

超高压处理对大蒜风味的影响*

宋丹丹, 马永昆, 蒋家奎, 江 霆, 范晓波

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江, 212013)

摘 要 大蒜经过 200、400 和 600 MPa 保压处理 20 min 后, 采用评分法进行感官评定, 同时, 采用顶空固相微萃取 (SPME) 富集, 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 检测挥发性风味物, 探讨超高压处理对大蒜风味的影响。结果表明: 处理后大蒜中的挥发性风味成分的种类、含量都发生显著的变化, 其中硫醚类物质的相对含量由处理前的 54.46% 变化为处理后的 59.39%、41.38% 和 22.73%, 导致感官评定中大蒜风味强度随压力增大而减弱。

关键词 超高压, 大蒜, 风味物, 风味强度

大蒜 (*Allium sativum* L.) 为百合科葱属多年生草本植物, 具有特殊风味, 常被用作重要的调味佳品, 且有抗菌、抗肿瘤、抗氧化、降血脂以及增强免疫功能等一系列药理作用, 而众多研究表明大蒜破碎后产生的一系列硫化物正是呈现这些药理作用和特殊风味的主要成分^[1,2]。Stoll 等人^[3]首次指出: 只有当一种叫蒜酶的物质将没有气味的蒜素母体分子转化为蒜素时才会产生特殊的蒜味。之后, 大量的科学研究证实了大蒜风味的形成是酶促反应的结果。即风味前体物蒜氨酸与蒜氨酸酶分别存在于大蒜细胞的细胞质和液泡中, 当大蒜受到挤压、破碎时, 两者相遇而发生酶促反应, 生成主要的功能成分大蒜素, 但大蒜素的不稳定导致生成与降解同时进行, 通过一系列降解、重组等反应, 产生了一系列挥发性硫化物, 主要是硫醚类化合物^[3,4]。因此, 蒜氨酸酶是大蒜风味物形成的关键。

超高压 (ultra high pressure, UHP) 技术在国际上被誉为 21 世纪无污染的绿色、环保食品加工技术, 它改变了传统热加工技术的许多弊端。研究表明, 超高压能破坏高分子的氢键、离子键、盐键, 对共价键影响小, 尤其对食品中的小分子色素、维生素、氨基酸、多肽、呈香物质和果蔬抗诱变活性成分等物质的破坏作用较小^[5,6], 而对食品中酶的活性和空间结构有较大的影响^[7]。一般表现为低压时可以使酶激活, 高压时使酶失活。

Lanzotti^[8]指出, 蒜氨酸酶的活性和浓度的变化会导致洋葱风味强度的变化, Sohn 等人^[9]研究表明,

大蒜经超高压处理后, 其风味强度、大蒜素含量都随着蒜氨酸酶活性的变化而变化。而本研究欲通过感官评定直观分析高压对大蒜风味强度的影响; 通过顶空固相微萃取 (SPME) 富集, 气质联用 (GC-MS) 分离、检测大蒜处理前后风味成分的变化, 探讨高压处理对大蒜风味物成分的影响, 为加工低辛辣的功能大蒜产品提供可能性和依据。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器设备

原料: 江苏徐州产大蒜。

仪器: 手动 SPME 进样器、85 μ mPA 萃取纤维头: 美国 Supelco 公司; HP6890/5973 气相-质谱联用仪: 美国 Agilent 公司。

3L、800MPa 智能化超高压设备: 江苏大学与包头科发机械公司共同研制。

1.2 试验方法

1.2.1 超高压处理方法

将 45g 左右的去皮蒜瓣, 分装入 3 个处理袋中, 封口, 标记为: G₂₀₀、G₄₀₀ 和 G₆₀₀, 分别在 200、400 和 600 MPa 下保压处理 20 min 后, 立即置于 4℃ 冰箱中, 在 6 h 内检测。

1.2.2 感官评定

选择 20 名经培训合格的食品专业人员作为此次感官评定的品评员, 具体评定方法如下: 每个处理样取出约 10 g 大蒜, 稍微破碎后, 以未处理样为对照, 评定人员采用嗅闻法对处理样打分, 对结果方差分析 (ANOVA)。评分标准: (1) 0~2 分: 无明显蒜辣味; (2) 3~5 分: 有轻微蒜辣味; (3) 6~8 分: 有正常蒜辣味; (4) 9~11 分: 有浓郁蒜辣味 (每个样品评 3 次, 打 3 次分)。

