氨基酸对亚油酸乙酯裂解形成气相醛类物质的影响

印黔黔[1,2]，刘孜群[1]，张 乾[1]，王 兵[1]，虞桂君[1]，
沈世豪[1]，谢雯燕[1]，罗昌荣[*1,2]
（1.上海烟草集团有限责任公司，上海 200082；2.上海牡丹香精香料有限公司，上海 201200）

摘要：为了解食品基质中氨基酸对亚油酸乙酯高温裂解形成气相醛类物质的影响，采用在线裂解-剑桥滤片过滤-气相/质谱技术，分别考察了亚油酸乙酯单独裂解以及与不同比例的*L*-脯氨酸、*L*-谷氨酸共裂解时生成的气相成分，对比分析其中醛类物质的变化，发现：亚油酸乙酯单独裂解产生大量的气相化合物，其中醛类物质峰面积占气相化合物的29.058%（己醛占比8.271%、(*Z*)-2-庚烯醛占比5.455%、戊醛占比2.472%、(*E*,*E*)-2,4-癸二烯醛占比2.064%、(*E*)-2-辛烯醛占比1.825%、庚醛占比0.969%、4-氧壬醛占比0.852%、2,4-十二碳二烯醛占比0.458%、2-己烯醛占比0.396%以及（*E*,*E*)-2,4-壬二烯醛占比0.098%）；当*L*-脯氨酸和亚油酸乙酯以0.5 mg:1 μL的比例共裂解时，气相成分中检测不到醛类物质；而以0.125 mg:1 μL的比例共裂解时，裂解产物中可检测到(*Z*)-2-庚烯醛（峰面积为亚油酸乙酯单独裂解时的6.862%）；当*L*-谷氨酸和亚油酸乙酯以0.5 mg:1 μL和0.125 mg:1 μL的比例共裂解时，裂解产物中可检测到己醛和(*Z*)-2-庚烯醛。因此，在线裂解-剑桥滤片过滤-气相/质谱技术可以高效地分析亚油酸乙酯裂解过程中形成的气相醛类物质，当*L*-脯氨酸或*L*-谷氨酸以不同的比例与亚油酸乙酯共裂解时，对气相醛类物质的形成具有非常明显的影响，影响程度与氨基酸种类和添加比例有关。

关键词：亚油酸乙酯；*L*-脯氨酸；*L*-谷氨酸；共裂解；气相醛类物质
中图分类号：TS 201.1　**文章编号**：1673-1689(2024)05-0164-09　**DOI**：10.12441/spyswjs.20230627001

Influence of Amino Acid on the Formation of Gaseous Aldehydes from Ethyl Linoleate Pyrolysis

YIN Qianqian[1,2], *LIU Ziqun*[1], *ZHANG Qian*[1], *WANG Bing*[1], *YU Guijun*[1],
SHEN Shihao[1], *XIE Wenyan*[1], *LUO Changrong*[*1,2]
(1. Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai 200082, China; 2. Shanghai Peony Flavor & Fragrance Co., Ltd., Shanghai 201200, China)

Abstract: To understand the formation of gaseous aldehydes from pyrolysis of ethyl linoleate and the influence of amino acids in food matrix on the formation of these aldehydes, the technology of online pyrolysis-Cambridge pad filter-gas chromatography/mass spectrometry (Py-Cambridge Pad

收稿日期：2023-06-27　**修回日期**：2023-11-13
基金项目：上海烟草集团有限责任公司科技项目(K2021-1-011P)。
* **通信作者**：罗昌荣(1970—)，男，博士，高级工程师，硕士研究生导师，主要从事添加剂裂解行为分析以及香料制备和应用研究。
E-mail：luocr@sh.tobacco.com.cn

Filter-GC/MS) was utilized to investigate the gaseous compounds generated from the pyrolysis of ethyl linoleate alone and its co-pyrolysis with different ratios of *L*-proline or *L*-glutamic acid, and the changes in aldehydes were compared and analyzed. The results showed that: The pyrolysis of ethyl linoleate alone produced a large number of gaseous compounds, with aldehydes accounting for approximately 29.058% (hexanal 8.271%, (*Z*)-2-heptanenal 5.455%, pentanal 2.472%, (*E*,*E*)-2, 4-decadienal 2.064%, (*E*)-2-octenal 1.825%, heptanal 0.969%, 4-oxononanal 0.852%, 2,4-dodecadienal 0.458%, 2-hexenal 0.396%, and (*E*,*E*)-2,4-nonadienal 0.098%). When *L*-proline was co-pyrolyzed with ethyl linoleate at a ratio of 0.5 mg∶1 μL, no aldehydes were detected in the gaseous components, however, at a ratio of 0.125 mg∶1 μL, (*Z*)-2-heptanenal was detected (6.862% of that from ethyl linoleate pyrolyzed alone) could be detected in the gaseous components. When *L*-glutamic acid and ethyl linoleate were co-pyrolyzed at ratios of 0.5 mg∶1 μL and 0.125 mg∶1 μL, hexanal and (*Z*)-2-heptanenal were detected in the pyrolyzed products. Therefore, the online Py-Cambridge Pad Filter-GC/MS technique could efficiently analyze the gaseous aldehydes formed during the pyrolysis of ethyl linoleate. The formation of gaseous aldehydes is significantly influenced by the type and ratio of amino acids when co-pyrolzed with ethyl linoleate.

