

# GC-O-MS 法鉴定黑巧克力中关键香气物质

刘梦娅<sup>1</sup>, 刘建彬<sup>1</sup>, 何聪聪<sup>1</sup>, 宋焕禄<sup>1</sup>, 王冶<sup>2</sup>, 郭佳<sup>2</sup>

(1. 北京工商大学, 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048)

(2. 中粮营养健康研究院, 北京 100020)

**摘要:** 采用同时蒸馏萃取法 (SDE) 和吹扫捕集法 (P&T) 对醇浓黑巧克力中挥发性物质进行提取。利用气相色谱-嗅闻-质谱联用的方法对其中的挥发性物质定性分析, 共鉴定出 52 种物质, 包括醛类、烯醛类、吡嗪类、醇类、酯类、酮类、呋喃类、酸类等物质, 其中吡嗪类物质的种类最多, 其次为醛类物质。通过香气提取物稀释分析 (AEDA) 和动态顶空稀释分析 (DHDA), 确定关键的香气物质 ( $\log_3 FD \geq 4 / FD \text{ 值} \geq 125$ ) 共有 10 种, 分别为醛 4 种 (2-甲基丙醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、苯乙醛), 吡嗪 4 种 (乙基吡嗪、2, 3-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪、四甲基吡嗪), 酯 1 种 (苯甲酸异戊酯), 吡咯 1 种 (2-乙酰基-1-吡咯啉)。其中巧克力香气特征主要表现为黑巧克力香、爆米花味、烤香、水果香、咖啡香、坚果香等。

**关键词:** 黑巧克力; 气相色谱-嗅闻-质谱; 同时蒸馏萃取; 吹扫捕集; 稀释分析; 关键香气物质

文章编号: 1673-9078(2013)9-2311-2316

## Use of GC-O-MS to Identify Key Aroma Compounds in Dark Chocolate

LIU Meng-ya<sup>1</sup>, LIU Jian-bin<sup>1</sup>, HE Cong-cong<sup>1</sup>, SONG Huan-lu<sup>1</sup>, WANG Ye<sup>2</sup>, GUO Jia<sup>2</sup>

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

(2. Nutrition and Health Research Institute of Cofco, Beijing 100020, China)

**Abstract:** The volatile compounds in dark chocolate was extracted using the methods of simultaneous distillation extraction (SDE) and purge & trap (P&T). Gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS) was used to identify the aroma compounds, fifty-five compounds were identified including aldehydes, olefinic aldehydes, pyrazines, alcohols, esters, ketones, furans, acids, etc., among which pyrazines has the maximum content, followed by aldehydes. Ten key aroma compounds were identified use of aroma extract dilution analysis (AEDA) and dynamic headspace dilution Analysis (DHDA), which were 2-methylpropanal, 3-methylbutanal, 2-methylbutanal, phenylacetaldehyde, ethylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, trimethylpyrazine, tetramethylpyrazine, isopentyl benzoate, and 2-acetyl-1-pyrroline. The odor characteristics of chocolate was deep chocolate smell, popcorn flavor, roast flavor, coffee flavor, nutty and so on.

**Key words:** black chocolate; GC-O-MS; SDE; P&T; dilution analysis; key aroma compounds

巧克力是以可可浆和可可脂为主要原料制成的一种甜食, 它不但口感甜美细腻, 而且还具有浓郁迷人的香气。添加乳制品、果仁等可制成各种不同口味的巧克力。其中黑巧克力一般乳质含量小于 12%, 糖类含量较低, 不添加牛奶等成分, 其可可的香味没有被其它味道所掩盖, 在口中融化后, 可可的香味会在齿间四溢许久<sup>[1]</sup>。黑巧克力是喜欢品尝原味巧克力人群的最爱。适量食用黑巧克力可以提高机体的抗氧化水平, 从而有利于预防心血管疾病、糖尿病、低血糖的发生<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2013-06-04

