

文章编号:1671-1513(2011)04-0028-05

# 咸味香精的气相指纹图谱及质量评价研究

刘娜, 戴永鑫

(天津春发食品配料有限公司 研发中心, 天津 300300)

**摘要:**采用固相微萃取法提取香精的挥发性成分,应用气相色谱技术进行分析,研究了咸味香精挥发性组分的气相指纹图谱的分析方法,并同时分析了气相指纹图谱用于咸味香精质量控制的可行性.结果表明:咸味香精挥发性组分指纹图谱稳定性好,相似度高,具有较强的特征性和唯一性.该图谱能综合、准确地反映咸味香精的风味情况,是一种有效的咸味香精质量控制模式.

**关键词:**气相色谱; 指纹图谱; 咸味香精; 挥发性成分; 质量评价; 固相微萃取法

**中图分类号:** TS202.3

**文献标志码:** A

咸味香精是20世纪70年代兴起的一类新型食品香精,我国20世纪80年代开始研究生产咸味食品香精,90年代是我国咸味食品香精飞速发展的10年.经过30多年的研究,目前我国咸味食品香精生产技术已经进入世界先进行列,咸味食品香精生产量和消费量也进入世界前列<sup>[1]</sup>.随着咸味食品香精生产和使用量的扩大,对其品质控制的要求也越来越高.

以往香精行业对咸味香精产品的品质控制,主要是酸值、澄清度、挥发性成份总量、色度、密度、折光度、混溶度等少数理化指标的检测和微生物指标的检测.而这些指标受溶剂的影响较大,对香精产品的内在质量缺乏直观、全面的表征,不能准确客观地反映香精产品的内在质量,其品质的稳定性难以得到有效控制.目前,关于咸味香精的分析方法还没有一个固定模式,这主要是由于香精组成复杂,很难使用单一方法剖析出香精的主要组分,针对其中一两个化学成分进行指标成分分析,难以真正有效监控其品质.而常用的感官评价方法进行感官检测和品质控制主观性较强,可能产生较大的误差.

指纹图谱是随着现代分析技术发展而诞生的一种从整体上研究复杂物质体系的技术,是以各种光谱、波谱、色谱等技术为依托的又一种质量控制模

式<sup>[2-3]</sup>.色谱指纹图谱具有整体性和模糊性<sup>[4]</sup>.气相指纹图谱分析技术<sup>[5]</sup>是近10年来针对复杂样品而发展起来的一项新技术,是一种从整体上研究复杂物质体系的技术,具有指纹特征分析、宏观推断分析等特点,适合于考察复杂成分重要内在质量的均一性和稳定性.由于化学计量统计学方法具有高效解析化学信息的作用,因而能对复杂的数据信息进行提炼,对样品整体性特征作辨识,进而用于定性、定量及质量控制,这在很大程度上能解决人工风味感官检测和品质控制带来的问题.如果能建立起咸味香精香气指纹图谱,使之与感官品评相结合,应用于产品质量及稳定性的评测,就能为其相关产品的开发、生产工艺的控制、风味的优化等方面提供科学依据,因此建立咸味香精香气指纹图谱不失为一种科学、有效的评价手段<sup>[6-7]</sup>.

本文的目的是提供一种分析咸味香精的气相指纹图谱分析方法,对咸味香精产品的内在质量进行直观的表征,用数据准确客观地反映咸味香精产品的内在质量,从而更好地控制产品品质的稳定性.采用GC/MS对咸味香精进行鉴别研究,以此获取咸味香精的色谱图,其挥发性特征成分在总离子流图中可检出,以其出峰先后及相对含量为特征,构成了咸味香精的气相指纹图谱.利用指纹图谱结合统计

学分析方法处理所得到的数据,进一步表征出咸味香精的组成特征,以指纹图谱中特征成分的相对含量保持稳定为标准来有效控制香精产品质量,从而实现了对咸味香精质量的整体监控。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与设备

咸味香精待测样品:公司自制,车间生产,随机搀兑1%原料,选取4批样品作为待测样,分别命名为a、b、c、d。

咸味香精对照品,公司自制,经感官评价人员综合评定合格的样品。

6890-5975型气相色谱-质谱联用分析仪,美国安捷伦公司。

固相微萃取装置,手柄和50/30  $\mu\text{m}$  二乙烯苯-聚乙二醇-聚二甲基硅氧烷(DVB-CAR-PDMS)萃取纤维头,美国Supelco。

涡流混合器,天津奥特赛思仪器有限公司。

METTLER TOLEDO XS205型电子天平。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 固相微萃取(SPME)步骤

