

文章编号: 1000- 0615(2000)04- 0354- 05

## 鲫 的 挥 发 性 成 分

章超桦<sup>1</sup>, 平野敏行<sup>2</sup>, 铃木健<sup>2</sup>, 白井隆明<sup>2</sup>

(1. 湛江海洋大学食品工程系, 广东 湛江 524025; 2. 日本东京水产大学食品生产学科, 日本 东京 108- 8477)

**摘要:**新鲜鲫具有以草腥味、泥土味等混合的气味, 其强度以内脏最强, 皮次之, 肌肉最弱。采用 GC- 嗅觉感官试验和 GC- MS 鉴定分析结果表明: 同鲫特征气味最为相关的成分为己醛; 其他相关物质有 1- 戊烯- 3- 酮、2, 3- 戊二酮、1- 戊烯- 3- 醇、反- 2, 顺- 4- 庚二烯醛、1- 辛烯- 3- 醇、1, 5- 辛二烯- 3- 醇等 C<sub>5</sub>~ C<sub>8</sub> 的羰基化合物和醇类。鲫的鱼皮和鳃的粗酶液中存在类脂肪氧合酶活性, 由底物花生四烯酸生成 3 种 C<sub>8</sub> 挥发性成分。

**关键词:** 鲫; 挥发性成分; 羰基化合物; 己醛; 类脂肪氧合酶

中图分类号: S986. 1

文献标识码: A

## Identification of volatile compounds in *Carassius auratus*

ZHANG Chao-hua<sup>1</sup>, Toshiyuki Hirano<sup>2</sup>, Takeshi Suzuki<sup>2</sup>, Takaaki Shirai<sup>2</sup>

(1. Department of Food Science and Technology, Zhanjiang Ocean Univ, Zhanjiang, 524025, China;

2. Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Fisheries, Tokyo, 108- 8477, Japan)

**Abstract:** Volatile compounds collected into Tenax TA from fresh uncooked crucian carp (*Carassius auratus*) were analyzed by GC-sniffing and identified by GC-MS. The experimental result showed that the specific grassy and earthy odor of fish was correlated with the following C<sub>5</sub>- C<sub>8</sub> carbonyls and alcohols: 1-penten-3-one, 2, 3-pentanedione, 1-penten-3-ol, hexanal, (E, Z)-2, 4-heptadienal, 1-octen-3-ol, 1, 5-octadien-3-ol et al. Among these compounds, hexanal was found to make the most important contribution to the odor of crucian carp. On the other hand, the activity of a lipoxygenase-like enzyme was found in the skin and gill of crucian carp. The crude skin enzyme exhibited activity on arachidonic acid, resulting in three C<sub>8</sub> compounds.

**Key words:** *Carassius auratus*; volatile compounds; carbonyls; hexanal; lipoxygenase-like enzyme

我国淡水鱼产量已高达 2 000 多万吨以上, 占渔业总产量的 50%。但由于淡水鱼加工业相对发展滞后, 一部分重点养殖地区的淡水鱼在旺季出现滞销现象, 极大地损害了渔民的生产积极性。近年来, 我国主要淡水鱼如青、草、鲢、鳙等的加工利用已见不少研究报道和开发应用<sup>[1-4]</sup>, 而淡水鱼特有的鱼腥味、泥土味始终是淡水鱼加工产品品质的一个制约因素, 因此有必要弄清淡水鱼的气味成分的主体, 以便采取有效的措施加以除臭或抑臭。

近年, 除对香鱼<sup>[5]</sup>、胡瓜鱼<sup>[6]</sup>、鲢<sup>[7]</sup>等淡水鱼的气味成分作了研究之外, 有关淡水鱼的气味成分的研究还较为少见。鲫是我国重要食用淡水鱼之一, 除西部高原之外, 全国各地水域均有生产, 日本亦有分布。本文以我国各地多产的鲫为研究对象, 采用气-质联用仪(GC-MS)对其皮、肌肉、内脏的挥发性成分进行分析鉴定, 并采用气相色谱-嗅觉感官试验(GC-Sniffing)的方法, 分析查明鲫气味的主要相关物质, 旨在为淡水鱼加工及品质管理等方面提供有指导意义的基础理论数据。

基金项目: 东京水产大学研究项目(鱼类のにおいに関する食品化学的研究-VI)

收稿日期: 2000-06-09

作者简介: 章超桦(1956-), 男, 福建人, 博士, 主要从事水产食品化学、水产品加工研究。Tel: 0759-2382049, E-mail: zhangch@zjou.

