

加热过程中 中华绒螯蟹性腺内脂肪酸的变化

倪逸群, 吴娜, 王锡昌*

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要:利用 GC-MS 测定中华绒螯蟹性腺中脂肪酸组成, 系统考察不同加热时间对中华绒螯蟹性腺中脂肪酸组成变化的影响。研究得出: 中华绒螯蟹性腺内主要为长链脂肪酸, 其中 C18: 1n-9c 的含量最高, 且饱和脂肪酸含量大于饱和脂肪酸含量。在蒸煮时间变化范围内, 其脂肪酸呈现出较为一致的变化规律, 饱和脂肪酸呈上升趋势, 多不饱和脂肪酸呈下降趋势, 而单不饱和脂肪酸呈波动趋势, 其中变化最大的为雄蟹中的 C18: 3n-6 及 C22: 1n-9, 分别在 60 min 和 90 min 时, 比生鲜样品下降了 82.22% 和 82.52%。实验表明雄蟹性腺在对风味的研究上, 具有更高的研究价值。

关键词:气相色谱-质谱法(GC-MS), 加热过程, 脂肪酸, 中华绒螯蟹, 风味

Changes of fatty acids composition in gonad of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) during heating process

NI Yi-qun, WU Na, WANG Xi-chang*

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

Abstract: The changes of fatty acid composition in gonad of female and male Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) at different cooking time were investigated by gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that long chain fatty acids were the main part of gonad, most of the amount was C18: 1n-9c, and the amount of unsaturated fatty acids was larger than saturated fatty acids. During cooking, the fatty acids changed consistently. The saturated fatty acids showed a rising trend, the polyunsaturated fatty acids showed a downward trend, while the monounsaturated fatty acids changed fluctuating. The data indicated that C18: 3n-6 and C22: 1n-9 were declined by 82.22% and 82.52% at the time of 60 min and 90 min, respectively compared with the raw sample. From the flavor point of view, the gonad of male Chinese mitten crab has great value in study and research.

Key words: gas chromatography mass spectrometer; heating processing; fatty acids; Chinese mitten crab; flavor

中图分类号: TS222+.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)19-0096-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.19.010

中华绒螯蟹又名河蟹, 为中国传统名贵水产品, 主要有三大可食部位: 肌肉、肝胰腺和性腺。其中, 性腺所含的不饱和脂肪酸含量相比肝胰腺与肌肉中的更高^[1], 俗语说“九雌十雄”, 意指农历九月与十月份分别为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十分重要。

河蟹蒸煮时溢出的香气物质是构成河蟹独特风味的重要原因之一, 河蟹的香气物质主要包括: 醛类、酮类、醇类、呋喃类、含氮类和烷烃类等, 其中烯醛和二烯醛等不饱和醛类物质对河蟹的香气贡献显著, 它们主要为脂类或脂肪酸的氧化降解产物^[2], 因

此河蟹体内的脂类和脂肪酸组成对其香气形成可能具有极其重要的作用^[3]。研究表明, 磷脂、甘油三酯和游离脂肪酸是脂质中对香气贡献最大的三种组分^[4-5]。其中游离脂肪酸最易氧化降解, 但其含量较低, 磷脂比甘油三酯中的不饱和脂肪酸多, 更易发生降解, 因而对香气的形成更为重要。由于河蟹三大可食部位中性腺内的磷脂占比相对于肝胰腺和肌肉的更高^[6-7], 因此深入探讨河蟹性腺蒸煮过程中的关键脂质代谢与香气物质形成的关系, 才能进一步解析河蟹香气物质的形成机制。

在前人研究中^[8-12], 曾对中华绒螯蟹性腺加热过

收稿日期: 2016-04-27

作者简介: 倪逸群(1992-), 女, 硕士在读, 研究方向: 食品风味, E-mail: qunqunemo@163.com。

* 通讯作者: 王锡昌(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品风味与品质评价, E-mail: xcwang@shou.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31471608)。

