

文章编号:1673-1689(2005)03-0087-07

固相微萃取与气-质联用分析 菊花曲奇饼干的香气成分

纪莹, 钱海峰, 周惠明

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘要: 采用固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术, 分析了菊花曲奇饼干的香气成分. 对菊花的香气成分进行了分析, 共鉴定了其中的 59 个成分, 占其香气成分总数的 65.82%. 对未加菊花的曲奇饼干的香气成分进行了分析, 共鉴定了其中的 69 个成分, 占其香气成分总数的 92.81%; 对菊花曲奇饼干的香气成分进行了分析, 共鉴定了其中的 84 个成分, 占其香气成分总数的 94.39%. 在菊花曲奇饼干的香气组成中, 菊烯、樟脑、 β -榄香烯、龙脑为菊花本身的香气组成.

关键词: 固相微萃取; 气-质联用; 曲奇饼干; 香气成分; 菊花

中图分类号: O 657.63

文献标识码: A

Solid-Phase Microextraction with GC/MS Method for Analysis of Volatile Compounds in Cookie with Chrysanthemum

Ji Ying, QIAN Hai-feng, ZHOU Hui-ming

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: The fragrant compounds in cookie with chrysanthemum were isolated by solid phase microextraction and analyzed with GC/MS. 67 compounds were determined in the GC profile of chrysanthemum, occupying 77.52% of the total fragrant components; 79 compounds were detected in the GC profile of cookie, occupying 96.15% of the total; 92 compounds were found in the GC profile of cookie with chrysanthemum, accounting for 96.41% of the total. The fragrant compounds of cookie of chrysanthemum such as chrysanthenone, camphor, β -elemene, boneol were the characteristic fragrance of chrysanthemum.

Key words: solid phase microextraction; GC/MS; cookie; fragrance; chrysanthemum

菊花为药科植物菊的干燥头状花序, 为多年生草本植物, 根据其产地及加工方法不同, 又分为杭菊、亳菊、祁菊、贡菊、滁菊、怀菊、济菊、黄菊等八大主流商品^[1]. 药用以亳菊、怀菊为主, 杭白菊多为茶用. 菊花已被列为药食两用植物, 其主要成分为挥发油、黄酮类、氨基酸及维生素 B₁ 等^[2]. 传统中医理

论认为, 菊花具有“疏风散热、明目、平降肝阳、清热解毒”之功效, 故民间常用杭白菊用开水冲泡饮. 现代医学研究证明, 菊花具有抗炎、抗病毒、抗真菌、抗心血管疾病、抗衰老、抗疟疾等作用. 国外的研究还发现, 菊花具有一定的抗爱滋病毒和抗肿瘤作用^[3].

收稿日期: 2004-05-28; 修回日期: 2004-07-10.

作者简介: 纪莹(1980-), 女, 吉林通化人, 粮食、油脂与植物蛋白工程博士研究生.

固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)技术是一种新型的无溶剂样品预处理技术,该技术集采样、萃取、浓缩于一体,灵敏度高、操作简单,已广泛应用于水、食品、环境以及生物样品中^[4-9]。作者将菊花应用到曲奇饼干中,利用固相微萃取技术富集曲奇饼干中挥发性成分,并利用气相色谱-质谱分离鉴定,通过计算机检索并与NIST和Willy质谱库提供的标准质谱图对照,鉴定了化合物并确定了各成分的质量分数,为菊花的深加工提供了一定的依据。

1 材料与方法

1.1 菊花曲奇饼干的制作

1.1.1 原料 杭白菊,江苏省射阳县洋马菊花药材有限公司提供。鲜菊花原始水分质量分数为85%左右,先经微波干燥30 s,使其水分质量分数降至65%,同时起到钝化酶(杀青)的作用,然后送入烘箱中,热风温度为60~65℃,干燥时间3.5~4.0 h,终干水分质量分数为18%,达到干燥标准,粉碎后过20目筛,4℃下密封储存备用。

