

文章编号: 1004-7271(2005)02-0176-05

顶空固相微萃取与气质联用法分析 鲢肉中风味成分

王锡昌, 陈俊卿

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

摘要:以我国重要食用的淡水鱼之一, 鲢为原料。采用聚二甲基硅氧烷-二乙烯苯(PDMS-DVB)涂层的固相微萃取头萃取鱼肉中的挥发性成分, 并通过气质联用仪分析鉴定鱼肉中的气味成分。结果表明: 固相微萃取技术有效地吸附了鱼肉中的挥发性成分, 经 NIST 质谱数据库检索和文献对照, 共检出并确定 48 种成分, 所检出物质的分子量范围大部分处于 90~250 MW 之间, 并且这些成分多是一些羰基类及醇类化合物, 其总百分含量高达 88.23%, 其中以 1-辛烯-3 醇的百分含量最多, 为 18.95%, 1-辛烯-3 醇一般表现为土味、蘑菇味。其次是一些直链的饱和醛类, 如己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛等, 而这些醛类通常产生一些令人不愉快、辛辣的刺激性气味, 并且普遍存在于淡水鱼中。

关键词:顶空-固相微萃取; 气相色谱-质谱; 挥发性成分; 鲢

中图分类号: TS 201.2 文献标识码: A

Analysis of flavors in silver carp meat by headspace solid phase microextraction combined with GC-MS

WANG Xi-chang, CHEN Jun-qing

(College of Food Science and Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract: Silver carp, *Hypophthalmichthys molitrix* meat was selected as material, and its odor components was extracted and determined by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), meanwhile the SPME fiber was coated with polydimethylsiloxane-divinylbenzene (PDMS-DVB). The results showed that SPME could be effective in volatiles analysis of silver carp meat, and 48 volatile components were identified from 49 compounds by comparing their mass spectra with those contained in the NIST mass spectral database, the molecular weight of most of these compounds in 90-250MW, and most of them were carbonyl and alcohols compounds. The relative amounts of these carbonyl and alcohols were 88.23% of total volatiles, and the relative amounts of 1-Nonen-3-ol is the greatest, i.e. 18.95%, the odors of 1-Nonen-3-ol show earth and mushroom, next is aldehydes, for example hexanal, heptanal, octanal, nonanal, decanal etc. the odors of these compounds show offensive smell, and the freshwater fish contain these compounds.

Key words: headspace solid phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatiles; silver carp

收稿日期: 2004-06-09

基金项目: 上海市教委基金项目(2002018)和上海市曙光计划项目(200244)资助

作者简介: 王锡昌(1964-), 男, 江苏无锡人, 博士, 教授, 主要从事水产品加工、食品工程等方面的研究。Tel: 021-65710222, 13361955510, E-mail: xcwang@shfu.edu.cn

我国的淡水鱼产量呈逐年上升的趋势,到目前为止,淡水鱼总产量已达到 2000 多万吨,占渔业总产量的 50%左右。近年来,我国主要的养殖淡水鱼如青、草、鲢、鳙等的加工利用已有许多研究报道,由于养殖的淡水鱼普遍具有特有的鱼腥味、泥土味等不被广大消费者所接受,由此严重影响了淡水鱼加工产品的成功开发,因此探明养殖淡水鱼肉的风味组成、影响因素和改善措施等有十分重要的理论和实践意义。固相微萃取技术(solid phase micro-extraction, SPME)是上世纪 90 年代新发展起来的一种用于食品风味物质分析检测的技术,采用该技术与气-质联用仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)相结合来分析鉴定鱼肉中的气味成分,旨在为淡水鱼加工及品质管理等方面提供有指导意义的基础理论数据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

上海市图门路集贸市场购得鲜活鲢,急杀后去头、内脏和鳞皮等,取鱼肉部分作为试样。

1.2 试验仪器

萃取装置:SPME 手柄;萃取头:65 μm PDMS(Spelco 公司,USA);气质联用仪:6890 N/5973 GC/MS (Agilent);顶空采样瓶:4 mL(安谱公司提供);电热磁力搅拌器:RCT-basic 加热磁力搅拌器(岛津公司)

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理

鱼肉试样经搅碎添加一定比例的双蒸水进行水浴减压蒸馏,水浴温度为 90 $^{\circ}\text{C}$,鱼肉与水的比例为 1:1(g/mL)。蒸馏完毕取蒸出馏分为分析试验对象。

1.3.2 气味成分的顶空采样

在 4 mL 的顶空样品瓶中放入微型磁力搅拌子,加入 2.5 mL 的蒸出馏分样品,然后置于加热磁力搅拌台上,将 SPME 针管插入顶空样品瓶中,调整并固定萃取头在顶空体积中的位置,搅拌速度为该磁力搅拌器的最大挡(360 r/min),在萃取加热温度 45 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空萃取 30 min 后取出,迅速进行后续气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。

