

贻贝(*Mytilus*)在贮藏过程中气味的变化

汪贻生 薛长湖 林 洪 李兆杰 楼伟凤

(青岛海洋大学食品工程系, 266003)

摘 要 本文通过动态顶空法分离提取了贻贝干品的挥发性物质,通过气相色谱—质谱鉴定出了74个化合物。其中包括20个醛酮类化合物,13个醇类化合物,30个碳氢化合物及数个杂环化合物。羰基化合物如1,5-辛二烯-3-酮、3,5-辛二烯-2-酮,醇类化合物如辛烯-1-醇、3,6-壬二烯-1-醇均为脂肪氧化产物。普通包装和真空包装样品气味差别主要在于高挥发性组分。

关键词 贻贝, 气味, 挥发性物质, 贮藏, 水产品分析(化学)

贻贝(*Mytilus*), 俗称海虹, 干制品称淡菜。鲜品肉味鲜美, 营养丰富^[1]。目前我国贻贝除部分作鲜销直接食用外, 大部分用作对虾饵料, 少量制成干品。主要原因是干品的风味和质地较差。新鲜贻贝气味比较平淡, 带有海腥味, 但经过干制加工后, 就会出现不愉快气味。特别是贻贝内脏在贮存过程中会出现难以接受的风味。贻贝气味的研究是水产品风味研究的一部分。水产品气味包括生鲜品的气味, 在贮藏过程中由于鲜度降低产生的气味以及由烹调加工处理产生的气味。如挥发性胺类化合物与水产品鲜度密切相关^[2], 在淡干品与腌干品中主要存在酸类化合物, 在多脂鱼和鱼油变化过程中则产生大量的醛酮化合物^[3,4], 由于含硫化合物的阈值低, 它与水产品腐败臭味^[5]、牡蛎鲜品气味^[6]、煮熟磷虾的气味有关, 此外还有其他各类化合物^[7]。贻贝干品的脂肪含量在10%以上, 雄性贻贝干品脂肪含量为10.5%, 雌性贻贝干品为15.2%, 属于高脂类食品。在贮藏过程中脂质的变化为贻贝气味变化的主要因素, 其中脂肪酸的变化在另文讨论, 本文主要研究贻贝在贮藏过程中气味的变化。

材 料 和 方 法

(一)材料

鲜贻贝取自青岛大港海水养殖场, 取样时间为1993年3月。将鲜贻贝煮熟取肉、晒干, 分别进行普通包装和真空包装, 室温、避光贮藏待用。

(二)方法

收稿日期: 1994-08-09。

1. 溶剂和吸附剂处理 无水乙醚经两次重蒸馏,使用的要求为将 10ml 乙醚浓缩到 1ml,进样 1 μ l,在气相色谱上基线平稳,无杂峰出现。

吸附剂 GDX-502 经甲醇、氯仿、乙醚回流除去杂质,贮存于氯仿中。

2. 贻贝干品气味物质的提取 本文采用自制的动态顶空装置提取贻贝干品的气味物质。将贮存 240 天的样品绞碎后装入样品室,以高纯 N_2 将贻贝干品的挥发性物质吹附到吸附剂 GDX-502 上, N_2 吹附速率为 450ml/min,吹附时间为 2hrs,用无水乙醚洗脱挥发性物质,脱水并浓缩至 1ml,作为分析样品。

3. 挥发性物质分析的气相色谱和质谱条件

(1)气相色谱仪:Varian 3400

(2)质谱仪:Finnigan 806-ITP(离子阱检测器)

(3)色谱柱:DB-5(30m $\times$ 0.25mm)

(4)柱温:起始温度 50 $^{\circ}C$,保持 2min,升温速率为 5 $^{\circ}C$ /min,最终温度 180 $^{\circ}C$,保持 20min。

(5)质谱条件:电离方式 EI,电子能量 70ev,离子源温度 220 $^{\circ}C$,得到总离子流程图,以微机检索结合质谱断裂规律鉴定贻贝中挥发性成分。

