

应用顶空-固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术分析传统锦州虾酱中挥发性物质

李莹¹, 吕欣然¹, 马欢欢¹, 缪璐欢¹, 杜静芳¹, 白凤翎*, 徐永霞¹, 季广仁², 励建荣¹

1(渤海大学 食品科学研究院, 辽宁省食品安全重点实验室, 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术
国家地方联合工程研究中心, 辽宁 锦州, 121013) 2(锦州笔架山食品有限公司, 辽宁 锦州, 121007)

摘 要 传统锦州虾酱是以白虾和乌虾为原料, 在高盐条件下经长时间发酵形成海产风味食品。采用 HP-SPME/GC-MS 结合保留指数方法分析虾酱中的挥发性物质, 并对萃取条件进行优化。从 DVB/PDMS、CAR/PDMS 和 DVB/CAR/PDMS 筛选出最佳萃取头, 同时采用正交试验优化 SPME 参数条件, 确定适宜萃取条件为 75 μm CAR/PDMS 萃取头, 样品质量为 5.0 g, 萃取温度为 70 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间为 50 min。对虾酱的风味物质分析得到 44 种挥发性物质, 分别为醛类、酮类、酯类、酸类、酚类、烷烃类、吡嗪类和其他化合物。其中白虾虾酱主要呈香物质是醛类、吡嗪类和酚类等低阈值化合物, 3-甲基丙醛、四甲基吡嗪和吲哚可能是白虾虾酱有别于乌虾虾酱的特有风味物质。乌虾虾酱主要呈香物质是醛类、酯类、酸类和酚类等低阈值化合物, 酸类化合物是乌虾虾酱有别于白虾虾酱特有的风味物质, 酯类化合物也可能是乌虾虾酱中风味物质的增味剂。

关键词 传统锦州虾酱; 挥发性物质; 顶空-固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME); 气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry); 保留指数

虾酱是我国沿海地区常用的传统调味料之一, 全国科学技术名词审定委员会将其定义为“毛虾等小型虾类经腌制、捣碎、发酵制成的糊状食品”^[1]。在泰国、马来西亚、新加坡、印尼、菲律宾、日本和韩国等亚洲国家, 虾酱是居民饮食中十分重要的佐餐食品, 可以作为菜肴的调味剂, 以及较广的消费群体及市场^[2]。每年清明至立夏时节, 传统锦州虾酱以渤海产的新鲜白虾和乌虾为原料, 添加 25% ~ 30% 的食盐腌渍, 经过 2 ~ 3 年的长期发酵过程, 形成风味独特的地方名优产品。虾酱等海产调味品在发酵过程中产生醇类、醛类、酮类、酯类、链烷、链烯、呋喃、吡嗪、吡咯类、芳香族化合物以及一些含硫化合物等^[3], 这些化合物不仅综合赋予产品所特有的风味, 而且对其品质起到决定性的烘托作用。例如, 虾酱具有独特烤香味的主要挥发性物质则是吡嗪类的含氮杂环化合物, 鱼酱中的醛类、醇类和酯类风味物质赋予产品以肉香和奶酪香气。CHA 等^[4]从传统发酵鱼酱、虾酱中检测出多达 155 种挥发性物质, 其中包括醛类、酮

类、醇类、酯类、芳烃类、含氮和含硫化合物等挥发性物质, 一些特征性含氮杂环化合物如吡嗪主要存在虾酱中。

固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)是集采样、萃取、浓缩于一体的新型萃取分离技术, 既弥补了传统萃取方法的操作繁琐, 使用有机溶剂和易发生热反应等不足, 同时又具有样品用量少、重现性好、精度高、检测限低等优点, 因此 SPME 在食品行业的应用越来越广泛^[5-6]。EDIRISINGHE 等^[7]采用 SPME 与 GC-MS 联用技术分析了黄鳍金枪鱼在贮藏过程中的挥发性风味物质变化, 结果表明, 新鲜鱼中的己醛和壬酮含量较高, 3-甲基-1-丁醇和十五烷的含量与鱼的品质有关。FENG 等^[8]采用 SPME-GC-MS 技术分析了高盐液态发酵酱油和低盐液态发酵酱油的风味物质, 结果表明, 高盐液态发酵酱油中乙醇、3-甲基-1-丁醇、苯乙醛、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-乙烯苯酚和 3-甲硫基丙醛是主要呈香物质, 低盐液态发酵酱油中异缬草醛、苯乙醛和丙酸乙酯是主要呈香物质。

