

DOI: 10.3724/SP.J.1118.2013.00434

## 中华绒螯蟹性腺香气品质评价方法

顾赛麒, 王锡昌, 陶宁萍, 张晶晶, 吴娜

上海海洋大学 食品学院, 上海 201306

**摘要:** 采用顶空固相微萃取-气-质联用技术(HS-SPME-GC-MS), 对采自阳澄湖的特级、1级、2级的雄性及雌性中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis*)性腺中的香气成分进行了鉴定并以内标法对其定量。6种中华绒螯蟹样本中共检测到8类58种挥发物, 采用主成分分析法(PCA)对标准化后的8类香气成分浓度值进行分析, 以主成分综合得分作为评价依据得到: 特级和1级雌蟹性腺的香气品质最好, 且呋喃类、醇类、芳香类、醛类4类成分对其贡献显著, 是表征“高品质风味”的特征性香气成分; 将性别因素统一考虑后, 中华绒螯蟹等级越高, 性腺香气品质越好, 相同等级条件下, 雌蟹性腺香气评分高于雄蟹。结果证实, 主成分分析法可用于建立不同中华绒螯蟹性腺香气品质的评价模型。本研究旨在为深入探讨如何改善中华绒螯蟹的风味特性提供理论参考。

**关键词:** 中华绒螯蟹; 香气成分; 主成分分析; 品质评价; 性腺

中图分类号: S98

文献标志码: A

文章编号: 1005-8737-(2013)02-0434-08

中华绒螯蟹(*Eriocheir sinensis*)俗称大闸蟹, 具有较高经济价值。2010年全国产量为59.33万吨, 产值突破300亿元<sup>[1]</sup>, 其中以苏州市阳澄湖所产最为闻名, 一直享有“蟹中之王”的美誉, 目前已获颁国家“地理标志产品”(GB/T19957-2005)称号。中华绒螯蟹主要有三大可食部位: 肌肉、肝胰脏(俗称“蟹黄”)和性腺(俗称“蟹膏”)。其中, 性腺的营养价值最高, 风味更好, 最受消费者青睐。

香气物质是指一类能为人体感觉器官所感知的挥发性低分子量化合物, 其与滋味物质一同构成了狭义上的食品的“风味”。对于一般消费者来说, 香气成分是其品尝食品前的重要直观感受, 消费者对香气成分的接受程度可能在其对该食品的最终偏好性中起到显著影响。同时, 消费者咀嚼食品时, 口腔内部温度对破碎后的食品可起到类似“加热”的效果, 有利于食品中的香气物质充分挥发并再次进入鼻腔形成“鼻后味”, 使其

对食品香气的感受更为全面。虽然香气对中华绒螯蟹食用品质贡献显著, 但目前主要依据中华绒螯蟹体质量来划分等级, 而究竟是否等级越高中华绒螯蟹香气品质就越佳? 雌、雄中华绒螯蟹情形是否相同? 国内尚无研究者就中华绒螯蟹等级、性别等个体因素与香气品质间的相关性进行研究, 研究仅限于中华绒螯蟹不同可食部位风味构成的报道<sup>[2-6]</sup>; 国外方面, 由于中华绒螯蟹长期以来被作为外来侵入物种而关注较少, 较多关注多在蓝蟹、雪蟹等海水蟹类方面<sup>[7-9]</sup>。

本研究采用顶空固相微萃取-气-质联用技术, 对采自阳澄湖的特级、1级、2级的雄性及雌性中华绒螯蟹性腺中的香气成分进行鉴定并检测其浓度。通过主成分分析法对醛类等8类香气成分浓度值进行数据处理, 旨在研究等级及性别因素对中华绒螯蟹性腺香气品质的影响, 探索利用主成分分析法建立中华绒螯蟹性腺香气品质评价模型

收稿日期: 2012-05-23; 修订日期: 2012-07-04.

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); 上海海洋大学优秀研究生论文培育计划项目(B-9600-10-0003-3).

作者简介: 顾赛麒(1984-), 男, 博士生, 研究方向为食品营养与风味. E-mail: gusaiqi@126.com

通信作者: 王锡昌, 教授, 博士生导师, 研究方向为食品营养与安全. E-mail: xcwang@shou.edu.cn

的可能性, 找出对“优良风味”贡献显著的特征性香气成分, 为今后进一步改善中华绒螯蟹风味特性提供理论参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料与仪器

中华绒螯蟹: 2011 年 11 月上旬, 从某企业位于阳澄湖上的围栏养殖基地现场采集活蟹 120 只。其中雄蟹 60 只, 200 g (特级)、150 g (1 级)、125 g (2 级) 每等级各 20 只; 雌蟹 60 只, 150 g (特级)、125 g (1 级)、100 g (2 级) 每等级各 20 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。

气质联用仪: 6890-5975B, 美国 Agilent 质谱公司; 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; 手动进样手柄、萃取头[碳分子筛(CAR)/二甲基硅氧烷 (PDMS)], 涂层厚度 75  $\mu\text{m}$ , 美国 Supelco 公司; 15 mL 棕色顶空萃取瓶, 上海安谱科学仪器有限公司。

