



不同萃取头对荔枝酒香气成分分析的比较

张巧珍¹, 肖冬光²

(1. 天津科技大学理学院, 天津 300457;

2. 工业微生物教育部重点实验室, 天津科技大学生物工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)与气质联用(GC-MS)相结合对荔枝酒中的香气成分进行了初步分析,比较了 3 种不同涂层纤维的萃取头对荔枝酒香气成分的萃取效果和特点. 研究发现,在相同实验条件下 65 μm 的 PDMS/DVB 萃取头萃取效果最佳.

关键词: 顶空固相微萃取; 气质联用; 荔枝酒; 香气成分; 萃取头

中图分类号: O657.7; TS262.7 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2010)05-0021-06

Comparisons of Different Extraction Fibers for Analysis of Aroma Compounds in Litchi Wine

ZHANG Qiao-zhen¹, XIAO Dong-guang²

(1. College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Key Laboratory of Industrial Microbiology, Ministry of Education, College of Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The aroma compounds of Litchi wine were analyzed by head space solid-phase micro-extraction(HS-SPME) coupled to gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS). Extraction characteristics of three different coating of extraction fibers were compared. The results indicated that the 65 μm PDMS/DVB was the best in the same experimental conditions.

Keywords: HS-SPME; GC-MS; Litchi wine; aroma component; extraction fibers

香气成分是构成和影响酒类品质及典型性的主要因素^[1]. 分析酒中的香味物质,通常要对香气物质进行浓缩预处理. 目前,国内外香气物质的提取方法主要包括液-液萃取法、吹扫捕集法、静态顶空提取法、动态顶空提取法、同时蒸馏萃取法、超临界流体萃取法等^[2]. 但这些方法都存在一定缺陷,如液-液萃取法需要样品量大、步骤繁琐耗时、有机溶剂具有毒性、污染环境,且其操作还会引起某些化学组分的变化或丢失;静态顶空法主要缺点是样品的蒸汽体积过大,影响色谱柱的分离效能,且一些半挥发和难挥发性的风味化合物无法检测^[3].

固相微萃取(Solid phase micro-extraction, SPME)是 1990 年由加拿大学者 Pawliszyn 提出,并

迅速发展和完善的样品处理新技术,它摒弃了传统的溶剂提取操作,将萃取、浓缩、进样集于一体,灵敏度高且操作简便^[4],成本低廉,在食品、医药卫生、生物化学、临床化学、生理及毒理学、法医学等诸多领域中获得了广泛的应用^[5]. 近年来,SPME 在酒类物质的香气成分检测上逐渐引起了人们的注意. 汪立平等^[6]利用顶空固相微萃取与气质联用相结合,建立了一套快速测定苹果酒中香气物质的方法;胡国栋等^[7]采用顶空固相微萃取结合气质联用对啤酒的微量香味组分进行了分析研究,分离鉴定出 41 种化合物;张军翔等^[8]通过对葡萄酒中香气成分的分析,对比研究了液-液萃取和浸渍式固相微萃取方法的异同,指出固相微萃取适合葡萄酒挥发性强的成分分析;郭静等^[9]

收稿日期: 2010-04-15; 修回日期: 2010-06-02

基金项目: 天津科技大学科学研究基金资助项目(20080209)

作者简介: 张巧珍(1969—),女,山西人,实验师, zhqzh@tust.edu.cn.

