

超高压处理对草鱼鱼肉风味物质的影响

马海建, 施文正, 宋洁, 刁玉段, 汪之和

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306) (2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 以草鱼为原料, 研究了不同超高压 (0.1、100、200、300、400、500 MPa, 保压 10 min) 条件处理后草鱼鱼肉的呈味核苷酸类物质、游离氨基酸以及挥发性物质的含量变化。结果表明: 100、400 和 500 MPa 压力处理后草鱼鱼肉的 AMP 含量显著增加 ($p < 0.05$), 200 和 300 MPa 处理后则显著减少, 100 和 300 MPa 条件下 IMP 含量得到显著增加, 而 200、400 和 500 MPa 条件下显著减少; 不同压力条件对游离氨基酸的影响不一, 100、300 和 400 MPa 处理对草鱼鱼肉的游离氨基酸含量影响较小, 而 200 和 500 MPa 压力则使得游离氨基酸总量显著减少; 六组样品中分别检测到 32、31、35、41、44 和 40 种挥发性物质, 其中以醛酮类和醇类为主, 超高压处理后醇类的相对含量显著减少, 醛酮类的相对含量则显著增加, 并且 200 MPa 及以上的压力条件下醛酮类物质的种类也有所增加。

关键词: 草鱼; 呈味核苷酸; 游离氨基酸; 挥发性物质

文章编号: 1673-9078(2016)8-204-212

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.8.031

Effects of Ultra-high Pressure Treatment on Flavor Substances in Grass Carp

MA Hai-jian, SHI Wen-zheng, SONG Jie, DIAO Yu-duan, WANG Zhi-he

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

(2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic Product Processing and Preservation, Shanghai 201306, China)

Abstract: Grass carp was used as the raw material in this study to investigate the changes in the content of flavor nucleotides, free amino acids, and volatile compounds after treatment at various pressures (0.1, 100, 200, 300, 400, and 500 MPa for 10 min). The results showed that the content of adenosine monophosphate (AMP) in grass carp treated at 100, 400, or 500 MPa was increased significantly ($p < 0.05$), and decreased significantly after treatment at 200 or 300 MPa. Meanwhile, the content of inosine monophosphate (IMP) in the samples treated at 100 or 300 MPa was markedly improved, and was significantly reduced after the treatment at 200, 400, or 500 MPa. The effects of different pressures on free amino acids varied; treatment at 100, 300, and 400 MPa had a relatively small impact on the free amino acid content of grass carp, and the total free amino acid content of the samples treated at 200 or 500 MPa was decreased significantly. Among the six groups of samples, 32, 31, 35, 41, 44, and 40 types of volatile compounds were detected, respectively, and aldehydes, ketones and alcohols were the main compounds present. After ultra-high pressure (UHP) treatment, the relative content of alcohols was reduced, while the aldehyde and ketone content was increased significantly. Additionally, the number of aldehydes and ketones was increased when pressure exceeded 200 MPa.

Key words: grass carp; flavor nucleotides; free amino acids; volatile compounds

草鱼是我国“四大家鱼”之一, 是我国淡水养殖中产量最高的经济鱼类之一, 2014 年全国草鱼养殖产

收稿日期: 2015-10-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31471685; 31171764); 国家高技术研究发展计划课题 (2011AA100803); 上海市高校知识服务平台项目 (ZF1206); 上海市科委工程中心建设 (11DZ2280300); 上海高校一流学科建设项目 (B-5005-13-0002-4)

作者简介: 马海建 (1990-), 男, 在读研究生, 研究方向: 水产品加工与贮藏

通讯作者: 施文正 (1975-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 水产品加工和食品风味

量 537.68 万 t, 占淡水养殖产量的 18.31%^[1]。草鱼生长快, 年产量大, 其肉质肥嫩, 味道鲜美, 蛋白含量高是深受消费者喜爱的一种水产品^[2]; 草鱼鱼肉还含有丰富的不饱和脂肪酸, 有利于血液循环, 富含微量元素硒, 可减少辐射伤害。目前我国草鱼主要以鲜活销售为主, 由于微生物及酶的作用等原因, 在贮藏、加工和销售中极易发生腐败变质, 风味发生变化, 食用品质随之降低。

超高压技术 (ultra-high pressure, UHP) 是一种非热食品加工方法, 将食品放入高压容器内, 以水等液体为媒介施加一定的压力并保持一定时间后卸压取

出,从而达到灭菌、物料改性和改变某些理化反应速度等的效果。超高压技术具有保持原有营养成分、冷杀菌作用、抑制酶活性、延长货架期、改善食品结构特性和品质风味等作用 and 优点^[3],可应用于肉制品、水产品、蔬菜水果等的加工和保鲜,具有广阔应用前景。Chouhan 等^[4]研究表明超高压处理后鲑鱼片样品在4℃冷藏过程中保持较低的活菌数,350 MPa,10 min 处理后货架期可延长到25天。目前国内外报道中关于超高压技术在水产品中的研究多集中于其杀菌和保鲜作用等方面,而关于超高压处理后水产品风味物质变化的报道较少。风味是消费者评价食品品质的重要指标之一,包括滋味和气味两部分,滋味物质包括呈味核苷酸、游离氨基酸和小分子肽等;气味由醛酮类、醇类等一些挥发性物质构成。Canedo 等^[5]研究表明高压处理(400 MPa,10 min)后西班牙发酵香肠挥发性物质中醇、酸、烷烃的含量减少了,而甲基酮含量增加了。食物在超高压条件下可产生组织结构破坏,使一些对压力敏感的酶的活性发生变化,而这些变化又可能使食品风味产生一些改变^[6],还有研究指出超高压会引起包装材料中的物质向肉制品转移^[7]。超高压对不同肉制品风味的影响还有待进一步研究,而有关超高压处理后草鱼等淡水鱼风味物质变化的报道几乎没有,本实验选取草鱼背部鱼肉为原料,以未超高压处理的鱼肉为对照组,研究了不同压力(100、200、300、400、500MPa,保压10 min)条件处理后草鱼鱼肉中呈味核苷酸和游离氨基酸含量的变化,通过固相萃取(SPME)结合气质联用仪(GC-MS)的方法分析了超高压处理后草鱼挥发性成分的变化。通过对草鱼肉在超高压处理后风味变化的研究,为超高压技术在水产品加工和贮藏方面的应用提供一些理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

鲜活草鱼,2014年12月购买于上海市浦东新区古棕路农贸市场,体重1.5~2.0 kg/尾。

1.2 主要试剂及仪器

标准品三磷酸腺苷(ATP)、二磷酸腺苷(ADP)、一磷酸腺苷(AMP)、肌苷酸(IMP)、次黄嘌呤核苷(HxR)、次黄嘌呤(Hx),购于Sigma公司;甲醇、磷酸二氢钠和磷酸氢二钠为色谱纯;氢氧化钾、氢氧化钠、氯化钠、高氯酸、三氯乙酸、磷酸为分析纯。

