

中华绒螯蟹性腺加热熟制前后挥发性成分和脂肪酸组成分析

高先楚¹, 王锡昌¹, 顾赛麒¹, 陶宁萍¹, 庄静¹, 谢雨岑¹, 邹磊¹, 刘明英²

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 210306) (2. 华东理工大学生物工程学院, 上海 200237)

摘要: 对中华绒螯蟹生/熟性腺中的挥发性成分进行了分离鉴定; 同时测定了生鲜和熟制性腺中的脂肪酸组成。结果表明, 所测四个样品中共检查出 62 种物质, 对这些物质进行显著性差异分析和气味活性值计算后发现, 雌/雄蟹性腺中的挥发性物质存在显著性差异, 且在由生变熟的过程中, 有大量的醛类、呋喃类、含氮类化合物、含硫类化合物产生, 其中变化最为明显的为: 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、辛醛、2-戊基呋喃、二甲基二硫化物等物质, 这些物质通常具有较高的气味活性值(OAV值), 对香气贡献较大。我们推断这些化合物可能是加热过程中由风味前体物质反应分解生成。中华绒螯蟹性腺脂肪酸中不饱和脂肪酸(UFA)高达 75% 左右, 且在由生变熟的过程中, 与风味相关性较大的油酸、亚油酸、亚麻酸等变化明显, 变化趋势与挥发性物质的变化呈现正相关性, 说明脂质是产生蟹性腺风味的重要前体物质。

关键词: 中华绒螯蟹; 挥发性成分; 显著性差异分析; 气味活性值; 脂肪酸

文章编号: 1673-9078(2014)9-265-274

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.044

Analysis of Volatile Components and Fatty Acids Derived from *Eriocheir sinensis* Gonad before and after Cooking

GAO Xian-chu¹, WANG Xi-chang¹, GU Sai-qi¹, TAO Ning-ping¹, ZHUANG Jing¹, XIE Yu-cen¹, ZOU Lei¹, LIU Ming-ying²

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 210306, China)

(2. School of Biotechnology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The volatile flavor compositions of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) gonads were trapped by a new material (Mono Trap) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); meanwhile, the fatty acids in raw and cooked gonads were also studied. A total of 62 volatile compounds were identified by GC-MS. Male/female gonads existed significant difference. A large number of aldehydes, furans, nitrogen-containing, sulfur-containing compounds were produced in cooking process, especially 3-methylbutanal, 2-methylbutanal, octanal, 2-pentylfuran, dimethyl disulfide, which also had high OAVs and played an important role in gonads aroma. It was inferred that these compounds were produced by the decomposition of the aromatic precursors. Unsaturated fatty acids (UFA) in raw/cooked Chinese mitten crab gonad was as high as 75%. Besides, the contents of flavor related acids (e.g.: oleic acid, linoleic acid and linolenic acid) changed remarkably, and positively correlated with the changes of volatile compounds during cooking. Therefore, lipid was the important aromatic precursor of Chinese mitten crab gonad.

Key words: *Eriocheir sinensis*; volatile flavor compounds; significant analysis; odoractivity value; fatty acids

中华绒螯蟹俗名大闸蟹, 又称河蟹、毛蟹, 拉丁学名 *Eriocheir sinensis*。近年来, 随着蟹苗的人工培育

收稿日期: 2014-05-03

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); 上海海洋大学研究生科研基金(A1-0209-14-0900-116)

作者简介: 高先楚(1990-), 男, 硕士, 研究方向为香气成分评价

通讯作者: 王锡昌(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为食品风味及品质评价

和放流增殖, 河蟹养殖已经遍布全国, 这其中尤以长江下游阳澄湖地区的中华绒螯蟹最为有名, 其已获颁国家“地理标志产品”(GB/T19957-2005)称号。中华绒螯蟹可食部位主要是肌肉和性腺, 其中广义上的性腺包括蟹的肝胰腺和性腺两部分。中华绒螯蟹的性腺因其风味独特、香气浓厚, 直接影响决定商品品质, 深受广大消费者的喜爱。自 20 世纪 90 年代起, 国外对蟹类可食部分的气味开展了大量研究, 但长期以来, 国外对螃蟹挥发性风味成分的研究主要集中在蓝蟹和

鳕蟹这两个品种上^[1-3], 对我国的中华绒螯蟹关注较少; 国内学者对中华绒螯蟹性腺香气虽有一些研究, 但目前主要采用整蟹蒸熟后性腺取样后开展其挥发性成分的研究, 且没有分析挥发性物质的来源和前提物质^[4]。

研究发现脂类物质在肉品风味的形成中起着重要的作用。它在加热过程中降解产生醛、酮、醇等小分子化合物, 其中很多化合物具有良好的风味特征^[5]。在中华绒螯蟹中, 雌蟹和雄蟹的性腺风味独特且含有丰富的脂质。本次研究对雌/雄中华绒螯蟹熟制前后性腺中的挥发性物质和总脂肪酸进行了含量和组成的检测与分析, 旨在探明雌性和雄性中华绒螯蟹性腺挥发性物质的差异性, 并从脂肪酸的风味角度去研究性腺中的脂肪酸对香气的贡献, 从而更加全面的解释脂质对蟹性腺风味的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

中华绒螯蟹: 2013年10月下旬, 从苏州阳澄湖明澄养殖基地采集特级活蟹(雌、雄蟹各40只)。活蟹捕捞出水后立即用麻绳扎紧(防止其剧烈挣扎造成营养物消耗), 细心将其放置入底部铺冰的泡沫箱内, 及时运回实验室处理。

仪器与试剂: 圆柱型 MonoTrap RCC 18 (2.9 mm×5 mm, 孔径1 mm) 购自日本 GLsciences 公司; 6890-5975B 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; 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; Thermo TRACE GC ULTRA 气相色谱仪, FID 检测器; 回流装置, 上海国药集团; 电子恒温水浴锅, 北京中兴伟业仪器有限公司; SHIMADZU AUY220 型电子天平, 日本岛津; Anke TDL-50B 台式离心机, 上海安亭科学仪器厂; DZF-6050 真空干燥箱, 北京北方利辉试验仪器设备有限公司; 振荡器, 上海圣科仪器设备有限公司; 三氯甲烷、甲醇、丁羟甲苯、三氟化硼, 上海国药集团; C5-C10 正构烷烃标准品, 西格玛奥德里奇公司; 十一烷酸标品, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司。

