

致死方式对养殖草鱼肉挥发性成分的影响

施文正, 王锡昌*, 陶宁萍, 刘源, 许茜

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: 采用电子鼻技术和固相微萃取(SPME)结合气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术研究了抽血和急杀致死草鱼肉挥发性成分的差异。通过电子鼻检测分析,抽血致死对草鱼背肉和腹肉的挥发性成分有影响,对红肉部分无影响或影响不大;固相微萃取技术可以有效地吸附草鱼肉中的挥发性成分,经NIST质谱数据库检索和文献对照,抽血致死草鱼背肉、腹肉和红肉分别确定出27、29和47种挥发性成分,急杀致死草鱼背肉、腹肉和红肉分别确定42、41和43种挥发性成分,可见致死方式对草鱼背肉和腹肉的挥发性成分影响较大,相对来说对红肉的影响较小;鱼血中确定46种挥发性成分,其中34种为芳香族化合物,相对含量达75.59%。因此,建议草鱼加工或食用前采用抽血致死方式。

关键词: 草鱼; 致死方式; 电子鼻; 固相微萃取; 气相色谱-质谱联用; 挥发性成分

中图分类号: S 985.1⁺3

文献标识码: A

我国淡水资源丰富,淡水鱼产量居世界首位,但是淡水鱼特殊的土腥味使其不被一部分人群接受,而严重地制约了其加工与消费。传统鱼加工一般是将鱼重击致死后再进行采肉等加工操作,但是这样会使鱼产生应激、鱼血渗入到肌肉组织中,影响到鱼肉的色泽和风味,从而加重淡水鱼土腥味,为此将鱼血先尽量抽出去除后再进行加工则可以有效地避免鱼血对鱼肉品质的影响。国内外对致死方式影响水产品品质的研究报道较少,牛宝卫等^[1]曾对致死方式对大菱鲆保鲜进行研究。固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(SPME-GC-MS)^[2-5]和电子鼻^[5-7]是目前研究食品中挥发性成分的主要方法。草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)是我国四大淡水鱼之一,本文通过SPME-GC-MS和电子鼻对两种方式致死的草鱼肉挥发性风味成分进行分析研究,不仅可以丰富鱼肉风味化学的理论知识,还可以脱除淡水鱼的土腥味从而对淡水鱼的加工利用提供理论指导。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

草鱼购于上海市浦东新区果园镇农贸市场,

体重为每尾2.5~3.0 kg,致死方式一种采用重击头部致死(晕)后去头(简称急杀),分取背肉、腹肉和红肉等样品;另一种方式为采用注射器先从尾部将活鱼的血尽量抽出后去头(简称抽血),分取背肉、腹肉和红肉等样品。草鱼肉样品冻藏备实验用。

1.2 主要仪器

电子鼻:FOX-4000,法国Alpha MOS公司制造;固相微萃取装置:手动进样手柄、萃取头(聚二甲基硅氧烷/二乙烯苯(PDMS/DVB),涂层厚度65 μm),美国Supelco公司;气质联用仪:GC 6890、MS5975,美国Agilent公司;色谱柱:HP-5MS弹性毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

1.3 样品制备方法

电子鼻法 分别准确称取经搅碎的不同部位草鱼肉2.0 g,加2.0 mL 0.18 g/mL NaCl溶液,匀浆后置于10 mL进样瓶中。

SPME法 分别准确称取经搅碎的草鱼肉2.5 g,加2.5 mL 0.18 g/mL NaCl溶液,匀浆后置于含有微型搅拌子的15 mL顶空瓶中。

收稿日期:2010-10-08 修回日期:2010-11-19

资助项目:高等学校博士学科点专项科研基金资助(20070264003);上海市教育委员会重点学科建设项目资助(J50704)

通讯作者:王锡昌,E-mail:xcwang@shou.edu.cn

1.4 实验条件

电子鼻条件 样品温度 4.0 ℃,清洗时间 120 s,测样时间 600 s;载气:合成干燥空气;流速:150 mL/min;顶空产生参数:产生时间 600 s,产生温度 45 ℃,搅动速度 500 r/min,顶空注射参数:注射体积 2 500 μL,注射速度 2 500 μL/s,注射针总体积 2.5 mL,注射针温度 55 ℃,获取参数:获取时间 120 s,延滞时间 600 s。每个样品均在上述条件下重复分析 6 次。

顶空固相微萃取条件 采用 65 μm PDMS/DVB 萃取头,萃取温度 45 ℃,萃取时间 40 min,磁力搅拌选用中速。

色谱条件 参考陈俊卿等^[6]方法并做改进:柱初温 40 ℃,保持 2 min,以 4 ℃/min 升至 160 ℃,而后以 10 ℃/min 升至 250 ℃,保持 5 min;进样口温度 250 ℃;载气(He)流量 1.0 mL/min;解吸时间 5 min,解吸温度 250 ℃;不分流模式进样。

质谱条件 传输线温度 280 ℃,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,电子能量 70 eV,质量扫描范围:35 ~ 350 m/z。挥发性成分通过 NIST02 质谱数据库确认定性。

数据处理 电子鼻数据处理:用主成分分

析(principal component analysis, PCA)对实验数据进行分析;GC-MS 数据处理:实验数据处理由 Xcalibur 软件系统完成。挥发性成分通过 NIST 和 Wiley 谱库确认定性,且仅当正反匹配度均大于 800(最大值为 1 000)的鉴定结果才予以报道。通过 Excel 数据处理系统,按面积归一化法求得各化学成分在不同样品的挥发性成分中的相对百分含量。

