

熟制中华绒螯蟹性腺中关键性嗅感物质的鉴定

吉思茹, 钱婷, 王锡昌, 施祁燕

(上海海洋大学食品学院, 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 熟制中华绒螯蟹性腺因其滋味鲜美, 气味怡人, 深受老百姓的喜爱。为研究其独特的香气构成, 采用固相萃取整体捕集剂法 (Monolithic material sorptive extraction, MMSE) 结合气相色谱/质谱-嗅辨仪 (GC/MS-O) 对熟制中华绒螯蟹性腺中的挥发性成分进行了分析。通过频率检测法和时间强度法从雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺中共检出有 37 种嗅感物质。其中, 23 种嗅感物质在雌蟹性腺中检出, 34 种嗅感物质在雄蟹性腺中检出, 20 种嗅感物质为雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺所共有。醛类化合物是熟制中华绒螯蟹性腺特征性气味的主要贡献者, 其中, (E,Z)-2,6-壬二稀醛是最重要的气味物质。三甲胺因含量较高且具较高的检测频率值和气味强度值, 也是熟制中华绒螯蟹性腺的重要气味物质。

关键词: 中华绒螯蟹; 关键性嗅感物质; 气相色谱/质谱-嗅辨仪; 固相萃取整体捕集剂法

文章编号: 1673-9078(2016)2-323-329

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.047

Identification of the Key Odorant Compounds in the Gonad of Steamed Chinese Mitten Crab

Ji Si-ru, Qian Ting, Wang Xi-chang, Shi Qi-yan

(College of Food Science and Technology, Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The gonad of steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) is popular among Chinese population, owing to its delicious taste and savory flavor. To explore the unique aroma composition, the volatiles in the gonad of steamed Chinese mitten crab were studied by gas chromatography/mass spectrometry-olfactometry (GC/MS-O) combined with monolithic material sorptive extraction (MMSE). Thirty seven odorants were detected from the gonads of steamed males and females of *E. sinensis* by two GC-O methods: detection frequency methods and time-intensity methods. Among them, 23 and 34 compounds were detected in the gonads of steamed female and male crab samples, respectively; 20 compounds were commonly found in both types of crab samples. Aldehydes were the main contributors to the typical aroma of the gonad of steamed Chinese mitten crab; (E,Z)-2,6-nonadienal was the most important odorant compound. Owing to its high content, trimethylamine was also an important odorant compound in the steamed Chinese mitten crab with a relatively high detection frequency and odor intensity in the GC-O study.

Key words: Chinese mitten crab; key odorant compounds; gas chromatography/mass spectrometry-olfactometry (GC/MS-O); monolithic material sorptive extraction (MMSE)

中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis*)俗称大闸蟹, 因其具有类似植物般的清香和淡淡的鱼腥味, 深受广大百姓的欢迎, 是中华饮食文化中的重要组成部分。人们食用大闸蟹主要以肌肉和性腺为主。其中广义上的性

收稿日期: 2015-01-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31471608); “上海市中华绒螯蟹产业技术体系建设”项目(D8003100208); 上海市食品科学与工程一流学科(B2-5005-13-0002)

作者简介: 吉思茹(1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品营养与食品营养与品质评价

通讯作者: 王锡昌(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为食品营养与品质评价

腺包括蟹的肝胰腺和性腺两部分^[1]。中华绒螯蟹的性腺不仅营养丰富, 还因其在熟制后具有浓郁而独特的气味, 被制作成各种小吃, 如蟹黄汤包, 蟹粉豆腐等, 也都是老百姓喜食的佳肴。本研究将围绕中华绒螯蟹性腺为对象展开研究。

对中华绒螯蟹香气的研究已有报道。其前处理方法主要为同时蒸馏萃取法(SDE)^[2]、固相微萃取法(SPME)^[3]和固相萃取整体捕集剂法(MMSE)^[4]。SDE法由于引入了溶剂而易造成试验结果“失真”。SPME法既可对挥发性成分进行富集, 又未引入溶剂, 被广泛运用于气味物质的研究。MMSE法其原理与SPME法相同, 但其引用集硅胶、活性炭和 ODS 等材料为

