

刺梨皮渣和籽仁中游离态和键合态香气物质的比较

周 志¹, 汪兴平¹, 朱玉昌¹, 潘思轶²

(1.湖北民族学院生物科学与技术学院, 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: 采用顶空-固相微萃取法提取刺梨皮渣、籽仁中游离态香气物质和酶法释放刺梨皮渣、籽仁中键合态香气物质, 结合气相色谱-质谱法分析技术对刺梨皮渣和籽仁中的游离态和键合态香气物质进行定性和定量研究。结果表明, 检出的刺梨皮渣中游离态香气物质有21种, 萜烯类物质最丰富, 其次是酯类物质和酮类物质; 检出的键合态香气物质有23种, 其中酸类物质最为丰富, 其次是酚类物质和醇类物质。皮渣中游离态和键合态香气物质有很大差异, 只有辛酸1种物质都以游离态和键合态的形式存在。刺梨籽仁中检出游离态香气物质有9种, 萜烯类物质最为丰富, 其次是醇类物质和酚类物质; 检出的键合态香气物质有18种, 包括酸类8种、酚类3种、醇类3种、羟基醛类2种, 羟基酯类和羟基酮类各1种。籽仁中被释放出来的香兰素(3-甲氧基-4-羟基苯甲醛)和异香草醛(3-羟基-4-甲氧基苯甲醛)2种羟基醛是重要的键合态香气物质。

关键词: 刺梨; 皮渣; 籽仁; 香气物质

Comparison of Free and Bound Aroma Compounds in Peel and Seed Kernel of *Rosa roxburghii* Tratt.

ZHOU Zhi¹, WANG Xing-ping¹, ZHU Yu-chang¹, PAN Si-yi²

(1. Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province,

College of Biological Science and Technology, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China;

2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The free and bound aroma compounds in the peel and seed kernel of wild *R. roxburghii* were identified and quantified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The free aroma compounds were extracted by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME), and the bound ones were released enzymatically. The results showed that 21 free aroma compounds were identified from the peel with terpenes being the most abundant followed by esters and ketones, while 23 bound ones were also identified from the peel, of which the most abundant were acids followed by phenols and alcohols. The profiles of free and bound aroma compounds in the peel showed a significant difference except that only octanoic acid existed in both forms. Among 9 free volatile compounds identified in the seed kernel, terpenes were the most predominant ones followed by alcohols and phenols. Totally 18 bound aroma compounds were identified in the seed kernel, including 8 acids, 3 phenols, 3 alcohols, 2 hydroxy aldehydes, 1 hydroxy ester and 1 hydroxy ketone. Vanillin and isovanillin were released from the seed kernel as the major bound aroma compounds.

Key words: *Rosa roxburghii* Tratt.; peel; seed; aroma compounds

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)22-0121-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201422022

水果中一般存在有游离态和键合态2种形式的香气物质。键合态的香气前体物质可能是热稳定、不易挥发的化合物, 但在酸^[1-2]、酶^[3-4]和微波辅助酸解^[5]等作用下

可水解释放出糖苷配基, 即键合态香气物质。Wu等^[6]采用 β -葡萄糖苷酶释放凤梨中的糖苷类键合态风味物质, 发现 β -葡萄糖苷酶可水解释放出多种风味物质, 如2,5-

收稿日期: 2014-06-20

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目(31460442);

生物资源保护与利用湖北省重点实验室开放基金项目(PKLHB1307); 湖北省教育厅自然科学重点项目(D20122902);

湖北民族学院博士基金项目(MY2012B); 湖北省林学省级重点(特色)学科项目

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: zhouzhi77716@163.com

二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、 δ -辛内酯和3-羟基己酸乙酯等。Morales等^[7]采用酶法鉴定出曼亚苹果中主要含酸类和C₁₃降异戊二烯键合态香气物质,如2-甲基丁酸、4-氧- β -紫罗兰醇和4-羟基- β -紫罗兰酮等。这些键合态香气物质可能有抗氧化活性^[7]和增香的作用^[8],并可增加、再生、强化和改变食品的风味。