第一作者: 硕士研究生 (马永昆教授为通讯作者)。

* 国家 863 计划资助项目 (No. 2007AA100405)

收稿日期: 2008-01-02, 改回日期: 2008-03-06

1.2.3 SPME-GC-MS 检测条件

(1)固相微萃取(SPME)条件:准确称取 5 g 样品,稍微破碎后,直接放入样品瓶中捣碎,在 30℃ 加热平台上保持 30 min,用 SPME 在 30℃ 萃取 15 min。

(2)GC-MS 检测条件及分析方法:GC-MS 检测采用 DB-1701 色谱柱,柱长 30m,内径 0.25 mm,厚度 0.25 μm ,高纯氮气流量为 2.0 mL/min,不分流;进样口温度 280℃,解吸 15 min,热箱的起始温度 40℃,保持 3 min,按 5℃/min 的速度升至 220℃,保持 3 min。质谱条件为接口温度 280℃,离子源温度 230℃,电离方式采用 70eV 电子离子化模式,扫描质量范围 33~450amu。数据收集用 HP 化学工作站软件对照 NIST98 库进行,成分先由谱库初步鉴定,再结合化学成分的保留时间、质谱、实际成分和保留指数等进行定性。定量采用面积归一化法相对定量。

2 结果与讨论

2.1 超高压处理对大蒜风味强度的影响

表 1 高压处理大蒜感官评定结果

品评员 编号	样品编号			T
	G ₂₀₀	G ₄₀₀	G ₆₀₀	
1	9,9,10	5,4,5	1,1,1	45
2	9,10,9	4,5,3	2,2,2	46
3	11,9,8	5,4,5	2,3,2	49
4	10,10,11	4,5,4	1,2,2	49
5	9,10,9	5,4,4	2,2,2	47
6	8,9,10	4,3,4	1,2,1	42
7	9,10,10	4,4,3	2,1,0	43
8	9,9,9	5,4,4	2,2,2	46
9	10,10,10	4,4,4	1,1,1	45
10	8,10,9	4,4,4	1,2,2	44
11	9,10,9	5,5,5	1,2,1	47
12	9,9,10	4,4,4	1,1,1	43
13	10,9,8	4,3,3	0,1,0	38
14	10,8,10	3,4,3	1,0,0	39
15	8,10,9	4,3,4	1,1,1	41
16	9,8,10	4,3,3	1,2,1	41
17	10,10,10	5,4,4	1,2,2	48
18	10,11,10	5,5,4	2,0,2	49
19	11,9,10	4,5,5	2,1,2	49
20	11,10,10	4,4,4	1,1,1	46
T	570	246	81	897

对样品 G₂₀₀、G₄₀₀ 和 G₆₀₀ 感官评定的结果见表 1。数据方差分析的结果见表 2。分析表明:在 $\alpha=0.05$ 的水平上,样品之间差异显著,品评员之间的差异也显著,但品评员与样品之间没有交互作用,说明品评

员间的差异是由于评价标尺的不同造成的,但他们对样品的打分趋势是一致的。

进一步采用 LSD(least significant difference)检验各个样品分数平均值之间的差异。 $LSD = t_{\alpha/2, df} \sqrt{2MS_E/n} = 2.270 \sqrt{2 \times 0.4/20} = 0.454$,而样品 G₂₀₀、G₄₀₀ 和 G₆₀₀ 的分数平均值:9.5、4.1 和 1.35 均大于 0.454,表明任意两者之间差异显著,且按照风味由强到弱排序为:G₂₀₀ > 未处理样 > G₄₀₀ > G₆₀₀。而在 20 世纪末, Sohn 等人^[9]发现经 500MPa 处理的大蒜仅保留微弱的蒜味, Butz 等人^[10]也研究证实超高压处理可以改变新鲜洋葱的风味。因此,超高压处理可以显著改变大蒜的风味强度,而且与处理条件显著相关。

