

# 刺梨干酒香气成分的 GC/MS 分析

马立志<sup>1</sup>, 王 瑞<sup>1</sup>, 蔡 竹<sup>2</sup>, 李玉冰<sup>3</sup>

(1. 贵阳学院生物与环境工程系, 贵州 贵阳 550005; 2. 贵阳市南明区环保局, 贵州 贵阳 550002;

3. 贵州山人酒业有限公司, 贵州 贵阳 550001)

**摘 要:** 利用溶剂萃取提取刺梨干酒香气成分, 经 GC/MS 分析, 应用色谱峰面积归一法测定各成分的相对含量。共检出 36 个峰, 鉴定出 31 种香气化合物, 占总含量的 97.58 %。相对含量较高的香气成分为苯乙醇、3-己烯醇、1,3-丁二醇、3-甲硫基丙醇、乙氧基丁酸酯、乳酸乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、dl-二甲基苹果酸、乙酸、十八烯酸等。

**关键词:** 果酒; 刺梨干酒; 香气成分; 气相色谱-质谱法

**中图分类号:** TS262.7; O657.63; TS261.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2008)02-0114-02

## Analysis of Flavoring Compositions of Rosa roxburghii Tratt Dry Wine by GC/MS

MA Li-zhi<sup>1</sup>, WANG Rui<sup>2</sup>, CAI Zhu<sup>3</sup> and LI Yu-bing<sup>3</sup>

(1. Department of Biology & Environment Engineering, Guiyang Institute, Guiyang, Guizhou 550005; 2. Environment Protection Agency of Nanming District, Guiyang, Guizhou 550002; 3. Shanren Wine Industry Co. Ltd., Guiyang, Guizhou 550001, China)

**Abstract:** Flavoring compositions of Rosa roxburghii Tratt dry wine were extracted by solvent and then analyzed by GC/MS and their relative content were determined according to the area normalization. As a result, 36 peaks were separated and 31 kinds of flavoring compounds were identified, 97.58 % of total peak area. The main flavoring compositions with higher relative content were benzeneethanol, 3-hexen-1-ol, 1,3-butanediol, methionol, ethyl hydrogen succinate, ethyl lactate,  $\gamma$ -Butyrolactone, diethyl dl-malate, acetic acid, and oleic acid etc.

**Key words:** fruit wine; Rosa roxburghii Tratt dry wine; flavoring compositions; GC/MS

刺梨果实富含糖、维生素、胡萝卜素、有机酸、20 多种氨基酸及 10 余种对人体有益的微量元素, 以及过氧化物歧化酶。尤其是维生素 C 含量极高, 是当前水果中最高的, 每 100 g 鲜果中含量 841.58~3541.13 mg, 是柑橘的 50 倍, 猕猴桃的 10 倍, 具有‘维生素 C 之王’的美称。对刺梨全面系统的研究表明, 刺梨在增强机体对传染的抵抗力; 防癌抗癌、治疗坏血病、排铅、抗衰老等方面有显著的作用。刺梨中含有丰富的超氧化物歧化酶(SOD), 可提高人体内 SOD 的活性, 降低过氧化脂质(LPO), 有明显的抗衰老作用。然而, 由于刺梨中单宁、粗纤维含量较高, 生食口感较差, 影响了刺梨的食用价值。利用现代食品加工高新技术对刺梨全汁进行发酵, 生产出高质量的刺梨干酒产品, 制得的刺梨干酒清亮透明无沉淀、风味醇和、本味突出、酒体丰满、回味悠长、回甘味浓郁。本文通过 GC/MS 对刺梨干酒香气组成成分分析, 对刺梨干酒的工艺优化和产业化发展有着积极的意义。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与仪器

##### 1.1.1 试剂与仪器

试剂: 二氯甲烷, AR; 无水硫酸钠, AR;

仪器: R210 旋转蒸发仪, BUCHI; HP6890/HP5973 GC/MS 联用仪, 美国惠普公司; 色谱柱 HP-INnowax Polyethylene Glycol (30.0 m $\times$ 320  $\mu$ m $\times$ 0.25  $\mu$ m) 弹性石英毛细管柱; D10 氮气吹扫仪, 杭州奥盛仪器有限公司。

