

香辛料对低盐虾酱中生物胺和风味的影响

班雨函¹, 米思¹, 韩军¹, 马爱进², 桑亚新¹, 孙纪录^{1*}

¹河北农业大学食品科技学院 河北保定 071001

²北京工商大学食品与健康学院 北京 100048)

摘要 为了降低低盐虾酱中生物胺含量,开发多品种的新型风味低盐虾酱,分别制备添加生姜、肉桂、丁香、紫苏 4 种香辛料的低盐虾酱。采用高效液相色谱测定生物胺含量。基于感官定量描述分析和气相色谱-离子迁移谱技术分别评价风味品质和挥发性风味化合物组成。采用主成分分析和偏最小二乘法判别分析,筛选添加不同香辛料的虾酱中的关键差异化合物,并对其热图聚类分析。试验数据结果表明:生姜、肉桂和丁香对生物胺形成均有抑制效果,与对照组相比,总生物胺含量分别降低了 67.42%,42.47%和 3.72%,而紫苏虾酱中色胺和组胺的含量相较于对照虾酱分别高出 121.7%和 124.1%。GC-IMS 共鉴定出 61 种挥发性化合物。感官定量描述分析、差异谱图和最邻近欧式距离图均表明,添加紫苏和肉桂,对虾酱原有风味影响较小。通过 PLS-DA 模型共筛选出 19 种差异挥发性化合物。热图聚类分析显示,丁香虾酱和生姜虾酱的特征挥发性物质中低级饱和醛含量较高,给虾酱带来刺激气味,而肉桂和紫苏赋予虾酱更多清新香气和烘烤香气。肉桂低盐虾酱是一种安全的新型风味低盐虾酱。

关键词 低盐虾酱; 生物胺; 香辛料; 风味; 气相色谱-离子迁移谱; 偏最小二乘法判别分析

文章编号 1009-7848(2023)12-0153-14 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2023.12.017

虾酱是一种小型虾类或虾类加工副产物经发酵后制成的黏稠酱状食品,富含蛋白质、矿物质、虾青素等营养和功能性物质,具有独特的鲜香风味,是我国沿海地区和东南亚地区常见的一种调味品^[1-2]。目前,市场销售的低盐虾酱种类较少,且虾酱发酵过程中因氨基酸的脱羧作用而产生胺类物质。生物胺广泛存在于各种虾酱产品中,如 Sang 等^[3]检测发现,环渤海 6 个地区的虾酱样品中均存在色胺、尸胺、组胺、酪胺,且荣成虾酱中组胺含量达 108.75 mg/kg。Li 等^[4]检测发现,黄骅市售虾酱样品中生物胺总量在 17.77~469.02 mg/kg。摄入过量的生物胺会导致人体机能发生紊乱,轻则会产生类似过敏症状,重则会导致组织、细胞发生病变甚至死亡^[5]。采取一定的手段控制虾酱中生物胺的形成是有必要的。

生物胺的控制方法可以分为物理法、生物法和化学法 3 种^[6],其中,物理法对设备要求较高,且

效果不明显;生物法添加发酵剂难以保证虾酱品质;而化学法选择抑制效果好且发酵品质比较可控。向食品中添加含有天然活性物质的香辛料能有效抑制生物胺的形成,且操作简单、成本低、安全性高。Cai 等^[7]向虾酱中添加姜酚,使虾酱中的生物胺尤其是组胺和腐胺含量降低。莫星忧^[8]研究发现,添加 6%的生姜和紫苏对虾酱中组胺的抑制效果最佳。Zhou 等^[9]发现,向鱼露中添加肉桂,对腐胺和酪胺有明显的抑制效果,且对产胺菌有一定的抑制效果。Sun 等^[10]发现,在哈尔滨干香肠中添加肉桂、丁香和茴香提取物,可以抑制生物胺的积累。目前,对低盐虾酱中生物胺形成的抑制研究相对匮乏。

香辛料的添加不仅能影响生物胺的生成,还能丰富虾酱风味,从而增加新型风味虾酱种类。气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectroscopy,GC-IMS)为一种新的气相分离和检测技术,灵敏度高、检测速度快、操作简单^[11]。它能将不同样品的风味差异以指纹图谱的形式呈现,实现不同样品间差异风味的可视化表征,广泛应用于香肠、酱油、鱼露等发酵食品中风味的检测。江津津等^[12]采用 GC-IMS 分析不同产地传统鱼露特征风味差异。张香美等^[13]采用 GC-IMS 分

收稿日期: 2022-12-28

基金项目: 河北省重点研发计划项目(20327118D);河北省现代农业产业技术体系淡水养殖创新团队建设基金项目(HBCT2018180206)

第一作者: 班雨函,女,硕士生

通信作者: 孙纪录 E-mail: fm1311sun@163.com

析发酵香肠的风味特性。虾酱作为一种发酵食品,本身具有独特风味^[4],香辛料的添加可能使虾酱风味发生改变。采用GC-IMS对低盐虾酱风味进行探究,目前的报道较少。

本研究将生姜、肉桂、丁香和紫苏应用于低盐虾酱发酵中,探究4种香辛料对低盐虾酱中生物胺生成的抑制效果,并用GC-IMS结合主成分分析(principal component analysis,PCA)、正交偏最小二乘法判别分析(Partial Least Squares Discriminant Analysis,PLS-DA)及重要变量投影(variable importance in the projection,VIP)值分析等化学计量学方法,探究添加不同香辛料对低盐虾酱风味的影响,为开发安全的新型风味低盐虾酱产品提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

对虾:购自保定市河北农大科技市场;丁香、肉桂、紫苏、生姜:购于保定市河北农大科技市场。

HPLC级乙腈、HPLC级甲醇,美国Fisher Chemical公司;生物胺标准品(组胺盐酸盐、酪胺盐酸盐、 β -苯乙胺盐酸盐、色胺盐酸盐、尸胺盐酸盐、腐胺盐酸盐、精胺盐酸盐、亚精胺盐酸盐)、丹磺酰氯(纯度 $\geq 99\%$),上海源叶生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

FlavourSpec®风味分析仪,德国G.A.S公司;Waters液相色谱系统(包括二元泵、2998紫外可见光检测器、1500柱温箱),沃特世科技(上海)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 虾酱样品的制备 将香辛料用粉碎机粉碎,过40目筛,得到香辛料粉末。挑选新鲜对虾,去掉虾胃和虾尾,用清水清洗干净,捣碎,打浆后放入发酵罐(每罐800g),加入对虾质量15%的食盐,参考莫星忧^[8]的制作方法,结合工厂生产实际,在香辛料组分别加入虾质量6%的生姜、肉桂、丁香和紫苏的香辛料粉末,得到肉桂虾酱、丁香虾酱、紫苏虾酱、生姜虾酱以及对照组虾酱,用布封住罐口,每种虾酱做3个平行,模拟工厂虾酱发酵情况,室温下自然发酵14d,后转移到10℃恒温

培养箱发酵,发酵49d后取5种虾酱样品进行生物胺以及风味的测定。

1.3.2 生物胺的测定 测定虾酱样品为湿重样品,利用高效液相色谱法测定低盐虾酱中生物胺的含量,色谱柱为WondaSilC18(4.6mm \times 250mm),流动相A相为色谱级乙腈,流动相B相为0.1mol/L乙酸铵,柱温箱内温度为40℃,流速为1mL/min,紫外检测器的波长为254nm,进样量20 μ L。采用梯度洗脱程序,洗脱程序参照李大伟等^[15]的方法。

1.3.3 虾酱的感官评价 采用定量描述分析(quantitative descriptive analysis,QDA)法对虾酱样品进行感官评价。排除对海鲜过敏,味觉不敏感的品评员,对品评员进行培训,选定12名品评员对样品进行品评。分别称取10g虾酱样品置于贴有标签的品评杯中,每个样品分别采用三位数随机编码。每个品评员通过外观、香气、滋味、口感和后味对5种虾酱产品进行描述性分析,共选择鲜味、咸味、腥味、涩味、发酵味、稠度、肉味和颜色深浅,共8个词汇对虾酱样品进行评价。品评员每次品评前用清水漱口,呼吸新鲜空气1min,人员之间无干扰,保证每个样品的品评的独立性。每个指标从1~7分之间打分,分数越高,感官指标越明显。统计12名品评员的打分数据,绘制雷达图。

1.3.4 挥发性化合物的测定 GC-IMS分析条件

自动进样条件:准确称取2.0g样品置于20mL顶空瓶中,设置孵育温度40℃,孵化转数500r/min,孵化时间15min,采用顶空自动进样的方式,进样量200 μ L,进样针温度85℃,不分流模式进样。

GC条件:色谱柱MXT-WAX(长30m,内径0.53mm,膜厚1 μ m),柱温60℃;载气为高纯N₂(纯度 $\geq 99.99\%$);气相色谱条件见表1。