一体的高交联性新型吸附剂 (Monotrap), 可用于极性和非极性以及高沸点和低沸点化合物的萃取。相较于 SPME 萃取头, Monotrap 具更大的孔径和比表面积, 对挥发性成分的富集效率较高, 故越来越受到研究者的青睐。日本 GL 科学实验室已将 MMSE 法应用于植物、咖啡等的香气成分的提取^[5]。本研究将引用此方法提取熟制中华绒螯蟹性腺中的挥发性成分。

气相色谱/质谱-嗅闻仪(GC/MS-O)因能确定单个气味物质对整体风味贡献大小, 常被用于水产品的风味分析。经 GC-O 被感官员嗅闻到的气味物质又被称为“嗅感物质”(Olfactometrically Detected Compounds, ODCs)^[4]。在 GC-O 的分析方法中, AEDA 法、频率检测法和时间-强度法被认为可以很好的确定水产品中的嗅感物质。其中, 频率检测法是最简单易行的方法, 其对感官员要求不高, 且重现性好; AEDA 法较频率检测法更能反映嗅感物质对被分析物整体气味的贡献大小, 但其前处理复杂, 且要求感官员具有灵敏的感知; 时间-强度法相较于前两种方法, 可以更好地评估嗅感物质对整体气味的贡献大小, 但运用时间-强度法, 感官员需要经过系统的培训。目前, 对中华绒螯蟹气味物质的研究多采用时间强度法进行鉴定, 然而仅采用单一的 GC-O 分析方法判断蟹的关键性气味, 对结果缺乏验证。本文将采用频率检测法结合时间强度法筛选熟制中华绒螯蟹性腺中的嗅感物质, 确定其关键性气味物质, 并对重要嗅感物质的来源展开分析。以期解析中华绒螯蟹性腺的独特风味提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

2013 年 10 月中下旬, 从苏州阳澄湖某中华绒螯蟹养殖基地采集阳澄湖大闸蟹共 40 只: 特级雄性和雌性活蟹(雌蟹: 150.0±3.2 g/只, 雄蟹: 200.7±4.9 g/只, 各 20 只), 并于 2 小时内运回实验室。冲洗阳澄湖大闸蟹体表污垢并用毛巾擦拭干净, 采用专业的剥蟹工具打开其头胸甲, 分别手工剥离雌、雄阳澄湖大闸蟹的性腺和肝胰腺, 充分混匀后封装于密封袋中, 于 -80 °C 冰箱中贮存待分析。三甲胺标准品 (≥99%) 由日本 o2si 公司提供。3-甲基丁醛标准品 (≥99%), 苯标准品 (≥99%), 十一烷 (≥99%) 由德国 Dr 公司提供。苯乙醛 (≥99%) 由美国 Chemservice 公司提供。(E,Z)-2,6-壬二烯醛 (≥95%), E-2-壬烯醛 (≥95%) 为德国 CNW 公司提供。

1.2 仪器与设备

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; 圆柱形吸附子 MonoTrap RCC18 (外径: 2.9 mm, 内径: 1 mm, 长 5 mm), 日本 GL sciences 公司; 热脱附器、多功能进样器、冷却型进样口、Tenax 玻璃衬管、嗅闻仪 ODP-2, 德国 Gerstel 公司; FA 系列电子天平, 上海安谱仪器有限公司; 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。

1.3 HS-MMSE 提取挥发性气味物质

样品于 4 °C 下解冻, 准确称取 5.00±0.01 g 雌、雄中华绒螯蟹性腺样品, 装入 20 mL 顶空瓶中。蒸制 20 min, 将 3 个 MT RCC18 用固定装置连接后, 放入顶空瓶, 使 MT RCC18 始终位于样品上方, 于 100 °C 萃取 30 min。待萃取完全后, 将 MT RCC18 与固定装置分离, 迅速装入热脱附管中, 由多功能进样器 (MPS) 将 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 40 °C, 以 120 °C/min 升至 240 °C, 保持 6 min。

CIS 条件: 液氮制冷, 起始温度 -50 °C, 平衡 12 s, 以 12 °C/s 升至 280 °C, 保持 3 min。

1.4 频率检测法鉴定熟制中华绒螯蟹性腺中的嗅感物质

感官小组由 8 名 (3 男, 5 女) 感官评价员组成, GC-O 分析时, 每位感官员对经色谱柱分离出的组分进行嗅闻, 并进行感官描述。统计每个嗅感物质的出现频率, 并以出现频数值 (DF 值) 为纵坐标, 化合物及其保留指数为横坐标, 绘制频率检测香气谱图。检测频率小于 3 的气味组分被认为是噪音, 不被列入 GC-O 结果。

