

DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.031877

引用格式:沙小梅,蒋文丽,李鑫,等.不同烹饪方式小龙虾的风味特征分析[J].食品与发酵工业,2023,49(13):288-296. SHA Xiaomei, JIANG Wenli, LI Xin, et al. Analysis of flavor characteristics of *Procambarus clarkia* in different cooking methods [J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(13): 288-296.

不同烹饪方式小龙虾的风味特征分析

沙小梅¹, 蒋文丽¹, 李鑫², 章彬彬¹, 谢作桦³, 黄国太⁴, 涂宗财^{1,5*}

1(江西师范大学 生命科学学院, 国家淡水鱼加工技术研发专业中心, 江西 南昌, 330022) 2(贵州医科大学 公共卫生学院环境污染监测与疾病控制教育部重点实验室, 贵州 贵阳, 550025) 3(江西德上制药股份有限公司, 江西 樟树, 331208) 4(江西德上医药研究院有限公司, 江西 樟树, 331208) 5(食品科学与技术国家重点实验室(南昌大学), 江西 南昌, 330047)

摘要 该研究采用电子舌、电子鼻及气相-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS)等技术分析不同烹饪方式(麻辣、蒜香、清蒸)小龙虾和生肉小龙虾中的风味特征。结果表明,电子舌、电子鼻和GC-IMS能很好地区分不同烹饪方式小龙虾。在4种小龙虾样品中能明确性的挥发性风味化合物有47种,其中共同的风味物质有5种,包括丙酮、正戊醛-M、正戊醇-M、2-庚酮、壬醛。此外,麻辣和蒜香小龙虾的特征风味物质分别有12和6种;2-庚酮、正戊醛-M和正戊醇-M在清蒸小龙虾的所有风味物质中含量最大;生肉小龙虾中的风味化合物主要为3-羟基-2-丁酮、2-戊酮-M/D和2-壬酮。

关键词 小龙虾;不同烹饪方式;电子舌;电子鼻;气相-离子迁移谱

小龙虾学名克氏原螯虾(*Procambarus clarkia*), 又称红螯虾、淡水小龙虾,属于甲壳纲(Crustacea)螯虾科(Astacidae),是一种生长在淡水中的甲壳动物,是我国重要的淡水经济虾类^[1]。小龙虾味道鲜美,营养丰富,深受人们的喜爱。2021年,中国年加工量在100 t以上的小龙虾企业就有162家,年加工量超过30万t^[2]。目前,餐饮市场对小龙虾常见的加工及食用方式有麻辣、蒜香和清蒸,不同加工方式赋予小龙虾获得独特的风味。周明珠等^[3]研究发现,克氏原螯虾尾肉与肝胰腺熟制前后呈现出的不同风味主要由挥发性物质的差异导致;葛孟甜等^[4]在巴氏杀菌和高温高压杀菌的即食小龙虾中分别发现41和44种挥发性物质。近年来对小龙虾风味的研究主要集中在不同部位和灭菌方式上,而不同烹饪方式对小龙虾风味的影响鲜有报道。

电子舌模仿人体味觉机理,主要由传感器阵列、信号调理分析和模式识别组成,传感器对液体样品做出响应并输出信号,信号调理系统对信号进行调理和处理,经模式识别后可分析液体滋味的特征^[5]。电子鼻是一种快速、准确的无损技术,使气味更加客观化、数量化^[6]。气相-离子迁移谱法(gas chromatogra-

phy-ion mobility spectroscopy, GC-IMS)主要结合了气相色谱高效的分离能力和离子迁移谱响应速度快、灵敏度高的特点^[7],并且在进行样品挥发性成分分析时无需任何前处理,即能对样品中挥发性化合物进行有效识别,大大提高了分析检测效率。食物的风味包括挥发性的气味和非挥发性的滋味,通过将以上设备结合,可以实现对小龙虾挥发性气味和非挥发性滋味的全面分析。

本论文采用江西省鄱阳湖流域的小龙虾为研究对象,根据常见的小龙虾烹饪方式,制备得到不同口味的小龙虾。通过电子舌、电子鼻和GC-IMS仪器,对小龙虾的风味特征进行分析,目的是从分子层面对不同烹饪方式的小龙虾进行区分,探究不同烹饪方式对小龙虾风味的影响,为系列口味小龙虾食品的生产精深加工利用提供理论参考依据,丰富消费者的口感体验,促进小龙虾食品行业的产业升级。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

小龙虾来源于江西省鄱阳湖流域,采购于江西省南昌市南昌县长胜大市场,挑选新鲜、健康、活跃的小

第一作者:博士,副教授(涂宗财教授为通信作者, E-mail: tuze_mail@aliyun.com)

基金项目:国家自然科学基金项目(32160576);江西省自然科学基金项目(20212BAB215022);国家现代农业产业技术体系项目(CARS-45)

收稿日期:2022-04-07, 改回日期:2022-06-01

龙虾,单个质量 14.0~30.0 g,虾肉净含量在 2.0~4.0 g,保活运至实验室。食用油、花椒、香叶、辣椒、生姜、糖、盐、蚝油、味精、料酒、大蒜和醋等食品原料,市售。

1.2 仪器与设备

ESJ200-4 电子天平,中国沈阳龙腾电子有限公司;5430R 型离心机,艾本德(上海)国际贸易有限公司;SW-CJ-2FD 超净工作台,上海苏净实业有限公司;TS-5000Z 型电子舌,日本 INSENT 公司;PEN3 型电子鼻,德国 Airsense 公司;FlavourSpec[®] 气相色谱-离子迁移谱仪,德国 G. A. S. 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

将小龙虾用清水反复清洗,抽取虾线并用刷子刷干净,沥干水分后平均分成 4 组,每份质量 1.2 kg。

麻辣:锅中水烧开,倒入小龙虾煮 2 min,捞出沥干备用;锅中加入 110 g 食用油烧热,倒入 20 g 花椒、2 g 香叶煸香;倒入 12 g 生姜片、44 g 辣椒炒香,再倒入小龙虾翻炒匀;倒入 9 g 糖、30 g 盐、18 mL 蚝油翻炒 10 min 后加入适量水,水煮 6 min,大火收汁,关火加入 6 g 味精拌匀 2 min;淋入 15 mL 芝麻油拌匀,即可出锅。