表1 气相色谱条件

Table 1 Gas chromatographic conditions		
分析时间/min	载气流速/mL \cdot min ⁻¹	数据记录
0	2	rec
2	2	-
10	10	-
20	100	-
60	100	stop

注:“rec”表示开始运行;“stop”表示程序结束;“-”表示程序进行中。

IMS 条件: 温度为 45 ℃, 漂移管长度为 9.8 cm; 管内线性电压 510 V/cm; 漂移气流速 150 mL/min(N₂, 纯度 ≥99.99%)。

1.3.5 数据处理 应用 Origin 2018 软件进行数据处理, 采用 GC-IMS 仪器配套的 VOCal 软件(内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库)对虾酱样品中挥发性风味物质进行定性分析, 利用 Reporter 和 Gallery Plot 插件对比指纹图谱的差异; 利用 Dynamic PCA 插件对虾酱样品进行聚类分析; 采用 SIMCA 14.1 进行 PLS-DA 分析, 并应用 Origin 2018 软件绘制相关性热图。

2 结果与分析

2.1 不同香辛料对低盐虾酱中生物胺形成的抑制作用

生物胺是一种在虾酱发酵过程中, 由微生物的氨基酸脱羧酶使氨基酸发生脱羧作用产生的, 可能对人体产生危害。对虾酱中 8 种主要生物胺(色胺、腐胺、尸胺、组胺、苯乙胺、酪胺、精胺和亚精胺)含量进行了测定, 结果如图 1 所示。

由图 1 所示, 在虾酱样品中检测出 3 种生物胺, 即色胺、尸胺和组胺。色胺、组胺和尸胺主要是由于氨基酸脱羧酶作用于赖氨酸、组氨酸和色氨酸使其脱羧产生^[16]。Li 等^[4]对市售传统虾酱中生物胺进行检测, 发现大部分虾酱中含有色胺、酪胺和组胺, 少部分含有尸胺。各组虾酱中的尸胺含量无显著差异。向低盐虾酱中添加生姜能显著降低虾酱中组胺的形成, 比对照虾酱降低了 59.3%。生姜中的萜烯类物质也有很强的抗菌活性, 能有效抑制生物胺产生菌的活性^[17]。丁香和肉桂的添加能显著降低虾酱中色胺的产生和积累, 比对照虾酱分别降低了 89.21% 和 50.24%。肉桂和丁香中含大量的天然活性物质, 如肉桂醛、肉桂酸以及丁香酚等物质, 能有效抑制食源性致病菌的生长繁殖^[18], 丁香、生姜和肉桂均降低了虾酱中的总胺含量, 比对照虾酱分别降低了 67.42%, 42.47% 和 3.72%, 其中, 丁香和肉桂的添加显著降低了总生物胺含量。紫苏虾酱中色胺和组胺的含量相较于对照虾酱, 分别高出 121.7% 和 124.1%, 这可能是由于紫苏自身含有的氨基酸在发酵过程中被微生物利用所致^[19]。在本研究中, 5 组虾酱样品中组胺含

量均在国标规定的 200 mg/kg 的标准以内^[20]。

2.2 添加不同香辛料的低盐虾酱的感官评价的 QDA 评分

定量描述分析(quantitative descriptive analysis, QDA)是一种食品风味分析的重要手段, 广泛应用于食品感官特征的确定与差异描述。不仅能体现食品风味特性, 而且还综合反映了食品的安全性。

从图 2 可以看出, 5 种虾酱的咸味和涩味相差不大。与添加香辛料组相比, 对照虾酱有较强的腥味(5.45 分)和鲜味(5.47 分)。生姜的添加, 使虾酱的鲜味(3.09 分)和发酵味(2.54 分)较弱, 稠度(3.18 分)较稀薄, 颜色(3.72 分)较浅。肉桂的添

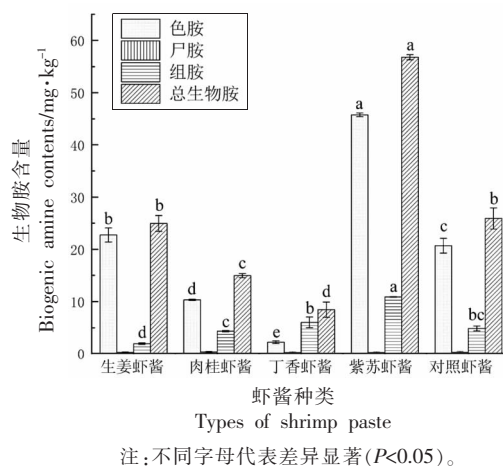


图 1 添加不同香辛料的低盐虾酱中生物胺含量
Fig.1 The biogenic amine contents in low-salt shrimp paste added with different spices

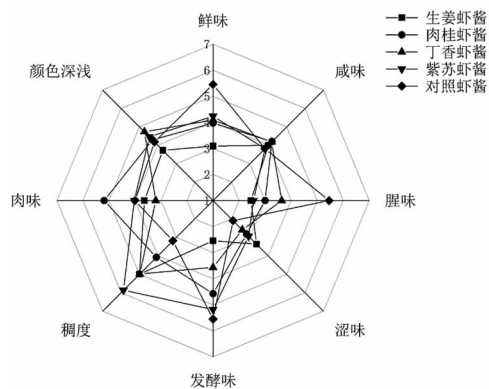


图 2 添加不同香辛料的低盐虾酱的定量描述分析雷达图
Fig.2 Radar chart of quantitative descriptive analysis of low-salt shrimp paste added with different spices

加,对虾酱的发酵味和鲜味影响较生姜小,且增强了虾酱的肉香味(5.18分)。丁香的添加使虾酱较黏稠(5.86分),但也使虾酱的发酵味(3.56分)较弱,这可能是由于丁香和生姜都属于有辛辣味的香辛料,使虾酱中的发酵味有所减弱。紫苏虾酱颜色和发酵味都与对照虾酱相近。总之,4种香辛料的添加减小了虾酱的腥味,生姜和丁香对虾酱风味影响较大,而紫苏和肉桂的添加对虾酱风味影响较小。

2.3 添加不同香辛料的低盐虾酱中挥发性化合物的差异谱图分析

为了更好地反映不同样品间挥发性有机化合物的含量差别,利用GC-IMS自带的Reporter插件,以对照虾酱为参比,绘制样品间的差异图谱(图3)。添加香辛料的样品中的蓝色区域表示该物质浓度低于对照虾酱,蓝色越深,表示浓度越低;红色区域表示该物质浓度高于对照虾酱,红色越深,表示浓度越高。

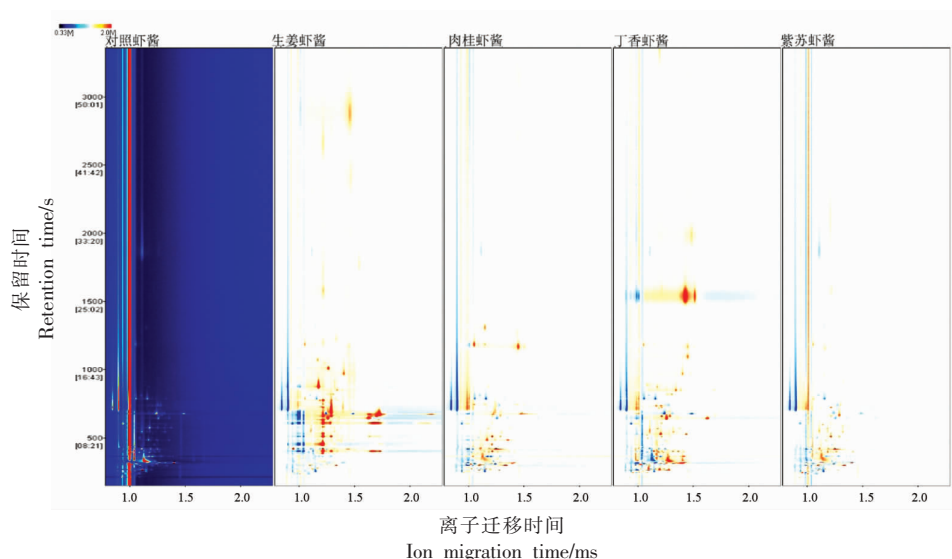


图3 添加不同香辛料的低盐虾酱中挥发性化合物的GC-IMS二维差异谱图

Fig.3 GC-IMS two dimensional difference spectrum of volatile compounds in low-salt shrimp paste added with different spices

如图3所示,Y轴表示气相色谱的保留时间,X轴表示离子迁移时间,离子迁移时间1.0 ms处的红色竖线为反应离子峰,每个样品的迁移时间约为2.20 ms,各种挥发性有机物的保留时间集中在250~1 000 s之间,说明在虾酱样品中检测出的挥发性物质种类较多。与对照虾酱相比,肉桂虾酱和紫苏虾酱差异较小,生姜虾酱挥发性风味差异较大,丁香虾酱差异次之,表明不同香辛料对虾酱的风味影响有所不同,相较而言,肉桂和紫苏的添加对虾酱原有风味影响较小。

