

两种方式加工鱼香肉丝的SDE-GC-MS挥发性风味成分对比

肖 阳, 张玥琪, 郭贝贝, 陈海涛*, 孙宝国, 张玉玉

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

摘 要: 采用同时蒸馏萃取法结合气相色谱-质谱联用技术分别对鱼香肉丝市售菜肴和料理包中的挥发性风味成分进行提取与分离。结果共鉴定出136种成分, 市售菜肴鉴定出化合物79种, 料理包鉴定出化合物104种, 两种样品中均检测到的化合物有47种, 两者在酯类及含硫含氮及其他杂环化合物检出上存在较大差异。可能造成风味差异影响的化合物有: β -水芹烯、石竹烯、倍半水芹烯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、桉树脑、2,3,5,6-四甲基吡嗪、二烯丙基三硫醚。

关键词: 鱼香肉丝; 挥发性成分; 同时蒸馏萃取; 气相色谱-质谱联用; 香料与香精

Comparison of Volatile Flavor Compounds in Yu-Shiang Shredded Pork Processed by Two Different Methods by SDE-GC-MS

XIAO Yang, ZHANG Yueqi, GUO Beibei, CHEN Haitao*, SUN Baoguo, ZHANG Yuyu

(Beijing Laboratory for Food Quality and Safety, Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The volatile flavor components in Yu-Shiang shredded pork between fresh dish and instant food were extracted by simultaneous distillation extraction (SDE) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 136 volatile compounds were identified in Yu-Shiang shredded pork. A total of 79 volatile compounds were identified in fresh dish, and 104 volatile compounds were identified in instant food, while 47 compounds existed in both samples. The biggest differences between the two samples were esters and sulfur-containing compounds, nitrogen-containing compounds and heterocyclic compounds. The following compounds may lead to the different aromas between the two samples: β -phellandrene, caryophyllene, [S-(R*,S*)]-3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-cyclohexene, benzoic acid methyl ester, benzoic acid ethyl ester, eucalyptol, 2,3,5,6-tetramethyl-pyrazine, and di-2-propenyl-trisulfide.

Key words: Yu-Shiang shredded pork; volatile flavor compounds; simultaneous distillation extraction (SDE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); perfume and flavor

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 14-0070-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201514014

鱼香肉丝作为中国传统名菜, 声誉驰名海内外。其独特之处除了咸鲜酸甜的口感之外, 更在于菜品中没有鱼肉却能品尝到鱼肉般的鲜香之味^[1]。然而并不是世界各地都能品尝到具有典型中国特色的菜肴, 因此为了满足市场需求, 食品工业化料理包应运而生。由于食品工业化的标准尚未明确制定, 菜肴的风味参差不齐, 因此当务之急就是要找出市售菜肴与料理包之间的风味差异, 以指导食品工业化标准的制定。

本研究选取食品分析常用的手段同时蒸馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用的方法^[2]分别对市售菜肴和料理包的挥发性风味成分进行了分析, 旨在寻找两者风味成分差异的挥发性化合物, 为鱼香肉丝的食品工业化标准生产和香精的调配提供理论依据。

收稿日期: 2014-11-13

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD04B06; 2011BAD23B01)

作者简介: 肖阳(1967—), 男, 高级实验师, 硕士, 研究方向为食品风味。E-mail: xiaoy@th.btbu.edu.cn

*通信作者: 陈海涛(1973—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为香料香精。E-mail: chenht@th.btbu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鱼香肉丝 市售; 鱼香肉丝料理包 上海顶顺食品有限公司; 无水乙醚(分析纯)、 $C_6 \sim C_{30}$ 正构烷烃(色谱纯) 国药集团化学试剂有限公司; 氮气(纯度99.9%) 北京氮普北分气体工业有限公司。

1.2 仪器与设备

SDE装置(定制加工) 北京玻璃仪器厂; A-100S旋转蒸发仪 日本EYELA公司; DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市予华仪器有限责任公司; 7890B-5977A气相色谱-质谱联用仪 美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 SDE法提取挥发性成分

称取100 g鱼香肉丝样品, 将其粉碎后置于1 000 mL圆底烧瓶中, 加入300 mL蒸馏水, 搅拌均匀, 置于同时蒸馏萃取装置的一端, 油浴加热, 温度为 $(130 \pm 1)^\circ\text{C}$, 磁力搅拌; 取50 mL无水乙醚于100 mL圆底烧瓶中, 加入少量沸石, 置于同时蒸馏萃取装置的另一端, 用恒温水浴锅加热, 温度控制在 $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。待两侧都开始回流时计时, 同时蒸馏萃取3 h。将所得萃取液加入适量无水硫酸钠, 密封置于 -20°C 的冰箱中冷冻脱水干燥, 静置。过滤, 除去硫酸钠。所得滤液用旋转蒸发器浓缩至6~8 mL, 然后用氮吹仪吹扫至0.5 mL, 得到淡黄色、香气浓郁的透明液体, 待GC-MS联用分析。

1.3.2 GC-MS测定条件

色谱条件: HP-INNOWax毛细管色谱柱($30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$), 进样口温度 250°C ; 升温程序: 起始柱温 40°C , 保持1 min, 以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 100°C , 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 200°C , 最后以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C , 保持3 min; 载气为氮气, 流速 $1.0\text{ mL}/\text{min}$, 进样量 $1.0\text{ }\mu\text{L}$, 分流比10:1。