利用顶空固相微萃取和气质联用技术,对猕猴桃果酒中的香气成分进行分析,共计提取出 82 种香气物质,优于同类文献报道。

本文利用顶空固相微萃取与气质联用相结合分析了荔枝酒的香气成分. 研究比较了 100 μm 聚二甲基硅氧烷萃取头 (PDMS)、65 μm 聚二甲基硅氧烷与聚二乙烯基苯复合萃取头 (PDMS/DVB) 以及 75 μm 聚二甲基硅氧烷与羧乙基的复合萃取头 (PDMS/CAR) 在萃取化合物的种类上的异同,并对其应用进行分析。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品

干白荔枝酒(乙醇体积分数 11%),岭南荔枝加工工程技术研究开发中心。

1.1.2 主要仪器

SPME 手动进样手柄,美国 Supelco 公司;65 μm PDMS/DVB、75 μm PDMS/CAR 和 100 μm PDMS 萃取头,美国 Supelco 公司;DF-101S 型智能集热式恒温磁力加热搅拌器,上海东玺制冷设备有限公司;Varian 4000 MS 型气相色谱质谱联用仪器,美国 Varian 公司。

1.2 方法

1.2.1 SPME 萃取

选取 65 μm PDMS/DVB、75 μm PDMS/CAR 和 100 μm PDMS 萃取头,萃取荔枝酒中的挥发性成分。

(1) 萃取头的老化

3 种萃取头在第 1 次使用之前需要根据使用说

明在气相色谱进样口于相应的温度下老化相应的时间,以后再次使用时则只需在相应温度下老化 30 min 即可。

(2) 萃取头萃取

在 15.0 mL 装有磁力搅拌子的顶空瓶中加入 8.0 mL 荔枝酒样品,40 °C 水浴条件下插入萃取头吸附 30 min,然后将该萃取头在 GC 进样口于 250 °C 解吸 10 min,用于 GC-MS 分析. 3 种萃取头均按上述条件进行萃取操作。

1.2.2 色谱条件

(1) 气相色谱条件

色谱柱为 VF-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样分流比 5 : 1,程序升温为 40 °C 保持 3 min,以 2 °C/min 升温至 120 °C 并保持 1 min,再以 4 °C/min 升温至 200 °C 并保持 1 min,最后以 8 °C/min 升温至 250 °C 保持 6 min. 载气为氦气,流量为 0.8 mL/min,进样口温度为 250 °C。

(2) 质谱条件

EI 电离源,电子能量为 70 eV,以质荷比 (m/z) 表示扫描范围为 40 ~ 500,离子源温度 220 °C。

1.2.3 定性和定量分析

质谱结果经计算机检索 (NIST2002) 进行定性分析. 利用面积归一法计算已定性出的香气物质的相对含量。

2 结果与分析

2.1 不同萃取头萃取的挥发性物质数量的比较

3 种萃取头对荔枝酒香气成分萃取的萃取结果见表 1。

表 1 不同萃取头萃取荔枝酒挥发性物质数量的比较

Tab.1 Comparison of kinds of aroma components identified in Litchi wine extracted by different extracted fibers

序号	化合物名称	相对分子质量	100 μm PDMS	75 μm PDMS/CAR	65 μm PDMS/DVB
1	2-乙基异硫脲	104	+	-	-
2	1,1-二乙硫基乙烷	150	-	-	+
3	硫代乙酸	76	+	-	-
4	己酸	116	-	-	+
5	苯	78	-	+	-
6	1-甲基环己醇	114	-	-	+
7	2,5-二甲基呋喃	96	-	+	-
8	1,1,2,3,3-五甲基环丁烷	126	-	+	-
9	3-甲基-6-亚甲基辛烷	140	-	-	+
10	2-叔丁基-3-甲基环氧乙烷	114	+	-	-
11	螺[2.4]庚-4,6-二烯	92	-	+	+
12	氮杂环丁烷-2-羧酸	101	-	-	+
13	乙酸异丁酯	116	+	-	-
14	二环[4.1.0]庚-2-烯	94	-	+	-
15	1-甲基-1,4-环己二烯	94	-	-	+