### 1.2 样品前处理方法

将捆扎好的特级、1 级和 2 级的雄性和雌性中华绒螯蟹分别从泡沫塑料箱中取出, 以自来水冲洗去表面的泥沙等杂质, 用毛巾擦拭干净, 依次放入不锈钢蒸锅内蒸制 30 min。取出蒸熟蟹样, 冷却至室温, 打开头胸甲, 手工剥离其性腺, 将不同性别、不同等级蟹样的性腺用经消毒程序处理(刀口经火焰灼烧 10 s 后再紫外辐照 30 min)的绞肉机充分绞碎至均匀, 精确称取每份质量为 (6.00 $\pm$ 0.01) g 的绞碎后肉样, 装入 15 mL 棕色顶空瓶中。

### 1.3 GC-MS 检测

**1.3.1 顶空固相微萃取** 将内装样品的顶空瓶置于室温下平衡 10 min 后, 以 SPME 针管插入顶空瓶的硅橡胶瓶垫, 伸出 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS 萃取头, 在沸水浴下吸附 50 min。待吸附完毕, 取出插入 GC-MS 进样口, 240 $^{\circ}\text{C}$  解析 5 min, 热脱附进行 GC-MS 检测。

**1.3.2 GC-MS 条件** 色谱柱: DB-5MS 弹性毛细

管柱(60 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1 $\mu\text{m}$ ); 不分流模式, 起始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ , 无保留, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 100 $^{\circ}\text{C}$ , 无保留; 再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 180 $^{\circ}\text{C}$ , 无保留; 接着以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 240 $^{\circ}\text{C}$ , 保留 5 min。载气为 He, 流量 1.0 mL/min; 汽化室温度 240 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱条件: EI 离子源; 电子能量 70 eV, 灯丝发射电流为 200  $\mu\text{A}$ , 离子源温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ , 检测器电压 1.2 kV。

### 1.3.3 挥发物的定性及定量方法

**定性方法**<sup>[10]</sup>: 将挥发物质谱图与 NIST 和 Wiley(2008)标准谱库进行匹配, 仅报道正、反匹配度大于 800(最大值为 1 000)的鉴定结果。根据挥发物的保留时间计算保留指数(RI), 计算公式:  $RI = 100 * \left( \frac{Rt(x) - Rt(n)}{Rt(n+1) - Rt(n)} + n \right)$ , 其中 Rt(x)、Rt(n)、Rt(n+1)分别为待测挥发物、含 N 及 N+1 个碳原子的正构烷烃的保留时间, 将计算得 RI 值与文献报道的进行比对。

**定量方法**<sup>[11]</sup>: 将 2  $\mu\text{L}$  原始浓度为 1 000 mg/g 的内标物 2,4,6-三甲基吡啶(TMP)加入 6 g 中华绒螯蟹性腺样品中, 通过计算待测挥发物与 TMP 的峰面积之比求得其绝对浓度(假定各挥发物的绝对校正因子为 1.0), 计算公式如下:

$$\text{浓度}(\text{ng/g}) = \frac{\text{峰面积比例}(\text{挥发物/TMP}) \times 2 \mu\text{g}(\text{TMP})}{6 \text{g}(\text{蟹肉样品})} \times 1000$$

## 1.4 数据分析

采用 SPSS19.0 软件, 参照袁志发等<sup>[12]</sup>的方法进行主成分分析, 步骤如下: ①为消除不同指标变量间的量纲关系, 通过 Z-Score 标准化方法, 将中华绒螯蟹香气成分浓度矩阵  $X_{m \times n}$  ( $m$  表示不同性别、等级的蟹样,  $n$  表示不同香气成分种类)进行标准化。标准化公式:  $X_i^* = (X_i - \bar{X}_i) / \text{Std}(X_i)$ , ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), 并计算  $X_{m \times n}^*$  的协方差矩阵  $Y_{n \times n}$ ; ②由特征方程  $(\lambda I - Y_{n \times n}) \times U = 0$ , 求出  $Y_{n \times n}$  的各特征根  $\lambda_i$  (按从大到小排列) 和特征向量  $U_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ); ③各主成分的表达式:  $PC_i = U_i \times X_i^*$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), 每一主成分贡献率  $\alpha_i = \lambda_i / \sum_{i=1}^n \lambda_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) 前  $k$  个主成分

$PC_1, \dots, PC_k (k < n)$  累计贡献率  $\sum_{i=1}^k \alpha_i = \sum_{i=1}^k \lambda_i / \sum_{i=1}^n \lambda_i$ ;

④取  $k$  值, 使主成分累计贡献率达 90% 以上, 研究主成分  $PC_1, \dots, PC_k$ , 故可将  $n$  维原始数据降为  $k$  维。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同等级雄、雌中华绒螯蟹性腺中香气成分

