

于此成分含量过高,影响了其他成分尤其是含氧化合物成分的分析鉴定,因此,用硅胶柱将果皮油分成了碳氢化合物和含氧化合物两大部分。前者以柠檬烯的气味为主,而后者具有酸桔果皮油特有的香气。

酸桔果皮油中碳氢化合物成分占全精油的94.68%,通过GC/MS解析,同时根据各成分的保留指数,分析鉴定出23种碳氢化合物成分,见表1。碳氢化合物部分的主成分是柠檬烯,占该部分的81.71%,其次是 γ -蒎烯。从表1还可以看到,在酸桔中鉴定出10种倍半萜烯化合物,而在甜橙等一些柑桔中,倍半萜烯化合物的种类极少^[5~7]。酸桔果皮油含氧化合物部分的鉴定和定量分析结果见表2。共鉴定出45种成分,其中16种醇类物质、16种醛类物质、2种酯类物质、2种酚类物质、5种醚类物质和4种酮类物质。含氧化合物部分的主成分是沉香醇,占该部分的38.91%,除此以外含量较多的成分有 α -蒎烯醇、辛酰酮、香茅醛、香茅醇、癸醛。与甜橙等一些柑桔的果皮油^[5~7]相比较,在酸桔中检出了氧化沉香醇、氧化

柠檬烯等多种与酸桔的爽快香气相关的香气成分。

参考文献

- 1 盐田晴康. 乌ミカンの香うに魅せられて. 香料, 1989, 163(9): 93~101.
- 2 Mass Spectrometry Data Center. Eight peak index of mass spectra. Nottingham: MSDC, 1974.
- 3 Jennings W, Shibamoto T. Qualitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gas chromatography. New York: Academic Press, 1974.
- 4 李浩春, 卢佩章. 气相色谱法. 北京: 科学出版社, 1993, 126~128.
- 5 Sugisawa H, Yang R, Matsuo T, Tamura H. Volatile compounds peel oil of shiroyanagi navel. Nippon Nogeikagaku Kaishi, 1987, 61(9): 1101~1106.
- 6 Sugisawa H, Yamamoto M, Tamura H, Takagi N. The comparison of volatile components in peel oil from four species of navel orange. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 1989, 36(6): 455~462.
- 7 Shaw P E. Review of quantitative analyses of citrus essential oils. J. Agric. Food Chem, 1979, 27(2): 246~257.

辣根挥发油化学成分的研究

林旭辉 李荣 姜子涛 天津商学院食品与生物工程系 300400

摘要 对辣根中硫代葡萄糖甙(简称硫甙, 辣根挥发油的前体物质)的水解条件进行了研究, 提出了硫甙水解的最佳条件: 65℃、120min、pH=4.0、抗坏血酸的添加量为2mg/g。并利用气相色谱/质谱联用技术鉴定了辣根的辛辣成分, 十八种成分被分析, 其占挥发油总量的95.15%。发现我国辣根的辛辣成分中烯丙基异硫氰酸酯占31.83%、4-戊烯基异硫氰酸酯占26.24%, 3-丁烯基异硫氰酸酯、苯基异硫氰酸酯和苄基异硫氰酸酯是我国辣根的特有成分。

关键词 辣根 硫代葡萄糖甙 GC/MS 异硫氰酸酯

Abstract The thioglucosides (TGD) existed in the rhizome of *Armoracia lapathifolia* Gilib were the predecessors of the essential oil of *Armoracia lapathifolia* Gilib, being hydrolyzed under certain conditions. The effects of time, temperature, pH and ascorbic acid added on the hydrolysis of TGD were determined. The optimum hydrolytic conditions for the essential oil from TGD existed in *Armoracia lapathifolia* Gilib. Were: time, 120 minutes; temperature, 65℃; pH, 4.0 and ascorbic acid, 2mg/g. The essential oil was analyzed by GC/MS. Eighteen constituents were identified, which represent 95.15% of the whole oil. The major components characterized in the oil were: allyl isothiocyanate (31.83%), the highest among all constituents, 4-pentenyl isothiocyanate (26.24%). The 3-butenyl isothiocyanate (3.10%), phenyl isothiocyanate (3.10%), phenyl isothiocyanate (1.87%) and benzyl isothiocyanate (1.65%) were only found in Chinese horseradish.

