

顶空固相微萃取-气质联用技术 分析猪脂控制氧化挥发性成分

徐永霞, 陈清婵, 赵洪雷, 潘思轶*

(华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070)

摘要: 采用顶空固相微萃取对猪脂控制氧化的挥发性成分进行提取, 用气相色谱-质谱对挥发性化合物进行分析, 结合谱库检索技术和保留指数对化合物进行鉴定, 应用峰面积归一化法测定各成分的相对含量, 共鉴定出 59 种挥发性成分, 相对总量为 69.12%。其中相对含量最高的是 (E, E)-2, 4-癸二烯醛 (39.97%), 其次是 (E, E)-2, 4-庚二烯醛 (5.14%), 2-十一烯醛 (2.80%), 3-甲基戊酸 (2.11%), (E)-2-庚烯醛 (1.53%), 2-戊基呋喃 (1.38%), (E)-2-辛烯醛 (1.33%), 己醛 (1.15%), 壬醛 (0.97%)。主要的挥发性成分是羰基化合物 (58.54%), 它们是参与美拉德反应形成杂环类肉味香气成分的主要前体物质。

关键词: 猪脂, 控制氧化, 挥发性成分, 顶空-固相微萃取

Analysis of volatile controlled oxidation components in lard by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry

XU Yong-xia, CHEN Qing-chan, ZHAO Hong-lei, PAN Si-yi*

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The volatile controlled oxidation components from lard were extracted by solid phase microextraction. The volatile compounds were analyzed by GC-MS and identified by mass spectra and retention indices. There were 59 compounds identified and the percent of the total peak areas was 69.12%. 2, 4-Decadienal, (E, E)- is of the highest content 39.97%, followed by 2, 4-Heptadienal, (E, E)- 5.14%, 2-Undecenal 2.80%, Pentanoic acid, 3-methyl- 2.11%, 2-Heptenal, (E)- 1.53%, Furan, 2-pentyl- 1.38%, 2-Octenal, (E)- 1.33%, Hexanal 1.15%, Nonanal 0.97%. The major constituents are carbonyl compounds 58.54%, they are the major precursors of heterocyclic meat flavour involved in the formation of Maillard reaction.

Key words: lard; controlled oxidation; volatile components; HS-SPME

中图分类号: TS221

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)05-0131-04

肉类香精广泛应用于方便食品、膨化食品和肉制品的调香、呈味。用脂肪作原料, 通过脂肪控制氧化产物参与的热反应制备肉味香精技术是近年来逐渐兴起的一种方法。通过此法制备的肉味香精, 不仅肉味浓郁、和谐, 而且各种肉的特征性香味突出。2001 年欧阳杰、武彦文报道以脂肪为原料, 经过空气氧化, 再加入糖类、含硫化合物、氨基酸混合物加热反应, 得到了集肉香、脂香和烤香于一体的脂肪香精^[1]。目前很多研究表明, 肉类香味的主要前体物质可以分为两大类: 水溶性成分和脂质。在蒸煮过程中发生的产生芳香挥发性物质的主要反应是氨基酸与还原糖之间发生的 Maillard 反应和脂质的热降解, 以及脂质-Maillard 反应间的相互作用^[2-3]。脂质分

解会产生大量的挥发性化合物, 涉及的反应主要包括不饱和及饱和脂肪酸的降解和氧化作用^[4]。据报道^[5-7], 脂肪氧化产物中的小分子醛、酮、羧酸等含羰基化合物及其与氨基酸、肽、多肽、蛋白质等含氨基化合物进行 Maillard 反应的产物, 具有较强的挥发性, 可产生不同种类肉的特征风味。用氧化脂肪-热反应制备的肉味香精, 香味强且和谐, 各种特征肉香味突出, 是获得天然级肉香风味的较好途径^[8]。本文采用顶空固相微萃取/气质联用的方法, 对猪脂控制氧化挥发性化合物进行分析鉴定, 以便更深入地研究以猪脂控制氧化产物为原料制备具有特征风味肉味香精的机理。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

