

GC-MS 分析天然奶味香精的致香成分

于铁妹¹, 王卫飞¹, 杨博², 王永华¹, 张水华¹

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

(2. 华南理工大学生物科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 利用气相色谱-质谱联用技术对两种天然奶味香精中的致香成分进行了分析鉴定, 结合计算机质谱图库, 确定两种香精中的主要致香成分为内酯类、中短链脂肪酸、酯类、噻唑类等化合物。两种香精的香气不同, 各化合物之间的组成及含量不同, 但含量最高的都为 δ -癸内酯。利用确定的 GC-MS 条件对无水奶油的酶解物进行了分析, 鉴定了贡献较大的脂肪酸组成及微量物质。

关键词: GC-MS; 奶味香精

中图分类号: TS202.3; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2008)01-0080-03

Analysis of Fragrant Ingredients of Natural Milk Flavor by GC-MS

YU Tie-mei¹, WANG Wei-fei¹, YANG Bo², WANG Yong-hua¹, ZHANG Shui-hua¹

(1. College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. College of Bioscience and Bioengineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The fragrant ingredients of two kinds of natural milk flavors were analyzed by the gas chromatography-mass spectrum (GC-MS). According to the standard mass spectrum gallery, the main fragrant ingredients in the two kinds of flavors were determined as lactones, short and middle chain fatty acids, esters and thiazoles, among which the content of δ -decanolactone shown to be the highest. Under the same analysis conditions, the main fatty acids and the minor matters in the hydrolyzed anhydrous cream were also determined by GC-MS.

Key words: GC-MS; milk flavor

奶味香精是食品工业中应用最为广泛的香精之一, 主要用于糖果、饮料、冷食、烘烤食品等的增香。随着人们对奶味香精的香气及安全性提出了更高的要求, 天然奶味香精系列产品开发具有广阔的市场前景^[1]。目前奶味香精的制备方法主要有以下方法: 用单体香味料进行人工调配; 利用相关微生物、酶水解奶油再修饰调配而成; 采用天然萃取物调配花色香精^[2]。

利用相关微生物、酶水解奶油等生物技术手段再经修饰调配制成的奶味香精具有香气自然、柔和的特点^[1,3-5], 此类香精的使用对加香产品的香气和口味具有明显的改善和提高, 这是单体香料调配而成的同类奶味香精所无法达到的。随着对天然来源风味物质的工业化要求, 利用生物技术等方法进行天然风味物质的工业化生产已是必然的趋势^[6]。对此类利用生物技术再经调配的香精进行分析, 从中寻找出与奶香及口感相关的化学成分, 对天然奶味香精新产品的开发及质量控制都有一定的指导意义。

收稿日期: 2007-09-10

基金项目: 广东省科技厅粤港关键领域重点突破项目 (2006A25004001)

作者简介: 于铁妹 (1985-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品风味化学

通讯作者: 王永华, 副教授

目前, 奶味香精的检测手段多以气相色谱法为主, 但此法存在对香气贡献较大的一些微量成分定性不足等缺点。因此, 建立气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 分析奶味香精, 确定其致香组分, 对天然奶味香精的快速开发具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

HP5972MSD, 积分仪或工作站 (惠普公司); 天然奶油香精 A (自制); 天然奶油香精 B (自制); 无水奶油 (购于雀巢公司); 固定化脂肪酶 lipase TLIM (丹麦 NOVO); 正己烷为色谱纯; 无水硫酸钠为分析纯。

1.2 香精样品预处理

吸取 1 mL 香精样品入试管中, 加入 10 mL 正己烷, 摇匀至溶解。吸取 1 mL 混合液加入无水硫酸钠脱水干燥, 取上清液进行分析。

1.3 酶解物的制备及处理

在三角瓶中, 加入水与无水奶油的混合物, 其中水与无水奶油的摩尔比为 1.2:1, 高速均质后, 加入 2.5% 的酶, 然后把三角瓶置于摇床中, 在 50 °C、180

r/min 条件下进行酶解反应, 24 h 终止反应。取反应混合物 1 mL, 按照 1.2 方法进行预处理。

1.4 分析方法

1.4.1 GC 条件

色谱柱: 石英毛细管柱 RTX-5MS, 30 m×1.25 mm×0.25 mm; 氮气压力: 10 kPa; 程序升温: 50 °C 保持 2 min, 以 2 °C/min 的升温速度升至 180 °C, 再以 15 °C/min 升至 295 °C, 保持 15 min。进样口温度为 290 °C; 进样方式: 分流进样, 分流比: 20:1。