2.4 添加不同香辛料的低盐虾酱中挥发性化合物的定性分析

利用GC-IMS配套的VOCal软件内置的NIST数据库和IMS数据库对虾酱样品中的VOCs进行定性分析,鉴定出的挥发性化合物见表2。

如表2所示,在5种虾酱样品中共鉴定出挥发性物质61种,包括2种醚类、10种醛类、12种酮类、8种酯类、10种萜烯类、13种醇类、2种酸类、4种其它挥发性有机物。其中,醇类最多,酮类次之,表明虾酱中的挥发性化合物主要由挥发性碳基化合物和醇类组成,这与许志颖^[21]的研究结果相似。这些挥发性物质的碳链长度分布在C2~C15。某些挥发性化合物浓度过高时,会发生2~3个分子时共用1个质子或电子,形成二聚体以及三聚体的现象^[22],它们保留时间相似,离子迁移时间不同。

2.5 添加不同香辛料的低盐虾酱中挥发性化合物的指纹图谱分析

根据Gallery Plot插件生成添加不同香辛料低盐虾酱中挥发性化合物的指纹图谱(图4),能

表 2 低盐虾酱中挥发性化合物的鉴定
Table 2 Identification of volatile compounds in low-salt shrimp paste

分类	挥发性化合物名称	CAS#	分子式	保留 指数	保留 时间/s	离子迁 移时间/ ms	峰面积				P 值	
							对照虾酱	生姜虾酱	肉桂虾酱	丁香虾酱		紫苏虾酱
醛类	二甲硫醚	C75183	C ₂ H ₆ S	807.9	249.775	0.9551	887.54 ± 20.98 ^d	1 011.11 ± 68.26 ^d	1 217.31 ± 65.7 ^c	1 419.04 ± 53.87 ^b	1 893.15 ± 115.68 ^a	0.219
	二丙基二硫醚	C629196	C ₆ H ₁₀ S ₂	1 418.5	1 016.508	1.26664	ND	1 233.56 ± 139.54 ^a	ND	ND	ND	0.025<0.05
醛类	丙醛	C123386	C ₃ H ₆ O	828.4	260.735	1.0454	230.71 ± 30.16 ^b	221.56 ± 32.57 ^b	219.21 ± 10.26 ^d	343.85 ± 47.45 ^a	127.92 ± 4.02 ^c	0.055
	2-甲基丙醛单体	C78842	C ₄ H ₈ O	838.7	266.345	1.09852	582.21 ± 10.64 ^{cd}	885.54 ± 108.36 ^b	1 722.49 ± 130.59 ^a	532.75 ± 33.98 ^d	715.8 ± 44.11 ^c	0.011<0.05
	2-甲基丙醛二聚体	C78842	C ₄ H ₈ O	838.4	266.215	1.28139	ND	ND	242.05 ± 36.34 ^b	1 200.4 ± 52.07 ^a	ND	0.013<0.05
	丁醛单体	C123728	C ₄ H ₈ O	889.9	296.39	1.11101	67.29 ± 11.56 ^b	47.94 ± 11.25 ^b	ND	153.7 ± 34.19 ^c	ND	0.012<0.05
	丁醛二聚体	C123728	C ₄ H ₈ O	889.7	296.272	1.28326	ND	ND	ND	29.35 ± 12.54 ^a	ND	0.001<0.05
	2-甲基丁醛	C96173	C ₅ H ₁₀ O	926.2	319.665	1.40198	1 906.41 ± 168.63 ^{cd}	1 689.99 ± 161.61 ^d	4 134.32 ± 268.65 ^b	7 937.71 ± 33.49 ^a	2 259.62 ± 264.52 ^c	0.215
	乙醛单体	C64175	C ₂ H ₄ O	938.2	327.763	1.04126	10 443.64 ± 115.11 ^b	10 475.5 ± 123.08 ^b	11 381.05 ± 59.95 ^a	7 449.53 ± 214.84 ^c	11 265.95 ± 95.92 ^a	0.281
	乙醛二聚体	C64175	C ₂ H ₄ O	940	329.008	1.1296	18 060.45 ± 305.07 ^c	18 446.07 ± 598.19 ^c	21 659.1 ± 346.39 ^b	11 233.89 ± 234.78 ^d	22 571.75 ± 118.3 ^a	0.042<0.05
	己醛	C66251	C ₆ H ₁₂ O	1 097.6	483.6	1.25662	ND	149.46 ± 22.29 ^a	ND	121.28 ± 13.06 ^b	ND	0.012<0.05
	庚醛	C111717	C ₇ H ₁₄ O	1 163.5	593.509	1.32518	ND	ND	ND	ND	159.22 ± 21 ^a	0.002<0.05
	辛醛	C124130	C ₈ H ₁₆ O	1 247.5	723.061	1.39817	ND	813.78 ± 482.07 ^a	ND	ND	ND	0.001<0.05
	苯甲醛	C100527	C ₇ H ₆ O	1 545.9	1 311.762	1.15078	ND	ND	542.05 ± 79.32 ^a	135.53 ± 14.7 ^b	ND	0.001<0.05
	2-十一烯醛	C2463776	C ₁₁ H ₂₀ O	1 752	1 981.661	1.48671	ND	ND	ND	1 383.99 ± 136.28 ^a	ND	0.008<0.05
酮类	丙酮	C67641	C ₃ H ₆ O	845.7	270.279	1.11478	4 497.64 ± 158.17 ^c	5 257.56 ± 113.74 ^a	4 805.51 ± 36.53 ^b	4 368.06 ± 71.57 ^c	4 688.75 ± 67.25 ^b	0.212
	2-丁酮单体	C78933	C ₄ H ₈ O	912.4	310.611	1.0611	688.06 ± 8.03 ^a	697.98 ± 18.43 ^a	365.05 ± 15.25 ^d	476.04 ± 24.79 ^c	640.26 ± 13.98 ^b	0.55
	2-丁酮二聚体	C78933	C ₄ H ₈ O	913.4	311.26	1.24569	1 033.66 ± 43.75 ^b	1 226.7 ± 80.31 ^a	334.85 ± 9.81 ^c	838.19 ± 97.88 ^c	627.14 ± 58.08 ^d	0.093
	2,3-丁二酮	C431038	C ₄ H ₆ O ₂	989.1	364.501	1.17208	775.01 ± 26.29 ^a	852.15 ± 119.67 ^a	170.23 ± 14.62 ^d	636.52 ± 40.77 ^b	502.79 ± 17.31 ^c	0.041<0.05
	1-戊烯-3-酮	C1629589	C ₅ H ₈ O	990	365.212	1.07662	85.75 ± 3.41 ^a	78.35 ± 13.2 ^{ab}	39.22 ± 1.02 ^d	57.56 ± 5.53 ^c	68.52 ± 1.56 ^c	0.044<0.05
	2,3-戊二酮	C600146	C ₅ H ₈ O ₂	1 075.8	456.458	1.21379	ND	17 012.61 ± 593.07 ^b	834.43 ± 121.23 ^a	ND	ND	0.003<0.05
	4-甲基-3-戊烯-2-酮	C141797	C ₆ H ₁₀ O	1 127.8	531.14	1.44177	ND	ND	ND	419.17 ± 17.76 ^a	ND	0.001<0.05
	2-庚酮单体	C110430	C ₇ H ₁₄ O	1 191.7	647.872	1.26402	579.07 ± 24.84 ^c	2 991.13 ± 44.25 ^a	256.11 ± 54.11 ^d	2 723.21 ± 89.5 ^b	328.99 ± 42.45 ^d	0.416
	2-庚酮二聚体	C110430	C ₇ H ₁₄ O	1 190.8	646.069	1.63153	ND	5 327.63 ± 394.94 ^a	ND	2 185.63 ± 103.03 ^b	ND	0.002<0.05
	2-辛酮	C111137	C ₈ H ₁₆ O	1 293.4	791.324	1.33066	ND	89.13 ± 14.1 ^a	ND	ND	72 ± 7.37 ^b	0.003<0.05
	3-羧基-2-丁酮	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	1 293.5	791.364	1.05728	675.52 ± 73.24 ^b	1 007.35 ± 100.49 ^a	350.52 ± 50.37 ^c	ND	1 027.4 ± 41.95 ^a	0.038<0.05

(续表 2)

