

毛细管气相色谱质谱法分析红枣酒香味成分

张峻松¹, 张文叶¹, 刘程毅², 王花俊¹

(1. 郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 新疆卷烟厂, 新疆 乌鲁木齐 833200)

摘要: 以大枣为原料, 经浸泡与发酵相结合制得红枣酒, 采用同时蒸馏萃取提取红枣酒的香味物质, 利用气相色谱-质谱联用仪对挥发性的香味成分进行分离和鉴定, 确认了其中的49种成分, 占总质量分数的96.64%, 并用面积归一化法测定了各种成分的质量分数, 其主要成分为: 异戊醇(34.04%)、-苯乙醇(33.02%)、乳酸乙酯(9.48%)、异丁醇(5.68%)、丁二酸二乙酯(2.60%)、乙酸苯乙酯(1.48%)等。

关键词: 红枣酒; 同时蒸馏萃取; 风味成分; 气相色谱-质谱法

中图分类号: TS262.7; O657.7 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2006)12-0114-03

Analysis of Flavoring Compositions in Chinese Date Wine by Capillary GC-MS

ZHANG Jun-song¹, ZHANG Wen-ye¹, LIU Cheng-yi² and WANG Hua-jun¹

(1. School of Food & Bioengineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou, Henan 450002;

2. Xinjiang Cigarette Factory, Urumqi, Xinjiang 833200, China)

Abstract: The Chinese date wine was produced through the fermentation and the steeping of Chinese date. The flavoring compositions in the wine were extracted by SDE. Then they were separated and identified by capillary GC-MS, and 49 kinds of compositions were finally identified, accounting for 96.64% of the total mass. Besides, the contents of the compositions were measured by area normalizing method as follows: isoamyl alcohol (34.04%), -phenylethyl alcohol (33.02%), ethyl lactate (9.48%), isobutanol (5.68%), diethyl succinate (2.60%), and phenylethyl acetate (1.48%) etc.

Key words: Chinese date wine; simultaneous distillation & extraction (SDE); flavoring compositions; GC-MS

枣(*Ziziphus jujube* Mill.)又称红枣、中国枣,为鼠李科枣属。现代药理研究证明,红枣具有促进血液循环,延缓衰老、扩张血管、增强心肌收缩力、抗肿瘤、抗疲劳等营养保健作用^[1]。我国大枣种植非常广泛,包括新郑大枣、山西大枣、沧州大枣、新疆沙枣等,这些大枣含有多种香味成分和丰富的微量元素^[2]。

近年来,我国大枣的种植面积逐渐扩大,年产量已达11亿kg,大枣采收期较短,且不易保存集中,因此须经深加工制得大枣食品而延长保存期,既提高了大枣原料的附加值和枣农的经济效益,又能满足人们对大枣产品多样化的需要。大枣常常被加工成枣酒,采用浸泡与发酵工艺相结合制得的干红枣酒口感更醇厚,香气突出。发酵过程不仅将果实中的淀粉、糖类转化成乙醇和二氧化碳等,果胶、有机酸、色素、维生素、芳香物质等其他成分也发生一系列的生化反应,同时还生成许多新的营养和风味物质,因此枣酒酿造过程也是大枣特性充分体现的过程,对大枣的发酵工艺已有相关文献报道^[3-4],

但对其香味成分的分析报道较少。本文采用同时蒸馏萃取提取红枣酒香味成分,并利用气相色谱-质谱法对其香味成分进行了分析研究,为进一步生产开发高档干红枣酒提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料及试剂

大枣:河南新郑产;白砂糖,食品级;优级食用酒精,河南天冠集团有限公司;果胶酶,广州远天酶制剂厂;果酒高活性干酵母,安琪酵母股份有限公司生产。

无水硫酸钠:AR,洛阳化学试剂厂;二氯甲烷:AR,天津市瑞金特化学品有限公司。

1.2 仪器

美国Agilent GC 6890-MS 5973N型气相色谱-质谱联用仪;配全自动进样器、G1701DA MSD化学工作站和NIST02标准谱库;LA-230S型电子天平(精确至0.1mg),北京赛多利斯仪器公司。