Keywords: ethyl linoleate, *L*-proline, *L*-glutamic acid, co-pyrolysis, gaseous aldehydes

醛类物质（包括饱和脂肪醛、一烯醛和二烯醛）具有非常好的特征香气，在食品香精、日化香精等行业中具有较大的应用价值和经济价值。许多学者都致力于一烯醛和二烯醛等香料的合成[1-3]，但合成的烯醛类物质价格昂贵。因此，一些研究者利用动、植物油脂或不饱和脂肪酸进行氧化制备饱和醛类物质或烯醛类物质。其中最主要的技术手段有两种：热氧化降解和酶促氧化降解。在过去二十多年，许多研究者利用热氧化降解技术对长链多不饱和脂肪酸进行控制降解制备醛类香料物质，或对食物中所含有的不饱和脂肪酸进行氧化降解，促进风味物质的形成，从而赋予食物特征性香气。在制备香料方面，许多学者利用三甘酯、脂肪酸或脂肪酸衍生物作为起始物，在有氧条件下，分别加热到不同温度，持续一定的时间，经氧化、分离得到不同挥发性组分，用做香料物质[4-7]。在风味物质形成方面，一些研究人员通过加热或油炸方式，让食品基质中的脂肪氧化降解形成大量的醛、酮和游离脂肪酸等有益风味物质，从而增加食物风味，比如对鸡油、牛油进行氧化[8-10]，赋予产品特征性香气；或者利用脂肪氧化降解形成的醛类物质和氨基酸经美拉德反应形成风味物质，提高食品的肉香、脂肪香以及总体风味[11-12]。也有一些学者采用脂肪氧合酶和氢过氧化物裂解酶（hydroperoxide lyase，HPL）对不饱和的长链脂肪酸进行催化氧化和降解，从而制备醛类物质[13-15]。但是这些研究都是利用长链不饱和脂肪酸及其甘油三酯作为起始物，进行氧化降解赋予食品特征香气，而利用长链不饱和脂肪酸非甘油酯作为起始物的氧化降解则鲜有报道。另外，尽管脂类物质单独氧化降解时所形成的醛类物质可以构成食品的特征风味，但是食品是一个复杂的基质，其中关于氨基酸种类和含量对醛类物质所构成的特征性风味的影响，也少见文献报道。

因此，选用亚油酸乙酯作为起始物，利用裂解技术分析亚油酸乙酯单独裂解所形成的醛类物质，以及考察不同比例的 *L*-脯氨酸或 *L*-谷氨酸对亚油酸乙酯裂解形成醛类物质的影响，对利用亚油酸乙酯作为起始物采用裂解技术制备醛类香料物质的研究以及体系中亚油酸乙酯、脂肪和氨基酸共存时，或脂肪氧化降解物和氨基酸共存时的美拉德反应的研究提供一些有价值的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

亚油酸乙酯（质量分数 99%）：德国Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司；*L*-脯氨酸（质量分数 99%）、*L*-谷氨酸（质量分数 99%）：美国 Sigma 公司；石英棉（农残级）：美国 CDS Analytical 公司。

1.2 仪器与设备

CDS 2000 型热裂解仪:美国 CDS Analytical 公司;Agilent 6890/5973 型气相色谱-质谱联用仪:美国 Agilent 公司;XP603S 型分析天平:瑞士 Mettler Toledo 公司;CIS4 型程序升温进样器、C506 型控制器:美国 Gerstel 公司;剑桥滤片过滤器:上海烟草集团有限责任公司。

1.3 研究方法

1.3.1 裂解气相成分的捕集及测定原理 采用 CDS 2000 型热裂解仪,在裂解后段管路中引入自制的剑桥滤片过滤器,样品裂解粒相产物被剑桥滤片截流,气相成分经冷阱和吸附剂共同捕集,利用 CIS4 型程序升温进样器进样后经气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)测定样品裂解气相成分[16]。

1.3.2 试样装填 取裂解管,装填 1~2 mg 石英棉,并压实至 2 mm 高,固定于裂解管中部,在 900 ℃烘 30 min 后冷却备用。分别称取 1 μL 亚油酸乙酯、2 mg *L*-脯氨酸、2 mg *L*-谷氨酸以及 0.5 mg:1 μL 的 *L*-脯氨酸(或 *L*-谷氨酸)和亚油酸乙酯的混合物、0.125 mg:1 μL 的 *L*-脯氨酸(或 *L*-谷氨酸)和亚油酸乙酯的混合物置于裂解管中的石英棉上,然后再在样品上端装填 1~2 mg 石英棉并压实,用于后续热裂解实验。

1.3.3 热裂解实验 将装填好样品的裂解管放入 CDS 2000 型热裂解仪裂解腔中,在含氧气体氛围下,铂丝加热进行分阶段程序升温裂解,CDS 2000 型热裂解仪的裂解条件:裂解气为体积分数 9% O_2 和体积分数 91% N_2 混合气,气体流量 276 mL/min,裂解室温度 250 ℃;升温速率:300 ℃保持 5 s,以30 ℃/s 升温到 900 ℃,保持 5 s。每个样品平行测试两次。

1.3.4 热裂解产物中气相成分的分离和捕集 将样品热裂解产物,在线通过与热裂解仪连接的剑桥滤片过滤器进行过滤,过滤后的气相成分经冷阱(液氮)和衬管中所装的吸附剂共同捕集、CIS4 型程序升温进样器进样,待后续进行气相色谱-质谱联用仪分离检测。气相成分捕集进样条件:冷阱温度-60 ℃,衬管吸附剂 Carbotrap B;解吸升温程序:-60 ℃保持 1 min,以 12 ℃/s 升温到 250 ℃,保持 5 min。

1.3.5 气相色谱以及质谱条件 采用气相色谱-质谱联用仪对分离捕集的气相成分进行检测。气相色谱条件:色谱柱为 60 m×0.32 mm×1.8 μm Supelco VOCOL 毛细管气相色谱柱,载气为高纯氦气(纯度≥99.999%),流量 1.2 mL /min,分流体积比 50:1;升温程序:35 ℃保持 10 min,以 3.5 ℃/min 的速度升至 180 ℃,再以 10 ℃/min 的速度升至 250 ℃,保持 5 min。质谱条件:电子轰击(EI)离子源,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃,传输线温度260 ℃,电离能量 70 eV,扫描范围 *m/z* 10~300,溶剂延迟 5 min。

