

3 种萃取方法炸蒜油特征风味的比较分析

刘皓月¹, 李 萌¹, 朱庆珍¹, 陈海涛^{1,*}, 孙宝国², 张 宁¹, 张玉玉³

(1.北京市食品风味化学重点实验室, 北京工商大学, 北京 100048;

2.北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京工商大学, 北京 100048;

3.食品质量与安全北京实验室, 北京工商大学, 北京 100048)

摘 要: 采用顶空-固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME) 法、同时蒸馏提取 (simultaneous distillation extraction, SDE) 法与溶剂辅助风味蒸发 (solvent-assisted flavor evaporation, SAFE) 法, 利用气相色谱-质谱联用技术结合保留指数对炸蒜油中的挥发性风味成分进行比较分析, 用SAFE分析得到83种化合物, 用SPME分析得到31种化合物, 而用SDE分析仅得到27种化合物。对比发现SAFE法对炸蒜油中香味物质的提取更为全面。采用SAFE方法结合气相色谱-嗅闻-质谱分析, 共检测出54种具有气味的化合物。SAFE法中相对含量较高的酯类化合物和独有的醚类化合物使得其测定结果更接近炸蒜油的风味。SAFE法分析的结果通过稀释嗅闻得到香气稀释因子不小于9的风味化合物共29种, 对其中关键的14种用标准品通过外标法进行准确定量后进行重组实验, 确定了生蒜香气、咸香、油炸香、焦糊香、青香、辛辣气这6种香气为炸蒜油的特征香气, 重组样品在青香和辣味上仿真度较高。

关键词: 炸蒜油; 溶剂辅助风味蒸发法; 顶空-固相微萃取法; 同时蒸馏提取法; 稀释嗅闻

Comparison of Three Extraction Methods Used to Determine the Characteristic Flavor of Garlic Frying Oil

LIU Haoyue¹, LI Meng¹, ZHU Qingzhen¹, CHEN Haitao^{1,*}, SUN Baoguo², ZHANG Ning¹, ZHANG Yuyu³

(1. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

3. Beijing Laboratory of Food Quality and Safety, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: In this comparative study, volatile flavor compounds were extracted from garlic frying oil by headspace solid-phase microextraction (SPME), simultaneous distillation extraction (SDE) and solvent-assisted flavor evaporation (SAFE) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) based on retention index (RI). A total of 83, 31 and 27 volatile aroma compounds were identified by SAFE, SPME, and SDE, respectively. The SAFE method extracted more aroma substances from garlic frying oil compared with two other methods. A total of 54 odorant compounds were detected in the extract obtained by SAFE using gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS). The flavor of the extract was closer to that of the frying oil because it contained relatively high contents of pyrazine compounds and unique ether compounds. A total of 29 aroma compounds with flavor dilution (FD) factor ≥ 9 were identified from the SAFE extract by aroma extract dilution analysis (AEDA). Fourteen key aroma compounds were accurately quantified using standard substances by an external standard method. By recombining these compounds together, the characteristic aroma of the oil was determined to consist of raw garlic-like aroma, salty aroma, fried aroma, burnt aroma, green aroma and spicy aroma, and this combination was similar to the frying oil in green aroma and spicy aroma.

Keywords: garlic frying oil; solvent-assisted flavor evaporation; headspace solid-phase microextraction; simultaneous distillation extraction; aroma extract dilution analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190508-066

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 12-0180-08

收稿日期: 2019-05-08

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2018YFD0400600); 2020年研究生科研能力提升计划项目

第一作者简介: 刘皓月 (1995—) (ORCID: 0000-0002-7751-9156), 女, 硕士研究生, 研究方向为香精香料。

E-mail: btbumisa@126.com

*通信作者简介: 陈海涛 (1973—) (ORCID: 0000-0002-2549-1569), 男, 副教授, 博士, 研究方向为香精香料。

E-mail: chenht@th.btbu.edu.cn

引文格式:

刘皓月, 李萌, 朱庆珍, 等. 3种萃取方法炸蒜油特征风味的比较分析[J]. 食品科学, 2020, 41(12): 180-187. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190508-066. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Haoyue, LI Meng, ZHU Qingzhen, et al. Comparison of three extraction methods used to determine the characteristic flavor of garlic frying oil[J]. Food Science, 2020, 41(12): 180-187. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190508-066. <http://www.spkx.net.cn>

大蒜 (*Allium sativum* L.) 是百合科 (Liliaceae) 葱属 (*Allium*) 植物, 原产于亚洲西部或欧洲, 在世界上已有悠久的栽培历史, 我国南北普遍栽培^[1]。大蒜别名蒜、胡蒜, 古名葫, 于西汉时从西域传入我国, 其蒜苗、蒜薹、蒜瓣均可食用。大蒜还可以加工成腊八蒜^[2]、黑蒜^[3]等, 经济价值远高于普通蔬菜。据中国商务部对外贸易司统计, 2017年中国出口大蒜191.9万 t, 金额为31.9亿美元。因此, 充分发挥我国大蒜生产优势、推动其深加工的综合利用, 从而带动相关产业发展具有重要意义。

大蒜有较为广泛的医用价值, Varshney等^[4]对近年来关于大蒜对心血管功能影响的实验进行了归纳整理, 认为大蒜可通过抗氧化功能降低代谢综合征诱导的心血管疾病的风险^[5], 其提取物确实对高血压、高胆固醇血症等疾病均有良好的效果。大蒜中有一定的活性成分通过其强的抗氧化特性可以预防和抑制癌症^[6]、血栓形成, 还有抗菌抗衰老的作用^[7-9]。

新鲜大蒜经油炸过后产生了咸香、焦香、油炸风味, 刺激性辛辣味减弱, 与新鲜大蒜相比, 蒜油的风味更符合当今大众中式菜肴的需求, 并且在中式拌菜中的应用也已十分广泛。炸蒜油工艺繁杂, 对炸蒜油挥发性风味成分的分析有助于寻找影响其风味形成的关键工序。在炒蒜油的过程中, 大蒜的香气和风味可以改善菜肴的风味, 掩盖异味。黄国清等^[10]研究了大蒜油微胶囊在香肠中的应用。目前, 对大蒜的研究主要集中在生物活性化合物和较少的风味研究上。Yu等^[11]研究了不同pH值下大蒜中的挥发物。不同的油炸过程也会影响整体蒜油风味, 因此, 深入研究油炸大蒜的风味具有非常重要的现实意义。