本文以传统锦州虾酱为研究对象, 利用 HP-SPME 技术萃取样品中的挥发性物质, 应用 GC-MS 结合保留指数(retention indices, RI)分析虾酱中挥发性物质种类与构成, 探究虾酱产品中的主要风味物质。

第一作者: 硕士研究生(白凤翎教授为通讯作者, E-mail: baifengling@163.com)。

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划课题(No. 2012BAD29B06);

辽宁省高等学校创新团队课题(No. LT2014024)

收稿日期: 2015-07-10, 改回日期: 2016-04-08

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

虾酱样品:分别采取锦州笔架山食品公司发酵缸中的白虾虾酱和乌虾虾酱,发酵时间为1年,每种样品来自5个缸距离表面30 cm的中间部分,垂直采取,样品保存于带盖玻璃瓶中,4℃冷藏。测定前采用缩分法至25 g,备用。

试剂: $C_8 \sim C_{20}$ 正构混标烷烃标准品,2,4,6-三甲基吡啶,美国Sigma公司;饱和NaCl溶液。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890N/5759 气质联用(GC-MS)仪,美国Agilent公司;固相微萃取装置和20.0 mL顶空钳口样品瓶,美国Supelco公司;65 μm PDMS/DVB,75 μm CAR/PDMS,50/30 μm DVB/CAR/PDMS,美国Supelco公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品处理

将5.0 g虾酱样品和3.0 mL饱和NaCl溶液加入20.0 mL的顶空瓶中,加入微型磁力搅拌子,用聚四氟乙烯隔垫密封,置于固相微萃取工作台上。将老化好的萃取头插入样品瓶顶空部分,推出纤维头进行萃取,萃取完成后,缩回纤维头,迅速插入气相色谱仪进样口,解吸5 min。

1.3.2 固相微萃取头筛选

为获得虾酱挥发性物质固相微萃取的优化条件,对3种萃取头DVB/PDMS、CAR/PDMS和DVB/CAR/PDMS进行选择,并利用一组正交试验进行分析,因素水平如表1所示。

表1 虾酱挥发性物质萃取优化正交试验因素水平表
Table 1 Orthogonal factor level table of optimization the extraction conditions with volatile compounds of shrimp paste

水平	因素		
	A(样品质量)/g	B(萃取温度)/℃	C(萃取时间)/min
1	3.0	70	30
2	4.0	60	40
3	5.0	50	50

1.3.3 气相色谱质谱联用分析

气相色谱条件:HP-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度为250℃;载气为He,流速1.0 mL/min;不分流模式进样;程序升温:柱初温40℃,保持2 min,以5℃/min升至120℃,保持

1 min,再以12℃/min升至250℃并保持10 min。

质谱条件:色谱-质谱接口温度280℃,离子源温度230℃,四极杆温度150℃;离子化方式:EI;电子能量70 eV;质量扫描范围30~550 m/z。

1.3.4 虾酱中挥发性成分的定性及浓度

将各色谱峰对应的质谱图与计算机标准谱库Nist11/Wiley 7.0进行初步检索,结合保留指数对样品中挥发性成分进行定性分析。依据VANDENDOOL^[9]的方法测定的挥发性物质的保留指数,并于Standard Reference Data内对其进行相应的RI值检索。在萃取时添加50 μL 1 000 mg/L的2,4,6-三甲基吡啶作为内标,测定挥发性成分的浓度。

