

文章编号: 1000-0615(2018)06-0975-09

DOI: 10.11964/jfc.20171111049

鳙和棕点石斑鱼冷藏过程中ATP关联化合物的变化

蒋晨毓^{1,2}, 邱伟强^{1,2}, 贲三月^{1,2}, 陈舜胜^{1,2*}

(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, 上海海洋大学, 上海 201306)

摘要: 为分析鳙和棕点石斑鱼贮藏过程中ATP关联产物含量的变化, 本研究以高氯酸溶液作为蛋白沉淀剂, 运用高效液相色谱法(HPLC), 分析(4 ± 1) °C和(0 ± 1) °C贮藏条件下鳙和棕点石斑鱼体内6种ATP关联化合物含量的变化。结果显示, (4 ± 1) °C条件下, 2种鱼体内的ATP都快速降解; ADP、AMP含量则始终较低; IMP含量呈先快速上升后缓慢下降的趋势; 鳙体内HxR含量相对较高, 棕点石斑鱼体内HxR含量较少; Hx在4 d后即开始大量生成。在(0 ± 1) °C条件下, 2种鱼肉中ATP同样很快降解, ADP、AMP含量少; IMP降解速率变缓; 2种鱼中HxR生成和分解速率皆变缓; Hx生成速率较为平稳。鳙以IMP、HxR为限速步骤, 棕点石斑鱼以IMP为限速步骤。研究表明, 不同的贮藏温度对ATP的降解影响较小, 但对其关联产物的变化速率有较大影响, 且不同鱼种间ATP关联产物降解规律也有所不同。

关键词: 鳙; 棕点石斑鱼; 高效液相色谱; ATP关联产物; 贮藏

中图分类号: TS 254.4

文献标志码: A

水产品中含有大量人类成长发育所必须的营养物质, 是优质的蛋白源, 且鱼类的蛋白质更易被消化吸收, 受到广大消费者的青睐^[1]。鳙(*Aristichthys nobilis*)又俗称为花鲢和胖头鱼, 其鲜美细嫩的肉质深受消费者的喜爱^[2]。棕点石斑鱼(*Epinephelus fuscoguttatus*)也称褐点石斑鱼, 主要分布于我国的东海和南海^[3-4], 由于其肉质鲜美、生长快, 市场潜力巨大。一般鲜活的水产品死后自溶速率非常快, 易变质, 如三磷酸腺苷(adenosine triphosphate, ATP)^[5]降解、蛋白质变性^[6], 同时亦受到微生物的作用^[7]等, 对鱼肉的品质与风味产生影响。冰藏能够抑制微生物生长繁殖和生物自身酶系统催化等生化反应, 但低温保藏条件下鱼体内部仍会发生一系列的变化, 从而导致鱼肉质量与风味的改变。研究低温保藏条件下鱼肉中核苷酸降解规律, 对鳙和棕点石斑鱼的保鲜具有重要的指导意义。

ATP关联化合物包括ATP、二磷酸腺苷(ADP)、腺苷酸(AMP)、肌苷酸(IMP)、次黄嘌呤核苷(HxR)、次黄嘌呤(Hx)和黄嘌呤(Xt)等, 它们与鱼类等水产动物的风味和新鲜度紧密相关^[8]。一般鱼类死后, 体内ATP迅速降解为IMP(ADP、AMP含量相对较少), IMP再降解为HxR和Hx。ATP降解过程中主要是磷酸化酶、组织蛋白酶等与内脏中的酶类起作用, 同时微生物活动逐渐活跃, 导致鱼类腐败变质^[9]。其中, IMP降解生成HxR这一步骤相较于其他ATP关联化合物的降解更为缓慢, IMP一般被视为ATP降解最关键的限速步骤^[10]。此外, IMP还被认为是鱼肉中重要的呈鲜物质^[11], 所以研究鱼类肌肉中的ATP关联化合物具有重要意义。Li等^[12]研究了大黄鱼(*Larimichthys crocea*)体内ATP关联化合物的变化, 研究表明, K值作为评价鱼肉鲜度的指标较为科学。汤水粉等^[13]利用HPLC研究了尼罗罗非鱼

收稿日期: 2017-11-13 修回日期: 2018-01-08

资助项目: 国家自然科学基金(31471685); 上海海洋大学博士启动基金(A2-0203-00-100340); 上海市高校知识服务平台项目(ZF1206)

通信作者: 陈舜胜, E-mail: sschen@shou.edu.cn

(*Oreochromis niloticus*)、河鲈(*Perca fluviatilis*)、草鱼(*Ctenopharyngodon idella*)、真鲷(*Pagrosomus major*)、五条鰤(*Seriola quinqueradiata*)、杜氏鰤(*S.dumerili*)中的ATP关联化合物,结果表明K值更适合用来评价鱼的鲜度。Li等^[14]研究了不同浓度金属离子对储存于4℃的鲤(*Cyprinus carpio*)鱼片中ATP降解的影响。

目前,国内外学者研究鱼类体内ATP关联化合物时,大多用于计算K值,将其作为评价鲜度的指标,然而关于不同贮藏条件下鱼类ATP及其关联化合物降解规律的探讨较少,淡水鱼和海水鱼由于其生存环境不同,其ATP关联化合物含量及降解过程也会有所不同。本研究选取具有代表性的鳙(淡水鱼)和棕点石斑鱼(海水鱼)为研究对象,分别在(4±1)℃和(0±1)℃条件下贮藏15 d,通过分析鱼体肌肉中ATP关联化合物的含量变化,并结合K值的变化进行探究,揭示2种鱼类肌肉中ATP关联化合物的变化规律及内在联系,旨在为鱼类保藏和保鲜提供科学的理论基础。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Alliance e2695高效液相色谱仪,美国安捷伦公司;AXTGL20M台式高速冷冻离心机,上海赵迪生物科技有限公司;FJ150-SH数显高速分散均质机,上海圣科仪器设备有限公司;MILLI-Q去离子水纯化系统,美国Millipore公司;岛津SK8200HP超声仪,上海科导超声仪器有限公司;PH400台式pH计,上海化科实验器材有限公司。

