

我国四个地区河蟹蟹肉挥发性物质的比较

葛孟甜,李肖婵,林琳,姜绍通,陆剑锋*

(合肥工业大学 食品科学与工程学院,合肥 230009)

摘要:为探讨安徽当涂、江苏泗洪、湖北洪湖和辽宁盘锦4个地区中华绒螯蟹蟹肉挥发性物质的差异,选用电子鼻(E-nose)并结合顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术定性定量分析其挥发性物质。结果表明:4个地区雄蟹肌肉中分别检测到33,31,28,24种挥发性风味化合物;雌蟹肌肉中分别检测到35,29,25,30种挥发性风味化合物。醛类和酮类是蟹肉风味的主要贡献物,且安徽当涂雄蟹和雌蟹蟹肉气味活度值(OAV)总和均在4个地区中为最高。进一步分析得到4个地区蟹肉的关键风味物质:安徽当涂蟹肉为1-辛烯-3-酮和壬醛;江苏泗洪和湖北洪湖蟹肉为壬醛和癸醛;而辽宁盘锦雄蟹蟹肉为壬醛和癸醛,雌蟹蟹肉为 β -紫罗兰酮和癸醛。本研究将为构建完整的中华绒螯蟹风味数据库打下一定的基础。

关键词:中华绒螯蟹;挥发性物质;电子鼻;气味活度值

中图分类号:TS207.3

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1000-9973.2019.04.004

文章编号:1000-9973(2019)04-0016-07

Comparison of Volatile Compounds in Crab Meat from Four Regions in China

GE Meng-tian, LI Xiao-chan, LIN Lin, JIANG Shao-tong, LU Jian-feng*

(College of Food Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to investigate the differences of volatile compounds in crab meat of *Eriocheir sinensis* from Dangtu in Anhui Province, Sihong in Jiangsu Province, Honghu in Hubei Province and Panjin in Liaoning Province, an electronic nose (E-nose) and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) are used to qualitatively and quantitatively analyze the volatile compounds. The results show that there are 33, 31, 28, 24 kinds of volatile flavor compounds in the male crab meat from the four districts, while 35, 29, 25, 30 kinds of volatile flavor compounds are found in the female crab meat respectively. Aldehydes and ketones are the main contributors to the flavor of crab meat and the total OAV of Dangtu male and female crab meat in Anhui Province is the highest in the four regions. The key flavor compounds of crab meat in the four regions are obtained: Anhui Dangtu crab meat is 1-octene-3-one and nonanal, Jiangsu Sihong crab meat and Hubei Honghu crab meat are nonanal and decanal, Liaoning Panjin male crab meat is nonanal and decanal, and female crab meat is β -ionone and decanal. This study will lay a foundation for the construction of a complete flavor database of Chinese *Eriocheir sinensis*.

Key words: *Eriocheir sinensis*; volatile compounds; electronic nose; odor activity value

中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis* Milne-Edwards)别名大闸蟹、河蟹、毛蟹等,以其蟹足密生绒毛得名^[1]。河蟹是我国重要的水产养殖品种之一,其养殖已经遍布全国,但主产区集中在江苏、湖北、安徽、辽宁等省份(我国河蟹产量最大的4个省份)^[2]。已有的研究认为,中华绒螯蟹蟹肉鲜美细嫩,并且具有舒筋益气、理胃消食、活血化瘀、通经络、散诸热等功效^[3]。

挥发性物质是指一类能为人体感觉器官所感知的挥发性的低分子质量化合物^[4],通常需在一定条件下(如加热、酶催化等),由风味前体物质转化而来,目前在水产品中经鉴定得到的挥发性物质已达上千种之多^[5]。水产品挥发性物质研究的进展很大程度上归功于挥发性混合物中气味化合物的分离、检测和鉴定等研究技术的发展。顶空固相微萃取-气质联用(HS-

收稿日期:2018-10-21

* 通讯作者

基金项目:国家虾蟹产业技术体系专项资金(CARS-48);安徽省水产产业技术体系项目(AHCYJSTX-08)

作者简介:葛孟甜(1994-),女,硕士,主要从事虾蟹加工及保鲜方面的研究;

陆剑锋(1976-),男,教授,博士,主要从事水产品加工及综合利用方面的研究。

SPME-GC-MS) 技术可以成功分离和鉴定复合物中的挥发性化合物,同时具有高灵敏度和强抗干扰能力,被广泛应用于食品香气分析^[6,7]。电子鼻(E-nose)主要由采样系统、检测系统和数据处理系统组成,它可以为复杂食品样本中不同挥发性化合物的混合物提供不同的响应^[8],得到样品中挥发性物质的整体信息,具有客观、准确、重复性好及无损等优点^[9]。将电子鼻结合顶空固相微萃取-气质联用技术对挥发性物质进行定性定量分析,能进一步推动食品中挥发性物质的研究。

近年来,国内已有不少学者对中华绒螯蟹蟹肉的风味品质进行了比较研究,如顾赛麒等比较了松江、阳澄湖和崇明三地熟制中华绒螯蟹蟹肉中的挥发性成分^[10];Zhuang 等研究比较了天然膳食、传统饮食和配方饲料 3 种喂养方式喂养的雌性中华绒螯蟹的蟹肉和肝脏的风味物质^[11]。然而,还未见有对我国四大主产区养殖的中华绒螯蟹蟹肉进行挥发性物质的比较研究。鉴于此,本文采用 HS-SPME-GC-MS 和 E-nose 技术比较了安徽当涂、江苏泗洪、湖北洪湖和辽宁盘锦 4 个地区雌、雄中华绒螯蟹蟹肉挥发性风味物质的种类与含量,期望为后续构建完整的中华绒螯蟹风味物质数据库提供相关实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