1.2 方法

1.2.1 前处理方法

对雌蟹和雄蟹分别进行前处理, 各取活蟹40只, 洗去中华绒螯蟹体表污垢并用毛巾擦拭干净, 用专业的剥蟹工具打开头胸甲, 手工剥离其性腺和肝胰腺, 将性腺和肝胰腺充分混匀后, 精确称取每份重为(5.00±0.01) g 的样品, 分别装入20 mL 顶空瓶中, 于-80℃超低温冰箱中贮存。

1.2.2 性腺熟制处理

将从体内剥离的生鲜性腺在沸水浴中蒸制30 min, 熟制样品分装待用。

1.2.3 挥发性物质的萃取方法

取出装有样品的顶空瓶, 于4℃下解冻, 将8个 MonoTrap RCC18(下文以 MTRCC18 简称)用固定装置相连后, 放入已经称取好样品的顶空瓶, 使 MTRCC18 始终位于样品上方, 直至 MTRCC18 将样品中挥发性成分萃取完全。生样萃取: 将顶空瓶置于35℃水浴中60 min; 熟样萃取: 将顶空瓶置于100℃水浴中40 min, 保证生蟹的性腺和肝胰腺在此过程中变熟。待萃取完毕后, 将全部 MTRCC18 与固定装置分离, 迅速装入热脱附管, 由前处理平台(MPS)将全部 MTRCC18 转移至热脱附器(TDU)中进行热脱附。

TDU 条件: 不分流模式, 起始温度60℃, 以180℃/min 升至240℃, 保留6 min。

CIS 条件: 液氮制冷, 起始温度-40℃, 平衡30 s, 以12℃/s 升至270℃, 保留15 min。

GC-MS 条件: 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℃, 无保留; 以5℃/min 升至100℃, 无保留; 以2℃/min 升至180℃, 无保留; 以5℃/min 升至240℃, 保留5 min。载气为氦气, 流量1.2 mL/min, 汽化室温度240℃。质谱条件: 电子轰击(EI)离子源, 电子能量70 eV, 离子源温度为200℃。

1.2.4 脂肪酸组成测定方法

脂肪酸测定参照 Folch 等^[6]和 Metcalfe 等^[7]的方法, 并根据具体实验进行适当修改。取蟹的性腺0.5 g, 于50 mL 离心管中, 加入三氯甲烷-甲醇-水溶液(V=5 mL:10 mL:4 mL)、C11 内标5 mg 和丁羟甲苯(BHT)0.0001 g, 然后浸泡过夜, 再加入三氯甲烷-甲醇-水溶液(V=5 mL:0 mL:5 mL), 混匀后取下层溶液于离心管中, 4000 r/min 条件下离心5 min; 取出离心管后, 从中取下层溶液于另一离心管中, 再次离心5 min, 取下层溶液于圆底烧瓶中进行真空旋蒸, 所得物质即为脂肪。

甲酯化: 在圆底回流瓶中加入提取的油脂或吸附后的树脂并加5 mL 0.5 mol/L 的氢氧化钠甲醇溶液混匀后连接回流装置。在100℃水浴中加热回流5 min,

然后加 3 mL 三氟化硼-10% 甲醇溶液反应 5 min, 最后加入 2 mL 正己烷回流萃取 2 min, 取出冷凝装置将回流瓶冷却至室温后加 NaCl 饱和溶液混合, 并将其移入具塞试管中, 反复冲洗回流瓶 3 次将洗液一并倒入具塞试管中静置。待分层后吸取上层溶液(正己烷层)约 1 mL 于样品瓶中, 于 4 °C 下保存, 以备气相色谱仪分析。

GC 条件: 气相毛细管柱为 Agilent SP-2560, 100 m×0.25 mm i.d×0.2 μm, 柱初始温度 60 °C, 以 8 °C/min 升温至 180 °C, 1.5 °C/min 升温至 240 °C, 保持 3 min; 气化室温度 250 °C; 载气: N₂; 柱流速: 1 mL/min; 分流比: 30:1; 进样量 1 μL。

1.3 数据处理

1.3.1 定性分析

香气物质和脂肪酸物质的定性均由 Xcalibur 软件系统完成。通过 NIST 2008 和 Wiley 谱库确认(且仅当正反匹配度均大于 800(最大值 1000)的鉴定结果才予以报道)。

1.3.2 定量分析

1.3.2.1 香气物质的定量

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 6 g 中华绒螯蟹性腺样品中, 通过计算待测挥发物与 TMP 的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); 公式如下:

$$\text{浓度}(\text{ng/g}) = \frac{\text{峰面积比例}(\text{挥发物}/\text{TMP}) \times 2 \mu\text{g}(\text{TMP})}{5\text{g}} \times 10^3 \quad (1)$$

1.3.2.2 脂肪酸物质的定量

将 0.05 g C11 内标物加入样品中, 通过峰面积和物质的量之比来计算脂肪酸含量。公式如下:

$$m(\text{mg}) = \text{峰面积}(\text{脂肪酸}/\text{C11}) \times 50\text{mg} \quad (2)$$

1.3.3 显著性差异检测

采用 SPSS 20.0 软件分析检查雌雄生性腺、雌雄熟性腺四个样本均数差异显著性。同时检查了雌蟹生熟性腺脂肪酸和雄蟹生熟脂肪酸四个样本均数差异显著性。当 $p > 0.05$ 时, 表示两者没有差异; 当 $0.05 < p < 0.01$ 时, 表示两者具有显著差异; 当 $p < 0.01$ 时, 表示两者具有极显著差异。

