

传统 SPME 和 SPME Arrow 用于人造肉类香味定性分析的优化和评价

■ 摘要

随着公众对可持续蛋白质来源的兴趣越来越浓，植物基人造肉越来越受欢迎，因为它与几种肉类产品的风味和质地非常相似。因为香气是风味的主要因素，所以在比较植物基人造肉与普通肉类产品时，关注挥发性气味的比较至关重要。为此，我们采用顶空固相微萃取纤维来吸附气味物质，然后通过气相色谱 - 质谱法对其进行分析。我们比较了几种萃取涂层和新的 Arrow 形式，发现它们在灵敏度和化合物选择性吸收方面存在差异。使用 Wiley 第 12 版 /NIST 2017 库可以轻松识别检测到的化合物。

■ 引言

生肉本身几乎没有香味，因此几乎所有与“肉味”相关的香味都是在烹饪过程中通过氨基酸和还原糖之间的美拉德反应产生的。该反应决定了由哪些非挥发性前体释放挥发性芳香化合物。植物基人造肉是一种在外观和味道上都类似于动物肉的产品，正被越来越多的人所接受。它们提供了宝贵的营养，同时降低了某些健康风险，例如心脏病和 II 型糖尿病风险。此外，它们是最具环境可持续性的食物来源，因为它们的碳和水含量小于动物性食物。植物蛋白（如大豆浓缩蛋白）加上色素、稳定剂和油可成功地模仿肉类的味道和质地。而且，就像在动物肉中一样，这种蛋白质的氨基酸也会发生美拉德反应。因此，肉类和肉类替代品这些复杂的基质都无需额外的样品前处理即可通过气相色谱 - 质谱（GC-MS）进行分析。

固相微萃取（SPME）是一种无溶剂萃取技术，它利用吸附纤维从顶空或液体样品中吸附 / 吸收化合物。顶空固相微萃取提高了挥发性化合物的选择性和灵敏度，并减少了基质效应。与传统纤维相比，新的 SPME Arrow 包含更多的吸附相和更大的表面积，从而可以在更短的时间内萃取更多的分析物。结合重新设计的吸头和外护套，与传统的 SPME 分析相比，其通量和稳定性都有所提高。

本项目描述了适用于熟肉香味定性分析的 SPME- GCMS 方法的开发和优化，以及几种 SPME 纤维和新 SPME Arrow 之间的比较。优化的分析了几种熟肉替代品的香味，然后与常规熟肉香味进行比较。



■ 样品与分析 条件 / 实验

将样品在每种类型的 SPME 设备上各测试三次。使用 Wiley 第 12 版 /NIST 2017 库对检测到的峰进行识别。

仪器配置

表 1 总结了本项目中配备 AOC-6000 自动进样器的岛津 GCMS-QP2020 NX 的仪器条件。牛肉样品制备如下：称取约 2.5 克有机碎牛肉（85 瘦肉：15 脂肪），置于 20 mL 标准钳口顶空玻璃瓶中，在分析前置于环境温度下。

表 1 GCMS 条件

带 AOC-6000 的 GCMS-QP2020 NX	
SPME 和 SPME Arrow	PAL: PDMS、Carboxen 和 PDMS/DVB/Carboxen 涂层
萃取	130°C, 萃以时间进行优化
解吸	10 min
气相色谱	
进样口	270°C, 不分流 (1 分钟); 分流 10:1
色谱柱	Rtx-5MS 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) He 载气 恒压, 90.1 kPa
柱温箱温度	60°C - 2 min > 160°C (7 °C/sec) > 250°C (4°C/sec) - 2 min
质谱	
接口温度	250°C
离子源温度	200°C
检测器电压	相对于 Tune
扫描范围	40 至 350 m/z
事件时间	0.3 秒

