

新型顶空固相萃取罐研制及其在鱼香肉丝香气研究中的应用

马君伟¹, 张丹妮¹, 张宜明², 孙瑞雪², 刘源¹, 梅丽^{3*}

(1. 上海交通大学农业与生物学院, 上海 200240; 2. 浙江农林大学食品与健康学院, 杭州 311300;
3. 四川旅游学院烹饪学院, 成都 610100)

摘要: **目的** 设计一款新型顶空固相萃取罐并考察验证其在传统川菜鱼香肉丝香气分析中的能力。**方法** 将新型顶空固相萃取罐与传统顶空进样瓶对比, 结合顶空固相微萃取技术和气相色谱-飞行时间质谱技术, 分析鱼香肉丝的香气组分。**结果** 本研究从鱼香肉丝中共分析鉴定出 125 种挥发性化合物, 包括 23 种含硫化合物、18 种杂环化合物、16 种醛类、12 种醇类、9 种酮类、9 种羧酸类化合物等。两种取样装置得到的定性和定量结果存在明显差异: 有 24 种挥发性物质仅可通过新型顶空固相萃取罐检出, 63 种化合物经新型顶空固相萃取罐检测的峰面积显著高于传统顶空进样瓶组($P < 0.05$), 且近 80% 挥发性物质的相对标准偏差均小于传统顶空进样瓶组。**结论** 本研究表明含硫化合物、羧酸类化合物、杂环化合物、醛类化合物对鱼香肉丝香气有重要潜在贡献, 新型顶空固相萃取罐密闭性可靠, 整体效果优于传统顶空进样瓶。本研究为鱼香肉丝等传统中式菜肴的香气分析和菜肴的标准化生产提供参考。

关键词: 新型顶空固相萃取罐; 鱼香肉丝; 香气; 挥发性化合物

Development of a new headspace solid-phase extraction jar and its test on the volatile compounds of Yu-Shiang Shredded Pork

MA Jun-Wei¹, ZHANG Dan-Ni¹, ZHANG Yi-Ming², SUN Rui-Xue², LIU Yuan¹, MEI Li^{3*}

(1. School of Agriculture & Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. College of Food and Health, Zhejiang Agriculture & Forest University, Hangzhou 311300, China; 3. School of Cooking, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China)

ABSTRACT: Objective To design a new headspace solid-phase extraction jar and investigate its ability to analyze the aroma of traditional Sichuan Yu-Shiang Shredded Pork. **Methods** The new headspace solid-phase extraction jar was compared with the traditional headspace injection bottle and the aroma components of Yu-Shiang Shredded Pork were analyzed by combining headspace solid-phase microextraction technology and gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. **Results** In this study, 125 kinds of volatile compounds, including 23 kinds of sulfur-containing compounds, 18 kinds of heterocyclic compounds, 16 kinds of aldehydes, 12 kinds of alcohols, 9 kinds of ketones, 9 kinds of carboxylic acids, etc., were identified from the analysis of Yu-Shiang Shredded Pork. There were obvious differences in the qualitative and quantitative results obtained by the 2 kinds of sampling devices.

基金项目: 四川省科技计划资助项目(2022JDR0101)

Fund: Supported by the Sichuan Science and Technology Program (2022JDR0101)

*通信作者: 梅丽, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品风味分析与检测。E-mail: 16068676@qq.com

*Corresponding author: MEI Li, Ph.D, Associate Professor, School of Cooking, Sichuan Tourism University, No.459, Hongling Road, Longquanyi District, Chengdu 610100, China. E-mail: 16068676@qq.com

Among them, 24 kinds of volatile compounds could only be detected by the new headspace solid-phase extraction jar; the peak area of 63 kinds of compounds detected by the headspace solid-phase extraction jar was significantly higher than that of the traditional headspace injection bottle group ($P < 0.05$), and the relative standard deviation of nearly 80% of volatile compounds was lower than that of the traditional headspace injection bottle group. **Conclusion** This study shows that sulfur-containing compounds, carboxylic acids, heterocyclic compounds, and aldehydes have important potential contributions to the aroma of Yu-Shiang Shredded Pork. The new headspace solid-phase extraction jar is reliable in airtightness, and the overall effect is better than that of traditional headspace injection bottles. This study provides a reference for the aroma analysis of traditional Chinese dishes such as Yu-Shiang Shredded Pork and the standardized production of the dishes.

KEY WORDS: new headspace solid-phase extraction jar; Yu-Shiang Shredded Pork; aroma; volatile compounds

0 引言

鱼香肉丝作为一道著名的川菜,以其咸辣酸甜、色香味俱佳而深受人们喜爱。鱼香肉丝的香味并不来自于“鱼”,而是由糖、醋、酱油、料酒、泡椒、大蒜等调味料经加工而成。香气作为风味的重要组成部分,在消费者食用鱼香肉丝前便发挥重要作用,因此,对鱼香肉丝香气物质开展研究,对于鱼香肉丝预制菜的工业化生产和标准化规范具有重要意义。目前,已有报道对鱼香肉丝菜肴、料理包以及预制菜品中的挥发性成分进行分离与鉴定^[1-4],并对鱼香肉丝不同辅料配比的风味差异进行分析^[5-6],如韩晋琳等^[6]通过电子鼻技术和气相色谱质谱法对鱼香肉丝挥发性物质进行鉴定,确定了 α -姜黄烯等 10 余种关键物质。由此可见,目前对于鱼香肉丝挥发性成分的研究相对缺乏,诸如取样代表性等问题有待解决或提升。

顶空固相微萃取(headspace solid phase microextraction, HS-SPME)是一种广泛使用的样品前处理技术,具有操作简单、富集效率高、灵敏度高、选择性好、适用范围广等特点^[7-8]。结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS),可实现挥发性化合物的有效分离、鉴定^[9-10]。目前,HS-SPME-GC-MS 技术已被广泛应用于食品香气品质评价^[11-14]。但我国传统菜肴食材丰富,传统的 20 mL 顶空进样瓶空间有限^[15]。基于 HS-SPME-GC-MS 技术对复杂菜品的香气分析会存在一定误差,分析结果不能完整反映出样品香气组成,给菜品的取样代表性带来挑战。

