

顶空固相微萃取与气质联用法分析大葱的挥发性风味成分

汪潇, 王锡昌

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

摘要: 本文以经过切碎和打浆两种方法处理后的新鲜大葱为研究对象, 采用顶空固相微萃取和气质联用的方法测定其挥发性成分, 分别分离得到了多种风味物质。其中, 经过两种处理方法后共同检测出的物质为: 正丙醛, 二硫化碳, 二甲基二硫醚, 2-甲基-2-戊醛, 甲丙基二硫醚, 二噻烷, 二甲基三硫醚, 十一烷, 二丙基二硫醚, 2-十一酮, 二丙基三硫醚, 3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷, 2-十三酮, N-环己基吡咯烷酮。

关键词: 大葱; 顶空固相微萃取; 气质联用法

中图分类号: TS207.3; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)03-0069-04

Analysis of Volatile Flavor Components of Scallion by Headspace Solid Phase Micro-extraction and GC-MS

WANG Xiao, WANG Xi-chang

(College of Food Science and Technology Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract: In this paper, headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used for extracting and analysis the volatile components in the chopped and mashed scallion. Some compounds in the scallion were isolated and identified and shown to be propanal, carbon disulfide, dimethyl disulfide, 2-methyl-2-pentenal, methyl propyldisulfide, 1,3-dithiane, dimethyl trisulfide, undecane, dipropyldisulfide, 2-undecanone, dipropyl trisulfide, 3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane, 2-tridecanone and N-cyclohexyl-2-pyrrolidone.

Keywords: Scallion; HS-SPME; GC-MS

大葱 (*Allium fistulosum* L var.) 属百合科葱属, 为多年生宿根草本植物。其性温、味辛, 具有发汗解表、调和脾胃、通阳散结、行乳安胎及益耳明目等诸多功效^[1]。现代研究表明, 大葱富含钙、铁、镁等微量元素及糖、烟酸、蛋白质与维生素 A、C、B₁、B₂ 等多种营养成分, 并具有独特、飘逸的浓郁香辛气味, 是菜肴中良好的调味品。

虽然人们对大葱的营养价值、特殊疗效早有认识, 但因其具有较强的刺激性气味, 已经明显影响到人们对它的嗜好。欧美等国家十分重视食品风味的研究, 尤其在风味检测方法的开发及风味形成的机理上有较多的文章发表。目前, 国外已有人对洋葱, 大蒜等植物的风味物质和挥发油的化学成分进行过研究^[6,7], 但有关大葱的风味物质的报道较少。国内也只有几篇

有关大葱挥发油的提取及化学成分研究的报道, 并且所取得结果也有很大差别^[2-5]。所以为了更好地利用我国的大葱资源, 评价大葱的香气品质, 填补我国大葱的风味组成成分及其影响要素等基础数据, 急需开展这方面的研究。本文采用顶空固相微萃取和气质联用的方法来分析大葱的挥发性成分, 以期较为准确地反映大葱风味物质的组成。

1 材料与方法

1.1 试验材料

新鲜大葱 (京葱): 购于上海易初莲花

1.2 试验仪器

萃取装置: SPME 手柄; 萃取头: 85 μ m CAR/PDMS (Spelco 公司, USA); 气质联用仪: 6890N/5973 GC/MS (Agilent); 顶空采样瓶: 15 mL (安谱公司提供); DS-1 高速组织捣碎机。

1.3 试验方法

收稿日期: 2006-09-01

基金项目: 上海市重点学科建设项目资助的 (T1102)

通讯作者: 王锡昌, 研究方向: 食品营养与卫生学

1.3.1 样品前处理

以 2:1 的比例取新鲜大葱的葱白、葱叶共 90 g 做试材,以 1:1 的比例加冰水 90 mL,用 DS-1 高速组织捣碎机制成糊状,迅速将部分样品装入 15 mL 样品瓶内,至 10 mL 左右,加盖封口。另取同样比例的新鲜大葱,将其切碎,取 5 g 切碎后的大葱迅速装入 15 mL 样品瓶内,加盖封口备用。

1.3.2 气味成分的顶空采样

将 SPME 针管插入顶空样品瓶中,调整并固定萃取头在顶空体积中的位置,在萃取温度为室温(25 ℃)下顶空萃取 30 min 后取出,迅速进行后续气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。

1.3.3 气质联用仪分析鉴定

将 SPME 针管插入到气相色谱仪的进样口,进样口温度为 280 ℃,解吸 10 min 后,取出 SPME 针管,采用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。

气相色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 弹性毛细管柱 30 m×0.25 mm×0.25 μm;程序升温:柱初温 50 ℃,保持 2 min,以 10 ℃/min 上升到 220 ℃,保持 20 min;进样口温度 280 ℃;载气流量(He) 0.8 mL/min;分流比为 20:1。质谱条件:传输线温度 280 ℃;电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;电子倍增器电压 1300 V;离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;质量扫描范围 35 到 350 m/z。