# 1 材料与方法

## 1.1 材料

以日本茨城县霞浦湖捕获的鲫(*Carassius auratus*)为试样,分别摘取出鱼皮、肌肉、内脏三部分冷冻备用。

## 1.2 方法

### 1.2.1 挥发性成分的捕集

挥发性成分的捕集参考文献[5],分别取鱼皮、肌肉、内脏试样各20g,切碎后加入200mL饱和食盐水均浆。装入充气瓶中,充入N<sub>2</sub>,使气味成分挥发,由Tenax TA捕集管收集,供GC-sniffing和GC-MS分析用。

### 1.2.2 GC-Sniffing分析

采用参考文献[5]的方法

### 1.2.3 挥发性成分的鉴定

采用GC-MS仪器,对各挥发性成分进行电子轰击法(EI-MS)和化学电离法(CI-MS)<sup>[5]</sup>,参照标准物质的质谱图和保留指数(retention index, I<sub>x</sub>)<sup>[8]</sup>进行鉴定。

### 1.2.4 气味特征的表述

rancid: 脂肪腐败味; grassy: 青草味; caprylic: 脂臭味; dry grassy: 干草味; oily: 油味; earthy: 泥土味; metallic: 金属味。

### 1.2.5 酶活性测定

参照文献[9]的方法。

# 2 结果与讨论

各组织部分挥发性成分的GC-MS色谱图如图1所示,GC-Sniffing的结果以及鉴定的各成分及其相对含量归纳如表1所示。

## 2.1 鲫的气味特征

对鲫进行解剖处理时,感官上可以感到强烈的草臭味、土味。内脏的气味浓于皮,而肌肉的气味相对最弱。对不同部位所进行的GC-Sniffing的分析结果也如同试样的整体感觉一样,气味的强度是内脏>皮>肌肉。鲫的气味特征主要表现为草臭、酸败臭、金属臭、土味等。保留指数(I<sub>x</sub>)<sup>[8]</sup>在1050以下,主要表现出酸败脂臭味和土臭味;I<sub>x</sub>在1050~1380范围内主要为草臭;I<sub>x</sub>在1370附近显示出金属臭,后两部分的气味强度较大。鲫同鲢<sup>[7]</sup>一样草臭味强烈,但土臭、泥臭味却比鲢来得弱。

## 2.2 挥发性成分

利用GC-MS对捕集的鲫各部位挥发性成分进行分析,共检出28种物质,鉴定了25种成分。由上述的GC-嗅觉感官试验中,已知各溶出位置的挥发性成分的气味特征及其强度,两结果相对照,可推测出同鲫气味相关的成分有:1-戊烯-3-酮(1-penten-3-one)、2,3-戊二酮(2,3-pentanedione)、己醛(hexanal)、1-戊烯-3-醇(1-penten-3-ol)、反-2-己烯醛(E-2-hexenal)、戊醇(pentanol)、己醇(hexanol)、反-2-辛烯醛(E-2-octenal)、1-辛烯-3-醇(1-octen-3-ol)、反-2,顺-4-庚二烯醛(E,Z-2,4-heptadienal)、1,5-辛二烯-3-醇(1,5-octadien-3-ol)等C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>的羰基化合物和醇类。其中,己醛在鱼皮、内脏、肌肉各部分的浓度均最高,气味强度也最大,可以认为是鲫气味最重要的相关物质。