1.3.6 热裂解气相成分的定性和分析 采用 RTE 积分方式对采集到的图谱进行分析,峰面积大于最大峰峰面积的 0.1%予以积分,并应用 Wiley7n.l 和 NIST 08.L 质谱谱库进行检索定性。产物相对含量采用峰面积归一化进行计算,以两次平行测定的平均值为测定结果。

2 结果与分析

2.1 亚油酸乙酯热裂解形成的主要气相成分(含气相醛类物质)

由表 1 可知,亚油酸乙酯在热裂解过程中形成了大量的气相化合物,主要有烃类、醛类、醇类、酮类、酸类、酯类、吡喃和呋喃类化合物。裂解过程中产生了大量的醛类物质(包括烷基一烯醛类和二烯醛类物质),峰面积占裂解气相成分总峰面积的 29.058%,其中己醛占比 8.271%、(*Z*)-2-庚烯醛占比 5.455%、戊醛占比 2.472%、(*E*,*E*)-2,4-癸二烯醛占比 2.064%、(*E*)-2-辛烯醛占比 1.825%、庚醛占比 0.969%、4-氧壬醛占比 0.852%、2,4-十二碳二烯醛占比 0.458%、2-己烯醛占比 0.396%以及(*E*,*E*)-2,4-壬二烯醛占比 0.098%。另外,亚油酸乙酯在裂解过程中还形成一些小分子的醛类物质,主要有甲醛、乙醛、2-丙烯醛、异丁烯醛、2-丁烯醛和丁醛等,可以作为其他物质的供体进一步参与反应,比如参与美拉德反应、形成杂环类香味物质,或者直接和氨基酸或其他氨基化合物进行反应。

亚油酸乙酯裂解所形成的气相化合物可能是由其中的亚油酸裂解造成的,这点可以从亚油酸单独裂解时所产生的气相产物得到佐证。罗昌荣等研究发现,亚油酸单独裂解所形成的气相产物中,醛类物质峰面积占比为 30.795%,其中己醛和(*E*)-2-庚烯醛占比最高,分别为 8.780%和 7.327%,其次为庚醛 2.989%、戊醛 2.810%和(*E*)-2-辛烯醛 2.135%,此外还形成了(*E*,*E*)-2,4-癸二烯醛、(*E*)-2-己烯醛和(*E*,*E*)-2,4-庚二烯醛等阈值低的烯醛

类物质和二烯醛类物质[16]。通过对比分析表 1 中的数据可知，亚油酸乙酯单独裂解产生的醛类物质种类和亚油酸单独裂解接近，但含量略有不同。亚油酸乙酯裂解与长链脂肪酸构成的甘油三酯高温氧化结果也比较一致。Chiang 等在进行不同的油脂深度油炸时发现，大豆油释放的最高含量的气相醛类物质包括丙烯醛、丙醛、巴豆醛、己醛和(*E*)-2-己烯醛等[17]，释放的气相醛类物质总量与油脂中的 α-亚麻酸正相关，而释放的己醛和(*E*)-2-庚烯醛含量与亚油酸呈正相关。另外，由表 1 可知，亚油酸乙酯在裂解时还生成了大量的中、短链脂肪酸乙酯，如辛酸乙酯(10.743%)、6-庚烯酸乙酯(5.432%)、己酸乙酯(1.921%)、2-丙烯酸乙酯(1.919%)和乙酸乙酯(1.165%)等。综上所述，推测亚油酸乙酯在裂解时，没有进行去酯化，而是氧直接进攻了亚油酸分子链的C_9、C_{10}位和C_{12}、C_{13}位的两个不饱和双键，继而在高温下进一步生成低阈值的醛、酮、酸等挥发性香味化合物。同时，在裂解过程中，亚油酸会发生 C—C 键的断裂，形成大量的烯烃和烷烃，也会发生裂解合成，进而形成多种挥发性气相物质。根据裂解产物情况和以上分析，推测亚油酸乙酯的裂解机理如图 1 所示。

表 1　亚油酸乙酯在线裂解所形成的主要气相成分(含醛类物质)

Table 1　Main gaseous compounds formed in the online pyrolysis process of ethyl linoleate (including aldehydes)

