

早熟梨果实不同成熟阶段的香气组成

秦改花^{1,2}, 张虎平¹, 陶书田¹, 黄文江¹, 张绍铃^{1,*}

(1.南京农业大学园艺学院, 江苏 南京 210095; 2.安徽科技学院生命科学学院, 安徽 凤阳 233100)

摘要:以早熟梨——翠冠、爱甘水、中梨1号为材料,用顶空固相微萃取结合气质联用技术对果实不同成熟阶段的香气组成和含量进行研究。结果表明:3个早熟梨品种不同成熟阶段的果实中醛、醇、酯、酮和烯烃类物质均有检出,但主要香气成分是己醛、2-己烯醛、壬醛、1-己醇和3-己烯-1-醇等醛和醇类物质;果实发育成熟过程中,随着成熟度增加,各品种的香气物质总量均有增加,但各香气成分间存在差异,醛的含量随成熟度的提高而增加,醇的含量除翠冠外均有减少;果实成熟早期爱甘水的香气物质含量最高,成熟后期翠冠的香气物质含量最高,约为其他两品种的2倍。各品种在不同成熟阶段的香气组成和含量表现出各自不同的特点。

关键词:早熟梨;成熟阶段;香气

Aromatic Composition of Early-maturity Pears in Different Maturity Stages

QIN Gai-hua^{1,2}, ZHANG Hu-ping¹, TAO Shu-tian¹, HUANG Wen-jiang¹, ZHANG Shao-ling^{1,*}

(1. College of Horticulture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

2. College of Life Science, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China)

Abstract: Aromatic compounds in early-maturity pears 'Cuiguan', 'Aiganshui' and 'Zhongli 1' at different maturity stages were studied by HS-SPME combined with GC-MS. Results showed: aldehydes, alcohols, esters, ketones and hydrocarbones were all detected in three pear cultivars at different maturity stages. The dominant aromatic compounds were aldehydes and alcohols, mainly including hexanal, 2-hexenal, nonanal, 1-hexanol and 3-hexen-1-ol. During the maturity of fruit, the total content of aromatic compounds in different cultivars were increased. However, it varied by the category of aromatic compounds, where aldehydes were increased in all cultivars and alcohols were decreased in all cultivars besides 'Cuiguan' with the increase of maturity. The aroma quantity in 'Aiguanshui' was highest at the earlier stage. However it was highest in 'Cuiguan' at the later stage, which was about two folds of the other two cultivars. Overall, the characteristics of aromatic component and content were varied by the cultivars and maturity stages.

Key words: early-maturity pears; maturity stage; aroma

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)06-0220-05

梨是世界范围内深受消费者喜爱的水果之一,也是我国广泛栽培的重要水果。近年来随着我国梨产业结构的调整,早熟梨的发展速度较快,种植比例明显增加,翠冠、中梨1号等是我国栽培面积较大的早熟梨品种。果实香气作为果实重要的品质特征之一,近年来受到了人们的广泛关注。有关梨果实的香气已有一定的研究,但研究对象多为香气较为浓郁的秋子梨(*P. ussariensis*)、新疆梨(*P. serotina*)以及西洋梨(*P. communis*)品种^[1-6],对砂梨(*P. pyrifolia*)果实香

气的研究还较少^[7]。早熟砂梨品种,生育期较短,约为110d左右,感官风味总体偏淡,有关其香气组成和含量的研究还未见相关报道。此外,果实香气还与果实的成熟度有关,不同成熟阶段果实香气变化的研究在苹果^[8]、杏^[9]、猕猴桃^[10]、樱桃^[11]、芒果^[12]和越橘^[13]上均有报道,故本实验以早熟砂梨品种——翠冠、中梨1号、爱甘水为材料,对不同成熟阶段果实香气组成和含量变化进行研究,旨在为早熟梨果实香气性状评价提供参考。

收稿日期: 2011-03-28

基金项目: 国家梨产业技术体系建设项目(CARS-29)

