

利用气相色谱-质谱法测定枸杞酒中的香味成分

王花俊¹, 刘利锋², 张峻松¹

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 山东中烟工业公司技术中心青岛研究所, 山东 青岛 266101)

摘要: 以枸杞为原料, 经浸泡与发酵相结合制备枸杞酒, 采用同时蒸馏萃取提取枸杞酒的香味成分, 利用气相色谱-质谱联用仪对挥发性香味成分进行分离和鉴定, 结果表明: 共鉴定出 49 种成分, 占挥发性成分的 96.64%, 其中醇类有 7 种, 占总面积的 73.38%; 酯类和内酯种类有 18 种, 占总面积的 16.98%, 并用面积归一化法测定了各种成分的质量分数, 其主要成分为: 异戊醇(34.04%)、 β -苯乙醇(33.02%)、乳酸乙酯(9.48%)、异丙醇(5.68%)、丁酸二乙酯(2.60%)、乙酸苯乙酯(1.48%)等。

关键词: 枸杞; 同时蒸馏萃取; 香味成分; 气相色谱-质谱法

中图分类号: S567.19 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-3268(2011)08-0210-03

Analysis of Flavor Compounds in *Lycium barbarum* Wine by GC-MS

WANG Hua-jun¹, LIU Li-feng², ZHANG Jun-song¹

(1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou

450002 China; 2. Qingdao Graduate School, China Tobacco Shandong Industrial

Corporation Technology Center, Qingdao 266101, China)

Abstract: The *Lycium barbarum* wine was produced by fermentation and marination. The flavor compounds of wine were extracted by simultaneous distillation and extraction equipment (SDE). They were isolated and identified by capillary GC-MS method, and 49 identified compounds account for 96.64 % of the total mass fraction. The relative contents of constituents were determined by area normalizing method. The mainly flavor compounds were: isoamyl alcohol (34.04%), β -phenylethyl alcohol (33.02%), ethyl lactate (9.48%), isobutanol (5.68%), diethyl succinate (2.60%), phenylethyl acetate (1.48%), etc.

Key words: *Lycium barbarum*; SDE; Flavor compounds; GC-MS

枸杞 (*Lycium barbarum*), 是重要的药食兼用佳品。该属有 80 多种, 其中南、北美洲分布最多, 西欧地中海沿岸国家、东欧、中亚、东亚各国均有栽培或野生。中国共有 7 个种 3 个变种, 其中最负盛名的是宁夏枸杞^[1]。其具有抗肿瘤、抗衰老、降血糖、降血脂、抗疲劳等特殊保健功能^[2], 已成为开发功能性食品的最佳原料^[3-6]。

近年来, 我国枸杞的种植面积逐渐扩大, 年产量已达 2 亿 kg, 枸杞采收期较短, 且不易保存, 因此须

经深加工制得枸杞食品, 延长保存期, 这既提高了枸杞原料的附加值, 又满足人们生活的需要。枸杞常常被加工成枸杞酒, 发酵过程不仅将果实中的淀粉、糖类转化成乙醇和二氧化碳等, 果胶、有机酸、色素、维生素、芳香物质等成分也发生一系列的生化反应, 同时还生成许多新的营养和风味物质^[7], 但对其香味成分的分析报道较少。本研究采用同时蒸馏萃取提取枸杞酒香味成分, 并利用气相色谱-质谱法对香味成分进行分析, 为进一步生产开发高档枸杞酒

收稿日期: 2011-03-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20675073)

作者简介: 王花俊 (1972-), 女, 河南宝丰人, 工程师, 硕士, 主要从事香精香料及应用的研究。

E-mail: shigongjw@zzuli.edu.cn

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

提供科学的依据。

1 材料和方法

1.1 材料及试剂

枸杞(产地宁夏);白砂糖,食品级;优级食用乙醇,河南天冠集团有限公司;果胶酶,广州远天酶制剂厂;果酒高活性干酵母,湖北安琪酵母有限公司生产。无水硫酸钠(AR,洛阳化学试剂厂);二氯甲烷(AR,天津市瑞金特化学品有限公司)。

1.2 试验仪器

美国 Agilent GC 6890-MS 5973N 型气相色谱-质谱联用仪;全自动进样器、G1701DA MSD 化学工作站和 NIST02 标准谱库;LA-230S 型电子天平(精确至 0.1 mg),北京赛多利斯仪器公司。

1.3 试验方法

1.3.1 浸泡工艺 用体积分数为 20%~30%优级食用乙醇进行浸泡,枸杞:乙醇=1:(0.8~1.2)。首先用 30%优级食用乙醇(体积比,1:1.2)浸泡 7~10d,然后用 25%优级食用乙醇(体积比,1:1)浸泡 10~15d,最后用 20%食用乙醇(体积比,1:0.8)浸泡 20~30d。

