鲟鱼不同部位挥发性成分分析

刘 奇[1,2]，郝淑贤[2]，李来好[2,*]，杨贤庆[2]，黄 卉[2]，林婉玲[2]，魏 涯[2]
(1.中国海洋大学食品科学与工程学院，山东 青岛 266003；
2.中国水产科学研究院南海水产研究所，农业部水产品加工重点实验室，国家水产品加工研发中心，广东 广州 510300)

摘 要：采用固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术分析鲟鱼不同部位挥发性成分，初步探究鲟鱼特征气味及主要腥味物质。从鲟鱼腹肉、背肉、尾肉、皮、鳃、肝中共检出60余种挥发性物质，这些物质包括醛类、酮类、醇类、烃类和酸类等，其中醛类、醇类、烃类含量较高。不同部位挥发性成分种类和含量不同，醛、烃在鲟鱼各部位挥发性物质中所占比重较大，醇类在肝(32.08%)、皮(44.96%)、鳃(5.51%)含量较高；背肉挥发性物质检出总量最低。鲟鱼的主要特征气味为青草味、鱼腥味及脂类气味；己醛、1-辛烯-3-醇等是构成鲟鱼鱼腥味的主要成分。

关键词：鲟鱼；固相微萃取；气相色谱-质谱法；挥发性物质

Volatile Component Analysis of Different Parts of Sturgeon

LIU Qi[1,2]，HAO Shu-xian[2]，LI Lai-hao[2,*]，YANG Xian-qing[2]，HUANG Hui[2]，LIN Wan-ling[2]，WEI Ya[2]
(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China；
2. Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture, South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, National R&D Center For Aquatic Product Processing, Guangzhou 510300, China)

Abstract：Volatile compounds in different parts of sturgeon were analyzed by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to find out the major compounds responsible for the characteristic smell and fishy odor. Over 60 compounds including aldehydes, ketones, alcohols, hydrocarbons and acids were identified in the ventral, tergal, tail, skin, gill and liver of the fish. Among the identified compounds, aldehydes, alcohols and hydrocarbons were predominant. Six different parts of sturgeon varied in the types and relative contents of volatile compounds and were richer in aldehydes and hydrocarbons than other identified compounds. The contents of alcohols in sturgeon liver, skin and gill were 32.08%, 44.96% and 5.51%, respectively. The lowest amount of volatile compounds was found in tergal meat. Sturgeon was mainly characterized by grassy, fishy and fatty odor. The major compounds contributing to the fishy odor were hexanal and 1-octen-3-ol.

Key words：sturgeon；solid phase microextraction (SPME)；gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)；volatile compounds

中图分类号：TS254.1 文献标识码：A 文章编号：1002-6630(2012)16-0142-04

鲟鱼为冷水性鱼类，喜栖息于寒带和温带盐度较低的水体中，是淡水鱼类中个体最大、寿命最长的鱼，与恐龙共称为“活化石”。鲟鱼的营养价值和经济价值较高，其中鱼籽酱素有“黑色黄金”之称；软骨含有抗癌因子，并有美容和延缓衰老等作用[1]。

21世纪以来，中国鲟鱼养殖业飞速发展，成为世界鲟鱼养殖大国。根据2010年FAO数据，我国鲟鱼年产量超过2.8万t，占世界鲟鱼养殖总产量80%以上[2]。鲟鱼以其独特的营养价值及经济价值日益受到人们的青睐。但随着物质生活水平的不断提高，人们对鲟鱼的风味也提出了更高的要求。气味是水产品的一个重要感官评定要素，它从某些方面反应了水产品的品质。在日常生活中，消费者常常通过嗅闻的方法来判定水产品的新鲜程度。一些刚捕捞的新鲜水产品具有清新的植物气味，而一些水产品则有令人生厌的腥味、土味，这些具有腥味、土味水产品是很难被追求营养、健康、美味的现代消费者所接受的。所以，水产品的腥味问题已成为制约水产品消费和加工的不利因素。

收稿日期：2012-04-10
基金项目：农业公益性行业专项(201003055-06)；农业部“948”计划项目(2012z11)；
中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2012YD01)
作者简介：刘奇(1987—)，男，硕士研究生，研究方向为水产品加工与质量安全。E-mail：liuqi03@hotmail.com
* 通信作者：李来好(1963—)，男，研究员，博士，研究方向为水产品加工与质量安全。E-mail：laihaoli@163.com

