

白菜挥发性组分的气相色谱-质谱分析

吴春燕¹, 何启伟^{2,*}, 宋廷宇¹

(1. 吉林农业大学园艺学院, 吉林 长春 130118; 2. 山东省农业科学院蔬菜研究所, 山东 济南 250100)

摘要: 利用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用分析技术, 对‘五月慢’、‘京冠’、‘苏州青’3个白菜品种进行风味物质成分分析, 分别检测出42、41种和38种挥发性成分, 主要为醛类、酮类、醇类、腈类、酯类、杂环类等化合物。其中2-己烯醛、2,4-庚二烯醛(*E,E*)、2,4-山梨醛(*E,E*)、2(5*H*)-5-乙基-呋喃酮、1-戊烯-3-酮、3-己烯-1-醇、2-戊烯-1-醇、苯丙腈、3-戊腈、苯乙基异硫氰酸酯是白菜的主要风味物质。

关键词: 白菜; 风味物质; 气质联用

GC-MS Analysis of Volatile Components in Non-heading Chinese Cabbage

WU Chun-yan¹, HE Qi-wei^{2,*}, SONG Ting-yu¹

(1. Department of Horticultural, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;

2. Vegetable Institute of Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China)

Abstract: The composition of volatile compounds in non-heading Chinese cabbage was analyzed by head space-solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Forty-two, forty-one and thirty-eight compounds were detected in Wuyueman, Jingguan, and Suzhouqing Chinese cabbage varieties, respectively, mainly including aldehydes, ketones, alcohols, nitrile, esters and heterocycles. Moreover, 2-hexenal, 2,4(*E,E*)-hexadienal, 2,4(*E,E*)-heptadienal, 2(5*H*)-furanone, 5-ethyl, 1-penten-3-one, 3-hexen-1-ol, 2-penten-1-ol, benzenepropanenitrile and benzene (2-isothiocyanatoethyl) were the major aroma components in non-heading Chinese cabbage.

Key words: non-heading Chinese cabbage; aroma components; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: S634.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)20-0252-05

白菜(*Brassica campestris* ssp. *chinensis* Makino)是十字花科芸薹属芸薹种白菜亚种的一个变种, 其营养丰富。每100g鲜菜中含有蛋白质1.4~2.5g, 碳水化合物2.3~3.2g, 纤维素0.6~1.4g, VC 30~40mg, 及其他维生素和矿物质。可炒食、做汤、腌渍, 在我国各地普遍栽培^[1]。

固相微萃取是一种新的样本采集方法, 与传统方法比较, 具有很多优点^[2]。该方法无需溶剂, 快速、成本低、应用范围广。固相微萃取仪包含一个熔融石英纤维, 覆盖着一层固定相, 可以进入液体或气体样品中。固相微萃取技术包括两步: 吸附和解吸。这种技术第一次成功应用于环保材料的评价中^[3-5]。目前应用固相微萃取技术研究果实风味的报道较多^[6-9], 对于十字花科作物风味物质的研究也有报道^[10-12], 但对于白菜风味物质的报道较少^[13]。本实验利用顶空固相微萃取技术, 采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定白菜的香气成分, 不仅可以测定白菜中风味物质的组成和含量, 而且对于提高白菜品质及开展品质

育种具有重要的作用。

1 材料与方法

1.1 材料及处理

实验于2006年在山东省农科院蔬菜研究所及江南大学分析测试中心进行。供试白菜品种为‘五月慢’、‘京冠’和‘苏州青’, 由济南北方农艺科学研究所提供。于2006年7月播种, 8月种植于济南北方农艺科学研究所露地, 株行距为18cm×20cm, 每个小区种植3行, 每行10株, 随机区组设计, 3次重复, 栽培管理条件同一般大田。2006年10月每个试材选取具有代表性白菜3株, 用打印纸包好后用塑料保鲜袋分别包装, 装入纸箱内, 于次日运抵江南大学分析测试中心, 用于气相色谱-质谱分析。

