

海藻等水产品的香气成分分析

ANALYSIS OF FLAVOUR IN SEAFOODS

汪秋安

(中山大学化学系 广州 510275)

水产品中的气味成分的种类很多,且由于水产物不同阶段生理生化变化以及加工、保存方式的不同,使气味成分的研究变得复杂。随着分析技术的进步,现在已获得了许多这方面的信息。下面就海藻等水产食品香气成分的生源、分析方法,以及海藻的重要香气成分进行介绍。

1 水产品中香气形成途径

水产品中香气化合物的生成几乎都是由水产品中有关成分的反应所引起,这些反应可以分为有酶参加的反应和无酶参加的反应。前者还可进一步分为:在生鲜水产品中天然生成香气的反应(生物合成香气),如不饱和脂肪酸的代谢分解和水产品经过人为加工处理后生成香气的反应(加工香气),如水产品加工过程中在脂肪氧合酶作用下的氧化反应生成醛类等。非酶香气生成反应,如水产品在加工烹调过程中的糖类与蛋白质之间发生的美拉德反应(Maillard reaction)以及斯特雷克(Strecker)分解产物^[7]。

水产品中有些香气的形成与陆上动、植物的生源相同或相近^[1,2]。但由于水产品特有的生态环境,使其在香气化合物形成上还具有另外的途径。例如,不饱和脂肪酸如二十碳四烯酸(Arachidonic acid),二十碳五烯酸(Eicosapentaenoic acid),二十二碳六烯酸(Docosahexanoic acid)等是水产物中酶促生化反应产生香气物质的重要来源^[4]。如Eicosapentaenoic acid的代谢过程如图1所示。

藻类(主要是褐藻)中不饱和脂肪酸代谢的另外一条途径,可产生萜烯类的气味化合物(如图2),这些化合物是藻类生物的性引诱物质,可刺激藻类雌、雄配子体的结合,增加受精量,其中起关键作用的化合物4,即反式1-乙烯-2-[(1E,3Z)-己二烯]环丙烷。化合物7,即(+)-(6S)-(1Z-丁烯基)-1,4-环庚二烯的形成途径见文献^[5],研究这类化合物对了解藻类的生殖生态规律具有重要的价值。

藻类等水生植物的气味成分,还可通过氨基酸的代谢而生成。如甲硫醚、丙烯酸及酯类的生成是由蛋氨酸经过二甲基-β丙噻亭中间体,再在酶的作用下而产

生的(如图3)。

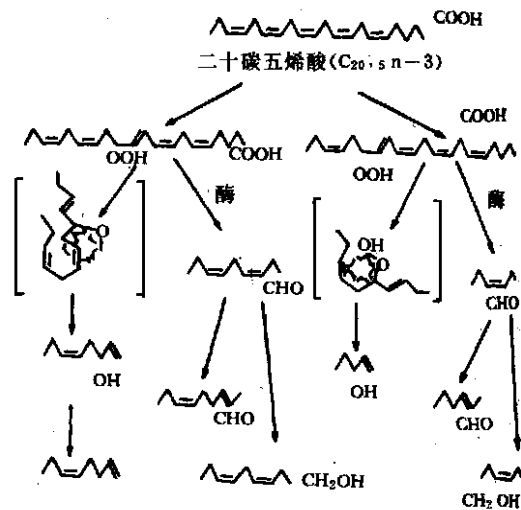


图1 二十碳五烯酸酶促反应生成芳香化合物的途径

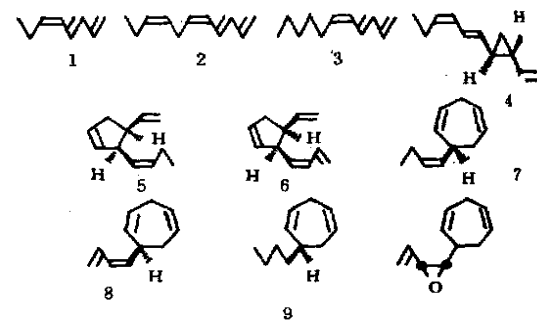


图2 褐藻中释放的性引诱物质

2 水产品香气成分的分析方法

水产品香气成分的分析一般包括样品预处理、香

收稿日期:1996年1月8日

气化合物的采集、浓缩、分离、鉴定(含定量)、综合评价等几个步骤。

采集香气成分前,需要将研究的样品进行研磨、均化、离心、过滤或挤压等预处理,预处理时应避免热、光或空气的氧化,以及由于细胞结构的破坏而发生的酶与前驱体的作用,通常采取的措施是在 CO₂ 或 N₂ 气流中捣碎样品。

