

复合型小龙虾水煮液调味料制备与风味成分分析

吴文霞, 苏长玲, 贺芸, 薛瑞, 徐文思*, 杨祺福, 杨品红

(湖南文理学院生命与环境科学学院, 水产高效健康生产湖南省协同创新中心, 环洞庭湖水产健康养殖及加工湖南省重点实验室, 常德市农业生物大分子研究中心, 常德市人工智能与生物医药研究中心, 常德 415000)

摘要: **目的** 制备复合型小龙虾水煮液调味料, 分析其风味成分。 **方法** 以小龙虾加工后水煮液为原料制备复合型小龙虾水煮液调味料, 并对产品的营养与风味成分进行分析。以感官评分为指标, 通过单因素及正交实验优化复合调味料工艺配方。 **结果** 向经过美拉德反应后的小龙虾水煮液中添加食盐 2.0%、味精 2.5%、白砂糖 15.0%、柠檬酸 0.8%进行复配得到的调味料感官评分值最高。复合调味料表观为红褐色, 虾香味浓郁, 无不良气味, 口感鲜咸, 分布均匀。复合调味料含能量 876 kJ/100 g、碳水化合物 48 g/100 g、蛋白质 4 g/100 g、脂肪含量为 0、钠含量 886 mg/100 g。游离氨基酸含量 7.48 mg/g, 其中含有 37.3%呈甜、鲜味的氨基酸; 呈味核苷酸中肌苷酸含量最多, 为 26.35 mg/100 g, 其味道强度值大于 1; 鲜味强度值为 0.70 g MSG/100 g。挥发性风味物质有 22 种, 包括烷烃类(7 种)、酸类(7 种)、芳香类(2 种)、酮类(2 种)、醇类(1 种)、酯类(1 种)、吡咯类(1 种)和吡嗪类(1 种)。 **结论** 复合型小龙虾水煮液调味料具有独特的风味, 可为小龙虾副产物的高值化利用提供参考。

关键词: 小龙虾; 水煮液; 复合型调味料; 感官检验; 营养; 风味成分

Preparation and flavor components analysis of compound condiment derived from boiled crayfish liquid

WU Wen-Xia, SU Chang-Ling, HE Yun, XUE Rui, XU Wen-Si*, YANG Qi-Fu, YANG Pin-Hong

(College of Life and Environmental Sciences, Hunan University of Arts and Science; Hunan Provincial Collaborative Innovation Center for Efficient and Health Production of Fisheries, Hunan Provincial Key Laboratory for Health Aquaculture and Product Processing in Dongting Lake Area, Changde Research Center for Agricultural Biomacromolecule, Changde Research Centre for Artificial Intelligence and Biomedicine, Changde 415000, China)

ABSTRACT: Objective To prepare compound condiment derived from boiled crayfish liquid and analyze its flavor components. **Methods** The compound condiment of boiled crayfish liquid was prepared with boiled liquid after crayfish processing as raw material, and the nutrition and flavor of the condiment were analyzed. The processing formula was optimized by single factor and orthogonal test with sensory score as index. **Results** The highest

基金项目: 湖南省科技创新计划资助项目(2021RC1013)、湖南省自然科学基金项目(2021JJ40380)、湖南省水产产业技术体系建设项目(湘农发[2019]26号)、常德市指导性计划项目(2019ZD02)、湖南文理学院 2021 年大学生创新性试验计划项目(YB2121)、湖南文理学院博士启动基金项目(19BSQD05、19BSQD06)

Fund: Supported by the Science and Technology Innovation Program of Hunan Province (2021RC1013), the Natural Science Foundation of Hunan Province (2021JJ40380), the Aquatic Industry Technology System Construction Project of Hunan Province ([2019]26), the Guiding Plan Project of Changde (2019ZD02), the 2021 Undergraduate Innovation Pilot Project of Hunan University of Arts and Science (YB2121), and the Doctoral Foundation of Hunan University of Arts and Sciences (19BSQD05, 19BSQD06)

*通信作者: 徐文思, 讲师, 主要研究方向为食品加工与贮藏。E-mail: fly_5xws@sina.com

*Corresponding author: XU Wen-Si, Lecturer, Hunan University of Arts and Science, No.3150, Dongting Road, Wuling District, Changde 415000, China. E-mail: fly_5xws@sina.com

sensory score was obtained by adding 2.0% salt, 2.5% monosodium glutamate, 15.0% sugar and 0.8% citric acid into the boiled crayfish liquid after Maillard reaction. Compound condiment was reddish brown, rich crayfish flavor, no bad smell, taste salty and uniform distribution. The 100 g compound condiment contained energy 876 kJ, carbohydrate 48 g, protein 4 g, 0 fat, and sodium 886 mg. The content of total free amino acid was 7.48 mg/g, which contained 37.3% sweet and umami amino acids. Inosinic acid content was the highest (26.35 mg/100 g) in the nucleotides, and its taste activity value was greater than 1. The equivalent umami concentration value was 0.70 g MSG/100 g. There were 22 kinds of volatile components in the condiment, including alkanes (7), acids (7), aromatics (2), ketones (2), alcohols (1), esters (1), pyrroles (1) and pyrazines (1). **Conclusion** The compound condiment of boiled crayfish liquid has unique flavor, which can provide reference for high value utilization of crayfish by-products.

