

方便榨菜挥发性成分分析

李 敏¹, 贺云川²

(1.长江师范学院生命科学与技术学院, 重庆 408000; 2.重庆市涪陵榨菜集团股份有限公司, 重庆 408000)

摘 要: 采用同时蒸馏萃取技术和气相色谱-质谱联用技术研究方便榨菜原料及成品的挥发性成分。结果表明: 共鉴定出9类37种化合物, 37种化合物中含烃类4种、醇类7种、醚类2种、醛类5种、酸类4种、酯类8种、酚类1种、含硫化合物5种、杂环化合物1种; 两种样品共同检出的化合物有4种, 分别为异硫氰酸烯丙酯、异硫氰酸苄酯、异硫氰酸环丙酯、二甲基三硫; 方便榨菜原料检出挥发性成分中相对含量较高的为异硫氰酸烯丙酯(60.77%)、异硫氰酸环丙酯(6.10%); 方便榨菜检出挥发性成分中相对含量较高的为对丙烯基茴香醚(47.54%)、异硫氰酸烯丙酯(11.41%)。

关键词: 方便榨菜; 挥发性成分; 同时蒸馏萃取; 气相色谱-质谱联用

Analysis of Volatile Compounds in Instant Pickled Mustard Tuber

LI Min¹, HE Yun-chuan²

(1. College of Life Science and Technology, Yangtze Normal University Chongqing 408000, China;

2. Chongqing Fuling Zhacai Group Co. Ltd., Chongqing 408000, China)

Abstract: The composition of volatile compounds in instant pickled mustard tuber and raw mustard tuber was analyzed by simultaneous distillation and solvent extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 37 volatile compounds including 4 hydrocarbons, 7 alcohols, 2 ethers, 5 aldehydes, 4 acids, 8 esters, 1 phenol, 5 sulphur compounds and 1 heterocycle were identified. Allyl isothiocyanate, benzyl isothiocyanate, cyclopropyl isothiocyanate, and dimethyl trisulfide were found in both materials. Allyl isothiocyanate (60.77%) and cyclopropyl isothiocyanate (6.10%) were the prominent compounds in raw mustard tuber, and those in instant pickled mustard tuber were p-propenylanisole (47.54%) and allyl isothiocyanate (11.41%).

Key words: instant pickled mustard tuber; volatile compounds; simultaneous distillation and solvent extraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS255.53

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)08-0272-03

榨菜是以茎瘤芥(*Brassica juncea* var. *tumida* Tsen et Lee)的瘤茎(青菜头)为原料经过特定工艺腌制而成的盐腌菜^[1], 是一种半干态的具有轻微乳酸发酵的腌制品, 其风味独特、鲜香嫩脆、开胃可口, 深受消费者喜爱。目前对榨菜的研究主要停留在榨菜加工工艺方面, 对榨菜风味的研究不多, 王中凤等^[2]、李学贵等^[3]、刘璞等^[4]对榨菜风味形成机理、榨菜腌制过程中风味的变化进行研究, 这些研究主要是一些理论上的探讨, 对于榨菜挥发性成分的检测分析鲜见报道。本研究采用同时蒸馏萃取提取榨菜样品中的挥发性成分, 应用气相色谱-质谱分析手段对挥发性成分进行分离鉴定, 初步探讨盐脱水方便榨菜挥发性成分与榨菜香气形成的关系, 为研究榨菜的香气形成提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

榨菜 重庆市涪陵榨菜集团股份有限公司。

无水乙醚等试剂均为分析纯。

同时蒸馏萃取装置; GCMS-QP-2010PLUS 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司。

1.2 方法

1.2.1 取样

方便榨菜原料取样: 采用盐脱水生产工艺3次食盐腌制青菜头, 两次翻池囤压, 待腌制成熟, 即可取样。取样时分别从榨菜池的上、中、下3层不同部位分别取样, 混合后按四分法得到有代表性的样品。

