不同加热温度对罗氏沼虾肉挥发性成分的影响

段秀霞， 施文正*， 汪之和

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

摘要：采用电子鼻技术及固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术，分析不同加热温度条件下罗氏沼虾虾肉的挥发性气味成分。结果表明：电子鼻可以明显区分不同温度处理的虾肉，挥发性成分较接近的为 65 ℃和 80 ℃处理组。利用 SPME-GC-MS 技术，35、50、65、80、95 ℃下罗氏沼虾虾肉中分别确定出 27、38、44、47、56 种挥发性成分。随着温度的升高，罗氏沼虾中烷烃类挥发性物质相对含量明显升高、醇类挥发性物质相对质量分数先有所增加后减少、羰基类化合物以及芳香族化合物种类相对增多；95 ℃时的风味代表熟虾风味。

关键词：罗氏沼虾；温度；电子鼻；气相色谱-质谱联用（GC-MS）；挥发性成分

中图分类号：TS 254.4　**文章编号**：1673-1689(2019)05-0094-09　**DOI**：10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.05.014

Effects of Heating Temperature on the Volatile Compounds of Freshwater Prawn (*Macrobrachium rosenbergii*)

DUAN Xiuxia, *SHI Wenzheng**, *WANG Zhihe*

(College of Food Science and Technology / Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: To investigate the effects of heating temperature on the volatile compounds of giant river prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) by using electronic nose and headspace solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). E-nose can clearly distinguish shrimp treated at different temperatures. And the volatile components were similar detected in treatment groups stored at 65 and 80 ℃. According to GC-MS analysis, 27、38、44、47 and 56 volatile compounds were detected in shrimp meat at 35, 50, 65, 80 and 95 ℃ respectively. With increased temperature, the contents of alkanes in volatile compounds were increased significantly, whereas the contents of alcohols increased and then decreased, and the types of carbonyl and aromatic compounds increased relatively. The flavor of shrimp at 95 ℃ represents the cooked shrimp flavor.

Keywords: *Macrobrachium rosenbergii*, temperature, electronic nose, gas chromatography-mass spectrometry, volatile compounds

收稿日期：2016-11-15

基金项目：国家“十二五”科技支撑计划项目(2015BAD17B01)；上海市虾类现代农业产业技术体系建设项目(2014 -5)；上海市高校知识服务平台项目(ZF1206)；上海市科委工程中心能力提升项目(16DZ2280300)。

* **通信作者**：施文正(1975—)，男，博士，教授，硕士研究生导师，主要从事水产品加工与风味研究。E-mail：wzshi@shou.edu.cn

引用本文：段秀霞，施文正，汪之和. 不同加热温度对罗氏沼虾肉挥发性成分的影响[J]. 食品与生物技术学报，2019，38(05)：94-102.

罗氏沼虾(*Macrobrachium rosenbergii*)俗称大头虾,是一种大型淡水虾。它生长迅速且周期短、肉质鲜美且营养,由于成熟沼虾头胸甲内布满了生殖腺,因此具有一般淡水虾风味之外的类似于蟹黄的鲜美之味,素有淡水虾王之称。我国罗氏沼虾养殖产量已连续多年居世界第一[1-2]。

目前,国内外对罗氏沼虾的研究较多,但多集中在水产养殖[3]、性别与胚胎发育[4-5]、水环境监控[6-7]及抗病免疫[8-9]等其他方面的研究。例如,豆科植物提取物[10-11]、多糖[12]、膳食叶酸[13]等对罗氏沼虾作用的相关研究。但是,加热罗氏沼虾挥发性成分的研究几乎没有,且人们通常选择加热熟制作为虾的主要食用方式,加热熟制过程中温度较高,其酶活下降,蛋白质和脂肪等大分子会分解,这样会对虾肉风味产生很大影响。电子鼻作为一种新型仿生嗅觉检测技术,利用气体传感器阵列的响应图案来识别气味的电子系统,具备客观准确、快速无损、重复性好等优点,并且能识别简单和复杂的气味,可得到与人的感官品评相一致的结果[14-15]。气味识别技术可应用到水产品鲜度评价,也可以为水产品气味和品质鉴定提供一定的参考依据[16]。固相微萃取法(SPME)建立在待测物在固定相和水相之间达成的平衡分配基础上[17],是一种无溶剂萃取技术,是一种有效,节省成本,易于自动化测定,可实现高样品通量[18]。目前,科研领域研究水产品及水产食品的挥发性物质的主要方法是固相顶空微萃取-气相色谱-质谱联用法(headspace solid phase micro-extraction gas chromatography-mass spectrometry,HS-SPME-GC-MS)[19-23]。郭美娟等[24]采用 HS-SPME-GC-MS 技术研究南美白对虾腐败过程中挥发性成分的变化,以此研究评价虾的新鲜度。Wenjian Yang 等[25]使用电子鼻技术和 HS-SPME-GC-MS 技术研究金针菇在热风干燥过程中综合风味特征和挥发性成分的动态变化。作者通过控制固相顶空微萃取的温度,得到不同温度下罗氏沼虾虾肉的挥发性物质,然后对挥发性物质采用气相色谱-质谱联用仪进行分离及定性定量分析,结合电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术来分析不同温度下罗氏沼虾虾肉的挥发性风味物质,研究不同温度对罗氏沼虾挥发性气味物质的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

