

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2015.01.013

文章编号:2095-6002(2015)01-0069-06

引用格式:刘梦娅,刘建彬,何聪聪,等.加纳可可脂与可可液块中挥发性成分分析[J].食品科学技术学报,2015,33(1):69-74.



LIU Mengya, LIU Jianbin, HE Congcong, et al. Analysis of volatile compounds in Ghana cocoa butter and cocoa mass[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015,33(1):69-74.

加纳可可脂与可可液块中挥发性成分分析

刘梦娅¹, 刘建彬¹, 何聪聪¹, 宋焕禄^{1,*}, 王冶², 杨海莺²

(1.北京工商大学分子感官科学实验室,北京 100048; 2.中粮营养健康研究院,北京 100020)

摘要:采用吹扫捕集法对加纳可可脂与加纳可可液块中的挥发性成分进行提取,利用气相色谱-质谱联用法对挥发性成分定性分析,共检测到50种成分,包括醛类、酸类、醇类、酯类、吡嗪类、酮类、硫醚类、烯醛类、呋喃类、吡咯类等成分。其中加纳可可脂中共检测到44种成分,加纳可可液块中共检测到40种成分。采用内标法对加纳可可脂和加纳可可液块中的挥发性成分含量进行半定量分析,结果表明,各类成分在加纳可可脂中都具有较高的含量,酸类(乙酸、3-甲基丁酸)、醛类(2-甲基丙醛、3-甲基丁醛)、吡嗪类(三甲基吡嗪、四甲基吡嗪、2,5/6-二甲基吡嗪)等物质的含量尤为突出。

关键词:吹扫捕集;挥发性成分;可可脂;可可液块;加纳

中图分类号:TS202.1

文献标志码:A

加纳是非洲西部的一个国家,位于几内亚湾北岸。加纳盛产可可,是世界最大的可可生产国和出口国之一,其产量约占世界总产量的13%。加纳可可的主要产区在潮湿炎热的阿散蒂地区、东部地区和沃尔特地区^[1]。

可可液块是以可可豆为原料,经过清理筛选、发酵、干燥、焙炒、脱壳、碱化(或不碱化)、精细研磨制成的酱体,冷却后凝结成棕褐色带有香气和苦涩味的块状固体。它是生产巧克力的重要原料。可可液块独特的气味前体物质是在可可豆发酵过程中通过酶促反应产生的^[2]。

可可脂是从可可液块中提取出的乳黄色硬性天然植物油脂。可可脂除了具有浓郁而优美的独特香味外,在15℃以下,还具有相当坚实和脆裂的特性。可可脂放在嘴里会很快融化,并且无油腻感;而且它也不像其他植物油脂,容易氧化酸败^[3]。可可脂是巧克力的理想、专用油脂,几乎具备了各种植物油脂

的一切优点,至今还未发现能与其相媲美的其他油脂。可可脂含量是区分巧克力纯度的重要指标^[4],可可脂使巧克力具有浓香醇厚的味道和深邃诱人的光泽,并赋予巧克力独特的平滑感和入口即化的特性,给人们带来美妙的感受。

Schnermann等^[5]对牛奶巧克力和可可液中的关键气味物质进行研究,发现可可液中共有48种较为重要的气味物质;Misnawi^[6]用SPME法结合GC-O研究了可可液块中的气味物质,认为可可液块的特有风味由三甲基吡嗪、四甲基吡嗪、苯乙醇、苯乙醛、十二酸、2,3-丁二醇等提供;Frauendorfer^[7]等基于分子感官科学研究了可可粉中的关键香气物质,认为4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮(DMHF)、3-甲基丁酸、二甲基三硫醚、苯乙醛、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪具有最高的稀释因子,乙酸、3(2)-甲基丁醛、3-甲基丁酸、苯乙醛具有最高的气味活度值(odor activity value, OAV),它们对体现巧克力的特

收稿日期:2014-03-31

作者简介:刘梦娅,女,硕士研究生,研究方向为食品风味化学;

*宋焕禄,男,教授,博士,主要从事食品风味化学及分子感官科学方面的研究。通信作者。

有风味具有关键作用;Bonvehí^[2]对烤可可粉中的气味物质进行研究,认为构成可可粉的主要气味物质是一些低分子量的醇、醛、酮、杂环化合物、酯、烃和硫化物等,它们是构成可可气味轮廓的主要物质,其中典型的可可气味主要由吡嗪、醛、呋喃、吡咯衍生物等物质体现。