■ 结果和讨论

Arrow 的表面积是传统纤维的 20 倍，因此具有更多的分析物吸附位点。

色谱

我们首先评估了传统 SPME 纤维和新型 SPME Arrow 之间的差异。正如预期的那样，在图 1 中，与 SPME 纤维相比，SPME Arrow 在相同时间的萃取过程中吸收了更多的化合物，从而在色谱图上产生了更多可检测的峰。

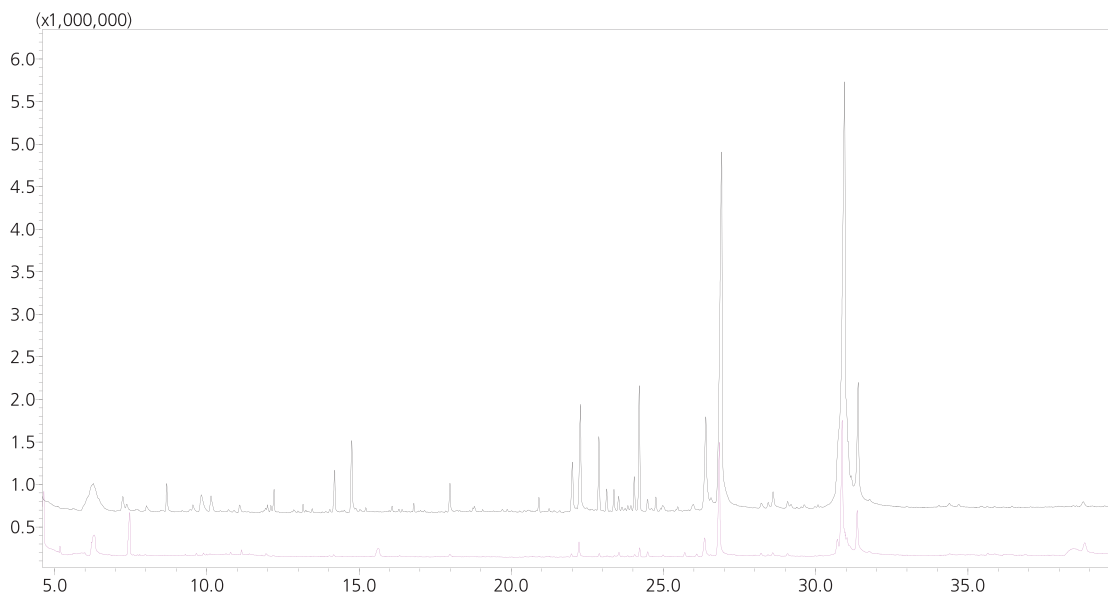


图 1 使用 SPME Arrow (黑色) 和 SPME 纤维 (粉红色) 萃取有机牛肉 10 分钟后的代表性叠加色谱图

我们尝试在不同萃取时间下，对比了吸附通量是否由于接触表面积增加而增加的实验。我们观察到传统 SPME 纤维在 3、10 和 30 分钟萃取之间的变化很小(图 2); 然而,使用 SPME Arrow 时,在每次萃取时间增加后,观察到信号显著增加(图 3)。

即使只有 3 分钟的萃取时间,SPME Arrow 吸收的化合物量也与 SPME 纤维在 30 分钟萃取过程中吸收的化合物量大致相同。增加 SPME Arrow 的萃取时间不仅会增加信号强度,还会增加可检测化合物的数量。