罗氏沼虾:购于上海市浦东新区古棕路农贸市场;AUW320 电子分析天平:梅特勒-托利多仪器有限公司产品;FJ-200 高速分散均质机:上海标本模型厂产品;FOX-4000 气味指纹分析仪:法国 Alpha MOS 公司产品;7890A-5975C GC-MS 联用仪:美国 Agilent 公司产品;SPME 手动进样手柄、聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane,PDMS)固相微萃取头(涂层厚度 65 μm):美国 Supelco 公司产品。

1.2 方法

1.2.1 样品前处理 取鲜活罗氏沼虾,用冰水冷休克,去头、壳、虾线,得到虾仁,进行单体速冻,-20 ℃冻藏备用。

1.2.2 电子鼻分析 分别准确称取经剁碎的罗氏沼虾虾肉 1.0 g,加入 0.18 g/mL NaCl 溶液 1 mL,匀浆后于自动进样瓶中(规格:10 mL)。电子鼻条件:载气:干燥洁净空气;流量:150 mL/min;顶空温度分别为 35、50、65、80、95 ℃,顶空时间:10 min,搅动速率:500 r/min;进样总体积:2.5 mL,注射速率:2.5 mL/s;获取时间:2 min,延滞时间:10 min。

1.2.3 挥发性成分测定

1)SPME 条件 分别准确称取经剁碎的罗氏沼虾虾肉 1.0 g,加入 0.18 g/mL NaCl 溶液 1 mL,匀浆后于 20 mL 萃取瓶中。采用 65 μm PDMS 萃取头,萃取温度分别为 35、50、65、80、95 ℃,萃取 40 min,磁力搅拌选用中速。萃取时间 45 min。

2)GC 条件 DB-5MS 弹性毛细管柱(60m×0.32 mm,1 μm);升温程序:柱初温 50 ℃,保持 1 min,以 10 ℃/min 速度升温至 100 ℃,再以 5 ℃/min 速度升温至 200 ℃,最后以 8 ℃/min 速度升温至 250 ℃,保持时间 5 min。载气(He)流量 1.0 mL/min。解吸温度 250 ℃,解吸时间 5 min,不分流模式。

3)MS 条件 传输线温度 280 ℃;离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;电子能量 70 eV;质量扫描范围 m/z 35~350。

1.3 数据处理

电子鼻数据运用主成分分析法,获得 PCA 图;GC-MS 数据采用 Xcalibur 软件进行处理,挥发性成分通过 NIST 2008 和 Wiley 9 质谱数据库进行比对定性分析,并根据保留指数与相关文献进行比对[26-27];

采用 SPSS 21.0 软件处理不同温度间 GC-MS 数据，进行方差分析[28]。

2 材料与方法

2.1 电子鼻结果与分析

从图 1 可以看出，传感器 P10/1 和 P40/1 的响应值相对较大，达到了 0.6 以上，符合电子鼻响应值的要求。18 根电子鼻金属氧化物传感器对同一温度处理的样品的响应值有所差异，随着加热温度的增加每根传感器的响应值也呈增加的趋势，且各组处理均呈现比较好的重复性。其中，除了 LY2/G、LY2/AA、LY2/GH、LY2/gCTL、LY2/gCT 这 5 根传感器的响应值为负值，其余均为正值，但其绝对值都随温度升高而增加。说明了不同温度下虾肉的挥发性成分存在差异，电子鼻能够很好的区分。另外，传感器 P10/1 敏感物质类型：非极性化合物、碳氢化合物、氨和氯；传感器 P40/1 敏感物质类型：氯和氟。此现象说明罗氏沼虾虾肉中这些物质的含量较高，可能受到环境的污染。

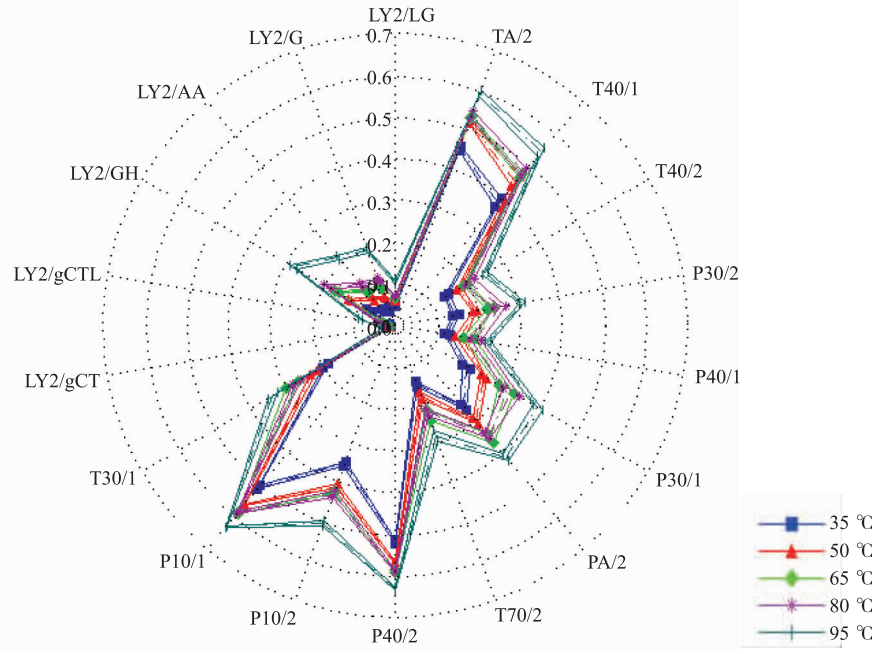


图 1　不同加热温度条件下罗氏沼虾虾肉挥发性气味雷达图

Fig. 1　Sensor response of E-nose to *Macrobrachium rosenbergii* meat at different temperatures