程中脂肪酸的变化与香气物质之间的关系有所报道,初步推断河蟹蒸制过程中的关键产香组织可能来源于脂质热氧化降解,但其将中华绒螯蟹性腺及肝胰腺的混合物定义为性腺,而这两者之间的极性脂与中性脂含量差异较大,可能会对本文实验造成影响。鉴于此,本文进一步分离出中华绒螯蟹纯性腺,并对其中的 SFA, MUFA 及 PUFA 在加热过程中的变化进行初步探讨,以期确定中华绒螯蟹性腺油脂最佳氧化时间及适宜实验原料,为进一步解析油脂氧化机制做前期准备。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

中华绒螯蟹:特级雄性(约为 200 g/只)、雌性(约 150 g/只)活蟹各 20 只,2013 年 11 月购自苏州市阳澄湖某中华绒螯蟹养殖基地。活蟹捕捞后立即用棉线扎紧,置于底部铺冰的泡沫箱内,迅速运回实验室。

所用试剂为三氯甲烷、甲醇、氢氧化钠、氯化钠(均为分析纯) 国药集团化学试剂公司;正己烷(色谱级),37 种脂肪酸甲酯混标 上海安谱科学仪器有限公司;14% $\text{BF}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液 美国 Supelco 公司。

Agilent 6890/5975B-GC/MSD 型气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦仪器公司;SHIMADZU AU220 型电子天平 上海安谱科学仪器有限公司;TDL-40B 型低速离心机 上海安亭科学仪器厂;SENCO GG17 型旋转蒸发仪 上海申生科技有限公司;DZKW-4 电子恒温水浴锅 北京中兴伟业仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 洗去中华绒螯蟹体表污垢后,用布擦拭干净,打开头胸甲,手工剥离其性腺,均质后封装于铝箔袋中,于 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 超低温冰箱中贮存。

1.2.2 性腺中油脂的提取 分别取不同性别中华绒螯蟹性腺 30 g 于锥形瓶中,参照 Bligh-Dyer^[13]法,添加 100 mL 三氯甲烷、200 mL 甲醇及 80 mL 去离子水,室温下搅拌 20 h 后,加入 100 mL 三氯甲烷和去离子水,离心分离后取下层于圆底烧瓶内, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴真空旋蒸,脱去有机溶剂得淡黄色油脂。

1.2.3 样品油的加热处理 称取 0.2 g 油脂分别装入 6 个磨口烧瓶中,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 0、20、40、60、90、120 min 后,放入冰水浴中,迅速终止反应,待完全冷却后进行下一步实验。

1.2.4 脂肪酸混标及内标溶液的配制 准确量取 2.50 mL 正己烷,溶解 25 mg 37 种脂肪酸甲酯,配制成 10 mg/mL 标准品储备液。精密称取 50 mg $\text{C}_{19:0}$ 标准品于 5 mL 容量瓶中,用正己烷定容后混匀,配制成 10 mg/mL 内标储备液,待用。

1.2.5 脂肪酸甲酯化 在圆底烧瓶中加入 5 mL 0.5 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液,混匀后连接冷凝回流装置,于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热,每隔 30~60 s 摇晃一次圆底烧瓶,5 min 后从冷凝管顶部加入 2 mL 14% $\text{BF}_3 - \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液后再反应 5 min,最后加入 2 mL 正己

烷回流萃取 2 min,冷却至室温后转移至 20 mL 具塞试管,加入 10 mL 饱和 NaCl 溶液混合,静置后取上层清液过有机相滤膜后保存在气相进样瓶内,以备分析。

1.2.6 GC-MS 联用分析色谱条件 色谱柱条件:Agilent SP-2560(100 m \times 0.25 mm i.d \times 0.2 μm) 强极性(氰丙基聚硅氧烷)色谱柱,柱初温为 $140\text{ }^\circ\text{C}$,无保留,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,保持 3 min,然后以 $0.8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $220\text{ }^\circ\text{C}$,无保留,再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $280\text{ }^\circ\text{C}$,接着以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 $240\text{ }^\circ\text{C}$;载气为 He;柱流速:1 mL/min,不分流;进样量 1 μL 。质谱条件:EI 离子源,电子能量 70 eV,灯丝发射电流为 200 μA ,离子源温度为 $230\text{ }^\circ\text{C}$,检测器电压 1576 V。