作者简介: 秦改花(1977—),女,讲师,博士研究生,研究方向为果实品质生理。E-mail: qghahstu@163.com

*通信作者: 张绍铃(1961—),男,教授,博士,研究方向为果树栽培与发育生物学。E-mail: nnzsl@njau.edu.cn

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

供试材料为翠冠(*P. pyrifolia* cv. *Cuiguan*)、中梨1号(*P. pyrifolia* cv. *Zhongli* 1)、爱甘水(*P. pyrifolia* cv. *Aiganshui*)，样品于2010年采自南京农业大学江浦园艺站梨品种园。在果实发育成熟的不同阶段(分别为盛花后约100d和110d，即7月17日和7月27日)从树冠外围中上部采外观品质基本一致、无病虫害的果实，运回实验室进行品质指标的测定和香气分析(果实硬度用水果硬度计测定，可溶性固形物用手持糖量计测定)。

乙酸乙酯、己酸甲酯、己酸乙酯、1-己醇、己醛、2-己烯醛、3-壬酮标样(均为色谱纯) 美国Sigma公司。

7890A-5975B 气质联用仪 美国Agilent公司；65 μ m PDMS/DVB 萃取头、萃取手柄美国Supeloco公司；GY-1 果实硬度计 浙江托普仪器有限公司；WYT-4 手持糖量计 泉州万达实验仪器设备。

1.2 果实香气成分的萃取

每个样品随机取15个果实，分成3组。每组样品采用四分法，去除果核心后，放入榨汁机压榨匀浆。香气萃取采用顶空固相微萃取，参照陈计沓等^[1]的方法进行萃取，并略有改进。取新榨梨匀浆10mL于20mL的样品瓶内，加入3.6g NaCl，在样品瓶底部加入内标物3-壬酮搅匀，用聚四氟乙烯丁基合成橡胶隔片密封。将老化好的65 μ m PDMS/DVB 萃取头插入样品瓶顶空部分，在40℃磁力搅拌器上萃取30min，然后将萃取头抽出插入气质联用仪，于250℃解吸5min，进行气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测分析。

1.3 香气成分的GC-MS分析条件

色谱条件：色谱柱为HP-5MS(30m \times 0.25mm, 0.25 μ m)，不分流进样，进样口温度250℃；采用程序升温，柱子起始温度为35℃，保持3min，以3℃/min的速率升至140℃，保持2min，再以10℃/min的速率，升至270℃，保持5min；载气为高纯氮气，流速为1mL/min，检测器温度为270℃，连接杆温度为280℃。

质谱条件：电子轰击(electron impact, EI)电离源，电子能量70eV，灯丝电流0.25mA，电子倍增器电压1724V，扫描范围为33~350u，离子源温度230℃。

1.4 定性定量分析

定性方法：未知化合物谱图经计算机检索同时与NIST 08 谱库相匹配(仅报道匹配度大于80%的化合物)，并结合人工图谱解析、标样鉴定及资料分析。

定量方法：按峰面积归一化法求得各成分相对含量，并选择3-壬酮为内标进行具体定量。3-壬酮质量浓度为0.04g/L，用量为50 μ L。

各组分的含量/(ng/g)=[各组分的峰面积 \div 内标的峰

面积 \times 内标质量浓度/(g/L) \times 50] \times 1000 \div 样品量/g。
数据结果均为3次重复的平均值。

2 结果与分析

2.1 3个早熟梨品种果实不同成熟阶段的品质参数及香气组成与含量

表1 3个早熟梨品种果实的硬度和可溶性固形物含量
Table 1 Firmness and soluble sugars content of three early-maturing pear cultivars

梨品种	采样时间			
	7月17日		7月27日	
	果实硬度/ (kg/cm ²)	可溶性固形 物含量/%	果实硬度/ (kg/cm ²)	可溶性固形 物含量/%
翠冠	6.2	11	4.8	13
中梨1号	5.8	10	4.8	11
爱甘水	6.2	11	5.0	12

