

HS-SPME 结合 GC-MS 分析麻婆豆腐中挥发性风味成分

何晓曼¹ 非泽悟² 孙琳娟¹ 殷丽君¹ 程永强^{1*}

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院 北京 100083;

2. 日本国际农林水产业研究中心, 日本筑波 305-8686)

摘要: 测定麻婆豆腐中挥发性风味成分, 对中式菜肴风味稳定及工业化生产有重要贡献。采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 结合气质联用技术 (GC-MS) 分析了实验室自制麻婆豆腐中挥发性风味成分, 并对萃取头、预热时间、萃取时间、萃取温度进行了优化。确定了最佳的萃取条件: 采用 65 μm PDMS/DVB 的纤维萃取头, 60 $^{\circ}\text{C}$ 预热 30 min, 萃取 30 min。通过 GC-MS 检测, 在麻婆豆腐中一共检测出挥发性风味物质共 74 种, 主要包括烷烃类、醇类、醛类、脂类等化合物。含量较多的物质有: 萜品油烯、左旋-beta-蒎烯、月桂烯、3-萜烯、b-侧柏烯、(-)-柠檬烯等。研究表明, 顶空固相微萃取技术及气质联用技术能很好的用来分析麻婆豆腐中的挥发性风味物质, 且样品萃取条件的不同对麻婆豆腐风味成分的准确测定具有一定影响; 不同种类的麻婆豆腐的在感官评鉴上也有所差异。

关键词: 中式菜肴 固相微萃取 气相色谱-质谱法 挥发性风味成分

Determination of volatile flavor compounds in Mapo Tofu by HS-SPME and GC-MS

HE Xiao-man¹ NIRASAWA Satoru² SUN Lin-juan¹ YIN Li-jun¹ CHENG Yong-qiang^{1*}

(1. College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Japan International Research Center for Agricultural Sciences, Tsukuba 305-8686, Japan)

Abstract: In order to clarify the contribution of flavor components to the Chinese styledishes, the volatile flavor compounds in Mapo Tofu was analyzed by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The extraction conditions, including SPME fibers, preheating time, extraction time, and extraction temperature were optimized as follows: 65 μm PDMS/DVB fiber, preheating time 30 min, extraction time 30 min and extraction temperature 60 $^{\circ}\text{C}$. A total of 74 compounds were identified by GC-MS, which included alkyl olefin, alcohol, aldehyde, lipid and so on. Among them, Terpinolene, (1S)-(1R)-beta-Pinene, Myrcene, β -carene, b-Thujene, (-)-Limonene showed the higher content. It can be concluded that Mapo Tofu could be analyzed by SPME combined with GC-MS effectively. The sample pretreatment was also important for accurate determination of volatile flavor compounds in Mapo Tofu. There were differences in flavor between different kinds of Mapo Tofu.

Key words: Chinese style dishes; headspace solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; volatile flavor compounds

中图分类号: TS207 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2017)05-0297-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.05.048

我国地域辽阔, 人口众多, 不同的民族, 不同的地理环境、生活习惯及文化形成了众多不同的菜肴风味。地方菜是中国菜的主要组成部分, 构成了中式菜肴的主体, 主要有粤菜、川菜、鲁菜和淮扬菜等。麻婆豆腐是四川省地方传统名菜之一, 属于川菜系。其外观色深红亮, 红白绿相衬, 豆腐形整而不烂, 并且具有麻、辣、烫、香、酥、嫩、鲜等风味, 在国内外都广受欢迎。此菜富含动植物蛋白质、钙、磷、铁、维生素及碳水化合物,

具有温中益气、补中生津等功效^[1]。董毓玘等人通过模拟豆腐蛋白的胃肠道消化, 证明豆腐蛋白消化物具有较好的降胆固醇的作用^[2]。

然而, 关于我国餐桌上的常见中式菜肴的研究目前还很少。贾洪锋等人利用气质联用法分析了鱼香肉丝中的挥发性风味物质, 并对其加工前后风味物质变化进行了比较^[3]; 李琴等人利用蒸馏萃取法分析了双孢蘑菇汤中的风味活性物质, 主要有 C8 类不饱和醇、

收稿日期: 2016-08-25

作者简介: 何晓曼(1994-) 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 1501414972@qq.com。

* 通讯作者: 程永强(1972-) 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品物性评价、天然产物提取等, E-mail: chengyq@cau.edu.cn。