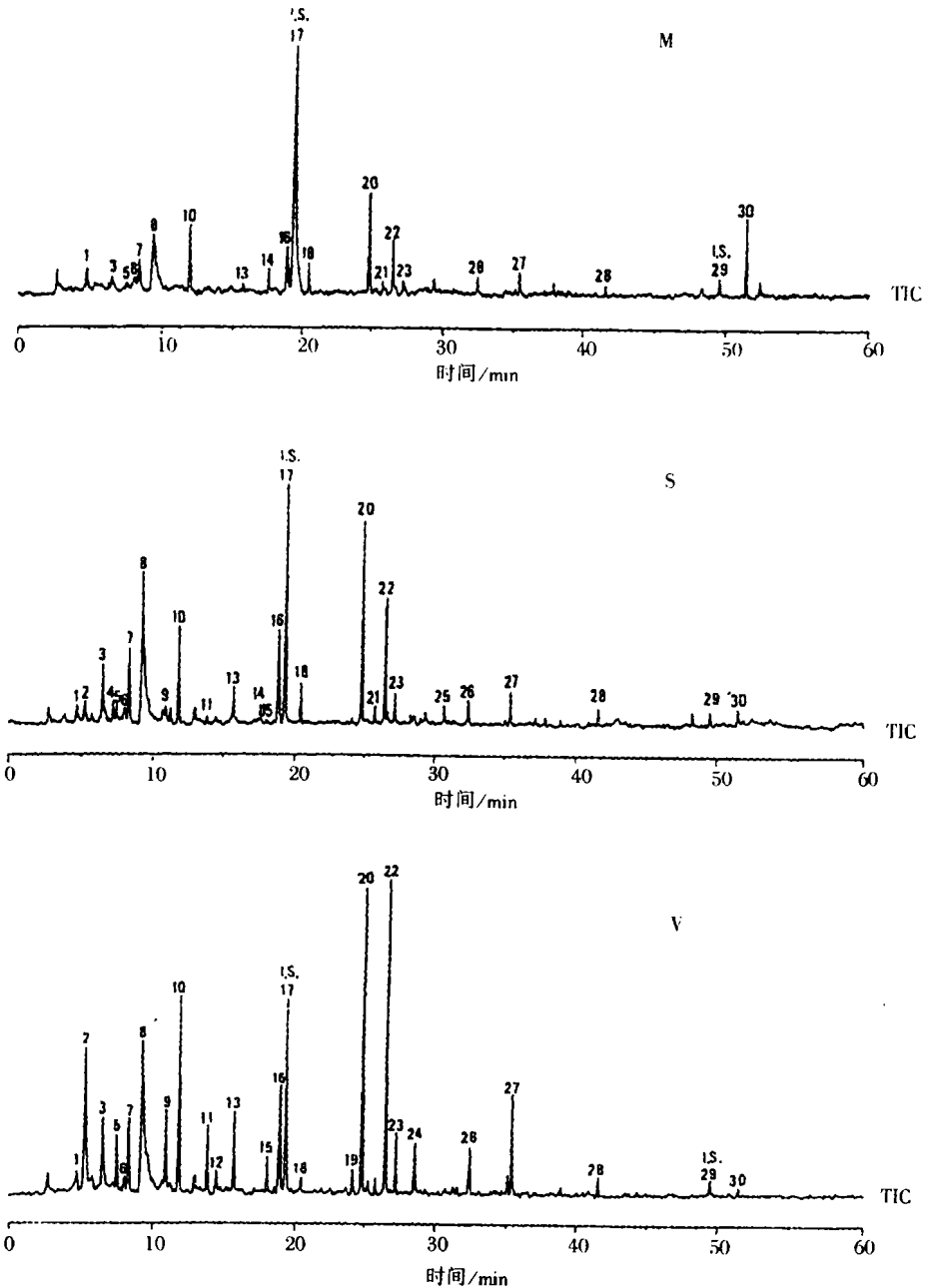


图1 鲫各部位挥发性成分的气相色谱图

Fig. 1 Separation of headspace volatiles from muscle, skin and viscera of *Carassius auratus* by fused silica capillary column(PEG-20M)

M: 肌肉 S: 皮 V: 内脏

较早的研究认为淡水鱼特有的腥味同哌啶有关,但 Josephson 等<sup>[10,11]</sup>对淡水鱼的气味进行了详细的研究,把淡水鱼具有的香菇味、青瓜味同鲜度下降产生的腥臭味区别开来,认为是淡水鱼鲜活时所具有的气味。据其研究结果认为:己醛、1-辛烯-3-醇、1,5-辛二烯-3-醇、2,5-辛二烯-1-醇等 C<sub>6</sub>、C<sub>8</sub> 的羰基化合物和醇类同新鲜淡水鱼具有的植物性气味相关。此外, Hirano 等<sup>[5]</sup>对香鱼、胡瓜鱼特有香气的研究表明:同反-2,顺-6壬二烯醛、反-2壬烯醛、3,6壬二烯-1-醇等 C<sub>9</sub> 羰基化合物和醇类密切相关。本研究的结果亦表明,新鲜鲫所具有特征气味主要同 C<sub>6</sub> 的己醛; C<sub>5</sub> 的 1-戊烯-3-酮、2,3-戊二酮、1-戊烯-3-醇; C<sub>7</sub> 的反-2,顺-4庚二烯醛; C<sub>8</sub> 的 1-辛烯-3-醇、1,5-辛二烯-3-醇等羰基化合物和醇类相关。这些挥发性成分的

协同作用构成了草腥味、泥土味等鲫特有的鱼腥味。

表 1 鲫肌肉、皮、内脏部位的挥发性成分

Tab. 1 Volatile compounds identified in the muscle (M), skin(S), and vicera (V) of *C. auratus*