1.3.3 气质联用仪分析鉴定

将 SPME 针管插入到气相色谱仪的进样口,进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,解吸 10 min 后,取出 SPME 针管。

采用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定,经 NIST 谱图库检索,并通过与质谱图库中的标准谱图进行对照、复合,并结合有关文献^[1-3]进行人工谱图解析来确认白鲢肉中的挥发性成分。此外,通过 Excel 数据处理系统,按面积归一化法进行定量分析,即求得各化学成分在鱼肉气味物质中的相对百分含量分别定量。

气相色谱条件为色谱柱:HP-5MS 弹性毛细管柱 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ;程序升温:柱初温 30 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升到 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 30 min;进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$;载气流量(He)0.8 mL/min;分流比为 50:1;初始状态不分流时间为 3 min。质谱条件为传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$;扫描范围 35~350 m/z;电离电压 70 V。

2 结果

白鲢肉挥发性成分的 GC-MS 色谱图如图 1 所示,经 NIST 图库检索以及文献参考共检出 49 种成分,确定 48 种成分,各成分及其相对含量如表 1 所示。

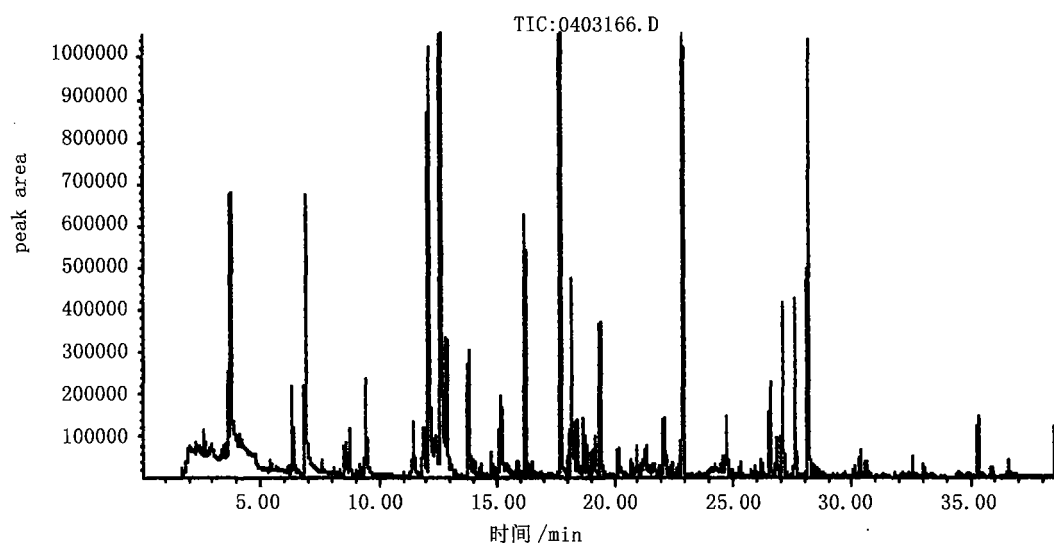


图1 白鲢肉挥发性成分总离子流色谱图

Fig.1 Total ion count (TIC) chromatogram of volatile compounds derived from silver carp meat

对于新鲜鱼肉的气味成分多是由挥发性羰基化合物和醇造成的,特别是挥发性羰基化合物它产生原生的、浓郁的香味,而挥发性醇则产生品质较为柔和的气味^[1,2],从表1中可以看出,在所确定的48种成分中,大多是一些含有羰基的饱和或不饱和的醛类、酮类、酯类以及醇类化合物组成,其中醇类10个、醛类16个、酮类8个、酯类3个和其他(苯类、萘类等)有5个,并且羰基类及醇类化合物的百分含量合计高达88.23%。这与前人研究的鱼肉中气味成分组成基本一致^[2-5]。从分子量范围来看大部分物质处于90~250 MW,因为试验中采用的样品是加热以后蒸馏出的馏分为研究对象,因此在蒸煮过程中可能会失去一些小分子量的挥发性成分并且伴随着一些大分子物质的合成。

3 讨论

3.1 醇类化合物的风味特征

试验中被检出的C₈-、C₉-的醇类化合物:1-辛烯-3醇、2-辛烯醇、1-壬烯-3醇、2-壬烯醇被认为与新鲜淡水鱼中的香味物质相关^[3],尤其是1-辛烯-3醇是由一种亚油酸的氢过氧化物的降解产物,具有类似蘑菇的气味^[6],它普遍存在于淡水鱼及海水鱼的挥发性香味物质中,在本试验中1-辛烯-3醇的含量最高为18.95%。而一些饱和的醇如本试验中检测到己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇等则多见于一些经蒸煮以后的甲壳类动物及鱼肉的挥发性物质中,这可能是在加热过程中脂肪经氧化分解生成的或是有羰基化合物还原而生成醇的缘故,因为它们的阈值比较高,除非它们以高浓度存在,否则对鱼肉的风味贡献很小^[7]。从表1中可以看出饱和醇的百分含量为6.61%,所占的浓度还是比较高,因此对鱼肉的特征风味有一定的贡献。

