

贻贝酶解液热反应香精在不同热反应条件和干燥方式下的风味变化分析

辛然, 马丽鑫, 刘蓉, 王煦松, 董秀萍, 秦磊*

(大连工业大学食品学院, 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁大连 116034)

摘要: 以贻贝酶解物为原料, 通过美拉德反应, 制备具有海鲜风味的热反应香精。以感官评分为指标, 分别考察还原糖种类及添加量、反应时间、反应温度对美拉德反应的影响。通过正交试验优化, 得到制备贻贝热反应香精的最佳工艺条件: 贻贝酶解物 10%, 木糖 5%, 反应时间 90 min, 反应温度 100 °C, 所制备的贻贝香精海鲜风味浓郁、自然。对比超声波喷雾-冷冻干燥、真空冷冻干燥和喷雾干燥 3 种干燥方式制得的香精粉的粉体状态和理化特性, 发现超声波喷雾-冷冻干燥制得的香精粉最佳, 颜色呈淡黄色, 粉体细腻、分散均匀, 且溶解性最好。使用固相微萃取-气相色谱-质谱 (SPME-GC-MS) 法在 3 种干燥方式制得的香精中共检测出 28 种挥发性化合物, 主要包括醛、醇、吡嗪、呋喃、酯、酮等。三种干燥方式制得的香精粉中挥发性成分差异显著, 其中超声波喷雾-冷冻干燥制得的香精与干燥前的挥发性化合物轮廓最接近, 粉体状态最好且香气浓郁。该研究可为高保真贻贝热反应海鲜香精的生产加工奠定理论基础。

关键词: 贻贝; 美拉德反应; 干燥方式; 香精; 挥发性化合物

文章编号: 1673-9078(2022)11-255-263

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.11.1462

Flavor Changes in the Heat-reacted Essence of the Enzymatic Hydrolysate of Mussel under Different Heating Conditions and Drying Processes

XIN Ran, MA Lixin, LIU Rong, WANG Xusong, DONG Xiuping, QIN Lei*

(School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University; National Engineering Research Center of Seafood, Dalian 116034, China)

Abstract: The enzymatic hydrolysate of mussel was used as the raw material for preparing the thermal reaction essence with a seafood flavor through the Maillard reaction. The effects of reducing sugar type and addition amount, reaction time and reaction temperature on the Maillard reaction were investigated through using sensory scores as the indicators. The conditions for preparing mussel thermal reaction essence were optimized by the orthogonal experiments: mussel enzymatic hydrolysate 10%, xylose 5%, reaction time 90 min, reaction temperature 100 °C. The obtained mussel essence had a high intensity of natural seafood flavor. The comparison of the powder state and physico-chemical properties of the essence powder prepared by ultrasonic spray-freeze drying, vacuum freeze-drying and spray drying revealed that the essence powder prepared by ultrasonic spray-freeze drying was the best, having a light yellow color, fine size, evenly dispersed nature, and high solubility. The solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) analyses revealed a total of 28 volatile compounds in the essence prepared via the three drying processes, including aldehydes, alcohols, pyrazines, furans, esters and ketones. The volatile components of the essence powders prepared by the three drying processes differed significantly, with the volatile profile of the essence obtained by the ultrasonic spray-freeze drying being the closest to that prior to drying (i.e. best powder state and strongest flavor). This study

引文格式:

辛然, 马丽鑫, 刘蓉, 等. 贻贝酶解液热反应香精在不同热反应条件和干燥方式下的风味变化分析[J]. 现代食品科技, 2022, 38(11): 255-263

XIN Ran, MA Lixin, LIU Rong, et al. Flavor changes in the heat-reacted essence of the enzymatic hydrolysate of mussel under different heating conditions and drying processes [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(11): 255-263

收稿日期: 2021-12-30

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFD0902000); 辽宁省“兴辽英才计划”项目 (XL2007158)

作者简介: 辛然 (1997-), 女, 在读硕士生, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: xinran970530@163.com

通讯作者: 秦磊 (1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 水产品加工理论与技术, E-mail: qinlei@dlpu.edu.cn

provides a theoretical basis for the production and processing of high-fidelity mussel thermal reaction essence with seafood flavor.

Key words: *Mytilus edulis*; Maillard reaction; drying method; essence; volatile compound

贻贝 (*Mytilus edulis*) 又名海虹, 是一种双壳类软体动物, 在我国有近 60 多年的养殖历史。据统计, 2020 年我国贻贝年产量已达 8.87×10^5 t, 居世界首位^[1]。贻贝有很高的营养价值, 富含蛋白质、脂质和氨基酸^[2,3]。随着人们生活水平的提升和对食品营养健康关注度的提高, 贻贝越来越受到人们的关注和喜爱。在我国, 贻贝的销售范围狭窄, 主要以活鲜品销售为主, 深加工利用率较低^[4,5]。少部分被加工成干制品或冷冻食品进行出售, 有些甚至直接被用作饲料或遗弃从而造成了资源的浪费, 因此提升我国贻贝的深加工利用率是非常重要的。目前, 相关药物及食品研发成为热潮, 如贻贝抗高血脂及治疗风湿关节炎药物的开发等^[6]。但目前贻贝的产业化研究仍停留在实验研究阶段, 这一问题制约了贻贝产业的发展也拉低了贻贝的实际市场价值。因此为了提高贻贝的经济价值, 充分利用海洋资源, 应投入更多的科研力量对其进行研究, 促进其深加工、产业化发展。

随着现代社会的发展, 海鲜风味香精迎合市场需求, 逐渐成为热点。反应型海鲜香精是经美拉德反应制备的一种香气浓郁、逼真度高^[7]的复合调味料。美拉德反应是一种非酶催化反应^[8-10], 可使食品具有独特的色泽和风味^[11-13]。目前, 美拉德反应已广泛应用于海鲜香精的制备当中, 如宋亚琴^[14]等以蒸煮的贻贝肉为原料, 通过美拉德反应研究开发了贻贝调味料。陈启航^[15]等以鲮鱼蒸煮液为原料, 通过美拉德反应开发新型的鲮鱼调味料。

