

基于 SDE/GC-MS 制备的藏酥油香精及其应用

鲁玉侠, 李香莉, 卢六美

(广州市名花香料有限公司, 广东广州 510440)

摘要: 为开发藏酥油风味香精, 采用同时蒸馏萃取方法制备样品, 利用 GC-MS 技术对天然藏酥油中的风味物质进行了分离、鉴定, 经 NIST 谱图库比对, 共确定了 32 个相似度在 90 以上的化合物, 采用面积归一化法确定了各组分的相对含量, 其中羧酸类 12 个, 占 71.81%; 酮类 6 个, 占 9.33%; 酯类 5 个, 占 1.49%; 醇类 3 个, 占 4.44%; 烯类 2 个, 占 1.46%; 内酯类、醛类、醚类和酚类化合物各 1 个, 分别占 0.71%、0.24%、3.53% 和 13.75%。以 GC-MS 鉴定结果为依据, 结合调香技术制备藏酥油香精, 并将其应用于植物性藏酥油的开发。将植物性藏酥油与天然藏酥油在酥油茶中的应用进行感官评定, 结果显示: 植物性藏酥油在奶香、茶感和协调性方面优于天然藏酥油; 滑口度和脂肪感稍逊于天然藏酥油。本文为开发藏酥油风味系列产品提供数据依据。

关键词: 藏酥油; SDE; GC-MS; 挥发性物质; 香精

文章编号: 1673-9078(2014)2-255-258

Preparation and Application of Tibet Butter Flavor Based on SDE/GC-MS

Analysis

LU Yu-xia, LI Xiang-li, LU Liu-mei

(Guangzhou Flower Flavours & Fragrances Co., Ltd, Guangzhou 510440, China)

Abstract: For the development of Tibet butter flavor, simultaneous distillation and solvent extraction (SDE) was used to prepare the sample. Thirty-two components were identified by GC-MS, and their relative contents in percentage were calculated with area normalization method. Twelve acids were detected, and their relative content was 71.81%. Six ketones were observed, with relative content of 9.33%. In addition, there were five esters, three alcohols and two alkenes, with their relative contents being of 1.49%, 4.44%, and 1.46%, respectively. Lactone, aldehyde, ether and phenol were also found, and their relative contents were 0.71%, 0.24%, 3.53% and 13.75%, respectively. The Tibet butter flavor was prepared based on the identified result. Artificial butter with Tibet flavor was tested in Tibet butter tea. Compared with natural Tibet butter, the artificial Tibet butter was superior in terms of milk flavor, tea feel and harmony, but slightly inferior in mouth feel and fattiness.

Key words: Tibet butter; simultaneous distillation and solvent extraction; gas chromatograph-mass spectrometry; volatile compound; flavor

藏酥油是由牦牛奶中提炼出来的乳脂肪, 经发酵而成, 是集风味、营养于一体的具有浓厚藏族文化的产品, 在我国藏族地区的饮食和文化中占有极其重要的地位。藏酥油具有丰富的营养成分, 与牛乳脂肪相比, 其脂肪酸组成中饱和脂肪酸差别较小, 不饱和脂肪酸高于牛乳脂肪 40%, 其中人体必需的不饱和脂肪酸占总脂肪酸的 1/3 以上, 多不饱和脂肪酸如共轭亚麻酸 (LNA) 是牛乳脂肪的 3 倍, 二十碳五烯酸 (EPA) 和二十二碳六烯酸 (DHA) 仅存在于藏酥油中, 藏酥油收稿日期: 2013-09-28

基金项目: 国家科技型中小企业技术创新基金项目 (12026214405364); 广东省产学研结合项目 (2012B091000036)

作者简介: 鲁玉侠(1981-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 主要从事天然风味化学方面的研究。

油中含有 18 种氨基酸, 尤其是亚麻酸高达 5.2%, 营养价值非常高, 被该地区少数民族人民视为营养滋补品^[1-2]。由于天然藏酥油的资源有限, 且易腐败、变质, 对贮存条件要求高, 仿制天然藏酥油特性及风味的植物源酥油产品, 不仅受到藏民的欢迎, 由于其独特的风味, 在烘焙领域也受到格外的青睐。为了满足市场的需求, 制备风味纯正, 耐高温的藏酥油香精对酥油系列产品的开发具有重要意义。

目前, 对藏酥油的风味成分研究较少, 2008 年, 石燕等采用水蒸气蒸馏法提取藏酥油中的风味物质, 进行 GC-MS 分析, 共确定了 34 种化合物及其它们的相对含量^[3], 由于藏酥油中含有少量乳蛋白, 采用直接进行水蒸气蒸馏的方法提取香气成分时, 可能发生美拉德反应, 形成新的风味物, 干扰藏酥油风味的分

