

yatay 椰子果实和果汁芳香成分分析

陆占国

(哈尔滨商业大学食品工程学院化学中心, 黑龙江 哈尔滨 150076)

Analysis of aromatic constituents in fruit and juice of yatay palm LU Zhan-guo (Chemical Center, School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2007, 16(3): 76-78

Abstract: The aromatic constituents in fruit and juice of yatay palm [*Butia yatay* (Mart.) Becc.] were extracted and analyzed by HSSE-GC-MS and SBSE-GC-MS techniques. 139 and 150 aromatic constituents were detected, 79 and 82 chemical compounds which occupied 95.231% and 92.101% of total relative content were identified in fruit and juice of yatay palm respectively. The fruit contained esters (85.718%), alcohols (3.900%), hydrocarbons (1.614%), carboxylic acids (1.350%), aldehydes (1.009%) and ketones (0.593%), and the major constituent was ethyl hexanoate (58.062%). The juice contained esters (59.831%), carboxylic acids (10.556%), alcohols (9.653%), hydrocarbons (3.078%), aldehydes (2.684%) and ketones (1.841%), the major constituent was ethyl hexanoate (31.202%), too.

关键词: yatay 椰子; 芳香成分; 顶空吸附萃取; 搅拌吸附萃取; 气相色谱-质谱

Key words: yatay palm [*Butia yatay* (Mart.) Becc.]; aromatic constituent; HSSE; SBSE; GC-MS

中图分类号: S667.4; Q946.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0978(2007)03-0076-03

yatay 椰子 [*Butia yatay* (Mart.) Becc.] 原产于阿根廷、乌拉圭、巴拉圭及巴西南部, 树干高 3~6 m, 直径约 40 cm, 羽状叶, 叶柄两侧有齿状刺, 雌雄同株, -7 °C 下能生存^[1,2], 属耐寒性椰子。果实黄色, 秋天成熟, 直径 4~5 cm, 能散发出强烈的香气; 果肉酸甜可口, 与柑橘和橙子味道相近。在巴西, yatay 椰子除作为水果食用外, 还可经发酵制成具有椰子香气的酒类饮料。除 Rodenstein^[3] 曾经报道过 yatay 椰子果实的核与果肉的物化特性外, 几乎没有关于 yatay 椰子的相关研究报道。为此, 作者利用顶空吸附萃取-气相色谱-质谱 [HSSE (Head space sorptive extraction)-GC-MS] 和搅拌吸附萃取-气相色谱-质谱 [SBSE (Stir bar sorptive extraction)-GC-MS] 联用技术^[4] 对 yatay 椰子果实和果汁的芳香成分进行了研究, 以期对 yatay 椰子这一植物资源的充分利用提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 材料

yatay 椰子果实于 2005 年 10 月下旬采自日本鹿儿岛颖娃街有村植树园, -20 °C 冷冻保存, 分析前自然解冻至室温, 吸干水分。一部分果实直接用于芳香成分的萃取和分析; 另一部分则将果核和果肉分离, 用手动压榨机压榨果肉获得果汁。各实验于 2005 年 11 月在日本テルペン化学(株)进行。

使用 Twister TM (Gerastel K. K.) 萃取果实和果汁的芳香成分; GC-MS 分析使用配有加热解吸装置 TDS2 (Gerastel

K. K.) 的 Agilent 6890 series GC-MS System (Agilent); GC 色谱柱为 DB-WAX (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。

1.2 方法

1.2.1 果实中芳香成分的萃取 果实中芳香成分的萃取采用顶空吸附萃取法 (HSSE)。将果实放入密闭容器内, Twister TM 置于容器内果实的上方, 室温下保持 24 h, 以吸附果实散发的芳香成分。然后将 Twister TM 直接装入加热解吸装置进行 GC-MS 分析。实验重复 2 次。

1.2.2 果汁中芳香成分的萃取 果汁中芳香成分的萃取采用搅拌吸附萃取法 (SBSE)。将 Twister TM 置于果汁中, 室温下间歇搅拌, 萃取 24 h 后, 将 Twister TM 取出, 蒸馏水洗净, 吸干水分后装入加热解吸装置进行 GC-MS 分析。实验重复 2 次。

