

香荚兰浸膏精制工艺优化及挥发性成分分析

徐 飞^{1,2}, 李 娜³, 初 众^{1,2}, 张彦军^{1,2,*}

(1.中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南 万宁 571533; 2.国家重要热带作物工程技术研究中心, 海南 万宁 571533; 3.黑龙江东方学院食品与环境工程学部, 黑龙江 哈尔滨 150066)

摘 要: 采用有机溶剂萃取法对香荚兰浸膏进行精制, 通过电子鼻、感官评定确定最佳溶剂, 以主要化合物含量为指标优化溶剂比例及萃取次数, 利用气相色谱-质谱法检测浸膏精制前后挥发性成分相对含量。结果表明: 最佳溶剂为乙酸乙酯-正丁醇、溶剂体积比3:7、萃取3次时香草醛相对含量最高为9.48%, 香荚兰浸膏精制效果较好; 浸膏精制后, 芳香族类化合物相对含量由35.58%增加至51.00%, 烷烃类化合物相对含量由4.42%减少至0.78%。该研究结果可为香荚兰浸膏综合利用及产品研发提供理论参考及技术支持。

关键词: 香荚兰; 浸膏; 挥发性成分

Optimization of Refining and Volatile Composition Analysis of Vanilla Extract

XU Fei^{1,2}, LI Na³, CHU Zhong^{1,2}, ZHANG Yanjun^{1,2,*}

(1. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning 571533, China; 2. National Center of Important Tropical Crop Engineering and Technology Research, Wanning 571533, China; 3. Department of Food and Environmental Engineering, East University of Heilongjiang, Harbin 150066, China)

Abstract: Vanilla extract was refined by organic solvent extraction. Different solvents were tested for their extractability using electronic nose and sensory evaluation. Solvent composition and number of extraction cycles were optimized for higher retention rates of major components. The volatile components before and after the extraction were compared by gas-chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the optimized conditions that provide maximum vanillin content (9.48%) were found to be extraction performed 3 times using a mixture (3:7, *V/V*) of ethyl acetate and *n*-butanol as extraction solvent. After the extraction, the proportion of aromatic compounds was increased from 35.58% to 51.00%, along with a decrease in the proportion of alkanes from 4.42% to 0.78%. These results can provide a theoretical basis and technical support for the comprehensive utilization of vanilla extract and product development.

Keywords: vanilla; extract; flavor components

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201804028

中图分类号: TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 04-0188-06

引文格式:

徐飞, 李娜, 初众, 等. 香荚兰浸膏精制工艺优化及挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2018, 39(4): 188-193. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201804028. <http://www.spkx.net.cn>

XU Fei, LI Na, CHU Zhong, et al. Optimization of refining and volatile composition analysis of vanilla extract[J]. Food Science, 2018, 39(4): 188-193. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201804028. <http://www.spkx.net.cn>

香荚兰 (*Vanilla planifolia* Andrews) 又名香草兰, 素有“食品香料之王”的美誉^[1]。香荚兰鲜豆荚没有香味, 经发酵后可生成250多种芳香成分, 形成的独特香味是人工合成香料无法比拟的^[2]。香荚兰豆荚可直接使用, 但其芳香成分无法较好地释放到其他产品中^[3], 所以经常利用香荚兰浸膏。香荚兰浸膏是经有机溶剂浸提

后, 再次浓缩所得产物, 既保留香荚兰独有风味又不含植物组织。因此, 工业上一般采用溶剂浸提制备香荚兰浸膏, 将其应用在高级食品、医药、化妆品、保健品等产品中^[4]。

目前, 国内外对浸膏研究较多, 主要集中在浸膏提取工艺优化、浸膏有效成分研究等方面。白凌等^[5]通过

收稿日期: 2017-07-09

基金项目: 海南省自然科学基金面上项目 (317271); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项 (1630142017020)

第一作者简介: 徐飞 (1982—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为食品加工。E-mail: xufei_0302054@163.com

*通信作者简介: 张彦军 (1982—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为食品科学。E-mail: zhangyanjun0305@163.com