表 2 感官评定结果方差分析

方差来源	SS	df	MS	F 值	临界值 (0.05)
总和	2 154.95	179	12.04		
样品间	2 062.9	2	1 031.45	2 578.63	3.07
品评员	24.28	19	1.278	3.20	1.66
样品× 品评员	19.77	38	0.52	1.30	1.50
误差	48	120	0.4		

2.2 超高压处理对大蒜风味物成分的影响

由 GC-MS 色谱图(见图 1)对照 NIST98 库分析大蒜中挥发物成分的结果见表 3。在未处理样中共测出 21 种成分,在 G₂₀₀、G₄₀₀ 和 G₆₀₀ 中分别测出 27、19 和 12 种成分,其中大部分是硫醚类化合物以及少量的硫代杂环类物质。而硫醚类物质的相对含量在未处理样中为 54.46%,在 G₂₀₀、G₄₀₀ 和 G₆₀₀ 中分别为 59.39%、41.38% 和 22.73%。这一变化与样品风味强度的变化一致。

在未处理样中测出的 21 种挥发成分中,二烯丙基二硫化物(DADS)的相对含量最高(31.25%),然后依次是=(2-丙烯基)三硫化物(PeTS, 22.59%),二烯丙基四硫化物(DATTS, 0.32%),二甲基二硫化物(DMDS, 0.30%)。这 4 种硫醚的总量达 54.46%。另外,还有杂环类 3-乙基-1,2-二硫环己-5-烯(15.80%)、3-乙基-1,2-二硫环己-4-烯(5.32%)、1-氧-4,6-二氮杂环辛烷-5-硫酮(19.25%)以及少量的硫醇、硫酮以及呋喃类化合物。

在样品 G₂₀₀ 中,硫醚类物质的种类和相对含量较处理前都明显增多。DADS 仍最丰富(32.57%),然后依次是 PeTS (25.69%), DATTS (0.64%), 烯丙基甲基硫化物(AMS, 0.20%), DMDS

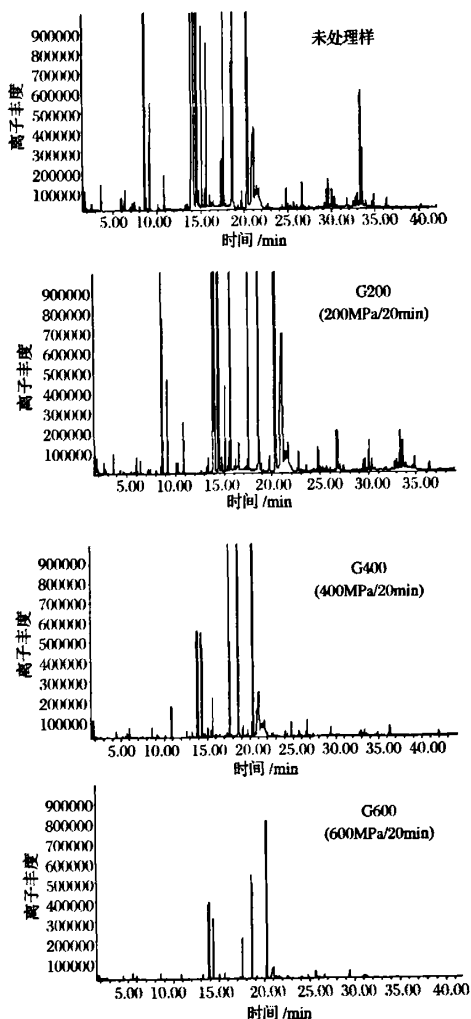


图1 大蒜超高压处理前后挥发物GC-MS色谱图

(0.17%), 二甲基三硫化物(DMTS, 0.12%), 而硫醚类总含量达59.39%。然而, 3-乙烯基-1,2-二硫环己-5-烯(10.88%)、3-乙烯基-1,2-二硫环己-4-烯(3.74%)、1-氧-4,6-二氮杂环辛烷-5-硫酮(13.35%)的相对含量较处理前有所下降。

