

三种萃取方法结合 GC-O-MS 分析香糟卤中挥发性香气成分

苏柯冉, 刘野, 何聪聪, 苏杭, 宋焕禄

(北京工商大学食品学院, 北京市食品风味化学重点实验室, 北京市食品添加剂工程技术研究中心, 北京 100048)

摘要: 采用固相微萃取 (SPME)、同时蒸馏提取 (SDE) 和溶剂辅助风味蒸发 (SAFE) 三种不同的萃取方法与气相色谱-嗅闻仪-质谱联用法 (GC-O-MS) 结合, 并经过 DB-WAX 和 DB-5 两种色谱柱的分离对香糟卤中的挥发性香气成分进行分析。用 SPME 分析得到 38 种化合物。用 SDE 分析得到 32 种化合物。而用 SAFE 分析仅得到 18 种化合物。SDE 浓缩液通过稀释嗅闻 (AEDA) 得到 $FD \geq 3$ 的 9 种风味化合物为: 乙酸乙酯、乙醇、异戊醇、乳酸乙酯、醋酸、糠醛、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯、丁二酸二乙酯和苯乙醇。用标准品对这 9 种风味化合物进行进一步的定性和定量, 标准品得到的分子离子峰与样品中 9 种风味化合物的分子离子峰的出峰位置对应, 并计算香气活性值 (OAV 值) 与 AEDA 稀释分析结合, 共同分析香糟卤中的关键性气味活性化合物。

关键词: SPME; SDE; SAFE; 香糟卤; AEDA; OAV

文章编号: 1673-9078(2015)8-340-347

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.8.053

Comparative Analysis of Volatile Aroma Components of Xiangzaolu via the Combination of Three Extraction Methods and Gas Chromatography-Olfactometry-Mass Spectrometry (GC-O-MS)

SU Ke-ran, LIU Ye, HE Cong-cong, SU Hang, SONG Huan-lu

(Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry/ Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The volatile components of xiangzaolu were analyzed using three different extraction methods, i.e., solid phase micro extraction (SPME), simultaneous distillation extraction (SDE) and solvent assisted flavor evaporation (SAFE), in combination with gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS). The extracts were separated by two types of chromatographic columns, DB-WAX and DB-5. A total of 38 volatile aroma compounds were identified in the extracts by SPME, 32 by SDE, and only 18 by SAFE. The 9 key aroma compounds with $FD \geq 3$ from SDE were identified by aroma extract dilution analysis (AEDA), as ethyl acetate, ethanol, 2-methyl-1-propanol, ethyl lactate, acetic acid, furfural, 2-hydroxy-4-methyl valerate, diethyl succinate, and phenylethyl alcohol. These 9 key aroma compounds were further characterized and quantified using standard compounds, whose molecular ion peak positions were the same as those of the 9 aroma compounds. Then, odor activity values (OAV) were calculated and combined with AEDA for the analysis of key volatile aroma components in xiangzaolu.

Key words: solid-phase microextraction; simultaneous-distillation extraction; solvent-assisted flavor evaporation; xiangzaolu; aroma extract dilution analysis; odor activity value

香糟卤是用科学的方法从陈年酒糟中提取香气浓郁的糟汁, 再加入适当配比的香辛料, 精制而成的

收稿日期: 2014-10-30

基金项目: 北京市属高等学校创新团队建设与教师职业发展计划项目 (DHT20130506)

作者简介: 苏柯冉 (1990-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品风味化学
通讯作者: 刘野 (1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为果蔬加工与食品风味

体态透明无沉淀的液体。香糟卤在浙江、福建和广东地区常被用来烹饪菜肴, 如糟溜鱼片、糟鸡和糟毛豆等^[1]。糟即酒糟, 是制酒剩下的酒渣, 由于含有 10% 左右的酒精和 20%~25% 可溶性无氮物, 并含丰富的脂肪, 所以酒糟同料酒一样, 香味浓郁、味道醇厚, 具有补血益气、提高免疫力、补充能量、壮骨等营养功效^[2]。用香糟卤烹饪的菜肴具有浓郁的陈酿酒糟的香气, 咸鲜口味适中, 食用方便卫生, 深受广大消费者