称取香精样品1g,连同5mL去离子水、5mL饱和氯化钠溶液加入到20mL配有聚四氟乙烯胶垫的小瓶中,涡流混合器上充分混合2min,在室温下平衡15min,将固相微萃取装置(纤维头提前经过250℃老化30min)穿过胶垫插入密封瓶中,推出萃取头,顶空萃取20min,取出萃取头,立即插入GC进样口中,脱附2min,进行分析。

#### 1.2.2 仪器分析条件

GC条件:色谱柱,HP-5MS弹性石英毛细管色谱柱(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ );进样口温度,250℃;载气,高纯( $\geq 99.999\%$ )氦气;载气流速,1.0mL/min,进样方式为不分流进样;色谱柱升温程序,起始温度40℃,保持3.0min,5℃/min升至100℃,保持1min,再以20℃/min升至230℃,保持5.0min。

MS条件:电子轰击(EI)源分析,电子能量70eV,

电子倍增器电压1654V,离子源温度230℃,四级杆温度150℃,接口温度260℃,选用全扫描(SCAN)模式,质量扫描40~450u,延迟3min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 指纹图谱的建立

选取10批香精对照品,按1.2.1操作进行前处理,然后按1.2.2的仪器分析条件进行样品分析,记录总离子流图。在整个色谱的全貌中,选择峰面积最大的,同时出峰位置、峰形、分离度和稳定性均较好的峰作为参比峰,标号为S,以相对保留时间标定共有指纹峰和考察相对峰面积,从中选取了11个分离度较好的共有峰,作为可以构成该香精香味的特征指纹峰,特征指纹峰的峰面积占总峰面积的85%以上(见图1)。色谱图中以数字编号的峰为共有峰,由此建立起咸味香精的指纹图谱。2、S、4、5、7、8、9号峰构成了指纹的主要特征,1、3、6、10、11号峰虽然对指纹图谱的贡献相对较小,但在不同样品间均稳定存在,构成了指纹的次要特征。

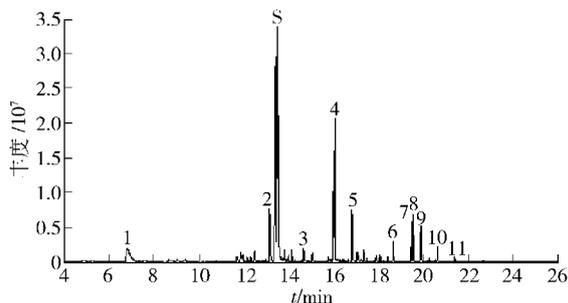


图1 香精标准指纹图谱

Fig. 1 Standard fingerprint chromatogram of flavoring

特征指纹峰相对保留时间和相对峰面积如表1和表2,由共同的相对保留时间和相对峰面积均值建立香精标样的指纹图谱,见表3。

### 2.2 方法学考察

为了考察分析方法的可靠性,以香精标样为样品,对仪器的精密性、方法的重现性以及样品的稳定性进行考察。

表1 香精标准品特征峰相对保留时间

Tab. 1 RRT of characteristic peaks of standard flavoring

峰号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
RRT	0.506 0	0.973 4	1.086 1	1.187 7	1.246 1	1.381 0	1.447 1	1.454 0	1.472 4	1.527 9	1.589 6

表2 香精标准品特征峰相对峰面积

Tab.2 RA of characteristic peaks of standard flavoring

批次峰号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	均值
1	0.081 17	0.080 92	0.082 01	0.081 49	0.082 67	0.082 09	0.081 56	0.081 37	0.082 47	0.081 87	0.081 76
2	0.075 87	0.076 79	0.076 33	0.075 03	0.074 82	0.076 58	0.075 47	0.076 03	0.074 38	0.074 4	0.075 57
3	0.020 05	0.019 88	0.019 07	0.019 47	0.018 64	0.019 76	0.020 64	0.019 85	0.019 07	0.019 33	0.019 58
4	0.300 60	0.301 00	0.305 40	0.299 70	0.294 30	0.310 70	0.305 40	0.306 70	0.312 40	0.300 7	0.303 7
5	0.071 31	0.071 18	0.068 81	0.070 84	0.069 24	0.069 71	0.070 47	0.071 24	0.070 58	0.071 69	0.070 51
6	0.029 52	0.029 74	0.028 43	0.029 04	0.028 75	0.029 01	0.028 76	0.030 15	0.029 87	0.028 55	0.029 19
7	0.061 98	0.061 90	0.062 34	0.058 46	0.060 77	0.060 57	0.061 37	0.061 44	0.062 08	0.060 73	0.061 16
8	0.067 66	0.067 19	0.066 39	0.066 43	0.067 14	0.065 67	0.066 43	0.06539	0.067 49	0.067 08	0.066 69
9	0.079 41	0.079 60	0.078 43	0.080 47	0.079 04	0.079 87	0.078 85	0.079 40	0.079 64	0.078 80	0.079 35
10	0.025 87	0.02573	0.025 95	0.025 41	0.025 94	0.02437	0.02473	0.02501	0.024 93	0.025 38	0.025 33
11	0.009 519	0.009 110	0.009 436	0.009 371	0.009 472	0.009 279	0.009 450	0.009 386	0.009 278	0.009 152	0.009 345

