

# 皮蛋风味物质的测定

季玲, 刘会平, 曹春玲, 王浩

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

**摘要:** 采用固相微萃取法, 结合气相色谱-质谱 (GC-MS) 技术对减压法制作的皮蛋挥发性风味物质进行了分析检测, 并与市售皮蛋的风味物质进行了对比研究。减压法皮蛋的加工条件为: 温度 23 °C, 真空度 -0.06 MPa, 抽空时间 10 h。结果表明: 在检出的 48 种减压法皮蛋的挥发性风味物质中, 有贡献的主要挥发性物质为 2-甲基环戊醇、1-辛烯-3-醇、苯甲醛、1-甲基环戊醇、2,6-二叔丁基对甲基苯酚等; 而检出的 28 种市售皮蛋的挥发性风味物质中, 有贡献的主要挥发性物质为 1,2,5-三甲基吡咯、2-甲基环戊醇、4-氨基吡啶、1-辛烯-3-醇、2-乙基-6-甲基吡嗪等; 减压法皮蛋与市售皮蛋相比, 在挥发性风味物质组成及其相对含量上均存在着明显差异, 不但证实了减压法加工皮蛋的可行性, 且发现减压法皮蛋风味比市售皮蛋要好, 醇香味更浓厚, 这与嗅觉判断和品尝评定的结果相符。

**关键词:** 风味物质; 减压法皮蛋; 市售皮蛋

**文章编号:** 1673-9078(2012)2-233-236

## Analysis of Volatile Compounds in Preserved Egg prepared with Low Pressure-vacuum Method

Ji Ling, Liu Hui-Ping, Cao Chun-Ling, Wang Hao

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The volatile components of preserved egg prepared by low pressure-vacuum method were determined by solid phase micro extraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrum (GC-MS), with the ordinary preserved egg as the control. The optimum conditions for processing preserved egg by low pressure-vacuum were as follow: temperature 23 °C, vacuum -0.06 MPa, and evacuation time 10 h. The results showed that main volatile components contributed to flavor of preserved egg pickled by low pressure-vacuum were as 2-Methylcyclopentanol, 1-Octen-3-ol, benzaldehyde, 1-Methylcycloheptanol and 2,6-Di-tert-Butyl-4-Methylphenol among identified thirty-four components. Main volatile components contributed to flavor of ordinary preserved egg as 1,2,5-trimethyl-1H-pyrrole, 2-Methylcyclopentanol, 4-Aminopyridine, 1-Octen-3-ol, Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl- among identified twenty-eight components. The preserved egg pickled by low pressure-vacuum had a higher content of volatile compounds and more components when compared with ordinary preserved egg. This research confirmed the feasibility of processing preserved egg by low pressure-vacuum method and it is also found that the flavor of preserved egg pickled by low pressure-vacuum was more better than that of the ordinary preserved egg. The alcohol flavor was more intense, which was in agreement with the sensory evaluation.

**Key words:** volatile compounds; preserved egg pickled by low pressure-vacuum; ordinary preserved egg

皮蛋, 又称松花蛋、变蛋等, 是我国传统的风味蛋制品, 是指禽蛋经用石灰、碱、盐等配制的料汤 (泥) 或氢氧化钠等配制的料液加工而成的蛋制品。皮蛋为我国首创, 是我国传统的风味蛋制品, 它具有醇香、清爽可口、食用方便等特点, 不仅为国内广大消费者所喜爱, 在国际市场上也享有盛名。

食品的风味通常是由食品的香气、滋味和入口获得的香味来综合体现, 而构成食品风味的重要因素是

食品产生的香味, 且其是具有确定结构的化合物<sup>[1,2]</sup>。生鸭蛋仅有蛋腥味, 无诱人香味; 皮蛋中含有大量的蛋白质、磷脂以及碳水化合物, 且皮蛋具有特殊的醇香味, 是由于在其加工过程中会发生氧化、水解、降解、脱羧、脱水、美拉德反应和 Strecker 降解反应等, 从而促使香气前体物质释放香味<sup>[3]</sup>。皮蛋香气是多种成分和浓度相混合而形成的, 加工条件的控制对风味物质的形成至关重要。

