

桑椹果酒挥发性成分的 GC/MS 分析

梁贵秋, 陆春霞, 李全, 陆飞, 吴婧婧, 周晓玲, 董桂清, 黄正勇

(广西蚕业科学研究院, 广西南宁 530007)

摘要: 利用顶空固相微萃取方法对桑椹果酒中的挥发性成分进行提取, 并用气相色谱-质谱技术 (GC-MS) 对化合物进行分析和分类, 并经过 NIST 05 谱库检索对比。结果表明: 在桑椹果酒中共检测出 52 种挥发性成分, 主要有醇类 9 种、酯类 14 种、酸类 8 种、醛类 3 种、烷烃类 9 种、酚类 2 种、烯炔类 2 种、酮类 3 种及其他化合物 2 种。其中醇类、酯类、酸类和醛类化合物的含量最高, 分别为 54.26%、23.62%、11.22% 和 7.96%。

关键词: 桑椹果酒; 固相微萃取; 气质联用; 挥发性成分

文章编号: 1673-9078(2012)12-1800-1802

GC-MS Analysis of the Volatile Components of Mulberry Wine

LIANG Gui-qiu, LU Chun-xia, LI Quan, LU Fei, WU Jing-jing

ZHOU Xiao-ling, DONG Gui-qing, HUANG Zheng-yong

(Guangxi Research Institute of Sericulture, Nanning 530007, China)

Abstract: Volatile components in mulberry wine was extracted by headspace solid phase micro extraction method using gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) technique. Contrasting on NIST 05 spectrum-search showed that 52 volatile compounds were detected, which were consist of 9 alcohols, 14 esters, 8 acids, 3 aldehydes, 9 alkanes, 2 phenols, 2 alkenes, 2 ketones and 2 other compounds. Alcohols, esters, acids and aldehydes were the most abundant volatile, with their contents being of 54.26%, 23.62%, 11.22% and 7.96%.

Key words: mulberry vinegar; volatile compounds; gas chromatography - mass spectrometry

桑椹为桑树的果实。成熟的桑椹果肉多汁, 味微酸而甜, 风味独特, 具有较高的营养价值和药用价值。目前在医药、食品、化工等方面有着广泛的应用, 同时成为研究的热点。桑椹果酒就是以桑椹为原料, 利用现代生物技术经过酒精发酵获得的低度饮料酒, 由于具有营养丰富、风味独特、绿色环保等特点而备受人们的喜爱。目前对桑椹酒的研究主要集中在发酵工艺和营养分析等方面^[1-3], 而对桑椹酒风味的研究很少。本实验利用顶空固相微萃取法对桑椹酒中的挥发性成分进行提取, 采用气相色谱-质谱技术 (GC-MS) 对化合物进行分析, 初步鉴定出桑椹酒中特征香气化合物的种类和含量, 为桑椹果酒的香气特征研究提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验样品

桑椹果酒, 由广西蚕业科学研究院提供。

1.1.2 桑椹果酒酿造的工艺流程

收稿日期: 2012-08-08

基金项目: 广西科学研究与技术开发项目 (09203-02)

作者简介: 梁贵秋 (1975-), 女, 硕士研究方向: 桑蚕资源综合利用

采果→分选→清洗→破碎压汁→初滤→汁液调整→接种
发酵→后发酵→澄清→调整→陈酿→精滤→灌装→杀菌

1.1.3 主要仪器

气相色谱-质谱联用仪: 6890N/5975B, 美国 Agilent 科技有限公司产品; 固相微萃取手动进样器: 美国 SUPELCO 公司产品; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器: 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 固相微萃取纤维头: 50/30 μm DVB/CAR/PDMS (Gray/plain Hub), 美国 SUPELCO 公司产品。

1.2 实验方法

取桑椹果酒样品 8 mL 于 20 mL 密封顶空样品瓶, 于 35 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 30 min, 固相微萃取头使用前老化 30 min, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下萃取 40 min, 于 250 $^{\circ}\text{C}$ 脱附 3 min, 进样进行 GC-MS 分析。

气相色谱条件: HP-5MS 毛细管色谱柱 (30 m \times 250 μm , 0.25 μm); 载气为高纯 He, 流速: 1.0 mL/min; 柱温升温程序: 起始温度 35 $^{\circ}\text{C}$, 保持 6 min, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 。采用不分流进样, 进样口温度 270 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 GC-MS 操作条件

