

猕猴桃果酒香气成分的定量结构-保留相关性

堵锡华 陈 艳

(徐州工程学院化学化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 研究猕猴桃果酒中香气成分的构效关系, 在分子拓扑理论的基础上, 利用分子图形学技术获得了连接性指数 mL , 并应用 AM1 法得到了 41 种香气成分的优势构象, 利用程序获得 Kier 指数、E-State 指数和 MEDV 指数, 基于多元回归获得了对猕猴桃果酒香气成分的保留时间(RT)作出精确估算的定量结构-保留相关关系, 得到多元回归方程, 相关系数达到 0.947。对猕猴桃果酒香气成分保留时间的计算结果表明, 计算值与实验值的一致性令人满意。

关键词: 猕猴桃果酒; 拓扑指数; 保留时间; 香气成分; 定量结构-保留相关性

中图分类号: TS262.7; TS261.7; TP27

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2010)03-0024-03

Quantitative Structure – Retention Relationship of Flavoring Compositions of Kiwi Fruit Wine

DU Xi-hua and CHEN Yan

(Chemistry & Chemical Engineering College, Xuzhou Engineering College, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract: The structure-activity relationship of flavoring compositions of kiwi fruit wine was studied. The connectivity index mL was obtained by use of molecular graphics techniques based on molecular topological theory. Then the preferential conformation of 41 kinds of flavoring compositions were obtained by AM1 method, and Kier index, E-State index and MEDV index were obtained by programs. Then based on multiple regression, the retention time of flavoring compositions of kiwi fruit wine were obtained to make accurate estimate of the quantitative structure-retention relationship and multiple regression equation was finally obtained (the coefficient was 0.947). The calculating results of the retention time of the flavoring compositions of kiwi fruit wine showed that the calculated data were in good agreement with the experimental data.

Key words: kiwi fruit wine; topological index; retention time; flavoring compositions; quantitative structure-retention relationship

猕猴桃为原产于我国的野生藤本果树, 有水果之王的美誉, 富含多种氨基酸、矿物质、维生素和其他营养物质, 其果实以其柔软多汁、酸甜可口、清香味美、果肉碧绿而深受人们的喜爱, 有极高的营养价值, 是制作果汁、酒类加工品的良好原材料。猕猴桃果酒系采用新鲜的猕猴桃破碎榨汁后经过酵母发酵而成, 含有猕猴桃的大部分营养成分。目前对猕猴桃果酒的各种酿造工艺研究得较多^[1-3], 对其香气成分的性质研究相对较少^[4-6]。

食品的香气是构成食品鲜食、加工质量的重要因素之一, 特别是对果酒品质更为重要, 而食品的香气成分极其丰富, 生香机理也非常复杂, 它们大多是一些具有挥发性的有机化合物。近年来, 定量结构-保留相关性(QSRR)研究在许多领域得到了应用^[7-9], 但对猕猴桃果酒香气成分性质的 QSRR 研究未见有报道。本文利用建构的一种新的连接性指数 mL 对猕猴桃果酒检测出的香

气成分的保留时间(RT)进行回归分析, 发现指数与其有较好的相关性, 所建模型有一定的预测能力, 结果令人满意。

1 连接性指数的建构

化合物内部分子结构特征及分子间的组合方式等结构信息决定了化合物所表现的性质, 食品的香气也与其化合物分子结构有关, 猕猴桃果酒优雅的果香和酒香也与其分子的结构有关, 其中基团的种类和数目、氢原子等均对分子结构有一定影响, 从而影响到果酒的香气。在前文^[10-11]工作的基础上, 定义碳原子的结构特征值 δ_C :

$$\delta_C = 4 \pm h_i \quad (1)$$

式中: h_i 为与 i 原子直接连接的氢原子数。考虑到分子中杂原子与碳原子对分子的贡献有明显的差异, 因此, 对杂原子的特征值修正为:

基金项目: 江苏省青蓝工程科研基金项目(QL20072); 江苏省高校自然科学基金项目(09KJD150012); 徐州市科技计划研究项目(XM08C015); 徐州工程学院培育项目(XKY2008312)。

