

GC-MS/GC-O 结合化学计量学方法研究不同产地阿胶的关键香气组分

余远斌^{1,2}, 舒畅¹, 肖作兵¹, 徐路^{2,3}, 牛云蔚¹, 朱建才¹, 陈合兴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. 浙江工业大学化学工程学院, 浙江杭州 310014) (3. 铜仁学院材料与化学工程学院, 贵州铜仁 554300)

摘要: 采用同时蒸馏萃取 (SDE) 和气相色谱-质谱 (GC-MS) 联合气相色谱-嗅闻 (GC-O) 技术及化学计量学方法系统地分析了原产地东阿阿胶和其他地区阿胶香气成分的特征与差异, 并对东阿阿胶的关键香气组分进行了分离鉴定。经 GC-MS 共鉴定出 65 种香气成分, 主要为醛类, 吡嗪类, 其次为酮类, 含硫化合物等。经 GC-O 技术共分离出 23 种活性香气成分, 其中硫代乙酸甲酯、2,6-二甲基吡嗪和 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪等对阿胶风味贡献较大。化学计量学研究结果表明, 不同产地阿胶样品分离明显, 5 种阿胶间最大相关系数仅为 0.5285。GC-MS/GC-O 技术联合化学计量学方法不仅能准确鉴定阿胶的关键香气组分, 而且为鉴别和评价不同产地阿胶品质提供了一种可靠的技术手段。

关键词: 阿胶; 香气成分; 气相色谱-质谱; 气相色谱-嗅闻; 化学计量学

文章编号: 1673-9078(2016)2-269-275

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.039

Investigations on Key Aroma Compounds in *Colla Corii Asini* by

GC-MS/GC-O Combined with Chemometrics

YU Yuan-bin^{1,2}, SHU Chang¹, XIAO Zuo-bing¹, XU Lu^{2,3}, NIU Yun-wei¹, ZHU Jian-cai¹, CHEN He-xing¹

(1.School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

(2.College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Zhejiang 310014, China)

(3.School of Material and Chemical Engineering, TongRen University, Guizhou 554300, China)

Abstract: Using GC-MS and a pulsed flame photometric detector (PFPD), 65 aroma compounds were identified and quantified in *Colla Corii Asini* (CCA) samples. The main volatile components of the CCAs were aldehydes, pyrazines, ketones, and sulfur compounds. Using GC-O and aroma extract dilution analysis (AEDA), 23 aroma-active compounds were detected. Based on the flavor dilution (FD) factor, the most powerful aroma-active compounds identified in the extracts were S-methyl thioacetate (sulfurous/burnt), 2,6-dimethylpyrazine (roasted nut), and 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine (roast). Principal components analysis (PCA) and correlation analysis were performed on the 23 aroma-active compounds. The principal components scores demonstrated significantly different patterns for five CCAs. Moreover, correlation coefficients (Pearson's r) among the five CCAs were very low and the largest correlation coefficient was 0.5285 obtained between Dong-E and Zhangjiachuan CCAs. It was concluded that GC-MS/GC-O can provide an effective and reliable tool for the analysis and characterization of the aroma components in CCA. Although it is rarely considered, aroma was demonstrated to be an important aspect of CCA quality. Chemometric analysis of the patterns of the 23 aroma-active compounds showed potential for quality evaluation and identification of CCAs from different habitats.

Key words: *Colla Corii Asini*; aroma components; gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS); gas chromatography-olfactometry (GC-O); chemometrics

阿胶 (*Colla Corii Asini*) 由马科动物驴 (*Equus asinus L.*) 的干皮或鲜皮经煎煮、浓缩而制成, 与人参、

收稿日期: 2015-03-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (21476270, 21276006)

作者简介: 余远斌 (1965-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为绿色化学化工与天然产物化学

鹿茸并称为“滋补三宝”, 始载于《神农本草经》, 被历代医家尊称为补血“圣药”^[1]。中医认为阿胶味甘、性平, 有补血滋阴、润燥止血等功效。阿胶中含有许多氨基酸和微量元素。药理实验表明: 阿胶对缺铁性贫血有明显的治疗作用, 能促进造血功能, 提高红细胞及血红蛋白含量, 对失血性贫血也有显著疗效^[2]。阿

