生、熟中华绒螯蟹肝胰腺和性腺中的挥发性成分比较

高先楚, 顾赛麒, 陶宁萍, 王锡昌*, 庄静, 吴娜, 李太行
(上海海洋大学食品学院, 上海 210306)

摘要: 采用新型材料固相萃取整体捕集剂, 提取中华绒螯蟹的挥发性成分。利用气相色谱-质谱联用仪对雄性中华绒螯蟹生、熟2个部位(肝胰腺和性腺)中的挥发性成分进行分离鉴定, 共得到8类90种挥发性物质。对这些物质进行显著性差异比较发现, 除芳香族外, 其他7类挥发性物质在生、熟肝胰腺和性腺中均表现显著性差异, 且生样变成熟样的过程中, 有大量的醛类、呋喃类、含氮类、含硫类化合物产生, 推断这些物质是在加热过程中由风味前体物质反应分解生成。此后, 通过相对气味活性值法, 在这4种样品中筛选出15种主要挥发性物质和9种主体呈香化合物。通过比较, 其中癸醛、三甲胺、壬醛、辛醛被认为在生、熟肝胰腺和性腺呈香过程中都起到关键作用。

关键词: 中华绒螯蟹; 固相萃取整体捕集剂; 显著性差异分析; 相对气味活性值

Comparison of Volatile Flavor Components in Hepatopancreas and Gonads of Raw and Cooked Chinese Mitten Crab

GAO Xian-chu, GU Sai-qi, TAO Ning-ping, WANG Xi-chang*, ZHUANG Jing, WU Na, LI Tai-hang
(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The purpose of this work was to compare the characteristic volatile compounds in two edible parts (hepatopancreas and gonads) of raw and cooked male Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) from Yangcheng Lake. The volatile compounds were extracted with a novel adsorbant (MonoTrap) by solid-phase extraction and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Totally 90 volatile compounds were identified by GC-MS and compared for significant differences. Except aromatic compounds, all seven other chemical groups of the volatile compounds presented significant differences between the hepatopancreas and gonads, as well as between raw and cooked samples of either one. A large number of aldehydes, furans and N-/S-containing compounds were produced during cooking. Among the 90 volatile compounds, 15 compounds were selected as the major volatile compounds with ROAV values of greater than 0.1, and 9 compounds were selected as the prominent aroma-active compounds with ROAV values of greater than 1. In addition, decanal, trimethylamine, nonanal and octanal made a significant contribution to the overall flavor of raw/cooked hepatopancreas and gonads of Chinese mitten crab.

Key words: *Eriocheir sinensis*; monotrap; statistical significance analysis; relative odoractive value (ROAV)

中图分类号: TS254.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)18-0128-08

doi:10.7506/spkx1002-6630-201418026

中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis*)俗名大闸蟹, 又称河蟹、毛蟹。近年来随着蟹苗的人工培育和放流增殖, 此蟹已经遍布全国。2011年全国产量为64.92万t, 产值突破300亿元^[1]。这其中尤以长江下游阳澄湖地区的中华绒螯蟹最为有名, 其已获颁国家“地理标志产品”(GB/T 19957—2005《地理标志产品: 阳澄湖大闸蟹》)称号。中华绒螯蟹主要有三大可食部位: 肌肉、肝胰腺(俗称

“蟹黄”)和性腺(俗称“蟹膏”)。其中, 雄蟹的肝胰腺和性腺因其具有独特的风味和较高的营养价值, 最受消费者青睐。气味是蟹肝胰腺和性腺的一个重要感官评定要素, 是消费者对蟹及其产品的能否接受的重要感官印象之一, 其主要是由蟹肝胰腺和性腺中的挥发性化合物刺激人体嗅觉细胞产生的感觉印象^[2]。

20世纪90年代起, 国外对螃蟹可食部分的气味做

收稿日期: 2013-12-17

基金项目: 上海市中华绒螯蟹产业技术体系建设项目(D-8003-10-0208); 上海市教委食品质量与安全重点学科建设项目(J50704)

作者简介: 高先楚(1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中华绒螯蟹香气成分评价。E-mail: gaioxianchu1990@163.com

*通信作者: 王锡昌(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品风味及品质评价。E-mail: xcwang@shou.edu.cn

了大量的研究,检测出许多种蟹性腺和肝胰腺中的香气成分,但是长期以来,国外将中华绒螯蟹视为外来入侵物种而关注较少,对螃蟹挥发性风味成分的研究主要集中在蓝蟹和鳊蟹这2个品种上^[3-7]。国内学者对中华绒螯蟹虽有一些研究,但目前对中华绒螯蟹肝胰腺和性腺挥发性成分的研究主要采用的是整蟹蒸熟后取样,并没有考虑蒸熟过程中其他部位可能带来的影响,而且实验前处理方法多集中在同时蒸馏萃取(simultaneous distillation-extraction, SDE)法和固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)法2种传统的方法。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,此外,提取过程中的脂肪的氧化和美拉德反应而形成较多的副产物也会对中华绒螯蟹挥发性风味成分的分析产生影响^[8-9]。而SPME由于受涂层材料的限制而造成挥发物的吸附效果有限。考虑到以上因素,本研究采用了一种新型的吸附介质——固相萃取整体捕集剂对中华绒螯蟹肝胰腺和性腺挥发性成分进行研究。

固相萃取整体捕集剂是集硅胶、活性炭等材料为一体的高交联性新型吸附剂,可用于极性和非极性以及高沸点和低沸点化合物的提取,可将这种吸附模式称之为monolithic material sorptive extraction (MMSE)^[10]对气体样品的吸附效率较高。日本GL科学实验室已经将MMSE法应用到植物、咖啡、芝麻油、乳制品的香气成分的提取^[11]。本实验利用固相萃取整体捕集剂作为吸附材料,并结合二级热脱附结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法对生、熟雄性中华绒螯蟹肝胰腺和性腺挥发性成分进行比较研究,并采用相对气味活性值(relative odor activity value, ROAV)确定这些样品的主要挥发性物质和主体呈香化合物,以期能为今后进一步探讨气味形成机理提供一定理论支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

