

菠萝果酒香气成分的 GC-MS 分析*

王 华^{1a}, 李 华^{1a}, 刘拉平^{1b}, 张 莉^{1a}, 王贞强^{1a}

(1 西北农林科技大学 a 葡萄酒学院; b 测试中心, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 采用 CHCl_3 萃取菠萝果酒中的香气成分, 经 GC-MS 分析, 分离出 53 个峰, 鉴定出 42 种化合物, 其含量占挥发性成分的 96.77%。其中主要成分为苯乙醇、丁二酸二乙酯、丁二酸乙酯、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇、2-羟基-1, 2, 3-丙三羧酸三乙酯、3-甲硫基丙醇、羟基丁二酸二乙酯、4'-羟基苯乙醇。

[关键词] 菠萝; 果酒; 香气成分; 气相色谱/质谱法

[中图分类号] TS262.7

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2005)04-0143-04

菠萝 (*Ananas comosus* (L.) Merr.) 学名凤梨, 是一种热带植物, 原产于南美洲, 后从巴西传入我国。我国菠萝产区主要分布在台湾、海南、广西、广东、福建等省区, 云南、贵州两省的南部也有栽培。目前泰国是亚洲菠萝的主要生产国^[1,2]。菠萝营养丰富, 维生素 C 含量是苹果的 5 倍, 富含蛋白酶, 能够帮助人体对蛋白质的消化。根据科学测定, 菠萝鲜果肉中含有丰富的果糖、葡萄糖、氨基酸、有机酸、蛋白质、脂肪、粗纤维、钙、磷、铁、胡萝卜素、多种维生素、烟酸等多种营养物质。菠萝以其浓郁诱人的香气、独特的风味倍受消费者欢迎。但由于菠萝生产季节性较强, 成熟收获期较为集中, 鲜果含水量高达 80% 以上, 呼吸强度大, 贮藏运输中腐烂比例较高。因此, 菠萝的加工利用已成为我国果业发展的当务之急。

长期以来菠萝加工的主要产品是糖水罐头, 但罐头生产也不是果品贮藏加工的理想方法, 果品制成罐头后, 风味和营养成分均受到一定破坏, 而且水果罐头贮藏时间也不长。随着菠萝加工业的发展, 出现了许多新的加工方式, 如天然低度菠萝酒^[3]、全果菠萝白兰地^[2,4]、菠萝皮渣白兰地^[5]、菠萝皮发酵乳酸饮料^[6]等。其中菠萝干白口感柔和、后味绵长, 极大的保留了果实中的 V_C、氨基酸及矿物质等, 有很高的营养、保健功能, 是理想的加工产品。香气成分是构成和影响果实及果酒质量、典型性的主要因素^[7]。菠萝鲜果中的主要香气成分有 2, 5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、2-甲基丁酸甲酯、2-甲基丁酸乙酯、乙酸乙酯、辛酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、2-

甲基丙酸乙酯、辛酸乙酯及丁酸乙酯等^[8,9]。重要香气成分的不稳定性是造成新鲜菠萝和菠萝加工产品香气有所区别的原因^[10]。本研究用溶液萃取法提取菠萝干白中的香气成分, 进行气相色谱/质谱法分析, 以期为我国果业发展、果品加工利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂与仪器 二氯甲烷(分析纯), 无水硫酸钠(分析纯)。

Thermo Finnigan TRACE DSQ 气质联用仪, RtxR-5MS 15 m × 0.25 mm × 0.25 μm 色谱柱。

1.1.2 样品 酒样为西北农林科技大学葡萄酒学院研制的全汁菠萝干白。酒体澄清透明, 具有新鲜优雅的果香和酒香, 酒体完整, 滋味醇和细腻、爽口, 典型性强, 达到国家优质产品标准。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 取 100 mL 酒样, 用 80, 50, 30 mL 的二氯甲烷分别萃取 3 次, 合并有机相, 无水硫酸钠脱水, 减压浓缩至 1 mL, 供 GC-MS 分析。

1.2.2 GC-MS 分析条件 色谱条件: 进样口温度为 260 °C, 柱温箱起始温度 60 °C, 保留时间 2.5 min, 以 6 °C/min 升至 240 °C, 保留 15 min; 载气 He, 恒流 1 mL/min; 分流比 80:1。