续表

序号	化合物名称	相对分子质量	100 μm PDMS	75 μm PDMS/CAR	65 μm PDMS/DVB
16	5,5-二甲基-1,3-环戊二烯	94	-	+	+
17	3-甲基-6-甲硫基-1,5-己二烯-3-醇	158	-	+	-
18	丁酸乙酯	116	+	-	+
19	反-5-戊氧基-2-戊烯	156	+	-	-
20	3-呋喃甲醛(糠醛)	96	-	+	-
21	4-羟基-5-(2-羟丙基-2-基)-2-甲基-2-环己烯酮	184	-	+	-
22	3-乙基-二氢-4-((1-甲基-1H-咪唑-5-基)甲基)呋喃-2(3H)-酮	208	-	-	+
23	乙苯	106	-	+	-
24	对二甲苯	106	-	-	+
25	碳酸二异戊基酯	202	-	+	-
26	乙酸异戊酯	130	-	-	+
27	丁酸异戊酯	158	+	-	-
28	甲氧基苯基脒	151	-	-	+
29	4-乙基-苯甲酸-2-戊酯	220	-	+	-
30	3-庚烯酸甲酯	142	-	+	-
31	6,7-二氢-1,3-二羟基异喹啉-8(5H)-酮	179	-	-	+
32	山梨酸乙酯	138	-	-	+
33	1-甲基-2-烯环己醇	112	-	+	-
34	2-苯基-1H-吡啶	193	-	-	+
35	苯甲酰甲醛	134	-	+	-
36	(4顺)-4-(氯亚甲基)-2-苯基恶唑-5(4H)-酮	207	-	-	+
37	4,4-二乙基-3-亚甲基环氧丙烷-2-酮	140	-	-	+
38	1-甲基-4-甲酸-1-环己烯	140	-	+	-
39	2,2-二甲基-3-乙烯基环丙烷羧酸	140	-	-	+
40	罗勒烯	136	-	+	+
41	吡啶-4(1H)酮	95	-	+	-
42	异己酸乙酯	144	-	+	-
43	己酸乙酯	144	+	-	+
44	反式-3(10)-萜烯-2-醇	152	-	-	+
45	α -松油烯	136	-	-	+
46	1-环丁基-1-环丁烯	108	-	+	-
47	(4-异丙基-1,5-环己二烯基)甲醇	152	-	-	+
48	(4-异丙基-2,5-环己二烯基)甲醇	152	+	-	-
49	右旋-柠檬烯	136	-	+	-
50	左旋-柠檬烯	136	+	-	+
51	3-异戊基-1-环戊烯	138	-	-	+
52	3-丙烯基-1-环戊烯	108	+	-	-
53	4-甲基-3-环己烯甲醛	124	-	-	+
54	3-萜烯	136	-	+	+
55	反- β -罗勒烯	136	+	-	-
56	α -侧柏烯	136	-	-	+
57	呋喃甲酸乙酯	140	-	+	-
58	4-甲烯基-1-环戊烯	80	-	+	-
59	5-乙基环戊烯基甲醇	126	-	+	-
60	α -松油烯	136	-	+	-
61	萜品油烯	136	+	-	+
62	1-(2-甲基-1-丙烯基)苯	132	-	+	+
63	邻-异丙烯基甲苯	132	+	-	-
64	山梨酸乙酯	140	+	+	+
65	高顺式玫瑰醚	154	+	+	+
66	2-苯乙醇	122	-	+	+
67	反-乙酸-3-壬烯酯	184	+	-	-
68	3-(苯氧基)-1,2,4-丁三醇	212	+	-	-
69	反式玫瑰醚	154	+	-	-
70	四氢-3,4-二甲氧基-2H-吡喃-2,5-二醇	178	-	-	+