喜爱^[3]。其制作过程是将酒糟用黄酒化开,加入一定比例的糖、盐、味精、桂花酱搅拌均匀,静置一定时间后过滤上层卤汁即可制得^[4]。

目前,用于风味物质分析的前处理方法有很多种。固相微萃取(SPME, solid phase microextraction)是20世纪80年代末出现的非溶剂型选择性萃取法,可以用于环境分析、药物分析、食品分析等^[5-7]。同时蒸馏萃取(SDE, simultaneous distillation and extraction)具有将水蒸汽蒸馏与溶剂萃取合二为一的优点^[5]。有利于较高分子量的挥发性物质的提取,但处理中需要高温加热,使样品的风味物质被破坏。Keith R等采用SDE与GC-O-MS联用从“Mancha Superior”红花中分析得到25种香气活性物质^[8]。溶剂辅助蒸发(SAFE, solvent assisted flavor evaporation)是1999年由W.Engel等发明设计的,在低温、高真空下进行蒸馏,馏出液通过液氮冷冻收集,它常用于除去溶剂萃取所得萃取物中的含高沸点或难挥发性成分,便于气相色谱检测^[9-10]。

AEDA(aroma extract dilution analysis)是Grosch^[11]等人发明的,可以通过人机有效的结合来实现气味化合物关键程度的分级^[12]。浓缩后的香气提取物经 3^n 稀释,直到在嗅闻口不能闻到气味为止。而此时的稀释浓度比值即为该化合物的FD(FD, flavor dilution factor)因子。Rothe和Thomas定义了OAV值(香气活性值, aroma active value),它是香气物质的浓度与其阈值的比值^[13]。

本实验采用SPME、SDE和SAFE三种方法对香糟卤中的风味化合物进行分离提取,通过DB-WAX和DB-5两种色谱柱并结合气相色谱-嗅闻-质谱(GC-O-MS, gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry)对气味物质进行鉴定,并通过OAV值和FD因子共同获得香糟卤中的关键香气活性化合物。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

香糟卤,上海宝鼎酿造有限公司;无水乙醚、正戊烷,分析纯,北京化学试剂公司;系列烷烃(C7-C22),色谱纯,北京化学试剂公司;内标物2-甲基-3-庚酮,色谱纯,美国Sigma公司。无水硫酸钠北京化学试剂公司。9种关键香气物质,色谱纯,美国Sigma公司。

7890A-7000型气质联机,配有EI离子源和NIST2.0数据处理系统,美国Agilent公司;Sniffer-9000

嗅闻检测器,德国Gerstel公司;DB-WAX型毛细管柱,30 m×0.25 mm,0.25 μm美国J&W公司;DB-5型毛细管柱30 m×0.25 mm,0.25 μm,美国J&W公司;HH-1型超级恒温水浴锅,金坛市至翔科教仪器厂;30 mL萃取瓶,北京玻璃仪器厂;手动固相微萃取进样器,50/30 μm DVB-CAR-PDMS美国Supelco公司;摇床,常州华普达教学仪器有限公司;分液漏斗,北京玻璃仪器厂;分子涡轮泵,英国爱德华公司;氮吹仪,天津恒奥科技发展有限公司;溶剂辅助风味蒸发装置,Glasbläseerei Bahr, Manching, Germany;同时蒸馏萃取装置,美国Knotes公司。

1.2 实验方法

1.2.1 SPME操作方法

准确吸取10 mL香糟卤和1 μL内标物2-甲基-3-庚酮于30 mL萃取瓶中,内标物浓度为0.816 μg/μL,加盖用封口膜密封。放入50 °C水浴锅中平衡20 min,固相微萃取吸附40 min后插入气相色谱前进行样口,热解析5 min。并在嗅闻口嗅闻,记录下香气特征。

1.2.2 SDE操作方法

准确量取香糟卤样品300 mL,放入1000 mL圆底烧瓶中。再量取120 mL有机溶剂(乙醚80 mL,正戊烷40 mL),放入250 mL圆底烧瓶中。1000 mL圆底烧瓶放入150 °C二甲基硅油油浴中加热保温,250 mL圆底烧瓶放入40 °C水浴中加热保温,同时蒸馏萃取4 h。提取结束后收集有机相溶液,并加入足量的无水硫酸钠除去水分,过滤到梨形瓶中封口,放入-18 °C冰箱中冷冻过夜。冷冻后如有冰晶出现,则继续加无水硫酸钠除水直到无冰晶出现。再在40 °C水浴中用Vigreux柱浓缩样品至2 mL,用氮气吹扫至500 μL,取1 μL直接气相色谱进样。并在嗅闻口嗅闻,记录下香气特征。

