

南瓜 5 个品种果肉的挥发性成分分析

陈敏氢, 王彬, 刘建汀, 叶新如, 曾美娟, 朱海生*, 温庆放*

(福建省蔬菜遗传育种重点实验室, 福建省农业科学院作物研究所, 蔬菜研究中心/福建省蔬菜工程技术研究中心, 福州 350013)

摘要: 为了解南瓜(*Cucurbita* sp.)果实中的特征风味物质, 采用顶空固相微萃取气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术对 5 个品种(‘新美玉’、‘宝丰’、‘金磨盘’、‘健宝’和‘东升’)果肉的挥发性成分和含量进行测定并进行主成分分析。结果表明, 从 5 个品种南瓜果肉中共检测出 68 种挥发性成分, 以醇类、醛类和烃类为主, 其中壬醛、正己醛、反,反-2,4-庚二烯醛、顺-壬-3-烯-1-醇和正己醇等化合物为南瓜果肉的主要风味物质。主成分分析表明, 南瓜 5 个品种果肉的风味差异化合物主要有 9 种, 其中十一醛和反-2-壬烯醛为‘健宝’和‘东升’的特征风味物质; 1,9-壬二醇是‘宝丰’的标志性风味物质; ‘金磨盘’和‘新美玉’因 3-壬炔-1-醇相对含量较高而区别于其他品种。因此, 特征挥发性物质为南瓜品种改良和品质评价提供参考。

关键词: 南瓜; 挥发性物质; 主成分分析; 顶空固相微萃取气质联用

doi: 10.11926/jtsb.4226

Volatile Components in Flesh of Five Pumpkin Varieties

CHEN Min-dong, WANG Bin, LIU Jiang-ting, YE Xin-ru, ZENG Mei-juan, ZHU Hai-sheng*, WEN Qing-fang*

(Fujian Key Laboratory of Vegetable Genetics and Breeding, Crops Research Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Vegetable Research Centre, Fujian Engineering Research Center for Vegetables, Fuzhou 350013, China)

Abstract: In order to understand the characteristic flavor substances in flesh of pumpkin (*Cucurbita* sp.), the volatile components and contents in flesh of five pumpkin varieties, including ‘Xinmeiyu’, ‘Baofeng’, ‘Jinmopan’, ‘Jianbao’ and ‘Dongsheng’, were determined by Headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), and the difference of volatile components was analyzed by principal component analysis (PCA). The results showed that there were 68 volatile compounds detected in flesh of five varieties, alcohols, aldehydes and hydrocarbons were dominate. Nonanal, hexanal, *trans,trans*-2,4-heptadienal, *cis*-3-nonen-1-ol and 1-hexanol were the main flavor components of pumpkin flesh. Principal component analysis showed that 9 volatile compounds caused the flavor differences in flesh of five varieties. The characteristic flavor components in ‘Jianbao’ and ‘Dongsheng’ were undecanal and *trans*-2-nonenal, and 1,9-nonanediol in ‘Baofeng’. ‘Jinmopan’ and ‘Xinmeiyu’ were distinguished from other varieties due to relatively high content of 3-nonyne-1-ol. Therefore, characteristic volatile substances provide reference for pumpkin variety improvement and quality evaluation.

Key words: *Cucurbita* sp.; Volatile component; Principal component analysis; HS-SPME-GC-MS

收稿日期: 2020-03-25 接受日期: 2020-04-30

基金项目: 福建省属公益类科研院所基本科研专项(2019R1031-7); 福建省农业科学院蔬菜科技创新团队项目(STIT2017-1-2); 国家大宗蔬菜产业技术体系福州综合试验站项目(CARS-23-G-53); 福建省自然科学基金项目(2019J01112); 中央引导地方科技发展专项(2018L3005); 福建省科技重大专项(2018NZ0002-3)资助

This work was supported by the Special Project for Basic Research of Public Research Institute of in Fujian Province (Grant No. 2019R1031-7); the Project for Vegetable Science and Technology Innovation Team of Fujian Academy of Agricultural Sciences (Grant No. STIT2017-1-2); the Project for Fuzhou Comprehensive Test Station of National Vegetable Industry Technology System (Grant No. CARS-23-G-53); the Natural Science Foundation of Fujian (Grant No. 2019J01112); the Special Project for Local Science and Technology Development Guided by Central Government (Grant No. 2018L005), and the Special Project for Major Science and Technology in Fujian (Grant No. 2018NZ0002-3).

作者简介: 陈敏氢, 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向为蔬菜遗传育种。E-mail: 1053870789@qq.com

* 通信作者 Corresponding author. E-mail: zhs0246@163.com; fjvrc@163.com

南瓜为葫芦科(Cucurbitaceae)南瓜属(*Cucurbita*)植物,在我国广泛栽培的主要有 3 种,分别为中国南瓜(*C. moschata*)、印度南瓜(*C. maxima*)和美洲南瓜(*C. pepo*)。南瓜果肉粉质香甜、营养丰富,且具有抗癌、抗病毒、治疗糖尿病等多种重要保健功能,可作蔬菜、粮食、籽用、观赏和饲料等^[1-3]。近年来,随着人民生活水平的提高,人们的饮食习惯和膳食结构已悄然改变,越来越多人希望所摄取的食品具有保健功能,因此,南瓜果实品质的研究再次引起人们的广泛重视。

果实中的挥发性物质能客观反映果实的风味特点,是果实品质的重要指标^[4-5]。目前,从各种果实中鉴别出的挥发性物质高达 2 000 种,主要包括醇类、醛类、酯类、酚类及萜类等^[6]。挥发性物质的分析过程主要包括挥发性物质的提取、定性和定量检测、统计分析等几个环节。顶空固相微萃取联用(HS-SPME)法是目前常用的提取方法,与传统的蒸馏萃取、溶剂萃取等方法相比,HS-SPME 法的萃取结果更可靠、更准确^[7-8]。定性和定量检测多采用气相色谱-质谱联用法(GC-MS),能实现多组分一次性的定性、定量分析^[9-11]。近年来有些研究者尝试将电子鼻技术与 GC-MS 配合,试图从宏观和微观上全面研究食品的风味^[12-13]。主成分分析是挥发性物质分析中最常用的统计方法之一,能有效分析不同品种、来源、加工工艺的果实中挥发性成分的差异,确定特征性的风味成分^[14-15]。

相比于其他作物,南瓜属植物挥发性物质的研究起步较晚,目前相关的研究报道较少。周春丽等^[16]从中国南瓜、印度南瓜和美洲南瓜中共检测出 120 种挥发性物质,主要为醇类、醛类、酮类、

