

# 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

王彦蓉, 丛懿洁, 崔春, 赵谋明

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 采用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情况, 结果表明: 沙琪玛挥发性风味成分含量较高的是醛、酮和酯类化合物, 还有一些杂环化合物。沙琪玛储存过程中, 直链醛类化合物相对含量增加, 表明油脂出现了一定程度的氧化; 酮类和酯类化合物含量呈明显的下降趋势, 导致沙琪玛香味散失; 麦芽酚和吡嗪类化合物相对含量增加, 表明储存过程中美拉德反应仍在进行; 乙醇含量减少, 影响沙琪玛整体香味协调性。

**关键词:** 沙琪玛; 固相微萃取; 气相色谱-质谱; 挥发性风味物质

文章编号: 1673-9078(2012)2-218-222

## Profiling Flavor Compounds of Sachima during Storage Using Solid-phase Microextraction Gas Chromatograph-mass Spectrometry (SPME-GC-MS)

WANG Yan-rong, CUI Chun, ZHAO Mou-ming

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The profiling flavor compounds of Sachima during storage were extracted and determined by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS). The results showed that the major volatile components of Sachima were aldehydes, ketones, esters and heterocyclic compounds. Among these flavor components, the relative content of linear-chain aldehydes increased, indicating the oxidation of Sachima lipids during storage; the relative content of ethanol, ketones and esters decreased, resulting the fragrance loss of Sachima; the relative content of maltol and pyrazines increased, which indicated that Maillard reaction was still proceeding during storage; the decrease of ethanol influences the fragrance coordination of Sachima.

**Key words:** sachima; solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; volatile flavors compounds

沙琪玛是中国传统冷糕点, 具有口感绵甜松软, 气味香浓, 老少皆宜的特点。随着国家标准《沙琪玛》和广东省地方标准《沙琪玛》开始实施, 沙琪玛的质量标准得到进一步规范, 沙琪玛行业发展态势良好。然而, 沙琪玛储存过程中香气容易散失, 风味变差, 影响其感官品质和消费者可接受性, 因此有必要研究沙琪玛储存过程中的挥发性风味成分变化。

固相微萃取是一项新型的样品预处理技术, 它集样品采样、富集和进样为一体, 具有简便、经济、效率高、无溶剂、选择性好及实用性强等特点, 因此被广泛应用于挥发性物质分析<sup>[1,2]</sup>。本文采用固相微萃取

法提取沙琪玛风味成分, 并采用 GC-MS 对萃取物进行分析鉴定, 研究沙琪玛储存过程的挥发性风味成分变化情况, 为改善沙琪玛的风味, 提高沙琪玛货架品质提供理论依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

沙琪玛, 东莞徐记食品有限公司提供; 气相色谱-质谱 GC/MS 联用仪, 美国 Thermo fisher 公司产品; 萃取头, 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS, 美国 Supelco 公司产品。

#### 1.2 测定方法

气相色谱条件: DB-5MS 石英毛细管柱 (30  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ ); 柱温升温程序: 起始柱温 40  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min, 以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 150  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min; 进样口温度 230  $^{\circ}\text{C}$ , 解析 3 min; 载气为高纯

收稿日期: 2011-10-18

基金项目: 粤港关键领域重点突破项目 (2009A02070002)

作者简介: 王彦蓉 (1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品生物技术

通讯作者: 崔春 (1978-), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 食品生物技术

He, 柱流量 1.0 mL/min, 分流比 10:1。

质谱条件: 传输线温度 250 °C; 离子源温度 230 °C; 电子能量 70 eV; 质量扫描范围  $m/z$  33~500 u。

### 1.3 谱图分析方法

样品经过 GC-MS 分析后, 化合物的鉴定由 NIST 数据库 (包括 Wiley 和 Mainlib) 检索, 只分析匹配度 (SI) 和反匹配度 (RSI) 均大于 750 (最大 1000) 的化合物。结合有关文献进行人工谱图解析, 对所测样品各香气成分定性, 确认其化学成分。按面积归一法进行定量分析, 分别求得各化学成分的相对含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沙琪玛储存过程中的风味成分变化

