基于 GC-MS 和 GC-0 的调味品鸡精特征风味物质研究

田怀香¹,吴譞¹,秦蓝²,陈臣¹,于海燕¹

(1. 上海应用技术学院香料香精技术与工程学院,上海 201418)(2. 雀巢研发中心上海有限公司,上海 201812) 摘要:本文采用顶空固相微萃取气相色谱质谱联用技术(SPME/GC-MS)分析其风味成分,采用气相色谱嗅闻分析(GC-O)中的时间-强度法(OSME)和香气活力值法(OAV)确定其特征风味物质并推断其对整体风味的贡献程度,利用偏最小二乘法(PLS)建立感官属性与GC-MS分析风味成分的关系。研究结果表明,鸡精中共检测出105种风味成分,其中硫化物13种、烷烃26种、芳香族化合物18种、酮类11种、醇类4种、烯类15种、醛类6种、杂环化合物10种和酯类2种,其中32种风味物质经PLS分析显示与感官属性相关性较好。气相色谱嗅闻(GC-O)分析结果显示有23种可被嗅闻的香气成分,由OSME法和OAV法共同鉴定出的鸡精样品中特征风味物质有烯丙硫醇、甲基烯丙基硫醚、二烯丙基硫醚、二烯丙基二硫醚、1-石竹烯、2,4-癸二烯醛。说明GC-MS、GC-O、OAV法结合PLS法可以有效综合评价调味品鸡精中的特征风味物质。

关键词: 鸡精; 特征风味物质; 气相色谱质谱联用; 气相色谱嗅闻分析法; 香气活力值

文章篇号: 1673-9078(2016)9-287-294 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.9.041

Characteristic Flavor Compounds in Chicken Bouillon by Gas

Chromatography-mass Spectrometry and -Olfactometry

TIAN Huai-xiang¹, WU Xuan¹, QIN Lan², CHEN Chen¹, YU Hai-yan¹

(1.School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China) (2.Nestlé R & D Centre Shanghai Ltd., Shanghai 201812, China)

Abstract: Volatile components from chicken bouillons were extracted by headspace solid-phase microextraction (SPME) and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Subsequently, odor-specific magnitude estimation (OSME) method using gas chromatography-olfactometry (GC-O) and odor activity value method (OAV) were used to determine the characteristic flavor components and conclude their contributions on the overall flavor. The relationship between sensory attributes and volatile compounds analyzed by GC-MS were established using partial least squares regression (PLS). The results identified 105 flavor compounds in chicken bouillons, including 13 sulfides, 26 alkanes, 18 aromatic compounds, 11 ketones, four alcohols, 15 alkenes, six aldehydes, ten heterocyclic compounds, and two esters. Among these, 32 flavor compounds showed good correlation with sensory attributes according to the PLS models. Additionally, GC-O analysis detected 23 aroma components. The characteristic flavor compounds in chicken bouillon identified by OSME method and OAV method included 2-propene-1-thiol, allyl methyl sulfide, 3,3'-thiobis-1-propene, 3-(allyldisulfanyl)-1-propene, caryophyllene, and (E,E)-2,4-decadienal. The results indicate that GC-MS, GC-O, and OAV methods coupled with PLS method can effectively and comprehensively evaluate the characteristic flavor components of chicken bouillons.

Key words: chicken bouillon; characteristic flavor components; gas chromatography-mass spectrometry; gas chromatography-olfactometry; odor activity value

鸡精是以谷氨酸钠、食用盐、鸡肉粉或鸡肉浓缩 提取物为主要原料,添加甜味剂、鲜味剂及辅料制作

收稿日期: 2015-10-12

基金项目: 雀巢研发中心上海有限公司校企合作项目(J2014-95)

作者简介: 田怀香(1976-), 女,博士,教授,研究方向: 食品风味化学

通讯作者: 于海燕(1979-), 女,博士,副教授,研究方向:食品风味分析

和食品品质快速检测

而成;它不仅适用于烹饪工艺,还广泛应用于食品加工领域,是我国正在快速增长的消费品。除了能增强食物的味感,鸡精同样也具有肉香、鲜香及辛香料等感官属性,其中对香气具有重要贡献的物质是特征风味物质。研究特征风味物质的含量、阈值、香气属性及其香气贡献,对提高产品品质、研究呈香机理、完善质量评价体系具有重要意义[1]。