1.3 数据处理

1.3.1 定性分析 本实验采用谱库与 37 种脂肪酸甲酯混标保留时间对照法定性。

谱库定性:将各脂肪酸甲酯化样品分别用 GC-MS 进行分析。根据 GC-MS 总离子流图中各色谱峰相应的质谱图,经质谱库 NIST 2008 和 Wiley 谱库确认(正反匹配度均大于 800 的鉴定结果才予以采纳)。

脂肪酸甲酯混标定性: $\text{C}_4:0, \text{C}_6:0, \text{C}_8:0, \text{C}_{10}:0, \text{C}_{11}:0, \text{C}_{12}:0, \text{C}_{13}:0, \text{C}_{14}:0, \text{C}_{14}:1, \text{C}_{15}:0, \text{C}_{15}:1, \text{C}_{16}:0, \text{C}_{16}:1, \text{C}_{17}:0, \text{C}_{17}:1n7, \text{C}_{18}:0, \text{C}_{18}:1n9t, \text{C}_{18}:1n9c, \text{C}_{18}:2n9c, \text{C}_{18}:2n9t, \text{C}_{18}:3n3, \text{C}_{18}:3n6, \text{C}_{20}:0, \text{C}_{20}:1n9, \text{C}_{21}:0, \text{C}_{20}:2n6, \text{C}_{22}:0, \text{C}_{22}:1n9, \text{C}_{20}:3n3, \text{C}_{20}:3n6, \text{C}_{20}:4n6, \text{C}_{23}:0, \text{C}_{22}:2n6, \text{C}_{24}:0, \text{C}_{20}:5n3, \text{C}_{24}:1n9, \text{C}_{22}:6n6$ 。

1.3.2 定量分析 将上述色谱条件下测试试样峰面积与内标物峰面积比较法进行定量。样品中单种脂肪酸的含量计算方法如下:

$$X_i = F_i \times \frac{A_i}{A_{\text{C}_{19:0}}} \times \frac{C_{\text{C}_{19:0}} \times V_{\text{C}_{19:0}} \times 1.047}{m} \times 100 \times F_{\text{FAMEI-FAI}}$$

式中, X_i :样品中脂肪酸 i 的含量,mg/100 g; F_i :脂肪酸甲酯 i 的响应因子; A_i :样品中脂肪酸甲酯 i 的峰面积; $A_{\text{C}_{19:0}}$:样品中加入的内标物(十九烷酸甲酯)的峰面积; $C_{\text{C}_{19:0}}$: $\text{C}_{19:0}$ 的浓度,mg/mL; $V_{\text{C}_{19:0}}$:样品中加入的内标物十九烷酸的体积,mL;1.047:十九烷酸转化为十九烷酸甲酯的转换系数; m :样品质量,g; $F_{\text{FAMEI-FAI}}$:脂肪酸甲酯转换成脂肪酸的转换系数。

以平均值 \pm 标准偏差(mean \pm SD)($n=3$)的形式表示。数据采用 SPSS20.0 统计软件进行处理,利用单因素方差分析(One-Way ANOVA)检验差异显著性, $p < 0.05$ 为具有显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 加热过程中关键脂肪酸的组成变化

选择在加热过程中变化较为显著及含量较多的脂肪酸为关键脂肪酸,将脂肪酸分为饱和脂肪酸,单不饱和脂肪酸及多不饱和脂肪酸以进一步比较分析。

2.1.1 加热时间对雌、雄蟹性腺中关键饱和脂肪酸

表1 不同加热时间雌性中华绒螯蟹性腺内关键 SFA 的变化(mg/100 g)

Table 1 Important saturated fatty acid composition in gonad of female Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) at different cooking time(mg/100 g)