保留时间/min	鉴定的化合物名称	峰面积	峰面积占比/%	保留时间/min	鉴定的化合物名称	峰面积	峰面积占比/%
4.966	环氧乙烷	165 217	0.183	22.355	3-甲基环戊烯	637 446	0.705
7.236	甲醛	573 045	0.634	22.522	1,3-环己烯	260 569	0.288
8.657	双环[1.1.0]丁烷	231 645	0.256	23.946	1-庚烯	475 863	0.526
9.085	乙醛	48 668	0.054	24.082	甲酸丁酯	190 735	0.211
11.177	乙醇	2 623 928	2.903	24.510	(*Z*)- 1,3,5-己三烯	88 905	0.098
11.719	戊烷	4 651 663	5.146	24.652	苯	3 339 439	3.694
12.613	1,1-二甲基环丙烷	244 708	0.271	24.795	2-甲基四氢呋喃	2 884 035	3.190
13.739	2-丙烯醛	2 816 680	3.116	25.191	2-丁烯醛	124 393	0.138
14.027	(*S*)-环氧丙烷	572 843	0.634	26.810	2-丙烯酸乙酯	1 734 871	1.919
15.073	1,3-戊二烯	836 980	0.925	27.071	戊醛	2 234 978	2.472
15.695	1,3-环戊二烯	1 561 151	1.727	27.349	丙酸乙酯	219 616	0.243
16.182	环戊烯	487 521	0.539	28.208	3-甲基-2-亚甲基-3-丁烯-1-醇	63 439	0.070
16.717	2-丙烯-1-醇	157 128	0.174	30.317	1,2-环己二酮	120 879	0.134
17.200	1-丙醇	219 528	0.243	30.564	1-甲基环己烯	318 123	0.352
17.353	1-己烯	2 027 070	2.242	30.713	1-戊醇	1 126 921	1.247
18.184	乙酸	761 369	0.842	31.488	甲苯	1 032 165	1.142
18.337	(*E*)-1,4-己二烯	50 910	0.056	31.944	(*E*)-2-辛烯	69 625	0.077
18.577	异丁烯醛	95 896	0.106	32.615	3-丁烯酸乙酯	486 364	0.538
19.918	3-丁烯-1-醇	40 713	0.045	32.771	丁酸乙酯	245 811	0.272
20.162	丁醛	1 513 524	1.674	33.157	3-环戊烯-1-酮	665 452	0.736
20.527	2-丁酮	534 160	0.591	33.435	己醛	7 476 842	8.271
21.083	乙酸乙酯	1 053 608	1.165	35.489	2,4-辛二烯	167 196	0.185
21.434	2,3-二氢-4-甲基呋喃	580 521	0.642	36.667	1-甲基-2-丙基环戊烷	100 759	0.111
22.167	5-甲基-1,3-环戊二烯	248 296	0.275	37.168	2-己烯醛	357 912	0.396

续表 1

保留时间/min	鉴定的化合物名称	峰面积	峰面积占比/%	保留时间/min	鉴定的化合物名称	峰面积	峰面积占比/%
37.303	乙苯	342 950	0.379	47.726	(*E*)-2-辛烯醛	1 649 859	1.825
37.588	对二甲苯	101 072	0.112	48.328	6-庚烯酸乙酯	4 910 125	5.432
37.963	4-戊烯酸乙酯	397 134	0.439	48.866	4-氧-戊酸乙酯	268 494	0.297
38.061	2-环戊烯-1-酮	164 091	0.182	49.137	(*Z*)-3-甲基-2-戊烯	371 720	0.411
38.353	2-乙基-1-丁醇	206 996	0.229	49.895	未知物	194 756	0.215
38.467	戊酸乙酯	176 407	0.195	50.138	己酸乙酯	1 736 341	1.921
38.516	2-庚酮	164 869	0.182	50.430	未知物	406 100	0.449
38.825	2-亚甲基环庚酮	334 120	0.370	51.251	(*E*)-3-十二烯	211 006	0.233
39.041	(*Z*)-1,9-十六二烯	53 088	0.059	51.709	未知物	173 160	0.192
39.176	庚醛	876 031	0.969	51.869	未知物	438 959	0.486
39.514	苯乙烯	275 541	0.305	52.085	(*E*,*E*)-1,3,5-十一烷三烯	314 728	0.348
39.698	环庚烷	161 270	0.178	52.255	戊苯	939 393	1.039
40.490	未知物	493 491	0.546	52.724	辛酸乙酯	9 711 959	10.743
41.046	(*E*,*E*)- 2,4-壬二烯	100 912	0.112	53.155	未知物	288 080	0.319
42.072	辛基环己烷	536 765	0.594	53.496	3-氧庚酸乙酯	375 528	0.415
42.353	丙苯	154 693	0.171	54.639	2-羟-1-环戊羧酸乙酯	1 106 310	1.224
42.718	(*Z*)-2-庚烯醛	4 931 440	5.455	54.775	(*E*,*E*)-2,4-壬二烯醛	88 838	0.098
43.403	2-戊基呋喃	2 620 648	2.899	56.050	壬酸乙酯	624 059	0.690
45.019	未知物	1 508 197	1.668	56.527	4-氧壬醛	770 072	0.852
45.471	二氢-5-甲基-2 (3H)-呋喃酮	185 641	0.205	57.138	未知物	179 982	0.199
45.631	双环(3.3.1)壬-2-烯	190 822	0.211	57.291	2,4-十二碳二烯醛	413 626	0.458
46.708	9-十四酸乙酯	319 317	0.353	57.423	未知物	452 523	0.501
47.076	1-乙基-2-甲基环戊烷	206 463	0.228	58.268	(*E*,*E*)-2,4-癸二烯醛	1 866 215	2.064
47.573	丁基苯	104 300	0.115				

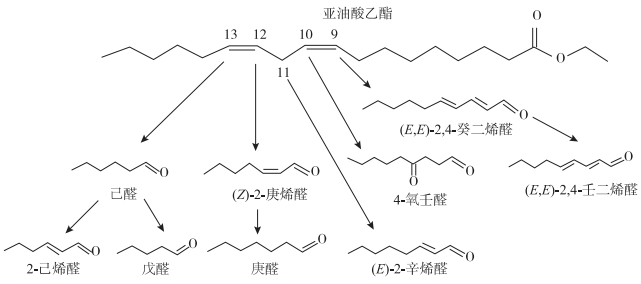


图 1 亚油酸乙酯在线裂解形成主要气相醛类物质机理

Table 1 Proposed mechanism of main gas phase aldehydes formed in the online pyrolysis process of ethyl linoleate

2.2 *L*-脯氨酸和 *L*-谷氨酸对亚油酸乙酯裂解生成的主要气相醛类物质的影响

2.2.1 *L*-脯氨酸以及 *L*-谷氨酸单独裂解所形成的主要气相成分 *L*-脯氨酸和 *L*-谷氨酸是环状氨基酸和脂肪族氨基酸的典型代表，为了更好地解释其对亚油酸乙酯裂解生成的主要气相醛类物质的影响，首先对其进行了单独裂解研究。