分别从我国 4 个地区,即江苏泗洪(规格:雄蟹 150~170 g;雌蟹 100~120 g)、湖北洪湖(规格:雄蟹 150~170 g;雌蟹 100~120 g)、安徽当涂(规格:雄蟹 150~170 g;雌蟹 100~120 g)和辽宁盘锦(规格:雄蟹 80~100 g;雌蟹 60~80 g)取雌雄蟹各 20 只,活蟹捕捞出水后立即用麻绳扎紧,放置入底部铺有冰袋的泡沫箱内,迅速带回实验室,于 4 °C 保藏。

萃取头(碳分子筛(CAR)/二甲基硅氧烷(PDMS)/75 μm),手动进样手柄 德国 Sigma 公司;PEN3 电子鼻 德国 Airsense 公司;5975C-7890A 气相色谱-质谱联用仪,DB-5MS 色谱柱(60 m×0.32 mm×1 μm) 美国 Agilent 公司;HH-2 数显水浴锅 江苏金坛市环宇科学仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 样品处理

将捆扎好的雌、雄蟹用自来水反复冲洗(清除表面的泥沙等杂质)多次后,置于不锈钢锅中隔水于 100 °C 蒸煮 20 min。取出蒸熟的蟹样,冷却至室温,解剖后取出肌肉,并充分绞碎混合均匀,精确称取每份质量为(2.00±0.01) g 和(5.00±0.01) g 的肉样,分别装入 10 mL 的电子鼻进样瓶和 20 mL 的顶空瓶中备用。

1.2.2 电子鼻检测

各组进样瓶在 60 °C 下平衡 600 s 后利用电子鼻检

测,以洁净、干燥的空气为载体,气体流量 400 mL/min,采样间隔 1 s,清洗时间 150 s,归零时间 5 s,预进样时间 150 s,测量时间 100 s。检测在相同条件下重复 5 次。

1.2.3 GC-MS 检测

采用顶空固相微萃取(HS-SPME)分离挥发性物质。将老化后的萃取头通过隔膜插入,并暴露于顶空瓶的顶部空间,经 100 °C 水浴加热提取 40 min 进行预处理,将吸附完成的萃取针由气质联用(GC-MS)注射口 240 °C 解吸 5 min 后进样分析。

色谱条件:挥发性化合物的分析通过 GC-MS 系统进行。对每个蟹肉样品,利用 GC-MS 检测,重复 3 次。色谱柱为 DB-5MS 柱(60 m×0.32 mm×1 μm);使用氦气(99.999%)作为载气,流量为 1 mL/min;不分流进样;升温程序:起始温度为 40 °C,先以 5 °C/min 升至 100 °C,再以 3 °C/min 升至 180 °C,最后以 5 °C/min 升至 240 °C,保持 5 min;汽化室温度 240 °C。

质谱条件:检测器接口温度 250 °C;离子源温度 230 °C;电离能量 70 eV;质量扫描范围 40~450 amu/s;电子倍增器电压 1576 V;扫描速度 1.8 s⁻¹。

定性定量方法:气相色谱-质谱数据采用 NIST 2008 数据库进行定性分析,仅报道化合物正反匹配度大于 80 (最大值为 100)的鉴定结果。将内标 2,4,6-三甲基吡啶(TMP)溶解在甲醇中,以使最终浓度为 1000 mg/L,并在进行 SPME 过程之前,将 1 μL 该溶液加入到 5 g 均质样品中。通过峰面积比(分析物/内标)与数量比(分析物/内标)的标准曲线确定挥发性化合物的浓度。在这项研究中,我们使用 TMP 作为内标不考虑标准曲线,即校准系数都假定为 1.00^[12]。蟹样品中每种挥发性化合物的浓度计算公式如下:

$$\text{化合物浓度}(\text{ng/g}) = \frac{V_1/V_2}{5} \times 1 \times 1000。$$

式中:V₁为挥发物的峰面积;V₂为内标的峰面积;1 为内标的含量(μg);5 为样品的质量(g)。

1.3 数据分析

电子鼻数据由仪器自带的 WinMuster 软件采用主成分分析法(PCA)处理;GC-MS 数据采用 NIST 2008 数据库进行定性分析;其他试验结果均采用 SSPS 19.0 软件进行计算。

2 结果与分析

2.1 4 个地区蟹肉风味的电子鼻分析

PCA(principal component analysis)是将多个传感器所得到的信息进行数据转换和降维(重复的变量删去,建立尽可能少的新变量,使得这些新变量两两不相关),并对降维后的特征向量进行线性分类,结果显示主要的两维散点图^[13]。4 个地区蟹肉电子鼻数据 PCA 分析图见图 1,其中每个椭圆区域代表同一地区