运用超临界二氧化碳萃取技术萃取藿香梗浸膏,建立了多元二次多项式函数模型,并计算出超临界二氧化碳萃取藿香梗浸膏的最佳工艺条件和相应萃取率。薛茜等^[6]建立高效液相色谱同时测定复方甘草胶液中浸膏中苦参碱和氧化苦参碱含量的方法,为制备胶囊提供依据。冯庆华^[7]采用分子蒸馏技术对玫瑰浸膏进行精制,在蒸馏温度为80~90℃时得到的玫瑰精油香气较好。崔春雨^[8]采用有机溶剂法对金银花浸膏中绿原酸进行富集,结果表明乙酸乙酯-正丁醇(3:2, *V/V*)对金银花浸膏水溶液中绿原酸富集效果最好。徐飞等^[9]利用超声微波协同技术萃取香荚兰净油,并进行工艺优化,结果表明当萃取时间6.91 min、萃取功率253 W、萃取溶剂石油醚-正己烷体积比2.8:1,净油得率为5.18%。其他研究^[10-11]对4种方法萃取香荚兰进行比较,结果表明用微波法获得香草醛相对含量最高为1.68%,并检测出海南香荚兰豆荚中挥发性成分高达105种。但目前关于香荚兰浸膏精制的研究鲜见报道。

香荚兰浸膏虽保留大部分风味物质,但其中含有大分子杂质影响产品质量^[12]。因此本实验以乙醇常温浸提后减压浓缩制备的香荚兰浸膏为原料,采用有机溶剂萃取法对香荚兰浸膏进行精制,有机溶剂萃取法操作简单,更适合工业化生产^[13],同时采用电子鼻、气相色谱-质谱联用技术与感官评价相结合优化香荚兰浸膏精制工艺,可为香荚兰浸膏工业化精制生产提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

香荚兰粉末 中国热带农业科学院香料饮料研究所;香草醛、香草酸、对羟基苯甲醛、4-羟基苯甲酸标准品美国Sigma公司;甲醇(色谱级) 德国Merck公司;冰乙酸(分析纯) 广州化学试剂厂;乙醇(食用级)、石油醚(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、正丁醇(分析纯) 西陇化工股份有限公司;纯净水 深圳娃哈哈荣泰实业有限公司。

1.2 仪器与设备

1260高效液相色谱仪 美国Agilent公司;Trace1300-ISQ气相色谱-质谱联用仪 美国Thermo公司;电子鼻分析系统 法国Alpha M.O.S公司;YZN50多功能真空浓缩机 北京东华原医疗设备有限责任公司。

1.3 方法

1.3.1 香荚兰浸膏的制备

准确称取450 g香荚兰粉末(过20目筛)于多功能真空浓缩机中,加入10 L体积分数80%乙醇溶液于室温浸提40 d,减压回收乙醇至乙醇不再蒸出为止,即得香荚兰浸膏。

1.3.2 萃取有机溶剂类型的选择

取0.5 g浸膏分散于50 mL水中,分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇、石油醚-乙酸乙酯(1:1, *V/V*;下同)、石油醚-正丁醇(1:1)、乙酸乙酯-正丁醇(1:1)、石油醚-乙酸乙酯-正丁醇(1:1:1) 7种有机溶剂进行萃取。

1.3.3 萃取溶剂体积比与萃取次数的确定

选取最优溶剂种类,设计萃取溶剂体积比为9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9,萃取次数1、2、3、4、5次,考察其对香草醛含量的影响。

1.3.4 高效液相色谱检测条件

根据卢少芳等^[14]的方法略作修改,色谱柱为ZORBAX XDB-C₁₈柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm);进样量5 μL;流速1.0 mL/min;检测波长280 nm;柱温26℃;流动相:甲醇-0.2%冰乙酸体积比20:80;外标法峰面积定量(标准品质量浓度范围为5~50 mg/L)。

