

周莹, 吉宏武, 房志家, 等. 虾青素对热风干制凡纳滨对虾香气特性的影响[J]. 广东海洋大学学报, 2023, 43(1): 95-102.

虾青素对热风干制凡纳滨对虾香气特性的影响

周莹, 吉宏武, 张泽伟, 张迪, 郑小善, 唐振冬,
孙卫振, 刘书成, 宋文奎

(广东海洋大学食品科技学院 / 广东省水产品加工与安全重点实验室 / 广东省海洋食品工程技术研究中心 / 水产品深加工广东普通高等学校重点实验室, 广东 湛江 524088)

摘要:【目的】研究虾青素对热风干制凡纳滨对虾(*Litopenaeus vannamei*)香气特征的影响。【方法】采用电子鼻和感官评定表征虾青素与虾干制品的感官特性,运用GC-MS分析虾青素对虾干制品挥发性化合物的影响,以气味活性值(I_{OAV})为依据筛选香气活性化合物,采用偏最小二乘回归法(PLSR)分析香气活性化合物与感官属性之间的相关性。【结果】虾青素对虾干整体香气的形成有重要影响,可促进虾干肉香味、烤香味与焦糖味的形成,但对腥味形成具有抑制作用。虾青素可促进虾干挥发性化合物的形成,其中吡嗪类化合物增加最为显著。实验结果表明,添加虾青素标准品和添加虾青素提取物的虾干中吡嗪类化合物的 I_{OAV} 分别增加50.00%和40.09%,其中2,5-二甲基吡嗪的 I_{OAV} 增长最快,分别增加42.44%和48.99%,但对三甲胺的产生有明显的抑制作用,三甲胺的 I_{OAV} 分别减少43.21%和52.89%。PLSR结果表明,香气活性化合物与感官属性之间存在良好的相关性。【结论】虾青素能改进热风干制凡纳滨对虾的香气特性,研究结果可为解析虾青素在虾干制品中香气形成机制提供参考。

关键词: 凡纳滨对虾; 虾青素; 香气活性化合物; 热风干制; 感官分析; 气质联用

中图分类号: TS 254.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9159(2023)01-0095-08

doi: 10.3969/j.issn.1673-9159.2023.01.012

Effect of Astaxanthin on Aroma Characteristics of Hot-air-dried *Litopenaeus vannamei*

ZHOU Ying, JI Hong-wu, ZHANG Ze-wei, ZHANG Di, ZHENG Xiao-shan, TANG Zhen-dong,
SUN Wei-zhen, LIU Shu-cheng, SONG Wen-kui

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

Abstract:【Objective】In order to study the effect of astaxanthin on the aroma characteristics of hot-air-dried *Litopenaeus vannamei*.【Methods】Electronic nose and sensory evaluation were used to characterize the sensory characteristics of astaxanthin and dried *L. vannamei*, the effect of astaxanthin on volatile compounds of dried *L. vannamei* was analyzed by GC-MS, aromaactive compounds were screened based on odor activity value (I_{OAV}), and the correlation between aromaactive compounds and sensory properties was analyzed by partial least squares regression (PLSR).【Results】Astaxanthin has

收稿日期: 2022-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(32072340); 国家虾蟹产业技术体系建设专项(CARS-48)

第一作者: 周莹(1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水产品加工及贮藏工程。E-mail: 1404970047@qq.com

通信作者: 吉宏武(1962—), 男, 博士, 教授, 研究方向为水产品加工及贮藏工程。E-mail: jihw62318@163.com

an important effect on the formation of the overall aroma of dried *L. vannamei*, promoting the formation of meat aroma, roast aroma and caramel flavor, but has an inhibitory effect on the formation of fishy odor. Astaxanthin can promote the formation of volatile compounds in dried *L. vannamei*, among which pyrazine compounds increase most significantly; The experimental results show that the I_{OAV} of pyrazine compounds in dried *L. vannamei* with astaxanthin standard and astaxanthin extract increased by 50.00% and 40.09%, respectively, among which the I_{OAV} of 2, 5-dimethylpyrazine increased the fastest, by 42.44% and 48.99%, respectively, but it had a significant inhibitory effect on the production of trimethylamine, and the I_{OAV} of trimethylamine decreased by 43.21% and 52.89%, respectively. The PLSR results show a good correlation between aroma-active compounds and organoleptic properties. 【Conclusion】 Astaxanthin can improve the aroma characteristics of hot-air-dried *L. vannamei*. The research results can provide a reference for analyzing the aroma formation mechanism of astaxanthin in dried *L. vannamei*.

