

食盐浓度对虾油风味成分形成的影响研究

冯滢滢^{1,2}, 段杉¹, 李远志¹

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642) (2. 广东嘉士利食品集团有限公司, 广东开平 529300)

摘要: 本文以虾头虾壳酿制虾油, 研究了酿制过程中食盐浓度对风味成分形成的影响, 数据显示: 20%食盐浓度下酿制的虾油其游离氨基酸含量为 16.8450 mg/g, 挥发性成分中醛类占 2.77%、吡嗪类占 28.47%; 而 30%食盐浓度下上述各物质含量分别为 14.4886 mg/g、0.67%、7.33%。但 TVBN 值则是 20%食盐浓度的虾油显著高于 25%和 30%食盐浓度的虾油, 且前者有较明显的臭味, 虾油的总体风味较差。以上结果表明: 食盐浓度对虾油风味物质的形成有显著影响, 虽然较低的食盐浓度有利于产生较多的游离氨基酸以及醛类、吡嗪类物质, 但过低的食盐浓度不能完全抑制腐败作用。综合考虑, 食盐浓度 25%较为合适。

关键词: 虾油; 风味成分; 食盐浓度; 影响; 虾头虾壳

文章编号: 1673-9078(2013)2-269-273

Influence of Salt Concentration on Formation of Flavour Ingredients in Fermentation of Shrimp Sauce

FENG Ying-ying^{1,2}, DUAN Shan¹, LI Yuan-zhi¹

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2. Guangdong Jiashili Food Group Co, Ltd, Kaiping, Kaiping 529300, China)

Abstract: In this paper, shrimp waste was fermented to produce shrimp sauce. Data showed that at 20% salt concentration the free amino acids content was 16.8450 mg/g. Aldehydes and pyrazines accounted for 2.77% and 28.47% of total volatile ingredients, respectively. At 30% salt concentration the contents of the above mentioned ingredients were 14.4886 mg/g, 0.67%, 7.33% respectively. However, the TVBN value at 20% salt concentration was higher than that at 25% and 30% salt concentrations. Besides, the former had obvious odourous smell and its overall flavour was worse. The above results showed that salt concentration exert great influence on the formation of flavor ingredients in shrimp sauce fermentation. Though lower salt concentration was favourable for the production of free amino acids, aldehydes and pyrazines, it did not inhibit the putrefaction completely. In summary, 25% salt concentration was appropriate.

Key words: shrimp sauce; flavour ingredients; salt concentration; influence; shrimp waste

虾油营养丰富, 味道独特, 是我国沿海一带及日本、东南亚各国人民传统的调味品^[1]。传统的虾油酿制一般是以虾食盐混合物为原料(虾食盐质量比为 3:1), 在常温下自然酿制而成^[2]。本课题组曾以虾头虾壳为原料酿制出虾油^[3]。与鱼露等酿制类似, 在虾油酿制过程中同样发生复杂的理化反应, 影响酿制的因素较多, 不同的发酵条件对虾油的质量和风味均有直接影响。朱志伟^[4]指出, 即使是采用同一种原料, 发酵方法不同, 鱼露的色、香、味也会存在明显差异, 并且目前对造成虾油风味差异的具体原因仍不太清楚, 针对此问题, 本论文研究食盐浓度对虾油的 AAN、TVBN、5'-HMF 含量、氨基酸组成和挥发性气体成分

收稿日期: 2012-09-27

基金项目: 广东省海洋与渔业局海洋渔业科技推广专项 (A201005103)

作者简介: 冯滢滢(1985-), 女, 硕士, 研究方向为食品化学与营养

通信作者: 段杉(1966-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为水产品综合利用

等的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

虾头虾壳: 为南美白对虾 (*Litopenaeus vannamei*, 即凡纳对虾) 的虾头虾壳, 由汕头市侨丰集团有限公司提供, 用塑料袋密封包装后存放在温度为 -20 °C 的冰箱中。

