

野生刺梨汁中游离态和 O-糖苷键合态挥发性物质的检测

周志¹, 汪兴平¹, 罗祖友¹, 范刚², 田成¹, 唐巧玉¹, 潘思轶^{2,*}

(1.湖北民族学院 生物资源保护与利用湖北省重点实验室, 湖北 恩施 445000;

2.华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:以鄂西宣恩野生刺梨汁为研究对象, 采用顶空固相微萃取技术萃取游离态挥发性成分和 Amberlite XAD-2 树脂吸附、 β -葡萄糖苷酶酶解释放 O-糖苷键合态挥发性成分, 并结合气相色谱-质谱联用分析技术, 研究其游离态和 O-糖苷键合态挥发性成分组成。结果表明: 宣恩野生刺梨汁中游离态和 O-糖苷键合态挥发性成分在组成和含量上差异较大; 采用顶空固相微萃取技术结合气相色谱-质谱联用技术, 鉴定出宣恩刺梨汁中游离态挥发性成分 38 种, 含量较高的有(+)-柠檬烯、叶醇、丁酸乙酯、正己醇、苯乙烯、异戊酸乙酯、2,4-二叔丁基苯酚、松油烯、月桂烯、罗勒烯、丁酸-3-己烯酯、芳樟醇、辛酸、辛酸乙酯和双戊烯等; 采用 β -葡萄糖苷酶酶解释放结合气相色谱-质谱联用分析技术, 鉴定出宣恩刺梨汁中 O-糖苷键合态挥发性成分有 38 种, 含量较高的有 4-羟基肉桂酸、2'-羟基-4',5'-二甲基苯乙酮、辛酸、肉桂酸、2,4-二叔丁基苯酚、3,4-二甲氧基肉桂酸、苯甲醇、己酸、3,4,5-三甲氧基苯酚、叶醇和阿魏酸等, 其中有苯甲醇、苯乙醇、橙花醇、肉桂酸、香草酸、3-羟基己酸乙酯、丁香酚等 33 种物质在游离态组分中并不存在。

关键词:野生刺梨; 游离态; O-糖苷键合态; β -葡萄糖苷酶; 挥发性物质

Identification and Analysis of Free and O-Glycoside-Bound Volatile Components in Wild *Rosa roxburghii* Juice

ZHOU Zhi¹, WANG Xing-ping¹, LUO Zu-you¹, FAN Gang², TIAN Cheng¹, TANG Qiao-yu¹, PAN Si-yi^{2,*}

(1. Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province, Hubei Institute for Nationalities, Enshi 445000, China; 2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Wide *Rosa roxburghii* juice from Xuan En, E'Zhou was extracted by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) to obtain free volatile components, and adsorbed with Amberlite XAD-2 column and hydrolyzed with β -glucosidase to release O-glycoside-bound volatile components. Both volatile compounds were analyzed by gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). The results indicated that there was a significant difference observed in the composition and contents of free volatile components and O-glycoside-bound volatile components. Totally 38 free volatile compounds and 38 O-glycoside-bound volatile compounds were identified. The major free volatile compounds were (+)-limonene, leaf alcohol, ethyl butyrate, hexanol, styrene, ethyl isovalerate, 2,4-di-tert-butylphenol, γ -terpinene, β -myrcene, β -ocimene, 3-hexenyl butyrate, linalool, octanoic acid, ethyl caprylate and (-)-dipentene. Meanwhile, the major O-glycoside-bound volatile compounds were 4-hydroxycinnamic acid, 4'5'-dimethyl-2'-hydroxyacetophenone, octanoic acid, cinnamic acid, 2,4-di-tert-butylphenol, 3,4-dimethoxycinnamic acid, benzyl alcohol, hexanoic acid, 3,4,5-trimethoxyphenol, leaf alcohol and 4-hydroxy-3-methoxycinnamic acid. In addition, 33 compounds were found only in the O-glycoside-bound volatile components, which were benzyl alcohol, phenylethyl alcohol, neroli, cinnamic acid, vanillic acid, 3-hydroxybutyric acid ethyl ester, eugenol, and so on.