作者简介: 刘梦娅 (1988-), 女, 硕士, 研究方向为食品风味化学

通讯作者: 宋焕禄 (1961-), 男, 博士, 教授, 研究方向为食品风味化学及分子感官科学

采用不同的前处理方法对风味物质的鉴定结果会有较大影响。一般顶空类方法不需要高温加热, 无需溶剂辅助, 对中低沸点的物质较为适用, 适合于高挥发性组分的分析<sup>[3]</sup>。同时蒸馏萃取通过高温加热, 对中高沸点物质萃取更为理想。故采用同时蒸馏萃取和吹扫捕集两种前处理方法, 旨在更全面地鉴定黑巧克力中的香味活性物质。

GC-MS 在香味物质分析中发挥极大作用, 但有些香味物质阈值极低, 不能通过 GC-MS 检测到, 所以单纯依靠 GC-MS 检测存在很大局限性<sup>[4]</sup>。气象色谱-嗅闻技术 (GC-O) 最早是在 1964 年由 Fuller 等提出的<sup>[5]</sup>。GC-O 是将 GC 的分离能力与人类鼻子敏感的嗅觉相结合鉴定食品香味活性化合物, 其中人的鼻子起到了检测器的强大作用。GC-O 与 MS 结合可互补不

足并发挥更大优势。香气提取物稀释分析(AEDA)法是由 Ullrich<sup>[6]</sup>首次提出,此方法一般以三倍梯度连续稀释样品,从低稀释倍数到高稀释倍数连续进样,直到不能嗅闻到气味为止。动态顶空稀释分析(DHDA)是通过缩短氮吹时间达到稀释分析的目的。GC-O结合AEDA和DHDA可以鉴别出对食品风味起关键作用的活性物质。

本实验采用同时蒸馏萃取法和吹扫捕集法提取醇浓黑巧克力中的气味物质,利用GC-O-MS联用技术并结合AEDA、DHDA法分离鉴别其关键芳香化合物,为深入了解其独特风味的化学本质及其质量控制提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料

醇浓黑巧克力(由中粮营养健康研究院提供),切碎备用。

#### 1.1.2 试剂

二氯甲烷(分析纯),无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 北京化学试剂公司;系列正构烷烃(C7-C22,色谱纯)北京化学试剂公司。

#### 1.1.3 仪器与设备

HH-1 数显电子恒温水浴锅,常州国华电器有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,河南省予华仪器有限公司;SDE 同时蒸馏提取装置,美国Knotes公司;7890A-7000B 气相色谱-质谱联用仪(配有EI离子源及NIST 08数据库,美国Agilent公司;Sniffer-9000 嗅闻检测器,德国Gerstel公司;吹扫捕集自动进样装置,美国Teledyne Tekmar公司;毛细管柱:HP-5, 30 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ ,美国J&W公司;DB-Wax, 30 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ ,美国J&W公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 SDE 方法<sup>[7]</sup>

取巧克力样品 100 g,放入 1000 mL 圆底烧瓶中,加入 400 mL 蒸馏水,二甲基硅油浴加热(150  $^{\circ}\text{C}$ );二氯甲烷有机溶剂 60 mL,水浴加热(55  $^{\circ}\text{C}$ ),同时蒸馏提取 4 h。提取结束后,有机相用无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 除水,过滤后装于梨形瓶中,放-18  $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻,无冰晶析出即可进行下一步操作,若有冰晶出现,重复上述除水过程。40  $^{\circ}\text{C}$ 水浴,用Vigreux柱浓缩样品至 1 mL,过 0.45 微米滤膜,制得巧克力SDE提取物原液。

#### 1.2.2 AEDA 方法<sup>[8]</sup>

将巧克力SDE提取物原液,用二氯甲烷按体积比1:3、1:9、1:27等逐步稀释,直到在嗅闻口闻不到气味为止。每种物质能鉴别出来的最终稀释对数 $\log 3\text{FD}$ 为其气味稀释因子(Flavor dilution factor),即FD因子。

#### 1.2.3 吹扫捕集及DHDA方法<sup>[9]</sup>

取 2g 巧克力样品,装于顶空瓶中,设定 50  $^{\circ}\text{C}$ ,平衡 40 min,氮吹流量为 50 mL/min,以吹扫时间逐渐减少的方法来完成稀释,吹扫时间依次按 25 min、5 min、1 min、12 s 逐渐减少,12 s 后还有较多的香味物质存在,则把吹扫速度按五倍减少,直到在嗅闻口不再闻到气味则完成稀释,得到的FD值分别为 1、5、25、125。