本实验采用吹扫捕集的前处理方法,结合 GC-MS 对加纳可可脂和加纳可可液块中的挥发性成分进行定性定量分析,了解其中的主要挥发性成分及含量,为优化巧克力生产配方及对巧克力的质量控制提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

加纳可可脂和加纳可可液块,由中粮营养健康研究院提供,切碎备用。

1.1.2 试剂

正构烷烃(C7~C30)标准品,2-甲基-3-庚酮标准品, Sigma-Aldrich 公司;正己烷、乙醚,均为色谱纯,北京化学试剂公司。

1.1.3 仪器与设备

7890A-7000B 型气相色谱-质谱联用仪(配有 EI 离子源及 NIST 2.0 数据库),美国 Agilent 公司;吹扫捕集自动进样装置,美国 Teledyne Tekmar 公司;毛细管柱 DB-Wax,美国 J&W 公司;吹扫捕集专用 40mL 样品瓶,美国 Agilent 公司。

1.2 方法

1.2.1 吹扫捕集方法^[8]

分别取 3.0 g 加纳可可液块和加纳可可脂样品,装于样品瓶中,加入浓度为 163.2 ng·μL⁻¹ 2-甲基-3-庚酮标准物质 1 μL。设定条件为 50 ℃,平衡 30 min,氮吹流量为 50 mL·min⁻¹,吹扫吸附 25 min。平行 3 次进样。

1.2.2 GC-MS 分析条件

气相色谱条件采用 DB-WAX 型(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)毛细管柱;载气为氦气,流速为 1.2 mL·min⁻¹。升温程序为初始温度 40 ℃,保持 3 min,然后以 5 ℃·min⁻¹的速率升温到 200 ℃,再以 10 ℃·min⁻¹的速率升到 230 ℃,保持 3 min,运行时间共 41 min。

质谱条件为电子轰击离子源(electron impact,

EI),电子能量 70 eV,传输线温度 250 ℃,离子源温度 230 ℃,四级杆温度 150 ℃,质量扫描范围 m/z 40~250 u。

1.2.3 定性方法^[9]

化合物由质谱数据库、标准化化合物保留指数(retention index, RI)对比鉴定。若无标准化化合物,则通过查阅以往文献报道的化合物 RI 值进行鉴定。

1.2.4 化合物定量方法^[10]

内标物质为 163.2 ng·μL⁻¹ 2-甲基-3-庚酮(标准品的密度为 0.816 g·mL⁻¹,取 2 μL 标准品溶于 10 mL 色谱纯正己烷中即可得到浓度为 163.2 ng·μL⁻¹ 2-甲基-3-庚酮内标物),样品平衡之前加入已经稀释好的 2-甲基-3-庚酮标准物质 1 μL。

内标物质选择原则:通过空白实验可以知道加纳可可液块与加纳可可脂中本身不含有 2-甲基-3-庚酮,并且 2-甲基-3-庚酮可以与样品中其他物质很好的分离,故实验中选择 2-甲基-3-庚酮作为内标物质。

化合物含量计算如式(1)。

$$C_a(\text{ng/g}) = \frac{S_a}{S_s} \times C_s \quad (1)$$

式(1)中 S_a 为样品 a 的峰面积, S_s 为内标物的峰面积, C_s 为内标物的浓度。

2 结果与分析

通过吹扫捕集,结合 GC-MS 对加纳可可脂与加纳可可液块进行分析,共检测到 50 种成分,包括醛类 7 种、烯醛类 2 种、酯类 4 种、呋喃类 4 种、吡嗪类 10 种、酸类 4 种、酮类 6 种、醇类 6 种,还有吡啶、吡咯、吡咯啉、硫醚等物质。可以看出可可中包含的物质种类丰富多样,正是这些多种多样的物质构成了加纳可可脂、加纳可可液块醇香独特的气味。在加纳可可脂与加纳可可液块的检测结果中,仅吡嗪类、醛类、呋喃类和吡咯类的物质就有约 20 种,这些物质的含量直接影响可可制品的质量。图 1 和图 2 分别为加纳可可脂与加纳可可液块的总离子流色谱图。