蒜香:160 g 蒜、8 g 姜洗净后切丁备用;锅里放入 70 g 油烧热,倒入龙虾煸炒 3 min;加入 25 g 盐和 8 mL 料酒炒 3 min 后捞出;另起油锅,加入 50 g 油烧热,放入蒜丁和姜粒,等蒜香出来后加入龙虾煸炒;加适量水、大火烧开,小火焖煮 8 min;加入 8 g 白糖、4 mL 醋翻炒,大火收汁。

清蒸:小龙虾用蒸锅蒸 10 min。

生肉:不做处理的小龙虾生肉作为对照组。

1.3.2 电子舌检测

参考 LI 等^[8]的方法。水浴锅预热至 40 ℃,烧杯内接纯水 200 mL 放入 40 ℃ 水浴锅(烧杯口附上保鲜膜),将 4 组小龙虾分别剥壳取出完整的龙虾肉,分别准确称取 4 组龙虾肉各 50 g 放入绞肉器搅拌 1 min 后加入 4 倍体积的纯净水(40 ℃ 保温)搅拌 1 min,将混合物等重分装用离心机 3 000 r/min 离心 10 min,静置,待两相明显分离,取出上清液多次抽滤,即为待测样品溶液,冷却至室温后上机检测^[9]。检测条件:以生肉小龙虾样品为参比溶液;将传感器置于参比溶液中归零 30 s,随后开始进行鲜味测定;测试时间为 30 s,测试完毕后用参比溶液清洗 3 s,再次进行回味测定,测试时间 30 s。每个样品重复 4

次,取后 3 次作为测试结果。本试验运用了酸味、苦味、涩味、鲜味、咸味 5 种不同类型的传感器来检测样品,各传感器的特点及性能见表 1。

表 1 TS-5000Z 电子舌传感器特点及性能

Table 1 Features and performance of TS-5000Z

| 传感器名称 | 可评价的味道 | |
|------------|----------------------------|---------------------|
| | 本味 | 回味 |
| 酸味传感器(CAO) | 酸味(乙酸、柠檬酸、酒石酸等引起的酸味) | 无 |
| 咸味传感器(CTO) | 咸味(食盐等无机盐引起的咸味) | 无 |
| 苦味传感器(COO) | 苦味(苦味物质引起的味道,在低浓度下被感知为丰富性) | 苦味回味(啤酒、咖啡等一般食品的苦味) |
| 涩味传感器(AEI) | 涩味(涩味物质引起的味道,低浓度下感知为刺激性回味) | 涩味回味(茶、红酒等呈现的涩味) |
| 鲜味传感器(AAE) | 咸味(氨基酸、核苷酸引起的鲜味) | 鲜味丰富性(可持续感知的鲜味) |

1.3.3 电子鼻检测

参考 HUANG 等^[10]的方法。4 组小龙虾剥壳取肉,每组口味小龙虾设置 3 个平行样,每个平行样品质量 15 g,将样品置于 50 mL 顶空瓶中进行测定^[11]。检测条件:检测时间 200 s,传感器清洗时间 300~500 s,数据采集时间为 199~200 s,每个样品重复 3 次测定。电子鼻的 10 个传感器所对应的代表性化合物类型及其性能描述见表 2。

表 2 PEN3 电子鼻传感器阵列及其性能描述

Table 2 Sensors used in PEN3 e-nose and their performance description

| 序号 | 传感器名称 | 敏感气体类型 |
|----|-----------------|----------------|
| 1 | W1C 芳香族传感器 | 对芳香成分灵敏 |
| 2 | W5S 氮氧传感器 | 对氮氧化合物灵敏 |
| 3 | W3C 氨类和芳香族传感器 | 对氨类、芳香成分化合物灵敏 |
| 4 | W6S 氢气传感器 | 对氢气有选择性 |
| 5 | W5C 芳香族和烷烃传感器 | 对烷烃、芳香成分灵敏 |
| 6 | W1S 甲烷传感器 | 对甲烷灵敏 |
| 7 | W1W 有机硫和萜烯传感器 | 对硫化成分、萜烯类灵敏 |
| 8 | W2S 醇类和部分芳香族传感器 | 对醇类和部分芳香型化合物灵敏 |
| 9 | W2W 有机硫和芳香族传感器 | 对芳香成分、有机硫化物灵敏 |
| 10 | W3S 芳香烷烃传感器 | 对芳香烷烃灵敏 |

1.3.4 GC-IMS 检测

参考李婷婷等^[12]的方法。4 组小龙虾剥壳取肉,每组口味小龙虾设置 3 个平行样,每平行样品质量 2 g,置于 20 mL 顶空瓶中,60 ℃ 孵育 15 min 后进样。

检测条件:采用气相-离子迁移谱单元,自动顶空

进样单元,载气/漂移气为 N_2 。分析时间 20 min;色谱柱类型:FS-SE-54-CB-1, 15 m, ID:0.53 mm;柱温 60 $^{\circ}C$;IMS 温度 45 $^{\circ}C$;进样体积 500 μL ;孵育时间 15 min;孵育温度 60 $^{\circ}C$;进样针温度 65 $^{\circ}C$;孵化转速 500 r/min。GC 条件:载气流速:0~2 min, 2 mL/min; 2~20 min, 100 mL/min;IMS 条件流速 150 mL/min。

