

基于 GC-MS 法的椰子水及其饮料的风味成分分析

杨慧敏¹, 周文化¹, 张群^{1,2}, 李维敏³

(1. 稻谷及副产物深加工国家工程实验室, 中南林业科技大学食品学院, 湖南长沙 410004)

(2. 湖南省农科院农产品加工研究所, 湖南长沙 410125) (3. 广州市艾可生物科技有限公司, 广东广州 516898)

摘要: 为了对不同成熟度椰子(椰青、嫩椰子、成熟椰子)的椰汁及椰子水饮料中挥发性风味物质组分和含量进行分析, 采用蒸馏萃取装置提取样品中的挥发性成分, 并用气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析技术进行分离鉴定。结果表明, 共检测出 67 种香气成分, 分为 7 大类化合物, 包括酯类 32 种, 有机酸 11 种, 醇类 7 种, 醛类 3 种, 酮类 3 种, 酚类 4 种, 其他类 7 种。在检出的香气物质中, 确定主体风味组分主要是醇类、酯类和酸类 3 类物质, 相同的挥发性成分是 2, 3-丁二醇。不同样品中, 这些微量香气成分的种类含量有较大差别, 成熟椰子原汁中风味物质的种类和含量较多。因此, 椰子水原汁的挥发性成分直接影响椰子水饮料的感官质量。本试验研究为椰子水及其饮料感官品质的深入研究提供了一定的理论依据。

关键字: 椰子水; 椰子水饮料; 香气成分; 蒸馏萃取; 气相色谱-质谱联用仪

文章编号: 1673-9078(2014)4-286-290

Analysis of Flavor Components in the Coconut Juice and Beverage Based on GC-MS Method

YANG Hui-min¹, ZHOU Wen-hua¹, ZHANG Qun^{1,2}, LI Wei-min³

(1. Rice and By-product of Deep Processing National Engineering Laboratory, College of Food Science & Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China) (2. The Hunan academy of agricultural sciences institute of agricultural products processing, Changsha 410125, China) (3. Guangzhou Aike Biotechnology Co., LTD., Guangzhou 516898, China)

Abstract: In order to analyze the flavor composition and content of different maturity coconut Juice in young coconut, tender coconut, mature coconut, as well as the coconut water beverage, volatile components were prepared with distillation and extraction equipment (SDE), then isolated and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). 67 flavor compounds were identified and classified into 7 groups, including 32 esters, 11 acids, 7 alcohols, 3 aldehydes, 3 ketones, 4 phenols and 7 others compounds. Through the analysis of flavor compounds, esters, alcohols and acids were found to be the main flavor substances. The same volatile substance was 2, 3-Butanediol. Those samples showed significantly difference in varieties and contents of aroma trace components, and aroma components in mature coconut juice were higher than those of other samples. Therefore, the sensory quality of coconut beverage was directly influenced by the aroma components in coconut water. This would provide a more theoretical basis for developing the research of sensory quality in coconut water beverage.

Key words: coconut water; beverage; flavor compounds; distillation and extraction; gas chromatography-mass spectrometry

椰子 (*Cocos nucifera* L.) 为棕榈科 (Palmaceae) 椰子属 (*Cocos*) 植物, 主要分布在海南省沿海的文昌地区^[1-2]。椰子水是存在于椰子果实腔内的一种复合天然液体, 富含多种营养素, 具有独特的风味和芳香物质。芳香物质是具挥发性的并能够产生一定气味的含

收稿日期: 2013-11-27

基金项目: 2012 年湖南省研究生科研创新项目 (CX2012B321)

作者简介: 杨慧敏 (1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与品质控制

通讯作者: 周文化 (1969-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 食品加工与品质控制

香物质的总称^[3]。椰子水中挥发性香气成分是很重要的风味物质, 其种类繁多, 成分相当复杂, 主要包括酸类、醇类、酯类、烷烯类、醛类、酮类和酚类等。这些挥发性风味物质成分的种类、含量以及之间的相互作用决定了椰子水的风味品质, 也决定了椰子水饮料制品的风味和典型性。椰子的成熟度是影响挥发性物质种类和含量的主要因素, 不同成熟度椰子水和饮料的风味成分存在着差异。

