

同时蒸馏萃取/GC-MS 分析鱼饲料的挥发性成分

杨俊凯, 刘玉平, 孙宝国

(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037)

摘要: 渔用饲料中一般都添加了着色剂、引诱剂、香精等, 多数生产企业为了提高饲料的利用率, 会加入饲用香精。用同时蒸馏萃取方法提取鱼饲料挥发性成分, 可以为鱼料生产中饲料香精的调配提供初步的理论依据。同时蒸馏萃取 (Simultaneous Distillation and Extraction, SDE) 是检测挥发性成分常用的方法。通过气-质联机分析, 鉴定出 50 种化合物, 包括 d-柠檬烯 (30.17%)、cis-2-甲基-5-甲基乙烯基-2-环己烯-1-醇 (5.28%)、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 (5.13%)、trans-氧化柠檬烯 (4.8%)、丁酸乙酯 (4.23%)、3-甲基-1-丁醇 (4.10%)、亚油酸乙酯 (3.59%)、trans-杨梅醛 (3.32%) 等; 其中, 酯类及内酯类 (20 种)、醇类 (11 种) 以及醛类 (8 种) 为鱼饲料的奶香味兼果香味贡献较多。

关键词: 鱼饲料; 蒸馏; 萃取; 挥发性成分; 气-质联机

中图分类号: S912 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2008)01-0119-03

鱼类为维持生命和正常生长、发育、繁殖等生理活动, 需要不断地从外界获得营养物质来满足机体需要。鱼类的营养物质是指能够在鱼体内消化吸收、供给能量、构成体制及调节生理机能的物质, 包括蛋白质、脂肪、糖类、维生素、矿物质 (牛鲁祺等, 2000)。饲料是营养素的载体, 含有鱼类所需要的上述营养物质。鱼饲料大致由鱼粉、豆粕、小麦粉、植物油、预混料、蛋白质、碳水化合物、脂肪等配料组成 (黎军胜等, 2004), 渔用饲料中一般都添加了着色剂、引诱剂、香精等。我国由于没有建立统一的鱼类营养标准, 添加剂也就没有统一的标准, 渔用饲料产品很不规范 (王文瑞, 2000), 多数生产企业为了提高饲料的利用率, 会加入饲用香精, 因此对鱼饲料中挥发性成分的分析就显得尤为重要, 同时蒸馏萃取 (simultaneous distillation and extraction, SDE) 是检测挥发性成分常用的方法。本文采用同时蒸馏萃取方法提取鱼饲料中的挥发性成分, 浓缩后采用气-质联机 (GC-MS) 对挥发性成分进行分析, 鉴定出调配鱼饲料香精所用的香料化合物。

1 材料与方法

1.1 仪器与装置

6890N/5973I 气相色谱-质谱联用仪: 美国安

捷伦公司产品; 同时蒸馏萃取装置: 北京玻璃仪器厂; 旋转蒸发仪: RE-52A, 上海亚荣生化仪器厂; Vigreux 柱: 北京玻璃仪器厂。

1.2 材料与试剂

鱼饲料由北京某饲料公司提供, 为红色颗粒状渔用饲料; 乙醚为 AR 级, 北京北化精细化学品有限责任公司生产; 无水硫酸钠为 AR 级, 出自北京化学试剂公司。

1.3 实验步骤

同时蒸馏萃取器由两侧导汽支管、三通活塞及储液管组成。其中一侧导汽支管与储液管的接口必须低于另一侧导汽支管与储液管的接口, 以便两侧回流时因高度差重相与轻相分开 (彭秧锡, 2004)。SDE 对高沸点成分的分离也比较有利, 例如棕榈酸、油酸等挥发性低的成分, 用 SDE 才能分离出来并得到明确的鉴定 (刘百战, 2002)。

称取 96.55 g 鱼饲料置于 500 mL 圆底烧瓶中, 加入 350 mL 蒸馏水, 加入搅拌子, 置于同时蒸馏萃取仪重相一端, 油浴加热, 温度控制在 $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。量取 50 mL 重蒸乙醚置于 100 mL 圆底烧瓶中, 加入沸石, 置于同时蒸馏萃取仪轻相一端, 恒温水浴加热, 温度控制在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。控制两端, 同时冷凝, 提取 7 h。提取完毕, 将萃取液与 U 型管中的油层合并, 用无水硫酸钠干燥, 过滤除去硫酸钠得提取液。提取液用 Vigreux 柱浓缩 8 h, 除去乙醚, 得到浓缩液, 有明显的奶油香气、略带甜果香。

1.4 GC-MS 分析条件

色谱柱为 HP-5 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);

收稿日期: 2007-07-19

通讯作者: 刘玉平

作者简介: 杨俊凯, 1982 年生, 男, 山东潍坊人, 在读硕士研究生, 主要从事香料、香精和化妆品的研究。E-mail: yangjunkai609@tom.com