1.2.3 GC-MS 分析条件 气相色谱条件: 进样口(解吸温度)温度 250 °C; 采用程序升温, 从 40 °C 起以 3 °C · min⁻¹ 升温至 230 °C。

质谱条件: EI 方式, 电子能量 70 eV, 离子源温度 220 °C, m/e 扫描范围 50~500 amu。

1.2.4 成分鉴定及数据分析 利用标准质谱数据库 NIST98 及由各种标准品汇集而成的数据谱图库进行检索; 采用峰面积归一化法计算各成分的相对含量。

收稿日期: 2006-09-12

作者简介: 陆占国(1954-), 男, 黑龙江牡丹江人, 博士, 教授, 主要从事天然产物研究与开发。

2 结果和讨论

2.1 果实中芳香成分的分析结果

从 yatay 椰子果实的芳香成分中分离出 139 个成分, 鉴定出其中的 79 个成分(表 1), 占总成分相对含量的 95.231%。由表 1 可知, 在 yatay 椰子果实的芳香成分中, 己酸乙酯含量最高(58.062%); 其次为辛酸乙酯(12.869%)、*E*-桂皮酸乙酯(2.107%)和乙醇(1.855%)。羧酸类成分仅有己酸 1 种, 相对含量为 1.350%; 醛和酮类成分的相对含量均较低; 单萜类成分的相对含量仅为 1.729%, 包括薄荷醇、薄荷酮、香茅醇、香叶醇、紫苏醛、柠檬烯、 δ -3-萜烯、 γ -松油烯、 α -蒎烯和 *m*-花伞烯等成分。另外, yatay 椰子果实中还含有重要的香料成分 β -紫罗兰酮, 但相对含量较少, 仅为

0.088%。

2.2 果汁中芳香成分的分析结果

从 yatay 椰子果汁中分离出 150 个成分, 鉴定出其中的 82 个成分(表 1), 占总成分相对含量的 92.101%。从表 1 的分析结果可知, 在 yatay 椰子果汁的芳香成分中, 己酸乙酯的相对含量最高(31.202%), 其次为 *E*-桂皮酸乙酯(7.604%), 丁二酸乙酯的含量也较高(5.004%)。果汁中也含有己酸, 相对含量为 7.843%; 醇类成分中乙醇占 4.863%; 烃类化合物中单萜类成分柠檬烯的相对含量最高(2.333%), 而柠檬烯是柑橘及甜橙特征香气的主要成分; 醛和酮类成分分别占 2.684% 和 1.841%, 在酮类成分中, 大部分为单萜类成分, 如樟脑、长叶薄荷酮、香芹酮和薄荷酮等。 β -紫罗兰酮的相对含量较低, 仅为 0.070%。

表 1 yatay 椰子果实和果汁中的芳香成分

Table 1 Aromatic constituents in fruit and juice of yatay palm [*Butia yatay* (Mart.) Becc.]

化合物 Compound	相对含量/% Relative content		化合物 Compound	相对含量/% Relative content	
	果实 Fruit	果汁 Juice		果实 Fruit	果汁 Juice
ethyl acetate	1.022	0.717	ethyl nonanoate	0.227	0.155
ethyl alcohol	1.855	4.863	linalool	-	0.885
ethyl isobutyrate	0.038	-	octyl alcohol	0.177	0.309
2-pentanone	0.063	0.070	isobornyl acetate	-	0.197
isobutyl acetate	0.139	0.056	methyl decanoate	0.050	-
α -pinene	0.013	0.070	menthol	0.114	0.436
ethyl butyrate	0.694	1.279	4-terpineol	0.063	0.534
ethyl 2-methylbutyrate	0.050	0.070	hexyl hexanoate	0.050	-
hexanal	0.050	0.183	1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	0.076	-
2-methyl-1-propanol	0.063	0.098	butanedioic acid ethylmethyl ester	-	0.112
β -pinene	-	0.126	ethyl decanoate	1.300	0.281
isoamyl acetate	1.640	0.464	1-menthol	0.139	0.759
1-butanol	0.076	0.084	pulegone	-	0.155
2-heptanone	0.088	0.141	1-nonanol	0.177	0.281
heptanal	-	0.084	ethyl benzoate	0.063	-
methyl hexanoate	1.186	0.745	<i>E</i> -anethol	-	0.169
limonene	0.908	2.333	butanedioic acid diethyl ester	0.404	5.004
isoamyl alcohol	0.391	-	3-hydroxy hexanoic acid ethyl ester	0.189	0.379
ethyl hexanoate	58.062	31.202	terpinyl acetate	-	0.253
γ -terpinene	0.038	0.098	5-ethylidihydro-2(3H)-furanone	0.076	0.281
δ -3-carene	0.126	-	benzyl acetate	0.088	0.379
styrene	0.328	-	1-carvone	-	0.211
methyl-3-hexenoate	0.025	-	citronellol	0.038	0.253
<i>m</i> -cymene	0.038	0.155	methyl salicylate	0.126	0.351
hexyl acetate	0.114	0.084	perillaldehyde	0.050	0.239
tridecane	0.050	0.141	2-hydroxy benzoic acid ethyl ester	0.177	0.211
ethyl- <i>Z</i> -3-hexenoate	0.088	0.098	acetic acid, 2-phenylethyl ester	0.353	0.141
ethyl- <i>E</i> -3-hexenoate	0.820	0.675	4-allylanisole	-	0.183
ethyl heptyrate	0.164	0.084	ethyl dodecanoate	0.896	0.211
ethyl-2-hexenoate	0.177	0.169	geraniol	0.025	0.112
1,1-dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexene	0.606	0.717	6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one	0.177	-