目前, 气相色谱-质谱检测技术是研究分析食品中挥发性香气成分的一种有效手段, 已被广泛应用于食品中挥发性香气成分的检测分析研究^[4-6]。气相色谱-

质谱联用仪可以实现多组分混合物的一次性定性、定量分析。李琼等人^[7]采用 GC-MS 联用技术,对一种椰子香精组分进行定性和定量分析鉴定,共鉴定出 23 种组分,主要香气成分包括:醇类、醛类、酮类、醚类、酯类、烷类等化合物。由于国内外关于椰子水及其饮料风味物质成分的研究较少,而研究挥发性风味物质对科学评价椰子水及其饮料的品质及加工工艺都具有非常重要的理论和实践意义。因此,笔者采用蒸馏萃取结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术检测的方法,确定不同成熟度椰子水及其饮料中挥发性风味物质组分,以期对椰子水饮料产品质量评价系统的建立和确定饮料生产工艺可以提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试验的椰子为海南文昌椰子品种,在椰子的不同成熟期收获新鲜的椰子果实,采集椰子果实样本(椰青、嫩椰子、老椰子)以及以嫩椰子为原料,通过试验调配、杀菌、灌装制备得到的天然椰子水饮料,分别用于分析椰子水及饮料中风味物质的组分和含量。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理

取样品各 50 mL,连接蒸馏萃取装置,分别用 100、80、50 mL 重蒸 2 次的二氯甲烷梯度萃取 3 次,留下层萃取液;加 20 g 无水硫酸钠脱水干燥 12 h,然后用滤纸过滤;将萃取液在浓缩器中,减压浓缩至 2 mL 左右,然后放置于 4 °C 的冰箱中储存,供气相色谱-质谱联用仪进行分析。

1.2.2 GC-MS 分析条件

(1) 气相色谱条件。进样口温度 250 °C,柱箱进行程序升温:初温 40 °C 保持 0 min,然后以 3 °C/min 的速度升温至 220 °C,再以 20 °C/min 的速度升温至最终温度 280 °C,保持 6 min;载气为氦气 He,流速为 1 mL/min;进样采用自动分流方式进行,分流比 10:1;进样量 1 μL。

(2) 质谱条件。EM 电离源,离子源温度为:230 °C;MS 四极杆温度为 150 °C,增益系数:1.00;接口温度:280 °C。

1.2.3 试验仪器与试剂

(1) 仪器:气相色谱-质谱联用仪(Agilent:GC-MS 7890A-5975C)、带自动进样器(Agilent:7683B),美国安捷伦科技公司;色谱柱为#1:HP-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm),美国安捷伦科技公

司。

(2) 试剂:二氯甲烷(用全玻璃蒸馏装置重蒸馏),无水硫酸钠,分析纯。

1.2.4 统计分析

挥发性风味物质成分试验数据处理由 GC-MS 分析软件系统完成,通过检索 NIST08 质谱库,未知化合物经计算机同时与标准图谱对照相匹配检索,进行定性,匹配度大于 60(最大值为 100)的作为鉴定结果。按峰面积归一化计算物质的相对百分含量,只对峰面积归一化含量大于 1% 的主要化合物进行报道。

2 结果与讨论

2.1 不同成熟度椰子水及饮料中风味成分的

GC-MS 分析鉴定结果

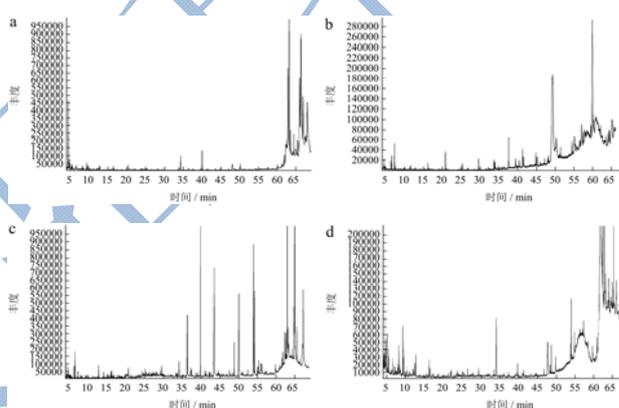


图1 不同成熟椰子水及饮料中香气成分的 GC-MS 总离子流图
Fig.1 Total ion current chromatograms of flavor components in coconut water and beverage