2 结果与分析

2.1 电子鼻法判别不同致死方式草鱼肉的差异

不同草鱼肉样品响应值的比较 电子鼻是一个新颖的分析、识别和检测复杂嗅味和挥发性成分的传感器阵列形式的电化学传感系统^[7-8]。不同鱼肉对传感器响应值的柱状图见图 1。从图中可以看出,每个样品的传感器响应强度的最大值均达到了 0.5 以上,满足了对电子鼻检测样品的响应值要求;大部分传感器的响应值可以看出不同样品间的差别,且急杀草鱼红肉响应值一般最大,抽血草鱼红肉稍小一些,但是两种致死方式得到的背肉与腹肉响应值相差不大,一部分传感器急杀草鱼的响应值大,而有一部分传感器却是抽血草鱼的响应值大。

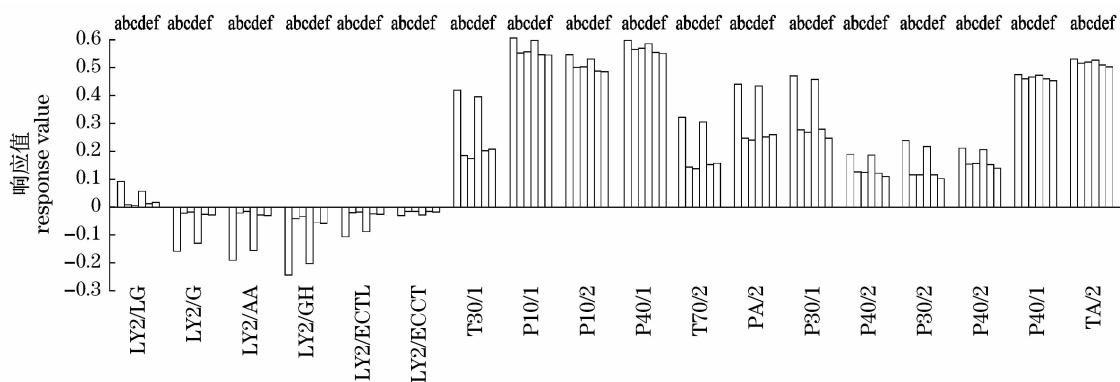


图 1 不同致死方式草鱼肉样品电子鼻分析响应值比较

a. 急杀红肉, b. 急杀背肉, c. 急杀腹肉, d. 抽血红肉, e. 抽血背肉, f. 抽血腹肉。

Fig. 1 Comparisons of the electronic nose response value of grass carp meat by different slaughter measures

a. red meat of knock-killed, b. dorsal meat of knock-killed, c. beely meat of knock-killed, d. red meat of exsanguination, e. dorsal meat of exsanguination, f. beely meat of exsanguination.

不同草鱼肉电子鼻实验的主成分分析 不同致死方式草鱼不同部位鱼肉的电子鼻响应值的 PCA 分析结果见图 2。主成分分析(PCA)是一种设法将原来若干指标变量重新组合成一组新的互不相关的几个综合指标来代替原来指标变量,同时

根据实际需要选取少数几个综合指标,实现对所研究对象简化和综合评价的一种多元统计分析方法。经 PCA 分析以二维散点图来显示,其中 PCA1 和 PCA2 包含了在 PCA 转换中所得到的第一主成分和第二主成分的贡献率,贡献率越大,说明主要成

分可以较好的反映原来多指标的信息。一般情况下,所选的主成分累计贡献率超过75%~85%为宜^[9-10]。PCA分析结果图中所显示的判别指数(discrimination index, DI),是对选定目标的判别质量给出一个评价,通过计算各个组之间的表面积和每个组的表面积得到的。判别指数为正,说明各个组之间互相独立,且最大值100,越接近100说明效果越好。判别指数为负,说明各组间有重叠。本实

验的DI为-22,最主要是因为两种致死方式的红肉不能区分;从图2中可以明显看出两种不同致死方式草鱼背肉和腹肉可以区分,说明这两种致死方式对背肉和腹肉的挥发性成分有明显的影响,对红肉挥发性成分无影响或影响很小。表1为不同鱼肉挥发性成分响应值经PCA分析后两两间的距离,可以更准确的说明不同鱼肉间挥发性成分差别的大小(距离越大差别越大)。

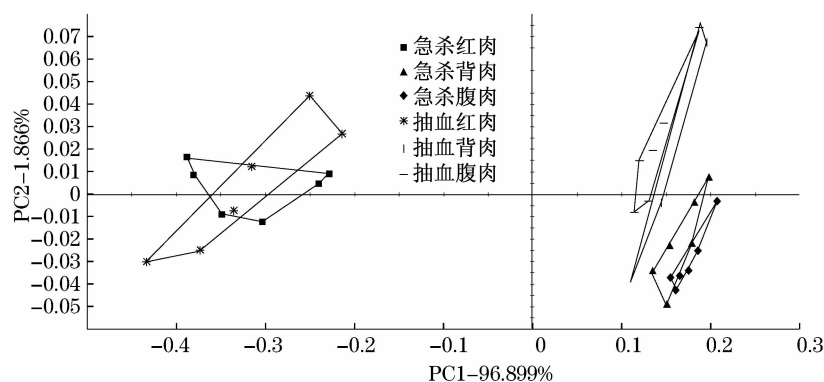


图2 不同致死方式草鱼肉的PCA分析结果

Fig. 2 The PCA result of grass carp meat by different slaughter measures

表1 不同致死方式草鱼肉挥发性成分响应值间距离

Tab. 1 The distance of the response value of grass carp meat by different slaughter measures

项目 items	急杀红肉 red meat of knock-killed	急杀腹肉 belly meat of knock-killed	急杀背肉 dorsal meat of knock-killed	抽血红肉 red meat of exsanguination	抽血腹肉 belly meat of exsanguination
抽血背肉 dorsal meat of exsanguination	0.471	0.058 1	0.046 8	0.477	0.017 8
抽血腹肉 belly meat of exsanguination	0.455	0.065 5	0.053 1	0.461	
抽血红肉 red meat of exsanguination	0.0458	0.497	0.488		
急杀背肉 dorsal meat of knock-killed	0.482	0.013 1			
急杀腹肉 belly meat of knock-killed	0.491				

