

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241020001

引用格式: 侯天予, 毕诗杰, 蔡宇凡, 等. 净化后不同降温速率对无水保活太平洋牡蛎挥发性风味物质的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(7): 306–314.

HOU TY, BI SJ, CAI YF, *et al.* Effects of different cooling rates on volatile flavor compounds of anhydrous live *Crassostrea gigas* after purification [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(7): 306–314. (in Chinese with English abstract).

净化后不同降温速率对无水保活太平洋牡蛎 挥发性风味物质的影响

侯天予¹, 毕诗杰^{1*}, 蔡宇凡¹, 龚高²

(1. 新疆农业大学食品科学与药学院, 乌鲁木齐 830052; 2. 新疆农业大学动物科学学院, 乌鲁木齐 830052)

摘要: **目的** 明确净化后不同降温速率对无水保活太平洋牡蛎挥发性风味物质的影响。**方法** 采用气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)对净化 24 h 后以不同降温速率(1、3、7、11 和 16 °C/h)降至 4 °C 并进行无水保活太平洋牡蛎的挥发性风味物质进行分析。**结果** 通过 GC-IMS 共检测到 45 种已知化合物, 这些化合物中包含 10 种醇类、8 种醛类、6 种酯类、7 种酮类、4 种烃类、3 种呋喃化合物、3 种烯类物质及 4 种其他类物质, 其中 5 种物质以二聚体形式存在。丙醛和异戊醛随着降温速率的增加而减少, 而丙酮则明显增加。通过投影变量重要性值筛选出丙醛、正丁醛、2-丁酮与丙酮等 25 种差异性风味物质, 这些物质可作为区分太平洋牡蛎流通过程中风味品质的潜在生物标志物。**结论** 本研究表明净化后不同降温速率对无水保活中的太平洋牡蛎影响较大, 本研究为太平洋牡蛎的保活保鲜提供了理论依据。

关键词: 太平洋牡蛎; 挥发性风味物质; 降温速率; 保鲜; 气相色谱-离子迁移谱法

Effects of different cooling rates on volatile flavor compounds of anhydrous live *Crassostrea gigas* after purification

HOU Tian-Yu¹, BI Shi-Jie^{1*}, CAI Yu-Fan¹, GONG Gao²

(1. College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China;

2. College of Animal Science, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China)

ABSTRACT: Objective To elucidate the effects of different cooling rates after purification on the volatile flavor compounds of anhydrous live *Crassostrea gigas*. **Methods** This study employed gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) to analyze the volatile flavor compounds of oysters that were purified for 24 hours and then cooled to 4 °C at varying rates (1, 3, 7, 11 and 16 °C/h). **Results** The results indicated that 45 kinds of known compounds were detected via GC-IMS, with 5 kinds of compounds identified in their dimeric forms. These compounds included 10 kinds of alcohols, 8 kinds of aldehydes, 6 kinds of esters, 7 kinds of ketones, 4 kinds of hydrocarbons, 3 kinds of furans, 3 kinds of alkenes, and 4 kinds of other compounds. Propanal and isovaleraldehyde

收稿日期: 2024-10-20

基金项目: 天池英才人才引进项目(2224ZZQRCXM)

第一作者: 侯天予(2004—), 女, 主要研究方向为水产品加工与保鲜。E-mail: utopia_20040929@qq.com

*通信作者: 毕诗杰(1994—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为水产品保鲜与加工。E-mail: bsj19941001@163.com

levels decreased with increasing cooling rates, while acetone levels increased significantly. A total of 25 kinds of differential flavor compounds, including propionaldehyde, n-butanol, 2-butanone and acetone, were selected based on variable importance in the projection, and these compounds might serve as potential biomarkers for distinguishing oysters during the distribution process. **Conclusion** This study demonstrates that different cooling rates after purification have a significant impact on *Crassostrea gigas* in anhydrous preservation, providing theoretical support for the preservation and freshness maintenance of *Crassostrea gigas*.

KEY WORDS: *Crassostrea gigas*; volatile flavor compounds; cooling rate; freshness maintenance; gas chromatography-ion mobility spectrometry

0 引言

牡蛎是世界上第一大养殖贝类,因其丰富的营养价值和鲜嫩的肉品质而享有“海底牛奶”的美誉,其中太平洋牡蛎是全球最受欢迎的贝类之一^[1]。随着人们对牡蛎营养价值的了解,对牡蛎的需求也在增加,尤其是新鲜牡蛎。然而,太平洋牡蛎流通过程非常复杂,其在捕获、净化和保存/运输过程中经常受到温度波动、物理损伤、缺氧、振动等应激源的影响^[2-4]。这些应激源严重降低了太平洋牡蛎的品质,引起了体内代谢的重要变化^[5-6],甚至造成了太平洋牡蛎死亡,从而导致重大经济损失。

新鲜太平洋牡蛎的气味主要由醇类、醛类、酯类和碳氢化合物等风味物质构成,具有独特的海鲜气味^[7-9]。但是在流通过程中由于温度等胁迫因子导致牡蛎细胞内蛋白质、脂类和糖代谢发生降解。而挥发性化合物主要来自蛋白、脂质等氧化降解^[10-12],在流通过程中挥发性化合物会随着时间的延长、环境的改变而发生变化,因此风味降解是鉴别牡蛎活力品质变化的关键途径。目前大多数研究主要集中在贝类净化和无水保活过程中微生物的变化,化学污染,重金属污染,生理/生态反应和免疫反应等^[13-18],也有研究报告了贝类在半无水保活期间代谢组学的变化^[19-21],只有少数研究调查了牡蛎在净化过程中温度变化对贝类风味品质的影响,如孟楠等^[12]研究了不同温度(12、22、32 °C)胁迫下太平洋牡蛎挥发性化合物的变化,林恒宗^[7]对于太平洋牡蛎在生态冰温下的品质也进行了研究。然而这些研究多集中在固定温度,鲜少有对于净化后不同降温速率对无水保活过程中太平洋牡蛎风味品质影响的研究。

