

# 固相萃取整体捕集剂-气相色谱-质谱联用技术分析 中华绒螯蟹性腺中挥发性成分

顾赛麒, 吴浩, 张晶晶, 王锡昌

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

**摘要:** 阳澄湖所产的中华绒螯蟹风味优良, 为我国传统名贵水产品, 深受消费者喜爱。采用新型材料-固相萃取整体捕集剂(MonoTrap)作为吸附剂, 在优化吸附剂种类、吸附剂个数、萃取温度和萃取时间的基础上, 对阳澄湖中华绒螯蟹性腺中的挥发性成分进行了捕集, 并结合气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对捕集的挥发性成分进行分离鉴定。结果表明, 采用7个MonoTrap RCC18、萃取温度为100℃、萃取时间为50 min时萃取效果最佳, 以此条件可从阳澄湖中华绒螯蟹性腺中鉴定得到七大类55种挥发性成分。查阅各挥发物的阈值并计算其气味活性值后, 从55种挥发物中筛选得到了22种重要的“活性气味物质”, 其中2,4-癸二烯醛、三甲胺、癸醛这3种物质对性腺样品的整体风味贡献最为显著。固相萃取整体捕集剂法对挥发性化合物吸附效率高, 是一种优良的食品风味分析方法。

**关键词:** 中华绒螯蟹; 性腺; 固相萃取整体捕集剂; 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS); 气味活性值(OAV)

**文章编号:** 1673-9078(2013)12-3019-3025

## Analysis of Volatile Components in Gonad of *Eriocheir sinensis* by Monolithic Material Sorptive Extraction Coupled with Gas Chromatography and Mass Spectrometry

GU Sai-qi, WU Hao, ZHANG Jing-jing, WANG Xi-chang

(College of Food Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

**Abstract:** *Eriocheir sinensis* farmed in Yangcheng Lake is a valuable traditional aquatic product and quite welcomed by Chinese consumers due to its outstanding flavor. In this study, a new type of material (MonoTrap) was applied as the adsorbent to extract the volatile compounds in gonad of *Eriocheir sinensis*. The volatile compounds were then isolated and identified by GC-MS. The optimal extraction conditions were using seven MonoTrap RCC18 at 100℃ for 50 minutes. 55 volatiles that could be divided into seven classes were finally detected under the forementioned conditions. Odor activity values (OAV) of all 55 volatiles were calculated according to their odor thresholds and 22 aroma-active compounds (AACs) were further selected. Among the AACs, 2,4-decadienal, trimethylamine and decanal mainly contributed to integral aroma profile of the gonad sample. Monolithic Material Sorptive Extraction (MMSE) is considered as an excellent method for food flavor analysis because of its high efficiency of volatile compounds absorption.

**Key words:** *Eriocheir sinensis*; gonad; MonoTrap; gas chromatography-mass spectrometry; odor active value

中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis*)俗称大闸蟹, 为中国传统名贵水产品, 以苏州市阳澄湖所产最为闻名, 主要有三大可食部位: 肌肉、肝胰脏(俗称“蟹

收稿日期: 2013-08-21

基金项目: 上海市中华绒螯蟹产业技术体系建设项目(D-8003-10-0208); 上海市教委“食品质量与安全”重点学科建设项目(J50704); 上海海洋大学优秀研究生论文培育计划项目(B-9600-10-0003-3)

作者简介: 顾赛麒(1984-), 男, 博士, 研究方向为食品营养与风味

通讯作者: 王锡昌(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为食品营养与安全

黄”)和性腺(俗称“蟹膏”)。其中, 性腺的营养价值最高, 风味最好。俗语说“九雌十雄”, 意指农历九月与十月分别是雌蟹与雄蟹性腺最为饱满的时期, 食用品质最佳, 可见性腺对大闸蟹整体风味的重要性。目前, 国内外一些专家学者已对中华绒螯蟹性腺中的挥发性成分进行了报道<sup>[1-3]</sup>, 但所用前处理方法多集中在同时蒸馏萃取(SDE)和固相微萃取(SPME)两种传统方法上, 且未对各项试验参数进行优化, 故可能会造成某些风味成分的缺失。

