

不同产地熟制中华绒螯蟹肉 挥发性成分分析

顾赛麒, 张晶晶*, 王锡昌, 陶宁萍, 吴 浩
(上海海洋大学, 上海 201306)

摘 要:采用新型材料—固相萃取整体捕集剂(MonoTrap)作为顶空固相萃取的吸附材料,对松江、阳澄湖和崇明三地中华绒螯蟹肉中的挥发性成分进行捕集,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。基于各挥发物的感受阈值,以相对气味活性值(ROAV)法确定了三产地蟹肉的主体呈香化合物,并对其产生途径进行了探讨。结果表明:三产地样品中共鉴定出81种挥发性成分,其中19种为主体呈香物质(ROAV ≥ 1)。在所有主体呈香物质中,3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、己醛、庚醛、4-庚烯醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、癸醛、2-乙基呋喃、2-戊基呋喃、三甲胺、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪和1-辛烯-3-醇这14种物质为三产地蟹肉样品所共有;而2-丁烯醛、1-戊烯-3-酮、2-癸酮和2-戊基吡啶这4种物质为崇明蟹肉样品所独有。

关键词:中华绒螯蟹,固相萃取整体捕集剂,气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),相对气味活性值(ROAV)

Analysis of volatile components in meat of steamed Chinese Mitten Crab (*Eriocheir sinensis*) farmed in different regions

GU Sai-qi, ZHANG Jing-jing*, WANG Xi-chang, TAO Ning-ping, WU Hao

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

Abstract: In this study, a new type of material (MonoTrap) was applied as the adsorbent for headspace sampling to extract the volatile compounds in the meat of steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) farmed in three different regions. The volatile compounds were then isolated and identified by GC-MS and a total of 81 volatile compounds were finally detected. Based on the odor threshold, 19 key aroma compounds whose ROAV values greater than 1 were further selected and their formation mechanism were also discussed in detail. Among the 19 key aroma compounds, 3-methyl-butanal, 2-methyl-butanal, hexanal, heptanal, 4-heptenal, benzaldehyde, octanal, nonanal, decanal, 2-ethyl-furan, 2-pentyl-furan, trimethylamine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine and 1-octen-3-ol were found in the meat of *Eriocheir sinensis* farmed in all three regions, while 2-butenal, 1-penten-3-one, 2-decanone and 2-pentyl-pyridine were only found in the meat of *Eriocheir sinensis* farmed in Chongming region.

Key words: Chinese mitten crab; MonoTrap; Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); Relative odor active value (ROAV)

中图分类号: TS201.2

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2014)05-0289-06

中华绒螯蟹俗称大闸蟹,又称河蟹、毛蟹,是中国传统名贵水产品之一。不同产地的中华绒螯蟹由于其生长环境(水质、饵料等)的不同,会导致其风味品质存在一定差异性。近二十年来,国外对蟹类挥发性风味成分已做了一定研究,但主要集中在蓝蟹和雪蟹这两个品种上^[1-2]。国内一些专家学者对中华绒螯蟹、青蟹等蟹类的挥发性成分也进行了报道,

但其前处理方法多集中在同时蒸馏萃取(SDE)^[3]和固相微萃取(SPME)^[4]两种传统方法上。SDE法由于提取温度较高、提取时间长,容易造成某些易挥发性风味成分的流失;而SPME法由于受涂层材料的限制而造成挥发物的吸附效果有限。基于上述原因,本研究采用了一种新型的吸附介质——MonoTrap对不同产地的中华绒螯蟹蟹肉挥发性成分进行了研究。

根据吸附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^[5]。前者包括活性炭、石墨化碳黑以及碳分子筛等,而后者有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提取,可将这种

收稿日期: 2013-07-10 * 通讯联系人

作者简介: 顾赛麒(1984-),男,博士,研究方向: 食品营养与风味。

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);上海市科委工程中心建设(11DZ2280300);上海市教委重点学科建设项目(J50704);上海高校青年教师培养资助计划(B-5409-12-0023);上海海洋大学优秀研究生论文培育计划项目(B-9600-10-0003-3)。

