

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90011

大鲵肝茶叶水提液脱腥过程中挥发性有机物的动态变化

Dynamic changes of volatile organic compounds in giant salamander liver during the deodorization with tea water extract

刘俊霞^{1,2} 赵 萍^{1,2} 万小辉^{1,2} 别玲玲^{1,2} 金文刚^{1,2,3}

LIU Jun-xia^{1,2} ZHAO Ping^{1,2} WAN Xiao-hui^{1,2} BIE Ling-ling^{1,2} JIN Wen-gang^{1,2,3}

(1. 陕西理工大学生物科学与工程学院, 陕西 汉中 723001; 2. 陕西省资源生物重点实验室,

陕西 汉中 723001; 3. 陕西理工大学大鲵研究所, 陕西 汉中 723001)

(1. School of Biological Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723001, China; 2. Key Laboratory of Bio-Resources of Shaanxi Province, Hanzhong, Shaanxi 723001, China; 3. Institute of Giant Salamander, Shaanxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723001, China)

摘要:目的:探讨茶叶水提液对大鲵肝的脱腥效果。方法:采用感官腥味值结合气相—离子迁移色谱(GC-IMS)分析经茶叶水提液处理不同时间(0, 5, 10, 15, 20 min)大鲵肝中挥发性成分的变化。结果:与未脱腥组相比,经茶叶水提液脱腥处理 5 min 后大鲵肝脏腥味值显著下降($P < 0.05$),处理 10 min 后腥味值基本稳定。不同脱腥时间下大鲵肝样品中共鉴定出 32 种挥发性有机物,包括 10 种醇类、8 种醛类、5 种酯类、5 种酮类、3 种烯烃类和 1 种醚类。经脱腥处理后,大鲵肝中醇、烯烃、醚、酯类物质相对含量下降,酮类和醛类物质相对含量增加。通过正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)结合变量投影重要性(VIP)筛选出 10 种潜在特征标志物($VIP > 1$),包括 4 种酮类、2 种醇类、2 种醛类、1 种烯类和 1 种醚类。随着脱腥时间的延长,蘑菇醇、2-丁酮二聚体、异戊醇单体、2-丁酮单体相对含量呈降低趋势,而正己醛单体、异戊醛单体、丙酮相对含量呈增加趋势。结论:茶叶水提液处理 5~10 min 能够明显降低大鲵肝腥味,通过 GC-IMS 技术结合多元统计分析可以对脱腥过程中大鲵肝挥发性有机物进行区分。

关键词:大鲵肝脏;脱腥;气相—离子迁移色谱;挥发性有

机物;正交偏最小二乘法判别分析

Abstract: Objective: This study aimed to investigate the effect of tea water extract on liver deodorization of giant salamander.

Methods: The changes of volatile components in liver of giant salamander treated with tea water extract for 0, 5, 10, 15 and 20 min, were analyzed by gas chromatography-ion mobility chromatography (GC-IMS) combined with sensory odor value. Principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) were performed on volatile compounds. **Results:** Compared with the control group, the fishy smell value of the liver of the giant salamander was significantly decreased after the treatment with tea water extract for 5 min ($P < 0.05$), and basically stable after the treatment for 10 min. A total of 32 volatile organic compounds were identified in the liver samples of the giant salamander at different deodorization times, including 10 kinds of alcohols, 8 kinds of aldehydes, 5 kinds of esters, 5 kinds of ketones, 3 kinds of alkenes and 1 kind of ether. The relative contents of alcohols, olefin, ethers and esters in the liver of the giant salamander decreased, while the relative contents of ketones and aldehydes increased. PCA results showed that the accumulative contribution rate of the first two principal components was 82%, which could achieve good differentiation between groups, while the aggregation degree was low within the sample group showing large difference within the group. Orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) and variable importance in projection (VIP) were used to screen out 10 potential feature markers ($VIP > 1$), including 4 kinds of ketones, 2 kinds of alcohols, 2 kinds of aldehydes, 1 kind of alkene and 1 kind of ether. In the deodoriza-

基金项目:陕西省“三秦学者”创新团队支持计划(编号:陕组[2018]34号);陕西理工大学重点科研项目(编号:SLG2106);汉中市青年科技创新团队项目(编号:汉科[2019]26号)

作者简介:刘俊霞,女,陕西理工大学在读硕士研究生。

通信作者:金文刚(1981—),男,陕西理工大学副教授,博士。

E-mail: jinwengangchina@gmail.com

收稿日期:2021-05-24

tion process, with the extension of deodorization time, the relative contents of oct-1-en-3-ol, 2-butanone dimmer, 3-methylbutan-1-ol-monomer and 2-butanone-monomer decreased. The relative contents of hexanal-monomer, 3-methylbutanal-monomer and acetone increased. **Conclusion:** Treatment with tea water extract for 5~10 min can significantly reduce the liver fishy smell of giant salamander. GC-IMS technology combined with multivariate statistical analysis can distinguish the liver volatile organic compounds of giant salamander during the deodorization process.

Keywords: giant salamander liver; deodorization; gas chromatography-ion mobility spectroscopy; volatile organic compounds; orthogonal partial least squares-discriminant analysis

大鲵(*Andrias davidianus*)为中国特有珍稀物种,是现存个体最大的两栖动物,也是中国《人工繁育国家重点保护水生野生动物名录》(第一批)物种之一^[1],具有较高的食用价值和药用价值^[2]。目前,有关大鲵营养组成^[3]、活性肽^[4]、胶原蛋白/明胶^[5]、鱼油^[6]、胴体分割加工与贮藏保鲜^[7]等方面的研究较多。一些大鲵养殖龙头企业也推出了大鲵胶原蛋白、日化用品、速冻肉丸等深加工产品^[8],一定程度上促进了大鲵产业链的延伸。

肝脏是大鲵内脏的主要组成部分,约占内脏的50%~60%,是大鲵加工的主要副产物。动物肝脏含有丰富的营养物质^[9]。目前对大鲵肝脏的研究主要涉及到营养组分及比例^[10]、蛋白质种类^[11]、脂肪酸种类及比例^[12]等。饲养大鲵以鱼饵料为主,商品鲵不同分割部位特别是肝脏有较重腥味,限制了部分消费者的接受度和进一步应用开发。水产品中腥味物质种类多样^[13],其主要检测方法为感官分析和仪器检测^[14]。挥发性风味物质的检测技术如气相色谱—嗅闻、电子鼻、气相色谱—质谱联用、全二维气相色谱—飞行时间质谱和气相—离子迁移谱等被广泛运用^[15-19]。与传统气相色谱—质谱联用技术相比,气相—离子迁移色谱(GC-IMS)是新兴的挥发性有机物分离和检测技术,具有样品制备简单、高灵敏度和风味成分可视化等优点,被逐渐用于水产品加工贮藏、烹饪过程中挥发性成分检测^[20-21]。