由表 1 可以看出, 沙琪玛中共分离鉴定出 43 种挥发性风味化合物。所鉴定风味化合物包括 12 种醛、5 种酮、5 种酯、11 种杂环化合物、4 种酸、2 种醇和 4 种烃类化合物, 这些化合物主要是醛类、酮类、酯类和杂环类化合物。除了饱和烷烃外, 这些物质的阈值相对较低<sup>[3,4]</sup>, 可能对沙琪玛的风味具有重要贡献。沙琪玛在储存过程中, 不仅各种挥发性风味物质的含量发生了变化, 其种类也有比较明显的变化。

### 2.2 醛类物质的变化

由表 1 可见沙琪玛中检出的醛类物质种类最丰富, 主要是一些支链醛和不饱和直链醛。支链醛和不饱和直链醛一般具有奶油、脂肪、草香以及清香等气味, 它们的阈值较低, 可能与沙琪玛的风味特征密切相关。含量较高的 3-甲基丁醛 (巧克力味)、2-甲基丁醛 (焦糖味) 在烘烤花生<sup>[5]</sup>、油炸薯片<sup>[6]</sup>中均有检出。支链醛和不饱和直链醛。沙琪玛中鉴定出来的直链醛包括己醛、庚醛、辛醛和壬醛, 其中己醛的含量最高。己醛含量较低时具有令人愉悦的青草香味, 但含量过高会产生负面的酸败味道。Barbieri 等<sup>[7]</sup>报道, 己醛、壬醛、2-壬烯醛具有动物脂味和油脂味, 可能是食品酸败气味的成分。

图 1 表示出了醛类物质相对含量的总和随沙琪玛储存时间的变化趋势。由图 1 和表 1 可以看出, 随储存时间延长, 沙琪玛中支链醛和不饱和直链醛的相对百分含量呈逐渐下降的趋势, 而直链醛相对百分含量呈逐渐增加的趋势。直链醛一般是油脂氧化的产物, 这可能与沙琪玛放置一段时间出现油脂哈喇味相关<sup>[8]</sup>。己醛、庚醛、辛醛和壬醛主要来源于油酸、亚油酸、亚麻酸及花生四烯酸这些不饱和脂肪酸的氧化<sup>[9]</sup>, 这表明储存过程中沙琪玛油脂发生了一定程度的氧化。

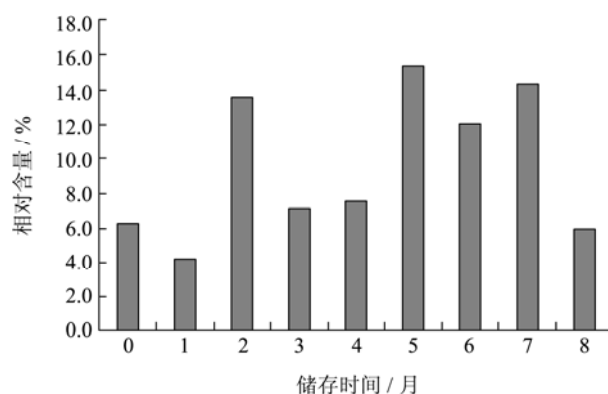


图 1 直链醛类物质相对百分含量随储存时间的变化

Fig.1 Change of relative percentage of linear-chain aldehydes during storage

### 2.3 酮类物质的变化

在沙琪玛中检测到了 5 种酮类物质, 酮类挥发性化合物一般呈现奶油味或果香味, 是沙琪玛香气的重要组成成分。含量最高的 1-羟基-2-丙酮存在于葡萄酒<sup>[10]</sup>、烘烤花生<sup>[5]</sup>中, 可能对沙琪玛风味贡献很大。3-羟基-2-丁酮、2,3-丁二酮和 2,3-戊二酮具有强烈的奶油香味<sup>[11]</sup>。由图 2 可以看出, 沙琪玛中检测到的酮类物质相对含量呈缓慢下降趋势, 酮类物质相对含量降低可能与沙琪玛的香气在储存过程中散失有关。

