

### 评估加热烹饪过程中产生的香味

食品的味道和香味是影响产品销量的重要因素。近年来，由于对食品认识的提高，进行了高性能、高质量的食品开发，并且，评估食用时产生的香气的需求越来越高。

食品的香味分为食品本身所具有的香味和加热食品时产生的香味（加热香气），即使是加热烹饪前有腥味的食品，加热后味道也会消失，带有独特的烤制感等，香气成分会发生变化。在这种加热时独特香味的形成过程中，梅拉德（氨基羰基）反应起着重要的作用，这个过程中的产物存在带有特征性香味的物质。

在本文中，我们评估了酱油在加热烹饪时和未加热时香气成分的差异。我们将介绍使用多变量分析软件“Signpost MS™（Reifycs 公司）”对每种条件下检测到的风味成分进行比较，并探索加热和不加热时香味的特征成分。

Y. Kawakita, Y. Sakamoto

#### ■ 加热时香味的收集方法

对食品中香味的评价，虽然使用了顶空（HS）和固相微萃取（SPME）等预处理方法，但是为了评价加热烹饪时产生的香味，需要在预处理方法上下功夫。

当评估调味料等液体样品在加热烹饪过程中的香气成分时，食品中水分的气化体积在 HS 中变得非常大，因此，考虑到样品瓶的耐压等，样品瓶中封入的样品量为微升（ $\mu\text{L}$ ）量，很难收集到足够的香气成分。此外，在 HS 中加热是玻璃小瓶内的反应，所以与实际的加热烹饪条件不同，因此，加热香气可能会有所不同。

硅胶整体式收集剂 MonoTrap®（GL Sciences）不受温度条件和小瓶等环节的限制，能够在各种条件下收集香气成分。此外，由于具有二氧化硅骨架中孔大表面积结构，因此具有更高捕集能力。

由于在烹饪器具内收集加热时产生的香气成分，所以准备了可以密封的金属锅。MonoTrap DCC18（活性炭 & ODS，圆盘型）通过 MT 支架（GL Sciences）固定在炊具的盖子上。此外，在加热烹饪过程中酱油中的水分会飞散，为了不直接附着在 MonoTrap 上，用铝箔纸进行防护（图 1 和 2）。

这样，固定了两套 MonoTrap 收集香气成分。

使用市售的酱油作为样品，烹饪时使用 IH 烹饪加热器，设定为 200 °C。打开加热器，确认锅已充分加热后，将 20 mL 酱油放入锅中，用带有 MonoTrap 的盖子密封，并加热 20 秒。然后，将锅从加热器上移开，并收集香气成分 1 小时。对于未加热的样品，在不加热的情况下，在金属锅中收集 1 小时。

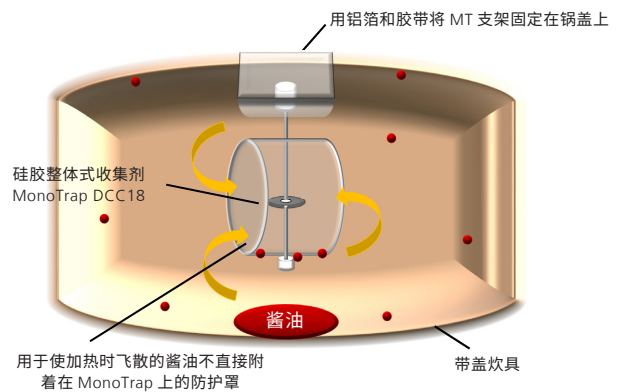


图 1 在加热烹调器具上安装 MonoTrap 时的模式图  
 (圆形标记表示洒落的酱油液滴、箭头标记表示香气成分)