质谱条件: 电离方式 EI, 电离电压 70 eV, 离子源温度 200 °C, 连接杆温度 260 °C。

* [收稿日期] 2004-06-18

[基金项目] 西北农林科技大学出国留学专项基金项目

[作者简介] 王 华(1959-), 女, 山东济南人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事葡萄与葡萄酒研究。

E-mail: wanghua@nwsuaf.edu.cn

2 结果与分析

经计算机谱库(NISTO 2 版本)检索^[11, 12], 检出的香气成分如表 1 所示。

图 1 为所得的 GC-MS 总离子图, 各组分质谱

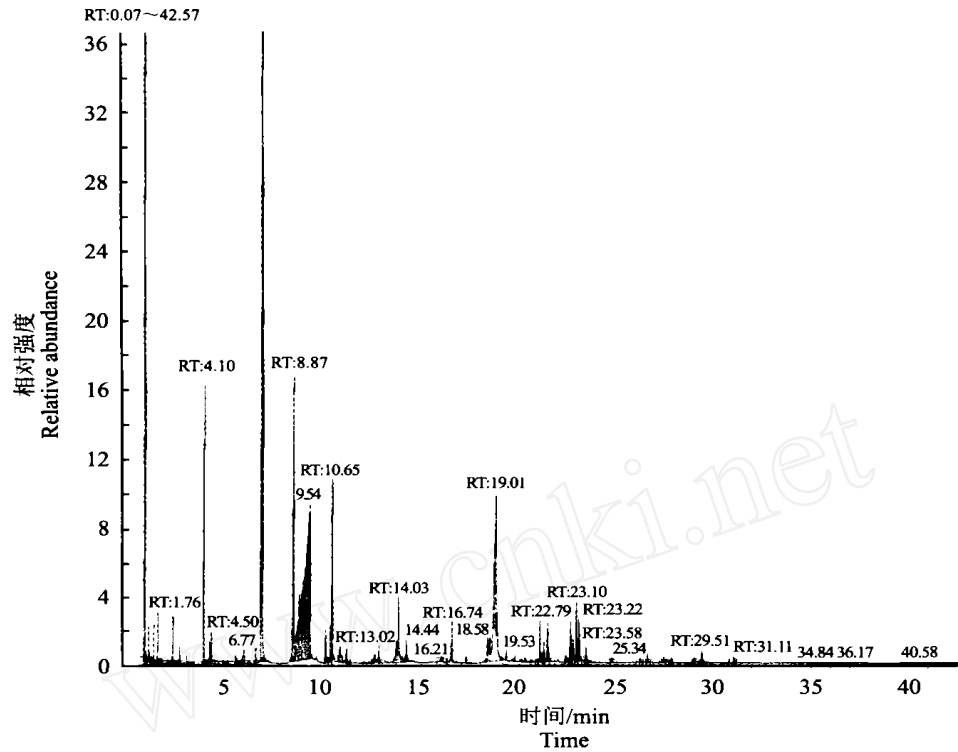


图 1 菠萝果酒香气成分 GC-MS 总离子图

Fig 1 GC-MS total ion current of aroma component of Pineapple wine

表 1 菠萝干白香气成分的 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis result of aroma component of Pineapple wine