析。本研究将藏酥油样品进行前处理, 去除乳蛋白, 然后采用同时蒸馏萃取的方法浓缩天然藏酥油中挥发性物质, 利用 GC-MS 技术分离、鉴定其中的香气成分, 结合调香技术实现藏酥油天然风味再造, 满足市场对植物源藏酥油及藏酥油风味系列产品的需求。

1 实验材料

1.1 材料

粗藏酥油: 分离于西藏拉萨地区牦牛奶(4 °C 冷藏保存);

1.2 实验仪器

6980GC-MS 色谱仪, 美国 Agilent 公司; 同时蒸馏萃取仪, 安徽东冠器械设备有限公司; 磁力恒温电热套, 巩义市予华仪器有限公司; 无水乙醚, 广州化学试剂厂。

2 样品处理与方法

2.1 样品香气提取

同时蒸馏萃取法提取^[4]: 挖取藏酥油中心部分 100.0 g, 放入 250 mL 烧杯中, 加热至 50 °C 至全部溶解, 5000 r/min 离心 3 min, 取上层澄清油相 50.0 g 至 1 L 二口圆底烧瓶中, 加入 400 mL 水, 同时加入人造沸石少许, 在萃取瓶中加入 50 mL 重蒸乙醚, 设置恒温电热套温度, 两端均保持微沸状态, 回流萃取 2 h。乙醚萃取液中加入少许经干燥的无水硫酸钠脱水, 4 °C 静置过夜, 0.45 μm 有机膜过滤, 浓缩滤液至约 1 mL, 4 °C 保持浓缩液, 待 GC-MS 分析。

2.2 GC-MS 条件

色谱条件:

色谱柱 (HP-5MS 石英毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度 (250 °C); 升温程序 (GC-MS 条件: 初始温度 60 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升温至 280 °C, 保持 5 min); 载气 (氦气); 流速 (1 mL/min); 进样方式 (分流: 50:1); 进样量 (1 μL);

质谱条件:

色谱质谱接口温度 (280 °C); 电离方式 (EI); 检测方式 (全扫描); 电离能量 (70eV); 溶剂延迟 (2.6min);

3 结果与讨论

3.1 藏酥油中香气成分分析^[5~6]

表 1 粗藏酥油挥发性化学组成及其含量

Table 1 Identified components of volatile substances in crude

Tibet butter and their contents			
峰号	保留时间	化合物	相对含量/%
1	3.19	2-戊酮	0.11
2	3.66	1,3,8-对-薄荷三烯	0.44
3	6.28	3-甲基-2-丁醇	1.01
4	4.34	8-十七烷烯	1.02
5	4.56	丁酸	8.79
6	4.86	己酸	7.65
7	5.17	2-甲基丁酸	0.12
8	5.66	2-庚酮	1.45
9	5.84	2-庚醇	2.91
10	7.78	庚酸	15.66
11	8.87	2-壬酮	4.75
12	10.58	辛酸	17.36
13	11.58	壬酸	1.21
14	11.73	辛酸丙酯	0.40
15	11.80	2-十一酮	1.81
16	11.91	2-十一醇	0.52
17	12.19	反,反-2,4-癸二烯醛	0.24
18	13.05	癸酸	14.53
19	14.39	2-十三酮	0.88
20	14.51	丁基羟基茴香醚	3.53
21	14.71	2,6-二叔丁基对甲酚	13.75
22	15.30	十二酸	2.75
23	16.58	十二酸丙酯	0.33
24	16.72	2-十五酮	0.33
25	17.00	丁位十二内酯	0.71
26	17.48	十四酸	1.89
27	17.68	十四酸乙酯	0.25
28	19.02	十六酸甲酯	0.07
29	19.50	十六酸	1.78
30	19.67	十六酸乙酯	0.44
31	21.29	油酸	0.19
32	24.02	9-十六碳烯酸	0.52

粗藏酥油中含有 10% 以上的水分, 且含有约 2% 的乳蛋白, 因此, 粗藏酥油产品在储存和熟化过程中, 其中的青霉、黑曲霉和酵母等微生物利用粗藏酥油中的营养成分发酵形成特定的风味物质。以 SDE 法提取其中挥发性物质经 GC-MS 分析得出总离子流图见图 1, 通过计算机检索与 NIST 谱图库比较, 共确定了 32 个相似度在 90 以上的化合物, 采用面积归一化法确定