HPPL2-600/2 一体化超高压设备,天津华泰森森

生物工程有限公司;DZ-400-2D 真空包装机,温州市鹿城区黄龙华能机械厂;LC-2010CHT 高效液相色谱仪,日本岛津公司;L-8800 氨基酸全自动分析仪,日本 Hitachi 公司;7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;SPME 手动进样手柄、65 μm PDMS/DVB (聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯)萃取头,美国 Supelco 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品准备

购买鲜活草鱼运回实验室即杀,去头、去内脏,沿脊椎剖开,取其脊背肉,切成长8 cm×4 cm×1 cm左右的鱼肉块,置于真空包装袋中进行真空包装。抽气速率20 m³/h,抽气时间10 s,电热封口时间1.5 s。

将真空包装好的鱼肉块样品分为六组。未进行超高压处理的草鱼背肉样品为对照组(0.1 MPa),其余五组样品分别置于超高压腔中(高压介质为水),在不同的压力条件(100、200、300、400、500 MPa)下进行超高压处理,各组保压时间均为10 min。升压速率为8 MPa/s左右,卸压处理在10 s左右完成。

1.3.2 ATP 关联物的测定

参考 Yokoyama^[8]的方法,略有改动。分别称取鱼肉样品5 g,加10 mL 10%的高氯酸,匀浆后10000 r/min 离心15 min,取其上清液,沉淀用5 mL 5%的高氯酸洗涤,再次离心取上清液,重复操作两次,合并上清液,用10 mol/L和1 mol/L的KOH溶液调节pH至6.5,静置30 min后取上清液定容至50 mL,摇匀,过0.45 μm膜后待测。整个过程均在0~4℃下操作。

高效液相色谱仪(HPLC)条件:GL Sciences公司 Inertsil ODS-SP C18 (4.6×250 mm, 5 μm)液相色谱柱;保护柱柱芯 Inertsil ODS-SP (4×10 mm, 5 μm);流动相:A为0.05 mol/L磷酸二氢钾和磷酸氢二钾(1:1)溶液,用磷酸调节pH至6.5,B为甲醇溶液,A:B=95:5,等度洗脱;流速:1 mL/min;柱温:28℃;进样量:10 μL;检测波长:254 nm。

1.3.3 游离氨基酸的测定

参考姚志勇^[9]的方法,略有改动。分别称取鱼肉样品1 g,加15 mL 15%的三氯乙酸,匀浆后静置2 h,然后10000 r/min 离心15 min,取5 mL上清液,用3 mol/L NaOH溶液调节pH值至2.0,定容至10 mL,摇匀后过0.22 μm膜待测。

氨基酸自动分析仪条件:分离柱:4.6 mm I.D.×60 mm,分离树脂为阳离子交换树脂;分离柱温度:57℃;检测波长:570 nm(脯氨酸为440 nm);缓冲溶液流速:0.40 mL/min;反应液:茚三酮试剂;反应液流量:

0.35 mL/min; 反应单元温度: 135 °C; 进样量 20 μ L。

1.3.4 挥发性成分的测定

顶空固相微萃取(HS-SPME)条件^[2]: 分别称取鱼肉样品 2.5 g, 加 2.5 mL 0.18 g/mL NaCl 溶液, 匀浆后置于 15 mL 顶空瓶内。选取 65 μ m PDMS/DVB 萃取头, 于 45 °C 萃取 40 min, 然后将其迅速插入气相色谱仪的进样口, 解吸 5 min 后取出。

色谱条件: DB-5MS 弹性毛细管柱(60 m \times 0.32 mm \times 1 μ m), 不分流模式; 程序升温: 柱初温 40 °C, 保持 5 min, 以 3 °C/min 升至 100 °C, 而后以 5 °C/min 升至 160 °C, 然后以 12 °C/min 升至 250 °C, 保持 3 min; 进样口温度 250 °C; 载气(He)流量 1.0 mL/min。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 280 °C; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 质量扫描范围 m/z: 35~350。

挥发性物质通过 NIST 2008 和 Wiley 谱库进行定性, 通过面积归一化法求得各挥发性物质的相对百分含量。

1.4 数据处理

实验数据均由 Excel、SPSS20.0 等软件进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 超高压处理对草鱼鱼肉呈味核苷酸含量的影响

ATP 及其降解产物是鱼肉中核苷酸及其关联化合物的重要组成部分, 是鱼肉鲜味产生的重要因素之一, 其含量的变化是一个相对复杂的动态过程, 一般认为, 鱼类死后 ATP 在其体内的降解途径为^[9]: ATP \rightarrow ADP \rightarrow AMP \rightarrow IMP \rightarrow HxR \rightarrow Hx。其中对鱼肉风味有主要贡献的是 IMP 和 AMP, IMP 降解生成 HxR 的速度较慢, 因此 IMP 通常会在新鲜的鱼肉中得到积累, 是鱼类的一种主要呈味核苷酸类物质, 是鲜味极强的风味增强剂, 与谷氨酸共存时有着显著的风味协同作用^[10]; AMP 有抑制苦味的特性, 能使食品产生理想的咸味与甜味, 而且和 IMP 结合能提高鲜味强度^[9]。

图 1 为超高压处理后草鱼鱼肉中 ATP、AMP 和 IMP 含量的变化。经超高压处理后草鱼鱼肉的 ATP 含量呈逐渐减少的趋势, 未进行超高压处理的对照组鱼肉 ATP 含量是 8.90 mg/(100 g), 200 MPa 以上压力处理后草鱼鱼肉的 ATP 含量显著减少 ($p < 0.05$), 其中 400 和 500 MPa 两组样品的差异不显著, 相比对照组

分别减少了 69.99% 和 68.76%。常耀光等^[11]研究也表明 200 MPa 及以上的高压处理后南美白对虾的 ATP 含量有显著降低, 并指出这可能是由于 ATP 酶在超高压条件下被不同程度的激活, 从而加速了 ATP 降解而导致。

