

蚕蛹异味的分离和鉴定

沈若荃 汤 坚 张 昕

(食工系)

一、前 言

蚕蛹含丰富的蛋白质和脂肪酸^[1], 脂肪酸中, 不饱和脂肪酸的含量较高, 作为蚕丝生产的副产品, 我国每年蚕蛹量约有 32,000 吨, 是一个潜在的蛋白质和不饱和脂肪酸来源。但由于蚕蛹具有强烈异味, 即使用作动物饲料, 还会在动物肉质中残留, 同样, 蚕蛹所含不饱和脂肪酸因有异味, 如不去除, 则不能作食用或药用生产。对蚕蛹异味的分析, 国内外尚未见报道, 本文探讨蚕蛹异味的分离方法, 并进行分析鉴定, 剖析其组分, 为寻找脱除异味的方法, 以及为蚕蛹的综合利用创造必要条件。

分离风味化合物的方法很多^[2], 如水蒸气蒸馏法、溶剂萃取法、常压或减压蒸馏法、顶空气体收集法等。近年来广泛使用顶空气体捕集方法, 成功地分析各种食品中的风味物质。本研究试用氮气冲洗而产生的顶空气体, 用吸附剂捕集蚕蛹异味。通过解吸后, 经色一质联用仪鉴定蚕蛹异味的组分。

二、实验和结果

1. 仪器和试剂

- ①色一质联用仪 Finnigan Mat 4510
- ②气相色谱仪 5880G.C 上海分析仪器厂
- ③Oldshow 蒸馏柱 自制
- ④旋转带蒸馏器 Spinning Band Distillation System Model 251
- ⑤恒温控制指示仪 WM2K—01 型上海医用仪器厂
- ⑥Porapak Q(乙基乙烯苯一二乙烯苯聚合物)60~80 目 80℃通以氮气流 60ml/min 老化 6 小时
- ⑦二氯甲烷(分析纯)
- ⑧蚕蛹来源 无锡缫丝二厂

2. 样品的制备

将刚缫完丝的蚕蛹剪开, 取出蚕蛹, 经 80℃干燥 3 小时, 得干燥松脆的蚕蛹, 并粉碎, 称取蚕蛹粉末 60g, 加 200ml 二氯甲烷作溶剂, 在索氏萃取器内萃取至蛹油完全为止。然后将萃取液过滤, 滤液在 20 块塔板 Oldshow 蒸馏柱上浓缩, 水浴温度为 55℃, 浓缩至体积约为 50ml 左右, 将浓缩液转入至 200 理论塔板数的旋转带蒸发器上进一步浓缩至基本无二

氯甲烷为止。蒸馏釜温度控制在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ ，转速为 4000 次/分，回流比 10 : 1。蛹油为黄棕色油状液体。具有浓烈的特征异味，残渣基本无蛹油异味。

3. 蚕蛹异味的分离

用氮气冲洗以吸附剂吸附顶空气体的方法捕集异味。用 Porapak Q、Porapak p 和 Tenax 三种吸附剂吸附蚕蛹异味。对解吸所得的物质送进气相色谱仪，比较所得的色谱图结果以 Porapak Q 吸附效果最佳。

吸附方法：将蛹油置于 125ml 凯氏烧瓶中，放在连有温度控制仪控制的电加热套内，温度控制在 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ ，烧瓶口装有二根导气管，一根导管插入至液面下，并通以氮气，氮气流速为 6ml/min。另一根导管插至瓶颈上端，尾端连有吸附管，吸附管内填有 200mg 左右 Porapak Q 吸附剂，捕集 3 小时。

解吸方法：将吸附管置于特殊设计的电加热解析器内，并由温度控制仪控制温度为 75°C 。以吸附时相反方向通以氮气，流速为 5~10ml/min。吸附管另一端连有导管与 U 形冷阱相接。用液氮 (-196°C) 作致冷剂。解吸 1.5 小时，得无色透明液体，此液体有典型的蚕蛹异味。