由表1可知，随着成熟度的增加，果实硬度下降，可溶性固形物含量增加。由表2可以看出，3个早熟梨品种果实香气物质的组成和含量均有一定的差异，爱甘水中共检出18种香气物质，中梨1号共检出27种，而翠冠中共检出30种。在果实成熟早期，爱甘水中的香气物质含量最高，达381.69ng/g；而翠冠的含量最少，为242.95ng/g。随着果实成熟度增加，各品种的香气物质总量都在增加。果实成熟后期，翠冠中的香气物质含量达1398.57ng/g，是另外两品种的2倍左右。3个早熟梨品种中共有的主要香气成分为己醛、2-己烯醛、壬醛、1-己醇和3-己烯-1-醇等醛类和醇类物质，不同品种不同成熟阶段又有着不同的香气特征。对翠冠来说，成熟早期含量较高的香气物质有己醛、2-己烯醛、3-己烯-1-醇、1-己醇、5-乙基-2(5H)-呋喃酮、壬醛、1-壬烯、1,2-邻苯二甲酸二异丁酯等，而成熟后期，各香气物质含量均有一定增加，其中含量增加较明显的物质有己醛、2-己烯醛、1-己醇、(E,E)-2,4-己二烯醛、5-乙基-2(5H)-呋喃酮、2-辛烯醛、壬醛、十三烷等，而苯甲醛、2-乙基-庚酸甲酯、苯乙酸乙酯是成熟后期才出现的香气成分。中梨1号成熟早期含量较高的香气物质有己醛、2-己烯醛、3-己烯-1-醇、1-己醇、5-乙基-2(5H)-呋喃酮、苯乙醛、3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇、1-壬烯、(E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇，成熟后期，己醛、2-己烯醛、(E,E)-2,4-己二烯醛、1-己醇、壬醛、(E)-7,11-三甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯等含量明显增加，癸醛、水杨酸甲酯、十二烷、十三烷是成熟后期才有的成分。爱甘水成熟早期的主要香气物质有己醛、2-己烯醛、3-己烯-1-醇、1-己醇、(E,E)-2,4-己二烯醛、5-乙基-2(5H)-呋喃酮、十一烷、5-乙基-2(3H)-呋喃酮、1,2-邻苯二甲酸二异丁酯等，成

表2 3个早熟梨品种果实不同成熟阶段的香气组成和含量

Table 2 Aroma components and contents of three early-maturing pear cultivars at different maturity

