

四种不同生境模式养殖的雄性中华绒螯蟹性腺挥发性风味成分比较

吴浩然¹, 林琳^{1,2,3}, 葛孟甜¹, 程华峰¹, 姜绍通^{1,2}, 陆剑锋^{1,2,3}

(1. 合肥工业大学食品与生物工程学院, 安徽合肥 230009) (2. 安徽省农产品精深加工重点实验室, 安徽合肥 230009) (3. 农产品生物化工教育部工程研究中心, 安徽合肥 230009)

摘要: 采用电子鼻(E-Nose)结合顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术对四种不同生境模式(池塘、稻田、湖泊、长江)的雄性中华绒螯蟹性腺挥发性成分进行鉴定。电子鼻结果显示, 湖泊和稻田雄蟹性腺风味轮廓相似, 而池塘和长江雄蟹性腺的风味轮廓较为独特, 可明显区分。运用GC-MS对四种雄蟹性腺中挥发性成分的种类和含量进行分析, 并通过各挥发性成分的阈值计算其气味活度, 筛选出主体呈香化合物(OAV ≥ 1)。结果表明, 湖泊和稻田雄蟹性腺中的挥发性成分在组成和含量上相近, 而池塘和长江雄蟹性腺中的挥发性成分则比较复杂, 且长江雄蟹性腺中己醛(634.36 ng/g)、苯甲醛(1361.98 ng/g)和2-戊基呋喃(231.11 ng/g)等主体呈香化合物的含量明显高于其他三种雄蟹性腺。综上结果表明, 湖泊和稻田雄蟹性腺的风味相似, 而池塘和长江雄蟹性腺的风味比较独特, 且在四种模式中, 长江雄蟹性腺风味相对较优。

关键词: 中华绒螯蟹; 挥发性风味物质; 气味活度; 气质联用; 电子鼻

文章编号: 1673-9078(2019)06-92-101

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.6.013

Comparison of Volatile Flavor Components in Gonad of Male Chinese Mitten Crab (*Eriocheir sinensis*) Cultured with Four Different Eco-environment Modes

WU Hao-ran¹, LIN Lin^{1,2,3}, GE Meng-tian¹, CHENG Hua-feng¹, JIANG Shao-tong^{1,2}, LU Jian-feng^{1,2,3}

(1. School of Food and Biology Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Key Laboratory for Agriculture Products Processing of Anhui Province, Hefei 230009, China)

(3. Engineering Research Center of Bio-process, Ministry of Education, Hefei 230009, China)

Abstract: Both E-Nose and HS-SPME-GC-MS techniques were applied to identify volatile components from gonad of male *Eriocheir sinensis* cultured with four different eco-environment modes (pond, rice-field, lake, and Yangtze River). The results of E-Nose showed that the flavor profiles of gonad in male *Eriocheir sinensis* cultured in lake and rice-field were similar, while the flavor profiles of gonad from pond and Yangtze River were unique and could be distinguished well. GC-MS was used to analyze the type and content of volatile components in male gonad, and the main aroma compounds were selected according to their thresholds (OAV ≥ 1). The results showed that the volatile components in the gonad of lake and rice-field male crab were similar in composition and content, but in the gonad of pond and Yangtze male crab, the composition of volatile components was more complicated, and the contents of hexanal (634.36 ng/g), benzaldehyde (1361.98 ng/g), and 2-pentylfuran (231.11 ng/g) in the gonad of male crab from the Yangtze River were significantly higher than those in the other three male gonad. In conclusion, this study showed that the flavors of gonad in male *Eriocheir sinensis* cultured in lake and rice-field were similar, while the flavors of gonad from pond and Yangtze River were unique, and among the four different modes, the gonad of Yangtze River has better flavor than others.

Key words: Chinese mitten crab; volatile flavor components; odor activity value; GC-MS; E-Nose

收稿日期: 2019-01-11

基金项目: 国家虾蟹产业技术体系(CARS-48); 安徽水产产业技术体系(AHCYJSTX-08)

作者简介: 吴浩然(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 水产品加工及贮藏工程

通讯作者: 陆剑锋(1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 水产动物资源保护及综合利用研究

中华绒螯蟹 (*Eriocheir sinensis*) 俗称河蟹、毛蟹、大闸蟹, 营养丰富, 是我国重要的养殖经济蟹类之一^[1], 2017 年全国总产量已经达到了 75.09 万吨^[2]。中华绒螯蟹可食部位主要是肌肉、肝胰腺 (俗称“蟹黄”) 和性腺 (俗称“蟹膏”), 其性腺风味独特、香气浓厚且营养价值最高, 深受广大消费者的喜爱^[3]。因各地生态环境条件差异, 中华绒螯蟹的养殖模式可分为池塘、稻田、湖泊和长江水域养殖等。由于养殖环境、食物来源等因素的不同, 使得它们之间的风味也存在一定的差异^[4]。

自 20 世纪 90 年代起, 国外就开始对蟹类各可食部分的挥发性成分进行了研究, 但长期以来, 他们的研究主要集中在蓝蟹和雪蟹这两个品种上, 而对我国盛产的中华绒螯蟹则关注较少^[5,6]。近年来, 国内一些专家学者对中华绒螯蟹的挥发性成分也进行了相关报道, 其使用的前处理方法主要有同时蒸馏萃取法 (SDE) 和顶空固相微萃取法 (HS-SPME) 两种。SDE 因其提取温度高且时间长, 容易导致一些易挥发性风味成分的流失, 因此效果较差; 而 HS-SPME 不但成本低、操作简单、方便快捷, 而且无需有机溶剂、灵敏度高、重现性好, 因此被人们广泛的用于食品风味物质的分析检测^[7-9]。电子鼻作为一种新型的嗅觉传感器技术已运用于水产风味方面的检测, 它是利用气体传感器阵列的响应曲线来识别并区分气味, 因此可以获得样品中挥发性成分的整体信息, 也就是所谓的“指纹数据”^[10,11]。将电子鼻与顶空固相微萃取-气质联用仪相结合, 能更好地推动食品中挥发性风味化合物的研究。蔺佳良等^[12]运用电子鼻及气质联用仪研究了中华绒螯蟹加热前后风味化合物的变化, 发现雌蟹在加热前后挥发性物质变化较大; 何珊等^[13]利用电子鼻结合 HS-SPME-GC-MS 研究了南北中华绒螯蟹挥发性风味物质的差异, 发现南北两地蟹肉的挥发性风味化合物存在一定差异。