续 表

序号	化合物名称	相对分子质量	100 μm PDMS	75 μm PDMS/CAR	65 μm PDMS/DVB
71	3-乙基-3-己醇	130	+	-	-
72	月桂烯-4-醇	152	-	-	+
73	橙花醚	152	+	+	+
74	异丁酸芳樟酯	224	-	+	-
75	里哪醇,芳樟醇	154	-	-	+
76	4-丙基-1,6-庚二烯-4-醇	154	+	-	-
77	安息香酸乙酯	150	-	+	+
78	右旋香茅醇	156	+	-	-
79	2,3,4,5,6,7-六氢-4-甲基-1H-茛	136	-	+	+
80	琥珀酸二乙酯	174	+	+	+
81	α -松油醇,松油醇	154	+	+	+
82	辛酸乙酯	172	-	+	-
83	4,4,5,6-四甲基-1,3-噁嗪-2-硫酮	173	+	-	-
84	1,10-癸二醇	174	-	-	+
85	正癸醛	156	+	-	-
86	艾蒿三烯	136	+	-	+
87	乙酸辛酯	172	+	-	-
88	3-甲基-3-环己烯醇	112	-	-	+
89	(-)-紫苏醇	152	+	-	-
90	(3反,5反)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	134	+	-	+
91	薄荷烯	138	-	+	-
92	3,7,7-三甲基-双环[4.1.0]庚烷	138	-	-	+
93	6,7-二氢香叶醇	156	+	-	-
94	4-萜烯	136	+	+	+
95	非氨酯	238	-	+	-
96	3-氯-丙酸苯乙酯	242	-	-	+
97	异丁酸苯乙酯	192	+	-	-
98	橙花醇	154	+	-	-
99	香叶基乙醚	182	-	-	+
100	香叶基乙烯醚	180	+	-	-
101	辛酸丁酯	200	-	-	+
102	10-溴代癸酸乙酯	278	-	-	+
103	十一酸甲酯	200	-	+	-
104	异硬脂酸甲酯	298	-	-	+
105	4 α -甲基十氢化萘	152	-	-	+
106	香茅酸甲酯	184	+	-	-
107	对薄荷烯	138	-	+	-
108	1-甲基-4-(1-丙烯-2-基)环己烷	138	-	-	+
109	3-十四炔	194	+	-	-
110	山梨酸丙酯	154	+	+	+
111	2,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	154	+	-	-
112	反-4-癸烯酸乙酯	198	-	+	+
113	反-乙酸-9-十四烯酸酯	254	+	-	-
114	月桂酸	200	-	+	-
115	月桂酸正戊酯	270	+	-	-
116	巨豆三烯酮	190	-	-	+
117	2,5-二叔丁基苯酚	206	-	-	+
118	3,5-二叔丁基苯酚	206	+	-	-
119	6-(乙氧羰基)-4-酮己酸	202	-	-	+
120	辛酸异戊酯	214	+	-	+
121	癸酸丙酯	214	-	-	+
122	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	220	-	+	+
123	二叔丁基对甲酚	220	+	-	-
124	三十烷,蜂花烷	422	-	+	-
125	1-氟十二烷	188	-	-	+

续表

序号	化合物名称	相对分子质量	100 μm PDMS	75 μm PDMS/CAR	65 μm PDMS/DVB
126	2,5,9-三甲基癸烷	184	+	-	-
127	1,2-二氢-1,1,6-三甲基萘	172	-	+	+
128	α -白菖考烯	200	+	-	-
129	正癸酸异丁酯	228	+	-	-
130	丙酸-2-甲基-2-乙基-1-丙基-1,3-二丙酯	286	+	-	-
131	2,4,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	286	-	+	+
132	十三酸乙酯	242	+	+	-
133	4,5,9,10-脱氢异长叶烯	200	+	-	-
134	4-(2,3,4,6-四甲基苯基)-3-丁烯-2-酮	202	+	-	+
135	3,3,4-三甲基癸烷	184	+	-	-
136	卡达烯,卡达萘	198	-	+	-
137	1,1-二对甲苯正十二烷	350	+	-	-
138	2,3-二氢-1,1,3-三甲基-3-苯基-1H-茚	236	-	+	+
139	2,6-二甲基正十七烷	268	+	-	-
140	正二十烷	282	+	-	-
141	6,10-二甲基-2-十一烷酮	198	+	-	-
142	丁基,异丁基邻苯二甲酸酯	278	-	+	-
143	棕榈酸乙酯	284	+	-	-
144	棕榈酸	256	+	-	-

