两种鲟鱼卵的鲜味相关物质含量比较分析

高露姣¹,夏永涛^{2,3},黄艳青¹,宋 超¹,庄 平¹,张 涛¹,师 伟³ (1.中国水产科学研究院东海水产研究所,农业部海洋与河口渔业资源及生态重点开放实验室,上海 200090; 2.中国水产科学研究院,北京 100039; 3.杭州千岛湖鲟龙科技开发有限公司,浙江 杭州 311700)

摘 要:比较分析俄罗斯鲟和西伯利亚鲟鱼卵的鲜味氨基酸、ATP(腺苷三磷酸)及其关联物、甜菜碱含量,评价两种鲟鱼卵的营养及鲜味特性。采用氨基酸分析仪分析氨基酸组成、高效液相色谱法分析ATP 及其关联物的含量和色谱法分析甜菜碱的含量。结果表明:俄罗斯鲟鱼卵的氨基酸总量(∑AA)显著高于西伯利亚鲟鱼卵(P<0.05),必需氨基酸(∑EAA)和非必需氨基酸(∑NEAA)的含量均略高于西伯利亚鲟鱼卵,并且俄罗斯鲟鱼卵的鲜味氨基酸(DAA)含量明显高于西伯利亚鲟鱼卵,其鲜味氨基酸总量分别为83.84mg/L和80.53mg/L。IMP(肌苷酸)对鲟鱼卵的鲜味有很大贡献,在俄罗斯鲟鱼卵和西伯利亚鲟鱼卵中分别为4.33mg/100g和3.83mg/100g。俄罗斯鲟鱼卵中甜菜碱的含量明显高于西伯利亚鲟鱼卵。两种鲟鱼卵中均含有丰富的鲜味物质,但从DAA、IMP和甜菜碱的含量来看,俄罗斯鲟鱼卵的以上营养价值均优于西伯利亚鲟鱼卵。

关键词:俄罗斯鲟;西伯利亚鲟;鱼卵;鲜味氨基酸;ATP及其关联物;甜菜碱

Comparative Analysis of Delicious Substance Contents in Spawns of Acipenser gueldenstaedti and Acipenser baerii

GAO Lu-jiao¹, XIA Yong-tao^{2,3}, HUANG Yan-qing¹, SONG Chao¹, ZHUANG Ping¹, ZHANG Tao¹, SHI Wei³
(1. Key and Open Laboratory of Marine and Estuary Fisheries, Ministry of Agriculture, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China;

- 2. Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100039, China;
- 3. Hangzhou Qiandaohu Xunlong Technology Development Co. Ltd., Hangzhou 311700, China)

Abstract: In this study, spawns of *Acipenser gueldenstaedti* and *Acipenser baerii* were comparatively analyzed for the contents of delicious amino acids, ATP and its related compounds, and betaine, and nutritional and palatable characteristics. The amino acid composition was analyzed using an amino acid analyzer and the contents of ATP and its related compounds as well as betaine were determined by HPLC. Total amino acid content was significantly higher in *Acipenser gueldenstaedti* spawns than *Acipenser baerii* spawns (P < 0.05), and the contents of essential and non-essential amino acids were both slightly higher in the former. The total delicious amino acid contents in spawns of *Acipenser gueldenstaedti* and *Acipenser baerii* was 83.84 mg/L and 80.53 mg/L, respectively. IMP greatly contributed to the delicious flavor of sturgeon and revealed a content of 4.33 mg/100 g and 3.83 mg/100 g in spawns of *Acipenser gueldenstaedti* and *Acipenser baerii*, respectively. Betaine content was much higher in *A. gueldenstaedti* spawns than *Acipenser baerii* spawns. This study indicates that both sturgeon species contain abundant delicious substances in their spawns, and *A. gueldenstaedtii* spawns are richer in delicious amino acids, IMP and betaine than *A. baerii* spawns.