1.1.2 配料和工艺

1) 配料 小麦粉85 g,奶粉2 g,白砂糖45 g,起酥油70 g,鲜鸡蛋1个,菊花粉15 g。

2) 工艺 将白砂糖和起酥油倒入搅拌缸中,快速搅打,当油的颜色由黄变白时,加入鲜鸡蛋,快速搅打,搅拌均匀后,加入奶粉、小麦粉、菊花粉,搅拌均匀即可。将搅拌好的面团放入带有奶油的标花嘴中,挤压成型,将成型的饼干坯放烤炉(上火150℃,下火160℃)烘烤30 min。

1.2 实验仪器

手动SPME进样器,美国SUPELCO公司制造;75 μm聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头,美国SUPELCO公司制造;FINNIGAN Trace MS气相色谱-质谱联用仪,美国FINNIGAN公司制造。

1.3 样品处理

先将固相微萃取的萃取头在气相色谱的进样口老化,老化温度为250℃,载气体积流量为0.8 mL/min,分流比50:1,老化时间2 h。取新烘焙好的饼干置于样品瓶中,盖上盖子,将样品瓶放入60℃水浴中,将固相微萃取器的萃取头通过瓶盖的橡皮垫插入到样品瓶中,推出纤维头,注意不要使萃取头碰到饼干,吸附40 min,随后抽回纤维头,从样品瓶上拔出萃取头,再将萃取头插入气相色谱仪,推出纤维头,于250℃解吸1 min,抽回纤维头后拔出萃取头,采集数据。

1.4 实验条件

色谱条件:弹性石英毛细管柱PEG20M,柱长30 m,内径0.25 mm,液膜厚度0.25 μm,载气He,不分流,恒压35 kPa,进样口温度250℃,接口温度250℃,起始柱温35℃,保持2 min,以5℃/min升温至60℃,再以8℃/min升温至140℃,最后以12℃/min升温至230℃,保持8 min。

质谱条件:离子源温度200℃,电离方式EI,电子能量70 eV,扫描质量范围为33~450。

2 结果与讨论

在曲奇饼干中添加菊花后,制得的菊花曲奇饼干带有特殊的风味。作者对抗白菊进行了香气成分的分析,共鉴定了其中的59个成分,占其香气成分总数的65.82%。菊花香气成分的总离子色谱图见图1,结果见表1;对未加菊花的曲奇饼干的香气成分进行了分析,共鉴定了其中的69个成分,占其香气成分总数的92.81%;对加菊花的曲奇饼干的香气成分进行了分析,共鉴定了其中的84个成分,占其香气成分总数的94.39%。曲奇饼干香气的总离子色谱图见图2和图3,结果见表2和表3。

根据表2和表3,可以得到构成曲奇饼干香气的化合物主要为酸、醛和酮类化合物。从表2和表3中可以发现,同一组分保留时间并不完全相同,这可能是由于在色谱分离的过程中,峰值较大、含量较高的组分在出峰时会排挤峰值小、含量少的组分,而导致同一组分保留时间并不完全相同,但相差并不很大。

未加菊花的曲奇饼干,其香气的主要成分为丁酸,占其香气成分的16.01%,其次为乙酸(9.00%),己醛(7.57%),5-戊基-2(3H)-二氢-呋喃酮(4.57%),5-丁基-2(3H)-二氢-呋喃酮(4.20%),2-糠醛(3.23%),己酸(3.04%),1,2-丙二醇(2.89%),δ-癸内酯(2.57%),1-羟基-2-丙酮(2.42%),丁酸乙酯(2.30%),3-甲基-丁醛(2.14%),庚醛(2.08%)。