Key words: wild *Rosa roxburghii*; free; O-glycoside bound; β -glucosidase; volatile components

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)14-0192-06

收稿日期: 2012-03-18

基金项目: 湖北省教育厅自然科学重点项目(D20122902)

作者简介: 周志(1974—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为天然产物化学与特产资源开发。E-mail: zhouzhi7716@163.com

* 通信作者: 潘思轶(1964—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品科学。E-mail: pansiyi@mail.hzau.edu.cn

果蔬中的挥发性成分一般以游离态和糖苷键合态两种形式存在。这些糖苷键合态香气前体(glycosidically aroma precursor)中的糖苷键通过氧、氮、硫或碳原子起连接作用,分别形成O-糖苷、N-糖苷、S-糖苷和C-糖苷。自然界中最常见的是O-糖苷^[1]。糖苷键合态香气前体物在酸、酶等的作用下可水解释放出糖苷配基,即糖苷键合态挥发性成分(glycosidically bound volatiles)。这些键合态挥发性成分对果蔬产品不仅有增香作用^[2],而且还具有抗氧化活性^[3]。

检测水果中游离态挥发性成分的常用方法是将游离态挥发性成分经分离、浓缩后采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)进行液体进样分析^[4]。该方法在浓缩过程中易造成挥发性成分散失。目前,因顶空-固相微萃取(head-space solid phase microextraction, HS-SPME)技术结合GC-MS分析具有敏感、快速、操作简便等优点^[5-6]。在检测分析游离态挥发性成分方面占有一定优势。将糖苷键合态香气前体物释放出挥发性成分的常用方法主要有酸法^[7-8]和酶法^[9-11]。Kang等^[5]采用酶解释放并检测到葡萄汁中的键合态挥发性成分达38种;范刚等^[8]研究发现 β -D-葡萄糖苷酶水解释放的锦橙汁键合态组分有24种,酶解释放锦橙汁中键合态挥发性成分的效果明显优于酸法。

野生刺梨(*Rosa roxburghii* Tratt.)因具有令人愉快的香味^[12],且富含VC和SOD等^[13-15]生理活性物质,而受到消费者的青睐。国内有关于刺梨干酒香^[16]和刺梨挥发油香味成分^[17]的研究报道。但国内外对刺梨中游离态和键合态挥发性成分的报道较少。

本实验通过HS-SPME萃取游离态挥发性成分和 β -葡萄糖苷酶酶解释放糖苷键合态挥发性成分,并结合GC-MS检测手段对野生刺梨汁中的游离态和键合态挥发性成分进行定性和定量分析,对阐明野生刺梨汁的香气组成和探究刺梨产品在加工过程中释放潜在挥发性成分的可能性提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

刺梨(*Rosa roxburghii* Tratt.),产于湖北省恩施自治州宣恩县高山处野生种,采收时间为10月上旬。剔除病虫害、烂果,选择生理成熟度一致的果实为实验原料。刺梨鲜果经洗净、切碎、取汁、离心、滤液装瓶、密封后于超低温条件下冻藏备用。

环己酮(色谱纯) 美国Fluka公司;C₈~C₂₂正构烷烃(色谱纯)、Almonds β -D-葡萄糖苷酶 美国Sigma公司;Amberlite XAD-2 美国Supelco公司;正戊烷、甲醇、乙醚、乙酸乙酯、柠檬酸、磷酸氢二钠等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

6890N/5975MSD气质联用仪 美国Agilent公司;固相微萃取装置(手动固相微萃取进样器、DVB/CAR/PDMS(50/30 μ m)、20mL顶空钳口瓶) 美国Supelco公司;SL280A型榨汁机 苏泊尔炊具有限公司;TDL-5-A型离心机 上海安亭科学仪器厂;R-210型旋转蒸发器 瑞士Büchi公司;DW-86L626型超低温冰箱 海尔特种电器有限公司;DF-101S恒温加热磁力搅拌器 长城科工贸有限公司。