峰号	化合物名称	GC-MS			GC-sniffing			峰面积比(%)		
		保留指数(Ix)	分子量	拟分子离子*	肌肉	皮	内脏	肌肉	皮	内脏
1	乙酸乙酯	913	88	89	峰 1~ 4,	腐臭	脂肪味	3.9	1.4	1.1
2	3-甲基丁醛	943	86	87	(2) **	(4)	(5)	-	1.5	8.7
3	戊醛	1000	86	87				2.6	4.3	3.8
4	氯仿	1034	118	-				-	1.9	-
5	1-戊烯-3-酮	1045	84	85	峰 5~ 7,	青草味,	脂臭味	1.6	1.2	2.3
6	反-2-丁烯醛	1060	70	71	(3)	(4)	(4)			
	甲苯		92	93				2.0	0.9	0.8
7	2,3-戊二酮	1074	100	101				5.9	5.9	3.4
8	己醛	1107	100	101	青草味(4)	(5)	(5)	19.5	23.8	14.0
9	反-2-戊醛	1154	84	85				-	1.6	3.6
10	1-戊烯-3-醇	1177	86	69	干草味(3)	(4)	(4)	8.7	7.6	8.2
11	3-甲基丁醇	1229	88	71				-	1.0	2.5
12	反-2-己烯醛	1243	98	99	峰 12~ 13,	油味		-	-	1.0
13	戊醇	1271	88	71	(3)	(4)	(4)	1.1	2.2	2.9
14	未知	1313		89				3.4	0.9	-
15	辛烯酮	1321	126	127				-	-	1.5
16	2,3-辛二烯酮	1342	142	143						
17	庚酸乙酯(内标物)	1351	158	159						
18	己醇	1377	102	85	峰 18~ 19,	青草味		4.3	3.0	1.2
19	反-2-辛烯醛	1456	126	127	(4)	(4)	(5)	-	-	1.0
20	1-辛烯-3-醇	1471	128	111	峰 20~ 21,	金属味		13.3	14.5	13.0
21	反-2, 顺-4-庚二烯醛	1490	110	111	(3)	(4)	(5)	1.5	1.2	0.8
22	1, 5-辛二烯-3-醇	1507	126	109	青草味(3)	(4)	(4)	6.2	9.1	13.2
23	反-2, 反-4-庚二烯醛	1525	100	111				2.4	2.2	2.5
24	苯甲醛	1555	106	107				-	-	2.4
25	未知	1600	124	125				-	1.4	-
26	2-辛烯醇	1642	128	111	峰 26~ 29,	青草味,	土味	1.6	1.6	2.1
27	2, 5-辛二烯-1-醇	1710	126	109	(2)	(4)	(5)	3.0	2.6	3.6
28	未知	1861	150	151				1.3	1.2	0.7
29	大茴香醛(内标物)	2078								
30	未知	-						9.4	1.2	0.3

注: \* 为拟分子离子; Quasi molecular ion on CI-MS analysis; \*\* 为气味强度。

## 2.3 挥发性成分的由来

German 和 Kinsella<sup>[12]</sup>、Hsieh 和 Kinsella<sup>[13]</sup>、章超桦<sup>[7]</sup>及 Zhang 等<sup>[9]</sup> 研究报道了淡水鱼中所具有的特征气味成分是由体内存在的脂肪氧合酶(lipoxygenase, LOX)作用下,由多不饱和脂肪酸代谢产生的。本研究采用同样的方法对鲫的 LOX 活性及其作用下产生的挥发性成分进行了探讨。

结果发现,在鲫的鳃及皮中存在着类脂肪氧合酶活性,但同香鱼、胡瓜鱼等淡水鱼相比,其活性低得多,肌肉中未发现活性。从底物的反应性来看,C<sub>18</sub>的亚麻酸、亚油酸和 C<sub>20</sub> 以上的 EPA、DHA 基本上无任何挥发性反应物生成,唯独对 C<sub>20</sub> 的花生四烯酸呈反应性,检出 3 种 C<sub>8</sub> 的挥发性成分(表 2)。这三种 C<sub>8</sub> 化合物在鲫的挥发性成分中亦被检出,同其金属臭和泥土味相关。但同鲫气味最相关的物质己醛,在多种不同底物的酶反应中都未能被检出。羰基化合物的生成除了象香鱼<sup>[5]</sup>、胡瓜鱼<sup>[6]</sup>那样由脂肪酸的酶解产生之外,也能通过非酶的自动氧化的反应或热分解反应生成<sup>[14]</sup>。因此,关于鲫气味相关的 C<sub>5</sub>~ C<sub>8</sub>