目前, 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)作为一

常规手段已广泛应用于食品中挥发性成分的检测。但由于各类食品有其自身特点,需采用不同的前处理方法,常见的有以下三类:①采集顶空气体进样:如直接顶空法(HS)<sup>[4]</sup>等;②采用溶剂萃取挥发性成分后进样:如溶剂萃取法(SE)<sup>[5]</sup>、同时蒸馏萃取法(SDE)<sup>[6]</sup>等;③采用吸附材料吸附挥发性成分后进行热脱附进样:如固相微萃取法(SPME)<sup>[7]</sup>、搅拌棒吸附萃取法(SBSE)<sup>[8]</sup>等。第一类方法未对挥发性成分进行有效富集,检测效果较差;第二类方法由于引入了溶剂而容易造成试验结果“失真”;第三类方法既能实现对挥发性成分的有效富集,同时又未引入溶剂,故越来越受到研究者的青睐。

现阶段,根据吸附材料性质的不同可将吸附剂分为无机吸附剂和有机多孔聚合物吸附剂两大类<sup>[9]</sup>。其中无机吸附剂主要包括活性炭、石墨化碳黑以及碳分子筛等;有机多孔聚合物吸附剂主要有 Tenax、PoraPak、Chromosorb 以及 Amberlite 等。固相萃取整体捕集剂(MonoTrap)是集硅胶、活性炭和 ODS 等材料为一体的高交联性新型吸附剂,可用于极性和非极性以及高沸点和低沸点化合物的萃取,可将这种吸附模式称之为 Monolithic Material Sorptive Extraction (MMSE),类似于固相微萃取(SPME)和搅拌棒吸附萃取(SBSE)。与传统吸附方式不同的是, MonoTrap 具有更大的孔径和比表面积,对气体样品的吸附效率相对较高。日本 GL 科学实验室已将 MMSE 法应用于植物、咖啡、芝麻油、乳制品等的香气成分的提取<sup>[10]</sup>。

本文采用固相萃取整体捕集剂(MonoTrap)作为挥发性成分的吸附介质,结合二级热脱附技术,在优化各项试验参数的基础上利用 GC-MS 对阳澄湖中华绒螯蟹性腺中的挥发性成分进行了研究,期望能够为今后进一步探明其形成风味形成机理提供一定理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

中华绒螯蟹:一级雄性活蟹(规格为 152.0~167.0 g/只,共 20 只),2012 年 11 月上旬购自苏州市阳澄湖某中华绒螯蟹养殖基地。活蟹捕捞后立即用麻绳扎紧(防止其剧烈挣扎造成营养物质消耗),置于底部铺冰的泡沫箱内,迅速运回实验室。

固相萃取整体捕集剂 MonoTrap RGC18 和 MonoTrap RCC18(下文分别以 MT<sub>RGC18</sub> 和 MT<sub>RCC18</sub> 表示),规格 2.9 mm×5 mm,孔径 1 mm,日本 GL sciences 公司;C<sub>6</sub>~C<sub>40</sub> 正构烷烃标准品(货号:

46827-U),西格玛奥德里奇公司;2,4,6-三甲基吡啶标准品(货号:27690),西格玛奥德里奇公司;7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;热脱附器(TDU)、多功能进样器(MPS)、具有 PTV 的冷却型进样口(CIS)、玻璃衬管,德国 Gerstel 公司;超低温冰箱,艾本德(上海)国际贸易有限公司;SW-CJ-1CU 双人单面超净工作台,上海松泰净化科技有限公司。

### 1.2 样品前处理

参照顾赛麒等<sup>[1]</sup>的方法并稍做修改。洗去中华绒螯蟹体表污垢并用毛巾擦拭干净,放入不锈钢蒸锅内蒸制 30 min。取出蒸熟蟹样,冷却至室温,打开头胸甲,手工剥离其性腺,用经消毒处理(刀片于火焰灼烧 10 s 后,紫外辐照 30 min)的绞肉机将其粉碎,封装于铝箔袋中,于 -80 °C 超低温冰箱中贮存。

### 1.3 萃取方法

样品于 4 °C 下解冻,取 5.00±0.01 g 解冻后样品装于 20 mL 顶空瓶内。将一定个数(1、3、5、7、9 个)的空心圆柱体吸附介质(MT<sub>RCC18</sub> 或 MT<sub>RGC18</sub>)用固定装置相连后,放入顶空瓶中,使其始终位于样品上方。将顶空瓶于一定温度下(60、80、100 °C)萃取一段时间(30、40、50、60 min),使其对蟹样性腺中的挥发性成分萃取完全。待萃取完毕后,将吸附介质(MT<sub>RCC18</sub> 或 MT<sub>RGC18</sub>)与固定装置分离,迅速装入热脱附管,由前处理平台(MPS)将其转移至热脱附器(TDU)中进行热脱附。