基金项目 “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD04B06)。

酮、苯乙醛等^[4]; 邹伟等人采用 HS-GC-MS 法和主成分分析相结合的方法研究了川南泡菜中的特征风味物质, 9 种泡菜中共检测出 78 种香味物质, 主要有烯烃类、醇类、酯类等^[5]。麻婆豆腐作为餐桌上的常见料理, 到目前为止, 其特征的风味成分, 以及如何通过一定的措施来控制其特征风味, 使得麻婆豆腐的品质能够稳定的研究还很欠缺。因此, 有必要对其挥发性成分的组成进行研究。本文通过顶空固相微萃取结合气质联用的技术, 对麻婆豆腐的挥发性风味成分进行了分析, 确定了较优的萃取条件以及麻婆豆腐中的主要挥发性风味成分, 并为今后麻婆豆腐的风味评价及工艺改进提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

本实验选取原料 实验当天从本地超市购买的白玉嫩豆腐及肥瘦相间五花肉、川多牌麻婆豆腐调味料、金龙鱼大豆食用油、北京某两家大型连锁餐饮店制作的麻婆豆腐; 做好后 3 h 内进行检测; 电磁炉 美的集团; 炒锅: 苏泊尔集团; 保鲜盒 乐扣。

固相微萃取装置(该装置包含固相微萃取手动进样器及 100 μm PDMS、75 μm CAR/PDMS 以及 65 μm PDMS/DVB 三种型号萃取头、15 mL 顶空萃取瓶) 美国 supelco 公司; 85-2 数显恒温磁力搅拌器 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司; 气相色谱-质谱联用仪 美国 varian 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备 依据麻婆豆腐调味料推荐的制作工艺进行样品制备。将豆腐切成 2 cm 大小的方块, 备用。在热锅中倒入 50 mL 的食用油, 并倒入麻婆豆腐调味料一包, 将电磁炉调至炒菜功能, 温度开至 160 $^{\circ}\text{C}$ 翻炒至酱料有香味散出, 放入猪肉馅约 50 g, 翻炒至猪肉馅变色, 然后放入豆腐块, 继续翻炒约 3 min 后, 盖上锅盖, 焖煮 2 min 后方能出锅, 装入保鲜盒内。每组实验进行三次重复。

萃取方法: 准确称取麻婆豆腐样品 5.0 g, 用小勺碾磨均匀, 装入顶空萃取瓶中, 用聚四氟乙烯隔垫密封, 在一定温度下搅拌平衡一定时间, 磁力搅拌速度为 300 r/min。随后, 将针管穿过隔垫, 完全伸出萃取头距液面上方 0.5 mm 处, 萃取一段时间。萃取后于气相色谱仪进样口解析 5 min, 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 萃取纤维头的选择 实验选取 100 μm PDMS、75 μm CAR/PDMS 以及 65 μm PDMS/DVB 三种萃取头, 三次重复, 选择较合适的萃取头。

1.2.3 萃取条件优化 考文献报道 [6-9], 本实验采用单因素实验法, 对样品预热时间、萃取温度、萃取时间三个因素进行了优化:

预热时间的选择: 在保持萃取时间为 30 min, 预热温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 及其他条件不变的情况下, 实验进行了 0、10、20、30、40、50 min 预热条件下的 HS-SPME 萃取实验, 每个时间条件做三组平行, 选取最适宜的预热时间。

萃取时间的选择: 在保持预热时间为 30 min, 萃

取温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 及其他条件不变的情况下, 在其他条件一定的情况下, 研究了 10、20、30、40、50 min 萃取条件下的 HS-SPME 萃取实验, 每个条件做三组平行, 选取最适宜的萃取时间。

萃取温度的选择: 在保持预热时间及萃取时间均为 30 min, 及其他条件不变的情况下, 实验选择了 40、50、60、70 $^{\circ}\text{C}$ 对萃取温度进行优化, 每个条件做三组平行, 选取最适宜的萃取温度。

1.2.4 气相色谱-质谱条件 气相色谱条件: DB-5MS 石英毛细色谱柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 载气: He, 流速: 1 mL/min, 初始温度 35 $^{\circ}\text{C}$, 保留 3 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 235 $^{\circ}\text{C}$, 保留 10 min 进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。进样方式: 不分流进样。

质谱条件: 电离方式 EI, 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$, 电子能量为 70 eV, EM 电压 1671 V, 质量扫描范围 40~650 amu, 采集方式为全扫描模式。