分类	挥发性化合物名称	CAS#	分子式	保留 指数	保留 时间/s	离子迁 移时间/ ms	峰体积				P 值
							对照虾酱	生姜虾酱	肉桂虾酱	丁香虾酱	
5-壬酮	C ₅₀ H ₁₈ O	1 330.1	851.593	1.34668	ND	531.49 ± 67.93 ^b	ND	ND	762.61 ± 15.09 ^a	ND	0.001<0.05
2-壬酮	C ₈₂ H ₁₅₆	1 397.6	974.856	1.40573	ND	1 215.43 ± 126.98 ^a	ND	ND	661.05 ± 16.66 ^b	ND	0.001<0.05
6-甲基-5-庚烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	1 347.6	881.933	1.17803	155.6 ± 32.64 ^b	7 991.57 ± 618.91 ^a	385.94 ± 166.23 ^b	540.86 ± 7.67 ^b	221.46 ± 23.65 ^b	221.46 ± 23.65 ^b	0.008<0.05
酯类	乙酸甲酯	C ₇₉ 209	C ₃ H ₆ O ₂	853.7	274.826	1.03174	ND	62.34 ± 3.05 ^d	131.35 ± 3.44 ^b	100.6 ± 10.27 ^c	0.005<0.05
	乙酸乙酯单体	C ₁₄ 1786	C ₄ H ₈ O ₂	894.9	299.486	1.09776	310.79 ± 21.26 ^d	644.51 ± 67.88 ^b	393.46 ± 4.39 ^a	1 025.56 ± 18.25 ^a	0.005<0.05
	乙酸乙酯二聚体	C ₁₄ 1786	C ₈ H ₁₆ O ₂	896.8	300.66	1.3383	ND	611.11 ± 161.69 ^c	169.99 ± 4.94 ^d	1 613.27 ± 117.92 ^b	0.01<0.05
	丁酸乙酯	C ₁₀ 5544	C ₆ H ₁₂ O ₂	989.3	364.678	1.20549	707.37 ± 34.78 ^a	740.45 ± 111.58 ^a	224.89 ± 6.92 ^b	657.02 ± 15.11 ^a	0.047<0.05
	2-甲基丁酸甲酯	C ₈ 68575	C ₆ H ₁₂ O ₂	1 026.9	401.179	1.18538	240.94 ± 4.22 ^c	191.77 ± 7 ^d	498.28 ± 13.74 ^a	471.08 ± 20.71 ^a	0.03<0.05
	异硫辛酸酯丙酯	C ₅ 7067	C ₄ H ₈ NS	1 351.8	889.266	1.08783	ND	ND	165.14 ± 13.62 ^a	ND	0.028<0.05
	庚酸酯丙酯	C ₁₄ 2198	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 457.4	1 098.831	1.45394	ND	ND	1 286.02 ± 317.54 ^a	ND	0.001<0.05
	(Z)-己酸-3-己烯酯	C ₃ 1501118	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	1 696.8	1 774.432	1.54432	ND	558.59 ± 10.39 ^a	ND	ND	ND
萜烯类	2-异戊酸苯乙酯	C ₁₄ 0261	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	1 939	2 881.943	1.45437	ND	3 397.57 ± 179.67 ^a	ND	ND	0.006<0.05
	萜烯α-萜烯单体	C ₈₀ 568	C ₁₀ H ₁₆	1 029.2	403.634	1.21696	ND	3 472.25 ± 42.19 ^b	390.14 ± 16.8 ^a	306.04 ± 24.78 ^a	0.002<0.05
	萜烯α-萜烯二聚体	C ₈₀ 568	C ₁₀ H ₁₆	1 029.2	403.634	1.29314	ND	1 232.26 ± 68.88 ^a	ND	ND	0.001<0.05
	萜烯α-萜烯三聚体	C ₈₀ 568	C ₁₀ H ₁₆	1 030	404.492	1.66474	ND	2 608.76 ± 232.32 ^a	ND	ND	0.003<0.05
	萜烯β-萜烯单体	C ₁₂ 7913	C ₁₀ H ₁₆	1 166.3	512.503	1.21517	ND	2 215.58 ± 127.12 ^a	233.28 ± 22.68 ^d	611.26 ± 80.38 ^a	0.008<0.05
	萜烯β-萜烯二聚体	C ₁₂ 7913	C ₁₀ H ₁₆	1 166.3	512.503	1.29247	ND	725.6 ± 80.75 ^a	73.73 ± 4.89 ^d	168.33 ± 25.4 ^a	0.002<0.05
	萜烯β-萜烯三聚体	C ₁₂ 7913	C ₁₀ H ₁₆	1 157.7	511.672	1.64305	ND	318.14 ± 39.85 ^a	ND	ND	0.002<0.05
	β-Thujone	C ₂ 8634891	C ₁₀ H ₁₆	1 129	533.257	1.21724	ND	2 080.64 ± 156.54 ^a	1 503.77 ± 20.16 ^b	ND	ND
月桂烯类	月桂烯单体	C ₁₂ 3353	C ₁₀ H ₁₆	1 174.2	613.524	1.21634	ND	3 592.76 ± 29.52 ^a	298.34 ± 22.54 ^b	173.83 ± 19.47 ^d	0.077
	月桂烯二聚体	C ₁₂ 3353	C ₁₀ H ₁₆	1 172.6	610.527	1.28524	ND	1 161.29 ± 52.22 ^a	ND	ND	0.018<0.05
	月桂烯三聚体	C ₁₂ 3353	C ₁₀ H ₁₆	1 172.6	610.527	1.67942	ND	2 566.59 ± 148.42 ^a	ND	ND	ND
	α-松油烯单体	C ₉ 9865	C ₁₀ H ₁₆	1 185.2	634.898	1.21727	ND	3 370.24 ± 249 ^a	ND	ND	0.001<0.05
	α-松油烯二聚体	C ₉ 9865	C ₁₀ H ₁₆	1 185.4	635.313	1.72019	ND	233.49 ± 38.86 ^a	ND	ND	0.001<0.05
	柠檬烯单体	C ₁ 38863	C ₁₀ H ₁₆	1 201.4	660.608	1.21727	ND	947.65 ± 31.4 ^a	404.5 ± 43.42 ^b	129.61 ± 17.6 ^c	0.158
	柠檬烯二聚体	C ₁ 38863	C ₁₀ H ₁₆	1 202.3	661.765	1.65892	ND	341.27 ± 42.1 ^a	ND	ND	0.001<0.05
	γ-松油烯	C ₉ 9854	C ₁₀ H ₁₆	1 202.4	661.856	1.7032	ND	790.03 ± 46.02 ^a	67.42 ± 11.82 ^b	ND	0.001<0.05
	β-水芹烯单体	C ₅ 55102	C ₁₀ H ₁₆	1 212.5	675.108	1.63586	ND	1 533.13 ± 23.51 ^a	ND	ND	0.001<0.05
	β-水芹烯二聚体	C ₅ 55102	C ₁₀ H ₁₆	1 212.7	675.405	2.19755	ND	1 075.22 ± 144.85 ^a	ND	ND	0<0.05

(续表 2)