ATP、ADP、GMP、AMP、IMP、HxR、Hx、AdR、Ad标准品均购自Sigma公司;甲醇(CH₃OH)、磷酸氢二钾(K₂HPO₄)、磷酸二氢钾(KH₂PO₄)均为HPLC级;实验用水为超纯水;高氯酸(PCA)、氢氧化钾(KOH)、磷酸(H₃PO₄)均为优级纯。

1.2 样品制备

鳙和棕点石斑鱼活鱼购于上海浦东新区古棕路水产市场,去头、去尾,沿脊背部取肉,去除肌间刺后将肌肉部分剁碎称量,直接在离心管中称取5 g鱼肉,将20 mL 10%高氯酸溶液(预冷)加入离心管中并充分匀浆,然后在8 000 r/min

下冷冻离心10 min,收集上清液,再向原离心管沉淀物中加入10 mL 5% PCA溶液(预冷),浸提、离心,重复操作1次,合并2次离心的上清液。用KOH溶液中和并调pH至5.75。再次离心除去高氯酸钾结晶,取上清液,将其定容到50 mL容量瓶中,再取1.5 mL溶液,经微孔水相滤膜(0.22 μm)过滤后注射于样品瓶中,用HPLC进样分析。

1.3 色谱条件

参考邱伟强等^[15]的方法并略有改动。色谱柱:岛津ODS-3 C₁₈(4.6 mm×25 cm, 5 μm)柱;流动相:A为纯CH₃OH溶液,B为20 mmol/L KH₂PO₄和20 mmol/L K₂HPO₄(1:1)溶液用磷酸调pH至5.75;柱温:30℃;进样量:10 μL;检测波长:254 nm。

1.4 标准溶液的配制

精确称取ATP关联化合物标准品,先用超纯水配成1 000 μg/mL的标准混合溶液,再将其稀释成浓度梯度分别为5、10、20、50、100和200 μg/mL的标准液。

1.5 ATP关联化合物的含量计算

$$X = \frac{C \times V}{m \times M}$$

式中,X为鱼肉样品中6种ATP关联化合物的含量(μmol/g);C为8种ATP关联化合物混合标准品的浓度(μg/mL);V为样品提取液的体积(mL);m为样品的质量(g);M为相应8种ATP关联化合物的分子质量。

1.6 K值的计算

鱼类死后ATP降解途径已经确定,可用K值作为其鲜度指标,K值的计算公式^[16]:

$$K(\%) = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx} \times 100$$

K值不仅与鱼体的新鲜度呈良好的线性关系,还能反映其死后僵硬到自溶阶段鱼体肌肉中ATP降解反应进行的程度^[17]。

1.7 数据分析

每个样品做3次平行,利用Excel 2010进行数据统计和标准曲线的绘制,使用Origin 8.5(Origin Lab公司)作图。

2 结果

2.1 标准品的HPLC图谱

为了避免鱼肉样品中可能含有的少量鸟苷酸(GMP)影响ATP关联化合物的检测, 本实验在标准品检测中另加了GMP标准品的检测。在该方法下, GMP与其他8种核苷酸化合物完全分离, 且在25 min内全部得到有效分离。

2.2 (4±1) °C贮藏期间**鲔**和**棕点石斑鱼**体内ATP关联化合物的变化

分别取在(4±1) °C冷藏后0、1、2、4、6、8、10、12、14和15 d的鱼肉样品5.0 g左右, 每个

样品做3个平行, 参照“样品制备”“色谱条件”节所述步骤进行取样分析。图1显示出ATP快速降解生成IMP及Hx逐渐生成的过程, 而通过HPLC检测到的ADP、AMP含量较少。

2种鱼死后当天的肌肉中ATP就迅速降解并开始形成IMP(图2)。其中**鲔**肌肉中的ATP、ADP和AMP含量分别为1.53、0.76和0.17 μmol/g。**棕点石斑鱼**中检测到的ATP、ADP和AMP含量分别为3.11、1.08和0.19 μmol/g, 略高于**鲔**。在(4±1) °C下贮藏1 d后, **鲔**、**棕点石斑鱼**体内的ATP含量分别降至0.38和0.36 μmol/g, 下降幅度分别达74.97%和88.37%。2种鱼体内的ADP和

