

尼罗罗非鱼暂养阶段挥发性成分的变化

杜伟光^{1,2}, 李小定^{1,2,*}, 王术娥^{1,2}, 熊善柏^{1,2}, 付娜^{1,2}, 王红梅^{1,2}, 胡芬^{1,2}, 杨晓波^{1,2}, 龚霞¹

(1. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070;

2. 国家大宗淡水鱼加工技术研发专业分中心(武汉), 湖北 武汉 430070)

摘 要: 以尼罗罗非鱼为原料, 通过固相微萃取和气质联用仪对挥发性成分进行萃取和分离鉴定, 测定尼罗罗非鱼肉的气味组成, 并对暂养阶段的挥发性成分变化做初步分析。结果表明: 从尼罗罗非鱼肉中检测出挥发性醛类、烷烃类、芳烃类、醇类、酯类和烯类等 31 种有效成分, 其中含量由高到低依次为醛类、芳烃类和烷烃类, 暂养初期和末期分别占挥发性化合物总量的 36.97%、17.85%、20.70% 和 44.49%、34.65%、8.66%。暂养时间为 8d 时, 辛醛和壬醛含量有明显的下降, 有利于脱除不良风味; 辛三烯和环己烯同时未检出, 消除了不良气味的潜在因素; 苯甲醛、苯环芳烃类物质含量相对于 0d 也有一定程度的增加, 这有利于罗非鱼良好风味的形成。

关键词: 尼罗罗非鱼; 暂养; 挥发性成分; 固相微萃取; 气质联用

Changes of Volatile Components in Nile Tilapia during Purging Process

DU Wei-guang^{1,2}, LI Xiao-ding^{1,2,*}, WANG Shu-e^{1,2}, XIONG Shan-bai^{1,2}, FU Na^{1,2}, WANG Hong-mei^{1,2},

HU Fen^{1,2}, YANG Xiao-bo^{1,2}, GONG Xia¹

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. Sub Centre (Wuhan) of National Technology and R&D of Staple Freshwater Fish Processing, Wuhan 430070, China)

Abstract: The volatile compounds in the muscle of *Tilapia nilotica* during 12 days of purging in autumn were extracted by solid phase micro-extraction (SPME) and analyzed by gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). Totally 31 kinds of volatile compounds were isolated and identified including aldehydes, hydrocarbons, Kwai alkenes, aromatic hydrocarbons, alcohols, esters, terpenes, and others, in which aldehydes, aromatic hydrocarbons and hydrocarbons were the top three most abundant compounds, with a relative level to total volatile compounds of 36.97%, 17.85%, 20.70% at the beginning of the purging period and 44.49%, 34.65%, 8.66% at the end of the purging period, respectively. After 8 days of purging, the contents of octanal and nonanal significantly decreased, and neither octatriene nor cyclohexene were detected, which is desirable for the elimination of undesirable odor. Meanwhile, the contents of benzaldehyde and aromatic benzene ring increased, which was helpful in promoting the formation of desirable flavor in tilapia.

Key words: *Tilapia nilotica*; purging; volatile compound; solid phase micro-extraction; gas chromatography-mass spectrometry

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)14-0215-04

罗非鱼(tilapia)为一种中小形鱼, 是世界水产业重点科研培养的淡水养殖鱼类, 被誉为未来动物性蛋白质的主要来源之一。罗非鱼具有食性杂、耐低氧、不耐低高温、繁殖强等特点, 已成为世界性的主要养殖鱼类。湖北引进的罗非鱼有两种: 莫桑比克罗非鱼和尼罗罗非鱼。我国加工的罗非鱼产品只占罗非鱼当年总产量的 13.3%, 与世界水产品加工和综合利用方面的差距十

分明显, 并且存在罗非鱼质量保证、标准控制体系与风险评估技术缺乏、基础研究薄弱、高品质的罗非鱼出口产品较少等问题^[1]。

罗非鱼不仅味道鲜美、肉质细嫩、含有多种不饱和脂肪酸和丰富的蛋白质, 还具有特有的风味, 这些风味的感官特性主要通过挥发性成分表现出来。国内外对鱼肉中挥发性成分的研究主要有: 动态顶空技术与气