目前,从营养和工艺的角度出发,国内已经研究 了鸡肉粉、酶解鸡骨粉、鸡肉类抽提物、酵母提取物、 是风味研究的方向之一[3],但对调味品鸡精的特征风 味物质尚未有深入研究。固相微萃取气相色谱质谱法 (SPME/GC-MS) 是用于检测挥发性香气成分的有效 方法^[4], 气相色谱嗅闻分析法(GC-O)则可以将气相 色谱的分离能力与人的鼻子的嗅闻能力相结合,从复 杂的混合香气中筛选出对香气有贡献的风味物质,同 时具有可以评价特征风味物质贡献大小的特点[5]。 GC-O 分析法主要有 Charm 分析法、芳香萃取物稀释 分析法、频率检测法和时间强度法四种主要分析方法 [6], 其中时间-强度法(OSME)实验操作次数少,快 速推断样品中的主要特征风味物质,已在食品领域广 泛应用[7-9]。香气活力值法 (OAV) 是通过计算单种香 气成分含量与其阈值的比值来评估该物质对整体风味 的贡献大小, 当 OAV 值大于 1 时, 该物质对整体风 味有贡献^[10]。OSME 法得到的风味成分的香气属性及 强度可以与感官分析结果相联系, OAV 法可对风味成 分的含量与阈值同时进行评价,两种方法各有特点, 相互补充。

本文通过 SPME/GC-MS 技术对市场销量较大的 调味品鸡精的风味成分进行分析鉴定,并结合 GC-O 分析中的 OSME 法和 OAV 法,对其特征风味物质进行较全面的研究,利用偏最小二乘法(PLS)对 SPME/GC-MS 检测结果与人工感官分析结果进行相关性分析,以为企业调控调味品鸡精的生产及香气品质控制提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 原料

鸡精样品 203、503 和 803,由雀巢研发中心上海有限公司提供,干燥保存。鸡精样品 203、503 和 803 的配方中除了谷氨酸钠、氯化钠和呈味核苷酸二钠以外,包含了起酥油、鸡肉粉、鸡肉香精、香辛料等常规成分,仅糖的种类和含量不同。

1.2 试剂

内标: 2-辛醇,色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司。

1.3 仪器

75 μm CAR/PDMS 萃取头, Supelco(Sigma-Aldrich); BS 124S 电子天平,北京赛得利斯科学仪器有限公司; 524 G 恒温水浴锅,上海梅颖浦仪器仪表

肉味香精、高效混合工艺、造粒过程等对鸡精风味的影响^[2],检测调味品中的呈味物质和微量元素含量也制造有限公司; EMS-20 磁力搅拌水浴锅,上海乔跃电子有限公司; 7890A-5975C 气质联用仪,安捷伦科技有限公司; 7890 A 气相色谱产自安捷伦科技有限公司; ODP 2 闻香器产自德国 GERSTEL 公司。

1.4 方法

1.4.1 感官评定

首先对感官评价人员进行单个感官属性的培训,对鸡肉香(美极鸡粉)、腥味(新鲜生鸡肉)、脂肪香(鸡油)、辛辣香(大蒜粉、葱末、胡椒粉、姜粉按比例混合物)、鲜香(谷氨酸钠、I+G)进行定义。将鸡精样品调配成1%的溶液,置于一次性感官评定杯中。选取10名感官评价人员(4男6女,20~30岁之间)根据鸡肉香、腥味、脂肪香、辛辣香、鲜香和整体风味进行嗅闻打分。评分方式采用10分制,0~2,可有可无;2~4,弱;4~6,中等;6~8,强;8~10,非常强。

1.4.2 GC-MS 分析

SPME 条件:将萃取头先在 GC 进样口老化 30 min,老化温度为 250 \mathbb{C} 。称取 2.5 g 鸡精调味料样品,倒入 GC-MS 样品瓶中,再分别加入 2.5 g 去离子水,80 μ L 内标,放入转子于 65 \mathbb{C} 磁力恒温水浴锅中搅拌萃取 30 min 后,打入 GC-MS 分析。

GC 条件: 色谱柱 DB-5(60 m×0.25 mm×0.25 μ m),安捷伦科技有限公司;进样口温度: 250 ℃;载气: 氦气;流量: 1 mL/min;进样方式:不分流进样;程序升温: 40 ℃保持 6 min,以 3 ℃/min 升至 100 ℃,再以 5 ℃/min 升至 230 ℃保持 10 min。

MS 条件: 离子源: EI; 电离能: 70 eV; 离子源 温度: 230 °C; 四级杆温度: 150 °C; 发射电流: 35 μA; 扫描速度: 1.9 s^{-1} ; 质量扫描范围: $50 \sim 550 \text{ u}$.

所得质谱数据用 Wiely 7n.1 质谱数据库检索,用内标法确定各组分的相对含量,内标为 2-辛醇(38 $\mu g/mL$,内标量 $80~\mu L$,以水为内标溶剂)。每个样品重复 $3~\chi$,取其平均值。根据相同色谱条件下 $C_7\sim C_{30}$ 的正构烷烃计算得到各物质的保留指数,并与文献中对照定性。

