

中国对虾风味物质的产生机理

薛长湖 孔繁明¹ 李兆杰 林 洪 楼伟风

(青岛海洋大学水产学院, 266003)

(山东商检局, 青岛 266002)¹

摘 要 运用气谱—质谱联用仪对中国对虾肌肉水溶性提取物蒸煮后产生的挥发性化合物进行研究,发现了一些对特征性虾风味有影响的化合物如烷基吡嗪类、噻唑、吡啶吡啶、二噻嗪、三噻嗪、三噻茂烷等。提取物中添加 Gly、Ala、Arg、IMP 组成不同的模拟体系,加热后其主要挥发性成分与体系有关。海捕虾与养殖虾肌肉的风味成分之间略有不同。试验结果表明:产生特征性虾风味的主要前体物质有游离氨基酸 Gly、Ala、Arg、Cys,糖类以及水溶性蛋白质。

关键词 中国对虾,水溶性提取物,特征性虾风味,模拟体系

中国对虾风味独特,是深受人们喜爱的海产品。众所周知,生虾无香味,但经煮熟后产生特征性虾风味。研究表明虾风味的前体物质为一组复杂的化合物。水溶性提取物在 65℃加热时,无熟虾风味;85℃加热时,则产生特征性虾风味,这表明虾风味是前体物质的化学变化产生的。本文就不同提取方法对虾风味产生的影响,水溶性提取物加热后的挥发性组分及水溶性提取物模拟体系生成的挥发性组分进行研究。

1 材料和方法

1.1 材料

养殖对虾取自青岛红旗冷藏厂冷库,海捕对虾取自沙子口养殖场冷库。

1.2 方法

1.2.1 对虾肌肉预处理和提取溶剂的选择

冷冻对虾解冻后,去头去皮。称取 30g 虾肉,加入 150mL 溶剂(萃取溶剂分别为:氯仿:甲醇(2:1)、甲醇、丙酮、蒸馏水、乙醇)匀浆 5min,匀浆物以 4 000r/min 离心 20min,分离出上清液。将沉淀物再萃取 2 次,混合上清液,在 45℃以下,减压浓缩至 10mL,待完全除去溶剂后,再定容至 30mL。将以上各种溶剂处理得到的提取物和沉淀物,在 100℃蒸汽中加热 30min,感官评定熟虾气味。

1.2.2 养殖对虾肌肉水溶性提取物蒸煮后产生的挥发性化合物

将冷冻养殖对虾解冻,去皮去头。称取虾肉 1 000g,加入 2 000mL 蒸馏水,用高速组织捣碎机匀浆 5min,以 4 000r/min 离心 20min,取上清液。将沉淀物用水重复萃取三次,合并上清液。用旋转蒸发器浓缩,并定容至 1 000mL(F-A)。放入 2 000mL 圆底烧瓶,置于电热套内加

热,用同时蒸馏萃取器(SDE)[Green 和 Payne 1989]提取虾风味物质,将回收的乙醚液通过无水硫酸钠过滤除去水分后,KD 浓缩至 0.5~ 1mL。

取浓缩样品,继续吹去乙醚,浓缩至 0.1~ 0.2mL,上机分析。条件为:GC-MSD(HP5890 II-HP5971A)气谱-质谱联用仪;Carbowax 20M(25mm×0.32mm)色谱柱;柱温为程序升温,初始温度 60℃,保持 2 分钟,升温速率 5℃/min,最终温度 190℃;质谱条件为电离方式 EI(70eV),离子源温度 220℃。

得到总离子流色谱图,以微机检索(Willey 谱库)结合质谱断裂规律鉴定对虾中挥发性化合物。

1.2.3 简易模拟实验及感官鉴定

取少量冷冻养殖虾,按 1.2.2 的方法处理,得浓缩液 100mL。将浓缩液分成数组后,分别加入适量的甘氨酸 Gly、精氨酸 Arg、次黄嘌呤单核苷酸 IMP、甜菜碱、谷氨酸 Glu、腺嘌呤单核苷酸 AMP、NaCl,蒸煮后,作感官鉴定。

1.2.4 建立模拟体系

按 1.2.2 法取 4 份浓缩液各 1 000mL 分别加入 4g Gly、3g Arg、1g IMP、1.5g Ala,置于 SDE 装置,用 1.2.2 法收集虾风味物质,经 KD 浓缩后,上机分析。