胶中的赖氨酸和精氨酸含量颇高,赖氨酸可促进人体生长,提高生长素水平和免疫力,增强脑部发育^[3]。精氨酸能刺激胸腺,降低血氨,促进创伤修复^[4]。

食品中挥发性风味物质的分析鉴定,不仅对了解食品的化学组成有着重要的意义,而且对控制食品的品质也具有实践意义^[5]。阿胶的主料为驴皮,辅料为黄酒、冰糖和豆油,具有独特的腥气和胶香。目前关于阿胶的品质和生理活性研究多着重于其非挥发性组分的分析和活性研究,尚未见对阿胶特征香气的相关研究报道。利用阿胶的特征香气可鉴别阿胶品质,区分不法商贩利用猪皮、牛皮或明胶制品仿制的阿胶,保护消费者的利益和健康。GC-MS 常用于检测各类食品的风味物质,如茶类^[6]、酒类^[7]及水果^[8]中。气相色谱-嗅闻(GC-O)结合香味提取物稀释分析(AEDA)技术能直接有效地在众多挥发性化合物中找到真正对食品风味有贡献的活性化合物,因此,近年来被广泛应用于食品研究中。目前,该技术已被应用于北京烤鸭^[9]、乳制品^[10]、橄榄油^[11]、酱油^[12]等食品中关键香气成分的鉴定。

为分离、鉴定阿胶中的特征香气成分,准确、有效地对阿胶进行风味评价和品质鉴定并规范阿胶销售市场,本文采用同时蒸馏萃取法(SDE)提取阿胶中的挥发性成分,结合 GC-MS 和 GC-O 技术以及化学计量法对国内不同产地的阿胶香气成分进行了系统分析和比较研究。

1 材料与方法

1.1 原料

山东东阿阿胶(DE),山东东腾阿胶(DT),河南濮阳阿胶(PY),河南伟鑫阿胶(WX),甘肃天水张家川阿胶(TS)。样品均来自厂家,常温储存待测。

1.2 试剂

二氯甲烷、无水硫酸钠,均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。C7-C30 正构烷烃(色谱纯)购于德国 Dr.Ehrenstorfer 公司。

1.3 仪器

同时蒸馏萃取器:上海玻璃仪器厂;电子恒温不锈钢水浴锅:上海康路仪器设备有限公司;氮吹仪:上海易研实验设备有限公司;HP6890N/5973 气相色谱-质谱联用仪:美国 Agilent 公司;7890A 气相色谱仪:美国 Agilent 公司;脉冲式火焰光度检测器(PFPD):美国 OI 公司;嗅觉检测器(ODP):德国

Gerstel 公司。

1.4 试验方法

1.4.1 同时蒸馏萃取(SDE)

称取 20.0 g 阿胶样品,加入 100 mL 去离子水,100 μ L 2-癸酸(内标物),放入 500 mL 圆底烧瓶中;60 mL 二氯甲烷放入 150 mL 圆底烧瓶,加热使阿胶样品和二氯甲烷的水浴保持 80 $^{\circ}$ C 和 62 $^{\circ}$ C 微沸状态。出现回流时开始计时,3 h 后在萃取液中加入适量的无水硫酸钠,过滤,再用氮气吹扫浓缩至 0.2 mL,用于 GC-MS 及 GC-O 分析,各平行进样 3 次。

1.4.2 GC-MS 测定

色谱条件:毛细管柱为 DB-WAX 柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, Agilent)及 DB-5 柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, Agilent)。以氦气(99.999%)为载气,恒定流速 1.0 mL/min,进样口温度 250 $^{\circ}$ C,进样量:1.0 μ L,不分流。柱箱采用程序升温,初始温度为 60 $^{\circ}$ C,以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 230 $^{\circ}$ C,保持 10 min。

质谱检测条件:电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV,质量扫描范围 30~450 u,采集方式为全扫描(scan),溶剂延迟 3.75 min。

定性分析:色谱峰对应的质谱通过与 wiley7n Database (Agilent Technologies Inc.) 进行检索比对,辅助人工解谱,保留指数并结合 GC-O 嗅闻共同确定。

定量分析:采用半定量分析方法,以 2-癸酸为内标,根据内标物的浓度、样品中各组分的峰面积与内标峰面积的比值,计算阿胶样品中各组分的含量。

1.4.3 GC-O 测定

色谱条件:毛细管柱为 DB-WAX 柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, Agilent)及 DB-5 柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, Agilent)。程序升温条件同 GC-MS。以氦气(99.999%)为载气,恒定流速 1.0 mL/min,进样口温度 250 $^{\circ}$ C,进样量:1.0 μ L,不分流。流出物在毛细管末端以 1:1 的分流比分别流入 FID 检测器和 ODP 嗅闻装置。感官评价员在 ODP 装置端直接嗅闻,使用 ODP 手柄实时监测化合物气味强度,并由另一感官评价员对所描述的气味进行记录。

