

3 种顶空萃取法比较并鉴定沙琪玛中关键气味活性化合物

杨 平, 尤梦晨, 刘少敏, 郑莹莹, 宋焕禄*

(北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京市食品添加剂工程技术研究中心, 北京工商大学, 北京 100048)

摘 要: 采用吹扫捕集、固相微萃取和动态顶空制样3种顶空萃取方法, 结合气相色谱-嗅闻-质谱联用技术对3种沙琪玛样品进行气味分析。优化方法后采用固相微萃取和动态顶空萃取结合气相色谱-嗅闻-质谱联用法分别得到45种和38种挥发性化合物, 主要包括醇类、醛类、酮类、酯类以及杂环类化合物, 其中醛类和杂环类化合物含量较高, 对沙琪玛整体香气有重要贡献作用。所有挥发性化合物中, 共有17种气味物质能够被嗅闻到, 具有气味活性, 分别贡献出清香味、可可粉味、麦芽香、青草香、柑橘味、面包味、蘑菇味、奶酪味、青豆味、爆米花味、坚果香、烤坚果香、花生油香。结合感官评价得知, 沙琪玛的气味轮廓分为烤香、麦香、油香、清香、甜香、焦香和蛋香, 与17种气味活性物质所贡献的香气特征一致。结合偏最小二乘法进行统计学分析比较3种沙琪玛可知, 经典鸡蛋味和香酥全蛋味对应的挥发性化合物相对于醇浓鸡蛋味样品而言较少, 醇浓样品含有更多吡嗪类物质, 经典鸡蛋味和香酥全蛋味含有更多的醛类物质。

关键词: 沙琪玛; 气味活性化合物; 固相微萃取; 动态顶空制样; 气相色谱-嗅闻-质谱

Comparison of Three Headspace Extraction Methods for Identification of Aroma-Active Compounds in Sachima

YANG Ping, YOU Mengchen, LIU Shaomin, ZHENG Yingying, SONG Huanlu*

(Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Three headspace extraction methods including purge & trap (P&T), solid-phase micro-extraction (SPME) and dynamic headspace extraction (DHS) combined with gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS) were utilized to analyze the volatile compounds in three kinds of sachima. A total of 45 and 38 compounds were identified by SPME and DHS, respectively, mainly including alcohols, aldehydes, ketones, esters and heterocyclic compounds. Meanwhile, due to their high concentration and lower threshold, aldehydes and heterocyclic compounds greatly contributed to the overall aroma profile of sachima. Furthermore, 17 aroma-active compounds were detected in sachima, responsible for green, coca, malty, grass, citrus, bread, mushroom, cheesy, green bean, popcorn, peanut, roasted nut, and peanut butter aroma, respectively. Sensory evaluation revealed that the aroma profile of sachima consisted of roasted, malty, fatty, green, sweet, burned, and egg aroma, consistent with the aroma characteristics of 17 odor-active compounds. Statistical comparison of three kinds of sachima with partial least squares (PLS) analysis showed that classic and whole-egg sachima contained less aroma compounds and pyrazines but more aldehydes than premium sachima.

Keywords: sachima; aroma-active compounds; solid-phase micro-extraction (SPME); dynamic headspace extraction (DHS); gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816038

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 16-0265-08

引文格式:

杨平, 尤梦晨, 刘少敏, 等. 3种顶空萃取法比较并鉴定沙琪玛中关键气味活性化合物[J]. 食品科学, 2018, 39(16): 265-272. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816038. <http://www.spkx.net.cn>

YANG Ping, YOU Mengchen, LIU Shaomin, et al. Comparison of three headspace extraction methods for identification of aroma-active compounds in sachima[J]. Food Science, 2018, 39(16): 265-272. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201816038. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2017-11-18

第一作者简介: 杨平 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品风味化学。E-mail: yangp_y@163.com

*通信作者简介: 宋焕禄 (1961—), 男, 教授, 博士, 研究方向为分子感官科学、美拉德反应。E-mail: songhl@th.btbu.edu.cn

沙琪玛是中国传统的冷糕点,具有悠久的历史,并因其口感绵甜松软、入口即化、味道香浓、色泽金黄等特点,受到大众的喜爱^[1-2]。然而国内对于沙琪玛的研究大多关于工艺的优化或原料的创新,如马玉洁等^[3]利用杜伦麦面筋含量高这一特点制作沙琪玛,最后得出杜伦麦沙琪玛与普通沙琪玛在口感上无明显差异。贾素贤等^[4]以苦荞粉、谷朊粉、高筋粉等为主要原料生产苦荞沙琪玛,并对其进行优化。梁大伟等^[5]以小麦粉为主要原料研制无铝沙琪玛以减少膨松剂中铝元素对人体的伤害。感官体验和感官享受对一个食物而言同样有着重要的意义,就沙琪玛的气味而言,仅王彦蓉等^[6-7]运用固相微萃取(solid-phase micro-extraction, SPME)结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用对其进行了初步鉴定并探究了沙琪玛在贮存过程中的气味变化,最终得到37种挥发性化合物,其中含量较高的为醛类、酮类、酯类化合物。然而鲜见全面分析沙琪玛的香气成分,并准确鉴定其关键香气活性化合物的报道。

近年来,挥发性风味化合物的提取手段多种多样^[8-9],包括SPME、动态顶空萃取(dynamic headspace sampling, DHS)、搅拌棒吸附萃取、吹扫捕集(purge & trap, P&T)萃取、同时蒸馏萃取、溶剂辅助风味蒸发萃取等。其中P&T又被称为动态顶空浓缩法,其原理是用气体连续吹扫样品,将挥发性气味成分萃取后在吸附剂或冷阱中捕集,然后进行分析测定,属于非平衡态的连续萃取^[10]。SPME^[6,11]是一种集样品采样、富集和进样为一体的顶空萃取方法,因其简便、经济、效率高、无溶剂、实用性强等特点被广泛应用于挥发性物质分析中。DHS^[9,12]一般选用Tenax柱作为捕集物对挥发性化合物进行吸附,并通过惰性气体如氮气进行吹扫,使挥发性化合物快速富集,该方法因其高效性常应用在不同样品组成之间的比较研究中,通过此方法可以快速辨别样品之间的差异。

