

鲜榨锦橙汁香气成分的固相微萃取 - 气质联用分析

郑炯^{1,2}, 唐会周¹

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400716; 2.重庆市特色食品工程技术研究中心, 重庆 400716)

摘要:采用固相微萃取-气质联用法对鲜榨锦橙汁的香气成分进行分析, 并比较不同萃取头对鲜榨橙汁香气成分的萃取差异。结果表明:从鲜榨橙汁中共鉴定出53种香气成分, 包括烯炔类、酯类、醇类、醛类和酮类, 其中的主要香气化合物为柠檬烯、 α -月桂烯、芳樟醇、 α -松油醇、4-松油烯醇、丁酸乙酯、辛醛、 α -蒎烯、 β -水芹烯等物质。

关键词:鲜榨锦橙汁; 固相微萃取; 气相色谱-质谱联用(GC-MS); 香气成分

SPME-GC-MS Analysis of Aromatic Composition of Fresh Glorious Orange Juice

ZHENG Jiong^{1,2}, TANG Hui-zhou¹

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400716, China ;

2. Chongqing Research Center of Special Food Engineering and Technology, Chongqing 400716, China)

Abstract : The aromatic composition of fresh glorious orange juice was analyzed by solid phase microextraction (SPME) coupled with gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). The difference in aromatic component among fresh orange juices extracted by different SPME fibers was compared. Results indicated that 53 kinds of aromatic components including hydrocarbons, esters, alcohols, aldehydes and ketones were identified. The major aromatic components in fresh orange juice were limonene, α -myrcene, linalool, α -terpineol, terpinen-4-ol, ethyl butyrate, octanal, α -pinene and β -phellandrene.

Key words : fresh orange juice ; solid phase microextraction ; GC-MS ; aromatic composition

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)06-0183-03

橙汁一直是全球最重要的果汁, 其销量占全球果汁贸易量的一半以上^[1], 据统计, 2009年世界橙汁年产量为5500万t。橙汁中含有较多的香气成分是其广受消费者欢迎原因之一, 所以, 橙汁中香气成分的数量和质量也是判断橙汁品质的重要指标之一^[2]。近年来, 国内外的一些学者对橙汁中的香气成分进行了初步分析^[3-5]。

固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)技术因具有快速、灵敏、无需溶剂等特点目前广泛应用于果汁中香气成分的分析。Jia等^[6]采用100 μ m PDMS萃取头, 对萃取温度、萃取时间进行了优化, 并以外标法对橙汁丁酸乙酯、柠檬烯、辛醛、里那醇、 α -蒎烯进行了定量分析。Bazemore等^[7]采用Carboxen/PDMS萃取头对鲜榨汁与过度加热的橙汁的香气成分进行了分析。陈勍为等^[8]用50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头对塔罗科血橙汁的香气成分进行了固相微萃取-气质联用分析。目前为止, 国内外学者采用都是选用某一种萃取

头对橙汁进行香气成分的分析, 而不同萃取头对橙汁香气成分的检测结果是否存在差异, 值得进一步探讨。

本实验以SPME为前处理技术, 结合气相-质谱联用技术对鲜榨锦橙汁的香气成分进行分析, 并比较两种果汁分析常用萃取头(50/30 μ m DVB/CAR/PDMS和100 μ m PDMS)对鲜榨橙汁香气成分分析的影响, 旨在进一步全面了解鲜榨锦橙汁的香气成分, 并为SPME技术在橙汁香气成分分析中提供更多的参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

新鲜江津锦橙(产地重庆江津区) 市售。

GC-MS 2010型气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; 固相微萃取萃取装置 美国Supelco公司; 手动榨汁机 浙江天腾塑胶金属有限公司; 高压均质机 上海东华高压均质机厂。

收稿日期: 2010-04-16

作者简介: 郑炯(1982—), 男, 实验师, 硕士, 主要从事食品化学与营养学研究。E-mail: zhengjiong248@163.com

1.2 方法

1.2.1 鲜榨橙汁的工艺流程^[9]

鲜橙 清洗 去皮 榨汁 过滤 巴氏杀菌 均质
罐装、冷却

1.2.2 固相微萃取(SPME)