收稿日期: 2010-04-27

作者简介: 李敏(1968—), 女, 副教授, 硕士, 主要从事食品分析和食品安全研究。E-mail: f85682439@163.com

方便榨菜(取样) 重庆市涪陵榨菜集团方便榨菜。

1.2.2 样品前处理

取榨菜样品, 切成 $0.2\text{cm} \times 0.2\text{cm} \times 0.2\text{cm}$ 的小块。

1.2.3 同时蒸馏萃取法(simultaneous distillation extraction, SDE)提取榨菜挥发性组分

称取样品 100g, 置于 1000mL 的蒸馏烧瓶中, 加入 200mL 去离子水, 置于 SDE 装置的一端; 于 250mL 的蒸馏烧瓶中加入无水乙醚 50mL, 置于 SDE 装置的另一端。样品液用套式恒温器加热, 保持微沸状态, 无水乙醚端于 40°C 水浴中加热连续蒸馏萃取 2h。萃取液置于 -10°C 冰箱中脱水干燥一昼夜, 过滤, 然后用旋转蒸发器浓缩至 2mL, 得到挥发性组分浓缩液, 供 GC-MS 分析。

1.2.4 气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)条件

气相色谱条件: 升温程序: 50°C 保持 5min, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200°C , 保持 15min; 进样量 $1\mu\text{L}$; 载气: He; 气化室温度 200°C ; 分流比 40:1。色谱柱: DB-5MS 石英毛细管柱($30\text{m} \times 0.25\text{mm}$, $0.25\mu\text{m}$)。

质谱条件: 离子化方式: EI 离子源; GC-MS 接口温度: 200°C ; 离子源温度: 200°C ; 电子能量: 70eV; 发射电流: $60\mu\text{A}$; 电子倍增器电压: 900V; 质量扫描范围: 20~500u。

1.2.5 化合物定性定量方法

未知化合物采用计算机检索 NIST 08 质谱图库相匹配, 仅报道匹配度大于 800(最大值 1000)的鉴定结果; 化合物相对含量采用峰面积归一法进行定量。

2 结果与分析

方便榨菜原料样品挥发性成分离子流图见图 1A, 共鉴定出 6 类 16 种化合物见表 1, 总相对含量为 99.74%。其中: 含硫化合物 4 种, 相对含量 75.41%; 醇类 6 种, 相对含量 10.57%; 酸类 2 种, 相对含量 5.80%; 醛类 2 种, 相对含量 4.98%; 杂环化合物 1 种, 相对含量 2.11%; 烃类 1 种, 相对含量 0.87%。

方便榨菜样品挥发性成分离子流图见图 1B, 共鉴定出 8 类 25 种化合物见表 1, 总相对含量为 98.32%。其中, 醚类 2 种, 相对含量 48.23%; 含硫化合物 5 种, 相对含量 20.14%; 酯类 8 种, 相对含量 16.00%; 烃类 3 种, 相对含量 4.07%; 其中酚类 1 种, 相对含量 2.82%; 酸类 2 种, 相对含量 2.71%; 醛类 3 种, 相对含量 2.29%; 醇类 1 种, 相对含量 2.06%。

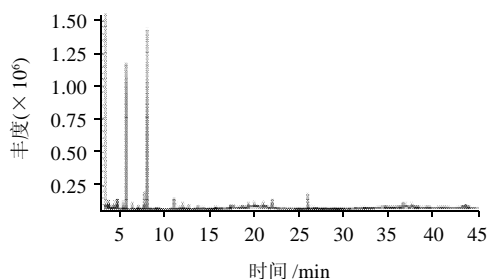
方便榨菜原料检出挥发性成分中相对含量较高的有异硫氰酸烯丙酯(60.77%)、异硫氰酸环丙酯(6.10%)。方便榨菜检出挥发性成分中相对含量较高的有对丙烯基茴香醚(47.54%)、异硫氰酸烯丙酯(11.41%)。两种样品共