本实验选用P&T、SPME、DHS 3种方法萃取,优化顶空萃取的方法,并结合NIST库检索、嗅闻鉴定、标准品验证多种定性手段,确定沙琪玛的关键气味活性物质,从而为后续对沙琪玛的研究,以及在挥发性风味方面为沙琪玛的工艺优化提供一定的理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

徐福记鸡蛋口味沙琪玛(经典鸡蛋味,生产日期为2017年3月20日;香酥全蛋味,生产日期为2017年3月17日;醇浓鸡蛋味,生产日期为2017年3月20日) 东莞徐记食品有限公司; 2-甲基-3-庚酮、C₇~C₃₀系列烷烃、正己烷、相关标准品(色谱纯) 美国Sigma公司;

氮气(纯度为99.9992%)、Bip氢气(纯度为99.999%) 北京氢普北分气体工业有限公司。

1.2 仪器与设备

BSA224S-CW电子分析天平 美国Satorius公司; 40 mL SPME顶空瓶、萃取架、萃取手柄、65 μ m碳分子筛/二乙基苯/聚二甲基硅氧烷萃取头 美国Supelco公司; HH-S1数显电子恒温水浴锅 国华电器有限公司; 9112AA2Y恒温循环水浴 美国Polyscience公司; 7890A-7000B GC-MS联用仪 美国Agilent公司; Sniffer9000嗅闻仪 瑞士Brechtbuhler公司; 毛细管色谱柱DB-Wax (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)、DB-5 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m) 美国J&W公司; Tenax-TA吸附柱、柱老化器、多功能进样器、热脱附系统、冷进样系统 德国Gerstel公司。

1.3 方法

1.3.1 P&T法提取沙琪玛中的挥发性成分

精确称取3.0 g沙琪玛样品置于经过高温烘烤无异味的40 mL顶空瓶中,加入1 μ L质量浓度为0.816 μ g/ μ L的2-甲基-3-庚酮(溶于正己烷)作为内标参照,内标质量浓度的确定原则为:加入质量浓度与待测组分质量浓度接近,谱图上内标物的峰和待测组分的峰接近。设定温度60 $^{\circ}$ C,平衡20 min,吹扫吸附时间40 min,氮吹流量50 mL/min。每个样品重复测定3次。

1.3.2 SPME法提取沙琪玛中的挥发性成分

精确称取3.0 g沙琪玛样品置于经过高温烘烤无异味的40 mL顶空瓶中,加入1 μ L质量浓度为0.816 μ g/ μ L的2-甲基-3-庚酮(溶于正己烷)作为内标参照,之后迅速将瓶盖好放入60 $^{\circ}$ C的恒温水浴中加热20 min以平衡样品,然后插入萃取针并将吸附涂层从手柄中推出,在相同温度条件下进行香气萃取,吸附40 min,随后在气相色谱-嗅闻-质谱(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)联用仪中,在250 $^{\circ}$ C高温条件下进行解吸5 min。每个样品重复测定3次。

1.3.3 DHS法提取沙琪玛中的挥发性成分

准确称取25.0 g样品置于干净无异味的动态顶空瓶中,加入2 μ L质量浓度为0.816 μ g/ μ L的2-甲基-3-庚酮(溶于正己烷)作为内标参照,之后迅速将顶端瓶盖及两侧出口盖好,连接循环水浴,并将循环水浴温度设为60 $^{\circ}$ C平衡20 min。然后将左端通入氮气,氮气流速设为100 mL/min,右端插入Tenax吸附柱,同样温度条件下吸附40 min,随后通过MPS多功能进样器将吸附柱送入进样口,挥发性化合物依次经过热脱附系统、冷进样系统、GC-O-MS联用仪进行分离。每个样品重复测定3次。

热脱附系统升温程序:起始温度50 $^{\circ}$ C,保持1 min,然后以60 $^{\circ}$ C/min升到200 $^{\circ}$ C,保持10 min,然后再以60 $^{\circ}$ C/min升到300 $^{\circ}$ C,保持10 min。

冷进样系统升温程序：先通过液氮将冷进样系统温度降到 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，待热脱附系统解吸完成，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 min 。

1.3.4 GC-O-MS检测条件

GC条件：J & W DB-Wax 石英毛细柱（ $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$ ， $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ）、J & W DB-5 石英毛细柱（ $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$ ， $0.25\text{ }\mu\text{m}$ ）；升温程序：起始温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保持 3 min ，然后以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min ；载气为氦气，恒定流速 $1.2\text{ mL}/\text{min}$ ；进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；分流比设为不分流。

嗅闻探测器条件：接口温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，同时通入湿润氮气以防止实验员鼻腔干燥。

MS条件：电子电离源；电子能量 70 eV ；传输线温度 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；四极杆温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；溶剂延迟时间 4 min ；质量扫描范围 $m/z\ 50\sim 350$ 。

1.3.5 沙琪玛挥发性化合物的定性和定量

定性方法^[13]：所有化合物的鉴定由NIST 08谱库，标准化化合物保留指数（retention index, RI），嗅闻（O）以及标准化化合物（STD）对比进行鉴定。RI^[14]是根据目标化合物的出峰时间以及相同条件下系列烷烃出峰时间按公式（1）计算：

$$RI=100N+\frac{100n\times(t_{Ra}-t_{RN})}{t_{R(N+n)}-t_{RN}} \quad (1)$$

式中： N 、 n 分别为目标化合物出峰前后正构烷烃所含碳原子数目； t_{Ra} 、 t_{RN} 、 $t_{R(N+n)}$ 分别为未知化合物、含碳原子数较低正构烷烃、含碳原子数较高正构烷烃的保留时间/min。

定量方法^[15]：采用半定量方式，按公式（2）计算：

$$C_x=\frac{A_x}{A_i}\times C_i\times RF \quad (2)$$

式中： A_x 、 A_i 分别为目标化合物的出峰面积和内标的出峰面积； C_x 、 C_i 分别为目标化合物的质量浓度和内标的质量浓度/ $(\mu\text{g}/\mu\text{L})$ ；RF为响应因子，定义RF为1。

