

## 研究报告

## 菠萝香气成分的 GC/MS 分析

何应对<sup>1,2</sup> 魏长宾<sup>2</sup> 李绍鹏<sup>1</sup> 李瑞梅<sup>3</sup> 孙光明<sup>2</sup>

(1 华南热带农业大学园艺学院 海南 儋州 571737;

2 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所 广东 湛江 524091;

3 华南热带农业大学农学院 海南 儋州 571737)

**摘要:**采用固相微萃取(SPME)方法提取成熟菠萝的芳香物质,经气相色谱-质谱联机(GC/MS)分析,结合计算机检索技术对分离化合物进行鉴定,应用色谱峰面积归一法测定各成分的相对含量。检测结果表明:共鉴定出29种芳香物质成分,约占总峰面积的91.53%,其中分离出烃类(8种,27.6%)、酯类(8种,27.6%)、酮类(3种,10.3%)、醇类(3种,10.3%)、醛类(2种,6.8%),还有酚、呋喃、酸、杂环、胺类各一种各占3.4%。为进一步评价菠萝品质和利用芳香物质提供基础数据。

**关键词:**固相微萃取;气相色谱-质谱分析;芳香物质;菠萝

**中图分类号:** O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-8143(2007)04-0001-04

### Analysis of Aroma Component of pineapple [Ananas comosus (L.) Merr.] with Gas Chromatography/Mass Spectrometry

He Yingdui<sup>1,2</sup> Wei Changbin<sup>2</sup>, Li Shaopeng<sup>1</sup> Li Ruimei<sup>3</sup>, Sun Guangming<sup>2</sup>

(1 College of horticulture, Scuta, Danzhou, Hainan 571737, China;

2 Southern Subtropical Crop Research Institute, Catas, Zhanjiang, Guangdong 524091, China;

3 College of Agriculture, Scuta, Danzhou, Hainan 571737, China)

**Abstract:** Aroma components in mature pineapple were extracted with Solid Phase Microextraction (SPME). The aroma components were extracted by solvent extraction and analyzed with gas chromatography - mass spectrometry (GC/MS). And their relative contents were determined according to the area normalization. 29 components representing 91.53% of total peak area were identified. Twenty-nine compounds in it have been identified including ten classes of hydrocarbons (8 kind, 27.6%), ester (8 kind, 27.6%), ketones (3 kind, 10.3%), alcohols (3 kind, 10.3%), aldehyde (2 kind, 6.8%), phenol (1 kind, 3.4%), furans (1 kind, 3.4%), amine (1 kind, 3.4%), heterocyclic compound (1 kind, 3.4%), acid (1 kind, 3.4%). The results can provide the identific basis for evaluating its quality and for developing Aroma components

**Keywords:** Solid Phase Microextraction; gas chromatography - mass spectrometry analysis; Aroma components; pineapple

菠萝 [Ananas comosus (L.) Merr.] 为多年生常绿草本果树,是热带名果之一,与香蕉、椰子、芒果并列为四大热带名果。果实营养丰富,味香浓厚,汁多肉嫩,甜酸可口,具有消化、驱虫、利尿等药用价值,还是美味佳肴的配料,深受人们喜爱。近年

来人们对菠萝的科学研究比较活跃,由于菠萝具有特殊的芳香物质和酸甜的口感,因此在应用上也较为广泛,同时在加工的过程中菠萝保持了原有的营养价值和香味<sup>[1-6]</sup>。随着气相色谱-质谱分析技术的进步和样品前处理效率提高,在许多具有芳香物

收稿日期: 2007-1-17

基金项目:农业部“948项目,2006-G34(A)

作者简介:何应对(1981~),男,硕士,主要从事热带果树生理的研究。E-mail: heyindingui@163.com

质的水果上已被应用。本试验应用固相微萃取 (SPME)方法和气相色谱-质谱联用 (GC/MS)分析技术分析菠萝成熟期的芳香物质,为研究菠萝芳香物质和改善品质提供理论基础。

