

# 天津红枣香气成分的分离与鉴定

王林祥 刘杨岷 袁身淑 汤 坚

(中央研究所)

**摘要** 分别用 TenaxGC (Diphenyl-Phenylene oxide) 吸附捕集法和“同时蒸馏-萃取”装置 (SDE) (Simultaneous Distillation-Extractor) 提取出天津红枣的挥发性香气成分, 经色-质联用 (GC-MS) 分析鉴定出 113 种化合物。包括 22 个饱和与不饱和醛, 27 个酮, 12 个醇, 17 个酸, 7 个酯, 10 个烃及萜烯和 10 个呋喃及内酯类等化合物。不饱和醛、酮和呋喃类及内酯类为主共同形成了颇具特色的天津红枣香气成分。

**关键词** 大枣; 芳香性组分; Tenax GC 吸附; 蒸馏-萃取 / 红枣; 香气; 同时蒸馏-萃取装置 (SDE)

**中图分类号** TS201.2

## 0 前 言

我国栽培红枣历史已有 3000 年以上<sup>[1]</sup>, 现大面积经济栽培集中于河北、山东、河南、山西和陕西等省。枣的果实含有丰富的营养成分, 经加工后多数仍能保存<sup>[2]</sup>。红枣除直接食用外, 亦可作为食品工业的原料, 其深加工正进一步开发利用。

药理实验表明, 红枣有增加血清蛋白及白蛋白的作用<sup>[3]</sup>。

红枣香气是红枣品质的重要表现, 其香气组分及含量与生长环境, 气候和品种等因素有关。目前对其风味成分的研究甚少, 本文着重分析对比以不同的样品预处理方法, 分离鉴定其组分及含量。

## 1 材料和方法

### 1.1 实验用红枣样的制作

市售一级天津红枣去核、切成小块。

### 1.2 香气的吸附捕集及热解吸

#### 1.2.1 吸附法(1) 称取 100g 切成小块的红枣置于 1000ml 三颈圆底烧瓶中, 加入 600ml

收稿日期: 1994-06-30

去离子水,装上冷凝管,用电热套加热,升温至约80℃后,维持温度为 $80\pm 2^\circ\text{C}$ ,通入流速30ml/min的氮气流,同时在冷凝器上端接一根经活化过的装有Tenax GC吸附剂的吸收管,吸附捕集时间为40min;然后取下吸附管,直接用流速10ml/min的氮气反吹15min,以除去水分,供热解吸后GC-MS分析。

**1.2.2 吸附法(2)** 经吸附法(1)操作后,升温至 $100\pm 2^\circ\text{C}$ ,煮沸回流2h后,在沸腾下通入一路流速30ml/min的氮气,同时接另一经活化装有Tenax GC的吸附管,吸附捕集香气成分40min,反吹15min 供热解吸后GC-MS分析。

**1.2.3 香气组分的热解吸** 将上述经吸附捕集香气成分的吸附管分别放入专用热解吸装置内,并与位在GC-MS的毛细管柱前端置于液氮中的冷阱相接(见图1及图2),通入氮气,其在冷阱前压力约为34kPa,同时将热解吸装置升温至200℃,将解吸出来的香气成分捕集