目前,脱腥方法主要是基于物理法、生物法、复合法等^[22],其中感官掩蔽法的使用最为广泛。感官掩蔽法^[23]主要通过浸泡、腌制等工艺,利用特殊风味掩盖腥味物质,具有低成本、易操作等优点。茶叶是一种优良的脱腥原料,具有降低腥味、提高茶叶清香的能力。采用绿茶水作为脱腥剂对金枪鱼进行脱腥处理,不仅可以降低金枪鱼腥味,还不会引起鱼肉污染^[24]。张森等^[25]通过响应面法优化绿茶复合脱腥剂对银鲑鱼的脱腥效果。张朝敏等^[26]发现茶多酚—海藻糖不仅能够对银鲑鱼的腥味进行脱除,还能有效抑制细菌生长。此外,用红茶对美国大口

胭脂鱼^[27]进行处理,也取得了一定的脱腥效果。

课题组^[8]前期研究利用 GC-IMS 对大鲵不同部位挥发性气味成分进行了分析,发现大鲵肝脏与其他部位挥发性成分具有较大差异。但是有关大鲵肝脏脱腥前后挥发性气味成分的研究尚未见报道。研究拟利用 GC-IMS 技术分析茶叶水提液处理对大鲵肝脏挥发性有机物的动态变化,并结合主成分分析(PCA)、正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)等多元统计方法筛选潜在特征挥发性化合物,旨在为大鲵肝脏脱腥及开发利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

大鲵肝脏:汉中市龙头山水产养殖开发有限公司,试验当天大鲵分割生产线取样,2 h 内低温运回实验室后4℃冷藏备用;

汉中绿茶:市售;

芦丁、没食子酸:优级纯,上海源叶生物科技有限公司;

儿茶素:色谱纯,上海源叶生物科技有限公司;

福林酚、碳酸钠、亚硝酸钠、硝酸铝、氢氧化钠、乙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙酸:色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙腈:色谱纯,美国默克公司。

1.1.2 主要仪器设备

风味分析仪:FlavourSpec®型,德国 GAS 公司;

高速低温离心机:BR4I 型,赛默飞世尔科技有限公司;

紫外可见分光光度计:8453 型,安捷伦科技有限公司;

分析天平:FA3204B 型,上海精科天美科学仪器有限公司;

液相色谱仪:1260 型,安捷伦科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品预处理

(1) 茶叶水提液的制备:将绿茶粉碎,过 40 目,按茶水比($m_{\text{绿茶}}:V_{\text{水}}$)1:200 (g/mL)加入 100℃蒸馏水,浸泡 2 h(每 30 min 摇动一次),冷却至(25±2)℃,取上清液,3 000 r/min 离心 10 min,收集上清液备用(含茶多酚 1.25 g/100 mL,儿茶素 74.05 mg/L,总黄酮 0.06 g/100 mL)。

(2) 大鲵肝样品制备:大鲵肝脏经流水清洗后,切为薄片(厚度约 0.7 cm),准确称取 5 g 大鲵肝脏薄片,加入 25 mL 茶叶水提液,分别浸泡 0,5,10,15,20 min,流水清洗,用厨房纸吸干表面水分,分别标记为 TE-0 min、TE-5 min、TE-10 min、TE-15 min 和 TE-20 min,装入自封袋

4℃冷藏备用。

1.2.2 感官评价 按 GB/T 16291.2—2010 执行,并参照王妍等^[28]的方法制定如表 1 所示的评分标准。

1.2.3 大鲵肝挥发性成分分析 采用 GC-IMS 对脱腥处理后的大鲵肝脏挥发性气味进行分析。精密称取不同处理时间的大鲵肝脏匀浆 2.0 g,置于 20 mL 顶空瓶中进行自动顶空进样。进样体积 500 μL,孵育时间 15 min,孵育温度 60℃,进样针温度 85℃,孵化转速 500 r/min。GC-IMS 参数:MXT-5 色谱柱,15 mL,0.53 mm ID,1 μm FT,柱温 60℃,载气/漂移气为 N₂,IMS 温度 45℃,分析时间 20 min。

1.3 数据统计分析

结果以平均值±标准差表示,采用 SPSS 22.0 软件进行单因素方差分析,*t* 检验进行差异显著性分析(*P*<0.05)。利用风味仪 LAV 和 Reporter、Dynamic 插件分析风味物质数据。SIMCA-P 14.1 软件进行 PCA、OPLS-DA 分析,绘制散点图、置换检验拟合曲线和 VIP 值图。

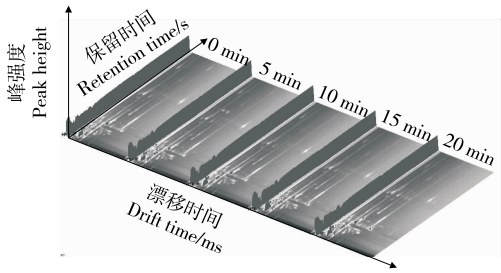
2 结果与分析

2.1 不同脱腥时间下大鲵肝腥味值评分

由表 2 可知,大鲵肝初始腥味值为 4.43,经茶叶水提液处理 5 min 后,腥味值显著降低(*P*<0.05);处理 10 min 后,随着脱腥时间的增加,腥味降低幅度逐渐平缓,与项怡等^[29]的结论相似。这可能是茶叶水提液中茶多酚类、黄酮类物质与大鲵肝挥发性成分发生相互作用,经脱腥处理后的大鲵肝带有淡淡的茶香味^[24]。

2.2 脱腥时间对大鲵肝脏挥发性成分的影响

由图 1 可知,不同脱腥时间处理的大鲵肝中挥发性有机物在组间差异性观察方面存在一定难度,故将三维



离子峰两侧的每个点代表 1 种挥发性成分,颜色的深浅表示含量的高低

图 1 不同脱腥时间下大鲵肝脏 GC-IMS 三维谱图
Figure 1 Three dimensional GC-IMS spectrum of the liver of giant salamander at different deodorization times

谱图进行降维处理以更好地分析脱腥时间对大鲵肝风味物质的影响。

图 2(a)为图 1 的二维俯视图,图 2(b)为差异谱图,为了使样品间的差异性可视化,将未脱腥大鲵肝的谱图作参照,其余 4 组样品依次扣背景色至灰色。当样品中的挥发性物质含量高于参比含量时,该物质显示白色,反之显示黑色。经归一化处理后的反应离子峰位于横坐标 1.0 处,1.0 竖线两侧任意一点的颜色深浅可以反映出挥发性物质浓度的高低。

2.3 不同脱腥时间下大鲵肝脏 GC-IMS 挥发性成分定性分析

由表 3 可知,不同脱腥时间下大鲵肝样品中共鉴定出 32 种挥发性有机物成分,包括 10 种醇类、8 种醛类、5 种酯类、5 种酮类、3 种烯烃类和 1 种醚类化合物。