1.2 仪器与设备

Finnigan Trace MS 气相色谱-质谱联用仪、

收稿日期: 2012-04-01

基金项目: 吉林农业大学科研启动基金项目(201013); 山东省农业良种工程项目蔬菜育种课题

作者简介: 吴春燕(1978—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为蔬菜遗传育种。E-mail: cywu315@163.com

*通信作者: 何启伟(1940—), 男, 研究员, 学士, 研究方向为蔬菜遗传育种与生物技术。E-mail: hqw1215@sina.com

75 μm CAR-PDMS萃取头、PEG-20M毛细管柱(30m $\times$ 0.25mm, 0.25 μm) 上海安普公司。

1.3 GC-MS条件

色谱条件: 载气为氦气, 恒流, 流速1mL/min。

程序升温: 起始柱温35 $^{\circ}\text{C}$, 保持3min, 以8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升至45 $^{\circ}\text{C}$, 再以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度上升至140 $^{\circ}\text{C}$, 最后再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度上升至230 $^{\circ}\text{C}$ 保持6min。

质谱条件: 电离方式为电子电离源(electron ionization, EI)、电离能量70eV、离子源温度200 $^{\circ}\text{C}$ 、接口温度为250 $^{\circ}\text{C}$ 、发射电流200 μA 、检测器电压350V。

1.4 样品提取

将3株白菜样品混匀后放入榨汁机中捣碎, 取8mL样品溶液置于15mL样品瓶中。取老化后的萃取头插入样品瓶顶空气体中, 于45 $^{\circ}\text{C}$ 萃取35min, 将吸附后的萃取头插入GC-MS进样器中, 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸3min, 立即启动仪器采集数据。

1.5 分析方法

定性分析: 将气相色谱-质谱联用仪分析得到的总离

子色谱图, 用计算机检索, 与Willey、Mainlib等谱库内相匹配, 确定白菜风味物质的化学成分。定量分析: 依据峰面积归一化法计算各组分在风味物质成分中的相对含量。

2 结果与分析

白菜风味物质的总离子流图见图1, 3个品种白菜的风味物质组成及相对含量见表1。

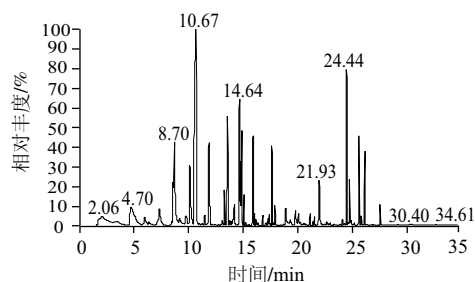


图1 白菜风味物质的总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile components in non-heading Chinese cabbage

表1 白菜的风味物质组成及相对含量

Table 1 Volatile components and relative contents in non-heading Chinese cabbage

类别	化合物	相对含量/%		
		五月慢	京冠	苏州青
醛类	2-己烯醛2-hexenal	29.70	26.86	22.23
	3-己烯醛(Z)3-hexenal, (Z)	2.07	7.96	—
	2,4-庚二烯醛(E,E)2,4-hexadienal, (E,E)-	5.15	7.10	2.12
	2,4-山梨醛(E,E)2,4-heptadienal, (E,E)-	0.50	0.56	3.34
	己醛hexanal	1.95	—	0.35
	苯乙醛benzeneacetaldehyde	0.87	0.97	0.56
	苯甲醛benzaldehyde	0.15	0.37	0.35
	β -环柠檬醛1-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl	—	0.11	0.30
	2-戊烯醛(E) 2-pentenal, (E)-	0.14	0.17	0.25
	壬醛nonanal	—	—	0.11
	5-甲基-2-噻吩甲醛5-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	—	0.08	—
	乙基苯甲醛benzaldehyde, ethyl-	—	—	0.06
	3-甲基-2-噻吩甲醛3-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	0.05	—	—
	2,6-壬二醛, (E,Z)2,6-nonadienal, (E,Z)-	—	—	0.05
	2-庚烯醛(Z)2-heptenal, (Z)-	—	—	0.04
	β -紫罗兰酮3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-, (E)	—	—	1.95
	2(5H)-5-乙基-呋喃酮2(5H)-furanone, 5-ethyl-	0.86	1.47	1.72
酮类	1-戊烯-3-酮1-penten-3-one	0.52	0.63	1.33
	2-丁烯酮(E)2-butenal, (E)-	—	—	0.41
	环己-2-烯-1,4-二酮 1,4-cyclohex-2-enedione	0.14	0.24	0.05
	7-氧杂二环[4.1.0]庚烷-2-酮7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-one	0.19	0.24	—
酯类	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮3-buten-2-one, 4-(2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-	—	—	0.16
	6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮(E)	—	—	0.11
	5,9-undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	—	—	0.11
	6-甲基-5-庚烯-2-酮5-hepten-2-one, 6-methyl-	—	—	0.04
	1,4-环己二酮1,4-cyclohexanedione	—	0.04	—
	3-辛酮3-octanone	0.03	—	—