收稿日期: 2010-01-11

作者简介: 堵锡华(1963-), 男, 江苏宜兴人, 教授, 主要从事药物、食品构效关系研究。

$$\delta_i = (1 + h_i + \sum h_{ij})^{(1+h_i)(n_i-1)} \quad (2)$$

式(2)中 h_{ij} 为与 i 原子直接连接的 j 原子上连接的氢原子数, n_i 为原子的电子层数。以分子图的邻接矩阵为基础, 由 δ_i (或 δ_C) 建构连接性指数 mL :

$${}^mL = \sum (\delta_i \cdot \delta_j \cdot \delta_k \cdots)^{0.5} \quad (3)$$

其中, 0 阶指数 0L , 1 阶指数 1L 的计算公式为:

$${}^0L = \sum (\delta_i)^{0.5} \quad (4)$$

$${}^1L = \sum (\delta_i \cdot \delta_j)^{0.5} \quad (5)$$

当 $\delta_C = 4 - h_i$ 时, 则得到 mL_A , 当 $\delta_C = 4 + h_i$ 时, 则得到 mL_B , 经过筛选, 这里选用 0L_A 和 1L_B 。在文献[12]中共检测出猕猴桃果酒中香气成分 44 种, 其中 16 号和 37 号物质

为未知物, 41 号物质是 2-甲基丙酸戊酯, 根据计算发现是一个离群值, 这可能与简单长链有关, 将其剔除。根据式(4)和式(5)计算其中的 41 个果酒香气成分的指数值并列入表 1 中。

2 拓扑指数的计算

应用 ChemDraw Ultra 9.0 软件构建文献[12]中的 41 个猕猴桃果酒香气成分的分子结构, 在 MATLAB 环境下, 使用文献[13]程序软件计算得到多种拓扑参数^[14], 经过多次筛选分析, 这里选取分子连接性指数中的 ${}^3\chi$ 和 ${}^5\chi$, 电性拓扑状态(E-State)指数中的 I_1 、 I_8 和 I_9 , 分子电负

表1 指数与猕猴桃果酒香气成分保留时间的相关性

化合物	0L_A	1L_B	${}^3\chi$	${}^5\chi$	I_1	I_8	I_9	J_{15}	RT
乙酸甲酯	7.000	16.583	0.287	0	2.711	-0.245	0	0	1.063
乙酸乙酯	8.146	21.479	0.348	0.203	3.172	-0.211	0	-0.068	1.132
乙酸-2-甲基丙酯	10.878	32.308	0.620	0.284	5.425	-0.196	0	-0.533	1.509
丁酸乙酯	10.975	33.567	0.759	0.437	3.768	-0.088	0	-0.270	1.624
2-甲基丙醇	9.146	27.107	0.365	0	3.945	0	0	-0.208	1.931
乙酸-3-甲基丁酯	12.293	38.308	1.001	0.438	5.632	-0.185	0	-0.791	2.254
3-甲基丁醇	10.560	33.107	0.706	0.258	4.187	0	0	-0.432	3.521
2-羟基丙酸乙酯	12.878	33.284	0.628	0.263	3.068	-0.562	0	-0.088	5.795
己醇	12.071	40.279	1.012	0.539	2.164	0	0	0	6.164
辛酸乙酯	16.632	57.567	1.790	1.106	4.028	-0.047	0	-0.355	8.146
2-呋喃甲醛	11.757	28.097	0.659	0.358	0	0.375	0	1.715	8.699
3-羟基丁酸乙酯	14.293	39.188	0.767	0.461	3.289	-0.340	0	-0.739	9.544
(±)-2,3-丁二醇	11.464	30.249	0.698	0	3.093	0	0	0	10.013
里哪醇	16.707	50.672	1.643	0.755	5.893	1.296	0	2.169	10.335
2-甲基丙酸	8.732	22.304	0.494	0	3.282	-0.741	0	0	10.397
丁酸	8.828	16.899	0.464	0.214	1.841	-0.711	0	-0.552	11.656
二氢化-2(3H)呋喃酮	8.975	26.606	0.788	0.475	0	-0.046	0	-0.316	11.779
癸酸乙酯	19.460	69.567	2.290	1.460	4.073	-0.041	0	-0.362	12.440
丁二酸二乙酯	17.121	48.173	1.144	0.670	3.449	-0.712	0	-0.439	12.855
1- α -萘品醇	16.707	56.149	2.637	1.607	5.985	1.477	0	6.684	13.339
3-甲硫基丙醇	15.243	52.369	1.201	0.625	2.037	0	0	0	13.439
二乙酸1,3-丙二酯	15.707	41.996	0.899	0.491	2.678	-0.624	0	-0.523	13.869
四氢化2-甲基噻吩	10.975	42.136	2.482	1.804	2.303	0	0	1.470	15.159
苯乙烯	13.807	38.894	1.035	0.589	0	0	1.174	7.576	15.336
己酸	11.657	35.380	0.994	0.526	2.057	-0.682	0	-0.871	15.774
苯甲醇	16.074	43.641	1.025	0.583	0	0	0.965	4.675	16.358
苯乙醇	17.487	49.641	1.243	0.774	0	0	1.195	6.480	16.995
1,4-二氧吡嗪	14.560	37.160	0.740	0.385	0	-0.602	0	-0.765	18.570
(R)二氢化-3-羟基-4,4-二甲基-2(3H)-呋喃酮	14.878	42.335	1.550	0.734	3.588	-0.500	0	-0.290	19.069
(±)-羟基丁二酸二乙酯	20.439	53.932	1.224	0.700	3.268	-1.404	0	-0.688	19.292
辛酸	14.485	47.380	1.494	0.880	2.150	-0.670	0	-0.979	19.530
(E,E)-2,4-己二烯酸	12.928	31.388	0.542	0.249	1.826	-0.914	0	-2.743	21.036
1-(2-羟基-5-甲基苯)乙酮	18.196	47.472	1.531	0.932	3.320	-0.105	1.432	6.495	21.866
噻唑	9.928	26.162	0.868	0.526	0	0	0	0	22.388
癸酸	17.314	59.380	1.994	1.233	2.199	-0.663	0	-1.031	22.872
2,3-二氢苯并呋喃	15.489	46.550	1.602	1.122	0	0	2.412	11.438	24.623
苯甲酸	15.660	38.944	1.021	0.581	0	-0.879	0.331	4.424	25.092
1,2-苯二甲酸丁基-2-甲基丙基二酯	30.781	89.148	2.646	1.546	5.932	-0.961	0.521	9.242	26.882
4-羟基-3-甲氧基-苯乙酸	22.610	55.978	1.600	1.007	1.416	-0.909	0.901	6.514	32.359
4-羟基-苯乙醇	19.757	52.585	1.337	0.792	0	0	1.308	6.608	32.612
1H-吡啶-3-乙醇	24.487	69.822	2.056	1.459	0	0	3.542	19.032	39.649