同一性别样品的数据采集点。

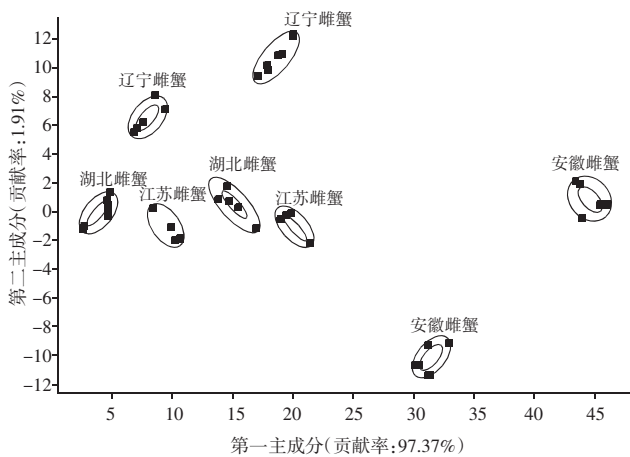


图 1 4 个地区蟹肉电子鼻数据 PCA 分析图

Fig. 1 Principal component analysis chart for E-Nose data of crab meat from four regions

由图 1 可知,第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的贡献率之和为 99.28%,大于 85%,表明 PC1 和 PC2 可以较好地表征样品整体的风味特征。同时,不同蟹肉样品的电子鼻数据组之间无重叠,表明其区分度也较好。

由图 1 还可知,不仅代表不同雌、雄蟹肉样品的椭圆可明显区分开,且不同地区蟹肉数据的分布也存在一定规律性,即安徽当涂蟹肉的香气较为特殊,其数据点与其他 3 个地区的数据点距离较远,且差异主要体现在第一主成分轴上,PC1 贡献率达 97.37%,可较好地反映原始高维矩阵数据的信息。

2.2 4 个地区蟹肉的 GC-MS 分析

2.2.1 4 个地区蟹肉气味主体分析

利用顶空固相微萃取-气质联用仪对安徽当涂、江苏泗洪、湖北洪湖、辽宁盘锦 4 个地区的雄蟹和雌蟹肌肉挥发性物质进行检测,结果见表 1 和表 2。

表 1 4 个地区雄蟹肌肉挥发性成分分析

Table 1 Analysis of volatile compounds of male crab meat from four regions

类别	保留时间 (min)	化学物名称	含量 (ng/g)			
			安徽当涂	江苏泗洪	湖北洪湖	辽宁盘锦
烃类 芳香族	8.264	乙苯	—	9.70	—	3.46
	8.513	对二甲苯	72.18	47.03	79.16	20.80
	9.108	苯乙烯	207.54	190.90	117.12	4.93
	18.686	萘	—	—	15.16	—
	18.979	十二烷	22.93	47.89	—	—
	20.467	壬基环戊烷	0.99	14.38	—	—
	25.335	1,2-环氧十六烷	—	—	19.85	9.72
	25.603	三十四烷	—	15.35	14.54	—
	26.792	十四烷	47.00	46.58	25.96	14.02
	27.150	环癸烷	—	5.13	—	—
	29.121	2,6,10,14-四甲基十六烷	—	17.12	17.64	124.16

续表

类别	保留时间 (min)	化学物名称	含量 (ng/g)				
			安徽当涂	江苏泗洪	湖北洪湖	辽宁盘锦	
烃类 芳香族	29.137	2,6,10,14-四甲基十七烷	10.29	15.12	—	—	
	30.690	十五烷	26.83	—	27.95	23.12	
	32.632	5-甲基十五烷	3.78	3.63	—	—	
	34.466	十九烷	—	17.58	—	3.35	
	34.471	十六烷	29.06	17.46	27.12	—	
	38.250	2,6,10,14-四甲基十五烷	379.23	269.12	46.03	85.43	
	41.579	2,6,10-三甲基十二烷	9.30	—	16.45	9.90	
	46.913	1,2-环氧十八烷	—	—	16.36	—	
		总计	809.13±18.79 ^a	716.99±11.07 ^b	423.34±13.16 ^c	298.89±9.18 ^d	
	醇类	21.024	4-十二碳烯醇	—	—	—	4.25
21.123		1-辛烯-3-醇	—	—	—	73.44	
24.142		2-丁基-1-辛醇	—	1.69	—	—	
25.615		1,10-癸二醇	4.93	—	—	—	
36.532		1-十六烷醇	7.65	—	22.10	—	
40.919		3,7,11-三甲基-1-十二烷醇	3.15	—	—	—	
44.554		2-壬烯-1-醇	2.46	—	—	—	
		总计	18.19±1.26 ^b	1.69±0.09 ^c	22.1±0.98 ^b	77.69±4.93 ^a	
酮类		15.073	2-壬酮	15.64	11.33	—	278.80
		22.537	2-十一烷酮	11.89	—	3.64	—
	32.246	1-辛烯-3-酮	1.58	—	—	—	
		总计	27.53±1.54 ^b	12.52±1.11 ^c	3.64±0.34 ^d	278.8±15.19 ^a	
醛类	11.173	苯甲醛	80.88	35.11	118.62	9.94	
	15.514	壬醛	156.82	36.94	24.99	85.69	
	19.213	癸醛	—	23.8	25.25	17.70	
	23.157	5-甲基己醛	14.99	—	17.96	—	
	23.175	十一醛	—	—	—	52.79	
	24.142	十六醛	—	9.22	—	—	
	24.629	庚醛	7.84	1.21	7.23	6.67	
	25.352	1-丙基-1-庚醛	—	11.11	—	—	
	41.844	肉豆蔻醛	11.41	2.51	270.60	—	
	41.851	十五醛	—	36.94	11.27	—	
	总计	303.55±9.76 ^b	133.04±9.98 ^d	475.92±15.73 ^a	172.79±12.09 ^c		
酯类	24.912	3-辛酸乙酯	5.07	—	10.79	—	
	31.717	癸基丙基乙二酸酯	9.37	6.42	—	4.36	
	31.807	丙酸丙酯	5.88	—	1.79	—	
	31.999	乙酸辛酯	—	13.73	—	—	
	32.369	3-辛烯乙酯	5.94	2.13	—	0.73	
	33.367	辛酸甲酯	26.96	26.29	33.58	—	
	35.692	癸酸癸酯	8.50	—	—	—	
	37.306	丁酸甲酯	4.70	—	—	—	
	42.956	邻苯二甲酸双十二酯	6.82	—	—	1.96	
		总计	73.24±4.35 ^a	48.57±1.26 ^b	46.16±2.66 ^b	7.05±0.31 ^c	
含 N 类	9.664	甲氧基苯基胍	—	—	—	14.1	
	33.079	十七胺	—	—	—	1.25	
	35.968	3-丁烯酰胺	0.86	—	—	—	
	总计	0.86±0 ^b	—	—	15.35±1.9 ^a		