固相微萃取 (solid-phase microextraction, SPME) 是在固相萃取的基础上发展而来的一种新型样品前处理技术, 由Berladi等^[12]首先提出。近些年陆续有针尖式固相微萃取^[13]、芯片微萃取^[14]、固相微萃取膜^[15]等新的技术得以应用。SPME技术集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 操作快捷简便, 样品和溶剂用量少, 易于实现自动化, 与当今国际上提倡的绿色环境友好型样品前处理要求相符。同时蒸馏萃取 (simultaneous distillation extraction, SDE) 通过同时加热样品液相与有机溶剂至沸腾使水蒸气和溶剂蒸气同时在仪器中被冷凝下来, 蒸馏和提取同时进行, 只需要少量溶剂就可提取大量

样品, 香气成分得到浓缩。溶剂辅助风味蒸发 (solvent assisted flavor evaporation, SAFE) 法是一种在较低温度下从复杂基质里全面有效提取挥发性成分的方法, 对样品中热敏性挥发性成分损失较小。Song Shiqing等^[16]通过SPME和SDE对比分析了两种类型的红烧猪肉香气特征。

香气萃取物稀释分析 (aroma extract dilution analysis, AEDA) 法, 即逐步用稀释挥发性成分的萃取液, 将每次稀释后的样品通过气相色谱-嗅闻 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 分析, 直到不再闻到这种化合物的香气为止。通过AEDA确定每种化合物的香气稀释因子 (flavor dilution factor, FD), 即提取物中香味化合物的浓度与最大稀释后提取物中该化合物的浓度的比值, 一般来说, FD值越大说明其气味强度大, 对整体风味的贡献越大。因此, 可通过FD值的大小分析香气活性物质的贡献度。近年来, 采用AEDA法分析香气活性物质的贡献度日益受到研究者的关注^[17-19]。Greger等^[20]对杏子的风味化合物进行了分析, 通过香气萃取物稀释技术与香气活性值得到了关键性化合物。Xiao Zuobing等^[21]通过AEDA研究了5种柑橘的特征风味化合物并准确定量。

本实验采用SAFE、SPME、SDE方法对炸蒜油中的挥发性风味物质进行提取, 通过AEDA法结合气相色谱-嗅闻-质谱 (gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS) 联用法确定炸蒜油关键风味物质, 通过外标法对关键性风味物质进行准确定量, 利用重组实验对分析结果的准确性进行验证。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜大蒜、大豆色拉油 (中鼎牌) 购自永辉超市。

正构烷烃 ($C_{10} \sim C_{28}$) 美国Sigma-Aldrich公司; 二氯甲烷 (色谱纯) 美国Thermo Fisher Scientific公司; 二氯甲烷、无水硫酸钠 (均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 液氮 (分析纯)、氦气 (高纯) 北京诚为信工业气体销售中心; 2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、2,4-二叔丁基苯酚、反,反-2,4-癸二烯醛、2-乙炔噻吩、2,6-二甲基吡嗪、二甲基三硫醚、2-甲醛噻吩、

二烯丙基二硫醚、5-羟甲基糠醛、己醛、庚醛、2-戊基呋喃、反,反-2,4-庚二烯醛、反-2-壬烯醛 百灵威科技有限公司。

1.2 仪器与设备

手动SPME进样器、固定搭载装置及Carboxen/PDMS固相微萃取纤维(75 μm) 美国Supelco公司; EYELA N-1100旋转蒸发仪 东京理化器械株式会社; SHB-III循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; BF2000氮气吹干仪 北京八方世纪科技有限公司; TRACE1310-ISQD气相色谱-质谱联用仪 美国Thermo公司; JYS-A950型料理机 九阳股份有限公司; C21-FH2103电磁炉 广东美的生活电器制造有限公司。

1.3 方法

1.3.1 炸蒜油的制备

根据陈海涛等^[22]的研究,采用其相同制备炸蒜油工艺。将大蒜去皮,放入料理机中打碎至蒜泥备用。用电磁炉(500 W功率)加热300 g大豆色拉油到115 $^{\circ}\text{C}$ 时加入150 g蒜泥搅拌,待油温再次达到115 $^{\circ}\text{C}$ 时再加入150 g蒜泥,搅拌至油温达到155 $^{\circ}\text{C}$ 时停止加热,沥出蒜渣,炸蒜油晾凉,4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏待用。

1.3.2 SAFE法收集和浓缩香气物质

根据陈海涛等^[22]的研究,采用其相同用量。将50 g炸蒜油与100 mL二氯甲烷加入锥形瓶中,锥形瓶放入摇床,25 $^{\circ}\text{C}$ 、100 r/min振荡30 min。混合均匀的样品置于SAFE装置的滴液漏斗中,水浴和超级恒温水槽的温度均设定50 $^{\circ}\text{C}$,在冷阱和保温瓶中加入液氮,待系统的绝对压强达到 1×10^{-5} MPa时,缓慢打开滴液漏斗旋塞,萃取约40 min。萃取液加入无水硫酸钠干燥12 h后,萃取液旋转蒸发至1.5~2.0 mL,再氮吹至1.0 mL,待GC-MS和GC-O分析。

1.3.3 SPME法收集和浓缩香气物质

将3 g炸蒜油加入至15 mL固相微萃取瓶中,样品在40 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中平衡30 min,在同样的温度条件下,使用75 μm Carboxen/PDMS萃取头萃取30 min。萃取结束后,在250 $^{\circ}\text{C}$ 的进样口中解吸5 min,用于GC-MS和GC-O-MS分析。

1.3.4 SDE法收集和浓缩香气物质

准确称取100 g炸蒜油样品于500 mL圆底烧瓶中并加入100 mL纯水,置于同时蒸馏萃取装置的轻相端,于130 $^{\circ}\text{C}$ 油浴加热,磁力搅拌;另取100 mL重蒸的二氯甲烷溶剂于250 mL圆底烧瓶中,置于装置的重相端,50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热,连续提取3 h。静置,待萃取液冷却至室温,向其中加入适量干燥的无水硫酸钠,密封置于冰箱中-18 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻脱水12 h,过滤,所得萃取液旋转蒸发至1.5~2.0 mL,氮吹至1.0 mL,得到呈浅黄色的透明液体,密封置于冰箱冷冻-40 $^{\circ}\text{C}$ 保存,待GC-MS分析。

1.3.5 风味物质GC-MS与GC-O-MS定性

根据陈海涛等^[22]的研究,采用其相同气相色谱条件: TG-WAXMS毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:起始温度40 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至130 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至220 $^{\circ}\text{C}$,保持8 min;载气(He)流速1.0 mL/min;进样量1.0 μL ;分流比30:1。