吸附模式称之为 Monolithic material sorptive extraction (MMSE)^[6], 其对气体样品的吸附效率较高。日本 GL 科学实验室已经将 MMSE 法应用到植物、咖啡、芝麻油、乳制品的香气成分的提取^[7]。本文创新性地利用固相萃取整体捕集剂 (MonoTrap) 作为挥发性物质的吸附材料, 并结合二级热脱附结合气相色谱-质谱法 (GC-MS) 对松江、阳澄湖和崇明三产地的熟制中华绒螯蟹肉挥发性成分进行研究分析, 并采用相对气味活性值 (ROAV) 确定了三种产地蟹肉的主体呈香化合物, 以期能为今后进一步探讨气味形成机理提供一定理论支持。

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 142 ~ 157g/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 RCC18 (2.9mm × 5mm, 孔径 1mm) 日本 GL sciences 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 样品前处理方法

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 30min。取出蒸熟蟹样, 冷却至室温, 打开头胸甲, 手工剥离其肌肉, 用经消毒处理 (刀片于火焰灼烧 10s 后, 紫外辐照 30min) 的绞肉机将其粉碎, 封装于铝箔袋中, 于 -80℃ 超低温冰箱中贮存。

1.3 萃取方法

样品于 4℃ 下解冻, 取 5.00 ± 0.01g 解冻后样品装于 20mL 顶空瓶内。将 9 个 MonoTrap RCC18 (下文以 MT_{RCC18} 表示) 用固定装置相连后, 放入顶空瓶中, 使 MT_{RCC18} 始终位于样品上方。将顶空瓶置于沸水浴中 60min, 使 MT_{RCC18} 对蟹肉中挥发性成分萃取完全。待萃取完毕后, 将全部 MT_{RCC18} 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 MT_{RCC18} 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℃, 以 180℃/min 升至 240℃, 保留 6min。CIS 条件: 液氮制冷, 起始温度 -40℃, 平衡 30s, 以 12℃/s 升至 270℃, 保留 15min。色谱柱条件: DB-5MS 弹性毛细管柱 (60m × 0.32mm × 1μm), 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 5min。载气为氦气, 流量 1.2mL/min, 汽化室温度 240℃。质谱条件: 电子轰击 (EI) 离子源, 电子能量 70eV, 离子源温度为 200℃。

1.5 数据处理

1.5.1 定性分析 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: $RI = 100 \times \{ [R_{i(x)} - R_{i(n)}] / [R_{i(n+1)} - R_{i(n)}] + n \}$, 其中 $R_{i(x)}$ 、 $R_{i(n)}$ 及 $R_{i(n+1)}$ 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 定量分析 由面积归一化法求得各挥发性成分的相对百分含量^[8]。

1.5.3 主体呈香化合物的确定 参照刘登勇等的方法^[8], 采用相对气味活性值 (ROAV) 法来确定挥发性成分中的主体呈香化合物。具体步骤如下: 在所有挥发物中, 定义对样品总体风味贡献最大的组分其 $ROAV_{stan} = 100$, 则其他组分的 $ROAV_i = (C_i/C_{stan}) / (T_i/T_{stan}) \times 100$ 。其中, C_i 、 T_i 为各个组分的相对百分含量和感受阈值; C_{stan} 、 T_{stan} 为对样本总体风味贡献最大组分的相对百分含量和感受阈值。显然, ROAV 值越大表明该组分对样品总体风味贡献程度越大。由 ROAV 计算公式可知, 所有组分的 $ROAV \leq 100$, 其中 $ROAV \geq 1$ 的组分可认为对样本总体风味贡献显著, 是该样本的主体呈香化合物。