表 1 为加纳可可脂与加纳可可液块中挥发性成分及含量,从表 1 中可以看出加纳可可脂与加纳可可液块的挥发性成分轮廓基本相同,但 2,3-戊二酮(奶香)、二甲基二硫醚、吡啶、3-羟基-2-丁酮(奶香)、二甲基三硫醚(鲜洋葱味)、2-壬酮、糠醛(杏仁

味)、2-乙酰基呋喃(烤香)、3,5-二乙基-2-甲基吡嗪(烤香)、苯乙酸乙酯(花香)等物质都只存在于加纳可可脂中,这些物质多呈现奶香、烤香,花香等气味。相比加纳可可脂,加纳可可液块中多了2-丁酮、2-戊

酮、辛醛、壬醛、吡咯、苯乙酮等物质。从所鉴别出的挥发性物质种类来看,加纳可可脂中的物质要略多于加纳可可液块,但可可典型的气味物质基本相同,如3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、各种吡嗪类物质。

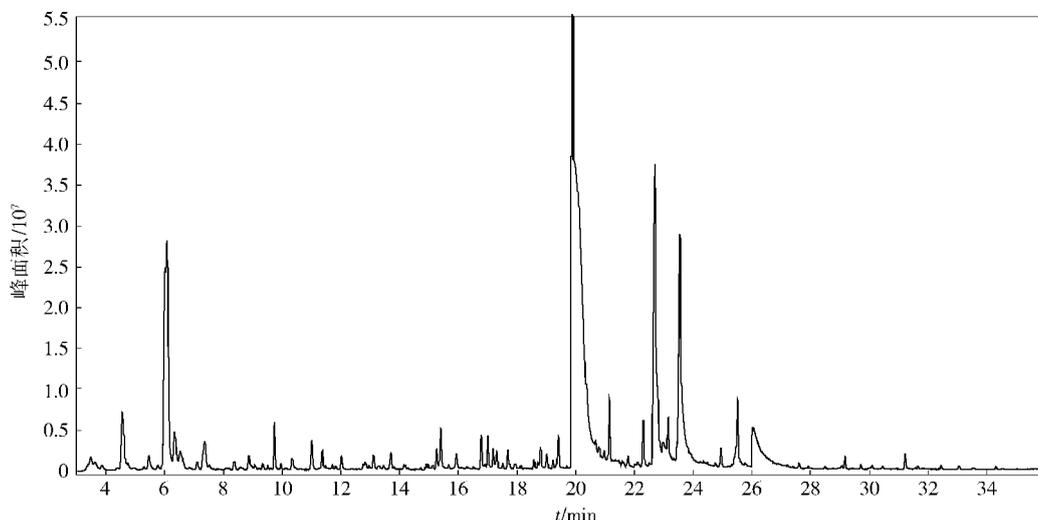


图1 加纳可可脂中挥发性成分总离子流图

Fig.1 Total ions chromatogram of volatiles in Ghana cocoa butter

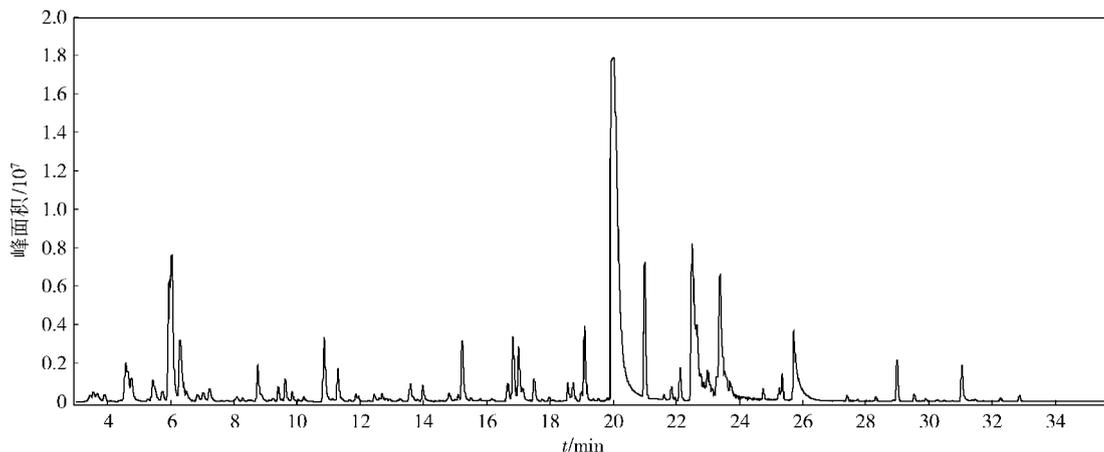


图2 加纳可可液块中挥发性成分总离子流图

Fig.2 Total ions chromatogram of volatiles in Ghana cocoa mass

表1 加纳可可脂与加纳可可液块中挥发性成分

Tab.1 Volatiles in Ghana cocoa butter and cocoa mass

序号	化合物名称	RI ^a		物质质量分数/(ng·g ⁻¹) ^b	
		计算值	文献值 ^[10-13]	加纳可可脂	加纳可可液块
1	2-甲基丙醛	851	843	490.63	133.37
2	乙酸乙酯	914	893	70.91	46.28
3	2-丁酮	922	901		30.34
4	3(2)-甲基丁醛	937	924	2 219.77	476.95
5	2-戊酮	991	1 012		33.09
6	2,3-戊二酮	1 064	1 067	35.91	
7	二甲基二硫醚	1 079	1 075	161.97	

续表 1

序号	化合物名称	RI ^a		物质质量分数/(ng·g ⁻¹) ^b	
		计算值	文献值 ^[10-13]	加纳可可脂	加纳可可液块
8	己醛	1 086	1 083	34.39	25.38
9	2-甲基-2-丁烯醛	1 101	1 098	62.57	44.54
10	乙酸异戊酯	1 122	1 135	119.66	93.98
11	2-戊醇	1 138	1 127	94.07	52.74
12	D-柠檬烯	1 192	1 191	33.11	16.75
13	1-戊醇	1 216	1 225	130.92	53.50
14	吡啶	1 219	1 220	92.08	
15	2-戊基呋喃	1 229	1 213	35.35	43.97
16	2-甲基四氢呋喃-3-酮	1 269	1 280	61.99	14.78
17	甲基吡嗪	1 276	1 270	172.00	63.96
18	辛醛	1 290	1 293		19.99
19	3-羟基-2-丁酮	1 299	1 301	46.29	