目前, 对于中华绒螯蟹挥发性物质的研究主要集中在关键嗅觉与各可食部位中挥发性物质的比较, 关于不同生境模式对雄性中华绒螯蟹性腺挥发性气味成分影响的研究报道还比较少见。鉴于此, 本文通过 E-Nose 与 HS-SPME-GC-MS 技术分析比较了池塘、稻田、湖泊和长江四种不同生境模式养殖的雄性中华绒螯蟹性腺中挥发性物质的种类和含量, 旨在探明不同生境模式养殖对它们挥发性物质的影响, 期望为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

中华绒螯蟹: 2017 年 10 月下旬, 分别从安徽当涂取池塘雄蟹 (规格为 171~181 g/只)、安徽无为取稻田雄蟹 (规格为 163~189 g/只)、苏州阳澄湖取湖泊雄蟹 (规格为 121~125 g/只)、芜湖长江取长江雄蟹 (规格为 112~120 g/只) 各 20 只。活蟹捕捞后立即装入网兜内扎紧, 置于底部铺冰袋的泡沫箱内, 迅速带回实验室。

手动固相微萃取进样器、萃取头 (碳分子筛 (CAR)/二甲基硅氧烷 (PDMS), 涂层厚度 75 μm), 德国 Sigma 公司; 5975C-7890A 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; DB-5MS 色谱柱 (60 m \times 0.32 mm \times 1 μm), 美国 Agilent 公司; PEN3 电子鼻, 德国 Airsense 公司; HH-2 数显水浴锅, 江苏金坛市环宇科学仪器厂; 20 mL 无色顶空萃取瓶, 上海安谱科学仪器有限公司。

1.2 样品前处理方法

对四种不同生境养殖模式的雄蟹分别进行前处理, 刷去中华绒螯蟹体表污垢并用毛巾擦拭干净, 将头胸甲打开后用经消毒处理 (镊子于火焰上灼烧 10 s) 的镊子将性腺剥离至表面皿中并充分混匀, 将混匀后的性腺放入洗净的蒸锅内蒸制 30 min。取出蒸熟的性腺自然冷却至室温, 精确称取每份质量为 (2.00 \pm 0.01) g 和 (5.00 \pm 0.01) g 的性腺样品, 分别装入 10 mL 的电子鼻进样瓶和 20 mL 的无色顶空萃取瓶中备用。

1.3 电子鼻检测

各组进样瓶在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡 600 s 后利用电子鼻检测, 以洁净干燥空气为载体, 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 3 次。

1.4 GC-MS 检测

1.4.1 顶空固相微萃取

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, 在沸水浴条件下吸附 40 min。待吸附完毕后, 取出萃取头插入 GC-MS 进样口, 在 240 $^{\circ}\text{C}$ 下解析 5 min, 待热脱附后进行 GC-MS 检测。

1.4.2 GC-MS 条件

色谱柱: DB-5MS 弹性毛细管柱 (60 m \times 0.32 mm \times 1 μm); 使用氦气 (99.999%) 作为载气, 流量为 1 mL/min; 不分流进样; 起始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$, 无保留,

然后以 5 °C/min 升至 100 °C, 无保留; 再以 3 °C/min 升至 180 °C, 无保留; 接着以 5 °C/min 升至 240 °C, 保留 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 m/z ; 电子倍增器电压, 1576 V; 扫描速度 1.8 s^{-1} 。

1.4.3 挥发物的定性及定量方法

$$\text{化合物浓度 (ng/g)} = \frac{\text{峰面积比例 (挥发物 / TMP)} \times 2 \mu\text{g (TMP)}}{5 \text{ g (蟹性腺样品)}} \times 1000 \quad (1)$$

1.5 数据分析

电子鼻数据的 PCA 分析由仪器自带的 WinMuster 软件处理; GC-MS 数据采用 NIST 2008 数据库进行定性分析; 其它实验结果采用 SPSS 17.0 软件和 Excel 2016 进行分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻结果分析

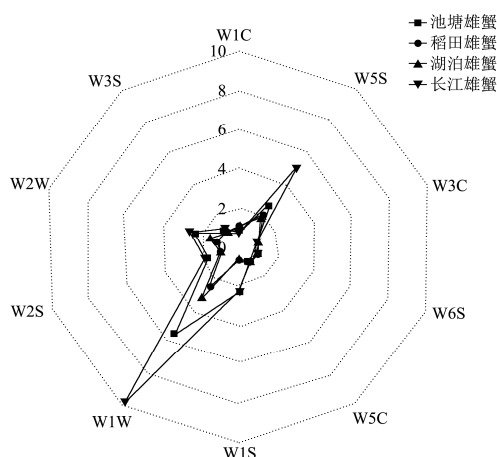


图1 四种不同生境养殖模式雄性中华绒螯蟹性腺的电子鼻响应雷达图

Fig.1 Radiation map of E-Nose response in gonad of male Chinese mitten crab cultured with four different eco-environment modes