1.2 仪器与设备

SPME 手柄及萃取头 (上海安谱科学仪器有限公司); DB-5 石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm 美国 Finnigan 公司); TRACEGC-2000 GS-MSTM (美国 Finnigan 公司)

1.3 方法

1.3.1 虾油的酿制

取四份等量的虾头虾壳混合物, 与水按 1:1.5 的

比例进行混合, 添加食盐使其最终浓度分别为 20%, 25%, 30%, 并在酿制过程中每 12 h 调节 pH 值, 使其 pH 值为 7.0, 于 35 °C 下酿制。每隔 6 d 进行感官评定, 并测其 5'-HMF 含量; 酿制结束后, 根据结果测定部分样品的游离氨基酸组成和挥发性气体成分。

1.3.2 游离氨基酸的分析

取 15 mL 自制虾油, 与 15 mL 20% 硝酸银混匀, 静置 30 min, 以 3000 r/min 离心 15 min, 取上清液。称取上清液 6.25 g 定容于 25 mL 容量瓶中, 从中取出 2.0 mL 于试管中, 并添加 2.0 mL 10% 碘基水杨酸溶液, 混匀, 静置 30 min, 之后添加 2.0 mL 1% 乙二醇四乙酸溶液和 2.0 mL 0.06 mol/L 盐酸溶液, 混匀, 静置 15 min, 于 15000 r/min 离心 15 min, 取上清液测定。采用日立-8800 型氨基酸自动分析仪进行检测。

1.3.3 顶空-固相微萃取条件

取 10.0 mL 虾油样品置于 50 mL 样品瓶中, 用聚四氟乙烯-硅橡胶塞封口, 30~40 °C 水浴 20 min, 然后以固相微萃取纤维 CAR/PDMS 75 μm 顶空萃取 30 min。220 °C 解吸 3 min 进样。

1.3.4 气相色谱条件

色谱柱: DB-5 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 程序升温: 50 °C 保持 1 min, 以 5 °C/min 升温至 100 °C, 保持 2 min, 再以 10 °C/min 升温至 220 °C, 保持 6 min。进样口温度为 220 °C; 热解吸 3 min; 载气: He 气, 流量 1.0 mL/min。

1.3.5 质谱条件

电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 检测器电压 350 v; 扫描范围 35~335 amu。

1.3.6 其他测定方法

AAN 的测定: 采用甲醛滴定法^[5]测定; TVBN 的测定: 微量扩散法^[6]测定; 5'-HMF 的测定: 采用 E.Cohen 的方法^[7]测定。

1.3.7 感官评定方法

采用定量描述分析法(QDA)进行感官质量分析。5 个人为一小组, 分别对样品的颜色、口感、氨味、肉味、酱香、酸味、鲜味、臭味、鱼腥味进行评分, 其中强度最大的评分为 8 分, 最小的评分为 0 分, 其余通过比较, 在 8-0 之间评分。评价成员进行两周, 总时间不小于 2 h 的培训, 评分之前互相讨论以确定各感官指标, 如刺激味可能包括醛味、腐败味、哈败味等。

2 结果与分析

食盐浓度对虾油酿制的影响结果见图 1~4。

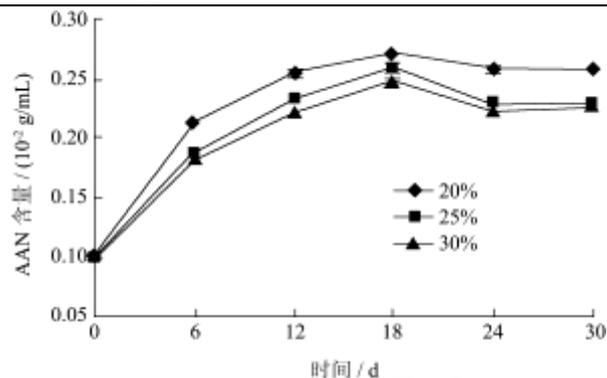


图 1 食盐浓度对样品 AAN 含量的影响

Fig.1 Effect of salt concentration on formation of AAN

从图 1 可以看出, 食盐浓度越低, AAN 含量越高。其中, 25% 和 30% 食盐浓度下酿制的样品的 AAN 含量相差比较小。经方差分析, 食盐浓度对样品的 AAN 含量有显著性影响 ($P < 0.05$)。