使用 GC-IMS 仪自带的分析软件 LAV (laboratory analytical viewer) 及 GC-IMS Library Search 软件内置的 NIST 2014 数据库(美国国家标准与技术研究所)和 IMS 2019 数据库(中国山东海能科学仪器有限公司)对特征风味物质进行定性分析;运用 Reporter 插件直接对比样品间的谱图差异,并采用 Gallery Plot 插件进行指纹谱图对比,直观且定量地比较不同口味小龙虾样品之间的挥发性有机物差异;通过 Dynamic PCA 插件进行动态主成分分析(principal component analysis, PCA),将样品聚类分析,以及快速确定未知样品的种类。

1.4 数据处理

采用 SPSS 22 和 Origin 2018 进行数据与图像处理。

2 结果与分析

2.1 不同烹饪方式小龙虾的滋味特征

PCA 是一种方便的数据转换和降维处理方法^[13],采用 PCA 可将原始数据的多个指标转化为较少的具有代表性的信息数据。一般认为 PCA 总贡献率超过 85% 即可代表样本的主要信息特征,如图 1 电子舌数据所示,横坐标轴的第一主成分(PC1)和纵坐标轴的第二主成分(PC2)的贡献率分别为 87.0% 和 10.0%,总贡献率达 97.0%,表明这 2 个主成分涵盖了绝大多数样本的信息,可以用来表征小龙虾的滋味特征。PCA 的得分图以散点的形式代表样品之间的距离,每个点之间的距离代表不同样品差异性的大小;样品在坐标轴上投影的距离越近说明滋味的相似程度越高,距离较远则反之^[14]。4 种小龙虾样品对应的电子舌检测信号的特征区域明显,说明电子舌可以较好的区分这 4 种小龙虾样品。生肉与其他 3 种小龙虾在二维图形上有明显区分,这说明生肉与另外 3 种小龙虾的滋味存在较大差异。

结合图 2 的电子舌雷达图可知,4 种小龙虾的滋味(酸味、咸味、苦味、丰富性、涩味和鲜味)存在显著性区别($P < 0.05$),尤其是生肉小龙虾与其他 3 种小龙虾的区别较大。在酸味、苦味和涩味上,生肉小龙虾显著高于其他样品小龙虾;而在咸味、丰富性和鲜

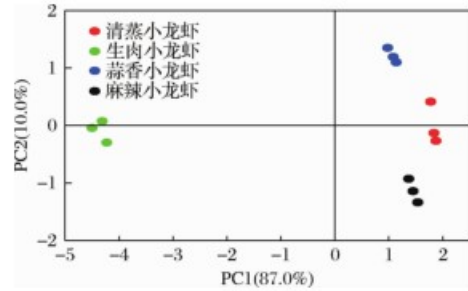


图 1 四种小龙虾样品的电子舌主成分分析图

Fig. 1 PCA diagram of e-tongue of four crayfish samples

味上,麻辣、蒜香、清蒸小龙虾均高于生肉小龙虾。这可能是因为麻辣、蒜香与清蒸都经过了高温处理。高温处理有利于虾肉中蛋白质与多肽的分解,从而积累鲜味氨基酸(如谷氨酸、赖氨酸^[15])和甜味的氨基酸(如丝氨酸、苏氨酸、甘氨酸、丙氨酸和赖氨酸^[16])。其次,3 种烹饪方式小龙虾之间也存在差距,可能由于不同处理方式对虾肉游离氨基酸的作用效果不同,从而导致美拉德反应程度存在差异;另外,辣椒、蒜、生姜等各种不同调味品也会对外小龙虾风味产生影响。

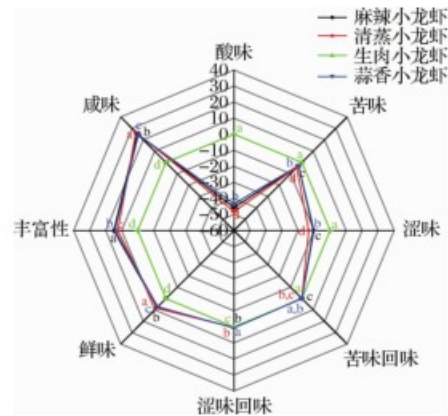


图 2 四种小龙虾样品的电子舌雷达图

Fig. 2 E-tongue radar diagram of four crayfish samples

注:不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$) (下同)。

2.2 不同烹饪方式小龙虾的气味特征

2.2.1 电子鼻气味分析

电子鼻是一种模拟人类鼻子的气体传感器阵列,内置的气体传感器可以响应特定的挥发类物质的值,模式识别算法可以计算响应值以鉴别并进行 PCA^[17]。对不同口味小龙虾的电子鼻数据的 PCA 如图 3 所示,PC1 的贡献率为 86.7%,PC2 的贡献率为 10.4%,这 2 个主成分的总贡献率为 97.1%,大于 85%,PCA 能反映不同口味小龙虾在挥发性气味上的差异。4 种小龙虾样品数据采集点所在的区域在 PCA 图中有特定的分布区域且互不重叠。

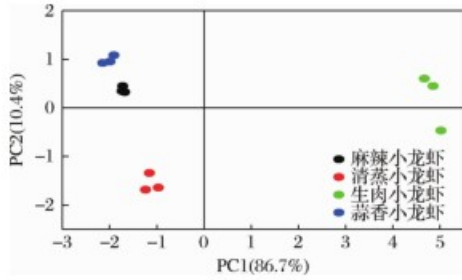


图3 四种小龙虾样品的电子鼻主成分分析图

Fig. 3 PCA diagram of e-nose of four crayfish samples

由图4可知不同感应器对4种样品的响应程度,其中W5S、W6S、W1S、W1W、W2W对3种熟制小龙虾的感受度低于对生肉小龙虾的感受度。

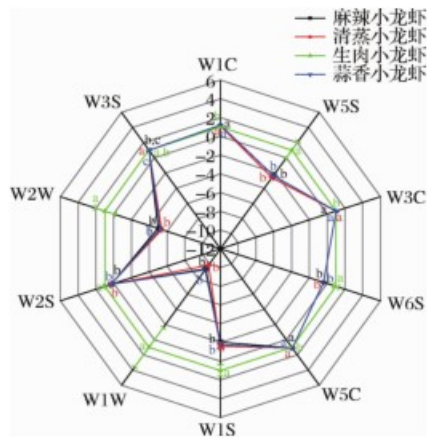


图4 四种小龙虾样品的电子鼻雷达图

Fig. 4 E-nose radar diagram of four crayfish samples

同时,图4展示了每个感受器下不同小龙虾样品之间的差异性,除W3S外,3种熟制小龙虾在其他传感器响应值均同生肉小龙虾存在显著性差异($P < 0.05$),这说明熟制后小龙虾的气味特征发生显著变化;而麻辣、蒜香、清蒸3组小龙虾样品间的差异在雷达图上较难体现。为了能更好的区分这4种小龙虾样品,本文进一步利用GC-IMS对它们的挥发性物质成分进行分析。