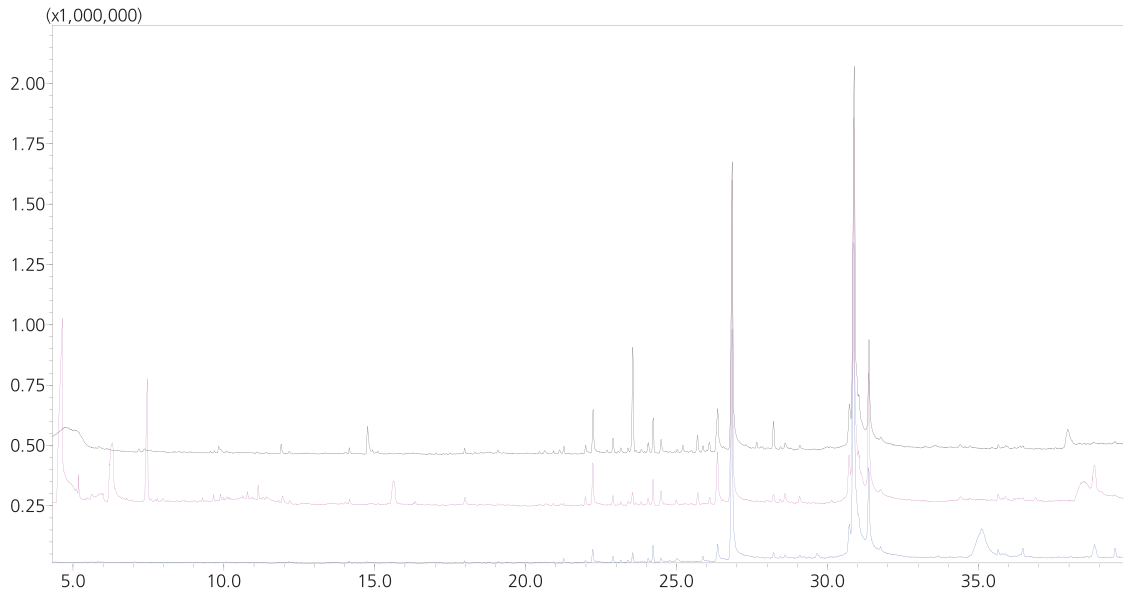


图 2 使用 SPME 纤维萃取有机牛肉 30 分钟（黑色）、10 分钟（粉色）和 3 分钟（蓝色）后的代表性叠加色谱图。

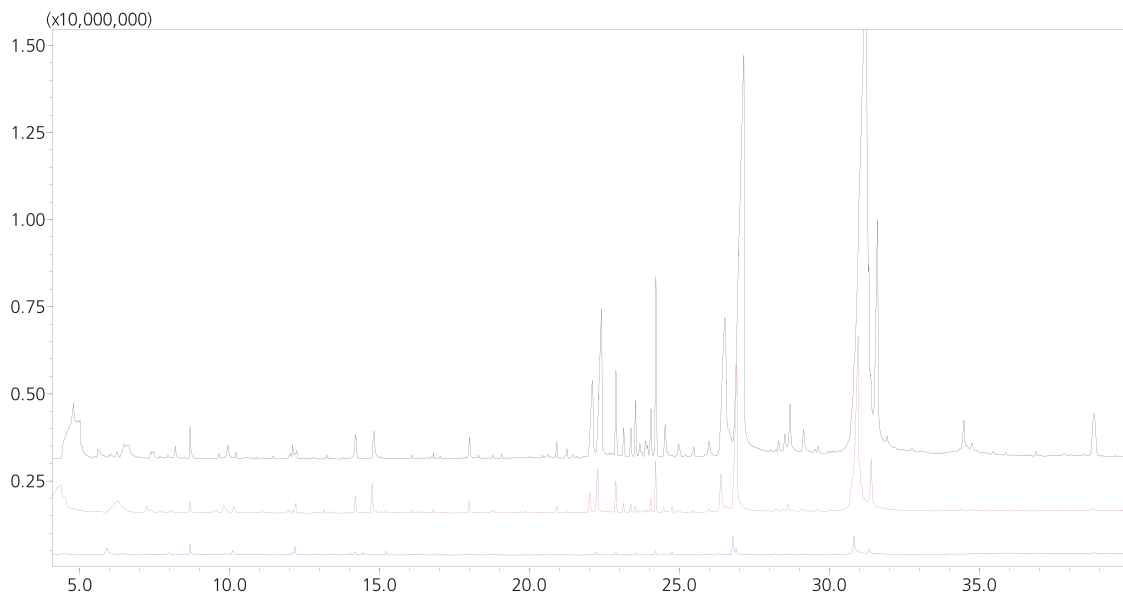


图 3: 使用 SPME Arrow 萃取有机牛肉30分钟（黑色）、10 分钟（粉色）和 3 分钟（蓝色）后的代表性叠加色谱图。

使用 SPME Arrow 检测了人造肉样品（图 4），并将其挥发性物质图谱与有机牛肉的挥发性物质图谱进行了比较。在两种类型的肉中发现了类似的化合物（表 2），例如脂肪酸和美拉德褐变反应产物。这并不奇怪，因为几乎所有的肉香味都来自烹饪过程，并且样品是在相同的条件下加热的。

