

GC-O与GC-MS结合分析竹荪牛肉香精中的挥发性成分

刘廷竹, 黄明泉, 邹青青, 李娟, 吴继红, 肖阳*

(北京工商大学 北京市食品风味化学重点实验室, 食品质量与安全北京实验室, 北京 100048)

摘要: 采用同时蒸馏萃取结合气相色谱-质谱联机, 通过双柱定性对竹荪牛肉香精中的挥发性成分进行分析, 并通过谱库检索和保留指数比对, 共计从竹荪牛肉香精中鉴定出化合物169种, 其中醇类26种、醛类21种、酮类9种、酸类18种、酚类4种、酯类4种、醚类6种、烃类49种、杂环及其他类32种, 其中十六醛、丁香酚、 β -倍半水芹烯、茴香脑、 β -红没药烯、 α -姜烯、油醇等相对含量较大; 通过气相色谱-嗅觉测定法, 采用芳香萃取物稀释分析法对其特征风味成分进行了分析, 共鉴定出33种特征成分, 其中2-甲基-3-呋喃硫醇、 α -荜澄茄烯、反-佛手甘油烯、反式石竹烯, 红没药醇对牛肉香精风味贡献相对较大。

关键词: 竹荪牛肉香精; 同时蒸馏萃取; 气相色谱-质谱联机; 气相色谱-嗅觉仪联机; 挥发性成分

Analysis of Volatile Compounds in *Dictyophora indusiata*-Fortified Beef Flavor by GC-MS and GC-O

LIU Tingzhu, HUANG Mingquan, ZOU Qingqing, LI Juan, WU Jihong, XIAO Yang*

(Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Laboratory of Food Quality and Safety,

Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Volatile compounds of the new *Dictyophora indusiata*-fortified beef flavor were analyzed by simultaneous distillation extraction (SDE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that by NIST 11 Mass Spectral Library searching and retention index comparison, a total of 169 compounds, including 26 alcohols, 21 aldehydes, 9 ketones, 18 organic acid, 4 phenols, 4 esters, 6 ethers, 49 hydrocarbons, 32 amines and others, were identified when ether and dichloromethane were used as the solvents. Among the compounds identified, the contents of anethole, α -zingiberene, β -sesquiphellandrene, β -bisabolene, eugenol, oleyl alcohol and *n*-hexadecanal were higher. Then the SDE extract was analyzed by GC-olfactometry (GC-O), and the aroma-active compounds were identified by aroma extract dilution analysis (AEDA). A total of 33 compounds, including 2-methyl-3-furanthio, α -cubebene, *trans*-bergamot glycerin ene, β -caryophyllen and bisabolol, were identified, which made higher contributions to the flavor of the *D. indusiata* beef flavor.

Key words: *Dictyophora indusiata* beef flavor; simultaneous distillation extraction; gas chromatography-olfactometry (GC-O); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile components

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602016

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 02-0092-07

引文格式:

刘廷竹, 黄明泉, 邹青青, 等. GC-O与GC-MS结合分析竹荪牛肉香精中的挥发性成分[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 92-98.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602016. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Tingzhu, HUANG Mingquan, ZOU Qingqing, et al. Analysis of volatile compounds in *Dictyophora indusiata*-fortified beef flavor by GC-MS and GC-O[J]. Food Science, 2016, 37(2): 92-98. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602016. <http://www.spkx.net.cn>

竹荪 (*Dictyophora indusiata*) 是一大类竹荪属真菌的总称, 中国食用竹荪历史悠久。竹荪风味氨基酸含量相对较高, 脂肪含量相对较低^[1-2]。同时, 现代研究发

现竹荪具有多种作用, 比如增强免疫、保护肝脏及抗辐射、降血脂、抗氧化等^[3-6]。另外, 竹荪中的挥发性成分在中性至碱性条件下具有一定的抑菌作用, 对实验用的

收稿日期: 2015-05-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31471665); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目 (CIT & TCD 201404034)

作者简介: 刘廷竹 (1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为香精香料的分析与应用。E-mail: liutingzhuu@163.com

*通信作者: 肖阳 (1967—), 男, 高级实验师, 硕士, 研究方向为化妆品、食品分析检测。E-mail: xiaoy@btbu.edu.cn

肉类、蛋白类和淀粉类食品实验效果良好,而且研究发现抑菌成分在高温高压也相对比较稳定^[6],具有广泛的使用范围^[7]。

在热反应牛肉香精制备^[8]中,竹荪的添加能够赋予其独特的风味;同时,竹荪的抑菌作用会使牛肉香精的保质期延长^[9],具有一定的市场潜力。

本课题组曾用竹荪作为原料之一,开发了一种热反应牛肉香精,该香精香味和口感都比较好^[9]。本实验是对该牛肉香精的香气成分进行分析研究。首先以二氯甲烷和乙醚为溶剂,采用同时蒸馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)法对竹荪牛肉香精中的香气成分进行萃取,然后采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法对挥发性成分进行了分析检测。最后通过气相色谱-嗅觉(gas chromatography-olfactometry, GC-O)测定法,采用芳香萃取物稀释分析(aroma extract dilution analysis, AEDA)法^[10]对其特征香成分进行了分析。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

