

库尔勒香梨酒的挥发性成分分析

陈计峦¹, 吴继红¹, 冯作山², 马永昆¹, 胡小松¹

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 2. 新疆农业大学食品学院, 新疆 乌鲁木齐 830052)

摘要: 以极性聚丙烯酸酯(Polyacrylate, PA)和非极性聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)两种纤维头萃取浓缩, 与 GC/MS 联用, 对新疆库尔勒香梨果酒中挥发性物质进行了分析测定, 前者共检测出挥发性成分 55 种, 后者检测出 34 种。分别占峰面积 90% 左右。其中香梨果酒主要成分(除乙醇外)为 3-甲基-1-丁醇(7.18%), 乙酸乙酯(4.5%), 1-壬醇(4.16%), 1-己醇(3.98%), 2-甲基-1-丙醇(3.88%), 甲酸辛酯(2.57%), 辛醇(2.57%), 苯乙醇(2.29%), 2-羟基丙酸乙酯(2.2%), 4-甲基-2-甲氧基苯酚(1.74%)等。

关键词: 分析检测; 库尔勒香梨酒; 挥发性成分; SPME/GC/MS

中图分类号: TS262.7; TS261.7 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286(2005)03-0087-03

Analysis of Volatile Components in Xinjiang Kuerle Fragrant Pear Wine

CHEN Ji-luan¹, WU Ji-hong¹, FENG Zuo-shan², MA Yong-kun¹ and HU Xiao-song¹

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083;

2. Institute of Food Science, Xinjiang Agricultural University, Urumqi, Xinjiang 830052, China)

Abstract: Volatile Components in Xinjiang Kuerle Fragrant Pear Wine were extracted by SPME and analyzed by combined gas chromatography /mass spectrometry with PA and PDMS fibers. 55 (by PA fiber) and 34 (by PDMS fiber) volatile components were identified respectively, about 90% of peak area. Further analysis indicated that the dominant components except ethanol include 3-methyl-1-butanol (7.18%), ethyl acetate (4.5%), 1-nonanol (4.16%), 1-hexanol (3.98%), 2-methyl-1-propanol (3.88%), formic acid (2.57%), 1-octanol (2.57%), phenyl ethyl alcohol (2.29%), 2-hydroxy-ethyl propanate (2.2%), 2-methoxy-4-methyl-phenol (1.74%) etc.

Key words: detection; Kuerle fragrant pear wine; volatile component; SPME/GC/MS

香梨, 为新疆库尔勒地区特有的梨品种, 果皮为黄绿色或略带红色, 具有细嫩、酥脆、多汁、甘甜等独特特点。同时香梨富含果糖、苹果酸、维生素、矿物质等营养成分, 具有止渴、生津、清心润肺、清热解毒、止咳等功效, 深受国内外广大消费者的喜爱。但由于库尔勒香梨的种植面积逐渐扩大, 产量随之增加, 除鲜食外, 其深加工却始终跟不上, 故库尔勒香梨等水果深加工利用已成为新疆果业发展的当务之急。

香梨果酒呈淡黄色, 口感柔和, 后味绵长, 极大地保留了果实中的 Vc、氨基酸及矿物质, 有很高的营养、保健功能。香气成分是构成果实与果酒质量典型性的主要因素^[1], 开展香梨果酒的研究, 能够加大香梨产业综合开发的力度, 提高产品的附加值。目前关于库尔勒香梨果酒的研究很少, 结合 SPME/GC/MS^[2-4] 分析其香气成分报道甚少。因此, 采用 SPME/GC/MS 技术, 分析香梨酒

的香气成分以求更好地了解这一新的酒种, 为新疆库尔勒香梨产业的发展及果品的深加工综合利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料为淡黄色澄清透明的香梨果酒(符合果酒业卫生标准)。

1.2 实验仪器及试剂

手动 SPME 进样器 85 μm 聚丙烯酸酯(PA)和 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头(美国 Supleco 公司制造); 美国 Agilent (HP6890/5973) 气质连用仪; 榨汁机 981C 型, 上海产; 实验试剂: 氯化钠(分析纯)。

