

红鳍东方鲀肝脏油脂精制前、后的品质与挥发性组分

刘书源¹, 郭明珠¹, 李晓雅¹, 刘杨柳¹, 张海恩², 孙纪录^{1*}

(¹河北农业大学食品科技学院 河北保定 071001

²唐山海都水产食品有限公司 河北唐山 063500)

摘要 为推动红鳍东方鲀加工副产物——肝脏的开发利用,以红鳍东方鲀肝脏为原料,通过生物酶法获得高含量 n-3 系多不饱和脂肪酸鱼油,分析精制前、后鱼油的感官特性、基本理化性质、河鲀毒素含量、脂肪酸组成、脂溶性物质和挥发性化合物。结果表明,粗鱼油与精制鱼油分别达到水产行业标准中二级粗鱼油与一级精制鱼油的标准;粗鱼油与精制鱼油中均未检测到河鲀毒素;在两种鱼油中均检测到 20 种脂肪酸,不饱和脂肪酸分别高达 71.50%和 71.11%,二十二碳六烯酸和二十碳五烯酸总含量为 25.98%和 25.64%;精制后的鱼油生育酚总量虽略有降低,但仍可达到 1.51 mg/100 g。采用气相色谱-离子迁移谱技术,在 2 种油样中均检测到 8 种醇类,1 种醚类,18 种醛类,8 种酮类,3 种酯类,共 38 种挥发性化合物。通过正交偏最小二乘法判别分析结合变量重要性投影,共筛选出 31 种差异挥发性化合物。感官定量描述分析、差异谱图与热图聚类分析均显示,相比于粗鱼油,精制鱼油中醛类、酮类等不良风味物质显著降低。本研究为红鳍东方鲀肝脏油脂作为新型鱼油提供了理论依据。

关键词 红鳍东方鲀; 肝脏油脂; 脂肪酸; 挥发性化合物; 气相色谱; 气相色谱-离子迁移谱; 正交偏最小二乘法判别分析

文章编号 1009-7848(2024)10-0405-13 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.10.037

根据《2022 中国渔业统计年鉴》^[1],2021 年我国河鲀养殖总量达 29 950 t, 相较 2020 年增长 11.93%,其中红鳍东方鲀(*Takifugu rubripes*)约占 32%^[2]。红鳍东方鲀隶属硬骨鱼纲、鲀形目、鲀科、东方鲀属,具有体型大,生长周期短,养殖潜力大等特点,是我国重要的近海养殖鱼类^[3],其多不饱和脂肪酸^[4]与蛋白质^[5]等营养素含量丰富,具有稳定且广阔的消费市场。

自规范化养殖后,河鲀产品安全度显著提升。田良良等^[6]对 2015 年至 2021 年养殖河鲀中毒素(Tetrodotoxin, TTX)含量进行测定,其食品安全指数为 0.00098~0.00642,均小于 0.01,该结论与黄琪琳等^[7]的研究结果相近,表明食用养殖河鲀是安全的。目前,我国河鲀加工业基本处于粗加工、初级加工阶段,精深加工比例极低。鱼骨、鱼皮、鱼肝等大量副产物资源被浪费。红鳍东方鲀肝脏作为副产物的主体,占比体质量的 10%左右,其中油脂

含量高达 60.82%^[8],优于其它海洋鱼类,是优质的 n-3 系多不饱和脂肪酸(n-3 Polyunsaturated fatty acids, n-3 PUFA)原料。n-3 PUFA 中的二十碳五烯酸(Eicosapentaenoic acid, EPA)和二十二碳六烯酸(Docosahexaenoic acid, DHA)被证实在预防和治疗心血管疾病,提高免疫、抗炎、抗癌,促婴幼儿脑部及视觉发育等方面发挥重要作用^[9],是全球公认且市场成熟度很高的功能性食品。然而,目前市面上鱼油产品受深海原料捕捞成本大,加工方式粗犷的影响,导致有效成分降低,成品油腥味较重等限制,其价格与品质均需进一步提升。探索富含 EPA、DHA 的经济鱼类并建立其精制富集工艺,对鱼油产业的良性发展具有重要意义。

当前,已开展红鳍东方鲀的相关研究,如 Wu 等^[10]研究了红鳍东方鲀肌肉的养分含量。Pan 等^[11]研究红鳍东方鲀鱼皮明胶的理化和功能特性。Zhang 等^[12]研究红鳍东方鲀中的 TTX。Wei 等^[13]研究红鳍东方鲀的养殖过程,然而相较于其它水产资源的利用差距甚远,造成肝脏资源的浪费。目前关于其肝脏油脂中脂肪酸组成及营养分析方面的研究鲜见报道。河鲀肝脏作为生产鱼油的优秀资源具有极大潜力,所得的粗鱼油本身即为终产物,

收稿日期: 2023-10-23

基金项目: 河北省重点研发计划项目(22327310D);河北省现代农业产业技术体系淡水养殖创新团队建设基金项目(HBCT2023230207)

第一作者: 刘书源,男,硕士生

通信作者: 孙纪录 E-mail: fm1311sun@163.com

而精制鱼油均可应用于食品、功能性食品、饲料和化妆品等领域。目前对于河鲢肝脏的处理仍以高温处理后填埋为主,这不仅浪费资源,而且污染环境。本研究拟通过气相色谱(Gas chromatography, GC)、液相色谱-质谱(Liquid chromatograph mass spectrometer, LC-MS)、高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC) 和气相色谱-离子迁移谱(Gas chromatography ion mobility spectrometry, GC-IMS)等检测技术,结合感官定量描述分析(Quantitative descriptive analysis, QDA)、正交偏最小二乘法判别分析(Orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)、变量重要性投影(Variable importance in the projection, VIP) 及主成分分析(Principal component analysis, PCA)等分析方法,对红鳍东方鲢肝脏油脂的感官特性、理化性质、毒素含量、脂肪酸、脂溶性物质和挥发性化合物等重要指标进行分析, 以期对红鳍东方鲢肝脏的精深加工及高值化利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

红鳍东方鲢肝脏,唐山海都水产食品有限公司。
碘化钾、氯化钠、硫酸氢钠、氢氧化钾、酚酞、硫代硫酸钠、无水碳酸钠、环己烷、氢氧化钠、乙醇、可溶性淀粉,中国医药集团有限公司;一氯化碘、三氟化硼、石油醚、三氯甲烷、冰乙酸,天津新技术产业园区科茂化学试剂有限公司;甲醇、乙腈均为色谱纯级,美国 Fisher Chemical 公司。上述

试剂无特殊说明均为分析纯级。中性蛋白酶(60 000 U/g),北京索莱宝科技有限公司;脂肪酸混合标准品、维生素 E 标准品(纯度≥95%),上海源叶生物科技有限公司;河鲢毒素标准品(纯度≥99%),北京美正检测技术有限公司。

1.2 设备与仪器

TGL-16MC 低温冷冻离心机,长沙湘锐离心机有限公司;Agilent 7820A 气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;LC-2030C 3D plus 高效液相色谱仪,日本岛津公司;FlavourSpec®风味分析仪,德国 G.A.S 公司;AB5500 液相色谱-串联质谱仪,上海爱博才思(SCIEX)分析仪器贸易有限公司。

1.3 方法

1.3.1 鱼油的制备 红鳍东方鲢肝脏粗鱼油的制备参考窦鑫^[14]的生物酶法,粗鱼油精制过程中的脱胶、脱酸与脱色工艺参考窦鑫等^[15]的方法,参考 Song 等^[16]的液-液萃取法进行脱臭处理,样品密封,4℃下避光保存于棕色试剂瓶中。

