

浒苔挥发性风味成分分析

宋绍华, 裘迪红 *

(宁波大学海洋学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 采用顶空固相微萃取-气质联用法对新鲜肠浒苔的挥发性风味成分进行测定, 并加以感官评定分析比较风味物质组成。结果表明: 浒苔的主要特征性风味物质是顺-3-十七烯, 该物质在新鲜肠浒苔中含量高达 59.54%, 其次是棕榈醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、 β -紫罗兰酮、壬醛、反式-2-己烯醛、2,4-戊二烯醛以及反,反-2,4-癸二烯醛等。

关键词: 浒苔; 顶空固相微萃取与-气质联用法; 挥发性风味成分

Analysis of Volatile Flavor Compounds from *Enteromorpha intestinalis*

SONG Shao-hua, QIU Di-hong*

(School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) was used to determine the volatile flavor compounds of the green macroalga *Enteromorpha intestinalis*. A comparative sensory evaluation of the main flavor substances was also done. The results showed that the main characteristic volatile flavor compound of *Enteromorpha intestinalis* were (Z)-3-heptadecene, with a content as high as 59.43% in fresh samples. The other volatile flavors were hexadecanal, (E,E)-2,4-heptadienal, β -ionone, nonanal, (E)-2-hexenal, 2,4-pentadienal, (E,E)-2,4-decadienal, and so on.

Key words: *Enteromorpha intestinalis*; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; volatile flavors

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)12-0177-04

浒苔(*Enteromorpha prolifera*)又称青苔, 俗称苔条, 属于绿藻门石莼目石莼科浒苔属的藻类植物, 是我国海洋野生植物中极为丰富的大型呈丝状的经济藻类, 尤为浙江沿海优势种, 可供食用^[1-2]。浒苔营养丰富, 有重要的经济开发价值。朱兰兰等^[3]探讨了以新鲜浒苔为原料, 得出玉米味的浒苔片的口感要远好于牛肉味的浒苔片和酸甜味的浒苔片。浒苔是一种理想的天然保健食品, 有研究证明条浒苔是一种含有较高膳食纤维、较高蛋白、低脂肪、低热量的海藻, 富含矿物质和维生素^[4]。

食品的挥发性化合物决定了香气特性并对食品的特征风味贡献最大, 目前在分析食品挥发性风味物质时, 用来获取或浓缩待测物挥发性风味物质的常用方法主要有同时蒸馏萃取法、吹扫捕集法及固相微萃取法等, 相比而言, 固相微萃取法快速、经济安全、选择性好且灵敏度高^[5]。固相微萃取法通过吸附/脱附技术, 富集样

品中的挥发性和半挥发性成分, 克服传统样品处理技术的缺点, 样品需用量少, 操作简单、方便快捷, 且无需有机溶剂^[6-7]。本实验对浒苔样品纯化、富集后, 采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)联用分析, 并结合感官评定, 分析浒苔的挥发性成分, 为其作为食品原料打下基础。

1 材料与方法

1.1 材料

新鲜肠浒苔(*Enteromorpha intestinalis*)采于浙江宁波市, 用海水清洗3遍后再用蒸馏水洗净, 于-20℃保存。

1.2 仪器与设备

QP2010 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; 固相微萃取装置 美国 Supelco 公司; 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取头; 冷冻干燥机 美国 Sigma 公司; 恒温水浴锅和高纯氦气(99.999%)。

收稿日期: 2011-05-26

基金项目: 浙江省科技厅创新团队自主设计项目(2011R09031-12)

作者简介: 宋绍华(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品化学。E-mail: songshaohua2007@163.com

* 通信作者: 裘迪红(1966—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为水产品安全。E-mail: qiudihong@nbu.edu.cn

1.3 方法

1.3.1 苣荬特征性风味成分的分析流程

样品采集→预处理(将洗净后的苣荬液氮磨碎)→挥发性成分萃取(顶空固相微萃取法)→GC-MS分析→感官评定

1.3.2 顶空固相微萃取(headspace solid phase microextraction, HS-SPME)条件

称取样品(磨碎的新鲜苣荬和苣荬粉)0.08g,置于15mL SPME 顶空瓶中,60℃水浴10min,将经老化处理过的50/30μm DVB/CAR/PDMS 萃取头插入顶空瓶中于60℃萃取30min,20℃条件下静置平衡20min,迅速将萃取头置于进样口解吸5min,GC-MS分析。

1.3.3 GC-MS 条件

色谱条件:Vocol 毛细管柱(60m×0.32mm,1.8μm);程序升温为35℃(保持3min),3℃/min至40℃(保持1min),5℃/min至210℃(保持25min),采用不分流进样模式,柱流速为3mL/min;进样口温度为210℃;载气为氦气。