分类	挥发性化合物名称	CAS#	分子式	保留 指数	保留 时间/s	离子迁 移时间/ ms	峰面积				P 值	
							对照虾酱	生姜虾酱	肉桂虾酱	丁香虾酱		紫苏虾酱
α-萜烯类	C ₅ H ₈	58629	C ₁₀ H ₁₆	1 283.5	776.067	1.22091	ND	1 131.46 ± 83.7 ^a	ND	ND	ND	0<0.05
	C ₈ H ₁₄	7445	C ₁₅ H ₂₄	1 624.1	1 534.157	1.43159	ND	ND	18 448.92 ± 2 539.04 ^a	ND	ND	0.002<0.05
β-萜烯类	C ₈ H ₁₄	7445	C ₁₅ H ₂₄	1 626	1 540.007	1.51747	ND	ND	4 640.95 ± 538.45 ^a	ND	ND	0.006<0.05
	C ₇ H ₁₂	8922	C ₄ H ₁₀ O	1 029.7	404.216	1.14408	ND	ND	217.47 ± 7.49 ^a	ND	ND	0.027<0.05
醇类	C ₇ H ₁₄	8922	C ₄ H ₁₀ O	1 029.6	404.026	1.32123	114.7 ± 8.47 ^c	ND	247.67 ± 6.98 ^b	120.88 ± 1.79 ^a	120.88 ± 1.79 ^a	0.01<0.05
	C ₇ H ₁₄	1238	C ₃ H ₈ O	1 046.6	422.583	1.11157	1 322.56 ± 20.43 ^c	946.41 ± 34.81 ^d	2 275.36 ± 35.03 ^a	2 125.53 ± 24.88 ^b	2 125.53 ± 24.88 ^b	0.879
1-丙醇二聚体	C ₇ H ₁₄	1238	C ₃ H ₈ O	1 045.4	421.32	1.24659	464.28 ± 8.8 ^c	227.23 ± 13.39 ^d	2 049.94 ± 79.6 ^a	1 764.91 ± 19.53 ^b	1 764.91 ± 19.53 ^b	0.005<0.05
	C ₇ H ₁₄	8831	C ₄ H ₁₀ O	1 101.7	489.912	1.17334	582.21 ± 10.64 ^{cd}	885.54 ± 108.36 ^b	1 722.49 ± 130.59 ^a	715.8 ± 44.11 ^c	715.8 ± 44.11 ^c	0.011<0.05
2-甲基丙醇二聚体	C ₇ H ₁₄	8831	C ₄ H ₁₀ O	1 100.3	487.665	1.35801	98.69 ± 5.85 ^{bc}	240.59 ± 54.26 ^b	916.22 ± 161.58 ^a	146.12 ± 15.41 ^b	146.12 ± 15.41 ^b	0.001<0.05
	C ₇ H ₁₄	1363	C ₄ H ₁₀ O	1 152.8	574.188	1.18276	1 034.78 ± 4.61 ^c	1 206.84 ± 12.51 ^a	1 208.96 ± 25.67 ^a	1 110.5 ± 38.35 ^b	1 110.5 ± 38.35 ^b	0.039<0.05
正丁醇二聚体	C ₇ H ₁₄	1363	C ₄ H ₁₀ O	1 152.8	574.188	1.37677	176.11 ± 0.85 ^b	233.93 ± 9.66 ^a	232.32 ± 7.83 ^a	187.8 ± 22.42 ^b	187.8 ± 22.42 ^b	0.059
	C ₆ H ₁₂	16251	C ₃ H ₆ O	1 171.2	607.888	0.94012	967.03 ± 40.64 ^a	ND	426.01 ± 42.12 ^c	624.77 ± 30.77 ^b	624.77 ± 30.77 ^b	0.03<0.05
桉叶油醇二聚体	C ₇ H ₁₄	70826	C ₁₀ H ₁₈ O	1 214.4	677.597	1.29529	ND	14 397.44 ± 333.17 ^a	1 368.96 ± 106.58 ^c	1 917.12 ± 145.02 ^b	1 917.12 ± 145.02 ^b	0.007<0.05
	C ₇ H ₁₄	70826	C ₁₀ H ₁₈ O	1 211.5	673.773	1.72397	ND	7 525.96 ± 54.85 ^a	ND	ND	ND	0.025<0.05
异戊醇二聚体	C ₁₂ H ₂₂	123513	C ₃ H ₆ O	1 217.4	681.697	1.24259	1 641.33 ± 5.81 ^b	ND	2 011.85 ± 75.6 ^a	1 268.49 ± 105.63 ^c	1 268.49 ± 105.63 ^c	0.005<0.05
	C ₁₂ H ₂₂	123513	C ₃ H ₆ O	1 216.3	680.199	1.49119	613.27 ± 20.52 ^b	ND	1 208.95 ± 77.02 ^a	349.82 ± 62.92 ^c	349.82 ± 62.92 ^c	0.005<0.05
3-甲基-3-丁醇	C ₇ H ₁₄	63326	C ₃ H ₆ O	1 257.5	737.447	1.1683	ND	42.15 ± 8.01 ^c	85.24 ± 8.3 ^b	285.05 ± 31.23 ^a	56.19 ± 6.56 ^c	0.024<0.05
	C ₇ H ₁₄	1410	C ₃ H ₆ O	1 258.6	739.107	1.25251	202.39 ± 61.08 ^{bc}	183.05 ± 10.22 ^c	479.76 ± 74.02 ^a	225.61 ± 48.54 ^{bc}	288.14 ± 6.12 ^b	0.035<0.05
3-甲基-1-戊醇	C ₈ H ₁₆	589355	C ₆ H ₁₂ O	1 311.9	821	1.31287	ND	119.1 ± 10.74 ^b	ND	172.99 ± 29.69 ^a	ND	0.013<0.05
	C ₈ H ₁₆	11273	C ₆ H ₁₂ O	1 365.5	914.154	1.32355	ND	99.14 ± 8.67 ^a	ND	ND	55.92 ± 4.88 ^b	0.001<0.05
1-己醇	C ₃ H ₆	3391864	C ₈ H ₁₆ O	1 484	1 158.773	1.16285	ND	ND	ND	ND	144.57 ± 13.18 ^a	0.009<0.05
	C ₁₀ H ₂₀	106241	C ₁₀ H ₁₈ O	1 900.9	2 669.951	1.21663	ND	777.02 ± 81.77 ^a	ND	ND	ND	0.014<0.05
酸类	C ₆ H ₁₀	64197	C ₂ H ₄ O ₂	1 497	1 189.358	1.05141	1 126.15 ± 80.16 ^c	1 654.46 ± 251.82 ^{bc}	3 375.59 ± 553.52 ^a	1 921.15 ± 665.66 ^{bc}	1 584.74 ± 101.13 ^b	0.044<0.05
	C ₆ H ₁₀	64197	C ₂ H ₄ O ₂	1 496.8	1 188.871	1.1513	ND	ND	247.35 ± 83.25 ^a	45.97 ± 79.63 ^b	ND	0.003<0.05
异戊酸	C ₅ H ₁₀	503742	C ₃ H ₆ O ₂	1 638.7	1 579.659	1.21971	ND	939.83 ± 70.54 ^a	ND	706.8 ± 70.17 ^b	361.95 ± 5.46 ^c	0.015<0.05
	C ₇ H ₁₄	108883	C ₇ H ₁₄	1 021.8	395.847	1.02332	1 023.83 ± 27.41 ^a	961.62 ± 25.85 ^b	850.17 ± 6.6 ^c	1 081.51 ± 48.07 ^a	897.23 ± 36.04 ^a	0.299
其它	C ₇ H ₁₄	7664417	H ₂ N	1 269.4	754.891	0.8444	16 044.87 ± 5147.92	2 136.49 ± 1 179.39 ^b	943.66 ± 159.98 ^b	2 167.99 ± 939.87 ^b	1 616.47 ± 302.23 ^b	0.001<0.05
	C ₇ H ₁₄	7664417	H ₂ N	1 270.3	756.194	0.89581	64 621.44 ± 9341.05 ^c	25 115.12 ± 7 703.66 ^b	14 276.47 ± 2 499.04 ^b	26 595.79 ± 7 651.37 ^b	23 665.47 ± 2 605.89 ^b	0.117
樟脑	C ₁₀ H ₁₆	464493	C ₁₀ H ₁₆ O	1 512.2	1 226.114	1.3369	ND	330.56 ± 38.89 ^a	ND	ND	ND	0.001<0.05
	C ₁₄ H ₂₂	14667551	C ₇ H ₁₀ N ₂	1 446.6	1 075.328	1.172	ND	333.26 ± 7.08 ^a	ND	ND	ND	ND

注:所有值均表示为平均值(n=3)±标准偏差,不同字母母代表差异显著(P<0.05),“ND”表示未检出。

全面直观的分析香料添加对虾酱挥发性物质组成的影响。图中每一行代表样品中选取的全部信号峰,每一列代表同一挥发性有机物在不同样品中的信号峰,从而可以看出每种样品的完整挥发性

有机物信息以及样品之间挥发性有机物浓度的差异。颜色深浅代表挥发性物质含量,可直观地表现出不同物质在样品中浓度高低,颜色越亮,表示挥发性物质浓度越高。

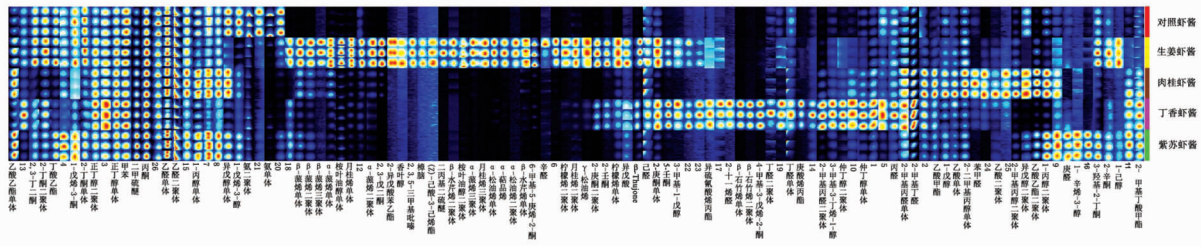


图4 添加不同香辛料的低盐虾酱中挥发性化合物的指纹图谱

Fig.4 Fingerprints of volatile compounds in low-salt shrimp paste added with different spices

如图4所示,5种虾酱样品相比,对照虾酱中挥发性物质种类较少,说明香辛料的添加对虾酱主要挥发性风味物质影响较小,虽然添加香辛料引入其它风味,但保留了虾酱原有的风味,4种添加香辛料的虾酱中均出现新的挥发性物质。

在生姜虾酱中, α -蒎烯、 α -松油烯、 α -蒎品烯、 β -水芹烯、 β -蒎烯、 γ -松油烯、柠檬烯、月桂烯、樟脑、香叶醇、桉叶油醇、(Z)-己酸-3-己烯酯、2-异戊酸苯乙酯、2,3-戊二酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-丙基二硫醚、辛醛、2,3,5-三甲基吡嗪等物质含量远高于其它虾酱,尤其是蒎烯类物质,这些都应该源于生姜的加入。蒎烯类物质能增强食品中风味的新鲜度,在植物精油成分中占有重要地位,能破坏菌体细胞膜,抑制菌体生长^[23]。这些物质中,(Z)-己酸-3-己烯酯、2-异戊酸苯乙酯、 α -松油烯、 α -蒎品烯、 β -水芹烯、樟脑、香叶醇、二丙基二硫醚、辛醛、2,3,5-三甲基吡嗪等仅存在于生姜虾酱中,为其特征挥发性物质。李智宁等^[24]发现生姜中挥发性成分主要是单蒎、倍半蒎烯类及其含氧衍生物,为生姜虾酱提供了其独有的香味特征。