续 表

保留 类别 时间 (min)	化学物名称	含量(ng/g)			
		安徽当涂	江苏泗洪	湖北洪湖	辽宁盘锦
21.556	4-己基-1,3-苯二酚	—	—	108.37	—
24.275	乙烯基正十八醚	—	7.82	—	—
25.597	2-戊基咪喃	—	29.33	—	—
30.855	2,4-二叔丁基苯酚	—	—	1.11	—
30.874	2,6-双(1,1-二甲 基乙基)苯酚	6.83	0.82	9.74	—
33.934	丁酸酐	—	—	3.50	6.52
	总计	6.83± 0.14 ^c	37.97± 2.86 ^b	122.72± 9.92 ^a	6.52± 0.63 ^c

注:同行字母不同表示有显著性,相同则表示无显著性(P<0.05);“—”表示未检出。

表 2 4 个地区雌蟹肌肉挥发性成分分析

Table 2 Analysis of volatile compounds of female crab meat from four regions

保留 类别 时间 (min)	化学物名称	含量(ng/g)			
		安徽当涂	江苏泗洪	湖北洪湖	辽宁盘锦
8.264	乙苯	—	5.14	—	4.97
8.513	对二甲苯	53.83	117.56	105.07	36.59
9.108	苯乙烯	204.46	220.96	246.21	2.87
13.103	柠檬烯	—	—	—	9.47
15.489	3-壬烯	—	—	—	45.04
18.686	萘	17.71	—	9.10	—
18.979	十二烷	31.97	13.32	23.64	—
20.467	壬基环戊烷	18.99	12.41	11.35	—
24.292	二十一烷	6.50	53.92	25.12	—
26.792	十四烷	52.66	30.04	19.45	3.81
27.150	环癸烷	—	2.31	—	—
29.121	2,6,10,14-四甲 基-十六烷	—	5.64	—	—
29.137	2,6,10,14-四甲 基-十七烷	83.19	—	15.73	4.50
30.690	十五烷	20.51	27.43	—	—
30.745	丁羟甲苯	—	—	—	0.57
32.632	5-甲基-十五烷	—	17.62	—	—
34.466	十九烷	—	12.90	—	—
34.471	十六烷	13.07	29.76	1.47	—
36.523	环十六烷	14.26	—	—	—
38.250	2,6,10,14-四甲基 十五烷	871.75	144.52	7.93	9.33
41.572	2,6,10,14-四甲 基-2-十六碳烯	15.22	—	—	—
	总计	1404.12± 33.63 ^a	693.53± 19.16 ^b	465.07± 13.57 ^c	117.15± 10.11 ^d
21.123	1-辛烯-3-醇	—	—	—	53.49
24.142	2-丁基-1-辛醇	5.94	—	—	—
25.116	3-壬烯-1-醇	—	8.47	—	—
29.692	2-乙基-1-癸醇	4.37	—	4.62	—
38.630	2-丁基-2,7-辛二 烯-1-醇	—	—	—	1.96
39.042	2-己基-1-辛醇	22.36	—	—	—
44.512	2-甲基-1-癸醇	—	1.88	—	—
	总计	32.67± 1.54 ^b	10.35± 0.76 ^c	4.62± 0.14 ^d	55.45± 2.83 ^a