1.3.4 挥发性物质的 OVA 值

气味活性值(OVA 值), 或者叫做香气值, 定义为嗅感物质的绝对浓度(C)与其感觉阈值(T)之比, 即:

$$\text{OVA} = C/T \quad (3)$$

在既定条件下: $\text{OVA} < 1$, 说明该组分对总体气味无显著作用; $\text{OVA} \geq 1$, 说明该组分可能对总体气

味有直接影响; 且在一定范围内, OVA 值越大说明该组分对总体气味贡献越大。

2 结果与分析

2.1 中华绒螯蟹性腺中挥发性成分的鉴定

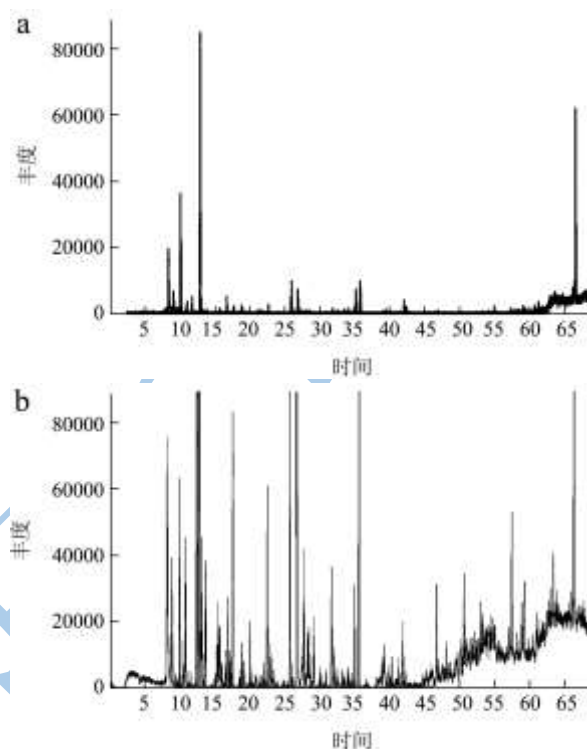


图 1 生鲜与熟制雄性中华绒螯蟹性腺挥发性成分总离子流图
Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile compounds in raw/cooked male gonad

注: a 代表生鲜雄性中华绒螯蟹性腺挥发性成分总离子流图; b 代表熟制雄性中华绒螯蟹性腺挥发性成分总离子流图。

本研究采用新型吸附剂-MTRCC18, 对采自阳澄湖的特级雌性和雄性中华绒螯蟹生/熟性腺(肝胰腺+性腺)中的挥发性成分进行检测, 结果如图 1~2 和表 1 所示。这 4 个样品中共检查出 62 种物质, 这其中雌蟹生鲜性腺、熟制性腺分别鉴定出 22 和 46 种物质; 雄蟹生鲜性腺、熟制性腺分别鉴定出 24 和 53 种物质。在 62 种化合物当中, 醛类、芳香类、烷烃类所占比例较大, 进一步分析表 1 可知, 己醛、三甲胺等 14 种物质在雌雄中华绒螯蟹生/熟性腺中同时被检出, 2-壬酮、1-戊烯-3-醇等 4 种物质只存在于生蟹性腺中, 3-甲基丁醛、庚醛、1-戊烯-3-酮等 35 种物质只在熟蟹性腺中被检出。采用 OVA 值法对检测出的挥发性物质进行关键香气物质的判定, 结果见表 2, 雌蟹生鲜性腺、熟制性腺分别有 5 和 17 种物质的 OVA 值大于 1; 雄蟹生鲜性腺、熟制性腺分别有 8 和 22 种物质的 OVA 值大于 1。这其中三甲胺、癸醛等五种物质同时为四

种样品的关键气味物质。

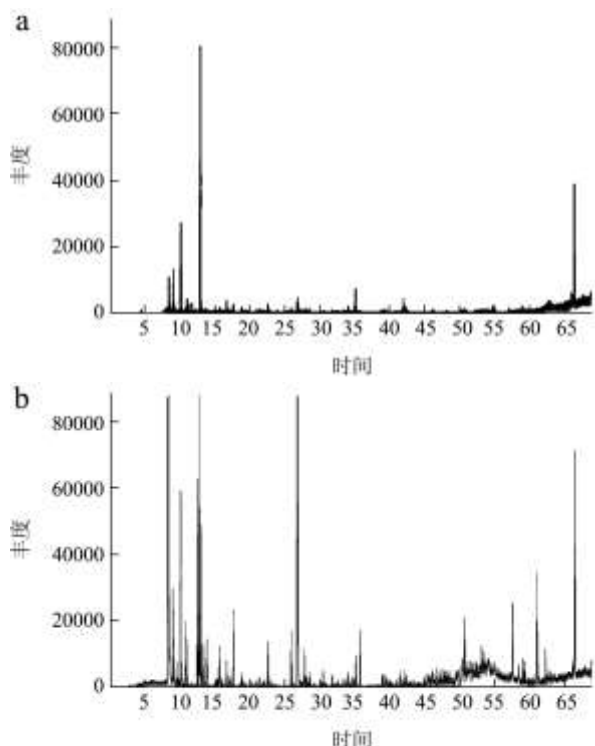


图2 生鲜与熟制雌性中华绒螯蟹性腺挥发性成分总离子流图

Fig.2 Total ion current chromatogram of volatile compounds in raw/cooked female gonad

注：a 代表生鲜雌性中华绒螯蟹性腺挥发性成分总离子流图；b 代表熟制雌性中华绒螯蟹性腺挥发性成分总离子流图。

顾赛麒^[8]等采用顶空固相微萃取-气质联用法(HS-SPME-GC-MS法)从雄蟹熟制的性腺(性腺+肝胰腺)中检测出45种物质,将本研究与顾赛麒等的结果进行对比后发现,在物质种类数量上有一定的差异,尤其是在杂环化合物的鉴定方面有一定的不同。同时,也有研究表明固相萃取整体捕集剂法对于一些关键挥发性物质,尤其是呋喃、吡嗪、吡咯和吡啶等杂环类物质的吸附效果明显优于SPME。再将本研究与张娜

^[9]等采用顶空固相微萃取法(HS-SPME)从熟制中华绒螯蟹的性腺(性腺+肝胰腺)中检测到的物质相比较,其中共有苯甲醛、壬醛、癸醛、苯、甲苯、萘、三甲胺等10种物质同时被检出。此外,研究发现,不论生鲜还是熟制样品,雌/雄性腺间均存在显著差异。

