

风味泡鹅肉挥发性风味物质 GC—MS 检测中的 HS—SPME 萃取工艺优化

Optimization of extraction process for HS—SPME in GC—MS of volatile
compounds in flavor pickle goose

周恒量 胡玉娇 李 诚 刘爱平

ZHOU Heng-liang HU Yu-jiao LI Cheng LIU Ai-ping

(四川农业大学食品学院, 四川 雅安 625014)

(College of Food, Sichuan Agriculture University, Yaan, Sichuan 625014, China)

摘要:以风味泡鹅肉为原料,通过比较不同萃取纤维头的萃取效果,筛选出最佳萃取纤维头。在该基础上,采用响应面法优化 HS—SPME 萃取风味泡鹅肉挥发性风味物质的工艺,探讨萃取温度、萃取时间和解吸时间对总峰面积和挥发性风味物质总数的影响,并采用固相微萃取和气质联用技术检测分析风味鹅肉中挥发性风味物质。结果表明,风味泡鹅肉的最佳萃取工艺条件为:75 μ m CAR/PDMS 萃取头,萃取温度 55 $^{\circ}$ C,萃取时间 53 min,解吸时间 4 min,在该条件下的总峰面积为 3 645 270 362,挥发性物质总数为 60 种;HS—SPME—GC—MS 检测出了风味泡鹅肉中含有烃类、醛类、酯类、酮类、醇类、硫醚类、酚类等挥发性风味物质 63 种。

关键词:鹅肉;风味物质;顶空固相微萃取;气质联用法

Abstract: The optimal extraction fiber was selected by comparing the extraction effect of different extraction fiber. Under this condition, response surface methodology was employed to optimize HS—SPME extraction conditions for volatile components in flavor pickle goose. The effects of extraction temperature, extraction time and desorption time on the total of peak area and the total number of volatile substances. The volatile compounds in flavor pickle goose were determined through SPME—GC—MS. Results indicated that the optimal extraction conditions of flavor pickle goose was obtained as follows: extraction fiber 75 μ m CAR/PDMS, extraction temperature 55 $^{\circ}$ C, extraction time 53 min, desorption time 4 min, under this condition, the total of peak area was 3 645 270 362, the total number of volatile substances was 60; Totally 63 kinds volatile flavor were identified by SPME—GC—MS in flavor pickle goose, and were hydrocarbons, aldehydes, esters, ketones, alcohols, sulfurs and ethers, phenols,

etc.

Keywords: goose; flavor components; HS—SPME; GC—MS

鹅肉是理想的高蛋白、低脂肪、低胆固醇的绿色健康食品^[1]。中医认为鹅肉性平味甘,具有补阴益气,和胃止渴,止咳化痰,暖胃开津,祛风湿,抗衰老,解铅毒等功效^[2]。风味泡鹅肉属于传统的酱卤制品,以优质的肉鹅为原料,经预煮后,泡制于由多种香辛料熬制并加入料酒等多种调味料的卤水中,结合传统配方和现代工艺技术,风味独特,深受消费者的喜爱。挥发性风味物质是影响肉品风味的一个重要因素^[3],直接影响着消费群体对它们的喜爱程度。目前,国内外对鹅肉及其制品风味研究较少,徐为民等^[4]利用 HS—SPME—GC—MS 对加工各工艺点风鹅肌肉中挥发性物质进行测定,分析研究了其加工各阶段挥发性风味物质含量、种类、相对含量和绝对含量的变化,特别是对加工前后以及不同风干时间条件下,风鹅挥发性风味物质的变化进行了深入研究。但对挥发性风味物质萃取方法以及影响挥发性风味物质测定的因素没有进行系统的研究。本研究通过选择不同萃取头,不同萃取温度,不同萃取时间以及不同解析时间,优化萃取条件,从而探索出风鹅挥发性风味物质测定的最佳条件。

固相微萃取是在固相萃取基础上发展起来的一种新的萃取分离技术^[5],集采集、萃取、浓缩、解吸、进样于一体^[6-7],与液—液萃取和固相萃取等萃取技术相比,具有样品量小,无需萃取溶剂,操作时间短,重现性好等优点^[8-10],广泛应用于肉制品风味成分的检测。在樱桃酒、葡萄酒、苹果酒、黄酒等酒类的挥发成分研究中也得以广泛应用^[11]。本研究拟以风味泡鹅肉为原材料,以总峰面积和挥发性风味物质总数为响应值,在单因素试验的基础上,根据 Box-Behnken 中心组合试验设计法和响应面分析法,优化固相

作者简介:周恒量,男,四川农业大学在读硕士研究生。

通讯作者:李诚(1964—),男,四川农业大学教授,博士生导师。

E-mail:lichenglcp@163.com

收稿日期:2015-11-27

微萃取条件,同时结合气相—质谱联用技术,在固相微萃取最优条件下检测并分析风味泡鹅肉中的挥发性风味物质,为鹅肉及其制品的挥发性风味物质的风味形成机理研究提供一定的试验依据,同时为鹅肉及其制品的风味调控提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

风味泡鹅肉:四川农业大学畜产品加工与质量安全控制研究室研发的产品;