水果的不同组织部位中游离态和键合态香气物质的组成和含量有较大差异。Fan等^[9]采用固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)法提取锦橙中果汁和果皮中游离态香气物质,检出锦橙果汁中有26种,而果皮中有40种,萜烯类物质和醛类物质是锦橙果汁和果皮中主要的游离态香气物质。有研究表明,有些水果的非果肉部位中的键合态香气物质的种类比果肉中的丰富^[10]。范刚等^[11]以锦橙为研究对象,研究锦橙果肉和果皮中糖苷键合态的香气物质,认为锦橙果肉和果皮中键合态香气物质分别含有21种和29种。果肉中主要为正己醇、3-羟基己酸乙酯、丁酸乙酯和癸醛等;果皮中则主要为芳樟醇、柠檬醛和橙香醇等。Wirth等^[12]研究发现,2个不同品种葡萄叶子中的键合态香气物质的含量分别比果肉中的高79倍和44倍。

刺梨(*Rosa roxburghii* Tratt.)属蔷薇科落叶植物,别名山刺梨、赛娃(西藏)、蜂糖果(鄂西)等,富含VC、超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)等生理活性物质^[13],检出其果汁中含有38种游离态香气物质和38种键合态香气物质^[14]。刺梨皮渣和籽仁大约占果质量的30%~45%,而当前刺梨加工过程中主要采用机械取汁。取汁后的大量皮渣和籽仁中含有丰富的营养物质和香气物质,生产上往往作为废弃物倒掉,这不仅是一种资源浪费,而且对大自然会造成一定的环境污染。有关刺梨皮渣和籽仁的游离态和键合态香气物质的研究尚无报道。本研究以刺梨皮渣和籽仁为研究对象,研究其游离态与键合态香气物质的组成和含量,以提高刺梨加工制品的风味品质,为刺梨的综合开发和刺梨产品的增香调控提供一定依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

刺梨,产于湖北省恩施自治州恩施市盛家坝镇高山处野生种,采收时间为2010年9月中下旬。剔去病虫果、烂果,选择生理成熟度一致的果实为实验材料。

Almonds β -D-葡萄糖苷酶、C₈~C₂₂正构烷烃(色谱纯) 美国Sigma公司; Amberlite XAD-2树脂 美国Supelco公司; 环己酮(色谱纯) 德国Fluka公司; 正戊烷、甲醇、乙酸乙酯、磷酸氢二钠、柠檬酸、氯化钠(均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 乙醚(分

析纯) 上海马陆制药厂; 无水Na₂SO₄(分析纯) 天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

R-210型旋转蒸发器 瑞士Büchi公司; 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)萃取头、20 mL顶空钳口瓶) 美国Supelco公司; DW-86L626型超低温冰箱 海尔特种电器有限公司; SL280A型榨汁机 苏泊尔炊具有限公司; DF-101S恒温加热磁力搅拌器 长城科工贸有限公司; QE-100g型高速万能粉碎机 浙江屹立工贸有限公司; KQ5200E型超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 刺梨皮渣和籽仁的制备

将采收的新鲜刺梨果经挑选、洗净和切碎后用榨汁机压榨取汁。汁液经200目滤布过滤,所得皮渣在冰浴中进一步磨碎后使用。所得籽仁经粉碎机磨粉后备用。

1.3.2 刺梨皮渣和籽仁中游离态挥发性物质的萃取

称取磨碎后的皮渣和籽仁粉各5.00 g分别放入20 mL顶空瓶中,加入2.2 g NaCl以促使香气成分挥发,各加入8 mL纯水,再加入50 μ L环己酮内标物,立即用聚四氟乙烯/硅橡胶隔垫密封。使用DVB/CAR/PDMS 50/30 μ m 3层复合萃取头萃取,在40 $^{\circ}$ C磁力搅拌器上加热15 min后,透过隔垫插入SPME萃取针头,插入深度为1 cm,推出萃取纤维头,顶空吸附30 min后,缩回萃取纤维头,从样品瓶上拔出萃取针头,萃取的样品供气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析。