AEDA 分析:采用上述实验程序由感官评价员嗅闻。用二氯甲烷将东阿阿胶提取液逐级稀释,分别稀释至 2,4,6,8,.....倍,将稀释过的样品按上述 GC-O 条件进样嗅闻,直至在某个嗅闻时间下不能闻到相应的气味,记录相应的稀释倍数和感官描述。每个稀释倍数的样品由感官评价员分析 3 次,有 2 次以上在同一嗅闻时间有相同感官描述即为有效结果。

1.4.4 GC-PFPD 测定

含硫化化合物的测定采用 PFPD 检测器。色谱条件同 GC-O，程序升温条件同 GC-MS。硫化物通过双柱保留指数并参考相关文献及 GC-O 嗅闻法共同确定。

1.4.5 数据处理

主成分分析法(PCA)是一种数学变换的方法,降低了数据处理的复杂程度,减小了误差因素的干扰^[13]。试验数据采用 XLStat 2010 (Addinsoft) 进行 PCA 分析。

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 分析

GC-MS 结合 GC-PFPD 分析得到 65 种阿胶的香气成分及含量,东阿阿胶总离子流图见图 1,分析结果见表 1。

从表 1 可以看出,阿胶挥发性成分包括醛类物质 13 种,吡嗪类物质 12 种,酮类物质 8 种,酸类物质 7 种,含硫化化合物 7 种及其他类物质如醇类,酚类等。GC-MS 从 5 个品牌的阿胶挥发性成分中分离鉴定出

的醛类化合物最多,其中醛类物质含量最高的是天水张家川阿胶(6190.46 μg/kg),其次为东阿阿胶(6146.50 μg/kg),再次为东腾阿胶(4924.50 μg/kg)及濮阳阿胶(3674.63 μg/kg),含量最低的是伟鑫阿胶(2081.88 μg/kg)。醛类物质的阈值较低,主要呈青草香、脂肪臭,少数呈花香、水果香。醛类主要来源于脂肪的氧化,另外氨基酸直

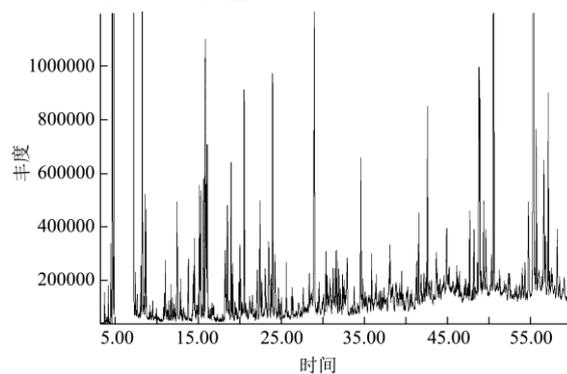


图 1 东阿阿胶总离子流图

Fig.1 TIC of Dong-E Colla Corii Asini

表 1 5 种阿胶挥发性成分的 GC-MS 和 GC-PFPD 分析结果

Table 1 Qualitative and quantitative analysis results of five CCA samples by GC-MS and GC-PFPD

序号	保留指数		化合物	含量/(μg/kg)					定性分析 方法
	WAX	DB-5		DE	DT	PY	WX	TS	
1	716	505	二甲基硫醚	0.52±0.08	0.56±0.04	0.33±0.02	0.36±0.03	0.71±0.05	RI,PFPD,O
2	767	754	硫代乙酸乙酯	0.26±0.03	0.23±0.01	0.11±0.01	0.19±0.01	0.31±0.02	RI,PFPD,O
3	1024	692	2-乙基咪喃	537.15±88.61	433.45±45.68	380.33±29.41	371.73±44.61	968.11±65.97	RI, MS
4	1061	794	二甲基二硫醚	0.37±0.05	0.45±0.03	0.23±0.04	0.22±0.02	0.58±0.03	RI,PFPD,O
5	1075	701	硫代乙酸甲酯	0.36±0.04	0.34±0.02	0.21±0.02	0.17±0.02	0.44±0.03	RI,PFPD,O
6	1097	802	己醛	2059.88±309.23	1528.01±176.03	1322.83±86.52	551.04±66.28	603.11±81.44	RI, MS,O
7	1098	821	异丙烯基硫醇	0.24±0.038	0.24±0.018	0.12±0.00	0.11±0.01	0.39±0.04	RI,PFPD,O
8	1131	754	戊醛	279.71±42.00	102.83±10.91	197.15±12.34	76.14±9.11	79.48±5.43	RI, MS
9	1174	901	庚醛	294.54±39.79	136.12±15.91	236.41±14.24	131.52±15.37	214.72±29.01	RI, MS
10	1176	795	2-甲基吡嗪	3.11±0.43	69.47±8.73	15.23±0.71	83.73±5.51	4.75±0.33	RI, MS
11	1238	989	2-戊基咪喃	987.36±133.37	333.42±38.53	493.91±31.74	97.83±11.57	232.52±31.14	RI, MS,O
12	1243	844	反-2-己烯醛	2.16±0.32	27.84±3.21	1.00±0.01	20.77±2.43	3.03±0.22	RI, MS
13	1244	967	2-辛酮	1.23±0.27	69.43±8.91	7.67±0.49	18.56±0.91	3.09±0.21	RI, MS
14	1245	905	苏合香烯	0.47±0.05	16.75±1.92	0.11±0.01	6.57±0.40	0.42±0.03	RI, MS
15	1247	956	2-己烯醇	31.53±4.21	3.37±0.41	3.16±0.22	2.15±0.11	11.78±0.71	RI, MS
16	1280	992	辛醛	346.47±46.81	272.34±34.03	218.23±13.41	168.57±11.23	532.62±39.21	RI, MS
17	1311	961	反-2-庚烯醛	5.26±0.74	372.34±21.52	4.44±0.21	1.97±0.01	6.35±0.47	RI, MS
18	1313	976	1-辛烯-3-酮	38.97±5.32	0.72±0.09	0.34±0.02	0.18±0.00	1.61±0.21	RI, MS
19	1320	979	2,3-辛二酮	0.34±0.03	0.31±0.04	1.17±0.04	0.69±0.01	0.72±0.05	RI, MS
20	1328	905	2,5-二甲基吡嗪	164.92±22.2	205.58±25.96	19.84±1.82	228.36±11.21	523.75±29.81	RI, MS,O
21	1330	885	2,6-二甲基吡嗪	96.36±13.20	419.55±52.12	219.74±20.87	519.51±25.43	670.85±38.21	RI, MS,O