恒温水浴锅:HH-6 数显型,国华电器有限公司;
电子天平:BT12S 型,德国 Sartorius 公司;
纤维萃取头:100 μm PDMS、85 μm PA、75 μm CAR/PDMS 型,美国 Supelco 公司;

毛线管柱:HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm,0.25 μm)型,美国 Agilent 公司;

气相色谱—质谱联用仪:7890A-5975C 型,美国 Agilent 公司。

1.2 方法

1.2.1 萃取头的老化 首次使用萃取头,不同的萃取头需要在气相色谱进样口特定的温度下进行老化。100 μm PDMS 萃取头于 250 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 1 h,85 μm PA 萃取头于 280 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 1 h,75 μm CAR/PDMS 于 250 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 1 h。

1.2.2 挥发性风味成分的萃取 称取 3 g 绞碎的鹅肉样品于 15 mL 样品瓶中,于设定的温度下平衡 15 min,然后将萃取纤维头插入样品上方进行恒温顶空吸附,于设定时间后取出萃取头,GC 进样,230 $^{\circ}\text{C}$ 下解吸设定时间,同时启动仪器采集数据。

1.2.3 挥发性风味成分的检测

(1) GC 条件:HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm,0.25 μm);载气为 He,流速为 1.2 mL/min,不分流模式进样;进样口温度为 230 $^{\circ}\text{C}$;

(2) 柱温升温程序:初始 35 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 116 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min。

(3) MS 条件:电离方式(EI);电子能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$;扫描质量范围为 50~550(m/z)。

1.2.4 固定萃取单因素试验

(1) 萃取头的选择:固定萃取温度 40 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间 30 min,解吸时间 5 min,根据 1.2.1 和 1.2.2 节的老化和提取方法进行操作,考察不同型号的萃取纤维头(100 μm PDMS、85 μm PA、75 μm CAR/PDMS)对鹅肉制品总峰面积和挥发性物质总数的影响。

(2) 萃取温度的选择:固定萃取纤维头为 75 μm CAR/PDMS,萃取时间 30 min,解吸时间 5 min,根据 1.2.2 节的提取方法进行操作,考察不同萃取温度(20,30,40,50,60 $^{\circ}\text{C}$)对鹅肉制品总峰面积和挥发性物质总数的影响。

(3) 萃取时间的选择:固定萃取纤维头为 75 μm CAR/

PDMS,萃取温度 50 $^{\circ}\text{C}$,解吸时间 5 min,根据 1.2.2 节的提取方法进行操作,考察不同萃取时间(20,30,40,50,60 min)对鹅肉制品总峰面积和挥发性物质总数的影响。

(4) 解吸时间的选择:固定萃取纤维头为 75 μm CAR/PDMS,萃取温度 50 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间 50 min,根据 1.2.2 节的提取方法进行操作,考察不同解吸时间(1,2,3,4,5 min)对鹅肉制品总峰面积和挥发性物质总数的影响。

1.2.5 响应面试验设计 在单因素试验的基础上,确定萃取头后,选取萃取温度、萃取时间和解吸时间的最佳水平,根据 Box-Behnken 试验原理,进行 3 因素 3 水平的中心组合试验设计,以总峰面积和挥发性物质总数为响应值,确定最佳配比。

1.2.6 数据分析 采用软件 Design Expert 8.0 和 Excel 对数据进行处理分析。化合物经计算机检索同时与其本身数据库 NIST11. LIB 相匹配,仅对匹配度大于 80 的化合物进行报道,同时采用面积归一法对其进行相对定量分析。

2 结果与分析

2.1 固相微萃取单因素试验结果

2.1.1 萃取头对总峰面积和挥发性物质总数的影响 由于涂层材料和厚度不同,导致不同的萃取纤维头对物质的萃取吸附能力也不同^[12]。

由表 1 可知,与其它两种型号萃取头的萃取效果相比,75 μm CAR/PDMS 萃取的挥发性风味物质的总峰面积最大,总数最多,对鹅肉制品的萃取效果最佳。因此,选择 75 μm CAR/PDMS 型萃取纤维头萃取鹅肉制品的风味物质。

表 1 萃取头的选择

Table 1 The selection of extraction fibers		
萃取头型号	出峰面积	挥发性物质总数
85 μm PA	1.242×10^9	29
75 μm CAR/PDMS	1.534×10^9	46
100 μm PDMS	1.060×10^9	39

2.1.2 萃取温度对总峰面积和挥发性物质总数的影响 由图 1 可知,随着萃取温度的增加,萃取的总峰面积呈现出一直增大的趋势,在 50~60 $^{\circ}\text{C}$ 时,总峰面积增加的趋势趋于平缓;50 $^{\circ}\text{C}$ 时,萃取挥发性物质总数达到最大,60 $^{\circ}\text{C}$ 时有所减少。这是因为萃取温度对 SPME 法的影响具有两重性:① 随着温度的增加,分子热运动也随之增加,提高了样品分析物在顶空的分配,缩短了平衡时间,加快了分析速度,有利于萃取的进行^[13];② 温度的增加会增加萃取头固有组分的解吸^[14-15],也会降低样品分析物在涂层与基质中的分配系数,从而影响 SPME 法的灵敏度^[16]。综合考虑,选择 40~60 $^{\circ}\text{C}$ 作为适宜的萃取温度。