菊花曲奇饼干香气的主要成分为丁酸,占其香气成分的12.10%,其次为乙酸(11.03%),5-戊基-2(3H)-二氢-呋喃酮(4.16%),糠醛(4.15%),己醛(3.98%),δ-辛内酯(3.61%),1,2-丙二醇(2.92%),1-羟基-2-丙酮(2.68%),2,6-二特丁基-4-甲基苯酚(2.58%),己酸(2.52%),2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮(2.49%),δ-癸内酯(2.23%),3-甲基-丁醛(2.11%)。

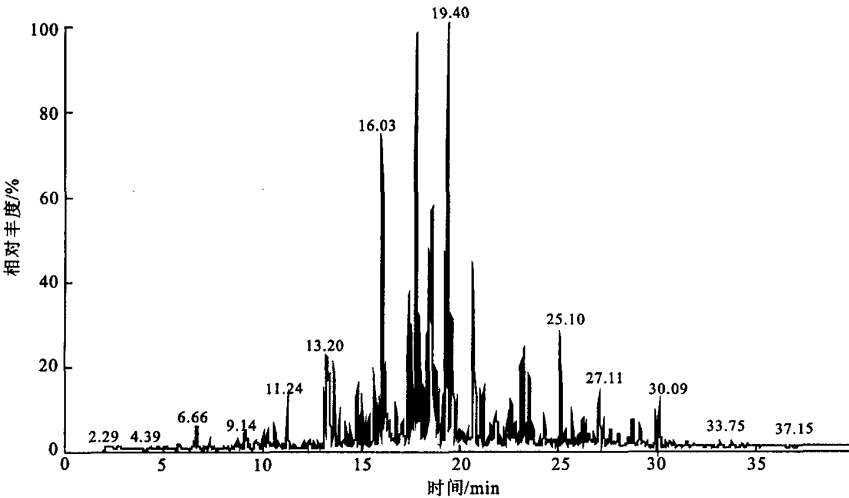


图 1 菊花香气成分的 GC-MS 总离子色谱图

Fig. 1 GC-MS analysis of volatile compounds of chrysanthemum, evaluated with SPME