注：“+”和“-”分别表示“检出”与“未检出”。

通过对表 1 统计比较可以发现,100 μm PDMS 萃取头检测出 59 种挥发性物质,65 μm PDMS/DVB 萃取头检测出 68 种挥发性物质,而 75 μm PDMS/CAR 萃取头仅检测到 53 种。从萃取挥发性物质种类来说,65 μm PDMS/DVB 萃取头的效果较好,它能较多地萃取到荔枝酒中的香气成分。

另外,从表 1 中还可以发现,在萃取到的这些化合物中,65 μm PDMS/DVB 和 100 μm PDMS 两种萃取头萃取的相同化合物共有 15 种,65 μm PDMS/DVB 和 75 μm PDMS/CAR 两种萃取头萃取的相同化合物共有 20 种,而 100 μm PDMS 和 75 μm PDMS/CAR 两种萃取头萃取的相同化合物仅有 8 种,这表明 65 μm PDMS/DVB 萃取头在萃取荔枝酒香气成分的性能上分别与 100 μm PDMS 和 75 μm PDMS/CAR 接近,兼有后两者的部分性能,萃取到的香气成分与后两者共同的较多。相反,100 μm PDMS 和 75 μm PDMS/CAR 萃取头性能差别较大,萃取到相同的香气成分则较少。因此,这 3 种萃取头的萃取性能有一定的不同,萃取到的化合物种类可以累加,但根据所萃取的化合物数量、性质,就一种萃取头来说,65 μm PDMS/DVB 效果最佳。

2.2 不同萃取头在萃取荔枝酒中挥发性物质种类的比较

根据表 1 的结果,归纳了 3 种萃取头所萃取化合物的种类(见图 1)。

从图 1 可以看出,3 种萃取头在萃取荔枝酒中香

气成分上,对酯类化合物、萜类化合物都有较强的萃取能力,而 65 μm PDMS/DVB 萃取头对醇类化合物、杂环类化合物、芳香族化合物和羰基类化合物的萃取有更好的效果。

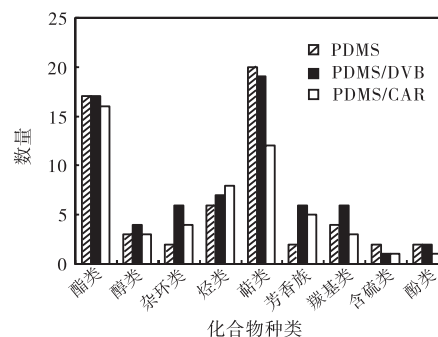


图 1 不同萃取头在萃取荔枝酒挥发性物质种类的比较
Fig.1 Comparison of aroma components identified in Litchi wine extracted by different extracted fibers

2.3 不同萃取头萃取荔枝酒中的挥发性物质相对分子质量的比较

不同萃取头所萃取化合物的相对分子质量分布如图 2 所示。

结果表明,3 种萃取头所萃取荔枝酒中香气成分相对分子质量在 100 ~ 200 之间的化合物较多,其中 65 μm PDMS/DVB 萃取头最为突出。对于相对分子质量在 100 以下的化合物,75 μm PDMS/CAR 萃取头的效果更好。对于相对分子质量在 230 以上的化合物,则以 100 μm PDMS 萃取头的效果更好。

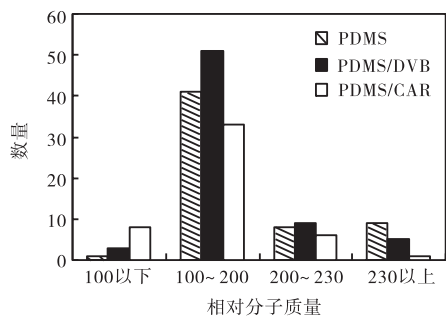


图2 不同萃取头萃取荔枝酒中挥发性物质相对分子质量的比较

Fig.2 Comparison about molecular weight of aroma components identified in Litchi wine extracted by different extracted fibers

