

# SDE/GC-MS 测定南美白对虾的挥发性香气成分

麦雅彦, 杨锡洪, 连鑫, 吉宏武, 刘书成, 毛伟杰, 解万翠

(1. 广东省水产品加工与安全重点实验室, 广东普通高等学校水产品深加工重点实验室, 广东海洋大学食品科技学院, 广东湛江 524088)

**摘要:** 基于感官品评与仪器分析相结合, 优化并采用同时蒸馏萃取/气相色谱-质谱联用 (SDEGC-MS) 方法对南美白对虾挥发性香气成分进行了分析, 对特征性香气组分进行鉴定, 并对其挥发性香气成分指纹图谱进行了初步探讨。GC-MS 分析结果表明, 同时蒸馏萃取法可以较好地提取南美白对虾的挥发性香气成分, 优化后的 SDE 提取方法为: 南美白对虾 100 g, 料液比 1:3, 有机溶剂为乙醚 30 mL 和二氯甲烷 30 mL 混合, 蒸馏时间 3 h; GC-MS 检测的挥发性香气成分中, 含有烃类、醇类、酮类、脂类、萜类类等; 烃类含量 65% 以上, 其中二十烷大于 15%, 烃类化合物赋予对虾清甜气味, 但阈值较高; 1-戊烯-3-醇、(顺,反)3,5-辛二烯-2-酮和(反,反)3,3-辛二烯-2-酮以及酯类化合物都具有较低的阈值, 赋予对虾良好风味, 是南美白对虾中重要的特征性香气成分。

**关键词:** 南美白对虾; 香气成分; 同时蒸馏萃取 (SDE); 气相色谱-质谱联用 (GC-MS); 指纹图谱

文章编号: 1673-9078(2014)1-206-210

## Determination of Volatile Aroma Compounds of *P. vannamei* by SDE/GC-MS

MAI Ya-yan, YANG Xi-hong, LIAN Xin, JI Hong-wu, LIU Shu-cheng, MAO Wei-jie, XIE Wan-cui

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Aquatic Product Processing and Safety, Key Laboratory of Advanced Processing of Aquatic Products of Guangdong Higher Education Institution, College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

**Abstract:** Combined with sensory evaluation and instrumental analysis, the volatile compounds of *P. vannamei* were determined by SDE/GC-MS. The characteristic aromas were identified and the fingerprint of volatile compounds was investigated. GC-MS results showed that the SDE could effectively extract the volatile aroma components of *P. vannamei*, and the extract condition was optimized: *P. vannamei* weight 100 g, solid-liquid ratio 1/3, mixture of ether 30 mL and dichloromethane 30 mL, and distillation time 3h. The volatile components determined by GC-MS indicated that hydrocarbons accounted for more than 65%, of which eicosane was over 15%, hydrocarbon compounds endowed *P. vannamei* with sweet smell, but their threshold value was higher. While 3-methyl-1-penten-3-ol, (E,Z)3,5-octadien-2-one, (E,E)3,5-octadien-2-one and some ester compounds had lower thresholds, which were important and specific flavor of *P. vannamei*.

**Key words:** *Penaeus vannamei*; aromatic components; simultaneous distillation-extraction; gas chromatography-mass spectrography; fingerprint

南美白对虾(*Penaeus vannamei*)学名凡纳对虾, 原产于南美太平洋沿岸暖水水域, 具有生长快、繁殖周期长、含肉量多、肉质鲜美等特点, 是当今世界与中国对虾、斑节对虾并称养殖产量最高的三大优良虾种之一, 而且是三大养殖对虾中单产量最高的虾种, 因此发展南美白对虾产业拥有广阔的前景<sup>[1-2]</sup>。

收稿日期: 2013-08-23

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金资助项目 (GARS-47); 国家级大学生创业实践项目资助 (1056612092)

作者简介: 麦雅彦(1991-), 女, 本科生, 研究方向: 食品质量与安全

通讯作者: 解万翠(1969-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品风味和食品质量与安全

在对虾的加工和利用中, 常需要对食品的风味进行检测和评价, 以保持其特征风味和良好的风味特色<sup>[3]</sup>。现代仪器分析推动了风味研究的发展, 气相色谱 (GC) 的出现特别是气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术, 提供了大量微量和低阈值风味化合物的信息, 对食品风味的评价提供重要参考。在风味分析中, 样品的前处理非常重要, 同时蒸馏萃取法 (SDE) 是近年来发展较快、使用较多的样品前处理方法; 常用于挥发性香气的风味分析和污染物的样品预处理, 它可以一步完成分离和提取; 同时, 由于 SDE 体系温度不高, 可以减少风味化合物的损失及热降解, 因此对微量成分提取率较高<sup>[4-6]</sup>。但是, 风味又是一种感觉, 其感官评价