2 结果与分析

2.1 三产地中华绒螯蟹肉中挥发性成分的鉴定

本研究采用新型吸附介质 - MT_{RCC18}, 对采自松江、阳澄湖、崇明的一级雄性中华绒螯蟹肉中的挥发性成分进行检测, 所得结果见表 1。三产地中华绒螯蟹肉中共鉴定出 81 种物质, 其中松江、阳澄湖和崇明蟹肉中分别鉴定出 65、67 和 73 种物质。进一步分析表 1 可知, 3-甲基丁醛等 57 种物质在三产地蟹肉中被共同检出; 2,4-辛二烯等 3 种化合物只在松江蟹肉中被检出, 4-甲基-3-戊烯醛只在阳澄湖蟹肉中被检出, 而 2-丁烯醛等 9 种化合物只在崇明蟹肉中被检出。于慧子等^[3]及陈舜胜等^[4]采用同时蒸馏萃取法 (SDE) 和顶空固相微萃取法 (HS-SPME) 分别从中华绒螯蟹肉中鉴定出了 60 种和 40 种挥发性成分。将本研究与于慧子等^[3]及陈舜胜等^[4]的结果进行对比后发现, 共有戊醛、己醛、庚醛、苯甲醛、壬醛、对二甲苯、萘、三甲胺和柠檬烯这 8 种物质同时被检出, 其可能是中华绒螯蟹较为典型的挥发性风味成分。此外, 与传统的 SDE 和 SPME 法相比, MT_{RCC18} 萃取得到的化合物种类更多, 尤其是呋喃、吡嗪、吡咯和吡啶等杂环类物质。

2.2 三产地中华绒螯蟹肉中主体呈香化合物的筛选

表 2 展示了三产地中华绒螯蟹肉的主体呈香化合物 ($ROAV \geq 1$)。由表 2 可知, 松江、阳澄湖和崇明三产地蟹肉中分别检测到 15、15 和 18 种主体呈香化合物, 其中 14 种物质为三产地蟹肉所共有。包括 9 种醛类化合物: 3-甲基丁醛 (坚果味)、2-甲基丁醛 (坚果味)、己醛 (鱼腥味, 青草味)、4-庚烯醛 (油脂味)、庚醛 (鱼干味)、苯甲醛 (杏仁味)、辛醛 (脂肪味)、壬醛 (脂肪味)、癸醛 (青草味, 脂肪味); 2 种呋喃类化合物: 2-乙基呋喃 (橡胶味)、2-戊基呋喃 (豆

表1 三产地中华绒螯蟹肉中的挥发性成分
Table 1 Volatile compounds in meat of Chinese mitten crab farmed in three regions

