

文章编号: 1009-038X(2001)02-0158-06

牛肉风味料的香气成分

吴昊, 许时婴

(无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要: 采用 Tenax-Gc (Diphenyl-Phenylene Oxide) 吸附剂吸附-解吸法和同时蒸馏萃取法 (SDE) 两种方法提取牛肉风味料中的挥发性香气成分, 并利用 GC-MS (气相色谱-质谱联用) 进行了成分的分离与鉴定。结果表明, 鉴定得出的化合物共 104 种, 杂环化合物和含硫、氮化合物构成了牛肉风味的主体。比较两种提取方法得知, 吸附-解吸法有利于提取易挥发性化合物, 而 SDE 法对提取中、高沸点化合物更有效。

关键词: 牛肉风味料; 香气成分; GC-MS; 同时蒸馏萃取; 吸附-解吸

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

Volatile Aroma Components in Beef Flavoring

WU Hao, XU Shi-ying

(School of Food Science and Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China)

Abstract: Extractions of the aroma components in beef flavoring were conducted by two methods, that is, adsorption-desorption by using Tenax-Gc absorbent and SDE. Components of the extracts were isolated and identified by GC-MS, and 104 compounds were acquired of which the characteristic flavor of beef flavoring was mainly contributed from the heterocyclic and containing N or S compounds. The adsorption-desorption method was superior to the SDE method in the extraction of volatile compounds, while the latter was more effective on the components with middle or high boiling points.

Key words: beef flavoring; aroma components; GC-MS; SDE; adsorption-desorption

肉类以其优良的口感和诱人的香味引起了人们极大的兴趣, 用价廉易得的原料制备具有肉香的风味料已成为许多学者研究与开发的热点。对于风味料而言, 挥发性香气成分最为重要, 它在某种程度上决定了产品的品质, 因此有必要对挥发性香气成分进行分析与鉴定, 为合成更逼真的肉风味料提供理论依据。

本研究在自制牛肉风味料的基础上, 利用吸附-解吸法和 SDE 法两种方法对香气成分进行提取

与浓缩, 并用 GC-MS 进行分离鉴定。通过两种提取方法的比较, 了解它们在风味成分分析中的差异。

1 材料与方法

1.1 实验原料

自制牛肉风味料(水溶性)。

1.2 香气成分的吸附捕集与解吸

1.2.1 吸附管的活化 将吸附管插入活化装置

收稿日期: 2000-08-24; 修订日期: 2000-12-21。

作者简介: 吴昊(1977-), 女, 湖北汉川人, 食品科学硕士研究生。

万方数据

中 ,并通入流速为 30 mL/min 的氮气 ,逐渐升高活化装置的温度 ,在 250 ℃ 保持 2 h. 活化主要是去除吸附剂吸附的杂质与水分 ,提高吸附能力^[1].

1.2.2 香气成分的吸附 将 800 mL 牛肉风味料液置于 1 000 mL 三颈圆底烧瓶 ,加食盐至接近饱和. 三颈瓶一端插入活化好的吸附管 ,中间一路通入 N₂ ,体积流量为 40 mL/min ,另一侧用玻璃塞塞住. 检查各接口 ,保持体系密封. 将装置(图 1)放入 45 ℃ 恒温水浴加热吸附 2 h ,再用体积流量 15 mL/min 的 N₂ 反吹吸附管 20 min ,以除去吸附管吸附的水蒸汽 ,待热解吸.

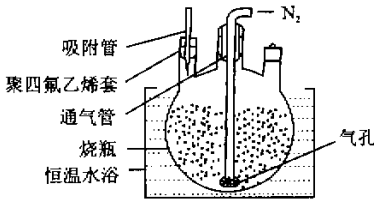


图 1 香气成分吸附图

Fig.1 The adsorption sketch of aroma components

1.2.3 香气成分的热解吸 将热解吸装置升温至 220 ℃ ,将毛细管前段直接浸入液氮中 ,同时将吸附管插入热解吸装置 ,并与冷阱相接(图 2). 通入氮气 ,解吸 20 min 后 ,移去热解吸装置及盛液氮杯 ,待 GC-MS 分离与鉴定.