结 果 和 讨 论

(一)贻贝干制品气味的提取

分离和浓缩具有食品特征性气味的主要方法有顶空法和蒸馏法。前者分静态顶空法、动态顶空法;后者有水蒸汽蒸馏法、同时蒸馏萃取法和冷阱法。当样品中组分浓度低于色谱的检测限时,并且为了避免样品在加热过程中产生的人工异物,所以将样品上方平衡气相吹到多孔的高聚体吸附剂上,然后以高温解吸、溶剂洗出等方法提取气味组分。这样所捕集的化合物是中等挥发性的化合物。影响捕集效果的主要因素是高纯 N_2 的吹附速率,实验证明吹附速率越高,GDX 的吸附量就越大,但吹附速率不是无限的,它受吸附管中吸附剂量的影响,本试验选用 300~500ml/min。另一因素是样品管的加热温度,从不同温度条件下提取的气味成分的气相色谱分析表明,在室温条件下,贻贝干品中挥发性物质数量少,且浓度低,一般是易挥发性物质,色谱分析 20min 后无峰出现。而经过 80 $^{\circ}C$ 以上温度加热的样品中挥发性物质明显增多。本文选用的加热条件为 80 $^{\circ}C$,得到的气味提取物具特征性的海虹气味。

(二)贮藏过程中贻贝的气味成分

经 240 天贮藏的普通包装和真空包装的贻贝干品的气味提取物经 GC-MS 分析,得到的化合物见表 1,总离子流程图见图 1。

通过 GC-MS 分析鉴定出 74 种贻贝的挥发性化合物,还有一部分物质由于其结构复杂,及 NBS 谱库的限制而没有鉴定出来。鉴定出的挥发性物质主要是酮、醇、醛、杂环化合物和碳氢化合物,其中醛类化合物只有 2 种,酮类化合物有 18 种,醇类化合物 13 种,碳氢化合物有烷烃 17 种、烯烃化合物 10 种、苯基烃化合物 3 种,酯类、胺类、吡喃类、吡啶类、吡嗪类化合物各 1 种,吡咯类、咪唑类化合物各 2 种。