Key words: *Litopenaeus vannamei*; astaxanthin; aroma active compounds; hot-air-dried; sensory evaluation; gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS)

凡纳滨对虾(*Litopenaeus vannamei*)又称南美白对虾,是我国主要对虾养殖品种之一^[1],其肉质鲜美、营养丰富,是典型的高蛋白、低脂肪的食材。干制是对虾加工的主要方法之一^[2-3]。香气由一系列不同类型的化合物共同作用于人体感官细胞从而产生不同的感官效应,给人们带来愉悦的感官体验^[4],是衡量干制品的重要质量指标之一。Okabe等^[5]在对虾烤制过程中检测出17种关键香气化合物,其中吡嗪类化合物对烤虾的整体香气特征具有主要贡献。Rochat等^[6]研究发现烤虾的关键香气化合物主要是2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪和2,3,5-三甲基吡嗪等化合物。目前,对于虾干制品香气化合物的研究比较集中于挥发性化合物的解析,但很少有研究关注产生香气化合物的前体物质。虾青素以游离态和结合态存在于凡纳滨对虾体内^[7],在对虾干制过程因受热而发生氧化降解。虾青素是含有多个共轭双键组成的类异戊烯结构的一种酮式类胡萝卜素^[8]。Kawakami等^[9]研究发现茶叶中的类胡萝卜素热氧化降解会产生具有花果香的挥发性化合物,这类化合物是红茶及乌龙茶的关键香气化合物。Kanasawud等^[10]研究发现类胡萝卜素通过热氧化降解能够产生5,6- β -紫罗酮等香气化合物。然而,目前关于虾青素热氧化降解及虾青素对虾干制品特征香气形成的影响却鲜有报道。本研究通过提取凡纳滨对虾中的虾青素,使用电子鼻和感官评定分析虾青素对虾干制品感官属性的影响,采用GC-MS分析虾青素对虾干制品挥发性化合物

的影响、结合OAV值来筛选香气活性化合物和采用PLSR分析香气活性化合物与感官属性之间的相关性,以研究虾青素对虾干制品香气特性形成的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

凡纳滨对虾(*L. vannamei*),体质量为 (18.50 ± 1.50) g,购于广东省湛江市东风水产品市场,挑选体形完整、无病变的鲜活虾,加冰块保活并于2 h内运至实验室,以保证对虾的鲜活度。

虾青素分析标准品(HPLC色谱级 $\geq 98\%$),购自上海源叶生物科技有限公司;壬酸甲酯(纯度 $\geq 99\%$),购自上海麦克林生化科技有限公司;硅胶(孔径 $0.075 \sim 0.098$ mm),购自青岛海洋化工有限公司;丙酮(分析纯),购自国药集团化学试剂有限公司;甲醇、正己烷均为色谱纯,二氯甲烷、石油醚、氯化钠、氢氧化钠、无水硫酸钠均为分析纯,购自西陇科学股份有限公司。

1.2 仪器

InertCap® Pure-WAX 石英毛细柱($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),日本岛津公司;TQ8050NX型气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司;50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取,美国Supelco公司;DHG-9023A型电热鼓风干燥箱,上海合恒仪器设备有限公司;CCA-1111型旋转蒸发仪,上海爱朗仪器有限公司;数控超声波清洗仪,昆山市超声仪器有限公司;PEN3型电子鼻,德国Airsense公司;高速均质机T25,上海翼控机电有限公司。

1.3 方法

1.3.1 虾青素制备 鲜虾于清水中洗净,擦干表面水分后用搅拌机搅碎,取100 g于烧杯中,用700 mL丙酮浸泡,放置于超声波清洗机(功率100 W)中进行超声辅助萃取虾青素,提取温度设定为50 ℃,加热时间为50 min,提取2次,过滤得到粗体液^[11]。将提取到的虾青素粗提液与0.013 g/mL的甲醇-氢氧化钾溶液混合进行皂化反应,置于4 ℃冰箱中保存12 h。加入20 mL去离子水,混合均匀,4 ℃下静置2 h分层,除去上层水相,重复此步骤,至下层有机相pH值为7,旋转蒸发去除有机溶剂,用正己烷溶解保存^[12-15]。取适量硅胶置于120 ℃烘箱中活化4 h,放置于干燥器中冷却,加入正己烷与丙酮体积比1:1的混合溶液浸泡12 h,将硅胶装入柱子中,平衡好柱子后加入样品,以正己烷与丙酮体积比1:1为流动相进行洗脱,直至洗脱后的溶液无色透明^[11]。旋转蒸发除去溶剂后所得即为虾青素提取物。

1.3.2 样品制备 将纯化后的虾青素提取物添加至虾样中,并模拟在鲜虾中虾青素与水的比例进行热降解,将虾青素添加到搅碎的鲜虾样品中,进行样品制备。样品制备如下:

- 1) 虾:2 g鲜虾(fresh shrimp, FS);
- 2) 虾+虾青素分析标准品:2 g鲜虾,0.01 g虾青素标准品(fresh shrimp and astaxanthin standard, FSAS);
- 3) 虾+虾青素提取物:2 g鲜虾,0.01 g虾青素提取物(fresh shrimp and astaxanthin extract, FSAE);
- 4) 虾青素提取物:0.01 g虾青素提取物,1.4 g去离子水(astaxanthin extract, AE)。

分别在顶空瓶中加入以上样品,其中AE在高速均质机以转速10 000 r/min均质3 min,FSAS和

FSAE进行搅拌并使虾与虾青素均匀混合。将样品放入85 ℃烘箱中烘至水分质量分数为20%,取出后立即冰浴平衡3 min。

1.3.3 电子鼻分析 参考张迪等^[14]的方法作稍加修改,将制备好的样品盖紧盖子进行电子鼻测定,样品反复测定3次。实验中环境温度为25 ℃,电子鼻采集时间为120 s,清洗时间为120 s。各个电子鼻传感器及其代表性敏感物质见表1。