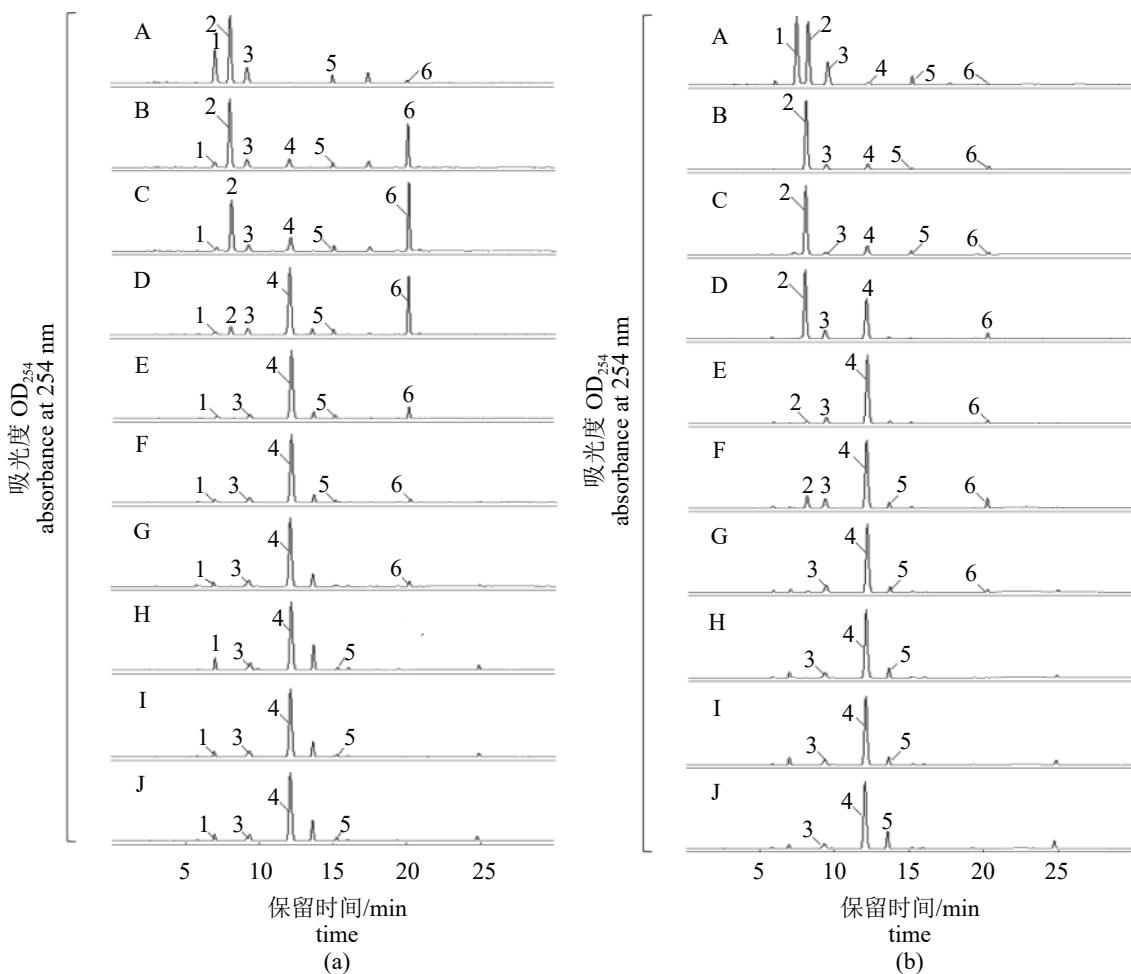


图1 鲔(a)和棕点石斑鱼(b)在(4±1) °C贮藏条件下ATP关联化合物的高效液相色谱图

A~J分别为**鲔**和**褐点石斑鱼**贮藏0、1、2、4、6、8、10、12、14、15 d的色谱图。标峰: 1. ATP, 2. IMP, 3. ADP, 4. Hx, 5. AMP, 6. HXR, 下同

Fig. 1 Chromatograms of ATP-related compounds in *A. nobilis* (a) and *E. fuscoguttatus* (b) during storage at (4±1) °C

A-J are chromatograms of *A. nobilis* and *E. fuscoguttatus* at 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15 d, respectively. Peak: 1. ATP, 2. IMP, 3. ADP, 4. Hx, 5. AMP, 6. HXR, the same below

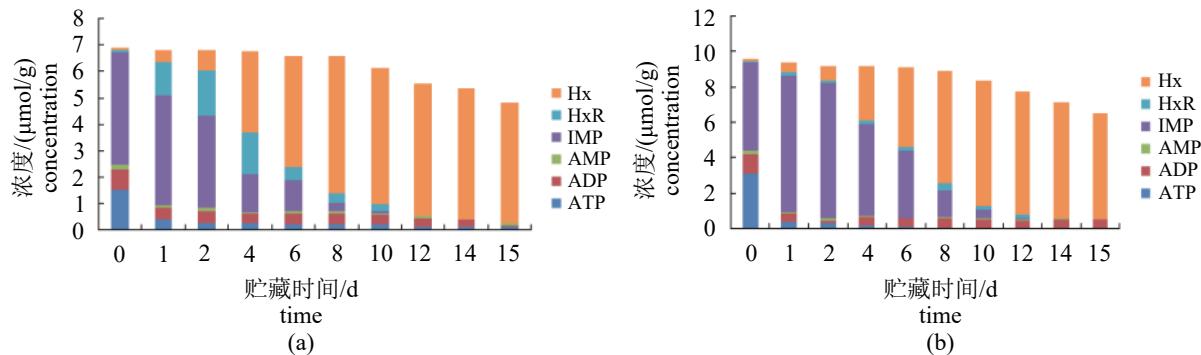


图2 (4 ± 1) °C贮藏条件下**鳙(a)**和**棕点石斑鱼(b)**肌肉中ATP关联化合物含量的变化

Fig. 2 Changes in levels of ATP related compounds in *A. nobilis* (a) and *E. fuscoguttatus* (b) meat during storage at (4 ± 1) °C

AMP含量也有较快下降，鳙体内ADP和AMP分别降至 0.46 和 0.09 $\mu\text{mol/g}$ ，棕点石斑鱼体内ADP和AMP含量分别降至 0.48 和 0.05 $\mu\text{mol/g}$ 。

在之后的几天中，2种鱼体内ATP、ADP和AMP降解速率变缓，在第15天，鳙体内ATP、ADP和AMP的含量分别降至 0.10 、 0.03 和 0.10 $\mu\text{mol/g}$ ，棕点石斑鱼体内ATP、ADP和AMP的含量分别降至 0.01 、 0.48 和 0.05 $\mu\text{mol/g}$ 。

2种鱼体内的IMP是由AMP经AMP脱氨酶分解产生，其中鳙肌肉中的IMP在即杀后已达到最高浓度 4.26 $\mu\text{mol/g}$ ，之后在酶的作用下开始下降，贮藏 10 d后含量为 0.12 $\mu\text{mol/g}$ ，贮藏 12 d后IMP基本消失。棕点石斑鱼肌肉中IMP含量在死后当天为 5.03 $\mu\text{mol/g}$ ，贮藏 2 d后含量上升到最高值 7.64 $\mu\text{mol/g}$ ，其降解速率较缓慢，贮藏 10 d后仍含有 0.53 $\mu\text{mol/g}$ ，贮藏 14 d后基本检测不出IMP。

