

3 种萃取头对粉枝莓果实香气成分萃取效果

袁 雷¹, 钟政昌¹, 刘 瑜², 解 博², 曹东星²

(1. 西藏农牧学院 生物技术中心, 西藏 林芝 860000; 2. 西藏农牧学院, 食品科学学院, 西藏 林芝 860000)

摘要: 研究不同固相微萃取纤维头对粉枝莓果实香气成分的萃取效果及其香气成分的分析方法, 为粉枝莓品质育种及其深加工提供一种简单、准确的研究方法。采用顶空固相微萃取-气相色谱/质谱检测成熟粉枝莓果实中的香气成分。在成熟粉枝莓果实中共检测到 27 种香气成分, 主要成分为醇类、酯类、羧酸类、酮类和烯类化合物, 分别占已检出香气成分总数的 40.7%、29.6%、18.5%、7.4%、3.7%。85 μm PA 纤维头检出的物质最多。3 种纤维头均检出了橙花醇、橙花醛、香叶醇、香叶醛、香叶酸和月桂醇 6 种香气成分, 其中橙花醇、橙花醛、香叶醇、香叶醛和香叶酸的含量相对较高, 是粉枝莓果实的特征香气成分。85 μm PA 纤维头较适用于粉枝莓香气成分的萃取, 为粉枝莓品质育种及其深加工提供简单、准确的研究方法。

关键词: 顶空固相微萃取; 气-质联用; 粉枝莓; 香气成分

中图分类号: S 663.2; Q 946.82 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2018)11-1196-05

Three Coating Materials of SPME Fiber on Extraction of Aroma Compounds in *Rubus biflorus* Buch

YUAN Lei¹, ZHONG Zhengchang¹, LIU Yu², XIE Bo², CAO Dongxing²

(1. Biotechnology Center, Tibet Agricultural & Animal Husbandry University, Linzhi 860000, China; 2. College of Food Science, Tibet Agricultural & Animal Husbandry University, Linzhi 860000, China)

Abstract: In this paper the extraction of *Rubus biflorus* Buch aroma compounds with three coating materials of solid-phase micro-extraction (SPME) fiber and the automatic identification method for gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) data were researched. The aim of this experiment was to summarize a simple, accurate method for quality breeding and processing of strawberry. The aroma compounds in *Rubus biflorus* Buch were detected by SPME-GC/MS. A total of 27 compounds were identified by using 3 fiber heads. The major constituents were alcohols, esters, carboxylic acids, ketones and terpenes, with the proportions of 40.7%, 29.6%, 18.5%, 7.4%, 3.7%, respectively. The 85 μm PA fiber showed high sensitivity and selectivity for the determination of aroma compounds. 3 kinds of fiber heads were found nerol, geraniol, neral and geranial, geranic acid and lauryl alcohol of 6 kinds of aroma components. Nerol, nerol, geraniol, geranial and geranic acid content is relatively high, is the characteristic aroma components of the *Rubus biflorus* Buch fruit.

收稿日期: 2016-03-21

基金项目: 西藏自治区自然科学基金项目(2015ZR-13-30); 西藏野生特色生物资源开发平台建设项目(PT2015-01)。

作者简介: 袁 雷(1982—), 男, 安徽宿州人, 理学硕士, 副教授, 主要从事天然产物研究。E-mail: 249901708@qq.com

引用本文: 袁雷, 钟政昌, 刘瑜, 等. 3 种萃取头对粉枝莓果实香气成分萃取效果[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(11): 1196-1200.

85 μm PA fiber is suitable for the extraction of aroma compounds of *Rubus biflorus* Buch. And provide a simple and accurate method for the study of *Rubus biflorus* Buch quality breeding and deep processing.

Keywords: head space solid-phase micro-extraction (HS-SPME), GC-MS, *Rubus biflorus* Buch, aroma compounds

果实香气成分是水果风味的重要物质,也决定着果实的品质,对其香气成分的研究有助于掌握其风味化学组成,对品种选育及果实深加工具有重要的意义。气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)是一种较为简便、快速和准确的果实香气成分测定方法,广泛用于果实香气成分的分析,目前,果实香气成分的前处理通常需要通过水蒸气蒸馏、同时蒸馏萃取、索氏提取等技术,但是这些技术存在着萃取率低、温度偏高或使用大量有机溶剂等缺陷,导致提取出的香气与原样品的香气特征存在较大差异,不能准确反映样品香气成分的组成情况^[1-3]。固相微萃取(SPME)技术是一种无溶剂样品预处理技术,集萃取、浓缩和进样为一体,已广泛用于生物、医药、食品、环境等领域^[4-5]。具有吸附功能的固相微萃取纤维头是萃取装置的核心部件,不同类型的纤维头具有不同的性能,对萃取效果有较大影响,所以香气成分分析成功的关键是选择合适的纤维头^[6-7]。