质谱条件:离子源温度210℃,电离方式为电子轰击(electron impact, EI),电子能量70eV,接口温度250℃。

1.3.4 分离与鉴定

化合物经NIST 147、NIST 27和WILEY 7 谱库检索及人工解析确定其化学结构,用峰面积归一化法确定其相对含量。仅报道相似度大于80%的鉴定结果。

1.3.5 感官评定

根据新鲜苣荬的挥发性成分分析结果先将它们配成一定量浓度的溶液,然后按比例混合,按次序减少其中一种成分,用棉球浸入该溶液中后取出放入空玻璃瓶中做嗅觉测定实验。20个评价员进行感官分析,判断混合物与标准苣荬的风味之间的差异性,如果差异显著,说明该物质是特征性风味成分。

2 结果与分析

采用HS-SPME收集,GC-MS法对新鲜苣荬挥发性风味物质进行检测,其挥发性风味物质的总离子流图如图1所示,物质组成如图2所示。通过谱库检索鉴定出45种挥发性风味化合物,占整个挥发性化合物的98.49%。其中烯烃类4种、醛类19种、酮类7种、各种杂环类7种、醇类4种、呋喃类2种、酯类1种以及醚类1种,详细挥发性风味化合物及相对含量见表1。

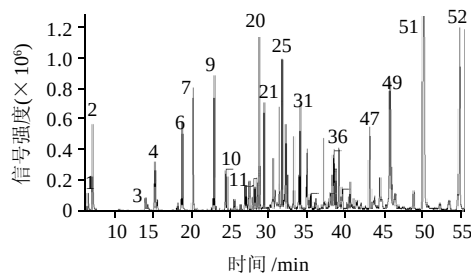


图1 新鲜苣荬挥发性成分总离子图

Fig.1 Total ion chromatograms of aromatic compounds released from *Enteromorpha intestinalis* by HS-SPME

表1 新鲜苣荬 GC-MS 分析结果

Table 1 Volatile composition of *Enteromorpha intestinalis*

峰号	保留时间/min	化合物名称	化学式	相对含量/%
1	6.521	propanal 丙醛	C ₃ H ₆ O	0.22
2	7.117	dimethyl sulfide 二甲基硫醚	C ₂ H ₆ S	1.50
3	15.083	2-ethyl-furan 2-乙基呋喃	C ₆ H ₈ O	0.39
4	15.176	1-penten-3-one 1-戊烯-3-酮	C ₅ H ₈ O	0.76
5	18.567	(Z)-2-penten-1-ol 顺式-2-戊烯-1-醇	C ₅ H ₁₀ O	0.13
6	18.714	(E)-2-pentenal (E)-2-戊烯醛	C ₅ H ₈ O	1.30
7	20.124	2,4-pentadienal 2,4-戊二烯醛	C ₅ H ₈ O	1.67
8	22.709	1,3-trans-5-cis-octatriene 1,3-反式-5-顺式-辛三烯	C ₈ H ₁₂	0.14
9	22.835	(E)-2-hexenal 反式-2-己烯醛(叶醛)	C ₆ H ₁₀ O	1.76
10	24.302	heptanal 庚醛	C ₇ H ₁₄ O	0.53
11	24.511	(Z)-4-heptenal 顺式-4-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	0.57
12	25.358	3-cyclohexenyl methyl ketone 3-环己烯基甲基酮	C ₈ H ₁₂ O	0.16
13	26.86	2,4-dimethyl-1-decene 2,4-二甲基-1-癸烯	C ₁₂ H ₂₄	0.31
14	26.99	(5Z)-octa-1,5-dien-3-ol (5Z)1,5-辛二烯-3-醇	C ₈ H ₁₄ O	0.26
15	27.283	pyrrolidine-2,4-dione 吡咯烷-2,4-二酮	C ₄ H ₅ NO ₂	0.10
16	27.357	furan, 2-pentyl- 2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	0.31
17	28.02	未鉴定	C ₉ H ₁₂ O	0.37
18	28.13	octanal 辛醛	C ₈ H ₁₆ O	0.27
19	28.441	benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.38
20 ^a	28.684	(E,E)-2,4-heptadienal (E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	2.21
21 ^a	29.299	(E,E)-2,4-heptadienal (E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	1.35
22	30.504	2-octenal 2-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	0.53
23	30.77	3-oxiranyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane 3-环氧乙烷基-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷	C ₈ H ₁₂ O ₂	0.25