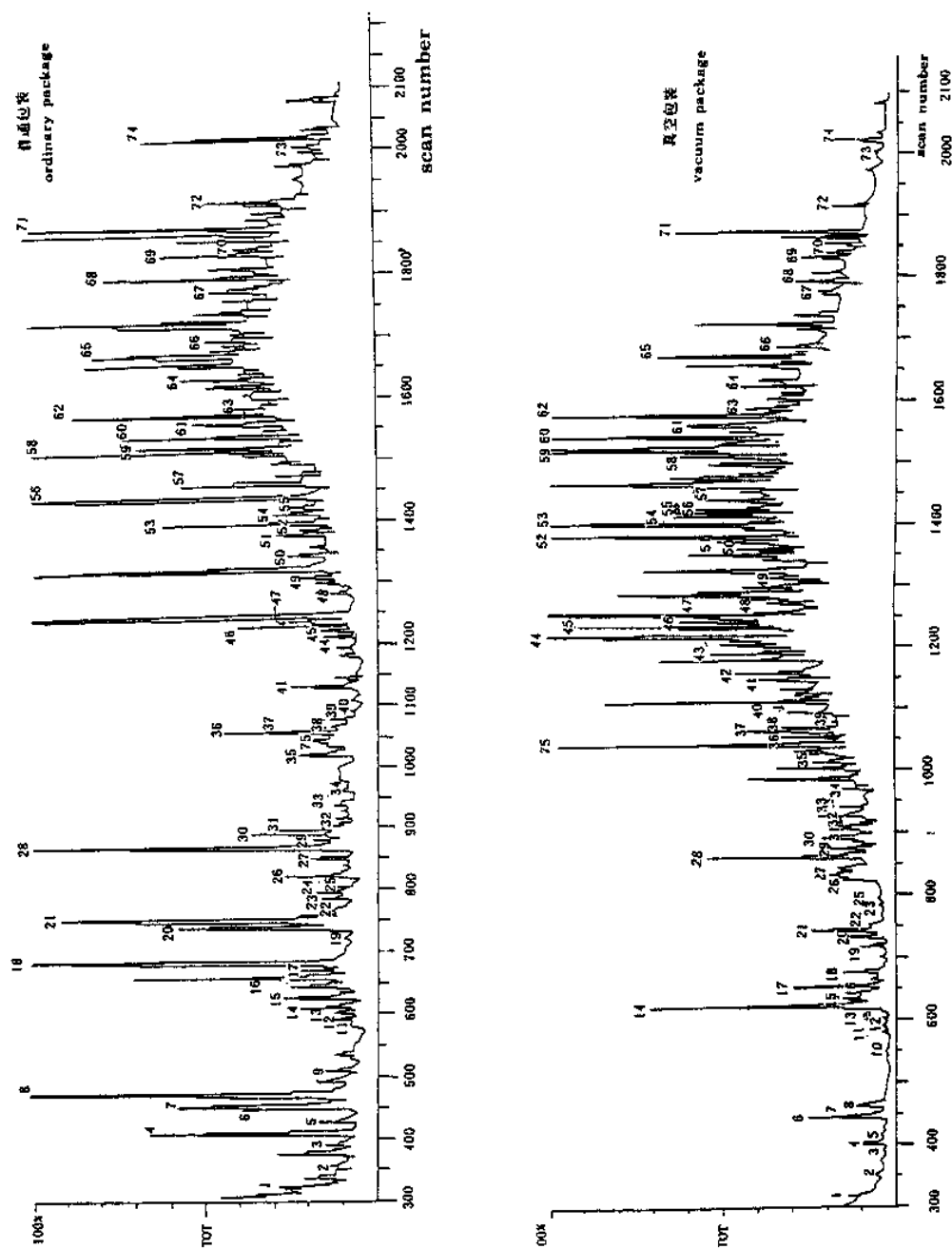


图 1 贮藏 240 天的贻贝风味的总离子流程图

Fig. 1 Total Ion Chromatogram (TIC) of flavor in ussel for 240—day period—storage

表 1 贻贝风味物质的鉴定

Table 1 Volatile components of mussel flavor identified by GC-MS

编号 Peak No	扫描数 Scan Number	化合物	Compounds	普通包装 Air package	真空包装 Vaccum package
1	335	3,4-二氢-6-甲基-2H 吡喃	3,4-dihydro-6-methyl-2H-pyran	S	S
2	353	4,4-二甲基-2-戊烯	4,4-dimethyl-2-pentene	S	S
3	386	甲苯	methyl-benzene	S	S
4	403	1,3-二甲基苯	1,3-dimethyl-benzene	L	M
5	425	3,5-辛二烯-2-醇	3,5-octadien-2-ol	S	S
6	444	2-庚酮	2-heptanone	L	M
7	447	4-甲基-2-乙酮	4-methyl-2-hexanone	L	M
8	463	1-辛醇	1-octanol	L	M
9	506	2-乙基-苯酚	2-ethyl-phenol	S	O
10	565	1-乙基-1H-咪唑	1-ethyl-1H-imidazole	O	S
11	577	6-甲基-2-庚酮	6-methyl-heptanone	S	S
12	588	苯甲醛	benzaldehyde	S	S
13	599	甲氧基吡嗪	methoxy-pyrazine	S	S
14	623	1-乙酰-1H-咪唑	1-acetyl-1H-imidazole	S	L
15	634	环乙醇	cycloheptanol	S	M
16	645	2-丁基-3-甲基-环氧乙烷	2-butyl-3-methyl-oxirane	M	S
17	667	2-环庚烯-1-酮	2-cyclohepten-1-one	S	S
18	678	十二烷醛	dodecanal	L	M
19	719	4-甲基-5-丙基-壬烷	4-methyl-5-propyl-nonane	L	S
20	732	1,4-环己二酮	1,4-cyclohexandione	L	S
21	746	5,6-二氢-2-甲基-2H 吡喃	5,6-2H-2-methyl-2Hpyran	L	M
22	755	2,4-二甲基-1-癸烯	2,4-dimethyl-decene	S	S
23	778	2-丁基-1-辛醇	2-butyl-1-octanol	S	S
24	790	4,5-二甲基-壬烷	4,5-dimethyl-nonane	S	S
25	793	(E)-3-壬烯-1-醇	(E)-3-nonen-1-ol	S	S
26	819	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	(E,E)-3,5-octadien-2-one	M	S
27	829	(Z,Z)-1,4-环辛二烯	(Z,Z)-1,4-dicyclooctdiene	S	S
28	861	2-壬酮	2-nonanone	L	L
29	875	2-丙基-1-庚醇	2-propyl-1-heptanol	S	S
30	887	2,7-二甲基-十一烷	2,7-dimethyl-undecane	M	S
31	893	6-甲基-2-辛酮	6-methyl-2-octanone	M	S
32	907	3-乙基-2-甲基-1,3-乙二烯	3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene	S	S
33	954	甲基-环己烯	methyl-cyclodecane	O	S
34	962	1,2,3,6-四氢-1,2-二甲基吡啶	1,2,3,6-tetra-1,2-dimethyl-pyridine	S	S