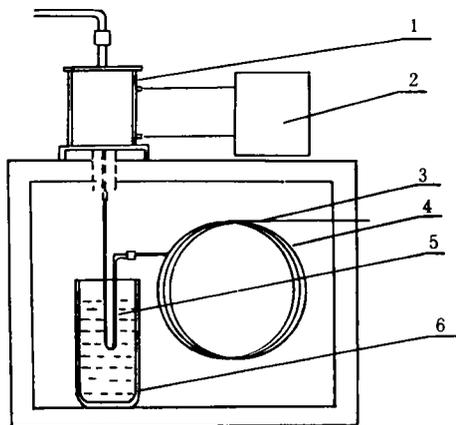


图1 热解工作示意图

1 热解吸装置 2 温控仪 3 色谱炉箱  
4 毛细管色谱柱 5 冷阱 6 液氮容器

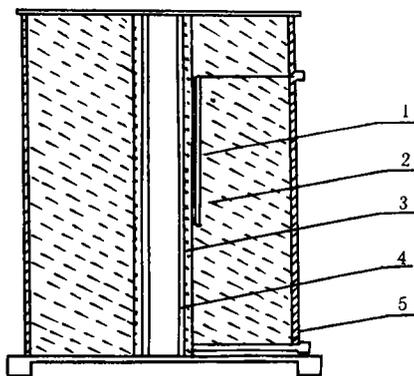


图2 热解吸装置剖面示意图

1 温度传感器 2 保温层 3 加热线  
4 铜套管 5 绝缘外壳

在冷阱中。解吸20min后移去热解吸装置,取出盛液氮杯,通气相色谱载气,启动气相色谱,开始程序升温,质谱同时采集。

### 1.3 SDE 法制备红枣香气浓缩物

称取100g切成小块的红枣样,置于1000ml圆底烧瓶中,加入600ml去离子水,装上SDE装置,电热套加热,保持枣汤沸腾。另取100ml经重蒸过的乙醚于250ml圆烧瓶中,连接于SDE装置另一端,以水浴锅加热,在40℃下连续抽取2h。乙醚萃取液用5%的NaOH水溶液洗涤3次,每次40ml,经洗涤过的乙醚相为中性香气组分。合并碱水洗涤液,调pH<7,再用重蒸乙醚反萃取3次,每次30ml,该乙醚相为酸性组分。中性和酸性乙醚萃取分别用高温活化过的无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 脱水,置冰箱中过夜,然后分别置于40℃水浴中的Oldershow精馏柱上浓缩至1ml,即得香气浓缩物,供GC-MS分析。

### 1.4 定性定量分析

采用美国Finnigan MAT 4610B型色谱质谱(GC-MS-DS)联用仪。

**1.4.1 气相色谱条件** 氮气为载气,流速1ml/min,弹性石英毛细管柱PEG-20M, I. D. 0.25mm×30m。起始温度40℃,保持4min,升温速率5℃/min,最终温度180℃,保持

25min. SDE 样品分析时,气化室温度 220℃,分流比 10:1.

**1.4.2 质谱条件** 电离方式 EI. 电子能量 70eV,灯丝发射电流 0.25mA,电子倍增器电压 1050V,接口温度 200℃,扫描速度全程(33~500AMU)/s.

**1.4.3 总离子流图** 见图 3. 各组分的质谱图经计算机谱库检索以及“Eight Peak Index”<sup>[4]</sup>和“EPA/NIH Mass Spectral Data Base”<sup>[5]</sup>对照,复合定性,定量采用峰面积归一化方法.