2013年10月下旬,从苏州阳澄湖明澄养殖基地采集特级活中华绒螯蟹(雄蟹40只)。活蟹捕捞出水后立即用麻绳扎紧(防止其剧烈挣扎造成营养物消耗),放置入底部铺冰的泡沫箱内迅速带回实验室。

1.2 仪器与amp;设备

圆柱型MonoTrap RCC₁₈ (2.9 mm×5 mm, 1 mm) 日本GL Sciences公司; 6890-5975B气相色谱-质谱联用仪美国Agilent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; 热脱附器、多功能进样器、具有PTV的冷却型进样口、玻璃衬管 德国Gerstel

公司; 超低温冰箱 艾本德(上海)国际贸易有限公司; SW-CJ-1CU双人单面超净工作台 上海松泰净化科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

取活雄蟹40只,洗去中华绒螯蟹体表污垢并用毛巾擦拭干净,用专业的剥蟹工具打开头胸甲,手工剥离其性腺和肝胰腺,将性腺和肝胰腺分别充分混匀后,精确称取每份(5.00±0.01)g的样品,分别装入20 mL顶空瓶中。性腺和肝胰腺各12份于-80℃超低温冰箱中贮存。

1.3.2 萃取

样品于4℃条件下解冻,将8个MonoTrap RCC₁₈(以下简称MTRCC₁₈)用固定装置相连后,放入一个已经称取好样品的顶空瓶中,使MTRCC₁₈始终位于样品上方,保证MTRCC₁₈对样品中挥发性成分萃取完全。生样萃取:将顶空瓶置于35℃水浴中60 min; 熟样萃取:将顶空瓶置于100℃水浴中40 min,保证生蟹的性腺和肝胰腺再此过程中变熟。待萃取完毕后,将全部MTRCC₁₈与固定装置分离,迅速装入热脱附管,由前处理平台将全部MTRCC₁₈转移至热脱附器中进行热脱附。

热脱附器条件:不分流模式;起始温度60℃,以180℃/min升至240℃,保持6 min。

冷进样系统条件:液氮制冷;起始温度-40℃,平衡30 s,以12℃/s升至270℃,保持15 min。

1.3.3 GC-MS条件

GC条件:DB-5MS弹性毛细管柱(60 m×0.32 mm, 1 μm),不分流模式;起始温度40℃,以5℃/min升至100℃,再以2℃/min升至180℃,再以5℃/min升至240℃,保持5 min;载气为氦气;流量1.2 mL/min;汽化室温度240℃。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度200℃。

1.4 数据处理

1.4.1 定性分析

实验数据处理由Xcalibur软件系统完成。挥发性成分通过NIST 2008和Wiley谱库确认(仅当正反匹配度均大于800的鉴定结果才予以报道),并与保留指数(retention index, RI)比对进行定性,按公式(1)计算保留指数:

$$RI=100 \times \{ [T_{R(x)} - T_{R(n)}] / [T_{R(n+1)} - T_{R(n)}] + n \} \quad (1)$$

式中: $T_{R(x)}$ 为待测挥发性成分的保留时间; $T_{R(n)}$ 为n个碳原子正构烷烃的保留时间; $T_{R(n+1)}$ 为n+1个碳原子正构烷烃的保留时间^[12]。

1.4.2 相对含量分析

由各个物质的峰面积表示该物质的相对含量。

1.4.3 显著性差异检测

采用SPSS 20.0软件分析检测雄蟹生肝胰腺和生性腺、熟肝胰腺和熟性腺2样本均数差异显著性。当 $P>0.05$ 时,表示两者没有差异;当 $0.01<P<0.05$ 时,表示两者具有显著差异;当 $P<0.01$ 时,表示两者具有极显著差异。

1.4.4 主体呈香化合物的确定

采用ROAV法,定义对样品风味贡献最大的组分 $ROAV_{stan}=100$,对其他挥发性成分则有:

$$ROAV_i = (C_i/C_{stan}) / (T_i/T_{stan}) \times 100 \quad (2)$$

式中: C_i 为各挥发性组分的相对含量; T_i 为各挥发性组分相对应的感觉阈值; C_{stan} 为对样品总体风味贡献最大的组分的相对含量; T_{stan} 为对样品总体风味贡献最大的感觉阈值。

显然,所有组分 $ROAV \leq 100$, $ROAV$ 值越大的组分对样品总体风味的贡献也就越大。相对气味活性值筛选出 $ROAV \geq 1$ 的组分为样品的主体呈香化合物, $0.1 \leq ROAV < 1$ 的组分对样品的总体风味具有修饰作用^[13]。

2 结果与分析

2.1 雄性中华绒螯蟹生、熟性腺和肝胰腺中挥发性成分的鉴定

本研究采用新型吸附介质MTRCC₁₈,对采自阳澄湖的特级雄性中华绒螯蟹生、熟性腺和肝胰腺中的挥发性成分进行检测,结果见表1。这4种样品中共检查出90种物质,其中生肝胰腺、生性腺、熟肝胰腺、熟性腺分别鉴定出37、35、63种和48种物质。在90种化合物当中,醛类、烷烃类和含氮类所占比例较大,进一步分析表1可知,己醛、甲苯等13种物质在生、熟性腺和肝胰腺中同时被检出,4-甲基-1-己醇等3种物质只存在于生蟹肝胰腺中,2-丁基-1-辛醇等4种物质只存在于生蟹性腺中,(*E*)-2-己烯醛、3-乙基苯甲醛等20种物质只在熟蟹肝胰腺中被检出,而2-庚酮等10种物质只在熟蟹性腺检出。