编号 Peak No	扫描数 Scan Number	化合物	Compounds	普通包装 Air package	真空包装 Vaccam package
35	1020	2-乙基-环己酮	2-ethyl-cyclohexanone	M	S
36	1055	2-癸酮	2-decanone	M	M
37	1063	(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇	(E,Z)-3,6-nonadien-1-ol	S	M
38	1068	2-甲基-苯甲醇	2-methyl-benzenemethanol	M	M
39	1079	环十二醇	cyclododecanol	S	S
40	1088	7-甲基-2-丙基-环戊烷	7-methyl-2-propyl-cyclopentane	S	S
41	1132	3-乙基-4-甲基-1H-吡咯	3-ethyl-4-methyl-1H-pyrrole	M	M
42	1158	1-丁基-2-丙基-环己烷	1-butyl-2-propyl-cyclohexane	O	M
43	1202	5-甲基-十一烷	5-methyl-undecane	S	L
44	1207	4,5-二甲基-壬烷	4,5-dimethyl-nonane	S	L
45	1221	7-甲基-3-辛烯-2-酮	7-methyl-3-octanol-2-one	L	M
46	1231	(1,3-二甲基丁基)-环己烷	(1,3-dimethyl-butyl)-cyclohexane	M	L
47	1237	9-羟基-2-壬酮	9-hydroxy-2-nonanone	M	M
48	1288	1-丁基-2-丙基-环己烷	1-butyl-2-propyl-cyclohexane	M	M
49	1310	癸二酸二癸酯	didecyl ester decanedioic acid	S	M
50	1358	2-甲基-7-戊基-二环[4,10]-庚烷	2-methyl-7-pentyl-dicyclo[4,10] heptane	S	M
51	1383	琥珀烯	copaene	S	S
52	1389	5,5-二甲基-十一烷	5,5-dimethyl-undecane	S	M
53	1397	(E)-9-二十碳烯	(E)-9-eicosene	M	L
54	1416	2,7-二甲基-1-辛烯	2,7-dimethyl-1-octanol	M	L
55	1422	1,10-二甲基-9-癸醇	geosmin	S	M
56	1425	4-环己基-2-丁酮	4-cyclohexyl-2-butanone	L	M
57	1450	3-甲基-1H-1,2,4-三吡咯	3-methyl-1H-1,2,4-tripyrrole	M	L
58	1513	1,3-二甲基-壬烷	1,3-dimethyl-nonane	L	M
59	1518	2,6-二甲基-庚烷	2,6-dimethyl-heptane	M	L
60	1539	(Z)-7-(E)-十四碳烯	(Z)-7-(E)-tetradecene	L	L
61	1560	(E)-1,5-辛二烯-3-酮	(E)-1,5-octadien-3-one	M	L
62	1571	3-甲基-二十一烷	3-methyl-heneicosane	L	L
63	1593	2-丁烯二胺	2-butenediamide	S	S
64	1619	2,6-二甲基-4H-吡喃-4-酮	2,6-dimethyl-4H-pyran-4-one	M	M
65	1685	4-环辛烯-1-甲醇	4-cyclooctanen-1-methanol	M	M
66	1692	5-羟基-2-甲基-4(1H)-嘧啶酮	5-hydroxy-2-methyl-4H-pyrimidione	S	S
67	1776	(1-丁基庚基)苯	(1-butylheptyl)-benzene	S	S
68	1794	2-乙基-1-癸醇	2-ethyle-1-decanol	L	M
69	1833	1-丁基-2-丙基-环戊烷	1-butyl-2-propyl-cyclopentane	M	S
70	1841	1,5-二甲基-环辛烷	1,5-dimethylcyclooctane	S	S

编号 Peak No	扫描数 Scan Number	化合物	Compounds	普通包装 Air package	真空包装 Vaccum package
71	1874	2,6,7-三甲基-癸烷	2,6,7-trimethyl-decane	L	L
72	1917	十四碳烯	butyldecene	M	S
73	2005	2,4,6-三甲基-癸烯	2,4,6-trimethyl-decene	M	S
74	2022	2,6-二甲基-十七碳烷	2,6-dimethyl-heptyldecane	L	S
75	1100	苯并呋喃酮	benzofuranone	S	N

注: L 指峰面积较大, M 峰面积中等, S 峰面积较小, O 未检出。

Note: L, M and S stand for the largest, middle and the smallest peak area, respectively. O means unidentified peak.