KEY WORDS: crayfish; boiled liquid; compound condiment; sensory analysis; nutrition; flavor components

0 引言

淡水龙虾因其身体红色且体型较小又被称为小龙虾,学名为克氏原螯虾(*Procambarus clarkii*)。小龙虾肉鲜味美,深受食客的青睐,已经成为夏季宵夜的明星。小龙虾加工产品具有很大的市场空间,而在小龙虾加工过程中,蒸煮是重要的热处理步骤,在赋予小龙虾鲜亮的色泽同时,达到破坏虾体内自溶酶的目的,便于后续加工与贮藏^[1]。然而,蒸煮小龙虾后的水煮液便成了加工过程中主要废弃物,将具有浓郁鲜香的小龙虾加工水煮液弃置,会造成环境污染与资源浪费^[2]。

小龙虾热加工过程中产生的大量水煮液副产物,可用来加工成具有鲜香特征的调味料或具有高蛋白、低脂肪营养配比的营养强化剂^[2],对小龙虾水煮液中的营养成分与风味物质进行分离和提取,可在食品、化妆品等领域中开发利用。徐文思等^[2]对小龙虾加工水煮液分析发现,其中非挥发性风味物质中有近 40%的呈鲜甜味氨基酸,且挥发性风味化合物中有清新花果香及脂香的醛类、醇类和烷烃类化合物相对含量高,使小龙虾水煮液具有独特的鲜虾风味,可作为调味品的优质基料。海鲜调味料主要有 3 种形态:液态、半固态、固态,海鲜调味料其发展迅速且规模不断壮大,深受消费者欢迎,已逐渐从追求单一调味品转向寻求具有独特天然风味和一定营养功能的复合调味料。水产品调味料因富含氨基酸、多肽、核苷酸等呈味成分以及牛磺酸等保健成分,且具有独特风味而备受人们青睐^[3]。可利用虾黄制作生产虾黄酱、虾黄粉等风味调料^[3-4];将虾蛄副产物通过酶解、美拉德反应和调配工艺,开发出营养美味的新型虾调味汁^[5];综合利用南美白对虾虾头或下脚料来制备海鲜调味品,提高了南美白对虾副产物的附加产值^[6-7]。

本研究拟对小龙虾水煮液进行精深加工,通过优化复合调味料配方,制备具有小龙虾风味的半固体复合型水产调味料,并对产品的营养与风味进行测定分析评价,以期增加小龙虾加工产品种类,提高小龙虾水煮液副产物的

附加值,为小龙虾副产物的综合利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜小龙虾:每只重量(15.8±3.5)g,2021年10月购于湖南顺祥食品有限公司,室温无水运输到实验室待用;味精、白砂糖、食盐(常德大润发超市)。

柠檬酸、甘氨酸、精氨酸、葡萄糖、木糖(食品级,河北华阳生物科技有限公司);Elite-AAK 氨基酸分析试剂盒(大连依利特分析仪器有限公司);丙酮、乙醇、甲醇、石油醚、苯酚、盐酸、氢氧化钠、浓硫酸、氯化钠(分析纯,湖南汇虹试剂有限公司);腺嘌呤核苷酸(adenylic acid, AMP)、鸟嘌呤核苷酸(guanylate, GMP)、次黄嘌呤核苷酸(inosinic acid, IMP)标准品(纯度 99%,上海源叶生物科技有限公司)。

1.2 仪器与设备

BSA124S 分析天平(精度 0.0001 g,德国赛多利斯科学仪器有限公司);Talboys 恒温磁力搅拌器(上海安谱实验科技股份有限公司);HH-6 智能数显恒温升降水浴锅、KY-R-1005 旋转蒸发仪(上海秋佐科学仪器有限公司);TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);SH2160R 高速冷冻离心机(北京高信仪器设备有限公司);7820A-5977E 气相色谱-质谱仪、DM-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦科技公司);SZF-06A 型粗脂肪测定仪(上海昕瑞仪器仪表有限公司);KT8400 型自动凯氏定氮仪(福斯分析仪器有限公司);AcQuity H class 型超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 小龙虾水煮液复合调味料制备工艺

新鲜小龙虾→浸泡吐沙→清洗→制备小龙虾水煮液^[2]→美拉德反应去腥→基本调味品调配→浓缩→罐装→间歇灭菌→成品。

参考文献[5-7]的方法进一步优化后, 选取质量分数 7%还原糖(木糖:葡萄糖=1:2.5, *m:m*), 质量分数 4%氨基酸(甘氨酸:精氨酸=1:3, *m:m*), 温度 100°C, 时间 45 min, 自然 pH, 作为美拉德反应条件去除小龙虾水煮液的腥味; 按最优配方复配调味, 浓缩至水分含量为 10.00%±0.20%, 玻璃罐装, 间歇灭菌。

1.3.2 单因素实验

参考文献[5-7]及预实验筛选出食盐(2.0%、4.0%、6.0%、8.0%、10.0%、12.0%)、味精(0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%)、白砂糖(3.0%、6.0%、9.0%、12.0%、15.0%、18.0%)以及柠檬酸(0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2%、1.4%)作为主要影响因素进行单因素实验。

1.3.3 正交实验

选取食盐、味精、白砂糖和柠檬酸为实验因素, 以感官检验评分值为指标, 采用 $L_9(3^4)$ 正交表(表 1)对复合型小龙虾水煮液调味料的配方优化进行正交实验设计。

表 1 复合型小龙虾水煮液调味料正交实验设计表
Table 1 Orthogonal experimental design table of compound condiment derived from crayfish boiled liquid

水平	A 食盐/%	B 味精/%	C 白砂糖/%	D 柠檬酸/%
1	2.0	1.5	9.0	0.4
2	4.0	2.0	12.0	0.6
3	6.0	2.5	15.0	0.8

1.3.4 感官检验

选取 8 名(5 女 3 男)经过感官评定培训的人员组成感官评价小组, 按照表 2 评分标准, 分别对复合型小龙虾水煮液调味料的色泽、气味、滋味、形态进行评分。待评样品使用相同容器盛装, 并随机编号, 评价小组人员在感官检验前 1 h 内禁止吸烟、饮酒、化妆等, 独立地对样品进行评分法感官检验, 各评价因素对总体评价结果同等重要, 评价结果取平均值。

1.3.5 主要营养成分分析

根据 GB 5009.5—2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》凯氏定氮法对调味料中的粗蛋白含量进行测定; 根据 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》索氏抽提法对调味料中的脂肪含量进行测定; 根据 GB/T 9695.31—2008《肉制品 总糖含量测定》

分光光度法对调味料中的碳水化合物含量进行测定; 根据 GB 5009.91—2017《食品安全国家标准 食品中钾、钠的测定》火焰原子吸收光谱法对调味料中的钠含量进行测定; 根据参考文献[8]中方法对调味料中的镉、铬、铅、砷、汞进行测定。