在 G_{400} 和 G_{600} 样中, 有些硫醚类和1-氧杂-环辛烷-5-硫酮未测出, G_{400} 中主要测出: PeTS (32.95%), DADS (6.63%), DATTS (1.09%), 甲基-2-丙烯基二硫化物(MPeDS, 0.54%), AMS (0.17%), 而DADS (22.73%)是在 G_{600} 中唯一测出的硫醚类物质。同时, 3-乙烯基-1,2-二硫环己-5-烯(38.67%, 34.08%)、3-乙烯基-1,2-二硫环己-4-烯(13.37%, 13.01%)的相对含量有所提高。

分析结果表明, 主要硫醚类物质的相对含量由处

理前的54.46%, 变化至处理后的59.39%, 41.38%和22.73% (G_{200} 、 G_{400} 和 G_{600}), 其中主要包括DADS, PeTS, DATTS, DMDS, AMS, DMTS, MPeDS(表3)。而DADS是其中相对含量最高的成分(31.25%→32.57%, 6.63%, 22.73%), 也是 G_{600} 样中测出的唯一的硫醚类物质, 然后依次是PeTS, DATTS。这些硫醚类物质绝大部分具有大蒜、洋葱的辛辣味, 而且有些成分的风味阈值极低, 如DMDS (0.16~12 $\mu\text{g}/\text{kg}$), DMTS (0.005~0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$)^[11], 这些高含量、低阈值的硫醚类物质是大蒜风味的主要影响因素。因此, 超高压处理对大蒜中风味物, 尤其硫醚类物质的显著影响, 导致了大蒜风味强度的变化。

关于超高压对食品风味影响的研究多集中在果蔬方面。如Lambert^[6]指出草莓酱通过高压(200 MPa和500 MPa, 20 $^{\circ}\text{C}$, 20 min)处理后, 其风味物在处理前后没有明显的变化; 而Laboissière^[12]在对西番莲果汁的高压(300 MPa/5 min/25 $^{\circ}\text{C}$)处理中也得到了相同的结论。因此, 许多学者建议通过超高压加工果蔬汁, 以在加工中保持其风味质量^[5, 6, 12]。然而, 本研究结果表明, 不同超高压处理对大蒜风味强度影响显著, 这可能是由于大蒜中风味物产生的途径不同于果蔬所致。众多研究表明, 大蒜风味物的产生是酶促反应的结果, 即蒜氨酸在蒜氨酸酶的作用下, 产生主要的风味成分大蒜素, 而大蒜素迅速降解生成不同分子量的硫醚类物质, 继而产生了一系列的硫化物^[3, 4, 8]。Sohn等人^[9]将纯化蒜氨酸酶经150、300和500 MPa保压处理10 min后, 检测结果表明酶活分别降低30%、80%和100%。而本研究结果表明大蒜经高压处理后, 一系列酶促反应产物都发生了显著的变化, 尤其经200 MPa/20 min处理的大蒜中风味物的种类、含量都较处理前明显增多, 这可能是蒜氨酸酶的活性在低压时被激活而导致, 而 G_{400} 和 G_{600} 样中, 由于压力钝化酶活, 风味成分逐渐减少, 而导致感官评定中大蒜风味强度的相应变化。因此, 通过超高压调控蒜氨酸酶的活性, 以生产不同辛辣度或者辅以其他风味的大蒜功能产品成为可能。

3 结 论

室温下, 分别在200、400和600 MPa下对大蒜保压处理20 min后, 采用SPME-GC-MS检测, 分别鉴定出27、19和12种挥发性风味成分, 在未处理样中测出21种成分, 其中对大蒜风味影响较大的高含量、低阈值的硫醚类发生了显著的变化, 如二烯丙基