由 3 位评香员来嗅闻 DHDA 及 AEDA 样品,记录从嗅闻口闻到的气味特征及时间,每种化合物的香味及时间必须至少有其中两名评香员的描述一致才可确定。

#### 1.2.4 GC-O-MS 分析条件

(1) GC 条件采用 DB-WAX(极性柱)和 HP-5(非极性柱)毛细管柱:载气为氦气,流速为 1.2 mL/min。升温程序为:初温 40  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 3 min,以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温到 200  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到 230  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 3 min。

(2) MS 条件电子轰击离子源(Electron impact, EI)离子源,电子能量 70 eV,传输线温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ,离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ ,四级杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$ ,质量扫描范围 m/z 55~500。(3)嗅觉检测器接口温度 200  $^{\circ}\text{C}$ ,为防止实验员鼻孔干燥,检测时通入湿润空气。毛细管末端流出物以 1:1 的分流比分别流入 MS 和嗅闻检测器。

#### 1.2.5 化合物定性方法<sup>[10]</sup>

化合物由质谱数据库、标准化合物保留指数(RI)以及香气特征对比鉴定。若无标准化合物,则通过查阅以往文献报道的化合物 RI 值和芳香特性进行鉴定。

化合物 RI 值计算方法:利用系列正构烷烃换算而成

$$RI = 100 \times n + \frac{100(t_a - t_n)}{t_{n+1} - t_n}$$

注:  $t_a$  为样品 a 的保留时间,  $t_n$  为正构烷烃 C<sub>n</sub> 的保留时间(样品 a 的保留时间落在正构烷烃 C<sub>n</sub> 和 C<sub>n+1</sub> 之间)。

## 2 结果与分析

通过 P&T 和 SDE 前处理方法,利用 GC-O-MS 共检测到 52 种挥发性化合物(烷烃类、苯类等物质除

外),但多数化合物没有气味特征或阈值极高对气味贡献度很小,如柠檬烯、蒎烯、烷烃类等物质,它们在谱图中的峰面积一般都很大,但在对应时间却不能通过嗅闻口闻到任何气味。图1为黑巧克力通过P&T所得到的总离子流图,图2为SDE法所得总离子流图。

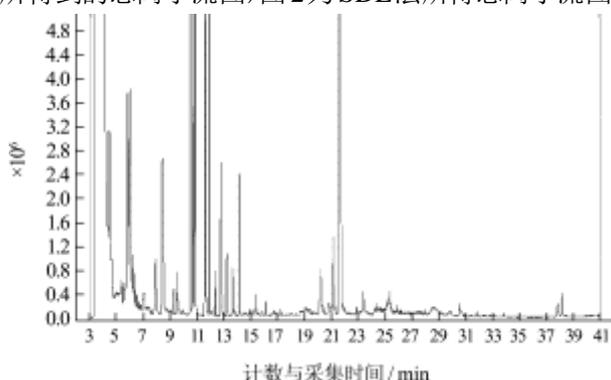


图1 黑巧克力总离子流图-吹扫捕集法

Fig.1 Total iron chromatogram of dark chocolate by P&T

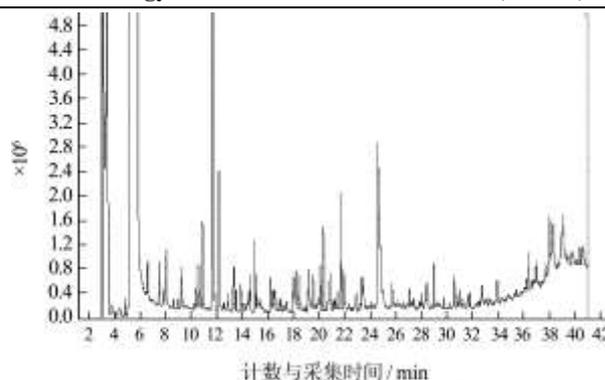


图2 黑巧克力总离子流图-同时蒸馏萃取法

Fig.2 Total iron chromatogram of dark chocolate by SDE

表1为黑巧克力通过P&T-GC-O-MS检出的气味活性化合物,共37种;表2为SDE-GC-O-MS法检出的气味活性物质,共42种;两种方法共同检出的物质有27种。

