

不同糖制工艺铜陵白姜挥发性成分的 SPME – GC – MS 研究

史先振¹, 王强伟², 李永仙², 王洪新^{2,*}, 高行恩³, 苏义海⁴

(1.徐州生物工程职业技术学院, 江苏徐州 221006; 2.江南大学食品学院, 江苏无锡 214122;
3.江苏食品职业技术学院, 江苏淮安 223003; 4.安徽铜陵白姜发展有限责任公司, 安徽铜陵 244021)

摘要:目的:比较多次煮成法传统工艺白姜蜜饯与常温渗糖法新工艺白姜蜜饯在挥发性风味物质组成和含量上的差异,为阐释新工艺白姜蜜饯的风味物质基础内涵提供科学依据。方法:采用固相微萃取-气相色谱-质谱(SPME-GC-MS)联用技术对挥发性风味物质进行分离分析,采用峰面积归一化法计算各组分的相对含量。结果:总共确定了85种化合物,其中铜陵白姜47种、传统工艺白姜蜜饯49种、新工艺白姜蜜饯42种。结论:新工艺白姜蜜饯基本保留了原料白姜特有的辛辣风味,而且具有香气的风味物质含量也相应增加。
关键词:SPME-GC-MS分析,铜陵白姜,糖制,风味物质

Study on volatile flavor compounds in different candied process Tongling white ginger by SPME-GC-MS

SHI Xian-zhen¹, WANG Qiang-wei², LI Yong-xian², WANG Hong-xin^{2,*}, GAO Xing-en³, SU Yi-hai⁴

(1.Xuzhou Bioengineering Technical College, Xuzhou 221006, China;
2.College of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
3.Jiangsu Food Science College, Huaian 223003, China;
4.Anhui Tongling White Ginger Development Co., Ltd., Tongling 244021, China)

Abstract: Objective: To compare the components and contents of the volatile flavor substances in candied process on Tongling white ginger and to provide scientific basis for intrinsic material of candied white ginger by a new process. Methods: The volatile flavor compounds were separated and analyzed by SPME-GC-MS. The relative content of each component was determined by area normalization. Results: 47, 49 and 42 were identified from Tongling white ginger, candied white ginger by tradition process and a new process respectively. 85 compounds were identified. Conclusion: Candied white ginger by a new process preserves the inherent spicy flavor of tongling white ginger, and the components and contents of aromatic flavor compounds were increased.
Key words: SPME-GC-MS analysis; Tongling white ginger; candied; volatile flavor compounds
中图分类号: TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2015)01-0319-05
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.01.059

铜陵生姜俗称铜陵白姜,是铜陵“八宝”之一。鲜姜皮呈白色稍显黄色,姜块成佛手状,瓣粗肥厚,姜指饱满,色白鲜嫩汁多,味辣而不呛口,属食、药两用型产品。鲜白姜含水分85.5%,总糖3.7%,蛋白质11.38%,粗纤维5.6%,V_C 0.018%^[1]。由于姜块大皮

薄、汁多渣少、肉质脆嫩、香味纯正,特别适合来加工白姜蜜饯。传统加工白糖姜片的多采用多次煮成法。以铜陵白姜为实验材料,经过反复实验,改用常温渗糖法新工艺来生产白姜蜜饯。

对于姜经糖制前后的挥发性风味物质的变化,目前还未见相关研究报道。本实验首先采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(SPME-GC-MS)鉴定并比较分析铜陵白姜原料、多次煮成法传统工艺白姜蜜饯和常温渗糖法新工艺白姜蜜饯3个样品中挥发性化学成分变化,并应用峰面积归一化法测定各成分的相对含量,首次比较分析不同糖制工艺铜陵白姜前后挥发性的风味物质在组成和含量上的变化规律,为阐释新工艺白姜蜜饯的风味物质基础内涵提供科学依据。

1 材料与方法

收稿日期:2014-04-03
作者简介:史先振(1972-),男,硕士,副教授,研究方向:营养学与保健食品开发。
*通讯作者:王洪新(1965-),男,博士,教授,研究方向:营养学与保健食品开发。
基金项目:江苏省高等职业院校国内高级访问学者计划资助项目(2013);安徽铜陵白姜发展有限责任公司横向资助项目(JDTL20130328H);徐州市社会发展科技计划项目(XZZD1323)。

