

文章编号: 1674-5566(2017)05-0793-08

DOI:10.12024/jsou.20170402028

熟制中华绒螯蟹在冻藏过程中的品质变化

施祁燕^{1,2}, 王锡昌^{1,2}, 史嘉男^{1,2}

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 为了研究中华绒螯蟹在冻藏期间的品质变化, 通过感官和理化指标判断冷冻蟹膏蟹黄和蟹肉的赏味期分别为 180 d 和 240 d; 180 d 时蟹膏蟹黄腥味和油耗味过重, 蟹肉在 240 d 时不被接受是由于氨味和腥味过重; 使用固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME) 和气相色谱质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) 萃取并检测中华绒螯蟹在冻藏期间的挥发性气味物质, 利用气味活性值 (odor activity value, OAV) 筛选发现中华绒螯蟹在冻藏过后对气味影响最主要的物质是苯甲醛、壬醛、2,6-壬二烯醛、1-辛烯-3-醇、2,4-癸二烯醛和三甲胺。

关键词: 中华绒螯蟹; 冻煮; 固相微萃取; 气质联用; 气味活性值

中图分类号: G 3 **文献标志码:** A

中华绒螯蟹 (*Eriocheir sinensis*) 又称河蟹、毛蟹、清水蟹、大闸蟹或螃蟹, 是一种经济蟹类。中华绒螯蟹的可食部位主要是肌肉和性腺, 其中广义上的性腺包括肝胰腺和性腺两部分^[1], 雌蟹性腺和肝胰腺合称蟹黄, 雄蟹性腺和肝胰腺合称蟹膏。中华绒螯蟹因其风味独特, 深受消费者喜爱, 但它是一种时令性很强的食材, 每年的九、十月份是品蟹的最佳时机, 其他时节不能品尝到最佳品质的蟹, 因此冷冻蟹粉应运而生。蟹粉是将熟制大闸蟹的蟹肉、蟹膏、蟹黄拆除、包装并冷冻保藏的产品, 它在一定程度上保存了蟹的风味, 也更适合吃蟹不方便的人群。蟹粉既可以加热后直接食用, 也可作为佐料与其他食物搭配, 如上海菜中著名的蟹粉小笼包和江南特色名菜蟹粉豆腐。冻品在贮藏及流通过程中保鲜期长达数月甚至一年, 更好的保持水产品原有的风味及营养^[2]。但是冻品在冻藏过程中仍然会发生组织质量恶化 (如质构、风味、颜色)^[3]。理化、微生物等指标已被广泛应用于水产品鲜度品质的测定, 而气味变化也是评价水产品鲜度的重要指标之一。随着贮藏时间的延长, 水产品的挥发性成分将发生变化, 气味与新鲜样品出现显著差别。

朱金虎^[4]研究发现在整个冻藏过程中, 随着贮藏天数的增加, 对虾的特征风味逐渐损失, 腐味则继续增加; 俞所银等^[5]研究发现南极磷虾在 -18 °C 冻藏 210 d 后感官综合评价低于 2 分, 货架期为零, 不可接受; 单衡明^[6]对梭子蟹的感官评价表明, -18 °C 条件下贮藏 6 个月后的梭子蟹已明显失去商品价值。本实验的目的在于通过感官和理化指标判断冷冻蟹粉的赏味期, 以及寻找在冻藏过程中发生变化的气味物质, 为改善对蟹粉风味产生不良影响的贮藏条件和生产加工提供理论依据, 实现最大程度的保留冻藏蟹粉的风味。

1 材料与方法

1.1 实验材料

2015 年 10 月下旬, 从上海市崇明区某养殖基地采集活蟹共 200 只: 特级雄性 [(200.5 ± 3.7) g/只] 和雌性 [(150.0 ± 2.9) g/只] 活蟹 (各 100 只), 于 2 小时内运回实验室。洗净蟹体表面污垢并擦拭干净, 手工剥离大闸蟹蟹黄/蟹膏, 充分混匀后蒸煮 30 min, 于 25 °C 室温下冷却, 每袋 15 g 分装于聚乙烯自封袋中, 挤出空气并封口,

收稿日期: 2017-04-19 修回日期: 2017-06-12

基金项目: 上海市农委河蟹产业体系 (D-8003-10-0208)

作者简介: 施祁燕 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品营养与品质评价。E-mail: 506428074@qq.com

通信作者: 王锡昌, E-mail: xcwang@shou.edu.cn

直接置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻层中缓慢冻结并贮存; 体肉蒸煮30 min后手工剥离, 同样分装于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存, 每隔30天取样进行测定。

三甲胺标准品($\geq 99\%$)由日本o2si公司提供; 甲醇、2,4,6-三甲基吡啶($\geq 99\%$), 德国CNW公司; C5-C10正构烷烃标准品, 西格玛奥德里奇公司。硼酸、氢氧化钠、酚酞、甲基红、溴甲酚绿、三氯乙酸、氯仿、2-硫代巴比妥酸、EDTA等均为分析纯, 上海安谱实验科技股份有限公司提供。

