

独山盐酸菜风味物质的研究

徐 俐 焦鲁英 何培银

(贵州大学生命科学学院食品营养与安全系, 贵阳 550025)

摘 要: 采用水蒸气蒸馏法、气相色谱和质谱联用技术 (GC/MS), 共鉴定出贵州传统食品独山盐酸菜 2 个样品中的挥发性化合物 11 类 28 种, 包括酯、酸、酰胺、醇、醛、酚、烯、苯、酮、噻唑、盐等。其中酸、醛、酯是主体挥发物, 对产品风味的形成起重要作用。

关键词: 独山盐酸菜; 挥发性化合物; 气相色谱 质谱法

中图分类号: S637.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6346 (2009) 04-0040-04

Studies on Flavor Compounds of Traditional Dushan Greengrocery Fermented

XU Li, JIAO Lu-ying, HE Pei-yin

(Department of Food and safety Sciences, College of Life Sciences, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: Volatile compounds of traditional Dushan greengrocery fermented were investigated jointly by steam distillation, gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The results showed that a total of 11 classes, 28 species volatile components were identified from 2 different samples of traditional Dushan greengrocery fermented. These volatile components included ester, acid, amide, ethanol, aldehyde, hydroxybenzene, alkene, benzene, ketone, thiazole and salt. Among them, acid, aldehyde and ester were the main volatile components, which played an important role in flavor formation of Dushan greengrocery fermented.

Key words: Dushan greengrocery fermented; Volatile compound; Gas chromatography-mass spectrometry

独山盐酸菜产于贵州省独山县, 系贵州省名优土特产, 为中国八大著名腌菜之一。以十字花科芥菜 (青菜) 为主要原料, 加以甜酒、辣椒、大蒜、冰糖、食盐等辅料, 采用布依族传统加工工艺精制而成。色鲜味美, 脆嫩可口, 具有酸、甜、咸、辣之独特风味, 可直接食用或作配料^[1]。在当地, 农家、合作社和盐酸菜厂都生产盐酸菜, 年产量已达 300 t 以上, 产品除销往全国各地外, 还畅销日本、美国、东南亚等地, 深受消费者的喜爱^[2]。但是落后的生产方式制约了独山盐酸菜的发展, 故研究其风味成分、改进其生产工艺已经迫在眉睫。

随着气相色谱和质谱联用技术 (GC/MS) 等现代分析技术的发展, 食品挥发性成分的研究更是取得了长足发展, 为深入了解食品的生物、化学、物理反应提供了宝贵的资料。本试验首次分析鉴定了贵州独山盐酸菜的挥发性主体风味化合物, 在明确挥发性风味化合物的基础上, 探讨独山盐酸菜加工工艺对产品风味形成的作用, 从而为合理添加辅料、控制生产工艺提供科学依据。

收稿日期: 2008-07-25; 接受日期: 2008-12-02

基金项目: 贵州省科技厅农业攻关项目 (黔科合 NY 字 (2007) 3022 号)

作者简介: 徐俐, 教授, 硕士生导师, 专业方向: 食品科学与工程, E-mail: gzdxuli@tom.com

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为贵州独山天元食品有限公司生产的天元牌独山盐酸菜, 分清爽型和爽辣型两种。样品分析前均用铝箔复合袋真空密封包装贮藏, 开袋后随机取样进行分析。

试验仪器为 HP6890/HP5975C GC/MS联用仪 (美国惠普公司)。

1.2 挥发性香气物质分析

1.2.1 样品处理 用水蒸气蒸馏法回流提取: 称取样品各 100 g, 加纯水 300 mL, 回流提取 6 h, 得少量油状物, 其中爽辣型提取物略带红色。用正己烷溶解, 进样分析。

1.2.2 试验条件 色谱柱为 AB - Nowax弹性石英毛细管柱 (30.0 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m), 柱温 50 $^{\circ}$ C, 保留 2 min; 以 5 $^{\circ}$ C \cdot min $^{-1}$ 升温至 240 $^{\circ}$ C, 保持 20 min; 汽化室温度 250 $^{\circ}$ C; 载气为高纯 He (99.999 %); 柱前压 7.62 psi, 载气流量 1.0 mL \cdot min $^{-1}$; 进样量 1 μ L; 分流比 20 : 1。

离子源为 EI源; 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C; 电子能量 70 eV; 发射电流 34.6 μ A; 倍增器电压 824 V; 接口温度 280 $^{\circ}$ C; 溶剂延迟 5 min; 质量范围 10 ~ 450 amu。