续表 1

峰号	保留时间/min	化合物名称	化学式	相对含量/%
24	31.276	3,5-octadien-2-one 3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	1.24
25	31.662	nonanal 壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1.91
26	31.972	14-pentadecynoic acid, methyl ester 14-十五碳炔酸甲酯	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	0.1
27	32.087	2,3-nonadiene 2,3-壬二烯	C ₉ H ₁₆	0.99
28	32.379	未鉴定	C ₉ H ₁₆	0.42
29	33.145	2,6-dimethyl-cyclohexanol 2,6-二甲基环己醇	C ₈ H ₁₆ O	1.16
30	33.865	trans-2-nonenal 反式-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	0.29
31	33.998	2-trans-6-cis-nonadienal 2-反式-6-顺式-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	1.24
32	34.785	未鉴定	C ₂₅ H ₅₀ Br ₂	0.54
33	34.93	decanal 癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.77
34	35.287	pentanal, 5-(methylenecyclopropyl)- 5-(亚甲基环丙基)-戊醛	C ₉ H ₁₄ O	0.15
35	35.466	未鉴定	C ₁₀ H ₁₆ O	0.18
36	37.008	2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醛(简称 β -环柠檬醛)	C ₁₀ H ₁₆ O	1.00
37	37.651	1H-pyrrole-2,5-dione, 3-ethyl-4-methyl- 3-乙基-4-甲基-吡咯-2,5-二酮	C ₇ H ₉ NO ₂	0.11
38	37.908	3,4-dimethylcyclohexanol 3,4-二甲基环己醇	C ₈ H ₁₆ O	0.25
39	38.199	7-methylene-9-oxabicyclo[6.1.0]non-2-ene 7-亚甲基-9-双环氧辛烷[6,1,0]-2-烯	C ₉ H ₁₂ O	0.47
40 ^b	38.281	2,4-decadienal, (E,E)- 反,反-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.63
41 ^c	38.437	7'-oxaspiro[cyclopropane-1,4'-tricyclo[3.3.1.0(6,8)]nonan-2'-one] 7'-氧杂螺[环丙烷 1,4'-三环[3.3.1.0(6,8)]壬烷-2'-酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.71
42	38.592	7-methylene-9-oxabicyclo[6.1.0]non-2-ene 7-亚甲基-9-双环氧辛烷[6,1,0]-2-烯	C ₉ H ₁₂ O	0.47
43 ^b	39.061	2,4-decadienal, (E,E)-(CAS) trans, trans-2,4-decadienal 反,反-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	0.87
44	39.365	2,4-methano-2H-indeno[1,2-b:5,6-b']bisoxirene, octahydro-二氧化双环戊二烯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.24
45	39.5	cycloheptasiloxane, tetradecamethyl- 环庚硅七氧烷	C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇	0.44
46 ^c	40.479	7'-oxaspiro[cyclopropane-1,4'-tricyclo[3.3.1.0(6,8)]nonan-2'-one] 7'-氧杂螺[环丙烷-1, 4'-三环[3.3.1.0(6,8)]壬烷-2'-酮	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.24
47	43.028	α -ionone α -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	1.54
48	44.311	tetradecanal (CAS) myristaldehyde 肉豆蔻醛(十四醛)	C ₁₄ H ₂₈ O	0.45
49	45.606	β -ionone β -紫罗兰酮	C ₁₃ H ₂₀ O	2.52
50	45.862	4-(2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)- 3-buten-2-one 4-(2,2,6-三甲基 7-氧杂双环[4.1.0]-1-庚基)-3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	0.76
51	49.993	3-heptadecene, (Z)- 顺-3-十七烯	C ₁₇ H ₃₄	59.54
52	54.664	hexadecanal 棕榈醛(十六醛)	C ₁₆ H ₃₂ O	5.30

注：标有相同肩标的峰号为相同物质。

表 2 含量较高的挥发性物质风味分析

Table 2 Predominant volatile compounds in Enteromorpha intestinalis and corresponding flavor descriptions

