-二甲基萘	23.589 2	1 408.9	1 418	156	931	941	964 409
	2,3-二甲基萘	23.954 2	1 425.7	1 443	155	937	940	1 451 189
	1,4-二甲基萘	24.284 2	1 440.9	1 436	167	910	911	174 574
	三甲基萘	26.261 7	1 551.0	1 571	155	844	848	117 499
	2,3,6-三甲基萘	26.752 5	1 587.2	1 550	155	819	862	92 827
	2,3,5-三甲基萘	26.930 8	1 600.4	1 570	155	896	898	61 782
烷类	十二烷	17.526 7	1 199.0	1 200	57	848	848	52 922
	二苯基甲烷	23.344 2	1 398.2	1 404	167	862	870	26 565
	十四烷	23.365 0	1 398.9	1 400	57	863	909	111 384
	正十五烷	26.040 8	1 534.8	1 500	57	903	905	354 277
	4-甲基二苯甲烷	27.150 0	1 621.7	1 580	167	917	921	45 594
	4,6,8-三甲基甘菊蓝	27.288 3	1 635.2	1 659	155	856	856	97 712
	正十七烷	27.664 2	1 671.8	1 700	TIC	769	784	16 835
	环十四烷	27.995 0	1 705.1	1 669	83	862	898	140 307
	正十八烷	28.575 8	1 774.9	1 800	57	905	914	535 787
	正十九烷	29.687 5	1 935.2	1 900	TIC	852	857	158 302
	二十二烷	30.979 2	2 162.2	2 200	57	851	854	929 804
	正二十六烷	33.260 8	2 593.5	2 600	57	841	847	311 078
正三十一烷	36.424 2	3 191.5	3 100	57	826	826	75 590	
酚类	二第三丁基甲基酚	26.126 7	1 541.1	1 533	205	774	781	31 357
	2,4-二叔丁基苯酚	26.214 2	1 547.5	1 518	191	859	859	80 205
	5-甲基-2,3-二氢-1H-萘	15.617 5	1 138.8	1 137	117	907	907	185 467
	4-甲基-2,3-二氢-1H-萘	15.888 3	1 147.3	1 148	117	864	865	536 575
萘类	4,7-二甲基-2,3-二氢-1H-萘	19.026 7	1 249.4	1 248	131	940	954	896 087
	1,1,3-三甲基-2,3-二氢-1H-萘	23.114 2	1 390.1	1 178	145	861	904	96 147

表 2 鲫鱼鱼肉中挥发性物质的种类

Table 2 The types of volatile compounds in crucian carp

物质种类	数量	相对百分含量/%	物质种类	数量	相对百分含量/%
苯类	18	5.55	酯类	3	0.43
醇类	17	29.73	酸类	3	1.84
烷类	13	4.33	醚类	2	1.00
酮类	13	2.86	含硫类	2	1.91
萘类	12	46.42	胺类	2	0.74
醛类	9	2.41	酚类	2	0.17
萘类	4	2.60	含氮类	1	0.01

已鉴定的物质中苯类化合物 18 种,其相对百分含量为 5.55%。孙静等<sup>[18-19]</sup>的研究表明苯类化合物是鱼肉产生不愉快风味的物质之一。

醇类化合物 17 种,其相对百分含量为 29.73%。许多学者在淡水鱼挥发性物质中检测到 1-辛烯-3-醇,如:张青等<sup>[20]</sup>在鲢鱼肉中的检测量为 18.95%,施文正等<sup>[21-22]</sup>在草鱼中的检测量为 20.00%。醇类化合物的气味随着碳链的长短和饱和程度所呈现的气味也不同,碳链较长的醇类化合物呈现出清香、木香、脂肪香,不饱和的醇类化合物呈现出蘑菇味和金属味<sup>[23]</sup>。

烷类化合物 13 种,其相对百分含量为 4.33%。烷烃(C<sub>6</sub>~C<sub>19</sub>)存在甲壳类和鱼类的挥发物中,其阈值较高,对鲫鱼鱼肉的整个风味贡献不大<sup>[18]</sup>。鱼肉风味与烷类化合物的直连和支链有关,支链烷类化合物在低浓度下对鱼肉特征风味有贡献,直链烷类化合物的阈值高,则贡献较小<sup>[24]</sup>。