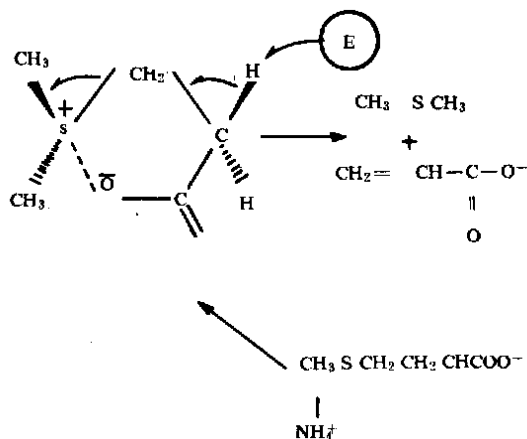


图3 蛋氨酸的酶促分解过程

采集香气成分时,大多利用蒸馏法、萃取法和吸附法。其中蒸汽蒸馏法是采集香味成分最常用的方法^[6](图4)。在蒸馏中产生的挥发性物质被吸附剂所吸附,可用的吸附剂有活性炭、氧化铝、硅胶、分子筛和多孔性聚合物,如 Porapak- α 、Tenax-GC、Chromosorb 100 等。被吸附剂吸住的成分,可用少量溶剂或加热脱附方式,将香气成分分离,再注入 GC-MS 进行分析,还有人开发出了以微波加热放出吸附于活性炭的香气成分装置,可直接将释放物导入气相色谱仪(GC),已应用于干松鱼、烤鱼等的风味分析。

Likens 和 Nickerson 设计的精巧仪器集蒸馏与萃取于一体,常被用来分离样品中的挥发性物质。这种装置称为连续蒸馏萃取法(即 SDE 法)^[3]。它是把样品用水制成浆液,置于一圆底烧瓶中,圆底烧瓶连接在仪器的右侧,以另一烧瓶盛装溶剂,连接于仪器的左侧,两瓶分别加热,水蒸汽和挥发的溶剂同时在仪器中被冷凝下来,水和溶剂不相混溶,在仪器的“U”型管中被分离开,分别流向两侧的烧瓶(图5),结果蒸馏和萃取同时连续进行,并且只需少量的溶剂就可萃取大量的样品。

