

液体牛肉香精配方结构研究

陈海涛, 姜海珍, 孙宝国*

(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100048)

摘要: 香精的配方结构对调香具有重要指导意义。本文采用 HS-SDC 提取、GC/MS 分析法对市售 11 个液体牛肉香精样品的挥发性成分进行了分析, 根据对检出的香料香味类型的分析, 归纳总结出液体牛肉香精配方结构的框架。结果表明, 液体牛肉香精配方中, 非肉味香料必不可少。好的牛肉香精应该是肉味香料和多种香味的非肉味香料的完美组合。在此基础上, 研究开发出了一个液体牛肉香精。

关键词: 顶空-单液滴冷凝(HS-SDC); 牛肉香精; 配方

Study on formula structure of liquid beef flavor

CHEN Hai-tao, JIANG Hai-zhen, SUN Bao-guo*

(School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The formula structure of flavors is instructive to flavoring. The volatile constituents of 11 liquid beef flavor samples from the market were analyzed by headspace-single drop condensation (HS-SDC) and GC/MS. The framework of liquid beef flavor was summarized by analyzing the type of the detected materials. It is proved that non-meat elements were absolutely necessary in the framework of beef flavor. A good beef flavor should be a great combination of meat flavor material and various types of non-meat elements. One liquid beef flavor was developed based on this research.

Key words: HS-SDC; beef flavor; formula

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)12-0326-06

肉香味并不仅仅是由具有肉香味的化合物构成的, 许多具有其它香味的化合物作为肉香味的修饰剂在肉香味或肉味香精的构成中是必不可少的^[1]。牛肉香精中应该包含哪些香味的香料, 配方结构如何搭建, 对于牛肉香精的调配具有重要指导意义。在前面的研究中, 我们采用顶空-固相微萃取(headspace-solid phase micro extraction, HS-SPME)、顶空-单液滴冷凝(headspace-single drop condensation, HS-SDC)^[2]与 GC/MS 配合, 对市售 11 个液体牛肉香精的挥发性成分进行了鉴定^[3]。在本文的研究中, 对检出的香料化合物按香气类型进行了分析总结, 对液体牛肉香精的配方结构进行了研究, 归纳出了液体牛肉香精的配方框架。在此基础上, 研究开发出了一个液体牛肉香精。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

液体牛肉香精样品 北京中融百鸣科技有限责任公司。

6890N-5973i 气质联用仪 美国 Agilent 公司;
85-2A 型数显恒温测速磁力搅拌器 江苏省金坛市

荣华仪器制造有限公司; 100 μ m PDMS 萃取头、4mL 顶空样品瓶 上海安谱科学仪器有限公司; SPME 手动进样手柄 北京八方世纪科技有限公司; 10 μ L 微量进样器 北京化学试剂公司。

1.2 实验方法

取 2mL 液体牛肉香精样品放入顶空样品瓶中, 放入转子, 密封样品瓶, 置于恒温测速磁力搅拌器上, 设定转速 800r/min, 水浴加热到预设样品温度 70 $^{\circ}$ C (约 20min)。迅速将冷冻的微量进样针扎入到顶空瓶中并保持针尖在样品上空的固定位置。提取 40min 后, 将已形成的微液滴吸入到微量进样针中, 从顶空瓶中拔出, 扎入 GC-MS 进样口分析。

GC 条件: HP-5 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m 色谱柱; 载气为氦气, 流速为 1.0mL/min, 分流比为 30:1, 进样口温度为 280 $^{\circ}$ C; 升温程序: 起始柱温 50 $^{\circ}$ C, 保持 3min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 升到 280 $^{\circ}$ C, 保持 2min。进样量 0.6 μ L。

MS 条件: 电子轰击离子源(EI), 电子能量为 70eV, 离子阱温度 230 $^{\circ}$ C, 四极杆 150 $^{\circ}$ C, 传输线温度 280 $^{\circ}$ C, 质量扫描范围 50~450amu。