1.3.5 挥发性成分测定

样品制备:将10 mL样品置于旋蒸瓶中,挥干溶剂,并用6 mL二氯甲烷复溶,加入适当的无水硫酸钠除水并过0.45 μm有机滤膜,供气相色谱-质谱分析。

气相色谱条件:根据王海茹等^[15]的方法略作修改,色谱柱为TR-5MS毛细柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:起始温度50℃,以5℃/min的速率升温至120℃,再以5℃/min的速率升温到180℃,最后以1.5℃/min的速率升温到240℃;流速1.0 mL/min;载气为高纯度He;进样体积1 μL,进样口温度230℃,进样方式为不分流。

质谱条件:电子电离源;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;接口温度280℃;扫描范围 m/z 30~300。

定性分析:各组份按照气相色谱-质谱谱库(NIST 08, Mainlib, Replib)进行检索,再与文献报道的TR-5MS柱的保留指数^[16-18]比对进行定性分析,采用峰面积归一化法对各组分相对含量进行定量分析。

1.3.6 香荚兰浸膏感官评价

表1 感官指标评分标准

Table 1 Criteria for sensory evaluation		
特征	感官评定	分数
香气	清甜的膏香和豆香,香气纯正,与标样香气很相似	9~10
	膏香和豆香,香气较纯正,与标样香气较相似	7~8
	香气欠纯正,与标样香气不相似	5~6
色泽	棕褐色	9~10
	褐色	7~8
	黑褐色	5~6
性状	膏状	9~10
	黏稠液体	7~8
	流动液体	5~6

感官评价是建立在人类感官基础上的统计学方法^[19]。利用加权评分法进行人为感官评定,邀请10位从事香荚

表3 不同溶剂处理香荚兰浸膏评定结果
Table 3 Sensory evaluation of vanilla extract refined with different solvents

样品	特征	感官评定分数										合计
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
石油醚	香气	8	8	7	7	9	6	6	8	5	7	73.90
	色泽	8	10	9	6	10	9	9	8	9	9	
	性状	6	9	5	6	7	8	7	9	6	6	
乙酸乙酯	香气	7	8	10	8	8	8	8	9	8	7	80.00
	色泽	6	7	8	9	9	7	7	9	7	8	
	性状	8	10	8	9	9	7	9	10	6	8	
正丁醇	香气	8	7	9	9	10	9	7	9	7	9	81.45
	色泽	8.5	6	7	7	5	6	6	9	9	6	
	性状	8	10	9	9	9	8	9	9	8	9	
石油醚-乙酸乙酯-正丁醇	香气	8	8	9	9	8	8	8	9	8	8	83.00
	色泽	9	7	8	9	7	7	7	9	9	8	
	性状	9	10	9	9	9	7	8	9	10	8	
石油醚-乙酸乙酯	香气	9	8	9	6	10	7	6	8	6	7	76.60
	色泽	8	9	9	6	10	8	8	8	8	8	
	性状	7	9	7	6	8	8	7	9	5	7	
乙酸乙酯-正丁醇	香气	9	8	7	9	10	7	9	10	9	10	84.85
	色泽	8.5	5	7	7	6	6	6	8	9	6	
	性状	9	10	8	9	10	9	9	9	10	9	
石油醚-正丁醇	香气	8.5	8	10	9	9	8	8	9	6	8	80.80
	色泽	9	7	8	6	6	7	6	8	6	8	
	性状	9	10	10	8	10	8	8	9	7	7	

由表3可知, 香荚兰浸膏总体评分结果为乙酸乙酯-正丁醇(1:1, *V/V*) (84.85) > 石油醚-乙酸乙酯-正丁醇(1:1:1, *V/V*) (83.00) > 正丁醇(81.45) > 石油醚-正丁醇(1:1, *V/V*) (80.80) > 乙酸乙酯(80.00) > 石油醚-乙酸乙酯(1:1, *V/V*) (76.60) > 石油醚(73.90)。从香气、色泽、性状3个因素综合评价最高分数为乙酸乙酯-正丁醇(1:1, *V/V*) 处理浸膏, 表明它与原浸膏的整体香气、性状最为接近。

