

# 贵州不同产地无籽刺梨的基本营养成分及香气物质比较

张丹<sup>1</sup>, 韦广鑫<sup>1</sup>, 曾凡坤<sup>1,2,\*</sup>

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2.重庆市特色食品工程技术研究中心, 重庆 400715)

**摘要:**目的: 对贵州不同产地无籽刺梨基本营养成分及香气物质进行比较研究, 为无籽刺梨生产加工原料选择提供参考。方法: 以贵州安顺、贵阳、施秉、兴义四地无籽刺梨为原料, 测定果实性状、基本营养成分, 高效液相色谱法测定果实有机酸组成及含量, 气相色谱-质谱联用仪分离鉴定果实挥发性风味物质。结果: 安顺、兴义地区无籽刺梨单果质量及果径较大; 兴义无籽刺梨色泽透明度显著大于其余三地; 安顺无籽刺梨超氧化物歧化酶含量最高; 安顺、兴义地区VC含量较高; 贵阳地区总酚含量最高; 安顺、贵阳二地含水量较高。无籽刺梨中共检出6种常见有机酸, 柠檬酸和抗坏血酸含量较高; 四地无籽刺梨果实中共检出60种香气物质, 其中安顺无籽刺梨检出42种、贵阳39种、施秉49种、兴义40种, 主体香气物质为D-柠檬烯、愈创木烯、乙酸异戊酯、辛酸乙酯、己酸乙酯、乙酸叶醇酯、苯甲醛、茶香螺烷等。结论: 贵州省四地区无籽刺梨果实性状、营养成分含量及香气成分相对含量均有差异, 应根据产品营养需求选择原料产地。

**关键词:** 无籽刺梨; 果实性状; 营养成分; 有机酸; 香气成分

## Proximate Nutritional Composition and Volatile Aroma Compounds of *Rosa sterilis* S. D. Shi Fruits from Different Growing Areas of Guizhou Province

ZHANG Dan<sup>1</sup>, WEI Guangxin<sup>1</sup>, ZENG Fankun<sup>1,2,\*</sup>

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Engineering Research Center for Special Foods, Chongqing 400715, China)

**Abstract:** Objective: This study aimed to investigate the difference in proximate nutritional composition and volatile aroma compounds of *Rosa sterilis* S. D. Shi fruits from different growing areas of Guizhou province. Methods: Characters and contents of basic ingredients of *Rosa sterilis* S. D. Shi collected from four regions of Guizhou were first evaluated. The organic acid compositions were then analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) and volatile compounds were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results: *Rosa sterilis* S. D. Shi from Anshun and Xingyi were much higher in weight and diameter than others. Fruits from Xingyi were much higher in  $L^*$  than others. *Rosa sterilis* S. D. Shi from Anshun exhibited the highest level of superoxide dismutase (SOD) and VC contents; Fruits from Guiyang had the highest content of polyphenols and those from Anshun and Guiyang were much higher in the water content than others. There were no significant differences in other ingredients. Six organic acids were found in *Rosa sterilis* S. D. Shi, with citric acid and ascorbic acid being the most abundant. *Rosa sterilis* S. D. Shi from four growing areas contained a total of 60 aroma compounds, i.e. Anshun, 42; Guiyang, 39; Shibing, 49; and Xingyi, 40, among which, *D*-limonene,  $\alpha$ -guaiene, isoamyl acetate, ethyl caprylate, ethyl *n*-hexoate, leaf acetate, benzaldehyde and 2,6,10,10-tetramethyl-1-oxa-spiro[4.5]dec-6-ene were the most important ones. Conclusions: *Rosa sterilis* S. D. Shi from four growing areas have significant differences in characters, basic ingredients and aroma compounds.

**Key words:** *Rosa sterilis* S. D. Shi; fruit character; basic ingredients; organic acid; volatile aroma compounds

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622025

中图分类号: TS255.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 22-0166-07

收稿日期: 2016-05-17

作者简介: 张丹 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为现代食品加工理论与技术。E-mail: dandaneeee2013@163.com

\*通信作者: 曾凡坤 (1963—), 男, 教授, 硕士, 研究方向为果蔬加工技术。E-mail: zengfankun@swu.edu.cn

引文格式:

张丹, 韦广鑫, 曾凡坤. 贵州不同产地无籽刺梨的基本营养成分及香气物质比较[J]. 食品科学, 2016, 37(22): 166-172.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622025. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Dan, WEI Guangxin, ZENG Fankun. Proximate nutritional composition and volatile aroma compounds of *Rosa sterilis* S. D. Shi fruits from different growing areas of Guizhou province[J]. Food Science, 2016, 37(22): 166-172. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622025. <http://www.spkx.net.cn>

无籽刺梨是蔷薇科蔷薇属多年生落叶攀援性灌木, 于1985年在贵州植物园发现, 俗名金刺梨, 主要分布于贵州省兴义、安顺、毕节等地, 野生、人工种植均有。无籽刺梨果实表面呈棕黄色, 果实直径约为1~3 cm, 卵圆形, 表皮褐色, 被毛, 胚珠基本不育, 无种子或带少数干瘪种子。