质谱条件: 色谱-质谱接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$; 电子轰击离子源 (EI); 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 质量扫描范围 10

amu~450 amu。

2 结果与分析

由气相色谱-质谱并结合计算机联用技术检测得到桑椹果酒挥发性成分的总离子图如图 1 所示。

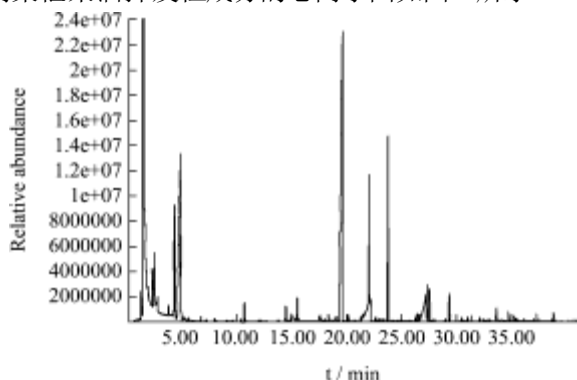


图 1 桑椹果酒挥发性成分总离子图

Fig.1 GC/MS total ion current of volatile compounds of mulberry wine

各组分质谱经计算机谱库检索及文献资料分析确认化合物种类，运用峰面积归一化法，求得各组分的种类和相对含量如表 1 和表 2 所示。

表 1 桑椹果酒挥发性成分的 GC/MS 分析结果

Table 1 GC/MS analysis result of volatile compounds of mulberry wine

序号	化合物名称	分子式	分子量	峰面积相对含量/%	风味特征
醇类化合物					
1	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122.16	36.41	柔和的花香
2	乙醇	C ₂ H ₆ O	46.07	12.90	酒精特有的清香
3	异丁醇	C ₄ H ₁₀ O	74.12	4.01	酒精味、青草味
4	S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.26	
5	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.12	0.22	有醇香香气特有风味
6	合欢醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	0.21	具有特有的花香香气
7	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.10	玫瑰花香
8	月桂醇	C ₁₂ H ₂₆ O	186.33	0.09	有月桂油香气
9	D-香茅醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156.27	0.06	具有甜玫瑰香
酯类化合物					
10	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.27	9.50	类似白兰地的香气，并有甜味
11	乙酸苯乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.2	9.09	具有桃香香气
12	(Z)-4-癸烯酸乙酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198.16	1.33	
13	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32	1.07	具有椰子香气
14	正己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	1.04	曲香，菠萝香型

15	乙酸异戊酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.18	0.77	较强的新鲜果香，类似香蕉、梨和苹果的气味
16	3-羟基己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₃	160.21	0.29	
17	邻苯二甲酸二异丁酯		278.15	0.24	甜果香、类似玫瑰花香
18	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	0.22	
19	甲酸辛酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	0.11	
20	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	0.08	焦臭、奶酪臭
21	月桂酸乙酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.37	0.08	淡而舒适的葡萄酒味
22	反油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.51	0.05	
23	苯乙酸乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.2	0.04	似菠萝香气，具苦甜味
酸类化合物					
24	癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	6.71	
25	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	1.55	
26	甲酸	CH ₂ O ₂	46.07	1.20	
27	2-乙基-2,5-二甲基己酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	0.64	
28	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	0.38	强烈的刺激性气味
29	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	0.21	有干酪般气味、似大曲酒气味
30	2-氨基-5-甲基苯甲酸	C ₈ H ₉ NO ₂	151.16	0.18	
31	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	0.06	
醛类化合物					
32	乙缩醛	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.17	7.43	
33	3,5-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	134.18	0.34	
34	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	120.15	0.19	甜香
烷烃类化合物					
35	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296.62	0.65	
36	1,1-二乙氧基戊烷	C ₉ H ₂₀ O ₂	160.25	0.54	
37	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.46	0.25	
38	十二甲基环六硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444.92	0.16	
39	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370.77	0.15	
40	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240.47	0.11	
41	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198.39	0.10	
42	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226.44	0.08	
43	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	212.41	0.07	
酚类化合物					
44	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.08	0.30	
44	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.08	0.30	

转下页

接上页				
45	2,4-二叔丁基 苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	206.33	0.14
烯烃类化合物				
46	1-壬烯	C ₉ H ₁₈	126.24	0.24
47	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136.13	0.06
酮类化合物				
48	苯乙酮	C ₈ H ₈ O	120.15	0.10
49	2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	142.24	0.08
50	2-十一酮	C ₁₁ H ₂₂ O	170.29	0.04
其他				
51	N-[4-(1-甲 基)苄基]-4- (1-吡咯烷基 酰基)-苯胺	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ S	356.16	0.16
52	1-(1,5-二甲 基-4-己烯 基)-4-甲基苯	C ₁₅ H ₂₈	208.39	0.04

