

炒芝麻风味的分离与鉴定

汤 坚 沈若荃 杨 丽

(食品科学与工程系)

一、引 言

我国是世界上二大芝麻生产国之一,年产量达几十万吨^[1]。中国人民喜爱芝麻,佐以糖及油可制成多种可口的点心及食品,若焙炒后磨碎压榨就可得到沁人心肺的麻油。*Manley*等人^[2](1974)应用与 *Nickerson* 等人^[3](1966)蒸馏萃取法相似的装置,率先研究了美国 *Golden Roast Sesame Seed*(H.B. Taglor Co. Chicago, Ill.)的香味。*Mervat* 和 *Yamanishi* 等人^[4]于次年应用二种方法研究了埃及芝麻香味。其一:将粉碎的白芝麻置于硅油中加热到 200℃,减压下蒸馏;其二:焙炒的黄芝麻用乙醚提取再用二氧化碳减压蒸馏。他们各自发现为数不少的吡嗪类化合物及其它化合物。

我们采用了新的分离分析方法,得到了纯真的芝麻香味,借助色谱质谱联用技术得到的质谱图,可从中确定结构的有29种化合物,列于表1。

表1 芝麻风味化合物

名 称	气 味 描 述	标准质谱来源	确 证	暂 定	含 量
庚 烷	香味,微甜,稍有刺激	<i>b</i>	+		<i>T</i>
壬 烷		<i>b</i>	+		<i>T</i>
2,4,6-三甲基辛烷		<i>b</i>	+		<i>T</i>
2-甲基癸烷		<i>b</i>	+		<i>T</i>
正十四烷		<i>b</i>	+		<i>T</i>
2,4-二甲基十一烷		<i>b</i>	+		<i>T</i>
戊 烯-1		<i>b</i>	+		<i>T</i>
丙 酮		<i>a</i>	+		<i>M</i>
丁 酮		<i>a</i>	+		<i>M</i>
戊 酮-2		<i>a</i>	+		<i>S</i>
己 酮-2		<i>a</i>	+		<i>S</i>
2,4-二甲基苯基乙酮			+		<i>S</i>
2-甲基丁醛		<i>a</i>	+		<i>L</i>
2,3-二羟基丙醛		<i>b</i>	+		<i>M</i>
乙 酸	醋味,有刺激性	<i>a</i>	+		<i>S</i>
草 酸		<i>a</i>	+		<i>M</i>

本文1987年2月19日收到。

(续表1)

名 称	气 味 描 述	标准质 谱来源	确 证	暂 定	含 量
甲 硫 醇		<i>a</i>	+		<i>M</i>
二甲基二硫醚	葱香味	<i>b</i>	+		<i>L</i>
硫 化 氢			+		
三 甲 基 胺	鱼 腥	<i>a</i>	+		<i>S</i>
二甲基亚砷		<i>b</i>	+		<i>S</i>
二 甲 基 砷		<i>b</i>	+		<i>S</i>
2-甲基吡嗪	焙炒花生仁香	<i>c</i>	+		<i>L</i>
2,5-二甲吡嗪	夹杂泥土味的生土豆味	<i>c</i>	+		<i>M</i>
三甲基吡嗪		<i>c</i>	+		<i>S</i>
2-乙基-6-甲基吡嗪		<i>c</i>	+		<i>S</i>
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪		<i>c</i>	+		<i>T</i>
2-乙基-3-甲基吡嗪	生土豆味	<i>c</i>	+		<i>S</i>
蔡		<i>a</i>	+		<i>M</i>
3-甲基戊酮-2				+	
5-甲基己酮-2				+	
2-甲氧基-1-羟基- 乙醇乙酸乙酯				+	

T、S、M、L分别代表该化合物在芝麻香味中的相对含量，分痕量，少量，中等，主要成分四个级别。

a、*b*、*c* 分别表示标准质谱图的来源：

a: Heller, S.R. et al. "EPA/NIH Mass Spectral Data Base" U.S.