质谱条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度280 $^{\circ}\text{C}$;扫描范围45~300 u;全扫描方式扫描;溶剂延迟5.0 min。

定性分析:采用NIST14谱库检索,并结合保留指数(retention index, RI)和标准品保留时间进行定性。

将 C_{10} ~ C_{28} 正构烷烃混合物单独进样,进样量1 μL ,升温程序和GC-MS检测条件一致。用 C_{10} ~ C_{28} 正构烷烃的保留时间,根据式(1)计算RI值:

$$\text{RI} = \left(n + \frac{\lg t'_{(i)} - \lg t'_{(n)}}{\lg t'_{(n+1)} - \lg t'_{(n)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

式中: n 为碳原子个数; $t'_{(i)}$ 为待测组分的调整保留时间/min; $t'_{(n)}$ 为具有 n 个碳原子的正构烷烃调整保留时间/min; $t'_{(n+1)}$ 为具有 $(n+1)$ 个碳原子的正构烷烃调整保留时间/min。

嗅闻装置由气相色谱-质谱联用仪及嗅闻装置ODP3组成,色谱柱为TG-WAXMS毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm),GC-O-MS采用不分流进样,载气(He)流速1.6 mL/min,其他条件与GC-MS条件保持一致,风味物质以1:1的分流模式分别流入质谱检测器和嗅闻口。实验过程中,3位评价员对每个样品重复嗅闻2~3次,每次嗅闻时间约30 min,嗅闻评价员对闻到气味的时间、香味特性及香气强度进行记录。

1.3.6 关键风味物质AEDA与定量

AEDA常用于筛选对萃取物风味形成贡献较大的风味物质,通过梯度稀释萃取物样品结合嗅闻从而得到FD值,FD值即可被嗅闻察觉到的风味化合物最高稀释倍数。本实验采用的稀释梯度为1:3、1:9、1:27、1:81、1:243、1:729、1:2187。

1.3.7 定量分析

采用外标法。将标准品梯度稀释,通过标准溶液的浓度 C 与标准品峰面积 A 之间的关系,绘制标准曲线 $A=kC+B$ 。然后在同一台仪器的相同条件下,对蒜油样品进行检测,将测得的样品中风味物质的峰面积 A 带入之前绘制的标准曲线,即可得到蒜油样品中对应物质质量浓度 C 。

1.3.8 感官评价

采用0~9的10点制定量描述性感官分析法(0代表没有香气;9代表香气最强),具体评分标准见表1。

表1 感官分析评分标准

Table 1 Criteria for sensory evaluation of garlic frying oil

感受	分值	描述
不存在	0	不能闻到该描述词对应香气
刚可识别	1~2	香气很弱, 刚能闻到, 若隐若现
弱	3~4	能闻到香气, 但香气非常淡
中等	5~6	能闻到香气, 香气适中且香气稳定
强	7~8	香气强度很大且突出
很强	9	香气强度最大, 有刺激感

感官评价由7名感官分析经验丰富的小组成员(3男4女, 年龄均在20~45之间)执行。评价可分为3步: 1) 通过在一次培训中, 将不同条件下的炸蒜油样本都呈现出来进行感官培训, 熟悉蒜油的风味; 2) 评价人员讨论蒜油的不同的香气标准, 并对给出的描述词进行统计, 筛选出7种出现频率最高的词汇作为定量描述的依据, 这些描述词为: 咸香、油炸、焦糊、青香、辛辣、酸味和生蒜香气; 3) 评价人员采用10点制的描述性感官分析方法分别针对炸蒜油的各种描述性词汇进行打分。

炸蒜油感官分析的方法: 称取10 g蒜油样品于50 mL无色PET透明瓶中。将样品放置在感官评价室中(室温25℃)。各培训人员首先对各样品的整体风味进行评分, 然后针对筛选出来的描述词, 分别对每一样品进行相应评分。

1.4 数据处理

采用Excel 2016和OriginPro 8.5.1软件对化合物的标准曲线数据进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 不同萃取方法的对比

表2 不同前处理方法下的炸蒜油风味物质结果
Table 2 Flavor substances of garlic frying oil identified by different pretreatment methods

序号	化合物名称	化学式	RI (计算值/文献值)			定性方法
			SAFE	SPME	SDE	
烃类						
1	3,5-二甲基环戊烯	C ₇ H ₁₂	1 604/—	—	—	MS
醇类						
1	戊醇	C ₅ H ₁₂ O	1 245/1 241	1 245/1 241	—	MS/RI/O
2	3-戊烯-2-醇	C ₅ H ₁₀ O	1 170/1 170	—	—	MS/RI/O
3	1-戊烯-3-醇	C ₅ H ₁₀ O	1 158/1 150	—	—	MS/RI/O
4	反-2-戊烯醇	C ₅ H ₁₀ O	1 298/1 301	—	—	MS/RI/O
5	辛醇	C ₈ H ₁₈ O	1 558/1 557	1 549/1 557	—	MS/RI/O
6	3-辛烯醇	C ₈ H ₁₆ O	1 442/1 430	—	—	MS/RI/O
7	丙烯醇	C ₃ H ₆ O	1 123/1 138	—	—	MS/RI
8	2-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	—	1 367/—	—	MS
9	2-乙基己醇	C ₈ H ₁₈ O	1 495/1 496	—	—	MS/RI
10	1-(2-丁氧基乙氧基)-乙醇	C ₈ H ₁₈ O ₃	1 791/—	—	—	MS
11	2-十六醇	C ₁₆ H ₃₄ O	2 326/2 312	2 324/2 312	—	MS/RI
醚类						
1	二烯丙基三硫醚	C ₆ H ₁₀ S ₃	1 771/1 787	1 791/1 787	1 791/1 787	MS/RI/O