表3 超高压处理前后的大蒜风味物成分检测结果

保留时间 /min	名 称	相对含量/%			
		未处理样	G ₂₀₀	G ₄₀₀	G ₆₀₀
1.63	烯丙硫醇(Allyl mercaptan)	0.22	0.15	0.40	0.60
1.79	甲基-硫杂丙环(Thiirane, methyl-)	0.37	0.08	0.50	1.28
2.73	2,3-二氢呋喃(2,3-Dihydrofuran)	—	0.03	—	—
3.66	二甲基二硫化物[Disulfide, dimethyl(DMDS)]	0.30	0.17	—	—
4.33	2-甲基-2-丁烯醛(2-Butenal, 2-methyl-)	—	0.05	—	—
4.48	乙酸(Acetic acid)	—	—	0.28	1.14
5.56	己醛(Hexanal)	—	—	—	1.56
5.69	硫代环丁烷-3-醇(Thiacyclobutane-3-ol)	—	—	0.40	—
5.94	2,5-二氢呋喃(Furan, 2,5-dihydro-)	—	—	1.01	1.28
6.37	3,3-烯丙硫醚(1-Propene, 3,3-thiobis-)	0.30	0.14	—	—
7.23	1,1'-烯丙硫醚(1-Propene, 1,1'-thiobis-)	0.12	0.05	—	—
8.05	2,5-二甲基噻吩(Thiophene, 2,5-dimethyl-)	0.10	0.06	—	—
8.60	甲基-2-丙烯基二硫化物[Disulfide, methyl 2-propenyl(MPeDS)]	—	—	0.54	—
8.67	1,4-二噻烷(1,4-Dithiane)	—	—	—	1.73
8.96	1,3-二噻烷(1,3-Dithiane)	1.54	1.12	0.22	—
10.12	烯丙基 甲基硫化物[Sulfide, allyl methyl(AMS)]	—	0.20	0.17	—
10.26	二甲基三硫化物[Dimethyl trisulfide(DMTS)]	—	0.12	—	—
13.26	2-丙基-1-戊醇(2-Propyl-1-pentanol)	—	—	—	1.30
13.29	2-乙基-1-己醇(1-Hexanol, 2-ethyl-)	—	0.10	0.32	—
13.38	甲硫硫代磺酸 S-甲酯(S-Methyl methanethiosulphinate)	0.10	0.16	—	—
14.05	二烯丙基二硫化物[Diallyl disulphide(DADS)]	31.25	32.57	6.63	22.73
14.49	1-氧-4,6-二氮杂环辛烷-5-硫酮(1-Oxa-4,6-diazacyclooctane-5-thione)	19.25	13.35	—	—
16.01	3,4-二甲基噻吩(3,4-Dimethylthiophene)	0.79	0.19	1.12	1.36
16.16	(Z)-1-甲基基-1-丙烯[1-Propene, 1-(methylthio)-, (Z)-]	0.10	0.12	0.19	—
17.62	3-乙烯基-1,2-二硫环己-4-烯(3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-4-ene)	5.32	3.74	13.37	13.01
18.62	3-乙烯基-1,2-二硫环己-5-烯(3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-5-ene)	15.80	10.88	38.67	34.08
20.42	二(2-丙烯基)三硫化物[Trisulfide, di-2-propenyl(PeTS)]	22.59	25.69	32.95	—
21.05	2-甲氧基噻吩[Thiophene, 2-methoxy-]	—	8.98	—	19.92
21.43	异硫氰酸丙烯酯(Allyl Isothiocyanate)	0.74	—	0.46	—
24.78	(2-甲基-2-环氧乙烷)-乙酸甲酯 [(2-Methyl-oxiran-2-yl)-acetic acid, methyl ester]	0.27	0.26	0.91	—
25.65	(E)-3-苯基-2-丙烯酸[2-Propenoic acid, 3-phenyl-, (E)-]	0.15	—	—	—
25.66	3-甲基苯并噻吩(3-Methylbenzothiophene)	—	—	0.76	—
26.64	二烯丙基四硫化物[Diallyl tetrasulphide(DATTS)]	0.32	0.64	1.09	—
26.73	1,2-二氢-5-甲基-3H-1,2,4-三唑-3-硫酮 (3H-1,2,4-Triazole-3-thione, 1,2-dihydro-5-methyl)	—	0.72	—	—
26.96	5-甲氧基-戊酸, 苯酯(Pentanoic acid, 5-methoxy-, phenyl ester)	—	0.17	—	—
32.86	1,3-苯甲醇(1,3-Benzenedithiol)	—	0.10	—	—
32.95	环丙烷羧酸甲酯(Cyclopropanecarboxylic acid, methyl ester)	0.27	—	—	—
33.26	1-(甲硫基)-3-(2-硫代丙烯基)-1-丙烯 [1-(Methylthio)-3-(2-propenylthio)-1-propene]	0.10	—	—	—
33.64	3-异丙基-4-甲基癸-1-烯-4-醇(3-Isopropyl-4-methyl-dec-1-en-4-ol)	—	0.14	—	—