贮藏期间，鳙体内HxR含量先上升后下降，第 0 天，其HxR的含量为 0.09 $\mu\text{mol/g}$ ，贮藏 2 d后增加至最高值 1.73 $\mu\text{mol/g}$ ，棕点石斑鱼体内HxR的含量始终不高，在第 0 天，HxR的含量仅为 0.03 $\mu\text{mol/g}$ ，贮藏 1 d后含量达 0.19 $\mu\text{mol/g}$ ，之后开始下降，贮藏 4 d后增加至 0.21 $\mu\text{mol/g}$ ，贮藏 6 d后含量下降至 0.19 $\mu\text{mol/g}$ ，贮藏 8 d后达到最高值 0.36 $\mu\text{mol/g}$ ，接着缓慢下降，贮藏 14 d后HxR基本消失。在 5 -核苷酸酶的作用下，IMP脱磷酸生成HxR，致使HxR含量上升，而其含量下降则可能是由于生成Hx及鱼在贮藏后期微生物大量繁殖产生的代谢产物共同作用所致，这与吴依蒙等^[18]研究结果相似。

2种鱼体内Hx含量变化趋势相似，随着贮藏时间的延长先缓慢上升，而后含量陡然增加，

再呈线性上升趋势，达到最高值后再缓慢下降(图2)。鳙从死后当天的 0.03 $\mu\text{mol/g}$ 上升至第 2 天的 0.76 $\mu\text{mol/g}$ ，平均每天上升 0.37 $\mu\text{mol/g}$ ，第 4 天含量陡增至 3.04 $\mu\text{mol/g}$ ，再平缓地增至最高值 5.18 $\mu\text{mol/g}$ ，而后以平均每天 0.09 $\mu\text{mol/g}$ 的速率减少至 15 d时的 4.56 $\mu\text{mol/g}$ 。棕点石斑鱼体内Hx含量从死后当天的 0.13 $\mu\text{mol/g}$ 上升到第 2 天的 0.84 $\mu\text{mol/g}$ ，平均每天上升 0.36 $\mu\text{mol/g}$ ，第 4 天含量陡增至 3.07 $\mu\text{mol/g}$ ，之后以每天 0.67 $\mu\text{mol/g}$ 的速率增至最高值 7.07 $\mu\text{mol/g}$ ，而后以平均每天 0.21 $\mu\text{mol/g}$ 的速率减少至 15 d的 6.00 $\mu\text{mol/g}$ 。Hx被认为是导致异味的物质，具有苦味^[19]，是导致鱼体产生腐败味的主要因素。Hx含量的增加主要是鱼体内微生物的生长代谢产物；其在贮藏后期减少的原因可能是由于其在黄嘌呤氧化酶的作用下进一步降解产生Xt。

2.3 (0 ± 1) °C贮藏期间鳙和棕点石斑鱼体内ATP关联化合物的变化

鳙和棕点石斑鱼在 (0 ± 1) °C贮藏条件下ATP也迅速降解，但是IMP蓄积的时间更长，Hx的生成量较少(图3)。

在 (0 ± 1) °C条件下，鳙和棕点石斑鱼贮藏 1 d后，体内的ATP含量分别只含有 1.06 和 0.19 $\mu\text{mol/g}$ ，下降幅度分别为 30.91% 和 93.95% (图4)，鳙在 (0 ± 1) °C贮藏条件下ATP降解速率明显变缓，但是该条件下棕点石斑鱼的ATP降解速率反而提高了。鳙体内的ADP降解速率也有所变缓，贮藏 1 d后降为 0.70 $\mu\text{mol/g}$ ，而棕点石斑鱼体内的ADP含量与 (4 ± 1) °C贮藏条件相比差异不大，贮藏 1 d后降为 0.46 $\mu\text{mol/g}$ 。在第 15 天，鳙体内的ATP、ADP含量分别降至 0.02 和 0.35 $\mu\text{mol/g}$ ，棕点石斑鱼