无籽刺梨果实富含VC、超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)和各种有机酸等营养成分, 具有抗氧化、抗癌、增强免疫力等功效<sup>[1]</sup>。近年来, 对无籽刺梨果实基础研究日渐增多。吴洪娥等<sup>[2]</sup>曾对无籽刺梨和刺梨的基本营养成分进行对比研究, 得到无籽刺梨的VC、SOD等营养成分均低于刺梨。鲁敏等<sup>[3]</sup>对无籽刺梨与刺梨果实中氨基酸组成和含量进行比较研究, 认为刺梨具有更高营养价值。果实有机酸类化合物种类繁多、含量差异较大, 按其碳架来源可分为脂肪族有机酸、糖衍生有机酸和酚酸三大类<sup>[4]</sup>。蔷薇科无籽刺梨果实有机酸含量极高, 酸味浓重、口感较差, 明显的酸涩感严重影响了无籽刺梨鲜果的食用品质和风味, 已成为无籽刺梨鲜食的主要制约因素。各类水果如柑橘<sup>[5]</sup>、桃<sup>[6]</sup>、葡萄<sup>[7]</sup>等有机酸种类与含量均有系统性研究, 目前, 仅有安华明等<sup>[8]</sup>对刺梨有机酸组分和含量的相关研究, 而无籽刺梨有机酸研究鲜见报道。对于无籽刺梨香气的研究, 仅有姜永新<sup>[9]</sup>和付慧晓<sup>[10]</sup>等涉及, 且研究仅局限于单一产地品种以及与刺梨果实比较研究。

不同产地无籽刺梨因气温、湿度、光照等种植条件的差异, 其果实成分和香气物质亦有差异, 并鲜见相关研究。本实验对贵州省安顺、贵阳、施秉、兴义四地区无籽刺梨的果实性状、基本营养成分及香气物质进行对比研究, 以期为各地区无籽刺梨种植、开发利用及食品加工原料的选择提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

无籽刺梨成熟果实, 于2015年11月上旬分别采摘自贵州省安顺市普定地区、兴义兴仁地区、黔东南州施秉县、贵阳市乌当下坝。采摘后立即洗净、沥干水分、冷藏备用。

芦丁、乳酸、抗坏血酸、琥珀酸标准品 德国Dr.

Ehrenstorfe公司; 柠檬酸、草酸标准品 中国食品药品检定研究院; 酒石酸标准品 美国ChromaDex公司;  $\text{KH}_2\text{PO}_3$ 、甲醇(均为色谱纯) 成都市科隆化工试剂厂; 磷酸(色谱纯) 天津市科密欧化学试剂有限公司;  $\text{C}_3\sim\text{C}_9$ 、 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{25}$ 正构烷烃混标 百灵威科技有限公司; 其他试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

PD-151数字型游标卡尺 宝工实业股份有限公司; UV1000型紫外-可见分光光度计 上海天美科学仪器有限公司; PB-10型pH计 赛多利斯科学仪器有限公司; CT-3型质构仪 美国Brookfield公司; UltraScan PRO型色差计 美国HunterLab公司; LC-20AD高效液相色谱仪、QP2010型气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 果实性状测定

使用质构仪测定果实硬度; 用游标卡尺测量果径, 果型指数=纵径/横径; 用分析天平测量单果质量; 用UltraScan PRO型色差计测量色度, 测定结果采用CIELAB表色系,  $L^*$ 表示明度,  $L^*=0$ 表示黑色,  $L^*=100$ 表示白色,  $a^*$ 、 $b^*$ 为彩色指数,  $+a^*$ 方向是红色增加,  $-a^*$ 方向是绿色增加。 $+b^*$ 方向表示黄色增加,  $-b^*$ 方向表示蓝色增加<sup>[11]</sup>。各指标随机选取10个无籽刺梨果实测定, 取平均值。

#### 1.3.2 基本成分测定

采用滴定法测定还原糖和总糖含量, 直接滴定法测定可滴定酸含量, 以柠檬酸计<sup>[12]</sup>; 水分含量测定: 参照GB/T 5009.3—2003《食品中水分的测定》; 以芦丁为标准品, 用分光光度法测定刺梨和无籽刺梨中总黄酮含量<sup>[13]</sup>, 总黄酮含量测定标准曲线方程为 $y=12.848x-0.0059$ ,  $R^2=0.9990$ ; 以没食子酸为标品, 采用福林酚法测定总酚含量<sup>[14]</sup>, 总酚含量测定标准曲线方程为 $y=0.0092-0.009$ ,  $R^2=0.9999$ ; 采用邻苯三酚自氧化法测定刺梨及无籽刺梨果实中SOD活力<sup>[15]</sup>。各指标随机选取10个无籽刺梨果实, 混合研磨均匀后测定。

#### 1.3.3 有机酸组成测定

样品处理: 随机选取10个无籽刺梨果实, 混合破碎均匀, 取0.5 g, 加入少量0.02 mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_3$ 溶液研磨至粉碎, 定容至20 mL, 5 000 r/min离心15 min。取上清

液, 过0.22  $\mu\text{m}$ 水性滤膜后待测<sup>[16]</sup>。样品测定采用外标法, 以保留时间定性, 峰面积定量, 每个样品重复3次, 取其平均值。

色谱条件:  $\text{C}_{18}$ 色谱柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ); 流动相: 10%甲醇-0.02 mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_3$ 溶液; pH 2.8; 流速0.4 mL/min; 紫外检测波长210 nm; 柱温28  $^\circ\text{C}$ ; 进样量5  $\mu\text{L}$ ; 样品分析时间20 min。

混标配制: 精确称取草酸标品5 mg, 柠檬酸标品10 mg, 琥珀酸标品5 mg, 乳酸标品10 mg, 抗坏血酸标品10 mg, 酒石酸标品5 mg, 用0.02 mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_3$ 溶液定容至20 mL, 配制成母液, 梯度稀释母液制得低质量浓度混标。

### 1.3.4 香气成分测定

样品处理方法: 随机选取10个无籽刺梨果实, 混合破碎均匀, 取8 g于20 mL萃取瓶中, 用聚四氟乙烯隔垫密封, 45  $^\circ\text{C}$ 水浴平衡10 min后, 在45  $^\circ\text{C}$ 水浴中顶空固相微萃取40 min后进样。