2.2 雌/雄中华绒螯蟹生/熟性腺中挥发性组分比较

2.2.1 生鲜中华绒螯蟹性腺中挥发性组分比较

在本次实验中,雌蟹生鲜性腺共鉴定出22种挥发性物质,雄蟹生鲜性腺共鉴定出24种挥发性物质。这其中十三烷、乙酸乙酯、4-甲基-1-己醇3种挥发性物质为雌性生鲜性腺所特有,而辛醛、1-戊醇、2-乙基呋喃等5种挥发性物质为雄蟹生鲜性腺所特有。研究表明,十三烷具有刺激性气味,辛醛具有油脂味、辛辣味,1-戊醇则是焦味、肉香味,2-乙基呋喃具有橡胶味、辛辣味^[10-11]。推测这些物质的不同极有可能是造成雌性中华绒螯蟹和雄性中华绒螯蟹生鲜性腺香气差别的原因之一。通过比较表1发现,雌雄中华绒螯蟹生鲜性腺中的挥发性物质是存在显著性差异的,其中酮类、呋喃类和其他类差异性表现尤为明显。这些芳香类化合物极有可能是由于受到环境污染而产生的,研究表明,一些含苯化合物如苯、甲苯类化合物是造成鱼肉中令人不愉快的风味物质。通过对气味活性值(OVA值)的分析发现,辛醛、苯乙醛、2-乙基呋喃是雄蟹性腺所特有的关键气味物质,而已醛、壬醛、癸醛、苯甲醛、三甲胺五种物质为雌雄性腺所共有,但其在含量上具有较大的差别。正是这些主体呈香化合物种类和含量上的差异造成了雄蟹和雌蟹生鲜性腺风味上的不同。

表1 生/熟中华绒螯蟹性腺中的挥发性成分

Table 1 Aroma compounds identified in gonad of raw/cooked *Eriocheir sinensis*

符号	保留指数	物质	阈值/($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^[9-10]	感官评价 ^[11-12]	浓度/(ng/g)			
					雄性熟样	雌性熟样	雄性生样	雌性生样
醛类(23种)								
Q1	657	2-丁烯醛	-	-	14.93 \pm 5.21**	N.D.	N.D.	N.D.
Q2	663	3-甲基丁醛	1.1	麦芽味、坚果味	796.45 \pm 0.41*	311.60 \pm 6.85	N.D.	N.D.
Q3	672	2-甲基丁醛	1	麦芽味、坚果味	460.47 \pm 8.01*	181.51 \pm 3.53	N.D.	N.D.
Q4	705	戊醛	9	水果味	135.57 \pm 4.34*	35.90 \pm 2.35	N.D.	N.D.
Q5	749	2-甲基-2-丁烯醛	458.9	咖啡香	54.36 \pm 3.22	11.80 \pm 0.45	N.D.	N.D.
Q6	789	3-甲基-2-丁烯醛	-	-	164.90 \pm 3.69*	12.25 \pm 8.65	N.D.	N.D.

转下页

接上页

Q7	805	己醛	5	鱼腥味、青草味	630.61±0.05**	163.31±0.05	17.90±4.25	10.63±0.47
Q8	839	糠醛	-	-	52.63±5.61**	N.D.	N.D.	N.D.
Q9	858	(E)-2-己烯醛	19.2	苦味, 杏仁味	179.21±5.21**	N.D.	N.D.	N.D.
Q10	907	庚醛	2.8	干鱼味	539.98±0.78**	96.00±8.53	N.D.	N.D.
Q11	962	2-庚烯醛	13.5	水果味、油脂味	114.21±9.02**	N.D.	N.D.	N.D.
Q12	979	苯甲醛	41.7	苦味, 杏仁味	4366.76±9.36*	1464.07±8.56	82.06±0.44*	24.58±5.25
Q13	1008	辛醛	0.587	油脂味、辛辣味	159.18±5.21*	33.71±0.77	3.55±4.25**	N.D.
Q14	1019	2,4-二庚烯醛	15.4	油脂味、鱼腥味	195.96±9.87**	N.D.	N.D.	N.D.
Q15	1058	苯乙醛	4	玫瑰香、水果味	395.62±0.41*	39.84±0.56	14.30±7.02**	N.D.
Q16	1064	(E)-2-辛烯醛	3	油脂味、坚果味	131.41±12.91**	N.D.	N.D.	N.D.
Q17	1087	4-甲基苯甲醛	-	-	24.26±0.65	12.77±0.01	N.D.	N.D.
Q18	1109	壬醛	1.1	青味、油脂味	288.58±4.48**	122.09±0.87	41.80±0.78	36.94±1.04
Q19	1167	2-壬烯醛	-	-	79.48±9.09**	N.D.	N.D.	N.D.
Q20	1181	3-乙基苯甲醛	-	-	28.49±10.64*	7.63±0.01	N.D.	N.D.
Q21	1211	癸醛	0.1	青味、肥皂味	129.06±5.81*	26.87±5.54	19.69±5.24	25.08±7.23
Q22	1313	十一醛	5	水果香、花香	37.72±8.23**	N.D.	N.D.	N.D.
Q23	1416	十二醛	-	-	57.41±4.96**	N.D.	N.D.	N.D.
		小计			9037.34±8.14**	2519.44±5.38	179.33±4.65**	97.24±8.35
酮类(5种)								
K1	605	2-丁酮	35400	奶酪味	228.28±0.26**	75.61±4.21	4.94±1.96**	4.68±4.06
K2	691	1-戊烯-3-酮	-	-	113.35±1.26*	34.60±0.55	N.D.	N.D.
K3	894	2-庚酮	141	蓝奶酪味	N.D.	6.46±4.53**	N.D.	N.D.
K4	1082	苯乙酮	65	-	23.61±5.31	10.92±4.96	2.74±4.73**	N.D.
K5	1094	2-壬酮	38.9	蓝奶酪味	N.D.	N.D.	3.26±2.55**	23.81±2.91
		小计			365.25±3.96**	127.61±3.53	10.94±3.45**	28.49±3.53
醇类(3种)								
C1	687	1-戊烯-3-醇	358.1	焦味、肉香味	N.D.	N.D.	6.19±5.28*	2.67±2.46
C2	766	1-戊醇	681	焦味、肉香味	54.37±2.26**	10.18±4.01	3.72±1.15**	N.D.
C3	795	4-甲基-1-己醇	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	2.51±5.54**
		小计			54.37±2.26**	10.18±4.06	9.91±3.74**	5.18±4.02
芳香族(6种)								
A1	676	苯	3630	-	617.22±1.21*	430.06±1.02	394.76±3.11	346.35±4.56
A2	781	甲苯	1550	汽油味	41.82±3.25	30.86±0.32	20.09±1.58	19.01±7.11
A3	883	1,4-二甲苯	450.23	-	16.24±0.23**	16.94±3.86	6.49±1.51	5.06±2.78
A4	1001	苯甲腈	450.23	-	22.17±1.22**	11.22±1.11	4.59±2.12	3.95±6.21
A5	1216	萘	60	樟脑丸味	27.73±1.45**	7.55±2.45	7.41±0.89	12.70±0.12
A6	1409	2-乙基萘	1345	刺激性	N.D.	10.86±0.29	9.28±5.98	8.43±5.45
		小计			725.20±1.91*	507.52±2.12	442.64±1.45	395.54±5.13
烃类(8种)								
H1	586	2-甲基-1,3-丁二烯	-	-	N.D.	N.D.	9.18±5.43*	3.10±0.13