SFA	加热时间(min)					
	0	20	40	60	90	120
C16:0	15.09 ± 0.04 ^a	18.12 ± 0.60 ^d	17.30 ± 0.53 ^b	15.51 ± 0.09 ^a	17.64 ± 0.05 ^{bc}	17.95 ± 0.34 ^{cd}
C17:0	0.85 ± 0.04 ^a	0.92 ± 0.06 ^a	1.16 ± 0.25 ^b	0.86 ± 0.00 ^a	0.92 ± 0.00 ^a	0.88 ± 0.02 ^a
C18:0	3.10 ± 0.08 ^a	3.51 ± 0.15 ^a	3.40 ± 0.10 ^a	3.32 ± 0.03 ^a	3.52 ± 0.02 ^a	3.44 ± 0.06 ^a
C20:0	0.18 ± 0.01 ^a	0.22 ± 0.01 ^b	0.23 ± 0.02 ^c	0.19 ± 0.01 ^a	0.23 ± 0.01 ^c	0.20 ± 0.01 ^{bc}

注:表示为平均数 ± 标准方差,字母表示不同加热时间下,同一脂肪酸变化显著性差异程度($p < 0.05$),未标字母的表示无显著性差异,表2~表6同。

表2 不同加热时间雄性中华绒螯蟹性腺内关键 SFA 的变化(mg/100 g)

Table 2 Important saturated fatty acid composition in gonad of male Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) at different cooking time(mg/100 g)

SFA	加热时间(min)					
	0	20	40	60	90	120
C13:0	0.01 ± 0.00 ^a	0.05 ± 0.00 ^b	0.04 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.00 ^a	0.04 ± 0.00 ^b	0.04 ± 0.00 ^b
C14:0	2.64 ± 0.01 ^a	2.76 ± 0.02 ^{ab}	2.65 ± 0.06 ^a	2.92 ± 0.24 ^b	2.65 ± 0.00 ^a	2.69 ± 0.07 ^a
C16:0	17.79 ± 0.05 ^a	19.01 ± 0.46 ^b	17.81 ± 0.39 ^a	19.22 ± 0.78 ^b	17.96 ± 0.27 ^a	18.21 ± 0.41 ^a
C17:0	0.98 ± 0.00 ^b	0.99 ± 0.00 ^a	1.16 ± 0.02 ^c	1.03 ± 0.02 ^{bc}	1.00 ± 0.01 ^a	1.00 ± 0.01 ^a
C18:0	3.81 ± 0.17 ^a	3.83 ± 0.00 ^b	3.92 ± 0.03 ^{bc}	3.87 ± 0.03 ^b	4.02 ± 0.02 ^c	4.04 ± 0.05 ^c
C22:0	0.21 ± 0.03 ^a	0.24 ± 0.00 ^b	0.23 ± 0.01 ^a	0.21 ± 0.02 ^b	0.26 ± 0.00 ^a	0.24 ± 0.01 ^a

表3 不同加热时间雌性中华绒螯蟹性腺内关键 MUFA 的变化(mg/100 g)

Table 3 Important monounsaturated fatty acid composition in gonad of female Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) at different cooking time(mg/100 g)

MUFA	加热时间(min)					
	0	20	40	60	90	120
C14:1	0.32 ± 0.02 ^b	0.35 ± 0.00 ^{bc}	0.33 ± 0.02 ^b	0.29 ± 0.00 ^a	0.34 ± 0.00 ^b	0.34 ± 0.00 ^b
C16:1n-7	12.16 ± 0.11 ^c	12.26 ± 0.18 ^c	11.99 ± 0.32 ^c	10.63 ± 0.02 ^a	11.64 ± 0.03 ^b	12.24 ± 0.12 ^c
C18:1n-9c	32.44 ± 0.10 ^b	33.12 ± 1.28 ^{bc}	32.63 ± 0.21 ^{bc}	39.46 ± 0.12 ^a	33.42 ± 0.01 ^{cde}	32.78 ± 0.19 ^{bd}
C20:1n-9	2.40 ± 0.02 ^a	3.56 ± 0.13 ^{cd}	3.63 ± 0.01 ^d	3.28 ± 0.10 ^b	2.50 ± 0.01 ^a	3.49 ± 0.09 ^c
C22:1n-9	0.44 ± 0.01 ^a	0.25 ± 0.21 ^b	0.46 ± 0.00 ^a	0.50 ± 0.03 ^c	0.17 ± 0.01 ^b	0.17 ± 0.01 ^b