其中不同质量浓度梯度内标与峰面积的标准曲线拟合良好，方程为 $y=52\ 609x-78\ 465$ ， $R^2=0.996$ 。

1.3.6 感官评价

称取各样品 15 g 置于 40 mL 顶空瓶中。感官评定由经专业培训的12人（评价人员来自北京工商大学分子感官科学科学实验室师生，7名女性，5名男性，平均年龄30岁）在安静、无味的感官评价室进行评定。评价员在嗅闻前至少保证1 h未进食。感官过程独自完成，不能交流。切换样品时，间隔 5 min 。评分标准采用10分制，无法感受到记为0分，能强烈感受到为10分。

1.4 数据处理

表格制作由Microsoft Office Excel 2007软件完成，柱形

图、雷达图制作由Origin pro 8.5.1软件完成，偏最小二乘法分析由The Unscrambler（v9.7 CAMO, OSLO, Norway）完成。

2 结果与分析

2.1 3种萃取方法比较结果

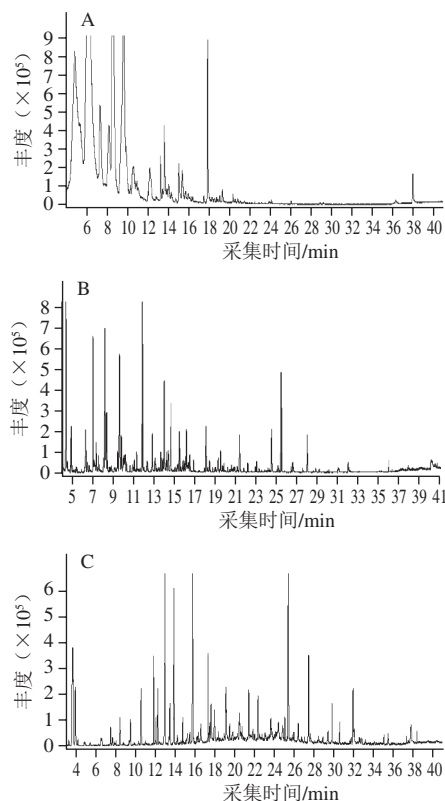


图1 P&T法(A)、SPME法(B)和DHS法(C)萃取醇液鸡蛋味沙琪玛挥发性化合物总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms (TIC) of volatile compounds in premium sachima extracted by P&T (A), SPME (B) and DHS (C)

如图1所示，3种不同的顶空萃取方法中P&T法得到的峰形较高、较宽，出峰较少，且峰形不好，基线不平，化合物无法很好地分开。SPME作为常规方法，峰形较好且多，但出峰位置较为集中。DHS法峰宽最窄，出峰位置分散均匀，且出峰数量最多。因此根据萃取效果、萃取效率等多方面考虑，最终选择SPME和DHS 2种顶空萃取方法进行沙琪玛气味活性化合物的鉴定方法。

2.2 SPME结合GC-O-MS分析结果

采用SPME法，对3种不同沙琪玛的挥发性化合物成分进行GC-O-MS分析，得到的分析结果如图2和表1所示。

由表1可以看出，采用SPME法萃取3种沙琪玛共得到45种气味化合物，其中主要包括醇类（15.4%）、醛类（45.1%）、酮类（9.8%）、酯类（5.7%）以及杂环类（23.9%），结合图2可以看出，醛类和杂环类化合物是沙琪玛中含量较高的化合物，是沙琪玛主要的香气

表 1 SPME法萃取不同沙琪玛的挥发性化合物类型及含量
Table 1 Volatile compounds and their relative concentrations in sachima extracted by SPME