4. 蚕蛹异味的鉴定

1) 气相色谱的分离条件 色谱柱为 SE—54 熔融石英毛细柱，柱长 30m，FID 作鉴定器，氮气作载气。程序升温，起始温度 40°C ，保持 1 分钟，然后以 $3^\circ/\text{min}$ 的速率升温至 190°C ，保持 5 分钟，进样 $0.5\mu\text{l}$ ，得色谱图见图 1。

2) 色—质分析和鉴定 色谱柱同气相色谱，程序升温，起始温度 40°C ， $3^\circ/\text{min}$ 速率升温至 200°C 。氮气作载气，离子源为 70eV，将分离得的 $0.5\mu\text{l}$ 样品，进色—质联用仪分析，得异味组分的质谱图，然后对质谱图进行解析，并与标准图谱数据对照。可确证的异味化合物有 19 个，未能确证的异味化合物 8 个。见表 1。

三、讨 论

本文采用以吸附剂吸附蚕蛹样品顶空异味的分离方法。该方法具有下列优点：设备简单、操作方便、样品用量少 (240g)、吸附剂用量少 (200mg) 能反复使用、捕集量大以及无后生物产生等。

关于解吸方法，Clark 和 Bertuccioli 等^[3,4,5]，直接将吸附管插入与气相色谱进样口匹配的特殊装置内，经加热而进样。这种方法需要有特殊装置，不为一般实验室所具有。本文所采用的解吸装置设备，只需一电热解析器装置，及少量致冷剂液氮 (-196°C)，适用于一般实验室捕集挥发性化合物。实验结果表明，本文所采用的分离方法能成功地用于分离食品挥发性组分。

根据所得的质谱图，可确证的化合物 19 个，未能确证的 8 个。如表 1 所列的烃、醇、醛、酮类均为脂肪酸分解产物。蚕蛹含脂肪量为 6.1%，脂肪酸为饱和的和不饱和的 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{20}$ ，以 $\text{C}_{18:1}$ 含量为最高^[1]。本文分析所得蚕蛹异味化合物中，辛烷、1-己烯-3 醇、己醛、 α -甲基-2-丁烯醛，1-戊烯-3 酮以及 3,5-辛二烯-2 酮等均为不饱和脂肪酸的分解产物，这些羰基化合物都有不同的气味，在油炸食品分离得的风味化合物中都见有报道^[6]。

胺类化合物均来自蛋白质。Wick 分析由新鲜鱼肉制成的浓缩鱼蛋白质中的挥发性组分，分离出各种胺，其中有三甲胺^[7]。Good 研究了 Flunder 鱼肌肉在冷藏前后三甲胺的含量变化，以三甲胺含量作为冷藏前的新鲜度指标^[8]。本研究从蛹油中分离出三甲胺，N,N-二甲

基-甲酰胺、N,N-二甲基-乙酰胺。此三种化合物均有异味。我们曾将三甲胺、N,N-二甲基-甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺及2-二甲氨基-乙醇(蚕蛹中可能存在)纯样品随机混合调配,作非正式的感官鉴定,混合物的异味与蚕蛹异味有非常相似之处。鉴于蚕蛹干物质中含蛋白质量高达80%,蚕茧在缂丝前及缂丝过程中都经加热处理。因此可以认为蛋白质分解产物胺类化合物可能是构成蚕蛹异味的关键化合物。