本研究创新设计了一种 500 mL 的新型顶空固相萃取罐,以鱼香肉丝为研究对象,结合 HS-SPME 与气相色谱-飞行时间质谱法(gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, GC-TOF MS)对鱼香肉丝的挥发性化合物进行分析,并对比新型顶空固相萃取罐和传统顶空进样瓶对鱼香肉丝香气组分的分析结果,以期验证新型顶空固相萃取罐的性能,为鱼香肉丝菜品标准化和产业化提

供依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

鱼香肉丝料理包:购自中国上海清美绿色食品有限公司;欧丽薇兰橄榄油:购自上海联家超市有限公司。

己烷(纯度 $\geq 98\%$,中国上海 Aladdin 公司); C_7 - C_{40} 饱和烷烃(中国上海 Sigma-Aldrich 公司)。

1.2 实验仪器

DB-WAX 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)(美国安捷伦公司);DVB/CAR/PDMS 涂层的 SPME 萃取头(2 cm, 50/30 μ m)(美国 Sigma-Aldrich 公司);7890A/Pegasus 4D 气相色谱-飞行时间质谱联用仪(美国 LECO 公司);EM7KCGWt3-NR 微波炉(中国美的集团股份有限公司);ME3002 电子天平[精度 0.01 g,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]。

1.3 实验方法

1.3.1 鱼香肉丝的制备

参照上海清美绿色食品公司对鱼香肉丝料理包的烹饪规范,将清水加热煮沸,将笋丝、黑木耳、胡萝卜放入水中加热 1 min,捞出后沥干水分。热锅中加入食用油,油热后加入肉丝炒熟,加入蒜片、料包以及笋片、胡萝卜、木耳、香葱,翻炒 2 min,制备得到鱼香肉丝样品。

1.3.2 挥发性化合物的萃取与脱附

新型顶空固相萃取罐(Jar)的设计如图 1 所示。分别准确称量 3 g 和 60 g 的鱼香肉丝样品于传统 20 mL 顶空进样瓶(Vial)和 Jar 中,其中笋丝、胡萝卜、肉丝的质量比为 2:1:3。

将两种取样装置分别置于 50 $^{\circ}$ C 下平衡 20 min,采用 DVB/CAR/PDMS 涂层的 SPME 萃取头萃取挥发性化合物 30 min。萃取结束后,将萃取头插入 GC 进样口,在 250 $^{\circ}$ C 下解吸附 5 min。两种取样装置分别进行 4 次重复。

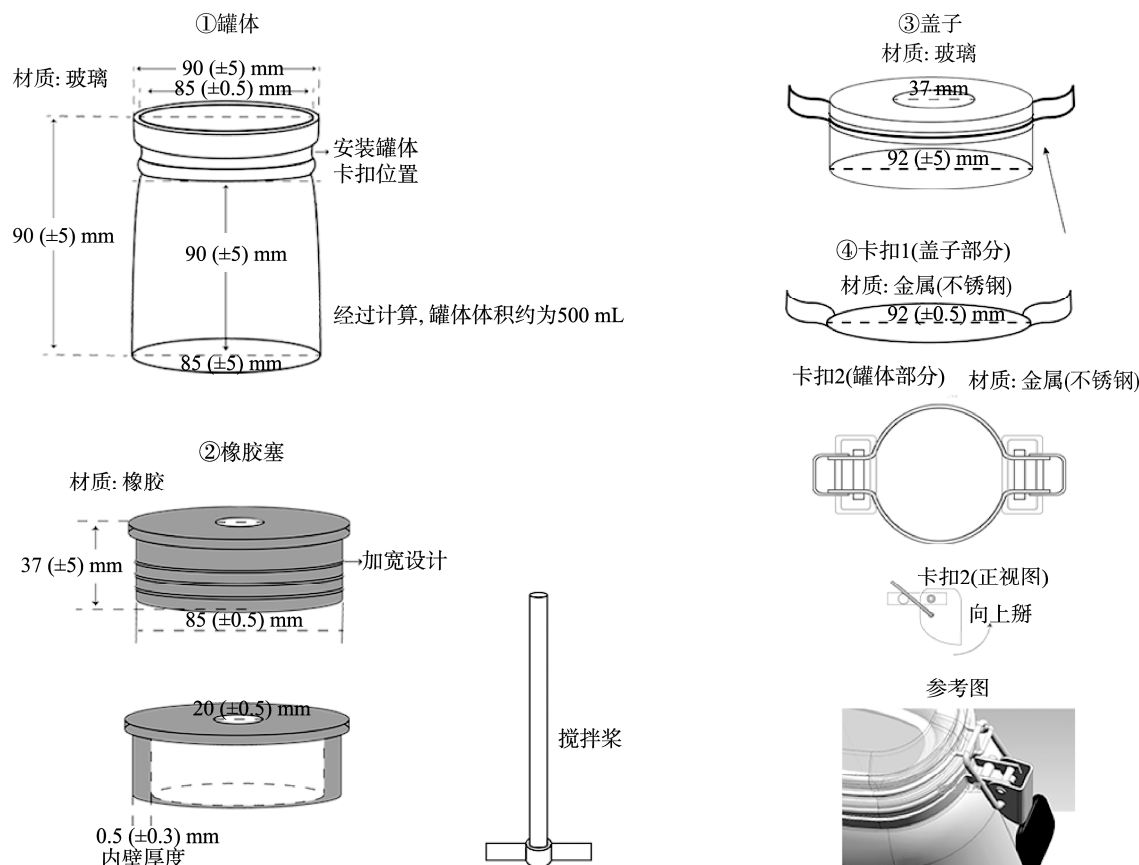


图 1 新型顶空固相萃取罐构造

Fig.1 Structure of the new headspace solid phase extraction jar

1.3.3 GC-TOF MS 分析条件

GC 条件: DB-WAX 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度 250°C; 载气 He (99.999%), 流速 1 mL/min, 不分流进样模式; 起始柱温为 40°C 并保持 1 min, 以 5°C/min 的升温速度升温至 200°C, 再以 25°C/min 的升温速度升温至 250°C 并保持 5 min。