酮类化合物 13 种,其相对百分含量为 2.86%。酮类化合物的产生与多不饱和脂肪酸的热氧化或降解、氨基酸降解或微生物氧化有关,因其阈值较低,所以对鱼肉的香气贡献较大。酮类化合物大多具有果香、花香和脂香,且随着碳链的增长呈现出更浓郁的花香特征<sup>[25]</sup>。

萘类化合物 12 种,其相对百分含量为 46.45%。由表 2 可知,鲫鱼鱼肉中挥发性物质含量最高者为萘类化合物,这与黄路镰等<sup>[26]</sup>的结果不同,他们认为己醛应为其主要风味物质,这可能与鱼类养殖的外界环境有关。施文正<sup>[27]</sup>在草鱼的腹部肉、背部肉和红肉的挥发性物质中均检测萘、1-甲基萘、2-甲基萘,此外在草鱼背部肉中还检测到 1,3-二甲基萘。这 4 种萘类化合物在鲫鱼鱼肉中均被检测到。何苑文<sup>[28]</sup>用多环芳烃专用柱在鱼、虾、蟹、贝的可食用部分检测到萘的存在。

醛类化合物 9 种,其相对百分含量为 2.41%。醛类化合物主要是有脂类氧化产生,因其阈值较低,且大多数具有青香、果香、脂香、坚果香,所以对鱼肉的香味贡献较大<sup>[29]</sup>。

萘类化合物 4 种,其相对百分含量为 2.60%。此类化合物在鲫鱼的挥发性物质的研究中很少被报告过,可能与萃取头的选择有关。

酯类化合物 4 种,其相对百分含量为 0.43%。酯类化合物一般在熟肉和发酵制品中比在新鲜的肉中含量高,是肉类的特征香味来源<sup>[24]</sup>。酯类化合物的产生可能与脂质代谢生成的羧酸和醇的酯化作用有关,酯类一般具有果香味。检测到的乙酸乙酯赋予了新鲜鱼肉菠萝的香味<sup>[30]</sup>。

酸类化合物 3 种,其相对百分含量为 1.84%。酸类化合物在鱼肉中被检测到的多为蚁酸、醋酸和丙酸、丁酸、戊酸、己酸等,本试验在鲫鱼中仅鉴定出异丁酸、丁酸和异戊酸三种酸类化合物,有研究表明丁酸的阈值较低,多以对鱼肉的香味贡献要高于其他酸类化合物<sup>[31]</sup>。

含硫化合物 2 种,含氮化合物 1 种,其相对百分含量分别为 1.91%和 0.01%。含硫和含氮化合物在鱼肉中虽然比例较低,但其阈值较低,多具有肉香、烤肉香和焦香等,对鱼肉的香味贡献较大。其中的二甲基硫在低浓度时产生一种令人愉快的类蟹香,但在较高浓度时则为异味<sup>[20]</sup>,所以是鱼肉的特征香味的组成成分。

酚类化合物 2 种,其相对百分含量为 0.17%。酚类化合物的产生与酚羧酸的脱羧和木质素的热降解有关,呈木香、

焦香和烟熏香味<sup>[32]</sup>。

### 3 结论

本试验采用顶空固相微萃取提取方法提取了鲫鱼鱼肉中的挥发性物质,用气质联用法结合自动解卷积分系统和保留时间测定鲫鱼鱼肉中的挥发性物质的组成成分,最终确定了鲫鱼鱼肉中 102 种挥发性物质,相较传统方法检测物质更多,定性更准确,且本方法操作简单,可以在其他水产品挥发性物质的分析中得到应用,为改善和提高水产品品质和生产符合消费者满意的产品提供理论指导,不足的是对于部分 RI 值未被报道及未被数据库收录的物质仍需要通过外标物质才能最终定性。

