

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.05.031

基于 HS – SPME 和模糊评判的苹果汁香气萃取条件优化*

郭 静 岳田利 袁亚宏 彭帮柱
(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 鉴于关键香气成分酯类、醇类或醛类单独作为优化萃取参数评价指标时优化结果不一致,采用顶空固相微萃取法(HS – SPME)富集提取苹果汁中香气成分,利用模糊评判法构建综合评价模型对萃取参数进行优化。以模糊综合评判结果为目标,采用响应曲面法研究萃取时间、萃取温度和 NaCl 添加量对苹果汁中关键香气成分提取的影响规律。获得同步萃取酯类、醇类与醛类效果最优工艺参数为:萃取温度 51.3℃、萃取时间 45.2 min、NaCl 添加量 0.252 g/mL。建立的方法在所考察的浓度范围内具有良好的线性($R^2 \geq 0.983$),加标回收率为 87.6% ~ 106.3%,相对标准偏差在 10.09% 以内。

关键词: 苹果汁 香气成分 顶空固相微萃取 模糊综合评判 响应曲面法

中图分类号: TS255.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)05-0175-07

Optimization of Volatile Compounds in Apple Juice Based on HS – SPME and Fuzzy Comprehensive Evaluation

Guo Jing Yue Tianli Yuan Yahong Peng Bangzhu
(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Headspace solid-phase microextraction (HS – SPME) was applied to the analysis of volatile components in apple juice. There are differences among parameters for the extraction of esters, alcohols and aldehydes. Therefore a model of fuzzy comprehensive evaluation was established and used to optimize the parameters of microextraction. The result of fuzzy comprehensive evaluation was set as the response. The extraction conditions were optimized by using a response surface experimental design to analyze the effect of three factors: extraction temperature, extraction time and NaCl concentration. Optimal extraction conditions for esters, alcohols and aldehydes were obtained when the extraction temperature was 51.3℃, extraction time was 45.2 min and NaCl concentration was 0.252 g/mL. For the proposed method, the linearity was good in the considered concentration ranges ($R^2 \geq 0.983$). Recoveries ranged from 87.6% to 106.3% and showed good accuracy. The relative standard deviation was less than 10.09%.

Key words: Apple juice Volatile components HS – SPME Fuzzy comprehensive evaluation Response surface methodology

引言

香气是苹果汁典型风味的重要组成部分,也是评价苹果汁品质的一个重要指标。国内外关于苹果汁的香气已有较多研究,鉴定出 300 多种香气成分,

主要是酯、醇、醛类,还包括一些酮、醚、脂肪酸、碳氢化合物和萜类^[1~2]。但是由于构成苹果汁香气的物质种类极多,且含量微少,对苹果汁香气成分的提取和研究还亟待进一步加强。

顶空固相微萃取(HS – SPME)是提取挥发性物

收稿日期: 2012 – 04 – 04 修回日期: 2012 – 07 – 29

* “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAK17B06、2012BAD31B01)、国家自然科学基金资助项目(31071550、31171721)、农业部“948”项目(2011 – G8 – 3)、陕西省科技攻关资助项目(2009K01 – 20)和西北农林科技大学基本科研业务青年项目(QN2009073)

作者简介: 郭静,讲师,博士,主要从事食品分析与检验研究,E-mail: fguojing0203@126.com

通讯作者: 岳田利,教授,博士生导师,主要从事食品生物工程及食品安全控制研究,E-mail: yuetl@nwsuaf.edu.cn

质的常用方法,它克服了传统预处理技术的缺点,无需有机溶剂,集采样、萃取、浓缩、进样于一体,该技术与气相色谱-质谱联用已被应用于苹果汁香气成分的快速检测和分析^[3-5]。固相微萃取受萃取头以及萃取时间、萃取温度、离子强度等萃取参数的影响很大^[6],要获得良好的提取效果,萃取参数的优化至关重要。苹果汁中的香气成分复杂,优化目标的选择比较困难,目前国内外常用香气成分的色谱峰总面积作为固相微萃取的优化目标^[7-10],然而由于对苹果汁质量起决定性作用的香气物质(酯类、醇类和醛类)对最佳萃取参数的要求有差别,而且每一类物质对苹果汁香气的贡献也不同,有时候色谱峰总面积大也不能代表影响苹果汁品质的关键香气物质提取效果好,因此依靠总峰面积评价提取效果具有一定的缺陷。