对四种不同生境模式雄性中华绒螯蟹性腺的挥发性成分进行了电子鼻分析。电子鼻是由一个气味敏感的传感器阵列, 一个信号处理系统和一些辅助设备组成, 传感器阵列根据响应曲线来识别样品中的挥发性气味, 然后对检测到的气味进行分析^[14]。图1显示了四种不同生境养殖模式雄蟹性腺的传感器响应曲线。如图1所示, 每个样品的最大传感器响应强度都超过了 2, 满足电子鼻技术的有效响应值要求。图中长江雄蟹性腺的响应最大, 其次是池塘雄蟹性腺, 它们的响应曲线与湖泊和稻田的响应曲线区分明显, 而湖泊

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 2 μL 原始浓度 1000 mg/g 的内标物 2,4,6-三甲基吡啶 (TMP) 加入 5 g 中华绒螯蟹性腺样品中, 通过计算待测物与 TMP 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); 蟹性腺样品中每种挥发性化合物的浓度计算如下^[5]:

和稻田雄蟹性腺的响应较小, 且两者的响应曲线很难区分, 这可能是因为长江和池塘雄蟹性腺中含有较高浓度的挥发性成分, 而湖泊和稻田雄蟹性腺中的挥发性成分浓度相对较低, 因此很难辨别。

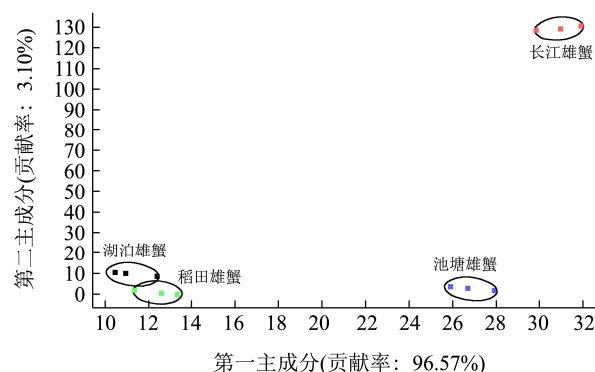


图2 四种不同生境养殖模式雄性中华绒螯蟹性腺电子鼻数据 PCA 分析图

Fig.2 Principal component analysis chart for E-Nose data of male mitten crab gonad from four different eco-environment cultured modes

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, 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^[14-16]。采用 PCA 模式区分不同生境养殖模式雄蟹性腺的风味, 结果见图2。其中第一主成分 (PC1) 和第二主成分 (PC2) 的贡献率分别为 96.57% 和 3.10%, 总贡献率达 99.67%, 表明 PC1 和 PC2 可以较好地表征样品整体的风味特征。进一步分析图2可见, 湖泊和稻田雄蟹性腺电子鼻数据相近且有部分重叠, 表明两者的风味轮廓较为接近, 而池塘和长江雄蟹性腺风味数据与其它两种蟹无重叠且相隔较远, 表明池塘和长江雄蟹性腺的风味比较独特。另外, 池塘和长江蟹与稻田和湖泊蟹性腺数据的差异主要体现在第1主成分轴上 (PC1 贡献率达 96.57%), 表明它们之间的香气轮廓差别较大。池塘蟹与长江蟹性腺的数据虽然也相隔较远, 但其差距主要体现在第2主成分轴上, 而 PC2 的贡献率仅为 3.10%, 因此两者的整体香气轮廓差别不大。

表 1 四种不同生殖模式雄性中华绒螯蟹性腺挥发性成分
Table 1 Aroma compounds identified in gonad of male *Eriocheir sinensis* cultured with four different eco-environment modes

符号	化合物名称	保留指数	感官描述 ^[9-13]	含量/(ng/g)			
				池塘雄性腺	稻田雄性腺	湖泊雄性腺	长江雄性腺
醛类	十四醛	1536	脂肪香、腊香、果香	133.30	50.12	40.06	117.66
	2,4-庚二烯醛	1018	油脂味、鱼腥味	149.97	153.38	182.65	194.84
	十二醛	1413	-	68.77	-	41.24	41.14
	反-2-辛烯醛	1062	油脂味、坚果味	85.97	86.14	100.08	103.98
	5-甲基-己醛	987	青草香	32.66	-	-	-
	2,4-癸二烯醛	1329	油炸脂肪味	-	51.11	13.33	37.99
	正十五碳醛	1627	-	-	-	41.14	--
	癸醛	1210	青味、肥皂味	54.80	50.06	-	67.30
	己醛	803	鱼腥味、青草味	456.98	496.32	593.82	634.36
	壬醛	1107	青味、油脂味	197.66	129.32	147.34	165.18
酮类	十六醛	-	甜杏仁果味	48.32	-	-	51.85
	小计			1228.43±110.14 ^b	1016.45±42.83 ^c	1159.66±204.49 ^c	1414.30±442.79 ^a
	2-壬酮	1093	蓝奶酪味	-	-	18.78	-
	小计			-	-	18.78±1.23	-
醇类	1-十六烷醇	2103	-	36.51	-	-	44.98
	2-丁基-1-辛醇	1672	-	38.06	31.84	16.10	62.92
	1-戊醇	764	青味	55.36	60.21	70.03	58.90
	6,10,14-三甲基十五烷-2-醇	2214	-	58.32	-	-	-
	9-癸烯-1-醇	1263	-	-	24.78	27.39	29.16
	小计			188.25±50.25 ^a	116.83±22.65 ^b	113.52±22.59 ^b	195.96±62.69 ^a
芳香族	1,2-二甲苯	907	天竺葵味、油味	-	-	-	96.04
	萘	1215	樟脑丸味	34.20	-	-	12.66
	乙苯	871	花香味	-	-	13.18	-
	对二甲苯	881	天竺葵味、油味	156.05	-	11.81	-
	苯甲醛	976	杏仁、坚果、水果味	1066.96	1156.70	1107.70	1361.98
	小计			1257.21±196.28 ^b	1156.70±145.67 ^c	1132.69±137.62 ^c	1470.68±488.54 ^a