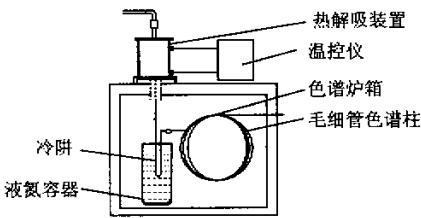


图 2 热解吸工作示意图

Fig.2 The diagrammatic sketch of aroma components

1.3 SDE 法制备香气浓缩物

取 600 mL 牛肉风味料液于 1 000 mL 圆底烧瓶 ,接于 SDE 装置一端 ,烧瓶用电热套加热 ,保持溶液沸腾 ,SDE 装置另一侧接一装有 50 mL 重蒸乙醚的圆底瓶 ,用恒温水浴加热 ,温度为 45 ℃ ,装置通冷却水 ,蒸馏萃取 2 h 后 ,保留乙醚萃取液 ,加入活化过的无水 Na₂SO₄ 脱水 ,置冰箱冷冻过夜 ,取出后过滤 ,将滤液置于 45 ℃ 水浴的 Oldershow 精馏柱上浓缩至 1 mL ,即得香气浓缩物 ,供 GC-MS 分析.

1.4 GC-MS 定性定量分析

1.4.1 色谱条件

柱型为弹性石英毛细管柱 PEG-20M 0.25 mm ×30 m. 万方数据

吸附解吸法 :程序升温至 40 ℃ ,1 min 后升温速率为 4 ℃/min ,至 180 ℃ 时保持 30 min. 解吸附温度为 220 ℃ ,载气为氦气 ,体积流量为 1 mL/min.

SDE 法 :程序升温至 60 ℃ ,1 min 后升温速率为 5 ℃/min ,至 200 ℃ 时保持 30 min. 气化室温度为 210 ℃ ,载气为氦气 ,体积流量为 1 mL/min.

1.4.2 质谱条件 电离方式为 EI ,电子能量 70 eV ,灯丝发射电流为 0.25 mA. 电子倍增器电压 1 500 V ,离子源温度 190 ℃ ,扫描速度全程 33 ~ 500 AMV/s.

2 结果与讨论

2.1 GC-MS 联用分析与鉴定结果

吸附 - 解析法和 SDE 法这两种方法提取的挥发性成分重构总离子流图见图 3~4.

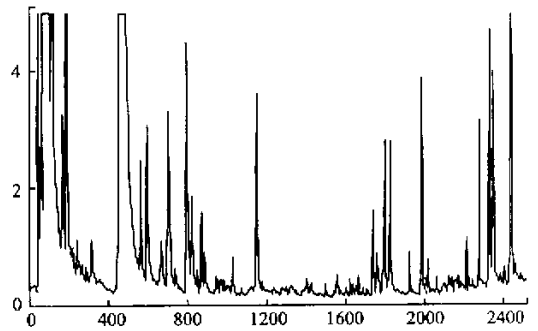


图 3 吸附 - 解吸法提取的香气成分总离子流图

Fig.3 The total Ion Chromatography of the aroma Components by using adsorption-desorption method

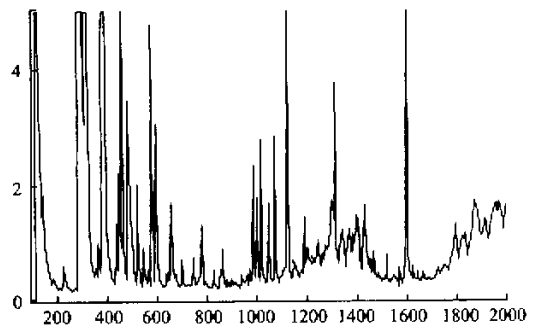


图 4 SDE 法提取的香气成分总离子流图

Fig.4 The total Ion Chromatography of the aroma Components by using SDE method

各组分的质谱经计算机谱库检索 ,并照文献^[2~13]定性 ,采用峰面积归一化法进行定量 ,结果见表 1.