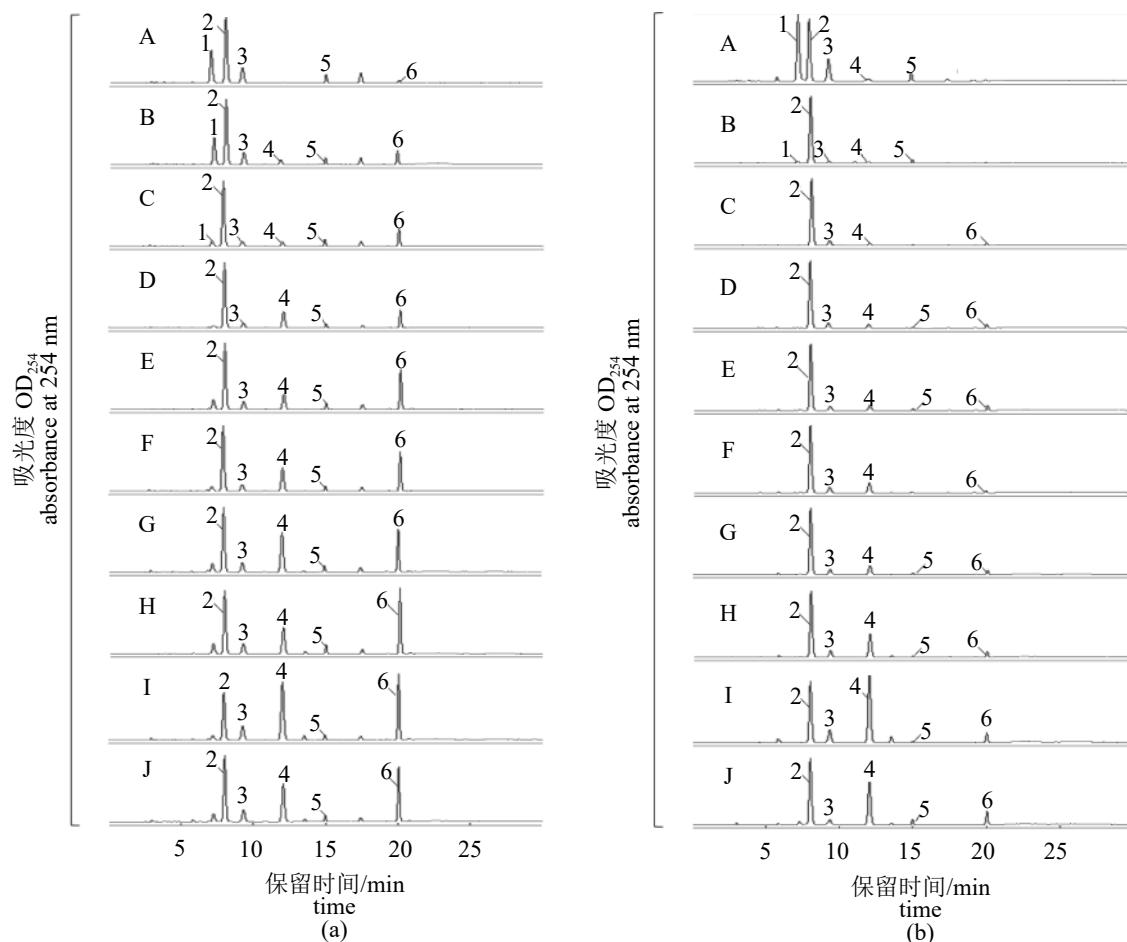


图3 鲔(a)和棕点石斑鱼(b)在(0±1) °C贮藏条件下ATP关联化合物的高效液相色谱图

Fig. 3 Chromatograms of ATP-related compounds in *A. nobilis* (a) and *E. fuscoguttatus* (b) during storage at (0±1) °C

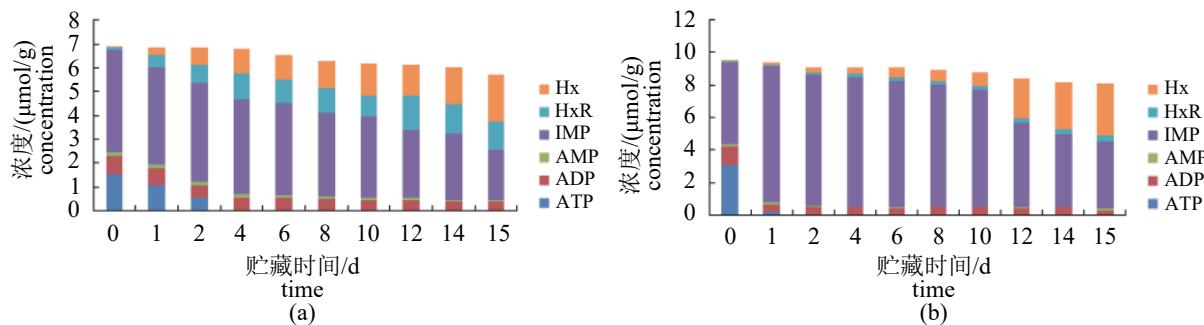


图4 (0±1) °C贮藏条件下鳙(a)和棕点石斑鱼(b)肌肉中ATP关联化合物的变化

Fig. 4 Changes in levels of ATP related compounds in *A. nobilis* (a) and *E. fuscoguttatus* (b) meat during storage at (0±1) °C

中的ATP几乎检测不出, ADP含量仅为0.29 μmol/g。2种鱼肉中的AMP含量相对较少。

2种鱼肉中的IMP含量下降速率明显变缓, 鳙体内的IMP含量仍是在死后当天达到最大值, 棕点石斑鱼体内的IMP含量在贮藏1 d后达到最高值8.37 μmol/g(图4)。在之后几天的贮藏过程

中, 鳙体内的IMP含量以平均每天0.14 μmol/g的速率下降, 棕点石斑鱼体内的IMP含量以平均每天0.31 μmol/g的速率下降, 且下降速率随着贮藏时间的延长呈现递增的趋势。贮藏15 d后, 鳙和棕点石斑鱼中的IMP含量分别为2.12和4.10 μmol/g。

在 (0 ± 1) °C贮藏条件下，鳙体内的HxR含量整体先上升后下降，贮藏12 d后，HxR含量达到最高值($1.43 \mu\text{mol/g}$)后开始缓慢下降。贮藏15 d后，HxR仍还有 $1.20 \mu\text{mol/g}$ 。棕点石斑鱼体内的HxR含量始终处于较低的水平，贮藏15 d后才达到最高值，含量仅为 $0.42 \mu\text{mol/g}$ 。

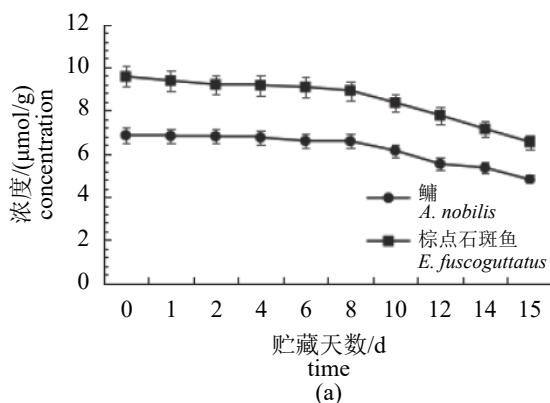
2种鱼肉中Hx含量变化趋势在 (0 ± 1) °C贮藏条件下也相似，随着贮藏时间的延长缓慢增长。鳙和棕点石斑鱼中的Hx含量分别以平均每天 0.13 和 $0.20 \mu\text{mol/g}$ 的增长速率增加，在贮藏15 d后，2种鱼肉中Hx含量分别为 1.97 和 $3.18 \mu\text{mol/g}$ 。

比较 (4 ± 1) °C和 (0 ± 1) °C下，2种鱼肉中的ATP总量在前6 d基本保持不变，在 (4 ± 1) °C条件下，贮藏8 d后有明显下降(图5)，这可能是由于开始形成Xt所导致^[20]，在 (0 ± 1) °C条件下贮藏后期略有下降，理论上ATP关联化合物的总摩尔数