化合物定性分析以计算机 NIST 谱库检索结果和人工图谱解析相结合的手段确定, 相对百分含量按峰面积归一化法计算。当且仅当正反匹配度均大于 800(最大值为 1000) 的鉴定结果才予以报道。

1.2.5 感官评价 感官评价参照《GB10220-1988 感官分析方法总论》, 每次感官评价由 8 位评价人员对北京某两家大型连锁餐饮店及实验室自制的麻婆豆腐分别评分, 感官评价表设计为百分制, 评价特性包括色泽、香气、滋味、质地四方面。感官评价结果采用 t 检验, 以判断两种处理方式的样品间是否有显著性差异, $p < 0.05$ 说明有显著性差异。

2 结果与分析

2.1 萃取头的选择

从表 1 可看出, 在相同的预热条件(60 $^{\circ}\text{C}$ 下预热 30 min)、吸附条件(在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下吸附 30 min) 和解析条件(在 250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下解析 5 min) 下经气质分析, 从检测出的有效特征峰, 即化合物个数来看, 100 μm PDMS 的萃取头能检测出 45 种化合物, 65 μm PDMS/DVB 的萃取头能检测出 74 种化合物, 而 75 μm CAR/PDMS 的萃取头只能检测出 20 种化合物。这主要是因为萃取头涂层极性的缘故, 萃取头对所分析的化合物具有选择性。从特征峰面积(萃取量)来看, 100 μm PDMS 的萃取头吸附得到特征峰面积总和为 1.52×10^8 , 65 μm PDMS/DVB 萃取头为 6.98×10^8 , 75 μm CAR/PDMS 萃取头为 4.08×10^8 , 由此可见, 采用 65 μm PDMS/DVB 的萃取头萃取所得到的麻婆豆腐挥发性风味成分的个数以及特征峰面积总和都远远大于 100 μm PDMS 和 75 μm CAR/PDMS 的萃取头, 而由图 3 也可看出, 65 μm PDMS/DVB 萃取头的吸收峰面积、萃取得到化合物

表 1 不同萃取头对萃取结果的影响

Table 1 Effect of different SPME fibers on extraction

萃取头	100 μm PDMS	65 μm PDMS/DVB	75 μm CAR/PDMS
峰个数	45	74	20
峰面积	1.52×10^8	6.98×10^8	4.08×10^8

的分布范围及图像的平稳性都优于其他两种萃取头,因而选择 65 μm PDMS/DVB 萃取头作为较佳的实验用萃取头。

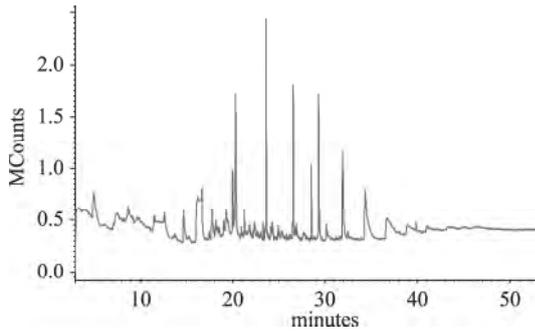


图1 采用 100 μm PDMS 萃取头萃取后的总离子流谱图
Fig.1 Total ion current chromatogram after the extraction by 100 μm PDMS fiber

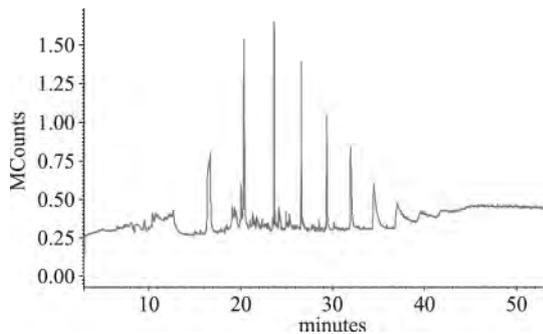


图2 采用 75 μm CAR/PDMS 萃取头萃取后的总离子流谱图
Fig.2 Total ion current chromatogram after the extraction by 75 μm CAR/PDMS fiber

2.2 预热时间的选择

实验在萃取温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间为 30 min 的条件下, 分别将样品预热 0、10、20、30、40、50 min, 来选择样品萃取最适宜的预热时间。经气质分析, 检测出的特征峰个数及峰面积总和见表 2。检测结果与文献 [8] 有出入, 可能是由于待测物特性不同导致。

由表 2 可知, 在一定时间内, 随着预热时间的增长, 萃取得到的挥发性风味成分种类不断增加, 色谱峰的面积总和也不断增加, 而当预热时间超过 30 min 后, 萃取得到挥发性风味成分的种类及色谱峰的面积总和都有下降趋势, 这一点与文献 [10] 与文献 [11] 报道不太一致。其原因除了是分析物在样