表1 黑巧克力中香味活性物质-吹扫捕集法

Table 1 Aroma-active compounds of dark chocolate extracted by P&T

| 序号 | 化合物                               | 气味性质 <sup>b</sup> | RI <sup>c</sup> |      | FD因子 <sup>d</sup> | 鉴定方法 <sup>e</sup> |
|----|-----------------------------------|-------------------|-----------------|------|-------------------|-------------------|
|    |                                   |                   | DB-WAX          | DB-5 |                   |                   |
| 1  | 2-甲基丙醛                            | 巧克力味              | 860             | <600 | 125               | MS,LRI,O          |
| 2  | 3-甲基丁醛 <sup>a</sup>               | 巧克力味              | 935             | 665  | 125               | MS,LRI,O          |
| 3  | 2-甲基丁醛 <sup>a</sup>               | 黑巧克力味             | 942             | 673  | 125               | MS,LRI,O          |
| 4  | 乙基吡嗪 <sup>a</sup>                 | 爆米花味              | 1341            |      | 125               | MS,LRI,O          |
| 5  | 2,3-二甲基吡嗪 <sup>a</sup>            | 巧克力味              | 1355            | 927  | 125               | MS,LRI,O          |
| 6  | 三甲基吡嗪 <sup>a</sup>                | 烤香,面包香            | 1411            | 1006 | 125               | MS,LRI,O          |
| 7  | 四甲基吡嗪 <sup>a</sup>                | 咖啡味               | 1480            | 1088 | 125               | MS,LRI,O          |
| 8  | 己醛 <sup>a</sup>                   | 青草味               | 1093            | 809  | 25                | MS,LRI,O          |
| 9  | 1-辛烯-3-酮 <sup>a</sup>             | 蘑菇味               | 1302            | 980  | 25                | LRI,O             |
| 10 | 2-乙酰基-1-吡咯啉 <sup>a</sup>          | 爆米花味              |                 | 924  | 25                | MS,LRI,O          |
| 11 | 二甲基三硫醚 <sup>a</sup>               | 洋葱味,汗味            | 1379            | 975  | 25                | MS,LRI,O          |
| 12 | 2-壬酮 <sup>a</sup>                 | 果香                | 1390            |      | 25                | MS,LRI,O          |
| 13 | 乙酸                                | 酸味                | 1445            |      | 25                | MS,LRI,O          |
| 14 | 2(3)-乙基 3(2),5-二甲基吡嗪 <sup>a</sup> | 坚果香,烤香            | 1467            | 1079 | 25                | MS,LRI,O          |
| 15 | 芳樟醇 <sup>a</sup>                  | 花香,甜味             | 1546            | 1102 | 25                | MS,LRI,O          |
| 16 | 苯乙醛 <sup>a</sup>                  | 玫瑰味               | 1651            |      | 25                | MS,LRI,O          |
| 17 | 3-甲基丁酸                            | 臭味                | 1668            | 864  | 25                | MS,LRI,O          |
| 18 | 乙酸苯乙酯 <sup>a</sup>                | 甜味,蜜味             | 1820            |      | 25                | MS,LRI,O          |
| 19 | 苯甲酸异戊酯 <sup>a</sup>               | 甜味,可味             | 1844            |      | 25                | MS,LRI,O          |
| 20 | 甲基吡嗪 <sup>a</sup>                 | 烤香                | 1277            | 838  | 5                 | MS,LRI,O          |
| 21 | 2,5(6)-二甲基吡嗪 <sup>a</sup>         | 坚果香,土豆味           | 1332            | 921  | 5                 | MS,LRI,O          |
| 22 | 2-乙基-6-甲基吡嗪 <sup>a</sup>          | 坚果味               | 1397            | 1008 | 5                 | MS,O              |
| 23 | 辛酸乙酯                              | 甜味                | 1431            | 1195 | 5                 | MS,LRI,O          |
| 24 | 糠醛 <sup>a</sup>                   | 土豆味               | 1469            |      | 5                 | MS,LRI,O          |