1177 进样口, 温度 280℃; FID 检测器, 温度为 300℃; 载气为氦气, 流速为 1 mL/min; 升温程序: 起始温度 44℃ (保持 2 min), 以 8℃/min 速率升温到 280℃ (尾吹 2 min), 分流比 20: 1, 进样量 2 μL。

质谱检测条件: 电子轰击离子源 (EI), EI 电子能量 70eV, 质量扫描范围 40 ~ 450 u, 溶剂延迟时间 2 min。

2 结果

图 1 为提取的挥发性成分气 - 质联机分析总离子流图。表 1 为 NIST02 谱库鉴定出的主要挥发性

成分及其质量分数。

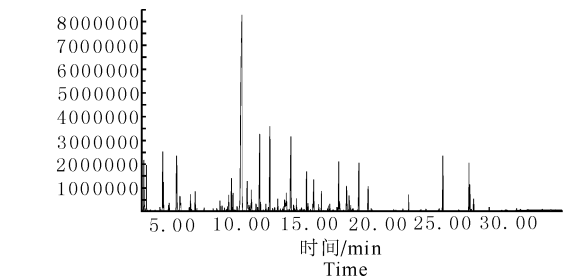


图 1 饲料挥发性成分气 - 质联机总离子流
Fig.1 Total ion current chromatography in GC - MS analysis of the fish feed

表 1 饲料挥发性成分气 - 质联机分析结果

Tab.1 Volatiles identified in GC - MS analysis of the fish feed

序号 No.	保留时 间/min Retention time	化合物 名称 Compounds	质量分 数/% Peak area	匹 配度 Quality	序号 No.	保留时 间/min Retention time	化合物 名称 Compounds	质量分 数/% Peak area	匹 配度 Quality
1	2.27	2 - 丁醇	1.26	83	26	11.38	trans - 1 - 甲基 - 4 - 甲基 乙烯基 - 2 - 环己烯 - 1 - 醇	0.32	93
2	2.45	2 - 甲基 - 1 - 丙醇	1.39	94	27	11.67	trans - 氧化柠檬烯	4.80	94
3	3.68	3 - 甲基 - 1 - 丁醇	4.10	86	28	11.90	(R) - 3,7 - 二甲基 - 6 - 辛烯醛	0.16	95
4	4.17	戊醇	0.56	91	29	12.05	(E) - 2 - 壬烯醛	0.20	91
5	4.71	丁酸乙酯	4.23	92	30	12.28	苯甲酸乙酯	0.71	97
6	4.97	乳酸乙酯	1.35	83	31	12.91	癸醛	2.89	91
7	5.66	2 - 甲基丁酸乙酯	0.20	97	32	13.25	cis - 2 - 甲基 - 5 - 甲基乙 烯基 - 2 - 环己烯 - 1 - 醇	5.28	98
8	5.76	3 - 甲基丁酸乙酯	0.97	97	33	13.46	trans - 2 - 甲基 - 5 - 甲基乙 烯基 - 2 - 环己烯 - 1 - 醇	0.53	99
9	6.10	己醇	0.81	83	34	14.04	3,7 - 二甲基 - 2,6 - 辛二烯醛	0.44	96
10	6.23	乙酸异戊酯	0.17	90	35	14.43	茴香脑	1.85	98
11	6.78	庚醛	0.24	90	36	14.96	(E,E) - 2,4 - 癸二烯醛	2.36	94
12	7.45	α - 蒎烯	0.14	95	37	15.54	丁香酚	0.90	98
13	7.72	乙酰乙酸乙酯	0.23	94	38	16.16	癸酸乙酯	0.35	91
14	8.10	苯甲醛	0.26	97	39	16.83	trans - 杨梅醛	3.32	96
15	8.29	β - 水芹烯	0.17	91	40	17.41	γ - 癸内酯	1.56	80
16	8.61	β - 月桂烯	1.17	91	41	17.60	β - 紫罗兰酮	0.67	98
17	8.80	己酸乙酯	1.45	96	42	17.73	丁酸二甲基苄基原酯	0.26	80
18	8.93	辛醛	0.98	96	43	18.33	cis - 杨梅醛	2.47	99
19	9.24	4 - 甲基 - 2 - 异丙基噻唑	0.25	97	44	19.03	γ - 十一内酯	1.22	90
20	9.57	d - 柠檬烯	30.17	94	45	19.26	月桂酸乙酯	0.29	83
21	9.98	丁酸异戊酯	2.08	90	46	22.05	肉豆蔻酸乙酯	0.66	95
22	10.30	辛醇	1.59	91	47	24.60	棕榈酸乙酯	2.45	98
23	10.65	cis - 氧化芳樟醇	0.38	91	48	26.56	亚油酸乙酯	3.59	99
24	10.76	3,5 - 辛二烯 - 2 - 酮	0.30	87	49	26.92	硬脂酸乙酯	0.53	97
25	10.91	3,7 - 二甲基 - 1,6 - 辛二烯 - 3 - 醇	5.13	86	50	28.08	二十三烷	0.14	97