1.3.2 发酵工艺 枸杞破碎后,用 40~50℃温水软化 6h,加 0.15%果胶酶分解 2~3h,按 12%补加白砂糖,接入一定量活化好的活性干酵母使其发酵。发酵温度控制在 18~22℃,7~10d 完成。后发酵时间 30d 左右,发酵温度 13~18℃。发酵结束后倒桶,调整乙醇度,转入储藏,澄清后下胶、冷冻、过滤、勾兑等。

1.3.3 枸杞酒香味成分的提取 取上述制备的枸杞酒 100 mL 置于同时蒸馏萃取装置一端的 250 mL 圆底烧瓶中,电热套加热;将 40 mL 二氯甲烷放入另一端的 100 mL 圆底烧瓶中,60℃水浴加热,同时蒸馏提取 3h;提取液用无水硫酸钠干燥后过滤,滤液在浓缩瓶中用 Vigreux 柱浓缩至约 2 mL,浓缩液在安捷伦

6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用仪上进行分析。

1.3.4 GC-MS 分析条件 (1)色谱条件:HP-INNO-WAX 柱 (30m×250μm i.d×0.25μm d.f),进样口温度:250℃,程序升温:50℃(2min)40℃/min,240℃(5min),氦气流速:1 mL/min。(2)质谱条件:EI 源电子能量 70ev,电子倍增器电压 1650V,质量扫描范围:30~550AMU,离子源温度 230℃,四极杆温度 130℃,对采集到的质谱图利用 Nist 02 谱库进行检索。

2 结果与分析

2.1 枸杞酒的感官评价

按照上述工艺条件制得的枸杞酒产品感官指标见表 1。由表 1 可知,所制备的枸杞酒具有浓郁的枸杞香气、酒香宜人、酒体醇厚等特点。

表 1 枸杞酒的感官指标			
外观		香气	口味风格
色泽	透明度		
橘红色或红宝石色	澄清透明	具有浓郁的枸杞香气、酒香宜人与酒香协调	酒体醇厚、协调、丰满、肥硕、风格典型

2.2 枸杞酒的香味成分分析

按照 1.3.4 试验条件,对枸杞酒样品的同时蒸馏萃取液进行了 GC-MS 分析,其总粒子流色谱(TIC)如图 1 所示,化合物的定量按峰面积归一化法计算各峰面积的相对含量。香味成分分析根据 GC-MS 联用所得质谱信息经计算机用 Nist 02 MS 数据库检索,确认了其中 49 种组分,按峰面积计算所鉴定成分的含量占总挥发性成分的 96.64%,其中醇类有 7 种,占总面积的 73.38%;酯类和内酯种类有 18 种,占总面积的 16.98%;其余物质为有机酸、醛类和酮类等,结果见表 2 主要成分为异戊醇、β-苯乙醇、乳酸乙酯、异丁醇、丁二酸二乙酯、乙酸苯乙酯等。