猪板油 购自当地超市。

气质联用 (GC-MS) 仪 Agilent 6890N/5975MSD (美国 Agilent 公司); 固相微萃取装置、

收稿日期: 2009-05-18 * 通讯联系人

作者简介: 徐永霞 (1983-), 女, 博士, 研究方向: 香精香料。

基金项目: 湖北省农业科技创新团队项目 (2007620)。

DVB/CAR/PDMS50/30 μm (二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷) 美国 Supelco 公司; LZB-4 玻璃转子流量计 上海浦辰自控仪表有限公司; 恒温磁力搅拌器 上海闵行虹浦仪器厂。

1.2 实验方法

新鲜猪板油 200g, 切碎, 以火熬方法于 150 $^{\circ}\text{C}$ 熬制, 去渣后装入黑色陶瓷鼓, 冷却后置入冰箱中冷藏保存。

1.2.1 氧化条件 在装有直形回流冷凝管、水银温度计的 500mL 三口烧瓶中加入 50g 猪脂, 置于恒温磁力搅拌器中进行油浴加热。当反应瓶温度上升到指定温度时, 开始通入一定流量的氧气并计时, 到达指定时间取样。

1.2.2 固相微萃取法制备样品 取 5mL 在 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中融化均匀的猪油样于螺口样品瓶中, 加入磁转子, 用聚四氟乙烯隔垫密封, 于磁力搅拌器上加热平衡 8min。用已活化好的 DVB/CAR/PDMS 50/30 μm 萃取头(270 $^{\circ}\text{C}$ 活化 30min) 顶空吸附 20min 后, 将萃取头插入 GC 进样口, 解析 5min。

1.2.2.1 色谱条件 色谱柱为 DB-5MS, 30m \times 0.25mm ID \times 0.25 μm ; 载气: 氦气; 柱流量: 1mL/min; 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$, 不分流进样; 升温程序: 起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 保留 2min, 再以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保留 2min。

1.2.2.2 质谱条件 色谱-质谱, 接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; 离子化方式: EI; 电子能量: 70eV; 质量范围: 35~350AMU/s。

1.2.3 挥发性成分的鉴定及定量

1.2.3.1 定性分析 挥发性成分经气相色谱分离, 不同组分形成其各自的色谱峰, 用气相色谱-质谱-计

算机联用仪进行分析鉴定。分析结果运用计算机谱库(NIST/WILEY)进行初步检索及资料分析, 再结合文献进行人工谱图解析, 确认挥发性化合物的各个化学成分。

1.2.3.2 化合物相对含量确定 面积归一化法。

2 结果与讨论

图 1 为猪脂控制氧化挥发性成分的总离子流图。SPME-GC-MS 分离鉴定出的猪脂控制氧化挥发性成分及其相对质量分数见图 2 和表 1。

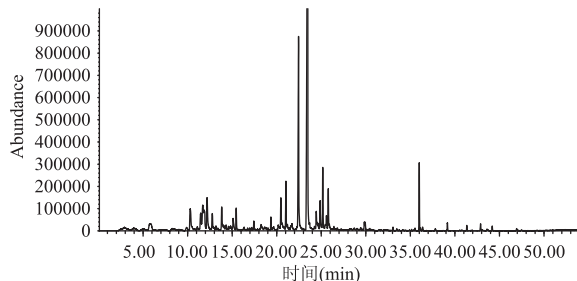


图 1 控制氧化猪脂总离子流图

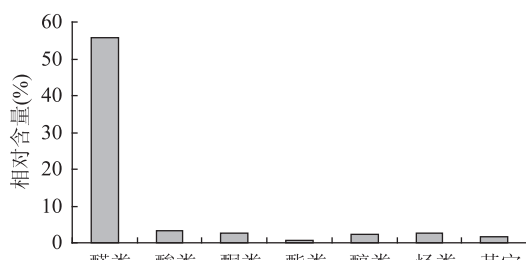


图 2 控制氧化猪脂中挥发性成分种类及其相对含量

用固相微萃取-气质联用技术对控制氧化猪脂的挥发性成分进行提取分离, 分析结果运用计算机谱库(NIST/WILEY)进行初步检索及资料分析, 再结合相关文献进行人工谱图解析, 共检测出 59 种挥发