采用 HS-SPME-GC-MS 法从中华绒螯蟹性腺中共检测到了 58 种挥发性化合物(图 1), 其中特级、1 级、2 级的雄性中华绒螯蟹性腺中分别检测到 45、41、47 种挥发物, 从相同级别的雌性中华绒螯蟹性腺中分别检测到 46、47、42 种挥发物, 可将其归纳为醛类、酮类、醇类、芳香类、呋喃类、含硫类、含氮类和烃类共 8 类化合物, 以内标物 TMP 确定每一香气物质浓度后, 通过求和计算得到 8 类挥发物的总浓度(表 1), 并将此浓度值经 Z-Score 标准化后作为主成分分析的原始数据。

### 2.2 香气成分间多重共线性的诊断

对 8 类香气成分逐个两两配对, 计算每对变量间的 Pearson 相关系数。含氮类( $X_7$ )与酮类( $X_2$ )及含硫类( $X_6$ )的相关系数均高于 0.8, 分别为

0.850 5 和 0.832 1; 醇类( $X_3$ )与芳香类( $X_4$ )及呋喃类( $X_5$ )的相关系数也较高, 分别为 0.720 9 和 0.738 5; 酮类( $X_2$ )与呋喃类( $X_5$ )的相关系数为 0.739 6。以上各变量间相关系数较高, 表明其内部之间可能存在较为严重的多重共线性, 在进一步分析前必须进行多重共线性诊断。此外, 从 8 类香气成分中轮流挑选一类作为因变量(剩余 7 类为自变量), 通过尝试性的回归分析计算各自变量的方差膨胀因子(VIF), 醛类( $X_1$ )、酮类( $X_2$ )、醇类( $X_3$ )、含硫类( $X_6$ )和含氮类( $X_7$ )这 5 类的 VIF 大于 5, 分别为 5.541、7.716、5.632、7.866 和 16.745, 从另一角度证明了 8 类香气成分间存在严重的多重共线性问题, 不适宜直接进行回归分析, 需进行主成分分析处理。

### 2.3 主成分分析

2.3.1 香气成分主成分分析 对 6 种中华绒螯蟹性腺样品的 8 类香气成分进行主成分分析, 结果见表 2。由表 2 可知, 前 5 个主成分的方差累计贡献率就已达到了 100%, 其中第一、第二及第三主成分的方差累计贡献率超过了 90%, 基本可以解释原有 8 个变量的绝大部分的变异信息, 信息遗失率 < 10% (主成分分析中以方差大小来衡量变量

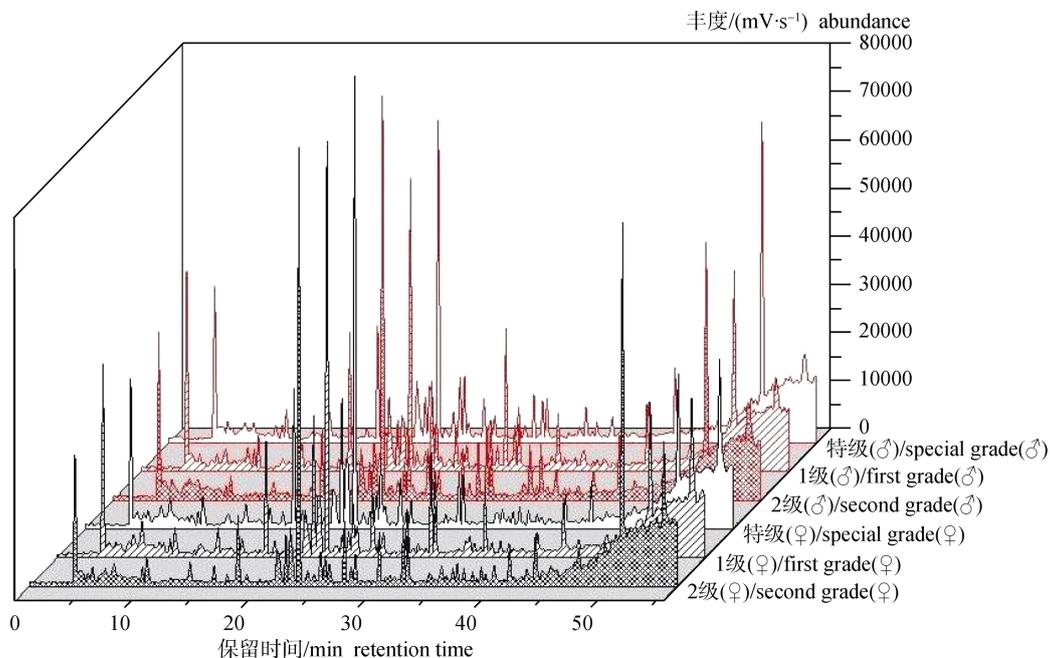


图 1 中华绒螯蟹性腺香气成分总离子图

Fig. 1 Total ion chromatogram of aroma compounds in spawn of Chinese mitten handed crabs

表 1 中华绒螯蟹性腺中 8 类香气成分浓度表  
Tab. 1 Concentrations of eight classes of aroma compounds in spawn of Chinese mitten handed crabs