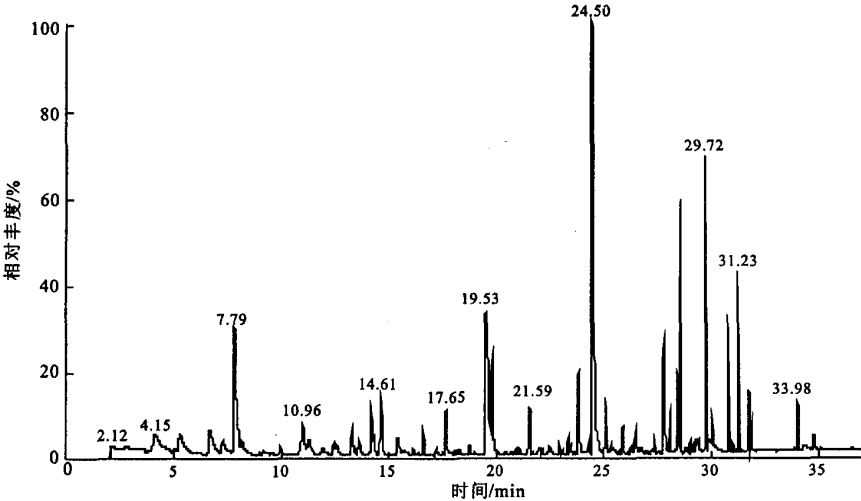


图 2 未加菊花的曲奇饼干香气成分的 GC-MS 总离子色谱图

Fig. 2 GC-MS analysis of volatile compounds of cookie, evaluated with SPME

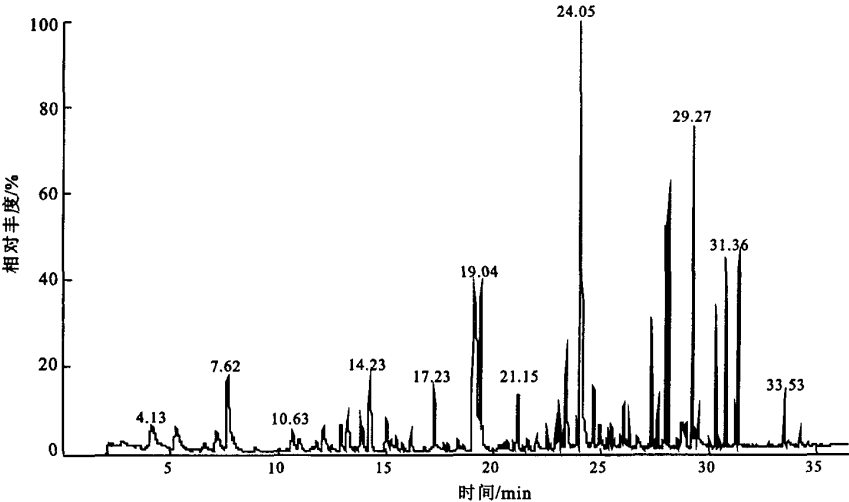


图 3 含有菊花的曲奇饼干香气成分的 GC-MS 总离子色谱图

Fig. 3 GC-MS analysis of volatile compounds of cookie with chrysanthemum, evaluated with SPME

表 1 菊花的香气成分分析
Tab. 1 Volatile compounds quantified from chrysanthemum

保留 时间/min	化合物名称	质量 分数/%	保留 时间/min	化合物名称	质量 分数/%
6.50	乙醛	0.20	17.93	2-异丙烯-4a-8-二甲基- 1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢-萘	1.54
6.66	十一烷	0.42	18.15	龙脑	0.80
7.30	1-环己烯基-1-甲基-酮	0.22	18.47	β -芹子烯	4.02
8.72	十二烷	0.26	18.57	α -芹子烯	4.45
9.08	1,6-二甲基-1,3,5-庚三烯	0.27	18.63	5- β -H,7- β 10- α -蛇床-4(14),11-二烯	1.73
9.72	1-戊醇	0.22	18.93	环异长叶烯	0.73
11.24	6-甲基-5-庚烯醇-2-酮	0.92	19.01	香树素	0.22
12.35	正十四(碳)烷	0.28	19.65	4-苻烯-2-丁酮	1.13
13.20	乙酸	3.72	19.80	溴檀醇	0.58
13.35	1-辛烯-3-醇	1.49	20.14	脱氢香树烷	0.29
13.57	糠醛	1.46	20.43	去氢白菖烯	0.29
14.74	苯甲醛	1.28	20.65	己酸	3.01
14.99	丙酸	0.68	20.75	α -甜橙醛	2.18
15.11	1-十五烯	0.19	21.19	3,5-二甲基苯-溴	0.81
15.19	3-乙基-1-辛烯	0.29	21.68	P-薄荷-1,8-二烯-7-醇	0.20
15.58	2-甲基-丙酸	1.18	21.81	12-氧杂二环[9,1,0]十二-3,7-二烯, 1,5,5,8-四甲基	0.57
15.66	乙酸菊烯酯	0.61	22.06	3,5-庚二烯, 2-乙缩醛-6-甲基	0.22
15.81	异戊酸辛酯	0.44	22.28	香橙烯氧化物[2]	0.21
15.92	香柠檬烯	0.83	22.42	艾蒿酮	0.41
16.03	β -榄香烯	4.93	23.11	7-异丙烯基-3-氧杂二环 [3,3,0]辛-2-酮	1.18
16.20	β -石竹烯	1.75	23.76	异香橙烯氧化物	0.20
16.28	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇	0.41	24.26	1-戊基-4-(4-丙基环己基)-环己烯	0.77
16.73	2(3H)-二氢呋喃酮	0.55	25.10	1.E-11.Z-13-十六碳三烯	1.52
17.00	樟脑	0.47	25.33	7-辛烯酸	0.29
17.07	藏花醛	0.45	26.37	3,3,4-三甲基-4-[4 甲基]-环戊酮	0.32
17.37	金合欢烯	2.34	27.05	刺柏脑	0.57
17.49	2-甲基-丁酸	2.06	27.11	6-异丙烯基-1.8 α -二甲基- 4a,5,6,7,8,8a-六氧-1H-萘-2 酮	0.68
17.65	2-异丙烯-4a18-二甲基- 1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢-萘	0.92	27.28	香橙烯氧化物[1]	0.46
17.78	长叶烯	6.86	27.64	癸酸	0.35
17.86	γ -姜黄烯	0.39			

