

鱼油脂肪酸酯挥发性组分的检测

裘爱泳 宋 健 汤 坚

(无锡轻工大学食品学院, 无锡 214036)

摘要 应用顶空动态吸附法, 用 Tenax-GC 将挥发性组分吸附后, 结合 GC-MS 联机分析, 对酸法脱臭前后的鱼油脂肪酸酯的腥味成分作了检测。脱臭前共检测了 46 种挥发性成分, 酸法脱臭后减少至 16 种, 大多数挥发物残留率 $< 3\%$ 。在检测的各类化合物中, 以不饱和醛对腥味贡献最大。

关键词 鱼油脂肪酸酯; 挥发性组分; 酸法; 脱臭

中图分类号 TS254.53

0 前 言

富含 EPA DHA 的鱼油制品, 在各国已被广泛用于药品及保健食品。我国也已起步, 市场上已有胶囊和口服液产品。但鱼油及其制品存在难闻的鱼腥味, 即使服用胶囊制品, 人在嗝气时仍会出现难闻的腥味而影响人的食欲。据分析鱼酯产品腥味贡献最大的是 2-烯醛类及胺类化合物。作者依据鱼腥味的分析, 并考虑鱼油制品中高度不饱和酸的特点, 研究采用了添加挥发性酸的脱臭法, 并用顶空动态吸附法, 结合 GC-MS 联机分析, 比较了酸法脱臭前后的组分, 证明了该法具有较佳的除腥效果, 适用于鱼脂产品加工时鱼腥味的脱除。

1 材料与方法

1.1 材料

鱼油脂肪酸酯 迅达化学品厂产品

1.2 主要装置

脱臭装置 本校油脂教研室提供, 吸附管 $\varnothing 4\text{ mm} \times 13\text{ cm}$, 吸附剂 Tenax-GC 多孔聚合物 60~80 目。

转子流量计 上海分析仪器厂制;

WMZK-01 型控温仪 上海医用仪表厂;

GC-MS Finnigan MAT 4610B

1.3 挥发性组分的收集

将外购的鱼油脂肪酸酯及 0.1 mol/L HAc, 0.01 mol/L HCl 各 10% 于 170℃ 酸法脱臭

3 h 后的鱼油脂肪酸酯分别置于 125 ml 带支管的园底烧瓶中, 将烧瓶放入水浴槽内, 调节水浴温度 65 , 通入氮气, 控制流速为 50 ml/min, 整个吸附时间为 120 min. 吸附后用 10 ml/min 氮气反吹 30 min. 热解析温度为 220 , 用液氮作为致冷剂, 采用冷阱收集, 解析 20 min 后进 GC-MS 检测。

1. 4 色谱-质谱联机分析

1. 4. 1 色谱条件 弹性石英毛细管柱 PEG 0. 2 mm × 30 m He 流量 1 ml/min 分流比 10 : 1, 进样量 1 μl, 进样温度 250 , 起始温度 40 , 保持 4 min, 升温速率 5 /min, 最终温度 180 , 保持 25 min.

1. 4. 2 质谱条件 电离方式 EI, 电子能量 70 eV 离子温度 190 , 灯丝发射电流 0. 25 mA, 电子倍增电压 1 000 V, 接口温度 250 , 扫描速度全程 (33 ~ 500) AMU/s。

2 结果和讨论

图 1 和图 2 为酸法脱臭前后鱼油脂肪酸酯的重构总离子流图。表 1 为脱臭前后挥发性成分鉴定结果, 表 2 为脱臭前后挥发性组分含量, 残留量、气味、阈值。各组分的质谱数据经计算机谱库检索并与有关参考文献对比可以确认。