质谱条件: 电子电离(electron impact, EI)源, 电子能量70 eV, 离子源温度 230°C , 四极杆温度 150°C , 质量扫描范围 m/z 20~350。扫描方式: 全扫描; 溶剂延迟3 min; 调谐文件为标准调谐。

1.4 数据处理

1.4.1 定性分析

定性分析: 对鱼香肉丝中挥发性成分的定性分析主要以NIST 11谱库检索及保留指数为主, 并结合参考文献及相关网站(<http://www.odour.org.uk>)等。保留指数是将 $C_6 \sim C_{30}$ 的正构烷烃外标进样后, 根据公式(1)进行计算^[2]。

$$I = 100 \times \left[n + \frac{\lg t'(i) - \lg t'(n)}{\lg t'(n+1) - \lg t'(n)} \right] \quad (1)$$

式中: $t'(i)$ 为待测组分的调整保留时间 ($t'(n) <$

$t'(i) < t'(n+1)$); n 和 $n+1$ 分别为未知物流出前、后正构烷烃的碳原子数; $t'(n)$ 和 $t'(n+1)$ 分别为具有 n 和 $n+1$ 个碳原子的正构烷烃的保留时间。

1.4.2 定量分析

采用峰面积归一化法进行定量分析, 求得各挥发性成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 两个样品在相同条件下的总离子流图谱

采取同时蒸馏萃取法分别对鱼香肉丝菜肴和料理包进行分析, 以无水乙醚为溶剂, 萃取时间3 h, 所得萃取液经浓缩后进行GC-MS分析, 相应的质谱总离子流图分别如图1、2所示。

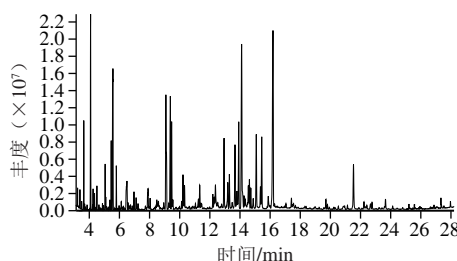


图1 SDE法萃取鱼香肉丝菜肴得到的总离子流色谱图

Fig.1 TIC of volatile compounds in Yu-Shiang shredded pork (fresh dish) by SDE

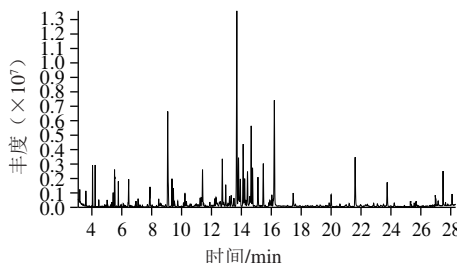


图2 SDE法萃取鱼香肉丝料理包得到的总离子流色谱图

Fig.2 TIC of volatile compounds in Yu-Shiang shredded pork (instant food) by SDE

2.2 鱼香肉丝菜肴与料理包提取风味物质的比较

鱼香肉丝菜肴与料理包挥发性风味成分的GC-MS鉴定结果如表1所示。

表1 鱼香肉丝菜肴与料理包挥发性风味成分的GC-MS鉴定结果
Table 1 GC-MS identification of volatile compounds in fresh dish and instant food of Yu-Shiang shredded pork

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	匹配度/%	相对质量分数/%		保留指数(计算值/文献值)	定性方法
					菜肴	料理包		
1	3.350	癸烷 decane	$C_{10}H_{22}$	88	0.27	—	998/1 000	MS, RI
2	3.464	1,7,7-三甲基-三环[2.2.1.0(2,6)]庚烷 1,7,7-trimethyl-tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane	$C_{16}H_{26}$	85	0.13	—	1 011/1 012	MS, RI