TOF MS 条件: 电子轰击离子源; 传输线和离子源温度分别为 270°C 和 230°C; 采用全扫描模式, 扫描范围 35~500 m/z , 扫描频率 10 spectra/s。

1.3.4 挥发性化合物分析

将化合物质谱图与 NIST 2.4 数据库的标准谱图进行比对定性; 此外, 根据混合烷烃标准品的出峰时间, 基于公式(1)^[16]计算各物质保留指数(retention index, RI):

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

其中, n 代表烷烃的碳数; t_n 代表含有 n 个碳的正构烷烃的保留时间; t_{n+1} 代表含有 $(n+1)$ 个碳的正构烷烃的保留时间; t_a 代表物质 a 的保留时间(t_a 在 t_n 与 t_{n+1} 之间)。

1.4 数据处理

IBM SPSS 26 用于独立样本 t 检验; Excel 2019 用于柱

状图、饼状图、条状图的绘制以及相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)的计算。

2 结果与分析

2.1 鱼香肉丝挥发性物质总体分析

Jar 和 Vial 两种取样装置结合 GC-TOF MS 技术从鱼香肉丝中鉴定到 125 种挥发性化合物(图 2), 包括 26 种烃类化合物、23 种含硫化合物、18 种杂环化合物、16 种醛类化合物、12 种醇类化合物、9 种酮类化合物、9 种羧酸类化合物、8 种酯类化合物和 4 种酚类化合物。其中数量较多的烃类化合物、含硫化合物、杂环化合物、醛类化合物在 Vial 与 Jar 中的峰面积占比(图 3)分别为 1.68%~6.40%、25.14%~37.50%、11.12%~17.81%、2.72%~4.70%。本研究检测到的鱼香肉丝中挥发性化合物数量(125 种)明显多于采用传统顶空瓶的 SPME-GC-MS 研究^[1,4-5](27 种、49 种、31 种)或采用同时蒸馏萃取技术的已有研究^[2-3](81 种、104 种), 并且与采用 SPME-GC×GC-MS 技术^[6](136 种)检测到的数量相近, 这说明本研究中采用的技术手段对鱼香肉丝挥发性化合物的分析很有优势。与前人文献^[1-6]相比, 本研究新发现了鱼香肉丝中 62 种挥发性化合物: 13 种烃类物

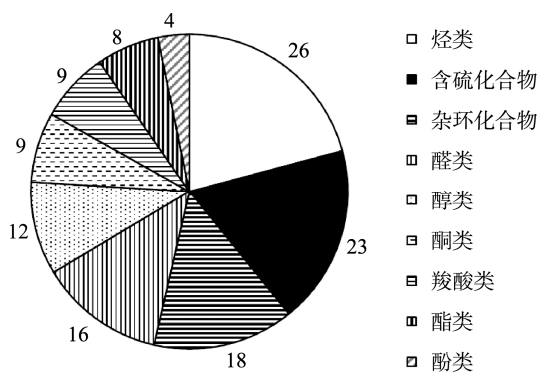


图 2 鱼香肉丝挥发性化合物类别及数量
Fig.2 Categories and numbers of volatile compounds in Yu-Shiang Shredded Pork

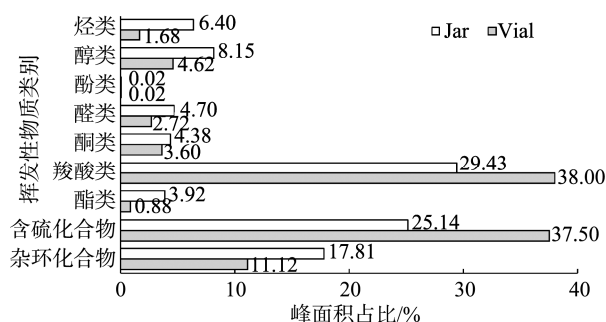


图 3 鱼香肉丝挥发性化合物类别的峰面积占比
Fig.3 Peak area proportion of the volatile compound category in Yu-Shiang Shredded Pork

质、11 种杂环化合物、10 种含硫化合物、6 种羧酸类物质、5 种醇类物质、5 种酯类物质、5 种酮类物质、4 种酚类物质和 3 种醛类物质。由于烃类物质的阈值普遍较高^[17], 对香气贡献一般不突出, 由此看出, 含硫化合物、杂环化合物和醛类化合物类别对鱼香肉丝整体香气有较大潜在贡献。

2.2 新型顶空固相萃取罐性能分析

2.2.1 新型顶空固相萃取罐的密闭性

取样装置的密闭性对香气分析有重要影响, 良好密闭性的装置可以减少外部环境对实验干扰, 防止挥发性物质逸出, 保证顶空中化合物的稳定性, 从而减少实验误差, 提高数据的精确度。RSD 值反映 4 次重复测定数据的离散程度, 进而反映出其密闭性情况。因此, 对 Jar 和 Vial 取样装置中共有的 93 种物质的峰面积数据进行 RSD 对比分析, 结果如表 1 所示, 71 种物质在 Jar 中的 RSD 小于 Vial; 有 20 种物质在 Jar 中的 RSD 大于 Vial, 但其中绝大多数物质在二者中的 RSD 差别小于 10%; 有 2 种物质在二者中的 RSD 近似相等。由此可知, Jar 中 4 次重复测定数据的离散程度更小, 精确度更高, 本研究新研制装置的密闭性可靠。