1.3.6 能量换算

根据文献[9]可知, 营养标签上标示的能量值主要由计算法获得, 按照公式(1)进行计算。即按每 100 g 食品中蛋白质含量(g/100 g)、脂肪含量(g/100 g)、碳水化合物含量(g/100 g), 分别乘以其对应的能量系数 17、37、17 kJ/g 后进行加和计算。能量值以千焦(kJ)为单位表示。

$$\text{能量值} = \text{蛋白质} \times 17 + \text{脂肪} \times 37 + \text{碳水化合物} \times 7 \quad (1)$$

1.3.7 营养素参考值计算

营养成分含量占营养素参考值(nutrient reference values, NRV)的百分数计算参考 GB 28050—2011《食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则》中附录 A 要求进行计算。

1.3.8 挥发性风味物质测定

参考文献[10]的方法, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(headspace solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)对调味料中的挥发性风味成分进行萃取与分析。选用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头, 250°C的 GC 进样口处老化 20~30 min, 直至 GC-MS 测定无干扰峰出现。GC 条件: DM-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 升温程序: 初始温度 35°C保持 3 min, 以 10°C/min 升至 200°C, 再以 20°C/min 升至 260°C保持 8 min; 进样口温度: 250°C; 载气(He)流量: 1.5 mL/min; 不分流进样。MS 条件: 电子轰击离子源, 离子源温度 230°C, 接口温度 280°C电子能量 70 eV, 质量扫描范围 30~500 m/z 。数据分析: 根据 GC-MS 分析结果中各成分相对保留时间, 通过 NIST14.0 质谱库进行检索定性, 分析相似指数(similarity index, SI)≥80%化合物的检索结果。

1.3.9 游离氨基酸测定

参考文献[2], 按照 Elite-AAK 氨基酸分析试剂盒的衍生方法进行氨基酸衍生化, 过膜后使用超高效液相色谱分析。

表 2 复合型小龙虾水煮液调味料感官评定标准表

Table 2 Sensory evaluation criteria for compound condiment derived from crayfish boiled liquid

项目	感官评分			
	81~100 分	61~80 分	41~60 分	0~40 分
色泽	红褐色, 光泽明显	褐色, 光泽较明显	棕褐色, 光泽暗淡	黄褐色, 无光泽感
气味	虾香浓郁, 无不良气味	虾香较浓郁, 无不良气味	有虾香味, 无不良气味	虾香寡淡, 无不良气味
滋味	口感醇厚, 鲜味突出	鲜味较好, 口感纯正	鲜味较淡, 没有异味	没有鲜味或有异味
形态	均匀分布, 无悬浊物	分布较均匀, 无悬浊物	分布较均匀, 有悬浊物	分布不均匀, 有悬浊物

1.3.10 呈味核苷酸测定

根据 GB 5413.40—2016《食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中核苷酸的测定》中的液相色谱法对本产品中的呈味核苷酸含量进行测定。

1.3.11 鲜味强度计算

味精当量表示两类鲜味物质混合物协同作用产生的鲜味强度相当于味精(monosodium glutamate, MSG)的量,由于核苷酸二钠与谷氨酸钠具有协同增效作用,将本产品所呈现的鲜味强度转化为等价的谷氨酸钠(味精)的浓度,量化鲜味强度^[11],可按公式(2)计算:

$$EUC = \sum a_i b_i + 1218 (\sum a_i b_i) (\sum a_j b_j) \quad (2)$$

其中: EUC (equivalent umami concentration)味精当量(g MSG/100 g); a_i 鲜味氨基酸含量(g/100 g); b_i 鲜味氨基酸相对于 MSG 的鲜度系数(Asp 为 0.077, Glu 为 1); a_j 呈味核苷酸含量(g/100 g); b_j 呈味核苷酸相对于 IMP 的鲜味系数(IMP 为 1, GMP 为 2.3, AMP 为 0.18); 1218 是协同作用常数。

1.4 数据处理

图表采用 Excel 2016 软件绘制,实验结果以平均值或平均值±标准偏差的形式表示。使用 SPSS 16.0 软件进行单因素方差分析(one-way analysis of variance, ANOVA), $P < 0.05$ 表述差异显著。

2 结果与分析

2.1 单因素实验结果

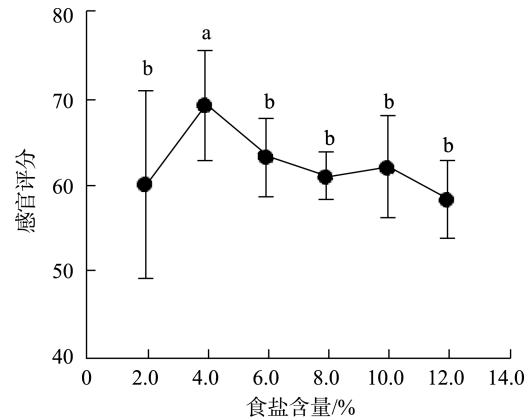
2.1.1 食盐对复合型小龙虾水煮液调味料感官评分的影响

食盐不仅是人们膳食中不可缺少的调味品,而且是人体中不可缺少的矿物质成分,主要成分氯化钠,是一种中性的无机盐显示的味道,适量的食盐能赋予本调味品咸味,且使得口感更加饱满^[12-13]。食盐含量对小龙虾水煮液调味料的感官评分影响如图 1 所示,在一定的范围内,随着食盐质量分数的增加,感官评分呈现先增加后降低的趋势,在食盐含量为 4.0% 时,感官评分值为最高分(69.25 分),这可能是因为适量的食盐用量使得口感更佳,整体风味更加调和;当食盐含量过高时,可能会咸中带苦,影响调味品整体风味,但当食盐含量过低时,咸味不突出,整体风味不够饱和。因此,本调味品中较适宜的食盐含量为 4.0%。

2.1.2 味精对复合型小龙虾水煮液调味料感官评分的影响

味精的主要成分为谷氨酸钠,主要作用是增加食品的鲜味,适宜的味精添加量可一定程度上提高本产品鲜度^[12-13]。味精添加量对本产品感官评分的影响如图 2 所示,在一定范围内,随着味精质量分数的增加,感官评分呈现先增加后降低的趋势,在味精含量为 2.0% 时,感官评分值为最高分(68.75 分),这可能是适量的味精带来的鲜味使人的味觉感受更加饱满,整体混合风味更加和谐适宜;但当