1.2 仪器与设备

7890B-5977A气相色谱-质谱联用仪, 美国Agilent公司; PC-420D型固相微萃取装置, 美国色谱科公司; $65\text{ }\mu\text{m}$ PDMS/DVB型萃取头, 上海安谱实验科技股份有限公司; FA系列电子天平, 上海安谱仪器有限公司; DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司。

Kjeltec 8100型自动凯氏定氮仪, 福斯华(北京)科贸有限公司; Ultra Turrax T25B型均质机, 德国IKA工业设备公司; DK-98型电热水浴锅, 天津市泰斯特仪器有限公司; UV-3000 PC型紫外分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司; 3K30型高速冷冻离心机, 美国Sigma公司; 雷磁ZD-2电位滴定仪, 上海仪电科学仪器股份有限公司; Milli-Q型超纯水机, 美国Milipore公司。

1.3 感官评价

样品于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下解冻, 准确称取(5.00 ± 0.01) g样品, 装入20 mL棕色顶空瓶中, 将样品温度保持在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右备用。感官小组由8名(3男, 5女)经过培训的感官评价员组成, 分别对蟹肉、蟹膏和蟹黄进行整体感官评分和气味强度打分。整体感官评分评定标准参考励建荣等^[7], 5 = 有蟹特有的鲜香味, 无异味; 4 = 蟹香味较淡, 无异味; 3 = 无蟹香味, 略有腥味; 2 = 有酸臭味及腐败的腥臭味; 1 = 浓烈的酸臭味及腐败气味。

气味描述词为感官小组共同筛选, 蟹肉描述词为油脂味、肉香味、氨味、腥味、鲜甜味和泥土味; 蟹黄蟹膏描述词为油脂味、油耗味、腥味、鲜甜味、蛋黄味和铁锈味。气味强度打分采用4点强度法(0 = 没有味道; 1 = 弱; 2 = 中等; 3 = 强)^[8]对样品的上述6个指标的气味强度进行打分, 取平均值, 并绘制风味剖面图。

1.4 HS-SPME

将 $65\text{ }\mu\text{m}$ 萃取头插入样品瓶顶空部位, 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下平衡5 min, 顶空萃取30 min后取出萃取头, 迅速用气质联用仪进行分析鉴定, 每个样品做3次平行。

1.5 GC-MS 条件

色谱条件: HP-5MS $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 规格弹性毛细管柱; PTV进样模式; 载气为He, 流速 1.2 mL/min ; 起始柱温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持1 min; 以 $4\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不保持; 再以 $8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不保持; 最后以 $14\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持5 min。采用不分流模式, 汽化室温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源, 电子能量70 eV, 离子源温度为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.6 pH

样品于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下解冻, 根据FAN等^[9]方法稍作修改, 准确称取5 g样品于100 mL烧杯中, 加入45 mL蒸馏水, 均质后静置, 取其上清液, 用pH计测定前, pH计用混合磷酸盐标准缓冲液校正后测定。

1.7 TVB-N 值

TVB-N值按照GB/T5009.44—2003中4.1规定的方法测定^[10]。称取2 g左右样品, 使用自动凯氏定氮仪测定, 结果以mg/100g样品表示。

1.8 TBA 值

TBA值的测定参照马丽珍等^[11]的方法并略作修改。准确称取5 g样品, 放入锥形瓶内, 加入7.5%三氯乙酸溶液(含0.1% EDTA)50 mL, 保鲜膜封口, 恒温水浴振摇30 min, 分装, $5\text{ }000\text{ r/min}$ 离心10 min, 过滤, 取5 mL滤液, 加入5 mL TBA溶液(0.02 mol/L), 摇匀加塞, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴锅内加热保温40 min, 取出冷却1 h, $5\text{ }000\text{ r/min}$ 离心5 min, 取上清液加入5 mL氯仿, 摇匀, 静置分层, 吸出上清液分别在532 nm和600 nm波长处比色, 记录吸光值。TBA的计算公式如下:

$$TBA(\text{mg}/100\text{g}) = (A_{532} - A_{600})/155 \times 72.06 \times 100/5 \quad (1)$$

式中: A_{532} 、 A_{600} 分别为样品在532 nm、600 nm处的吸光度值; 155为丙二醛的毫摩尔吸光系数(在1 L溶液中含有1 mmol丙二醛时的吸光度); 72.06为丙二醛的分子量。

1.9 数据处理

定性分析:采用 Xcalibur 软件系统处理分析实验数据,获得各气味成分质谱出峰的起始时间、终止时间,特征离子峰等参数,气味化合物通过将其质谱与 NIST 2008 和 Wiley 谱库对比匹配度得以初步确认,并计算各气味化合物的线性保留指数(LRI)加以验证。线性保留指数计算公式如下:

$$LRI = \left[\frac{R_{(x)} - R_{(n)}}{R_{(n+1)} - R_{(n)}} + n \right] \times 100 \quad (2)$$