1.4.2 MS 分析条件

EI 源; 电离电压: 70 eV; 接口温度 280 °C; 扫描范围: 50~500 amu; 监测方式: SCAN。

2 结果与分析

2.1 色谱条件选择

考虑到被测香精的物性及对柱子的保护, 选用 RTX-5MS 石英毛细管柱, 此柱可耐受 300 °C 的高温, 可分析出香精中的高沸点组分, 可防止阻塞色谱柱。奶油香精中部分呈香物质沸点较低, 选择 50 °C 为出峰时间; 选择升温速率 2 °C/min, 可保证致香物质完全分离出来。

2.2 天然奶油香精的分离与定性结果

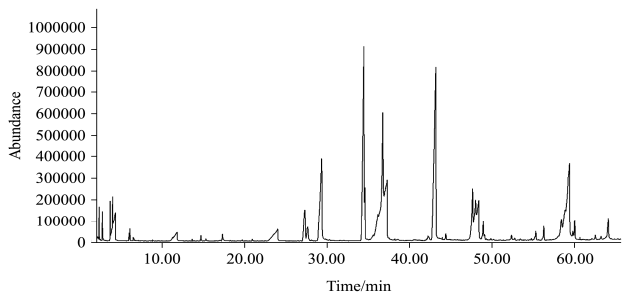


图1 奶油香精A的总离子流程图

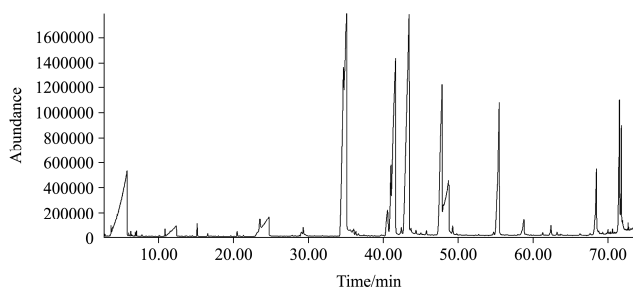


图2 奶油香精B的总离子流程图

按 1.4 所列实验条件对 A、B 两种奶油香精进行分析, 总离子流图如图 1、图 2 所示。检索 whiley275.D 标准质谱图谱对分离的化合物进行谱图解析, 确认奶油香精 A 中 20 种致香成分, 奶油香精 B 中 21 种致香成分, 对峰面积归一化法处理, 得到各组分的相对含量, 列于表 1、表 2。各成分的匹配率均可达到 85%

以上, 定性的准确度高。

表1 奶油香精A中主要致香成分鉴定结果

序号	保留时间/min	Area/%	中文名称
1	2.356	2.403	乙偶姻 (3-羟基丁酮)
2	3.684	0.107	丁酸甲酯
3	5.815	12.68	丁酸
4	10.892	0.102	丁酸丁酯
5	12.398	1.585	己酸
6	20.526	0.096	γ-庚内酯
7	23.558	1.104	乙基麦芽酚
8	24.766	2.855	辛酸
9	29.35	0.162	噻唑醇(4-甲基-5-羟基乙基噻唑)
10	34.727	9.56	异戊酸异龙脑酯
11	35.142	13.5	γ-壬内酯
12	41.056	3.492	乙基香兰素
13	41.679	13.34	γ-癸内酯
14	43.486	16.7	δ-癸内酯
15	44.418	0.085	2,4-二叔丁基苯酚
16	47.881	8.943	γ-十一烷内酯(桃醛)
17	48.734	6.351	十二烷酸
18	49.31	0.244	δ-壬内酯
19	55.514	6.348	γ十二内酯

表2 奶油香精B中主要致香成分鉴定结果

序号	保留时间/min	Area/%	中文名称
1	2.346	0.394	乙偶姻
2	2.74	0.629	1,2-丙二醇
3	3.689	0.551	丁酸乙酯
4	5.968	0.136	丁酸
5	6.076	0.216	硫代丁酸甲酯
6	11.804	1.393	己酸
7	14.677	0.158	异丁酸甲酯
8	23.993	3.497	辛酸
9	29.314	8.731	噻唑醇(4-甲基-5-羟基乙基噻唑)
10	34.45	13.22	三乙酸甘油酯
11	34.57	2.013	γ-壬内酯
13	37.275	8.949	癸酸
14	43.176	17.55	δ-癸内酯
15	47.637	3.645	2,4-二叔丁基苯酚
16	48.009	4.099	γ-十一烷内酯
17	48.383	3.747	十二烷酸
18	48.933	0.602	十二烷酸乙酯
19	56.273	0.66	十四烷酸甲酯
20	59.389	16.906	十四烷酸
21	60.023	0.824	十四酸乙酯