1.3.3 Amberlite XAD-2树脂的预处理

称取Amberlite XAD-2树脂50 g,置于索氏抽提器中,用甲醇、乙酸乙酯和戊烷依次回流处理10 h后浸入甲醇中,然后用甲醇为溶剂进行湿法装柱,再用500 mL蒸馏水洗柱(流速10 mL/min)后备用。

1.3.4 刺梨皮渣和籽仁中糖苷键合态挥发性物质的提取

称取在1.3.1节中处理的刺梨皮渣样50.0 g和刺梨籽仁样15.0 g,分别加入200 mL甲醇,经超声波(功率250 W、温度50 $^{\circ}$ C)萃取1 h,经200目滤布过滤,得萃取液。所得残渣再分别用100 mL甲醇超声波(功率250 W、温度50 $^{\circ}$ C)萃取2次,每次1 h,将3次萃取液合并。萃取液减压浓缩除去甲醇至干后,加入30 mL 0.06 mol/L的柠檬酸-Na₂HPO₄缓冲液(pH 5.0)溶解,再用150 mL乙醚-戊烷(1:1, V/V)分3次萃取以除去游离态挥发性物质,水相备用。

1.3.5 刺梨皮渣和籽仁中糖苷键合态香气物质的酶解释放

准确称取138 mg Almond β -D-葡萄糖苷酶(2.2 U/mg)置于50 mL顶空瓶中,然后注入样品水相,立刻用聚四氟

乙烯/硅橡胶隔垫密封,于40℃水浴锅中保温酶解48 h,冷却后用乙醚-戊烷(1:1, *V/V*)混合液80 mL分3次萃取酶解液,有机相中加入50 μ L内标物环己酮(溶于乙醇,质量浓度为0.948 mg/mL),有机相溶液过无水硫酸钠,除去残留的水分,用Kuderna-Danish浓缩装置浓缩萃取溶剂,当浓缩至15 mL时停止加热,静置,当管内的溶剂滴下来后再转入带刻度溶剂瓶中,用N₂吹至0.5 mL,取1 μ L供GC-MS分析。

1.3.6 GC-MS联用仪分析条件

GC条件: HP-5毛细管柱(30 m $\times$ 320 μ m, 0.25 μ m);载气为氦气;进样口温度250℃;升温程序为起始温度40℃,保持3 min,以4℃/min升温至220℃,再以10℃/min升温至250℃,保持5 min。采用微量进样器进样;分流比1:20;溶剂延迟6 min。

MS条件: GC-MS接口温度280℃;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;离子化方式:电子电离源;电子能量70 eV;质量扫描范围45~550 u。

1.4 挥发性成分的定性和定量分析

定性:挥发性成分经过GC-MS分析鉴定后,其结果用计算机谱库(NIST 05/Wiley)进行检索及分析,并采用线性保留指数(retention index, RI)和质谱检索进行二维定性,结合相关的文献资料,确认挥发性物质的化学成分。

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/(μ g/L)=各组分的峰面积 $\times$ 内标物质量 $\div$ (内标物峰面积 $\times$ 样品体积)。

2 结果与分析

2.1 刺梨皮渣中的游离态和键合态香气物质

表1表明,总共从刺梨皮渣中检测到21种游离态香气物质,总含量达12 445.8 μ g/kg,包括7种烃类物质、6种酯类物质、3种酮类物质、1种酚类物质、醛类物质、醚类物质、醇类物质和酸类物质各1种;其中萜烯类物质最丰富,包括柠檬烯、罗勒烯、 α -松油醇、 β -波旁烯、 β -榄香烯和石竹烯等,总含量为7 652.9 μ g/kg,占61.49%,罗勒烯是其中含量最高的物质,占35.58%;其次是酯类物质,包括2-甲基丁酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、正己酸乙酯、乙酸叶醇酯和辛酸乙酯,总含量为3 231.0 μ g/kg,占25.96%;再次为酮类物质,包括4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮、2-壬酮和 β -紫罗兰酮,总含量为300.5 μ g/kg,占2.41%。