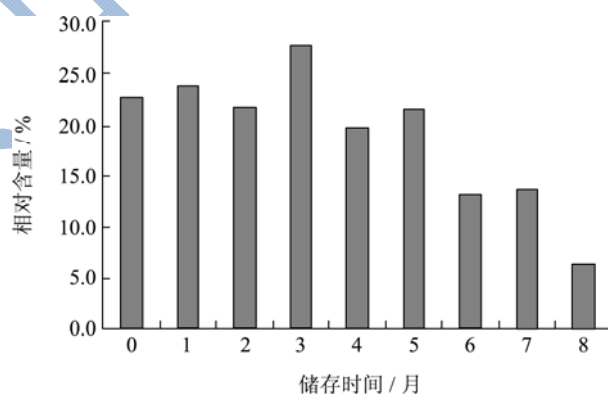


图 2 酮类物质相对百分含量随储存时间的变化

Fig.2 Change of relative percentage of ketones during storage

### 2.4 酯类物质的变化

沙琪玛中检测到的 5 种酯类物质均呈现愉快的气味, 其中含量较高的乙酸乙酯、乙酸丙酯具有愉快的水果香味, 可能对沙琪玛水果甜香味的形成有重要作用, 而 1,4-丁内酯具有淡奶油芳香气味, 可作为食用香料, 用于饮料、糖果、冰淇淋等食品中。由图 3~图 5 可以看出, 储存过程中乙酸乙酯、乙酸丙酯和 1,4-丁内酯的相对百分含量 1 个月后均呈现明显的下降, 这与沙琪玛放置一个月后香气显著减弱相一致, 这些呈水果香味的酯类物质含量降低可能是沙琪玛香味劣变的主要原因。

表1 沙琪玛储存过程中的风味成分变化

Table 1 The changes of volatile flavor compounds of Sachima during storage

分类	保留时间 /min	化合物名称	相对百分含量/%								
			1 d	30 d	60 d	90 d	120 d	150 d	180 d	210 d	240 d
醛类	1.82	甲基乙二醛	4.61	3.65	2.59	3.16	3.45	3.1	3.59	1.75	1.07
	2.09	2-甲基丙醛	2.45	3.81	2.4	2.81	3.38	0.57	1.83	0.75	1.37
	2.98	3-甲基丁醛	7.25	9.8	10.5	11.34	13.28	4.51	9.58	6.18	6.84
	3.09	2-甲基丁醛	4.14	6.41	5.27	6.78	7.53	1.8	4.04	2.48	4.03
	5.83	己醛	3.65	2.82	8.58	4.62	4.99	8.72	7.64	9.99	3.67
	8.77	庚醛	0.45	0.33	0.69	0.7	0.36	1.14	0.64	1.46	0.79
	11.05	苯甲醛	0.3	0.59	0.66	0.81	1.11	2.99	1.47	1.24	1.51
	11.9	辛醛	—	—	0.54	0.35	0.43	1.33	0.7	0.54	0.18
	15.05	壬醛	2.14	1.07	3.78	1.48	1.78	4.18	3.11	2.41	1.25
	19.73	反-2-癸烯醛	0.13	—	—	—	—	—	—	—	—
	20.73	反,反-2,4-十一烷二烯醛	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
	21.4	2,4-癸二烯醛	0.57	—	—	—	—	—	—	—	—
	酮类	2.3	2,3-丁二酮	6.52	9.76	10.03	11.7	8.07	5.06	5.8	1.92
2.36		2-丁酮	—	—	—	—	—	—	—	0.47	0.71
3.24		1-羟基-2-丙酮	13.43	9.9	6.61	12.94	8.27	12.8	4.93	8.52	2.75
3.59		2,3-戊二酮	1.76	1.18	3.15	1.34	1.85	1.91	2.53	2.11	0.67