续表1

序号	保留 时间/min	化合物名称	分子式	匹配 度/%	相对质量分数/%		保留指数 (计算值/ 文献值)	定性 方法
					菜肴	料理包		
3	3.608	蒎烯 pinene	C ₁₀ H ₁₆	95	—	0.48	1 027/—	MS, —
4	4.054	蒎烯 camphene	C ₁₀ H ₁₆	94	0.52	1.26	1 073/1 070	MS, RI
5	4.323	十一烷 undecane	C ₁₁ H ₂₄	94	0.30	—	1 098/—	MS, —
6	4.781	(E)-3-十一碳烯 (E)-3-undecene	C ₁₁ H ₂₂	74	0.02	—	1 146/1 137	MS, RI
7	5.032	β -月桂烯 β -myrcene	C ₁₀ H ₁₆	89	0.71	—	1 170/1 169	MS, RI
8	5.032	β -蒎烯 β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	88	—	0.23	1 170/1 168	MS, RI
9	5.072	α -水芹烯 α -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	92	0.21	0.06	1 174/1 171	MS, RI
10	5.347	十二烷 dodecane	C ₁₂ H ₂₆	89	0.22	0.19	1 199/1 200	MS, RI
11	5.433	D-柠檬烯 D-limonene	C ₁₀ H ₁₆	92	1.23	0.52	1 207/—	MS, —
12	5.553	β -水芹烯 β -phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	92	4.74	—	1 218/1 215	MS, RI
13	5.873	2,6,11-三甲基十二烷 2,6,11-trimethyl-dodecane	C ₁₅ H ₃₂	81	0.03	—	1 247/1 254	MS, RI
14	5.965	γ -松油烯 γ -terpinene	C ₁₀ H ₁₆	87	0.10	0.09	1 255/1 253	MS, RI
15	6.280	p-伞花烃 p-cymene	C ₁₀ H ₁₄	79	—	0.03	1 280/1 270	MS, RI
16	6.280	o-伞花烃 o-cymene	C ₁₀ H ₁₄	87	0.07	—	1 281/1 279	MS, RI
17	6.955	(Z)-2-庚烯 (Z)-2-heptenal	C ₇ H ₁₂ O	89	0.42	0.22	1 334/1 339	MS, RI
18	7.870	十四烷 tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	81	0.43	—	1 398/—	MS, —
19	9.524	α -蒎烯 α -cubebene	C ₁₅ H ₂₄	92	—	0.41	1 501/—	MS, —
20	10.434	2,6,10-三甲基十四烷 2,6,10-trimethyl-tetradecane	C ₁₇ H ₃₆	68	—	0.08	1 554/1 555	MS, RI
21	11.132	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-二环 [3.1.1]庚-2-烯 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3- pentenyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene,	C ₁₅ H ₂₄	83	—	0.15	1 591/1 588	MS, RI
22	11.252	十六烷 hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	75	—	0.68	1 598/1 600	MS, RI
23	11.407	石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	93	—	2.01	1 605/1 596	MS, RI
24	12.603	顺式- β -金合欢烯 cis- β -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	85	—	0.30	1 669/1 670	MS, RI
25	13.707	[S-(R*,S*)]-2-甲基-5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-1,3-环己二烯 [S-(R*,S*)]-5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-methyl-1,3-cyclohexadiene	C ₁₅ H ₂₄	88	2.41	—	1 726/1 713	MS, RI
26	13.816	β -甜没药烯 β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	91	0.73	2.93	1 732/1 741	MS, RI
27	14.228	α -法尼烯 α -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	92	—	1.64	1 753/1 758	MS, RI
28	14.663	倍半水芹烯 [S-(R*,S*)]-3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基-环己烯	C ₁₅ H ₂₄	90	—	4.43	1 775/1 775	MS, RI
29	14.748	α -姜黄烯 α -curcumene	C ₁₅ H ₂₂	91	0.75	2.23	1 779/1 777	MS, RI
30	23.681	雪松烯 1-diepicedrene	C ₁₅ H ₂₄ O	75	—	0.07	2 251/—	MS, —
31	25.700	(Z)-13-十八烯 (Z)-13-octadecenal	C ₁₈ H ₃₄ O	86	—	0.32	2 375/—	MS, —
共计					13.28	18.34		
酯类								
1	4.226	己醛 hexanal	C ₆ H ₁₂ O	93	0.36	1.17	1 089/1 084	MS, RI
2	4.718	(E)-2-戊烯醛 (E)-2-pentenal	C ₅ H ₈ O	79	0.06	—	1 139/1 134	MS, RI
3	5.278	庚醛 heptanal	C ₇ H ₁₄ O	89	0.06	0.07	1 193/1 188	MS, RI
4	5.667	(E)-2-己烯醛 (E)-2-hexenal	C ₆ H ₁₀ O	78	0.05	0.04	1 229/1 231	MS, RI
5	7.893	壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	93	0.53	1.15	1 399/1 388	MS, RI
6	8.334	5-乙基环戊-1-烯基甲酸 5-ethylcyclopent-1-enecarboxaldehyde	C ₈ H ₁₂ O	80	0.12	0.10	1 429/1 428	MS, RI
7	8.477	反-2-辛烯醛 (E)-2-octenal	C ₈ H ₁₄ O	87	0.26	0.37	1 438/1 441	MS, RI
8	9.084	糠醛 furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	—	5.65	1 475/1 468	MS, RI
9	9.089	3-糠醛 3-furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	96	3.97	—	1 476/1 483	MS, RI
10	9.272	香茅醛 citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	87	0.30	0.05	1 487/1 489	MS, RI
11	9.569	(E,E)-2,4-庚二烯醛 (E,E)-2,4-heptadienal,	C ₇ H ₁₀ O	85	0.39	—	1 504/1 504	MS, RI
12	10.153	苯甲醛 benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	85	0.29	0.22	1 538/1 541	MS, RI
13	12.013	桃金娘烯醛 6,6-dimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-carboxaldehyde	C ₁₀ H ₁₆ O	68	0.18	—	1 639/1 640	MS, RI
14	12.219	(E)-2-癸烯醛 (E)-2-decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	85	0.54	0.42	1 650/1 652	MS, RI
15	12.322	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	81	0.55	0.75	1 655/1 657	MS, RI
16	12.969	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (Z)-3,7-dimethyl-2,6-octadienal	C ₁₀ H ₁₈ O	94	2.48	1.24	1 688/1 688	MS, RI