1.3 方法

1.3.1 刺梨汁的制备

新鲜刺梨果经挑选、洗净和切碎后用榨汁机压榨取汁。汁液经过滤、转速4500r/min离心15min后取上清液于-76℃超低温条件下冻藏,备用。

1.3.2 刺梨汁中游离态挥发性成分的萃取

冻藏刺梨原汁在30℃水浴条件下解冻,取10mL刺梨汁液放于20mL钳口瓶中,加入3.6g NaCl以促进挥发性物质挥发,再加入50 μ L环己酮(溶于乙醇,质量浓度为0.948mg/mL)内标物,用PTFE/硅橡胶隔垫密封,于磁力搅拌器上加热至40℃平衡15min后,插入已活化好的SPME萃取头(270℃活化30min),推出纤维头进行恒温顶空吸附30min后,缩回纤维头,随即插入GC进样口解析5min。

1.3.3 Amberlite XAD-2树脂的预处理

称取50g Amberlite XAD-2树脂置于索氏抽提器中,分别依次用甲醇、乙酸乙酯和戊烷各回流处理10h,然后浸入甲醇中备用。使用时将洗净的XAD-2树脂以甲醇为溶剂进行湿法装柱,用500mL蒸馏水洗柱(流速为10mL/min)后备用。

1.3.4 刺梨汁中游离态和糖苷键合态挥发性成分的分离

冻藏刺梨原汁200mL在30℃水浴条件下解冻,然后以3mL/min的流速流经填充有Amberlite XAD-2树脂的柱(Φ 2.2cm $\times$ 50cm),接着用300mL去离子水以5mL/min的流速洗柱以除去水溶性的糖、酸物质,再用300mL乙醚-戊烷(1:1, V/V)以5mL/min流速洗柱去除游离态挥发性物质,接着用300mL甲醇以5mL/min的流速洗脱出吸附在树脂上的糖苷类物质,收集的甲醇部分在旋转蒸发器上减压浓缩(水浴温度32℃)至干,用30mL 0.06mol/L的柠檬酸-Na₂HPO₄缓冲液(pH5.0)溶解,再用80mL乙醚-戊烷(1:1, V/V)分3次萃取以去除可能残存的游离态挥发性物质,获得的水相备用。

1.3.5 糖苷键合态挥发性成分的酶解释放

称取Almonds β -D-葡萄糖苷酶(2.18U/mg)138mg,置于50mL顶空瓶中,然后注入样品水相,立刻用PTFE/

硅橡胶隔垫密封,放入磁力搅拌水浴锅中40℃保温48h,冷却,开启后用80mL乙醚-戊烷(1:1, V/V)混合液分3次萃取酶解液,有机相用无水硫酸钠干燥, N₂浓缩至0.5mL,取1μL供GC-MS分析。

1.3.6 GC-MS联用仪分析

气相色谱条件: HP-5毛细管柱(30m × 320 μm, 0.25 μm); 载气为氦气; 进样口温度250℃; 升温程序为起始温度40℃, 保持3min, 以4℃/min升温至220℃, 再以10℃/min升温至250℃, 保持5min。采用微量进样器进样, 进样量分流比为1:20, 溶剂延迟时间为6min。

质谱条件: 色谱-质谱接口温度280℃, 离子源温度230℃, 四极杆温度150℃; 离子化方式: 电子电离(electron ionization, EI), 电子能量70eV, 质量扫描范围45~550u/s。

1.3.7 挥发性成分的定性及定量

定性: 挥发性成分经GC-MS分析后, 用计算机谱库(NIST 05/WILEY)进行检索, 并采用线性保留指数(retention index, RI)和质谱检索进行二维定性, 结合相关文献资料, 确认挥发性成分的化学成分。

定量: 挥发性成分的含量采用内标法进行定量, 内标物为环己酮。计算式为: 各挥发性成分的含量/(μg/L)=各组分的峰面积×内标物质量÷(内标物峰面积×样品体积)。