牛肉(背腰肉) 市购;长裙竹荪 四川宜宾市长宁县;牛油(食用级) 天津牧羊油脂牛脂厂;胰酶、复合风味蛋白酶(均为食品级) 诺维信生物技术有限公司;牛骨素(清汤)、复合料(肉桂、花椒、生姜、洋葱、丁香、肉豆蔻、八角)、酵母浸膏 北京中融百鸣生物有限公司;D-木糖(生化试剂)、甘氨酸、谷氨酸、丙氨酸、半胱氨酸(均为食品级)、葡萄糖(分析纯)、VB₁、水解植物蛋白液、二氯甲烷、无水乙醚、无水硫酸钠(均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

N-EVAPT M11112 位干浴氮吹仪 美国 Organomation Associates公司;SDE装置 北京玻璃仪器厂;电动搅拌器 北京浩海科仪科技有限公司;7890N-5975c、6890N-5973I GC-MS联用仪、6890 GC装置(配有氢火焰离子检测器) 美国安捷伦公司;Sniffer 9000嗅闻装置组成 瑞士Brechtbuhler公司。

1.2 方法

1.2.1 热反应牛肉香精的制备

参照文献[8]制备了相应的热反应牛肉香精,牛肉香精的制备过程如下。

在100 mL的四口瓶中添加长裙竹荪粉末用量0.175 g(质量分数0.50%)、牛油1.00 g(2.86%)、氯化钠2.10 g(6.00%)、木糖0.175 g(0.50%)、复合料0.700 g(2.00%)、甘氨酸0.140 g(0.40%)、谷氨酸0.070 0 g(0.20%)、丙氨酸0.070 0 g(0.20%)、VB₁ 0.035 0 g(0.10%)、牛骨素2.10 g(6.00%)、酵母浸膏0.700 g

(2.00%)、1:1牛肉酶解物19.3 g(55.00%)、水解植物蛋白液3.50 g(10.00%)、半胱氨酸0.210 g(0.60%)和葡萄糖0.350 g(1.00%),添加蒸馏水使体系的质量为35.0 g。将四口瓶置于电动搅拌器下进行热反应,100 ℃条件下回流1 h,冷却,即得竹荪牛肉香精。

1.2.2 挥发性香味成分GC-MS分析

1.2.2.1 SDE制备样品

取100 g样品和50 mL去离子水于250 mL圆底烧瓶中,取无水乙醚80 mL于另一250 mL圆底烧瓶中,分别置于SDE装置的重相侧和轻相侧,(萃取溶剂为二氯甲烷时,水相置于轻相侧,二氯甲烷置于重相侧)。水相一侧135 ℃油浴加热;萃取溶剂一侧50 ℃水浴加热。待两相都开始沸腾后,开始计时,2种溶剂分别萃取2 h。收集合并2种溶剂的萃取液,加入适量无水硫酸钠,密封,-20 ℃保存过夜,过滤,滤液用旋转蒸发器浓缩至1 mL,氮气吹扫至0.5 mL左右,-20 ℃密封保存,待分析。

1.2.2.2 6890N-5973i GC-MS分析条件

GC条件:DB-WAX毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);载气(He)流速1.0 mL/min;进样量1 μL;分流比20:1;气相进样口温度240 ℃;传输线温度250 ℃;升温程序:起始温度35 ℃,保持1 min,以2 ℃/min升至90 ℃,保持5 min,再以2 ℃/min升至120 ℃,保持5 min,再以4 ℃/min升至165 ℃,保持6 min,再以4 ℃/min升至180 ℃,保持3 min,最后以15 ℃/min升至240 ℃,保持5 min。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源250 ℃;四极杆温度150 ℃;质量扫描范围 m/z 20~450;扫描模式为全扫描;溶剂延迟时间3.0 min。

1.2.2.3 7890A-5975C GC-MS联用仪分析条件

GC条件:HP-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);载气(He)流速1.0 mL/min;进样量1 μL;不分流;进样口温度260 ℃;传输线温度280 ℃;升温程序:起始温度35 ℃,以2.5 ℃/min升至80 ℃,保持3 min,再以2 ℃/min升至120 ℃,保持5 min,再以2.5 ℃/min升至180 ℃,保持5 min,再以7 ℃/min升至240 ℃,最后以15 ℃/min升至280 ℃,保持5 min。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度280 ℃;四极杆温度150 ℃;质量扫描范围 m/z 50~550;扫描模式为全扫描;溶剂延迟时间3.0 min。

1.2.3 挥发性香味成分的GC-O分析

1.2.3.1 AEDA方法

将萃取浓缩物用二氯甲烷按体积比1:3、1:9、1:27、1:81、1:243进行系列稀释,每次稀释后注入1 μL到GC-O进行分析,直到评价员在Sniffer 9000末端不再闻到气味则停止稀释。AEDA法是通过计算每种香味化合物的香气稀释因子(flavor dilution, FD,初始样品中香味

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)来判断各化合物的香气贡献大小。

1.2.3.2 GC-O分析条件

DB-WAX毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气(He); 柱流速1.0 mL/min; 进样量1 μL; 分流比20:1; 进样口温度240 ℃; 升温程序与6890N-5973i GC-MS相同。

1.2.4 定性定量分析

竹荪牛肉香精的定性分析主要采用谱库检索(NIST 11), 并结合保留指数, 使用双柱共同进行分析鉴定。双柱定性, 利用了在不同极性色谱柱上样品分子的出峰顺序不同的原理, 在非极性柱上, 是按照沸点由低到高顺序, 而在极性柱上主要由化合物的结构决定。双柱定性避免了只用一根色谱柱分析存在的分离局限性。采用峰面积归一化法确定化合物相对含量。同时结合GC-O, 对竹荪牛肉香精的风味活性成分进行分析。