制备香精粉体的干燥方法有喷雾干燥、真空冷冻干燥、超声波喷雾-冷冻干燥法等。喷雾干燥是将液体样品分散为小雾滴, 再经热干燥介质蒸发水分制成粉末状产品^[16,17]。真空冷冻干燥是在真空条件下, 利用升华原理将物料中的水分直接脱除的干燥技术^[18]。超声波喷雾-冷冻干燥是在温度较低条件下, 通过雾化将液体样品转变为可调控大小且分布均匀的雾滴, 并将其瞬间冷冻^[19-21]。不同的干燥方式对香精风味品质具有不同程度的影响, 因此选择合适的干燥方法对香精品质具有重要的意义。

本文以贻贝酶解液为原料, 通过感官评定探究还原糖种类及添加量、反应温度和反应时间对美拉德反应的影响, 选择美拉德反应的最佳条件。对比不同干燥方式(超声波喷雾-冷冻干燥、真空冷冻干燥和喷雾干燥)制得香精粉体的理化特性, 使用固相微萃取-

气相色谱-质谱法 (SPME-GC-MS) 测定不同干燥方式制得的香精中的挥发性风味物质差异。以期为贻贝热反应香精的生产加工提供一定的理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜贻贝购买于辽宁大连新长兴市场。

木瓜蛋白酶 (≥ 10 units/mg)、环己酮 ($>99.5\%$, GC)、核糖 (98%)、葡萄糖 ($\geq 99.5\%$)、果糖 (99%)、木糖 (98%) 北京宝希迪科技有限公司。

1.2 仪器与设备

Scan Speed 40 真空浓缩干燥仪, 丹麦 LaboGene 公司; CF16RX II 高速冷冻离心机, 日本日立公司; Vortex 3 旋涡混合器, IKA (广州) 仪器设备有限公司; SU8010/PP3010T 冷场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; Agilent7890B GC/7010B GC-MS, 安捷伦科技(中国)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 海鲜香精制备工艺流程

贻贝肉 \rightarrow 匀浆 (6 000 r/min, 2 min) \rightarrow 冻干 \rightarrow 酶解 (木瓜蛋白酶) \rightarrow 美拉德反应 \rightarrow 干燥 \rightarrow 贻贝海鲜风味香精

1.3.2 贻贝酶解物的制备

称取 20 g 贻贝肉冻干粉, 加入 $m=0.3\%$ 的木瓜蛋白酶, 在 pH 值为 6.5、温度为 50 °C 的条件下, 酶解 3 h。

1.3.3 美拉德反应条件优化

1.3.3.1 单因素试验

本实验以感官评定得分为评价指标, 以底物浓度为 10wt% 的贻贝酶解液冻干粉为原料, 考察还原糖种类 (核糖、葡萄糖、果糖、木糖)、还原糖添加量 (质量分数 1%、5%、10%、15%、20%)、反应时间 (60、90、120、150 min) 以及反应温度 (100、110、120、130、140 °C) 对美拉德反应的影响, 每项实验重复三次。

1.3.3.2 正交试验

选取反应时间 (A)、反应温度 (B)、木糖添加量 (C) 作为自变量, 以感官评分作为考察指标, 设计 $L_9(3^4)$ 正交试验, 因素与水平见表 1。

表1 正交因素水平表

Table 1 Orthogonal factor and level

水平	因素		
	A 时间/min	B 温度/℃	C 木糖添加量/%
1	90	100	5
2	120	110	10
3	150	120	15

1.3.4 感官评定

挑选十名有经验的成员组成感官评定小组, 根据表2中的感官评定标准对样品进行打分, 具体评分细则见表2。

1.3.5 不同干燥方式制备海鲜香精样品前处理方法

在底物浓度为10%的贻贝酶解液冻干粉中加入5%木糖, 在反应温度为100℃、反应时间为120 min条件下进行美拉德反应, 制备海鲜香精溶液, 制得的香精溶液进行干燥制成香精粉体。干燥方式分为以下3种:

超声波喷雾-冷冻干燥: 超声功率3 W; 进料流速3 mL/min; 喷雾后将样品转移至-40℃的冰箱退火5 h。退火后将样品冻干;

喷雾干燥: 进风温度: 160℃; 出风温度: 85℃; 蠕动速度: 15 RPM; 风速: 20 m³/min;

真空冷冻干燥: 将样品于-80℃条件下预冻12 h。在真空度1 kPa、冷阱温度-50℃、隔板加热温度20℃的条件下真空冷冻干燥48 h。

表2 感官评定描述词及标准

Table 2 Sensory evaluation descriptors and standards

香味描述	评分
海鲜香味浓郁饱满, 颜色为棕褐色或棕黄色, 回味悠长, 无焦糊味可以接受	10
海鲜味香气突出, 颜色为棕黄色或黄色, 回味悠长, 无焦糊味可以接受。	8
海鲜味一般, 颜色为浅黄色, 回味较长, 有稍微腥苦味或明显糊味可以接受	6
海鲜味较弱, 颜色为浅黄, 回味不长有腥苦味或腥杂味, 较难接受	4
无海鲜味, 颜色为深棕色, 焦糊味或腥味重, 很难接受	2
无海鲜味, 颜色为深黑色, 焦糊味或腥臭味很重, 很难接受	0

1.3.6 香精粉体理化性质的测定

1.3.6.1 堆积密度的测定

将20 mL量筒置于110℃烘箱中干燥至恒重 m_1 , 称取10 mL香精粉体于量筒中, 称重 m_2 , 堆积密度(ρ , g/mL)计算如下:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (1)$$

1.3.6.2 溶解性的测定

称取0.5 g粉体于50 mL (25℃)水中, 低速搅拌, 记录粉末完全溶解时间, 平行3次取均值。

1.3.6.3 色差的测定

使用测色仪测定三种干燥方式复水后的香精溶液和香精原液的色度。采集 L^* 、 a^* 、 b^* 、及 ΔE 值, 每个样品测量3次。

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (2)$$

式中:

ΔE ——总色差值;

