

doi:10.11937/bfyy.20170199

固相微萃取气质联用测定番茄 香气成分条件优化

张 静¹, 罗敏蓉¹, 王西芳¹, 胡晓辉¹, 赵 静¹, 崔 璐²

(1. 西北农林科技大学 园艺学院, 陕西 杨陵 712100; 2. 西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨陵 712100)

摘 要:以番茄为试材,利用固相微萃取(SPME)气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术分析番茄香气组分,探讨了萃取头、萃取温度、萃取时间、装样率、盐离子浓度(NaCl)和解析时间等条件对分析结果的影响。结果表明:番茄的 SPME-GC/MS 最优萃取方法为装样率 50%,NaCl 质量浓度为 $0.30\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,CAR/PDMS($75\text{ }\mu\text{m}$)萃取头在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下萃取 40 min 后,高温解析 3 min,在此试验条件下,利用顶空固相微萃取可以从试验用的番茄中萃取到 75 种香气成分(匹配率 800 以上),其中包括醇类 21 种、醛类 24 种、酮类 11 种、酯类 10 种、呋喃类 3 种、酚类 2 种、其它类 4 种。

关键词:固相微萃取;气质联用;番茄;香气

中图分类号:S 641.201 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2017)13-0007-07

番茄果实中挥发性香气成分是构成和衡量番茄果实鲜食风味以及加工品质的重要因素之一。香气成分分析前,常需要对样品进行适当的纯化和富集处理。在对番茄果实的挥发性物质进行提取过程中,采用蒸汽蒸馏法、溶剂萃取法、超临界流体萃取法等传统的萃取方法时,果实中的与催化挥发性物质产生的酶类物质往往会被酶解掉^[1]。因此,在分离和提取番茄果实挥发性物质时,必须选用更快的分离和提取方法。固相微萃取技术(solid-phase micro-extraction, SPME)是一种新型高效的样品预处理技术。该技术可以根

据目标物质进行选择性的萃取,与传统方法相比,操作简单快速、费用较低且所需分析样品少。自从该技术发展起来就迅速和其它仪器设备结合发展成为一种新的技术领域。如气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)等^[2]。近年来气质联用仪的应用也越来越普遍^[3-5]。目前关于不同 SPME 萃取条件的相关报道相对较少。不同材料的最适萃取条件一般会有差异,而同一材料在不同萃取条件下所得到的结果之间也会有较大的差异,因此,合适的萃取和分析条件对后期的研究至关重要。但是目前针对番茄香气成分萃取效果的相关研究报道还很少。为了更真实、更高效地反映其香气组分和含量,该试验对顶空固相微萃取(HS-SPME)萃取条件进行了优化研究。通过研究萃取头类型、萃取温度、萃取时间、装样率、盐离子浓度(NaCl)和解析时间等,对番茄果实挥发性物质萃取条件进行逐一优化^[2,6-7],以期快速高效的番茄果实挥发性物质的测定奠定基础。

第一作者简介:张静(1979-),女,山西阳泉人,博士,高级实验师,研究方向为植物代谢生理。E-mail:yyzhj@nwsuaf.edu.cn.

责任作者:崔璐(1981-),女,新疆石河子人,博士,高级实验师,现主要从事食品检验检测等研究工作。

基金项目:陕西省农业科技创新攻关资助项目(2016NY-165);西北农林科技大学基本科研业务费专项资助项目(Z109021609)。

收稿日期:2017-04-10

1 材料与方法

1.1 试验材料

气相色谱-质联用仪(ISQ GC/MS,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);固相微萃取搅拌加热平台、50/30 μm DVB/CAR/PDMS(二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷)萃取头、75 μm PDMS 萃取头、85 μm PA(聚丙烯酸酯)萃取头、100 μm PDMS(聚二甲基硅氧烷)萃取头,美国 Supelco 公司;供试材料为成熟“金鹏1号”番茄,市售。

1.2 试验方法

1.2.1 色谱-质谱条件

参照常培培等^[4]方法略作修改。色谱柱:HP-INNOWAX 石英毛细管柱(60 mm \times 0.25 mm, 0.25 μm),美国 Thermofisher 公司;进样口温度:230 $^{\circ}\text{C}$;载气:氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,柱流速 1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,分流比 20:1;进样方式:无分流

