

固相微萃取 - 气质联用分析塔罗科血橙汁香气成分

陈枋为, 乔 宇, 潘思轶*
(华中农业大学食品科技学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 采用顶空固相微萃取对塔罗科血橙汁的香气成分进行提取, 用气相色谱-质谱对香气化合物进行分析, 结合谱库检索技术和保留指数对化合物进行鉴定, 应用峰面积归一化法测定各成分的相对含量, 共鉴定出 39 种香气成分, 相对总量为 87.23%。主要香气成分为烃类(55.13%)、酯类(13.67%)、醇类(13.17%)、醛类(4.59%), 还有 2 种酮类(0.67%)。其中相对含量最高的是柠檬烯(50.40%), 其次是丁酸乙酯(7.67%)、乙醇(5.38%)、3-羟基己酸乙酯(3.92%)、己醛(3.73%)、芳樟醇(3.32%)、 β -月桂烯(1.87%)、 α -松油醇(1.50%)、巴伦西亚桔烯(1.50%)、己酸乙酯(1.07%)。

关键词: 固相微萃取; 塔罗科血橙汁; 香气

Analysis of Aroma Components in Tarocco Blood Orange Juice by Solid-phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography - Mass Spectrometry

CHEN Li-wei, QIAO Yu, PAN Si-yi*
(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The aroma components from Tarocco blood orange juice were extracted by solid phase microextraction. The aromatic compounds were analyzed by GC-MS and identified by mass spectra and retention indices. There were 39 compounds identified

收稿日期 2007-04-24

*通讯作者

基金项目: 农业部农业结构调整重大技术研究专项(04-09-03B); 湖北省重点科技攻关项目(2005AA201C68);

国家科技支撑计划项目

作者简介: 陈枋为(1966-), 男, 博士研究生, 研究方向为农产品加工化学。

45.8mg/kg 和 91.4mg/kg, 并存在较严重的 SO_2 伤害现象, 因此, SO_2 伤害与安全问题作为进口葡萄市场病害的重要检测因子不容忽视。

2005 年 7 月 5 日起, 我国开始实施新制定的《进出口水果检验检疫监督管理办法》, 然而新办法中没有指出针对水果市场病害的检验内容, 特别是许多外来病原微生物会潜伏在健康水果组织中, 在现场检验时被遗漏。因此, 如何加强进口水果市场病害的监测与监控, 堵塞可能存在的漏洞, 尚需有关部门给予应有的重视。

参考文献:

- [1] 永田英明, 山下修一, 土居養二. 青果物市場病害研究の現状[J]. 植物防疫, 1984, 38(9): 415-420.
- [2] 宇田川俊一. 食品のカビ汚染と危害[M]. 日本: 幸書房, 2004.
- [3] 许玲, 李学文, 滕康宁. 果蔬采后致病真菌的检测及其控制[J]. 食品科学, 2003, 24(7): 155-158.
- [4] 邵力平, 沈瑞祥. 真菌分类学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1986.
- [5] 张中义, 冷怀, 张志铭, 等. 植物病原真菌学[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1988.
- [6] 宇田川俊一, 室井哲夫. カビの分類・培養と同定[M]. 日本: 医歯薬出版株式会社, 1983.
- [7] 韩雅珊. 食品化学实验指导[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1992: 158-160.
- [8] 张传飞. 广州口岸进口水果截获病害概述[J]. 植物检疫 2004, 18(4): 228-230.
- [9] ECKERT J W, OGAWA, J M. The chemical control of postharvest diseases: subtropical and tropical fruits[J]. ZnnRev Phytopathol, 1985, 23: 421-454.
- [10] TAYLOR S L, BUSH R K. Sulfites as food ingredients[J]. Food Technol, 1986, 40(6): 47-52.
- [11] GB 2760-1996 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.

and the percent of the total peak areas was 87.23%. The major constituents are: hydrocarbons 55.13%, esters 13.67%, alcohols 13.17%, aldehydes 4.59% and ketones 0.67%. Limonene is of the highest content 50.40%, followed by ethyl butanoate 7.67%, ethanol 5.38%, ethyl 3-hydroxyhexanoate 3.92%, hexanal 3.73%, linalool 3.32%, β -myrcene 1.87%, α -Terpineol 1.50%, valencene 1.50%, and ethyl hexanoate 1.50%.

