

长乐蠔子虾酱发酵过程风味成分变化分析

陈雪¹, 李英¹, 霍健聪², 马腾飞^{3*}

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福州 350002; 2. 浙江海洋大学食品与医药学院, 舟山 316022;
3. 宁德职业技术学院, 宁德 355000)

摘要: **目的** 分析虾酱发酵过程中的风味成分变化。**方法** 采用蒸馏萃取法和气相色谱质谱法相结合对虾酱生产发酵主要阶段的挥发性风味成分进行定性和定量分析。**结果** 虾酱在发酵腌制过程中的挥发性化合物有96种。虾酱发酵结束后, 醛类化合物、吡嗪类化合物、烃类化合物、醇类化合物、胺类化合物、酮类化合物、酯类化合物的相对含量分别从最初的0.63%、1.76%、5.41%、12.36%、77.93%、0.82%和1.67%变化至10.93%、8.47%、57.42%、6.78%、13.36%、0.87%和0.82%。**结论** 在发酵加工过程中, 醛类化合物、吡嗪类化合物以及烃类化合物的相对含量明显增加, 醇类化合物、胺类化合物以及酯类化合物的相对含量明显降低。

关键词: 长乐蠔子虾酱; 发酵过程; 风味变化; 成分分析

Changes of flavor components of Changle midge son shrimp in fermentation process

CHEN Xue¹, LI Ying¹, HUO Jian-Cong², MA Teng-Fei^{3*}

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;
2. School of Food Science and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China,
3. Ningde Vocational and Technical College, Ningde 355000, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the changes of flavor compositions in fermentation process of shrimp paste. **Methods** The volatile flavor components of shrimp paste in the main fermented production stages were analyzed by simultaneous distillation extraction (SDE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) with qualitative and quantitative method. **Results** The shrimp paste in the process of fermentation and curing had 96 kinds of volatile compounds. After fermentation, the contents of aldehyde compounds, pyrazine compounds, hydrocarbons, alcohols, amine compounds, ketone compounds and ester compounds were changed from 0.63%, 1.76%, 5.41%, 12.36%, 77.93%, 0.82%, and 1.67% at the initial fermentation stage to 10.93%, 8.47%, 57.42%, 6.78%, 13.36%, 0.87% and 0.82%, respectively. **Conclusion** In the process of fermentation processing, the contents of aldehyde compounds, pyrazine compounds and hydrocarbons compounds increased significantly, while the contents of alcohols, amine compounds and ester compounds decreased obviously.

KEY WORDS: Changle midge son shrimp; fermentation process; flavor changes; composition analysis

*通讯作者: 马腾飞, 副教授, 主要研究方向为食品化学。E-mail: m666908@163.com

*Corresponding author: MA Teng-Fei, Associate Professor, Ningde Vocational and Technical College, Ningde 355000, China. E-mail: m666908@163.com

1 引言

在绝大多数情况下,食品风味的好坏与食品中所包含的化学物质、人的心理感觉和物理感觉等多方面因素的影响有关。因此,在对食品进行风味评定时,不同的人往往会产生不同的评定结果^[1-4]。但从研究食品风味的本质来看,使食品风味呈现出某种特定味道的化学物质是一定的。虾酱在历经加工的过程中发生各种物理和化学变化,在一定程度上导致了某些风味物质丧失,且加工过程中部分变量的不可控性也会为最终成品风味控制带来一定的挑战^[5]。传统工艺制备的虾酱具备生产周期长、产量较小、质量不均匀等特点,这些即是传统工艺最大的劣势^[6-9]。市场经济的发展需要快速、高效、保质保量的产品投放到市场,而传统的虾酱腌制手法具备的特点则使得它难以适应市场经济发展对其要求^[10-12]。因此需要改进和创新虾酱制备工艺、生产设备和腌制方法^[13-15]。

