

美拉德反应产物对南极磷虾虾肉糜微波加热特性和挥发性成分的影响

许海侠, 邱伟强, 金银哲

Effects of Maillard reaction products on microwave heating characteristics and volatile components of minced Antarctic krill

XU Haixia, QIU Weiqiang, JIN Yinzhe

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12024/jsou.20200402985>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

冻融循环对南极磷虾虾肉糜滋味成分的影响

Effects of Freezing and Thawing Cycles on Taste Components of Minced Antarctic Krill

渔业科学进展. 2019, 40(2): 155 <https://doi.org/10.19663/j.issn2095-9869.20180810005>

香港牡蛎挥发性成分及其加热处理变化

Analysis of Volatile Components in Hongkong Oyster Meat and Its Changes after Heating Treatment

广东海洋大学学报. 2018, 38(5): 41 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-9159.2018.05.007>

熟制与贮藏对凡纳滨对虾挥发性成分的影响

Effects of cooking and storage on the volatile compounds of *Litopenaeus vannamei*

水产学报. 2017, 41(6): 971 <https://doi.org/10.11964/jfc.20170310751>

致死方式对养殖草鱼肉挥发性成分的影响

Effects of different slaughter measures on the volatile compounds of grass carp meat

水产学报. 2011, 35(3): 456 <https://doi.org/10.3724/SP.J.1231.2011.17147>

美拉德反应及其在水产调味品中的应用

Maillard reaction and its application in seafood processing

渔业研究. 2015, 37(3): 250 <https://doi.org/10.14012/j.cnki.fjsc.2015.03.011>

鲍鱼内脏的酸水解及其梅拉德反应产物分析

Hydrolysis of abalone's viscera using HCl and analysis of the Maillard reaction products

南方水产科学. 2009, 5(4): 54 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-2227.2009.04.010>

文章编号: 1674-5566(2021)02-0348-11

DOI:10.12024/jsou.20200402985

美拉德反应产物对南极磷虾虾肉糜微波加热特性和挥发性成分的影响

许海侠^{1,2,3}, 邱伟强¹, 金银哲^{1,2,3}

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 食品热加工工程中心, 上海 201306; 3. 食品科学与工程国家级实验教学示范中心, 上海 201306)

摘要: 探究美拉德反应产物对南极磷虾虾肉糜微波加热特性和挥发性成分的影响, 以提高其加热性能及风味。测定不同微波加热时间(1、3 和 5 min)下赖氨酸和葡萄糖美拉德反应产物(maillard reaction products, MRPs)的介电特性(300~3 000 MHz)、所需能垒、挥发性成分, 以及添加 MRPs 对南极磷虾虾肉糜介电特性、加热特性(升温曲线和温度分布)、表面色泽以及挥发性成分的影响。结果表明: 微波加热使 MRPs 的临界频率从 1.6 GHz 降至 1.2 GHz(5 min), 所需能垒为 $(6.73 \pm 0.10) \times 10^{-21}$ J, 临界频率所对应的介电常数呈线性降低, 介电损耗呈线性增加。在 2 450 MHz 的家用微波炉频率下, 添加了 MRPs 的虾肉糜的介电损耗显著提高, 穿透深度变化不明显, 升温曲线升高, 可提高虾肉糜的升温速率。MRPs 的添加会加深虾肉糜颜色, 但随着加热时间的延长, 虾肉糜微波加热前后色差(ΔE)值减小。MRPs 的添加使虾肉糜的芳香类与酯类化合物各增加了 2 种, 绝对含量分别提高了 12 倍和 6 倍左右。美拉德反应产物可有效提高南极磷虾虾肉糜微波加热速率和丰富其香味。

关键词: 微波加热; 美拉德反应; 介电特性; 虾肉糜; 加热特性; 挥发性成分

中图分类号: S 986.1 **文献标志码:** A

南极磷虾(*Euphausia superba*)是南大洋生态系统中的关键物种, 资源量丰富, 开发潜力巨大^[1]。南极磷虾不仅被称为全球最大的动物蛋白质库, 而且还含有丰富的矿物元素和胡萝卜素等, 具有广阔的应用前景^[2]。目前已有相关产品的研究和开发, 如: 蛋白质相关产物、壳聚糖和磷虾油^[3-5]等。作为新的蛋白质来源, 其加工特性备受关注。南极磷虾常见的加工方法有加热、干燥和提取等^[6-9]。传统的加工方法耗能、耗时、耗费溶剂, 容易造成环境污染。微波加热作为一种快速、均匀、低能耗、操作简单且可控性强的新型加热方式, 可有效提高其加工效率, 被广泛应用于食品工业中^[10]。

在微波加热时, 食品的温度分布是不均匀的。微波加热的均匀性和速率取决于食品的介电特性, 食品的介电特性被看作是微波和食品反

应的主要因素^[11]。张毛赛等^[12]和 ZHANG 等^[13]已研究过糖和氨基酸对南极磷虾虾肉糜介电特性的影响。也有学者^[14-15]研究得出糖类可以抑制南极磷虾的脂质氧化, 延长保质期。而美拉德反应(maillard reaction, MR)是食品中的羰基化合物(还原糖)和氨基化合物(氨基酸、蛋白质等)在食品贮藏和加工中自发发生的一系列反应。美拉德反应产物(maillard reaction products, MRPs)不仅具有其独特的香味和色泽, 还具有抗氧化、抗病毒、抗诱变等多种生物活性^[16-18]。食品加工过程中常见的色泽变化主要由美拉德反应产生^[19]。微波加工过程会增加挥发性成分的种类和含量^[20], 且 MRPs 也含有多种挥发性成分。作为众多 MR 中最简单的模型, 微波加热下的赖氨酸和葡萄糖的 MR 模型已有研究^[21]。MRPs 添加于食品物料会提高其食品的抗氧化活

收稿日期: 2020-04-04 修回日期: 2020-04-17

基金项目: 国家重点研发计划“蓝色粮仓”项目(2020YFD0900905); 上海高校知识服务平台项目(ZF1206)

作者简介: 许海侠(1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品工程。E-mail: xhx1766776705@163.com

通信作者: 金银哲, E-mail: yzjin@shou.edu.cn

性^[22]和抑菌性^[23]。但MRPs添加于食品中是否会改变食品的介电特性从而影响其加热效率还有待于研究,因此有必要研究将MRPs添加于南极磷虾中是否会产将产物独特的颜色和香味带入,改善虾肉糜的色泽和香味。这对于南极磷虾产品的加工具有一定意义。

本研究制备了不同微波加热时间下葡萄糖和赖氨酸的MRPs,对其挥发性成分进行了分析,并将MRPs分别添加到南极磷虾虾肉糜中,考察MRPs对其介电特性、微波加热特性(升温曲线和温度分布)、色泽及挥发性成分的影响。旨在探讨MRPs的添加对虾肉糜微波加工特性及品质的影响,提高加工效率的同时又丰富其色香味,为南极磷虾及其相关水产品的开发利用和品质提升提供新的方法和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