鉴于此,本文在采用顶空固相微萃取法(HP-SPME)富集提取苹果汁中香气物质的基础上,综合考虑萃取参数对关键香气成分(酯类、醇类和醛类)提取效果的影响,利用模糊评判法对固相微萃取的提取效果进行评价;以模糊综合评判结果为目标,采用响应曲面法(Response surface methodology, RSM)对苹果汁香气成分的萃取条件进行优化。

1 材料与方法

1.1 试验材料

富士苹果,产自陕西省洛川地区,采摘于10月中旬,无机械损伤,无自然病害侵染,单果个体差异不大,质量约85 g。

1.2 主要仪器设备

手动 SPME 进样器、100 μm PDMS 萃取头,美国 Supelco 公司; Thermo Finnigan Trace DSQ 型气相色谱/质谱联用仪,美国 Thermo Electron 公司;榨汁机,上海灿坤电器公司; WNB22 型精密数显恒温水浴槽,德国 Memmert 公司。

1.3 主要试剂

标准品:乙酸丁酯、癸酸乙酯、乙酸己酯、己酸己酯、2-甲基丁酸丁酯、丁醇、己醇、己醛、2-辛醇,均为美国 Sigma-Aldrich 生产。

1.4 试验方法

1.4.1 果汁制备方法

工艺流程^[1]:苹果拣选→清洗→去核→切块→榨汁→护色(质量分数0.1%的抗坏血酸,质量分数2%的无水 NaCl)→过滤。

1.4.2 香气成分测定方法

香气成分富集方法采用顶空固相微萃取(HS-SPME)。取8 mL果汁,置于15 mL样品瓶中,同时

按照试验设计的方案加入一定量的 NaCl,放入转子平衡20 min,将样品瓶放入已按照试验方案设定温度的精密数显恒温水浴槽中,该水浴槽温度设定和控温精度均为0.1 $^{\circ}\text{C}$,然后将100 μm PDMS 萃取头穿过封垫置入顶空瓶的上部顶空中,推出纤维头,同时开始计时,准确到达方案设计的萃取时间时,迅速缩回纤维头,停止萃取,随后从样品瓶中拔出萃取头。

香气成分检测方法:将富集了香气成分的固相微萃取纤维头直接送入气相色谱进样口,解析3 min。其中,色谱柱为 HP-INNOWax (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)。色谱条件为:进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$,柱温采取程序升温,起始温度为40 $^{\circ}\text{C}$,保持2.5 min,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至200 $^{\circ}\text{C}$,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至240 $^{\circ}\text{C}$,保持1.5 min,载气为 He,体积流量为1 mL/min。

质谱条件为:EI 电离源,电子能量为70 eV,灯丝流量为0.25 mA。检测器电压为350 V。扫描范围为35~400 amu,连接杆温度为280 $^{\circ}\text{C}$ 。未知化合物经计算机检索同时与 NIST library (107k compounds) 和 Wiley library (320k compounds, version 6.0) 相匹配定性。

1.5 试验设计

根据单因素试验结合文献[6],选取影响香气成分提取最显著的3个关键参数:萃取温度、萃取时间和 NaCl 添加量作为试验考察因素,以模糊综合评判结果为响应值 Y,采用 Design-Expert (version 7.0.2, 2006) 中的 CCD (Central composite design) 原理,设计响应面分析试验,因素水平见表1,用 x_1 、 x_2 、 x_3 表示萃取温度、萃取时间、NaCl 添加量的真实值, X_1 、 X_2 、 X_3 表示相对应的编码值。

表 1 试验因素水平
Tab.1 Levels and factors of experiment

水平	萃取 温度 $x_1/^{\circ}\text{C}$	萃取时 间 x_2/min	NaCl 添加量 $x_3/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
1.682	66.8	56.8	0.300
1	60.0	50.0	0.280
0	50.0	40.0	0.250
-1	40.0	30.0	0.220
-1.682	33.2	23.2	0.200