对食品风味物质成分的分析是当前食物产品研发加工的主要板块之一,可通过产品风味的分析来提高产品的消费者接受度以及市场竞争力。本研究采用蒸馏萃取法(simultaneous distillation extraction, SDE)和气质联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对虾酱发酵过程各个期间的风味成分进行分析,探讨虾酱的风味成分组成,掌握虾酱的风味变化过程,通过成品风味来调控虾酱风味物质的形成,旨在为提高虾酱发酵过程中风味成分变化的分析与控制提供理论支撑和科学依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

HR2648 绞碎机(菲利普电器(亚洲)有限公司); HPX-9052MB 型恒温培养箱(博讯事实业有限公司医疗设备厂); FA2004A 型电子天平(上海精天电子仪器厂); QP-2010 Plus GC-MS 仪(日本岛津公司); 50/30 $\mu\text{m}/2\text{cm}$ 二甲基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)萃取头(美国 Finnigan 公司); 固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)手动进样柄(美国 Supelco 公司);

原料:长乐蟳子虾,福州天翔海鲜楼有限公司。

食盐、无水硫酸钠、硫代硫酸钠、乙醇、对氨基苯磺酸、无水乙醚盐酸蔡乙二胺、氢氧化钾溶液、冰乙酸、酚酞、淀粉(分析纯,国药集团)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品的采集

分3批次称取原料蟳子虾 500 g 和食盐 150 g 分别放进3个器皿 A、B、C 中,进行混合放置 3 h 后,放入绞碎机中进行绞碎打浆。分别将3份浆液分别装入3个发酵罐 A、B、C 中,同时将发酵罐置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行恒温发

酵 24 h。在此同批次传统蟳子虾酱的腌制期间,每隔 8 h 分别对3个发酵罐 A、B、C 中的虾酱进行均匀取样 1 次,发酵 0 h(记为 D_1)、发酵 8 h(记为 D_2)、发酵 16 h(记为 D_3)、发酵 24 h(记为 D_4)。

2.2.2 样品的分离

采用 SDE 对提取样品中的挥发性风味成分进行分离。在同等条件下,分别称取3个腌缸 A、B、C 中虾酱样品 2 g,置于 15 mL 顶空进样瓶中,再利用静态顶空 SPME 装置萃取 40 min 后进样。为了保证试验数据的准确性,需要将顶空进样瓶于 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中放置 10 min。进样时解吸温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,时间为 5 min。

2.2.3 仪器条件

使用 QP-2010Plus GC-MS 仪对提取到的挥发性风味成分进行分离分析。分别对以 SDE 法制得的虾酱取样 0.1 mL,注入到 GC 自动取样器的样品瓶中进行样品成分的分离解析,并对所得到的数据取均值。

(1) 色谱条件:色谱柱:DB-5 毛细管柱(30 m $\times$ 0.5 mm, 0.25 μm),以氦气作为载气;程序升温条件:起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min 后以 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 100 $^{\circ}\text{C}$,再以 2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 200 $^{\circ}\text{C}$,最后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 250 $^{\circ}\text{C}$,之后在 250 $^{\circ}\text{C}$ 上保留 10 min。GC-MS 接口温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;流速:0.7 mL/min;

(2) 质谱条件:离子源为电子轰击离子源;能量为 70 eV;检测器电压为 350 V;以 40~350 m/z 的扫描范围进行收集,在收集到挥发性风味数据后把挥发性风味成分的质谱数据与计算机标准谱图库 NIST 中的数据进行匹配,仅当反匹配度均大于 800(最大值为 1000)的鉴定结果才予以报道。

3 结果与分析

3.1 检测结果

对提取到的挥发性风味成分进行分析,所得到的挥发性风味成分总离子图见图 1。通过 GC-MS 得到传统发酵虾酱 D_1 ~ D_4 阶段挥发性风味成分的总离子流图,同时,进一步得到取样虾酱的挥发性成分,具体见表 1。