Key words solid-phase microextraction; Tarocco blood orange orange juice; aroma

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)07-0396-04

血橙属于甜橙类,具有色泽鲜艳、风味浓郁、汁液充足、营养丰富、无核、成熟期晚等特点,品质极优。果肉及果汁全呈紫红色或暗红色。塔罗科血橙(Tarocco)被誉为血橙之王,是意大利重要的柑橘栽培品种,1976年引入我国,果肉细嫩多汁,具特殊香味,果汁除富含维生素C外,还含有丰富的维生素E、 β -胡萝卜素、花色苷和类黄酮等多酚化合物等,具有抗氧化、防止心血管疾病和抑制癌症发生等保健作用^[1]。

香气成分是影响果汁质量的重要因素。目前关于血橙香气研究的报道甚少^[2-3],主要集中在普通甜橙和葡萄柚果汁的香气研究^[4-10]。有关我国当地实生的血橙及其果汁的香气研究尚未见报道。本研究以湖北宜昌地区产塔罗科血橙为原料,采用固相微萃取提取血橙汁的香气成分,使用气相色谱-质谱联用并结合保留指数对香气成分进行鉴定,为研究我国血橙汁的香气品质和加工利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

塔罗科血橙(Tarocco)来源于湖北宜昌柑橘研究所,采收时间为2006年1月5日,血橙果实于采收的第二天使用离心式果汁榨汁机榨汁,果汁分装在250ml的玻璃瓶中,贮藏在-18℃的冰柜中待用。

1.2 样品处理

准确移取10ml果汁于20ml螺口样品瓶中,加入3.6g NaCl,用聚四氟乙烯隔垫密封,于40℃磁力搅拌器上使用DVB/CAR/PDMS 50/30 μ m(二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷)萃取头,顶空吸附30min后,将萃取头插入GC进样口,解析5min。

1.3 GC-MS 分析条件

色谱条件: Agilent 6890N气相色谱仪;弹性石英毛细管柱DB-WAX(30m $\times$ 0.32mm $\times$ 0.25 μ m);He流量1ml/min,不分流进样;进样口温度250℃;起始柱温35℃保持5min,然后以3℃/min的升温速率升温到150℃,再以8℃/min升温到220℃,保持2min。

质谱条件: Agilent 5975CMSD质谱;电离方式EI;电子能量70eV;离子源温度230℃;接口温度250℃;四级杆温度150℃;扫描速度全程(50~500)amu/s。

1.4 定性和定量分析

以C₅~C₂₀的正构烷烃作为标准,以各正构烷烃的保留时间计算样品测试中的化合物的保留指数(retention index, RI)^[11],并与文献值相比较,与图谱库检索(NIST05.L和Wiley7.0)结果共同定性,确认各个香气物质。采用峰面积归一化法进行相对定量。

2 结果与分析

通过谱库检索与RI值,结合有关文献,确定了塔罗科血橙汁中39种香气成分,并采用峰面积归一化法定量计算出各组分的相对含量,见表1和图2。图1为血橙汁香气成分的总离子流图。

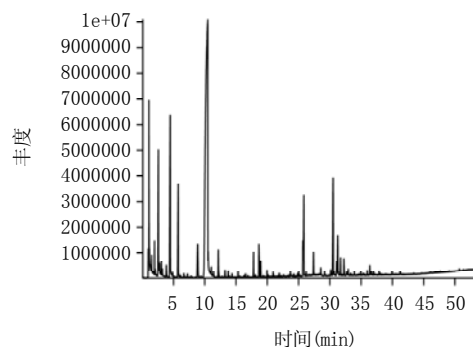


图1 血橙汁香气成分总离子流图
Fig.1 Total ionic chromatogram of aroma components in Tarocco blood orange juice