1.3.4 感官评定 选择食品专业学生10名(6名男性,4名女性,年龄为20~25岁)。做感官评定前对评定人员进行前期培训,使其熟练掌握各类感官描述词语,收集所有感官描述词汇后根据ISO 8586:2012方法,选择6种词汇进行感官描述,分别为烟熏味(苯甲醛)、脂肪味[(E,E)-2,4-癸二烯醛]、肉香味[3-(甲基硫基)丙醛]、鱼腥味(三甲胺)、焦糖香[4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮]、烧烤香(2,5-二甲基吡嗪)。评分采用0~5分强度描述法进行评分,0分:没有味道,5分:强烈味道^[16]。整个感官评定过程处于恒温(25 ℃)无异味的通风环境中进行。

1.3.5 挥发性成分分析 挥发性化合物的提取使用固相微萃取,萃取前先将萃取头在气相色谱仪上进行老化处理30 min,老化温度为250 ℃。萃取头为DVB/CAR/PDMS,萃取温度75 ℃,萃取时间35 min,采用TQ8050NX型气相色谱-质谱联用仪进行分析^[4]。

色谱条件:选用InertCap® Pure-WAX石英毛细管柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为氦气(纯度为99.999%)。初始温度40 ℃,保持3 min;以4 ℃/min升温至100 ℃,保持2 min,以8 ℃/min升温至230 ℃,保持1 min。

质谱条件:离子源温度230 ℃,分析采用EI离子源,扫描范围为20~350 m/z。

表1 PEN3型电子鼻及代表性敏感物质

Table 1 Sensors and corresponding representative sensitive material types of PEN3 electronic nose

编号 Number	传感器 Sensor	敏感物类型 Type of sensitive material	敏感性气体 Sensitive gases	阈值 Threshold/(mL/m ³)
R1	W1C	芳香类化合物,苯类	C ₇ H ₈	10
R2	W5S	对氮氧化合物很灵敏	NO ₂	1
R3	W3C	对胺类,芳香化合物敏感	C ₆ H ₆	10
R4	W6S	对氢气敏感	H ₂	100
R5	W5C	对烷烃,芳香化合物敏感	C ₃ H ₈	1
R6	W1S	对甲苯类敏感	CH ₄	100
R7	W1W	对硫化物,萜类化合物敏感	H ₂ S	1
R8	W2S	对乙醇敏感	CO	100
R9	W2W	对芳香类,有机硫化物敏感	H ₂ S	1
R10	W3S	对芳香族烷烃敏感	CH ₄	100

1.3.6 挥发性化合物定性定量 通过 Wiley07 和 NIST05 数据库进行检索来进行定性,并参考张迪等^[14]的方法对鉴定出的化合物进行定量,以壬酸甲酯为内标物,每种物质的计算方法为:

$$P_i = (A_i \times m_s) / (A_s \times m_i), \quad (1)$$

其中, P_i 为化合物质量分数 (ng/g), A_i 和 A_s 分别为化合物 i 的峰面积与内标物的峰面积, m_i 和 m_s 分别表示为样品的质量 (g) 与内标物的质量 (ng)。

香气活性值 (I_{OAV}) 通过挥发性化合物的浓度与该化合物在水中的阈值的比值进行计算, 计算公式如下:

$$I_{OAV} = P_i / C, \quad (2)$$

其中, I_{OAV} 表示香气化合物的活性值, C 是化合物在水中气味的气味官阈值^[17]。

1.4 数据分析

本研究中所有的实验均重复 3 次, 结果用平均值 $\pm$ 标准差表示。使用 origin 2021 绘图。JMP Pro 14.0 统计软件对数据分析, 显著性差异检验使用 Tukey 多重检验 ($P < 0.05$ 表示差异显著)。挥发性化合物与感官属性的 PLSR 相关统计分析由 Unscrambler version 9.7 软件完成。

2 结果与分析

2.1 虾青素对虾干整体风味特性的电子鼻分析

由电子鼻雷达 (图 1) 可知, 虾青素提取物中的传感器感应值相对较低, 说明在热风干制之后虾青素本身的挥发性成分很少。加入虾青素标准品后, 在传感器 W1S (对甲苯类敏感) 及 W2S (对乙醇敏感) 的感应值均有所增加且差异显著 ($P < 0.05$); 在加入虾青素提取物后, W1W (对硫化物、萘类化合物敏感)、W1S 的传感器的感应值均有显著提高 ($P < 0.05$), 这表明在加入虾青素提取物后, 能够促进虾中挥发性物质的产生。与虾青素标准品相比, 虾青素提取物对虾的挥发性促进更为明显。

从电子鼻 PCA 分析 (图 2) 可见, 样品主要分布在四个区域, 不同样品之间没有重叠, 加入虾青素后, 香气物质有明显提高, 各组分之间存在明显差异, FSAS 和 FSAE 两个主要成分贡献率分别为 5.32% 和 94.40%, 累计贡献率达到 99.72%, 超过 80%, 说明包含大量的样品信息, 虾青素在热风干燥过程中会促进香气化合物的产生。