表2 桑椹果酒挥发性成分比较

Table 2 Comparison of volatile compounds of mulberry wine

序号	化合物类型	化合物数量/种	相对含量/%
1	醇类	9	54.26
2	酯类	14	23.62
3	酸类	8	11.22
4	醛类	3	7.96
5	烷烃类	9	1.81
6	酚类	2	0.44
7	烯烃类	2	0.30
8	酮类	3	0.22
9	其他	2	0.20

从表1和表2的数据可知,陈酿3个月的桑椹果酒中共检测出52种化合物,其中醇类物质9种,酯类物质14种,酸类物质8种,醛类物质3种,硅氧类物质4种、烷烃类物质5种,酚类物质2种,烯烃类物质2种,酮类物质3种,其他类物质2种。按照面积归一法来计算各种化合物的相对百分含量,得出他们的相对含量分别占总含量的54.26%,23.62%,11.22%,7.96%,1.81%,0.44%,0.30%,0.22%,0.20%。醇类物质所占总物质含量最高,为54.26%,其中主要为苯乙醇和乙醇,分别为36.41%和12.90%。苯乙醇具有柔和的花香^[4],乙醇具有酒精特有的清香^[5];芳香化合物的相对含量排在第二的为酯类化合物,相对含量占总含量的23.62%,对香气贡献较大的乙酸某酯和某酸乙酯占22.79%。含量最高的为辛酸乙酯(9.50%)和乙酸苯乙酯(9.09%),酯类物质通常赋予一种香甜的果香,是重要的呈香物质^[6]。相对含量排在第三

的是酸类化合物,占总成分含量的11.22%。通常认为酸类化合物的呈香性相对比较小,对桑椹果酒的香味贡献较少,但在口感的协调上却起到了很大的作用。另外酸类物质还可以在酒的陈化过程中和醇相结合生成相应的酯类,增加酒的香气^[7];相对含量排在第四的是醛类化合物,占总成分含量的7.96%。其他几类化合物的相对含量较小,他们分别为烷烃类(1.81%),酚类(0.44%),烯烃类(0.30%),酮类(0.22%),其他(0.20%)。

3 讨论

3.1 硅氧烷类化合物是一种化工原料,常用作各种橡胶、塑料制品成型加工的脱模剂等。在试验中检测到的4种硅氧烷化合物应该不是桑椹果酒发酵或陈化的产物,而是由于实验过程所用的器具或者盛装原料的容器所带来的。

3.2 桑椹果酒香气物质的含量及相互之间的不同比例构成了其独特的风味,对于其特征香气物质的鉴定还有待于进一步研究。该酒是否以某种香气成分赋予特征香型,其余香气成分只起“助香”作用或者香气之间具有互补互掩作用,还有待于进一步研究。

3.3 桑椹果酒的香气物质主要来源于桑椹果本身的香气物质和发酵过程产生的香气物质。商敬敏^[8]等对桑椹发酵酒挥发性物质的检测结果与本实验的结果有所不同,这可能是因为实验所用的桑椹品种、酿造工艺、发酵条件、酿造酵母等因素不同而造成的。

参考文献

- [1] 蒋立文,李娟,冯亚波,等.桑椹果酒发酵工艺条件的研究[J].食品科技,2008,3(2):24-28
- [2] 吴继军,肖更生,刘学铭,等.桑果汁发酵前后营养成分的变化[J].酿酒科技,2002,3:62-63
- [3] 梁贵秋,吴婧婧,祁广军,等.桑椹酒的营养价值及保健作用[J].现代食品科技,2011,27(4):457-460
- [4] 苗爱清,吕海鹏,孙世利,等.乌龙茶香气的HS-SPME-GC-MS/GC-O研究[J].茶叶科学,2010,30(增刊1):583-587
- [5] 张斌,曾新安,陈勇,等.高强度电场作用下荔枝酒香气成分变化分析[J].食品科学,2007,28(12):386-390
- [6] 蔡长河,陈玉旭,曾庆孝,等.冷冻处理对荔枝香气成分的影响[J].食品科学,2007,28(12):404-408
- [7] 王贞强,马波,迟建,等.荔枝酒香气成分的GCMS分析[J].中国农学通报,2006,22(8):135-138
- [8] 商敬敏,赵新节.桑椹发酵酒中风味物质的研究[J].饮料工业,2011,14(9):31-33