香气化合物	鉴定方式	含量/(ng/g)					
		7月17日			7月27日		
		翠冠	中梨1号	爱甘水	翠冠	中梨1号	爱甘水
己醛 hexanal	A、B、C	169.11	191.43	273.63	945.40	481.74	515.90
2-己烯醛 2-hexenal	A、B、C	12.21	22.47	8.80	333.52	50.75	109.95
(E,E)-2,4-己二烯醛 2,4-hexadienal,(E,E)-	B、C	0.65	0.95	1.36	7.15	1.82	ND
苯甲醛 benzaldehyde	B、C	ND	ND	ND	9.30	ND	ND
苯乙醛 benzeneacetaldehyde	C	ND	1.29	ND	ND	ND	ND
(2E)-辛烯醛 2-octenal,(E)-	B、C	0.40	ND	ND	1.07	ND	ND
壬醛 nonanal	B、C	1.08	0.42	0.88	3.96	2.13	1.34
癸醛 decanal	B、C	0.40	ND	ND	0.97	0.56	ND
总和		183.85	216.56	284.67	1301.37	537	627.19
3-己烯-1-醇 3-hexen-1-ol	B、C	40.30	32.41	67.68	ND	ND	ND
1-己醇 1-hexanol	A、B、C	9.79	6.61	16.35	80.01	20.41	17.38
3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	C	0.24	1.84	ND	ND	1.14	ND
1,6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-							
(E)-3,7,11-三甲基,1,6,10-十二碳三烯-3-醇	C	ND	2.53	ND	ND	ND	ND
1,6,10-dodecatrien-3-ol,3,7,11-trimethyl-,(E)							
总和		50.33	43.39	84.03	80.01	21.55	17.38
戊酸乙酯 pentanoic acid,ethyl ester	B、C	ND	ND	ND	0.39	ND	ND
己酸甲酯 hexanoic acid, methyl ester	A、B、C	ND	ND	ND	0.35	ND	ND
苯甲酸甲酯 benzoic acid,methyl ester	C	ND	ND	ND	0.98	ND	ND
乙酸庚酯 acetic acid,heptyl ester	B、C	0.28	ND	0.11	ND	ND	ND
己酸乙酯 hexanoic acid, ethyl ester	A、B、C	ND	ND	ND	ND	ND	0.80
2-乙基-庚酸甲酯 heptanoic acid,2-ethyl-,methyl ester	C	0.55	0.68	0.68	1.00	0.77	1.86
苯甲酸乙酯 benzoic acid,ethyl ester	B、C	ND	ND	ND	0.80	ND	0.81
水杨酸甲酯 methyl salicylate	C	ND	0.52	ND	ND	ND	ND
(E)-3-甲硫基-2-丙烯酸乙酯 methyl 3-(methylthio)-(E)-2-propenoate	B、C	ND	ND	ND	0.29	ND	ND
乙酸-2-苯乙酯 acetic acid,2-phenylethyl ester	B、C	0.31	ND	0.56	0.88	0.24	ND
苯乙酸乙酯 benzeneacetic acid,ethyl ester	B、C	ND	ND	ND	1.17	ND	ND
邻苯二甲酸二乙酯 diethyl phthalate	B、C	ND	ND	ND	ND	0.08	ND
1,2-邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl) ester	C	2.69	0.73	3.85	1.34	1.45	1.90
总和		3.83	1.93	5.20	7.20	2.54	5.37
1,4-戊二烯 1,4-pentadiene	B、C	ND	ND	0.20	ND	ND	ND
1-壬烯 1-nonene	C	1.34	2.02	0.48	ND	ND	1.29
3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	C	ND	0.75	ND	ND	0.91	ND
1,3,6-octatriene,3,7-dimethyl-							
十一烷 undecane	B、C	0.71	ND	1.36	0.98	ND	1.57
十二烷 dodecane	B、C	ND	ND	ND	0.73	0.29	ND
十三烷 tridecane	C	ND	ND	ND	1.22	0.48	ND
十四烷 tetradecane	C	ND	ND	ND	0.54	ND	ND
十七烷 heptadecane	B、C	ND	ND	ND	ND	ND	0.73
十八烷 octadecane	C	ND	ND	0.27	ND	ND	0.89
十九烷 nonadecane	B、C	ND	ND	ND	ND	ND	0.49
(E)-7,11-三甲基,3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯	C	ND	0.07	ND	ND	1.04	ND
1,6,10-dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-,(E)-							
总和		2.05	2.84	2.31	3.47	2.72	4.97
5-乙基-2(3H)-呋喃酮 2(3H)-furanone,5-ethyl-dihydro-	C	2.71	6.07	5.49	3.77	5.42	3.70
6-甲基,5-庚烯-2-酮 5-hepten-2-one, 6-methyl-	C	ND	0.32	ND	ND	ND	ND
5-己基-2(3H)呋喃酮 2(3H)-furanone,5-hexyl-dihydro-	C	ND	ND	ND	1.02	ND	ND
(E)-6,10-二甲基,5,9-十一二烯-2-酮	C	ND	0.19	ND	ND	0.38	ND
5,9-undecadien-2-one,6,10-dimethyl-,(E)-							
总和		2.71	6.58	5.49	4.79	5.80	3.70
苯甲腈 benzyl nitrile	C	ND	0.32	ND	ND	0.96	ND
萘 naphthalene	B、C	0.18	0.26	ND	0.59	0.29	ND
1-甲基萘 naphthalene,1-methyl-	C	ND	0.27	ND	0.84	0.45	ND
2,5-二叔丁基苯酚 phenol,2,5-bis(1,1-dimethylethyl)	C	ND	ND	ND	0.29	ND	ND
丁香油酚 eugenol	C	ND	0.23	ND	ND	ND	ND
2,7-二甲基萘 naphthalene,2,7-dimethyl-	C	ND	0.17	ND	ND	ND	ND
总和		0.18	1.53	0.00	1.72	1.70	0.00
总量		242.95	272.55	381.69	1398.57	571.31	658.61

注: ND 表示未检出; 鉴定方式中, A 表示与质谱图和标准品对照, B 表示与质谱图和文献对照, C 表示与质谱图和质谱库对照。

熟后期, 己醛、2-己烯醛、1-己醇、十八烷、壬醛、2-乙基-庚酸甲酯、1-壬烯等含量明显增加, 其中己酸乙酯、苯甲酸乙酯、十七烷、十九烷是后期才出现的香气物质。