2 结果与分析

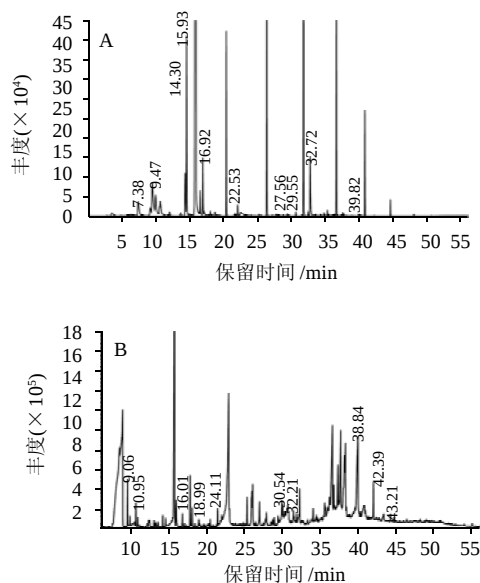


图1 刺梨汁中游离态(A)和O-糖苷键合态(B)挥发性组分总离子图

Fig.1 Total ion current chromatogram of free (A) and O-glycoside-bound volatile components (B) in wild *Rosa roxburghii* juice

刺梨汁通过HS-SPME法萃取游离态挥发性组分, 并采用Amberlite XAD-2树脂吸附, β-葡萄糖苷酶酶解释放糖苷键合态挥发性组分, 所检出的游离态和糖苷键合态挥发性组分差异比较明显(图1)。GC-MS检测鉴定出的刺梨汁中游离态和O-糖苷键合态挥发性组分及其含量见表1。

由表1可知, 湖北省宣恩县刺梨野生种中游离态挥发性组分共有38种, 其中烃类15种、醛类1种、醇类7种、酸类2种、酯类9种、酚类3种和杂环类1种。刺梨汁采用Amberlite XAD-2树脂吸附和β-葡萄糖苷酶酶解释放后, 检测出的糖苷键合态挥发性组分共有38种, 其中醇类10种、酸类15种、酚类8种、羟基酯类3种、羟基醛类1种和羟基酮类1种。刺梨汁中共同检测出的游离态和糖苷键合态挥发性组分有5种, 分别是叶醇、2-庚醇、正辛醇、辛酸和2,4-二叔丁基苯酚。

表1还显示, 宣恩县刺梨野生种游离态挥发性成分中含有丰富的(+)-柠檬烯、松油烯、月桂烯、罗勒烯、双戊烯等萜烯烃类物质; 其次还含有较丰富的叶醇、正己醇、2-庚醇、正辛醇、芳樟醇、(-)-4-萜品醇等醇类物质和丁酸乙酯、异戊酸乙酯、氯乙酸壬酯、丁酸-3-己烯酯、异丁酸己酯、辛酸乙酯、苯甲酸苄酯、氨基甲酸酯等酯类物质; 而酸类和酮类物质均较少; 酸类物质主要以辛酸和2,3-二甲基己酸为主, 酚类物质主要有2,4-二叔丁基苯酚、甲基丁香酚和2,6-二叔丁基苯酚。与鄂西恩施市刺梨野生种的游离态挥发性成分^[12]相比, 宣恩刺梨野生种中检测出了桉烯、2,3-二甲基己二酸、3-羟基丁酸乙酯、3-羟基己酸乙酯等挥发性成分, 而恩施野生种中未检测出这些物质。与鸭梨^[18]和新疆库尔勒香梨^[19]游离态挥发性成分相比, 宣恩刺梨野生种含有更丰富的萜烯烃类物质, 而低沸点酯类物质不及鸭梨和新疆库尔勒香梨的丰富。