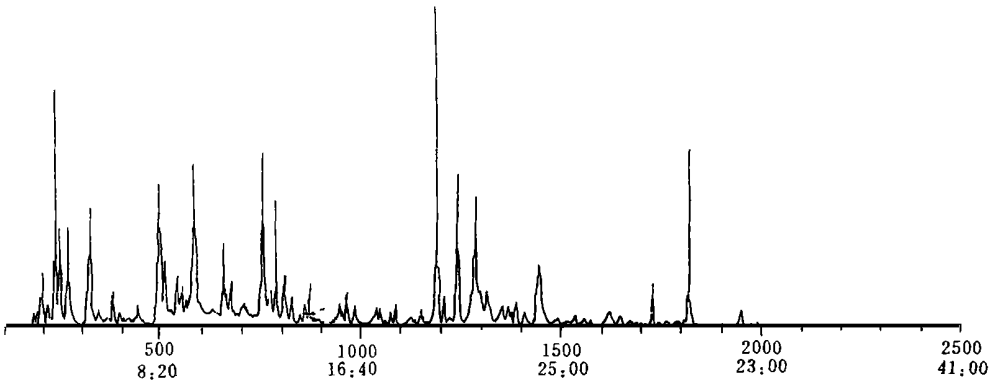


图 1 原料鱼油脂肪酸酯挥发性物质的重构总离子流图

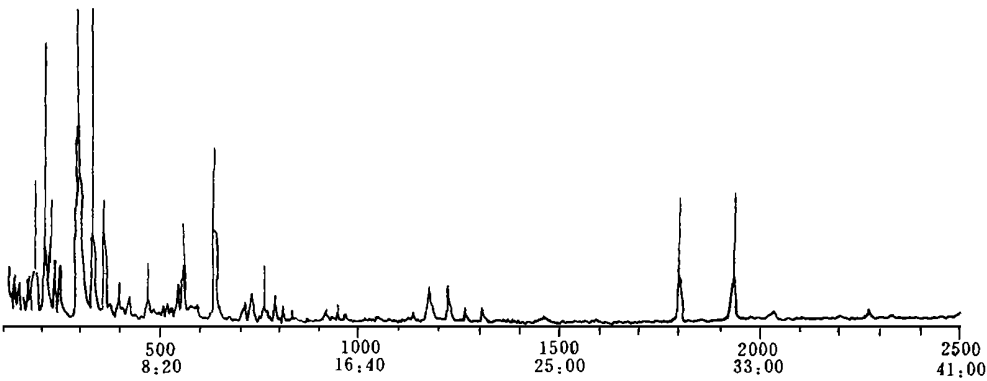


图 2 酸法脱臭后脂肪酸酯挥发性物质的重构总离子流图

表 1 脱臭前与脱臭后挥发性成分鉴定结果

物质名称	脱臭前		脱臭后		物质名称	脱臭前		脱臭后	
	扫描次数	峰面积	扫描次数	峰面积		扫描次数	峰面积	扫描次数	峰面积
烃类					酯类				
庚烷	111	976			丁酸甲酯	320	149 312	304	4 143
4-辛烯	176	18 311			戊酸甲酯	495	177 687	479	1 940
1,6-辛二烯	198	45 057	182	2 259	己酸甲酯	676	29 717		
醇类					4-己烯酸甲酯	761	2 452	766	1 163
3-己烯-1-醇	230	210 657	221	1 907	5-己烯酸甲酯	788	64 751		
2,4-己二烯-1-醇	467	1 503			庚酸甲酯	863	10 760		
3-辛烯-2-醇	506	55 001			6-庚烯酸甲酯	959	4 155		
3,5-辛二烯-2-醇	755	177 376	727	12	辛酸甲酯	1 041	14 402		
酮类					壬酸甲酯	1 213	17 011		
1,5-辛二烯-2-酮	1 288	169 369			壬烯酸甲酯	1 392	14 642		
3,5-辛二烯-2-酮	1 369	21 860			癸酸甲酯	1 374	2 260		
2-壬酮	1 053	12 981			酸类				
2,3-戊二酮			407	171	乙酸	1 185	346	1 188	1 141
4-庚酮			538	245	丙酸	1 316	22 216	1 317	1 244
醛类					丁酸	1 445	124 619		
2-丁烯醛	416	2 061			己酸	1 771	5 763		
2-戊烯醛	576	5 846	569	1 881	环状化合物				
2-己烯醛	720	6 324			2-乙基呋喃	264	97 424	247	2 697
2-庚烯醛	875	25 144			4-甲基-2-氢呋喃	583	219 772		
2,4-己二烯醛	1 078	6 677			5-乙基-2-氢呋喃酮	1 679	2 479		
2,4-庚二烯醛(E,Z)	1 196	258 134	1 181	57	甲苯	400	9 868		
2,4-庚二烯醛(E,E)	1 245	110 659	1 232	1 492	乙苯	547	1 812		
2,6-壬二烯醛	1 383	6 283			三甲苯	849	4 662		
2,4,7-癸三烯醛	1 536	11 587			环戊醇	312	11 724	295	420
					苯甲醛			1 275	1 233
					胺类				
					三甲胺	105	2 669		
					2-甲基-2-丙胺	144	2 634		

表 2 挥发性组份含量、残留率及气味、阈值

物 质	脱臭前	脱臭后 2	阈 值	气 味
	百分含量	残留率		
烃类				
庚烷	0.046			
4-辛烯	0.86			
1,6-辛二烯	2.11	0.05		
醇类				
3-己烯-1-醇	9.85	0.009	0.070	青草气味
2,4-己二烯-1-醇	0.070			
3-辛烯-2-醇	2.57			
3,5-辛二烯-2-醇	8.29	0.00 007		
酮类				
1,5-辛二烯-3-酮	7.92			青草味、桉叶味
3,5-辛二烯-2-酮	1.02			