收稿日期: 2010-09-25

基金项目: 国家现代农业产业技术体系建设专项(nycytx-49-23)

作者简介: 杜伟光(1984—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水产品加工及油脂。E-mail: dwg361@163.com

* 通信作者: 李小定(1968—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为天然产物化学。E-mail: lixd@mail.hzau.edu.cn

质联用的分析方法、同时蒸馏萃取技术与气质联用的分析方法、固相微萃取技术与气质联用的分析方法以及多种提取技术结合与气质联用的分析方法^[2]。目前,挥发性成分主要通过固相微萃取进行提取,并利用气质联用仪进行分离测定^[3]。

鱼肉中挥发性成分种类繁多,对鱼肉的风味形成有重要作用。鱼类在加工前的暂养可以改变挥发性成分组成和含量,所以有必要研究罗非鱼加工前的暂养时间对罗非鱼风味的影响。本实验采用固相微萃取装置提取挥发性成分,利用气质联用仪分析鉴定,为探明我国罗非鱼暂养过程中各种挥发性成分的变化提供初步数据,并为今后如何改善不良风味提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 原料

鲜活尼罗罗非鱼,购自武汉白沙洲水产品市场,每尾质量约400g。

1.2 仪器与设备

GZX-9070MBE数显鼓风干燥箱 上海博迅实业医疗设备厂; 57328-U 型PDMS萃取头 美国Supelco公司; 6890N-5975B型气质联用仪 美国安捷伦科技公司。

1.3 方法

1.3.1 暂养条件

秋季暂养,取鲜活、数量相同且体质量相近的尼罗罗非鱼分别置于3个完全相同的水箱中,每天换2/3的自来水,所用自来水需提前1d在阳光下曝晒除氯,通氧量25mL/min,不予喂食。暂养初,分别从3个水箱中随机各取1条,测定尼罗罗非鱼肉中各种挥发性成分含量,记为0d;以后连续每隔2d,随机从3个水箱中分别取样(2、4、6、8、10、12d)测定^[4]。

1.3.2 样品制备

秋季取样,去除鱼鳞、内脏、鳃部,将血污和杂质清洗干净,去刺,将试样搅碎。

1.3.3 挥发性成分测定

称取3g样品,加入7mL饱和食盐水,置于15mL装有微型磁力搅拌子的顶空瓶中,把固相微萃取针管插入顶空瓶中。在50℃、180r/min磁力搅拌条件下,顶空萃取50min,迅速用于气质联用仪分析,250℃解吸5min。

1.3.4 色谱条件

DB-5毛细管色谱柱(60m×250μm, 0.25μm);程序升温:30℃保持2min,以5℃/min升到60℃保持2min,再以5℃/min升到150℃保持2min,最后以3℃/min到250℃保持2min;进样口温度:250℃;载气:He,流量为3mL/min;不分流进样^[5]。

1.3.5 质谱条件

传输线温度280℃;离子源温度230℃;四级杆温度150℃;扫描范围: m/z 45~400;电离电压70eV。

1.3.6 数据处理

定性:挥发性化合物经通过NIST 08标准谱图库检索确认,且仅当正反匹配度大于80(最大值为100)的鉴定结果才给出物质名称。SPSS软件分析数据的显著性。定量:采用面积归一化法定量。

2 结果与分析

2.1 尼罗罗非鱼所含挥发性组分种类及其暂养期间含量变化

表1 挥发性组分种类及暂养期间各阶段含量变化
Table 1 Volatile compound groups and their changes in Nile tilapia during 12-day purging

种类	峰面积/10 ⁸						
	0d	2d	4d	6d	8d	10d	12d
醛类	2.34	1.89	1.70	3.28	1.49	1.63	2.26
芳烃类	1.13	1.66	1.22	1.53	1.20	1.20	1.76
烷烃类	1.31	0.50	0.58	0.39	0.42	0.49	0.44
醇类	0.43	0.43	0.32	0.14	—	0.13	0.21
酯类	0.23	0.05	0.04	—	—	0.01	—
烯类	0.89	1.85	0.93	1.45	0.17	0.18	0.41