近年来,食品工业中风味表征的精确度得到了显著提升,这主要归功于气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)技术的广泛应用^[22]。此技术不仅融合了 GC 卓越的分离能力和 IMS 的高度灵敏性与快速响应性,更具备高灵敏度、高分辨率以及快速分析的特性^[23-25]。它能够高效且直观地识别不同产品间的风味差异,极大地增强了定性分析的准确性,但是目前关于 GC-IMS 对于净化后不同降温速率对无水保活过程中太平洋牡蛎风味品质的监控鲜有报道。因此本研

究以太平洋牡蛎为研究对象。采用 GC-IMS 技术对其挥发性成分进行评价,并通过统计学分析,确定在净化后不同的降温速率对太平洋牡蛎挥发性化合物的影响。本研究结果为保证贝类保鲜保活过程中的品质提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1~2 岁龄太平洋牡蛎取自山东乳山(36° 49'38.66" N, 121° 42'3.84" E)。所有牡蛎样本大小基本一致,从中随机挑选 30 个牡蛎个体进行生物学参数统计,测得平均壳高(35.0±7.2) mm; 平均壳长(108.4±11.0) mm; 平均壳宽(59.8±5.0) mm; 平均重量(128.8±14.4) g。

C4~C9 正酮类化合物(1 mg/L, 德国 G.A.S 公司); 氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

AB135S 万分之一精密天平(瑞士梅特勒-托利多公司); QSJ-E70C1 匀浆机(小熊电器股份有限公司); BDC-501WLHRT79S1U1 冰箱(海尔智家股份有限公司); FS-SE-54-CB 毛细管柱(15 m×0.53 mm, 1.0 μm)、FlavourSpec®风味分析仪(德国 G.A.S 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

将从乳山采集的鲜活太平洋牡蛎 800 只加冰运送到实验室,并用流水清洗,以去除壳上的杂质。随后对牡蛎进行了张口和死亡检查,将敲打身体有创伤或牡蛎壳破损、内收肌消失等的样品去除,采集样品(d0)。完好的样品被放置在实验室的循环海水控温装置(水温为 20 °C)中净化 24 h,采集样品(d1-D)。随后将其分为 5 组,每组 140 个样本,并在前期预实验处理的基础上将 5 组的水温分别以 1、3、7、11 和 16 °C/h 的冷却速率从 20 °C 降至 4 °C,采集样品(d2)。5 组样品分别命名为 CR1、CR3、CR7、CR11 和 CR16。将净化后的牡蛎置于 4 °C 冰箱中进行无水保活,此过程持续 3 d。样品采集分别为无水保活 24 h (d3)、48 h (d4)和 72 h (d5)阶段。在每个阶段,随机抽取 20 只牡蛎进行存活率的检查,并对其进行解剖,软体部分用液氮处理,

并将其储存在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 等待进一步分析。测样前取出,在液氮速冻研磨罐中研磨后检测。称取 2 g 太平洋牡蛎样品粉末置于 20 mL 顶空进样瓶中,加入 5 mL 10% 氯化钠溶液后密封,将其放入进样盘待检测。

1.3.2 GC-IMS 条件

漂移管长度为 10 cm ;管内线性电压 400 V/cm ;漂移管温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$;漂移气(高纯氮气,纯度 $\geq 99.999\%$);流速: 150 mL/min ;IMS 探测器温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用 FS-SE-54-CB 毛细管柱($15\text{ m}\times 0.53\text{ mm}$, $1.0\text{ }\mu\text{m}$),柱温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。运行时间为 25 min 。IMS 温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,载气氮气,纯度 $\geq 99.999\%$ 。流动相为高纯氮气,固定相为键合交联 5% 二苯基、 95% 二甲基聚硅氧烷。通过比较 GC-IMS 库的保留时间和标准漂移时间来鉴定挥发性化合物,程序如表 1。

表 1 GC-IMS 梯度洗脱程序
Table 1 GC-IMS gradient elution procedure

时间/min	流速/(mL/min)	漂移气/(mL/min)	载气/(mL/min)
0	2	150	2
5	10	150	2
10	15	150	15
15	50	150	50
20	100	150	100
25	150	150	150

1.4 数据处理

样品重复 3 次测定,利用 Gallery Plot 功能绘制样品中的挥发性成分图谱。采用设备自带的 Laboratory Analytical Viewer 软件进行分析,通过对比 NIST 2020 版气相保留指

数数据库与 IMS 迁移时间数据库对物质进行定性分析,并建立挥发性风味物质(volatile organic compounds, VOCs)的指纹图谱,进一步对不同样品之间的挥发性化合物差异进行分析。

2 结果与分析

2.1 挥发性风味物质差异分析

本研究利用 GC-IMS 分析了太平洋牡蛎挥发性化合物的差异。反应离子峰(reaction ion peak, RIP)右侧的每一个点代表一种挥发性有机物。颜色代表物质的浓度,白色表示含量较低,红色表示含量较高,颜色越深表示含量越高,由于高浓度单体离子和中性分子可能会在漂移区形成二聚体,因此单一化合物可能会产生多种信号,即同一化合物的单聚体和二聚体。

从图 1A 中可以看出,RIP 峰右侧的每一个点之间分离明显,无交叉重合,从图 1A 中可以看出牡蛎挥发性组分可以通过 GC-IMS 技术很好地分离。

为了进一步分析净化过程中不同降温速率对太平洋牡蛎挥发性风味物质的影响,以捕捞后牡蛎为对照,绘制了各组样品扣除对照后的二维差异谱图(图 1B)。由图 1B 可直观看出样品间的差异,红色代表化合物相对较多,蓝色代表化合物相对较少。由图 1B 可知,与初始捕捞组相比,在降温速度为 $1\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 和 $3\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 时,牡蛎体内挥发性化合物变化较小,但随着降温速率的增加,太平洋牡蛎体内挥发性化合物变化增加,在无水保活 48 h 及 72 h 之后,每组牡蛎体内的挥发性化合物对比前几天变化较大。