主要材料与试剂:南极磷虾虾砖(-18℃),青岛大康尚品商贸有限公司;赖氨酸(分析纯),大连美仑生物有限公司;葡萄糖、无水硫酸钠、无水乙醚(分析纯),上海国药集团;2,4,6-三甲吡啶(色谱级)、亲水针式滤器,上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备:BS224S分析天平,赛多利斯科学仪器有限公司;DS-1高速组织捣碎机,上海标本模型厂;pH计,梅特勒-托利多仪器有限公司;CR-400色差计,柯尼卡美能达公司;PNA-L网络分析仪,美国安捷伦公司;SH-241恒温恒湿箱,日本ESPEC公司;THERMIC MODEL 2100A热电偶,日本ETO DENKI公司;松下NN-GD568M微波炉,深圳新世联科技有限公司;光纤温度计,加拿大FISO科技公司;TH7700红外热成像仪,日本NEC San-Ei仪器公司;7890B-5977A气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司;Christ Alpha2-4冷冻干燥机,德国Christ公司。

1.3 实验方法

1.3.1 MRPs的制备

美拉德反应产物的制备参照文献[24]的方法。称量1.46 g(0.01 mol)的赖氨酸和1.98 g(0.01 mol)葡萄糖加入30 mL去离子水中搅拌至全部溶解,倒入平底烧瓶中,在微波炉(设置功率

250 W)中分别加热1、3和5 min,立即冰浴冷却。

1.3.2 色差值的测定

使用色差仪测定,平行3次,白板校准。 ΔE 值表征待测样品与对照样品之间的色差值, ΔE 越大,表示颜色变化越大。

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L_0)^2 + (a_0^* - a_0)^2 + (b_0^* - b_0)^2} \quad (1)$$

式中: L_0^* 、 a_0^* 和 b_0^* 分别是未加热时样品的亮度值、红绿值和黄蓝值; L_0 、 a_0 和 b_0 分别是加热后样品的亮度值、红绿值和黄蓝值。

1.3.3 pH的测量

采用pH计测量,测量样品前,用缓冲液校准。

1.3.4 虾肉糜复合物的制备

虾肉糜复合物的制备参考文献[13]的方法。南极磷虾虾砖流水解冻1 h后,放于匀浆机中均质3 min制备纯虾肉糜。将微波加热后制备的MRPs真空冷冻干燥48 h,放于研钵中碾碎,与去离子水、虾肉糜按比例混匀均质,配制成质量分数为5%的MRPs南极磷虾虾肉糜复合物,真空脱气待用。为了之后考察美拉德反应物葡萄糖和赖氨酸对虾肉糜介电特性的影响,也制备了质量分数为5%的葡萄糖虾肉糜复合物和质量分数为5%的赖氨酸虾肉糜复合物。

1.3.5 介电特性的测量

使用同轴探针连接网络分析仪测定。使用方法参考YANG等^[6]。在使用前,仪器预热稳定2 h,分别使用空气、短接块和去离子水校准。样品放置于恒温恒湿箱中加热,热电偶实时测量样品中心温度。设置3组平行。

1.3.6 穿透深度的计算

穿透深度(dp)是指从介电性材料表面到其微波能衰减至初始值1/e($e = 2.718$)位置时的距离^[25]。当评估某个电磁场频率是否可以均匀加热特定食物时,穿透深度是一个重要的概念。在测量了样品的介电特性之后,电磁能的穿透深度计算公式为

$$d_p = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2\varepsilon' \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2} - 1 \right]}} \quad (2)$$

式中: d_p 为穿透深度,m;c为光在真空中的传播速度, 3×10^8 m/s; f 为频率,Hz; ε' 和 ε'' 分别为介电常数和介电损失率。

1.3.7 温度分布和温度曲线的测量

称取虾肉糜(20.0 ± 0.1) g 填模(尼龙,圆柱形,内径 30 mm,高 25 mm),并用 20 mm 厚的聚乙烯材料包裹模具,后密封储存在 4 °C 冰箱中。微波工作站用于微波加热和实时监测加热过程中的温度。该工作站是在微波炉上方加装一个可以插入光纤并连接电脑的装置,且可以随微波炉内部转盘以同样速度一起旋转^[6]。设置微波炉的功率 250 W,加热时间 60 s,测量样品的升温曲线。样品置于微波炉转盘中心,光纤固定于样品的几何中心,电脑实时记录温度变化。加热结束立刻把虾肉糜沿直径纵切成两半,用红外热成像仪拍摄纵切面的温度分布情况,整个操作时间控制在 15 s 以内。

1.3.8 能垒的计算

为了确定微波加热下葡萄糖和赖氨酸美拉德反应的能量需求,引入了能垒概念。活化分子中可以参与化学反应的最小能量称为化学反应的能垒,能量阈值或能垒的计算方法为

$$\frac{1}{2\tau_0} = A \exp\left(-\frac{\Delta U}{K_B T}\right) \quad (3)$$

式中: τ_0 为弛豫时间, s; K_B 为玻尔兹曼常数, 1.38×10^{-23} J/K; T 为绝对温度, K; A 为指数前因子。 $-\ln[1/(2\tau_0)]$ 与 $1/T$ 的关系图给出了一条直线,其斜率和截距分别用于确定 ΔU 和 A ^[26]。

1.3.9 MRPs 的挥发性成分提取

挥发性成分的提取参考文献[24]的方法,并做适当改动:用 100 mL 的乙醚萃取微波加热后的反应液,加入 20 g 无水硫酸钠脱水 3 h,置通风橱挥发至 2 mL,加入 10 μ L 的 2, 4, 6-三甲基吡啶溶液(4.58 mg/mL)作为气相色谱的内标。经 0.22 μ m 针式滤器注入进样小瓶待测。

色谱条件: HP-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm; 0.25 μ m)。升温程序:柱初温 40 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 升温至 120 °C,再以 12 °C/min 升温至 250 °C,保持 3 min,最后以 10 °C/min 升温至 260 °C,后运行 10 min。氦气以 1.0 mL/min 的恒定速度用作载气,进样温度为 260 °C,分流比为 30:1,进样量 1 μ L。

质谱条件:EI 离子源,电子能量 70 eV;离子源温度为 230 °C;四级杆温度为 150 °C;扫描质量为 20 ~ 550 amu。

1.3.10 微波加热下南极磷虾肉糜挥发性成分提取

将冰箱中模具里的虾肉糜取出,加入 30 mL 去离子水在微波炉中加热 1 min,用乙醚收集萃取其挥发性成分,步骤同 1.3.9 节。

1.3.11 微波加热下的 MRPs 及南极磷虾肉糜挥发性成分分析

定性分析:通过 NIST 12 质谱数据库将美拉德反应产物挥发性成分进行比对查找分析,对匹配指数 800 以上的物质进行定性分析,利用归一法计算各成分相对含量。

定量分析:内标(IS)法用于量化挥发性化合物,根据内标物 2, 4, 6-三甲基吡啶与待测挥发性化合物的峰面积之比求得质量分数,结果用 μ g/mg 表示。

1.3.12 数据处理

所有实验数据平行 3 次测量,使用 Excel 2010 处理数据和 Origin 9.0 作图,使用 SPSS 16.0 软件进行差异性分析。

2 结果与分析

2.1 MRPs 的介电特性

MRPs 的介电常数随频率的增加而减少(图 1a)。随着微波加热时间增加,在低于 500 MHz 的频率下,MRPs 的介电常数增加;高于 500 MHz 的频率波段,介电常数减小。未加热和微波加热 1 min 的 MRPs 的介电损耗无显著区别,但随着微波加热时间增加(超过 1 min 后),介电损耗增加;随着频率的增加介电损耗均先减少后增加,拐点为 1 ~ 2 GHz(图 1b)。在 300 MHz 到 1GHz 的低频范围内,食品物料的介电损耗主要受离子传导作用;频率为 1 ~ 2 GHz 时,介电机理从离子传导转移到分子极化;当频率大于 2 GHz 时,介电损失主要受偶极迟豫机制影响^[6,13]。微波加热使 MRPs 的临界频率从 1.6 GHz 降至 1.2 GHz。

