

吹扫捕集-GC-MS 法测定 木瓜金宝萝青 101 中的香气成分

苑金鹏 李圣波^a 王岱杰 王晓 刘建华

(山东省分析测试中心 济南市科院路 19 号 250014)

^a(山东亚特生态技术有限公司 山东省临沂市 266071)

摘 要 采用吹扫捕集法提取、富集木瓜金宝萝青 101 中的香气成分,经 GC-MS 分离与分析,共鉴定出 56 种化合物,其含量占挥发性成分的 99.957%,主要香气物质为酯类(70.009%),还包括醇类、醛类及少量的烃类和其他化合物。其中,主要成分为乙酸乙酯(22.865%)、乙醇(18.010%)、丁酸乙酯(12.704%)、丙酸乙酯(8.754%)、丁酸-2-甲基-乙酯(8.716%)、己酸乙酯(6.275%)等,这些物质的共同作用形成了木瓜独特的香味。

关键词 吹扫捕集,气相色谱-质谱法,木瓜,香气成分。

中图分类号:O 657.63 文献标识码:B 文章编号:1004-8138(2008)06-1257-04

1 前言

木瓜为蔷薇科木瓜属植物贴梗海棠 *Chaenomeles Speciosa* (Sweet) Nakai 的成熟果实,主产于安徽、山东、浙江、湖北、四川、云南等地。木瓜味酸、温,入肝、脾经,有平肝舒筋和胃化湿之功效^[1],可用于预防和治疗风湿病、霍乱、痢疾、肠炎、脚气病等^[2]。木瓜金宝萝青 101 系山东亚特生态技术有限公司选育的优良皱皮木瓜品种,果实圆柱形,有小突脐,具黄褐色斑点,成熟时黄色,有光泽,棱沟明显,果梗短或近于无梗;纵径 12cm,横径 4.0—5.2cm,单果均重 400—500g,最大重 1800g,肉细汁多,纤维少,香味独特浓郁,是鲜食及加工果汁、罐头、果脯等的优质原料。

水果的香气成分是果实品质的重要特征之一,水果的挥发性香气物质约含 2000 种,包括酯类、醛类、醇类、酸类化合物及一些含硫化合物,这些香气成分是评价果实风味物质的重要指标。水果香气可分为果香型、清香型、辛香型、木香型、醛香型等。

随着分析仪器的迅速发展,特别是 GC-MS 的应用,香气成分的分析水平得到了很大提高,同时香气成分的提取技术也有了飞速发展,应用在水果上的有:水蒸气蒸馏、液-液萃取、超临界萃取、顶空固相微萃取、吹扫捕集等方法。吹扫捕集法采用非常纯净(纯度大于 99.998%)的惰性气体(氩或氮)将挥发性成分从食品原料中吹扫出来,然后用冷阱捕集。该方法具有操作简便,快速,有效,富集效率高,灵敏度高以及无需使用有机有毒溶剂,对环境不造成二次污染等优点,并且该方法能很好的反映出木瓜原有的香味,是一种极佳的分析手段^[3]。本文建立了采用吹扫捕集-GC-MS 法对木瓜金宝萝青 101 的香气成分进行分析的方法,旨在评价该木瓜品质,并为其产品的深加工提供理论依据。

山东省科技攻关项目资助(2007GG20009005)

联系人,手机:(0)13031748019;E-mail:wangx@keylab.net

作者简介:苑金鹏(1978—),男,山东省乐陵县人,高级工程师,主要从事质谱分析方面的研究工作。

收稿日期:2008-06-12;接受日期:2008-06-23

2 实验部分

2.1 仪器

Agilent6890N-5973N GC-MSD 气相色谱-质谱-计算机联用仪(美国安捷伦公司),NIST98 质谱库,WILEY 质谱库,CDS 8000 大体积动态顶空吹打捕集浓缩仪(美国CDS 公司)。

2.2 吹扫捕集与GC-MS 条件

2.2.1 吹扫捕集条件

吹扫温度 70 ;吹扫气体为高纯He; 流速 20mL /m in; 烘烤温度 270 ;烘烤时间 5m in; 阀温 250 ;传输线温度 250 。

2.2.2 色谱条件

GC 条件: HP-5MS (30 × 0.25mm × 0.25 μ m) 色谱柱, 柱子初始温度为 50 保持 8m in, 以 10 /m in 升温速率升至 250 并保持 2m in; 检测器MSD; 进样口温度 280 ;载气He; 柱流速 1.0mL /m in。