SPME是一种适合色谱进样分析的快速萃取方法,利用被测样品对活性固体表面(熔融石英纤维表面的涂层)有一定的吸附(吸收)亲和力而达到被分离、富集的目的。该方法已经广泛应用于分析化学领域及药物分析,成为当前一种新型的无溶剂化样品前处理技术,集样品采集、萃取、浓缩、进样于一体,操作简单、快速、廉价实用,环境污染小,并且它可以与其他技术联用。鉴于此本试验采用 SPME与 GC/MS联用技术来分析菠萝的芳香物质<sup>[7-10]</sup>。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 材料

成熟菠萝巴厘种 [Ananas comosus Comte do Paris] 2006年 12月 25日采自广东省丰收糖业发展有限公司种植地。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品处理

取样前先将固相微萃取头(美国 Supelco公司)在气相色谱进样口老化 2h,老化温度 250。选取采集好的成熟的菠萝果肉,用刀片切碎果肉,迅速将其装入 4ml样品瓶内,上部留有约 2cm左右的空间(保证不碰到萃取头),加盖封口。将老化好的萃取头插入样品瓶顶空部分,萃取 40min,然后将萃取头抽出,插入气质联用仪,于 250 解吸 2.5min,最后进行 GC/MS检测分析。

#### 1.2.2 GC/MS分析条件

Agilent气相色谱-质谱联用仪, NIST05谱库。色

谱条件: HP-5MS毛细管色谱柱,长 30m,内径 0.25mm,液膜厚 1.0μm,载气 He(99.999%),不分流,恒流 1ml/min,进样口温度 250,接口温度 280,柱温起始温度 40 保持 1min,以 5 /min升温至 120,再以 8 /min升温至 200,最后以 12 /min升温至 250 保持 7min。质谱条件:离子源温度 230,电离方式: EI,电子能量 70eV。

## 2 结果与分析

图 1为菠萝芳香物质总离子流色谱图,香气成分的 GC/MS分析结果见表 1。共鉴定出 29种菠萝的芳香物质,约占总峰面积的 91.53%。按照面积归一化法来计算各种化合物的相对百分含量。其中香气物质主要含有烷烃类化合物 8种,酯类化合物 8种,醇类化合物有 3种,酮类化合物有 3种,醛类化合物有 2种,其他呋喃类、酸类、胺类、酚类、呋喃还有杂环类化合物都是 1种。说明菠萝成熟时期的主要芳香物质为烃类物质和酯类物质。其中相对含量较多的烷烃类有 4-氧氮己环十八烷(20.27%)、反式-1-乙氧基-1-丁烯(17.05%)、1-二十二烯(7.45%)等。酯类化合物含量较多的 10-羟基-11-吗啉-4,4十一酸异丙酯(6.83%)、己酸甲酯(4.17%),酮类化合物含量较多的是 4,4,5,6-四甲基-1,3-恶嗪-2-硫酮(9.81%),醇类化合物含量较多的是 1-二十碳醇(7.45%)。其他几类化合物只含有一种,其中酚类的 2,6-二(1,1-二甲基)-4(1-氧丙基)苯酚(2.64%)。值得注意的是所有化合物中有 2种含有硫素,刘丽君在研究中发现硫素对大豆饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸都有一定的影响<sup>[11]</sup>。是否硫素在菠萝的芳香成分中起到重要的作用,是有待进一步用试验证明的。