表 1 控制氧化猪脂挥发性化合物的 GC-MS 分析

峰号	化合物中文名称	化合物英文名称	相对含量(%)
1	(E)-2-戊烯醇	2-Pentenal, (E)-	0.0978
2	2-甲基-4,5-二氢呋喃	Furan, 2,3-dihydro-5-methyl-	0.0232
3	3,4-二氢吡喃	2H-Pyran, 3,4-dihydro-	0.2402
4	己醛	Hexanal	1.1452
5	(E)-2-己烯醛	2-Hexenal, (E)-	0.0615
6	2-己烯醛	2-Hexenal	0.0193
7	2-甲基-环戊酮	Cyclopentanone, 2-methyl-	0.0274
8	(Z)-3-庚烯	(Z)-3-Heptene	0.019
9	庚醛	Heptanal	0.282
10	2-甲基-2,4-己二烯	2,4-Hexadiene, 2-methyl-	0.024
11	2-甲基-3-己炔	3-Hexyne, 2-methyl-	0.006
12	(Z)-2-庚烯醛	2-Heptenal, (Z)-	0.8234
13	(E)-2-庚烯醛	2-Heptenal, (E)-	1.5311
14	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	0.1609
15	2-戊基呋喃	Furan, 2-pentyl-	1.3845
16	己酸	Hexanoic acid	0.1188
17	(E,E)-2,4-庚二烯醛	2,4-Heptadienal, (E,E)-	5.1404
18	3-甲基戊酸	Pentanoic acid, 3-methyl-	2.1057
19	4-乙基-己烯	Cyclohexene, 4-ethyl-	0.0249
20	3-乙基-1,4-己二烯	1,4-Hexadiene, 3-ethyl-	0.0952
21	1-丁基-己烯	Cyclohexene, 1-butyl-	0.1987
22	(E)-2-辛烯醛	2-Octenal, (E)-	1.3278
23	β -甲基- γ -辛内酯	2(3H)-Furanone, 5-butylidihydro-4-methyl-	0.2315

续表

峰号	化合物中文名称	化合物英文名称	相对含量(%)
24	壬醛	Nonanal	0.9724
25	3-甲基-1,4-庚二烯	1,4-Heptadiene,3-methyl-	0.0332
26	3-羟基己酸乙酯	Hexanoic acid,3-hydroxy-,ethyl ester	0.2297
27	(E)-壬烯醛	2-Nonenal,(E)-	0.457
28	(E)-2-癸烯	6-Dodecene,(E)-	0.1488
29	(E,E)-2,4-壬二烯醛	2,4-Nonadienal,(E,E)-	0.8071
30	2,4-壬二烯醛	2,4-Nonadienal	0.0544
31	(E,E)-2,4-己二烯醛	2,4-Hexadienal,(E,E)-	0.0218
32	5-羟甲基糠醛	2-Furancarboxaldehyde,5-(hydroxymethyl)-	0.0424
33	2-乙基-2-己烯醛	2-Hexenal,2-ethyl-	0.2388
34	2-环己烯-1-醇	2-Cyclohexen-1-ol	2.0471
35	壬酸	Nonanoic acid	0.4628
36	(E,E)-2,4-癸二烯醛	2,4-Decadienal,(E,E)-	39.9711
37	3-戊基-1-环己烯	Cyclohexene,3-pentyl-	0.0518
38	1-十三炔	1-Tridecyne	0.0928
39	2-十一烯醛	2-Undecenal	2.8011
40	2,4-辛二烯	2,4-Octadiene	0.0331
41	十四烷	Tetradecane	0.2042
42	1-十五炔	1-Pentadecyne	0.0897
43	十四烷基-环氧乙烷	Oxirane,tetradecyl-	0.3713
44	3-庚炔	3-Heptyne	0.0305
45	2-十三酮	2-Tridecanone	0.3355
46	十五烷	Pentadecane	0.5989
47	反-2-十一烯醇	trans-2-Undecen-1-ol	0.0759
48	十六烷	Hexadecane	0.1553
49	十六碳醛	Hexadecanal	0.0861
50	2-十三醇	2-Tridecanol	0.0504
51	γ -十二内酯	.gamma.Dodecalactone	0.1122
52	2-十九酮	2-Nonadecanone	2.2472
53	2,6,10-三甲基十二烷	Dodecane,2,6,10-trimethyl-	0.1205
54	δ -十二内酯	2H-Pyran-2-one,6-heptyltetrahydro-	0.1814
55	肉豆蔻酸	Tetradecanoic acid	0.109
56	十六烷基-环氧乙烷	Oxirane,hexadecyl-	0.2706
57	2-十七酮	2-Heptadecanone	0.1761
58	棕榈酸	n-Hexadecanoic acid	0.3625
59	十六醇	1-Hexadecanol	0.0119