1.3.2 鱼油的感官评价 采用 QDA 法对各精制阶段鱼油样品进行感官评价。排除对海鲜过敏、味觉不敏感的品评员,对品评员进行气味识别和感官评价方法培训,选定 12 名品评员对样品进行评价。选择颜色、透明度、鱼腥味、酸败味、酒香味和青草味共 6 个词汇,每个品评员通过外观与气味对两种鱼油进行描述性分析。品评员每次品评前呼吸新鲜空气 1 min,人员之间无干扰,保证每个样品的品评独立性。每个指标在 0~8 分之间打分,分数越高,感官指标越明显。统计 12 名品评员的打分数据,绘制雷达图。

表 1 感官评价评分表
Table 1 Sensory evaluation scoring table

感官特征	6~8 分	4~6 分	2~4 分	0~2 分	0 分
颜色	红棕色、深黄色	黄色、橙红色	浅黄色	米黄色	无色
透明度	澄清透明,无沉淀物	澄清透明,略有沉淀	微有浑浊或分层,有部分沉淀	浑浊或分层较为明显,有部分沉淀	浑浊或分层明显,沉淀较多
鱼腥味	较浓的鱼腥味	明显的鱼腥味	较淡的鱼腥味	微弱的鱼腥味,接近辨别不出	辨别不出鱼腥味
酸败味	较浓的酸败味	明显的酸败味	较淡的酸败味	微弱的酸败味,接近辨别不出	辨别不出酸败味
酒香味	较浓的酒香味	明显的酒香味	较淡的酒香味	微弱的酒香味,接近辨别不出	辨别不出酒香味
青草味	较浓的青草味	明显的青草味	较淡的青草味	微弱的青草味,接近辨别不出	辨别不出青草味

1.3.3 基本理化指标的测定 油脂的酸价(AV)根据《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》(GB 5009.229-2016)方法^[17]测定;过氧化值(PV)根据《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》(GB 5009.227-2016)方法^[18]测定;碘值(IV)根据《动植物油脂 碘值的测定》(GB/T 5532-2008)方法^[19]测定。

1.3.4 毒素的测定 参考《食品安全国家标准 水产品中河豚毒素的测定》(GB 5009.206-2016)^[20]中第二法,使用 SCIEX AB5500 液相色谱-串联质谱仪测定红鳍东方鲀肝脏油脂中 TTX 含量。

1.3.5 脂肪酸组成的测定 参考《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》(GB 5009.168-2016)^[21],使用安捷伦 7820A 气相色谱仪测定脂肪酸组成。

1.3.6 生育酚含量的测定 参考《食品安全国家标准 食品中维生素 A、D、E 的测定》(GB 5009.82-2016)^[22],使用岛津 LC-2030C 3D plus 高效液相色谱仪测定生育酚含量。流动相(A:水,B:乙醇)梯度洗脱见表 2。

1.3.7 挥发性化合物的测定 参考班雨函等^[23]的方法,气相色谱条件见表 3。

1.3.8 数据处理 使用 SPSS 统计软件进行方差分析;通过比对标准样品进行脂肪酸分析,并用面积归一化法(以峰面积百分比表示)测定其脂肪酸含量;采用 GC-IMS 仪器配套的 VOCal 软件对鱼油样品中挥发性化合物进行定性分析;利用 Reporter 和 Gallery Plot 插件对比指纹图谱的差异;采用 SIMCA 14.1 进行 OPLS-DA 分析,利用 Dy-

表 2 C30 色谱柱-反相高效液相色谱法洗脱梯度条件
Table 2 Elution gradient conditions of C30 column reversed-phase high performance liquid chromatography

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%	流速/(mL/min)
0.0	4	96	0.8
13.0	4	96	0.8
20.0	0	100	0.8
24.0	0	100	0.8
24.5	4	96	0.8
30.0	4	96	0.8

表 3 气相色谱条件

Table 3 Gas chromatographic conditions		
分析时间/min	载气流速/(mL/min)	数据记录
0	2	rec
2	2	-
10	10	-
20	100	-
30	100	stop

注:“rec”表示开始运行,“stop”表示程序结束,“-”表示程序进行中。

namic PCA 插件对鱼油样品进行聚类分析;并应用 Origin 2018 软件绘制相关性热图。

2 结果与分析

2.1 感官评价

对粗鱼油与精制鱼油的感官评价结果如图 1 所示,图 1a 中标记的 1~5 样品为粗鱼油、脱胶鱼油、脱胶脱酸鱼油、脱胶脱酸脱色鱼油和脱胶脱酸脱色脱臭鱼油。



图 1 不同精制阶段鱼油的外观(a)及粗鱼油与精制鱼油 QDA 雷达图(b)

Fig.1 Appearance of fish oil in different refining stages (a) and radar chart for quantitative description and analysis of crude and refined fish oil

粗鱼油为金黄色液体(5.67分),经活性白土脱色处理后,油样颜色变浅,精制鱼油为淡黄色液体(3.00分),脱色效果良好,原因为活性白土对油样中类胡萝卜素等脂溶性色素的吸附作用显著,二者在透明程度上相差不大;粗鱼油(6.75分)与精制完全的鱼油(7.33分)中均无沉淀物,且澄清透明,符合中国水产行业标准《鱼油》中粗鱼油与精制鱼油的外观标准;粗鱼油鱼腥味(5.92分)较重,经碱性乙醇脱臭液脱臭后,精制鱼油中鱼腥味(2.42分)有所降低;由于精制过程中使用活性白土,使精制鱼油中青草味(5.08分)增加,与鱼腥味混合可导致不愉快气味的产生;精制后的鱼油无酸败味(0.00分),由于脱臭液中含有乙醇,可能会导致微量酒香味(0.67分)的产生。精制后的鱼油澄清透明,颜色较淡,鱼腥味显著减少,无酸败味,在感官方面得到有效改善。

2.2 基本理化指标

由于 AV 和 PV 是表示油脂氧化变质程度的指标^[29],IV 是表示油脂中不饱和程度的指标,故高品质的鱼油需要具备尽可能低的 AV 与 PV 和尽可能高的 IV。由表 4 可知,鱼油的 AV 在精制过程中持续降低,由 (12.34 ± 0.19) mg/g 降至 (0.28 ± 0.03) mg/g,效果显著;PV 在脱臭阶段略有升高,原因可能为脱臭过程中较高的温度导致油脂中少量过氧化物的产生;IV 在脱胶阶段与脱色阶段显著提高,表明磷酸脱胶液与活性白土在去除胶质、吸附杂质方面具有良好作用,这与窦鑫等^[15]的研究结果基本一致。总体来看,该工艺得到的粗鱼油品质满足水产行业标准中二级粗鱼油标准,精制后的鱼油品质得到了非常明显的改善,3 项指标均符合水产行业标准中一级精制鱼油的标准。

表 4 不同精制阶段红鳍东方鲀肝脏油脂的理化性质

Table 4 Physicochemical properties of fish oil from <i>Takifugu rubripes</i> liver in different refining stages							
指标	粗鱼油	二级粗 鱼油 ^[24]	脱胶鱼油	脱胶脱酸 鱼油	脱胶脱酸 脱色鱼油	脱胶脱酸脱色 脱臭鱼油	一级精制 鱼油 ^[24]
酸价(以 KOH 计) /(mg/g)	12.34 ± 0.19^a	≤15.00	6.77 ± 0.17^b	1.50 ± 0.03^c	1.40 ± 0.02^c	0.28 ± 0.03^d	≤1.00
过氧化值/(mmol/ kg)	9.81 ± 0.04^a	≤10.00	6.04 ± 0.22^b	1.20 ± 0.06^d	1.11 ± 0.07^d	2.34 ± 0.05^e	≤2.50
碘值/(g/100 g)	143.19 ± 0.28^c	≥120	149.93 ± 2.68^b	151.64 ± 1.31^b	159.19 ± 2.54^a	162.09 ± 0.26^a	≥140
回收率/%	—	—	97.01	88.09	88.10	85.95	—