20	2-庚醇	1 323	1 325	61.23	37.92
21	2,5-二甲基吡嗪	1 329	1 327	159.37	54.77
22	2,6-二甲基吡嗪	1 335	1 333	102.00	44.85
23	乙基吡嗪	1 340	1 339	135.27	34.00
24	2,3-二甲基吡嗪	1 353	1 352	121.42	43.66
25	二甲基三硫醚	1 386	1 385	30.17	
26	2-壬酮	1 395	1 373	30.35	
27	壬醛	1 398	1 387		55.23
28	2-乙基-6-甲基吡嗪	1 404	1 390	134.55	38.31
29	三甲基吡嗪	1 411	1 409	253.24	102.72
30	乙酸	419	1 446	6 294.92	1 308.37
31	糠醛	1 466	1 472	127.29	
32	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	1 472	1 470	112.20	48.12
33	S-氧化芳樟醇	1 478	1 482	67.92	32.91
34	四甲基吡嗪	1 485	1 495	461.15	197.17
35	2-乙酰基呋喃	1 509	1 505	72.26	
36	吡咯	1 518	1 524		14.97
37	3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	1 523	1 520	49.43	24.92
38	苯甲醛	1 529	1 522	191.23	81.91
39	丙酸	1 539	1 534	135.40	
40	2-甲基丙酸	1 568	1 574	354.08	
41	苯乙酮	1 658	1 640		34.13
42	糠醇	1 662	1 659	270.90	78.86
43	3-甲基丁酸	1 672	1 663	921.23	262.65
44	苯乙酸乙酯	1 791	1 784	20.12	17.24
45	乙酸苯乙酯	1 822	1 831	63.86	42.66
46	苯甲酸戊酯	1 848	1 845	31.94	16.80
47	苯乙醇	1 919	1 917	75.95	66.75
48	α-亚乙基-苯乙醛	1 939	1 942	18.74	9.95
49	3-乙酰基-1H-吡咯啉	1 978	1 986	26.12	13.69
50	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛	2 083	2 089	6.25	4.68

a. 保留指数,根据化合物的出峰时间及系列烷烃在相同条件下的出峰时间计算而得;b. 3次平行实验所测得的物质含量平均值

通过顶空法对加纳可可脂、加纳可可液块中的挥发性成分进行半定量分析,结果表明,大多物质在加纳可可脂中都具有较高的含量。其中2-甲基丙醛、3-甲基丁醛、苯甲醛、糠醇、吡嗪类物质、乙酸、丙酸、2-甲基丙酸、3-甲基丁酸等酸类物质表现尤为突出,在加纳可可脂中的含量比加纳可可液块中的含量高2~5倍。说明各种挥发性物质在加纳可可脂中具有较高的含量,并且油脂性的基质可能使物质具有更好的挥发性。