峰号	符号	保留时间	保留指数	化合物名称	阈值 ^[9-11] (μg/kg)	松江		阳澄湖		崇明	
						相对百分含量 (%)	ROAV	相对百分含量 (%)	ROAV	相对百分含量 (%)	ROAV
醛类 aldehydes(17)											
6	Q1	12.132	653	2-丁烯醛 2-butenal	0.3	-	-	-	-	0.07	1.92
7	Q2	12.332	658	3-甲基丁醛 3-methylbutanal *	1.1	1.18	12.09	1.13	9.87	0.62	4.83
8	Q3	12.607	667	2-甲基丁醛 2-methylbutanal *	1	1.01	11.38	0.88	8.43	0.34	2.89
13	Q4	13.557	701	戊醛 pentanal *	9	0.28	0.36	0.57	0.61	0.42	0.4
15	Q5	14.798	731	4-甲基-3-戊烯醛 4-methyl-3-pentenal	-	-	-	0.08	-	-	-
18	Q6	15.228	745	2-甲基-2-丁烯醛 2-methyl-2-butenal *	458.9	0.45	0.01	0.34	0.01	0.55	0.01
21	Q7	15.983	766	2-己烯醛 2-hexenal *	19.2	0.13	0.08	0.28	0.14	0.29	0.13
25	Q8	17.448	803	己醛 hexanal *	5	2.01	4.52	3.93	7.55	3.28	5.58
30	Q9	20.469	865	2-丁基烯醛 2-n-butylacrolein *	-	0.26	-	0.73	-	0.24	-
36	Q10	22.254	895	4-庚烯醛 4-heptenal *	4.2	0.82	2.19	0.84	1.93	1.08	2.18
37	Q11	22.392	902	庚醛 heptanal *	2.8	1.04	4.17	1.75	6	1.43	4.35
44	Q12	26.574	976	苯甲醛 benzaldehyde *	41.7	15.46	4.18	17.87	4.11	13.22	2.69
50	Q13	28.337	1006	辛醛 octanal *	0.587	0.90	17.18	1.23	20.18	1.15	16.68
60	Q14	34.568	1102	3-甲基-2-噻吩甲醛 3-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde 3-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde3-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde3-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde3-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	-	0.81	-	0.65	-	-	-
61	Q15	34.951	1107	壬醛 nonanal *	1.1	2.65	27.13	2.62	22.87	3.17	24.7
62	Q16	39.827	1179	4-乙基苯甲醛 4-ethylbenzaldehyde *	123.23	0.28	0.03	0.46	0.04	0.58	0.04
66	Q17	41.875	1209	癸醛 decanal *	0.1	0.73	82.51	0.62	59.19	1.18	99.96
小计						28.01		33.98		27.62	
酮类 ketones(12)											
2	K1	8.819	<600	丙酮 acetone	14500	0.36	<0.01	0.62	<0.01	-	-
5	K2	10.696	601	2-丁酮 2-butanone *	35400	0.54	<0.01	0.57	<0.01	0.46	<0.01
11	K3	13.105	687	1-戊烯-3-酮 1-penten-3-one	1	-	-	-	-	0.43	3.7
12	K4	13.454	698	3-戊酮 3-pentanone	316	0.08	<0.01	-	-	0.09	<0.01
34	K5	21.642	887	2-庚酮 2-heptanone *	141	0.48	0.04	0.81	0.06	1.14	0.07
43	K6	25.201	931	6-甲基-2 庚酮 6-methyl-2-heptanone	50	-	-	0.17	0.03	0.06	0.01
46	K7	27.078	985	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one *	50.2	0.53	0.12	0.78	0.15	0.66	0.11
47	K8	27.404	990	2-辛酮 2-octanone *	50.2	0.38	0.09	0.66	0.13	0.69	0.12
55	K9	33.16	1080	苯乙酮 acetophenone	65	0.31	0.05	0.36	0.05	-	-
57	K10	33.91	1092	2-壬酮 2-nonanone *	38.9	0.88	0.26	0.77	0.19	0.92	0.2
59	K11	34.328	1098	3,5-辛二烯-2-酮 3,5-octadien-2-one *	150	1.11	0.08	1.90	0.12	1.88	0.11
63	K12	40.765	1193	2-癸酮 2-decanone *	7.94	0.64	0.91	0.80	0.97	0.94	1.01
小计						5.31		1.55		7.44	
醇类 alcohols(5)											
10	A1	13.013	683	1-戊烯-3-醇 1-penten-3-ol *	358.1	3.51	0.11	4.62	0.12	5.15	0.12
20	A2	15.892	763	1-戊醇 1-pentanol *	150.2	0.33	0.02	0.27	0.02	0.69	0.04
40	A3	23.342	921	4-乙基苯酚 4-ethylphenol *	-	0.22	-	0.18	-	0.21	-
45	A4	26.729	979	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol *	1.5	3.03	22.73	3.12	19.97	4.43	25.11
67	A5	45.153	1258	3-癸烯-1-醇 3-decen-1-ol	-	-	-	-	-	0.32	-
小计						7.09		8.19		10.8	
芳香类 aromatics(8)											
9	P1	12.693	671	苯 benzene *	3630	2.99	0.01	2.97	0.01	1.66	<0.01
22	P2	16.441	777	甲苯 toluene *	1550	0.40	<0.01	0.43	<0.01	0.26	<0.01
31	P3	20.778	872	乙苯 ethylbenzene *	2205.25	0.12	<0.01	0.16	<0.01	0.13	<0.01
32	P4	21.207	880	对二甲苯 p-xylene	450.23	-	-	-	-	0.15	<0.01
70	P5	49.72	1214	萘 naphthalene *	60	1.07	0.2	1.06	0.17	0.99	0.14
74	P6	54.784	1407	联苯 biphenyl	-	0.51	-	0.35	-	-	-
75	P7	56.329	1439	2,6-二甲基萘 2,6-dimethylnaphthalene	0.06	0.29	53.73	0.17	27.36	-	-
80	P8	60.294	1527	2,6-二甲基-Naphthalene 萘己环 acenaphthene	-	0.86	-	-	-	-	-
小计						6.24		5.14		3.19	