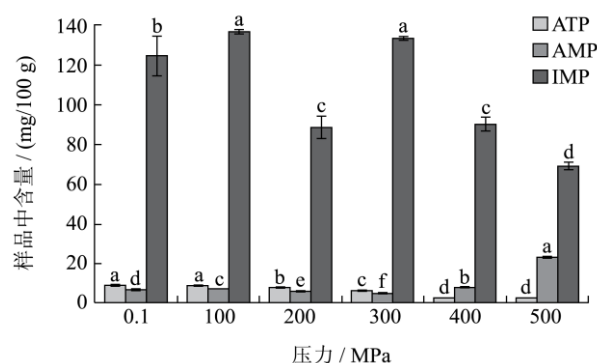


图 1 超高压处理后草鱼鱼肉中 ATP、AMP 和 IMP 含量的变化

Fig.1 Change of ATP, AMP, and IMP content in grass carp after UHP treatment

注: 0.1 MPa 组样品为对照组, 同一指标上不同组间无相同字母表示两组间有显著性差异($p < 0.05$)。

对照组草鱼鱼肉的 AMP 含量是 6.81 mg/(100 g), IMP 含量是 124.36 mg/(100 g); 100 MPa 处理后鱼肉样品中 AMP 和 IMP 含量均显著升高 ($p < 0.05$), 分别增加了 6.61% 和 9.59%; 200 MPa 处理后草鱼鱼肉的 AMP 和 IMP 含量相比对照组则显著减少了 12.92% 和 28.79%; 300 MPa 压力条件下, 鱼肉的 AMP 含量降幅达到了 26.73%, 而 IMP 含量则有所提高, 增加至 132.51 mg/(100 g), 这可能由 ATP 加速降解所致; 400 和 500 MPa 压力条件下, 鱼肉的 AMP 含量显著性增加至 7.81 mg/(100 g) 和 23.14 mg/(100 g), 而 IMP 含量则显著减少, 降幅分别为 27.71% 和 45.04%, 这可能是由于高压使 AMP 脱氢酶活性受到抑制, 而磷酸酯酶活性有所提高等原因共同导致。

综上所述可知, 不同的超高压处理后草鱼鱼肉的呈味核苷酸含量存在着不同的变化, 其中 100 和 300 MPa 的压力条件有利于重要鲜味增强剂 IMP 的积累。由于 ATP 的降解过程分别受到 ATP 酶、ADP 酶、AMP 脱氢酶、磷酸脂酶和核苷酶等多种酶的影响和控制^[10], 而超高压处理对酶活性的影响又与压力大小、保压时间、温度、介质和酶的种类等因素有关^[12], 因此不同的压力条件下同一种酶的活性可能有不同的变化, 相同的压力条件也可能对鱼肉中不同种类酶的活性造成不同的影响, 因而对 ATP 降解过程的各个步骤产生不同的影响, 从而可能表现出不同的压力条件下 AMP 和 IMP 含量分别有不同变化。

2.2 超高压处理对草鱼鱼肉游离氨基酸含量的影响

游离氨基酸 (free amino acid, FAA) 是一类重要的味道活性成分, 分别呈现出酸、甜、苦以及鲜味等独特的滋味, 其含量会直接影响食品的鲜美程度, 但 FAA 对滋味的影响又十分复杂, 不仅与种类和含量有关, 还与其本身阈值有关, 而且不同的氨基酸之间以及氨基酸与肌苷酸等其它成分之间还存在相互协同作用。滋味活性值 (taste active value, TAV) 为样品中呈味物质浓度的测定值与呈味物质的味道阈值的比值, TAV \geq 1 时, 该呈味物质对于样品的整体滋味有显著影响, 数值越大贡献越大; TAV $<$ 1 时, 该呈味物质对整体滋味贡献不明显, 因此根据滋味活性值判别法, 当鱼肉中某种游离氨基酸含量高于其阈值时会对鱼肉的滋味产生重要贡献。表 1 为超高压处理对草鱼背肉中游离氨基酸含量的影响 (除色氨酸因酸性条件遭受

破坏外, 共检测到 17 种游离氨基酸)。由表 1 可知, 在对照组和超高压处理组的草鱼鱼肉中含量较高对滋味贡献较大的氨基酸均为甘氨酸 (Gly)、组氨酸 (His)、丙氨酸 (Ala) 等, 另外谷氨酸 (Glu) 含量虽低于其阈值, 但谷氨酸钠为重要的鲜味物质, 且与 IMP 有着显著的协同增强作用, 因此对草鱼鱼肉的滋味也有相对较大的贡献。Gly 对鱼肉的甜味有贡献, 可除去咸味和苦味, 与其他鲜味物质有相乘作用^[9], Ala 是略带苦味的甜味氨基酸, 与 Glu、肌苷酸等也有协同作用, His 本身呈苦味, 但起到增强风味的效果, 形成某些水产品中的“肉香”特征^[13]。经超高压处理后的鱼肉样品中 Gly 含量变化不大, 仅在 300 MPa 处理后的鱼肉中有显著升高 ($p<0.05$); Ala 含量在 200 MPa 以上压力条件下显著减少, 降低至其阈值以下, TAV $<$ 1; His 含量在 200 MPa 压力条件下有明显减少, 但含量仍高于其阈值, 在 300 MPa 及以上压力条件下则有显著的升高。

表 1 超高压处理对草鱼鱼肉中游离氨基酸含量的影响 (mg/100 g)

Table 1 Effects of UHP treatment on the free amino acid content of grass carp (mg/100 g)