图3为醛类、醇类、吡嗪类、呋喃类、酯类、酸类物质在两种原料中的含量对比,从图3中可以看出加纳可可脂中各类物质的总量都多于加纳可可液块中对应类物质的含量,其中醛类、酸类、吡嗪类物质的含量差别尤其突出,差别达到了将近5倍。酯类物质的含量较为接近,呋喃和吡嗪类物质的差别也相对较高。加纳可可脂中较高含量的挥发性物质使其具有较大的气味强度。

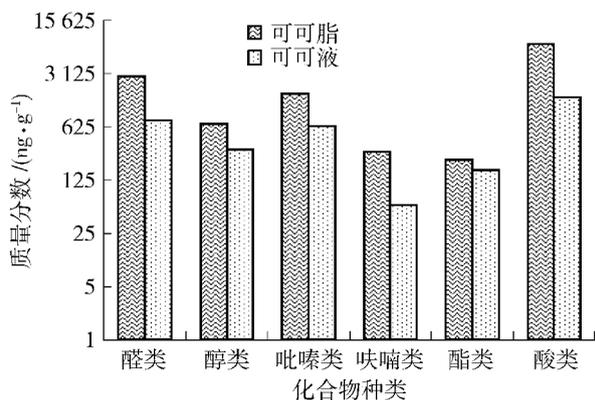


图3 纳可可脂与可可液中各类挥发性成分含量对比图

Fig. 3 Content of different kinds of compounds in Ghana cocoa butter and cocoa mass

10种吡嗪类物质在加纳可可脂与加纳可可液块中基本都包括,2-甲基丙醛、3-甲基丁醛等在两种原料中也都具有相对较高的含量,还有表现花香、蜜香的芳樟醇、苯乙醇、乙酸苯乙酯、苯乙酸乙酯等物质,它们都是最终构成巧克力特有风味的重要物质。可可脂与可可液块是生产巧克力的两种最关键原料,它们的质量与风味物质的含量直接关系到巧克力产品的质量^[11]。

酸类物质在可可脂与可可液块中也都具有较高的含量,但过高的酸类物质会影响巧克力的最终品质,因而精炼环节在巧克力生产中就显得尤为重要^[12]。它不但可以使巧克力物料变得更加细小光滑,促进巧克力色、香、味的变化,其另一个关键作用

是除去混合料中残留的挥发性酸类物质,使巧克力的风味变得更加协调、宜人^[13]。

可可液块与可可脂是生产巧克力制品的关键原料,它们是典型巧克力气味的主要贡献者。可可液块最终品质与可可豆采后的加工有很大关系,其中影响较大的为发酵和焙炒。可可豆发酵过程会诱发蛋白质水解、碳水化合物水解,产生美拉德反应前体物质^[14]。炒豆过程在110~130℃下进行,此时挥发性有机酸蒸发,发生Strecker Degradation、脱水、聚合、美拉德反应,产生花香、酯味、焦糖、果仁以及酸涩的典型可可味^[15-16]。对它们的风味及进一步的风味产生机理进行研究,对关键工艺环节的控制及产品的最终质量的控制具有重要作用。

3 结论

本文通过吹扫捕集方法对加纳产可可液块与可可脂中挥发性成分进行萃取富集,并通过GC-MS进行定性、定量分析。结果显示,加纳可可液块与加纳可可脂中的主要挥发性成分包括以下几大类:醛类、烯醛类、酮类、酯类、醇类、吡嗪类、呋喃类、酸类,还包括少量吡啶、吡咯、硫醚类物质。通过定量分析,可以了解加纳可可液与加纳可可脂中含量较高的挥发性成分包括3-甲基丁醛、2-甲基丙醛、三甲基吡嗪、四甲基吡嗪、乙酸、3-甲基丁酸等物质,为可可豆发酵、烘烤与巧克力精炼等重要的工艺环节的条件控制提供一定的指导作用。