续表 2 挥发性组份含量、残留率及气味、阈值

物 质	脱臭前	脱臭后 2	阈 值 × 10 ^{- 6}	气 味
	百分含量	残留率		
2-壬酮	0. 61		0. 19	脂肪味
2, 3-戊二酮				
4-庚酮				氧化、焦燃味
醛类				
2-丁烯醛	0. 096			辛辣的甜味
2-戊烯醛	0. 27	0. 32	2. 3	油漆味
2-己烯醛	0. 29		10. 0	草叶味
4-庚烯醛	1. 18			
2, 4-己二烯醛	0. 31			
2, 4-庚二烯醛(E, Z)	12. 1	0. 002		油腻、煎炸
2, 4-庚二烯醛(E, E)	5. 17	0. 013		
2, 6-壬二烯醛	0. 29			黄瓜气味
2, 4, 7-癸三烯醛	0. 54		0. 01	鱼腥、焦燃味
酯类				
丁酸甲酯	6. 98	0. 028		甜味
戊酸甲酯	8. 31	0. 011		水果味
己酸甲酯	1. 39			水果味
4-己烯酸甲酯	0. 11	0. 47		
5-己烯酸甲酯	3. 03			
庚酸甲酯	0. 50			
6-庚烯酸甲酯	0. 19			
辛酸甲酯	0. 67			
壬酸甲酯	0. 79			
6-壬烯酸甲酯	0. 68			
癸酸甲酯	0. 11			
酸类				
乙酸	0. 016	3. 30		醋酸味
丙酸	1. 03	0. 056		酸味、乳酪味
丁酸	5. 83		22 ~ 54	羊毛、乳酪味
己酸	0. 27		5. 4 ~ 15	羊毛、乳酪味
环状化合物				
2-乙基呋喃	4. 55	0. 28		
4-甲基二氢呋喃	10. 27			
5-乙基二氢呋喃酮	0. 12			
甲苯	0. 46			
乙苯	0. 085			
三甲苯	0. 22			农药味
环戊醇	0. 55	0. 036		
苯甲醛				樱桃味
胺类				
三甲胺	0. 12		0. 367	陈鱼气味
2-甲基-2-丙胺	0. 12			

在所检测的各类化合物中, 醛类物质的阈值极低。Guadagni 等发现, 醛类在低阈值浓度时有着完全的加和作用, 鱼油脂肪酸酯中, 2-己烯醛; 2, 6-壬二烯醛; 4-庚烯醛; 2, 4-庚二烯醛; 2, 4, 7-癸三烯醛的作用最为明显。2-己醛有明显青草味。2, 6-壬二烯醛一般被认为是鱼

腥味的代表物质,产生青草气味,有时也被描述成不愉快的水果味,在清淡的植物油中添加 $0.5 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ 该物质即可产生明显的青草味,也证明了它是鱼腥味的关键成分。在脱臭油中添加 2,4-庚二烯醛,产生了油漆氧化气味。未酸法脱臭产品中,2,4-庚二烯醛含量较高。2,4,7-癸三烯醛呈腥膻味也是鱼腥味主要物质,添加 4×10^{-6} 该物质的 Canola oil 具有温和的绿色植物气味,而当浓度增至 40×10^{-6} 时,则为显著的鱼腥味。4-庚烯醛具有陈腐、焦燃气味,在植物油中加入 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-6}$,可产生陈腐、焦燃味,此处它只是增强了 2,4,7-癸三烯醛的腥味。实验中共检出 9 种不饱和烯醛,其相对含量均为百分之零点几(2,4-庚二烯醛除外),但其阈值远小于其它各类化合物,是鱼腥味的主要物质。

酮类阈值比醛类高些。据报道 1,5-辛二烯-3-酮有浓烈的桉叶气味,在氧化奶油中产生金属味,在鱼油中能增强青草味,在实验中检出的含量较多。2-壬酮有一种干酪气味。据 Langer and Day 报道,一些酮类混合物在低阈值时,由于相互增强作用,仍能闻出气味。它们醛类及其他化合物可能也存在相互作用,可使腥味增强或改变。另外,脱臭后检测出了脱臭前所没有的 4-庚酮,2,3-戊二酮,估计为较大分子分解产物。