烷烃类和酯类等化合物,挥发性物质的种类和含量均呈显著差异。李俊星等^[17]通过顶空固相微萃取气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术鉴别出 2-乙酰基-1-吡咯啉是赋予香芋南瓜特殊香味的主要贡献物质。李瑜^[18]比较了新鲜南瓜和南瓜汁挥发性风味物质的组成成分,认为南瓜汁的加工过程会导致大量羰基化合物、芳香族化合物和一些褐变产物如糠醛、吡啶、呋喃类化合物的生成,产生新的蒸煮风味。除果实外,对南瓜叶片^[19]、花^[20]和种子^[21-23]等挥发性物质的研究也有报道,但采用主成分统计方法分析特征性风味成分的研究较少,而且南瓜品种繁多,品种间差异较大,因此,在南瓜挥发性物质的研究方面仍有深入拓展的空间。本研究以 5 个形态和口感各异的南瓜品种为材料,采用 HS-SPME-GC-MS 技术对果肉中的挥发性物质进行定性和定量鉴定,并应用主成分分析法确定 5 个品种果肉中的特征风味物质,以期对南瓜风味品质的评价提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

试验于 2019 年 9-11 月在福建省农业科学院作物研究所蔬菜研究中心实验室进行。以 5 个在形态和口感上均有一定差异的南瓜品种为材料,分别为中国南瓜(*Cucurbita moschata*)的‘新美玉’、‘宝丰’和‘金磨盘’品种,印度南瓜(*C. maxima*)的‘健宝’和‘东升’品种(表 1)。

GCMS-QP2020 气质联用分析仪购于日本 Shimadzu 公司, H50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头购于美国 Supelco 公司。

表 1 供试的 5 个南瓜品种

Table 1 Five pumpkin varieties tested

编号 No.	种 Species	品种 Variety	主要特征 Main characteristics
1	中国南瓜 <i>Cucurbita moschata</i>	‘新美玉’‘Xinmeiyu’	果皮黄色, 口感甜、细腻 Peel yellow, taste sweet and delicate
2		‘宝丰’‘Baofeng’	果皮橙红色, 口感甜、细腻 Peel orange-red, taste sweet and delicate
3		‘金磨盘’‘Jinmopan’	果皮红褐色, 口感甜 Peel red-brown, taste sweet
4	印度南瓜 <i>C. maxima</i>	‘健宝’‘Jianbao’	果皮深绿色, 口感甜糯 Peel deep green, taste sweet and waxy
5		‘东升’‘Dongsheng’	果皮橙红色, 口感甜糯 Peel orange-red, taste sweet and waxy

1.2 方法

南瓜于成熟期(授粉后约 45 d)采集果实,果肉切片立即用液氮冷冻,放置-80℃保存。将冷冻干燥后的果肉切片研磨成粉,备用。各品种均进行 3

次生物学重复。

挥发性物质的提取 准确称取 5 g 粉状样品,放入 20 mL 顶空瓶中,加入 1 g NaCl,迅速拧紧顶空瓶瓶盖,放入 45℃水浴中。迅速插入固相微萃取

装置, 吸附 30 min, 之后将萃取头插入 GC-MS 色谱仪的进样口解析 3 min。

GC-MS 检测 气相条件: 气相色谱柱为 Rxi-5Sil MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 进样口温度为 250℃, 进样方式为手动不分流进样, 载体为 He, 流速为 1.0 mL/min。升温程序: 起始柱温为 45℃, 保持 3 min, 以 5 °C/min 升至 140℃, 无保留; 再以 10 °C/min 升至 220℃, 保持 5 min, 总时间为 35 min。质谱条件: 离子源为 EI, 离子源温度为 200℃, 接口温度为 200℃, 电子能量为 70 eV, 扫描模式为全扫描(SCAN), 扫描范围为 35~550 aum。

定性和定量分析 将 GC-MS 采集得到的全扫描质量图谱中的每个色谱峰, 与 NIST 14 标准质谱库进行匹配性检索, 同时计算每种化合物的保留指数值与 NIST 数据库和 FFNSC 香精香料谱库中保留指数进行比对(可接受误差不超过 3%), 确认挥发性物质的化学成分, 挥发性物质的定量分析采用峰面积归一化法计算各个组分的相对百分含量。

1.3 数据分析

运用 SPSS 18.0 软件中的主成分分析对数据进行统计分析。

2 结果和分析

2.1 挥发性物质的成分和含量

利用 GC-MS 对 5 个南瓜品种果肉中的挥发性物质进行检测和分析, 共检测出 68 种挥发性物质, 分别为醇类、醛类、酮类、烃类和酸酯类(表 2), 总离子流色谱图(total ion chromatogram, TIC)见图 1。

从表 2 可知, 南瓜果肉中醛类物质最多, 达 19 种; 其次是醇类和烃类, 各有 16 种; 酮类和酸酯类分别为 12 和 5 种。5 个品种南瓜果肉中共有的挥发性物质有 7 种, 其中醇类 3 种(正己醇、顺-4-庚烯-1-醇和顺-壬-3-烯-1-醇), 醛类 2 种(正己醛和顺、顺-2,4-庚二烯醛), 酮类 1 种(β -紫罗酮), 烃类 1 种(2-乙基-1,6-二氧杂螺[4.4]-壬烷)。不同南瓜品种果肉中也检测到特有的挥发性物质, ‘新美玉’特有 3-正戊基-2,4-戊烷二酮、丙酮香叶酯和丁基环戊烷; ‘宝丰’特有 6,10-二甲基十一碳-5,9-二烯-2-醇、4-亚甲基螺环[2,4]庚烷和 1,9-壬二醇等; ‘金磨盘’特有香叶基丙酮、2-甲基丁基-环丙烷和 1-十二碳炔等; ‘健宝’特有反- α -佛手酮、顺、顺-2,4-己二烯醛和 2-丁基-

2-辛烯醛等; ‘东升’特有顺-2-庚烯醛、3-辛酮和 5-甲基己-1-炔等。

相同分析条件下, 5 个品种南瓜果肉中挥发性物质的成分和相对含量存在差异。‘新美玉’检测出 27 种挥发性物质, 其中 3-壬炔-1-醇、顺-壬-3-烯-1-醇和十一醛的相对含量较高, 分别达到 27.28%、16.49%和 12.16%; ‘宝丰’中检测到 24 种挥发性物质, 其中 1-辛烯-3-醇、顺-壬-3-烯-1-醇和 4-亚甲基螺环[2,4]庚烷的相对含量较高, 分别达到 16.99%、11.5%和 15.81%; ‘金磨盘’中检测到 29 种挥发性物质, 其中 3-壬炔-1-醇、顺-壬-3-烯-1-醇和 1,2-环氧-9-癸烯的相对含量较高, 分别达到 33.76%、16.99%和 22.99%; ‘健宝’中检测到 26 种挥发性物质, 其中正己醇、壬醛、十一醛和甲基庚烯酮的相对含量较高, 分别达到 16.99%、11.18%、15.81%和 10.92%; ‘东升’中检测到 28 种挥发性物质, 其中正己醇、壬醛、十一醛和 3-辛酮的相对含量较高, 分别达到 20.37%、10.03%、19.79%和 8.9%。