2.2.2 GC-IMS 气味分析

2.2.2.1 挥发性物质成分分析

利用GC-IMS能够分析不同烹饪方式小龙虾中挥发性物质成分。从三维图(图5)中可以直观看出不同样品中的挥发性有机物差异,同时结合对应的二维俯视图(图6),可以更明显体现挥发性物质的差异和变化。其中,二维俯视图(图6)中的横坐标1.0处红色竖线为RIP峰,反应离子峰,经归一化处理。RIP峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物。

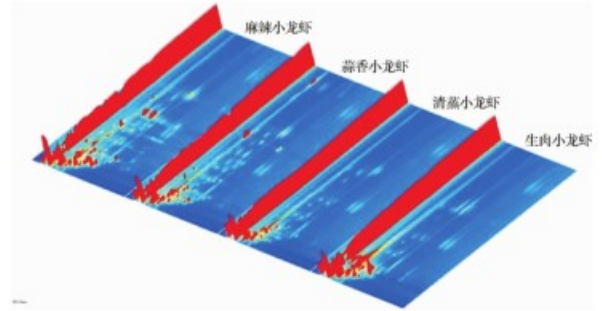
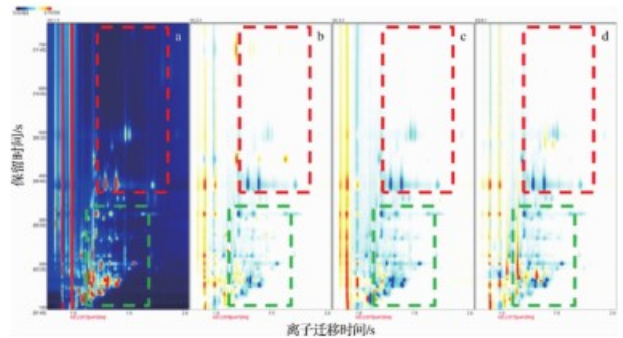


图5 四种小龙虾样品中挥发性物质成分三维谱图

Fig. 5 Three dimensional spectra of volatile components in four crayfish samples



a - 麻辣;b - 蒜香;c - 清蒸;d - 生肉

图6 四种小龙虾样品中挥发性物质成分差异对比谱图(俯视图)

Fig. 6 Difference comparison spectrum of volatile components in four crayfish samples (top view)

1种挥发性化合物可能产生1个或多个亮点,代表单体、二聚体或三聚体,这取决于挥发性化合物含量,整个谱图代表样品的全部顶空成分。根据峰の有无(白色表示浓度较低,红色表示浓度较高)或者颜色深浅(颜色越深表示浓度越大)能够直观表现样品中的组分及浓度,如图6-a所示,由于在麻辣小龙虾样品中可以检测到所有种类的挥发性物质,其他样品以它作为参比。图6-b~图6-d分别代表蒜香、清蒸和生肉小龙虾同图6-a对比后的结果,根据峰的颜色(红色表示物质浓度高于参比对象,蓝色表示物质浓度低于参比对象)可以看出样品间挥发性物质的差异。对比4种样品可以看出100~330s(绿色虚线框标出)和400~700s(红色虚线框)的挥发性物质差异很大。结合图5和图6可以比较明显的看出,麻辣小龙虾的挥发性物质种类多、浓度高;蒜香小龙虾的挥发性物质次之。对比清蒸小龙虾和生肉小龙虾挥发性物质谱图(图5和图6),可以看出生肉小龙虾俯视图中红色和绿色虚线框中的物质成分较多,清蒸

小龙虾的较少,这可能是由于加热导致了某些化合物(如酮类、酯类化合物)的减少^[18]。

2.2.2.2 挥发性有机物定性分析

根据特征性物质保留时间和迁移时间,使用外标正酮 C₄-C₉ 作为参考计算每种挥发性物质的保留指

数,通过 GC-IMS 库进行匹配从而对挥发物质进行定性。由于 GC-IMS 软件内置数据库的限制,目前在所有样品中共检出挥发性风味成分有 65 种,其中有 18 种不确定成分,可以鉴定出的 47 种成分包括醛类、酮类、醇类、酯类、醚类、烯炔类以及杂环类化合物(表 3)。

表 3 不同口味小龙虾的挥发性成分 GC-IMS 鉴定结果

Table 3 GC-IMS identification results of volatile components of crayfish with different flavors