转下页

接上页

22	1341	976	2-乙基-5-甲基吡嗪	37.05±4.06	75.03±8.52	206.19±23.95	84.83±8.21	0.33±0.02	RI, MS, O
23	1377	911	2,3-二乙基吡嗪	55.53±7.41	63.97±8.14	7.67±0.75	16.34±0.89	52.91±3.04	RI, MS, O
24	1388	1075	2-壬酮	50.01±6.83	471.35±58.97	2.08±0.13	48.98±2.30	82.42±4.74	RI, MS
25	1389	942	4-甲基-4-巯基-2-戊酮	0.12±0.01	0.15±0.00	0.11±0.01	0.12±0.00	0.17±0.01	RI, PFPD, O
26	1395	1020	2,3,5-三乙基吡嗪	142.73±15.81	430.73±53.94	3.22±0.29	201.15±9.91	882.74±70.61	RI, MS, O
27	1396	1075	壬醛	672.46±74.33	936.35±99.21	383.46±44.44	443.41±44.63	1259.48±100.03	RI, MS
28	1412	1031	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	0.26±0.029	1.07±0.16	68.28±3.35	34.85±3.42	0.42±0.03	RI, MS
29	1432	1068	3,5-辛二烯-2-酮	0.86±0.05	30.65±2.92	18.22±1.75	0.26±0.01	0.73±0.06	RI, MS
30	1435	1034	2-辛烯醛	937.73±103.08	494.64±26.28	619.73±30.52	179.37±19.32	1091.72±87.38	RI, MS
31	1436	1006	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	1.19±0.11	508.40±26.91	297.28±14.32	352.16±38.71	2.36±0.13	RI, MS, O
32	1438	969	1-辛烯-3-醇	131.56±14.64	80.63±4.23	71.25±3.49	38.04±4.01	0.41±0.02	RI, MS
33	1442	1074	2-乙基-3, 5(6)-二甲基吡嗪	1.16±0.03	2.16±0.12	1.72±0.11	1.26±0.14	4.12±0.24	RI, MS, O
34	1445	915	2,3-二乙基吡嗪	0.22±0.02	0.23±0.01	0.14±0.01	0.38±0.03	0.45±0.02	RI, MS, O
35	1449	625	乙酸	0.33±0.01	0.68±0.02	0.38±0.02	33.77±3.73	1.33±0.08	RI, MS
36	1452	1074	3-乙基-2,6-二甲基吡嗪	0.68±0.08	0.46±0.01	43.98±2.51	0.27±0.04	288.45±12.64	RI, MS
37	1456	831	糠醛	0.85±0.09	0.74±0.04	0.47±0.02	0.59±0.04	0.71±0.03	RI, MS
38	1459	1068	四甲基吡嗪	0.27±0.00	27.86±1.15	13.68±0.76	10.83±1.23	108.93±8.21	RI, MS
39	1463	905	3-甲硫基丙醛	0.38±0.01	0.31±0.01	0.28±0.01	0.26±0.02	0.44±0.03	RI, PFPD, O
40	1478	1171	2-癸酮	0.63±0.04	1083.58±51.20	0.36±0.01	0.26±0.01	211.98±15.98	RI, MS
41	1501	996	苯甲醛	9.71±0.62	450.16±43.35	298.58±16.95	388.58±36.15	1992.05±10.91	RI, MS, O
42	1532	1135	反-2-壬烯醛	1039.27±69.25	263.93±25.69	0.91±0.08	118.55±12.33	1.33±0.06	RI, MS