进样,3 min 后分流阀打开;程序升温:初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 2.5 min,以 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min。离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度 230 $^{\circ}\text{C}$;离子化方式:EI;电子能量:70 eV;检测器电压:1 604 V;扫描方式:全扫描;扫描质量范围:35~450 amu。

1.2.2 顶空固相微萃取方法

称取番茄 15 g 于 30 mL 螺口玻璃样品瓶中,加入 10 μL (0.59 mg $\cdot\text{mL}^{-1}$)2-壬酮,聚四氟乙烯隔垫密封,放于固相微萃取搅拌平台加热模块内,恒温搅拌加热平衡 10 min 后,将萃取头插入 230 $^{\circ}\text{C}$ 的 GC 进样口老化,后插入已平衡好的、装有样品的样品瓶中进行吸附。吸附完成后,插入 GC 进样口,进行解析。

1.2.3 顶空固相微萃取优化方法

试验对固相微萃取的 4 种不同类型萃取头、萃取温度、萃取时间、解析时间、盐离子质量浓度(NaCl)和装样量,进行了优化,试验设计见表 1。

表 1 HS-SPME 萃取番茄香气物质条件的优化设计方案

Table 1 Coded values and corresponding actual values of the optimization HS-SPME parameters

| 因素 Factors | 水平 Levels | | | |
|---|------------------------|---------------------------|---------------------|----------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 萃取头 SPME fibers | 100 μm PDMS | 75 μm CAR/PDMS | 85 μm PA | 50/30 μm DVB/CAR/PDMS |
| 萃取温度 Extraction temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 萃取时间 Extraction time/min | 10 | 20 | 40 | 60 |
| 解析时间 Desorption time/min | 1 | 3 | 5 | 10 |
| NaCl 质量浓度 NaCl concentration/(g $\cdot\text{mL}^{-1}$) | 0 | 0.15 | 0.30 | 0.45 |
| 装样率 Sample volume/% | 10 | 30 | 50 | 70 |

1.3 数据分析

香味成分采用定性与定量分析的方法。1)定性分析:各组分经 Xcalibur 软件处理、NIST2013 谱库检索和 WILEY(320 k compounds Version 6.0)检索定性分析作出鉴定,对检测到的挥发性物质进行定性分析(正反匹配率 ≥ 800 的结果予以报道)。2)定量分析:采用内标法进行定量计算。香味各组分的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)=各组分峰面积/内标峰面积 \times 内标量(μg)/样品量(g)。

2 结果与分析

2.1 HS-SPME 条件的优化

2.1.1 萃取头对萃取效率的影响

由于萃取头材料成分不同,使得不同萃取头

的极性之间存在差异,而萃取头的极性则决定了其对不同物质吸附能力的差异。不同涂层的萃取头所吸附的香气物质种类和含量也不尽相同。通过对 DVB/CAR/PDMS(50/30 μm)萃取头、CAR/PDMS(75 μm)萃取头、PA(85 μm)萃取头和 PDMS(100 μm)萃取头 4 种萃取头的萃取效果比较,由图 1 可以看出,萃取头 CAR/PDMS(75 μm)的萃取效果最好。萃取头 CAR/PDMS(75 μm)萃取到的挥发性物质的种类和总量上均最高;相比之下,DVB/CAR/PDMS(50/30 μm)萃取头的效果次之。萃取头 PA(85 μm)的萃取效果最差。通过对这 4 种萃取头萃取效果的比较,萃取头 CAR/PDMS(75 μm)的效果最好。因此,选用 CAR/PDMS(75 μm)为富集番茄风味分析用萃取头。