以熟性腺为例,将固相萃取整体捕集剂法检测到的香气物质与于慧子^[4]、陈德慰^[15]等采用的SDE和SPME方法检测到的香气物质相比较。可知,SDE方法虽然在种类数量上优于固相萃取整体捕集剂法,但是其物质数量增加的原因可能是由于在SDE过程中,原料经过了长时间的加热萃取,产生了大量的副产物^[16],如SDE法检测到的具有既含氮也含硫的噻嗪类杂环化合物,它本身的含量在蒸煮类食品中并不高,更大的可能是在SDE过程中长期受热所产生的副产物,可能是由于加热过程中半胱氨酸和其他含硫氨基酸热降解生成的氨、硫化氢和乙醛进一步反应生成的。而与SPME相比,虽然在物质种

类数量上无大的差异,但固相萃取整体捕集剂法对于一些关键挥发性物质,尤其是呋喃、吡嗪、吡咯和吡啶等杂环类物质的吸附效果明显优于SPME。张娜^[17]和顾赛麒^[12]等采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法从雄蟹熟制的性腺(性腺+肝胰腺)中分别检测出39种和45种物质,将本研究与顾赛麒等^[12]的结果进行对比后发现,共有己醛、苯甲醛、壬醛、癸醛、己烷、苯、甲苯、萘、三甲胺这9种物质同时被检出,其可能是雄性中华绒螯蟹性腺和肝胰腺较为典型的挥发性风味成分。同时,体肉和性腺中都曾报道过的十六醛、*D*-柠檬烯等物质^[12-15]在本实验中并没有被检测到,推断这些物质有可能是整蟹蒸熟的过程中,体肉的香气对性腺香气有所影响所致。此外,研究发现,在雄蟹中,无论是生蟹还是熟蟹,其肝胰腺和性腺都是存在显著差异的。

2.2 雄性中华绒螯蟹生、熟性腺和肝胰腺中挥发性组分比较

2.2.1 生、熟性腺和肝胰腺中醛类物质的比较

醛类化合物一般是脂质的热降解产物,烷基醛、烯醛和二烯醛可能是由多不饱和脂肪酸如亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸氧化形成的氢过氧化物的裂解而形成^[18]。如表1所示,在生鲜的肝胰腺和性腺中,醛类分别只有9种和7种,其所占整个挥发性物质的比例也仅有14.71%和31.66%,这其中己醛、苯甲醛、辛醛、壬醛、癸醛等6种醛类为两者生鲜样品所共有,分析生鲜肝胰腺和性腺可知,两者所含有的醛类只表现出了一般的差异性。相比生鲜样品,在熟制的肝胰腺和性腺当中,醛类的含量和比例都有大幅度增加。从含量上分析,熟样的面积大致都在生鲜样品面积的5倍左右,醛类比例也分别达到了54.20%和65.71%。同时,在熟制样品中出现了2-戊烯醛、2-丁烯醛等14种生鲜样品中没有检测到的醛类。在熟制的肝胰腺和性腺中,苯甲醛含量比较高,苯甲醛是由氨基酸的斯特克雷尔氨基酸反应生成的,有令人愉快的香气,是存在于蟹中的一种重要风味挥发物。而3-甲基丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛和癸醛等作为低阈值醛类,虽然含量比例并不高,但此类醛类由脂质降解产生后即便在痕量条件下,也有一种很强的与许多其他风味物质重叠的风味效应^[19],对构成蟹肉香味具有重要贡献。

2.2.2 生、熟性腺和肝胰腺中酮、醇类物质的比较

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,具有独特的清香和果香味。而醇类多为脂肪酸的二级氢过氧化物分解、脂质氧化或羰基化合物还原生成的,通常具有芳香、植物香、酸败和土腥味,但因其自身的阈值对食品风味的贡献很小。本研究发现,生、熟肝胰腺和性腺中的酮类、醇类相比较都有较大的差异。在生鲜样品中,2-丁酮、3-甲基-1-丁醇等3种

表1 生、熟雄性中华绒螯蟹肝胰腺和性腺中的挥发性成分
Table 1 Aroma compounds identified in hepatopancreas and gonads of raw and cooked male *Eriocheir sinensis*