1.2.3 化合物鉴定 按峰面积归一化法进行计算, 求得各化学成分在挥发油中的相对含量。通过 HPMSD化学工作站, 结合 Nist05标准质谱图库和 Wiley275质谱图库, 鉴定率均为 97 %。

2 结果与分析

2.1 独山盐酸菜挥发性化合物总离子流色谱图

由图 1可以看出, 清爽型和爽辣型两种产品风味物质的种类和含量均有差异, 从 25 min后流出的色谱峰看, 清爽型产品风味物质的峰数明显增多, 峰面积增大; 清爽型产品分离出 41个峰(成分), 爽辣型产品分离出 35个峰。

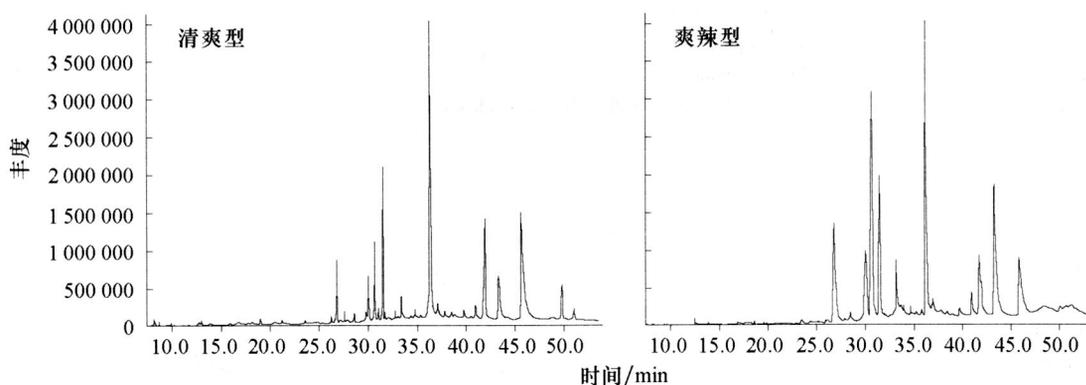


图 1 独山盐酸菜挥发性化合物总离子流色谱图

2.2 独山盐酸菜挥发性化合物的种类及相对含量

独山盐酸菜经水蒸气蒸馏法、气相色谱和质谱联用技术 (GC/MS), 按峰面积归一化法进行计算求得各化学成分在挥发油中的相对含量。通过 HPMSD化学工作站, 结合 Nist05标准质谱图库和 Wiley275质谱图库, 已鉴定的物质检出率清爽型为 97.059 %、爽辣型为 97.185 % (表 1)。

由表 1可知, 从独山盐酸菜样品中分离鉴定出 11类 28种挥发性化合物, 包括酯 (9)、酸 (6)、酰胺 (3)、醇 (3)、醛 (1)、酚 (1)、烯 (1)、苯 (1)、酮 (1)、盐 (1)、噻唑 (1)。其中爽辣型产品鉴定出 9类 21种挥发性化合物, 相对含量排前 10位的物质依次是: 亚油酸乙酯 19.841 %、棕榈酸 17.066 %、亚油酸 13.682 %、棕榈酸乙酯 9.920 %、(Z, Z, Z)-9, 12, 15-十八烷三烯酸乙

酯 9.008 %、(9Z, 12Z, 15Z)-十八碳三烯醛 7.958 %、油酸乙酯 7.498 %、油酸 4.144 %、十四(烷)酸 3.133 %、棕榈酰胺 2.023 %; 以种类计算相对含量排前 4 位的物质是: 酯 47.365 %、酸 39.567 %、醛 7.958 %、酰胺 2.023 %。清爽型产品鉴定出 11 类 25 种挥发性化合物, 相对含量排前 10 位的物质依次是: 棕榈酸 27.926 %、(9Z, 12Z, 15Z)-十八碳三烯醛 22.299 %、(Z, Z, Z)-9, 12, 15-十八烷三烯酸乙酯 7.954 %、棕榈酰胺 7.934 %、亚油酸 6.140 %、亚油酸乙酯 4.588 %、棕榈酸乙酯 4.340 %、油酸乙酯 3.541 %、十八酰胺 3.504 %、油酸 1.670 %; 以种类计算相对含量排前 4 位的物质是: 酸 38.510 %, 醛 22.299 %, 酯 22.377 %, 酰胺 12.492 %。