2.1.3 萃取时间对总峰面积和挥发性物质总数的影响 由图 2 可知,随着萃取时间的增加,萃取的总峰面积呈持续增大的趋势,50~60 min 时,总峰面积增加趋势趋于平缓;40~50 min 时,萃取挥发性物质总数迅速增加,且在 50 min 时达

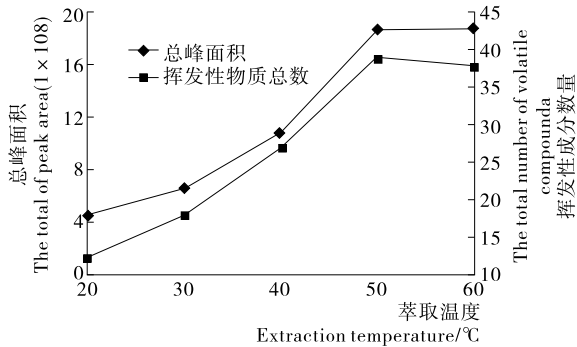


图 1 萃取温度的选择

Figure 1 The selection of extraction temperature

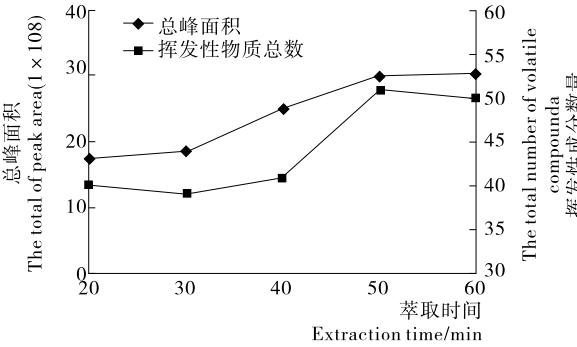


图 2 萃取时间的选择

Figure 2 The selection of extraction time

到最大,但因为存在吸附—解析平衡问题^[17],60 min 时有所减小。综合考虑,选择 40~60 min 为适宜的萃取时间。

2.1.4 解吸时间对总峰面积和挥发性物质总数的影响 由图 3 可知,随着解吸时间的增加,萃取的总峰面积和挥发性物质总数都呈现出先增大后减小的趋势。解吸 4 min 时,萃取的总峰面积和挥发性物质总数都达到最大。解吸时间的长短一般与萃取头涂层的厚度有关,涂层越厚,解吸时间越长^[18]。综合考虑,选择 3~5 min 为适宜萃取时间。

2.2 响应面分析法优化试验结果

2.2.1 响应面试验设计及结果 在单因素试验的基础上,选择 75 μm CAR/PDMS 萃取头,然后根据 Box-Behnken 的中心组合设计原理,选择萃取温度、萃取时间、解吸时间为自变量(见表 2),总峰面积和挥发性物质总数为响应值。响应面设计及试验结果见表 3。

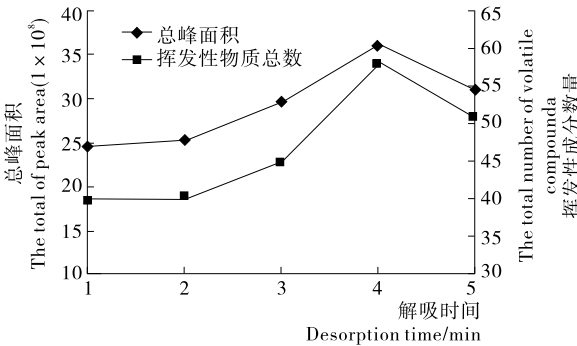


图 3 解吸时间的选择

Figure 3 The selection of desorption time

表 2 响应面试验因素水平编码表

Table 2 Factors and levels of response surface experiments

水平	A 萃取温度/℃	B 萃取时间/min	C 解吸时间/min
—1	40	40	3
0	50	50	4
1	60	60	5

表 3 响应面设计及试验结果

Table 3 The result of response surface design and experimental

试验编号	A	B	C	总峰面积	挥发性物质总数
1	—1	1	0	1 428 960 126	40
2	1	0	1	3 581 830 874	57
3	0	0	0	3 633 178 864	58
4	—1	0	—1	1 837 360 533	40
5	0	0	0	3 412 519 518	54
6	0	0	0	3 125 558 574	55
7	—1	—1	0	1 218 396 293	34
8	0	0	0	3 213 567 745	54
9	1	—1	0	2 816 455 887	43
10	0	0	0	3 627 523 164	56
11	1	0	—1	3 463 181 888	45
12	0	1	1	2 862 516 120	50
13	0	—1	—1	2 269 308 284	40
14	0	1	—1	3 454 939 772	55
15	—1	0	1	1 816 376 600	41
16	1	1	0	3 630 695 941	53
17	0	—1	1	2 713 696 730	47