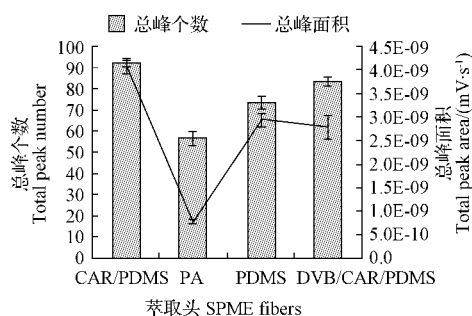


图 1 萃取头对萃取效果的影响

Fig. 1 Effect of different SPME fibers on extraction of volatiles in tomato

2.1.2 萃取温度对萃取效果的影响

一般来说,在一定范围内,温度越高,蒸汽压越高,顶空气体的浓度越高,分配系数越大,分析灵敏度就越高。由图 2 可以看出,对 4 种温度条件下萃取结果的分析发现,温幅为 30~50 ℃,温度越高,萃取到的挥发性物质的总量和总数都逐渐升高;当温度超过 50 ℃时,挥发性物质的总数有一个明显的下降趋势。虽然随着温度的升高,物质的扩散速度会加快,但是当温度过高时,会导致水蒸气的含量增加,从而降低纤维头的吸附效率。综合考虑认为,50 ℃温度条件下是最适合的萃取温度。

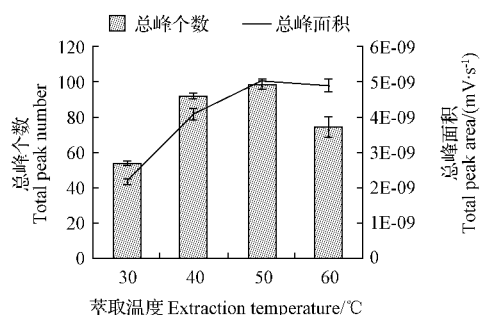


图 2 萃取温度对萃取效果的影响

Fig. 2 Effect of extraction temperature on extraction of volatiles in tomato

2.1.3 萃取时间对萃取效果的影响

SPME 萃取时间是指挥发性物质从液体基质中扩散到顶空瓶中,再到吸附到纤维层的涂层中,最终在顶空瓶中实现固液气三相平衡所需要的时间。由图 3 可知,到达一定的萃取时间后不会明

显改善萃取效果。萃取时间较短时,总挥发物质的量和数量均很低,随着时间的增加,挥发物质的总量和物质数量逐渐增加,至 40 min 时达到峰值。萃取时间为 60 min 时,物质数量和总峰面积均减小,原因可能是物质的竞争吸附导致。因此,综合考虑萃取效果选择萃取时间 40 min 最为合适。

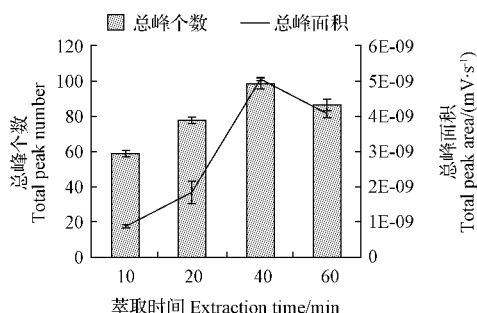


图 3 萃取时间对萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of extraction time on extraction of volatiles in tomato

2.1.4 解析时间对萃取效果的影响

在萃取吸附完成后,萃取头要在高温进样口进行解析,使得待测组分进入仪器进行分析。在相同温度下,待测挥发性物质的解析程度是否完全与解析时间有关;当挥发性物质完全解析后,解析时间与待测挥发性物质浓度或者含量之间无关。因而解析时间的长短也是影响最终分析结果的重要因素。如果挥发性物质解析不完全,不但会污染色谱柱,给后续的分析检测带来影响,也会影响仪器的分辨率。由图 4 可以看出,解析时间为 1 min 时峰面积和峰个数均偏低,表明解析时间较短,导致一些与吸附相结合得较紧密的分析物没有得到充分解析。因此,需要延长出峰时间才能使所有物质完全解析。5 min 之后挥发性物质总量和数量变化不明显。从提高效率 and 延长萃取头的使用寿命等方面考虑,解析时间为 3 min 最为合适。

2.1.5 盐离子浓度对萃取效果的影响

由图 5 可知,挥发性物质总量和数量随着 NaCl 的增加呈现先上升后下降的趋势,加盐量为 0.30 g·mL⁻¹ 时达到峰值。这是由于在样品中添加适量无机盐如 NaCl 等时,由于盐类物质的盐析效应会使挥发性物质在水中的溶解度降低,