转下页

接上页

|    |                             |        |      |      |   |          |
|----|-----------------------------|--------|------|------|---|----------|
| 25 | 3,5-二乙基-2-甲基吡嗪 <sup>a</sup> | 烤香,土豆味 | 1518 | 1158 | 5 | MS,O     |
| 26 | 苯甲醛 <sup>a</sup>            | 苦杏仁味   | 1530 | 969  | 5 | MS,LRI,O |
| 27 | 2-乙酰基吡咯 <sup>a</sup>        | 爆米花味   | 1974 |      | 5 | MS,LRI,O |
| 28 | 2-戊基呋喃 <sup>a</sup>         | 果香     |      | 992  | 1 | MS,LRI,O |
| 29 | 2-甲基丙酸                      | 臭味     | 1567 |      | 1 | MS,LRI,O |
| 30 | 苯甲醇                         | 药味     | 1861 |      | 1 | MS,LRI,O |
| 31 | 苯乙醇 <sup>a</sup>            | 玫瑰味    | 1931 |      | 1 | MS,LRI,O |
| 32 | 1-戊醇 <sup>a</sup>           |        |      | 750  |   | MS,LRI   |
| 33 | 二甲基二硫醚 <sup>a</sup>         |        | 1083 | 754  |   | MS,LRI   |
| 34 | $\alpha$ -蒎烯                |        | 1104 | 938  |   | MS,LRI   |
| 35 | $\beta$ -蒎烯                 |        | 1151 | 991  |   | MS,LRI   |
| 36 | D-柠檬烯 <sup>a</sup>          |        | 1185 | 1034 |   | MS,LRI   |
| 37 | 3-苯基呋喃                      |        | 1858 |      |   | MS,LRI   |

表2 黑巧克力中香味活性物质-同时蒸馏萃取法

Table 2 Aroma-active compounds of dark chocolate by SDE

| 序号 | 化合物                               | 气味性质 <sup>b</sup> | RIc    |      | Log <sub>3</sub> FD <sup>d</sup> | 鉴定方法 <sup>e</sup> |
|----|-----------------------------------|-------------------|--------|------|----------------------------------|-------------------|
|    |                                   |                   | DB-WAX | DB-5 |                                  |                   |
| 1  | 3-甲基丁醛 <sup>a</sup>               | 巧克力味              | 932    | 654  | 5                                | MS,LRI,O          |
| 2  | 2-甲基丁醛 <sup>a</sup>               | 黑巧克力味             | 943    | 662  | 5                                | MS,LRI,O          |
| 3  | 四甲基吡嗪 <sup>a</sup>                | 咖啡香               | 1476   | 1087 | 5                                | MS,LRI,O          |
| 4  | 乙基吡嗪 <sup>a</sup>                 | 爆米花味              | 1331   |      | 4                                | MS,LRI,O          |
| 5  | 2-乙酰基-1-吡咯啉 <sup>a</sup>          | 爆米花味              |        | 925  | 4                                | MS,LRI,O          |
| 6  | 三甲基吡嗪 <sup>a</sup>                | 坚果香               | 1404   | 1004 | 4                                | MS,LRI,O          |
| 7  | 苯乙醛 <sup>a</sup>                  | 玫瑰味               | 1642   | 1049 | 4                                | MS,LRI,O          |
| 8  | 苯甲酸异戊酯 <sup>a</sup>               | 甜香,可可香            | 1842   | 1397 | 4                                | MS,LRI,O          |
| 9  | 庚醛                                | 清新脂香              |        | 904  | 3                                | MS,LRI,O          |
| 10 | 反-2-壬烯醛                           | 橘皮味               |        | 1163 | 3                                | MS,LRI,O          |
| 11 | 1-辛烯-3-酮 <sup>a</sup>             | 蘑菇味               | 1299   | 979  | 3                                | LRI,O             |
| 12 | 2,3-二甲基吡嗪 <sup>a</sup>            | 巧克力味              | 1345   | 922  | 3                                | MS,LRI,O          |
| 13 | 二甲基三硫醚 <sup>a</sup>               | 洋葱味,汗味            | 1378   |      | 3                                | MS,LRI,O          |
| 14 | 2(3)-乙基-3(2),5-二甲基吡嗪 <sup>a</sup> | 烤香,坚果香            | 1446   | 1079 | 3                                | MS,LRI,O          |
| 15 | 3,5-二乙基-2-甲基吡嗪 <sup>a</sup>       | 坚果香,烤香            | 1515   | 1158 | 3                                | MS,LRI,O          |
| 16 | 芳樟醇 <sup>a</sup>                  | 甜味,蜜香             | 1540   | 1101 | 3                                | MS,LRI,O          |
| 17 | 反,反-2,4-辛二烯醛                      | 脂肪味               |        | 1114 | 3                                | MS,LRI,O          |
| 18 | 反,顺-2,6-壬二烯醛                      | 黄瓜味               |        | 1178 | 3                                | MS,LRI,O          |
| 19 | 反,反-2,4-癸二烯醛                      | 脂肪味               |        | 1322 | 3                                | MS,LRI,O          |
| 20 | 未知                                | 面包味,奶酪味           | 967    |      | 2                                | O                 |
| 21 | 糠醛 <sup>a</sup>                   | 杏仁味               | 1459   |      | 2                                | MS,LRI,O          |
| 22 | 癸醛                                | 柑橘味               | 1503   |      | 2                                | MS,LRI,O          |
| 23 | 苯甲醛 <sup>a</sup>                  | 苦杏仁味              | 1524   | 967  | 2                                | MS,LRI,O          |
| 24 | 乙酸苯乙酯 <sup>a</sup>                | 花香,甜味             | 1812   | 1258 | 2                                | MS,LRI,O          |
| 25 | 反,反-2,4-壬二烯醛                      | 脂肪味               |        | 1221 | 2                                | MS,LRI,O          |
| 26 | 反-2-癸烯醛                           | 脂肪味               |        | 1265 | 2                                | MS,LRI,O          |