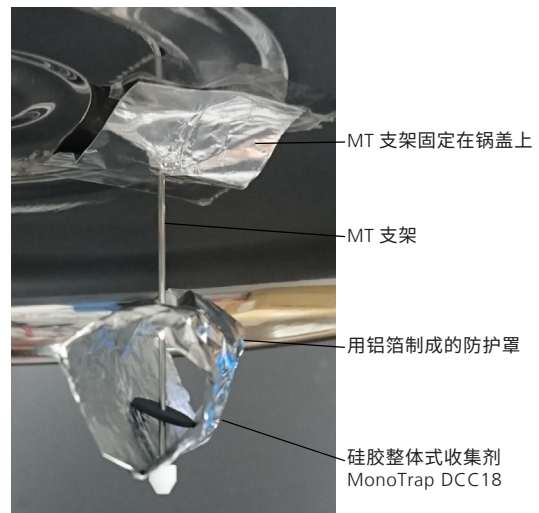


图 2 将 MonoTrap 安装在锅盖上部的图示

## 样品制备以及分析条件

将收集香气成分的 MonoTrap 用 1 mL 乙醚萃取，并超声 5 分钟。之后，使用无水硫酸钠脱水，氮吹浓缩至最终体积 100 $\mu$ L。GCMS 的分析条件如表 1 所示。

## 结果

图 3 示出了加热时和未加热时收集的酱油香气成分的分析结果。

表 2 至表 4 给出了加热时的特征成分、未加热时的特征成分以及共同可见的成分。仅在一种收集条件下检测到的成分作为该条件下的特征成分。对于在两种条件下检测到的成分，如果面积值数量级不同（大约 10 倍或更多），则在这两种情况下检测到的成分都被认为是经常检测到的特征成分。在相同数量级的情况下（面积值之差为 5 倍或更小），作为共同的组分。

当如上所述分类时，加热的酱油的香气中有 26 种特征成分，未加热的酱油的香气中有 6 种特征成分，共同的成分有 6 种。

表 1 分析条件

GC-MS	: GCMS-QP™ 2020 NX
自动进样器	: AOC -20i + s
色谱柱	: SUPELCO WAX®10 (Length 30 m, 0.25 mm I.D., df=0.25 $\mu$ m)

### [GC]

进样口温度	: 280 °C
柱温程序	: 50 °C => (3 °C / 分) => 230 °C (5 分)
进样模式	: 分流, 分流比 (1: 5)
载气	: He
载气控制模式	: 30.0 cm/秒 (恒线速度)
进样量	: 2 $\mu$ L

### [MS]

离子源温度	: 200 °C
接口温度	: 250 °C
离子源	: EI
数据采集模式	: Scan
事件时间	: 0.3 秒

从加热的酱油的香气中检测到了醇、醛和吡嗪类等多种特征成分。其中，糠醇、吡嗪、糠醛、吡咯和醛类作为梅拉德反应产物而广为人知。糠醇具有一种燃烧的气味，吡嗪具有一种类似烘烤的气味，糠醛具有一种杏仁气味。

此外，从未加热的酱油香气中主要检测到了醇类。已知丁醇和异丁醇是酱油的优选香气成分，并且在加热的酱油中显著减少。烹饪后这些成分将减少，由此，酱油的味道会减轻，取而代之的香气会增加。