转下页

接上页

H2	607	己烷	-	-	N.D.	46.40±9.15**	14.96±4.11	14.24±0.98
H3	829	1,3-辛二烯	5600	-	21.81±10.15*	12.91±7.15	N.D.	N.D.
H4	1202	十二烷	2040	刺激性	37.57±5.86*	7.64±0.28	N.D.	N.D.
H5	1302	十三烷	2140	刺激性	59.78±21.11**	N.D.	N.D.	2.19±1.44**
H6	1465	2-甲基癸烷	-	-	140.30±8.45*	195.57±2.23	N.D.	N.D.
H7	1502	十九烷	-	-	65.89±1.16	59.83±7.52	N.D.	N.D.
H8	1714	2,6,10,14-四甲基十五烷	-	刺激性	1059.15±40.73*	689.12±35.22	790.82±28.12**	36.68±9.47
小计					1384.53±10.13*	1011.50±12.74	814.98±13.45**	56.23±5.65
含氮类 (7种)								
N1	570	三甲胺	2.4	氨味、鱼腥味、辛辣味	500.75±25.11**	1235.15±25.36	284.20±21.45**	78.59±6.63
N2	579	N,1-二甲基己胺	100000	-	213.36±2.24*	155.40±10.45	46.06±5.56*	68.01±7.01
N3	742	吡嗪	180000	-	30.82±8.43*	9.72±1.25	N.D.	N.D.
N4	753	吡啶	2000	-	124.26±10.22*	92.08±9.56	8.47±3.45	5.24±1.19
N5	833	甲基吡嗪	-	-	99.03±2.53**	24.93±4.11	N.D.	N.D.
N6	913	2-乙基吡啶	57	-	24.24±2.85*	7.19±0.02	N.D.	N.D.
N7	921	2,5-二甲基吡嗪	1700	青草味、烤香味	19.20±7.51*	8.44±4.21	N.D.	N.D.
小计					1011.69±12.23*	1532.94±13.54	338.74±9.45**	151.84±5.12
咪喃类 (6种)								
F1	612	2-甲基咪喃	9	醚样气味	14.58±5.11*	6.66±5.18	N.D.	N.D.
F2	707	2-乙基咪喃	2.3	橡胶味、辛辣味	148.53±10.44**	50.92±5.42	2.74±1.11**	N.D.
F3	797	2-丙基咪喃	6000	-	62.70±9.35**	8.29±0.96	N.D.	N.D.
F4	898	2-n-丁基咪喃	5	-	34.01±3.56**	8.95±0.99	N.D.	N.D.
F5	997	2-戊基咪喃	5.8	青味、大豆香	292.03±8.74*	94.37±5.78	N.D.	N.D.
F6	1006	cis-2-(2-戊烯基)咪喃	-	-	126.05±9.11**	22.17±2.51	N.D.	N.D.
小计					677.93±6.51**	191.39	2.74±1.11**	0.00
其他 (4种)								
O1	585	二甲基二硫化物	12.3	蒜味、腐臭味、	N.D.	50.30±8.45**	N.D.	N.D.
O2	617	乙酸乙酯	-	-	N.D.	N.D.	N.D.	6.91±1.12**
O3	994	二甲基三硫化物	12.3	蒜味、腐臭味、煮大白菜味	63.12±10.11**	N.D.	N.D.	N.D.
O4	1032	2-乙酰基噻唑	10	-	15.87±5.12**	21.22±4.31**	N.D.	N.D.
小计					78.99±7.82**	71.53±5.95	0.00	6.91±1.12**
总计					13335.34±56.23**	5972.13±43.12	1799.31±36.11**	741.46±27.82

注：“*”数量的不同代表数据间的显著性差异，“*”表示具有显著性差异，“**”表示具有极显著性差异。“N.D.”代表未检出，“-”代表未检索到相关报道或无法得到相关数值。

2.2.2 熟制中华绒螯蟹性腺中挥发性组分比较

在本次实验中，雌蟹熟制性腺共鉴定出挥发性物质 47 种，雄蟹熟制性腺共鉴定出挥发性物质 51 种。比较两个样品中的物质比例可知，雌雄中华绒螯蟹熟

制性腺的香气存在着显著性差异，其中 2-庚烯醛、2,4-二庚烯醛、(E)-2-辛烯醛、十一醛、二甲基三硫化物等 10 种物质为雄蟹熟制性腺所特有，而二甲基二硫化物、己烷等 4 种物质为雌蟹熟制性腺所特有。2-庚烯

醛具有水果味、油脂味, 2,4-二庚烯醛则是油脂味、鱼腥味, 二甲基二硫化物被认为具有类似洋葱或白菜的香气, 通常影响食品的整体风味^[12]。此外, 我们发现熟制性腺样品中醛类占有着绝对优势, 分别达到了67.50%和40.70%。在这些醛类中, 甲基丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛和癸醛等作为低阈值醛类, 虽然含量不高, 但此类醛类即便在痕量条件下, 也有一种很强的与许多其他风味物质重叠的风味效应, 对

构成蟹香味具有重要贡献^[9]。表 2 显示, 雄性和雌性熟制性腺中的风味活性物质分别达到了 22 种和 17 种, 这其中雄蟹熟制性腺中特有六种主体呈香化合物: (E)-2-己烯醛、2-庚烯醛、2,4-二庚烯醛、(E)-2-辛烯醛、十一醛、二甲基三硫化物。此外, 雄蟹熟制性腺的气味活性值要普遍高于雌蟹, 这些差异有可能导致了两者在风味上的区别。

表 2 生/熟中华绒螯蟹性腺中的主体呈香化合物 (OVA≥1)

Table 2 Principal aroma compounds (OVA≥1) in gonad of raw/cooked *Eriocheir sinensis*