续表											
峰号	符号	保留时间	保留指数	化合物名称	阈值 ^[9-11] (μg/kg)	松江		阳澄湖		崇明	
						相对百分含量 (%)	ROAV	相对百分含量 (%)	ROAV	相对百分含量 (%)	ROAV
呋喃类 furans(6)											
14	F1	13.654	704	2-乙基呋喃 2-ethylfuran *	2.3	0.59	2.89	1.96	8.18	0.60	2.21
35	F2	21.917	890	2-丁基呋喃 2-butylfuran *	5	0.19	0.44	0.27	0.52	0.22	0.37
48	F3	27.633	994	2-戊基呋喃 2-pentylfuran *	5.8	3.45	6.7	6.94	11.49	5.01	7.35
49	F4	28.199	1004	2-(2-戊烯基)呋喃 2-(2-pentenyl) furan *	-	0.54	-	0.61	-	1.00	-
58	F5	34.139	1095	2-己基呋喃 2-hexylfuran *	-	0.17	-	0.06	-	0.18	-
64	F6	40.994	1196	2-庚基呋喃 2-heptylfuran *	-	0.32	-	0.27	-	0.43	-
小计						5.26		10.11		7.44	
含氮类 N-containing(15)											
1	N1	8.138	<600	三甲胺 trimethylamine *	2.4	21.31	100	24.99	100	14.50	51.36
16	N2	14.982	739	吡嗪 pyrazine *	180000	1.21	<0.01	0.47	<0.01	0.61	<0.01
17	N3	15.085	742	1-甲基-1H-吡咯 1-methyl-1H-pyrrole *	-	0.30	-	0.22	-	0.20	-
19	N4	15.399	751	吡啶 pyridine	2000	-	-	-	-	1.11	<0.01
24	N5	16.79	785	二甲基甲酰胺 N,N-dimethylformamide	100000	0.53	<0.01	0.61	<0.01	-	-
28	N6	18.753	830	甲基吡嗪 methylpyrazine *	105000	2.09	<0.01	0.75	<0.01	0.99	<0.01
29	N7	19.016	836	3-甲基-1H-吡咯 3-methyl-1H-pyrrole	-	-	-	-	-	0.05	-
38	N8	22.781	904	2-乙基吡啶 2-ethylpyridine *	-	0.39	-	0.40	-	0.56	-
39	N9	23.204	918	2,5-二甲基吡嗪 2,5-dimethylpyrazine *	1700	2.34	0.02	0.87	<0.01	2.49	0.01
41	N10	23.49	923	乙基吡嗪 ethylpyrazine	-	0.55	-	-	-	0.27	0.01
42	N11	23.582	925	2,3-二甲基吡嗪 2,3-dimethylpyrazine *	2500	0.46	<0.01	0.18	<0.01	0.23	<0.01
51	N12	28.497	1008	三甲基吡嗪 trimethylpyrazine *	350.12	2.10	0.07	0.69	0.02	1.61	0.04
52	N13	29.613	1026	2-乙烯基-6-甲基吡嗪 2-ethenyl-6-methylpyrazine	-	0.13	-	-	-	0.28	-
56	N14	33.292	1082	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine *	1	0.56	6.32	0.94	9	5.50	46.74
65	N15	41.697	1206	2-戊基吡啶 2-pentylpyridine	0.6	-	-	-	-	0.49	6.89
小计						31.97		30.12		28.89	
含硫类 S-containing(2)											
23	S1	16.647	782	2-甲基噻吩 2-methylthiophene *	-	0.10	-	0.45	-	0.09	-
53	S2	29.853	1029	2-乙酰基噻唑 2-acetylthiazole *	10	0.15	0.17	0.31	0.3	0.16	0.14
小计						0.25		0.76		0.25	
烃类 hydrocarbon(16)											
3	H1	9.454	<600	碘甲烷 iodomethane *	-	0.14	-	0.20	-	0.54	-
4	H2	9.975	<600	甲基环氧丙烷 isobutylene oxide	-	0.19	-	-	-	-	-
26	H3	17.946	814	2,4-辛二烯 2,4-octadiene	-	0.07	-	-	-	-	-
27	H4	18.592	826	1,3-辛二烯 1,3-octadiene *	-	0.17	-	0.38	-	0.14	-
33	H5	21.402	881	1,3,5-辛三烯 1,3,5-octatriene *	-	0.18	-	0.15	-	0.16	-
54	H6	30.665	1042	柠檬烯 limonene	10	-	-	0.11	0.11	0.56	0.47
68	H7	45.657	1265	2-甲基十二烷 2-methyldecane	-	-	-	-	-	0.60	-
69	H8	48.066	1300	十三烷 tridecane *	2140	0.58	<0.01	0.20	<0.01	4.08	0.02
71	H9	52.747	1373	3-甲基十三烷 3-methyltridecane *	-	0.09	-	0.11	-	0.33	-
72	H10	54.046	1394	十六碳烯 7-hexadecene *	-	0.11	-	0.18	-	0.13	-
73	H11	54.469	1400	十四烷 tetradecane *	100	0.71	0.08	0.38	0.04	1.04	0.09
76	H12	57.536	1464	2,6,10-三甲基十四烷 2,6,10-trimethyltetradecane *	-	1.30	-	0.18	-	1.07	-
77	H13	57.719	1468	2-甲基十四烷 2-methyltetradecane	-	-	-	-	-	0.74	-
78	H14	59.001	1494	1-十五烯 1-pentadecene *	-	0.34	-	0.32	-	0.66	-
79	H15	59.31	1501	十五烷 pentadecane *	-	2.06	-	0.65	-	0.85	-
81	H16	66.525	1705	2,6,10,14-四甲基十五烷 2,6,10,14-tetramethylpentadecane *	-	9.92	-	1.38	-	3.62	-
小计						15.86		4.24		14.52	