1.5 气味强度法鉴定熟制中华绒螯蟹性腺中的嗅感物质

对频率检测法测得的嗅感物质, 进而通过气味强度法进行分析, 以讨论其对熟制中华绒螯蟹性腺整体气味特征的贡献度大小。选取 3 名具半年以上 GC-O 嗅闻经验的感官评价员进行气味强度值的判断。感官员在嗅闻前会进行短期的气味识别培训, 以确保判断的准确性。实验过程中, 感官员要求嗅闻气味物质, 描述化合物的气味特征, 并通过 4 点强度法对分析物

进行打分 (1=弱, 2=中等, 3=强, 4=非常强)。至少两名感官员在同一时间得到相同的感官描述将记录为最终结果, 并与其它蟹类等水产品的香气文献报道相对照。

1.6 GS-MS 条件

色谱条件: 弹性毛细管柱 DB-5MS, 柱长 60 m, 内径 0.32 mm, 液膜厚度 1 μm ; PTV 进样模式; 载气为 He, 流速 1.26 mL/min; 起始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$, 不保持; 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 不保持; 再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 不保持; 最后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。采用不分流模式, 汽化室温度 240 $^{\circ}\text{C}$ 。

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 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.7 数据处理

1.7.1 GC-MS 定性定量分析气味化合物

采用 Xcalibur 软件系统处理分析实验数据, 获得各气味成分质谱出峰的起始时间、终止时间和峰面积等参数, 气味化合物通过将其质谱与 NIST 2008 和 Wiley 谱库对比匹配度确认。并计算各气味化合物的线性保留指数 (LRI) 和相对浓度 (ng/g) [4,6]。对于重要的嗅感物质, 还将通过与高纯度标准品比较, 确定各气体的准确成分。

1.7.2 显著性差异分析

采用 SPSS 20.0 软件对熟制中华绒螯蟹性腺中挥发性化合物含量的均数进行独立样品 t 检验分析。

2 结果与讨论

2.1 频率检测法鉴定熟制中华绒螯蟹性腺中的嗅感物质

的嗅感物质

采用频率检测法对熟制中华绒螯蟹性腺中的嗅感物质进行了鉴定。由图 1、图 2 可知, 从熟制中华绒螯蟹性腺中共检测到 37 种嗅感物质, 包括 19 种醛类化合物, 1 种醇类化合物, 1 种酮类化合物, 2 种呋喃类化合物, 2 种含硫类化合物, 3 种含氮类化合物, 4 种芳香族化合物, 2 种烷烃类化合物。有 3 种嗅感物质虽被感官员识别出具有气味特征, 却未被检测出。这可能是由于这三种化合物含量较低未达到质谱检测限, 或其质谱受 GC 在高温分离过程的质谱背景影响而无法检出。

如图 1 所示, 通过频率检测法, 在雌蟹性腺中共检出 23 种嗅感物质。其中, 三甲胺, 己醛, 苯乙醛,

(E,Z)-2,6-壬二烯醛的检出频率 ≥ 7 , 即这 4 种物质可被 8 位感官评价员中的至少 7 位检测到, 可认为这三种物质对熟制雌蟹性腺的整体香气贡献显著。在雄蟹性腺中共检出 34 种嗅感物质 (见图 2)。其中三甲胺, (Z)-2-庚烯醛, (E,E)-2,4-庚二烯醛以及一种未被鉴别化合物 (LRI=826) 的检出频率 ≥ 7 , 可认为这 4 种物质可能是熟制雄蟹性腺气味的重要贡献物质。

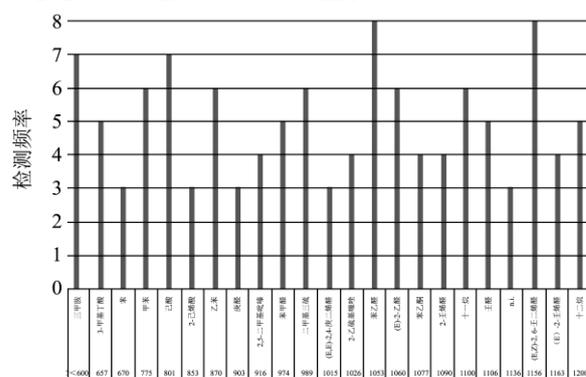


图 1 频率检测法测得的雌性熟制中华绒螯蟹性腺中的嗅感物质芳香图

Fig.1 Aromatogram of odorant compounds in the gonad of steamed female Chinese mitten crab by DF method