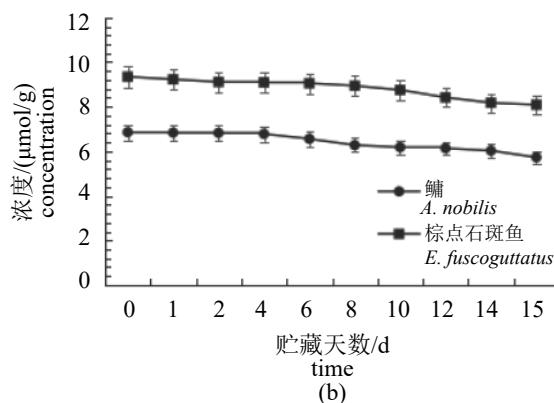
不变，说明在 (0 ± 1) °C条件下贮藏15 d后还未大量生成Xt。此外，本研究还发现棕点石斑鱼的总ATP关联化合物含量显著高于鳙。

2.4 鱼类贮藏过程中K值的变化

K值随着贮藏时间的延长而逐渐增加。鱼贮藏期间的前2 d，棕点石斑鱼K值的增长速率明显比鳙平缓。第2天时，鳙的K值就达到了 36.66% ，第4天时，鳙K值已达到 68.72% ，进入腐败阶段。而棕点石斑鱼第2天时仅为 10.29% ，仍处于一级鲜度范围内。此后几天棕点石斑鱼K值变化趋势加快，在第6天时的K值为 51.42% ，到第8天时其K值已达 75.69% (图6)。当贮藏温度从 (4 ± 1) °C降至 (0 ± 1) °C时，K值的变化速率明显降低(图7)，可见低温有助于水产品的保鲜，从而获得高质量的水产品。有研究发现冰温能有效地抑制鱼肉三磷酸腺苷酶活性，从而能延长冰温贮藏鱼



(a)



(b)

图5 (4 ± 1) °C(a)和 (0 ± 1) °C(b)贮藏条件下鳙和棕点石斑鱼肌肉中ATP关联化合物总量的变化

Fig. 5 Changes in levels of ATP related compounds in *A. nobilis* and *E. fuscoguttatus* during storage at (4 ± 1) °C (a) and (0 ± 1) °C(b)

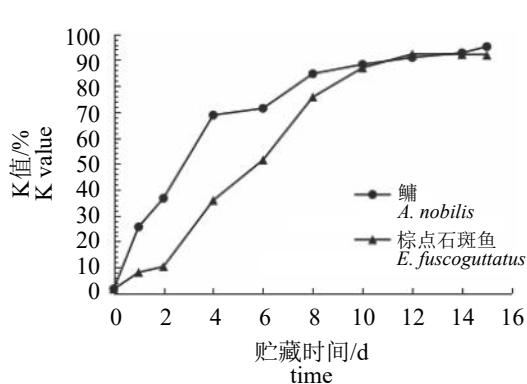


图6 (4 ± 1) °C条件下鳙和棕点石斑鱼的K值变化

Fig. 6 Changes of K value in *A. nobilis* and *E. fuscoguttatus* at (4 ± 1) °C

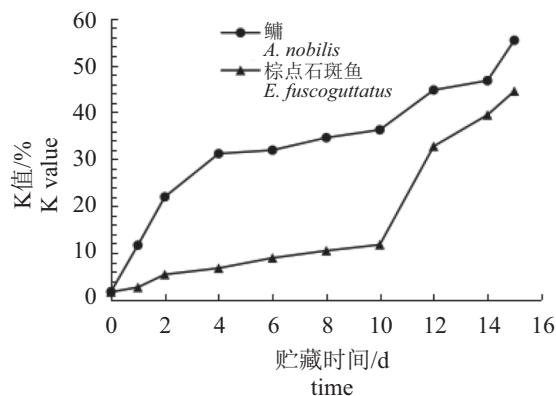


图7 (0 ± 1) °C条件下鳙和棕点石斑鱼的K值变化

Fig. 7 Changes of K value in *A. nobilis* and *E. fuscoguttatus* at (0 ± 1) °C

肉的货架期^[21], 由此推测, 是由于低温(0 ± 1) °C抑制酶活导致K值增长速率变缓。鲔前4 d的K值上升趋势较快, 第4天时, K值已经达到31.15%, 此时鲜度判别应为一级鲜度; 第4天后K值上升趋势趋于平缓, 第12天时K值上升到44.71%, 第15天时K值为55.31%, 还未进入腐败期。棕点石斑鱼K值变化相对比较缓慢, 第10天时的K值仅为11.73%, 可作为生鱼片食用; 而第10天后K值有大幅度的上升, 第12天时K值骤升至32.72%, 此时鱼片处于一级鲜度; 第15天时K值为44.47%, 此时处于二级鲜度。从图6, 图7中K值的变化曲线可以直观地看出, 棕点石斑鱼体内ATP关联化合物整体的降解速率比鲔慢, 且贮藏温度降低会减缓鱼类中ATP关联化合物的降解速率, 这可能是由于在淡水鱼体内蛋白酶的最适温度接近室温, 酶的活性更强, 更易诱发淡水鱼的腐败变质^[22]。

3 讨论

鱼类ATP降解一般是按ATP→ADP→AMP→IMP→HxR→Hx途径进行。本实验检测了鲔和棕点石斑鱼肌肉中ATP关联化合物, 未检测出AdR和Ad。鲔死后的当天, 鱼体内ATP含量约为ADP含量的2倍、AMP含量的9倍, 在(4 ± 1) °C贮藏温度下, 鮪体内的ATP有个快速降解过程, 贮藏1 d后的含量下降率达74.97%, 而此时的ADP、AMP含量并没有上升, 反而有所下降, 分别下降了39.57%和49.63%, 说明它们的降解速率远大于生成速率, 致使鲔肌肉中ADP、AMP的含量始终不高。鲔肌肉中IMP的生成速率远大于降解速率, 有一个明显的蓄积过程, 死后当天达最高值后缓慢下降, 此时开始形成HxR。HxR先上升后缓慢下降, 其生成速率也大于其降解速率。贮藏4 d后, 鮪体内的Hx开始大量生成。棕点石斑鱼中ATP关联化合物的降解规律与鲔大致相似, 但是棕点石斑鱼中的HxR降解速率大于生成速率, 故其含量也始终较低。即杀后鱼肌肉中IMP含量迅速上升, 这可能是由于宰杀前处理过程中, 高活性的三磷酸腺苷酶的作用。HxR和Hx是ATP分解的最终积累物质, 鮪肌肉中的HxR有一个蓄积过程, 而棕点石斑鱼中则没有(图2, 图4)。所以, 两种鱼肉中ATP降解途径并没有区别, 只是蓄积产物有所不同, 鮪主要以