2.3 酶解物定性分析

按照以上条件对酶解物进行了分析, 鉴定了十二烷酸之前对香气贡献较大的物质。如表 3。

表 3 酶解物主要致香成分鉴定结果

序号	保留时间/min	Area/%	中文名称
1	4.993	15.45	丁酸
2	13.345	15.506	己酸
3	24.848	10.23	辛酸
4	37.546	23.24	癸酸
5	44.542	2.155	2,4-二叔丁基苯酚
6	49.172	29.1	十二烷酸

3 结论

(1) 实验得出奶油香精 A 中含内酯类物质 59.171%, 中短链脂肪酸 23.471%, 酯类 9.978%, 噻唑类 0.162%, 还含有奶油特征香味物质乙基香兰素、乙偶姻。

(2) 由于香气类型的不同, 奶油香精 B 与 A 相比含有较少量内酯、较多量中短链脂肪酸及酯类。其中含内酯 23.662%, 中短链脂肪酸 34.628%, 酯类 16.591%, 噻唑类 8.731%。两种香精中含量最高的物质为 δ -癸内酯。

(3) 用建立的 GC-MS 方法对酶解产物进行分析,

确定了其中的香气成分。

(4) 本文确定的 GC-MS 法应用于天然奶油香精的分析, 具有前处理简单, 检出物完全, 对色谱柱损伤少等优点, 可作为检测手段应用于天然奶油香精的组分分析。

参考文献

- [1] 武彦文,等.酶法水解奶油制备奶味香精的研究[J].中国调味品,2003(12):39-42
- [2] 李玉发.奶香型香味料的种类及合成方法[J].安徽化工,2002(5):17-191
- [3] Tanno *et al.* Method of preparing a synthetic butter flavor [P].JP 5753281, 1996-9-27
- [4] 胡文效,等.天然乳香香味剂的研制[J].精细与专化学品,2001(2):15-17
- [5] M.L. Escamilla-Hurtado *et al.* Effect of culture conditions on production of butter flavor compounds by *Pediococcus pentosaceus* and *Lactobacillus acidophilus* in semisolid maize-based cultures[J].International Journal of Food Microbiology,2005(105):305-316
- [6] 苗佳琴,田广文.天然食品香料与天然食品香精的开发[J].食品科技,2002,(11):42-43

生物工程开辟天然香精香料新天地

用创新生物技术开辟天然香精香料“另一片”新天地——用发酵工程、进化工程和微生物酶工程有机结合来开辟天然香精香料新天地。

天然香料科研人员都知道大豆不是天然香料的原材料, 干的大豆几乎不含有芳香挥发性化合物。可是我们以某种植物的几种内生微生物为菌种, 在缺氧的水溶液中, 对大豆进行发酵工程和进化工程, 20~25 天后。接着对该培养液进行浓缩处理, 当水分含量低于 10%以后, 在非水介质下, 使用上述相同的菌种进行微生物酶转化反应, 能使培养液中的不饱和脂肪酸, 经某种反应, 生成内酯(或大环内酯); 一些化合物经脱氢反应生成醛类芳香化合物; 另一些化合物在酶的催化反应下合成具有光学活性的醇、酸、酮衍生物; 还有一些经羟基化反应使一些香气很弱的芳香化合物生成成为一些香气较强的羟基化的芳香化合物; 等等。最终制成膏状的自然大豆香料(或香精), 收得率为 26%~30%。同理也可制成天然葫芦巴籽香料, 其香韵具有较强的内酯香气和天然的 MCP 的甜润香气。

沿着这条路线, 我们可探索和研制各种各样的天然香料(或香精)。例如, 花生、菜籽、芫荽籽、葵花籽、芹菜籽、杏仁等, 其香韵有着独特之处, 这必将极大的丰富和发展了天然香料。各种各样的植物材料等待我们去开拓、去发现许许多多的天然香料(或香精), 相信不久将开辟天然香精香料的一片新天地, 让我们携手共聚吧!

在实际生产工艺中, 一方面适当采用反复分批操作方式; 另一方面为缩短工程周期和提高产品品质, 需适当改进投放菌种方式以及菌种中的水生真菌采用重组水生真菌, 效果极好。所谓重组水生真菌是: 在获得古生菌的转化子基础上, 把水生真菌的菌丝直接接种到该转化子上, 让水生真菌在其上生长, 即得到重组水生真菌。古生菌的转化子与原始生菌在生物学的形态上有明显差异, 容易筛选和鉴定。

(新闻来源: 中国食品科技网)