符号	保留 指数	物质	阈值 (ng/g) ^[9-10]	感官评 价 ^[11-12]	OVA			
					熟样雄性	熟样雌性	生样雄性	生样雌性
醛类(15种)								
Q1	663	3-甲基丁醛	1.1	杏仁味、坚果味	724.05 (2)	283.27 (2)	-	-
Q2	672	2-甲基丁醛	1	坚果味	460.47 (3)	181.52	-	-
Q3	705	戊醛	9	水果味	15.06	3.99	-	-
Q4	805	己醛	5	鱼腥味、青草味	126.12	32.66	3.58	2.13
Q5	858	(E)-2-己烯醛	19.2	苦味, 杏仁味	9.33	-	-	-
Q6	907	庚醛	2.8	干鱼味	192.85	34.29	-	-
Q7	962	2-庚烯醛	13.5	水果味、油脂味	8.46	-	-	-
Q8	979	苯甲醛	41.7	苦味, 杏仁味	104.72	35.11	1.97	0.59
Q9	1008	辛醛	0.587	油脂味、辛辣味	271.18	57.43	6.05	-
Q10	1019	2,4-二庚烯醛	15.4	油脂味、鱼腥味	12.73	-	-	-
Q11	1058	苯乙醛	4	玫瑰香、水果味	98.91	9.96	3.58	-
Q12	1064	(E)-2-辛烯醛	3	油脂味、坚果味	43.81	-	-	-
Q13	1109	壬醛	1.1	青味、油脂味	262.35	111.00	38.00 (3)	33.58 (2)
Q14	1211	癸醛	0.1	青味、肥皂味	1290.67 (1)	268.73 (3)	196.98 (1)	250.80 (1)
Q15	1313	十一醛	5	水果香、花香	7.54	-	-	-
含氮类(1种)								
N1	570	三甲胺	2.4	氨味、鱼腥味、辛辣味	208.65	514.64 (1)	118.42 (2)	32.74 (3)
呋喃类(4种)								
F1	612	2-甲基呋喃	9	醚样气味	1.62	0.74	-	-
F2	707	2-乙基呋喃	2.3	橡胶味、辛辣味	64.58	22.14	1.19	-
F3	898	2-n-丁基呋喃	5		6.80	1.79	-	-
F4	997	2-戊基呋喃	5.8	青味、大豆香	50.35	16.27	-	-
其他(3种)								
O1	585	二甲基二硫化物	12.3	蒜味、腐臭味、煮大白	-	4.09	-	-
O2	994	二甲基三硫化物	12.3	蒜味、腐臭味、煮大白	5.13	-	-	-
O3	1032	2-乙酰基噻唑	10		1.59	2.12	-	-

2.2.3 生鲜和熟制中华绒螯蟹性腺中挥发性组分比较

由表 1 可知, 无论雌蟹还是雄蟹, 熟制样品中的醛类、呋喃类、其他类所占的比例相比生样都有大幅

度的提高。且对比表 2 发现, 熟制性腺的气味活性值在种类和数值上都明显优于生鲜性腺, 尤其是在醛类、呋喃类上区别更为明显。在生鲜性腺中, 2-丁烯醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、2-甲基-2-丁烯醛、庚醛等

17种醛类物质均未检测到,而在熟制样品中醛类占据了很大的比例。相关研究显示烯醛和二烯醛可能来源于亚油酸酯和亚麻酸酯的氢过氧化物的降解产物^[9]。此外,呋喃类在生样中均未能检测到,而在熟制样品中大量出现,这说明呋喃类极有可能是在加热过程中,由某些风味前体物质分解生成。由表2可知,呋喃类在中华绒螯蟹性腺风味贡献中也占据较为重要的位置。先期研究也表明,呋喃类化合物是脂质或硫胺素热降解的产物,如检测到的2-乙基呋喃和2-戊基呋喃是亚油酸的氧化产物,具有可可豆风味^[9],同时有研究表明该物质对于小龙虾和蟹肉的风味有负面的影响。比较生熟中华绒螯蟹性腺样品发现,含氮类物质也发生了较大的变化,其中吡嗪、甲基吡嗪、2-甲基吡啶、2,5-二甲基吡嗪等变化显著,吡嗪类化合物被证明是通过斯特雷克尔氨基酸反应生成。根据以上分析可知,大量气味活性值较高的醛类、呋喃类、含氮类化合物、含硫类化合物在加热过程中由风味前提物质反应分解生成,也正是这些产生变化的香气物质构成了中华绒螯蟹熟制性腺独特的香味。