转下页

接上页

烃类	1,14-十四烷	1451	刺激性气味	-	-	115.76	-	-	-
	1,2-环氧十八烷	1486	刺激性气味	-	63.46	-	17.42	76.96	-
	1,2-环氧十二烷	1278	刺激性气味	-	-	141.88	-	-	-
	十三烷	1301	刺激性气味	2140	63.52	58.89	70.21	60.97	-
	10-甲基-十九烷	1593	刺激性气味	-	100.12	-	-	98.31	-
	1,3-辛二烯	826	-	5600	22.56	62.13	32.06	23.41	-
	2,6,10,14-四甲基-十七烷	1467	-	-	54.20	-	-	-	-
	2,6,10,14-四甲基十五烷	1705	刺激性气味	-	854.41	1018.05	1105.17	1258.17	-
	2,6,10-三甲基-十二烷	1464	刺激性气味	-	22.44	23.34	-	-	-
	2-甲基癸烷	1462	-	-	141.21	148.61	171.23	152.13	-
	3-甲基-十三烷	1375	-	-	59.72	31.46	-	44.36	-
	5-甲基-十五烷	1577	刺激性气味	-	11.06	-	5.72	13.02	-
	5-十八烯	1472	-	-	1.22	-	8.64	2.07	-
	苯乙烯	1037	树脂、花香香气	730	193.49	189.51	145.42	133.57	-
	十二烷	1201	刺激性气味	2040	51.28	-	-	31.57	-
	十九烷	1500	-	-	-	-	40.90	62.60	-
	十六烷	1603	-	-	94.74	39.44	-	17.82	-
	十四烷	1402	刺激性气味	-	56.22	40.71	39.98	45.56	-
	十五烷	1503	刺激性气味	-	53.88	56.76	24.92	37.96	-
	小计				1843.53±305.59 ^b	1926.54±362.08 ^b	1661.67±416.10 ^c	2129.53±127.55 ^a	-
酯类	6-乙基辛烷-3-基庚基乙二酸酯	2219	-	-	-	-	-	62.78	-
	癸基丙基乙二酸酯	2375	-	-	-	-	-	20.04	-
	癸基-2-乙基己基乙二酸酯	2409	-	-	-	58.22	-	-	-
	环丁基十四烷基乙二酸酯	2604	-	-	-	-	-	71.66	-
	邻苯二甲酸二丁酯	1969	-	-	41.96	-	23.62	-	-
	邻苯二甲酸双十二酯	2515	-	-	147.88	-	-	112.81	-
	十六酸甲酯	1927	-	-	84.16	-	-	-	-
	烯丙基十八烷基乙二酸酯	2879	-	-	-	-	-	38.48	-
	小计				274±13.26 ^b	58.22±4.59 ^c	23.62±3.61 ^c	305.77±25.87 ^a	-

转下页

接上页

其它	2,5-二甲基吡嗪	920	青草味、烤香味	1700	116.82	19.98	5.53	24.61
	2-乙基呋喃	704	橡胶味、辛辣味	2.30	112.71	109.35	167.05	149.03
	2-戊基呋喃	995	青味、大豆香	5.88	117.23	135.82	167.05	231.11
	2,4-二叔丁基苯酚	1463	-	-	143.70	27.28	23.08	32.82
	三甲胺	563	鱼腥味、辛辣味	2.40	463.86	521.06	492.36	551.13
	小计				954.32±59.61 ^a	813.49±31.21 ^b	855.07±61.13 ^b	988.70±69.65 ^a

注：同行字母不同代表数据间差异显著 ($p<0.05$)；“-”：未检测到或无法得到相关数值。

2.2 GC-MS 结果分析

2.2.1 四种养殖模式雄性中华绒螯蟹性腺中挥发性成分鉴定

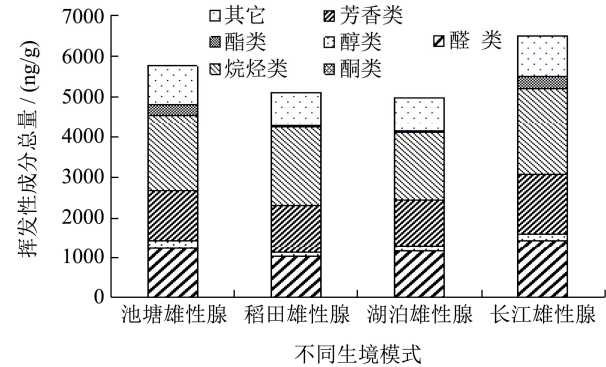


图3 四种不同生境养殖模式雄性中华绒螯蟹性腺挥发性成分含量

Fig.3 The number of volatile compounds in gonad of male Chinese mitten crab cultured with four different eco-environment modes

本研究采用 HS-SPME-GC-MS 法对池塘、稻田、湖泊和长江四种不同生境养殖模式的雄性中华绒螯蟹性腺挥发性成分进行了分析检测，结果见表 1。本研究共检测出 54 种化合物：醛类 11 种、酮类 1 种、醇类 5 种、芳香类 5 种、烃类 19 种、酯类 8 种、其它 5

