

中华绒螯蟹蟹肉挥发性风味成分分析

陈舜胜, 蒋根栋

(上海海洋大学食品学院, 上海 200090)

摘 要:采用顶空固相微萃取(HS-SPME)方法提取中华绒螯蟹蟹肉中的挥发性风味成分,利用气相色谱-质谱法(GC-MS)对提取的风味成分进行分离鉴别。结果表明,萃取温度 60℃、时间 50min、NaCl 添加量 0.16g/ml 的条件下,挥发性风味成分的吸附效果最好。中华绒螯蟹的蟹肉中鉴别出 40 种挥发性成分,其中醛类 8 种、酮类 3 种、醇类 3 种、酯类 1 种、烷烃类 13 种、芳香类化合物 4 种、含氮化合物 4 种、其他化合物 4 种。中华绒螯蟹的蟹肉中,三甲胺(TMA)、壬醛和十四烷的含量较高,其含量分别达到挥发性成分总含量的 20%、18% 和 10% 左右。

关键词:中华绒螯蟹; 风味; 固相微萃取(SPME); 气相色谱-质谱法(GC-MS)

Volatile Flavor Components in Meat of Chinese Mitten Crab (*Eriocheir sinensis*)

CHEN Shun-sheng, JIANG Gen-dong

(College of Food Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 200090, China)

Abstract : Headspace-solid phase micro-extraction (HS-SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was adopted to analyze volatile flavor components in meat of Chinese mitten crab. The optimum extraction efficiency expressed as peak area in GC-MS chromatogram was achieved through the extraction for 50 min at 60 °C with the amount of added NaCl of 0.16 g/ml. Totally 40 compounds were identified, including 8 aldehydes, 3 ketones, 3 alcohols, 13 hydrocarbons, 1 ester, 4 aromatic compounds, 4 nitrogen-containing compounds and 4 other compounds. Trimethylamine (TMA), nonanal and tetradecane were main volatile compounds in crabmeat, which accounted for 20%, 18% and 10% of total volatile compounds, respectively.

Key words : Chinese mitten crab ; flavor ; solid phase micro-extraction (SPME) ; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)20-0308-04

中华绒螯蟹自古就是中国古代人民喜爱的美味佳肴,具有很高的营养价值,含有丰富的蛋白质和矿物质,具有舒筋益气、理胃消食、通经络、散诸热、散淤血的功效。自 20 世纪 90 年代起,中华绒螯蟹养殖业发展得很快,出现了全国性的养殖潮,1990 年全国养殖产量 0.48 万吨,1995 年增加到 4.15 万吨,至 1999 年发展到了 17.19 万吨,8 年间养殖产量增长了 34.8 倍。2000 年,江苏省养殖的中华绒螯蟹产量为 20 万吨,到 2004 年,其产量已经达到了 42.5 万吨^[1-2]。

20 世纪 90 年代起,国外对螃蟹挥发性风味成分做了大量的研究,检测出许多种蟹肉中的香气成分,但是国外对螃蟹挥发性风味成分的研究主要集中在蓝蟹和鳊蟹这两个品种上^[3-7],而我国最为常见的养殖品种——中华绒螯蟹却鲜见报道。目前对螃蟹挥发性成分的研究主要采取的是同时蒸馏萃取法(simultaneous distillation-extraction, SDE)。由于 SDE 法提取温度较高、提取时

间长、提取过程中容易造成某些易挥发性风味成分的流失而造成螃蟹整体风味成分的变化,此外,提取过程中的美拉德反应和脂肪的氧化而形成较多的副产物也会对螃蟹挥发性风味成分的分析产生影响^[8]。固相微萃取(SPME)是一种新的样本采集技术,具有成本低、无需有机溶剂、所需样品量少、灵敏度高、重现性好、操作简单、方便快捷等特点,目前被广泛的用作食品风味物质的分析检测^[9]。

本实验采用固相微萃取(SPME)与气相-质谱联用技术对中华绒螯蟹的挥发性风味成分进行分析比较,旨在找出形成中华绒螯蟹独特风味的一些挥发性成分,为以后对其开展深入研究及其香气产生的机理探讨提供理论依据。