林少雯在1983年分析蚕蛹蛋白生物效价时,曾用稀盐酸处理蚕蛹,使异味明显改善,说明是胺类溶于盐酸溶液后的结果。

鱼肉蛋白质中存在三甲胺^[7,8]。从蚕蛹样品中分离出三甲胺是可以理解的。

用二氯甲烷将蚕蛹萃取,蛹油具有强烈异味,而残渣无异味。本研究分离出的化合物均属脂溶性与此相符。

挥发性乙酸、丙酸分别由甘氨酸、丙氨酸脱氨基而生成,是氨基酸的代谢产物。

表1中其他化合物萘,曾在食品如芝麻香气及香榧子油中也曾发现。三甲基二硫代磷酸酯是有机磷农药的残留物。

还有许多化合物由于质谱图数据还不能与标准质谱图吻合,尚待进一步确定。

参 考 文 献

- [1] Shao-Wen Lin: Chemical and biological evaluation of silk worm chrysalid protein. *J Sci Fd Agric.* 34: 896—900, 1983
- [2] 沈国惠, “食品风味分析的分离方法”, 《无锡轻工业学院学报》 第2期, 1983
- [3] Clark RG: The use of activated charcoal for the concentration and analysis of headspace vapors containing food aroma volatiles. *J Sci Fd Agric.* 26: 1615—1624, 1975
- [4] Bertuccioli M., Montedoro: Concentration of the headspace volatiles above wine for direct chromatographic analysis, *J Sci Fd Agric.* 25: 675—687, 1974
- [5] Novak J et al: Chromatographic method for the concentration of trace impurities in the atmosphere and other gases. *Analytical Chemistry*, 37: 660—665, 1965 (6)
- [6] Chang SS et al: Chemical reactions involved in the deep-fat frying of food. *J.A.O.C.S.*, 55: 718—727, 1978
- [7] Emily LW et al: Volatile constituents of fish protein concentrate. *J Fd Sci.*, 32: 365—370, 1967 (4)
- [8] Good CM., Stern JA.: The effect of iced and frozen storage upon the trimethylamine content of flounder (*Parophrys vetulus*) muscle. *Food Technology*, 6: 327—332, 1955 (6)