续表1

类别	化合物	相对含量/%		
		五月慢	京冠	苏州青
醇类	乙醇ethanol	—	—	9.64
	3-己烯-1-醇3-hexen-1-ol	4.63	5.89	6.36
	2-戊烯-1-醇2-penten-1-ol	1.30	1.28	1.85
	四氢吡喃-2-甲醇2H-pyran-2-methanol, tetrahydro	1.07	1.39	—
	1-戊烯-3-醇1-penten-3-ol	0.82	0.75	0.41
	2-己烯-1-醇(E)2-hexen-1-ol, (E)-	0.57	0.80	0.19
	己醇1-hexanol	0.16	0.11	—
	苯乙醇phenylethyl alcohol	0.11	0.14	0.08
	3-癸烯-1-醇(Z)3-decen-1-ol, (Z)-	—	—	0.14
	4-己烯-1-醇(Z)4-hexen-1-ol, (Z)-	0.13	0.11	—
腈类	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	—	—	0.04
	苯丙腈benzenepropanenitrile	1.87	2.59	6.26
	3-戊腈3-pentenitrile	0.04	5.15	1.28
	壬腈nonanenitrile	0.37	0.30	—
	5-甲基-己腈hexanenitrile, 5-methyl-	0.33	0.18	—
	己腈hexanenitrile	0.11	—	—
	辛腈octanenitrile	0.08	0.10	—
	苄腈benzyl nitrile	0.07	0.04	—
	5-甲硫基戊腈pentanenitrile, 5-(methylthio)-	—	0.06	—
	2-戊腈2-pentenitrile	0.06	—	—
酯类	2,4-pentadienenitrile	0.04	—	—
	4-苯基丁腈benzenebutanenitrile	0.03	—	—
	苯乙基异硫氰酸酯benzene, (2-isothiocyantoethyl)-	0.59	0.47	9.22
	1-丁烯基-4-异硫氰酸酯1-butene, 4-isothiocyanto-	5.19	—	4.13
	5-氧代己酸甲酯hexanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	—	—	1.79
	庚基异硫氰酸酯heptane, 1-isothiocyanto-	—	—	0.07
	己基异硫氰酸酯hexane, 1-isothiocyanto-	—	—	0.04
	2-己烯酸2-hexenoic acid	0.22	0.34	—
	4-己烯酸4-hexenoic acid	0.07	—	—
	己酸hexanoic acid	0.03	0.05	—
酸类	3-己烯酸(E)3-hexenoic acid, (E)-	0.05	—	—
	苯甲酸benzoic acid	—	0.04	—
	1,2-环氧环戊烷6-oxabicyclo[3.1.0]hexane	0.46	—	—
	3-乙基-1,5-辛二烯 3-ethyl-1,5-octadiene	—	0.26	0.26
	2-甲基-1,5-庚二烯 2-methyl-1,5-heptadiene	0.17	0.05	—
	六甲基环三硅氧烷cyclotrisiloxane, hexamethyl-	—	0.10	—
	二甲基三硫醚dimethyl trisulfide	—	0.52	—
	二甲基二硫醚disulfide, dimethyl	—	0.08	—
	2-乙基呋喃furan, 2-ethyl-	1.83	3.53	—
	2-乙基噻吩thiophene, 2-ethyl	0.07	0.17	—
酸酐	甲乙酐acetic acid, anhydride with formic acid	—	—	0.05
卤代化合物	二氯甲烷methylene chloride	—	—	0.18
酚类	苯酚phenol	—	0.50	—
总计		62.79	71.80	77.52