1.1 材料和仪器

铜陵白姜 安徽铜陵白姜发展有限责任公司提供,产地:安徽铜陵县天门镇天门村。

SCION SQ 固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪、75CARPDMS 固相微萃取进样器(萃取头 75 μ m) 德国布鲁克(BRUKER)公司。

1.2 糖制工艺

以新鲜的安徽铜陵白姜为原料,将其清洗去皮修整,顺纤维或斜纤维方向切成 2~4mm 厚的薄片,放入为原料质量 0.5% 的柠檬酸溶液中浸泡 10min,投入沸水中热烫 10min,迅速漂洗、沥水、冷却,然后分别采用不同的糖制方式进行处理。

传统糖制工艺(多次煮成法):按每 10kg 姜片用蔗糖 3.5kg 的比例,分层装入锅中,糖渍 24h 左右。再按每 5kg 姜片加入 15kg 蔗糖后,加热熬煮 1h,再倒回锅中冷却 24h。然后,继续倒入锅中煮沸,并按每 5kg 姜片再加入蔗糖 15kg,一直用火浓缩到糖浆可以拉起细丝为止。

新工艺(常温渗糖法):按柠檬酸:白砂糖 = 1:100 的比例配制成 40% 的蔗糖溶液。将姜片放入 40% 的蔗糖溶液,在常温下渗糖,每 2h 测 1 次糖度,至不降低为止。取出姜片,投入 50% 的蔗糖溶液,在常温下渗糖,每 2h 测 1 次糖度,至不降低为止。

最后进行干燥,温度控制在 60~65℃,至姜片表面不黏手,取出冷却后真空包装,装入玻璃瓶中保存。

1.3 检测方法

1.3.1 固相微萃取(SPME)取样 取样时分别从装有白姜蜜饯玻璃瓶的上、中、下 3 层不同部位分别取样,切成 0.2cm × 0.2cm × 0.2cm 的小块,混合后按四分法得到有代表性的样品,分别取 5g 样品。将样品送至江南大学国家重点实验室进行 SPME-GC-MS 测定。将 SPME 萃取头在气相色谱进样口老化 0.5h,温度 250℃,载气流量 1mL/min,分流比 40:1。将切碎的试样置于 40mL 顶空瓶中,盖上盖子,插入萃取头,60℃ 下边加热边吸附 60min。

1.3.2 GC-MS 分析条件 气谱条件:DB-5ms 色谱柱(30m × 0.5mm × 0.5 μ m);柱温 50 ~ 155℃(6℃/min)、155 ~ 250℃(8℃/min);进样口温度 250℃;载气为氦气;载气流量 1mL/min;分流比 40:1;进样量 1 μ L。

质谱条件:EI 离子源;离子源温度 200℃;电子能量 70eV;传输线温度 250℃;检测电压 1000V;质量扫描范围 m/z 20~550。

1.4 谱图分析方法

样品经过 SPME-GC-MS 分析后,对各挥发性风味成分的色谱图根据标准谱库检索,结合相关文献^[2-5]、有关质谱资料进行人工色谱图解析,分别对各个色谱峰加以确认,确定各挥发性风味物质的化学成分。按照峰面积归一化法计算出各挥发性风味物质的相对含量。

2 结果与分析

2.1 结果

2.1.1 总离子流色谱图 在上述实验条件下,分别取适量的铜陵白姜原料、传统糖制工艺白姜、新工艺糖制白姜样品用固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。进行 SPME-GC-MS 分析,得到 3 个样品的总离子流色谱图,分别见图 1~图 3。

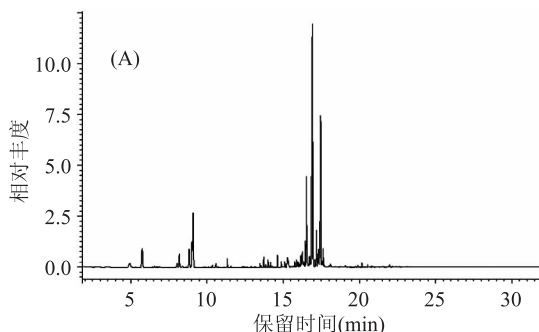


图1 铜陵白姜的挥发性成分的总离子流色谱图

Fig.1 Total ions current chromatograms of volatile components from Tongling white ginger