图 2 为 5 个品种南瓜果肉中醇、醛、酮、烃和酸酯 5 大类物质的总含量, 醇类物质含量最高, 占挥发性物质总量的 21.316%~63.645%; 其次是醛类和烃类, 分别占总量的 3.698%~54.915%和 3.818%~22.336%; 酮类和酸酯类含量较低, 分别占 1.25%~13.95%和 0.43%~4.12%。

2.2 主要风味物质的主成分分析

为了进一步研究挥发性物质对南瓜果肉总体风味的影响, 确定 5 种南瓜果肉中的特征风味物质, 选择表 1 中相对百分含量大于 2 的 24 种挥发性物质进行主成分分析, 得到主成分的特征值和特征向量(表 3)、主成分载荷矩阵(表 4)。第 1 主成分的贡献率为 46.351%, 第 2 主成分的为 26.814%, 第 3 主成分的为 15.202%, 前 3 个主成分的总累积方差贡献率达到 88.367%, 可见前 3 个主成分足以说明数据的变化趋势, 符合分析要求。

主成分载荷矩阵反映各变量指标与各主成分之间的关系, 载荷系数的绝对值越大, 表明该指标与某一主成分之间的联系紧密程度越大。由表 3 可知, 对第 1 主成分贡献较大的挥发性物质为叶醇、正己醇、1-庚醇、壬醛、反-2-壬烯醛、十一醛和 2-丙基-1-戊醇, 载荷值分别为-0.93、0.936、0.93、0.928、0.942、0.919 和-0.907, 指向醇类、醛类和烃类物质; 对第 2 主成分贡献较大的为 3-壬炔-1-

表 2 5 个南瓜品种果肉的主要挥发性物质和相对含量

Table 2 Volatile components and relative contents in flesh of 5 pumpkin varieties

类别 Type	化合物 Component	保留时间 Retention time (min)	CAS 号 CAS No.	保留指数 Retention index		相对含量 Relative content /%				
				试验值 Experiment value	参考值 Reference value	‘新美玉’ ‘Xinmei- yu’	‘宝丰’ ‘Bao- feng’	‘金磨盘’ ‘Jinmo- pan’	‘健宝’ ‘Jian- bao’	‘东升’ ‘Dong- sheng’
醇类 Alcohol	叶醇 (Z)-3-Hexen-1-ol	4.506	928-96-1	841	844	2.35	4.68	1.56	—	—
	正己醇 1-Hexanol	5.120	111-27-3	861	867	6.01	4.63	4.17	13.92	20.37
	顺-2-甲基环戊醇 cis-2-Methylcyclopentanol	5.767	25144-05-2	881	889	—	1.06	1.06	—	—
	顺-4-庚烯-1-醇 cis-4-Hepten-1-ol	8.982	6191-71-5	963	968	1.18	2.34	0.69	1.98	3.61
	1-庚醇 Heptanol	9.179	111-70-6	969	969	—	—	—	1.67	2.90
	2-丙基-1-戊醇 2-Propyl-1-pentanol	9.236	58175-57-8	971	968	1.09	2.93	0.96	—	—
	1-辛烯-3-醇 1-Vinyl amyl carbinol	9.496	3391-86-4	979	978	—	16.99	2.96	—	—
	4-甲基-4-壬醇 4-Methyl-4-nonanol	12.110	23418-38-4	1 052	1 059	—	—	1.29	—	1.29
	1-辛醇 1-Octanol	12.818	111-87-5	1 065	1 068	—	0.85	—	0.80	1.18
	1-壬烯-4-醇 1-Nonen-4-ol	13.504	35192-73-5	1 096	1 097	1.22	—	—	—	0.96
	1,10-癸二醇 1,10-Decanediol	15.498	112-47-0	1 162	1 167	—	—	—	1.31	—
	3-壬炔-1-醇 3-Nonyn-1-ol	15.622	31333-13-8	1 166	1 176	27.28	—	33.76	—	—
	1,9-壬二醇 1,9-Nonanediol	16.038	3937-56-2	1 170	—	—	9.40	—	—	—
	顺-壬-3-烯-1-醇 (Z)-3-Nonen-1-ol	15.317	10340-23-5	1 146	1 152	16.49	11.50	16.99	0.92	4.37
	新薄荷醇 Neomenthol	17.963	3623-51-6	1 236	1 242	—	0.36	—	—	—
	5-癸烯-1-醇 5-Decen-1-ol	18.716	51652-47-2	1 262	1 266	—	0.60	—	—	—
	6,10-二甲基十一碳-5,9- 二烯-2-醇 6,10-Dimethyl- 5,9-undecadien-2-one	23.628	53837-34-6	1 457	1 446	—	4.41	—	—	—
醛类 Aldehyde	正己醛 Hexanal	2.234	66-25-1	790	799	12.16	3.13	1.19	3.19	4.72
	顺-4-庚烯醛 (Z)-4-Heptenal	6.237	6728-31-0	886	897	0.42	—	—	0.18	—
	反,反-2,4-己二烯醛 (E,E)-2,4-Hexadienal	6.722	142-83-6	902	910	—	—	—	0.12	—
	顺-2-庚烯醛 (Z)-2-Heptenal	8.551	57266-86-1	958	958	—	—	—	—	0.26
	苯甲醛 Benzaldehyde	8.692	100-52-7	964	961	0.58	—	—	1.68	3.77
	反,反-2,4-庚二烯醛 (E,E)-2,4-Heptadienal	10.064	4313-03-5	1 007	1 007	3.28	4.92	0.17	2.41	1.05
	正辛醛 Caprylaldehyde	10.242	124-13-0	1 003	1 004	—	—	1.16	0.28	1.05
	环戊烷甲醛 2-Methyl- 3-methylene-cyclopentanecar boxaldehyde	10.722	826337-64-8	1 010	—	0.58	—	—	—	—
	反-2-辛烯醛 (E)-2-Octenal	12.267	2548-87-0	1 047	1 056	0.68	0.46	—	—	—
	顺-6-壬烯醛 (Z)-6-Nonenal	13.746	2277-19-2	1 094	—	2.10	0.45	—	2.38	—
	壬醛 Nonanal	13.821	124-19-6	1 096	1 102	3.27	1.45	—	11.48	10.03
	反,顺-2,6-壬二烯醛 (E,Z)-2,6-Nonadienal	15.395	557-48-2	1 148	1 155	1.59	0.64	0.41	—	—
	反-2-壬烯醛 (E)-2-Nonenal	15.612	18829-56-6	1 156	1 162	—	—	—	1.33	2.08
	十一醛 Undecanal	16.099	112-44-7	1 172	—	—	—	—	27.94	19.79
	β -环柠檬醛 β -Cyclocitral	17.464	432-25-7	1 218	1 218	—	0.81	0.48	0.48	0.47
	顺-柠檬醛 Neral	18.007	106-26-3	1 237	1 237	1.40	—	0.22	—	—
	环戊烷甲醛 Bicyclo[6.1.0]nonane	19.271	286-60-2	1 282	—	0.58	—	—	—	—
	2-丁基-2-辛烯醛 2-Butyl-2-octenal	19.911	13019-16-4	1 305	1 302	—	—	—	1.60	—
	3-辛酮 Amyl ethyl ketone	9.626	106-68-3	963	974	—	—	—	—	8.90