2.2 草鱼肉挥发性成分的鉴定

不同草鱼肉样品的GC-MS总离子峰 抽血和急杀草鱼不同部位肉挥发性成分的GC-MS色谱图如图3~图8所示,鱼血的GC-MS色谱图

见图9。良好的总离子峰表示HS-SPME法可以较好地吸附鱼肉样品中的挥发性成分,并可以通过GC-MS对挥发性成分进行分析检测。

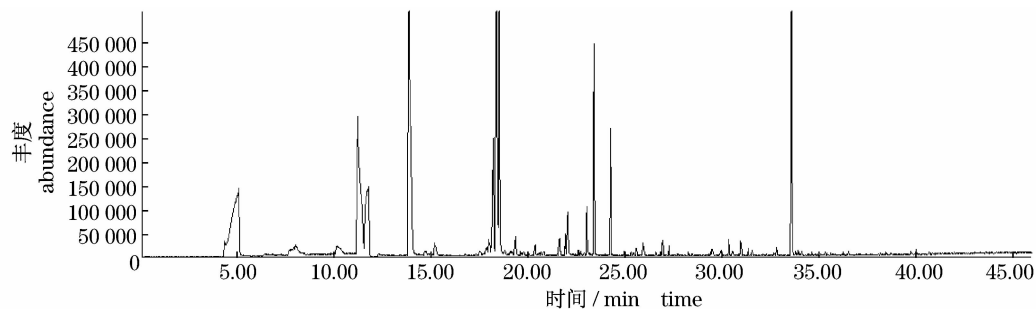


图3 抽血草鱼背肉挥发性成分总离子峰

Fig. 3 TIC of volatile compounds in the dorsal meat of exsanguination grass carp

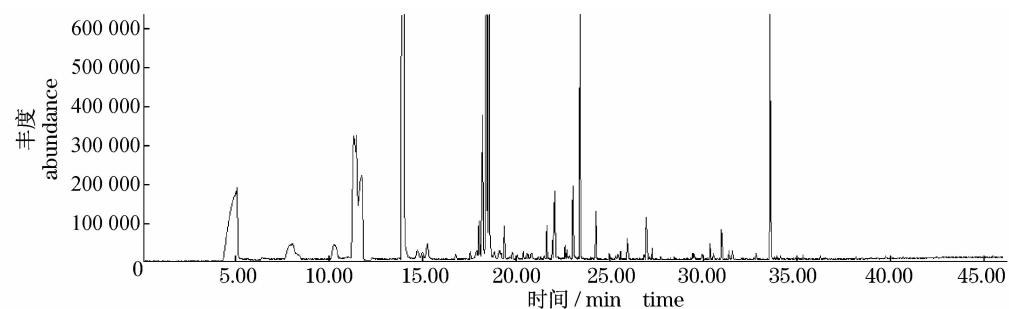


图4 抽血草鱼腹肉挥发性成分总离子峰

Fig.4 TIC of volatile compounds in the belly meat of exsanguination grass carp

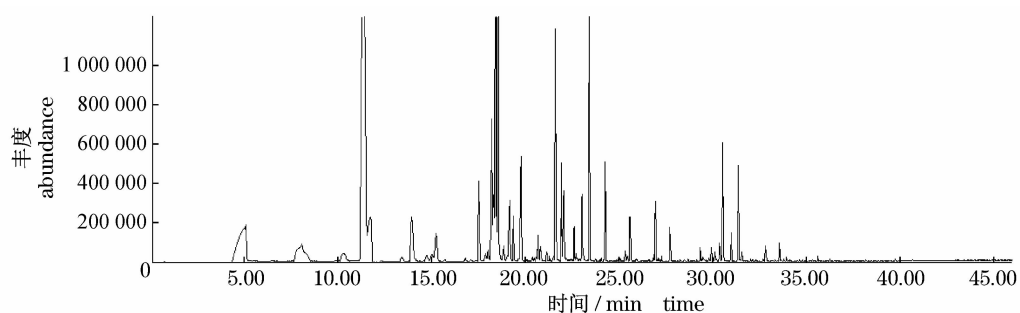


图5 抽血草鱼红肉挥发性成分总离子峰

Fig.5 TIC of volatile compounds in the red meat of exsanguination grass carp

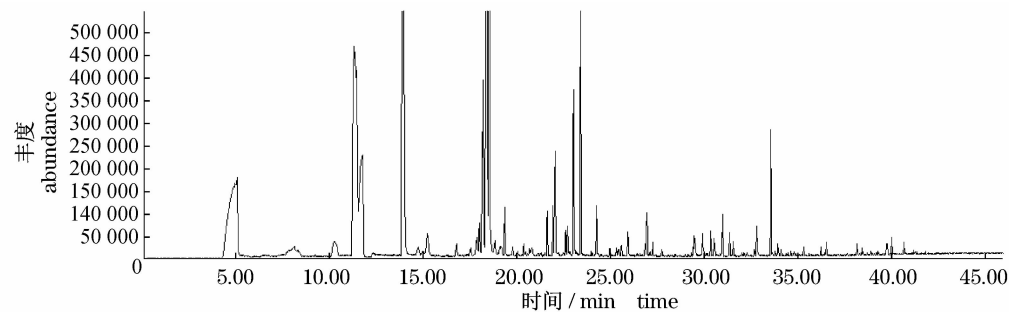


图6 急杀草鱼背肉挥发性成分总离子峰

Fig.6 TIC of volatile compounds in the dorsal meat of knock-killed grass carp

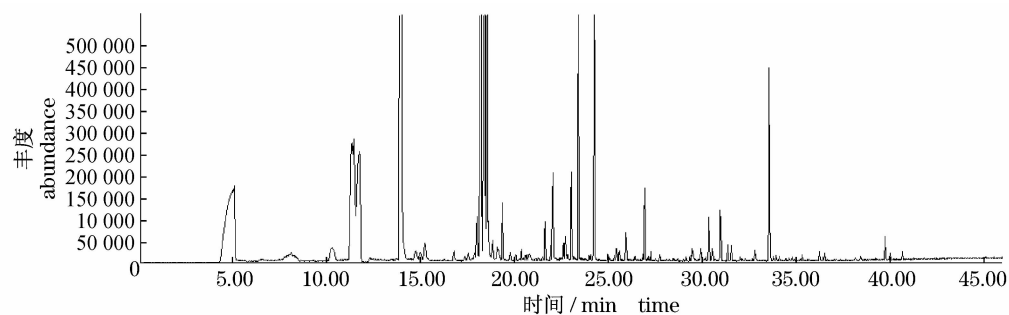


图7 急杀草鱼腹肉挥发性成分总离子峰

Fig.7 TIC of volatile compounds of the belly meat in knock-killed grass carp

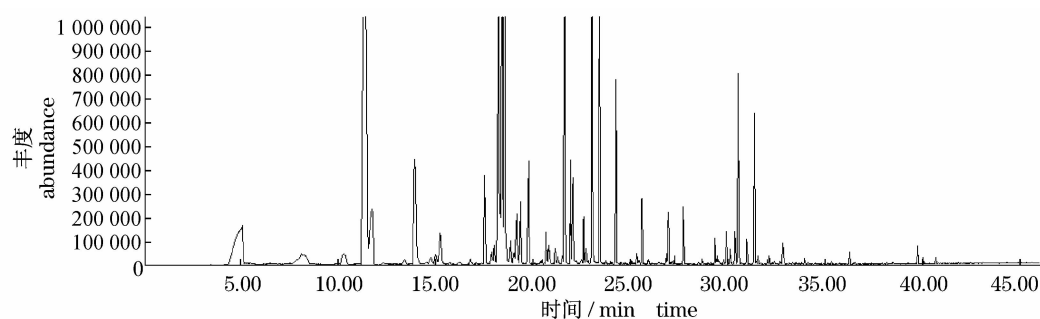


图8 急杀草鱼红肉挥发性成分总离子峰

Fig. 8 TIC of volatile compounds in the red meat of knock-killed grass carp

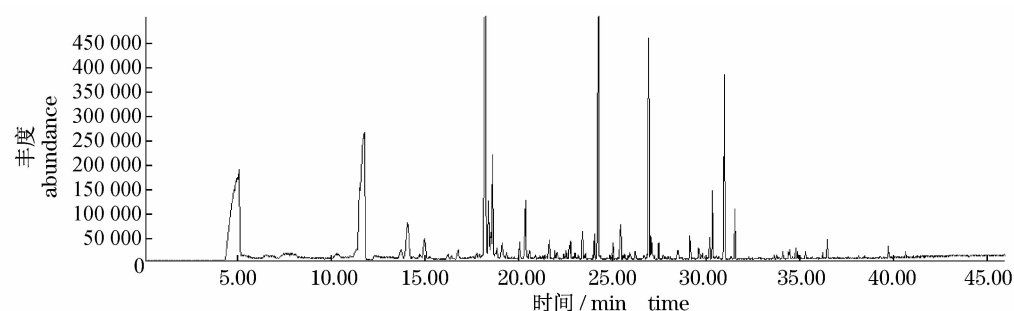


图9 鱼血挥发性成分总离子峰