2.2 虾青素对虾干整体风味特性的感官分析

感官评定是一种利用人体感官测量和分析, 评

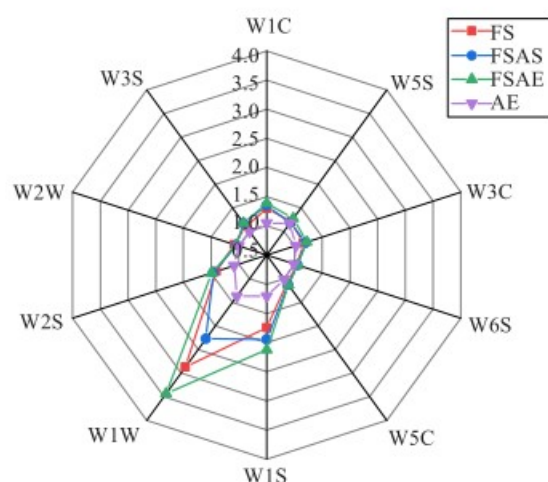
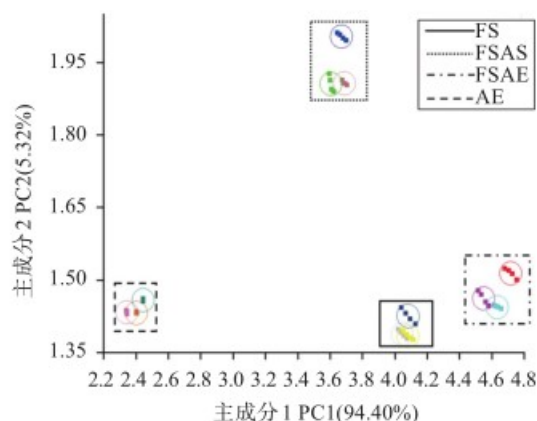


图 1 虾与虾青素热降解电子鼻雷达

Fig. 1 Electronic nose radar map of shrimp and astaxanthin thermal degradation



方框中不同样颜色代表平行样品

Different colors in the box represent parallel samples

图 2 虾与虾青素热降解电子鼻 PCA 分析

Fig. 2 PCA analysis of electronic nose for thermal degradation of shrimp and astaxanthin

价食品特性最直观的方法之一^[16]。通过分析感官评定雷达 (图 3), 可知虾青素提取物在热风干制后并没有突出风味, 鲜虾经热风干制后肉香味、烤香味、腥味评分较高。与鲜虾相比, 在加入虾青素标准品后, 烟熏味及焦糖味有所增加, 评分分别从 1.1 和 1.2 升至 2.4 和 2.3; 加入提取物后, 肉香味和烤香味有所上升, 评分分别从 3.4 和 4.3 上升至 4.5 和 4.6。加入虾青素标准品和提取物后, 腥味评分有所下降, 分别从 2.4 下降至 1.2 和 1.3。且与标准品相比, 提取物对于焦糖香贡献更高, 评分为 2.6。通过对虾干进行感官分析, 可见虾青素对于虾干中肉香、烟熏味、焦糖香的产生具有促进作用, 对腥味的产生具有抑制作用。

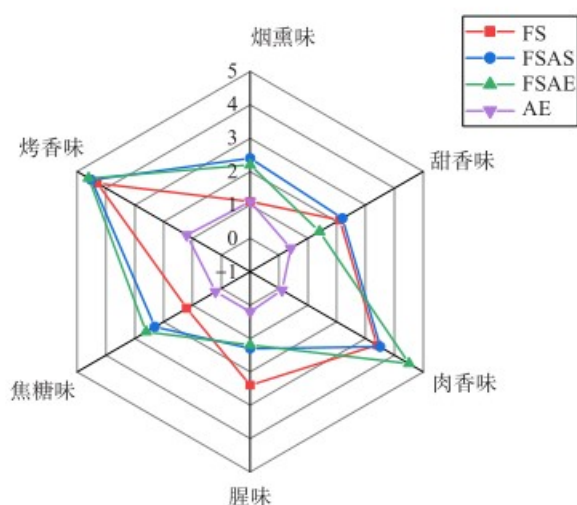


图3 感官评分雷达

Fig. 3 Sensory score radar chart

2.3 虾青素对虾干香气化合物产生的影响

热风干制虾类产品中,主要香气成分包括吡嗪类、胺类、醛类、酮类、杂环类等香气化合物,香气化合物的组成及含量是决定整体香气的关键因素。其中,吡嗪类物质是虾类产品中重要的风味化合物,通常表现为烤香味、肉香味、坚果香、焦糖香等^[18];且阈值普遍较低,被认为是虾类产品中的重要香气来源^[19]。除吡嗪类外,胺类物质也是影响虾类产品品质的一种重要化合物,是水产品中腥味物质的主要来源,新鲜虾中的胺类物质含量较低,随着其鲜度的下降,会受温度及微生物等因素影响而产生腥味,主要代表物是三甲胺^[20-22]。醛类物质也是虾类产品中对风味贡献较大的化合物,通常具有花果香、水果香等香气,Zhang等^[16]检测出南极磷虾发生美拉德反应后产生苯甲醛、3-甲基丁醛等醛类物质,贡献了青草香、果香、刺激性气味等。