罗昌荣等在进行 *L*-脯氨酸裂解成分(全相)研究时，检测到的主要裂解产物是由两个 *L*-脯氨酸形成的哌嗪二酮，占挥发性裂解产物的 88.61%[18]。由表 2 可知，通过本文中的分析方法检测到的 *L*-脯氨酸裂解生成的主要气相成分为四氢吡咯、1H-1,2,4-三唑、吡咯、2-吡咯烷酮、2-氨基-4-甲基嘧啶、3-甲基-2-环己烯-1-酮、2-丙烯腈、1-甲酰吡咯烷、1-乙基吡咯、(*Z*)-2-(氨亚甲基)-3,3-二甲基丁腈、1,4-二甲基哌嗪、吡啶、4-乙基-3,5-二甲基吡唑和 1-甲基吡咯等，与文献报道的其裂解生成的全相成分存在显著差异。Smith 等在分析脯氨酸裂解时，其裂解全相成分中的主要产物是四氢吡咯和吡咯[19]，推测可能是采用的检测方法不同所导致。本研究在线通过剑桥滤片对裂解产物中的粒相成分进行截

表 2　*L*–脯氨酸在线裂解形成的主要气相成分

Table 2　Main gaseous compounds formed in the online pyrolysis process of *L*–proline

保留时间/min	鉴定的化合物名称	峰面积	峰面积占比/%	保留时间/min	鉴定的化合物名称	峰面积	峰面积占比/%
10.468	甲腈	96 611	0.071	39.899	3–甲基–2(1H)–吡啶酮	147 041	0.107
12.567	2–丙烯醛	229 237	0.167	42.912	2–乙烯基吡啶	136 040	0.099
15.914	2–丙烯腈	1 895 659	1.385	44.150	3–乙烯亚氨基丙烯腈	103 313	0.075
17.065	乙腈	66 781	0.049	45.140	3–甲基–2–环己烯–1–酮	3 083 857	2.253
20.269	丙腈	439 211	0.321	46.753	三环 [3.1.0.02,6] 己–3–烯–3–腈	295 444	0.216
24.214	苯	321 296	0.235	47.667	2–氨基–4–甲基嘧啶	5 593 458	4.086
24.951	2–丁烯腈	355 228	0.259	48.279	3–氰基吡啶	117 449	0.086
25.872	3–丁烯腈	115 825	0.085	48.598	丁腈	421 924	0.308
26.365	1H–1,2,4–三唑	28 282 093	20.658	49.134	4–乙基–3,5–二甲基吡唑	1 410 947	1.031
26.622	四氢吡咯	56 818 103	41.502	49.422	(*Z*)–2–(氨亚甲基)–3,3–二甲基丁腈	1 487 928	1.087
30.720	1–甲基吡咯	1 373 393	1.003	51.876	2–氰基吡啶	98 623	0.072
31.012	N–乙基吡咯烷	255 312	0.186	52.050	2–吡咯烷酮	7 131 000	5.209
31.387	吡啶	1 413 539	1.033	52.185	1–亚硝基吡咯烷	546 423	0.399
31.725	吡咯	13 664 055	9.981	52.606	1–甲酰吡咯烷	1 688 057	1.233
32.145	1,3–二噻	432 823	0.316	52.839	4–甲氧基吡啶	77 554	0.057
32.986	3–甲基–3–丁烯腈	223 880	0.164	53.183	2,3–二氢吲哚	815 990	0.596
34.286	3–甲基吡啶	273 342	0.200	55.098	N–乙酰基吡咯烷酮	142 696	0.104
35.207	1–乙基吡咯	1 612 047	1.177	55.518	1–乙酰基吡咯啶	787 655	0.575
35.502	2–甲基吡啶	204 919	0.150	56.745	哌啶酮	475 630	0.347
36.976	2–甲基吡咯	285 299	0.208	59.428	1–(1–氧–2–丙烯基)–2–吡咯烷酮	216 333	0.158
37.386	3–甲基吡咯	219 890	0.161	62.167	未知物	1 875 242	1.370
39.357	3–甲基苯胺	139 666	0.102	63.745	1,4–二甲基哌嗪	1 454 973	1.063

留，然后通过冷阱和吸附剂捕集气相成分，再通过 Supelco VOCOL 毛细管气相色谱柱对分离的气相成分进行测定。而哌嗪二酮可能被剑桥滤片截留，故在气相组分中未检测到。

由表 3 可知，*L*–谷氨酸裂解生成的主要气相成分是 2–吡咯烷酮、3–甲基吲哚、吡咯、2–丙烯腈、2,4,6–三甲基苯甲腈、吲哚、5–甲氧基–3,3–二甲基–2–吡咯烷酮、异氰酸、2,3–二甲基吲哚、乙基环己烷、4–氨基嘧啶、丙腈、2–丁烯腈、苯甲醛、乙酰胺、氨气、2–甲基噁唑和 2–甲基吡咯等。这和其他学者进行的谷氨酸裂解产物研究存在一些差异[20–21]。Kibet 等发现，在氮气氛围下的主要裂解产物(全相)按丰度递减顺序排序为琥珀酰亚胺、吡咯、乙腈和 2–吡咯烷酮；在含氧体积分数 4%的氧氮混合气氛围下的氧化热解，主要产物是琥珀酰亚胺、丙内酯、乙醇和氰化氢[20]。Weiss 等采用热分析仪，以5 ℃/min 在氩气流氛围下对谷氨酸进行加热，根据热量的变化，认为谷氨酸在裂解时，先进行分子内部脱水环化形成焦谷氨酸，然后再形成琥珀酰亚胺，但不会形成 2–吡咯烷酮[21]。综上推断，*L*–谷氨酸裂解或热降解产物可能与 *L*–谷氨酸受热的温度和时间有关。