1.3 样品制备

取 8 mL 澄清透明的香梨果酒加入盛有 2.2 g NaCl

收稿日期 2004-10-26; 修回日期 2005-01-18

作者简介: 陈计峦(1973-), 女, 江苏人, 在读博士, 研究方向食品科学。

表 1 香梨果酒香气成分的 SPME/GC/MS 分析结果

序号	保留时间 (min)	英文名称	中文名称	检出 来源	百分含量 (%)	相似度 (%)
1	2.21	Ethyl Acetate	乙酸乙酯	ab	4.50	60
2	2.30	1-Propanol, 2-methyl	2-甲基-1-丙醇	ab	3.88	60
3	3.39	Propanoic acid, ethyl ester	丙酸乙酯	ab	0.23	60
4	3.86	1-Butanol, 3-methyl	3-甲基-1-丁醇	ab	7.18	90
5	4.83	Acetic acid, 2-methylpropyl ester	2-甲基乙酸丙酯	ab	0.05	38
6	5.13	2, 3-Butanediol	2, 3-丁二醇	a	0.09	72
7	5.50	Butanoic acid, ethyl ester	丁酸乙酯	ab	0.08	64
8	5.81	Propanoic acid, 2-hydroxy-ethyl ester	2-羟基丙酸乙酯	ab	2.20	78
9	6.69	Butanoic acid, 2-methyl-ethyl ester	2-甲基-丁酸乙酯	ab	0.01	46
10	6.84	3-Hexen-1-ol	3-己烯醇	a	0.05	83
11	7.14	1-Hexanol	1-己醇	ab	3.98	78
12	7.31	1-Butanol, 3-methyl-acetate	1-丁醇, 3-甲基乙酸酯	ab	0.37	78
13	7.84	1, 2-Propanediol, 3-methoxy	3-甲氧基-1, 2-丙二醇	a	0.02	72
14	9.21	Butanoic acid, 2-hydroxy-3-methyl	2-羟基-3-甲基-丁酸	ab	0.09	72
15	9.29	Heptanol	庚醇	ab	0.29	83
16	9.63	Hexanoic acid	己酸	a	0.19	53
17	9.73	6-Methyl-5-hepten-2-ol	6-甲基-5-庚烯-2-醇	a	0.05	90
18	9.77	3-Octanol	3-辛醇	ab	0.07	72
19	9.84	Hexanoic acid, ethyl ester	己酸乙酯	ab	0.42	97
20	10.10	Acetic acid, hexyl ester	乙酸己酯	ab	0.19	86
21	10.39	1-Hexanol, 2-ethyl-	2-乙基, 1-己醇	ab	0.30	90
22	10.53	Benzyl-Alcohol	苯甲醇	a	0.07	94
23	10.67	Ethyl 2-hexenoate	2-己烯酸乙酯	ab	0.03	91
24	10.92	3-Pentanol, 2, 3, 4-trimethyl-	2, 3, 4-三甲基-3-戊醇	a	0.09	64
25	11.04	Hexanol, 2, 3-dimethyl	2, 3-二甲甲基醇	a	0.08	47
26	11.13	1-Octanol	1-辛醇	ab	2.57	90
27	11.30	Phenol, 4-methyl-	4-甲基苯酚	a	0.09	95
28	11.59	Heptanoic acid, ethyl ester	庚酸乙酯	a	0.01	83
29	11.63	1, 6-Octadien-3-ol, 3, 7-dimethyl	3, 7 二甲基-1, 6-辛二烯-3-醇	ab	0.12	55
30	11.90	Phenylethyl Acohol	苯乙醇	ab	2.29	95
31	12.77	Nonanol	壬醇	ab	4.16	74
32	12.86	Octanoic acid	辛酸	a	0.67	60
33	12.91	Butanedioic acid, diethyl ester	丁二酸二乙酯	ab	0.47	76
34	13.16	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	4-甲基-2-甲氧基苯酚	a	1.74	97
35	13.37	Acetic acid, octyl ester	乙酸辛酯	ab	0.06	87
36	13.64	6-Octen-1-ol, 3, 7-dimethyl- (R)	(R) 3, 7 二甲基-6-辛烯-1-醇	ab	0.07	97
37	13.69	Benzothiazole	苯并噻吩	ab	0.10	95
38	13.92	Benzenacetic acid, ethyl ester	苯乙酸乙酯	ab	0.16	87
39	14.07	Bicyclo[4, 1, 0]heptane, 3-methyl	3 甲基-双[4, 1, 0]庚烷	a	1.02	90
40	14.27	Formic acid, decyl ester	甲酸癸酯	a	0.44	98
41	14.60	Nonanoic acid, ethyl ester	壬酸乙酯	ab	0.05	94
42	14.83	Benzoic acid, 2-hydroxy, 1-methy	1-甲基-2-羟基苯甲酸	ab	0.01	70
43	14.87	2, 4-Decadien-1-ol	2, 4-癸二烯-1-醇	a	0.01	70
44	15.39	Benzenepropanoic acid, ethyl ester	苯丙酸乙酯	ab	0.02	95
45	15.67	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	2-甲氧基-4 丙基苯酚	a	0.12	81
46	15.87	Biphenyl	联苯	a	0.05	95
47	15.91	2-Buten-1-one, 1-(2, 6, 6-trimethyl)	1-(2, 6, 6 三甲基)-2-丁烯-1-酮	ab	0.05	93
48	15.95	Decanoic acid, ethyl ester	癸酸乙酯	ab	0.10	93
49	16.91	Ethyl-2, 4-trans, cis - decadienoate	反 2, 顺 4-癸二烯酸乙酯	a	0.01	96
50	17.43	α -faresene	α -法尼烯	a	0.01	60
51	17.54	Butylated Hydroxytoluene	BHT	ab	0.39	96
52	18.54	Propanoic cid, 2-methyl-1-(1, 1-dimethyl)	2-甲基-1-(1, 1 二甲基) 丙酸	ab	0.21	86
53	19.41	1-Propanone acid, bis(trimethyl)	双三甲基-1-丙酮	a	0.05	72
54	19.56	Cyclotetradecane	环十四烷	a	0.12	94
55	22.72	Dibutyl phthalate	邻苯二甲酸二丁酯	ab	0.14	96