2.3 中华绒螯蟹性腺的脂肪酸分析

2.3.1 中华绒螯蟹性腺脂肪酸组成及含量

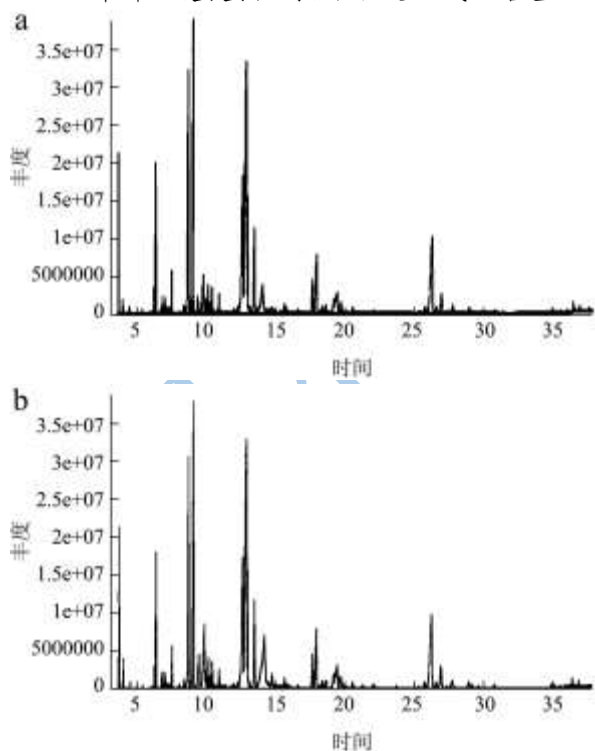


图3 生鲜与熟制雄性中华绒螯蟹性腺脂肪酸成分总离子流图

Fig.3 Total ion current chromatogram of fatty acid in raw/cooked male gonad

注: a代表生鲜中华绒螯蟹性腺脂肪酸成分总离子流图; b代表熟制中华绒螯蟹性腺脂肪酸成分总离子流图。

雌雄中华绒螯蟹生熟性腺中的脂肪酸组成及其含量如图3~4和表3所示。在本研究中,共检测了生鲜雌性、生鲜雄性、熟制雌性、熟制雄性4类性腺中的27种主要脂肪酸含量,这其中雌蟹生鲜性腺、熟制性腺的脂肪酸含量分别为:400.14 mg/g和380.5 mg/g;雄蟹生鲜性腺、熟制性腺的脂肪酸含量分别为416.98 mg/g和414.14 mg/g。比较四种样品中饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的变化可知,不饱和脂肪酸(unsaturated fatty acid, UFA)在四个样品中的含量都要远超前于饱和脂肪酸(saturated fatty acid, SFA)的含量,这在一定程度上能够说明中华绒螯蟹具有良好的风味和营养的原因。有研究表明UFA在加热的过程中更容易氧化降解形成具有独特香气的小分子物质^[13],这也与我们的实验结果相符。

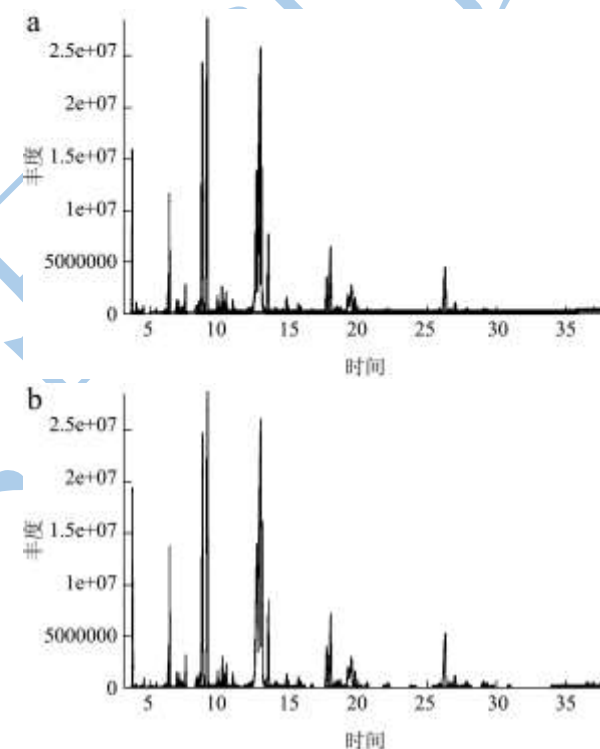


图4 生鲜与熟制雌性中华绒螯蟹性腺脂肪酸成分总离子流图

Fig.4 Total ion current chromatogram of fatty acid in raw/cooked female gonad

注: a代表生鲜中华绒螯蟹性腺脂肪酸成分总离子流图; b代表熟制中华绒螯蟹性腺脂肪酸成分总离子流图。

分析表3发现,在由生变熟的过程中,雌雄蟹性腺中饱和脂肪酸(SFA)和单不饱和脂肪酸(MUFA)的含量均有所减少,雄蟹中,饱和脂肪酸由112.24 mg/g降低为111.54 mg/g,单不饱和脂肪酸则由184.64 mg/g减少到181.72 mg/g,而同样的趋势也反应在雌蟹性腺当中,其饱和脂肪酸由99.64 mg/g减少到90.88 mg/g,单不饱和脂肪酸由194.40 mg/g降低为183.42 mg/g。虽然这些脂肪酸物质降低较少,但其mg计量

对于挥发性物质的 ng 计量来说已经是其 10^6 倍, 这些减少的物质有可能是香气小分子的前提物质。同时, 其多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acid, PUFA) 含量是增加的, 在雌雄蟹性腺中, 其分别从 119.50 mg/g 增长为 121.04 mg/g, 106.10 mg/g 增长为 106.20 mg/g, 这可能是源于 PUFA 的氧化^[14]。

2.3.2 中华绒螯蟹性腺中的脂肪酸对挥发性成分形成的作用

表 3 生/熟中华绒螯蟹性腺中的脂肪酸组成含量 (mg/g)

Table 3 The fatty acid composition in gonad of raw/cooked

Eriocheir sinensis

脂肪酸	雄蟹		雌蟹	
	生样	熟样	生样	熟样
C12:0	0.46±0.01	0.44±0.01	0.42±0.01	0.42±0.01
C13:0	0.24±0.01*	0.28±0.01	0.24±0.01	0.24±0.01
C14:0	11.20±0.19	10.82±0.42	9.24±0.19*	8.48±0.23
C15:0	3.88±0.15	3.86±0.06	2.58±0.09	2.54±0.03
C16:0	73.54±0.34	70.52±1.65	67.52±0.68	61.48±0.43
C17:0	2.74±0.09**	3.04±0.10	1.84±0.03**	0.22±0.04
C18:0	16.4±0.15	17.62±0.61	15.02±0.42	14.90±0.37
C20:0	1.44±0.04	1.64±0.04	0.92±0.01	0.92±0.05
C21:0	0.44±0.01	0.50±0.02	0.60±0.01*	0.44±0.01
C22:0	1.12±0.01	1.28±0.03	0.54±0.01	0.56±0.01
C23:0	0.58±0.02	0.66±0.01	0.32±0.02	0.30±0.03
C24:0	0.78±0.03	0.88±0.02	0.40±0.01	0.40±0.05
C14:1	1.76±0.02*	1.64±0.01	1.44±0.02	1.44±0.02
C16:1 ω 7	45.56±1.23	44.90±0.89	46.28±1.24*	43.98±1.42
C17:1 ω 7	3.56±0.08*	3.90±0.09	2.86±0.05	3.02±0.09
C18:1 ω 9	121.38±2.01	117.74±0.67	130.92±3.63	121.84±1.11
C20:1 ω 9	10.44±0.04	11.44±0.37	11.50±0.12	11.66±0.10
C22:1 ω 9	0.62±0.01	0.70±0.01	1.04±0.03	1.08±0.02
C24:1 ω 9	1.30±0.04	1.40±0.03	0.36±0.01	0.40±0.01
C18:2 ω 6	48.30±0.75	48.92±0.69	51.14±1.28	50.36±0.74
C18:3 ω 3	0.28±0.01	0.28±0.01	0.52±0.02	0.50±0.01
C20:2 ω 6	3.76±0.06	4.18±0.16	5.02±0.04	5.22±0.14
C20:3 ω 6	1.78±0.04	1.96±0.02	1.52±0.02	1.58±0.04
C20:4 ω 6	9.08±0.23	9.40±0.18	9.46±0.19	9.64±0.07
C20:5 ω 3	16.10±0.67	16.24±0.06	18.32±0.60	18.24±0.25
C22:2 ω 6	2.24±0.02	2.56±0.10	1.74±0.04	1.78±0.03
C22:6 ω 3	37.94±0.88	37.50±0.14	18.38±0.32	18.88±0.23
ω 3/ ω 6	0.83±2.75	0.81±1.79	0.54±2.36	0.55±3.39
SFA	112.84±3.79	111.54±2.45	99.64±2.61	90.88±1.02
MUFA	184.64±3.42	181.72±5.28	194.4±3.32	183.42±4.76
PUFA	119.5±2.59	121.04±3.01	106.10±1.01	106.20±4.04