收稿日期:2006-09-01

作者简介:张峻松(1971-),男,博士,硕士生导师。

1.3 实验方法

1.3.1 红枣酒工艺操作要点

1.3.1.1 浸泡工艺

浸泡用 20 %Vol ~ 30 %Vol 优级食用酒精进行, 大枣酒精为 1.08 ~ 1.2, 第一次用 30 %Vol 优级食用酒精(按 1:1.2 比例)浸泡 7 ~ 10 d, 第二次用 25 %Vol 优级食用酒精(按 1:1 比例)浸泡 10 ~ 15 d, 第三次用 20 %Vol 食用酒精(按 1:0.8 比例)浸泡 20 ~ 30 d。

1.3.1.2 前发酵

大枣破碎后, 用 40 ~ 50 °C 温水软化 6 h, 加 0.15 %果胶酶分解 2 ~ 3 h, 按 12 %浓度补加白砂糖, 接入一定量活化好的活性干酵母使其发酵。发酵温度控制在 18 ~ 22 °C, 7 ~ 10 d 完成。

1.3.1.3 后发酵

后发酵时间 30 d 左右, 发酵温度 13 ~ 18 °C。发酵结束后倒桶, 调整酒精度, 转入贮存, 澄清后进行下胶、冷冻、过滤、勾兑等工艺。

1.3.2 红枣酒的香味成分提取

取上述制备的干红枣酒 100 mL 置于同时蒸馏萃取装置一端的 250 mL 圆底烧瓶中, 电热套加热; 将 40 mL

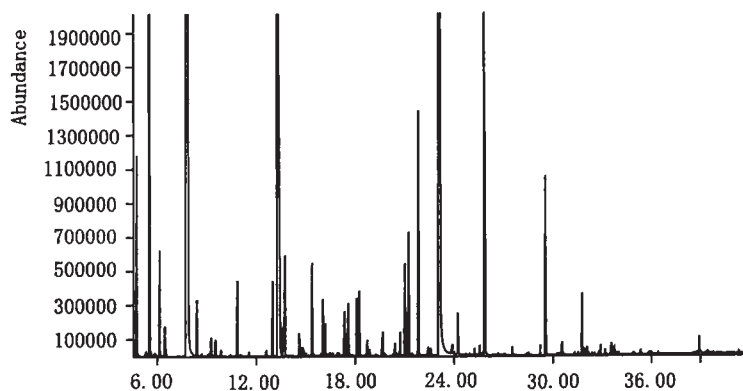


图 1 红枣酒香气成分的总离子流图

二氯甲烷放入另一端的 100 mL 圆底烧瓶中, 60 °C 水浴加热, 同时蒸馏提取 3 h; 提取液用无水硫酸钠干燥后过滤, 滤液在浓缩瓶用 Vigreux 柱浓缩至约 2 mL, 浓缩液用安捷伦 6890GC/5973MS 气-质联用仪分析。

1.3.3 GC-MS 分析条件

色谱实验条件: HP-INNOWAX 柱 (30 m × 250 μm i.d. × 0.25 μm d.f.); 进样口温度 250 °C; 程序升温: 50 °C (2 min) 以 4 °C/min 升至 240 °C (5 min); 氦气流速: 1 mL/min。