续表1

序号	保留 时间/min	化合物名称	分子式	匹配 度/%	相对质量分数/%		保留指数 (计算值/ 文献值)	定性 方法
					菜肴	料理包		
17	13.941	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (E)-3,7-dimethyl-2,6-octadienal	C ₁₀ H ₁₈ O	92	3.08	1.57	1 738/1 737	MS, RI
18	14.302	2-十一烯醛 2-undecenal	C ₁₁ H ₂₀ O	89	0.47	0.37	1 757/1 755	MS, RI
19	15.474	(E,E)-2,4-癸二烯醛 (E,E)-2,4-decadienal	C ₁₀ H ₁₈ O	93	2.65	2.48	1 815/1 815	MS, RI
20	21.615	十六醛 hexadecanal	C ₁₆ H ₃₂ O	91	—	3.31	2 136/2 143	MS, RI
21	25.340	十八醛 octadecanal	C ₁₈ H ₃₆ O	89	0.22	0.35	2 352/2 343	MS, RI
22	25.786	2-甲基-Z,Z-3,13-十八碳烯醇 2-methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol	C ₁₉ H ₃₆ O	75	—	0.07	2 380/—	MS, —
共计					16.53	19.37		
酮类								
1	4.672	3-戊烯-2-酮 3-penten-2-one	C ₅ H ₈ O	80	0.03	—	1 135/1 133	MS, RI
2	4.672	4-羟基-3-(羟氧基甲基)-3-甲基-2-丁酮 4-hydroxy-3-(hydroxymethyl)-3-methyl-2-butanone	C ₆ H ₁₂ O ₃	73	—	0.02	1 135/—	MS, —
3	5.238	2-庚酮 2-heptanone	C ₇ H ₁₄ O	65	—	0.05	1 189/1 195	MS, RI
4	6.595	环己酮 cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	75	—	0.06	1 306/1 302	MS, RI
5	7.098	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	C ₈ H ₁₄ O	91	0.27	0.30	1 344/1 338	MS, RI
6	7.716	3-乙酰氧基-2-丁酮 3-acetoxy-2-butanone	C ₆ H ₁₀ O ₃	82	0.17	0.10	1 388/1 389	MS, RI
7	10.010	樟脑 camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	80	0.19	0.06	1 530/1 531	MS, RI
8	15.389	2-十三酮 2-tridecanone	C ₁₃ H ₂₆ O	90	0.88	—	1 811/1 810	MS, RI
9	17.930	乙位紫罗兰酮 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one	C ₁₅ H ₂₀ O	77	—	0.08	1 942/1 954	MS, RI
10	19.469	2-十五酮 2-pentadecanone	C ₁₅ H ₃₀ O	73	0.05	0.05	2 022/2 023	MS, RI
11	22.851	2-羟基-5-甲基苯乙酮 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-ethanone	C ₉ H ₁₀ O ₂	83	0.28	0.24	2 203/2 188	MS, RI
共计					1.86	0.97		
酸类								
1	10.234	DL-3-苯基乳酸 DL-3-phenyllactic acid	C ₉ H ₁₀ O ₃	70	1.31	0.84	1 543/—	MS, —
2	23.097	14-甲基十五烷酸 14-methyl pentadecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	83	—	0.20	2 217/2 166	MS, RI
共计					1.31	1.03		
酯类								
1	3.911	2-甲基丁酸乙酯 butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	69	0.01	—	1 059/1 054	MS, RI
2	9.747	(2E,4E)-2,4-山梨酸乙酯 (2E,4E)-2,4-hexadienoic acid, ethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₂	91	—	0.39	1 514/1 505	MS, RI
3	10.920	(-)-异长叶醇乙酯 (-)-isolongifolol, acetate	C ₁₇ H ₃₀ O ₂	84	—	0.20	1 580/—	MS, —
4	11.063	乙酸 1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]-2-庚基酯 acetic acid, 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	82	—	0.13	1 587/—	MS, —
5	11.899	苯甲酸甲酯 benzoic acid, methyl ester	C ₈ H ₈ O ₂	86	—	0.34	1 633/1 634	MS, RI
6	12.729	苯甲酸乙酯 benzoic acid, ethyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂	94	—	2.65	1 676/1 678	MS, RI
7	12.820	琥珀酸二乙酯 butanedioic acid, diethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₄	65	—	0.39	1 680/1 679	MS, RI
8	14.382	乙酸-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇酯 2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	84	0.65	—	1 761/—	MS, —
9	15.246	10-甲基十一烷酸甲酯 10-methyl-undecanoic acid, methyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	78	—	0.10	1 802/—	MS, —
10	15.607	2-甲氧基-5-十六碳烯酸甲酯 2-methoxy-5-hexadecenoic acid, methyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	73	—	0.09	1 822/—	MS, —
11	16.042	月桂酸乙酯 dodecanoic acid, ethyl ester	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	87	0.21	0.66	1 845/1 843	MS, RI
12	17.100	异戊酸香叶酯 geranyl isovalerate	C ₁₉ H ₃₀ O ₂	68	—	0.07	1 897/1 893	MS, RI
13	17.615	醋酸植醇酯 phytyl acetate	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	77	0.26	0.21	1 925/—	MS, —
14	19.269	十三烷酸-12-甲基-吡啶羧酸甲酯 tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	80	—	0.12	2 010/—	MS, —
15	20.007	肉豆蔻酸乙酯 tetradecanoic acid, ethyl ester	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	89	0.10	0.73	2 051/2 049	MS, RI
16	20.596	甲酸-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯酯 formic acid, 3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-yl ester	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	76	—	0.20	2 081/—	MS, —
17	20.894	三甲基乙酸香芹烯酯 limonen-6-ol, pivalate	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	72	—	0.04	2 096/—	MS, —
18	23.749	棕榈酸乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	89	0.51	1.52	2 255/2 250	MS, RI