注:同行数据不同肩标字母表示差异显著($P<0.05$),“—”表示未测定。

2.3 TTX 含量

LC-MS 联用技术是稳定分析 TTX 及其衍生物有效和灵敏的方法^[26]。本试验应用 LC-MS 技术

测定粗鱼油与精制鱼油中 TTX 含量,结果如表 5 所示。

表 5 红鳍东方鲀肝脏粗鱼油与精制鱼油中河鲀毒素含量测定

Table 5 Determination of tetrodotoxin content in crude fish oil and refined fish oil from <i>Takifugu rubripes</i> liver			
样品名称	检测方法	检出限/(μ g/kg)	检测结果
粗鱼油	GB 5009.206-2016 第二法	1.00	未检出
精制鱼油	GB 5009.206-2016 第二法	1.00	未检出

结果表明,红鳍东方鲀肝脏精制前、后均未检测出 TTX,满足其应用于食品、功能性食品等领域的基本条件。

2.4 脂肪酸组成

应用 GC 技术分析粗鱼油与精制鱼油脂肪酸

组成如表 6 所示。

对红鳍东方鲀肝脏粗鱼油与精制鱼油的脂肪酸组成分析如表 6 所示,两种油样均检测出 20 种脂肪酸。粗鱼油中 SFA 含量为 28.49%,MUFA 含量最多,为 36.35%,PUFA 为 35.15%,其中,EPA

表 6 红鳍东方鲀肝脏粗鱼油与精制鱼油脂肪酸组成
Table 6 Fatty acid composition of crude fish oil and refined fish oil from *Takifugu rubripes* liver

脂肪酸种类	粗鱼油含量/%	精制鱼油含量/%
C14:0	3.42 ± 0.01 ^b	3.48 ± 0.01 ^a
C15:0	0.54 ± 0.00 ^a	0.54 ± 0.00 ^a
C16:0	18.97 ± 0.06 ^b	19.20 ± 0.04 ^a
C17:0	0.21 ± 0.01 ^a	0.20 ± 0.02 ^a
C18:0	5.17 ± 0.02 ^b	5.27 ± 0.01 ^a
C20:0	0.10 ± 0.00 ^a	0.10 ± 0.00 ^a
C24:0	0.09 ± 0.00 ^b	0.11 ± 0.00 ^a
ΣSFA	28.49 ± 0.09 ^b	28.89 ± 0.07 ^a
C14:1	0.10 ± 0.00 ^a	0.09 ± 0.00 ^b
C16:1	11.35 ± 0.26 ^a	11.05 ± 0.04 ^b
C17:1	1.07 ± 0.00 ^a	1.05 ± 0.01 ^b
C18:1	19.31 ± 0.02 ^b	19.41 ± 0.06 ^a
C20:1	3.40 ± 0.02 ^b	3.51 ± 0.02 ^a
C22:1	0.46 ± 0.01 ^b	0.50 ± 0.01 ^a
C24:1	0.66 ± 0.00 ^b	0.72 ± 0.02 ^a
ΣMUFA	36.35 ± 0.22 ^a	36.35 ± 0.03 ^a
C18:2	3.30 ± 0.01 ^a	3.21 ± 0.00 ^b
C18:3	1.35 ± 0.01 ^a	1.30 ± 0.00 ^b
C20:2	0.43 ± 0.00 ^b	0.44 ± 0.00 ^a
C20:3	0.33 ± 0.01 ^b	0.35 ± 0.01 ^a
C20:4	3.69 ± 0.02 ^b	3.76 ± 0.01 ^a
C20:5 (EPA)	6.32 ± 0.02 ^a	5.71 ± 0.00 ^b
C22:2	0.06 ± 0.00 ^b	0.07 ± 0.00 ^a
C22:6 (DHA)	19.66 ± 0.07 ^b	19.93 ± 0.05 ^a
ΣEPA + DHA	25.98 ± 0.09 ^a	25.64 ± 0.05 ^b
ΣPUFA	35.15 ± 0.13 ^a	34.77 ± 0.04 ^b
ΣUFA	71.50 ± 0.10 ^a	71.11 ± 0.07 ^b

注: ΣSFA 为饱和脂肪酸总和; ΣMUFA 为单不饱和脂肪酸总和; ΣPUFA 为多不饱和脂肪酸总和; ΣUFA 为不饱和脂肪酸总和; EPA 为二十碳五烯酸; DHA 为二十二碳六烯酸。同行数据不同肩标字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

和 DHA 总量占总脂肪酸含量的 25.98%; 精制鱼油中 SFA 为 28.89%, 应为脱胶过程中除去了磷脂、蛋白质、糖类 等胶溶性杂质, 略有提高, MUFA 含量为 36.35%, PUFA 为 34.77%, 其中 EPA 和 DHA 总量占总脂肪酸含量的 25.64%, 表明精制工艺对鱼油中 MUFA 无明显损失。两种油样中 DHA 含量均居于首位, 分别为 19.66% 和 19.93%, 高于赛睿等^[27]测得高白鲑副产物鱼油中 DHA 含量; 其

次是油酸含量, 精制后由 19.31% 升至 19.41%; EPA 含量分别为 6.32% 和 5.71%, 居于第 5 位, 高于王小三等^[28]测得鲳鱼油与巴沙鱼油中 EPA 含量。红鳍东方鲀肝脏鱼油中的 DHA、油酸、EPA 等成分均为人体所需的重要活性物质, 精制工艺对其有效成分破坏较小, 且鱼油中 DHA 与 EPA 含量较高, 表明红鳍东方鲀肝脏鱼油可作为 n-3 系多不饱和脂肪酸产品的重要生产原料。

2.5 脂溶性物质分析

应用 GC 技术与 HPLC 技术分析粗鱼油与精制鱼油脂溶性物质含量变化, 如表 7 所示。

表 7 红鳍东方鲀肝脏鱼油脂溶性物质含量
Table 7 Content of soluble substances in the fish oil from *Takifugu rubripes* liver

脂溶性物质	含量/(mg/100 g)	
	粗鱼油	精制鱼油
α-生育酚	1.46 ± 0.07 ^a	0.89 ± 0.02 ^b
β-生育酚	0.22 ± 0.01 ^a	0.18 ± 0.01 ^b
γ-生育酚	0.38 ± 0.01 ^a	0.29 ± 0.01 ^b
δ-生育酚	0.19 ± 0.01 ^a	0.15 ± 0.00 ^b

注: 同行数据不同肩标字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

由表 7 可知, 红鳍东方鲀肝脏鱼油中以 α-生育酚为主的生育酚含量较少, 精制工艺会导致其含量降低, 每 100 g 粗鱼油中共含有 2.25 mg 生育酚, 精制后减少至 1.51 mg/100 g, 表明精制工艺对红鳍东方鲀肝脏鱼油中的脂溶性物质未造成较大程度破坏。

2.6 挥发性化合物的 GC-IMS 图谱

为更直观地反映两种油样中挥发性化合物含量的差异, 选取粗鱼油样品谱图作为参比, 绘制样品间的差异图谱, 利用 GC-IMS 技术结合仪器自带的 Reporter 插件, 对导出的 3D 谱图进行降维处理后, 得到粗鱼油与精制鱼油 GC-IMS 二维谱图。图 2 中, 红色区域表示精制鱼油中该物质的浓度高于粗鱼油, 颜色越深浓度越高; 蓝色区域表示精制鱼油中该物质的浓度低于粗鱼油, 颜色越深浓度越低。