在生姜虾酱和丁香虾酱中,2-庚酮、2-壬酮、5-壬酮、3-甲基-1-戊醇、异戊酸、己醛等物质的含量高于另外3种虾酱,这可能是由于生姜和丁香都属于有辛辣风味的香辛料。

在丁香虾酱中,2-甲基丙醇、2-十一烯醛、丙醛、丁醛、庚酸烯丙酯、异硫氰酸烯丙酯、3-甲基-

3-丁烯-1-醇、仲丁醇、4-甲基-3-戊烯-2-酮、 β -石竹烯等物质含量高于其它虾酱。其中,2-十一烯醛、4-甲基-3-戊烯-2-酮、庚酸烯丙酯、异硫氰酸烯丙酯、 β -石竹烯等仅存在于丁香虾酱中,为其特征挥发性物质。金宏等^[25]发现丁香油中含有 β -石竹烯、 α -石竹烯以及石竹烯氧化物等挥发性物质。

在肉桂虾酱中,1-戊醇、2-甲基丙醇、异戊醇、乙酸、苯甲醛、乙酸甲酯等物质含量高于其它虾酱,这可能是由于肉桂含有肉桂醇、乙酸肉桂酯、肉桂酸甲酯^[26]等物质以及虾原料中的蛋白质能分解成乙酸等物质。

在紫苏虾酱中,庚醛、1-辛烯-3-醇等物质含量高于其它虾酱,物质种类较少。这些物质可为紫苏虾酱提供果香和蘑菇香气^[27]。Wang等^[28]发现亚油酸和花生四烯酸可降解为1-辛烯-3-醇,是发酵酸米汤^[29]、干虾^[30]、虾酱^[21]等富含脂肪酸的食品中常见的挥发性风味物质。

2.6 添加不同香辛料的低盐虾酱的挥发性风味物质的聚类分析

基于KD-Tree的近邻查询算法处理不同虾酱之间风味物质,得到欧氏距离,并基于欧氏距离对添加不同香辛料的低盐虾酱进行欧氏聚类,结果见图5。样品间最邻近-欧式距离图表现出风味差距,样品间距离越大,风味差异越大。

由图5所示,紫苏虾酱与对照虾酱最接近,其次是肉桂虾酱,生姜虾酱与对照虾酱差异最大。这与差异图谱和QDA分析得到的结果一致。

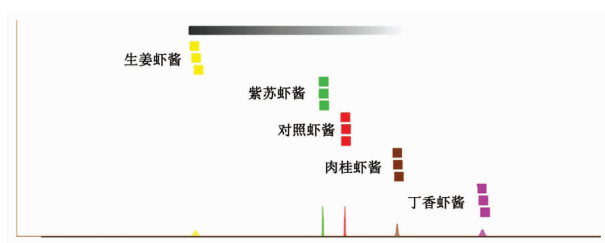


图 5 添加不同香辛料的低盐虾酱的最邻近-欧式距离图
Fig.5 The nearest neighbor-Euclidean distance diagram of low-salt shrimp paste added with different spices

2.7 添加不同香辛料的低盐虾酱中挥发性化合物的 PCA 和 PLS-DA 分析

分别对添加不同香辛料的低盐虾酱进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘法判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA),对数据进行降维可视化分析,得到 PCA 图(图 6a)和 PLS-DA 图(图 6b)。

如图 6a 所示,前两个 PC 的贡献率分别是 46.3% 和 37.5%,累积方差贡献率达到了 80%,说明 PC1 和 PC2 都可以作为主要 PC 对数据进行解释。如图 6b 所示, $R^2X=0.976$, $R^2Y=0.993$, $Q^2=0.986$, R^2X 和 R^2Y 分别表示模型所能解释 X 和 Y 矩阵信息的百分比,当 R^2 和 Q^2 处于 0.5~1 之间时,且 $R^2X-R^2Y<0.3$ 表明该模型有很好的预测能力^[31],可用于区分添加不同香辛料的低盐虾酱中的挥发性风味物质差异。由图 6a 和图 6b 均能看出,5 种虾酱能够很好的区分开,其中,生姜虾酱

和丁香虾酱与对照组之间的距离较大,说明这 2 种虾酱中的挥发性物质与对照组中的挥发性物质差距较大,这与差异谱图(图 3)和欧式距离图(图 5)得到的结果一致,说明肉桂和紫苏的添加对虾酱本身风味影响较小。

依据 OPLS-DA 模型中的变量重要性投影(variable importance in the projection, VIP),将每个变量对分类的贡献进行量化,结果见图 7。

如图 7 所示,筛选出 VIP 值大于 1 的差异挥发性物质 23 种,除二醚、氨二聚体、丙醛和 2-丁酮二聚体外,其余变量的 P 值均小于 0.05,可作为不同虾酱中差异性挥发性风味物质。

2.8 添加不同香辛料的低盐虾酱中差异挥发性有机物热图分析

根据差异性挥发性风味物质($VIP>1$, $P<0.05$)的峰体积绘制相关性热图(图 8)。图中颜色表示挥发性有机物在虾酱样品中的相对含量,颜色梯度与数值大小的对应关系如右上梯度色块,红色越深表示相对含量越高,蓝色越深表示相对含量越低。

如图 8 所示,共筛选出 19 种具有显著差异的风味化合物($VIP>1$, $P<0.05$),其中,包括 5 种醛类、2 种酮类、4 种酯类、5 种醇类、2 种酸类和氨,其中,醛类和醇类是主要的差异风味物质。大多数风味物质在虾酱以及鱼类中也有所发现^[32-33]。

醛类物质能为虾酱提供清新果香和烘烤香气,醛类化合物的阈值较低,对食品风味影响较大,能与其它风味重合。醛类物质不仅能由脂质氧

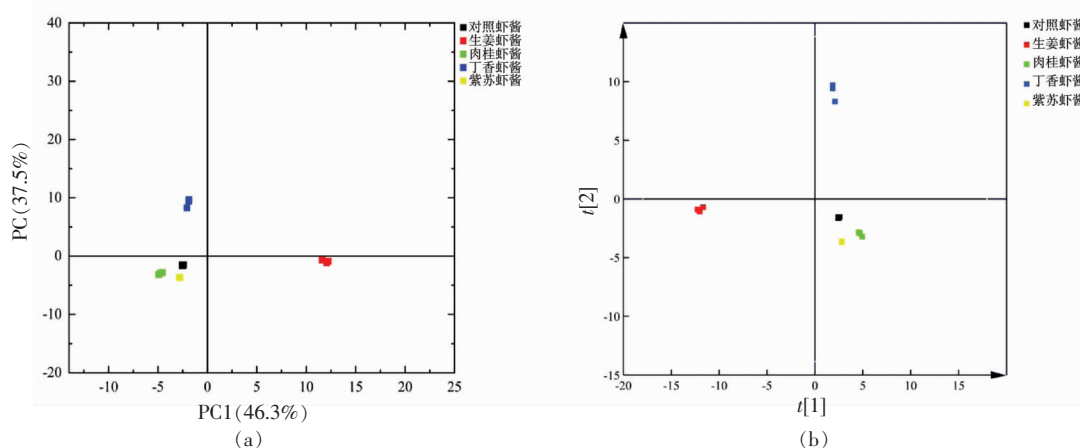


图 6 添加不同香辛料的低盐虾酱的挥发性化合物的 PCA 图和 PLS-DA 图

Fig.6 PCA and PLS-DA plot of volatile compounds in low-salt shrimp paste added with different spices