Government Printing Office, Washington, DC. 1978

b: MSDS "Eight Peak Index of Mass Spectra", 2nd Ed. Mass Spectrometry Data Center, U.K. 1974

c: Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients 2nd Ed. CRC Press 1975

二、实 验

1. 分离与捕集

将拣净的芝麻100克在水中漂洗二至三次，沥去水分后，在电炒锅中焙炒至干。于190—200℃炒数分钟，立即倒入研钵、研碎。装入内径为3厘米，长50厘米的玻璃柱内。经14人非正式评定：在190℃左右焙炒2—3分钟可得到典型浓郁纯正的芝麻香味，而不夹杂令人不悦的过多焦糊味，焙炒时间愈长则焦苦味愈强烈，严重影响和破坏芝麻风味的品质。以70 ml/min的速度从柱底通入干燥纯净的氮气。在柱出口端接上内径4毫米内装200毫克Porapak Q(乙基乙烯基苯/二乙烯苯聚合物)玻璃吸附管。Porapak Q的优点在于对微量组分的捕集特别有用^[5]，而且不会改变“天然风味的组分”^[6]。在室温下连续吸附3—3.5小

时,然后将吸附管置于特别设计制造的自动控温电热解析器中,于80℃,以8—10ml/min的速度从反向通入氮气约一小时、于此同时用以液氮冷却的玻璃毛细管冷阱捕集解析出来的香气。从三只吸附管中得到的芝麻香味样品足以供色质联用分析,或气相色谱感官评定的需要。这种方法快速简便,节省原料,仪器设备简单易行,不使用任何溶剂,在最大程度上避免和防止了“后生物”或杂质的干扰,有良好的重现性。

2. 气相色谱感官评定

应用配有氢火焰离子化检定器(FID)的 *Hewlett-Parkard* 5880 气相色谱仪。用 10%OV—17, *Chromosorb W* DMCS(80—100目), 内径为3毫米,长3.048米不锈钢柱,氮气为载气,流速25ml/min。升温程序为40℃保持3分钟,以5℃/min升至200℃保持10分钟。在自行装置的分馏器出口[分馏比为1(进检定器):9(进分馏器出口)]夹杂在酸味、青草味,生土豆味,焦香味,焙炒花生仁香味之间,有几处具有芝麻的特征香味。

3. 色谱质谱分析

应用 *Finnigan* MAT 4500型色谱质谱联用仪进行分析。氮气为载气。装有内径为0.22毫米,长12.5米的SE 54熔融石英毛细管柱。从40℃以3℃/min程序升温至200℃。电子轰击源的能量为70电子伏特。图1便是芝麻香味的色谱质谱重构总离子流图。显示出一定分离效果。

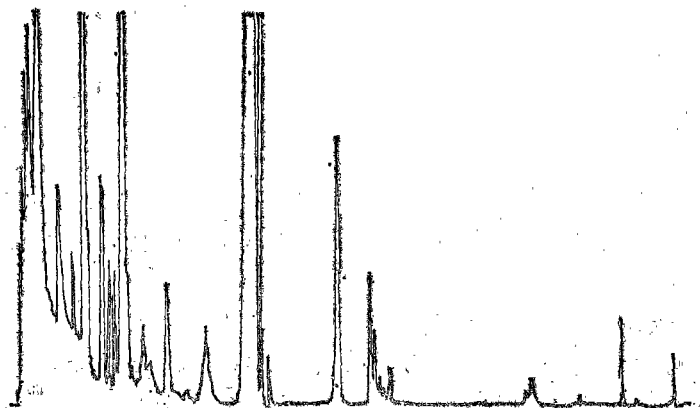


图1 色谱质谱重构总离子流图

三、结果与讨论

从我们所得到的结果:鉴定结构的化合物中有八个烃,五个酮,二个醛,二个酸,四种含硫化合物(硫化氢除外),六种吡嗪及三甲胺共29个。其中有二类化合物共同构成焙炒芝麻的主要香气成分。

1. 吡嗪类化合物

60年代中期,文献报道了在焙烤,煎炸或高温加工的食品中发现了在食品风味中扮演重要角色的吡嗪化合物。如在可可制品^[8],咖啡^[8],炒花生仁^[9],炒榛子^[10],爆玉米花^[11],炸土豆片^{[12][13]},甚至油炸鸡^[16]中都有。此外在一些蔬菜中也相继发现了吡嗪化合物。并有了内容丰富的关于吡嗪化合物的专著^{[8][118]}。吡嗪之所以如此令人关注的原因之一便是其体现特征气味随着环上取代基而改变,而且在油基(fat base)或水基(water base)食品中的阈值