### 1.4 仪器参数

TDU 条件:不分流模式,起始温度 60 °C,以 180 °C/min 升至 240 °C,保留 6 min。CIS 条件:液氮制冷,起始温度 -40 °C,平衡 30 s,以 12 °C/s 升至 270 °C,保留 15 min。色谱柱条件:DB-5MS 弹性毛细管柱(60 m×0.32 mm×1 μm),不分流模式。起始温度 40 °C,以 5 °C/min 升至 100 °C,以 2 °C/min 升至 180 °C,以 5 °C/min 升至 240 °C,保留 5 min。载气为氦气,流量 1.2 mL/min,汽化室温度 240 °C。质谱条件:电子轰击离子源,电子能量 70 eV,离子源温度 200 °C,传输线温度 280 °C,质量扫描范围 m/z 35~450。

### 1.5 数据处理

#### 1.5.1 定性方法

挥发性成分通过 NIST 2008 和 Wiley 谱库进行定

性,仅报道正反匹配度均大于800(最大值为1000)的结果,并同时计算其保留指数(RI),保留指数计算公式如下:  $RI=100 \times \{ [R_{t(x)} - R_{t(n)}] / [R_{t(n+1)} - R_{t(n)}] + n \}$ , 其中  $R_{t(x)}$ 、 $R_{t(n)}$ 及  $R_{t(n+1)}$ 分别为待测挥发性成分、含 n 个碳原子正构烷烃及 n+1 个碳原子正构烷烃的保留时间。

### 1.5.2 定量方法

定量方法<sup>[11]</sup>:将 2 μL 原始浓度为 1000 mg/g 的内标物 2,4,6-三甲基吡啶(TMP)加入 5 g 性腺样品中,通过计算待测挥发物与 TMP 峰面积之比求得绝对浓度(假定各挥发物的绝对校正因子为 1.0),计算公式:

$$\text{浓度}(ng/g) = \frac{\text{峰面积比例}(\text{挥发物}/\text{TMP}) \times 2\mu\text{g}(\text{TMP})}{5\text{g}(\text{性腺样品})} \times 10^3$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂种类对萃取效果的影响

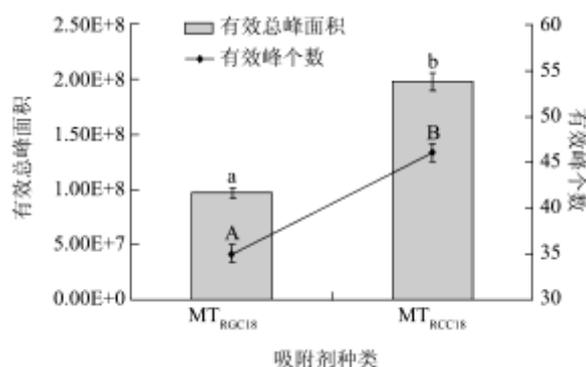


图1 采用不同吸附剂种类的阳澄湖中华绒螯蟹性腺挥发性成分检测结果

Fig.1 Volatile components in gonad of *E. sinensis* using different types of adsorbent

分别采用 1 个  $MT_{RGC18}$  和 1 个  $MT_{RCC18}$ , 在 100 °C 下对性腺样品萃取 50 min, 以“有效总峰面积”和“有效峰个数”两项指标来评价吸附剂种类对萃取效果的影响, 结果见图 1。所有试验均采用 3 个平行样, 并以单因素方差分析法检验不同样本间有无显著性差异 ( $P < 0.05$ ), 下同。

由图 1 可见, 无论是“有效总峰面积”还是“有效峰个数”, 均是  $MT_{RCC18}$  显著优于  $MT_{RGC18}$ , 表明  $MT_{RCC18}$  的吸附效果较好。 $MT_{RCC18}$  材质为活性炭硅胶键合 ODS, 活性炭是用烟煤、褐煤、果壳或木屑等原料经炭化、活化制成的黑色多孔颗粒, 由微晶炭和无定型炭构成, 含有数量不等的灰分, 其最大特点是具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积, 对极性与非极性化合物均能较好的吸附; 而  $MT_{RGC18}$  材质为石墨硅胶键合 ODS, 对中等极性化合物的吸附效果较好, 故较宜采用  $MT_{RCC18}$  对性腺样品中的挥发性成分进行萃

