

## 蒜泥护色工艺优化及挥发性风味成分分析

屠大伟<sup>1,2</sup>, 刘美艳<sup>2</sup>, 牟宗达<sup>2</sup>, 张峻榕<sup>1</sup>

1. 重庆工商大学 环境与资源学院, 重庆 400067

2. 重庆万标检测技术有限公司, 重庆 400714

**摘要:**目的 优化蒜泥护色工艺,探究蒜泥风味成分组成。方法 采用单因素试验结合响应面优化实验的方法,以烫漂温度和时间,护色剂柠檬酸、氯化钙、焦亚硫酸钠的添加量为因素,比较其对蒜泥感官性状、褐变程度的影响,以确定蒜泥护色剂最适添加量以及烫漂的最佳温度和时间。利用 GC-MS 技术分析了添加护色剂和未添加护色剂蒜泥中挥发性风味成分的组成与差异。结果 抑制蒜泥褐变最优工艺条件为:柠檬酸添加量 6.0‰、氯化钙添加量 0.8‰和焦亚硫酸钠添加量 1.7‰,烫漂温度和时间为 85 ℃、3 min。在此工艺条件下,蒜泥呈白色,蒜香味浓郁,脆度适中,流动性好。在蒜泥中共检测到 34 种挥发性成分,包括烃类 2 种、醇类 1 种、酸类 1 种、酮类 2 种、醛类 8 种、硫醚类 14 种以及其他化合物 6 种;其中,硫醚类是蒜泥的主要挥发性风味成分。结论 通过最佳护色工艺处理的蒜泥可在一定时间内保持良好的色泽,且有浓郁的蒜香味,脆度适中,其护色效果好。硫醚类化合物对蒜泥特征风味的形成具有重要意义,且添加护色剂与未添加护色剂蒜泥中挥发性风味成分有差异。

**关键词:**蒜泥;护色剂;响应面;气相色谱-质谱联用仪;风味成分

**中图分类号:**TS207.3 **文献标识码:**A **doi:**10.16055/j.issn.1672-058X.2023.0004.001

### Optimization of Color Protection Technology and Analysis of Volatile Flavor Components in Garlic Paste

TU Dawei<sup>1,2</sup>, LIU Meiyang<sup>2</sup>, MOU Zongda<sup>2</sup>, ZHANG Junrong<sup>1</sup>

1. School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China

2. Chongqing Wanbiao Testing Technology Co., Ltd., Chongqing 400714, China

**Abstract: Objective** The color protection technology of garlic paste was optimized, and the flavor components of garlic paste were explored. **Methods** Using the method of single factor experiment combined with response surface optimization experiment, taking blanching temperature and time, and the addition amount of citric acid, calcium chloride and sodium metabisulfite as factors, the effects of these factors on the sensory properties and browning degree of garlic paste were compared, so as to determine the optimum amount of garlic paste color protectant and the optimum temperature and time for blanching. The composition and difference of volatile flavor components in garlic paste with and without color-retaining agent were analyzed by GC-MS technology. **Results** The optimal process conditions for inhibiting the browning of garlic paste were as follows: the addition of citric acid was 6.0‰, the addition of calcium chloride was 0.8‰, the addition of sodium metabisulfite was 1.7‰, and the blanching temperature and time were 85 ℃ and 3 min. Under this process condition, the garlic paste is white, the garlic fragrance is strong, the crispness is moderate, and the fluidity is good. A total of 34 volatile components were detected in garlic paste, including 2 hydrocarbons, 1 alcohol, 1 acid, 2 ketones, 8 aldehydes, 14 thioethers, and 6 other compounds. Among them, thioethers are the main volatile flavor component of garlic paste. **Conclusion** The garlic paste treated with the best color protection process can maintain good color and luster

收稿日期:2022-03-05 修回日期:2022-05-18 文章编号:1672-058X(2023)04-0001-10

通讯作者:屠大伟(1977—),男,正高级工程师,博士,从事食品安全与检测教学及科研工作。Email:48407808@qq.com.

引用格式:屠大伟,刘美艳,牟宗达,等.蒜泥护色工艺优化及挥发性风味成分分析[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2023,40(4):1—10.

TU Dawei, LIU Meiyang, MOU Zongda, et al. Optimization of color protection technology and analysis of volatile flavor components in garlic paste[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2023, 40(4): 1—10.

for a certain period of time, and has a strong garlic flavor, moderate brittleness, and a good color protection effect. Thioether compounds are of great significance to the formation of the characteristic flavor of garlic paste, and the volatile flavor components in garlic paste with and without color retention agent are different.

**Keywords:** garlic paste; color retention agent; response surface; gas chromatography-mass spectrometry; flavor components

## 1 引言

大蒜(*Allium sativum* L.)为百合科葱属植物的地下鳞茎,是一种药食同源植物,含有很多有利于人体的蛋白质、氨基酸、微量元素、硫化物等,营养成分丰富<sup>[1]</sup>。大蒜硫化物不仅赋予大蒜特殊的风味,也是重要的生物活性物质。大蒜所具有的多种疾病防治作用都与其有着密切联系,目前已广泛应用于食品、化妆品、医药等领域<sup>[2-5]</sup>。我国是大蒜主产国之一,据国家农业农村部数据显示,2021年我国大蒜主产区收获面积约为46.3万hm<sup>2</sup>,2020年全国大蒜储存量约为446万t。近年来,随着加工技术的提高以及大蒜产业结构的调整,大蒜已被加工成蒜片、脱水蒜粉、即食蒜泥、大蒜精油等多种满足市场需求的产品,深受大众喜爱<sup>[6]</sup>。