虾酱在发酵加工制作的过程中,其风味成分处于动态变化的状态。在常见的虾酱所包含化合物种类中,吡嗪类化合物是赋予虾酱浓香发酵味和新鲜虾味的主要香气物质;胺类化合物是影响虾酱发酵过程中腥味和氨气味的主要香气物质;醛类化合物是赋予虾酱杏仁香、水果香等风味的主要香气物质;醇类化合物是赋予虾酱肉味、蘑菇味和温和油脂味的主要香气物质等。

通过对挥发性风味成分的 GC-MS 分析,由图 1~4 和表 1 可以发现,所萃取、分离和检验到的挥发性化合物种类、数量、含量、比例等也都处于一个动态变化的状态。

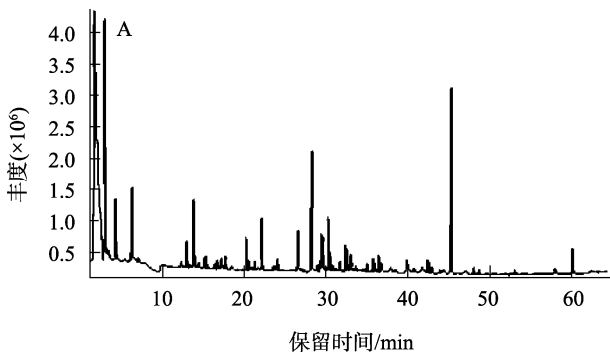


图 1 传统发酵虾酱 D₁ 阶段挥发性风味成分的总离子流图
Fig. 1 Total ion current chromatogram of volatile flavor components of traditional fermented shrimp paste at the D₁ stage

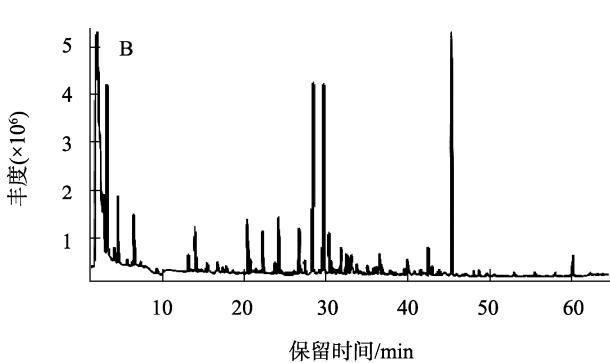


图 2 传统发酵虾酱 D₂ 阶段挥发性风味成分的总离子流图
Fig. 2 Total ion current chromatogram of volatile flavor components of traditional fermented shrimp paste at the D₂ stage

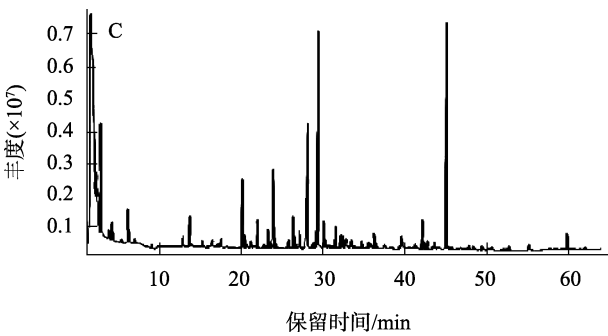


图 3 传统发酵虾酱 D₃ 阶段挥发性风味成分的总离子流图
Fig. 3 Total ion current chromatogram of volatile flavor components of traditional fermented shrimp paste at the D₃ stage

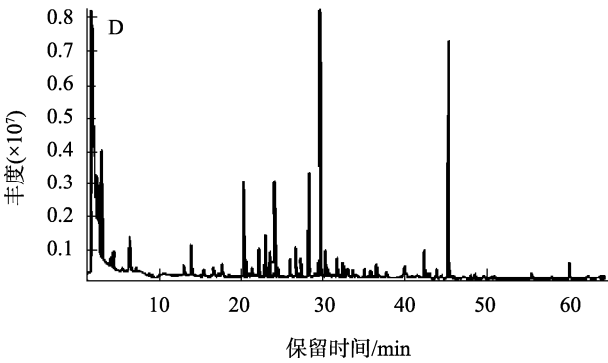


图 4 传统发酵虾酱 D₄ 阶段挥发性风味成分的总离子流图
Fig. 4 Total ion current chromatogram of volatile flavor components of traditional fermented shrimp paste at the D₄ stage