2.2.2 对总峰面积进行分析 采用 Design-Expert 8.0 软件对表 3 数据进行多元拟合回归分析,方差分析结果见表 4。由表 4 可知,模型的 P 值<0.000 1,表明该模型极显著,其中 A、B、A²、B²极显著(P<0.01),BC 显著(P<0.05),其他选项均不显著(P>0.05)。表明萃取温度和萃取时间对总峰面积影响极显著,解吸时间对总峰面积影响不大。3 个因素的交互作用中,只有萃取时间与解吸时间的交互作用对总峰面积影响显著,交互作用的响应曲面见图 4。

图 4 显示的是萃取时间与解吸时间的交互作用,在因素所考察的范围内,总峰面积随着萃取时间和解吸时间的增加均会呈现出先增加后趋于平稳的趋势。在因素 B 和 C 的交互作用中,沿 B 轴较 C 轴变化密集,即萃取时间对总峰面积的影响较大,而解吸时间对总峰面积的影响较小,表明各因素对总峰面积的影响不是简单的线性关系。

同时,该模型的失拟项 P 值=0.858 7>0.05,表明该模型拟合效果良好。经过模拟得到风味泡鹅肉的回归方程为:

$$Y=3.402 \times 10^9 + 8.989 \times 10^8 A + 2.949 \times 10^8 B - 6.296 \times 10^6 C + 1.509 \times 10^8 AB + 3.491 \times 10^7 AC - 2.592 \times 10^8 BC - 6.396 \times 10^8 A^2 - 4.892 \times 10^8 B^2 - 8.815 \times 10^7 C^2。 \quad (1)$$

表 4 方差分析结果[†]

Table 4 Results of analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Prob>F	显著性
模型	1.049 81E+19	9	1.17E+18	31.80	< 0.000 1	* *
A	6.463 94E+18	1	6.46E+18	176.24	< 0.000 1	* *
B	6.957 60E+17	1	6.96E+17	18.97	0.003 3	* *
C	3.171 44E+14	1	3.17E+14	0.01	0.928 5	
AB	9.110 62E+16	1	9.11E+16	2.48	0.159 0	
AC	4.874 34E+15	1	4.87E+15	0.13	0.726 2	
BC	2.687 45E+17	1	2.69E+17	7.33	0.030 3	*
A ²	1.722 67E+18	1	1.72E+18	46.97	0.000 2	* *
B ²	1.007 68E+18	1	1.01E+18	27.48	0.001 2	* *
C ²	3.271 53E+16	1	3.27E+16	0.89	0.376 4	
残差	2.567 33E+17	7	3.67E+16			
失拟项	4.039 23E+16	3	1.35E+16	0.25	0.858 7	
纯误差	2.163 40E+17	4	5.41E+16			
总离差	1.075 49E+19	16				

† $R^2=0.976\ 1$; $R_{\text{Adj}}^2=0.945\ 4$; * * 表示极显著($P<0.01$); * 表示显著($0.01<P<0.05$)。

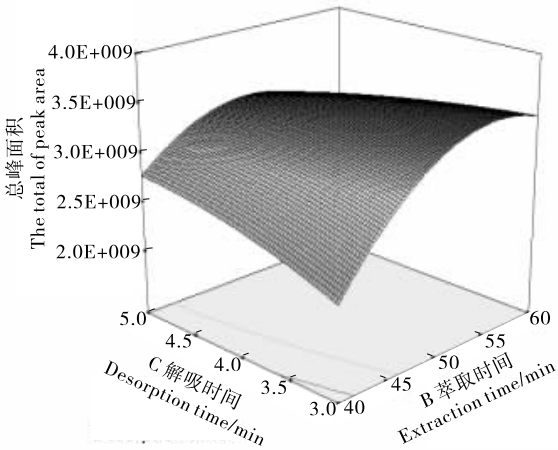


图 4 总峰面积与萃取时间、解吸时间的响应面图

Figure 4 The response surface graph of extraction time, desorption time and the total of peak area

由表 4 可知,影响风味泡鹅肉总峰面积的主次因素依次为:A>B>C。回归模型的 $R_{\text{Adj}}^2=0.945\ 4$,表明94.54%的总峰面积变化可用此模型来解释,拟合效果较好,故该模型可以用来对风味泡鹅肉的总峰面积进行相应的预测和分析。

2.2.3 对挥发性物质总数进行分析 采用 Design-Expert 8.0 软件对表 3 数据进行多元拟合回归分析,方差分析结果见表 5。

由表 5 可知,模型的 P 值=0.000 2<0.01,表明该模型极显著,其中 A、B、A²、B²极显著($P<0.01$),C、AC、BC 显著($P<0.05$),其他选项均不显著($P>0.05$)。表明萃取温度和萃取时间对挥发性物质总数影响极显著,解吸时间对挥发性物质总数影响显著。3 个因素的交互作用中,萃取温度与解吸时间的交互作用,萃取时间与解吸时间的交互作用对挥发性物质总数影响显著,交互作用的响应曲面分别见图 5、6。

表 5 方差分析结果[†]