1.2.3 AEDA方法

将香糟卤SDE提取物原液,用有机溶剂(乙醚:正戊烷=2:1)按体积比1:3、1:9、1:27等逐级稀释,并用GC-O检测。最终,稀释到在嗅闻口不能闻到气味为止。每个化合物的最高稀释倍数规定为其FD因子。

1.2.4 SAFE操作方法

准确量取100 mL香糟卤和100 mL有机溶剂(乙醚:正戊烷=1:1),放入摇床中处理8 h后倒入分液漏斗静置,收集有机相。将收集的有机相加入1(滴液漏斗)中,500 mL圆底烧瓶放入40 °C水浴中加热保温。6(接收瓶)置于7(保温瓶)中,7和5(冷阱)中加入液氮,5出口与分子涡轮泵相连。最终将待测物

收集到接收瓶中,进行除水浓缩,方法同SDE。浓缩后取1 μL直接气相色谱进样。并在嗅闻口嗅闻,记录下香气特征。

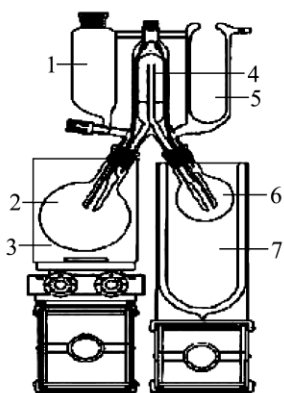


图1 SAFE装置示意图^[9]

Fig.1 Schematic diagram of the SAFE apparatus^[9]

1.2.5 GC-O-MS 条件

1.2.5.1 GC 条件

DB-WAX 和 DB-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),载气为氦气(He),恒定流速为1.2 mL/min,进样口温度250℃,压力14.87 psi,分流比15:1。程序升温:初始温度,40℃,保持3 min,以5℃/min升温到200℃,再以10℃/min升温到250℃,保持3 min。后运行3 min。

1.2.5.2 质谱条件

电子轰击(electron impact, EI)离子源,电子能量70 eV,传输线温度280℃,离子源温度为230℃,四级杆温度为150℃,质量扫描范围m/z 40~250。

1.2.5.3 嗅闻检测器条件

接口温度为220℃。检测时为了防止实验员鼻腔干燥通入湿润的空气。用预处理后的样品及标准香味化合物对3位评价员培训后进行实验。3位评价员在嗅觉检测口记录下闻到气味的的时间,香味特性及香气强度。并且3位评价员分别对每个梯度进行嗅闻,嗅闻结果一致才为有效结果。

1.2.6 化合物的鉴定

1.2.6.1 定性分析

化合物由质谱数据库和文献报道的保留指数RI值和芳香特性来鉴定。利用系列正构烷烃换算成RI值,所得的RI值与相关文献进行比较来进一步确定化合物。

RI值的计算公式:

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

注: t_a 为样品 a 的保留时间; t_n 为正构烷烃 C_n 的保留时间

(样品 a 的保留时间落在正构烷烃 C_n 和 C_{n+1} 之间)。

香气稀释因子FD的计算公式:

$$FD = \frac{C_i}{C_i'} \quad (2)$$

注: C_i 为样品萃取后香气化合物的浓度, C_i' 为最大稀释后样品中该化合物的浓度。

1.2.6.2 定量分析

分别取 $FD \geq 3$ 的9种风味化合物的标准品1 μL,再加入内标物2-甲基-3庚酮1 μL,用正己烷定溶至1 mL,则得到标准溶液。再将相同量的内标物加入到待测样品中,组成样品溶液。在相同的条件下两种溶液分别进样,先根据标准溶液和内标物的浓度和峰面积之间的关系求出一个校正因子,再用样品溶液和内标物的峰面积之比求出的待测组分的浓度乘以校正因子则求出校正后的待测组分的浓度,计算公式如下:

$$f' = \frac{C_1/A_1}{C_s/A_s} \quad (3)$$

$$C_i' = \frac{A_i}{A_s'} C_s' \quad (4)$$

$$C_i = f' C_i' \quad (5)$$

注: f' 为校正因子, C_1 为标准化化合物的浓度, A_1 为标准化化合物的峰面积, C_s 为标准溶液中内标物的浓度, A_s 为标准溶液中内标物的峰面积, A_i 为样品溶液中待测物的峰面积, A_s' 为样品溶液中内标物的峰面积, C_s' 为内标物的浓度, C_i' 为样品溶液中待测组分的浓度, C_i 为校正后待测组分的浓度。