1 材料与方法

收稿日期: 2008-09-06

作者简介: 陈舜胜(1956—),男,教授,博士研究生,研究方向为水产品加工。E-mail: sschen@shou.edu.cn

1.1 材料、试剂与仪器

中华绒螯蟹购于上海市图门路集贸市场, 冰藏运输至实验室, 洗净后立即置于 -28°C 冰箱中冷冻保存。

NaCl(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

萃取手柄及萃取头(65 μm PDMS/DVB) 美国Supelco公司; 5973N-GC/MSD 气质联用仪、MSD ChemStation E.01 数据处理系统 美国Agilent公司; 40ml 顶空采样瓶 上海安谱仪器有限公司; 电热磁力搅拌器 日本岛津公司。

1.2 实验条件

1.2.1 色谱条件

色谱柱: HP-5MS 弹性毛细管柱(30m $\times$ 0.25mm, 0.25 μm); 升温程序: 30°C 保持10min, 以 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180°C , 再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C , 保持10min; 载气(He)流速1.0ml/min; 不分流进样。

1.2.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源; 电子能量70eV; 传输线温度 280°C ; 离子源温度 230°C ; 质量扫描范围 m/z 35~500。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的前处理

将解冻后的螃蟹, 放入蒸笼内蒸煮20min后, 取出蟹肉后按1:2的比例(g/ml)加入蒸馏水混合, 并将它们移入均质器中均质30s后移入试剂瓶中, 备用。

1.3.2 挥发性风味成分的萃取

取20ml 样液装入顶空瓶中, 并在加入3.2g NaCl后将顶空瓶置于水浴中, 待平衡后插入SPME萃取头进行萃取。萃取温度 60°C , 平衡时间15min, 萃取时间50min, 磁力搅拌时磁力搅拌器选用最高速。

1.4 谱图分析

化合物通过NIST标准谱库的检索(正反匹配度大于80%)从而得到鉴别, 并通过采用峰面积归一化法算出各成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 固相微萃取(SPME)条件的优化

2.1.1 萃取温度的选择

萃取温度对吸附效果具有很重要的影响: 一方面, 温度升高有利于挥发性风味成分的挥发从而增加吸附量; 另一方面, 温度升高也会对吸附效果产生不利的影响。由图1可以看出, 不同萃取温度下, 萃取头对各种挥发性成分的吸附量是不一样的。本实验选取TMA、壬醛、十四烷和柠檬烯作为蟹肉挥发性风味成分的代表, 分析了它们在不同的温度条件下的萃取效果。由图1可知, 随着温度的上升, TMA、壬醛、

十四烷和柠檬烯的萃取量不断增加, 但温度到达 50°C 后, 萃取增加的量并不明显, 考虑到较高的温度会对萃取头的寿命产生一定的影响, 最后选择 60°C 为本实验的萃取温度。

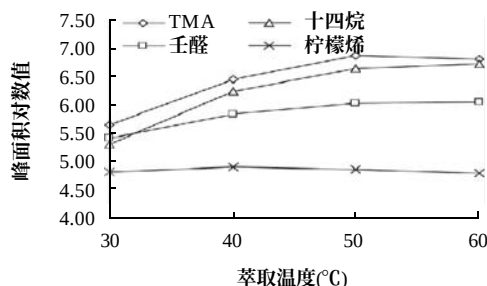


图1 萃取温度对挥发性风味化合物萃取效率的影响

Fig.1 Effects of temperature on the extraction of volatile flavor components

2.1.2 萃取时间的选择

随着萃取时间的增加, 各种成分的吸附量有所增加, 萃取时间为50min时吸附量达到最大, 此后延长萃取时间, 吸附量反而下降(图2), 这可能是因为萃取时间太长会导致某些成分发生化学反应。故萃取时间选择50min。

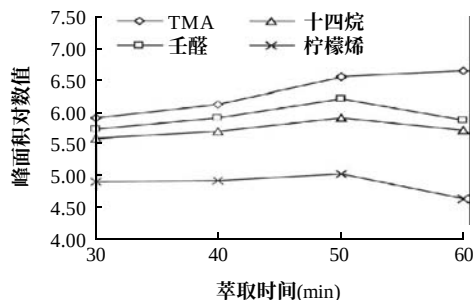


图2 萃取时间对挥发性风味化合物萃取效率的影响

Fig.2 Effects of extraction time on the extraction of volatile flavor components

2.1.3 样液萃取离子强度的选择

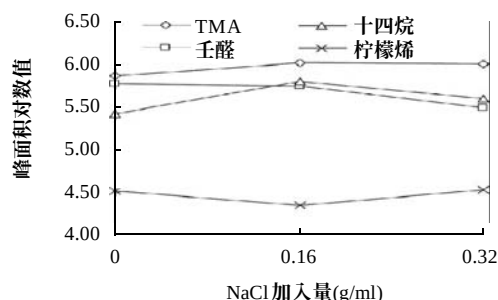


图3 氯化钠加入量对挥发性风味化合物萃取效率的影响

Fig.3 Effects of amount of added NaCl on the extraction of volatile flavor components