由图 3 可知,未经脱腥处理的大鲵肝脏中挥发性成分主要以醇类(29.80%)和酮类(44.00%)化合物为主,醛类(8.66%)、酯类(7.05%)、醚类(9.51%)和烯烃类(0.99%)化合物含量较少。经茶叶水提液处理后的挥发性成分组成发生了变化,脱腥 20 min 后的大鲵肝脏中挥发性成分仍以醇类(25.57%)和酮类(48.73%)为主,其次为醛类(12.36%)、酯类(4.80%)、醚类(7.79%)和烯烃类(0.75%)。5 min 后,随着脱腥时间的增长,肝脏中的挥发性成分并未大幅度波动。

醇类化合物的相对含量在脱腥处理 15 min 时达到最小值 23.4%,处理 20 min 时相对含量向上波动达到 25.57%,但与 0 min 相比总体呈下降趋势,与徐永霞等^[30]的结果一致。其中异戊醇、异丁醇、异丙醇的相对含量较高,但其阈值较高,对腥味的贡献较小。蘑菇醇具有蘑菇味、土腥味,阈值较低,是大鲵肝脏主要的腥味成分之一^[8],其相对含量较高,随着脱腥时间的增加,含量与 0 min 相比明显降低。庚醇阈值和相对含量较低,在整个脱腥过程中波动较小。与庚醇变化趋势相似,糠醇、2-甲

表 1 大鲵肝脏脱腥评价标准

Table 1 Evaluation standard of giant salamander liver smell

腥臭程度	略有腥臭	腥臭较弱	腥臭一般	腥臭偏重	腥臭很重
腥臭值	1	2	3	4	5

表 2 不同脱腥时间下大鲵肝腥味值评分[†]

Table 2 Smell score of giant salamander liver at different deodorization time

脱腥时间/min	腥味值评分
0	4.43±0.11 ^a
5	3.25±0.17 ^b
10	2.40±0.22 ^c
15	2.36±0.15 ^c
20	2.27±0.07 ^c

† 小写字母不同表示差异显著(*P*<0.05)。

基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇在整个脱腥过程中相对含量波动较小,且相对含量较低。正己醇的阈值较高,相对含量较低,经脱腥处理其相对含量与未脱腥的相比明显降低,但各脱腥时间下的相对含量无明显差异。由表3可知,所有醇类化合物经脱腥处理后,其相对含量均有降低的趋势,表明茶叶水浸泡有一定的脱腥效果。其脱腥机理可能是低级醇能溶于茶叶水,且茶叶水中化学成分复杂,部分组分与部分醇类反应使腥味减轻。

醛类化合物的相对含量呈先降低后增加的趋势,脱腥处理15 min时的相对含量超过未脱腥的,脱腥处理5 min时的相对含量达到最小值7.69%。其中异戊醛、正

己醛的相对含量较高且阈值较低^[31],对大鲵肉的腥味贡献较大。异戊醛、正己醛、2-甲基丁醛在整个脱腥过程中的相对含量呈波动的趋势,并分别在脱腥处理10,15,20 min时的相对含量超过未脱腥的,而(*E*)-2-庚烯醛、反-2-辛烯醛、2-甲基丁醛的相对含量较未脱腥的呈降低的趋势。除芳醛以外,低级醛的羰基可以与水中的氢形成氢键可溶于水,故部分醛类化合物的相对含量降低,而一些醛类的增加,可能是减少的醇类化合物部分氧化形成醛类,也可能是茶叶水携带至大鲵肝脏所致,其变化机理尚不明确。

酮类化合物的相对含量为44.00%~53.18%,其相对含量在整个脱腥过程中占有绝对优势,且均较未脱腥的

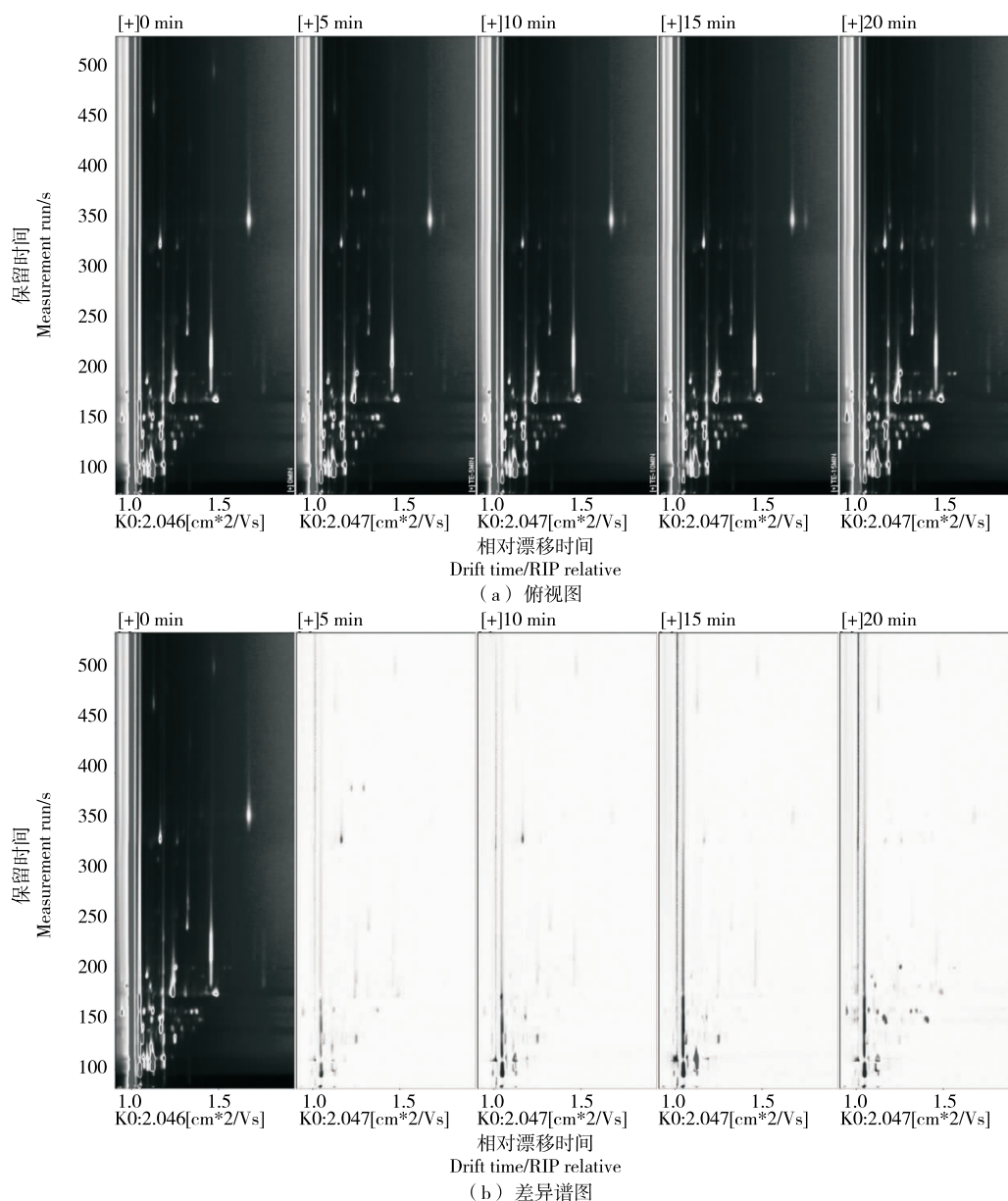


图2 不同脱腥时间下大鲵肝脏GC-IMS二维谱图

Figure 2 Two dimensional GC-IMS spectrum of the liver of the salamander at different deodorization times