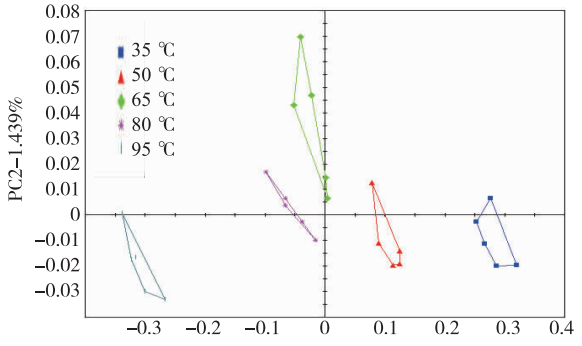


图 2　不同加热温度条件下罗氏沼虾虾肉挥发性气味 PCA 图

Fig. 2　PCA analysis of volatile flavor compounds of Macrobrachium rosenbergii meat at different temperatures

主成分分析（Principal Component Analysis，PCA）是一种可用于简化及优化处理大量数据，且快速可视化识别模式或者关系的多元的统计分析方法[26]。图 2 为以二维散点图显示出来的各组样品的挥发性成分的 PCA 图。其中 PC1 贡献率为 96.012%，PC2 贡献率为 1.439%，两者之和为 97.451%，说明主成分很好的反映原来多指标的信息。由图可以看出，这 5 组样品所在的区域没有互相重叠，其中 35 ℃与 50 ℃处理的样品位于 PC2 轴右侧，65、80、95 ℃温度处理的样品位于 PC2 轴左侧，并且处理样品随温度升高从右往左依次排列；35 ℃代表生虾肉，在 PCA 图中与其他组距离远，有明显的差异；95 ℃代表熟虾肉，在 PCA 图中与其他

4 组距离较远，有非常明显的差异。图中 35 ℃和 95 ℃的距离最远，说明其挥发性气味差异最大；而 65 ℃与 80 ℃的距离较近，说明其挥发性气味相似。一般说来，不同加热温度会影响风味物质使氨基酸、核苷酸等小分子风味物质有所丢失[29]。由此推出，不同温度处理后的罗氏沼虾挥发性气味存在较大差异。

2.2 HS-SPME-GC-MS 结果分析

表 1 为不同温度处理后的虾肉经 HS-SPME-GC-MS 处理的结果与分析[30]。在 35、50、65、80、95 ℃不同温度条件下罗氏沼虾的挥发性成分分别有 27、38、44、47、56 种，随着温度的升高，烷烃类挥发性成分的相对含量显著升高，大部分醇类挥发性成分的相对含量明显降低，部分醛类挥发性成分的相对含量少许增加，但是烯烃类、醇醛酮类挥发性成分总的百分含量较少，这与杨阳等[31]研究南美白对虾结果相似。烷烃类物质赋予虾肉清甜香的风味；醛类物质中的壬醛和癸醛赋予虾青草和脂肪味；酮类物质使虾肉具有甜的花香和果香味，可能是由脂肪氧化或者某些氨基酸分解而得，其中，6,10,14-三甲基-2-十五烷酮（又名植酮），是维生素 E 醋酸酯的中间体，可作为医药中间体。实验中检测出的酯类、酸类及一些芳香族化合物总的相对含量高达 50%以上，酯类化合物通常是通过脂肪代谢生成的羧酸和醇的酯化作用产生的，对虾肉风味贡献加大[29]。

经 SPSS 处理最小显著差数法（LSD 法）方差分析结果可知，大部分重要挥发性物质的差异是显著的（$p<0.05$），进一步说明温度对罗氏沼虾的挥发性成分有较大影响；65 ℃和 80 ℃罗氏沼虾中检测到的大部分主要挥发性成分差异是不显著的，说明两者的差别微小，结果跟电子鼻结果相吻合；95 ℃时的风味代表熟虾风味。

表 1　不同温度对罗氏沼虾虾肉挥发性成分的影响

Table 1　Volatile compounds of *Macrobrachium rosenbergii* meat at different temperatures (SD, n=3)