式中: $R_{(x)}$ 为分析物的保留时间; $R_{(n)}$ 为含 n 个碳原子正构烷烃的保留时间; $R_{(n+1)}$ 为含 $n+1$ 个碳原子正构烷烃的保留时间。

定量分析:对于 SPME 提取的挥发性成分采用内标定量法计算相对含量,公式如下:

$$C_i (\text{ng/g}) = \frac{A_i/A_s}{5} \times 10^3 \quad (3)$$

式中: C_i 为待测物的相对含量; A_i 为待测物的峰面积; A_s 为 $1 \mu\text{g}$ 内标 2,4,6-三甲基吡啶的峰面积。

气味活性值 OAV 值:通过内标定量计算得出气味物质的含量,参考文献中各物质在空气中的气味阈值,计算表征气味物质贡献大小的物理量——气味活性值(odor activity value, OAV)。

$$\text{计算公式: } OAV_i = C_i / OT_i \quad (4)$$

式中: C_i 为分析物的相对含量(ng/g); OT_i 为该分析物在空气中的阈值(ng/g)。

OAV 值 ≥ 1 的化合物可定义为崇明中华绒螯蟹中的气味活性物质(aroma-active compounds, ACs), OAV 值 ≥ 10 的化合物可进一步定义为主体气味活性物质(main aroma-active compounds, MACs)。

2 结果

2.1 感官评价

图 1 表明,蟹黄蟹膏在贮藏 180 d 时感官评分低至 2 分,不可接受;由图 2 和图 3 可看出,蟹膏蟹黄鲜甜味低至 0.28 分;蛋黄味分别低至 0.71 分和 0.85 分;蟹黄腥味达到 1.85 分,油耗味达 2.29 分;蟹膏腥味为 2 分,油耗味为 2.71 分。蟹肉在贮藏 240 d 时感官评分低至 2 分,不可接受,此时雌蟹蟹肉鲜甜味降至 0.28 分,肉香

味为 0.57 分,油脂味为 0.14 分,而腥味与氨味分别高至 2 分与 1.85 分;雄蟹体肉鲜甜味低至 0.57 分,肉香味为 1.14 分,油脂味为 0.28 分,腥味与氨味分别为 1.86 和 1.74 分。

GC/MS 使用内标定量法计算得到了不同贮藏时期中华绒螯蟹挥发性成分的相对含量,其中对气味轮廓贡献较大的气味活性物质(OAV > 1)见表 1 ~ 表 4。

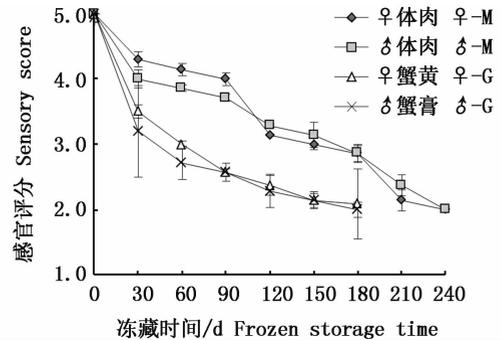


图 1 蒸制中华绒螯蟹在冻藏过程中感官评分的变化
Fig. 1 Changes of sensory score of steamed crab during the frozen storage

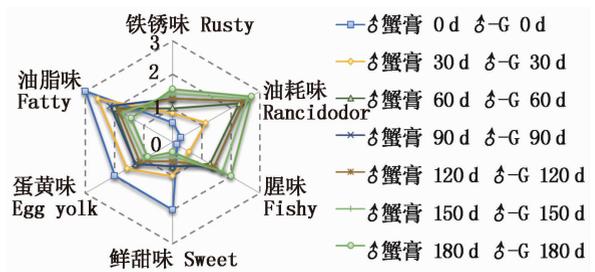


图 2 蟹膏在冻藏期间感官评价雷达图
Fig. 2 Sensory evaluation of the gonad part of male crab during the frozen storage

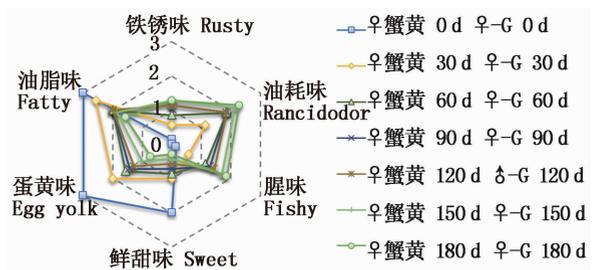


图 3 蟹黄在冻藏期间感官评价雷达图
Fig. 3 Sensory evaluation of the gonad part of female crab during the frozen storage