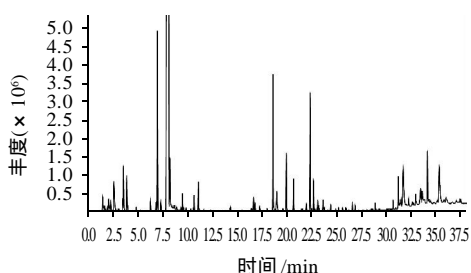
取 5mL 样品置于 25mL SPME 专用样品瓶中，盖紧样品瓶盖，50℃ 恒温搅拌，平衡 10min 后，将固相微萃取器的萃取头通过聚四氟乙烯隔垫插入到样品瓶中，推出纤维头，注意不要使萃取头碰到橙汁，顶空吸附 30min，随后缩回纤维头，从样品瓶中拔出萃取头，再将萃取头直接插入气相色谱质谱联用仪，推出纤维头，250℃ 解吸 10min，同时启动仪器采集数据。

1.2.3 GS-MS 分析条件

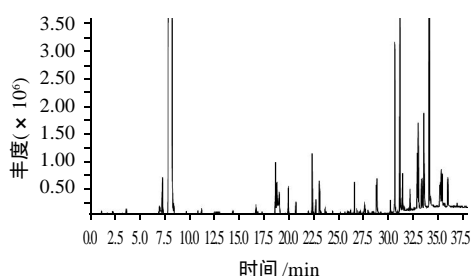
色谱条件：Rtx-5MS 石英毛细色谱柱(30m × 0.25mm, 0.25 μm)；升温程序：50℃ 保持 5min，以 5℃/min 升至 150℃，以 10℃/min 升至 230℃，保持 5min；载气(He)流速 1.0mL/min，压力 53.5kPa，进样口温度 250℃；采用不分流方式进样。

质谱条件：电子轰击(EI)离子源；检测器电压 830eV；离子源温度 230℃；接口温度 250℃；ACQ 方式：Scan；扫描速度：769u/s；质量扫描范围：40~400u。

2 结果与分析



A. 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头



B. 100 μm PDMS 萃取头

图 1 鲜榨橙汁香气成分的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of aromatic components in fresh orange juice