表1 刺梨皮渣中游离态和键合态香气物质
Table 1 Free and bound volatile components in peel of *R. roxburghii*

序号	化合物名称	化学式	相对分子质量	RI	含量/ (μ g/L)	游离态	键合态
1	2-甲基丁酸乙酯 2-methylbutyric acid ethyl ester	C ₈ H ₁₆ N	207.27	849	99.8	—	—
2	异戊酸乙酯 ethyl isovalerate	C ₈ H ₁₆ O ₂	130.18	852	905.2	—	—
3	乙酸异戊酯 isoamyl acetate	C ₈ H ₁₆ O ₂	130.18	879	728.8	—	—
4	α -无水葡萄糖 α -glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.16	889	—	1.3	—
5	正己酸乙酯 ethyl caproate	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	1 001	609.6	—	—
6	乙酸叶醇酯 leaf acetate	C ₈ H ₁₆ O ₂	142.20	1 009	532.6	—	—
7	(+)-柠檬烯 (+)-dipentene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1 030	289.0	—	—
8	间甲酚 3-methylphenol	C ₇ H ₈ O	108.14	1 037	—	60.2	—
9	苯甲醇 benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	108.14	1 039	—	992.2	—
10	罗勒烯 β -ocimene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1 050	4 428.1	—	—
11	4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮 4-methoxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	C ₈ H ₁₀ O ₃	142.15	1 064	206.3	—	—
12	2-壬酮 2-nonanone	C ₉ H ₁₈ O	142.24	1 094	48.8	—	—
13	壬醛 1-nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142.24	1 106	217.1	—	—
14	2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1 144	72.1	—	—
15	2-羟-3-(3-甲基-2-丁烯基)-环戊-3-烯-1-酮 2-hydroxy-3-(3-methyl-2-butenyl)-3-cyclopenten-1-one	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	166.22	1 171	—	251.6	—
16	辛酸 octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	1 182	714.5	745.1	—
17	苯甲酸 benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	122.12	1 189	—	610.0	—
18	α -松油醇 α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	1 195	303.0	—	—
19	辛酸乙酯 ethyl caprylate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	1 199	355.0	—	—
20	4-烯丙基苯甲醛 4-allylanisole	C ₁₀ H ₁₂ O	148.20	1 201	249.3	—	—
21	β -紫罗兰酮 β -ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	192.30	1 318	45.4	—	—
22	4-乙基-2-甲氧基苯酚 4-hydroxy-3-methoxystyrene	C ₉ H ₁₀ O ₂	150.17	1 322	—	2 675.7	—
23	对烯丙基苯酚 4-allylphenol	C ₉ H ₁₀ O	134.17	1 369	—	4 832.2	—
24	对甲氧基苯乙醇 4-methoxyphenethyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152.19	1 375	—	75.5	—
25	β -波旁烯 β -bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1 390	241.6	—	—
26	β -榄香烯 β -elemene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1 396	638.9	—	—
27	甲基丁香酚 methyl eugenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178.23	1 408	80.5	—	—
28	石竹烯 β -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1 426	1 631.7	—	—
29	肉桂酸 trans-cinnamic acid	C ₉ H ₈ O ₂	148.16	1 445	—	1 537.5	—
30	异丁香酚 trans-isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	1 455	—	743.2	—
31	香草醇 vanillyl alcohol	C ₉ H ₁₀ O ₃	154.16	1 467	—	1 111.9	—
32	α -法呢烯 α -farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1 511	48.5	—	—
33	十二烷基乙二醇 2-(dodecyloxy)ethanol	C ₁₆ H ₃₄ O ₂	230.39	1 545	—	60.2	—
34	月桂酸 lauric acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	200.32	1 570	—	1 555.5	—
35	3-羟基-4-甲氧基苯甲酸 3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid	C ₉ H ₈ O ₄	168.15	1 585	—	1 158.6	—
36	3,4,5-三甲氧基苯酚 3,4,5-trimethoxyphenol	C ₉ H ₁₀ O ₄	184.19	1 621	—	220.8	—
37	2,3,4-三甲氧基苯甲醇 2,3,4-trimethoxybenzyl alcohol	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	198.22	1 674	—	245.8	—
38	3-(3-羟丁基)-2,4,4-三甲基-环己-2-烯-1-酮 3-(3-hydroxybutyl)-2,4,4-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	210.31	1 682	—	67.9	—
39	肉豆蔻酸 tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.37	1 766	—	874.4	—
40	对羟基肉桂酸 4-hydroxycinnamic acid	C ₉ H ₈ O ₃	164.16	1 835	—	6 562.4	—
41	间羟基肉桂酸 3-hydroxycinnamic acid	C ₉ H ₈ O ₃	164.16	1 877	—	793.7	—
42	棕榈酸 palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	1 974	—	9 282.8	—
43	2-五癸醇 2-pentadecanol	C ₁₅ H ₃₂ O	228.41	2 132	—	268.2	—