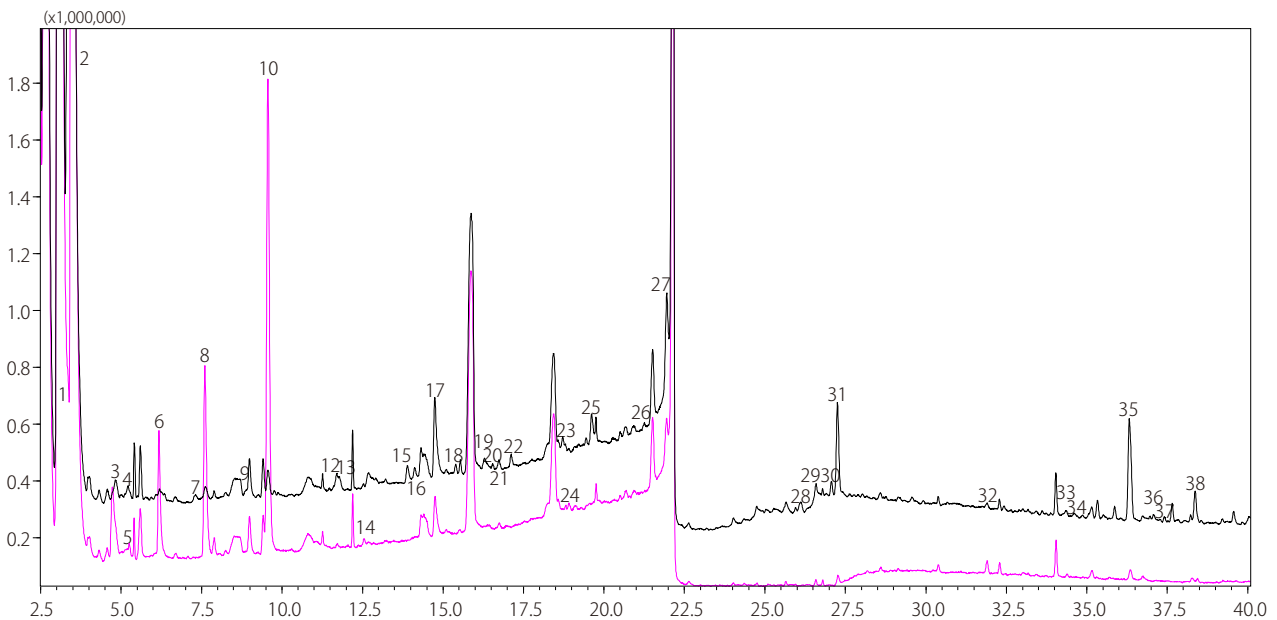


图 3 加热烹饪时和不加热时酱油香气成分的分析结果  
黑色：加热烹饪、粉红色：不加热

表 2 加热酱油中的特征香气成分

ID.	醇类	R.T.	m/z
3	2-Butanol	4.82	55
9	2,4-Dimethyl-1-penta-2,4-dienol	8.88	112
12	1-Heptanol	11.71	69
31	Furfuryl alcohol*	27.25	98
35	Phenethyl alcohol*	36.32	91
<b>醛类</b>			
1	2-Methylbutanal	3.36	57
18	2-Isopropyl-5-methyl-2-hexenal	15.40	69
25	Furfural	19.62	96
27	Benzaldehyde	21.96	106
29	Phenylacetaldehyde	26.59	91
36	2-Phenyl-2-butenal	37.07	117
37	4-Methyl-2-phenyl-2-pental	37.41	174
<b>吡啶类</b>			
13	2-Methyl pyrazine	11.78	94
15	2,5-Dimethyl pyrazine	13.90	81
16	2,6-Dimethyl pyrazine	14.12	67
19	2-Ethyl-6-methyl pyrazine	16.29	121
20	2-Ethyl-5-methyl pyrazine	16.55	121
22	2,3,5-Trimethyl pyrazine	17.12	122
23	2-Ethyl-3,6-dimethyl pyrazine	18.72	135
28	2,5-Dimethyl-3-isoamylpyrazine	26.11	122
30	2,5-Dimethyl-3-isopentyl pyrazine	27.07	122
<b>其他</b>			
7	Methyl propenyl ketone	7.31	84
11	n-Propylbenzene	9.75	91
26	2-Acetylfuran	21.26	95
34	Guaiacol	34.60	109
38	2-Acetylpyrrole	38.36	94

表 3 未加热酱油中的特征香气成分

ID.	醇类	R.T.	m/z
6	Isobutyl alcohol*	6.17	74
8	Butyl alcohol*	7.62	56
10	3-Methyl-1-butanol*	9.56	55
24	1-Octen-3-ol	18.91	57
<b>酯类</b>			
14	Furfuryl ethyl ether	12.55	126
<b>其他</b>			
5	2-Oxopentanedioic acid	5.25	101