L ——明度值, +表示偏白, -表示偏暗;

L_0 ——标准白板的明度值, 93.37;

a ——红度值, +表示偏红, -表示偏绿;

a_0 ——标准白板的红度值, -0.91;

b ——黄度值, +表示偏黄, -表示偏蓝;

b_0 ——标准白板的黄度值, 0.19。

1.3.6.4 粉体分散性测定

应用冷场发射扫描电子显微镜(SU8010/PP3010T)对经过喷金处理(喷金条件5 mA, 120 s)的香精粉体进行显微镜图像观察、采集; 取不同干燥方式的粉体0.1 g, 加入1 mL正己烷混匀, 取出200 μ L放到载玻片上, 自然晾干后, 用显微镜检测。

1.3.7 不同干燥方式的香精粉体中挥发性风味物质的测定

取美拉德反应溶液4 mL放入20 mL顶空进样瓶中, 分别加入内标氘代环己酮(50 mg/L, 100 μ L), 进行手动进样, 样品先在温度40℃下孵育20 min, 手动进样针萃取时间40 min。GC-MS条件如下: 色谱条件: Agilent7890B GC/7010B GC-MS; 毛细管色谱柱 HP-5MS (30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m); 升温程序: 45℃保持3 min, 以5℃/min升至280℃, 保持10 min; 载气流速1 mL/min; 进样口温度260℃。质谱条件: 电离模式EI; 扫描模式Scan; 电子能量70 eV; 质量扫描范围 m/z 35~400; 溶剂延迟3.5 min。

1.4 数据处理

采用SPSS 22.0软件对相关数据进行方差分析; 使用Origin 8.0绘制雷达图; 使用Metaboanalyst 5.0

软件进行主成分分析与绘图。

2 结果与分析

2.1 美拉德反应条件优化结果

2.1.1 单因素试验结果

美拉德反应途径的复杂性导致数千个与颜色和香气相关的物质形成^[22,23]。其化学途径的种类和所形成物质的重要性与反应条件有关，特别是还原糖、时间、温度、反应物起着至关重要的作用^[24]。在美拉德反应中，糖是羰基的主要来源，糖的种类与添加量会直接影响美拉德风味物质的形成。

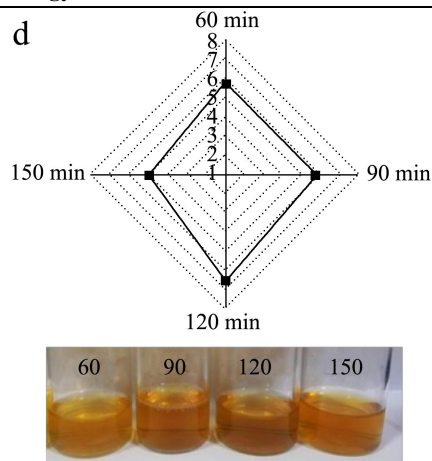
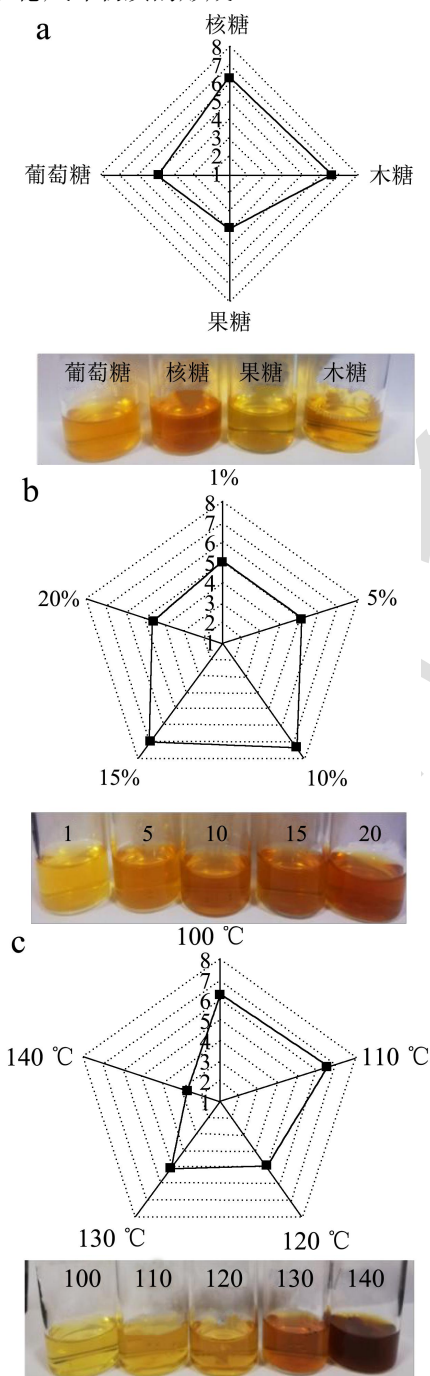


图1 美拉德反应条件优化单因素试验感官评分雷达图

Fig.1 Sensory score radar diagram of Maillard reaction condition optimization single factor test

注：(a) 还原糖种类；(b) 还原糖添加量；(c) 反应温度；(d) 反应时间。

由图 1a 可知，在所添加的所有还原糖中，添加木糖的香精感官评定得分最高，无焦苦味，海鲜味较为突出。添加核糖的得分与添加木糖的得分相近，但添加核糖的香精颜色较深，鲜味相对较弱，故本试验美拉德反应所需添加的还原糖选择为木糖。由图 1b 可知，在木糖添加量为 10wt% 时获得的感官评分最高，且随着木糖添加量的增加，香精的颜色逐渐加深，鲜味逐渐下降。由图 1c 可知，感官评分最高的反应温度为 110 °C。反应温度是美拉德反应一个很重要的影响条件，当温度较低时，会产生醛类、呋喃类等化合物；当温度较高时，会产生带有烘烤香气的吡嗪、吡咯、吡啶等化合物。但温度过高不仅会导致产物碳化，还会产生一些有毒、有害的物质^[20]。由图 1d 可见，在反应温度为 110 °C 的条件下，反应 120 min 时，制得香精的感官评分最高。反应时间的长短对美拉德反应产物的形成至关重要，反应时间过短，美拉德反应不完全，形成的风味物质较少，且风味较淡；反应时间过长，美拉德反应过度，会产生有害物质，使香精产生苦味，使样品整体风味变差。