同检出的化合物有 4 种, 分别为异硫氰酸烯丙酯、异硫氰酸苄酯、异硫氰酸环丙酯、二甲基三硫。

表 1 方便榨菜及原料挥发性成分

Table 1 Identified volatile compounds and their relative contents in instant pickled mustard tuber and raw mustard tuber

| 分类 | 化合物名称 | 方便榨菜原料 | | 方便榨菜 | |
|-------|---------------------------|----------|--------|----------|--------|
| | | 保留时间/min | 相对含量/% | 保留时间/min | 相对含量/% |
| 烃类 | 十五烷 | | | 26.53 | 3.01 |
| | 3-甲基戊苯 | 19.83 | 0.87 | | |
| | (3-甲基戊基)苯 | | | 13.56 | 0.26 |
| | 2,3-二甲基环氧乙烷 | | | 13.79 | 0.8 |
| | 丙三醇 | | | 15.92 | 2.06 |
| 醇类 | 1-戊醇 | 3.51 | 1.67 | | |
| | 1-戊炔-3-醇 | 3.92 | 1.38 | | |
| | 异己醇 | 4.17 | 1.61 | | |
| | (E)-2-戊烯-1-醇 | 4.25 | 2.51 | | |
| | 2-十一醇 | 17.32 | 1.37 | | |
| 醚类 | 4-仲丁基-环己醇 | 11.67 | 2.03 | | |
| | 对丙烯基茴香醚 | | | 21.09 | 47.54 |
| | 茴脑 | | | 18.52 | 0.69 |
| | E,E-2,4-癸二烯醛 | 21.88 | 2.73 | | |
| | 1,5-戊二醛 | 4.97 | 2.25 | | |
| 醛类 | 顺式-5-甲基-2-异丙基-2-己烯-1-醛 | | | 20.13 | 0.30 |
| | 2,4-癸二烯醛 | | | 21.90 | 0.80 |
| | 肉桂醛 | | | 20.71 | 1.19 |
| | 丁酸 | 4.44 | 4.26 | | |
| | 辛酸 | | | 17.63 | 0.24 |
| 酸类 | 十六酸 | | | 36.78 | 2.47 |
| | 1-甲基-2-环戊烯-1-羧酸 | 12.44 | 1.54 | | |
| | 3-苯基-2-丙烯酸乙酯 | | | 25.87 | 0.65 |
| | 十三酸甲酯 | | | 35.95 | 0.87 |
| | 十六酸乙酯 | | | 37.60 | 1.02 |
| 酯类 | 邻苯二甲酸二丁酯 | | | 36.98 | 7.93 |
| | 乙酸-9-甲基-Z,Z-10,12-十六碳二烯酯 | | | 40.75 | 1.49 |
| | (Z,Z,Z)-8,11,14,-二十碳三烯酸甲酯 | | | 43.71 | 1.34 |
| | 甲氧桂乙酯 | | | 30.47 | 0.84 |
| | 3-(4-甲氧基苯基)-2-丙烯酸乙酯 | | | 32.60 | 1.86 |
| 酚类 | 4-(2-丙烯基)-苯酚 | | | 30.87 | 2.82 |
| | 二甲基三硫 | 10.88 | 3.73 | 10.88 | 0.45 |
| | 异硫氰酸环丙酯 | 7.39 | 6.10 | 7.39 | 1.02 |
| | 异硫氰酸烯丙酯 | 7.81 | 60.77 | 7.81 | 11.41 |
| | 异硫氰酸苄酯 | 25.97 | 4.81 | 25.97 | 4.79 |
| 含硫化合物 | 硫代乙酸 | | | 8.67 | 2.47 |
| | 糠醛 | 6.11 | 2.11 | | |



A.方便榨菜原料

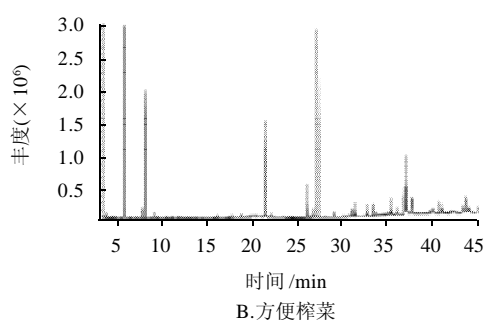


图1 方便榨菜及其原料的挥发性成分总离子流图

Fig.1 TIC chromatograms of volatile compounds in instant pickled mustard tuber and raw mustard tuber