氨基酸种类	阈值(mg/100g)	0.1/MPa	100/MPa	200/MPa	300/MPa	400/MPa	500/MPa
天冬氨酸(Asp) [★]	100	2.19 \pm 0.20 ^a	0.65 \pm 0.01 ^b	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
苏氨酸(Thr) [★]	260	21.16 \pm 1.58 ^a	21.33 \pm 0.25 ^a	13.31 \pm 0.27 ^b	9.79 \pm 0.43 ^c	10.63 \pm 0.64 ^c	8.01 \pm 0.27 ^d
丝氨酸(Ser) [★]	150	9.78 \pm 0.66 ^{bc}	22.98 \pm 0.09 ^a	7.69 \pm 0.05 ^d	10.84 \pm 0.92 ^b	9.14 \pm 0.94 ^c	6.76 \pm 0.22 ^d
谷氨酸(Glu) [★]	30	7.25 \pm 1.35 ^a	5.39 \pm 0.06 ^b	3.75 \pm 0.57 ^c	2.77 \pm 0.10 ^{cd}	3.00 \pm 0.15 ^{cd}	2.34 \pm 0.23 ^d
甘氨酸(Gly) [★]	130	144.41 \pm 10.13 ^{bc}	140.07 \pm 0.79 ^{bcd}	129.84 \pm 2.43 ^d	158.67 \pm 7.08 ^a	150.06 \pm 3.30 ^{ab}	133.68 \pm 6.52 ^{cd}
丙氨酸(Ala) [★]	60	66.72 \pm 4.58 ^b	82.38 \pm 0.85 ^a	37.01 \pm 0.92 ^d	40.53 \pm 2.23 ^{cd}	41.64 \pm 2.03 ^c	39.62 \pm 0.72 ^{cd}
半胱氨酸(Cys)	-	34.83 \pm 1.58 ^a	17.36 \pm 4.23 ^c	12.71 \pm 1.60 ^d	18.64 \pm 2.65 ^c	23.36 \pm 1.83 ^b	22.99 \pm 0.72 ^b
缬氨酸(Val) [▲]	40	6.12 \pm 0.31 ^d	14.65 \pm 0.30 ^a	4.23 \pm 0.01 ^e	5.86 \pm 0.25 ^d	9.63 \pm 0.07 ^b	8.71 \pm 0.28 ^c
蛋氨酸(Met) [▲]	30	6.53 \pm 0.96 ^a	5.20 \pm 0.26 ^b	4.21 \pm 0.16 ^c	3.18 \pm 0.25 ^d	3.84 \pm 0.29 ^{cd}	3.05 \pm 0.05 ^d
异亮氨酸(Ile) [▲]	90	8.59 \pm 0.95 ^b	10.16 \pm 0.22 ^a	4.63 \pm 0.11 ^d	4.69 \pm 0.09 ^d	5.83 \pm 0.18 ^c	4.88 \pm 0.02 ^d
亮氨酸(Leu) [▲]	190	12.63 \pm 1.18 ^b	15.23 \pm 0.10 ^a	7.70 \pm 0.02 ^d	11.34 \pm 0.21 ^c	14.56 \pm 0.90 ^a	11.62 \pm 0.26 ^{bc}
酪氨酸(Tyr) [▲]	-	7.89 \pm 0.87 ^a	4.73 \pm 0.33 ^b	2.76 \pm 0.20 ^c	1.24 \pm 0.07 ^d	N.D.	N.D.
苯丙氨酸(Phe) [▲]	90	7.25 \pm 0.02 ^a	4.09 \pm 0.08 ^b	2.39 \pm 0.09 ^c	1.36 \pm 0.03 ^d	2.06 \pm 0.77 ^c	1.20 \pm 0.06 ^d
赖氨酸(Lys) [▲]	50	23.46 \pm 1.45 ^b	30.55 \pm 0.66 ^a	18.39 \pm 0.47 ^c	15.50 \pm 0.40 ^d	12.83 \pm 0.18 ^e	10.55 \pm 0.25 ^f
组氨酸(His) [▲]	20	268.06 \pm 17.57 ^b	281.22 \pm 0.76 ^b	184.29 \pm 1.29 ^c	321.13 \pm 6.53 ^a	323.82 \pm 1.47 ^a	305.89 \pm 7.81 ^a
精氨酸(Arg) [▲]	50	6.89 \pm 1.20 ^b	10.59 \pm 0.83 ^a	2.95 \pm 0.11 ^c	2.98 \pm 0.18 ^c	5.91 \pm 0.15 ^b	3.26 \pm 0.34 ^c
脯氨酸(Pro) [★]	300	14.87 \pm 0.83 ^{cd}	20.68 \pm 0.23 ^b	11.65 \pm 1.23 ^d	15.74 \pm 1.13 ^c	28.34 \pm 4.23 ^a	20.20 \pm 0.56 ^b

注: [★]为鲜、甜味氨基酸, [▲]为苦味氨基酸, -表示阈值未查到, 0.1 MPa 组样品为对照组, 同一行上不同组间无相同字母表示组间有显著性差异($p<0.05$), N.D.表示未测出。

超高压处理后草鱼鱼肉中游离氨基酸总量、鲜甜味氨基酸总量和苦味氨基酸总量的变化如图 2 所示。由图可知压力与草鱼鱼肉中游离氨基酸含量之间并不是一个简单的线性关系, 对照组草鱼鱼肉游离氨基酸总量是 648.63 mg/100 g; 超高压处理组中仅 200 和 500

MPa 处理组的游离氨基酸总量显著减少, 降幅分别为 31.01% 和 10.15%; 而其他各组变化相对较小。这可能是由于超高压的杀菌作用以及不同压力条件下相关内源蛋白酶活性的改变而对蛋白质降解产生不同影响而共同导致^[14], 一些蛋白质的变性、氨基酸的降解以及

汁液的流失也会对氨基酸总量产生一些影响^[15]。严子钧等^[13]研究也发现超高压处理后鳙鱼鱼糜的必须氨基酸含量并非呈明显的线性规律变化,而呈近似“M”型的趋势变化,400 MPa 处理的鱼糜氨基酸种类和含量最佳。未经超高压处理的对照组鱼肉中鲜甜味氨基酸总量和苦味氨基酸总量分别是 266.38 mg/100 g 和 347.42 mg/100 g; 100 MPa 处理后样品的鲜甜味氨基酸和苦味氨基酸总量分别显著 ($p<0.05$) 增加了 10.17% 和 8.35%, 这可能是处理过程某些蛋白质水解酶的活性增强导致; 200 MPa 压力条件下, 鲜甜味氨基酸和苦味氨基酸总量则减少了 23.70% 和 33.35%; 300、400 和 500 MPa 压力条件下, 草鱼鱼肉的苦味氨基酸总量相比对照组变化不大, 鲜甜味氨基酸总量相比 200 MPa 处理组有所升高, 但相比对照组仍下降显著。由于高压处理使鱼肉的汁液流失率增加, 一些游离氨基酸可能随汁液流出以及氨基酸本身的降解从而导致了鱼肉中含量的减少, 所以 200 MPa 以上压力的处理后鲜甜味氨基酸含量减少, 从而对草鱼鱼肉的滋味有所影响, 使其不能较好的保留或者改善草鱼的原有味。