2.2.2 新型顶空固相萃取罐对挥发性物质数量鉴定的影响

Jar 与 Vial 中鉴定出的挥发性化合物数量分别为 121 种和 97 种。对不同类别化合物数量进行比较分析, 如图 4 所示, Jar 鉴定出的烃类化合物和含硫化合物的数量(分别为 25 种、23 种)要远多于 Vial(分别为 18 种、16 种); 而醇类、醛类、酮类、

表 1 鱼香肉丝挥发性化合物 SPME-GC-TOF MS 分析结果
Table 1 Volatile compounds in Yu-Shiang Shredded Pork by the SPME-GC-TOF MS technique

编号	挥发性化合物	保留指数	新型顶空固相萃取罐		传统顶空进样瓶		峰面积比值
			峰面积	RSDs/%	峰面积	RSDs/%	
烃类							
1	正辛烷	707	1374603±177628	13	314421±111182	35	4.37
2	1-辛烯	775	288648±89986	31	—	—	—
3	2-辛烯	775	311279±46432	15	—	—	—
4	顺-3-辛烯	791	175153±35650	20	—	—	—
5	4-乙基辛烷	902	227244±48642	21	—	—	—
6	3-甲基壬烷	919	1810809±322845	18	28580±619	2	63.36
7	癸烷	953	9750344±2822525	29	2941591±735371	25	3.31
8	α-蒎烯	984	2440860±308702	13	876895±146081	17	2.78
9	5-甲基癸烷	1007	192957±24471	13	—	—	—
10	3-甲基癸烷	1021	685460±108866	16	166951±63040	38	4.11
11	蒎烯	1029	3688543±299526	8	1686680±253149	15	2.19
12	乙苯	1086	332911±93654	28	58733±23297	40	5.67
13	月桂烯	1116	4279756±397627	9	727336±174329	24	5.88
14	水芹烯	1123	3793471±374626	10	537945±133291	25	7.05

表1(续)

编号	挥发性化合物	保留指数	新型顶空固相萃取罐		传统顶空进样瓶		峰面积比值
			峰面积	RSDs/%	峰面积	RSDs/%	
15	正十二烷	1148	5323891±618156	12	—	—	—
16	γ -松油烯	1205	1867235±218075	12	212518±44821	21	8.79
17	苯乙烯	1218	108874±17854	16	23190±1971	8	4.69
18	4-异丙基甲苯	1231	11492926±500422	4	1606877±240097	15	7.15
19	蒎烯	1238	—	—	97068±36380	37	—
20	α -甲基苯乙烯	1291	14719296±3372579	23	20506±8116	40	717.81
21	3-甲基十三烷	1318	398022±75578	19	—	—	—
22	(<i>E,E</i>)-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	1328	25823±2074	8	—	—	—
23	1-异丙烯基-3-甲基苯	1396	1161013±135273	12	112578±21333	19	10.31
24	β -石竹烯	1565	146590±27253	19	55885±16786	30	2.62
25	β -红没药烯	1679	146627±24954	17	32997±9111	28	4.44
26	α -姜黄烯	1725	2430391±367454	15	550503±121469	22	4.41
	总计		67172726		10051253		
	酮类						
27	丙酮	724	14105571±1802838	13	8914579±1141819	13	1.58
28	2-丁酮	832	5915331±494580	8	4503929±739941	16	1.31
29	2,3-丁二酮	925	765735±33757	4	—	—	—
30	3-羟基-2-丁酮	1252	13810091±881482	6	6887994±355793	5	2.00
31	1-辛烯-3-酮	1261	5095903±1192302	23	428110±105721	25	11.90
32	羟基丙酮	1265	2467928±102959	4	827233±83636	10	2.98
33	6-甲基-5-庚烯-2-酮	1296	292112±36449	12	46714±9112	20	6.25
34	3-乙酰基-2-丁酮	1335	2586418±226599	9	—	—	—
35	苯乙酮	1609	978177±248801	25	26067±218	1	37.52
	总计		46017267		21634627		
	含硫化合物						
36	丙硫醇	748	78980±29668	38	200437±43047	21	0.39
37	硫化丙烯	811	13672528±2155228	16	24977792±4038366	16	0.55
38	烯丙硫醇	874	500968±73458	15	—	—	—
39	烯丙基甲基硫醚	912	532557±88901	17	1180514±190233	16	0.45
40	硫代乙酸甲酯	1009	46286±2704	6	95267±24770	26	0.49
41	二甲基二硫醚	1034	47820±2229	5	—	—	—
42	烯丙基二硫化物	1066	222024±16332	7	—	—	—
43	二烯丙基硫醚	1109	5255369±144959	3	4724101±1644277	35	1.11
44	3,4-二甲基噻吩	1215	720324±251856	35	89733±8646	10	8.03
45	丙烯基甲基二硫醚	1227	293398±29571	10	74813±16406	22	3.92
46	烯丙基甲基二硫醚	1243	5049406±310278	6	2983731±416870	14	1.69
47	2-烯基噻吩	1260	482671±36046	7	56769±5415	10	8.50
48	二甲基三硫醚	1348	190433±20231	11	46003±1523	3	4.14
49	(<i>Z</i>)-1-丙烯基丙基二硫醚	1391	62190±3792	6	—	—	—
50	二烯丙基二硫醚	1442	225759542±2296477	1	188319720±60057053	32	1.20
51	甲基烯丙基三硫醚	1554	2670516±212124	8	702566±145555	21	3.80
52	2-噻吩甲醛	1649	80941±3498	4	—	—	—
53	3-甲硫基丙醇	1666	49688±6533	13	38609±7648	20	1.29
54	丙基烯丙基三硫醚	1689	136399±23896	18	—	—	—
55	3-乙烯基-1,2-二硫环己烷-4-烯	1701	7088646±764197	11	1270848±200668	16	5.58