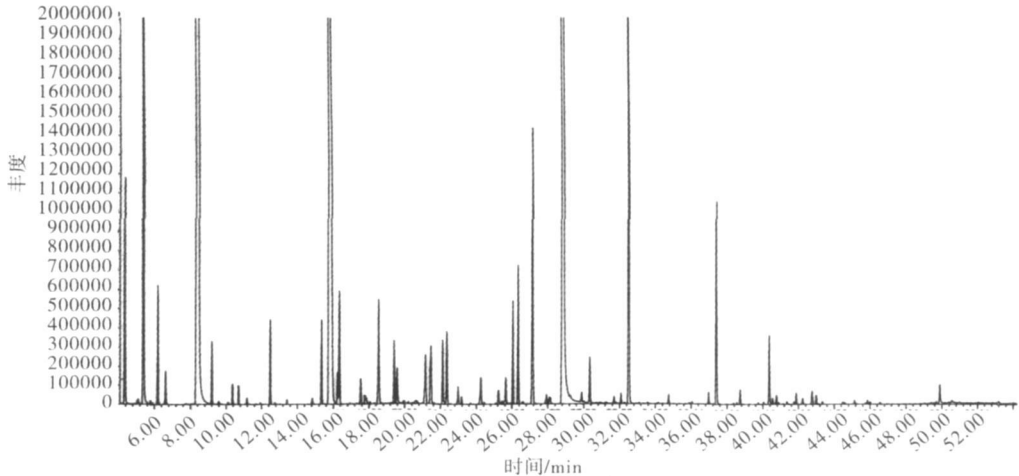


图 1 枸杞酒香气成分的总离子流

表 2 GC/MS 分离鉴定的枸杞酒的挥发性香味化合物

序号	保留时间 / min	中文名称	含量/ %	相似度 /%
1	4.35	乙酸乙酯	0.94	90
2	5.39	异丁醇	5.68	91
3	6.19	乙酸异丁酯	0.46	90
4	6.62	丁醇	0.14	86
5	8.47	异戊醇	34.04	83
6	9.20	己酸乙酯	0.25	97
7	10.36	2-氧代丙酸乙酯	0.1	89
8	10.7	3-羟基-2-丁酮	0.1	82
9	11.18	1-羟基-2-丁酮	0.05	77
10	12.49	庚酸乙酯	0.39	83
11	15.34	辛酸乙酯	0.38	95
12	15.72	乳酸乙酯	9.48	91
13	16.23	糠醛二乙醇缩醛	0.15	97
14	16.32	糠醛	0.53	97
15	17.53	2-乙酰基呋喃	0.15	90
16	18.53	丙酸	0.63	95
17	19.41	异丁酸	0.33	87
18	19.58	5-甲基糠醛	0.21	95
19	21.17	γ-丁内酯	0.36	91
20	21.47	苯乙醛	0.45	76
21	22.12	糠醇	0.32	95
22	22.35	异戊酸	0.41	84
23	22.98	γ-己内酯	0.12	86
24	24.25	戊酸	0.22	87
25	25.24	己酸	0.1	97
26	25.65	5-羟甲基糠醛	0.16	82
27	26.34	庚酸	0.68	90
28	26.61	甲基环戊烯醇酮	0.03	94
29	27.14	乙酸苯乙酯	1.48	83
30	27.93	苜醇	0.09	98
31	28.11	2, 7-二甲基-4, 5-辛二醇	0.09	91
32	28.87	β-苯乙醇	33.02	95
33	29.89	辛酸	0.09	76
34	30.34	2-乙酰基吡咯	0.24	97
35	31.70	γ-壬内酯	0.06	92
36	32.08	肉豆蔻乙酯	0.07	89
37	32.50	丁二酸二乙酯	2.60	91
38	34.74	丁香酚	0.07	78
39	36.97	棕榈酸乙酯	0.07	98
40	37.39	壬酸	0.94	98
41	38.73	癸酸	0.08	91
42	40.36	月桂酸	0.36	94
43	40.77	苯甲酸	0.05	95
44	41.75	油酸乙酯	0.04	96
45	41.87	亚油酸乙酯	0.09	97
46	42.76	肉豆蔻酸	0.12	88
47	43.34	苯丙酸乙酯	0.04	78
48	46.03	邻苯二甲酸二辛酯	0.05	88
49	49.88	棕榈酸	0.13	97

3 结论

以枸杞为原料,经浸泡与发酵相结合制得枸杞酒,具有浓郁的枸杞香气、酒香宜人,酒体醇厚、协调、丰满等特点。

采用同时蒸馏萃取提取枸杞酒的香味物质,利

用气相色谱-质谱联用仪对挥发性香味成分进行分离和鉴定,结果表明:枸杞酒的香味成分主要为异戊醇(34.04%)、β-苯乙醇(33.02%)、乳酸乙酯(9.48%)、异丁醇(5.68%)、丁二酸二乙酯(2.60%)、乙酸苯乙酯(1.48%)等成分。

这些香味成分的香气特征为:异戊醇具有酒香和果香;β-苯乙醇具有青甜玫瑰的香韵,香气柔和;乳酸乙酯具有令人愉快的微甜香气;乙酸苯乙酯具有蜜样的花香香气;异丁醇具有温和的甜香;丁二酸二乙酯具有令人愉快而温和的果香味。相对含量较低的一些化合物在枸杞酒总体香气构成中也有不可忽视的作用,如辛酸乙酯具有令人愉快的花香和果香;庚酸乙酯具有强有力的酒香和果香;糠醛则具有浓郁谷物香气等。分析鉴定的枸杞酒香气成分与有关枸杞香气成分分析的文献^[8]相比,其香味物质较多,尤其β-苯乙醇、丁二酸二乙酯、乳酸乙酯、乙酸苯乙酯等香气成分含量明显增加,这些香味物质对产品的香气有较大的贡献。从香气评价来看,该枸杞酒既具有浓郁的枸杞香气又增加了酿香、果香,酒体醇厚、协调、丰满、肥硕、风格典型。

参考文献:

[1] 郭荣,温淑萍.宁夏中宁县枸杞产业化现状及发展建议[J].甘肃农业,2007(11):31-32.

[2] 李军林,王爱成.枸杞[M].北京:科学技术出版社,2002.

[3] 邹东恢,李琰.枸杞发酵酒的生产工艺研究[J].中国酿酒,2010(7):179-180.

[4] 高洪平,张春玲.枸杞甘草保健酒的研制[J].食品科学,2009,30(22):399-401.

[5] 秦慧民,徐慧.枸杞菊花饮料的研究[J].食品研究与开发,2004(2):55-56.

[6] 高洪平.枸杞汁双歧杆菌发酵乳饮料的研制[J].中国酿酒,2010(5):180-181.

[7] 樊振江,高愿军,常广双,等.保健枸杞酒的配制及香气成分分析[J].酿酒,2008(3):84-86.

[8] 李冬生,胡征,王芹,等.枸杞挥发油的GC/MS分析[J].食品研究与开发,2004(8):133-135.