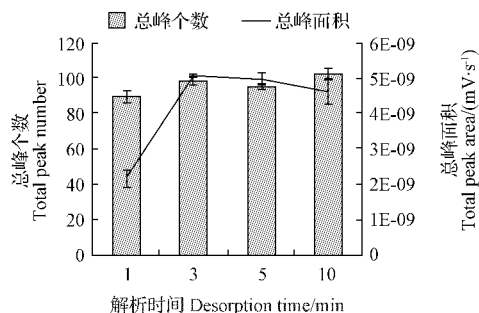


图4 解析时间对萃取效果的影响

Fig. 4 Effect of desorption time on extraction of volatiles in tomato

从而使得分配系数增加,进而提高萃取效果。但无机盐的加入也会影响基质黏度,降低分析物的扩散速度,产生盐的负效应。所以将 NaCl 的添加量选为 $0.30 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

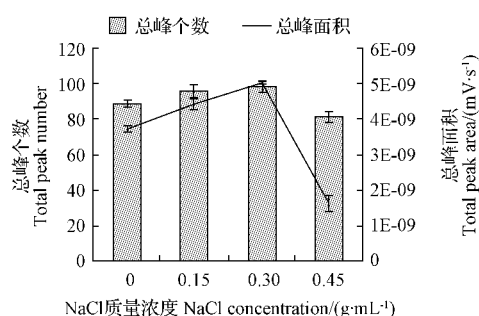


图5 盐离子浓度(NaCl)对萃取效果的影响

Fig. 5 Effect of NaCl concentration on extraction of volatiles in tomato

2.1.6 装样率对萃取效果的影响

装样率就是样品在顶空瓶中所占的体积比率。由图6可知,随着样品体积比的增加,峰面积和峰个数均呈现上升的趋势。这是由于萃取达到固液气三相平衡时,萃取头对挥发性物质的吸附量直接与分析物在液体样品中的浓度呈正相关。装样率太低时,会导致萃取头对挥发性物质的萃取量过低,使得萃取的灵敏度和效率下降;当装样率过高时,过多的样品可能会因触碰到萃取头而污染萃取头。因此要选择合适的装样率。由图6可知,当装样率达到50%时,装样率再增加,萃取效果几乎不变,因此,综合考虑以50%作为最佳的装样率。

2.1.7 重复性考察

在上述优化出的最佳条件下,平行取样5次,

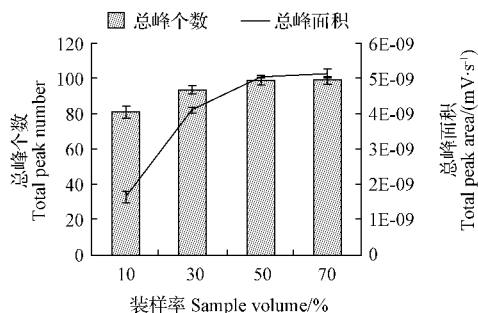


图6 装样率对萃取效果的影响

Fig. 6 Effect of sample volume on extraction of volatiles in tomato

对番茄样品进行 SPME-GC/MS 测定,考察方法的重复性,所检测的目标峰总峰面积 RSD 为 7.6%,适合于番茄挥发性成分的快速测定。

2.2 番茄果实挥发性物质的萃取和分析

番茄挥发性物质在确定最佳条件下进行萃取及分析得到的总离子色谱图见图7。所检测到的挥发性物质见表1。将所检测到挥发性物质跟谱库 Nist2013 和 WILEY (320 k compounds Version 6.0) 进行比对分析后,共鉴定出 92 种挥发性物质,占有出峰物质的 87.65%,其中匹配率在 800 以上的共有 76 种挥发性物质。利用峰面积归一法对各组分的相对含量进行分析,结果见表2。

由图7和表1可知,共鉴定出的番茄挥发性物质有 75 种,占有出峰物质的 87.18%。所检测到的挥发性物质主要为醛类、醇类、酮类和脂类等。醛、醇、酮类物质含量较高,醛类物质共 24 种,占总挥发性物质成分的 36.97%,醇类物质共 21 种,占总挥发性物质成分的 23.74%,酮类物质共 11 种,占总挥发性物质成分的 22.06%。酯类物质 10 种,占总挥发性物质成分的 1.56%。含量较高的挥发性物质有顺-3-己烯醛(12.16%)、6-甲基-5-庚烯-2-酮(11.07%)、壬醛(9.13%)、2-甲基丁醇(5.77%)、己醇(5.70%)、顺-3-己烯醇(5.69%)、3-戊酮(4.97%)、1-戊烯-3-酮(4.36%)、反-2-辛烯醛(3.92%)、己醛(3.36%)等,这些都是与番茄香气及风味形成相关的主要呈香物质^[9-12]。