表 1(续)

编号	挥发性化合物	保留指数	新型顶空固相萃取罐		传统顶空进样瓶		峰面积比值
			峰面积	RSDs/%	峰面积	RSDs/%	
56	2-乙烯基-4H-1,3-二噻英	1804	439177±52303	12	90118±13763	15	4.87
57	噻吩并[3,2-b]噻吩	1836	38357±6867	18	—	—	—
58	5-甲基-1,2,3,4-四硫代环己烷	2014	233183±43870	19	122856±26049	21	1.90
	总计		263651402		224973878		
	酯类						
59	乙酸乙酯	811	9703411±781730	8	4205698±760218	18	2.31
60	丁酸甲酯	940	—	—	614356±37718	6	—
61	甲基丙烯酸甲酯	958	28339524±7317362	26	—	—	—
62	正己酸乙酯	1191	70260±6199	9	20480±3376	16	3.43
63	苯甲酸甲酯	1579	130724±20449	16	—	—	—
64	丁二酸二乙酯	1621	414090±59826	14	—	—	—
65	苯甲酸乙酯	1623	2331496±360397	15	370869±60745	16	6.29
66	乙酸苯乙酯	1766	236599±40873	17	46381±8444	18	5.10
	总计		41226105		5257785		
	醛类						
67	2-甲基丁醛	851	449664±94032	21	387979±63779	16	1.16
68	3-甲基丁醛	856	120343±5480	5	103027±14814	14	1.17
69	正戊醛	933	3814490±299705	8	1340342±486745	36	2.85
70	正己醛	1042	20928768±2763209	13	9303693±6255408	67	2.25
71	反式-2-戊烯醛	1096	232170±51364	22	—	—	—
72	庚醛	1146	1323843±268007	20	252571±81534	32	5.24
73	2-己烯醛	1182	238024±27919	12	60966±15532	25	3.90
74	正辛醛	1249	739433±64698	9	143120±47170	33	5.17
75	(E)-2-庚烯醛	1288	3531156±767975	22	208159±91095	44	16.96
76	壬醛	1352	7405319±613367	8	1963860±402095	20	3.77
77	反-2-辛烯醛	1391	1701715±149834	9	243672±66188	27	6.98
78	苯甲醛	1484	2851494±272589	10	1200449±244184	20	2.38
79	苯乙醛	1596	1237565±189455	15	246423±13645	6	5.02
80	顺式-2-癸烯醛	1598	67325±9101	14	14851±1603	11	4.53
81	(Z)-柠檬醛	1637	1273182±243286	19	179820±32911	18	7.08
82	(E)-柠檬醛	1684	3437535±485709	14	665292±123075	18	5.17
	总计		49352026		16314224		
	醇类						
83	乙醇	880	41262887±3281722	8	20386388±2680569	13	2.02
84	丙烯醇	1081	3484222±323730	9	965532±138170	14	3.61
85	1-戊烯-3-醇	1123	341882±4015	1	137630±32268	23	2.48
86	1-戊醇	1209	1198326±181551	15	304555±106255	35	3.93
87	正己醇	1308	643968±73893	11	128608±23485	18	5.01
88	2-丁氧基乙醇	1364	142679±11433	8	83302±6172	7	1.71
89	1-辛烯-3-醇	1400	3853474±418353	11	804238±211021	26	4.79
90	2-壬基醇	1468	818539±98131	12	—	—	—
91	2,3-丁二醇	1523	1538480±132477	9	1667183±467298	28	0.92
92	α -松油醇	1649	1425318±162907	11	305247±52975	17	4.67
93	2-苯基-2-丙醇	1704	23434383±3746581	16	—	—	—
94	苯乙醇	1860	7422813±817153	11	2881984±447112	16	2.58

表 1(续)

编号	挥发性化合物	保留指数	新型顶空固相萃取罐		传统顶空进样瓶		峰面积比值
			峰面积	RSD/%	峰面积	RSD/%	
	总计		85566972		27664669		
	杂环化合物						
95	2-乙基呋喃	905	316453±78063	25	269751±214639	80	1.17
96	2-正丁基呋喃	1087	416034±18051	4	—	—	—
97	桉叶油醇	1177	3024250±406197	13	650974±93178	14	4.65
98	2-正戊基呋喃	1186	6599017±240373	4	1919750±376145	20	3.44
99	2-甲基吡嗪	1234	90257±10467	12	—	—	—
100	紫苏烯	1373	130522±16845	13	25288±1488	6	5.16
101	2,3,5-三甲基吡嗪	1374	421936±66950	16	182087±20554	11	2.32
102	3,5-二甲基吡啶	1397	—	—	79796±12193	15	—
103	糠醛	1419	170491529±3743969	2	61215742±5572551	9	2.79
104	2-乙酰基呋喃	1462	1224998±138470	11	267692±34515	13	4.58
105	5-甲基呋喃醛	1528	1117730±118786	11	227518±28249	12	4.91
106	γ-丁内酯	1590	1568176±80718	5	1044092±115256	11	1.50
107	糠醇	1601	945996±90520	10	577606±42741	7	1.64
108	2-乙酰基吡咯	1919	193790±28097	14	89528±18181	20	2.16
109	2-吡咯甲醛	1975	71495±10298	14	36932±5626	15	1.94
110	丙位壬内酯	1988	96676±12597	13	25869±7570	29	3.74
111	肉豆蔻醚	2205	10804±1931	18	—	—	—
112	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	2209	—	—	103664±25875	25	—
	总计		186403209		66446539		
	羧酸类						
113	乙酸	1389	299535929±5124968	2	223686565±17692945	8	1.34
114	丁酸	1576	1267115±94590	7	547624±68340	12	2.31
115	3-甲基丁酸	1614	4531048±342006	8	2078612±140337	7	2.18
116	2-甲基丁酸	1616	988121±148602	15	291937±35330	12	3.38
117	己酸	1788	2368636±112180	5	794306±127524	16	2.98
118	2-乙基己酸	1896	25065±4226	17	—	—	—
119	庚酸	2005	171660±19466	11	—	—	—
120	山梨酸	2095	90416±12340	14	58536±7367	13	1.54
121	壬酸	2104	281101±25578	9	229891±29628	13	1.22
	总计		309259091		227687469		
	酚类						
122	苯酚	1947	128955±11440	9	36315±4735	13	3.55
123	对甲基苯酚	2019	87192±15015	17	42836±9023	21	2.04
124	间甲基苯酚	2027	20454±2350	11	8349±2136	26	2.45
125	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	2133	22812±1668	7	10734±3104	29	2.13
	总计		259413		98235		

