

固相微萃取-气质联用分析柿子甜酒中的香气成分

张媛, 张军翔, 刘亚辉

(宁夏大学农学院, 宁夏银川 750021)

摘要: 采用固相微萃取法提取柿子甜酒中的香气成分, 用气相色谱-质谱仪进行测定, 结合计算机检索技术对分离化合物进行分离鉴定, 并应用色谱峰面积归一法测定各成分的相对含量。在柿子甜酒中共定性出 32 中挥发性成分, 其中主要包括脂类、醇类、有机酸类、醛类和少量烷烃。结果表明, 辛酸乙酯、苯乙醇、癸酸乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、2,3-丁二醇等含量相对较高, 可能是柿子甜酒香气形成的主要的成分。

关键词: 柿子甜酒; 固相微萃取; GC-MS; 香气成分

文章编号: 1673-9078(2013)6-1428-1430

Analysis of Aroma Constituents in Persimmon Sweet Wine by Solid-phase Micro-extraction and GC-MS

ZHANG Yuan, ZHANG Jun-xiang, LIU Ya-hui

(School of Agriculture Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: The flavoring compositions were extracted from persimmon sweet wine by solvent extraction and then analyzed by GCMS. Their relative contents were determined by peak area normalization method. 32 volatile compounds were separated and identified, including lipid, alcohols, organic acids, aldehyde and a small amount of paraffin. The detection results showed that ethyl caprylate, phenylethyl alcohol, decanoic acid, ethyl ester, dimethyl phthalate, 2,3-butanediol had relatively higher contents than the others, probably being the main flavoring compositions for persimmon sweet wine.

Key word: Persimmon sweet wine; solid-phase micro-extraction; GC-MS; the flavoring compositions

柿子是我国大宗水果(苹果、葡萄、香蕉、柑桔、柿子)之一^[1], 富含多种对人体有益的营养成分, 具有很好的保健作用, 且有很大的经济价值。目前市场上多以初加工产品为主, 而深加工的产品-柿子酒, 至今还没有成熟的产品^[2], 对于柿子甜酒的研究更是鲜为人知。要确定及优化柿子甜酒成熟的操作工艺, 对香气成分的研究尤为重要^[3]。

分析酒中的香味物质, 先要进行香气成分浓缩预处理, 常见的方法有液液萃取法(LLE)、顶空法(HS)、蒸馏萃取法(SDE)和固相萃取法(SPE), 这些方法都存在一定的缺点, 还可能丢失某些香气物质^[4]。本实验采用固相微萃取(SPME)的方法富集香气成分, 它操作快速, 进样量少, 灵敏度高, 结果的重现性好, 能有效的减少被分析的香气物质的损失^[5], 且可以与气相色谱-液相色谱(GC-MS)、高效液相色谱(HPLC)联用。近年来, 这个处理样品的新技术在国际上逐渐被广泛使用, 但在研究柿子甜酒香气方面的应用较为

少见。

酒的香气成分反映了酒的质量和生产工艺^[6], 分析柿子甜酒中的香气成分, 可以优化其生产工艺, 有效地控制柿子甜酒的加工过程, 对提高柿子酒的风味具有重要意义, 对柿子产业链的发展也提供了一个更好的途径^[7]。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

柿子甜酒: 原料来自于陕西扶平县, 在宁夏大学中试实验酒厂中酿制; 氯化钠(分析纯), 上海国药集团化学试剂有限公司; 乙酸乙酯, 色谱纯, 天津市福晨化学试剂厂; 正丙醇, 色谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪, GCMS-QP2010 型, 日本岛津公司; 100 μm 聚二甲基硅烷(PDMS)萃取头; 10 mL 顶空瓶; 手动 SPME 进样器; 恒温电磁搅拌器;