香气成分 aroma species	样品等级 sample grade					
	雄-特级	雄-1 级	雄-2 级	雌-特级	雌-1 级	雌-2 级
	♂-special	♂-first	♂-second	♀-special	♀-first	♀-second
醛类( $X_1$ ) aldehydes( $X_1$ )	4683.85 <sup>b,A</sup>	5155.33 <sup>a,A</sup>	4227.42 <sup>c,A</sup>	5461.88 <sup>a,A</sup>	5120.55 <sup>d,A</sup>	4467.61 <sup>bc,A</sup>
酮类( $X_2$ ) ketones( $X_2$ )	642.75 <sup>b,C</sup>	945.31 <sup>a,C</sup>	903.24 <sup>a,C</sup>	426.97 <sup>c,D</sup>	428.48 <sup>c,C</sup>	307.07 <sup>d,D</sup>
醇类( $X_3$ ) alcohols( $X_3$ )	263.19 <sup>c,D</sup>	207.13 <sup>d,DE</sup>	244.02 <sup>c,D</sup>	318.44 <sup>b,D</sup>	363.69 <sup>a,C</sup>	167.36 <sup>c,D</sup>
芳香类( $X_4$ ) aromatics( $X_4$ )	42.76 <sup>a,E</sup>	12.02 <sup>d,F</sup>	0.00 <sup>e,E</sup>	38.97 <sup>b,E</sup>	33.92 <sup>e,E</sup>	0.00 <sup>e,E</sup>
呋喃类( $X_5$ ) furans( $X_5$ )	358.77 <sup>d,D</sup>	334.40 <sup>d,D</sup>	344.41 <sup>d,D</sup>	1853.47 <sup>b,B</sup>	2084.59 <sup>a,B</sup>	936.06 <sup>c,C</sup>
含硫类( $X_6$ ) S-containing( $X_6$ )	27.33 <sup>b,E</sup>	57.56 <sup>a,EF</sup>	1.36 <sup>d,E</sup>	0.00 <sup>d,E</sup>	23.52 <sup>e,E</sup>	0.00 <sup>d,E</sup>
含氮类( $X_7$ ) N-containing( $X_7$ )	26.66 <sup>b,E</sup>	70.59 <sup>a,EF</sup>	22.99 <sup>c,E</sup>	0.00 <sup>d,E</sup>	0.00 <sup>d,E</sup>	0.00 <sup>d,E</sup>
烃类( $X_8$ ) hydrocarbons( $X_8$ )	3135.13 <sup>a,B</sup>	1962.70 <sup>c,B</sup>	2409.99 <sup>b,B</sup>	1568.60 <sup>d,C</sup>	2215.81 <sup>b,B</sup>	2229.15 <sup>b,B</sup>

注: 字母不同代表数据间有显著性差异( $P < 0.05$ ), 小写字母反映同类香气成分的 6 种蟹样间的差异性, 大写字母反映同种蟹样的 8 类香气成分间的差异性。

Note: Different letters indicate significant differences between analytical data ( $P < 0.05$ ). Small letters represent the differences between 6 crab samples in conditions of same aroma species. Capital letters represent the differences between 8 aroma species in conditions of same crab samples.

的变异程度, 以方差贡献率来反映其变异信息完整度)。因此, 选用前 3 个主成分数据作为数据分析的有效成分, 可使中华绒螯蟹性腺香气成分数据从 8 维降至 3 维(表 3)。

从表 2、表 3 可以发现, 第一主成分贡献率占总变异信息的 47.04%, 主要反映酮类、醇类、呋喃类及含氮类的变异信息; 第二主成分贡献率占总变异信息的 27.61%, 主要反映了醛类和含硫类的变异信息; 第三主成分贡献率占总变异信息的 16.06%, 主要反映烃类的变异信息。8 类香气成分除芳香类外, 其余 7 类的差异信息在前三个主成分上均能得到较为充分的体现。载荷值本质上为各变量与主成分之间的相关系数, 由表 3 可知,

第一主成分与醇类和呋喃类呈高度正相关, 与酮类和含氮类呈高度负相关; 第二主成分与醛类和含硫类相关性较高; 烃类是第三主成分的特征贡献因子。

表 2 主成分的特征根及方差贡献率  
Tab. 2 Eigenvalues of principal components and their variance contributions

主成分 principal component	特征值 eigenvalue	贡献率/% contribution	累计贡献率/% cumulative contribution
1	3.7629	47.0361	47.0361
2	2.2091	27.6131	74.6493
3	1.2849	16.0615	90.7108
4	0.5081	6.3514	97.0621
5	0.2350	2.9379	100.0000

表 3 主成分的特征向量及载荷矩阵  
Tab. 3 Eigenvectors and loading matrix of principal components