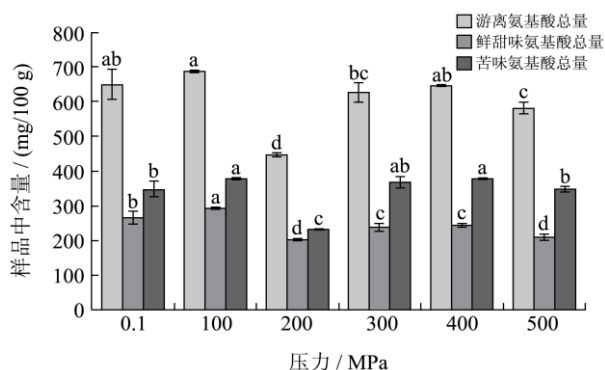


图2 超高压处理后草鱼鱼肉的氨基酸含量的变化

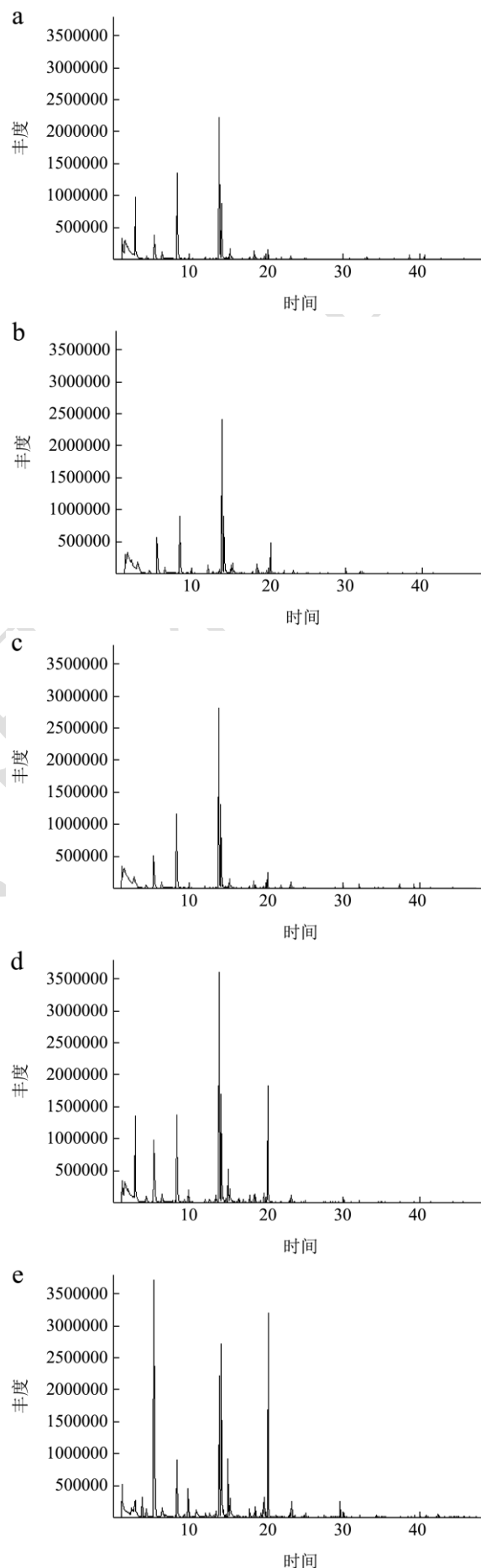
Fig.2 Changes of free amino acid content in grass carp after UHP treatment

注: 0.1 MPa 组样品为对照组, 同一指标上不同组间无相同字母表示两组间有显著性差异($p<0.05$)。

2.3 超高压处理对草鱼鱼肉挥发性物质的影响

本实验采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 结合气质联用仪 (GC-MS) 对草鱼鱼肉的挥发性物质进行分析检测, 得到挥发性物质的总离子流图如图 3 所示。

各组样品的图谱经计算机谱库检索以及资料分析, 对草鱼鱼肉挥发性物质进行分析鉴定。超高压处理后草鱼鱼肉挥发性物质相对含量的变化如表 2 所示。



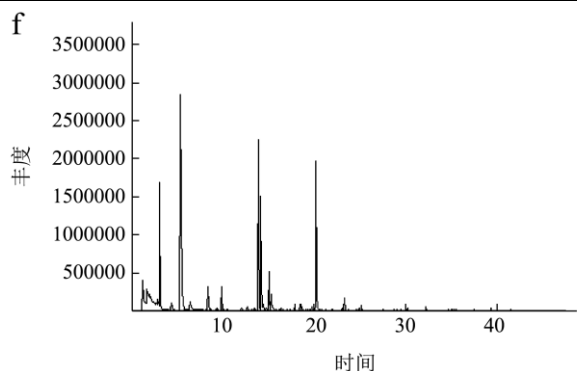


图3 超高压处理后各组草鱼鱼肉挥发性成分总离子峰图

Fig.3 TIC of volatile compounds of grass carp treated at different UHP conditions

注: a. 0.1 MPa, b. 100 MPa, c. 200 MPa, d. 300 MPa, e. 400 MPa, f. 500 MPa, 0.1 MPa 组样品为对照组。

由表 2 可知, 草鱼背部鱼肉的挥发性物质分为了醛酮类、醇类、烷烃类、芳香族类以及其他类等几类物质, 其中以醛酮类和醇类为主, 含量相对较高的挥发性物质有己醛、辛醛、壬醛、2,3-辛二酮、1-辛烯-3-醇、1-己醇、2-辛烯-1-醇等, 另外, 2-壬烯醛、2,4-癸二烯醛等不饱和醛阈值相对较低, 也可能对草鱼气味有一定贡献, 施文正等^[2]研究也表明草鱼背部鱼肉的挥发性成分主要有 1-辛烯-3-醇、2,6-壬二烯醛、壬醛、2,4-癸二烯醛、己醛、1-庚醇等醛酮类和醇类

化合物, 与本实验结果较为一致。己醛普遍存在于淡水鱼及海水鱼中, 具有青草气味, 常常会与八碳或九碳挥发性物质混合在一起共同对其香味产生贡献^[2]; 辛醛和壬醛是油酸氧化的产物呈现出油脂香味^[6]; 2,3-辛二酮含量较高可能和鱼腥味有一定关系; 1-辛烯-3-醇是一种亚油酸的氢过氧化物的降解物, 具有类似蘑菇的气味^[2]; 1-己醇和 2-辛烯-1-醇等醇类与植物性气味和果香相关^[16], 但其阈值相对较高, 因此可能对草鱼气味的贡献相对较小。超高压处理后草鱼鱼肉的主要挥发性物质的种类变化不大, 仍为己醛、辛醛、壬醛、2,3-辛二酮、1-辛烯-3-醇、1-己醇等醛酮类和醇类, 其中己醛的相对含量随着压力的升高呈逐渐提高的趋势, 郭向莹等^[6]的研究结果也表明, 超高压处理显著提高了鸡肉早餐肠中己醛的含量; 辛醛和壬醛的相对含量除 200 MPa 条件外, 其他压力条件后均有显著增加($p < 0.05$); 2,3-辛二酮的相对含量在 300 MPa 及以上压力条件下其相对含量得到显著减少; 1-辛烯-3-醇为对照组鱼肉中相对含量最高的物质, 达到了 34.13%, 超高压处理后其相对含量逐渐减少, 400 MPa 处理后达到最小。另外 300 MPa 及以上压力处理后出现了十一醛, 500 MPa 处理后出现了十三醛, 有报道指出超过十个碳原子数的醛酮可能对熟草鱼的风味有所贡献^[2]。

表 2 超高压处理对草鱼鱼肉挥发性物质相对含量的影响

Table 2 Effects of UHP treatment on the relative volatile compound content in grass carp