2.1.2 正交试验设计结果

如表 3 所示，极差分析结果表明，各因素对美拉德反应产物的影响为：木糖添加量(C) > 反应时间(A) > 反应温度(B)；根据正交试验结果及感官评分结果确定美拉德反应的最优组合为：A₁B₁C₁，即反应时间 90 min，反应温度 100 °C，木糖添加量 5wt%。在此条件下进行验证试验所得感官评分为 8.50、8.70、9.00，平均值为 8.73，所制得的海鲜香精风味较好，且具有浓郁海鲜风味。

表 3 L₉(3⁴) 美拉德反应条件优化正交试验方案及结果

Table 3 L₉(3⁴) Maillard reaction condition optimization orthogonal test scheme and results

序号	A 时间/min	B 温度/℃	C 木糖添加量/wt%	感官评分
1	1	1	1	6.00
2	1	2	2	5.60
3	1	3	3	6.00
4	2	1	2	4.50
5	2	2	3	4.40
6	2	3	1	5.70
7	3	1	3	6.00
8	3	2	1	5.40
9	3	3	2	2.50
K1	17.60	16.50	17.10	
K2	14.70	15.40	12.60	
K3	13.90	14.20	16.40	
k1	5.90	5.50	5.70	
k2	4.90	5.10	4.20	
k3	4.60	4.70	5.50	
R	3.70	2.30	4.50	

2.2 不同干燥方式制备海鲜香精粉体效果对比

2.2.1 不同干燥方式的粉体形态比较

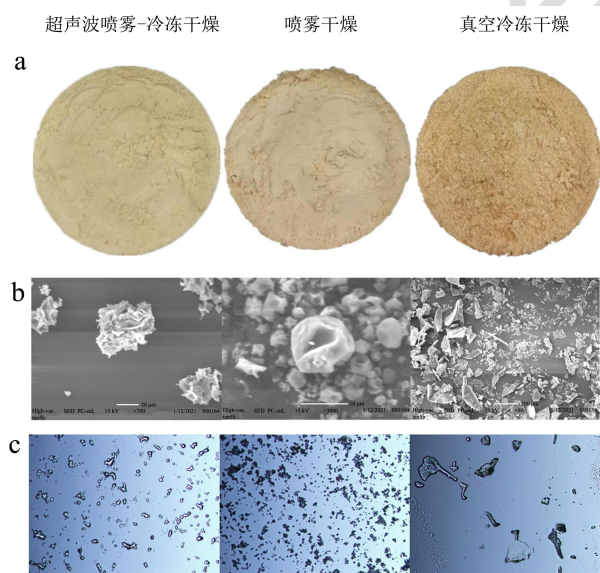


图 2 不同干燥方式对香精粉体表现形态的影响

Fig.2 Effect of different drying methods on the apparent morphology of essence powder

注：a 为三种干燥方式制备的香精粉体状态；b 为冷场发射扫描电子显微镜图；c 为显微镜图，显微镜放大倍数为 200×。

图 2a 分别为三种干燥方式制得的粉体，可以看出不同干燥方式制得的粉体颜色、分散度、颗粒大小都

不同。超声波冷冻喷雾-冷冻干燥制得的香精粉体颜色淡黄、细腻；喷雾干燥的香精颜色较深；真空冷冻干燥的香精呈片状，大小不一。超声波喷雾-冷冻干燥制得的香精粉体优于其他两种干燥方式制得的香精粉体，可能由于超声波喷雾-冷冻干燥雾化的过程中可以产生尺寸可控且分布良好的雾滴，液滴在低温状态下被瞬时冻结；而真空冷冻干燥的粉体是经过后续的研磨得到的；喷雾干燥雾化的液滴因重力、碰撞等原因在喷雾过程中产生变形^[25,26]。图 2b 为扫描电镜图，其中超声波喷雾-冷冻干燥的香精为大颗粒状，喷雾干燥的香精呈现扁球形，真空冷冻干燥的香精呈现规则不一的片状。由图 2c 为显微镜下测得的香精分散状态，可以看出喷雾干燥的香精分散紧密，而超声波喷雾-冷冻干燥制得的香精粉体分散均匀，真空冷冻干燥制得的香精较稀疏。

2.2.2 不同干燥方式下海鲜香精的物理特性比较

图 3 为 3 种干燥方式制得香精的堆积密度与溶解性对比。由图 3a 中可以看出，采用 3 种不同的干燥方法制得的香精粉体堆积密度由大到小依次为喷雾干燥 > 超声波喷雾-冷冻干燥 > 真空冷冻干燥。其中真空冷冻干燥制得香精的粉体堆积密度最小，其原因可能是样品经真空冷冻干燥冻结建立了稳固的固体基架，且脱水后不容易发生改变，得到的粉体疏松多孔，因此堆积密度较小。而喷雾干燥制得的香精粉体堆积密度最大，其原因可能是喷雾干燥制得的香精是形状均匀、平滑无缝隙的球型颗粒状（图 2），排列紧密，因此堆积密度较大。由图 3b 可以看出 3 种干燥方式制备的香精粉完全溶解所需的时间为：喷雾干燥 > 真空冷冻干燥 > 超声波喷雾-冷冻干燥。样品完全溶解所需的时间越短，则该样品的溶解性最好。因此三种干燥方式制得的香精粉的溶解性为：超声波喷雾-冷冻干燥 > 真空冷冻干燥 > 喷雾干燥。超声波喷雾-冷冻干燥制得的香精粉溶解性最好，其原因可能是超声波喷雾-冷冻干燥是在低温环境下，通过雾化和瞬时冻结使液体样品变为细腻、呈大颗粒状、空隙较大且分布均匀的粉体（图 2），因此溶解性最好。