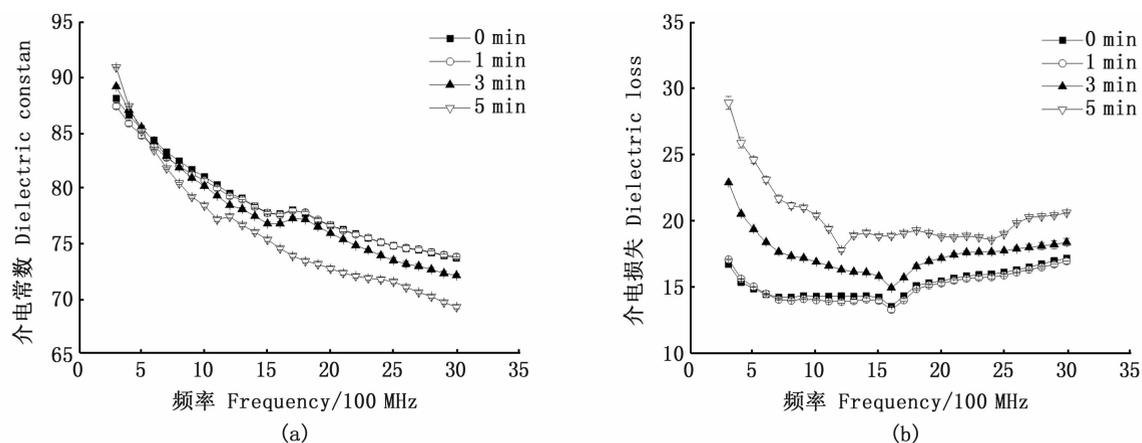


图1 微波加热下美拉德反应液的介电常数 (a) 和介电损耗 (b)

Fig. 1 Dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of the MRPs during microwave heating

微波加热使临界频率所对应的 MRPs 的介电常数降低(图 2a),介电损耗增加(图 2b)。上述

两种正、负线性相关系数都大于 0.9。

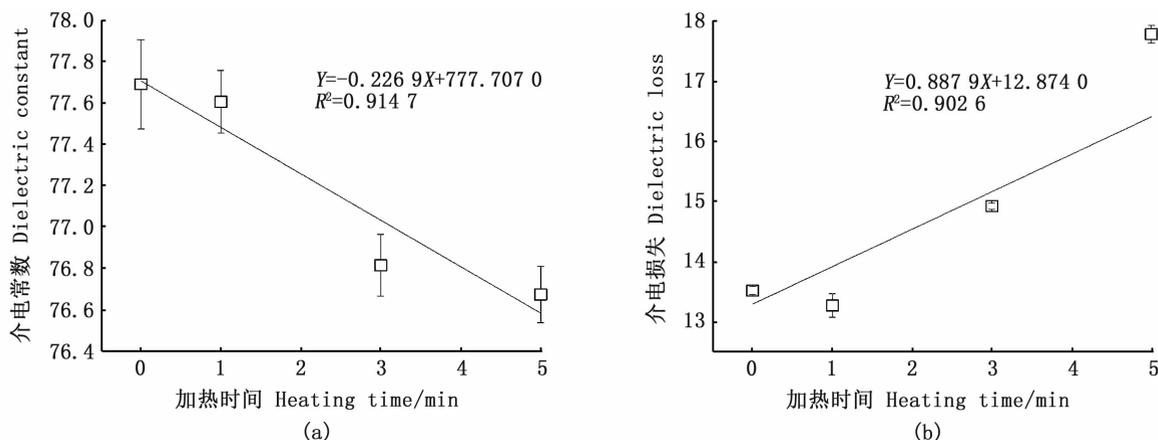


图2 临界频率所对应的 MRPs 的介电常数 (a) 和介电损耗 (b)

Fig. 2 Dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of MRPs corresponding to the critical frequency

2.2 MRPs 的能垒

利用 MRPs 在微波加热过程中的临界频率和温度相关性画出 MRPs 的降解速率变化趋势(图 3)。代入公式(3)可求出微波加热下葡萄糖和赖氨酸发生美拉德反应所需最小能量为 $(6.73 \pm 0.10) \times 10^{-21}$ J。

2.3 MRPs 对南极磷虾虾肉糜介电特性的影响

在 2 450 MHz 频率下,MR0 和 MR3 的介电常数无显著性差异($P > 0.05$),MR1 和 MR5 的介电常数均比纯虾肉糜高($P \leq 0.05$),见图 4a。只添加葡萄糖的虾肉糜介电损耗较低(图 4b),这是由于葡萄糖与水的结合作用,自由水含量减少,从而改变介电特性,而添加赖氨酸的虾肉糜介电损

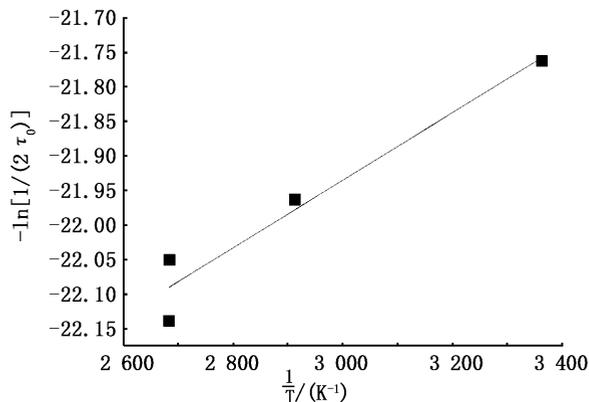
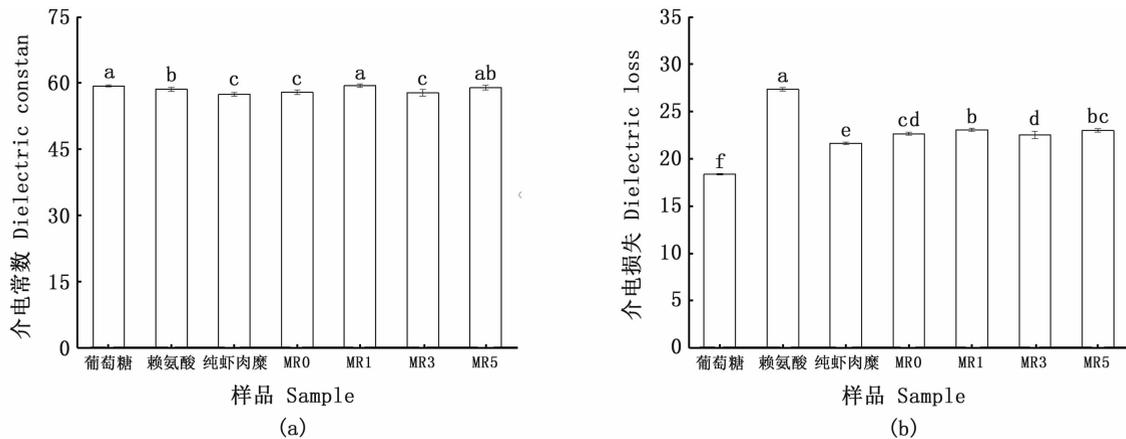


