

热反应对鸡肉味香料挥发性成分影响初探

宋焕禄

(北京工商大学化工学院 北京 100037)

摘要 用同时蒸馏提取技术对由半胱氨酸、硫酸素、味精、葡萄糖、I+G、甘氨酸、丙氨酸组成的经热反应产生的鸡肉味香料的挥发性成分进行了分离和浓缩,所得到的浓缩物用GC-MS技术定量分析,共鉴定出40余种化合物,并计算出它们的含量。其中,重要的肉味化合物如2-甲基-3-呋喃硫醇、二(2-甲基-3-呋喃基)二硫、(2-甲基-3-呋喃基)(2-甲基-4,5-二氢-3-呋喃基)二硫、二(2-甲基-4,5-二氢-3-呋喃基)二硫、呋喃、噻吩等被鉴定出来,并对其感觉特性及形成途径进行了简略说明。

关键词 热反应,鸡肉香精,挥发性成分,GC-MS技术,鉴定

鸡肉是餐桌和酒席上的美味佳肴,经烹调可加工成多种带有独特风味的食品。但由于过度喂食饲料,目前市面上的大多数肉鸡肉质低下、香味清淡、饲料腥味较重。因此,广大消费者希望能增强鸡肉制品的肉香味,掩盖其中的异味;另一方面,人们也希望能给一些非鸡肉食品(如方便面)赋予鸡肉香味。热反应鸡肉香精迎合了这两方面的潜在需求。

热反应鸡肉香精主要是由硫、氨态氮、还原糖和脂肪酸经加热而得到的^[1]。其香味浓郁,具有较好的贮藏稳定性和热加工稳定性,可用于方便面、肉制品、汤、肉汁、炖肉、调味汁及仿鸡肉食品中。近年来,其市场需求较大,研究也较为活跃。

人们要模拟鸡肉味香精首先得研究天然鸡肉味香味及其成因,鉴定其中的关键成分及其形成途径。虽然在这方面做了很多工作,也有很多出色的论述^[2,3],但是总体香味轮廓与特征香味化合物之间的关系还不甚明了。同时,在天然鸡肉香味中,有些成分对鸡肉香味贡献很大,但含量极其低微,用现有的分析方法和仪器并不能鉴别到它们。为此,许多研究人员把目光转向了鸡肉模拟系统,研究了由特定的反应体系在一定的反应条件

下制得的热反应肉味香精中的挥发性成分,这对于探索香味物质(尤其是关键物质)的形成途径,优化反应条件^[4],挑选合适的反应原料指导生产,验证感官分析的正确性及增加感官分析的客观性均有着重要意义。

本文在制得香味较好的鸡肉香精的基础上,用蒸馏提取技术对其挥发性成分进行提取,然后用气-质联用仪对挥发性成分进行了鉴定,并简略地讨论了其形成途径。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

PERKIN ELMER公司的TurboMass气-质联用仪;JA2003型数字电子天平(上海天平仪器厂);YXQG02型电热式蒸气消毒器(山东新华医疗器械股份有限公司);pHS-2C型数字酸度计(上海理达仪器厂);同时蒸馏提取器(北京化学试剂公司)。

1.1.2 试剂

半胱氨酸盐酸盐,硫酸素盐酸盐,葡萄糖,味精,甘氨酸,丙氨酸,I+G等均为食品级;鸡油(市售鸡脂自炼而得,其过氧化物值测得为7.4 mmol/kg);盐酸(分析纯),正戊烷(分析纯),无水硫酸钠(分析纯)。

1.2 实验方法

1.2.1 热反应鸡肉香精的制备

在 2000 mL 的烧杯中依次加入 900 mL 去离子水、50 g 半胱氨酸盐酸盐、20 g 硫酸素盐酸盐、50 g 葡萄糖、200 g 味精、40 g 甘氨酸、40 g 丙氨酸、20 g I+G, 充分搅拌, 使其混合均匀。然后用盐酸调 pH 达 4.0 左右后加入鸡油。把所得混合物小心地移入 2000 mL 三角烧瓶中, 用棉塞塞紧三角烧瓶后放入蒸气消毒器中加热达 120℃, 在此温度下维持 40 min 后, 停止加热。待其冷却至室温后, 取出备用。

