

山乌柏蜂蜜醋香味成分的GC-MS分析

张丽珍,曾志将,吴小波,颜伟玉*

(江西农业大学蜜蜂研究所,南昌 330045)

摘要:采用固相微萃取法提取山乌柏蜂蜜醋中的香气成分,并用气相色谱-质谱法对其成分进行了分析,共分离鉴定出50种化合物,包括酸类、酯类、醇类、醛类、酮类、酚类、烃类以及少量其它化合物。采用峰面积归一法对所测的山乌柏蜂蜜醋香气成分进行定量分析发现,鉴定的50种化合物量占总挥发性成分的98.93%,其中酸类占27.4%、酯类占30.38%、醇类占18.79%、醛类占15.22%、酮类占3.09%、酚类占2.51%及烃类占1.07%。这些物质相互作用构成了山乌柏蜂蜜醋独特的香味。

关键词:山乌柏蜂蜜醋;固相微萃取;香味成分;GC-MS分析

中图分类号:TS207.3 文献标识码:B 文章编号:1000-9973(2011)04-0089-03

Analysis of aroma components in *Sapium discolor* honey vinegar by GC/MS

ZHANG Li-zhen, ZENG Zhi-jiang, WU Xiao-bo, YAN Wei-yu*

(Honeybee Research Institute of Jiangxi Agriculture University, Nanchang 330045, China)

Abstract: The aroma components of *Sapium discolor* honey vinegar was extracted by solid phase micro-extraction (SPME) and was separated and analyzed by GC-MS. About 50 different compounds were identified including acids, esters, alcohols, aldehydes, ketones, phenols, hydrocarbon and a few other compounds. The percentage of each component was quantified by using peak area normalization method. All of the 50 kinds of compounds accounted for 98.93% of total volatile compositions with acids accounts for 27.4%, esters 30.38%, alcohols 18.79%, aldehydes 15.22%, ketones 3.09%, phenols 2.51% and hydrocarbon 1.07%. These above listed components formed the particular flavor of *Sapium discolor* honey vinegar.

Key words: *Sapium discolor* honey vinegar; Solid-phase micro-extraction; aroma components; analysis; GC-MS

蜂蜜醋是由蜂蜜作为原料,先后经过酒精和醋酸发酵后所获得的一种新型保健醋。研究表明,采用蜂蜜酿制的蜂蜜醋,既保留了天然蜂蜜营养成分和保健功能,又有清凉消暑、开胃、助消化、增进食欲之作用,且含有润喉、降火、润肤、消除疲劳等功效^[1,2]。山乌柏蜂蜜呈浅琥珀色、具轻微的酸气味、甜中略有酸味、

润喉较差、结晶粒粗。由于山乌柏蜂蜜品质较差,消费者不喜欢直接食用,因此将山乌柏蜂蜜进行深加工,酿制成蜂蜜醋是一种不错的选择。采用山乌柏蜂蜜为原料酿制而成的蜂蜜醋,同样具有一定的保健作用。

蜂蜜醋的香味成分是评价蜂蜜醋品质的重要指标,也是与调配醋相区别的关键。固相微萃取技术作

收稿日期:2010-12-18

* 通讯作者

基金项目:江西省教育厅科技项目(GJJ10413);国家公益性行业(农业)科研专项(nyhyzx07-041)

作者简介:张丽珍(1982-),女,山西大同人,硕士研究生,主要从事蜂产品的深加工研究工作;

颜伟玉(1978-),女,副教授,博士,从事蜜蜂及蜂产品教学与研究工作。

为一种新的分析手段,克服了传统处理方法的缺点,集采样、萃取、浓缩、进样为一体,操作简便、快速、经济安全、无溶剂、选择性好且灵敏度高^[3,4],可直接与气相色谱质谱(GC-MS)联用,分析食品中香味成分的组成。目前国内还没有关于蜂蜜醋香味成分的研究报道。为此,本文采用固相微萃取法对山乌柏蜂蜜醋中香味成分进行提取,结合气相色谱-质谱法(GC-MS)进行分析研究,旨在揭示山乌柏蜂蜜醋香气的主要特征组成成分,为我国蜂蜜醋感官评价体系的建立和蜂蜜醋产业的发展奠定基础。