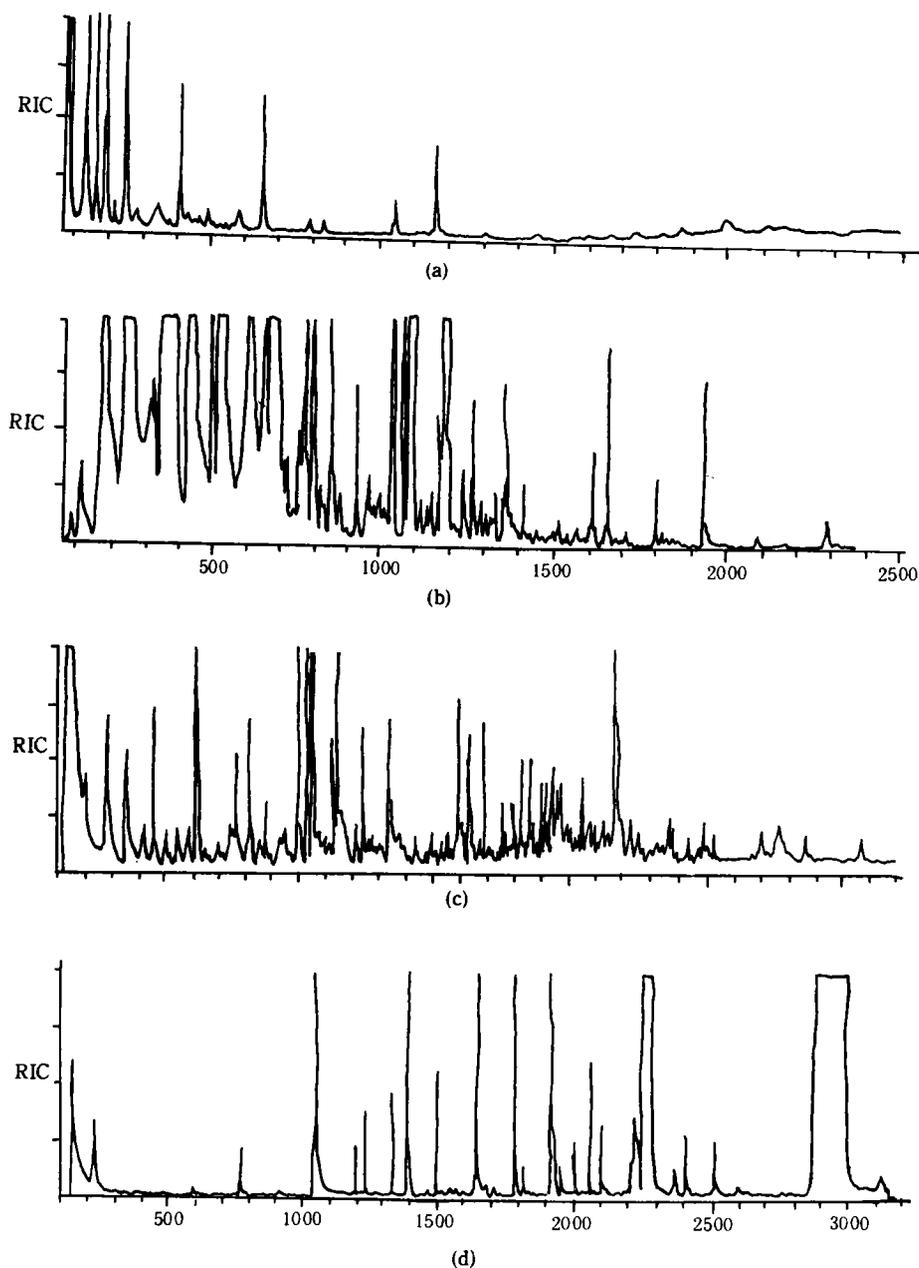


图 3 天津红枣香气总离子流图

(a) 天津红枣香气吸附法(1)总离子流图

(c) 天津红枣香气 SDE 法中性组分总离子流图

(b) 天津红枣香气吸附法(2)总离子流图

(d) 天津红枣香气 SDE 法酸性组分总离子流图

## 2 结果与讨论

### 2.1 天津红枣香气成分分析

结果见表1,表2.