MS 条件: EI 离子源, 电子能量 70eV, 分辨率 500, 离子源温度: 230 , 接口温度 280 , 扫描范围 29—500am u。

进样量: 0.1 μ L。

2.3 样品的采集与制备

木瓜金宝萝青101, 采收于山东临沂莒南大崮子山山东亚特生态技术有限公司基地。样品分别自来水冲净和二次去离子水淋洗后晾干备用。分析前将样品迅速切成10mm × 30mm 的碎片, 混匀, 称量 6.0g 木瓜样品, 按照 2.2 步骤进行分析测定。

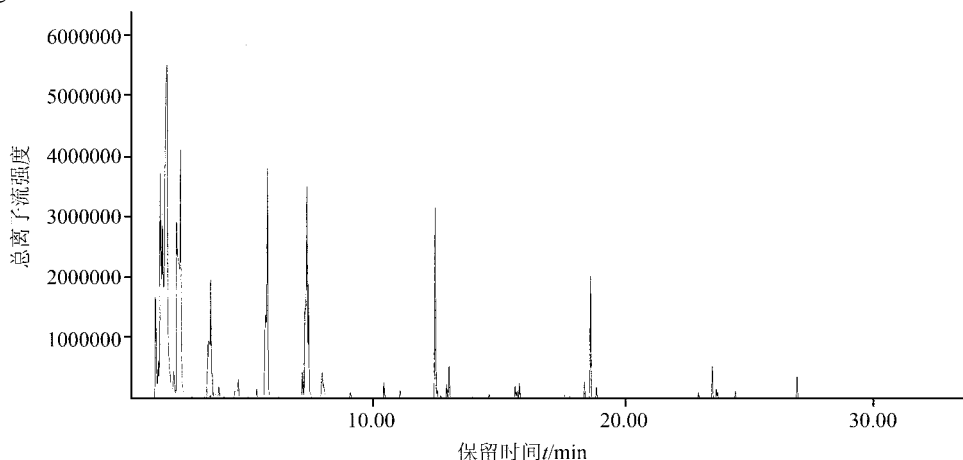


图 1 木瓜金宝萝青101 香气成分GC-MS 总离子流图

3 结果与分析

按上述的实验条件进样, 得到木瓜金宝萝青101 香气成分的总离子流图, 如图1 所示。共分离出 60 个峰, 对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图, 经过NIST98,WILEY 质谱数据库进行计算机检索, 人工谱图解析, 鉴定了其中的 56 种成分, 并以扣除溶剂峰的色谱图的全部峰面积作为 100%, 利用峰面积归一化法确定了各组分在总香气成分中的相对含量, 结果如表 1 所示。