峰号 No.	保留 时间/min Retention time	相似度/% Similar degree	化合物名称 Name of component	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	相对含量/% Relative content
1	1.09	70.10	1-戊醇 Amyl alcohol	C ₅ H ₁₂ O	88	23.06
2	1.11	94.5	(s)-2-甲基-1-丁醇 1-Butanol, 2-methyl-, (s)	C ₅ H ₁₂ O	88	
3	1.31	77.33	2,3-丁二醇 2,3-Butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	90	
4	1.45	78.75	丁酸乙酯 Ethyl Butyrate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.11
5	1.56	49.28	N-硝基-1-丁胺 N-nitro-1-Butanamine	C ₄ H ₁₀ O ₂ N ₂	118	0.25
6	1.76	47.99	2-呋喃甲醛 Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	0.39
7	1.95	-	未检出 Not detected	-	-	0.24
8	2.25	51.31	3-甲基乙酸丁酯 3-Methyl-1-butylacetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.1
9	2.74	-	未检出 Not detected	-	-	0.04
10	2.85	78.25	γ-丁内酯 γ-Butyrolactone	C ₄ H ₆ O ₂	86	0.18
11	3.23	67.34	3-羟基丁酸乙酯 3-Hydroxyethyl butyrate	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	0.13
12	3.55	56.96	1,6-双脱氧半乳糖醇 1,6-Dideoxydulcitol	C ₆ H ₁₄ O ₄	150	0.07
13	4.10	98.53	3-甲硫基丙醇 3-Methylthio-1-propanol	C ₄ H ₁₀ OS	106	4.71
14	4.40	83.19	2H-吡喃-2,6(3H)-二酮 2H-Pyran-2,6(3H)-dione	C ₅ H ₄ O ₃	112	0.79
15	4.50	80.7	己酸乙酯 Ethyl hexanoate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.39
16	4.67	-	未检出 Not detected	-	-	0.05
17	5.07	76.27	3-甲硫基丙酸甲酯 3-(Methylthio) propanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂ S	134	0.07
18	5.31	48.86	二氢-3-羟基-4,4-二甲基-2(3H)-呋喃酮 2(3H)-Furanone, dihydro-3-hydroxy-4,4-dimethyl-	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	0.12
19	5.74	76.06	5-乙基二氢-2(3H)-呋喃酮 5-Ethyl-dihydro-2(3H)-furanone	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	0.35