粉枝莓(*Rubus biflorus* Buch)是蔷薇科悬钩子属植物中的一种落叶性野生果木,在西藏的分布主要集中于拉萨、林芝等地^[8]。其果实味甜,聚合浆果,橘红色,营养成分含量丰富,有机酸及铁和锌等微量元素含量均高于普通水果,蛋白质和维生素含量也远高于普通水果,除用于生食外,也可以酿酒,制作果汁、果酱等,具有较高的开发利用价值^[9]。然而,目前,关于粉枝莓果实香气成分的研究未见报道,同时对粉枝莓的开发利用率也极低,绝大部分粉枝莓果实被弃之山中,在野生状态下自生自灭^[10]。本文采用HS-SPME结合气相色谱-质谱联用仪,选择西藏自治区林芝市八一镇粉枝莓为原料,研究100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)、7 μm PDMS、85 μm 聚丙烯酸酯(PA)3种纤维头对粉枝莓果实香气成分的萃取效果及其香气成分的分析方法,以期粉枝莓果实后期研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

气相色谱-质谱联用仪(QP2010 plus GC-MS, 日本 Shimadzu 公司);100 μm PDMS 纤维头、7 μm PDMS 纤维头、85 μm PA 纤维头(美国 Supelco 公司);成熟粉枝莓果实(采自西藏林芝八一镇)。

1.2 色谱-质谱条件

参照文献[11-15]方法,略作修改。色谱柱:RTX-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)弹性石英毛细管柱;进样口温度:240 $^{\circ}\text{C}$;载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,柱流速0.9 mL/min,不分流;程序升温:初始温度60 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至180 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,再以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至200 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min。离子源温度220 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度250 $^{\circ}\text{C}$;离子化方式:EI;电子能量:70 eV;扫描方式:全扫描;扫描质量范围:35~500 m/z。

1.3 香气成分的定性与定量分析

各组分通过NIST05和NIST05s质谱数据库检索,根据质谱的匹配度和文献已报道物质进行核对,同时采用峰面积归一化法计算粉枝莓果实香气成分的相对含量^[16]。

1.4 顶空固相微萃取方法

称取5.0 g粉枝莓匀浆,装入15 mL带有聚四氟乙烯密封的顶空瓶中,密封。分别将老化(250 $^{\circ}\text{C}$, 30 min)的PDMS(7 μm)、PDMS(100 μm)和PA(85 μm)萃取纤维头的固相萃取针穿过样品瓶的硅橡胶瓶垫,推出萃取头,60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴萃取30 min,然后将纤维头迅速插入气相色谱-质谱联用仪进样口,230 $^{\circ}\text{C}$ 解析3 min,同时进行GC-MS检测。

2 结果与分析

采用3种纤维头萃取粉枝莓果实香气成分后,经GC-MS检测分析(图1),共鉴定出27种香气成分(表1),其中醇类11种、醛类8种、羧酸类5种、酮类2种、烯类1种,分别占已检出香气成分总数的40.7%、29.6%、18.5%、7.4%、3.7%。

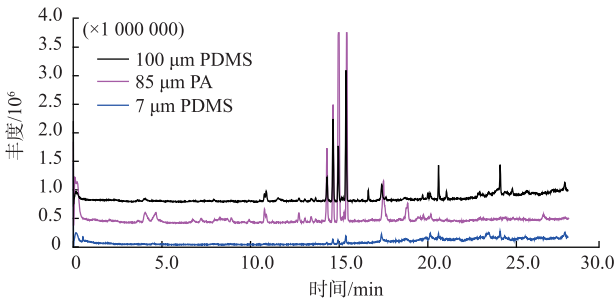


图 1 粉枝莓果实香气成分的总离子流程图

Fig. 1 Total ion chromatogram of aroma compounds from *Rubus biflorus* Buch

表 1 表明,85 μm PA 纤维头检出的物质最多 (24 种),然后是 100 μm PDMS (19 种),7 μm PDMS 只检测到 6 种成分,说明 85 μm PA 对粉枝莓果实香气成分的萃取能力最强。3 种纤维头均检出了橙花醇、橙花醛、香叶醇、香叶醛、香叶酸和月桂醇 6 种香气成分,其中橙花醇、橙花醛、香叶醇、香叶醛和香叶酸的含量相对较高(表 2),是粉枝莓果实的特征香气成分。

