

固相微萃取与气质联用法分析 杨梅汁饮料中不良风味成分

徐亦秀¹, 张 慇^{*1}, 孙金才²

(1. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122; 2. 宁波海通食品有限公司, 浙江 慈溪 315300)

摘要: 为了探讨杨梅汁饮料中的不良风味成分, 采用固相微萃取技术结合气质联用对杨梅汁饮料的风味成分进行了定性定量分析。经对比正常与异常风味的杨梅汁饮料的风味组成, 杨梅汁饮料风味异常表现如下: 酯类和反-丁子香烯等杨梅特征风味物质含量降低; 呈现酒精味的乙醇、3-甲基丁醇含量增加; 呈现腐败味的己酸、壬烯含量增加; 多酚氧化和脂肪氧化产生的醛类物质增多。

关键词: 杨梅汁; 不良风味物质; 固相微萃取; 气质联用

中图分类号: TS 207.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2012)10—1057—05

Analysis of Distasteful Substance in Bayberry Juice by Solid Phase Microextraction Combined with GC-MS

XU Yi-xiu¹, ZHANG Min^{*}, SUN Jin-cai²

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Ningbo Haitong Food Group Ltd. Co, Cixi 315300, China)

Abstract: To investigate the distasteful substance in bayberry juice, the aromatic components in juice of bayberry were extracted by SPME and analyzed by GC-MS. By comparing the two samples, the reasons for the bayberry juice's off-flavor was listed as follows: the reduction of esters and trans-Caryophyllene; the increasing of ethanol and 1-butanol, 3-methyl-, which have an alcoholic odor; the increasing of 1-nonene and hexanoic acid, which have a rancid odor; the increasing of aldehydes for polyphenol oxidase and lipid oxidation.

Keywords: bayberry juice, distasteful substance, SPME, GC-MS

杨梅(*Myrica rubra* Bieb. et Zucc.)是我国特有水果, 果实酸甜多汁、风味独特、色泽艳丽、营养丰富

(富含 VC)。杨梅果实成熟于高温多湿的梅雨季节, 因其无外果皮包裹, 贮藏和运输极为困难。因此, 把

收稿日期: 2011-07-17

基金项目: 国家星火项目(2008GA701003)。

* 通信作者: 张 慇(1962—), 男, 浙江平湖人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事农产品贮藏加工方面的研究。

E-mail: min@jiangnan.edu.cn

杨梅做成杨梅汁且冷冻保藏,可以使杨梅汁的贮藏期达到一两年。但是杨梅汁饮料有时会出现一些令人不愉快的发酵味、酒精味等不良风味,这些风味来自于非正常杨梅汁饮料的一种或者多种化合物,或是饮料中超出正常浓度的风味化合物。因此需要探明杨梅汁饮料风味组成,鉴定饮料中的不良风味组分。

固相微萃取技术(solid phase micro-extraction, SPME)是20世纪90年代新发展起来的一种用于食品风味物质分析检测的技术^[1],有日本学者^[2]采用该技术与气质联用相结合来分析鉴定饮用水中的不良风味,但是利用该技术鉴定杨梅汁饮料的不良风味组成的研究没有相关文献报道。本课题旨在通过SPME-GC-MS鉴定杨梅汁饮料不良风味物质,为控制杨梅汁饮料风味劣变提供基础理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

杨梅汁饮料,由浙江海通食品有限公司提供,其中一组置于37℃恒温箱中放置了5d,作为加速腐败处理,为实验组,有不良风味;另一组置于4℃冰箱中冷藏,为对照组。

1.2 实验仪器

手动SPME进样器:美国Supelco公司;75 μ m Carboxen/PDMS萃取头:美国Supelco公司;Finnigan Trace MS气相色谱-质谱联用仪:美国Finnigan公司;15 mL带硅橡胶垫的样品瓶:美国Supelco公司;82-1型磁力恒温搅拌器:上海曹行无线电元件厂。

1.3 实验方法

1.3.1 SPME萃取条件 先将CAR/PDMS固相微萃取头在气相色谱的进样口于300℃老化至无杂峰。取8 mL样品放入15 mL样品瓶中,加入2.5 g固体氯化钠,盖上盖子。将老化好的萃取头插入到萃取瓶中,推出萃取头,于30℃水浴吸附40 min,然后将萃取头插入气相色谱仪于250℃解吸3 min,然后拔出萃取头,同时启动仪器采集数据^[3]。