2 结果与分析

2.1 竹荪牛肉香精挥发性成分的定性定量分析

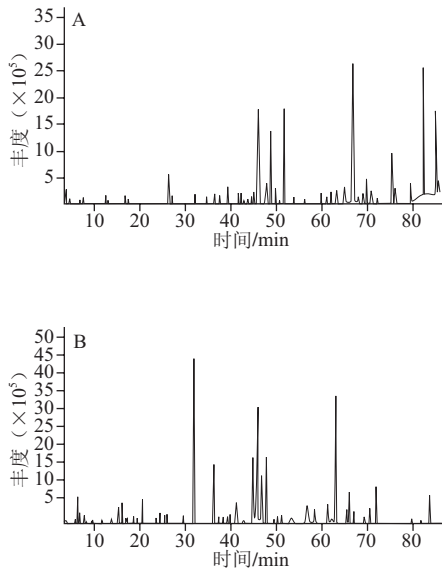


图1 竹荪牛肉香精DB-WAX柱(A)、HP-5柱(B)分析总离子流图
Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile components separated on DB-WAX column (A) and HP-5 column (B)

以二氯甲烷、乙醚为溶剂, 采用SDE法, 所得萃取液经浓缩后通过GC-MS进行双柱定性分析, 相应的质谱总离子流图如图1所示, 分析鉴定结果如表1所示, GC-O分析香气成分及特点见表2。

表1 SDE结合GC-MS分析长裙竹荪牛肉香精挥发性成分
Table 1 Volatile components in Dictyophora indusiata beef flavor extracted by SDE and identified by GC-MS

序号	保留指数 (计算值/文献值)		化合物名称	匹配度		相对含量/%		未见文献报道
	DB-WAX柱	HP-5柱		DB-WAX柱	HP-5柱	DB-WAX柱	HP-5柱	
醇类								
1	1 441	1 065/1 065	(S)-氧化芳樟醇	839	826	0.028	0.049	√
2	1 570	1 170/1 179	1-松油烯-4-醇	934	925	0.454	0.496	
3	1 527	1 096/1 097	芳樟醇	933	924	0.201	0.221	
4	2 093	1 604/1 612	(-)-葑烯芳樟醇	870	865	0.144	0.195	
5	1 665	1 184/1 189	α-松油醇	919	918	0.409	0.377	
6	2 017	1 559/1 556	橙花叔醇	914	910	0.225	0.212	
7	2 046	1 541/1 549	α-榄香醇	871	871	0.095	0.056	√
8	1 823	—	香叶醇	821	—	0.030	—	√
9	1 664	1 158/1 165	茨醇	926	926	0.329	0.345	√
10	—	1 643	α-杜松醇	—	834	—	0.108	
11	—	1 180/1 183	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	—	750	—	0.042	√
12	—	1 622	胡萝卜醇	—	792	—	0.098	
13	—	1 612	α-桉叶醇	—	834	—	0.260	√
14	2 072	—	表蓝桉醇	747	—	0.103	—	√
15	—	1 588	β-桉叶醇	—	770	—	0.046	√
16	2 083	—	红没药醇	843	—	0.192	—	√
17	—	1 686	反式长叶松香苣醇	—	771	—	0.182	√
18	1 932	—	2,5-二甲基-1,5-己二烯-3,4-二醇	759	—	0.058	—	√
19	2 002	1 545	(E)-2-十四碳烯-1-醇	910	906	0.759	0.202	√
20	1 954	1 672	反-2-十三烯醇	885	875	0.453	0.630	√
21	2 163	—	(Z)-2-十八碳烯-1-醇	867	—	0.807	—	
22	—	1 679	(E)-3-十五碳烯-2-醇	—	752	—	0.887	√
23	1 969	1 885	(Z)-14-甲基-8-十六碳烯-1-醇	883	856	0.821	1.413	
24	2 323	2 024	油醇	883	883	3.631	2.198	
25	—	1 815	(Z)-9-十六碳烯醇	—	859	—	0.236	
26	2 180	1 912	18-十九碳烯-1-醇	887	880	2.181	0.466	√
总计						10.92	8.719	
醛类								
1	906	—	戊醛	856	—	0.313	—	
2	1 061/1 064	800/800	己醛	866	859	0.177	0.126	
3	1 163/1 182	—	庚醛	762	—	0.047	—	
4	1 266/1 287	1 001/1 003	正辛醛	956	828	0.080	0.047	
5	—	1 037/1 042	苯乙醛	—	954	—	0.722	
6	1 369/1 388	1 101/1 104	正壬醛	888	885	0.045	0.092	
7	—	1 202/1 205	癸醛	—	827	—	0.025	
8	1 471	954/961	苯甲醛	883	863	0.128	0.073	
9	1 980	—	3-苯基-2-丙烯醛	886	—	0.049	—	
10	1 966	—	4-甲氧基苯甲醛	931	—	0.238	—	
11	—	1 232	2-甲基-3-苯基丙醛	—	712	—	0.038	
12	—	1 236/1 244	Z-柠檬醛	—	838	—	0.071	
13	—	1 267	柠檬醛	—	838	—	0.033	
14	—	1 311/1 317	2,4-癸二烯醛	—	723	—	0.024	
15	—	1 263/1 266	反式肉桂醛	—	866	—	0.035	
16	1 894	1 571/1 579	肉豆蔻醛	927	912	0.231	0.440	
17	1 848	—	月桂醛	915	—	0.302	—	
18	2 060	1 708	十六醛	915	894	1.074	0.623	
19	2 116	1 773	正十八醛	909	908	14.606	0.994	
20	2 346	1 993	(Z)-13-十八碳烯醛	883	878	0.068	0.061	
21	2 341	1 988	(Z)-9-十八碳烯醛	931	928	1.162	0.836	
总计						18.520	4.240	
酮类								
1	958	—	2,3-丁二酮	956	—	0.135	—	
2	1 040	693/696	2,3-戊二酮	906	815	0.095	0.063	