Fig. 9 TIC of volatile compounds in the blood of grass carp

不同草鱼肉挥发性成分的鉴定 经 NIST 图库检索以及参考文献[10-11]确认,抽血后致死的草鱼背肉、腹肉和红肉分别确定出 27、29 和 47 种挥发性成分,急杀草鱼的背肉、腹肉和红肉分别确定 42、41 和 43 种挥发性成分,鱼血中确定 46 种挥发性成分,按面积归一化法求得各成分在不同草鱼鱼肉挥发性成分中的相对百分含量,并分别对两种致死方式的背肉间、腹肉间和红肉间共有成分进行差异性检验,结果见表 2;鱼血挥发性成分相对含量结果见表 3。由表 2 可以看出各鱼肉的挥发性成分都以羰基化合物和醇类为主,抽血和急杀致死草鱼背肉、腹肉和红肉中的相对含量分别达到 90.49%、93.66%、95.96% 和 95.76%、91.97%、96.87%,均在 90% 以上,与前人的结果基本一致^[12-15];从表 3 可以看出,鱼血中的挥发性成分以芳香族化合物为主,其相对含量可达到 75.59%。

3 讨论

3.1 各类化合物对草鱼风味的贡献

由于醛酮类化合物的阈值较低(与醇类相比),因此在草鱼腥味形成的过程中起着重要的

作用。一般来说,一些相对低分子质量的醛类化合物对鱼肉的特征香味有贡献^[12-13],饱和的直链醛如己醛、庚醛、辛醛、壬醛等通常会产生一些令人不愉快、辛辣的刺激性气味;特别是本次实验结果中含量很高的己醛,被鉴定出普遍存在于淡水鱼及海水鱼中^[12-13],表现为青草味、酸腐味,它常常与 C8-、C9- 的挥发性化合物混合一起共同对鱼肉的香味起贡献。除了含量较高的直链醛外,不饱和醛如 2-己烯醛、2,4-庚二烯醛等具有较低的阈值,具有油脂腐臭味和鱼腥味^[16-17],对草鱼的腥味形成有一定的影响。酮类是由于多不饱和脂肪酸的热氧化或降解而产生的^[18],具有植物芳香气味的特征。本次实验结果中,2,3-辛二酮的含量很高,因此会对草鱼腥味有一定的影响,此外红肉中的 1-辛烯-3-酮虽然只有 1% 左右,但由于其阈值很低^[17,19],因此对红肉的气味贡献也较大。醇的香气强度、特征和类型与它的分子结构存在着一定的关系,挥发性醇一般产生品质较为柔和的气味^[15]。由于醇类的阈值比较高,除非以高浓度存在,否则对鱼肉的风味贡献很小^[20]。在本次检测的鱼肉中,1-己醇和 1-辛烯-3-醇含量较高,其中 1-己醇与新鲜淡水鱼所具有的植物性气