种。图 3 显示了四种不同生境养殖模式雄蟹性腺挥发性成分的含量，从图中我们能够很明显的看出这四种雄蟹性腺中的挥发性成分大部分为烷烃类、芳香类和醛类，且湖泊和稻田雄蟹性腺中的挥发性成分在含量上较为相似，而池塘和长江雄蟹性腺中的挥发性成分则比较独特，且它们之间的差距主要体现在酯类和醛类的含量上。大量研究表明，水产动物挥发性风味物质组成受其生活环境的影响较大^[17]。在测得的 54 种挥发性物质中，除了酯类和一些环烷烃类化合物以外，其余的化合物在前人研究中华绒螯蟹风味的文献，以及一些研究蟹类风味的外文文献中均有报道。然而，并非挥发性物质的浓度值越高，我们对其的“感受强度”就越高，还必须考虑阈值的影响，“阈值（threshold）”是指人能够感受到某种香气物质的最低浓度^[7]。浓度一定时，阈值越低的香气物质越容易被感知；阈值一定时，浓度越高的香气物质越容易被感知。因此，人们通常用化合物的浓度值与其自身阈值的比值来衡量人们对于该挥发性物质“感受强度”的高低，并将其命名为“气味活度（odor activity value, OAV）”^[7]。当 OAV≥1 时，我们就认为该挥发性物质气味活度较高，并将其定义为“主体呈香物质”^[18]。

2.2.2 四种养殖模式雄性中华绒螯蟹性腺中主体呈香物质分析

表 2 四种不同生境养殖模式雄性中华绒螯蟹性腺中的主体呈香化合物（OAV≥1）

Table 2 Principal aroma compounds (OAV≥1) in gonad of male *Eriocheir sinensis* cultured with four different eco-environment modes

化合物名称	感官描述 ^[9-13]	阈值 ^[9-13] /(μg/kg)	OAV			
			池塘雄性腺	稻田雄性腺	湖泊雄性腺	长江雄性腺
十四醛	脂肪香、腊香、果香	67	1.99	-	-	1.76
2,4-庚二烯醛	油脂味、鱼腥味	15.40	9.74	9.96	11.86	12.65
反-2-辛烯醛	油脂味、坚果味	3	28.66	28.71	33.36	34.66
5-甲基-己醛	青草香	9.18	3.56	-	-	-
2,4-癸二烯醛	油炸脂肪味	0.07	-	130.14	190.43	542.71
苯甲醛	杏仁、坚果、水果味	41.70	25.59	27.74	26.56	32.66
正十五碳醛	-	1.48	-	-	27.80	-
癸醛	青味、肥皂味	0.10	548	500.60	-	673
己醛	鱼腥味、青草味	5	91.40	99.26	118.76	126.87
壬醛	青味、油脂味	1.10	179.69	117.56	133.95	150.16
十六醛	甜杏坚果味	0.91	53.10	-	-	56.98
2-乙基呋喃	橡胶味、辛辣味	2.30	49	47.54	72.63	64.80
2-戊基呋喃	青味、大豆香	5.88	19.94	23.10	28.41	39.30
三甲胺	鱼腥味、辛辣味	2.40	233.28	207.11	205.15	229.64

注：“-”表示未检索到或无法得到相关数值。

表 2 展示了四种养殖模式雄性中华绒螯蟹性腺中的主体呈香化合物。由表 2 可知，在池塘、稻田、湖泊和长江四种不同生境养殖模式雄蟹性腺中分别检测

出 12、10、10 和 12 种主体呈香化合物，其中 2,4-庚二烯醛（油脂味、鱼腥味）、反-2-辛烯醛（油脂味、坚果味）、苯甲醛（杏仁、坚果、水果味）、己醛（鱼

腥味、青草味)、壬醛(青味、油脂味)、2-乙基呋喃(橡胶味、辛辣味)、2-戊基呋喃(青味、大豆香)和三甲胺(鱼腥味、辛辣味)这八种物质为四种养殖模式雄蟹性腺中所共有,并且它们的OAV值均远大于1,可认为其对中华绒螯蟹性腺香气轮廓贡献显著。进一步分析表2可知,四种不同养殖模式雄蟹性腺中的主体呈香化合物主要为饱和及不饱和醛类,此结果与顾赛麒^[19]通过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的结果,以及高先楚^[3]对加热熟制前后中华绒螯蟹性腺挥发性成分的分析结果较为一致。

2.2.3 四种养殖模式雄性中华绒螯蟹性腺中挥发性风味成分的分析

通常认为饱和直链醛会产生一些果香味、油脂味及清香味,来源于多不饱和脂肪酸氧化以及氨基酸斯特雷克尔(Strecker)降解,一般阈值很低,是食品中氧化风味的重要来源^[20,21]。在四种雄性中华绒螯蟹性腺中检测到癸醛、己醛和壬醛等多种饱和直链醛,且都为主体呈香化合物。特别是己醛,已被鉴定出广泛存在于水产品中,它是由肉中所含的亚油酸氧化生成,是评价肉类和肉产品风味质量的可靠指标^[22,23]。在四种雄蟹性腺中,长江雄蟹性腺中己醛的OAV值为126.87,高于湖泊、稻田和池塘雄蟹性腺中己醛的OAV值。一些分子量相对较低的烯醛类化合物如反-2-辛烯醛和2,4-癸二烯醛等,对蒸煮以后的雄性中华绒螯蟹性腺的特征香味有贡献,且在长江雄蟹性腺中,它们的OAV值均高于其它三种雄蟹。从醛类物质的总量上看,长江雄蟹性腺中的醛类总量最高(1414.30 ng/g),而池塘、湖泊和稻田雄蟹性腺中的醛类总量则相对较低,分别为1228.43 ng/g、1159.66 ng/g和1016.45 ng/g。性腺中醛类化合物含量的高低与其不饱和脂肪酸含量的高低有关^[3],因此长江雄蟹性腺中醛类含量较高的原因可能是由于其性腺中不饱和脂肪酸含量较高。醛类物质在组成及含量上的这些差异可能构成了长江雄蟹性腺特有的清香,也是长江雄蟹性腺优于其它三种雄蟹性腺的原因所在。