1.3.2 GC-MS参数条件 色谱条件:DB-WAX石英毛细管柱,萃取头热解析温度为250℃,时间为3 min,不分流模式。进样口温度250℃;起始温度40℃,保持2 min,然后以8℃/min的速度升温到120℃,再以10℃/min的升温速度升温到230℃,保持8 min。载气为He,流量1 mL/min。质谱条件:全扫描

模式,扫描质量范围为33~450 m/z。电离方式为EI+,电子能量70 eV,灯丝发射电流为350 pA,检测器电压350 V,离子源温度为220℃,接口温度为250℃。

1.3.3 化合物定性定量方法 实验数据处理由Xcalibur软件系统完成,未知化合物经计算机检索同时与NIST谱库(107 k Compounds)和Wiley谱库(320 k Compounds, version 6.0)相匹配,仅当正反匹配度均>800的鉴定结果才予以报道,化合物相对百分含量按峰面积归一化计算^[4]。

2 结果与讨论

2.1 杨梅汁饮料中主要香气物质的组成

由SPME和GC/MS分析结果(图1和图2)可知,从两种果汁中共分离鉴定出93个主要组分(见表1),对照组中酯类14种、醇类14种、醛类10种、酸类6种、酮类7种、烯萜类5种、烃类4种以及其他9种;实验组中酯类12种、醇类18种、醛类7种、酸类11种、酮类9种、烯萜类3种、烃类4种以及其他9种。对照组含量超过1%的风味物质有醋酸甲酯、乙醇、1-己醇、顺-2-壬烯-1-醇、乙酸、顺式-3-己烯-1-醇、1-壬烯和反-丁子香烯,共8种;实验组含量超过1%的风味物质有醋酸甲酯、乙醇、1-己醇、顺-2-壬烯-1-醇、乙酸、2-羰基-丙酸、顺式-3-己烯-1-醇、1-壬烯、2-氧杂环丁酮、1-辛醇共10种。