表 2 不同致死方式草鱼鱼肉挥发性成分的相对含量

Tab. 2 The content of the volatile components in grass carp meat by different slaughter measures

%, mean \pm SD, $n = 3$

类别 kinds	保留时间 (min) retention time	化合物 compounds	背肉 dorsal meat		腹肉 belly meat		红肉 red meat		
			抽血 exsanguination	急杀 knock-killed	抽血 exsanguination	急杀 knock-killed	抽血 exsanguination	急杀 knock-killed	
醛酮类 aldoketones compounds	8.077	戊醛	N. D.	0.22 \pm 0.03	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
	11.329	己醛	17.81 \pm 0.29	18.81 \pm 0.93	10.75 \pm 0.42 *	8.45 \pm 0.76	27.15 \pm 0.91 **	21.60 \pm 0.13	
	13.388	2-己烯醛	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.23 \pm 0.02	0.19 \pm 0.01	
	15.248	庚醛	0.93 \pm 0.00	1.02 \pm 0.06	0.73 \pm 0.11	0.84 \pm 0.02	1.00 \pm 0.34	1.17 \pm 0.02	
	17.511	2-庚烯醛	N. D.	N. D.	0.27 \pm 0.01	0.25 \pm 0.07	2.29 \pm 0.21	N. D.	
	17.871	苯甲醛	0.42 \pm 0.02	0.51 \pm 0.13	0.37 \pm 0.10	0.30 \pm 0.06	0.28 \pm 0.03 *	0.33 \pm 0.01	
	18.291	1-辛烯-3 酮	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.43 \pm 0.11 **	0.99 \pm 0.05	
	18.521	2,3-辛二酮	12.82 \pm 0.33 **	16.90 \pm 0.28	13.15 \pm 1.02	16.86 \pm 2.15	22.17 \pm 0.74	21.92 \pm 0.60	
	18.616	3-辛酮	N. D.	N. D.	N. D.	0.86 \pm 0.15	N. D.	0.52 \pm 0.12	
	19.184	(E,Z)2,4-庚二烯醛	N. D.	0.20 \pm 0.03	0.23 \pm 0.03	N. D.	1.75 \pm 0.10 **	1.34 \pm 0.02	
	19.358	辛醛	0.83 \pm 0.01 **	0.99 \pm 0.03	0.77 \pm 0.14 **	1.45 \pm 0.02	1.03 \pm 0.02 **	1.17 \pm 0.03	
	19.787	(E,E)2,4-庚二烯醛	0.19 \pm 0.03	0.18 \pm 0.01	0.20 \pm 0.00	0.22 \pm 0.04	2.24 \pm 0.22	1.91 \pm 0.04	
	20.793	3-辛烯-2-酮	N. D.	0.25 \pm 0.03	N. D.	0.18 \pm 0.14	0.51 \pm 0.01 **	0.32 \pm 0.04	
	21.616	2-辛烯醛	0.69 \pm 0.04 *	0.76 \pm 0.01	0.74 \pm 0.02	0.86 \pm 0.11	4.70 \pm 0.10 *	5.25 \pm 0.19	
	22.592	2 甲基-3-辛酮	0.21 \pm 0.02 **	0.38 \pm 0.01	0.22 \pm 0.06	0.38 \pm 0.10	0.66 \pm 0.05	0.28 \pm 0.37	
	23.394	壬醛	6.25 \pm 0.40 *	5.18 \pm 0.13	4.48 \pm 1.07 *	6.69 \pm 0.36	5.21 \pm 0.31	6.19 \pm 0.20	
	23.723	2,4-辛二烯醛	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.07 \pm 0.01	0.07 \pm 0.01	
	25.31	2,6-壬二烯醛	N. D.	0.12 \pm 0.01	N. D.	0.13 \pm 0.03	0.19 \pm 0.01	0.17 \pm 0.02	
	25.566	2-壬烯醛	0.27 \pm 0.04 *	0.16 \pm 0.01	0.17 \pm 0.01	0.19 \pm 0.02	0.78 \pm 0.04	0.92 \pm 0.09	
	26.814	4-癸烯醛	N. D.	0.18 \pm 0.01	N. D.	0.14 \pm 0.04	0.12 \pm 0.01 *	0.16 \pm 0.02	
	27.239	癸醛	0.31 \pm 0.04 **	0.18 \pm 0.03	0.19 \pm 0.05	0.22 \pm 0.06	0.08 \pm 0.01	0.10 \pm 0.01	
	27.69	2,4-壬二烯醛	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.62 \pm 0.03 *	0.86 \pm 0.10	
	29.433	2-癸烯醛	N. D.	0.31 \pm 0.01	N. D.	0.26 \pm 0.05	0.24 \pm 0.01 **	0.37 \pm 0.05	
	29.892	3-十一酮	N. D.	0.45 \pm 0.00	N. D.	0.36 \pm 0.09	0.27 \pm 0.01 **	0.48 \pm 0.03	
	30.504	(E,Z)2,4-癸二烯醛	0.14 \pm 0.07 **	0.36 \pm 0.01	0.17 \pm 0.00	0.23 \pm 0.04	1.99 \pm 0.10 *	2.65 \pm 0.29	
	31.332	(E,E)2,4-癸二烯醛	0.21 \pm 0.01 **	0.36 \pm 0.01	0.16 \pm 0.01 **	0.33 \pm 0.04	1.48 \pm 0.10 **	2.11 \pm 0.21	
	32.784	3,5-壬二烯-2-壬酮	N. D.	0.50 \pm 0.05	N. D.	0.25 \pm 0.12	0.34 \pm 0.03	0.44 \pm 0.09	
	36.508	正十三醛	N. D.	0.14 \pm 0.02	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	
	39.994	正十六醛	0.07 \pm 0.02	0.18 \pm 0.00	N. D.	N. D.	N. D.	0.05 \pm 0.01	
			小计	41.15	48.34	32.61	39.45	76.81	71.56
	醇类 alcohols compounds	10.24	1-戊醇	0.24 \pm 0.02 **	1.24 \pm 0.03	0.30 \pm 0.03 *	0.41 \pm 0.05	0.40 \pm 0.02 *	0.45 \pm 0.02
		13.904	1-己醇	26.45 \pm 1.64 **	17.49 \pm 0.16	37.93 \pm 3.62 **	24.06 \pm 2.03	2.38 \pm 0.29 **	4.97 \pm 0.32
		17.996	1-庚醇	0.83 \pm 0.06	0.83 \pm 0.03	1.14 \pm 0.14	1.43 \pm 0.21	0.35 \pm 0.01	0.46 \pm 0.01
18.391		1-辛烯-3-醇	16.38 \pm 0.59 **	20.82 \pm 0.83	17.14 \pm 2.50	20.08 \pm 0.52	10.45 \pm 0.48	10.35 \pm 0.40	
19.089		3-辛醇	N. D.	0.28 \pm 0.05	0.26 \pm 0.06 *	0.58 \pm 0.18	N. D.	N. D.	
20.368		2-乙基-1-己醇	0.43 \pm 0.03 **	0.23 \pm 0.02	0.24 \pm 0.13	0.29 \pm 0.06	N. D.	N. D.	
20.836		4-乙基环己醇	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.25 \pm 0.04	
21.911		2-辛烯-1-醇	0.77 \pm 0.04	0.76 \pm 0.03	0.43 \pm 0.02	0.38 \pm 0.07	1.89 \pm 0.07 *	1.56 \pm 0.15	
22.037		1-辛醇	1.88 \pm 0.07	2.01 \pm 0.08	1.59 \pm 0.17 **	2.39 \pm 0.19	1.88 \pm 0.16	1.62 \pm 0.12	
23.01		1-壬烯-4-醇	1.94 \pm 0.08 **	3.29 \pm 0.39	1.62 \pm 0.22	2.12 \pm 0.51	1.77 \pm 0.26 **	5.65 \pm 0.28	
25.917		1-壬醇	0.42 \pm 0.06	0.47 \pm 0.04	0.41 \pm 0.08 **	0.78 \pm 0.05	N. D.	N. D.	
		小计	49.35	47.42	61.06	52.52	19.12	25.29	