类别	化合物名称	保留时间/min	阈值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相对含量/%					
				0.1/MPa	100/MPa	200/MPa	300/MPa	400/MPa	500/MPa
醛酮类	戊醛	2.93	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.67 \pm 0.86 ^a	2.07 \pm 0.05 ^a
	己醛	5.43	4.5	7.39 \pm 0.03 ^a	13.39 \pm 0.73 ^{bc}	10.75 \pm 1.51 ^b	14.23 \pm 0.18 ^c	37.11 \pm 2.46 ^d	35.95 \pm 3.20 ^d
	2-庚酮	9.41	140	0.09 \pm 0.04 ^a	0.35 \pm 0.02 ^c	0.21 \pm 0.08 ^b	0.55 \pm 0.07 ^d	0.28 \pm 0.01 ^{bc}	0.35 \pm 0.08 ^c
	庚醛	9.88	3	0.12 \pm 0.02 ^a	0.91 \pm 0.16 ^b	0.29 \pm 0.04 ^a	1.86 \pm 0.03 ^c	3.07 \pm 0.08 ^d	3.37 \pm 0.26 ^c
	(Z)-2-庚烯醛	12.65	13	N.D.	N.D.	0.08 \pm 0.01 ^a	0.66 \pm 0.02 ^c	0.24 \pm 0.01 ^b	N.D.
	苯甲醛	12.71	350	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.06 \pm 0.01 ^a	0.55 \pm 0.01 ^b
	2,3-辛二酮	14.17	-	16.13 \pm 0.08 ^c	13.85 \pm 0.47 ^b	19.38 \pm 0.84 ^d	13.84 \pm 0.37 ^b	12.28 \pm 1.53 ^a	12.07 \pm 0.02 ^a
	辛醛	15.05	0.7	0.42 \pm 0.08 ^a	1.52 \pm 0.20 ^b	0.42 \pm 0.04 ^a	3.82 \pm 0.19 ^c	4.23 \pm 0.26 ^d	4.03 \pm 0.33 ^{cd}
	(E)-3-辛烯-2-酮	16.96	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.03 \pm 0.00	N.D.
	(E)-2-辛烯醛	17.87	3	0.41 \pm 0.02 ^a	0.47 \pm 0.02 ^{ab}	0.48 \pm 0.05 ^{ab}	0.87 \pm 0.03 ^c	0.48 \pm 0.07 ^{ab}	0.56 \pm 0.07 ^b
	壬醛	20.23	1	2.28 \pm 0.09 ^a	5.24 \pm 0.79 ^b	2.72 \pm 0.07 ^a	11.63 \pm 0.35 ^c	12.57 \pm 1.58 ^{cd}	13.39 \pm 0.66 ^d
	(E)-2-壬烯醛	22.95	0.08	N.D.	N.D.	N.D.	0.15 \pm 0.03 ^a	0.10 \pm 0.06 ^a	0.09 \pm 0.01 ^a
	顺-4-癸烯醛	24.62	0.3	N.D.	N.D.	N.D.	0.08 \pm 0.01 ^a	N.D.	0.08 \pm 0.01 ^a
	癸醛	25.18	2	0.19 \pm 0.05 ^{bc}	0.20 \pm 0.02 ^{bc}	0.12 \pm 0.01 ^a	0.15 \pm 0.01 ^{ab}	0.25 \pm 0.03 ^c	0.42 \pm 0.06 ^d
	(E)-2-癸烯醛	27.52	0.3	ND	ND	ND	0.09 \pm 0.01 ^a	0.12 \pm 0.00 ^b	N.D.
	2,4-癸二烯醛	28.72	0.07	0.04 \pm 0.01 ^a	N.D.	0.04 \pm 0.01 ^a	0.10 \pm 0.01 ^b	0.11 \pm 0.01 ^b	0.10 \pm 0.02 ^b
十一醛	29.23	5	N.D.	N.D.	N.D.	0.01 \pm 0.01 ^a	0.03 \pm 0.00 ^{ab}	0.03 \pm 0.01 ^b	

转下页

接上页

	十三醛	32.45	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02±0.00
	香叶基丙酮	33.70	60	0.06±0.01 ^c	N.D.	0.03±0.01 ^b	N.D.	0.01±0.00 ^a	N.D.
醇类	1-戊醇	4.44	4000	0.98±0.02 ^a	0.86±0.48 ^a	0.93±0.09 ^a	1.22±0.09 ^a	1.16±0.01 ^a	1.17±0.07 ^a
	1-己醇	8.40	250	28.98±0.96 ^c	22.58±4.51 ^d	21.40±0.44 ^d	15.53±0.40 ^c	7.93±1.21 ^b	3.99±0.74 ^a
	1-庚醇	13.46	3	0.26±0.03 ^a	0.46±0.05 ^b	0.22±0.02 ^a	0.78±0.01 ^c	0.45±0.11 ^b	0.31±0.05 ^a
	2-辛炔-1-醇	13.56	-	0.31±0.06 ^a	0.86±0.06 ^c	0.27±0.00 ^a	0.47±0.01 ^b	N.D.	N.D.
	1-辛烯-3-醇	13.88	1	34.13±0.42 ^e	31.60±0.37 ^d	36.34±1.32 ^f	25.60±0.41 ^c	10.67±0.53 ^a	17.23±1.41 ^b
	3-辛醇	14.74	-	0.41±0.14 ^{bc}	0.18±0.01 ^a	0.44±0.05 ^c	0.53±0.03 ^c	0.29±0.04 ^{ab}	N.D.
	2-乙基-1-己醇	16.47	270000	0.06±0.01 ^a	0.20±0.01 ^b	0.06±0.01 ^a	N.D.	N.D.	N.D.
	四乙基环己醇	16.59	-	0.10±0.00 ^a	N.D.	0.08±0.00 ^a	0.48±0.05 ^c	N.D.	0.41±0.10 ^c
	(E)-2-辛烯-1-醇	18.45	40	1.81±0.00 ^d	2.00±0.18 ^c	1.67±0.03 ^d	0.85±0.03 ^c	0.26±0.06 ^a	0.64±0.05 ^b
	1-辛醇	18.62	110	0.77±0.11 ^a	1.33±0.33 ^b	0.82±0.03 ^a	1.20±0.05 ^b	0.72±0.21 ^a	0.78±0.04 ^a
	4-甲基-5-癸醇	19.74	-	N.D.	N.D.	N.D.	1.34±0.08 ^b	1.27±0.65 ^{ab}	0.52±0.07 ^a
	(Z)-3-壬烯-1-醇	20.57	-	N.D.	N.D.	N.D.	0.07±0.05	N.D.	N.D.
	薄荷醇	23.47	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.18±0.08 ^a	0.09±0.02 ^a
	1-壬醇	23.59	50	0.10±0.02 ^b	0.09±0.02 ^b	0.12±0.02 ^b	0.05±0.02 ^a	N.D.	0.02±0.00 ^a
	烷烃类	正十烷	14.90	-	N.D.	0.09±0.01 ^a	N.D.	0.40±0.03 ^b	0.11±0.03 ^a
十二烷		24.93	-	0.29±0.06 ^{ab}	0.21±0.00 ^a	0.21±0.03 ^a	0.65±0.51 ^b	0.25±0.11 ^a	0.18±0.01 ^a
十三烷		28.98	-	0.07±0.01 ^a	0.08±0.02 ^a	0.07±0.00 ^a	0.08±0.02 ^a	0.06±0.01 ^a	0.12±0.03 ^b
十四烷		32.19	-	0.56±0.13 ^b	0.34±0.00 ^{ab}	0.34±0.09 ^{ab}	0.41±0.25 ^{ab}	0.28±0.16 ^a	0.21±0.03 ^a
芳香族化合物	甲苯	4.37	200	N.D.	0.05±0.00 ^a	0.04±0.00 ^{ab}	0.04±0.00 ^a	0.09±0.01 ^c	0.08±0.01 ^b
	对二甲苯	8.24	-	0.08±0.01 ^a	0.29±0.02 ^b	0.14±0.01 ^a	0.27±0.01 ^b	0.26±0.09 ^b	0.14±0.03 ^a
	3-乙基甲苯	12.75	-	N.D.	N.D.	N.D.	0.15±0.09 ^a	0.26±0.02 ^a	0.16±0.01 ^a
	1,3,5-三甲基苯	14.35	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.46±0.14	N.D.
	1,2,4,5-四甲苯	20.79	-	0.03±0.00 ^a	0.11±0.02 ^c	0.04±0.00 ^{ab}	0.07±0.02 ^{bc}	0.11±0.03 ^c	0.10±0.04 ^c
	萘	23.74	60	0.07±0.00 ^a	0.15±0.03 ^{bc}	0.09±0.04 ^{ab}	0.09±0.02 ^{ab}	0.18±0.04 ^c	0.11±0.04 ^{ab}
	2-甲基萘	28.49	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.03±0.00	N.D.
二丁基羧基甲苯	35.33	-	N.D.	N.D.	0.17±0.01 ^b	0.03±0.02 ^a	0.06±0.01 ^a	0.03±0.01 ^a	
其他	1,2-环氧庚烷	10.03	-	N.D.	N.D.	N.D.	0.34±0.12	N.D.	N.D.
	2-溴辛烷	12.10	-	2.83±0.02 ^c	1.36±0.53 ^b	0.53±0.17 ^a	0.36±0.07 ^a	0.34±0.02 ^a	0.45±0.13 ^a
	2-戊基咪喃	14.45	6	0.75±0.07 ^b	0.64±0.03 ^a	0.98±0.07 ^d	0.87±0.05 ^c	0.72±0.02 ^{ab}	0.93±0.02 ^{cd}
	丁二酸二甲酯	16.86	-	0.05±0.01 ^{ab}	0.12±0.06 ^b	0.11±0.07 ^{ab}	N.D.	0.03±0.01 ^a	0.04±0.01 ^a
	戊二酸二甲酯	22.01	-	0.18±0.05 ^{abc}	0.40±0.22 ^{bc}	0.36±0.23 ^c	0.02±0.02 ^a	0.13±0.00 ^{ab}	0.11±0.03 ^{ab}
	邻苯二甲酸二丁酯	41.43	1000	0.06±0.00 ^c	0.08±0.03 ^c	0.06±0.01 ^{bc}	0.03±0.00 ^{ab}	0.02±0.01 ^a	0.03±0.00 ^a
	正十六烷酸	42.31	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.07±0.04	N.D.