参考文献:

- [1] 舒璋. 加纳的可可[J]. 世界知识, 1964(9): 29.
- [2] Bonvehí J S. Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder[J]. European Food Research and Technology, 2005, 221(1-2): 19-29.
- [3] 孙晓洋, 毕艳兰, 杨国龙. 代可可脂、类可可脂、天然可可脂的组成及性质分析[J]. 中国油脂, 2007, 32(10): 38-42.
- [4] 王红, 巢强国, 葛宇, 等. 巧克力食品中可可脂及其代用品的鉴别研究[J]. 食品科学, 2009, 30(9): 66-69.
- [5] Schnermann P, Schieberle P. Evaluation of key odorants in milk chocolate and cocoa mass by aroma extract dilution analyses[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(3): 867-872.
- [6] Misnawi S J, Ariza B T S. Use of gas chromatography-olfactometry in combination with solid phase micro extrac-

- tion for cocoa liquor aroma analysis [J]. *International Food Research Journal*, 2011, 18(3): 829–835.
- [7] Frauendorfer F, Schieberle P. Identification of the key aroma compounds in cocoa powder based on molecular sensory correlations [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(15): 5521–5529.
- [8] 刘梦娅, 刘建彬, 何聪聪, 等. GC-O-MS 法鉴定黑巧克力中关键香气物质 [J]. *现代食品科技*, 2013, 29(9): 2311–2316.
- [9] Song H, Cadwallader K R. Aroma components of American country ham [J]. *Journal of Food Science*, 2008, 73(1): 29–35.
- [10] 许倩倩, 林美丽, 刘雪妮, 等. 红烧牛肉罐头香味活性化合物的分析 [J]. *食品科学*, 2012, 33(12): 238–241.
- [11] Owusu M. Influence of raw material and processing on aroma in chocolate [D]. Copenhagen: University of Copenhagen, 2010.
- [12] Bolenz S, Thiessenhusen T, Schäpe R. Fast conching for milk chocolate [J]. *European Food Research and Technology*, 2003, 218(1): 62–67.
- [13] Counet C, Callemien D, Ouwerx C, et al. Use of gas chromatography-olfactometry to identify key odorant compounds in dark chocolate [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(8): 2385–2391.
- [14] Zak D L, Keeney P G. Changes in cocoa proteins during ripening of fruit, fermentation, and further processing of cocoa beans [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1976, 24(3): 483–486.
- [15] Ramli N, Hassan O, Said M, et al. Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted Malaysian cocoa beans [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2006, 30(3): 280–298.
- [16] Jinap S, Rosli W I, Russly A R, et al. Effect of roasting time and temperature on volatile component profiles during nib roasting of cocoa beans (*Theobroma cacao*) [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1998, 77(4): 441–448.

Analysis of Volatile Compounds in Ghana Cocoa Butter and Cocoa Mass

LIU Mengya¹, LIU Jianbin¹, HE Congcong¹, SONG Huanlu^{1,*}, WANG Ye², YANG Haiying²

(1. *Laboratory of Molecular Sensory Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China*;

2. *Nutrition and Health Research Institute of COFCO, Beijing 100020, China*)

Abstract: Purge and trap (P&T) was used to extract volatile compounds in Ghana cocoa butter and cocoa mass and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to identify volatile compounds. Fifty compounds were identified, which were aldehydes, acids, alcohols, esters, pyrazines, ketones, thioethers, olefinic aldehydes, furans, pyrroles, and so on. Cocoa butter had 44 compounds while cocoa mass had 40 compounds. The volatile compounds contents in cocoa butter and cocoa mass were analyzed using the semi-quantitative method by adding the internal standard. The results showed that most compounds had higher levels in the cocoa butter, while the contents of acids (acetic acid, 3-methylbutanoic acid), aldehydes (2-methylpropanal, 3-methylbutanal), and aldehydespyrazines (trimethylpyrazine, tetramethylpyrazine, 2,5/6-dimethylpyrazine) were particularly prominent.

Key words: purge and trap; volatile compounds; cocoa butter; cocoa mass; Ghana

(责任编辑:李 宁)