Key words: *Acipenser gueldenstaedti*; *Acipenser baerii*; spawn; delicious amino acids; ATP and its related compounds; betaine 中图分类号: Q956 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2012)24-0230-04

鲟鱼是目前地球上最古老的辐鳍鱼类,被誉为"活化石"。自20世纪80年代中期开始,鲟鱼养殖业在全世界逐渐形成和扩大。2009年FAO统计数据表明,中国鲟鱼养殖产量为28723t,占世界鲟鱼养殖总产量32898t的87.31%。由鲟鱼卵加工而成的鱼子酱是驰名中外的高档营养食品,除了含有人体皮肤所需的蛋白质、氨基酸和

脂肪酸之外,还有丰富的微量元素和矿物盐,不仅能够有效地滋润营养皮肤,更有使皮肤细腻和光洁的作用^[1]。鱼子酱在国际市场价格昂贵销售走俏,有"黑色黄金"之称。 鲟鱼子酱作为鲟鱼的高价值加工产品,我国鲟鱼子酱的生产与出口逐渐形成规模,2006年~2010年我国养殖鲟鱼子酱产量达到37.30t。生产鱼子酱的鲟鱼品种主

收稿日期: 2011-10-31

基金项目:中国水产科学研究院獐子岛渔业科技进步奖励基金定向选题项目(2009);中央级公益性科研院所基本业务费专项(中国水产科学研究院东海水产研究所2008M12);国家公益性行业(农业)科研专项(201003055-07)

作者简介: 高露姣(1971—), 女, 研究员, 博士, 主要从事水产动物饲料与营养学研究。E-mail: gaolujiaoyxk@126.com

要包括鲟属(4种,含1杂交种)和鳇属(2种,含1杂交种)两大类,俄罗斯鲟和西伯利亚鲟是其中的两个主要品种^[2]。鉴于鲟鱼卵为鱼籽酱的原料,非常有必要对鲟鱼卵的营养成分进行全面分析,而以往营养分析主要集中在鲟鱼的肌肉上^[3-8]。本实验对西伯利亚鲟和俄罗斯鲟鱼卵的营养成分进行较系统的研究,这两种鲟鱼卵的一般营养成分、氨基酸和脂肪酸组成与比较见参考文献[9]。本实验主要比较与鱼卵鲜味相关的氨基酸、ATP关联物和甜菜碱含量,综合分析两种鲟鱼卵的鲜味物质,为更全面地认识和开发鲟鱼卵提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

俄罗斯鲟鱼和西伯利亚鲟鱼卵,于2009年7月份取自杭州鲟龙公司的萧山鱼子酱加工现场。俄罗斯鲟和西伯利亚鲟均为杭州鲟龙公司养殖,俄罗斯鲟为8~9龄,平均体质量为(21.11±2.12)kg。西伯利亚鲟为7~8龄,平均体质量为(10.89±1.50)kg。养殖过程中投喂的饲料主要是山东金海力鲟鱼饲料。随机取得俄罗斯鲟和西伯利亚鲟各3个体的鱼卵,每个体取约50g,冷冻保存。

雷氏盐(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; ATP标准品、甜菜碱标准品和游离氨基酸标准品(色谱纯) 美国Sigma公司;其他化学试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

T18 Basic 高速组织匀质机 德国IKA 公司; CF16R型高速冷冻离心机 日本日立公司; R210型旋转蒸发仪瑞士步琦有限公司; S-433D型氨基酸分析仪 德国赛卡姆公司; WATERS600高效液相色谱仪 美国Waters公司; UV-2802型紫外-可见分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

将每份50g的鱼卵解冻,采用热水和80%乙醇法[10] 提取浸提液,用于测定ATP及其关联物、游离氨基酸和甜菜碱含量。每个样品重复取样3次进行测定,取平均值进行分析。浸提液的提取过程:取研碎的鱼卵10g,加入20mL纯超水匀浆,80℃水浴加热1h,3100×g离心20min,沉淀物用10mL去离子水洗涤3次,收集合并所有上清物质,定容至50mL。加入225mL 体积分数95%的酒精溶液,静置过夜后,3100×g离心分离,沉淀物用50mL 80%的乙醇溶液分别洗涤3次,3100×g离心,收集合并所有上清物质。旋转蒸发去除乙醇,去离子水洗涤转移浓缩物质,定容至50mL,一20℃保存备用。