续表2

序号	化合物名称	化学式	RI (计算值/文献值)			定性方法
			SAFE	SPME	SDE	
2	甲基烯丙基三硫醚	C ₆ H ₈ S ₃	1 574/1 592	1 582/1 605	1 567/1 571	MS/RI/O
3	二烯丙基二硫醚	C ₆ H ₁₀ S ₂	1 474/1 465	1 482/1 465	1 463/1 463	MS/RI/O/S
4	甲基烯丙基二硫醚	C ₆ H ₈ S ₂	1 284/1 266	—	1 276/1 266	MS/RI/O
5	二甲基三硫醚	C ₃ H ₆ S ₃	1 369/1 362	1 366/1 369	1 361/1 361	MS/RI/O/S
6	二甲基二硫醚	C ₂ H ₄ S ₂	—	—	—	MS
7	二烯丙基硫醚	C ₆ H ₁₀ S	1 148/1 150	1 108/1 118	1 139/1 150	MS/RI
8	烯丙基丙基硫醚	C ₆ H ₁₀ S	1 188/—	—	—	MS
9	甲基丙基硫醚	C ₄ H ₈ S	—	—	1 249/—	MS
10	甲基烯丙基二硫醚	C ₆ H ₈ S ₂	1 278/1 266	1 279/1 266	1 268/1 266	MS/RI
11	异丙基烯丙基二硫醚	C ₆ H ₁₂ S ₂	1 421/—	—	1 413/—	MS
12	丙基烯丙基二硫醚	C ₆ H ₁₀ S ₂	1 478/—	—	1 469/—	MS
13	乙基丙基硫醚	C ₄ H ₁₂ S	—	—	1 480/—	MS
14	甲基丙基三硫醚	C ₄ H ₈ S ₃	—	1 712/—	1 580/—	MS
15	二丙基二硫醚	C ₆ H ₁₀ S ₂	—	—	1 736/—	MS
16	丙基烯丙基三硫醚	C ₆ H ₁₀ S ₃	—	—	1 784/—	MS
醛类						
1	反,反-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	1 799/1 789	—	1 794/1 798	MS/RI/O/S
2	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	1 184/1 182	—	—	MS/RI/O/S
3	己醛	C ₆ H ₁₂ O	1 100/1 099	—	—	MS/RI/O/S
4	反-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	1 530/1 530	—	—	MS/RI/O/S
5	反,反-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₂ O	1 489/1 454	—	1 482/1 493	MS/RI/O/S
6	顺-2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	1 322/1 319	—	1 315/1 319	MS/RI/O
7	反-3-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	1 321/1 321	—	—	MS/RI/O
8	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	1 622/1 648	—	1 622/1 648	MS/RI/O
9	2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	1 755/1 755	—	—	MS/RI/O
10	反,顺-2,6-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	1 573/1 573	1 569/1 573	—	MS/RI/O
11	反-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	1 635/1 644	—	—	MS/RI/O
12	反-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	1 425/1 424	—	—	MS/RI/O
13	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1 391/1 385	—	1 385/1 390	MS/RI/O
14	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	1 286/1 287	1 288/1 287	—	MS/RI/O
15	反-2-戊烯醛	C ₅ H ₈ O	1 147/1 147	—	—	MS/RI/O
16	顺-4-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	1 169/—	—	—	MS
17	香兰素	C ₈ H ₈ O ₃	2 587/2 585	—	—	MS/RI
酮类						
1	2,3-辛二酮	C ₈ H ₁₄ O ₂	1 332/1 335	—	—	MS/RI
2	异丁酰基丙酮	C ₇ H ₁₂ O ₂	1 811/—	—	—	MS
酸类						
1	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	1 950/1 946	—	—	MS/RI/O
2	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	2 159/2 162	—	—	MS/RI/O
3	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	1 866/1 849	—	—	MS/RI/O
4	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	—	1 385/1 415	—	MS/RI
酯类						
1	异丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2 358/2 350	—	—	MS/RI
醚类						
1	2-乙基丁酸烯丙酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	1 252/1 254	—	—	MS/RI
2	异戊酸香叶酯	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	1 940/1 910	—	—	MS/RI
杂环类						
1	3,4-二甲基噻吩	C ₆ H ₆ S	—	1 196/1 240	—	MS/RI
2	2-甲基吡啶	C ₆ H ₇ N	1 218/1 219	—	—	MS/RI
3	2(3H)-呋喃酮	C ₄ H ₄ O ₂	1 726/1 726	—	—	MS/RI/O
4	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	C ₆ H ₈ O ₃	2 045/2 037	—	—	MS/RI/O/S
5	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	1 234/1 229	—	—	MS/RI/O/S
6	3-乙基吡啶	C ₇ H ₉ N	1 374/1 387	—	—	MS/RI/O
7	2-甲基-5-乙基吡啶	C ₈ H ₁₁ N	1 413/1 413	—	—	MS/RI/O
8	2,4-二甲基噻吩	C ₆ H ₆ S	—	—	1 243/1 250	MS/RI