注: 0.1 MPa 组样品为对照组, 同一行上不同组间无相同字母表示两组间有显著性差异($p < 0.05$), -表示阈值未查到, N.D.表示未检出。

不同压力处理后草鱼鱼肉挥发性物质的种类和数量如图 4 所示。对照组鱼肉中共检测到 32 种挥发性物质, 其中醛酮类 10 种, 醇类 11 种, 烷烃类 3 种, 芳香族类 3 种, 其他类 5 种; 100、200、300、400 和 500 MPa 的压力处理后鱼肉样品中分别检测到 31、35、41、44 和 40 种, 这表明 200 MPa 及以上的压力处理可使草鱼鱼肉挥发性物质的种类有所增加, 其中增加的主

要为醛类物质, 分别增加到了 11、14、17、15 种。

图 5 为超高压处理后草鱼鱼肉中五类挥发性物质相对含量的变化。对照组中醛酮类、醇类、烷烃类、芳香族类和其他类挥发性物质的相对含量分别为 27.13%、67.91%、0.92%、0.17% 和 3.87%; 超高压处理后醇类物质的相对含量显著减少 ($p < 0.05$), 醛酮类物质的相对含量则显著增加, 100、200、300、400 和 500

MPa 的压力处理后醛酮类的相对含量分别为 35.94%、34.53%、48.05%、73.61%和 73.08%，醇类的相对含量分别为 60.16%、62.33%、48.12%、22.92%和 25.15%，其中 100 MPa 和 200 MPa 处理组差异不显著 ($p>0.05$)，400 MPa 和 500 MPa 处理组差异不显著，400 MPa 及以上压力条件下醛酮类的相对含量变得高于醇类；烷烃类物质的相对含量较小，超高压处理后变化也相对较小；芳香族类物质的相对含量在超高压处理后有显著增加，但不同的压力处理组间差异较小；其他类物质的相对含量在超高压处理后得到显著减少，在 300 MPa 及以下的压力条件下差异不显著。醛酮类挥发性物质主要为脂类和蛋白质的次级氧化及美拉德反应等，如直链醛类被认为与不饱和脂肪酸的氧化分解，超高压处理可以促进脂质氧化以及蛋白质氧化和氨基酸降解，从而可能使醛酮类化合物的种类和相对含量有所增加^[6]。王晓谦等^[16]研究了超高压处理后牡蛎肉的挥发性成分变化，其结果表明加压至 600 MPa 时醛类和醇类物质的相对含量比对照组分别增加了 25.2%和减少了 25.1%，烃类物质随压力增大变化不大。

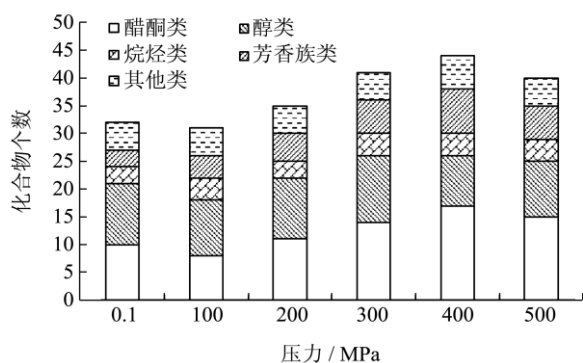


图 4 超高压处理后草鱼鱼肉挥发性物质种类和数量的变化

Fig.4 Changes in the type and number of volatile compounds in grass carp upon UHP treatment