2 结果与分析

2.1 液体牛肉香精挥发性成分分析结果

市售液体牛肉香精挥发性成分分析结果如表 1~表 11 所示^[3]。

收稿日期 2009-10-09 * 通讯联系人

作者简介 陈海涛(1973-), 男, 工学硕士, 主要从事香料香精教学科研工作。

基金项目 北京市人才强教计划资助项目(PXM2009_014213_073687)。

表1 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 1 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	1.63	乙醇	46.07	86
2	2.21	乙酸	60.05	91
3	10.81	2-乙酰基噻唑	127.16	95
4	11.02	桉叶素	154.13	91
5	12.47	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)咪喃酮	128.13	90
6	14.09	2-乙酰基-3,5-二甲基吡嗪	150.18	98
7	14.39	对烯丙基茴香醚	148.20	99
8	15.26	4-乙酰氧基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮	170.16	90
9	16.19	4-甲氧基苯甲醛	136.15	97
10	16.83	肉桂醛	132.16	97
11	17.16	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯	148.20	98
12	17.39	4-甲基-5-羟乙基噻唑	143.20	96
13	19.35	丁香酚	164.20	98
14	20.30	对甲氧基苯基丙酮	164.21	91
15	20.53	十四烷	198.39	90
16	20.63	4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	185.24	83

表2 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 2 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	1.99	2,3-丁二酮	86.09	86
2	2.34	乙酸	60.05	91
3	3.02	3-羟基-2-丁酮	86.13	86
4	8.90	2-甲基-3-四氢咪喃硫醇	118.20	96
5	9.26	5-甲基糠醛	110.11	96
6	9.52	甲基环戊烯醇酮	112.13	86
7	10.44	2,3,5-三甲基吡嗪	122.17	91
8	10.84	2-乙酰基噻唑	127.16	93
9	10.90	2-乙酰基吡嗪	122.13	95
10	11.51	3-甲基-1,2-环戊二酮	112.13	93
11	12.64	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)咪喃酮	128.13	91
12	15.44	4-乙酰氧基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮	170.16	95
13	17.43	4-甲基-5-羟乙基噻唑	143.20	95
14	19.22	三醋酸甘油酯	218.20	90
15	20.33	癸酸	172.27	97
16	20.64	4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	185.24	91
17	23.65	3-叔丁基-4-羟基茴香醚	180.25	98

表3 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 3 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	2.14	乙酸	60.05	86
2	8.09	α -蒎烯	136.23	86
3	10.93	柠檬烯	136.24	94
4	10.99	桉叶素	154.13	95
5	11.78	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)咪喃酮	128.13	91
6	13.99	辛酸	144.24	64
7	14.16	辛酸乙酯	172.27	86
8	14.38	对烯丙基茴香醚	148.20	99
9	17.14	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯	148.20	98
10	18.75	三醋酸甘油酯	218.20	90
11	19.35	丁香酚	164.20	87
12	19.78	2-(1-巯基-1-甲基乙基)-5-甲基环己酮	186.31	93
13	19.91	古巴烯	204.34	96
14	20.41	癸酸乙酯	200.36	90
15	21.02	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)-双环(3,1,1)-2-庚烯	204.35	96
16	23.61	3-叔丁基-4-羟基茴香醚	180.20	98

表4 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 4 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	2.37	乙酸	60.05	91
2	3.26	丙酸	74.08	72
3	12.29	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	154.25	87
4	14.36	辛酸	144.24	95
5	14.67	2-乙基-3-羟基-4H-吡喃-4-酮	140.14	97
6	14.76	5,6,7,8-四氢喹啉	134.18	94
7	16.21	4-甲氧基苯甲醛	136.15	97
8	17.35	4-甲基-5-羟乙基噻唑	143.2	97
9	20.56	4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	185.24	91
10	23.42	2-十三酮	198.24	97

表5 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 5 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	10.07	2-辛酮	128.21	94
2	11.03	桉叶素	154.13	90
3	12.30	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	154.25	93
4	14.38	对烯丙基茴香醚	148.20	95
5	14.84	2,4-壬二烯醛	138.21	91
6	15.71	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-酮	150.22	93
7	16.23	4-甲氧基苯甲醛	136.15	94
8	17.18	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯	148.20	98
9	20.37	对甲氧基苯基丙酮	164.21	90
10	20.63	4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	185.24	83
11	23.43	2-十三酮	198.24	97

表6 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 6 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	1.99	2,3-丁二酮	86.09	80
2	2.35	乙酸	60.05	91
3	10.82	2-乙酰基噻唑	127.16	95
4	11.08	2-乙酰基吡啶	121.13	98
5	12.29	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	154.25	64
6	14.70	辛酸	144.24	95
7	15.62	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇乙酸酯	196.29	90
8	17.12	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯	148.20	98
9	17.49	4-甲基-5-羟乙基噻唑	143.20	80
10	20.33	癸酸	172.27	98
11	20.56	4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	185.24	83
12	23.41	2-十三酮	198.24	94