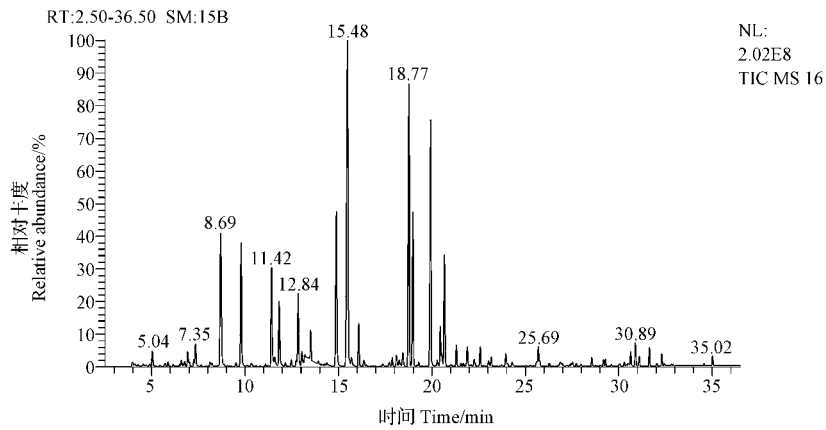


图 7 番茄果实香气成分的 GC/MS 总离子图

Fig. 7 Total ionic chromatogram of aroma components of tomato fruit using GC/MS

表 2 番茄挥发性风味物质 GC-MS 分析结果

Table 2 Major volatile compounds extracted from tomato by HS-SPME-GC/MS

| 序号 | 分类 | 保留时间 | 化合物名称 | 相对百分含量 | 正匹配率 | 反匹配率 |
|---------------------|--------------|--------|--------------------------------------|--------|-------|------|
| No. | Type | RT/min | Compound name | Area/% | SI | RSI |
| 1 | 醇类 Alcohols | 11.59 | 异丁醇 2-Methylpropanol | 0.22 | 893 | 875 |
| 2 | | 13.52 | 1-戊烯-3-醇 1-Penten-3-ol | 1.04 | 933 | 901 |
| 3 | | 13.92 | 2-环丙基乙醇 Hex-3-ene-1,6-diol | 0.11 | 954 | 966 |
| 4 | | 14.89 | 2-甲基丁醇 | 5.77 | 868 | 869 |
| 5 | | 16.09 | 1-戊醇 1-Pentanol | 1.55 | 889 | 875 |
| 6 | | 17.72 | 1-辛炔-3-醇 1-Octyn-3-ol | 0.13 | 1 000 | 966 |
| 7 | | 17.88 | 反-2-戊烯醇 (Z)-2-Pentenol | 0.70 | 983 | 932 |
| 8 | | 18.25 | 3-甲基戊醇 3-methyl-pentanol | 0.18 | 975 | 969 |
| 9 | | 18.99 | 己醇 1-Hexanol | 5.70 | 883 | 867 |
| 10 | | 19.94 | 顺-3-己烯醇 (Z)-3-Hexenol | 5.69 | 884 | 896 |
| 11 | | 20.45 | 反-2-己烯醇(E)-2-Hexenol | 0.20 | 823 | 865 |
| 12 | | 21.89 | 6-甲基-5-庚烯-2-醇 6-Methyl-5-hepten-2-ol | 0.11 | 833 | 811 |
| 13 | | 22.59 | 异辛醇 2-Ethylhexanol | 0.29 | 847 | 845 |
| 14 | | 23.03 | 4-乙基环己醇 4-Ethylcyclohexanol | 0.67 | 987 | 969 |
| 15 | | 23.17 | 反-2-庚烯醇 (E)-2-Heptenol | 0.18 | 983 | 998 |
| 16 | | 25.69 | 反-2-辛烯醇 (E)-2-Octenol | 0.04 | 869 | 832 |
| 17 | | 26.76 | 壬醇 1-Nonanol | 0.56 | 839 | 824 |
| 18 | | 26.97 | 3-呋喃甲醇 3-Furanmethanol | 0.03 | 832 | 815 |
| 19 | | 30.41 | 牻牛儿醇 Geraniol | 0.04 | 913 | 900 |
| 20 | | 31.10 | 苯甲醇 Benzyl alcohol | 0.07 | 972 | 985 |
| 21 | | 31.64 | 苯乙醇 Phenylethyl alcohol | 0.46 | 971 | 963 |
| 醇类合计 Total alcohols | | | | 23.74 | | |
| 22 | 醛类 Aldehydes | 4.70 | 乙醛 Acetaldehyde | 0.03 | 935 | 901 |
| 23 | | 5.43 | 丙醛 Propanal | 0.05 | 953 | 964 |
| 24 | | 6.50 | 丁醛 Butanal | 0.18 | 896 | 856 |
| 25 | | 6.50 | 2-甲基丙烯醛 Methacrolein | 0.03 | 943 | 945 |
| 26 | | 6.94 | 2-甲基丁醛 2-Methyl-butanal | 0.21 | 972 | 966 |
| 27 | | 7.26 | 顺-2-己烯醛(Z)-2-Hexenal | 0.09 | 807 | 800 |
| 28 | | 10.35 | 反-2-丁烯醛 (E)-2-Butenal | 0.15 | 994 | 988 |
| 29 | | 11.42 | 己醛 Hexanal | 3.36 | 912 | 933 |
| 30 | | 11.83 | 2-甲基-2-丁烯醛 2-Methyl-2-butenal | 2.26 | 823 | 853 |
| 31 | | 11.83 | 反-2-戊烯醛 (E)-2-Pentenal | 2.61 | 987 | 990 |
| 32 | | 12.16 | 反-2-己烯醛 (E)-2-Hexenal | 0.20 | 941 | 901 |
| 33 | | 14.38 | 庚醛 Levulinic acid | 0.11 | 931 | 922 |