续 表

保留 类别 时间 (min)	化学物名称	含量(ng/g)			
		安徽当涂	江苏泗洪	湖北洪湖	辽宁盘锦
15.073	2-壬酮	—	—	—	53.18
18.629	2-癸酮	—	—	—	10.87
22.537	2-十一烷酮	13.69	—	2.29	—
22.540	11-十二烯-2-酮	—	5.40	—	—
22.551	六氢假紫罗酮	12.23	—	—	—
29.830	β-紫罗兰酮	—	—	—	0.96
32.246	1-辛烯-3-酮	2.93	—	—	—
34.959	1-(2,2-二甲基环 戊基)-乙酮	30.35	—	—	—
	总计	56.52± 1.96 ^a	6.65± 0.49 ^c	2.29± 0.44 ^d	11.83± 2.16 ^b
11.173	苯甲醛	58.88	—	11.85	80.08
15.082	3-甲基-丁醛	—	—	2.81	—
15.514	壬醛	221.53	73.63	78.90	45.04
19.213	癸醛	—	25.01	28.61	10.99
20.550	3,5-二甲基-苯甲醛	—	—	—	3.63
23.157	5-甲基-己醛	22.04	—	—	—
23.172	十二醛	22.62	—	—	3.46
23.655	2,4-萘二烯醛	—	—	—	8.86
24.629	庚醛	10.98	2.41	5.77	5.86
25.601	2-丁基-2-辛烯醛	—	—	—	23.28
41.844	肉豆蔻醛	26.52	4.36	5.47	1.96
41.957	十六醛	82.11	24.60	—	—
	总计	503.35± 30.76 ^a	133.6± 10.16 ^c	104.80± 11.44 ^d	183.16± 15.17 ^b
23.876	3,7-二甲基乙酸辛酯	—	—	1.15	—
25.365	乙酸丁酯	14.79	—	5.74	2.82
25.774	环丁基十四烷基乙 二酸酯	—	1.55	—	—
27.304	十八烷酸甲酯	—	—	—	4.43
31.802	环丁基十八烷基乙 二酸酯	15.20	5.03	—	—
31.999	乙酸辛酯	—	37.33	2.72	—
32.369	3-辛烯乙酯	12.14	—	—	2.61
34.967	己酸甲酯	2.95	—	0.79	—
37.306	丁酸甲酯	2.39	—	—	6.72
38.647	烯丙基十三烷基乙 二酸酯	11.73	1.56	—	—
	总计	59.23± 4.36 ^a	45.47± 0.26 ^c	10.4± 0.97 ^c	16.58± 2.34 ^b
9.664	甲氧基苯基胍	—	—	—	54.48
37.607	甲基烯丙基胍	—	1.83	—	—
	总计	0	1.83± 0.04 ^b	0	54.48± 1.16 ^a
15.669	安息香甲基醚	—	35.82	—	—
21.556	4-己基-1,3-苯二酚	—	—	65.04	—
22.345	二甲基硫醚	—	—	—	8.98
30.855	2,4-二叔丁基苯酚	32.56	—	3.33	1.27
39.841	庚基己基醚	5.18	2.89	—	—
41.877	十八烷基乙烯基醚	—	—	5.48	—
	总计	37.74± 2.31 ^b	38.71± 1.96 ^b	73.85± 6.78 ^a	10.25± 2.19 ^c

注:同行字母不同表示有显著性,相同则表示无显著性(P<0.05);“—”表示未检出。

本次试验共分离鉴定出91种化合物:烃类芳香族25种,醇类12种,酮类8种,醛类16种,酯类16种,含N类化合物4种,其他化合物10种。从4个地区雄蟹中分别检测出33,31,28,24种挥发性风味化合物;而从雌蟹中分别检测出35,29,25,30种挥发性风味化合物。

2.2.2 化合物种类及风味特征

烃类芳香族:4个地区雄蟹肌肉挥发性组分中,烃类芳香族化合物含量分别为809.13 ng/g(安徽当涂)、716.99 ng/g(江苏泗洪)、423.34 ng/g(湖北洪湖)和298.89 ng/g(辽宁盘锦);雌蟹肌肉挥发性组分中,烃类芳香族化合物含量分别为1404.12 ng/g(安徽当涂)、639.53 ng/g(江苏泗洪)、465.07 ng/g(湖北洪湖)和117.15 ng/g(辽宁盘锦)。烃类芳香族化合物具有高芳香阈值,需要在高浓度下才能引起嗅觉反应,一般认为对食品整体风味的贡献较小^[14]。有较多报道指出2,6,10,14-四甲基十五烷具有清甜的香味,在4个地区的河蟹肌肉中均被检测到,这可能是中华绒螯蟹风味较好的原因之一^[15],且安徽当涂雄蟹和雌蟹肌肉中,该化合物含量分别高达379.23 ng/g和871.75 ng/g,远远高于其他地区。本次试验还检测出含量较高的对二甲苯,雄蟹肌肉中含量分别为72.18 ng/g(安徽当涂)、47.03 ng/g(江苏泗洪)、79.16 ng/g(湖北洪湖)和20.80 ng/g(辽宁盘锦),雌蟹肌肉中含量分别为53.83 ng/g(安徽当涂)、117.56 ng/g(江苏泗洪)、105.07 ng/g(湖北洪湖)和36.59 ng/g(辽宁盘锦),但相关文献指出,烷基苯类化合物可能存在于环境中的污染物,具有刺激性气味。此外,仅在湖北洪湖和安徽当涂检测出少量萘,可能来自外界环境。

醇类化合物:醇类化合物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^[16]。醇类是一种高阈值化合物^[17],一般具有酸败、土腥味或花香味,对食物的风味影响不大。但有些长直链醇或是不饱和的烯醇阈值较低,也可能对食品风味有较大贡献。雄蟹肌肉中共检测到4-十二碳烯醇、1-辛烯-3-醇、3-壬烯-1-醇3种不饱和醇,其中1-辛烯-3-醇是一种酯类降解产物^[18],是甲壳类动物的主要挥发性醇,具有蘑菇、青草和泥土气味^[19],且辽宁盘锦雄蟹肌肉中该醇含量高达73.44 ng/g。值得注意的是,辽宁盘锦雌蟹肌肉中该醇的含量也较高,为53.49 ng/g,可能与养殖水域环境有关。