1.4.3 GC-O 分析的 OSME 法和 OAV 法

GC-O 分析中的 SPME 条件和 GC 条件同 GC-MS 检测条件。选取 5 名嗅觉较灵敏的感官评价人员,熟 悉样品香气,且能描述所闻的香气及其强度,并记录 香气出现时间。评分采取 4 分制,1 分表示该化合物 香气似有似无,2 分表示该化合物香气轻微,3 分表示 该化合物香气明显,4 分表示该化合物香气很强。对803 样品做 5 次实验,最后统计同一出峰位置 3 次以上有气味描述的保留时间及香气强度值,其香气强度值为该化合物 5 次嗅闻记录的香气强度平均值。最后查阅 GC-O 所检测到的风味物质的阈值,并计算这些风味物质的 OAV 值(假设不同物质对应内标的响应系数 f=1 进行定量,计算所得 OAV 值以供参考)。每种物质的 OAV 值为该化合物的浓度与其阈值的比值,当 OAV 值大于 1 时,则认为该化合物对整体风味有贡献。OAV 值可由以下公式计算得到:

$$OAV = \frac{Ci}{OTi}$$

式中: C_i 为香气化合物的含量,单位为 $\mu g/g$; OT_i 为相应香气化合物在水中的阈值浓度,单位为 $\mu g/g$ 。

1.4.4 数据处理

感官评定、GC-MS 和 GC-O 的结果 (平均值及标准偏差) 由 SPSS Statistics version 19(IBM)软件分析; 风味物质与感官属性的 PLS 相关统计分析由 Unscrambler version 9.7 (CAMO Software AS)软件完成。

2 结果与讨论

2.1 基于 SPME/GC-MS 的调味品鸡精风味成

分分析结果

对 203、503、803 鸡精样品的风味成分进行 SPME/GC-MS 分析检测,风味物质的色谱图见图 1,平均值及标准偏差结果见表 1。

由表 1 可以得到,鸡精样品中共检测到 105 种风味物质,主要包括硫化物 13 种、烷烃 26 种、芳香族化合物 18 种、酮类 11 种、醇类 4 种、烯类 15 种、醛类 6 种、杂环化合物 10 种和酯类 2 种。其中,样品503 得到的风味物质种类最少,为63 种;样品803 得到的风味物质种类最多,为78 种。其中,具有鸡肉风味的(E)-2-己烯醛、(Z)-2-癸烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛和具有大蒜香气的硫化丙烯、二甲基二硫醚、二烯丙基硫醚、二烯丙基二硫醚、3-乙烯

基-1,2-二硫环己-4-烯、1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯、5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-甲基-1,3-环己二烯提供了主要的鸡精风味。另,2-庚酮、二甲基三硫醚、1-石竹烯、姜黄酮、芳姜黄酮、姜黄新酮提供了辛香香气,表现似洋葱、葱、姜、蔬菜样辛香料的香气,丰富了鸡精整体风味,与主体鸡肉香气、大蒜香气相协调,不显得香气单一。

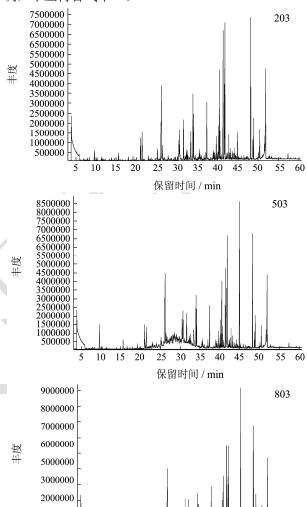


图 1 鸡精样品 203、503 和 803 的风味成分的总离子流图 Fig.1 Total ion chromatogram of volatile compounds in the chicken bouillon samples 203, 503, and 803

15 20

30

保留时间 / min

表 1 基于 SPME/GC-MS 的 203、503 和 803 鸡精样品的风味成分结果

1000000

Table 1 Volatile compounds in the three chicken bouillon samples (203, 503, and 803) identified by SPME/GC-MS (μg/g, n=3)

				* ' '	, ,		100
	序号	VIo	IDh			相对含量c	
	厅马	KIa	IDb		203	503	803
	1	916	MS	硫化丙烯	-	-	0.04±0.00
硫化物 (13)	2	981	KI, MS	甲基烯丙基硫醚	0.04 ± 0.00	0.41 ± 0.04	-
							转下页