续表1 Table 1 (Continued)

化合物 Compound	相对含量/% Relative content		化合物 Compound	相对含量/% Relative content	
	果实 Fruit	果汁 Juice		果实 Fruit	果汁 Juice
allyl isothiocyanate	-	0.070	hexanoic acid	1.350	7.843
Z-3-hexenol	0.038	0.056	4-ethyl-1,2-dimethoxybenzene	-	0.309
methyl octanoate	0.391	0.183	benzyl alcohol	0.063	-
nonyl aldehyde	0.139	0.506	benzene propanoic acid ethyl ester	0.517	0.478
tetradecane	0.050	0.155	tricyclodecyl acetate	-	0.126
butyl hexanoate	0.177	-	phenyl ethylalcohol	0.631	0.843
propanoic acid-2-methyl hexyl ester	0.063	0.070	E- β -ionone	0.088	0.070
E-2-octenal	0.038	0.098	1-decene	0.063	-
ethyl octanoate	12.869	4.287	4-ethyl-2-methoxyphenol	0.290	1.152
2,5-dimethylphenol	-	0.084	5-pentylidihydro-2(3H)-furanone	-	0.141
1-heptanol	0.050	0.112	ethyl tetradecanoate	0.315	0.126
isoamyl hexanoate	0.290	-	ocatanoic acid	-	2.713
menthone	0.063	0.225	methyl cinnamate	0.618	3.261
ethyl-4-octenoate	0.114	-	ethyl, E-cinnamate	2.107	7.604
triplal	-	0.084	ethyl, Z-cinnamate	0.088	-
isomenthone	0.114	0.464	5-hexylidihydro-2(3H)-furanone	0.076	1.181
ethyl-2,4-hexadecadienoate	0.025	-	δ -decalactone	-	0.379
benzaldehyde	0.656	1.490	humulane-1,6-dien-3-ol	-	0.028
D-camphor	-	0.506			

2.3 果实和果汁中的芳香成分比较

yatay 椰子果实和果汁中的芳香成分均以酯类成分为主,在果实和果汁的香气中,酯类化合物分别有38和33种,占总成分相对含量的85.718%和59.831%,含量差别较大,但都以己酸乙酯的相对含量最高。其他的同类化合物在果汁中的相对含量都高于果实,如果实中醇类成分有15个,占3.900%;而果汁中有16个,占9.653%。果实香气中醛类和酮类化合物分别有6和7个,含量为1.009%和0.593%;而果汁香气中的醛类和酮类化合物分别有7和8个,含量为2.684%和1.841%。果实香气中的萜类成分有12个,占1.729%;果汁香气含萜类成分18个,占7.758%。果实和果汁的香气中都含己酸,但均没有检测出乙酸。另外,有少部分成分在果实中没有,但是却存在于果汁中,果汁和果实的香气成分并不一致,这与不同成分的浓度、分子极性、吸附性和介质以及实验样品的贮藏条件等因素有关。上述研究结

果明确了 yatay 椰子果实和果汁的芳香性成分,为进一步有效利用 yatay 椰子资源及开发 yatay 椰子果实的相关产品提供了参考。

参考文献:

- [1] 杉本純一. 新日本樹木総檢索誌[M]. 東京: 井上書店出版社, 1978.
- [2] 上原敬二. 樹木大図説3[M]. 東京: 有明書房出版社, 1977.
- [3] Rodenstein M L, Cattaneo P. Estudios sobre frutos de palmas Argentinas I. *Butia yatay* (Mart.) Becc. ("Yatay"), *Arecastrum romanzoffianum* (Cham.) Becc. ("Pindo") y *Copernicia alba* Morong et Britt. ("Caranday")[J]. *Anales Asoc Quím Argentina*, 1974, 62 (6): 333-345.
- [4] 松浦則義. 花, 果実等の揮発性成分の比較[J]. *香料*, 2006, 230: 145-156.