1.3 方法

1.3.1 样品处理

收稿日期: 2013-02-16

作者简介: 张媛(1989-), 女, 硕士

通讯作者: 张军翔(1971-), 男, 教授, 硕士生导师

先将 SPME 的萃取头在气相色谱的进样口老化 1 h, 老化温度 250 °C, 取 1 mL 柿子酒于 10 mL 装有磁力搅拌器的顶空瓶中, 加入 0.3 g 的氯化钠 (分析纯) 充分摇匀, 放入磁力搅拌子, 将 SPME 的萃取头通过顶空瓶盖插入到样品中, 推出纤维头, 不要使纤维头碰到酒样, 恒温加热 30 °C, 萃取 30 min。然后抽回纤维头, 将萃取头插入气相色谱仪进样口, 于 250 °C 解吸 5 min, 拔出萃取头, 启动仪器开始采集数据。

1.3.2 GC-MS 条件

气相色谱条件: 毛细管色谱柱 (50 m×0.25 mm×0.25 m), 不分流进样, 进样口温度为 250 °C, 保持 5 min; 检测器温度为 260 °C; 以 5 °C/min 的升温速度升至 60 °C, 再以 5 °C/min 的升温速度升至 250 °C, 保持 10 min, 载气为 He, 流量为 1.00 mL/min。

质谱条件: EI 电离源, 连接杆温度 260 °C, 电离电压 70 eV, 离子源温度 230 °C, 扫描范 20~490 u。

2 结果与分析

采用固相微萃取法分析柿子酒中的香气成分, 其 GC-MS 总离子流色谱图见图 1, 采用色谱峰面积归一化法计算出上述香气成分在柿子甜酒中的相对含量, 结果见表 1。由表 1 中可以看出, 实验已定性的物质有 32 种, 其中有脂类, 醇类, 酸类及少量的醛和烷烃类化合物, 占总离子流色谱峰面积的 84.15%。

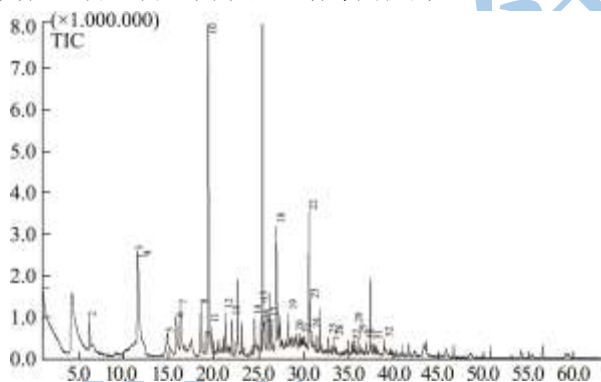


图 1 GC-MS 总离子流色谱图

Fig.1 GC-MS total ion chromatogram

2.1 酯类化合物

共分离鉴定出 13 种脂类物质, 不难看出, 甜酒中酯类化合物相对含量比较高的有辛酸乙酯、葵酸乙酯、邻苯二甲酸二甲酯等。辛酸乙酯(阈值为 0.25 mg/L)带有甜香、果香、酒香及酵母的特殊气味^[8]; 葵酸乙酯(阈值为 0.2 mg/L)除了具有水果香气外还带有舒适的蜡味^[12], 是甜酒中较为常见的香气物质; 邻苯二甲酸二甲酯的相对含量是 5.81%, 但在报道中还没有明确的感官特征分析, 可能是柿子甜酒中一个特殊的香味物质, 有待更进一步的分析与研究。大多数的酯类都具

有愉快的花、果香气, 是形成甜酒香气的主要成分, 是在发酵过程中形成的。柿子甜酒中酯类化合物占据了总香气物质的 46%, 由此, 甜酒中的香气成分主要来源于酯类化合物。