表 1 腌制过程虾酱的 53 种挥发性风味成分组成
Table 1 Fifty-three kinds of volatile flavor components of shrimp paste in the curing process

保留时间/min	挥发性组分名称	相对含量/%			
		D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
2.02	二甲胺	67.62	64.32	59.83	59.57
2.32	N-甲基甲胺	-	0.65	1.72	3.09
2.58	异丙醇胺	-	0.62	0.83	0.74
2.68	2-丙酮	-	-	-	-
3.17	2-甲基呋喃	-	-	-	-
3.62	2-丁酮	-	-	-	-
3.94	2-甲基-丁醛	-	0.11	0.10	0.10
4.05	3-甲基-丁醛	0.11	0.19	0.16	0.14
4.37	乙醇	1.48	1.12	0.36	0.7
8.78	二甲基二硫	-	-	-	-
13.19	1-戊烯-3-醇	-	-	-	-
13.78	庚-2-酮	-	-	-	-
14.08	1-柠檬烯	0.37	0.10	0.07	-
15.24	3-甲基丁醇	0.43	-	-	-

续表 1

保留时间/min	挥发性组分名称	相对含量/%			
		D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
16.65	二甲氨基-乙腈	0.38	0.28	0.27	0.26
17.28	1-戊醇	0.34	0.08	0.07	0.06
17.76	甲基-吡嗪	-	-	-	-
17.83	对位伞花烃	0.43	0.08	0.06	0.05
20.35	2,5-二甲基-吡嗪	1.24	1.17	2.01	2.67
20.67	2,6-二甲基-吡嗪	-	0.30	0.38	0.41
21.45	2,3-二甲基-吡嗪	-	0.05	0.16	0.21
22.98	二甲基三硫	-	-	0.10	1.26
23.34	2-乙基-6-甲基-吡嗪	-	-	-	-
23.67	2-乙基-5-甲基-吡嗪	0.11	0.20	0.43	0.64
23.74	甲基薰衣草酮	-	-	-	-
23.91	壬醛	0.08	0.16	0.06	-
24.16	2,3,5-三甲基吡嗪	0.36	1.23	2.31	2.67
24.45	2-甲基-3-异丙基吡嗪	-	-	0.08	0.24
26.01	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	-	-	0.22	0.45
26.63	1-辛烯-3-醇	1.43	1.02	0.94	0.72
26.79	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	-	-	0.28	0.29
27.34	四甲基吡嗪	-	0.27	0.45	0.49
28.24	1,5-二乙烯基-3-辛醇	2.17	1.38	1.34	1.20
28.39	2-乙基己醇	4.36	4.35	3.51	2.84
29.13	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	-	-	0.08	0.13
29.71	苯甲醛	-	6.18	8.63	9.89
31.66	3,5-辛二烯-2-酮	0.30	0.62	0.64	0.50
33.04	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇	1.02	0.58	0.46	0.29
33.74	2-反-辛烯醇	0.16	0.23	0.25	-
35.38	丁酸	-	-	-	-
36.58	丙烯酸-5,7-辛二烯酯	-	0.57	0.53	0.44
37.81	3-甲硫基-1-丙醇	-	-	-	0.11
38.89	1,2,4-三硫环戊烷	-	-	-	-
40.04	2-乙基-1-己醇	-	0.36	0.36	0.39
42.41	顺,顺-3,6-壬二烯醛	0.43	0.67	0.73	0.70
43.85	苯甲醇	-	0.12	0.21	0.25
44.37	丁酰胺	-	-	-	-
44.69	六亚甲基四胺	-	-	-	0.16
45.12	苯乙醇	-	-	-	1.08
48.71	苯酚	0.13	0.13	0.13	0.13
55.57	2-氨基苯乙酮	-	-	0.18	0.19
60.25	酞酸乙酯	1.16	0.54	0.47	0.40
62.58	2,3-苯并吡咯	-	-	-	-