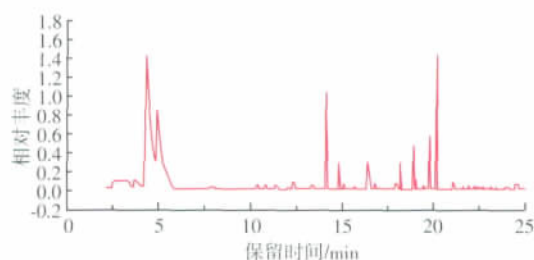


图1 对照组总离子图

Fig.1 Total ion current chromatogram of the reference sample

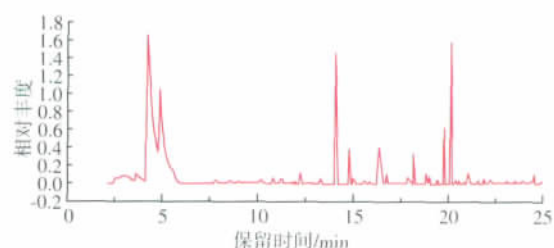


图2 实验组总离子图

Fig.2 Total ion current chromatogram of the experimental sample

表 1 杨梅汁饮料中香气物质的组成
Tab.1 Aromatic constituents identified from bayberry juice

序号	化合物名称	相对质量分数/%		序号	化合物名称	相对质量分数/%	
		对照组	实验组			对照组	实验组
	酯类						
1	醋酸甲酯	53.75	39.41	2	乙酸己酯	0.62	0.01
3	己酸乙酯	0.31	—	4	顺-乙酸-3-己烯-1-醇酯	0.28	0.43
5	3-甲基-1-丁醇乙酸酯	0.25	0.30	6	苯甲酸甲酯	0.14	0.18
7	反-3-己烯酸乙酯	0.06	—	8	9-十八碳烯-12-炔酸甲酯	0.06	0.11
9	棕榈酸乙酯	0.01	—	10	苯乙醇乙酸酯	0.01	0.03
11	乙酸戊酯	0.01	—	12	γ -庚内酯	0.13	0.20
13	乙酸-2-甲基酯	—	0.09	14	乙酸-3-辛醇酯	—	0.02
15	12,15-二十碳二烯酸甲酯	—	0.01	16	9-十八碳烯-12-炔酸甲酯	0.06	0.03
17	安息香酸乙酯	0.05	—				
	醇类						
18	乙醇	18.91	23.87	19	1-己醇	4.24	7.34
20	顺-2-壬烯-1-醇	3.72	5.35	21	顺-3-己烯-1-醇	1.52	2.10
22	3-甲基丁醇	0.37	0.17	23	(反,顺)-3,6-壬二烯-1-醇	0.26	0.40
24	庚醇	0.11	0.14	25	1-戊醇	0.07	—
26	2-辛烯-1-醇	0.04	0.06	27	4-甲基-2-戊醇	0.04	—
28	2-辛醇	0.03	—	29	环氧丙醇	—	0.43
30	异庚醇	—	0.01	31	2-乙基-1-己醇	—	0.03
32	辛醇	0.84	1.33	33	反-2-辛烯-1-醇	—	0.06
34	6-顺-壬烯-1-醇	—	0.13	35	1,9-壬二醇	—	0.05
36	顺-4-癸烯-1-醇	0.05	0.11	37	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-1-醇	0.08	0.13
38	反-3-辛烯-1-醇	—	0.01				
	烯萜类						
39	2- β -松萜	0.07	—	40	(-)-4-萜品醇	—	0.40
41	α -松油醇	0.11	0.14	42	反-丁子香烯	1.41	0.58
43	α -蛇麻烯	0.05	—	44	β -松萜	0.02	—
	酸类						
45	乙酸	2.24	2.92	46	2-羧基丙酸	0.81	2.54
47	己酸	0.12	0.19	48	γ -氨基丁酸	0.07	0.18
49	3-羟基-2-甲基丙酸	0.05	0.08	50	癸烯酸	0.03	0.06
51	2,2-二甲基-2-甲基丙酸	—	0.06	52	(8-顺,11-顺,14-顺)-二十碳三烯酸	—	0.03
53	壬酸	—	0.08	54	2,3-萘二酚-9,12,15-二十碳三烯酸	—	0.02
55	氨基羧基乙酸	—	0.01				
	酮类						
56	5-氨基-6-氮-嘧啶-2,4-二酮	0.97	0.62	57	1,4-二恶烷-2,6-二酮	1.18	0.56
58	2-氧杂环丁酮	0.85	1.65	59	3-(4-羟基丁基)-2-甲基环己酮	0.25	0.47
60	1-环丙基-乙酮	0.16	0.19	61	1-苯基-2-丁酮	0.14	0.20
62	2-壬酮	0.01	0.01	63	6-甲基-5-庚烯-2-酮	—	0.06
64	2,2-二甲基-4-甲基氨基丁酮	—	0.01				

续表 1

序号	化合物名称	相对质量分数/%		序号	化合物名称	相对质量分数/%	
		对照组	实验组			对照组	实验组
	醛类						
65	糠醛	0.30	0.57	66	2-壬烯醛	0.28	0.26
67	苯甲醛	0.15	0.37	68	甲醛	0.09	0.13
69	2-己烯醛	0.08	—	70	癸醛	0.08	—
71	壬醛	0.28	0.32	72	2-辛烯醛	0.07	0.10
73	己醛	0.34	0.56	74	辛醛	0.12	—
	烃类						
75	1-壬烯	1.48	2.09	76	1-萜烯	0.40	0.33
77	苯乙烯	0.12	—	78	3-丙烯	—	0.13
79	7-异-2,3-二氮杂双环[2.2.1]庚-2-烯	0.14	0.21				
	其他						
80	氰胺	0.60	—	81	萹(甘菊环烃)	0.10	0.10
82	石竹素	0.05	0.12	83	1-亚乙基-1 氢-萸	0.04	0.03
84	环丁基胺	0.06	—	85	氮-甲基甘氨酸	0.01	—
86	1-溴戊烷	—	0.06	87	2-甲氧基-1-(1-甲基丙基)偶氮苯	—	0.02
88	1-甲氧基-2-丙胺	—	0.05	89	双吡丙啶	—	0.28
90	反,反-八面-2,4-二甲基酸盐	0.06	0.04	91	7-环氧乙烷基-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷	—	0.06
92	2-壬烯酸盐	0.39	—	93	2-溴戊烷	0.04	—