为了与养殖对虾进行对照,取海捕虾肉 1 000g,用 1.2.2 方法浓缩后,上机分析。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂的提取效果

对虾肌肉经五种不同溶剂处理得到的提取物及沉淀物,再经加热后,其风味特征列于表 1,其中以蒸馏水提取的效果最佳。因为水溶性提取物中除低分子的呈风味物质外还含有高分子的水溶性蛋白质等,它的加热反应产生的风味接近于对虾肌肉加热后的风味,所以,我们选用水溶性提取物作为进一步研究虾风味的产生机制。

表 1 不同溶剂的提取效果

Table 1 The extractive effects of different solvents

溶剂	氯仿/甲醇(2/1)	甲醇	丙酮	蒸馏水	乙醇
沉淀物风味	强	弱	中	弱	中
提取物风味	燃烧、氧化鱼油风味	甜味、熟虾味	有机溶剂味	浓的熟虾味	胺味且虾味很弱

2.2 对虾肌肉水溶性提取物的挥发性成分

养殖虾肌肉提取物经蒸煮后挥发性成分的总离子流色谱图见图 1。经鉴定主要的挥发性化合物有:烷基吡嗪类、噻唑类、吡啶、噻吩、吡咯、苯酚和一些不饱和脂肪酸、醛等(表 2)。

含硫和含氮化合物中的一类为吡嗪类化合物,如吡嗪(峰 3)、甲基吡嗪(峰 4)、2,3-二甲基吡嗪(峰 6)、三甲基吡嗪(峰 9)、2-乙酰基-3-甲基吡嗪(峰 15)五种吡嗪化合物。它们具有似坚果味、土腥味、水果味等气味。Maga[1982]、Tanchotikul 和 Hsieh[1989]通常认为这类气味由单糖与氨基酸通过 Strecker 降解产生的 α -二酮经缩合形成 α -氨基酸酮类,再自身缩合产生二氢吡嗪,经脱氢得烷基取代吡嗪。Shibamoto[1989]提出上述五种吡嗪类化合物源自于葡萄糖及其它还原糖与某些氨基酸(如 Ala, Gly, Cys 等)的反应。

另一类含硫挥发性化合物是噻唑类化合物。本实验检出了 2, 4, 5-三甲基噻唑(峰 8), 2-乙酰基噻唑(峰 16), 苯并噻唑(峰 28)、四氢噻唑(峰 18)。它们产生清香、坚果香、焙烤香味或肉类香气[Kubota 等 1986, Cha 等 1993]。2, 4, 5-三甲基噻唑被认为具有可可、坚果香气; 2-乙酰基噻唑呈坚果、爆玉米样香味, 它在牛肉、猪肝、磷虾中均已检出。