表3 香精标准品特征指纹

Tab.3 Characteristic finger of standard flavoring

峰号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
RRT	0.506 0	0.973 4	1.086 1	1.187 7	1.246 1	1.381 0	1.447 1	1.454 0	1.472 4	1.527 9	1.589 6
RA	0.081 76	0.075 57	0.019 58	0.303 7	0.070 51	0.029 19	0.061 16	0.066 69	0.079 35	0.025 33	0.009 345

### 2.2.1 精密度实验

取香精对照品按 1.2.1 操作及 1.2.2 色谱条件进行分析,连续进样 5 次,以 S 峰为参照峰,考察仪器精密度.结果显示特征峰的相对保留时间值的 RSD 均小于 1.9%,且特征峰的相对峰面积的 RSD 均小于 2.6%.表明了固相微萃取法与气相色谱-质谱法检测香精中的挥发性成分具有较好的精密度,符合指纹图谱的检测要求.

### 2.2.2 重复性实验

取同一香精对照品,按 1.2.1 操作及 1.2.2 色谱条件进行分析,连续实验 5 d.以 S 峰为参照峰,考察方法的重现性.结果显示特征峰的相对保留时间值的 RSD 均小于 2.1%,且特征峰的相对峰面积的 RSD 均小于 2.4%.表明固相微萃取法与气相色谱-质谱法检测香精中的挥发性成分具有较好的重复性,符合指纹图谱的检测要求<sup>[6-7]</sup>.

### 2.2.3 稳定性实验

取同一香精对照品,按 1.2.1 操作及 1.2.2 色谱条件进行分析,分别在前处理后 0,3,6,9,12,15,18,21,24 h 不同时间点进行分析,以 S 峰为参照峰,

考察样品待测液的稳定性.结果显示特征峰的相对保留时间的 RSD 均小于 2.6%,且特征峰的相对峰面积的 RSD 均小于 3.0%.说明前处理后的香精样品待测液在 24 h 内稳定,完全符合指纹图谱的检测要求.

### 2.3 色谱指纹图谱相似度计算与待测样品分析

指纹图谱要能反映复杂成分内在质量的均一性和稳定性,而相似度正是一种重要的评价指标.指纹图谱的相似度是指纹图谱的整体相关性,其分析强调准确的辨认,而不是精密的计算.相似度着眼于宏观规律的特征分析,重在辨认图谱的整体面貌,而不追求细枝末节.色谱指纹图谱的相似度是指图谱的整体相关性,它把色谱指纹图谱的重叠率和共有峰的峰强度结合起来<sup>[8]</sup>.

目前相似度的评价方法主要有 3 种类型:一是利用指纹图谱间的差异性进行评价,如距离系数法;二是利用指纹图谱间的相似性进行评价,如夹角余弦法;三是相似性与差异性结合来评价,如改进的 Nei 系数法.本文选择了对色谱峰的差异具有较强检测能力的夹角余弦法进行相似度评价<sup>[9-11]</sup>.

采用夹角余弦法计算指纹图谱的相似度. 夹角余弦公式如下:

$$\text{夹角余弦} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i Y_i}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^n X_i^2\right) \left(\sum_{i=1}^n Y_i^2\right)}}$$

夹角余弦公式中向量  $X_i$  为待测样品对应保留时间下的峰面积,  $Y_i$  为标准样品对应保留时间下的峰面积.

由此计算出 10 批香精对照品的相似度如表 4, 10 个批次的对照品的香气指纹图谱相似度较高.

表 4 10 批香精标准品相似度

Tab. 4 Similarities between 10 batches of standard flavoring

批次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
相似度	0.999 97	0.999 93	0.999 96	0.999 95	0.999 90	0.999 93	0.999 98	0.999 97	0.999 92	0.999 98

另外将 4 个待测香精样品按 1.2.1 操作及 1.2.2 色谱条件进行分析, 经分析结果计算待测品与标准品的相似度, 结果为 a 相似度 = 0.987 10, b 相似度 = 0.997 42, c 相似度 = 0.999 04, d 相似度 = 0.989 08.

根据大量的实验数据及实际验证表明, 相似度  $\geq 0.999$  时样品与标准品无明显差异, 可认定其质量合格. 据此判定 c 质量合格, a、b、d 质量不合格.

参兑后的香精待测样品的相似度有所降低, 说明产品质量产生了一定的波动. 由此可见, 利用固相萃取-气相色谱-质谱指纹图谱技术对香精风味具有较强的综合评价能力.