取。

### 2.2 MonoTrap 个数对萃取效果的影响

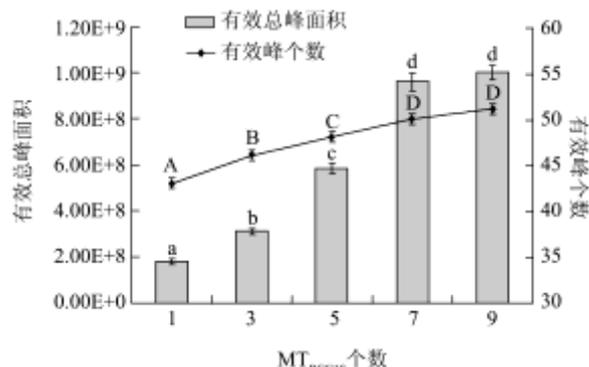


图2 采用不同吸附剂个数的阳澄湖中华绒螯蟹性腺挥发性成分检测结果

Fig.2 Volatile components in gonad of *E. sinensis* using different numbers of adsorbent

由 2.1 可知,  $MT_{RCC18}$  的萃取效果优于  $MT_{RGC18}$ , 故评价 MonoTrap 个数对萃取效果的影响时采用  $MT_{RCC18}$  作为吸附材料。依次在衬管中分别放入 1、3、5、7、9 个  $MT_{RCC18}$ , 于 100 °C 下对性腺样品萃取 50 min, 所得结果见图 2。由图 2 可知, 当  $MT_{RCC18}$  的个数小于 7 个时, 无论是“有效总峰面积”还是“有效峰个数”, 均随着 MonoTrap 个数的增多而显著增加; 当  $MT_{RCC18}$  的个数大于或等于 7 个时, 递增趋势趋于平缓, 采用 7 个与采用 9 个  $MT_{RCC18}$  所得的“有效总峰面积”及“有效峰个数”无显著性差异, 均能实现对性腺样品中挥发性成分的充分萃取。综合上述分析, 从经济角度考虑, 萃取时选用 7 个  $MT_{RCC18}$  为宜。

### 2.3 萃取温度对萃取效果的影响

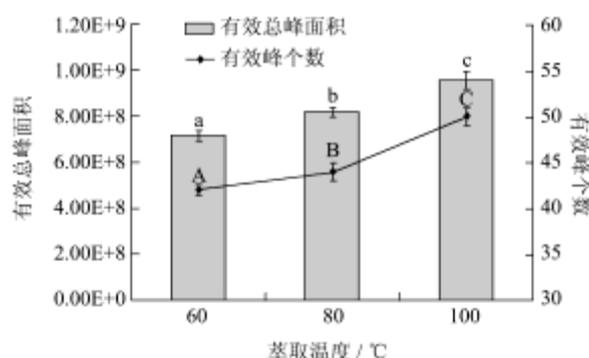


图3 采用不同萃取温度的阳澄湖中华绒螯蟹性腺挥发性成分检测结果

Fig.3 Volatile components in gonad of *E. sinensis* using different extraction temperatures

选取 7 个  $MT_{RCC18}$ , 分别于 60、80、100 °C 三个温度下, 萃取性腺样品 50 min, 所得结果见图 3。由

图3可知,随着萃取温度的升高,无论是“有效总峰面积”还是“有效峰个数”均呈显著增加的趋势。分析原因可能如下:①高温更有利于性腺样品中挥发性成分的释放;②高温可使性腺样品中的脂质发生热降解等反应,有利于新的风味物质的形成。此外,消费者在烹饪蟹样时,一般采用隔水蒸制或水煮等方式(此时蟹样所处外部环境温度接近100℃),故本试验中采用100℃的萃取温度较宜。

#### 2.4 萃取时间对萃取效果的影响

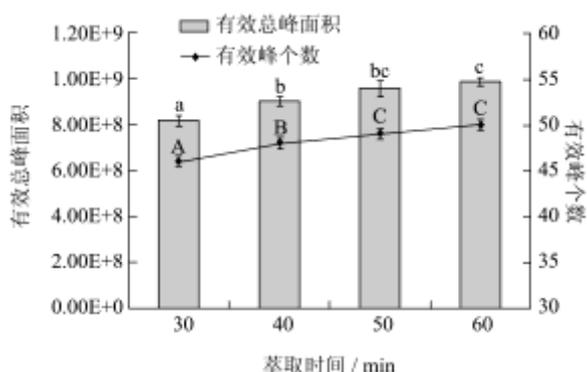


图4 采用不同萃取时间的阳澄湖中华绒螯蟹性腺挥发性成分检测结果

Fig.4 Volatile components in gonad of *E. sinensis* using different extraction periods

选取7个MT<sub>RCC18</sub>,于100℃下分别对性腺样品萃取30、40、50、60min,所得结果见图4。由图4可知,随着萃取时间的延长,无论是“有效总峰面积”还是“有效峰个数”均呈增长趋势,但将50min与60min相比,上述两项指标并无显著性差异,表明50min时7个MT<sub>RCC18</sub>已基本对性腺样品中的挥发性成分萃取完全,故从经济角度考虑,本试验中选取50min的萃取时间较宜。