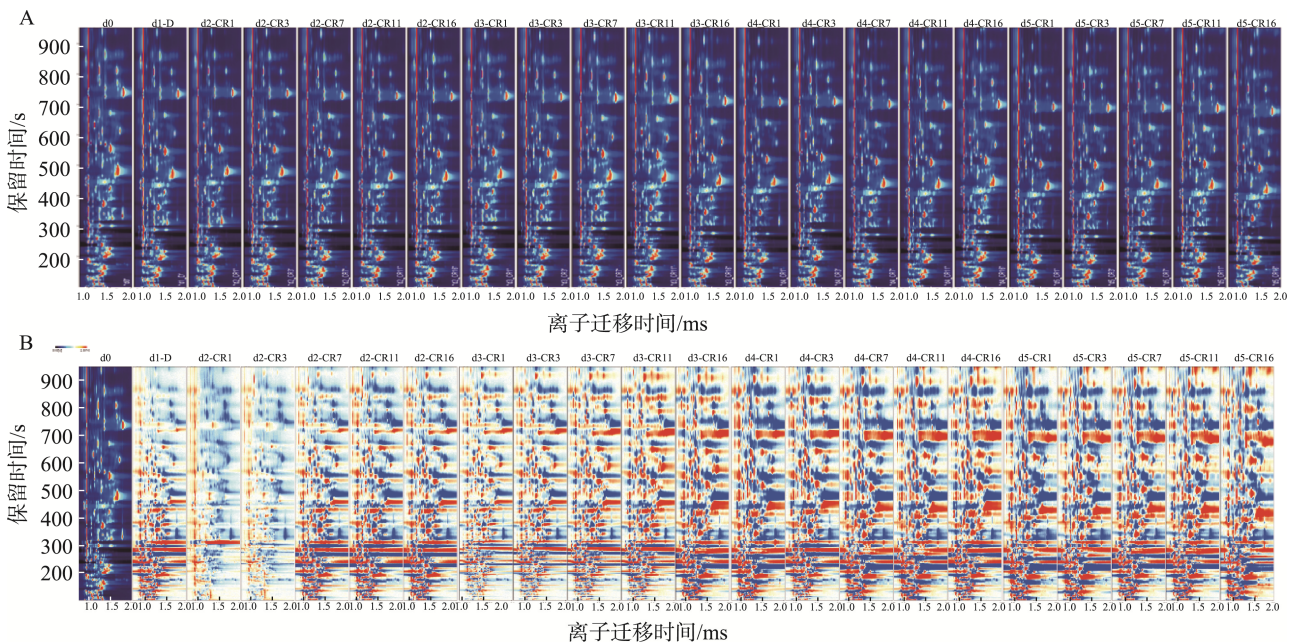


图 1 太平洋牡蛎流通过程中 GC-IMS 二维谱图(A)和二维差异谱图(B)

Fig.1 GC-IMS two-dimensional spectrum (A) and two-dimensional difference spectrum (B) during the circulation process of *Crassostrea gigas*

2.2 不同降温速率下无水保活太平洋牡蛎中挥发性成分的鉴定

根据保留时间和离子迁移时间对太平洋牡蛎的挥发性风味物质进行定性分析, 结果如表 2 所示。通过将测定结果与 GC-IMS 数据库进行对比, 共检测到 45 种已知化合物, 这些物质中含有醇类物质 10 种、醛类物质 8 种、酯类物质 6 种、酮类物质 7 种、烃类物质 4 种、呋喃化合物 3 种、烯类物质 3 种、其他类物质 4 种, 其中共有 5 种物质

(2-甲基丁醇、苯乙醛、正丁醛、2-丁酮、2-壬酮)存在单倍体和二聚体的形式。如图 2 所示, 净化后不同降温速率处理的无水保活过程中太平洋牡蛎挥发性风味物质具有较大差异。降温速率越快, 越容易在无水保活过程中产生不利的挥发性风味物质。其中糠醇、异戊酸甲酯、丙酮等化合物含量在无水保活第 3、4 d 尤为增加明显, 且随着降温速率的增加而增加。而丙醛、异戊醛、2-戊酮等产生愉悦风味的物质随着降温速率的增加而减少。

表 2 太平洋牡蛎流通过程中 VOCs
Table 2 VOCs of *Crassostrea gigas* during the circulation process