绿变、褐变是大蒜加工过程中的常见问题。绿变主要原因是 $\gamma$ -谷氨酰-S-烯基-L-半胱氨酸在蒜氨酸酶等的作用下发生一系列反应生成了蓝色素、黄色素,这两种色素混合呈现绿色<sup>[7-8]</sup>。大蒜褐变可能与酶促反应<sup>[9]</sup>、美拉德等反应有关。蒜泥作为主要以蒜为主体的产品,加工过程中也存在变色现象,导致其感官品质和商业价值降低,难以长期保存。市场上很少有纯蒜泥调味品,只能每次按需制作,因此蒜泥加工过程中的护色工艺对产品品质尤为重要。常用的护色方法有<sup>[10]</sup>:热处理、添加抑制剂(亚硫酸盐、维生素C、钙盐等)、调节pH值(柠檬酸、肉桂酸)、酶法(添加洋葱粗酶液、抑制酶活性)等。李瑜等<sup>[11]</sup>通过正交实验得到了抑制蒜泥绿变最佳工艺条件,即:维生素C添加量0.6%、植物油添加量0.06g/mL和食盐添加量6.0%。李宁阳等<sup>[12]</sup>研究发现,蒜粒经80℃,2min烫漂处理,然后浸入15%的NaCl和0.06%NaHSO<sub>3</sub>混合护色液进行护色0.5h,能有效防止蒜粒绿变、褐变。

近年来,已有很多学者对大蒜及其产品中的挥发

性风味成分进行报道,发现其独特风味主要与含硫化物有关。加工过程中,蒜氨酸与蒜氨酸酶反应生成大蒜素,大蒜素性质极不稳定,易发生降解重排而生成一系列具有浓郁蒜味、辛辣刺激味感的含硫化物,从而影响大蒜产品的整体风味<sup>[13-14]</sup>。奚星林等<sup>[15]</sup>通过SPME-GC-MS分析大蒜粉挥发性成分,结果表明二烯丙基二硫醚和二烯丙基四硫醚是其特征风味物质。陈海涛等<sup>[16]</sup>采用GC-O-MS及OAV值 $\geq 1$ 对新鲜大蒜和炸蒜油进行分析,发现它们的关键风味成分均含有硫醚类。刘春菊等<sup>[17]</sup>研究发现醋蒜的主要挥发性风味成分为含硫化物。蒜泥作为一种风味独特的调味品,广受国内外消费者的青睐。虽然,已有学者对蒜泥产品中挥发性风味成分进行报道,但比较分析添加护色剂处理对蒜泥风味成分影响的研究较少。

因此,本研究采用烫漂、灭酶以及添加护色剂的方法对大蒜进行护色,通过响应面优化实验确定抑制蒜泥绿变、褐变的最优工艺条件,并采用GC-MS技术对未经护色剂处理和已经护色剂处理的蒜泥的挥发性风味成分进行了分析,旨在为大蒜的进一步深加工以及蒜泥挥发性风味成分的研究提供理论依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料与试剂

去皮商用大蒜粒,购于山东省(紫皮蒜),置于7℃冷藏箱真空保存。

食盐、食用植物油,购于京沪时代超市;二氧化氯消毒AB剂,购于山东华实药业有限公司;柠檬酸(食品级),购于上海鑫泰实业有限公司。焦亚硫酸钠、氯化钙、氯化钠等试剂均为市售分析纯。

### 2.2 仪器与设备

PR224ZH/E电子天平(奥豪斯仪器有限公司);数显恒温水浴锅(上海江呈仪器有限公司);JR05-300苏

泊尔多功能绞肉机(浙江绍兴苏泊尔生活电器有限公司);UV-7500紫外可见分光光度计(苏州聚普科学仪器有限公司);手动SPME进样器及50/30 μm DVB/CAR/PDMS固相微萃取头(美国Supelco公司);GCMS-QP2020NX气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司)。

## 2.3 试验方法

### 2.3.1 蒜泥配方

100 g蒜泥配方:大蒜100 g,食用植物油20 g,食盐7 g。

### 2.3.2 蒜泥制作工艺流程

配料→筛选、清洗→破碎→水洗→盐渍→调味→包装→烫漂→冷却→成品

### 2.3.3 操作要点

配料:按照配方称量原辅料。

筛选、清洗:剔除变色、霉变、腐烂大蒜,用自来水清洗干净,去蒂,用50 ppm的ClO<sub>2</sub>水溶液浸泡30 min杀菌。

破碎:将大蒜破碎成米粒大小。

水洗:用自来水清洗将大蒜破碎过程中产生的组织液,直至水清澈。

盐渍:加入7%食用盐,盐渍1 h后挤出渗出的组织液,以降低水分活度和底物浓度。

调味:将食用植物油、护色剂加入盐渍好的蒜泥中,搅拌均匀。

包装:准确称量50 g蒜泥,真空包装。

烫漂:将蒜泥置于恒温水浴锅中烫漂灭酶。

冷却:迅速冷却至常温。

### 2.3.4 蒜泥护色工艺优化

#### (1) 单因素试验

##### ① 烫漂温度和时间

在不添加护色剂的条件下,选取烫漂温度分别为65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃,以变色时间和蒜味浓郁程度来缩小温度范围。选取漂烫时间分别为:1 min、2 min、3 min、4 min、5 min,经烫漂后,常温放置1 d后观察颜色变化和蒜泥脆度,以确定最佳烫漂温度和时间。蒜味浓郁程度评分表如表1所示。

表1 蒜味感官评分表

Table 1 Garlic sensory score

分数	气味
10	有浓郁的蒜香味
8	有较浓郁的蒜香味
6	有蒜香味
4	蒜香味稍弱
2	蒜香味很弱
0	无蒜香味

#### ② 护色剂添加量

以大蒜褐变抑制率为衡量指标,进行护色剂添加量的单因素试验,因素水平如表2所示。

表2 单因素试验水平表

Table 2 Levels of single factor experiments

组别	质量分数/%		
	柠檬酸	氯化钙	焦亚硫酸钠
1	4	0.2	1.0
2	5	0.4	1.5
3	6	0.6	2.0
4	7	0.8	2.5
5	8	1.0	3.0