通常在样液中添加一定量的盐离子可以使萃取时的吸附量增大,这是因为挥发性风味成分由于盐离子效应在水溶液中的可溶性有所下降,从而更有利于风味成分的挥发和萃取。在温度60℃、时间50min的萃取条件下,研究了氯化钠不同添加量对萃取效率的影响,结果发现氯化钠浓度的变化对各种挥发性成分的萃取量具有一定的影响(图3),如壬醛随着氯化钠浓度的升高吸附量略有下降,而TMA的吸附量则有略有上升,十四烷在氯化钠浓度达到0.16g/ml时吸附的量达到最大,而柠檬烯则在0.32g/ml时最大。最终选择氯化钠为0.16g/ml作为样液萃取离子强度的浓度。

2.2 中华绒螯蟹挥发性风味成分的鉴别

中华绒螯蟹蟹肉中共检测出40种不同的挥发性成分(图4),其中醛类物质8种、酮类物质3种、醇类成分3种、芳香类化合物5种、烷烃类12种、含氮化合物4种、酯类化合物1种、其他化合物4种(表1)。

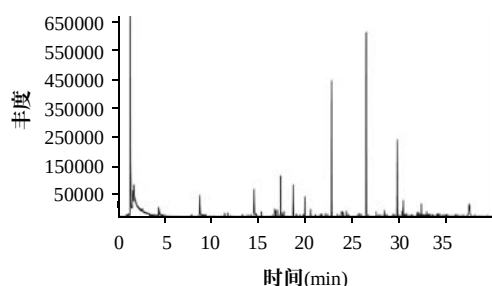


图4 中华绒螯蟹蟹肉中挥发性风味成分总离子流图

Fig.4 Total ion current chromatogram (TIC) of volatile compounds in meat of Chinese mitten crab

2.2.1 醛类化合物及风味特征

醛类是由脂类自动氧化所产生的,例如多不饱和脂肪酸的氧化可以产生像辛醛和壬二醛等醛类^[10]。一般被认为饱和的直链醛通常有令人不快的、辛辣的和刺激性的气味,并带有油和蜡的特征性气味。但是研究显示,某些醛类并没有检测到具体的气味,它们是某些杂环风味化合物的前体,如苯甲醛在中华绒螯蟹的蟹肉被检测到。它被认为是肉香味重要的挥发性成分,具有令人愉快的杏仁香、坚果香^[4,7]。如在中华绒螯蟹中,有8种醛类被检测到,它们分别是戊醛、己醛、庚醛、苯甲醛、2-甲基-戊醛、壬醛、5-甲基-庚醛和葵醛,占其挥发性成分总量的25%左右。其中戊醛、己醛、庚醛、壬醛和葵醛被认为是淡水鱼肉中土腥味的成分^[11-12],而在中华绒螯蟹蟹肉中含量较高的壬醛在蓝蟹中的含量较低^[4],以上这些异同点可能就是造成淡水蟹肉中土腥味的原

表1 中华绒螯蟹蟹肉中主要挥发性成分及相对含量

Table 1 Volatile flavor components and their relative contents in meat of Chinese mitten crab