它们之间的差异源于人造肉中存在着不同的且种类繁多的前体，因为与普通肉类相比，人造肉中氨基酸和糖的来源是不一样的。

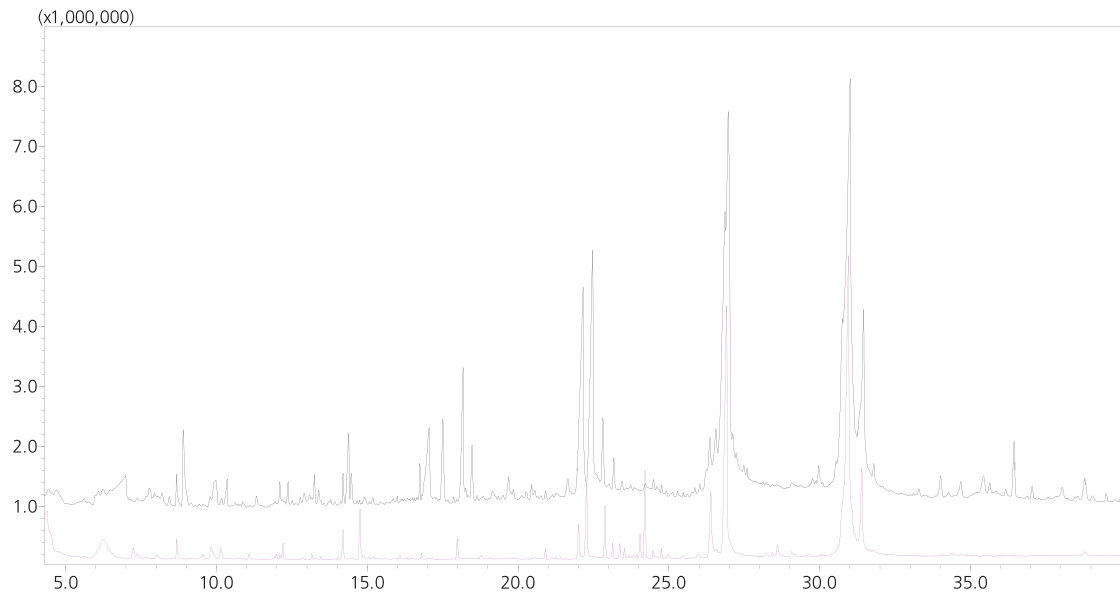


图 4 使用 SPME Arrow 萃取人造肉（黑色）和有机牛肉（粉红色）10 分钟后的代表性叠加色谱图

表 2 使用 SPME Arrow 在人造肉和有机牛肉样品中检测到的化合物。

人造肉	有机牛肉
1,3- 丙二醇	丙酸, 2- 羟基 -, 甲酯, (.+/-.)-
五甘醇	二甲基砷
2 (5H) - 咪喃酮	
甘油	甘油
咪喃醇	3- 戊酮, 2,4- 二甲基 -
3,5- 辛二烯 -2- 酮, (E, E) -	正戊酸己酯
壬醛	壬醛
麦芽酚	
4H- 吡喃 -4- 酮, 2,3- 二氢 -3,5- 二羟基 -6- 甲基 -	4H- 吡喃 -4- 酮, 2,3- 二氢 -3,5- 二羟基 -6- 甲基 -
2 (3H) - 咪喃酮, 二氢 -4- 羟基 -	2 (3H) - 咪喃酮, 二氢 -4- 羟基 -
辛酸	辛酸
己内酰胺	噻吩, 2,3- 二氢 -
2- 癸烯, (E) -	哌啶, 1- 亚硝基 -
壬酸	壬酸
2-n- 辛基咪喃	1,2- 苯二醇, 3,5- 双 (1,1- 二甲基乙基) -
2,4- 癸二烯醛, (E, E) -	
顺 -4- 癸醛	
正癸酸	正癸酸
2- 十三酮	烟酰胺
十四烷	6,10- 十二二烯 -1- 醇, 3,7,11- 三甲基 -
噻唑, 4,5- 二甲基 -	2- 十三酮
正壬基环己烷	
十二烷酸	十二烷酸
1- 十五碳烯	氟膦酸, (1- 甲基乙基) -, 环己酯
8- 十七碳烯	二十烷

人造肉	有机牛肉
2- 十二酮	1- 十六醇
	甲酮, (1- 羟基环己基) 苯基 -
	十六碳烯酸, Z-11-
十四烷酸	十四烷酸
十四烷酸乙酯	1- 十二烷醇, 3,7,11- 三甲基 -
	十八烷
	十六烷, 2,6,10,14- 四甲基 -
	十四烷醛
	十五醛 -
	十五烷酸
	2- 十七酮
	.delta.- 十二内酯
芥酸	芥酸
正十六烷酸	正十六烷酸
	十七烷酸
	2 (3H) - 咪喃酮, 5- 十二烷基二氢 -
油酸	油酸
十八烷酸	十八烷酸
十六酰胺	8,11,14- 二十碳三烯酸, (Z,Z,Z) -
	角鲨烯

无论是使用 SPME Arrow 还是 SPME 纤维, 涂层的化学成分是决定可以吸附哪些化合物的重要指标。Carboxen (图 6) 和 PDMS (图 5) 可吸收不同范围的化合物。

此外, 无论是常规 SPME 还是 Arrow, 复合的萃取相 (例如 PDMS/DVB/Carboxen) 对引入 GCMS 的化合物范围产生的影响最大 (图 7)。