由图 1 及表 1 可知,所提取的鱼饲料挥发性成分气 - 质联机分析总离子流图给出了 56 个峰, NIST02 谱库鉴定出 50 种成分, 总质量分数为 97.53%。其中质量分数较大的组分为: d - 柠檬烯 (30.17%)、cis - 2 - 甲基 - 5 - 甲基乙烯基 - 2 - 环己烯 - 1 - 醇 (5.28%)、3,7 - 二甲基 - 1,6 - 辛二烯 - 3 - 醇 (5.13%)、trans - 氧化柠檬烯 (4.8%)、

丁酸乙酯 (4.23%)、3 - 甲基 - 1 - 丁醇 (4.10%)、亚油酸乙酯 (3.59%)、trans - 杨梅醛 (3.32%)、癸醛 (2.89%)、cis - 杨梅醛 (2.47%)、棕榈酸乙酯 (2.45%)、(E,E) - 2,4 - 癸二烯醛 (2.36%)、丁酸异戊酯 (2.08%)、茴香脑 (1.85%)、辛醇 (1.59%)、γ - 癸内酯 (1.56%)、己酸乙酯 (1.45%)、2 - 甲基 - 1 - 丙醇 (1.39%)、乳酸乙酯 (1.35%)、2 - 丁醇

(1.26%)、 γ -十一内酯(1.22%)、 β -月桂烯(1.17%)等。上述被鉴定出的化合物为鱼饲料所呈现的香气贡献较多,且大多数为 GB2760-1996 中批准的允许使用的食用香料。

3 结论

采用气相色谱-质谱联用仪分析由同时蒸馏萃取法提取的鱼饲料中的挥发性成分,共鉴定出包括 d-柠檬烯、cis-2-甲基-5-甲基乙烯基-2-环己烯-1-醇、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇、trans-氧化柠檬烯、丁酸乙酯、3-甲基-1-丁醇、亚油酸乙酯、trans-杨梅醛、癸醛、cis-杨梅醛、棕榈酸乙酯、(E,E)-2,4-癸二烯醛、丁酸异戊酯等 50 种成分,其中含量大于 1% 的共 22 种,它们的总和占全部检测的化合物的 85.27%。分析得到的结

果,也可以为鱼料生产中饲料香精的调配提供初步的理论依据。

参考文献:

刘百战. 2002. 同时微萃取和同时蒸馏萃取与气相色谱/质谱法分析芥末膏制品的风味成分[J]. 分析化学,28(12):1 489-1 492.

牛鲁祺,刘君,马庆芳. 2000. 鱼类营养与饲料[J]. 黑龙江水产,(3):41-44.

黎军胜,李建林,吴婷婷. 2004. 饲料成分与环境温度对奥尼罗非鱼消化酶活性的影响[J]. 中国水产科学,11(6):585-588.

彭秧锡. 2004. 同时蒸馏萃取器及其使用方法[J]. 理化检验(化学分册),40(5):296.

王文瑞. 2000. 生产渔用全价配合饲料添加剂应注意的几个问题[J]. 中国水产,(8):33.

(责任编辑 万月华)

Analysis of Volatiles in Fish Feed by Gas Chromatography – Mass Spectrometry
Combining with Distillation and Solvent Extraction

YANG Jun-kai, LIU Yu-ping, SUN Bao-guo

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

Abstract: There are colourings、attractants、perfume and other additives in fish feed. Manufacturers may put feed perfume in fish feed in order to improve utilization. The aroma compounds of fish feed were analyzed using GC-MS. The results can provide theory of perfume mixing. Simultaneous Distillation and Extraction is a common method in aroma compounds detecting. 50 constituents could be identified using GC-MS, including D-Limonene (30.17%), 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-cis-2-Cyclohexen-1-ol(5.28%), 3,7-dimethyl-1,6-Octadien-3-ol(5.13%), trans-Limonene oxide(4.8%), butanoic acid ethyl ester(4.23%), 3-methyl-1-Butanol(4.10%), Linoleic acid ethyl ester(3.59%), trans-3-methyl-3-phenyl-oxiranecarboxylic acid ethyl ester(3.32%) etc. Esters, lactones, alcohols and aldehydes make the most contributions to the milky and fruity of the fish feed.

Key words: fish feed; simultaneous distillation and extraction(SDE); volatiles; GC-MS