2 结果与分析

2.1 响应面组合设计试验

响应面组合设计试验结果见表2。

2.2 构建萃取效果模糊综合评判模型

2.2.1 建立评判因素集

根据已有文献报道^[1, 11],香气成分中酯类、醇

表 2 中心组合试验设计及结果
Tab.2 Design and results of experiment

试验序号	X_1	X_2	X_3	酯类峰面积 Y_1	醇类峰面积 Y_2	醛类峰面积 Y_3	模糊评判值 Y
1	1	1	1	387 681 517	255 292 828	183 658 013	0.629
2	1	1	-1	400 169 647	344 031 712	104 486 890	0.595
3	1	-1	1	226 584 631	467 534 554	90 033 762	0.430
4	1	-1	-1	348 343 905	114 663 181	61 127 506	0.366
5	-1	1	1	347 719 498	113 798 345	156 529 681	0.478
6	-1	1	-1	161 646 351	329 831 823	220 111 915	0.437
7	-1	-1	1	315 250 359	344 257 695	147 846 275	0.544
8	-1	-1	-1	213 472 093	149 171 966	183 979 095	0.366
9	-1.682	0	0	103 576 543	7 677 482	132 915 261	0.102
10	1.682	0	0	275 912 747	219 919 208	46 674 378	0.314
11	0	-1.682	0	474 474 025	379 100 502	183 824 681	0.796
12	0	1.682	0	498 825 880	343 726 881	198 432 223	0.825
13	0	0	-1.682	352 090 344	218 181 469	133 393 147	0.508
14	0	0	1.682	312 752 732	342 767 743	183 546 594	0.582
15	0	0	0	561 890 940	381 252 777	223 986 544	0.950
16	0	0	0	527 548 581	432 160 933	197 989 063	0.903
17	0	0	0	524 426 548	363 380 477	191 205 659	0.857
18	0	0	0	556 895 688	343 769 872	205 658 787	0.904
19	0	0	0	539 412 305	361 413 691	212 885 351	0.900
20	0	0	0	567 510 599	414 474 123	205 388 115	0.951

类和醛类对苹果汁的质量起决定性作用,确定为主要因素,建立评判因素集 $U = \{ U_1, U_2, U_3 \}$,其中, U_1 为酯类峰面积转化值, U_2 为醇类峰面积转化值, U_3 为醛类峰面积转化值。

2.2.2 建立隶属度函数模型

由于苹果汁中主要香气成分的峰面积值与萃取效果呈正相关,故可构造线性上升的隶属度函数^[12]。结合表 2,构造酯类、醇类和醛类隶属度函数为

$$U_1(Y_{1i}) = \begin{cases} 0 & (Y_{1i} \leq Y_{1\min}) \\ \frac{Y_{1i} - Y_{1\min}}{Y_{1\max} - Y_{1\min}} & (Y_{1\min} < Y_{1i} < Y_{1\max}) \\ 1 & (Y_{1i} \geq Y_{1\max}) \end{cases} \quad (1)$$

$$U_2(Y_{2i}) = \begin{cases} 0 & (Y_{2i} \leq Y_{2\min}) \\ \frac{Y_{2i} - Y_{2\min}}{Y_{2\max} - Y_{2\min}} & (Y_{2\min} < Y_{2i} < Y_{2\max}) \\ 1 & (Y_{2i} \geq Y_{2\max}) \end{cases} \quad (2)$$

$$U_3(Y_{3i}) = \begin{cases} 0 & (Y_{3i} \leq Y_{3\min}) \\ \frac{Y_{3i} - Y_{3\min}}{Y_{3\max} - Y_{3\min}} & (Y_{3\min} < Y_{3i} < Y_{3\max}) \\ 1 & (Y_{3i} \geq Y_{3\max}) \end{cases} \quad (3)$$

式中, Y_{1i} 、 Y_{2i} 、 Y_{3i} 为各组试验的酯类、醇类、醛类峰面积; $i = 1, 2, \dots, 20$ 。

2.2.3 各因素在评价中权重的确定

分析研究表明,酯类对果汁呈香特征的贡献最

大,其次为醇类和醛类^[1, 11]。通过 20 名专家,根据 3 类香气成分对苹果汁的呈香贡献进行评价打分,取平均值并作归一化处理。确定评判中酯类、醇类、醛类的权重系数 a_1 、 a_2 、 a_3 分别为 0.56、0.23、0.21。