实验中检出了 $C_4 \sim C_{10}$ 一系列低碳酯,这是鱼油脂肪酸酯氧化断裂结果。

在醇类中有 4 种烯醇被检出。其中 3-辛烯-2-醇; 3,5-辛二烯-2-醇; 3-己烯-1-醇的含量较大。

酸是醛进一步氧化产物,其阈值远高于醛,对腥味产生贡献较小,脱臭时由于使用了挥发性的酸,产品酸值不高。

实验中检出的庚烷含量较多。不过,烷烃对腥味无甚贡献。还检出了 4-辛烯与 1,6-辛二烯,烯烃是腥味产生一个潜在的影响因素。

检出了 3 种呋喃类化合物。据 Smouse 报导,2-戊烯基呋喃是豆油回味的典型物质,而实验中检出的 2-乙基呋喃被认为与豆腥味回复无关。

胺类化合物系蛋白质分解产物,普遍认为三甲胺与鱼腥味有关,海产鱼类中含量较高,阈值为 0.367×10^{-6} 。在无腥鱼油中添加 $0.5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$ 三甲胺,能产生明显的鱼腥味。实验中,检出三甲胺含量较低,但对鱼腥味起一定的增强作用。

综合上述试验结果和分析,可以发现在酸性脱臭条件下,胺类已被除去,醛类脱除效果较佳,在脱臭前样品中检出 9 种醛,有 5 种醛脱臭后未能检出,尤其是对腥味贡献大的 4-庚烯醛,2,4-己二烯醛,2,6-壬二烯醛,2,4,7-癸三烯醛脱臭后均未能检出。大多数挥发物酸法脱臭后残留率 $< 3\%$,尤其是对腥味贡献大的 2-烯酸类,脱除效果尤佳,由于 2-烯醛类阈值极低,脱臭后产品仍稍有腥味。另外脱臭后产生了脱臭前未检出的小分子量酮类和低碳酯类,这些物质只要适当提高脱臭温度和真空度即能得以除去。

3 结 论

应用顶空动态吸附法,并经 GC-MS 联机分析,从鱼油脂肪酯原料中分离鉴定出 46 种挥发性成分,经酸法处理后,脱臭物中鉴定出 16 种组分,大多数挥发物残留率 $< 3\%$ 。在酸性条件下,胺类已被除去;醛类脱除效果明显,尤其对腥味贡献大的 4-庚烯醛;2,4-己二烯醛;2,6-壬二烯醛;2,4,7-癸二烯醛脱臭后,均未能检出,烃类脱除效果较差,由于烃类对腥味贡献不大,对脱臭效果影响甚微。这为鱼油及鱼油制品的脱腥技术提供了参考依据。

参 考 文 献

- 1 麦克法登 W H 著. 气相色谱——质谱联用技术在有机分析中的应用. 北京: 科学技术出版社, 1983
- 2 Ryo Yamauchi. Agric Biol chem. 1985, 49(7) 2077 ~ 2082
- 3 Badings H T. Ned Melk-Zuiveltijdschr. 1970, 24 147 ~ 256
- 4 Eriksson et al. Chem Sense Flavor. 1976, 2 3 ~ 15
- 5 Siek et al. J Food Sci. 1969, 34 265 ~ 269
- 6 Buttery R G. J Agric Food Chem. 1984, 19 105 ~ 1048
- 7 Shamanth M C, Sastry AKA et al. JAOCS. 1974, 51 114 ~ 117
- 8 Smouse T H, Chang S S. JAOCS. 1967, 44 509 ~ 514
- 9 Chang S S et al. JAOCS. 1967, 44 159
- 10 夏云译. 香料科学. 北京: 轻工业出版社, 1987
- 11 MEIJBOOM P. W. JAOCS. 1964, 41 326 ~ 328
- 12 Guadagni. Nature. 1978, 200 1288 ~ 1289
- 13 Langer J E, DAY ANDEA. J Dairy Sci. 1981, 47 1291 ~ 1296
- 14 David B. Josephson. JADCS. 1983, 31 326 ~ 330

Volatile Compounds Studies on Fish Oil Fatty Acid Estes

Qui Aiyong Song Jian Tang Jian

(School of Food & Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Abstract The colatile compounds of fish oil fatty acicl esters before and after the acidic deodorization treatment were determined by using the dynamic headspace procedure (with Tenax-GC as adsorbent) and GC-MS method. Before the deodorization, forty-six com-pounds were identifiied. However, there were only sixteen left after the treatment and the residual ratios of most of them were found to be lese than 3%. Among the residual com-pounds, those unsaturated aldehydes may contribute most to fishy of the material.

Key-words fish oil fatty acid esters; Volatile compounds acid method; deodorization

(责任编辑: 陈 娇)