4		3-羟基-2-丁酮	1.12	3.14	1.92	1.65	1.58	1.74	—	0.72	0.41
酯类	2.47	乙酸乙酯	10.88	9.28	2.97	3.02	11.13	1.28	10.49	0.77	1.36
	3.82	乙酸丙酯	10.76	16.8	10.64	4.24	8.36	2.58	19.97	1.2	1.03
	6.14	乙酸丁酯	1.75	1.5	1.28	2.8	2.98	5.44	4.77	31.08	8.14
	9.89	1,4-丁内酯	8.07	0.23	0.23	1.03	0.14	0.26	0.25	2.05	0.67
	17.56	辛酸乙酯	1.03	—	—	—	—	—	—	—	—
酸类	2.79	乙酸	—	0.71	1.25	1.25	1.12	3.16	1.23	1.84	1.01
	9.83	4-羟基丁酸	—	1.03	0.34	1.34	0.71	0.85	—	0.78	0.43
	17.87	苯甲酸	2.74	—	—	—	—	—	—	—	—
	20.21	壬酸	0.69	—	—	—	—	—	—	—	—
醇类	1.69	乙醇	2.83	2.2	1.83	1.85	0.88	0.92	1.58	0.53	0.89
	5.23	戊醇	0.5	—	1.84	1.3	—	—	2.34	—	0.7
烷烃类	2.24	己烷	0.17	0.2	0.13	0.13	0.19	0.31	0.2	0.14	—
	4.88	甲苯	1.5	2.79	6.15	1.65	0.61	1.43	1.82	0.55	0.77
	7.38	乙苯	0.21	0.58	0.46	0.37	0.15	1.9	0.59	0.62	0.15
	7.66	邻二甲苯	0.15	0.49	0.54	0.27	0.3	0.82	0.48	0.34	0.09
杂类	4.46	二甲基二硫醚	0.2	0.2	0.38	0.25	0.49	0.23	0.18	0.29	0.23
	4.57	吡嗪	1.78	1.83	1.33	3.29	1.43	1.4	1.24	1.57	1.38
	6.89	甲基吡嗪	1.51	1.66	1.75	2.87	2.14	1.75	1.05	2.29	2.23
	7.1	3-糠醛	0.69	1.61	5.32	1.95	3	9.49	3.02	3.35	1.91
	7.75	2-呋喃甲醇	4.2	5.11	4.08	10.11	7.44	7.28	2.64	7.96	5.66
	9.57	2-乙基吡嗪	0.51	0.6	1.05	0.85	1.21	1.1	0.49	0.65	0.73
	9.73	2,3-二甲基吡嗪	—	0.17	0.2	0.16	0.29	0.16	0.15	0.1	0.19
	10.97	二甲基三硫醚	0.26	—	—	—	—	—	—	—	—
	18.85	3-苯基呋喃	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—
	11.29	2-戊基呋喃	0.55	0.4	1.01	0.65	0.58	1.64	1.17	1.36	0.54
	16.27	麦芽酚	—	0.17	0.5	0.88	0.78	1.85	0.47	0.98	0.92