注: a: 椰青, b: 嫩椰子椰汁, c: 成熟椰子水, d: 椰子水饮料。

按照 GC-MS 试验条件,对不同成熟椰子(椰青、嫩椰子、老椰子)椰汁和椰子水饮料 4 个样品进行 GC-MS 分析,其总离子流色谱图(TIC)如图 1 所示,各类挥发性风味化合物的种类及其含量见表 1。

由表 1 可知,不同成熟度椰子水的挥发性香气成分不同。椰青椰子水中鉴定出 26 种香气成分,其中种类最多的是酯类(11 种),其次依次是有机酸 4 种,醇类和酚类各 3 种,醛类 2 种,其他(包括氧杂环化合物等)3 种。酯类物质所占比例最大,达 68.13%,其次是醇类 1.07%。可见,椰青椰汁香气主要来源于酯类物质,主要是邻苯二甲酸二异辛酯、十二烷酸-1-(羟甲基)-1,2-乙二基酯。嫩椰子水中鉴定出的香气成分有 9 种,主要是酯类 4 种,比例 6.30%;醇类 2 种,比例 2.69%。典型的风味物质是邻苯二甲酸二正

辛酯, 亚硫酸-2-丙基十三烷基酯。成熟椰子水中的香气成分物质多达 39 种, 挥发性物质种类齐全。其中主要的成分是酯类 16 种, 占总含量比高达 60.63%, 其次就是有机酸 10 种, 占比 12.38%。此外, 还有少许的醇类、醛酮类、酚类等其他物质, 这些物质的含量比较低。主要的香气物质中, 最有代表性的组分是邻苯二甲酸二正辛酯、9,12-十八烷二烯酸甲酯、(Z)-9-十八烯酸甲酯、十二烷酸、十四烷酸、N-棕榈酸、乙

基柠檬酸。

椰子水饮料中可以确定的香气成分共有 17 种。其中酯类是主要的成分, 有 7 种, 占总香气成分含量的 84.44%。表明椰子水饮料的香气大部分是由各种有机酯联合散发出来的。此外, 还含有少量的醇类、有机酸、醛等其他成分。典型的香气成分是邻苯二甲酸二正辛酯。可见, 邻苯二甲酸二正辛酯在嫩椰子、成熟椰子和椰子水饮料中, 发挥主要风味作用。

表 1 GC-MS 分离鉴定不同成熟度椰子水及饮料的挥发性成分及含量 (%)

Table 1 Volatile compounds of different maturity coconut water and beverage identified by GC-MS (%)

序号	R.T./min	化合物名称	椰青	嫩椰	成熟椰	椰子水饮料
1	4.44	3-甲基-2-丁烯醛	0.04	-	0.06	-
2	4.56	2,3-丁二醇	0.89	0.1	0.07	0.08
3	5.13	乙酸丁酯	-	-	0.06	-
4	8.52	反式-2-氧杂二环[4.4.0]癸烷	-	-	-	0.04
5	9.49	亚硫酸二(环己基甲基)酯	0.04	-	-	-
6	12.71	4-甲氧基-3-甲基苯酚	0.05	-	-	-
7	16.46	壬醛	0.07	-	0.15	0.09
8	19.02	十甲基环戊硅氧烷	-	-	-	0.03
9	20.45	1-(2-丁氧基乙氧基)乙醇	0.14	-	-	-
10	20.56	2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇	0.04	-	-	-
11	21.83	6-氨基-8,9-二氢-嘌呤-8-醇	-	-	0.07	-
12	26.08	(E,E)-2,4-十二碳二烯醛	-	-	0.12	-
13	26.79	十二甲基环己硅氧烷	0.01	-	-	0.04
14	27.68	草酸6,3-乙基己酯	-	-	0.08	-
15	28.13	2-异丙基-5-甲基-1-庚醇	-	-	-	0.03
16	28.41	亚硫酸丁基十二烷基酯	-	-	0.08	-
17	30.31	6,10,14-三甲基-十五烷-2-醇	-	-	0.08	-
18	33.95	环庚硅七氧烷	0.06	-	0.07	-
19	33.96	十甲基环七硅氧烷	-	0.52	-	-
20	34.39	2,4-二(1,1-二甲基乙基)苯酚	0.29	-	0.36	0.41
21	36.42	十二烷酸	0.07	-	2.21	-
22	37.49	十二烷酸乙酯	-	-	0.22	-
23	40.07	乙基柠檬酸	0.39	-	3.04	0.08
24	41.34	甲氧基乙酸-2-十四烷基酯	0.02	-	-	-
25	43.63	十四烷酸	0.04	-	3.58	-
26	44.68	十一烷酸乙酯	-	-	0.05	-
27	47.14	邻苯二甲酸丁基十一烷基酯	-	-	0.07	-
28	47.15	邻苯二甲酸丁基异己酯	0.03	-	-	0.04
29	48.79	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸-6,9-二烯-2,8-二酮	-	-	0.08	-
30	49.07	十六烷酸甲基酯	-	-	0.67	0.18
31	50.19	邻苯二甲酸丁基辛酯	-	-	0.11	-
32	50.24	亚硫酸-2-丙基十三烷基酯	-	1.91	-	-
33	50.24	十三烷酸	-	-	-	0.12

