

蚕蛹异味物质的分离与剖析

孙雷民 沈蓓英

(上海粮食科研所) (无锡轻工业学院)

摘要 利用同时蒸馏-萃取器(S·D·E)蒸馏、萃取 20g 蚕蛹粉末中异味物质,并经 oldshow 蒸馏柱和 K·D 浓缩仪浓缩后,由色-质联用仪(GC-MS)分离鉴定,得到 39 个确证异味化合物和 18 个未确证异味化合物,这些化合物主要是由烃、烯、醇、醛、酮、酸、酯、胺、硫化物、吡嗪类、呋喃类和酚类化合物组成。

关键词 蚕蛹;异味;同时蒸馏-萃取器;分析

0 前言

我国蚕蛹资源十分丰富,据统计,干蚕蛹年产量达 120000~130000T。蚕蛹分家蚕和野蚕。本文研究的蚕蛹系节肢动物门(Phylum Arthropoda),昆虫纲(Class Insect),鳞翅目(Order Lepidoptera),蚕蛹科(Family Bombycidae)中家蚕(Bombyx Mori)的蛹^[1]。

分析表明^[2],干燥蚕蛹约含油脂 30%,蛋白质 60%,其中氨基酸品种齐全,8 种人体营养所需氨基酸均衡,特别是蛋氨酸超过 FAO/WHO 的标准,因而蚕蛹作为优质昆虫类动物蛋白,有其潜在的食用价值。然而,由于蚕蛹具有强烈的异味,如不去除,即使用作动物饲料,还会在动物肉质中残留,更不能用作食用或药用生产。目前,对蚕蛹异味物质的形成与组成的了解,国内外仍处于初级阶段。为了更好地研究去除蚕蛹异味的方法,进行分离与剖析蚕蛹异味的组成的工作就显得很有意义。

目前,风味分析的分离方法很多^[3],主要有常压与减压蒸馏法、溶剂萃取法、顶空气体收集法及吸附剂吸附法等。本研究采用 schultz 修改的改进型同时蒸馏-萃取器(Simultaneous Distillation Extraction,简称 SDE)萃取收集异味物质经色-质联用仪鉴定、剖析蚕蛹异味的组分,为寻求脱除蚕蛹异味的方法,以及蚕蛹的深度利用打下一个坚实的基础。

1 实验材料和方法

1.1 仪器与试剂

收稿日期:1992-05-04

重蒸乙醚

K·D 浓缩仪

oldshow 蒸馏装置(自制)

恒温控制指示仪(WMZK-01)型(上海医用仪器厂)

同时蒸馏-萃取器(图 1 所示)^[4]

色-质联用仪(美国 Finnigan Mat 4600, 备有计算机质谱检索标准图谱系统)

蚕蛹(无锡县缫丝厂)

1.2 样品制备^[5]

称取 20g 粉碎过 18 目筛的蚕蛹, 置 3000ml 三颈烧瓶中。加入 300ml 蒸馏水。另加 130ml 重蒸乙醚于 250ml 单颈圆底烧瓶中。按实验要求分别将三颈和单颈烧瓶接在 SDE 装置的下摆口上。在样品瓶下安装有适当电热碗以加热。以恒温水浴加热萃取瓶。调节电热碗和恒温水浴的加热温度, 使异味物质通过水蒸汽和乙醚蒸汽接触, 萃取。维持同一实验条件, 萃取 4.5h 之后取出乙醚抽提液加盖冷却, 放入适当干燥无水 Na_2SO_4 , 过液, 过滤。在 oldshow 柱上浓缩至 10ml 以下, 然后在 K·D 浓缩仪上浓缩至 1ml 以下, 以备进样。

1.3 SDE 蒸馏萃取条件

由温控仪控制的电热碗加热, 温度控制在 100~150℃ 之间。

温度太低, 样品液蒸汽蒸不上, 温度太高, 样品焦化产生不良气味;

水浴锅温度控制在 45~50℃, 确保有大量乙醚蒸汽与样品蒸汽交换;

样品加热程度不能超过乙醚加热程度, 否则水可能进入溶剂瓶中;

样品瓶中加入几滴司班 60(span 60)消泡剂, 以免样品液逸出进入中间 U 型管中。

1.4 蚕蛹异味的鉴定条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱采用弹性石英毛细管柱 DX-1 柱, 柱长 15m。程序升温, 柱起始温度 40℃, 保持 1min, 然后以 8℃/min 速率升温至 150℃, 再以 10℃/min 速率升温至 210℃, 保持 20min, 进样 0.6μl, 得色谱图 2。

1.4.2 质谱条件 电子轰击 E1, 电子能量 700ev, 发射电流 0.25mA, 接口温度 260℃, 离子源温度 140℃, 倍震器电压 1050V。

2 结果与讨论

通过美国 Finnigan Mat 4600 色谱-质谱联用仪对从新鲜干蚕蛹粉分离浓缩得到蚕蛹异味物质进行分析, 得到如图 2 所示新鲜蚕蛹异味物质在色谱 DX-1 柱上分离的总离子流色谱图, 将该图和相应异味物质质谱图(略去)与该仪器备存的计算机检索标准图谱系统对照,