图 4 为不同干燥方式粉体色差对比。从图 4a 色差分析来看，3 种干燥方式的粉体色差均小于原样品，且超声波喷雾-冷冻干燥 < 喷雾干燥 < 真空冷冻干燥，说明真空冷冻干燥粉体能更好地保持物料原色。从图 4b 偏红度上来看，超声波喷雾-冷冻干燥与真空冷冻干燥的偏红程度与未干燥的香精较为接近，喷雾干燥的粉体偏红度最高。从图 4c 偏黄度上来看，超声波喷雾-冷冻干燥和真空冷冻干燥与原样品都较为接近，喷雾干燥的样品偏黄度大于原样品。从图 4d 整体色差来

看, 3种干燥方式的样品色差相差不大, 超声波喷雾-冷冻干燥更接近于原样品颜色。综上, 在3种干燥方

式中超声波喷雾-冷冻干燥粉体更好, 更具有产业应用优势。

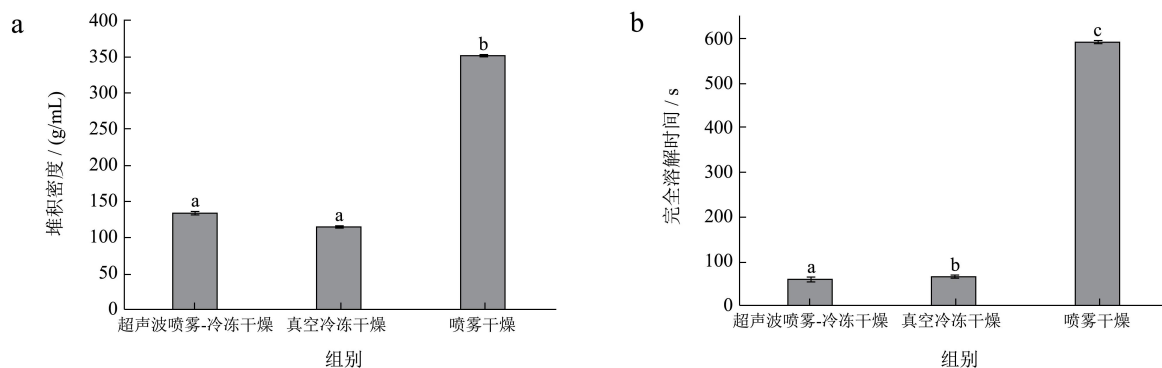


图3 不同干燥方式对香精粉体物理特性的影响

Fig.3 Effects of different drying methods on physical properties of essence powder

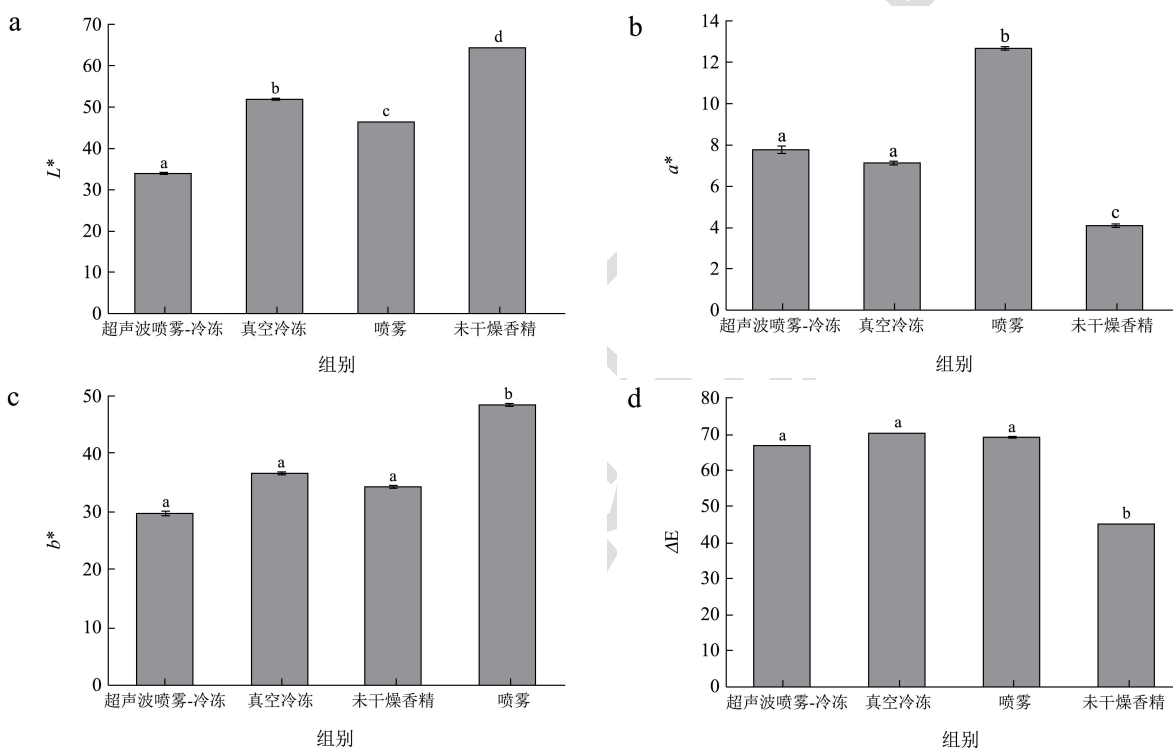


图4 不同干燥方式对香精粉体色差的影响

Fig.4 Effect of different drying methods on chromatic aberration of essence powder

2.2.3 SPME-GC-MS 测定结果

由表4可知, 四种样品中共测得挥发性物质28种, 包括醛类9种、醇类5种、吡嗪1种、呋喃2种、酯类3种、酮类2种、其他6种。由此可以看出, 醛、醇是香精中主要的挥发性风味物质。香精原液中共检测出19种挥发性风味物质, 总量为: 101.61 μg/mL; 真空冷冻干燥样品中共检测出19种挥发性风味物质, 总量为28.09 μg/mL; 喷雾干燥样品中共检测出21种挥发性风味物质, 总量为62.37 μg/mL; 超声波喷雾-