2 结果与讨论

2.1 大葱经打浆后的风味物质

大葱经打浆后的风味物质的 GC-MS 的色谱图如图 1 所示,经 NIST 图库检索以及文献参考共检出并确定出 18 种物质,各成分及其相对含量如表 1 所示。

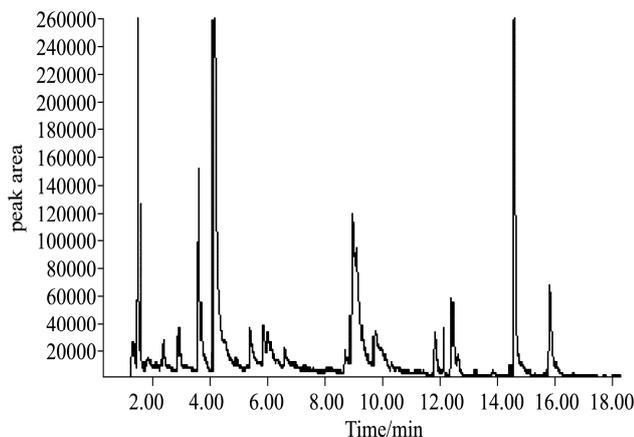


图 1 经打浆处理后大葱的总离子峰图

Fig.1 Total ion count (TIC) chromatogram of volatile components derived from mashed scallion

表 1 经打浆处理后大葱的挥发性成分

Table 1 Volatile components identified in mashed scallion

序号	保留时间(t _r)	化合物名称	相对含量(%)
1	1.422	正丙醛(Propanal)	6.42
2	1.554	二硫化碳(Carbon disulfide)	2.87
3	2.370	戊醛(Pentanal)	0.84
4	2.920	二甲基二硫醚(Dimethyl disulfide)	1.11
5	3.605	己醛(Hexanal)	6.05
6	4.211	2-甲基-2-戊烯醛 (2-Methyl-2-pentenal)	31.52
7	4.546	己二烯-1-醇(2,4-Hexadien-1-ol)	0.99
8	5.453	二甲基噻吩 (3,4-Dimethylthiophene)	1.65
9	5.904	甲丙基二硫醚 (Methyl propyl disulfide)	1.53
10	6.081	二噻烷(1,3-Dithiane)	1.38
11	6.672	二甲基三硫醚(Dimethyl trisulfide)	0.30
12	8.825	十一烷(Undecane)	0.74
13	9.322	二丙基二硫醚(Dipropyl disulfide)	15.66
14	12.024	2-十一酮(2-Undecanone)	1.96
15	12.638	二丙基三硫醚(Dipropyl trisulfide)	3.03
16	12.875	3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷 (3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane)	1.03
17	14.918	2-十三酮(2-Tridecanone)	18.56
18	16.130	N-环乙基吡咯烷酮 (N-Cyclohexyl-2-pyrrolidone)	4.41

经过打浆处理后的新鲜大葱的气味成分多是由含硫有机化合物和一些醛类组成的,从表 1 中可以看出,在所确定的 18 种成分中,醛类 4 个、含硫有机化合物 9 个、酮类 3 个和其他物质 2 个,其中醛类和含硫有机化合物的合计百分含量为 73.33%,这与前人研究的大葱挥发油的气味组成成分有较大的差异^[2-4]。

2.2 大葱经切碎后的风味物质

新鲜大葱经切碎后的风味物质的 GC-MS 的色谱图如图 2 所示。

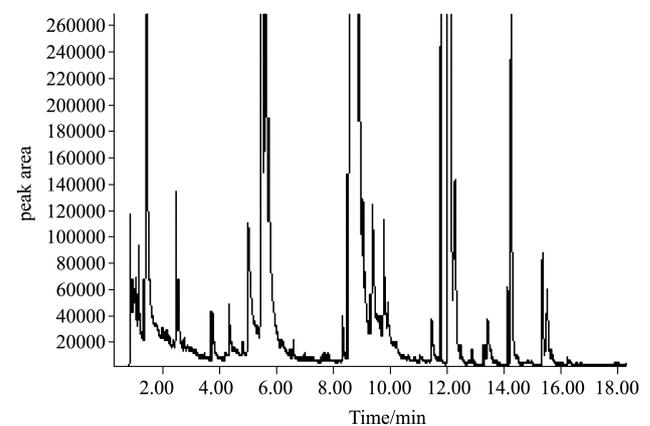


图 2 经切碎处理后大葱的总离子峰图

Fig.2 Total ion count (TIC) chromatogram of volatile components derived from chopped scallion