表 1 木瓜金宝萝青 101 香气成分的 GC-MS 分析结果

编号	保留时间 (min)	化合物名称	分子式	分子量	相对含量 (%)
1	1.670	乙醛A cetaldehyde	C ₂ H ₄ O	44	1.544
2	1.857	乙醇Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	18.010
3	2.109	1-丙醇 1-Propanol	C ₃ H ₈ O	60	0.251
4	2.308	乙酸乙酯 Ethyl Acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	22.865
5	3.523	丙酸乙酯 Propanoic acid, ethyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	8.754
6	3.903	2, 4, 5-三甲基-1, 3-Dioxolane1, 3-Dioxolane, 2, 4, 5-trimethyl	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.343
7	4.603	2-甲基-丙酸乙酯 Propanic acid, 2-methyl-, ethyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	1.158
8	5.064	乙酸-2-甲基-丙酯 Acetic acid, 2-methylpropyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.048
9	5.388	碳酸二乙酯 Carbonic acid, diethyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	0.434
10	5.808	丁酸乙酯 Butanoic acid, ethyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	12.704
11	7.201	2-丁烯酸乙酯 2-Butenoic acid, ethyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	0.888
12	7.369	丁酸-2-甲基-乙酯 Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	8.716
13	7.453	2-己烯醛 2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98	3.222
14	7.997	2-己烯醇 2-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100	1.273
15	8.050	1-己醇 1-Hexanol	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.573
16	8.312	3-甲基-丁酸乙酯 1-Butanol, 3-methyl-, acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.023
17	8.375	2-甲基-丁酸乙酯 1-Butanol, 2-methyl-, acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.034
18	8.658	苯乙烯 Styrene	C ₈ H ₈	104	0.062
19	9.108	戊酸乙酯 Pentanoic acid, ethyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.299
20	9.601	乙酸戊酯 Acetic acid, pentyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.024
21	9.936	己酸甲酯 Hexanoic acid, methyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.021
22	10.439	巴豆酸乙酯 Ethyl tiglate	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	0.523
23	11.099	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106	0.448
24	12.053	6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one-, 6-methyl	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.069
25	12.461	己酸乙酯 Hexanoic acid, ethyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	6.275
26	12.556	辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128	0.302
27	12.681	3-己烯酸乙酯 3-Hexenoic acid, ethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.125
28	12.807	3-己烯酸乙酯 3-Hexenoic acid, ethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.030
29	12.933	乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.449
30	13.03	乙酸-2-己烯酯 2-Hexen-1-ol, acetate	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	1.094
31	13.939	2-己烯酸乙酯 Ethyl 2-hexenoate	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	0.089
32	14.033	3, 7-二甲基-1, 3, 6-辛二烯 1, 3, 6-Octatriene, 3, 7-dimethyl	C ₁₀ H ₁₆	136	0.020
33	14.630	苯乙酮 Acetophenone	C ₈ H ₈ O	120	0.126
34	14.808	1-壬醇 1-Nonanol	C ₉ H ₁₈ O	134	0.023
35	15.647	庚酸乙酯 Heptanoic acid, ethyl ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	0.387
36	15.730	3-甲硫基丙酸乙酯 3-(Methylthio) propanoic acid ethyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂ S	148	0.296
37	15.825	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	0.553
38	17.617	苯丙醛 Benzaldehyde	C ₉ H ₁₀ O	134	0.179
39	17.86	苯甲酸乙酯 Benzoic acid, ethyl ester	C ₉ H ₁₀ O ₂	150	0.160
40	18.161	Ethyl 3-(methylthio)-(E)-2-propenoate	C ₆ H ₁₀ O ₂ S	146	0.044
41	18.392	4-辛烯酸乙酯 4-Octenoic acid, ethyl ester	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.550
42	18.633	辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	3.608
43	18.884	癸醛 Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.406
44	19.555	3, 7-2-甲基-6-辛烯醇 6-Octenol-1, 3, 7-dimethyl	C ₁₀ H ₂₀ O	156	0.032
45	20.047	Benzenoacetic acid, α -ethyl-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0.022
46	20.750	1, 2, 4-Methenoazulene, decahydro-1, 5, 5, 8a-tetramethyl-, [1S-(1 α 2 α 3 β 4 α 8 α 9R)]	C ₁₅ H ₂₄	204	0.065
47	21.724	十一醛 Undecanal	C ₁₁ H ₂₂ O	170	0.021
48	22.939	Tricyclo[5.4.0.0(2,8)]undec-9-ene, 2, 6, 6, 9-tetramethyl-	C ₁₅ H ₂₄	204	0.232
49	23.516	长叶烯 Longifolene	C ₁₅ H ₂₄	204	1.022
50	23.662	4-癸烯酸乙酯 4-Decenoic acid, ethyl ester	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	0.213
51	23.704	Cyclohexene, 3-(3-methyl-1-butanyl)-	C ₁₀ H ₁₈	138	0.107
52	24.050	癸酸乙酯 Decanoic acid, ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	0.108
53	24.417	1, 4-Methanoazulene, decahydro-4, 8, 8-trimethyl -9- methylene-, [1S-(1 α 3 α 3 β 4 α 8 β)]	C ₁₅ H ₂₄	204	0.291
54	26.900	α -法尼烯 α -Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.755
55	28.388	4-十一烯酸乙酯 4-Undecenoic acid, ethyl ester	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	212	0.062
56	28.902	十一酸乙酯 Undecanoic acid, ethyl ester	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	0.025