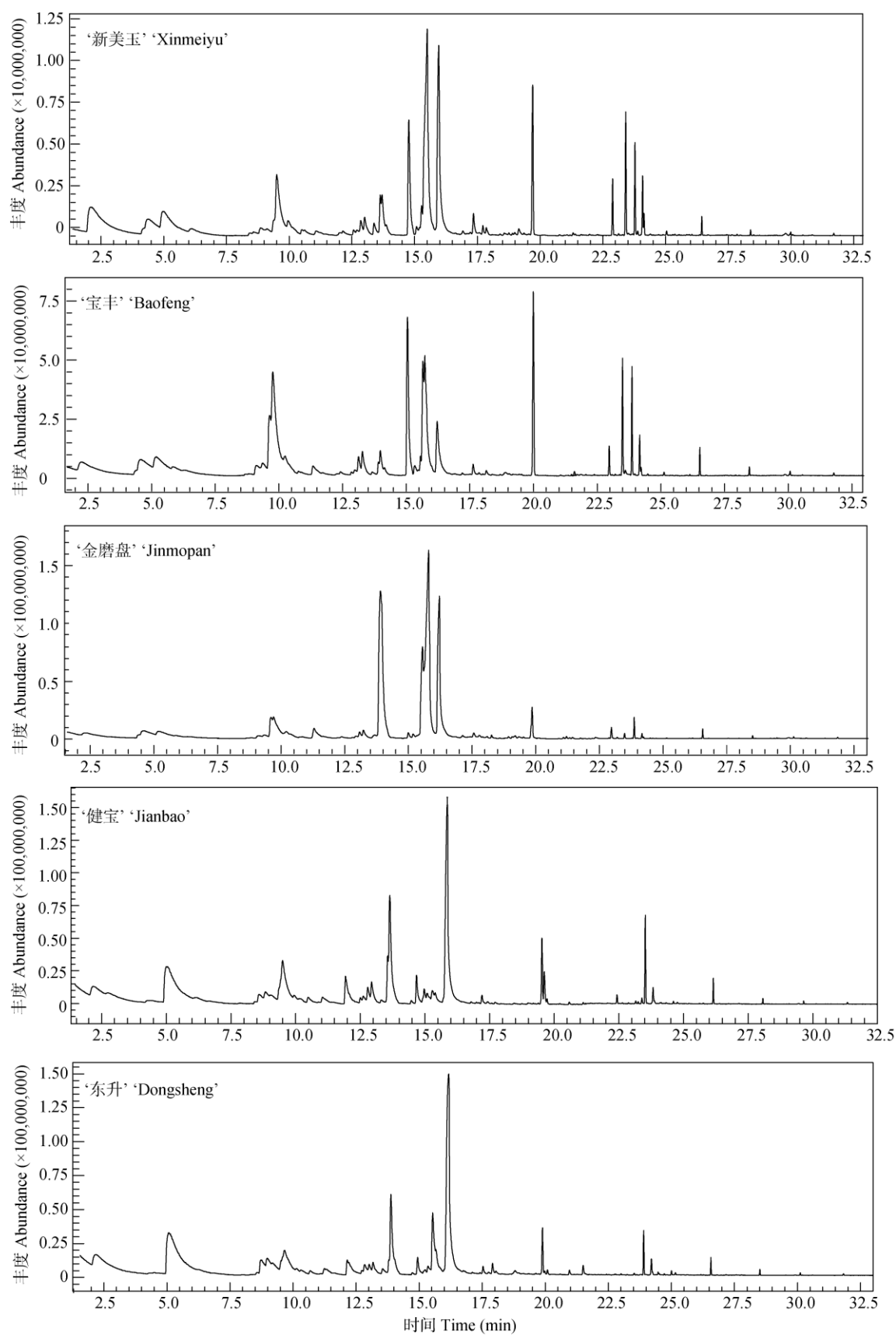


图 1 南瓜果肉挥发性物质的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile components in pumpkin flesh

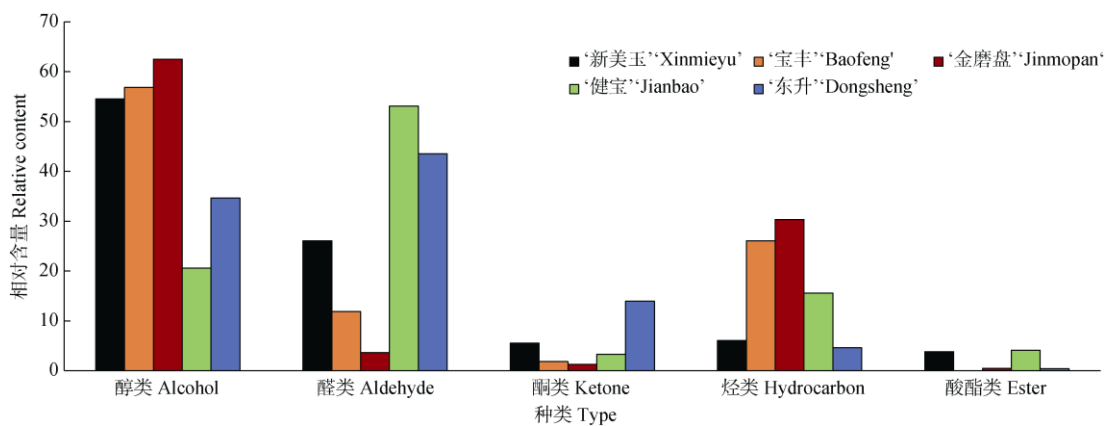


图 2 南瓜果肉主要挥发性物质的种类和相对含量

Fig. 2 Type and relative content of main volatile component in pumpkin flesh

表 3 3 个主成分的特征值和贡献率

Table 3 Eigenvalue and contribution rate of 3 principal components

主成分 Principal component	特征值 Eigenvalue	贡献率 / % Contribution rate	累积贡献率 / % Cumulative contribution rate
1	11.124	46.351	46.351
2	6.435	26.814	73.165
3	3.648	15.202	88.367