注:—,未检出。

从刺梨皮渣中检测到的键合态香气物质共有23种,总含量为34 726.7 μ g/kg,包括9种酸类物质、5种酚类物质、6种醇类物质,羟基酮类物质2种和羟基酯类物质1种。其中酸类物质最为丰富,包括辛酸、苯甲酸、肉桂酸、月桂酸、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸、对羟基肉桂酸等,总含量为23 120.0 μ g/kg,占66.58%。其次是酚

类物质，包括间甲酚、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚、对烯丙基苯酚、异丁香酚和3,4,5-三甲氧基苯酚，总含量为8 532.1 μg/kg，占24.57%；再次为醇类物质，包括苯甲醇、对甲氧基苯乙醇、香草醇、2,3,4-三甲氧基苯甲醇等，总含量为2 753.8 μg/kg，占7.93%。

2.2 刺梨籽仁中的游离态和键合态香气物质

表2 刺梨籽仁中游离态和键合态香气物质
Table 2 Free and bound volatile components in seed kernel of *R. roxburghii*

序号	化合物名称	化学式	相对分子质量	RI	含量/(μg/L)	
					游离态	键合态
1	(+)-柠檬烯 (+)-dipentene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1 030	1 768.4	—
2	罗勒烯 β-cimene	C ₁₀ H ₁₆	136.23	1 050	398.0	—
3	苯乙醇 phenethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	122.16	1 122	966.9	—
4	4-萜烯醇 terpinen-4-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	154.25	1 181	1 510.0	—
5	辛酸 octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	1 189	—	772.4
6	丁香酚 eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164.20	1 364	—	1 482.9
7	香兰素 (3-甲氧基-4-羟基苯甲醛) vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	152.15	1 386	—	33 161.9
8	异香草醛 (3-羟基-4-甲氧基苯甲醛) isovanillin	C ₈ H ₈ O ₃	152.15	1 390	—	881.2
9	石竹烯 β-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1 426	509.1	—
10	α-律草烯 α-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204.35	1 460	437.2	—
11	香草醇 (4-羟基-3-甲氧基苄醇) vanillyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154.16	1 479	—	12 004.2
12	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	206.32	1 516	1 564.6	11 112.3
13	香草酸甲酯 methyl vanillate	C ₈ H ₁₀ O ₄	182.17	1 525	—	894.0
14	3-羟基-4-甲氧基苯甲酸 isovanillic acid	C ₈ H ₈ O ₄	168.15	1 605	—	9 701.9
15	柏木脑 cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	1 612	—	1 406.1