表7 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 7 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	2.21	乙酸	60.05	91
2	2.89	3-羟基-2-丁酮	86.13	90
3	8.99	2,3,5-三甲基吡嗪	122.17	91
4	9.99	二聚丙二醇	134.20	91
5	11.34	2-甲基-3-咪喃硫醇乙酸酯	114.16	80
6	12.46	辛酸	144.24	91
7	13.57	4-乙酰氧基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮	170.16	95
8	14.36	4-甲基-5-羟乙基噻唑	143.20	97
9	15.43	三醋酸甘油酯	218.20	90
10	16.29	4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	185.24	83

表8 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 8 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	1.61	乙醇	46.07	90
2	2.18	乙酸	60.05	90
3	9.02	2,3,5-三甲基吡嗪	122.17	91
4	9.34	2-乙酰基噻唑	127.16	91
5	9.48	柠檬烯	136.24	80
6	10.19	二聚丙二醇	134.20	91
7	12.5	辛酸	144.24	95
8	12.9	对烯丙基茴香醚	148.20	97
9	14.47	4-甲基-5-羟乙基噻唑	143.20	90
10	14.5	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯	148.20	83
11	15.69	丁香酚	164.20	98
12	16.29	4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	185.24	91
13	17.79	3-叔丁基-4-羟基茴香醚	180.25	98
14	18.33	双(2-甲基-3-咪唑基)二硫醚	226.32	81

表9 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 9 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	2.23	乙酸	60.05	91
2	9.06	2,3,5-三甲基吡嗪	122.17	91
3	9.36	2-乙酰基噻唑	127.16	95
4	10.17	二聚丙二醇	134.20	91
5	10.34	2-甲氧基苯酚	124.14	94
6	10.97	庚酸	130.18	91
7	12.22	2-戊基噻吩	154.27	91
8	12.62	辛酸	144.24	91
9	15.12	2,4-壬二烯醛	138.21	94
10	15.50	三醋酸甘油酯	218.20	90
11	15.68	2,6-二甲氧基苯酚	154.16	96
12	15.89	癸酸	172.27	81
13	17.93	3-叔丁基-4-羟基茴香醚	180.25	98

表10 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 10 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	2.28	乙酸	60.05	91
2	9.08	2,3,5-三甲基吡嗪	122.17	90
3	9.36	2-乙酰基噻唑	127.16	87
4	9.88	二聚丙二醇	134.20	90
5	10.37	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪唑酮	128.13	97
6	12.66	辛酸	144.24	91
7	12.84	辛酸乙酯	172.27	86
8	13.54	4-乙酰氧基-2,5-二甲基-3(2H)咪唑酮	170.16	95
9	15.93	癸酸	172.27	98

表11 采用 HS-SDC 提取液体牛肉香精样品 11 的挥发性成分结果

序号	保留时间(min)	化合物	分子量	匹配度
1	1.61	乙醇	46.07	86
2	2.07	乙酸	60.05	90
3	2.99	3-羟基-2-丁酮	86.13	90
4	9.05	2,3,5-三甲基吡嗪	122.17	91
5	9.36	2-乙酰基噻唑	127.16	91
6	9.88	苯乙醛	120.15	83
7	10.11	二聚丙二醇	134.20	91
8	10.64	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪唑酮	128.13	91
9	12.56	辛酸	144.24	91
10	15.52	三醋酸甘油酯	218.20	90
11	17.92	3-叔丁基-4-羟基茴香醚	180.25	98
12	18.90	δ -芹子烯	204.35	83

2.2 液体牛肉香精香料的主要类型

对上述鉴定出的香料按照香味类型进行归类,发现液体牛肉香精的主要香料包括基本肉香味香料、特征肉香味香料、焦糖香味香料、烤香香味香料、辛香香味香料和烟熏香味香料,见表12。

由表12可以看出,尽管没有任何一个香精样品的分析结果包含了所有香味类型的香料,但从总体上看,牛肉香精中的香料涵盖了表中所列出的全部香味类型。从个体上看,有的样品分析结果中肉味