1.4 数据处理

利用SPSS19.0软件对虾酱中挥发性物质测定结果进行分析,用Origin8.0进行数据处理和绘图。

2 结果与分析

2.1 萃取头筛选

使用不同萃取头提取白虾虾酱中挥发性成分的峰面积和种类数如图1所示。

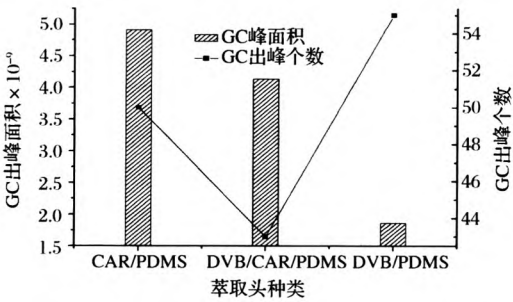


图1 不同萃取头萃取挥发性物质的总峰面积和出峰个数比较

Fig. 1 Total peak area and numbers of volatile components in shrimp paste extracted by different fibers

由图1可以看出,萃取挥发性物质总峰面积最大的是CAR/PDMS,达到 $4\,910.52 \times 10^6$,其次是DVB/CAR/PDMS,总峰面积为 $4\,134.09 \times 10^6$,最少的是DVB/PDMS,仅达到 $1\,859.04 \times 10^6$ 。萃取挥发性物质出峰个数最多的是DVB/PDMS,达到55个,其次是CAR/PDMS,得到50个峰,DVB/CAR/PDMS提取的物质最少,仅有43个峰。因此,将总峰面积以及出峰个数结合考虑,选择CAR/PDMS萃取头。

2.2 虾酱挥发性物质萃取正交试验

采用 $L_9(3^4)$ 正交试验设计,确定SPME萃取虾酱挥发性物质的较佳参数。选择样品质量(A)、萃取

温度(B)和萃取时间(C)三个因素,以挥发性物质的总峰面积和种类数为指标,结果见表2。

表2 虾酱挥发性物质萃取优化正交试验结果
Table 2 Analysis of orthogonal of optimal extraction conditions with volatile compounds of shrimp paste

序号	A	B	C	D (空列)	总峰面积 × 10 ⁻⁶	峰数
1	1	1	1	1	1 548.64	38
2	1	2	2	2	1 996.99	38
3	1	3	3	3	1 742.09	41
4	2	1	2	3	2 328.04	40
5	2	2	3	1	2 555.88	45
6	2	3	1	2	1 182.53	26
7	3	1	3	2	3 035.75	56
8	3	2	1	3	1 699.92	38
9	3	3	2	1	1 560.62	28
K ₁	1 762.57	2 304.14	1 477.03	1 888.38		
K ₂	2 022.15	2 084.66	1 961.88	2 071.76		
K ₃	2 098.76	1 495.08	2 444.57	1 923.35		
R	336.19	809.06	967.54	129.38		
水平	A3	B1	C3			
k ₁	39	44.7	34	37		
k ₂	37	40.3	35.3	40		
k ₃	40.7	31.7	47.3	39.7		
R	3.7	13	13.3	3		
水平	A3	B1	C3			

由表2可知,以虾酱中挥发性物质的总峰面积和出峰个数为评价指标,影响分析结果的主次顺序均为C>B>A,即萃取时间为最主要的影响因素,其次为

萃取温度,样品质量的影响远小于二者,与空列的结果相近。其中,A₃B₁C₃为提取挥发性物质的最佳组合,优化条件为样品质量为5.0 g,萃取温度为70℃,萃取时间为50 min。

采用优化的萃取条件分析虾酱风味物质的气-质联用总离子流色谱图如图2所示。

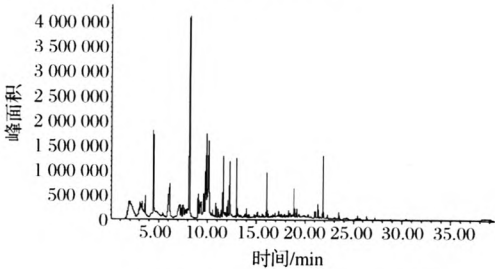


图2 白虾虾酱风味物质的气-质联用总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of flavor compounds components in white shrimp paste

从图2中可以看出,虾酱中主要挥发性物质流出时间在1分20秒至24分区间,其中在1 min 20 s至13 min 15 s期间为出峰密集区,表明虾酱中复杂多样的风味物质使用该优化条件下获得很好的分离效果。