分类	序号	气味化合物	RI		参考RI		鉴定方法	气味描述	含量/(ng/g)		
			DB-WAX	DB-5	DB-WAX	DB-5			经典鸡蛋味	香酥全蛋味	醇浓鸡蛋味
醇类	1	正戊醇	1 255	<800	1 255	726	MS、RI、STD	香油味	9.02±0.92	7.91±1.34	8.70±1.11
	2	1-辛烯-3-醇	1 394	981	1 394	982	MS、RI、STD	蘑菇味	3.89±1.06	5.81±0.46	8.18±1.77
	3	正庚醇	1 467	972	1 467	962	MS、RI、STD、O	清香味	13.85±3.41	—	10.84±2.78
	4	2-乙基己醇	1 489		1 487	1 032	MS、RI	玫瑰清香	4.55±0.38	3.85±0.34	5.21±1.04
	5	正辛醇	1 557	1 073	1 553	1 072	MS、RI、STD、O	清香味	—	—	6.40±0.56
	6	2-呋喃甲醇	1 655	856	1 199	851	MS、RI、STD	焦香味	36.62±8.10	17.54±3.64	—
醛类	7	异戊醛	913		910	650	MS、RI、STD、O	麦芽味	—	—	15.19±3.69
	8	正己醛	1 079	801	1 084	801	MS、RI、STD、O	青草味	42.83±9.90	—	—
	9	庚醛	1 183	901	1 174	903	MS、RI、STD	脂肪味	11.05±3.37	—	22.52±5.34
	10	反-2-庚烯醛	1 324	957	1 243	960	MS、RI、STD	脂肪味	6.15±1.19	—	—
	11	辛醛	1 288	1 006	1 280	1 010	MS、RI、STD、O	清香味	9.32±2.90	10.78±2.85	12.31±3.27
	12	反-辛烯醛	1 430	1 058	1 345	1 060	MS、RI、STD	脂肪味	3.50±0.50	5.43±1.00	—
	13	壬醛	1 393	1 009	1 385	1 104	MS、RI、STD、O	柑橘味	71.26±27.47	55.74±12.89	42.77±6.74
	14	糠醛	1 461	850	1 455	829	MS、RI、STD、O	面包味	7.14±2.18	—	—
	15	苯甲醛	1 524	9 58	1 495	960	MS、RI、STD	杏仁味	8.26±1.79	12.77±1.28	9.81±1.91
	16	反-2-壬烯醛	1 536	1 170	1 527	1 162	MS、RI、STD	黄瓜味	2.59±0.58	—	—
	17	反-肉桂醛	2 042	1 305	1 631	1 283	MS、RI	肉桂味	6.02±4.46	4.53±1.42	12.73±2.09
	18	5-乙基茂稠-1-烯醛	1 646				MS		10.6±2.76	6.84±1.35	7.38±1.86
	19	(反,反)-2,4-癸二醛	1 812	1 316	1 710	1 317	MS、RI、STD	油脂味	7.43±2.84	9.30±1.63	2.07±0.25
酮类	20	4-羟基-2-丁酮	881				MS		8.35±1.35	—	6.14±3.87
	21	1-羟基-丙酮	1 297				MS		28.94±5.73	23.06±1.41	15.63±3.34
	22	3-壬烯-2-酮	1 512				MS		—	—	3.05±0.61
	23	3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮	1 971	1 110	1 955	1 087	MS、RI、STD	焦糖味	3.74±0.52	—	—
	24	1-辛烯-3-酮	1 301	981	1 313	976	RI、STD、O	蘑菇味	—	—	—
	25	戊酸丙酯	1 152				MS		—	—	5.24±1.51
酯类	26	甲酸辛酯	1 557		1 601		MS、STD		10.42±0.20	6.53±1.18	—
	27	丁二酸二甲酯	1 592				MS		—	2.19±0.40	—
	28	γ-丁内酯	1 629	1 323	1 647	1 299	MS、RI	焦糖味	—	3.51±0.87	4.49±1.46
	29	戊二酸二甲酯	1 699				MS		2.52±0.44	8.10±1.09	—
	30	己二酸二甲酯	1 818				MS		3.01±0.17	4.98±1.42	—
	31	1,4-辛内酯	1 920	1 261	1 881	1 261	MS、RI	椰子味	—	1.69±0.62	—
杂环类	32	2-甲基吡嗪	1 210	810	1 176	828	MS、RI、STD、O	爆米花	12.98±1.57	24.29±2.11	45.81±10.5
	33	吡嗪	1 209				MS	烤香	12.35±2.63	12.72±0.21	9.95±5.44
	34	2-戊基呋喃	1 231	1 010	1 240	993	MS、RI、STD、O	青豆味	11.35±2.47	12.45±1.17	16.31±3.74
	35	2,3-二甲基吡嗪	1 348	917	1 240	892	MS、RI、STD、O	坚果香	2.03±0.09	3.14±0.12	4.32±0.48
	36	2,5-二甲基吡嗪	1 323	909	1 253	905	MS、RI、STD、O	烤坚果香	—	9.61±1.03	18.71±4.69
	37	2-丙基呋喃	1 493				MS		2.35±0.42	—	—
	38	4-乙酰基吡唑	1 504				MS、RI、STD		2.58±0.20	—	—
	39	2-乙酰基吡啶	1 605	1 015	1 585	1 012	MS、RI、STD、O	爆米花香	—	—	1.77±0.24
	40	2 (5H)-呋喃酮	1 755				MS		8.51±1.78	5.18±1.13	4.19±0.89
	41	正己基正辛醛	1 105				MS		—	7.87±0.94	5.82±1.08
其他类	42	苯乙烯	1 256	890	1 241	893	MS、RI	汽油味	—	10.42±2.56	7.13±3.72
	43	4-烯丙基苯甲醛(草蒿脑)	1 760	1 223	1 655	1 200	MS、RI	甘草香	—	—	3.78±0.86
	44	4-羟基丁酸	1 630				MS		7.26±0.28	—	—
	45	茴香烯	1 829				MS		12.12±9.45	7.30±2.24	11.87±2.22

注：鉴定方法中MS、RI、O、STD分别表示质谱检测，RI比对，嗅闻检验，标准品验证；—.未检出。表2同。

成分。其中可以在嗅闻口嗅闻到的物质为13种，包括正庚醇（清香味）、正辛醇（清香味）、异戊醛（麦芽味）、正己醛（青草味）、辛醛（清香味）、壬醛（柑橘味）、糠醛（面包味）、1-辛烯-3-酮（蘑菇味）、2-甲基吡嗪（爆米花味）、2-戊基呋喃（青豆味）、

2,3-二甲基吡嗪（坚果香）、2,5-二甲基吡嗪（烤坚果香）和2-乙酰基吡啶（爆米花味），它们的香气特征和RI与标准品及文献报道一致^[16]，由于在沙琪玛样品中表现出较高的气味活性，因此这13种气味化合物被视为沙琪玛中的关键气味活性物质。

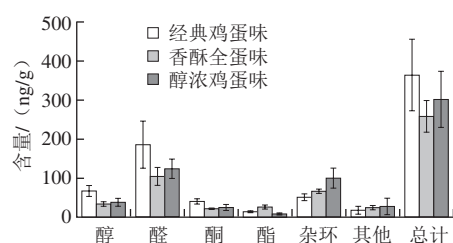


图2 SPME法比较沙琪玛中各类气味化合物

Fig. 2 Contents of volatile compounds from sachima extracted by SPME

2.3 DHS法结合GC-O-MS分析结果

采用DHS法,对3种不同沙琪玛的挥发性化合物成分进行GC-O-MS分析,如图3和表2所示结果。

由表2可以看出,采用DHS法萃取3种沙琪玛共得到38种气味化合物,化合物类型与SPME法相似,主要包括醇类(18.0%)、醛类(26.5%)、酮类(3.4%)、酯类(3.9%)以及杂环类(37.8%),如图3所示,醛类和杂环类化合物仍是沙琪玛中含量较高的化合物,此外醇类物质含量也相对较高。运用此方法得到的挥发性化合物中,同样可以在嗅闻口嗅闻到13种气味物质,包括2-甲基丁醛(可可粉味)、异戊醛(麦芽味)、正己醛(青草味)、辛醛(清香味)、壬醛(柑橘味)、1-辛烯-3-酮(蘑菇味)、乙酸丙酯(奶酪味)、2-戊基呋喃(青豆味)、2-甲基吡嗪(爆米花味)、2,5-二甲基吡嗪