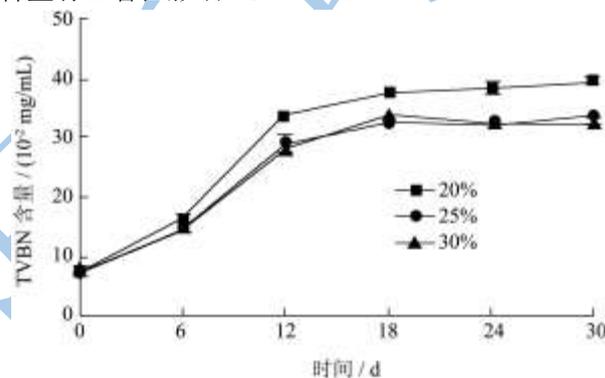


图 2 食盐浓度对样品 TVBN 含量的影响

Fig.2 Effect of salt concentration on formation of TVBN

从图 2 可以看出, 食盐浓度为 25% 和 30% 时, TVBN 的水平一致, 均略低于 20% 食盐浓度下的 TVBN 值, 这表明 25% 食盐浓度已完全可以抑制微生物的活动。经方差分析可知, 食盐浓度对样品的 TVBN 含量有显著性影响 ($P < 0.05$)。

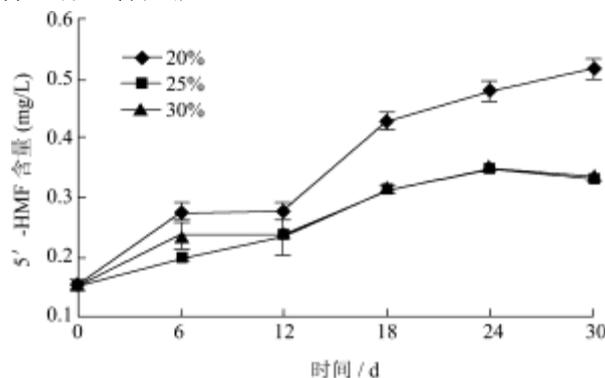


图 3 食盐浓度对样品 5'-HMF 含量的影响

Fig.3 Effect of salt concentration on formation of 5'-HMF

从图 3 可以看出, 20% 食盐浓度下酿制的样品其 5'-HMF 含量高于 25% 和 30% 食盐浓度的样品 ($P > 0.05$); 而 25% 和 30% 食盐浓度样品的 5'-HMF 含

量没有显著性差异。

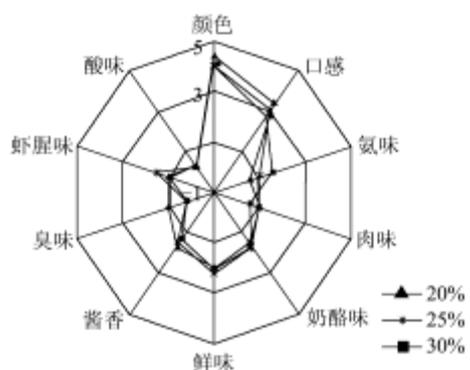


图4 食盐浓度对样品感官评定的影响(结束时)

Fig.4 Effect of salt concentration on sensory evaluation

从图4可以看出,三个样品的颜色、口感、奶酪味、鲜味、酱香、虾腥味均较突出,其中,食盐浓度20%和30%的相差较大,食盐浓度30%的样品的氨味最大,而食盐浓度20%的则最小,食盐浓度25%和30%的臭味相对比较小,而食盐浓度20%的则比较大。与酿制前感官评定的结果相比,三个样品的颜色、口感、奶酪味、鲜味、酱香都更加浓郁了,食盐浓度25%、30%的臭味则没多大变化,食盐浓度20%的样品的臭味则有所加重。