表 1 吸附解吸法和 SDE 法提取的香气成分中检测的化合物及归一化含量

Tab.1 The compounds and normalization contents of aroma components detected by using adsorption-desorption method and SDE method

分类	化合物名称	吸附－解吸法		SDE 法	
		扫描次数	质量分数/%	扫描次数	质量分数/%
杂环类					
(呋喃类)					
1	3,4-二甲基-2,5-呋喃二酮	78	15.36		
2 ^a	2-乙基呋喃	102	5.20		
3 ^a	2-甲基呋喃	113	痕量		
4 ^b	丁酸 2-呋喃基甲酯	567	0.63		
5 ^a	2-呋喃甲硫醇	710	1.19	463	2.05
6 ^a	1-[2-呋喃基]乙酮	876	0.28	579	1.49
7 ^a	2-呋喃甲醇	1153	0.89		
8	1-[2-呋喃基]3-甲基-2-丁酮	1239	痕量		
9 ^a	2,3-二氢-5-甲基-呋喃	1403	痕量		
10	四氢-3A-甲基,1,3-二硫基,4,5-β-呋喃	1558	痕量	1124	1.56
11 ^a	四氢-2,5-二丙基呋喃	1654	痕量		
12 ^b	乙硫醇酸硫[2-呋喃基甲基]酯	1795	0.64		
13 ^b	2-[甲氧基甲基]呋喃	1984	0.76		
14 ^a	二氢-2-甲基-3-[2H]呋喃酮			296	20.22
15	3-甲基-3-[5H]呋喃酮			783	0.42
16 ^a	2-呋喃羧醛			764	痕量
(噻唑及噻吩类)					
1 ^a	2-甲基噻吩	193	3.25		
2	5-[1,1-二甲基乙氧基]2-噻吩羧酸	3476	0.14		
3 ^a	四氢噻吩			598	1.05
4	5-乙烯基-4-甲基噻唑			987	0.54
5 ^b	4,5-二氢-2-甲基噻唑			1074	0.65
6 ^a	4-甲基-5-噻唑乙醇			1601	1.81
7 ^a	4-甲基噻唑			299	痕量
(吡唑吡喃吡啶吡咯类)					
1	1,4-二甲基-吡唑	802	1.06		
2 ^b	三氢-吡喃-2-羧酸,3,6-二氢-6-甲氧基甲酯	1736	0.30		
3 ^b	二氢-吡喃-2-羧酸,3,6-二氢-6-甲氧基甲酯	1824	0.68		
4	1,6-二氢-6-氧代-3-吡啶羧酸	1922	0.14		
5	3-吡啶醇			438	0.39
6 ^a	二氢-吡喃-2-酮			522	0.66
7 ^{a,b}	甲氧基吡嗪			677	痕量
8	2-乙基-3-羟基-四氢-吡喃-4-酮			1049	0.38
9	1-[1H-吡咯-2-yl]乙酮			1191	痕量
10	2-[1H]吡啶酮			521	痕量
11	5-甲基-2-[1H]吡啶硫酮			986	痕量
12	3-吡咯烷醇			1516	痕量
(其它杂环类)					
1	1-[3-乙基还原乙基]乙酮	247	痕量		
2	顺式-2-丁基-3-甲基环氧乙烷	2120	痕量		
3	P-二噁烷-2,5-二甲醇			382	痕量
4	2-甲烯基-1-[1-甲基乙基]氮丙啶			451	0.64
5	N-亚硝基-2-甲基-噁唑啉			658	0.64
6	5-异噁唑羧酸-4,5-二氢-5-甲基甲酯[R]			1018	痕量
7 ^a	顺式-2,2,4,5-四甲基-1,3-二氧戊环			1520	痕量