表 1 独山盐酸菜挥发性化合物种类及相对含量

编号	保留时间 /min	化合物	分子式	相对含量 /%	
				爽辣型	清爽型
11	18.20	苯乙烯 (Styrene)	C ₈ H ₈	10.009	10.180
2	8.71	1, 3, 5-三甲基苯 (Mesitylene)	C ₉ H ₁₂	0.011	0.116
3	9.91	6-甲基-5-庚烯-2-酮 (6-methyl-5-hepten-2-one)	C ₈ H ₁₄ O	—	0.073
4	19.03	5-乙基噻唑 (5-ethylthiazole)	C ₅ H ₇ NS	0.122	0.342
5	27.62	2, 4-二叔丁基苯酚 (2, 4-Di-tert-butylphenol)	C ₁₄ H ₂₂ O	—	0.281
6	45.62	(9Z, 12Z, 15Z)-十八碳三烯醛 (9, 12, 15-Octadecatrienal)	C ₁₈ H ₃₀ O	7.958	22.299
7	26.22	苯乙基异硫氰酸盐 (Phenethyl isothiocyanate)	C ₉ H ₉ NS	0.053	0.266
		酰胺 (3)		2.023	12.492
8	41.94	棕榈酰胺 (Hexadecanamide)	C ₁₆ H ₃₃ NO	2.023	7.934
9	49.84	十八酰胺 (Octadecanamide)	C ₁₈ H ₃₇ NO	—	3.504
10	51.05	9-十八碳烯酰胺 (9-Octadecenamide)	C ₁₈ H ₃₅ NO	—	1.054
		醇 (3)		0.077	0.123
11	14.45	芳樟醇 (Linalol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.044	—
12	17.40	松油醇 (Terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	0.033	—
13	21.23	2-苯乙醇 (Benzeneethanol)	C ₈ H ₁₀ O	—	0.123
		酯 (9)		47.365	22.377
14	23.58	十四(烷)酸乙酯 (Ethylmyristate)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.313	0.201
15	26.52	棕榈酸甲酯 (Methyl palmitate)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.242	—
16	26.80	棕榈酸乙酯 (Ethyl palmitate)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	9.920	4.340
17	28.81	(Z, Z)-9, 12-十八烷二烯酸甲酯 (Methyl linoleate)	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0.543	0.686
18	29.78	硬酯酸乙酯 (Ethyl stearate)	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	—	0.585
19	30.01	油酸乙酯 (Ethyl oleate)	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	7.498	3.541
20	30.63	亚油酸乙酯 (Ethyl linoleate)	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	19.841	4.588
21	31.03	9, 12, 15-十八烷三烯酸甲酯 (Methyl 9, 12, 15-octadecatrienoate)	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	—	0.482
22	31.52	(Z, Z, Z)-9, 12, 15-十八烷三烯酸乙酯 (Ethyl linolenate)	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	9.008	7.954
		酸 (6)		39.567	38.510
23	33.38	十四(烷)酸 (Myristic acid)	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	3.133	1.235
24	34.78	十五烷酸 (Pentadecanoic acid)	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.228	0.379
25	36.25	棕榈酸 (Palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	17.066	27.926
26	40.94	硬酯酸 (Stearic acid)	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1.314	1.160
27	41.79	油酸 (Oleic acid)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	4.144	1.670
28	43.31	亚油酸 (Linoleic acid)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	13.682	6.140
		检出率		97.185	97.059

注: “—”表示未检出; 保留时间按最少时间算。

由图 2 可知, 清爽型和爽辣型产品酸、酯、醛、酰胺的相对含量较多, 检出率为 95.678 % 和 96.913 %, 在独山盐酸菜的风味形成中具有重要作用。棕榈酸、(9Z, 12Z, 15Z)-十八碳三烯醛、(Z, Z, Z)-9, 12, 15-十八烷三烯酸乙酯、苯乙基异硫氰酸盐在两种类型中均有检出, 棕榈酸的相对含量清爽型 27.926 %、爽辣型 17.066 %, (9Z, 12Z, 15Z)-十八碳三烯醛清爽型 22.299 %、爽辣型 7.958 %, (Z, Z, Z)-9, 12, 15-十八烷三烯酸乙酯清爽型 7.954 %、爽辣型 9.008 %, 芥菜

的特征风味物质苯乙基异硫氰酸盐清爽型 0.266 %、爽辣型 0.053 %。

2.3 独山盐酸菜产品特有的挥发性化合物

由表 1 还可知,爽辣型特有物质芳樟醇、松油醇、棕榈酸甲酯的检出率为 0.319 %;清爽型特有物质 6-甲基-5-庚烯-2-酮、2,4-二叔丁基苯酚、9-十八碳烯酰胺、十八酰胺、2-苯乙醇、硬脂酸乙酯、9,12,15-十八烷三烯酸甲酯的检出率为 6.102 %。