图3 随微波加热时间的美拉德反应原料的降解速率
Fig. 3 Degeneration rate of Maillard reaction solutions during microwave heating

耗最高,是由于其 $\text{pH}(9.74 \pm 0.05)$ 靠近赖氨酸的等电点(9.74),净电荷和静电斥力增加引起偶极性增加^[13]。添加不同微波加热时间下制备的MRPs 虾肉糜的介电损耗 $[(22.51 \pm 0.41) \sim$

$(23.07 \pm 0.14)]$ 均比纯虾肉糜 (21.63 ± 0.12) 和添加葡萄糖的虾肉糜 (18.38 ± 0.08) 高,且与纯虾肉糜存在显著性差异($P \leq 0.05$)。添加MRPs可增加虾肉糜的介电损耗。



MR0、MR1、MR3 和 MR5 分别代表添加微波加热 0、1、3 和 5 min 的 MRPs 虾肉糜。图中不同小写字母代表差异显著, $P \leq 0.05$ 。MR0, MR1, MR3, and MR5 represent minced krill supplemented with microwave-heated MRPs for 0, 1, 3, and 5 min. Different small letters in the figure represent significant differences, $P \leq 0.05$.

图 4 2 450 MHz 频率下美拉德反应产物对南极磷虾肉糜介电常数 (a) 和介电损耗 (b) 的影响
Fig. 4 Effects of different MRPs on the dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of minced Antarctic krill at 2 450 MHz

2.4 MRPs 对南极磷虾肉糜穿透深度的影响

穿透深度可以提供关于微波有效加热深度的信息,与其介电特性有关。添加MRPs的虾肉糜的穿透深度范围为 $(6.63 \pm 0.05) \sim (6.95 \pm 0.07)$ mm,比纯虾肉糜的 (6.95 ± 0.03) mm略低,但无显著性差异($P > 0.05$),见图5。这是因为添加MRPs的虾肉糜的介电特性与纯虾肉糜虽然存在显著差异,但数值差别不大,导致穿透深度变化不明显。

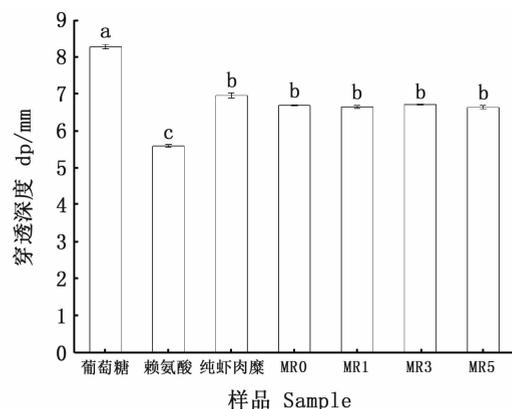
2.5 MRPs 对南极磷虾肉糜微波升温曲线的影响

在0~60 s的微波加热过程中,添加MRPs的虾肉糜的微波升温曲线均高于纯虾肉($P \leq 0.05$),见图6。这是由于添加MRPs的虾肉糜的介电损耗均高于纯虾肉糜,电能转化为热能的能力提高,促使升温速率加快。

2.6 MRPs 对南极磷虾肉糜温度分布的影响

微波加热样品后的截面温度分布均呈现中心温度高四周低的现象(图7)。这是因为微波与样品相互作用导致样品中心电场聚集,致使样品中心温度较高。添加了MRPs的虾肉糜的中心温

度和边缘温度略高于纯虾肉糜。而红外热成像

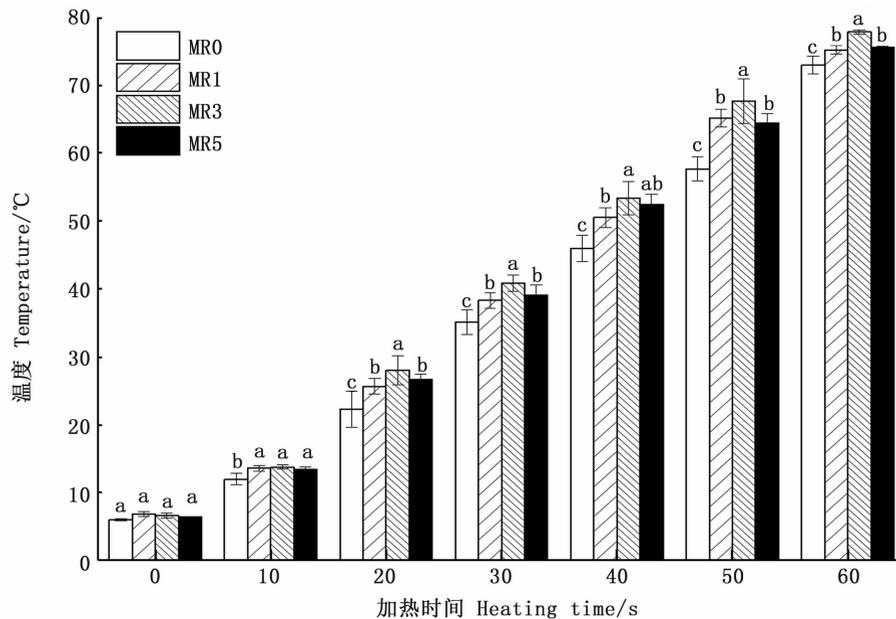


MR0、MR1、MR3 和 MR5 分别代表添加微波加热 0、1、3 和 5 min 的 MRPs 虾肉糜。图中不同小写字母代表差异显著, $P \leq 0.05$ 。

MR0, MR1, MR3, and MR5 represent minced krill supplemented with microwave-heated MRPs for 0, 1, 3, and 5 min. Different small letters in the figure represent significant differences, $P \leq 0.05$.

图 5 2 450 MHz 下美拉德反应产物对南极磷虾肉糜穿透深度的影响
Fig. 5 Effects of different MRPs on the dp of minced Antarctic krill at 2 450 MHz

仪所呈现的中心温度比光纤所测的温度低是测量过程中的热损失造成的。



MR0、MR1、MR3 和 MR5 分别代表添加微波加热 0、1、3 和 5 min 的 MRP 的虾肉糜。图中不同小写字母代表差异显著, $P \leq 0.05$ 。MR0, MR1, MR3, and MR5 represent minced krill supplemented with microwave-heated MRPs for 0, 1, 3, and 5 min. Different small letters in the figure represent significant differences, $P \leq 0.05$.