16	3,4,5-三甲氧基苯酚 3,4,5-trimethoxyphenol	C ₉ H ₁₂ O ₃	184.19	1 614	—	10 587.4
17	间氯肉桂酸 3-chlorocinnamic acid	C ₉ H ₇ ClO ₂	182.60	1 660	—	503.6
18	4-氯肉桂酸 4-chlorocinnamic acid	C ₉ H ₇ ClO ₂	182.60	1 665	—	405.4
19	7-羟基-2,2-二甲基-3-(2H)-苯并呋喃酮 3-ketocarbofuranphenol	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	178.18	1 751	—	3 164.3
20	肉豆蔻酸 tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.37	1 767	—	881.2
21	棕榈酸 palmitic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	1 962	539.3	21 010.5
22	棕榈酸乙酯 ethyl palmitate	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	1 993	499.0	—
23	油酸 oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.46	2 176	—	23 897.4
24	异蒲勒醇 (-)-isopulegol	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	>2 400	—	21.3
25	2-氨基-4-甲氧基苯甲酸 4-methoxyanthranilic acid	C ₈ H ₉ NO ₃	167.16	>2 400	—	2 795.1

注：—未检出。

由表2可知，总共从刺梨籽仁中检测到9种游离态香气物质，总含量达8 192.5 μg/kg，包括4种烃类物质，2种醇类物质，酚类物质、酯类物质和酸类物质各1种。其中萜烯类物质最为丰富，包括柠檬烯、罗勒烯、石竹烯和α-律草烯等，总含量为3 112.7 μg/kg，占37.99%；柠檬烯含量最高，占总含量的21.58%；其次是醇类物质和酚类物质。从刺梨籽仁中检测到的键合态香气物质共有18种，总含量为134.68 mg/kg，包括酸类8种、酚类3种、醇类3种、羟基醛类2种、羟基酯类和羟基酮类各1种。其中酸类物质的含量最高，包括辛酸、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸、间氯肉桂酸、肉豆蔻酸等，总含量为59.97 mg/kg，占44.53%；其次为醛类物质，包括香兰素（3-甲氧基-4-羟基苯甲醛）和异香草醛（3-羟基-4-甲氧基苯甲醛），总含量为34.04 mg/kg，占25.28%；再次为酚类物质，包括丁香酚、2,4-二叔丁基苯酚和3,4,5-三甲

氧基苯酚，总含量为23.18 mg/kg，占17.21%。

刺梨籽仁的所有键合态香气物质中香兰素的含量最高，总含量达到33 161.9 μg/kg，占24.62%，另外还有丁香酚、异香草醛、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸等。这些香气物质可能由香豆酸和阿魏酸通过酶或热脱羧作用产生^[15]。丁香酚的含量为1 482.9 μg/kg，高于其香气阈值6~30 μg/kg，因此它被释放后可被感受到，具有一种丁香香味。Nonier等^[16]采用剧烈的酸解方式释放了橡木中的键合态香气物质，共检测到6种键合态香气物质，主要有丁香酚、香兰素和丁香醛等。本研究中也检测到了丁香酚、香兰素和异香草醛等。据报道，这几类物质在葡萄^[17]、梧桐科植物^[18]等其他植物中也以键合态的形式存在。