图 2 为粗鱼油与精制鱼油 GC-IMS 谱图俯视图(a)与差异图(b), 横、纵坐标分别代表离子迁移时间与气相色谱保留时间, 离子迁移时间 1.0 ms

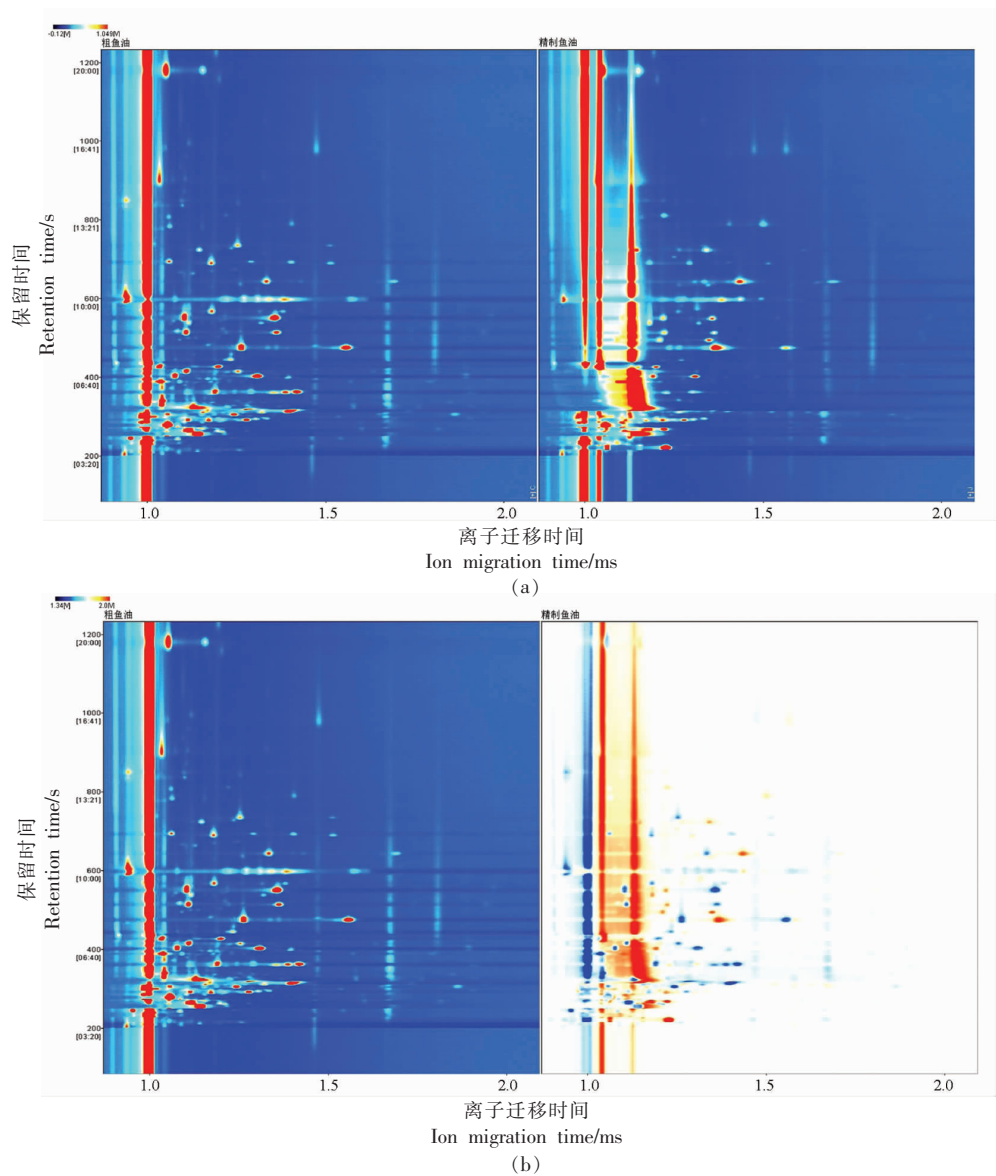


图 2 红鳍东方鲀肝脏鱼油 GC-IMS 二维俯视谱图(a)与差异谱图(b)

Fig.2 GC-IMS two-dimensional top view spectrogram (a) and difference spectrogram (b) of fish oil from *Takifugu rubripes* liver

处红色竖线为反应离子峰，各种挥发性有机物的保留时间集中在 200~800 s 之间,说明鱼油样品中检测出的挥发性化合物种类较多。与粗鱼油相比,精制鱼油中部分挥发性化合物含量有升有降,呈现相对差异。

2.7 挥发性化合物的定性分析

利用 GC-IMS 技术结合 VOCal 分析软件,通过软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对粗鱼油与精制鱼油进行挥发性化合物的定性分析,鉴定结果见表 8。

如表 8 所示,在两种油样中均鉴定出 38 种挥发性化合物,包括 8 种醇类,1 种醚类,18 种醛类,8 种酮类,3 种酯类,其中醛类最多,醇类与酮类次之,粗鱼油与精制鱼油中所含挥发性化合物种类相同,挥发性化合物相对含量在二者间表现出相对差异性。部分挥发性化合物形成了二聚体现象,这是由于该物质浓度过高导致 2~3 个分子共用 1 个质子或电子^[29],单体与二聚体保留时间虽相似,但离子迁移时间不同。