| 图中对应序号 | 英文名称 | 中文名称 | CAS 编号 | 保留指数 |
|--------|------------------------------|----------------|-----------|---------|
| 1 | 4-Ethylphenol | 4-乙基苯酚 | C123079 | 1 234.0 |
| 2 | Nonanal | 壬醛 | C124196 | 1 100.1 |
| 3 | Diallyl disulfide-M | 二烯丙基二硫醚-M | C2179579 | 1 060.8 |
| 4 | Diallyl disulfide-D | 二烯丙基二硫醚-D | C2179579 | 1 061.2 |
| 5 | (E, Z)-2,6-nonadienol | 反-2,顺-6-壬二烯醇 | C28069729 | 1 189.0 |
| 7 | 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine | 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪 | C13925070 | 1 081.7 |
| 8 | p-Cymene-M | 对异丙基甲苯-M | C99876 | 1 021.1 |
| 9 | Octanal | 正辛醛 | C124130 | 999.0 |
| 11 | Methyl-5-hepten-2-one | 6-甲基-5-庚烯-2-酮 | C110930 | 983.2 |
| 12 | Isobutyl 2-butenate | 巴豆酸异丁酯 | C589662 | 981.8 |
| 13 | β -Pinene-M | β -蒎烯-M | C127913 | 958.6 |
| 14 | Benzaldehyde | 苯甲醛 | C100527 | 946.5 |
| 17 | Allyl methyl disulfide-M | 烯丙基甲基二硫醚-M | C2179580 | 904.8 |
| 18 | Allyl methyl disulfide-D | 烯丙基甲基二硫醚-D | C2179580 | 904.8 |
| 22 | Heptanal | 庚醛 | C111717 | 893.4 |
| 23 | 3-Methylthiopropional | 3-甲硫基丙醛 | C3268493 | 899.7 |
| 24 | 2-Heptanone | 2-庚酮 | C110430 | 885.4 |
| 26 | Diallyl sulfide | 二烯丙基硫醚 | C592881 | 841.0 |
| 27 | p-Cymene-D | 对异丙基甲苯-D | C99876 | 1 019.5 |
| 28 | α -Terpinene | α -松油烯 | C99865 | 1 013.4 |
| 29 | (E)-ocimene | (E)-罗勒烯 | C3779611 | 1 040.3 |
| 30 | β -Myrcene | β -月桂烯 | C123353 | 981.6 |
| 31 | Furfural-M | 糠醛-M | C98011 | 820.5 |
| 32 | Furfural-D | 糠醛-D | C98011 | 820.5 |
| 33 | α -Thujene | α -侧柏烯 | C2867052 | 913.2 |
| 34 | Hexanal-M | 己醛-M | C66251 | 789.2 |
| 35 | Hexanal-D | 己醛-D | C66251 | 789.2 |
| 36 | β -Pinene-D | β -蒎烯-D | C127913 | 957.9 |
| 37 | 2-Nonanone | 2-壬酮 | C821556 | 1 089.3 |
| 39 | 5-Methylfurfural | 5-甲基糠醛 | C620020 | 953.5 |
| 40 | Pentan-1-ol-M | 正戊醇-M | C71410 | 761.6 |
| 41 | Pentan-1-ol-D | 正戊醇-D | C71410 | 761.1 |
| 42 | Pentanal-D | 正戊醛-D | C110623 | 694.5 |
| 43 | Pentanal-M | 正戊醛-M | C110623 | 696.5 |
| 44 | 3-Methylbutanal-M | 3-甲基丁醛-M | C590863 | 650.0 |
| 45 | 2-Methylbutanal-M | 2-甲基丁醛-M | C96173 | 675.2 |
| 46 | 2-Methylbutanal-D | 2-甲基丁醛-D | C96173 | 667.4 |
| 47 | 3-Methylbutanal-D | 3-甲基丁醛-D | C590863 | 645.9 |
| 49 | 2,3-Butanedione | 2,3-丁二酮 | C431038 | 580.4 |
| 51 | Acetone | 丙酮 | C67641 | 537.4 |
| 55 | 2-Butanone | 2-丁酮 | C78933 | 596.6 |
| 57 | 3-Methyl-3-buten-1-ol | 3-甲基-3-丁烯-1-醇 | C763326 | 728.2 |
| 58 | Ethylsulfide | 乙硫醚 | C352932 | 692.0 |
| 60 | 2-Pentanone-M | 2-戊酮-M | C107879 | 683.6 |
| 63 | 3-Hydroxybutan-2-one | 3-羟基-2-丁酮 | C513860 | 707.3 |
| 64 | 2-Pentanone-D | 2-戊酮-D | C107879 | 690.0 |
| 65 | Butanal | 正丁醛 | C123728 | 582.4 |

上述 65 种挥发性风味成分均能在麻辣小龙虾样品中检测到,如图 7 所示,每一个有编号的点代表一种挥发性化合物,颜色越深、面积越大表示含量越高。由图 7 和表 3 可知,小龙虾肉中可以明确性的挥发性风味物质有 47 种(含有单体及部分物质的二聚体),主要包括醛类 17 种、酮类 9 种、醇类 4 种、烃类 8 种、酯类 1 种、醚类 6 种、酚类 1 种、杂环类 1 种。被检测到的醛类物质有壬醛、正辛醛、苯甲醛、3-甲硫基丙醛、5-甲基糠醛、3-甲基丁醛-M/D、2-甲基丁醛-M/D、正丁醛、庚醛、糠醛-M/D、己醛-M/D、正戊醛-M/D。醛类物质主要来自于脂质氧化,阈值较低,且挥发性较强,对风味形成具有重要作用,如正辛醛和壬醛具有烤焦香味,而戊醛具有果香气息^[19]。酮类物质来自美拉德反应和脂肪氧化,对肉香味的形成起着不可忽视作用^[20]。醇类物质有 3-甲基-3-丁烯-1-醇、正戊醇-M/D、(E,Z)-2,6-壬二烯醇。醇类阈值较高,对肉香形成的作用弱于醛类,但对风味的形成也起到关键作用,如正戊醇有油脂气味。烃类对异丙基甲苯-M/D、 β -蒎烯-M/D、 α -松油烯、 α -侧柏烯、 β -月桂烯、(E)-罗勒烯等,属于烯烃类、不饱和烃,对风味影响较大,由小龙虾肉中的不饱和脂肪酸通过水解、氧化、分解等一系列反应生成。虽然这些烃类物质含量不高,却对小龙虾肉的整体风味有一定的贡献,如 2-蒎烯主要呈松油味及香辛料气味。另外,月桂烯、罗勒烯、侧柏烯具有独特的香料气味,会赋予虾肉令人愉悦的香气,它们主要来源于添加的香辛料(黑胡椒等)。酯类物质为巴豆酸异丁酯,主要由加热过程中小龙虾肉脂质化产生的醇或调料中带来的醇与游离脂肪酸的相互作用产生。其余被检测到的物质有二烯丙基二硫醚-M/D、烯丙基甲基二硫醚-M/D、乙硫醚、二烯丙基硫醚、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪等,也对风味有一定影响,如二烯丙基二硫有机硫化物,是蒜油的主要成分,含有强烈蒜香味。