食盐浓度与氨基酸有相乘作用,赋予虾油咸味和鲜味,在酿制过程中抑制腐败微生物活动,但也抑制酶的活性和有益微生物的繁殖,致使分解速度缓慢。食盐浓度含量越高,酶活性下降越多,原料分解越慢^[8-9]。AAN含量是表示蛋白质水解程度的指标,也是虾油中的主要呈味物质^[10]。TVBN含量是衡量样品腐败变质的重要指标^[11]。Lopetcharat等人^[12]研究认为虾油的褐变颜色是由美拉德反应形成的。5'-HMF含量逐渐增加,虾油的颜色逐渐加深。

根据上述感官评定的结果以及AAN、TVBN和5'-HMF含量的变化,选取在20%和30%食盐浓度条件下酿制的样品研究其在酿制过程中游离氨基酸含量和挥发性气体成分的变化,结果如表1和表2所示:

从表1可以看出,20%食盐浓度下酿制的样品中游离氨基酸总量、鲜味氨基酸、苦味氨基酸以及甜味氨基酸的含量均高于30%食盐浓度下酿制的样品的,这表明过高的食盐浓度抑制酶的活性,不利于蛋白质的水解。因尿素循环产生的物质,如瓜氨酸和尿素,由腐败微生物活动产生的乙醇胺^[13],这三个氨基酸均是导致虾油不良风味的重要因素,这三者在两个样品中的含量均比酿制前有所增加,并且20%食盐浓度样品的瓜氨酸和尿素、乙醇胺增加的总量要比30%食盐浓度样品的高,这表明在虾油的酿制过程中,20%食盐浓度更容易使样品产生不良风味。

表1 食盐浓度对样品游离氨基酸含量的影响

Table 1 Effect of salt concentration on formation of free amino acids

游离氨基酸	游离氨基酸含量/(10 ² mg/g)			
	酿制前	20%食盐	30%食盐	
鲜味相关的氨基酸	天冬氨酸	21.85	63.07	53.13
	天冬酰胺	29.58	55.13	47.10
	谷氨酸	42.81	127.83	93.82
	谷氨酰胺	40.28	0.00	0.00
	总和	134.52	246.03	194.05
甜味相关的氨基酸	甘氨酸	87.52	124.65	111.21
	丙氨酸	136.59	183.73	163.70
	β-丙氨酸	1.86	1.35	0.99
	苏氨酸	36.36	78.16	69.32
	磷-丝氨酸	4.68	4.11	2.97
	丝氨酸	22.08	53.92	66.23
	羟赖氨酸	1.19	0.00	0.00
	赖氨酸	108.93	147.20	138.90
	组氨酸	20.05	24.36	25.17
	羟脯氨酸	1.22	2.96	0.00
苦味相关的氨基酸	脯氨酸	51.60	72.88	64.47
	总和	472.09	693.32	642.97
	缬氨酸	60.52	118.51	102.53
	蛋氨酸	29.34	41.44	27.42
	异亮氨酸	44.13	62.58	51.78
	亮氨酸	72.58	114.29	97.77
	酪氨酸	31.48	82.08	64.16
	苯丙氨酸	49.22	78.07	69.31
	色氨酸	11.55	14.93	14.36
	精氨酸	81.76	9.55	3.23
总和	380.58	521.44	430.56	
其他氨基酸	牛磺酸	35.71	18.49	17.24
	尿素	0.00	63.94	30.32
	肌氨酸	5.77	0.00	0.00
	氨基肥酸	3.81	3.85	2.79
	瓜氨酸	0.00	10.52	10.08
	α-氨基正丁酸	0.43	2.43	1.48
	半胱氨酸	0.00	0.00	0.55
	胱硫醚	1.61	11.29	8.36
	氨基异丁酸	0.29	0.22	0.24
	4-氨基丁酸	1.07	0.94	1.11
乙醇胺	0.77	4.93	4.21	
鸟氨酸	39.18	107.09	100.11	
肌肽	0.00	0.00	4.79	
其他氨基酸总和	88.64	223.70	181.28	
总量	1075.83	1684.50	1448.86	