表 2 不同预热时间对萃取结果的影响

Table 2 Effect of different preheating times on extraction

预热时间(min)	0	10	20	30	40	50
峰个数	56	58	62	65	63	59
峰面积	1.44×10^8	3.12×10^8	3.67×10^8	4.08×10^8	3.01×10^8	3.82×10^8

表 3 不同萃取温度对萃取结果的影响

Table 3 Effect of different temperatures on extraction

萃取温度($^{\circ}\text{C}$)	40	50	60	70
峰个数	55	59	67	63
峰面积	1.44×10^8	1.99×10^8	2.17×10^8	1.51×10^8

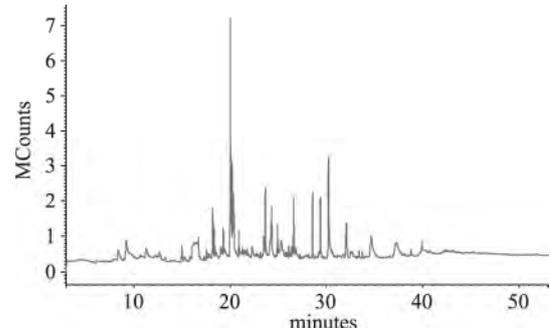


图3 采用 65 μm PDMS/DVB 萃取头萃取后的总离子流谱图

Fig.3 Total ion current chromatogram after the extraction by 65 μm PDMS/DVB fiber

品和顶空两相中达到平衡, 也有可能是由于待测物性质不同, 导致结果有所差异。由于在 30 min 时, 萃取得到的挥发性风味成分及色谱峰面积总和达到最大值, 因此, 实验采用 30 min 的预热时间作为萃取最优条件。

2.3 萃取温度的选择

固相微萃取是比较敏感的样品处理方法, 萃取样品温度对结果影响较大。温度对萃取采样的影响具有两面性, 一方面, 温度升高加快样品分子运动, 导致蒸汽压的增大, 因而有利于萃取, 尤其是顶空固相微萃取; 另一方面, 温度升高也会增加萃取头固有组分的解吸, 从而降低萃取头萃取分析组分的能力^[10]。萃取样品温度选取 40、50、60、70 $^{\circ}\text{C}$ 四个温度, 萃取纤维头吸附时间固定在 30 min, 解析条件为 250 $^{\circ}\text{C}$ 下解析 5 min, 考查温度对萃取样品的影响, 其结果见表 3。

从表 3 可看出, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 之前, 随着萃取温度的升高, 色谱峰面积随之增大, 萃取得到的挥发性物质的种类及含量都有所增加。而随着温度的进一步升高, 色谱峰的面积有所下降, 萃取得到的挥发性物质的种类和含量也有所减少, 这可能是过高的温度使得麻婆豆腐中挥发性风味成分发生变化, 性质不稳定的风味成分发生分解, 影响分析结果。检测结果趋势与文献 [10] 报道相一致。因此, 从各个方面综合考虑, 选取 60 $^{\circ}\text{C}$ 作为萃取温度。

2.4 萃取时间的选择

在分析挥发性有机物时, 一般萃取平衡时间较

表4 不同萃取时间对萃取结果的影响
Table 4 Effect of different times on extraction

萃取时间(min)	10	20	30	40	50
峰个数	56	60	68	66	61
峰面积	3.08×10^8	3.16×10^8	4.08×10^8	3.47×10^8	3.42×10^8

短,10 min 之内即可达到最高吸附量,而分析复杂基质及半挥发性有机物时,平衡所需的时间为30 min至60 min^[12]。麻婆豆腐中的挥发性风味成分组成较为复杂,因此在固定样品预热温度为30℃,预热时间为30 min的条件下,分别将样品萃取10、20、30、40、50 min,考查萃取时间对萃取结果的影响,经气质分析后,结果见表4。

由表4可以看出,随着萃取时间从10 min到50 min的延长,萃取得到的挥发性风味物质的种类先增加后下降,色谱峰的面积总和也呈先增加后下降的趋势,在30 min时萃取得到的风味物质和色谱峰面积总和均达到最大值。这是由于挥发性风味物质在萃取头上存在着一个吸附与解析的过程,在一定时间内,随着时间的延长,萃取头上吸附的化合物会不断累积增加,而随着时间进一步延长,由于极性的差异,一些挥发性风味物质又从萃取头上解析下来,使得总体风味成分又有所减少,而峰面积总量随着时间的延长大体呈增加的趋势^[10]。因此,结合已有研究及实际情况,在后续实验中选取萃取时间为30 min。