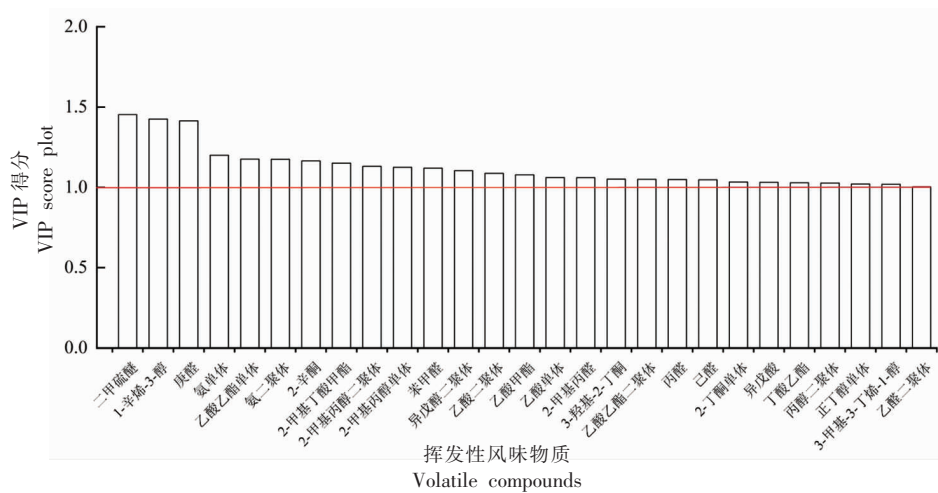


图7 低盐虾酱中挥发性化合物的VIP得分图

Fig.7 VIP score plot of the volatile compounds for low-salt shrimp paste

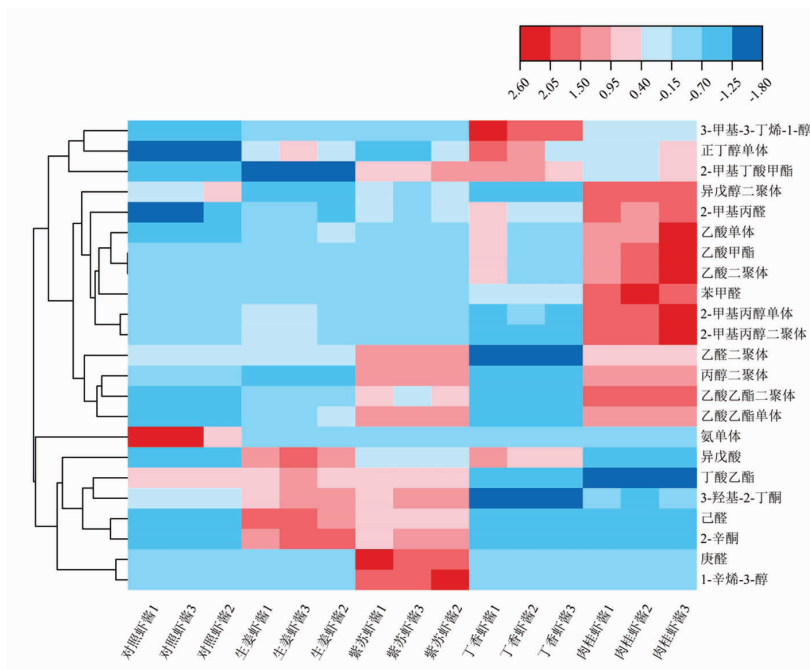


图8 添加不同香辛料的低盐虾酱中差异挥发性化合物的层级聚类热图

Fig.8 Cluster heat map of differential volatile compounds in low-salt shrimp paste added with different spices

化分解产生,还能由美拉德反应产生^[34]。紫苏虾酱中庚醛相对含量较高,可能是紫苏中的亚油酸在发酵过程中发生了氧化,产生了庚醛为紫苏虾酱提供了清新果香,梅江^[35]发现紫苏油氧化挥发性物质中含有大量的庚醛,与亚油酸的氧化有关。肉桂虾酱中2-甲基丙醛、苯甲醛和己醛含量较高,分别增添了烘烤香气、甜香气以及发酵香气。丁香虾酱和生姜虾酱中低级饱和醛含量较高,会带来刺激气味。

醇类物质主要是虾酱中脂质氧化产生的次级产物,气味阈值较高,对虾酱整体风味影响较小^[36]。1-辛烯-3-醇只存在于紫苏虾酱中,为其提供了清新果香;3-甲基-3-丁烯-1-醇和正丁醇在丁香虾酱中相对含量较高,有刺激性气味;异戊醇、2-甲基丙醇、丙醇在肉桂虾酱中含量较高,为其提供了醇香味。

酮类物质主要是微生物对脂质或氨基酸的代谢以及多不饱和脂肪酸氧化产生的,气味阈值高

于醛类,主要提供甜的花香风味,对低盐虾酱的风味有十分重要的影响。Yu 等^[37]在高盐虾酱和低盐虾酱中都检测到了 3-羟基-2-丁酮,为虾酱提供了奶油香气。除丁香虾酱外,4 种虾酱中都含有 3-羟基-2-丁酮,3-羟基-2-丁酮是由于油脂氧化或葡萄糖分解产生的,可能是丁香中的酚类物质能抑制微生物的活性^[18],从而抑制了 3-羟基-2-丁酮的生成。

酯类常见于酒类^[38]等发酵产品中,为其提供醇香。5 种虾酱中都含有乙酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸甲酯,为虾酱的特征挥发性风味物质,为虾酱提供了菠萝香气和果香。

许志颖^[21]对低盐虾酱和高盐虾酱风味进行探究,发现异戊酸在高盐虾酱中是特征风味物质,而低盐虾酱中未检出,本研究中在对照虾酱以及丁香虾酱中未检测出异戊酸,但是在其它 3 组虾酱中都发现了异戊酸,说明向虾酱中添加肉桂、生姜、紫苏可以作为一种减少钠盐,并保留虾酱风味的有效措施。氨是一种有刺激性气味的挥发性物质。对照虾酱中氨的含量相对较高,而添加香辛料的虾酱中氨含量较低,这可能是由于香辛料的添加,抑制了一些有害微生物的生长繁殖,减少了发酵过程中氨基酸的过度分解。

3 结论

生姜、肉桂和丁香均能有效抑制低盐虾酱中生物胺的产生。肉桂和紫苏的添加赋予了虾酱清新香气和烘烤香气,相较而言,肉桂和紫苏的添加对虾酱风味整体影响较小,且香味较协调,这两种虾酱中的挥发性风味物质与对照虾酱也相近。生姜和丁香的添加,导致虾酱中低级饱和醛的含量增高,给虾酱带来刺激风味。综合比较,在向低盐虾酱添加的 4 种香辛料中,肉桂的添加不仅使其生物胺含量降低,提高了虾酱的安全性,在保留虾酱原有风味的基础上,也为虾酱引入了其它良好风味。肉桂虾酱可作为一种有开发前景的新型风味虾酱。

参 考 文 献

[1] 戴玲瑛, 齐曼婷, 王立梅, 等. 虾酱中间产物细菌

群落结构及多样性[J]. 食品科学, 2018, 39(22): 173-178.

DAI L Y, QI M T, WANG L M, et al. Bacterial community structure and diversity in unsterilized shrimp sauce[J]. Food Science, 2018, 39(22): 173-178.

[2] PHEWPAN A, PHUWAPRISIRISAN P, TAKAHASHI H, et al. Microbial diversity during processing of Thai traditional fermented shrimp paste, determined by next generation sequencing[J]. LWT, 2020, 122: 108989.

[3] SANG X, MA X X, HAO H S, et al. Evaluation of biogenic amines and microbial composition in the Chinese traditional fermented food grasshopper sub shrimp paste[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 134: 109979.

[4] LI W Y, LU H Q, HE Z H, et al. Quality characteristics and bacterial community of a Chinese salt-fermented shrimp paste[J]. LWT, 2020, 136: 110358.

[5] 王光强, 俞剑桑, 胡健, 等. 食品中生物胺的研究进展[J]. 食品科学, 2016, 37(1): 269-278.

WANG G Q, YU J S, HU J, et al. Progress in research on biogenic amines in foods[J]. Food Science, 2016, 37(1): 269-278.

[6] 张永生, 刘冬敏, 王建辉, 等. 植源性天然产物在食品中降生物胺作用研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(3): 315-324.

ZHANG Y S, LIU D M, WANG J H, et al. Advances in understanding the effects of plant-derived natural products on biogenic amine reduction in foods[J]. Food Science, 2022, 43(3): 315-324.

[7] CAI L Y, LIU S C, SUN L J, et al. Application of tea polyphenols in combination with 6-gingerol on shrimp paste of during storage: biogenic amines formation and quality determination[J]. Front Microbiology, 2015, 6: 981.

[8] 莫星忧. 添加物对快速发酵虾酱中组胺含量及其相关品质的影响[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2016: 41-45.

MO X Y. Effect of additives on histamine content and its related quality in fast-fermented shrimp paste[D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2016: 41-45.