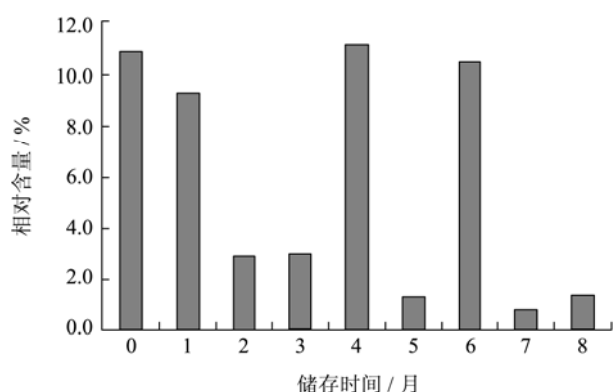


图3 乙酸乙酯相对百分含量随储存时间的变化

Fig.3 Change of relative percentage of ethyl acetate during storage

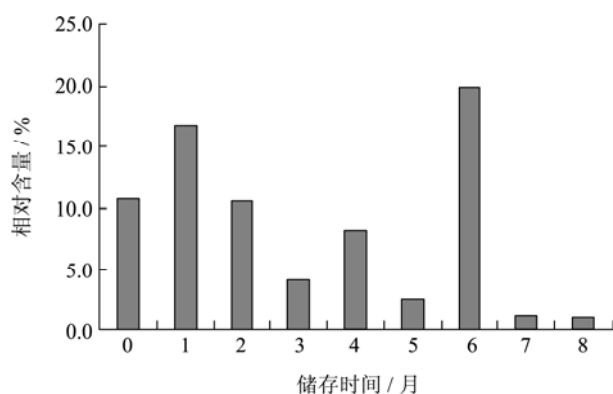


图4 乙酸丙酯相对百分含量随储存时间的变化

Fig.4 Change of relative percentage of propyl acetate during storage

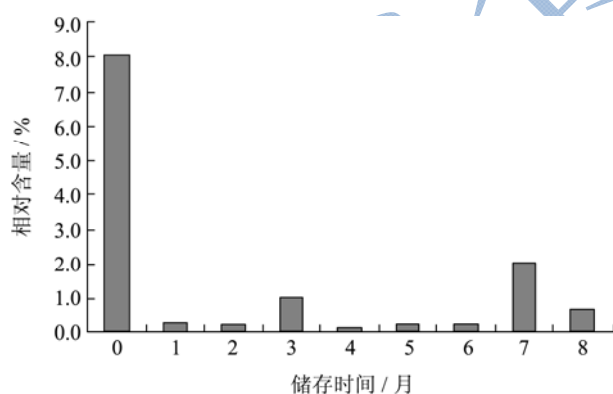


图5 1,4-丁内酯相对百分含量随储存时间的变化

Fig.5 Change of relative percentage of 1,4 - butyrolactone during storage

2.5 乙醇相对含量变化

沙琪玛中检测的醇类物质很少,仅有乙醇和戊醇,而且戊醇仅在部分样品中检出。乙醇可赋予食品醇香味,在火腿、腊肠等<sup>[3]</sup>食品中均可检出,同时,乙醇极易挥发,对食品的风味影响很大。由图6可以看出,在储存过程中,沙琪玛中乙醇含量呈降低趋势,醇香

味减弱,对沙琪玛的风味产生不利影响。

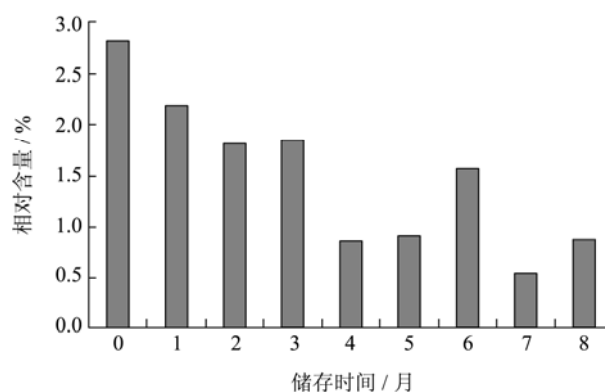


图6 乙醇相对百分含量随储存时间的变化

Fig.6 Change of relative percentage of ethanol during storage

2.6 麦芽酚和吡嗪类物质的变化

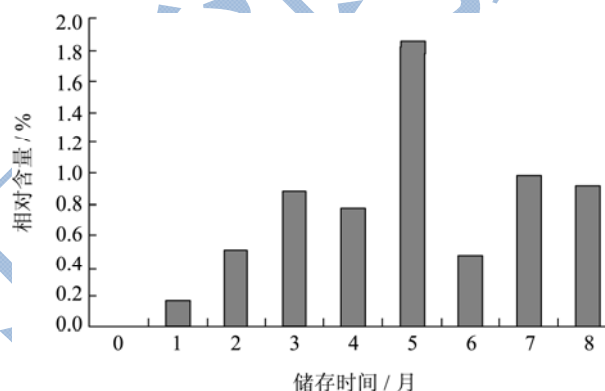


图7 麦芽酚相对百分含量随储存时间的变化

Fig.7 Change of relative percentage of maltol during storage

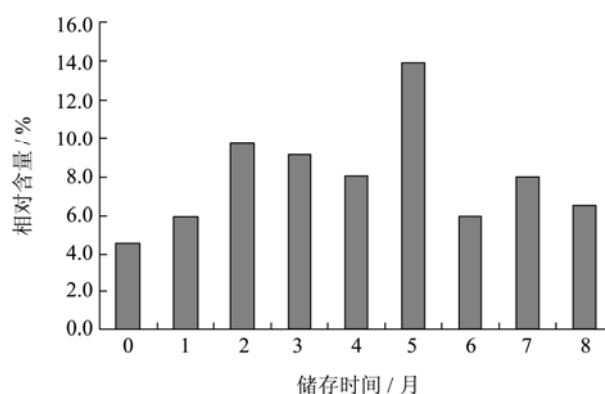


图8 吡嗪类物质相对百分含量随储存时间的变化

Fig.8 Change of relative percentage of pyrazines during storage

沙琪玛中有大量的杂环类物质被检测到,有11种,主要包括吡嗪类,呋喃类及含硫类化合物,这些杂环类物质阈值很低,对沙琪玛风味贡献很大。吡嗪、呋喃、吡咯等杂环类化合物可以由不同的途径生成,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-羰基化合物和醛这两种物质与氨的反应<sup>[7]</sup>。沙琪玛的加工条件,