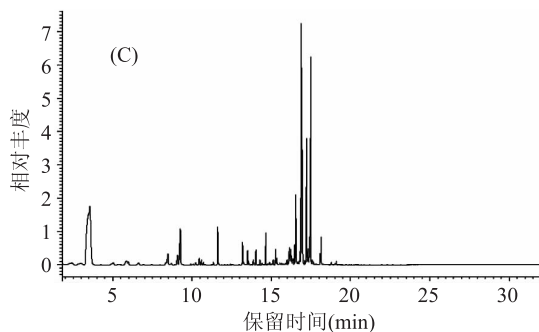


图2 传统工艺白姜蜜饯的挥发性成分的总离子流色谱图

Fig.2 Total ions current chromatograms of volatile components from candied white ginger by tradition process

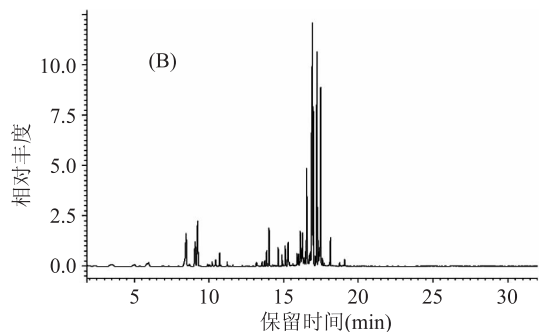


图3 新工艺白姜蜜饯的挥发性成分的总离子流色谱图

Fig.3 Total ions current chromatograms of volatile components from candied white ginger by a new process

从总离子流图比较可以看出,不同工艺制作的白姜蜜饯的大体图貌与白姜有相似之处,但是 3 个图的差异还是非常明显的。由此可见,经过常温渗糖法加工后,白姜蜜饯中的挥发性成分组成和含量发生了明显变化。

2.1.2 各挥发性成分的 SPME-GC-MS 鉴定 总离子流图中各峰经质谱扫描后所得的质谱图,采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪所配置的 NBS 谱库进行数据库检索对照,人工色谱图解析,将离子碎片峰与相关文献核对,查阅有关质谱资料^[6-10],对基

峰、质荷比和相对丰度等方面进行比较,分别对各个色谱峰进行确认,经综合分析鉴定,本次实验共确定了85种化合物;各挥发性风味物质的相对含量经数据处理系统按峰面积归一化法计算得出(见表1)。

白姜中检测出47种挥发性成分,其中烯烃类30个、醇类12个、醛类2个、酯类2个、酮类1个。主要挥发性风味物质为姜烯(27.64%)、β-倍半水芹烯(12.66%)、γ-姜黄烯(7.26%)、β-甜没药烯(7.09%)、α-姜黄烯(6.97%)、桉叶醇(6.93%)。

多次煮成法传统糖制工艺白姜蜜饯中检测出49

种挥发性成分,其中烯烃类27个、醇类12个、醛类1个、酯类5个、酮类2个、酸类2个。主要挥发性风味物质为乳酸乙酯(24.97%)、姜烯(15.40%)、α-姜黄烯(9.72%)、乙酸香叶酯(7.87%)、β-倍半水芹烯(5.63%)、β-甜没药烯(5.24%)。

常温渗糖法新工艺白姜蜜饯中检测出42种挥发性成分,其中烯烃类33个、醇类3个、醛类1个、酯类4个、酸类1个。主要挥发性风味物质为姜烯(24.64%)、乙酸香叶酯(14.96%)、β-倍半水芹烯

表1 铜陵白姜和不同糖制工艺的白姜蜜饯中挥发性风味物质

Table 1 The volatile flavor components from Tongling white ginger and candied white ginger