2.3 刺梨皮渣和籽仁中游离态和键合态香气物质的比较

由表1和表2比较可知，刺梨皮渣和籽仁中的游离态香气物质在种类和含量上都存在较大差异。刺梨皮渣和籽仁中共检出27种游离态香气物质，共同的游离态香气物质有3种，包括柠檬烯、罗勒烯和石竹烯。总体上皮渣中的游离态香气物质比籽仁中的丰富。萜烯类物质都是它们中含量较高的物质，但皮渣中萜烯类物质比籽仁中要丰富，它除了共有的柠檬烯、罗勒烯和石竹烯外，皮渣中还检测出了β-波旁烯、β-榄香烯和α-法呢烯。这些重要萜烯类的香气物质是以甲瓦龙酸（一种C₅的羟基酸）为前体，通过异戊二烯途径合成的^[19]。另外刺梨皮渣中的酯类物质也比籽仁中丰富得多，籽仁中仅检出1种酯，而皮渣中检出6种酯类，包括2-甲基丁酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、正己酸乙酯、乙酸叶醇酯和辛酸乙酯。2-甲基丁酸乙酯、正己酸乙酯和辛酸乙酯等酯类物质也是其他蔷薇科水果如苹果、草莓和桃类等中的特征香气物质和重要香气物质^[20]，它们常以脂肪酸为前体，通过亚油酸、亚麻酸和β-氧化途径由脂肪氧合酶催化在生物体内合成^[19]。不仅如此，皮渣中还含有丰富的酮类物质，如4-甲氧基-2,5-二甲基-3-(2H)-呋喃酮、2-壬酮和β-紫罗兰酮，它们都是籽仁中所没有的，为皮渣的整体香气做出了贡献。

刺梨皮渣和籽仁中的键合态香气物质也存在较大差异，共检出35种键合态香气物质，共同的键合态香气物质有6种，包括辛酸、4-羟基-3-甲氧基苄醇、肉豆蔻酸、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸等。数量上皮渣中的键合态香气物质比籽仁中丰富，但总量上籽仁中（134.68 mg/kg）的键合态物质总含量比皮渣中（34.73 mg/kg）高。从数量上看，无论是皮渣还是籽仁，其键合态香气物质排在前3位的均是酸类物质、酚类物质和醇类物质。有5种醇类物质在皮渣中被释放出来，它们是苯甲醇、对甲氧基苯乙醇、4-羟基-3-甲氧基苄醇、2,3,4-三甲氧基苯甲醇和2-五癸醇，而籽仁中只有3种醇类物质被释放出来，即4-羟基-3-甲氧基苄醇、柏木脑和异蒲勒醇。但籽仁中被

释放出来的香兰素和异香草醛2种羟基醛,可能是籽仁中被释放的重要的键合态香气物质。这2种物质在皮渣中的键合态香气物质中未被检测出。香兰素和异香草醛是带—OH的苯类衍生物,是重要的键合态香气前体物中的糖苷配基^[21],它可能是由阿魏酸经莽草酸途径生物合成产生^[19],也可能由游离态的阿魏酸经加热去羧后,再暴露空气中降解形成^[22]。

3 讨论

刺梨皮渣中检出游离态香气物质21种,键合态香气物质23种,但仅有辛酸1种物质都以游离态和键合态的形式存在,其他22种键合态香气物质均未在游离态挥发性组分中发现。这说明刺梨皮渣中的游离态和键合态香气物质不存在某种相关性,也就是说刺梨游离态挥发性组分和键合态挥发性组分之间存在较大差异性。这与Jerkovic等^[23]研究的结果相似。已有研究表明,4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮是蔷薇科水果成熟草莓果实的特征香气成分^[24],刺梨皮渣中检出的4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮、2-壬酮和 β -紫罗兰酮等酮类物质是否为刺梨果中特征香气活性物质,还有待应用气相色谱-嗅觉探测法技术进行进一步研究。