冷冻干燥样品中共检测出16种挥发性风味物质, 总量为39.09 μg/mL。醇类物质中的不饱和醇类阈值低, 具有类金属、蘑菇香气^[27]。醛类化合物主要是由脂质的自动氧化产生的, 酮类化合物主要是由不饱和脂肪酸的热氧化或降解产生的。酯类物质是食品香气的主要组成成分, 短链脂肪酸形成的酯有水果香味, 长链脂肪酸形成的酯有轻微油脂味^[19]。吡嗪类物质的形成是氨基核进攻羰基并发生加成和脱水反应的结果, 一般具有坚果、烧烤等风味特征^[28]。

表4 不同干燥方式香精的挥发性化合物 SPME-GC-MS 结果

Table 4 Results of volatile compounds SPME-GC-MS in different drying methods

化合物种类	序号	保留时间/min	化合物英文名称	中文名称	质量浓度/($\mu\text{g/mL}$)			
					香精原液	真空冷冻干燥	喷雾干燥	超声波喷雾-冷冻干燥
醛类	1	7.26	Heptanal	庚醛	1.48 \pm 0.13	0.59 \pm 0.15	1.38 \pm 0.09	0.38 \pm 0.11
	2	7.43	Methional	甲硫基丙醛	-	0.72 \pm 0.03	3.81 \pm 0.22	0.56 \pm 0.13
	3	9.04	Benzaldehyde	苯甲醛	23.35 \pm 0.55	3.37 \pm 0.17	11.49 \pm 0.74	6.55 \pm 1.98
	4	11.65	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	1.87 \pm 0.01	2.30 \pm 0.29	11.25 \pm 0.79	-
	5	13.53	Nonanal	壬醛	1.65 \pm 0.25	1.02 \pm 0.16	1.69 \pm 0.82	0.70 \pm 0.52
	6	15.29	4-ethyl-Benzaldehyde	4-乙基苯甲醛	0.58 \pm 0.07	-	-	0.42 \pm 0.10
	7	16.35	2,6,6-trimethyl-1,3-Cyclohexadiene-1-carboxaldehyde	2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛	0.72 \pm 0.04	0.18 \pm 0.00	1.53 \pm 0.14	-
	8	23.47	α -(2-methylpropylidene)-Benzeneacetaldehyde	α -(2-甲基亚丙基)苯乙醛	-	-	1.60 \pm 0.24	-
	9	24.08	5-Methyl-2-phenyl-2-hexenal	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛	-	-	4.30 \pm 5.28	-
醇类	10	9.41	1-Heptanol	正庚醇	0.73 \pm 0.22	-	-	0.48 \pm 0.14
	11	11.22	2-ethyl-1-Hexanol	2-乙基己醇	5.58 \pm 0.23	10.16 \pm 0.71	0.35 \pm 0.05	13.23 \pm 3.95
	12	13.62	3,4-Dimethylcyclohexanol	3,4-二甲基环己醇	0.60 \pm 0.03	-	-	-
	13	19.09	(-)-Myrtenol	桃金娘烯醇	3.86 \pm 0.79	0.24 \pm 0.02	1.71 \pm 0.54	1.18 \pm 0.31
	14	23.65	1-Dodecanol	1-十二醇	8.79 \pm 0.51	3.62 \pm 0.66	4.10 \pm 0.63	3.24 \pm 0.23
吡嗪	15	19.57	5-butyl-2,3-dimethyl-Pyrazine	5-丁基-2,3-二甲基吡嗪	-	-	3.10 \pm 0.26	-
呋喃	16	10.04	2-pentyl-Furan	2-正戊基呋喃	4.72 \pm 1.43	0.12 \pm 0.03	0.62 \pm 0.13	0.58 \pm 0.06
	17	10.35	trans-2-(2-Pentenyl)furan	反-2-(2-戊烯)呋喃	18.02 \pm 4.69	1.16 \pm 0.12	2.91 \pm 0.10	2.23 \pm 0.26
酯类	18	32.42	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	邻苯二甲酸二异丁酯	-	0.27 \pm 0.01	3.78 \pm 0.47	-
	19	34.26	Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	-	0.47 \pm 0.02	0.66 \pm 0.09	-
	20	41.92	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	己二酸二(2-乙基己基)酯	-	0.37 \pm 0.11	-	-
酮类	21	13.20	3,5-Octadien-2-one	3,5-辛二烯-2-酮	2.36 \pm 0.02	-	0.44 \pm 0.08	-
	22	20.28	6-methyl-3-(1-methylethyl)-7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-one	6-甲基-3-(1-甲基乙基)-7-恶唑环[4.1.0]庚烷-2-酮	3.44 \pm 0.42	0.58 \pm 0.11	2.47 \pm 0.68	1.43 \pm 0.23
其他	23	9.50	1-Decene	正癸烯	1.22 \pm 0.16	0.21 \pm 0.02	-	0.65 \pm 0.16
	24	12.00	4-Methyl-1-(1-methylethenyl)-cyclohexene	4-甲基-1-(1-甲基乙烯基)-环己烯	0.27 \pm 0.02	0.09 \pm 0.01	-	1.78 \pm 0.58
	25	14.57	Benzyl nitrile	苄腈	20.68 \pm 1.19	2.34 \pm 0.49	-	5.02 \pm 1.80
	26	18.30	3-Dodecyne	3-十二炔	1.69 \pm 0.05	0.28 \pm 0.05	0.69 \pm 0.06	0.66 \pm 0.21
	27	20.16	Mequinol	对甲氧酚	-	-	3.01 \pm 0.64	-
	28	22.05	2,4,6-trimethyl- Benzenamine	2,4,6-三甲基-苯胺	-	-	1.48 \pm 0.29	-
总计					101.61 \pm 10.81	28.09 \pm 3.16	62.37 \pm 12.34	39.09 \pm 10.77