转下页

接上页

|    |                             |         |      |      |    |          |
|----|-----------------------------|---------|------|------|----|----------|
| 27 | 己醛 <sup>a</sup>             | 青草味     | 1077 | 806  | 1  | MS,LRI,O |
| 28 | 1-戊醇 <sup>a</sup>           | 甜味      | 1199 |      | 1  | MS,LRI,O |
| 29 | 2,6(5)-二甲基吡嗪 <sup>a</sup>   | 烤香,土豆味  | 1321 | 917  | 1  | MS,LRI,O |
| 30 | 2-乙基-6(5)-甲基吡嗪 <sup>a</sup> | 坚果味     | 1384 | 1000 | 1  | MS,LRI,O |
| 31 | 2-壬酮 <sup>a</sup>           | 果香,脂香   | 1390 |      | 1  | MS,LRI,O |
| 32 | 苯乙醇 <sup>a</sup>            | 玫瑰味     | 1905 |      | 1  | MS,LRI,O |
| 33 | 2-乙酰基吡咯 <sup>a</sup>        | 甘草,烤面包味 | 1961 |      | 1  | MS,LRI,O |
| 34 | 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-咪唑酮      | 焦糖味     | 2024 |      | 1  | MS,LRI,O |
| 35 | 2-戊基呋喃 <sup>a</sup>         | 水果香     | 1232 | 990  | <1 | MS,LRI,O |
| 36 | 甲基吡嗪 <sup>a</sup>           | 烤香      | 1262 |      | <1 | MS,LRI,O |
| 37 | 二甲基二硫醚 <sup>a</sup>         |         | 1067 | 748  |    | MS,LRI   |
| 38 | D-柠檬烯 <sup>a</sup>          |         | 1207 |      |    | MS,LRI   |
| 39 | 壬醛                          |         | 1395 | 1106 |    | MS,LRI   |
| 40 | 反-2-辛烯醛                     |         |      | 1061 |    | MS,LRI   |
| 41 | $\gamma$ -十内酯               |         |      | 1476 |    | MS,LRI   |
| 42 | $\gamma$ -十一内酯              |         | 2389 |      |    | MS,LRI   |