香气成分 aroma species	第一主成分 PC <sub>1</sub>		第二主成分 PC <sub>2</sub>		第三主成分 PC <sub>3</sub>	
	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷
	eigenvector	loading	eigenvector	loading	eigenvector	loading
醛类( $X_1$ ) aldehydes( $X_1$ )	0.3034	0.5885	0.5007	0.7442	-0.2178	-0.2468
酮类( $X_2$ ) ketones( $X_2$ )	-0.3996	-0.7752	0.2774	0.4122	-0.0084	-0.0096
醇类( $X_3$ ) alcohols( $X_3$ )	0.3879	0.7525	0.2413	0.3586	0.2903	0.3290
芳香类( $X_4$ ) aromatics( $X_4$ )	0.3092	0.5997	0.3369	0.5007	0.4958	0.5620
呋喃类( $X_5$ ) furans( $X_5$ )	0.4963	0.9627	0.0395	0.0587	-0.1309	-0.1484
含硫类( $X_6$ ) S-containing( $X_6$ )	-0.2224	-0.4314	0.5522	0.8207	0.0588	0.0667
含氮类( $X_7$ ) N-containing( $X_7$ )	-0.4004	-0.7766	0.4162	0.6186	-0.1000	-0.1134
烃类( $X_8$ ) hydrocarbons( $X_8$ )	-0.2147	-0.4165	-0.1447	-0.2151	0.7693	0.8721

### 2.3.2 基于主成分得分建立香气品质评价模型

由表 2 可知, 前 3 个主成分已经解释了中华绒螯蟹性腺中 8 类香气成分的 90.71% 变异信息, 而表 3 也展示了此 8 类香气成分在前 3 个主成分上的特征向量, 因此, 可根据 1.4 中推导的公式:  $PC_i = U_i \times X_i^*$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ), 建立  $PC_1$ 、 $PC_2$ 、 $PC_3$  3 个主成分的线性回归方程:

$$PC_1 = 0.3034X_1 - 0.3996X_2 + 0.3879X_3 + 0.3092X_4 + 0.4963X_5 - 0.2224X_6 - 0.4004X_7 - 0.2147X_8 \quad (1)$$

$$PC_2 = 0.5007X_1 + 0.2774X_2 + 0.2413X_3 + 0.3369X_4 + 0.0395X_5 + 0.5522X_6 + 0.4162X_7 - 0.1447X_8 \quad (2)$$

$$PC_3 = -0.2178X_1 - 0.0084X_2 + 0.3290X_3 + 0.5620X_4 - 0.1484X_5 + 0.0667X_6 - 0.1134X_7 + 0.8721X_8 \quad (3)$$

式中,  $X_1, X_2, \dots, X_8$  对应的数据为 8 类香气成分浓度经 Z-Score 标准化后的数值。

将第一、第二、第三主成分的方差贡献率(表 2)作为权重系数  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , 建立中华绒螯蟹性腺香气成分的综合评价模型  $S = \alpha_1 \times PC_1 + \alpha_2 \times PC_2 + \alpha_3 \times PC_3$ , 计算综合评价指标的分值  $S$ (表 4)。由表 4 可见, 第一主成分中得分最高的为雌-1 级, 第二主成分中得分最高的为雄-1 级, 第三主成分中得分最高的为雄-特级。6 种蟹样性腺的主成分综合得分从高到底排列次序为: 雌-1 级 > 雌-特级 > 雄-特级 > 雄-1 级 > 雌-2 级 > 雄-2 级, 分析上述排列次序可发现: 相同等级下, 雌蟹性腺的主成分综合得分均高于雄蟹, 表明雌蟹性腺香气品质更佳。通过比较中华绒螯蟹 3 个等级的主成分综合得分可发现(以  $S'$  分值作为依据): 特级 > 1 级 > 2 级, 表明将性别因素统一考虑后, 等级越高香气品质

越佳。以上排序结果与人们日常经验较为相符, 表明主成分分析法可用于进行中华绒螯蟹性腺香气成分的品质评价研究。

### 2.3.3 基于主成分分析确定特征性香气成分

由图 2 可见, 评分最高的样品点均在第一象限(右上侧), 命名为“最高级”, 可认为此象限中的中华绒螯蟹样品具有最高的风味品质, 而呋喃类、醇类、芳香类、醛类是表征“高品质风味”的 4 类特征性香气成分(其中醇类与雌-1 级最相关, 呋喃类最对应于雌-特级)。评分次高的样品点在第二象限(左上侧), 命名为“次高级”, 酮类、含氮类、含硫类为此等级最为相关的 3 种特征香气成分(酮类最对应于雄-特级, 含氮类最对应于雄-1 级)。评分最低的样品在第三象限(左下侧), 命名为“最低级”, 烃类为此等级最为相关的特征香气成分(烃类与雄-2 级最为相关)。综合上述分析结果, 今后可对呋喃类、醇类、芳香类、醛类 4 类香气成分重点研究, 进一步探讨其与中华绒螯蟹性腺风味品质的相关性。

## 3 讨论

主成分分析原理是通过寻找一组变量的若干个线性组合, 来尽可能充分地解释这组变量的方差和协方差结构(即整体变异信息), 以达到数据简化目的, 可实现不同样本的定性分类<sup>[15]</sup>、定量建模等。Santos 等<sup>[16]</sup>通过使用带有 16 个半导体传感器的电子鼻并运用主成分分析方法鉴别不同种类的伊比利亚火腿。结果表明, 该方法可用于区