表 4 在未加热和加热中常见的香气成分

ID.	醇类	R.T.	m/z
2	Ethanol	3.45	45
<b>醛类</b>			
21	Nonanal	16.74	57
<b>酯类</b>			
17	Ethyl lactate	14.75	75
32	Ethyl phenylacetate	31.90	91
<b>其他</b>			
4	Toluene	5.22	91
33	trans-Geranylacetone	34.40	69

\*: 作为未加热和加热时的酱油香气成分共同可见, 面积值却大不相同  
ID.: 在图 3 中标记  
m/z: 用于 Signpost MS 分析的值

## ■ 利用多变量分析软件实现可视化

多元分析软件 Signpost MS™ (Reifycs) 从 GCMS 采集的数据中提取离子信息, 根据保留时间进行比对, 比较样品之间的差异。软件界面如图 4。此外, 您可以通过各种分析方法直观地评估数据之间的差异, 例如散点图 (两组比较)、层次聚类、主成分分析 (PCA) 和变异图等。通过 GCM Ssolution™ 获得的 qgd 文件 (仅全扫描数据) 可以直接读取到 Signpost MS 中。

通过指定 38 个点的 m/z 和保留时间 (R.T.) 来分析加热和未加热酱油的香气成分, 如表 2-4 所示。另外, 使用统计分析工具 Hierarchical Clustering, 加热和未加热酱油香气成分的含量比用 Heat Map 表示 (图 5)。