表 2(续)
Table 2(Continued)

| 序号 | 分类 | 保留时间 | 化合物名称 | 相对百分含量 | 正匹配率 | 反匹配率 | |
|----------------------|--------------|-----------|---|--------------------|-------|------|-----|
| No. | Type | RT/min | Compound name | Area/% | SI | RSI | |
| 34 | 醛类 Aldehydes | 15.49 | 顺-3-己烯醛 (Z)-3-Hexenal | 12.16 | 934 | 936 | |
| 35 | | 17.37 | 正辛醛 Octanal | 0.07 | 851 | 803 | |
| 36 | | 18.44 | 顺-2-庚烯醛 (Z)-2-Heptenal | 0.46 | 941 | 962 | |
| 37 | | 20.28 | 壬醛 Nonanal | 9.13 | 874 | 845 | |
| 38 | | 20.53 | (反,反)-2,4-己二烯醛 (E,E)-2,4-Hexadienal | 1.25 | 981 | 998 | |
| 39 | | 21.31 | 反-2-辛烯醛 (E)-2-Octenal | 3.92 | 917 | 900 | |
| 40 | | 22.26 | (反,反)-2,4-庚二烯醛 (E,E)-2,4-Heptadienal | 0.04 | 930 | 935 | |
| 41 | | 23.96 | 苯甲醛 Benzaldehyde | 0.05 | 909 | 922 | |
| 42 | | 26.28 | beta-环柠檬醛 2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde | 0.07 | 935 | 902 | |
| 43 | | 26.86 | 苯乙醛 Benzeneacetaldehyde | 0.10 | 953 | 945 | |
| 44 | | 28.56 | 反-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (E)-3,7-Dimethyl-2,6-octadienal | 0.13 | 910 | 905 | |
| 45 | | 29.18 | (反,反)-2,4-癸二烯醛 (E,E)-2,4-Decadienal | 0.31 | 992 | 988 | |
| 醛类合计 Total aldehydes | | | | 36.97 | | | |
| 46 | 酮类 Ketones | 5.72 | 丙酮 Acetone | 0.14 | 832 | 811 | |
| 47 | | 6.77 | 2-丁酮 2-Butanone | 0.09 | 954 | 936 | |
| 48 | | 7.35 | 3-戊酮 3-Pentanone | 4.97 | 818 | 811 | |
| 49 | | 8.70 | 1-戊烯-3-酮 1-Penten-3-one | 4.36 | 892 | 897 | |
| 50 | | 10.78 | 2,3-戊二酮 2,3-Pentanedione | 0.03 | 878 | 868 | |
| 51 | | 14.28 | 2-庚酮 2-Heptanone | 0.04 | 802 | 812 | |
| 52 | | 16.36 | 3-辛酮 3-Octanone | 0.22 | 973 | 969 | |
| 53 | | 18.77 | 6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methyl-5-hepten-2-one | 11.07 | 807 | 821 | |