注: —表示未检出。

羧酸类、酯类和杂环化合物的数量(分别为 12 种、16 种、9 种、9 种、7 种、16 种)略多于 Vial(分别为 10 种、15 种、7 种、7 种、5 种、15 种); 酚类化合物二者鉴定出的数量一致, 均为 4

种。使用新型顶空固相萃取罐取样装置结合 SPME-GC-TOF MS 技术可以鉴定出更多的挥发性物质, 这与新型顶空固相萃取罐具备更大的样品装载量和更多的顶空空间有关^[15]。

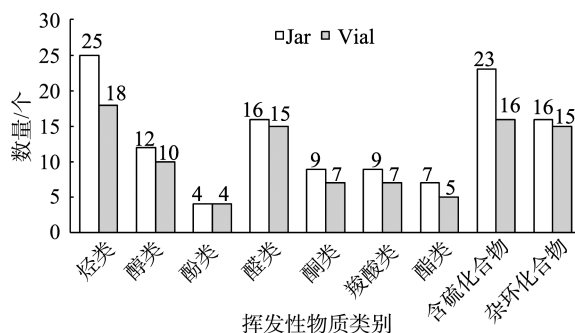
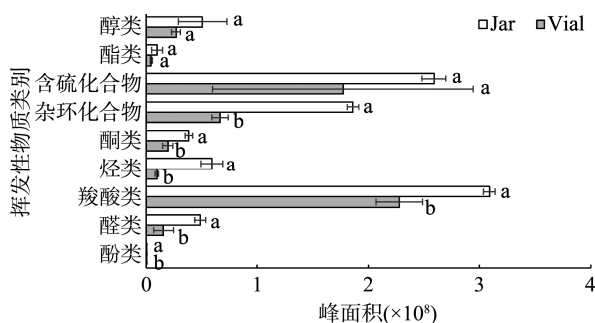


图 4 两种装置组中鱼香肉丝挥发性物质的数量对比

Fig.4 Number comparison of volatile compounds in Yu-Shiang Shredded Pork detected by the 2 kinds of devices

2.2.3 新型顶空固相萃取罐对挥发性物质峰面积分析的影响

为进一步比较分析新型顶空固相萃取罐与传统顶空进样瓶对鉴定挥发性化合物峰面积的差异性, 将 Jar 和 Vial 共同鉴定到的 93 种挥发性化合物进行归类, 进而对不同类别物质的峰面积进行 *t* 检验。如图 5 所示, 除了含硫化化合物、醇类化合物、酯类化合物, 其他类别的挥发性物质在 Jar 中检测到的峰面积均显著大于 Vial ($P < 0.05$)。而对于没有显著性差异的三类物质(含硫化化合物、醇类化合物、酯类化合物), 对其在 Jar 与 Vial 中的峰面积进行比较分析(表 1): 在含硫化化合物和醇类化合物中, 分别有 75% 和 90% 的物质在 Jar 与 Vial 中的峰面积比大于 1, 其中分别有 31% 和 30% 的物质在 Jar 与 Vial 中的峰面积比大于 4; 在酯类化合物中, 所有物质在 Jar 与 Vial 中的峰面积比均大于 1, 即在 Jar 中的峰面积大于 Vial。由此看出, 不论是挥发性化合物数量还是其峰面积, 新型顶空固相萃取罐取样装置结合 HS-SPME-GC-TOF MS 技术均具有更大优势。



注: 字母 a, b 表示独立样本 *t* 检验的显著差异 ($P < 0.05$)。

图 5 两种装置组中鱼香肉丝挥发性物质的峰面积对比 ($n=4$)Fig.5 Peak area comparison of volatile compounds in Yu-Shiang Shredded Pork detected by the 2 kinds of devices ($n=4$)

2.3 鱼香肉丝的主要香气物质

对本研究鉴定得到的鱼香肉丝香气中的 125 种挥发性物质分析可知(表 1), 23 种含硫化化合物的峰面积占比为

25.14%~37.50%。含硫化化合物中的硫醇、硫醚等物质大多来自于原料中的大蒜和葱, 其主要是由含硫氨基酸(如硫烷基或硫烯基半胱氨酸的硫氧化物)^[18]在蒜氨酸酶作用下生成大蒜素后产生而成^[19], 如二烯丙基二硫醚、二烯丙基硫醚、烯丙基甲基二硫醚、甲基烯丙基三硫醚、丙硫醇等对鱼香肉丝的葱蒜香味有重要贡献^[18]。而含硫杂环化合物会通过肉类中的氨基酸、硫胺素、脂类物质等降解而成^[18,20]形成, 如 2-乙基噻吩等化合物。其大多具有肉香^[21], 并且阈值通常较低, 痕量下即可对菜肴特征风味产生重要影响^[22]。