含量的影响 在表1对雌蟹性腺内SFA的比较中可以看出,加热前后C16:0在雌蟹性腺SFA中含量最高,其含量在加热20min时上升到最大值,增加了20.08%,随后降低;C17:0在加热40min后,比生样增加了36.47%;C18:0含量在SFA中仅次于C16:0,在加热过程中无显著性变化;C20:0含量很少,在加热40min和90min时有显著上升,这一结果与和丽媛^[14]研究禽蛋在不同加热时间的饱和脂肪酸含量变化结果相似,说明加热对SFA含量有影响。

表2表示的是雄蟹性腺在不同加热时间内SFA的变化,其中C13:0的含量很少,但是在加热20min时有显著上升;C14:0总体含量仅次于C16:0和C18:0,在加热60min时有显著上升,增长了10.6%;C16:0在加热20min时显著上升,增长了6.86%,60min时达到最高,比加热前增长了8.03%;C17:0在加热40min时增长了18.36%,为最大值;C18:0含量在加热前后有显著差异,在加热120min时达到最大值;C22:0变化趋势与C16:0相似。

对表1和表2进行比较分析,可以看出在加热过

程中,雄蟹性腺关键SFA种类明显多于雌蟹,且C16:0含量都是最高的,在加热后,SFA含量都呈上升趋势,这一结果与Ariasa^[15]用微波加热处理沙丁鱼的结果相似,推测可能是源于脂肪酸的氧化^[16],因此进行接下来对MUFA和PUFA的分析,以期进一步进行验证。

2.1.2 加热时间对雌、雄蟹性腺中关键单不饱和脂肪酸含量的影响 表3表示为雌性中华绒螯蟹性腺内关键MUFA含量随加热时间的变化,总体来说MUFA含量呈波动性变化,具体分析可以看出C18:1n-9c的含量显著高于其余MUFA;C14:1和C16:1n-7的含量在加热60min时显著降低,分别降低9.38%和12.58%,而C18:1n-9c和C22:1n-9在加热60min时显著上升,这可能是由于长链PUFA在加热条件下先氧化成MUFA,而后期随着加热时间的延长,MUFA含量又下降,可能是继续裂解成小分子化合物导致的^[17],具体原因可进一步建立热氧化体系进行研究。

从表4中分析得出,雄性中华绒螯蟹MUFA中,

表4 不同加热时间雄性中华绒螯蟹性腺内关键 MUFA 的变化(mg/100 g)

Table 4 Important monounsaturated fatty acid composition in gonad of male Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) at different cooking time(mg/100 g)

MUFA	加热时间(min)					
	0	20	40	60	90	120
C16: 1n-7	11.28 ± 0.26 ^c	11.51 ± 0.04 ^{cd}	11.16 ± 0.11 ^{bc}	11.87 ± 0.56 ^d	10.73 ± 0.01 ^{ab}	10.62 ± 0.18 ^a
C18: 1n-9c	27.62 ± 1.54 ^a	28.50 ± 0.33 ^b	28.04 ± 0.21 ^a	28.32 ± 0.07 ^b	28.65 ± 0.10 ^b	28.80 ± 0.09 ^a
C20: 1n-9	3.63 ± 0.20 ^a	3.10 ± 0.01 ^c	3.36 ± 0.04 ^d	3.08 ± 0.18 ^c	2.37 ± 0.01 ^b	2.32 ± 0.04 ^b
C22: 1n-9	1.03 ± 0.09 ^a	0.76 ± 0.02 ^e	0.87 ± 0.05 ^a	0.83 ± 0.06 ^c	0.18 ± 0.02 ^b	0.15 ± 0.01 ^b
C24: 1n-9	0.51 ± 0.05 ^{de}	0.35 ± 0.01 ^a	0.47 ± 0.07 ^{bce}	0.41 ± 0.05 ^{ab}	0.44 ± 0.00 ^{bcd}	0.41 ± 0.02 ^{ac}