表2 不同萃取头对荔枝酒中主要香气成分的萃取量比较

Tab.2 Comparison of quantities of major aroma components in Litchi wine extracted by different extracted fibers

化合物名称	化合物香味特征	化合物相对含量/%		
		65 μm PDMS/DVB	100 μm PDMS	75 μm PDMS/CAR
琥珀酸二乙酯	淡而舒适的葡萄香气	3.697	0.195	0.937
己酸乙酯	曲香、菠萝香型的香气	6.153	1.826	-
乙酸异戊酯	较强的新鲜果香,类似香蕉、生梨和苹果样的气味	8.635	-	-
丁酸异戊酯	强烈的香蕉、洋梨的芳香气味	-	6.749	-
辛酸乙酯	类似白兰地香气	-	-	20.08
2-苯乙醇	略有玫瑰香气	1.289	-	0.876
里哪醇	类似新鲜铃兰花香	1.598	-	-
α-松油醇	丁香味	1.722	0.334	0.512
高顺式玫瑰醚	玫瑰香气,偏甜而细腻	9.629	1.502	5.283
己酸	有干酪般气味,似大曲酒气味	0.188	-	-

注：“-”表示“未检出”。

3 结论

在荔枝酒香气物质分析的研究中,3种萃取头萃取酒样经GC-MS分析后,表现出较明显的差异,无论是在化合物的种类、数量,还是对相对分子质量100~200之间的化合物,以及对主要香气成分的萃取,65 μm PDMS/DVB萃取头都表现出了较好的萃取效果;因此,就本实验来说,选用65 μm PDMS/DVB萃取头作为荔枝酒香气成分分析的样品预处理为最佳选择。

参考文献:

[1] 李华. 现代葡萄酒工艺学[M]. 西安:陕西人民出版社,2000:20-25.
 [2] 游义琳,王秀芹,战吉成,等. HS-SPME-GC/MS方法在白兰地香气成分分析中的应用研究[J]. 中外葡萄与葡萄酒,2008(6):8-13.
 [3] 罗涛,范文来,郭翔,等. 顶空固相微萃取(HS-SPME)

2.4 不同萃取头对荔枝酒中主要香气成分萃取量的比较

3种萃取头对荔枝酒中主要几种香气成分的萃取量比较见表2.结果表明,65 μm PDMS/DVB萃取头对荔枝酒中主要的几种酯有较高的萃取率,相比较而言,100 μm PDMS萃取头则对丁酸异戊酯的萃取率较高,75 μm PDMS/CAR萃取头对辛酸乙酯的萃取率较高.对于主要的几种醇、醚和酸,65 μm PDMS/DVB萃取头萃取效果较好.这说明,65 μm PDMS/DVB萃取头对表中所列的几种主要香气成分的萃取范围较大,而另外两种萃取头仅对表中个别物质的萃取有较强的选择性。

和气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析黄酒中挥发性和半挥发性微量成分[J]. 酿酒科技,2007(6):121-124.

[4] Kataoka H, Lord H L, Pawliszyn J. Applications of solid phase micro extraction in food analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2000, 880(1/2):35-62.
 [5] 刘春红. 固相微萃取技术及其在国内食品领域中的应用[J]. 生命科学仪器, 2007, 5(9):3-8.
 [6] 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.
 [7] 胡国栋,张晓磊. 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱分析啤酒微量香味组分的研究[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(2):1-5.
 [8] 张军翔,冯长根,李华. 不同萃取方法对葡萄酒香气成分的研究[J]. 酿酒, 2007, 34(2):69-71.
 [9] 郭静,岳田利,袁亚宏,等. 顶空固相微萃取在猕猴桃酒香气成分测定中的应用[J]. 农产品加工:学刊, 2007(3):34-36.