注：* 表示三产地中华绒螯蟹肉中共有的挥发性成分。

表2 三产地中华绒螯蟹肉主体呈香化合物(ROAV≥1)

样品名称	主体香气成分
松江	三甲胺*、癸醛*、2,6-二甲基萘、壬醛*、1-辛烯-3-醇*、辛醛*、3-甲基丁醛*、2-甲基丁醛*、2-戊基呋喃*、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪*、己醛*、苯甲醛*、庚醛*、2-乙基呋喃*、4-庚烯醛*
阳澄湖	三甲胺*、癸醛*、2,6-二甲基萘、壬醛*、辛醛*、1-辛烯-3-醇*、2-戊基呋喃*、3-甲基丁醛*、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪*、2-甲基丁醛*、2-乙基呋喃*、己醛*、庚醛*、苯甲醛*、4-庚烯醛*
崇明	癸醛*、三甲胺*、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪*、1-辛烯-3-醇*、壬醛*、辛醛*、2-戊基呋喃*、2-戊基吡啶、己醛*、3-甲基丁醛*、庚醛*、1-戊烯-3-酮、2-甲基丁醛*、苯甲醛*、2-乙基呋喃*、4-庚烯醛*、2-丁烯醛、2-癸酮

注：*表示三产地共有蟹肉主体香气成分,上表中各产地的主体香气成分按 ROAV 值从大到小的顺序排列。

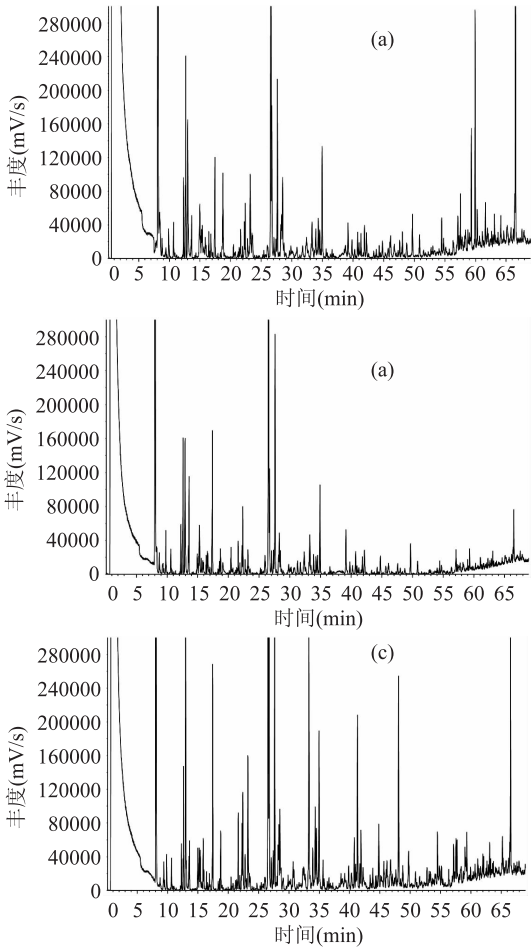


图1 三产地中华绒螯蟹肉挥发性成分总离子图
Fig.1 Total ion chromatogram of volatile compounds in meat of Chinese mitten crab farmed in three regions
(a)阳澄湖;(b)松江;(c)崇明。