了各组分的相对含量，粗藏酥油中挥发性香气成分见表 1。

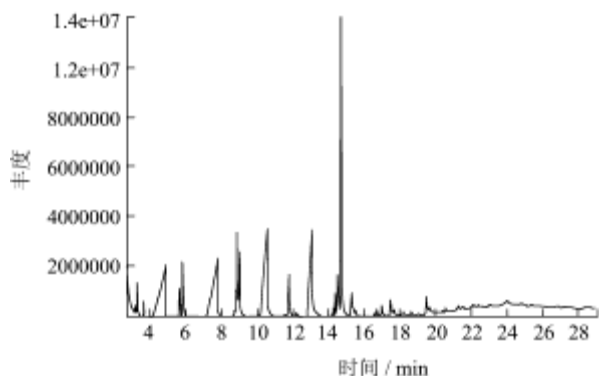


图 1 粗藏酥油中风味物质的总离子色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile compounds in crude Tibet butter

从表 1 可见，藏酥油香气成分中羧酸类物质含量较高，特别是庚酸、辛酸和癸酸，分别占 15.66%、17.36% 和 14.53%。藏酥油中酸类物质主要是熟化过程中，霉菌及酵母等微生物产生脂肪酶，将油脂中甘油酯水解为游离脂肪酸所致，中低碳链游离脂肪酸(C14 以下)和甲基酮是构成黄油香精和奶味香精的主要成分，在藏酥油风味中起到非常重要的作用。少量羟基脂肪酸在微生物作用下发生分子重排生成的内酯类物质，对藏酥油中奶风味贡献较大。辅以少量的醇类、酚类、醛类及烯烃化合物^[3]，使整体香气丰满协调，构成了酥藏油独特的香气特征。

3.2 藏酥油香精的制备及应用

3.2.1 藏酥油香精的制备

根据表 1 中组分及比例结合香精调配技术，选取 GB2760-2011 允许范围内的原料，配制藏酥油香基。根据藏酥油香韵中香原料的阈值大小，考虑到头、体、底三段香气的衔接，合理设计配方，使所需的香气、香味整体和谐。藏酥油香基配方见表 2。取藏酥油香基 10 g，天然奶油 90 g，加热至 50 ℃ 搅拌混合均匀，即为藏酥油香精。

3.2.2 藏酥油香精在植物藏酥油中的应用

酥油茶是集酥油、茶营养于一体的具有浓厚藏族文化的产物，在我国藏族地区的饮食和文化中占有极其重要的地位。本实验将制备的藏酥油香精应用到植物藏酥油的开发中，并将植物藏酥油和天然藏酥油用于冲调酥油茶进行感官评定。植物藏酥油配方见表 3。

酥油茶制备：

将红茶砖放入去离子水中，电磁炉加热至沸腾，保持 5 min，过滤，得红茶液。取植物藏酥油和天然藏酥油各 10 g，分别放入不锈钢杯中，向其中加入 90

g 红茶液，高速搅拌 1 min，即为酥油茶。

表 2 藏酥油香基配方

Table 2 Formula of Tibet flavor base

原料名称	用量/g
丁二酮	0.26
2-戊酮	0.01
丁酸	0.50
己酸	0.75
2-甲基丁酸	0.12
2-庚酮	0.02
庚酸	1.56
2-壬酮	0.12
辛酸	2.16
壬酸	1.21
2-十一酮	1.81
2-十一醇	0.52
反,反-2,4-癸二烯醛	0.05
癸酸	1.45
2-十三酮	0.08
十二酸	1.75
2-十五酮	0.03
丁位十二内酯	0.71
十四酸	1.89
十四酸乙酯	0.25
乙基香兰素	0.80
乙基麦芽酚	0.51
奶油香基	3.00
三醋酸甘油酯	30.44

表 3 植物藏酥油配方

Table 3 Formula of Tibet butter substitute

原料名称	用量
棕榈油硬脂	328.00 g
棕榈油软脂	410.00 g
大豆油	82.00 g
去离子水	160.00 g
乳化剂	10.00 g
β-胡萝卜素	45.00 ppm
藏酥油香精	1.00 g

香气评定：

由 12 人组成的评香小组对酥油茶香气和香味采用打分的形式进行嗅觉和味觉的评定，评价指标为：滑口度、奶香、茶感、脂肪感、协调性五个方面，每个方面均分五个等级，分别为：好（10分），较好（8分），一般（6分），差（4分），很差（1分），将 12 人对酥油茶给出的得分取加权平均值即为该产品最终