#### (2) 响应面优化实验

在单因素试验的基础上,以柠檬酸(A)、氯化钙(B)、焦亚硫酸钠(C)为三个因素,进行三因素三水平的响应面试验,因素水平如表3所示。

表3 响应面实验因素和水平

Table 3 Factors and levels of the response surface experiments

水平	因素		
	A(柠檬酸添加量/%)	B(氯化钙添加量/%)	C(焦亚硫酸钠添加量/%)
-1	4	0.6	1
0	6	0.8	2
1	8	1.0	3

### 2.3.5 蒜泥褐变程度测定方法

参照张丽等<sup>[18]</sup>的方法。将蒜泥置于36℃恒温箱中放置一周,称取样品5 g,以2:5料液比加入80%乙醇溶液研磨成匀浆,避光反应30 min,每5 min搅拌一次,然后将反应液在4℃、8 000 r/min下离心10 min,取上清液,以80%乙醇为空白于420 nm处测定吸光值。褐变抑制率计算公式如下:

$$\text{抑制率}/\% = (1 - \text{吸光值}) \times 100\% \quad (1)$$

### 2.3.6 风味成分分析

(1) 萃取条件。称取 2 g 蒜泥样品置于 15 mL 顶空瓶中,加入 5 mL 饱和 NaCl 溶液混匀,在 60 °C 水浴平衡 20 min,将老化好的固相微萃取头插入顶空瓶中,距离液面 1 cm,萃取 30 min 后取出,插入进样口中解析 2 min。

(2) GC-MS 条件。HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),进样口温度 250 °C,色谱柱温度 40 °C,升温程序 40 °C 保留 5 min,以 4 °C/min 升到 160 °C 保留 5 min,以 6 °C/min 升至 250 °C 保留 5 min,分流比 20 : 1。EI 源,离子源温度 230 °C,电子能量 70 eV,接口温度 230 °C,质量扫描范围 35 ~ 500 amu。采用 NIST14 谱库检索,结合保留指数进行定性,按面积归一化法计算其相对含量。

## 3 结果与分析

### 3.1 不同烫漂温度和时间对蒜泥颜色及蒜味的影响

由图 1 可知,随着烫漂温度的升高,蒜泥变色时间点延长,而蒜香味逐渐变弱。其原因可能是在较高的温度下,引起蒜泥褐变的酶被钝化而延缓了变色时间,但也使得香气物质的挥发速度加快,导致蒜香味减弱。在 65~70 °C 时,蒜香味几乎没有变化,70~80 °C 时,蒜香味逐渐减弱,但是 65~80 °C 的变色时间点不足 2 h。当温度为 80~90 °C 时,蒜泥抑制变色效果较好,虽然在该温度范围的蒜香味有所减弱,但是仍在可接受范围之内。因此,综合考虑蒜泥变色时间和蒜味浓郁程度,选择在 80~90 °C 缩短漂烫时间来确定蒜泥漂烫的最适温度和时间,结果见图 2、表 4。在 80 °C 时,蒜泥的脆度几乎没有变化,但颜色均发生变化,对褐变抑制效果较差;在 90 °C 时,蒜泥的颜色虽然可以保持其原有的色泽,但其质地变软,影响口感。所以综合考虑后选择烫漂温度和时间的最优条件为:85 °C、3 min。

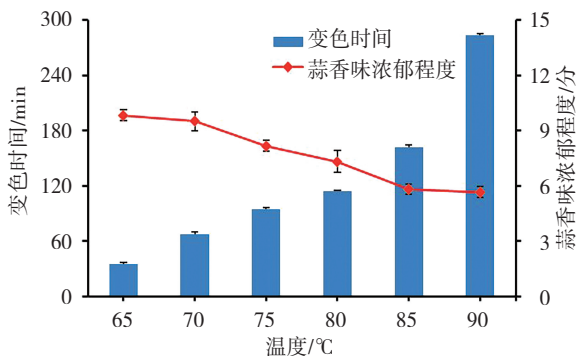


图 1 烫漂温度对蒜泥变色时间和蒜味浓郁程度的影响

Fig. 1 Effects of blanching temperatures on the color change time and garlic flavor intensity of garlic paste

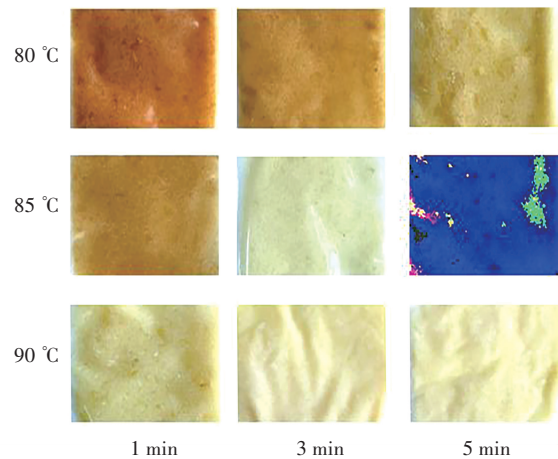


图 2 不同烫漂条件的蒜泥常温放置 1 天后的褐变情况

Fig. 2 Browning of garlic paste after one day at room temperature under different blanching conditions

表 4 烫漂温度和时间对蒜泥色泽和脆度的影响

Table 4 Effects of blanching temperatures and times on the color and crispness of garlic paste

时间/ min	80 °C		85 °C		90 °C	
	颜色	脆度	颜色	脆度	颜色	脆度
1	褐色	脆	黄色	脆	淡黄色	适中
2	褐色	脆	淡黄色	脆	白色	软
3	深黄色	脆	白色	脆	白色	软
4	淡黄色	脆	白色	较脆	白色	软
5	淡黄色	较脆	白色	适中	白色	软

### 3.2 护色剂添加量对蒜泥褐变程度的影响

柠檬酸添加量对抑制蒜泥褐变的效果如图 3 所示。褐变抑制率随着柠檬酸添加量的增加呈先上升后下降的趋势,当添加量为 6‰ 时,褐变抑制率最高,为 56.78%。柠檬酸的抑制褐变作用主要来源于两个方面:一是作为酸味剂使产品的 pH 值降低,从而降低了酶活性;二是与多酚氧化酶(PPO)上的  $\text{Cu}^+$  形成络合物,导致 PPO 的活性被抑制<sup>[19]</sup>。但也有研究发现,当柠檬酸达到一定浓度后,继续增加其浓度反而会使 PPO 的残存酶活升高<sup>[20]</sup>。氯化钙中的  $\text{Ca}^+$  可与 PPO 中的  $\text{Cu}^+$  产生竞争抑制,从而能有效抑制褐变的发生<sup>[21]</sup>。由图 4 可知,随着氯化钙浓度的增加,抑制率逐渐增大,当添加量达到 0.8‰,褐变抑制率达到最大值 56.77%。当添加量超过 0.8‰ 时,抑制褐变效果变差,可能是体系中金属离子浓度过高导致褐变加剧。亚硫酸盐中的  $\text{HSO}_3^-$  能对 PPO 造成不可逆抑制,因此焦亚硫酸钠对蒜泥褐变有较好的抑制效果<sup>[21]</sup>。由图 5 可知,抑