传统加工皮蛋的方式为腌制法, 但一般腌渍时间较长。本实验采用减压腌制皮蛋的方法, 使原料蛋在温度 23 °C、真空度 -0.06 Mpa、抽空时间 10 h 的条件下浸泡, 加大了腌制料液的渗透压, 同时负压能够快

收稿日期: 2011-11-14

作者简介: 季玲 (1985-), 女, 山西人, 硕士, 研究方向为乳品与技术

通讯作者: 刘会平 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为主要从事乳品新技术的研究

速、均匀地传递到整个腌制容器的各个部分,不受鸭蛋形状、体积的限制。使用减压法加工皮蛋加快了料液对鸭蛋的渗透速度,使鸭蛋的出缸时间缩短到7d、成熟时间缩短到25d,大大缩短了皮蛋的生产周期。目前,皮蛋研究限于加工方式的研究,而涉及皮蛋风味成分的研究则尚未见报道。鉴于此,本试验利用固相萃取法结合气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,分别对减压法皮蛋和市售皮蛋的挥发性物质进行分析比较,以期探讨二者在挥发性风味物质之间的差异,为减压法制作皮蛋提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

随机选取采用减压法腌制的皮蛋10枚,国内某著名公司按传统工艺生产的皮蛋10枚作为试验材料。将样品打碎备用。

### 1.2 主要仪器设备

手动SPME进样器,美国SUPELCO公司;VF-5ms色谱柱,长30 cm×0.25 mm×0.25 μm;GC-MS-4000气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪,美国VARIAN公司;恒温水浴锅,北京仪器设备厂。

### 1.3 测定方法<sup>[4]</sup>

将粉碎均匀的减压法皮蛋装入顶空瓶约1/3高处,并且制备同等条件下市售皮蛋样品。从瓶盖中插入萃取头,推手柄杆使纤维头伸出针管,纤维头置于样品上部空间(顶空方式),萃取时间10 min,即用固相萃取器(SPME)在65℃条件下吸附样品,结束后缩回萃取头,然后将针管退出样品瓶。再将萃取头插入气相色谱-质谱联用仪推出纤维头,于250℃解吸2.5 min,抽回纤维头后退出萃取头,进行色谱柱分析。

#### 1.3.1 测定条件<sup>[5]</sup>

色谱条件:载气高纯He,不分流进样15 min,恒流1.0 mL/min;进样口温度250℃;程序升温:柱温初始温度40℃,保持3 min,以5℃/min升温至240℃,保持8 min;质谱条件:离子源温度220℃,电离方式EI,电子能量70 eV,扫描范围43~50 amu。

#### 1.3.2 定量定性方法

先通过Nist, Willey谱图库对GC-MS分析鉴定样品挥发性成分进行解析,再结合有关文献进行人工谱图解析,确定其化学成分;利用谱图库数据处理系统按峰面积归一化法进行定量分析,求得各化学成分在样品挥发性风味物质中的相对含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 减压法皮蛋及市售皮蛋挥发性风味物质组成

减压法皮蛋及市售皮蛋挥发性风味物质总离子图见图1、图2。总离子图经谱图库解析,减压法皮蛋及市售皮蛋挥发性物质组成及相对含量见表1。

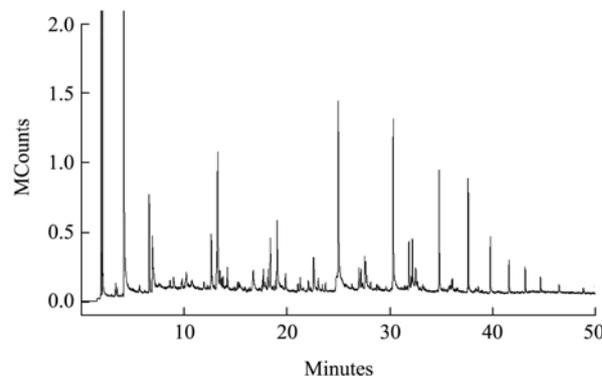


图1 减压法皮蛋挥发性成分GC-MS总离子流图

Fig.1 GC-MS Total ion chromatography of volatile compounds of preserved egg pickled by low pressure-vacuum