表 2 未加菊花曲奇饼干香气成分分析
Tab. 2 Volatile compounds quantified from cookie

保留 时间/min	化合物名称	质量 分数/%	保留 时间/min	化合物名称	质量 分数/%
4.15	3-甲基-丁醛	2.14	23.40	原银莲花素	0.45
4.57	乙醇	0.46	23.51	2,3-丁二醇	0.25
5.31	2-戊酮	1.91	23.85	1,2-丙二醇	2.89
6.68	丁酸乙酯	2.30	24.36	丁内酯	0.37
7.26	2,3-戊二酮	0.97	24.50	丁酸	16.01
7.79	己醛	7.57	25.12	2-呋喃甲醇	0.98
9.91	丁醇	0.35	25.36	丁二酸二乙酯	0.10
10.96	庚醛	2.08	25.48	3-甲基-丁酸	0.17
11.26	宁烯	1.08	25.92	异丁酸甲酯	0.44
11.92	2-己烯醛	0.42	26.29	1-甲烯基-吡啶	0.14
12.42	2-戊基-呋喃	0.50	26.40	丁酰基乳酸丁酯	0.11
12.55	己酸乙酯	0.55	26.52	2(5H)-呋喃酮	0.71
13.26	1-戊醇	1.05	26.59	戊酸	0.09
13.57	甲基-吡嗪	0.66	26.76	乙酰胺	0.12
14.15	3-羟基-2-丁酮	1.56	27.28	2,4-癸二烯醛	0.08
14.27	辛醛	0.80	27.80	己酸	3.04
14.61	1-羟基-2-丙酮	2.42	27.94	1-乙酰基-哌啶	0.16
15.39	2-庚烯醛	0.99	28.10	苯甲醇	0.70
15.63	2,6-二甲基-吡嗪	0.25	28.37	己酸甲酯	0.14
16.14	2-羟基-丙酸	0.20	28.50	苯乙醇	0.27
16.59	1-己醇	0.79	28.56	5-丁基-2(3H)-二氢呋喃酮	4.20
17.53	2-壬酮	0.11	29.02	十二烷醇	0.22
17.65	壬醛	1.48	29.28	麦芽酚	0.67
18.09	6-壬烯醛	0.19	29.42	苯酚	0.37
18.30	2-甲基-3-乙基-1,3-己二烯	0.11	29.72	5-戊基-2(3H)-二氢呋喃酮	4.57
18.77	2-辛烯醛	0.34	29.85	乙基麦芽酚	0.79
19.53	乙酸	9.00	30.01	辛酸	0.89
19.83	2-糠醛	3.23	30.77	4-己基-r-丁内酯	1.95
20.73	2,4-庚二烯醛	0.08	30.97	壬酸	0.17
20.96	癸醛	0.19	31.23	δ-癸内酯	2.57
21.59	苯甲醛	1.60	31.73	5-己基-2(3H)-二氢呋喃酮	0.86
22.05	2-壬烯醛	0.21	31.81	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4-氢-吡喃-4-酮	0.67
22.49	丙酸	0.49	33.98	丁基羟基茴香醚	0.88
22.96	1-辛醇	0.27	34.56	安息香酸	0.08
			34.73	香兰素	0.35