表 4 主成分综合得分表  
Tab. 4 Comprehensive scores of principal components

序号 No.	样品等级 sample grade	主成分 1 PC <sub>1</sub>	主成分 2 PC <sub>2</sub>	主成分 3 PC <sub>3</sub>	综合得分 S	排名 rank	等级 grade	综合得分 S'	排名 rank
1	雄-特级 ♂-special	-0.7439	0.2747	2.0339	0.0526	3	特级	1.2576	1
2	雌-特级 ♀-special	2.5466	0.4473	-0.7245	1.2050	2	special		
3	雄-1 级 ♂-first	-2.1416	2.0930	-1.0058	-0.5909	4	1 级	0.6410	2
4	雌-1 级 ♀-first	2.1364	0.5505	0.4674	1.2320	1	first		
5	雄-2 级 ♂-second	-1.6091	-1.2230	-0.0423	-1.1014	6	2 级	-1.8987	3
6	雌-2 级 ♀-second	-0.1885	-2.1425	-0.7288	-0.7973	5	second		

注:  $S$  表示 6 种蟹样性腺的主成分综合得分, 而  $S'$  为 3 个等级的综合得分( $S' = S_{\text{雄}} + S_{\text{雌}}$ )

Note:  $S$  represents comprehensive score of principal components of 6 crab samples, while  $S'$  represents comprehensive score of 3 grades of crab samples ( $S' = S_{\text{Male}} + S_{\text{Female}}$ ).

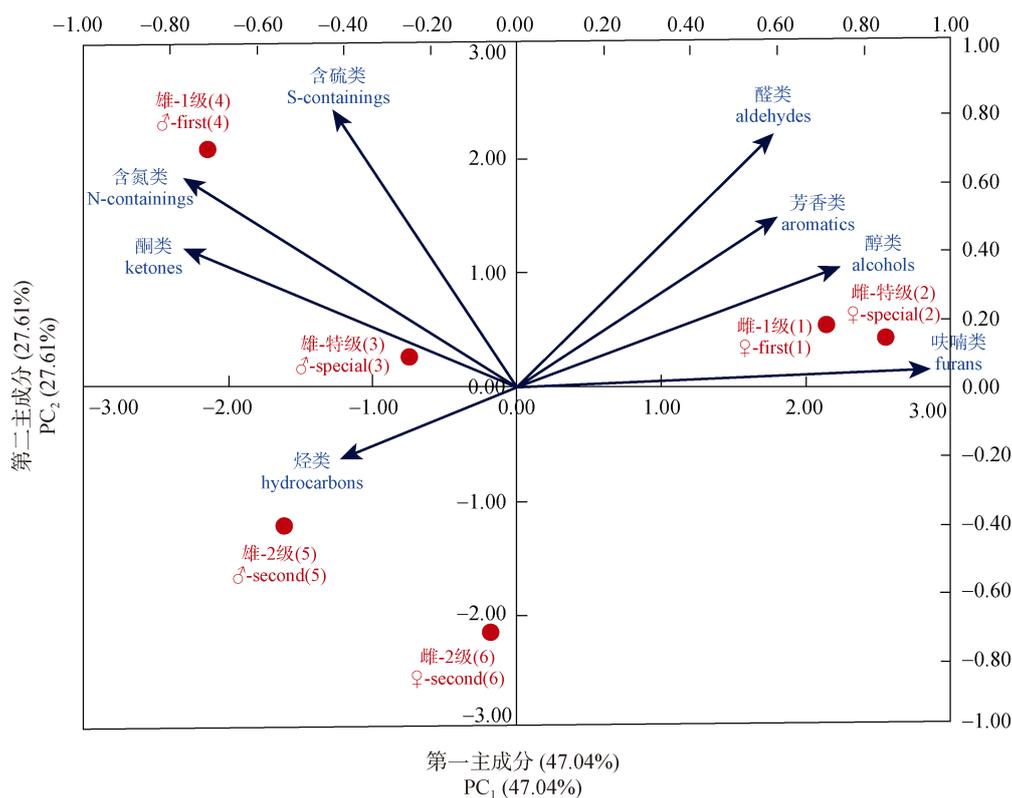


图 2 主成分载荷图

注: 图中“样品点”和“箭头”分别代表中华绒螯蟹性腺“总体香气”及“每类香气变量”在第一、第二主成分上的投影(“样品点”参照主要横纵坐标轴, 位于图内部, 量程为[-3,3], 括号内数字代表得分排名; “箭头”参照次级横纵坐标轴, 位于图外部, 量程为[-1,1]). “箭头”与原点距离代表其被第一、第二主成分解释的程度; “样品点”与“箭头”在空间中越接近, 则表示两者的相关程度越高(首先看是否处于同一象限, 其次看两者在同一象限中与坐标轴的夹角是否接近), 由此可判断不同蟹样的特征香气成分<sup>[13-14]</sup>.