### 参考文献

- [1] LEDUC F, TOURNAYRE P, KONDIJOYAN N, et al. Evolution of volatile odorous compounds during the storage of European seabass (*Dicentrarchus labrax*) [J]. Food Chemistry, 2012, 131(4): 1 304-1 311.
- [2] 兰欣,汪东风,张莉,等. HS-SPME 法结合 GC-MS 分析崂山绿茶的香气成分[J]. 食品与机械, 2012, 28(5): 96-101.
- [3] 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.
- [4] 张慧芳,李婷婷,晋高伟,等. HS-SPME-GC-MS 技术对冷藏鲢鱼片挥发性成分变化的分析[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 130-135.
- [5] 郑平安,黄健,孙静,等. HS-SPME 结合 GC-MS 法分析鲈鱼肉加热前后挥发性成分变化[J]. 食品科学, 2012, 33(14): 242-246.
- [6] 田辉,孙懿琳,周元良,等. 高效液相色谱法测定酸奶中四种有机酸[J]. 食品与机械, 2012, 28(5): 87-90.
- [7] 刘素红,王呈仲,苏越,等. 保留指数结合准确质量测定对鱼腥草挥发性成分的定性分析[J]. 分析测试学报, 2010, 29(2): 126-130.
- [8] 卢俊宇,梅国荣,刘飞,等. GC-MS-AMDIS 结合保留指数分析比较青椒与竹叶花椒挥发油的组成成分[J]. 中药与临床, 2015, 6(5): 18-35.
- [9] 任恒鑫,张舒婷,吴宏斌,等. GC-MS-AMDIS 结合保留指数分析藿香挥发油[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 230-232.
- [10] 苏越,王呈仲,郭寅龙. 基于准确质量测定和保留指数的 GC-MS 分析薄荷挥发性成分[J]. 化学学报, 2009, 67(6): 546-554.
- [11] WU Li-jun, LIU Wei, CAO Jin-li, et al. Analysis of the aroma components in tobacco using combined GC-MS and AMDIS [J]. Analytical Methods, 2013, 5(5): 1 259-1 263.
- [12] DOOL H V D, KRATZ P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1963, 11(C): 463-471.
- [13] 闫婕,卫莹芳,古锐. 应用自动质谱退卷积分性系统 (AMDIS) 和保留指数分析马尔康柴胡地上,地下部分与北柴胡挥发油的成分差异[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(6): 1 048.
- [14] 沈丽,张丽君,许柏球. 固相微萃取-气质联用法测定鲫鱼体中挥发性物质[J]. 食品工业科技, 2011, 32(6): 161-163.

表 5 掺蔗糖牛奶的 LDA 判别结果<sup>†</sup>

Table 5 The result of blending sucrose milk samples discriminated by LDA

序号	实际类别	预测类别	判别准确率/%
1~4	0	0	
5	0	1	
6	1	1	
7	1	0	
8	1	1	
9	1	0	
10	1	1	
11~15	2	2	76.67
16~20	3	3	
21~22	4	4	
23~24	4	3	
25	4	4	
26	5	4	
27~29	5	5	
30	5	4	

<sup>†</sup> 0~5 代表不同掺假物的添加比例。

析法识别正确率高于偏最小二乘判别法识别正确率,后者识别正确率相对较低是因为该方法需要较多的样本量,而此试验中样本数量偏少,且模型均方根误差偏大,没能反映出该算法的优点。综上,低场核磁共振技术结合主成分分析、偏最小二乘判别分析及线性判别分析在掺假牛奶类别鉴定中具有良好的应用性能,可为评判鲜牛奶质量标准提供一定的理论依据。

### 参考文献

[1] 李太平, 马双青, 常建军. 西宁市市场售鲜牛奶的掺假调查[J]. 中国奶牛, 2003(4): 53-54.

(上接第 50 页)

- [15] 章超桦, 平野敏行, 铃木健, 等. 鲫的挥发性成分[J]. 水产学报, 2000, 24(4): 354-358.
- [16] 冯倩倩, 胡飞, 李平凡. SPME—GC—MS 分析罗非鱼体中挥发性风味成分[J]. 食品工业科技, 2012, 33(6): 67-70.
- [17] 刘玉平, 陈海涛, 孙宝国. 鱼肉中挥发性成分提取与分析的研究进展[J]. 食品科学, 2009, 30(23): 447-451.
- [18] 孙静, 黄健, 侯云丹, 等. 顶空固相微萃取—气质联用分析大眼金枪鱼肉的挥发性成分[J]. 食品科学, 2011, 32(22): 230-233.
- [19] 卢春霞, 翁丽萍, 王宏海, 等. 3 种网箱养殖鱼类的主体风味成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(10): 163-169.
- [20] 张青, 王锡昌, 刘源. 顶空固相微萃取—气相色谱—质谱—嗅觉测量联用初探鲢肉的挥发性风味物质[J]. 水产学报, 2009, 33(4): 692-696.
- [21] 施文正, 王锡昌, 陶宁萍, 等. 致死方式对养殖草鱼肉挥发性成分的影响[J]. 水产学报, 2011, 35(3): 456-465.
- [22] 施文正, 王锡昌, 杨薇, 等. 基于电子鼻的养殖草鱼不同部位挥发性成分分析[J]. 江苏农业科学, 2011, 39(6): 505-507.
- [23] Shahidi F. 肉制品与水产品的风味[M]. 李洁, 朱国斌, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 62-78.
- [24] 陈桂平. 草鱼低温贮藏期间质构及风味物质变化研究[D]. 长