类别	化合物名称	保留时间/min	相对质量分数/%				
			35 ℃	50 ℃	65 ℃	80 ℃	95 ℃
烷烃类	十二烷	16.90	0.18±0.08^{c}	0.91±0.00^{a}	0.53±0.08^{b}	0.29±0.10^{c}	0.24+0.05^{c}
	4-甲基-十二烷	18.14	0.18±0.01^{b}	0.13±0.02^{b}	0.54±0.28^{a}	0.10±0.02^{b}	0.14±0.01^{b}
	十三烷	21.31	ND	1.26±0.11^{a}	1.40±0.16^{a}	0.88±0.23^{b}	0.91+0.31^{b}
	5-甲基-十三烷	22.78	ND	ND	0.67±0.05^{a}	0.37±0.13^{b}	0.51+0.12^{a}
	十四烷	24.13	1.22±0.13^{c}	3.41±0.33^{a}	3.86±0.22^{a}	2.68±0.42^{b}	0.92±0.37^{c}
	2,6,10-三甲基-十二烷	25.75	0.32±0.08^{b}	0.75±0.18^{a}	ND	ND	ND
	4-甲基-十四烷	26.07	ND	ND	0.72±0.18^{a}	0.75±0.21^{a}	ND
	十五烷	26.72	2.82±0.45^{a}	1.70±0.26^{b}	1.47±0.10^{b}	1.82±0.11^{b}	0.91±0.31^{c}
	3-甲基-十五烷	27.85	ND	ND	0.79±0.05	ND	ND
	十六烷	29.19	ND	6.56±1.01^{a}	3.27±0.43^{b}	4.01±0.64^{b}	3.04±0.74^{b}
	2,6,10-三甲基-十四烷	31.65	0.30±0.28^{b}	0.29±0.01^{b}	0.42±0.29^{ab}	0.67±0.05^{a}	0.26±0.01^{b}
	十七烷	30.64	ND	ND	ND	1.86±0.17^{a}	2.12±1.48^{a}
	十八烷	32.27	ND	1.82±0.48^{b}	4.89±0.66^{a}	1.86±0.52^{b}	4.62±2.47^{a}
	6-甲基-十八烷	32.34	ND	ND	0.14±0.05^{a}	0.13±0.10^{a}	0.10±0.00^{a}
	十九烷	32.74	ND	0.53±0.32	ND	ND	ND
	2,6,10,14-四甲基-十六烷	33.07	5.84±1.63^{ab}	4.96±0.36^{b}	8.55±0.08^{a}	3.97±0.56^{b}	6.39±2.89^{ab}
	二十烷	33.72	ND	ND	ND	ND	3.47±0.81
	二十一烷	35.40	ND	ND	ND	ND	2.56±0.79
	二十三烷	35.55	ND	ND	ND	ND	3.07±0.41
	二十四烷	36.23	ND	ND	ND	ND	1.65±0.15
	二十七烷	37.44	0.59±0.17^{a}	1.54±1.21^{a}	0.86±0.60^{a}	1.45±0.51^{a}	2.83±2.86^{a}
	苷菊环烃	38.96	ND	ND	0.72±0.08^{b}	0.88±0.15^{b}	1.02+0.48^{a}
	小计		11.40	23.80	28.81	21.73	33.85

续表 1

类别	化合物名称	保留时间/min	相对质量分数/%				
			35 ℃	50 ℃	65 ℃	80 ℃	95 ℃
烯烃类	雪松烯	17.09	0.87±0.27^{a}	1.06±0.17^{a}	ND	ND	ND
	1-十六碳烯	17.86	ND	0.85±0.11	ND	ND	ND
	(Z)-7-十六碳烯	19.50	ND	ND	ND	ND	0.03±0.01
	8-丙氧基-雪松烯	21.53	ND	ND	2.63±0.23^{a}	2.11±0.88^{a}	1.21±0.39^{b}
	Z,Z,Z-4,6,9-十一碳烯	23.36	ND	ND	ND	ND	0.61±0.00
	1-二十碳烯	25.79	ND	ND	ND	ND	0.27±0.24
	17-三十五烯	30.96	ND	4.50±1.12^{a}	1.16±0.26^{b}	0.40±0.06^{bc}	ND
	小计		0.87	6.40	3.79	2.50	2.12
醇类	2-乙基-1-己醇	11.98	ND	ND	ND	ND	0.38±0.03
	3,3,5-三甲基-环己醇	14.49	ND	ND	0.07±0.01	ND	ND
	1-(2-硝基丙烷)-环己醇	14.63	ND	ND	ND	7.44±2.34	ND
	2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-环己醇	16.93	ND	ND	ND	0.26±0.01^{a}	0.09±0.07^{b}
	4-甲基-1-辛烯-3-醇	17.08	ND	ND	ND	0.42±0.02	ND
	1-癸醇	18.55	ND	ND	0.55±0.05	ND	ND
	雪松醇	22.48	1.71±0.92^{b}	2.59±0.76^{b}	5.44±0.62^{a}	ND	ND
	3,7,11-三甲基-十二醇	23.23	ND	0.56±0.14^{a}	0.21±0.05^{c}	0.11±0.07^{cd}	0.35±0.04^{b}
	1-十六醇	24.16	ND	ND	ND	0.01±0.01^{b}	0.04±0.01^{a}
	2-己基-1-癸醇	24.39	0.33±0.06	ND	ND	ND	ND
	镰叶芹醇	24.97	ND	0.54±0.20^{b}	0.92±0.02^{a}	ND	ND
	环十七醇	25.15	0.57±0.09^{ab}	1.02±0.48^{a}	0.59±0.51^{ab}	ND	ND
	2-甲基-1-十六醇	26.53	ND	0.56±0.10^{b}	0.39±0.08c	0.72±0.05^{a}	0.80±0.04^{a}
	1-十九醇	27.07	0.15±0.04^{b}	0.16±0.03^{b}	ND	0.17±0.03^{b}	0.32±0.15^{a}
	1-二十二烷醇	29.63	ND	ND	0.18±0.05^{b}	0.47±0.10^{b}	3.31±3.40^{a}
	17-三十五烷醇	32.51	ND	ND	0.17±0.15^{b}	0.27±0.27^{ab}	0.69±0.44^{a}
	小计		2.76	5.42	8.53	9.87	5.99
醛类	壬醛	11.99	4.29±2.13^{a}	1.41±0.59^{b}	0.79±0.01^{b}	0.55±0.06^{b}	0.76±0.32^{b}
	癸醛	13.52	1.81±0.89^{a}	0.76±0.27^{b}	0.45±0.04^{b}	0.44±0.19^{b}	0.87±0.45^{b}
	十一醛	14.40	0.37±0.06^{a}	ND	ND	0.25±0.09^{a}	0.25±0.12^{a}
	3-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-基)-2-丙烯醛	15.43	ND	ND	ND	ND	0.46±0.02
	十四醛	18.35	ND	ND	ND	ND	0.32±0.27
	5-十四碳烯醛	19.21	0.1±0.02^{b}	ND	ND	ND	2.76±0.84^{a}
	(Z)-7-十六碳烯醛	22.09	ND	ND	ND	ND	0.02±0.02
	十八醛	29.42	ND	ND	ND	ND	2.08±0.56
	10-十八碳烯醛	29.08	ND	ND	ND	ND	0.30±0.25
	小计		6.57	2.17	1.28	1.25	7.79
酮类	3-十二烷基 -2,5-呋喃二酮	27.73	ND	1.38±0.35^{a}	ND	0.60±0.14^{b}	ND
	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	28.95	ND	1.21±0.41^{b}	ND	2.36±0.25^{a}	ND
	小计		ND	2.59	ND	2.96	ND