味);2种含氮类化合物:三甲胺(鱼腥味)、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪(坚果味);1种醇类化合物:1-辛烯-3-醇(青草味、鱼腥味)。

除三产地蟹肉共有的14种主体呈香化合物外,另有4种主体呈香化合物在崇明蟹肉中被单独检测到,分别为:2-丁烯醛(刺鼻味)、1-戊烯-3-酮(刺鼻味)、2-癸酮(烤味)和2-戊基吡啶(油味)。无任何主体呈香化合物在松江或阳澄湖蟹肉中被单独检测到。

2.3 三产地中华绒螯蟹肉中挥发性风味成分的探讨
通常认为饱和的直链醛有令人不快的刺激性气

味,多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。本研究中从三产地蟹肉中检测到了多种饱和直链醛,如己醛、庚醛、辛醛、壬醛和癸醛等,其常被认为是淡水鱼肉中土腥味的主要成分。据相关报道,壬醛在蓝蟹中含量较低,却多次在中华绒螯蟹中被大量检测到,这可能也是造成淡水蟹腥味的原因之一^[12]。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^[12]。3-甲基丁醛阈值较低,对蟹肉风味也可能有较大的贡献^[13]。三甲胺具有氨味和鱼腥味,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^[12]。萘一般具有樟脑球的气味,在龙虾和螃蟹中也被检出,该成分被认为是螃蟹所生活的环境所造成的^[14]。本次实验在松江和阳澄湖的蟹肉中检测出了2,6-二甲基萘,这可能与蟹样的生长环境有关。

呋喃类被发现存在于煮熟的或消毒的甲壳类肉中,共有6种呋喃类化合物在本次研究中被检测到。如主体香气成分中的2-乙基呋喃^[13]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^[15]。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^[16]。

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-辛烯-3-醇是一种亚油酸的氢过氧化物的降解产物,阈值较低,具有类似蘑菇香^[12],广泛存在于淡水鱼和咸水鱼中,笔者和金燕等人^[15]均在中华绒螯蟹肉中检测出该成分。

烷烃类化合物具有较高的阈值,对样品总体风味贡献不大,但某些支链烷烃仍具有一定的风味,如2,4,10,14-四甲基-十五烷,该物质在中华绒螯蟹及锯缘青蟹中均曾被检出,具有清香味^[17]。

吡嗪类、吡咯类等含氮化合物在本次研究中被大量检测到。吡嗪类化合物在烤虾中含量较高^[18],对蒸煮螃蟹的风味贡献较大。该类物质通常给食物提供一种浓烈的坚果香气。于慧子等人在中华绒螯蟹肉中检测到了吡嗪、2,5-二甲基吡嗪和2-甲基吡嗪三种物质。本次研究除检测到以上3种吡嗪外,还检测到了3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、甲基吡嗪、乙

(下转第313页)

peel extracts in stabilization of sunflower oil under accelerated conditions [J]. Food Research International, 2008, 41 (2): 194-200.

[7]董周永,刘兴华,杨东兴,等.石榴果皮提取物对冷却猪肉的保鲜效果[J].西北农业学报,2011,20(8):48-52.

[8]孙向军,宋立华,周杰.冷却肉涂膜保鲜贮藏过程中的微生物变化[J].上海交通大学学报:农业科学版,2002(3):241-243.

(上接第293页)

基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪这5种吡嗪类化合物,其中3-乙基-2,5-二甲基吡嗪对三产地蟹肉风味贡献显著。两种吡咯类化合物在本次研究中也检测到,金燕等人^[15]在湖蟹中也检测到了一定含量的吡咯,吡咯虽然不具有烷基吡嗪那样浓郁的坚果香气,但可能贡献一种甜且微弱焦香的风味特征^[12]。

含硫化合物常见于各类甲壳类动物肉的挥发性成分,杂环含硫化合物更是在肉类风味形成过程中起着至关重要的作用^[12]。噻吩类及噻唑类是两类较为典型的含硫化合物,在本次研究中被检测到。2-甲基噻吩是氨基酸降解产物,被鉴定存在于消毒蟹肉中,具有类似洋葱的气味^[12]。2-乙酰基噻唑据报道在小龙虾尾肉中大量存在,具有浓烈的肉香味^[19]。由表1可知,2-甲基噻吩和2-乙酰基噻唑这两种对肉香味贡献巨大的化合物在阳澄湖蟹肉中含量最高,这可能导致阳澄湖蟹的肉香味较为突出。