续表1

序号	保留 时间/min	化合物名称	分子式	匹 配 度/%	相对质量分数/%		保留指数 (计算值/ 文献值)	定性 方法
					菜肴	料理包		
19	24.224	十六碳烯酸乙酯 ethyl 9-hexadecenoate	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	80	—	0.27	2 282/2 283	MS, RI
20	26.639	10-十八烯酸甲酯 10-octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	81	—	0.06	2 450/—	MS, —
21	27.005	油酸乙酯 ethyl oleate	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	91	0.10	0.50	2 483/2 480	MS, RI
22	27.160	7,10-十八碳二烯酸甲酯 7,10-octadecadienoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	85	—	0.32	2 497/—	MS, —
23	27.486	亚油酸乙酯 linoleic acid ethyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	89	0.25	1.41	2 532/2 527	MS, RI
24	27.657	邻苯二甲酸丁基十四烷基酯 phthalic acid, butyl tetradecyl ester	C ₂₀ H ₃₈ O ₄	81	—	0.14	2 551/—	MS,
25	27.806	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸-2,3-二羟基 丙基酯 (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid, 2,3-dihydroxypropyl ester	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	81	0.17	—	2 568	MS, —
26	28.092	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸乙基酯 (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoic acid, ethyl ester	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	88	—	0.43	2 599/2 596	MS, RI
共计						2.25	10.96	
醇类								
1	5.902	正戊醇 1-pentanol	C ₅ H ₁₂ O	75	—	0.04	1 249/1 250	MS, RI
2	6.634	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-环己醇 2-methyl- 5-(1-methylethyl)-cyclohexanol	C ₁₀ H ₁₈ O	70	0.12	—	1 309/—	MS, —
3	6.726	2-甲基-1-癸醇 2-methyl-1-decanol	C ₁₁ H ₂₄ O	79	0.15	—	1 316/—	MS, —
4	7.304	Z-2-十二醇 Z-2-dodecanol	C ₁₂ H ₂₄ O	70	0.04	—	1 359/—	MS, —
5	8.654	1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	68	—	0.17	1 450/1 452	MS, RI
6	10.347	芳樟醇 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	90	0.74	0.37	1 549/1 550	MS, RI
7	11.440	4-萜烯醇 terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	82	0.24	—	1 608/1 606	MS, RI
8	11.481	顺式-对-薄荷-1(7)-1,8-二烯-2-醇 cis-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	71	0.26	—	1 610/—	MS, —
9	13.220	L-α-松油醇 L-α-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	89	1.11	0.64	1 700/1 692	MS, RI
10	13.324	冰片 endo-borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	91	—	0.93	1 705/1 700	MS, RI
11	14.525	香茅醇 citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	83	0.22	—	1 768/1 769	MS, RI
12	16.145	橙花醇 (Z)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	73	—	0.32	1 849/1 839	MS, RI
13	17.471	苯乙醇 phenethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	80	0.53	0.90	1 917/1 918	MS, RI
14	19.875	S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇 [S-(Z)-3,7,11-trimethyl-1,6,10-dodecatrien-3-ol	C ₁₃ H ₂₆ O	86	0.19	0.26	2 044/2 034	MS, RI
15	20.602	[1R-(1a,3a,4b)]-4-乙基-α,α,4-三甲基-3-(1- 甲基乙基)-环己烷甲醇 [1R-(1a,3a,4b)]-4- ethenyl-α,α,4-trimethyl-3-(1-methylethyl)- cyclohexanemethanol	C ₁₅ H ₂₈ O	80	0.13	—	2 082/2 080	MS, RI
16	22.776	α-葑烯醇 α-acorenol	C ₁₅ H ₂₆ O	70	—	0.04	2 198/—	MS, —
17	23.320	β-桉叶醇 β-eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	82	0.07	0.18	2 230/2 220	MS, RI
18	25.586	反-长松香醇 trans-longipinocarveol	C ₁₅ H ₂₆ O	80	—	0.21	2 368/—	MS, —
19	26.370	三十七醇 1-heptatriacontanol	C ₃₇ H ₇₆ O	74	—	0.05	2 425/—	MS, —
共计						3.80	4.09	
酚类								
1	19.777	4-乙基愈创木酚 4-ethyl-2-methoxy-phenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	89	0.36	0.07	2 038/2 036	MS, RI
2	22.512	4-乙基苯酚 4-ethyl-phenol	C ₈ H ₁₀ O	79	0.18	—	2 185/2 183	MS, RI
3	24.899	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	C ₁₄ H ₂₂ O	79	0.08	0.08	2 324/2 327	MS, RI
共计						0.62	0.15	
醚类								
1	5.524	桉树脑 eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	94	—	1.93	1 216/1 221	MS, RI
2	18.765	氧化石竹烯 caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₆ O	80	—	0.08	1 985/1 990	MS, RI
3	19.315	喇叭烯氧化物-(Ⅱ) ledene oxide-(Ⅱ)	C ₁₅ H ₂₆ O	76	—	0.06	2 013/—	MS, —
共计						0.00	2.08	
含硫含氮及其他杂环化合物								
1	4.924	二烯丙基硫醚 diallyl sulfide	C ₆ H ₁₀ S	88	0.13	0.10	1 160/1 164	MS, RI
2	5.130	1,3,5-三恶烷 1,3,5-trioxane	C ₃ H ₆ O ₃	87	0.08	—	1 179/1 167	MS, RI
3	5.776	2-戊基呋喃 2-pentyl-furan	C ₉ H ₁₄ O	93	0.78	0.76	1 237/1 228	MS, RI