醛类化合物是食品风味的重要组分,也是贻贝气味的重要化合物。苯甲醛有强烈的愉快的杏仁、水果香气,是小龙虾、螯虾的重要风味组分,在牛肉汤、南极磷虾、鱼油、白鱼^[8]、蟹肉中均已检出。但它在贻贝气味成分中含量较低,十二碳醛是带有脂肪臭的紫丁香香气,在贻贝风味中含量较多,且在贮藏过程中含量是增加的,尤其是在有氧气存在的普通包装样品中含量明显增加,可能是贻贝风味中不愉快的鱼松味的主要成分,它在水煮牛肉、对虾、金华火腿中已有检出。

酮类化合物是贻贝风味物质中主要的挥发性组分,18 种酮类化合物中有甲基酮化合物 12 种。其中 2-庚酮、4-甲基-2-己酮、2-壬酮、2-癸酮、2-丁酮、吡喃酮、1,5-辛二烯-3-酮等是含量较高的挥发性酮类。在贮藏过程中含量上升的有环己二酮、2-壬酮、2-癸酮、7-甲基-3-辛烯-2-酮、吡喃酮等。通常甲基酮类化合物具有强烈的青草味、水果味,并随着碳链的增长,花香味增强。2-庚酮(果实香)、2-壬酮(花香清香型)、2-辛酮(青草味)已在螯虾尾肉、白鱼、小龙虾、鱼油、南极磷虾中检出。3,5-辛二烯-2-酮、2-丁酮是贻贝中刺激性风味成分,在南极磷虾、鱼油中已检出。1,5-辛二烯-3-酮具强烈的植物风味,是 EPA、DHA 主要的降解产物。4H-吡喃酮具有甜焦糖味,在短颈蛤蜊中检出^[9]。贻贝风味物质中还检出了几个环状酮,其中嘧啶酮、苯并呋喃酮首次在水产品中检出,它们对贻贝风味的作用有待进一步研究。

羧基化合物是贻贝风味中的主要成分,也是螯虾的主要风味组分,是贻贝有强烈的海草气味的重要组分,在南极磷虾中也有类似的报导。其来自脂肪酸的氧化和氨基与羧基非酶的反应,但主要是脂肪的氧化产物。不饱和脂肪酸不仅产生不饱和醛、酮,还可产生支链酮如 6-甲基-2-庚酮和 7-甲基-3-辛烯-2-酮。

醇类化合物是贻贝风味物质中又一重要组分,有 13 个化合物。其中 1-辛醇、2-甲基苯甲醇含量较高,在贮藏过程中含量上升较明显的有 2-甲基苯甲醇、壬烯-1-醇、2-丁基-1-辛醇等。一般来说,饱和醇和单不饱和醇对贻贝风味影响不大,除非浓度较大。环己醇具樟脑香气,2-甲基苯甲醇有微弱的甜香气味,可作为定香剂。而贻贝挥发性物质中的 1,5-辛二烯-3-醇有蘑菇气味^[10]。2,5-辛二烯-1-醇是深海虾金属臭的重要化合物。1-辛烯-3-醇在大豆油中检出,也是螯虾废弃物的主要挥发醇类,具有植物香,是亚油酸、亚麻酸的氢过氧化物降解的产物,九碳醇一般具有水果的特征性气味,6-壬烯-1-醇在贻贝、沙丁鱼、香鱼中已有检出,3,6-壬二烯-1-醇具有香瓜、胡瓜气味。6-甲基-1-庚醇在牛肉风味中有重金属味,反-1,10-二甲基-反-9-癸醇是贻贝中不愉快气味中重要成