- [2] CHALAND B, MARIETTE F, MARCHAL P, et al. Nuclear magnetic resonance relaxometric characterization of fat and water states in soft and hard cheese[J]. Journal of Dairy Research, 2000, 67(4): 609-618.
- [3] HULLBERG A, BERTRAM H C. Relationships between sensory perception and water distribution determined by low-field NMR T(2) relaxation in processed pork - impact of tumbling and RN(-) allele [J]. Meat Science, 2005, 69(4): 709-720.
- [4] 邵小龙, 张蓝月, 冯所兰. 低场核磁技术检测芝麻油掺假[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 110-113.
- [5] 史然. 油脂 LF-NMR 检测条件的优化及在油脂品质监测中的应用[D]. 上海: 上海理工大学, 2013: 5-15.
- [6] 王乐, 黎勇, 胡健华. 核磁共振法鉴别食用植物油掺伪餐饮业废油脂[J]. 中国油脂, 2008, 33(10): 75-77.
- [7] JIANG Chao, HAN Jian-zhong, FAN Jia-li, et al. Rapid detection of adulterated milk by low field-nuclear magnetic resonance coupled with PCA method [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2010, 26(9): 340-344.
- [8] 刘颖, 曹佳佳, 章浩伟, 等. 低场核磁共振技术快速检测鲜乳水分方法研究[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 93-96.
- [9] 何晓群. 多元统计分析[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2004: 135-165.
- [10] 林向阳. 核磁共振及成像技术在面包制品加工与储藏过程中的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2006: 8-10.
- [11] LUCAS T, WAGENER M, BAREY P, et al. NMR assessment of mix and ice cream: Effect of formulation on liquid water and ice[J]. International Dairy Journal, 2005, 15(10): 1 064-1 073.
- [12] ALESSIA Lodi, AMIR M Abduljalil, YAEL Vodovotz. Characterization of water distribution in bread during storage using magnetic resonance imaging[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2007(25): 1 449-1 458.
- [13] 阮榕生. 核磁共振技术在食品 and 生物体系中的应用[M]. 北京: 中国轻工出版社, 2009: 1-36.

沙: 湖南农业大学, 2014.

- [25] CHA Yong-jun, BAEK H, HSIEH C Y. Volatile components in flavor concentrates from crayfish processing waste[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 1992, 58(2): 239-248.
- [26] 黄骆镰, 黄克, 肖如武. 水产品腥味物质形成机理的研究进展[J]. 广东化工, 2009, 36(9): 146-161.
- [27] 施文正. 草鱼肉挥发性成分及其影响因素的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2010: 31-32.
- [28] 何宛雯. 水产品中多环芳烃含量测定方法[J]. 科学之友, 2013(10): 32-33.
- [29] ALASLVA C, TAYLOR K D, SHAHIDI F. Comparison of volatiles of cultured and wild sea bream (*Sparus aurata*) during storage in ice by dynamic headspace analysis/gas chromatography—mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(7): 2 616-2 622.
- [30] 刘源, 周光宏, 徐幸莲, 等. 南京盐水鸭挥发性风味化合物的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(1): 166-171.
- [31] 高瑞昌, 苏丽, 黄星奕, 等. 水产品风味物质的研究进展[J]. 水产科学, 2013, 32(1): 59-62.
- [32] KUBOTA K, MATSUFUSA K, YAMANISHI T, et al. Cooked odor of amarectic krills[J]. Nippon Nogeikagaku Kaishi, 1980(54): 1-5.