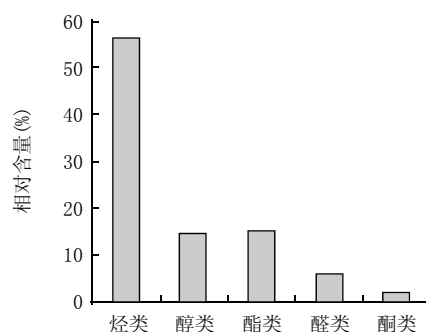


图2 血橙汁香气成分种类及其相对含量
Fig.2 Aroma components and their relative contents in Tarocco blood orange juice

塔罗科血橙汁香气的主要成分为14种烃类化合物(55.13%),其次是12种酯类(13.67%)、7种醇类(13.17%)和4种醛类(4.59%),还有2种酮类化合物(0.67%)。其

表1 血橙汁香气成分 GC-MS 分析结果
Table 1 GC-MS analysis results of aroma components in Tarocco blood orange juice

保留时间(min)	保留指数	化合物	分子式	分子量	相对含量(%)
1.98	895	乙酸乙酯Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	0.53
2.59	930	乙醇Ethanol	C ₂ H ₆ O	46.07	5.38
3.22	990	丁酸甲酯Methyl butanoate	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.14	0.13
3.86	1011	α-蒎烯 α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.36
4.48	1030	丁酸乙酯Ethyl butanoate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	7.67
4.89	1043	2-甲基丁酸乙酯Ethyl 2-methylbutanoate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.19	0.22
5.76	1071	己醛Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100.16	3.73
6.13	1083	β-蒎烯 β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.06
7.73	1125	3-萜烯3-Carene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.04
8.87	1152	β-月桂烯 β-Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	1.87
9.14	1158	α-松油烯 α-Terpiene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.03
10.48	1189	柠檬烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	50.4
11.04	1202	反式-2-己烯醛(E)-2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98.15	0.57
12.17	1228	己酸乙酯Ethyl hexanoate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.22	1.07
12.80	1242	顺式-罗勒烯(Z)-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136.24	0.04
13.25	1252	p-伞花烃 p-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	134.22	0.27
14.36	1276	辛醛Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128.22	0.11
17.81	1355	1-己醇1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102.18	0.82
18.13	1362	反式-3-己烯-1-醇(E)-3-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100.16	0.06
18.94	1381	顺式-3-己烯-1-醇(Z)-3-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100.16	0.50
19.97	1405	顺式-2-己烯-1-醇(Z)-2-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100.16	0.19
20.93	1428	辛酸乙酯Ethyl octanoate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.27	0.13
22.60	1468	珂巴烯Copaene	C ₁₅ H ₂₄	204.36	0.10
23.70	1494	苯甲醛Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	106.13	0.18
25.85	1548	芳樟醇Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	3.32
27.39	1588	4-松油烯醇Terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.77
28.56	1618	反式-对-2,8-孟二烯-1-醇trans-p-Mentha-2,8-dienol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.27
30.23	1663	芹子烯Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204.36	0.08
30.52	1671	3-羟基己酸乙酯Ethyl 3-hydroxyhexanoate	C ₈ H ₁₆ O ₃	160.21	3.92
31.09	1686	α-松油醇 α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	1.50
31.26	1691	巴伦西亚桔烯Valencene	C ₁₅ H ₂₄	204.36	1.50
31.36	1694	芹子烯Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204.36	0.13
31.72	1703	香芹酮Carvone	C ₁₀ H ₁₄ O	150.22	0.64
32.68	1730	人参烯 α-Panasinsen	C ₁₅ H ₂₄	204.36	0.17
32.81	1734	δ-杜松烯 δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	204.36	0.08
33.91	1765	香茅醇Citronellol	C ₁₀ H ₂₀ O	156.27	0.10
35.98	1824	反式-香芹醇trans-Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	152.24	0.15
37.00	1854	顺式-香芹醇cis-Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	152.24	0.11
38.92	1911	α-紫罗兰酮 α-Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192.3	0.03