编号	物质	保留指数	阈值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	感官描述 ^[3-7]	峰面积 ($\times 10^{-4}$)			
					雄蟹生样		雄蟹熟样	
					生样肝胰腺	生样性腺	熟样肝胰腺	熟样性腺
醛类 aldehydes (24 种)								
Q1	2-戊烯醛 2-pentenal	632.333	1 500	青味	ND	ND	18.84±0.71**	ND
Q2	2-丁烯醛 2-butenal	657.183	—		ND	ND	18.49±1.44	10.31±0.66
Q3	3-甲基丁醛 3-methylbutanal	662.619	1.1	杏仁味、坚果味	0.99±0.03**	ND	1 181.55±67.72**	134.24±5.62
Q4	2-甲基丁醛 2-methylbutanal	672.326	1	坚果味	ND	ND	639.98±66.51*	154.94±2.68
Q5	戊醛 pentanal	704.752	9	水果味	2.82±0.11**	ND	130.99±6.57**	26.96±0.739
Q6	2-甲基-2-丁烯醛 2-methyl-2-butenal	748.74	458.9	咖啡香	ND	ND	97.01±3.11**	9.53±0.59
Q7	3-甲基-2-丁烯醛 3-methyl-2-butenal	789.31	—		5.26±0.39**	ND	229.78±19.04**	ND
Q8	己醛 hexanal	805.204	5	鱼腥味、青草味	24.32±0.42**	36.46±1.02	867.30±109.50*	165.39±6.33
Q9	糠醛 furfural	839.23	—		ND	ND	79.50±7.89*	18.14±0.63
Q10	(E)-2-己烯醛 (E)-2-hexenal	857.765	19.2	苦味、杏仁味	ND	ND	175.16±14.43**	ND
Q11	庚醛 heptanal	906.508	2.8	干鱼味	ND	27.30±1.77	593.73±7.53**	95.55±1.04
Q12	2-庚烯醛 2-heptenal	962.173	13.5	水果味、油脂味	ND	ND	63.08±3.65**	6.47±0.36
Q13	苯甲醛 benzaldehyde	978.822	41.7	苦味、杏仁味	120.66±5.80*	372.23±30.20	5 648.62±266.74*	2 672.25±119.21
Q14	辛醛 octanal	1 007.844	0.587	油脂味、辛辣味	9.85±0.38**	24.83±1.04	166.93±4.72**	89.17±3.56
Q15	2,4-庚二烯醛 2,4-heptadienal	1 019.048	15.4	油脂味、鱼腥味	ND	ND	113.85±10.56**	ND
Q16	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	1 058.283	4	玫瑰香、水果味	15.92±0.03	13.27±0.53	456.77±22.94**	82.62±0.88
Q17	(E)-2-辛烯醛 (E)-2-octenal	1 064.016	3	油脂味、坚果味	ND	ND	131.50±5.55**	ND
Q18	4-甲基苯甲醛 4-methylbenzaldehyde	1 087.471	—		ND	ND	17.82±0.37**	6.50±0.26
Q19	壬醛 nonanal	1 109.269	1.1	青味、油脂味	43.61±2.31*	89.58±2.32	374.69±36.19	186.20±7.53
Q20	2-壬烯醛 2-nonenal	1 166.357	0.08	青味、油脂味	ND	ND	105.71±10.42**	ND
Q21	2,5-二甲基苯甲醛 2,5-dimethylbenzaldehyde	1 180.533	—		ND	ND	29.30±3.04**	ND
Q22	3-乙基苯甲醛 3-ethylbenzaldehyde	1 181.447	—		ND	ND	38.57±3.01**	ND
Q23	癸醛 decanal	1 210.824	0.1	青味、肥皂味	42.77±0.37	59.71±2.98	142.84±14.87	151.26±12.21
Q24	十一醛 undecanal	1 313.334	5	水果香、花香	ND	ND	28.19±1.52	24.08±1.02
	小计				266.19±0.68**	623.38±2.31	11 350.21±1.01**	3 833.63±0.36
酮类 ketone (6 种)								
K1	2-丁酮 2-butanone	604.659	35 400	奶酪味	5.07±0.13**	ND	356.96±40.45**	ND
K2	1-戊烯-3-酮 1-penten-3-one	691.317	—		ND	ND	108.74±9.75**	ND
K3	2-庚酮 2-heptanone	894.319	141	蓝奶酪味	ND	ND	ND	8.22±0.19**
K4	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	986.707	—		ND	51.68±1.43**	ND	57.34±1.66**
K5	苯乙酮 acetophenone	1 082.031	65		6.02±0.21*	9.61±0.03	43.30±0.66**	15.37±0.55
K6	2-壬酮 2-nonanone	1 093.558	38.9	蓝奶酪味	ND	ND	104.74±14.30*	3.61±0.17
	小计				11.09±3.66**	61.29±4.51	613.74±5.32**	84.54±6.78
醇类 alcohols (11 种)								
A1	1-戊烯-3-醇 1-penten-3-ol	687.469	358.1	焦味、肉香味	3.59±0.04*	24.37±1.55	ND	ND
A2	4-甲基-1-己醇 4-methyl-1-hexanol	697.988	—		2.13±0.09**	ND	ND	ND
A3	1-戊醇 1-pentanol	766	150	青味	ND	5.63±0.12**	63.31±1.50**	5.42±0.37
A4	3-甲基-1-丁醇 3-methyl-1-butanol	766.269	—		5.36±0.21**	ND	ND	11.87±0.52**
A5	1-辛醇 1-octanol	1 070.72	978	鱼腥味、青草味	ND	0.86±0.03**	ND	42.16±2.69**
A6	2-十一醇 2-undecanol	1 194.268	—		ND	ND	42.63±0.73**	8.14±0.36
A7	2-辛醇 2-octanol	1 294.174	—		ND	ND	ND	5.47±0.25**
A8	2-丁基-1-辛醇 2-butyl-1-octanol	1 394.732	—		ND	2.73±0.24**	ND	ND
A9	2-壬烯-1-醇 2-nonen-1-ol	1 415.554	—		ND	ND	ND	11.89±0.45**
A10	1-十二醇 1-dodecanol	1 479.217	—		ND	11.78±0.35**	ND	ND
A11	1-十六醇 1-hexadecanol	1 504.554	—		ND	17.63±1.08**	ND	ND
	小计				11.08±0.56**	63.01±2.39	105.94±2.85	84.94±6.54
烃类 hydrocarbons (21 种)								
H1	2-甲基-1,3-丁二烯 2-methyl-1,3-butadiene	585.977	—		3.91±0.1	5.57±0.19	ND	ND
H2	己烷 hexane	607.095	—		37.86±1.75	83.12±2.35	140.45±5.62	124.16±10.45
H3	1,3-辛二烯 1,3-octadiene	829.048	5 600		ND	18.96±0.49**	24.78±1.15*	44.83±1.42
H4	1-己烯 1-hexene	869.168	—		ND	ND	ND	12.26±0.58**
H5	1-壬烯 1-nonene	894.796	—		ND	ND	ND	4.63±0.22**