代食品科技			N	Modern Food Science and Technology		2010	5, Vol.32, N
接上页	3	1097	KI, MS	二甲基二硫醚	0.09±0.02	0.14±0.01	0.07±0.00
	4	1166	KI, MS	二烯丙基硫醚	0.09±0.02 0.07±0.01	0.14±0.01 0.08±0.01	0.07±0.00 0.09±0.01
	5	1248	MS	甲基丙基二硫醚	0.07±0.01 0.03±0.04	0.00±0.01	0.09±0.01
	6	1279	MS	甲基丙烯基二硫醚	0.05±0.04 0.35±0.06	0.51±0.09	0.27±0.07
	7	1296	MS	烯丙基甲基二硫醚	0.53±0.00 0.51±0.03	0.74±0.10	0.27±0.07
	8	1393	KI, MS	二丙基二硫醚	0.07±0.02	0.74±0.10	
	9	1400	KI, MS	二甲基三硫醚	0.30±0.04	0.54±0.03	0.44±0.04
	10	1478	MS	丁基硫磺酸十二烷基酯	0.30±0.04	0.02±0.00	-
	11	1504	MS	二烯丙基二硫醚	0.70±0.13	1.14±0.12	1.18±0.0°
	12	1792	MS	3-乙烯基-1,2-二硫环己-4-烯	1.64±0.20	1.14±0.08	1.59±0.0
	13	1903	MS	2-乙烯基-1,3-二噻英	1.04±0.20	1.14±0.00	0.06±0.0
	 14	1016	KI, MS		0.02±0.00		0.00=0.00
	15	1060	KI, MS	3,6-二甲基十一烷	0.02±0.00 0.02±0.00		/
	16	1208	KI, MS	十二烷	0.42±0.08	0.45±0.08	0.47±0.02
	17	1243	MS	2,6,10,14-四甲基十六烷	0.42±0.00	0.43±0.08 0.32±0.09	0.47 ± 0.02
	18	1243	MS	2-甲基癸烷	X	0.06±0.05	0. 4 /±0.0.
	19	1269	MS	3-甲基十二烷		0.11±0.07	0.11±0.0
	20	1274	MS	3-甲基十四烷		0.30±0.04	0.37±0.0
	21	1276	MS	5,8-二乙基十二烷	_	0.50±0.04	0.05±0.0
	22	1310	KI, MS	十三烷		0.12±0.02	-
	23	1321	MS	5-丁基-壬烷	_	0.12±0.02	0.53±0.1
	24	1328	MS	3-甲基十五烷	_	_	0.21±0.0
	25	1336	MS	2,2,9-三甲基癸烷	_	0.07±0.04	0.05±0.0
	26	1338	MS	4,6-二甲基十一烷	_	0.11±0.04	0.13±0.0
烷烃 (26)	27	1366	MS	5-丙基十三烷	_	0.39±0.06	-
	28	1367		8-庚基-十五烷	_	0.07±0.02	_
	29	1369	MS	2,6,10-三甲基十五烷	_	0.15±0.09	0.20±0.0
	30	1375	MS	3-甲基十三烷	0.04±0.01	0.13±0.09	0.18±0.0
	31	1378	MS	2,6,10,15-四甲基十七烷	-	-	0.40±0.0
	32	1380	MS	2,6,11-三甲基十二烷	_	_	0.07±0.0
	33	1385	MS	3,7-二甲基壬烷	_	_	0.09±0.1
	34	1393	MS	3,9-二甲基十一烷	_	0.08±0.04	_
	35	1403	MS	3,8-二甲基癸烷	_	0.21±0.09	0.26±0.0
	36	1407	KI, MS	十四烷	0.57±0.08	0.67±0.04	0.85±0.0
	37	1477	MS	6-甲基十三烷	0.07±0.05	0.15±0.02	_
	38	1489	MS	4,6-二甲基十二烷	-	0.05±0.02	_
	39	1610	KI, MS	十六烷	0.05±0.01	0.11±0.04	0.11±0.0
	40	1456	MS		0.13±0.04	0.18±0.01	0.24±0.02
	41	1465	MS	邻二氯苯	0.04±0.02	0.02±0.00	0.06±0.0
	42	1556	KI, MS	苯甲醛	0.08±0.01	0.11±0.01	0.12±0.0
芳香族(18)	43	1812	MS	1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯	1.60±0.14	1.63±0.09	1.51±0.08
,	44	1826	MS	间甲基苯乙酮	0.04±0.01	0.03±0.00	0.03±0.00
	45	1833	MS	2-甲基-3-苯基丙醛	0.06±0.02	0.09±0.01	0.11±0.00
		- 000	1.12	- 1	2.20-0.02	, -0.01	转下了