续表2

序号	化合物名称	化学式	RI (计算值/文献值)			定性方法
			SAFE	SPME	SDE	
9	2,5-二甲基-3-乙基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	1 440/1 430	1 438/1 441	—	MS/RI/O
10	6-甲基-2-乙基吡嗪	C ₈ H ₁₀ N ₂	1 381/1 375	1 372/1 363	1 373/1 380	MS/RI/O
11	2,6-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	1 326/1 320	1 302/1 314	—	MS/RI/O/S
12	2,5-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	1 320/1 318	1 317/1 318	1 311/1 318	MS/RI/O
13	5-甲基-2-乙基吡嗪	C ₈ H ₁₀ N ₂	1 386/1 376	—	—	MS/RI/O
14	3-甲基-2-乙基吡嗪	C ₈ H ₁₀ N ₂	1 341/1 393	1 341/1 373	—	MS/RI/O
15	甲基吡嗪	C ₅ H ₆ N ₂	1 256/1 267	—	—	MS/RI/O
16	2-甲基吡嗪	C ₅ H ₆ N ₂	1 267/1 267	—	—	MS/RI
17	4,5-二甲基噻吩	C ₆ H ₆ N ₂	—	1 371/1 395	—	MS/RI
18	3-甲基-2-异丁基吡嗪	C ₉ H ₁₄ N ₂	—	1 375/1 490	—	MS/RI
19	3-甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N	1 290/1 289	—	—	MS/RI
20	2-甲基-2-噻唑啉	C ₄ H ₆ NS	1 295/—	—	—	MS
21	4,6-二甲基噻吩	C ₆ H ₆ N ₂	—	—	1 317/1 325	MS/RI
22	2-甲基-3-呋喃硫醇	C ₅ H ₆ OS	1 330/1 320	—	—	MS/RI
23	2,3,5-三甲基吡嗪	C ₈ H ₁₀ N ₂	1 398/1 395	—	—	MS/RI
24	2-甲基-6-烯丙基吡嗪	C ₉ H ₁₂ N ₂	1 484/1 489	—	—	MS/RI
25	2-乙基-6-甲基吡嗪	C ₈ H ₁₀ N ₂ O	1 679/1 676	—	—	MS/RI/O
26	2-甲基-3,5-二乙基吡嗪	C ₉ H ₁₄ N ₂	1 487/1 474	—	—	MS/RI
27	2-甲基-5-丙基吡嗪	C ₈ H ₁₀ N ₂	1 532/1 535	—	—	MS/RI
28	2-戊基吡嗪	C ₁₀ H ₁₅ N	1 566/—	—	—	MS
29	3-乙基-4H-1,2-二噻烯	C ₆ H ₆ S ₂	1 711/1 750	1 734/1 750	1 707/—	MS/RI
30	3-甲基-1,2-二噻杂-3-环戊烯	C ₄ H ₆ S ₂	1 717/—	1 731/—	—	MS
31	3-噻吩乙醇	C ₄ H ₆ OS	—	—	1 799/—	MS
32	3-乙基-5H-1,2-二噻烯	C ₆ H ₆ S ₂	1 831/—	—	—	MS
33	3-乙基噻吩	C ₆ H ₆ OS	—	1 882/1 872	—	MS/RI
34	3-乙基-5H-1,2-二噻烯	C ₆ H ₆ S ₂	1 831/—	—	—	MS
35	糠醇	C ₅ H ₆ O ₂	1 670/1 671	—	—	MS/RI/O
36	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	2 521/2 512	—	—	MS/RI/O/S
37	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	1 469/1 458	—	—	MS/RI/O
38	2-甲酰噻吩	C ₄ H ₄ OS	1 685/1 679	—	—	MS/RI/O/S
39	2-乙基噻吩	C ₆ H ₆ S	1 287/1 298	—	—	MS/RI/O/S
40	3-乙基噻吩	C ₆ H ₆ OS	—	1 882/1 872	—	MS/RI
41	2-吡咯甲醛	C ₄ H ₄ NO	2 026/2 019	—	—	MS/RI
42	2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	2 320/2 312	—	—	MS/RI/O/S
43	2-乙基-4H-1,3-二噻烯	C ₆ H ₆ S ₂	1 823/1 824	1 823/1 833	1 812/1 833	MS/RI/O
44	6-甲基-2,3-二氢-3,5-二羟基-4H-吡喃-4-酮	C ₆ H ₆ O ₄	2 281/2 264	2 241/2 240	—	MS/RI/O
45	2-乙基噻吩	C ₆ H ₆ NO	1 975/1 969	—	—	MS/RI/O
46	3-甲酰噻吩	C ₄ H ₄ OS	1 687/1 687	—	—	MS/RI/O
47	1,2-二噻杂-3-环戊烯	C ₃ H ₄ S ₂	1 510/1 513	1 543/1 513	1 500/1 513	MS/RI/O
48	5-甲基-1,2,3,4-四噻杂环己烷	C ₃ H ₄ S ₄	2 210/2 005	2 210/2 105	—	MS/RI/O
49	噻吩[2,3-b]吡嗪	C ₆ H ₄ S ₂	—	2 074/—	—	MS

注：—,未检出或未查到。

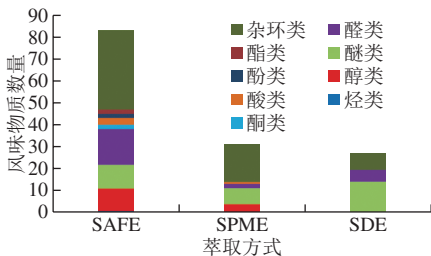


图1 对比分析3种萃取方法获得挥发性风味物质数量

Fig. 1 Comparative analysis of volatile flavor components using three different extraction methods

由图1所示,炸蒜油经不同方法萃取后,SAFE法检测出83种化合物,包括烃类1种,醇类10种,醚类11种,醛类16种,酮类2种,酸类3种,酚类2种,酯类2种,杂环类36种。SPME法检测出31种化合物,包括醇类4种,醚类7种,醛类2种,酸类1种,杂环类17种。SDE法检测出27种化合物,包括醚类14种,醛类5种,杂环类8种。3种萃取方法共同检测出的物质11种,包括醚类6种(二烯丙基硫醚、甲基烯丙基二硫醚、二甲基三硫醚、二烯丙基二硫醚、甲基烯丙基三硫醚和二烯丙基三硫醚),杂环类5种(2,5-二甲基吡嗪、6-甲基-2-乙基吡嗪、1,2-二噻杂-3-环戊烯、3-乙基-4H-1,2-二噻烯和2-乙基-4H-1,3-二噻烯)。Block等^[23]发现一种蒜素自身加热分解后形成烯丙基硫醚和烯丙基次磺酸,其中烯丙基硫醚会发生迪尔斯-阿德尔反应,聚合生成二硫杂环己烯化合物。

其中硫醚类化合物以及1,2-二噻杂-3-环戊烯、3-乙基-4H-1,2-二噻烯和2-乙基-4H-1,3-二噻烯可能来源于大蒜素的分解。大蒜中的蒜氨酸^[24]、大蒜素等经过炒或煮等高温步骤均会破坏酶或风味前体物,导致大蒜的辛辣风味有损失^[25]。对比发现通过SPME法萃取的挥发性风味物质中,醇类、醚类以及杂环化合物的种类所占比例较高。通过SDE法萃取的挥发性风味物质中,醚类和杂环化合物的种类所占比例较高。通过SAFE法萃取的炸蒜油挥发性风味物质中,醇类、醚类、醛类以及杂环化合物的种类占全部物质种类的比例较高,杂环类化合物更是多达31种。

杂环类化合物主要以含硫杂环化合物、含氮杂环化合物和含氧杂环化合物为主。含硫杂环化合物中2-乙基-4H-1,3-二噻烯和3-乙基-4H-1,2-二噻烯含量较大。含氮杂环化合物以吡嗪类化合物为主,吡嗪类化合物具有较低阈值,极易被察觉,并且留香时间长。含氧杂环化合物呋喃类化合物为主,呋喃类化合物广泛存在于食品香味中,同样具有较低的阈值,香气强度大。醚类化合物均为硫醚化合物。其中二烯丙基三硫醚、二烯丙基二硫醚^[26]、甲基烯丙基三硫醚和烯丙基烯丙基二硫醚相对含量较高。Cadwallader等^[27]研究了挥发性硫化物对烤大蒜特有香气的贡献,发现主导大蒜气味的主要是丙烯基甲基三硫醚、二烯丙基三硫醚、2-乙基-4H-1,3-二噻烯、二甲基三硫醚和二烯丙基二硫醚。硫醚类化合物阈值低,特征性强,对炸蒜油风味的贡献不可忽视。醛类化合物多是低碳数化合物,具有易挥发、阈值低的特点,对炸蒜油样品风味的也有一定贡献。