续表 1

类别	化合物名称	保留时间/min	相对质量分数/%				
			35 ℃	50 ℃	65 ℃	80 ℃	95 ℃
芳香族化合物及其它化合物	蝶呤-6-羧酸	7.77	ND	ND	ND	ND	0.08±0.01
	甲氧基苯基-肟	9.61	4.86±5.33^{a}	0.18±0.050^{b}	0.64±0.50^{b}	0.11±0.03^{b}	0.11±0.06^{b}
	萘	16.35	5.68±1.15^{a}	1.61±0.06^{b}	1.55±0.60^{b}	0.32±0.08^{c}	0.56±0.13^{bc}
	2-甲基萘	17.43	ND	ND	2.15±0.79	ND	ND
	1-甲基萘	18.01	ND	ND	0.25±0.03	ND	ND
	1-亚乙基-1H-茚	20.61	2.80±1.93^{a}	0.94±0.10^{b}	ND	ND	ND
	3-甲基-2-丙烯基-苯甲酸	22.38	ND	ND	10.38±12.99	ND	ND
	3-羟基-十二烷酸	27.25	ND	ND	0.39±0.07^{a}	0.19+0.04^{b}	0.36±0.17^{a}
	磷酸三丁酯	23.50	3.11±1.03^{b}	19.86±6.12^{a}	21.13±1.43^{b}	22.34±6.00^{b}	29.99±18.63^{a}
	4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯酚	24.97	ND	ND	0.86±0.14^{b}	1.96±0.42^{a}	1.56+0.16^{a}
	十四烷酸	25.18	ND	ND	ND	ND	0.81±0.18
	2-羟基-十四烷酸	25.47	ND	ND	ND	1.00±0.01	ND
	2,5-二叔丁基-1,4-苯醌	25.87	0.56±0.12^{b}	5.25±0.04^{a}	ND	ND	ND
	4,6-二叔丁基甲酚	26.03	1.69±0.16^{c}	4.09±0.35^{a}	2.86+0.14^{b}	1.52+0.29^{c}	0.89±0.96^{d}
	二丁基羟基甲苯	26.72	8.36±4.28^{a}	5.19±0.04^{ab}	1.22±0.10^{b}	5.89±3.96^{ab}	0.96±0.23^{b}
	异戊酸异丙酯	27.07	ND	ND	0.56±0.07	ND	ND
	异戊酸香叶酯	27.42	1.05±0.19^{a}	0.79±0.06^{b}	ND	ND	ND
	Z-8-甲基-9-十四碳烯酸	27.62	ND	0.29±0.24^{b}	1.42±0.24^{a}	0.17±0.04b	ND
	邻苯二甲酸二丁酯	28.71	ND	5.68±0.63^{a}	1.61±0.20b	2.70±1.59^{b}	ND
	1,2-苯二甲酸,双(2-甲基丙基)酯	28.89	ND	ND	7.76±1.77^{a}	2.85+1.31^{b}	7.09±0.63^{a}
	14-甲基-甲酯-十五烷酸	29.27	ND	ND	ND	0.81±0.20^{b}	2.77±1.24^{a}
	肉豆蔻酸异丙酯	30.09	0.40±0.03^{b}	1.34±0.06^{b}	1.56±0.73b	1.27±0.53^{b}	5.65±2.74^{a}
	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸	32.69	ND	ND	ND	ND	0.21±0.01
	油酸	33.32	ND	ND	ND	ND	0.45±0.23
	棕榈酸异丙酯	33.71	ND	6.91±1.48	ND	ND	ND
	邻苯二甲酸丙辛二酯	34.08	ND	ND	3.11±0.51	ND	ND
	(Z)-9-十八碳烯酸,苯甲酯	35.74	0.19±0.02^{b}	0.47±0.14^{a}	0.14±0.02^{b}	0.14±0.08^{b}	0.13±0.01^{b}
	异柠檬酸乙酯	36.53	ND	ND	ND	0.52±0.29^{bc}	1.35±1.07^{a}
	油酸,3-(十八烷氧基)丙酯	37.88	ND	ND	ND	0.08±0.04^{b}	0.40±0.22^{a}
	小计		64.70	52.61	57.59	61.69	51.81