转下页

接上页

34	50.27	<i>N</i> -棕榈酸	0.19	-	2.66	-
35	52.39	1,2-苯二甲酸丁基甲酯	-	-	0.01	-
36	54.28	9,12-十八烷二烯酸甲酯	-	-	2.77	-
37	54.28	(<i>Z, Z</i>)-9,12-十八烷二烯酸甲酯	-	-	-	0.13
38	54.45	亚硫酸丁基十四烷基酯	0.02	-	-	-
39	54.47	亚硫酸十八烷基-2-丙基酯	0.02	-	-	-
40	54.47	(<i>Z</i>)-9-十八烯酸甲酯	-	-	1.8	-
41	54.47	<i>N</i> -[4-溴-正丁基]-2-吡啶酮	-	0.88	0.27	-
42	54.48	11-十八碳烯酸甲酯	-	-	0.12	0.4
43	55.11	邻苯二甲酸二正辛酯	-	2.02	53.92	82.5
44	55.28	十八烷酸甲基酯	-	-	0.19	0.2
45	55.46	(<i>Z, Z</i>)-9, 12-十八碳二烯酸	-	-	0.1	-
46	55.63	五氟丙酸十二烷基酯	0.04	-	-	-
47	55.67	(<i>Z</i>)-6-十八烯酸	-	-	0.52	-
48	56.27	9, 12-十八烷二烯酸乙酯	-	-	0.2	-
49	56.37	硬脂酸	-	-	0.09	-
50	56.46	油酸乙酯	-	-	0.2	-
51	57.03	亚硫酸-2-丙基十五烷基酯	-	1.83	-	-
52	57.39	亚硫酸丁基十七烷基酯	0.05	-	-	-
53	57.71	七氟丁酸正十四烷基酯	0.04	-	-	-
54	57.72	草酸-十七烷基环丁基酯	-	0.54	-	-
55	60.03	4,8-癸二烯-5,9-二甲基-3-醇	-	1.59	-	-
56	61.29	油酸	-	-	0.09	-
57	61.66	(<i>Z</i>)-8-甲基-9-十四碳烯酸	-	-	0.02	-
58	62.07	2, 2'-亚甲基双[6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基苯酚]	0.13	1.25	0.19	1.59
59	62.41	十二烷酸-1-(羟甲基)-1, 2-乙二酯	5.83	-	-	-
60	62.43	月桂酸酐	0.32	-	-	-
61	62.57	反式10-甲基-顺式-12-十八碳二烯酸	-	-	0.07	-
62	62.62	(<i>Z</i>)-13-十八碳烯醛	-	-	0.4	-
63	62.86	邻苯二甲酸二(α -乙基己酯)	-	-	-	0.99
64	62.86	邻苯二甲酸二异辛酯	61.83	-	-	-
65	64.05	2, 2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	-	-	-	-
66	65.23	(氯苯甲亚胺)五氟化硫	-	-	4.6	-
67	67.51	氨基甲酸- <i>N</i> -(3-氯-4-甲氧基苯基)-缩水甘油基酯	0.21	-	-	-