注: ni.为可被感官员嗅闻到, 但未被 MS 检测出的物质。

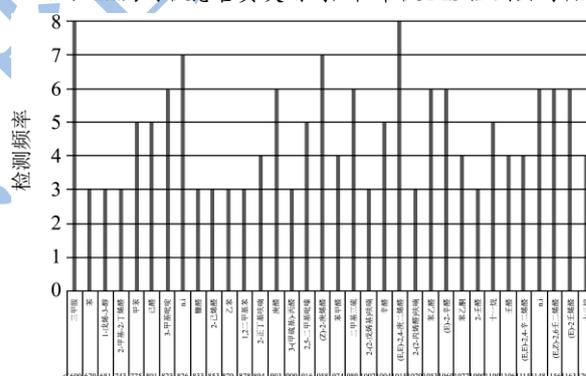


图 2 频率检测法测得的雄性熟制中华绒螯蟹性腺中的嗅感物质芳香图

Fig.2 Aromatogram of odorant compounds in the gonad of steamed male Chinese mitten crab by DF methods

注: ni.为可被感官员嗅闻到, 但未被 MS 检测出的物质。

由频率检测法的结果可知, 熟制中华绒螯蟹性腺香气的主要贡献物质为醛类物质。醛类物质因其香气阈值较低, 是水产品香气的重要贡献物质[7]。己醛、苯乙醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛在中华绒螯蟹中常被报道[2, 4, 10]。其中己醛通常被认为是 n-6 多不饱和脂肪酸的氧化降解产物[9]。苯乙醛一般与苯丙氨酸的相关代谢有着密切关系[10]。(E,Z)-2,6-壬二烯醛可能是由 ω -3 脂肪酸通过酶降解而产生的[11]。(E,E)-2,4-庚二烯醛通常被认为是 n-3 多不饱和脂肪酸的降解产物[9]。(Z)-2-庚烯醛在蟹类水产品中并未见报

道, 其曾在火腿^[12]中被检出, 一般具有青草等清新的香气。

2.2 气味强度法鉴定熟制中华绒螯蟹性腺中的嗅感物质

对频率检测法中测定的嗅感物质进一步进行气味强度值鉴定(见表1)。通过直接强度法分析, 若嗅感物质仅存在于一个样品中(为某一样品所独有), 则将其定义为“独有嗅感物质”(Unique Odor Compounds, UOCs)。若某一嗅感物质的气味强度在3以上(包含3), 则表明该物质对样品的气味轮廓贡献显著, 进一步将其定义为“重要嗅感物质”(Important Odor Compounds, IOC)^[4]。

2.2.1 雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺中独有的嗅感物质分析

从表1可知, 3-甲基丁醛(巧克力味), 2-乙酰基噻唑(爆米花味)以及一种未鉴定物质(LRI=1136, 坚果味)仅在雌蟹性腺中被嗅闻出。其中, 3-甲基丁醛的气味强度 ≥ 3 , 为熟制雌蟹性腺中的“重要嗅感物质”。另有14种化合物: 1-戊烯-3-醇(青草味), 2-甲基-2-丁烯醛(香草味、金属味), 3-甲基吡啶(橡胶味), 糠醛(烤味), 1,2-二甲苯基(蔬菜味), 2-正丁基呋喃(鱼腥味、烤肉味), 3-(甲硫基)-丙醛(烤土豆味), (Z)-2-庚烯醛(青草味、黄瓜味), 2-(2-戊烯基)呋喃(苦味、药味), 辛醛(油漆味), 2-(2-丙烯醛)呋喃(硫味), (E,E)-2,4-辛二烯醛(油脂味), 以及两种未鉴别物质(LRI=826, 塑料味、芝麻味; LRI=1148, 青味)仅在熟制雄蟹性腺中被检出。其中, 一种未鉴别物质(LRI=826)的气味强度 ≥ 3 , 为熟制雄蟹性腺的重要嗅感物质。2-正丁基呋喃、(Z)-2-庚烯醛、2-(2-丙烯醛)呋喃并未在水产品的气味物质中被报道, 在雄蟹性腺中分别贡献鱼腥味及烤肉味、青草味及黄瓜味、硫味。3-甲基吡啶是首次在中华绒螯蟹中被报道, Ishizaki等^[13]曾在烤虾中检测到3-甲基吡啶具鱼腥味, 而在本研究中, 3-甲基吡啶在熟制雄蟹性腺中贡献中等强度的橡胶味。2-甲基-2-丁烯醛曾在熟制大闸蟹钳肉和足肉中被检出^[4], 具巧克力味。而在本研究中, 2-甲基-2-丁烯醛具微弱的香草味和金属味, 且其在性腺中也被检出, 这可能是由于本实验采用PTV模式进样, 相对于“分流比”模式进样, 进入GC分析的挥发性气味物质的量增多而造成的。2-(2-戊烯基)呋喃曾在熟制大闸蟹性腺中被检出^[4], 具番茄味, 而在本研究中, 其在雄蟹性腺中具有类似硫的气味, 但其气味较弱, 对大闸蟹性腺的香气影响不显著。