2.3 虾酱中的挥发性物质成分

不同种类虾酱鉴定出的挥发性成分及其相对含量见表3。共检测出44种挥发性物质。在白虾和乌虾虾酱中分别检测出31种和32种挥发性物质。主要包括醛类、酮类、酯类、酸类、酚类、烷烃类和吡嗪类化合物。两者均含有的挥发性物质有18种。

表3 虾酱中挥发性物质成分的浓度

Table 3 Concentrations and odour descriptions of volatiles detected in different shrimp pastes

类别	名称	英文	保留时间 (RT)/min	RI _{exp}	RI _{lit}	匹配 度/%	浓度/(μg·g ⁻¹)	
							白虾	乌虾
醛类	庚醛	heptanal	7.701	896	901 ^[14]	80	0.708	1.006
	3-甲硫基丙醛	3-(methylthio) propanal	7.828	902	911 ^[15]	95	2.327	—
	苯甲醛	benzaldehyde	9.074	957	959 ^[16]	95	11.252	18.942
	苯乙醛	benzeneacetaldehyde	10.850	1 039	1 049 ^[14]	93	20.119	12.941
	壬醛	nonanal	12.050	1 097	1102 ^[16]	90	2.665	2.222
	2-苯基丙烯醛	2-phenylpropenal	13.123	1 152	1 152 ^[17]	74	1.557	2.138
	癸醛	decanal	13.988	1 197	1 200 ^[14]	89	2.016	2.572
	2-庚酮	2-heptanone	7.505	888	889 ^[18]	76	—	11.329
酮类	苯乙酮	acetophenone	11.335	1 063	1 066 ^[18]	73	1.158	1.927
	2-壬酮	2-nonanone	11.808	1 085	1 095 ^[15]	76	—	3.635
	异佛尔酮	isophorone	12.454	1 117	1 118 ^[18]	74	2.155	5.184
	2-癸酮	2-decanone	13.746	1 184	1 191 ^[19]	81	—	2.411
	香叶基丙酮	(E)-6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one	18.211	1 443	1 453 ^[18]	91	0.701	—
酯类	乙酸苯酯	acetic acid, phenyl ester	11.208	1 057	/	75	0.819	—
	己二酸二甲酯	hexanedioic acid, dimethyl ester	14.680	1 235	/	91	1.511	3.056
	甲酸二十一酯	1-heneicosylformate	16.838	1 359	/	76	—	2.609

续表 3

类别	名称	英文	保留时间 (RT)/min	RI _{exp}	RI _{lit}	匹配 度/%	浓度/(μg·g ⁻¹)	
							白虾	乌虾
酸类	乙酸三十酯	triacontyl acetate	19.849	1 549	/	93	—	6.602
	十四酸乙酯	tetradecanoic acid, ethyl ester	23.079	1 689	1 793 ^[18]	94	—	0.729
	棕榈酸乙酯	hexadecanoic acid, ethyl ester	25.582	1 972	1 978 ^[20]	81	0.983	—
	3-甲基丁酸	3-methylbutanoic acid	7.8629	903	901 ^[21]	83	—	3.944
	2-甲基丁酸	2-methylbutanoic acid	8.058	911	894 ^[22]	82	—	8.291
酚类	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	19.134	1 501	1 513 ^[23]	94	3.194	4.908
烷烃类	十一烷	undecane	11.946	1 092	1 100 ^[24]	94	—	3.097
	3-甲基十一烷	3-Methyl undecane	13.308	1 162	1 171 ^[24]	86	—	2.380
	十二烷	Dodecane	13.861	1 190	1 200	95	2.755	4.010
	2,4-二甲基十一烷	2,4-dimethylundecane	14.057	1 201	/	78	0.325	—
	2,6-二甲基十一烷	2,6-dimethylundecane	14.115	1 204	/	93	0.992	2.162
	5-丙基癸烷	5-propyldecane	14.853	1 245	/	84	0.899	—
	4-甲基十二烷	4-methyldodecane	14.923	1 249	1 259 ^[24]	80	1.299	1.507
	十三烷	tridecane	15.638	1 289	1 300	96	—	4.765
	2,6,11-三甲基十二烷	2,6,11-trimethyldodecane	16.942	1 365	/	80	0.705	—
	正十四烷	tetradecane	17.311	1387	/	96	1.438	6.293
	2,6-二甲基吡嗪	2,6-dimethylpyrazine	8.047	911	912 ^[25]	78	2.962	2.933
	吡嗪类 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine	11.577	1 074	1 082 ^[25]	87	3.352	4.140
	四甲基吡嗪	tetramethylpyrazine	11.762	1 083	1 086 ^[26]	83	9.311	—
	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	2,3,5-trimethyl-6-ethylpyrazine	13.182	1 156	/	90	3.613	—
	二甲基三硫醚	dimethyl trisulfide	9.235	965	956 ^[15]	95	6.115	11.504
其他类	苯乙醇	phenylethyl Alcohol	12.281	1 109	1 114 ^[14]	93	2.281	12.110
	氰化苄	benzyl nitrile	12.774	1 134	1 140 ^[18]	83	—	1.382
	萘	naphthalene	13.665	1 180	1 178 ^[27]	95	1.192	1.632
	1,2-环氧十八烷	1,2-epoxyoctadecane	14.600	1 231	/	79	—	2.175
	吲哚	Indole	15.684	1 291	1 294 ^[25]	93	8.151	—
	1-氯二十二烷	1-chlorodocosane	21.083	1 617	/	82	0.832	—
	1-氯二十七烷	1-chloroheptacosane	23.137	1691	/	93	0.335	—