2.2.2.3 挥发性物质 Gallery Plot 指纹谱图

Gallery Plot 指纹谱图能够具体定量地展现不同样品之间的挥发性有机物差异。图 8 中每一行代表一种小龙虾样品的全部信号峰,每一列代表同一挥发性风味物质在不同小龙虾样品中的信号峰。由图 8 可知,4 种样品之间具有一些共同的风味物质,如正戊醛-M、正戊醇-M、2-庚酮、壬醛(绿框所示),只是在

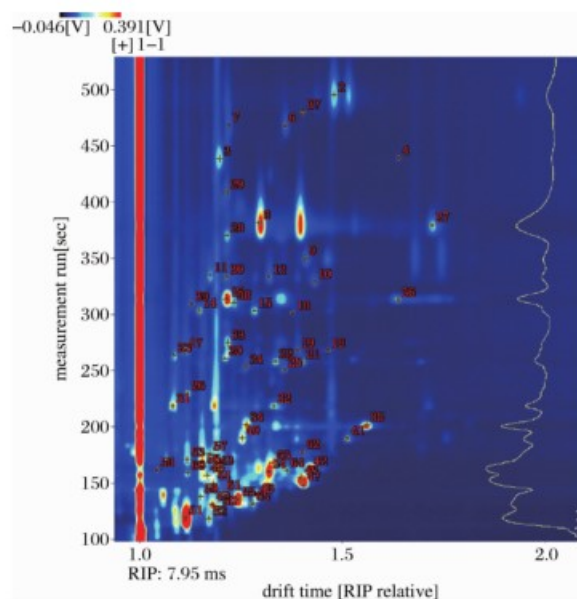


图 7 麻辣小龙虾 Library Search 定性分析

Fig. 7 Qualitative analysis of spicy crayfish by Library Search

不同样品中的浓度存在差异,正戊醇-M 和壬醛在麻辣小龙虾和蒜香小龙虾中浓度较高。

4 种样品中的挥发性成分种类和含量有明显差异(图 8 中红框所示),不同烹饪方式小龙虾中所鉴定挥发性化合物的不同,主要是由于其熟制方式和添加香料的不同所导致的,小龙虾在不同烹饪工艺加工过程中,会发生不同程度的脂质氧化和美拉德反应。麻辣小龙虾的挥发性物质总体含量明显较高,这些物质赋予麻辣小龙虾更加丰富的风味,麻辣味小龙虾中的特征风味化合物有正丁醛、5-甲基糠醛、对异丙基甲苯-M/D、糠醛-M/D、 β -蒎烯-M/D、 α -松油烯、 β -月桂烯、 α -侧柏烯、(E)-罗勒烯等。 β -蒎烯-M/D、 α -松油烯、 β -月桂烯、 α -侧柏烯、(E)-罗勒烯主要来自桂皮、辣椒等香料及调味料中^[21]。另外,小龙虾肉中醛类物质浓度最高,可以确定小龙虾肉中的肉香主要来源于醛类,且 4 种样品的醛类相对含量大小顺序为麻辣 > 蒜香 > 清蒸 > 生肉,这可能与熟制方式中油的用量相关,用油量越大,产生的醛类含量越大。醛类挥发性化合物具有青草香、果香、坚果香和奶酪香^[22]等愉悦性气味,且其阈值一般较低,又具有叠加效应^[23],因此麻辣味小龙虾的香味主要来源于醛类物质。酯类化合物通常是羧酸和醇进行酯化作用的产物,对小龙虾的肉味特征具有重要风味贡献^[24]。蒜香味小龙虾中的特征性挥发性物质主要以二烯丙基二硫醚-M/D、烯丙基甲基二硫醚-M/D、二烯丙基硫

醚、乙硫醚等含硫化合物为主。其中二烯丙基二硫醚(又名大蒜素,主要存在大蒜中^[14])、烯丙基甲基硫醚和二烯丙基硫醚具浓烈的蒜香味。硫醚类化合物阈值低,特征性强^[25],对蒜香小龙虾的特征性风味有主要贡献。清蒸味小龙虾中没有特征挥发性物质。2-庚酮、正戊醛-M和正戊醇-M在清蒸小龙虾的所有风味物质中含量最大。2-庚酮有水果香^[26];正戊醛-M

具有水果和面包香气^[27]。因此,清蒸小龙虾的清香气味特征主要来源于2-庚酮、正戊醛-M。生肉小龙虾中的挥发性物质主要为3-羟基-2-丁酮、2-戊酮-M/D、2-壬酮。占比最大的2-戊酮-M/D有不良的刺激性气味,小龙虾生肉的腥味可能主要来源于此。因此,基于上述风味成分鉴定结果,GC-IMS能对麻辣、蒜香、清蒸和生肉小龙虾进行鉴别。