是最终起决定因素的最重要依据,所以风味的分析通常要结合感官评定信息,最终进行评价<sup>[7]</sup>。

本实验基于感官评定与仪器分析结果相结合的原则,对南美白对虾挥发性香气成分的分析、特征性组分的鉴定进行探讨。首先利用SDE对南美白对虾的挥发性香气组分进行提取,以感官品评为依据,对提取方法进行优化<sup>[8]</sup>。然后将提取后的样品经GC-MS进行定性、定量分析,对检测结果进行讨论,找出特征性香气成分,初步建立指纹图谱<sup>[9-10]</sup>,旨在对南美白对虾的特征风味进行探讨,为对虾的加工及保藏提供重要数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

南美白对虾:购自广东省湛江市霞山东风市场;乙醚、二氯甲烷、无水硫酸钠、乙醇、正己烷等,分析纯,购自广州化学试剂厂。

#### 1.1.2 主要仪器设备

旋转蒸发器:RE52-3,上海沪西分析仪器有限公司;电热恒温水浴锅:DK-98-1,天津市泰斯特仪器有限公司;水流抽气机:A-100S,上海爱朗仪器有限公司;真空泵:HZ-D(II),上海沪西分析仪器有限公司;气质联用仪(GC-MS):QP2010,日本岛津公司;同时萃取蒸馏仪器:订制。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 感官品评方法

采取综合评分法,用辨香纸分别蘸取容器内提取后的试样,先使溶剂挥发,再从虾特征香、甜香、肉香、腥气、杂气等方面进行评价,感官综合评分,最高分为10分<sup>[11]</sup>,由感官评定小组用嗅觉对香气质量进行品评。

#### 1.2.2 挥发性香气组分提取

**料液比的影响** 将南美白对虾洗净捣碎成虾糜,称取5份各100g,分别按虾糜与水质量比1:1、1:2、1:3、1:4、1:5混合,用30 mL乙醚/30 mL二氯甲烷作萃取剂,40℃条件下SDE萃取3h,收集萃取液,先进行感官品评,再干燥、过滤浓缩,进行GC-MS检测。

**萃取时间的影响** 对虾处理同上,取6份100g样品,按料液比1:3加水,用30 mL乙醚/30 mL二氯甲烷作萃取剂,40℃蒸馏萃取1、2、3、4、5、6h,期间,每隔一小时收集一次,品评及检测方法同上。

**萃取溶剂的影响** 对虾处理同上,取5份100g样品,按料液比1:3加水,分别用(1)60 mL乙醚、(2)30 mL乙醚/30 mL正己烷、(3)60 mL正己烷、(4)30 mL乙醚/30 mL二氯甲烷、(5)60 mL二氯甲烷作萃取剂,SDE萃取6h,品评及检测方法同上。

#### 1.2.3 GC-MS 分析方法

GC条件:色谱柱,Rtx-5ms,30 m×0.25 μm×0.25 mm石英毛细管柱;升温程序,起始温度40℃,保持2 min,然后以3℃/min的升温速度升温到200℃,再以5℃/min的升温速度升温到250℃,汽化室温度250℃,进样量1 μL;载气为He,体积流量0.8 mL/min;分流比10:1。

MS条件:电离方式为EI<sup>+</sup>,电子能量70 eV,灯丝发射电流为200 μA,离子源温度为200℃,接口温度为250℃,质量扫描范围40~350 m/z,未知化合物经NIST 08谱库和Wiley谱库检索定性。

#### 1.2.4 指纹图谱构建方法

以优化后的提取方法得到3份平行样品(分别为样品S1、S2、S3),分别进行GC-MS定性、归一化相对百分含量定量检测,然后以主成分分析法对结果进行统计分析,初步建立指纹图谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SDE 提取方法的优化