性成分,其中有 18 种醛类化合物,总相对质量分数为 55.78%,为猪脂控制氧化的主要挥发性成分;6 种醇类化合物,总相对质量分数为 2.44%;5 种酸类化合物,总相对质量分数为 3.16%;4 种酮类化合物,相对质量分数为 2.76%;4 种酯类化合物,总相对质量分数为 0.75%;19 种烃类化合物,包括烯烃和烷烃类,总相对质量分数为 2.57%;呋喃类化合物 2 种,总相对质量分数为 1.41%。挥发性成分中相对质量分数较高的是 (E,E)-2,4-癸二烯醛 (39.97%), (E,E)-2,4-庚二烯醛 (5.14%), 2-十一烯醛 (2.80%), 2-十九酮 (2.25%), 3-甲基戊酸 (2.11%), 2-环己烯-1-醇 (2.05%), (E)-2-庚烯醛 (1.53%), 2-戊基呋喃 (1.38%), (E)-2-辛烯醛 (1.33%), 己醛 (1.15%), 壬醛 (0.97%), (E,E)-2,4-壬二烯醛 (0.81%), 2-十三酮 (0.34%), 庚醛 (0.28%), δ -十二内酯 (0.18%), 1-辛烯-3-醇 (0.16%), γ -十二内酯 (0.11%)。

猪脂控制氧化挥发性成分中羰基化合物(醛类

及酮类)占主要份额(58.54%),它们是参与美拉德反应形成杂环类肉味香气成分的主要前体物质^[9-10],其中醛类化合物含量最高,占 55.78%。研究表明^[9],不同种类的肉的特征香味来自于动物脂肪部分,那么,醛类作为脂肪氧化降解的主要成分,其中很可能含有某种特征香味物质^[11]。(E,E)-2,4-癸二烯醛是猪脂氧化产物中羰基化合物的主要成分,食用香料手册^[12]中描述它具有油腻的脂肪味,油炸鸡香味,醛香、土豆、青香,用于日化及食用香精的调配。2-十一烯醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-辛烯醛、己醛、壬醛、庚醛等脂肪醛类化合物,已经在煮熟猪肉中鉴定出来的脂质氧化产物^[12]。

此外,检测到的 3-甲基戊酸、2-十三酮、 δ -十二内酯、 γ -十二内酯、1-辛烯-3-醇、己酸、壬酸等化合物也对猪脂控制氧化产生的香味有贡献。一些不饱和和内酯,如 γ -内酯会产生愉悦的油炸香味^[13]。其他的挥发物,包括呋喃、脂肪酸、碳氢化合物对香味也

(下转第 136 页)

3 讨论与结论

随着人们饮食中动物性食物的不断增加,肥胖人群的比例也在逐年的上升,血脂和血清胆固醇超标者众多。胆汁酸在肝脏中合成并储存于胆囊中,在食物刺激下由胆囊排入小肠,与胆固醇代谢有关。另外,胆汁酸在肠道细菌作用下可生成致癌物质次生胆汁酸。本实验结果显示,在模拟肠道的 pH 条件下,体系胆酸钠浓度高时,膳食纤维对胆酸盐的吸附量也高,浓度相对较低时,吸附量也低。说明膳食纤维对维持人体对食物中脂类物质的正常代谢有利。

亚硝酸是人和动物的致癌物,膳食纤维对 NO_2^- 的吸附在酸性条件下较强^[1],食物对 NO_2^- 的清除可能主要发生在胃部。本实验结果显示,溶液中 NO_2^- 的残余浓度随膳食纤维作用时间的延长而减少,特别是麦麸和大薯膳食纤维,作用 45min 后清除率达 100%。

膳食纤维具有较强的持水力和膨胀力(数据未列出),易引起饱腹感,可缩短粪便在肠道的停留时间,能吸附油脂、胆固醇、 NO_2^- 等,可有效降低心血管疾病和癌症的发病率。本实验结果表明:酸性条件下清除胆固醇能力最强的是马铃薯膳食纤维;对猪油和中性条件下的胆固醇吸附效果最好的是麦麸膳食纤维;对胆酸钠吸附能力最强的是豆渣膳食