1.2.7 OAV 的计算

根据下面公式计算 OAV 值

$$OAV = \frac{C_i}{OT_i} \quad (6)$$

注: C_i 是根据公式5计算出的浓度, OT_i 是该化合物在水中的嗅觉阈值。

2 结果与讨论

通过SPME、SDE和SAFE三种前处理方法分别与GC-O-MS联用, DB-WAX毛细管柱分离检测香糟卤的总离子流图,如图2(SPME)、图4(SDE)和图5(SAFE)所示。图3为AEDA稀释嗅闻中 $FD \geq 3$ 的化合物标准品的总离子流图,总离子流图是通过计算机与质谱库匹配,人工图谱解析、筛选,最终确定香糟卤中挥发性香气成分结果。由图2与图3对比可以看出标准化化合物的出峰位置与样品中该化合物的出峰位置基本一致,进一步证明了通过MS和LRI鉴定出的化合物的准确性。

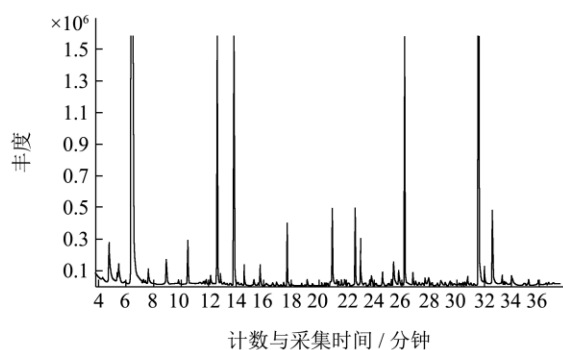


图2 SPME 萃取香糟卤样品挥发性成分的总离子流图

Fig.2 Total ionic chromatogram of volatile aroma components in xiangzaolu extracted by SPME

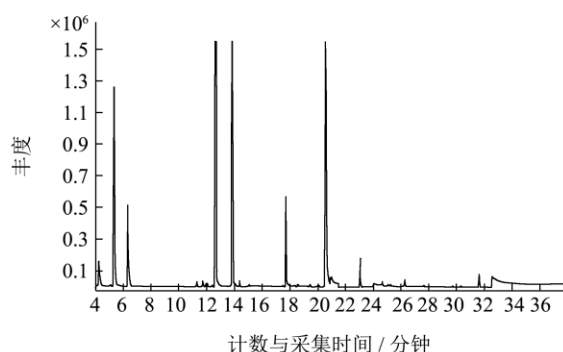


图3 标准品的总离子流图

Fig.3 Total ionic chromatogram of volatile aroma standards

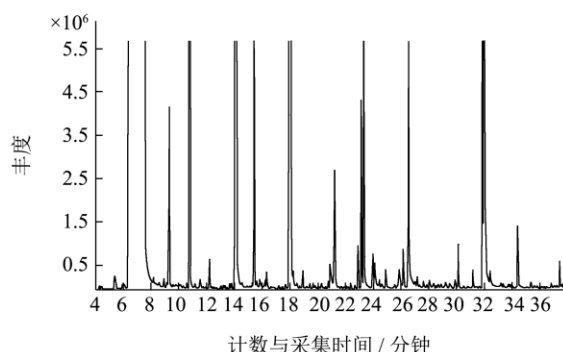


图4 SDE 萃取香糟卤样品挥发性成分的总离子流图

Fig.4 Total ionic chromatogram of volatile aroma components in xiangzaolu extracted by SDE

SPME 萃取的挥发性香气成分, 经过毛细管柱分离, 最后由质谱检测到共有 38 种挥发性化合物, 主要有酯类 16 种, 醇类 9 种, 醛类 7 种。采用 SDE 萃取的挥发性香气成分, 共检测到 32 种挥发性化合物, 主要为酯类 7 种, 醇类 10 种, 醛类 6 种, 硫醚类 2 种和含硫化合物 1 种。经过 SAFE 萃取的挥发性香气成分, 由质谱共检测到 18 种挥发性化合物, 主要有酯类 5 种, 醇类 5 种, 醛类 2 种, 硫醚类 2 种和含硫化合物 1 种。用 SDE 和 SAFE 检测到的化合物种类与 SPME 比较要少, 但是含硫和硫醚类化合物只能在用 SDE 和