注：“-”表示未检测到。

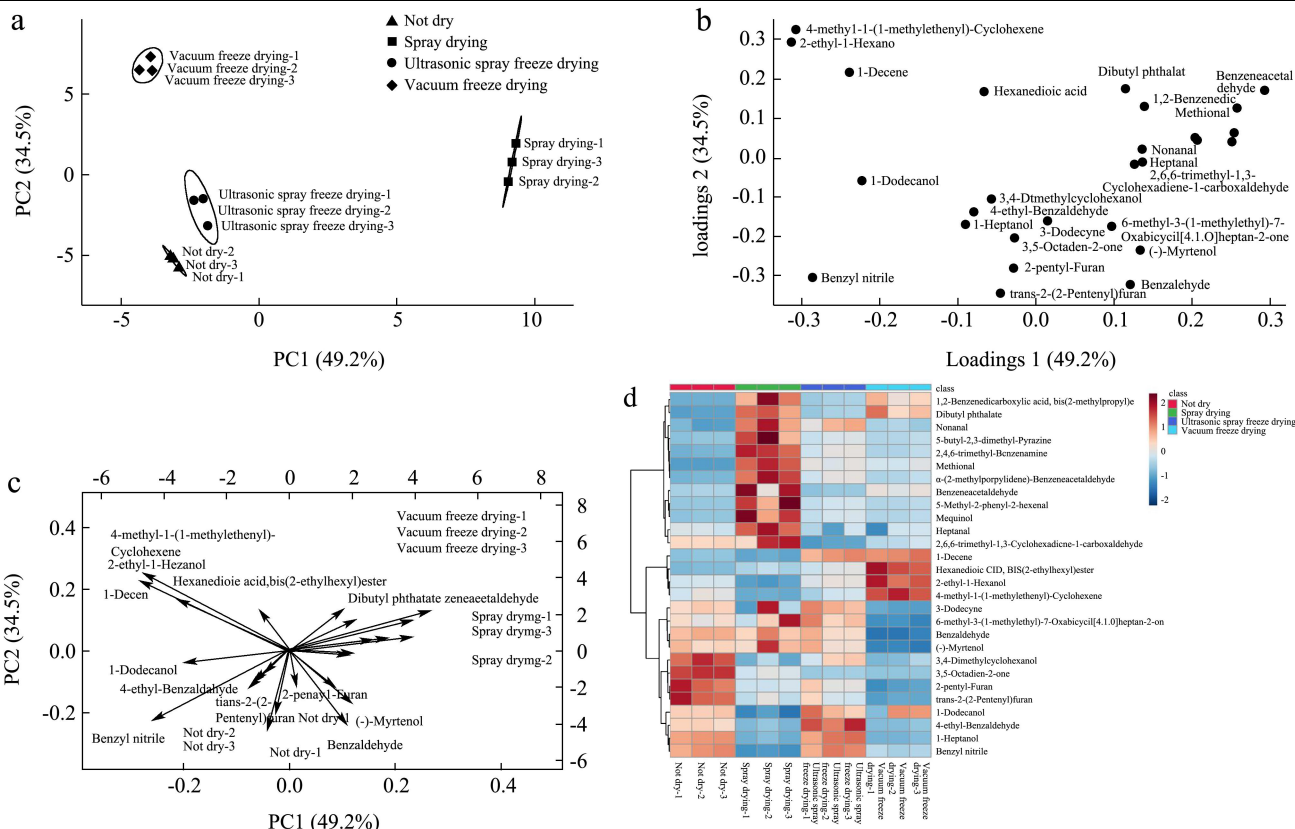


图5 不同干燥方式制得的香精粉体中挥发性化合物分析图

Fig.5 Analysis diagram of volatile compounds in essence powder prepared by different drying methods

注：a：得分图；b：载荷图；c：双标图；d：热图。Not dry 未干燥；Spray drying 喷雾干燥；Ultrasonic spray freeze drying 超声喷雾-冷冻干燥；Vacuum freeze drying 真空冷冻干燥。

图 5a~5d 是以最小偏二乘判别和聚类分析表明使用不同干燥方式制备海鲜香精中挥发性化合物的分析图。从图 5a 的得分图来看，组分 1 和组分 2 的贡献率分别为 49.2%和 34.5%，总贡献率为 83.7%，表明 2 个组分能够反应原始数据的信息。其中喷雾干燥制得的香精分布在第一、四象限，真空冷冻干燥制得的香精分布在第二象限，未干燥香精和超声波喷雾-冷冻干燥制得的香精分布在第三象限，4 组样品在挥发性成分上有一定差异。其中超声波喷雾-冷冻干燥与未干燥香精在同一象限且位置接近，这表明二者中的挥发性化合物最为相似。图 5b 载荷图表示不同干燥方式制得的香精中挥发性化合物的分布信息。由图 5b、5c 可知，超声波喷雾-冷冻干燥中的挥发性化合物与原香精重合最多，其中 4-乙基苯甲醛、1-十二醇、3,4-二甲基环己醇、正庚醇、环己醇、3,5-辛二烯-2-酮与超声波喷雾-冷冻干燥香精有显著相关性；2-戊基呋喃、反-2-(2-戊烯)呋喃、苄腈与未干燥原香精有显著相关性。其中 2-戊基呋喃是具有果香、清香的化合物^[29]。4-甲基-1-(1-甲基乙烯基)-环己烯、2-乙基己醇与真空冷冻干燥香精有显著相关性；苯乙醛、甲硫基丙醛、2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-甲醛、邻苯二甲酸二异丁酯与喷雾干燥香

精有显著相关性。由图 5d 可以看出，超声波喷雾-冷冻干燥相较于其他两种干燥方式，和原香精溶液中的挥发性物质重合的种类数最多且含量更接近。而真空冷冻干燥制得的香精中挥发性物质与原香精相比产生了不同的气味化合物，而且与原香精中相同的化合物含量比超声波喷雾-冷冻干燥方式少。喷雾干燥方式制得的香精粉体由于经过高温，又产生了新的挥发性化合物，气味与原香精相比发生了明显变化。因此综合来看，超声波喷雾-冷冻干燥方式制得的香精粉体效果最好。