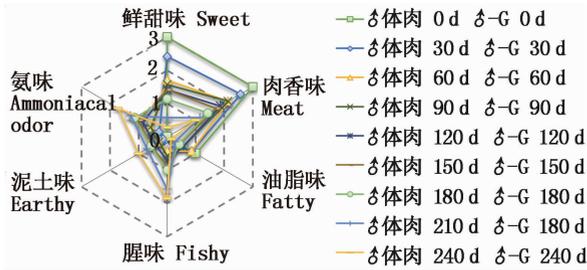


图4 雄蟹体肉在冻藏期间感官评价雷达图

Fig. 4 Sensory evaluation of male crab meat during the frozen storage

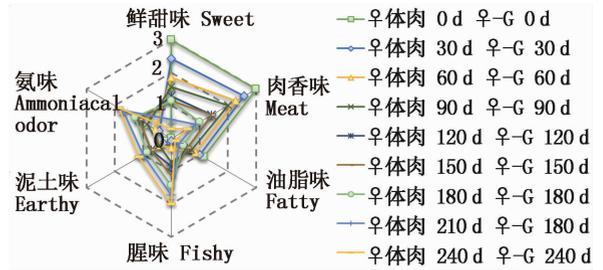


图5 雌蟹体肉在冻藏期间感官评价雷达图

Fig. 5 Sensory evaluation of female crab meat during the frozen storage

表1 蟹膏在冻藏前后气味活性物质 OAV 值

Tab. 1 OAVs of the ACs in the gonad part of male crab before and after frozen storage

气味活性物质 ACs	含量/(ng/g) Content		阈值 /(ng/g) Threshold ^[12-21]	OAV 值 OAVs	
	新鲜 Fresh	贮藏 180 d After frozen 180 d		新鲜 Fresh	贮藏 180 d After frozen 180 d
三甲胺 Trimethylamine	2.51 ± 0.13	20.21 ± 1.01	0.518	4.85	39.02
己醛 Hexanal	-	8.37 ± 1.00	5	-	1.67
庚醛 Heptanal	3.24 ± 0.82	1.26 ± 0.08	3	1.08	<1
苯甲醛 Benzaldehyde	2.94 ± 0.97	13.17 ± 1.17	0.8	3.68	16.46
2,4-庚二烯醛 2,4-Heptadienal	-	9.39 ± 0.47	5	-	1.88
2-辛烯醛 2-Octenal	-	13.19 ± 0.65	3	-	4.4
壬醛 Nonanal	2.79 ± 0.36	13.62 ± 0.13	1	2.79	13.62
2,6-壬二烯醛 2,6-Nonadienal	-	20.29 ± 1.63	1.4	-	14.49
2,4-癸二烯醛 2,4-Decadienal	-	14.28 ± 1.50	2.3	-	6.21

注：“-”表示未检出，表2同

Note:“-” is not detected, the same in tab. 2

表2 蟹黄在冻藏前后气味活性物质 OAV 值

Tab. 2 OAVs of the ACs in the gonad part of female crab before and after frozen storage

气味活性物质 ACs	含量/(ng/g) Content		阈值 /(ng/g) Threshold ^[12-21]	OAV 值 OAVs	
	新鲜 Fresh	贮藏 180 d After frozen 180 d		新鲜 Fresh	贮藏 180 d After frozen 180 d
三甲胺 Trimethylamine	2.60 ± 0.06	22.37 ± 2.04	0.518	5.02	43.19
己醛 Hexanal	0.00 ± 0.00	11.45 ± 1.47	5	<1	2.29
庚醛 Heptanal	3.02 ± 0.18	2.60 ± 0.51	3	1.01	<1
苯甲醛 Benzaldehyde	10.84 ± 1.02	10.99 ± 0.14	0.8	13.55	13.74
1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	-	28.09 ± 1.80	1	-	28.09
2,4-庚二烯醛 2,4-Heptadienal	-	9.25 ± 0.15	5	-	1.85
苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	9.04 ± 1.28	8.13 ± 0.23	4	2.26	2.03
2-辛烯醛 2-Octenal	2.64 ± 0.98	17.11 ± 0.69	3	<1	5.7
壬醛 Nonanal	16.81 ± 3.98	16.84 ± 0.12	1	16.81	16.84
2,6-壬二烯醛 2,6-Nonadienal	-	21.26 ± 1.55	1.4	-	15.19
癸醛 Decanal	4.27 ± 0.83	3.49 ± 0.14	2.6	1.64	1.34
2,4-壬二烯醛 2,4-Nonadienal	-	2.03 ± 0.56	0.2	-	10.15
2,4-癸二烯醛 2,4-Decadienal	-	7.53 ± 0.02	2.3	-	3.27

新鲜蟹膏中筛选出4种气味活性物质,新鲜蟹黄中筛选出6种气味活性物质,其中庚醛在冻藏180 d后含量减少,OAV值小于1,不再对蟹膏蟹黄气味产生重要贡献;冻藏180 d后蟹膏新增