电子鼻传感器数量有限, 与人类嗅觉神经元细胞数量相差巨大, 导致不能捕获全部香气, 而感官评价是食品开发中常用的方法之一^[26], 但感官评定的结果受人为影响比较大。所以将电子鼻技术与感官评定相结合, 可以更好的评价香荚兰浸膏的整体香气。电子鼻和感官评定综合结果表明, 乙酸乙酯-正丁醇(1:1, *V/V*) 处理后香荚兰浸膏性状更好, 香气更容易被人接受。

2.3 精制浸膏萃取溶剂体积比及萃取次数优化结果

2.3.1 精制浸膏萃取溶剂体积比优化结果

在上述实验结果的基础上, 选用乙酸乙酯-正丁醇(9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9, *V/V*) 9种比例对乙酸乙酯与正丁醇的混合比例进行优化, 通过液相色谱仪对香荚兰浸膏中4种主要成分^[27](香草醛、香草酸、对羟基苯甲醛、对羟基苯甲酸)含量进行测定, 比较9种不同混合比例对香荚兰浸膏的萃取效果。从图3可以看出, 当乙酸乙酯-正丁醇混合比例为5:5(*V/V*)时, 香

草酸质量分数达到最大值为1.03%, 比原浸膏增加0.42%。香草醛、对羟基苯甲醛、对羟基苯甲酸含量随着溶剂中正丁醇比例的增加, 含量也逐渐增加, 在乙酸乙酯-正丁醇3:7(*V/V*)时质量分数达到最大值, 分别为9.48%、0.39%、0.15%, 比原浸膏增加0.58%、0.01%、0.01%。由于溶剂相似相溶原理, 因为每种物质的极性不同, 溶质与溶剂极性相近, 两者可以很好地结合溶解^[28]。香草醛在香荚兰整体香气贡献率高达1/3, 综合考虑选用乙酸乙酯-正丁醇(3:7, *V/V*)作为萃取溶剂。

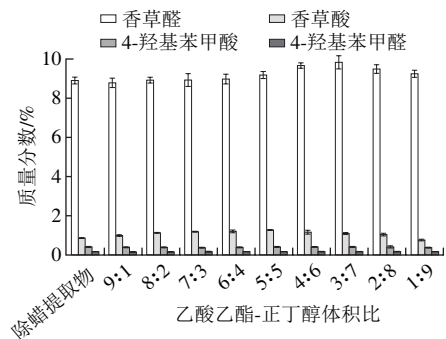


图3 主要风味物质含量

Fig. 3 Effect of solvent composition on the contents of major flavor substances

2.3.2 精制浸膏萃取次数优化结果

萃取次数为萃取过程中较为重要的因素之一, 考察萃取次数对乙酸乙酯-正丁醇(3:7, *V/V*)混合溶剂萃取浸膏的萃取效果。由表4可知, 以浸膏中香草醛质量分数为指标, 随着萃取次数的增加, 香草醛含量呈现先升高后平稳趋势, 萃取3次时浸膏中香草醛质量分数达到最大值为9.83%, 可较完全将香荚兰浸膏中香草醛萃取出来, 综合考虑萃取率结果及经济节约, 最终确定萃取溶剂为乙酸乙酯-正丁醇(3:7, *V/V*)、萃取3次萃取效果较好, 香草醛含量较高。

表4 萃取次数的选择

Table 4 Effect of number of extractions on vanillin retention

指标	萃取次数				
	1	2	3	4	5
香草醛质量分数/%	8.91±0.44	9.42±0.32	9.83±0.12	9.83±0.23	9.83±0.15

2.4 浸膏精制前后主要风味物质比较分析

由表5可知, 对香荚兰浸膏、精制浸膏进行气相色谱-质谱联机分析, 共检测出75种挥发性成分, 原浸膏、精制浸膏中分别检出56、54种。利用面积归一法对其进行定量分析, 可知香草醛是香荚兰中最主要的香气成分, 浸膏精制前后香草醛相对含量分别为27.83%、35.50%。香荚兰浸膏中有较多的芳香族、醛类、醇类、酯类等化合物, 含量较高的主要物质有愈创木酚、5-羟甲基糠醛、4-甲氧基苯酚、香草酸、亚油酸甲酯, 这几种物质均在精制浸膏