以感官评分为依据,对SDE的提取效果料液比、萃取时间和萃取溶剂三个方面进行优化,结果如图1所示。

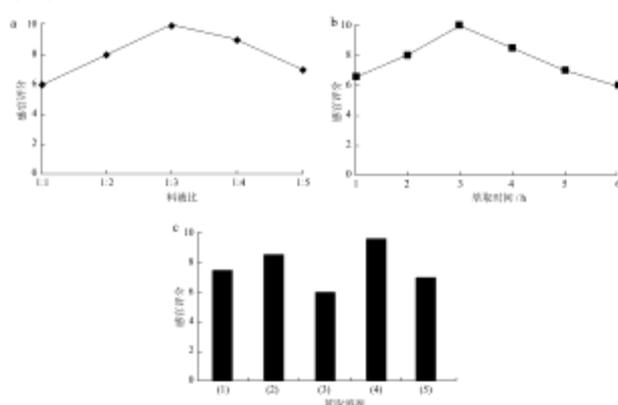


图1 料液比、萃取时间和萃取溶剂与感官评分的关系

Fig.1 Relation of the sensory evaluation score with material liquid ratio, extraction time and extraction solvent

由图1a可知,料液比为1:3时,蒸馏3h时,无论虾味、逼真度还是持久性都是最佳的,感官品评分最高。当料液比低于1:3时,虾精油难以随着水蒸气蒸馏出来,影响香气物质含量;而且水含量过低,

虾糜易于被水蒸气高温蒸熟, 虾糜与水混合液的颜色由初始的青色迅速变成棕红色, 使精油带有熟化味道。当虾糜与水质量比高于 1:3 时, 水的含量越高, 虾精油越易于随着溜出液在液位分离时被水相带走, 影响香气物质含量。由图 1b 可知, 随着蒸馏时间的延长, 虾精油蒸出量也会增加。当蒸馏时间延长到 3 h 时, 虾精油含量达到最高, 虾味最浓, 感官评分达到最高。继续蒸馏, 则溜出液中会含有其他副产物, 影响虾精油的含量及虾的风味。由图 1c 可知, 选择乙醚和二氯甲烷各 30 mL 混合作萃取剂, 虽然乙醚沸点也很低, 也很容易挥发, 但不易带走香气物质, 有利于后面的缩短浓缩时间, 萃取效果很好<sup>[2]</sup>。

## 2.2 提取液的 GC-MS 检测

以最佳 SDE 提取条件得到 3 份平行样品, 进行

GC-MS 分析, 得到分析结果的总离子流色谱图如图 2。

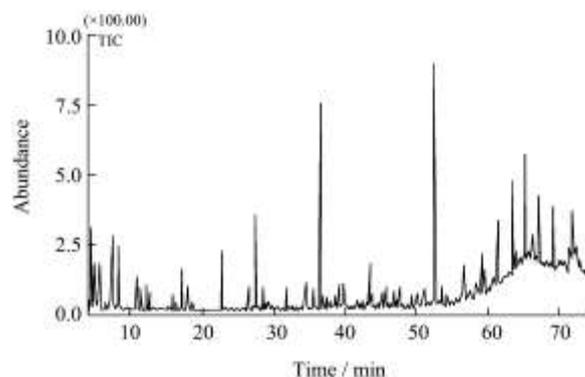


图 2 南美白对虾 SDE 提取液的 GC-MS 总离子流图

Fig.2 GC-MS TIC spectra of volatile components of *P. vannamei* by SDE

将 GC-MS 检测到的挥发性化合物进行分类, 各类化合物的种类及归一化含量如表 1 所示。

表 1 南美白对虾 SDE/GC-MS 实验的挥发性组分种类及含量

Table 1 SDE/GC-MS analysis results of volatile flavor components of *P. vannamei*