2.2.4 模糊综合评判值的计算

分别将 1~20 号响应曲面组合设计试验的结果代入隶属度函数中进行模糊化,再结合各因素的权重经过线性转换,得到模糊综合评判结果 Y 。结果见表 2,其中 Y 的计算公式为

$$Y = \sum_{j=1}^3 a_j U_{ij} \quad (4)$$

式中 U_{ij} ——各组试验的酯类、醇类、醛类隶属度

2.3 苹果汁香气萃取工艺参数回归模型

2.3.1 回归模型建立

试验数据通过统计软件 Design-Expert 拟合,得到初步二次多项式回归方程为

$$Y = 0.91 + 0.04X_1 + 0.035X_2 + 0.032X_3 + 0.053X_1X_2 - 0.015X_1X_3 - 0.021X_2X_3 - 0.25X_1^2 - 0.039X_2^2 - 0.13X_3^2 \quad (5)$$

对试验结果进行方差分析和模型系数显著性检验(表 3、表 4),结果表明,当在 $\alpha = 0.05$ 显著水平下,剔除不显著项以后,简化的回归方程为

$$Y = 0.91 + 0.04X_1 + 0.035X_2 + 0.032X_3 + 0.053X_1X_2 - 0.25X_1^2 - 0.039X_2^2 - 0.13X_3^2 \quad (6)$$

由方差分析(表 3)可以看出:方程因变量与自

表 3 回归模型方差分析

Tab.3 Analysis of variance surface for regression equation

变异源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	1.170	9	0.130 0	60.41	< 0.000 1
残差	0.021	10	0.002 1		
失拟项	0.015	5	0.003 0	2.42	0.177 0
纯误差	0.006	5	0.001 3		
总和	1.191	19			

表 4 试验回归方程系数显著性检验

Tab.4 Test of significance for regression coefficient

系数项	系数估计值	自由度	标准误差	t 值	P 值
截距	0.910	1	0.019		
X_1	0.040	1	0.013	3.22	0.009 1
X_2	0.035	1	0.013	2.81	0.018 3
X_3	0.032	1	0.013	2.58	0.027 5
X_1X_2	0.053	1	0.012	-20.65	0.009 0
X_1X_3	-0.015	1	0.012	-3.21	0.377 5
X_2X_3	-0.021	1	0.012	-10.89	0.231 2
X_1^2	-0.250	1	0.016	3.23	< 0.000 1
X_2^2	-0.039	1	0.016	-0.92	0.009 5
X_3^2	-0.130	1	0.016	-1.27	< 0.000 1

变量之间的线性关系明显,该模型回归显著($P < 0.000\ 1$)。失拟项 $P=0.177\ 0 > 0.05$,不显著。模型的校正决定系数 $R^2_{Adj}=0.965\ 7$,说明该模型能解释约 96.57% 响应值的变化。 $R^2=0.981\ 9$,表明该模型与试验拟合良好。

由回归方程系数显著性检验(表 4)可知:萃取温度对萃取效果有极显著影响($P < 0.01$)、萃取时间和 NaCl 添加量对萃取效果均有显著影响($P < 0.05$)。另外萃取温度 and 时间的交互作用(X_1X_2)、萃取温度的二次项(X_1^2)、萃取时间的二次项(X_2^2)和 NaCl 添加量的二次项(X_3^2)也对萃取效果有极显著影响($P < 0.01$)。回归方程的一次项系数表明影响因素的主次顺序为萃取温度、萃取时间、NaCl 添加量。

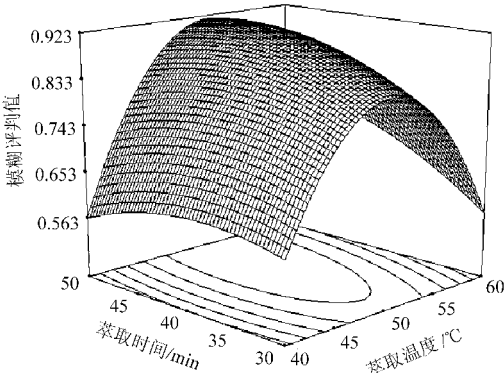


图 1 萃取温度与萃取时间对萃取效果模糊评判值影响的响应面图和等高线图

2.3.2 苹果汁香气萃取参数优化与验证

用 Design-Expert 对回归模型进行最优化分析,得出 SPME 最佳提取条件组合为:温度 51.3℃、萃取时间 45.2 min、NaCl 添加量 0.252 g/mL。预测模糊评判值可达 0.924。经 3 组试验验证,模糊评判的平均值与预测值的相关系数 $R=0.991$,说明了模型的可靠性和准确性。