| 54 | | 21.56 | 1-辛烯-3-酮 1-Octen-3-ol | 0.79 | 967 | 920 | |
| 55 | | 30.64 | 香叶基丙酮 6,10-Dimethyl-(E)-5,9-undecadien-2-one | 0.03 | 954 | 912 | |
| 56 | | 32.04 | beta-紫罗兰酮 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-Buten-2-one | 0.32 | 807 | 865 | |
| 酮类合计 Total ketones | | | | 22.06 | | | |
| 57 | | 酯类 Esters | 6.60 | 乙酸乙酯 Ethyl acetate | 0.17 | 913 | 902 |
| 58 | 8.12 | | 乙酸仲丁酯 sec-Butyl acetate | 0.03 | 997 | 968 | |
| 59 | 8.22 | | 乙酸异丁酯 Isobutyl acetate | 0.11 | 844 | 835 | |
| 60 | 11.10 | | 乙酸丁酯 Butyl ester acetic acid | 0.07 | 877 | 870 | |
| 61 | 12.47 | | 2-甲基丁基乙酸酯 2-methyl-1-Butanol acetate | 0.24 | 940 | 965 | |
| 62 | 16.49 | | 3-己烯酸甲酯 Methyl-3-hexenoate | 0.04 | 845 | 850 | |
| 63 | 21.69 | | 甲酸庚酯 Heptyl ester Formic acid | 0.11 | 983 | 945 | |
| 64 | 25.28 | | 甲酸香草酯 3,7-Dimethyl-6-nonen-1-ol acetate | 0.43 | 1 000 | 985 | |
| 65 | 29.60 | | 水杨酸甲酯 Methyl salicylate | 0.24 | 896 | 897 | |
| 66 | 30.50 | | 己酸甲酯 Hexanoic acid | 0.12 | 860 | 850 | |
| 酯类合计 Total esters | | | | 1.56 | | | |
| 67 | 呋喃类 Furans | 6.69 | 2-甲基呋喃 2-Methylfuran | 0.48 | 860 | 875 | |
| 68 | | 7.02 | 2-乙基呋喃 2-Ethylfuran | 0.15 | 971 | 965 | |
| 69 | | 15.69 | 2-戊基呋喃 2-Pentylfuran | 0.26 | 811 | 800 | |
| 呋喃类合计 Total furans | | | | 0.89 | | | |
| 70 | 酚类 Phenols | 30.30 | 愈创木酚 2-Nitro-phenol | 0.25 | 943 | 922 | |
| 71 | | 35.02 | 丁香香酚 Eugenol | 0.40 | 818 | 800 | |
| 酚类合计 Total phenols | | | | 0.65 | | | |
| 72 | 其它 Others | 5.04 | 二甲基硫醚 Dimethyl sulfide | 0.55 | 839 | 852 | |
| 73 | | 5.88 | 甲基乙基硫醚 Ethyl methyl sulfide | 0.17 | 910 | 922 | |
| 74 | | 23.73 | 1,4-二甲基环己烷 Maleic hydrazide | 0.32 | 956 | 961 | |
| 75 | | 20.67 | 2-异丁基硫咪唑 2-Isobutylthiazole | 0.27 | 946 | 930 | |
| 其它合计 Total others | | | | 1.31 | | | |