醇类可能由脂肪酸二级氢过氧化物的分解,脂氧化酶对脂肪酸的氧化或羰基化合物的还原生成^[24]。醇类化合物一般阈值较高且含量相对较低,因此对食品风味的贡献较小。本研究共检测出5种醇类,其中在长江和池塘雄蟹性腺中分别检测出4种,在湖泊和稻田雄蟹性腺中分别检测出3种。从醇类的种类和含量上分析,湖泊和稻田雄蟹性腺中检测到的三种醇类均为2-丁基-1-辛醇、1-戊醇和9-癸烯-1-醇,且含量接近;而从长江和池塘雄蟹性腺中检测到的醇类在种类

和含量上均高于湖泊和稻田雄蟹,且其所含醇类的差异主要体现在6,10,14-三甲基十五烷-2-醇和9-癸烯-1-醇上。这些醇类在组成和含量上的差异可能是造成稻田和湖泊雄蟹性腺风味相似,而长江和池塘雄蟹性腺风味较为独特的原因之一。

芳香类化合物的产生途径尚不明确,据报道可能是由带苯环的氨基酸降解产生。本研究共检出1,2-二甲苯、萘、乙苯、对二甲苯和苯甲醛五种芳香类化合物,其中苯甲醛为主体呈香化合物,对中华绒螯蟹性腺风味贡献较大。苯甲醛具有令人愉快的杏仁香、坚果香和水果香,能产生良好的风味^[25]。在长江雄蟹性腺中检测到的苯甲醛含量最高(1361.98 ng/g),这也是长江雄蟹性腺风味优于其它三种的原因之一。萘仅在池塘和长江两种不同生境养殖模式的雄蟹性腺中被检出,一般具有樟脑丸的气味,在螃蟹肌肉中也曾被检出,据报道该成分可能是从它们复杂的生活环境中获得的^[26]。萘所具有的樟脑丸味可能是长江和池塘雄蟹性腺的风味区别于稻田和湖泊雄蟹性腺的原因之一。

含多个碳原子的烷烃在甲壳类水产品中被大量发现,可能是通过脂肪酸烷氧自由基的均裂或类胡萝卜素的分解生成^[27]。它们的阈值较高,对性腺香气形成的直接贡献不大,但它们可能有助于提高性腺整体香气效果^[28]。在池塘、稻田、湖泊和长江这四种不同生境养殖模式的雄蟹性腺中,长江雄蟹性腺中的烷烃总量远高于其他三种雄蟹性腺中的烷烃总量,这有助于长江雄蟹性腺整体风味的形成,也是长江雄蟹性腺风味较好的原因之一。

酯类一般贡献花果香、奶油香,同时可以增强其他风味化合物的气味,起着浓郁而柔和的基底作用^[29]。本研究共检测出8种酯类化合物,长江雄蟹性腺中检测出5种,其中环丁基十四烷基乙二酸酯和邻苯二甲酸双十二酯的含量较高,两者的含量占酯类总量的60%,它们可能是构成长江雄蟹性腺的香味主体。池塘雄蟹性腺中检测到3种,其中邻苯二甲酸双十二酯的含量较高,占酯类总量的54%,可能是池塘雄蟹性腺的香味主体。而在稻田和湖泊雄蟹性腺中,仅检测到了癸基-2-乙基己基乙二酸酯和邻苯二甲酸二丁酯各1种,且含量相对较低。丰富的酯类含量可能是造成长江雄蟹性腺具有独特香味的原因之一。

通常认为呋喃类化合物是由氨基酸与葡萄糖反应或脂质、硫胺素降解产生,被发现存在于煮熟的虾、蟹等甲壳类动物肉中^[25]。本研究共检测出2-乙基呋喃和2-戊基呋喃两种呋喃类化合物,它们的OAV值均大于1,为主体呈香化合物。特别是2-戊基呋喃,是

一种典型的油脂氧化产物,具有大豆香,有助于提高雄蟹性腺的整体风味。长江雄蟹性腺中 2-戊基呋喃的 OAV 值为 39.3,远大于湖泊、池塘和稻田雄蟹性腺中 2-戊基呋喃的 OAV 值,这也是长江雄蟹性腺整体风味较好的原因之一。三甲胺在海鲜类产品中被大量检出,具有鱼腥味和氨味,是鱼肉、蟹肉中腥味的重要来源^[30]。本次实验在四种蟹的性腺中均检测到三甲胺,且长江和池塘雄蟹性腺中三甲胺的 OAV 值高于稻田和湖泊雄蟹性腺中三甲胺的 OAV 值,这也是长江和池塘雄蟹性腺风味区别于其他两种蟹的原因之一。

3 结论

本实验采用电子鼻(E-Nose)结合顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)对池塘、稻田、湖泊和长江四种不同生境养殖模式的雄性中华绒螯蟹性腺挥发性成分进行了检测和分析。电子鼻分析结果表明,湖泊和稻田雄蟹性腺风味相似,而池塘和长江雄蟹性腺的风味较为独特,与其它两种区别明显,区分度较好。运用 SPME-GC-MS 在四种养殖模式雄蟹的性腺中共检测到醛类、酮类、醇类、芳香类、烃类、酯类和其他类共七大类,54 种挥发性成分。结合相对气味活性值法对四种雄蟹性腺挥发性成分的组成和含量进行分析,发现湖泊和稻田雄蟹性腺的挥发性成分在组成和含量上相近,而长江和池塘雄蟹性腺中挥发性成分的组成较为复杂,且长江雄蟹性腺中己醛、苯甲醛和 2-戊基呋喃等主体呈香化合物的含量明显高于其他三种雄蟹性腺。电子鼻和 GC-MS 结果共同表明,湖泊和稻田雄蟹性腺的风味组分相似,而池塘和长江雄蟹性腺的风味比较独特,且长江雄蟹性腺风味相对较优。