代食品科技			-	Modern Food Science and Technology		201	6, Vol.32, No
接上页				16.2.5			
	46	1874	MS	茴香脑	0.1±0.04	0.15 ± 0.03	
	47	1892	KI,MS	对甲基苯异丙醇	0.08 ± 0.03	0.08 ± 0.01	
	48	1920	MS	间异丙基甲苯	0.08 ± 0.04	-	
	49	1930	KI,MS	苄醇	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01
	50	1957	MS	2,6-二叔丁基对甲酚	0.27 ± 0.02	1.99 ± 0.13	2.46 ± 0.10
	51	1969	KI,MS	苯乙醇	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.07 ± 0.00
	52	2070	MS	eta-大西洋酮	-	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.00
	53	2153	MS	对甲酚	0.62 ± 0.08	0.25±0.03	0.78 ± 0.01
	54	2162	MS	间甲酚	-	0.31 ± 0.01	-
	55	2228	MS	间乙基甲苯	0.04±0.00	0.05±0.01	0.05±0.01
	56	2284	MS	香芹酚	0.04 ± 0.01	0.03±0.02	1
	57	2336	MS	丁基羟基茴香醚	0.07±0.01	0.08±0.01	0.12±0.01
	58	927	KI,MS	2-丁酮	0.03±0.00	4 -	-
	59	1008	KI,MS	2,3-丁二酮	0.05±0.01	0.04±0.00	0.05±0.00
	60	1160	KI,MS	2-庚酮	0.33±0.08	0.42±0.06	0.45±0.01
	61	1297	KI,MS	2-辛酮	1.30±0.06	1.75±0.12	0.08±0.01 0.10±0.00 0.03±0.01 2.46±0.10 0.07±0.00 0.02±0.00 0.78±0.01 - 0.05±0.00 0.45±0.01 2.29±0.10 - 0.43±0.06 1.78±0.06 0.82±0.08 0.04±0.00 - 0.05±0.01 0.07±0.01 0.10±0.04 0.19±0.02 0.04±0.00 - 0.04±0.00 - 0.04±0.00
	62	1737	MS	11-羟基螺环[4.6]十一-7,9-二烯-6-酮	0.03±0.01	-	-
an a site or or	63	1748	KI,MS	2,6,6-三甲基-2,4-环庚二烯-1-酮	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.00	-
酮类(11)	64	1866	KI,MS	顺-2-异丙基双环[4.3.0]壬-3-烯-8-酮	-	0.04 ± 0.00	-
	65	2247	MS	姜黄酮	0.30±0.03	0.36±0.09	0.43±0.06
	66	2301	MS	芳姜黄酮	1.36±0.14	1.54±0.06	1.78±0.06
	67	2302	MS	姜黄新酮	0.57±0.09	0.60 ± 0.06	0.82±0.08
				6-(1,5-二甲基-4-己烯基)-3-甲基-2-环			
	68	2309	MS	己烯-1-酮	0.04±0.01	- 	0.04±0.00
	69	917	MS	烯丙硫醇	0.02 ± 0.01	-	-
耐米(4)	70	962	KI,MS	乙醇	0.08 ± 0.02	-	0.20 ± 0.02
醇类(4)	71	1144	KI,MS	丙烯醇	0.04 ± 0.01	-	-
	72	1733	KI,MS	α-松油醇	0.06 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.01
	73	1157	MS	3-蒈烯	-	-	0.07±0.01
1	74	1211	KI,MS	双戊烯	-	-	0.10 ± 0.04
	75	1288	KI,MS	萜品油烯	0.03±0.01	-	9 0.43±0.06 6 1.78±0.06 6 0.82±0.08 0.04±0.00 - 0.20±0.02 - 1 0.05±0.01 0.10±0.04 0.19±0.02 0.04±0.00
	76	1485	KI,MS	4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙烯	_		0.04+0.00
	//0	1403	K1,W15	基)-1-(1-甲基乙基)-环己烯	-	_	0.04±0.00
	77	1576	MS	1-十二烯	-	0.03±0.00	-
烯类(15)	78	1599	MS	4,11,11-三甲基-8-亚甲基双环[7.2.0] 十一-4-烯	0.03±0.01	-	0.04±0.00
(13)	79	1627	KI,MS		0.51±0.10	0.73±0.08	0.83±0.02
	80	1690	KI,MS	(E)-β-金合欢烯	_	0.10±0.00	
	81	1706	MS	α-石竹烯	_	0.06±0.01	
	82	1722	KI,MS	y-姜黄烯	0.16±0.00	0.00±0.01 0.24±0.04	
	83	1754	KI,MS	5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-甲基-1,3-	1.11±0.14	0.93±0.13	

转下页

接上页							
	0.4	1750	VIMC	1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯	0.26+0.04	0.26+0.02	0.20+0.02
	84 1759 K		KI,MS	基)-环己烯	0.26 ± 0.04	0.26 ± 0.03	0.28 ± 0.02
	85	1764	KI,MS	 γ-红没药烯	_	-	0.03±0.00
	86	1768	MS	3,7,11-三甲基-1,3,5,8,10-十二烯	-	0.02 ± 0.00	
	87	1907	MS	3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基环 己烯	1.01±0.15	1.07±0.10	1.15±0.08
	88	1237	KI,MS	 (E)-2-己烯醛	0.04±0.01	0.12±0.06	0.13±0.04
	89	1675	KI,MS	(Z)-2-癸烯醛	-	* <i>T</i>	0.03±0.01
醛类(6)	90	1712	KI,MS	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.39 ± 0.09	0.42 ± 0.05	0.62±0.02
险 (6)	91	1771	KI,MS	柠檬醛	0.02±0.00	0.11±0.02	0.16±0.03
	92	1855	KI,MS	(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.23±0.09	0.26±0.05	0.36 ± 0.03
	93	2229	MS	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	-	X -	0.05±0.04
	94	1269	KI,MS	3,4-二甲基噻吩	0.03±0.01	-	- -
	95	1315	MS	2-乙烯基噻吩	0.03±0.05	7 - 1	-
	96	1337	KI,MS	2,5-二甲基吡嗪	0.05±0.03	0.11±0.04	0.13 ± 0.05
	97	1462	KI,MS	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	0.09 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.08 ± 0.00
杂环化合物	98	1491	KI,MS	糠醛		-	0.14 ± 0.01
(10)	99	1535	KI,MS	2-乙酰基呋喃	-	-	0.14 ± 0.01
	100	1607	MS	5-甲基呋喃醛	-	-	0.08 ± 0.00
	101	1839	KI,MS	3,4-二甲基异噻唑	-	0.08 ± 0.00	-
	102	1902	KI,MS	4,5-二氢-1H,3H-[3,4-C]噻吩	-	0.06 ± 0.00	-
	103	2038	KI,MS	2-乙酰基吡咯	-	-	0.09 ± 0.00
酯类(2)	104	2081	MS	3,7,11-三甲基-3-羟基-6,10-十二碳二 烯乙酸酯	_	-	0.01±0.00
	105	2126	MS	三醋精	1.71±0.17	1.80±0.11	1.94±0.08