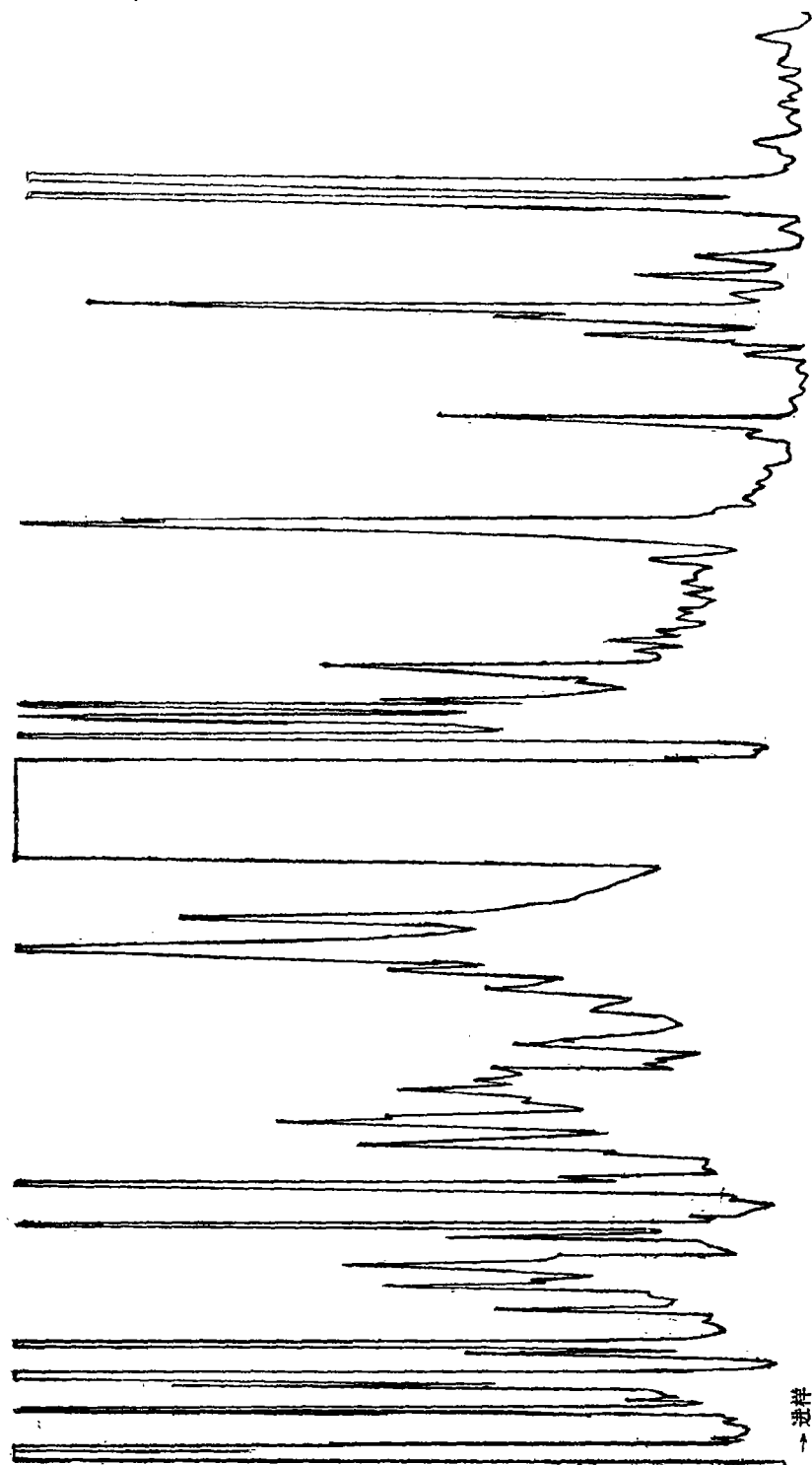


图1 Porapak Q吸附蚕蛹异味在SE—54熔融石英毛细管柱上的色谱图

表1 为检出的蚕蛹异味化合物

类 别	化合物名称	确 证	未确证	参考质谱图来源
烃	辛 烷	+		a *
醇	1,3-丙二醇	+		a
	2,3-丁二醇	+		a
	1-己烯-3醇	+		a
	3-甲基-2-丁醇		+	a、b *
醛	1-己醛	+		a
	2-甲基-2-丁烯醛	+		a
酮	2-丁酮	+		a
	1-戊烯-3酮	+		a
	3,5-辛二烯-2-酮	+		a
	2,4-二甲基苯乙酮	+		b
	对乙基-苯乙酮	+		b
	5-乙基呋喃酮	+		a
酸	乙 酸	+		a
	丙 酸	+		a、b
酯	2-丙烯醇丁酸酯		+	b
	2-甲氧基乙醇乙酸酯		+	b
胺	2-甲基丙胺		+	b
	三 甲 胺	+		a
	N,N-二甲基-甲酰胺	+		b
	N,N-二甲基-乙酰胺	+		b
	2-二甲氨基乙醇		+	a、b
	2-二甲氨基-2-丙酮		+	b
	2-甲基-2-氨基-丙醇		+	a、b
其他	萘	+		a
	三甲二硫代磷酸酯	+		a
	环硫丙烷		+	b

*a. Heller SR, Milni GWA, "EPA-NIH Mass Spectra Data Base", US Government Printing Office, Washington, DC 1978

b. MSDC "Eight Peak Index of Mass Spectra", 3rd ED. Mass Spectrometry Data Center, UK, 1983

87010

加晶种的油脂干法分提《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,

第2期

主题词 晶种; 油脂; 干法

摘要 本文对加晶种的油脂干法分提方法进行了初步研究、提出了分离高熔点组分的油脂分提过程中,添加一部分被分提油脂晶浆液的方法。叙述了该方法的工艺要点,讨论了所用晶种的形状结构和数量,指出该方法在油脂冬化、氢化油或交酯油分提方面应用的可能性和可行性。并试以结晶动力学理论对加晶种的油脂干法分提的原理作一解释。

作者: 华骋骋

87011

忍冬叶中黄酮化合物分析《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,

第2期

主题词 忍冬; 黄酮化合物; 分析/忍冬黄素; 木犀草素

摘要 从忍冬叶(山东临沂地区)中分离得忍冬黄素、忍冬黄素—6—鼠李葡萄糖甙、木犀草素、木犀草素—3—半乳糖甙和木犀草素—7—新橙皮糖甙五种黄酮化合物,它们都经红外、紫外、核磁共振、质谱并结合薄层层析和纸层析等分析手段确定结构。其中忍冬黄素—6—鼠李葡萄糖甙首次从植物中分离得到。用分光光度法分析比较了花蕾和叶中总黄酮的含量,叶中含总黄酮1.66%。