色谱条件: DB-5 MS石英毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ); 升温程序: 40  $^\circ\text{C}$ 保持2 min, 以8  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至100  $^\circ\text{C}$ , 保持1 min, 再以6  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至150  $^\circ\text{C}$ , 再以10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至230  $^\circ\text{C}$ , 保持3 min。载气 (He) 流速1 mL/min; 压力47.7 kPa。

质谱条件: 电子电离源; 电子能量70 eV; 离子源温度230  $^\circ\text{C}$ ; 采集模式: 全扫描; 四极杆温度150  $^\circ\text{C}$ ; 质量扫描范围 $m/z$  40~450; 扫描速率769 u/s。

成分分析: 气相色谱-质谱分析所得的质谱图经计算机自带的NIST 08谱库检索, 并结合保留指数 (retention index, RI) 进行定性, 按下式计算RI:

$$\text{RI} = 100n + \frac{100 \times (t_x - t_n)}{t_{n+1} - t_n}$$

式中:  $t_x$ 、 $t_n$ 和 $t_{n+1}$ 分别为被分析组分、碳原子数处于 $n$ 和 $n+1$ 的正构烷烃 ( $t_n < t_x < t_{n+1}$ ) 的流出峰保留时间/min<sup>[17]</sup>。

### 1.4 数据处理

采用Excel及SPSS 19.0对实验数据进行处理, 并进行差异显著性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同产地无籽刺梨果实性状比较

表1 不同产地无籽刺梨果实性状比较

Table 1 Fruits traits of *Rosa sterilis* S. D. Shi from four growing areas

产地	果实硬度/g	单果质量/g	果径/cm		果型指数
			纵径	横径	
安顺	823.00 $\pm$ 136.87 <sup>b</sup>	6.23 $\pm$ 0.38 <sup>b</sup>	25.04 $\pm$ 2.02 <sup>b</sup>	23.61 $\pm$ 1.57 <sup>b</sup>	1.06 $\pm$ 0.05 <sup>c</sup>
贵阳	958.44 $\pm$ 119.88 <sup>a</sup>	4.97 $\pm$ 0.35 <sup>c</sup>	23.92 $\pm$ 1.37 <sup>b</sup>	21.46 $\pm$ 1.29 <sup>c</sup>	1.12 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup>
施秉	967.40 $\pm$ 81.19 <sup>a</sup>	5.44 $\pm$ 0.25 <sup>c</sup>	24.42 $\pm$ 1.80 <sup>b</sup>	21.79 $\pm$ 1.23 <sup>c</sup>	1.12 $\pm$ 0.07 <sup>a</sup>
兴义	907.33 $\pm$ 144.40 <sup>ab</sup>	7.32 $\pm$ 0.08 <sup>a</sup>	28.85 $\pm$ 1.83 <sup>a</sup>	25.86 $\pm$ 0.98 <sup>a</sup>	1.11 $\pm$ 0.06 <sup>c</sup>

注: 同列不同肩标小写字母代表差异显著 ( $P < 0.05$ ), 下同。

从表1可以看出, 施秉和贵阳无籽刺梨果实硬度显著大于安顺产无籽刺梨 ( $P < 0.05$ ), 安顺无籽刺梨果实硬度最小, 可能由于果实成分含量不同所致。各产地果实单果质量介于4.97~7.32 g之间, 兴义无籽刺梨单果质量最大, 为7.32 g, 果实圆润饱满, 外形最为美观, 安顺次之, 贵阳最小。从果型指数来看, 四地无籽刺梨无差异, 形状均近乎圆球形, 但根据果实纵径和横径可以看出, 四地果实大小不同, 兴义无籽刺梨显著大于其余三地 ( $P < 0.05$ ), 施秉和贵阳较小。不同种植地无籽刺梨果实外观性状不同, 可能受到当地气候水土等多方原因影响。

表2 不同产地无籽刺梨色度比较

Table 2 Color parameters of *Rosa sterilis* S. D. Shi fruits from four growing areas

产地	$L^*$	$a^*$	$b^*$
安顺	41.15 $\pm$ 2.27 <sup>bc</sup>	18.84 $\pm$ 1.78 <sup>a</sup>	32.17 $\pm$ 3.40 <sup>a</sup>
贵阳	40.69 $\pm$ 1.96 <sup>c</sup>	15.53 $\pm$ 1.85 <sup>b</sup>	30.89 $\pm$ 2.20 <sup>a</sup>
施秉	43.30 $\pm$ 0.89 <sup>b</sup>	15.19 $\pm$ 2.72 <sup>b</sup>	30.11 $\pm$ 1.97 <sup>a</sup>
兴义	48.37 $\pm$ 1.98 <sup>a</sup>	19.41 $\pm$ 1.52 <sup>a</sup>	30.35 $\pm$ 2.32 <sup>a</sup>

从表2可以看出, 兴义无籽刺梨 $L^*$ 值最大, 说明其最接近白色, 明度最大, 果实明亮而饱满, 贵阳最小, 其明度最小, 整体色泽偏暗;  $a^*$ 、 $b^*$ 值均为正值, 说明无籽刺梨果实均为红黄色; 安顺、兴义 $a^*$ 值较大, 其颜色更接近红色, 其余两地接近绿色; 四者 $b^*$ 值无显著差异, 说明其在黄蓝方向无色差。兴义无籽刺梨色泽明度与其余三地有很明显的差异, 影响果实色泽的因素很多, 种植地区的光照、土壤状况、采收时间等都会对果实色泽造成影响。

### 2.2 不同产地无籽刺梨果实基本成分比较

表3 不同地区无籽刺梨基本成分比较

Table 3 Promaxite composition of *Rosa sterilis* S. D. Shi fruits from four growing areas