##### 1.1.2 酒样

由贵州山人酒业有限公司提供 (2005 年 10 月 20 日生产)。该酒选用抗逆性极强的酵母菌株对刺梨全汁进行低温发酵, 最大限度地保存了刺梨果实中的营养成分。产品理化指标为  $V_c > 300$  mg/100 mL、残糖  $< 4$  g/L、酒度 11 %vol~13 %vol。

#### 1.2 方法

##### 1.2.1 样品制备

样品制备选择溶剂萃取法<sup>[1]</sup>。取酒样 350 mL, 用

基金项目: 贵阳学院重点科研课题 (2007 理工 014)。

收稿日期: 2007-06-18

作者简介: 马立志 (1964), 男, 辽宁沈阳人, 高级工程师, 主要从事农产品深加工。

150 mL、80 mL、80 mL 二氯甲烷分别萃取 3 次, 每次不少于 8 h。合并有机相, 浓缩至 5 mL, 无水硫酸钠脱水, 减压浓缩至 1 mL, 供 GC/MS 分析。

### 1.2.2 GC/MS 分析

色谱条件: 进样口温度为 250 °C, 柱温 50 °C(保留 2 min), 以 4 °C/min 升温至 230 °C, 保持 20 min; 汽化室温度 250 °C; 载气为高纯 He(99.999 %); 柱前压 15.08 psi, 载气流量 2.0 mL/min; 进样量 1 μL(乙醚溶液); 分流比 40:1。

质谱条件: 离子源为 EI 源; 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 电子能量 70 eV; 发射电流 34.6 μA; 倍增器电压 1936 V; 接口温度 280 °C; 质量范围 10~550 amu。

## 2 结果与分析

刺梨干酒香气成分共检出 36 个峰, 通过 HPMSD 化学工作站, 结合 Nist98 标准质谱图库和 WILEY 质谱图库, 鉴定出 31 种香气化合物。按峰面积归一化法进行计算, 其含量占挥发性成分的 97.58 %。其中醇类有 8 种, 占总峰面积的 46.82 %; 酯类有 6 种, 占总峰面积的 28.14 %; 酸类的种类最多, 有 12 种, 但只占总面积的 20.59 %; 此外还含有少量醛、酚、杂环化合物。检出的香气成分见表 1。

从表 1 可知, 醇是重要的风味物质, 适量的高级醇可赋予该酒特殊的香味, 并可衬托酯香。该酒中相对含量占前两位的是苯乙醇和乙氧基丁酸酯, 分别占总面积的 29.57 %和 13.17 %, 其中苯乙醇的香味独特, 具有玫瑰香、紫罗兰香、茉莉花香等多样风味<sup>[2]</sup>, 它与乙氧基丁酸酯相辅相成, 可能是构成刺梨干酒的主要组分。其他主要香气成分为乳酸乙酯、3-己烯醇、乙酸、1,3-丁二醇、γ-丁内酯、3-甲硫基丙醇、dl-二甲基苹果酸、十八烯酸等。但相对含量较低的一些化合物在金山人刺梨干酒样总体香气构成中也有不可忽视的作用, 如辛酸乙酯具有令人愉快的花果香气, 正己醇具有水果香及芳香, 糠醛则具有谷物香气<sup>[3]</sup>。而相对含量较低的杂环化合物, 其嗅觉阈值一般都很低, 因而香气值(浓度/阈值)很高, 对金山人刺梨干酒样总体香气的形成也有不可忽视的作用, 可以构成产品的特征香气组分。

## 3 讨论

香气成分是影响刺梨干酒风味、质量和特性的主要因素。刺梨干酒的香气成分主要以酯、醇为主。醇的形成主要源于发酵和氨基酸的转化。酯、内酯及萜烯类主要源于刺梨果实庚酸乙酯、辛酸乙酯等构成果香; 壬醛、橙花叔醇、苯乙醇等构成的带玫瑰样的花香; 辛酸、2-甲基