续表1

序号	保留指数 (计算值/文献值)		化合物名称	匹配度		相对含量/%		未见文献报道
	DB-WAX柱	HP-5柱		DB-WAX柱	HP-5柱	DB-WAX柱	HP-5柱	
3	1 252	—	3-羟基-2-丁酮	874	—	0.485	—	
4	902	—	4-羟基-2-丁酮	791	—	0.183	—	√
5	1 313	985/986	6-甲基-5-庚烯-2-酮	877	816	0.026	0.029	√
6	2 462	—	2,3,4-三甲氧基苯乙酮	734	—	0.133	—	√
7	1 943	—	甲基环戊烯醇酮	740	—	0.025	—	
8	—	1 712	2-羟基-环十五烷酮	—	811	—	0.156	√
9	—	1 676	9-异长叶烯酮	—	848	—	0.394	√
总计						1.265	0.642	
酸类								
1	1 456	—	甲酸	932	—	0.103	—	
2	1 411	—	乙酸	938	—	3.040	—	
3	1 501	719/729	丙酸	924	922	0.643	0.216	
4	1 591	820/821	丁酸	918	878	1.049	1.546	
5	1 634	—	戊酸	766	—	0.809	—	
6	1 808	—	己酸	847	—	0.511	—	
7	1 918	—	庚酸	744	—	0.031	—	
8	2 025	—	辛酸	858	—	0.211	—	
9	2 241	—	癸酸	860	—	0.287	—	
10	—	872	2-甲基己酸	—	799	—	0.041	√
11	—	862	3-甲基戊酸	—	659	—	0.053	√
12	1 534	—	2-甲基丙酸	913	—	0.441	—	
13	1 760	—	4-甲基戊酸	933	—	0.155	—	√
14	2 647	1 772/1 762	肉豆蔻酸	926	926	3.372	0.994	
15	—	1 963/1 963	棕榈酸	—	915	2.878	0.631	
16	—	—	Z-11-十六烯酸	—	—	0.647	—	
17	2 458	—	月桂酸	902	—	0.427	—	
18	1 308	—	2-羟基-2-甲基-丙酸	771	—	0.031	—	√
总计						14.635	3.481	
酯类								
1	—	948/956	γ -戊内酯	—	761	—	0.098	√
2	—	1 343/1 329	乙酸松油酯	—	891	—	0.109	√
3	2 275	—	酯酸 (E)-9-十四烯酯	740	—	0.126	—	√
4	—	1 381	乙酸香叶酯	—	765	—	0.064	√
总计						0.126	0.271	
醚类								
1	1 775	1 282/1 286	茴香脑	974	973	8.829	17.088	
2	1 626	1 193/1 196	草蒿脑	949	906	0.584	0.413	
3	2 483	—	对羟基苯甲醚	760	—	0.043	—	
4	1 978	1 400/1 403	丁香酚甲醚	903	900	0.238	0.511	
5	2 140	—	异丁香酚甲醚	817	—	0.227	—	
6	2 212	—	肉豆蔻醚	927	—	0.523	—	
总计						10.444	18.012	
酚类								
1	—	1 082/1 082	愈创木酚	—	883	—	0.340	
2	—	1 346/1 352	2,6-二甲氧基苯酚	—	895	—	0.233	
3	2 118	1 352/1 358	丁香酚	950	947	2.821	3.870	
4	—	1 307/1 316	4-乙基愈创木酚	—	768	—	0.019	
总计						2.821	4.462	
烯烃类								
1	1 018/1 028	759/759	甲苯	899	888	0.069	0.073	
2	—	886/892	苯乙烯	—	783	—	0.013	√
3	—	855	乙基苯	—	617	—	0.117	
4	1 104	—	5-(1-甲基乙基)-1,3-环戊烯	778	—	0.033	—	
5	1 127	—	β -蒎烯	786	—	0.023	—	
6	1 142	—	α -水芹烯	854	—	0.015	—	√