表 3 不同脱腥时间下大鲵肝脏挥发性成分相对含量及定性分析[†]

Table 3 Relative content and qualitative analysis results of volatile components in liver of giant salamander at different deodorization time

种类	化合物	阈值(20 ℃)/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	气味描述	相对含量/%				
				0 min	5 min	10 min	15 min	20 min
醇类	蘑菇醇	1	具有蘑菇、薰衣草、玫瑰和干草香气	3.99	2.81	2.06	2.69	2.54
	庚醇	3	—	0.22	0.19	0.23	0.22	0.31
	糠醇	—	具有特殊苦辣气味	0.18	0.16	0.16	0.14	0.15
	异戊醇二聚体	250~300	—	4.61	4.21	3.99	3.68	4.58
	正己醇	1 400	具有特殊香味	1.45	0.90	0.89	1.10	0.99
	异戊醇单体	250~300	有不愉快的气味	11.33	10.72	10.4	9.35	10.09
	2-甲基-1-丁醇	—	香气较戊醇清快	0.96	0.95	0.78	0.61	0.64
	3-甲基-2-丁醇	—	—	0.36	0.50	0.43	0.50	0.52
	异丁醇	7×10^3	有特殊气味	4.84	5.04	4.19	3.65	4.03
	异丙醇	250~300	有类似乙醇的气味	1.87	2.01	1.79	1.45	1.71
	小计			29.80	27.47	24.93	23.40	25.57
醛类	(E)-2-庚烯醛	13	清香青草脂肪气息	0.37	0.27	0.21	0.29	0.31
	反-2-辛烯醛	3	呈脂肪和肉类香气,并有黄瓜和鸡肉香味,哈喇味青草味	0.47	0.40	0.37	0.43	0.42
	正己醛单体	4.5	有醛的气味	2.84	2.21	2.07	2.80	3.65
	正己醛二聚体	4.5	有醛的气味	0.31	0.23	0.20	0.35	0.59
	庚醛	3	有果子香味	1.19	1.14	0.97	0.94	0.90
	异戊醛单体	0.15	具有苹果气味	2.86	2.77	3.27	3.55	4.65
	2-甲基丁醛	—	—	0.36	0.42	0.52	0.59	0.73
	异戊醛二聚体	0.15	具有苹果气味	0.27	0.27	0.43	0.65	1.09
	小计			8.66	7.69	8.03	9.60	12.36
	2-丁酮二聚体	5×10^4	有特殊的辛辣气味	4.21	2.59	2.45	2.21	2.97
酮类	丙酮	—	微有香气	27.72	31.48	38.89	42.44	36.48
	2-丁酮单体	5×10^4	有特殊的辛辣气味	10.79	8.96	7.96	7.04	8.37
	2-戊酮	7×10^4	—	0.97	2.08	1.43	1.10	0.61
	2,3-丁二酮	2.3~6.5	具有酯的气味,经稀释则有黄油香味	0.32	0.31	0.38	0.40	0.30
	小计			44.00	45.42	51.11	53.18	48.73
酯类	丙酸乙酯	10	有菠萝香味	0.11	0.14	0.11	0.08	0.11
	丙酸异丙酯	—	—	1.30	1.36	1.02	0.89	0.90
	乙酸乙酯	5	具有水果香味	1.54	1.59	1.36	1.27	1.19
	乙酸甲酯	—	具有芳香味	2.24	2.21	2.07	1.84	1.68
	甲酸乙酯	—	有好闻的芳香味	1.85	1.70	1.08	0.65	0.92
	小计			7.05	7.01	5.64	4.73	4.80
烯烃类	双戊烯单体	—	柠檬香	0.17	0.61	0.16	0.14	0.14
	双戊烯二聚体	—	柠檬香	0.64	1.64	0.53	0.47	0.49
	α -蒎烯	—	—	0.18	0.14	0.12	0.11	0.12
	小计			0.99	2.39	0.81	0.72	0.75
醚类	二甲基二硫醚	0.16~12.00	有恶臭	9.51	10.02	9.47	8.37	7.79
	小计			9.51	10.02	9.47	8.37	7.79

[†] 部分挥发性物质呈香描述来源于 www.thegoodscentscompany.com/search;“—”表示未查询到。

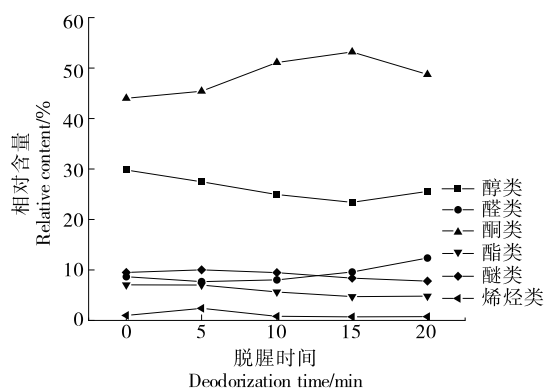


图3 不同脱腥时间下大鲵肝脏挥发性成分相对含量变化

Figure 3 Relative content changes of volatile components in liver of giant salamander at different deodorization time

明显增加。2,3-丁二酮的阈值较低,但其相对含量较低,在整个脱腥过程中波动幅度较小。2-丁酮、2-戊酮的相对含量较高,但其阈值较高,对大鲵肉的腥味贡献较小。脱腥后2-丁酮的相对含量较脱腥前降低,2-戊酮的相对含量呈波动趋势,但变化幅度不大。丙酮的相对含量最高,在酮类化合物中占有绝对优势,在脱腥处理15 min时达最大值42.44%,脱腥处理20 min时降至36.48%,经脱腥处理后丙酮的相对含量均高于未脱腥的,且处理前15 min,均随脱腥时间的增加而增加,说明丙酮的相对含量主要来自于茶叶水^[32],而在脱腥处理20 min时出现小幅度的降低可能是大鲵肝脏吸收饱和且茶叶水中丙酮含量有限。