为探究虾青素对虾干制品中产生挥发性化合物的影响,对比FS、FSAS、FSAE、AE的 I_{OAV} 值,以壬酸甲酯为内标物进行GC-MS检测。表2显示,FS中有32种挥发性化合物,其中吡嗪类10种,胺类1种,酮类3种,醛类4种,醇类4种,酯类8种,烷烃类2种;FSAS中有29种挥发性化合物,其中吡嗪类5种,胺类1种,酮类3种,醛类3种,醇类1种,酯类8种,烷烃类8种;FSAE中有30种挥发性化合物,其中吡嗪类5种,胺类1种,酮类2种,醛类2种,醇类2种,酯类8种,烷烃类10种;AE中有19种挥发性化合物,其中酮类1种,醛类1种,酯类8种,烷烃类9种。由此可知,在全虾中,吡嗪类物质占总质量的

32.70%,烷烃类占总数的0.68%,醛类占总量的23.29%,酮类占总数的1.98%。加入虾青素标准品后,吡嗪类物质及羰基化合物的总量有所减少,占总数的26.18%;烷烃类数量的比例大幅度提高,增加为44.19%。加入虾青素提取物后,吡嗪类物质总量减少,占总数的4.56%,烷烃类总量增加,占总数的52.35%。

在加入虾青素后的样品中,吡嗪类物质的 I_{OAV} 分别增加50.00%和40.09%。由表3可知,虾干中吡嗪类物质有6种,其中2,5-二甲基吡嗪含量较高,占总量的20.04%;醛类有4种,其中异戊醛含量最高,占总量的27.17%;酮类1种为2-壬酮;胺类物质1种为三甲胺,占总量的46.04%;酸类物质1种为壬酸。虾青素对吡嗪类物质的 I_{OAV} 有提升作用,相比于FS,FSAS中吡嗪类物质的 I_{OAV} 增加50%,FSAE中吡嗪类物质的 I_{OAV} 增加40.09%,其中,2,5-二甲基吡嗪增加较为明显,FSAS中增加 I_{OAV} 42.44%,FSAE中增加 I_{OAV} 48.99%;相比于FS,FSAS与FSAE中三甲胺的 I_{OAV} 分别减少43.21%和52.89%。

吡嗪类物质是虾类产品烤香味、肉香、坚果香等香气特征的主要来源,胺类是虾类产品中腥味物质的主要来源,在虾类产品中较为常见。虾青素在热降解过程中会产生羰基化合物,这是产生吡嗪类物质的重要前提物质,在热降解过程中产生美拉德反应和热降解反应,因此,虾青素的加入促进羰基化合物与氨基化合物的反应,这可能是吡嗪类物质含量提高的原因;同时,三甲胺的产生需要氨基化合物,由于虾青素的加入,氨基化合物减少,这可能是三甲胺含量降低的原因^[23]。

醛类主要来源于脂质氧化和氨基酸的降解,它们具有高度挥发性和强烈的香气。由于醛类的含量高且阈值低,它们对肉制品的风味有很大贡献^[24]。在样品中主要贡献果香和樱桃味。在加入虾青素提取物的样品中检测到苯甲醛的含量增加,可能是由提取物中少量的多不饱和脂肪酸例如亚麻酸与亚油酸等氧化形成的过氧化物的分解而进一步产生^[25]。

除此以外,在样品中还检测到烷烃类、醇类、酯类、酸类等其他化合物,但由于其阈值较高,在热风干制虾中贡献的香气较小^[26]。

2.4 挥发性化合物与感官特性的相关性分析

为分析香气活性化合物与感官属性之间的关系,以样品中13种香气化合物为X变量,以感官属性的分值为Y变量,从而建立PLSR模型进行分析(图4)。在PLSR分析模型中,大小两个椭圆分别表

表2 HS-SPME-GC-MS检测热风干燥处理FS、FSAS、FSAE、AE的分析结果

Table 2 Volatile compounds in the hot-air-dried FS, FSAS, FSAE and AE by HS-SPME-GC-MS