SAFE 的萃取方法中检测出来, 本实验用 SPME 的方法并未检测到该类物质^[4]。但是, SPME 的方法检测到了多种高级醇。比如, 月桂醇、桉叶油醇、alpha-松油醇等, 这些醇类具有特殊的香气味道, 为香糟卤提供了独特的风味。并且可以看出三种方法检测的化合物大部分为酯类、醇类和醛类, 一般发酵会产生该类物质, 对整体香气形成有重要的贡献。SPME 是最方便的前处理方法, SAFE 是在低温、高真空度下进行蒸馏萃取的。因此, 对挥发性风味化合物的破坏较小。而 SDE 是在高温下进行萃取的, 会使萃取液具有煮熟味。所以, 对于任一种样品的分析, 应该根据其特点选择最适的前处理方法, 在条件允许的情况下尽可能多种前处理方法结合使用, 这样才能使得到的结果具有更高的准确性。

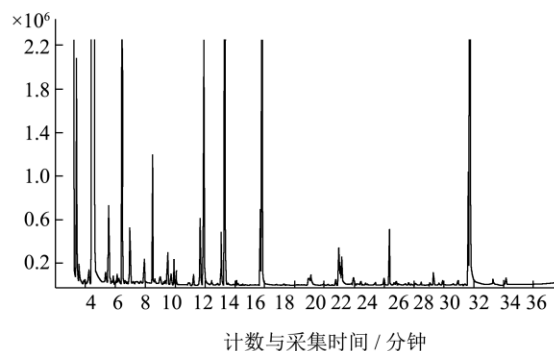


图5 SAFE 萃取香糟卤样品挥发性成分的总离子流图

Fig.5 Total ionic chromatogram of volatile aroma components in xiangzaolu extracted by SAFE

由表 1、表 2 和表 4 的结果显示, 香糟卤的挥发性化合物的香气特征主要包括酒香味、水果香味、花香味和麦芽香味等。表 3 中 $FD \geq 3$ 的风味化合物有 9 种, 分别为乙酸乙酯(水果香味和甜味)、乙醇(酒味)、异戊醇(麦芽味)、乳酸乙酯(水果香味)、醋酸(酸味)、糠醛(烤面包味)、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯(焦糖味)、丁二酸二乙酯(酒味)和苯乙醇(花香味)。这 9 种化合物可以被认为是香糟卤的关键香气成分。为了进一步确定这 9 种关键香气成分的准确性和校正浓度, 则用标准化合物的离子流图与样品的离子流图对比分析得到的结果见表 3。并对对这 9 种化合物进行 OAV 值的计算, 结果与 AEDA 有一定的相似性。其中, 醋酸和苯乙醇的 FD 因子最大, 虽然 OAV 值并不是最大, 但是其值在所有化合物中也较高。乙酸乙酯的 FD 因子较高 (243), OAV 值却小于 1 (0.75)。其原因可能是, OAV 的计算并未考虑到各种香气化合物之间的协同与拮抗作用, 利用水中单一物质的嗅觉阈值并不能反映各个化合物的真实阈值。而 OAV 值小于 1 可能是因为各个风味物质之间的协同作用而被