注:“—”表示未检测出。

二硫化物、二(2-丙烯基)三硫化物、二烯丙基四硫化物等,其总的相对含量由处理前的 54.46% 变化为处理后的 59.39%、41.38% 和 22.73%,种类由处理前的 4 种变化为处理后的 6、5 和 1 种。这些变化导致了感官评定中,经 200MPa/20 min 处理的大蒜风味强度较处理前增强,而后随压力增大而逐渐减弱。

这就为通过超高压调控生产不同风味强度或者不同风味的大蒜产品提供了重要的理论依据,而进一步研究还需确定这种调控的具体参数以及实现工业化生产的一系列参数,并且从蒜氨酸酶活性、结构的变化来进一步解释这种变化的机理。

参考文献

- 1 Chang H P, Chen M S, Differential effects of organosulfur compounds from garlic oil on nitric oxide and prostaglandin E2 in stimulated macrophages[J]. *Nutrition*, 2005, 21: 530~536
- 2 Liu C T, Hse H, Lii C K, et al. Effects of garlic oil and diallyl trisulfide on glycemic control in diabetic rats[J]. *European Journal of Pharmacology*, 2005, 516: 165~173
- 3 Stoll A Seebeck E. Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic[J]. *Advances in Enzymology*, 1951, 11: 377~400
- 4 Shen C X. Biogenesis and chemical properties of pure thiosulfonates and propanethial-S-oxide representative of allium spp[D]. University of Wisconsin-Madison, 2001. 2~17
- 5 Butz P, Fernandez-Garcia A, Lindauer R, et al. Influence of ultra high pressure processing on fruit and vegetable products[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 56 (2/3): 233~236
- 6 Lambert Y, Demazeau G, Largeteau A, et al. Changes in aromatic volatile composition of strawberry after high pressure treatment[J]. *Food Chemistry*, 1999, 67: 7~16
- 7 Hendrickx M, Ludikhuyze L, Broeck I V D, et al. Effects of high pressure on enzymes related to food quality[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1998, 9: 197~203
- 8 Lanzotti V. The analysis of onion and garlic[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1112: 3~22
- 9 Sohn K H, Lim J K, Kong U Y, et al. High pressure inactivation of alliinase and its effects on flavor of garlic[J]. *Korean Journal of Food Science and Technology*, 1996, 28 (3): 593~599
- 10 Butz P, Koller W D, Tauscher B, et al. ultra-high pressure processing of onions; chemical and sensory changes [J]. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 1994, 27 (5): 463~467
- 11 Reineccius G A, Reineccius T A. Heteroatomic Aroma Compounds[M]. Washington (DC): American Chemical Society, 2002. 74~90
- 12 Laboissière L H E S, Deliza R, Barros-Marcellini, A M, et al. Effects of high hydrostatic pressure (HHP) on sensory characteristics of yellow passion fruit juice[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2007, 8 (4): 469~477

Effect of Ultra High Pressure Treatment on Volatile Compounds in Garlic

Song Dandan, Ma Yongkun, Jiang Jiakui, Jiang Ting, Fan Xiaobo

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT A series of volatile sulfur compounds in garlic were affected by the different conditions of enzymatic reaction. The intact garlic treated respectively at 200, 400 and 600 MPa for 20 min was crushed and its volatile compounds were extracted by solid phase microextraction and analyzed by GC-MS. The 27, 19 and 12 volatile compounds were identified respectively in the above samples and 21 in the untreated sample, and the contents of the sulfides were 59.39%, 41.38% and 22.73% in the treated garlic and 54.46% in the untreated garlic. The flavor intensity was weaker with increasing processing pressure. The results showed that ultra high pressurization could influence the changes of the quantities and varieties of the volatile sulfur compounds, which result in the different flavor intensity of garlic. Therefore, it is possible to adjust the formation and the degradation of the volatile sulfur compounds in garlic by pressure processing to produce the different garlic flavor intensity.

Key words ultra high pressure, garlic, volatile compounds, flavor intensity