续表1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	匹配度/%	相对质量分数/%		保留指数(计算值/文献值)	定性方法
					菜肴	料理包		
4	6.108	2,4-二甲基噻吩 2,4-dimethyl-thiophene	C ₆ H ₈ S	89	0.17	0.13	1 267/1 253	MS, RI
5	6.200	甲基吡嗪 methyl-pyrazine	C ₅ H ₆ N ₂	70	—	0.06	1 274/1 279	MS, RI
6	6.469	N-亚硝基甲胺 N-methyl-N-nitroso-ethanamine	C ₂ H ₆ N ₂ O	75	—	1.38	1 296/1 295	MS, RI
7	6.549	甲基丙烯基二硫醚 methyl-1-propenyl-disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	72	—	0.06	1 302/1 292	MS, RI
8	7.745	二丙基二硫醚 dipropyl-disulfide	C ₆ H ₁₂ S ₂	78	—	0.08	1 390/1 387	MS, RI
9	8.586	异丁基异硫氰酸酯 isobutyl isothiocyanate	C ₄ H ₈ NS	73	—	0.23	1 445/—	MS, —
10	8.941	5-硫代环[4.1.0.0(2,4)]庚烷 5-thiatricyclo[4.1.0.0(2,4)]heptane	C ₆ H ₈ S	71	—	0.19	1 467/—	MS, —
11	8.946	3-甲硫基丙醛 methional	C ₃ H ₆ OS	69	0.30	—	1 468/1 463	MS, RI
12	9.146	2,3,5,6-四甲基吡嗪 2,3,5,6-tetramethyl-pyrazine	C ₆ H ₁₀ N ₂	71	1.18	—	1 479/1 478	MS, RI
13	9.387	二烯丙基二硫醚 diallyl disulphide	C ₆ H ₁₀ S ₂	91	3.74	1.41	1 494/1 490	MS, RI
14	10.989	5-甲基呋喃醛 5-methyl-2-furancarboxaldehyde	C ₆ H ₆ O ₂	76	—	0.19	1 583/1 582	MS, RI
15	12.557	3-呋喃甲醇 3-furanmethanol	C ₅ H ₈ O ₂	69	0.42	—	1 667/1 670	MS, RI
16	14.135	3-乙基-3,6-二氢-1,2-二噻因 3-vinyl-1,2-dithiacyclohex-4-ene	C ₈ H ₁₂ S ₂	85	7.71	3.83	1 748/1 750	MS, RI
17	15.115	二烯丙基三硫醚 di-2-propenyl-trisulfide	C ₆ H ₁₀ S ₃	91	—	1.80	1 796/1 787	MS, RI
18	18.365	(E)-2-(2-丁基噻吩)噻吩 (E)-2-(2-butenyl)-thiophene	C ₈ H ₁₀ S	85	0.14	—	1 964/—	MS, —
19	21.975	4a-乙酰氧基-5,5,8a-三甲基-八氢苯并(b)吡喃 4a-acetoxy-5,5,8a-trimethyl-octahydrobenzo[b]pyran	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	75	—	0.27	2 155/—	MS, —
共计					14.65	10.48		

注：定性方法中，MS.质谱定性，RI.保留指数定性；—.未鉴定出或未使用。

由表1可以看出，采用SDE法从鱼香肉丝菜肴和料理包中提取挥发性风味成分，经过GC-MS分析，共鉴定出136种挥发性成分，包括烃类31种、醛类22种、酮类11种、酸类2种、酯类26种、醇类19种、醚类3种、酚类3种、含硫含氮及其他杂环化合物19种。两种样品中均检测到的化合物有47种。

表2 SDE法萃取鱼香肉丝菜肴与料理包挥发性风味成分种类的相对质量分数

Table 2 Different groups of volatile compounds and relative contents in fresh dish and instant food Yu-Shiang shredded pork

样品	项目	烃类	醛类	酮类	酸类	酯类	醇类	醚类	酚类	含硫含氮及其他杂环化合物
菜肴	种类	18	19	7	1	9	12	0	3	10
	相对质量分数/%	13.28	16.53	1.87	1.31	2.25	3.80	0	0.62	14.65
料理包	种类	21	18	9	2	23	12	3	2	14
	相对质量分数/%	18.34	19.37	0.97	1.03	10.96	4.09	2.08	0.15	10.48

SDE法萃取鱼香肉丝菜肴与料理包挥发性风味成分种类的相对质量分数比较如表2所示。可以看出，SDE法萃取鱼香肉丝市售菜肴鉴定出化合物79种，SDE法萃取料理包鉴定出化合物104种。采用SDE法提取鱼香肉丝菜肴中的挥发性风味成分，包括烃类(24.45%)、醛类(30.43%)、酮类(3.43%)、酸类(2.41%)、酯类(4.15%)、醇类(7.00%)、醚类(0.00%)、酚类(1.15%)、含硫含氮及其他杂环化合物(26.98%)；采

用SDE法提取鱼香肉丝料理包中的挥发性风味成分,包括烃类(27.18%)、醛类(28.71%)、酮类(1.44%)、酸类(1.53%)、酯类(16.25%)、醇类(6.07%)、醚类(3.08%)、酚类(0.22%)、含硫含氮及其他杂环化合物(15.53%)。

3 讨论

本实验与文献[3]相比,强调了市售菜肴与料理包中挥发性风味成分的对比,有针对性地体现出了两者的异同之处,对于食品菜肴工业化生产具有实际的参考价值。此外,通过数据对比可以明显看出,鱼香肉丝料理包的挥发性风味成分中酯类含量明显大于市售菜肴,而含硫含氮及其他杂环化合物含量较小,这可能是造成两种样品风味差异的重要因素之一。