表 8 红鳍东方鲀肝脏粗鱼油与精制鱼油中挥发性化合物的鉴定

Table 8 Identification of volatile compounds in crude fish oil and refined fish oil of <i>Takifugu rubripes</i> liver								
分类	挥发性化合物名称	CAS#	分子式	保留 指数	保留 时间/s	离子迁 移时间/ ms	峰体积	
							粗鱼油	精制鱼油
醇类	正丁醇	C71363	C ₄ H ₁₀ O	1 129.1	539.522	1.18371	138.86 ± 11.07 ^b	955.51 ± 245.18 ^a
	正戊醇二聚体	C71410	C ₅ H ₁₂ O	1 251.4	736.380	1.51031	88.76 ± 13.27 ^a	21.86 ± 3.74 ^b
	正戊醇单体	C71410	C ₅ H ₁₂ O	1 251.4	736.380	1.25192	989.93 ± 103.64 ^a	128.01 ± 10.69 ^b
	1-戊烯-3-醇	C616251	C ₅ H ₁₀ O	1 162.8	599.551	0.94596	7 294.21 ± 245.38 ^a	2 673.77 ± 32.33 ^b
	正丙醇二聚体	C71238	C ₃ H ₈ O	1 033.7	415.496	1.25128	674.07 ± 46.37 ^a	53.57 ± 6.86 ^b
	正丙醇单体	C71238	C ₃ H ₈ O	1 034.7	416.594	1.11004	1 933.51 ± 51.72 ^a	935.58 ± 5.23 ^b
	乙醇	C64175	C ₂ H ₆ O	922.5	325.830	1.12837	10 664.24 ± 503.28 ^b	82 961.49 ± 247.62 ^a
	2-甲基-2-丙醇	C75650	C ₄ H ₁₀ O	899.8	313.296	1.32363	672.36 ± 25.11 ^a	158.18 ± 6.51 ^b
醚类	二甲基硫醚	C75183	C ₂ H ₆ S	738.3	246.411	0.95478	1 825.94 ± 99.81 ^a	351.88 ± 58.87 ^b
醛类	(Z)-4-庚烯醛	C6728310	C ₇ H ₁₂ O	1 243.9	725.767	1.14786	430.05 ± 2.52 ^b	1 189.26 ± 10.46 ^a
	(E)-2-己烯醛二聚体	C6728263	C ₆ H ₁₀ O	1 218.7	691.597	1.51741	203.06 ± 9.40 ^a	104.18 ± 9.10 ^b
	(E)-2-己烯醛单体	C6728263	C ₆ H ₁₀ O	1 218.7	691.597	1.18093	1 363.20 ± 52.15 ^a	579.55 ± 12.06 ^b
	(E)-2-戊醛二聚体	C1576870	C ₅ H ₈ O	1 136.2	551.651	1.35840	5 285.59 ± 299.94 ^a	1 166.01 ± 16.18 ^b
	(E)-2-戊醛单体	C1576870	C ₅ H ₈ O	1 136.7	552.450	1.10285	3 560.24 ± 79.08 ^a	756.09 ± 32.21 ^b
	(Z)-2-戊醛	C1576950	C ₅ H ₁₀ O	1 325.8	853.135	0.94271	1 709.68 ± 156.87 ^a	556.73 ± 39.24 ^b
	2-甲基丁醛	C96173	C ₅ H ₁₀ O	904.6	315.582	1.40006	4 293.23 ± 109.57 ^a	295.13 ± 66.79 ^b
	丙烯醛	C107028	C ₃ H ₄ O	820.9	278.618	1.05828	9 794.52 ± 63.54 ^a	8 921.51 ± 1 133.69 ^a
	丁醛二聚体	C123728	C ₄ H ₈ O	852.8	292.159	1.28254	1 447.79 ± 59.86 ^a	1 119.44 ± 343.82 ^a
	丁醛单体	C123728	C ₄ H ₈ O	852.8	292.159	1.11435	1 142.94 ± 44.47 ^a	726.02 ± 256.01 ^b
	庚醛二聚体	C111717	C ₇ H ₁₄ O	1 185.6	643.850	1.69935	326.88 ± 22.54 ^b	394.87 ± 14.91 ^a
	庚醛单体	C111717	C ₇ H ₁₄ O	1 186.0	644.576	1.33530	1 379.18 ± 60.62 ^a	499.87 ± 4.13 ^b
	己醛二聚体	C66251	C ₆ H ₁₂ O	1 087.9	476.882	1.56095	3 617.64 ± 141.95 ^a	1 228.40 ± 41.63 ^b
	己醛单体	C66251	C ₆ H ₁₂ O	1 087.4	476.303	1.26115	3 532.73 ± 89.72 ^a	694.07 ± 27.70 ^b
	辛醛	C124130	C ₈ H ₁₆ O	1 287.5	789.216	1.40523	289.97 ± 16.24 ^a	264.54 ± 24.21 ^a
	戊醛二聚体	C110623	C ₅ H ₁₀ O	977.3	363.897	1.42065	2 256.75 ± 108.11 ^a	37.14 ± 2.62 ^b
	戊醛单体	C110623	C ₅ H ₁₀ O	977.3	363.897	1.18905	2 110.07 ± 26.01 ^a	625.03 ± 3.11 ^b
	丙醛	C123386	C ₃ H ₆ O	762.8	255.560	1.14346	9 048.11 ± 48.95 ^a	7 151.59 ± 2 349.59 ^a
酮类	1-羟基丙烷-2-酮	C116096	C ₃ H ₆ O ₂	1 301.3	811.237	1.22332	140.88 ± 8.48 ^b	487.21 ± 13.77 ^a
	1-戊烯-3-酮二聚体	C1629589	C ₅ H ₈ O	1 022.4	403.784	1.31058	4 054.57 ± 113.58 ^a	1 546.23 ± 21.87 ^b
	1-戊烯-3-酮单体	C1629589	C ₅ H ₈ O	1 022.4	403.784	1.07877	2 107.27 ± 30.88 ^a	510.34 ± 5.24 ^b
	2-丁酮二聚体	C78933	C ₄ H ₈ O	884.9	306.432	1.24696	1 626.97 ± 40.48 ^a	131.61 ± 9.17 ^b
	2-丁酮单体	C78933	C ₄ H ₈ O	885.7	306.798	1.05828	908.70 ± 68.52 ^a	412.18 ± 40.23 ^b
	3-戊酮	C96220	C ₅ H ₁₀ O	974.9	362.191	1.35266	746.49 ± 9.50 ^a	87.48 ± 6.37 ^b
	3-羟基丁酮	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	1 284.4	784.559	1.06244	278.89 ± 20.96 ^a	79.91 ± 7.10 ^b
	丙酮	C67641	C ₃ H ₆ O	785.5	264.344	1.11651	5 830.02 ± 203.51 ^a	1 674.78 ± 56.48 ^b
酯类	2-甲基丁酸乙酯	C7452791	C ₇ H ₁₄ O ₂	1 060.8	445.135	1.23397	417.54 ± 158.09 ^a	40.96 ± 0.75 ^b
	反丁烯酸乙酯	C623701	C ₆ H ₁₀ O ₂	1 145.9	568.531	1.18236	1 162.46 ± 31.90 ^a	476.80 ± 131.51 ^b
	己酸乙酯	C123660	C ₈ H ₁₆ O ₂	1 241.8	722.956	1.33953	95.49 ± 12.86 ^b	844.56 ± 13.03 ^a

注:同行数据不同肩标字母表示差异显著(P<0.05)。

2.8 挥发性化合物的指纹图谱分析

为更全面地分析粗鱼油与精制鱼油之间挥发性化合物的差异，利用 GC-IMS 技术对每种油样进行 3 次平行测定，得到 GC-IMS 图谱中所有挥发性化合物斑点，结合仪器自带的 Gallery Plot 插件得到粗鱼油与精制鱼油中挥发性化合物 Gallery

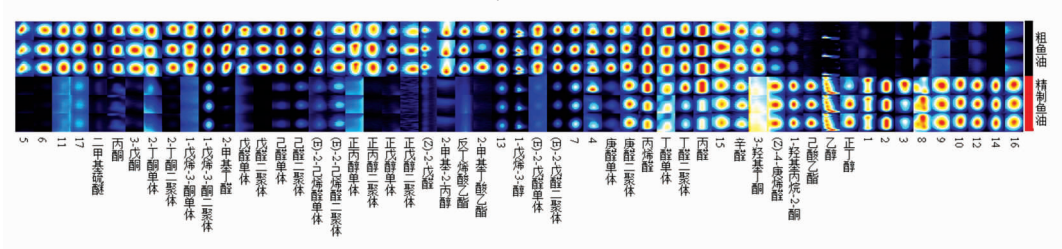


图 3 红鳍东方鲀肝脏鱼油中挥发性化合物指纹图谱

Fig.3 Fingerprint of volatile compounds in fish oil from *Takifugu rubripes* liver

如图 3 所示,在分离出的 54 种信号峰中通过数据库对比共鉴定出 38 种挥发性化合物,粗鱼油中 2-甲基丁醛、戊醛、己醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-2-戊醛、(E)-2-戊醛、庚醛、丙烯醛、丁醛、丙醛、辛醛、丙酮、3-戊酮、2-丁酮、1-戊烯-3-酮、3-羟基丁酮、正丙醇、正戊醇、2-甲基-2-丙醇、1-戊烯-3-醇、反丁烯酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、二甲基硫醚等物质在精制后含量显著下降，精制后鱼油中 (Z)-4-庚烯醛、1-羟基-2-丙酮、丁醇、乙醇和己酸乙酯等物质浓度较高。结果表明精制工艺可有效降低粗鱼油中大部分挥发性化合物含量。