表 1 GC/MS 分离鉴定的红枣酒的挥发性香味化合物

序号	保留时间 (min)	名称	百分含量 (%)	相似度 (%)	序号	保留时间 (min)	名称	百分含量 (%)	相似度 (%)
1	4.35	乙酸乙酯	0.94	90	29	26.34	庚酸	0.68	90
2	5.39	异丁醇	5.68	91	30	26.61	甲基环戊烯醇酮	0.03	94
3	6.19	乙酸异丁酯	0.46	90	31	27.14	乙酸苯乙酯	1.48	83
4	6.62	丁醇	0.14	86	32	27.93	苜醇	0.09	98
5	8.47	异戊醇	34.04	83	33	28.11	2,7-二甲基-4,5-辛二醇	0.09	91
6	9.2	己酸乙酯	0.25	97	34	28.87	β-苯乙醇	33.02	95
7	10.36	2-氧代丙酸乙酯	0.1	89	35	29.89	辛酸	0.09	76
8	10.7	3-羟基-2-丁酮	0.1	82	36	30.34	2-乙酰基吡咯	0.24	97
9	11.18	1-羟基-2-丁酮	0.05	77	37	31.7	γ-壬内酯	0.06	92
10	12.49	庚酸乙酯	0.39	83	38	32.08	肉豆蔻酸乙酯	0.07	89
11	15.34	辛酸乙酯	0.38	95	39	32.5	丁二酸二乙酯	2.60	91
12	15.72	乳酸乙酯	9.48	91	40	34.74	丁香酚	0.07	78
13	16.23	糠醛二乙醇缩醛	0.15	97	41	36.97	棕榈酸乙酯	0.07	98
14	16.32	糠醛	0.53	97	42	37.39	壬酸	0.94	98
15	17.53	2-乙酰基呋喃	0.15	90	43	38.73	癸酸	0.08	91
16	18.53	丙酸	0.63	95	44	40.36	月桂酸	0.36	94
17	19.41	异丁酸	0.33	87	45	40.54	-	-	-
18	19.58	5-甲基糠醛	0.21	95	46	40.77	苯甲酸	0.05	95
19	21.17	γ-丁内酯	0.36	91	47	41.75	油酸乙酯	0.04	96
20	21.47	苯乙醛	0.45	76	48	41.87	亚油酸乙酯	0.09	97
21	22.12	糠醇	0.32	95	49	42.76	肉豆蔻酸	0.12	88
22	22.35	异戊酸	0.41	84	50	43	-	-	-
23	22.98	γ-己内酯	0.12	86	51	43.34	苯丙酸乙酯	0.04	78
24	23.18	-	-	-	52	45.14	-	-	-
25	24.25	戊酸	0.22	87	53	45.86	-	-	-
26	25.24	己酸	0.1	97	54	46.03	邻苯二甲酸二辛酯	0.05	88
27	25.65	5-羟甲基糠醛	0.16	82	55	49.88	棕榈酸	0.13	97
28	26.05	-	-	-					

质谱实验条件: EI 源电子能量 70 eV, 电子倍增器电压 1650 V, 质量扫描范围: 30 ~ 550 AMU, 离子源温度 230 , 四极杆温度 130 , 对采集到的质谱图利用 Nist 02 谱库进行检索。

2 结果与分析

2.1 干红枣酒的香味成分分析

按照上述气-质实验条件, 对红枣酒样品的同时蒸馏萃取液进行了 GC-MS 分析, 其总离子流色谱图(TIC) 见图 1。

化合物的定量按峰面积归一化法计算各峰面积的相对含量。香味成分分析根据 GC-MS 联用所得质谱信息经计算机用 Nist 02 MS 数据库检索, 确认了其中 49 种组分, 若按峰面积计算所鉴定成分的含量占总挥发性成分的 96.64%, 其中醇类有 7 种, 占总面积的 73.38%; 酯类和内酯种类有 18 种, 占总面积的 16.98%; 其余物质为有机酸、醛类和酮类等, 结果见表 1。

从表 1 可看出, 红枣酒的香味成分主要为: 异戊醇(34.04%)、-苯乙醇(33.02%)、乳酸乙酯(9.48%)、异丁醇(5.68%)、丁二酸二乙酯(2.60%)、乙酸苯乙酯(1.48%) 等成分。这些香味成分对香气的贡献为: 异戊醇具有酒香和果香; -苯乙醇具有青甜玫瑰的气息, 香气柔和而不持久; 乳酸乙酯具有微甜香的令人愉快的香气; 乙酸苯乙酯具有蜜样的花香香气; 异丁醇具有温和的甜香; 丁二酸二乙酯具有微弱的愉快而温和的果香味。相对含量较低的一些化合物在干红枣酒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; 庚酸乙酯具有梨的酒香、果香; 糠醛则具有谷物香气等。分析鉴定的干红枣酒香气成分与有关大枣香气成分分析的文献^[5-6]相比, 其香味物质较多, 尤其 -苯乙醇, 丁二酸二乙酯、乳酸乙酯、乙酸苯乙酯等香气成分含量明显增加, 这些香味物质对产品的香气有较大的贡献, 从香气评价来看, 该干红枣酒既具有浓郁的枣香香气又增加了酿香、果香, 酒体醇厚、协调、丰满、肥硕、风格典型。