表5 不同加热时间雌性中华绒螯蟹性腺内关键 PUFA 的变化(mg/100 g)

Table 5 Important polyunsaturated fatty acid composition in gonad of female Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) at different cooking time(mg/100 g)

PUFA	加热时间(min)					
	0	20	40	60	90	120
C18: 2n-9c	11.54 ± 0.03 ^c	11.48 ± 0.03 ^b	10.47 ± 0.38 ^b	10.26 ± 0.09 ^{ab}	10.21 ± 0.01 ^a	10.20 ± 0.10 ^a
C20: 2n-6	1.37 ± 0.01 ^c	1.33 ± 0.07 ^{bcd}	1.28 ± 0.13 ^{cd}	1.17 ± 0.02 ^b	1.07 ± 0.02 ^{ab}	1.06 ± 0.02 ^a
C20: 4n-6	2.28 ± 0.02 ^c	2.27 ± 0.07 ^c	2.18 ± 0.12 ^b	1.95 ± 0.02 ^b	1.75 ± 0.01 ^c	1.73 ± 0.03 ^c
C20: 5n-3	3.81 ± 0.00 ^c	3.80 ± 0.08 ^c	3.75 ± 0.02 ^b	3.32 ± 0.06 ^b	3.02 ± 0.01 ^a	3.00 ± 0.07 ^a
C22: 6n-6	4.04 ± 0.02 ^c	4.01 ± 0.01 ^c	3.96 ± 0.11 ^{bc}	3.91 ± 0.10 ^b	3.04 ± 0.05 ^a	2.94 ± 0.08 ^a

表6 不同加热时间雄性中华绒螯蟹性腺内关键 PUFA 的变化(mg/100 g)

Table 6 Important polyunsaturated fatty acid composition in gonad of male Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) at different cooking time(mg/100 g)

PUFA	加热时间(min)					
	0	20	40	60	90	120
C18: 2n-9c	10.61 ± 0.38 ^c	9.46 ± 0.33 ^b	9.43 ± 0.23 ^b	8.91 ± 0.00 ^a	8.90 ± 0.06 ^a	8.89 ± 0.37 ^a
C18: 3n-6	0.45 ± 0.01 ^c	0.38 ± 0.00 ^{bc}	0.35 ± 0.02 ^b	0.08 ± 0.00 ^a	0.08 ± 0.00 ^a	0.07 ± 0.01 ^a
C20: 4n-6	2.19 ± 0.07 ^c	1.96 ± 0.02 ^{bc}	1.87 ± 0.02 ^b	1.85 ± 0.09 ^b	1.06 ± 0.01 ^a	1.05 ± 0.03 ^a
C20: 5n-3	3.93 ± 0.05 ^c	3.76 ± 0.01 ^b	3.70 ± 0.07 ^b	3.53 ± 0.16 ^a	3.52 ± 0.05 ^a	3.51 ± 0.01 ^a
C22: 6n-6	11.25 ± 0.54 ^c	10.01 ± 0.34 ^c	9.38 ± 0.81 ^{bc}	9.25 ± 0.93 ^b	9.21 ± 0.09 ^a	9.20 ± 0.07 ^a

C18: 1n-9c 含量最高,但仍未超过雌蟹中 C18: 1n-9c 含量,其次为 C16: 1n-7 和 C20: 1n-9,其中 C16: 1n-7 在加热 90 min 时与 60 min 相比显著下降 9.6%; C18: 1n-9c 的含量随着加热时间而上升; C20: 1n-9 加热后整体是下降的,在加热 90 min 时有显著性差异; C24: 1n-9 变化规律性不强,在加热 20 min 时有显著下降;值得一提的是, C22: 1n-9 在加热 90 min 时有显著下降,下降了 82.52%,说明加热 90 min 对 C22: 1n-9 有直接影响。