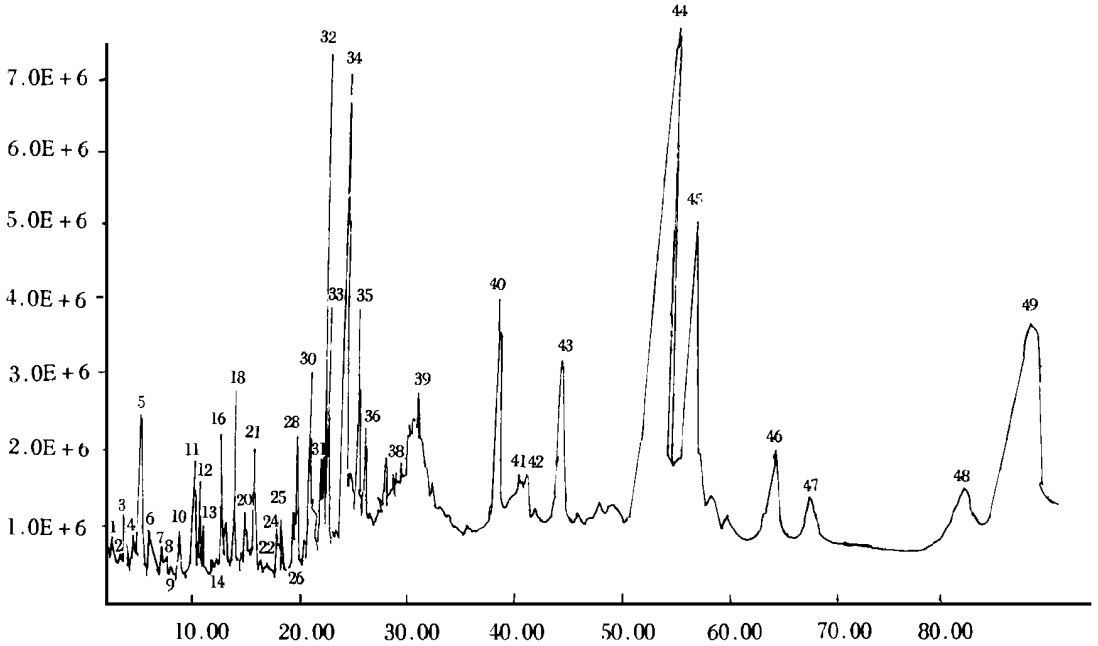


图 1 养殖虾肌肉挥发性成分的总离子色谱图

Fig. 1 TIC of volatile compounds from aqueous extract of cultured prawn

噻唑类化合物主要是通过还原糖在硫化氢和氨存在下, 通过热降解得到的。更普遍的方法是在糖类或 α-二酮类的存在下, 由半胱氨酸和胱氨酸降解得到的。

苯并噻唑首次在虾肉中检出, 它被描述为具有似喹啉味、橡胶味。它的产生途径是脱氢还原酮(Maillard 反应的中间产物)经烯醇化与 NH₃, H₂S 和醛类化合物反应形成的。

本实验中也发现了 2-乙酰基-5-甲基噻吩(峰 20), 吡啶(峰 2)、吡咯(峰 38)、2-乙酰基吡咯(峰 29)等, 具有强风味特性的挥发性化合物。

噻嗪与三噻茂烷是水产品重要的气味成分[Kubota 等 1980, Choi 等 1983], 它们对于虾风味的形成有特别的贡献。Kubota 等 [1980] 发现了 3, 5-二甲基-1, 2, 4-三噻茂烷(峰 14), 5, 6-(2H)-2, 4, 6-三甲基-1, 3, 5-二噻嗪(峰

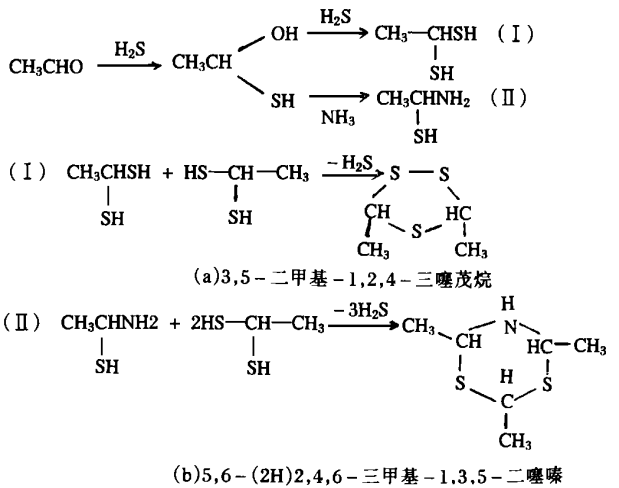


图 2 两种含硫化合物产生途径

Fig. 2 Forming pathway of two sulfur containing compounds

21), 这两种化合物产生途径推测如图 2。

表 2 对虾肌肉水溶性提取物的挥发性组分

Table 2 Volatile compounds of aqueous prawn extract by heating

谱峰	化合物	谱峰	化合物
1	甲基乙基二硫化物	2	吡啶
3	吡嗪	4	甲基吡嗪
5	3-羟基-2-丁酮	6	2,3-二甲基吡嗪
7	二甲基三硫化物	8	2,4,5-三甲基噻唑
9	三甲基吡嗪	10	乙酸
11	苯甲醛	12	2-戊醇
13	5-甲基-2-呋喃醛	14	3,5-二甲基-1,2,4-三噻茂烷
15	2-乙酰基-3-甲基吡嗪	16	2-乙酰基噻唑
17	3-噻吩甲醛	18	四氢噻唑
19	二甲基三硫化物	20	2-甲酰基-5-甲基噻吩
21	5,6-(2H)-2,4,6-三甲基-1,3,5-二噻唑	22	乙酰胺
23	2-甲硫基苯酚	24	1,1-二甲基环戊烷
25	癸酸乙酯	26	辛酸乙酯
27	2,6-双[1,1-二甲基乙基]-4-甲基苯酚	28	苯并噻唑
29	乙酰基吡啶	30	苯酚
31	2-吡咯酮	32	癸烯
33	环辛二烯	34	十六碳醛
35	十八碳醛	36	1-壬烯
37	未知物	38	1H-吡啶
39	未知物	40	十四碳酸
41	十五碳酸	42	十五碳烯酸
43	十六碳酸	44	十六碳烯酸
45	十七碳酸	46	十七碳烯酸
47	十八碳酸	48	十八碳烯酸
49	未知物		