烃类化合物检出较多,其阈值较高,对风味的贡献较小^[4]。共同检出8种,其中苧烯、*D*-柠檬烯、 β -甜没药烯、 α -姜黄烯含量较高。两样品检出的烃类相似度较高,这可能与主要辛香料基本一致有关,而其中差异化检出的烃类中含量较高的有 β -水芹烯、石竹烯、[*S*-(*R**,*S**)]-2-甲基-5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-1,3-环己二烯、 α -法尼烯、倍半水芹烯。料理包中石竹烯具有辛香、木香及温和的丁香香气^[5]; β -水芹烯、倍半水芹烯等为姜油的成分^[6]。料理包比菜肴烃类检出略多,含量也略高,其可能的原因为食品工业加工料理包时刻意强化了葱姜等辛香的用量,以掩盖食材冷却后可能产生的肉腥气。

醛类化合物的检出含量在众多种类中最高,有脂肪香气,是肉香味的重要组成^[7],且一般具有很低的阈值^[8]。两种样品中鉴定出的相同醛类化合物共15种,重合率高达68.2%,差异较小。饱和直链醛通常具有尖刺的、令人不快的气味;不饱和烯醛通常具有青香、暗香或似亚麻油的香气;支链的饱和醛有青香、果香、坚果香和奶酪香;长链脂肪醛则具有明显脂香特征^[9]。而醛类化合物的肉类香气对于鱼香肉丝中猪肉和鱼肉的风味有着重要的贡献,因此两种菜肴的肉类主体风味基本相同。

酮类化合物多数具有较高的阈值,酮类化合物可能是醇类的氧化物或酯类的分解产物^[10],对风味的贡献不显著,但是有些酮类是形成杂环化合物的重要中间体,对肉香味的形成起着不可忽视的作用^[11]。本实验共鉴定出12种酮类化合物,其中两种样品中共同检出5种,相似度较高;差异检出部分含量较大的为2-十三酮,具有果香甜香及青香香气^[12]。从总体相对质量分数来看,相同检出部分含量明显高于差异部分,但料理包中检出的酮类化合物相对质量分数仅为市售菜肴检出含量的一半,这对于两种样品杂环类化合物检出含量之间的差异有着一定程度的影响,同时酮类化合物这样的差异可能

与料理包与市售菜肴肉类原料的加入量有关。

酸类化合物中*DL*-3-苯基乳酸为两种样品中共同检出,且含量很高,这可能与泡鱼辣椒中的发酵物有关^[13]。酸类化合物检出明显偏少,且无低碳数酸类检出,这可能与SDE长时间加热导致低沸点酸挥发有关^[14]。酸类化合物阈值较高,对整体风味影响较小,却也不可忽视。

酯类化合物一般呈现香甜果味,对食品风味的贡献较大^[15]。两种样品检出区别明显,共同检出的仅有6种;料理包酯类明显多于市售菜肴,且含量也高近5倍,这可能是造成料理包偏甜的重要原因。差异化检出中含量较高的为苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯,具有较强冬青油和水果香气^[16]。在本实验中检出乙酯类化合物较多,这些酯香物质赋予了菜肴发酵辣椒的酸辣香气^[17]。

醇类物质中不饱和醇类的阈值较低,对风味有一定贡献。两种样品的醇类化合物检出相对质量分数相近,得到相同物质5种;差异化醇类化合物中含量较高的为4-萜烯醇、冰片、香茅醇、橙花醇、反-长松香醇,这些化合物均来自于辛香料。

酚类检出较少,对风味有一定的调整作用^[18]。其中2,4-二叔丁基苯酚为食品抗氧化剂。醚类仅在料理包中有检出,可能的来源为辛香料^[19],其总体含量较小,但由于含苯环的醚大多具有强烈的愉快的香气^[20],因此对于风味也有一定的影响。

含硫含氮及其他杂环化合物阈值较低,具有硫样香气、洋葱香气,多具有肉香^[21],在痕量的条件下也会对菜肴的特征风味产生重要影响^[22]。鉴定出19种,共同检出5种。硫醚类化合物可能是由硫醇类化合物反应而来,检出硫醇类化合物一般具有大蒜气味,对鱼香肉丝菜肴的风味特征具有重要的影响。在相同检出物质中含量较高的为2-戊基呋喃、二烯丙基二硫醚、3-乙基基-3,6-二氢-1,2-二噻因。2-戊基呋喃具有豆香、果香、蔬菜香、壤香、根香香气;二烯丙基二硫醚与3-乙基基-3,6-二氢-1,2-二噻因具有强烈葱蒜气味,在两种样品中含量最高,是大蒜的典型风味物质^[23],由此形成了鱼香肉丝中典型的蒜香风味。而在差异化检出中含量较高的物质为*N*-亚硝基甲乙胺、异丁基异硫氰酸酯、5-硫代环[4.1.0.0(2,4)]庚烷、2,3,5,6-四甲基吡嗪、3-呋喃甲醇、二烯丙基三硫醚等化合物,其中5-硫代环[4.1.0.0(2,4)]庚烷是葱香味的来源^[24],3-呋喃甲醇可能的来源是调料中的发酵物^[25],异丁基异硫氰酸酯有强烈的辛辣气味,二烯丙基三硫醚也是大蒜风味的典型化合物^[23]。料理包中检出的杂环化合物种类虽多于市售菜肴,但总量却低,原因可能是大规模工业加工的设备从加热功率、传热速率和搅拌方式等都难以模拟传统的烹饪条件,导致一些特定的风味物质难以形成,致使料理包中的肉香及发酵香气低于市售菜肴。