2.1.3 加热时间对雌、雄蟹性腺中关键多不饱和脂肪酸含量的影响 表5 表示的是不同加热时间雌蟹性腺中关键 PUFA 含量的变化,由表可知各 PUFA 总体变化趋势是下降的,其中 C18: 2n-9c 的含量最高,在加热 120 min 时与生样相比减少了 11.61%;同一时期 C20: 2n-6 也显著下降,与生样相比减少了 14.6%; C20: 4n-6、C20: 5n-3 与 C22: 6n-6 均在 90 min 时下降最明显,分别下降了 23.25%、20.73% 和 24.01%。这一结果与 N.Gerber 等^[18] 研究肥肉加工对肉制品实际营养的结果相似,证明多不饱和脂肪酸对氧化更敏感。

分析比较表6 中雄蟹性腺内 PUFA 含量随时间

的变化可知,含量最高的为 C22: 6n-6,其次是 C18: 2n-9c,具体比较加热时间与 PUFA 含量的关系可知, C18: 2n-9c, C18: 3n-6 和 C20: 5n-3 在加热 60 min 时与原样相比有显著降低,分别下降了 16.02%、82.22% 和 10.18%; 而 C20: 4n-6 和 C22: 6n-6 在加热 90 min 时比原样显著降低了 51.60% 和 18.13%。

比较分析表5 和表6 可知,在加热过后雌雄蟹的 PUFA 含量都有所减少,其中雄蟹 n-3 系列脂肪酸含量高于雌蟹,研究表明 n-3 系列相比其他脂肪酸可产生更多的挥发性降解产物^[19]; 并且在雄蟹中检测出 C22: 6n-6 含量远远高于雌蟹中的,由于不饱和度也会对风味产生重要影响^[20], 因此在对风味的研究上,雄蟹性腺具有更高的研究价值。

3 结论与展望

本研究表明,中华绒螯蟹性腺内主要为长链脂肪酸,且 UFA 含量大于 SFA 含量,为中华绒螯蟹的良好风味提供充足来源。雄蟹中 n-3 系列脂肪酸含量高于雌蟹,且雄蟹 C22: 6n-6 含量显著高于雌蟹,而加热后变化趋势一致,从而证明雄蟹性腺具有更高的风味研究价值。在加热过程中, SFA 呈上升趋势

势,PUFA 呈下降趋势,而 MUFA 含量呈波动趋势,具体原因可进一步建立热氧化体系进行研究。雌雄蟹性腺在加热过程中 MUFA 变化种类的数目是一样的,但具体类别有所不同,含量最多的都是 C16:1n-7 和 C18:1n-9c。在加热时间上,雌蟹在加热 90 min 时 PUFA 含量显著降低,而雄蟹在加热 60 min 时有较为明显的下降,因此推测雌雄蟹性腺内蟹油分别在加热 90 min 和 60 min 时会产生较多香气物质,为进一步解析油脂氧化机制提供参考依据。