化合物类别	保留时间(min)	化合物名称	相对含量(%)
醛类(8)	4.37	戊醛	0.496
	7.95	己醛	2.274
	11.50	庚醛	1.338
	13.32	苯甲醛	0.300
	17.12	2-甲基-戊醛	0.528
	17.42	壬醛	18.062
	19.62	5-甲基-庚醛	0.198
	19.99	正葵醛	1.349
酮类(3)	13.96	3-壬酮	2.964
	14.09	2-甲基-3-辛酮	2.279
	14.20	6-甲基-5-庚烯-2-酮	1.560
醇类(3)	15.39	2-乙基-己醇	2.186
	16.56	正辛醇	2.062
	25.43	十六醇	0.681
酯类(1)	22.12	鸢尾酯	0.872
烷烃类(13)	13.78	1,4-二羟基-丁烯	0.622
	15.80	2,4,6,8-四-甲基-十一烷烯	1.612
	17.28	3,5-二甲基-辛烷	0.845
	19.10	2-甲基-辛烷	0.254
	19.83	十二烷	5.875
	22.19	十三烷	2.438
	23.76	3-甲基-十三烷	1.577
	24.23	十三烷烯	0.990
	24.40	十四烷	10.632
	27.88	3-甲基-十六烷	1.458
	28.45	十六烷	4.157
	30.30	十九烷	1.108
	30.41	2,6,10-三甲基-十六烷	2.634
芳香化合物(4)	9.99	苯乙烷	0.424
	10.27	对二甲苯	0.617
	11.00	苯乙烯	1.041
	19.46	萘	0.510
含氮化合物(4)	1.81	三甲胺	20.729
	11.77	甲氧基苯基肼	1.052
	12.06	2,6-二甲基-吡啶	0.841
	14.70	2,3,5-三甲基吡啶	0.830
其他化合物(4)	15.31	柠檬烯	0.549
	24.69	长叶烯	2.720
	24.84	姜烯	0.242
	26.18	异甲基紫罗兰酮	0.176

2.2.2 酮类化合物及风味特征

酮类物质一般是由多不饱和脂肪酸的氧化或是氨基酸分解产生的^[3],具有独特的清香和果香味,如2,3-丁二酮和2,3-戊二酮具有一种强烈的奶香气。在中华绒螯蟹的蟹肉中,共有3种酮类被检测出来,分别为3-壬酮、2-甲基-3-辛酮和6-甲基-5-庚烯-2-酮,其中3-壬酮和6-甲基-5-庚烯-2-酮也曾出现在熟的小龙虾中被检测到^[13]。一般认为甲基酮(C₃~C₁₇)是由它们碳链的β-氧化和随后的脱羧基作用产生的。这些化合物具有独特的清香味和

果香,并随着碳链的增长香气特征而增强。烯酮类是在加热期间生成的,是脂质氧化的产物,具有很浓的似玫瑰叶香^[14]。

2.2.3 醇类化合物及风味特征

醇类化合物一般是脂肪经氧化分解生成或是由羰基化合物还原而生成。醇类因为其自身的阈值对食品风味的贡献很小。中华绒螯蟹的蟹肉中检测到3种挥发性醇类,分别为2-乙基-己醇(2.186%)、辛醇(2.062%)和十六醇(0.681%)。这三种醇类物质在蓝蟹、小龙虾中都有检测到,其中辛醇在鳊鱼鱼肉中被认为具有土腥味的成分^[15-16]。

2.2.4 烷烃类化合物及风味特征

总共有13种不同的烷烃类化合物在中华绒螯蟹的蟹肉中被发现,如3,5-二甲基-辛烷、十三烷烯、十四烷、2,6,10-三甲基-十五烷和十六烷等,其中十四烷的含量较大,占总含量的10%左右。由于烷烃类化合物较高的阈值,对总体风味贡献不大,但是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、2,6,10,14-四甲基-十五烷等被报道具有一种清香味^[15]。而在所有检测到的烷烃类化合物中,2,6,10-三甲基-十五烷和2,4,6,8-四甲基-十一烷烯具有支链结构,可能对蟹肉的整体风味具有贡献。

2.2.5 芳香族化合物及风味特征

芳香族化合物在对螃蟹和虾类肉的挥发性风味中的作用有较多报道,如称熟磷虾肉中的二甲苯和苯酚具有某种药味,对其风味有负面的影响^[17]。中华绒螯蟹的蟹肉中,共检测出4种芳香族化合物,分别为苯乙烷、对二甲苯、苯乙烯和萘。此类化合物生成途径并不被人了解,有些成分被认为是螃蟹所生活的环境所造成的^[18]。

2.2.6 其他类化合物及风味特征

吡啶类化合物在低浓度时具有令人愉快的香味,而在高浓度时,给予食物一种令人不愉快的、刺激的气味^[19]。在中华绒螯蟹的蟹肉检测到2,6-二甲基吡啶和2,3,5-三甲基吡啶,其含量分别为0.84%和0.83%左右。

含硫化合物因其阈值较低,对食品整体风味有重要的影响,一般认为杂环硫化物是在加热过程中,不饱和脂肪酸和含硫氨基酸相互作用形成的。曾在对熟虾、蟹肉风味的研究中发现了直链或杂环硫化物,它们具有硫磺味、熟卷心菜味^[5]。在对中华绒螯蟹的风味的检测过程中,MS也检测到含硫的分子片段,但是因为含量较少无法准确定性。