表 1 香气成分在柿子甜酒中的相对含量

Table 1 Relative amount of the aroma constituents in persimmon sweet wine

类型	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%
	32.267	甲酸甲酯	0.17
	35.377	棕榈酸乙酯	0.21
	30.682	月桂酸乙酯	1.00
	31.814	甲酸异丙酯	3.37
	30.568	邻苯二甲酸二甲酯	5.81
	25.207	十六碳烯酸乙酯	0.48
脂类	25.442	葵酸乙酯	5.54
	11.567	己二烯酸乙酯	1.57
	21.277	乙酸苯乙基酯	0.88
	19.377	辛酸乙酯	22.42
	15.809	山梨酸乙酯	1.01
	38.88	甲酸,2-丙稀酯	0.25
	11.516	己酸乙酯	3.30

	26.259	乙酸	2.43
	27.341	己酸	0.25
	30.682	十一烷酸	0.25
酸类	29.015	山梨酸	0.75
	34.980	己二烯酸	0.56
	24.549	葵酸	0.99
	15.588	辛酸	4.16

	50.739	环己二醇	0.29
	41.496	4-庚醇	0.16
	37.724	甲硫基丙醇	0.24
	19.703	2,3-丁二醇	6.83
醇类	6.183	苯乙醇	14.57
	20.528	苯甲醇	0.44
	16.335	异戊醇	1.01
	14.833	丙醇	2.55
	19.996	己醇	1.32

烷烃	24.605	十四碳烷	0.55

醛类	35.953	肉豆蔻醛	0.30
	28.321	糠醛	0.49

2.2 醇类化合物

在柿子甜酒中, 醇类化合物的含量为第二位。这些醇类化合物是葡萄酒中重要的挥发性成分。在香气成分中, 苯乙醇属于芳香醇类, 具有玫瑰花香、蔷薇香气、花粉味等, 香气比较典型, 是甜酒中不容忽视的一

种香气物质, 由于它的感官阈值一般很低, 所以对酒的香气的贡献值很高^[9]; 2,3-丁二醇是酒精发酵的副产物, 汁的含糖量越高其值就越大^[10-11], 这也是甜酒与干酒的香气成分的不同之一; 其他醇类化合物, 如异戊醇(阈值为 7.0 mg/L)具有苦杏仁味, 丙醇(阈值为 40 mg/L)具有甘油的甜味, 己醇(阈值为 5.2 mg/L)具有青草味和土司味^[12], 这些化合物虽然也对酒的香气起到了一定的作用, 但含量过高会影响酒体风味。

2.3 有机酸类

已定性的酸类共有 7 种, 含量都不是很高, 其中以辛酸和乙酸为主要香气成分。与红葡萄酒相比, 柿子果实中的酸含量本身就低, 而柿子甜酒中酸带给人的是一种清爽的感觉, 使得酒的口感更加平衡。酒中的酸带给酒体结构感, 辛酸具有奶酪味、涩味, 它们对甜酒的整体结构具有很重要的作用。乙酸是影响柿子甜酒质量的一个重要因素, 带给酒体醋味, 在酿造过程中要做好卫生及防止氧化的工作, 避免乙酸含量过高, 而这个指标检测也对于工艺的优化起到了决定性的作用。山梨酸也是在游硫含量很高及低温的情况下有降低酵母活性的作用, 但是随着游硫含量的降低或温度的升高, 酵母仍有再次发酵的可能, 对山梨酸盐类的使用, 需要在一定的条件下发挥作用^[13]。另外甜酒方面, 酸平衡了酒中因高糖引起的甜度, 可以使酒的口感甜而不腻, 对柿子甜酒有必要前期进行调酸。

2.4 其他种类化合物

柿子甜酒中除了脂、醇、酸类物质外还有烷烃、醛类化合物, 含量都很低, 但这些香气成分对柿子甜酒的香气也起到了不少作用, 如糠醛, 呈现出的是甜的和焦糖味等香气特征^[14]。这些化合物种类少、含量低, 一般容易被忽略, 对酒的香气也有不小的贡献。