目前，国内外对鲟鱼的开发利用研究主要集中在鲟鱼子酱制品方面，对鲟鱼风味研究较少。本实验采用固相微萃取-气质联用(solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectroscopy，SPME-GC-MS)方法，对鲟鱼不同部位挥发性物质进行研究，初步确定鲟鱼特征气味及主要腥味成分，为鲟鱼风味的研究和产业的发展提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

鲟鱼 杭州千岛湖鲟龙科技开发有限公司。

1.2 仪器与设备

DVB-PDMS 65μm萃取头 美国Supelco公司；GCMS-QP2010气质联用仪 日本岛津公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

鲟鱼宰杀、清洗干净后，取腹肉、背肉、尾肉、鱼皮、鱼鳃、肝分别按料液比1:3(g/mL)加入饱和食盐水，冰水浴中匀浆。

1.3.2 固相微萃取方法

取2.5g样品于样品瓶中，在萃取温度60℃、磁力搅拌条件下平衡20min，顶空萃取30min后取出萃取头，迅速用气质联用仪进行分析鉴定，每个样品进行3次平行。

1.3.3 色谱条件

DB-5MS色谱柱(30m×0.25mm，0.25μm)；程序升温：柱初温40℃，保持4min，以6℃/min的速度升温到200℃保持5min，再以10℃/min上升到250℃保持5min；载气：氦气，流量1.0mL/min；采用恒线速度，分流比为1:20。

1.3.4 质谱条件

离子源温度为230℃；电子能量70eV；质量扫描范围50～400*m*/*z*，溶剂切除时间2min。

1.4 分析方法

1.4.1 定性分析

化合物经计算机检索，与NIST Library(10.7万种化合物)和Wiley Library(32万种化合物，Version 6.0)相匹配，取匹配度85%以上者；同时，参考相关文献对实验中检测到的物质进行定性分析。

1.4.2 定量分析

相对含量按峰面积归一化法计算。

2 结果与分析

2.1 鲟鱼体内挥发性成分分布情况

鲟鱼处理时可闻到强烈鱼腥味、青草味及脂香等混合气味，且皮、鳃、肝部位的腥味比肉明显。鲟鱼不同部位挥发性物质总量分布见图1。可知，皮、鳃、肝中挥发性物质峰面积总量明显大于鱼肉部位。因鱼鳃和鱼皮直接与外界环境接触，所以环境因素可能是影响鲟鱼腥味的重要因素；而肝中含有丰富的多不饱和脂肪酸，其中挥发性物质可能与脂肪状况有关。鱼肉组织中，背肉挥发性物质检出量明显少于腹肉与尾肉，这与蔡原等[3]对虹鳟鱼挥发性物质的研究结果一致，即背肉挥发性成分总量最少，腹肉较多。

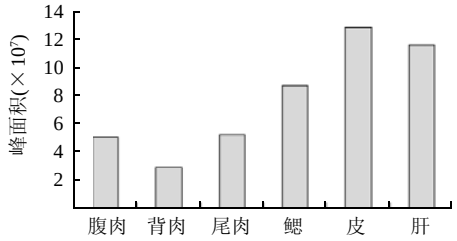

图1 鲟鱼不同部位挥发性物质含量比较

Fig.1 Comparison of total volatile compound content in different parts of sturgeon

2.2 鲟鱼体内挥发性成分组成

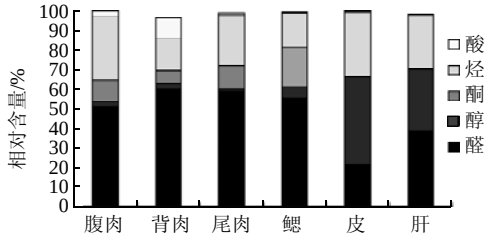

图2 鲟鱼不同部位挥发性物质组成比较

Fig.2 Volatile compound profiles in different parts of sturgeon

采用SPME-GC-MS法测得鲟鱼不同部位挥发性物质共60余种，这些物质主要为醛类、酮类、醇类、烃类和酸类等。各类挥发性物质在鲟鱼不同部位含量分布状况见图2。可知，不同部位主要挥发性物质种类各不相同，醛、烃、醇类在鲟鱼各部位挥发性物质中所占比例较大。3种鱼肉挥发性成分组成基本一致，以醛、烃、酮为主，其中酮类在鱼肉(10%左右)挥发性物质中所占比例较高，这与周益奇等[4]研究结果一致；背肉中酸类含量(9.66%)较高；酮类在鱼鳃中含量达20.08%，是鲟鱼各部位酮类含量最高的部位；鱼皮与鱼肝中挥发性物质组成相似，以醛、烃、醇为主，其中醇类在肝(32.08%)、皮(44.96%)部位的气味形成中起重要作用，而醛类在肝(39.02%)、皮(21.44%)部位所占比例明显低于其他部位(大于50%)，这与杨玉平等[5-6]对鲤鱼、鲢鱼挥发性物质研究结果一致。