43	1539	1053	1-辛醇	74.13±4.95	100.00±9.62	0.21±0.01	0.55±0.01	185.44±16.82	RI, MS
44	1543	1276	2-十一酮	0.36±0.02	0.43±0.04	0.28±0.02	0.11±0.00	1.32±0.11	RI, MS
45	1555	938	5-甲基糠醛	0.54±0.03	0.87±0.08	0.44±0.03	0.26±0.02	1.39±0.0	RI, MS
46	1605	1110	2-乙酰基-3-甲基吡嗪	18.52±0.95	52.84±2.26	51.52±3.98	52.27±4.43	153.14±18.93	RI, MS
47	1647	863	糠醇	46.35±3.05	1.25±0.13	1.27±0.11	1.15±0.08	1.63±0.21	RI, MS, O
48	1655	825	3-甲基丁酸	0.56±0.02	0.24±0.00	0.41±0.03	0.37±0.03	1056.42±95.91	RI, MS
49	1711	1169	2,4-壬二烯醛	0.95±0.04	0.85±0.06	0.51±0.05	0.37±0.02	0.45±0.04	RI, MS
50	1724	938	戊酸	0.47±0.20	0.45±0.03	33.43±3.11	22.88±1.93	0.92±0.08	RI, MS
51	1741	1311	甘菊环	0.67±0.03	25.03±2.72	0.47±0.01	7.66±0.61	0.46±0.06	RI, MS
52	1760	1339	2-十一烯醛	446.45±23.41	227.87±25.91	390.95±37.25	1.13±0.02	353.18±22.73	RI, MS
53	1765	1286	2,4-癸二烯醛	51.91±2.61	111.22±11.38	0.43±0.013	0.46±0.024	52.94±3.47	RI, MS, O
54	1822	981	己酸	42.63±2.47	0.72±0.078	0.67±0.03	27.24±1.12	0.64±0.03	RI, MS, O
55	1871	1286	2-甲基萜	0.62±0.03	38.97±3.13	12.11±1.14	6.56±0.21	1.37±0.14	RI, MS
56	1899	1060	苯乙醇	20.44±1.15	0.77±0.06	0.63±0.04	0.37±0.12	197.12±9.97	RI, MS
57	1955	1083	庚酸	11.11±0.67	27.85±2.22	0.34±0.00	19.63±1.41	23.68±2.02	RI, MS, O
58	1970	1036	2-乙酰基吡咯	0.52±0.025	5.54±0.32	7.62±0.47	6.59±0.32	20.61±1.79	RI, MS
59	1995	980	苯酚	48.29±2.42	44.42±2.97	36.43±3.28	45.77±3.34	38.27±3.65	RI, MS
60	2010	1679	2-十五酮	0.54±0.03	44.44±2.12	0.16±0.00	0.55±0.04	0.68±0.06	RI, MS
61	2018	859	r-壬内酯	0.61±0.03	0.86±0.06	0.22±0.01	0.47±0.01	1.11±0.17	RI, MS
62	2084	1059	4-甲基苯酚	1.93±0.13	283.47±21.81	63.69±2.23	65.23±2.92	2.42±0.24	RI, MS

转下页

接上页

63	2148	1272	壬酸	38.97±2.82	86.21±6.48	54.51±2.21	0.31±0.01	111.96±10.72	RI, MS
64	2163	1493	丙位-癸内酯	0.66±0.02	0.43±0.01	0.46±0.02	0.33±0.01	55.93±5.37	RI, MS, O
65	2468	1554	十二酸	74.15±4.52	327.88±23.82	0.42±0.01	0.28±0.01	1.39±0.13	RI, MS

注: 含量采用半定量法计算得平均值±标准偏差 (n=3)。

接经 Strecker 降解也可以产生挥发性醛类。不和醛还可以进一步氧化形成其它碳酰化合物、醇和呋喃。己醛, 壬醛, 2-辛烯醛在 5 个品牌阿胶中含量相对较高。其中含量差异