由表 2 和表 3 可知，两个氨基酸的裂解产物存在明显不同。*L*–脯氨酸在裂解时，气相成分中检测到大量的含氮杂环化合物，如四氢吡咯、吡咯、甲基吡咯等，但没有检测到氨气，这是因为 *L*–脯氨酸是一种环状结构的亚氨基酸，没有独立的氨基，其氨氮被绑定到并非一个而是两个烷基基团上，因此裂解时没有检测到氨气。另外，*L*–脯氨酸的环状结构(四氢吡咯环)比较稳定，在裂解时其环状结构不容易被断开，因此形成了大量的四氢吡咯、吡咯、甲基吡咯等含氮杂环化合物。而 *L*–谷氨酸为含有两个羧基的线型结构的氨基酸，形成含氮杂环化合物相对较少，形成的烃类化合物相对较多。对比可知，*L*–脯氨酸裂解形成的气相吡咯量为 *L*–谷氨酸的 5.1 倍，

表 3　*L*–谷氨酸在线裂解所形成的主要气相成分

Table 3　Main gaseous compounds formed in the online pyrolysis process of *L*–glutamic acid

保留时间/min	鉴定的化合物名称	峰面积	峰面积占比/%	保留时间/min	鉴定的化合物名称	峰面积	峰面积占比/%
6.068	氨气	407 877	1.168	38.951	丙酰胺	127 047	0.364
8.056	乙醛	123 733	0.354	40.563	2–乙基吡啶	86 925	0.249
9.804	异氰酸	998 480	2.860	41.901	3–乙基吡咯	174 720	0.500
12.554	2–丙烯醛	78 537	0.225	42.888	(*E*)–2–己烯–4–炔	120 397	0.345
12.863	2–丙酮	275 850	0.790	43.385	(*E*)–2–丁烯二腈	69 001	0.198
15.901	2–丙烯腈	2 061 706	5.905	44.087	丁内酯	173 020	0.496
17.524	乙酸	246 966	0.707	44.216	2(5H)–呋喃酮	133 237	0.382
19.884	丁醛	57 385	0.164	45.075	苯甲醛	436 666	1.251
20.252	丙腈	654 384	1.874	45.996	2–乙基–4–甲基吡咯	107 204	0.307
20.933	2–甲基–2–丙烯腈	61 004	0.175	46.461	2,3,5–三甲基吡咯	38 869	0.111
23.119	2–甲基丙腈	84 003	0.241	46.732	苯甲腈	195 097	0.559
24.204	苯	178 438	0.511	47.379	2–甲基噁唑	373 827	1.071
24.461	丙酸	120 827	0.346	47.726	未知物(44,60,94)	167 089	0.479
24.927	2–丁烯腈	437 512	1.253	48.567	4–甲基苯胺	178 573	0.511
25.869	3–丁烯腈	108 603	0.311	51.258	4–氨基嘧啶	696 455	1.995
26.769	丁腈	223 328	0.640	52.060	2–吡咯烷酮	7 469 376	21.392
31.690	吡咯	2 680 871	7.678	52.839	哌啶	266 106	0.762
33.362	2–戊烯腈	75 091	0.215	53.287	乙基环己烷	873 532	2.502
33.591	2,4–戊二烯腈	61 860	0.177	59.164	N–甲基–N–苯基甲酰胺	106 431	0.305
33.755	乙酰胺	409 394	1.173	59.606	5–甲氧基–3,3–二甲基–2–吡咯烷酮	1 087 650	3.115
34.738	环戊酮	175 688	0.503	61.132	吲哚	1 133 400	3.246
35.558	2–甲基吡啶	199 203	0.571	65.751	3–甲基吲哚	6 886 716	19.724
36.949	2–甲基吡咯	357 142	1.023	71.732	2,4,6–三甲基苯甲腈	1 801 937	5.161
37.355	3–甲基吡咯	103 354	0.296	72.434	2,3–二甲基吲哚	980 242	2.807
38.106	2–环戊烯–1–酮	78 905	0.226				

L–脯氨酸裂解形成的四氢吡咯、1H–1,2,4–三唑的量非常大，而 *L*–谷氨酸裂解气相产物中没有检测到,2–吡咯烷酮的形成量二者相差不大。这和 Liu 等[22]观点一致,他们在进行脂肪族氨基酸(亮氨酸)和环状氨基酸(脯氨酸)催化裂解时同样发现,脯氨酸产生了大量的含氮杂环化合物，其中 28.2%的氮仍然保留在固态残留物中,然而亮氨酸中的氮绝大多数转化为氨气，只有 4.3%的氮保留在固态残留物中。他们认为氨基酸的结构对裂解产物分布具有非常重要的影响,含氮环状氨基酸裂解时不容易形成烃类化合物和氨气。Douda 等研究认为 *L*–脯氨酸和*L*–谷氨酸的裂解机理存在不同,*L*–脯氨酸在裂解时会发生分子间脱水形成二肽结构(哌嗪二酮结构),而 *L*–谷氨酸则发生分子内部脱水环化形成焦谷氨酸[23]。这一观点也得到了 Jiang 等[24]研究的支持,Jiang 等从能量的角度认为,谷氨酸发生分子内脱水比发生分子间脱水要更容易,因此其裂解时会偏向形成焦谷氨酸,这可能影响了其形成更多的含氮杂环化合物。