鱼香肉丝香气中含有的 18 种杂环化合物有呋喃、吡嗪、吡咯、内酯等类别的化合物, 其峰面积占比 11.12%~17.81%, 这些化合物通常阈值较低^[22], 因此对鱼香肉丝香气贡献较大。呋喃类物质通常是由还原糖、氨基酸参与的美拉德反应或多不饱和脂肪酸氧化反应产生^[23], 常具有焦糖或坚果的香气^[24], 如 2-正戊基呋喃具有豆香、果香、蔬菜香等香气^[3]。吡嗪、吡咯等物质是美拉德反应最后阶段产生的主要含氮杂环化合物^[25], 通常具有烘烤香味。内酯类物质主要检出了 γ -丁内酯, 可能来自于辅料中的食用油, 具有焦糖香、坚果香等香气^[26]。

鱼香肉丝香气中醛类物质有 16 种, 虽然其峰面积占比为 2.72%~4.70%, 但这类物质的阈值通常比较低^[27], 是肉香味的重要组成^[28], 因此对鱼香肉丝香气也有重要潜在贡献。大部分醛类物质主要是由脂肪氧化生成^[29], 但 2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛通过 Strecker 降解形成^[30]。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, 支链饱和醛通常有青香、果香、坚果香和奶酪香, 长链脂肪醛通常有明显脂香^[30]。

鱼香肉丝香气中含有 26 种烃类化合物, 月桂烯可以提供脂香气和柑橘香气^[17], 水芹烯与 α -姜黄烯可能来自于辅料中的香辛料, 水芹烯可以提供辛香和黑胡椒香^[31], 其他大部分烃类化合物的阈值较高, 对香气的贡献较小^[17]。12 种醇类物质对鱼香肉丝整体风味的形成也有相应贡献^[32], 如 α -松油醇可以提供花香、柠檬香^[5]。9 种羧酸类物质的总体峰面积占比为 29.43%~38.00%, 可能来源于泡椒发酵物^[33]; 其中乙酸可能来自于原料中的食醋^[34], 对鱼香肉丝的风味有调节作用^[1]。9 种酮类化合物是脂质氧化或美拉德反应产物^[21], 对肉香形成具有一定影响^[35]。此外, 8 种酯类和 4 种酚类物质中, 酯类物质以乙酯类为主, 可能来源于辅料料酒中的乙醇与其他物质反应而成, 这些物质为鱼香肉丝提供了泡椒的酸辣香气^[33]。

3 结论

本研究结果表明, 鱼香肉丝丰富的香气由 125 种挥发

性物质组成,包括26种烃类化合物、23种含硫化合物、18种杂环化合物、16种醛类化合物、12种醇类化合物、9种酮类化合物、9种羧酸类化合物、8种酯类化合物和4种酚类化合物;其中,含硫化合物(峰面积占比25.14%~37.50%)、羧酸类化合物(峰面积占比29.43%~38.00%)、杂环化合物(峰面积占比11.12%~17.81%)和醛类化合物(峰面积占比2.72%~4.70%)对鱼香肉丝特殊风味组成有重要潜在贡献。新型顶空固相萃取罐组比传统顶空进样瓶组多鉴定出24种挥发性物质,且新型顶空固相萃取罐组化合物峰面积整体更大、数据离散程度更小,故新型顶空固相萃取罐有利于挥发性化合物的萃取且密闭性更良好,相比传统萃取装置更具优势。

参考文献

- [1] 贾洪锋, 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.
JIA HF, LIANG AIH, QIN W, *et al.* Determination of volatile flavor compounds in 'Yu Xiang Rou Si' by GC-MS [J]. Food Res Dev, 2011, 32(3): 121-125.
- [2] 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, 1234.
ZHANG YQ, ZHANG HY, CHEN HT, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds in Yu-Shiang Shredded Pork [J]. Fine Chem, 2014, 31(10): 1220-1228, 1234.
- [3] 肖阳, 张玥琪, 郭贝贝, 等. 两种方式加工鱼香肉丝的SDE-GC-MS挥发性风味成分对比[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 70-75.
XIAO Y, ZHANG YQ, GUO BB, *et al.* Comparison of volatile flavor compounds in Yu-Shiang Shredded Pork processed by two different methods by SDE-GC-MS [J]. Food Sci, 2015, 36(14): 70-75.
- [4] 张雷, 魏登, 王萌. 基于东北特色食材的鱼香肉丝预调食品配方优化及其成品挥发物成分表征研究[J]. 中国调味品, 2022, 47(2): 55-59.
ZHANG L, WEI D, WANG M. Optimization of pre-prepared food formula of Shredded Pork with garlic sauce based on northeast special ingredients and characterization of volatile components in fished dishes [J]. China Cond, 2022, 47(2): 55-59.
- [5] 张静, 张迪, 车振明, 等. 调味料对鱼香肉丝风味品质的影响[J]. 美食研究, 2023, 40(1): 80-87.
ZHANG J, ZHANG D, CHE ZM, *et al.* The effect of condiments on the flavor quality of Yu-Shiang Shredded Pork [J]. J Res Diet Sci Cult, 2023, 40(1): 80-87.
- [6] 韩晋琳, 毕小朋, 蒲开阳, 等. 鱼香肉丝方便菜肴生产工艺优化及挥发性风味成分鉴定[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2023, 42(3): 19-36.
HAN JL, BI XP, PU KY, *et al.* Optimization of production technology and identification of volatile flavor components of Yu-Shiang Shredded Pork [J]. J Xihua Univ (Nat Sci Ed), 2023, 42(3): 19-36.
- [7] 樊成. 3种固相萃取新技术在食品检测前处理中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(14): 4678-4684.
FAN C. Applications of 3 new solid phase extraction technologies in pretreatments of food analysis [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(14): 4678-4684.
- [8] ZHANG YF, STOPPELMANN F, ZHU L, *et al.* A comparative study on flavor trapping techniques from the viewpoint of odorants of hot-pressed rapeseed oil [J]. Food Chem, 2023, 426: 136617.
- [9] ZHANG D, AYED C, FISK ID, *et al.* Effect of cooking processes on tilapia aroma and potential umami perception [J]. Food Sci Hum Well, 2023, 12(1): 35-44.
- [10] ZHANG D, YANG N, FISK ID, *et al.* Impact of cooking on the sensory perception and volatile compounds of *Takifugu rubripes* [J]. Food Chem, 2022, 371: 131165.
- [11] GU ZX, JIN Z, SCHWARZ P, *et al.* Unraveling the role of germination days on the aroma variations of roasted barley malts via gas chromatography-mass spectrometry based untargeted and targeted flavoromics [J]. Food Chem, 2023, 426: 136563.
- [12] XU CH, CHEN GS, XIONG ZH, *et al.* Applications of solid-phase microextraction in food analysis [J]. Trac-Trends Anal Chem, 2016, 80: 12-29.
- [13] ANDALEEB R, ZHANG D, JIANG S, *et al.* Volatile profile and multivariate analysis of Sanhuang chicken breast in combination with Chinese 5-spice blend and garam masala [J]. Food Sci Hum Well, 2023, 12(1): 57-68.
- [14] LIU D, YANG C, BAI L, *et al.* Analysis of volatile compounds in Jinhua ham using three extraction methods combined with gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [J]. Foods, 2022, 11(23): 3897.
- [15] 王超, 郭建敏, 陈学森, 等. 一种果蔬香气萃取装置的改进与创新[J]. 中国现代教育装备, 2015, (13): 19-21.
WANG C, GUO JM, CHEN XS, *et al.* Improvement and innovation of aroma extraction devices in fruits and vegetables [J]. China Mod Educ Equip, 2015, (13): 19-21.
- [16] VANDENDOOL H, KRATZ PD. A generalization of retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. J Chromatogr, 1963, 11(4): 463.
- [17] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
SUN BG, HE J. Spices and chemical technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [18] 王蓓, 韩兆盛, 杨智杰, 等. 6类常见食品中含硫化合物风味特征及形成机理研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2022, 40(6): 13-25.
WANG B, HAN ZS, YANG ZJ, *et al.* Research progress on flavor characteristics and formation mechanism of sulfur compounds in six common foods [J]. J Food Sci Technol, 2022, 40(6): 13-25.
- [19] HAN J, LAWSON L, HAN G, *et al.* Spectrophotometric method for quantitative determination of allicin and total garlic thiosulfonates [J]. Anal Biochem, 1995, 225(1): 157-160.
- [20] REINECCIUS G. Flavor chemistry and technology: 2nd ed. [M]. New York: CRC Press, 2006.
- [21] RUIZ J, VENTANAS J, CAVA R. New device for direct extraction of volatiles in solid samples using SPME [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(11): 5115-5121.