编号	化合物名称	相对峰面积含量(%)		
		原料	传统	新工艺
I	烯烃类	83.79	45.98	78.09
1	α-蒎烯(α-pinene)	1.13	0.50	0.34
2	莰烯(camphene)	3.41	1.23	0.90
3	β-蒎烯(β-pinene)	0.13		
4	1-水芹烯(1-phellandrene)	0.50		
5	β-月桂烯(β-myrcene)	1.57	1.27	3.89
6	D-柠檬烯(D-limonene)	2.17	1.00	2.38
7	β-水芹烯(β-phellandrene)	2.65		4.32
8	α-异松油烯(α-terpinolene)	0.34	0.18	0.74
9	(+)-环异洒剔烯[(+)-cycloisosativene]	0.27	0.37	0.99
10	α-古巴烯(-copaene)	0.53	0.76	1.88
11	姜烯(zingiberene)	27.64	15.40	24.64
12	反式α-香柑油烯(trans-α-bergamotene)	0.14		
13	β-榄香烯(β-elemene)	0.47	0.20	1.51
14	γ-榄香烯(γ-elemene)	0.50		0.60
15	香树烯(alloaromadendrene)	0.31		0.53
16	α-依兰油烯(-muurolene)	0.56		0.56
17	γ-姜黄烯(-curcumene)	7.26	3.80	5.75
18	大根香叶烯D(germacrene-D)	1.00		0.50
19	异戊二烯(-)-isolekene]	0.51	0.58	
20	β-甜没药烯(β-bisabolene)	7.09	5.24	6.99
21	β-姜黄烯(β-curcumene)	0.43		0.41
22	α-金合欢烯(α-farnesene)	2.23		
23	β-倍半水芹烯(β-sesquiphellandrene)	12.66	5.63	14.24
24	α-姜黄烯(α-curcumene)	6.97	9.72	0.64
25	α-木罗烯(α-muurolene)	0.09		
26	反-菖蒲烯(trans-calamenene)	0.27		
27	顺式-罗勒烯(cis-ocimene)			0.12
28	γ-松油烯(γ-terpinene)			0.16
29	(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯[1,3,6-Octatriene,3,7-dimethyl-,(E)]			0.25
30	α-异松油烯(α-TERPINOLENE)			0.74
31	(E)-4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯[(E)-4,8-Dimethyl-1,3,7-nonatriene]]			0.21
32	α-萜澄茄油烯(α-Cubebene)			0.23
33	5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-1,3-环己二烯(1,3-cyclohexadiene,5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)		0.12	0.47
34	(E)-β-金合欢烯[(E)-β-farnesene]			0.82
35	γ-古芸烯(γ-gurjunene)			0.38
	亚硝基-甲烷(methane,nitroso-)			0.57
37	对伞花烃(Benzene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-)	0.19		0.12

续表

编号	化合物名称	相对峰面积含量(%)		
		原料	传统	新工艺
38	6-甲基-2-对甲苯基-庚烷(heptane,6-methyl-2-p-toly-)	1.03		
39	1,2,3,3,4,5,6,7-八氢-1,4-甘菊环(azulene,,2,3,3a,4,5,6,7-octahydro-1,4-)	0.48		0.44
40	3,6-二乙基-三环[3.1.0.0(2,4)]己烷[tricyclo[3.1.0.0(2,4)]hexane,3,6-diethy]		0.23	0.37
41	α-水芹烯(α-phellandrene)		0.35	
42	α-松油烯(α-terpinene)		0.17	
43	桉烯(sabinene)		4.35	
44	β-罗勒烯		0.14	
45	2-乙酰氧基十四烷(2-acetoxy tetradecane)		0.18	
46	香橙烯(aromandendrene)		0.22	
47	β-古巴烯(β-copaene)		1.14	
48	(-)-α-古芸烯[(-)-α-gurjunene]		0.56	
49	δ-杜松烯(δ-cadinene)		0.83	
50	γ-芹子烯[Selina-3,7(11)-diene]		0.27	
51	1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)萘	1.27	0.10	1.41
II	醇类	12.14	5.69	2.38
1	桉叶醇(eucalyptol)	6.93		
2	2-庚醇(2-heptanol)	0.51	0.10	
3	2-甲基-6-庚烯-1-醇(6-hepten-1-ol,2-methyl-)	0.14	0.54	
4	2-壬醇(2-Nonanol)	0.11	0.20	
5	芳樟醇(LINALOOL L)	0.66	1.18	0.67
6	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇(3-Cyclohexen-1-ol,4-methyl-1-(1-methyle)	0.24		
7	α-松油醇(terpineol)	1.46	0.79	
8	β-香茅醇(β-citronellol)	0.65	0.45	
9	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇[2,6-Octadien-1-ol,3,7-dimethyl-,(Z)-]	0.94		1.25
10	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇(1,6,10-dodecatrien-3-ol,3,7,11-trimethy)	0.21		
11	4-乙烯基-α-环己烷甲醇(cyclohexanemethanol,4-ethenyl-.alpha.,.)	0.13		
12	十氢-α-2-萘甲醇(2-naphthalenemethanol,decahydro-.alpha.)	0.15		
13	β-小茴香醇(β-β-fenchyl alcohol)			0.45
14	异丁醇(2-Methyl-1-propanol)		0.38	
15	反式-氧化芳樟醇(trans-linalool oxide)		0.03	
16	exo-甲基-莰萜醇(exo-methyl-camphenilol)		0.63	
17	橙花醇(nerol)		0.09	
18	香叶醇(geraniol)		1.15	
19	苯乙醇(phenylethyl alcohol)		0.13	
III	醛类	1.77	0.15	1.30
1	香茅醛(citronella)	0.68		
2	(Z)-柠檬醛(Z-citral)	1.09	0.15	1.30
IV	酯类	0.76	34.32	17.41
1	乙酸龙脑酯(bornyl acetate)	0.44	0.24	0.87
2	硅烷二醇二甲酯(silanediol,dimethyl-)	0.32		
3	薰衣草乙酸酯[(R)-lavandulyl acetate]			0.32
4	3,7-二甲基-6-辛烯乙酸酯(6-octen-1-ol,3,7-dimethyl-,acetate)			1.26
5	乙酸香叶酯(geranyl acetate)		7.87	14.96
6	乳酸乙酯(propanoic acid,2-hydroxy-,ethyl ester)		24.97	
7	2-乙酸庚酯(2-heptanol,acetate)		0.53	
8	乙酸香茅酯(6-octen-1-ol,3,7-dimethyl-,acetate)		0.71	
V	酮类	0.33	0.61	0.00
1	樟脑[(+)-2-bornanone)]	0.33		
2	3-羟基-2-丁酮(2-butanone,3-hydroxy-)		0.35	
3	甲基壬基甲酮(2-undecanone)		0.27	
VI	酸类	0.00	2.10	0.21
1	乙酸(acetic acid)		1.56	0.21
2	己酸(hexanoic acid)		0.55	