在对虾提取物蒸煮过程中, 脂肪酸氧化能够产生醛酮化合物及醇和烷烃化合物[薛长湖等 1991]。而本实验中检出不多, 可能与水溶性提取物中脂肪含量低有关。另外, 在煮熟的虾肉中存在一些低分子醛和支链醛, 是虾肉在加热过程中由于氨基酸发生 Strecker 降解反应所产生, 如 Gly 降解产生甲醛, Ala、Cys 降解产生乙醛, Phe 降解产生苯乙醛。本实验中还检出苯甲醛(峰 11), 它是小龙虾的重要风味成分, 呈坚果、水果味。

2.3 对虾肌肉香味的模拟体系

表 3 添加不同成分后对虾香味模拟体系的感官鉴定

Table 3 Sensory evaluation of model systems after adding different compounds

蒸煮后气味与煮 F A 气味相比		蒸煮后气味与煮 F A 气味相比	
甘氨酸+ F A	比 F A 略浓	丙氨酸+ F A	比 F A 浓, 虾味较浓
精氨酸+ F A	比 F A 更浓, 虾味最浓	IMP+ F A	比 F A 略浓
AMP+ F A	甜味浓, 虾味无变化	甜菜碱+ F A	与 F A 的虾味有明显不同
谷氨酸+ F A	无变化	NaCl+ F A	无变化

由表 3 感官鉴定结果得知: 添加了 Arg、Ala、Gly、IMP 后虾味增浓, 而加甜菜碱却不同于虾味。加入 Glu、NaCl、AMP 都无明显变化。

因此, 在虾的水溶性提取物中添加适量的 Gly、Ala、Arg、IMP 组成四个不同的体系, 添加

量是根据以前的实验数据折算的, 并与养殖虾的空白体系对照。

水溶性提取物经加热后挥发性成分(图 1)中有 30 多个有意义的峰, 其中 5, 6-(2H) 2, 4, 6-三甲基-1, 3, 5-二噻嗪的峰面积最大, 占这些有意义的峰面积之和的 13.2%, 其次, 吡嗪峰面积占了 9.3%。另外, 还有一些烷基吡嗪如吡嗪(5.1%)、甲基吡嗪(5.6%)、二甲基吡嗪(2.3%)、三甲基吡嗪(3.2%), 它们的峰面积约占所有峰面积之和的 16.2%。

对虾肌肉水溶性提取物中添加了不同组分后, 模拟体系挥发性组分的变化见图 3。添加了 Gly 的模拟体系, 引起吡嗪、三甲基吡嗪、2, 4, 5-三甲基噻唑, 5, 6-(2H) 2, 4, 6-三甲基-1, 3, 5-二噻嗪等较为显著的增加, 个别峰增加了近一倍。由吡嗪形成机理得知, 加入 Gly 应引起吡嗪类增长, 但 Gly 发生 Strecker 降解产生乙醛, 最终导致二噻嗪的增加。

添加 Ala 后, 引起了苯甲醛、2-乙酰基噻唑、3-噻吩甲醛、2-乙酰基-5-甲基噻吩的增加。这些挥发性化合物的风味特性被认为对加热到 80℃ 后产生的风味成分有关。

添加了 Arg 后, 乙酰基吡咯有明显的增加, 而吡嗪类含量下降; 添加了 IMP 后, 引起吡嗪类、噻吩、吡咯酮的增加。由于这些挥发性化合物形成路线的复杂性而不能一一说明, 但 IMP 被认为参与了烹调风味的形成。

2.4 海捕虾的挥发性成分与养殖虾的比较

在海捕虾挥发性成分中发现了许多与养殖虾相同的化合物, 如烷基吡嗪、苯甲醛、噻嗪、三噻茂烷、苯并噻唑、1H-吡嗪等。海捕虾所含的噻唑化合物比养殖虾少得多。同时, 也发现了一些新化合物, 如 2, 4-二甲基噻吩、4-甲基-5-乙烯基噻唑、四甲基吡嗪、环乙烯、环辛烷等。其中有浓的柿子椒气味的四甲基吡嗪, 熟葱味的 2, 4-二甲基噻吩, 呈坚果味的 4-甲基-5-乙烯基噻唑等。这些风味上微小的差别, 可能引起了海捕虾与养殖虾风味的不同。