分,有泥土臭,在蛤肉中检出。

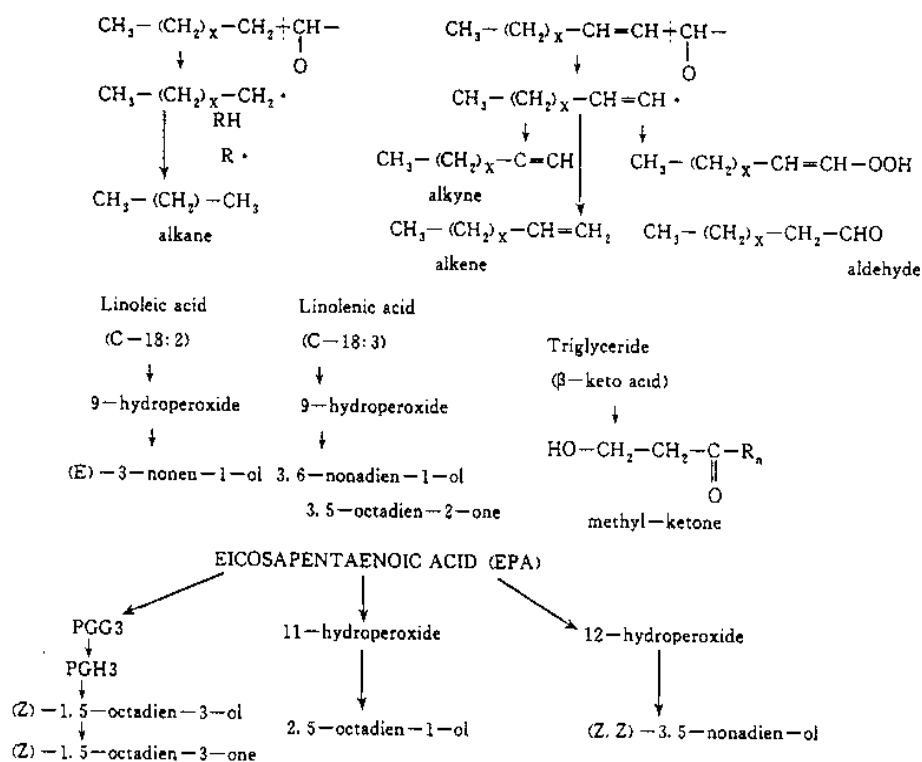
碳氢化合物是贻贝风味物质中数量最多的一类化合物,烷烃和烯烃对贻贝风味产生的影响不大,而苯基烃类是有趣的化合物,对贻贝风味的作用有待进一步证实。AKIO 研究发现,苯基烃在新鲜贻贝中存在,而在腐败了的贻贝中不存在,其对罐装牛肉的风味有贡献已有报导,在白鱼中也已检出。贻贝的直链烷烃和 2-甲基烷烃来自脂肪的自动氧化和热氧化,支链烷烃可能与贻贝生长的环境,食用的藻类有关。

贻贝风味中其他化合物如癸二酸二癸酯是首次检出,可能是贻贝风味中重要的物质,它在真空包装的样品中含量较多,其作用有待于进一步证实,丁烯二胺有强烈的胺味,是贻贝不愉快气味成分。杂环化合物是贻贝重要的风味物质,一般具强烈的特征性气味。甲氧基吡嗪具有蔬菜样香味,是贻贝重要的香味物质,含量较低,是马铃薯土腥味的主要成分。吡嗪类化合物是肉类香味物质的重要组分,具有烤肉香,是南极磷虾的重要风味化合物,在贮藏过程中几乎不产生,因此在贻贝中没有烤香、坚果香味,而只有在高温处理过程中才会产生,高于 100℃ 和水分活度越低($A_w < 0.3$)越有利于其产生^[11]。二甲基吡啶刺激味很强,很不愉快,是贻贝不愉快气味的主要成分,在贮藏过程中含量上升。在木鱼、大米、茶、烟草中已检出,是羊肉膻味的主要组分。1H 吡咯虽无吡嗪那样强烈的坚果味,但也有甜味,含量较高,是贻贝重要的气味成分,在熟螯虾中已检出。吡喃-4-酮含量较高,且在贮藏过程中含量增加,有焦糖味,在奶油香味中检出,是 Maillard 反应的产物。2H-吡喃含量也较高,且含量随贮藏而增加,常用作增香剂。苯酚是贻贝不愉快气味的重要组分但含量较低,在贻贝、鱼油、螯虾、小龙虾中检出。苯并呋喃酮在水产品中首次发现,在咖啡和乳清粉中已有报导。

此外贻贝风味中一些高挥发性物质如 H_2S 和甲硫醚是贻贝头香物质,由于溶剂的影响,而未检测出,它与一些高挥发性物质如丁烯二胺等形成贻贝风味的头香,具有很不愉快气味。