萃取后除去溶剂通常采用 K-D 浓缩器(见文献[8]),它可浓缩含极易挥发成分的溶液,用该仪器可将数十毫升的溶液浓缩至数毫升甚至几百 μ l。在浓缩时

可加入石蜡基石油作为“保持剂”以减少损失,浓缩的样品,可注入气相色谱进行分析。

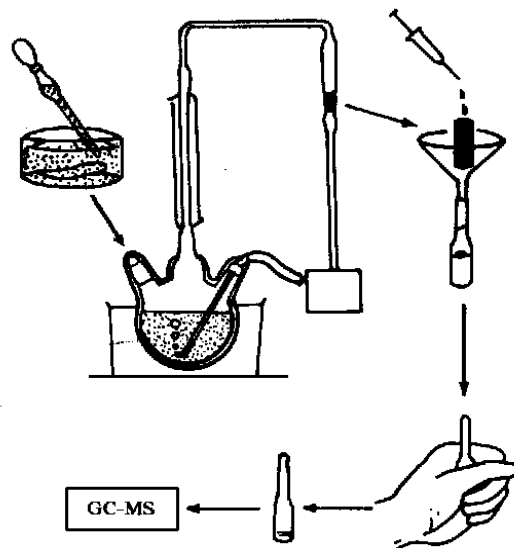


图4 蒸馏吸附分析

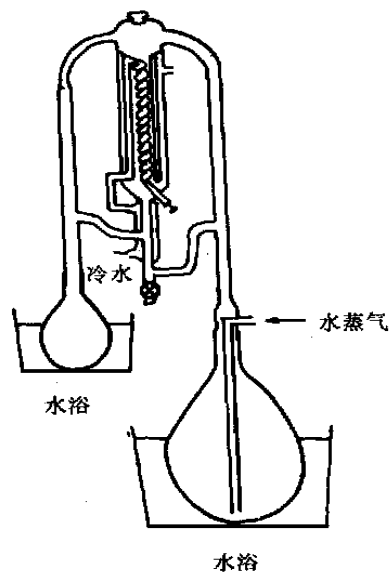


图5 SDE 法装置

对于采集到的香味浓缩物,通常采用气相色谱(GC)鉴定。最先是利用填充管色谱柱来分离,原来改用玻璃毛细管及硅胶毛细管之后,大大提高了香气分析的技术水平,气相色谱仪除检测通常含 C、H、O 化合物外,配以不同的检测器,可检测含其他元素的化合

物,如FPD(S.P原子)、HECD(S.N.卤原子)、TSD(N原子)、NPD(N.P原子)、ECD(卤原子)等。气相色谱与质谱仪联用(GC-MS)是鉴定化合物结构的重要设备。计算机化的GC-MS系统,可对GC检出物进行质谱分析,并将所有信息贮存于电脑内,只需几小时就可

把一个复杂的混合物分析完毕。近几年,超临界流体色谱与质谱的联用(SFC-MS),它可以使水产品中挥发性成分和非挥发性成分的分析同时进行,并且快速、精确,成为具有发展前景的微量分析的重要手段之一。

表1 褐藻类的香气化合物组成

化合物	相对保留时间(m in) RRT	GC 峰面积(%)			
		狭叶海带 (<i>L. angustata</i>)	海带 (<i>L. japonica</i>)	两栖藻 (<i>C. costata</i>)	翅藻 (<i>A. crassitida</i>)
己醛	22.26	0.07	0.05	0.15	/
(E)-2-己烯醛	26.67	0.08	0.13	0.14	1.09
(Z)-3-己烯醛	28.01	0.06	/	/	0.07
(E)-3-己烯醇	28.62	/	/	/	0.90
(E)-2-己烯醇	29.54	/	0.07	/	/
己醇	29.79	0.80	0.03	/	0.28
庚醛	31.95	/	0.06	/	0.24
(E)-2-庚烯醛	38.26	0.05	/	0.10	/
1-辛烯-3-酮	40.61	0.38	/	0.29	/
1-辛烯-3-醇	41.67	2.75	0.05	1.17	1.68
(E,E)-2,4-庚二烯醛	43.94	0.10	0.07	0.38	0.31
丁基苯	45.75	3.51	0.03	0.12	/
(E)-2-辛烯醛	49.78	0.60	0.10	0.93	0.24
(E)-2-辛烯醇	52.05	0.07	0.05	1.43	1.01
(E,E)-2,4-辛烯醛	56.69	/	0.02	0.09	/
(E,E)-2,6-壬二烯醛	61.89	2.30	0.18	0.53	17.26
(E)-2-壬烯醛	62.00	8.61	0.19	0.71	1.11
(E,Z)-2,6-壬二烯醛	63.40	1.87	/	/	1.11
(E)-2-壬烯醇	63.87	5.86	/	/	/
α -萜品醇	66.50	/	0.04	/	/
(E,E)-2,4-壬二烯醛	67.94	0.07	/	/	/
苯并噻唑	69.53	0.28	/	/	/
β -环宁柠檬醛	71.10	/	0.06	0.35	0.25
(E,Z)-2,4-癸二烯醛	79.86	0.42	/	0.25	/
(E,E)-2,4-癸二烯醛	79.29	1.19	0.13	1.83	0.67
γ -壬内酯	83.81	0.07	/	/	/
十二烷醛	89.33	0.20	/	/	/
β -紫罗兰酮	97.37	1.16	0.66	3.87	2.27
十三烷醛	99.41	2.46	/	1.61	/
十五烷	100.00	0.59	0.45	0.22	/
十三烷醇	102.38	0.31	/	0.24	0.18
表立方烯醇	111.48	/	0.05	/	/
立方烯醇	113.47	8.79	16.10	3.16	1.61
α -杜松烯醇	114.07	0.93	/	0.17	/
十五烷醛	118.23	/	/	/	0.41
肉豆蔻酸	123.57	11.34	38.40	30.70	17.68
邻苯二甲醇二丁酯	142.37	2.30	0.99	0.56	0.39
ω -十六烯酸	145.15	0.91	3.10	1.28	/
棕榈酸	146.55	2.77	10.79	5.22	3.41
植醇	172.54	0.84	2.12	2.20	2.12
油酸	183.58	0.55	/	2.49	/