参考文献

- [1] Wu X, Zhou B, Cheng Y, et al. Comparison of gender differences in biochemical composition and nutritional value of various edible parts of the blue swimmer crab[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2010, 23(2):154-159.
- [2] Shahidi F. Functional seafood lipids and proteins [J]. *Functional Foods*, 1998:381-401.
- [3] 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.
- [4] Reineccius G. Flavor chemistry and technology [M]. CRC press, 2005:77.
- [5] Noleau I, Toulemonde B. Volatile components of roasted chicken fat [J]. *Lebensmittel Wissenschaft Technologie*, 1987, 20(1):37-41.
- [6] 高先楚,王锡昌,顾赛麒,等.蟹性腺中的脂质对性腺香气的作用[J]. *广东农业科学*, 2014, 41(2):128-132.
- [7] 成永旭,堵南山.中华绒螯蟹成熟卵巢的脂类及脂肪酸组成[J]. *中国水产科学*, 1999, 6(1):79-81.
- [8] 高先楚,顾赛麒,陶宁萍,等.生、熟中华绒螯蟹肝胰腺和性腺中的挥发性成分比较[J]. *食品科学*, 2014, 35(18):128-135.
- [9] WU N, GU S, TAO N, et al. Characterization of important odorants in steamed male Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) using gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry [J].
- (上接第 95 页)
- 02:114-123.
- [14] 李品周.贡丸的品质改良[J]. *化学工程与装备*, 2011, 11:133-137.
- [15] 孙建清,徐宝才,余忠,等.淀粉类对低温乳化香肠品质的影响[J]. *肉类研究*, 2011, 12:1-5.
- [16] Somboonpanyakul P, Barbut S, Jantawat P, et al. Textural and sensory quality of poultry meat batter containing malva nut gum, salt and phosphate [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2007, 40(3):498-505.
- [17] Bourne M C. Texture profile analysis [M]. *Food Technology*, 1978, 32(7):62-66, 72.
- [18] 董映廷.蛋清和大豆分离蛋白复合凝胶特性的研究[D].无锡:江南大学, 2014.
- [19] 李晶晶,郑建仙.咸蛋蛋清液除腥脱盐的工艺[J]. *食品与发酵工业*, 2009, 09:72-75.

Journal of Food Science, 2014, 79(7):C1250-C1259.

- [10] JI S, GU S, WANG X, et al. Comparison of olfactometrically detected compounds and aroma properties of four different edible parts of Chinese mitten crab [J]. *Fisheries Science*, 2015, 81(6):1157-1167.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Bligh E G, Dyer W J. A rapid method of total lipid extraction and purification [J]. *Canadian journal of biochemistry and physiology*, 1959, 37(8):911-917.
- [14] 和丽媛.不同加工方式对禽蛋脂质氧化及脂肪酸的影响[D].武汉:华中农业大学, 2015:45-48.
- [15] Garcia-Arias M T, Pontes E á, Garcia-Linares M C, et al. Cooking-freezing-reheating (CFR) of sardine (*Sardinapilchardus*) fillets. Effect of different cooking and reheating procedures on the proximate and fatty acid compositions [J]. *Food chemistry*, 2003, 83(3):349-356.
- [16] Chuan 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.
- [17] 曹君.不同脂肪酸结构食用油的氧化规律及其动力学研究[D].南昌:南昌大学, 2015:1-2.
- [18] Gerber N, Scheeder M R L, Wenk C. The influence of cooking and fat trimming on the actual nutrient intake from meat [J]. *Meat science*, 2009, 81(1):148-154.
- [19] Mottram D S, Edwards R A. The role of triglycerides and phospholipids in the aroma of cooked beef [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1983, 34(5):517-522.
- [20] Campo M M, Nute G R, Wood J D, et al. Modelling the effect of fatty acids in odour development of cooked meat *in vitro*: part I—sensory perception [J]. *Meat Science*, 2003, 63(3):367-375.
- [20] 孔鹏.添加淀粉和冻融循环中皖西白鹅盐溶性蛋白特性变化[D].合肥:安徽农业大学, 2011.
- [21] 张法玲.木薯醋酸酯淀粉在香肠中的作用研究[D].济南:齐鲁工业大学, 2014.
- [22] Chen X, Chen C, Zhou Y, et al. Effects of high pressure processing on the thermal gelling properties of chicken breast myosin containing κ -carrageenan [J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 40:262-272.
- [23] Ayadi M A, Kechaou A, Makni I, et al. Influence of carrageenan addition on turkey meat sausages properties [J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 93(3):278-283
- [24] 李楠,张艳芳,韩剑飞,等.滚揉过程中添加碳酸氢钠对鸡胸肉品质的影响[J]. *肉类工业*, 2015, 02:13-15.
- [25] 李劫,汤高奇.碳酸氢钠对酱牛肉嫩化效果的影响[J]. *山西农业科学*, 2015, 06:754-756+768.