参考文献

- [1] 倪逸群,吴娜,王锡昌.雌性中华绒螯蟹蒸制过程中肝胰腺脂质与挥发性风味物质形成的关联性分析[J].食品科学,2017,38(2):127-132
NI Yi-qun, WU Na, WANG Xi-chang. Correlation between the formation of volatile compounds and lipids in hepatopancreas of female Chinese mitten crab during cooking [J]. Food Science, 2017, 38(2): 127-132
- [2] 农业部渔业局.中国渔业统计年鉴[M].北京:中国农业出版社,2018
Ministry of Agriculture Fisheries Bureau. China fishery statistical yearbook [M]. Beijing: China Agricultural Press, 2018
- [3] 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
- [4] Tao H, Du B, Wang H, et al. Intestinal microbiome affects the distinctive flavor of Chinese mitten crabs in commercial farms [J]. Aquaculture, 2018, 483: 38-45
 - [5] Sarnoski P J, Sean F O'Keefe, Jahncke M L, et al. Analysis of crab meat volatiles as possible spoilage indicators for blue crab (*Callinectes sapidus*) meat by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2010, 122(3): 930-935
 - [6] 韩姣姣,王稷,李晔,等.冻藏时间对三疣梭子蟹肌肉和卵巢中挥发性物质组成的影响[J].食品工业科技,2016,37(24):138-143
HAN Jiao-jiao, WANG Ji, LI Ye, et al. Effect of frozen storage time on volatile components in muscle and ovary of *Portunus trituberculatus* [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(24): 138-143
 - [7] 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
GU Sai-qi, WANG Xi-chang, TAO Ning-ping, et al. Analysis of aroma compounds from different edible parts of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) by HS-SPME-GC-MS and E-Nose [J]. Food Science, 2013, 34(18): 239-244
 - [8] 王当丰,李婷婷,刘楠,等.顶空固相微萃取-气质联用法结合电子鼻分析鱼精蛋白对草鱼片挥发性气味的影响[J].食品与发酵工业,2016,42(10):163-170
WANG Dang-feng, LI Ting-ting, LIU Nan, et al. Analysis of effects of protamine on volatile compounds for grass carp slices by HS-SPME-GC-MS technology combined with electronic nose [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(10): 163-170
 - [9] 金洋,步婷婷,李密,等.电子鼻结合顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对干制乌贼挥发性成分分析[J].食品科学,2016,37(20):75-80
JIN Yang, BU Ting-ting, LI Mi, et al. Analysis of the volatile components of dried cuttlefish by electronic nose combined with HS-SPME-GC-MS [J]. Food Science, 2016, 37(20): 75-80
 - [10] 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
GU Sai-qi. Detection of variation of chilled pork freshness

- under different storage conditions using scent finger-print technology [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2009
- [11] Wu N, Wang X C, Tao N P, et al. Odor profiles of hepatopancreas and gonad of *Eriocheir sinensis*, by sensory analysis, electronic nose, and GC-MS analysis [J]. Fisheries Science, 2016, 82(3): 537-547
- [12] 蔺佳良, 繆芳芳, 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
- LIN Jia-liang, MIAO Fang-fang, CAI Jiang-jia, et al. Study on volatile matter in different parts of *Eriocheir sinensis* [J]. Journal of Nuclear Agriculture, 2014, 28(2): 259-269
- [13] 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
- HE Shan, LIN Jia-liang, ZHANG Di-jun, et al. Comparative analysis of the volatile compounds in north and south *Eriocheir sinensis* [J]. Journal of Nuclear Agriculture, 2016, 30(8): 1577-1586
- [14] 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
- PAN Lei-qing, TANG Lin, ZHAN Ge, et al. Detection of adulteration in sesame oil using electronic nose [J]. Food Science, 2010, 31(20): 318-321
- [15] Fan Y, Yin L, Xue Y, et al. Analyzing the flavor compounds in Chinese traditional fermented shrimp pastes by HS-SPME-GC-MS and electronic nose [J]. Journal of Ocean University of China, 2017, 16(2): 311-318
- [16] Wang S, He Y, Wang Y, et al. Comparison of flavour qualities of three sourced *Eriocheir sinensis* [J]. Food Chemistry, 2016, 200: 24-31
- [17] 郝淑贤, 叶鸽, 李来好, 等. 不同养殖模式罗非鱼的挥发性成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(6): 147-152
- HAO Shu-xian, YE Ge, LI Lai-hao, et al. Volatile component analysis of tilapia under different cultivating system [J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(6): 147-152
- [18] 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
- [19] 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, 29(12): 3019-3025
- GU Sai-qi, WU Hao, ZHANG Jing-jing, et al. Analysis of volatile components in gonad of *Eriocheir sinensis* by monolithic material sorptive extraction coupled with gas chromatography and mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(12): 3019-3025
- [20] Yu H Z, Chen S S. Identification of characteristic aroma-active compounds in steamed mangrove crab (*Scylla serrata*) [J]. Food Research International, 2010, 43(8): 2081-2086
- [21] 庄柯瑾, 王帅, 王锡昌, 等. 饲料中不同水平花生四烯酸对中华绒螯蟹气味物质的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(17): 275-285
- ZHUANG Ke-jin, WANG Shuai, WANG Xi-chang, et al. Effect of different levels of arachidonic acid in diets on odorants of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Food industry technology, 2015, 36(17): 275-285
- [22] Frankel E N, Neff W E, Selke E. Analysis of autoxidized fats by gas chromatography-mass spectrometry. VII. Volatile thermal decomposition products of pure hydroperoxides from autoxidized and photosensitized oxidized methyl oleate linoleate and linolenate [J]. Lipids, 1981, 16(5): 279-285
- [23] 蔺佳良, 蔡江佳, 何红萍, 等. 两种海洋甲壳动物挥发性物质的研究[J]. 中国食品学报, 2015, 15(9): 240-249
- LIN Jia-liang, CAI Jiang-jia, HE Hong-ping, et al. Studies on volatiles substances in two species of marine crustacean [J]. Chinese Journal of Food Science, 2015, 15(9): 240-249
- [24] Suzuki J, Ichimura N, Etoh T. Volatile components of boiled scallop [J]. Food Reviews International, 2009, 6(4): 537-552
- [25] Shahidi F. Flavor of meat, meat products and seafood [M]. Springer, 1998
- [26] 方燕, 袁信华, 过世东, 等. 温室鳖与池塘鳖肌肉和裙边挥发性风味成分的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(2): 110-115
- FANG Yan, YUAN Xin-hua, GUO Shi-dong, et al. Study on volatile flavor compounds of greenhouse and pond *Trionyx sinensis* meat and calipash [J]. Food Science, 2008, 29(2): 110-115
- [27] Yu X Z, Yang C, Du S K, et al. A new method for determining free fatty acid content in edible oils by using electrical conductivity [J]. Food Analytical Methods, 2012, 6(5): 1453-1458
- [28] 刘磊, 王春琳, 母昌考, 等. 野生、养殖和“科甬1号”群体三疣梭子蟹营养和风味品质比较分析[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 55-62
- LIU Lei, WANG Chun-lin, MU Chang-kao, et al. Comparative analysis of flavor and nutritional qualities of wild, “Keyong No. 1” and aquacultural populations of *Portunus trituberculatus* [J]. Food Science, 2017, 38(20): 55-62