产地	总糖含量/%	还原糖含量/%	可滴定酸含量/%	总黄酮含量/(mg/g)	总酚含量/(mg/g)	SOD含量/(U/g)	水分含量/%
安顺	9.17 $\pm$ 0.34 <sup>ab</sup>	5.61 $\pm$ 0.05 <sup>c</sup>	1.42 $\pm$ 1.42 <sup>c</sup>	9.10 $\pm$ 0.40 <sup>c</sup>	9.20 $\pm$ 0.56 <sup>b</sup>	1463.55 $\pm$ 17.04 <sup>a</sup>	80.14 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>
贵阳	8.02 $\pm$ 0.08 <sup>b</sup>	5.84 $\pm$ 0.05 <sup>c</sup>	1.44 $\pm$ 1.01 <sup>c</sup>	8.91 $\pm$ 0.46 <sup>c</sup>	11.11 $\pm$ 0.49 <sup>b</sup>	518.13 $\pm$ 5.28 <sup>c</sup>	79.95 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup>
施秉	9.77 $\pm$ 0.05 <sup>a</sup>	6.17 $\pm$ 0.02 <sup>c</sup>	1.40 $\pm$ 1.18 <sup>c</sup>	10.06 $\pm$ 0.97 <sup>c</sup>	9.21 $\pm$ 0.15 <sup>b</sup>	122.79 $\pm$ 7.80 <sup>d</sup>	78.31 $\pm$ 0.57 <sup>b</sup>
兴义	9.02 $\pm$ 0.10 <sup>ab</sup>	5.51 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	1.36 $\pm$ 1.03 <sup>c</sup>	9.46 $\pm$ 1.14 <sup>c</sup>	6.47 $\pm$ 0.14 <sup>c</sup>	956.02 $\pm$ 52.98 <sup>b</sup>	76.35 $\pm$ 0.24 <sup>c</sup>

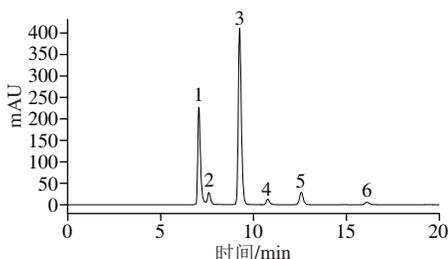
由表3可以看出, 施秉地区无籽刺梨总糖含量最高, 达9.77%, 贵阳最小, 为8.02%, 四者还原糖、可滴定酸含量均无显著性差异 ( $P > 0.05$ )。无籽刺梨果实口感整体偏酸, 严重者酸涩而难以下咽, 含糖高的产地口感较好。此外, 丹宁等会产生涩味的成分会对口感产生一定影响。无籽刺梨中黄酮含量高于多数常见水果, 四产地总黄酮含量无显著差异 ( $P > 0.05$ )。总酚含量贵阳最高, 为11.11 mg/g, 兴义最低, 仅6.47 mg/g。无籽刺梨富含SOD, 其中安顺无籽刺梨含量最高, 达1463.55 U/g, 依次为兴义、贵阳、施秉, 其中施秉仅含122.79 U/g。研究<sup>[18]</sup>表明, 刺梨中SOD含量受其生长状态影响很大, 在不同

的环境中，成熟果实中SOD含量变化幅度较大。温度对其含量影响很大，二者成负相关；光照亦有影响，SOD含量与年日照百分率呈正相关；降水量也可影响SOD积累，充足的水分会促进植株的生长发育，但是过量的降水反而会会影响SOD的含量。在无籽刺梨中，SOD积累同样受以上因素共同影响，导致差异极大。含水量为76.35%~80.14%不等，无籽刺梨属含水量较低的水果。

由于不同地区光照、水分、气候等种植条件不同，导致无籽刺梨各类营养成分含量不同，在选择加工原料时，可根据产品营养要求选择适宜产地。当要求产品含糖量高时，可选择施秉、兴义、安顺产地；安顺地区无籽刺梨富含SOD，适于加工生产高SOD含量产品，而施秉极低，不宜选择。

### 2.3 不同产地无籽刺梨果实有机酸含量分析

#### 2.3.1 有机酸标准曲线制作



1.草酸; 2.酒石酸; 3.抗坏血酸; 4.乳酸; 5.柠檬酸; 6.琥珀酸。

图1 6种标准有机酸高效液相色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of six organic acid standards

6种有机酸混标分离效果较好，如图1所示，以峰面积对酸质量浓度制作标准曲线，如表4所示。

表4 6种标准有机酸峰面积回归分析

Table 4 Regression equations for six organic acid standards

有机酸	保留时间/min	回归方程	相关系数
草酸	7.049	$y=9\ 349.6x+1\ 873.2$	0.999 6
酒石酸	7.587	$y=1\ 395.2x+9\ 067.2$	0.999 9
抗坏血酸	9.244	$y=9\ 388.7x+19\ 544$	0.999 8
乳酸	10.757	$y=331.59x+904.44$	0.999 7
柠檬酸	12.564	$y=826.34x+1\ 713.3$	0.999 9
琥珀酸	16.095	$y=407.1x+193.94$	0.998 8

#### 2.3.2 不同产地无籽刺梨有机酸含量分析

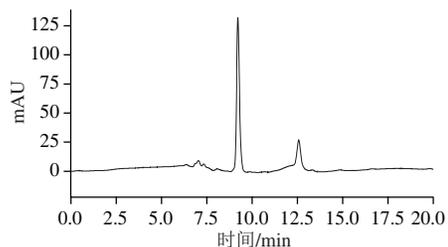


图2 兴义地区无籽刺梨果实有机酸高效液相色谱图

Fig. 2 HPLC chromatogram of organic acids in *Rosa sterilis* S. D. Shi fruits from Xingyi