| 分类 | 挥发性组分名称          | 含量%   | 香气特征  | 分类 | 挥发性组分名称          | 含量%  | 香气特征      |
|----|------------------|-------|-------|----|------------------|------|-----------|
|    | 十一烷              | 1.63  | 烷烃气味  |    | 1-丁基辛基苯          | 1.03 | -         |
|    | 3,7-二甲基十一烷       | 0.40  | -     |    | 二丁基羟基甲苯          | 2.63 | -         |
|    | 2,4-二甲基十一烷       | 2.72  | 山楂    |    | 1-戊烯-3-醇         | 2.19 | 蘑菇、鱼、脂肪味  |
|    | 十三烷              | 2.67  | 烷烃气味  | 醇类 | 2-乙基己醇           | 0.55 | 温和油脂、玫瑰气味 |
|    | 4,6-二甲基十二烷       | 3.60  | 肉苻蓉   |    | 三十烷醇             | 1.39 | -         |
|    | 2,3,7-三甲基正十烷     | 0.72  | -     | 酚类 | 3-甲基-5-乙基苯酚      | 5.98 | 甜味        |
|    | 十四烷              | 1.02  | 烷烃气味  |    | 2-甲基-4-乙基苯酚      | 2.32 | 甜味        |
|    | 十五烷              | 5.12  | 烷烃气味  |    | 壬酮               | 1.13 | 甜的水果味     |
|    | 十六烷              | 5.91  | 烷烃气味  | 酮类 | (顺,反)3,5-辛二烯-2-酮 | 5.60 | 甜、新鲜、蘑菇味  |
| 烃类 | 2,6,11-三甲基十三烷    | 0.51  | -     |    | (反,反)3,3-辛二烯-2-酮 | 1.88 | 蘑菇、干草、新鲜味 |
|    | 十七烷              | 6.02  | 烷烃气味  |    | 十五烷基乙酸酯          | 0.69 | 果香味       |
|    | 2,6,10-三甲基十五烷    | 1.30  | -     |    | 二丁基邻苯二甲酸酯        | 1.17 | 果仁香气      |
|    | 二十烷              | 15.57 | 烷烃气味  | 酯类 | 乙酸-4-十六烷酯        | 1.65 | 果香味       |
|    | 2,6,10,14-四甲基十六烷 | 3.38  | -     |    | 苯酸-2-甲丙基酯        | 1.80 | -         |
|    | 二十一烷             | 3.99  | 烷烃气味  |    | 丁基苯酸-8-甲丙基酯      | 0.52 | -         |
|    | 8-庚基十七烷          | 0.72  | -     |    | 1,2-二甲基萘         | 0.51 | 煤焦油气味     |
|    | 三十四烷             | 4.02  | 烤烟香气  | 萘类 | 1,5-二甲基萘         | 2.30 | 煤焦油气味     |
|    | 三十碳六烯            | 1.13  | 角鲨烯香气 |    | 2,6-二甲基萘         | 1.26 | 煤焦油气味     |
|    | 四十烷              | 3.96  | -     |    | 2,3-二甲基萘         | 1.01 | 煤焦油气味     |

注：“-”为未检索到；“烷烃气味”指近似无味，随支链和碳原子的增多呈一定气味，文献报道较少。

综合表 1 的 GC-MS 结果可知, 南美白对虾中的挥发性香气成分中, 通过 SDE 提取得到的香气物质主要有烃类、醇类、酚类、酮类、酯类、萘类化合物等, 其中烃类分别为 68.27%、68.05%、67.28%, 酚类分别为 3.53%、4.13%、3.36%, 醇类分别为 8.32%、8.30%、8.13%, 酮类分别为 8.19%、8.61%、8.37%, 酯类分别为 6.44%、5.83%、6.38%, 萘类分别为 5.25、5.08、

6.48%。

在检测到的各类挥发性化合物中, 烃类化合物赋予对虾清香和甜香的气味, 虽然整体含量较高, 但通常阈值较高, 所以对整体风味贡献与含量不成正比。醇类化合物通常由脂肪酸二级氢过氧化物的分解、脂质氧化酶对脂肪酸的作用、脂肪的氧化分解生成, 或由羰基化合物还原生成醇。本实验检测到的 1-戊烯-3-

醇具有似花香气味并且是存在于熟虾中的重要挥发物。酮类化合物贡献于虾肉的甜的花香和果香风味,可能由多不饱和脂肪酸的热氧化或降解、氨基酸降解等产生,(顺,反)3,5-辛二烯-2-酮和(反,反)3,3-辛二烯-2-酮是虾特征香气的重要化合物。酯类化合物通常是脂质代谢生成的羧酸和醇的酯化作用的产物,在虾的肉味特征具有重要风味贡献<sup>[13-15]</sup>,萘类化合物具有煤焦油气味,可能是提取时加热产生的不良气味。