Table 5 Results of analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	Prob>F	显著性
模型	886.93	9	98.55	25.60	0.000 2	* *
A	231.13	1	231.13	60.03	0.000 1	* *
B	144.50	1	144.50	37.53	0.000 5	* *
C	28.13	1	28.13	7.31	0.030 5	*
AB	4.00	1	4.00	1.04	0.342 0	
AC	30.25	1	30.25	7.86	0.026 4	*
BC	36.00	1	36.00	9.35	0.018 4	*
A ²	241.60	1	241.60	62.75	< 0.000 1	* *
B ²	119.39	1	119.39	31.01	0.000 8	* *
C ²	18.13	1	18.13	4.71	0.066 6	
残差	26.95	7	3.85			
失拟项	15.75	3	5.25	1.88	0.274 7	
纯误差	11.20	4	2.80			
总离差	913.88	16				

† $R^2=0.970\ 5$; $R_{\text{Adj}}^2=0.932\ 6$; * * 表示极显著($P<0.01$); * 表示显著($0.01<P<0.05$)。

图 5 显示的是萃取温度与解吸时间的交互作用,在因素所考察的范围内,挥发性物质总数随着萃取温度和解吸时间的增加均呈现出先增大后减小的趋势。在因素 A 和 C 的交互作用中,沿 A 轴较 C 轴变化密集,C 轴变化较平缓,即萃取温度对挥发性物质总数的影响较大,而解吸时间对挥发性物质总数的影响较小。

图 6 显示的是萃取时间与解吸时间的交互作用,在因素所考察的范围内,挥发性物质总数会随着萃取时间和解吸时间的增加呈现出先增大后趋于平稳的状态。在因素 B 和 C 的交互作用中,两因素对挥发性物质总数均有显著影响,但沿 B 轴较 C 轴变化密集,即萃取时间对挥发性物质总数的影

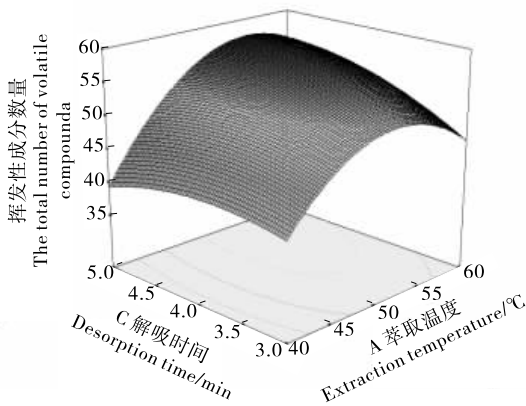


图 5 挥发性物质总数与萃取温度、解吸时间的响应面图
Figure 5 The response surface graph of extraction temperature, desorption time and the total number of volatile components

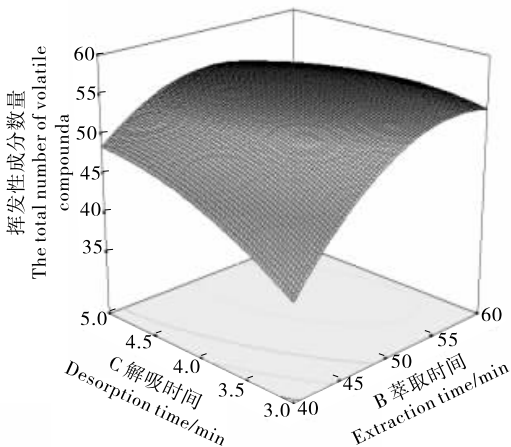


图 6 挥发性物质总数与萃取时间、解吸时间的响应面图
Figure 6 The response surface graph of extraction time, desorption time and the total number of volatile components

响较大,而解吸时间对挥发性物质总数的影响较小,表明各因素对挥发性物质总数的影响不是简单的线性关系。

同时,该模型的失拟项 P 值 = 0.274 7 > 0.05,表明该模型拟合效果良好。经过模拟得到风味泡鹅肉的回归方程为:

$$Y = 55.40 + 5.38A + 4.25B + 1.88C + 1.00AB + 2.75AC - 3.00BC - 7.58A^2 - 5.33B^2 - 2.07C^2. \quad (2)$$

由表 5 可知,影响风味泡鹅肉挥发性物质总数的主次因素依次为: $A > B > C$ 。回归模型的 $R^2_{Adj} = 0.932\ 6$,表明 93.26% 的挥发性物质总数变化可用此模型来解释,拟合效果较好,故该模型可以用来对风味泡鹅肉的挥发性物质总数进行相应的预测和分析。

通过对响应面的拟合进行综合分析,得到风味泡鹅肉的 SPME 的最优工艺条件为:萃取温度为 55.72 °C、萃取时间 53.42 min,解吸时间 4.3 min,在此最优条件下的总峰面积为 3 750 540 000,挥发性物质总数为 57.6 种。

2.2.4 验证实验结果 在验证性实验中,根据以上响应面分析优化的条件,同时综合考虑总峰面积和挥发性物质总

数,将 SPME 萃取条件调整为萃取温度 55 °C,萃取时间 53 min,解吸时间 4 min,重复 2 次,此条件下总峰面积和挥发性物质总数的平均值分别为 3 645 270 362 和 60 种,与理论预测值相比,其相对误差分别为 2.81% 和 4%,与预测值基本符合。