表 3 含有菊花的曲奇饼干香气成分分析
Tab. 3 Volatile compounds quantified from cookie with chrysanthemum

保留 时间/min	化合物名称	质量 分数/%	保留 时间/min	化合物名称	质量 分数/%
4.13	3-甲基-丁醛	2.11	22.95	原银链花素	0.72
4.54	乙醇	0.30	23.07	β -榄香烯	1.00
5.26	2-戊酮	1.97	23.21	6-甲基 3,5-庚二烯-2-酮	0.35
6.08	蒎烯	0.13	23.40	1,2-丙二醇	2.92
7.12	2,3-戊二酮	1.43	23.91	丁内酯	0.50
7.62	己醛	3.98	24.05	丁酸	12.10
10.05	2-己烯-1-醇	0.15	24.28	2-癸烯醛	0.75
10.63	庚醛	1.09	24.57	2(10)-蒎烯	0.11
10.95	柠檬烯	0.75	24.67	糠醇	1.07
11.60	2-己烯醛	0.18	24.95	2-甲基-丁酸	0.58
11.76	5,5-二甲基-2-乙基-1,3-环戊二烯-	0.41	25.08	古芸烯	0.13
12.19	己酸乙酯	0.42	25.36	龙脑	0.29
12.45	3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇	0.19	25.46	异丁酸甲酯	0.34
12.89	1-戊醇	0.86	25.53	波旁烯	0.30
13.21	甲基-吡嗪	1.38	25.94	异戊酸冰片酯	0.21
13.78	3-羟基-2-丁酮	0.88	26.02	丁酸异丙酯	0.38
13.89	辛醛	0.87	26.08	2[5H]-呋喃酮	0.81
14.23	1-羟基-2-丙酮	2.68	26.23	1-(4-甲氧基苯)-1-甲氧基-丙烷	0.21
15.00	2-庚烯醛	1.56	26.70	2-甲基-2-丁烯酸	0.38
15.24	2,5-二甲基-吡嗪	0.47	26.83	2,4-癸二烯酸	0.14
15.46	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.40	27.33	己酸	2.52
15.73	9-氧杂二环(6,1,0)壬烷	0.29	27.49	1-乙酰基-哌啶	0.19
16.17	己醇	0.55	27.65	苯甲醇	0.67
17.23	壬醛	1.68	27.98	2,6-二特丁基-4-甲基苯酚	2.58
17.47	2,4-己二烯醛	0.19	28.11	δ -辛内酯	3.61
17.68	3,5-辛二烯-2-醇	0.25	28.52	庚酸	0.12
17.88	1-丁基-环戊烯	0.22	28.56	1-十二醇	0.12
18.34	2-辛烯醛	0.42	28.67	1-(1H-吡咯)-乙烯酮	0.15
18.62	菊烯	0.15	28.75	麦芽酚	0.82
19.04	乙酸	11.03	28.85	4-(1-甲基-乙基)-苯甲醛	0.52
19.40	糠醛	4.15	28.95	菊油醇	0.50
19.50	乙酸酯	0.49	29.27	5-戊基, 2(3H)-二氢呋喃酮	4.16
20.31	2,4-庚二烯醛	0.26	29.36	乙基-麦芽酚	0.79
20.52	癸醛	0.17	29.54	辛酸	0.74
20.67	2-呋喃-甲基-甲酮	0.30	30.04	乙酸十三碳二烯酯	0.12
20.93	樟脑	0.19	30.31	4-己基- γ -丁内酯	1.73
21.15	苯甲醛	1.55	30.49	壬酸	0.15
21.61	2-壬烯醛	0.34	30.78	δ -癸内酯	2.23
22.03	丙酸	0.49	31.36	2,3-二氢-3,5-二羟基-6- 甲基-4H-吡喃-4-酮	2.49
22.16	3-乙基-戊烷	0.14	33.53	丁基羟基茴香醚	0.76
22.51	1-辛醇	0.43	33.71	3-乙氧基-4-羟基-苯甲醛	0.19
22.68	5-甲基-2-糠醛	0.14	34.27	香兰素	0.30