1.3.2 样品测定方法

游离氨基酸的测定: 备用的浸提液稀释10倍, 并

用0.45µm超滤膜过滤,用动Sykam S-433D氨基酸分析仪测定游离氨基酸含量,仪器运行条件: Sykam S2100压力39.0bar,总流速0.45mL/min,S4300反应器流速0.25mL/min,柱温60°C,压力6.0bar,反应器温度130°C;ATP及其关联物含量的提取和测定:参照文献[11]方法测定;甜菜碱的提取和测定:参照胡彩虹等[12]的方法。

2 结果与分析

2.1 游离氨基酸组成分析

表 1 俄罗斯鲟鱼卵和西伯利亚鲟鱼卵中游离氨基酸的含量比较 Table 1 Comparison of fee amino acid composition of spawns of A. gueldenstaedti and A. baerii

mg/L

氨基酸	俄罗斯鲟鱼卵	西伯利亚鲟鱼卵	氨基酸	俄罗斯鲟鱼卵	西伯利亚鲟鱼卵
牛磺酸Tau	7.949 ± 0.12^a	6.436 ± 0.08^a	异亮氨酸Ile*	6.608 ± 0.04^a	3.701 ± 0.03^a
天冬氨酸Asp☆	7.202 ± 0.08^a	15.289 ± 0.15^{b}	亮氨酸Leu*	8.398 ± 0.06^a	9.096 ± 0.12^a
谷氨酸Glu☆	$22.458\!\pm\!0.25^a$	29.115 ± 0.32^{b}	赖氨酸Lys*	4.774 ± 0.02^a	7.505 ± 0.24^b
甘氨酸Gly☆	$17.255 \!\pm\! 0.21^a$	6.366 ± 0.07^b	色氨酸Trp*	1.000 ± 0.005^a	$1.248\!\pm\!0.008^a$
丙氨酸Ala☆	$24.006\!\pm\!0.24^a$	10.172 ± 0.21^{b}	苯丙氨酸phe*	3.076 ± 0.04^a	3.895 ± 0.56^b
丝氨酸Ser☆	5.504 ± 0.04^a	11.748 ± 0.14^{b}	∑AA	$144.81\!\pm\!2.13^a$	$135.02\!\pm\!2.05^{b}$
酪氨酸Tyr☆	2.271 ± 0.12^a	3.788 ± 0.13^{b}	∑EAA	$38.49\!\pm\!0.39^a$	38.25 ± 0.45^a
脯氨酸Pro☆	$4.88 \!\pm\! 0.05^a$	5.923 ± 0.09^b	∑EAA/∑AA	0.27	0.28
半胱氨酸cys☆	$0.015\!\pm\!0.001^a$	0.579 ± 0.04^b	∑NEAA	$83.59\!\pm\!1.21^a$	$82.98\!\pm\!1.10^a$
精氨酸Arg◇	$2.975\!\pm\!0.10^a$	4.928 ± 0.21^b	∑NEAA/∑AA	0.58	0.61
组氨酸His◇	11.81 ± 0.21^a	$2.431\!\pm\!0.04^{b}$	∑DAA	$83.84\!\pm\!1.25^a$	80.53 ± 1.07^b
苏氨酸Thr*	$4.562\!\pm\!0.09^a$	4.837 ± 0.07^a	∑CAA	$56.09\!\pm\!1.12^a$	48.57 ± 1.09^b
缬氨酸Val*	7.233 ± 0.08^a	5.541 ± 0.08^b	∑DAA/∑CAA(%)	1.49	1.66
蛋氨酸Met*	2.835 ± 0.01^a	2.422 ± 0.04^a			

