

三种固相微萃取头对厚皮甜瓜果汁香气成分萃取效果分析

张红艳^{a,b*}, 王伟娟^b, 别之龙^{a,b}

(华中农业大学, a. 园艺植物生物学教育部重点实验室; b. 园艺林学学院, 武汉 430070)

摘要:采用美国 Supelco 公司生产的 CarboxenTM/PDMS、DVB/CAR/PDMS 和 PDMS/DVB 3 种固相微萃取头萃取厚皮甜瓜(*Cucumis melo* L.)果汁中的香气成分,并用气质联用仪对香气成分进行检测。结果表明,3 种萃取头检测到的香气成分均以酯类为主,醇类和醛类较少。CarboxenTM/PDMS 萃取的香气成分相对含量达 91.55%,特征香气成分相对含量达到 63.01%; DVB/CAR/PDMS 也可以全面萃取甜瓜香气,但香气成分与特征香气的相对含量及总峰面积比 CarboxenTM/PDMS 的低; PDMS/DVB 萃取头吸附的香气成分种类最少,相对含量最低。可见,对厚皮甜瓜果汁香气成分的萃取以 CarboxenTM/PDMS 萃取头较好。

关键词:固相微萃取头; 厚皮甜瓜; 香气成分

中图分类号: Q94-334

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2011)06-0571-05

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2011.06.015

Comparison of Three Solid Phase Microextraction Fibers for Aromatic Compounds in Muskmelon Juice

ZHANG Hong-yan^{a,b*}, WANG Wei-juan^b, BIE Zhi-long^{a,b}

(a. Key Laboratory of Horticultural Plant Biology, Ministry of Education; b. College of Horticulture and Forestry, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The aromatic compounds in muskmelon juice were extracted by three solid phase microextraction (SPME) fibers, such as CarboxenTM/PDMS, DVB/CAR/PDMS and PDMS/DVB, respectively, and analyzed by GC-MS method. The results showed that the majority aromatic compounds were esters with a little of aldehydes and alcohols. The aromatic component relative content was 91.55%, and the relative content of main aromatic components was 63.01% extracted by CarboxenTM/PDMS fiber. Although the aromatic components extracted by DVB/CAR/PDMS fiber were completely, the aromatic component relative content, relative content of main aromatic components and total peak areas were lower than those by CarboxenTM/PDMS fiber. The aromatic components extracted by PDMS/DVB fiber had little kinds with low relative content. It suggested that the CarboxenTM/PDMS fiber was the most suitable for extracting aromatic compounds in muskmelon juice.

Key words: Solid phase microextraction fiber; Muskmelon; Volatile compounds

固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)是一种新型的无溶剂样品制备与前处理技术,集采样、萃取、浓缩、进样于一体,将 SPME 与气质联用

仪(GC-MS)联用,可以分析果汁的香气成分^[1-4]。萃取头合适的涂层材料及不同的液膜厚度是提高分析灵敏度的关键,为了更有效的萃取香气成分并得

收稿日期: 2011-02-23

接受日期: 2011-05-19

基金项目: 国家西甜瓜产业技术体系项目(CARS-26-16);武汉市学科带头人计划项目(200951830556)资助

作者简介: 张红艳(1968 ~),女,河南西华人,硕士,高级工程师,主要从事大型仪器使用和果实品质研究

* 通讯作者 Corresponding author, email: zhanghy@mail.hzau.edu.cn

到更准确的分析结果,选用合适的萃取头十分必要。香气成分是厚皮甜瓜果汁的一个重要质量指标,曾有采用 PDMS 萃取头^[5]和 CAR/PDMS 萃取头^[6]研究甜瓜的香气成分的报道,但比较不同萃取头对甜瓜萃取结果影响的报道甚少。本文以成熟厚皮甜瓜(*Cucumis melo* L.)为试验材料,分别采用 Supelco 公司生产的 CarboxenTM/PDMS、DVB/CAR/PDMS 和 PDMS/DVB 3 种萃取头进行固相微萃取,以吸附其香气成分,并通过 GC-MS 检测分析,比较 3 种萃取头的 SPME 效果,为鉴定厚皮甜瓜的品质提供科学依据。

2 材料和方法

2.1 材料

厚皮甜瓜(*Cucumis melo* L.)品种为情网,种子购于杭州三雄种苗有限公司。果实样品采摘于华中农业大学实验基地,单果重约 1.5 kg,高球形,果皮浓灰绿色,上覆整齐、突出明显的细网纹。成熟日数为座果后 50~55 d,果肉红色,可溶性固形物含量为 15%。