1.2.2 香气的感官评定^[5]

将闻香纸条浸入 1~2 cm 深, 然后让 8 名评价员分别在离闻香纸约 2 cm 处通过鼻孔吸气, 每次 2~3 s。所得结果用文字简单描述。

1.2.3 挥发性化合物的分离和浓缩

将 1.2.1 所得样品用 80 mL 正戊烷在同时蒸馏提取器中于常压下提取 4 h。所得提取物用适量无水硫酸钠干燥后, 用 Vigreux 柱 (25 cm × φ2 cm) 进行浓缩 (40℃ 恒温水浴中), 浓缩至约 1 mL。储藏于 -20℃ 的冰柜中备用。

1.2.4 挥发性化合物的 GC-MS 分析

气相色谱操作条件为: SE-54 石英毛细管柱 (30 m × φ0.25 mm i. d.) 柱温 80~150~260℃ 程序升温, 速率 10℃/min (80~150℃) 和 20℃/min (150~260℃), 进样温度 280℃, 与质谱连接处温度 260℃, 载气为氢气, 柱填压力 61.70 kPa, 气流量 0.5 mL/min, 分解率 10:1。质谱操作条件为: 质量数范围 20.00~400.00, 扫描时间 2.20~25.00 min, 注射量为 0.4 μL。

1.2.5 挥发性化合物的定量

用 12 mg/mL 的十二酸甲酯 (标准物) 0.1 mL 进行 GC-MS 分析以定量。

2 结果与讨论

2.1 分析结果

本实验制得的鸡肉香精经 8 名评价员评价, 一致认为所得产物具有较强的肉香味、鸡汤味、硫味, 而其挥发浓缩物却具较强的肉香味和硫味, 较弱的鸡汤味。这一结果表明, 浓缩物中基本上包含了大部分原香精的挥发性成分, 而原香精中的鸡汤味却在分离和浓缩过程中大部分损失掉了。

挥发性化合物经 GC/MS 分析, 并通过与 NIST 和 Wiley 标准谱图库对比及质谱图分析共鉴定到 40 余种化合物 (如表 1 所示)。其总离子流 (TIC) 色谱图如图 1 所示。

2.2 讨论

(1) 碳氢化合物在煮肉挥发物中种类最多, 但由于其阈值较高, 所以其对煮肉风味影响不大。其中的脂肪烃主要是 C₂~C₂₅ 的正构烷烃及其支链衍生物^[6]。本实验中鉴定到 18 种脂肪烃如 2, 2, 5, 5-四甲基己烷、2, 3-二甲基十一烷、十四烷、十六烷、十八烷、十九烷、二十烷~三十烷, 毫无疑问, 它们主要来自脂类热氧化降解反应^[7]。

(2) 本实验成功地鉴定出 2-甲基-3-咪喃硫醇系列关键性肉味化合物, 如 2-甲基-3-咪喃硫醇、2-甲基-4, 5-二氢-3-咪喃硫醇、二(2-甲基-3-咪喃基)二硫、(2-甲基-3-咪喃基)(2-甲基-4, 5-二氢-3-咪喃基)二硫等, 这一系列的化合物具有典型、强烈的肉香味。例如, 二(2-甲基-3-咪喃基)二硫具有煮肉香味、肉汤香味、牛肉香味^[9], 香气阈值低至 0.02 ng/kg, 是已知化合物中香气阈值最低的化合物之一^[11], 对肉香味有重要贡献。它由 Evers 等^[9]人首次在半胱氨酸、硫酸素及 HVP 的模拟系统中发现, 随后 Gasser 和 Grosch^[12]在煮牛肉、猪肉、鸡肉香味化合物中鉴定到它。在肌苷酸与半胱氨酸或谷胱甘肽^[13], 硫酸素热降解^[10], 核糖与半胱氨酸^[4], 硫酸素与半胱氨酸/胱氨酸、谷氨酸单钠盐与各种碳水化合物的模拟系统中也鉴定到二(2-甲基-3-咪喃基)二硫^[14, 15]。