图 6 不同的美拉德反应产物对南极磷虾虾肉糜微波升温曲线的影响

Fig. 6 Effects of different MRPs on the temperature history of minced Antarctic krill during microwave heating

2.7 MRP 对微波加热后南极磷虾虾肉糜表面 ΔE 值的影响

纯虾肉糜微波加热前后 ΔE 值为 7.82 ± 1.74 。随着 MRP 在微波下制备时间的延长, 虾肉糜 ΔE 值减小, MR5 加热前后的 ΔE 值仅为 2.49 ± 0.79 (图 8)。随着美拉德反应程度加深, 反应物不断被消耗, 导致反应速率减慢, 色差的变化程度减小。这与孟岳成等^[27] 研究结果相似。

2.8 MRP 与添加 MRP 的南极磷虾虾肉糜的挥发性成分对比分析

微波加热下 MRP 与添加 MRP 的南极磷虾虾肉糜的挥发性成分如表 1 所示。微波加热下的 MRP 共检测出 10 种挥发性物质, 其中烷烃类 2 种、酮类 1 种、吡嗪类 2 种、芳香烃类 4 种、其他 1 种。微波加热 1 min, 只进行到反应前期阶段, 没有挥发性物质产生, 其产物是挥发性香味物质的前体成分。随着微波加热时间的延长, 挥发性物质种类 (由 0 到 10 种) 和质量分数 [由 0 到 $(41.81 \pm 1.89) \mu\text{g}/\text{mg}$] 均增加。微波加热 3 min 的主要特征香味物质是甲基-吡嗪 (焦香味), 质量分数为 $(0.72 \pm 0.12) \mu\text{g}/\text{mg}$ 。加热 5 min 主要香味物质是吡嗪类 (焦香味)、吡喃酮 (肉香味),

质量分数分别为 $(5.89 \pm 0.56) \mu\text{g}/\text{mg}$ 和 $(9.03 \pm 0.91) \mu\text{g}/\text{mg}$ 。说明美拉德反应的中期阶段仍在不断进行。这与 YEO 等^[24] 和 AMES 等^[28] 等研究结果一致。

添加了 MRP 的虾肉糜在微波加热后共鉴定出 4 类, 9 种挥发性成分, 其中烷烃类 1 种、醇类 1 种、芳香类 3 种、酯类 4 种。纯虾肉糜、MR1 虾肉糜、MR3 虾肉糜、MR5 虾肉糜挥发性成分分别为 4、4、5 和 8 种。其中, 醇类和酯类构成了挥发性物质中的主要成分。随着 MRP 的添加, 虾肉糜加热后挥发性成分种类和绝对质量分数都增加。在高温条件下, 虾肉糜中的氨基化合物和糖类作用, 产生大量的香味成分。MR1 虾肉糜比纯虾肉糜略低。这是因为加入的 MRP 是前期产物, 在虾肉糜加热期间, 其产物与南极磷虾虾肉糜中的蛋白质反应, 导致 MR1 虾肉糜中挥发性物质的总绝对质量分数略低。醇类的绝对质量分数一直在增加。烷烃类、芳香类和酯类的绝对质量分数先下降后上升。增加了 2 种芳香类物质, 分别为 1,3-二甲基-苯和苯乙烯, 与检测出来的部分 MRP 相对应。酯类物质也增加了 2 种, 且质量分数较高。酯类化合物通常是通过脂肪代谢生

成的羧酸和醇的酯化作用所产生^[29]。美拉德反应过程中也会产生酸性物质,促进酯类物质的形

成,对虾肉风味贡献加大。

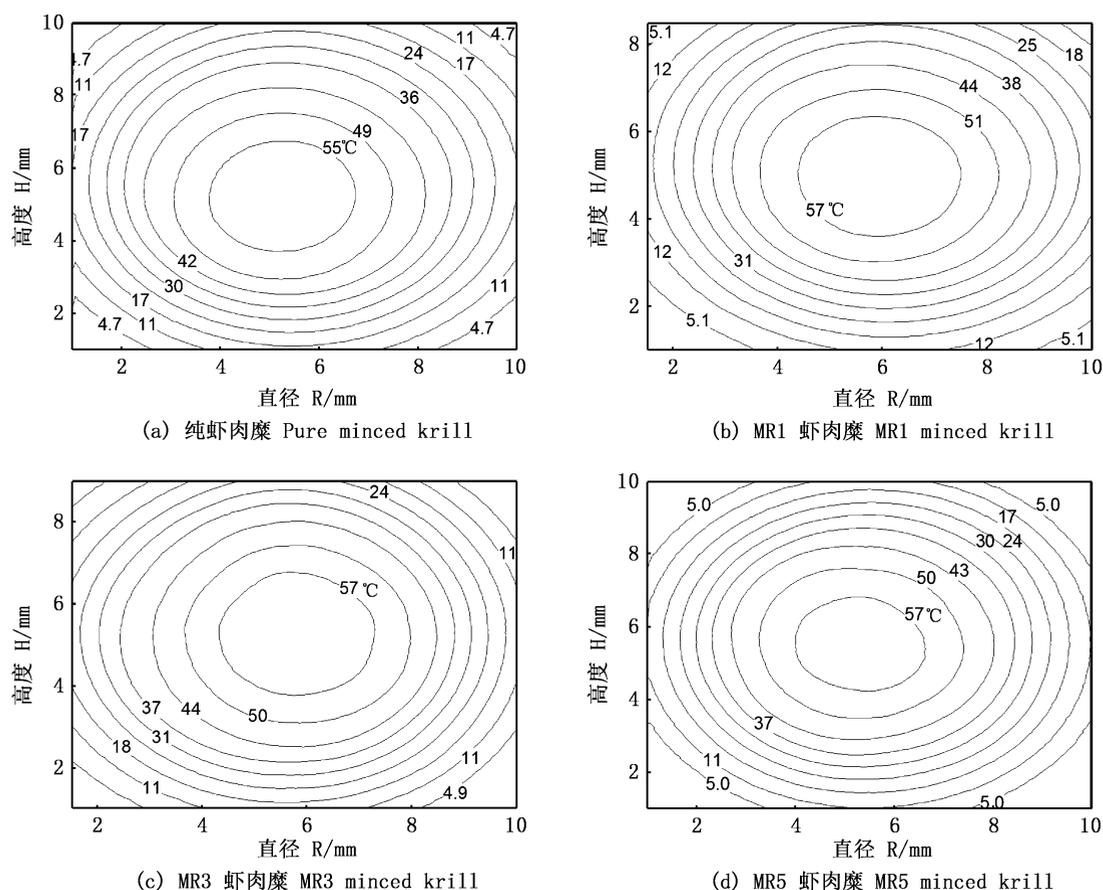
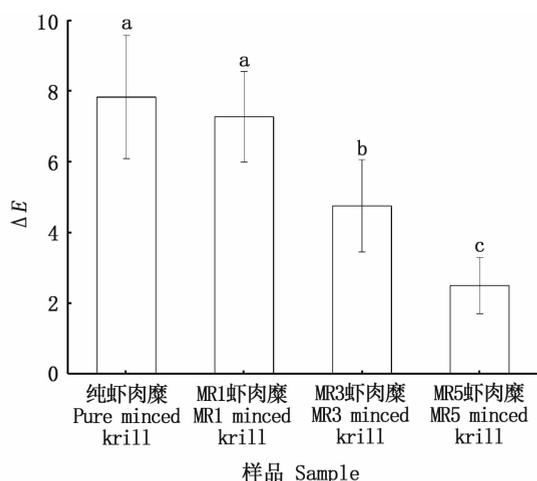


图7 美拉德反应产物对南极磷虾肉糜温度分布的影响

Fig. 7 Effects of different MRPs on the temperature distribution of minced Antarctic krill during microwave heating



图中不同小写字母代表差异显著, $P \leq 0.05$ 。
Different small letters in the figure represent significant differences, $P \leq 0.05$.