[9] ZHOU X X, QIU M T, ZHAO D D, et al. Inhibitory effects of spices on biogenic amine accumu-

- lation during fish sauce fermentation[J]. *Journal of Food Science*, 2016, 81(4): M913-M920.
- [10] SUN Q X, ZHAO X X, CHEN H S, et al. Impact of spice extracts on the formation of biogenic amines and the physicochemical, microbiological and sensory quality of dry sausage[J]. *Food Control*, 2018, 92: 190-200.
- [11] SASCHA L, LUZIA S, NORMAN A, et al. Coupling laser desorption with gas chromatography and ion mobility spectrometry for improved olive oil characterisation[J]. *Food Chemistry*, 2018, 255: 323-331.
- [12] 江津津, 严静, 郑玉玺, 等. 不同产地传统鱼露风味特征差异分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(12): 206-214.
JIANG J J, YAN J, ZHENG Y X, et al. Analysis of flavor characteristics of traditional fish sauce from different regions[J]. *Food Science*, 2021, 42(12): 206-214.
- [13] 张香美, 叶翠, 卢涵, 等. 发酵香肠制作过程中菌群演替及挥发性风味成分变化规律[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(5): 282-290.
ZHANG X M, YE C, LU H, et al. The succession of bacterial flora and the variation of volatile flavor components during the production of fermented sausage[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2022, 22(5): 282-290.
- [14] 江津津, 欧爱芬, 潘光健, 等. 不同产地传统海虾酱的风味特征[J]. *水产学报*, 2021, 45(12): 11.
JIANG J J, OU A F, PAN G J, et al. Flavor characteristics of traditional sea shrimp paste from different origins[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2021, 45(12): 11.
- [15] 李大伟, 李丹丹, 梁静静, 等. 高效液相色谱法测定市售腐乳中生物胺的含量[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(16): 120-124, 129.
LI D W, LI D D, LIANG J J, et al. Determination of biogenic amines in commercially sufu by high performance liquid chromatography[J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(16): 120-124, 129.
- [16] RUIZ-CAPILLAS C, HERRERO A. Impact of biogenic amines on food quality and safety[J]. *Foods*, 2019, 8(2): 62.
- [17] LU S L, JI H S, WANG Q L, et al. The effects of starter cultures and plant extracts on the biogenic amine accumulation in traditional Chinese smoked horsemeat sausages[J]. *Food Control*, 2015, 50: 869-875.
- [18] HOUICHER A, BENSID A, REGENSTEIN J M, et al. Control of biogenic amine production and bacterial growth in fish and seafood products using phytochemicals as biopreservatives: A review[J]. *Food Bioscience*, 2021, 39(2): 100807.
- [19] 祝洪艳, 张荻, 张力娜, 等. 柱前衍生化 HPLC 法检测紫苏子和紫苏叶中氨基酸的含量[J]. *药物分析杂志*, 2017, 37(10): 7.
ZHU H Y, ZHANG D, ZHANG L N, et al. Determination of the amino acids in perillae fructus and perillae folium by HPLC with pre-column derivatization[J]. *Chin J Pharm Anal*, 2017, 37(10): 7.
- [20] 班雨函, 朱明坤, 董晶晶, 等. 发酵水产品中生物胺控制技术进展[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(3): 199-206.
BAN Y H, ZHU M K, DONG J J, et al. Research progress on control technology of biogenic amines in fermented aquatic products[J]. *Food Research and Development*, 2022, 43(3): 199-206.
- [21] 许志颖. 虾酱风味指纹图谱的构建及关键香气表征[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020: 43-46, 63.
XU Z Y. Construction of fingerprint spectrum of shrimp paste and analysis of key fragrance components[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2020: 43-46, 63.
- [22] ARROYO-MANZANARES N, MARTÍN G A, JURADO C N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2017, 246(25): 65-73.
- [23] LI X, TU Z C, SHA X M, et al. Flavor, antimicrobial activity and physical properties of gelatin film incorporated with of ginger essential oil[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2022, 59(2): 815-824.
- [24] 李智宁, 魏悦, 曹静亚, 等. 不同产地生姜、干姜挥发油组分特征分析[J]. *江苏农业科学*, 2020, 48(19): 215-221.
LI Z N, WEI Y, CAO J Y, et al. Characteristic analysis of volatile oil components in ginger and dried ginger from different habitats[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2020, 48(19): 215-221.
- [25] 金宏, 公衍玲, 赵文英. 丁香挥发油 GC-MS 特征指

- 纹图谱[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2007, 28(2): 110-112.
- JIN H, GONG Y L, ZHAO W Y, et al. GC-MS fingerprint spectrum of volatile oil from cloves [J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2007, 28 (2): 110-112.
- [26] 王泽亮, 张敏, 邱道富, 等. 不同产地肉桂样品挥发性成分差异性分析[J]. 现代食品科技, 2022, 318 (4): 1-7.
- WANG Z L, ZHANG M, QIU D F, et al. Difference analysis of volatile components in cinnamon from different producing areas[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 318(4): 1-7.
- [27] MAGGI F, PAPA F, CRISTALLI G, et al. Characterisation of the mushroom-like flavor of melittis melissophyllum l. subsp. melissophyllum by headspace solid-phase microextraction (hs-spme) coupled with gas chromatography (gc/fid) and gas chromatography-mass spectrometry (gc-ms) [J]. Food Chemistry, 2010, 123(4): 983-992.
- [28] WANG Z H, XU Z, SUN L M, et al. Dynamics of microbial communities, texture and flavor in Suan zuo yu during fermentation [J]. Food Chemistry, 2020, 332(1): 127364.
- [29] LIU N, QIN L K, PAN J, et al. Characteristics of traditional Chinese acidic rice soup (rice-acid) prepared with different fermentation methods[J]. Food Science and Human Wellness, 2022, 11(2): 277-288.
- [30] HU M Y, WANG S Y, LIU Q, et al. Flavor profile of dried shrimp at different processing stages[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 146 (38): 111403.
- [31] WORLEY B, POWERS R. Multivariate analysis in metabolomics[J]. Current Metabolomics, 2013, 1(1): 92-107.
- [32] ZHU W H, LUAN H W, BU Y, et al. Flavor characteristics of shrimp pastes with different fermentation and storage time [J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 110: 142-151.
- [33] ZHANG Q, DING Y C, GU S Q, et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS[J]. Food Research International, 2020, 173: 109339.
- [34] 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.
- [35] 梅江. 油脂氧化过程中氧化 α,β 不饱和醛等挥发物形成规律的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016: 53-60.
- MEI J. Study on the formation law of volatile compounds like oxygenated α,β unsaturated aldehydes during lipid oxidation[D]. Nanchang: Nanchang University, 2016: 53-60.
- [36] 顾赛麒, 唐锦晶, 周绪霞, 等. 腌腊鱼传统日晒干制过程中品质变化与香气形成[J]. 食品科学, 2019, 40(17): 36-44.
- GU S Q, TANG J J, ZHOU X X, et al. Quality change and aroma formation in cured fish during traditional sun drying processing [J]. Food Science, 2019, 40(17): 36-44.
- [37] YU J, LU K, ZI J W, et al. Characterization of aroma profiles and aroma-active compounds in high-salt and low-salt shrimp paste by molecular sensory science[J]. Food Bioscience, 2021, 45: 101470.
- [38] 刘丽丽, 杨辉, 荆雄, 等. 基于 GC-IMS 和电子鼻技术分析贮酒容器对凤香型白酒成分差异性的影响 [J]. 食品科学, 2022, 43(4): 257-263.
- LIU L L, YANG H, JING X, et al. Influence of different storage containers on the flavor of Fengxiang Baijiu composition based on GC-IMS and electronic nose technology [J]. Food Science, 2022, 43 (4): 257-263.

Effect of Spices on Biogenic Amine and Flavor in Low-salt Shrimp Paste

Ban Yuhan¹, Mi Si¹, Han Jun¹, Ma Aijin², Sang Yaxin¹, Sun Jilu^{1*}

¹College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, Hebei

²School of Food and Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

Abstract In order to reduce the content of biogenic amines in low-salt shrimp paste and develop multiple varieties of

new flavor low-salt shrimp paste, low-salt shrimp paste added with ginger, cinnamon, clove and perilla was prepared in this study. Determination of biogenic amines by high performance liquid chromatography; based on sensory quantitative description analysis and gas chromatography-ion transfer spectroscopy, the flavor quality and volatile flavor compounds were evaluated. Principal component analysis and partial least squares discriminant analysis were used to screen the key differential compounds in shrimp paste with different spices, and the thermal graph clustering analysis was carried out. The results of test date showed that ginger, cinnamon and clove had inhibitory effects on biogenic amine formation. Compared with the control group, the total biogenic amine content decreased by 67.42%, 42.47% and 3.72%, respectively. The contents of tryptamine and histamine in perilla shrimp paste were 121.7% and 124.1% higher than those in the control shrimp paste. A total of 61 volatile compounds were identified by GC-IMS. Sensory quantitative description analysis, difference spectrum and nearest Euclidean distance map showed that the addition of perilla and cinnamon had little effect on the original flavor of shrimp paste. A total of 19 differential volatile compounds were screened out by PLS-DA model; the thermal diagram cluster analysis showed that the characteristic volatile substances of clove shrimp paste and ginger shrimp paste had high content of low-level saturated aldehydes, which would bring stimulating odor to shrimp paste. The addition of cinnamon and perilla gave shrimp paste more fresh aroma and baking aroma. In summary, cinnamon low-salt shrimp paste is a new flavor low-salt shrimp paste with improved safety.

Keywords low-salt shrimp paste; biogenic amine; spice; flavor; gas chromatography-ion mobility spectrometry; partial least squares discriminant analysis