表1 吸附法和SDE法中性组分中检测出的化合物及归一化含量

序号	化合物名称	吸附法 (1) 百分含量	吸附法 (2) 百分含量	SDE法 中性 百分含量	序号	化合物名称	吸附法 (1) 百分含量	吸附法 (2) 百分含量	SDE法 中性 百分含量
醛类					5	2-戊基呋喃		2.12	
1	乙醛	0.85	0.04		6	2,2,4-三甲基-2,5-二 氢呋喃		0.02	0.18
2	丁醛	6.67	0.09		7	γ-辛内酯			0.36
3	2-甲基丁醛	11.05	3.28		8	γ-壬内酯			0.51
4	戊醛	5.38	4.57		9	γ-癸内酯			0.88
5	己醛	6.82	4.41	1.98	10	γ-十一内酯			0.38
6	庚醛		2.02		酮类				
7	3-甲基己醛	1.08	0.74	0.54	1	2-丙酮	14.48		
8	2-丁烯醛	1.43	3.25	2.60	2	2-丁酮	0.18	0.03	
9	2-甲基-4-戊烯醛		0.68	0.46	3	4-甲基-2-戊酮	0.37		
10	2-己烯醛(E)-	5.22	17.98	7.73	4	2-己酮	0.18	1.57	
11	2-庚烯醛(Z)-	0.36	1.72	1.27	5	3-辛酮		0.14	
12	2-壬烯醛(E)-		0.35	0.52	6	4-甲基-2-庚酮		1.26	0.38
13	2-癸烯醛(E)-		0.48	1.35	7	2-壬酮		0.33	0.17
14	2-十一烯醛		0.07	0.23	8	2-癸酮		0.11	0.11
15	2,4-戊二烯醛(E,E)-	0.16	1.44	0.44	9	2-十一酮		0.10	0.20
16	2,4-己二烯醛(E,E)-		0.09	0.11	10	6,10,14-三甲基-2-十 五酮			1.14
17	2,4-庚二烯醛(E,E)-		0.16	0.10	11	3-戊烯-2-酮	0.63	5.85	1.96
18	2,4-壬二烯醛(E,E)-		0.04	0.03	12	4-甲基-1-戊烯-3-酮	0.81	4.24	
19	2,4-癸二烯醛(E,E)-		0.07	0.29	13	2-甲基-1-戊烯-3-酮	0.23	0.05	
20	2-呋喃甲醛		10.27	17.01	14	3,4-二甲基-3-戊烯- 2-酮		0.10	
21	5-甲基-2-呋喃甲醛		0.62	1.12	15	6-甲基-5-庚烯-2-酮		0.22	0.10
22	苯甲醛	2.80	14.00	16.09	16	3-辛烯-2-酮(E)-		0.09	0.05
呋喃及内酯类					17	2-壬烯-4-酮		0.04	0.03
1	呋喃	1.31	0.08		18	3-壬烯-2-酮			0.04
2	2-甲基呋喃	0.25	0.28		19	6-甲基-3,5-庚二烯- 2-酮		0.07	0.18
3	2-乙基呋喃	0.70	0.18		20	6,10-二甲基-5,9-十 一二烯-2-酮		0.06	0.42
4	2-丙基呋喃	0.16		0.37	21	2,3-丁二酮	5.64	1.90	

续表 1

序号	化合物名称	吸附法 (1) 百分含量	吸附法 (2) 百分含量	SDE 法 中性 百分含量	序号	化合物名称	吸附法 (1) 百分含量	吸附法 (2) 百分含量	SDE 法 中性 百分含量
22	2,3-戊二酮	0.21	1.82		5	十六酸乙酯			4.24
23	2,3-辛二酮		0.16	0.21	6	油酸甲酯			0.39
24	乙酮,1-(2-呋喃基)-		0.32	0.96	7	油酸乙酯			0.68
25	香芹酮		0.01	0.23		炔类及萜类			
26	乙酮,1-(八氢-1H-茚-1-基)-			0.35	1	1-己烯		0.41	0.47
27	2-丁烯-1-酮,1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)(E)-		0.26	1.41	2	3-甲烯基十一烷		1.87	0.94
	醇类				3	2-甲基-1,3-戊二烯		0.08	
1	1-戊醇			0.19	4	2,6-辛二烯(E,E)		0.51	0.10
2	1-辛醇		0.18	0.39	5	2,3-二甲基-1,4-己二烯		0.15	
3	1-壬醇		0.05	0.22	6	3-2基-1,4-己二烯		0.16	0.13
4	十九醇			0.17	7	3,3,6-三甲基-1,4-庚二烯			0.15
5	4-戊烯-1-醇		0.04	0.04	8	1-2基环戊烯		0.27	0.10
6	1-庚烯-3-醇	0.85	1.49	2.57	9	二环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯		0.31	0.09
7	2,3-辛二醇		0.11	0.65	10	萘		0.04	0.05
8	2-呋喃甲醇		0.01	0.19	11	1,4,9,9-四甲基-八氢-1H-3A,7-亚甲基萘			0.26
9	2,2,6-三甲基-6-乙炔基-四氢-2H-吡喃-3-醇			0.21	12	巴伦西亚桔烯			0.14
10	4,6,6-三甲基-5-(2-丁烯基)-3-环己烯-1-醇(Z,E)-		0.02	1.08		其它			
11	环己醇,2-(2-丙炔氧基)-Trans-		3.05	3.97	1	3-2基苯酚		0.09	
12	苯甲醇			1.22	2	1-乙基-1H-吡咯		0.09	
	酯类				3	2-甲基-四氢-2H-吡喃			0.07
1	癸酸乙酯		0.17	0.15	4	苯骈噻唑		0.03	
2	水杨酸异丙酯		0.04	0.10	5	4,4,7A-三甲基-5,6,7,7A-四氢-2(4H)-苯骈呋喃酮			0.10
3	月桂酸甲酯		0.04	0.25					
4	月桂酸乙酯		0.02	0.42					