3 结论

3.1 通过对柿子甜酒的品尝, 其香味特征较为清爽, 与甜型葡萄酒相比而言更为复杂, 检测出的部分香气化合物在酒中暂没有提到, 口感独特, 低温下饮用略味苦, 舌尖有微麻的感觉, 这可能是柿子甜酒特有的口感。酒的感官特征与香气物质的种类、数量、单个物质的感官阈值等有关, 每一种香气物质对酒体香气的贡献, 不仅取决于这一物质的含量和感官阈值, 而且还取决于各种香气物质之间的相互影响^[15], 因此, 不能完全通过已测的香气成分的含量来评价对酒香气所起到的作用。

3.2 实验检测了柿子甜酒的挥发性物质的种类和含量, 主要是脂类、醇类和有机酸类等成分。其中, 脂类和醇类的种类含量较高, 是柿子甜酒主要的香气物

质, 查阅已报道的文献中, 与甜型葡萄酒中的香味物质有着较为明显的差异, 对香气成分的分析仍有待更进一步的分析, 也是对优化柿子甜酒工业化生产提供更好的方法。

3.3 实验结果证明, 固相微萃取的方法可运用到柿子甜酒香气成分的分析, 相比一些传统的方法, 检测速度快, 灵敏度高, 无需有机溶剂, 能很好的进行定量定性的分析。

参考文献

- [1] 胡青素, 龚榜初, 谭晓风, 等. 柿子的应用价值及发展前景[J]. 湖南农业科学, 2010, 1: 103-106
- [2] 刘月梅, 白卫东, 鲁周民, 等. 我国柿子加工研究进展[J]. 西北林学院学报, 2007, 22(2): 152-155
- [3] 赵文红, 白卫东, 颜立毅. 柿子酒加工工艺研究[J]. 现代食品科技, 2007, 23(11): 41-43
- [4] 张妮, 肖作兵, 于海燕, 等. 顶空固相微萃取-气质联用测定樱桃酒中的挥发性成分[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 97-102
- [5] 汪立平, 徐岩, 赵光鳌, 等. 顶空固相微萃取法快速测定苹果酒中的香味物质[J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22(1): 1-6
- [6] 王玉峰, 杨华锋, 孙传艳, 等. 赤霞珠冰葡萄酒香气成分分析[J]. 酿酒科技, 2010, 1: 107-109
- [7] 吴玉鹏, 赵晓梅, 阿里叶提·牙森, 等. 柿产业存在的问题及发展对策[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2011, 29(4): 75-78
- [8] 刘晓艳, 白卫东, 黄玩娜. 柿子果酒香气成分的 GC-MS 分析[J]. 酿酒, 2011, 38(1): 52-53
- [9] 胡博然, 杨新元, 李华, 等. 蛇龙珠干红葡萄酒香气成分的 GC/MS 分析[J]. 分析测试学报, 2004, 23(1): 85-87
- [10] Mangas J J, Gonzalez M P, Rodriguez R, et al. Solid-phase extraction and determination of trace aroma and flavor components in cider by GC-MS [J]. Chromatographia, 1996, 42(1/2): 101-105
- [11] Henryk H J, Krystian W, Erwin W, et al. Solid-phase microextraction for the analysis of some alcohols and esters in beer: comparison with static headspace method [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(4): 1469-1473
- [12] 宋慧丽, 韩舜愈, 蒋玉梅, 等. 河西走廊地区赤霞珠干红葡萄酒中的香气成分分析[J]. 食品科学, 2009, 10: 256-257
- [13] 李艳霞, 马丽艳, 战吉成, 等. 威代尔冰葡萄酒香气测定[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2006, 3: 10-15
- [14] 蔡君, 谭群, 晏家瑛, 等. 不同提取工艺下蜂胶醇提物的 GC-MS 分析现代食品科技[J]. 2010, 26(5): 544-550
- [15] 李华. 葡萄酒品尝学[M]. 北京: 中国青年出版社, 1992

现代食品科技