注: a 为 PA 萃取所得化合物, b 为 PDMS 萃取所得化合物。

的 15 mL SPME 顶空瓶中,加入转子,然后将顶空瓶密封,在 40 °C 条件下预热 10 min,将 PA 萃取头插入顶空瓶里酒液上空(注意:萃取头不要接触溶液),在 40 °C 下吸附 15 min,立即在 GC 的进样口 250 °C 下解吸 10 min,用于香梨果酒的香气成分的 GC/MS 分析。PDMS 纤维头操作步骤同 PA。

1.4 实验条件

气相色谱条件:色谱柱 HP-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm;载气为高纯氮气,恒压 35 kPa,助燃气:氢气;进样口温度 250 °C,无分流进样,程序升温 35 °C 保留 2 min,以 4 °C/min 升高至 200 °C,再以 15 °C/min 升高至 250 °C,保留 10 min。

质谱条件:HP6890/5973 (Agilent),载气为高纯氮气。电离方式 EI,电离电压 70 eV,恒压 10 psi,连接杆温度 280 °C。灯丝电流为 0.25 mA,电子倍增器电压为 1500 V,扫描范围为 33–350 AMU。各组分经过计算机 NIST98 谱库检索及有关资料进行分析鉴定。

2 分析结果

2.1 香梨果酒香气成分 PDMS 总离子图(见图 1)

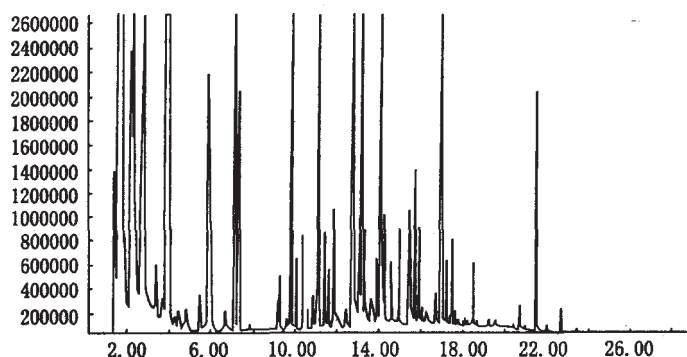


图 1 香梨果酒香气成分的 GC-MS 总离子图(PDMS)