万方数据

续表 1

分类	化合物名称	吸附 – 解吸法		SDE 法	
		扫描次数	质量分数/ %	扫描次数	质量分数/ %
8	1-甲基-2-哌啶酮			1565	痕量
硫醇类					
1	乙硫醇酸 硫-丙酯	602	1.08	389	8.81
2	2,2-双[乙基硫醇]丙烷	674	0.31		
3	2-[乙基硫醇]-2-甲基-丙烷			379	痕量
4 ^b	乙硫醇酸 硫-[1-甲基乙基]酯			386	痕量
5	1-[乙基硫醇]-2-丙酮			388	痕量
6 ^a	乙硫醇酸 硫-甲酯			395	痕量
7 ^{a, b}	1-[乙烯基硫醇]-庚烷			1153	痕量
含 N 化合物					
1 ^b	2-甲胺乙醇	59	0.56		
2	N-乙酰基丙胺	972	痕量		
3	6-甲基-5-亚硝基-2-庚酮	1075	痕量		
4	O-己基羟胺	1636	痕量		
5	氨基甲酸乙酰基乙酯			321	9.11
6	5-甲基-2-己胺			1524	痕量
烃类					
1	1-甲氧基丙烷	55	痕量	120	痕量
2 ^a	[Z]-2-己烯	321	0.28		
3	1-己炔	857	痕量		
4	[乙氧基甲氧基]环己烷			1301	0.86
5	[2,4-二甲基戊基]苯			1314	0.79
6	壬基-环丙烷			1336	痕量
7	1-甲基-3-[2-甲基丙基]环戊烷			1370	痕量
8	7-十六烯[Z]			1381	痕量
9 ^a	1-十二烯			1387	痕量
10 ^a	甲基环癸烷			1402	痕量
11	3-环己基癸烷			1425	痕量
12	1-乙基-2-庚基-环戊烷			1460	痕量
13	5-十六炔			1799	0.50
14	3-十六炔			1876	0.88
15	3-十四炔			1919	0.24
醇类					
1	环丁醇	51	1.83		
2 ^a	2-乙基-1-己醇	828	0.55		
3	3-己烯-2,5-二醇	970	痕量	999	痕量
4	顺式-4-[1-甲基乙基]环己烷甲醇	2401	痕量		
5	5-甲氧基-2-甲基-2-戊醇			129	痕量
6 ^a	2-辛醇			972	痕量
7	1-十六醇			1204	痕量
8	6-十二醇			1432	痕量
9	D,L-3,4-二甲基-3,4-己二醇			1623	痕量
10	3-己炔-2,5-二醇	1303	痕量		
酮类					
1 ^a	2-戊酮	124	8.48		
2	2,4-二甲基-3-庚酮	485	43.08		
3 ^a	3-甲基-4-戊烯-2-酮	744	0.14		
4	1-环丙基-2-丙酮	952	痕量	865	痕量
5	5-甲氧基-2-戊酮			130	痕量

续表 1

分类	化合物名称	吸附－解吸法		SDE 法	
		扫描次数	质量分数/%	扫描次数	质量分数/%
6 ^a	环戊酮			226	0.29
7	2-丙酮基环戊酮			1246	0.34
8	1-[1-甲基-2-环戊烯基-1-yl]乙酮	2276	0.44		
酸类					
1 ^a	己酸	891	0.20		
2	[E,E]2,4-己二烯酸	1033	痕量		
3	庚酸酐	1623	痕量		
4	4-甲氧基丁酸			116	36.78
5	3-羟基丁酸			330	痕量
6	乙酸酐			485	2.08
7	9-十八酸			1344	0.49
8	2-丙醇,1-[1-甲基-2-丙炔基]氧代-乙酸盐	1784	痕量		
9	7-甲基-乙酸盐,4-辛醇			1273	痕量
10	1,1-庚二醇,双乙酸盐			1452	痕量
其它化合物					
1 ^a	2-甲基丙醛	89	7.97		
2 ^b	2-环戊烯-1-羧酸,1-甲基甲酯	2325	0.81		
3	1,1-二甲基-乙基过氧化氢			125	痕量
4 ^a	乙酸甲酯			140	痕量
5	乙酸,2-丙烯酯	70	痕量	406	痕量