续表 1 Continued Table 1

20	6 18	67. 09	2, 5-二甲基-4-羟基-3-(2H)-呋喃酮 2, 5-Dimethyl-4-Hydroxy -3 (2H) -furanone	C ₆ H ₈ O ₃	128	0. 59
21	6 41	55. 39	3-呋喃甲酸 3-Furancarboxylic acid	C ₅ H ₄ O ₃	112	0. 1
22	6 77	98. 21	3-甲硫基丙酸乙酯 3-(Methylthio) ethyl propanoate	C ₆ H ₁₂ O ₂ S	148	0. 21
23	7. 09	89. 5	苯乙醇 Phenethyl Alcohol	C ₈ H ₁₀ O	122	16. 62
24	8 67	96. 43	丁二酸二乙酯 Diethyl succinate	C ₈ H ₁₄ O ₄	174	24. 23
25	9 54	95. 03	丁二酸乙酯 Ethyl succinate	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	
26	10 32	57	4-丙烯基苯酚 4-Propenylphenol	C ₉ H ₁₀ O	134	0. 67
27	10 65	98. 44	羟基丁二酸二乙酯 Hydroxy diethyl succinate	C ₈ H ₁₄ O ₅	190	3. 69
28	11. 06	46. 19	5-氧杂四氢呋喃-2-甲酸乙酯 5-Oxotetrahydrofuran-2 -carboxylic acid, ethyl ester	C ₇ H ₁₀ O ₄	158	1. 25
29	12. 83	-	未检出 Not detected	-	-	0. 47
30	13. 02	86. 05	2-羟基-3-甲基-丁二酸二乙酯 2-Hydroxy-3 -methyl diethyl succinate	C ₉ H ₁₆ O ₅	204	0. 33
31	14. 03	71. 9	4-羟基苯乙醇 4 -Hydroxy Phenethyl Alcohol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	2. 95
32	16 21	80. 70	3-P-羟基苯基-1-丙醇 3-(P-Hydroxyphenyl) -1-propanol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	0. 12
33	16 74	25	3, 5-二甲氧基苯乙酮 3, 5-Dimethoxyacetophenone	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	0. 56
34	17. 47	80. 7	2, 6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚 2, 6-Dimethoxy-4-(2-propenyl) Phenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194	0. 11
35	19. 01	72. 54	2-羟基-1, 2, 3-丙三羧酸三乙酯 1, 2, 3-Propane -tricarboxylic acid, 2-hydroxy-, triethyl ester	C ₁₂ H ₂₀ O ₇	276	8. 91
36	19. 53	-	未检出 Not detected	-	-	0. 8
37	21. 24	52. 57	6H-3-(2-甲基丙烯基)-吡咯[1, 2-α]吡嗪-1, 4-二酮 Pyrrolo [1, 2-α] pyrazine-1, 4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl) -	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂	210	0. 69
38	21. 43	94. 94	P-羟基肉桂酸乙酯 Ethyl P-Hydroxycinnamate	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192	0. 59
39	21. 62	-	未检出 Not detected	-	-	0. 78
40	22. 55	-	未检出 Not detected	-	-	0. 26
41	22. 79	95. 35	6H-3-(2-甲基丙基)-吡咯[1, 2-α]吡嗪-1, 4-二酮 Pyrrolo [1, 2-α] pyrazine-1, 4-dione, hexahydro-3-(2-methylpropyl))	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂	210	1. 04
42	22. 91	97. 00	(2E)-3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙烯酸乙酯 Ethyl (2E) -3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) -2-propenoate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222	
43	23. 10	95. 35	6H-3-异丁基吡咯(1, 2-α)吡嗪-1, 4-二酮 Pyrrolo [1, 2-α] pyrazine-1, 4-dione, hexahydro	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ N ₂	210	1. 11
44	23. 22	59. 7	5, 6-二甲氧基-1, 2, 3, 4-四氢萘-1, 2-二醇 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphthalen-1, 2-diol, 5, 6-dimethoxy	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	224	0. 73
45	23. 58	20. 23	7, 9-二硝基-1, 2, 3, 4-四氢-苯并[1, 4]二氮-5-酮 7, 9-Dinitro-1, 2, 3, 4-tetrahydro-benzo [e][1, 4] diazepin -5-one	C ₉ H ₈ O ₃ N ₄	252	0. 36
46	24. 87	86. 66	3-(3, 4, 5-三甲氧基苯基)-2-丙烯酸 2-Propenoic acid, 3-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	238	0. 11
47	26. 34	74. 56	3-甲基-6-(苯甲基)-2, 5-吡嗪二酮 2, 5-Piperazinedione, 3-methyl-6-(phenylmethyl)	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ N ₂	218	0. 17
48	26. 73	-	未检出 Not detected	-	-	0. 15
49	27. 55	-	未检出 Not detected	-	-	0. 14
50	27. 93	91. 05	3-苯基-6-异丙基-2, 5-吡嗪二酮 2, 5-Piperazinedione, 3-benzyl-6-isopropyl	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ N ₂	246	0. 17
51	29. 10	95. 10	3-苯基-6-异丁基-2, 5-吡嗪二酮 3-Benzyl-6-isobutyl-2, 5-piperazinedione	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ N ₂	260	0. 16
52	29. 51	63. 57	4H-3-(苯甲基)-吡咯[1, 2-α]吡嗪-1, 4-二酮 Propenamide, 2-cyano-3-(2-nitrophenyl) -N-(2-phenoxyethyl)	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ N ₂	244	0. 29
53	31. 11	-	未检出 Not detected	-	-	0. 15

在菠萝果酒中共分离出 53 个峰, 鉴定出 42 种化合物(表 1), 其含量占挥发性成分的 96. 77%。检出的化合物包括 9 种醇、13 种酯和 12 种酮, 此外还含有一种内酯及少量的醛类、酚类化合物。菠萝干白香气成分主要为: 苯乙醇、丁二酸二乙酯、丁二酸乙

酯、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇、2-羟基-1, 2, 3-丙三羧酸三乙酯、3-甲硫基丙醇、羟基丁二酸二乙酯、4-羟基苯乙醇, 其中丁二酸二乙酯和丁二酸乙酯的相对含量之和为 24. 23%, 1-戊醇和 2-甲基-1-丁醇的相对含量之和为 23. 06%, 苯乙醇的相对含量为

16 62%。苯乙醇具有愉快的水果香味,对菠萝果酒香气的形成有积极作用。但相对含量较低的一些化合物,在菠萝干白总体香气形成中也有不可忽视的作用,如:二甲基羟基呋喃酮有草莓、菠萝香气,以及果糖、焦糖香味;2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮,俗称菠萝酮,是菠萝鲜果的主要成分;呋喃甲醛(糠醛)则具有谷物香气等^[13,14]。由于它们的嗅觉阈值一般都很低,因而其香气值(浓度/阈值)很高,加之香味独特,可构成菠萝果酒特征香气组分。