续表1

编号	物质	保留指数	阈值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	感官描述 ^[17]	峰面积 ($\times 10^{-4}$)			
					雄蟹生样		雄蟹熟样	
					生样肝胰腺	生样性腺	熟样肝胰腺	熟样性腺
H6	壬烷 nonane	1 003.082	—		28.24 $\pm$ 0.34**	ND	90.59 $\pm$ 3.31**	ND
H7	十一烷 undecane	1 102.608	1 170	刺激性	101.55 $\pm$ 1.87**	ND	442.20 $\pm$ 21.51**	ND
H8	1,1,3-三甲基环戊烷 1,1,3-trimethylcyclopentane	1 164.338	—		0.64 $\pm$ 0.05**	ND	ND	ND
H9	十二烷 dodecane	1 202.277	2 040	刺激性	148.21 $\pm$ 3.81**	12.91 $\pm$ 0.53	1 012.90 $\pm$ 89.55**	ND
H10	1-十二烯 1-dodecene	1 294.337	—		ND	ND	82.85 $\pm$ 9.11**	ND
H11	3,5-二甲基-1-己烯 3,5-dimethyl-1-hexene	1 294.677	—		3.43 $\pm$ 0.14	3.45 $\pm$ 0.16	ND	ND
H12	2,4,6-三甲基辛烷 2,4,6-trimethyloctane	1 301.985	—		ND	5.47 $\pm$ 0.24**	ND	ND
H13	十三烷 tridecane	1 302.329	2 140	刺激性	96.70 $\pm$ 2.71**	6.26 $\pm$ 0.29	1 059.87 $\pm$ 79.81**	ND
H14	乙基环戊烷 ethylcyclopentane	1 394.997	—		ND	ND	ND	5.97 $\pm$ 0.25**
H15	3,3-二甲基己烷 3,3-dimethylhexane	1 401.9	—		4.60 $\pm$ 0.11**	ND	ND	ND
H16	十四烷 tetradecane	1 402.252	—	刺激性	ND	ND	118.90 $\pm$ 3.38**	ND
H17	2-甲基癸烷 2-methyldecane	1 464.903	—		28.59 $\pm$ 1.79	24.16 $\pm$ 1.23	ND	ND
H18	1-十五烯 1-pentadecene	1 494.813	—		ND	ND	ND	18.02 $\pm$ 0.70**
H19	十五烷 pentadecane	1 501.827	—	刺激性	51.64 $\pm$ 3.97**	ND	524.04 $\pm$ 18.62**	20.53 $\pm$ 1.15
H20	十九烷 nonadecane	1 601.21	—		ND	49.69 $\pm$ 0.52**	57.94 $\pm$ 4.81**	ND
H21	2,6,10,14-四甲基十五烷 2,6,10,14-tetramethylpentadecane	1 713.64	—	刺激性	138.82 $\pm$ 12.39**	ND	918.34 $\pm$ 83.34**	ND
	小计				644.19 $\pm$ 3.88**	209.58 $\pm$ 6.45	4 472.86 $\pm$ 5.66**	230.41 $\pm$ 6.11
	芳香族aromatics (7种)							
F1	苯 benzene	675.75	3 630		479.28 $\pm$ 7.77	511.32 $\pm$ 22.19	721.91 $\pm$ 18.30	685.70 $\pm$ 12.91
F2	甲苯 toluene	780.525	1 550	汽油味	23.84 $\pm$ 1.54	29.05 $\pm$ 1.81	55.51 $\pm$ 4.90	44.36 $\pm$ 1.89
F3	乙基苯 ethylbenzene	875.098	2 205.25		5.38 $\pm$ 0.17**	ND	ND	7.53 $\pm$ 0.55**
F4	1,4-二甲苯 <i>p</i> -xylene	883.288	—		5.04 $\pm$ 0.06**	14.63 $\pm$ 0.45	ND	22.07 $\pm$ 0.59**
F5	萘 naphthalene	1 216.413	60	樟脑丸味	2.23 $\pm$ 0.11	8.19 $\pm$ 0.48	30.95 $\pm$ 2.32*	18.23 $\pm$ 0.41
F6	联二苯 biphenyl	1 408.655	—		ND	19.01 $\pm$ 0.68	ND	17.82 $\pm$ 0.88**
F7	2-乙基萘 2-ethylnaphthalene	1 409.233	1 345	刺激性	9.21 $\pm$ 0.45**	31.24 $\pm$ 0.75	ND	ND
	小计				524.97 $\pm$ 4.65	613.44 $\pm$ 2.32	808.37 $\pm$ 8.64	795.72 $\pm$ 2.17
	呋喃类furans (6种)							
U1	2-甲基呋喃 2-methylfuran	612.143	9	醚样气味	2.52 $\pm$ 0.04**	ND	19.32 $\pm$ 0.09**	4.85 $\pm$ 0.07
U2	2-乙基呋喃 2-ethylfuran	707.271	2.3	橡胶味、辛辣味	3.99 $\pm$ 0.21	5.03 $\pm$ 0.18	237.80 $\pm$ 24.91*	14.54 $\pm$ 0.08
U3	2-丙基呋喃 2-propylfuran	796.858	6 000		ND	ND	107.27 $\pm$ 5.12**	ND
U4	2- <i>n</i> -丁基呋喃 2- <i>n</i> -butyl furan	898.217	5		ND	ND	61.10 $\pm$ 6.53**	ND
U5	2-戊基呋喃 2-pentylfuran	996.746	5.8	青味、大豆香	ND	14.10 $\pm$ 0.12**	518.85 $\pm$ 43.89*	71.94 $\pm$ 2.51
U6	<i>cis</i> -2-(2-戊烯基)呋喃 <i>cis</i> -2-(2-pentenyl)furan	1 005.64	—		ND	ND	175.30 $\pm$ 13.78**	ND
	小计				6.51 $\pm$ 5.84**	19.13 $\pm$ 0.99	1 119.64 $\pm$ 4.33**	91.33 $\pm$ 2.29
	含氮类N-containing (11种)							
N1	三甲胺 trimethylamine	570.286	2.4	氨味、鱼腥味、辛辣味	300.82 $\pm$ 13.43**	333.92 $\pm$ 13.23	598.33 $\pm$ 24.43*	466.90 $\pm$ 9.21
N2	<i>N</i> ,1-二甲基己胺 <i>N</i> ,1-dimethylhexylamine	578.717	10 000		36.10 $\pm$ 0.41	31.62 $\pm$ 0.78	367.14 $\pm$ 11.88**	ND
N3	吡嗪 pyrazine	742.482	180 000		ND	ND	46.86 $\pm$ 2.03**	ND
N4	吡啶 pyridine	753.337	2 000		9.00 $\pm$ 0.03**	3.30 $\pm$ 0.12	197.52 $\pm$ 14.45*	16.16 $\pm$ 0.72
N5	2-甲基吡啶 2-methylpyridine	824.673	—		ND	ND	33.92 $\pm$ 4.54**	ND
N6	4-甲基嘧啶 4-methylpyrimidine	832.49	—		ND	ND	176.42 $\pm$ 12.36*	7.55 $\pm$ 0.25
N7	3-甲基吡啶 3-methylpyridine	872.237	—		ND	ND	36.71 $\pm$ 2.55**	ND
N8	2-乙基吡啶 2-ethylpyridine	913.309	57		ND	ND	29.11 $\pm$ 1.37**	ND
N9	2,5-二甲基吡嗪 2,5-dimethylpyrazine	921.092	1 700	青草味、烤香味	ND	ND	42.52 $\pm$ 3.02	88.83 $\pm$ 5.88
N10	3-甲基丁酰胺 3-methylbutanamide	990.341	—		ND	ND	566.95 $\pm$ 38.12**	ND
N11	三甲基吡嗪 trimethylpyrazine	1 011.243	—		ND	ND	ND	7.72 $\pm$ 0.01**
	小计				345.92 $\pm$ 6.01*	368.84 $\pm$ 1.23	2 095.48 $\pm$ 1.96**	587.155 $\pm$ 5.98
	含硫类S-containing (4种)							
S1	二甲基二硫化物 dimethyldisulfide	757.933	—		ND	ND	148.27 $\pm$ 9.01**	ND
S2	3-甲硫基丙醛 3-methylthiopropional	914.876	—		ND	ND	52.03 $\pm$ 2.95**	ND
S3	二甲基三硫化物 dimethyltrisulfide	994.49	12.3	蒜味、腐臭味、煮大白菜味	ND	ND	173.53 $\pm$ 14.66**	ND
S4	2-乙酰噻唑 2-acetylthiazole	1 031.746	10		ND	ND	ND	108.50 $\pm$ 5.71**
	小计				0	0	373.83 $\pm$ 2.28**	108.5 $\pm$ 5.71
	总计 (90种)				1 809.94 $\pm$ 2.33*	1 958.69 $\pm$ 6.31	20 940.08 $\pm$ 5.27**	5 761.98 $\pm$ 1.16