注：每组样品 3 个平行；每一行平均数中凡有一个相同字母为差异不显著(P>0.05)，无相同字母为差异显著(P<0.05)；ND：未检出

罗氏沼虾虾肉中烷烃类挥发性物质的种类及其相对含量都随着温度的升高有增加的趋势 95 ℃高温条件下增加了碳二十及其以上的烷烃，如：二十烷、二十一烷、二十二烷等。

根据 GC-MS 结果，罗氏沼虾中还检测出很多醇类物质，如雪松醇、2-乙基-1-己醇、4-甲基-1-辛烯-3-醇和镰叶芹醇等。其中雪松醇是一种倍半萜醇，具有甘甜木香和膏香香气，气势浓而温和，留香持久；镰叶芹醇是一类特别的黄酮物质，能有效帮助身体吸收更多抗癌物质，所以说经常吃虾具有很好的保健功效；这两种醇对罗氏沼虾风味中的作用还有待通过 GC-O 等方法确认。一般认为，醇类化合物由脂肪酸二级氢过氧化物的分解、脂质氧化酶对脂肪酸的分解和脂肪的氧化分解生成，或由羰基

化合物还原生成醇[32]。此处检测到的是4-甲基-1-辛烯-3-醇而不是1-辛烯-3-醇，应该同样对罗氏沼虾的风味有着一定的贡献。随着温度的升高，醇类挥发性物质总体的相对含量先上升再下降，醇类的种类也有所增加。这可能是由于温度升高使部分蛋白质或脂肪等降解成小分子醇类物质。

与烷烃类和醇类挥发性物质相比，醛类挥发性化合物有气味加和作用[33]，极微量存在时也可对虾肉的总体气味有较大的影响。醛类具有青香、果香、坚果香、奶酪香和甜香[31]，且阈值较低，对罗氏沼虾的风味影响较大。由表1可得，罗氏沼虾中羰基类挥发性物质的相对质量分数较低，其中检测到小分子物质壬醛和癸醛等，有似绿色植物般的青香[34]。随着温度升高，慢慢开始出现烯醛类化合物，95 ℃时出现一些碳原子数大于10的醛类，如：十四醛、5-十四碳烯醛、(Z)-7-十六碳烯醛、十八醛和10-十八碳烯醛等。苯甲醛是一种芳香醛，具有令人愉快的香味[29]，不过在罗氏沼虾中未检测到该物质。推测可能是由于高温时多不饱和脂肪酸的受热容易氧化分解产生大量的不同种类的小分子醛类物质[35]。在50 ℃和80 ℃温度条件下，检测到的酮类物质相对质量分数分别为2.59%和2.96%，其他加热温度条件下未检测到酮类物质，此原因尚不明确，有待进一步证实。对于肉类物质而言，高温会使肉质发生脂肪氧化和蛋白质水解等变化，而脂肪氧化是形成醛、酮、醇类等挥发性成分的主要途径之一[29]。

罗氏沼虾中还检测出了少量烯烃类和大量芳香族及其他类化合物，在35、50、65、80、95 ℃温度条件下，烯烃类相对质量分数分别为0.87%、6.4%、3.79%、2.50%、2.12%，芳香族及其他化合物质量分数所占比例分别为64.70%、52.61%、54.38%、61.69%、51.81%。芳香族类阈值较高，低浓度时对风味贡献较小，但从罗氏沼虾中检测到的相对质量分数较高，因此对其风味起到一定的贡献。实验中检测到磷酸三丁酯和肉豆蔻酸异丙酯的相对质量分数都随着温度的升高显著增加，两者相对质量分数所占比例分别为：3.11%、19.86%、21.13%、28.34%、29.99%和0.40%、1.34%、1.56%、1.27%、5.65%。磷酸三丁酯可用作溶剂，还常作为增塑剂，稀有金属的萃取剂等。肉豆蔻酸异丙脂对皮肤有极好的渗透、软化滋润等作用，可用作化妆品的乳化剂和润湿剂。还检测到虾肉中含有甲氧基苯基-肟、萘、1-甲基-萘和1-亚乙基-1H-茚等污染物，说明罗氏沼虾受到环境污染，此处和电子鼻的检测结果也是相似的。不同加热温度条件下的相对含量所占百分比分别为：49.34%、2.73%、4.59%、0.43%、0.67%，它们随着加热温度的增加其相对含量逐渐减少，且差异极显著，但是结合不同温度下挥发成分有效峰面积的变化，这些污染物挥发的绝对含量在65 ℃温度条件下最高，35 ℃次之，其它3个温度差异不大，说明与其他挥发性成分相比，这些污染物含量受温度变化影响较小。