(3) 本实验共鉴定出 10 余种含硫香味化合物, 其中有 2-甲基-5, 6-二氢-1, 4-氧硫杂环

己二烯和甲基二氢噻吩。噻吩首次在模拟体系中发现,它在本模拟体系中的形成途径及对总体香味有多大的贡献尚不清楚。

表1 热反应鸡肉香精的挥发性成分

序号	保留时间(RT)	可能的化合物	相似度	相对峰	浓度
	/min		/%	面积	/μg·kg ⁻¹
1	3.309	3-巯基-2-戊酮	92.0	127750	281.1
2	3.327	2-甲基-5-乙基呋喃	91.0	1022	2.2
3	3.749	2-甲基-4,5-二氢-3-呋喃硫醇	73.0	82837	182.2
4	4.354	2-甲基四氢噻吩-3-酮	95.1	33643	74.0
5	4.775	2-丙烯-1-硫醇	89.4	5949	13.1
6	5.050	4-甲基-2-己酮	70.2	833	1.8
7	5.637	3-乙酰基吡咯	94.4	10059	22.1
8	5.802	1-(1-氧代戊基)吡咯烷	87.9		
9	5.894	壬醛	93.7	6914	15.2
10	6.205	未知		44661	98.3
11	6.462	3-甲基-2-噻吩甲醛	98.3	75104	165.2
12	6.664	反-2,3-二乙氧基-对-二氧杂环己烷	90.3	989	2.2
13	6.847	2,2,5,5-四甲基己烷	93.2	2142	4.7
14	7.250	2,3-二甲基十一烷	88.8	1920	4.2
15	7.745	2,4,6-三甲基-1,3-二噻烷	65.0	26198	57.6
16	8.827	四氢-3A-甲基-1,3-二硫代 ^[4,5-B] 呋喃	89.4	66729	146.8
17	10.000	4-巯基-2-甲基呋喃	62.4	3552	7.8
18	10.092	十四烷	97.5	5844	12.9
19	10.440	甲基二氢噻吩并噻吩	90.8	1165	2.6
20	10.587	未知	83.8	16414	36.1
21	10.954	2,4-庚二酮	78.6	4787	10.5
22	12.751	二(2-甲基-3-呋喃基)二硫	95.4	310268	682.6
24	14.382	(2-甲基-3-呋喃基)(2-甲基-4,5-二氢-3-呋喃基)二硫	78.6	159000	349.8
25	15.336	十六烷	96.4	60462	133.0
26	15.904	二(2-甲基-4,5-二氢-3-呋喃基)二硫	98.5	7675	16.9
27	16.197	未知		27479	60.5
28	17.206	十八烷	98.4	61885	136.1
29	17.701	(2-甲基-4,5-二氢-3-呋喃基)(2-羟甲基-4,5-二氢-3-呋喃基)二硫	95.3	20550	45.2
30	17.976	2,6,10,14-四甲基十五烷	96.4	30218	66.5
31	19.074	十九烷	92.3	139214	306.3
32	20.964	二十烷	98.7	117817	259.2
33	21.349	十六酸异丙酯	97.6	83057	182.7
35	22.284	二十一烷	94.5	176229	387.7
36	24.558	二十二烷	98.2	93848	206.5
37	25.199	二十三烷	94.5	309248	680.3
38	26.189	二十四烷	95.5	86425	190.1
39	29.361	二十五烷	95.5	140983	310.2
40	30.828	二十六烷	96.1	105320	231.7
41	32.239	二十七烷	96.2	59438	130.8
42	33.578	二十八烷	96.2	34450	75.8
43	34.898	二十九烷	96.3	21886	48.1
44	36.163	三十烷	95.7	12551	27.6