75 μm CarboxenTM/PDMS、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 和 65 μm PDMS/DVB 3 种萃取头均为美国 Supelco 公司生产,使用前充分老化。

2.2 固相微萃取

每样品取 3 个新鲜厚皮甜瓜果实,去皮,去瓤,果肉切成 2~3 cm 小块,混匀后于榨汁机中榨汁,两层纱布过滤,去除泡沫,吸取混匀果汁 10 mL 于 20 mL 的顶空瓶中,加入 3 g NaCl,用聚四氟乙烯隔垫密封,超声波处理 20 min 后,分别用 3 种萃取头进行 SPME。萃取时将老化好的萃取头插入样品瓶

的顶空部分,推出纤维头,与瓜汁液面保持 0.5 cm 的距离,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下 SPME 20 min。设 3 次重复,将萃取头插入 GC 进样口,解析 3 min。

2.3 GC-MS 分析

美国 ThermoFisher 公司生产的 Trace DSQ-II 气质联用仪。色谱条件:色谱柱 TR-5 MS 石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm ID \times 0.25 μm),载气为高纯氦气(99.999%),流速 1 mL min⁻¹;进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$;分流比 10:1;程序升温:起始温度 35 $^{\circ}\text{C}$,以 5 $^{\circ}\text{C}$ min⁻¹的速率升至 75 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,然后以 50 $^{\circ}\text{C}$ min⁻¹升至 250 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱条件:传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,质量扫描范围 m/z 30~350 amu,离子化方式为 EI。

2.4 数据处理

对采集到的总离子流图用 2008NIST 谱库搜索,与有关文献^[5-9]进行核对,确定香气成分,采用面积归一化法进行定量计算,取平均值计算各化合物的相对含量。

3 结果和分析

3.1 不同萃取头的萃取结果

由表 1 可以看出,用 3 种萃取头萃取厚皮甜瓜果汁香气成分后,经 GC-MS 共检测到 48 种化合物,其中以酯类为主,达 38 种,醇类和醛类香气成分各 5 种。不同萃取头萃取的种类和相对含量存在一定差异,其中 CarboxenTM/PDMS 萃取到 40 种,相对含量为 91.55%,DVB/CAR/PDMS 萃取到 40 种,相对含量为 90.94%,而 PDMS/DVB 仅萃取到 34 种,相对含量为 79.03%。

表 1 不同萃取头萃取厚皮甜瓜果汁的香气成分

Table 1 Aromatic compounds in muskmelon juice extracted by different SPME fibers

序号 No.	保留指数 Retention index	化合物 Compounds	分子式 Formula	相对含量 Relative contents (%)		
				Carboxen TM / PDMS	DVB/CAR/ PDMS	PDMS/ DVB
1		乙酸甲酯 Methyl acetic acid ester	C ₃ H ₆ O ₂	0.16	0.10	0.09
2		乙酸乙酯 Ethyl acetic acid ester	C ₄ H ₈ O ₂	34.38	17.64	5.49
3		乙酸异丙酯 2-Propyl acetate	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.10	-	-
4	708	异丁酸甲酯 Methyl isobutyric acid ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.10	-	-
5	734	丙酸乙酯 Ethyl propanoic acid ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	7.16	3.09	1.61
6	746	丁酸甲酯 Methyl butanoic acid ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.03	tr	-
7	771	丙酸异丙酯 Isopropyl propionate	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.10	0.12	0.04

续表(Continued)