2.2.2　*L*–脯氨酸和 *L*–谷氨酸对亚油酸乙酯裂解生成的主要气相醛类物质的影响　当 *L*–脯氨酸和亚油酸乙酯以 0.5 mg:1 μL 的比例共裂解时，裂解气相产物中未检测到醛类物质(含烯醛类)。当 *L*–脯氨酸和亚油酸乙酯的比例为 0.125 mg:1 μL 时，在共裂解产物中发现了(*Z*)–2–庚烯醛(其峰面积为亚油酸乙酯单独裂解时的 6.862%)。这可能是亚油酸乙酯裂解形成的醛类物质,在高温下与 *L*–脯氨酸裂解产生的含胺类或含氮杂环类等物质进一步发生了羰氨反应或其他裂解合成反应而被消耗。当 *L*–脯氨酸添加较多时,醛类物质被全部消耗,故在最终裂解产物的气相组分中检测不到醛类物质,而当 *L*–脯氨酸添加较少时,则亚油酸乙酯裂解所形成的部分气相醛类物质由于相对过量而能被检测到。可以推

断，如果食品体系中有氨基酸和亚油酸乙酯类物质共存时，体系中的氨基酸含量对亚油酸乙酯裂解所形成的气相醛类物质存在较大的影响，进而可能会对食品体系的风味产生影响。这从吴若彤等的研究也能得到证实，他们认为造成牡蛎酶解液腥味的主要风味化合物涉及己醛、戊醛和2-壬烯醛，而己醛、戊醛、庚醛、癸醛、2，4-癸烯醛等醛类物质与鱼制品的腥味相关，并通过添加外源氨基酸（甘氨酸和谷氨酸）降低了醛类物质的质量分数，进而削弱了产物的腥味[25]。

但是，对于*L*-谷氨酸而言，其和亚油酸乙酯共裂解生成的主要气相醛类产物就有所不同，当*L*-谷氨酸和亚油酸乙酯的比例为0.5 mg:1 μL时，裂解产物中能够明显检测到己醛（其峰面积为亚油酸乙酯单独裂解时的16.207%）和（*Z*）-2-庚烯醛（其峰面积为亚油酸乙酯单独裂解时的10.538%）的存在；当*L*-谷氨酸和亚油酸乙酯的比例为0.125 mg:1 μL时，裂解气相产物中己醛、（*Z*）-2-庚烯醛的形成量分别为亚油酸乙酯单独裂解时的37.113%和22.784%。说明氨基酸种类不同，其对亚油酸乙酯裂解生成的醛类物质的影响也不同。这可能与氨基酸的结构有关，*L*-脯氨酸为环状结构的亚氨基酸，而*L*-谷氨酸为线型结构的氨基酸，从表2和表3可知，相对于*L*-谷氨酸，*L*-脯氨酸裂解形成了更多的含氮杂环化合物，比如四氢吡咯、吡咯、甲基吡咯等，他们可能在高温下会和醛类物质发生羰氨反应或裂解合成反应。另外，Weiss等进行8种氨基酸的热降解研究也表明，谷氨酸是降解过程中释放氨气最少的氨基酸，谷氨酸对降低醛类物质的能力可能会弱一些[21]。因此，虽然添加比例相同，但*L*-谷氨酸对亚油酸乙酯裂解形成的醛类物质的影响相对更小。

除了亚油酸乙酯裂解产生的气相醛类物质和氨基酸裂解产生的物质之间存在的羰氨反应或裂解合成反应外，Suyama等研究认为，在氧气存在的情况下，亚油酸乙酯裂解所生成的醛类物质也可以和氨基酸本身进行反应形成烷基吡啶类物质[26]。Henderson等认为，亚油酸本身也可以和氨基酸（缬氨酸）进行反应[27]。而这些研究都是在相对低温、长时间下进行的，与本研究中共裂解反应的高温瞬时存在较大的差异。

基于此，食品体系中的氨基酸对长链不饱和脂肪酸降解所形成的醛类物质存在一定的影响，进而会对食品体系的风味产生一定的影响，但其影响程度因氨基酸的种类、氨基酸与长链不饱和脂肪酸的比例而异，这种影响可以用于食品体系风味的调控。

3 结 语

采用在线裂解-剑桥滤片过滤-气相/质谱分析方法，选用Supelco VOCOL毛细管气相色谱柱可以很好地分离和测定亚油酸乙酯、*L*-脯氨酸、*L*-谷氨酸裂解所形成的气相成分。

长链脂肪酸乙酯裂解可以形成大量的饱和醛类和烯醛类物质。比如亚油酸乙酯裂解可以形成己醛、（*Z*）-2-庚烯醛、戊醛、（*E*，*E*）-2，4-癸二烯醛、（*E*）-2-辛烯醛、庚醛、4-氧壬醛、2，4-十二碳二烯醛、2-己烯醛以及（*E*，*E*）-2，4-壬二烯醛等，这些物质具有非常好的香气特征，对食品香精、食物香气发挥重要的作用。

当食品基质中存在氨基酸或添加氨基酸时，在高温下氨基酸降解所形成的胺类物质或含氮杂环类物质会与长链脂肪酸乙酯裂解所释放的醛类、烯醛类物质进行反应，从而降低醛类、烯醛类物质的形成量，进而可能会影响食品风格特征，其影响程度与氨基酸的种类和添加比例存在密切关系。

参考文献：

[1] PAN G F，ZHU X Q，GUO R L，et al. Synthesis of enones and enals via dehydrogenation of saturated ketones and aldehydes[J]. **Advanced Synthesis & Catalysis**，2018，360(24)：4774-4783.

[2] BEDOUKIAN M，CRISTOFALO H A，ANSARI H R. Fragrance and flavor compositions containing isomeric alkadienals or isomeric alkadienenitriles：US10035972[P]. 2018-07-31.

[3] YAHATA N，FUJITA M，OGURA K. A new and convenient preparation of conjugated dienals[J]. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**，1990，63(12)：3601-3605.