表 1 鲜榨橙汁香气成分的鉴定结果

Table 1 Identification of aromatic components in fresh orange juice

| 序号 | 保留时间/min | 化合物名称 | 相对分子质量 | 相对含量/% | |
|----|----------|---|--------|----------------|----------------|
| | | | | 1 [#] | 2 [#] |
| 1 | 2.31 | 乙酸乙酯 ethyl acetate | 88 | 0.23 | - |
| 2 | 2.66 | 乙醇 ethanol | 46 | 0.47 | 0.21 |
| 3 | 3.61 | -蒎烯 -pinene | 136 | 1.01 | 0.65 |
| 4 | 3.94 | 丁酸乙酯 ethyl butanoate | 116 | 1.11 | 0.50 |
| 5 | 4.88 | 己醛 hexanal | 100 | 0.13 | 0.01 |
| 6 | 6.32 | 3-萜烯 3-carene | 136 | 0.27 | 0.02 |
| 7 | 6.87 | -水芹烯 -phellandrene | 136 | 0.23 | - |
| 8 | 7.00 | -月桂烯 -myrcene | 136 | 5.29 | 3.93 |
| 9 | 7.34 | -松油烯 -terpiene | 136 | 0.30 | 0.05 |
| 10 | 8.16 | 柠檬烯 limonene | 136 | 73.02 | 78.16 |
| 11 | 8.28 | -水芹烯 -phellandrene | 136 | 1.54 | 0.15 |
| 12 | 8.93 | 反式-2-己烯醛(E)-2-hexenal | 98 | 0.06 | - |
| 13 | 9.38 | 己酸乙酯 ethyl hexanoate | 144 | 0.09 | - |
| 14 | 9.52 | -松油烯 -terpiene | 136 | 0.41 | 0.10 |
| 15 | 9.63 | -崖柏烯 -thujene | 136 | - | 0.03 |
| 16 | 9.87 | 顺式-1-罗勒烯(Z)-1-ocimene | 136 | 0.06 | - |
| 17 | 10.37 | 1,3,8-对-孟三烯 1,3,8-p-menthatriene | 134 | 0.05 | - |
| 18 | 10.63 | 乙酸己酯 hexyl acetate | 144 | 0.03 | - |
| 19 | 10.70 | 4-萜烯 4-carene | 136 | 0.34 | 0.11 |
| 20 | 11.12 | 辛醛 octanal | 128 | 0.83 | 1.19 |
| 21 | 12.67 | 6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one | 126 | 0.03 | - |
| 22 | 14.29 | 壬醛 nonanal | 142 | 0.03 | - |
| 23 | 16.44 | 6-苊烯酮 6-cmaphenone | 150 | 0.08 | - |
| 24 | 16.57 | 乙酸辛酯 octyl acetate | 172 | 0.30 | 0.20 |
| 25 | 16.81 | 珂巴烯 copaene | 204 | 0.19 | 0.07 |
| 26 | 17.26 | 癸醛 decanal | 156 | 0.12 | 0.06 |
| 27 | 18.03 | 苯甲醛 benzaldehyde | 106 | 0.08 | - |
| 28 | 18.62 | 芳樟醇 linalool | 154 | 3.26 | 2.17 |
| 29 | 19.60 | 石竹烯 caryophyllene | 204 | 0.06 | - |
| 30 | 19.93 | 4-松油烯醇 terpinen-4-ol | 154 | 1.51 | 0.65 |
| 31 | 20.68 | -松油醇 -terpineol | 154 | 0.83 | 0.46 |
| 32 | 22.32 | -松油醇 -terpineol | 154 | 3.09 | 2.50 |
| 33 | 22.66 | 佛术烯 eremophilene | 204 | 0.87 | 0.40 |
| 34 | 22.78 | -芹子烯 -selinene | 204 | 0.05 | - |
| 35 | 23.05 | 乙酸橙花酯 neryl acetate | 196 | 0.08 | 0.03 |
| 36 | 23.21 | 香芹酮 carvone | 150 | 0.14 | 0.07 |
| 37 | 23.63 | -杜松烯 -cadinene | 204 | 0.27 | 0.12 |
| 38 | 23.77 | 乙酸香叶醇酯 geranyl acetate | 196 | 0.05 | - |
| 39 | 24.39 | 紫苏醛 perilla aldehyde | 150 | 0.17 | 0.09 |
| 40 | 25.19 | 4-二甲基-3-环己烯-1-乙醇 4-dimethyl-3-cyclohexene-1-ethanol | 154 | - | 0.06 |
| 41 | 25.60 | 顺式-香芹醇(Z)-carveol | 152 | 0.11 | 0.25 |
| 42 | 25.89 | 橙花醇 nerol | 154 | 0.08 | - |
| 43 | 26.84 | 4-(1-甲基乙烯基)-环己烯-1-甲醇乙酸酯 4-(1-methylethylene)-1-cyclohexene-1-methano acetate | 194 | 0.12 | 0.08 |
| 44 | 27.07 | 十五醛 pentadecanal | 226 | - | 0.02 |
| 45 | 27.96 | 十一醇 undecanol | 172 | - | 0.10 |
| 46 | 30.21 | 十六醛 hexadecanal | 240 | - | 0.27 |
| 47 | 31.18 | 棕榈酸甲酯 methyl hexadecanoate | 270 | 0.85 | 1.84 |
| 48 | 32.91 | 2,4-联苯-4-甲基-1-戊烯 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene | 236 | 0.25 | 1.82 |
| 49 | 33.34 | 十八酸甲酯 methyl stearate | 298 | 0.12 | 0.52 |
| 50 | 33.41 | 油酸甲酯 methyl oleate | 296 | - | 1.52 |
| 51 | 34.11 | 亚油酸甲酯 methyl linoleate | 294 | 1.30 | 1.79 |
| 52 | 34.28 | 苯甲酮 benzophenone | 182 | 0.05 | - |
| 53 | 35.27 | 4-壬醇 4-nonanol | 144 | 0.41 | - |

注：1[#]. 50/30 μm DVB/CAR/PDMS；2[#]. 100 μm PDMS；- .未检测出。

鲜榨橙汁香气成分的总离子流图见图1,经仪器所配置的NIST05s.LIB和NIST05.LIB谱库进行自动检索,仅检索相似度大于80(最大值为100)的化学成分,再结合有关文献,确定了鲜榨橙汁中53种香气成分,并采用峰面积归一化法计算出各组分的相对含量,结果见表1。

2.1 鲜榨橙汁的香气成分分析

由表1可知,利用固相微萃取-气质联用法在鲜榨橙汁中共鉴定出53种香气成分,这些成分主要是烯烃类、酯类、醇类、醛类和酮类。其中烯烃类18种、酯类12种、醇类10种、醛类9种和酮类4种。通过对鲜榨橙汁香气成分的综合分析可以得出,鲜榨橙汁的主要香气成分包括柠檬烯、 α -月桂烯、芳樟醇、 β -松油醇、4-松油烯醇、丁酸乙酯、辛醛、 α -蒎烯、 β -水芹烯等物质。其中柠檬烯是鲜榨橙汁最主要的香气成分,其含量远高于其他的香气成分,此结果与其他学者对橙汁香气成分的分析结果一致^[6-8]。 α -月桂烯是鲜榨橙汁中含量仅次于柠檬烯的烯烃类物质,它具有令人愉快的、清淡的香脂气味^[10]。 α -蒎烯、 β -水芹烯是鲜榨橙汁中的倍半萜烯类物质,对橙汁的香气也有一定贡献。芳樟醇、 β -松油醇、4-松油烯醇都是萜烯醇类物质,它们也是鲜榨橙汁香气的重要组成成分,特别是芳樟醇,它具有强烈的铃兰香气,并有木香色调^[11],在鲜榨橙汁香气的形成中起着重要的修饰作用。丁酸乙酯和辛醛分别是鲜榨橙汁中含量最高的酯类和醛类,它们对鲜榨橙汁的香气都有重要贡献。酯类大多具有愉快的花、果香气,丁酸乙酯具有菠萝、香蕉、苹果等果香。辛醛也具有水果香气,是橙汁的重要风味成分^[4]。