(14.24%)、 β -甜没药烯(6.99%)、 γ -姜黄烯(5.75%)、 β -水芹烯(4.32%)。

2.2 挥发性风味物质成分分析

2.2.1 烯烃类化合物 从表1得知,铜陵白姜中检测出的烯烃类物质高达83.79%,对风味的贡献最明显,其中姜烯27.64%、 β -倍半水芹烯12.66%,仅两者就占到了总挥发性成分总量的40.30%,为白姜风味物质的主要成分,是姜所特有辛辣风味,同时,好多烯烃类物质也具有独特的香气,如D-柠檬烯具有甜香、柑橘香、柠檬香气。新工艺白姜蜜饯的主要风味物质是原料带入的烯烃类物质,含量达78.09%,并且,姜烯、 β -倍半水芹烯的含量变化也很小。但是,传统工艺白姜蜜饯中烯烃类化合物的含量下降到45.98%,其中,姜烯、 β -倍半水芹烯损失非常明显,相对原料而言分别减少了44.28%、55.53%。

2.2.2 醇类化合物 白姜中醇类含量也相对较高,但经糖制加工后,含量均显著减少。可能是由于醇和酸类物质发生了化学反应。

2.2.3 醛类化合物 柠檬醛(又称香叶醛)有柠檬香气,新工艺白姜蜜饯和原料白姜中相对含量分别为1.30%、1.09%,传统工艺白姜蜜饯中仅为0.15%。白姜原料中的香茅醛经糖制加工后则损失殆尽。

2.2.4 酯类化合物 芳香性的酯类物质发生了极大变化,白姜中的酯类化合物较低,但传统工艺白姜蜜饯和新工艺白姜蜜饯中的相对含量均较高,其中,传统工艺白姜蜜饯中乳酸乙酯含量最高,达24.97%,新工艺白姜蜜饯中则以乙酸香叶酯为主,达14.96%。

2.2.5 酮类及酸类化合物 酮类和酸类的含量及种类不是很多,对风味的贡献不明显。

3 结论

3.1 用SPME-GC-MS分析,结果从铜陵白姜、传统工艺白姜蜜饯和新工艺白姜蜜饯中总共确定了85种挥发性风味物质,其中铜陵白姜47种、传统工艺白姜蜜饯49种、新工艺白姜蜜饯42种。从物质的组成和含量而言,新工艺白姜蜜饯基本保留了原料白姜特有的辛辣风味,而且具有香气的风味物质含量相应增加。可能是由于多次高温煮制的原因,导致传统白姜蜜饯中辛辣风味物质大量损失,虽然具有香气的风味物质含量较高,但已基本没有了姜固有的风味。

(上接第318页)

New York: Academic Press, 1994: 514-557.