2.2 3个早熟梨品种不同成熟阶段各类香气物质的含量比较

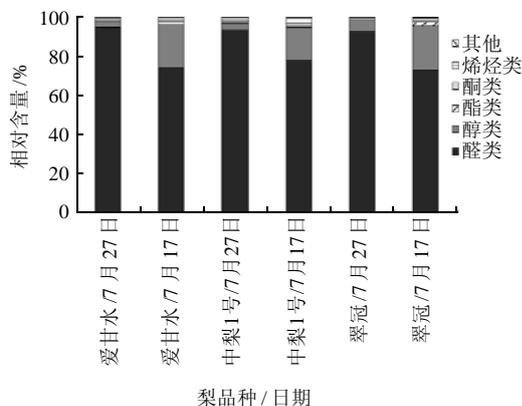


图1 3种早熟梨果实成熟期各类香气物质的相对含量

Fig.1 Percentage of aromatic components at three early-maturing pears during maturation

从图1可以看出, 3个早熟梨品种不同成熟阶段香气组成中均以醛类相对含量最大, 其次为醇类, 而酯类、酮类、烯炔类的相对含量却较小, 说明早熟梨的主要香气成分是具有青香味的醛和醇。不同成熟阶段果实中香气的组成也有明显的差异, 在果实成熟早期醛类和醇类物质分别占香气成分总量的62.59%~71.71%和15.63%~20.04%。随着果实成熟度增加, 醛类所占的相对含量增加了10%~20%, 而醇类物质减少了10%~15%, 酯类物质的相对含量也有略所增加, 但含量仅为香气物质总量的1%左右, 其他物质的变化不大。

3 讨论

3.1 早熟梨果实香气的组成特点

果实香气是果实品质的重要组成成分之一, 不同品种间香气组成会有明显的差异^[14]。陈计峦等^[1]发现成熟的南果梨(*P. ussuriensis*)中主要的香气物质有乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、己醛、棕榈酸异丙酯等, 其中种类最多、含量最高的是酯类物质。田长平等^[7]对鸭梨、雪花梨和荏梨等砂梨品种(*P. pyrifolia*)和黄金梨、圆黄梨及晚秀梨等白梨(*P. bretschneideri*)品种的香气研究表明, 己醛为6个参试梨品种共有的质量分数均为最高的香气成分; 己醛、1-己醇及乙酸己酯是6个梨品种共有的特征香气成分。本研究发现, 翠冠、中梨1号和爱甘水等早熟砂梨品种(*P. pyrifolia*)的成熟果实中, 主要的香气物质有己醛、1-己醇、2-己烯醛、壬醛和3-

己烯-1-醇等物质, 这与田长平等^[7]在其他砂梨品种上的研究结果比较类似, 也就是说砂梨(*P. pyrifolia*)果实的主要香气成分为醛醇类化合物。这些香气物质赋予砂梨品种较浓的青香味, 而南果梨成熟果实中主要的香气成分是酯类, 表现为浓郁果香特征^[11]。此外, 从香气物质的含量来看, 南果、砀山酥等晚熟品种的香气含量明显高于翠冠、爱甘水、中梨1号等早熟品种, 这与人们感官上感知的早熟品种香味较淡的结论相一致, 也与早熟苹果^[8]的研究结论一致。果实风味不仅与香气物质含量多少有关, 还与香气物质的种类多少有关, 由于感官互做, 香气物质种类多的品种整体风味更浓^[15]。本研究发现翠冠果实的香气物质种类多于中梨1号和爱甘水, 其感官风味也略好于另外两品种。