3 讨 论

香气成分是决定果酒风味、质量与典型性的主要因素^[15]。菠萝果酒的香气成分主要以酯、醇为主,

并含有少量酮、醛、呋喃等小分子物质。从各类物质的来源与作用看,醇类主要来源于发酵、氨基酸的转化及亚麻酸降解物的氧化,其含量最高,其中多数对酒的香气有不良影响;酯类与内酯类主要来源于果实,低碳脂肪酸通过辅酶A与醇类形成,及氨基酸与酮酸的转化,绝大多数酯类使果酒形成愉快的香气;萜烯类则主要来源于果实,能够产生使人愉快的花香。由于果酒最终的香气特征是由各成分的含量、感觉阈值及其相互作用决定的,因此,它们各自对果酒总的香气特征的贡献尚需进一步研究。此外,特征香气组分的鉴定必须有人体嗅觉感官分析的参与才能完成^[8]。本试验分析结果为特征香气组分分析奠定了基础,对果品加工开发利用具有重要价值。

[参考文献]

- [1] 王东麟 热带名果——菠萝[J]. 中国农垦, 1985, (9): 31.
- [2] 刘 林 全果菠萝白兰地工艺探讨[J]. 佛山科学技术学院学报(自然科学版), 2002, 20(3): 48- 52.
- [3] 王 玲 天然低度菠萝酒加工工艺探讨[J]. 酿酒科技, 1996, (6): 78.
- [4] 黄发新, 李明辉, 王贵明, 等 全果菠萝白兰地的初步研究[J]. 山西食品工业, 1999, (3): 10- 15.
- [5] 黄发新, 詹云辉, 胡炳芬, 等 菠萝皮渣白兰地的初步研究[J]. 热带作物科技, 1997, (3): 44- 48.
- [6] 朱玉强, 王统一: 菠萝皮发酵乳酸饮料的制作[J]. 中国商办工业, 2002, (11): 46- 47.
- [7] 李 华 葡萄与葡萄酒研究进展——葡萄酒学院年报[M]. 西安: 陕西人民出版社, 2001. 92.
- [8] Takeoka G, Buttery R G, Flath R A, et al Volatile constituents of pineapple (*A nanas com osus* (L.) Merr.) [J]. ACS Symposium Series American Chem ical Society (U SA), 1989, 388: 223- 237.
- [9] Wu P, Claude-Lafontaine A, Schippa C, et al Free and glycosidically bound aroma compounds in pineapple (*A nanas com osus* (L.) Merr.) [J]. Journal of Agriculture and Food Chem istry, 1991, 39(10): 1848- 1851.
- [10] 厂道福 菠萝加工和综合利用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1980.
- [11] 丛浦珠 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 595- 650.
- [12] 汪正范, 杨树民, 吴侔天, 等 色谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 63- 120.
- [13] 刘树文 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 68- 91.
- [14] 文瑞明 香料香精手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2000. 369- 371.
- [15] 李记明, 宋长冰, 贺普超 葡萄与葡萄酒芳香物质研究进展[J]. 西北农业大学学报, 1998, (5): 105- 108.

A nalysis of arom a components of p ineapple w ine by gas chrom atography-m ass spectrom etry

WANG Hua^{1a}, L I Hua^{1a}, L iu La-p ing^{1b}, ZHANG L i^{1a}, WANG Zhen-q iang^{1a}

(1 a College of Enology; b Test Center, N orthw est A & F U niversity, Yang ling, Shaanxi, 712100, China)

Abstract: A rom a components in the p ineapple w ine were extracted by solvent extraction. A ccording to the analysis of gas chrom atography-m ass spectrom etry, 53 peaks were separated and 42 components were identified. The identified constituents represented 96. 77% of the total peak area. The main components were Phenethyl A lcohol, Diethyl succinate, Ethyl succinate, 2-M ethyl-1-butanol, A myl alcohol, Triethyl 2-hydroxy propanetricarboxylic acid, 3-M ethylthio-1-propanol, Hydroxy diethyl succinate, and 4-Hydroxy Phenethyl A lcohol.

Key words: p ineapple; w ine; arom a component; Gas chrom atography-m ass spectrom etry