化合物 Compound	CAS#	保留时间	质量分数 Mass fraction /(ng/g)			
		Retention time / min	FS	FSAS	FSAE	AE
吡嗪类(10)						
2,3,5-三甲基吡嗪	14667-55-1	15.431	25.73 ± 10.90 ^b	31.12 ± 8.85 ^{ab}	41.72 ± 0.64 ^a	ND
2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	12.768	16.23 ± 5.55 ^b	35.54 ± 11.58 ^a	33.72 ± 0.05 ^a	ND
2,6-二甲基吡嗪	108-50-9	13.040	3.49 ± 0.51 ^a	4.19 ± 0.25 ^a	3.54 ± 0.68 ^a	ND
2-甲基吡嗪	109-8-0	11.005	5.18 ± 0.39 ^a	ND	ND	ND
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	13925-7-0	17.333	7.02 ± 2.13 ^b	16.88 ± 4.47 ^a	ND	ND
2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	13360-65-1	16.823	6.54 ± 1.04 ^b	ND	36.23 ± 22.78 ^a	ND
2-乙基-5-甲基吡嗪	13360-64-0	15.032	3.64 ± 0.88 ^a	ND	ND	ND
2-乙基-6-甲基吡嗪	13925-9-2	18.040	0.61 ± 0.53 ^b	9.47 ± 3.09 ^a	13.13 ± 1.63 ^a	ND
2-乙酰基-3-甲基吡嗪	23787-80-6	22.433	3.39 ± 0.29 ^a	ND	ND	ND
3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	18138-5-1	18.450	0.84 ± 0.02 ^a	ND	ND	ND
胺类(1)						
三甲胺	75-50-3	1.718	111.89 ± 85.9 ^a	23.26 ± 15.84 ^b	87.71 ± 15.47 ^a	ND
醛类(5)						
苯甲醛	100-52-7	18.957	16.44 ± 4.76 ^b	22.91 ± 1.29 ^b	59.23 ± 5.29 ^a	ND
异戊醛	590-86-3	2.807	30.26 ± 9.80 ^a	7.09 ± 6.08 ^b	0.60 ± 0.21 ^b	ND
阿托醛	4432-63-7	26.141	3.24 ± 0.24 ^b	7.89 ± 0.67 ^a	ND	ND
苯乙醛	122-78-1	22.835	1.82 ± 1.54 ^a	ND	ND	ND
壬醛	124-19-6	15.445	ND	ND	ND	64.22 ± 1.56
酮类(4)						
2-十五酮	2345-28-0	29.957	1.39 ± 0.28 ^b	1.19 ± 0.63 ^b	63.48 ± 6.61 ^a	55.15 ± 7.11
2-壬酮	821-55-6	15.190	2.09 ± 2.10 ^b	3.53 ± 0.09 ^b	44.37 ± 34.96 ^a	ND
2-哌嗪酮	675-20-7	30.659	0.92 ± 0.05 ^b	1.52 ± 0.42 ^a	ND	ND
6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	13.495	ND	ND	ND	0.18 ± 0.09
酯类(9)						
9-十八烯酸甲酯(E)	1937-62-8	35.050	3.56 ± 0.21 ^b	2.97 ± 0.42 ^b	98.01 ± 0.33 ^a	158.77 ± 23.31
邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	32.500	13.05 ± 0.17 ^b	4.22 ± 0.08 ^c	90.28 ± 0.21 ^a	127.51 ± 13.18
十八碳酸甲酯	112-61-8	34.838	4.52 ± 0.12 ^b	1.47 ± 0.43 ^b	34.09 ± 3.99 ^a	81.72 ± 2.86
十六酸甲酯	112-39-0	31.886	4.49 ± 0.06 ^b	2.69 ± 0.63 ^b	300.74 ± 15.31 ^a	358.41 ± 30.31
十七酸甲酯	1731-92-6	33.690	12.93 ± 1.06 ^b	6.41 ± 0.75 ^c	27.07 ± 3.47 ^a	78.42 ± 51.74
十四酸甲酯	124-10-7	29.835	8.59 ± 0.42 ^b	9.89 ± 0.61 ^b	112.69 ± 3.17 ^a	120.58 ± 1.23
十五碳酸甲酯	7132-64-1	31.199	2.11 ± 0.06 ^b	4.96 ± 0.28 ^b	141.05 ± 36.44 ^a	98.62 ± 71.24
邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3	33.009	ND	ND	140.77 ± 16.09 ^a	107.16 ± 63.63
亚油酸甲酯	112-63-0	35.507	14.81 ± 0.72 ^a	5.97 ± 0.49 ^b	ND	ND
酸类(2)						
苯甲酸	65-85-0	34.494	4.41 ± 0.51 ^b	1.21 ± 0.48 ^c	10.68 ± 0.81 ^a	ND
壬酸	112-5-0	31.609	3.28 ± 0.82 ^a	ND	ND	112.58 ± 21.24
醇类(3)						
苯甲醇	100-51-6	27.438	6.19 ± 0.31 ^a	2.82 ± 1.12 ^b	2.96 ± 0.21 ^b	ND
1-戊醇	71-41-0	10.885	1.13 ± 0.25 ^a	ND	ND	ND
1-戊烯-3-醇	616-25-1	8.207	0.91 ± 0.02 ^a	ND	ND	ND
烷烃类(10)						
十一烷	1120-21-4	6.194	0.77 ± 0.01 ^c	97.89 ± 1.32 ^b	146.85 ± 28.25 ^a	ND
二十烷	112-95-8	28.030	0.76 ± 0.04 ^c	14.85 ± 0.49 ^b	190.78 ± 1.12 ^a	176.48 ± 9.57
二十一烷	629-94-7	15.920	ND	6.42 ± 0.27 ^b	20.55 ± 0.71 ^a	228.82 ± 7.81
十八烷	593-45-3	24.902	ND	8.52 ± 0.29 ^b	421.89 ± 3.16 ^a	426.05 ± 9.03
4-甲基-十四烷	25117-24-2	13.257	ND	5.23 ± 0.66 ^b	12.24 ± 4.62 ^a	15.58 ± 3.16
十七烷	629-78-7	18.071	ND	6.52 ± 0.11 ^b	34.32 ± 1.91 ^a	35.72 ± 0.07
二十六烷	630-1-3	22.892	ND	10.11 ± 0.32 ^b	96.37 ± 4.462 ^a	85.19 ± 3.56
3-乙基-3-甲基庚烷	17302-1-1	21.580	ND	14.54 ± 0.31 ^b	143.82 ± 39.27 ^a	164.71 ± 1.87
3-甲基-十八烷	6561-44-0	28.045	ND	ND	191.4 ± 3.17 ^a	215.42 ± 8.01
3-甲基-十七烷	6418-44-6	25.989	ND	ND	216.39 ± 6.53 ^a	191.35 ± 9.39

注: 同一行中的不同字母表示样品间存在显著差异($P < 0.05$); ND 为未检出。Notes: Different letters in the same row indicate significant differences between samples($P < 0.05$); ND: Not detected.