2.2.2 熟制中华绒螯蟹性腺中共有的嗅感物质分析

进一步分析表2可知, 有20种嗅感物质为雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺所共有, 它们分别是三甲胺(腥臭味), 苯(青草味), 甲苯(油漆味), 己醛(青草味), (E)-2-己烯醛(青味), 乙基苯(坚果味), 庚醛(土豆味), 2,5-二甲基-吡嗪(烤肉味), 苯甲醛(苦杏仁味), 二甲基三硫(蔬菜味), (E,E)-2,4-庚二烯醛(青味、油脂味), 苯乙醛(花香味), (E)-2-辛烯醛(薄荷味), 苯乙酮(蘑菇味), 2-壬烯醛(坚果味、巧克力味), 十一烷(青草味、奶香味), 壬醛(塑料味、黄瓜味), (E,Z)-2,6-壬二烯醛(黄瓜味), (E)-2-壬烯醛(青味), 十二烷(坚果味, 烤肉味)。其中, 苯在熟制雌蟹性腺中的气味强度 ≥ 3 , 为雌蟹性腺中的重要嗅感物质。苯乙醛, 十一烷, (E)-2-壬烯醛在雄蟹性腺中被检出气味强度 ≥ 3 , 为雄蟹性腺的重要嗅感物质。三甲胺、(E,Z)-2,6-壬二烯醛在雌、雄蟹性腺中气味强度 ≥ 3 , 是熟制中华绒螯蟹性腺的重要嗅感物质。

苯乙酮在大闸蟹^[4]、三文鱼^[14]中均被报道, 具有油漆味、类似植物的气味, 而在本研究中, 发现苯乙酮具蘑菇味, 这可能是对植物味更为准确的一种表达。2-壬烯醛是首次在熟制中华绒螯蟹性腺中检出, 具坚果味、巧克力的香味。十一烷虽曾在小龙虾^[15]中被检出, 但并未有其气味的报道, 在本次研究中发现十一烷具青草味、奶香味, 且对雄蟹性腺的香气贡献显著。十二烷在大闸蟹^[3]中曾被报道为挥发性物质, 这也是首次发现十二烷对蟹的香气具贡献作用, 且伴有较弱的坚果味和烤肉味。

2.3 重要嗅感物质的定性定量分析

通过MMSE-GC-MS对熟制中华绒螯蟹性腺中的重要嗅感物质进行定性、定量分析(见表2)。各气味成分通过与高纯度标准品比较确定该气味的准确成分。

三甲胺、(E,Z)-2,6-壬二烯醛作为“重要嗅感物质”, 在雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺中均被检出。其中, 三甲胺在雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺中的气味强度值均为3.67, 气味强度最大, 且在熟制中华绒螯蟹性腺中含量较高。该物质广泛存在于蟹和海蟹中, 是蟹腥味的主要来源之一, 其可能是胆碱, 甜菜碱, 或蛋氨酸^[16]的热分解产物。(E,Z)-2,6-壬二烯醛虽含量较低, 但其在雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺中的气味强度分别为3.67, 3.33, 对性腺的香气贡献显著。(E,Z)-2,6-壬二烯醛在吴娜等人^[4]的报道中, 曾被认定为雌性大闸蟹性腺的独有气味活性物质, 对雌性大闸蟹性腺的香