较低^[8]。

在炒芝麻的香味中这些吡嗪化合物起着非常重要的作用。

焙炒时芝麻中的氨与糖发生 *Maillard* 反应。糖首先断裂成小分子的二羰基化合物。后者在氨基酸存在下进行 *Stercker* 降解, 生成各种胺还原酮。每二个胺还原酮缩合并氧化生成烷基取代吡嗪^[2]。Shibamoto 和 Richard^[14](1977)通过糖与氨水模式反应, 这种机制便得到进一步证实。Maga(1982)对吡嗪生成机制做了出色的综述^{[1][18]}。

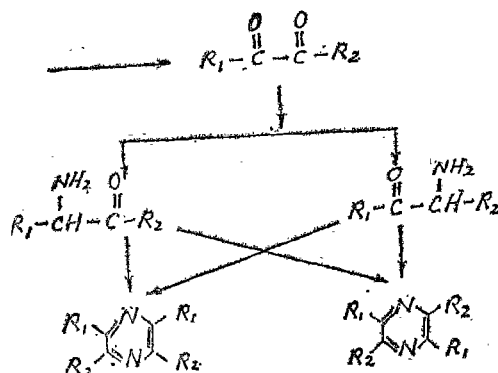


图2 烷基取代吡嗪生成机制

乙酰基吡嗪则是褐变反应生成的甲基还原酮与乙二醛(*glyoxal*)氨基酸经过缩合而氧化的产物^[2]。有人认为乙酰基吡嗪是爆玉米花的后香成分^[8]。也有人认为它是麻油主要呈香物质之一^[15]。

在我们所得的质谱图中未检出乙酰基吡嗪, 但并不排斥其实际存在的可能性, 试比较图1与图4: 焙炒芝麻香味的毛细管气相色谱图, 可以看出色谱联用重构总离子流图所显示分

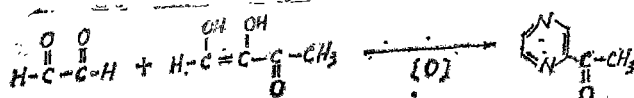


图3 乙酰基吡嗪生成机制

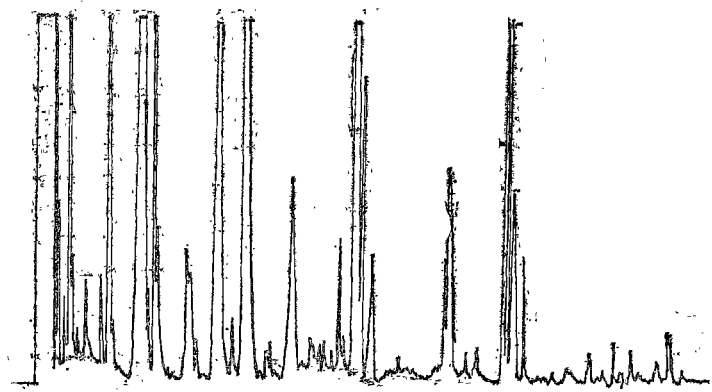


图4 焙炒芝麻香味和毛细管气相色谱图

离效果不及在升温程序、色谱柱、样品进样量完全相同的条件下所得的气相色谱分离效果。这主要是因为长度有限(12.5米)的毛细管色谱柱接在高真空质谱系统之后载气流速过快,柱的分离度下降,给分析鉴定造成困难,若有条件改换更长的毛细管柱,提高分离效能,定会产生更理想的结果。

2. 某些含硫化合物

在以前发表的芝麻风味的文献中未见有甲硫醇,二甲基双硫醚等含硫化合物。但在很多焙烤食品的风味中存在阈值较低^{[24][25]}的甲硫醇和二甲基双硫醚。如炒花生仁^[19],榛子^[20]面包^[21],大麦^[22]。二甲基双硫醚在适当浓度时是构成炒坚果仁的香味成分之一^[19]。