- [22] KALE P, MISHRA A, ANNAPURE US. Development of vegan meat flavor: A review on sources and techniques [J]. *Future Foods*, 2022, 5: 100149.
- [23] BATOOL Z, XU D, ZHANG X, *et al.* A review on furan: Formation, analysis, occurrence, carcinogenicity, genotoxicity and reduction methods [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2020, 61(3): 395–406.
- [24] CHETSCHIK I, GRANVOGL M, SCHIEBERLE P. Comparison of the key aroma compounds in organically grown, raw West-African peanuts (*Arachis hypogaea*) and in-ground, pan-roasted meal produced thereof [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(21): 10237–10243.
- [25] PARKER JK, ELMORE JS, METHVEN L. Flavour development, analysis and perception in food and beverages [M]. Oxford: Elsevier, 2015.
- [26] 于海燕, 姚文倩, 陈臣, 等. 内酯类化合物在食品中的风味贡献及形成机制[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(5): 337–349, 355.
YU HY, YAO WJ, CHEN C, *et al.* Flavor contribution and biosynthesis mechanism of lactone compounds in food [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2022, 38(5): 337–349, 355.
- [27] CHEN L, WANG ZL, JI LL, *et al.* Flavor composition and microbial community structure of Mianning Ham. [J]. *Front Microbiol*, 2021, 11: 623775.
- [28] MOTTRAM DS. Flavor formation in meat and meat products: A review [J]. *Food Chem*, 1998, 62(4): 415–424.
- [29] SHAHIDI F. Flavor of meat, meat products and seafoods: 2nd ed. [M]. New York: Thomson Science, 1998.
- [30] XIE J, SUN B, ZHENG F, *et al.* Volatile flavor constituents in roasted pork of Mini-pig [J]. *Food Chem*, 2008, 109(3): 506–514.
- [31] 林翔云. 香料香精辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
LIN XY. Dictionary of flavor and fragrance [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [32] 滕迪克, 许洪高, 袁芳, 等. 脂质降解产物在肉类香气形成中的作用[J]. *中国调味品*, 2008, (6): 71–76, 83.
- TENG DK, XU HG, YUAN F, *et al.* The contribution of lipids degradation products to meat aroma [J]. *China Cond*, 2008, (6): 71–76, 83.
- [33] 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.
ZHONG YQ, XIA YB. SPME-GC-MS analysis of flavor components in hot pepper sauce of various fermentation ways [J]. *Food Sci Technol*, 2012, 37(8): 271–275.
- [34] 刘若辰, 李荣, 姜子涛, 等. 不同类型食醋的香气特征及挥发性成分分析[J]. *食品科学*, 2022, 43(8): 227–237.
LIU RC, LI R, JIANG ZT, *et al.* Analysis of aroma characteristics and volatile components of different types of vinegar [J]. *Food Sci*, 2022, 43(8): 227–237.
- [35] WETTASINGHE M, VASANTHAN T, TEMELLI F, *et al.* Volatiles from roasted byproducts of the poultry-processing industry [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(8): 3485–3492.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



马君伟, 主要研究方向为食品风味化学。
E-mail: awake0908@sjtu.edu.cn



梅丽, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品风味分析与检测。
E-mail: 16068676@qq.com