气作用显著。在本研究中,雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺中均检出(E,Z)-2,6-壬二烯醛,但其在熟制雌蟹性腺中的含量显著高于雄蟹,这是由于本实验采用PTV模

式进样,相对于“分流比”模式进样,进入GC分析的挥发性气味物质的含量增多而引起的。

表1 气味强度法鉴定熟制中华绒螯蟹性腺中的嗅感物质

Table 1 Odorant compounds in the gonad of steamed Chinese mitten crab identified by direct intensity method

序号	LRI 值	化合物名称	气味描述	雌蟹性腺		雄蟹性腺	
				气味强度	成分标志	气味强度	成分标志
1	<600	三甲胺	腥臭味 ¹⁰	3.67	IOC ^a	3.67	IOC
2	657	3-甲基丁醛	巧克力味 ¹⁶	3.33	IOC & UOC ^b	-	-
3	670	苯	青草味 ⁴	3.33	IOC	1.67	-
4	681	1-戊烯-3-醇	青草味 ¹⁷	-	-	1.67	UOC
5	743	2-甲基-2-丁烯醛	香草味、金属味	-	-	0.33	UOC
6	775	甲苯	油漆味 ⁴	2.67	-	2.00	-
7	801	己醛	青草味 ⁴	1.67	-	2.00	-
8	823	3-甲基吡啶	橡胶味	-	-	2.00	UOC
9	826	n.i.	塑料味、芝麻味	-	-	3.67	UOC & IOC
10	833	糠醛	烤味 ¹⁴	-	-	1.00	UOC
11	853	(E)-2-己烯醛	青味 ¹⁸	1.33	-	0.67	-
12	870	乙基苯	坚果味 ⁴	1.33	-	1.33	-
13	878	1,2-二甲基苯	蔬菜味 ¹⁴	-	-	1.67	UOC
14	894	2-正丁基呋喃	鱼腥味、烤肉味	-	-	1.67	UOC
15	903	庚醛	土豆味 ¹⁸	1.00	-	2.67	-
16	909	3-(甲硫基)-丙醛	烤土豆味 ¹⁸	-	-	2.33	UOC
17	916	2,5-二甲基吡嗪	烤肉味 ²	1.33	-	2.00	-
18	958	(Z)-2-庚烯醛	青草味、黄瓜味	-	-	2.00	UOC
19	974	苯甲醛	苦杏仁味 ³	2.33	-	2.00	-
20	989	二甲基三硫	蔬菜味 ²	1.33	-	2.33	-
21	1002	2-(2-戊烯基)呋喃	苦味、药味	-	-	1.33	UOC
22	1004	辛醛	油漆味 ¹⁹	-	-	1.00	UOC
23	1015	(E,E)-2,4-庚二烯醛	青味 ²⁰ 、油味 ²¹	1.00	-	2.67	-
24	1026	2-乙酰基噻唑	爆米花味 ¹⁶	0.33	UOC	-	-
25	1029	2-(2-丙烯基)呋喃	硫味	-	-	0.67	UOC
26	1053	苯乙醛	花香味 ²	2.33	-	3.00	IOC
27	1060	(E)-2-辛烯醛	薄荷味 ¹⁷	1.67	-	2.33	-
28	1077	苯乙酮	蘑菇味	2.33	-	2.00	-
29	1090	2-壬烯醛	坚果味、巧克力味	1.67	-	1.33	-
30	1100	十一烷	青草味、奶香味	2.33	-	3.00	IOC
31	1106	壬醛	塑料味 ¹⁷ 、黄瓜味 ¹⁴	1.00	-	0.33	-
32	1115	(E,E)-2,4-辛二烯醛	油脂味 ¹⁴	-	-	2.33	UOC
33	1136	n.i.	坚果味	1.00	UOC	-	-
34	1148	n.i.	臭味、青味	-	-	2.67	UOC
35	1156	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	黄瓜味 ¹⁴	3.67	IOC	3.33	IOC
36	1163	(E)-2-壬烯醛	青味 ¹⁷	1.67	-	3.67	IOC
37	1200	十二烷	坚果味、烤肉味	1.67	-	0.33	-

注: ^aIOC表示“重要嗅感物质”(气味强度≥3的嗅感物质); ^bUOC表示“独有嗅感物质”(仅存在于某单一样品中的嗅感物质);