气味活性物质5种,共计8种,其中三甲胺(OAV = 39.02)、苯甲醛(OAV = 16.46)、壬醛(OAV = 13.62)和2,6-壬二烯醛(OAV = 14.49)为主体气味活性物质。蟹黄在冻藏180 d后新增

气味活性物质 7 种, 共计 12 种, 其中三甲胺 (OAV = 43. 19)、苯甲醛 (OAV = 13. 74)、1-辛烯-3-醇 (OAV = 28. 09) 壬醛 (OAV = 16. 84)、2,6-壬

二烯醛 (OAV = 15. 19) 和 2,4-癸二烯醛 (OAV = 10. 15) 为主体气味活性物质。

表 3 雄蟹体内在冻藏前后气味活性物质 OAV 值

Tab.3 OAVs of the ACs in the male crab meat before and after frozen storage

气味活性物质 ACs	含量/(ng/g) Content		阈值 / (ng/g) Threshold ^[12-21]	OAV 值 OAVs	
	新鲜 Fresh	贮藏 180 d After frozen 180 d		新鲜 Fresh	贮藏 180 d After frozen 180 d
三甲胺 Trimethylamine	3.00 ± 0.49	13.62 ± 0.13	0.518	5.79	26.29
己醛 Hexanal	0.04 ± 0.01	8.85 ± 0.12	5	<1	1.77
苯甲醛 Benzaldehyde	1.11 ± 0.34	8.83 ± 1.39	0.8	1.39	11.04
1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	0.39 ± 0.01	7.34 ± 2.19	1	<1	7.34
2-乙基-1-己醇 2-ethyl-1-Hexanol	0.70 ± 0.28	0.58 ± 0.01	0.246	2.85	2.36
壬醛 Nonanal	2.36 ± 1.22	9.86 ± 0.30	1	2.36	9.86

表 4 雌蟹体内在冻藏前后气味活性物质 OAV 值

Tab.4 OAVs of the ACs in the female crab meat before and after frozen storage

气味活性物质 ACs	含量/(ng/g) Content		阈值 / (ng/g) Threshold ^[12-21]	OAV 值 OAVs	
	新鲜 Fresh	贮藏 180 d After frozen 180 d		新鲜 Fresh	贮藏 180 d After frozen 180 d
三甲胺 Trimethylamine	2.88 ± 0.28	34.61 ± 2.14	0.518	5.56	66.81
己醛 Hexanal	0.56 ± 0.01	9.19 ± 0.12	5	<1	1.84
苯甲醛 Benzaldehyde	3.10 ± 0.40	6.32 ± 0.04	0.8	3.88	7.9
1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	0.22 ± 0.19	9.31 ± 0.48	1	<1	9.31
壬醛 Nonanal	5.58 ± 0.53	10.02 ± 0.33	1	5.58	10.02

新鲜的雄蟹体内中筛选出 4 种气味活性物质, 冻藏 240 d 后新增 2 种气味活性物质, 共计 6 种, 其中主体气味活性物质为三甲胺 (OAV = 26.29) 和苯甲醛 (OAV = 11.04)。新鲜的雌蟹体内中筛选出 3 种气味活性物质, 冻藏 240 d 后新增气味活性物质 2 种, 共计 5 种, 其中三甲胺 (OAV = 66.81) 和壬醛 (OAV = 10.02) 是主体气味活性物质。

2.3 pH

冻藏水产品肌肉的 pH 反映着水产品的品质, 作为一个简便易测的指标, pH 通常用于判断动物死后糖原转化为乳酸以及肌肉组分如蛋白质和核酸的降解情况^[22]。

由图 6 可以看出, 随着冻藏时间的延长, 中华绒螯蟹蟹肉、蟹膏、蟹黄的 pH 均表现为先上升后下降, 再略微上升再下降的趋势, 与一般生鲜水产品先下降后上升的“V”字型趋势不同, 与汤辰婧^[23]对中华绒螯蟹在整蟹冻藏条件下可食部位品质的变化中 pH 研究变化趋势一致。在整个冻藏过程中, 蟹膏蟹黄的 pH 始终低于蟹肉。0 d

时的中华绒螯蟹蟹膏和蟹黄的 pH 分别为 6.70 和 6.48, 呈弱酸性; 而雄蟹蟹肉和雌蟹蟹肉的 pH 分别为 8.75 和 8.48, 呈弱碱性。4 个样的 pH 均