两种样品中鉴定出的化合物中,酯类化合物的种类及含量的区别最大。不饱和酯类阈值低,这可能是两种样品风味差异的主要原因。由于醚类化合物仅在料理包中有检出,这也可能造成风味的差异化。醛类化合物种类和含量都比较相近,且共同检出15种,因此其主体风味基本相同。烃类化合物阈值较高,但对整体风味有提升作用,料理包检出种类、含量均大于市售菜肴,其原因可能为料理包在烹制过程中刻意强化了辛香料,以增强菜肴风味,并掩盖料理包可能因反复加热而产生的不良风味。酮类化合物是杂环类化合物的重要来源,而市售菜肴中酮类化合物含量2倍于料理包,这可能是含硫含氮及其他杂环化合物在料理包中检出种类较多但总体含量小于市售菜肴的原因之一。含硫含氮及其他杂环化合物具有较低的阈值,对特征鱼香肉丝中“鱼香”和“肉”香气具有重要贡献,因此差异化的检出可能是两种样品风味差异的重要原因之一。

4 结 论

本实验采用SDE法从鱼香肉丝菜肴和料理包中提取挥发性风味成分,经过GC-MS分析,共鉴定出136种挥发性成分,鱼香肉丝市售菜肴鉴定出化合物79种,料理包鉴定出化合物104种。两种样品中均检测到的化合物有47种。共同检出化合物大多来源于辛香料与肉类,因此两种样品主体“鱼香”风味相似。

差异性检出中,影响市售菜肴风味的可能为糠醛、2,3,5,6-四甲基吡嗪、3-呋喃甲醇;影响料理包风味的主要为 β -水芹烯、石竹烯、壬醛、3-糠醛、苯甲酸乙酯、桉树脑、*N*-亚硝基甲乙胺、二烯丙基三硫醚。

不同于饭店菜肴的即做即食,料理包具有工业化生产的规模效应,保存期长,后期使用方便,风味一致性更好等优点,但加工方式的不同也造成风味的一定差异。而调理香精的引入将是提升料理包风味的重要途径之一。

参考文献:

- [1] 于然. “鱼香肉丝”的得名[J]. 人才资源开发, 2009(10): 58.
- [2] 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: 17-18.
- [3] 张玥琪, 章慧莺, 陈海涛, 等. 鱼香肉丝挥发性风味成分的分离与鉴定[J]. 精细化工, 2014, 31(10): 1220-1228.
- [4] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 85-87.
- [5] 王远辉, 王洪新, 田洪芸, 等. HS-SPME与GC-MS联用分析不同季节艾纳香叶香气成分[J]. 食品科学, 2012, 33(14): 166-170.
- [6] 孙亚青, 李景明, 李丽梅, 等. 姜精油的GC-MS分析研究[J]. 食品发酵工业, 2004, 30(6): 95-99.
- [7] MOTTRAM D S. Flavour formation in meat and meat products: a review[J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424.
- [8] 罗章, 马美湖, 孙术国, 等. 不同加热处理对牦牛肉风味组成和质构特性的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(15): 148-154.
- [9] XIE Jianchun, SUN Baoguo, ZHENG Fuping, et al. Volatile flavor constituents in roasted pork of mini-pig[J]. Food Chemistry, 2008, 109(3): 506-514.
- [10] DU M, ALAN D U. Volatile substance of Chinese traditional Jinhua ham and Cantonese sausage[J]. Food Chemistry and Toxicology, 2001, 66(6): 827-831.
- [11] WETTASINGHE M, VASANTHAN T, TEMELLI F, et al. Volatiles from roasted by products of the poultry processing industry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(8): 3485-3492.
- [12] 王文艳, 刘凌, 吴娜, 等. 板栗及其膨化制品的挥发性香气成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(15): 197-205.
- [13] 钟燕青, 夏延斌. 顶空固相微萃取-气质联用分析不同菌种发酵辣椒汁的香气分析[J]. 食品科技, 2012, 37(8): 271-275.
- [14] 李宁. 酶法制备奶味香基与奶制品中呈香成份分析的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2011.
- [15] 苗志伟, 柳金龙, 官伟, 等. 北京干产黄酱中挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2011, 32(20): 151-156.
- [16] 李善吉, 黎彧. 食用香料苯甲酸乙酯合成新工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(6): 43-45.
- [17] 陶涛, 彭万喜, 陈星艳. 南竹过热水萃取物成分的GC-MS分析[J]. 中南林业科技大学学报, 2009, 29(1): 89-91.
- [18] 贾洪峰, 梁爱华, 秦文, 等. 气质联用法分析鱼香肉丝中的挥发性风味物质[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(3): 121-125.
- [19] WINTER M, GOLDMAN I M, GAUTSCHI F, et al. Flavoring agent: US, 3940502[P]. 1976-02-24.
- [20] 陈海涛, 张宁, 徐晓兰, 等. SPME和SDE-GC-MS分析贾永信腊羊肉挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2013, 34(14): 187-191. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201314038.
- [21] RUIZ J, VENTANAS J. New device for direct extraction of volatiles in solid samples using SPME[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(11): 5115-5121.
- [22] WINTER M, GAUTSCHI F, FLAMENT I, et al. Table XIX: US, 3702253[P]. 1972-11-07.
- [23] 周春丽, 陈超, 李玉萍, 等. 固相微萃取-气质联用鉴定新鲜大蒜风味成分[J]. 食品工业, 2013, 34(6): 210-212.
- [24] 邱俊, 王建刚, 柳杰, 等. 分蘖葱头挥发成分的提取工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(10): 95-97.
- [25] 冯军, 陈海涛, 黄明泉, 等. 不同品牌郫县豆瓣酱挥发性成分的比较研究[J]. 北京工商大学学报: 自然科学版, 2010, 28(3): 17-20.