实验员嗅闻到。乙醇的含量虽然最大,但其 FD 因子 的浓度不能作为对整体香气贡献度大小的评判标准。不为最大,并且 OAV 值也不算很高。因此,化合物

表 1 SPME 萃取香糟卤中的香气化合物

Table 1 Aroma compounds of xiangzaolu extracted by SPME

序号	化合物 ^a	CAS	odor ^b	LRI ^c		鉴定方法
				DB-WAX	DB-5	
1	乙酸乙酯	141-78-6	菠萝味	885	628	MS, LRI, O, f
2	乙醇	64-17-5	酒味	925		MS, LRI, O, f
3	巴豆醛	4170-30-3		1072		MS, LRI
4	异丁醇	78-83-1	酒味; 苦味	1083	647	MS, LRI, O
5	丙烯酸正丁酯	141-32-2		1190		MS, LRI
6	异戊醇	123-51-3	酒味; 麦芽味	1206	736	MS, LRI, O, f
7	正己酸乙酯	123-66-0	苹果味	1220		MS, LRI, O
8	乳酸乙酯	687-47-8	水果味	1358	826	MS, LRI, O, f
9	壬醛	124-19-6	青草味	1385	1104	MS, LRI, O
10	辛酸乙酯	106-32-1	水果味	1436		MS, LRI, O
11	醋酸	64-19-7	酸味	1459	600	MS, LRI, O, f
12	糠醛	98-01-1	面包味	1465	829	MS, LRI, O, f
13	2-乙基己醇	104-76-7	花香味	1487		MS, LRI, O
14	苯甲醛	100-52-7	杏仁味	1495	960	MS, LRI, O
15	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	10348-47-7	杏仁味; 焦糖味	1532	1064	MS, LRI, O, f
16	5-甲基呋喃醛	620-02-0		1560		MS, LRI, O
17	4-萜烯醇	562-74-3	肉豆蔻味	1591		MS, LRI, O
18	硅烷二醇二甲酯	1066-42-8		1638		MS, LRI
19	乙酰苯	98-86-2	花香味	1645		MS, LRI, O
20	丁二酸二乙酯	123-25-1	酒味	1689	1167	MS, LRI, O, f
21	alpha-松油醇	98-55-5	大茴香味	1688	1195	MS, LRI, O
23	苯乙醇	60-12-8	花香味	1903	1118	MS, LRI, O, f
24	alpha-亚乙基-苯乙醛	4411-89-6		1943		MS, LRI
25	月桂醇	112-53-8	花香味	1970		MS, LRI, O
26	3-甲基-4-羟基苯甲醛	15174-69-3		2042		MS, LRI
27	异丁酸乙酯	97-62-1	橡胶味	955	756	MS, LRI, O
28	丁酸乙酯	105-54-4	苹果味	804	804	MS, LRI, O
29	异戊酸乙酯	108-64-5	水果味	1060	854	MS, LRI, O
30	乙酸异戊酯	123-92-2	香蕉味	1117	876	MS, LRI, O
31	正己酸乙酯	123-66-0	苹果味	1220	1002	MS, LRI, O
32	桉叶油醇	470-82-6	薄荷味		1030	MS, LRI, O
33	苯乙醛	122-78-1	花香味	1623	1049	MS, LRI, O
34	苯甲酸乙酯	93-89-0	洋甘菊味	1648	1185	MS, LRI, O
35	4-烯丙基苯甲醚	140-67-0	茴香味		1200	MS, LRI, O
36	苯乙酸乙酯	101-97-3	水果味	1600	1252	MS, LRI, O
37	乙酸苯乙酯	103-45-7	烟草味	1829	1260	MS, LRI, O
38	甲基丁香酚	93-15-2	丁香味		1407	MS, LRI, O

注: a.由 LRI、MS 和嗅闻口闻到的香味特征来确定的化合物; b.实验员在嗅闻口闻到的香味描述; c.线性保留指数,根据化合物的嗅闻时间与系列烷烃在相同气相条件下的出峰时间计算,由公式 1 计算得出。

表 2 SDE 萃取香糟卤中的香气活性化合物

Table 2 Aroma active compounds of xiangzaolu extracted by SDE

序号	化合物 ^a	CAS	odor ^b	LRI ^c		鉴定方法
				DB-WAX	DB-5	
1	乙酸乙酯	141-78-6	菠萝味	885	628	MS, LRI, O
2	异戊醛	590-86-3	苹果味	906		MS, LRI, O
3	乙醇	64-17-5	酒味	925		MS, LRI, O
4	异丁醇	78-83-1	酒味; 苦味	1083	647	MS, LRI, O
5	正丁醇	71-36-3	水果味	1138	675	MS, LRI, O
6	异戊醇	123-51-3	酒味; 麦芽味	1206	736	MS, LRI, O
7	异丙基二硫	4253-89-8	硫磺味	1292	718	MS, LRI, O
8	3-羟基-2-丁酮	513-86-0	奶油味	1286		MS, LRI, O
9	乳酸乙酯	687-47-8	水果味	1358	826	MS, LRI, O
10	3-乙氧基-1-丙醇	111-35-3	水果味	1181	833	MS, LRI, O
11	醋酸	64-19-7	酸味	1459	600	MS, LRI, O
12	糠醛	98-01-1	面包味	1465	829	MS, LRI, O
13	苯甲醛	100-52-7	杏仁味	1515	960	MS, LRI, O
14	二丙基三硫醚	6028-61-1	硫磺味	1582	1184	MS, LRI, O
15	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	10348-47-7	焦糖味	1589	1064	MS, LRI, O
16	苯乙醛	122-78-1	花香味	1623	1049	MS, LRI, O
17	糠醇	98-00-0	苦味	1659	851	MS, LRI, O
18	丁二酸二乙酯	123-25-1	酒味	1689	1167	MS, LRI, O
19	4-烯丙基苯甲醚	140-67-0		1655		MS, LRI
20	苯乙醇	60-12-8	花香味	1903	1118	MS, LRI, O
21	2,3-丁二醇	513-85-9	葱味		806	MS, LRI, O
23	异戊酸	503-74-2	酸臭味	1665	877	MS, LRI, O
24	3-羟基丁酸乙酯	5405-41-4	蘑菇味		935	MS, LRI, O
25	5-甲基呋喃醛	620-02-0	杏仁味; 焦糖味	1560	978	MS, LRI, O
26	乳酸异丁酯	585-24-0			989	MS, LRI
27	2-甲基丁酸乙酯	7452-79-1	苹果味	1050	846	MS, LRI, O
28	二异丙基二硫醚	4253-89-8	腐败味		1032	MS, LRI, O
29	苯甲醇	100-51-6	甜味; 花香味	1495	1039	MS, LRI, O
30	对甲氧基苯甲醛	123-11-5			1198	MS, LRI
31	茴香脑	104-46-1	茴香味		1218	MS, LRI, O
32	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	7786-61-0	丁香味		1323	MS, LRI, O