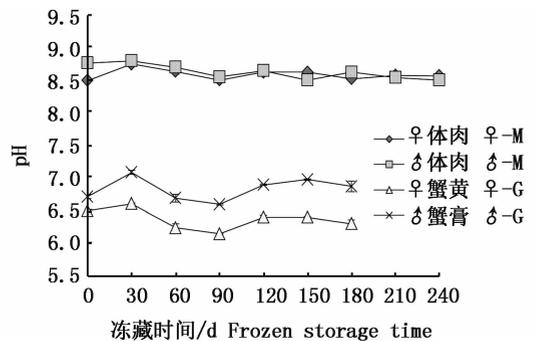


图 6 蒸制中华绒螯蟹在冻藏条件下 pH 值的变化

Fig.6 Changes of the pH of steamed crab during the frozen storage

在 30 d 时上升至最大, 分别为 7.07、6.59、8.79、8.74, 这是因为中华绒螯蟹在蒸煮过后体内蛋白质发生了热变性。30 d 后 pH 下降, 是由于糖原酵解反应生成的乳酸、ATP 和磷酸肌酸等分解为磷酸等酸性物质, 而 90 d 后 pH 又出现略微上升

则可能是由于微生物作用,蛋白质和氨基酸等物质分解产生氨及胺类碱性物质的积累导致^[24]。

2.4 TVB-N 值

挥发性盐基氮是评判肉品新鲜度的一个重要指标,按照 GB 2733—2015《食品安全国家标准鲜、冻动物性水产品》^[25]的规定,淡水鱼、虾的 TVB-N 值应小于等于 20 mg/100 g。

由图 7 可知,在整个冻藏过程中,蟹黄的 TVB-N 值始终高于其他 3 个样品,4 个样品的 TVB-N 值均呈现上升趋势。蟹膏蟹黄 TVB-N 值分别从 0 d 时的 13.77 mg/100 g 和 16.97 mg/100 g 上升至 180 d 时的 19.13 mg/100 g 和 19.58 mg/100 g;雄蟹体肉和雌蟹体肉的 TVB-N 值分别从 0 d 时的 9.50 mg/100 g 和 12.46 mg/100 g 上升至 240 d 时的 19.15 mg/100 g 和 18.24 mg/100 g,接近国标规定,但没有超标,从食品腐败角度来看,180 d 时的蟹膏蟹黄和 240 d 时的蟹肉仍处于可食用范围内。由于本实验中的样品是蒸制后的大闸蟹,样品的内源酶已经灭活,同时微生物的含量也大量降低,因此样品中的挥发性盐基氮应该不是主要由于酶和细菌的作用结果,而样品在贮藏过程中的挥发性盐基氮不断上升的主要原因可能是因为样品本身具有的一些化学性质不是很稳定的含氮化合物不断分解所形成的。

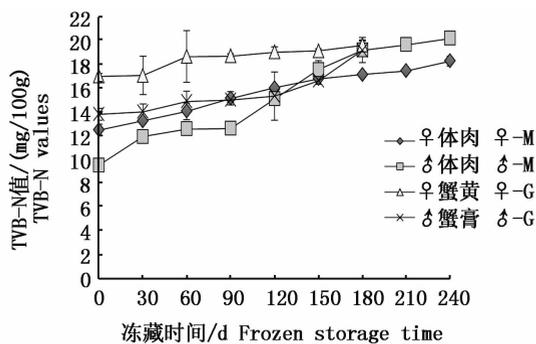


图 7 蒸制中华绒螯蟹可食部位在冻藏条件下 TVB-N 值的变化

Fig. 7 Changes of the TVB-N of steamed crab during the frozen storage

2.5 TBA 值

TBA 值被广泛应用于脂肪氧化及丙二醛含量的测定中,丙二醛是由多不饱和脂肪酸氧化生成的过氧化物形成的^[26]。

由图 8 可知,0 d 时蟹膏、蟹黄、雄蟹体肉和雌蟹体肉的 TBA 值分别为 1.76 mg/100 g、1.10

mg/100 g、0.33 mg/100 g 和 0.27 mg/100 g,雄蟹高于雌蟹,蟹膏蟹黄高于蟹肉。随着贮藏时间的延长,蟹膏和蟹黄分别在 30 d 和 60 d 时 TBA 值急剧上升,在 180 d 时达到最大值,此时蟹膏 TBA 值为 4.05 mg/100 g,蟹黄 TBA 值为 5.20 mg/100 g。这是因为蟹膏蟹黄中不饱和脂肪酸含量较高,在冻藏过程中,脂质氧化虽然受到一定程度上的抑制,但不饱和脂肪酸依旧会有自动氧化和酯酶水解作用,由此产生的低级醛类和酮类是引起中华绒螯蟹气味劣化的主要因素。而蟹肉由于脂肪含量较低,TBA 值没有显著变化。