3.2 醛类化合物的风味特征

一些低相对分子质量的醛类化合物对蒸煮以后鱼的特征香味有贡献^[5],尤其是一些烯醛类及二烯醛类化合物如本试验中检出的2,4-二庚烯醛、2-辛烯醛、2-壬烯醛、2,4-二癸烯醛等对蒸煮以后鱼肉的特征香味贡献更大,对于那些饱和的直链醛如己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛等通常会产生一些令人不愉快、辛辣的刺激性气味。特别是己醛,也被鉴定出普遍存在于淡水鱼及海水鱼中^[4,5],它常常与C₈-、C₉-的挥发性化合物混合一起共同对鱼肉的香味起贡献。

表 1 白鲢肉的挥发性成分

Tab.1 Volatile compounds identified in silver carp meat

序号	保留时间(t _r)	化合物名称	相对含量(%)	
1	2.627	己烷	hexane	0.50
2	2.856	乙酸乙酯	ethyl acetate	0.10
3	3.688	2,2-二甲基己烷	hexane, 2,2-dimethyl	2.07
4	6.345	己醛	hexanal	3.52
5	8.088	1,2-二甲苯	benzene, 1,2-dimethyl-	0.15
6	8.336	对二甲苯	p-xylene	0.19
7	8.569	己醇	1-hexanol	1.47
8	9.029	苯乙烯	styrene	0.13
9	9.217	2-庚酮	2-hexanone	0.44
10	9.450	庚醛	heptanal	4.80
11	11.464	苯基乙醛	benzaldehyde	1.95
12	11.863	庚醇	1-heptanol	0.01
13	12.107	1-辛烯-3 醇	1-octen-3-ol	18.95
14	12.356	5-甲基-3 庚酮	3-heptanone, 5-methyl-	0.23
15	12.412	6-甲基-5 庚烯-2 酮	5-hepten-2-one, 6-methyl-	0.36
16	12.845	辛醛	octanal	5.04
17	13.236	2,4-二庚烯醛	2,4-heptadienal, (E,E)	0.15
18	13.782	2-乙基己醇	1-hexanol, 2-ethyl-	4.48
19	14.757	2-辛烯醛	2-octenal, (E)-	0.87
20	15.103	2-辛烯醇	2-octen-1-ol	0.38
21	15.190	辛醇	1-octanol	2.95
22	15.442	1-壬烯-3 醇	1-nonen-3-ol	0.11
23	15.874	2-壬酮	2-nonanone	0.42
24	16.202	壬醛	nonanal	11.23
25	18.039	2-壬烯醛	2-nonanal, (E)-	0.78
26	18.185	对苯乙基乙醛	benzaldehyde, 4-ethyl-	7.98
27	18.404	壬醇	nonanol	2.18
28	18.803	萘	naphthalene	2.30
29	19.070	5-癸酮	5-decanone	0.35
30	19.175	1,4-环辛二烯	1,4-dicyclooctene	1.32
31	19.416	癸醛	decanal	6.59
32	21.366	环辛烯	cyclooctene	0.70
33	22.099	2-十一烯酮	11-dodecen-2-one	1.73
34	22.190	1-甲基萘烷	naphthalene, 1-methyl-	0.39
35	22.453	十一醛	undecanal	0.41
36	22.822	2,4-二癸烯醛	2,4-decadienal	0.05
37	24.516	丁酸丁酯	butanoic acid, butyl ester	0.29
38	24.625	联苯	biphenyl	0.67
39	24.749	未知成分	unknown compound	2.61
40	25.321	十二醛	dodecanal	0.58
41	26.574	5,9-(二)十一烯-2 酮,6,10-二甲基	5,9-undecadien-2-one, 6-10-dimethyl-, (E)-	4.09
42	26.845	苯己基乙醛	benzaldehyde, 4-pentyl-	1.64
43	30.590	十四醛	tetradecanal	0.90
44	32.566	十四烷	tetradecane	0.74
45	32.668	2-十二酮	2-dodecanone	0.04
46	35.321	十六醛	pentadecanal-	2.54
47	35.901	3,7,11-三甲基,2,6,10-三烯-十二醇	2,6,10-dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl	0.44
48	36.702	14-十八烯醇	14-octadecenal	0.17
49	39.645	2-甲基-2-十八酯	2-octadecester, 2-methyl-	0.01