注：“-”表示这种物质和百分比含量为0。

2.2 不同成熟度椰子水和椰子水饮料的各类化合物对比分析

把风味物质按照其不同种类分为：醛类、醇类、酸类、酯类、酮类、酚类及其他物质。由表2可知，4个样品中共鉴定出67种挥发性风味化合物，包括32种酯类，11种有机酸类，7种醇类，3种醛类，3种酮类，4种酚类和其他类7种。可见，酯类是最主要的

挥发性风味物质，在椰青、嫩椰子、成熟椰子和椰子水饮料香气组分中所占含量百分比依次分别为：11.64%、68.13%、60.63%、84.44%。酯类化合物赋予了椰子水特征的风味^[8]，邻苯二甲酸二正辛酯在椰子水饮料中相对含量较高，对椰子水饮料风味形成有重要的作用。独特的醛类会赋予椰子水特殊香气，醛类可能是来自脂肪的挥发性化合物中最有价值的物质，脂质的自动氧化是醛类物质的主要来源^[9]。其他醛类物质除了来源于脂肪外，微生物对氨基酸的代谢也是

产生醛类物质的途径^[10]。除了醛类中的不饱和醛化合物赋予了椰子水独特的香气, 酸类可提高椰子水饮料产品的风味。这 4 个样品中, 都含有的风味物质是 2, 3-丁二醇, 可见 2, 3-丁二醇在香味成分中也发挥重要作用, 有感官风味的形成。这些良好风味物质是构成椰子水的复合香味, 从而形成品质较高的椰子水饮料。香气物质成分数量和相对含量的差异导致了不同程度椰子水及其饮料风味上的差异。相比之下, 椰子水饮料的加工制备, 极大地丰富了产品的风味物质, 使其香气成分更加丰富。

表 2 不同成熟度椰子水及饮料的挥发性成分百分含量对比 (%)

Table 2 Comparison of volatile compounds of different maturity coconut water and beverage (%)

化合物类型	椰青	嫩椰	成熟椰	椰子水饮料
醇类	1.07(3)	2.69(2)	0.22(3)	0.11(2)
酯类	68.13(11)	6.30(4)	60.63(16)	84.44(7)
有机酸	0.69(4)	-	12.38(10)	0.20(2)
醛类	0.11(2)	-	0.73(4)	0.09(1)
酮类	-	0.88(1)	0.35(2)	-
酚类	0.47(3)	1.25(1)	0.55(2)	2.00(2)
其他	0.39(3)	0.52(1)	4.13(2)	0.11(3)
合计	26 种	9 种	39 种	17 种

注: 括弧内的数字表示这类物质的种数。

3 讨论

挥发性香气成分是椰子水中重要的风味物质, 通过本研究对提高椰子水品质、品质育种以及确定其饮料生产工艺均具有重要意义。本研究全面充分地比较不同成熟度椰子水及其饮料的挥发性香气成分, 可以为提高椰子水饮料加工工艺提供指导性数据。目前, 从样品中收集挥发性成分的方法主要有: 顶空法、液液萃取法、固相萃取法, 同时蒸馏萃取法和超临界流体萃取法等^[11-13]。而固相微萃取技术是集采样、萃取、浓缩、进样为一体, 有很强的富集作用^[14-15]。本研究对样品的前处理技术有待进一步改进, 以提高样品的分析灵敏度。

4 结论

椰子水具有其独特的香气, 是重要的感官评定指标, 而产生这种嗅觉的原因源于其含有的挥发性风味物质。本试验采用气相色谱-质谱联用仪对椰子水香气组分的鉴定。结果表明, 4 个样品的香气成分不论在种类还是相对含量上存在很大差异。可见, 椰子水香气成分的组成和含量是受多方面影响的, 包括: 椰子成熟度、新鲜度、饮料的配方、生产工艺、样品预处