2.3 风味泡鹅肉挥发性风味成分的测定及分析

按照以上响应面优化的最佳条件,即样品量 3 g,平衡时间 15 min,萃取温度 55 °C,萃取时间 53 min,解吸时间 4 min 对风味泡鹅肉的挥发性物质进行了测定,同时经过分析得到总峰面积为 3 713 490 866,挥发性物质总数为 63。风味泡鹅肉挥发性物质的质谱总离子流图见图 7,分析结果见表 6。

由表 6 可知,一共鉴定出 63 种挥发性物质,占总挥发性风味物质的 94.75%,包括烃类 26 种,醛类 12 种,酯类 9 种,酮类 4 种,醇类 5 种,硫、醚类 4 种,酚类 3 种。徐为民等^[4]利用 HS—SPME—GC—MS 对加工各工艺点风鹅肌肉中挥发性物质进行测定,在原料和腌制时分别检出 43 和 63 种风味物质,在风干 1,2,3 d 的鹅肉中分别检出 50,61,62 种风味物质。王武等^[18]优化鸭肉风味物质萃取条件的试验结果表明:在萃取时间 42 min,萃取温度 49 °C 的条件下,检测到鸭肉中含有烯烃类、醛类、酯类、酮类等挥发性风味物质 27 种,其中,烃类、醇类、醛类的相对含量较高。本研究原料肉中同样存在此项类似规律。徐为民等^[4]对风鹅加工过程中的风味物质进行研究,在萃取时间 40 min,萃取温度 45 °C 的条件下,共检测出 112 种风味成分,并发现风鹅加工过程中风味成分变化较大,本研究也发现了同样规律。不同的是,本研究原料肉中烃类、醛类、醇类的相对含量较高,腌制完成的鹅肉中醛类、酯类、酚类的相对含量较高。而徐为民等^[4]的研究发现,鹅肉原料中醛、醇、酮类相对含量较高,并且在不同风干条件下,醛、羧酸、杂环类物质的种类明显增多,而且醛类、芳香类及烯烃类等总峰面积增加显著。出现结果差异的原因,可能是不同加工工艺以及不同萃取条件造成的。

风味泡鹅肉中的醛类、酮类、醇类等化合物主要来源于脂肪酸氧化。含硫或含氮的杂环化合物的阈值较低,主要来源于氨基酸和还原糖之间的 Maillard 反应、氨基酸的热解和硫胺素的降解,对肉类风味贡献较大,具有硫样香气、洋葱样香气,多具肉香气^[19]。

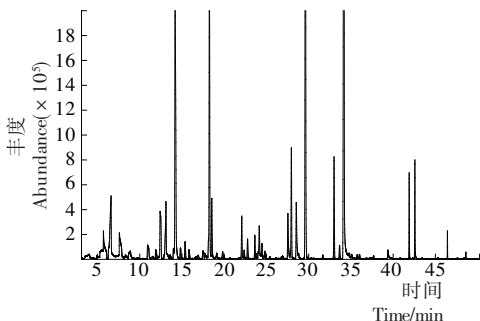


图 7 风味泡鹅肉挥发性风味成分总离子流图
Figure 7 TIC of volatile compounds in flavor bubble goose extracted by SPME

表 6 风味泡鹅肉主要挥发性风味物质成分

Table 6 Analysis results for GC—MS identification of volatile flavor compounds in flavor bubble goose

类别	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%	匹配度/%
烃类	4.940	甲苯	0.168	91
	8.349	苯乙烯	0.134	92
	9.826	左旋- α -蒎烯	0.033	91
	10.413	茨烯	0.045	96
	12.442	β -蒎烯	0.532	91
	12.457	β -月桂烯	0.580	91
	13.615	2-萜烯	0.035	96
	14.038	<i>p</i> -伞花烃	0.129	97
	14.840	反式- β -罗勒烯	0.098	96
	15.381	顺式-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	0.169	97
	15.388	β -罗勒烯	0.169	97
	15.861	蒎品烯	0.076	97
	17.556	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)苯	0.158	94
	20.010	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	0.050	91
	20.719	五甲基环戊二烯	0.018	86
	27.995	(+)-3-萜烯	4.353	90
	35.165	α -葑澄茄油烯	0.191	89
	37.018	十二烷	0.043	95
	37.021	十四烷	0.046	95
	37.711	石竹烯	0.098	99
醛类		(2S)-1,3,4,5,6,7-六氢-1,1,5,5-四甲基-2H-2,4a-亚甲基萘	0.032	83
	41.612	十五烷	0.034	96
	42.368	<i>d</i> -杜松烯	0.093	94
	42.374	B-柏木烯	0.091	92
	46.806	十七烷	0.021	93
	46.809	四十四烷	0.012	80
	5.748	己醛	0.213	83
	8.691	庚醛	0.197	90
	10.944	苯甲醛	0.324	94
	13.015	辛醛	0.695	96
	18.536	壬醛	1.856	91
	21.478	香茅醛	0.051	94
	24.760	癸醛	0.229	91
	26.893	顺式-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	1.068	90
	28.577	桂皮醛	1.137	97
	28.827	柠檬醛	1.330	96
	32.781	α -亚乙基苯乙醛	0.075	96
	48.460	正十五碳醛	0.023	80
	16.651	甲酸辛酯	0.081	90
酯类	16.659	氯甲酸正辛酯	0.085	90
	22.451	苯乙酸甲酯	0.026	91
	23.826	水杨酸甲酯	0.255	97
	22.455	苯甲酸乙酯	0.068	91
	36.844	癸酸乙酯	0.050	95
	39.214	乙酸肉桂酯	0.032	90
	42.611	乙酸丁香酚酯	4.016	98
	43.966	乙酸异丁香酚酯	0.009	87
	16.229	苯乙酮	0.023	86
	17.855	2-壬酮	0.136	93
酮类	30.368	2-十一酮	0.086	93
	35.798	对甲氧基苯基丙酮	0.126	91