注：a 表示文献中曾报道的在牛肉香气中鉴定所得的化合物，b 表示不能完全确认的化合物。

由表 1 可知,采用吸附－解吸法和 SDE 这两种方法提取香气成分,经鉴定得到的化合物共 104 种,其中对产生肉风味有重要贡献的杂环类化合物有 43 种,它们包括呋喃类、呋喃酮类、噻吩噻唑类、吡嗪吡咯类等。对呋喃类化合物而言,含硫取代呋喃虽然一般阈值较低,但他们对肉香贡献很大。实验鉴定得到的该类化合物有 2-呋喃甲硫醇、四氢-3A-甲基,1,3-二硫基-4,5-β 呋喃。不含硫的取代呋喃均无明显肉味。烷基呋喃广泛存在于肉类风味中,它们对肉风味的作用也不可忽视。鉴定所得的 2-甲基呋喃、2-乙基呋喃、2-呋喃甲硫醇、2-呋喃硫醇、2,3-二氢-5-甲基呋喃、四氢-2,5-二丙基呋喃、2-呋喃羧酸在前人研究中被鉴定为对牛肉风味有贡献。2-甲基呋喃具有肉味,略带硫味,2-呋喃甲硫醇有烤肉味。呋喃酮也被认为是糖和胺反应的产物,它引起的二次反应生成物可能有助于肉香的生成。二氢-二甲基-3,4-二氢-呋喃酮即具有咖啡香味,能产生肉风味的轮廓。噻吩类化合物也在肉类香气中起着较为重要的作用。噻吩一般具有洋葱味、焦味、亚硫味、橡皮味等。2-甲基噻吩有强烈的大蒜味和甜味,同时有咖啡香。噻唑类化合物来源于含硫氨基酸,主要是由半胱氨酸与糖的分解产物经缩合而成。烷基噻唑能产生以新鲜基调为主的香气。4-甲基-5-噻唑乙醇在文献中也有报道,它是硫胺素的最初

降解产物。吡嗪类化合物主要产生烘烤香气、坚果香气和烤花生香气。这些杂环类化合物虽然占肉香成分较少,但因阈值低,从感官特性来看,对肉香的生成贡献显著,它们是对肉风味形成作用最大的化合物。

羰基化合物对形成肉风味也极为重要。许多学者指出不同肉风味间的差异主要来自羰基化合物的定性定量差异。2-甲基丙醛、2-戊酮、环戊酮等在牛肉香气挥发物中都存在。

低沸点化合物如环丁醇、1-甲氧基丙烷等是由氨基酸、糖的热解和相互作用(美拉德反应)生成,它们对加热时肉香的形成贡献不大,但它们能相互作用或与其它组分反应,被认为是参与了香气的形成^[6]。

其它烃类、醇、酸、酯及醚等均为类脂氧化、降解的产物,一般认为它们对牛肉香气并无贡献,但有一些化合物是形成杂环化合物的重要中间体,因此它们对形成肉香具有不可忽视的基底作用。

总之,肉风味并非由一种或一类化合物单独形成,它取决于各种化合物之间的一种微妙平衡^[10]。

2.2 两种提取香气成分方法的比较

吸附－解吸法是采用吸附剂捕集样品顶空气体中的某些化合物,再加热将其解吸下来进行成分分析的方法。吸附剂一般对水、乙醇吸附能力很弱,

顶空挥发物中大量水不被截留 ,避免了水对色谱分析的干扰。另外 ,Tenax-Gc 吸附剂热稳定性好 ,便于热脱附 ,尽管吸附容量小 ,但重现性好 ,且不会较大程度破坏香气组分的比例关系 ,能给出定量分析。

SDE(同时蒸馏萃取)集蒸馏与萃取于一体 ,只需少量溶剂就可萃取大量的样品 ,该方法在提取香气成分中也得到了广泛的应用。由于该方法涉及去除溶剂浓缩步骤 ,可能会损失易挥发性化合物 ,从而改变挥发性香气组分的比例 ,因此对于中或高沸点化合物的提取效果较为显著。另外 ,长时间高温沸腾过程可能会有一些由热降解引起的降解物产生。