种类	名称	英文名称	CAS 号	分子式	分子量	保留指数	保留时间 /min	迁移时间 /ms
醇类	1,3-二氯丙醇	1-3-dchloro-2-propanol	C96231	C ₃ H ₆ Cl ₂ O	129.0	871.4	371.302	1.3567
	正戊醇	1-pentanol	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	717.4	205.849	1.5150
	仲丁醇	2-butanol	C78922	C ₄ H ₁₀ O	74.1	550.1	122.864	1.1570
	正丙醇	propanol	C71238	C ₃ H ₈ O	60.1	532.7	117.490	1.1167
	2-甲基丁醇- <i>M</i>	2-methyl-1-butanol- <i>M</i>	C137326	C ₅ H ₁₂ O	88.1	715.8	204.650	1.4707
	2-甲基丁醇- <i>D</i>	2-methyl-1-butanol- <i>D</i>	C137326	C ₅ H ₁₂ O	88.1	740.4	223.431	1.2339
	正庚醇	1-heptanol	C111706	C ₇ H ₁₆ O	116.2	988.2	610.497	1.7508
	异丙醇	iso-propanol	C67630	C ₃ H ₈ O	60.1	496.3	107.597	1.0978
	3-辛醇	3-octanol	C589980	C ₈ H ₁₈ O	130.2	967.1	556.687	1.4050
	糠醇	2-furanmethanol	C98000	C ₅ H ₆ O ₂	98.1	847.2	336.523	1.3632
醛类	3-甲基-1-戊醇	1-pentanol-3-methyl	C589355	C ₆ H ₁₄ O	102.2	858.4	352.024	1.6049
	丙醛	propanal	C123386	C ₃ H ₆ O	58.1	504.8	109.751	1.1488
	苯乙醛- <i>M</i>	phenylacetaldehyde- <i>M</i>	C122781	C ₈ H ₈ O	120.2	1050.5	805.272	1.2593
	苯乙醛- <i>D</i>	phenylacetaldehyde- <i>D</i>	C122781	C ₈ H ₈ O	120.2	1009.5	670.588	1.2562
	异戊醛	3-methylbutanal	C590863	C ₅ H ₁₀ O	86.1	639.1	158.697	1.4097
	反-2-辛烯醛	<i>E</i> -2-octenal	C2548870	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1029.7	733.538	1.8262
	正丁醛- <i>M</i>	butanal- <i>M</i>	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	623.0	151.001	1.2931
	正丁醛- <i>D</i>	butanal- <i>D</i>	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	590.2	137.123	1.2858
	异丁醛	isobutanal	C78842	C ₄ H ₈ O	72.1	831.9	316.432	1.0979
	(<i>E</i>)-2-庚烯醛	(<i>E</i>)-2-heptenal	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	980.6	590.441	1.2557
酯类	乙醛丙二醇缩醛	1-3-dioxolane-2-4-dimethyl- <i>cis</i>	C3390123	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	708.5	199.485	1.3918
	巴豆酸乙酯	ethyl crotonate	C623701	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.1	837.5	323.633	1.5636
	乙酸乙酯	ethyl acetate	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	606.3	143.651	1.3442
	异戊酸甲酯	methyl isopentanoate	C556241	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	777.4	256.143	1.2056
	己酸甲酯	methyl hexanoate	C106707	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	932.1	478.810	1.6968
	丁酸甲酯	methyl butyrate	C623427	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	992.6	622.358	1.1519
酮类	异戊酸甲酯	methyl isovalerate	C556241	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	783.5	262.200	1.5401
	2-己酮	2-hexanone	C591786	C ₆ H ₁₂ O	100.2	740.6	223.548	1.5085
	顺-5-甲基-2-(1-甲基乙基)环己酮	isomenthone	C491076	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1120.4	1105.383	1.3409
	2-戊酮	2-pentanone	C107879	C ₅ H ₁₀ O	86.1	657.9	168.427	1.3753
	2-丁酮- <i>M</i>	2-butanone- <i>M</i>	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	576.3	131.853	1.0606
	2-丁酮- <i>D</i>	2-butanone- <i>D</i>	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	588.0	136.256	1.2580
	2-壬酮- <i>M</i>	2-nonanone- <i>M</i>	C821556	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1064.9	859.341	1.4025
	2-壬酮- <i>D</i>	2-nonanone- <i>D</i>	C821556	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1100.5	1010.017	1.8802
呋喃	丙酮	acetone	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	484.4	104.745	1.1236
	环戊酮	cyclopentanone	C120923	C ₅ H ₈ O	84.1	767.7	246.980	1.1107
	四氢呋喃	tetrahydrofuran	C109999	C ₄ H ₈ O	72.1	568.7	129.134	1.2332
	2-乙基呋喃	2-ethylfuran	C3208160	C ₆ H ₈ O	96.1	755.0	235.685	1.3102
	2,5-二甲基呋喃	2-5-dimethylfuran	C625865	C ₆ H ₈ O	96.1	706.5	198.182	1.3590

表 2(续)

种类	名称	英文名称	CAS 号	分子式	分子量	保留指数	保留时间 /min	迁移时间 /ms
烃类	异丁烷	methylpropane	C75285	C ₄ H ₁₀	58.1	353.3	81.989	1.2288
	环丙烷	cyclopropane	C75194	C ₃ H ₆	42.1	360.8	82.944	1.2939
	六甲基环三硅氧烷	cyclotrisiloxane-hexamethyl-	C541059	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.5	832.9	317.754	1.4630
	2,4-二甲基庚烷	2-4-dimethylheptane	C2213232	C ₉ H ₂₀	128.3	800.0	279.320	1.2260
烯类	3-萜烯	3-carene	C13466789	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1050.9	806.736	1.6721
	苯乙烯	styrene	C100425	C ₈ H ₈	104.2	900.3	418.537	1.5073
	1-戊烯	1-pentene	C109671	C ₅ H ₁₀	70.1	486.4	105.206	1.3070
其他	3-乙基吡啶	3-ethylpyridine	C536787	C ₇ H ₉ N	107.2	965.3	552.381	1.5187
	1,4-二氧六环	1-4-dioxane	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	633.4	155.911	1.3325
	乙硫醚	diethyl sulfide	C352932	C ₄ H ₁₀ S	90.2	678.5	180.163	1.0467
	2-乙基丁胺	ethyl isobutyl amine	C13205602	C ₆ H ₁₅ N	101.2	842.0	329.487	1.8123