中可检测到,原浸膏只有其中的4种。香荚兰中除含量较高的挥发性成分外,微量挥发性成分也为香荚兰的整体香气贡献较大,Toth等^[29]认为苯乙醇、2-乙酰基吡咯、4-甲基苯酚、4-甲氧基甲基苯酚对香荚兰的整体香气也有较大的贡献率。这些物质含量虽然较少但在精制浸膏中均能检测到,说明精制后浸膏既能保留原浸膏的原有香气,还能起到改善香气的作用,各类化合物的种类及相对含量见表6。

表 5 挥发性成分分析

Table 5 Volatile aroma composition of crude and refined vanilla extract								
序号	中文名称	保留 时间/min	保留指数		相关度		相对含量/%	
			参考	线性	IS	RIS	原浸膏	精制浸膏
1	2,3-丁二醇	3.48	769	765	910	897	0.87	0.15
2	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-(-)-2,3-丁二醇	3.73	789	772	873	870	—	0.15
3	乳酸乙酯	4.1		805	802	798	0.12	—
4	乙酰丙酸乙酯	9.8		1 062	832	719	0.05	—
5	2-乙酰基吡咯	9.81		1 063	897	713	—	0.02
6	2-呋喃甲酸	10.03	1 056	1 070	845	806	—	0.02
7	4-甲基苯酚	10.16	1 079	1 075	840	782	0.05	0.03
8	愈创木酚	10.57	1 092	1 090	906	901	0.32	0.15
9	苯乙醇	11.17	1 110	1 115	888	817	0.06	0.03
10	磷酸三乙酯	11.5		1 130	917	916	1.10	0.15
11	丁二酸单乙酯	12.47		1 174	868	866	0.35	0.54
12	丁二酸二乙酯	12.63		1 181	891	890	0.23	—
13	2,3-二甲基马来酸酐	12.88		1 192	804	773	—	0.53
14	2,5-二甲基苯甲醛	13.39		1 219	919	871	0.06	0.28
15	5-羟甲基糠醛	13.61	1 232	1 232	909	894	2.85	2.84
16	苯乙酸乙酯	13.91		1 248	849	838	—	0.08
17	大茴香醛	14.1	1 244	1 259	911	910	—	0.69
18	反式-2-癸烯醛	14.19	1 262	1 264	886	859	0.14	0.2
19	4-甲氧基苄醇	14.58	1 283	1 286	920	902	0.33	0.38
20	2-羟基肉豆蔻酸	15.04	1 296	1 312	705	678	0.03	—
21	4-乙炔基-2-甲氧基苯酚	15.12	1 318	1 317	876	828	0.08	—
22	4-甲氧基苯酚	16.1		1 375	885	881	—	3.26
23	对羟基苯甲醛	16.17	1 384	1 379	932	931	2.24	3.21
24	癸酸乙酯	16.42		1 394	726	726	0.02	—
25	香草醛	16.66	1 403	1 410	934	933	27.83	35.5
26	尼泊金甲酯	17.58		1 464	816	720	—	0.07
27	4-(乙氧基甲基)-2-甲氧基苯酚	17.64		1 468	897	877	—	2.1
28	4-羟基-3-甲氧基苯乙酮	18.05	1 501	1 492	908	897	0.17	0.18
29	2,4-二叔丁基苯酚	18.43		1 514	902	901	0.42	0.38
30	尼泊金乙酯	18.64		1 526	903	876	0.17	0.12
31	对羟基苯乙酸乙酯	19.18	1 524	1 556	939	853	0.14	0.16
32	香草酸	19.34	1 575	1 565	916	911	1.41	0.25
33	3-羟基-4-甲氧基苯甲酸	19.59		1 578	920	916	—	2.7
34	辛酸二乙酯	19.73		1 586	850	745	0.02	—
35	香草酸乙酯	19.84		1 592	820	659	0.50	0.67
36	5-羟基香草醛	20.05		1 604	915	780	0.06	0.1
37	高香草酸乙酯	20.87		1 647	862	841	0.41	0.38
38	4-羟基-3-甲氧基苯乙酸	21.00		1 654	852	783	—	0.12
39	3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛	21.2	1 683	1 665	888	883	0.14	—
40	3,4-二甲氧基苯基乙酸乙酯	23.05		1 753	721	574	—	1.58
41	十四酸	23.14	1 769	1 757	894	890	0.74	—
42	十四酸乙酯	23.93	1 821	1 793	901	901	0.89	1.02
43	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	25.27	1 848	1 844	880	776	0.32	0.3