制率均达到 50%以上,当焦亚硫酸钠添加量为 2.0‰时,褐变抑制效果最好,此时的褐变抑制率为 56.66%。

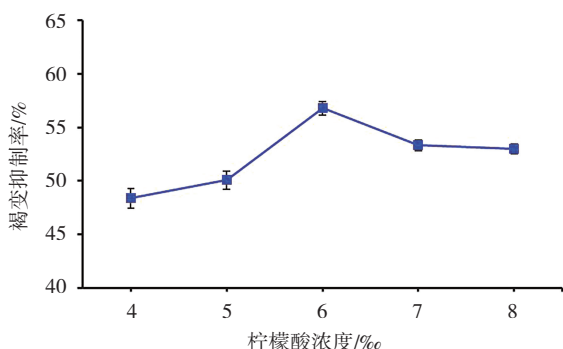


图 3 柠檬酸添加量对蒜泥褐变的影响

Fig. 3 Effect of citric acid addition on browning of garlic paste

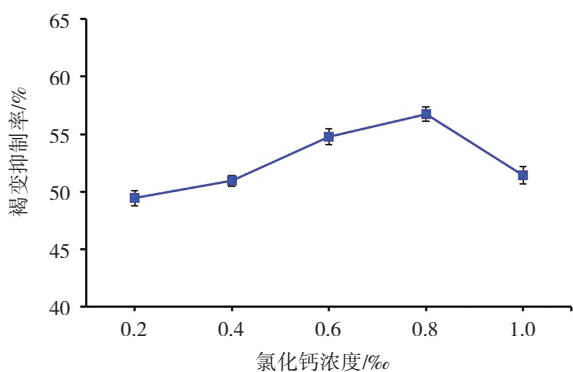


图 4 氯化钙添加量对蒜泥褐变的影响

Fig. 4 Effect of calcium chloride addition on browning of garlic paste

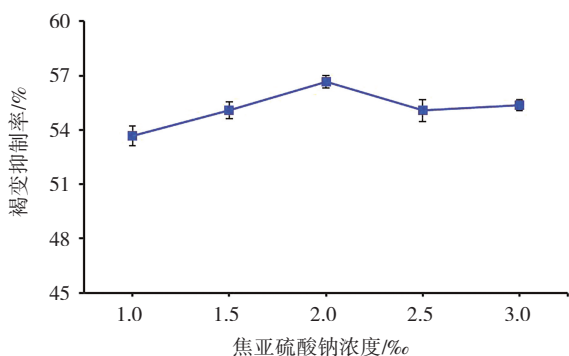


图 5 焦亚硫酸钠添加量对蒜泥褐变的影响

Fig. 5 Effect of sodium metabisulfite addition on browning of garlic paste

### 3.3 响应面优化实验

#### 3.3.1 响应面试验设计与结果

根据的单因素试验结果,以柠檬酸、氯化钙、焦亚硫酸钠为实验因素,吸光度为响应值,进行三因素三水平响应面优化实验,实验设计与结果如表 5 所示。对表 5 的数据进行拟合分析,得到的方程为:  $Y = 0.43 - 0.001313A + 0.002625B - 0.024C + 0.001725AB - 0.00235AC - 0.001125BC + 0.009155A^2 + 0.016B^2 +$

$0.041C^2$ 。方差分析结果如表 6 所示,  $F = 1013.05$ ,  $P < 0.0001$ ,表明模型是极显著的;失拟项  $P = 0.4794 > 0.05$ ,差异不显著,表明此试验无失拟因素存在,能较好地实验结果进行预测;  $R^2 = 0.9992$ ,说明该模型和实际实验拟合度较好;因此,用此模型来预测蒜泥褐变抑制剂配方是可行的。根据  $F$  值,各因素对试验结果影响的先后次序为  $C > B > A$ ,即焦亚硫酸钠>氯化钙>柠檬酸。

表 5 响应面优化实验设计及结果

Table 5 Experimental design and results for response surface optimization experiment

实验号	因素			吸光值 (Y)
	A	B	C	
1	-1	-1	0	0.4541
2	1	-1	0	0.4542
3	-1	1	0	0.4571
4	1	1	0	0.4641
5	-1	0	-1	0.4590
6	1	0	-1	0.4560
7	-1	0	1	0.5030
8	1	0	1	0.5094
9	0	-1	-1	0.4616
10	0	1	-1	0.4679
11	0	-1	1	0.5125
12	0	1	1	0.5143
13	0	0	0	0.4325
14	0	0	0	0.4302
15	0	0	0	0.4311
16	0	0	0	0.4320
17	0	0	0	0.4334

表 6 回归方程方差分析

Table 6 Regression equation analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	0.014	9	$1.55 \times 10^{-3}$	1013.05	<0.0001	**
A	$1.38 \times 10^{-5}$	1	$1.38 \times 10^{-5}$	9.00	0.0200	*
B	$5.51 \times 10^{-5}$	1	$5.51 \times 10^{-5}$	35.98	0.0005	**
C	$4.74 \times 10^{-3}$	1	$4.74 \times 10^{-3}$	3092.88	<0.0001	**
AB	$1.19 \times 10^{-5}$	1	$1.19 \times 10^{-5}$	7.77	0.0270	*
AC	$2.21 \times 10^{-5}$	1	$2.21 \times 10^{-5}$	14.42	0.0067	**
BC	$5.06 \times 10^{-6}$	1	$5.06 \times 10^{-6}$	3.30	0.1119	
A <sup>2</sup>	$3.53 \times 10^{-4}$	1	$3.53 \times 10^{-4}$	230.34	<0.0001	**
B <sup>2</sup>	$1.13 \times 10^{-3}$	1	$1.13 \times 10^{-3}$	737.37	<0.0001	**
C <sup>2</sup>	$7.03 \times 10^{-3}$	1	$7.03 \times 10^{-3}$	4587.20	<0.0001	**
残差	$1.07 \times 10^{-5}$	7	$1.53 \times 10^{-6}$			
失拟项	$4.59 \times 10^{-6}$	3	$1.53 \times 10^{-6}$	1	0.4794	不显著
纯误差	$6.13 \times 10^{-6}$	4	$1.53 \times 10^{-6}$			
总差	0.014	16				