2.2 红枣酒的感官质量

色泽: 枣红色或红宝石色;

透明度: 澄清透明;

香气: 具有浓郁的大枣香气、酒香宜人、枣香与酒香协调;

口味风格: 酒体醇厚、协调、丰满、肥硕、风格典型。

参考文献:

- [1] 王军,张宝善.红枣的营养成分及功能研究概况[J].食品研究与开发,2003,24(2): 68- 72.
- [2] 袁亚红,高振鹏.我国红枣的产业化开发[J].西北农林科技大学学报,2002,30(12): 95- 98.
- [3] 郑佩,林勤宝,丁霄霖.枣汁提取方法比较及对枣酒品质的影响[J].酿酒科技,2006, (3): 24- 27.
- [4] 张宝善,陈锦屏,杨莉,等.红枣酒发酵工艺研究[J].中国农业科学,2004, 37(1):112- 118.
- [5] 邹建凯.沧州产大枣香气成分研究[J].香料香精化妆品, 1996, (4):8, 22.
- [6] 穆启运,陈锦屏,张宝善.红枣挥发性芳香物的气相色谱- 质谱分析[J].农业工程学报,1999,15(3):252- 255.

(上接第 113 页)

表 2 样品回收率实验结果

红葡萄酒	原浓度 (µg/mL)	加入量 (µg/mL)	测定值 (µg/mL)	回收率 (%)
1	4.25	1.92	6.13	97.9
2	4.11	1.92	5.98	97.4
3	2.85	0.96	3.78	96.9
4	2.57	0.96	3.50	96.8

3 结论

研究表明, 采用同步荧光分析法检测红葡萄酒中白藜芦醇含量的回归方程为 $I_{nt}(\text{荧光强度}) = 19.70 \times \text{Conc}(\text{浓度 } \mu\text{g/mL}) + 13.98$, 相关系数 $r = 0.9987$, 检出限为 $8.14 \times 10^{-10} \text{mol/L}$, 加标回收率在 96.8% ~ 97.9% 之间。实验中 Al^{3+} 与白藜芦醇形成络合物, 静置 40 min 有利于络合反应进行, 增强了荧光强度的稳定性。该方法操作简单, 成本低, 并且准确度高, 重现性好, 检测结果可靠, 可广泛应用于白藜芦醇的实验研究和生产过程中的检

测。

参考文献:

- [1] 冯永江,许实波.白藜芦醇药理作用研究进展[J].国外医药(植物分册), 1996, 11(4): 155- 157.
- [2] 卢汝梅,陈燕军,等.HPLC 法测定国产葡萄中白藜芦醇的含量[J].天然产物研究与开发, 2002, 14(2): 40- 42.
- [3] 吴平谷,丁刚强.葡萄酒中游离白藜芦醇的气相色谱质谱测定法[J].营养学报, 2003, 25(2): 145- 148.
- [4] 五永山,沈志君,等.丙肝宁颗粒中白藜芦醇的含量测定[J].南京中医药大学学报, 1998, 14(6): 340- 358.
- [5] 童平,唐盈.中药虎杖中白藜芦醇含量测定的研究[J].中草药, 1987, 21(11): 16- 17.
- [6] 李小妹,李娜,等.白藜芦醇低聚体类似物的光谱特征, 生源与生物活性[J].药学报, 2002, 37(1): 69- 74.
- [7] 白杨,潘钧丽.白藜芦醇与白藜芦醇的研究进展[J].中药材, 2004, 27(1): 55- 58.
- [8] 夏锦尧.实用荧光分析法[M].北京: 中国人民公安大学出版社, 1993.