3.3 酮类化合物的风味特征

酮类可能是由于不饱和脂肪酸的热氧化或降解而产生的^[8,9], 试验中检出的酮类化合物中如 2-庚酮、5-甲基-3 庚酮、2-壬酮、5-癸酮等对鱼肉中甜的花香及果香风味有贡献。并且随着碳链的增长会给出更强的花香特征^[10,11], 而烯酮类化合物如试验中所确定的 6-甲基-5 庚烯-2 酮、2-十一烯酮等是在加热期间生成的、脂质氧化的产物, 并且有植物芳香的气味特征^[12,13]。

3.4 其他化合物的风味特征

各种烷烃($C_6 \sim C_{19}$)已经被鉴定存在于甲壳类鱼肉的挥发物中, 由于他们的阈值较高, 因此烷烃对于食品整体的风味贡献很小^[4], 但当涉及到一些支链烷烃时, 如试验中检出的 2,2-二甲基己烷就可能对鱼肉的香气特征有贡献。酯类已经在很多蒸煮以后的甲壳类鱼肉挥发物中发现^[14], 一般而言, 酯类会给予食品一种香甜的果香, 本试验中也检出 3 种酯类化合物: 乙酸乙酯、丁酸丁酯、2-甲基-2-十八酯。

此外, 鱼肉的风味也可能因环境的污染物质而受到影响。其中一些含苯化合物如苯、甲苯类化合物就是造成鱼肉中令人不愉快的风味物质, 本试验中检出的几种此类化合物有 1,2-二甲基苯、对二甲苯、联苯等。试验中检出的萘和 1-甲基萘烷也可能是从环境污染物转移到鱼体内而被鉴定出的^[15]。

3.5 小结

通过采用顶空固相微萃取方法萃取鱼肉中的挥发性成分并经气质联用仪分析鉴定, 初步确定有 48 种成分组成, 这些成分多都是一些羰基类及醇类化合物, 其中对鱼肉的特征风味贡献最大则是一些烯醛类及烯醇类等不饱和挥发性物质。鱼肉的气味成分组成复杂且多变, 故需通过进一步深入研究包括结合感官试验法方可加以确定, 本试验结果不仅为我国养殖淡水鱼肉气味组成的探明提供了一些初步数据, 并为以后如何改善养殖淡水鱼肉不良风味提供有关理论参考。

本研究得到上海市食品研究所分析检测中心刘平年老师的鼎力支持, 在此深表感谢。

参考文献:

- [1] 章超桦, 平野敏行. 鲫的挥发性成分[J]. 水产学报, 2000, 24(4): 354 - 358.
- [2] Hanne H, Refsgaard F. Isolation and quantification of volatiles in fish by dynamic headspace sampling and mass spectrometry[J]. J Agric Food Chem, 1997, 47: 1114 - 1118.
- [3] David B, Josephson D. Variations in the occurrences of enzymically derived volatile aroma compounds in salt and freshwater fish[J]. J Agric Food Chem, 1984, 32: 1344 - 1347.
- [4] Josephson D. Enzymic hydroperoxide initiated effects in fresh fish[J]. J Food Sci, 1985, 52: 596 - 600.
- [5] Josephson D B, Lindsay R C. Volatile compounds characterizing the aroma of fresh atlantic and pacific oysters[J]. J Food Sci, 1987, 50: 5 - 9.
- [6] David B, Josephson D. Identification of compounds characterizing the aroma of fresh whitefish[J]. J Agric Food Chem, 1983, 31: 326 - 330.
- [7] Wurzenberger M. Stereochemistry of the cleavage of the 10hydroperoxide isomer linoleic acid to 1-octen-3ol by a hydroperoxide lyase from mushrooms[J]. Biochem biophys Acta, 1984, 795: 163 - 165.
- [8] Heath H. Flavor and its study[M]. AVI publishing Co, Westport, CT, 71 - 111.
- [9] Cha Y. Volatile flavor components in snow crab cooker effluent and effluent concentrate[J]. J Food Sci, 1992, 58: 525 - 530.
- [10] Koizumi C. Undesirable odour of cooked sardine meat[J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 39: 645 - 648.
- [11] Chung H. Aroma extract dilution analysis of volatile compounds from crab meat[J]. J Agric Food Chem, 1994, 42: 2867 - 2870.
- [12] Tanchotikul U. Analysis of volatile flavor compounds in steamed rangia clam [J]. J Food Sci, 1991, 56: 327 - 331.
- [13] Karabadian C. Evaluation of compounds contributing characterizing fishery flavors in fisher oils[J]. J Amer Oil Chem, 1989, 66: 953 - 960.
- [14] Tanchotikul U. Volatile flavor compounds in crayfish waste[J]. J Food Sci, 1989, 54: 1515 - 1520.
- [15] Ogata M. Identification of substance in petroleum causing objectionable odors in fish[J]. Wat Res, 1973, 7: 1493 - 1504.