

毛细管气相色谱法分析猕猴桃中的有机酸

高芸, 朱晓兰, 杨俊

(中国科学技术大学烟草研究中心 安徽 合肥 230052)

摘要: 本文采用气相色谱定量分析了猕猴桃中有机酸含量。采用 10% 的硫酸甲醇对样品进行衍生化, 用二氯甲烷萃取, 最后进行气相色谱分析。结果表明, 该方法的回收率高(93.8%~102.3%), 相关性好(0.9991~0.9998), 重复性好(RSD < 5%)。猕猴桃中的有机酸主要是苹果酸、柠檬酸、棕榈酸、油酸和亚油酸等。

关键词: 气相色谱法; 猕猴桃; 有机酸; 甲酯化

Analysis of Organic Acids in *Actinidia chinensis* by Capillary Gas Chromatography

GAO Yun, ZHU Xiao-Lan, YANG Jun

(Research Center of Tobacco Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230052, China)

Abstract: A method was developed for the quantitative analysis of organic acids in *Actinidia chinensis* by GC. The sample was etherified in 10% H₂SO₄-CH₃OH, followed by extraction with CH₂Cl₂, and determined by GC. The results showed that method has high recovery(93.8%~102.3%), good correlation(0.9991~0.9998) and good reproducibility(RSD < 5%). The main organic acids in *Actinidia chinensis* are: malic acid, citric acid, palmitic acid, oleic acid and linoleic acid.

Key words: GC; *Actinidia chinensis*; organic acid; methyl etherification

中图分类号: 0657.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)01-0273-03

猕猴桃(*Actinidia chinensis*)原产我国, 又称阳桃、羊桃、藤梨, 是猕猴桃科猕猴桃属。猕猴桃果风味独特, 营养很高, 其 VC 含量高达 1.0~4.2g/kg, 比一般水果高几倍甚至 100 倍, 还含有近似人脑组织成分的 17 种氨基酸, 是一种营养价值极高的优质水果, 被誉为“水果之王”^[1]。由于有机酸的保护, 在储存过程中, 其 VC 不易遭到破坏, 人体利用率很高。此外, 有机酸还可软化血管、促进钙、铁元素的吸收, 帮助胃液消化脂肪和蛋白质。因此, 研究猕猴桃中的有机酸含量可为科学评价其内在质量及其加工利用提供科学依据。

Harvey, Hale 和 Ikeda 早期曾利用 GC 分析过多种水果和蔬菜中的有机酸^[2]。本文采用 10% 硫酸甲醇衍生化、萃取和气相色谱法定量分析了猕猴桃中的有机酸, 较全面地了解猕猴桃中有机酸的组成及含量。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

美国 Finnigan Trace GC 气相色谱仪, FID 检测器, 配 AI 3000 自动进样器和工作站; 调速多用振荡器; 匀浆机; 恒温水浴锅。

草酸、丙二酸、丁二酸、苹果酸、己二酸、柠檬酸、棕榈酸和硬脂酸 上海试剂采购站; 油酸和亚油酸 上海 Sigma 公司; 其余试剂均为国产分析纯试剂。

猕猴桃样品购自当地超市。

1.2 试剂的配制

1.2.1 10%(V/V)的 H₂SO₄-CH₃OH 溶液

将冷冻的 CH₃OH 450ml 倒入广口试剂瓶中, 再缓慢加入浓 H₂SO₄ 45ml, 充分混匀, 备用。

收稿日期: 2005-10-30

作者简介: 高芸(1972-), 女, 工程师, 研究方向食品化学和色谱分析。

参考文献:

[1] HIMATA K, KUMAHARA T, ANDO S, et al. Determination of bromate in bread by capillary gas chromatography with a mass detector(GC/MS)

[J]. Food Additives & Contaminants, 1994, 11(5): 559-69.

[2] AKIYAMA T, YAMANAKA M, DATE Y, et al. Specific determination of bromate in bread by ion chromatography with ICP-MS[J]. Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 2002, 43(6): 348-351.