注: 本表只列出部分特征化合物, 未包括所有已鉴定的挥发性化合物;“-”代表未检出

表 2 实验数据与参考数据^[16]对比
Table 2 Comparison between experimental data and reference data

化合物种类	实验数据		参考数据	
	发酵前的相对含量/%	发酵成熟时的相对含量/%	发酵前的相对含量/%	发酵成熟时的相对含量/%
醛类化合物	0.63	10.93	0.62	10.92
吡嗪类化合物	1.76	8.47	1.73	8.48
烃类化合物	5.41	57.42	5.37	57.40
醇类化合物	12.36	6.78	12.30	6.75
胺类化合物	77.93	13.36	77.4	13.35
酮类化合物	0.82	0.87	0.71	0.86
酯类化合物	1.67	0.82	1.60	0.83

虾酱在发酵过程中各类挥发性化合物共有 96 种, 其中醛类化合物 6 种, 吡嗪类化合物 24 种, 烃类化合物 12 种, 醇类化合物 15 种, 胺类化合物 22 种, 酯类化合物 8 种, 其他类化合物 9 种。在发酵腌制过程的样品中鉴定出的各类挥发性特征化合物 53 种(见表 1)。

通过对虾酱挥发性风味成分的定性分析, 确定了虾酱中主体风味物质主要包括醛类、吡嗪类、烃类、醇类、胺类、酯类化合物。分别为 2-甲基-丁醛、N-甲基甲胺、3-甲基丁醇、2,5-二甲基-吡嗪、2,3-二甲基-吡嗪、2-乙基-6-甲基-吡嗪、2-甲基-3-异丙基吡嗪、2,3-二甲基-5-乙基吡嗪、1,5-二乙烯基-3-辛醇、4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇、丙烯酸-5,7-辛二烯酯、六亚甲基四胺和酞酸乙酯等。

3.2 风味成分结果分析

吴金凤^[16]采用 GC-MS 分析法对腌制腊肉结束后样品进行风味组成分析, 鉴定出各类挥发性化合物 43 种, 其中羧基类 9 种, 酯类 10 种, 酚类 0 种, 醚类 3 种, 醚类 3 种, 酸类 3 种, 醇类 7 种, 醚类 3 种, 其他类 5 种。GC-MS 是一种通用的产品挥发性风味成分分析方法, 能够较为准确地对挥发性风味成分的含量、种类、比例等进行分析, 得到的数据具有较高的实际可采用价值。表 2 是参考文献^[16]中的资料数据和本研究实验数据的对比。

通过对整体数据分析可发现, 两者数据误差非常小, 属于正常的误差取值范围内, 即实验所获得的数据较为准确, 能够实现对虾酱风味成分的分析 and 判断。在不同的发酵期间, 虾酱挥发性风味物质的主体种类包括醛类、吡嗪类、烃类、醇类、胺类和酯类, 且各种类别化合物的含量随着发酵时间的长短处于不断变动的状态。在发酵过程中, 醛类化合物、吡嗪类化合物以及烃类化合物的相对含量明显增加, 醇类化合物、胺类化合物以及酯类化合物的相对含量明显降低。

4 结 论

虾酱在发酵加工制作的过程中, 其风味成分处于动态变化的状态。通过 GC-MS 分析, 在 4 个虾酱腌制的时间段定性检测出虾酱各类挥发性化合物共 96 种, 其中醛类化合物 6 种, 吡嗪类化合物 24 种, 烃类化合物 12 种, 醇类化合物 15 种, 胺类化合物 22 种, 酯类化合物 8 种, 其他类化合物 9 种。

本研究确定了虾酱在腌制发酵过程中主要风味物质的变化规律。在腌制发酵过程中, 醛类化合物、吡嗪类化合物以及烃类化合物的相对含量明显增加, 醇类化合物、胺类化合物以及酯类化合物的相对含量明显降低。在不同的测定时间, 从样本虾酱中萃取出来的挥发性风味成分种类及相对含量存在一定的不同。

参考文献

[1] Kleekayai T, Pinitklang S, Laohakunjit N, *et al.* Volatile components and sensory characteristics of Thai traditional fermented shrimp pastes during fermentation periods [J]. *J Food Sci Technol*, 2016, 53(3): 1399–1410.