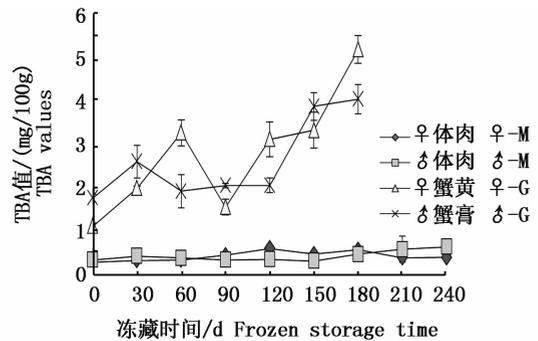


图 8 蒸制中华绒螯蟹可食部位在冻藏过程中 TBA 值的变化

Fig. 8 Changes of the TBA of steamed crab during the frozen storage

3 讨论

本文以冻藏中华绒螯蟹可食部分为研究对象,通过感官发现,蟹膏蟹黄在冻藏 180 d 时失去了特有的脂香味,油耗味和腥味强烈,感官上无法接受;蟹肉在冻藏 240 d 时原有的肉香味和鲜甜味变淡,氨味强烈并伴有土腥味,感官上无法接受。此时从理化指标来看,样品仍在可食用范围内,由此认为,蟹黄蟹膏的赏味期为 180 d,蟹肉的赏味期为 240 d。

GC-MS 及 OAV 值筛选结果表明,中华绒螯蟹在冻藏过后对气味影响最主要的物质是苯甲醛、壬醛、2,6-壬二烯醛、1-辛烯-3-醇、2,4-癸二烯醛和三甲胺。三甲胺是氨味的主要贡献物质,由含氮物质分解产生;2,4-庚二烯醛和 2,4-癸二烯醛呈腥味、泥土味、酸腐味等不良风味,2,4-癸二烯醛是亚油酸氧化的产物^[27];苯甲醛对鱼腥味的产生有一定影响,CHEN 等^[28]认为它是亚油酸降解产生的;壬醛表现为令人不愉快的气味、鱼腥

味,它被认为是油酸的氧化产物;2,6-壬二烯醛是脂质氧化裂解的产物,在一定范围内具有类黄瓜清香,高浓度时会对气味产生不良影响;不饱和醇的阈值一般较低,具有蘑菇香及类似金属味^[29],2-辛烯-1-醇带有泥土味、1-辛烯-3-醇是一种亚油酸的氢过氧化物的降解产物,具有类似泥土或蘑菇气味;己醛在低含量时呈现青草味,含量较高时会表现为酸腐味;2-辛烯醛是亚油酸降解产物。这些由脂肪酸氧化降解及含氮物质分解产生的物质是导致总体感官评价分数降低的主要原因。在加工贮藏过程中,建议采用快速冻结的方式,并使用真空包装或添加抗氧化剂来避免品质劣变,延长保质期。

参考文献:

- [1] 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 X C, WANG X C, GU S Q, 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.
- [2] 高志立,谢晶. 水产品低温保鲜技术的研究进展[J]. 广东农业科学, 2012, 39(14): 98-101.
GAO Z L, XIE J. Research progress on low-temperature preservation of aquatic products[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2012, 39(14): 98-101.
- [3] HALE M B, WATERS M E. Frozen storage stability of whole and headless freshwater prawns, *Macrobrachium rosenbergii* [J]. Marine Fish Review, 1982, 43(12): 18-21.
- [4] 朱金虎. 对虾品质评价及分级技术研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2012.
ZHU J H. *Penaeus vannamei* quality evaluation and classification technology[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2012.
- [5] 俞所银,包建强,李越华,等. 南极磷虾在不同冻藏温度下品质变化[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(1): 232-237.
YU S Y, BAO J Q, LI Y H, et al. Quality changes of antarctic krill (*Euphausia superba*) stored at different frozen temperatures[J]. Food and Fermentation Industry, 2014, 40(1): 232-237.
- [6] 单衡明. 不同冻藏温度对梭子蟹品质的影响[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2002, 8(1): 10-12, 14.
SHAN H M. The effect of different freezing temperatures on the quality of the shuttle crab[J]. Cold Drink and Frozen Food Industry, 2002, 8(1): 10-12, 14.
- [7] 励建荣,项方守,朱军莉,等. 模拟蟹肉复合保鲜技术研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(8): 110-117.
LI J R, XIANG F S, ZHU J L, et al. Study on the technology of compound preservation in simulated crab meat [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2012, 12(8): 110-117.
- [8] EGEA M B, PEREIRA-NETTO A B, CACHO J, et al. Comparative analysis of aroma compounds and sensorial features of strawberry and lemon guavas (*Psidium cattleianum* Sabine) [J]. Food Chemistry, 2014, 164(3): 272-277.
- [9] FAN W J, SUN J X, CHEN Y C, et al. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage[J]. Food Chemistry, 2009, 115(1): 66-70.
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.44—2003 肉与肉制品卫生标准的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
Ministry of Health of the People's Republic of China. GB/T 5009.44—2003 Method for analysis of hygienic standard of meat and meat products[S]. Beijing: China Standard Press, 2003.
- [11] 马丽珍,南庆贤,戴瑞彤. 真空包装冷却猪肉低剂量辐照后的理化和感官特性变化[J]. 农业工程学报, 2003, 19(4): 184-187.
MA L Z, NAN Q X, DAI R T. Changes in physicochemical and sensory characteristics of vacuum-packaged chilled pork irradiated at low-dose gamma ray [J]. Transactions of the CSAE, 2003, 19(4): 184-187.
- [12] YANG D S, SHEWFELT R L, LEE K S, et al. Comparison of odor-active compounds from six distinctly different rice flavor types[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(8): 2780-2787.
- [13] 陈蓝荪. 中国河蟹养殖产业成本与贸易效益分析(上) [J]. 科学养鱼, 2009(9): 1-3.
CHEN L S. Analysis of cost and trade benefit of Chinese crab culture industry (Part 1) [J]. Scientific Fish, 2009(9): 1-3.
- [14] KOMATA Y. Umami taste of seafoods [S]. Food Reviews International, 1990, 6(4): 457-487.
- [15] BUTTERY R G, TURNBAUGH J G, LING L C. Contribution of volatiles to rice aroma [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1988, 36(5): 1006-1009.
- [16] RYTH J H. Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances: a review [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1986, 47(3): A-142.
- [17] BUTTERY R G, ORTS W J, TAKEOKA G R, et al. Volatile flavor components of rice cakes [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(10): 4353-4356.
- [18] BUTTERY R G, TERANISHI R, LING L C, et al. Quantitative and sensory studies on tomato paste volatiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(1): 336-340.
- [19] GIRI A, OSAKO K, OKAMOTO A, et al. Olfactometric characterization of aroma active compounds in fermented fish paste in comparison with fish sauce, fermented soy paste and sauce products [J]. Food Research International, 2010, 43(4): 1027-1040.