表1 标准曲线和相关系数
Table 1 Regression equation and correlation coefficient

| 化合物 | 线性方程 | 相关系数 | 化合物 | 线性方程 | 相关系数 |
|-----|--------------------|--------|-----|--------------------|--------|
| 草酸 | $Y=0.7235X+0.0614$ | 0.9992 | 棕榈酸 | $Y=1.4641X-0.0402$ | 0.9992 |
| 丙二酸 | $Y=0.6019X+0.0621$ | 0.9991 | 油酸 | $Y=0.7236X-0.0171$ | 0.9993 |
| 丁二酸 | $Y=0.5366X-0.0012$ | 0.9995 | 亚油酸 | $Y=2.0214X+0.0105$ | 0.9991 |
| 苹果酸 | $Y=1.8701X-0.0624$ | 0.9998 | 硬脂酸 | $Y=1.0063X-0.0023$ | 0.9993 |
| 柠檬酸 | $Y=1.2369X+0.0990$ | 0.9991 | | | |

1.2.2 己二酸内标溶液

准确称取1.0000g己二酸,用甲醇溶解并定容于100ml容量瓶中,摇匀备用。

1.2.3 非挥发性有机酸储备液

准确称取草酸1.0086g,丙二酸0.2095g,丁二酸0.0823g,柠檬酸0.9966g,苹果酸1.8917g,用无水CH₃OH溶解并定容于25ml容量瓶中,备用。

1.2.4 高级脂肪酸储备液

准确称取棕榈酸0.1086g,油酸0.1084g,亚油酸0.1119g,硬脂酸0.1027g,用正己烷溶解并定容于10ml容量瓶中,备用。

1.3 样品前处理

准确称取10.000g匀浆后的猕猴桃样品于100ml烧杯中,置于80℃水浴锅中水浴(除水)40min^[3]。加入10% H₂SO₄-CH₃OH溶液30ml,分3次将样品洗入100ml具塞三角瓶中,用定量加液器加入内标己二酸(1.2.2)500μl,摇匀后,低速机械振荡30min,放置过夜进行衍生化反应,用滤纸过滤到盛有50ml蒸馏水的分液漏斗中,用CH₂Cl₂萃取三次,每次15ml,萃取液加入适量无水硫酸钠干燥后,进行GC分析。

1.4 色谱条件

DB-5毛细管柱,30m×0.25mm i.d.×0.25μm df;进样口温度250℃;检测器温度280℃;升温程序:初始温度40℃,保持2min,以8℃/min升至250℃,保持6min;载气:高纯氦气;横流模式,柱流速1.5ml/min;H₂流量35ml/min;空气流量350ml/min;辅助气N₂流量30ml/min;采用不分流进样方式,1min后分流,分流流量为40ml/min;进样量:1.0μl。

2 结果与分析

2.1 定性分析

经甲酯化的猕猴桃有机酸样品液,在上述色谱条件下进样,根据与标样物比较相对保留值,并加入标样使峰增高来鉴定各物质,内标法定量。图1为添加了一定量有机酸标样的猕猴桃样品的色谱分离图。

2.2 色谱条件的选择

多数文献中提供的进样方式为分流进样,萃取液需浓缩到2~3ml。我们试验了分流和不分流两种进样模式,采用不分流进样时萃取液可不浓缩直接进样,而

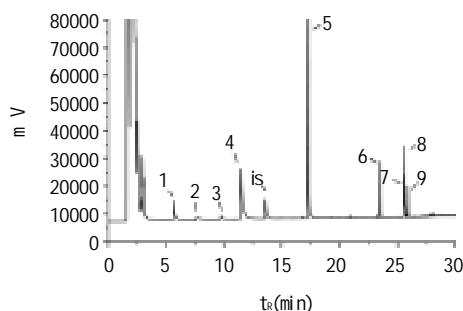


图1 添加一定量有机酸标样的猕猴桃样品的色谱图
Fig.1 Chromatogram of spiked actinidia chinensis sample

且灵敏度和分离度均有所改善,故实验中采取不分流进样模式。

2.3 标准曲线的测定

分别吸取100、250、500、1000μl的非挥发性有机酸标液和75、150、250、500μl的高级脂肪酸储备液于100ml三角瓶中,按1.3中的方法进行衍生化、萃取和在色谱上分析。根据各有机酸成分和内标的峰面积比(Y)及相应的质量比(X)进行线性回归分析,得标准曲线及相关系数,见表1。

2.4 重复性和回收率

表2 回收率和精密度的测定结果
Table 2 Results of recovery and precision test(n=5)

| 化合物 | 加入量(mg/g) | 平均回收量(mg/g) | 平均回收率(%) | RSD(%) |
|-----|-----------|-------------|----------|--------|
| 草酸 | 1.995 | 1.941 | 97.3 | 2.31 |
| 丙二酸 | 0.414 | 0.401 | 96.8 | 3.41 |
| 丁二酸 | 0.163 | 0.154 | 94.2 | 2.57 |
| 苹果酸 | 3.743 | 0.383 | 102.3 | 1.62 |
| 柠檬酸 | 1.972 | 1.850 | 93.8 | 1.31 |
| 棕榈酸 | 0.161 | 0.153 | 95.1 | 2.14 |
| 油酸 | 0.161 | 0.152 | 94.5 | 2.01 |
| 亚油酸 | 0.166 | 0.160 | 96.2 | 3.12 |
| 硬脂酸 | 0.152 | 0.145 | 95.6 | 1.89 |