纤维;清除 NO_2^- 能力最强的是大薯膳食纤维。可见,不同来源的膳食纤维各有其优点,日常生活中应摄取各种粗粮。在开发膳食纤维保健产品时,可以混合使用几种膳食纤维,生产出功能优良的复合型产品。

参考文献

- [1] 欧仕益,高孔荣,黄惠华. 麦麸水不溶性膳食纤维对 NO_2^- 清除作用的研究[J]. 食品科学,1997,18(3):6-9.
- [2] 胡国华,黄绍华. 米糠膳食纤维对胆酸钠吸附作用的研究[J]. 中国食品添加剂,2001(2):10-12.
- [3] 欧仕益. 酵解和酶解麦麸吸附脂肪和胆固醇的研究[J]. 食品科技,2005(2):91-93.
- [4] 邵佩兰,徐明. 麦麸膳食纤维提取的影响因素研究[J]. 宁夏农学院学报,2003(2):60-62.
- [5] Sangnark A, Noomhorm A. Effect of particle sizes on functional properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse[J]. Food Chemistry,2003,80:221-225.
- [6] 陈钧辉,陶力,李俊. 生物化学实验[M]. 第三版. 北京:科学出版社,2003:38-39.
- [7] 潘英明,李海云,王刚,等. 花生麸水不溶性膳食纤维的提取及其吸附亚硝酸根离子的研究[J]. 中国食品添加剂,2005(4):32-34.

(上接第 133 页)

有贡献。2-戊基-呋喃是亚油酸自动氧化的产物,可能是含脂食品中的重要香味物质^[14]。

3 结论

采用顶空固相微萃取-气质联用对猪脂控制氧化的挥发性成分进行分析,鉴定出 59 种化合物,质量分数为 69.12%。其中占主要份额(58.54%)的羰基化合物共 22 种,醛类 18 种,酮类 4 种,它们将与氨基酸、肽、多肽、蛋白质等含氨基化合物进行 Mallard 反应,可产生猪肉的特征风味。此外还鉴定出 6 种醇类化合物(2.44%),5 种酸类化合物(3.16%),4 种酯类化合物(0.75%),2 种呋喃类化合物(1.41%)等对猪肉香味有贡献的挥发性成分。

本研究采用固相微萃取结合气质联用测定猪脂控制氧化的挥发性成分,操作方便,无需有机溶剂,灵敏度高,分析结果对研究以脂肪为原料,通过脂肪控制氧化制备具有特征风味的肉味香精提供依据。

参考文献

- [1] 欧阳杰,武彦文. 脂肪香精——一种新型天然肉类香精的制备和研究[J]. 香料香精化妆品,2001(5):12-14.
- [2] F Shahidi 著,李洁,朱国斌,译. 肉制品与水产品的风味[M]. 第二版. 北京:中国轻工业出版社,2001:5-46.
- [3] Donald S, Mottram. Flavour formation in meat and meat products: a review[J]. Food Chemistry,1998,62(4):415-424.

- [4] 肖作兵,等. 肉味香精研究进展[J]. 香料香精化妆品,2007(4):27-30.
- [5] Aishma T, Nobuhara A. Beef flavor substance, process for producing same and beef flavoring agent [P]. US,4094997.1978-6-13.
- [6] Petrus Gerardus Mafia H. Process for the preparation of a flavored foodstuff as well as a foodstuff obtainable by such a process [P]. EP,298552.1989-01-11.
- [7] Sinmons J, Charles III S, Visser J. Process for the preparation of flavoring mixtures [P]. US,5178892.1993-01-12.
- [8] 孙宝国. 肉味香精技术进展[J]. 食品科学,2004,25(10):339-342.
- [9] Farmer L J, Patterson R I S. Compounds contributing to meat flavor [J]. Food Chemistry,1991,40:201-205.
- [10] Mottram D S. Flavor formation in meat and meat products: a review [J]. Food Chemistry,1998,62(4):415-424.
- [11] 彭秋菊,等. 牛脂氧化制备肉味香精的研究进展[J]. 食品科学,2005,26(2):245-249.
- [12] 林翔云. 食用香料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2006:137.
- [13] 文志勇,等. 脂质氧化产生香味物质[J]. 中国油脂,2004,29(9):41-43.
- [14] Saxby MJ. Food Taints and Off-Flavours [M]. Glasgow: Blackie Academic and Professional,1993:150-201.