宣恩野生刺梨中存在大量的O-糖苷键合态香气前体物, 在Almonds β-D-葡萄糖苷酶作用下, 不仅可释放出与刺梨游离态挥发性成分相同的叶醇、2-庚醇、正辛醇、辛酸等物质, 还可释放出游离态挥发性成分中不存在的诸如3-戊烯-2-醇、2-甲基巴豆醇、苯乙醇、橙花醇、对甲氧基苯乙醇等醇类物质, 肉桂酸、4-羟基肉桂酸、阿魏酸、3,4-二甲氧基肉桂酸、2,4-二甲氧基肉桂酸、香草酸、7-辛烯酸等有机酸类物质, 3-羟基丁酸乙酯、3-羟基己酸乙酯、阿魏酸甲酯等羟基酯类物质, 3,4,5-三甲氧基苯酚、丁香酚、2-甲氧基-4-乙炔基苯酚、4-烯丙基苯酚等酚类物质及含量较高的2'-羟基-4',5'-二甲基苯乙酮。刺梨中产生的肉桂酸、4-羟基肉桂酸、阿魏酸、3,4-二甲氧基肉桂酸、2,4-二甲氧基肉桂酸、阿魏酸甲酯和丁香酚等系列键合态挥发性成分, 可能与莽草酸途径^[20]有关。

表1 刺梨汁中游离态和O-糖苷键合态挥发性组分
Table 1 Free and O-glycoside-bound volatile components in wild *Rosa roxburghii* juice

序号	化合物名称	化学式	相对分子质量	游离态组分		O-糖苷键合态组分	
				保留指数	含量/(μg/L)	保留指数	含量/(μg/L)
烃类(15种)	1 苯乙烯 styrene	C ₈ H ₈	104.15	897	2474.7	—	—
	2 (1S)-(-)-α-蒎烯 (1S)-(-)-α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	934	40.2	—	—
	3 桉烯 d-sabinene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	974	75.6	—	—
	4 (1R)-(+)-α-蒎烯 (1R)-(+)-α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	976	321.0	—	—
	5 月桂烯 β-myrcene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	993	1627.1	—	—
	6 (+)-柠檬烯(+)-dipentene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1035	75709.5	—	—
	7 双戊烯(-)-limonene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1042	350.8	—	—
	8 罗勒烯 β-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1050	678.6	—	—
	9 松油烯 γ-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1061	1642.4	—	—
	10 戊基环丙烷 pentyl cyclopropane	C ₈ H ₁₆	112.21	1082	329.4	—	—
	11 蒎品油烯 terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1090	222.3	—	—
	12 1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)苯 1-methyl-4-(1-methylethenyl)benzene	C ₁₀ H ₁₂	132.20	1094	35.1	—	—
	13 十一碳-8-烯 α-cedrene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1419	60.5	—	—
	14 石竹烯 β-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1425	47.6	—	—
	15 姥鲛烷 pristane	C ₁₉ H ₄₀	268.52	1704	90.8	—	—
醛类(2种)	1 正辛醛 octanal	C ₈ H ₁₆ O	128.21	1007	265.7	—	—
	2 3-羟基-4-甲氧基苯甲醛 isovanillin	C ₈ H ₈ O ₄	168.15	—	—	1401	21.7
醇类(14种)	1 3-戊烯-2-醇 3-penten-2-ol	C ₅ H ₁₀ O	86.13	—	—	< 800	1.3
	2 2-甲基巴豆醇 2-methyl-2-buten-1-ol	C ₅ H ₁₀ O	86.13	—	—	800	3.7
	3 叶醇 leaf alcohol	C ₆ H ₁₂ O	100.16	864	6455.6	864	402.9
	4 正己醇 hexyl alcohol	C ₆ H ₁₄ O	102.17	878	4232.7	—	—
	5 2-庚醇 2-heptanol	C ₇ H ₁₆ O	116.20	909	84.6	906	85.1
	6 苯甲醇 benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	108.14	—	—	1037	453.5
	7 正辛醇 capryl alcohol	C ₈ H ₁₈ O	130.23	1083	50.7	1073	32.1
	8 芳樟醇 linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	1108	471.9	—	—
	9 苯乙醇 phenethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	122.16	—	—	1147	18.5
	10 3,7-二甲基-1-辛醇 3,7-dimethyl-1-octanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158.28	1182	45.2	—	—
	11 (-)-4-蒎品醇(-)-4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	1185	114.9	—	—
	12 橙花醇 nerol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	—	—	1259	46.3
	13 对甲氧基苯乙醇 4-methoxyphenethyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152.19	—	—	1373	189.2
	14 间叔丁基苄醇 4-tert-butylbenzyl alcohol	C ₁₁ H ₁₆ O	164.24	—	—	1866	174.4
酸类(16种)	1 3-甲基戊酸 3-methylvaleric acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	—	—	873	44.9
	2 异戊酸 isovaleric acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.13	—	—	881	270.4
	3 3,3-二甲基丙烯酸 3,3-dimethylacrylic acid	C ₅ H ₈ O ₂	100.12	—	—	919	10.4
	4 2-甲基戊二酸 2-methylglutaric acid	C ₆ H ₁₀ O ₄	146.14	—	—	921	3.2
	5 己酸 hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	—	—	1006	437.8
	6 2,3-丁烷二醇二醋酸 2,3-butanedioldiacetate	C ₈ H ₁₄ O ₄	174.19	1066	211.5	—	—
	7 辛酸 octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	1214	356.6	1189	1040.6
	8 7-辛烯酸 7-octenoic acid	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.20	—	—	1228	227.1
	9 肉桂酸 cinnamic acid	C ₉ H ₈ O ₂	148.16	—	—	1457	867.7
	10 3-甲氧基苯乙酸 3-methoxyphenylacetic acid	C ₉ H ₁₀ O ₃	166.17	—	—	1492	53.1
	11 香草酸 vanillic acid	C ₈ H ₈ O ₄	168.15	—	—	1596	82.0
	12 3-羟基-4-甲氧基苯甲酸 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid	C ₈ H ₈ O ₄	168.15	—	—	1598	111.6
	13 4-羟基肉桂酸 4-hydroxycinnamic acid	C ₉ H ₈ O ₃	164.16	—	—	1822	1894.7
	14 阿魏酸 ferulic acid	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.18	—	—	1887	328.4
	15 3,4-二甲氧基肉桂酸 3,4-dimethoxycinnamic acid	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208.21	—	—	1920	493.2
	16 2,4-二甲氧基肉桂酸 2,4-dimethoxycinnamic acid	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208.21	—	—	1942	87.1
	1 丁酸乙酯 ethyl butyrate	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	805	4452.7	—	—
	2 异戊酸乙酯 ethyl isovalerate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.18	854	2368.5	—	—
	3 3-羟基丁酸乙酯 ethyl 3-hydroxybutyrate	C ₆ H ₁₂ O ₃	132.16	—	—	938	56.6
	4 3-羟基己酸乙酯 ethyl 3-hydroxyhexanoate	C ₈ H ₁₆ O ₃	132.16	—	—	1131	130.3
	5 氯乙酸壬酯 chloroacetic acid nonyl ester	C ₁₀ H ₂₁ ClO ₂	220.74	1182	87.7	—	—