使用面积归一化法分别计算表 8 中粗鱼油与精制鱼油中所检出的 38 种挥发性化合物相对含量，结果如图 4 所示，粗鱼油中醛类物质占比最大,可达 55%，醇类物质占比 24%，酮类物质占比 17%，酯类与醚类化合物各占 2%。精制鱼油中醇类物质占比最大,为 73%，原因为精制过程中脱臭阶段采用碱性乙醇脱臭液进行脱臭处理，导致精制鱼油中醇类物质占比增大；醛类物质与酮类物质相对含量分别降低至 22%和 4%，表明精制工艺能有效减少粗鱼油中醛、酮等物质的相对含量，而脱色阶段中活性白土的使用仍会导致少量醛类物质残留；精制后的鱼油中仍含有 1%的酯类物质，原因或为长链脂肪酸和乙醇结合时发生断链形成短链脂肪酸,且鱼油中的酸、醇等其它物质的形式转化为乙酯；精制鱼油中的醚类物质相对含量小于 1%。

指纹谱图。图 3 中每 1 行表示 1 个样品中选取的全部信号峰；每 1 列表示同 1 挥发性有机物在不同样品中的信号峰；颜色明暗表示挥发性化合物相对含量，颜色越亮，则该挥发性化合物浓度越高。

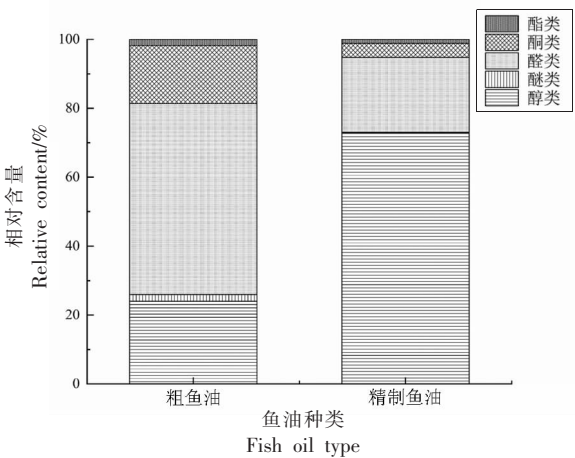


图 4 红鳍东方鲀肝脏鱼油中挥发性化合物含量

Fig.4 Volatile compounds content in fish oil from *Takifugu rubripes* liver

2.9 差异挥发性化合物筛选及主成分与聚类分析

分别对粗鱼油与精制鱼油进行 OPLS-DA 分析，依据该模型中的变量重要性投影将每个变量对分类的贡献进行量化。对 VIP>1 的差异挥发性化合物 ($P<0.05$) 进行筛选,根据所筛选出差异挥发性化合物的信号强度与峰体积分别绘制 PCA 得分图(图 5b)与相关性热图(图 5c)。图 5c 中颜色表示挥发性有机物在两种油样中的相对含量，颜色梯度与数值大小的对应关系如右上梯度色块所示,红色越深表示相对含量越高,蓝色越深表示相对含量越低。

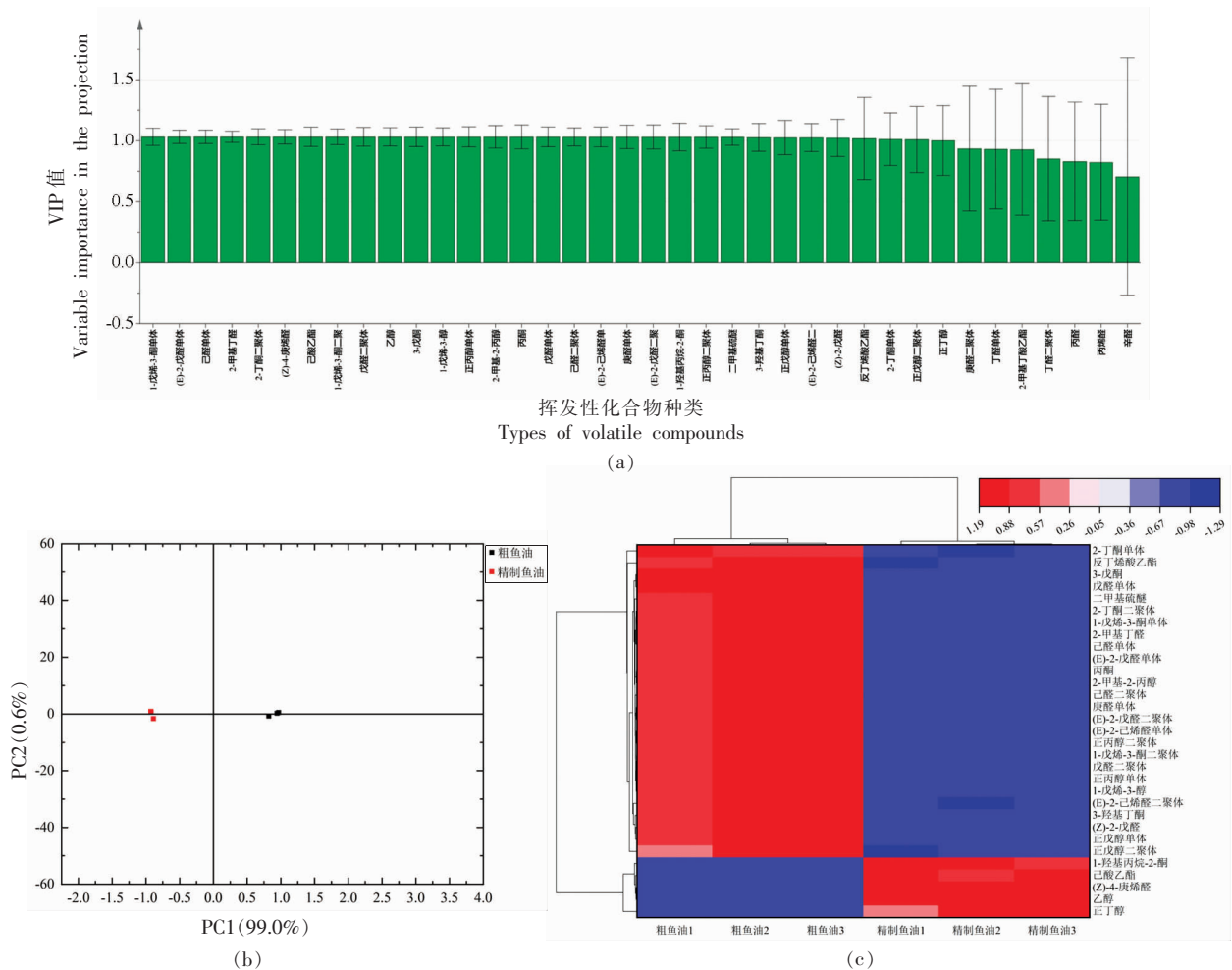


图 5 红鳍东方鲀肝脏鱼油中差异挥发性化合物的筛选、主成分及聚类分析

Fig.5 Screening, PCA and cluster heatmap analysis of differential volatile compounds in fish oil from *Takifugu rubripes* liver

在偏最小二乘法判别分析 (Partial least squares discriminant analysis, PLS-DA) 的基础上, VIP 是评价变量贡献度常用的参数, 通常 $VIP>1$ 的变量能反映统计模型中的一些差异特征^[30]。如图 5a 所示, 以 VIP 值 >1 为指标, 共筛选出差异显著的挥发性化合物 31 种, 其中醛类 12 种, 酮类 8 种, 醇类 8 种, 酯类 2 种, 醚类 1 种, 以上 31 种挥发性化合物的 P 值均小于 0.05, 可作为粗鱼油与精制鱼油中差异挥发性化合物。图 5b 中前 2 个主成分 PC1 和 PC2 的累计贡献率达到了 99.6%, 表明这些差异挥发性化合物可用于区分粗鱼油与精制鱼油。差异挥发性化合物聚类热图结果也表明, 醛类、酮类与醇类是主要的差异挥发性化合物。鱼油氧化产生的醛类化合物对其风味影响较