表3 FS、FSAS、FSAE、AE 关键香气活性化合物及 I_{OAV} 值
Table 3 I_{OAV} of key aroma compounds in FS, FSAS, FSAE and AE

编号 Number	化合物 Compound	感官描述 Sensory description	阈值 Threshold/ (ng/g)	I_{OAV}			
				FS	FSAS	FSAE	AE
1	2,5-二甲基吡嗪	坚果香, 烤香味	0.8	20.29	44.43	43.13	—
2	2,6-二甲基吡嗪	烤香味	200	<1	<1	<1	—
3	2-乙基-6-甲基吡嗪	土豆味, 烟熏味	240	<1	<1	<1	—
4	2,3,5-三甲基吡嗪	坚果香, 焦糖香	11	2.34	2.83	3.79	—
5	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	烟熏味, 烤香味	4 300	<1	—	<1	—
6	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	烟熏味, 烤香味	2.2	3.19	7.67	—	—
7	三甲胺	青草味, 腥味	2.4	46.62	9.69	6.45	—
8	正辛醛	果香	0.587	1.31	—	—	5.57
9	苯甲醛	樱桃味	28	<1	<1	2.12	—
10	苯乙醛	果香	4	<1	—	—	—
11	异戊醛	果香	1.1	27.51	6.45	<1	—
12	2-壬酮	果蔬味	5	<1	<1	6.99	—
13	壬酸	微有特殊气味	3 000	<1	—	—	<1

注:—表示未检出
Note: — represent not detected

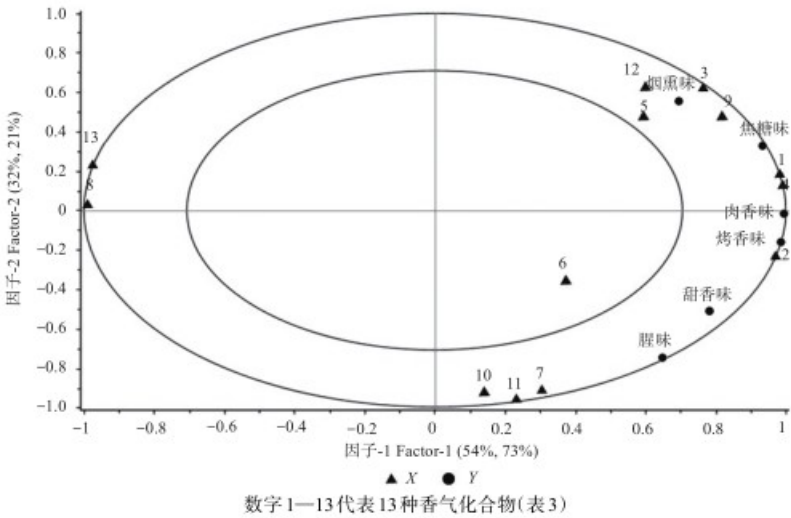


图4 香气活性化合物(X)与感官属性(Y)的PLSR相关性载荷

Fig. 4 PLSR correlation loadings plot of aroma active compounds(X) and sensory attributes(Y)

示100%和50%的解释方差,X与Y大部分变量处于椭圆之中,说明该模型可解释香气化合物与感官属性间的关系,其中烟熏味与2-乙基-6-甲基吡嗪、苯甲醛之间有良好的相关性;焦糖香与2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪有良好的相关性;烤香味和肉香味与2,6-二甲基吡嗪有良好的相关性;腥味与三甲胺有良好相关性。通过GC-MS结果可知,虾青素在热风干制时本身没有 I_{OAV} 值较高的香气化合物产生,说明虾青素本身不会给虾干制品带来其他的味道,只会促进其他香气化合物的产生,显示在虾干制作过程中虾青素对产品的香气物质有重要影响。

张迪等^[14]分析关键香气化合物与虾干制品感官属性之间的相关性,表明肉香味和烤香味与2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪间具有良好的相关性,腥味与三甲胺、吡啶间具有良好的相关性,烟熏味与2,3,5,6-四甲基吡嗪、苯甲醛具有良好的相关性。本实验结果与其一致。通过建立PLSR模型,分析感官属性与挥发性化合物之间的相关性,能够确定出对感官属性影响较大的挥发性化合物。

3 结论

本实验通过采用电子鼻和感官评定分析虾青

素对虾干制品的感官特性影响,运用GC-MS分析虾青素对虾干制品挥发性化合物的影响,以气味活性值(I_{OAV})为依据筛选出香气活性化合物,并采用偏最小二乘回归法(PLSR)分析香气活性化合物与感官属性之间的相关性。得到以下结论:

1)虾青素具有显著改良虾干风味。虾干样品主要感官属性呈现出烤香味、肉香味及腥味,虾青素对虾干的烤香味、肉香味和焦糖味具有增强作用,对其腥味具有抑制作用。

2)虾青素添加实验结果显示,虾青素可提高吡嗪类物质与醛酮类物质的含量,降低三甲胺含量。在添加虾青素标准品与提取物后吡嗪类物质含量分别提高至50.00%和40.09%,三甲胺含量分别降低43.21%和52.89%。