2.5 麻婆豆腐中挥发性成分测定结果

在萃取温度为60℃、预热时间30 min、用65 μm PDMS/DVB的萃取头萃取30 min后,经过气相色谱-质谱联用仪检测,得到GC-MS总离子流谱图见图4,挥发性风味成分分析结果见表5。

由表5可以看出,麻婆豆腐中共解析鉴定出74种挥发性风味物质,其中,烷烃类物质有40种,醇类有9种,醛类有8种,脂类有5种,酮类有2种,萜类有3种,醚类有1种,含硫化合物有2种,酸类有2种,杂环化合物有2种。

在所有挥发性风味成分中,烷烃类的含量最多,占总物质的40.350%。根据文献报道,烷烃阈值相对较高,对食品风味贡献较小;烯炔的阈值大都较低,且具有特殊的香气^[13],对麻婆豆腐特征风味具有一定的贡献。实验中检测出含量较多的有萜品油烯、左旋-beta-蒎烯、月桂烯、3-萜烯、b-侧柏烯、(-)-柠檬烯等。萜品油烯和柠檬烯具有类似柠檬的香气,月桂烯能产生令人愉悦的香气气味。

醇类物质含量占总含量的23.016%,主要有桉叶油醇、4-甲基-1-戊醇、1-辛烯-3-醇、1-壬烯-3-

表5 麻婆豆腐中挥发性风味成分的GC-MS分析结果
Table 5 GC-MS analysis of volatile flavor components of Mapo Tofu

序号	保留时间 (min)	化合物英文名称	化合物中文名称	相对含量 (%)
烷烃类				
1	9.714	Terpinolene	萜品油烯	1.323
2	9.723	Cyclohexene, 1,5,5-trimethyl-3-methylene-	1,5,5-三甲基-1,3-亚甲基-1-环己烯	0.311
3	9.731	D2-Carene	D2-萜烯	0.309
4	9.367	(1S)-(1)-beta-Pinene	左旋-beta-蒎烯	2.827
5	9.479	beta-Pinene	β-蒎烯	0.835
6	9.652	Myrcene	月桂烯	1.977
7	9.788	p-Menth-1,4(8)-diene	异松油烯	0.323
8	9.903	3-carene	3-萜烯	1.386
9	10.119	g-Terpinene	萜品烯	0.437
10	10.238	d-Sylvestrene	d-枞油烯	0.425
11	10.297	d-Limonene	右旋萜二烯	0.411
12	10.309	Camphene	菝烯	0.395
13	10.457	(S)-4-Isopropenyl-1-methylcyclohexene	(S)-1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)环己烯	0.375
14	10.492	3-methylene-6-(1-methylethyl)-Cyclohexene	3-亚甲基-6-(1-甲基乙基)环己烯	6.433
15	10.579	b-Thujene	b-侧柏烯	1.905
16	10.804	Camphene	樟脑萜	0.427
17	10.902	6,6-trimethyl-(1theta)-bicyclo[3.1.1]hept-2-en	(1R)-2,6,6-三甲基二环[3.3.1]庚-2-烯	0.643
18	11.063	(-)-Limonene	(-)-柠檬烯	5.355
19	11.077	bicyclo[2.2.1]heptane	菝芬	1.437
20	11.319	Fenchene	小茴香烯	0.478
21	11.447	Elemene	榄香烯	0.980