“-”表示未嗅闻到该气味; “ni.”表示未检测到该物质。

3-甲基丁醛仅在熟制雌蟹性腺中被检出具有较高的气味强度值,其可由结氨酸或异亮氨酸通过 strecker 反应生成^[16]。苯虽在雌、雄中华绒螯蟹性腺中均被检出,但由于其含量的差异,仅对雌蟹性腺的香气产生重要影响。苯等芳香类化合物来源比较复杂,可能来自于脂肪酸烷氧自由基的均裂^[4]。苯乙醛、十一烷、(E)-2-壬烯虽在雌、雄中华绒螯蟹性腺中均被检出,但

其仅对雄蟹性腺的气味贡献显著,这可能是由于其含量在两部位中存在差异而导致的。十一烷作为嗅感物质首次在中华绒螯蟹中被检出,其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的^[22]。(E)-2-壬烯醛也是常见的水产品嗅感物质,其与 n-6 多不饱和脂肪酸的氧化密切相关^[9]。

表 2 熟制中华绒螯蟹性腺中的挥发性物质

Table 2 Volatile compounds identified in the gonad of steamed Chinese mitten crab

化合物编号	LRI ^a	化合物	含量		差异性分析 ^b	鉴定方式 ^c
			雌	雄		
1	<600	三甲胺	484.29 ± 33.68	118.83 ± 15.48	**	MS
2	657	3-甲基丁醛	44.23 ± 2.16	22.25 ± 1.14	**	MS+LRI
3	670	苯	369.68 ± 3.90	189.46 ± 18.89	**	MS+LRI
26	1053	苯乙醛	44.37 ± 4.90	61.74 ± 1.63	**	MS+LRI
30	1100	十一烷	27.25 ± 2.07	59.50 ± 4.61	**	MS+LRI
35	1156	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	24.58 ± 2.36	20.12 ± 0.76	*	MS+LRI
36	1163	(E)-2-壬烯醛	45.86 ± 3.74	51.52 ± 2.33	NS	MS+LRI

注: aLRI: DB-5MS 柱的线性保留指数; b 差异性分析: “NS”表示没有显著性差异, “*”表示显著性差异 p < 0.05, “**”表示显著性差异 p < 0.01; c 鉴定方式: “MS+LRI”表示化合物经质谱检出与标准品对比, 并经文献中 LRI 值对照, “MS”表示质谱经质谱检出并与标准品对比。

3 结论

通过 HS-MMSE 结合 GC/MS-O 从熟制中华绒螯蟹性腺中共检测到 37 种嗅感物质。其中有 34 种物质经与质谱库对比鉴定, 还有 3 种化合物虽被感官员嗅闻到, 但未被质谱检出。可认为中华绒螯蟹的香气主要来源于这 37 种嗅感物质的交联作用。从雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺中共检出 20 种共有的嗅感物质, 其中, 三甲胺在熟制中华绒螯蟹中含量较高, 且在 GC-O 分析中具有较强的频率检测值和气味强度值。(E,Z)-2,6-壬二烯醛虽含量不高, 却对熟制中华绒螯蟹性腺的香气有着显著影响。可认为两者是熟制中华绒螯蟹性腺中的关键性嗅感物质。部分嗅感物质如 3-甲基丁醛, 苯, 苯乙醛, 十一烷, (E)-2-壬烯醛以及雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺中的独有嗅感物质, 对雌、雄熟制中华绒螯蟹性腺的独特香气起着重要贡献。

参考文献

[1] 高先楚,王锡昌,顾赛麒,等.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[J].现代食品科技,2014,30(9):265-274
GAO Xian-chu, WANG Xi-chang, GU Sai-qi, et al. Analysis of volatile components and fatty acids derived from *Eriocheir*

sinensis gonad before and after cooking [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(9): 265-274
[2] 于慧子.中华绒螯蟹与锯缘青蟹中关键气味活性化合物的鉴定[D].上海海洋大学,2011
YU Hui-zi. Identification of key aroma-active compounds from Chinese mitten crab and mangrove crab [D]; Shanghai Ocean University, 2011
[3] 陈德慰.熟制大闸蟹风味及冷冻加工技术的研究[D].江南大学,2007
CHEN De-wei. Flavour and freezing technology of cooked Chinese mitten Crab [D]. Jiangnan University, 2007
[4] 王锡昌,吴娜,顾赛麒,等.MMSE-GC-MS/GC-O 法鉴定熟制阳澄湖大闸蟹关键嗅感物质[J].现代食品科技,2014,30(4): 245-254
WANG Xi-chang, WU Na, GU Sai-qi, et al. Identification of odor-active compounds in Chinese mitten crab(*Eriocheir sinensis*) cultured in Yangcheng lake by MMSE-GC-MS/GC-O [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(4): 245-254
[5] Sato A, SOTOMARU K, TAKEDA M. A Novel Approach for aroma components analysis using a monolithic hybrid adsorbent as a new generation medium “MonoTrap”[EB/OL]. (2011-04-25) [2015-03-18]. <http://www.atasgl.com/>