· 续表 2 ·

类别 kinds	保留时间 (min) retention time	化合物 compounds	背肉 dorsal meat		腹肉 belly meat		红肉 red meat	
			抽血 exsanguination	急杀 knock-killed	抽血 exsanguination	急杀 knock-killed	抽血 exsanguination	急杀 knock-killed
	18.842	2-戊基呋喃	N. D.	0.49 ± 0.06	N. D.	0.63 ± 0.11	0.59 ± 0.12	0.54 ± 0.03
	20.572	D-柠檬烯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.07 ± 0.01	N. D.
	20.658	5-乙基-1-环戊烯-1-甲醛	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.59 ± 0.03	0.62 ± 0.03
	22.77	1-乙基-2,4-二甲基苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.05 ± 0.02	N. D.
	24.048	1,2,3,4-四甲基苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.07 ± 0.01	N. D.
	25.431	1,2,4,5-四甲基苯	N. D.	N. D.	N. D.	0.33 ± 0.06	0.15 ± 0.02	0.09 ± 0.01
烃类芳香族 及其它	26.927	萘	0.55 ± 0.03 **	0.82 ± 0.04	0.75 ± 0.18	1.49 ± 0.20	1.32 ± 0.06 **	0.93 ± 0.03
alkane, aromatic acids and others	27.044	五甲基苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.07 ± 0.01	N. D.
	27.113	1-乙基-4-(1-甲基)苯	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.05 ± 0.00	N. D.
	30.539	正十三烷	N. D.	N. D.	N. D.	0.15 ± 0.03	N. D.	N. D.
	30.955	2-甲基萘	0.38 ± 0.07 **	0.66 ± 0.02	0.48 ± 0.12 *	0.95 ± 0.13	0.53 ± 0.02 **	0.39 ± 0.02
	31.527	1-甲基萘	0.13 ± 0.03 **	0.24 ± 0.01	0.16 ± 0.03 *	0.29 ± 0.04	0.16 ± 0.01	0.13 ± 0.02
	33.547	环巴比妥	8.44 ± 1.97 **	1.58 ± 0.12	4.94 ± 0.51 *	3.65 ± 0.50	0.28 ± 0.02	N. D.
	33.92	2-嘧啶胺	N. D.	0.20 ± 0.01	N. D.	0.11 ± 0.04	0.07 ± 0.01 *	0.09 ± 0.01
	34.783	1,3-二甲基萘	N. D.	0.07 ± 0.01	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
	36.222	正十五烷	N. D.	0.07 ± 0.05	N. D.	0.14 ± 0.04	0.03 ± 0.01 *	0.14 ± 0.05
	39.721	正十七烷	N. D.	0.13 ± 0.11	N. D.	0.27 ± 0.05	0.03 ± 0.01 *	0.19 ± 0.06
		小计	9.51	4.26	6.33	8.01	4.06	3.12

注: N. D. 代表未检出; * 表示差异显著 ($P < 0.05$), ** 表示差异极显著 ($P < 0.01$)。

Notes: N. D. means not detected; * means significant difference, $P < 0.05$, ** means highly significant difference, $P < 0.01$.