续表5

序号	中文名称	保留 时间/min	保留指数		相关度		相对含量/%	
			参考	线性	IS	RIS	原浸膏	精制浸膏
44	咖啡因	25.49		1 852	875	860	0.17	—
45	十五酸	25.67	1 871	1 858	917	916	1.31	1.22
46	邻苯二甲酸二异丁酯	25.97	1 876	1 869	917	898	0.09	—
47	3-羟基-4-甲氧基肉桂酸	26.09		1 874	856	843	—	0.1
48	十五酸乙酯	26.61	1 871	1 894	917	917	1.85	1.73
49	十六酸甲酯	27.56	1 927	1 907	935	935	0.50	0.49
50	油酸	28.07		1 916	788	786	0.47	0.08
51	十六酸	28.55	1 961	1 974	847	845	6.55	3.63
52	十六酸乙酯	28.92	1 996	1 989	756	713	0.24	0.1
53	十七酸乙酯	32.04	2 013	2 016	861	845	6.89	1.94
54	十七烷酸	32.27	2 061	2 063	829	822	0.59	0.66
55	木糖醇	30.28		2 071	927	617	0.05	—
56	叶绿醇	31.29	2 104	2 091	916	890	—	0.58
57	十八碳酸甲酯	31.73		2 103	853	832	0.08	0.05
58	亚油酸	32.32	2 134	2 103	867	865	3.26	6.45
59	亚麻酸	32.88	2 137	2 139	827	818	—	1.38
60	十八酸	33.36	2 167	2 186	856	739	0.15	—
61	亚油酸乙酯	36.44		2 198	911	881	—	21.7
62	油酸乙酯	36.61		2 202	813	803	19.84	0.13
63	亚麻酸乙酯	36.7	2 095	2 214	800	789	9.13	—
64	ω -二十三烯酸	38.11		2 261	804	803	—	0.18
65	二十四烷醇	40.85	2 273	2 283	893	892	0.44	—
66	十九烷酸乙酯	41.86		2 314	810	809	0.68	—
67	二十四烷	42.08	2 400	2 400	903	893	1.71	—
68	二十五烷	43.03	2 500	2 500	867	849	—	0.12
69	二十七烷	46.59	2 701	2 700	823	797	0.80	—
70	顺式乌头酸	44.88		2 721	994	836	—	—
71	二十酸乙酯	46.42		2 742	830	816	0.65	0.23
72	1-亚油酸单甘油酯	49.72		2 752	835	825	0.21	—
73	环十五烷酮	53.25		2 773	799	748	0.15	—
74	二十八烷	55.73		2 800	896	883	1.92	0.66
75	二十二碳-13-烯酸	59.08		2 834	816	808	0.21	0.28

注:—未检测到;IS.正相关;RIS.反相关。

表 6 各类化合物的种类及相对含量

Table 6 Relative contents of different compound classes in crude and refined vanilla				
类型	相对含量/%		化合物种类	
	原浸膏	精制浸膏	原浸膏	精制浸膏
芳香族	35.58	51.00	19	23
醛	2.99	2.86	2	2
酮	0.47	0.30	2	1
酸	13.22	13.80	9	8
醇	1.36	0.88	3	2
杂环	0.17	0.55	1	2
烷烃	4.42	0.78	3	2
酯	41.90	29.59	18	12

从表6可以看出,香荚兰浸膏中挥发性物质种类较多,且芳香族、酯类、酸类占总成分比重达90%以上。浸膏精制后芳香族相对含量从原来的35.58%增加到51.00%,酯类化合物相对含量从41.90%减少到29.59%,而烷烃类化合物相对含量从4.42%递减到0.78%。浸膏精制后芳香族的种类也从原来的19种增加到23种,酯类化合物从原来的18种减少到12种,烷烃化合物、醇类、