香料很少,但焦糖、烤香、辛香等其他香味的非肉味香料却很多。尽管这些香料并非肉香,但能提高整体的香气强度、增加留香时间、丰富产品香味。由此可见,这些非肉味香料在牛肉香精中并非可有可无。

因此,牛肉香精的配方结构中,应该包含基础肉香味、特征肉香味、焦糖香味、烤香香味、烟熏香味、辛香香味等香型的香料。至于各香料所占比例的多少,则取决于产品香味类型的要求。掌握这一规律,对于牛肉香精的调香非常重要。

表12 样品中挥发性成分的香气类型分类汇总

样品号	基本肉香味香料	特征肉香味香料	焦糖香味香料	烤香香味香料	辛香香味香料	烟熏香味香料
1	4-甲基-5-羟乙基噻唑,4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯		2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)咪喃酮	2-乙酰基噻唑,2-乙酰基-3,5-二甲基吡嗪	丁香酚,肉桂醛,桉叶素,对烯丙基茴香醚,4-甲氧基苯甲醛	丁香酚
2	2-甲基-3-四氢呋喃硫醇,4-甲基-5-羟乙基噻唑,4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	5-甲基糠醛,癸酸	甲基环戊烯醇酮,2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)咪喃酮	2,3,5-三甲基吡嗪,2-乙酰基噻唑,2-乙酰基吡嗪	3-叔丁基-4-羟基茴香醚	
3		辛酸	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)咪喃酮		α -蒎烯,桉叶素,丁香酚,对烯丙基茴香醚,3-叔丁基-4-羟基茴香醚	丁香酚
4	4-甲基-5-羟乙基噻唑,4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	辛酸,2-十三酮	2-乙基-3-羟基-4H-吡喃-4-酮	5,6,7,8-四氢喹啉	4-甲氧基苯甲醛	
5	4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	2-辛酮,2,4-壬二烯醛,2-十三酮			桉叶素,对烯丙基茴香醚,4-甲氧基苯甲醛	
6	4-甲基-5-羟乙基噻唑	辛酸,癸酸,2-十三酮		2-乙酰基噻唑,2-乙酰基吡嗪		
7	2-甲基-3-呋喃硫醇乙酸酯,4-甲基-5-羟乙基噻唑,4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯	辛酸		2,3,5-三甲基吡嗪		
8	双(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚,4-甲基-5-羟乙基噻唑,4-甲基-5-羟乙基噻唑乙酸酯,	辛酸		2,3,5-三甲基吡嗪,2-乙酰基噻唑	对烯丙基茴香醚,丁香酚,3-叔丁基-4-羟基茴香醚	丁香酚
9	2-戊基噻吩	辛酸,2,4-壬二烯醛,癸酸		2,3,5-三甲基吡嗪,2-乙酰基噻唑	3-叔丁基-4-羟基茴香醚	2-甲氧基苯酚,2,6-二甲氧基苯酚
10		辛酸,癸酸	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮,4-乙酰氧基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮	2,3,5-三甲基吡嗪,2-乙酰基噻唑		
11		辛酸	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮	2,3,5-三甲基吡嗪,2-乙酰基噻唑	3-叔丁基-4-羟基茴香醚, δ -芹子烯	

2.3 液体牛肉香精配方研究

根据前面的研究,我们拟定出液体牛肉香精配方 B1,见表 13。经评香,该香精具有浓郁、逼真的牛肉香味。

3 结论

上述的分析结果和验证性实验可以证实,液体牛肉香精中的香料应涵盖基本和特征肉香味、焦糖香味、烤香香味、辛香香味和烟熏香味等多种香味类型。其中,非肉味香料不可或缺,它们在提高产品香气强度、增加留香时间、改变香味类型等方面起着至关重要的作用。好的液体牛肉香精应该是肉味香料和多种香气类型的非肉味香料的完美组合。

参考文献

[1]孙宝国,刘玉平,郑福平,等.肉味香精中单体香料的香味类型[J].北京工商大学学报:自然科学版,2003,21(1):1-8.
 [2]姜海珍,陈海涛,孙宝国,等.液体食品香精挥发性成分顶空-单液滴冷凝分析方法的建立[J].食品科学,2007,28(9):478-481.
 [3]姜海珍.牛肉香精头香香基调配方法的研究[D].北京:北京工商大学,2008.