酮类化合物:酮类化合物多为脂质受热氧化和降解的产物,贡献甲壳纲鱼肉甜的花香和果香风味,具有浓郁的近似玫瑰叶的香味,且随着碳链的延长,花香味也逐渐增加,伴有一种青叶的芳香气味^[20]。雄蟹肌肉中共检测到3种酮类,2-壬酮呈果香、甜香、青香及椰

子、奶油的气味^[21],安徽当涂、湖北洪湖、辽宁盘锦均检测到2-壬酮,其中辽宁盘锦雄蟹蟹肉中含量高达278.80 ng/g,远远高于其他地区。雌蟹肌肉中共检测到8种酮类,仅在辽宁盘锦雌蟹肌肉中检测到2-壬酮,且辽宁盘锦雄蟹肌肉酮类总含量最高。烯酮类也是脂质氧化的产物,由肉制品在加热期间生成,具有青草的气味^[22]。本次试验在安徽当涂河蟹肌肉中检测到1-辛烯-3-酮,具有很浓厚的似玫瑰叶香,该烯酮在锯缘青蟹(*Scylla serrata*)中也被检测到^[23]。

醛类化合物:醛类是由不饱和脂肪酸氧化以及氨基酸斯特雷克尔(Strecker)降解产生的一类低阈值呈味物质,具有气味叠加效应,也是存在于食品中的一类重要风味化合物。低分子量的醛具有油香、脂香、清香气味,较高分子量的醛具有橘子皮似的气味。苯甲醛是由Strecker氨基酸反应生成的,具有杏仁香、坚果香和水果香,在虾尾肉和蟹肉的风味特征中起重要作用,结果表明,安徽当涂和湖北洪湖两地的雄蟹肌肉苯甲醛含量较高,且安徽当涂和辽宁盘锦两地雌蟹肌肉苯甲醛含量较高。壬醛和庚醛已被证实为多种鱼类的典型腥味物质,4个地区蟹肉均检测到壬醛,其中安徽当涂河蟹肌肉中壬醛含量最高,雄蟹和雌蟹肌肉中分别达到156.82,221.53 ng/g;除此之外,4个地区蟹肉均检测到庚醛,且安徽当涂河蟹肌肉中的含量略高于其他地区,这可能是安徽当涂蟹肉土腥味高于其他地区的原因之一。

酯类化合物:酯类化合物是由低级饱和单羧酸或多数不饱和单羧酸与饱和醇或不饱和醇酯化后的产物,具有令人愉悦的水果香气,对蟹肉的风味特征具有重要风味贡献。安徽当涂蟹肉检测到的酯类含量最高,分别为雄蟹73.24 ng/g和雌蟹59.23 ng/g。在江苏泗洪蟹肉中检测到乙酸己酯,这也可能是该地区蟹肉风味的贡献者,呈清香、甜香和果香香气。

含N类化合物:含N类化合物主要来源于蛋白质、游离氨基酸和核酸的分解^[24]。在安徽当涂雄蟹肌肉中检测到一种含N类化合物,为3-丁烯酰胺,含量为0.86 ng/g;在江苏泗洪蟹肉中检测到一种含N类化合物,为甲基烯丙基胺,含量为1.83 ng/g;而在辽宁盘锦雄蟹和雌蟹肌肉中均检测到甲氧基苯基胍,含量分别为14.10,54.48 ng/g,其具体风味特征需要进一步的研究。

其他化合物:其他化合物中主要包括醚类、酚类、呋喃和酸酐。醚类化合物具有独特的气味,4个产地蟹肉中均检测到醚类,如辽宁盘锦雌蟹肌肉中检测到二甲基硫醚,有报道称该物质产生熟蛤与熟牡蛎的香味^[25],这可能与辽宁盘锦蟹肉的独特性有关。呋喃类化合物是糖的分解和美拉德反应的产物,如检测到的2-戊基呋喃具有可可豆风味,有报道称该物质对虾蟹

肉的风味有负面影响。酚类化合物是芳烃的含羟基衍生物,赋予食品特殊香味,对于食品风味的形成十分重要^[26],本次试验在雌雄蟹肉中均检测到 2,4-二叔丁基苯酚。另外,在湖北洪湖和辽宁盘锦 2 个地区的雄蟹肌肉中检测到丁酸酐,含量分别为 3.50,6.52 ng/g,而在其他 2 个地区并未检测到。

2.2.3 4 个地区蟹肉风味活性物质分析

表 3 4 个地区雄蟹肌肉主要风味活性物质

Table 3 The major volatile odor-active compounds in male crab meat from four regions

风味活性物质	气味阈值 (ng/g)	风味特征	气味活度值			
			安徽当涂	江苏泗洪	湖北洪湖	辽宁盘锦
1-辛烯-3-醇	1.5	蘑菇、青草、泥土味	—	—	—	48.96
2-壬酮	38.9	果香、甜香、青香	0.40	0.29	—	7.17
2-十一烷酮	7	脂肪香、酮香、腊香、果香	1.70	—	0.52	—
1-辛烯-3-酮	0.005	玫瑰叶香	316.10	—	—	—
苯甲醛	41.7	杏仁、坚果、水果味	1.94	0.84	2.84	0.24
壬醛	1.1	鱼腥味	142.56	33.58	22.72	77.90
癸醛	0.1	柑橘、腊香味	—	238.00	252.10	177.00
5-甲基-己醛	9.18	青草香	1.63	—	1.96	—
十一醛	5	水果香、花香	—	—	—	10.56
十六醛	0.91	甜杏、坚果味	—	10.13	—	—
庚醛	2.8	鱼腥味	2.80	0.43	2.58	2.38
肉豆蔻醛	67	脂肪香、腊香、果香	0.17	0.04	4.04	—
十五醛	1.48	—	—	24.96	7.61	—
乙酸己酯	2	清香、甜香、果香	—	6.87	—	—
2-戊基呋喃	5.88	可可豆风味	—	4.99	—	—
总计			467.30	320.13	294.37	324.21