2.2 炸蒜油关键风味物质分析

通过SAFE法萃取的炸蒜油挥发性风味物质被检索出最多,选用SAFE法进行AEDA。炸蒜油中的挥发性物质经过GC-O-MS检测,共检测出54种具有味道的化合物,包括醇类6种,醚类5种,醛类15种,酸类3种,酚类1种,杂环类24种。AEDA结果如表3所示。

表3 炸蒜油风味物质FD值及化合物定量结果
Table 3 FD values of flavored substances of garlic frying oil and their quantitative results

序号	RI	中文名称	化学式	CAS号	香气特征	FD值	标准曲线 ($y \times 10^6$)	R^2	含量/ ($\mu\text{g/g}$)	重组质量/g
1	2 037	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$	3658-77-3	焦糖味、棉花糖	2 187	$y=5.849x+0.623$	0.997	2.363	2.36
2	2 321	2,4-二叔丁基苯酚	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$	96-76-4	焦糊味	243	$y=3.424x+2.214$	0.999	5.997	6
3	1 789	反,反-2,4-癸二烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	25152-84-5	油脂味、炸土豆	81	$y=2.046x-7.045$	0.999	22.125	22.13
4	2 512	5-羟甲基糠醛	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	67-47-0	焦糊味	27	$y=2.475x+6.029$	0.996	3.808	3.81
5	1 679	2-甲醛噻吩	$\text{C}_5\text{H}_4\text{OS}$	98-03-3	焦糊味	27	$y=1.748x+3.114$	0.995	1.795	1.79
6	1 465	二烯丙基二硫醚	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2$	2179-57-9	青蒜味	27	$y=1.893x+42.220$	0.997	203.792	203.79
7	1 362	二甲基三硫醚	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_3$	3658-80-8	臭鸡蛋味、腐败味	27	$y=2.625x-3.113$	0.999	13.821	13.82
8	1 320	2,6-二甲基吡嗪	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	108-50-9	油脂糊味	27	$y=1.945x+36.005$	0.999	4.768	4.77
9	1 298	2-乙基噻吩	$\text{C}_6\text{H}_6\text{S}$	1918-82-7	土壤味	27	$y=2.324x-0.645$	0.995	3.059	3.06
10	1 530	反-2-壬烯醛	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	18829-56-6	油脂味	9	$y=1.024x+0.559$	0.993	4.728	4.73
11	1 454	反,反-2,4-庚二烯醛	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$	4313-03-5	烤香、巧克力味	9	$y=1.499x-14.288$	0.997	40.171	40.17
12	1 229	2-戊基呋喃	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	3777-69-3	青蒜味	9	$y=3.941x-0.165$	0.999	18.296	18.3
13	1 182	庚醛	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	111-71-7	糊味	9	$y=1.361x-0.249$	0.999	1	1
14	1 099	己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	66-25-1	土壤味、青香	9	$y=2.576x-9.734$	0.997	9.944	9.94
15		豆油								9 664.33
16	1 824	2-乙基-4H-1,3-二噻烯	$\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_2$	80028-57-5	刺激、青香	243				
17	1 314	2,5-二甲基吡嗪	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	123-32-0	焦糊味	243				
18	1 787	二烯丙基三硫醚	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3$	2050-87-5	蒜味、油脂味	81				
19	1 592	甲基烯丙基三硫醚	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3$	34135-85-8	臭鸡蛋味、腐败味	81				
20	1 319	顺-2-庚烯醛	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	57266-86-1	糊味	81				
21	1 321	反-3-庚烯醛	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	18829-55-5	刺激、糊味、苦味	81				
22	1 687	3-甲醛噻吩	$\text{C}_5\text{H}_4\text{OS}$	498-62-4	焦糊味	27				
23	1 513	1,2-二硫杂-3-环戊烯	$\text{C}_3\text{H}_4\text{S}_2$	288-26-6	焦糊味	27				
24	1 430	2,5-二甲基-3-乙基吡嗪	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$	13360-65-1	烤香、巧克力	27				
25	1 375	6-甲基-2-乙基吡嗪	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	13925-03-6	青草味	27				
26	1 266	甲基丙烯基二硫醚	$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$	2179-58-0	蒜油味	27				
27	2 005	5-甲基-1,2,3,4-四硫杂环己烷	$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_4$	116664-30-3	白开水	9				
28	1 849	己酸	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	142-62-1	焦糖味	9				
29	1 573	反,顺-2,6-壬二烯醛	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	557-48-2	黄瓜清香	9				
30	1 397	3-甲基-2-乙基吡嗪	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	15707-23-0	烤香味	9				
31	2 264	6-甲基-2,3-二氢-3,5-二羟基-4H-吡喃-4-酮	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$	28564-83-2	油脂味、膏药味	3				
32	2 159	壬酸	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	112-05-0	话梅味、青香	3				
33	1 966	2-乙酰基吡咯	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$	1072-83-9	焦糊味	3				
34	1 726	2(3H)-呋喃酮	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$	20825-71-2	爆米花、米香	3				
35	1 644	反-2-癸烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	2497-25-8	青香	3				
36	1 558	辛醇	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	111-87-5	臭鸡蛋味	3				
37	1 442	3-辛烯醇	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	3391-86-4	土味 烤土豆味	3				
38	1 424	反-2-辛烯醛	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	2548-87-0	青气味	3				
39	1 385	壬醛	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	124-19-6	青香	3				
40	1 376	5-甲基-2-乙基吡嗪	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	13360-64-0	甜香	3				
41	1 298	反-2-戊烯醇	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	1576-96-1	蘑菇味	3				
42	1 256	甲基吡嗪	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	109-08-0	油脂味	3				
43	1 245	戊醇	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	71-41-0	蒜味	3				
44	1 170	3-戊烯-2-醇	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	1569-50-2	青香	3				
45	1 158	1-戊烯-3-醇	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	616-25-1	臭味	3				
46	1 950	庚酸	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	111-14-8	油腻味	1				
47	1 755	2-十一烯醛	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	2463-77-6	草味	1				
48	1 679	2-乙酰基-6-甲基吡嗪	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$	22047-26-3	苦咖啡味	1				
49	1 659	糠醇	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	98-00-0	糊味	1				
50	1 458	糠醛	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	98-01-1	巧克力	1				
51	1 387	3-乙基吡啶	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	536-78-7	蔬菜腐烂	1				
52	1 413	2-甲基-5-乙基吡啶	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	104-90-5	米香	1				
53	1 622	苯乙醛	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	122-78-1	甜、花香	1				
54	1 286	辛醛	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	124-13-0	青蒜味	1				
55	1 147	反-2-戊烯醛	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	1576-87-0	青香	1				