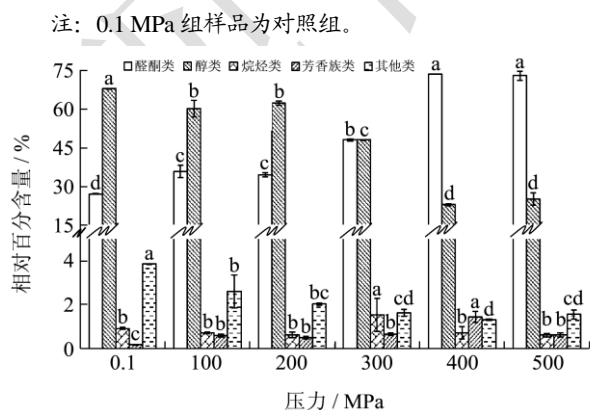


图 5 超高压处理后草鱼鱼肉各类挥发性物质含量的变化

Fig.5 Changes in relative volatile compound content in grass carp upon UHP treatment

注: 0.1 MPa 组样品为对照组, 同一指标上不同组间无相同字母表示两组间有显著性差异($p<0.05$)。

3 结论

3.1 超高压处理可加速草鱼鱼肉中 ATP 的降解, 而不同的压力条件下鱼肉的 AMP 和 IMP 含量又有着不同的变化, 100 和 300 MPa 处理后鱼肉的 IMP 含量得到显著增加, 可能使鱼肉的鲜味有所提高。

3.2 100、300 和 400 MPa 压力条件对草鱼鱼肉游离氨基酸总量的影响不显著, 100 MPa 压力处理后鱼肉中鲜甜味和苦味氨基酸含量均有所增加, 200 MPa 以上压力条件下鲜甜味氨基酸含量减少, 不能较好的保留或者改善草鱼的原有滋味。

3.3 对照组草鱼背肉中检测到 32 种挥发性物质, 以醛酮类和醇类为主, 200 MPa 及以上压力处理可使醛酮类物质的数量有所增加; 超高压处理后鱼肉中醇类物质的相对含量显著减少, 醛酮类物质的相对含量则显著增加。通过对超高压处理后草鱼鱼肉中风味物质的研究, 为超高压在草鱼等水产品中的进一步开发利用提供了一些理论依据。

参考文献

- [1] 农业部渔业局.中国渔业统计年鉴 2015[M].北京:中国农业出版社,2015
Bureau of Fisheries of the Ministry of Agriculture. China fishery statistical year book [M]. China Agriculture Press, 2015
- [2] 施文正,陈青云,尤其嘉,等.不同温度条件下草鱼肉挥发性成分的检测[J].食品科学,2014,35(4):66-70
SHI Wen-zheng, CHEN Qing-yun, YOU Qi-jia, et al. The effects of different temperature on the volatile compounds of grass carp meat [J]. Food Science, 2014, 35(4): 66-70
- [3] Medina-Meza I G, Barnaba C, Barbosa-Cánovas G V. Effects of high pressure processing on lipid oxidation: A review [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2014, 22: 1-10
- [4] Chouhan A, Kaur B P, Rao P S. Effect of high pressure processing and thermal treatment on quality of hilsa (*Tenualosa ilisha*) fillets during refrigerated storage [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2015, 29: 151-160
- [5] Rivas-Canedo A, Nunez M, Fernandez-Garcia E. Volatile compounds in Spanish dry-fermented sausage 'salchichon' subjected to high pressure processing. Effect of the packaging material [J]. Meat Science, 2009, 83(4): 620-626

- [6] 郭向莹.超高压处理对低温鸡肉早餐肠脂肪氧化及挥发性醛类风味物质的影响[D].南京:南京农业大学,2013
GUO Xiang-ying. Effect of ultra high pressure treatment on lipid oxidation and volatile aldehydes of chicken breakfast sausage [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2013
- [7] Rivas-Cañedo A, Juez-Ojeda C, Nuñez M, et al. Volatile compounds in low-acid fermented sausage “espetec” and sliced cooked pork shoulder subjected to high pressure processing. A comparison of dynamic headspace and solid-phase microextraction [J]. Food Chemistry, 2012, 132(1): 18-26
- [8] Yokoyama Y, Sakaguchi M, Kawai F, et al. Change in concentration of ATP-related compounds in various tissues of oyster during ice storage [J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1992, 58(11): 2125-2136
- [9] 姚志勇,万金庆,庞文燕,等.真空冷诱导对冰温贮藏罗非鱼片鲜度和滋味的影响[J].现代食品科技,2014,30(2):198-203
YAO Zhi-yong, WAN Jin-qing, PANG Wen-yan, et al. Effect of vacuum cold-induction on freshness and taste of tilapia fillets stored at ice temperature [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 198-203
- [10] 邱伟强,谢晶,陈舜胜,等.虾类冷藏期间 ATP 关联产物含量的变化及其降解途径的研究[J].现代食品科技,2015,31(10):103-108
QIU Wei-qiang, XIE Jing, CHEN Shun-sheng, et al. Changes of ATP-related compounds contents and its degradation pathways in shrimps during chilled storage [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(10): 103-108
- [11] 常耀光,李兆杰,薛长湖,等.超高压处理对南美白对虾在冷藏过程中贮藏特性的影响[J].农业工程学报,2008,24(12): 230-237
CHANG Yao-guang, LI Zhao-jie, XUE Chang-hu, et al. Effects of ultra high pressure treatment on storage characteristics of white shrimp in cold storage [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(12): 230-237
- [12] Hendrickx M, Ludikhuyze L, Van den Broeck I, et al. Effects of high pressure on enzymes related to food quality [J]. Trends in Food Science & Technology, 1998, 9(5): 197-203
- [13] 严子钧,施文正,齐自元,等.超高压对鳙鱼鱼糜风味的影响[J].食品工业科技,2014,35(24):107-112
YAN Zi-jun, SHI Wen-zheng, QI Zi-yuan, WANG Zhi-he. Flavor of *aristichthys nobilis* surimi under ultra-high pressure processing [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(24): 107-112
- [14] Rivas-Cañedo A, Fernández-García E, Nuñez M. Volatile compounds in fresh meats subjected to high pressure processing: effect of the packaging material [J]. Meat Science, 2009, 81(2): 321-328
- [15] Erkan N, Uretener G, Alpas H, et al. The effect of different high pressure conditions on the quality and shelf life of cold smoked fish [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2011, 12(2): 104-110
- [16] 王晓谦,秦小明,郑惠娜,等.基于 HS-SPME-GC-MS 法的超高压处理牡蛎肉中挥发性成分分析[J].食品与发酵工业,2015,41(5):160-166
WANG Xiao-qian, QIN Xiao-ming, ZHENG Hui-na, et al. Analysis of volatile components in *Crassostrea Hongkongensis* hydrolysates after UHP by SPME-GC-MS [J]. Food and Fermentation Industries Editorial Staff, 2015, 41(5): 160-166