- Care, 2007, 30(10): 2529-2535
- [32] 张伟.青砖茶对实验大鼠的减肥和调节血脂作用及其机制研究[D].武汉:华中农业大学,2009
- ZHANG Wei. Studies on anti-obesity, blood liquid regulation effects and mechanisms of dark brick tea on rats [D]. Wuhan: Huazhong Agriculture University, 2009
- [33] Hu X Q, Thakur K, Chen G H, et al. Metabolic effect of 1-deoxynojirimycin from mulberry leaves on db/db diabetic mice using liquid chromatography-mass spectrometry based metabolomics [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(23): 4658-4667
- [34] Takahata Y, Ohnishi K M, Furuta S, et al. Highly polymerized procyanidins in brown soybean seed coat with a high radical-scavenging activity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(12): 5843-5847
- [35] 杨忠敏,王祖文,杨敏,等.桑叶生物碱对高脂饮食诱导小鼠肝损伤的改善作用及机理[J].食品科学:[http://kns.cnki.net/](http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20181214.1348.012.html)
- YANG Zhong-min, WANG Zu-wen, YANG Min, et al. The improvement effect and mechanism of mulberry alkaloids on high-fat diet induced liver injury in mice [J]. Food Science: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20181214.1348.012.html>
- [36] 陈艳珍,宋新华.黄秋葵果实粉对衰老模型小鼠抗氧化能力的影响[J].食品研究与开发,2014,35(15):19-21
- CHEN Yan-zhen, SONG Xin-hua. Effects of okra fruit powder on antioxidant abilities in aged mice induced by d-galactose [J]. Food Research and Development, 2014, 35(15): 19-21
- [37] 彭晓蝶.桑叶生物碱粗提液对高脂饮食小鼠抗氧化作用及机理研究[D].重庆:西南大学,2018
- PENG Xiao-die. Study on antioxidation and mechanism of mulberry alkaloid crude extract in mice with high fat diet [D]. Chongqing: Southwest University, 2018

(上接第 16 页)

- [26] Patras Laura, Sesarman Alina, Licarete E, et al. Dual role of macrophages in the response of C26 colon carcinoma cells to 5-fluorouracil administration [J]. Oncology Letters, 2016, 12(2): 1183-1191
- [27] Helen Shiphrah Vethakanraj, Thabraz Ahmed Babu, Ganesh Babu Sudarsanan, et al. Targeting ceramide metabolic pathway induces apoptosis in human breast cancer cell lines [J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2015, 464(3): 833-839
- [28] 朱相展,张彦婷,杨露,等. β -胡萝卜素对食管鳞癌 EC1 细胞增殖、凋亡、迁移及细胞周期的影响[J].郑州大学学报(医学版),2016,51(4):437-441
- ZHU Xiang-zhan, ZHANG Yan-ting, YANG Lu, et al. The influence of β -carotene on proliferation, apoptosis, migration and cell cycle of esophageal squamous cell carcinoma EC1 cells [J]. Zhengzhou University (Medical Edition), 2016, 51(4): 437-441
- [29] Caryne M B, Antônio Carlos P O, Leonardo Tadeu S Rocha, et al. Characterization of the antinociceptive and anti-inflammatory activities of riboflavin in different experimental models [J]. European Journal of Pharmacology, 2006, 547: 184-191
- [30] Alison L Steiber, Charles Chazot, Joel D Kopple. Vitamin and trace element needs in chronic kidney disease [J]. Nutrition in Kidney Disease, 2014: 389-404

(上接第 101 页)

- [29] 冯杰,詹晓北,周朝晖,等.两种膜过滤产生的纯生酱油风味物质比较[J].食品与生物技术学报,2010,29(1):33-39
- FENG Jie, ZHAN Xiao-bei, ZHOU Zhao-hui, et al. Comparative analysis of flavor compounds in draft soy sauce origin from two different membranes [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2010, 29(1): 33-39
- [30] 顾赛麒,张晶晶,王锡昌,等.不同产地熟制中华绒螯蟹蟹肉挥发性成分分析[J].食品工业科技,2014,35(5):289-293
- GU Sai-qi, ZHANG Jing-jing, WANG Xi-chang, et al. Analysis of volatile components in meat of steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) farmed in different regions [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(5): 289-293