尤其是高温油炸,可能促成了美拉德反应。吡嗪是许多食品的重要香味成分,表现为坚果味、烘烤味、青香、泥土香、类似土豆香等。甲基吡嗪被描述成坚果香,而2,3-二甲基吡嗪为烤坚果香<sup>[1]</sup>。甲基吡嗪(烘烤坚果味)、乙基吡嗪(爆米花味)等美拉德反应产物均在焙烤类食品中检出过,是其主要风味物质<sup>[12]</sup>。2-戊基呋喃存在于咖啡、栗子中,具有豆香、果香及类似蔬菜的香气<sup>[13]</sup>。麦芽酚存在于焦糖、烤制的咖啡、可可、谷物以及面包皮中,具有蜜饯的水果香气,其稀溶液具有轻微的草莓芬芳<sup>[14]</sup>。

由图7可得,沙琪玛储存过程中麦芽酚含量呈缓慢增加的趋势,有利于沙琪玛风味的改善。同时,由图8可以得出,吡嗪类物质的相对含量也随储存时间延长呈现增加的趋势,说明沙琪玛在储存过程中仍进行着美拉德反应,这对于沙琪玛的感官品质也带来很大好处。因此,改进沙琪玛制作的工艺条件及储存条件以促进美拉德反应是改善沙琪玛货架品质的一个有效途径。

### 3 结论

采用SPME-GC-MS技术在沙琪玛中共分离鉴定出43种挥发性风味化合物,所鉴定风味化合物包括12种醛、5种酮、5种酯、11种杂环化合物、4种酸、2种醇和4种烃类化合物,这些化合物主要是醛类、酮类、酯类和杂环类化合物。众多化合物体现出不同的特征香味,沙琪玛的香气是由多种成分相互协调的结果。沙琪玛储存过程中,直链醛类化合物相对含量增加,表明油脂出现了一定程度的氧化,使沙琪玛出现哈喇味;呈愉快气味的酮类和酯类化合物含量呈明显的下降趋势,这与沙琪玛香味散失密切相关;麦芽酚和吡嗪类化合物相对含量增加,表明储存过程中美拉德反应仍在进行,对沙琪玛的风味产生有利的影响;乙醇含量的减少影响沙琪玛整体香味协调性,影响沙琪玛感官品质。因此,沙琪玛储存过程中油脂氧化,香气散失是影响沙琪玛货架品质的两个主要方面,控制油脂氧化,同时增加香气是改善沙琪玛品质的两个有效途径。

### 参考文献

[1] 毕金峰,于静静,丁媛媛,等.固相微萃取GC-MS法测定不同干燥方式下枣产品的芳香成分[J].现代食品科技,2011,

27(3):354-360

- [2] 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
- [3] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.金华火腿主体风味成分及其确定方法[J].南京农业大学学报,2009,32(2):173-176
- [4] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].食品科学,2008,29(7):370-374
- [5] 李淑荣,王丽,张春红,等.烘烤花生中关键香味化合物的研究[J].中国农业科学,2010,43(15):3199-3203
- [6] A Sanches-Silva, J Lopez-Hernandez, P Paseiro-Losada. Profiling flavor compounds of potato crisps during storage using solid-phase micro-extraction [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1064: 239-245
- [7] Barbieri G, Bolzoni L, Parolari G, et al. Flavor compounds of dry-cured ham [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40: 2389-2394
- [8] Widjaja R, Craske J D, Wootton M. Comparative studies on volatile components of non-fragrant and fragrant rices [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1996, 70(2): 151-161
- [9] Sabioa E, Vidal-Aragón M.C, Bernalteb M.J, et al. Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries [J]. Food Chemistry, 1998, 61(4): 493-503
- [10] 梁茂雨,陈怡平,纵伟.红提葡萄中香气成分的GC-MS分析[J].现代食品科技,2007,23(5):79-81
- [11] Flores M, Grimm C C, Toldrá F, et al. Correlations of sensory and volatile compounds of Spanish “serrano” dry-cured ham as a function of two processing times [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(6): 2178-2186
- [12] Barbara Rega, Aurélie Guerard, Julien Delarue, et al. On-line dynamic HS-SPME for monitoring endogenous aroma compounds released during the baking of a model cake [J]. Food Chemistry,2009,112:9-17
- [13] Sabine Krist, Heidrun Unterweger, Franz Bandion, et al. Volatile compound analysis of SPME headspace and extract samples from roasted Italian chestnuts (*Castanea sativa* Mill.) using GC-MS [J]. European Food Research and Technology, 2004, 219(5): 470-473
- [14] 穆旻,郑福平,孙宝国,等.麦芽酚和乙基麦芽酚的合成及其在食品工业中的应用[J].中国食品学报,2006,6(1):407-410