2.3 鲟鱼体内各类挥发性成分组成特征

2.3.1 羰基化合物

羰基化合物包括醛类物质和酮类物质，很多研究表明，醛酮类在水产品风味特征中起着重要作用，与水产品青草味、腥味等有关，在挥发性物质中所占比例较大，实验中检出羰基化合物结果见表1。

表1 鲟鱼不同部位羰基化合物及其相对含量

Table 1 Carbonyl compounds identified in different parts of sturgeon and their relative contents

化合物类别	化合物名称	保留时间/min	相对含量/%					
			腹肉	背肉	尾肉	鳃	皮	肝
醛	己醛	5.778	21.68	11.77	11.68	14.23	3.65	2.46
	2-己烯醛	7.157	0.28	—	0.31	0.66	1.03	0.18
	庚醛	8.428	4.07	2.64	3.83	5.32	0.67	0.62
	2-庚烯醛	9.959	3.09	3.44	5.86	—	—	—
	苯甲醛	10.201	—	—	1.40	0.63	—	—
	辛醛	11.227	2.71	2.37	12.37	5.20	3.02	—
	2,4-庚二烯醛	11.532	6.41	1.42	2.92	13.98	6.90	9.16
	2-辛烯醛	12.759	—	1.63	5.10	—	—	4.26
	壬醛	13.974	6.00	7.52	7.12	5.16	1.40	2.59
	2,4-辛二烯醛	14.205	—	0.14	0.11	0.90	0.16	0.58
	2,6-壬二烯醛	15.266	0.32	0.25	0.53	—	0.26	0.71
	癸醛	16.582	2.02	7.18	3.21	1.86	0.82	1.42
	2,4-壬二烯醛	16.907	0.29	0.37	0.34	0.63	—	16.90
	2,4-十二烷二烯醛	18.799	—	4.24	—	0.31	—	—
	十一醛	19.035	0.29	1.48	0.89	—	1.00	0.13
	2,4-癸二烯醛	19.378	2.39	10.00	2.51	5.39	2.39	—
	2-十一碳烯醛	20.385	1.03	5.55	—	1.60	—	—
	十六醛	22.659	0.48	0.22	0.41	—	0.13	—
	合计(18)		51.06	60.22	58.59	55.86	21.44	39.02
酮	3-辛酮	10.703	—	0.29	—	19.93	—	—
	2,5-辛二酮	10.721	8.27	2.44	9.94	—	—	—
	3-辛烯-2-酮	12.204	0.06	0.13	0.38	0.15	0.07	—
	3,5-辛二烯-2-酮	13.073	2.04	0.99	1.37	—	—	0.18
	合计(4)		10.37	3.85	11.69	20.08	0.07	0.18

注：“—”为未检出；数据为3次平行实验的平均值。下同。

由表1可知，醛类化合物是鲟鱼体内主要挥发性物质之一，在鲟鱼体中共检出18种醛类化合物，主要为己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛等饱和直链醛及2,4-庚二烯醛、2,4-癸二烯醛、2,4-壬二烯醛等烯醛类。一般认为，醛类主要由多不饱和脂肪酸氧化产生，与鱼类及其他水产品的植物性气味及脂肪味有关，且阈值很低，对鱼类总体气味特征有重要影响。已醛具有青草味、腥味，由ω-6不饱和脂肪酸氧化产生[7]，阈值只有4.5μg/kg，其在鲟鱼体内各部位含量均很高，可认为是对鲟鱼气味最重要的醛类物质；庚醛、辛醛具有油脂氧化味[8]；壬醛具有鱼腥味[9]。此外，2,4-庚二烯醛具有青草香气[10]；2,4-壬二烯醛具有瓜果香气，在气味中有加和作用[11]；2,4-癸二烯醛具有油炸食品的脂香[12]。

酮类物质共检出4种，主要为3-辛酮、3-辛烯-2-酮、2,5-辛二酮等。酮类物质呈脂肪味、燃焦味，阈值高、含量少，对鲟鱼气味特征贡献较小。酮类主要由脂肪酸氧化、热降解，氨基酸降解及美拉德反应产生，对腥味有一定增强作用[13]。此外，在赵庆喜等[14]对鳙鱼挥发性成分的研究中认为2,5-辛二酮与鱼腥味的产生有关。