注: a.P&T 和 SDE 共同检测到的物质; b.实验员在嗅闻口闻到的香味描述; c.保留指数, 根据化合物的出峰时间及系列烷烃在相同条件下的出峰时间计算而得; d.在嗅闻口不能闻到气味时的最高稀释次数(SDE)/倍数(P&T); e.MS 指在质谱中检测到, LRI 指根据文献报道或标样的 RI 值确定, O 指在嗅闻口处嗅闻到。

表 1、表 2 中的物质按稀释因子从高到低排列, 分析结果可以看出: 巧克力的气味特征包括烤香、可可香、焦糖香、果香、蜜香、爆米花味、油脂味、玫瑰味等。各种化合物气味强弱不同, 在吹扫捕集中以 FD 因子表示, 在同时蒸馏萃取中以  $\log_3$ FD 值代表物质的气味强度, 一般 FD 因子或  $\log_3$ FD 越大, 表明其在萃取物中浓度较大或气味强度较强, 属于关键气味化合物<sup>[7]</sup>。

表 1 中 FD 因子 $\geq 125$ 的物质共有 7 种, 分别为 2-甲基丙醛(巧克力味)、3-甲基丁醛(黑巧克力味)、2-甲基丁醛(巧克力味)、乙基吡嗪(爆米花味)、2,3-二甲基吡嗪(巧克力味)、三甲基吡嗪(烤香、面包香)、四甲基吡嗪(烤香、咖啡香)。它们可被视为醇浓黑巧克力关键香味物质。表 2 中,  $\log_3$ FD $\geq 4$  的物质共有 8 种, 分别为 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、2,3-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪、四甲基吡嗪、2-乙酰基-1-吡咯啉(爆米花味)、苯乙醛(玫瑰味)、苯甲酸异戊酯(甜香、可可香)。其次还有很多稀释因子稍低的醛、吡嗪、烯醛等物质, 这些物质共同构成巧克力的特征香气。由此可看出巧克力独特风味并非由一种或一类化合物单独体现, 而取决于各种化合物之间相互作用。

分析数据结果可以看出, 巧克力中的气味物质包括醛类、吡嗪类、醇类、酯类、呋喃类、吡咯类、含硫化合物等。其中比较关键的又集中为醛类、吡嗪类, 它们的存在对巧克力的烤香、坚果香、可可香、宜人

花香起到至关重要的作用。巧克力的风味形成与最终的风味质量不仅与可可豆的种类有关, 还受可可豆加工工艺的影响, 如发酵、焙烤、混合搅拌、碱性化处理等<sup>[11]</sup>。发酵阶段是产生巧克力风味前驱物的关键阶段, 混合搅拌影响巧克力的最终质构, 并且在此阶段会去除过多的挥发性酸和水分。由此可见, 要得到风味上乘的巧克力产品, 必须从源头抓起, 从可可豆的加工工艺到巧克力的生产工艺, 每一步的参数变动都可能影响成品的最终风味质量。

### 3 结论

在巧克力风味的相关研究中, Misanwi<sup>[12]</sup>利用 SPME-GC-O 法对可可液中的气味活性物质进行了分析。Counet C<sup>[13]</sup>等运用 GC-O 法对黑巧克力的风味物质进行分析, 并且对比了混合搅拌前后的风味变化。Afoakwa E O<sup>[14]</sup>等应用 GC-O 和 GC-MS 研究了基体效应(粒径分布和脂肪含量)对黑巧克力挥发性气味物质释放的影响。Afoakwa E O<sup>[11]</sup>等对可可和巧克力的风味特点及形成途径进行了综述再次强调了烘焙、混合搅拌、碱性化对巧克力风味形成的重要作用。

本实验运用 P&T-DHDA 和 SDE-AEDA 法, 结合 GC-O-MS 联用技术对醇浓黑巧克力的特征性气味活性化合物进行定性分析。结果表明, 对巧克力特征性气味其关键性作用的化合物主要有醛类、吡嗪类、烯醛类、酯类等物质。主要的香味活性化合物有 2-甲基