3)PLSR分析显示,虾干中吡嗪类化合物其烟熏味、焦糖味、肉香味、烤香味呈现良好相关性,三甲胺与腥味有良好相关性。

本研究结果可为虾类香气化合物形成的前体物质的研究及提高虾类产品质量提供参考。而不同结构的虾青素对虾干造成的影响,笔者将对此进行研究。

参考文献

- [1] 农业农村部渔业渔政管理局,全国水产技术推广总站,中国水产学会编制.中国渔业统计年鉴-2021[M].北京:中国农业出版社,2021.
- [2] 张汉月,罗乔军,张进疆,等.广东省水产品加工产业现状及发展趋势[J].现代农业装备,2017(5): 53-56.
- [3] 潘强,李汴生,申晓曦,等.基围虾及其干制品的香气初探[J].现代食品科技,2009,25(3): 256-259.
- [4] ZHANG D, JI H W, LIU S C, et al. Similarity of aroma attributes in hot-air-dried shrimp (*Penaeus vannamei*) and its different parts using sensory analysis and GC-MS[J]. Food Research International, 2020, 137: 109517.
- [5] OKABE Y, INOUE Y, KANDA Y, et al. Odor-active compounds contributing to the characteristic aroma of shrimp cooked whole, including shells and viscera[J]. European Food Research and Technology, 2019, 245(1): 233-241.
- [6] ROCHAT S, EGGER J, CHAINTREAU A. Strategy for the identification of key odorants: application to shrimp aroma[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(36): 6424-6432.
- [7] 肖素荣,李京东.虾青素的特性及应用前景[J].中国食物与营养,2011,17(5): 33-35.
- [8] WU N, FU X, ZHUANG K, et al. Effects of dietary replacement of fish oil by vegetable oil on proximate composition and odor profile of hepatopancreas and gonad of Chinese mitten crab (*Enricher sinensis*) [J]. Journal of Food Biochemistry, 2019, 43(10): e12646.
- [9] WINTERHALTER P, ROUSEFF R L. Carotenoid-derived aroma compounds[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2002.
- [10] KANASAWUD P, CROUZET J C. Mechanism of formation of volatile compounds by thermal degradation of carotenoids in aqueous medium. 1..beta.-Carotene degradation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(1): 237-243.
- [11] HU J X, LU W H, LV M, et al. Extraction and purification of astaxanthin from shrimp shells and the effects of different treatments on its content[J]. Revista Brasileira De Farmacognosia, 2019, 29(1): 24-29.
- [12] 孙伟红,邢丽红,冷凯良,等.高效液相色谱法测定南极磷虾及其制品中虾青素的含量[J].食品安全质量检测学报,2017,8(4): 1248-1253.
- [13] 黄萌.南极磷虾中虾青素的提取与纯化[D].济南:山东师范大学,2012.
- [14] 张迪,吉宏武,陈浩,等.脂质对凡纳滨对虾热风干制品香气特性的影响[J].食品与发酵工业,2021,47(7): 189-196.
- [15] 于晓.南极大磷虾(*Euphausia superba*)虾青素制备与理化性质的研究[D].青岛:中国海洋大学,2013: 5-35.
- [16] ZHANG D, JI W, PENG Y H, et al. Evaluation of flavor improvement in Antarctic krill defluoridated hydrolysate by Maillard reaction using sensory analysis, E-nose, and GC-MS[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2020, 29(3): 279-292.
- [17] GENERT L J V. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. 2nd ed. Georgia (USA): Leffingwell and Associates Canton, 2011.
- [18] ALBERT A, VARELA P, SALVADOR A, et al. Overcoming the issues in the sensory description of hot served food with a complex texture. Application of QDA®, flash profiling and projective mapping using panels with different degrees of training[J]. Food Quality and Preference, 2011, 22(5): 463-473.
- [19] JINAP S, ILYA-NUR A R, TANG S C, et al. Sensory attributes of dishes containing shrimp paste with different concentrations of glutamate and 5'-nucleotides[J]. Appetite, 2010, 55(2): 238-244.
- [20] MANDEVILLE S, YAYLAYAN V, SIMPSON B. GC/MS analysis of flavor-active compounds in cooked commercial shrimp waste[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40(7): 1275-1279.
- [21] 尹一鸣,徐永霞,张朝敏,等.水产品贮藏期间风味劣变机理的研究进展[J].食品与发酵工业,2020,46(14): 269-274.
- [22] 姜璐,宫璇,郭梦雪,等.不同加工方式对水产品挥发性风味物质影响的研究现状[J].广州化工,2020,48(5): 37-41.
- [23] WHITFIELD F B, MOTTRAM D S. Volatiles from interactions of Maillard reactions and lipids[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1992, 31(1/2): 1-58.
- [24] SÉROT T, REGOST C, PROST C, et al. Effect of dietary lipid sources on odour-active compounds in muscle of turbot (*Psetta maxima*) [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, 81(14): 1339-1346.
- [25] 代小容,文静.传统酸腌肉风味形成的研究进展[J].肉类研究,2008,22(9): 58-61.
- [26] GU S Q, WANG X C, TAO N P, et al. Characterization of volatile compounds in different edible parts of steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Food Research International, 2013, 54(1): 81-92.