续表 1

	序号	化合物名称	化学式	相对分子质量	游离态组分		O-糖苷键合态组分	
					保留指数	含量/($\mu\text{g/L}$)	保留指数	含量/($\mu\text{g/L}$)
酯类(12种)	6	丁酸-3-己烯酯 3-hexenyl butyrate	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	170.25	1189	575.5	—	—
	7	异丁酸己酯 ethyl isobutyrate	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	172.26	1194	47.2	—	—
	8	辛酸乙酯 ethyl caprylate	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	172.26	1199	353.3	—	—
	9	氨基甲酸酯 anthranilic acid methyl ester	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	151.16	1380	29.3	—	—
	10	B-苯基环氧丁酸乙酯(杨梅醛) ethyl 3-methyl-3-phenylglycidate	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$	206.24	1470	61.0	—	—
	11	苯甲酸苄酯 benzyl benzoate	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$	212.24	1787	138.8	—	—
	12	阿魏酸甲酯 methyl ferulate	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$	208.21	—	—	1934	23.7
酚类(10种)	1	2'-羟基-4',5'-二甲基苯乙酮 2'-hydroxy-4',5'-dimethylacetophenone	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	164.20	—	—	1729	1347.4
	1	苯酚 phenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	94.11	—	—	986	6.3
	2	3-乙基苯酚 3-ethylphenol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	122.16	—	—	1169	30.6
	3	对乙氧基愈疮木酚 2-methoxy-4-vinylphenol	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	150.17	—	—	1317	527.3
	4	4-烯丙基苯酚 4-(2-propenyl)phenol	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	134.18	—	—	1345	463.8
	5	丁香酚 eugenol	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	164.20	—	—	1360	74.8
	6	甲基丁香酚 methyl eugenol	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	178.23	1414	188.1	—	—
	7	2-甲氧基-5-烯丙基苯酚 5-allyl-2-methoxy	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	164.20	—	—	1453	199.3
	8	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-di-tert-butylphenol	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$	206.32	1529	2210.3	1512	520.2
	9	2,6-二叔丁基苯酚 2,6-di-tert-butylphenol	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$	206.32	1539	49.0	—	—
杂环类(1种)	10	3,4,5-三甲氧基苯酚 3,4,5-trimethoxyphenol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$	184.19	—	—	1629	414.3
	1	四氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-2H-吡喃 -2H-吡喃 tetrahydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-2H-pyran	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	154.25	1114	71.7	—	—