由图 3~4 可以看出 ,采用吸附 - 解吸法得到的化合物主要集中于图谱峰的前部 ,低沸点化合物如 2-甲基呋喃、2-乙基呋喃 ,它们对产生肉香具有较大贡献 ,仅在该方法中得以鉴别。而 SDE 法得到了

更多的中、高沸点化合物 ,这些化合物对肉风味的作用也不可忽视。由此可见 ,吸附 - 解吸法主要检出了易挥发组分 ,它代表了风味物质的“香气” ,SDE 则体现了“香味”性质 ,只有将吸附 - 解吸法和 SDE 法结合起来考虑才能得到对产品的综合评价。

3 结 论

采用吸附 - 解吸法和 SDE 两种方法提取自制牛肉风味料中的香气成分 ,经鉴定得到的化合物共 104 种 ,其中对产生肉风味有重要贡献的杂环类化合物有 43 种 ,其它含硫、氮的化合物 13 种 ,另外烃类化合物 15 种 ,醇、酮、酸类化合物分别为 10、8、10 种。以往肉类风味研究中曾报道的各类化合物在实验中均有一定数量的检出。比较两种提取方法得知 ,吸附 - 解吸法有利于提取易挥发性化合物 ,而 SDE 法对提取中、高沸点化合物更为有效。

参考文献 :

[1] 王林祥 ,刘杨岷 ,袁身淑等。天津红枣香气成分的分离与鉴定[J]。无锡轻工大学学报 ,1995 ,14(1) :49~56。
[2] AMANDA M G , GLESNI M. Headspace sampling of cooked beef Aroma using tenax-Gc[J]。J Agri Food Chem , 1984 ,32(1) :59~64。
[3] GLESNI M , BELINDA M C. Volatile flavor components of beef boiled conventionally and by microwave radiation[J]。J Agric Food Chem , 1976 ,24(4) :835~842。
[4] MATTHIAS G , JURGEN B , ROLAND E. Identification and formation of some selected sulfur-containing flavor compounds in various meat model system[J]。J Agric Food Chem , 1990 ,38(11) :2027~2041。
[5] DONALD S M , CHRISTOPHER S , ANDREW D. Interaction of thiol and disulfide flavor compounds with food components [J]。J Agric Food Chem , 1996 ,44(8) :2349~2351。
[6] YAN Z , SHARON B , WALTER O. Formation of sulfur-containing flavor compounds from reactions of furaneol and cysteine , glutathione , hydrogen sulfide , and alanine/hydrogen sulfid[J]。J Agric Food Chem , 1997 ,45(3) :894~897。
[7] MARTA S M , DONALD S M. The effect of pH on the formation of maillard-derived aroma volatiles using a cooked meat system[J]。J Sci Food Chem , 1995 ,68 :305~310。
[8] ANNE M , DONALD S M. The effect of pH on the formation of volatile compounds in meat-related model systems[J]。Food Chem , 1995 ,52 :361~366。
[9] TYKO P , ERIK V S. Aroma of canned beef : gas chromatographic and mass spectronetic analysis of the volatiles[J]。J of Food Sci , 1973 ,38 :377~384。
[10] ANGELO A J ST , VERCELLOTTI J R , LEGENDYE M G. Chemical and instrumental analyses of warmed-over flavor in bee[J]。J of Food Sci , 1987 ,52(5) :1163~1168。
[11] HSIEH Y PC , PEARSON A M , SWEeley C C. Use of spectral search for identification of the volatile in a synthenic meat flavor system[J]。J of Food Sci , 1980 ,45 :1078~1081。
[12] HIRAI C , HERZ K O , JAN P. Isolation and identification of volatile flavor compounds in boiled bee[J]。J of Food Sci , 1973 ,38 :393~397。
[13] GLESNI M L , JENNIFER M A. Capillary gas chromatography-mass spectrometric analysis of cooked ground beef aroma[J]。J of Food Sci , 1986 ,51(16) :1427~1434。

(责任编辑 :李春丽)