一般认为FD不小于9的风味物质对样品风味的形成起到关键作用,炸蒜油风味物质中有29种化合物的FD不小于9,其中醚类5种,醛类8种,酸类1种,酚类1种,杂环类14种。2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮(FD=2187,焦糖味、棉花糖)在炸蒜油的风味物质中有最高的FD值,具有焦糖香、甜香气,其对于炸蒜油风味的影响还有待深入研究。2,4-二叔丁基苯酚(FD=243,焦糊味),2-乙烯基-4H-1,3-二噻烯(FD=243,刺激、青香),2,5-二甲基吡嗪(FD=243,焦糊味)的FD值稍低于2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮。焦糊味是油炸食品的特征风味,2,4-二叔丁基苯酚和2,5-二甲基吡嗪这2种化合物具有焦糊味。2,5-二甲基吡嗪在米曲霉发酵高盐稀态酱油过程中^[28]和烘烤的花生饼粕^[29]中被检测到为典型挥发性风味物质。2,6-二甲基吡嗪和2-戊基呋喃为双孢蘑菇^[30]的特征风味物质。2-乙烯基-4H-1,3-二噻烯的刺激、青香味是大蒜刺鼻、辛辣的特征风味。反,反-2,4-癸二烯醛(FD=81,油脂味)常作为植物油中的特征挥发性物质^[31]。

剩余的22种风味化合物中,杂环类化合物多为焦糊味,是炸蒜油中焦香的主要来源。5种硫醚类化合物FD不小于9,它们主要为生蒜辛辣、生蒜臭味,是炸蒜油蒜香的主要来源。其中二烯丙基二硫醚(FD=27,青蒜味)不仅在葱的各部位均能提取出来^[32],在熟潮汕牛肉丸中也是关键性香气成分^[33]。醛类物质多为油炸味,是炸蒜油油脂、油腻感的主要来源。醇类化合物中没有FD不小于9的关键风味物质,可能是由于高温烹制的原因,造成醇类化合物在炸蒜油中的含量都较低。

2.3 关键风味物质准确定量结果

使用外标法准确定量14种FD不小于9的关键风味物质,准确定量结果及重组配方见表3。

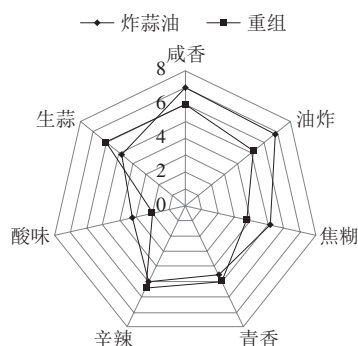


图2 香味感官雷达图
Fig. 2 Radar map of aroma characteristics

如图2所示,确定了生蒜香气、咸香、油炸香、焦糊香、青香、辛辣气这6种香气为炸蒜油的特征香气。

在重组样品中,油炸和咸香气味有一定缺陷,体现出焦糊感不足,可能由于作为油炸特征香的烯醛类部分缺失,导致油炸味不足。特征香为焦苦香气的反-3-庚烯醛(FD=81)的缺失,造成烤香和糊味的不足。但在生蒜香气上较为突出,酸味作为炸蒜油中的不良风味,也在一定程度上有所降低。

3 结论

炸蒜油经不同方法萃取后,SAFE法检测出的物质最多,其中炸蒜有特征的蒜香、烤香、咸香等特征香气化合物。共检测出83种化合物,包括烃类1种,醇类10种,醚类11种,醛类16种,酮类2种,酸类3种,酚类2种,酯类2种,杂环类36种。SPME法检测出31种化合物,其中特征香为烤香的杂环类有17种,但检测出的炸蒜油的硫醚类特征蒜香不够突出。SDE法检测出27种化合物中,炸蒜油特征风味的硫醚类化合物较多,但挥发性风味物质的总量最少,因此采用SAFE方法进行萃取,进行后续AEDA准确定量。

使用外标法准确定量了14种FD不小于9的关键风味物质,定量结果为2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮(2.363 μg/g)、2,4-二叔丁基苯酚(5.997 μg/g)、反,反-2,4-癸二烯醛(22.125 μg/g)、2-乙烯噻吩(3.059 μg/g)、2,6-二甲基吡嗪(4.768 μg/g)、二甲基三硫醚(13.821 μg/g)、2-甲醛噻吩(1.795 μg/g)、二烯丙基二硫醚(203.792 μg/g)、5-羟甲基糠醛(3.808 μg/g)、己醛(9.944 μg/g)、庚醛(1.000 μg/g)、2-戊基呋喃(18.296 μg/g)、反,反-2,4-庚二烯醛(40.171 μg/g)、反-2-壬烯醛(4.728 μg/g),确定了生蒜香气、咸香、油炸香、焦糊香、青香、辛辣气这6种香气为炸蒜油的特征香气,重组样品在青香和辣味上仿真度较高。

参考文献:

- [1] 陈心启. 中国科学院中国植物志委员会. 中国植物志: 第十四卷[M]. 北京: 科学出版社, 1980: 170.
- [2] 陶丹丹, 周兵, 孔民, 等. DPCD结合后熟处理“腊八蒜”的品质[J]. 中国食品学报, 2017, 17(6): 84-89. DOI:10.16429/j.1009-7848.2017.06.011.
- [3] 朱姐, 罗仓学, 苏东霞. 动态监测破碎大蒜发酵过程研究[J]. 中国调味品, 2019, 44(3): 77-83. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2019.03.016.
- [4] VARSHNEY R, BUDOFF M J. Garlic and heart disease[J]. Journal of Nutrition, 2016, 146(2): 416-421. DOI:10.3945/jn.114.202333.
- [5] PÉREZ-TORRES I, TORRES-NARVÁEZ J C, PEDRAZA-CHAVERRI J, et al. Effect of the aged garlic extract on cardiovascular function in metabolic syndrome rats[J]. Molecules, 2016, 21(11): 1425. DOI:10.3390/molecules21111425.
- [6] 刘玮, 王京雅, 陈海霞. 绿变大蒜的色素成分及抗肝癌活性[J]. 食品科学, 2018, 39(21): 135-141. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201821020.