注: a, KI, 采用 CW-20M 柱分析时的 Kovats 指数; b, 鉴定方法, KI,MS 为质谱与数据库对照(Wiely 7n.1)且 KI 与文献一致; MS 为质谱与数据库对照(Wiely 7n.1); c 相对含量(μg/g)。另, "-"表示未检出。

2.2 人工感官评价

对鸡精样品的感官属性(鸡肉香、腥味、脂肪香、辛辣香、鲜香和整体风味)进行感官评定,感官属性的平均值及标准偏差结果见表 2。

由表 2 可知,邓肯氏分析表明 203、503 和 803 这 三个鸡精样品的感官属性(鸡肉香、腥味、脂肪香、

辛辣香、鲜香和整体风味)均没有显著性的差异 (p<0.5), 表明鸡精样品在感官属性上无法相互区分,且整体风味分数较高,代表该类鸡精具有较强的风味强度。感官属性中鸡肉香、鲜香、辛辣香和脂肪香作为鸡精中的主体香气强度较为突出,表示鸡精具有较怡人的整体风味。

表 2 鸡精样品的感官评定结果

Table 2 Sensory evaluation results of three bouillon samples

名称	鸡肉香	腥味	脂肪香	辛辣香	鲜香	整体风味
203	5.28 ± 1.64^{a}	3.78 ± 1.31^{a}	4.50±1.74 ^a	5.43±1.99 ^a	5.50±1.16 ^a	6.64±0.74 ^a
503	$5.28{\pm}1.33^{a}$	4.21 ± 1.89^a	3.93 ± 1.27^{a}	5.36±1.74 ^a	5.21 ± 1.19^{a}	6.43 ± 0.76^{a}
803	5.71 ± 1.33^{a}	3.71 ± 1.59^a	4.28 ± 1.90^{a}	5.28±1.68 ^a	5.78 ± 1.25^{a}	6.86 ± 1.03^a

为了探究检测得到的风味物质对鸡精整体风味的 贡献程度,利用 PLS 建立感官评定与风味成分的关系,从而推断每种风味成分与感官属性的相关性。如图 2 所示,以 SPME/GC-MS 检测得到的 105 种风味物质

作为 X 变量,5 种感官属性(鸡肉香、腥味、脂肪香、辛辣香和鲜香)作为 Y 变量。图 2 中的两个椭圆表示50%(小椭圆)和100%(大椭圆)的贡献率,位于两个椭圆之间的风味物质与感官属性具有较好的相关性

[11]。PLS 法结果表明,共有 32 种风味成分与感官属性具有较好的相关性。其中,反式-2,4-癸二烯醛、反式-2,4-壬二烯醛、丁基羟基茴香醚、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、二烯丙基硫醚、1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯、姜黄新酮、3,7,11-三甲基-3-羟基-6,10-十二碳二烯乙酸酯和萜品油烯对鸡肉香贡献较大;二甲基二硫醚、甲基丙烯基二硫醚、6-甲基十三烷、茴香脑、丁基硫磺酸十二烷基酯、4,5-二氢-1H,3H-[3,4-C]噻吩、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、甲基烯丙基硫醚和 1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯对腥味贡献较大;癸烷、二丙基二硫醚、α-石竹烯、α-松油醇、2-乙烯基噻吩、2,5-二甲基吡嗪、3,4-二甲基噻吩和丙烯醇对脂肪香贡献较大。鲜香和辛辣香位于小椭圆内,表明这两种感官属性与风味物质没有较好的相关性。

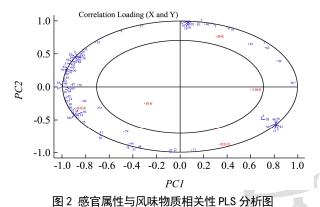


Fig.2 PLS plot of the correlation between the sensory attributes and volatile compounds