[4] HEIJDEN V D，CROSS G A，MOSTERT K，et al. Flavoring composition containing oxidized triglyceride fats，fatty acids，of fatty acidderivatives：US5783247[P].1998-07-21.

[5] CHEN T K，TANDY J S. Flavorants obtained from fatty acids：US5811149[P]. 1998-09-22.

[6] CHEN T K, TANDY J S. Flavorants derived from fats and oils: US5158795[P]. 1992-10-27.
[7] SIMMONS J, VISSER J. Process for the preparation of flavoring mixtures: US5178892[P]. 1993-01-12.
[8] 孙宝国, 彭秋菊, 梁梦兰, 等. 牛脂控制氧化的工艺研究[J]. 食品科学, 2005, 26(4): 133-136.
SUN B G, PENG Q J, LIANG M L, et al. Study on the technology of oxidation control with tallow[J]. **Food Science**, 2005, 26(4): 133-136. (in Chinese)
[9] NIU Y W, WU M L, XIAO Z B, et al. Effect of fatty acids profile with thermal oxidation of chicken fat on characteristic aroma of chicken flavors assessed by gas chromatography-mass spectrometry and descriptive sensory analysis [J]. **Food Science and Technology Research**, 2016, 22(2): 245-254.
[10] SONG S Q, ZHENG F T, TIAN X Y, et al. Evolution analysis of free fatty acids and aroma-active compounds during tallow oxidation[J]. **Molecules**, 2022, 27(2): 352.
[11] 罗昌荣. 氧化鸡脂和阿拉伯糖/半胱氨酸模型体系的相互作用[J]. 食品与机械, 2009, 25(3): 35-40.
LUO C R. The interaction between oxidized chicken fat and arabinose/cysteine model reaction[J]. **Food & Machinery**, 2009, 25(3): 35-40. (in Chinese)
[12] 张玲, 甄大卫, 范梦蝶, 等. 氧化及未氧化鸡脂对热反应肉味香精风味形成的影响[J]. 中国食品学报, 2017, 17(8): 229-238.
ZHANG L, ZHEN D W, FAN M D, et al. Effect of oxidized and non-oxidized chicken fat on the formation of meat flavor in a thermal reaction flavoring preparation system[J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, 2017, 17(8): 229-238. (in Chinese)
[13] KERLER J, KOHLEN E, VLIET A V D, et al. Method for the enzymatical preparation of flavors rich in C_6~C_{10} aldehydes: US6864072B2[P]. 2005-03-08.
[14] BINDER T P. Enzymatic method of making aldehydes from fatty acids: US7491854[P]. 2009-02-17.
[15] SHAHIDI F, HOSSAIN A. Role of lipids in food flavor generation[J]. **Molecules**, 2022, 27(15): 5014.
[16] 罗昌荣, 印黔黔, 谢雯燕. 长链脂肪酸裂解气相化合物和醛类物质研究[C]// 第十一届中国香料香精学术研讨会论文集. 上海: 中国香料香精化妆品工业协会, 2016.
[17] CHIANG K M, XIU L L, PENG C Y, et al. Particulate matters, aldehydes, and polycyclic aromatic hydrocarbons produced from deep-frying emissions: comparisons of three cooking oils with distinct fatty acid profiles[J]. **NPJ Science of Food**, 2022, 6: 28.
[18] 罗昌荣, 谢焰, 印黔黔, 等. 葡萄糖、果糖和蔗糖/脯氨酸的共裂解行为研究[J]. 烟草科技, 2014, 47(2): 61-69.
LUO C R, XIE Y, YIN Q Q, et al. Co-pyrolysis behavior of glucose, fructose and sucrose/proline mixtures[J]. **Tobacco Science & Technology**, 2014, 47(2): 61-69. (in Chinese)
[19] SMITH R M, SHAWKAT S A K, HAYES W P. Pyrolysis-gas chromatography of proline, hydroxyproline and related peptides[J]. **Analyst**, 1980, 105(1257): 1176-1181.
[20] KIBET J K, KHACHATRYAN L, DELLINGER B. Molecular products from the thermal degradation of glutamic acid[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2013, 61(32): 7696-7704.
[21] WEISS I M, MUTH C, DRUMM R, et al. Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine[J]. **BMC Biophysics**, 2018, 11: 2.
[22] LIU G Y, WRIGHT M M, ZHAO Q L, et al. Catalytic pyrolysis of amino acids: comparison of aliphatic amino acid and cyclic amino acid[J]. **Energy Conversion and Management**, 2016, 112: 220-225.
[23] DOUDA J, BASIUK V A. Pyrolysis of amino acids: recovery of starting materials and yields of condensation products[J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2000, 56(1): 113-121.
[24] JIANG D, LI J C, WANG S, et al. Cyclic compound formation mechanisms during pyrolysis of typical aliphatic acidic amino acids[J]. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2020, 8(45): 16968-16978.
[25] 吴若彤, 王兴伟, 夏书芹, 等. 外源氨基酸对牡蛎肽美拉德反应产物风味特性的调控作用[J]. 食品与生物技术学报, 2023, 42(3): 30-37.
WU R T, WANG X W, XIA S Q, et al. Flavor characteristics of oyster peptide Maillard reaction products regulated by exogenous amino acids[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2023, 42(3): 30-37. (in Chinese)
[26] SUYAMA K, ADACHI S. Origin of alkyl-substituted pyridines in food flavor: formation of the pyridines from the reaction of alkanals with amino acids[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1980, 28(3): 546-549.
[27] HENDERSON S K, NAWAR W W. Thermal interaction of linoleic acid and its esters with valine[J]. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 1981, 58(5): 632-635.

(责任编辑: 许艳超)