- [20] 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.
- [21] BILLINGS C E, JONAS L C. Odor thresholds in air as compared to threshold limit values[J]. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1981, 42(6): 479-480.
- [22] SONGSAENG S, SOPHANODORA P, KAEWSRITHONG J, et al. Quality changes in oyster (*Crassostrea belcheri*) during frozen storage as affected by freezing and antioxidant [J]. *Food Chemistry*, 2010, 123(2): 286-290.
- [23] 汤辰婧. 中华绒螯蟹滋味品质的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2014.
- TANG C J. The research on the quality of Chinese velvet crab flavor[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2014.
- [24] RUÍZ-CAPILLAS C, MORAL A, MORALES J, et al. Characterisation of non-protein nitrogen in the Cephalopods volador (*Illex coindetii*), pota (*Todaropsis eblanae*) and octopus (*Eledone cirrhosa*) [J]. *Food Chemistry*, 2002, 76(2): 165-172.
- [25] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2733—2015 食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 2733—2015 Food safety national standard fresh, frozen animal aquatic products[S]. Beijing: China Standard Press, 2003.
- [26] FERNÁNDEZ J, PÉREZ-ÁLVAREZ J A, FERNÁNDEZ-LÓPEZ J A. Thiobarbituric acid test for monitoring lipid oxidation in meat[J]. *Food Chemistry*, 1997, 59(3): 345-353.
- [27] LEE G H, SURIYAPHAN O, CADWALLADER K. Aroma components of cooked tail meat of American lobster (*Homarus americanus*) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(9): 4324-4332.
- [28] CHEN W S, LIU D C, CHEN M T. The effect of roasting temperature on the formation of volatile compounds in Chinese-style pork jerky [J]. *Asian Australasian Journal of Animal Sciences*, 2002, 15(3): 427-431.
- [29] 刘红, 杨荣华, 戴志远, 等. 利用鲢鱼制备肉味香精及其香气成分的分析[J]. *中国食品学报*, 2010, 10(2): 149-153.
- LIU H, YANG R H, DAI Z Y, et al. The preparation of meat flavor essence from silver carp and the analysis of flavor components[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2010, 10(2): 149-153.

The quality changes of Chinese mitten crabs (*Eriocheir sinensis*) during the frozen storage

SHI Qian^{1,2}, WANG Xichang^{1,2}, SHI Jianan^{1,2}

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Aquatic Products Processing and Storage Engineering Research Center, Shanghai 201306, China)

Abstract: To study the quality change of Chinese mitten crab during the frozen storage, sensory and physical and chemical indicators were used to judge the taste period of 180 days of gonad part and 240 days of meats. Fishy smell and rancid odor in the gonad part of crabs were too heavy after 180 days. Crabmeat was not accepted after 240 days because of the ammoniacal smell and fishy smell. The volatile odor substances of *Eriocheir sinensis* were extracted and detected by Solid-phase microextraction (SPME) and Gas Chromatography-mass Spectrometer (GC-MS) before and after freezing. The compounds were analyzed and selected by odor activity value (OAV). The results showed that the most important substances affecting the odor of *Eriocheir sinensis* after freezing were Benzaldehyde, Nonanal, 2,6-Nonadienal, 1-Octen-3-ol, 2,4-Decadienal and Trimethylamine.

Key words: *Eriocheir sinensis*; boiled and frozen; SPME; GC-MS; odor activity value