注: \sum AA 为氨基酸总量,*为必需氨基酸, \sum EAA 为必需氨基酸总量; \diamondsuit 为半必需氨基酸, \sum HEAA 为半必需氨基酸总量; \triangle 为非必需氨基酸, \sum NEAA 为非必需氨基酸总量。鲜味氨基酸 (DAA) 包括:Thr、Ser、Ala、Gly、Met、Cys、Glu、Asp;苦味氨基酸 (CAA) 包括:Val、Leu、Ile、Phe、Tyr、Trp、Tau、His、Lys、Arg。同行数据肩标字母不同者之间表示存在显著差异(P < 0.05)。

俄罗斯鲟和西伯利亚鲟鱼卵浸提液中,共测到35种之多的游离氨基酸,有特殊氨基酸,如瓜氨酸、鸟氨酸、磷酸丝氨酸、羟脯氨酸、牛磺酸等,除牛磺酸之外,特殊氨基酸含量很低,因此表1列举了包括牛磺酸与常见的18种氨基酸的含量情况。两者中均含有8种必需的氨基酸(EAA): Thr、Val、Met、Phe、Ile、Leu、Lys、Trp; 2种半必需氨基酸(HEAA): His和Arg; 8种非必需氨基酸(NEAA): Asp、Ser、Gly、Ala、Pro、Cys、Glu和Tyr。在所分析的游离氨基酸中,Thr、Ser、Ala、Gly、Met、Cys、Glu、Asp这8种氨基酸为鲜味氨基酸,而Val、Leu、Ile、Phe、Tyr、Trp、Tau、His、Lys、Arg这10种氨基酸为苦味氨基酸[13]。氨基酸是多官能基团,可与多种味觉受体作用,味感丰富。不同氨基酸呈现不同的风味特征,组合后就成为特征性的鲜味[14]。一般来说,除小环亚胺氨基酸外,D-氨基酸大多以甜味为主;

L-氨基酸的味感与其侧链R基的结构有关。其中带酸性侧链的Glu、Asp具有酸鲜味感,带短小侧链的,Thr、Ser、Ala、Gly、Met、Cys具有甜鲜味感,带长、大侧链的或者碱性侧链的往往有苦味,如Val、Leu、Ile、Phe、Tyr、Trp和His、Lys、Arg。比较发现,俄罗斯鲟鱼卵的鲜味和苦味游离氨基酸含量都显著高于西伯利亚鲟鱼卵(P<0.05),但西伯利亚鲟鱼卵的鲜味和苦味游离氨基酸的比值高于俄罗斯鲟鱼卵。游离氨基酸决定肌肉的风味,不仅与其含量有关,还与不同风味的氨基酸组成比例有关。另一方面,俄罗斯鲟鱼卵的氨基酸总量显著高于西伯利亚鲟鱼卵(P<0.05),必需氨基酸和非必需氨基酸的含量均略高于西伯利亚鲟鱼卵,但上述各类氨基酸的比值,是以西伯利亚鲟鱼卵的略高(表1)。

2.2 ATP 及其关联物分析

在鱼卵的风味物质中,核苷酸及相关化合物很重 要,它们是产生可口鲜味的因素。ATP在活鱼肌肉中占 有优势, 死后不久就会降解成相关关联物, 而这些关联 物影响着鱼贝类的口感和风味。普遍认为IMP是鲜味的 主要成分, IMP的产生可提高鱼贝类的鲜味, 当IMP浓 度降低时, 鱼的风味就逐渐变得不可接受, IMP继续降 解得到的产物Hx会产生难以接受的苦味[15]。因此,测定 鱼肉ATP 及其关联物含量对考察其风味有一定的作用, 表3为两种鲟鱼卵中ATP 及其关联物的含量。IMP的呈味 阈值为0.01%~0.025%,与谷氨酸共存时IMP的呈味阈值 下降,因此两者有明显的鲜味增效作用[16]。同时IMP对甜 味、肉味有增效作用,对咸、酸、苦味及腥、焦味有抑 制作用,即有味觉缓冲作用[17]。由表2可知,IMP的含量 在俄罗斯鲟鱼卵中明显的高于西伯利亚鲟鱼卵,可见其 鲜味较好,但从Hx的含量来看,其俄罗斯鲟鱼卵中的量 高于西伯利亚鲟鱼卵,即当俄罗斯鲟鱼卵中的IMP发生 降解后, 苦味也较明显, 故在保存俄罗斯鲟鱼卵时, 应 尽量避免其发生降解。