- monotrap/poster_monotrap_ISEO2009.pdf
- [6] 顾赛麒,吴浩,张晶晶,等.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[J].现代食品科技,2013,12:3019-3025
GU Sai-qi, WU Hao, ZHANG Jing-jing, et al. Analysis of volatile components in gonad of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) by monolithic material sorptive extraction (MMSE) method [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 12: 3019-3025
- [7] ANUPAM Giri, KAZUFUMI Osako, TOSHIKI Ohshima. 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
- [8] GU Sai-qi, WANG Xi-chang, TAO Ning-ping, 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
- [9] THIERRY Serot, CHRISTELLE Regost, CAROLE Prost, et al. Effect of dietary lipid sources on odour-active Compounds in muscle of turbot (*Psetta maxima*) [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, 81(14): 1339-1346
- [10] J Niimi, M Leus, P Silcock, et al. Characterisation of odour active volatile compounds of New Zealand sea urchin (*Evechinus chloroticus*) roe using gas chromatography-olfactometry-finger span cross modality (GC-O-FSCM) method [J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 601-607
- [11] JOSEPHSON D, Lindsay R. Enzymatic generation of volatile aroma compounds from fresh fish [M]. 1986.
- [12] 祖道海,宋焕禄,江新业,等.金华火腿重要香味化合物的分离鉴定及其生成机理初探[J].食品科学,2004,25(12): 139-142
ZU Dao-hai, SONG Huan-lu, JIANG Xin-ye, et al. Isolation and identification of Jin-Hua ham flavor and their forming mechanism [J]. Food Science, 2004, 25(12): 139-142
- [13] ISHIZAKI S, TACHIHARA T, TAMURA H, et al. Evaluation of odour - active compounds in roasted shrimp (*Sergia lucens* Hansen) by aroma extract dilution analysis [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2005, 20(6): 562-6.
- [14] VARLET V, KNOCKAERT C, PROST C, et al. Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(9): 3391-401
- [15] VEJAPHAN W, HSIEH T, WILLIAMS S. Volatile flavor components from boiled crayfish (*Procambarus clarkii*) tail meat [J]. Journal of Food Science, 1988, 53(6): 1666-70
- [16] LEE G-H, SURIYAPHAN O, CADWALLADER K. Aroma components of cooked tail meat of American lobster (*Homarus americanus*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(9): 4324-4332
- [17] 吴容.养殖暗纹东方鲀肉中特征性气味物质鉴定研究[D];上海海洋大学,2013
WU Rong. Identification of characteristic aroma-active compounds in meat of cultured puffer fish (*Takifugu obscurus*) [D]. Shanghai Ocean University, 2013
- [18] PROST C, HALLIER A, CARDINAL M, et al. Effect of storage time on raw sardine (*Sardina pilchardus*) flavor and aroma quality [J]. Journal of Food Science, 2004, 69(5): 198-204
- [19] ROCHAT S, EGGER J, CHAINTREAU A. Strategy for the identification of key odorants: application to shrimp aroma [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(36): 6424-6432
- [20] TRIQUI R, ZOUINE K. Sensory and Instrumental assessments of the ripening process of anchovy (*Engraulis encrasicolus*) [J]. LWT-Food Science and Technology, 1999, 32(4): 203-207
- [21] PIVETEAU F, LE wG-S, GANDEMER G, et al. Aroma of fresh oysters *Crassostrea gigas*: composition and aroma notes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(10): 4851-4857
- [22] 顾赛麒,张晶晶.花生油在不同热处理温度下特征性香气成分鉴别研究[J].食品工业科技,2013,34(2):133-138
GU Sai-qi, ZHANG Jing-jing. Identification on characteristic aroma components of peanut oil under different Temperatures during thermal treatment [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(2):133-138