由表1可以看出, 鉴定出56种木瓜的芳香物质, 约占总峰面积的99.957%。其中以酯类化合物为主, 还含有其他一些香气物质, 各香气物质含量如下: 酯类化合物29种(含量合计70.009%)、醇类化合物6种(含量合计20.162%)、醛类化合物8种(含量合计6.248%)、烃类化合物8种(含量合计1.799%)、酮、酸和含硫化合物共5种(含量合计0.557%)。其中含量较高的香气成分为: 乙酸乙

酯(22.865%)、乙醇(18.010%)、丁酸乙酯(12.704%)、丙酸乙酯(8.754%)、丁酸-2-甲基-乙酯(8.716%)、己酸乙酯(6.275%)、辛酸乙酯(3.608%)、2-己烯醛(3.222%)、乙醛(1.544%)、2-甲基-丙酸乙酯(1.158%)、乙酸-2-己烯酯(1.094%)和长叶烯(1.022%)。可以看出木瓜金宝萝青101香气成分主要是由酯类化合物形成的。

4 结论

孟祥敏等^[4]采用同步蒸馏-萃取法对长俊、狮子头、玉兰三种木瓜果实的香气成分进行了提取,结果表明三种木瓜果实中相对含量最高的成分均为4-甲基-5-(1,3-二戊烯基)-四氢呋喃-2-酮,木瓜果实的香气成分主要包括醇类、酮类、醛类、酯类和烃类;刘拉平等^[5]采用固相微萃取法对陕西杨凌和白河两个木瓜品种的香气成分进行了提取,结果表明 α -法呢烯、辛酸酯、己酸酯含量较高,木瓜的香气成分主要为烃类和酯类。本研究表明,木瓜金宝萝青101芳香物质主要由酯类、醇类、醛类三类化合物组成,还含有少量的烃、酮、酸和含硫化合物等成分,这与上述文献报道一致。但是本文木瓜金宝萝青101的香气成分在分布及含量上与文献报道有较大差异,酯类占总香气成分的70.009%,并且乙酸乙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯等酯香型成分特征明显。同时木瓜金宝萝青101醇类含量较高,达18.010%,烃类含量较低,这可能与木瓜品种、采摘时期和储存时间的差异有关^[6,7]。

参考文献

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典第一部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 45.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海人民出版社, 1997. 349—350.
- [3] 成波, 刘成国. 传统湘西腊肉中风味物质分离及测定方法[J]. 现代食品科技, 2007, 96(6): 70—72.
- [4] 孟祥敏, 刘乐全, 徐怀德等. 不同木瓜果实香气成分的GC/MS分析[J]. 西北农林科技大学学报, 2007, 35(8): 125—130.
- [5] 刘拉平, 史亚哥, 岳田利等. 木瓜芳香物质固相微萃取GC/MS分析[J]. 园艺学报, 2006, 33(6): 1245—1246.
- [6] 赵峰, 周广芳, 沈广宁等. 存放时间对光皮木瓜芳香物质的影响[J]. 中国农学通报, 2007, 23(7): 328—331.
- [7] 谭皓, 廖康, 涂正顺等. 金魁猕猴桃发育过程中香气成分的动态变化[J]. 果树学报, 2006, 23(2): 205—208.

Analysis of Aromatic Components of Chaenomeles by Purge-and-Trap Coupled with GC-MS

YUAN Jin-Peng LI Sheng-Bo^a WANG Dai-Jie WANG Xiao LU Jian-Hua

(Analysis and Test Center, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, P. R. China)

^a(Shandong Yate Eco-tech Co. LTD, Linyi, Shandong 266071, P. R. China)

Abstract The aromatic components of Chaenomeles Jin Bao Luo Qing 101 were extracted by purge-and-trap and separated and determined by GC-MS. The 56 different compounds were identified which accounted for 96.957% of volatile compositions. The main components were esters, in addition, there were also some special aromatic components such as alcohols, aldehydes and a few hydrocarbon and other compounds. The main components were ethyl acetate (22.865%), ethanol (18.010%), ethyl butyrate (12.704%), ethyl propionate (8.754%), butanoic acid 2-methyl ethyl ester (8.716%), ethyl caproate (6.275%) etc. These components formed the particular flavor of Chaenomeles Jin Bao Luo Qing 101 by mutual action.

Key words Purge and Trap, GC-MS, Chaenomeles, Aromatic Components