续表

序号	保留时间 (min)	化合物英文名称	化合物中文名称	相对含量 (%)
22	11.535	(E)-Ocimene	(E)-罗勒烯;	0.342
23	11.571	(Z)-13,7-dimethyl-3,6-octatriene	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	0.104
24	11.602	Ocimene	罗勒烯	0.005
25	11.708	(1R)-(+) -alpha-pinene	(1R)-(+) - α 蒎烯	0.092
26	11.723	1-Methyl-4-isopropylcyclohexadiene-1,4	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯	0.613
27	12.022	A-Ocimene	A-罗勒烯	0.182
28	12.803	(1R)-(+)-pin-2-ene	蒎烯;	1.037
31	15.524	1,3,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexadiene	1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯	0.982
32	15.596	(4E,6Z)-2,6-Dimethyl-2,4,6-octatriene	别罗勒烯	0.012
33	15.620	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene1	五甲基环戊二烯	0.405
34	15.688	1,5,5,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadiene	1,5,5,6-四甲基-1,3-环己二烯	0.982
35	16.107	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-diene	1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯	0.005
36	16.259	Pentamethylcyclopentadiene	五甲基环戊二烯	0.488
37	16.833	Alloocimene	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	0.285
38	22.296	Spiro[2.4]hepta-4,6-diene	螺[2.4]庚-4,6-二烯	0.481
39	23.487	Cycloheptatriene	环庚三烯	0.159
40	24.159	alpha-Cedrene	α -柏木烯	0.564
总含量				40.350
醇类				
1	10.641	Cineole	桉叶油醇	4.836
2	14.138	2-Methylene-1-cyclohexanol	2-甲基环己醇	0.461
3	14.783	2-Heptyn-1-ol	2-庚炔-1-醇	0.985
4	15.034	4-Methyl-1-pentanol	4-甲基-1-戊醇	2.664
5	17.598	1-Octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	1.066
6	19.003	1-Nonen-3-ol	1-壬烯-3-醇	1.729
7	20.059	Linalool	芳樟醇	10.201
8	21.335	Terpinen-4-ol	4-萜烯醇	0.066
9	21.339	1-4-Terpineneol	(-)-4-萜品醇	1.008
总含量				23.016
醛类				
1	14.138	(Z)-4-Heptenal	庚烯醛	0.461
2	22.296	Phenylacetaldehyde	苯乙醛	1.481
3	25.093	(E,E)-2,4-Dodecadienal	(E,E)-2,4-十二碳二烯醛	0.174
4	25.362	4-Isopropylbenzaldehyde	4-异丙基苯甲醛	0.276
5	26.062	2,4-Decadienal	2,4-癸二烯醛	1.371
6	27.808	trans,trans-2,4-Decadien-1-ol	反式-2,4-癸二烯醛	1.002
7	30.113	trans,trans-2,4-Nonadienal	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.034
8	32.494	2,4-Dihydroxybenzaldehyde	2,4-二羟基苯甲醛	0.16
总含量				4.959
酯类				
1	20.059	3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-yl 2-aminobenzoate	2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯	10.201
2	20.101	Propanoic acid 2-methyl-1-ethenyl-1,5-dimethyl-4-hexenyl ester	2-甲基-1-乙烯基-1,5-二甲基-4-己烯醇丙酸酯	10.201
3	23.540	3-Cyclohexene-1-methanol, alpha, alpha, alpha-trimethyl-1-propanoate	丙酸松油酯	0.747
4	23.895	Terpinyl acetate	乙酸松油酯	1.061
5	24.253	3,7-dimethyl-1-acetate (Z)-6-octadien-1-ol	乙酸橙花酯	1.489
总含量				23.699

续表

序号	保留时间 (min)	化合物英文名称	化合物中文名称	相对含量 (%)
酮类				
1	32.210	4-Octylacetophenone	4-正辛基苯乙酮	0.028
2	14.562	Methylheptenone	甲基庚烯酮	1.134
总含量				1.162
苯类				
1	22.296	Toluene	甲苯	0.481
2	25.362	4-ethylcumen	1-乙基-4-异丙基苯	0.276
3	26.419	1-Methoxy-4- [(Z)-prop-1-enyl]benzene	1-甲氧基-4- [(Z)-1-丙烯基]苯	1.854
总含量				2.611
醚类				
1	26.419	4-Allylanisole	4-烯丙基苯甲醚	1.854
含硫化合物				
1	18.432	Diallyldisulfide	二烯丙基二硫	1.760
2	18.470	Tetrasulfide di-2-propen-1-yl	二烯丙基四硫醚	0.009
总含量				1.769
酸类				
1	17.818	Acetic acid glacial	乙酸	1.448
2	22.352	trans-trans-Farnesyl acetate	反,反-西基乙酸	0.448
总含量				1.896
杂环化合物				
1	38.776	Hypoxanthine	次黄嘌呤	0.092
2	11.433	2-Pentylfuran	2-正戊基呋喃	0.199
总含量				0.291
共 74 种				