2.3.2 醇类化合物

本研究共检出1-辛烯-3-醇、2-辛烯-1-醇、3-环己烯-1-乙醇、1-辛醇等7种醇类物质，结果见表2。其中，含量较高的为1-辛烯-3-醇、2-辛烯-1-醇。醇类由鱼体内脂肪酸氧化酶诱导的*n*-3、*n*-6多不饱和脂肪酸过氧化产生，由于气味阈值较高，一般认为，醇类对气味贡献不大[15]。但不饱和醇阈值相对较低，且具有蘑菇香气和金属味，对鱼肉香味有一定作用[16]。如1-辛烯-3-醇是花生四烯酸经脂肪氧化酶氧化的产物[17]，具有蘑菇香气，在已报导的鱼类挥发性物质中出现较多，在鲟鱼皮中含量较高，对鲟鱼的特征气味有重要影响。此外，有研究表明1-辛醇形成令人讨厌的土腥味、金属味[14]。

表2 鲟鱼不同部位醇类化合物及其相对含量

Table 2 Alcohols identified in different parts of sturgeon and their relative contents

化合物名称	保留时间/min	相对含量/%					
		腹肉	背肉	尾肉	鳃	皮	肝
2-戊烯-1-醇	5.187	—	—	—	1.36	—	1.06
1-辛烯-3-醇	10.697	—	—	—	—	24.78	10.93
2-甲基-1-己醇	12.012	—	2.56	1.43	—	—	0.15
2-壬烯-1-醇	13.062	—	—	—	4.15	—	—
2-辛烯-1-醇	13.072	—	—	—	—	20.18	4.09
3-环己烯-1-乙醇	13.160	—	—	—	—	—	15.85
1-辛醇	13.173	2.77	—	—	—	—	—
合计(7)		2.77	2.56	1.43	5.51	44.96	32.08

2.3.3 烃类化合物

表3 鲟鱼不同部位烃类化合物及其相对含量

Table 3 Hydrocarbons identified in different parts of sturgeon and their relative contents

化合物名称	保留时间/min	相对含量/%					
		腹肉	背肉	尾肉	鳃	皮	肝
4-亚乙基环己烯	7.778	—	—	—	—	1.35	0.95
1,3,5,7-环辛四烯	8.181	0.44	2.25	1.10	0.57	0.40	0.24
3-乙基-1,5-辛二烯	9.495	—	—	—	—	1.27	—
3,5,5-三甲基-1-己烯	10.509	1.60	—	2.38	5.66	7.02	16.66
柠檬烯	11.964	5.98	—	—	—	0.06	—
5-乙基-1,3-环己二烯	13.158	—	—	—	5.34	16.35	—
1-十二烯-3-炔	13.169	—	—	2.74	—	—	—
2-戊烯-4-炔	13.448	1.91	—	—	—	—	—
十一烷	13.781	2.44	—	—	—	—	—
1,3,5,8-十一碳四烯	15.837	0.33	—	—	—	1.14	—
十二烷	16.354	1.73	—	0.81	—	—	—
3-十二炔	18.180	—	—	0.26	0.96	0.70	0.50
正十四碳烷	18.710	0.69	0.85	0.77	0.22	0.21	0.30
十六烷	18.792	2.15	—	2.25	—	—	—
长叶烯	21.540	0.97	1.37	0.83	0.36	0.29	0.77
石竹烯	21.720	1.98	0.55	1.81	0.40	0.44	0.75
十七烷	23.244	6.17	4.89	6.62	1.07	1.48	0.64
二十烷	24.557	1.14	1.23	0.07	—	0.03	—
2,6,10,14-四甲基十五烷	27.293	5.27	4.70	6.20	1.02	1.28	3.22
合计(19)		32.80	15.85	25.81	15.61	32.02	24.03

由表3可知，实验检出烃类种类较多，其中，3,5,5-三甲基-1-己烯、2,6,10,14-四甲基十五烷、十七烷含量较多。大量研究表明，各种烃类也普遍存在于鱼类的挥发性物质中，但其阈值较高，对风味特征影响较小。烃类可能来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂[12]。2,6,10,14-四甲基十五烷具有清新香甜的气味，来源于烷基自由基的脂质自氧化过程或类胡萝卜素分解而成[18]。烯、炔类在一定情况下可形成酮、醛，是腥味物质的潜在因素。长叶烯、石竹烯具有木香、温和的丁香香气，在鲟鱼各部位均有分布；本研究发现3,5,5-三甲基-1-己烯含量较多，特别是在肝中达到16.66%，与谱库对照匹配度达90%，目前未见相关文献报道。

2.3.4 酸类化合物

表4 鲟鱼不同部位酸类化合物及其相对含量

Table 4 Acids identified in different parts of sturgeon and their relative contents