3 结论

本研究以贻贝酶解物为原料，通过单因素及正交试验得到美拉德反应的最佳工艺条件为：木糖 5wt%，反应时间 90 min，反应温度 100 ℃，所得海鲜香精风味好，且有浓郁海鲜风味。通过香精粉的物理特性和微观结构对 3 种干燥方式（超声波喷雾-冷冻干燥、真空冷冻干燥和喷雾干燥）进行对比，显示出超声波喷雾-冷冻干燥制得的香精粉优于其他两种干燥方式制得的香精粉，其粉体细腻、分散均匀、呈大颗粒状、颜色淡黄、堆积密度小、溶解性好且色差与香精原液

最为接近。通过 SPME-GC-MS 法测定香精中的挥发性风味物质,共检测出 28 种挥发性物质,主要包括醛、醇、吡嗪、呋喃、酯、酮等。通过最小二乘判别和聚类分析发现,3 种干燥方式制得的香精中挥发性成分差异显著,超声波喷雾-冷冻干燥制得的香精粉质细腻且风味最接近香精原液。本研究可为贻贝的深加工和高值化利用提供一定的理论参考。

参考文献

- [1] 农业部渔业局编制.中国渔业统计年鉴.2021[M].中国农业出版社,2021
- [2] 郭玉华,李钰金,吴新颖.贻贝食品的研究进展[J].肉类研究,2009,5:84-87
- [3] Dong Z Y, Liu W, Zhou Y J, et al. Effects of ultrasonic treatment on Maillard reaction and product characteristics of enzymatic hydrolysate derived from mussel meat [J]. Journal of Food Process Engineering, 2019, 42(6): e13206.1-e13206.11
- [4] 沈建,林蔚,郁蔚文,等.我国贝类加工现状与发展前景[J].中国水产,2008,3:73-75
- [5] 张亮.紫贻贝风味及其即食产品的研究[D].宁波:宁波大学,2013
- [6] Brousseau-Fournier C, Côté C, Pharand P, et al. Effects of various illicit drugs on immune capacity of blue mussel (*Mytilus edulis*) [J]. Journal of Xenobiotics, 2016, 5(2)
- [7] 李炜.酵母精在热加工肉类香精中的应用[J].中外食品,2004,12:52-54
- [8] 邢贲鹏,孙申宇,黄卉,等.美拉德反应改良罗非鱼加工副产物熬煮液风味的研究[J].食品与发酵工业,2022,5:165-172
- [9] 于德阳,马俪珍.基于鲢鱼头/鱼排制备美拉德反应物的研究[J].肉类研究,2021,35(6):10-14
- [10] Parisi S, Luo W. Maillard Reaction in Processed Foods-Reaction Mechanisms [M]. 2018
- [11] 郑美华,高然,李玉霜,等.虾蟹漂烫汁酶解液美拉德反应工艺优化及其挥发性物质分析[J].食品工业科技,2020,41(16):10
- [12] 高然,李艳华,孙欣,等.美拉德反应制备美味牛肝菌风味基料的工艺研究[J].食品研究与开发,2021,42(20):86-91
- [13] 张翼鹏,段焰青,张晓燕,等.美拉德反应及其产物在食品改性中的应用研究进展[J].食品研究与开发,2021,42(11):175-182
- [14] 宋亚琴.功能性贻贝调味料的制备工艺研究[D].舟山:浙江海洋大学,2019
- [15] 陈启航,方旭波,陈小娥,等.鲑鱼蒸煮液美拉德反应优化及氨基酸分析[J].核农学报,2021,35(3):651-659
- [16] 付露莹,原双进,陈浩,等.喷雾干燥与真空冷冻干燥对核桃粕红枣复合粉品质的影响[J].食品与机械,2019,35(1):204-208
- [17] 李明娟,张雅媛,游向荣,等.不同干燥技术对核桃粕蛋白粉品质特性及微观结构的影响[J].食品科学,2021,42(5):7
- [18] Zhang L, Qiao Y, Wang C, et al. Effects of freeze vacuum drying combined with hot air drying on the sensory quality, active components, moisture mobility, odors, and microstructure of kiwifruits [J]. Journal of Food Quality, 2019, 2019: 1-11
- [19] 刘雨曦,薛佳,傅宝尚,等.超声波喷雾-冷冻干燥与传统干燥技术制备高汤粉体的比较[J].食品科学,2020,41(11):7
- [20] 王智勇.以美拉德反应产物为香基的海鲜调味品研究[D].儋州:华南热带农业大学,2002
- [21] 郑旭,薛佳,张玉莹,等.超声喷雾-冷冻干燥制备高汤微胶囊粉体工艺优化[J].大连工业大学学报,2020,39(6):6
- [22] Hou L, Xie J, Zhao J, et al. Roles of different initial Maillard intermediates and pathways in meat flavor formation for cysteine-xylose-glycine model reaction systems [J]. Food Chemistry, 2017, 232(OCT.1): 135-144
- [23] Starowicz M, Zieliński H. How Maillard reaction influences sensorial properties (color, flavor and texture) of food products? [J]. Food Reviews International, 2019, 35(5/8): 707-725
- [24] 母运龙,柯欢,郭添荣,等.肉味香精的制备及其风味形成机理的研究进展[J].中国调味品,2021,46(10):188-192
- [25] Sonner C, Maa Y F, Lee G. Spray-freeze-drying for protein powder preparation: Particle characterization and a case study with trypsinogen stability [J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2002, 91(10): 2122-2139
- [26] Leuenberger H, Plitzko M, Puchkov M. Spray freeze drying in a fluidized bed at normal and low pressure [J]. Drying Technology, 2006, 24(6): 711-719
- [27] 于丛丛,王玥,金俊,等.顶空固相微萃取-气质联用测定3种食用植物油中香精的挥发性成分[J].粮油食品科技,2017,25(2):6
- [28] 王宣静,刘远上,刘绍华,等.枫槭叶发酵液为原料美拉德反应制备食用香精[J].中国食品添加剂,2021,32(5):10
- [29] 刘绍华,姜宇,冉盼盼,等.产香酵母发酵结合美拉德反应以葫芦巴为原料制备烟用香料[J].南昌大学学报:工科版,2018,40(1):8