2.3.3 萃取条件响应面分析

回归模型的响应面图及等高线图如图 1~3 所示。

各因素及其交互作用对响应值的影响结果可以从该组图中直观地反映出来。坡度相对平缓的响应曲面,表明响应值对试验因子的变化有较强的忍受能力,坡度陡峭表明响应值对试验条件的改变非常敏感;而等高线越远离偏像圆形,表示试验因子之间的交互作用越显著^[13~14]。图 1 显示在 NaCl 添加量处于最佳值 0.252 g/mL 时,随着萃取时间的延长,温度的升高,在时间 37.5~50 min,温度 48.2~54.5℃时,能获得较好的萃取效果。图 2 显示在萃取时间处于最佳 45.2 min 时,随着萃取温度的升高,NaCl 添加量的增加,在萃取温度 48.2~54.5℃,NaCl 添加量 0.239~0.265 g/mL 时,萃取效果较好。图 3 显示在萃取温度处于最佳值 51.3℃时,随着萃取时间延长,NaCl 添加量的增加,在萃取时间 37.5~50.0 min,NaCl 添加量 0.239~0.265 g/mL 时,能获得较好萃取效果。

2.4 萃取方法有效性验证

按 2.3.2 节得到的最优条件,对果汁样品进行 5 次平行测定,鉴定出的香气成分峰面积的相对标准偏差为 3.56%~10.09%。表明该方法精密度良好。

选取苹果汁中几种代表性香气物质,根据苹果汁中常见质量浓度范围配成 5 个浓度梯度标准样品混合溶液,其中内标物 2-辛醇质量浓度为 102 μg/L,加入脱香果汁中^[9],按最优条件测定,以标样中各

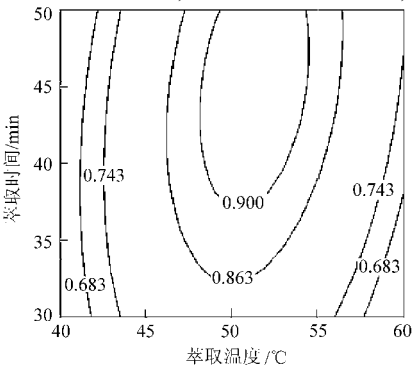


Fig.1 Response surface and contour plots for fuzzy comprehensive evaluation values vs extraction temperature and extraction time

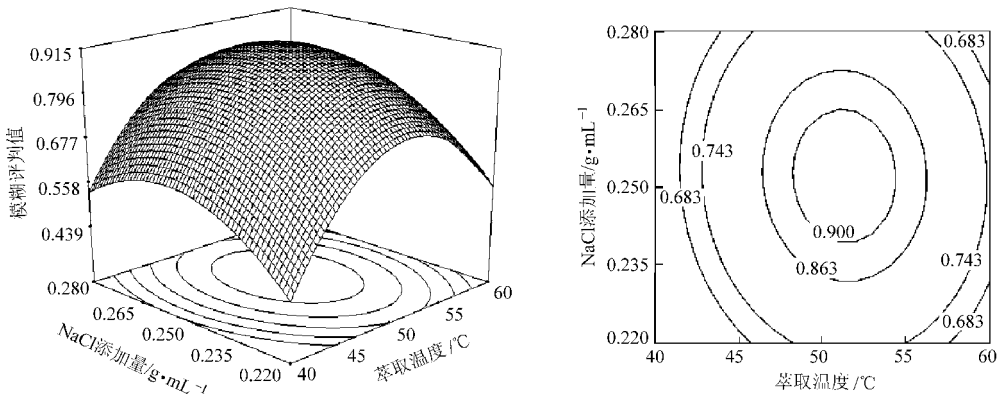


图2 萃取温度与NaCl添加量对萃取效果模糊评判值影响的响应面图和等高线图

Fig.2 Response surface and contour plots for fuzzy comprehensive evaluation values
vs extraction temperature and NaCl concentration