2.3 温度对罗氏沼虾挥发性成分有效峰面积的影响

由图3可知，罗氏沼虾挥发性成分的有效峰面积随温度的升高呈现先逐渐增加后减少的变化，其中65 ℃和95 ℃的有效峰面积值比较接近，在80 ℃时有效峰面积达到最大值，可能是由于虽然温度的升高使虾肉整体挥发性物质有所增加，但是萃取头受高温影响吸附的挥发性成分却有所减少，因此当温度升高到一定值时，采用HS-SPME-GC-MS检测到的挥发性化合物的有效峰面积先达到最大值，再下降至一定范围内[36]。这与电子鼻实验检测结果相一致，因此HS-SPME-GC-MS技术所检测的结果在一定程度上反映了不同温度下罗氏沼虾虾肉的挥发性成分。

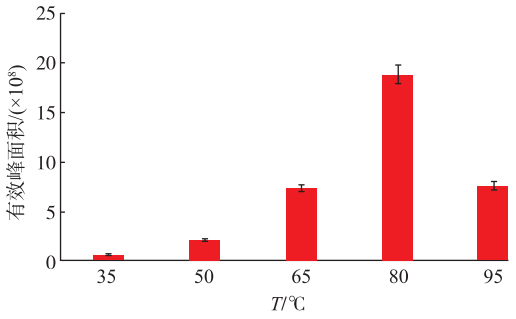


图3 温度对罗氏沼虾挥发性成分有效峰面积的影响

Fig. 3 Total areas of volatile components of *Macrobrachium rosenbergii* at different temperatures

3 结 语

电子鼻可以明显区分不同温度下罗氏沼虾肉的挥发性成分，挥发性成分总量随温度升高而增大，65 ℃与80 ℃时挥发性风味最接近，但是65 ℃

和 95 ℃时挥发性成分的有效峰面积是相近的,在 80 ℃时达到最大值。经过 HS-SPME-GC-MS 处理,罗氏沼虾虾肉在 35、50、65、80、95 ℃温度下分别确定出了 27、38、44、47、56 种物质,且挥发性物质随温度升高也增多,这与电子鼻结果是吻合的。35 ℃时罗氏沼虾虾肉可视为生虾肉,检测到的挥发性成分主要表现出生虾肉风味。新鲜风味的醇醛类占大多数,代表罗氏沼虾的新鲜程度的化合物如壬醛、癸醛、2-己基-1-癸醇等占有很大一部分比例。65、80 ℃时表示生虾向熟虾的转变,95 ℃时罗氏沼虾已熟制,其烷烃类挥发性物质的相对含量与种类都呈显著性增加;醇类化合物相对含量先有所增加后减少;其中一些长碳链饱和醛类物质相对含量明显增加,如十一醛、十四醛和十八醛等。

参考文献:

[1] 农业部渔业局. 中国渔业统计年鉴. 2016[M]. 北京:中国农业出版社,2016.

[2] YANG Guoliang,CHEN Xuefeng,WANG Junyi,et al. Social and economical factors of sustained growth of *Macrobrachium rosenbergii* industry in Mainland China[J]. **Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science)**,2011,30(5):450-457.(in Chinese)

[3] GHOSH A K,BIR J,AZAD M A K,et al. Impact of commercial probiotics application on growth and production of giant fresh water prawn (*Macrobrachium rosenbergii*,De Man,1879)[J]. **Aquaculture Reports**,2016,4:112-117.

[4] 俞炎琴. 罗氏沼虾中性别发育相关基因 Sxl 和 Dmrt 基因的分子特征和功能研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.

[5] XU Cihao,XIAO Ruiyuan,MU Liangliang,et al. Observation on development of *Macrobrachium rosenbergii* embryos and influence of temperature on embryonic development[J]. **Journal of Guangdong Agricultural Sciences**,2015,42(20):112-117.(in Chinese)

[6] ZHANG Ruiqi,SU Jian,JU Bo,et al. Effect of recirculating water treatment system on waste-water in breeding pood of *Macrobrachium rosenbergii* larvae[J]. **Journal of Southern Agriculture**,2016,47(1):140-146.(in Chinese)

[7] 张瑞祺. 工厂化循环水处理技术在罗氏沼虾苗种繁育中的应用[D]. 上海:上海海洋大学,2015.

[8] 邹卫丽. 罗氏沼虾抗病专门化品系选择前系的选育研究[D]. 上海:上海海洋大学,2012.

[9] MUSTHAFA M S,JAWAHAR ALI A R,HYDER ALI A R,et al. Effect of Shilajit enriched diet on immunity,antioxidants,and disease resistance in *Macrobrachium rosenbergii* (de Man) against Aeromonas hydrophila [J]. **Fish & Shellfish Immunology**,2016,57:293-300.

[10] SRIKET C,BENJAKUL S,VISESSANGUAN W,et al. Retardation of post-mortem changes of freshwater prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) stored in ice by legume seed extracts[J]. **Food Chemistry**,2012,135(2):571-579.

[11] SRIKET C,BENJAKUL S,VISESSANGUAN W,et al. Effect of legume seed extracts on the inhibition of proteolytic activity and muscle degradation of fresh water prawn (*Macrobrachium rosenbergii*)[J]. **Food Chemistry**,2011,129(3):1093-1099.

[12] MOHAN K,PADMANABAN A M,UTHAYAKUMAR V,et al. Effect of dietary Ganoderma lucidum,polysaccharides on biological and physiological responses of the giant freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergi*i [J]. **Aquaculture**,2016,464:42-49.