#### 2.5 阳澄湖中华绒螯蟹性腺中挥发性成分分析

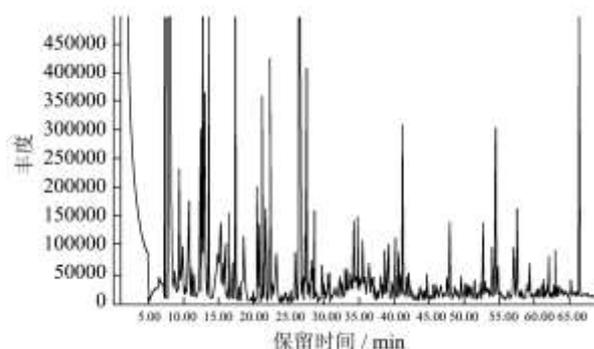


图5 采用优化条件得到的阳澄湖中华绒螯蟹性腺挥发性成分的总离子图

Fig.5 Total ion chromatogram of volatile compounds in gonad of *E. sinensis* by optimal experimental conditions

图5为采用优化条件得到的阳澄湖中华绒螯蟹性腺挥发性成分的总离子图,具体参数为:吸附剂种类为MT<sub>RCC18</sub>,吸附剂个数为7个,萃取温度为100℃,萃取时间为50min。据此条件可从阳澄湖中华绒螯蟹性腺中鉴定得到七大类总计55种挥发性成分(详见表1):其中醛类15种,酮类6种,醇类3种,芳香类6种,呋喃类5种,烃类15种、其他类5种。Gu等<sup>[2]</sup>采用SPME-GC-MS法从熟制阳澄湖中华绒螯蟹性腺中鉴定得到了45种挥发性成分,其中共有3-甲基丁醛等29种成分在本次试验中也被检测得到。张娜等<sup>[2]</sup>采用SPME-GC-MS法从生鲜阳澄湖中华绒螯蟹性腺中鉴定得到了31种挥发性成分,而其中仅有己醛、1-戊烯-3-醇和甲苯这3种物质在本次研究中被发现,表明生鲜及熟制的阳澄湖中华绒螯蟹性腺其整体风味存在显著差异。

表1 阳澄湖中华绒螯蟹性腺中挥发性成分表

Table 1 Volatile compounds in gonad of *E. sinensis*

峰号	代号	化合物名称	保留指数	特征离子	正/反匹配度	感官描述	阈值/(μg/kg)	浓度/(μg/kg)	OAV
醛类 Aldehy									
4	Q1	3-甲基丁醛	657	58	829/913	杏仁味,坚果味	1.1	181.04	164.58
5	Q2	2-甲基丁醛	666	57	837/851	坚果味	1	49.47	49.47
8	Q3	戊醛	700	58	843/896	水果味	9	134.5	14.94
10	Q4	2-甲基-2-丁烯醛	744	55	844/869	咖啡味	458.9	30.41	0.07
13	Q5	己醛	801	56	902/909	鱼腥味,青草味	4.5	335.75	74.61
14	Q6	2-己烯醛	853	55	841/853	苦味,杏仁味	19.2	15.39	0.8
15	Q7	2-甲烯基己醛	864	97	939/956	-	13.5	106.62	7.9