表 4 主成分载荷矩阵

Table 4 Principal component loading matrix

编号 No.	化合物 Component	主成分 Principal component		
		1	2	3
1	叶醇 3-Hexen-1-ol	-0.930	0.350	0.007
2	正己醇 1-Hexanol	0.936	0.252	-0.171
3	顺-4-庚烯-1-醇 (Z)-4-Hepten-1-ol	0.548	0.702	-0.346
4	1-庚醇 Heptanol	0.930	0.262	-0.234
5	1-辛烯-3-醇 Vinyl amyl carbinol	-0.712	0.654	-0.184
6	3-壬烯-1-醇 3-Nonyn-1-ol	-0.430	-0.901	-0.027
7	1,9-壬二醇 1,9-Nonanediol	-0.644	0.754	-0.102
8	顺-壬-3-烯-1-醇 (Z)-3-Nonen-1-ol	-0.805	-0.535	-0.146
9	6,10-二甲基十一碳-5,9-二烯-2-醇 6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	-0.644	0.754	-0.102
10	正己醛 Hexanal	-0.075	-0.212	0.472
11	苯甲醛 Benzaldehyde	0.894	0.198	-0.260
12	顺,顺-2,4-庚二烯醛 (E,E)-2,4-Heptadienal	-0.505	0.676	0.480
13	顺-6-壬烯醛 (Z)-6-Nonenal	0.163	-0.061	0.982
14	壬醛 Nonanal	0.928	0.284	0.241
15	反-2-壬烯醛 (E)-2-Nonenal	0.942	0.265	-0.190
16	十一醛 Undecanal	0.919	0.258	0.198
17	3-辛酮 Amyl ethyl ketone	0.647	0.183	-0.611
18	甲基庚烯酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	0.526	0.146	0.645
19	2-乙基-1,6-二氧杂螺[4.4]-壬烷 2-Ethyl-1,69dioxaspiro[4.4]-nonane	-0.199	0.911	0.336
20	4-亚甲基螺环[2,4]庚烷 4-Methylene-spiro[2.4]heptane	-0.644	0.754	-0.102
21	2-丙基-1-戊醇 2-Propyl-1-pentanol	-0.907	0.417	-0.063
22	1,2-环氧-7-辛烯 1,2-Epoxy-7-octene	-0.274	-0.681	-0.439
23	壬基环丙烷甲酸酯 4-Oxopentanoic acid ethyl este	0.512	0.090	0.619
24	丙酮香叶酯 6,10-Dimethyl-5,9-undecadien-2-one	-0.256	-0.403	0.507

醇和 2-乙基-1,6-二氧杂螺[4.4]-壬烷, 载荷值分别为 -0.901 和 0.911, 指向醇类和烷烃类物质; 对第 3 主成分贡献较大的为顺-6-壬烯醛, 载荷值为 0.982, 指向醛类物质。第 1 主成分和第 2 主成分的累计贡献率为 73.165%, 超过总贡献率的一半。因此, 根据各主成分的贡献率, 可以认为叶醇、正己醇、1-庚醇、壬醛、反-2-壬烯醛、十一醛、2-丙基-1-戊醇、3-壬炔-1-醇和 2-乙基-1,6-二氧杂螺[4.4]-壬烷是 5 种南瓜果肉风味产生差异的主要化合物。

依据 5 个品种南瓜挥发性物质的相对含量、第一、第二主成分的特征值和 24 种挥发性物质的载荷值计算出第一、第二成分值, 并以第一主成分为横坐标, 第二主成分值为纵坐标作主成分散点图 (图 3), 可见 5 个南瓜品种依据距离远近分为 3 个区域, ‘健宝’和‘东升’距离较近, ‘金磨盘’和‘新美玉’距离较近, 各为 1 个区域, ‘宝丰’单独为 1 个区域。由挥发性物质的第一主成分值为横坐标, 第二主成分值为纵坐标作 24 种挥发性物质的主成分散点图 (图 4), 可知, 影响‘健宝’和‘东升’风味的香气成分在第一主成分的正半轴, 主要有反-2-壬烯醛、正己醇、1-庚醇、壬醛和十一醛; 影响‘金磨盘’和‘新美

玉’风味的香气成分集中在第二主成分的负半轴, 主要有 3-壬炔-1-醇、顺-壬-3-烯-1-醇和 1,2-环氧-9-癸烯; 影响‘宝丰’风味的香气成分集中在第二主成分的正半轴, 主要有 1,9-壬二醇、6,10-二甲基十一碳-5,9-二烯-2-醇、2-乙基-1,6-二氧杂螺[4.4]-壬烷和 4-亚甲基螺环[2,4]庚烷。