种类	化合物名称	相对含量/%	风味及备注
醛类	棕榈醛(十六醛)	5.30	会产生一些令人不愉快、辛辣的刺激性气味，并且普遍存在于淡水鱼中 ^[8-10] ；
	壬醛	1.91	壬醛嗅觉阈值 1 μ g/kg
	(E,E)-2,4-庚二烯醛	3.56	有青香、醛香和鸡肉香气；食用香料有青香、醛香、果香、辛香、脂肪香。在未稀释之前，香气强烈而尖锐；
	反式-2-己烯醛(叶醛)	1.76	在稀释后有令人愉快的绿叶清香和水果香气；是苹果和桃果实的呈香物质 ^[11]
	2,4-戊二烯醛	1.67	具有肉汤香味；食用香料
	反,反-2,4-癸二烯醛	1.50	具有脂肪香，是鸡肉风味中最重要的气味物质之一；气味阈值 0.07 μ g/kg；亚油酸的氧化产物
	(E)-2-戊烯醛	1.30	有待查证
	2-反式-6-顺式壬二烯醛	1.24	黄瓜似香气 ^[12]
酮类	β -环柠檬醛	1.00	合成香料和类胡萝卜素等萜类化合物的重要中间体
	β -紫罗兰酮	2.52	具有甜花香味
	α -紫罗兰酮	1.54	类似松木香，稀时类似紫罗兰香
	3,5-辛二烯-2-酮	1.24	草鱼背肉 ^[13] 中检测到；烯酮类化合物；有研究 ^[14] 报道，烷基二酮给予食品一种强烈的奶油香和宜人的香味
醇类	2,6-二甲基环己醇	1.16	与新鲜海水和淡水鱼中的香味物质相关 ^[15] ，可能是海藻中脂肪经氧化分解生成的或是有羰基化合物还原而生成醇的缘故
醚类	二甲基硫醚	1.50	具有不愉快的气味；是大蒜挥发性风味物质的主要香气物质之一 ^[16]

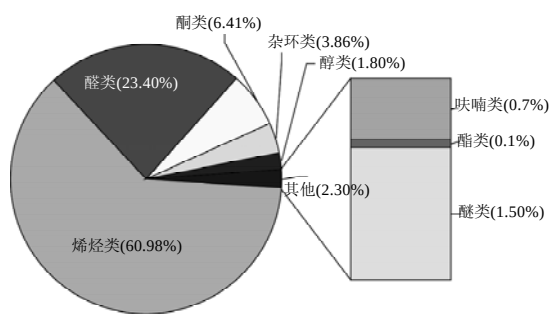


图2 新鲜浒苔挥发性物质组成

Fig.2 Percentage of volatiles compounds from *Enteromorpha intestinalis*

对各类化合物分析得到, 其中烃类化合物占整个挥发性化合物的比例最大, 达到60.98%; 其次是醛类, 达到23.40%; 酮类、杂环类和醇类分别占6.41%、3.86%和1.80%; 其他如呋喃类、醚类及酯类占比例很小。所以烯烃类和醛类物质是新鲜浒苔的主要挥发性成分。

由表1可知, 顺-3-十七烯在新鲜浒苔挥发性成分中占59.54%, 除了顺-3-十七烯外, 还有其他含量较高的挥发性风味物质(表2)。

在新鲜浒苔中, 烯烃含量60%左右, 虽然烯烃类成分的香味阈值较高, 对食品香味的直接贡献不大, 但由于浒苔中极高含量的顺-3-十七烯, 因此该烯烃对浒苔的风味贡献很大。醛类物质主要由脂肪酸氧化产生, 脂肪是主要的前体物质, 新鲜浒苔的挥发性物质中醛类是除烯烃外含量最高的物质, 其中的饱和直链醛棕榈醛和壬醛会产生一些辛辣的刺激性气味, 是海产品的特殊气味, 且含量也较高, 因此它们对浒苔风味有较大贡献; 而不饱和烯醛一般具有水果香气或脂肪香, 多作为食用香料。酮类物质可能是由于不饱和脂肪酸的热氧化或降解产生, 新鲜浒苔中检出的3,5-辛二烯-2-酮作为酮类化合物中的气味强化剂, 对浒苔风味有一定的贡献; 另外两种紫罗兰酮的同分异构体, 均有紫罗兰香气, 且在浒苔中含量也较高, 对新鲜浒苔风味形成有较大贡献。新鲜浒苔中检出的醇类2,6-二甲基环己醇含量较低, 且阈值比较高, 所以对浒苔风味贡献很小。被检出的二甲基硫醚, 具有不愉快的气味, 为海洋微生物分解产生, 对新鲜浒苔的风味形成有一定的影响。

在藻类物质的研究中, 伊纪峰等^[17]分析了红毛菜中的挥发性成分, 得出了8-十七碳烯与十七碳烷是红毛菜属藻类特征性挥发成分的结论。有研究报道^[18]绿藻-大羽藻(*Bryopsis maxima*)挥发性成分中的8-十七碳烯是酶促反应生成的一类化学感应物质, 作为生物信息素在愈伤中起到一定的作用。Galanl等^[19]分析比较了龙须菜和浒苔两种海藻粉的营养成分, 得出了浒苔粉的呈味物质中烯烃含量为51.22%, 其中含量较多的是8-十七烯, 与顺-3-