转下页

接上页

20	Q8	4-庚烯醛	901	55	828/855	脂肪味,奶油味	4.2	34	8.1
21	Q9	庚醛	903	70	880/934	鱼干味	2.8	135.24	48.3
25	Q10	苯甲醛	975	106	961/962	苦味,杏仁味	350	1902.1	5.43
30	Q11	辛醛	1005	57	846/957	脂肪味	0.7	37.74	53.91
31	Q12	2,4-庚烯醛	1015	81	856/901	脂肪味,鱼腥味	15.4	70.93	4.61
34	Q13	苯乙醛	1055	91	832/849	玫瑰香,水果味	4	50.99	12.75
44	Q14	癸醛	1208	57	831/871	青味,肥皂味	0.1	70.9	709
47	Q15	2,4-癸二烯醛	1326	81	875/940	油炸脂肪味	0.07	226.46	3235.14
小计								3381.54	4389.61
酮类									
18	T1	2-庚酮	890	58	887/902	蓝奶酪味	141	85.14	0.6
26	T2	6-甲基-5-庚烯-2-酮	983	108	816/912	甜味,水果味	50.2	34.92	0.7
27	T3	2-辛酮	990	58	905/937	苹果味,花香味	50.2	70.49	1.4
35	T4	苯乙酮	1080	105	827/921	刺激性气味	65	31.85	0.49
36	T5	2-壬酮	1091	58	820/884	蓝奶酪味	38.9	34.04	0.88
42	T6	2-癸酮	1192	55	866/925	-	7.94	52.4	6.6
小计								308.84	10.67
醇类									
7	A1	1-戊烯-3-醇	682	57	863/928	烧烤味,肉味	358.1	394.22	1.1
38	A2	2-乙基癸醇	1137	57	808/823	-	-	30.84	-
40	A3	2-丙基庚醇	1153	57	814/829	-	-	37.72	-
小计								462.78	1.1
芳香类									
6	P1	苯	671	78	955/974	特殊芳香味	3630	768.75	0.21
11	P2	甲苯	777	91	882/912	似苯的气味	1550	77.87	0.05
16	P3	乙苯	870	91	925/944	花香味	2205	77.24	0.04
17	P4	对二甲苯	878	91	951/955	天竺葵味,油味	450.23	255.39	0.57
22	P5	邻二甲苯	905	91	908/931	天竺葵味,油味	490	49.21	0.1
45	P6	萘	1214	128	829/910	樟脑球味	60	16.44	0.27
小计								1244.9	1.24
咪喃类									
9	F1	2-乙基咪喃	703	81	949/953	橡胶味	2.3	337.34	146.67
12	F2	2-丙基咪喃	793	81	806/893	-	-	39.78	-
19	F3	2-丁基咪喃	893	81	896/908	-	5	28.42	5.68
28	F4	2-戊基咪喃	993	81	950/955	青豆味	5.8	233.48	40.26
29	F5	2-(2-戊烯基)咪喃	1002	107	832/884	-	-	39.86	-
小计								678.88	192.61
烃类									
3	H1	己烷	601	57	846/900	-	-	120.64	-
33	H2	柠檬烯	1040	68	865/865	柑橘味	10	30.77	3.08
37	H3	十一烷	1100	57	845/883	刺激性气味	-	30.41	-
39	H4	4-乙基辛烷	1153	57	820/895	-	-	36.99	-
41	H5	3-甲基十一烷	1171	57	842/893	-	-	68.98	-

转下页

接上页

43	H6	十二烷	1200	57	927/935	刺激性气味	2040	176.04	0.09
46	H7	十三烷	1300	57	817/929	刺激性气味	2140	105.12	0.05
48	H8	3-甲基十三烷	1373	57	908/928	-	-	80.9	-
49	H9	7-十六烯	1393	55	897/900	-	-	52.99	-
50	H10	十四烷	1400	57	939/965	刺激性气味	-	169.27	-
51	H11	2,6,10-三甲基十二烷	1463	57	876/894	刺激性气味	-	101.17	-
52	H12	十五烷	1500	57	854/915	刺激性气味	-	22.89	-
53	H13	3-甲基十五烷	1574	57	866/911	-	-	31.15	-
54	H14	十六烷	1600	57	869/924	刺激性气味	-	35.23	-
55	H15	2,6,10,14-四甲基十五烷	1703	57	937/940	刺激性气味	-	532.55	-
小计								1595.1	3.21
-----									
其它类 Others(5)									
1	O1	三甲胺	<600	58	973/977	鱼腥味,辛辣味	2.4	3230.11	1345.88
2	O2	碘甲烷	<600	142	919/976	-	-	134.85	-
23	O3	2-乙基吡啶	910	106	820/834	青味	-	9.68	-
24	O4	2,5-二甲基吡嗪	917	108	876/926	青草味,烤香味	800	68.57	0.09
32	O5	2-乙酰基噻唑	1028	99	923/951	烤香味,爆米花味	10	42.94	4.29
小计								3486.15	1350.26
总计								11158.19	5948.7

注：表中各挥发物的阈值摘自外文文献或专业网站，阈值计算时均以去离子水为基质。

## 2.6 活性气味物质筛选及其产生途径分析

根据表 1 中所示的各挥发物的浓度值和阈值，可以进一步求得其“气味活性值 (Odor Activity Value, OAV)”，气味活性值 (OAV) 的定义为某挥发物其浓度值超过自身阈值的倍数，OAV 值 > 1 时可认为此挥发物活性较高，称其为“活性气味物质”。“活性气味物质”对样品的整体风味轮廓贡献显著，本研究从阳澄湖中华绒螯蟹性腺中筛选得到 22 种“活性气味物质”，其中醛类 13 种、酮类 2 种、醇类 1 种、呋喃类 3 种、烃类 1 种、其他类 2 种。其中 2,4-癸二烯醛、三甲胺、癸醛这 3 种挥发物 OAV 值均在 700 以上，对性腺样品的整体风味贡献最为显著。