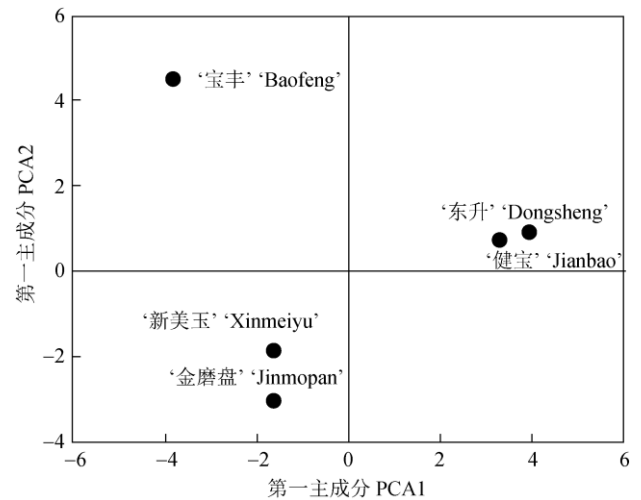


图 3 5 个南瓜品种的主成分散点图

Fig. 3 PCA scatter diagram of 5 pumpkin varieties

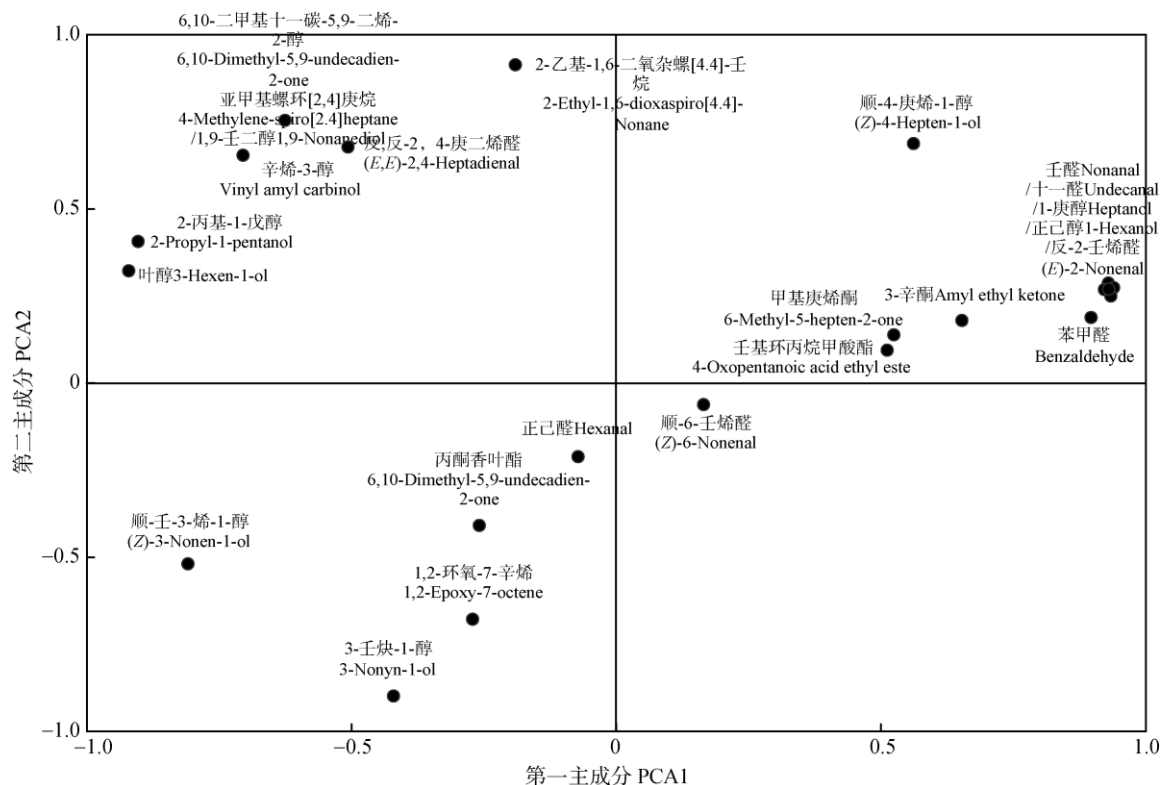


图 4 24 种主要挥发性物质的主成分散点图

Fig. 4 PCA scatter diagram of 24 main volatile components

3 结论和讨论

本研究利用 HS-SPME-GC-MS 方法对南瓜 5 个品种‘新美玉’、‘宝丰’、‘金磨盘’、‘健宝’和‘东升’果肉中的挥发性物质进行分析,共检测到 68 种挥发性物质,分别属于醇类、醛类、酮类、烃类和酸酯类,其中醇类、醛类和烃类物质的含量较高,分别占挥发性物质总量的 21.316%~63.645%、3.698%~54.915%和 3.818%~22.336%,提示醇类、醛类和烃类化合物为南瓜果肉中主要的挥发性物质。醛类物质大多具有果香、花香和清香等令人愉悦的香味且阈值低,对总体风味影响较大^[24]。5 个品种南瓜中醛类物质的种类最多,共检测到 19 种,其中壬醛、正己醛含量较高。据报道,壬醛具有强烈的脂肪气息,稀释时会释放出橘子和玫瑰香味^[25];正己醛具有果香、青草香气,是葡萄(*Vitis vinifera*)^[26]、苹果(*Malus pumila*)^[27]等果实的主要香气成分,由此推测壬醛、正己醛可能对南瓜果肉香气的形成具有重要贡献。周春丽等^[16]的研究表明,壬醛和正己醛是印度南瓜的特征香气成分。5 个品种南瓜中均检测到少量的反,反-2,4-庚二烯醛,有研究表明这类化合物虽然含量极低,却对食物的香气起着非常重要的作用^[28],因此推测它也是赋予南瓜果肉香气的重要影响因子,然而目前在南瓜挥发性物质的研究中尚未见相关报道。醇类物质的数量仅次于醛类,共 16 种,包含 6 种饱和醇和 10 种不饱和醇。一般认为不饱和醇的风味阈值较低,对风味有较大贡献,如 C6 的不饱和醇类具有新鲜青草叶子香气, C9 的不饱和醇类呈现甜瓜的香气,而饱和醇的风味阈值较高,除非以高浓度存在,否则对产品的整体风味贡献较小^[29]。5 个品种南瓜中均检测到高含量的顺-壬-3-烯-1-醇和己醇,推测是南瓜果肉香气形成的重要贡献者。李瑜^[18]的研究也表明南瓜中醇类化合物含量较高,并推测醇类化合物如戊醇、己醇、3-己烯-1-醇等是南瓜主要的风味物质,然而本研究中并未检测到戊醇和 3-己烯-1-醇,推测与品种以及栽培条件有关。烃类物质也检测出 16 种,然而烃类往往具有较高的香气阈值,对产品的风味形成贡献不大,主要用于提高整体风味^[30]。

南瓜果实中挥发性物质的种类较多,运用主成分分析法研究品种与其挥发性成分的相关性,可以找出引起不同品种间风味差异的主要化合物^[16-17]。本研究表明,导致 5 个品种南瓜果肉风味差异的化

合物主要有 9 种,分别为叶醇、正己醇、壬醛、1-庚醇、反-2-壬烯醛、十一醛、2-丙基-1-戊醇、3-壬炔-1-醇和 2-乙基-1,6-二氧杂螺[4.4]-壬烷。‘健宝’和‘东升’风味相近,区别其他 3 个品种风味的成分主要有反-2-壬烯醛、正己醇、1-庚醇、壬醛和十一醛,其中十一醛为这 2 个品种南瓜特有且含量最高,反-2-壬烯醛香气阈值低(0.1 $\mu\text{g/kg}$)对果实香气形成具有很大贡献^[28],因此可认为十一醛和反-2-壬烯醛为‘健宝’和‘东升’的特征风味物质。‘金磨盘’和‘新美玉’风味相近,区别其他品种的风味成分主要有 3-壬炔-1-醇、顺-壬-3-烯-1-醇和 1,2-环氧-9-癸烯,其中 3-壬炔-1-醇含量最高,相对含量分别为 27.28%和 33.76%,提示‘金磨盘’和‘新美玉’可能因高含量的 3-壬炔-1-醇而具有不同的风味。‘宝丰’中区别于其他品种的风味成分主要有 1,9-壬二醇、6,10-二甲基十一碳-5,9-二烯-2-醇、2-乙基-1,6-二氧杂螺[4.4]-壬烷和 4-亚甲基螺环[2,4]庚烷,其中 1,9-壬二醇和 4-亚甲基螺环[2,4]庚烷含量为品种所特有且含量最高,然而 4-亚甲基螺环[2,4]庚烷阈值较大,对风味贡献不大^[30],因此,推测 1,9-壬二醇是‘宝丰’的标志性风味物质。

