

同时蒸馏萃取/GC-MS 分析干黄酱的挥发性成分*

石华治 刘玉平 孙宝国 黄明泉

(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京, 100037)

摘要 通过同时蒸馏萃取的方法提取干黄酱的挥发性成分, 经过气质联机分析, 共分析出 73 种物质, 鉴定出 3-甲基丁醛(13.36%)、亚油酸乙酯(10.49%)、2-甲基丁醛(7.00%)、(反, 反)-9, 12-十八碳二烯酸(6.97%)、油酸乙酯(5.97%)、十六酸(5.05%)、苯乙醛(4.28%)、糠醛(3.51%)、1-(1H-吡咯基-2-)-乙酮(3.01%)、糠醇(1.96%)、3-甲基-1-丁醇(1.32%)、5-羟甲基糠醛(0.97%)、3-甲硫基丙醛(0.84%)、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(0.82%)、2, 5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮(0.27%)、3, 4-二甲氧基苯酚(0.26%)等 33 种物质, 总相对百分含量为 76.84%。经过调配实验, 确认了对于干黄酱特征香气起主要作用的香料。

关键词 同时蒸馏萃取, 干黄酱, 气质联机

酱属调味品中一大类, 随着复合调味酱的迅猛发展, 基础原料酱的品种不断增加。酱的传统制作工艺一般是以大豆、蚕豆等为主要原料加入其他辅助原料(糯米、面粉、辣椒粉等), 经过原料处理, 制曲和发酵, 在微生物分泌的各种酶的作用下, 将大分子原料分解成小分子的营养物质的过程^[1, 2]。而通过酶法制酱的工艺是利用蛋白酶及淀粉酶分解原料中的蛋白质及淀粉, 减少了制曲工序^[3, 4]。常见的酱有豆瓣酱、干黄酱、稀黄酱、甜面酱、豆瓣辣酱等, 各种酱类间的主要区别在于: 用黄豆为主要原料发酵酿造而成的叫豆瓣酱; 经磨碎的叫干黄酱; 加水磨碎的叫稀黄酱; 豆瓣酱加入辣椒水的叫豆瓣辣酱; 以面粉为主要原料发酵酿造而成的叫甜面酱。

由于不同种类的酱中挥发性成分不同, 使得不同种类的酱具有不同的风味。本文采用同时蒸馏萃取法^[5](simultaneous distillation and solvent extraction, SDE)萃取北京六必居食品有限公司天源酱园生产的干黄酱挥发性成分, 并用气相色谱-质谱联用仪进行分析, 共鉴定出 33 种物质。

1 材料与方法

1.1 材料

干黄酱, 北京六必居食品有限公司; 乙醚, 北京化学试剂公司, 用前纯化处理; 无水硫酸钠, 北京益利精细化学品有限公司。

1.2 仪器与设备

Agilent6890NGC-5973IMS 气质联用仪, 美国

Agilent 公司; CP3800GC 气相色谱、FID 检测器, 美国 Varian 公司; 同时蒸馏萃取装置, 北京玻璃仪器厂加工。

1.3 同时蒸馏萃取制备样品

称取 10 g 干黄酱, 放入 250 mL 圆底烧瓶中, 加入 100 mL 蒸馏水, 并加入少量沸石, 置于同时蒸馏萃取仪的一端, 用可控电压的电热套进行加热; 同时蒸馏萃取装置的另一端为盛有 40 mL 乙醚的 250 mL 圆底烧瓶, 用恒温水浴加热, 水浴温度 40℃。采用同时蒸馏萃取法提取 3 h。所得萃取液在 40℃水浴中浓缩后, 用无水硫酸钠干燥, 气相色谱和气质联机分析。

1.4 气相色谱和气质联机分析

气质联机分析: HP-5MS 30m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱, 载气氮气, 柱流量 1 mL/min; 进样口温度 300℃, 分流比 20:1, 进样量 0.1 μL。柱温程序: 起始温度 50℃, 保留 1 min, 以 2℃/min 速率升至 240℃, 保留 1 min, 再以 4℃/min 升至 280℃, 保持 2 min。

气相色谱分析: CP8744 60 m×0.32 mm×0.25 μm 毛细管柱, FID 检测器, 载气氮气, 其他条件同上。

气质联机质谱检测条件: 电子轰击源 EI, 70 eV 电离源, 离子源温度 230℃, 四极杆温度 150℃, 质量扫描范围: 30~350 amu。

2 气质联机分析结果

取 1 μL 干黄酱挥发油(乙醚), 用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。从干黄酱乙醚萃取物中共分析出 73 种化合物, 其总离子流图如图 1 所示。