表 13 液体牛肉香精 B1 配方

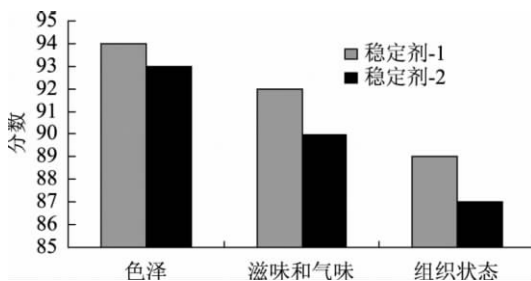
序号	香料	用量(g)
1	2-甲基-3-巯基咪喃	0.5
2	2-甲基-3-巯基四氢咪喃	0.05
3	3-巯基-2-丁酮	0.25
4	4-甲基-5-羟乙基噻唑	5
5	12-甲基十三碳醛	0.01
6	2-巯基噻吩	0.5
7	2,4-壬二烯醛	0.1
8	己醛	0.01
9	丁香酚	0.05
10	茴油	1
11	花椒油	0.5
12	呋喃酮	2
13	四氢噻吩-3-酮	0.1
14	二糠基二硫醚	0.1
15	糠硫醇	0.05
16	乙偶姻	0.1
17	2,3-丁二酮	0.05
18	2-十一酮	0.2
19	2-十三酮	0.2
20	丁酸	0.05
21	异戊酸	0.05
22	3-甲硫基丙醇	0.05
23	其他	5
24	油	984.08

(上接第 325 页)

计出该区间内有 79 个处理组合,其中 95% 置信度的预报区间的编码值 X_1 为 0.078~0.644, X_2 为 -0.165~0.335, X_3 为 -0.138~0.443。依据公式 $Z_j = Z_{0j} + \Delta_j X_j$ 进行计算,可以得到三种稳定剂最佳用量控制区间是: $X_1 = 0.15\% \sim 0.19\%$, $X_2 = 0.08\% \sim 0.10\%$, $X_3 = 1.18\% \sim 1.45\%$ 。因此,结合实际生产应用,三种稳定剂优化处理组合方案为: $X_1 = 0.15\%$, $X_2 = 0.08\%$, $X_3 = 1.20\%$ 。

2.5 搅拌型酸奶的感官鉴定

分别将以海藻酸丙二醇酯(PGA)、果胶和变性淀粉的复配稳定剂(稳定剂-1)和以明胶为主的复配稳定剂(稳定剂-2)制作搅拌型酸奶,冷藏(4℃)贮存 25d 后,依次从色泽、滋味和气味、组织状态等指标进行评定,综合评定结果见图 4。从图 4 中可以看出,经过贮藏实验后,用复配稳定剂-1 制作的搅拌型酸奶的色泽、滋味和气味及组织状态优于用复配稳定剂-2 制作的搅拌型酸奶。



3 结论

3.1 通过三因素二次正交旋转组合设计实验得到海

藻酸丙二醇酯(PGA)、果胶和变性淀粉三种稳定剂协同增效性较好的配比(%)是 0.15:0.08:1.20。用此配比制作的搅拌型酸奶组织状态细腻、均匀滑爽、无乳清析出、风味和口感良好。

3.2 海藻酸丙二醇酯居高不下的价格,是阻碍其大规模应用于生产的屏障。卫晓英^[6]等人研究认为海藻酸丙二醇酯作为单体使用时最佳添加量为 0.20%。实验得知,海藻酸丙二醇酯和果胶、变性淀粉的复配可以明显降低其使用量,从而降低其使用成本。海藻酸丙二醇酯能和大多数天然和合成的食品胶体配合使用,效果和性价比会比单独使用要好一些,与其他胶体的复配对搅拌型酸奶的影响还有待进一步探索研究。

参考文献

[1]胡国华.功能性食品胶[M].北京:化学工业出版社,2004:373-382.
 [2]黄来发.食品增稠剂[M].北京:中国轻工业出版社,2004:56-66.
 [3]邵红,华旭,李艳君.搅拌型酸奶稳定剂的改良研究[J].中国乳品工业,2002,30(4):10-11.
 [4]王钦德,杨坚.食品实验设计与统计分析[M].北京:中国农业大学出版社,2003:390-418.
 [5]李里特.食品物性学[M].北京:中国农业出版社,2001:14-27.
 [6]卫晓英,李全阳,赵红玲,等.海藻酸丙二醇酯(PGA)对凝固型酸乳结构的影响[J].食品与发酵工业,2009,35(2):180-183.