注:“—”表示未检索到相关报道。

表 4 四个地区雌蟹肌肉主要风味活性物质

Table 4 The major volatile odor-active compounds in female crab meat from four regions

风味活性物质	气味阈值 (ng/g)	风味特征	气味活度值			
			安徽当涂	江苏泗洪	湖北洪湖	辽宁盘锦
1-辛烯-3-醇	1.5	蘑菇、青草、泥土味	—	—	—	1.34
2-壬酮	38.9	果香、甜香、青香	—	—	—	1.37
2-癸酮	7.94	—	—	—	—	1.37
2-十一烷酮	7	脂肪香、酮香、腊香、果香	1.96	—	0.33	—
β-紫罗兰酮	0.007	紫罗兰香	—	—	—	137.14
1-辛烯-3-酮	0.005	玫瑰叶香	586.70	—	—	—
苯甲醛	41.7	杏仁、坚果、水果味	1.41	—	0.28	1.92
3-甲基-丁醛	2	杏仁、坚果味	—	—	1.41	—
壬醛	1.1	鱼腥味	201.39	66.94	71.73	40.95
癸醛	0.1	柑橘、腊香味	—	250.10	286.10	109.90
5-甲基-己醛	3.18	青草香	6.93	—	—	—
庚醛	2.8	鱼腥味	3.92	0.86	2.06	2.09
十六醛	0.91	甜杏、坚果味	90.23	27.03	—	—

续表

风味活性物质	气味阈值 (ng/g)	风味特征	气味活度值			
			安徽当涂	江苏泗洪	湖北洪湖	辽宁盘锦
乙酸己酯	2	清香、甜香、果香	—	18.67	1.36	—
二甲基硫醚	1	熟蛤、熟牡蛎味	—	—	—	18.98
总计			892.54	363.60	363.27	315.06

注:“—”表示未检索到相关报道。

挥发性物质对食品香气的贡献程度不仅仅取决于其浓度大小,还必须考虑阈值的影响,通常认为人能感受到某种挥发性物质的最小浓度为阈值(threshold),当浓度一定时,化合物阈值越低越容易被感知^[27]。因此,对各挥发性物质的“感受强度”可通过该物质的绝对浓度除以嗅觉阈值得到,该比值即为气味活度值(odor activity value, OVA),以此进一步阐明这些化合物对食品香气的贡献度。

由表 3 和表 4 可知,4 个地区雄蟹和雌蟹蟹肉中均鉴别出 15 种对各自风味有贡献的风味活性物质,其中 11 种是雌蟹和雄蟹蟹肉共同呈现的风味活性物质。醛类和酮类由于其含量高和相对较低的阈值,是蟹肉风味的主要贡献物。安徽当涂雄蟹和雌蟹蟹肉的 OAV 总和分别为 467.30 和 892.54,均高于其他地区。进一步分析可知,安徽当涂蟹肉的关键风味物质为 1-辛烯-3-酮和壬醛;江苏泗洪蟹肉的关键风味物质为壬醛和癸醛;湖北洪湖蟹肉的关键风味物质为壬醛和癸醛;辽宁盘锦雄蟹蟹肉的关键风味物质为壬醛和癸醛,雌蟹蟹肉的关键风味物质为 β-紫罗兰酮和癸醛。

3 结论

我国 4 个地区中华绒螯蟹蟹肉电子鼻数据 PCA 分析图结果表明,4 个地区雌雄蟹肉的气味区分度较好,差异明显,且数据分布也存在一定规律性,其中安徽当涂蟹肉的香气较为特殊,与其他 3 个地区的数据点距离较远。醛类和酮类是蟹肉风味的主要贡献物,安徽当涂雄蟹和雌蟹蟹肉的 OAV 总和均高于其他地区。此外,安徽当涂蟹肉的关键风味物质为 1-辛烯-3-酮和壬醛;江苏泗洪和湖北洪湖蟹肉的关键风味物质为壬醛和癸醛;辽宁盘锦雄蟹蟹肉的关键风味物质为壬醛和癸醛,雌蟹蟹肉的关键风味物质为 β-紫罗兰酮和癸醛。

参考文献:

- [1]堵南山. 世界食用蟹类[J]. 水产科技情报,1997(3):104-107.
- [2]余开,周燕侠. 解读河蟹主产区养殖与市场发展走势[J]. 科学养鱼,2016(9):13-16.
- [3]李思发,陈桂娟. 阳澄湖中华绒螯蟹品质分析[J]. 中国水产科学,2000,7(3):71-74.