最大的为反-2-壬烯醛, 东阿阿胶含有 1039.27 μg/kg 而濮阳阿胶则仅含 0.91 μg/kg, 反-2-壬烯醛具有脂肪香、青香以及黄瓜气息。

鉴定出的吡嗪类化合物共 12 种, 吡嗪类物质主要呈焙烤香型, 是烤香型食品中的重要呈香化合物, 是令人喜爱的芳香味道。吡嗪类化合物主要来源于氨基酸和还原糖的 Maillard 反应, 以及氨基酸的热解等^[12]。制作阿胶的过程涉及长时间的加热是产生众多吡嗪类物质的原因。2-乙基-3,6-二甲基吡嗪及 2,3,5-三甲基吡嗪在 5 个品牌的阿胶中含量差异较大, 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪在东阿阿胶中的含量为 1.19 μg/kg, 在东阿阿胶中的含量则为 508.40 μg/kg。2-乙基-3,6-二甲基吡嗪呈花生、坚果、咖啡、可可气味, 还兼有霉味、土豆样香气。在水天张家川阿胶中 2,3,5-三甲基吡嗪的含量为 882.74 μg/kg 而濮阳阿胶则仅含 3.22 μg/kg。

分离鉴定出 8 种酮类物质, 酮类物质具有果香、奶香、蜡香等令人愉快的气味, 部分呈现油脂气息。在 5 个品牌的阿胶中, 濮阳阿胶含有 30.28 μg/kg 酮类化合物, 而在东阿阿胶中则高达 1700.91 μg/kg。其中含量差异最大的成分为 2-癸酮, 相差 1083.37 μg/kg。有关酮类物质含量差异的原因目前尚无相关报道, 因此还需进行更加深入的研究来确定影响酮类物质含量的关键因素。

含硫化合物主要来源于阿胶中含硫氨基酸如半胱氨酸、蛋氨酸等的分解。含硫化合物是各类化合物中阈值很低的一类, 它们对食品的特征香味有很大的影响。运用对硫化物具有高灵敏度的选择性检测器—脉冲式火焰光度检测器 (PFPD), 鉴定出的含硫化合物主要有二甲基硫醚、硫代乙酸乙酯、二甲基二硫醚、硫代乙酸甲酯、异丙烯基硫醇、4-甲基-4-巯基-2-戊酮及 3-甲硫基丙醛, 主要呈现烤洋葱、焦气、臭鸡蛋、胺臭味等不愉快风味, 它们在阿胶中的含量很低但对阿胶的整体风味具有很重要的影响。二甲基硫醚有着如海鲜般的特殊气味, 是海鲜腥味的来源之一, 还可用于配制玉米、番茄、奶制品、橘子类果香及青香型香精。

2.2 GC-O 和 AEDA 分析

GC-O 结合 AEDA 技术分析 SDE 法提取东阿阿胶挥发性成分浓缩液, 嗅闻到的挥发性成分的香气特点及分析结果见表 2。

表 2 东阿阿胶挥发性成分 GC-O 嗅闻结果

Table 2 GC-O analysis of aroma components in Dong-E CCA

序号	保留指数 RI	香气成分	香气描述	FD 值
1	716	二甲基硫醚	熟洋葱, 硫磺, 汽油	16
2	767	硫代乙酸乙酯	硫磺, 果香	8
4	1061	二甲基二硫醚	白菜, 霉味	32
5	1075	硫代乙酸甲酯	硫磺, 焦香	>64
6	1097	己醛	果香, 青香	32
7	1098	异戊烯基硫醇	胺臭, 烟气	8
11	1238	2-戊基呋喃	青香	2
20	1328	2,5-二甲基吡嗪	坚果, 烤肉, 药香	16
21	1330	2,6-二甲基吡嗪	坚果, 可可, 烤肉	>64
22	1341	2-乙基-5-甲基吡嗪	坚果, 烤肉	8
23	1375	2,3-二甲基吡嗪	可可, 坚果, 花生酱	32
25	1389	4-甲基-4-巯基-2-戊酮	黑醋栗	8
26	1395	2,3,5-三甲基吡嗪	烤香, 霉味, 土豆	32
31	1436	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	烤香	>64
33	1440	2-乙基-3,5(6)-二甲基吡嗪	烤香, 土豆	16
34	1445	2,3-二乙基吡嗪	焙烤香	8
39	1463	3-甲硫基丙醛	煮土豆, 煮肉	16
41	1501	苯甲醛	果香	8
47	1647	糠醇	焦糖香	16
53	1765	2,4-癸二烯醛	油脂气	32
54	1822	己酸	干酪, 膻气	16
57	1955	庚酸	油脂气	8
64	2163	丙位-癸内酯	椰子	4

从表 2 可以看出, 通过 GC-O 技术从东阿阿胶挥发性成分的提取液中共分离出 23 种活性香味化合物, 以吡嗪类 (8 种) 及含硫化合物 (7 种) 为主。从 GC-O 闻香器的闻香口中可以嗅闻到阿胶的香气特点, 包括硫磺味、烤香、果香、药香、焦甜香、奶香、青香、