Fig.2 Biplot of principal component analysis (PCA)

Notice: “Dot” and “Arrow” are the symbols representing the projection values of aroma data for “overall profile” and “every single variable” in the PC<sub>1</sub>-PC<sub>2</sub> plane. The values shown as “Dot” can refer to major axes which load inside of Fig.3 and possess the measurement-range from -3 to 3. Similarly, values shown as “Arrow” can refer to secondary axes which load outside of Fig.3 and possess the range from -1 to 1. Distance from Arrow-top to origin point indicates the contribution degree of variable. The relativity between “Dot” and “Arrow” can be evaluated by their approaching degree in the PC<sub>1</sub>-PC<sub>2</sub> plane. If a “Dot” and an “Arrow” are in the same quadrant and their angles between X and Y axes are almost the same, we could conclude that this variable (Arrow) is just the characteristic aroma species of the objective crab sample (Dot)<sup>[13-14]</sup>.

分采用不同饲喂时间和成熟时间猪肉制作而成的伊比利亚火腿。

但目前, 大多数统计软件往往直接将主成分分析结果以 PCA 图的形式展现, 并无给出各主成分的具体计算公式, 若研究者对主成分分析原理掌握不够透彻, 就无法根据方差贡献率和各主成分计算公式进一步求得主成分综合得分, 而此综合得分恰恰是主成分分析的精华所在, 如进行香气分析时, 可据此得分对不同样品的香气品质进行综合排序。闫忠心等<sup>[17]</sup>采用主成分分析法研究

了不同干制条件对红枣香气品质的影响, 发现红枣采收后经人工热风干制有利于香气品质的提高, 60 °C 热风干制的红枣样品的香气综合得分最高, 自然阴干法制得的红枣样品香气品质最差。

再者, 近几年来, 国内外学者运用主成分分析法研究“不同样本”间差异性的报道较多, 对造成此差异的根本内因——“变量”间的相互关系的研究报道较少, 对“不同样本”(宏观表象)和“变量”(微观成因)的相互关系的研究更是凤毛麟角。由于两者均是基于同样的原始数据矩阵,

故可推断它们之间必然存在某种特定的关联。以香气成分研究为例,阐明“样本”与“变量”间的关联性,就意味着能够从数据分析的角度,确定表征该“样本”风味特性的特征性香气成分,为广大研究者提供了一个全新的思路。顾赛麒等<sup>[18]</sup>采用主成分分析的方法对 4℃、20℃下不同贮藏天数冷却肉的挥发性气味进行了分析,将主成分分析结果与传统微生物检测结果联合分析后,可得到表征肉品“新鲜”或“腐败”的特征性挥发物。

此外,对于中华绒螯蟹食用品质与性别、等级的相关性方面,国内外尚无报道。GB/T19957-2005 中仅仅依据体重对蟹样等级进行分类,而中华绒螯蟹的等级与其食用品质可能并不完全相关,如上海市崇明县所产的中华绒螯蟹就以“小而鲜”而闻名。上海海洋大学王武教授在他的《品蟹经》中提出:好的大闸蟹要“腥”(指活蟹具一股浓烈的蟹腥味)、“鲜”(指肌肉中游离氨基酸丰富,特别是鲜味氨基酸多)、“甜”(指肌肉中甘氨酸、丙氨酸丰富,口感微甜)。此处的“腥”属于气味的范畴,而“鲜”、“甜”则属于滋味的范畴。国内某些专家学者就不同地域因素对中华绒螯蟹风味的影响进行过一定的研究。如朱清顺等<sup>[19]</sup>通过对江苏太湖、阳澄湖、漏湖、长荡湖、固城湖、洪泽湖、高宝湖、大纵湖八大养殖品牌大闸蟹测试分析发现:江苏八大品牌大闸蟹中固城湖大闸蟹可食部分的鲜味氨基酸含量高达 7.53%,阳澄湖大闸蟹鲜味氨基酸含量仅为 6.12%,表明各品牌大闸蟹的鲜味氨基酸含量存在差异。张娜等<sup>[20]</sup>采用 HS-SPME-GC-MS 技术研究了阳澄湖蟹、池塘蟹的挥发性化合物,将阳澄湖蟹和池塘蟹的足肉、体肉和蟹膏混合后,共鉴定出 45 种挥发性物质,对每部分单独检测时共鉴定得到 77 种。进一步分析得知,仅在池塘蟹足肉、体肉、蟹膏中检测到 2-戊基呋喃、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、1-戊烯-3-酮三种物质,其中 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪是藻类产生的土腥味化合物,而 1-戊烯-3-酮是已确认的出现在水体中的呈腥味物质之一。不同地域所产的中华绒螯蟹之所以其风味成分不同,推测原因可能是增养环境中水质、饵料、底泥、微生

物等因素存在差异。但除了环境因素外,个体因素(性别、规格等)的不同是否会对中华绒螯蟹的香气品质造成差异,其规律性如何等,则是本研究重点探讨的核心问题,具有一定的借鉴意义。

#### 4 结论

本实验采用主成分分析法比较了不同等级雌、雄中华绒螯蟹性腺香气成分间的差异,从包含醛类、酮类、醇类、芳香类、呋喃类、含硫类、含氮类和烃类 8 类自香气变量的原始数据中提取了 3 个主成分,使其累计方差贡献率达到 90%以上,样品变异信息反映充分。