表 2 俄罗斯鲟鱼卵和西伯利亚鲟鱼卵中ATP 及其关联物的含量比较 Table 2 Comparison of ATP and ATP-related compound contents in spawns of A. gueldenstaedti and A. baerii

mg/100g ATP及其关联物 西伯利亚鲟鱼卵 俄罗斯鲟鱼卵 ATP 0.47 ± 0.05^{a} 2.19 ± 0.17^{b} ADP 3.99 ± 0.16^a 2.72 ± 0.14^{b} AMP 10.18 ± 0.21^a 12.66 ± 0.25^{b} IMP 4.33 ± 0.08^a 3.83 ± 0.06^{b} HxR 5.71 ± 0.14^a 2.59 ± 0.10^{b}

 6.95 ± 0.14^{b}

注:同行数据肩标字母不同者之间表示存在显著差异 (P < 0.05)。

2.3 甜菜碱营养分析

Hx

甜菜碱(betaine,BET)又名三甲胺乙内酯(trimethylaminoacetate)或三甲基甘氨酸(*N*,*N*,*N*-trimethylglycine)。因

 8.09 ± 0.21^a

为其独特的化学结构,甜菜碱在生命有机体中发挥着多种功能。它可提供三个不稳定的甲基,为多种物质合成提供原料,如肉碱、肌酸、嘌呤及蛋氨酸等。同时,经去甲基作用生成甘氨酸,进入氨基酸代谢池。由于甜菜碱可提供甲基和氨基酸,它可参与机体氨基酸代谢、脂肪代谢及DNA甲基化等过程^[18]。在生物机体代谢中可提供活性甲基,与半胱氨酸构成甲基转移酶,参与甲基反应,故有"生命甲基化剂"之称,对人体有明显的保健作用^[19]。而且甜菜碱是一种带有爽快甜味的物质^[14]。在本研究中,俄罗斯鲟鱼卵中的甜菜碱含量为(0.122±0.010)mg/mL,而西伯利亚鲟鱼卵中的含量为(0.106±0.008)mg/mL,俄罗斯鲟鱼卵的甜菜碱含量明显高于西伯利亚鲟鱼卵。

3 结论

- 3.1 俄罗斯鲟鱼卵中氨基酸总量、必需氨基酸总量、非必需氨基酸总量以及鲜味氨基酸的总量明显高于西伯利亚鲟鱼卵,可见,俄罗斯鲟鱼卵的氨基酸营养价值明显优于西伯利亚鲟鱼卵。
- 3.2 通过对两种鲟鱼卵的ATP及其关联物的比较,俄罗斯鲟鱼卵中ADP和IMP的含量较高,而西伯利亚鲟鱼卵中ATP和AMP含量较高;可见俄罗斯鲟鱼卵的鲜味较好,但当其IMP发生降解后,苦味也较明显,故在保存俄罗斯鲟鱼卵时,应尽量避免其发生降解。
- 3.3 俄罗斯鲟鱼卵的甜菜碱含量明显高于西伯利亚鲟鱼卵,说明俄罗斯鲟鱼卵的甜菜碱营养较丰富。
- 3.4 以上分析表明,两种鲟鱼卵均含有丰富的氨基酸总量和必需氨基酸、ATP 及其关联物和甜菜碱等物质,而从鲜味氨基酸总量、IMP和甜菜碱含量来看,俄罗斯鲟鱼卵的上述营养价值较高并具有明显的鲜味,因此俄罗斯鲟鱼卵的品质要优于西伯利亚鲟鱼卵。俄罗斯鲟鱼卵鲜味丰富、保健作用高,是用以生产鱼子酱的较优选择。