续表 6

类别	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%	匹配度/%
醇类	11.906	1-辛烯-3-醇	0.048	80
	14.285	桉树醇	3.988	98
	18.280	芳樟醇	3.957	96
	18.919	苯乙醇	0.045	90
	22.765	4-萜烯醇	0.343	93
硫、醚类	23.627	α -松油醇	0.558	90
	7.245	二烯丙基硫醚	0.397	91
	29.759	茴香脑	20.844	98
	37.497	3,5-二甲基苯并(<i>b</i>)硫代苯	0.069	97
酚类	24.132	乙基麦芽酚	4.152	95
	34.466	丁香酚	39.963	98
	38.180	异丁香酚	0.841	98

值得注意的是壬醛、辛醛，固顺式-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛，固二烯丙基硫醚和 3,5-二甲基苯并(*b*)硫代苯等几种物质。其中壬醛和辛醛来自油酸的氧化^[20-21]，分别具有脂肪和油脂清新香气^[22]，烯醛类的固顺式-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛是肉风味形成的特征香气，固二烯丙基硫醚和 3,5-二甲基苯并(*b*)硫代苯在形成鹅肉香气中具有重要作用。

3 结论

以 Box-Benhknen 中心组合试验设计法和响应面分析法，研究了萃取温度、萃取时间和解吸时间对风味泡鹅肉挥发性风味物质的影响。结果表明：当用 75 μm CAR/PDMS 萃取纤维头、萃取温度 55 $^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间 53 min，解吸时间 4 min时，效果较好。此方法不仅快速、方便，也为 GC—MS 应用于风味泡鹅肉挥发性物质检测进一步提供理论依据。

参考文献

[1] 杨乙楠. 枣园鹅保健火腿加工技术[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2010 (20): 33-34.

[2] 陈景鑫. 香辣鹅肉干的研制开发[J]. 肉类工业, 2011(9): 40-41.

[3] 欧阳晶, 苏悟, 陶湘林, 等. 辣椒发酵过程中挥发性成分变化研究[J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 55-58.

[4] 徐为民, 徐幸莲, 周光宏, 等. 风鹅加工过程中挥发性风味成分的变化[J]. 中国农业科学, 2007, 40(10): 2 309-2 315.

[5] 马继平, 王涵文, 关亚风. 固相微萃取新技术[J]. 色谱, 2002, 20(1): 16-20.

[6] 王存堂, 蒋玉梅, 李鹏, 等. 天祝白牦牛肉挥发性风味成分的 SPME/GC/MS 测定[J]. 甘肃农业大学学报, 2006, 41(6): 118-121.

[7] Kataoka H, Lord H L, Pawliszyn J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 880(1): 35-62.

[8] 李为争, 柴晓乐, 付国需, 等. 肉桂挥发物顶空固相微萃取条件的正交优化[J]. 河南农业科学, 2011, 40(2): 131-134.

[9] Vas G, Vekey K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2004, 39(3): 233-254.

(下转第 112 页)

要求。经过优化分析得出,在 0~150 mm/s 内,推货速度越小,瓶体在 y 轴方向上位移变化量越大,即在被推出储瓶机构时越容易出现上下晃动现象,稳定性降低,这对于瓶体准确进入取货口是不利的。当推货速度大于 150 mm/s 后,随着推货速度逐渐增大,瓶体在 y 轴方向上位移变化量较小,即上下晃动现象不明显,这对于提高瓶体准确进入取货口是有利的。在推货速度大于 150 mm/s 情况下,将不同推货速度下瓶体在 y 轴方向上位移变化量进行比较,发现变化量差距较小。但是推货速度过大时,推瓶板对瓶体产生的瞬时冲击力也会增大,因此推货速度不宜过大。结合以上结论最终得出推瓶器推货速度在 150 mm/s 左右时瓶体由储瓶机构进入取货口的过程中上下晃动较小,具有较高的平稳性。

2.3 瓶体的运动规律

图 11 为瓶体由储瓶机构进入取货口的整个过程中速度变化曲线。由图 11 可知,在起始阶段瓶体速度陡然上升,主要因为推瓶板与瓶体之间存在一定距离,对瓶体产生了一定的瞬时冲击导致的。速度随后逐渐平稳,没有出现过多的上下波动,这对于瓶体准确进入取货口是有利的。而后速度迅速上升以及下降,主要因为瓶体在推瓶板作用下脱离了储瓶机构上的夹持板,在推瓶板推动惯性力以及自身重力下速度迅速提高,然