- [4]冯涛,田怀香,陈福玉,等.食品风味化学[M].北京:中国质检出版社,2013:1-6.
- [5]顾赛麒,王锡昌,陶宁萍,等.中华绒螯蟹不同部位中活性香气物质的研究[J].核农学报,2013,27(7):975-987.
- [6]Gu S Q, Wang X C, Tao N P, 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.
- [7]何珊,蔺佳良,张迪骏,等.南北中华绒螯蟹挥发性物质的比较研究[J].核农学报,2016,30(8):1577-1586.
- [8]Peris M, Escuder-gilbert L. A 21st century technique for food control: electronic noses[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 638(1):1-15.
- [9]顾赛麒.气味指纹技术检测不同贮藏条件下冷却肉新鲜度变化[D].上海:上海海洋大学,2009.
- [10]顾赛麒,张晶晶,王锡昌,等.不同产地熟制中华绒螯蟹肉挥发性成分分析[J].食品工业科技,2014,35(5):289-293.
- [11]Zhuang K, Wu N, Wang X, et al. Effects of 3 feeding modes on the volatile and nonvolatile compounds in the edible tissues of female Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*)[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(4):968-981.
- [12]蒋根栋.中华绒螯蟹与锯缘青蟹挥发性风味物质及相关滋味成分的研究[D].上海:上海海洋大学,2008.
- [13]潘磊庆,唐琳,詹歌,等.电子鼻对芝麻油掺假的检测[J].食品科学,2010,31(20):318-321.
- [14]蔺佳良,缪芳芳,蔡江佳,等.中华绒螯蟹不同部位挥发性物质的研究[J].核农学报,2014,28(2):259-269.
- [15]张娜,袁信华,过世东,等.中华绒螯蟹挥发性物质的研究[J].食品与发酵工业,2008,34(3):141-144.
- [16]Suzuki J, Ichimura N, Etoh T. Volatile components of boiled scallop[J]. Food Reviews International, 2009, 6(4):537-552.
- [17]秦刚,李洪军,贺稚非,等.荣昌猪肉在不同烤制温度条件下的挥发性风味物质变化[J].食品科学,2011,32(18):190-194.
- [18]Shahidi F. Flavor of meat, meat products and seafoods[M]. London:Blackie Academic & Professional,1998:159-190.
- [19]Yu H Z, Chen S S. Identification of characteristic aromatic compounds in steamed mangrove crab (*Scylla serrata*)[J]. Food Research International, 2010, 43(8):2081-2086.
- [20]Buttery R G, Teranishi R, Ling L C, et al. Quantitative and sensory studies on tomato paste volatiles[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1990, 38(1):336-340.
- [21]刘建彬,刘梦娅,何聪聪,等.三种市售牛奶巧克力气味活性化合物的对比及其与感官知觉的关系[J].食品工业科技,2014,35(1):299-303.
- [22]Karahadian C, Lindsay R C. Evaluation of compounds contributing characterizing fishy flavors in fish oils[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1989, 66(7):953-960.
- [23]顾赛麒,王锡昌,陶宁萍,等.基于固相微萃取-气质联用法和电子鼻法检测锯缘青蟹挥发性风味物[J].食品工业科技,2012,33(14):140-145.
- [24]Liu Y, Xu X L, Ouyang G F, et al. Changes in volatile compounds of traditional Chinese Nanjing water-boiled salted duck during processing[J]. Journal of Food Science, 2006, 71(4):371-377.
- [25]夏延斌,迟玉杰,朱旗,等.食品风味化学[M].北京:化学工业出版社,2008:130-131.
- [26]徐莹莹,黄卓,林琳,等.即食香辣龟肉加工工艺的研究[J].肉类工业,2017(3):6-10.
- [27]顾赛麒,王锡昌,陶宁萍,等.顶空固相微萃取-气质联用及电子鼻技术检测中华绒螯蟹不同可食部位中的香气成分[J].食品科学,2013,34(18):239-244.

(上接第15页)

- [17]Caplice E, Fitzgerald G F. Food fermentations: role of microorganisms in food production and preservation[J]. International Journal of Food Microbiology, 1999, 50(1-2):131-149.
- [18]裘迪红,欧昌荣,苏秀榕,等.植物乳杆菌发酵草鱼肉挥发性成分的变化规律[J].食品科学,2015(20):174-180.
- [19]Lee B H, Lai Y S, Wu S C. Antioxidation, angiotensin converting enzyme inhibition activity, nattokinase, and antihypertension of *Bacillus subtilis* (natto) - fermented pigeon pea[J]. Journal of Food & Drug Analysis, 2015, 23(4):750.
- [20]Deepak V, Kalishwaralal K, Ramkumarpanian S, et al. Optimization of media composition for nattokinase production by *Bacillus subtilis* using response surface methodology[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17):8170-8174.
- [21]Wang D Y, Wang Y H, Guo L P, et al. Determination of the nitrogen content of amino acids in natto[J]. Science & Technology of Food Industry, 2010(9):361-362,366.
- [22]Armenta R E, Guerrerolegarreta I. Amino acid profile and enhancement of the enzymatic hydrolysis of fermented shrimp carotenoproteins[J]. Food Chemistry, 2009, 112(2):310-315.
- [23]Chuang C C, Yeh A I. Rheological characteristics and texture attributes of glutinous rice cakes (mochi)[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(3):314-323.
- [24]齐凤元,毕海燕,邵悦,等.花生纳豆与传统纳豆营养成分含量对比[J].中国调味品,2017,42(5):99-102.
- [25]王瑞珍,蔡天娇,徐亚飞,等.双菌株联合固态发酵冷榨核桃粕提高产品纳豆激酶活性的研究[J].食品工业科技,2017(16):112-117.