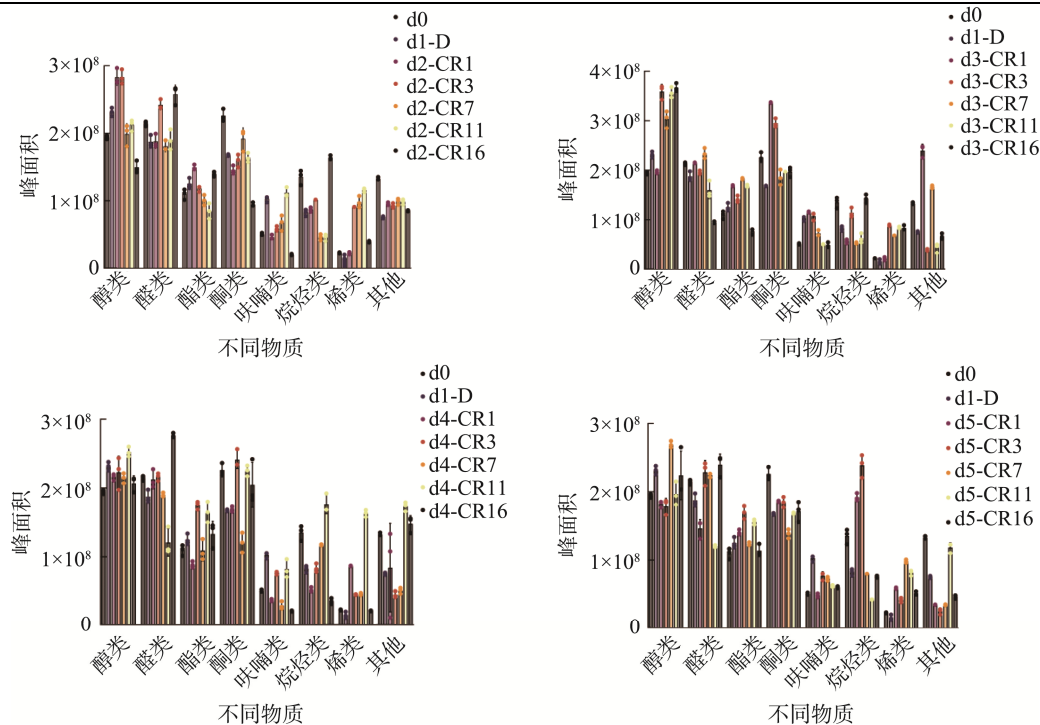


图 2 太平洋牡蛎流通过程中 VOCs 的峰面积

Fig.2 Peak area of VOCs of *Crassostrea gigas* during the circulation process

2.3 挥发性风味物质指纹图谱分析

如图 3 所示, 利用 GC-IMS 系统内置的 Gallery Plot 插件绘制太平洋牡蛎流通过程中的挥发性风味物质指纹图谱。通过指纹图谱, 可以清晰地看出每种化合物在流通过程中太平洋牡蛎样品中的分布情况, 不同的样品品种中挥发性化合物的分布是不同的, 他们既存在各自的特征区域也存在共同区域。图 3 中 A 区域为整个流通过程中不同阶段太平洋牡蛎体内共有且差异较小的物质, 主要包括 2-甲基丁醇、苯乙醛、乙醛丙二醇缩醛、异戊酸甲酯、正戊醇等; B 区域为无水保活 48~72 h 后含量较低的物质, 主要包括丙醛、2-己酮、2-戊酮、2,5-二甲基呋喃等; 随着降温速率的加快, 这些物质几乎减少为零(如 C 区域); D 区域为随着无水保活时间增长, 逐渐增加的物质, 主要包括糠醇、

异戊酸甲酯、丙酮等。

2.4 多元统计分析

为进一步明确不同降温速率对无水保活过程中太平洋牡蛎挥发性风味成分的差异, 以 d0、d5-CR1、d5-CR2、d5-CR3、d5-CR4 和 d5-CR5 中挥发性风味物质的峰面积为数据源, 进行主成分分析(principal component analysis, PCA)。如图 4 所示, 椭圆形区域为在 95%置信限水平霍特林 T₂ 检验的可信区域, 所有太平洋牡蛎样品均位于霍特林 T₂ 的置信椭圆内。PCA 鉴定出的挥发性风味物质的差异能够反映出不同降温速率对无水保活过程中太平洋牡蛎挥发性风味物质组成的差异。尤其是 d0 组牡蛎样品和其他样品明显的区分, d5-CR1 和 d5-CR5 也可与其他牡蛎样品明显区分, d5-CR2、d5-CR4 与 d5-CR3 区分不明显。

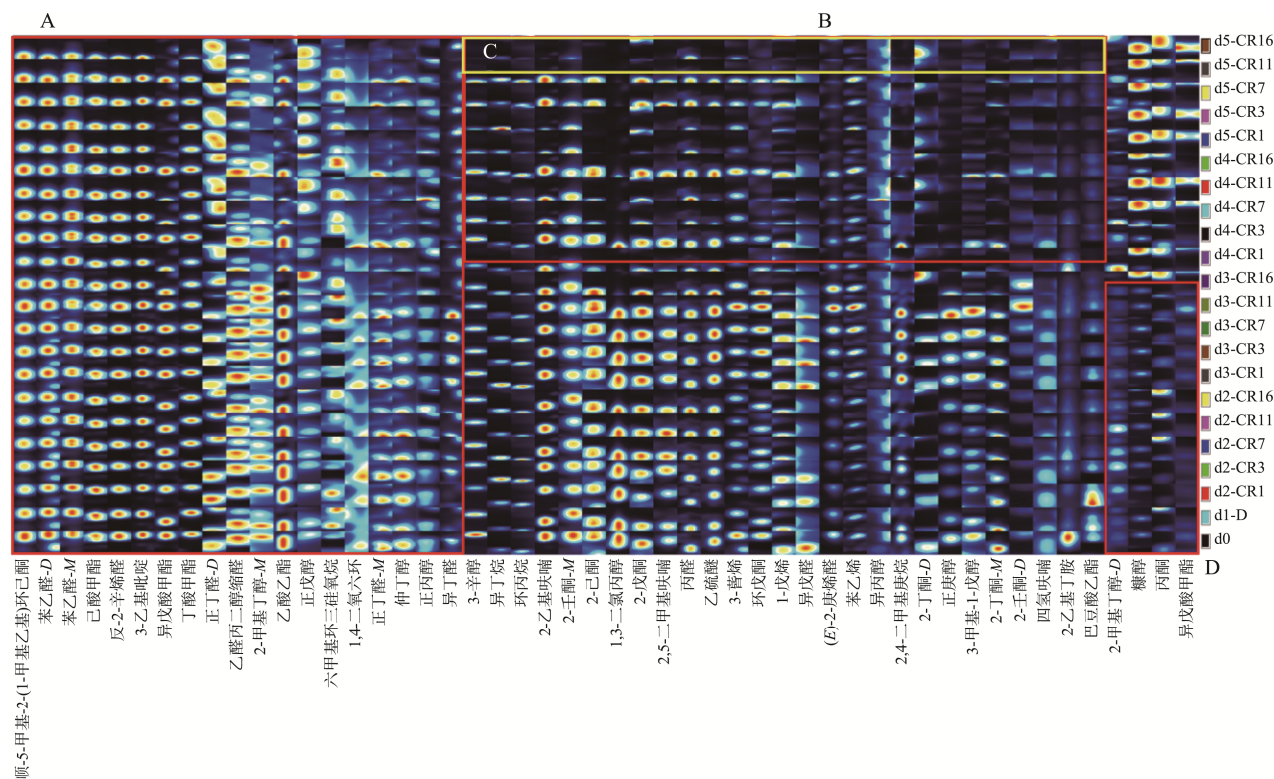


图 3 太平洋牡蛎流通过程中 VOCs 的指纹图谱
Fig.3 Fingerprint of VOCs of *Crassostrea gigas* during the circulation process