作者: 王建新 徐文俊

87012

DML.67×106立式花铁筛打麦机的研制《无锡轻工业学院学报》

1987年,第6卷,第2期

主题词 打麦机; 灰分; 研究/清理效能; 碎麦率

摘要 研制的打麦机,采用无级变速传动、环形中心进料、打板加筋等新结构和筛筒用低碳马氏体热处理新工艺,从而使该机灰分降低,碎麦低,使用寿命长。

作者: 梁心声 李真

87013

蚕蛹异味的分离和鉴定《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,

第2期

主题词 蚕蛹; 分离; 气味; 鉴定

摘要 以Porapak Q作吸附剂,吸附蛹油的顶空气体,捕集蚕蛹异味。用特殊设计的电加热解析器进行解吸,液氮作致冷剂,分离蚕蛹异味。采用色—质联用仪分析,经图谱解析,标准质谱图鉴定,得烃、醇、醚、酮、酸、胺及其他共十九个化合物。其中胺类化合物可能为蚕蛹异味的关键化合物。

作者: 沈若荃、汤坚、张昕

87012

THE DEVELOPMENT OF DML 67×105 VERTICAL CYLINDRICAL SEIVE SCOURER《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》

Vol.6, No.2, 1987

SUBJECTWORDS wheat scourers, ash constituent, researching/cleaning efficiency, broken wheat increase percentage

ABSTRACT This paper introduces the development of scourer dealing with the use of the new structures such as infinitely variable speed transmission, center annular feeder, beating plate with rib, and special heat treatment on cylindrical sieve made of low carbon martensite. With higher ash reducing percentage and lower broken wheat increase percentage, the machine proves durable as well.

Author: Liang Xinsheng Li Zhen

87013

ISOLATION and IDENTIFICATION of the SILK WORM CHRYSALID of FLAVOUR《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.2, 1987

SUBJECTWORDS silkworm pupa, isolation, smell certification

ABSTRACT Headspace vapours above the silk worm chrysalid oil were collected, using porapak-Q as absorbents to trap the off flavour. Desorption was carried out in an specially designed electrical heating apparatus. Liquid nitrogen was used as freezing agent. Off flavour compounds isolated from chrysalid oil were subjected to GC-MS fractionation. Nineteen compounds including hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, acids, amines and others were identified. Among them, amine compounds were considered to be one group of the key compounds responsible for the silk worm chrysalid off flavour.

Author: Shen Ruquan Tang Jian Chang Xiang

87010

DRY FRACTIONATION of FATOROIL with the ADDITION of SEED CRYSTALS《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.2, 1987

SUBJECTWORDS inoculating crystal, oil, dry method

ABSTRACT Presented in this paper are the research results on dry Fractionation of fat or oil with the addition of seed crystals. To fractionate fat or oil to remove the fractions with high melting points, this paper describes a method, in which, a portion of the crystal slurry of the fat or oil to be fractionated is added during the fractionating process. Also discussed in this paper are the important processing aspects of the method, the shape, structure and amount of the seed crystal used, and the possible application of the method in the winterization of oil and in the fractionation of hydrogenated or interesterified fat or oil. The principles of the dry fractionation are explained in this paper according to the theory of crystallizational dynamics.

Author: Huia Pinpin

87011

AN ANALYSIS of FLAVONOIDS in LEAVES of LONICERA JAPONICA THUNB《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.2, 1987

SUBJECTWORDS lonicera japonica, flavonoid, analysis/loniceraflavone, luteolin

ABSTRACT Five flavonoids were isolated from the dried leaves of lonicera japonica thunb in Ling-Yi Shang-Tong province. They were loniceraflavone, lonceraflavone-6-rhamnoglucoside, luteolin, lonicerin (luteolin-7-rhamnoglucoside), and luteolin-3'-galactoside. Their structures were identified by IR, UV, H-NMR, MS, paper and thin layer chromatography. Loniceraflavone-6-rhamnoglucoside was a new compound first obtained from plant. By spectrophotometry, the total flavonoids content of the leaves was 1.86%.

Author: Wang Jianxin Xu Wenjun