油脂气、膻气等，其中以烤香、油脂气、膻气为主。其中 AEDA 分析法得出的 FD 因子较高的有 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪 (FD>64)，2,6-二甲基吡嗪(FD>64)，硫代乙酸甲酯(FD>64)，己醛 (FD=32)，2, 4-癸二烯醛 (FD=32)，2,3-二甲基吡嗪 (FD=32)，二甲基二硫醚 (FD=32) 等。硫代乙酸甲酯是一种含硫化合物，具有较低的阈值，主要呈硫磺及燃烧气息，赋予阿胶焦香。在 GC-MS 分析中没有被检测出来，可能是由于其含量较低没达到仪器的检测限，通过 PFPD 检测器及 GC-O 嗅闻检测到这种具有高香气活性的化合物，弥补了 GC-MS 检测的不足。二甲基二硫醚具有令人不愉快的异臭味。己醛天然存在于苹果，草莓，茶叶，苦橙，咖啡中，赋予阿胶果香和青香。2,4-癸二烯醛具有强烈的鸡香和油脂气息，在我国还主要用于配制鸡肉香精。

2.3 PCA 分析

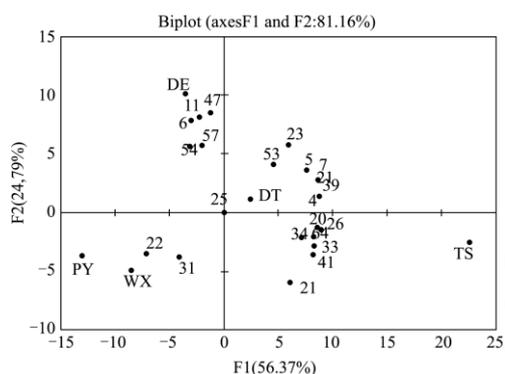


图 2 5 个品牌阿胶的因子载荷图

Fig.2 The principal components loadings of the CCAs of five different brands

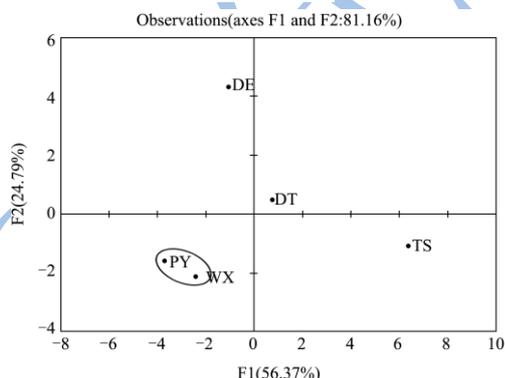


图 3 5 个品牌阿胶的主成分得分图

Fig.3 The principal components scores of the CCAs of five different brands

阿胶为多指标风味食品，其总体香味是由多种组分的香味复合而成，为了便于对不同产地阿胶的香味进行对比分析，本文选取了可嗅闻的 23 种成分进行主成分分析。由于不同成分的含量差异较大，所以本文

在主成分分析之前，将 23 个成分含量作单位化变换。

图 2 为前两个主成分的因子载荷图。从图中可以看出，山东东阿阿胶的香气以主成分 2 贡献为主，主要有己醛 (6)，2-戊基呋喃 (11)，糠醇 (47)，己酸 (54)，庚酸 (57)，呈现青香、焦香、油脂气和膻气，其结果在一定程度上符合 AEDA 实验结果。2-乙基-5-甲基吡嗪 (22) 以及 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪 (31) 对河南濮阳阿胶、河南伟鑫阿胶影响较大，其坚果味和烤香气息较浓。山东东阿阿胶和甘肃天水张家川阿胶受主成分 1 影响较大。由此可见，阿胶的特征香气是由多个组分共同引起的。

图 3 是 23 种可嗅香气成分的主成分得分图。前两个主成分解释了 81.16% 的数据方差，其中 PC1 占 56.37%，PC2 占 24.79%。说明前两个主成分可以较充分反映样品的香气成分信息，除濮阳阿胶和伟鑫阿胶的主成分距离较近外，其它阿胶可通过主成分投影明显区分。从相关系数来看，东阿阿胶和天水阿胶的香气成分的相关系数最高，仅为 0.5285，濮阳阿胶和天水阿胶的相似系数次之，为 0.4235；而图 2 中主成分距离最近的两种阿胶，濮阳阿胶和伟鑫阿胶的相关系数仅为 0.2941，其余阿胶之间的相关系数都很低。综合主成分分析和相关系数的结果，不同产地的之间的阿胶香气成分相似度低、差别非常显著，基于 GC-O 的特征香气分析数据可以准确地表征和区分不同产地的阿胶。