3 讨论

HS-SPME-GC/MS 技术作为一种新型高效

的样品预处理方法,该法具有操作简单、药品用量少、耗时短、重复性好等优点,适用于园艺作物香气化合物分析测定。该试验优化番茄的 HS-

SPME-GC/MS 最优萃取方法为: CAR/PDMS (75 μm) 萃取头, 50% 装样率的样品量, 萃取温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间 40 min, 加盐量为 $0.30\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 250 $^{\circ}\text{C}$ 高温解析 3 min, 在该试验条件下, 番茄果实中的风味物质能最大程度地挥发、吸附及解吸, 经质谱数据库检索定性匹配度高的物质较多, 萃取的物质种类多, 在检测到的 75 种番茄挥发性香气成分中, 有新鲜番茄的特殊风味赋予化合物(关键香气化合物)最具代表的顺-3 己烯醇(5.69%) 和 2-异丁基硫咪唑(0.27%), 另外, 乙醛(0.03%)、 β -紫罗兰酮(0.32%) 等与酸味相关, 顺-3-己烯醛(12.16%) 和涩味关系较密切, 6-甲基-5-庚烯-2-酮(11.07%) 与番茄风味、整体满意度、腐败味等相关联, 1-戊烯-3-酮(4.36%) 与苦味具有相关性, 而反-2-己烯醛(0.2%)、己醛(3.36%) 等被鉴定为番茄气味重要的、非特征气味化合物。能较好的反映出番茄挥发性成分组成情况。适用于番茄挥发性成分的快速检测, 可作为番茄品质风味评估的方法之一。

参考文献

- [1] KAZENIAC S J, HALL R M. Flavor chemistry of tomato volatiles[J]. J Food Sci, 2006(5): 519-530.
- [2] 谢建春, 孙宝国, 刘玉平, 等. 固相微萃取在食品香味分析中的应用[J]. 食品科学, 2003, 24(8): 229-233.
- [3] 谢建春. 现代香味分析技术及应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 常培培, 梁燕, 张静, 等. 5 种不同果色樱桃番茄品种果实挥发性物质及品质特性分析[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 215-219.
- [5] 张影陆, 范文来, 姜文广, 等. 顶空固相微萃取法测定果酒中的挥发性成分[J]. 食品与生物技术学报, 2008, 27(6): 115-120.
- [6] 傅彦斌. 固相微萃取分析条件的优化[J]. 干旱环境监测, 2006, 20(1): 49-51.
- [7] 张岚, 李连元, 李淑敏, 等. 固相微萃取检验技术应用及影响因素分析[J]. 中国公共卫生, 2005, 21(6): 746-747.
- [8] 刘明池, 郝静, 唐晓伟. 番茄果实芳香物质的研究进展[J]. 中国农业科学, 2008, 41(5): 1444-1451.
- [9] 陈书霞, 林海军. 番茄果实不同发育阶段香气成分组成及变化[J]. 西北植物学报, 2010(11): 2258-2264.
- [10] BALDWIN E A, SCOTT J W, SHEWMAKER C K, et al. Flavor trivia and tomato aroma: Biochemistry and possible mechanisms for control of important aroma components[J]. Hort Science, 2000, 35(6): 1013-1022.
- [11] BUTTERY R G, TERANISHI R, LOUISA C L. Fresh tomato aroma volatiles: A quantitative study[J]. J Agric Food Chem, 1987, 35: 540-544.
- [12] BUTTERY R G, LING L C. Volatiles of tomato fruit and plant parts: Relationship and Biogenesis[M]//TERANISHI R, BUTTERY R G, SUGISAWA H, eds. Bioactive volatile compounds from plants. Washington D C: ACS Books, 1993: 23-34.

Optimization of SPME-GC/MS to Determine Tomato Flavoring Components

ZHANG Jing¹, LUO Minrong¹, WANG Xifang¹, HU Xiaohui¹, ZHAO Jing¹, CUI Lu²

(1. College of Horticulture, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100; 2. College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100)

Abstract: The aroma components of tomato were analyzed using solid phase micro extraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The effects of fibers, extraction temperature, extraction time, sample volume, NaCl concentration, desorption time on the results were discussed. The results showed that, the optimal conditions for the aroma extraction from tomato, 50% sample volume in headspace glass with addition of $0.30\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ NaCl, using CAR/PDMS (75 μm) fiber to extract for 40 minutes under 50 $^{\circ}\text{C}$ and then desorbed for 3 minutes at high temperature. As a result, 75 aroma compounds were extracted out of the tested tomato ($\text{SI}/\text{RSI} \geq 800$), including 21 alcohols, 24 aldehydes, 11 ketones, 10 esters, 3 furans, 2 phenols and 4 others.

Keywords: solid-phase micro-extraction; gas chromatography-mass spectrometry; tomato; aroma