注: 风味物质-感官属性, X-expl: 75%, 24% Y-expl: 23%, 35%。

2.3 基于 OSME 法和 OAV 法的特征风味物质

分析

采用 SPME 提取鸡精的挥发性风味成分,并结合 GC 分析,结果表明鸡精的挥发性风味成分复杂。经

GC-O 嗅闻分析,发现并非每一种挥发性成分都具有 香气,因此,为确定鸡精样品中的特征风味物质,就 需要确定挥发性香气成分对整体香气的贡献大小。利 用 OSME 法分析鸡精 803 样品,结果如表 3 所示,共 确定23种可被嗅闻到的香气成分,其中,含硫化合物 10种、烯类3种、酮类2种、醛类3种、芳香族3种 和未知物2种。分析香气成分的风味强度,结果发现, 烯丙硫醇、二烯丙基硫醚、甲基丙烯基二硫醚、烯丙 基甲基二硫醚、二甲基三硫醚、二烯丙基二硫醚、3-蒈烯、2-庚酮、2,4-癸二烯醛、对异丙基甲苯、2,4-二 甲基苯乙烯和未知物 13 号这些物质的累积香气强度 值在3或3以上,这些物质的香气对整体鸡精风味起 到了重要的作用,是特征的风味物质。由 OAV 法得 知,烯丙硫醇、甲基烯丙基硫醚、二烯丙基硫醚、二 烯丙基二硫、双戊烯、仲辛酮、1-石竹烯、己醛、2.4-壬二烯醛、2,4-癸二烯醛的香气活力值大于1,表示单 体香气化合物的香气浓度高于阈值,对整体风味有贡 献。由两种方法结合分析可知,大部分含硫化合物是 鸡精中的特征风味物质,其含量不高,但香气强度高、 香气活力值大。产生这类化合物的主要原因, 是因为 鸡精配方中含有 1%的大蒜粉,大蒜挥发性物质的产 生主要来源于大蒜中的风味成分大蒜素, 而大蒜素是 一种不稳定的化合物,在常温下即能迅速降解生成不 同分子量的硫醚类化合物。其次, 2.4-壬二烯醛、2.4-癸二烯醛、己醛、芳香族化合物和烷烃提供了鸡肉特 征风味,让鸡肉香味衬托出天然的鲜味,是鸡精的另 一主要香气组成。由 OSME 法和 OAV 法共同鉴定出 的鸡精样品中特征风味物质中,烯丙硫醇、甲基烯丙 基硫醚、二烯丙基硫醚、二烯丙基二硫醚具有大蒜的 特征香气[12],对应于感官评定中的辛辣香。2,4-癸二 烯醛具有典型的鸡肉香气,对应于感官评定中的鸡肉 香[13]。1-石竹烯具有木样香气,对感官评定中的整体 风味有贡献。

表 3 时间-强度法和香气活力值法鉴定调味品鸡精中特征风味物质

Table 3 Identification of characteristic compounds by GC-OSME method and OAV method

序号	KIa	IDb	化合物名称	香气描述 c	香气阈值d	含量均值e	香气活力值	香气强度值
1	915	MS	烯丙硫醇	明显的生大蒜味	0.000005	0.04	7826.21	3.75
2	917	MS	硫化丙烯	鸡肉、大蒜		0		1
3	981	KI, MS	甲基烯丙基硫醚	大蒜、刺鼻	0.0002	0.08	382.59	2.33
4	1072	KI, MS	己醛	生的油脂	0.0041	0.01	3.43	1
5	1157	MS	3-蒈烯	松木样	0.5	0.14	0.28	3
6	1159	KI, MS	2-庚酮	水果样	1.33	0.16	0.12	3.67
7	1166	KI, MS	二烯丙基硫醚	酸菜、大蒜	0.00005	0.15	3037.66	3.67

转下页

					0.			
接上页								
8	1211	KI, MS	双戊烯	柠檬	0.004	0.37	91.3	2
9	1249	MS	甲基丙基二硫醚	辛香、刺鼻		0.02		2.6
11	1255	MS	对异丙基甲苯	柑橘样	0.1	0.08	0.81	3.67
12	1274	MS	-	酱香、焦香		0.03		1
13	1276	MS	-	臭鸡蛋		0.03		3
10	1279	MS	甲基丙烯基二硫醚	蒜泥、皮革		0.02		3
14	1295	MS	烯丙基甲基二硫醚	蒜蓉		0.32		3
15	1297	KI, MS	仲辛酮	花香、草样	0.041	0.46	11.22	1.67
16	1398	KI, MS	二甲基三硫醚	强烈的蒜香气		0.19		3.8
17	1454	MS	2,4-二甲基苯乙烯	柠檬样		0.09		3.67
18	1501	MS	二烯丙基二硫醚	咸味、肉香	0.0043	0.79	183.58	4
19	1625	KI, MS	1-石竹烯	木样	0.064	0.54	8.4	2.5
20	1711	KI, MS	2,4-壬二烯醛	油脂	0.00009	0.03	332.11	2.33
21	1707	MC	3-乙烯基-1,2-二硫	*******		0.76	1 2	2.0
21	1787	MS	环己-4-烯	蔬菜味、大蒜		0.76		2.8
22	1801	KI, MS	 2,4-癸二烯醛		0.00007	0.02	288.11	3.6
23	1954	MS	2,6-二叔丁基对甲酚	咸味		0.55		2