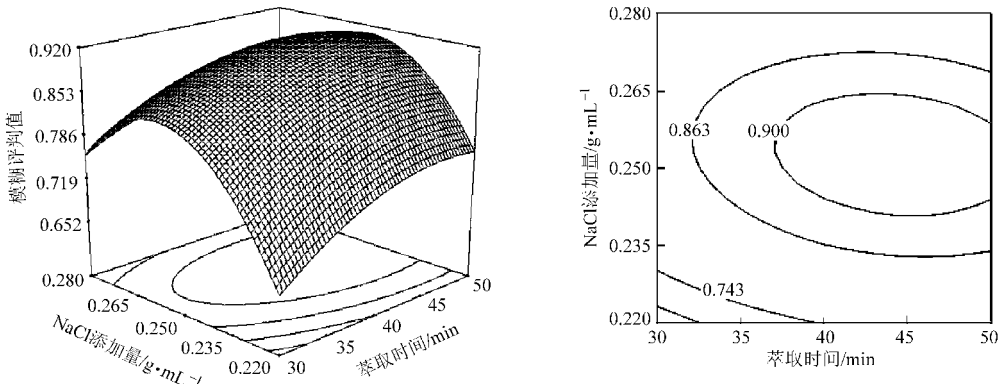


图3 萃取时间与NaCl添加量对萃取效果模糊评判值影响的响应面图和等高线图

Fig.3 Response surface and contour plots for fuzzy comprehensive evaluation values vs extraction time and NaCl concentration

组分的峰面积与内标峰面积之比为纵坐标,标样组分质量浓度与内标质量浓度之比为横坐标,作直线回归,如表5所示,在所考察的浓度范围内,线性关系良好, $R^2 \geq 0.983$ 。

取标准物质混合液加入到果汁中,最优条件下测得其加标回收率为87.6%~106.3%(表5)。综合上述结果表明该方法可以准确地用于苹果汁中香气物质的分析检测。

表5 标样的线性范围、回收率

Tab.5 Concentration range and recovery for standard compounds

化合物	质量浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	R^2	回归方程	回收率/%
乙酸丁酯	25.0~2 489	0.983	$y=3.177\,46x-8.657\,86\times10^{-3}$	90.2
癸酸乙酯	20.2~2 019	0.993	$y=0.597\,64x-4.136\,53\times10^{-2}$	94.3
乙酸己酯	20.1~2 004	0.985	$y=0.856\,78x+1.535\,87\times10^{-3}$	92.8
己酸己酯	13.2~1 314	0.994	$y=6.686\,43x+3.046\,42\times10^{-3}$	94.1
2-甲基丁酸丁酯	10.2~1 017	0.994	$y=0.398\,76x+2.765\,49\times10^{-3}$	87.6
丁醇	55.2~5 517	0.986	$y=3.762\,89x-9.854\,76\times10^{-3}$	93.8
己醇	71.0~7 082	0.987	$y=8.756\,86x-1.754\,70\times10^{-2}$	106.3
己醛	80.4~8 016	0.992	$y=21.653\,3x-4.302\,32\times10^{-2}$	102.6

2.5 果汁香气成分测定

按照最优条件,红富士果汁中共鉴定出41种香气成分,这些成分分别属于酯类、醇类、醛类、脂肪酸类、萜烯类、酚类和烃类。该结果与Dixon等^[11]的报道相符合,说明采用优化的HS-SPME条件能较完全萃取苹果汁中的香气物质。果汁中含量较高的