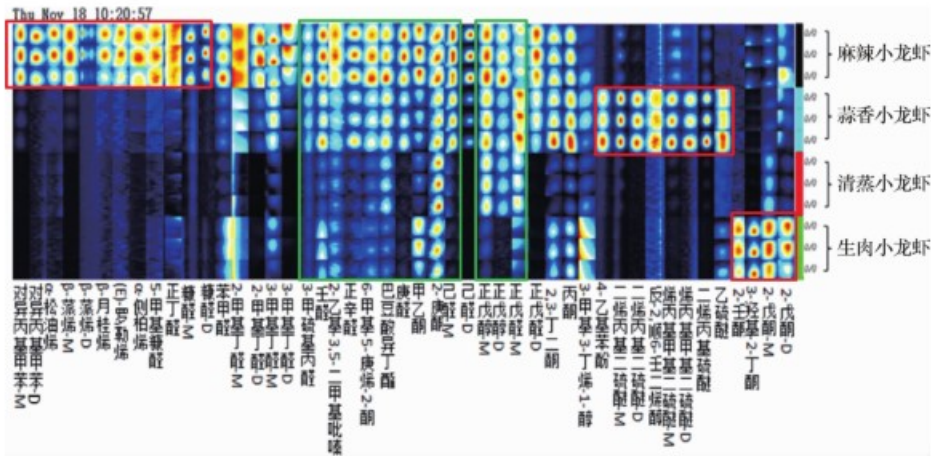


图8 四种小龙虾肉样品的 Gallery Plot 指纹谱图

Fig. 8 Gallery Plot fingerprint spectrums of four crayfish samples

3 结论

不同烹饪方式小龙虾(麻辣、蒜香、清蒸)和生肉小龙虾在滋味和气味方面差异性显著。另外,4种样品中共检测确定了47种挥发性物质,其中丙酮、正戊醛-M、正戊醇-M、2-庚酮、壬醛为4种样品间共同的风味物质。挥发性物质种类总量从高到低依次为麻辣小龙虾、蒜香小龙虾、生肉小龙虾和清蒸小龙虾。麻辣小龙虾的特征风味化合物有正丁醛、5-甲基糠醛、对异丙基甲苯-M/D、糠醛-M/D、 β -蒎烯-M/D、 α -松油烯、 β -月桂烯、 α -侧柏烯、(E)-罗勒烯。蒜香小龙虾的特征风味化合物为二烯丙基二硫醚-M/D、烯丙基甲基二硫醚-M/D、二烯丙基硫醚、己硫醚。清蒸小龙虾中风味化合物含量相对较少,2-庚酮、正戊醛-M和正戊醇-M在清蒸小龙虾的所有风味物质中含量最大。生肉小龙虾中的风味化合物主要为3-羟基-2-丁酮、2-戊酮-M/D、2-壬酮。

参 考 文 献

[1] 叶韬, 陈志娜, 吴盈盈, 等. 超高压对鲜活小龙虾脱壳效率、肌原纤维蛋白和蒸煮特性的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(1):149-156.

YE T, CHEN Z N, WU Y Y, et al. Impact of high pressure processing on the shelling efficacy, myofibrillar protein, and cooking characteristics of fresh crayfish[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(1):149-156.

[2] 中国小龙虾产业发展报告(2021)[J]. 中国水产, 2021(7):27-33.

China crayfish industry development report (2021)[J]. China Fisheries, 2021(7):27-33.

[3] 周明珠, 熊光权, 乔宇, 等. 克氏原螯虾不同可食部位风味成分分析[J]. 肉类研究, 2020, 34(9):52-58.

ZHOU M Z, XIONG G Q, QIAO Y, et al. Analysis on flavor components of different edible parts of *Procambarus clarkii*[J]. Meat Research, 2020, 34(9):52-58.

[4] 葛孟甜, 李正荣, 赖年悦, 等. 两种杀菌方式对即食小龙虾理化性质及挥发性风味物质的影响[J]. 渔业现代化, 2018, 45(3):66-74.

GE M T, LI Z R, LAI N Y, et al. Effects of the two sterilization methods on physicochemical properties and volatile flavor compounds of ready-to-eat *Procambarus clarkii*[J]. Fishery Modernization, 2018, 45(3):66-74.

[5] 周晓阳, 李戈, 陈博, 等. 应用电子舌检测白酒发酵过程黄水的成分[J]. 食品工业, 2018, 39(12):307-311.

ZHOU X Y, LI G, CHEN B, et al. Application of electronic tongue in detecting the components of yellow water from liquor fermentation process[J]. The Food Industry, 2018, 39(12):307-311.