有机硫化物大多有强烈的气味,即使含量低微,也能对食品的香味起着重要影响^[5]。异硫氰酸酯是芥子苷的水解产物,普遍具有辛辣味,是十字花科蔬菜及其加工产品的独特风味组分^[6-7],其中异硫氰酸烯丙酯具有强烈的催泪性、辛辣味和芳香味。二甲基三硫醚具有洋葱、大蒜、蔬菜的香气^[5,7-12]。

对丙烯基茴香醚具有甜的、茴香、甘草、辛香味,存在于茴香油、小茴香油、八角油和胡椒油中。蒿脑呈大茴香似香气,天然存在于大茴香、小茴香、龙蒿和苹果中。肉桂醛具有甜的、辛香和肉桂香气,是桂皮的特征香气物质^[9,13]。

两种样品中挥发性化合物种类差异较大,可能是由于方便榨菜经水浸泡脱盐后,一些化合物流失,另外在加入辣椒、八角、茴香等辅料后使得成品榨菜的挥发性成分发生改变。

3 结 论

两种榨菜样品挥发性物质经 GC-MS 分析共鉴定出 9 类 37 种化合物。其中,方便榨菜原料共鉴定出 6 类 16 种化合物,方便榨菜有 8 类 25 种化合物。两种样品共同检出的化合物有 4 种,分别为异硫氰酸烯丙酯、异硫

氰酸苄酯、异硫氰酸环丙酯、二甲基三硫。方便榨菜原料检出挥发性成分中相对含量较高的有异硫氰酸烯丙酯(60.77%)、异硫氰酸环丙酯(6.10%)。方便榨菜检出挥发性成分中相对含量较高的有对丙烯基茴香醚(47.54%)、异硫氰酸烯丙酯(11.41%)。

榨菜本身的挥发性成分、香辛料的挥发性成分和其他辅料的挥发性成分共同作用形成了方便榨菜独特的香味。

参考文献:

- [1] GH/T 1012—2007 方便榨菜[S].
- [2] 王中凤,吴永娟,曾凡坤.榨菜风味形成机理及其影响因素[J].中国酿造,1995(1): 10-11.
- [3] 李学贵.对榨菜在腌制过程中主要成分变化的探讨[J].中国酿造,2003(3): 9-12.
- [4] 刘璞,吴祖芳,翁佩芳.榨菜腌制品风味研究进展[J].食品研究与开发,2006,27(1): 158-160.
- [5] 孙宝国.含硫香料化学[M].北京:科学出版社,2007.
- [6] PECHÁČEK R, VELÍSEK J, HRABCOVA H. Decomposition products of allyl isothiocyanate in aqueous solutions[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(12): 4584-4588.
- [7] 姜子涛,李荣,邵晓芬,等.芥末中的辛辣物质:异硫氰酸酯的研究[J].中国调味品,1996(2): 30-32.
- [8] 赵大云,黄健,汤坚,等.固相微萃取法检测雪里蕻及其腌菜挥发性风味成分[J].上海交通大学学报:农业科学版,2004,22(3): 237-245.
- [9] ZRYBRO C L, ROSEN R T. Determination of glucosinolates in mustard by high-performance liquid chromatograph-electro spray mass spectrometry[C]//RISCH S J, HO C T. Flavor chemistry and antioxidant properties. ACS Symposium Series 660. Washington DC: American Chemical Society, 1997: 125-137.
- [10] van ETTEN C H, DAXENBICHLER M E, WILLIAMS P H, et al. Glucosinolates and derived products in cruciferous vegetables of cabbage [J]. J Agric Food Chem, 1976, 24(3): 452-455.
- [11] 朱国斌,鲁红军.食品风味原理与技术[M].北京:北京大学出版社,1996: 243.
- [12] 王依春,王锡昌.同时蒸馏萃取和固相微萃取与气相色谱-质谱法分析洋葱的挥发性风味成分[J].现代食品科技,2007,23(1): 30-32.
- [13] 孙宝国,何坚.香料化学与工艺学[M].北京:化学工业出版社,2004.