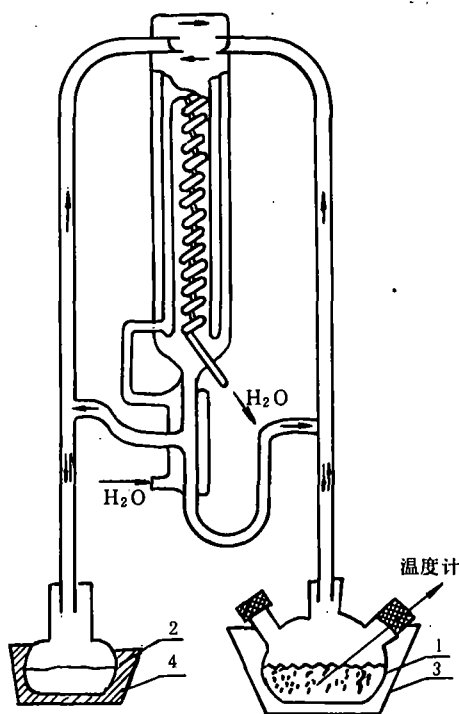


图 1 SDE 装置图

1. 样品瓶 2. 接受瓶 3. 电热瓶 4. 恒温水浴器

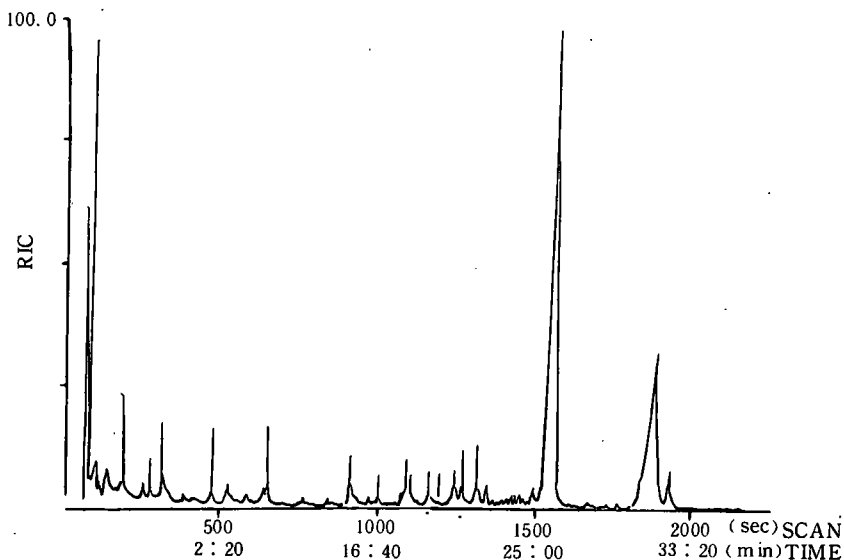


图2 新鲜蚕蛹异味物质在色谱DX-1柱上分离总离子流色谱图

分析。得到确证异味化合物39个,未确证异味化合物18个,如表1.

表1 蚕蛹异味化合物

分类	化合物名称	确证	未确证	分类	化合物名称	确证	未确证
烃	2,6,10,14-四甲基十六烷	+		酯	乙酸乙酯	+	
	二十三烷	+			1,2-乙二醇乙酸酯	+	
	正庚烷	+			十六酸甲酯	+	
	辛烷	+			3-羟丙基油酸酯	+	
	3-乙基己烷		+		4-羟丁基十八酸酯		+
	2-含氧乙烷丙烷		+	胺	1-甲基-1-丙基-联氨	+	
烯	2-癸基-3,5-辛二烯	+			2-乙基-1,1-二甲基联氨	+	
	1-十七碳烯	+			N-甲基-N-丙基丁胺	+	
	2-癸基-3,5-辛二烯		+		1H-吡啶	+	
	环癸烯		+	硫化物	2-甲基二硫化物		+
	石竹烯		+		甲基三硫醚		+
醇	2-乙基环丁醇	+		芳香类	2-乙基萘	+	
	己醇	+			3-甲基苯酚	+	
	2-甲基-环己醇	+			萘	+	
	2,4-庚二醇	+			1,1-双氧苯	+	
	4-乙基-苯甲醇		+		蒽	+	
	癸醇		+				
醛	戊醛	+					
	2,4-(反式)己二醛	+					
	己醛	+					
	辛醛	+					
	壬醛	+					
	2-癸醛(反式)		+				
	2-十一烷醛		+				