可以直观看到, 相比未加热酱油, 烹饪过程中酱油香气的糠醇和丁醇含量高。此外, 在两种条件下共同可见的香气成分的含量比, 可以直观表现出来。

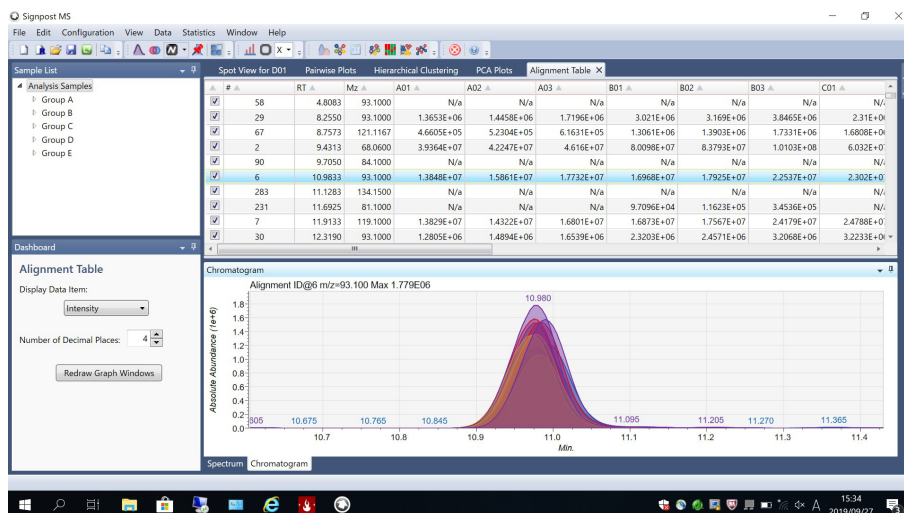


图 4 Signpost MS 的分析画面

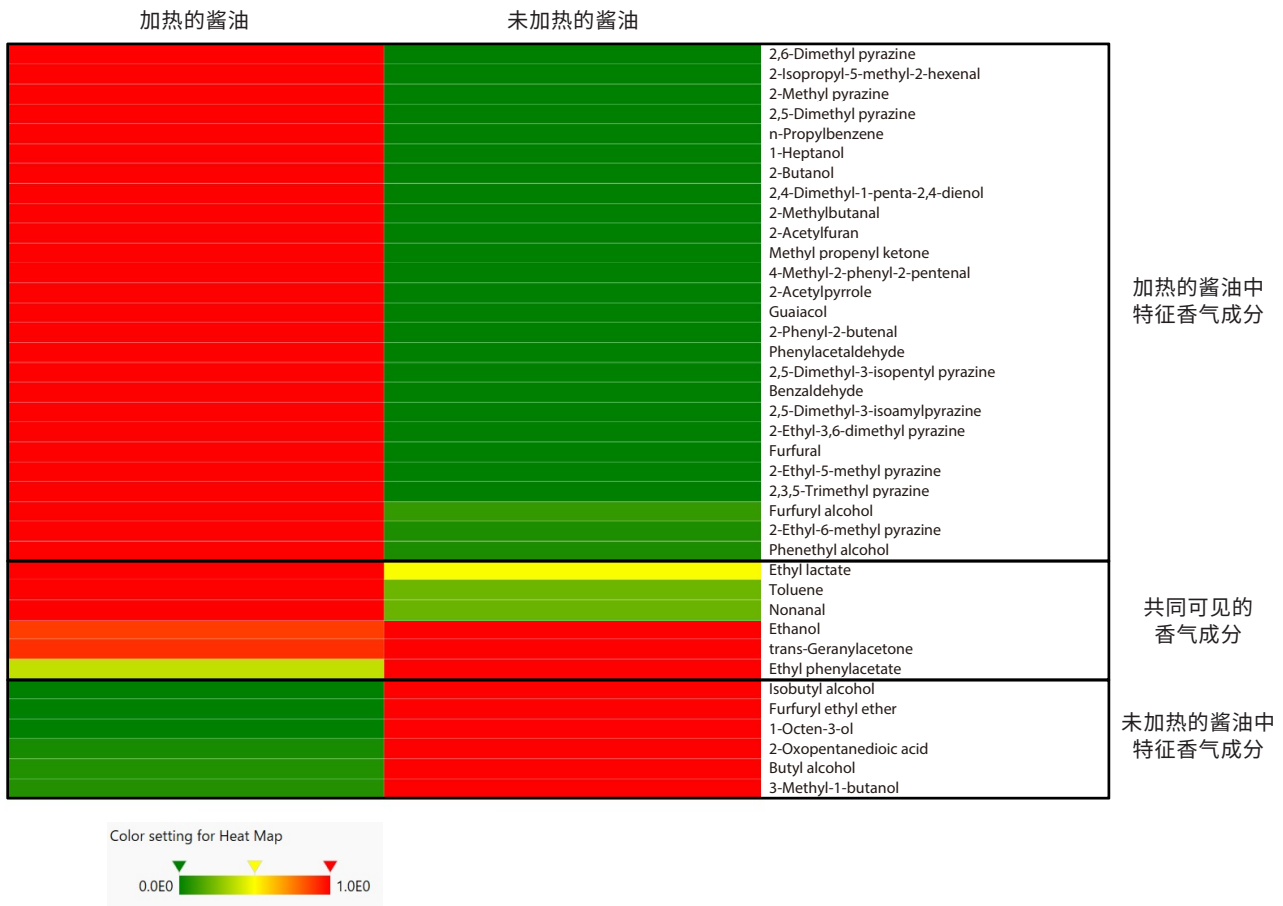


图 5 使用 Signpost MS 的统计分析工具通过 Heat Map 比较两种条件下的含量

## 结论

通过 MonoTrap 收集经加热烹饪的酱油所产生的香气成分，并比较与未加热酱油的香气成分差异。

通过使用 MonoTrap，可以评估在食品加热烹饪中产生的香气。

此外，使用多变量分析可以直观地判断数据之间的差异。

岛津应用云

GCMS-QP 以及 GCMSsolution 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。  
MonoTrap 是 GL 科学株式会社在日本的注册商标。  
SUPELCOWAX 是 Sigma-Aldrich Co., LLC 在美国以及其他国家的注册商标。  
Signpost MS 是 Life Fix 株式会社的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司  
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439  
400-650-0439

免责声明：

※ 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；  
※ 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。  
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2019 年12月