大, 醛类物质阈值较低, 能与其它风味重合。精制鱼油中绝大部分醛类物质含量明显降低, 表明鱼油品质得到提高。(Z)-4-庚烯醛含量有所增加, 为鱼油提供了清新气味, 原因与脱色过程中活性白土的使用有关, 较高的反应温度与较多的氧气接触使鱼油中的亚油酸、亚麻酸等多不饱和脂肪酸发生了氧化。酮类物质气味阈值高于醛类, 脂肪酸自氧化会产生较多的酮类化合物, 对鱼油整体风味的影响较为显著。精制鱼油中 1-戊烯-3-酮(单体和二聚体)、丙酮等挥发性化合物含量显著降低, 表明精制可有效减少粗鱼油中因酮类物质产生的刺激性不良气味。醇类化合物气味阈值较高, 是脂质氧化产生

的次级产物,n-3系和n-6系PUFA的酶过氧化作用可导致醇类物质的产生。乙醇的含量在精制鱼油中有所增加,可为鱼油提供醇香味,这与脱臭阶段中乙醇脱臭液的使用有关,其它醇类化合物对鱼油的风味贡献不大。

此外,鱼油中的醚类化合物与酯类化合物也占有一定比例,如己酸乙酯可为鱼油提供果香味,然而由于其较高的气味阈值,这些化合物对精制鱼油的整体风味影响不大。

3 结论

本研究发现红鳍东方鲀肝脏鱼油在精制前、后各项指标均存在差异。粗鱼油与精制鱼油的AV、PV与IV均符合水产行业标准中二级粗鱼油与一级精制鱼油的标准,该精制工艺可有效提升红鳍东方鲀肝脏鱼油品质,并赋予鱼油一定的醇香味,表现出较好的感官质地;粗鱼油与精制鱼油中均未检测出TTX,表明人工养殖红鳍东方鲀肝脏油脂安全性较佳;两种油脂中均检测出20种脂肪酸,UFA含量丰富,PUFA含量占总量的35.15%和34.77%,EPA和DHA总含量分别为25.98%和25.64%,精制对其营养成分的破坏较小,脂肪酸含量总体变化不大;粗鱼油与精制鱼油中生育酚总量分别为2.25 mg/100 g和1.51 mg/100 g,角鲨烯含量分别为67.15 mg/100 g和76.82 mg/100 g,脂溶性物质含量的变化或与精制工艺有关;红鳍东方鲀肝脏鱼油共检测出38种挥发性化合物,其中(Z)-4-庚烯醛、庚醛单体、戊醛(单体和二聚体)、1-羟基丙烷-2-酮、1-戊烯-3-酮(单体和二聚体)、3-羟基丁酮、丙酮、正丁醇、1-戊烯-3-醇、正丙醇(单体和二聚体)、乙醇、反丁烯酸乙酯、己酸乙酯和二甲基硫醚等31种化合物被筛选为差异显著的挥发性物质,赋予鱼油特有的风味,其中(Z)-4-庚烯醛被描述为青草味,乙醇被描述为酒香味。精制可减少粗鱼油中醛类、酮类等不良风味物质。随着居民生活水平的提高,对鱼油类功能性食品的需求与日俱增,开发新型功能性产品一直是鱼油行业的发展方向。红鳍东方鲀肝脏中油脂含量丰富,营养价值较高,伴随着养殖技术的成熟、完善,养殖类红鳍东方鲀肝脏中的微量毒素对食品安全已没有影响。因此,河鲀养殖产业每年产

生的大量肝脏副产物可被用于高品质鱼油的生产。综上所述,河鲀肝脏鱼油值得深度开发,本研究为今后河鲀肝脏鱼油的进一步资源化利用提供一定理论依据。

参 考 文 献

- [1] 农业农村部渔业渔政管理局,全国水产技术推广总站,中国水产学会. 2022中国渔业统计年鉴[M]. 北京:中国农业出版社,2022:22-89.
Department of Agriculture and Rural Fishery Administration, National Aquatic Technology Extension Station, China Society of Fisheries. 2022 China Fishery Statistical Yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2022: 22-89.
- [2] 代乾良. 红鳍东方鲀(*Takifugu rubripes*)对饲料中n-3 HUFA精准需求的研究[D]. 大连:大连海洋大学,2022.
DAI Q L. Research on the accurate requirement of n-3 HUFA in dietary for Tiger puffer, *Takifugu rubripes*[D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2022.
- [3] 王宁. 红鳍东方鲀、暗纹东方鲀及其反交鲀肌肉组织的DNA甲基化比较分析[D]. 大连:大连海洋大学,2022.
WANG N. Comparative analysis of DNA methylation in muscle tissues of *Takifugu rubripes*, *Takifugu obscurus* and reciprocal cross puffer [D]. Dalian: Dalian Ocean University, 2022.
- [4] XU H G, MENG X X, JIA L L, et al. Tissue distribution of transcription for 29 lipid metabolism-related genes in *Takifugu rubripes*, a marine teleost storing lipid predominantly in liver[J]. Fish Physiology and Biochemistry, 2020, 46(4): 1603-1619.
- [5] LIU Z Y, ZHU Y W, WANG W L, et al. Seven novel umami peptides from *Takifugu rubripes* and their taste characteristics[J]. Food Chemistry, 2020, 330: 127204.
- [6] 田良良,叶洪丽,席寅峰,等. 养殖河鲀中河豚毒素的暴露评估及安全限量值探讨[J]. 农产品质量与安全, 2022(4): 79-84.
TIAN L L, YE H L, XI Y F, et al. Exposure assessment and limit exploration of tetrodotoxin in cultured puffer fish[J]. Quality and Safety of Agro-Products, 2022(4): 79-84.
- [7] 黄琪琳,曹媛,刘智禹. 河鲀的营养风味、毒素、贮