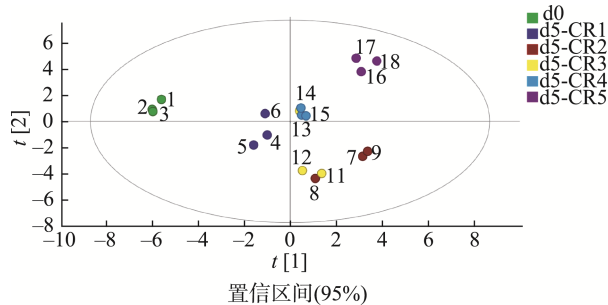


图 4 太平洋牡蛎流通中挥发性物质 PCA 得分散点图
Fig.4 Scatter plot of volatile substance PCA scores in *Crassostrea gigas* during the circulation process

为了更好地反映不同处理方法处理的样品与原始样品之间的差异,建立了正交偏最小二乘法判别分析(partial least squares discrimination analysis, OPLS-DA)模型。OPLS-DA 模型是一种有监督的多变量数据分析方法,它反映了代谢产物表达与样本类别之间的关系,实现对样本类别的预测。图 5A 是太平洋牡蛎在 d0、d5-CR1、d5-CR2、d5-CR3、d5-CR4 和 d5-CR5 样品的 OPLS-DA 得分图。由图 5A 可以看出 6 组太平洋牡蛎在 OPLS-DA 得分图中得到了非常清晰的区分效果,每个组别的数据都有很好的区分。OPLS-DA 模型的稳健性评估如图 5B 所示,由图 5B 可知在随机进行的 200 次置换检验中,左边模拟的值都低于最右边的真实值,表明构建的模型稳健。从构建的

OPLS-DA 得分图中可以发现, d0、d5-CR1、d5-CR2、d5-CR3、d5-CR4 和 d5-CR5 样品的样品可以得到很好的分离。得分图上 $t[1]$ 和 $t[2]$ 方向上可以被明确的区分开。

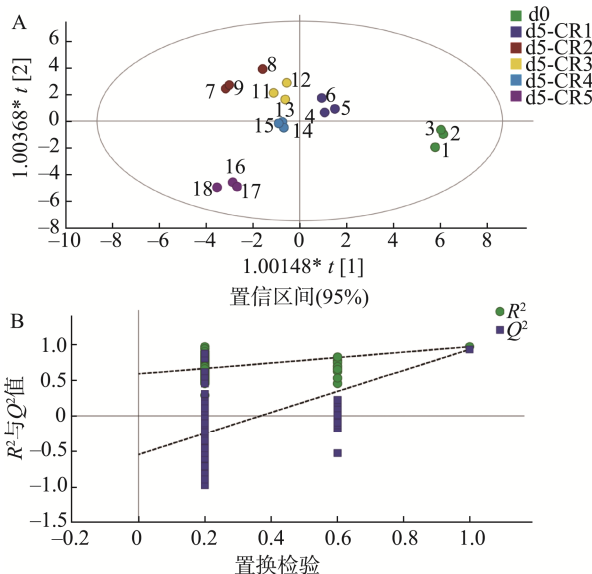


图 5 太平洋牡蛎流通中挥发性物质 OPLS-DA 得分散点图(A)及置换检验结果(B)
Fig.5 Scatter plot of OPLS-DA scores for volatile substances (A) and displacement test results (B) in *Crassostrea gigas* during the circulation process

2.5 差异风味物质筛选

通过 OPLS-DA 的变量投影重要度 (variable importance for the projection, VIP) 对不同降温速率下无水保活过程中太平洋牡蛎的差异风味物质进行筛选, 多元统计分析以 VIP>1 的代谢物作为差异代谢物。本研究结果如表 3 所示。以 VIP>1 为筛选标准, 共筛选出 25 种差异风味物质, 可作为区分不同降温速率对无水保活过程中潜在差异物质, 分别是丙醛、1,4-二氧六环、反-2-辛烯醛、苯乙醛-D、3-萜烯、苯乙烯、2-戊酮、2-壬酮-M、乙酸乙酯、(E)-2-庚烯醛、糠醇、2-壬酮-D、正戊醇、丁酸甲酯、2-丁酮、3-乙基吡啶、六甲基环三硅氧烷、2-乙基丁胺、巴豆酸乙酯、四氢呋喃、丙酮、正丁醛-M、异丁烷、乙醛丙二醇缩醛和环丙烷。

表 3 差异挥发性风味物质
Table 3 Differentially volatile flavor compounds

序号	化合物名称	VIP	序号	化合物名称	VIP
1	丙醛	1.49275	14	丁酸甲酯	1.09721
2	1,4-二氧六环	1.46930	15	2-丁酮	1.08946
3	反-2-辛烯醛	1.42431	16	3-乙基吡啶	1.08869
4	苯乙醛-D	1.41151	17	六甲基环三硅氧烷	1.07711
5	3-萜烯	1.36858	18	2-乙基丁胺	1.07098
6	苯乙烯	1.33066	19	巴豆酸乙酯	1.05328
7	2-戊酮	1.32644	20	四氢呋喃	1.04496
8	2-壬酮-M	1.30930	21	丙酮	1.02993
9	乙酸乙酯	1.30169	22	正丁醛-M	1.02920
10	(E)-2-庚烯醛	1.24273	23	异丁烷	1.02554
11	糠醇	1.24094	24	乙醛丙二醇缩醛	1.02519
12	2-壬酮-D	1.21871	25	环丙烷	1.00581
13	正戊醇	1.11066			

3 讨论

为了提高太平洋牡蛎质量并增加其贸易链价值, 鲜活太平洋牡蛎的净化和保存/运输是重要手段。净化是供人类食用的太平洋牡蛎必需的过程, 无水保活是太平洋牡蛎流通中的主要手段。而太平洋牡蛎流通中经常受到温度变化的影响, 在流通中是否可以保持在冷藏条件下是非常重要的。不当的温度处理会对太平洋牡蛎的风味品质造成影响。本研究结果表明净化中的不同降温速率处理后无水保活过程中太平洋牡蛎挥发性风味物质具有较大差异, 其中醇类与醛类物质在太平洋牡蛎流通中主导地位, 此研究结果与 LENILTON 等^[26]、林恒宗^[7]的研究结果一致。醇类物质是由脂肪氧化, 氨基酸代谢或者是碳水化合物代谢产生的, 一般来说饱和醇是在加热过