香气成分为乙酸乙酯、乙酸丁酯、2-甲基乙酸丁酯、乙酸己酯、丁醇、2-甲基-1-丁醇、己醇、己醛、反-2-己烯醛和乙酸,与文献[1,15]报道结果一致。

3 讨论

吴继红等^[16]采用100 μm PDMS萃取头提取红

富士果汁香气, 萃取温度 50℃、萃取时间 20 min、NaCl 添加量 0.312 g/mL。共鉴定出 14 种香气成分, 其中酯类 7 种、醇类 4 种、醛类 1 种。本试验共鉴定出 41 种香气成分, 其中酯类 19 种、醇类 10 种、醛类 4 种, 分别占总峰面积的 41.31%、28.37%、15.56%。结果表明萃取参数优化后, 萃取效果得到了显著的提高。吴继红等使用的萃取头与本试验相同, 萃取温度仅相差 1.3℃, 因此萃取效果的差异可能是受萃取时间和 NaCl 添加量的影响。随着萃取时间和 NaCl 添加量的增加, SPME 提取效果显著提高, 但当萃取时间和 NaCl 添加量超过一定范围后, 提取效果又有所下降^[17~18]。萃取条件响应面分析表明: 当萃取时间为 20 min, 未达到吸附平衡, 萃取效果相对较差, 萃取时间延长, 萃取头上吸附的物质增加, 但当萃取时间超过 45.2 min, 由于存在吸附、解吸平衡问题, 随着时间的延长, 吸附在纤维头上易挥发的物质得到解吸, 同时, 由于时间的延长, 果汁中的水分蒸发析出, 使纤维头凝结水滴, 从而大大降低了纤维头对挥发性芳香物质的吸附; 液态基体中加入 NaCl 等盐类物质时, 可以增加溶液的离子强度, 降低基体对挥发性物质的束缚, 提高其中有机物的逸出活度, 促进其从液态基体中挥发出来, 吸附到纤维头上。然而, 当 NaCl 质量浓度超过 0.252 g/mL, 液态基体的密度和黏度随之升高, 对分析物的扩散带来负面影响, 引起萃取效率的降低。Kato 等^[4]在萃取温度 40℃、萃取时间 30 min、不添加 NaCl 时, 用 100 μm PDMS 萃取头测定苹果汁中香气成分, 鉴定出 17 种香气成分, 其中酯类 7 种、醇类 2 种、醛类 3 种。本试验提取的挥发性物质种类与之相比也有显著的增加, 这可能是受萃取温度、萃取时间和 NaCl 添加量 3 个因素的共同影响。一方面可能是由于萃取时间延长, 萃取头上吸附的物质增加, 同时由于添加了 NaCl, 有机物的逸出活度提高。另一方面可能是由于萃取温度的提高, 萃取条件响应面分析表明: 当萃取温度较低时, 温度升高, 分析物扩散系数增加, 扩散速度也随之增大, 同时升温增加了对流过程, 因此, 升温有利于提高萃取速度。当萃取温度超

过 51.3℃, 升温会使分析物在萃取纤维涂层和水相之间的分配系数减小, 使得分析物在萃取纤维固相涂层上的吸附量减小, 从而降低了萃取效率。

本试验鉴定出了乙酸丁酯、乙酸己酯、丁酸丙酯、丁酸己酯、己酸丁酯、2-甲基丁酸乙酯、2-甲基丁酸丁酯、己醇、己醛和反-2-己烯醛等果汁中的特征香气成分, 这与吴继红和 Kato 等^[4,16]的报道相同。此外本试验还鉴定出了其他一些对果汁香气有很大贡献的特征香气成分: 乙酸戊酯、丙酸己酯、丁酸丁酯、2-甲基丁酸丙酯、2-甲基丁酸己酯、乙酸-2-甲基丙酯和乙酸-2-甲基丁酯。其中乙酸戊酯、丙酸己酯和 2-甲基丁酸己酯呈现出苹果香气, 同时乙酸戊酯和 2-甲基丁酸己酯还分别赋予果汁类似香蕉和葡萄的香气; 2-甲基丁酸丙酯和乙酸-2-甲基丙酯具有令人愉快的甜香; 丁酸丁酯和乙酸-2-甲基丁酯分别呈现出青香和干酪味^[11]。这些关键呈香物质的检出对深入研究苹果汁香气有重要的意义。

4 结论

(1) 构建了苹果汁香气提取效果的模糊评判模型, 考察了 HS-SPME 萃取参数对关键香气成分酯类、醇类和醛类提取效果的影响, 对萃取参数进行综合优化, 弥补了传统的单一考虑色谱峰总面积的缺陷, 使评判结果更加科学、有效。

(2) 以 HS-SPME 萃取温度、萃取时间和 NaCl 添加量 3 个关键因素作为试验考察因素, 提取效果的模糊综合评判结果为因变量 Y , 采用响应曲面法 (RSM) 试验设计, 建立了提取效果与 3 因素间的二次多项式数学回归模型。

(3) 响应的试验结果表明苹果汁萃取的最佳工艺参数为萃取温度 51.3℃、萃取时间 45.2 min、NaCl 添加量 0.252 g/mL。因素影响主次顺序为萃取温度、萃取时间、NaCl 添加量。

(4) 建立的方法在所考察的浓度范围内具有良好的线性 ($R^2 \geq 0.983$), 加标回收率为 87.6% ~ 106.3%, 相对标准偏差在 10.09% 以内。说明该方法可以用于苹果汁中香气物质的准确分析检测。

参 考 文 献

- 1 Komthong P, Igura N, Shimoda M. Effect of ascorbic acid on the odours of cloudy apple juice[J]. Food Chemistry, 2007, 100(4): 1342 ~ 1349.
- 2 Williams A A, Lewis M J, Tucknott O G. The neutral volatile components of cider apple juices[J]. Food Chemistry, 1980, 6(2): 139 ~ 151.
- 3 Zierler B, Siegmund B, Pfannhauser W. Determination of off-flavour compounds in apple juice caused by microorganisms using headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 520(1 ~ 2): 3 ~ 11.
- 4 Kato T, Shimoda M, Suzuki J, et al. Changes in the odors of squeezed apple juice during thermal processing[J]. Food Research