3 结论

采用固相萃取整体捕集剂 MonoTrap RCC18 并结合 GC-MS 联用,在松江、阳澄湖和崇明三产地中华绒螯蟹肉中分别鉴定出 65、67 和 73 种挥发性成分,总计 81 种化合物。结合相对气味活性值法,从 81 种化合物中筛选得到了 19 种 ROAV ≥ 1 的主体呈香物质,其中 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、己醛、4-庚烯醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、癸醛、2-乙基呋喃、2-戊基呋喃、三甲胺、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪和 1-辛烯-3-醇这 14 种物质是三产地蟹肉共有的主体香气成分;而 2-丁烯醛、1-戊烯-3-酮、2-癸酮和 2-戊基吡啶这 4 种物质是崇明蟹肉独有的主体香气成分。

参考文献

- [1] Chung H Y, Chen F, Cadwallader K R. Cooked blue crab claw meat aroma compared with lump meat [J]. Journal of Food Science, 1995, 60(2): 289-291.
- [2] Cha Y J, Cadwallader K R, Baek H H. Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate [J]. Journal of Food Science, 1993, 58(3): 525-530.
- [3] Yu H Z, Chen S S. Comparison of volatile flavor components in cooked Chinese mitten crab meat and crab spawn [J]. Food Science, 2011, 32(8): 267-271.
- [4]陈舜胜,蒋根栋.中华绒螯蟹蟹肉挥发性风味成分分析[J].食品科学,2009,30(20):308-311.
- [5]程伟娜.吸附热解吸法在样品挥发性组分分析中的应用

[9]牛天贵.食品微生物学实验技术[M].北京:中国农业大学出版社,2002:68-71.

[10]张彦明,余锐萍.动物性食品卫生学[M].北京:中国农业大学出版社,2009:331-332.

[11]姜绍通,吴洁方,刘国庆.茶多酚和大蒜素在冷却肉涂膜保鲜中的应用[J].食品科学,2010(10):313-316.

[12]白艳红,毛多斌,王玉芬,等.低温熏煮香肠的贮藏特性研究[J].食品工业科技,2006(2):56-58.

研究[D].杭州:浙江大学,2008.

[6] Gilart N, Cormack P A G, Marcé R M, et al. Preparation of a polar monolithic coating for stir bar sorptive extraction of emerging contaminants from wastewaters [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1295: 42-47.

[7] 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]. [2013-07-01]. http://www.atasgl.com/monotrap/poster_monotrap_ISEO2009.pdf

[8]刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:"ROAV"法[J].食品科学,2008,29(7):370-374.

[9] 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.

[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, 2001, 108(3): 213-240.

[11] Leffingwell J C. Odor and flavor detection thresholds in water (in parts per billion) [EB/OL]. [2013-07-01] <http://www.leffingwell.com/odorthre.htm>

[12] Shahidi F. Flavor of meat, meat products and seafoods [M]. London: Blackie Academic & Professional, 1998.

[13]孙宝国.食用调香术[M].北京:化学工业出版社,2003.

[14] Cadwallader K R, Tan Q, Chen F, et al. Evaluation of the aroma of cooked spiny lobster tail meat by aroma extract dilution analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(9): 2432-2437.

[15]金燕.蟹肉风味的研究[D].杭州:浙江工商大学,2011.

[16]张娜.中华绒螯蟹风味物质的研究[D].无锡:江南大学,2008.

[17] Tanchotikul U, Hsieh T C Y. Analysis of volatile flavor components in steamed rangia clam by dynamic headspace sampling and simultaneous distillation and extraction [J]. Journal of Food Science, 1991, 56(2): 327-331.

[18] Baek H H, Cadwallader K R. Character - impact aroma compounds of crustaceans [C]. Flavor and lipid chemistry of seafoods. Washington DC: 1997: 85-94.

[19] Cadwallader K R, Tan Q, Chen F, et al. Evaluation of the aroma of cooked spiny lobster tail meat by aroma extract dilution analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(9): 2432-2437.