萜类物质也在蟹肉中被发现,如中华绒螯蟹的蟹肉中就发现了柠檬烯、长叶烯和姜烯等。柠檬烯被广泛的报道存在于各种鱼类、虾类和头足类的组织中,具有令人愉快的、新鲜的甜味。一般认为是由本身摄食的饵料所造成的,对整体风味没有显著的影响^[4],此外,在中华绒螯蟹肉中的鳕尾酯,其含量分别为0.87%左右。

3 结 论

采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术可以对中华绒螯蟹肉中的挥发性成分进行了比较分析,结果表明此方法快速方便,可以对蟹肉中的风味进行有效的分析。在蟹肉中共鉴别出40种挥发性成分,其中醛类物质8种、酮类物质3种、醇类成分3种、芳香类化合物5种、烷烃类12种、含氮化合物4种、酯类化合物1种、其他化合物4种。蟹肉中含量较高的成分为TMA、壬醛和十四烷,其中戊醛、己醛、庚醛、壬醛和葵醛较海水蟹类含量高,这可能是造成淡水蟹肉中具有一定土腥味的原因。

参考文献:

- [1] 孙琛.中国水产品市场分析[D].北京:中国农业大学,2000.
- [2] 樊洋国.我国河蟹养殖的现状和发展对策[J].中国渔业经济研究,2000(4):14-15.
- [3] MATIELLA J E, HSIEH T C Y. Analysis of crabmeat volatile compounds [J]. Journal of Food Science, 1990, 55(4): 962-966.
- [4] CHUNG H Y, CADWLLADER K R. Volatile components in blue crab (*Callinectes sapidus*) meat and processing by-product[J]. Journal of Food Science, 1993, 58(6): 1203-1207.
- [5] CHUNG H Y, CADWLLADER K R. Aroma extract dilution analysis of blue crab claw meat volatiles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(12): 2867-2870.
- [6] CHUNG H Y, CHEN F, CADWLLADER K R. Cooked blue crab meat aroma compared with lump meat[J]. Journal of Food Science, 1995, 60(2): 289-291; 299.
- [7] CHA Y J, CADWLLADER 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.
- [8] CHEN D, ZHANG M. Analysis of volatile compounds in Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2006, 14(3): 297-303.
- [9] 王立,汪正范.色谱分析样品处理[M].2版.北京:化学工业出版社,2006:142-158.
- [10] CHUANG H Y. Volatile components in crabmeats of *Charybdis feriatus* [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(6): 2280-2287.
- [11] 王锡昌,陈俊卿.顶空固相微萃取与气质联用法分析鲢肉中风味成分[J].上海水产大学学报,2005,14(2):176-180.
- [12] 杜国伟,夏文水.鲢鱼糜脱腥前后及贮藏过程中挥发性成分的变化[J].食品工业科技,2007,28(9):76-80.
- [13] VEJPHAN W, HSIEH T C Y, WILLIAMS S S. Volatile flavor compounds from boiled crayfish (*Procambarus clarkia*) tail meat[J]. Journal of Food Science, 1988, 53: 1666-1670.
- [14] KARAHADIAN C B, LINDSAY Y C. Evaluation of compounds contributing characterizing fishy flavors in fish oils[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1989, 66: 953-960.
- [15] TANCHOTIKUL U, HSIEH T C Y. Analysis of volatile flavor compounds in steamed rangia clam by dynamic headspace sampling and simultaneous distillation and extraction[J]. Journal of Food Science, 1991, 56: 327-331.
- [16] 赵庆喜,薛长湖,徐杰,等.微波蒸馏-固相微萃取-气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用分析鳊鱼鱼肉中的挥发性成分[J].色谱,2007,25(2):267-271.
- [17] KUBOTA K, KOBAYASHI A, YAMANISHI T. Basic and neutral compounds in the cooked odor from *Antarctic keri*[J]. Agric Biol Chem, 1982,46(11): 2835-2839.
- [18] HABU T, FLATH R A, MON T R, et al. Volatile components of rooibos tea (*Aspalathus linearis*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1985, 33: 249-254.
- [19] SHAHIDI F.肉制品与水产品的风味[M].2版.北京:中国轻工业出版社,2001:144-147.