续表 1

分类	化合物名称	确证	未确证	分类	化合物名称	确证	未确证
酮	2-癸酮	+		杂环类	2-乙基呋喃	+	
	2-乙基呋喃酮	+			4-甲基-2-丙基呋喃	+	
	4-乙酸酐-2-丁二酮	+			3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	+	
	2-十七酮		+		4,8-二甲基-2-羰基-2H-吡啶(并)(1,2A)-哒嗪		+
	2-十一酮		+		3-甲基-2,5-二甲基-吡嗪		+
					三甲基吡嗪		+
酸	乙酸	+			3-戊基呋喃		+
	2-羟基丙酸	+					
	十二酸		+				

表 1 所列的异味化合物中烃、醇、醛、酮类均为脂肪酸分解产物。干蚕蛹含脂肪 30%, 主要由 $C_{14} \sim C_{18}$ 的饱和和不饱和脂肪酸组成, 不饱和脂肪酸占 70% 以上^[2]。本文分析的蚕蛹异味化合物中, 辛烷、二十三烷、辛醛、壬醛、丁酮、2-癸酮等都可能是不饱和脂肪酸的分解产物。羰基化合物都有不同的气味, 如辛醛、壬醛、丁酮都有油脂样气味。这些异味物质都曾在油炸食品中的风味化合物中检出^[6]。4-羟丙基油酸酯, 十六酸甲酯都是脂肪酸的甲酯化产物。

挥发性乙酸, 2-羟基丙酸是由甘氨酸和丙氨酸经一系列反应而生成的氨基酸代谢产物, 沈若荃^[7]等人 1987 年曾同样检出。另外 1-甲基-1-丙基-联氨、N-甲基-N-丙基-丁胺、吡嗪都是有味物质, 且均是蛋白质的分解产物, 其中吡嗪含量高低可作为某些食品的腐败指标。沈若荃等人曾在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, 但本文作者未在蚕蛹异味化合物中检出。

在检出的蚕蛹异味物质中, 较多地检出了吡嗪、呋喃、哒嗪等杂环类化合物, 这些化合物都是有味物质。这些物质的产生原因主要由于蚕蛹经不适当处理而形成的。其生成的途径可能是^[8]: α -氨基酮自身缩合; 还原酮与二羰基化合物反应; 氨糖的中间反应产物。

造成异味物质产生和加强的原因有:

(1) 由于在预加工过程中, 如烘茧、酸碱处理、热水蒸煮促使上述小分子挥发性有味化合物形成。

(2) 由于在贮藏过程中, 潮蛹经不适当积压, 微生物滋长, 造成腐败, 形成异味。丰富的蛋白质促进微生物在生长繁殖过程中产生酶, 酶除能分解生成脂肪酸和酮类之外, 蛋白质本身经酶水解而生成氨基酸, 经进一步分解, 生成胺类、吡嗪等腐败产物。

(3) 光、空气、温度、金属离子催化剂使脂肪氧化, 酸败, 产生上述小分子挥发性物质。这些物质的产生过程与脂肪的氧化过程相同。

由于采用乙醚为萃取溶剂, 所以很难检出沸点低于乙醚的挥发物。

本文通过色谱-质谱联用仪, 对蚕蛹异味物质组成进行了剖析, 分析得到烃、烯、醇、醛、酮、酸、酯、硫化物、芳香类、杂环类共十类异味化合物, 并同时分析了造成蚕蛹异味物质的原因, 这将对探索去除蚕蛹异味物质的方法和蚕蛹资源开发利用具有积极意义。

参 考 文 献

- 1 王天予. 丝胶化学. 纺织工业出版社, 1977
- 2 孙雷民. 蚕蛹脱脂、脱臭工艺的研究. 无锡轻工业学院, 硕士论文. 1989
- 3 沈国惠. 食品风味分析的分离方法. 无锡轻工业学院学报, 1983
- 4 H. T. Schultz et al., J. Agr. Food. chem. 1977; 25, 446.
- 5 Peter Schreier. Analysis of volatile. Walter de Gruyter Berlin Newyork 1984
- 6 Chang ss et al Chemical Retions znvolved In The Deepfoet Frying of Food. J. A. O. C. S 1978; 55: 718~727
- 7 沈若荃等. 蚕蛹异味的分离和鉴定. 无锡轻工业学院学报, 1987; 6(2)
- 8 T. Shibomoto, J. Agr. Food Chem. 1977; 25, 609

Separation and Analysis of Silkworm Odor

Sun Leimin

(Shanghai Cereal Science Rescarsh Institute)

Shen Peiying

(Wuxi Inst. of Light Ind.)

Abstract The components of offodors were isolated from 20g silkworm powder by Simultaneous Distillation Extractor. The isolated volatile offodors compounds were concentrated by oldshow fractional column and K. D concentrator. 39 compounds were identified by GC-MS and other 18 Compounds were not finally identified . The compounds of silkworm offodors included hydrocarbons, alkenes, alcohols, aldehydes, ketones, acids, esters, amines, sulfur compounds, Pyrazines, furans and Phenols.

Key-words Silkworm; Offodors; S · D · E; Analysis