2.2 杨梅汁饮料中香气物质的构成特征

2.2.1 酯类化合物的风味特征 由低级饱和单羧酸或多数不饱和单羧酸与低级饱和醇或不饱和醇所形成的酯类,都具有愉快的水果香气^[5]。内酯与酯一样有特殊水果香气^[5],如 γ -庚内酯。对照组中有 12 种酯, 占总风味物质的 55.63 %; 实验组有 9 种酯, 占总风味物质的 40.76%。很容易看出, 实验组中的酯类物质无论在种类上还是在总量上均少于对照组, 这与感官品评结果实验组异味突出、杨梅风味变淡相一致。

2.2.2 醇类化合物的风味特征 对照组有 12 种醇, 占总风味物质的 29.42%; 实验组有 17 种醇, 占总风味物质的 42.05%。C₄~C₆ 的饱和醇类有近似麻醉性的气味^[5], 即酒精味。其中对照组中呈酒精味的乙醇、3-甲基丁醇和 1-戊醇占总风味物质的 19.35%, 实验组中乙醇、3-甲基丁醇占总风味物质的 24.04%, 两样品均有酒精味, 且实验组的酒精味更重, 因此可以推断饮料中乙醇和 3-甲基丁醇含量较高, 是呈现酒精味的原因。C₇~C₁₀ 范围则显示出芳香气味^[5], 如 1-己醇、1-庚醇、2-辛醇、异庚醇、2-癸醇、1-辛醇等。不饱和醇的嗅感往往比饱和醇更强烈, 具有蘑菇味和类似金属味^[6]。实验组和对照组中分别含

有 8 种和 5 种不饱和醇, 分别占总风味物质的 8.34% 和 5.63%。实验组的不饱和醇在种类和含量均高于对照组, 这是实验组异味突出的原因之一。

2.2.3 萜烯化合物的风味特征 反-丁子香烯, 是杨梅的重要风味物质之一, 它是一种萜烯类化合物, 阈值较高^[7]。对照组中占总风味物质的 1.41%, 实验组中占总风味物质的 0.58%。因为实验组做了腐败处理, 反-丁子香烯被消耗, 含量降低, 所以杨梅风味变淡。除了反-丁子香烯以外, 对照组中还含有微量的 β -松萜、 α -蛇麻烯和 (-)- β -松萜, 它们是呈现香味的萜烯类化合物。

2.2.4 醛类化合物的风味特征 C₃~C₄ 醛具有强烈的刺激性风味^[7], 醛的阈值低, 即使含量很低也可能对饮料的风味有很大的影响, 对照组中的醛类占总风味物质的 1.44%, 实验组中的醛类占总风味物质的 2.05%。可能是因为多酚被氧化, 乙醇转化成了更多的醛类物质, 导致产品风味更差^[8]; 也可能是因为亚油酸自动氧化生成 C₉-和 C₁₃-的氢过氧化物; C₁₃-的氢过氧化物裂解将生成己醛, C₉-的氢过氧化物裂解将生成 2,4-癸二烯醛。2,4-癸二烯醛的翻转醛醇化将生成 2-辛烯醛和己醛^[9]。低级饱和脂肪醛如甲醛有强烈的刺激性气味, 两样品都含有甲醛, 并且实验组的甲醛含量

稍高,这也是带来不良风味的物质之一。

2.2.5 酸类化合物的风味特征 低级饱和羧酸有不愉快的嗅感,如丁酸有酸败臭气,己酸有汗臭味。己酸在实验组中含量高于对照组,因此它也是不良风味物质之一。碳数再多的饱和羧酸带有脂肪气味,到 C_{16} 以上时则无明显嗅感;不饱和脂肪酸多有愉快的香气^[5],如癸烯酸。

2.2.6 酮类化合物的风味特征 2-壬酮具有果香、甜香、蜡香、皂香、青香及椰子、奶油的气味,6-甲基-5-庚烯-2-酮具有具有强烈的类似柑桔的香气及梨的酸甜味。我们检测到的其他酮类物质呈味情况的资料很少,因此这些酮类物质对产品风味的影响有待于进一步深入研究。