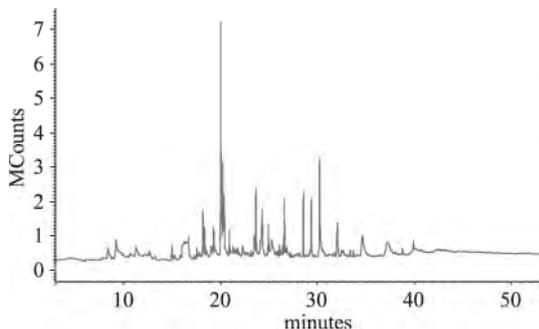


图4 麻婆豆腐挥发性风味成分总离子流谱图

Fig.4 Total ion current chromatogram of volatile flavor compounds of Mapo Tofu

醇、芳樟醇等。1-辛烯-3-醇具有草本味、泥土味,是豆腐中主要的风味物质之一^[14];4-甲基-1-戊醇具有刺激的奶酪味^[15];芳樟醇具有清甜的花果香,常用于香料的制作。

醛类物质虽然检测出的种类较多,但是相对含量却较少,主要的醛类物质有反式-2-癸二烯醛、庚烯醛、苯乙醛等。醛类物质在食品中往往具有特殊的风味,如己醛具有青草气和苹果香气;辛醛有明显的脂肪和水果气味,并有辛辣风味;壬醛具有脂肪和柑橘样风味^[3]。这些物质都对食品的风味具有一定的贡献。

酯类物质也是构成食品香气的主要成分,赋予食品花果香或油脂香。实验中检测出的酯类物质有

2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯、2-甲基-1-乙烯基-1,5-二甲基-4-己烯醇丙酸酯、乙酸橙花酯、丙酸松油酯、乙酸松油酯。

麻婆豆腐在制作的过程中,豆腐中的氨基(来自于大豆蛋白)和羰基(来自于油脂和调味料)经过加热后发生美拉德反应,会产生各种香味物质,这是麻婆豆腐能产生其风味及颜色的基础。同时,美拉德反应产生的香味物质也与加热温度和加热时间等条件有关。产生的香味物质主要有含氧化合物、含氮化合物、含硫杂环化合物,包括含氧杂环咪唑类、含氮杂环的吡嗪类、含硫杂环的噻吩和噻唑类,同时还包括硫化氢和氨类物质。其中,咪唑类化合物能够产生甜香的气味,硫化物和苯环型化合物产生肉味香气^[16]。萜烯具有强烈的松木样香气,是多种食用香精中的原料,而一些大分子质量的不饱和单羧酸与低级的脂肪醇所形成的酯类,这些酯都具有各种愉快的水果香气^[10]。

2.6 对三种不同品牌麻婆豆腐的感官评价分析

麻婆豆腐虽然历时已久,但是由于各地做法不一,形成的风味也各有差异,而感官品质作为食品分析研究中的重要品质指标,通过对食品颜色、香气、滋味、外形等的评价,来分析消费者对产品的可接受性。为比较不同种类麻婆豆腐在感官上的差异,选取实验室自制麻婆豆腐,与具有代表性的北京某两家大型连锁餐饮店麻婆豆腐,即样品1与样品2,比

表6 三种不同品牌麻婆豆腐感官评价分析结果
Table 6 Results of mapo tofu sensory evaluation by three different brands

样品	色泽	滋味	香气	质地	总分
样品1	8.2 ± 2.2 ^a	32.4 ± 3.0 ^a	22.1 ± 3.2 ^a	22.0 ± 2.3 ^a	84.7 ± 2.7 ^a
样品2	8.1 ± 5.9 ^b	34.4 ± 6.4 ^b	21.1 ± 3.3 ^a	23.0 ± 2.3 ^b	86.6 ± 4.5 ^b
实验室自制	7.5 ± 1.9 ^c	34.9 ± 3.0 ^c	20.0 ± 3.2 ^a	19.9 ± 2.3 ^c	82.3 ± 2.6 ^c

注:同一列的相同字母表示差异不显著,不同字母表示差异显著 $p < 0.05$ 。

较其在感官方面的差异。样品1购买于某正宗川菜连锁店,由四川本地厨师制作;样品2购于北京某连锁餐饮店,由北京本地厨师制作。感官评价结果见表6。

由表6可看出,三种不同的麻婆豆腐样品在色泽、滋味、质地上都存在显著性差异,在香气上无显著性差异。样品1中的麻婆豆腐具有麻婆豆腐特有的色泽,红白相宜,且香气较为出,无不良气味;样品2中的麻婆豆腐质地完整,软硬适度,口感细腻;实验室自制麻婆豆腐滋味较好,无异味或生坯之咸腥味。实验说明,不同的制作工艺,对麻婆豆腐的外观及风味都具有一定的影响。