注：—表示未检出。

2.1 风味物质种类

在3个白菜品种中，共检测鉴定出12类69种化合物。其中包括醛类15种，酮类、醇类和腈类各11种，酯类和酸类各5种，烃类4种，醚类和杂环类各2种，酸酐、卤

代化合物和酚类各1种。其中‘五月慢’的风味物质种类最多，一共检测出了42种化合物，包括醛类9种，酮类5种，醇类8种，腈类10种，酯类2种，酸类4种，烃类2种，杂环类2种。‘京冠’中检测出了41种化合物，包括9种醛，5种酮，8种醇，7种腈，1种酯，3种酸，3种烃，2种

醚, 2种杂环化合物和1种酚。‘苏州青’中检测到的化合物种类最少, 只有38种, 其中包括醛类12种, 酮类8种, 醇类8种, 腈类2种, 酯类5种, 烃类1种, 酸酐1种, 卤代化合物1种。

3个品种中共有的风味物质有17种, 分别为2-己烯醛、2,4-庚二烯醛(*E,E*)、2,4-山梨醛(*E,E*)、苯乙醛、苯甲醛、2-戊烯醛、2(5*H*)-5-乙基-呋喃酮、1-戊烯-3-酮、环己-2-烯-1,4-二酮、3-己烯-1-醇、2-戊烯-1-醇、1-戊烯-3-醇、2-己烯-1-醇、苯乙醇、苯丙腈、3-戊腈、苯乙基异硫氰酸酯。

‘五月慢’中特有的风味物质有3-甲基-2-噻吩甲醛、3-辛酮、己腈、2-戊腈、2,4-pentadienenitrile、4-苯基丁腈、4-己烯酸、3-己烯酸(*E*)、1,2-环氧环戊烷等9种。

‘京冠’中特有的风味物质有5-甲基-2-噻吩甲醛、1,4-环己二酮、5-甲基戊腈、苯甲酸、六甲基环三硅氧烷、二甲基三硫醚、二甲基二硫醚、苯酚等8种。‘苏州青’种特有的风味物质有壬醛、乙基苯甲醛、2,6-壬二醛(*E,Z*)、2-庚烯醛(*Z*)、 β -紫罗兰酮、2-丁烯酮(*E*)、4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮、(*E*)-6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮、6-甲基-5-庚烯-2-酮、乙醇、3-癸烯-1-醇(*Z*)、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇、庚基异硫氰酸酯、己基异硫氰酸酯、甲乙酐、二氯甲烷等16种。

2.2 风味物质含量

‘五月慢’中检测出的42种化合物, 占总峰面积的62.79%, ‘京冠’中检测出的41种化合物, 占总峰面积的71.80%, ‘苏州青’检测出的38种化合物, 占总峰面积的77.52%。在3个白菜品种所检测的化合物中, 相对含量大于1%的成分有: 2-己烯醛、3-己烯醛(*Z*)、2,4-庚二烯醛(*E,E*)、2,4-山梨醛(*E,E*)、己醛、 β -紫罗兰酮、2(5*H*)-5-乙基-呋喃酮、1-戊烯-3-酮、乙醇、3-己烯-1-醇、2-戊烯-1-醇、四氢吡喃-2-甲醇、苯丙腈、3-戊腈、苯乙基异硫氰酸酯、1-丁烯基-4-异硫氰酸酯、5-氧代己酸甲酯、2-乙基呋喃共18种。