注:—,未检测出。下同。

由表1可知,罗非鱼肉中挥发性成分主要是醛类、烷烃类、芳香烃类、烯类、醇类和酯类等31种有效成分,其中醛类、芳烃类、烷烃类以及烯类占挥发性成分的89.57%~100%。在暂养初期,醛类、芳烃类、烷烃类以及烯类依次占挥发性成分总量的36.97%、17.85%、20.70%和14.06%,12d时所占比例依次是44.49%、34.65%、8.66%和8.07%,其他挥发性成分,如酯类和醇类等,所占比重较小。根据各类成分所占比例、阈值大小以及风味特征,可知罗非鱼肉中的气味主要由挥发性醛类和醇类形成^[6]。

挥发性醛类占罗非鱼肉中挥发性成分比例最大,为29.62%~48.31%,醇类为0~6.79%。一些醛类会与醇类等协同呈现出令人不愉快的草腥味和泥土味^[6]。由表1可见,从两种挥发性成分的绝对含量(峰面积值)来看:暂养过程中,醛类含量先下降,在6d时含量陡然上升,8d时又下降至最低,随后出现上升趋势,在12d时接近0d时含量;暂养过程中,醇类含量先缓慢后急速下降,8d时下降至最低,后出现上升趋势。所以暂养天数以8d为佳。

2.2 暂养过程对挥发性成分变化的影响

表2 暂养过程中挥发性成分变化
Table 2 Change of main volatile compounds in Nile tilapia during 12-day purging

挥发性成分	峰面积($\times 10^8$)						
	0d	2d	4d	6d	8d	10d	12d
己醛	0.86	1.15	0.97	0.95	1.11	0.84	1.20
庚醛	0.32	0.16	0.14	0.41	0.14	0.16	0.20
苯甲醛	0.19	0.15	0.16	0.18	0.10	0.16	0.13
辛醛	0.26	0.12	0.13	0.45	0.11	0.13	0.17
壬醛	0.63	0.27	0.26	1.25	0.03	0.33	0.53
葵醛	0.04	0.03	0.03	0.04	—	—	0.03
十二醛	0.03	—	—	—	—	—	—
甲苯	0.91	0.90	0.32	0.62	0.32	0.38	0.86
2-丁烯苯	0.05	—	—	—	—	—	—
萘	0.17	0.76	0.90	0.91	0.89	0.82	0.90
环硅氧烷	1.12	0.35	0.45	0.20	0.32	0.41	0.30
苯乙烷	—	—	0.04	0.06	0.03	—	0.08
十三烷	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	—	—
十四烷	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
十五烷	0.08	0.05	0.049	0.06	0.03	0.04	0.04
十六烷	0.02	0.02	—	0.01	0.01	0.01	—
十七烷	0.03	0.02	0.02	0.01	—	0.01	0.01
三十一烷	—	0.02	—	—	—	—	—
2-乙基-1-己醇	0.29	0.31	0.22	—	—	0.13	0.17
环辛醇	0.08	0.09	0.09	0.14	—	—	0.04
1-苯氧基-2-丙醇	0.06	0.02	0.01	—	—	—	—
丙烯酸己酯	0.02	—	—	—	—	—	—
己二酸己酯	0.22	—	—	—	—	0.01	—
丁内酯	—	0.02	0.03	—	—	—	—
丙酸辛酯	—	0.03	—	—	—	—	—
2-甲硫基-苯并噻唑	0.06	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
苯烯	—	0.13	0.02	0.14	0.09	0.08	0.14
β -月桂烯	—	—	—	0.03	—	—	—
D-柠檬烯	0.79	1.60	0.86	1.16	0.08	0.09	0.24
辛三烯	0.03	—	—	0.02	—	—	0.01
环己烯	0.07	0.10	0.05	0.09	—	—	0.02