中含量最高的是柠檬烯(50.4%)，其次是丁酸乙酯(7.67%)、乙醇(5.38%)、3-羟基己酸乙酯(3.92%)、己醛(3.73%)、芳樟醇(3.32%)、β-月桂烯(1.87%)、α-松油醇(1.50%)、巴伦西亚桔烯(1.50%)、己酸乙酯(1.07%)。

柑橘类水果最主要的香气成分是单萜烯类物质和倍半萜烯类物质，其中柠檬烯是柑橘水果最主要的香气成分，在普通甜橙汁和柑橘精油的香气化合物中含量最高的^[4-12]，其含量远远高于其他香气组分。本研究中柠檬烯相对含量最高，占塔罗科血橙汁所有香气成分的50.40%，可见其对塔罗科血橙汁的香气同样具有重要的作用。β-月桂烯是塔罗科血橙汁中含量仅次于柠檬烯的烃类物质，具有愉悦的水果香气^[4]。巴伦西亚桔

烯、芹子烯、人参烯和δ-杜松烯是塔罗科血橙汁的四种倍半萜烯类香气物质，其中巴伦西亚桔烯具有典型的柑橘香气，是柑橘精油的主要呈香物质^[7]。

萜烯醇类物质也是柑橘水果香气的重要组成成分。芳樟醇是塔罗科血橙汁中相对含量最高的萜烯醇类物质，占3.32%，但在Tarocco血橙中未检出。α-松油醇是柠檬烯的降解产物，含量低于2×10⁻⁶时会给橙汁的香气带来不良影响^[10]。

酯类物质具有水果的香气，E. Arena等^[3]分析了意大利塔罗科血橙的香气成分，除柠檬烯外，含量较高的成分依次为丁酸甲酯、β-月桂烯、丁酸乙酯、己酸乙酯，并通过嗅觉分析指出丁酸乙酯、丁酸甲酯和己

酸乙酯这三种酯类对血橙的香气有重要贡献, 具有浓郁的水果香气, 辛酸乙酯也有一定的贡献, 在本研究中检测到了这四种酯类物质, 相对含量分别为丁酸乙酯(7.67%)和己酸乙酯(1.07%), 丁酸甲酯(0.13%)、辛酸乙酯(0.13%)。3-羟基己酸乙酯也是塔罗科血橙汁中含量相对较高的酯类(3.92%), 具有水果香气。乙酸乙酯和2-甲基丁酸乙酯对塔罗科血橙汁的香气也有一定的贡献。

醛类和酮类对塔罗科血橙汁的香气也有一定的影响。己醛是塔罗科血橙汁中含量最高的C₆醛类(3.73%), 可能来源于脂肪酸的降解。 α -紫罗兰酮和香芹酮是塔罗科血橙汁的两种酮类物质, α -紫罗兰酮可能是 β -胡萝卜素的降解产物。

很多香气化合物具有顺反异构, 分离较为困难, 本研究使用DB-WAX极性柱可以对顺反异构的物质进行良好的分离, 比如反式-3-己烯-1-醇和顺式-3-己烯-1-醇, 反式-香芹醇和顺式香芹醇。

柑橘汁所呈现的特有香气往往是很多种类的香气物质以一定的比例构成的, 一种或几种香气物质含量的变化都可能影响香气的嗅感。塔罗科血橙汁中主要香气物质与普通甜橙汁一致, 香气物质的含量及相互之间的比例不同, 构成了塔罗科血橙汁独特浓郁的香气, 关于血橙汁特征香气物质的鉴定还需借助感官嗅觉分析进一步研究。