### 2.3 特征挥发性成分指纹图谱初探

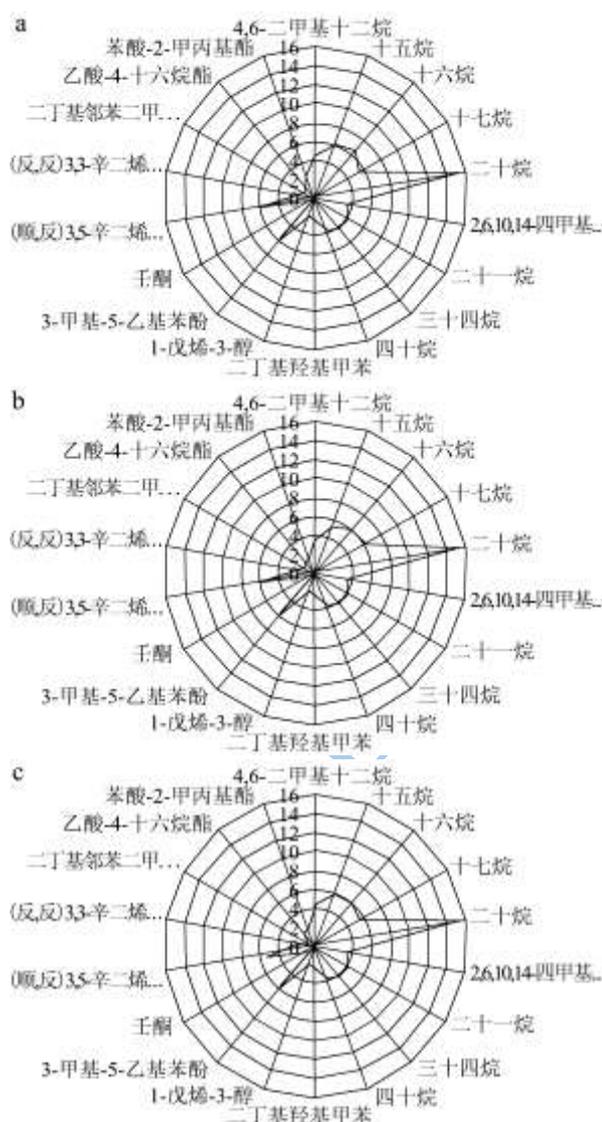


图3 SDE/GC-MS测定的南美白对虾特征性风味指纹图谱

Fig. 3 SDE/GC-MS analysis of volatile flavor components fingerprint of *P. vannamei*

注: a: 样品 S1; b: 样品 S2; c: 样品 S3。

以 SDE/GC-MS 测定的南美白对虾挥发性成分,通过归一化得到相对含量,在此将对风味具有较大贡献的风味成分作成雷达图,得到挥发性成分的轮廓,如图 3 所示。

指纹图谱最早见于中药有效成分的研究,为了探讨一种综合的,可量化的鉴定手段,而采用一定的分析手段,得到能够标示中药药效及其化学特征的色谱图或光谱图,有利于大量信息的凝聚,是一种创新的质量控制方法。对虾中的风味成分种类繁多,对风味的贡献不同。通过 SDE/GC-MS 所得到的 3,5-辛二烯-2-酮、3-甲基-5-乙基苯酚含量高、阈值低,是对虾良好风味的主要贡献物质,而烷烃化合物尽管具有较高的含量,但阈值低,实质上对风味并没有太大贡献。所以,如何有效评价其特征风味,将感官品评与仪器分析相结合,进而描述其风味轮廓,对于对虾风味化学的研究以及食品加工和贮藏,以及能够剖析并进一步模拟对虾的风味,探索其挥发性成分的指纹图谱具有一定的意义。

### 3 结论

本论文基于感官品评与仪器分析结果相结合的原则,对南美白对虾挥发性香气成分的分析、特征性组分的鉴定进行了探讨。首先利用 SDE 方法对南美白对虾的挥发性香气组分进行提取,以感官品评为依据,对提取方法进行了优化。提取后的样品经 GC-MS 进行定性、定量分析,并对检测结果进行讨论,所得到的具体结论如下:

3.1 通过感官品评,得到 SDE 法提取南美白对虾挥发性组分的最优方法,条件是南美白对虾 100 g,料液比 1:3,蒸馏时间 3 h,萃取溶剂为无水乙醚和二氯甲烷各 30 mL 组成的混合溶剂。

3.2 在各类挥发性风味化合物中,4,6-二甲基十二烷、十五烷、十六烷、十七烷、2,6,10,14-四甲基十六烷、二十烷、二十一烷、三十四烷、四十烷、二丁基羟基甲苯是烃类的主要化合物,赋予对虾清甜气味,但属于阈值较高的化合物;1-戊烯-3-醇、3-甲基-5-乙基苯酚、壬酮、(顺,反)3,5-辛二烯-2-酮和(反,反)3,3-辛二烯-2-酮以及酯类化合物都具有较低的阈值,赋予对虾甜味、肉味能良好风味,是南美白对虾中重要的挥发性香气成分。

3.3 通过归一化得到相对含量,但由于风味化合物的阈值不同,所以它们对风味的贡献与其含量不成正比,只有通过嗅觉阈值的测定才能进一步得到南美白对虾香气的特征性风味成分,因此,在此基础上如果能够结合 GC-O 技术得到主要挥发性化合物的阈值,将对风味的检测和准确评价提供更有利的信息。