综上,南瓜果肉中的挥发性物质以醇类、醛类和烃类为主,其中壬醛、正己醛、反,反-2,4-庚二烯醛、顺-壬-3-烯-1-醇和正己醇等化合物为主要风味物质。导致 5 种南瓜果肉的风味产生差异的化合物主要有 9 种,其中十一醛和反-2-壬烯醛为‘健宝’和‘东升’的特征风味物质;1,9-壬二醇是‘宝丰’的标志性风味物质;‘金磨盘’和‘新美玉’因 3-壬炔-1-醇相对含量较高而区别于其他品种。

参考文献

- [1] DINI I, TENORE G C, DINI A. Effect of industrial and domestic processing on antioxidant properties of pumpkin pulp [J]. LWT-Food Sci Technol, 2013, 53(1): 382-385. doi: 10.1016/j.lwt.2013.01.005.
- [2] HOU C Q, ZHANG Y D. Healthcare of pumpkin [J]. Seed Ind Guide, 2017(6): 27-28. doi: 10.3969/j.issn.1003-4749.2017.06.011.
侯成全, 张有铎. 保健南瓜浅谈 [J]. 种业导刊, 2017(6): 27-28. doi: 10.3969/j.issn.1003-4749.2017.06.011.
- [3] ZANG X X, CHEN P, ZHANG Y, et al. Development of hyperglycemic functional foods and its functional components [J]. Food Nutri China, 2017, 23(7): 55-59,88. doi: 10.3969/j.issn.1006-9577.2017.07.013.
臧茜茜, 陈鹏, 张逸, 等. 辅助降血糖功能食品及其功效成分研究进展 [J]. 中国食物与营养, 2017, 23(7): 55-59,88. doi: 10.3969/j.

- issn.1006-9577.2017.07.013.
- [4] CHEN F X, ZHENG S Q, JIANG J M. Development of composition and biosynthesis metabolism on fruit aroma [J]. *Fujian Fruits*, 2010(2): 26–30. doi: 10.3969/j.issn.1004-6089.2010.02.008.
- 陈发兴, 郑少泉, 蒋际谋. 果实香气成分和生物合成代谢研究进展 [J]. *福建果树*, 2010(2): 26–30. doi: 10.3969/j.issn.1004-6089.2010.02.008.
- [5] WEI C B, LIU S H, ZANG X P, et al. Advances on synthesis of fruit aromatic constituents [J]. *Chin J Trop Agric*, 2009, 29(3): 59–64. doi: 10.3969/j.issn.1009-2196.2009.03.014.
- 魏长宾, 刘胜辉, 臧小平, 等. 果实香气成分及其形成研究进展 [J]. *热带农业科学*, 2009, 29(3): 59–64. doi: 10.3969/j.issn.1009-2196.2009.03.014.
- [6] CHEN M, XIANG M L. Research progress in aroma synthesis of fruits [J]. *Mod Hort*, 2011(6): 17–18, 20. doi: 10.3969/j.issn.1006-4958.2011.06.007.
- 陈明, 向妙莲. 果实香气合成研究进展 [J]. *现代园艺*, 2011(6): 17–18, 20. doi: 10.3969/j.issn.1006-4958.2011.06.007.
- [7] CHU N M, KE J H, YUAN L. Principal components analysis for volatility of flavor compositions in different fresh sweet glutinous corn [J]. *J Nucl Agric Sci*, 2017, 31(11): 2175–2185. doi: 10.11869/j.issn.100-8551.2017.11.2175.
- 褚能明, 柯剑鸿, 袁亮. 不同鲜食甜糯玉米挥发性风味物质主成分分析 [J]. *核农学报*, 2017, 31(11): 2175–2185. doi: 10.11869/j.issn.100-8551.2017.11.2175.
- [8] SONG W, HU W J, XU Z J, et al. Volatile components of main indica rice cultivars from Hunan Province [J]. *Sci Agric Sin*, 2017, 50(2): 348–361. doi: 10.3864/j.issn.0578-1752.2017.02.013.
- 宋伟, 胡婉君, 徐宗季, 等. 湖南省主要早籼稻品种挥发性物质种类及含量 [J]. *中国农业科学*, 2017, 50(2): 348–361. doi: 10.3864/j.issn.0578-1752.2017.02.013.
- [9] LI C H, HUANG M Z, HUANG S H, et al. Volatile components in flowers of four *Dendrobium* species [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2015, 23(4): 454–462. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.04.014.
- 李崇晖, 黄明忠, 黄少华, 等. 4 种石斛属植物花朵挥发性成分分析 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2015, 23(4): 454–462. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.04.014.
- [10] LIAN M, LÜ S D, WU Y S, et al. Analysis of volatile compounds of four kinds of black tea from China [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2015, 23(3): 301–309. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.03.011.
- 廉明, 吕世懂, 吴远双, 等. 我国 4 种红茶的挥发性成分分析 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2015, 23(3): 301–309. doi: 10.11926/j.issn.1005-3395.2015.03.011.
- [11] ZHAO N, WEI X Y, FAN M T, et al. Analysis of volatile components of kiwifruit wines made from different cultivars using solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry combined with electronic nose [J]. *Food Sci*, 2019, 40(22): 249–255. doi: 10.7506/spkx1002-6630-20181227-322.
- 赵宁, 魏新元, 樊明涛, 等. SPME-GC-MS 结合电子鼻技术分析不同品种猕猴桃酒香气物质 [J]. *食品科学*, 2019, 40(22): 249–255. doi: 10.7506/spkx1002-6630-20181227-322.
- [12] ZHANG H, AN K J, XU Y J, et al. The characteristic flavor compounds analysis of different cultivars of mango by electronic tongue and SPME-GC-MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2018, 34(10): 214–224. doi: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.10.029.
- 张浩, 安可婧, 徐玉娟, 等. 基于电子舌与 SPME-GC-MS 技术的芒果风味物质的比较分析 [J]. *现代食品科技*, 2018, 34(10): 214–224. doi: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.10.029.
- [13] YAN T C, SHAO D, LI J K, et al. Changes in quality and volatile substances of different varieties of grapes as evaluated by electronic nose combined with GC-MS technology [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2015, 31(11): 290–297. doi: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.11.044.
- 颜廷才, 邵丹, 李江阔, 等. 基于电子鼻和 GC-MS 评价不同品种葡萄采后品质和挥发性物质的变化 [J]. *现代食品科技*, 2015, 31(11): 290–297. doi: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.11.044.
- [14] LI L P, XU H Y, CHEN X Y, et al. Effect of 1-MCP treatment on volatile compounds of blackamber plum at different temperature based on principal components analysis [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2016, 16(9): 211–219. doi: 10.16429/j.1009-7848.2016.09.029.
- 李丽萍, 徐皓月, 陈小燕, 等. 不同温度 1-MCP 对李果实挥发性物质影响的主成分分析 [J]. *中国食品学报*, 2016, 16(9): 211–219. doi: 10.16429/j.1009-7848.2016.09.029.
- [15] ZENG L, FU L Y, LUO L Y, et al. Principal component and cluster analyses of volatile components in tea flowers from different cultivars at different stages of bloom [J]. *Food Sci*, 2015, 36(16): 88–93. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201516016.
- 曾亮, 傅丽亚, 罗理勇, 等. 不同品种和花期茶树花挥发性物质的主成分和聚类分析 [J]. *食品科学*, 2015, 36(16): 88–93. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201516016.
- [16] ZHOU C L, LIU W, CHEN D, et al. Detection of volatile flavor compounds in pumpkin species using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2015, 31(7): 293–301. doi: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.046.
- 周春丽, 刘伟, 陈冬, 等. 基于电子鼻与 SPME-GC-MS 法分析不同南瓜品种中的挥发性风味物质 [J]. *现代食品科技*, 2015, 31(7):