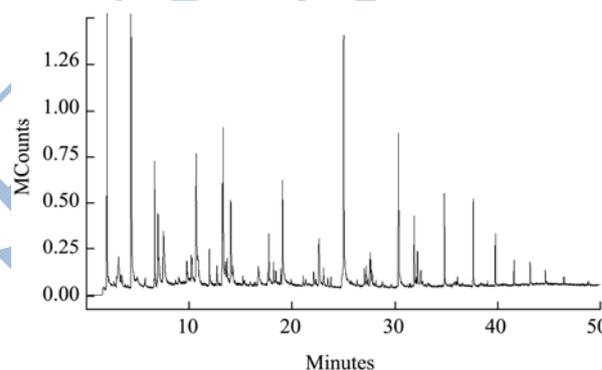


图2 市售皮蛋挥发性成分GC-MS总离子流图

Fig.2 GC-MS Total ion chromatography of volatile compounds of ordinary preserved egg

由表1可知,从减压法皮蛋中共检出34种挥发性物质,其中烯烃类化合物1种,醛类化合物3种,酮类化合物3种,醇类化合物11种,酯类化合物1种,芳香族化合物6种,杂环类化合物6种,其他化合物2种,分别占总组分的0.11%、11.60%、2.55%、65.82%、1.13%、6.62%、4.04%、0.93%。根据相对含量可以看出,影响减压法皮蛋风味的主要挥发性物质为2-甲基环戊醇(19.82%)、1-辛烯-3-醇(19.75%)、苯甲醛(11.22%)、1-甲基环庚醇(11.02%)、2,6-二叔丁基对甲基苯酚(8.42%)、顺-3-壬烯-1-醇(4.279%)、2-环己醇-1-醇(3.28%)、2-乙基-3-甲基吡嗪(3.28%)、1-环丙基乙醇(2.77%)等。从市售皮蛋中共检出28种挥发性物质,其中烯烃类化合物1种,醛类化合物3种,酮类化合物2种,醇类化合物10种,芳香族化合物3种,杂环类化合物6种,其他化合物2种,分别占总组分的0.11%、4.34%、2.86%、35.10%、1.81%、47.49%、0.93%。

表1 减压法皮蛋及市售皮蛋中挥发性物质组成及相对含量

Table 1 The components and the relative contents of volatile compounds of preserved eggs pickled by low pressure-vacuum and ordinary preserved egg

分类	保留时间/min	组分名称	分子式	相对含量/%	
				减压法皮蛋	市售皮蛋
醇类化合物	3.352	1-环丙基乙醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	2.765	0.912
	3.494	1-甲基环丙烷甲醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	1.936	1.174
	3.768	1-戊烯-3-醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	0.174	0.354
	6.561	2,3-丁二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	0.027	0.447
	6.619	2-甲基环戊醇	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	19.820	13.780
	5.703	1-戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	1.793	1.328
	13.282	1-辛烯-3-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	19.750	12.860
	14.214	2-环己醇-1-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	3.280	—
	15.353	4-甲基环己烯-3-醇	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	0.974	0.594
	18.403	1-甲基环庚醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	11.020	1.537
	18.178	顺-3-壬烯-1-醇	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	4.279	2.115
	醛类化合物	2.667	二乙基己醛	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	0.149
12.674		苯甲醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	11.220	3.261
16.462		E-2-辛烯醛	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	0.234	0.587
酮类化合物	9.762	2-庚酮	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0.133	1.756
	12.255	6-甲基-2-庚酮	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	0.824	—
	17.633	2-壬酮	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	1.596	1.105
酯类化合物	17.944	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	1.125	—
酚类化合物	31.385	2,6-二叔丁基对甲基苯酚	C <sub>5</sub> H <sub>24</sub> O	8.420	7.440
芳香类化合物	5.620	甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.491	0.343
	8.648	乙苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1.243	0.453
	12.484	对乙基甲苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	0.418	—
	13.802	1,2,4-三甲基苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1.328	—
	18.718	对异丙基苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	0.665	—
	21.316	萘	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2.473	1.016
烯烃类化合物	28.992	佛术烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.114	0.119
杂环化合物	4.930	嘧啶	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	0.177	0.735
	7.488	4-氨基吡啶	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	0.029	12.980
	10.652	1,2,5-三甲基吡咯	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N	0.133	19.680
	13.659	2-戊基咪喃	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	0.390	2.046
	14.021	2-乙基-6-甲基吡嗪	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	0.032	10.820
	14.221	2-乙基-3-甲基吡嗪	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	3.280	1.225
其它	4.031	蛋白酶K	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0.378	0.266
	19.879	左旋樟脑	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	2.506	0.662