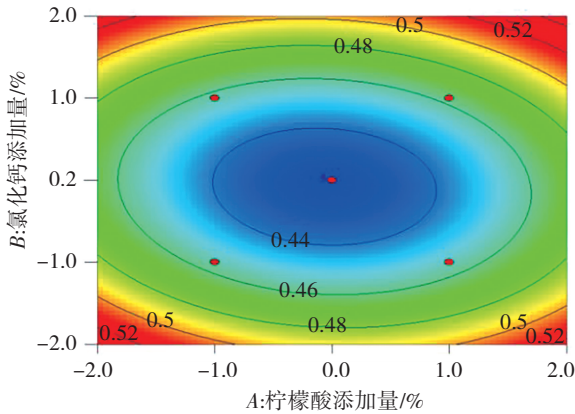
$R^2 = 0.9992, R_{Adj}^2 = 0.9982, C.V. = 0.27\%$

注: \* 表示显著(0.01 < P < 0.05), \*\* 表示极显著(P < 0.01)。

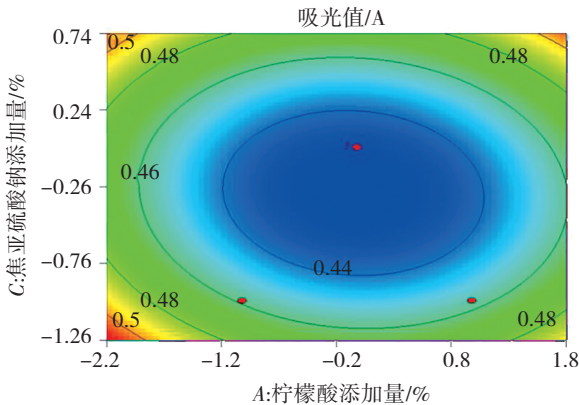
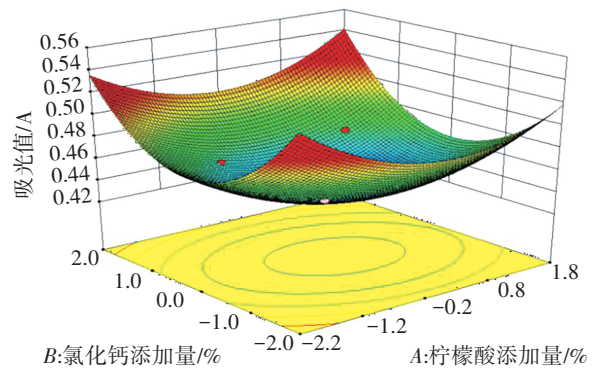
### 3.3.2 响应面交互作用分析

图 6 为三个因素两两作用对蒜泥褐变程度的影响。随着柠檬酸和氯化钙的浓度增大时,其吸光度先下降再上升,曲面较陡,等高线比较接近椭圆,说明柠檬酸和氯化钙两个因素的交互作用显著。随着柠檬酸和焦亚硫酸钠浓度的增加,吸光值呈先下降再上升趋势,且焦亚硫酸钠的作用大于柠檬酸。其曲面图更陡,等高线呈椭圆形,说明两者交互作用极显著。随着氯化钙和焦亚硫酸钠浓度的增加,吸光值逐渐降低,且焦亚硫酸钠在实验浓度范围内曲线变化比氯化钙大,两者的等高线图比较接近圆形,说明焦亚硫酸钠和氯化钙的交互作用不明显。

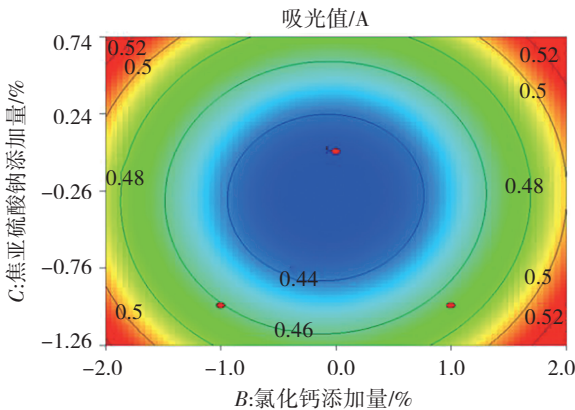
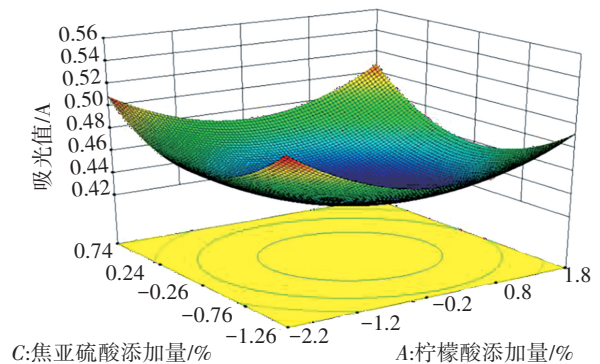
势,且焦亚硫酸钠的作用大于柠檬酸。其曲面图更陡,等高线呈椭圆形,说明两者交互作用极显著。随着氯化钙和焦亚硫酸钠浓度的增加,吸光值逐渐降低,且焦亚硫酸钠在实验浓度范围内曲线变化比氯化钙大,两者的等高线图比较接近圆形,说明焦亚硫酸钠和氯化钙的交互作用不明显。