表5 不同产地无籽刺梨6种有机酸含量比较

Table 5 Contents of six organic acids in *Rosa sterilis* S. D. Shi fruits from four growing areas

产地	有机酸含量/(mg/g)					
	草酸	酒石酸	抗坏血酸	乳酸	柠檬酸	琥珀酸
安顺	0.70±0.12 <sup>a</sup>	3.57±0.43 <sup>a</sup>	9.92±0.54 <sup>a</sup>	1.36±0.22 <sup>d</sup>	29.22±0.80 <sup>f</sup>	0.66±0.28 <sup>a</sup>
贵阳	0.45±0.15 <sup>b</sup>	2.91±0.28 <sup>b</sup>	4.58±0.46 <sup>b</sup>	1.93±0.20 <sup>c</sup>	24.10±0.64 <sup>d</sup>	0.29±0.90 <sup>e</sup>
施秉	0.48±0.17 <sup>b</sup>	3.14±0.29 <sup>b</sup>	4.46±0.39 <sup>b</sup>	1.49±0.19 <sup>c</sup>	30.74±0.59 <sup>e</sup>	0.10±0.03 <sup>b</sup>
兴义	0.41±0.11 <sup>c</sup>	2.59±0.35 <sup>d</sup>	8.94±0.43 <sup>b</sup>	1.78±0.25 <sup>b</sup>	29.40±0.69 <sup>b</sup>	—

注：—无数据或未检出，下表同。

由图2、表5可以看出，抗坏血酸（即VC）为无籽刺梨中特征性营养成分，其含量远高于VC之王猕猴桃（54.86~159.08 mg/100 g）<sup>[19]</sup>，安顺地区无籽刺梨VC达992 mg/100 g，为猕猴桃的10倍左右。VC是动物体必不可少的营养物质，近年来，因其高VC含量，以无籽刺梨为原料开发加工的各类休闲食品如果干、果脯、果汁等受到广泛关注。

柠檬酸在各地无籽刺梨中含量最高，约占所有有机酸的60%~75%，其中施秉地区最高，达30.74 mg/g，兴义、安顺次之，贵阳最低，为24.10 mg/g。因此，无籽刺梨应属柠檬酸型果实。其次为抗坏血酸，在不同产地果实中，含量达4.46~9.92 mg/g。酒石酸在无籽刺梨中含量仅次于抗坏血酸，安顺最高，为3.57 mg/g，兴义最低，仅2.59 mg/g。其次为乳酸，含量为1.36~1.93 mg/g不等。草酸含量较低为0.41~0.70 mg/g。在安顺、施秉、贵阳产无籽刺梨中检测到了琥珀酸，且含量极低，兴义无籽刺梨中未检测到。各地果实中有机酸含量不同可能由于其环境、营养成分代谢积累或成熟度的微小差异所致，在果实发育过程中，各种有机酸的积累经历了复杂的变化，其具体代谢机制变化规律鲜见研究，有待进一步探讨。

果实有机酸与糖一起影响果实糖酸比，是决定果实风味的重要因素之一，高含量的有机酸导致无籽刺梨口感酸涩，严重影响了鲜果风味，制约其开发利用。但是有机酸可促进消化维持人体酸碱平衡，对人体具有重要的保健价值。有机酸还参与了氨基酸、酯类等物质的代谢，以及光合、呼吸作用等过程。同时，有机酸也是人体必不可少的营养成分，具有抗氧化抗衰老、调节人体机能等功效<sup>[20]</sup>。无籽刺梨丰富的有机酸对其营养价值有重要贡献，其组成及含量对无籽刺梨产品开发有一定指导意义。安顺和兴义地区无籽刺梨果实VC含量丰富，适于生产加工各类高VC含量的休闲食品和保健品。

#### 2.4 不同产地无籽刺梨香气成分比较

如图3、表6所示，四产地无籽刺梨共检出60种香气物质，其中安顺地区检出42种、贵阳39种、施秉49种、兴义40种，香气物质可分为烃类、醇类、酯类、酸类、醛类、酮类、含氧杂环类等，各类香气物质相对含量如表7所示。

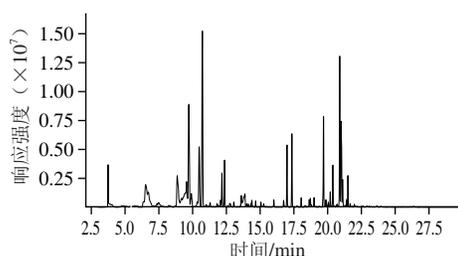


图3 安顺地区无籽刺梨挥发性成分总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion current chromatogram of volatile compounds in *Rosa sterilis* S. D. Shi fruits from Anshun表6 不同产地无籽刺梨挥发性成分  
Table 6 Volatile compounds in *Rosa sterilis* S. D. Shi from four growing areas