续表1

序号	保留指数 (计算值/文献值)		化合物名称	匹配度		相对含量/%		未见文献报道
	DB-WAX柱	HP-5柱		DB-WAX柱	HP-5柱	DB-WAX柱	HP-5柱	
7	1 226	1 005	蒎烯	861	809	0.029	0.041	
8	—	941	蒎烯	—	909	—	0.036	
9	—	968/968	松烯	—	795	—	0.011	√
10	1 183	—	β -水芹烯	891	—	0.124	—	√
11	1 243	1 019	邻-异丙基苯	947	772	0.035	0.145	
12	1 145	—	β -月桂烯	826	—	0.054	—	√
13	1 156	1 011/1 021	α -松油烯	934	911	0.055	0.095	√
14	—	988	3-(2-甲基丙基)-环己烯	—	727	—	0.131	
15	1 175	1 022/1 028	D-柠檬烯	911	907	0.351	0.573	
16	—	1 034/1 036	反- π -罗勒烯	—	827	—	0.033	√
17	—	1 044/1 031	3-蒎烯	—	814	—	0.045	√
18	—	928/929	α -蒎烯	—	865	—	0.032	
19	1 531	1 424/1 431	反-佛手柑油烯	901	862	0.051	0.417	
20	—	1 081	3-亚甲基-5,5-三甲基环氧己烯	—	882	—	0.054	
21	1 457	—	α -蒎烯	880	—	0.378	—	
22	1 555	—	(+)-白蒿烯	893	—	0.819	—	√
23	—	1 330/1 329	δ -榄香烯	—	838	—	0.027	
24	—	1 357	(+)-环异酒嗣烯	—	725	—	0.089	√
25	—	1 366/1 377	古巴烯	—	916	—	0.365	
26	—	1 429	β -绿叶烯	—	930	—	1.206	√
27	1 557	1 406/1 410	反式石竹烯	924	922	0.247	0.586	
28	1 656	1 421	γ -榄香烯	872	850	0.492	0.235	
29	1 257	1 052/1 057	γ -蒎烯	952	923	0.030	0.200	
30	1 649	—	naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-	—	868	0.110	—	
31	—	1 384/1 394	β -榄香烯	—	906	—	0.319	
32	—	1 431	α -新丁香二烯	—	775	—	0.077	√
33	1 695	1 502/1 500	β -红没药烯	930	926	2.932	3.288	
34	1 601	1 445	香橙烯	892	877	0.130	0.324	
35	—	1 437	反- α -红没药烯	—	860	—	0.141	
36	1 642	1 448/1 444	(E)- β -金合欢烯	911	909	0.233	0.210	
37	—	1 470	长叶蒎烯	—	873	—	0.239	√
38	—	1 460	α -雪松烯	—	890	—	0.333	
39	—	1 464/1 469	γ -衣兰油烯	—	856	—	0.147	√
40	—	1 467/1 474	香叶烯D	—	915	—	0.250	√
41	1 647	1 452/1 459	菖蒲二烯	881	849	0.102	0.081	√
42	1 733	1 475/1 481	α -姜黄烯	951	942	2.245	5.096	
43	1 678	1 479	2,3,4,4a,5,6-六氢-1,4a-二甲基-7-(1-甲基乙基)萘	931	924	0.466	0.602	
44	—	1 435	巴伦西亚橘烯	—	861	—	0.029	√
45	1 731	1 518/1 524	β -倍半水芹烯	964	914	5.468	4.952	
46	1 672	1 483/1 480	γ -杜松烯	927	922	0.934	1.199	
47	1 719	1 504/1 509	α -金合欢烯	945	939	1.242	1.594	
48	1 691	1 490/1 495	α -姜烯	953	914	9.888	12.381	
49	—	1 525	α -绿叶烯	—	788	—	0.296	√
总计						26.555	36.316	
杂环及其他								
1	1 237/1 260	823/822	2-甲基吡嗪	914	754	0.025	0.017	
2	1 302	—	2,6-二甲基吡嗪	632	618	0.011	—	
3	—	749/751	吡咯	—	809	—	0.022	
4	—	845	2-甲基吡咯	—	801	—	0.015	√
5	—	1 058/1 059	2-乙酰基吡咯	—	893	—	0.417	
6	1 921	—	3-乙酰基吡咯	915	—	0.422	—	√
7	1 234	805/804	2-甲基四氢呋喃-3-酮	853	851	0.116	0.040	
8	1 373	827	2,5-呋喃二酮	845	797	0.293	0.274	
9	1 459	908/911	2-乙酰基呋喃	932	881	0.078	0.102	

续表1

序号	保留指数(计算值/文献值)		化合物名称	匹配度		相对含量/%		未见文献报道
	DB-WAX柱	HP-5柱		DB-WAX柱	HP-5柱	DB-WAX柱	HP-5柱	
10	1210/1231	—	2-戊基呋喃	845	—	0.059	—	
11	1315	945	2-甲氧基-5-甲基噻吩	807	777	0.026	0.040	√
12	—	982	2-甲基-3(2H)-二氢噻吩酮	—	814	—	0.032	
13	1747	1114	3-甲基噻吩醛	955	953	0.891	1.287	
14	904	—	硫杂环戊烷-3-醇	706	—	0.025	—	√
15	1327	897	2-甲基-3-戊硫醇	708	708	0.081	0.023	
16	—	811	2-羟乙基乙烯基硫化物	—	695	—	0.088	√
17	—	752	甲基丙基硫醚	—	769	—	0.017	
18	—	917/922	二乙基二硫	—	781	—	0.021	
19	1277/1295	—	2-甲基-3-呋喃硫醇	759	—	0.023	—	
20	1422	829/828	糠醛	934	922	0.376	0.280	
21	—	852/853	糠醇	—	903	—	0.227	
22	1186	1024/1032	桉叶素	927	926	0.203	0.259	
23	1212	—	乙酸酐	942	—	0.059	—	√
24	—	1302	1-甲氧基-4-戊烷苯	—	758	—	0.036	√
25	—	1555/1554	檀香素	—	848	—	0.361	
26	—	1582/1579	异香橙烯环氧化物	—	747	—	0.042	√
27	2202	1661	反-Z- α -红没药醇环氧化物 spiro[4.5]decan-7-one, 1,8-dimethyl-8,9-epoxy-4- isopropyl-	839	792	0.070	0.173	√
28	2069	—	1,8-二甲基-8,9-epoxy-4- isopropyl-	742	—	0.103	—	
29	—	1876	环氧十七烷醇	—	837	—	0.611	√
30	2189	—	细辛脑	789	—	0.351	—	√
31	2262	—	4-甲基-5-噻唑乙醇	829	—	0.095	—	
32	2375	—	吡嗪	845	—	0.062	—	
总计						3.351	4.409	