表 1 HS-SPME/GC-MS 鉴定的粉枝莓果实香气成分

Table 1 Aroma compounds in *Rubus biflorus* Buch identified by HS-SPME/GC-MS

序号	保留时间/min	成分	PA(85 μm)	PDMS(100 μm)	PDMS(7 μm)
1	3.650	2-己烯醛	+	+	
2	4.058	1-己醇	+	+	
3	4.657	3,3-二甲基丙烯酸	+		
4	6.752	苯甲醛	+		
5	7.221	己酸	+		
6	7.942	正辛醛		+	
7	8.935	苯甲醇	+		
8	9.932	正辛醇	+	+	
9	10.572	2-壬酮	+	+	
10	10.811	β -芳樟醇	+	+	
11	10.905	正壬醛	+	+	
12	11.568	3-羟基-4-甲基戊酸甲酯		+	
13	12.077	3,3-二甲基-1-辛烯	+		
14	13.099	马鞭草烯醇	+		
15	13.445	松油醇	+	+	
16	13.704	顺-2-壬烯-1-醇	+		
17	13.707	正葵醛		+	
18	14.344	橙花醇	+	+	+
19	14.689	橙花醛	+	+	+
20	14.989	香叶醇	+	+	+
21	15.172	反-2-癸烯醛	+	+	
22	15.284	正壬酸	+	+	
23	15.429	香叶醛	+	+	+
24	17.508	香叶酸	+	+	+
25	19.764	香叶基丙酮	+	+	
26	20.189	月桂醇	+	+	+
27	25.458	β -香茅醇	+		

表 2 不同纤维头对粉枝莓果实特征香气成分的萃取
Table 2 Characteristic aroma compounds of *Rubus biflorus* Buch extracted by different fibers

成分	峰面积		
	PA(85 μm)	PDMS(100 μm)	PDMS(7 μm)
橙花醇	5.77×10^6	1.82×10^6	1.62×10^5
橙花醛	8.28×10^6	5.58×10^6	3.65×10^5
香叶醇	1.30×10^7	3.79×10^6	2.43×10^5
香叶醛	1.38×10^7	8.14×10^6	4.36×10^5
香叶酸	4.13×10^6	1.57×10^6	8.01×10^5
合计	4.50×10^7	2.09×10^7	2.01×10^6

3 结 语

萃取头涂层的性质决定了该方法的应用范围和分析中能检测到的浓度范围。因此合适特性的涂层和涂层厚度对分析灵敏度至关重要^[17-18]。付蕾等^[15]研究了 4 种萃取头对草莓香气成分的萃取效果,结

果表明 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头对酮类、萜烯类、醇类和醛类物质的萃取效果明显高于其他萃取头。张红艳等^[19]在研究固相微萃取分析厚皮甜瓜果汁时发现 CarboxenTM/PDMS 萃取头较其他 2 种萃取头灵敏度高,检出的物质种类多。本研究显示,85 μm PA 纤维头对粉枝莓果实香气成分的选择性好、萃取容量大,萃取效果最好,适用于粉枝莓果实香气成分的萃取。

本研究使用 85 μm PA 纤维头对粉枝莓果实香气成分进行了 HS-SPME/GC-MS 分析,共检测出 24 种香气成分,包括醇类、醛类、羧酸类、酮类、烯类等,共同构成了粉枝莓果实的香气。其中醇类、醛类、酸类相对含量较高,初步确定橙花醇、橙花醛、香叶醇、香叶醛和香叶酸是粉枝莓果实的特征香气成分。该研究为了解粉枝莓果实的风味化学组成、指导粉枝莓的品种选育、开展粉枝莓果实的深加工及产品质量控制奠定基础。

参考文献:

- [1] JIANG Yuanmao, PENG Futian, LIU Songzhong, et al. Characterization of the aroma of four cultivars of strawberry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2004, 23(2): 56-60. (in Chinese)
- [2] WANG Haibo, CHEN Xueseng, XIN Peigang, et al. GC-MS analysis of volatile components in several early apple cultivars [J]. *Journal of Fruit Science*, 2007, 24(1): 11-15. (in Chinese)
- [3] LI X L, SHEN X, WANG L, et al. Aroma volatile compound analysis of SPME headspace and extract samples from crabapple (*Malus sp.*) fruit using GC-MS [J]. *Agricultural Sciences in China*, 2008, 7(12): 1451-1457.
- [4] VAS G, VEKEY K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 39: 233-254.
- [5] STASHENKO E E, MARTINEZ J R. Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-phase microextraction [J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2007, 70: 235-242.
- [6] DIAZ P, IBANEZ E, REGLERO G, et al. Optimization of summer truffle aroma analysis by SPME: Comparison of extraction with different polarity fibres [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2009, 42: 1253-1259.
- [7] PENALVER A, POCURULL E, BORRULL F, et al. Comparison of different fibers for the solid-phase microextraction of phthalate esters from water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 922: 377-384.
- [8] 倪志诚. 西藏经济植物 [M]. 北京: 科学技术出版社, 1990: 308-310.
- [9] LI Weilin, JIANG Zhenjun, JIANG Xuyin. The development and utilization of resources of *Rubus biflorus* Buch [J]. *Soil and Water Conservation in China*, 1994(6): 37-39. (in Chinese)
- [10] LUO Daqing, ZHENG Weilie. The wild fruit resource and its utilization in Shergyla mountain [J]. *Journal of Fruit Science*, 1998, 15(3): 283-288. (in Chinese)
- [11] YIN Yanlei, YUAN Zhaohe, FENG Lijuan, et al. GC/MS analysis of aromatic components in katu apricot fruit in various developmental periods under different cultivation condition [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2010, 46(7): 92-98.
- [12] KONG Xiangqi, SHI Ruicheng, ZHANG Yanjun, et al. HS-SPME/GC-MS analysis of the aromatic components of papaya juice before and after the heat treatment [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2016, 42(1): 189-194. (in Chinese)
- [13] LI Ming, WANG Liping. Preliminary analysis of aroma components in peach from Wuxi [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2007, 26(5): 53-56. (in Chinese)

- [14] SHI Lujin, SUN Jincai, CHEN Shan, et al. Influence of high hydrostatic pressure processing on the aroma compounds of orange cyst[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2014, 33(5):504-509. (in Chinese)
- [15] FU Lei, LIU Zhengsheng, SUN Xinyang, et al. Study of four coating materials of SPME fiber on extraction of aroma compounds in strawberry[J]. **Scientia Agricultura Sinica**, 2010, 43(21):4473-4481. (in Chinese)
- [16] GAO Xiang, SHI Ruicheng, GU Fenglin, et al. Volatile composition of Hainan solo papaya by headspace solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2013 (14):148-151+155. (in Chinese)
- [17] QIU Wenli, ZENG Zhaorui, PENG Qing et al. Sol-gel-derived PEG-20 M fiber for solid-phase microextraction [J]. **Journal of Analytical Science**, 2001, 17(3):198-202. (in Chinese)
- [18] YANG Min, WANG Yilong, ZENG Zhaorui, et al. Preparation and characteristics of new coating for solid-phase microextraction [J]. **Chinese Journal of Chromatography**, 2002, 20(3):202-205. (in Chinese)
- [19] ZHANG Hongyan, WANG Weijuan, BIE Zhilong. Comparison of three solid phase microextraction fibers for aromatic compounds in muskmelon juice[J]. **Journal of Tropical and Subtropical Botany**, 2011, 19(6):571-575. (in Chinese)

会 议 消 息

2019 年第五届生物技术和农业工程国际会议 (ICBAE 2019)

会议时间:2019-03-26 至 2019-03-29

会议地点:日本东京

主办单位:ICBAE 2019

联系人:杜女士

电话:+852-3500-0137

Email:icbae@cbees.net

官方网址: <http://www.icbae.org>.

会议简介:第五届生物技术和农业工程国际会议(ICBAE 2019)将于 2019 年 3 月 26-29 日在日本东京隆重召开。来自日本和韩国的两位名校教授受邀参加会议并将为会议呈现学术前沿的大会报告和研究成果。他们分别是来自日本 Center for Environmental Science in Saitama 的 Kokyo Oh 教授和韩国全北国立大学的 Yong-Suk Jang 教授。会议文章出版:ICBAE 2019 录用的文章能发表在期刊 JOAAT 或者 IJPMBS 上。

投稿和联系方式:

投稿方式: <http://confsys.iconf.org/submission/icbae2019>

会议邮箱:icbae@cbees.net

联系电话:+852-3500-0137 (香港)/+1-206-456-6022 (美国)/+86-28-86528465 (中国)

会议专员:杜女士