3 结论

采用同时蒸馏萃取法提取的阿胶挥发性成分萃取液，经 GC-MS 结合 PFPD 检测器共分离鉴定出 65 种香气成分，其中含量较高的成分为：2-乙基呋喃，己醛，2-戊基呋喃，辛醛，2,5-二甲基吡嗪，2,3,5-三甲基吡嗪，壬醛，2-辛烯醛，反-2-壬烯醛等。进一步采用 GC-O/AEDA 法从东阿阿胶挥发性成分中鉴定出 23 种关键香气成分，结果表明 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪，2,6-二甲基吡嗪，硫代乙酸甲酯，己醛，2, 4-癸二烯醛，2,3-二甲基吡嗪及二甲基二硫醚等对东阿阿胶风味的贡献较大且与主成分分析结果相符。主成分分析和相关系数的分析结果均表明，23 种关键香气成分能较充分地表征不同产地阿胶的香气特征，并能准确鉴别不同品牌的阿胶。GC-MS/GC-O 技术联合化学计量学方法不仅能准确鉴定阿胶的关键香气成分，而且为鉴别和评价不同产地阿胶的品质提供了一种可靠的技术手段。

参考文献

- [1] 尤金花,田守生,郭尚伟,等.阿胶及其疗效功能的研究进展[J].明胶科学与技术,2009,29(4):169-174
YOU Jin-hua, TIAN Shou-sheng, GUO Shang-wei, et al. Progress about efficacy and function of E-Jiao [J]. The Science and Technology of Gelatin, 2009, 29(4): 169-174
- [2] 吴翠萍.阿胶补血软胶囊的主要药效学研究[D].郑州大学,2012
WU Cui-ping. The main Pharmacodynamics study of colla corii asini hematinic soft capsule [D]. Zhengzhou University. 2012
- [3] 霍刚华.阿胶氨基酸矿物成分分析与评价[J].氨基酸和生物资源,1996,18 (4):22-24
HUO Gang-hua. Analysis and evaluation of amino acids and mineral composition in colla corii asini [J]. Amino Acids & Biotic Resources,1996,18 (4):22-24
- [4] 王明辉,崔熙,周亚敏,等.板兰根中的氨基酸成分测定及其药用机理的探讨[J].氨基酸和生物资源,1989,2:35-36
WANG Ming-hui, CUI Xi, ZHOU Ya-min, et al. Determination of amino acid content and medicinal mechanism in Radix isatidis [J]. Amino Acids & Biotic Resources, 1989, 2: 35-36
- [5] 郭凯,芮汉明.食品中挥发性风味成分的分离、分析技术和评价方法研究进展[J].食品与发酵工业,2007,4:110-115
GUO Kai, RUI Ming-han. Progress of research on separation, measurement and analysis of volatile flavour compounds of foods [J]. Food and Fermentation Industries, 2007, 4: 110-115
- [6] Ryoko Baba, Kenji Kumazawa. Characterization of the potent odorants contributing to the characteristic aroma of chinese green tea infusions by aroma extract dilution analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 8308-8313
- [7] Gao Wenjun, Fan Wenlai, Xu Yan. Characterization of the key odorants in light aroma type chinese liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 5796-5804
- [8] Xiaofen Du, Russell Rouseff. Aroma active volatiles in four southern highbush blueberry cultivars determined by gas chromatography-olfactometry (GC-O) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62: 4537-4543
- [9] Chen Gengjun, Song Huanlu, Ma Changwei. Aroma active compounds of Beijing roast duck [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2009, 24(4): 186-191
- [10] 李风华,田怀香,马霞.气相色谱-嗅觉测量法在干酪特征风味检测中的应用[J].中国乳品工业,2014,42(1):117-123
LI Feng-hua, TIAN Huai-xiang, MA Xia. Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in detecting aroma active compounds of cheese [J]. China Dairy Industry, 2014, 42(1):117-123
- [11] Songul Kesen, HasimKelebek, Kemal Sen, et al. GC-MS-Olfactometric characterization of the key aroma compounds in Turkish olive oils by application of the aroma extract dilution analysis [J]. Food Research International, 2013,54: 1987-1994
- [12] 赵谋明,蔡宇,冯云子等.HS-SPME-GC-MS/O 联用分析酱油中的香气活性化合物[J].现代食品科技,2014,30(11): 204-212
ZHAO Mou-ming, CAI Yu, FENG Yun-zi, et al. Identification of aroma-active compounds in soy sauce by HS-SPME-GC-MS/O [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(11): 204-212
- [13] Paul Gemperline . Practical Guide To Chemometrics [M].CRC Press, 2006