注:RI_{exp}:测量的保留指数;RI_{lit}:参考文献的保留指数。

2.3.1 羰基化合物

羰基化合物包括醛类和酮类物质,由于其阈值较低,给予清香、果香和坚果香的芳香特质^[10],在产品气味特征中起着重要的作用。醛类是虾酱主要的挥发性物质之一,共检测到7种醛类化合物,其中白虾虾酱中检测出7种,占总挥发性成分的41.59%,乌虾虾酱中检测出6种,占总挥发性成分的25.77%。白虾和乌虾虾酱中含量最高的分别是苯乙醛和苯甲醛,浓度为20.12 μg/g和18.94 μg/g。苯乙醛呈现强烈的风信子香气和绿叶似的清香香气^[11],苯甲醛具有强烈的杏仁气息。3-甲硫基丙醛在乌虾虾酱中未检测出,可能是区别于白虾虾酱的特征风味之一,其具有肉香和马铃薯香^[12]。庚醛具有水果香味,壬醛具有青草香和油炸香味,癸醛具有脂肪味和柑橘味^[11]。

酮类物质可能是由不饱和脂肪酸氧化产生的,由于其阈值较高,往往具有花香和果香,对产品的气味起增强作用。虾酱中共检测到6种酮类化合物,其中

白虾虾酱中检测出3种,占总挥发性成分的4.10%,乌虾虾酱中检测出5种,占总挥发性成分的15.84%。两者中均检测到异氟尔酮具有薄荷香和樟脑香^[11]。2-庚酮具有梨香味;2-壬酮具有脂肪味和焦糖味;香叶基丙酮具有果香味、蜡味和木香味^[11]。

2.3.2 酯类和酸类化合物

酯类化合物是由低级饱和脂肪酸和饱和脂肪醇形成的酯,可以赋予产品水果的香气^[11]。在虾酱中共检测到6种酯类化合物,其中白虾虾酱中检测出3种,占总挥发性成分的3.39%,乌虾虾酱中检测出6种,占总挥发性成分的13.23%。两者中均检测到己二酸二甲酯,具有新鲜的果香和青草的香气^[11]。

在乌虾虾酱中检测到2种酸类物质,占总挥发性成分的7.92%,3-甲基丁酸具有腰果香和干酪,2-甲基丁酸是广泛存在于水果中的天然香气物质,在极度稀释时有水果香气和干酪味。在白虾虾酱中未检测到酸类物质,说明酸类物质是乌虾虾酱区别于白虾虾酱特有的风味物质。