注：* 数量的不同代表数据间的显著性差异；** 具有显著性差异；*** 具有极显著性差异；ND 未检出；— 未检索到相关报道或无法得到相关数值。

物质为生鲜肝胰腺所特有，而6-甲基-5-庚烯-2-酮、1-戊醇、2-丁基-1-辛醇等6种物质为生鲜性腺所特有。同样的显著性差异也表现在熟制的肝胰腺和性腺当中，对比发现，熟制性腺中的酮类、醇类要比肝胰腺中的要多，而且具有显著性差异。无论生、熟肝胰腺和性腺，其中酮类和醇类所占挥发性物质的比例都比较小，大致只占有0.51%~3.20%。

2.2.3 生、熟性腺和肝胰腺中烷烃类物质的比较

在实验检测到的挥发性物质当中烷烃类的种类是最多的，总计有21种，在生鲜肝胰腺、生鲜性腺、熟制肝胰腺、熟制性腺中分别有12、10、11种和7种。但研究发现，虽然熟制样品与生鲜样品相比，烷烃类的面积有较大的增加，但是相对比例却明显下降，在生鲜性腺和肝胰腺中，烷烃类所占比例为35.59%和11.16%，而在熟制的性腺和肝胰腺中，这一比例分别下降为21.36%和3.95%。推断生鲜样品中的烷烃类化合物极可能参与了某些风味物质反应，从而形成了其他的风味化合物。分别对样品的烷烃类进行分析可知，无论生鲜或者熟制，肝胰腺和性腺都存在着极显著差异。由于烷烃类有较高的阈值，所以普遍认为其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-十五烷等被报道具有一种清香味^[20]。

2.2.4 生、熟性腺和肝胰腺中芳香类物质的比较

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^[21]。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。本研究中共检测出7种芳香族化合物，其中乙基苯只在生鲜的肝胰腺和熟制的性腺中检测出来，而联二苯则只在性腺中检测到，同时2-乙基萘也被证明为生鲜样品所特有。对比生、熟样品发现，样品间芳香族物质的种类虽然近乎相同，但是在含量上还是存在显著性差异。而且这类化合物在熟制样品中的比例要明显低于生鲜样品的比例。

2.2.5 生、熟性腺和肝胰腺中呋喃类物质的比较

如表1可知，从含量和种类上分析，呋喃类、含氮类、含硫类化合物在由生变熟的过程中都得到了较大的增加。呋喃类化合物从生鲜肝胰腺和性腺中的各2种增加到了熟制肝胰腺6种和熟制性腺3种，比例也得到了提升。呋喃类被发现于熟蟹的风味成分当中，研究表明一部分呋喃也来源于脂质的氧化分解。4个样品中都检测到的化合物2-乙基呋喃，其在水中的气味阈值比较低，在稀溶液中，其被报道据有浓的甜的芳香。而有的呋喃类或含氧环化合物贡献给蟹负面的影响，例如2-戊基呋喃被报道在一些脂肪和油中有异样风味。

2.2.6 生、熟性腺和肝胰腺中含氮类物质的比较

含氮类化合物中，生鲜样品中含量很高的三甲胺由于其阈值较低，是一种非常强的气味化合物，广泛存在于生鲜鱼肉中，通常被描述为鱼腥味或者类氨味，是生鲜肝胰腺和性腺挥发性风味的重要组成部分。也正是由于生鲜样品中大量的三甲胺存在，使得含氮类化合物在生鲜肝胰腺和性腺的比例达到了19.11%和18.74%，分析显示两者之间并不存在显著性差异。而熟制的样品中，虽然熟制肝胰腺和性腺中含氮类化合物比例比较相近，但是在种类和含量上，熟制的肝胰腺都占有绝对优势。这其中吡嗪类化合物是美拉德反应和热解反应，通过斯特雷克尔氨基酸反应生成^[22]，对坚果味、土腥味和水果味有贡献，风味阈值较低。