通过对虾肌肉水溶性提取物和模拟体系的挥发性成分的分析结果, 可以推断提取物中游离氨基酸 Gly、Ala、Arg、Cys、糖类以及水溶性蛋白质是对虾风味的重要前体物质, 在加热过程中各种组分的化学反应影响着对虾风味物质的产生。

本研究为国家自然科学基金资助项目 (No. 39200095)。

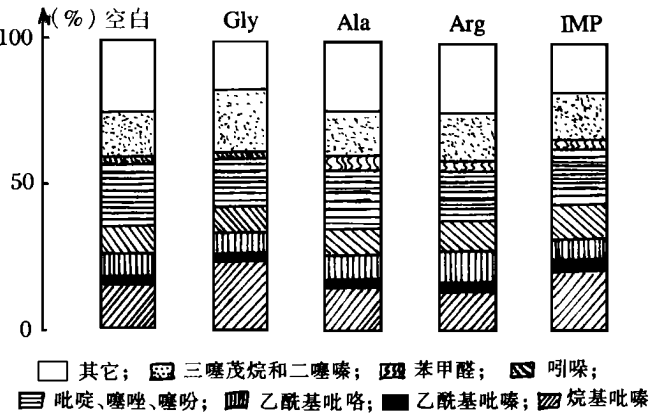


图 3 添加 Gly、Ala、Arg、IMP 后模拟体系中主要挥发性成分的比例

Fig. 3 Ratio of the major volatile compounds after adding Gly, Ala, Arg, IMP to the model system

参 考 文 献

- Cha Y J, Cadwallader K R, Back H H. 1993. Volatile flavour components in Snow Crab. Cooked effluent and effluent concentrate. *J Food Sci*, 58: 525~ 530.
- Choi S H, Kobayashi A, Yamanishi T. 1983. Odor of cooked small shrimp. *Acetes japonicus* kishinouye difference between raw material and fermented product, 47: 337~ 342.
- Green J D, Payne B P. 1989. Reproducibility of simultaneous distillation extraction techniques used in the isolation of volatiles. *Analytica chimica Acta*, 226: 183~ 186.
- Kubota K, Kobayashi A, Yamashi T. 1980. Some sulfur containing compounds in cooked odor concentrate from boiled Antarctic krill (*Euphausia superba* Dana). *Agric Biol Chem*, 44: 2677~ 2682.
- Kubota K, Shijimaya H, Kobayashi A. 1986. Volatile components of roast shrimp. *Agric Biol Chem*, 50: 2867~ 2873.
- Maga J A. 1982. Pyrazines in flavour. In food flavors part A: Introduction. 283~ 186.
- Shilamoto T. 1989. Volatile flavour chemicals formed by the Maillard reaction. Ch. 13. In thermal generation of aromas. Parliament, McGorrian T H, R J and Ho, C T. (Ed.) American chemical society Washington D C, 134~ 142.
- Tanchotikul U, Hsieh T C Y. 1989. Volatile flavour components in crayfish waste. *J Food Sci*, 54: 1515~ 1520.

FORMATION MECHANISM OF FLAVORING COMPOUNDS IN *PENAEUS ORIENTALIS*

XUE Chang-Hu, KONG Far Ming¹, LI Zhao Jie, LIN Hong, LOU Wei Feng
(Fisheries College, Ocean University of Qingdao, 266003)
(Shandong Commodity Inspection Bureau, Qingdao 266002)¹

ABSTRACT The volatile compounds of aqueous muscle extract of *P. orientalis* by GC-MSD were examined. The experimental data indicated that some compounds such as alkyl pyrazine, thiazole, pyridine, indole, dithiazine, trithiolane and so on had great influence upon shrimp flavor. The model system was set up by the addition of proper compounds, such as Gly, Ala, Arg and IMP. The change of major compounds in the different systems was discovered. A comparison of volatile compounds in wild prawn with those in cultured prawn was also studied. The results indicated that the major flavor precursors of *P. orientalis* included free amino acids of Gly, Arg, Ala and Cys, carbohydrates and water soluble proteins.

KEYWORDS *Penaeus orientalis*, Aqueous extract, Shrimp flavor, Model system