十七烯是同分异构体, 可能是不同原料结构不同。作为8-十七碳烯的同分异构体的顺-3-十七烯, 在新鲜浒苔中含量如此之高, 其作用及产生机制有待进一步探讨。

3 结 论

应用顶空固相微萃取气质联用方法对新鲜浒苔中的挥发性风味物质进行研究, 通过谱库检索鉴定出40多种挥发性风味化合物, 其中有烯烃类、醇类、酮类、醛类、酯类、呋喃类以及其他杂环类物质。对各类化合物分析得到, 烯烃类化合物含量61.40%, 其中顺-3-十七烯占59.54%, 对于浒苔风味形成贡献最大。其次是醛类(23.40%)和酮类, 如棕榈醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、 β -紫罗兰酮、壬醛、反式-2-己烯醛、(E,E)-2,4-戊二烯醛、 α -紫罗兰酮、反,反-2,4-癸二烯醛、(E)-2-戊烯醛、2-反式-6-顺式壬二烯醛、3,5-辛二烯-2-酮、2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醛等。结合感官分析得出浒苔的主要特征性风味物质是顺-3-十七烯、棕榈醛、壬醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、 β -紫罗兰酮。

参考文献:

- [1] 林文庭. 浅论浒苔的开发与利用[J]. 中国食物与营养, 2007(9): 23-25.
- [2] 王一农, 张永靖. 浙江海滨生物200种[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 2007.
- [3] 朱兰兰, 刘洪, 冷凯良, 等. 浒苔在食品中的应用研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(2): 719-721.
- [4] 蔡春尔, 姚彬, 沈伟荣, 等. 条浒苔营养成分测定与分析[J]. 上海海洋大学学报, 2009, 18(2): 155-159.
- [5] 宋永, 张军, 李冲伟. 食品挥发性风味物质的提取方法[J]. 中国调味品, 2008(6): 77-78.
- [6] SUN Zongbao, ZHAO Jiewen, ZOU Xiaobo, et al. Determination of characteristic aroma compounds of Zhenjiang fragrance vinegar using HS-SPME/GC-MS/GC-O[J]. Journal of Jiangsu University, 2010, 31(2): 139-144.
- [7] CUSTODIO L, SERRA H, NOGUEIRA J M F, et al. Analysis of the volatiles emitted by whole flowers and isolated flower organs of the carob tree using HS-SPME-GC/MS[J]. Journal of Chemical Ecology, 2006, 32(5): 929-942.
- [8] 王锡昌, 陈俊卿. 顶空固相微萃取与气质联用法分析猪肉中风味成分[J]. 上海水产大学学报, 2005, 14(2): 176-180.
- [9] 江健, 王锡昌, 陈西瑶. 顶空固相微萃取与GC-MS联用法分析淡水鱼肉风味成分[J]. 现代食品科技, 2005, 22(2): 219-222.
- [10] 姜琳琳. 鱼肉中挥发性风味物质的研究进展[J]. 渔业现代化, 2007, 34(5): 54-56.
- [11] 魏好程, 王贵禧, 梁丽松, 等. HS-SPME在桃果实挥发性芳香物质分析中应用研究[J]. 食品科学, 2007, 28(7): 347-351.
- [12] 刘春香, 何启伟, 刘扬帆. 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.
- [13] 王璐, 王锡昌, 刘源. 草鱼不同部位风味研究[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 158-164.
- [14] SHAHIDI F. 肉制品与水产制品的风味[M]. 李洁, 朱国斌, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 143-175.
- [15] 陈婉珠, 芮汉明, 张玲. 海带腥味物质的HS-SPME-GC-MS分析[J]. 食品工业科技, 2006, 27(12): 71-73; 76.
- [16] 周江菊. 顶空固相微萃取气质联用分析大蒜挥发性风味成分[J]. 中国调味品, 2010, 35(9): 95-99.
- [17] 伊纪峰, 朱建一, 韩晓磊, 等. HS-SPME-GC/MS联用检测红毛菜中的挥发性成分[J]. 南京师大学报: 自然科学版, 2009, 32(2): 103-107.
- [18] AKAKABE Y, IWAMOTO S, MIYAMURA S, et al. Induction of (Z)-8-heptadecene in marine green alga *Bryopsis maxima* by mechanical wounding[J]. Fisheries Science, 2007, 73(5): 1057-1060.
- [19] GALANL A, 张威, 苏秀榕, 等. 浒苔和龙须菜营养成分的研究[J]. 水产科学, 2010, 29(6): 329-333.