酯类化合物在整个脱腥过程中呈降低的趋势,与吴燕燕等^[38]的结果相似。丙酸乙酯的相对含量较低,在整个脱腥过程中波动较小,其余酯类化合物的相对含量均随脱腥时间的延长而降低,说明茶叶水对大鲵肝脏酯类挥发性物质的脱除具有一定的作用,其相对含量的降低可能与醇类物质的减少有关。

烯炔类化合物在脱腥处理5 min时出现明显的增加,其他时间的相对含量波动不大,其波动主要表现在双戊烯的明显波动。烯炔类化合物在脱腥处理0 min时相对含量较低,表明大鲵肝脏本身含该类化合物的含量降低,脱腥处理5 min时含量明显增加,表明该物质为茶叶水携带至大鲵肝脏,而经脱腥处理10,15,20 min的相对含量较5 min的明显降低,且与0 min的相比波动不大,主要是因为双戊烯在环境中极不稳定,容易发生反应失去双键。

二甲基二硫醚阈值较低,脱腥处理5 min时由9.51%增加到10.02%,但增加不明显,而后降低,在脱腥处理20 min时降至7.79%。二甲基二硫醚有臭味^[34],不溶于水,易与氧化剂反应,其相对含量的减少主要是由于茶叶

水中茶多酚、维生素C等氧化剂与其发生化学反应所致。

综上,茶叶水对大鲵肝脏的最佳脱腥时间为10 min,脱腥机理主要涉及两方面:①部分腥味化合物可溶于茶叶水;②一些腥味化合物与茶叶中的化合物发生反应。

2.4 不同脱腥时间下大鲵肝挥发性物质主成分分析

由图4可知,在95%的置信区间内,前两个主成分PC1和PC2的贡献率分别为62.8%,19.2%,累计贡献率为82%,说明这两个主成分可以解释82%的原始数据。累积 Q^2 为0.645,表示模型解释度高,预测能力较好。脱腥处理0,5 min的样品位于PC1的负方向,脱腥处理10,15,20 min的样品位于PC1正方向,说明在脱腥过程中大鲵肝挥发性气味化合物发生了较大变化。脱腥处理0 min的样品位于第2象限,脱腥处理5 min的样品位于第3象限,脱腥处理10 min的样品位于第4象限,脱腥处理15 min的样品分布于第1象限和第4象限,脱腥处理20 min的样品位于第1象限,组间能够实现较好的区分,但组内聚集程度低,差异较大。

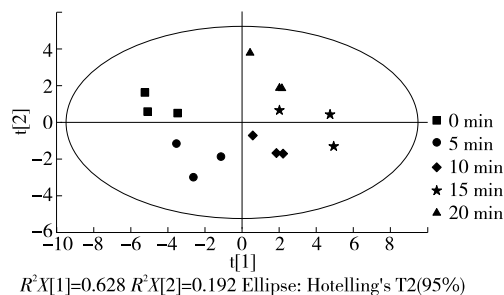


图4 不同脱腥时间下大鲵肝挥发性成分主成分

Figure 4 PCA score plot of volatile organic compounds of giant salamander liver at different deodorization time

2.5 正交偏最小二乘判别及模型验证

由图5(a)可知,与无监督的PCA得分散点图相比,不同脱腥时间下大鲵肝样品得到较大程度的分离,聚类良好,降低了样品之间的组内差异^[35]。其中 R^2X 为0.976, R^2Y 为0.964, Q^2 为0.806,说明OPLS-DA模型的解释率和拟合度较高。由图5(b)可知,截距值 $R^2=0.641$, $Q^2=-1.1$,均小于OPLS-DA模型中的 R^2Y 和 Q^2 的原始值,回归线呈向上的趋势,模型未出现过拟合现象。

2.6 潜在挥发性化合物的筛选

由图6可知,S-plot图两端的变量对分型贡献较大,对分型贡献较小的变量聚集原点附近。各个组别之间 Q^2 和 R^2 均大于0.8,表明各组别间能很好区分。对不同组别分型贡献较大的化合物有丙酮、2-丁酮单体、2-丁酮二聚体、蘑菇醇、2-戊酮、二甲基二硫醚、双戊烯二聚体等。

以VIP>1为指标进行筛选^[36],大鲵肝脱腥过程中共筛选出10种潜在特征挥发性化合物[图7(a)],包括

4 种酮类(丙酮、2-丁酮单体、2-丁酮二聚体和 2-戊酮)、2 种醇类(蘑菇醇和异戊醇单体)、2 种醛类(异戊醛单体和正己醛单体)、1 种烯类(双戊烯二聚体)和 1 种醚类(二

甲基二硫醚)。由图 7(b)可知,脱腥过程中,随着脱腥时间的延长,蘑菇醇、2-丁酮二聚体、异戊醇单体、2-丁酮单体含量总体呈下降趋势;正己醛单体、异戊醛单体、丙酮

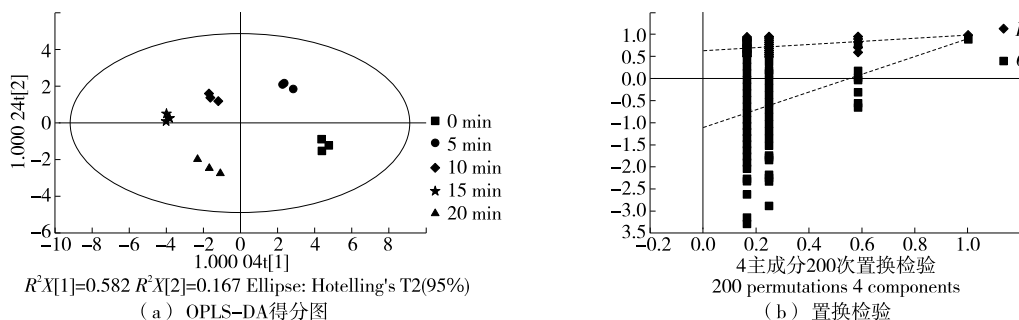


图 5 不同脱腥时间下大鲵肝挥发性成分 OPLS-DA 得分图和置换检验

Figure 5 OPLS-DA score and permutation of liver volatile components in giant salamander at different time of deodorization