(4)鸡肉风味中脂质衍生物(碳氢化合物、羰基化合物),尤其是醛和酮类化合物占

较高的比例^[6],但遗憾的是本实验只鉴定到一种醛——壬醛。壬醛是鸡汤中16种主要

香味化合物中的一种^[2],具有油腻味,青草味^[3],可以从油酸的 9-氢过氧化物生成。脂类经加热从氢过氧化物的生成和分解反应中除了产生饱和与不饱和醛外,还产生酮、烃、内酯、醇、酸以及酯等化合物^[7]。本实验鉴定到的 4-甲基-2-己酮、十六酸异丙酯、反-2,3-二乙氧基-对-二氧杂环己烷等均可能来自脂类热氧化降解产物。而 3-羟基-2,4-戊二酮可能来自脂类氧化降解产物,也可能来自非酶褐变反应的中间产物^[5]。

(5)一般认为高温度和低湿度(如炸鸡和烤鸡)有利于吡嗪的产生^[2]。本实验除了鉴定到 3-乙酰基吡咯、1-(1-氧代戊基)-吡咯烷这 2 种含氮化合物外,未鉴定到其他含氮化合物。

参 考 文 献

- 1 宋焕禄,孙宝国. 精细化工(增刊),1999(16): 247~251
- 2 Shi H, Ho C T. The Flavor of Poultry Meat. In: Shahidi F, ed. Flavor of Meat and Meat Products. Glasgow: Chapman & Hall, 1994. 52~70
- 3 Farmer L J. Poultry Meat Flavor. In: Richardson R I, Mead G C, ed. Poultry Meat Science. New York: CAB International, 1999. 127~158
- 4 Thomas Hofmann, Peter Schieberle. J. Agric. Food Chem., 1995, 43: 2187~2194
- 5 Henry B H, Gary R 著,黄致喜等译. 香味化学与工艺学. 北京:中国轻工业出版社, 1986. 87~92
- 6 朱国斌等. Maillard 反应机理食品风味原理与技术. 北京:北京大学出版社, 1996. 85~90
- 7 菲尼马 O R 著,王璋等译. 食品化学. 北京:中国轻工业出版社, 1991
- 8 李和,李佩文,于振华编译. 食品香料化学(杂环香味化合物). 北京:中国轻工业出版社, 1992. 136~181
- 9 Donald S M, Marta S M. J. Agric. Food Chem., 1995, 43: 189~193
- 10 MacLeod G. The Scientific and Technological Basis of Meat Flavors. In: Birch G G, Lindley M G, ed. Developments in Food Flavors. London: Elsevier Applied Science, 1986. 191~223
- 11 Donald S M, Frank B W. Aroma Volatiles from Meat-like Maillard Systems. In: Thomas H P, Michael J M, Robert J McGorin, ed. Thermally Generated Flavors. Washington(D. C.): American Chemical Society, 1994. 180~191
- 12 Bolton T A, Reineccius G A, Liardon R et al. Role of Cysteine in the Formation of 2-Methyl-3-furanthiol in a Thiamine-cysteine Model System. In: Thomas H P, ed. Thermally Generated Flavors. Washington(D. C.): American Chemical Society, 1994. 270~278
- 13 Yuangang Zhang, Chi-Tang Ho. J. Agric. Food Chem., 1991, 39: 145~148
- 14 Matthias Güntert, Jürgen Brüning, Roland Emberger et al. J. Agric. Food Chem., 1990, 38: 2027~2041
- 15 Thomas Hofmann, Peter Schieberle, Werner Grosch. J. Agric. Food Chem., 1996, 44: 251~255

Preliminary Study on the Influence of Heat Reaction on the Volatiles of Chicken Flavor

Song Huanlu

(School of Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing, 100037)

ABSTRACT The volatiles of chicken flavor through heat reaction were isolated by simultaneous steam distillation-extraction. The extracts were concentrated in a vigreux column and quantitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). More than 40 compounds were identified, some of them were key odorants for meat flavor, e. g. 2-methyl-3-furanthiol, Bis(2-methyl-3-furyl)disulfide (2-methyl-3-furyl)(2-methyl-4,5-dihydro-3-furyl)disulfide, Bis(2-methyl-4,5-dihydro-3-furyl)disulfide, furans, thiophens et al. Formation pathways and sensory properties of these compounds were briefly described.

Key words heat reaction, chicken flavor, volatiles, GC-MS analytical technique, identification