经 NIST 图库检索以及文献参考共检出共确定出 31 种物质, 各成分及其相对含量如表 2 所示。

表 2 经切碎处理后大葱的挥发性成分

Table 2 Volatile components identified in chopped scallion

序号	保留时间(t _r)	化合物名称	相对含量(%)
1	1.452	正丙醛(Propanal)	0.22
2	1.554	二硫化碳(Carbondisulfide)	0.22
3	1.595	丙醇(1-Propanol)	0.14
4	1.780	硫代正丙醇(1-Propanethiol)	4.24
5	2.525	1-甲基硫基丙烷(1-[Methylthio]-propane)	0.48
6	2.912	二甲基二硫醚(Dimethylsulfide)	0.10
7	3.168	甲苯(Toluene)	0.03
8	4.173	2-甲基-2-戊烯醛(2-Methyl-2-pentenal)	0.16
9	4.779	硫代醋酸丙酯 (S-Propylesterethanethioicacid)	0.17
10	5.268	1-硫代丙烯丙烷 (1-[1-Propenylthio]-propane)	0.05
11	5.445	2,4-二甲基噻吩 (2,4-Dimethylthiophene)	0.97
12	5.927	甲丙基二硫醚 (Methylpropylsulfide)	8.53
13	6.074	二噻烷(1,3-Dithiane)	4.13
14	6.670	二甲基三硫醚(Dimethyltrisulfide)	0.09
15	7.071	癸烷(Decane)	0.04
16	7.470	乙丙基二硫醚(Ethylpropylsulfide)	0.02
17	8.200	2-甲基癸烷(2-Methyldecane)	0.01
18	8.324	4,5-二甲基壬烷(4,5-Dimethylnonane)	0.01
19	8.863	十一烷(Undecane)	0.14
20	9.103	二丙基二硫醚(Dipropylsulfide)	45.99
21	9.284	3-巯基-4-甲基-2-二硫杂环戊烯 (3-Thione-4-methyl-2-dithiole)	26.01
22	9.894	4-甲基邻甲苯酚 (4-Methylthiometaresol)	0.81
23	10.165	1-甲基硫基丙烯 (1-[Methylthio]-1-propene)	0.26
24	10.304	4,5-二甲基噻唑(4,5-Dimethyl-thiazole)	0.46
25	12.032	2-十一酮(2-Undecanone)	0.18
26	12.649	二丙基三硫醚(Dipropyltrisulfide)	4.88
27	12.863	3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷 (3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane)	1.06
28	13.477	十三烷(Tridecane)	0.02
29	14.030	2-甲基硫基丁酸(2-[Methylthio]butyrate)	0.17
30	14.862	2-十三酮(2-Tridecanone)	1.39
31	16.130	N-环乙基吡咯烷酮 (N-Cyclohexyl-2-pyrrolidone)	0.39

经过切碎处理后的新鲜大葱的气味成分多是由含硫有机化合物和一些酮类、烷烃类组成的, 由表 2 可以看出, 在所确定的 31 种成分中, 绝大多数物质为含硫有机化合物。其中含硫有机化合物 20 个、酮类 3 个、烷烃类 5 个和其他物质 3 个, 而含硫有机化合物的相对百分含量就高达 98.64%, 这与何洪巨^[5]等人的研究结果有很大的差异, 这种差异可能与原料产地、

品种、提取方法等不同有关。

2.3 讨论

2.3.1 含硫有机化合物的风味特征

这类物质如二甲基二硫醚、甲丙基二硫醚、二甲基三硫醚、二丙基二硫醚、二丙基三硫醚一般产生的是大葱原生的, 具有浓郁的香味, 稍带有硫磺气息。这些物质在两种处理方法中均有检测到, 并且在前人所研究的结果也可找到^[2-5]。其中对大葱风味有较大贡献的二丙基二硫醚, 是一种散发出辛辣的洋葱和大蒜香气的物质, 在稀释时有青草香韵。而仅在切碎样品中所检测到的含有甲硫基基团的物质是一种具有强冲击力硫磺气的物质, 它带有洋葱的香气。这也是切碎样品的气味更辛辣刺鼻的主要原因。另外在切碎样中发现的 2,4-二甲基噻吩、二噻烷、4,5-二甲基噻唑等都具有大蒜和洋葱样的香气。而硫代正丙醇则在稀释时有洋葱和卷心菜的香气^[8]。这些物质对切碎的大葱风味都有一定的贡献。

2.3.2 醛类物质的风味特征

根据比较结果可以看出, 醛类物质在打浆样品中占了较大比例。其中, 2-甲基-2-戊烯醛带有辛辣气息, 是带着醚香、新鲜清香的香气^[8], 对打浆样品的气味做了较大的贡献。而其余的一些饱和直链醛如丙醛、己醛、戊醛, 通常会产生一些令人不愉快的辛辣刺激性气味。

2.3.3 酮类物质的风味特征

酮类物质在经过两种处理工艺后的大葱样品中都有所发现。这些脂肪酮如 2-十一酮、2-十三酮都具有渗透性较强的酮香, 并带有果香, 青叶样的香气。它们使样品呈现一股青香。

2.3.4 烷烃类物质的风味特征

检测得到各种烷烃由于阈值较高, 因此对于食品整体的风味贡献很小, 但当涉及到一些支链烷烃时, 如试验中检出的 2-甲基癸烷、4,5-二甲基壬烷就有可能对大葱的香气特征有所贡献。

2.3.5 其他物质的风味特征

在打浆样品中所检测到的己二烯-1-醇是一种带有霉腐和青香香气的物质, 这可能是由于打浆后破坏了大葱原有的风味物质而产生的令人不愉快的新物质。

3 结论

通过对新鲜大葱采用打浆和切碎两种不同处理方法的结果比较, 我们可以发现, 他们主要的呈味物质

(下转第 68 页)