[13] ASAIKKUTTI A,BHAVAN P S,VIMALA K. Effects of different levels dietary folic acid on the growth Performance,muscle composition,immune response and antioxidant capacity of freshwater prawn,*Macrobrachium rosenbergii* [J]. **Aquaculture**,2016,464:136-144.

[14] WANG Yalei,JIA Wenkun,FAN Ligang,et al. Application of electronic nose technology in the rapid assessment of meat quality [J]. **Journal of Food Safety and Quality**,2016,7(2):419-424.(in Chinese)

[15] LOUTFI A,CORADESCHI S,MANI G K,et al. Electronic noses for food quality:A review [J]. **Journal of Food Engineering**,2014,144(144):103-111.

[16] LI Hui,LI Xiaoyang,SHAO Shengxin,et al. Quality assessment of Litopenaeus vannamei based on electronic nose [J]. **Food Industry**,2012(10):148-150.(in Chinese)

[17] 欧阳钢峰. 固相微萃取原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2012.

[18] XU C H,CHEN G S,XIONG Z H,et al. Applications of solid-phase microextraction in food analysis [J]. **TrAC Trends in**

Analytical Chemistry, 2016, 80: 12-29.

[19] YANG Yang, SHI Wenzheng, WANG Zhihe, et al. Effect of ultra-high pressure on the flavor of cooked white shrimp meat[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2015, 36(18): 87-92. (in Chinese)

[20] LIN J L, CAI J J, HE H P, et al. Studies on volatile substances in two species of marine crustacean [J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, 2015, 15(9): 240-249.

[21] SONCIN S, CHIESA L M, PANSERI S, et al. Determination of volatile compounds of precooked prawn (*Penaeus vannamei*) and cultured gilthead sea bream (*Sparus aurata*) stored in ice as possible spoilage markers using solid phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 2009, 89(3): 436-442.

[22] MENG S F, GU X H, WANG L P, et al. Studies on the flavorings compounds of *Penaeus chinesis*, *Palaemon modestus Heller* and *Macrobrachium nipponense*[J]. **Journal of Henan University of Technology Natural Science Edition**, 2006, 27(3): 39-44.

[23] WANG Xichang, CHEN Junqin. Analysis of flavors in silver carp meat by headspace solid phase microextraction combined with GC-MS[J]. **Journal of Shanghai Ocean University**, 2005, 14(2): 176-180. (in Chinese)

[24] GUO Meijuan, CAI Chunxiang, LU Xiaoxiang, et al. Determination of volatile components of *Penaeus vannamei* during spoilage [J]. **Food and Machinery**, 2013(4): 153-156. (in Chinese)

[25] YANG W, YU J, PEI F, et al. Effect of hot air drying on volatile compounds of *Flammulina velutipes* detected by HS-SPME-GC-MS and electronic nose[J]. **Food Chemistry**, 2015, 196: 860-866.

[26] CHEN Wangchao, YANG Yan, LI Wen, et. Analysis of volatile components in lentinula edodes by SPME-GC-MS and establishment of fingerprint[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2016(10): 1074-1080. (in Chinese)

[27] MOU Rang, MAO Jian, MENG Xiangyong, et al. Analysis of fungi diversity and volatile flavor compounds in chinese rice wine fermentation process[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2016, 35(3): 303-309. (in Chinese)

[28] 王钦德, 杨坚. 食品试验设计与统计分析[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2010.

[29] MA Haijian, SHI Wenzheng, SONG Jie, et al. Effects of ultra-high pressure treatment on the quality of grass carp [J]. **Modern Food Science and Technology**, 2016, 32(8): 204-212. (in Chinese)

[30] DING X, WU C, HUANG J, et al. Characterization of interphase volatile compounds in Chinese Luzhou -flavor liquor fermentation cellar analyzed by head space-solid phase micro extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME/GC/MS)[J]. **LWT – Food Science and Technology**, 2016, 66: 124-133.

[31] YANG Yang, SHI Wenzheng, WANG Zhihe. Effects of heating temperature on the volatile compounds of white shrimp [J]. **Food Science**, 2015, 36(22): 126-130. (in Chinese)

[32] ZHANG Liang, HOU Yundan, HUANG Jian, et al. Effect of temperature on the volatile compounds of mussel [J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, 2013, 13(9): 227-233. (in Chinese)

[33] DIAO Yuduan, ZHANG Jingjing, SHI Shanshan, et al. Effect of different slaughter methods on volatile compounds and lipoxygenase activity of grass carp meat[J]. **Food Science**, 2016, 37(18): 64-80. (in Chinese)

[34] WANG Yijuan, LOU Yongjiang, CHEN Like. The volatile compounds in muscle of cultivated red drum *Sciaenops ocellatus*[J]. **Fisheries Science**, 2009, 28(6): 303-307. (in Chinese)

[35] LU X, LEE J, GONG Z, et al. HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. **Food Chemistry**, 2014, 151(151): 31-39.

[36] SHI Wenzheng, CHEN Qingyun, YOU Qijia, et al. Effect of solid-phase microextraction temperature on the determ ination of volatile compounds of grass carp meat[J]. **Food Science**, 2014, 35(4): 66-70. (in Chinese)