贻贝在加工时,其褐变很快,主要是非酶褐变,发生 Maillard 反应,能产生一些酮醛化合物、杂环化合物如吡嗪、吡啶、吡咯、咪唑,对贻贝的风味影响很大,但羰基化合物、醇类、烃类化合物主要是脂肪氧化降解产生的。由于脂肪酸的氧化、降解又能促进其褐变的形成,因此,在干制过程中贻贝褐变速度快,可能由于脂肪酸含量高,变化大,其褐变的程度也较大的缘故。

贻贝风味化合物中的大部分羰基化合物、烃类化合物、醇类化合物来自贻贝脂质中脂肪酸在贮藏过程中的变化。因此脂质的变化与贻贝的风味密切相关。贻贝脂质中脂肪酸在加工贮藏过程中,受氧化、光、重金属等因素的作用,而易氧化、降解,并能与其他中间体相互作用,产生一些挥发性化合物从而形成了贻贝的风味。其氧化过程相当复杂,有人推测亚油酸可产生三种氢过氧化物中间体,而亚麻酸则可产生六种氢过氧化物中间体。亚油酸比油酸更易发生自动氧化作用,因为亚油酸分子中两个双键使位于中间的亚甲基活化。从脂肪酸氧化降解产生贻贝风味物质的反应途径推测如下:



参 考 文 献

- [1] 侯文璞, 1989. 贻贝的营养价值. 齐鲁渔业, (12): 13-17.
- [2] Fields, M. L. et al. 1968. in "advances in Food Research" (ed. Chichester, C. O. et al) Vol. 16, pp. 184-188.
- [3] Hughes, R. B. 1963. Chemical studies on the herring (*Clupea harengus*), Further observations on the production of carbonyls in heat-processed herring. J. Sci. Food Agric, 14: 893-903.
- [4] Crawford, L. et al. 1975. Identification of volatiles from extracted commercial trna oil with high docosahexaenoic acid content. J. Sci. Food Agric, 26: 531-535.
- [5] Herbert, R. A. et al. 1975. Isolation and identification of the volatile sulphides produced during chill-storage of North Sea Cod. (*Hadus morhua*). J. Sci. Food Agric, 26: 1187-1194.
- [6] Ronald, A. P. and Thomson, W. A. B., 1964. The volatile sulphur compounds in oysters. J. Fish. Res. Bd. Canada, 21(6): 1481-1487.
- [7] Kubota, Kikue et al. 1982. Comparison of the composition of sulfur containing compounds in the odors of cooked *E. superba* (Antarctic Krill) and *S. lueus* (Sakura ebi). Nippon Nogeikagaku kaishi, 56(11): 1409-1052.
- [8] Josephson, David, B. et al. 1983. Identification of compounds characterizing the aroma of fresh white fish (*Coregonus clupeaformis*). J. Agric. Food Chem, 31(2): 326-330.
- [9] Kawai, T. et al. 1990. Volatile component of boiled and roasted short-necked clam (*Tapes philippinarum*). Bull. Jap. Soc. Sci. Fish, 56(5): 795-802.
- [10] Oh, Yu-chiang et al. 1991. Some volatile compounds foprmed from thermal interaction of glucose with glycine, diglycine, triglycine and tetraglycine. J. Agric. Food Chem. 39(9): 1553-1554.
- [11] Philip, E. K., 1990. Factors affecting the formation of pyrazine compounds in sugar-amine reaction. J. Agric. Food Chem, 18(5): 895-898.

ODOR CHANGES OF DRIED MUSSEL DURING STORAGE

Wang Yisheng Xue Changhu Lin Hong Li Zhaojie Lou Weifeng
(Ocean University of Qingdao Department of Food Science, 266003)

ABSTRACT Volatile compounds extracted by dynamic headspace method were analysed by GC-MS. 74 compounds were identified, including 20 carbonyls, 13 alcohols, 30 hydrocarbons and heterocyclic compounds. Carbonyls of 1, 5-octadien-3-one, 3, 5-octadien-2-one and nonenol, 3,6-nonadien-1-ol were oxidized products of lipids of mussel. Higher volatile compounds existed in dried mussel with vacuum package than in ordinary package samples.

KEYWORDS Mussel, Flavour, Volatile compounds, Storage, Aquatic product analysis (chemical)