注：“—”表示未检出。

根据相对含量可以看出,影响市售皮蛋风味的主要挥发性物质为1,2,5-三甲基吡咯(19.68%)、2-甲基环戊醇(13.78%)、4-氨基吡啶(12.98%)、1-辛烯-3-醇(12.86%)、2-乙基-6-甲基吡嗪(10.82%)、2,6-二叔丁基对甲基苯酚(7.44%)、苯甲醛(3.26%)、顺-3-

壬烯-1-醇(2.12%)、2-戊基咪喃(2.05%)等。

2.2 减压法皮蛋与市售皮蛋主要挥发性风味物质比较

由表1可知,减压法皮蛋和市售皮蛋挥发性风味物质在种类与数量上均有一定差异。减压法皮蛋风味

物质为 34 种,比市售皮蛋的风味物质多 6 种。其中醇类化合物多 1 种,酮类化合物多 1 种,酯类化合物多 1 种,芳香类化合物多 3 种。说明影响皮蛋风味的主要挥发性物质为 2-甲基环戊醇、1-辛烯-3-醇、顺-3-壬烯-1-醇、2,6-二叔丁基对甲基苯酚、2-乙基-3-甲基吡嗪、1-甲基环庚醇,此外 1-环丙基乙醇、苯甲醛、1,2,5-三甲基吡咯、4-氨基吡啶、2-乙基-6-甲基吡嗪等挥发性物质也起到了重要的作用。将减压皮蛋和市售皮蛋挥发性风味物质含量进行比较可以看出,减压法皮蛋挥发性物质中醛类、醇类、芳香类物质相对含量均高于市售皮蛋,通过对风味有主要贡献的物质比较和综合分析得出:减压法皮蛋风味比市售皮蛋要好,醇香味更浓厚,这与嗅觉判断和品尝评定的结果相符。

### 3 结论

3.1 通过对蛋品的挥发性风味物质研究发现,对蛋品风味起主要作用的是一些含氮、氧、硫的杂环化合物和含羰基的挥发性物质<sup>[6]</sup>。在生鸭蛋中蛋白质占 16%,脂肪大约占 30%,其余主要为水分。蛋黄脂肪中主要成分是甘油三酯、卵磷脂、脑磷脂以及胆固醇,还含有少量的游离氨基酸,糖类主要是葡萄糖。生鸭蛋在高浓度碱液的长时间浸泡腌制形成皮蛋的过程中,发生一系列的化学反应,如脂肪的氧化分解、美拉德反应、水溶性风味前体物质降解,以及这些反应的相互作用等,产生了大量的挥发性风味物质,使皮蛋具有特有的香味。