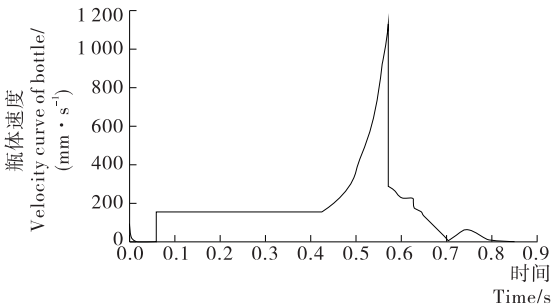


图 11 瓶体速度曲线
Figure 11 Velocity curve of bottle

后进入取货口与其产生碰撞,速度逐渐降低直至静止。

3 结束语

该无人售货机整体体积小且存贮容量较大,可以满足不同层次的人群进行操作。只需将售货机中的储瓶机构以及夹持机构稍加改进,即可对采用塑料瓶和玻璃瓶包装的大容量饮品实现无人售货。所采用的机构可以快速平稳地将货物输送进取货口,有效地提高了整个设备的可靠性。

该装置为无人售货设备领域提供了一种新的设计思路和方法,适用性广,便于普及。通过仿真分析表明该设计思路是合理可行的,具有一定的工程实践意义。同时也为食品生产等车间的传送装置前期理论设计和后期优化设计提供了借鉴,具有较高的实际指导意义。

参考文献

[1] 方子帆,舒刚,何孔德,等. 齿轮传动多体接触动力学模型[J]. 机械传动, 2009(1): 15-18.

[2] 郑建兴,张相炎. 基于 RecurDyn 的同步带弹箱动态特性仿真研究[J]. 火炮发射与控制学报, 2010(4): 75-78.

[3] 梁志民,安宗文,李朝晖,等. 链速补偿机构设计[J]. 甘肃工业大学学报, 2003(2): 47-49.

[4] 张玲玲,陆天伟,吴鹿鸣,等. 链传动多边形的实验研究[J]. 机械工程与自动化, 2010(8): 97-99.

[5] 魏衍侠. 基于 ADAMS 手抛式机器人碰撞动力学分析[J]. 机械工程与自动化, 2011(2): 82-85.

[6] 张文斌. 小型多用捣碎机的设计[J]. 食品与机械, 2015, 31(2): 165-167.

[7] 余世明,晁岳磊,繆仁将. 自动售货机研究现状与展望[J]. 中国工程科学, 2008, 10(7): 51-56.

[8] 徐灏. 机械设计手册: 第 3 卷[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991(1): 10-86.

[9] 陈立平. 机械系统动力学分析及 ADAMS 应用教程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 1-223.

成分的条件[J]. 中国酿造, 2009(8): 45-48.

[17] 刘文涵,何晶晶,滕渊洁. 顶空液液萃取—气相色谱—质谱法用于白酒挥发性成分的分析[J]. 分析化学, 2013, 41(8): 1 226-1 231.

[18] 王武,查甫本,张静,等. 响应面法优化固相微萃取—气质联用发检测鸭肉中挥发性风味物质[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 329-333.

[19] Ruiz J, Ventanas J, Cava R. New device for direct extraction of volatiles in solid samples using SPME[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(11): 5 115-5 121.

[20] 陈海涛,张宁,孙宝国. SPME 或 SDE 结合 GC—MS 分析贾永信十香酱牛肉的挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 171-175.

[21] Xie Jian-chun, Sun Bao-guo, Zheng Fu-ping, et al. Volatile flavor constituents in roasted pork of mini-pig[J]. Food Chemistry, 2008, 109(3): 506-514.

[22] 蔡艳梅,孙宝国,黄明泉,等. 同时蒸馏萃取—气质联用分析月盛斋酱牛肉的挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 370-374.

(上接第 87 页)

[10] Stashenko E E, Martinez J R. Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-phase micro-extraction[J]. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2007, 70(2): 235-242.

[11] 卫春会,边名鸿,黄治国,等. 桑椹酒香气成分的 HS—SPME—GC—MS 分析[J]. 食品与机械, 2013, 29(3): 27-30.

[12] 杨文鸽,徐大伦,张春芳,等. 响应面法优化美国红鱼肉挥发性风味物质 SPME 萃取条件[J]. 中国食品学报, 2012, 12(9): 87-94.

[13] 李倩,蒲彪. 响应面法优化花椒香气成分的 HS—SPME 萃取条件的研究[J]. 食品工业科技, 2012(2): 334-337.

[14] 冯琳,董入源,黄玉明. 顶空固相微萃取气相色谱—火焰光度法测定废水中烷基硫醇化合物[J]. 分析化学, 2009, 37(4): 563-567.

[15] 张春林,敖宗华,炊伟强,等. 顶空固相微萃取—气质联用快速测定大曲中的挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 137-140.

[16] 李国栋,孙宗保. 利用响应面优化 HS—SPME 镇江香醋香气