图8 不同的美拉德反应产物对微波加热后南极磷虾肉糜表面 ΔE 值的影响

Fig. 8 Effects of different MRPs on the ΔE values of the surface of minced Antarctic krill after microwave heating

微波加热 5 min 时产生吡嗪酮物质,质量分数为 $(21.69 \pm 3.16)\%$ (表 2)。微波加热时间延长,芳香类物质的个数和质量分数增加,尤其是特征香味物质吡嗪类。吡嗪是 α -二羰基和胺通过 Strecker 降解相互作用所产生。温度高于 100 °C 时,加热时间增加,吡嗪的量增加得更快^[30]。

随着 MRPs 的添加,虾肉糜挥发性成分中烷烃类质量分数下降,醇类和芳香类物质的种类各增加了两种,质量分数均上升,且酯类质量分数一直较高。这与前人^[31-32]研究的南极磷虾肉糜的挥发性成分相比,种类略低,但虾肉糜中主要挥发性成分烃类、醇类、酯类和芳香类均被检测出来,醛类物质未被检测出来。这与挥发性成分的提取方法有关,以前采用的是固相微萃取,虾肉糜不经高温处理,萃取温度较低,而本实验采取的是在微波加热下冷凝萃取挥发性物质,醛类物质在高温下反应,也可能与冷冻虾肉糜的脂

表 1 MRP_s 与添加 MRP_s 南极磷虾虾肉糜的挥发性成分对比分析
 Tab. 1 Comparative analysis of volatile components in MRP_s and MRP_s-added minced Antarctic krill

类别 Category	化合物名称 Compound name	保留时间 Keep time/ min	不同加热时间下的绝对质量分数 Absolute mass fraction at different heating time/($\mu\text{g}/\text{mg}$)						
			MRP1	MRP3	MRP5	纯虾肉糜 Pure minced krill	MR1 虾肉糜 MR1 minced krill	MR3 虾肉糜 MR3 minced krill	MR5 虾肉糜 MR5 minced krill
烷烃类 Alkanes	2-乙氧基-丙烷 2-ethoxy-propane	1.085	-	3.48 ± 0.06 ^c	11.92 ± 1.19 ^a	1.40 ± 0.37 ^d	0.18 ± 0.04 ^e	1.14 ± 0.42 ^d	4.64 ± 0.07 ^b
	2-乙氧基-丁烷 2-ethoxy-butane	1.182	-	2.24 ± 0.25 ^b	8.72 ± 0.66 ^a	-	-	-	-
	小计 Subtotal		-	5.72 ± 0.31 ^b	20.64 ± 0.53 ^a	1.40 ± 0.37 ^d	0.18 ± 0.04 ^e	1.14 ± 0.42 ^d	4.64 ± 0.07 ^c
醇类 Alcohols	2-丁醇 2-butanol	2.42	-	-	-	0.69 ± 0.15 ^c	2.12 ± 0.33 ^{bc}	4.32 ± 0.9 ^b	19.56 ± 2.22 ^a
芳香类 Aromatics	乙苯 Ethylbenzene	4.656	-	-	1.01 ± 0.34	-	-	-	-
	1,3-二甲基-苯 1,3-dimethyl-benzene	4.952	-	0.31 ± 0.02 ^{bc}	0.74 ± 0.32 ^b	-	-	0.15 ± 0.05 ^c	2.24 ± 0.39 ^a
	对二甲苯 P-xylene	5.882	-	-	0.80 ± 0.17 ^b	0.93 ± 0.20 ^b	0.09 ± 0.08 ^c	-	5.09 ± 1.41 ^a
	苯乙烯 Styrene	7.689	-	-	0.82 ± 0.09 ^b	-	-	-	5.15 ± 0.25 ^a
	甲基吡嗪 Methyl-pyrazine	7.864	-	0.72 ± 0.12 ^b	4.83 ± 0.50 ^a	-	-	-	-
	2,5-二甲基吡嗪 2,5-dimethyl-pyrazine	9.212	-	-	1.06 ± 0.43	-	-	-	-
	小计 Subtotal		-	1.03 ± 0.14 ^c	9.26 ± 1.51 ^b	0.93 ± 0.20 ^c	0.09 ± 0.08 ^c	0.15 ± 0.05 ^c	12.48 ± 2.05 ^a
吡喃类 Pyrans	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基- 4H-吡喃-4-酮 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6- methyl-4h-pyran-4-one	24.83	-	-	9.03 ± 0.91	-	-	-	-
酯类 Esters	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	27.796	-	-	-	-	-	0.14 ± 0.11 ^b	2.99 ± 0.53 ^a
	10,13-十八碳二烯酸甲酯 10,13-octadecadienoic acid methyl ester	28.896	-	-	-	-	-	-	1.65 ± 0.37
	7-十八碳烯酸甲酯 7-octadecenoic acid methyl ester	28.944	-	-	-	2.87 ± 0.10 ^a	2.22 ± 0.28 ^a	-	-
	8-十八碳烯酸甲酯 8-octadecenoic acid methyl ester	28.944	-	-	-	-	-	3.02 ± 0.48 ^b	12.00 ± 1.83 ^a
	小计 Subtotal		0	0	0	2.87 ± 0.10 ^b	2.22 ± 0.28 ^b	3.16 ± 0.59 ^b	16.64 ± 2.73 ^a
其他化合物 Other compounds	二仲丁基醚 Di-sec-butyl ether	1.424	-	-	2.88 ± 0.76	-	-	-	-
总计 Total			0	6.75 ± 0.45 ^{cd}	41.81 ± 1.89 ^b	5.89 ± 0.52 ^d	4.61 ± 0.65 ^d	8.77 ± 1.02 ^c	53.32 ± 2.83 ^a

注: MRP1、MRP3、MRP5 分别表示微波加热 1、3、5 min 的美拉德反应产物;MR1 虾肉糜、MR3 虾肉糜、MR5 虾肉糜分别表示添加了微波加热 1、3、5 min 的美拉德反应产物的虾肉糜;- 未检出;每一类化合物上标为不同字母代表差异显著 ($P \leq 0.05$)。

Notes: MRP1, MRP3 and MRP5 respectively represent Maillard reaction products heated by microwave for 1, 3 and 5 min; MR1 minced krill, MR3 minced krill, MR5 minced krill respectively represent minced krill added with Maillard reaction products heated by microwave for 1, 3 and 5 min; -. Not detected; each type of compound is marked with a different letter to represent the difference significantly ($P \leq 0.05$).