通过 MSDChem 工作站检索 NIST02.L 质谱库,

第一作者: 硕士研究生。

* 北京市植物资源研究开发重点实验室资助课题

收稿日期: 2006-05-24

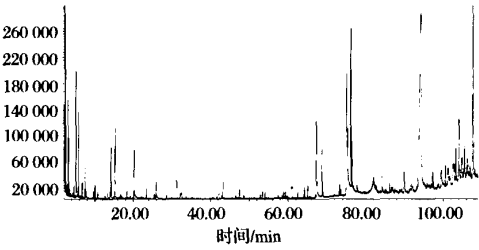


图1 干黄酱挥发油总离子流图

确认其中的 33 种化合物,通过 MSDChem 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法确定了各成分在挥发油中的相对含量,所确认的化合物在干黄酱的挥

发性成分中共计 76.84%,结果见表 1。主要包括 3-甲基丁醛(13.36%)、亚油酸乙酯(10.49%)、2-甲基丁醛(7.00%)、(反,反)-9,12-十八碳二烯酸(6.97%)、油酸乙酯(5.97%)、十六酸(5.05%)、苯乙醛(4.28%)、糠醛(3.51%)、1-(1H-吡咯基-2-)-乙酮(3.01%)、糠醇(1.96%)、十六酸乙酯(1.95%)、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮(1.87%)、3-甲基-1-丁醇(1.32%)、5-羟甲基糠醛(0.97%)、3-甲硫基丙醛(0.84%)、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(0.82%)、5-甲基糠醛(0.41%)、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮(0.27%)、3,4-二甲氧基苯酚(0.26%)等化合物。

表1 干黄酱挥发性成分及其含量

序号	保留时间 /min	化合物名称	相对含量 /%	匹配度 /%
1	2.01	4-羟基-2-丁酮(4-Hydroxy-2-Butanone)	1.09	90
2	2.17	2-甲基-1-丙醇(2-Methyl-1-Propanol)	0.95	91
3	2.36	3-甲基丁醛(3-Methyl-Butanal)	13.36	90
4	2.44	2-甲基丁醛(2-Methyl-Butanal)	7.0	90
5	2.87	3-羟基-2-丁酮(3-Hydroxy-2-Butanone)	0.22	90
6	3.17	3-甲基-1-丁醇(3-Methyl-1-Butanol)	1.32	90
7	3.22	2-甲基-1-丁醇(2-Methyl-1-Butanol)	0.88	72
8	4.64	2,3-丁二醇(2,3-Butanediol)	0.22	83
9	5.13	糠醛(Furfural)	3.51	97
10	5.75	糠醇(2-Furanmethanol)	1.96	97
11	6.72	2-环戊烯-1,4-二酮(2-Cyclopentene-1,4-Dione)	0.40	80
12	7.49	3-甲硫基丙醛(3-Methylthio-Propanal)	0.84	94
13	9.63	3-庚炔-2-酮(Hept-3-yn-2-one)	0.22	77
14	9.99	5-甲基糠醛(5-Methyl-Furancarboxaldehyde)	0.41	94
15	14.18	苯乙醛(Benzeneacetaldehyde)	4.28	94
16	15.09	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮(2,5-Dimethyl-4-Hydroxy-3(2H)-Furanone)	0.27	82
17	15.30	1-(1H-吡咯基-2-)-乙酮(1-(1H-Pyrrol-2-yl)-Ethanone)	3.01	97
18	20.18	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮(2,3-Dihydro-3,5-Dihydrox-6-Methyl-4H-pyran-4-one)	1.87	91
19	23.38	2-甲基-3-甲氧基-4H-吡喃-4-酮(2-Methyl-3-Methoxy-4H-Pyran-4-one)	0.44	87
20	25.89	5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl-2-Furancarboxaldehyde)	0.97	94
21	31.24	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(2-Methoxy-4-Vinylphenol)	0.82	91
22	53.35	己二酸二(2-甲基丙基)酯(Hexanedioic acid, bis-(2-Methylpropyl)ester)	0.25	83
23	54.08	十一烷(Undecane)	0.29	83
24	58.86	2-(1-甲基丙基)吡嗪(2-(1-Methylpropyl)pyrazine)	0.35	85
25	62.56	邻苯二甲酸-丁基-2-乙基己基二酯(1,2-Benzenedicarboxylic acid, Butyl 2-ethylhexyl ester)		
26	64.16	3,4-二甲氧基苯酚(3,4-dimethoxy-phenol)	0.26	78
27	65.09	吡咯[1,2-a]吡嗪-1,4-二酮(Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione)	0.69	79
28	67.41	十六酸(n-Hexadecanoic acid)	5.05	99
29	68.80	十六酸乙酯(Hexadecanoic acid, ethyl ester)	1.95	96
30	73.21	环癸烯(Cyclodecene)	0.27	86
31	75.15	(反,反)-9,12-十八碳二烯酸((Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid)	6.97	99
32	76.23	亚油酸乙酯(Linoleic acid ethyl ester)	10.49	99
33	76.50	油酸乙酯(Ethyl Oleate)	5.97	96