(a) 柠檬酸添加量与氯化钙添加量对吸光值的交互影响



(b) 柠檬酸添加量与焦亚硫酸添加量对吸光值的交互影响



(c) 氯化钙添加量与焦亚硫酸添加量对吸光值的交互影响

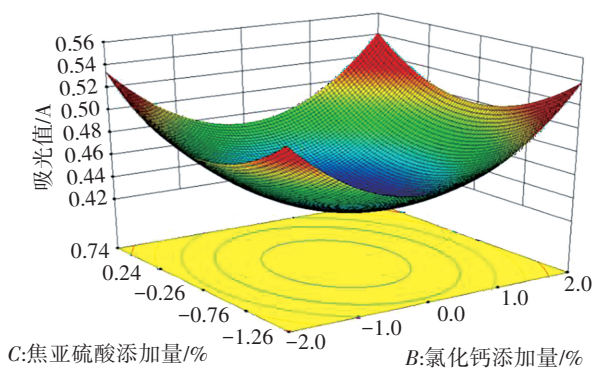


图 6 响应面及等高线图

Fig. 6 Response surface and contour diagrams

### 3.3.3 验证性实验

响应面模型预测的抑制剂最优配方为:柠檬酸、氯化钙和焦亚硫酸钠的浓度分别为 5.95‰、0.78‰、1.70‰。模型预测这个配方的吸光值为 0.428 1 A。考虑实际操作,将此配方调整为:柠檬酸浓度为 6.0‰、氯化钙 0.8‰、焦亚硫酸钠 1.7‰,并对此配方进行验证实验,得到的吸光值为 0.429 7 A,与预测值接近。将此工艺条件下的蒜泥置于 36 ℃ 恒温培养下保存 30 d,颜色呈白色,相比于空白组其护色效果显著,且有浓郁的蒜香味,脆度适中,流动性好。根据每升高 10 ℃,褐变加速指数为 3~5,则在室温 25 ℃ 的条件下,按照此工艺生产的蒜泥最少可在 3 个月之内保持良好的性状,能够较好地满足生产的需求。

### 3.4 蒜泥挥发性风味成分分析

利用 GC-MS 技术对未添加护色剂(空白组)、添加最优护色剂配方(处理组)的蒜泥中挥发性风味物进行检测分析,结果见表 7。在蒜泥中共检测到 34 种挥发性成分,可分为 7 个类别,包括烃类 2 种、醇类 1 种、酸类 1 种、酮类 2 种、醛类 8 种、硫醚类 14 种以及其他化合物 6 种。两组检测到的风味成分种类和相对含量有差异。烃类的香气阈值较高,对蒜泥整体风味的贡献不大。仅在护色剂处理组中检测到 1 种醇类物质,即 4-甲基-4-庚烯-3-醇;仅在空白组样品中检测到酸类、酮类物质,3-羟基-2-丁酮为食用香料,呈奶香味;乙酸具有刺激性气味,其他研究者也在蒜制品中检测到这两种物质<sup>[17]</sup>。总的来看,酸、醛、酮在蒜泥中的总相对含量较低,可能不是其主要的风味成分。

2-甲基-2-丁烯醛、苯甲醛、己醛为两组共有的醛类物质。2-甲基-2-丁烯醛天然存在于大蒜、洋葱、炒榛子等中,具有清香、水果味。空白组中 2-甲基-2-丁烯醛的相对含量明显高于处理组,刘春菊等<sup>[17]</sup>也发现经白醋处理的大蒜中 2-甲基-2-丁烯醛的相对含量低于未处理组,在醋浸后干燥的蒜片中未检测到该物质。苯甲醛

广泛存在于植物的茎皮等部位,具有苦杏仁、坚果香<sup>[22]</sup>,顺-4-庚烯醛呈青草和油脂香气,苯乙醛、异戊醛、己醛和壬醛具有水果香、花香等。虽然醛类香气阈值较低,但在蒜泥中的总相对含量分别为 6.88%(空白组)和 6.26%(处理组),对蒜泥风味有一定贡献<sup>[23]</sup>。其他类化合物中,还检测到了噻吩、噻烷类物质,3,4-二甲基噻吩具有生蒜味和辛辣味<sup>[24]</sup>。这些环状含硫化合物有两种生成方式,一是大蒜素降解产物参与杂环化合物的生成,二是蒜氨酸在蒜氨酸酶失活的条件下降解生成的小分子物质相互反应而生成了含硫环状化合物<sup>[25]</sup>。

含硫化合物是检测到的挥发性成分中种类最丰富且相对含量最高的,是蒜泥的主要风味成分<sup>[26]</sup>。其中,硫醚类化合物具有辛辣味、蒜臭味,其香气阈值低,对蒜泥风味的贡献较大<sup>[27]</sup>。二烯丙基二硫醚和二烯丙基三硫醚是大蒜中的有效活性成分,具有杀菌、抑菌作用,它们主要来源于大蒜素的降解反应,具有浓郁的蒜香味、辛辣味、硫黄味等。在处理组中,二烯丙基二硫醚中的相对含量(57.44%)最高,约为空白组(21.85%)的 2 倍;而空白组中二烯丙基三硫醚相对含量(29.30%)明显高于处理组(0.83%)高于处理组。此外,甲基 2-烯丙基三硫醚、二烯丙基四硫醚等其他硫醚物质在两组中的相对含量也存在一定差异。其原因可能是不同加工处理方式对大蒜素的降解造成了一定影响。周江菊<sup>[28]</sup>研究发现:大蒜煮制后,二烯丙基二硫醚含量明显减少,而甲基烯丙基硫醚、甲基 2-烯丙基二硫醚等相对含量有较大幅度增加。肖岚等<sup>[29]</sup>分析了不同腌制方式大蒜中挥发性风味物质,发现各样品中二烯丙基二硫醚与二烯丙基三硫醚相对含量均有差异。刘春菊等<sup>[17]</sup>发现:经醋浸后,大蒜中二烯丙基二硫醚的相对含量减少,而二烯丙基三硫醚增加;再经热风干燥,二烯丙基二硫醚、二烯丙基三硫醚等的相对含量都减少。