3.2 成熟期对香气组成的影响

果实香气组成和含量不仅与种、品种有关, 还与果实成熟度有关^[16]。甜樱桃红灯随着果实成熟度增加, C₆醛含量下降, 而酯类化合物和2-己烯-1-醇随果实成熟度增加而增加^[11], 与本研究中的早熟梨翠冠的香气变化特点相似, 只是不同树种中醛、醇、酯等物质占香气成分总量的相对含量不同而已。此外, 在醇香型早熟苹果辽伏表现为随果实成熟度增加醇类和酯类物质含量增加的特点^[8]。本研究发现, 翠冠、中梨1号、爱甘水3个早熟品种果实香气总量随果实成熟度增加而增加。醛类化合物的相对含量随果实成熟度增加而增加, 而醇的相对含量含量却随果实成熟度增加有所减少; 随果实成熟度增加, 各品种醛的绝对含量均有增加, 翠冠中醇的绝对含量也在增加, 但中梨1号和爱甘水中醇的绝对含量却在减少。这种香气物质含量变化的差异可能与树种或品种有关, 可能受果实本身的遗传所决定。

4 结论

翠冠、中梨1号、爱甘水等早熟梨成熟果实中, 主要的香气物质是醛醇类化合物, 但各品种在不同成熟阶段的香气组成有着不同的特点。随着果实成熟度增加, 香气物质的总量在增加, 但各类香气物质的变化情况有所不同, 醛的绝对含量和相对含量均有增加, 而醇的相对含量在各品种间均有减少, 但绝对含量在翠冠中呈增加趋势, 而另外两品种却为减少。

参考文献:

[1] 陈计峦, 周珊, 闫师杰, 等. 丰水梨、砀山梨、南果梨的香气成分分析[J]. 园艺学报, 2005, 32(2): 301-303.
 [2] 陈计峦, 周珊, 王强, 等. 新疆库尔勒香梨的香气成分分析[J]. 食品科技, 2007(6): 95-98; 103.

- [3] CHEN J L, WU J H, WANG Q, et al. Changes in the volatile compounds and chemical and physical properties of Kuerle fragrant pear (*Pyrus serotina* Reld) during Storage[J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(23): 8842-8847.
- [4] 辛广, 侯冬岩, 肖兴达, 等. 南果梨果皮挥发油成分的分析[J]. *食品科学*, 2002, 23(8): 227-230.
- [5] KAHLE K, PRESTON C, RICHLING E, et al. On-line gas chromatography combustion/pyrolysis isotope ratio mass spectrometry (HRGC-C/P-IRMS) of major volatiles from pear fruit (*Pyrus communis*) and pear products[J]. *Food Chem*, 2005, 91(3): 449-455.
- [6] SUWANAGUL A, RICHARDSON D. Identification of headspace volatile compounds from different pear (*Pyrus communis* L.) varieties[J]. *Acta Hort*, 1997, 475: 605-624.
- [7] 田长平, 魏景利, 刘晓静, 等. 梨不同品种果实香气成分的 GC-MS 分析[J]. *果树学报*, 2009, 26(3): 294-299.
- [8] 王海波, 陈学森, 张春雨, 等. 两个早熟苹果品种不同成熟阶段果实香气成分的变化[J]. *园艺学报*, 2008, 35(10): 1419-1424.
- [9] 陈美霞, 陈学森, 周杰, 等. 杏果实不同发育阶段的香味组分及其变化[J]. *中国农业科学*, 2005, 38(6): 1244-1249.
- [10] 谭皓, 廖康, 涂正顺. 金魁猕猴桃发育过程中香气成分的动态变化[J]. *果树学报*, 2006, 23(2): 205-208.
- [11] 张序, 姜远茂, 彭福田, 等. ‘红灯’甜樱桃果实发育进程中香气成分的组成及其变化[J]. *中国农业科学*, 2007, 40(6): 1222-1228.
- [12] 唐会周, 明建, 程月皎, 等. 成熟度对芒果果实挥发物的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(16): 247-252.
- [13] 张春雨, 李亚东, 张志东, 等. 高丛越橘果实香气成分不同发育阶段的变化[J]. *中国农业科学*, 2009, 42(9): 3216-3223.
- [14] DIXON J, HEWETT E W. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: a review[J]. *NZ J Crop Hort Sci*, 2000, 28(3): 155-173.
- [15] JOHANNESH F B, HENDRIK J K, JACQUES P R, et al. Sensory evaluation of character impact components in an apple model mixture[J]. *Chem Senses*, 2002, 27(6): 485-494.
- [16] 乜兰春, 孙建设, 黄瑞红. 果实香气形成及其影响因素[J]. *植物学通报*, 2004, 21(5): 631-637.