2.2.7 烃类化合物的风味特征 脂肪烃对食品物料的风味基本不起作用^[10],1-壬烯除外。1-壬烯在对照组和实验组香气物质中占得比例分别为 1.48%和 2.09%,它是脂肪氧化产物,阈值较高,呈腐败味^[9]。显然实验组的 1-壬烯含量高于对照组,这也是实验组腐败味更重的原因之一。此外,带有香气的 1-萜烯和苯乙烯含量,也是对照组多于实验组,这也是

实验组杨梅风味变淡的原因之一。

2.2.8 其他化合物的风味特征 低分子胺类大多有不愉快的嗅感^[5],如对照组中的胍胺、环丁基胺和实验组中的 1-甲氧基-2-丙胺,但因为它们含量极微,不会对产品风味有很大影响。剩余物质的含量也很少,同时缺乏相关资料介绍它们嗅感,有待于进一步深入研究。

3 结 语

综上所述,杨梅汁饮料的不良风味并非一种物质造成的,而是多种物质导致的。为了便于分析,我们将饮料中的风味物质按照官能团分类。经分析发现,杨梅汁饮料风味异常表现在酯类和反-丁子香烯等杨梅特征风味物质含量的降低;呈现酒精味的乙醇、3-甲基丁醇含量的增加;呈现腐败味的己酸、1-壬烯含量的增加;以及因为多酚氧化和脂肪氧化导致醛类物质的增多,带来的异味成分。

经实验,利用固相微萃取气质联用技术分析杨梅汁饮料中的不良风味物质,为研究风味劣变机理和改善饮料风味提供理论依据。

参考文献:

- [1] 史亚歌,岳田利,刘拉平,等. 猕猴桃果汁香气物质的固相微萃取 GC/MS 分析 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2007, 35 (9): 189-194.
SHI Ya-Ge, YUE Tian-Li, LIU La-Ping, et al. Analysis of aromatic components in juice of kiwifruit by SPME/GC/MS[J]. **Journal of Northwest A & F University: Nat Sci Ed**, 2007, 35 (9): 189-194. (in Chinese)
- [2] Nobuo Ochiai, Kikuo Sasamoto, Masahiko Takino, et al. Determination of trace amounts of off-flavor compounds in drinking water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption GC-MS[J]. **The Royal Society of Chemistry**, 2011, 126: 1652-1657.
- [3] 李明,王利平. 无锡水蜜桃香气成分的初步分析[J]. 食品与生物技术学报, 2007, 26(5): 53-56.
LI Ming, WANG Li-Ping. Preliminary analysis of aroma components in peach from Wuxi [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2007, 26 (5): 53-56. (in Chinese)
- [4] 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.
WANG Li-Ping, XU Yan, ZHAO Guang-ao, et al. Rapid determination of components in apple wine by head space solid-phase microextraction (HS-SPME)[J]. **Journal of Wuxi University of Light Industry**, 2003, 22(1): 1-6. (in Chinese)
- [5] 夏延斌. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] 刘智禹. 干海带中挥发性风味成分的分析与鉴定[J]. 农学学报, 2011, 4: 43-47.
LIU Zhi-Yu. Analysis and evaluation of the volatile flavour compounds in dried kelp [J]. **Journal of Agriculture**, 2011, 4: 43-47. (in Chinese)
- [7] 张慙,孙金才. 杨梅资源开发与利用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.
- [8] 王莉娜. 啤酒中不良风味物质的检测[J]. 啤酒科技, 2005 (11): 64-67.
WANG Li-Na. Detection of off-flavor in beer[J]. **Beer Science and Technology**, 2005 (11): 64-67. (in Chinese)
- [9] 王志勇,孙保国,梁梦兰,等. 脂质氧化产生香味物质[J]. 中国油脂, 2004, 29 (9): 41-44.
WEN Zhi-yong, SUN Bao-guo, LIANG Meng-lan, et al. Flavour compounds from lipid oxidation [J]. **China Oils and Fats**, 2004, 29(9): 41-44. (in Chinese)
- [10] Horst Surburg, Johannes Panten. **Common Fragrance and Flavor Materials**[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.