得分。将五个评价指标视为同等贡献,五个指标得分的加权平均值为综合评价得分。评分结果见表4。

表4 评定结果

Table 4 The assessment results

评价指标	植物藏酥油	天然藏酥油
滑口度	7.80	8.60
奶香	9.60	8.00
茶感	8.20	8.20
脂肪感	8.30	9.10
协调性	8.70	8.60
综合评价	8.52	8.50

从表4评香结果可见,植物藏酥油在奶香方面优于天然藏酥油,其茶感和协调性与天然藏酥油相似,考虑到植物藏酥油的保质期,本实验没有添加乳蛋白,导致滑口度和脂肪感稍逊于天然藏酥油。从五个指标的综合评价得分显示,植物藏酥油可以取代天然藏酥油,且植物藏酥油可根据需要调配不同脂肪酸组成、脂肪含量、蛋白含量及盐分来满足各种人群的需求,不仅能够降低成本,还可为藏民提供多元化天然健康的功能性油脂^[7]。

4 结论

4.1 天然藏酥油样品经SDE/GC-MS富集、分析,得到32个化合物,包括羧酸类12个,占71.81%;酮类6个,占9.33%;酯类5个,占1.49%;醇类3个,占4.44%;烯类2个,占1.46%;内酯类、醛类、醚类和酚类化合物各1个,分别占0.71%、0.24%、3.53%和13.75%。

4.2 根据分析结果中各挥发性物质的组成及比例结合调香技术制备的藏酥油香精添加到植物藏酥油中,并分别将植物藏酥油与天然藏酥油应用于酥油茶,通过评香小组从滑口度、奶香、茶感、脂肪感和协调性五个指标进行评定,结果显示,植物藏酥油在奶香、茶感和协调性方面优于天然藏酥油,但滑口度和脂肪感稍逊于天然藏酥油。五个指标综合评价显示,植物源藏酥油可以取代天然藏酥油。

4.3 本文实现了天然藏酥油风味的高仿真模拟,可为藏酥油风味在酥油茶粉、糕点、糖果、粉末藏酥油等食品领域的应用提供参考。

参考文献

- [1] 喻峰,熊华,吕培蕾.西藏牦牛酥油脂肪酸成分分析及功能特性评价[J].中国油脂,2006,31(11):35-38
YU Feng, XIONG Hua, LV Pei-lei. Fatty acid composition and function evaluation of Tibet yak butter [J]. China oils and fats, 2006, 31(11): 35-38
- [2] 季敏.西藏酥油的研究与开发[C].上海市粮油学会 2005 年学术年会论文汇编.上海市,2005:104-112
JI Min. Research and Development of Tibetan butter [C]. Shanghai Cereals and Oils Association 2005 Annual Conference Proceedings. Shanghai, 2005: 104-112
- [3] 石燕,郑为完,熊华,等.用 GC-MS 联用技术测定西藏酥油中的风味物质[J].南昌大学学报(理科版),2008,32(2): 155-156,169
SHI Yan, ZHENG Wei wan, XIONG Hua, et al. Analysis of the Flavor Bodies of Tibet Ghee by GC-MS [J]. Journal of Nanchang University (Natural Science), 2008, 32(2): 155-156, 169
- [4] Xungang Gu, Zheng zhu Zhang, Xiao chun Wan, et al. Simultaneous Distillation Extraction of Some Volatile Flavor Components from Pu-erh Tea amples-Comparison with Steam Distillation-Liquid/Liquid Extraction and Soxhlet Extraction [J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2009, 10: 1-6
- [5] 钟秋生,陈常颂,张应根,等.SDE-GC/MS 分析丹桂品种乌龙茶香气成分[J].福建农业学报,2012,27(5):498-506
ZHONG Qiu, CHEN Chang-song, ZHANG Ying-gen, et al. Analyses of Aromatic Compounds in dangui Oolong Tea with Simultaneous Distillation Extraction and GC-MS [J]. Fujian Journal of Agricultural Science, 2012, 27(5): 498-506
- [6] 肖燕清,白卫东,汪微,等.SDE-GC-MS 分析奶香发酵风味物的致香成分[J].现代食品科技,2010,26(11):1276-1279
XIAO Yan-qing, BAI Wei-dong, WANG Wei, et al. Analysis of Fragrant Ingredients of Fermented Milk Flavor by SDE-GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26(11): 1276-1279
- [7] Nuzul A Ibrahim, Zheng Guo, Xuebing Xu. Enzymatic Interesterification of Palm Stearin and Coconut Oil by a Dual Lipase System [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008, 85(1): 37-45