表2 SDE法酸性组分中检出的化合物及归一化含量

序号	化合物名称	百分含量	序号	化合物名称	百分含量
1	乙酸	2.19	13	十二酸	39.01
2	丙酸	0.25	14	2-丁烯酸(E)-	0.04
3	2-甲基丙酸	0.40	15	2-己烯酸(E)-	0.11
4	丁酸	0.48	16	7-辛烯酸	0.25
5	戊酸	1.15	17	苯甲酸	0.03
6	3-甲基丁酸	0.54		其它	
7	己酸	7.69	18	2,3-丁二酮	0.66
8	庚酸	1.42	19	2,3-戊二酮	0.03
9	辛酸	3.08	20	2-呋喃甲醛	0.56
10	壬酸	0.69	21	2-丙基呋喃	0.01
11	癸酸	35.37	22	2-丁烯酸乙酯	0.04
12	十一酸	0.48	23	十六酸乙酯	0.92

## 2.2 不同样品处理方法对香气成分分析结果的差异

采用 Tenax GC 作为吸附剂捕集红枣香气成分,避免水与香味挥发物的共凝聚,省去了溶剂萃取,也避免了与此有关的问题<sup>[6]</sup>。从表1可以看出,与SDE法比,吸附法能检出较低沸点的香气成分,如乙醛、呋喃等化合物。Tenax GC 除了对水保留很少,还具有被吸附的挥发物的回收高和吸附剂的热稳定性好两大优点,虽然其吸附力较弱,但 Simon 等人<sup>[7]</sup>的研究表明,该法有不寻常的重现性和精确性,在香味定量研究上为普遍选用的方法。

SDE 装置经实验证明也是一种研究红枣香气的有效设备。虽由于溶剂的影响,较低沸点的香气成分难以检出,但沸点在中等及较高的香味物质检出明显比吸附捕集法多,从图3(b)和(c)总离子流图和表1中可明显比较出来。SDE 装置能使样品蒸汽和被蒸馏的萃取溶剂很好地混合,这就保证了香味萃取有很高的效率<sup>[6]</sup>。本研究再将SDE法萃取相中的酸性组分分出,避免红枣香气中较强的酸性组分干扰气相色谱对中性香气成分的分离鉴定,得到较好的效果。从表1可以看出,吸附法(2)与SDE法检出的经加热后的香气成分大部分对应,两法可取长补短。

## 2.3 天津红枣香气成分生成途径初探

红枣由鲜枣晒制而成,取充分着色鲜枣经沸水漂洗5~10min,然后摊在阳光下曝晒并翻动,以利干燥,待表皮干燥皱缩时将枣堆起,以后还要定期翻动至手捏时带有弹性为止,即得成品红枣。上述红枣制作过程实际上包括轻微的发酵过程。红枣的香气成分当然因其种类而异,同时也会由于气候、风土、施肥条件等方面的差异而有所不同,并随着开花,结果,成熟以及贮藏时间变化,而使其香气成分随之发生微妙的变化。红枣中的蛋白质、类脂和碳水化合物分解后生成的具有非常复杂组成的复合香气系统,特别是在加热过程中,产生不少的内酯,饱和与不饱和醛,甲基酮和脂肪酸等化合物<sup>[8]</sup>。在图3(a)和(b)总离子流图中可直观地看出,经2h的加热后香气成分数及其含量均比加热初期多得多。