- [7] HUANG C H, HSU F Y, WU Y H, et al. Analysis of lifespan-promoting effect of garlic extract by an integrated metabolite-proteomics approach[J]. Journal of Nutritional Biochemistry, 2015, 26(8): 808-817. DOI:10.1016/j.jnutbio.2015.02.010.
- [8] PETROPOULOS S, FERNANDES Â, BARROS L, et al. Antimicrobial and antioxidant properties of various Greek garlic genotypes[J]. Food Chemistry, 2018, 245(15): 7-12. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.10.078.
- [9] MIRON T, MIRONCHIK M, MIRELMAN D, et al. Inhibition of tumor growth by a novel approach: *in situ* allicin generation using targeted alliinase delivery[J]. Molecular Cancer Therapeutics, 2003, 2(12): 1295-1301. DOI:10.1097/01.cmr.0000056279.15046.c5.
- [10] 黄国清, 肖军霞, 孙燕婷. 大蒜油微胶囊的表征及在腊肠中的应用研究[J]. 中国调味品, 2014, 39(6): 32-35. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2014.06.008.
- [11] YU T H, WU C M, ROSEN R T, et al. Volatile compounds generated from thermal degradation of alliin and deoxyalliin in an aqueous solution[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1994, 42(1): 370-402. DOI:10.1021/jf00037a026.
- [12] BERLADI R P, PAWLISZYN J. The application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns[J]. Water Quality Research Journal of Canada, 1989, 24(1): 171-191.
- [13] XIE W, MULLETT W, PAWLISZYN J. High-throughput polymer monolith in-tip SPME fiber preparation and application in drug analysis[J]. Bioanalysis, 2011, 23(3): 2613-2625. DOI:10.4155/BIO.11.267.
- [14] ZHANG J, CHEN B, WANG H, et al. Chip-based monolithic microextraction combined with ICP-MS for the determination of bismuth in HepG2 cells[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(7): 1391-1399. DOI:10.1039/c6ja00105j.
- [15] SPIETELUN A, MARCINKOWSKI, KLOSKOWSKI A, et al. Determination of volatile organic compounds in water samples using membrane-solid phase microextraction (M-SPME) (headspace version)[J]. Analyst, 2013, 138(17): 5099-5106. DOI:10.1039/c3an36851c.
- [16] SONG S Q, FAN L, XU X D, et al. Aroma patterns characterization of braised pork obtained from a novel ingredient by sensory-guided analysis and gas-chromatography-olfactometry[J]. Foods, 2019, 8(3): 87. DOI:10.3390/foods8030087.
- [17] WEN X Y, CADWALLADER K R, YU P L, et al. Characterization of typical potent odorants in raw and cooked *Toona sinensis* (A. Juss.) M. Roem. by instrumental-sensory analysis techniques[J]. Food Chemistry, 2019(282): 153-163. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.12.112.
- [18] AMANPOUR A, GUCLU G, KELEBEK H, et al. Characterization of key aroma compounds in fresh and roasted terebinth fruits using aroma extract dilution analysis and GC-MS-olfactometry[J]. Microchemical Journal, 2019, 145: 96-104. DOI:10.1016/j.microc.2018.10.024.
- [19] GUYOT-DECLERCK C, FRANÇOIS N, RITTER C, et al. Influence of pH and ageing on beer organoleptic properties. A sensory analysis based on AEDA data[J]. Food Quality and Preference, 2005, 16(2): 157-162. DOI:10.1016/j.foodqual.2004.04.007.
- [20] GREGER V, SCHIEBERLE P. Characterization of the key aroma compounds in apricots (*Prunus ameniaca*) by application of the molecular sensory science concept[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(13): 5221-5228. DOI:10.1021/jf0705015.
- [21] XIAO Z B, WU Q Y, NIU Y W, et al. Characterization of the key aroma compounds in five varieties of mandarins by gas chromatography-olfactometry, odor active values, aroma recombination, and omission analysis[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2017, 65(38): 8392-8401. DOI:10.1021/acs.jafc.7b02703.
- [22] 陈海涛, 李萌, 孙杰, 等. 新鲜大蒜与炸蒜油挥发性风味物质的对比分析[J]. 精细化工, 2018, 35(8): 1355-1362. DOI:10.13550/j.jxhg.20180328.
- [23] BLOCK E. The chemistry of garlic and onions[J]. Scientific American, 1985, 252(3): 114-118. DOI:10.1038/scientificamerican0385-114.
- [24] 胡兴鹏, 周华, 杜阳敏, 等. 蒜氨酸的热分解及其机理分析[J]. 食品科学, 2017, 38(3): 64-68. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201703011.
- [25] POOJARYA M M, PUTNIK P, KOVAČEVIĆ D B, et al. Stability and extraction of bioactive sulfur compounds from *Allium* genus processed by traditional and innovative technologies[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2017, 61: 28-39. DOI:10.1016/j.jfca.2017.04.007.
- [26] 张志军, 张方圆, 王李平, 等. 气相色谱法测定腌制大蒜中二烯丙基三硫醚和二烯丙基二硫醚[J]. 山东化工, 2018, 47(16): 96-97. DOI:10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2018.16.040.
- [27] CADWALLADER K, POTTS D, BRISKE-BEVIER L, et al. Contribution of volatile sulfur compounds to the characteristic aroma of roasted garlic[M]. Washington: ACS Symposium, 2011, 1068: 137-151. DOI:10.1021/bk-2011-1068.ch007.
- [28] 童佳, 赵国忠, 赵建新, 等. 米曲霉发酵高盐稀态酱油过程中典型挥发性风味物质的形成[J]. 中国酿造, 2017, 36(5): 22-29. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2017.05.006.
- [29] 刘云花, 胡晖, 刘红芝, 等. 花生饼粕及花生壳烘烤风味分析[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 146-153. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702024.
- [30] 吕艳杰. 同时蒸馏萃取和固相微萃取对双孢蘑菇风味物质的提取分析[J]. 食品科学, 2015, 36(10): 185-188. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201510037.
- [31] 孙旭媛, 刘元法, 李进伟. HS-SPME-GC-MS分析4种植物油加热氧化挥发性产物[J]. 中国油脂, 2018, 43(10): 20-25. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2018.10.005.
- [32] 李雅萌, 王亚茹, 周柏松, 等. 苜蓿不同部位挥发油成分的HS-SPME-GC-MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(8): 70-78. DOI:10.13422/j.cnki.syfx.20180896.
- [33] 石华治, 王娟, 刘玉平, 等. 潮汕牛肉丸煮制前后关键性香气成分对比分析[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(5): 48-54. DOI:10.3969/j.issn.2095-6002.2018.05.007.