程中脂肪经氧化分解生成的或是由羰基化合物还原而生成的, 因而阈值较高, 而不饱和醇的阈值较低对水产品的风味会产生一定影响^[27]。如表 3 所示, 本研究鉴定出糠醇和正戊醇是牡蛎流通过程中差异挥发性风味物质, 可用于区分流通中太平洋牡蛎风味差异。它可能带来一种轻微的果香或甜味, 与其他风味成分(如硫化物、醛类、酮类等)相互作用。

挥发性醛类化合物为鲜活太平洋牡蛎主要香气来源, 其具有令人愉悦的气味, 如脂肪味、奶油味、水果香味、草香以及麦芽香味等^[10]。进一步分析可知醛类物质一般是甘油三酯自动氧化降解的产物或者是不饱和脂肪酸中碳碳双键氧化后产生的氢过氧化物, 一般来说醛类物质的阈值较低, 但是对风味的贡献较大, 尤其是 C6-C12 饱和醛类物质^[28]。如表 3 所示, 本研究中鉴定出差挥发性风味物质包括丙醛、苯乙醛、反-2-辛烯醛、(E)-2-庚烯醛、正丁醛。在牡蛎中, 丙醛可能来源于脂质的氧化降解。低浓度的丙醛会给牡蛎增添一些果香或草香的细微味道, 使牡蛎的风味更加复杂和诱人。苯乙醛牡蛎中, 可能为其增添一种微妙的花香或果香。苯乙醛的香气与牡蛎本身的海洋风味相结合, 可能使牡蛎的香气更加独特和迷人。反-2-辛烯醛具有典型的油脂氧化气味, 如果含量过高, 可能会使牡蛎产生不愉快的“陈腐”味, 影响其品质和口感。正丁醛在牡蛎中也可能来源于脂质的氧化。它们可能给牡蛎带来一种轻微的刺激性和油脂氧化味, 影响牡蛎的整体风味。(E)-2-庚烯醛的气味可能较为微妙, 但在一定浓度下可能会给牡蛎带来一种不愉快的油脂味^[7]。本研究中苯乙醛、反-2-辛烯醛、正丁醛在牡蛎流通过程中无明显变化, 丙醛随着降温速率的增加而减少, 表明随着降温速率的增加牡蛎的鲜味相对减少。

酯类化合物是由醇类或者是酸类物质经过酯化形成的, 并且基本是以乙酯类为主。一般而言, 短链酸形成的酯具有水果味, 如乙酸乙酯。而长链酸形成的酯具有轻微的油脂味^[29]。酮类物质的来源有不同的说法, 一种来源可能是由于不饱和脂肪酸的热氧化或降解产生。另一种来源可能是氨基酸的降解、美拉德反应和微生物氧化等产生的。一般来说酮类被认为呈桉叶味、脂肪味和焦燃味, 并且随着碳链的增长会表现出更强的花香特征。此外也有报道酮类对腥味物质可能有增强作用^[30]。如表 3 所示, 本研究中主要的差异挥发性风味物质包括 2-戊酮、2-壬酮、2-丁酮与丙酮。其中丙酮随着降温速率的增加而明显增加, 可能原因是流通过程中微生物快速增长, 代谢活动需分解羟基类化合物, 从而导致风味品质逐渐下降。

4 结论

本研究利用 GC-IMS 对太平洋牡蛎流通过程中挥发

性风味物质进行了测定分析。共鉴定出 45 种挥发性化合物。GC-IMS 分析结果表明, 净化过程中不同的降温速率对太平洋牡蛎无水保活过程中的风味有显著影响, 且降温速率越快, 越容易产生不利的挥发性风味物质。其中醛类物质含量在无水保活第 3、4 d 尤为增加明显, 而酮类等产生愉悦风味的物质减少。PCA 和 OPLS-DA 模型可区分不同的降温速率后太平洋牡蛎无水保活过程中样品风味差异, 通过 VIP 共筛选出 25 种差异性风味物质, 包括反-2-辛烯醛、正丁醛、2-丁酮与丙酮等物质, 可作为区分太平洋牡蛎流通过程中的潜在生物标志物。

本研究建立了太平洋牡蛎流通过程中挥发性风味的可视化指纹图谱, 阐明了净化过程中不同降温速率对太平洋牡蛎挥发性风味的影响, 为太平洋牡蛎流通过程中品质的监测提供一定的理论依据。