[6] CHEN H Z, ZHANG M, GUO Z M. Discrimination of fresh-cut

- broccoli freshness by volatiles using electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 148:168-175.
- [7] LI X R, WANG K, YANG R W, et al. Mechanism of aroma compounds changes from sea cucumber peptide powders (SCPPs) under different storage conditions[J]. *Food Research International*, 2020, 128:108757.
- [8] LI X, TU Z C, SHA X M, et al. Effect of coating on flavor metabolism of fish under different storage temperatures[J]. *Food Chemistry*, 2022, 13:100256.
- [9] MENDEZ M L R. *Electronic noses and tongues in food science*[M]. London: Academic Press, 2016.
- [10] HUANG M Z, LI T T, HARDIE W J, et al. Comparative characterization and sensory significance of volatile compounds in *Rosa roxburghii* Tratt fruit from five geographic locations in Guizhou, China[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2022, 37(3):163-180.
- [11] RAMÍREZ H L, SORIANO A, GÓMEZ S, et al. Evaluation of the Food Sniffer electronic nose for assessing the shelf life of fresh pork meat compared to physicochemical measurements of meat quality[J]. *European Food Research and Technology*, 2018, 244(6):1047-1055.
- [12] 李婷婷, 黄名正, 唐维媛, 等. 刺梨汁中挥发性成分测定及其呈香贡献分析[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(4):237-246.
LI T T, HUANG M Z, TANG W Y, et al. Determination of volatile components in *Rosa roxburghii* Tratt juice and the analysis of its contribution for aroma[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(4):237-246.
- [13] 周常义, 沈会玲, 江锋, 等. 鱼腐乳发酵过程中游离氨基酸含量及抗氧化活性的变化[J]. *中国酿造*, 2020, 39(12):42-45.
ZHOU C Y, SHEN H L, JIANG F, et al. Changes of free amino acid contents and antioxidant activity during fermentation process of fish sufu[J]. *China Brewing*, 2020, 39(12):42-45.
- [14] 冯敏, 汪敏, 常国斌, 等. 电子鼻检测辐照肉鸭产品的挥发性风味物质[J]. *核农学报*, 2019, 33(6):1116-1121.
FENG M, WANG M, CHANG G B, et al. The detection of volatile flavor substances of irradiated duck products by electronic nose[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2019, 33(6):1116-1121.
- [15] YU Z L, JIANG H R, GUO R C, et al. Taste, umami-enhance effect and amino acid sequence of peptides separated from silkworm pupa hydrolysate[J]. *Food Research International*, 2018, 108:144-150.
- [16] WANG H L, ZHANG J J, ZHU Y Z, et al. Volatile components present in different parts of grass carp[J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2018, 42(6):e12668.
- [17] HU M Y, WANG S Y, LIU Q, et al. Flavor profile of dried shrimp at different processing stages[J]. *LWT*, 2021, 146:111403.
- [18] 陈嘉琪, 张后程, 李苗苗, 等. 烹饪方法对兔排油脂氧化和挥发性呈味物的作用研究[J]. *现代食品科技*, 2015, 31(10):247-256.
- CHEN J Q, ZHANG H C, LI M M, et al. Effects of different cooking methods on lipid oxidation and volatile compounds in rabbit chops[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(10):247-256.
- [19] 王琼, 李聪, 高磊峰, 等. 不同类型烟熏香精对西式培根风味的影响[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(7):220-230.
WANG Q, LI C, GAO L F, et al. Impact of different smoke flavorings on the flavor of western bacon[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(7):220-230.
- [20] 孙杰, 蒲丹丹, 陈海涛, 等. 五香牛肉干挥发性风味成分分离与鉴定[J]. *食品科学*, 2016, 37(6):121-125.
SUN J, PU D D, CHEN H T, et al. Analysis of volatile flavor compounds in spiced beef jerky[J]. *Food Science*, 2016, 37(6):121-125.
- [21] SHANGO A J, MKOJERA B T, MAJUBWA R O, et al. Pre-and postharvest factors affecting quality and safety of pepper (*Piper nigrum* L.)[J]. *CAB Reviews Perspectives in Agriculture Veterinary Science Nutrition and Natural Resources*, 2021, 16(31):1-20.
- [22] 段秀霞, 施文正, 汪之和. 不同加热温度对罗氏沼虾肉挥发性成分的影响[J]. *食品与生物技术学报*, 2019, 38(5):94-102.
DUAN X X, SHI W Z, WANG Z H. Effects of heating temperature on the volatile compounds of freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2019, 38(5):94-102.
- [23] ZHAO J, WANG M, XIE J C, et al. Volatile flavor constituents in the pork broth of black-pig[J]. *Food Chemistry*, 2017, 226:51-60.
- [24] 麦雅彦, 杨锡洪, 连鑫, 等. SDE/GC-MS 测定南美白对虾的挥发性香气成分[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(1):206-210.
MAI Y Y, YANG X H, LIAN X, et al. Determination of volatile aroma compounds of *P. vannamei* by SDE/GC-MS[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(1):206-210.
- [25] 刘皓月, 李萌, 朱庆珍, 等. 3种萃取方法炸蒜油特征风味的比较分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(12):180-187.
LIU H Y, LI M, ZHU Q Z, et al. Comparison of three extraction methods used to determine the characteristic flavor of garlic frying oil[J]. *Food Science*, 2020, 41(12):180-187.
- [26] 孟维一, 古瑾, 徐淇淇, 等. 顶空气相色谱-离子迁移谱分析不同部位和品种猪肉的挥发性风味化合物[J]. *食品科学*, 2021, 42(24):206-212.
MENG W Y, GU J, XU Q Q, et al. Analysis of volatile flavor compounds in pork meat from different carcass locations and breeds by gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Food Science*, 2021, 42(24):206-212.
- [27] 杜晓兰, 杨文敏, 黄永强, 等. 基于顶空气相离子迁移谱比较3种加工方式对番鸭肉挥发性风味物质的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(24):269-275.
DU X L, YANG W M, HUANG Y Q, et al. Effects of three processing methods on volatile flavor compounds of muscovy duck meat as investigated by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Food Science*, 2021, 42(24):269-275.

Analysis of flavor characteristics of *Procambarus clarkia* in different cooking methods

SHA Xiaomei¹, JIANG Wenli¹, LI Xin², ZHANG Binbin¹, XIE Zuohua³,
HUANG Guotai⁴, TU Zongcai^{1,5*}

1(National R&D Center for Freshwater Fish Processing, College of Life Sciences, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)2(Key Laboratory of Environmental Pollution Monitoring and Disease Control Ministry of Education, Guizhou Medical University, Guiyang 550025, China)3(Jiangxi Deshang Pharmaceutical Co. Ltd., Zhangshu 331208, China)4(Jiangxi Deshang Pharmaceutical Research Institute Co. Ltd., Zhangshu 331208, China)5(State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

ABSTRACT In this study, electronic tongue, electronic nose and gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS) techniques were used to analyze the flavor compounds in crayfish with different cooking methods (spicy, garlic, steamed) and raw crayfish. Results showed that the electronic tongue, electronic nose and GC-IMS could distinguish the four samples well, and their flavor and odor composition were significantly different. According to the electronic tongue, the taste of crayfish with different cooking methods was significantly different and could be clearly distinguished. Totally 47 kinds of volatile flavor compounds were identified by electronic nose combined with GC-IMS, and 5 common flavor substances (acetone, pentanal-M, pentan-1-ol-M, 2-heptanone, and nonanal) existed in the four samples (spicy, garlic, steamed, and raw crayfish). In addition, there were 12 and 6 characteristic flavor substances of spicy and garlic crayfish, respectively. 2-heptanone, pentanal-M, and pentanol-1-ol-M had the largest content of all flavor substances in steamed crayfish. The main flavor compounds of raw crayfish were 3-hydroxy-2-butanone, 2-pentanone-M/D, and 2-nonanone. The results of this study could provide a theoretical reference for the deep processing and utilization of crayfish food.

Key words crayfish; different cooking methods; electronic tongue; electronic nose; gas chromatography-ion mobility spectrometry