酸、酮类都有一定程度的减少。而醛类化合物从相对含量或者种类上变化不大。这可能是由于通过有机溶剂纯化精制后去除了部分对香荚兰香气贡献不大、不易挥发的大分子烷烃类化合物,使得芳香族类化合物明显增加;酯类化合物发生减少,这可能是由于部分由高级脂肪酸和高级醇形成的酯类是蜡质的主要成分,蜡质成分在乙酸乙酯与正丁醇中溶解效果不如乙醇,导致浸膏在乙酸乙酯和正丁醇作为有机溶剂纯化分离精制时可能残留在有机溶剂与水交界面,未完全分离到有机溶剂中影响酯类物质减少。而醛类物质种类和含量上变化不大,醛类物质如香草醛、对甲氧基苯甲醛等是香荚兰浸膏中独特的香味物质,在香荚兰浸膏香味中占有重要地位^[30]。这说明精制后的浸膏仍保留原浸膏中的主要香味物质。

3 结 论

通过电子鼻与感官评价分析相结合,对7种有机溶剂精制香荚兰浸膏的效果进行对比,结果表明,乙酸乙酯-正丁醇萃取效果最佳,与原浸膏香气最为接近,色泽变浅;当乙酸乙酯-正丁醇体积比3:7、萃取3次时,萃取效果最佳,香荚兰浸膏中香草醛质量分数达到最大值为9.83%。

对香荚兰浸膏精制前后挥发性成分进行对比,结果表明,香荚兰浸膏精制前后挥发性物质种类有所不同,精制后的浸膏大部分保留了原浸膏中的香味物质如(醛、醇、酯等类化合物),而减少了不挥发性对香气没有贡献的大分子类物质如烷烃等。

采用电子鼻结合人为感官、气相色谱-质谱联用技术优化香荚兰浸膏精制工艺,操作简单、可行,可为香荚兰浸膏精制提供参考。

参考文献:

- [1] 宋应辉,王庆煌,赵建平,等. 香草兰产业化综合技术研究[J]. 热带农业科学, 2006, 26(6): 43-46. DOI:10.3969/j.issn.1009-2196.2006.06.013.
- [2] MENON S, NAYEEM N. *Vanilla planifolia*: a review of a plant commonly used as flavouring agent[J]. International Journal of Pharmaceutical Sciences Review & Resear, 2013, 20(2): 225-228.
- [3] GU F, XU F, TAN L, et al. Optimization of enzymatic process for vanillin extraction using response surface methodology[J]. Molecules, 2012, 17(8): 8753-8761. DOI:10.3390/molecules17088753.
- [4] 陈庆文,郭运青. 海南香草兰产业发展概况[J]. 热带农业科学, 2010, 30(7): 61-64. DOI:10.3969/j.issn.1009-2196.2010.07.017.
- [5] 白凌,刘忠礼. 超临界二氧化碳萃取藿香梗浸膏最佳工艺条件的数学模型[J]. 中国调味品, 2017, 42(3): 18-21. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2017.03.005.
- [6] 薛茜,陈虹,高颖,等. HPLC测定复方甘草胶浆浸膏中苦参碱、氧化苦参碱含量[J]. 天津医科大学学报, 2017, 23(3): 277-279.
- [7] 冯庆华. 玫瑰精油系列产品的提取及工艺研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2010: 69-77.
- [8] 崔春雨. 金银花中绿原酸的高效分离方法研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012: 11-21. DOI:10.7666/d.y2161128.
- [9] 徐飞,初众,谷凤林,等. 基于酶解后乙醇萃取香草兰净油的GC-MS分析[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(6): 106-110. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2013.06.022.
- [10] DONG Z Z, GU F L, FEI X, et al. Comparison of four kinds of extraction techniques and kinetics of microwave-assisted extraction of vanillin from *Vanilla planifolia* Andrews[J]. Food Chemistry, 2014, 149(15): 54-61. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.10.052.
- [11] 董智哲,谷凤林,徐飞,等. 固相微萃取和同时蒸馏萃取法分析海南香草兰挥发性成分[J]. 食品科学, 2014, 35(2): 158-163. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201402029.
- [12] 陈建华,张晓峰,翁少伟,等. 香荚兰豆酮热提工艺、原料产地研究及成分分析[J]. 香料香精化妆品, 2015(1): 17-22. DOI:10.3969/j.issn.1000-4475.2015.01.005.
- [13] JADHAV D, REKHA B N, GOGATE P R, et al. Extraction of vanillin from vanilla pods: a comparison study of conventional soxhlet and ultrasound assisted extraction[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93(4): 421-426. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2009.02.007.
- [14] 卢少芳,初众,赵建平. 反相高效液相色谱法检测香草兰豆酮、浸膏中香兰素[J]. 热带作物学报, 2009, 30(10): 1543-1545. DOI:10.3969/j.issn.1000-2561.2009.10.029.
- [15] 初众,王海茹,张彦军,等. HS-SPME-GC-MS技术分析香草兰果皮的挥发性成分[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 126-131. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606022.
- [16] XU F. Analysis by GC-MS for vanilla net oil from ethanol extraction after enzyme hydrolysis[J]. Journal of the Chinese Cereals & Oils Association, 2013, 28(6): 106-110.
- [17] JAGER L S D, PERFETTI G A, DIACHENKO G W. Comparison of headspace-SPME-GC-MS and LC-MS for the detection and quantification of coumarin, vanillin, and ethyl vanillin in vanilla extract products[J]. Food Chemistry, 2008, 107(4): 1701-1709. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.09.070.
- [18] MAESTRO Y, LASSERRE C, BERGIA D. Extract of *Vanilla planifolia*: US 8709502 B2[P]. 2014.
- [19] 刘兆宏. 食品感官评价技术在山西省食品行业中的应用及前景展望[D]. 晋中: 山西农业大学, 2014: 2-10.
- [20] 初众,李智,张彦军,等. 香草兰豆挥发性香气成分比较研究与电子感官图谱绘制[J]. 热带作物学报, 2015, 36(11): 2099-2107. DOI:10.3969/j.issn.1000-2561.2015.11.030.
- [21] MCKELLAR R C, HPV R, LU X, et al. The electronic nose as a tool for the classification of fruit and grape wines from different Ontario wineries[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2010, 85(14): 2391-2396. DOI:10.1002/jsfa.2240.
- [22] SU D Y, ZHANG G F, ZHANG Y, et al. Electronic nose monitoring the Maillard reaction flavors of sesame oil from different production processes[J]. Advance Journal of Food Science & Technology, 2014, 6(7): 910-920.
- [23] 陈岭,张星海,周晓红,等. 基于电子舌和电子鼻技术的茶树花保健鲜啤啤酒辨识分析[J]. 浙江化工, 2014(5): 45-49.
- [24] KAUR H, RAJNI R. Electrocardiogram signal analysis for R-peak detection and denoising with hybrid linearization and principal component analysis[J]. Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences, 2017, 25(3): 2163-2175. DOI:10.3906/elk-1604-84.
- [25] 严超,侯丽娟,赵欢,等. 3种不同原料发酵枣酒香气主成分的分析[J]. 酿酒科技, 2017(3): 49-54. DOI:10.13746/j.njkj.2017003.
- [26] OMATU S, YANO M. E-nose system by using neural networks[J]. Neurocomputing, 2014, 172: 311-318. DOI:10.1016/j.neucom.2015.03.101.
- [27] 王庆煌. 热带作物产品加工原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 125.
- [28] 刘亮,陈东林,丁丽娜,等. 相似相溶原理在中药化学技术中的应用[J]. 职业技术, 2016, 15(12): 60-62.
- [29] TOTH S J. Comparison and integration of analytical methods for the characterization of vanilla chemistry[D]. New Jersey: Rutgers, The State University of New Jersey, 2012. DOI:10.7282/T3JQ1014.
- [30] BRUNSCHWIG C, SENER-EMONNOT P, AUBANEL M L, et al. Odor-active compounds of Tahitian vanilla flavor[J]. Food Research International, 2012, 46(1): 148-157. DOI:10.1016/j.foodres.2011.12.006.