理和检测过程中的系统误差等。椰子水饮料的加工, 会产生含硫类化合物, 这些香味物质发挥着协同作用, 从而呈现出饱满的椰子清香风味。但是, 这些风味物质的呈香作用及其机理目前尚未确定, 还有待研究。今后电子鼻和 GC-O 技术将是椰子水饮料呈香检测的重点。

参考文献

- [1] 樊伟伟, 余锐, 黄惠华, 等. 海南椰奶清补凉饮料的生产工艺研究[J]. 现代食品科技, 2011, 27(6): 691-694
FAN Wei-wei, YU Rui, HUANG Hui-hua, et al. Processing of a Cool Herb Drink with Hainan Coconut Milk [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(6): 691-694
- [2] 李从发, 陈文学. 热带农产品加工学[M]. 海南: 海南出版社, 2006
- [3] ASHURST PR. 食品香精的化学与工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 55-59
- [4] 姜文广, 李记明, 徐岩. 4 种酿酒红葡萄果实的挥发性香气成分分析[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 225-229
JIANG Wen-guang, LI Ji-ming, XU Yan, et al. Analysis of Aroma Components in Four Red Grape Varieties [J]. Food Science, 2011, 32(6): 225-229
- [5] 梁茂雨, 陈怡平, 纵伟. 红提葡萄中香气成分的 GC-MS 分析[J]. 现代食品科技, 2007, 23(5): 79-81
LIANG Mao-yu, CHEN Yi-pin, ZONG Wei. The Volatile Components in Red Grape Analyzed by GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2007, 23(5): 79-81
- [6] 姜自军, 阎雪, 单纪平, 等. 顶空液相微萃取/气相色谱-质谱检测葡萄酒的风味组分[J]. 现代食品科技, 2011, 27(9): 1137-1142
JIANG Zi-jun, YAN Xue, SHAN Ji-ping, et al. Application of Headspace Liquid-phase Micro-extraction Coupled with Gas Chromatography-mass Spectrometry in the Determination of Flavor Compounds in Wines [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(9): 1137-1142
- [7] 李琼, 蔡宝国, 肖作兵. 一种椰子香精的 GC/MS 成分分析[C]. 见: 2006 年中国香料香精学术研讨会论文集, 2006: 233-236
- [8] 宋焕禄. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008
- [9] Sunesen L, Stahnke L. Volatile compounds released during ripening in Indian dried sausage [J]. Meat Science, 2001, 58(1): 93-97
- [10] Berdague J L, Monteil P, Montel M C, et al. Effects of starter cultures on the formation of flavor compounds in dry sausage [J]. Meat Science, 1993, 35(3): 275-287
- [11] 许鹏丽, 肖凯军, 郭祀远. 广式腊肠风味物质成分的 HS-

- GC-MS 分析[J].现代食品科技,2009,25(6):699-703
- XU Peng-li, XIAO Kai-jun, GUO Si-yuan. Analysis of the Volatile Compounds of Cantonese Sausage by HS-GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(6): 699-703
- [12] Green C, Pucarelli F, Mankoo A, et al. Recreating flavors from nature [J]. Food Technology, 2004, 58(11): 28-34
- [13] Chaintreau A. Quantitative Use of Gas Chromatography-Olfactometry: The GC-‘SNIF’ Method [M]. In: Flavor, Fragrance and Odor Analysis. Marsili, R.T. (ed). New York: Marcel Dekker, 2002
- [14] 林夏丹,李中皓,刘通讯,等.不同酶处理对普洱茶香气成分的影响研究[J].现代食品科技,2008,24(5):420-423
- LIN Xia-dan, LI Zhong-hao, LIU Tong-xun, et al. Effects of Enzymatic Treatments on the Aromatic Components of Puer Tea [J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(5): 420-423
- [15] 王依春,王锡昌.同时蒸馏萃取和固相微萃取与气相色谱-质谱法分析洋葱的挥发性风味成分[J].现代食品科技,2007, 23(1):87-90
- WANG Yi-chun, WANG Xi-chang. Analysis of Volatile Flavour of Onions by Simultaneous Distillation and Extraction and Solid-Phase Microextraction Combined with GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2007, 23(1): 87-90