表2 DHS法萃取不同沙琪玛的挥发性化合物类型及含量

Table 2 Volatile compounds and their relative concentrations in sachima extracted by DHS

分类	序号	气化化合物	RI		参考RI		鉴定方法	气味描述	含量/ (ng/g)			
			DB-WAX	DB-5	DB-WAX	DB-5			经典鸡蛋味	香酥全蛋味	醇浓鸡蛋味	
醇类	1	正戊醇	1 279	<800	1 255	726	MS、RI、STD	香油味	—	7.07±1.70	10.86±0.31	
	2	1-辛烯-3-醇	1 481	981	1 394	982	MS、RI、STD	蘑菇味	22.30±1.41	38.55±15.65	26.49±0.71	
	3	2-乙基己醇	1 522		1 487	1 032	MS、RI	玫瑰清香	33.18±5.57	35.97±10.27	30.39±8.37	
	4	2-呋喃甲醇	1 693	856	1 199	851	MS、RI、STD	焦香	47.18±11.9	60.31±19.24	95.06±26.37	
	5	2-甲基丁醛	956	<800			MS、RI、STD、O	可可粉味	3.14±1.24	4.36±1.48	4.12±0.80	
醛类	6	异戊醛	959	<800	910	650	MS、RI、STD、O	麦芽味	5.14±1.28	4.04±1.68	3.70±1.23	
	7	正己醛	1 114	810	1 084	801	MS、RI、STD、O	青草味	41.63±17.59	32.98±7.86	45.36±33.34	
	8	庚醛	1 216	901	1 174	903	MS、RI、STD	脂肪味	9.58±1.71	11.81±3.15	—	
	9	辛醛	1 321	1 006	1 280	1 010	MS、RI、STD、O	清香味	11.63±2.80	15.28±4.59	9.32±5.77	
	10	壬醛	1 427	1 009	1 385	1 104	MS、RI、STD、O	柑橘味	59.22±6.66	112.18±55.09	45.37±21.88	
	11	反-13辛醛	1 487				MS	—	35.8±0.73	0.73±0.00		
	12	糠醛	1 495	830	1 455	829	MS、RI、STD	面包味	—	—	14.86±6.84	
	13	苯甲醛	1 562	958	1 495	960	MS、RI、STD	杏仁味	34.45±6.17	46.63±11.43	28.49±8.21	
	14	(反,反)-2,4-癸二烯醛	1 855	1 320	1 710	1 317	MS、RI、STD	油脂味	—	21.29±6.85	—	
	15	2-庚酮	1 213	895	1 170	895	MS、RI、STD	清香味	5.30±1.50	4.94±1.19	4.75±2.35	
酮类	16	1-羟基-2-丙酮	1 330				MS	—	—	24.99±6.15		
	17	1-辛烯-3-酮	1 313	976	1 313	976	RI、STD、O	蘑菇味	—	—	—	
	18	2 (5H) -呋喃酮	1 796				MS	—	23.75±2.93	12.13±8.24		
	19	乙酸丙酯	972	720			RI、STD、O	奶酪味	—	—	—	
酯类	20	乙酸丁酯	1 106		1 075	816	MS、RI、STD	梨香	1.79±1.36	2.83±1.50	3.25±1.97	
	21	甲酸辛酯	1 591		1 606		MS、STD	—	—	34.29±3.00	3.00±0.00	
	22	γ-丁内酯	1 669	1 323	1 647	1 299	MS、RI、STD	焦糖味	—	—	24.24±0.56	
	23	苯甲酸异丁酯	1 836				MS	14.82±3.35	—	6.39±3.21		
	24	吡嗪	1 243				MS	—	—	6.66±0.58		
杂环类	25	2-戊基呋喃	1 263	1 010	1 240	993	MS、RI、STD、O	青豆味	17.89±3.25	20.74±5.14	11.73±3.36	
	26	2-甲基吡嗪	1 298	828	1 176	828	MS、RI、STD、O	爆米花味	33.21±9.85	43.6±11.35	88.37±32.07	
	27	2,5-二甲基吡嗪	1 357	909	1 253	905	MS、RI、STD、O	烤坚果香	44.43±8.3	52.26±15.41	49.26±17.47	
	28	2,6-二甲基吡嗪	1 364	920	1 308	913	MS、RI、STD、O	烤坚果香	—	12.34±1.03	14.88±3.59	
	29	乙基吡嗪	1 369	910	1 354	907	MS、RI、STD、O	花生酱	13.75±4.00	22.13±11.91	28.19±8.33	
	30	2,3-二甲基吡嗪	1 382	917	1 240	892	MS、RI、STD、O	坚果味	12.48±0.89	20.46±8.05	24.27±7.86	
	31	2-乙酰呋喃	1 540	901	1 490	893	MS、RI、STD	香油味	—	—	14.05±2.60	
	32	4-乙基苯胺	1 769				MS	—	27.73±11.44	9.72±3.18		
	33	2-甲基苯并噻唑	1 994				MS	9.37±2.11	11.34±7.12	3.18±0.55		
	34	4-甲基愈创木酚	2 000				MS	14.2±3.72	16.78±9.14	6.11±3.16		
	35	苯并噻唑	2 010	1 240	1 588	1 240	MS、RI、STD	汽油味	77.96±20.60	93.39±51.86	35.41±15.56	
	36	4-乙基愈创木酚	2 077		2 031	1 287	MS、RI、STD	香料味	7.13±2.57	8.57±4.83	4.10±1.90	
	其他类	37	苯乙烯	1 289	890	1 241	893	MS、RI、STD	香油味	8.91±3.19	10.76±2.53	8.88±2.58
		38	(+)-柠檬烯	1 231		1 201	1 030	MS、RI、STD	柑橘清香	67.31±18.91	58.31±21.27	82.74±23.62