2.3.3 酚类化合物

酚类物质的香气活性强、特征明显,对虾酱丰满的风味有较大的贡献,具有典型的酱香。与豆酱相似,虾酱在加热过程中酚类和醛类物质都会增加,因此,加热对改善虾酱的风味也有好处。在白虾和乌虾虾酱中均检测到 2,4-二叔丁基苯酚,分别占总挥发性成分的 3.26% 和 3.17%,其在两者中呈酱香^[12]。

2.3.4 烷烃类化合物

烷烃类物质可能源于脂肪酸烷氧自由基的均裂^[13]。虾酱中检测到的烷烃类主要为长链脂肪烃类物质,共检测到 10 种烷烃类化合物,其中白虾虾酱中检测出 7 种,占总挥发性成分的 8.54%,乌虾虾酱中检测出 7 种,占总挥发性成分的 15.67%。研究发现,碳原子数在 6~19 之间的烷烃存在于甲壳类和鱼类的挥发物中,但由于阈值较高对整体风味贡献不大^[12]。

2.3.5 吡嗪类化合物

吡嗪类化合物是脂肪氧化产物参与美拉德反应的产物,主要体现烤香和肉香,既是新鲜虾肉中主要的挥发性物质,也是酱类物质的特征性物质^[10,12]。共检测到 4 种吡嗪类化合物,其中白虾虾酱中检测出 4 种,占总挥发性成分的 19.54%,乌虾虾酱中检测出 2 种,占总挥发性成分的 4.58%。两者中均检测到 2,6-二甲基吡嗪和 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪,这 2 种物质可能是虾酱中均有的呈香物质,2,6-二甲基吡嗪具有油炸薯条香。其中白虾虾酱中四甲基吡嗪浓度最高为 9.31 $\mu\text{g/g}$,具有特有的酱油香,可推断该物质是白虾虾酱区别于乌虾虾酱的特有风味物质。

2.3.6 其他类化合物

其他类化合物中包括二甲基三硫醚、苯乙醇、萘、氰化苄、吲哚等 8 种挥发性物质,其中白虾虾酱中检测出 6 种,占总挥发性成分的 19.20%,乌虾虾酱中检测出 5 种,占总挥发性成分的 18.64%。两者中均检测到二甲基三硫醚、苯乙醇和萘,可能是虾酱产品的基础风味。白虾虾酱中吲哚浓度较高,由于其阈值较低,可推测是白虾虾酱特征性风味物质,其主要存在于天然花油中,呈现花香。乌虾虾酱中苯乙醇含量较高,具有蜂蜜味和玫瑰花香^[11]。

综上所述,虾酱中的主要呈香物质是醛类、吡嗪类、酯类、酸类和酚类等化合物。GIRI 等^[28]研究了豆酱、鱼酱、鱼露和黄豆酱油等产品中的挥发性物质,结果表明,总共检测到 123 种挥发性物质,包括醛类、酮类、酯类、醇类、呋喃类、酸类、芳香族、含硫和含氮化合物等,本研究中虾酱的挥发性成分与其相类似。

其中白虾虾酱主要呈香物质是醛类、吡嗪类和酚类等低阈值化合物,3-甲硫基丙醛、四甲基吡嗪和吲哚可能是白虾虾酱区别于乌虾虾酱的特有风味物质。乌虾虾酱主要呈香物质醛类、酯类、酸类和酚类等低阈值化合物,酸类化合物是乌虾虾酱区别于白虾虾酱特有的风味物质,酯类化合物也可能是乌虾虾酱中风味物质的增强剂。GIRI 等^[29]研究发现,2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、3-甲硫基丙醛、乙酸异戊酯、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、2,3-丁二酮、3-甲基丁酸乙酯、3-甲基-1-丁醇、己酸乙酯、1-辛烯-3-醇、庚醇、庚醛和 2-十一烷酮等低阈值高气味活跃值化合物是鱼酱产品中主要的呈香物质。