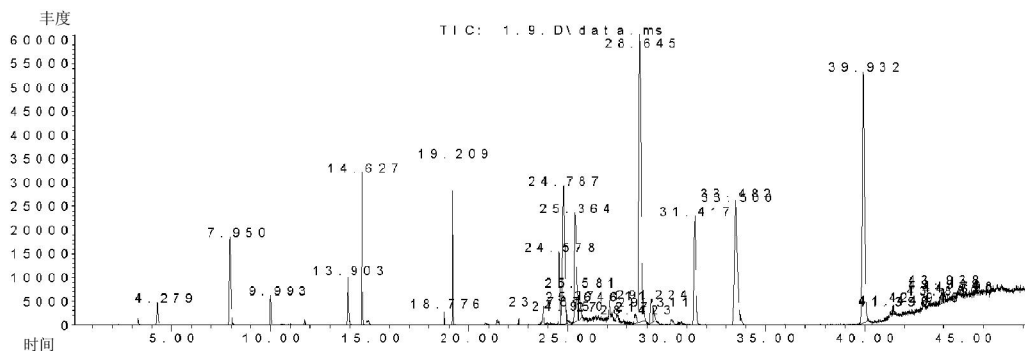


图 1 菠萝芳香物质的总离子流谱

Fig1 Chart of total ionic current of the spices of pineapple

表 1 菠萝成熟期芳香物质 GC/MS分析结果

Table1 The result of GC/MS analysis of aroma components from the fruits of Ananas comosus (L.) Merr

编号 NO	保留值 Retention time	化合物 components	分子式 formula	相对含量 relative Content(%)
1	4.282	2-甲基丁酸甲酯 (Butanoic acid, 2-methyl-, methyl ester)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.79
2	7.949	己酸甲酯 Hexanoic acid, methyl ester	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	4.17
3	13.900	辛酸甲酯 Octanoic acid, methyl ester	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	2.19
4	18.775	4-(4-羟基-3-二甲丁二酮)-2-甲基-6-吗啉 4-(4-Hydroxy-3,α-dimethylbenzylidenehydrazino)-2-methyl-6-morpholinopyrimidine	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	0.34
5	23.788	异己基草酸戊酯 Oxalic acid, isohexyl neopentyl ester	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	0.74
6	24.578	2,6-二(1,1-二甲乙基)-4-(1-氧丙基)苯酚 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-(1-oxopropyl)phenol	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	2.64
7	24.789	4,4,5,6-四甲基-1,3-恶嗪-2-硫酮 4,4,5,6-Tetramethyl-tetrahydro-1,3-oxazin-2-thione	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NOS	9.81
8	24.949	2,6-二甲基-3,5-硫-2,3,4,5-四氢-1,2,4-三吡嗪 2,6-Dimethyl-3,5-dithioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazine	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	0.21
9	25.361	1-二十碳醇 1-Eicosanol	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	7.45
10	25.579	1-十七碳烷胺 1-Heptadecanamine	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> N	1.28
11	25.648	烯丙基草酸壬酯 Oxalic acid, allyl nonyl ester	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	0.53
12	27.112	1-(己氧基)-5-甲基己烷 Hexane, 1-(hexyloxy)-5-methyl-	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	0.56
13	27.215	草酸环丁基十三酯 Oxalic acid, cyclobutyl tridecyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	0.02
14	28.423	6,7-二甲基-3-唑酮(3,4-c)(1,2,4)-三吡嗪 6,7-Dimethyl-triazolo(3,4-c)(1,2,4)-triazine	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub>	0.49
15	28.646	4-氧氮己环十八烷 Morpholine, 4-octadecyl-	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> NO	20.27
16	29.224	甲氧基乙烯 Ethene, methoxy-	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	1.46
17	29.310	环氧丙烷 Propylene oxide	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0.52
18	31.415	十六酸 n-Hexadecanoic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	6.66
19	33.481	4-十八烷基吗啡 Morpholine, 4-octadecyl-	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> NO	5.71
20	33.498	10-羟基-11-吗啉-4,十一酸异丙酯 Undecanoic acid isopropyl ester, 10-hydroxy-11-morpholin-4-yl-	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>4</sub>	6.83
21	39.930	反式-1-乙氧基-1-丁烯 trans-1-Ethoxy-1-butene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	17.05
22	41.400	顺-2十二烯醇 Z-2-Dodecenol	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	0.10
23	41.440	环丁基草酸十四酯 Oxalic acid, cyclobutyl tetradecyl ester	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	0.20
24	42.945	顺式-11-十六醛 cis-11-Hexadecenal	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O	0.09
25	43.855	1,2-十八烷二醇 1,2-Octadecanediol	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.15
26	43.941	7-甲基-7H-嘌呤-6-胺 7H-Purin-6-amine, 7-methyl-	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub>	0.77
27	43.986	5-(环氧基-2-白花素)正十五烷 5-(Prop-2-enyloxy)pentadecane	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.42
28	44.673	Z-13-十八碳烯醛 13-Octadecenal, (Z)-	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	0.03
29	44.707	1-三十一烷 1-Hentetracontanol	C <sub>41</sub> H <sub>84</sub> O	0.05