Key words *Armoracia lapathifolia* Gilib Thioglucosides GC/MS Isothiocyanate

辣根(*Armoracia lapathifolia* Gilib.)为十字花科辣根属草本植物,广泛地分布于欧洲及亚洲,有独特的刺激性和辛香辣味,是日本料理、凉拌菜、生食海鲜、马肉等常用的佐料,同时也是制作辣根酱^[1]、辣味沙司必不可少的原料之一,在日本、韩国、英国和匈牙利等国广为流行。事实上,完整的、干燥的

辣根并无辣味,只有其破碎后水解才有辣味产生。这是由于辣根中存在着硫代葡萄糖甙(硫甙),在水解酶的作用下发生酶促水解,释放出极易挥发的异硫氰酸酯类而产生辛辣味^[3]。有关中国辣根硫甙的水解条件和挥发油成分分析,目前尚未见详细报导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

原料: 辣根(干品)购自大连, 使用前粉碎, 过40目筛。

试剂 所用试剂和溶剂均为分析纯, 水为蒸馏水。

将一定量的抗坏血酸溶于适量的蒸馏水中, 制成10mg/ml的抗坏血酸溶液, 再分别稀释10和100倍, 得到1mg/ml和100 μ g/ml的抗坏血酸溶液。

pH等于1.0~4.0的柠檬酸钠-盐酸缓冲溶液、pH等于4.0~6.5的乙酸钠-乙酸缓冲溶液和pH等于6.5~11的氢氧化钠-磷酸二氢钾缓冲溶液均按常规的方法配制。

1.2 辣根中硫甙最佳水解条件的选择

将2g的辣根粉放入250ml的具塞三角瓶中, 根据不同的实验内容, 分别加入水或不同pH的缓冲溶液100ml和一定量的抗坏血酸溶液, 加塞后恒温水浴, 使辣根硫甙水解一定时间。冷却后加入20ml石油醚(bp30~60℃)、2ml正丁醇萃取, 抽滤, 滤渣用少量石油醚反复洗3~次, 合并滤液, 分出醚层。挥去大部分醚后加入20ml哌啶的丙酮标准溶液, 摇匀并加塞室温下放置50min, 以溴甲酚绿-甲基红为指示剂, 用盐酸标准溶液滴定, 按文献法[4]计算异硫氰酸酯的产率。

1.3 GC/MS分析

1.3.1 辣根挥发油的提取

辣根粉50g, 加入pH为4.0的乙酸钠-乙酸缓冲溶液100ml, 10mg/ml的抗坏血酸溶液10ml, 具塞在65℃下水解120min后, 水蒸气蒸馏, 然后用乙醚萃取馏出液, 萃取液经无水硫酸钠干燥后过滤, 水浴除去乙醚后得到辣根中辛辣成分的浓缩物-辣根挥发油, 其为浅黄色具有刺激性气味的油状液体。产率为0.85%。

1.3.2 GC/MS分析

分析在VG-7070-HF气相色谱-质谱联机上完成。实验中我们在不同的色谱柱如OV-17、SE-54和SE-30上均得到了较理想的分离效果, 其中以SE-30的效果最佳。最后所采用的色谱条件是:

色谱柱: SCOT SE-30弹性玻璃毛细管柱(0.22mm $\times$ 50m)。

柱温: 50~220℃, 升温速度10℃/min。

进样器温度: 250℃。

载气: N_2 , 1.0ml/min。

进样量: 0.15 μ l

分流比: 1:25。

质谱条件是:

电离方式: EI

电离电压: 70eV

质谱检测器: 280℃

质量范围: 20~350

2 结果与讨论

2.1 时间对硫甙水解的影响

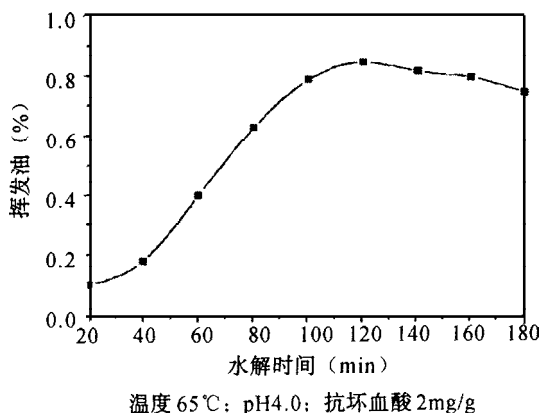


图1 时间对硫甙水解的影响

图1为时间对辣根中硫甙的影响曲线。在120min时硫甙已水解完全, 随着水解时间的延长, 异硫氰酸酯收率降低。

2.2 温度对硫甙水解影响

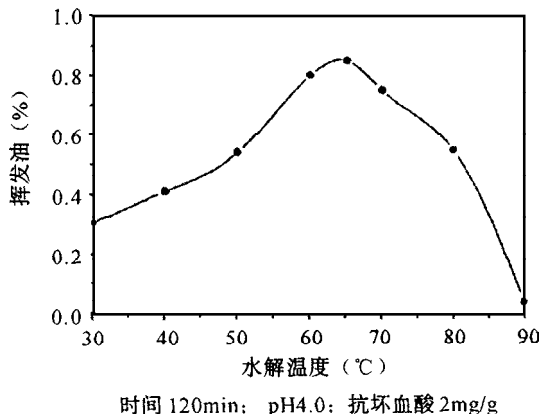


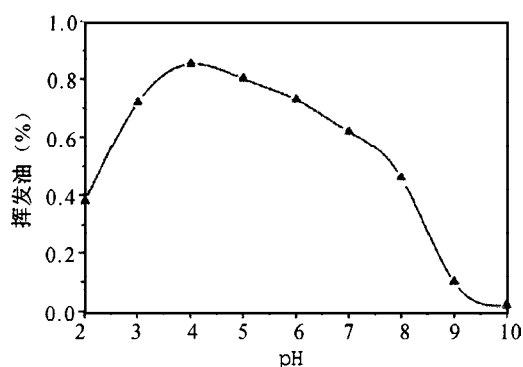
图2 温度对硫甙水解的影响

图2为温度对硫甙水解的影响曲线。在65℃硫甙的水解达到最大值。温度低时硫甙水解酶活力不够, 温度高时会导致酶部分失活。

2.3 pH对硫甙水解的影响

图3为pH对硫甙水解的影响曲线, 在pH=4.0时硫甙的水解最完全。随着pH的高或降低, 硫甙的酶促水解能力下降。

2.4 添加抗坏血酸对硫甙水解的影响



时间 120min; 温度 65℃; 抗坏血酸 2mg/g

图3 pH 对对硫甙水解的影响

添加抗坏血酸能明显地提高硫甙的水解,使异硫氰酸酯的收率上升。当抗坏血酸添加量在2mg/g时,硫甙的水解达到最大值(图2)。

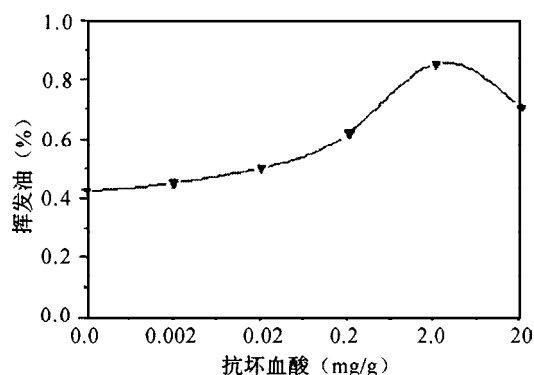
2.5 辣根挥发油的GC/MS鉴定结果

通过计算机检索和图谱解析,从辣根挥发油中鉴定出十八种化合物,占总量的95.15%。我国辣根的主要辛辣成分是烯丙基异硫氰酸酯、4-戊烯基异硫氰酸酯

表1 辣根挥发油的化学成分及其比较

序号	化合物	中国	英国 ^[5]	匈牙利 ^[5]	日本 ^[6~10]
1	Methyl isothiocyanate	3.75	-	-	+
2	Methyl thiocyanate	0.05	-	-	+
3	Ethyl thiocyanate	-	-	-	+
4	Isopropyl isothiocyanate	2.11	-	-	+
5	Allyl isothiocyanate	31.83	+	+	+
6	Allyl thiocyanate	2.29	+	+	+
7	Isobutyl isothiocyanate	2.81	+	+	+
8	Isobutyl thiocyanate	0.08	-	-	+
9	Butyl isothiocyanate	1.94	-	-	+
10	3-Butenyl isothiocyanate	3.10	-	-	-
11	3-Butenyl thiocyanate	0.06	-	-	+
12	4-Pentenyl isothiocyanate	26.24	+	+	+
13	5-Hexenyl isothiocyanate	4.26	-	-	+
14	Hexyl isothiocyanate	3.29	-	-	+
15	Phenyl isothiocyanate	1.87	-	-	-
16	Thionaphthen	-	-	-	+
17	6-Heptenyl isothiocyanate	1.41	-	-	+
18	3-Methylthiocyanate	2.66	-	-	+
19	Benzyl isothiocyanate	1.65	-	-	-
20	β-Phenylethyl isothiocyanate	5.75	+	+	+
	Isothiocyanates	92.67			
	Thiocyanates	2.48			
	Total	95.15			

*日本辣根为 *Wasabia japonica* Matsum, “+”代表存在,“-”代表不存在。



时间 120min; 温度 65℃

图4 抗坏血酸对对硫甙水解的影响