2.2.1 罗非鱼肉中的羰基化合物的风味特征

挥发性醛类是大部分为 $C_6 \sim C_{12}$ 的醛类, 如己醛、庚醛、辛醛、壬醛、葵醛、苯甲醛和十二醛等。Lindsay^[7]和 Josephson 等^[8]认为: 己醛、1-辛烯-3-醇、1,5-辛二烯-3-醇、2,5-辛二烯-1-醇等 C_6 、 C_8 的羰基化合物、醇类和鱼肉气味相关。由表2可知, 产生青草味的己醛和辛醛中, 己醛含量较高, 且阈值($4.5 \mu\text{g/kg}$)较低^[9], 是罗非鱼肉草腥味的重要相关物质。己醛和辛醛分别在10d和8d时含量为最低, 考虑到10d时醛类含量比8d时高, 且10d时壬醛含量显著高于8d, 所以暂养时间8d为佳。壬醛是产生罗非鱼肉腥味的的重要相关物质。暂养初期, 壬醛含量占醛类总量的27.04%, 随暂养时间增加含量逐渐降低, 6d时出现陡然上升, 到8d时达到最低值, 之后稍有上升。苯甲醛含量虽远低于己醛, 但阈值($0.07 \mu\text{g/kg}$)也比己醛低得多, 可产生令人愉快的杏仁香、坚果香和水果香^[10]。苯甲醛含量随

暂养时间增加变化较为稳定, 暂养过程中相对百分含量增加, 4、6、8d和10d的值均大于0d。另外, 2,4-葵二烯醛具有油炸食品的脂香味, (E,E)-2,4-庚二烯醛、(E)-2-壬烯醛能产生瓜果类香气, 它们含量较低, 对鱼的风味成分起加和作用。

综合上述各类醛类含量及气味特征分析, 暂养时间以8d为佳。另外, 鱼脂质中的多不饱和脂肪酸经特定脂肪氧合酶作用而衍生出的挥发性羰基化合物和醇类对鱼肉的气味有很大贡献^[11], 可与暂养期间脂肪酸种类含量变化结合做分析。已经有相关文献做了研究, 如己醛是 ω -6脂肪酸过氧化物降解的主要产物; 辛醛、壬醛是油酸氧化的产物^[12]。

2.2.2 罗非鱼肉中的醇类化合物的风味特征

检出的醇类化合物主要有2-乙基-1-己醇、环辛醇和1-苯氧基-2-丙醇等。一般地, 新鲜鱼肉中挥发性醇类气味品质较为柔和。饱和醇类的阈值较高, 因此除非它们以高浓度存在, 否则对鱼肉的风味贡献很小^[13]。由表2可以看出, 检测出的醇类物质中2-乙基-1-己醇占醇类含量比例最大, 对罗非鱼肉的风味有一定贡献。醇类中的环辛醇及1-苯氧基-2-丙醇等不饱和醇, 香气阈值一般较低, 具有蘑菇香气和类似金属味, 对肉类风味的形成有一定作用。暂养前期, 两者的含量也较为稳定, 至6d时陡然上升, 后又恢复正常水平, 并有上升趋势。综合以上醇类含量及气味特征, 暂养时间以6d左右为宜。

2.2.3 罗非鱼肉中的其他化合物的风味特征

检测出的烷烃($C_{13} \sim C_{17}$)含量较低, 且阈值较高, 对整体风味贡献不大^[14]。检测出的烃类物质主要来源于脂肪酸烷氧基的均裂。检测出的烯类主要有D-柠檬烯、环己烯、辛三烯和月桂烯等。D-柠檬烯对鱼肉的香味形成有一定的作用, 暂养前期波动较大, 前期含量较后期大, 在6d时含量最高, 6d后降低明显。辛三烯和环己烯在一定条件下可转化成醛或酮, 是腥味的潜在因素, 它们在8、10d时同时未检出, 6d时含量较高, 其中辛三烯在暂养过程中任何时段都比0d时要低。检测出的苯类有甲苯、萘和2-丁烯苯, 其中甲苯和萘占苯类很大比重。甲苯是鱼肉中典型香味挥发性化合物, 可能是类胡萝卜素降解的产物, 也可能是糖或者氨基酸的热降解形成的^[15], 暂养初期含量最高, 0、2d时含量相当, 之后有先下降后上升的大致趋势, 6d时含量突然上升; 萘具有香樟气味, 对鱼肉风味有一定的影响^[16], 萘含量随暂养时间增加而增加, 在4、6d和8d时含量相当, 之后变化不大。由此, 检测出的苯类物质对鱼肉香味形成有一定影响, 它的百分含量先是呈增大的趋势, 6d是一个转折点, 达到最高含量而后大幅度下降后缓慢上升。检测出的酯类物质含量很少, 可