### 参考文献

[1] 章超桦,解万翠.水产风味化学[M]北京:中国轻工业出版社

- 社,2012  
ZHANG Chao-hua, XIE Wan-cui. Fisheries flavor chemistry [M]. China Light Industry Press, 2012
- [2] Nilesh P, Soottawat B. Effect for ferulic acid on inhibition of polyphenoloxidase and quality changes of Pacific white shrimp (*litopenaeus vannamei*) during iced storage [J]. Food chemistry, 2009, 116(2): 323-331
- [3] Min-Soo Heu, Jin-Soo Kim, Fereidoon Shahidi. Components and nutritional quality of shrimp processing by-products [J]. Food Chemistry, 2003, 82(2): 235-242
- [4] S Rochat, J Egger, A Chaintreau. Strategy for the identification of key odorants: Application to shrimp aroma [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(37): 6424-6432
- [5] 谢建春,孙宝国,郑福平,等.采用同时蒸馏萃取-气相色谱-质谱分析小茴香的挥发性成分[J].食品与发酵工业, 2004,30(12):113-116  
XIE Jian-chun, SUN Bao-guo, ZHENG Fu-ping, et al. Analysis of Volatile Aroma Compounds of *Foeniculum Vulgare* Mill by SDE/GC-MS [J]. Food and Fermentation Industries, 2004, 30(12): 113-116
- [6] 解万翠,杨锡洪,章超桦,等.气味指纹分析技术在虾风味料检测中的应用[J].食品与机械,2011,27(6):119-121  
XIE Wan-cui, YANG Xi-hong, ZHANG Chao-hua, et al. Application of Sensor Array Fingerprint Technology in Flavor Determination of Shrimp Flavorings [J]. Food and Machinery, 2011, 27(6): 119-121
- [7] 文冬梅,卓浩廉,赵谋明,等.烟末中的主要成分及挥发性风味物质测定[J].现代食品科技,2011,27(8): 1025-1028  
WEN Dong-mei, ZHUO Hao-lian, ZHAO Mou-ming, et al. Study on the Major Component and Flavor Compounds of Tobacco Powder [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(8): 1025-1028
- [8] 孟绍凤,虾风味的分析和虾风味基料的制备[D].江南大学,2006  
MENG Shao-feng. Analysis of Shrimp Flavor and Preparation of Shrimp Flavoring Base [J]. Jiang Nan University, 2006
- [9] 刘玉,张佃生,韩敏.指纹图谱应用于啤酒风味物质分析的研究[J].粮油食品科技,2008,6(6):62-64  
LIU Yu, ZHANG Dian-sheng, HAN Min. Study on analyzing the flavor substance in beer by fingerprint spectrum [J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2008, 6(6): 62-64
- [10] 詹雪艳,史新元,段天璇,等.色谱指纹图谱相似度方法的研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2011,17(2):70-73  
ZHAN Xue-yan, SHI Xin-yuan, DUAN Tian-xuan, et al. Study on Chromatography Fingerprint Similarity Algorithms[J]. China Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2011, 17(2): 70-73
- [11] 张丽凤,杨锡洪,解万翠,等.虾头酶解液的 Maillard 反应模式体系探讨[J].食品与机械,2013,29(2):32-36  
ZHANG Li-feng, YANG Xi-hong, XIE Wan-cui, et al. Investigation of Maillard Reaction Model System of Enzymatic Hydrolysis Liquid of Shrimp Head [J]. Food and Machinery, 2013, 29(2): 32-36
- [12] Jon G Wilkes, Eric D Conte, Yongkyoung Kim, et al. Sample preparation for the analysis of flavors and off flavors in foods [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 880(12): 30-33
- [13] Ana I Carrapiso, A Angela Jurdao, Maria L, et al. Odor-active compounds with different aroma characteristics [J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2002, 50 (22): 6453-6458
- [14] Monica Nuzzi, Roberto Lo Scalzo, Armando Testoni, et al. Evaluation of Fruit Aroma Quality: Comparison Between Gas Chromatography-Olfactometry (GC-O) and Odour Activity Value (OAV) Aroma Patterns of Strawberries [J]. Food Anal. Methods, 2008, 1: 270-282
- [15] M C Erickson, M A Bulgarelli, A V A Resurreccion. Sensory differentiation of shrimp using a trained descriptive analysis panel [J]. LWT, 2007, 40: 1774-1783