- International, 2003, 36(8):777~785.
- 5 Reid L M, Colm P O D, Kelly J D, et al. Preliminary studies for the differentiation of apple juice samples by chemometric analysis of solid-phase microextraction-gas chromatographic data[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(23):6 891~6 896.
- 6 Zhang Z, Pawliszyn J. Headspace solid-phase microextraction[J]. Analytical Chemistry, 1993, 65(14):1 843~1 852.
- 7 Da Silva G A, Augusto F, Poppi R J. Simultaneous optimization by neuro-genetic approach of a multiresidue method for determination of pesticides in Passiflora alata infuses using headspace solid phase microextraction and gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1138(1~2):251~261.
- 8 Pellati F, Benvenuti S, Yoshizaki F, et al. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry analysis of the volatile compounds of Evodia species fruits[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1087(1~2):265~273.
- 9 贾恺,胡小松,廖小军,等. 顶空固相微萃取法测定哈密瓜中挥发性芳香成分研究[J]. 食品科学,2010,31(10):239~243.
Jia Kang, Hu Xiaosong, Liao Xiaojun, et al. Headspace solid-phase microextraction followed by GC-MS analysis of volatile flavor composition of hami melon[J]. Food Science, 2010, 31(10):239~243. (in Chinese)
- 10 Navalón A, Prieto A, Araujo L, et al. Determination of oxadiazon residues by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 946(1~2):239~245.
- 11 Dixon J, Hewett E W. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration; a review[J]. New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 2000, 28(3):155~173.
- 12 Peng B Z, Yue T L, Yuan Y H. A fuzzy comprehensive evaluation for selecting yeast for cider making[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2008, 43(1):140~144.
- 13 林海,高振江. 响应曲面法优化气体射流冲击锥栗脱壳工艺[J]. 农业机械学报,2006,37(4):71~75.
Lin Hai, Gao Zhenjiang. Optimization of air-impingement shelling for castanea henryi using response surface methodology[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2006, 37(4):71~75. (in Chinese)
- 14 岳田利,赵志华,王燕妮,等. 酿酒酵母菌胞内海藻糖提取工艺参数的优化[J]. 农业机械学报,2007,38(4):93~97.
Yue Tianli, Zhao Zhihua, Wang Yanni, et al. Study on the parameters optimization of trehalose extraction from saccharomyces cerevisiae[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2007, 38(4):93~97. (in Chinese)
- 15 Nikfardjam M P, Maier D. Development of a Headspace Trap HRGC/MS method for the assessment of the relevance of certain aroma compounds on the sensorial characteristics of commercial apple juice[J]. Food Chemistry, 2011, 126(4):1 926~1 933.
- 16 吴继红,张美莉,陈芳,等. 固相微萃取 GC-MS 法测定苹果不同品种中主要芳香成分的研究[J]. 分析测试学报,2005, 24(4):101~104.
Wu Jihong, Zhang Meili, Cheng Fang, et al. Determination of representative aromatic components in different breeds of apple by GC-MS with solid phase microextraction[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2005, 24(4):101~104. (in Chinese)
- 17 Zhang Z, Yang M J, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction. A solvent-free alternative for sample preparation[J]. Analytical Chemistry, 1994, 66(17):844A~853A.
- 18 彭帮柱,岳田利,袁亚宏. 固相微萃取技术及其在酒类风味成分分析上的应用[J]. 食品科学,2006,27(8):266~270.
Peng Bangzhu, Yue Tianli, Yuan Yahong. Application review of solid-phase microextraction technique for aroma analysis in alcoholic beverage[J]. Food Science, 2006, 27(8):266~270. (in Chinese)
- 19 马永昆,白洁,魏本喜,等. 基于 SPME-GC-MS 的超高压处理黑莓汁香气分析[J]. 农业机械学报,2011,42(7):170~175.
Ma Yongkun, Bai Jie, Wei Benxi, et al. Aromatic compounds in blackberry juice after ultrahigh pressure treatment by SPME-GC-MS[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(7):170~175. (in Chinese)