(烤香味)、2,6-二甲基吡嗪(烤坚果香味)、乙基吡嗪(花生酱)、2,3-二甲基吡嗪(坚果味)。通过标准品验证和文献[16]比对香气特征及RI, 确定DHS法萃取的这13种化合物为沙琪玛中的关键气味活性物质。

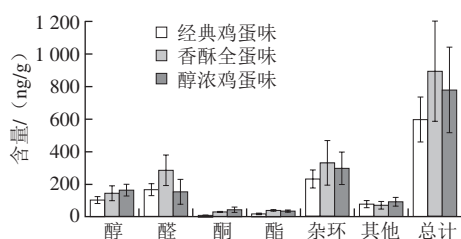


图3 DHS法比较沙琪玛中各类气味化合物的含量

Fig. 3 Content of volatile compounds from Sachima extracted by DHS

比较2种方法可以看出, 虽然萃取出的总气味化合物数量SPME法多于DHS法, 但是得到的关键香气活性物质数量一致, 并且种类相同。不同的是正庚醇、正辛醇、糠醛、2,3-二甲基吡嗪和2-乙酰基吡啶由SPME-GC-O-MS法鉴定出, 2-甲基丁醛、乙酸丙酯、2,6-二甲基吡嗪、乙基吡嗪由DHS-GC-O-MS法鉴定出。从图1B、C可以看出, 2种方法得到的出峰数量及峰高差异不大, 但DHS法萃取得到的总离子流图分离效果较好, 在整个升温程序中, 出峰位置分布均匀, 而SPME法萃取得到的总离子流图出峰较为集中并靠前。从图2、3可以看出, 对于沙琪玛样品来说, SPME法得到的醛类物质更多, 而DHS法得到的杂环类物质更多, 不同的萃取结果说明挥发性化合物的分析不能仅采用一种萃取方法, 而是需要多种方法进行相互补充。2种方法得到了不同的定性结果, 并且从总含量来看, DHS法萃取的总含量普遍高于SPME法的萃取结果, 推测这是由于吸附柱中Tenax的填料涂层与SPME萃取针相比, 更长更厚, 因此可以吸附更多的气味成分使浓度更高。此外DHS法通过冷阱作用也可以最大程度保留挥发性较强的化合物。通过深入比较分析得知, 2种萃取方法各有优劣, 可以根据不同需要选择最理想的萃取方法, 如果想以快速高效的方式对样品中的挥发性化合物进行直接鉴定则可以选择SPME法萃取气味物质, 而如果是对样品进行痕量分析, 或是对样品中挥发性成分进行快速比较, 利用DHS法将更加有效^[9,17]。

2.4 沙琪玛中挥发性化合物的成分分析

在沙琪玛中, 通过2种顶空方法主要鉴定出5大类气味化合物, 包括醇类、醛类、酮类、酯类、杂环类。其中醇类物质可以产生于脂肪氧化、醛类化合物的还原以及酯类化合物的分解^[18], 而由于沙琪玛油脂含量较高(未裹糖浆的油渣条含量高达40%)^[19], 因此脂肪氧化是醇类物质生成的重要反应。但是由于其阈值较高, 因

此不易通过嗅闻口嗅闻到^[20]。在王彦蓉等^[6-7]对沙琪玛的研究中仅确定了乙醇和戊醇2种醇类物质, 而本研究通过2种方法鉴定了6种醇类物质, 其中正庚醇和正辛醇具有气味活性。醛类物质由于其较低的阈值以及较高的浓度, 在沙琪玛中属于重要的香气成分。脂肪醛大多由脂肪氧化产生, 其中正己醛曾被认为是可以作为脂肪氧化的指示剂^[21]。研究表明, 2-甲基丁醛和3-甲基丁醛通过Strecker降解亮氨酸、异亮氨酸产生, 是美拉德反应重要的降解产物^[22-23]。在醛类物质中, 2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、正己醛、辛醛、壬醛和糠醛都可以被嗅闻到, 具有较高的气味活性, 因此是构成沙琪玛香气的重要挥发性成分。酮类物质是脂肪氧化以及美拉德反应产物的又一类代表物质^[23], 在沙琪玛中较为重要的酮类物质为1-辛烯-3-酮, 它呈现强烈且典型的蘑菇味, 是亚油酸的重要降解产物^[24], 由于其在嗅闻口表现较高的气味活性, 因此被视为沙琪玛香气组成的重要贡献物质。但是该物质在沙琪玛中并没有通过质谱检测到, 推测是由于含量低于质谱检出限或化学性质不稳定造成的。而在前人的研究中^[6-7], 由于没有通过嗅闻仪检测, 因此单纯用SPME法并没有检测出此重要的气味物质, 可以看出多种定性手段是准确定性的必要方法。沙琪玛中检测出的酯类物质中, 较为重要的为乙酸丙酯, 该物质呈现出奶酪味, 通过DHS法检测出, 在前人研究中并没有在沙琪玛中被检测出。与1-辛烯-3-酮的情况类似, 该物质仅由嗅闻仪检测到, 总离子流图中未出峰, 尽管如此, 由于较强的气味活性, 仍然不能忽视该物质对沙琪玛整体香气的贡献作用。杂环类化合物是沙琪玛中除醛类物质外又一重要的气味成分, 不仅如此, 它也是焙烤类食品气味中重要的组成成分^[24]。在2种方法检测结果中, 共有7种杂环类化合物表现出较高的气味活性。包括2-戊基呋喃(青豆味)、2-甲基吡嗪(爆米花味)、2,3-二甲基吡嗪(坚果香)、2,5-二甲基吡嗪(烤坚果香)、2,6-二甲基吡嗪(烤坚果香)、乙基吡嗪(花生酱)、2-乙酰基吡啶(爆米花香), 这些挥发性成分贡献了沙琪玛的浓郁香气。杂环类化合物可以通过多种途径生成, 例如还原糖和氨基酸的反应、美拉德反应中Amadori重排化合物的热降解、 α -氨基酸的热降解或 α -羰基化合物和醛2种物质与氨的反应^[7,25]。沙琪玛在生产过程中经过高温油炸、淋糖等工艺^[26], 可能促成了以上反应的发生, 产生具有浓郁烤香味的气味特征, 从而得以备受欢迎。