2.2 不同萃取头对橙汁香气成分检测的比较

由表1可知,不同萃取头对橙汁香气成分的检测结果存在较大差别。采用50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头鉴定出47种香气成分,其中烯烃类17种、酯类11种、醇类8种、醛类7种和酮类4种,其相对含量依次是烯烃类(84.24%)、酯类(4.28%)、醇类(9.76%)、醛类(1.42%)和酮类(0.30%)。采用100 μ m PDMS萃取头鉴定出36种香气成分,其中烯烃类13种、酯类8种、醇类8种、醛类6种和酮类1种,其相对含量依次是烯烃类(85.61%)、酯类(6.48%)、醇类(6.20%)、醛类(1.64%)和酮类(0.07%)。

比较两种萃取头的鉴定结果,50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头比100 μ m PDMS萃取头多鉴定出11种香气成分,其中烯烃类4种、酯类3种、酮类3种和醛类1种,说明采用50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头能更加全面的

萃取到鲜榨橙汁的香气成分,特别是萜烯类物质和倍半萜烯类物质,而它们又是鲜榨橙汁最主要的香气成分。所以,对鲜榨橙汁的香气成分进行固相微萃取-气质联用分析时,更适合采用50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头。

3 结 论

3.1 通过固相微萃取-气质联用对鲜榨橙汁的主要香气成分的分析,共鉴定出53种香气成分,这些成分主要是烯烃类、酯类、醇类、醛类和酮类,其中的主要香气成分包括柠檬烯、 α -月桂烯、芳樟醇、 β -松油醇、4-松油烯醇、丁酸乙酯、辛醛、 α -蒎烯、 β -水芹烯等物质。

3.2 不同萃取头对橙汁香气成分的检测结果存在较大差别,50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头比100 μ m PDMS萃取头多鉴定出11种香气成分,其中烯烃类4种、酯类3种、酮类3种和醛类1种,对鲜榨橙汁的香气成分进行固相微萃取-气质联用分析时,更适合采用50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头。

参 考 文 献 :

- [1] 余亚白,谢鸿根,陈源,等.世界橙汁加工业现状及我国发展对策[J].中国果业信息,2006,23(12):4-5.
- [2] MOSHONAS M G, SHAW P E. Quantitative determination of 46 volatile constituents in fresh unpasteurized orange juice using dynamic headspace gas chromatography[J]. Journal Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(7): 1525-1528.
- [3] BUREMMER J H. Aroma substance of citrus fruits and their biogenesis [M]. Nurnberg, Germany: Symposiumon Fragrance and Flavour Substances, 1975: 167-176.
- [4] AHMED D M, DENNISON R A, SHAW P E. Effect of selected oil and essence volatile components on flavor quality of pump out orange juice [J]. J Agric Food Chem, 1988, 26(2): 368-372.
- [5] 王丽霞,钟海雁,崔涛,等.橙汁饮料香气组分的初步分析[J].食品与机械,2006,22(3):86-89.
- [6] JIA M, ZHANG H, MIN D. Optimization of solid phase micro extraction analysis for headspace flavor compounds of orange juice[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(6): 2744-2747.
- [7] BAZEMORE R, GOODNER K, ROSSEFF R. Volatiles from unpasteurized and excessively heated orange juice analyzed with solid-phase microextracton and GC-olfactometry[J]. J Food Sci, 1999, 64(5): 800-803.
- [8] 陈勍为,乔宇,潘思轶.固相微萃取-气质联用分析塔罗科血橙汁香气成分[J].食品科学,2007,28(7):396-399.
- [9] 王泽华.橙汁与橘汁的加工方法[J].中国种业,2004(2):51-58.
- [10] NISPEROS-CARRIEDO M O, SHAW P E. Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices[J]. J Agric Food Chem, 1990, 38(4): 1048-1052.
- [11] 刘树文.合成香料技术手册[M].北京:中国轻工业出版社,2000:68-91.