化合物名称	相对含量/%			
	安顺	贵阳	施秉	兴义
<b>烃类</b>				
苯乙烯 styrene	1.51	1.02	0.47	6.09
月桂烯 myrcene	0.70	—	—	—
D-柠檬烯 D-limonene	22.96	1.77	7.68	0.85
$\beta$ -罗勒烯 $\beta$ -ocimene	1.37	1.46	0.30	0.40
$\gamma$ -蒎品烯 $\gamma$ -terpinene	0.95	—	0.32	—
$\beta$ -石竹烯 $\beta$ -caryophyllene	0.36	0.74	0.85	0.31
$\alpha$ -红没药烯 $\alpha$ -bisabolene	0.19	0.41	0.48	—
愈创木烯 $\alpha$ -guaiane	—	3.52	2.49	1.97
佛术烯 eremophilene	—	1.02	0.31	0.41
$\beta$ -花柏烯 $\beta$ -chamigrene	0.72	—	—	—
$\alpha$ -法呢烯 $\alpha$ -farnesene	0.29	0.34	0.36	—
$\gamma$ -瑟林烯 $\gamma$ -selinene	—	0.45	0.38	—
<b>醇类</b>				
反-2-己烯-1-醇 <i>trans</i> -2-hexenol	1.54	0.24	—	0.15
正己醇 hexyl alcohol	0.22	0.15	0.16	0.30
2-庚醇 2-heptanol	0.54	3.12	1.07	2.61
1-辛烯-3-醇 1-octen-3-ol	8.70	6.38	—	7.40
2-乙基己醇 2-ethylhexanol	5.20	—	0.66	—
桉叶油醇 eucalyptol	—	—	0.64	—
正辛醇 1-octanol	0.25	—	0.34	—
2-壬醇 2-nonanol	—	2.89	1.73	2.05
芳樟醇 linalool	0.43	—	—	—
顺-6-壬烯-1-醇 <i>cis</i> -6-nonen-1-ol	0.26	—	—	—
薄荷醇 menthol	—	—	—	0.34
4-萜烯醇 4-terpineol	—	—	0.14	0.51
$\alpha$ -紫罗兰醇 $\alpha$ -ionol	—	1.21	0.54	0.73
<b>酯类</b>				
丁酸乙酯 ethyl butyrate	1.34	—	0.74	—
乙酸丁酯 butyl acetate	—	—	0.19	0.28
乙酸异戊酯 isoamyl acetate	1.76	1.64	0.95	2.84
惕各酸乙酯 ethyl tiglate	—	—	0.58	—
碳酸二乙酯 carbonic acid, diethyl ester	—	—	3.79	—
乙酸戊酯 amyl acetate	0.05	0.12	2.22	0.20
2-甲基丁酸乙酯 ethyl 2-methylbutyrate	—	—	2.20	—
己酸乙酯 ethyl <i>n</i> -hexoate	2.46	—	8.44	3.38
乙酸叶醇酯 leaf acetate	4.84	—	2.21	0.42
乙酸己酯 <i>n</i> -hexyl acetate	0.22	—	0.13	—
乙酸-2-庚酯 2-heptyl acetate	0.46	1.68	0.24	2.30
苯乙酸甲酯 methyl phenylacetate	0.64	—	—	—
顺-4-辛烯酸乙酯 ethyl <i>cis</i> -4-octenoate	—	—	1.46	0.23

续表6

化合物名称	相对含量/%			
	安顺	贵阳	施秉	兴义
辛酸乙酯 ethyl caprylate	2.74	2.11	3.45	1.27
癸酸乙酯 ethyl caprate	0.60	0.72	0.46	0.41
月桂酸乙酯 ethyl laurate	—	0.14	0.36	—
<b>酸类</b>				
己酸 hexanoic acid	6.08	31.81	20.15	24.30
反-3-己烯酸 <i>trans</i> -3-hexenoic acid	2.03	2.61	—	—
庚酸 heptanoic acid	0.15	0.41	—	0.27
辛酸 octanoic acid	7.42	12.54	8.56	12.63
反-2-辛烯酸 <i>trans</i> -2-octenoic acid	0.72	1.73	1.41	1.70
<b>醛类</b>				
正己醛 hexanal	—	0.35	—	0.37
反-2-己烯醛 <i>trans</i> -2-hexenal	—	2.32	1.05	1.29
苯甲醛 benzaldehyde	4.31	5.64	4.16	8.24
壬醛 nonanal	0.54	0.39	0.28	0.36
癸醛 decanal	0.35	0.31	0.21	0.31
$\beta$ -环柠檬醛 $\beta$ -cyclocitral	0.98	0.58	0.15	0.88
长叶醛 longifolenaldehyde	—	0.39	0.32	0.51
<b>酮类</b>				
4-羟基-2-丁酮 4-hydroxy-2-butanone	1.54	—	10.10	—
2-庚酮 2-heptanone	0.44	0.35	0.36	0.76
2-壬酮 2-nonanone	—	0.47	0.46	1.42
$\alpha$ -紫罗兰酮 $\alpha$ -ionone	0.40	0.67	0.65	0.64
4-(2,6-三甲基环己基)-2-丁酮 tetrahydroionone	0.44	0.63	0.39	0.41
<b>含氧杂环类</b>				
双氢-依杜兰 dihydro-edulan I	0.48	0.33	0.18	0.45
茶香螺烷 2,6,10,10-tetramethyl-1-oxa-spiro[4.5]dec-6-ene	12.68	7.35	5.24	9.88

表7 不同产地无籽刺梨香气成分相对含量

Table 7 Relative contents of aroma components in *Rosa sterilis* S. D. Shi fruits from four growing areas

香气种类	相对含量/%			
	安顺	贵阳	施秉	兴义
烃类	29.04	10.73	13.65	10.03
醇类	17.14	13.99	5.27	14.09
酯类	15.12	6.41	27.42	11.34
酸类	16.40	49.09	30.12	38.90
醛酮类	9.00	12.10	18.12	15.18
含氧杂环类	13.16	7.67	5.42	10.33

烃类化合物大部分为萜烯类物质, 该类物质广泛分布于植物体内, 为植物精油的主要成分。无籽刺梨中的萜烯类物质主要为半萜烯 ( $C_5H_8$ ) 和倍半萜烯 ( $C_{15}H_{24}$ )<sup>[21]</sup>, 前者主要包括月桂烯、柠檬烯、 $\beta$ -罗勒烯、 $\gamma$ -蒎品烯, 后者包括 $\beta$ -石竹烯、 $\alpha$ -红没药烯、愈创木烯、佛术烯、 $\beta$ -花柏烯、 $\alpha$ -法呢烯、 $\gamma$ -瑟林烯。安顺无籽刺梨检出该类物质最多, 达到29.04%, 而另外三地占比10.03%~13.65%。D-柠檬烯在安顺无籽刺梨中检出相对含量达22.96%, 在施秉无籽刺梨中检出7.68%, 其具有花香、甜香以及柠檬香和柑橘香气, 且阈值较低, 为这2种无籽刺梨品种的特征香气<sup>[22]</sup>。愈创木烯为检出相对含量最高的倍半萜烯类物质, 占比1.97%~3.52%, 以贵阳无籽刺梨最高。此