2.5 沙琪玛的感官鉴评

对3种不同沙琪玛进行感官鉴评, 如图4所示, 3种沙琪玛的气味特征基本一致, 气味特征主要包括烤香、麦香、油香、清香、甜香、焦香和蛋香。其中醇浓鸡蛋味样品整体喜好度相对于经典鸡蛋味和香酥全蛋味样品

较低,这主要表现在烤香、麦香、甜香分数较低,同时油香味、焦香味得分较高。经典鸡蛋味和香酥全蛋味样品整体气味轮廓极为相似,整体香气较醇浓鸡蛋味样品相比更受喜爱,其烤香、麦香香气得分较高。

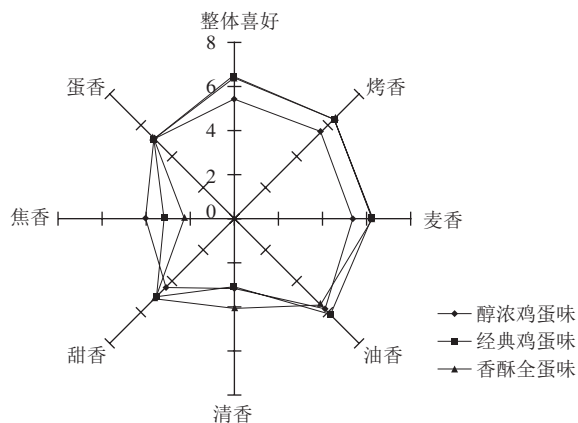


图4 沙琪玛整体气味轮廓图

Fig. 4 Flavor radar map of sachima

2.6 沙琪玛中挥发性化合物与不同样品之间的关系

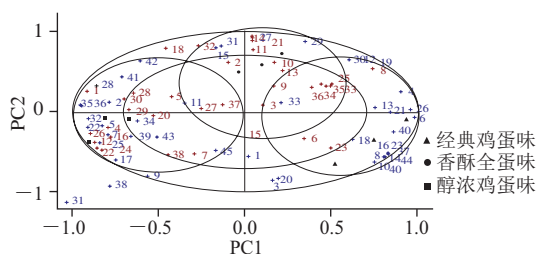


图5 偏最小二乘法分析2种顶空萃取法效果与沙琪玛中挥发性化合物和不同样品之间的关系图

Fig. 5 An overview of the correlation loadings from partial least squares (PLS) analyses with SPME as X-variables and DHS as Y-variables of three kinds of sachima

为全面分析沙琪玛中挥发性化合物与不同样品之间的关系,采用偏最小二乘法的统计学方式进行统计学分析^[27],结果如图5所示。 X 、 Y 变量分别表示SPME法和DHS法,图5中蓝色和红色数字分别与表1、2中化合物编号相对应,3种沙琪玛样品区分明显。经典鸡蛋味和香酥全蛋味对应的挥发性化合物相对于醇浓鸡蛋味样品而言较少,且在醇浓样品区域内聚集着由SPME法和DHS法萃取出的大量吡嗪类物质如2-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、乙基吡嗪等,这些物质大多呈现坚果香、爆米花香等烤香特征,推测这是由于醇浓鸡蛋味样品与另外2个样品相比含有更多鸡蛋原料,据报道鸡蛋经过高温加热等生产工艺可以产生大量的吡嗪类以及其他杂环类物质^[28-29]。与经典鸡蛋味和香酥全蛋味相关性较大的主要为一些醛类,如正己醛、壬醛、庚醛、辛醛等,大多呈现出清香味或脂肪味,研究

表明直链醛由不饱和脂肪酸的氧化裂解产生^[30],直链醛类的聚集推测是由于该样品油脂含量较多或氧化速度较快造成的。从不同萃取方法上来看,经典鸡蛋味沙琪玛采用DHS法萃取出更多的挥发性化合物,香酥全蛋味沙琪玛采用SPME法萃取效果更好,2种方法对于醇浓鸡蛋味样品效果相似,得到的气味化合物分布均匀。

3 结论

采用P&T法、SPME法和DHS法3种顶空萃取方法,结合GC-O-MS法对3种沙琪玛样品进行气味分析,最终分别得到45种和38种气味化合物,主要包括醇类、醛类、酮类、酯类以及杂环类化合物,其中醛类和杂环类化合物由于含量高、阈值低等特性对沙琪玛的整体香气贡献度较大,是沙琪玛的关键气味物质。通过嗅闻检测,2种萃取方法共鉴定出17种具有气味活性的气味化合物,包括正庚醇、正辛醇、2-甲基丁醛、异戊醛、正己醛、辛醛、壬醛、糠醛、1-辛烯-3-酮、乙酸丙酯、2-戊基呋喃、2-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、乙基吡嗪和2-乙酰基吡嗪,它们被鉴定为沙琪玛中的关键气味活性物质,分别贡献出清香味、可可粉味、麦芽香、青草香、柑橘味、面包味、蘑菇味、奶酪味、青豆味、爆米花香、坚果香、烤坚果香、花生油香。结合感官评价得知,沙琪玛的气味特征分为烤香、麦香、油香、清香、甜香、焦香和蛋香,与气味活性物质所贡献的香气特征相似,验证了鉴定气味活性化合物的准确性。通过偏最小二乘法分析得知,经典鸡蛋味和香酥全蛋味对应的挥发性化合物相对于醇浓鸡蛋味样品而言较少,醇浓鸡蛋味样品含有更多吡嗪类物质,与经典鸡蛋味和香酥全蛋味相关性较大的主要为一些醛类物质。

参考文献:

- [1] 李三宝,崔春,赵谋明.沙琪玛生产配方的优化研究[J].食品工业科技,2012,33(9):313-315. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.09.055.
- [2] 梁大伟,朱萍,郑琳.沙琪玛制作工艺优化研究[J].山东食品发酵,2010(4):38-43.
- [3] 马玉洁,渠琛玲,王若兰,等.杜伦麦沙琪玛制作工艺的优化[J].食品工业,2014(6):106-109.
- [4] 贾素贤,王若兰,李开南,等.苦荞沙琪玛生产工艺研究[J].食品工业科技,2012,33(11):260-263. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.11.076.
- [5] 梁大伟,朱萍.无铝沙琪玛的研制[J].粮食与饲料工业,2011,12(4):23-26. DOI:10.3969/j.issn.1003-6202.2011.04.007.
- [6] 王彦蓉,崔春,赵谋明.固相微萃取与气质联用法分析沙琪玛中的风味成分[J].现代食品科技,2011,27(11):1406-1409. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2011.11.005.
- [7] 王彦蓉,丛懿洁,崔春,等.固相微萃取与气质联用法分析沙琪玛储存过程中挥发性风味成分变化[J].现代食品科技,2012,28(2):218-222. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2012.02.005.