序号 No.	保留指数 Retention index	化合物 Compounds	分子式 Formula	相对含量 Relative contents (%)		
				Carboxen TM / PDMS	DVB/CAR/ PDMS	PDMS/ DVB
8	776	异丁酸乙酯 Ethyl isobutyrate	C ₆ H ₁₂ O ₂	5.17	3.10	2.68
9	790	乙酸异丁酯 Isobutyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₂	18.45	15.41	11.55
10	818	丁酸乙酯 Ethyl butanoic acid ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	4.94	3.80	3.27
11	827	丙酸丙酯 Propyl propanoic acid ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.13	0.12	0.14
12	832	乙酸丁酯 Butyl acetic acid ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	2.32	2.21	1.68
13	859	丁酸-1-甲基乙酯 1-Methyl ethyl butanoic acid ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.06	0.07	0.09
14	867	2-甲基丁酸乙酯 2-Methyl-ethyl butanoic acid ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	6.70	7.19	9.44
15	872	异戊酸乙酯 Ethyl isovalerate	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.11	0.21	0.29
16	884	丙酸异丁酯 Isobutyl propionate	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.55	1.26	1.11
17	889	甲酸己酯 Hexyl formic acid ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.31	0.17	0.41
18	894	乙酸 2-甲基丁酯 2-Methyl butyl acetic acid ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	4.72	13.79	11.48
19	913	丁酸丙酯 Propyl butanoic acid ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.04	0.09	0.10
20	916	戊酸乙酯 Ethyl pentanoic acid ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.06	0.08	0.14
21	924	丙酸丁酯 Butyl propanoic acid ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.04	0.10	0.11
22	928	异丁酸异丁酯 Isobutyl isobutyrate	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.44	0.93	1.34
23	937	2-异戊烯乙酸酯 Prenyl acetate	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.06	0.17	0.15
24	958	戊酸硫乙酯 S-Ethyl pentanethioic acid ester	C ₈ H ₁₆ OS	0.19	0.30	0.61
25	962	丙烯酸-4-羟基丁酯 4-Hydroxybutyl acrylate	C ₇ H ₁₂ O ₃	tr	tr	-
26	969	丁酸丁酯 Butyl butanoic acid ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.16	0.57	0.75
27	985	丙酸异戊酯 Isoamyl propionate	C ₈ H ₁₆ O ₂	-	0.16	0.10
28	1003	(甲硫基)乙酸乙酯 (Methylthiophenyl) Ethyl acetate	C ₅ H ₁₀ O ₂ S	-	0.13	-
29	1016	己酸乙酯 Ethyl hexanoic acid ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.34	0.81	1.97
30	1019	2-甲基丁酸丁酯 2-Methyl-butyl butanoic acid ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.03	0.11	0.32
31	1034	乙酸己酯 Hexyl acetic acid ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.73	2.60	4.82
32	1088	丁酸异戊酯 Isoamyl n-butylate	C ₉ H ₁₈ O ₂	-	0.04	-
33	1096	甲酸辛酯 Octyl formic acid ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.03	-	-
34	1132	3-甲硫基丙酸乙酯 Ethyl 3-methylthiopropionate	C ₆ H ₁₂ O ₂ S	-	0.48	1.68
35	1196	乙酸苯甲酯 Benzyl acetate	C ₉ H ₁₀ O ₂	2.97	13.33	13.96
36	1253	丁酰乙酸乙酯 Ethyl butyrylacetate	C ₈ H ₁₄ O ₃	-	0.06	-
37	1297	乙酸苯乙酯 Phenylethyl acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.42	1.59	2.61
38	1543	丁酸-3-苯丙酯 3-phenylpropyl butanoic acid ester	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	-	0.36	0.64
酯类合计 Total esters				90.01	90.21	78.67
1		乙醇 Ethanol	C ₂ H ₆ O	0.27	0.25	-
2	762	2-甲基丁醇 2-Methylbutyrate	C ₅ H ₁₂ O	0.42	0.15	0.23
3	876	反式-4-己烯-1-醇 trans-4-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	0.04	-	-
4	966	三甲基戊二醇 3-Methyl-pentanediol	C ₆ H ₁₈ O ₂	0.02	tr	-
5	1060	桉叶油醇 1,8-Cineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.05	0.06	0.13
醇类合计 Total alcohols				0.80	0.47	0.36
1	822	己醛 n-Hexaldehyde	C ₆ H ₁₂ O	0.10	0.05	-
2	877	反式-2-己烯醛 trans-2-hexenal	C ₆ H ₁₀ O	0.04	0.04	-
3	989	苯甲醛 Phenyl aldehyde	C ₇ H ₆ O	0.55	0.13	-
4	921	庚醛 Heptanal	C ₇ H ₁₄ O	0.05	-	-
5	1192	反式-2-壬烯醛 trans-non-2-enal	C ₉ H ₁₆ O	-	0.04	-
醛类合计 Total aldehydes				0.74	0.26	0
合计 Total				91.55	90.94	79.03

-:未检出; tr: <0.02%。下表同。

-: None detected; tr: <0.02 % . The same as following Table.