注: a.由 LRI, MS 和嗅闻口闻到的香味特征来确定的化合物; b. 实验员在嗅闻口闻到的香味描述; c.线性保留指数, 根据化合物的嗅闻时间与系列烷烃在相同气相条件下的出峰时间计算, 由公式 1 计算得出;

表 3 OAV 值和 FD 因子确定香糟卤中香气物质

Table 3 Aroma components in xiangzaolu identified by OAV values and FD factor

序号	化合物	FD 因子 ^a	校正因子 f ^b	浓度 × 10 ³ ug/l ^c	阈值 ^d	OAV
1	乙酸乙酯	3	11.69	30.31	2500	12.12
2	乙醇	81	3.71	1741.46	100000	17.41
3	异戊醇	81	1.27	45.93	250	183.72
4	乳酸乙酯	243	1.57	10.47	14000	0.75

转下页

接上页

5	醋酸	729	7.55	8.05	124	64.92
6	糠醛	3	23.32	232.7	3000	77.57
7	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	9	0.74	4.28		
8	丁二酸二乙酯	81	0.6	41.77		
9	苯乙醇	729	0.33	39.42	750	52.56

注: a.香气稀释因子 FD, 香气化合物的浓度与最大稀释后的样品中该化合物的浓度比值, 即其稀释的倍数, 由公式 2 计算得出; b.校正因子, 根据标准化化合物与内标物的参数比得到的, 计算公式为 3; c.浓度, 根据标准化化合物计算得到的, 计算公式为 3、4、5; d.水中的气味阈值。

表 4 SAFE 萃取香糟卤中的香气活性化合物

Table 4 Aroma active compounds of xiangzaolu extracted by SAFE

序号	化合物 ^a	CAS	Odor ^b	LRI ^c		鉴定方法
				DB-WAX	DB-5	
1	乙酸乙酯	141-78-6	菠萝味	885	628	MS, LRI, O
2	乙醇	64-17-5	酒味	925		MS, LRI, O
3	甲苯	108-88-3	涂料味	1042		MS, LRI
4	异丁醇	78-83-1	酒味; 苦味	1083	647	MS, LRI, O
5	乙基苯	100-41-4		1161		MS, LRI
6	异戊醇	123-51-3	酒味; 麦芽味	1206	736	MS, LRI, O
7	异丙基二硫	4253-89-8	硫磺味	1292	718	MS, LRI, O
8	乳酸乙酯	687-47-8	水果味	1358	826	MS, LRI, O
9	糠醛	98-01-1	面包味	1465	829	MS, LRI, O
10	苯甲醛	100-52-7	杏仁味	1515	960	MS, LRI, O
11	二丙基三硫醚	6028-61-1	硫磺味	1582	1184	MS, LRI, O
12	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	10348-47-7	焦糖味	1532	1064	MS, LRI, O
13	糠醇	98-00-0	苦味	1659	851	MS, LRI, O
14	丁二酸二乙酯	123-25-1	酒味	1689	1167	MS, LRI, O
15	异戊酸乙酯	108-64-5	水果味	1060	854	MS, LRI, O
16	2,6-二叔丁基对甲酚	128-37-0		1870		MS, LRI
17	苯乙醇	60-12-8	花香味	1903	1118	MS, LRI, O
18	二异丙基二硫醚	4253-89-8	腐败味		1032	MS, LRI, O