的羰基化合物的生成源还有待进一步的研究。

表 2 数种淡水鱼的鱼皮粗酶液中产生的挥发性成分

Tab. 2 Volatile compounds generated from freshwater fish skin homogenate incubated with polyunsaturated fatty acids

反应底物	挥发性成分	鲫	鲢	香鱼	胡瓜鱼
花生四烯酸	反-2 辛烯醛	●	●	●	●
	1-辛烯-3-醇	●	●	●	●
	反-2 辛烯醇	●	●	●	●
	反-2 壬烯醛	×	×	●	●
	顺-3 壬烯醇	×	×	●	×
二十碳五烯酸	1,5 辛二烯-3-醇	×	×	●	●
	2,5 辛二烯-1-醇	×	×	●	●
或	反-2, 顺-6 壬二烯醛	×	×	●	●
二十二碳六烯酸	3,6 壬二烯-1-醇	×	×	●	×

注: ●: 有; ×: 无。

### 3 结语

新鲜鲫具有的以草腥味、泥土味为主的混合气味, 其强度以内脏最强, 皮次之, 肌肉最弱。己醛同其特征气味最为相关; 其他相关的物质有 C<sub>5</sub>~ C<sub>8</sub> 的羰基化合物和醇类, 如 1-戊烯-3-酮、2,3-戊二酮、1-戊烯-3-醇; 反-2, 顺-4 庚二烯醛; 1-辛烯-3-醇、1,5-辛二烯-3-醇等。

在鲫的鱼皮、鳃的粗酶液中, 加入反应底物花生四烯酸时生成 3 种 C<sub>8</sub> 化合物, 可推测存在着类脂肪氧合酶活性, 但对其他多不饱和脂肪酸不显活性。己醛等同鲫特征气味相关主要物质在酶反应中未检出, 有关其来源还有待进一步的研究探讨。

### 参考文献:

- [1] 吴光红, 叶桐封. 鲢鱼加工模拟蟹肉的试验[J]. 渔业机械仪器, 1992, 19:32-34.
- [2] 严伯奋, 周松涛, 郭晓峰, 等. 白鲢鱼糜制品的弹性品质研究[J]. 食品与发酵工业, 1991, 27(1):45-48.
- [3] 陈舜胜, 王锡昌, 周丽萍, 等. 冰藏鲢的鲜度变化对其鱼糜凝胶作用的影响[J]. 上海水产大学学报, 9(1):45-50.
- [4] 沈月新, 缪松, 周孝康. 超高压对草鱼肌肉超微结构与质构特性的影响[A]. 中日合作淡水渔业资源加工利用技术报告文集[C]. 上海: 上海水产大学、日本国际农林水产研究中心, 1999, 84-96.
- [5] Hirano T, Zhang C H, Morishita A, et al. Identification of Volatile Compounds in Ayu fish and its Feeds[J]. Jap Fish Sci Soc, 1992, 58(3): 547-557.
- [6] 章超桦, 平野敏行, 铃木健ら. キヌウリウオのにおい成分とその由来について[J]. 日本水产学会志, 1992, 58(4):773-779.
- [7] 章超桦. 鱼类のにおいに関する食品化学的研究[D]. 东京水产大学图书馆. 东京水产大学. 1992.
- [8] Van den Dool H, Kratz P D. A generation of the retention index system including linear temperature programmed gas liquid partition chromatography[J]. J Chromatogr, 1963, 11: 463-471.
- [9] Zhang C H, Hirano T, Suzuk T, et al. Enzymatically Generated Specific Volatile Compounds in Ayu Tissues[J]. Jap Fish Sci Soc, 1992, 58(3): 559-565.
- [10] Josephson D B, Lindsay R C, Stuibler D A. Identification of compounds characterizing the aroma of fresh whitefish[J]. J Agric Food Chem, 1983, 31: 326-330.
- [11] Josephson D B, Lindsay R C, Stuibler 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.
- [12] Geman J B, Kinsella J E. Lipid oxidation in fish tissues. Enzymatic initiation via lipoxigenase[J]. J Agric Food Chem, 1985, 33: 680-683.
- [13] Hsieh R J, Kinsella J E. Lipoxigenase generation of specific flavor carbonyl compounds in fish tissues[J]. J Agric Food Chem, 1989, 37: 279-286.
- [14] 郭晓峰, 邹胜祥(译). 水产利用化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1994. 137-138.