性距离向量(MEDV)指数的 Y_{15} , 将这些指数值也列入表1中。

3 指数与猕猴桃果酒中香气成分保留时间的相关性

猕猴桃果酒香气物质种类较多, 主要有醇类、醛类、酮类、酯类、芳香族化合物等化合物, 对猕猴桃果酒香气物质的检测技术也以色谱/质谱技术应用为主^[15], 但检测比较繁琐, 所以利用化学计量学和数理统计简便有效的方法对酒类进行分析处理越来越受到重视^[16]。将建构的连接性指数、软件计算得到的拓扑指数与文献[12]中41种香气成分的保留时间(RT)进行回归分析, 得到线性回归方程如下:

$$RT = 2.317 {}^0L_A - 0.731 {}^1L_B + 23.170 {}^3\chi - 15.056 {}^5\chi - 2.333I_1 - 2.671I_8 + 5.913I_9 - 0.811Y_{15} - 0.961 \quad (6)$$

$$n=41, r=0.947, r^2_{adj}=0.872, S=3.313, F=34.949$$

式中, n 为样本数, r 为相关系数, r^2_{adj} 为调整判定系数, S 为标准误差, F 为 Fischer 检验值。根据式(6)估算猕猴桃果酒中香气分子的保留时间, 估算值(Cal.)与实验值(Exp.)基本吻合, 它们的关系见图1。

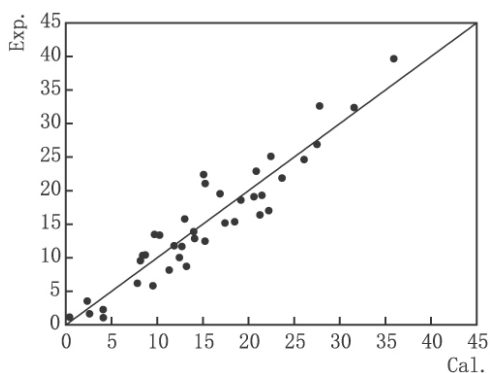


图1 41种香气成分保留时间的实验值与计算值关系图

4 模型稳健性检验

为检验模型稳定性, 用 Jackknifed 法对模型(6)进行检验, 得到的41个方程的相关系数在0.940~0.956之间波动, 检验得到的相关系数基本成正态分布, 平均值 $r=0.948$, 与式(6)的相关系数基本吻合, 其中去掉噻唑分子时, 相关系数最大达到0.956, 这可能与该分子较小、环状结构而且包含2个杂原子的分子结构有关, 因此对分子影响较大, 造成保留时间反常有关。但总的来说所建模型总体稳健性较好, 其相关数据见表2。