在红枣香气成分中,检出醛类化合物有22种,对红枣香气的贡献很大。低分子量的醛类

化合物如乙醛、丁醛、己醛等主要由红枣中的碳水化合物分解生成。2-甲基丁醛<sup>[9]</sup>在浓度低时具有浓的微带水果和坚果样的味道,Salunkhe 等人<sup>[10]</sup>认为是由异亮氨酸新陈代谢后生成的化合物。同样检出的苯甲醛由食品中的苯丙氨酸代谢生成,苯甲醛具有特殊的气味,有相似于苦杏仁的芳香味道<sup>[9]</sup>,在表 1 中检出的含量较大。红枣中的脂肪酸如亚油酸代谢生成的挥发性香味物有己醛,2,4-庚二烯醛(E,E)-,2,4-癸二烯醛(E,E)-等。2,4-癸二烯醛(E,E)-<sup>[9]</sup>有强烈的青香气味,浓度大时具有甜香的柑桔样香气,浓度低时具有象葡萄柚和柑桔的味道。表 1 中检出的不饱和醛类化合物主要是由类酯经各种不同途径生成的挥发性香味物。2-己烯醛(E)-具特有的青叶子气味;2-庚烯醛微带油脂气息的尖刺青香香气,在非常稀释的情况下具有愉快的香气;2-壬烯醛浓度低时具有鸢尾样的令人十分愉快的香气,尚有近似于干橙皮的气味;2-十一烯醛具有强烈的新鲜醛气味<sup>[9]</sup>。从表 1 可以看出,2-呋喃甲醛,5-甲基-2-呋喃甲醛及 2,4-癸二烯醛等在吸附法(1)中并未检出,而在吸附法(2)及 SDE 法中性组分中检出,说明在加热初期并不存在,而是红枣加热后,经过非酶反应生成,到加热后期有些组分的含量竟增加到可以视为主要成分的程度。呋喃甲醛等是由糖类分解生成,呋喃甲醛只有特殊的尖刺气息,而 5-甲基呋喃甲醛具有浓的甜香,辛香气味,甜得象焦糖的味道<sup>[9]</sup>。

在表 1 中,有 10 个呋喃及内酯类化合物,2-乙基呋喃有强烈的好闻的焦香香气,浓度低时具有浓厚的甜香香气,咖啡样的芳香风味;2-戊基呋喃也具有水果香气<sup>[9]</sup>。据报道,呋喃,2-甲基呋喃和 2-戊基呋喃在牛肉、猪肝、鸡汤、面包、咖啡等食品中存在。4 个内酯化合物在吸附法中均未检出,只在 SDE 法中检出,是由于其沸点较高,只有在与水蒸汽共沸时才能带出,然后被溶剂萃取。检出的 4 个内酯都有水果香气,如  $\gamma$ -辛内酯和  $\gamma$ -壬内酯有强烈的近似于椰子的香气; $\gamma$ -癸内酯和  $\gamma$ -十一内酯有强烈的桃样的水果香气<sup>[9]</sup>。Maga<sup>[11]</sup>认为亚麻酸被脂氧合酶氧化可得内酯。