1 材料与方法

1.1 山乌柏蜂蜜醋的制备

将山乌柏蜜的起始糖度调整为23%,接入酵母菌0.2% (w/v),28℃发酵7天,离心,调整其酒精度为7% (v/v),再接入10% (v/v)的醋酸菌种子液,30℃发酵6天,澄清后备用,其酸度为4.93%。

1.2 仪器与设备

美国Finnigan Trace MS气相色谱质谱联用仪,固相微萃取装置,PDMS萃取头。

1.3 香味成分采集

取5g样品溶液置于15mL顶空瓶中,将老化后的100μm PDMS萃取头插入样品瓶顶空部分,于50℃吸附30min,吸附后的萃取头取出后插入气相色谱进样口,于250℃解吸3min,同时启动仪器采集数据。

1.4 气相色谱质谱测定

色谱条件 色谱柱:DB-WAX毛细管色谱柱,30m×0.25mm×0.25μm;载气(He)恒定流速:0.8mL/min不分流;升温程序:40℃保持4min,以6.0℃/min升温到70℃,再以10.0℃/min升温到230℃,保持94min。

质谱条件 电离方式:EI+;发射电流:200μA;电子能量:70eV;接口温度:250℃;离子源温度:200℃;电子倍增器电压:350V。

1.5 数据分析

利用NIST98和WILEY6.0质谱库结合有关文献进行人工图谱解析,确认其化学成分,通过数据处理系统按面积归一化法进行定量分析,计算分析各成分

的相对百分含量。

2 结果与分析

2.1 组分的分离和定性结果的确认

图1为山乌柏蜂蜜醋香味成分GC-MS分析的离子图谱,经质谱库(NIST98和WILEY6.0)检索及资料分析,鉴定出山乌柏蜂蜜醋香味成分50种,其匹配度均大于80%。

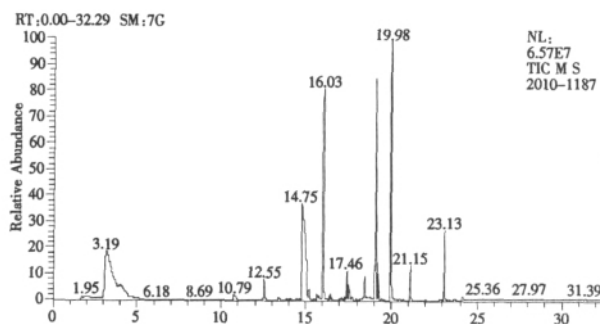


图1 山乌柏蜂蜜醋香味成分的GC-MS离子流色谱图

Fig. 1 GC/MS total ion chromatogram of aroma components in *Sapium discolor* honey vinegar

2.2 山乌柏蜂蜜醋的香味组成

山乌柏蜂蜜醋香味成分的GC-MS分析结果见表1。由表1可知,所鉴定出的香味化合物占总挥发成分的98.93%,主要包括酸类化合物11种(含量共计27.4%)、酯类化合物7种(30.38%)、醇类化合物6种(18.79%)、醛类化合物11种(15.22%)、酮类化合物4种(3.09%)、酚类化合物1种(2.51%)、烃类化合物6种(1.07%)、其它化合物4种(0.47%)。相对含量较高的香味化合物分别为乙酸(23.45%),乙酸乙酯(17.64%),苯乙醇(16.42%),苯甲醛(13.82%),乙酸苯乙酯(11.99%),2,4-二特丁基苯酚(2.51%)。

实验表明,山乌柏蜂蜜醋香味成分中乙酸含量最高,其次是乙酸乙酯,苯乙醇,苯甲醛,乙酸苯乙酯。这些物质在形成山乌柏蜂蜜醋香味成分中起着重要的作用,其中乙酸乙酯呈强烈的果香味,苯乙醇具有玫瑰花香^[5],苯甲醛具有杏仁味,乙酸苯乙酯具有蜜甜底甜玫瑰香气^[6],是山乌柏蜜本身的香味成分。实验所检测出的苯乙酸乙酯(0.36%)具有蜂蜜香气,可构成山乌柏蜂蜜醋典型香气成分;而糠醛(0.48%)具有谷物香气,香味独特^[7],可构成山乌柏蜂蜜醋特征香气成分。