3 结论

从 DVB/PDMS、CAR/PDMS 和 DVB/CAR/PDMS 筛选出最佳萃取头,其中 CAR/PDMS 萃取头对虾酱挥发性物质吸收较好,因此,选取 CAR/PDMS 萃取头用于虾酱挥发性物质成分的萃取。根据正交试验分析,确定萃取条件为样品质量 5.0 g,萃取温度 70 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间 50 min。2 种虾酱中共检测出 44 种挥发性物质。在白虾和乌虾虾酱中分别检测出 31 和 32 种挥发性物质。主要包括醛类、酮类、酯类、酸类、酚类、烷烃类和吡嗪类化合物。其中白虾虾酱主要呈香物质是醛类、吡嗪类和酚类等低阈值化合物,3-甲硫基丙醛、四甲基吡嗪和吲哚可能是白虾虾酱区别于乌虾虾酱的特有风味物质。乌虾虾酱主要呈香物质醛类、酯类、酸类和酚类等低阈值化合物,酸类化合物是乌虾虾酱区别于白虾虾酱特有的风味物质,酯类化合物也可能是乌虾虾酱中风味物质的增味剂。

参 考 文 献

- [1] 康宪,戴萍,林捷,等. 传统虾酱生产技术的研究进展[J]. 中国酿造, 2013, 32(9):21-23.
- [2] 孙国勇,左映平. 虾酱发酵技术及研究进展[J]. 中国调味品, 2013, 38(1):60-62.
- [3] 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, 90(4):280-284.
- [4] CHA Y J, CADWALLADER K R. Volatile components in salt-fermented fish and shrimp pastes[J]. Journal of Food Science, 1995, 60(1):19-24.
- [5] 徐溢,付钰洁. 固相微萃取萃取头制备技术及试验方法的进展[J]. 色谱, 2004, 22(5):528-534.
- [6] STASHENKO E E, MARTÍNEZ J R. Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-

- phase micro-extraction [J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2007, 70(2): 235 – 242.
- [7] EDIRISINGHE R K B, GRAHAM A J, TAYLOR S J. Characterization of the volatiles of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) during storage by solid phase microextraction and GC-MS and their relationship to fish quality parameters [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2007, 42(10): 1 139 – 1 147.
- [8] FENG Y, CAI Y, SU G, et al. Evaluation of aroma differences between high-salt liquid-state fermentation and low-salt solid-state fermentation soy sauces from China [J]. *Food Chemistry*, 2014, 145(15): 126 – 134.
- [9] VAN DEN DOOL H, KRATZ P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1963, 11(c): 463 – 471.
- [10] SHAHIDI F. 肉制品与水产品的风味[M]. 李洁, 朱国斌, 译. 北京: 轻工业出版社, 2001:154 – 155.
- [11] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009:134,143.
- [12] 田怀香, 王彰, 许时婴. GC-O 法鉴别金华火腿中的风味活性物质 [J]. *食品与发酵工业*, 2004, 30(12): 117 – 123.
- [13] 徐永霞, 刘滢, 仪淑敏. 大菱鲆鱼体不同部位的挥发性成分分析 [J]. *中国食品学报*, 2014, 14(6): 236 – 243.
- [14] ASUMING W A, BEAUCHAMP P S, DESCALZO J T, et al. Essential oil composition of four *Lomatium* Raf. species and their chemotaxonomy [J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2005, 33(1): 17 – 26.
- [15] BONAÏTI C, IRLINGER F, SPINNER H E, et al. An iterative sensory procedure to select odor-active associations in complex consortia of microorganisms: application to the construction of a cheese model [J]. *Journal of Dairy Science*, 2005, 88(5): 1 671 – 1 684.
- [16] GRUJIC-JOVANOVI S, SKALTSA H D, MARIN P, et al. Composition and antibacterial activity of the essential oil of six *Stachys* species from Serbia [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2004, 19(2): 139 – 144.
- [17] KIM J S, CHUNG H Y. GC-MS analysis of the volatile components in dried boxthorn (*Lycium chinensis*) fruit [J]. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2009, 52(5): 516 – 524.
- [18] PINO J A, MESA J, MUÑOZ Y, et al. Volatile components from mango (*Mangifera indica* L.) cultivars [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(6): 2 213 – 2 223.
- [19] KALLIO M, JUSSILA M, RISSANEN T, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry in the identification of organic compounds in atmospheric aerosols from coniferous forest [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1125(2): 234 – 243.
- [20] DEMETZOS C, ANGELOPOULOU D, PERDETZOGLU D. A comparative study of the essential oils of *Cistus salvifolius* in several populations of Crete (Greece) [J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2002, 30(7): 651 – 665.
- [21] ZIZOVIC I, STAMENIC M, IVANOVIC J, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of sesquiterpenes from valerian root [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 43(2): 249 – 258.
- [22] ALISSANDRAKIS E, TARANTILIS P A, HARIZANIS P C, et al. Comparison of the volatile composition in thyme honeys from several origins in Greece [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(20): 8 152 – 8 157.
- [23] ZHAO C, LI X, LIANG Y, et al. Comparative analysis of chemical components of essential oils from different samples of *Rhododendron* with the help of chemometrics methods [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2006, 82(1): 218 – 228.
- [24] KOTOWSKA U, ZALIKOWSKI M, ISIDOROV V A. HS-SPME/GC – MS analysis of volatile and semi-volatile organic compounds emitted from municipal sewage sludge [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(5): 2 893 – 2 907.
- [25] HO C W, AIDA W M W, MASKAT M Y, et al. Changes in volatile compounds of palm sap (*Arenga pinnata*) during the heating process for production of palm sugar [J]. *Food Chemistry*, 2007, 102(4): 1 156 – 1 162.
- [26] ANSORENA D, GIMENO O, ASTIASARAN I, et al. Analysis of volatile compounds by GC – MS of a dry fermented sausage: Chorizo de Pamplona [J]. *Food Research International*, 2001, 34(1): 67 – 75.
- [27] ROUSSIS V, TSOUKATOU M, Petrakis P V, et al. Volatile constituents of four *Helichrysum* species growing in Greece [J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 2000, 28(2): 163 – 175.
- [28] GIRI A, OSAKO K, OKAMOTO A, et al. Olfactometric characterization of aroma active compounds in fermented fish paste in comparison with fish sauce, fermented soy paste and sauce products [J]. *Food Research International*, 2010, 43(4): 1 027 – 1 040.