表 2 绿藻类的香气化合物组成

化合物	保留时间 (R·T)min	GC 峰面积(%)			
		孔石莼 (<i>Ulva pertusa</i>) (日本山口县产)	孔石莼 (<i>Ulva pertusa</i>) (日本德岛县产)	条浒苔 (<i>Enteromorpha</i> (<i>Clathrata</i>))	礁膜 (<i>Monostroma</i> <i>nitidum</i>)
丁基苯	21.70	0.86	0.12	/	/
E-2-辛烯醛	23.64	0.24	/	/	/
C ₁₁ H ₁₉	27.58	0.29	/	/	/
E-2-壬烯醛	29.39	0.13	/	/	/
苯并噻唑	33.03	0.51	0.44	/	/
2,4,7-葵三烯醛	35.00	/	/	3.42	15.28
2E,4Z-葵二烯醛	36.55	0.55	微量	/	/
2E,4E-葵二烯醛	37.68	2.73	0.79	/	/
十四烷	42.91	0.14	0.13	/	/
α-紫罗兰酮	43.57	0.76	微量	/	/
β-紫罗兰酮	46.23	3.04	0.61	1.32	9.09
十三烷醛	47.13	1.54	1.21	1.30	2.78
十五烷	/	/	/	0.26	11.89
二氢猕猴桃碱内酯	47.94	0.93	0.17	0.28	/
十四烷醛	51.62	0.95	1.23	0.99	/
立方烯醇	52.94	/	/	5.11	4.22
Z-7-十七烯	55.11	8.81	3.91	21.78	/
正十五烷醛	55.95	7.60	15.79	9.12	/
7,10,13-十六三烯	59.18	1.22	/	/	/
6,10,14-三甲基十五烷-2-酮	62.55	1.12	1.55	0.34	/
8,11-十七二烯二醛	64.27	1.19	4.23	/	/
8,11,14-十七三烯醛	64.55	8.15	11.48	5.38	/
十七烷醛	64.92	3.77	4.57	2.61	/
植醇	82.45	5.23	17.31	1.12	1.99

以上所述对香气成分的分析方法,同样也适用于对水产品中不良气味的分析监测。

3 海藻的香气成分

生镁食用海藻(褐藻类)的精油成分如表 1, 2。

参考文献

- [1] 李 和等,1992. 食品香料化学. 中国轻工业出版社, 81 ~ 85.
- [2] 汪秋安,1994. 香精香料化妆品 2: 42~ 45.
- [3] H· 马斯著,1989. 芳香物质研究手册. 轻工业出版社, 26~ 29.
- [4] 石 茂树,1989. 香料 163: 107~ 115.
- [5] 原忠彦,1993. 化学と生物 31(10): 676~ 681.
- [6] 原忠彦,1994. 化学 49(5): 320~ 321.
- [7] Michael Tyrrell, 1995. *Perfumer and Flavorists* 20 (1): 13-18.
- [8] Hiralet al., 1989. *Food Technology* 11: 100-104.
- [9] Kajiwara, T., 1988. *J. Food Sci.* 53(3): 960-962.