酯、β-苯基乙基异硫氰酸酯和5-己烯基异硫氰酸酯。

为便于比较我们将英国^[5]、匈牙利^[5]和日本辣根^[6~10]的分析结果也一并列于表1中。可见由于地理位置和气候条件的差异,我国辣根的辛辣物质与其它三国的辣根在成分上相差较大。其中3-丁烯基异硫氰酸酯、苯基异硫氰酸酯和苄基异硫氰酸酯为我国辣根的特有成分。

参考文献

- 张仲校, 路福山. 辣根膏生产原理和工艺. 中国调味品, 1994, (6): 27.
- 吴淑梅, 王福荣. 辣根调味酱的研制. 中国酿造, 1995, (1): 18~19.
- I.D.Morton and A.J.Macleod, Food Flavours, Part A. Introduction. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands, 1982.
- 姜子涛, 李荣. 快速测定芥末油中异硫氰酸酯含量. 中国调味品, 1992, (8): 29~31.
- J.Gilbert and H.E.Nursten, Volatile constituents of horseradish roots. J.Sci.Food Agric, 1972, 23: 527~539.
- I.Kishima, Y.Shibata and K.Ina, Volatile components of horseradish and black mustard. Journal of Japanese Society of Food Science and Technology, 1970, 17: 361~363.
- I.Kishima, K.Fukuzawa, S.Imai and K.Ina, A checking method of quality of Japanese horseradish and black mustard in “asabi powder” Studies on the Volatile components in “asabi powder” art II, Journal of Japanese Society of Food Science and Technology, 1980, 27: 591~596.
- M.Kojima, M.Uchida and Y.Akahori, Studies on the volatile components of Wasabia japonica, Brassica juncea and Cochlearia armoracia by gas chromatography mass spectrometry I. Determination of low mass volatile components. Yakugaku Zasshi, 1973, 93: 453~459.
- M.Kojima, Studies on the check of quality of Japanese horseradish “asabi” powder by gas chromatography, Part I Application of isothermal temperature column, Journal of Japanese Society of Food Science and Technology, 1970, 17: 309~314.
- M.Kojima, H.Hamada and M.Yamashita, Studies on the stability of dried Wasabi flour, Journal of Japanese Society of Food Science and Technology, 1982, 29: 232~237.