2.2 香梨果酒香气成分 PA 总离子图(见图 2)

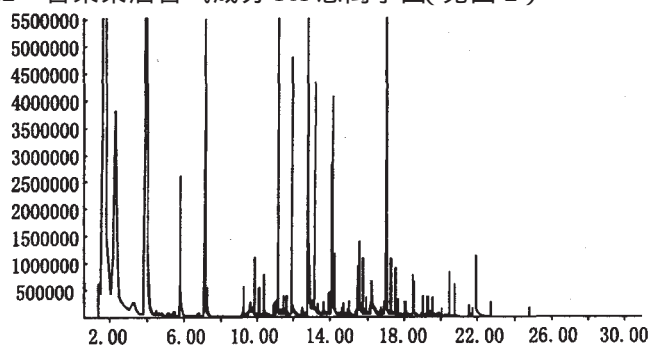


图 2 香梨果酒香气成分的 GC-MS 总离子图(PA)

2.3 香梨果酒香气成分 SPME/GC/MS 分析结果(见表 1)

3 结论与讨论

由以上结果可知,香梨果酒的主要挥发性香气成分

为 3-甲基-1-丁醇(7.18%),壬醇(4.16%),乙酸乙酯(4.5%),己醇(3.98%),2-甲基-1-丙醇(3.88%),苯乙醇(2.29%),甲酸辛酯(2.57%),辛醇(2.57%),2-羟基丙酸乙酯(2.2%),4-甲基-2-甲氧基苯酚(1.74%)等。同时 α-法尼烯,反 2,顺 4-癸二烯酸乙酯等也有检出。

笔者前期曾对新疆库尔勒香梨的香气成分作过 SPME/GC/MS 分析,得出香梨主要成分为乙酸乙酯,丁酸乙酯,己酸乙酯,乙酸己酯,己醇,α-法尼烯,己醛,己烯醛,反 2,顺 4-癸二烯酸乙酯等。国外研究梨风味时得出^[5]:反 2,顺 4-癸二烯酸乙酯是西洋梨的主要特征成分。在库尔勒梨中此物质同样被检出。从梨酒的香气成分分析中可以看出香梨酒具备香梨原料的特征,但由于果酒发酵过程是一个非常复杂的体系^[1],水果原料中原有的酯类可能发生进一步降解或许在香梨酒中只有微量存在。目前国外科研工作人员对影响果酒香气的因素主要集中在发酵过程中各因素的影响,而对贮藏过程及其他环节研究较少,对许多香气物质的形成机理尚不清楚,无法控制他们的产量。因此有必要对香梨酒香气成分进行深入的研究。

从表 1 中 PA 和 PDMS 两种萃取结果比较可以看出,PDMS 能检测出的物质,PA 纤维头均能检测出。而 PA 纤维头比 PDMS 纤维头多萃取很多种物质,可见极性的 PA 萃取头对果酒中的极性的香气物质吸附能力较强,非极性的 PDMS 萃取头对非极性或弱极性的挥发性香气物质吸附能力较强,通过比较优化 PA 纤维头萃取条件(在 40 °C 下萃取 15 min),能够分析出香梨酒的大部分化学物质。但是果酒中仍然有大量的香气成分没有定性,因此有必要考虑综合各种萃取方法进行分离鉴定,以求更真实地反映出香梨果酒的各种挥发性成分,为进一步了解香梨果酒的香气特征及对库尔勒梨的深加工和开发应用提供一定的理论依据。

参考文献:

- [1] 李华,涂正顺.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.
- [2] 赵大云.一种分析检测食品风味物质的新方法——固相微萃取法(SPME)[J].中国调味品,1999,7(7):24–28.
- [3] Hiroyuki Kataoka.Applications of Solid-phase Microextraction in Food Analysis[J].Journal of Chromatography A,2000,880:35–36.
- [4] Elena Ibanez,Sara Lopez-Sebastian. Analysis of Volatile Fruit Components by Headspace Solid-phase Microextraction[J]. Food Chemistry,1998,63(2):281–286.
- [5] Suwannagui,A and D.C.Richardson.Identification of Headspace Volatile Compounds from Different Pear (Pyrus Communis. L) Varieties[J].Acta Hort,1998,475.