IMP和HxR为限速步骤, 棕点石斑鱼则主要以IMP为限速步骤。

在(0 ± 1) °C下, 鮪贮藏1 d后, 肌肉中的ATP含量仅下降了30.91%, ADP含量仅下降了8.5%, 与(4 ± 1) °C条件下相比, 降解速率都有所变缓。此贮藏条件下, 鱼肉中AMP含量依旧较少, 而IMP的蓄积时间有所延长, 贮藏15 d后, 鱼体内仍含有2.12 μmol/g的IMP, 而(4 ± 1) °C条件下几乎检测不出。同时, 对比图2和图4, HxR生成时间整体向后推移, 蓄积时间也有所延长, Hx的生成量是(4 ± 1) °C条件下的1/3。棕点石斑鱼在(0 ± 1) °C下贮藏1 d后, 鱼肉中ATP的降解速率反而加快了, 下降了93.95%; ADP、AMP的下降速率没有太大变化, 且含量相对较少。同样的, 棕点石斑鱼中IMP蓄积时间延长, ATP关联化合物降解过程中无HxR的蓄积, Hx的生成量是(4 ± 1) °C条件下的1/2。

本实验选取了淡水鱼(鲔)和海水鱼(棕点石斑鱼), 分别测定了其在(4 ± 1) °C和(0 ± 1) °C贮藏条件下ATP关联化合物的含量变化。通过计算K值得到ATP关联产物整体的降解速率, 鮪体内的ATP关联化合物整体比棕点石斑鱼的降解速率快。随着贮藏温度的降低, 鱼类体内ATP关联化合物的降解速率减缓, 在(4 ± 1) °C的条件下, 鱼体可贮藏2 d, 在(0 ± 1) °C条件下鱼体可贮藏15 d。鱼类等水产品体内具有高活性的ATP酶, 这可能是导致鱼肉中ATP快速降解的原因^[23]。ATP快速降解的原因是由于鱼类在死后僵直期, 肌细胞中肌浆网的钙离子吸附能力下降, 细胞液中钙离子浓度增加激活了肌原纤维ATP酶的活性, 从而使ATP快速降解^[24]。研究发现鲔主要以蓄积IMP和HxR为主, 而棕点石斑鱼则以蓄积IMP为主。棕点石斑鱼的总ATP关联化合物含量显著高于鲔, 其中IMP含量约为鲔的2倍, IMP是鱼肉中主要的鲜味核苷酸, 这可能是海水鱼更为鲜美的原因。

参考文献:

- [1] 吴永俊, 王玉涛, 施文正, 等. 不同产地虹鳟鱼肉风味物质的比较[J]. 上海海洋大学学报, 2017, 26(6): 888-899.
- Wu Y J, Wang Y T, Shi W Z, et al. Comparison of flavor substances of different parts of rainbow trout in different regions[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2017, 26(6): 888-899(in Chinese).