参考文献

- [1] HOUCKE J, MEDINA I, MAEHRE HK, *et al.* The effect of algae diets (*Skeletonema costatum* and *Rhodomonas baltica*) on the biochemical composition and sensory characteristics of Pacific cupped oysters (*Crassostrea gigas*) during land-based refinement [J]. *Food Research International*, 2017, 100(Part 1): 151–160.
- [2] BI SJ, XUE CH, WEN YQ, *et al.* Comparative study between triploid and diploid oysters (*Crassostrea gigas*) on non-volatile and volatile compounds [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2023, 179: 114654.
- [3] PARDÍO-SEDAS V. Influence of ozone depuration on the physical properties of fresh American oysters (*Crassostrea virginica*) [J]. *Processing and Impact on Active Components in Food*, 2015: 455–461. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404699-3.00055-X>
- [4] BI SJ, XUE CH, WEN YQ, *et al.* Effects of cooling rates during depuration on the quality of Pacific oysters (*Crassostrea gigas*) at anhydrous preservation stage [J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 17: 100606.
- [5] GERET F, BURGEOT T, HAURE J, *et al.* Effects of low-dose exposure to pesticide mixture on physiological responses of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas* [J]. *Environmental Toxicology*, 2013, 28(12): 689–699.
- [6] JIANG Z, WANG X, RASTRICK SPS, *et al.* Metabolic responses to elevated pCO₂ in the gills of the Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) using a GC-TOF-MS-based metabolomics approach [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part D. Genomics and Proteomics*, 2019, 29: 330–338.
- [7] 林恒宗. 太平洋牡蛎人工海水净化及生态冰温保活中品质变化规律研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2022.
LIN HZ. Study on the quality change laws of artificial seawater purification and ecological ice-temperature preservation of Pacific oysters [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2022.
- [8] 刘文, 张悦容, 张腾军, 等. 牡蛎体液风味物质的 GC-MS 分析[J]. *核农学报*, 2013, 27(1): 81–87.
- [9] LIU W, ZHANG YR, ZHANG TJ, *et al.* GC-MS analysis of flavor compounds in oyster hemolymph [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2013, 27(1): 81–87.
- [10] LU YY, TEO JN, LIU SQ, *et al.* Fermented shellfish condiments: A comprehensive review [J]. *Comprehensive Reviews Food Science and Food Safety*, 2022, 21(5): 4447–4477.
- [11] WANG X, ROGERS KM, LI Y, *et al.* Untargeted and targeted discrimination of honey collected by *Apis cerana* and *Apis mellifera* based on volatiles using HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(43): 12144–12152.
- [12] MA TT, WANG Q, WEI PY, *et al.* EGCG-gelatin biofilm improved the protein degradation, flavor and micromolecule metabolites of tilapia fillets during chilled storage [J]. *Food Chemistry*, 2022, 375: 131662.
- [13] 孟楠, 郝丽莉, 王昕岑, 等. 不同温度胁迫条件下太平洋牡蛎挥发性化合物的变化[J]. *现代食品科技*, 2024, 40(2): 265–272.
MENG N, HAO LL, WANG XC, *et al.* Changes in volatile compounds of Pacific oysters under different temperature stress conditions [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2024, 40(2): 265–272.
- [14] ALFARO AC, NGUYEN TV, MELLOW D. A metabolomics approach to assess the effect of storage conditions on metabolic processes of New Zealand surf clam (*Crassula aequilatera*) [J]. *Aquaculture*, 2019, 498: 315–321.
- [15] FUHRMANN M, DELISLE L, PETTON B, *et al.* Metabolism of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, is influenced by salinity and modulates survival to the Ostreid herpesvirus OSHV-1 [J]. *Biology Open*, 2018, 7(2): 28134.
- [16] PATRÍCIA A, ANA LM, MARIA LET, *et al.* Effects of depuration on metal levels and health status of bivalve molluscs [J]. *Food Control*, 2015, 47: 493–501.
- [17] WAN W, QIN Y, SHI GY, *et al.* Corrigendum to “Genetic improvement of aquaculture performance for tetraploid Pacific oysters, *Crassostrea gigas*: A case study of four consecutive generations of selective breeding” [J]. *Aquaculture*, 2024, 591: 741099.
- [18] CHINNADURAI S, ELAVARASAN K, GEETHALAKSHMI V, *et al.* Temperature, salinity and body-size influences depuration of heavy metals in commercially important edible bivalve molluscs of India [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135879.
- [19] KUNILI IE. Comparative analysis of the efficiency of different commercial depuration systems and the evaluation of species-specific depuration conditions in bivalve mollusc production [J]. *Aquacultural Engineering*, 2024, 107: 102468.
- [20] JIANG Y, JIAO H, SUN P, *et al.* Metabolic response of *Scapharca subcrenata* to heat stress using GC/MS-based metabolomics [J]. *PeerJ*, 2020, 8: e8445.
- [21] KIM BM, KIM K, CHOI IY, *et al.* Transcriptome response of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas* susceptible to thermal stress: A comparison with

- the response of tolerant oyster [J]. *Molecular & Cellular Toxicology*, 2017, 13(1): 105–113.
- [21] KIRWAN JA, BRENNAN L, BROADHURST D, *et al.* Preanalytical processing and biobanking procedures of biological samples for metabolomics research: A white paper, community perspective (for “precision medicine and pharmaco metabolomics task group”-the metabolomics society initiative) [J]. *Clinical Chemistry*, 2018, 64(8): 1158–1182.
- [22] 林恒宗, 梁志源, 秦小明, 等. 基于 GC-MS 鉴别活体太平洋牡蛎不同流通阶段气味特征变化[J]. *食品科学*, 2023, 44(2): 1–14.
- LIN HZ, LIANG ZY, QIN XM, *et al.* Gas chromatography-mass spectrometry identification of changes in odor characteristics of live *Crassostrea gigas* during different circulation stages [J]. *Food Science*, 2023, 44(2): 1–14.
- [23] 韩亚平, 苟永桢, 李芬, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱法的不同地区驴乳粉挥发性风味物质指纹图谱分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(23): 155–162.
- HAN YP, GOU YZ, LI F, *et al.* Fingerprint analysis of volatile flavor compounds in donkey milk powder from different regions based on gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(23): 155–162.
- [24] WANG S, CHEN H, SUN B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126158.
- [25] 赵志平, 张盛源, 陈泓帆, 等. 基于 GC-IMS 和电子鼻分析牛肉腐败进程中挥发性风味物质的变化[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(11): 1–18.
- ZHAO ZP, ZHANG SY, CHEN HF, *et al.* Changes of volatile flavor substances of beeves in spoilage process based on gas chromatography-ion mobility spectrometry and electronic nose [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(11): 1–18.
- [26] LENILTON SS, ANA CF, FERNANDA F, *et al.* Volatile organic compounds profile obtained from processing steps of Pacific oysters (*Crassostrea gigas*) as perspective for food industry [J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2020: 1–13. DOI: 10.1080/10498850.2019.1708833
- [27] MIYASHITA K, UEMURA M, HOSOKAWA M. Effective prevention of oxidative deterioration of fish oil: Focus on flavor deterioration [J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2018, 9: 209–226.
- [28] HOUCKE J, MEDINA I, LINSSEN J, *et al.* Biochemical and volatile organic compound profile of European flat oyster (*Ostrea edulis*) and Pacific cupped oyster (*Crassostrea gigas*) cultivated in the Eastern Scheldt and Lake Grevelingen, the Netherlands [J]. *Food Control*, 2016, 68: 200–207.
- [29] WIJAYASEKARA KN, WANSAPALA J. Comparison of a flavor enhancer made with locally available ingredients against commercially available mono sodium glutamate [J]. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 2020: 100286. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2020.100286>
- [30] POGODA B, BUCK BH, SABOROWSKI R, *et al.* Biochemical and elemental composition of the offshore-cultivated oysters *Ostrea edulis* and *Crassostrea gigas* [J]. *Aquaculture*, 2013, 400–401: 53–60.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)