表 1 金山人刺梨干酒香气成分 GC/MS 分析结果

| 序号 | 相对保留时间<br>(min) | 化合物名称                | 分子式                                            | 分子量 | 相对含量<br>(%) |
|----|-----------------|----------------------|------------------------------------------------|-----|-------------|
| 1  | 4.76            | 乳酸乙酯                 | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>  | 118 | 9.31        |
| 2  | 4.92            | 正己醇                  | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O               | 102 | 0.34        |
| 3  | 5.54            | 3-己烯醇                | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 100 | 4.18        |
| 4  | 6.60            | 辛酸乙酯                 | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 172 | 0.23        |
| 5  | 6.68            | 乙酸                   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | 60  | 8.58        |
| 6  | 7.05            | 糠醛                   | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 96  | 0.43        |
| 7  | 7.73            | 顺-5-羟基-2-甲基-1,3-二氧六环 | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>  | 118 | 0.29        |
| 8  | 8.91            | 1,3-丁二醇              | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 90  | 6.37        |
| 9  | 9.50            | 异丁酸                  | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 88  | 0.69        |
| 10 | 9.69            | 2,3-丁二醇              | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 90  | 1.62        |
| 11 | 10.40           | γ-丁内酯                | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 86  | 3.03        |
| 12 | 10.80           | 丁酸                   | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 88  | 0.37        |
| 13 | 11.44           | 2-呋喃甲醇               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 98  | 1.39        |
| 14 | 11.68           | 异戊酸                  | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 102 | 1.36        |
| 15 | 11.77           | 丁二酸乙酯                | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>  | 174 | 1.24        |
| 16 | 12.47           | 3-甲硫基丙醇              | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> OS              | 106 | 2.05        |
| 17 | 14.46           | 4-羟基丁酸乙酯             | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>  | 132 | 1.16        |
| 18 | 15.36           | 己酸                   | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>  | 116 | 1.02        |
| 19 | 16.53           | 苯乙醇                  | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O               | 122 | 29.57       |
| 20 | 17.60           | 顺-3-己烯酸              | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 114 | 0.20        |
| 21 | 18.01           | 3-乙氧基吡唑              | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O | 112 | 0.74        |
| 22 | 19.07           | dl-二甲基苹果酸            | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>  | 190 | 2.54        |
| 23 | 19.53           | 辛酸                   | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  | 144 | 2.16        |
| 24 | 23.34           | 癸酸                   | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 172 | 0.55        |
| 25 | 25.20           | 乙氧基丁酸酯               | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>  | 146 | 13.17       |
| 26 | 25.79           | 安息香酸                 | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 122 | 0.18        |
| 27 | 27.80           | 苯乙酸                  | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 136 | 0.22        |
| 28 | 33.19           | 棕榈酸                  | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> | 256 | 0.66        |
| 29 | 33.68           | 2-甲氧基-1,4-苯二酚        | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>   | 140 | 0.18        |
| 30 | 34.32           | 4-羟基-苯乙醇             | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 138 | 1.04        |
| 31 | 37.07           | 十八烯酸                 | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> | 282 | 2.73        |

丁酸等构成酸香。刺梨干酒的香气由各香气成分相互协同形成其独特的风味。本文对提高刺梨干酒的产品质量、完善工艺条件提供了参考依据, 对刺梨产业的发展有着积极的引导作用。

### 参考文献:

- [1] Ortega-Heras M, Gonzalez-SanJose M L, Behran S. Aroma composition of wines studied by different extraction methods [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 458: 85-93.
- [2] 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.
- [3] 文瑞明. 香料香精手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2000. 369-371.
- [4] 梁莲莉, 韩琳, 陈雪, 石铝怀. 刺梨鲜果挥发性香气成分的研究 [J]. *化学通报*, 1992, (5): 34-39.
- [5] 林正奎, 华映芳, 谷豫红. 刺梨鲜果香气成分研究 [J]. *四川化工*, 1990, (4): 16-21.