- 藏保鲜及加工研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2020, 39(6): 50–58.
- HUANG Q L, CAO Y, LIU Z Y. Research progress of puffer fish's nutrition, flavor, toxin, preservation and processing[J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2020, 39(6): 50–58.
- [8] 郭芮, 王小瑞, 苏红, 等. 红鳍东方鲀鱼肉、肝脏、鱼皮中营养物质的比较与分析[J]. 河北农业大学学报, 2017, 40(6): 77–82.
- GUO R, WANG X R, SU H, et al. Analysis and comparison of nutritional compositions in muscle, liver and skin of *Takifugu rubripes* [J]. Journal of Hebei Agricultural University, 2017, 40(6): 77–82.
- [9] CHEN Y, LIU K Y, YANG Z Z, et al. Lipase-catalyzed two-step hydrolysis for concentration of acylglycerols rich in ω -3 polyunsaturated fatty acids [J]. Food Chemistry, 2023, 400: 134115.
- [10] WU Y M, YAN H W, SHEN X F, et al. Effects of different light conditions on growth, muscle nutrients content, and clock gene circadian expression of *Takifugu rubripes* [J]. Aquaculture Reports, 2022, 26: 101294.
- [11] PAN J F, LI Q, JIA H, et al. Physiochemical and functional properties of tiger puffer (*Takifugu rubripes*) skin gelatin as affected by extraction conditions [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 109: 1045–1053.
- [12] ZHANG H Y, LI P Z, WU B Y, et al. Transcriptomic analysis reveals the genes involved in tetrodotoxin (TTX) accumulation, translocation, and detoxification in the pufferfish *Takifugu rubripes* [J]. Chemosphere, 2022, 303(P1): 134962.
- [13] WEI Y L, ZHANG Q G, JIA L L, et al. Effects of dietary arginine levels on growth, intestinal peptide and amino acid transporters, and gene expressions of the TOR signaling pathway in tiger puffer, *Takifugu rubripes* [J]. Aquaculture, 2021, 532: 736086.
- [14] 窦鑫. 大黄鱼鱼肝油的酶法制取与脱腥研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2021.
- DOU X. Enzymatic preparation and deodorization of large yellow croaker liver oil [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2021.
- [15] 窦鑫, 吴燕燕, 王悦齐, 等. 精制和除臭工艺对大黄鱼肝油品质影响分析[J]. 上海海洋大学学报, 2022, 31(2): 554–563.
- DOU X, WU Y Y, WANG Y Q, et al. Effects of refinement and deodorization process on quality of liver oil from Large Yellow Croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2022, 31(2): 554–563.
- [16] SONG G S, ZHANG M N, PENG X, et al. Effect of deodorization method on the chemical and nutritional properties of fish oil during refining [J]. LWT, 2018, 96: 560–567.
- [17] 国家卫生和计划生育委员会. 食品中酸价的测定: GB 5009.229–2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–13.
- National Health and Family Planning Commission. Determination of acid value in food: GB 5009.229–2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1–13.
- [18] 国家卫生和计划生育委员会. 食品中过氧化值的测定: GB 5009.227–2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–6.
- National Health and Family Planning Commission. Determination of peroxide value in food: GB 5009.227–2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1–6.
- [19] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 动植物油脂 碘值的测定: GB/T 5532–2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 1–6.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of China. Animal and vegetable fats and oils – Determination of iodine value: GB/T 5532–2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008: 1–6.
- [20] 国家卫生和计划生育委员会. 水产品中河豚毒素的测定: GB 5009.206–2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–18.
- National Health and Family Planning Commission. Determination of tetrodotoxin in aquatic products: GB 5009.206–2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1–18.
- [21] 国家卫生和计划生育委员会. 食品中脂肪酸的测定: GB 5009.168–2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–20.
- National Health and Family Planning Commission. Determination of fatty acids in food: GB 5009.168–2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1–20.

- [22] 国家卫生和计划生育委员会. 食品中维生素 A、D、E 的测定: GB 5009.82-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-22.
National Health and Family Planning Commission. Determination of vitamins A, D, and E in food: GB 5009.82-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1-22.
- [23] 班雨函, 杨兵兵, 马爱进, 等. 不同香辛料对低盐虾酱中微生物群落和理化性质的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(8): 143-151.
BAN Y H, YANG B B, MA A J, et al. Effects of different spices on microbial community and physicochemical properties in low-salt shrimp paste[J]. Food Science, 2023, 44(8): 143-151.
- [24] 农业部. 鱼油: SC/T 3502-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-3.
Ministry of Agriculture. Fish oil: SC/T 3502-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1-3.
- [25] 王正云, 李婷, 刘子潇, 等. 不同贮藏温度下草鱼内脏鱼油品质变化[J]. 食品工业科技, 2023, 44(1): 362-368.
WANG Z Y, LI T, LIU Z X, et al. Quality changes of grass carp visceral fish oil under different storage temperatures[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(1): 362-368.
- [26] 谢瑞彬, 李会, 张娟, 等. 鲑毒鱼毒素检测及物种鉴定技术研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(5): 306-315.
XIE R B, LI H, ZHANG J, et al. Recent advances in techniques for tetrodotoxin detection and species identification of tetrodotoxic fish: A review[J]. Food Science, 2022, 43(5): 306-315.
- [27] 赛睿, 张建. 高白鲑副产物鱼油的提取工艺及品质分析[J]. 食品工业, 2022, 43(8): 82-87.
SAI R, ZHANG J. Extraction technology and fatty acid composition analysis of by-product fish oil from *Coregonus peled*[J]. The Food Industry, 2022, 43(8): 82-87.
- [28] 王小三, 刘柯纓, 陈烨, 等. 鲟鱼油和巴沙鱼油的脂质组成分析及其在人乳替代脂制备中的应用[J/OL]. 中国油脂: 1-9 (2022-09-28) [2023-04-28]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1099.ts.20220926.1201.002.html>.
WANG X S, LIU K Y, CHEN Y, et al. Analysis of lipid composition of pomfret oil and basa catfish oil and their application in the preparation of human milk fat substitute[J/OL]. China Oils and Fats: 1-9 (2022-09-28) [2023-04-28]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1099.ts.20220926.1201.002.html>.
- [29] ARROYO-MANZANARES N, MARTÍN G A, JURADO C N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Chemistry, 2017, 246: 65-73.
- [30] 金文刚, 刘俊霞, 孙海燕, 等. 基于 GC-IMS 结合化学计量学鉴别大鲵油掺伪不同比例花生油挥发性有机物特征[J/OL]. 食品科学: 1-13 (2022-10-20) [2023-04-28]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20221020.1312.024.html>.
JIN W G, LIU J X, SUN H Y, et al. Characterization of volatile organic compounds of giant salamander (*Andrias davidianus*) oil adulterated with different amount of peanut oil by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with chemometrics[J/OL]. Food Science: 1-13 (2022-10-20) [2023-04-28]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20221020.1312.024.html>.

Fish Oil Quality and Volatile Components from *Takifugu rubripes* Liver before and after Refining

Liu Shuyuan¹, Guo Mingzhu¹, Li Xiaoya¹, Liu Yangliu¹, Zhang Haien², Sun Jilu^{1*}

(¹College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, Hebei

²Tangshan Haidu Aquatic Food Co., Ltd., Tangshan 063500, Hebei)

Abstract In order to promote the development and utilization of the liver, a by-product of *Takifugu rubripes*' processing, high content of n-3 polyunsaturated fatty acid fish oil was obtained from *Takifugu rubripes*' liver by enzymatic method. The sensory properties, basic physicochemical properties, tetrodotoxin content, fatty acid composition, liposoluble

substances, and volatile compounds of fish oil before and after refining were analyzed. The results showed that the crude and refined fish oil meet the standards of grade II crude fish oil and grade I refined fish oil in the aquatic industry standard respectively; No tetrodotoxin was detected in both crude and refined fish oil, and 20 kinds of fatty acids were detected in both, with unsaturated fatty acids as high as 71.50% and 71.11%, the total contents of docosahexaenoic acid (DHA) and eicosapentaenoic acid (EPA) were 25.98% and 25.64%, respectively; The total amount of tocopherol in refined fish oil decreased slightly, but it could still reach 1.51 mg/100 g. 38 volatile compounds were detected in both oils by gas chromatography ion mobility spectroscopy (GC-IMS) system, including 8 alcohols, 1 ether, 18 aldehydes, 8 ketones, and 3 esters; 31 different volatile compounds (VIP>1) were screened by orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) combined with variable importance in the projection (VIP); Quantitative descriptive analysis (QDA), differential spectrogram and thermographic cluster analysis all showed that compared with crude fish oil, aldehydes, ketones and other undesirable flavor substances in refined fish oil were significantly reduced. This study provides a theoretical basis for *Takifugu rubripes* liver oil as a new type of fish oil.

Keywords *Takifugu rubripes*; liver grease; fatty acid; volatile compounds; gas chromatography; gas chromatography ion mobility spectroscopy; orthogonal partial least squares discriminant analysis