通常认为饱和的直链醛有令人不快的刺激性气味，一般由多不饱和脂肪酸氧化生成，是食品中氧化风味的重要来源。本研究从中华绒螯蟹性腺中检测到了多种饱和直链醛，如己醛、庚醛、辛醛、和癸醛等，其常被认为是水产品土腥味的主要成分。据报道，己醛多次在中华绒螯蟹中被检测到，这可能也是造成淡水蟹腥味的原因之一<sup>[13]</sup>。苯甲醛被认为是肉香味的重要成分，具有令人愉快的坚果香，曾被鉴定为是小龙虾尾肉和消毒蟹肉中一种重要的风味挥发物<sup>[13]</sup>。3-甲基丁醛阈值较低，对蟹肉风味也可能有较大的贡献<sup>[2]</sup>。

酮类可能由多不饱和脂肪酸的热氧化及氨基酸降解产生。甲壳类水产品中的酮类物质拥有花香和果香气味，并且随着碳链的增加会给出更强的花香特征<sup>[13]</sup>。表 1 中 2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮和 2-癸酮这 4 种甲基酮的阈值均随着碳原子数的增加而降低，也印证了上述观点。本研究中共检测到了 5 种酮类化合物，其中 2-辛酮和 2-癸酮的 OAV 值大于 1，可认为是“活性气味物质”。

醇类可能由脂肪酸的二级氢过氧化物的分解、脂质氧化酶对脂肪酸的作用生成或由羰基化合物还原生成<sup>[14]</sup>。一般来说，醇类化合物一般阈值较高，对食品风味的贡献较小，除非以高浓度或不饱和形式存在。1-戊烯-3-醇一般由不饱和脂肪酸经自身氧化降解产生，有水果香味，在水产品中普遍存在，Gu 等人<sup>[2]</sup>之前也从中华绒螯蟹性腺中检测出了该成分。

芳香类化合物的阈值普遍较高，可由带苯环的氨基酸降解产生。本次试验共检出了萘等 6 种芳香类化合物。萘一般具有樟脑球的气味，在龙虾和螃蟹中也曾被检出，该成分被认为是螃蟹所生活的环境所造成的<sup>[15]</sup>。

呋喃类化合物是脂质或硫胺素热降解的产物，被发现存在于煮熟的或消毒的甲壳类动物肉中<sup>[13]</sup>，本研究中共检测到了 5 种呋喃类化合物，其中 3 种 OAV

值大于1,为“活性气味物质”。如2-乙基呋喃在稀溶液中被报道有甜的芳香,但可能也有焦香味。2-戊基呋喃在前人对虾、蟹的风味研究中也曾被鉴定到,据报道其对风味有一定的负面影响。2-戊基呋喃的阈值相对较低,具有蔬菜芳香,其可作为肉品脂质氧化的指示物,对肉品的整体风味作用巨大<sup>[12]</sup>。

含8~19个碳原子的烷烃广泛存在于甲壳类水产品中,可能是通过烷基自由基的脂质自氧化过程或类胡萝卜素的分解生成,具有较高的阈值,对食品整体气味贡献较小;而含支链的烷烃拥有一定的香气特征,例如在小龙虾废弃物中鉴定得到的2,6,10,14-四甲基十五烷有清甜香味<sup>[16]</sup>。本研究鉴定得到的2,6,10-三甲基十二烷和2,6,10,14-四甲基十五烷均含支链结构,可能对中华绒螯蟹性腺的整体气味有一定贡献。此外,柠檬烯作为烷烃类中唯一OAV值大于1的“活性气味物质”,其阈值较低,具有柑橘香味,之前曾多次在蟹类中被检出。

三甲胺的阈值较低,在水产品中广泛存在,通常具有腥味、氨味等气味特征,是海鲜类产品的重要风味化合物,对蟹肉的整体风味起着重要作用<sup>[13]</sup>。吡嗪及吡啶类化合物在食品中常具有坚果和烧烤味,被认为是美拉德反应的产物<sup>[13]</sup>,而吡啶类化合物据报道在高浓度时有刺激性气味,低浓度时则有芳香特征,以上几类化合物在本次研究中也都被报道。