- [8] 宋焕禄. 食品风味化学-食品科学研究之利器[J]. 食品安全质量检测学报, 2014(10): 3071-3072.
- [9] STEPHAN A, BUCKING M, STEINHART H. Novel analytical tools for food flavours[J]. Food Research International, 2000, 33(3/4): 199-209. DOI:10.1016/S0963-9969(00)00035-1.
- [10] 何聪聪, 苏柯冉, 苏杭, 等. SPME和P&T对西瓜汁香气成分萃取条件优化及二者的比较分析[J]. 食品工业科技, 2014, 35(19): 194-198. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.19.033.
- [11] TAT L, COMUZZO P, STOLFO I, et al. Optimization of wine headspace analysis by solid-phase microextraction capillary gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection[J]. Food Chemistry, 2005, 93(2): 361-369. DOI:10.1016/j.foodchem.2004.11.025.
- [12] 宋焕禄. 食品风味分析技术研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2006, 24(1): 1-4. DOI:10.3969/j.issn.1671-1513.2006.01.001.
- [13] WANG Y, SONG H, ZHANG Y, et al. Determination of aroma compounds in pork broth produced by different processing methods[J]. Flavour & Fragrance Journal, 2016, 31(4): 319-328. DOI:10.1002/ffj.3320.
- [14] CHAO Y, LUO L, ZHANG H, et al. Common aroma-active components of propolis from 23 regions of China[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2010, 90(7): 1268-1282. DOI:10.1002/jsfa.3969.
- [15] LIU M, LIU J, HE C, et al. Characterization and comparison of key aroma-active compounds of cocoa liquors from five different areas[J]. International Journal of Food Properties, 2016, 20(10): 2396-2408. DOI: 10.1080/10942912.2016.1238929.
- [16] Flavournet and human odor space[DB/OL]. <http://www.flavour.org>.
- [17] ELMORE J S, ERBAHADIR A, MOTTRAM D S. Comparison of dynamic headspace concentration on Tenax with solid phase microextraction for the analysis of aroma volatiles[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1997, 45(7): 2638-2641. DOI:10.1021/jf960835m.
- [18] CUI C, LEI F F, WANG Y R, et al. Antioxidant properties of maillard reaction products from defatted peanut meal hydrolysate-glucose syrup and its application to sachima[J]. Food Science & Technology Research, 2014, 20(2): 327-335. DOI:10.3136/fstr.20.327.
- [19] 邓璐璐, 王立, 钱海峰, 等. 全麦粉对沙琪玛油炸条在油炸过程中传质动力学的影响[J]. 中国食品学报, 2014, 14(5): 49-54. DOI:10.16429/j.1009-7848.2014.05.017.
- [20] PELTZ M, SHELLHAMMER T. Ethanol content has little effect on the sensory orthonasal detection threshold of hop compounds in beer[J]. Journal of the American Society of Brewing Chemists, 2017, 75(3): 221-227. DOI:10.1094/ASBCJ-2017-3994-01.
- [21] PANSERI S, SONCIN S, CHIESA L M, et al. A headspace solid-phase microextraction gas-chromatographic mass-spectrometric method (HS-SPME-GC/MS) to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation[J]. Food Chemistry, 2011, 127(2): 886-889. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.12.150.
- [22] CERNY C, GUNTZ R. Evaluation of potent odorants in heated egg yolk by aroma extract dilution analysis[J]. European Food Research & Technology, 2004, 219(5): 452-454. DOI:10.1007/s00217-004-1000-8.
- [23] RANNOU C, TEXIER F, MOREAU M, et al. Odour quality of spray-dried hens' egg powders: the influence of composition, processing and storage conditions[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2/3): 905-914. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.11.090.
- [24] RIDGWAY K, LALLJIE S P, SMITH R M. Analysis of food taints and off-flavours: a review[J]. Food Additives & Contaminants Part A Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2010, 27(2): 146-68. DOI:10.1080/19440040903296840.
- [25] BARBIERI G, BOLZONI L, PAROLARI G, et al. Flavor compounds of dry-cured ham[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1992, 40(12): 2389-2394. DOI:10.1021/jf00024a013.
- [26] WANG L, DENG L, WANG Y, et al. Effect of whole wheat flour on the quality of traditional Chinese Sachima[J]. Food Chemistry, 2014, 152(2): 184-189. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.11.130.
- [27] ZHANG X Y, GUO H Y, ZHAO L, et al. Sensory profile and Beijing youth preference of seven cheese varieties[J]. Food Quality & Preference, 2011, 22(1): 101-109. DOI:10.1016/j.foodqual.2010.08.007.
- [28] MAGA J A. Egg and egg product flavor[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1982, 30(1): 9-14. DOI:10.1021/jf00109a002.
- [29] UMANO K, HAGI Y L, SHOJI A, et al. Volatile compounds formed from cooked whole egg, egg yolk, and egg white[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1990, 38(2): 461-464. DOI:10.1021/jf00092a028.
- [30] SHAHIDI F, RUBIN L J, D'SOUZA L A. Meat flavor volatiles: a review of the composition, techniques of analysis, and sensory evaluation[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 1986, 24(2): 141-243. DOI:10.1080/10408398609527435.