注：“—”表示未检出。

宣恩县刺梨野生种游离态挥发性组分中不仅含有果香味的异丁酸乙酯、丁酸-3-己烯酯、辛酸、杨梅醛、双戊烯等挥发性物质,还含有正己醇(酒香)、丁酸-1-乙基-1,5-二甲基-4-己烯基酯(梨香或蜂蜜香)、正辛醇(甜香)、丁酸乙酯(青草)、异戊酸乙酯(菠萝味)、叶醇(茶香)、苯乙基(果香)、松油烯(青草)、芳樟醇(柠檬香)、3,7-二甲基-1-辛醇(玫瑰香)、 β -蒎烯(松脂香)、四氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)-2H-吡喃(甜香)和异丁酸庚酯(甜香)等嗅感物质,这可能对构成野生刺梨果汁天然特征香气起到了重要作用。刺梨果汁经 β -D-葡萄糖苷酶水解释放出的O-糖苷键合态挥发性组分中富含含有3-羟基己酸乙酯(水果香)、4-乙基-2-甲氧基苯酚(熟花生香)、2-庚醇(柠檬香)、3-羟基丁酸乙酯(果香)、叶醇(茶香)、正辛醇(甜香)、苯乙醇(玫瑰香)、2'-羟基-4',5'-二甲基苯乙酮(花香、甜香)、苯甲醇(清香)、辛酸(果香)和具有花香的橙花醇、丁香酚和3-羟基-4-甲氧基苯甲醛等嗅感物质。这说明300U的Almonds β -D-葡萄糖苷酶在40℃条件下水解48h对刺梨果汁有较理想的增香效果。

3 结 论

3.1 采用HS-SPME结合GC-MS分析技术,鉴定出宣恩县刺梨野生种中游离态挥发性组分38种;采用 β -葡

萄糖苷酶水解释放结合GC-MS分析技术,鉴定出宣恩刺梨汁中38种O-糖苷键合态挥发性成分。

3.2 宣恩县刺梨野生种游离态挥发性组分中含量较高的有(+)-柠檬烯、叶醇、丁酸乙酯、正己醇、苯乙基、异戊酸乙酯、2,4-二叔丁基苯酚、松油烯、月桂烯、罗勒烯、丁酸-3-己烯酯、芳樟醇、辛酸、辛酸乙酯、双戊烯、戊基环丙烷和(1R)-(+)- α -蒎烯。刺梨汁糖苷键合态挥发性组分中含量较高的有4-羟基肉桂酸、2'-羟基-4',5'-二甲基苯乙酮、辛酸、肉桂酸、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、3,4-二甲氧基肉桂酸、4-烯丙基苯酚、苯甲醇、己酸、3,4,5-三甲氧基苯酚、叶醇和阿魏酸。

3.3 野生刺梨中含有大量的O-糖苷键合态香气前体物质。300U的Almonds β -D-葡萄糖苷酶在40℃条件下水解48h对刺梨果汁有较理想的增香效果。

参考文献:

- [1] 王镜岩,朱圣庚,徐长发,著.生物化学教程[M].北京:高等教育出版社,2008:94.
- [2] 孙爱东,葛毅强,倪元颖,等.不同来源的增香酶解橙汁(皮)中键合态主要芳香物质的效果分析[J].食品与发酵工业,2001,27(11):1-4.
- [3] MILOS M, MASTELIC J, JERKOVIC I. Chemical composition and antioxidant effect of glycosidically bound volatile compounds from oregano

- (*Origanum vulgare* L. ssp. *hirtum*)[J]. Food Chemistry, 2000, 71(1): 79-83.
- [4] 李春美, 郝菊芳, 钟慧臻, 等. 怀枝荔枝中游离态和键合态风味物质的检测分析[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 268-271.
- [5] KANG Wenhui, XU Yan, QIN Ling, et al. Effects of different *beta-D*-glycosidases on bound aroma compounds in muscat grape determined by HS-SPME and GC-MS[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2010, 116(1): 70-77.
- [6] 谢建春. 现代香味分析技术及应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 97.
- [7] GUNATA Y Z, BAYONOVE C, BAUMES R, et al. Stability of free and bound fractions of some aroma components of grape cv Muscat during the wine processing[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1985, 37(2): 112-114.
- [8] 范刚, 张弛, 柴倩, 等. 锦橙汁键合态香气物质酸解和酶解效果比较研究[J]. 食品科学, 2007, 28(12): 169-172.
- [9] GUNATA Z, BITTEUR S, BRILLOUET J M, et al. Sequential enzymic hydrolysis of potentially aromatic glycosides from grape[J]. Carbohydrate Research, 1988, 184: 139-149.
- [10] FAN Gang, XU Yongxia, ZHANG Xiaomin, et al. Characteristics of immobilised *beta*-glucosidase and its effect on bound volatile compounds in orange juice[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2011, 46(11): 2312-2320.
- [11] MORALES A L, DUQUE C. Free and glycosidically bound volatiles in the mammee apple (*Mammea americana*) fruit[J]. European Food Research and Technology, 2002, 215(3): 221-226.
- [12] 周志, 徐永霞, 胡昊, 等. 顶空固相微萃取和同时蒸馏萃取应用于GC-MS分析野生刺梨汁挥发性成分的比较研究[J]. 食品科学, 2011, 32(16): 279-282.
- [13] MA Yongxing, ZHU Yue, WANG Chuanfu, et al. The aging retarding effect of 'Long-Life CiLi' [J]. Mechanisms of Ageing and Development, 1997, 96(1/3): 171-180.
- [14] Van RENSBURG C J, ERASMUS E, TOIT D, et al. *Rosa roxburghii* supplementation in a controlled feeding study increases plasma antioxidant capacity and glutathione redox state[J]. Eur J Nutr, 2005, 44(7): 452-457.
- [15] ZHANG C N, LIU X Z, QIANG H J, et al. Inhibitory effects of *Rosa roxburghii* Tratt juice on *in vitro* oxidative modification of low density lipoprotein and on the macrophage growth and cellular cholesteryl ester accumulation induced by oxidized low density lipoprotein[J]. Clin Chim Acta, 2001, 313(2): 37-43.
- [16] 马立志, 王瑞, 蔡竹, 等. 刺梨干酒香气成分的GC/MS分析[J]. 酿酒科技, 2008(2): 114-115.
- [17] 马林, 李光照, 黄鸿勋, 等. 刺梨挥发油香味成份毛细管气相色谱法定量分析[J]. 中国农学通报, 2007, 23(6): 203-206.
- [18] CHEN Jiluan, YAN Shijie, FENG Zuoshan, et al. Changes in the volatile compounds and chemical and physical properties of Yali pear (*Pyrus bertschneideri* Reld) during storage[J]. Food Chemistry, 2006, 97(2): 248-255.
- [19] 陈计峦, 江英, 吴继红, 等. 固相微萃取GC-MS技术在梨香气成分分析中的应用研究[J]. 分析与检测, 2007, 33(3): 107-110.
- [20] 夏延斌. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 112.