味精含量过高时其鲜味过大,会掩盖其他成分的风味,使得该调味品的口感失去预期效果,而当味精含量过低时,其鲜味不够,也会使该调味品的口感一般,因此,为了使得调味品的口感更好,选取味精含量 2.0% 为最佳添加量。



注:不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$),下同。

图 1 食盐添加量对复合型小龙虾水煮液调味料感官评分的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of adding amount of salt on sensory scores of compound condiment derived from crayfish boiled liquid ($n=3$)

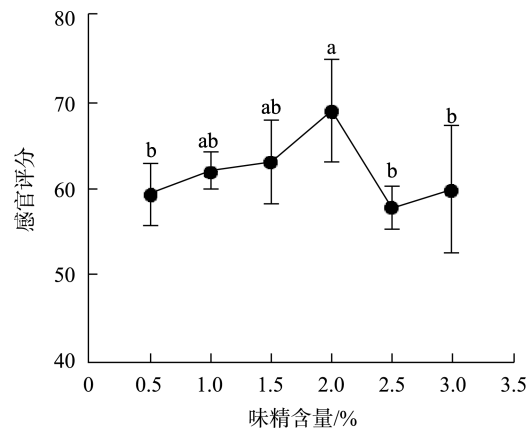


图 2 味精添加量对复合型小龙虾水煮液调味料感官评分的影响($n=3$)

Fig.2 Effects of adding amount of monosodium glutamate on sensory scores of compound condiment derived from crayfish boiled liquid ($n=3$)

2.1.3 白砂糖对复合型小龙虾水煮液调味料感官评分的影响

白砂糖也是重要的调味品,能增加菜肴的甜味及鲜味,增添制品的色泽,添加适宜的白砂糖使本产品具有独特的鲜甜风味^[12]。白砂糖含量对本产品感官评分的影响如图 3 所示,在一定范围内,随着白砂糖含量的增加,感官评分呈现先增加后降低的趋势。在白砂糖含量为 12.0% 时,感官评分值为最高分(67.25 分),这可能是适量白砂糖带给人味觉更优的体验,能使整体混合风味更加和谐;但当白砂糖含量过高时其甜味过大,会过分甜而显腻,使该调味品的口

感失去预期效果; 当白砂糖含量过低时其甜味不够甚至尝不出来, 也会使该调味品的口感一般。因此, 为了得到较好的口感, 本调味品中较适宜的白砂糖含量为 12.0%。

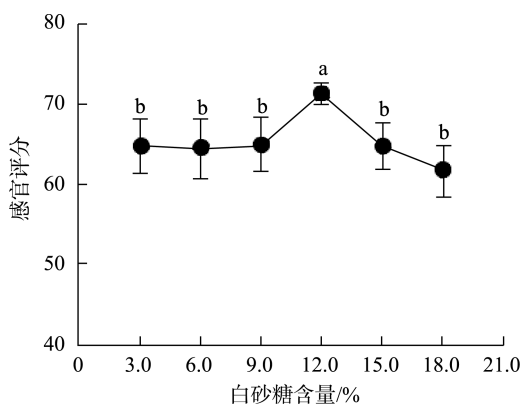


图 3 白砂糖添加量对复合型小龙虾水煮液调味料感官评分的影响($n=3$)

Fig.3 Effects of adding amount of sugar on sensory scores of compound condiment derived from crayfish boiled liquid ($n=3$)

2.1.4 柠檬酸对复合型小龙虾水煮液调味料感官评分的影响

柠檬酸有很强的酸味, 广泛运用于食品加工业, 适量的柠檬酸可给予本产品温和爽快的酸味^[12]。柠檬酸添加量对本产品感官评分的影响如图 4 所示, 在一定范围内, 随着柠檬酸含量的增加, 感官评分整体呈现先上升后下降趋势。在柠檬酸含量为 0.6% 时, 感官评分值为最高分(66.75 分), 这可能是因为适量柠檬酸使整体风味呈现温和清爽的特点。由此可知, 当柠檬酸含量过低时, 其酸味不够明显, 整体风味不够调和; 而当其含量过高时, 其酸味会掩盖本产品独特的虾香气息, 且过分酸涩, 使该调味品的口感失去预期效果。因此, 为了得到较好的口感, 本调味品中较适宜的柠檬酸含量为 0.6%。

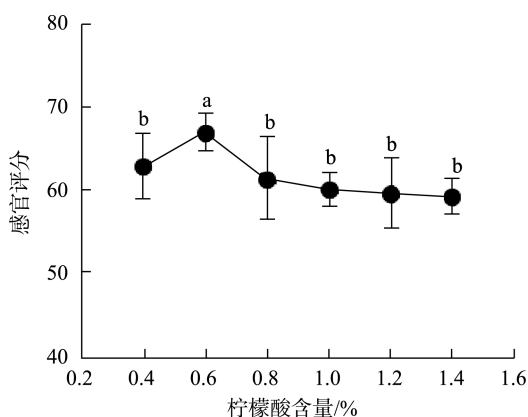


图 4 柠檬酸添加量对复合型小龙虾水煮液调味料感官评分的影响($n=3$)

Fig.4 Effects of adding amount of citric acid on sensory scores of compound condiment derived from crayfish boiled liquid ($n=3$)

2.2 正交实验优化

基于单因素实验结果, 对小龙虾水煮液调味料进一步优化, 正交实验结果见表 3。由极差 R 分析可知, 不同因素对水煮液复合调味料的调配效果各不相同, 按程度大小可分为 $R_A > R_D > R_B > R_C$, 由此可见, 食盐添加量对调味汁调配工艺的影响最大, 其次是柠檬酸、味精的添加量, 影响最小的是白砂糖的添加量, 最佳调配组合为 $A_1B_3C_3D_3$ 。正交实验中的 3 号组合恰为 $A_1B_3C_3D_3$, 且评分值也最高。再次通过验证实验得出, 复合型小龙虾水煮液调味料的最优配方为食盐 2.0%、味精 2.5%、白砂糖 15.0%、柠檬酸 0.8%, 此时感官评分值为 86.00 ± 2.25 分。咸、鲜、甜、酸按适宜比例调和, 共同作用赋予复合型小龙虾水煮液调味料独特且丰富的口味。