能对罗非鱼的清香味会产生一定的作用。

总之,虽然草腥味、腥臭味等不良风味物质和香气物质并不能在相同暂养时间达到最理想的含量,但本着以最大限度消除不良风味,并能保证一定良好风味为原则,对罗非鱼暂养时间做出适宜判定。在暂养过程中,与0d相比,8d时醛类含量明显下降($P < 0.05$),这有利于不良气味的脱除;醇类、烯类等物质也随着暂养天数的增加而逐渐减少甚至消失;8d时各类挥发性成分含量则较为合理,所以暂养期为8d左右为佳。

3 结 论

对罗非鱼暂养过程挥发性成分的变化表明:暂养时间为8d时,辛醛和壬醛含量有明显的下降,有利于脱除不良风味;辛三烯和环己烯同时未检出,消除了不良气味的潜在因素;苯甲醛、苯环芳烃类物质百分含量相对于0d也有一定程度的增加,其中苯甲醛可产生清香或类黄瓜香的气味。样品的处理方法不同可能会对挥发性成分的测定有所影响,有待进一步研究确定;需要进一步做暂养期间的感官评价,可以为挥发性成分及风味形成做出进一步判定。

参考文献:

- [1] 朱华平,卢迈新,黄樟翰,等.我国罗非鱼加工的现状、产业化发展的优势和提高出口竞争力的措施[J].水产科技,2009(5):11-14.
- [2] 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.
- [3] HAU Y C, CHI W Y, JOO-SHIN K, et al. Static headspace analysis-olfactometry (SHA-O) of odor impact components in salted-dried white herring (*Ilisha elongata*)[J]. Food Chemistry, 2007, 104(2): 842-851.
- [4] GIORGIO P, GIOVANNI M T, PHILIP J M, et al. Biometric, nutritional and sensory characteristic modifications in farmed Murray cod (*Maccullochella peelii peelii*) during the purging process[J]. Aquaculture, 2009, 287(3/4): 354-360.
- [5] 杨玉平,熊光权,程薇,等.顶空固相微萃取与气质联用法分析鲢鱼体中的挥发性成分[C].武汉:中国水产学会学术年会,2009:140-146.
- [6] 章超桦,平野敏行,铃木健,等.鲫的挥发性成分[J].水产学报,2000(4):354-358.
- [7] LINDSAY R C, JOSEPHSON D B, STUIBER D A. Identification of compounds characterizing the aroma of fresh whitefish[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1983, 31(2): 326-330.
- [8] JOSEPHSON D B, LINDSAY R C, STUIBER D A. Variations in the occurrences of enzymically derived volatile aroma compounds in salt and freshwater fish[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1984, 32(6): 1344-1347.
- [9] 王怡娟,娄永江,陈梨柯.养殖美国红鱼鱼肉中挥发性成分的研究[J].水产科学,2009(6):303-307.
- [10] JOHNSON B, MASON M E, HAMMING M C. Volatile components of roasted peanuts: the major monocarbonyls and some noncarbonyl components[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1967, 15(1): 66-70.
- [11] 何雄,薛长湖,杨文鸽,等.罗非鱼鳃组织中脂肪氧合酶的性质研究[J].水产科学,2005(7):15-19.
- [12] SPANIER A M, DRUMM T D. Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef during storage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39(2): 336-343.
- [13] MARGOT W B, WERNER G.. Stereochemistry of the cleavage of the 10-hydroperoxide isomer of linoleic acid to 1-octen-3-ol by a hydroperoxide lyase from mushrooms (*Psalliota bispora*)[J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Lipids and Lipid Metabolism, 1984, 795(1): 163-165.
- [14] JOSEPHSON D. Enzymatic hydro-peroxide initiated effects in fresh fish[J]. Journal of Food Science, 1985, 52(3): 596-600.
- [15] 吴海燕,解万翠,杨锡洪,等.固相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定腌制金丝鱼挥发性成分[J].食品科学,2009,30(18):278-281.
- [16] 赵庆喜,薛长湖,徐杰,等.微波蒸馏-固相微萃取-气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用分析鳊鱼鱼肉中的挥发性成分[J].色谱,2007(2):267-271.