由表1可知,用乙醚、二氯甲烷2种溶剂,采用SDE法结合GC-MS联机分析,由HP-5柱共鉴定出122种化合物,其中醇类21种、醛类16种、酮类4种、酸类6种、酯类3种、醚类3种、酚类4种、烃类42种、杂环类及其他23种;由DB-WAX柱共鉴定出107种化合物,其中醇类18种、醛类14种、酮类7种、酸类14种、酯类1种、醚类6种、酚类1种、烃类27种、杂环类及其他19种。HP-5柱为弱极性色谱柱,样品分子主要是按照沸点由低到高顺序出峰,DB-WAX柱为强极性色谱柱主要由化合物的结构决定。对于一些结构比较接近的,比如烃类,DB-WAX柱难以将其很好的分离开。所以HP-5柱比DB-WAX柱的测得化合物组分要多。

通过2种溶剂萃取,共计从竹荪牛肉香精中鉴定出169种化合物,其中醇类26种、醛类21种、酮类9种、酸类18种、酯类4种、醚类6种、酚类4种、烃类49种、杂环及其他类32种,相对含量较大的有丁香酚、棕榈酸、 β -红没药烯、 α -姜黄烯、 β -红没药烯、油醇、肉豆蔻酸、 β -倍半水芹烯、 α -姜烯、正十八醛等。与一般的牛肉香精^[11-15]相比,烯烃类化合物种类相对较多,原因可能与加入的原料竹荪有关^[16-18];醛、酸、酚等类化合物数量基本一致。另外,有57种化合物未在其他相关牛肉香精文献中发现,其中6-甲基-5-庚烯-2-酮、2,5-二甲基-1,5-己二烯-3,4-二醇、桉叶醇、9-异长叶烯酮、 α -榄香醇、 α -绿叶

烯、长叶蒎烯、菖蒲二烯、 β -绿叶烯、吡嗪、异香橙烯环氧化物在其他牛肉香精中未发现,却在竹荪中有发现^[16-18],因此推测这些化合物来源于竹荪。

本实验鉴定出21种醛类化合物,醛类主要来自于脂肪氧化和斯特雷克尔(Strecker)氨基酸反应^[19]。一般C₆~C₁₂饱和脂肪族醛稀释条件下具有令人愉悦的香气,如壬醛和癸醛,具有强烈的脂肪、花香、柑橘香气^[20];月桂醛和肉豆蔻醛具有花香、水果香、奶香。酮类主要由热降解和美拉德反应生成^[21],主要包含3-羟基-2-丁酮、2,3-戊二酮、2,3-丁二酮。这几种酮在牛肉香精香气成分中早有报道^[21]。

醇类一般由脂肪氧化或者由羰基化合物还原生成^[13]。还有一部分来自辛香料中,比如芳樟醇、香叶醇、桉叶醇,橙花叔醇、榄香醇等在姜^[22]中有发现。

酸类化合物一般由脂类降解和对应的醇、醛氧化形成,在一定范围内可以增加牛肉风味,但如果含量过大,则酸气过重容易产生异味^[21]。

醇和脂肪酸缩合形成酯。一般认为内酯和硫酯对肉风味相对其他类型酯贡献大^[23]。内酯一般由含羟基的脂肪酸经脱水环化生成^[24],这类化合物具有令人愉悦的花香,果香,奶香气味^[20]。比如 γ -戊内酯具有水果和椰子香气。

醚类化合物、酚类化合物大多来自加入的辛香料中,如具有茴香、辛香、甘草香的茴香脑主要来自花椒^[25];如具有甜的花香和辛香的丁香酚,可由辛香料中的丁香带入。

杂环化合物也是牛肉香精重要的香味成分,它们主要来源于氨基酸和还原糖之间的美拉德反应^[20,24,26-27],如图2所示。



图2 氨基酸和还原糖之间的美拉德反应
Fig.2 Maillard reaction of amino acids and reducing sugar

除此之外在该香精中还检测到种类比较多的烯烃类物质,比如鉴定出来的 α -蒎烯、石竹烯、 α -姜烯、D-柠

柠檬烯、 β -水芹烯、3-萜烯等化合物，都是与热反应过程中加入的辛香料和竹荪有关。

2.2 竹荪牛肉香精的特征风味成分分析

通过GC-O测定，采用AEDA法对竹荪牛肉香精特征风味成分进行了嗅闻分析，结果见表2。

表 2 竹荪牛肉香精挥发性成分的GC-O分析结果
Table 2 Results obtained for GC-O analysis of volatile components in *Dictyophora indusiata* beef flavor