[3] Davisnd, Dieneruc. Food and Beverage Mycology [C]. New York: Nostrand-Reinhold, 1987: 517-526.

[4] Davipsonpm, Doanch. Natamycin [J]. Antimicrobiol in Foods, 1993: 395-407.

[5] 中华人民共和国国家标准. 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]. GB2760-2010. 北京: 中国标准出版社, 2011: 7.

[6] 中华人民共和国国家标准. 食品中丙酸钠, 丙酸钙的测定 高效液相色谱[S]. GB/T 23382-2009. 北京: 中国标准出版社, 2009: 1-6.

[7] 中华人民共和国国家标准. 食品中丙酸钠, 丙酸钙的测定[S]. GB/T 5009.120-2003. 北京: 中国标准出版社, 2004:

3.2 铜陵白姜原料主要风味物质为姜烯、 β -倍半水芹烯、 γ -姜黄烯、 β -甜没药烯、 α -姜黄烯、桉叶醇。传统工艺白姜蜜饯中主体风味物质有乳酸乙酯、 α -姜黄烯、乙酸香叶酯、 β -倍半水芹烯、 β -甜没药烯。新工艺白姜蜜饯中主要风味物质有姜烯、乙酸香叶酯、 β -倍半水芹烯、 β -甜没药烯、 γ -姜黄烯、 β -水芹烯。

参考文献

[1] 席雪梅. 铜陵白姜营养成分分析与应用研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011: 20-21.

[2] 黄雪松, 陈雅雪. GC-MS法比较鲜姜与干姜的风味物质[J]. 中国食品学报, 2007, 7(5): 133-138.

[3] 樊亚鸣, 任三香, 陈永亨, 等. GC/MS法分析广东阳春沙姜精油的化学成分[J]. 食品科学, 2005, 26(5): 196-198

[4] John P, Amanda L. Effects of drying on flavour compounds in Australian-grown ginger [J]. Zingiber officinale Science of Food and Agriculture, 2000, 80: 209-221.

[5] Park S N, Lim Y K, Freire M O, et al. Antimicrobial effect of linalool and α -terpineol against periodontopathic and cariogenic bacteria [J]. Anaerobe, 2012, 18: 369-372.

[6] Bicas J L, Neri-Numa I A, Ruiz A L T G. Evaluation of the antioxidant and antiproliferative potential of bioflavors [J]. Food and Chemical Toxicology, 2011, 49: 1610-1615.

[7] Wang W, Wu N, Zu Y G. Antioxidative activity of Rosmarinus officinalis L. essential oil compared to its main components [J]. Food Chemistry, 2008, 108(3): 1019-1022.

[8] Ojeda-Sana A M, Baren C M, Elechosa M A, et al. New insights into antibacterial and antioxidant activities of rosemary essential oils and their main components [J]. Food Control, 2013, 31(1): 189-195.

[9] Tiwari M, Kakkar P. Plant derived antioxidants-Geraniol and camphene protect rat alveolar macrophages against t-BHP induced oxidative stress [J]. Toxicology in Vitro, 2009, 23(2): 295-301.

[10] Kelly C, Marcia O M. Extraction of ginger (Zingiber officinale Roscoe) oleoresin with CO₂ and co-solvent: a study of the antioxidant action of the extracts [J]. Supercritical Fluids, 2002, 24: 57-76.

99-100.

[8] 王玉飞, 李继革, 施家威. 气相色谱法测定食品添加剂丙酸钠和丙酸钙的方法改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 31(6): 312-315.

[9] 袁勇军, 戚向阳, 黄丽金, 等. 毛细管气相色谱法测定食品中的丙酸盐[J]. 食品科技, 2009, 24(8): 237-240.

[10] 李艳芳. 超高效液相色谱法测定乳制品中纳他霉素含量[J]. 食品工业, 2013, 34(8): 220-222.

[11] 程春梅, 彭进, 董刘敏. 高效液相色谱法同时检测果汁饮料中的六种合成着色剂[J]. 食品科技, 2011, 36(10): 301-304.

[12] 马晓晨. 天然食品防腐剂纳他霉素的特性及其在食品工业中的应用[J]. 现代园艺, 2009(9): 55-56.