注: a KI: 采用 CW-20M 柱分析时的 Kovats 指数; b 鉴定方法: KI,MS 为质谱与数据库对照(Wiely 7n.1)且 KI 与文献一致; MS 为质谱与数据库对照(Wiely 7n.1); c 香气描述:由五位感官评价人员所记录的香气描述总结而得,并参考 http://flavornet.org/flavornet.html 和 http://www.odour.org.uk/, 确定香气描述; d 香气阈值(μg/g): 查阅 L.J. van Gemert. Odour thresholds [D]. Oliemans Punter and Partner BV, the Netherlands; e 含量均值(μg/g)。另: "-"为未知物质。

3 结论

采用 SPME/GC-MS、GC-O 时间-强度法、香气活力值法、人工感官评价和最小二乘法的相关性分析,对鸡精样品的特征风味物质的种类、香气、含量、阈值进行了较全面的分析。GC-MS 的分析检测到挥发性风味物质共有 105 种,应用 PLS 法研究风味物质与感官属性的相关性结果表明有 32 种风味物质与调味品鸡精的感官属性相关性较好。由 GC-O 法确定 23 种可被嗅闻的香气成分,OSME 法、OAV 法共同鉴定出的鸡精样品中特征风味物质有烯丙硫醇、甲基烯丙基硫醚、二烯丙基硫醚、二烯丙基二硫醚、1-石竹烯和 2,4-癸二烯醛。说明 GC-MS、GC-O、OAV 法结合 PLS法可以综合评价调味品鸡精中的特征风味物质,鉴定调味品鸡精的感官品质,更全面的评价调味品鸡精的特征风味。

参考文献

[1] Soo-Yeun Moon, Margaret A Cliff, Eunice C Y, et al. Odour-active components of simulated beef flavour analysed by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry and -olfactometry [J]. Food Research International, 2006, 39: 294-308

- [2] Rachael L. Best, Katherine M Appleton. Comparable increases in energy, protein and fat intakes following the addition of seasonings and sauces to an older person's meal [J]. Appetite, 2011, 56: 179-182
- [3] Anna Krejčová, Tomáš Černohorský, Daniel Meixner. Elemental analysis of instant soups and seasoning mixtures by ICP-OES [J]. Food Chemistry, 2007, 105: 242-247
- [4] 李婷婷,丁婷,邹朝阳,等.顶空固相微萃取-气质联用技术结合电子鼻分析 4 ℃冷藏过程中三文鱼片挥发性成分的变化[J].现代食品科技,2015,31(2):249-260
 LI Ting-ting, DING Ting, ZOU Zhao-yang, et al. Analysis of changes in volatile components of salmon fillets during refrigerated storage by the HS-SPME-GC-MS technique combined with electronic nose [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 249-260
- [5] Barbara d'Acampora Zellner, Paola Dugo, Giovanni Dugo, et
 al. Gas chromatography-olfactometry in food flavour analysis
 [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186: 123-143
- [6] Saskia M, Van Ruth. Methods for gas chromatographyolfactometry: a review [J]. Biomolecular Engineering, 2001, 17: 121-128
- [7] C. Brunschwig, P. Senger-Emonnot, M -L Aubanel, et al. Odor-active compounds of Tahitian vanilla flavor [J]. Food

- Research International, 2012, 46: 148-157
- [8] [8] Du Xiao-fen, Song Mei, Elizabeth Baldwin, et al. Identification of sulphur volatiles and GC-olfactometry aroma profiling in two fresh tomato cultivars [J]. Food Chemistry, 2015, 171: 306-314
- [9] Natália S. Janzantti, Magali Monteiro. Changes in the aroma of organic passion fruit (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Deg.) during ripeness [J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 59: 612-620
- [10] Yunzi Feng, Guowan Su, Haifeng Zhao, et al. Characterisation of aroma profiles of commercial soy sauce by odour activity value and omission test [J]. Food Chemistry, 2015, 167: 220-228
- [11] TIAN Huai-xiang, LI Feng-hua, QIN Lan, et al. Quality evaluation of beef seasonings using gas chromatography -mass spectrometry and electronic nose: correlation with sensory attributes and classification according to grade level [J]. Food Analytical Method, 2015, 8(6): 1522-1534
- [12] H.B Sowbhagya, Kaul T Purnima, Suma P Florence, et al. Evaluation of enzyme-assisted extraction on quality of garlic volatile oil [J]. Food Chemistry, 2009, 113: 1234-1238
- [13] DUAN Yan, ZHENG Fu-ping, CHEN Hai-tao, et al. Analysis of volatiles in Dezhou braised chicken by comprehensive two-dimensional gas chromatography/high resolution-time of flight mass spectrometry [J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60: 1235-1242