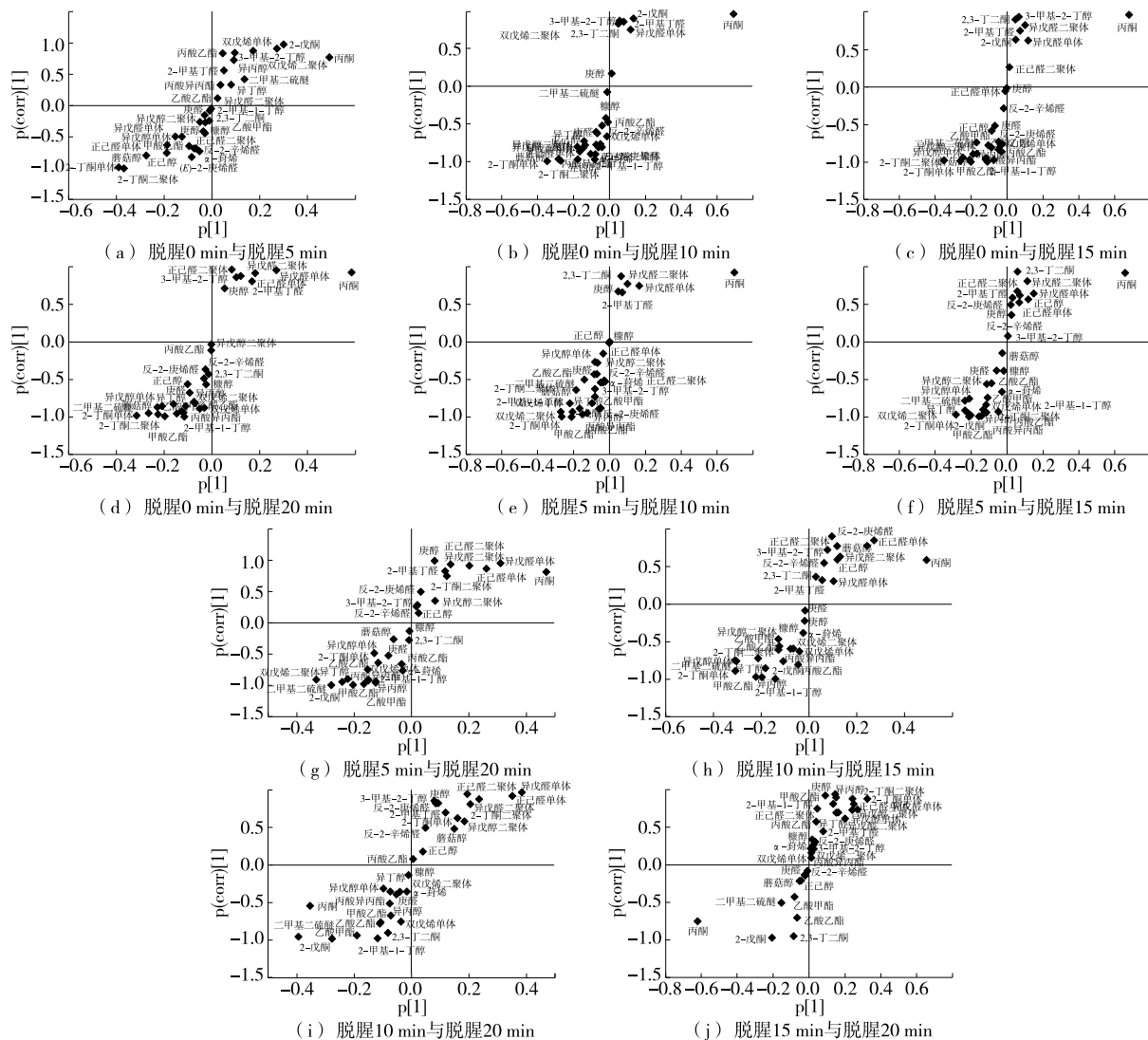


图 6 组间 S-plot

Figure 6 S-plot between groups

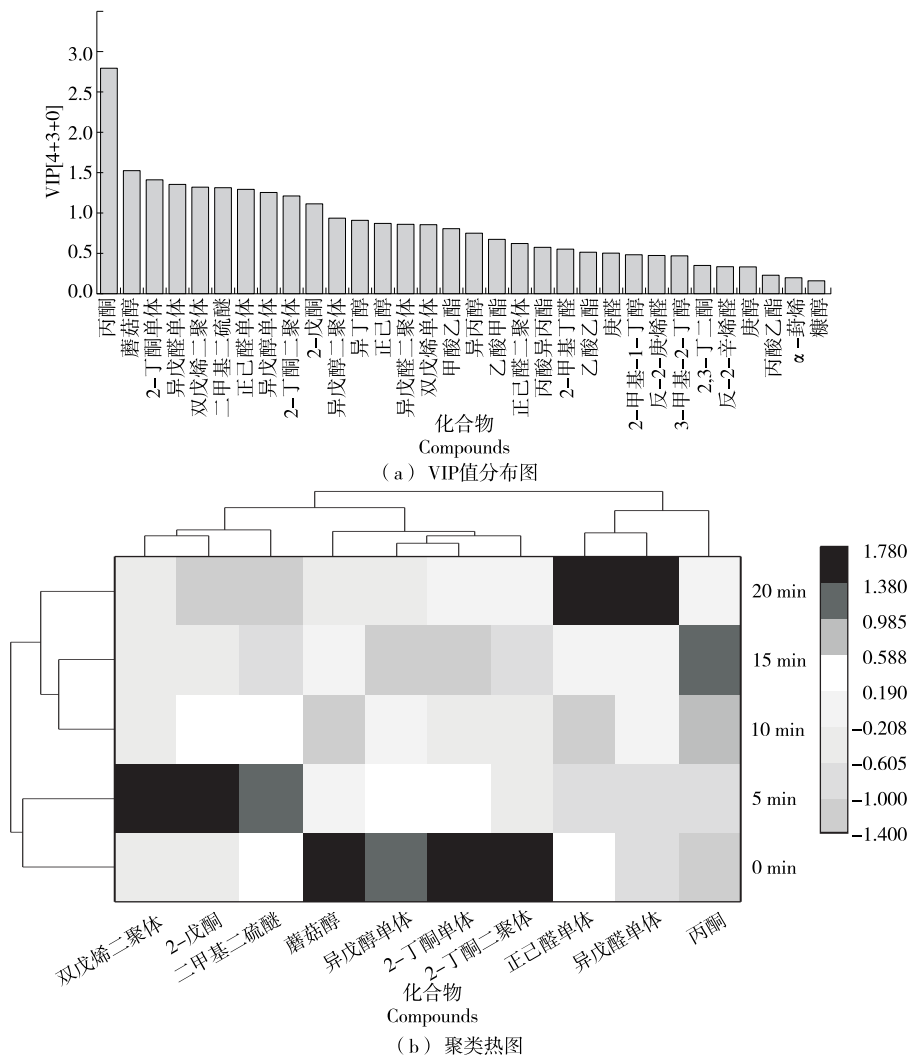


图 7 大鲵肝脱腥过程中挥发性成分

Figure 7 Volatile components in giant salamander sliver during deodorization

相对含量呈上升趋势;双戊烯二聚体、2-戊酮、二甲基二硫醚相对含量在脱腥处理 5 min 时最高。

3 结论

利用茶叶水提液对大鲵肝进行脱腥处理,采用感官评价结合 GC-IMS 技术对大鲵肝腥味进行分析,初步确定了利用茶叶水提液脱腥处理前后大鲵肝挥发性有机物成分的变化。结果表明,随着脱腥时间的增加,腥味值逐渐降低。利用 GC-IMS 技术共鉴定出 32 种挥发性有机化合物,包括 10 种醇类、8 种醛类、5 种酯类、5 种酮类、3 种烯炔类和 1 种醚类。主成分分析表明,两个主成分累积贡献率达到 82%,组间聚类较好,组内差异较大。采用正交偏最小二乘法判别分析建立了稳定性和预测能力较好的判别模型,依据 VIP>1 筛选出 10 种挥发性化合物,包括 4 种酮类(丙酮、2-丁酮单体、2-丁酮二聚体和 2-戊酮)、2 种醇类(蘑菇醇和异戊醇单体)、2 种醛类(异戊醛单体