表 3 复合型小龙虾水煮液调味料正交实验结果
Table 3 Orthogonal test results of compound condiment derived from crayfish boiled liquid

实验号	A	B	C	D	感官评分
1	1	1	1	1	80.75
2	1	2	2	2	78.00
3	1	3	3	3	86.00
4	2	1	2	3	79.00
5	2	2	3	1	79.50
6	2	3	1	2	76.00
7	3	1	3	2	67.25
8	3	2	1	3	74.00
9	3	3	2	1	72.00
K_1	81.58	75.67	76.92	77.42	
K_2	78.17	77.17	76.33	73.75	
K_3	71.08	78.00	77.58	79.67	
R	10.50	2.33	1.25	5.92	

2.3 感官与重金属污染物检验

复合型小龙虾水煮液调味料符合 GB 10133—2014 《食品安全国家标准 水产调味品》与 NY/T 1710—2020 《绿色食品 水产调味品》的感官标准。本产品的整体感官评定结果为: 色泽表现为红褐色; 加热后虾香较浓郁, 无不良气味; 口感鲜咸, 均匀分布, 无悬浊物; 整体表现良好。小龙虾水煮液复合调味料重金属检测结果如表 4 所示, 产品中未检测到 As、Hg, 含有微量的 Cr、Cd、Pb 3 种重金属元素, 但未超过限量标准, 符合 GB 2762—2017 《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中的限量标准和 GB 10133—2014 的要求。

2.4 主要营养成分分析

分析复合型小龙虾水煮液调味料的主要营养成分并制定产品营养成分表(表 5)。水煮液调味料中碳水化合物、蛋白质含量分别为 48 g/100 g、4 g/100 g; 脂肪含量为 0 g, 碳水化合物与蛋白质作为主要产能物质, 所以每 100 g 产

品能量值为 876 kJ; 钠含量为 886 mg/100 g, 具有低热量、高蛋白、低脂、低钠的特征。小龙虾水煮液中脂肪、粗蛋白、总糖含量分别为 0.043%、0.462%、0.193%^[2], 是一种高蛋白低脂肪的副产物, 加工为调味料后仍保持低脂高蛋白的营养特点。另外, 根据 GB 28050—2011《食品安全国家标准 预包装食品营养标签》规定, 每 100 g 食品中, 脂肪含量 ≤ 0.50 g 的就是 0 脂, 本产品的脂肪含量符合标准中的相关要求, 即可标注为 0 脂产品。

表 4 复合型小龙虾水煮液调味料重金属污染物测定结果(mg/kg)

Table 4 Heavy metal contaminant determination results of compound condiment derived from crayfish boiled liquid (mg/kg)

重金属污染物	复合调味料	标准限量
铬(Cr)	0.0894	≤ 2.0
镉(Cd)	0.0342	≤ 0.5
铅(Pb)	0.0187	≤ 0.5
砷(As)	未检出	≤ 0.5
汞(Hg)	未检出	≤ 0.5

表 5 复合型小龙虾水煮液调味料营养成分表

Table 5 Nutrition information of compound condiment derived from crayfish boiled liquid

项目	每 100 g	NRV/%
能量	876 kJ	10
蛋白质	4 g	6
碳水化合物	48 g	16
脂肪	0 g	0
钠	886 mg	44

2.5 风味成分分析

2.5.1 挥发性风味物质

利用 HS-SPME-GC-MS 萃取和分析出复合型小龙虾水煮液调味料中共含有 22 种挥发性风味化合物, 如表 6 所示, 包括烷烃类(7 种)、酸类(7 种)、芳香类(2 种)、酮类(2

种)、醇类(1 种)、吡嗪类(1 种)、吡咯类(1 种)、酯类(1 种)。烷烃类化合物由于阈值高, 虽具有烷烃气味, 但通常被认为不具有气味活性, 主要来源于烷氧自由基的裂解^[14], 产品中含有 10.77% 烷烃类化合物; 占比 47.37% 的酸类化合物为本产品提供了特殊奶香及油脂气味; 醇类一般对于食品的风味贡献很小, 因为它们是高阈值的, 除非它们以高浓度存在或者是不饱和状态, 直链饱和醇的香味对于肉制品的风味贡献很小, 随着碳链的增长, 香味增加, 可以产生出清香、木香、脂肪香的特征, 但不饱和醇阈值较低, 本产品中占比 1.57% 的橙花叔醇散发出微弱柔和的橙花气息、玫瑰、铃兰及苹果花香气、并且带有淡淡木香^[15-16]; 芳香族化合物则有水果香气, 所含的苯甲醛与苯乙醛共占 4.45%; 酮类可能由多不饱和脂肪酸的热氧化或降解、氨基酸降解或微生物氧化产生, 本产品中检测出的 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮属于吡喃烯醇酮类化合物, 这类具有环状烯醇酮类的化合物大多具有焦糖香味, 属于美拉德反应产物之一, 使呈现的“甜味”更加突出^[17-18], 酮类占比 17.34%; 而吡咯与吡嗪类化合物共占比 13.95%, 如 2,5-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡咯也是美拉德反应的产物, 阈值低, 是许多热加工食品中重要的挥发性成分, 则呈现烤香、咖啡、花生、土豆气味^[17]; 酯类被认为是发酵或脂质代谢生成的羧酸和醇的酯化作用的产物^[19-20], 本产品中含有 4.55% 的棕榈酸乙酯。多种挥发性风味物质成分共同作用赋予了复合型小龙虾水煮液调味料独特且丰富的口感。本课题组前期^[10]研究表明, 通过 HS-SPME-GC-MS 测出小龙虾加工水煮液含烷烃类(5 种)、醇类(5 种)、醛类(12 种)、芳香族化合物(5 种)、杂环化合物(5 种)和酯类(2 种)等 34 种挥发性风味成分, 经美拉德反应后的小龙虾水煮液基料辅佐基本调味料后制备的复合调味料, 虽然挥发性化合物种类减少了, 但具有风味特征的化合物增多, 同时生成了吡咯、吡嗪和酮类等美拉德反应的产物, 赋予调味料更多的特征风味。