蟹性腺气味的主要特征是显著的腥味和油脂气

味, 同时伴随着介于轻微和明确程度青、甜以及泥土的气味, 同时具轻微的肉味, 以及非常轻微氨的气味。这些呈味物质的前体物大部分都是脂质。脂质衍生的挥发性物质是由热导致的磷脂和甘油三酯水解产生的脂肪酸进一步氧化所得, 这些成分无论作为香味化合物, 还是作为其他化合物的中间体, 对于理想的蟹性腺香味都是十分重要的^[9]。由表 1 可以看出, 中华绒螯蟹熟制性腺挥发性成分中大部分为脂肪降解的产物, 如烃类、醛类、醇类和酮类等化合物。

中华绒螯蟹性腺由生变熟的过程中, 其醛类的变化最为明显, 而这些变化的醛类也在一定程度上印证着其中脂肪酸组分的变化。多数直链醛是由不饱和脂肪酸的氧化而形成, 另外, 不饱和醛类物质还会发生进一步氧化反应, 产生短链醛。其中, 烷基醛、烯醛和二烯醛是亚油酸酯和亚麻酸酯氢过氧化物的降解产物。此外, 性腺中醛类化合物含量较高也与不饱和脂肪酸含量高有关系, 先前的研究者发现己醛为亚油酸的降解产物^[14], 这与蒸制前后性腺中的亚油酸含量降低的结果一致。同样, 性腺中检出的各种烷烃, 在性腺中均检测出对应的 C12:0~C18:0 脂肪酸, 一定程度上说明烷烃主要来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂。综上分析, 性腺在由生变熟的过程中, 其部分脂肪酸含量的有所减少, 同时其挥发性物质显著增加, 两者的变化趋势呈现一定的相关性。

3 结论

3.1 采用 MonoTrap 捕集-气-质联用法, 对采自阳澄湖的特级雌性和雄性中华绒螯蟹生/熟性腺(肝胰腺+性腺)中的挥发性成分进行检测。4 个样品中共检查出挥发性物质 62 种, 其中雌蟹生鲜性腺、熟制性腺分别鉴定出 22 和 46 种; 雄蟹生鲜性腺、熟制性腺分别鉴定出 24 和 53 种。对这些物质进行显著性差异检测发现, 熟制前后的雌/雄蟹性腺中的挥发性物质都存在显著性差异。再经过 OVA 值的计算比较, 发现熟制性腺中的活性气味物质明显多于生鲜样品, 且雄蟹中的活性气味物质在种类和数量上都优于雌蟹。同时性腺由生变熟的过程中, 有大量活性气味值较高的醛类、呋喃类、含氮类化合物、含硫类化合物产生, 根据熟制前后这些挥发性物质种类和含量上的差别, 我们推断其可能是在加热过程中由风味前提物质反应分解生成。

3.2 无论生鲜样品还是熟制样品, 中华绒螯蟹性腺中的 UFA 含量都要远高于 SFA 含量, 这在一定程度上赋予了中华绒螯蟹独特的风味和良好的营养。此外, 在由生变熟的过程中, 与风味相关性较大的油酸、亚

油酸、亚麻酸等变化明显,变化趋势与挥发性物质的变化呈现一定的相关性,说明脂质是产生蟹性腺风味的重要前体物质。

参考文献

- [1] Matiella J E, Hsieh T C Y. Analysis of crabmeat volatile compounds [J]. Journal of Food Science, 1990, 55(4): 962-966
- [2] Chung H Y, Cadwllader K R. Volatile components in blue crab (*Callinectes sapidus*) meat and processing by-product [J]. Journal of Food Science, 1993, 58(6): 1203-1207
- [3] Chung H Y, Cadwllader K R. Aroma extract dilution analysis of blue crab claw meat volatiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(12): 2867-2870
- [4] 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.
- [5] Gandemer G. Lipids in muscles and adipose tissues, changes during processing and sensory properties of meat products [J]. Meat Science, 2002, 62(3): 309-321
- [6] Folch J, Lees M, Sloane-Stanley G H, et al. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues [J]. Journal of Biochemistry, 1957, 226(1):497-509
- [7] Metcalfe L D, Schmitz A A, Pelka J R. Rapid preparation of fatty acids esters from lipids for gas chromatography analysis [J]. Analytical Chemistry, 1966, 38: 524-535
- [8] 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 (*Eriocheirsinensis*) Gonad [J]. China Fishery Science, 2013, 20(2): 434- 441
- [9] 张娜.中华绒螯蟹风味物质的研究[D].无锡:江南大学, 2008
- ZHANG Na. The study of Chinese Mitten Crab (*Eriocheirsinensis*) Flavor [D].Wuxi: Jiangnan University, 2008
- [10] Schiffman S S, Bennett J L, Raymer J H. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2011, 108(3):213-240
- [11] Giri A, Osako K, Ohshima T. Identification and characterization 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] Shahidi F. Flavor of meat, meat products and seafoods [M]. London: Blackie Academic & Professional. 1998
- [13] Elmore J S, Mottram D S, Enser M. Effect of the polyunsaturated fatty acid composition of beef muscle on the profile of aroma volatiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(4): 1619- 1625
- [14] Chung H, Choi A, Cho I H, et al. Changes in fatty acids and volatile components in mackerel by broiling [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011, 113(12): 1481-1490