化合物名称	保留时间/min	相对含量/%					
		腹肉	背肉	尾肉	鳃	皮	肝
苯甲酸	10.201	—	1.69	—	—	—	—
十四烷酸	28.560	1.49	2.60	0.61	0.16	—	0.14
十五烷酸	30.643	1.46	5.37	—	0.32	0.18	—
合计(3)		2.95	9.66	0.61	0.48	0.18	0.14

由表4可知，酸类检出较少，只有3种物质，主要存在于背肉挥发性物质中，这类化合物在挥发性物质的研究中报道较少。苯甲酸具有刺激气味；十五烷酸、十四烷酸等大分子酸类在Guillen等[19]对烟熏剑鱼挥发性物质的研究中有报道。

2.3.5 其他化合物

研究还检出了苯类、呋喃类等化合物，大部分含量较少(小于1%)。其中，甲氧基-苯基-肟在鲟鱼各部位挥发性物质中均存在，此物质只在沈丽等[20]对鲫鱼体内挥发性物质的研究中有报导，成因、性质、对鲟鱼挥发性物质的影响等尚不明确，可能与环境、饵料等因素有关。

3 结 论

本研究利用固相微萃取法萃取鲟鱼各部位挥发性物质，经气质联用技术检测鉴定，共检出60余种挥发性成分，其中醛、烃、醇等物质含量较高。不同部位挥发性成分的种类和含量不同，醛类在各部位普遍存在，醇类在皮、鳃、肝含量较高；检出背肉的挥发性物质总量最低。鲟鱼主要气味特征为青草味、鱼腥味和脂类气味；己醛、1-辛烯-3-醇等是构成鲟鱼鱼腥味的主要成分。

参考文献：

[1] 胡梦红, 王有基. 鲟鱼加工产品及其开发前景[J]. 北京水产, 2006(6): 55-58.

[2] 崔禾, 何健湘, 郑维中. 我国鲟鱼产业现状分析及发展建议[J]. 中国水产, 2006(6): 8-10.

[3] 蔡原, 刘哲, 宋明伟, 等. 虹鳟不同部位鱼肉挥发性风味物质组成比较[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 269-273.

[4] 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, 34(增刊1): 165-167.

[5] 杨玉平, 焦春海. 鲤鱼挥发性成分测定及其产生机理初探[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(3): 688-691.

[6] 杨玉平, 熊光权, 程薇, 等. 鲢鱼体内挥发性成分测定及其产生机理初探[J]. 农产品加工, 2010(8): 22-25.

[7] VARLET V, KNOCKAERT C, PROST C, et al. Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(9): 3391-3401.

[8] MOTTRAM D S. Flavor formation in meat and meat products: a review [J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424.

[9] 张青, 王锡昌, 刘源. 顶空固相微萃取-气质联用-质谱-嗅觉测量联用初探鲢鱼肉的挥发性风味物质[J]. 水产学报, 2009, 33(4): 692-696.

[10] 曾绍东, 吴建中, 欧仕益, 等. 罗非鱼酶解液中的挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 342-346.

[11] IGLESIAS J, MEDINA I, BIANCHI F, et al. Study of the volatile compounds useful for the characterisation of fresh and frozen-thawed cultured gilthead sea bream fish by solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2009, 115(4): 1473-1478.

[12] 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, 28(6): 303-307.

[13] JOSEPHSON D B, LINDSAY R C, STUIBER D A. Identification of compounds characterizing the aroma of fresh whitefish[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1983, 31(2): 326-330.

[14] 赵庆喜, 薛长湖, 徐杰. 微波蒸馏-固相微萃取-气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用分析鳙鱼鱼肉中的挥发性成分[J]. 色谱, 2007, 25(2): 267-271.

[15] SERKAN S, GONCA G C. Analysis of volatile compounds of wild gilthead sea bream (*Sparus aurata*) by simultaneous distillation-extraction (SDE) and GC-MS[J]. Microchemical Journal, 2009, 93(2): 232-235.

[16] ALASALVAR C, TAYLOR K D A, 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): 2616-2622.

[17] 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.

[18] TURCHINI G M, GIANI I, CAPRINO F, et al. Discrimination of origin of farmed trout by means of biometrical parameters, fillet composition and flavor volatile compounds[J]. Italian Journal of Animal Science, 2004, 3(2): 123-140.

[19] GUILLEN M D, ERRECALDE M C, SALMERON J, et al. headspace volatile conponents of smoked swordfish(*Xiphias gladius*) and cod (*Gadus morhua*) detected by means of solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2006, 94 (1): 151-156.

[20] 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.