2.2.7 生、熟性腺和肝胰腺中含硫类物质的比较

含硫化合物来自含硫氨基酸或不饱和脂肪酸，因其阈值较低，是肉制品中生产肉香的重要化合物。曾在对熟虾、蟹肉风味的研究中发现了很多直链或杂环硫化物，它们具有硫磺味、熟卷心菜味^[5]。本实验在生鲜样品中并没有检测到含硫化合物的存在，而其却出现在熟制样品当中，可以推断，这类化合物是在加热呈香过程中产生的。研究也表明：此次检测到的二甲基二硫和二甲基三硫被广泛发现存在于经加热过的虾、蟹、牡蛎等海产品中，它们通常影响食品的整体风味，二甲基二硫被认为具有类似洋葱或白菜的香气，一般认为此类化合物是由乙硫醇的氧化产物或蛋氨酸的细菌降解产物^[20]。

2.3 雄性中华绒螯蟹生、熟肝胰腺和性腺中主体呈香化合物的比较

表2 生、熟雄性中华绒螯蟹肝胰腺和性腺中的挥发性物质 (ROVA≥0.1) 比较

Table 2 Comparison of volatile compounds (ROAV≥0.1) in hepatopancreas and gonads of raw and cooked male *Eriocheir sinensis*

编号	物质	保留指数	阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	生样ROVA		熟样ROVA	
				肝胰腺	性腺	肝胰腺	性腺
1	三甲胺 trimethylamine	570	2.4	√	√	√	√
2	3-甲基丁醛 3-methylbutanal	663	1.1			√	√
3	2-甲基丁醛 2-methylbutanal	672	1			√	√
4	2-乙基呋喃 2-ethylfuran	707.271	2.3		√	√	√
5	己醛 hexanal	805.204	5	√	√	√	√
6	庚醛 heptanal	906	2.8		√	√	√
7	苯甲醛 benzaldehyde	978	41.7	√	√	√	√
8	2-戊基呋喃 2-pentylfuran	996.746	5.8		√	√	√
9	辛醛 octanal	1 007.844	0.587	√	√	√	√
10	2-乙酰基噻唑 2-acetylthiazole	1 031.746	10				√
11	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	1 058.283	4	√	√	√	√
12	(E)-2-辛烯醛 (E)-2-octenal	1 064.016	3			√	√
13	壬醛 nonanal	1 109	1.1	√	√	√	√
14	2-壬烯醛 2-nonenal	1 166	0.08			√	
15	癸醛 decanal	1 211	0.1	√	√	√	√

注：√. 该物质存在。

一般认为ROAV $\geq$ 0.1的挥发性物质均属于对样品风味有贡献的物质, ROAV $\geq$ 1的组分为样品的主体呈香化合物, 0.1 $\leq$ ROAV $<$ 1的组分对样品总体风味具有一定的修饰作用^[13]。表2为4个样品中所有ROAV $>$ 0.1的中的挥发性物质, 物质总数为熟肝胰腺(14) $>$ 熟性腺(13) $>$ 生性腺(10) $>$ 生肝胰腺(7)。其中3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、2-乙酰基噻唑、(E)-2-辛烯醛、2-壬烯醛5种挥发性物质为熟制样品所特有, 这些物质极有可能是由一些风味前提物质转化而来的主要挥发性物质。

2.3.1 生鲜中华绒螯蟹性腺和肝胰腺主体呈香化合物比较

表3 生、熟雄性中华绒螯蟹肝胰腺和性腺中的主体呈香化合物 (ROVA $\geq$ 1)

Table 3 Principal aroma compounds (ROVA $\geq$ 1) in hepatopancreas and gonads of raw and cooked male *Eriocheir sinensis*

保留指数	物质	阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	感官描述 ^[27]	生肝胰腺		生性腺		熟肝胰腺		熟性腺	
				ROVA	排名	ROVA	排名	ROVA	排名	ROVA	排名
570	三甲胺 trimethylamine	2.4	氨味、鱼腥味、辛辣味	6.92	2	7.06	2	1.19	7	3.33	2
663	3-甲基丁醛 3-methylbutanal	1.1	杏仁味、坚果味	—	—	—	—	5.12	3	2.09	6
672	2-甲基丁醛 2-methylbutanal	1	坚果味	—	—	—	—	3.05	4	2.65	4
906	庚醛 heptanal	2.8	干鱼味	—	—	—	—	1.01	8	—	—
978	苯甲醛 benzaldehyde	41.7	苦味、杏仁味	—	—	—	—	—	—	1.09	7
1008	辛醛 octanal	0.587	油脂味、辛辣味	1	4	2.14	4	1.36	6	2.6	5
1109	壬醛 nonanal	1.1	青味、油脂味	2.19	3	4.13	3	1.63	5	2.9	3
1166	2-壬烯醛 2-nonenal	0.08	青味、油脂味	—	—	—	—	6.31	2	—	—
1211	癸醛 decanal	0.1	青味、肥皂味	23.62	1	30.33	1	6.82	1	25.93	1

注: —. 该物质未被检出。

由表3可知, 在雄性中华绒螯蟹生的性腺和肝胰腺中都检查到4种物质, 而且4种物质在肝胰腺和性腺的排序也是相同的, 按ROVA值的高低分别是: 癸醛(青味、肥皂味)、三甲胺(鱼腥味)、壬醛(油脂味)、辛醛(油脂味、辛辣味)。三甲胺广泛存在于鱼肉中, 通常被描述为鱼腥味或者类氨味再加上其较低的阈值, 从而成为是生鲜蟹的肝胰腺和性腺挥发性风味的重要组成部分。壬醛通常表现为青草香、脂肪香, 壬醛等与具有风味活性的低分子碳链醛类物质共同构成了整体腥味。而在中华绒螯蟹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的原因。