通过主成分综合得分可判断不同等级雄性和雌性中华绒螯蟹性腺的香气品质:将性别因素统一考虑后,中华绒螯蟹等级越高,性腺香气品质越好;相同等级条件下,雌蟹性腺香气评分高于雄蟹;特级与 1 级的雌蟹性腺香气品质最高,其与呋喃类、醇类、芳香类、醛类四类成分最为相关;利用主成分分析法可建立不同蟹样性腺香气品质的评价模型,为今后研究中华绒螯蟹风味特性的改善提供理论参考。

#### 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, 2011.
- [2] Chen D W. Analysis of volatile compounds in Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. J Food Drug Anal, 2006, 14(3): 297-303.
- [3] Chen D W. Determination of odour-active compounds in the cooked meat of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) by solid phase microextraction, gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Food Drug Anal, 2010, 18(4): 290-296.
- [4] 于慧子, 陈舜胜. 中华绒螯蟹蟹肉和蟹黄中挥发性风味物质组成[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 267-271.
- [5] 金燕, 杨荣华, 周凌霄, 等. 蟹肉挥发性成分的研究[J]. 中国食品学报, 2011, 11(1): 233-238.
- [6] 陈舜胜, 蒋根栋. 中华绒螯蟹蟹肉挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2009, 30(20): 308-311.
- [7] Sarnoski P J, O'keefe S F, 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 Chem*, 2010, 122(3): 930–935.
- [8] Ahn J S, Cho W J, Jeong E J. Changes in volatile flavor compounds in red snow crab *Chionoecetes japonicus* cooker effluent during concentration[J]. *J Kor Fish Soc*, 2006, 39(6): 437–440.
- [9] Choi S H, Kim Y M, Hyun S K. Volatile flavor components in boiled snow crab (*Chionoecetes japonicus*) and its concentrated cooker effluent [J]. *J Food Sci Nutr*, 2001, 6(2): 87–90.
- [10] Anupam G, Kazufumi O, Toshiaki O. Identification and characterisation of headspace volatiles of fish *miso*, a Japanese fish meat based fermented paste, with special emphasis on effect of fish species and meat washing [J]. *Food Chem*, 2010, 120(2): 621–631.
- [11] Yu H Z, Chen S S. Identification of characteristic aroma-active compounds in steamed mangrove crab (*Scylla serrata*)[J]. *Food Res Intern*, 2010, 43(8): 2081–2086.
- [12] 袁志发, 周静芋. 多元统计分析[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [13] 靳国锋. 干腌培根加工过程中脂质氧化调控机制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- [14] 陈磊, 王金勇, 李学伟. 仪器测定的猪肉质构性状与感官性状的回归分析[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(6): 357–362.
- [15] Barbri N E, Llobet E, Bari N E, et al. Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as an alternative technique for the spoilage classification of red meat[J]. *Sensors*, 2008, 8(1): 142–156.
- [16] Santos J P, Garcia M, Aleixandre M, et al. Electronic nose for the identification of pig feeding and ripening time in Iberian hams [J]. *Meat Sci*, 2004, 66, 727–732.
- [17] 闫忠心, 鲁周民, 周坤, 等. 干制条件对红枣香气品质的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(1): 389–392.
- [18] 顾赛麒, 王锡昌, 刘源, 等. 不同新鲜度冷却猪肉中挥发物的变化[J]. *江苏农业学报*, 2011, 27(1): 169–176.
- [19] 朱清顺, 柏如发. 养殖中华绒螯蟹风味品质比较研究[J]. *中国农学通报*, 2008, 24(3): 463–468.
- [20] 张娜. 中华绒螯蟹风味物质的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.

## Evaluation of aroma-quality Chinese mitten-handed crab (*Eriocheir sinensis*) gonad

GU Saiqi, WANG Xichang, TAO Ningping, ZHANG Jingjing, WU Na

College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China

**Abstract:** HS-SPME-GC-MS technology was applied to identify the aroma compounds from the gonad of special, first and second grades of both male and female Chinese mitten-handed crabs cultured in Yangcheng Lake. Fifty-eight volatiles, which can be divided into eight classes, were identified from six kinds of crab samples and further quantitated based on internal standard analysis. The concentrations of eight classes of volatiles were standardized first and then principal component analysis (PCA) analyzed the standard data. Comprehensive scores (also called S-scores), which were calculated from each principal component value and its variance contribution, were used to evaluate the aroma-quality of gonad. The results showed that special and first grades of female crabs had the highest aroma-quality among the six crab samples. Meanwhile, furans, ketones, aromatics, and aldehydes were identified as the four characteristic aroma species that related and contributed a lot to “better quality of aroma”. With a unified consideration of gender factor, we conclude that higher grades of crabs result in better quality of aroma. However, female crabs always acquired higher S-scores than males of the same grade. We have demonstrated that PCA can be used to successfully establish a model for evaluating aroma-quality of crab gonad. Our work offers some theoretical references for future efforts in flavor property improvement.

**Key words:** *Eriocheir sinensis*; aroma compound; principal component analysis; quality evaluation; gonad

**Corresponding author:** WANG Xichang. E-mail: xcwang@shou.edu.cn