表1 山乌柏蜂蜜醋香味成分(GC-MS)的分析结果

Table 1 GC/MS analysis of aroma components
in *Sapium discolor* honey vinegar

序号	时间(min)	香味成分	相对含量(%)
1	14.75	乙酸	23.45
2	16.45	异丁酸	0.12
3	17.12	丁酸	0.30
4	17.56	3-甲基丁酸	0.70
5	19.26	己酸	1.07
6	21.15	辛酸	1.31
7	22.03	壬酸	0.05
8	22.87	癸酸	0.09
9	24.16	苯甲酸	0.19
10	27.20	肉豆蔻酸	0.06
11	31.39	棕榈酸	0.06
12	3.18	乙酸乙酯	17.64
13	17.66	丁二酸二乙酯	0.14
14	18.23	乙酸苯甲酯	0.05
15	18.79	苯乙酸乙酯	0.36
16	19.12	乙酸苯乙酯	11.99
17	23.66	丁二酸乙酯	0.08
18	25.36	邻苯二甲酸二异丁酯	0.12
19	4.07	乙醇	1.19
20	11.16	异丁醇	0.11
21	17.97	萜品醇	0.08
22	18.50	2-苯基-2-丙醇	0.95
23	19.62	苯甲醇	0.04
24	19.98	苯乙醇	16.42
25	1.95	乙醛	0.05
26	10.67	庚醛	0.04
27	12.76	辛醛	0.08
28	14.15	2-乙酰氧基丙醛	0.06
29	14.47	壬醛	0.12
30	15.20	糠醛	0.48
31	16.03	苯甲醛	13.82
32	16.56	5-甲基-2-呋喃甲醛	0.10
33	17.34	苯乙醛	0.28
34	17.74	2-羟基苯甲醛	0.13
35	18.88	2,5-二甲基苯甲醛	0.06
36	4.76	2,3-丁二酮	0.19
37	8.69	3-戊烯-2-酮	0.12
38	12.55	3-羟基-2-丁酮	1.67
39	17.46	苯乙酮	1.11
40	23.13	2,4-二特丁基苯酚	2.51
41	12.01	苯乙烯	0.06
42	13.38	异丙烯基苯	0.27

续表 1

序号	时间(min)	香味成分	相对含量(%)
43	13.88	甲基异丙基苯	0.09
44	14.01	甲基异丙基苯	0.11
45	15.67	四甲苯	0.31
46	15.82	3,4-二甲基苯乙烯	0.23
47	15.50	5-甲基茛	0.06
48	15.75	2-乙酰呋喃	0.12
49	18.43	萘	0.24
50	20.46	苯并噻唑	0.05

3 结论与讨论

从山乌柏蜂蜜醋中分离鉴定出 50 种香味化合物, 匹配度均大于 80%, 其含量占总挥发性成分的 98.93%, 包括酸类、酯类、醇类、醛类、酮类、酚类、烃类及其它化合物(萜品醇, 苯并噻唑, 5-甲基茛, 2-乙酰呋喃), 其中酯类化合物含量最高为 30.38%, 是山乌柏蜂蜜醋香味成分的主要组成部分, 与其它化合物共同作用形成独特的山乌柏蜂蜜醋香味。

由于香气特征由香气成分的种类、数量、感觉阈值及各成分之间的相互协调作用共同决定^[8], 所以有必要对香味成分之间的相互作用及其形成机制做进一步的研究, 以更好的控制山乌柏蜂蜜醋香味成分形成的因素, 为生产出优质蜂蜜醋打下基础。

参考文献:

- [1]董玉新. 蜂蜜发酵醋酸饮料的生产[J]. 农牧产品开发, 1997(8):35-36.
- [2]黄发新, 袁宇, 黄俊. 乌梅苹果蜂蜜醋饮料[J]. 中国酿造, 2000(4):20-22.
- [3]王立, 汪正范, 牟世芬, 等. 色谱分析样品处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001:94-97.
- [4]魏永仪, 石晓, 马永昆, 等. 顶空固相微萃取和气质联用分析醋中香气成分[J]. 中国调味品, 2009, 34(5):103-106.
- [5]李华, 陶永胜, 康文怀, 等. 葡萄酒香气成分的气相色谱分析的研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25(1):99-104.
- [6]宋国新. 香气分析技术与实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [7]王华, 李华, 刘拉平, 等. 菠萝果酒香气成分的GC-MS分析[J]. 西北农业科技大学学报, 2005, 33(4):143-146.
- [8]鲁周明, 郑皓, 刘月梅, 等. 自然发酵柿果醋香气成分的GC/MS分析[J]. 食品与发酵工业, 2008, 34(8):150-153.