和正己醛单体)、1 种烯类(双戊烯二聚体)和 1 种醚类(二甲基二硫醚)。脱腥过程中,随着脱腥时间的延长,蘑菇醇、2-丁酮二聚体、异戊醇单体、2-丁酮单体含量总体呈下降趋势,正己醛单体、异戊醛单体、丙酮相对含量呈上升趋势。后续仍需对大鲵肝不同脱腥时间下的潜在挥发性化合物标记进行验证。

参考文献

[1] 方冬冬, 邹远超, 危起伟. 多维视角下的水生野生动物保护与利用探析[J]. 中国水产科学, 2020, 27(8): 980-1 002.
FANG Dong-dong, ZOU Yuan-chao, WEI Qi-wei. Protection and utilization of aquatic wildlife from a multi-dimensional perspective[J]. Journal of Fishery Science of China, 2020, 27(8): 980-1 002.
[2] HE Dong, ZHU Wen-ming, ZENG Wen, et al. Nutritional and medicinal characteristics of Chinese giant salamander (Andrias davidianus) for applications in healthcare industry by artificial

- cultivation: A review[J]. Food Science and Human Wellness, 2018, 7(1): 1-10.
- [3] 马东林, 杨絮, 郭全友, 等. 大鲵营养组成, 功能成分及加工利用研究进展[J]. 食品发酵与工业, 2020, 46(24): 242-248.
- MA Dong-lin, YANG Xu, GUO Quan-you, et al. Research progress on nutrient composition, functional components and processing of *Andrias davidianus*[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(24): 242-248.
- [4] 关百婷, 李伟, 赵菲, 等. 大鲵活性肽对 D-半乳糖致小鼠机体氧化损伤的修复作用[J]. 食品工业科技, 2021, 42(16): 344-352.
- GUAN Bai-ting, LI Wei, ZHAO Fei, et al. Protective effects of giant salamander bioactive peptides on D-galactose induced oxidative damage in mice[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(16): 344-352.
- [5] JIN Wen-gang, PEI Jin-jin, DU Yi-nan, et al. Characterization and functional properties of gelatin extracted from Chinese giant salamander (*Andrias davidianus*) skin[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2019, 28(8): 861-876.
- [6] 李招, 王建文, 王建辉, 等. 大鲵油的水酶法提取及精制过程中脂肪酸组成的变化[J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(11): 1 975-1 981.
- LI Zhao, WANG Jian-wen, WANG Jian-hui, et al. Aqueous enzymatic extraction of *Andrias davidianus* oil and their composition variation during refining process[J]. Natural Product Research and Development, 2019, 31(11): 1 975-1 981.
- [7] HU Y F, LI N N, CHEN J R, et al. Effect of chlorine dioxide on quality of giant salamander cutting meats in small modified atmosphere packaging[J]. Advance Journal of Food Science and Technology, 2016, 10(4): 302-308.
- [8] 金文刚, 赵萍, 金晶, 等. 基于气相—离子迁移色谱分析大鲵不同可食部位挥发性成分指纹差异[J/OL]. 食品科学. (2021-01-15) [2021-06-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210115.1601.034.html>.
- JIN Wen-gang, ZHAO Ping, JIN Jing, et al. Volatile component fingerprint analysis of giant salamander (*Andrias davidianus*) from different edible parts based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy [J/OL]. Food Science. (2021-01-15) [2021-06-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210115.1601.034.html>.
- [9] 王立, 张坤, 陈琳, 等. 动物肝脏蛋白资源开发利用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2017, 38(19): 311-315.
- WANG Li, ZHANG Kun, CHEN Lin, et al. Research progress in development and utilization of animal liver protein resources[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(19): 311-315.
- [10] 王金华, 汪俊, 李灿. 子二代商品大鲵不同可食部位营养成分分析[J]. 肉类研究, 2012, 26(5): 34-36.
- WANG Jin-hua, WANG Jun, LI Can. Analysis of nutritional composition of different edible parts of F₂ generation of commercial *Andrias davidianus*[J]. Meat Research, 2012, 26(5): 34-36.
- [11] GENG Xiao-fang, GUO Jian-lin, ZANG Xia-yan, et al. Proteomic analysis of eleven tissues in the Chinese giant salamander (*Andrias davidianus*) [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1-10.
- [12] 胡代花. 超声辅助提取大鲵肝脏油脂及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 12-15.
- HU Dai-hua. Ultrasound-assisted extraction of oil from *Andrias davidianus* liver and analysis of fatty acid composition[J]. China Oils and Fats, 2017, 42(6): 12-15.
- [13] 邓静, 杨蕊, 朱佳倩, 等. 水产原料腥味物质的形成及脱腥技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(8): 2 097-2 102.
- DENG Jing, YANG Hong, ZHU Jia-qian, et al. Research progress in the formation and deodorization technology of fishy odor for aquatic raw material[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(8): 2 097-2 102.
- [14] 刘利平, 李慷, 闫莉. 水产动物体内土腥味物质的来源、检测及其防控与去除的研究进展[J]. 水产学报, 2021, 45(5): 813-829.
- LIU Li-ping, LI Kang, YAN Li. Sources, determination, prevention and elimination of off-flavour compounds in aquatic animals[J]. Journal of Fisheries of China, 2021, 45(5): 813-829.
- [15] CHANG Li-li, LIN Song-yi, ZOU Bo-wen, et al. Effect of frying conditions on self-heating fried spanish mackerel quality attributes and flavor characteristics[J]. Foods, 2021, 10(1): 98.
- [16] 颜鸿飞, 彭争光, 李蓉娟, 等. GC-TOF MS 结合化学计量学用于安化黑茶的识别[J]. 食品与机械, 2017, 33(8): 34-37.
- YAN Hong-fei, PENG Zheng-guang, LI Rong-juan, et al. Discrimination of Anhua dark tea by gas chromatography-time of flight mass spectrometry combined with chemometrics[J]. Food & Machinery, 2017, 33(8): 34-37.
- [17] CUI Zhen-kun, YAN Han, MANOLI Tatiana, et al. Changes in the volatile components of squid (*Illex argentinus*) for different cooking methods via headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(10): 5 748-5 762.
- [18] 沈秋霞, 朱克永, 李明元, 等. 低场核磁结合电子鼻判定复合保鲜剂对冷藏虹鳟鱼片品质变化的影响[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 130-136.
- SHEN Qiu-xia, ZHU Ke-yong, LI Ming-yuan, et al. LF-NMR combined with electronic nose to analyze the quality changes of refrigerated rainbow trout treated with composite preservative[J]. Food & Machinery, 2019, 35(12): 130-136.
- [19] HU Zheng-yi, TONG Yao, MANYANDE Anne, et al. Effective discrimination of flavours and tastes of Chinese traditional fish soups made from different regions of the silver carp using an electronic nose and electronic tongue[J]. Czech Journal of Food Sciences, 2020, 38(2): 84-93.
- [20] ZHANG Qi, DING Yi-cheng, GU Sai-qi, 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.
- [21] JIA Shi-liang, LI Yan, ZHUANG Shuai, et al. Biochemical changes