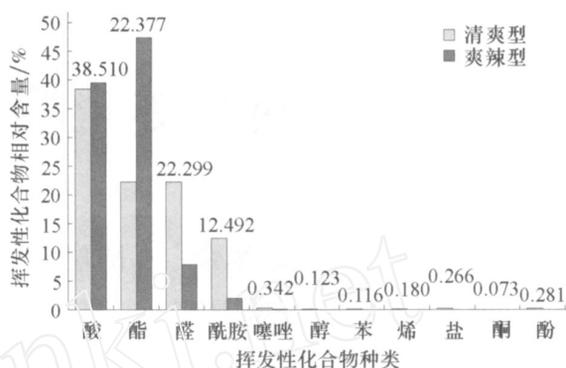


图 2 两种类型独山盐酸菜挥发性化合物相对含量比较

3 结论

风味作为腌制品的关键质量参数,其特征化合物的分析鉴定和形成机理一直倍受国内外学者重视,周晓媛等^[3]研究发现香气和滋味是蔬菜在腌制过程中经过理化变化、生化变化和微生物发酵作用形成的,主要有以下途径:蛋白质水解形成香气和鲜味;芥菜类芥子苷水解产物和一些有机物所形成的香气;发酵作用产生的香气和滋味;各种产物之间反应所形成的香气和滋味;有机酸类、醇类、醛酮类及酯类形成的香气和滋味;含氮含硫类化合物形成的香气和滋味^[4-6]。

通过对独山盐酸菜挥发性物质香气特点的分析,可知独山盐酸菜特有的香气并非由一种或一类化合物单独形成。清爽型产品中酸、酯、醛含量依次最多,而爽辣型产品中酯、酸含量依次最多,可能对产品主体风味的形成起着重要作用。

在独山盐酸菜主体风味物质中棕榈酸、(9Z, 12Z, 15Z)十八碳三烯醛为相对含量最高的风味物质。虽然酯类在两样品中均有检出且相对含量较高,但在清爽型中相对含量仅为 22.377 %,而爽辣型则高达 47.365 %,因此酯类大部分属于为改良产品风味而增加的物质。另有报道指出异硫氰酸盐是十字花科蔬菜及其加工产品的独特风味组分^[7],本试验也证明了这一点。

一般来讲,饱和烷烃香气阈值较高,赋予产品的香气作用较小;烯烃和芳香烃相对阈值较低并具有特殊香气,作用较大。其中苯乙基异硫氰酸盐作为十字花科芥菜的特征风味物质,是由原料中的黑芥子苷(烯丙基硫代葡萄糖苷)在芥子酶作用下水解而成^[8],在两样品中均有检出,而芳樟醇作为发酵辣椒的挥发性代合物在爽辣型产品中被检出,并与其口感相符合。此外,苯乙烯有特殊香气,6-甲基-5-庚烯-2-酮具有水果香气,十四(烷)酸乙酯具有极温和的鸢尾香气,棕榈酸乙酯呈微弱蜡香、果香和奶油香气,2,4-二叔丁基苯酚有特殊的烷基酚气味,油酸乙酯带花果香气^[9],但传统独山盐酸菜有脱盐工序,部分风味物质随水流失,使得成品风味物质不足。

参考文献

- [1] 马渝麟. 独山盐酸菜 [J] 中国蔬菜, 1985 (1): 51 - 53.
- [2] 牟君富, 何文光. 贵州特产——独山盐酸菜的加工技术 [J] 贵州农业科学, 1980 (4): 50 - 53.
- [3] 周晓媛, 夏延斌. 蔬菜腌制品的风味研究进展 [J] 食品与发酵工业, 2004 (4): 104 - 108.
- [4] 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.
- [5] 赵大云, 汤坚, 丁霄霖. 雪里蕻腌菜特征风味物质的分离和鉴定 [J] 无锡轻工大学学报, 2001, 20 (3): 291 - 298.
- [6] 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 - 161.
- [7] 周晓媛, 夏延斌, 朱薇. 雪里蕻腌菜风味物质的探析 [J] 广州食品工业科技, 2004, 20 (3): 142 - 148.
- [8] 牛丽影, 肖华志, 胡小松, 赵广华, 廖小军. 冲菜辛辣风味物质的顶空固相微萃取-气质联用法测定 [J] 中国食品学报, 2005, 3 (5): 158 - 159.
- [9] 周晓媛, 邓靖, 李福枝, 曾盛, 夏延斌. 发酵辣椒的挥发性风味成分分析 [J] 食品与生物技术学报, 2007, 26 (1): 57.