表 2 MRP_s 与添加 MRP_s 虾肉糜混合物的挥发性化合物个数及相对含量

Tab. 2 Number and relative content of volatile components in MRP_s and MRP_s-added minced Antarctic krill

物质类型 Substance type	不同加热时间下的相对含量 Relative mass fraction at different heating time						
	MRP1	MRP3	MRP5	纯虾肉糜 Pure minced krill	MR1 虾肉糜 MR1 minced krill	MR3 虾肉糜 MR3 minced krill	MR5 虾肉糜 MR5 minced krill
烷烃类 Alkanes	0(0)	2(84.79 ± 1.06)	2(49.4 ± 0.97)	1(23.52 ± 4.22)	1(4.04 ± 1.45)	1(13.49 ± 6.4)	1(8.72 ± 0.6)
醇类 Alcohols	0(0)	0(0)	0(0)	1(11.93 ± 3.61)	1(45.92 ± 0.69)	1(48.9 ± 4.61)	1(36.61 ± 2.22)
芳香类 Aromatics	0(0)	2(15.21 ± 1.06)	6(22.07 ± 2.62)	1(15.67 ± 2.02)	1(1.81 ± 1.49)	1(1.77 ± 0.78)	3(23.59 ± 5.1)
吡喃类 Pyrans	0(0)	0(0)	1(21.69 ± 3.16)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)
酯类 Esters	0(0)	0(0)	0(0)	1(48.88 ± 2.630)	1(48.23 ± 0.73)	2(35.84 ± 2.58)	3(31.08 ± 3.48)
其他化合物 Other compounds	0(0)	0(0)	1(6.84 ± 1.51)	0(0)	0(0)	0(0)	0(0)

注: MRP1、MRP3、MRP5 分别表示微波加热 1、3、5 min 的美拉德反应产物;MR1 虾肉糜、MR3 虾肉糜、MR5 虾肉糜分别表示添加了微波加热 1、3、5 min 的美拉德反应产物的虾肉糜。

Notes: MRP1, MRP3 and MRP5 respectively represent Maillard reaction products heated by microwave for 1, 3 and 5 min; MR1 minced krill, MR3 minced krill, MR5 minced krill respectively represent minced krill added with Maillard reaction products heated by microwave for 1, 3 and 5 min.

肪质量分数低有关,脂肪氧化是形成醛类挥发性成分的主要途径之一^[29]。挥发性物质中的醇类能生成柔和的清香气味,与羰基化合物共同影响水产品风味^[33]。而酯类化合物可以产生香甜的花果香味^[34]。芳香类物质阈值相对较高,低质量分数时对风味贡献较小,所有虾肉糜中检测出的质量分数均高于阈值^[35],而且添加了MR5 虾肉糜芳香类物质绝对含量增加了12倍,在保留虾香味的基础上又增加了烤香味、肉香味,因此MRPs的添加对丰富虾的风味有一定的影响。

3 讨论

本文以南极磷虾为研究对象,添加了不同微波加热时间下制备的美拉德反应产物,考察对其介电特性、加热特性、表面色泽以及挥发性成分的影响。微波加热下美拉德反应液的介电特性随频率的变化规律与郭文川等^[36]研究的不同频率下的牛乳介电特性变化趋势类似。美拉德反应产物挥发性成分特征香味成分为吡嗪类和吡喃类。这与YEO等^[18]在微波加热下发现的美拉德反应产物挥发性成分种类类似,但个数相对较少,这是因为本实验所选的加热时间较短,防止反应进行过度生成有害物质。

美拉德反应产物对南极磷虾介电特性的影响与葡萄糖^[11]不同,与赖氨酸^[12]对其的影响类似,这是因为美拉德反应过程中有氨基化合物的存在以及生成胺类化合物,说明美拉德反应产物中的氨基化合物对南极磷虾的介电特性影响较大。添加美拉德反应产物后虾肉糜的介电损耗均比纯虾肉糜高,穿透深度变化不明显,升温曲线上升,可提高虾肉糜的升温速率,提高加工效率。

添加了美拉德反应产物的虾肉糜加热前后表面色差值的变化随制备的美拉德反应产物所用的微波加热时间增加而减小,随美拉德反应进行,速率减慢,色差变化程度减少^[23]。

添加了美拉德反应产物后的虾肉糜的挥发性物质种类与含量均增加,芳香类与酯类分别增加了2种,相对含量与绝对含量增加,说明美拉德反应产物的添加丰富了虾肉糜在微波加热下的香味。

美拉德反应产物的添加可以在提高南极磷虾肉糜微波加工效率的同时,又丰富其香味,

为南极磷虾及其相关水产品的开发利用和品质提升提供新的方法和理论依据。

参考文献:

- [1] NIKLITSCHKE E J, SKARET G. Distribution, density and relative abundance of Antarctic krill estimated by maximum likelihood geostatistics on acoustic data collected during commercial fishing operations [J]. *Fisheries Research*, 2016, 178: 114-121.
- [2] WANG L Z, XUE C H, WANG Y M, et al. Extraction of proteins with low fluoride level from Antarctic krill (*Euphausia superba*) and their composition analysis [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(11): 6108-6112.
- [3] WANG L Z, XUE C H, XUE Y, et al. Optimization and evaluation of a novel technique for hydrolyzing Antarctic krill (*Euphausia superba*) proteins [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2015, 94: 629-636.
- [4] WU S, HUANG Z Y, YUE J H, et al. The efficient hemostatic effect of Antarctic krill chitosan is related to its hydration property [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 132: 295-303.
- [5] ZHU J J, ZHUANG P, LUAN L L, et al. Preparation and characterization of novel nanocarriers containing krill oil for food application [J]. *Journal of Functional Foods*, 2015, 19: 902-912.
- [6] YANG L X, QIU W Q, YIN Y L, et al. Dielectric properties of Antarctic krill (*Euphausia superba*) and white shrimp (*Penaeus vannamei*) during microwave thawing and heating [J]. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 2017, 51(1): 3-30.
- [7] 潘晓扬, 杨林莘, 王晓燕, 等. 冻融循环对南极磷虾虾肉糜滋味成分的影响 [J]. *渔业科学进展*, 2019, 40(2): 155-160.
PAN X Y, YANG L X, WANG X Y, et al. Effects of freezing and thawing cycles on taste components of minced Antarctic krill [J]. *Progress in Fishery Sciences*, 2019, 40(2): 155-160.
- [8] 马田田. 南极磷虾粉干燥工艺研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2019: 1-55.
MA T T. Study on drying technology of Antarctic krill powder [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2019: 1-55.
- [9] 荣雅利, 周婷婷, 施文正, 等. 南极磷虾羧肽酶的分离纯化及酶学性质 [J]. *上海海洋大学学报*, 2020, 29(4): 593-601.
RONG Y L, ZHOU T T, SHI W Z, et al. Purification and enzymatic properties of carboxypeptidase from *Euphausia superba* [J/OL]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2020, 29(4): 593-601.
- [10] BASAK T, MEENAKSHI A. A theoretical analysis on microwave heating of food slabs attached with ceramic plates:

- role of distributed microwave incidence[J]. Food Research International, 2006, 39(8): 932-944.
- [11] AHMED J, RAMASWAMY H S, RAGHAVAN G S V. Dielectric properties of soybean protein isolate dispersions as a function of concentration, temperature and pH[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(1): 71-81.
- [12] 张毛赛,许静怡,祝易,等.蔗糖和葡萄糖对南极磷虾虾肉糜介电特性的影响[J].食品工业科技,2017,38(24):58-64.
- ZHANG M S, XU J Y, ZHU Y, et al. Effects of sucrose and glucose on the dielectric properties of minced Antarctic krill [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(24): 58-64.
- [13] ZHANG M S, QIU W Q, ZHANG R J, et al. Effect of amino acids on microwave dielectric properties of minced Antarctic krill (*Euphausia superba*) [J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(10): 1809-1823.
- [14] LIU B, PAN S K. Effect of chitosan coatings incorporated sodium phytate on the shelf-life of Antarctic krill (*Euphausia superba*) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151: 62-65.
- [15] BAO J Q, CHEN L, LIU T T. Dandelion polysaccharide suppresses lipid oxidation in Antarctic krill (*Euphausia superba*) [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 133: 1164-1167.
- [16] 马志玲,王延平,吴京洪.模式美拉德反应产物抗氧化性能的研究[J].中国油脂,2002,27(4):68-71.
- MA Z L, WANG Y P, WU J H. Study on the antioxidant activity of the produced by model Maillard Reaction [J]. China Oils and Fats, 2002, 27(4): 68-71.
- [17] HWANG I G, KIM H Y, WOO K S, et al. Biological activities of Maillard reaction products (MRPs) in a sugar-amino acid model system[J]. Food Chemistry, 2011, 126(1): 221-227.
- [18] BORRELLI R C, MENNELLA C, BARBA F, et al. Characterization of coloured compounds obtained by enzymatic extraction of bakery products [J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41(10): 1367-1374.
- [19] KATO A. Industrial applications of Maillard-type protein-polysaccharide conjugates[J]. Food Science and Technology Research, 2002, 8(3): 193-199.
- [20] 刘红.微波烘烤条件对饼干品质的影响及美拉德有害产物的控制研究[D].天津:天津科技大学,2017.
- LIU H. Study on the effects of microwave baking conditions on the quality of cookies and the control of hazardous products of Maillard Reaction [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2017.
- [21] 肖桂明,卢红兵,车靖,等.微波作用下不同反应温度的美拉德反应研究[J].广州化工,2015,43(2):59-61.
- XIAO G M, LU H B, CHE J, et al. Study on the Maillard reaction under different microwave heating temperature [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(2): 59-61.
- [22] MIRANDA L T, RAKOVSKI C, WERE L M. Effect of Maillard reaction products on oxidation products in ground chicken breast[J]. Meat Science, 2012, 90(2): 352-360.
- [23] SUN T, QIN Y Y, XU H L, et al. Antibacterial activities and preservative effect of chitosan oligosaccharide Maillard reaction products on *Penaeus vannamei* [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 105: 764-768.
- [24] YEO H C H, SHIBAMOTO T. Microwave-induced volatiles of the Maillard model system under different pH conditions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39(2): 370-373.
- [25] ZHANG W J, LUAN D L, TANG J M, et al. Dielectric properties and other physical properties of low-acyl gellan gel as relevant to microwave assisted pasteurization process[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 149: 195-203.
- [26] YU X Y, LLAVE Y, FUKUOKA M, et al. Estimation of color changes in fish surface at the beginning of grilling based on the degree of protein denaturation [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 129: 12-20.
- [27] 孟岳成,何珊珊,李延华,等.不同加热条件下牛乳美拉德反应程度的研究[J].现代食品科技,2015,31(1):158-165.
- MENG Y C, HE S S, LI Y H, et al. Study on the Maillard Reaction in milk under different heating conditions [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(1): 158-165.
- [28] AMES J M, APRIYANTONO A. Volatile reaction products from a heated xylose-lysine model system [J]. Food Chemistry, 1993, 48(3): 271-277.
- [29] 马海建,施文正,宋洁,等.超高压处理对草鱼鱼肉品质的影响[J].现代食品科技,2015,31(12):283-290.
- MA H J, SHI W Z, SONG J, et al. Effects of ultra-high pressure treatment on the quality of grass carp [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(12): 283-290.
- [30] LIU J B, LIU M Y, HE C C, et al. Effect of thermal treatment on the flavor generation from Maillard reaction of xylose and chicken peptide [J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(1): 316-325.
- [31] 韦磊,施文正,汪之和,等.南极海域3—8月份南极磷虾挥发性物质变化[J].食品工业科技,2019,40(24):213-218,224.
- WEI L, SHI W Z, WANG Z H, et al. Changes of volatile compounds in Antarctic krill from March to August [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(24): 213-218, 224.
- [32] 丁浩宸,李栋芳,张燕平,等.南极磷虾肉糜对海水鱼糜制品挥发性风味成分的影响[J].食品与发酵工业,2015,41(2):53-62.
- DING H C, LI D F, ZHANG Y P, et al. Effects of Antarctic krill paste on volatile flavor components of marine surimi seafood [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(2): 53-62.
- [33] 丁浩宸,阮东娜,江银梅,等.高值海水鱼糜熟制后挥发

- 性风味的分析及对比[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(8): 163-169.
- DING H C, RUAN D N, JIANG Y M, et al. Analysis and comparison of cooked high-value sea fish surimi volatile flavor [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(8): 163-169.
- [34] CHUNG H Y, YUNG I K S, MA W C J, et al. Analysis of volatile components in frozen and dried scallops (*Painopecten yessoensis*) by gas chromatography/mass spectrometry [J]. Food Research International, 2002, 35(1): 43-53.
- [35] 段秀霞, 施文正, 汪之和, 等. 熟制与贮藏对凡纳滨对虾挥发性成分的影响[J]. 水产学报, 2017, 41(6): 971-983.
- DUAN X X, SHI W Z, WANG Z H, et al. Effects of cooking and storage on the volatile compounds of *Litopenaeus vannamei* [J]. Journal of Fisheries of China, 2017, 41(6): 971-983.
- [36] 郭文川, 康飞, 朱新华. 频率、温度和大豆蛋白对牛乳介电特性的影响[J]. 农业机械学报, 2015, 46(10): 274-278, 115.
- GUO W C, KANG F, ZHU X H. Influence of frequency, temperature and soy protein on dielectric properties of raw milk [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(10): 274-278, 115.

Effects of Maillard reaction products on microwave heating characteristics and volatile components of minced Antarctic krill

XU Haixia^{1,2,3}, QIU Weiqiang¹, JIN Yinzhe^{1,2,3}

(1. College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Engineering Research Center of Food Thermal-processing Technology, Shanghai 201306, China; 3. National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Science and Engineering, Shanghai 201306, China)

Abstract: The effects of Maillard reaction products on microwave heating characteristics and volatile components of minced Antarctic krill were investigated to improve its heating characteristics and flavor. Dielectric properties (300 – 3 000 MHz), required energy barriers, and volatile components of lysine and glucose Maillard reaction products (MRPs) were measured at different microwave heating time (1, 3, and 5 min.). The effects of MRPs on the dielectric characteristics, heating characteristics (temperature curve and temperature distribution), surface color, and volatile components of minced Antarctic krill were measured. The results show that: microwave heating reduced the critical frequency of MRPs from 1.6 GHz to 1.2 GHz (5 min), the required energy barrier was $(6.73 \pm 0.10) \times 10^{-21}$ J, the dielectric constant corresponding to the critical frequency decreases significantly, and the dielectric loss increased significantly. At the frequency of 2 450 MHz, the dielectric loss of minced krill with MRPs increased significantly. The penetration depth did not change significantly, temperature history increased, which could increase the heating rate of minced krill. The MRPs deepened the color of minced krill, and with the microwave heating time increasing, the color difference (ΔE) of minced krill before and after microwave heating decrease. The addition of MRPs increased the aromatic and ester compounds of minced krill by two kinds, and the absolute content increased 12 and 6 times respectively. MRPs could effectively increase the microwave heating rate of minced Antarctic krill and enrich the flavor.

Key words: microwave heating; maillard reaction; dielectric property; minced krill; heating characteristics; volatile components analysis