3 结 论

在菊花曲奇饼干的烘焙过程中,菊花中部分特有的挥发类物质也有所损失,可能还有一些挥发类

物质改变了其最初的化学组成,转变为新的化合物。菊花的加入赋予了曲奇饼干特殊的风味,在菊花曲奇饼干的香气组成中,菊烯、樟脑、 β -榄香烯、龙脑代表了菊花本身的香气组成。

参考文献:

- [1] 李英霞,彭广芳,王小梅. 菊花的药理研究进展[J]. 时珍国医国药, 1998, 9(6):6.
- [2] 于善凯,张英,吴晓琴. 杭白菊的营养成分及其生物活性[J]. 中国食物与营养, 2002, 2:50-51.
- [3] 蒋惠娣,夏强,徐万红. 杭白菊的心血管药理作用及其机制研究进展[J]. 世界科学技术-中药现代化, 2002, 4(2):31-34.
- [4] Hill P G, Smith R M. Determination of sulphur compounds in beer using headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis with pulsed flame photometric detection[J]. *J of Chromatography A*, 2000, 872(1-2): 203-209.
- [5] Deng C H. Rapid determination of volatile constituents of *Michelia alba* flowers by gas chromatography-mass spectrometry with solid-phase microextraction[J]. *J of Chromatography A*, 2002, 942(1-2): 283-288.
- [6] Bouaid A, Ramos L, Gonzalez M J. Solid-phase microextraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in soil samples by gas chromatography[J]. *J of Chromatography A*, 2001, 939(1-2): 13-21.
- [7] Cai Jibao, Liu Baizhan, Ling Ping. Analysis of free and bound volatiles by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry in uncured and cured tobaccos[J]. *J of Chromatography A*, 2002, 947(2): 267-275.
- [8] Eisert Ralf, Jackson Scott, Krotzky Arno. Application of on-site solid-phase microextraction in aquatic dissipation studies of profluthrin in rice[J]. *J of Chromatography A*, 2001, 909(1): 29-36.
- [9] Snow, Nicholas H. Solid-phase micro-extraction of drugs from biological matrices[J]. *J of Chromatography A*, 2000, 885(1-2): 445-455.

(责任编辑:朱明)

(上接第86页)

- [1] Franz Meussdoerffer, Paolo tortora and helmut holzer. Purification and properties of proteinase A from yeast[J]. *J Biol Chem*, 1980, 25:12087-12093.
- [2] C F Aguilar, N B Cronin, M Badasso, *et al.* The three-dimensional structure of glycosylated proteinase A from the lysosome-like vacuole of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *J Mol Biol*, 1997, 267:899-915.
- [3] Simon A Cater, Wendy E Lees, Jeffrey Hill, *et al.* Aspartic proteinase inhibitors from tomato and potato are more potent against yeast proteinase A than cathepsin D[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2002, 1596:76-82.
- [4] 施特尔马赫. 酶的测定方法[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1992. 212-218.
- [5] 王琳芳. 蛋白质与核酸[M]. 北京:北京医科大学中国协和医科大学联合出版社, 1998. 316-327.
- [6] 颜思旭. 酶催化动力学原理与方法[M]. 厦门:厦门大学出版社, 1991. 98-148.
- [7] Brett I Plutschke, Joze Brzin, John Kay, *et al.* Ostrich Pepsins I and II: A kinetic and thermodynamic investigation[J]. *J Biochem Cell Biol*, 1995, 27(12):1293-1302.
- [8] 陈伟,赵永芳. 大孔吸附剂提取抑胃酶剂的研究[J]. 福建药学杂志, 1990, (1):19-22.

(责任编辑:杨萌)