2.3.2 熟制中华绒螯蟹性腺和肝胰腺主体呈香化合物比较

熟制的中华绒螯蟹肝胰腺中有8种主体呈香化合物 (ROAV $\geq$ 1), 而熟制性腺中则有7种主体呈香化合物。两者共有的主体呈香化合物为三甲胺(氨味、鱼腥味、辛辣味)、3-甲基丁醛(杏仁味、坚果味)、2-甲基丁醛(坚果味)、辛醛(油脂味、辛辣味)、壬醛(青味、油脂味)、癸醛(青味、肥皂味)。其中辛醛被认为是由多不饱和脂肪酸的氧化而来, 是肉制品中构成各种氧化风味的重要来源。而3-甲基丁醛、2-甲基丁醛这些醛类很可能是由于脂肪热降解和氧化生成的呈香物质。

对比熟制肝胰腺和性腺可知, 其中庚醛(干鱼味)、2-壬烯醛(青味、油脂味)为肝胰腺所特有, 而苯甲醛(苦味、杏仁味)为性腺所特有的主体呈香化合物, 这些独特的挥发性物质极有可能就是构成熟制性腺和肝胰腺风味效果不同的原因。

2.3.3 生鲜与熟制中华绒螯蟹性腺和肝胰腺主体呈香化合物比较

将熟制雄蟹肝胰腺和性腺中的主要呈香物质与其生样中的主要呈香物质相对比, 不难发现, 3-甲基丁醛(坚果味)、2-甲基丁醛(坚果味)、庚醛(干鱼味)、苯甲醛(苦味、杏仁味)、2-壬烯醛(青味、油脂味)这5种物质为熟制所有特有。这个结果与前面讨论的主要挥发性物质结果稍有不同, 这也说明庚醛、苯甲醛这2种物质在生样中也起着比较重要的呈香作用, 有可能是含量过低, 所以呈香效果并没有在熟制样品中这样明显。而始终只存在于熟样中的3-甲基丁醛和2-甲基丁醛则可能是由某种脂质氧化得到。

3 结论

采用固相萃取整体捕集剂MTRCC₁₈并结合GC-MS联用, 在雄性中华绒螯蟹生鲜肝胰腺、生鲜性腺、熟制肝胰腺和熟制性腺中分别鉴定出37、35、63种和48种挥发性成分。对醛类、酮醇类等8大类物质进行显著性差异比较发现, 生鲜肝胰腺和性腺, 以及熟制肝胰腺和性腺之间, 除了芳香族以外, 其他各类挥发性物质都存在着极显著性差异。比较生鲜肝胰腺和性腺与其熟制样品可知, 熟制样品中大量产生的醛类、呋喃类、含氮类、含硫类挥发性物质可能是在加热过程中由风味前提物质反应分解生成。

结合相对气味活性值法, 从90种化合物中筛选得到了15种ROAV不小于0.1的主要挥发性物质, 其中3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、2-乙酰基噻唑、(E)-2-辛烯醛、2-壬烯醛5种挥发性物质为熟制样品所特有。再对这15种主要挥发性物质进行筛选, 得到9种ROAV不小于1的主体呈香化合物, 这其中癸醛、三甲胺、壬醛、辛醛4种挥发性物质为生、熟雄蟹肝胰腺和性腺所共有的, 而3-甲基丁醛、2-甲基丁醛则是熟蟹肝胰腺和性腺特有的挥发性物质, 此外, 庚醛、2-壬烯醛为熟制雄蟹肝胰腺所独有主体香气成分, 而苯甲醛则为熟制雄蟹性腺的主体香气成分所特有。

参考文献:

- [1] 农业部, 渔业局. 中国渔业年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2012: 42-48.
- [2] JANG H J, SON H H, LEE D S. Optimization of disk sorptive extraction based on monolithic material for the determination of aroma compounds from *Lantana camara* L. by gas chromatography-

- mass spectrometry[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2011, 32(12): 4275-4280.
- [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, CADWLLADER K R. Cooked blue crab meat aroma compared with lump meat[J]. Journal of Food Science, 1995, 60(2): 289-291.
- [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] GLIART N, CORMACK P A G, MARCE R M, et al. Preparation of a polar monolithic coating for stir bar sorptive extraction of emerging contaminants from wastewaters[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1295(21): 42-47.
- [11] SATO A, SOTOMARU K, TAKEDA M. A novel approach for aroma components analysis using a monolithic hybrid adsorbent as a new generation medium "MonoTrap"[EB/OL]. [2013-07-01]. http://www.atasgl.com/monotrap/poster_monotrap_ISEO2009.pdf.
- [12] 顾赛麒, 王锡昌, 陶宁萍, 等. 中华绒螯蟹性腺香气品质评价方法[J]. 中国水产科学, 2013, 20(2): 434-441.
- [13] 顾赛麒, 陶宁萍, 吴娜, 等. 一种基于ROAV值鉴别蟹类关键特征性风味物的方法[J]. 食品工业科技, 2012, 33(13): 410-416.
- [14] YU Huizi, CHEN Shunsheng. Comparison of volatile flavor components in cooked Chinese mitten crab meat and crab spawn[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 267-271.
- [15] 陈德慰. 熟制大闸蟹风味及冷冻加工技术的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007: 16-22.
- [16] GARCIA-ESTEBAN M, ANSORENA D, ASTIASARAN I, et al. Comparison of simultaneous distillation extraction (SDE) and solid-phase microextraction (SPME) for the analysis of volatile compounds in dry-cured ham[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84(30): 1364-1370.
- [17] 张娜. 中华绒螯蟹风味物质的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008: 12-18.
- [18] 夏延斌. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 42-57.
- [19] SHAHIDI F. Flavor of meat, meat products and seafoods[M]. London: Blackie Academic & Professional, 1998: 159-190.
- [20] 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(4): 327-331.
- [21] 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(2): 249-254.
- [22] WHITFIELD F B, MOTTRAM D S. Volatiles from interactions of Maillard reactions and lipids[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1992, 31(4): 1-58.