- [2] 刘俊利, 熊邦喜, 吕光俊, 等. 两种不同营养类型水库鲢、鳙肌肉营养成分的比较[J]. 水产学报, 2011, 35(7): 1098-1104.
Liu J L, Xiong B X, Lü G J, et al. Comparison on muscle composition of *Hypophthalmichthys molitrix* and *Aristichthys nobilis* in two reservoirs with different trophic levels[J]. Journal of Fisheries of China, 2011, 35(7): 1098-1104(in Chinese).
- [3] 黄建盛, 陈刚, 张健东, 等. 褐点石斑鱼不同月龄形态性状的主成分及通径分析[J]. 水产学报, 2017, 47(7): 1105-1115.
Huang J S, Chen G, Zhang J D, et al. Principal component and path analysis of morphological traits of *Epinephelus fuscoguttatus* at different month ages[J]. Journal of Fisheries of China, 2017, 47(7): 1105-1115(in Chinese).
- [4] 董杨, 冯永勤, 梁盛, 等. 棕点石斑鱼池塘人工育苗技术研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(17): 9043-9044.
Dong Y, Feng Y Q, Liang S, et al. Research on the artificial technique of brown spotted grouper fry raising in pond[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(17): 9043-9044(in Chinese).
- [5] Aubourg S P, Piñeiro C, Gallardo J M, et al. Biochemical changes and quality loss during chilled storage of farmed turbot (*Psetta maxima*)[J]. Food Chemistry, 2005, 90(3): 445-452.
- [6] Ocaño-Higuera V M, Maeda-Martínez A N, Marquez-Ríos E, et al. Freshness assessment of ray fish stored in ice by biochemical, chemical and physical methods[J]. Food Chemistry, 2011, 125(1): 49-54.
- [7] Pramod G, Pitcher T J, Mantha G. Estimates of illegal and unreported seafood imports to Japan[J]. Marine Policy, 2017, 84: 42-51.
- [8] 陶志华, 佐藤实. 滤纸电泳分析检测鱼的鲜度K值[J]. 现代食品科技, 2013, 29(10): 2509-2511, 2553.
Tao Z H, Zuo T S. Determination of K value for fish freshness by filter paper electrophoresis[J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2509-2511, 2553(in Chinese).
- [9] Mukundan M K, Antony P D, Nair M R. A review on autolysis in fish[J]. Fisheries Research, 1986, 4(3-4): 259-269.
- [10] Watanabe E, Tamada Y, Hamada-Sato N. Development of quality evaluation sensor for fish freshness control based on K_1 value[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 21(3): 534-538.
- [11] Kong Y, Yang X, Ding Q, et al. Comparison of non-volatile umami components in chicken soup and chicken enzymatic hydrolysate[J]. Food Research International, 2017, 102: 559-566.
- [12] Li T T, Li J R, Hu W Z. Changes in microbiological, physicochemical and muscle proteins of post mortem large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*)[J]. Food Control, 2013, 34(2): 514-520.
- [13] 汤水粉, 罗方方, 钱卓真, 等. 鱼类贮藏期间鲜度指标K值变化及鲜度评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(12): 4107-4114.
Tang S F, Luo F F, Qian Z Z, et al. Study on freshness of fishes during different storage stage by the freshness quality index (K value)[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5(12): 4107-4114(in Chinese).
- [14] Li D P, Qin N, Zhang L T, et al. Effects of different concentrations of metal ions on degradation of adenosine triphosphate in common carp (*Cyprinus carpio*) fillets stored at 4 °C: an *in vivo* study[J]. Food Chemistry, 2016, 211: 812-818.
- [15] 邱伟强, 陈刚, 陈舜胜, 等. 离子对反相高效液相色谱法同时检测水产品中6种ATP关联化合物[J]. 水产学报, 2011, 35(11): 1745-1752.
Qiu W Q, Chen G, Chen S S, et al. Simultaneous determination of six ATP-related compounds in aquatic product using IP-RPLC[J]. Journal of Fisheries of China, 2011, 35(11): 1745-1752(in Chinese).
- [16] Zhu S C, Zhou Z Y, Feng L G, et al. Postmortem changes in physicochemical properties of songpu mirror carp (*Cyprinus carpio*) during iced storage[J]. Food Bioscience, 2015, 9: 75-79.
- [17] 黄礼法. 关于鱼的新鲜度指标K值测定法[J]. 食品科学, 1987, 8(8): 18-19.
Huang L F. Determination method of K Value of fish freshness index[J]. Food Science, 1987, 8(8): 18-19(in Chinese).
- [18] 吴依蒙, 陈舜胜, 今野久仁彦. 牙鲆在保藏过程中影响ATP关联化合物降解的因素[J]. 水产学报, 2016, 40(7): 1114-1122.
Wu Y M, Chen S S, Konno K. Factors affecting change of ATP related compounds' decomposition in stored bastard halibut[J]. Journal of Fisheries of China, 2016, 40(7): 1114-1122(in Chinese).
- [19] Lan, Weiqing, Xu C, Xu Q L, et al. Sensory and chemi-

- al assessment of silver pomfret (*Pampus argenteus*) treated with Ginkgo biloba leaf extract treatment during storage in ice[J]. Aquaculture and Fisheries, 2017, 3(1): 30-37.
- [20] Thandavan K, Gandhi S, Sethuraman S, et al. Development of electrochemical biosensor with nano-interface for xanthine sensing – A novel approach for fish freshness estimation[J]. Food Chemistry, 2013, 139(1-4): 963-969.
- [21] Tsironi, Theofania N, Petros S, et al. Effect of storage temperature and osmotic pre-treatment with alternative solutes on the shelf-life of gilthead seabream (*Sparus aurata*) fillets[J]. Aquaculture and Fisheries, 2017, 2(1): 39-47.
- [22] 张雯, 卞丹, 杨冬英, 等. 大黄鱼腐败菌的低温致腐性及相互作用[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2017, 45(5): 748-753.
- Zhang W, Bian D, Yang D Y, et al. Spoilage ability and interactions between spoilage bacteria isolated from large yellow croaker in low temperature[J]. Journal of Fuzhou University (Natural Science Edition), 2017, 45(5): 748-753(in Chinese).
- [23] Gram L, Huss H H. Microbiological spoilage of fish and fish products[J]. International Journal of Food Microbiology, 1996, 33(1): 121-137.
- [24] Jiménez-Ruiz E I, Ocaño-Higuera V M, Maeda-Martínez A N, et al. Effect of seasonality and storage temperature on rigor mortis in the adductor muscle of lion's paw scallop *Nodipecten subnodosus*[J]. Aquaculture, 2013, 388-391: 35-41.

Degradation regularity of ATP-related compounds in *Aristichys nobilis* and *Epinephelus fuscoguttatus* during storage

JIANG Chenyu^{1,2}, QIU Weiqiang^{1,2}, YUN Sanyue^{1,2}, CHEN Shunsheng^{1,2*}

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

2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-product Processing & Preservation,

Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The changes of ATP-related compounds in *Aristichys nobilis* and *Epinephelus fuscoguttatus* were studied during the storage at (4±1) °C and (0±1) °C. Hyperchloric acid was used to precipitate proteins, 6 ATP-related compounds were analysed by high performance liquid chromatography (HPLC). Results showed that ATP in both fishes was rapidly degraded at (4±1) °C; ADP, AMP contents were always low; IMP content increased rapidly, then slowly decreased; the content of HxR in *A. nobilis* was relatively high, however, the content of HxR in *E. fuscoguttatus* was less; Hx began to largely generate after 4 days; at (0±1) °C, ATP in both fishes was also degraded quickly and ADP and AMP contents were low; IMP degradation rate became slow; the rate of formation and decomposition of HxR in both fishes was slowed down; Hx generation rate was stable. IMP and HxR were rate-limiting steps in *A. nobilis*, while IMP was rate-limiting step in *E. fuscoguttatus*. Different storage temperatures had little effect on ATP degradation, but would affect change rate of its associated compounds, and the degradation of ATP-related compounds in different species was also different.

Key words: *Aristichys nobilis*; *Epinephelus fuscoguttatus*; HPLC; ATP-related compounds; storage

Corresponding author: CHEN Shunsheng. E-mail: sschen@shou.edu.cn

Funding projects: National Natural Science Foundation of China (31471685); Shanghai Ocean University Doctoral Research Foundation (A2-0203-00-100340); Knowledge Service Platform Project of Shanghai Universities(ZF1206)