注: a.由 LRI、MS 和嗅闻口闻到的香味特征来确定的化合物; b.实验员在嗅闻口闻到的香味描述。c.线性保留指数, 根据化合物的嗅闻时间与系列烷烃在相同气相条件下的出峰时间计算, 由公式 1 计算得出。

3 结论

对 SDE 萃取得到样品经过 AEDA 稀释分析, 得到 FD≥3 的 9 种关键香气成分, 对这 9 种关键香气成分用标准化化合物进行定性和定量, 并计算 OAV 值。最终确定香糟卤中这 9 种关键香气化合物为乙酸乙酯、乙醇、异戊醇、乳酸乙酯、糠醛、醋酸、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯, 丁二酸二乙酯和苯乙醇。通过嗅闻结果得出香糟卤的挥发性化合物的香气特征主要包括酒香味、水果香味、花香味和麦芽香味等。本实验通过对香糟卤风味的深入研究, 对香糟卤的保藏, 产品开发及加工过程中的品质控制和风味优化提供理论依

据。

参考文献

[1] 郑国锋.香糟卤生产工艺及其关键控制点的研究[D].无锡: 江南大学,2007
ZHENG Guo-feng. Study on the process of xiangzaolu and critical control point [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007

[2] 崔震昆,朱琳,李想,等.香辣糟汁的制作工艺研究[J].农产品加工·学刊,2012,9:64-66
CUI Zhen-kun, ZHU Lin, LI Xiang. Research for production technology of xiangzaolu [J]. Nong Chan Pin Jia Gong Xue Kan, 2012, 9: 64-66

- [3] 张才锦,冯关祥.糟卤的研制[J].上海调味品,1996,4:6-7
ZHANG Cai-jin, FENG Guan-xiang. Development of xiangzaolu [J]. Shanghai Seasoning, 1996, 4: 6-7
- [4] 姥海鸿.香糟卤的调制及运用[J].四川烹饪,2005,9:27
LAO Hai-ou. Modulation and application of xiangzaolu [J]. Sichuan Cuisine, 2005, 9: 27
- [5] 谢建春.现代香味分析技术及应用[M].北京:中国标准出版社,2008
XIE Jian-chun. Modern flavor analysis technology and application [M]. Beijing: China Standards Press, 2008
- [6] Ana Ballesteros-Gómez, Soledad Rubio. Recent advances in environmental analysis [J]. Analytical Chemistry, 2014, 6(5): 3041-3057
- [7] Dimitra L Capone, Katryna Van Leeuwen, Dennis K Taylor, et al. Evolution and occurrence of 1, 8-Cineole (eucalyptol) in Australian wine [J]. Food and Feed Chemistry, 2011, 59(3): 953-959
- [8] Keith R Cadwallader, Hyung Hee Baek, Min Cai. Characterization of saffron flavor by aroma extract dilution analysis [J]. American Chemical Society, 1997, 7: 66-79
- [9] Engel W, Bahr W, Schiberle P. Solvent assisted flavorevaporation-a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compound from complex food matrices [J]. European Food Research Technology, 1999, 209: 237-241
- [10] MO Xinliang, XU Yan, FAN Wenlai. Characterization of aroma compounds in Chinese rice wine qu by solvent-assisted flavor evaporation and headspace solid - phase microextraction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 2462-2469
- [11] Grosch W. Detection of potent odorants in foods by aromaextract dilution analysis [J]. Trends in Food Science & Technology, 1993, 4(3): 68-73
- [12] Song H, Cadwallader K R. Aroma components of Americancountry ham [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(1): C29-C35
- [13] Rothe M, Thomas B. Aromasto e des brotes. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1963, 119: 302-310
- [14] 何聪聪,苏柯冉,刘梦雅,等.基于AEDA和OAV值确定西瓜汁香气活性化合物的比较[J].现代食品科技,2014,7: 279-285
HE Cong-cong, SU Ke-ran, LIU Meng-ya, et al. Identification of aroma-active compounds in watermelon juice by AEDA and OAV calculation [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 7: 279-285