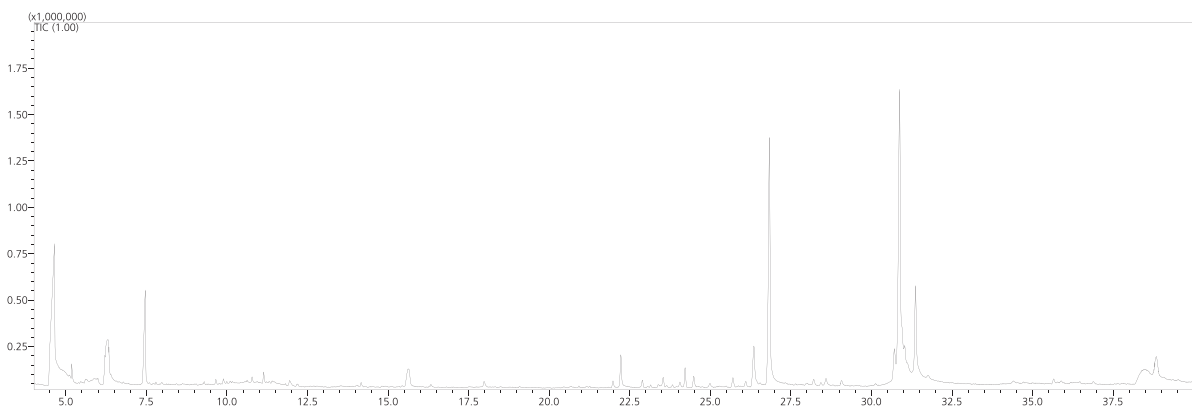


图 5 使用 PDMS 纤维检测有机牛肉的代表性色谱图

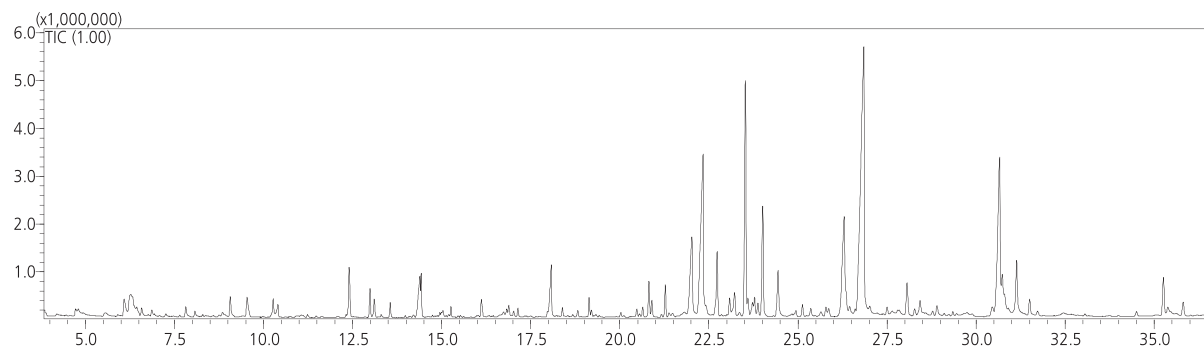


图 6 使用 Carboxen 纤维检测有机牛肉的代表性色谱图

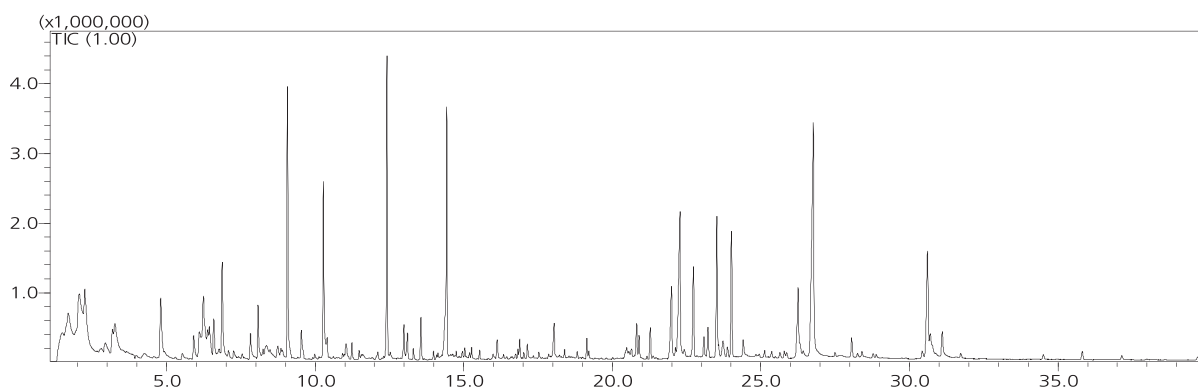


图 7 使用 PDMS/DVB/Carboxen 纤维检测有机牛肉的代表性色谱图

结论

使用配备 AOC-6000 自动进样器的 GCMS-QP2020 NX 对有机牛肉和人造肉进行了 SPME 和 SPME Arrow 分析。Wiley 库搜索的定性结果表明，与传统 SPME 相比，SPME Arrow 可以吸收的化合物范围更广，因而灵敏度和通量更高。

通过比较不同的 SPME 纤维涂层，我们证明了两种 SPME 技术能检测到的化合物在很大程度上取决于其纤维涂层材料。未来的研究可集中在针对特定化合物类别的方法开发或提高质量标记香味剂的灵敏度，以进一步提高人造肉质量。

耗材

部件编号	描述
221-75855-30	毛细管柱
REST-23279	不分流进样衬管
220-97331-08	进样小瓶
220-94906-31	小瓶垫
REST-27485	PDMS SPME Arrow
REST-27480	PDMS SPME 纤维
REST-27491	SPME Arrow 进样口转换套件

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2021 年 1 月