3 结 论

采用固相微萃取提取塔罗科血橙汁香气, 气质联用结合保留指数鉴定了血橙汁中39种香气成分, 相对总含量为87.23%, 主要成分为烃类化合物(55.13%), 其次是酯类(13.67%)、醇类(13.17%)和3种醛类(4.59%), 还有酮类化合物(0.67%)。其中含量最高的是柠檬烯(50.4%), 其次是乙醇(4.24%)、丁酸乙酯(7.67%)、乙醇(5.38%)、3-羟基己酸乙酯(3.92%)、己醛(3.73%)、芳樟醇(3.32%)、 β -月桂烯(1.87%)、 α -松油醇(1.50%)、巴伦西亚桔烯(1.50%)、己酸乙酯(1.07%)。

本研究采用的固相微萃取结合气质联用测定血橙汁中香气成分, 操作方便, 无需有机溶剂, 灵敏度高,

分析结果对研究我国血橙汁香气成分和血橙深加工具有一定的参考意义。

参考文献:

- [1] 沈德培, 王元欲, 陈力耕. 柑橘遗传育种学[M]. 北京: 科学出版社, 1998, 57.
- [2] MACCARONE E, CAMPISI S, FALLICO B, et al. Flavor components of Italian orange juices[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46: 2293-2298.
- [3] ARENA E, GUARRERA N, CAMPISI S, et al. Comparison of odour active compounds detected by gas-chromatography-olfactometry between hand-squeezed juices from different orange varieties[J]. Food Chem, 2006, 98: 59-63.
- [4] NISPEROS-CARRIEDO M O, SHAW P E. Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices[J]. J Agric Food Chem, 1990, 38: 1048-1052.
- [5] MOSHONAS M G, SHAW, P E. Quantitative determination of 46 volatile constituents in fresh, unpasteurized orange juices using dynamic headspace gas chromatography[J]. J Agric Food Chem, 1994, 42: 1525-1528.
- [6] TONDER D, PETERSEN M A, POLL L, et al. Discrimination between freshly made and stored reconstituted orange juice using GC odor profiling and aroma values[J]. Food Chem, 1998, 61: 223-229.
- [7] BAZEMORE R, GOODNER K, ROUSEFF R. Volatiles from unpasteurized and excessively heated orange juice analyzed with solid phase microextraction and GC-olfactometry[J]. Journal of Food Science, 1999, 64: 800-803.
- [8] JORDAN M J, TILLMAN T N, MUCCI B, et al. Using HSPME to determine the effects of reducing insoluble solids on aromatic composition of orange juice[J]. Lebensm Wiss. u Technol, 2001, 34: 244-250.
- [9] REGA B, FOURNIER N, GUICHARD E. Solid phase microextraction (SPME) of orange juice flavor: odor representativeness by direct gas chromatography olfactometry (D-GC-O) [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 7092-7099.
- [10] JORDAN M J, GOODNER K L, LAENCINA J. Deaeration and pasteurization effects on the orange juice aromatic fraction[J]. Lebensm Wiss. u Technol, 2003, 36: 391-396.
- [11] VANDENDUOL H, KRATZ P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography[J]. J Chromatogr, 1963, 8: 463-71.
- [12] JACQUELINE S, PHILIPPE R, ALAIN S C S. Volatile constituents of five *Citrus petitgrain* essential oils from reunion[J]. Flavour Fragr J, 2005, 20: 399-402.
- [13] LEWINSOHN E, SITRIT Y, BAR E, et al. Not just colors-carotenoid degradation as a link between pigmentation and aroma in tomato and watermelon fruit[J]. Trends in Food Science & Technology, 2005, 16: 407-408.

中国科学引文数据库核心库收录期刊