5 结果与讨论

猕猴桃果酒中香气成分的保留时间, 与分子的酯基、羰基、羟基以及苯环, 甚至烯键等等都有影响, 它们在分子中的位置和所处的环境决定了保留值的大小, 也会影响到香气成分香气的强弱。考察猕猴桃果酒中香气成分

表2 Jackknifed相关系数的检验

剔除分子	相关系数	剔除分子	相关系数
1	0.946	22	0.947
2	0.944	23	0.949
3	0.946	24	0.949
4	0.945	25	0.949
5	0.945	26	0.951
6	0.945	27	0.952
7	0.945	28	0.947
8	0.948	29	0.947
9	0.947	30	0.948
10	0.948	31	0.948
11	0.951	32	0.953
12	0.947	33	0.947
13	0.948	34	0.956
14	0.948	35	0.947
15	0.948	36	0.946
16	0.947	37	0.947
17	0.947	38	0.945
18	0.949	39	0.942
19	0.947	40	0.946
20	0.950	41	0.940
21	0.950		

的色谱保留值与结构的关系可以看出, 随着碳原子数增加, 分子逐渐增大, 相应的保留时间也增大, 本文建构的连接性指数值也是随着碳原子数的增多而逐渐增大, 但由于本指数只是反映分子的空间结构的一个方面, 所以还不能完全反映出香气成分的性质变化规律, 需要与其他拓扑指数结合建构的模型才能较好地预测色谱保留值, 取得基本满意的结果, 将本法应用于酒类分析有一定的实际意义。

参考文献:

- [1] 赵磊, 陈茂彬. 猕猴桃果酒的降酸研究[J]. 中国酿造, 2008, (5): 64-66.
- [2] 涂正顺, 李华, 束怀瑞. 猕猴桃发酵果酒优化工艺技术的研究[J]. 酿酒科技, 2006, (10): 43-45.
- [3] 尚云青. 新型营养猕猴桃果酒加工技术研究[J]. 食品科技, 2002, (2): 53-54.
- [4] 王丽霞, 钟海雁, 袁列江. 固相微萃取法提取果汁香气的影响因素及萃取条件的优化[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(15): 3787-3788.
- [5] 梁新红, 赵功玲. 猕猴桃干酒香气成分的 GC/MS 分析[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(19): 5022-5023.
- [6] Soufleros E H, Pissa I, Petridis D, et al. Instrumental analysis of volatile and other compounds of Greek kiwi wine; sensory evaluation and optimisation of its composition[J]. Food Chemistry, 2001, 75(4): 487-500.
- [7] 聂长明, 彭国文, 肖方竹, 等. 单硫醚气相色谱保留指数拓扑化学研究[J]. 分析化学, 2006, 34(11): 1560-1564.

(下转第30页)

最明显,醇类中的异丁醇、异戊醇、2,3-丁二醇和苯乙醇的含量分别增加了20.1%、6.7%、84.2%和44.8%,酯类总量提高了118.8%,乙醛含量减少54.9%,该结果与400 MPa、20 min处理黄酒的感官评价最好的结论是相符的。表明合理的超高压处理条件能较好地保留黄酒的香气,并改善黄酒感官品质,使其口感更加鲜美、爽口、醇厚和协调。

参考文献:

- [1] 励建荣,傅月华.高压催陈黄酒的研究[J].食品与发酵工业,1999,25(3):36-42.
- [2] 王荣民,沈国惠.黄酒低沸点挥发物气相色谱分析初步探讨[J].食品与发酵工业,1980,(4):30-34
- [3] 李益圩,王冀平,孙力.绍兴加饭酒的香气成分分析[J].分析测试学报,1990,(5):27-34.
- [4] 殷德荣.毛细管气相色谱法测定绍兴黄酒中挥发性物质[J].中国卫生检验杂志,2006,16(8):930-931.
- [5] Luo T,Fan W,Xu Y.Characterization of volatile and semi-volatile compounds in chinese rice wines by headspace solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry[J].J.Inst.Brew.,2008,(2):172-179.
- [6] 罗涛,范文来,郭翔,等.顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用分析黄酒中挥发性和半挥发性微量成分[J].酿酒科技,2007,(6):121-124.
- [7] 罗涛,范文来,徐岩.中国黄酒中挥发性和不挥发性物质的研究现状与展望[J].酿酒科技,2007,(1):44-48.
- [8] 顾睿,马永昆,等.丹阳黄酒矿物质元素指纹图谱建立方法的研究[J].酿酒科技,2009,(2):34-36
- [9] 张水华,等.食品感官鉴评(第二版)[M].广州:华南理工大学出版社,1999.
- [10] 李衡,等.食品感官鉴定方法及实践[M].上海:上海科学技术出版社,1984.
- [11] Sumitani H,Suekane S,Nakatani Aya,et al.Changes in composition of volatile compounds in high pressure treated peach[J]. J. Agric. Food Chem,1994,42(3):785-790.
- [12] 孙宝国.食用调香术[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [13] 丁耐克.食品香气化学[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
- [14] Zabetakis I,Kouliantianos A,et al.The effect of high hydrostatic pressure on strawberry flavour compounds[J].Food Chemistry,2000,71:51-55.
- [15] Yamamoto Y, Furuta T, Matsuo J, Kurata T. Cleavage of esters under nearly neutral conditions at high pressure. Chemo- and regioselective hydrolysis in organic solvents.[J] Jananal of Organic Chemistry. 1999,74:412-434.
- [16] 李家寿.黄酒色、香、味成分来源浅析[J].酿酒科技,2001,(3):48-50.

(上接第26页)

- [8] 余训民,杨道武.应用新定义的拓扑指数预测烷氧氯硅烷、单硫醚的气相色谱保留指数[J].分析化学,2005,33(1):101-105.
- [9] Tham S Y, Agatonovic-Kustrin S. Application of the artificial neural network in quantitative structure-gradient elution retention relationship of phenylthiocarbonyl amino acids derivatives [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2002, 28:581-590.
- [10] 堵锡华,顾菊观.修正的拓扑指数及在色谱分析中的应用[J].分析化学,2005,33(4):553-556.
- [11] 陈艳,堵锡华.多氯联苯醚热力学性质的定量构效关系[J].化工学报,2008,59(10):2427-2435.
- [12] 李华,涂正顺,王华,等.猕猴桃果酒香气成分的气相色谱/质谱分析[J].分析化学,2002,30(6):695-698.
- [13] 胡黔楠,梁逸曾,王亚丽,等.直观队列命名法的基本原理及其在矩阵与拓扑指数计算中的应用[J].计算机与应用化学,2003,20(4):386-390.
- [14] 张婷,梁逸曾,赵晨曦,等.基于分子结构预测气相色谱程序升温保留指数[J].分析化学,2006,34(11):1607-1610.
- [15] 刘拉平,史亚歌,岳田利,等.猕猴桃果酒香气成分的固相微萃取 GC/MS 分析[J].酿酒科技,2007,(5):105-107.
- [16] 汪地强,严腊梅.白酒分析检测发展[J].酿酒,2007,34(2):28-32.

洋河管理体系通过换证认证审核

本刊讯 据悉,方圆标志认证集团有限公司江苏分公司现场审核组一行对江苏洋河酒厂股份有限公司质量、环境及职业健康安全一体化管理体系进行复评换证审核。经过严格审核,审核组一致同意该公司通过换证现场审核。

本次审核范围包括洋河系列白酒产品生产和服务过程的部分要素和部门。

在两天的审核中,专家们分6个小组对该公司各相关部门进行了认真细致的现场审查和交流,依据有关管理体系标准、洋河酒厂体系文件以及国家有关法律、法规、合同,围绕质量管理体系以及职业健康安全管理体系、环境管理体系标准覆盖的单位所承担的各项活动进行了认真审核。

通过审核,专家组认为洋河酒厂一体化管理体系文件满足标准要求,体系运行效果突出,具备实现方针和目标的能力。最后,审核组认为洋河酒厂管理体系符合有关标准,符合企业管理体系文件要求,适应顾客和法律法规的要求,对市场有较强的适应能力,职责落实到位,各项活动有序、有效开展,管理体系文件得到全面贯彻执行,体系运行有效。

审核组一致同意洋河酒厂通过换证现场审核。(小小)