表 6 复合型小龙虾水煮液调味料挥发性风味物质分析

Table 6 Volatile components identified in compound condiment derived from crayfish boiled liquid

序号	保留时间/min	挥发性风味成分	相对含量/%	风味描述
烷烃类(7)				
1	10.91	2-甲基辛烷	2.79±2.03	烷烃气味 ^[14]
2	11.66	十一烷	1.06±1.50	烷烃气味 ^[14]
3	13.12	环十二烷	1.05±1.48	烷烃气味 ^[14]
4	13.25	十二烷	1.61±1.52	烷烃气味 ^[14]
5	14.34	十三烷	1.47±2.08	烷烃气味 ^[14]
6	14.71	十四烷	1.61±1.48	烷烃气味 ^[14]
7	17.22	正十六烷	1.18±1.67	烷烃气味 ^[14]
合计			10.77	
酸类(7)				
8	14.16	壬酸	0.59±0.84	特殊气味 ^[15]
9	15.52	9-癸烯酸	17.56±3.61	蜡香、脂肪、奶油、干酪、牛奶气味 ^[16]
10	15.67	癸酸	17.60±4.35	脂肪酸败气息、奶香 ^[16]

表 6(续)

序号	保留时间/min	挥发性风味成分	相对含量/%	风味描述
11	15.688	3-癸烯酸	1.01±1.43	/
12	15.89	十一烷酸	9.19±2.00	微弱油脂、醛的气味 ^[14-16]
13	16.83	十一烯酸	0.68±0.96	水果特殊气味 ^[15]
14	17.94	十二烯酸	0.74±1.05	/
		合计	47.37	
		醇类(1)		
15	18.16	橙花叔醇	1.57±2.23	橙花气息、玫瑰、铃兰、苹果花、木香 ^[17-19]
		合计	1.57	
		吡嗪类(1)		
16	8.31	2,5-二甲基吡嗪	1.83±1.43	烤香、咖啡、花生、土豆气味 ^[20]
		合计	1.83	
		吡咯类(1)		
17	11.09	2-乙酰基吡咯	12.12±2.72	坚果香、甘草、烤面包、鱼香 ^[20-21]
		合计	12.12	
		芳香类(2)		
18	7.87	苯甲醛	3.82±2.84	杏仁香、坚果香、水果香气 ^[20-21]
19	9.87	苯乙醛	0.63±0.60	水果香气 ^[20]
		合计	4.45	
		酮类(2)		
20	12.54	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮	10.94±5.47	焦糖香气 ^[20]
21	13.05	3,5-二羟基-2-甲基-4H-吡喃-4-酮	6.40±2.30	草莓、菠萝香气、果糖焦糖香味 ^[22-23]
		合计	17.34	
		酯类(1)		
22	18.48	棕榈酸乙酯	4.55±2.54	略有脂香 ^[19]
		合计	4.55	

注: /表示未查阅到或无气味。

2.5.2 非挥发性风味物质——游离氨基酸分析

游离氨基酸是水产品呈味的基础物质之一,不同氨基酸呈现不同风味特征,它们也是水产品中发生美拉德反应不可缺少的原料^[18]。如表 7 所示,复合型小龙虾水煮液调味料中含有 18 种游离氨基酸,总含量为 7.48 mg/g,其中含有 37.29%的呈甜味和鲜味的氨基酸,小龙虾水煮液原液中含有约 37.7%的甜鲜味氨基酸,因此可以利用开发为水产调味料^[2]。鲜味氨基酸中谷氨酸的 TAV 大于其阈值,表明对产品的鲜味有一定辅助作用,也可能和添加了味精有关。此外,组氨酸的 TAV 值大于 1,对产品的滋味有重要贡献,组氨酸稍有苦味,可以增强调味品的余味,而且它是一种半必需氨基酸,对于婴幼儿及动物的成长尤其重要^[26-27]。复合型小龙虾水煮液调味料中游离氨基酸含量丰富,是一种滋味丰富、余味持久且对身体有益的虾味调味料。

2.5.3 非挥发性风味物质——呈味核苷酸分析

呈味核苷酸包括 AMP、GMP 和 IMP 等,鲜味最强的是 GMP 和 IMP,它们的鲜味强度均比 MSG 高;其次是 AMP,因其在低浓度时,仅具有甜味而没有鲜味,在浓度高于 100 mg/100 mL 时,其甜味逐渐降低、鲜味逐渐加强;它们的味道阈值依次为 12.5、25.0 和 50.0 mg/100 g^[28-29]。

如表 8 所示,在复合型小龙虾水煮液调味料中,3 种呈味核苷酸含量为 IMP 26.35 mg/100 g、AMP 6.17 mg/100 g、GMP 1.47 mg/100 g。IMP 的 TAV 大于 1,表明对鲜味具有突出贡献,而本产品中 AMP 的浓度较低,故呈现甜味。AMP 与 IMP 也有协同作用,在低 IMP 浓度存在的条件下,AMP 也能呈现鲜味,同时甜味也增强。水煮液调味料呈现浓郁鲜甜味,此结果也与游离氨基酸结果一致。这些呈味核苷酸与 MSG 有协同作用,与 MSG 按一定比例混合使用,能数倍的增加产品的鲜味^[30]。

2.5.4 鲜味强度分析

EUC 用来表示鲜味游离氨基酸与呈味核苷酸混合物协同作用所产生的鲜味强度相当于一定量味精所产生的鲜味强度^[30]。复合型小龙虾水煮液调味料的鲜味强度,通过分析鲜味游离氨基酸(Asp、Glu)和呈味核苷酸(GMP、IMP、AMP)的数值进行计算,本产品的 EUC 值为 0.70 g MSG/100 g,也就是每 100 g 复合型小龙虾水煮液调味料(湿重计)所具有的鲜味强度相当于 0.70 g 味精所产生的鲜味。本产品以鲜甜味为主,虽然游离氨基酸中含有组氨酸等苦味氨基酸,但呈味核苷酸的协同增效作用既可以增强产品的甜味与鲜味,又可以掩盖苦味、腥味、酸味等不良风味^[30]。