表 3 鱼血中挥发性成分的相对含量

Tab. 3 The relative content of the volatile components in the blood of grass carp

%, mean ± SD, n = 3

化合物 compounds	相对含量 relative content	化合物 compounds	相对含量 relative content	化合物 compounds	相对含量 relative content
乙苯	0.63 ± 0.44	壬醛	1.50 ± 0.27	2,3-二氢-5,6-二甲基-1H-茚	0.49 ± 0.04
对二甲苯 PX	6.84 ± 1.99	1-乙基-2,4-二甲基苯	0.36 ± 0.02	五甲基苯	1.49 ± 0.15
邻二甲苯 GX	3.49 ± 0.28	1,2,3,4-四甲基苯	1.69 ± 0.09	1-甲基萘	15.01 ± .88
1-辛烯-3-醇	4.28 ± 1.21	2,3-二氢-5-甲基-1H-茚	1.33 ± 0.09	2-甲基萘	4.12 ± 0.78
2,3-辛二酮	2.43 ± 0.58	1,2,4,5-四甲基苯	3.87 ± 0.45	联苯	0.28 ± 0.06
3-辛酮	8.23 ± 3.73	2,4-二乙基-1-甲基苯	0.43 ± 0.01	1-乙基萘	0.42 ± 0.12
2-戊基呋喃	0.80 ± 0.28	1,4-二乙基-2-甲基苯	0.46 ± 0.03	2,7-二甲基萘	0.50 ± 0.10
1,3,5-三甲基苯	1.50 ± 0.73	1-甲基-4-(1-甲基)苯	0.52 ± 0.03	1,5-二甲基萘	0.55 ± 0.09
辛醛	0.40 ± 0.12	萘	18.21 ± 2.27	1,4-二甲基萘	0.95 ± 0.21
2-乙基-1-己醇	3.42 ± 1.34	1-乙基-3-(1-甲基)苯	1.68 ± 0.20	1,6-二甲基萘	0.42 ± 0.12
D-柠檬烯	0.45 ± 0.15	1-乙基-4-(1-甲基)苯	1.31 ± 0.21	1,2-二甲基萘	0.73 ± 0.26
1-乙基-3,5-二甲基苯	1.33 ± 0.11	1,3-二甲基-5-(1-甲基)苯	1.07 ± 0.07	正十五烷	0.38 ± 0.28
2-辛烯-1-醇	0.56 ± 0.05	1,4-二甲基-2-(1-甲基)苯	0.59 ± 0.15	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	1.05 ± 0.26
2-乙基-1,4-二甲基苯	0.35 ± 0.00	2,3-二氢-2-乙基-1H-茚	0.58 ± 0.05	正十七烷	0.91 ± 0.65
1-乙基-2,3-二甲基苯	0.52 ± 0.06	2,3-二氢-4,7-二甲基-1H-茚	1.63 ± 0.15		
4-乙基-1,2-二甲基苯	1.37 ± 0.03	2,3-二氢-1,6-二甲基-1H-茚	0.84 ± 0.10		

味相关,呈现出青草味^[14]。据文献报道^[21],1-辛烯-3-醇的是由一种亚油酸的氢过氧化物的降解产物,具有类似泥土或蘑菇的气味,普遍存在于淡水鱼及海水鱼的挥发性香味物质中,可能是造成草鱼鱼肉具有较重泥土味的原因之一。烃类由于含量少且阈值高,对整体风味贡献不大,几种芳香族化合物如1-甲基萘、2-甲基萘、1,2,4,5-四甲基苯等会造成鱼肉中令人不愉快的风味。

3.2 致死方式对草鱼肉挥发性成分的影响

由 GC-MS 结果可知,经抽血后草鱼背肉和腹肉中鉴定出的挥发性成分减少 1/3 左右,多数为低阈值的烯醛类,并且醛酮类总的相对含量减少,醇类含量增加,醇类主要增加的是 1-己醇含量,对腥味影响较大的 1-辛烯-3-醇都要减少 20% 左右;因此经过抽血后背肉和腹肉的风味要好于急杀的草鱼背肉和腹肉的风味。在共有的成分中,抽血后背肉间相对含量差异(极)显著的成分有 18 种,腹肉间的有 12 种,说明抽血处理对背肉的影响要较对腹肉的影响大。而红肉经抽血处理后多鉴定出 4 种化合物,且抽血前后增多或减少的化合物的含量都在 0.1% 左右,含量很少,可能是红肉样品取样时样品鱼之间造成的差异;抽血前后红肉间相对含量差异(极)显著的成分有 21 种,但是从抽血前后相差的各成分相差的绝对值看大都比较小,因此统计意义上的差异显著主要是因为红肉样品平行比较好,而造成 50% 左右的挥发性成分差异显著。总体来说,抽血对草鱼肉的挥发性成分有较明显改善,减少其腥臭味,且主要对草鱼白色肉部分(背肉和腹肉)的挥发性成分有影响,而对红肉影响则较小。

抽血对草鱼肉风味产生影响的原因首先可能是抽血致死相对于急杀致死使草鱼死亡前未受剧烈刺激^[22],而产生较小的应激反应,从而对鱼肉的风味产生影响;此外急杀致死方式会使鱼血渗入鱼肉中,鱼血本身的异味可能会增加鱼肉的腥味,而其可能含有的一些酶类可能会促使鱼肉中一些脂肪和(或)蛋白质间的反应,而产生一些不良的风味,从草鱼尾部尾静脉抽血后会渗入到肌肉中的血明显减少,并且红肉的肌肉组织内有鱼血的含量大于背肉和腹肉,因此鱼血渗入量的减少对于背肉和腹肉来说更明显,因而抽血处理后对草鱼白色肉的风味影响较大,对红色肉影响较小;且由于鱼尾部血管所抽的血主要来自于体

壁肌肉附近,因此虽然同为白色肉,但是抽血与否对背肉的挥发性成分影响要大,腹肉要相对小些。

3.3 抽血致死对草鱼加工的影响

通过对鱼血的挥发性成分进行分析,发现鱼血中对风味有贡献的成分主要为 1-辛烯-3-醇、2,3-辛二酮、辛醛和壬醛等,挥发性成分中 75.59% 为芳香族化合物(在鱼血中的实际含量有待进一步研究确认),不仅会影响草鱼的风味,还潜在着食品安全问题。因此建议鱼加工前先做抽血处理。

综上所述,可得结论如下:

(1) 草鱼加工前抽血致死较急杀致死可以减少其白色肉部分(背肉和腹肉)的挥发性成分或降低挥发性成分含量,减小腥臭味,从而改善草鱼肉的风味。

(2) 草鱼加工前抽血处理可以减少鱼肉中芳香族化合物含量,从而增加长期摄入草鱼肉产品的安全性。

参考文献:

- [1] 牛宝卫,任艳,栾东磊,等.不同宰杀方式对大菱鲆保鲜的影响[J].渔业现代化,2008,25(3):38-41.
- [2] BIANCHI F, CARERI M, MUSCI M. Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis [J]. Food Chem, 2007, 100: 1049-1053.
- [3] GIRIA A, OSAKOA K, OHSHIMA T. Identification and characterization of headspace volatiles of fish miso, a Japanese fish meat based fermented paste, with special emphasis on effect of fish species and meat washing [J]. Food Chem, 2010, 120: 621-6331.
- [4] IGLESIAS J, MEDINA I. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile compounds associated to oxidation of fish muscle [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1192: 9-16.
- [5] RENATA B, PETRAS R V, ALGIRDAS G. Testing of microencapsulated flavours by electronic nose and SPME-GC [J]. Food Chem, 2005, 92: 45-54.
- [6] 陈俊卿,王锡昌.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析白鲢鱼中的挥发性成分[J].质谱学报,2005,26(2):76-80.
- [7] 毕丽君,高宏岩.电子鼻(EN)及其在多领域中的应用[J].医学信息,2006,7:1283-1286.

- [8] HAUGEN J E, CHANIE E, WESTAD F. Rapid control of smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) quality by electronic nose; Correlation with classical evaluation methods [J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2006, 116(1-2): 72-77.
- [9] 陈章玉. 茶叶香味扫描和挥发性化学成分分析 [J]. *分析化学*, 2005, 33(8): 1185-1187.
- [10] 王钦德, 杨坚. 食品试验设计与统计分析 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2010: 84, 385
- [11] 宋国新, 余应新, 王林详, 等. 香气分析技术与实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 428-431.
- [12] JOSEPHSON D B, LINDSAY R C, STUIBER D A. Volatile compounds characterizing the aroma of fresh Atlantic and Pacific oysters [J]. *J Food Sci*, 1987, 50: 5-9.
- [13] JOSEPHSON D B. Enzymic hydroperoxide initiated effects in fresh fish [J]. *J Food Sci*, 1985, 52: 596-600.
- [14] 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]. *J Agric Food Chem*, 1984, 32: 1344-1347.
- [15] HANNE H, REFSGAARD F. Isolation and quantification of volatiles in fish by dynamic headspace sampling and mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 47: 1114-1118.
- [16] IGLESIAS J, MEDINA I, BIANCHI F. 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 Chem*, 2009, 115: 1473-1478.
- [17] Odor and flavor detection thresholds in water (in parts per billion) [DB/OL]. Leffingwell & Associates. [2010-03-01]. <http://www.leffingwell.com/odorthre.htm>.
- [18] CHA Y J. Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate [J]. *J Food Sci*, 1993, 58: 525-530.
- [19] 孙宝国. 食用调香术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 25-32.
- [20] WURZENBERGER M. Stereochemistry of the cleavage of the 10-hydroperoxide isomer linoleic acid to 1-octen-3-ol by a hydroperoxide lyase from mushrooms [J]. *J Biochem Biophys Acta*, 1984, 795: 163-165.
- [21] JOSEPHSON D B. Identification of compounds characterizing the aroma of fresh whitefish [J]. *J Agric Food Chem*, 1983, 31: 326-330.
- [22] 柴进, 彭健, 熊琪, 等. 宰杀方式对猪血液成分以及肉质的影响 [J]. *华中农业大学学报*, 2009, 28(5): 583-586.

Effects of different slaughter measures on the volatile compounds of grass carp meat

SHI Wen-zheng, WANG Xi-chang*, TAO Ning-ping, LIU Yuan, XU Qian
(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The yield of freshwater fish has reached more than 20 million tons in China, accounting for about 50% total output of the world fisheries production. The proportion of aquatic product processing is about 80% in developed countries, while the proportion of deep processing of aquatic products in China is only 30% out of total production. Low percentage of freshwater fish deep processing, which has only about 10%, is mainly because of its unpleasant earthy flavor and lack of attraction to many consumers. Thus, the study of earthy taste and odor of freshwater fish not only enriches the theoretical knowledge of flavor chemistry, but also provide an effective solution to the current situation of low proportion of fish processing. Grass carp is one of the most major freshwater fish species in China. In this paper, the different parts of cultured grass carp were used as research object which were killed by exsanguinations or knock-head. The volatile compounds in different parts of grass carp meat were compared by electronic nose. The volatile compounds of grass carp meat were extracted and concentrated by solid phase micro-extraction (SPME). Then the volatiles were identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results of electronic nose showed that exsanguination had effect on the volatile compounds of dorsal meat and belly meat, and little effect on red meat of grass carp. There are 27, 29 and 47 kinds of volatile compounds identified in dorsal meat, belly meat and red meat of grass carp killed by exsanguination, respectively. Meanwhile, there are 42, 41 and 43 kinds of volatile compounds identified in dorsal meat, belly meat and red meat of grass carp killed by knock-head, respectively. Among these components, most of them were volatile carbonyl components and alcohols and their content is above 90%. The results also show slaughter measure had effect on the volatile compounds of dorsal meat and belly meat, and little effect on red meat of grass carp. There are 46 kinds of volatile compounds identified in blood of grass carp, among them 34 kinds are aromatic hydrocarbon and the relative content could reach 75.59%. Therefore, the exsanguination was suggested to apply ahead of processing and consumption of grass carp which will improve food safety and product flavor.

Key words: grass carp; slaughter measures; electronic nose; SPME; GC-MS; volatile compounds

Corresponding author: WANG Xi-chang. E-mail: xcwang@shou.edu.cn