表 7 蒜泥挥发性风味成分及其相对含量

Table 7 Volatile flavor components and relative contents in garlic paste

类别	中文名称	英文名称	相对含量/%	
			空白组	处理组
烃类	正十二烷	Dodecane	—	1.78
	正十四烷	Tetradecane	0.20	0.89
醇类	4-甲基-4-庚烯-3-醇	4-Hepten-3-ol, 4-methyl-		0.23
酸类	乙酸	Acetic acid	0.64	—
酮类	4-羟基-2-丁酮	4-Hydroxy-2-butanone	0.19	—
	3-羟基-2-丁酮	Acetoin	0.42	—
醛类	2-乙基丁烯醛	2-Butenal, 2-ethyl-	0.10	—
	2-甲基-2-丁烯醛	2-Butenal, 2-methyl-	5.64	1.85
	顺-4-庚烯醛	4-Heptenal	0.18	—
	苯甲醛	Benzaldehyde	0.76	1.42
	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	—	0.53
	异戊醛	Butanal, 3-methyl-	0.09	—
	己醛	Hexanal	0.11	2.10
	壬醛	Nonanal	—	0.36
	1-Allyl-3-propyltrisulfane	1-Allyl-3-propyltrisulfane	0.47	0.12
	2-Vinyl-4H-1, 3-dithiine	2-Vinyl-4H-1, 3-dithiine	16.09	0.89
3H-1, 2-Dithiole	3H-1, 2-Dithiole	1.95	4.86	
3-乙烯基-5-烯-1,2-环己二硫醚	3-Vinyl-1, 2-dithiacyclohex-5-ene	6.47	11.40	
4H-1, 2, 3-Trithiine	4H-1, 2, 3-Trithiine	0.38	1.56	
二烯丙基二硫醚	Diallyl disulphide	21.85	57.44	
二烯丙基硫醚	Diallyl sulfide	0.26	2.81	
二甲基三硫醚	Dimethyl trisulfide	0.84	—	
甲基-2-烯丙基二硫醚	Disulfide, methyl 2-propenyl	2.43	5.72	
Hexanethioic acid, S-propyl ester	Hexanethioic acid, S-propyl ester	—	0.14	
烯丙基甲基硫醚	Sulfide, allyl methyl	—	0.18	
二烯丙基四硫醚	Tetrasulfide, di-2-propenyl	0.56	—	
甲基-2-烯丙基三硫醚	Trisulfide, methyl 2-propenyl	9.55	1.40	
二烯丙基三硫醚	Trisulfide, di-2-propenyl	29.30	0.83	
其他化合物	2-正戊基呋喃	Furan, 2-pentyl-	—	0.93
	1-环己烯-3-硫酮	1-Cyclohexene-3-thione	—	0.88
	3-甲基-2-噻吩醛	3-Methyl-2-thiophenecarboxaldehyde	—	0.14
	5-甲基四噻烷	5-Methyl-1, 2, 3, 4-tetrathiane	1.17	2.60
	2-二烯丙基噻吩	Thiophene, 2-ethenyl-	—	0.85
	3,4-二甲基噻吩	Thiophene, 3, 4-dimethyl-	0.15	0.35

注:空白组—未经护色剂处理,处理组—经响应面最优护色剂配方处理。



## 4 结 论

本文采用单因素试验结合响应面优化实验得到了蒜泥的最佳护色工艺,柠檬酸、氯化钙、焦亚硫酸钠的最适添加量分别为:6.0‰、0.8‰、1.7‰,烫漂最适温度和时间为:85℃、3 min。通过GC-MS在蒜泥中共检测到34种挥发性风味成分,硫醚类化合物是蒜泥的主要挥发性风味成分,未添加护色剂和添加护色剂蒜泥的风味物质有差异。

## 参考文献(References):

- [1] 孙秀东. 大蒜转录组测序及核因子 YB3 的功能研究[D]. 山东农业大学, 2013.  
SUN Xiu-dong. Transcriptome sequencing in garlic (*Allium sativum*) and functional analysis of the AsNF-YB3[D]. Shandong Agricultural University, 2013.
- [2] 史守纪, 章海风. 大蒜的化学成分及生物活性影响因素研究进展[J]. 中国调味品, 2019, 44(11): 194—197.  
SHI Shou-ji, ZHANG Hai-feng. Research progress on influencing factors of garlic chemical components and biological activity [J]. China Condiment, 2019, 44 (11): 194—197.
- [3] 郑永军. 基于分子印迹技术的大蒜功能成分的分离提取及药理活性研究[D]. 中国海洋大学, 2012.  
ZHENG Yong-jun. Extraction, separation and pharmacological activity assay of garlic's functional components via molecular imprinting technique[D]. Ocean University of China, 2012.
- [4] 招启文, 李慧怡, 席绍峰, 等. GC-MS 法测定育发化妆品中大蒜素[J]. 轻工标准与质量, 2014(3): 52-53, 60.  
ZHAO Qi-wen, LI Hui-yi, XI Shao-feng, et al. Determination of allicin in hair growth cosmetics by GC-MS[J]. Standard & Quality of Light Industry, 2014(3): 52-53, 60.
- [5] SONALI S. Neutraceutical potential of organosulfur compounds in fresh garlic and garlic preparations[J]. International Journal of Pharma & Bio Sciences, 2014, 5(1): 112—126.
- [6] 赵丽芹. 果蔬加工工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.  
ZHAO Li-qin. Fruit and vegetable processing technology[M]. China Light Industry Press, 2002.
- [7] 张琦梅, 缪冶炼, 许小辨, 等. 大蒜绿变反应及其抑制技术研究进展[J]. 食品科技, 2013, 38(9): 234-237, 243.  
ZHANG Qi-mei, MIAO Ye-lian, XU Xiao-bian, et al. Advances of garlic greening and inhibition technology [J]. Food Science and Technology, 2013, 38(9): 234-237, 243.
- [8] KUBEC R, CURKO P, URAJOVÁ P, et al. Allium discoloration: color compounds formed during greening of processed garlic[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(48): 10615—10620.
- [9] HE Q, LUO Y. Enzymatic browning and its control in fresh-cut produce [J]. Stewart Postharvest Review, 2007, 3(6): 1—7.
- [10] 黄智. 蒜泥加工工艺和贮藏期间品质变化的研究[D]. 华南农业大学, 2018.  
HUANG Zhi. Study on processing technology and quality change of garlic puree during storage[D]. South China Agricultural University, 2018.
- [11] 李瑜, 赵静. 蒜泥绿变的影响因素及抑制工艺优化[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 130—133.  
LI Yu, ZHAO Jing. Inhibition of green change in garlic puree [J]. Food Science, 2009, 30(24): 130—133.
- [12] 李宁阳, 卢晓明, 赵敏, 等. 蒜片加工副产物生产蒜泥的工艺研究[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2016, 47(3): 399—403.  
LI Ning-yang, LU Xiao-ming, ZHAO Min, et al. Study on the technology processing garlic mud with by-products in the production of sliced garlic[J]. Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition), 2016, 47 (3): 399—403.
- [13] 符旭栋, 陈何燊, 周才琼. 不同预处理对蒜泥风味品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(9): 231—239.  
FU Xu-dong, CHEN He-shen, ZHOU Cai-qiong. Influence of different pretreatments on the flavor quality of garlic puree[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(9): 231—239.
- [14] 乔旭光, 张振华, 秦晓春. 蒜氨酸酶的分离纯化及其动力学特性[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(9): 1—4.  
QIAO Xu-guang, ZHANG Zhen-hua, QIN Xiao-chun. Study on the purification and kinetic characteristics of alliinase[J]. Food and Fermentation Industries, 2004, 30(9): 1—4.
- [15] 奚星林, 周舒瑜, 张嘉俊, 等. SPME-GC-MS 法分析大蒜粉中挥发性风味物质[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(3): 14—20.