在这18种化合物中, 2-己烯醛在3个白菜试材中相对含量最高, 在‘五月慢’中含量为29.70%, 在‘京冠’和‘苏州青’中分别为26.86%和22.23%; 2-己烯醛、2,4-庚二烯醛(*E,E*)、2,4-山梨醛(*E,E*)、2(5*H*)-5-乙基-呋喃酮、1-戊烯-3-酮、3-己烯-1-醇、2-戊烯-1-醇、苯丙腈、3-戊腈、苯乙基异硫氰酸酯是3个品种共有的挥发性成分, 为白菜的主要风味物质。

3 讨论

前人在十字花科蔬菜中检测到醛类、酮类、酸类、酯类、腈类、异硫氰酸盐等挥发性物质, 且在不同作物、

不同品种、相同品种不同年份中风味物质的构成和含量各异, 且不同加工方法也会产生挥发性成分的差异^[10-18]。这主要是因为风味物质是蔬菜品质的重要组成部分, 它的组成和含量可能会因遗传因素或/和环境条件影响, 如品种、果实的成熟度等^[19-20]。

虽然十字花科蔬菜中的挥发性成分存在差异, 但都检出了较多的异硫氰酸酯类、硫氰酸酯类、腈类物质, 可能是因为硫代葡萄糖苷是十字花科蔬菜中的主要生物活性物质, 其在水解作用下可以产生腈类、硫氰酸酯、异硫氰酸酯等^[10-18]。本研究在3个白菜品种中, 共检测鉴定出了12类69种化合物, ‘五月慢’、‘京冠’和‘苏州青’中分别检测出了42、41、38种化合物。其中2-己烯醛在3个白菜试材中相对含量最高, 其次是乙醇、苯乙基异硫氰酸酯、3-己烯醛(*Z*)、2,4-庚二烯醛(*E,E*)等。这3个白菜品种中挥发性成分的差异可能与品种的来源和成熟期不完全一致有关。何洪巨等^[15]采用吹扫捕集技术提取白菜挥发性物质, 在一份样品中检测鉴定出了37种化合物, 化合物的数量相差不多, 分别少了5种、4种和1种, 但化合物的种类和含量相差较大, 其中含量最高的为二甲基二硫醚, 其次是羟基硫醚, 二硫化碳、甲基丙烷、甲基环戊烷、苯等的含量也较高。可能是因为选用的白菜品种不同, 提取方法各异所造成的。Liu Weixin等^[13]采用美国Agilent Technologies 6890N气质联用仪, 应用2cm-50/30 μ m DVB/carboxen PDMS, 对两个白菜品种进行了风味物质分析。一共检测出了34种化合物, 其中‘夏蒂’中检测出了24种, 在‘黑杂1号’中检测出了21种, 其中1-戊烯-3-醇, 乙酸乙酯, 3-己烯-1-醇, 2-戊烯-1-醇, 1-己醇, (*Z*)-3-己烯基酯, 1-丁烯基-4-异硫氰酸酯, 丁酸, 3-己烯酯, 正戊酸, *Z*-3-甲基丁酸-3-己烯酯在两份样品中都检测出来, 是主要的风味物质种类。其中两种物质与本试验的主要风味物质相同, 为3-己烯-1-醇和2-戊烯-1-醇。与本实验相比, Liu Weixin等^[13]所测的风味物质的种类较少, 结果差异较大, 可能由于采用的仪器不同、品种各异、生长环境存在差别, 所以虽然采用的气相色谱-质谱联用条件相同, 挥发性成分之间的差异较大。

本实验对于白菜风味物质的测定分析以及明确白菜风味品质、在栽培过程中选用适宜的品种及白菜的品质育种可能具有一定指导意义。但由于本实验所得到的数据只是在特定条件下、部分白菜品种的挥发性组分, 因此对于不同品种、不同年份、不同栽培措施或不同环境条件下白菜香气成分的变化, 有待于进一步进行研究。