### 3 结论

运用固相萃取整体捕集剂(MonoTrap)结合气相色谱-质谱联用技术,在优化吸附剂种类、吸附剂个数、萃取温度和萃取时间四项参数的基础上,对阳澄湖中华绒螯蟹性腺中的挥发性成分进行了分析。结果表明,采用7个MonoTrap RCC18、萃取温度100℃、萃取时间50min时萃取效果最佳,以此条件可从阳澄湖中华绒螯蟹性腺中鉴定得到七大类55种挥发性成分。结合气味活性值法,从55种化合物中筛选得到了22种OAV>1的“活性气味物质”,其中2,4-癸二烯醛、三甲胺、癸醛这3种挥发物对性腺样品的整体风味贡献最为显著。固相萃取整体捕集剂MonoTrap因具有大的比表面积,且拥有硅胶、石墨、活性炭等多种吸附材料的特性等优点,对挥发性化合物的吸附效率高,是一种优良的食品风味分析方法。

### 参考文献

[1] Chen D, Zhang M. Analysis of volatile compounds in Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Journal of food and drug analysis, 2006, 14(3): 297-303

- [2] Gu S, Wang X, Tao N, 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
- [3] 顾赛麒,王锡昌,陶宁萍,等.中华绒螯蟹性腺香气品质评价方法[J].中国水产科学,2013,20(2):434-441  
GU Sai-qi, WANG Xi-chang, TAO Ning-ping, et al. Evaluation of Aroma-Quality Chinese Mitten-Handed Crab (*Eriocheir sinensis*) Gonad [J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2013, 20(2): 434-441
- [4] 钟罗宝,陈谷.顶空进样器在快速检测食品美拉德反应风味物质中的新应用[J].现代食品科技,2009,25(9):1091-1095  
ZHONG Luo-bao, CHEN Gu. New Application of Headspace Sampler in Rapid Detection of Flavors from Maillard Reaction in Foods [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(9): 1091-1095
- [5] 及晓东,蔡贤坤,严国翔.炒芝麻的挥发性成分分析[J].现代食品科技,2012,28(5):593-597  
JI Xiao-dong, CAI Xian-kun, YAN Guo-xiang. Analysis of the Volatile Components of Fried Sesame [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(5): 593-597
- [6] Yu H Z, Chen S S. Identification of characteristic aroma-active compounds in steamed mangrove crab (*Scylla serrata*) [J]. Food Research International, 2010, 43(8): 2081-2086
- [7] Chen D W, Zhang M. Determination of odour-active compounds in the cooked meat of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) by solid phase microextraction, gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2010, 18(4): 290-296
- [8] 于海燕,张妮,朱建才.气相色谱-质谱结合吸附萃取法测定陈酿黄酒挥发性香气物质[J].食品科学,2011,32(22): 179-183  
YU Hai-yan, ZHANG Ni, ZHU Jian-cai. Determination of Volatiles in Chinese Rice Wine by Sorptive Extraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Food Science, 2011, 32(22): 179-183
- [9] 程伟娜.吸附热解吸法在样品挥发性组分分析中的应用研究[D].杭州:浙江大学,2008  
CHEN Wei-na Studies on Thermal Desorption Method in Sample Volatile Components Analysis [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008
- [10] Sato A, Sotomaru K, Takeda M. A novel approach for aroma components analysis using a monolithic hybrid adsorbent as

- a new generation medium "Mono Trap" [EB/OL]. (2011-04-25)/[2013-08-21].[http://www.atasgl.com/monotrap/poster\\_monotrap\\_ISEO2009.pdf](http://www.atasgl.com/monotrap/poster_monotrap_ISEO2009.pdf)
- [11] Giri A, Osako K, Ohshima T. Identification and characterisation of headspace volatiles of fish *miso*, a Japanese fish meat based fermented paste, with special emphasis on effect of fish species and meat washing [J]. Food chemistry, 2010, 120(2): 621-631
- [12] 张娜. 中华绒螯蟹风味物质的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008  
Zhang Na. Studies on Flavor Compounds in Chinese Mitten Crab [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008
- [13] Shahidi F. Flavor of meat, meat products and seafoods[M]. London: Blackie Academic & Professional, 1998
- [14] Suzuki J, Ichimura N, Etoh T. Volatile components of boiled scallop [J]. Food Reviews International, 1990, 6(4): 537-552
- [15] Hsieh T C Y, Vejaphan W, Williams S S, et al. Volatile flavor components in the mally processed Louisiana red swamp crayfish and blue crab [J]. Thermal Generation of Aromas, 1989, 409: 386-395
- [16] Tanchotikul U, Hsieh T C Y. Analysis of volatile flavor components in steamed rangia dam by dynamic headspace sampling and simultaneous distillation and extraction [J]. Journal of food science, 1991, 56(2): 327-331

现代食品科技