- induced by dominant bacteria in chill-stored silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) and GC-IMS identification of volatile organic compounds[J]. Food Microbiology, 2019, 84: 103248.
- [22] 王晓谦. 鱼制品腥味脱除的研究进展[J]. 现代食品, 2020(1): 8-10.
- WANG Xiao-qian. Research progress of deodorization technology of fishy odor for fish product[J]. Modern Food, 2020(1): 8-10.
- [23] 胡苑, 施文正, 卢瑛. 鱼类腥味脱除技术研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(5): 282-287.
- HU Yuan, SHI Wen-zheng, LU Ying. Recent advances on deodorization technology of fishy odors[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(5): 282-287.
- [24] 陈漪, 庄晶晶, 尚艳丽, 等. 金枪鱼鱼肉茶水脱腥条件的比较研究[J]. 粮油食品科技, 2012, 20(6): 76-79.
- CHEN Yi, ZHUANG Jing-jing, SHANG Yan-li, et al. Comparison of deodorization conditions of tuna tea[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2012, 20(6): 76-79.
- [25] 张森, 杨凯, 张佳敏, 等. 响应面法优化银鳕鱼脱腥工艺[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(12): 178-184.
- ZHANG Miao, YANG Kai, ZHANG Jia-min, et al. Optimization of deodorization technology for cod by using response surface methodology[J]. Food Research and Development, 2019, 40(12): 178-184.
- [26] 张朝敏, 徐永霞, 姜程程, 等. 茶多酚—海藻糖脱腥液对白鲢鱼贮藏品质的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(24): 321-324, 337.
- ZHANG Chao-min, XU Yong-xia, JIANG Cheng-cheng, et al. Effect of deodorization on quality of silver carp fillets during storage by tea polyphenols and trehalose[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(24): 321-324, 337.
- [27] 刘方芳. 美国大口胭脂鱼关键挥发性气味物质的分析及脱腥技术研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020: 5-6.
- LIU Fang-fang. Study on the key volatile odors and deodorization technology of American bigmouth bass[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020: 5-6.
- [28] 王妍, 张丽, 余群力, 等. 响应面法优化牛肝盐渍酵母复合脱腥工艺[J]. 甘肃农业大学学报, 2018, 53(2): 155-162.
- WANG Yan, ZHANG Li, YU Qun-li, et al. Optimization of bovine liver salted yeast compound deodorization process by response surface test[J]. Journal of Gansu Agricultural University, 2018, 53(2): 155-162.
- [29] 项怡, 李洪军, 徐明悦, 等. 甲鱼脱腥方法的研究[J]. 肉类工业, 2015(9): 30-35.
- XIANG Yi, LI Hong-jun, XU Ming-yue, et al. Research on deodorization methods of soft-shelled turtle[J]. Meat Industry, 2015(9): 30-35.
- [30] 徐永霞, 姜程程, 刘滢, 等. 带鱼脱腥工艺及脱腥前后的理化性质[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(12): 68-72.
- XU Yong-xia, JIANG Cheng-cheng, LIU Ying, et al. Studies on deodorization technology of strip fish and physicochemical properties before and after deodorization[J]. Food and Fermentation Industries, 2013, 39(12): 68-72.
- [31] 周益奇, 王子健. 鲤鱼体中鱼腥味物质的提取和鉴定[J]. 分析化学, 2006(S1): 165-167.
- ZHOU Yi-qi, WANG Zi-jian. Extraction and analysis on fishy odor-causing compounds in the different part of carp[J]. Chinese Journal of Analysis Chemistry, 2006(S1): 165-167.
- [32] 金文刚, 陈小华, 耿敬章, 等. 基于气相—离子迁移谱分析不同产地“汉中仙毫”气味指纹差异[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(5): 231-237.
- JIN Wen-gang, CHEN Xiao-hua, GENG Jing-zhang, et al. Analysis of "Hanzhong Xianhao" odor fingerprints from different places[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(5): 231-237.
- [33] 吴燕燕, 朱小静, 林婉玲, 等. 香菜和香茅对鲜鲈鱼片的脱腥、抑菌效果[J]. 中国食品学报, 2018, 18(12): 188-194.
- WU Yan-yan, ZHU Xiao-jing, LIN Wan-ling, et al. Effect of Chinese parsley (*Coriandrum sativum*) and Citronella (*Mosla chinensis Maxim*) on removing fishy taste and bacteriostasis of fresh *Micropterus salmoides* Fillets[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(12): 188-194.
- [34] 徐伟良, 陈德经. 大鲵皮肤分泌物气味成分分析及脱臭方法研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(35): 12 537-12 538, 12 541.
- XU Wei-liang, CHEN De-jing. Study on the odor components in the skin secretions of *Andrias davidianus* and their deodorizing methods[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(35): 12 537-12 538, 12 541.
- [35] 王珂雯, 徐雷, 徐贞贞, 等. 基于液相色谱—四级杆飞行时间质谱方法分析冰鲜鸡肉代谢标志物[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 293-303.
- WANG Ke-wen, XU Lei, XU Zhen-zhen, et al. Analysis of metabolic markers in chilled chicken based on liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Science, 2021, 42(16): 293-303.
- [36] 吴丽香, 张雯, 童秋霞, 等. 即食秋刀鱼加工过程中挥发性成分变化规律[J]. 食品与机械, 2021, 37(9): 29-36.
- WU Li-xiang, ZHANG Wen, TONG Qiu-xia, et al. Study on the variation of volatile components of ready-to-eat Pacific saury (*Cololabis saira*) during processing[J]. Food & Machinery, 2021, 37(9): 29-36.