表7 复合型小龙虾水煮液调味料游离氨基酸分析
Table 7 Analysis of free amino acids in compound condiment derived from crayfish boiled liquid

游离氨基酸	绝对含量/(mg/g)	相对含量/%	味道阈值 ^[24-25] /(mg/g)	TAV
天冬氨酸(Asp)	0.36±0.02	4.87±0.34	1.0	0.36
谷氨酸(Glu)	0.15±0.06	2.03±0.69	0.3	0.50
丝氨酸(Ser)	0.13±0.04	1.67±0.41	1.5	0.09
精氨酸(Arg)	0.20±0.03	2.65±0.28	0.5	0.40
甘氨酸(Gly)	0.39±0.03	5.17±0.29	1.3	0.30
苏氨酸(Thr)	1.31±0.04	17.54±0.76	2.6	0.50
脯氨酸(Pro)	0.27±0.08	3.60±0.95	3.0	0.09
丙氨酸(Ala)	0.18±0.03	2.41±0.38	0.6	0.30
缬氨酸(Val)	0.10±0.03	1.37±0.35	0.4	0.25
蛋氨酸(Met)	0.19±0.05	2.48±0.59	0.3	0.08
半胱氨酸(Cys)	0.32±0.07	4.28±0.89	/	/
异亮氨酸(Ile)	0.10±0.03	1.30±0.31	0.9	0.11
亮氨酸(Leu)	0.39±0.02	5.26±0.23	1.9	0.21
色氨酸(Trp)	0.15±0.03	1.97±0.29	0.9	0.17
苯丙氨酸(Phe)	0.10±0.03	1.28±0.39	0.9	0.11
组氨酸(His)	2.49±0.18	33.41±3.41	0.2	12.45
赖氨酸(Lys)	0.11±0.03	1.45±0.35	0.5	0.22
酪氨酸(Tyr)	0.54±0.05	7.27±0.85	2.6	0.20
总游离氨基酸	7.48±0.25	100.00	/	/
Σ甜味氨基酸	2.28±0.17	30.39±1.25	/	/
Σ鲜味氨基酸	0.52±0.05	6.90±0.40	/	/

注: /表示未查阅到或无数值; Σ甜味氨基酸为 Asp 和 Glu; Σ鲜味氨基酸为 Ser、Gly、Thr、Ala、Pro; 味道强度值(taste activity value, TAV)。

表8 复合型小龙虾水煮液调味料呈味核苷酸测定结果
Table 8 Determination results of flavor nucleotide in compound condiment derived from crayfish boiled liquid

呈味核苷酸	含量/(mg/100 g)	味道阈值 ^[28-29] /(mg/100 g)	TAV
GMP	1.47±0.73	12.5	0.12
IMP	26.35±2.98	25.0	1.05
AMP	6.17±0.82	50.0	0.12

3 结论

综合利用小龙虾加工水煮液来制备复合型小龙虾水煮液调味料, 向美拉德反应后的小龙虾水煮液中添加质量分数 2.0%食盐、2.5%味精、15.0%白砂糖和 0.8%柠檬酸进行复配得到的小龙虾水煮液调味料, 加热后虾香较浓郁, 多种风味化合物协同作用, 无不良气味, 以甜味和鲜味为主要风味特征。但对产品的货架期还需进一步探究。小龙虾水煮液回收利用制备具有商业价值的复合型调味料, 且产品质量符合标准, 具有广阔的发展前景和应用价值, 可以提高小龙虾产业经济效益。同时还响应了土壤污染防治计划、水污染防治计划以及全面绿色发展理念的新标准, 改善了小龙虾副产物废弃造成的环保问题, 减轻了环境负担。小龙虾水煮液的风味特征多样, 还可以开发喷雾干燥制品、预制菜品调味料等产品。

参考文献

[1] 徐文思, 李柏花, 张梦媛, 等. 小龙虾及其副产物加工利用研究进

展[J]. 农产品加工, 2021, (1): 60-63, 68.

- XU WS, LI BH, ZHANG MY, *et al.* Research progress on processing and utilization of crayfish and its by-products [J]. *Farm Prod Process*, 2021, (1): 60-63, 68.
- [2] 徐文思, 胡诗雨, 邓娟丽, 等. 小龙虾加工水煮液营养成分与风味物质分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(14): 279-286.
- XU WS, HU SY, DENG JL, *et al.* Analysis of nutrient and flavor compounds in boiled crayfish waste water [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(14): 279-286.
- [3] 郑爽, 姜晓明, 王芸凌, 等. 南极磷虾调味粉的研制及其感官评价[J]. *中国调味品*, 2018, 43(3): 75-79, 87.
- ZHENG S, JIANG XM, WANG HL, *et al.* The development and sensory evaluation of *Euphausia superba* seasoning powder [J]. *China Cond*, 2018, 43(3): 75-79, 87.
- [4] 蔡一芥, 马申媛, 程佳琦, 等. 克氏原螯虾壳高值化利用的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(10): 334-338, 344.
- CAI YJ, MA SY, CHENG JQ, *et al.* Research progress on high value-added utilization of *Procambarus clarkii* shells [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(10): 334-338, 344.
- [5] 李子剑. 虾蛄副产物加工调味汁研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- LI ZJ. Study on the processing of sauces by Mantis shrimp by-products [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2020.
- [6] 刘素磊. 酶解法制备南美白对虾虾头调味汁的研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2014.
- LIU SL. Study on *Penaeus vannamei* shrimp head seasoning with the enzymolysis method [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2014.
- [7] 陈珊珊. 凡纳滨对虾下脚料调味品的制备工艺及品质研究[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2016.
- CHEN SS. Preparation technology and quality of spices use of *Litopenaeus vannamei* waste [D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2016.