- 293–301. doi: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.046.
- [17] LI J X, ZHONG Y J, LUO J N, et al. Analysis of aroma compounds in Xiangyu pumpkin using electronic nose and head space-solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(9): 244–250, 297. doi: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.9.034.
- 李俊星, 钟玉娟, 罗剑宁, 等. 基于电子鼻与 HS-SPME/GC-MS 技术的香芋南瓜果实香气物质解析 [J]. 现代食品科技, 2018, 34(9): 244–250, 297. doi: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.9.034.
- [18] LI Y. Solid phase microextraction followed by GC-MS analysis of volatile flavor compounds in fresh pumpkin and pumpkin juice [J]. Food Sci, 2010, 31(2): 208–210.
- 李瑜. 新鲜南瓜和南瓜汁挥发性风味物质的成分比较 [J]. 食品科学, 2010, 31(2): 208–210.
- [19] LI J X, ZHONG Y J, LUO J N, et al. Detection of volatile flavor compounds in leaf of Xiangyu pumpkin using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Zhejiang Univ (Agric Life Sci), 2019, 45(2): 175–180. doi: 10.3785/j.issn.1008-9209.2017.11.231.
- 李俊星, 钟玉娟, 罗剑宁, 等. 基于顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱技术分析香芋南瓜叶片的香气物质成分及特征 [J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2019, 45(2): 175–180. doi: 10.3785/j.issn.1008-9209.2017.11.231.
- [20] ZHANG W, PENG T, LU Y, et al. Volatile constituents from three parts of *Cucurbita moschata* Duch. (Miben) by head-space solid phase micro-extraction coupled with GC-MS [J]. World Sci Technol Modern Trad Chin Med Mat Med, 2013, 15(4): 680–684. doi: 10.11842/wst.2013.04.012.
- 张伟, 彭涛, 卢引, 等. HS-SPME-GC-MS 分析蜜本南瓜 3 个部位的挥发性成分 [J]. 世界科学技术 中医药现代化, 2013, 15(4): 680–684. doi: 10.11842/wst.2013.04.012.
- [21] POEHLMANN S, SCHIEBERLE P. Characterization of the aroma signature of Styrian pumpkin seed oil (*Cucurbita pepo* subsp. *pepo* var. *styriaca*) by molecular sensory science [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(12): 2933–2942. doi: 10.1021/jf400314j.
- [22] BOWMAN T, BARRINGER S. Analysis of factors affecting volatile compound formation in roasted pumpkin seeds with selected ion flow tube-mass spectrometry (SIFT-MS) and sensory analysis [J]. J Food Sci, 2012, 77(1): C51–C60. doi: 10.1111/j.1750-3841.2011.02465.x.
- [23] PROCIDA G, STANCHER B, CATENI F, et al. Chemical composition and functional characterisation of commercial pumpkin seed oil [J]. J Sci Food Agric, 2013, 93(5): 1035–1041. doi: 10.1002/jsfa.5843.
- [24] ZHANG H P, XIE Y X, LIU C H, et al. Comprehensive comparative analysis of volatile compounds in citrus fruits of different species [J]. Food Chem, 2017, 230: 316–326. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.03.040.
- [25] CHEN L W, QIAO Y, PAN S Y. Analysis of aroma components in Tarocco blood orange juice by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Sci, 2007, 28(7): 396–399. doi: 10.3321/j.issn:1002-6630.2007.07.094.
- 陈枋为, 乔宇, 潘思秩. 固相微萃取-气质联用分析塔罗科血橙汁香气成分 [J]. 食品科学, 2007, 28(7): 396–399. doi: 10.3321/j.issn:1002-6630.2007.07.094.
- [26] QIN H, CHEN D W, YIN K L. Analysis of aroma components in mature fruits of different white grape varieties [J]. J Anhui Agric Sci, 2019, 47(13): 195–199. doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.13.060.
- 秦欢, 陈得文, 尹克林. 不同品种白葡萄成熟果实香气成分分析 [J]. 安徽农业科学, 2019, 47(13): 195–199. doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.13.060.
- [27] YAN T C, QIN H, ZHANG P, et al. Effects of 1-methylcyclopropene combined with ζ -polylysine on quality and volatile components of Fuji apples during shelf life after cold storage [J]. Food Sci, 2018, 39(9): 207–214. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201809032.
- 颜廷才, 秦骅, 张鹏, 等. 1-甲基环丙烯结合 ζ -聚赖氨酸对贮藏后货架期富士苹果的品质及挥发性成分的影响 [J]. 食品科学, 2018, 39(9): 207–214. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201809032.
- [28] ZHANG H. The application of *trans*-2-olifine and *trans,trans*-2,4-dienenal in the flavor and fragrance [J]. Flav Fragr Cosmet, 2006(2): 30–34.
- 张华. 反式-2-烯醛类化合物和反,反-2,4-二烯醛类化合物在香精中的应用 [J]. 香料香精化妆品, 2006(2): 30–34.
- [29] DING N K. Food Flavor Chemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1996.
- 丁耐克. 食品风味化学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- [30] EDWARDS R A, ORDÓÑEZ J A, DAINY R H, et al. Characterization of the headspace volatile compounds of selected Spanish dry fermented sausages [J]. Food Chem, 1999, 64(4): 461–465. doi: 10.1016/S0308-8146(98)00066-1.