CarboxenTM/PDMS 萃取得到 31 种酯类化合物, 相对含量为 90.01%, 含量较高的 10 种香气成分依次是乙酸乙酯(34.38%)、乙酸异丁酯(18.45%)、丙酸乙酯(7.16%)、2-甲基丁酸乙酯(6.70%)、异丁酸乙酯(5.17%)、丁酸乙酯(4.94%)、乙酸 2-甲基丁酯(4.72%)、乙酸苯甲酯(2.97%)、乙酸丁酯(2.32%)、乙酸己酯(0.73%); 5 种醇类化合物的相对含量为 0.80%, 以乙醇和 2-甲基丁醇相对含量较高, 分别为 0.27% 和 0.42%; 4 种醛类化合物的相对含量为 0.74%, 以苯甲醛的相对含量较高, 为 0.55%。

DVB/CAR/PDMS 萃取得到 32 种酯类化合物, 相对含量为 90.21%, 含量较高的 10 种香气成分依次是乙酸乙酯(17.64%)、乙酸异丁酯(15.41%)、乙酸 2-甲基丁酯(13.79%)、乙酸苯甲酯(13.33%)、2-甲基丁酸乙酯(7.19%)、丁酸乙酯(3.80%)、异丁酸乙酯(3.10%)、丙酸乙酯(3.09%)、乙酸己酯(2.60%)、乙酸丁酯(2.21%); 3 种醇类化合物的相对含量为 0.47%, 其中

乙醇和 2-甲基丁醇相对含量较高, 分别为 0.25% 和 0.15%; 4 种醛类化合物的相对含量为 0.26%, 其中苯甲醛相对含量较高为 0.13%。

PDMS/DVB 萃取得到 32 种酯类化合物, 但相对含量仅 78.67%, 含量较高的 10 种香气成分依次为乙酸苯甲酯(13.96%)、乙酸异丁酯(11.55%)、乙酸 2-甲基丁酯(11.48%)、2-甲基丁酸乙酯(9.44%)、乙酸乙酯(5.49%)、乙酸己酯(4.82%)、丁酸乙酯(3.27%)、异丁酸乙酯(2.68%)、乙酸苯乙酯(2.61%)、己酸乙酯(1.97%)。其他香气成分仅检测到醇类化合物 2 种, 为 2-甲基丁醇和桉叶油醇, 其相对含量分别为 0.23% 和 0.13%; 未检测到醛类化合物, 表明 PDMS/DVB 萃取头对厚皮甜瓜香气的萃取能力较差。

3.2 特征香气成分的萃取

从表 2 可知, 厚皮甜瓜的特征香气是由乙酸乙酯、乙酸异丁酯、2-甲基丁酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、乙酸甲酯、壬烯醛、乙醇等成分决定的^[10]。

表 2 不同萃取头对厚皮甜瓜特征香气成分的萃取

Table 2 Characteristic volatile compounds of muskmelon extracted by different SPME fibers

化合物 Compounds	相对含量 Relative content (%)			峰面积 Peak area		
	Carboxen TM / PDMS	DVB/CAR/ PDMS	PDMS/ DVB	Carboxen TM / PDMS	DVB/CAR/ PDMS	PDMS/ DVB
	乙酸乙酯 Ethyl acetic acid ester	34.38	17.64	5.49	440387059	90067688
乙酸异丁酯 Isobutyl acetate	18.45	15.41	11.55	248187243	78526868	12987216
2-甲基丁酸乙酯 2-Methyl-ethyl butanoic acid ester	6.70	7.19	9.44	89818026	36638562	10609141
乙酸丁酯 Butyl acetic acid ester	2.32	2.21	1.68	31737414	11254790	1887331
乙酸己酯 Hexyl acetic acid ester	0.73	2.60	4.82	9900306	13178764	5426602
乙酸甲酯 Methyl acetic acid ester	0.16	0.10	0.09	1976433	490656	91480
反式-2-壬烯醛 trans-non-2-enal	-	0.04	-	0	198798	0
乙醇 Ethanol	0.27	0.25	-	3816281	1291042	0
合计 Total	63.01	45.44	33.07	825822762	231647168	37167703

由表 2 可以看出, 不同萃取头对厚皮甜瓜特征香气的吸附能力有较大差别, CarboxenTM/PDMS 萃取的特征香气成分较多, 相对含量和峰总面积也最高, 分别为 63.01% 和 825822762; DVB/CAR/PDMS 萃取的特征香气成分种类最多, 但相对含量和峰总面积较低, 分别为 45.44% 和 231647168; 而 PDMS/DVB 萃取的特征香气成分较少, 相对含量和峰总面积最低, 分别为 33.07% 和 37167703。同时, CarboxenTM/PDMS 萃取的 6 种特征香气成分, 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、2-甲基丁酸乙酯、乙酸甲酯、乙醇的峰面积均高于另两种萃取头萃取的相应成分的峰