- [29] GIRI A, OSAKO K, OHSHIMA T. Identification and characterization of headspace volatiles of fish miso, a Japanese fish meat based fermented paste, with special em-

phasis on effect of fish species and meat washing [J]. Food Chemistry, 2010, 120(2): 621–631.

Analysis of volatile compounds in traditional Jinzhou shrimp paste using HP-SPME/GC-MS

LI Ying¹, LYU Xin-ran¹, MA Huan-huan¹, MIAO Lu-huan¹, DU Jing-fang¹,
BAI Feng-ling^{*}, XU Yong-xia¹, JI Guang-ren², LI Jian-rong¹

1 (Research Institute of Food Science, Bohai University; Food Safety Key Lab of Liaoning Province;
National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control
Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Jinzhou 121013, China)
2 (Bijia Mountain Food Co., Ltd, Jinzhou 121007, China)

ABSTRACT The Jinzhou shrimp paste was a seafood condiment using white shrimp and black shrimp under high salt concentration and long fermentation. Retention indices combined with headspace solid phase-microextraction/gas chromatography-mass spectrometry were used in analyzing the volatile compounds, and the extraction conditions were optimized. The best extraction combination was selected from DVB/PDMS, CAR/PDMS and DVB/CAR/PDMS combination, and orthogonal experiment was used to determine the optimal parameters of SPME. The optimal extraction conditions for volatile compounds were: 75 μ m CAR/PDMS extraction fiber, 5.0 g sample, extraction 30 min at 70 $^{\circ}$ C. Forty-four volatile compounds including aldehydes, ketones, esters, acids, phenols, hydrocarbons and pyrazine were identified. The main compounds of white shrimp paste were composed of aldehydes, pyrazine and phenols compounds. The unique compounds of white shrimp paste are 3-(methylthio) propanal, tetramethypyrazine and indole. The main compounds of black shrimp paste were aldehydes, esters, acids and phenols. The acids compounds were identified as unique compounds in black shrimp paste, the esters compounds were flavor-enhancer in black shrimp paste.

Key words Jinzhou shrimp paste; volatile compounds; headspace solid-phase microextraction (HP-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); retention indices