刺梨籽仁中游离态和键合态香气物质分别有9种和18种,只有2,4-二叔丁基苯酚和棕榈酸2种物质同时以游离态和键合态的形式存在,其他16种键合态香气物质在游离态组分中未检出。另外检出的刺梨皮渣中一些键合态香气物质也常存在于许多其他植物中,如丁香酚、香兰素、辛酸等。Jordan等^[25]研究认为丁香酚是柑橘中的特征香气活性物质。因此,刺梨键合态风味前体物的水解释放在一定程度上可能会增强刺梨产品的整体香气。刺梨皮渣和籽仁中含有较丰富的游离态和键合态香气物质,将刺梨皮渣和籽仁中的游离态和键合态香气物质充分收集和利用,将不失为刺梨综合开发和利用的一条理想途径。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] GUNTA Y Z, BAYONOV 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.
- [3] MORALES A L, DUQUE C. Free and glycosidically bound volatiles in the mamee apple (*Mammea americana*) fruit[J]. European Food Research and Technology, 2002, 215(3): 221-226.
- [4] 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.
- [5] 周志,范刚,王可兴,等. 微波辅助酸解释放刺梨汁键合态香气物质的效果[J]. 食品科学, 2012, 33(8): 99-103.
- [6] WU P, KUO M C, HARTMAN T G. Free and glycosidically bound aroma compounds in pineapple (*Ananas comosus* L. Merr.)[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1991, 39(10): 170-172.
- [7] 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.
- [8] 孙爱东,葛毅强,倪元颖,等. 不同来源的增香酶酶解橙汁(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.
- [9] FAN G, QIAO Y, YAO X L, et al. Free and bound volatile compounds in juice and peel of Jincheng oranges[J]. European Food Research and Technology, 2009, 229(4): 571-578.
- [10] 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.
- [11] 范刚,乔宇,柴倩,等. 锦橙果肉和果皮中游离态和键合态香气物质研究[J]. 食品科学, 2007, 28(10): 436-439.
- [12] WIRTH J, GUA W, BAUMES R, et al. Volatile compounds released by enzymatic hydrolysis of glycoconjugates of leaves and grape berries from *Vitis vinifera* Muscat of Alexandria and Shiraz cultivars[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(6): 2917-2923.
- [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] 周志,汪兴平,罗祖友,等. 野生刺梨汁中游离态和O-糖苷键合态挥发性物质的检测[J]. 食品科学, 2012, 33(14): 192-197.
- [15] RAPP A, MANDERY H. Wine aroma[J]. Experientia, 1986, 42(8): 873-884.
- [16] NONIER M, GAULEJAC N V, VIVAS N, et al. Glycosidically bound flavour compounds in *Quercus petraea* Liebl[J]. Journal of Wood Flavour and Fragrance, 2005, 20(6): 567-572.
- [17] SELLI S, CANBAS A, CABAROGLU T, et al. Effect of skin contact on the free and bound aroma compounds of the white wine of *Vitis vinifera* L. cv. Narince[J]. Food Control, 2006, 17(1): 75-82.
- [18] BOULANGER R, CROUZET J. Free and bound flavour components of Amazonian fruits: 3-glycosidically bound components of cupuacu[J]. Food Chemistry, 2000, 70(4): 463-470.
- [19] 夏延斌,迟玉杰,朱旗. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 110-117.
- [20] 丁耐克. 食品风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 197-203.
- [21] 王森,田亚平. 食品风味物质与生物技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004: 8-26.
- [22] 任述荣,赵晋府. 果汁风味劣变因素的研究[J]. 食品与发酵工业, 2002, 28(5): 70-73.
- [23] JERKOVIC I, MASTELIC J, MARIJANOVIC Z. Bound volatile compounds and essential oil from the fruit of *Maclura pomifera* (Raf.) Schneid. (osage orange)[J]. Journal of Flavour and Fragrance, 2007, 22(1): 84-88.
- [24] ULRICH D, HOBERG E, RAPP A, et al. Analysis of strawberry flavour discrimination of aroma types by quantification of volatile compounds[J]. European Food Research and Technology, 1997, 205(3): 218-223.
- [25] JORDAN M J, TILLMAN T N, MUCCI B, et al. Using HS-SPME to determine the effects of reducing insoluble solids on aromatic composition of orange juice[J]. Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie, 2001, 34(4): 244-250.