### 3 结论与讨论

本实验共鉴定出 29 种菠萝的香气成分, 约占总峰面积的百分之 91.53%。其中烷烃类物质有 8 种, 相对含量为 27.6%。酯类化合物有 8 种, 相对含量 27.6%。酮类和醇类各含有 3 种相对含量都为 10.3%。醛类化合物有 2 种, 相对含量为 6.8%。其他几种化合物只有一种相对含量都是 3.4%。其中酯类物质在芳香物质种占有一定的比重, S Elss 等也是在分析菠萝的芳香物质中发现酯类有重要的作用<sup>[12]</sup>, 与本实验结论大致是相符的。菠萝的酸类度一般在 1.8% ~ 4.2%, 但本试验只检测到一种酸类物质(十六酸 6.66%) 因此本人认为测定有挥发性的芳香物质要尽量做到样品新鲜、处理简单, 才能提高实验结果的重复性。

菠萝感官特征由芳香成分的种类、数量、感觉阈值及各成分间的相互协调作用所决定。本实验的目的是运用气相色谱 - 质谱联用仪的手段确定菠萝成熟时期的芳香物质组分及分析方法, 为感官质量评价体系的构建提供了科学依据。由于芳香物质易于挥发, 同时各地的气候、地理环境、土壤条件、生育期等的不同, 使得菠萝芳香物成分的生物合成过程受到不同程度的影响, 可导致部分香气成分难以定性, 但是主要的香气成分是比较稳定的。同时随着仪器分析水平的不断提高, 对菠萝芳香物质成分的分析也逐渐深入。

### 参考文献

[1] 吴翔, 吴龙英, 袁玮等. 菠萝、刺梨、芦荟复合发酵饮料的

研制 [J]. 贵州农业科学, 2006, 34(2): 59 ~ 61.

[2] 阮美娟, 王燕. 菠萝汁香气物质在浓缩过程中的变化 [J]. 食品工业科学, 2006, 27(4): 63 ~ 69.

[3] 郑静. 菠萝果酒酿造工艺的研究 [J]. 酿酒. 2006, 33(5): 105 ~ 107.

[4] 刘云宏, 易军鹏, 张仲欣, 董铁有, 王建华. 芦荟菠萝复合饮料的研制 [J]. 食品工业科学, 115 ~ 117.

[5] 王华, 李华, 刘拉平等. 菠萝果酒香气成分的 GC - MS 分析 [J]. 西北农林科技大学学报 (自然科学). 2005, 33(4): 143 ~ 146.

[6] 王宇光, 雷禄旺. 气相色谱 - 质谱联用法对菠萝、芒果和米蕉混酿果酒的香气物质的分析 [J]. 热带作物学报, 2005, 1(26): 14 ~ 18.

[7] 陈志敏. 快速气相色谱分析与实验 [J]. 录井技术, 2002, 13(1): 49 ~ 53.

[8] 周珊, 赵立文, 马腾蛟等. 固相微萃取 (SPME) 技术基本论及应用进展 [J]. 现代仪器, 2006, 2: 86 ~ 88.

[9] 冯雪, 贾金平, 王亚林等. 固相微萃取技术的研究与应用现状 [J]. 化工环保, 2002, 22(6): 146 ~ 149.

[10] 田宏哲, 杨丙成, 观文娜等. 微柱固相萃取 - 毛细管液相色谱在线联用技术 [J]. 分析学. 2006, 34(6): 759 ~ 763.

[11] 刘丽君. 硫素营养对大豆产质量影响的研究 [D]. 东北农业大学硕士学位论文, 2005.

[12] S Elss, C Preston, C Hertzog, F Heckel, E Richling, P Schreier. Aroma profiles of pineapple fruit (*Ananas comosus* [J]. Merr) and pineapple products [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(9): 263 ~ 274.