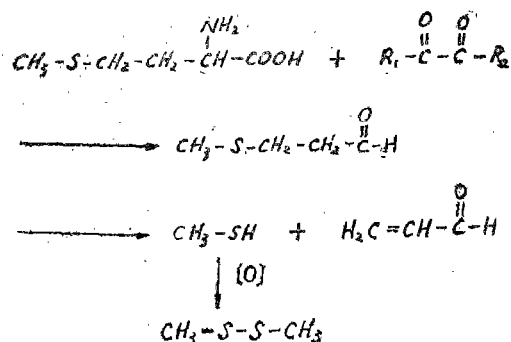


图5 甲硫醇与二甲基双硫醚生成机制

芝麻中蛋氨酸含量高于其它含油种籽^[23]。在高温焙炒时经 *strecker* 降解容易释放出甲硫醇,二甲基双硫醚及硫化氢,后者的存在可从吸附管尾气中强烈的臭鸡蛋气味得到证实。芝麻中氨基酸与糖类的含量,焙炒温度及时间对这些含硫化合物在芝麻风味中的含量及彼此间的比例有很大影响,会导至炒芝麻风味发生不同程度的变化,这些问题尚有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 厉秋岳, “油脂科技”, Vol.6, 6, 1982
- [2] Manley, , C.H. *et al.* J.Food Sci.39, 73, 1974
- [3] Nickerson, G.B. *et al.* J.Chromatog. 21, 1, 1966
- [4] Mervat and Yamanishi Agric. Biol.Chem. 39, 973—977, 1975
- [5] Jennings *et al.* J.Food Sci. 37, 69—71, 1972
- [6] Bertuccioli, M. and Montedoro, G. J. Sci. Food Agric. 25, 675—687, 1974
- [7] Thompson, J.A. *et al.* J.A.O.C.S. 55, 987, 1978
- [8] Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients 2nd Ed. CRC Press 1975
- [9] Mason, M.E. *et al.* J. Agric. Food Chem. 14, 454, 1966
- [10] Sheldon, R.M. *et al.* J. Food Sci. 37, 313, 1972
- [11] Walradt, J.P. *et al.* J. Agric. Food Chem. 18, 926, 1970
- [12] Deck, R.E. and Chang, S.S. Chem, Ind.(Lond)1343, 1965

- [13] Deck, R.E. "The Chem. of Potato Chip Flavor" PH.D. Thesis Rutgers Univ. New Brunswick NJ, 1968
- [14] Shibamoto, *et al.* J.Agric. Food Sci. 25(30)609—614, 1977
- [15] Yoko, T. *et al.* Nippon Nogei Kagaku kaishi 13, 667, 1969
- [16] Tang Jian *et al.* J.Agric. Food Chem. 31, 1289, 1983
- [17] Maga, T.A. *et al.* CBC Crit.Rev.Food Sci.and Nutrition 15, 1, 1982
- [18] Maga, J.A. "Food Flavor" Part A Elsevier Scientific publishing Co.
- [19] Walradt, J.P. *et al.* J.Agric.Food Chem.19, 972, 1971
- [20] Kinlin, T.E. *et al.* J.Agric.Food Chem. 20, 1021, 1972
- [21] Von Sydow E. *et al.* Ledensm-wiss Technol. 2, 15, 1969
- [22] Wang, P.S. Agric. Biol. Chem. 34, 561, 1970
- [23] Lyon, C.K. J.A.O.C.S. 49, 245, 1972
- [24] Guadagni, D.G. *et al.* J.Sci.Food Agric. 14, 761, 1963
- [25] Perret, T. *et al.* J Food Sci. 38, 377, 1973

87021

Roberts 铜盐法测定蔗汁葡聚糖含量的热效应《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第3期

主题词 蔗汁葡聚糖; Roberts 铜盐法; 热效应; 淀粉; 校正

摘要 作者从研究中发现:用Roberts 铜盐法测定蔗汁样本葡聚糖含量时,所得结果与蔗汁的受热有关,受热蔗汁的测定值高于真实值,作者将这种现象暂称为Roberts 铜盐法测定蔗汁样本葡聚糖含量的热效应。研究表明:蔗汁中的淀粉是引起热效应的要素。本文最后提出了一种由淀粉引起的热效应的可行校正方法。