外,  $\beta$ -罗勒烯、愈创木烯、 $\gamma$ -萜品烯、 $\beta$ -石竹烯等检出相对含量也较高, 它们赋予无籽刺梨特殊果实香气<sup>[23-24]</sup>。

四产地无籽刺梨检出醇类物质相对含量为5.27%~17.14%, 其中, 安顺无籽刺梨最高, 施秉最低。醇类物质也是无籽刺梨香气成分的重要组成部分, 主要包括饱和脂肪醇、不饱和脂肪醇以及萜烯醇<sup>[25]</sup>。饱和脂肪醇主要有正己醇、2-庚醇、2-乙基己醇、正辛醇、2-壬醇, 其中2-庚醇和2-壬醇。不饱和脂肪醇主要有反-2-己烯-1-醇、1-辛烯-3-醇、顺-6-壬烯-1-醇, 其中1-辛烯-3-醇在安顺、贵阳、兴义中检出, 且相对含量最高, 为6.38%~8.70%, 其具有蘑菇、清漆和土腥味<sup>[25]</sup>。萜烯醇主要有桉叶油醇、芳樟醇、薄荷醇、4-萜烯醇、 $\alpha$ -紫罗兰醇等, 它们赋予无籽刺梨不同香气特征。

酯类化合物的检出种类最多, 达16种, 该类物质大多具有不同水果香气, 阈值一般较低, 是无籽刺梨整体香气形成的重要组成部分。四产地果实酯类物质总量占比分别为15.12%、6.41%、27.42%和11.34%, 它们共同检出乙酸异戊酯、乙酸戊酯、乙酸-2-庚酯、辛酸乙酯和癸酸乙酯, 其中乙酸异戊酯和辛酸乙酯相对含量较高, 前者呈现典型香蕉味, 后者具有白兰地果酒香气<sup>[21]</sup>。此外, 己酸乙酯和乙酸叶醇酯在除贵阳以外的三产地果实中均检出, 己酸乙酯具有曲香和菠萝香, 乙酸叶醇酯具有类似苹果、菠萝和黄瓜的香韵<sup>[26]</sup>。施秉无籽刺梨检出特有物质碳酸二乙酯和2-甲基丁酸乙酯, 后者阈值极低, 为0.006  $\mu\text{g/L}$ <sup>[27]</sup>, 具有苹果香味, 可能为其特征香气物质。

四产地果实共检出5种挥发性脂肪酸, 包括己酸、反-3-己烯酸、庚酸、辛酸和反-2-辛烯酸。其中己酸和辛酸相对含量较高, 分别为6.08%~31.81%和7.42%~12.63%, 可认为这2种物质为无籽刺梨的特征香气物质。无籽刺梨酸涩气味强烈可能与其较高含量的挥发性脂肪酸类物质有关。

醛酮类物质也是构成无籽刺梨主要香气特征的一大类物质, 其占总挥发性成分的9.00%~18.12%。四产地果实共同检出苯甲醛、壬醛、癸醛、 $\beta$ -环柠檬醛、2-庚酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮、4-(2,2,6-三甲基环己基)-2-丁酮。其中, 苯甲醛相对含量最高, 占比4.16%~8.24%, 其具有强烈的樱桃、苦杏仁气味。另外, 除安顺以外, 均检出反-2-己烯醛, 相对含量为1.05%~2.32%, 具有强烈的青草香、果香和脂肪香; 4-羟基-2-丁酮存在于安顺和施秉无籽刺梨中, 施秉地区检出达到10.10%, 其具有甘草气味。

四地区无籽刺梨均检出双氢-依杜兰和茶香螺烷, 其中茶香螺烷检出的相对含量较高, 为5.24%~12.68%, 其化合物单体具有松木香气、樟脑香韵, 常用于高档香料中<sup>[28]</sup>。可认为茶香螺烷为无籽刺梨的特征香气成分。

综上所述, *D*-柠檬烯、愈创木烯、乙酸异戊酯、辛

酸乙酯、己酸乙酯、乙酸叶醇酯、苯甲醛、茶香螺烷等物质为无籽刺梨果实主体香气物质。四地区果实由于所含主体香气物质相对含量不同而呈现不同的香气特征。

### 3 结论

贵州省不同地区人工种植无籽刺梨单果质量和果径有一定差异, 兴义和安顺产果实较大, 四者均为圆球形。果实色泽有一定差异, 兴义地区果实明度较大。

四产地无籽刺梨总糖、总酚、SOD含量有一定差异, 贵阳地区果实含糖略低于其余三者, 但总酚类物质含量最高, 安顺无籽刺梨SOD含量最高, 施秉最低, 安顺、贵阳含水量较高。可滴定酸、还原糖、总黄酮含量无差异。

四产地无籽刺梨中检测到6种常见有机酸, 其中, 柠檬酸含量最高, 可达24.10  $\text{mg/g}$ 以上, 其次为抗坏血酸。在四产地无籽刺梨果实中, 各有机酸含量亦有差异。

四产地无籽刺梨果实中, 共检测到60种香气物质, 其中安顺地区检出42种、贵阳39种、施秉49种、兴义40种, *D*-柠檬烯、愈创木烯、乙酸异戊酯、辛酸乙酯、己酸乙酯、乙酸叶醇酯、己酸、辛酸、苯甲醛、茶香螺烷等物质为无籽刺梨果实主体香气成分。