3 总结

通过HS-SPME萃取技术联合GC-MS对实验室自制麻婆豆腐的挥发性风味成分进行分析,得到以下结论:

对于麻婆豆腐中挥发性风味成分,本实验得出的最佳萃取条件为:采用65 μm PDMS/DVB的纤维萃取头,在60 °C条件下,预热30 min,萃取30 min。

本实验共鉴定出麻婆豆腐中挥发性风味物质共74种,其中烷烃类的含量最多,占总物质的40.350%,其次为醇类,占总物质的23.016%,实验对三种麻婆豆腐样品进行感官评价,结果显示,样品1的麻婆豆腐具有麻婆豆腐特有的色泽,红白相宜,且香气较为突出,无不良气味;样品2的麻婆豆腐质地完整,软硬适度,口感细腻;实验室自制麻婆豆腐滋味较好,无异味或生坯之咸腥味。

参考文献

- [1] 苏继颖.大豆制品的营养及发展趋势[J].中国油脂, 2006, (8): 40-41.
[2] 董毓玘, 陈贵, 宣佳, 等.豆腐蛋白体外消化物抑制胶束转运胆固醇作用分析[J].食品科学, 2016(9): 161-167.

(上接第296页)

- parahaemolyticus in Fish and Coastal Environment in Jordan[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(1): M130-M134.
[6] 李红娜, 袁飞, 周伟娥, 等.副溶血弧菌检测方法研究进展[J].食品工业科技, 2016, 37(12): 371-374.
[7] 葛菲菲, 徐锋, 沈莉萍, 等.副溶血性弧菌PCR检测方法的建立[J].中国预防兽医学报, 2008, 30(3): 220-230.

- [3] 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(3): 121-125.

- [4] 李琴, 朱科学, 周惠明.固相微萃取-气相色谱-质谱及气相色谱嗅闻技术分析双孢蘑菇汤的风味活性物质[J].食品科学, 2011(6): 300-304.
[5] 邹伟, 张静, 龚加路, 等.主成分分析在川南泡菜特征风味中的应用[J].食品工业, 2015(8): 198-203.
[6] 徐伟, 石海英, 朱奇, 等.低盐鱼酱油挥发性成分的固相微萃取和气相色谱-质谱法分析[J].食品工业科技, 2010(3): 102-105.
[7] 金华勇, 曾灿伟, 康旭, 等.顶空固相微萃取-气质联用技术分析传统甜面酱中挥发性风味成分[J].中国酿造, 2009(5): 152-154.
[8] 陈清婵, 徐永霞, 吴鹏, 等.同时蒸馏萃取与顶空固相微萃取法分析豆豉挥发性成分[J].食品科学, 2009(20): 327-330.
[9] 刘玉平, 陈海涛, 孙宝国, 等.固相微萃取与GC-MS法分析发酵型臭豆腐中挥发性成分[J].食品工业科技, 2009(12): 403-405.
[10] 蒋丽婷, 李理. HS-SPME 结合 GC-MS 测定白腐乳中挥发性风味成分[J].中国酿造, 2011(3): 150-155.
[11] 邓静, 张伟娜, 吴华昌, 等. SPME-GC-MS 法分析芽菜中的挥发性风味成分[J].中国调味品, 2011(10): 86-90.
[12] 傅彦斌.固相微萃取分析条件的优化[J].干旱环境监测, 2006(1): 49-51.
[13] 卢靖.红豆腐发酵及其挥发性风味成分的研究[D].四川: 西华大学, 2015.
[14] 元顺平, 翁新楚.豆腐挥发性风味成分的研究[J].上海大学学报(自然科学版), 2008(1): 100-105.
[15] 元顺平, 翁新楚.非发酵臭豆腐挥发性风味物质的研究[J].食品科学, 2007(12): 400-404.
[16] 王晓华, 赵保翠, 杨兴章, 等.美拉德反应与食品风味[J].肉类工业, 2006(6): 16-18.

- [8] 王建红, 王东方, 陈洪永, 等.水产品中副溶血性弧菌的检测及方法探讨[J].中国卫生检验杂志, 2008, 18(2): 360-361.
[9] 周燕, 陈孟权, 陈新元, 等.海产品中副溶血性弧菌的快速检测方法[J].中国预防兽医学报, 2011, 21(8): 1952-1955.
[10] 纪懿芳, 胡文忠, 姜爱丽, 等.海产品中副溶血弧菌检测方法研究进展[J].食品工业科技, 2015, 36(5): 365-369.