3.2 从化合物类型来看,减压法皮蛋与市售皮蛋之间挥发性物质差异较大,主要是烯炔类、醛类、酮类、醇类、酯类以及芳香族、含氧杂环、含氮杂环等化合物,但各种类型化合物的含量及主体化合物类型各有不同。皮蛋产生的醇类可能是由脂肪酸分解产生的,醇类化合物通常具有芳香、植物香、酸败和土气味。直链的低级醇总体是无风味的,但随着碳链的增长,风味增强,表现出清香、木香、脂肪香的特征<sup>[7]</sup>。减压法皮蛋中的醇类化合物的含量远远高于市售皮蛋,是减压法皮蛋挥发性物质的主要成分。醛类对风味有重要的贡献,主要是由脂肪酸的氧化产生的。醛类化合物的阈值很低,3~4 个碳原子的醛类物质具有强烈的刺激性风味,5~9 个碳原子的醛类物质具有油香、脂香风味,分子量较高的醛具有橘子皮似的风味,支链醛则具有愉快的甜味或水果特征风味<sup>[8]</sup>。减压法皮蛋与市售皮蛋醛类化合物种类相同,苯甲醛具有苦杏仁香气<sup>[9]</sup>,在二者的挥发性物质中含量都较高,对二者的风味有着重要的影响。芳香族化合物主要由葡萄糖热降解,或者类胡萝卜素的热降解产生<sup>[10]</sup>。在 2 种

蛋品中共检测到 6 种芳香族化合物,这些含苯环的化合物大多数具有香味,而且阈值低,对皮蛋的风味有重要的贡献。呋喃及其衍生物是含氧杂环类化合物中最重要的一类,它是美拉德反应的产物,对形成蛋的特殊香气有重要影响<sup>[11]</sup>。结果显示,减压法皮蛋与市售皮蛋中均含有 2-戊基呋喃。吡啶、吡咯、吡嗪类化合物是由 Strecker 降解反应而得到的<sup>[10]</sup>。这些物质使得皮蛋的风味更加丰富浓郁,对皮蛋的总体风味感官有着积极的影响。

3.3 本研究用固相微萃取法结合气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术检出了减压法皮蛋 34 种、市售皮蛋 28 种风味物质,减压法皮蛋风味物质种类比市售皮蛋多 6 种。对减压法皮蛋风味有贡献的主要挥发性物质为 2-甲基环戊醇、1-辛烯-3-醇、苯甲醛、1-甲基环庚醇、2,6-二叔丁基对甲基苯酚等;市售皮蛋的主要挥发性物质为 1,2,5-三甲基吡咯、2-甲基环戊醇、4-氨基吡啶、1-辛烯-3-醇、2-乙基-6-甲基吡嗪、2,6-二叔丁基对甲基苯酚等。通过探讨二者在挥发性风味物质之间的差异,不但证实了减压法加工皮蛋的可行性,且发现减压法皮蛋风味比市售皮蛋要好,醇香味更浓厚,这与嗅觉判断和品尝评定的结果相符。

### 参考文献

- [1] 蔡健,王薇.蛋品风味物质研究[J].食品科技,2003,4:31-33
- [2] 廖劲松,张水华.食品风味物质的分离研究进展与应用[J].食品工业科技,2003,8:106-107
- [3] Plagemann I, Zelena K, Krings U. Volatile flavours in raw egg yolk of hens fed on different diets [J]. Sci Food Agric,2011,11: 61-65
- [4] 冯月超,刘美玉,任发政.热处理对鸡蛋黄挥发性风味成分的影响[J].肉类研究,2006,10:31-33
- [5] 王雪燕,杨富民,杨振.蓝孔雀蛋挥发性风味物质的检测分析[J].甘肃农业大学学报,2010,2:141-146
- [6] 丁耐克.食品风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,1996
- [7] Fross D A. Odor and flavour compounds from lipids [J]. Prog Chem Fats and Other Lipids,1972,13:181-258
- [8] 许鹏丽,肖凯军,郭祀远.广式腊肠风味物质成分的 HS-GC-MS 分析[J].现代食品科技,2009,6:699-703
- [9] 宁正祥.食品成分分析手册[M].北京:中国轻工业出版社,1998
- [10] GRAY. I, ROBERTS D G. Retention and release of volatile food flavour compounds [J]. International Journal of Food Science & Technology,2007,5:231-239
- [11] 钟罗宝,陈谷.顶空进样器在快速检测食品美拉德反应风味物质中的新应用[J].现代食品科技,2009,9:1091-1095