作者:王鸿生 楼星球 杨瑞金

87022

甜菊甙研制中改进絮凝工艺的研究《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第3期

主题词 甜味剂; 絮凝剂; 甜菊甙

摘要 作者研究了甜菊甙分离过程中的提取液和大孔径吸附树脂解吸液的絮凝工艺。对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 调节的各种pH值条件下杂效果及机理作了探讨,发现pH在7—8间各种非糖式杂质除去率较高。在比较了各种絮凝剂的絮凝效果及脱色率后,发现聚氯化铝的絮凝效果及脱色最佳。

作者:葛文光 高福成 于秋生等

87023

炒芝麻风味的分离与鉴定《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第3期

主题词 芝麻; 香味

摘要 通过特别设计制造的电热解析器解析出香气成分,并收集在用液氮(-196°C)冷却的冷阱中。根据所得的质谱图确定了29个化合物的结构,包括几种在炒芝麻风味研究中未见报道的含硫化合物,获得了中国安徽省宣城黑芝麻的焙炒香味。

作者:汤 坚 沈若荃 杨 丽

87024

面头粉对挂面品质影响的研究《无锡轻工业学院学报》1987年,第6卷,第3期

主题词 面头粉; 面粉; 面条; 面筋; 品质

摘要 本文阐述了面头粉掺入面粉对面筋品质和挂面品质的影响,通过实验得到一些规律。就面头粉的掺入比例,制面工艺条件和面头粉粒度等方面进行了一些探讨,对生产实际有指导意义。

作者:陈锦飞 孙传亮 郭先锋

87023

The ISOLATION and IDENTIFICATION of the FLAVOR of ROASTED SESAME SEEDS 《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.3, 1987

SUBJECTWORDS Sesame seed; Flavor

ABSTRACT It was a rapid and effective way of isolation of flavor to apply headspace method by using porapak as an absorbent for concentrating aromas from crushed roasted sesame seeds at room temperature. After desorption by heating the absorbent in a specially designed device, all volatiles were condensed in a trap cooled with liquid nitrogen. Flavor components were identified by GC-MS Spectrometry. The flavor of roasted xuan cheng black sesame seeds in China consisted of hydrocarbons, aldehydes, ketones, acids, 6 pyrazines and 4 sulfur compounds which have not yet been reported in all studies on the flavor of roasted sesame seeds.

Author: Tang Jian Shen Luopuan Yang Li

87021

HEATING EFFECT OF TESTING the DEXTRAN in HEATED CANE JUICE with ROBERTS' COPPER METHOD ——the INFLUENCE of STARCH on TESTING the DEXTRAN in HEATED CANE JUICE

《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.3, 1987

SUBJECTWORDS Dextran in cane juice, Roberts' copper method, Heating effect, Starch; Rectification

ABSTRACT It is first discovered that if cane juice is heated, the value of testing the dextran in it with Roberts' copper method will raise. This phenomenon is temporarily defined as "heating effect" here. Further researches show the starch in juice is one of the main factors. And a suitable rectification method is also suggested.

Author: Wang Hongshen Lou Xingqiu Yang Ruijin

87024

THE STUDY of the EFFECT of NOODLE END POWDER on the QUALITIES of NOODLE 《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.3, 1987

SUBJECT WORDS Noodle end powder, Wheat flour, Noodle, Gluten; Quality

ABSTRACT Discusses the effect of noodle end powder mixed with wheat flour on the qualities of gluten, and some rules have been discovered from the experiments. The proportion of the noodle end powder to be mixed with wheat flour, the parameters of mixing technology, and the size distribution of noodle end powder are also discussed, which is of practical value to the noodle manufacturing.

Author: Chen Jinfei Sun Chuanliang Guo Xianfeng

87022

A STUDY of FLOCCULATION TECHNOLOGY in the ISOLATION of STEVIOSIDE 《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.3, 1987

SUBJECTWORDS Sweeteners, Flocculants, Researching, /Stevioside

ABSTRACT Studies the flocculation technology of extract and eluate of big bore adsorption resin in the isolation of stevioside. The effect and mechanism of impurity elimination in different pH which is regulated by Ca(OH)₂ are investigated. The impurity elimination ratio is high when pH is 7-8. Flocculation effects and impurity elimination ratios are compared. The effect of flocculation and decoloration of poly aluminum chloride are found best.

Author: Ge Wenguang Gao Fucheng Yu Qisheng