- [8] 吴红岩. 鳃肌内渔药残留、重金属含量与营养成分的质量安全分析[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020.
WU HY. Quality and safety analysis on fishery drug residues, heavy metals and nutritional components in muscle of mandarin fish (*Siniperca chuatsi*) [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020.
- [9] 田洪芸, 丛一红, 尹郑. 含糖醇食品能量和碳水化合物计算方法的比较研究[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(8): 18–23.
TIAN HY, CONG YH, YIN Z. Comparative study on calculation methods of energy and carbohydrate in food containing sugar alcohol [J]. China Food Addit, 2020, 31(8): 18–23.
- [10] 杨祺福, 徐文思, 胡思思, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 的小龙虾加工水煮液中挥发性风味成分萃取条件优化[J]. 食品与机械, 2022, 38(2): 57–63.
YANG QF, XU WS, HU SS, *et al.* Optimization of extraction conditions for volatile flavor compounds in crayfish boiled liquid based on HS-SPME-GC-MS [J]. Food Mach, 2022, 38(2): 57–63.
- [11] 任佳桦, 翟莹莹, 黄晶晶, 等. 酵母抽提物滋味成分分析及其复合调味料对鲢鱼风味的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 210–217.
REN JY, ZHAI YY, HUANG JJ, *et al.* Analysis of taste components of yeast extract and effect of composite seasoning containing it on the flavor of silver carp [J]. Food Sci, 2020, 41(16): 210–217.
- [12] 吴浩然. 基于河蟹分割加工产品的调味品制备[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
WU HR. Preparation of seasoning based on river crab segmentation processed products [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020.
- [13] 吴秋白. 冷冻浓缩回收贡丸水煮液开发调味品的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2014.
WU QB. Study on recycling meatballs boiled liquid by freeze concentration and developing it into sauce [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2014.
- [14] 王雪峰, 涂行浩, 吴佳佳, 等. 草鱼的营养评价及关键风味成分分析[J]. 中国食品学报, 2014, 14(12): 182–189.
WANG XF, TU XH, WU JJ, *et al.* Nutritional evaluation and analysis of the volatile flavor component of grass carp [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2014, 14(12): 182–189.
- [15] 吴静, 黄卉, 李来好, 等. 鱼制品腥味产生机制及调控措施研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(24): 254–261.
WU J, HUANG H, LI LH, *et al.* Review on the formation and regulation of the fishy odor in fish products [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(24): 254–261.
- [16] 丁诗瑶, 王晶晶, 王蓉蓉, 等. 永丰辣酱挥发性风味物质分析[J]. 中国调味品, 2020, 45(6): 142–147.
DING SY, WANG JJ, WANG RR, *et al.* Analysis of volatile flavor substances in Yongfeng spicy sauce [J]. Chin Cond, 2020, 45(6): 142–147.
- [17] ZHANG CX, XI YC, YANAGISAWA T, *et al.* Nutritional evaluation and analysis of volatile flavor components of plain mayonnaise [J]. Food Sci, 2020, 41(2): 253–258.
- [18] FU Y, ZHANG Y, SOLADOYE OP, *et al.* Maillard reaction products derived from food protein-derived peptides: Insights into flavor and bioactivity [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2020, 60(20): 3429–3442.
- [19] 徐丹萍, 过雯婷, 郑振霄, 等. 干贝的营养评价与关键风味成分分析[J]. 中国食品学报, 2016, 16(12): 218–226.
XU DP, GUO WT, ZHENG ZX, *et al.* Nutritional evaluation and analysis of the volatile flavor component of dried scallop [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2016, 16(12): 218–226.
- [20] WANG DD, TANG Y, CHEN G, *et al.* Dynamic analysis of volatile components of salted radish during different fermentation processes [J]. Food Sci, 2020, 41(6): 146–154.
- [21] TAN X, QI L, FAN F, *et al.* Analysis of volatile compounds and nutritional properties of enzymatic hydrolysate of protein from cod bone [J]. Food Chem, 2018, 264: 350–357.
- [22] YUE J, ZHANG Y, JIN Y, *et al.* Impact of high hydrostatic pressure on non-volatile and volatile compounds of squid muscles [J]. Food Chem, 2016, 194: 12–19.
- [23] 姚文生, 蔡莹莹, 刘登勇, 等. 基于 HS-GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 对熏鸡腿肉挥发性风味成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(9): 253–261.
YAO WS, CAI YX, LIU DY, *et al.* Analysis of volatile flavor components of smoked chicken thigh based on HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(9): 253–261.
- [24] DEMAN JM, FINLEY JW, HURST WJ, *et al.* Principles of food chemistry [M]. Cham: Springer, 2018.
- [25] TIAN P, ZHAN P, TIAN H, *et al.* Analysis of volatile compound changes in fried shallot (*Allium cepa* L. var. *aggregatum*) oil at different frying temperatures by GC-MS, OAV, and multivariate analysis [J]. Food Chem, 2021, 345: 128748.
- [26] 魏巍, 牟建楼, 王颖. 海湾扇贝酱营养成分及品质分析[J]. 食品工业, 2015, 36(1): 203–207.
WEI W, MOU JL, WANG J. Analysis of nutrition compound and quality of *Argopecten irradians* sauce [J]. Food Ind, 2015, 36(1): 203–207.
- [27] YAO W, CAI Y, LIU D, *et al.* Analysis of flavor formation during production of Dezhou braised chicken using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) [J]. Food Chem, 2022, 370: 130989.
- [28] FENG T, SUN J, WANG K, *et al.* Variation in volatile compounds of raw Pu-erh tea upon steeping process by gas chromatography-ion mobility spectrometry and characterization of the aroma-active compounds in tea infusion using gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2022, 70(42): 13741–13753.
- [29] WANG Z, WANG S, LIAO P, *et al.* HS-SPME combined with GC-MS/O to analyze the flavor of strong aroma Baijiu Daqu [J]. Foods, 2022, 11: 116.
- [30] 徐文思, 杨祺福, 赵子龙, 等. 微波熟制对小龙虾营养与风味的影响[J]. 食品与机械, 2022, 38(2): 216–221, 227.
XU WS, YANG QF, ZHAO ZL, *et al.* Study on microwave heating on nutrition and flavor composition of crayfish [J]. Food Mach, 2022, 38(2): 216–221, 227.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



吴文霞, 主要研究方向为食品科学与工程。

E-mail: 2695853998@qq.com



徐文思, 讲师, 主要研究方向为食品加工与贮藏。

E-mail: fly_5xws@sina.com