表2 食盐浓度对样品的气体成分影响

Table 2 Effect of salt concentration on formation of volatile ingredients

序号	保留时间/min	鉴定化合物中文名	峰面积/%		
			酿制前	20%食盐	30%食盐
酸类及含量					
1	3.64	乙酸	1.09	0	0
烷烃类					
1	4.05	1-溴乙基苯	12.96		
2	6.67	1-(4-甲氧苯基)-1-甲氧基丙烷	10.55		
3	19.16	3,5-二溴磷-4-氨基联苯	0.55		
4	20.13	α-香柑油烯	0.14		
5	20.28	丁基羟基甲苯	0.29		
6	20.39	十五烷	0.24		
7	22.65	2,4',5-三甲基二苯基甲烷	0.15		
8	11.13	3-丁烯基-苯			1.36
9	10.54	(3R*,5S*,6R*)-3-异丙基-6-甲基-6-苯基-5-(氧-甲苯氨基-1,2,4-三恶烷		0.86	
10	20.70	十二甲基五硅氧烷	0.39	0.53	1.19
醇类及含量					
1	9.25	2-乙基己醇	61.63	0	0
醛类及含量					
1	11.10	壬醛	4.63	2.77	0.67
2	23.96	十六烷醛、棕榈醛	1.43	1.18	
3	25.02	9,10-二氟十八烷醛	2.47		
4	26.17	11-十八碳烯醛	0.54		
5	14.46	11-十八碳烯醛	0.19		0.67
6	14.46	癸醛		1.59	
酮类及含量					
1	13.55	三环辛烷[4.3.2.0(1,4)]十一-2,4(5),8,10-四烯-7-酮	4.67	1.53	1.57
2	19.72	4-甲基-2,6-二叔丁基-4-羟基-2,5-环己二烯-1-酮	4.34		
3	14.13	[1]苯并噻吩[2,3-C]对苯二酚 6(5H)-硫酮		1.01	1.57
4	19.35	香叶基丙酮		0.52	
酯类及含量					
1	16.17	反,反-八-2,4-二烯醛醋酸酯	1.49	0	8.86
2	9.51	α-乙酸松油酯			8.86
吡咯类及含量					
1	18.04	2,3-联苯-5-(3-甲氧苯基)吡咯	0.59	0.82	0.95

醚类及含量					
1	3.62	反式-3-氯-丙烯基二苯醚	0	5.72	7.92
吡嗪类及含量					
1	8.20	2-乙基-3-甲基-吡嗪	0	28.47	7.33
2	5.96	2,5-二甲基吡嗪		15.80	4.40
3	8.21	三甲基吡嗪		12.67	
咪唑类及含量					
1	9.66	3,6-二甲基-吡咯[1,2-E]咪唑	0	2.65	0
吡啶类及含量					
1	16.12	1-氢-吡啶	0	50.02	62.63
硅酮聚合物及含量					
1	22.82	硅酮聚合物	0.65	0.72	1.21
2	24.59	硅酮聚合物	0.65	0.33	0.61
3	26.35	硅酮聚合物		0.19	0.32
其他					
1	6.96	氮-苯亚甲基-二甲胺氯化物		0.20	0.28
2	21.46	2,2,4-三甲基五醛-1,3-二醇异丁酸盐		5.63	6.33
				0.29	