丙醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、苯乙醛、乙基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪、四甲基吡嗪、2-乙酰基-1-吡咯啉、苯甲酸异戊酯,它们通过彼此间相互作用产生独特宜人的巧克力香味。实验测定对巧克力风味有重要影响的关键气味化合物,为控制巧克力产品质量,优化风味结构提供科学依据。

### 参考文献

- [1] 刘华,季大伟.巧克力香精的调配[J].香料香精化妆品,2007,2:36-39  
Liu H, Ji D W. Compound of Chocolate Flavor [J]. Flavor Fragrance Cosmetics, 2007, 2: 36-39
- [2] 窦光宇.黑巧克力具有增强抗氧化作用[J].中国保健食品,2005,7:39  
Dou G Y. Dark Chocolate Have the Effect of Increasing Antioxidant [J]. China Health Food, 2005, 7: 39
- [3] 宋焕禄.食品风味分析技术研究进展[J].北京工商大学学报:自然科学版,2006,24(1):1-4  
Song H L. Development in Food Flavor Analytical Techniques [J]. Journal of Beijing Technology and Business University(Natural Science Edition), 2006, 24(1): 1-4
- [4] 许倩倩,林美丽,刘雪妮,等.红烧牛肉罐头香味活性化合物的分析[J].食品科学,2012,33(12):238-241  
Xu Q Q, Lin M L, Liu X N, et al. Analysis of Aroma-Active Compounds in Canned Stewed Beef [J]. Food Science, 2012, 33(12): 238-241
- [5] Fuller G H, Stellenkamp R, Tisserand G A. The gas chromatograph with human sensor : perfumemodex [J]. Acad Sic, 1964, 116: 711-724
- [6] Ulrich D, Hoberg E, Neugebauer W, et al. Investigation of the boiled potato flavor by human sensory and instrumental methods [J]. American journal of potato research, 2000, 77(2): 111-117
- [7] 杨超,张海静,杨旭,等.GC-O 与 GC-MS 联用法鉴定香竹竹叶中关键气味活性物质[J].竹子研究汇刊,2009,28(4):40-45  
Yang C, Zhang H J, Yang X, et al. The Identification of Aroma-active Compounds of Chimonocalamus delicatus Hsueh Yi by the Cooperation of GC-O and GC-MS Method [J]. Journal of Bamboo Research, 2009, 28(4): 40-45
- [8] 江新业,宋焕禄,夏玲君.GC-O/GC-MS 法鉴定北京烤鸭中的香味活性化合物[J].中国食品学报,2008,8(4):160-164  
Jiang X Y, Song H L, Xia L J. Identification of Aroma-active Compounds of Beijing Grilled Ducks by GC-O/GC-MS [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2008, 8(4): 160-164
- [9] 陈冠清,宋焕禄,张振波,等.热反应猪肉香精的制备及其气味活性化合物的鉴定[J].食品科学,2008,8:221-226  
Chen G Q, Song H L, Zhang Z B, et al. Preparation of Pork Flavor via Thermal Reaction and Identification of Its Aroma-active Compounds [J]. Food Science, 2008, 8: 221-226
- [10] Song H, Cadwallader K R. Aroma components of American country ham [J]. Journal of food science, 2008, 73(1): C29-C35
- [11] Afoakwa E O, Paterson A, Fowler M, et al. Flavor formation and character in cocoa and chocolate: a critical review [J]. Critical reviews in food science and nutrition, 2008, 48(9): 840-857
- [12] Misnawi, Ariza B T S. Use of Gas Chromatography-Olfactometry in combination with Solid Phase Micro Extraction for cocoa liquor aroma analysis [J]. International Food Research Journal, 2001, 18(3): 829-835
- [13] Counet C, Callemien D, Ouwerx C, et al. Use of gas chromatography-olfactometry to identify key odorant compounds in dark chocolate. Comparison of samples before and after conching [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2002, 50(8): 2385-2391
- [14] Afoakwa E O, Paterson A, Fowler M, et al. Matrix effects on flavor volatiles release in dark chocolates varying in particle size distribution and fat content using GC-mass spectrometry and GC-olfactometry [J]. Food Chemistry, 2009, 113(1): 208-21