红枣香气中另一类重要的呈香物是酮类,共检出 27 个,且浓度较大。生成这些化合物的典型途径是脂肪酸在脂氧合酶作用下降解<sup>[6]</sup>。红枣中有独特的脂肪酸组成和辅助酶体系,尽管由脂肪酸形成香味的整个机理在各种植物间是相似的,但仍有其独特的羰基物组成。表 1 中的 4-甲基-2-戊酮具有令人愉快的香气,天然存在于橙子和葡萄中;2-壬酮具有特有的芳香香气,玫瑰和茶样的风味;2-十一酮具特有的芳香香气,浓度低时具有近似于桃的甜的风味;6-甲基-5-庚烯-2-酮有强烈的脂肪、青香、柑桔样的香气,梨样的酸甜味道,天然存在于玫瑰草、柠檬、香茅等精油中<sup>[9]</sup>。2-呋喃基甲基酮能产生强烈的香脂,甜香香气,加热初期并未发现,是由葡萄糖与氨基酸在加热时经 Maillard 反应生成的甲基二羰基中间体再进一步成环、脱水而成。香芹酮和 2-丁烯-1-酮,1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)(E)-天然存在于许多种精油中<sup>[9]</sup>。

在亚油酸和亚麻油酸氧化过程中生成的酸类、酮类和其化中间体易被红枣中的其他酶转变为醇类和酯类等香味挥发物。1-辛醇具有新鲜的柑桔-玫瑰气味,香气十分甜美;1-壬醇具有特有的玫瑰-橙子香气,微带油脂味的橙子样味道<sup>[9]</sup>。癸酸乙酯有近似于葡萄的水果香气;油酸乙酯有花果香气<sup>[9]</sup>。这些都对红枣香气有一定的辅助作用。

另外对红枣香味有一定作用的还有萜类和酸类。萜类普遍存在于植物或果仁精油中,但每种植物其萜类组成都不一样。红枣中含有大量高级脂肪酸及其酯,在其晒制和贮运过程中,转变成低分子量酸的含量相当高。若 SDE 法不经脱酸,在气相色谱图中酸性组分的归一化峰面积将占 50%以上(比较图 3 中(c)和(d)总离子流图),且影响其它香气组分的检出。

在表2中,仅检出十二酸以下的较低分子量的酸,是由于色谱柱为PEG-20M,柱温不宜太高,其实样品经衍生化处理后还能检出较大分子量的酸。

### 参 考 文 献

- 1 俞德浚. 中国果树分类学. 农业出版社,1979
- 2 商业部副食品局. 中国果品. 中国商业出版社,1985
- 3 魏德保. 果品营养与食疗. 中国林业出版社,1986
- 4 Eight Peak Index of Mass Spectra. The Royal Society of Chem. 3rd Ed. 1983
- 5 Heller et al. The Mass Spectrometry Data Centre. EPA/NIH Mass Spectral Data Bass. US Government Print office, 1978
- 6 Henry B. Heath Flavor Chemistry and Technology, AVI Publishing Compony Inc. 1986
- 7 Simon P W. Analysis of carrot volatiles collected on porous polymer traps. J. Agric. Food Chem. 1980,38:549
- 8 夏云. 香料科学. 轻工业出版社,1987
- 9 济南市轻工业研究所. 合成食用香料手册. 轻工业出版社,1985
- 10 Salunkhe D K, DO J Y. Biogenesis of aroma constituents of fruits and vegetables. CRC Crit. Rev. Food Sci. and Nutr. 1976.161
- 11 Maga J A. Lactones in foods Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 1976,8(1)

## Isolation and Identification of Flavor of Tianjin Jujuba

Wang Linxiang Liu Yangmin Yuan Shengshu Tang Jian  
(Center Research and Design Institute)

**Abstract** The isolation and extraction of flavor of Tianjin jujuba were conducted by Tenax GC absorbent, and Simultaneous Distillation-Extractor (SDE) respectively, and 113 different compounds were identified by GC-MS. The compounds include 22 saturated and unsaturated aldehydes, 27 ketones, 12 alcohols, 17 acids, 7 esters, 10 hydrocarbons and terpens, 10 furans and lactones. We consider that the characteristic flavor of Tianjin jujuba were mainly contributed from unsaturated aldehydes, ketones, esters, furans and lactones.

**Subject-words** Fructus jujubae; Aromaticity-constituents; Tenax GC adsorption; Distillation-Extraction / Jujuba; Flavor; SDE