解万翠等人研究了虾风味成分组成,发现主要由吡嗪、酮、醇、醛、嘧啶、有机酸等化合物组成^[41]。研究表明,吡嗪的产生是氨基亲核进攻羰基,进行加成和脱水反应来完成的。从这个机理来讲,体系 pH 对吡嗪类物质的产生有着决定性的作用,因为羰基和氨基随着体系氢离子浓度的变化进行不同程度的离子化,而这些基团的离子化是非常关键的。羰基缩合具有 pH 依赖性,是吡嗪形成的第一步,也是非酶褐变的限速步骤^[51]。从表 2 可以看出,食盐浓度 20% 和 30% 的样品均含有吡嗪类、杂环化合物、酮类、吡咯类、咪唑类,其中,食盐浓度 20% 的样品的吡嗪类、杂环化合物含量比食盐浓度 30% 的样品的含量高。另外,食盐浓度 20% 的样品中还含有少量的咪唑类、烷烃类以及醛类;而食盐浓度 30% 的样品中则是含有大量的酯类和少量的苯类。与酿制前样品中的气体组成相比,食盐浓度 20% 和 30% 的样品的含有大量的吡啶类和吡嗪类物质,而醇类则不存在,这表明样品在酿制过程中产生了大量的吡啶类和吡嗪类物质,而消耗了醇类物质。

从表 2 还可发现,虾油酿制后出现大量一氢吡啶。一氢吡啶具有明显臭味,它由某些微生物产生的色氨酸酶分解色氨酸产生,发酵中产生的大量一氢吡啶可能是某些微生物的色氨酸酶在此发酵条件下仍起作用导致的。我们实验中还发现,酿制后的虾油经过煮沸一段时间,则不良气味(包括吡啶类物质的臭味)显著降低,这是由于煮沸导致包括吡啶类物质在内的不

良气味成分挥发导致的。

3 结论

本论文研究表明,食盐浓度对虾油风味成分的形成有显著影响,较低的食盐浓度有利于产生更多的游离氨基酸、吡嗪类等挥发性成分,但不利于抑制腐败作用;较高的食盐浓度则不利于各种风味成分的形成。综合上述二种趋势,25%的食盐浓度是虾油酿制较合适的浓度。

参考文献

- [1] 李勇,宋惠.鱼露制品的研究开发[J].中国调味品,2005,10:22-25
- [2] 孙美琴.鱼露的风味及快速发酵工艺研究[J].现代食品科技,2006,22(4):280-284
- [3] 冯滢滢,段杉.以虾头虾壳为原料酿制虾油的影响因素研究[J].中国调味品,2012,37(5):47-51
- [4] 朱志伟.鱼露及加工技术研究进展[J].食品与发酵工业,2006,5:96-100
- [5] 赵新淮,冯志彪.蛋白质水解物水解度的测定[J].食品科学,1995,26(2):178-181
- [6] Conway E J, Byrne A. An absorption apparatus for the micro-determination of certain volatile substances I. The micro-determination of ammonia [J]. Journal of Biochemistry, 1936, 27: 419-429
- [7] E Cohen, Y Birk, C H Mannheim, et al. A Rapid Method to Monitor Quality of Apple Juice During Thermal Processing [J]. Lebensmittel.-Wiss.u.-Technol., 1998, 31: 612-616
- [8] 朱莉霞,宁喜斌.盐度和加曲量对罗非鱼片加工废弃物速酿鱼露的影响[J].食品与生物技术学报,2005,24(5):47-50
- [9] Owen R Fennema. 食品化学[M].北京:中国轻工业出版社,2003
- [10] 张雪花,陈有容等.鲢及其加工废弃物发酵鱼露的比较[J].上海水产大学学报,2000,9(3):226-230
- [11] 刘培芝.谈谈提高鱼露质量的一些技术措施[J].中国调味品,1988,(8):15-18
- [12] Lopetcharat K, Choi Y J, Park J W. Fish sauce products and manufacturing: A review [J]. Food Review International, 2001, 17: 65-88
- [13] 梁兰兰,吕雪娟,秦燕.游离氨基酸含量对食品风味特征的影响[J].1996,17(3):10-12
- [14] 解万翠,杨锡洪,陈昊林等.固相美拉德反应增香法制备虾风味料工艺及SPME-GC-MS测定[J].食品科学,2010,31(24):199-205
- [15] Yeo H C H, Shibamoto T. Microwave-induced volatiles of the Maillard model system under different pH condition [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39: 370-373