参考文献:

- [1] 姜周熙. 顶级珍馐鱼子酱[J]. 海洋世界, 2010(12): 49-51.
- [2] 孙大江, 马国军, 吴文化. 我国鲟鱼子酱产业化现状和发展趋势[J]. 中国水产, 2011(7): 25-27.
- [3] 吉红, 孙海涛, 单世涛. 池塘与网箱养殖匙吻鲟肌肉营养成分及品质评价[J]. 水产学报, 2011, 35(2): 261-267.
- [4] 王念民, 杨贵强, 彭涛, 等. 三种鲟鱼及其杂交种肌肉营养成分分析 [J]. 吉林农业大学学报, 2010, 32(S): 53-56.
- [5] 沈硕,周继成,赵思明,等, 匙吻鲟的营养成分及肌肉营养评价[J]. 营养学报 2009 31(3): 295-297
- [6] 董宏伟, 韩志忠, 康志平, 等. 匙吻鲟含肉率及肌肉营养成分分析[J]. 淡水渔业, 2007, 37(4): 49-51.
- [7] 户业丽,程波,余东良,等. 施氏鲟鱼肉营养成分的分析[J]. 食品研究与开发,2006,127(4):167-169.

- [8] 尹洪滨, 孙中武, 孙大江, 等. 6种养殖鲟鳇鱼肌肉营养成分的比较分析[J]. 大连水产学院学报, 2004, 19(2): 92-96.
- [9] 高露姣, 夏永涛, 黄艳青, 等. 俄罗斯鲟鱼卵与西伯利亚鲟鱼卵的营养成分比较[J]. 海洋渔业, 2012, 34(1): 59-65.
- [10] RYDER J M. Determination of adenosine triphosphate and its breakdown products in fish muscle by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Agriculture Food Chemistry, 1985, 33(4): 678-680.
- [11] 杨文鸽, 薜长湖, 徐大伦, 等. 大黄鱼冰藏期间ATP关联物含量变化 及其鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 217-222.
- [12] 胡彩虹, 夏枚生. 比色法测定甜菜碱和甜菜碱预混剂中甜菜碱的含量[J]. 饲料工业, 2001, 22(3): 24-25
- [13] 谭德清,王剑伟,但胜国. 黑尾近红鲌含肉率及肌肉营养成分分析 [J]. 水生生物学报, 2004, 28(3): 240-246.
- [14] 薛长湖, 李兆杰, 周育青, 等. 养殖中国对虾肌肉提取物的研究-不同 提取方法对养殖中国对虾肌肉提取物中含氮化合物的影响[J]. 青

- 岛海洋大学学报, 1995, 25(3): 314-320.
- [15] 莫意平, 娄永江, 薛长湖. 水产品风味研究综述[J]. 水利渔业, 2005, 25(1): 82-84.
- [16] YOKOYAMA Y, SAKAGUCHI M, KAWAI F, et al. Changes in concentration of ATP-related compounds in various tissues of oyster during ice storage[J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1992, 58(11): 2125-2136.
- [17] GOULAS A E, KONTOMINAS M G. Effect of salting and smoking method on the keeping quality of chub mackerel (*Scomber japonicus*): biochemical and sensory attributes[J]. Food Chemistry, 2005, 93(3): 511-520.
- [18] 李飞,姚军虎. 甜菜碱营养生理功能研究进展[J]. 饲料工业, 2009, 30(20): 47-50.
- [19] 侯世忠, 祝平. 甜菜碱营养作用及在养殖业中的应用[J]. 养殖技术 顾问, 2007(10): 104-105.