由于土壤、气候等生长环境不同, 导致不同地区种植的无籽刺梨果实性状、基本营养成分以及有机酸含量有很大差异, 在选择生产原料时, 应依据产品营养要求选择相应的产地, 以提高产品质量。

### 参考文献:

- [1] JANSE R C, ERASMUS E, LOOTS D T, et al. *Rosa roxburghii* supplementation in a controlled feeding study increases plasma antioxidant capacity and glutathione redox state[J]. *European Journal of Nutrition*, 2005, 44: 452-457. DOI:10.1007/s00394-005-0555-x.
- [2] 吴洪娥, 金平, 周艳, 等. 刺梨与无籽刺梨的果实特性及其主要营养成分差异[J]. *贵州农业科学*, 2014, 42(8): 221-223. DOI:10.3969/j.issn.1001-3601.2014.08.059.
- [3] 鲁敏, 安华明, 赵小红. 无籽刺梨与刺梨果实中氨基酸分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(14): 118-121. DOI:10.7506/spkx1002-6630-2015140023.
- [4] 陈发兴, 刘星辉, 陈立松. 果实有机酸代谢研究进展[J]. *果树学报*, 2005, 22(5): 526-531. DOI:10.3969/j.issn.1009-9980.2005.05.020.
- [5] 罗安才, 杨晓红, 邓英毅, 等. 柑橘果实发育过程中有机酸含量及相关代谢酶活性的变化[J]. *中国农业科学*, 2003, 36(8): 941-944. DOI:10.3321/j.issn:0578-1752.2003.08.014.
- [6] 牛景, 赵剑波, 吴本宏, 等. 不同来源桃种质果实糖酸组分含量特点的研究[J]. *园艺学报*, 2006, 33(1): 6-11. DOI:10.3321/j.issn:0513-353X.2006.01.002.
- [7] 成冰, 张京芳, 徐洪宇, 等. 不同品种酿酒葡萄有机酸含量分析[J]. *食品科学*, 2013, 34(12): 223-228. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201312046.
- [8] 安华明, 刘明, 杨曼, 等. 刺梨有机酸组分及抗坏血酸含量分析[J]. *中国农业科学*, 2011, 44(10): 2094-2100. DOI:10.3846/j.issn.0578-1752.2011.10.014.

- [9] 姜永新, 高健, 赵平, 等. 无籽刺梨新鲜果实挥发性成分的GC-MS分析[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(14): 91-94.
- [10] 付慧晓, 王道平, 黄丽荣, 等. 刺梨和无籽刺梨挥发性香气成分分析[J]. 精细化工, 2012, 29(9): 875-878. DOI:10.13550/jjxhg.2012.09.020.
- [11] 李里特. 食品物性学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998.
- [12] 姜微波, 曹健康, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
- [13] 刘畅, 王秋红, 方波, 等. 刺梨黄酮提取工艺研究[J]. 食品工业, 2010, 31(1): 52-54.
- [14] 夏宏义, 杨勇, 夏乐晗, 等. 柿果成熟过程中总酚和缩合单宁含量的变化[J]. 食品科学, 2014, 35(19): 16-71. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201419014.
- [15] 刘二先. 木瓜超氧化物歧化酶, 黄酮及齐墩果酸的综合提取初探[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [16] 成冰, 张京芳, 徐洪宇, 等. 不同品种酿酒葡萄有机酸含量分析[J]. 食品科学, 2013, 34(12): 223-228. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201312046.
- [17] FAN W, QIAN M C. Characterization of aroma compounds of Chinese "Wuliangye" and "Jiannanchun" liquors by aroma extract dilution analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(7): 2695-2704. DOI:10.1021/jf052635t.
- [18] 史肖白, 庄一义. 刺梨超氧化物歧化酶含量分析[J]. 中国野生植物资源, 1998, 17(4): 49-50.
- [19] 赵金梅, 高贵田, 薛敏, 等. 不同品种猕猴桃果实的品质及抗氧化活性[J]. 食品科学, 2014, 35(9): 118-122. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201409024.
- [20] 刘世尧. 不同产区皱皮木瓜有机酸组成及主要活性成分分离纯化研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [21] 范文来. 酒类风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2014.
- [22] 乔宇, 谢笔钧, 张妍, 等. 三种温州蜜柑果实香气成分的研究[J]. 中国农业科学, 2008, 41(5): 1452-1458.
- [23] CABRITA M J, FREITAS A M C, LAUREANO O, et al. Glycosidic aroma compounds of some Portuguese grape cultivars[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(6): 922-931. DOI:10.1002/jsfa.2439.
- [24] PLOTTO A, MARGARIA C A, GOODNER K L, et al. Odour and flavour thresholds for key aroma components in an orange juice matrix: terpenes and aldehydes[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2004, 19(6): 491-498. DOI:10.1002/ffj.1470.
- [25] 李小林, 陈诚, 清源, 等. 会东县不同品种块菌挥发性香气成分的GC-MS分析[J]. 食品科学, 2015, 36(18): 132-136. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201518024.
- [26] 高婷婷, 韩帅, 刘玉平, 等. 固相微萃取结合GC-MS分析鲜山楂果肉中的挥发性成分[J]. 食品科学, 2013, 34(20): 144-147. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201320029.
- [27] DIXON J, HEWETT E W. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: a review[J]. New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 2000, 28(3): 155-173. DOI:10.1080/01140671.2000.9514136.
- [28] 刘长辉, 雷存喜, 顾浩, 等. 茶螺烷的合成[J]. 化学试剂, 2010, 32(4): 362-364. DOI:10.3969/j.issn.0258-3283.2010.04.023.