序号	保留指数	化合物	风味特征	最高稀释次数 (log ₃ FD)
1	1393	2-甲基-3-呋喃硫醇	肉香、鱼香、烤鸡香、烤鱼香	5
2	1440	α -萜橙茄烯	轻淡的樟木香气、药香	4
3	1518	反-佛手柑油烯	米糊味、烤米味、烤馒头、炒茶香	4
4	1551	反式石竹烯	淡的丁香似香味	2
5	2047	红没药醇	肉氧化味、烯醛味、葱味、蒜味	2
6	1417	乙酸	醋香气	1
7	1557	松油醇	甜的紫丁香、铃兰气息、炸薯条味	1
8	1596	未知	炒肉香、牛肉香、辛香	1
9	1675	γ -杜松稀	炖牛肉、胡椒粉味	1
10	1704	α -金合欢烯	有松木香并伴有油脂香气、药草味	1
11	1691	β -红没药烯	煮熟牛肉味、烤肉串烟味、花香、木香	1
12	1738	3-甲基噻吩醛	臭树皮的味	1
13	1811	己酸	有不愉快的椰肉油气味	1
14	1966	4-甲氧基苯甲醛	煮熟的菜香、脂香、芹菜香	1
15	1302	正辛醛	水果香、青草味、柑橘味	<1
16	1360	2-甲氧基-5-甲基噻吩	炒米味、米糊味	<1
17	1312	6-甲基-5-庚烯-2-酮	烟味、烧烤味、青豆味	<1
18	1436	甲酸	尖锐酸、辣、醋香	<1
19	1450	2-乙酰基呋喃	烤馒头、焦糖样香	<1
20	1482	丙酸	酸臭味、艰涩酸味、中药苦涩味	<1
21	1570	丁酸	黄油、奶油	<1
22	1614	草蒿脑	醛味、肉味、香料味	<1
23	1670	α -松油醇	肉清香味、烟熏肉的味道、松油的味道	<1
24	1744	4-甲基戊酸	果醋味、酸甜味	<1
25	1827	硫脲	墨臭、臭味强烈、粮食发酵臭味、苦味	<1
26	2012	3-苯酚-2-丙烯醛	竹荪味、煮熟的牛肉味、酵母浸膏味	<1
27	1886	肉豆蔻醛	话梅味、花香、煎炸的香味	<1
28	1802	茴香脑	酸败的馒头、鲜茴香汁味	<1
29	1932	庚酸	糊臭味、酸败味	<1
30	1436	甲酸	尖锐酸、辣、醋香	<1
31	1472	苯甲醛	姜味、药草苦味	<1
32	1508	芳樟醇	青香、花香、辛香、木香	<1
33	1536	2-甲基丙酸	酸味、香味、臭味、木头霉味	<1

由表2可知，通过GC-O分析，采用AEDA法对竹荪牛肉香精特征风味成分进行了分析，检测到33种香气活性化合物，嗅闻到许多不同的气味，包括青草味、烧烤味、药味、牛肉香味、葱味等，其中有14种，其FD在3~243之间，包括 α -萜橙茄烯、2-甲基-3-呋喃硫醇、反-佛手柑油烯、反式石竹烯、红没药醇、松油醇、 γ -杜松稀、 β -红没药烯、 α -金合欢烯、己酸、3-甲基噻吩醛、4-甲氧基苯甲醛和一种未知化合物。由FD可以看出，其中2-甲基-3-呋喃硫醇、 α -萜橙茄烯、反-佛手柑油烯、反式石竹烯、红没药醇具有相对比较高的FD (log₃FD $\geq$ 2)

值，对该牛肉香精的整体风味具有重要贡献。2-甲基-3-呋喃硫醇这种化合物可以通过多种途径形成，比如可以由核糖和半胱氨酸之间的Maillard反应形成^[20]，也可以通过硫胺素的热降解形成^[28]。这种化合物已被鉴别为牛肉中最关键的香味活性化合物^[29]。 α -萜橙茄烯、反式石竹烯可能来自花椒^[25]，红没药醇主要来自生姜^[30]中，反-佛手柑油烯可能来自于八角茴香^[31]。可见辛香料添加的种类和含量对牛肉香精香味成分有比较大的影响。正辛醛、2-甲氧基-5-甲基噻吩、6-甲基-5-庚烯-2-酮、甲酸、2-乙酰基呋喃、丙酸等log₃FD小于1，说明这些物质对牛肉香精的香气影响比较小。综上，2-甲基-3-呋喃硫醇、 α -萜橙茄烯、反-佛手柑油烯、反式石竹烯、红没药醇对牛肉香精的风味具有关键性的影响。

3 结 论

采用乙醚和二氯甲烷作为溶剂，通过SDE萃取，然后进行GC-MS分析。研究结果表明，使用不同的毛细管柱，GC-MS最后分离检测的物质种类有差别。2种毛细管柱共鉴定出169种化合物，其中醇类26种、醛类21种、酮类9种、酸类18种、酯类4种、醚类6种、酚类4种、烃类49种、杂环及其他类32种，其中含量较大的有十六醛、丁香酚、 β -倍半水芹烯、茴香脑、 β -红没药烯、 α -姜烯、油醇等。其中有57种物质未在其他相关牛肉香精文献中发现，这些物质主要来自辛香料和竹荪中。

通过GC-O，采用AEDA对竹荪牛肉香精特征成分进行了嗅闻分析，结果说明，2-甲基-3-呋喃硫醇、 α -萜橙茄烯、反-佛手柑油烯、反式石竹烯、红没药醇对牛肉香精的风味具有关键性的影响。

参考文献:

- [1] 林陈强, 陈济琛, 林戎斌, 等. 竹荪资源综合利用研究进展[J]. 中国食用菌, 2011, 30(2): 8-11. DOI:10.13629/j.cnki.53-1054.2011.02.014.
- [2] MAU J L, LIN H C, MA J T, et al. Non-volatile taste components of several speciality mushrooms[J]. Food Chemistry, 2001, 73(4): 461-466. DOI:10.1016/S0308-8146(00)00330-7.
- [3] CHIHIO H, YOSHIO K, KAZUNARI I, et al. Mitogenic and colony-stimulating factor-inducing activities of polysaccharide fractions from the fruit bodies of *Dictyophora indusiata* Fisch[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1991, 39(6): 1615-1616. DOI:10.1248/cpb.39.1615.
- [4] SHIGEO U, TADASHI K, CHIHIO H, et al. Antitumor activity of various polysaccharides isolated from *Dictyophora indusiata*, *Ganoderma japonicum*, *Cordyceps cicadae*, *Auricularia auricula-judae*, and *Auricularia* species[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1983, 31(2): 741-744. DOI:10.1248/cpb.31.741.
- [5] 郝景雯, 张刚, 韩慧, 等. 长裙竹荪乙醇提取工艺及抑菌作用研究[J]. 食品工业科技, 2008, 29(10): 123-127. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2008.10.025.