取猕猴桃样品10份,在其中5份中加入标准有机酸样品,进行衍生化反应后,在1.4的色谱条件下测定,根据其中5个未加标样的平行实验结果计算出各组平均含量及相对标准偏差;并据另外5个平行实验结果的加入量和平均回收量计算平均回收率,结果见表2。

乳品中双乙酰检测方法研究

吕嘉枋, 韩 迪, 李成涛

(陕西科技大学生命科学与工程学院 陕西 咸阳 712081)

摘 要: 本文根据乳品中的成分的复杂性及双乙酰含量的特殊性, 研究了以鲜奶为溶剂制作双乙酰标准曲线和紫外分光光度法测定乳品中双乙酰含量的测定方法。该方法重现性好, 测量误差小。

关键词: 乳品; 双乙酰; 测定

Study on Determination of Diacetyl in Dairy

LÜ Jia-fang, HAN Di, LI Cheng-tao

(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 712081, China)

Abstract: According to the yogurt's complex ingredients and the particular content of diacetyl, this article studied the determination of diacetyl in yogurt with ultraviolet spectrophotometer. In this technique, the boiled fresh milk instead of the distilled water as used to make the diacetyl's calibration curve. The result has good reproductivity and little test error.

Key words: yogurt; diacetyl; determination

中图分类号: TS252.54

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)01-0275-03

双乙酰又被称为二乙酰、丁二酮, 其化学分子式为 $\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$, 在乳发酵制品的滋味与香味中, 双乙酰被认为是起作用的重要化合物之一。目前乳品中双乙酰含量的测定主要有紫外分光光度计比色法和气相色谱法。采用紫外分光光度计比色法多是参考啤酒中双乙酰含量的测定方法而得。乳品和啤酒中虽然均含有双乙

酰, 但二者中别的风味物质相差甚远, 乳品中风味物质除双乙酰外, 还含有乙醛、丙酮、乙酸乙酯、甲醇等有机物质, 这些物质对双乙酰的测定均有一定影响。而且啤酒中双乙酰的含量一般均在 $0 \sim 1 \times 10^{-6}$ 之间, 此含量采用啤酒中双乙酰含量计算公式^[1] (双乙酰 = 吸收值 $\times 1.2 - 0.01$) 计算比较合理, 据报道有人曾采用气

收稿日期: 2005-10-17

作者简介: 吕嘉枋(1964-), 女, 教授, 研究方向为应用微生物学。

2.5 样品的测定

利用上述方法对猕猴桃中有机酸进行测定, 结果如下(mg/g): 草酸 0.062, 苹果酸 0.687, 柠檬酸 7.019, 棕榈酸 0.085, 油酸 0.042, 亚油酸 0.201, 硬脂酸 0.031。

3 结 论

本文采用 10% 硫酸甲醇为衍生化试剂, 利用毛细管气相色谱对猕猴桃中的有机酸进行了定量分析。结果表明: 方法重复性好、回收率高、操作简单, 为定量分析猕猴桃中有机酸的含量提供了参考。对实际样品测定结果表明: 猕猴桃中有机酸的主要成分是苹果酸、柠檬酸、棕榈酸、油酸和亚油酸等。其中含有多种不饱和脂肪酸, 这是人体所必须的成分, 如亚油酸可在人体内转化为花生四烯酸, 对于合成磷脂, 形成细胞结

构, 维持一切组织的正常功能, 以及对于合成前列腺素, 都是必需的^[4]。因此, 猕猴桃具有潜在的研究开发和利用价值, 本研究为科学评价其内在质量及其加工利用提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 李忠宏, 姜道年, 陈勇斌, 等. 猕猴桃果浆贮藏期间维生素C和叶绿素的变化[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2001, 29(增刊): 16-18.
- [2] DICKES G J, NICHOLAS P V. 食品分析中的气相色谱法[M]. 无锡轻工业学院译. 北京: 中国轻工业出版社, 1987.
- [3] 朱晓兰, 高芸, 苏庆德. 毛细管气相色谱法测定番茄中的非挥发性有机酸、高级脂肪酸和低分子量糖类[J]. 食品科学, 2004, 25(9): 152-157.
- [4] SOUFLEROS E H. Instrumental analysis of volatile and other compounds of Greek kiwi wine: sensory evaluation and optimization of its composition[J]. Food Chem, 2001, 75(4): 487-500.