面积, 表明 CarboxenTM/PDMS 对厚皮甜瓜特征香气吸附能力最强, PDMS/DVB 最弱。PDMS/DVB 未萃取得到乙醇和反式-2-壬烯醛, 只有 DVB/CAR/PDMS 萃取得到反式-2-壬烯醛, 但其相对含量和峰面积均较低, 分别为 0.04% 和 198798。

4 结论

用 CarboxenTM/PDMS、DVB/CAR/PDMS 和 PDMS/DVB 萃取头对厚皮甜瓜果汁的香气化合物进行萃取, 并用色谱柱 TR-5MS 进行分离。本研究结果表明, 厚皮甜瓜的香气化合物以非极性物质酯

类为主,同时还含有醛类和醇类物质。CarboxenTM/PDMS 萃取头萃取的香气化合物数量较多,相对含量最高,且对特征香气化合物的吸附能力强,特征香气化合物的相对含量和峰面积也最高。DVB/CAR/PDMS 萃取的香气化合物数量多而且相对含量较高,对特征香气化合物的吸附能力较强;而 PDMS/DVB 对厚皮甜瓜萃取的香气化合物数量少且相对含量低,对特征香气化合物的吸附能力最弱。因此,用 CarboxenTM/PDMS 萃取头对厚皮甜瓜果汁进行 SPME 的效果最好。

参考文献

- [1] Tao Y S(陶永胜), Li H (李华), Wang H(王华). Optimization of wine aroma analysis by solid phase microextraction [J]. J NW Agri For Univ (Nat Sci) (西北农林科技大学学报:自然科学版), 2007, 35(12): 181-185.(in Chinese)
- [2] Wang H B(王海波), Chen X S(陈学森), Zhang C Y(张春雨), et al. Changes of aroma components during fruit maturation of two early apple cultivars [J]. Acta Hort Sin(园艺学报), 2008, 35(10): 1419-1424.(in Chinese)
- [3] Qiao Y(乔宇), Xie B J(谢笔钧), Zhang Y(张妍), et al. Study on aroma components in fruit from three different *Satsuma mandarin* varieties [J]. Sci Agri Sin(中国农业科学), 2008, 41(5): 1452-1458. (in Chinese)
- [4] Sui J(隋静), Jiang Y M(姜远茂), Peng F T(彭福田), et al. Development of aroma components and alcohol acyltransferase activity in strawberry fruit during ripening [J]. Acta Hort Sin(园艺学报), 2007, 34(6): 1411-1417.(in Chinese)
- [5] Ma Y K(马永昆), Zhou S(周珊), Chen J L(陈计密), et al. Analysis of aromatic compounds in ripe and unripe golden empress melon (*Cucumis melon* L.) by solid phase microextraction [J]. Food Sci(食品科学), 2004, 25(7): 138-139.(in Chinese)
- [6] Tang G M(唐贵敏), Yu X Y(于喜艳), Zhao D C(赵登超), et al. GC-MS Analysis of volatile components in different cultivars of muskmelon during fruit development [J]. China Veget(中国蔬菜), 2007(4): 7-11.(in Chinese)
- [7] Liu Y(刘圆), Qi H Y(齐红岩), Wang B J(王宝驹), et al. Dynamic analysis of aromatic compounds in different cultivars of melon during the fruit ripeness [J]. Acta Agri Boreali-Sin(华北农学报), 2008, 23(2): 49-54.(in Chinese)
- [8] Elazar F, Sharon A T, Batia H, et al. Characterisation of 'Galía' melon aroma by GC and mass spectrometric sensor measurements after prolonged storage [J]. Posthav Biol Techn, 2001, 22(1): 85-91.
- [9] 宋国新, 余应新, 王林祥, 等. 香气分析技术与实例 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 294-297.
- [10] Zhao G W(赵光伟), Xu Z H(徐志红), Liu J P(刘君璞), et al. Advances in melon (*Cucumis melo* L.) aroma volatiles research [J]. China Cucur Veget(中国瓜菜), 2008(1): 27-29.(in Chinese)