参考文献:

- [1] 蒋先明. 中国农业百科全书(蔬菜卷: 各种蔬菜)[M]. 北京: 中国农业出版社, 1989: 31-35.
- [2] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid-phase microextraction with

- thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Analytical Chemistry, 1990, 62(19): 2145-2148.
- [3] ARTHUR C L, KILLAM L M, MOTLAGH S, et al. Analysis of substituted benzene compounds in groundwater using solid-phase microextraction[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(5): 979-983.
- [4] LOUGH D, MOTLAGH S, PAWLISZYN J. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers[J]. Analytical Chemistry, 1992, 64(10): 1187-1199.
- [5] POTTER D W, PAWLISZYN J. Detection of substituted benzenes in water at the pg/mL level using solid-phase microextraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography, 1992, 625(20): 247-255.
- [6] 李晓磊, 沈向, 王磊, 等. 海棠不同品种果实香气物质分析[J]. 中国农业科学, 2008, 41(6): 1742-1748.
- [7] 刘春香, 何启伟, 刘扬岷. 黄瓜香气成分的顶空固相微萃取气质联用分析[J]. 园艺学报, 2002, 29(6): 581-583.
- [8] 张序, 姜远茂, 彭福田, 等. ‘红灯’甜樱桃果实发育进程中香气成分的组成及其变化[J]. 中国农业科学, 2007, 40(6): 1222-1228.
- [9] 张运涛, 王桂霞, 董静, 等. 草莓5个品种的果实香味成分分析[J]. 园艺学报, 2008, 35(3): 433-437.
- [10] 宋廷宇, 吴春燕, 侯喜林, 等. 薹菜风味物质的顶空固相微萃取-气质联用分析[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 185-188.
- [11] 吴春燕, 何启伟, 宋廷宇, 等. 大白菜风味物质的气相色谱-质谱分析[J]. 食品科学, 2009, 30(4): 145-148.
- [12] 夏广清, 何启伟, 于占东, 等. 不同生态型大白菜品种中挥发性化学成分分析[J]. 中国蔬菜, 2005(5): 20-21.
- [13] LIU Weixin, QIANG Wei, XU Kun, et al. Volatile compounds identification in a local cultivar of non-heading Chinese cabbage with solid phase micro-extraction and GC-MS[M]. The 3rd Conference on Key Technology of Horticulture, London: London Science Publishing, 2011: 322-325.
- [14] ZHAO Dayun, TANG Jian, DING Xiaolin. Analysis of volatile components during potherb mustard (*Brassica juncea* Coss) pickle fermentation using SPME-GC-MS[J]. LWT, 2007, 40(3): 439-447.
- [15] 何洪巨, 唐晓伟, 宋曙辉, 等. 用吹扫捕集法测定十字花科蔬菜中挥发性物质[J]. 中国蔬菜, 2005(增刊1): 39-42.
- [16] DAXENBICHLER M E, van ETEN C H, WILLIAMS P H. Glucosinolates and derived products in cruciferous vegetables. Analysis of 14 varieties of Chinese cabbage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1979, 27(1): 34-37.
- [17] BUTTERY R G, GUADAGNI D G, LING L C. Additional volatile components of cabbage, broccoli and cauliflower[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1976, 24(4): 829-832.
- [18] van ETEN C H, DAXENBICHLER M E, WILLIAMS P H, et al. Glucosinolates and derived products in cruciferous vegetables. Analysis of the edible part from twenty-two varieties of cabbage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1976, 24(3): 425-455.
- [19] 李国生, 焦自高, 陈子雷, 等. 不同厚皮甜瓜品种成熟果实香气成分的GC-MS分析[J]. 果树学报, 2010, 27(4): 591-597.
- [20] 刘圆, 齐红岩, 王宝驹, 等. 不同品种甜瓜果实成熟过程中香气物质动态分析[J]. 华北农学报, 2008, 23(2): 49-54.