- [6] CARLSON T R, JAE J, LIN Y C, et al. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: the combined homogeneous and heterogeneous reactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 270(1): 110-124. DOI:10.1016/j.jcat.2009.12.013.
- [7] 谭敬军, 胡亚平, 吴晗晗. 竹荪抑菌作用研究[J]. *食品科学*, 2000, 21(10): 54-56. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2000.10.019.
- [8] 孙宝国. 中国第三代肉味香精生产技术[J]. *中国食品学报*, 2010, 10(5): 1-4. DOI:10.3969/j.issn.1009-7848.2010.05.001.
- [9] 黄明泉, 吴继红, 刘廷竹, 等. 新型竹荪牛肉香精的开发与其保质期评价[C]//第十届中国香料香精学术研讨会论文集. 杭州: 2014: 224-251.
- [10] 夏玲君, 宋焕禄, 马家津, 等. 利用AEDA方法鉴别牛肉香精中的关键芳香化合物[J]. *食品与发酵工业*, 2007, 33(2): 121-123. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2007.02.027.
- [11] 吕玉, 宋焕禄. 反应型牛肉香精中香味化合物的鉴定[J]. *食品工业科技*, 2011, 33(12): 106-109. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2011.12.069.
- [12] 顾小红, 孟少凤. Maillard模式反应牛肉香精挥发性风味成分分析[J]. *中国调味品*, 2006(6): 37-41. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2006.06.010.
- [13] 纂艳梅, 孙宝国, 黄明泉, 等. 同时蒸馏萃取-气质联用分析月盛斋酱牛肉的挥发性风味成分[J]. *食品科学*, 2010, 31(18): 370-374.
- [14] 纂艳梅, 孙金阮, 陈海涛, 等. 美拉德反应制备酱牛肉香精的挥发性成分分析[J]. *食品科学*, 2012, 33(8): 199-202.
- [15] 谭斌, 丁霄霖. 模式体系Maillard反应肉类(牛肉)香精的挥发性成份分析[J]. *香料香精化妆品*, 2005, 2(1): 9-14.
- [16] 邹青青, 黄明泉, 孙宝国, 等. 同时蒸馏萃取结合GC-MS分析红托竹荪挥发性成分[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(10): 425-430. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2011.10.024.
- [17] 郑杨, 黄明泉, 孙宝国, 等. 棘托竹荪挥发性成分分析[J]. *食品科学*, 2012, 33(20): 221-226.
- [18] 陈曦, 黄明泉, 孙宝国, 等. 同时蒸馏萃取-气相色谱-质谱联用分析长裙竹荪挥发性成分[J]. *食品科学*, 2012, 33(14): 129-134.
- [19] HOFMANN T, SCHIBERLE P. Evaluation of the key odorants in a thermally treated solution of ribose and cysteine by aroma extract dilution techniques[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1995, 43(8): 2187-2194. DOI:10.1021/jf00056a042.
- [20] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 130-142; 373; 392-432.
- [21] 吴肖. 牛肉风味热反应体系的建立及稳定性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2007: 43-45.
- [22] 汪莉莎, 陈光静, 张甫生, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析仔姜与老姜的挥发性成分[J]. *食品科学*, 2014, 35(10): 153-157. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201410028.
- [23] WETTASINGHE M, VASANTHAN T, TEMELLI F, et al. Volatiles from roasted byproducts of the poultry processing industry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(8): 3485-3492. DOI:10.1021/jf000122a.
- [24] 杨洋. 啤酒酵母的酶解及Maillard反应制备牛肉香精的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2008: 4.
- [25] 宁洪良, 郑福平, 孙宝国, 等. 无溶剂微波萃取法提取花椒精油[J]. *食品与发酵工业*, 2008, 34(5): 179-184. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2008.05.033.
- [26] LAND D G, NURSTEN H E. Progress in flavor research[M]. London: Applied Science, 1979: 219-224.
- [27] DAMAR S, BALABAN M O. Review of dense phase CO₂ technology: microbial and enzyme inactivation, and effects on food quality[J]. *Journal of Food Science*, 2006, 71(1): 1-11. DOI:10.1111/j.1365-2621.2006.tb12397.x.
- [28] TAKEOKA G R, GUNTER M. Flavor precursors: thermal and enzymatic conversions[M]. Washington D. C.: American Chemical Society, 1992: 183-192.
- [29] GASSER U, GROSCHE W. Identification of volatile flavour compounds with high aroma values from cooked beef[J]. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 1988, 186: 489-494.
- [30] 王忠宾, 刘灿玉, 徐坤. 不同生长期生姜精油含量及成分分析[J]. *山东农业科学*, 2012, 44(10): 44-47. DOI:10.14083/j.issn.1001-4942.2012.10.028.
- [31] 邹小兵, 陶进转, 喻彦林, 等. 微波水蒸气法提取八角茴香挥发油[J]. *食品研究与开发*, 2010, 31(10): 238-240. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2010.10.069.