### 3 结论

经过 SPME-GC-MS 法的制备与分析, 由 10 个批次的样品构建的咸味香精挥发性组分气相指纹图谱具有较强的特征性和唯一性, 利用夹角余弦法进行相似度计算, 能考察样品质量的稳定性. 结果表明气相指纹图谱能较综合、准确地反映样品的香气质量情况, 各特征指纹峰具有一定的特殊性, 形成了特有的“条码”, 表现出一定的专属特征, 有利于从峰号、峰数、相对峰面积等局部因素对其指纹特征进行“准确的辨认”, 方法简单, 可操作性强, 为香精的质量评价提供了简单、快速而有效的途径, 能科学反映香精的内在品质, 为评定食品风味品质方法提供了新的思路.

### 参考文献:

- [1] 钱敏, 白为东, 蔡培钿, 等. 咸味香精的研究进展[J]. 中国调味品, 2009(6): 107-111.
- [2] 周围, 陈立仁. 食品质量指纹技术[J]. 甘肃农业大学学报, 2006(2): 115-118.
- [3] Van Nederkassel A M, Xu C J. Chemometric treatment of vanillin fingerprint chromatograms effect of different signal alignments on principal component analysis plots[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1120: 291-298.
- [4] 谢培山. 中医药文化与现代质量控制[J]. 中国中西医结合杂志, 1998, 18(11): 645-648.
- [5] 钟旭东. 食品关键香气成分分析新技术[J]. 中国食品添加剂, 2007(5): 50-54.
- [6] 陈耿俊, 宋焕禄, 何法, 等. 北京烤鸭香味气相指纹图谱技术研究初探[J]. 食品工业科技, 2008(11): 108-111.
- [7] 陈耿俊. 全聚德烤鸭香味活性化合物分析及其气相色谱指纹图谱研究[D]. 北京: 北京工商大学, 2009.
- [8] 郑恒, 魏日胞, 陈香美. 中药质量标准与中药指纹图谱[J]. 中国医院药学杂志, 2003, 23(2): 112.
- [9] 蔡宝昌, 刘训红. 常用中药材 HPLC 指纹图谱测定技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 105-107.
- [10] 李希强, 陆舍铭, 王笛, 等. 烟用香精 UPLC 指纹图谱的夹角余弦、相关系数与欧氏距离评价[J]. 烟草科技, 2008(12): 37-41.
- [11] 刘永锁, 孟庆华, 蒋淑敏, 等. 相似系统理论用于中药色谱指纹图谱的相似度评价[J]. 色谱, 2005, 23(2): 158-163.

## Researches on Gas Chromatographic Fingerprint and Quality Evaluation of Savory Flavoring

LIU Na, DAI Yong-xin

(*Tianjin Chun Fa Flavour & Fragrance Co., Ltd. R&D Center, Tianjin 300300, China*)

**Abstract:** The volatile flavor components of savory flavoring were extracted with solid phase micro-extraction (SPME) and analyzed by gas chromatography (GC). The gas chromatographic fingerprint method of savory flavoring was established preliminarily. The feasibility of gas chromatographic fingerprint in quality evaluation of savory flavoring was examined. The results showed that the gas chromatographic fingerprint of volatile flavor components in savory flavoring had fine stability, high similarity, greater characteristic and uniqueness. The quality of savory flavoring aroma could be reflected generally and exactly using this method, which would be an effective pattern to evaluate the quality of savory flavoring.

**Key words:** gas chromatography; fingerprint; savory flavoring; volatile flavor compound; quality evaluation; solid phase micro-extraction

(责任编辑:檀彩莲)

(上接第23页)

## Volatile Compounds Analysis of Lipolyzed Cream

WANG Bei<sup>1,2</sup>, CAO Yan-ping<sup>1,3</sup>, XU Shi-ying<sup>4</sup>

(1. *School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*; 2. *Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*; 3. *Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*; 4. *School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*)

**Abstract:** The solid-phase micro-extraction gas chromatograph olfactometry (SPME-GC/O) and the odour unit value (OUV) were applied in the major characteristic volatile compounds analysis of the lipolyzed cream. The result of SPME-GC/O showed that 18 volatile compounds could be detected both by the sensory panel and the GC-MS. Furthermore, based on the concentration of the volatile compounds of sample and their individual threshold, there were 24 possibly major characteristic volatile compounds evaluated by OUV. The result showed that most of the volatile compounds in sample were similar, while their flavor intensity was different. Combining the results of SPME-GC/O and OUV, the major characteristic volatile compounds of lipolyzed cream were identified as butanoic acid, hexanoic acid, octanoic acid, decanoic acid, and ethyl caproate.

**Key words:** lipolyzed cream; GC/O; OUV; characteristic volatile compounds

(责任编辑:叶红波)