[2] Cheok CY, Sobhi B, Mohd AN, *et al.* Physicochemical properties and volatile profile of chili shrimp paste as affected by irradiation and heat [J]. *Food Chem*, 2017, 216: 10–18.

[3] Wong A H, Mine Y. Novel fibrinolytic enzyme in fermented shrimp paste, a traditional asian fermented seasoning [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(4): 980–986.

[4] Pilapil AR, Neyrinck E, Deloof D, *et al.* Chemical quality assessment of traditional salt-fermented shrimp paste from Northern Mindanao, Philippines [J]. *J Sci Food Agric*, 2016, 96(3): 933–938.

[5] Inomata N, Nagashima M, Hakuta A, *et al.* Food allergy preceded by contact urticaria due to the same food: involvement of epicutaneous sensitization in food allergy [J]. *Allergol Int*, 2015, 64(1): 73–78.

[6] Jinap S, Ilya-Nur AR, Tang SC, *et al.* Sensory attributes of dishes

- containing shrimp paste with different concentrations of glutamate and 5'-nucleotides [J]. *Appetite*, 2010, 55(2): 238–244.
- [7] Namwong S, Tanasupawat S, Lee KC, *et al.* *Oceanobacillus kapialis* sp. nov., from fermented shrimp paste in Thailand [J]. *Int J Syst Evol Microbiol*, 2009, 59(Pt 9): 2254–2259.
- [8] Benjakul S, Binsan W, Visessanguan W, *et al.* Effects of flavourzyme on yield and some biological activities of Mungoong, an extract paste from the cephalothorax of white shrimp [J]. *J Food Sci*, 2009, 74(2): S73–S80.
- [9] Gong X, Wang X, Qi N, *et al.* Determination of biogenic amines in traditional Chinese fermented foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography (RP-HPLC) [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2014, 31(8): 1431–1437.
- [10] Maistruk PN, Kononko LN, Solomko GI, *et al.* Effect of shrimp paste on several indices of protein metabolism [J]. *Vrach Delo*, 1973, 4: 5–7.
- [11] Chuenarrom C, Benjakul P. Dental erosion protection by fermented shrimp paste in acidic food [J]. *Caries Res*, 2010, 44(1): 20–23.
- [12] Sheu SY, Arun AB, Jiang SR, *et al.* *Allobacillus halotolerans* gen. nov., sp. nov. isolated from shrimp paste [J]. *Int J Syst Evol Microbiol*, 2011, 61(Pt 5): 1023–1027.
- [13] Faithong N, Benjakul S. Changes in antioxidant activities and physicochemical properties of Kapi, a fermented shrimp paste, during fermentation [J]. *J Food Sci Technol*, 2014, 51(10): 2463–2471.
- [14] Taguchi H, Nagatomi Y, Kikuchi R, *et al.* Applicability of PCR methods for detection of shrimp and crab in processed food [J]. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, 2014, 55(1): 1–12.
- [15] Ngah CW, Yahya MA. Optimisation of digestion method for determination of arsenic in shrimp paste sample using atomic absorption spectrometry [J]. *Food Chem*, 2012, 134(4): 2406–2410.
- [16] 吴金凤. 重庆农家腊肉风味物质研究及其安全性评价[D]. 重庆: 西南大学, 2008.
- WU JF. Chongqing peasant bacon flavor material research and its safety evaluation [D]. Chongqing: Southwest University, 2008.

(责任编辑: 姚 菲)

作者简介



陈 雪, 硕士, 主要研究方向为农产品加工及贮藏工程。
E-mail: 429779971@qq.com



马腾飞, 副教授, 主要研究方向为食品化学。
E-mail: m666908@163.com