3 酱香基的调配

在气质联机分析出的化合物中,浓度高时 3-甲基丁醛具有强烈的令人恶心的气息,但稀释后有焦香、甜香;2-甲基丁醛具有果香、霉香、巧克力、坚果香、青香;3-羟基-2-丁酮具有甜香、奶香、并带有脂肪的油膩气息;苯乙醛具有焦甜香气;糠醛具有甜香、面包香、焦糖香,并带有烘烤食品的气味;糠醇具有霉香、甜香、焦糖香、面包香、咖啡香;3-甲基-1-丁醇具有醇香、醚香、香蕉香;5-甲基糠醛具有甜香、辛香以及咖啡、焦糖的气味;3-甲硫基丙醛具有硫化物样、霉香、肉香以及蔬菜的香气;2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮具有甜的类似红糖、麦芽、烘烤食品气息,并带有水果味;3,4-二甲氧基苯酚具有甜香、木香、药香、烟熏香。

为了进一步验证分析出的结果,采用上面的香料进行调香实验。调配实验时,把所用的香料稀释成 1% 的丙二醇溶液,以便于称量和评香。经过多次调香试验,得到下面酱香基配方(见表 2)。所调配出的酱香基经过感官评价,具有酱的特征香气。因此,3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、苯乙醛、糠醛、糠醇、3,4-二甲

表 2 酱香配方

原料名称	含量/%	原料名称	含量/%
3-甲基丁醛	1.12	糠醛	3.21
2-甲基丁醛	3.0	糠醇	1.56
3-甲基丁醇	1.2	5-甲基糠醛	0.60
3-羟基-2-丁酮	0.22	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮	1.34
2,3-丁二硫醇	0.20	3,4-二甲氧基苯酚	0.31
苯乙醛	1.64	丙二醇至	100
3-甲硫基丙醛	0.92		

氧基苯酚、5-甲基糠醛、3-甲硫基丙醛、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、3-甲基-1-丁醇等对于干黄酱香气起到比较重要的作用。

4 结 论

(1)气质联机分析同时蒸馏萃取法提取的干黄酱挥发性成分,共鉴定出包括 3-甲基丁醛、亚油酸乙酯、2-甲基丁醛、(反,反)-9,12-十八碳二烯酸、油酸乙酯、十六酸、苯乙醛、糠醛、1-(1H-吡咯基-2-)-乙酮、糠醇、十六酸乙酯、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮、3-甲基-1-丁醇、5-羟甲基糠醛、3-甲硫基丙醛、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、5-甲基糠醛、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、3,4-二甲氧基苯酚等 33 种成分。

(2)通过调香,得出 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、苯乙醛、糠醛、糠醇、3,4-二甲氧基苯酚、5-甲基糠醛、3-甲硫基丙醛、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、3-甲基-1-丁醇等对于干黄酱香气起到比较重要的作用。

参 考 文 献

- 1 刘井权,朱瑞婷.朝鲜族酱制作工艺的研究[J].大豆通报,2005(2):20~21
- 2 刘素纯,林亲录.蚕豆辣酱的研制[J].食品科技,2005(1):52~55
- 3 何立涛,刘瑞钦.酶法制酱[J].中国酿造,2005,4:50~51
- 4 刘树青,林洪.酶法制低盐虾酱的研究[J].海洋科学,2003,27(3):57~60
- 5 Liken S T, Nickerson G B. Gas chromatographic evidence for the occurrence of the hop oil components in beer [J]. J Chromatographic, 1966,21(1):1~3

Study on Volatiles in Dry Yellow Soybean Sauce by Gas Chromatography-mass Spectrometry Combining with Distillation and Solvent Extraction

Shi Huazhi Liu Yuping Sun Baoguo Huang Mingquan

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

ABSTRACT Through GC-MS combined with SDE (simultaneous distillation and solvent extraction), Thirty-three components which was up to 76.84% of the total extracts in dry yellow soybean sauce were identified. Among them were 3-Methyl-Butanal (13.66%), Linoleic acid ethyl ester (10.49%), 2-Methyl-Butanal (7.00%), (Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid (6.97%), Ethyl Oleate (5.97%), n-Hexadecanoic acid (5.05%), Benzeneacetaldehyde (4.28%), Furfural (3.51%), 1-(1H-Pyrrol-2-yl)-Ethanone (3.01%), 2-Furanmethanol (1.96%), 5-hydroxymethyl-2-Furan-carboxaldehyde (0.97%), 3-Methylthio-Propanal (0.84%), 2-Methoxy-4-Vinylphenol (0.82%), 2,5-Dimethyl-4-Hydroxy-3(2H)-Furanone (0.27%), 3,4-dimethoxy-phenol (0.26%) etc. By compound-ing experiment, the main flavors contribute to the flavor of Dry Yellow Soybean Sauce were also identified.

Key words SDE (simultaneous distillation and solvent extraction), Dry Yellow Soybean Sauce, GC-MS