- XI Xing-lin, ZHOU Shu-yu, ZHANG Jia-jun, et al. Analysis of volatile flavor compounds in garlic powder by SPME-GC-MS analysis[J]. *China Food Additives*, 2022, 33(3): 14—20.
- [16] 陈海涛, 李萌, 孙杰, 等. 新鲜大蒜与炸蒜油挥发性风味物质的对比分析[J]. *精细化工*, 2018, 35(8): 1355—1362.
- CHEN Hai-tao, LI Meng, SUN Jie, et al. Analysis of volatile flavor constituents of fresh garlic and fried garlic oil[J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(8): 1355—1362.
- [17] 刘春菊, 王海鸥, 李大婧, 等. 醋浸和干燥对大蒜挥发性风味成分的影响[J]. *核农学报*, 2015, 29(9): 1743—1748.
- LIU Chun-ju, WANG Hai-ou, LI Da-jing, et al. Effects of vinegar pickling and drying on the volatile flavor compounds of garlic [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2015, 29(9): 1743—1748.
- [18] 张丽, 宋丽军, 李述刚. 利用模拟溶液研究葡萄糖与氨基酸褐变反应[J]. *农业与技术*, 2014, 34(11): 26—27.
- ZHANG Li, SONG Li-jun, LI Shu-gang. Study on browning reaction of glucose and amino acids using simulated solution[J]. *Agriculture and Technology*, 2014, 34(11): 26—27.
- [19] 薛楚然, 刘树文, 严俊, 等. 响应面试验优化荔枝酒褐变抑制工艺条件[J]. *食品科学*, 2015, 36(20): 43—48.
- XUE Chu-ran, LIU Shu-wen, YAN Jun, et al. Optimization of browning inhibition conditions of litchi wine by response surface methodology[J]. *Food Science*, 2015, 36(20): 43—48.
- [20] 王绍娇, 黄慧福. 雪莲果防褐变技术的研究[J]. *饮料工业*, 2014, 17(9): 45—49.
- WANG Shao-jiao, HUANG Hui-fu. Study on anti-browning technology of smallanthus sonchifolius[J]. *Beverage Industry*, 2014, 17(9): 45—49.
- [21] 魏洁茹, 贺小贤, 胡瑾. 马铃薯加工过程中褐变抑制剂的研究[J]. *中国调味品*, 2017, 42(1): 57—60.
- WEI Jie-ru, HE Xiao-xian, HU Jin. Research on the browning inhibitors in the processing of potato [J]. *China Cindiment*, 2017, 42(1): 57—60.
- [22] 陆小腾, 汪黎, 童华荣. 固相微萃取-气相色谱-质谱法分析四种酱腌菜香气成分[J]. *食品与发酵科技*, 2013(5): 65-67, 81.
- LU Xiao-teng, WANG Li, TONG Hua-rong. Analysis of aroma components of four pickled vegetables by SPME-GC/MS [J]. *Food and Fermentation Science & Technology*, 2013(5): 65-67, 81.
- [23] 陈永清. 大蒜粉素在烹饪调味中的应用[J]. *美食研究*, 2006, 23(4): 69—71.
- CHEN Yong-qing. Application of allicin in cooking seasoning [J]. *Food Research*, 2006, 23(4): 69—71.
- [24] 甄大卫, 杜文斌, 王羽桐, 等. 新鲜蒜黄香气活性成分分析鉴定[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(16): 214—219.
- ZHEN Da-wei, DU Wen-bing, WANG Yu-tong, et al. Analysis and identification of odor-active compounds in fresh blanched garlic leaves [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(16): 214—219.
- [25] 韩月峰, 彭光华, 张声华, 等. 热风干燥工艺对蒜片中有有机硫化物的影响[J]. *农业工程学报*, 2007(10): 271—274.
- HAN Yue-feng, PENG Guang-hua, ZHUANG Sheng-hua, et al. Effect of hot-air drying technology on the yield of organic sulfide in garlic slice[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007(10): 271—274.
- [26] 郭思文, 王丹, 赵晓燕, 等. 不同颜色蒜泥的风味及挥发性物质分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(22): 256—262.
- GUO Si-wen, WANG Dan, ZHAO Xiao-yan, et al. Analysis of the flavor and volatile components of crushed garlic cloves with different colors[J]. *Food Science*, 2019, 40(22): 256—262.
- [27] BRODNITZ M H, PASCALE J V, DERSLICE L V. Flavor components of garlic extract[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1971, 19(2): 273—275.
- [28] 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.
- ZHOU Jiang-ju. HP-SPME-GC-MS analysis of volatile flavor components of garlic [J]. *China Condiment*, 2010, 35(9): 95—99.
- [29] 肖岚, 李娟, 孟金蕾. 腌制对大蒜挥发性风味物质以及生物活性物质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(14): 183—189.
- XIAO Lan, LI Juan, MENG Jin-lei. Effects of pickling on volatile flavor compounds and bioactive compounds in garlic[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(14): 183—189.