

野生软枣猕猴桃采后 20℃贮藏期间 外释香气成分变化

孙颖^{1,2}, 张博², 李书倩^{1,2}, 辛广^{2,1,*}, 孙晓荣¹, 刘长江¹

(1.沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳 110866; 2.鞍山师范学院化学系, 辽宁 鞍山 114007)

摘要: 采用固相微萃取装置提取千山产软枣猕猴桃采后 20℃条件下外释香气成分, 用气质联用法从中分离并确认化学成分, 并测定采后 20℃条件下硬度、可溶性固形物的变化。结果表明, 硬度从采时的 6.60 kg/cm² 降到第 10 天的 0.95 kg/cm², 可溶性固形物则从 8.50% 升到 11.45%; 软枣猕猴桃采后 20℃贮藏 2、4、6、8、10d, 鉴定出香气成分分别为 6、12、15、15、15 种, 香气成分种类呈增加趋势; 从软枣猕猴桃中共检测鉴定出 22 种化学成分, 其主要成分为: 萜品油烯、 β -蒎烯、4-异丙基甲苯、*D*-柠檬烯、 α -蒎烯。

关键词: 软枣猕猴桃; 香气成分; 固相微萃取; 气相色谱-质谱法

Changes in Aroma Components of *Actinidia arguta* during Postharvest Storage at 20 °C

SUN Ying^{1,2}, ZHANG Bo², LI Shu-qian^{1,2}, XIN Guang^{2,1,*}, SUN Xiao-rong¹, LIU Chang-jiang¹

(1. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China;

2. Department of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114007, China)

Abstract: The released aroma components of *Actinidia arguta* (Sieb. et Zucc) fruits grown in Qianshan Mountain were extracted by solid-phase microextraction (SPME), separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The changes in hardness and soluble solid content of *Actinidia arguta* were also analyzed during storage at 20 °C. The results showed that the hardness of freshly picked fruits was 6.6 kg/cm² and dropped to 0.95 kg/cm² on the 10th day, soluble solid content rose from 8.50% to 11.45%. After 2, 4, 6, 8 days and 10 days of storage, 6, 12, 15, 15 kinds and 15 kinds of aroma components were identified. A total of 22 compounds were identified from *Actinidia arguta*, and the major aroma components are terpinolene, β -pinene, *p*-cymene, *D*-limonene and α -pinene.

Key words: *Actinidia arguta*; aroma components; solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)08-0155-04

软枣猕猴桃(*Actinidia arguta* Sieb. et Zucc), 又名软枣子、猕猴桃梨、藤瓜, 属于猕猴桃科(*Actinidiaceae*)、猕猴桃属(*Actinidia*)多年生落叶藤本植物^[1]。分布于东北、华北、西北及长江流域各省, 朝鲜、日本、俄罗斯亦有分布, 但以我国东北三省的资源最为丰富。其果实 VC 含量高, 营养丰富, 具有止渴、解热、利尿、祛痰等作用^[2]。软枣猕猴桃果实采后常温贮藏期很短, 品质变化快。研究采后品质变化是贮藏保鲜技术的重要内容, 香味是风味的重要指标。前人采用不同方法对软枣猕猴桃果实香气进行了分析^[3-6], 但对采后整果外释香

气变化研究很少。虽有对其他水果采后香气变化的研究^[7-16], 但软枣猕猴桃采后外释香气变化研究未见报道。本实验利用固相微萃取技术与气相色谱-质谱相结合技术对软枣猕猴桃采后 20℃贮藏期间外释香气成分变化进行分析, 揭示软枣猕猴桃采后香气变化规律, 旨在为软枣猕猴桃贮藏、加工提供一定理论依据, 进一步促进东北野生软枣猕猴桃资源的开发利用。

1 材料与方法

1.1 材料

收稿日期: 2011-10-18

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项(200903013)

作者简介: 孙颖(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术。E-mail: sunying.2008.love@163.com

* 通信作者: 辛广(1966—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品生物技术。E-mail: xguang212@163.com

野生软枣猕猴桃于2010年9月1日采自辽宁鞍山千山,当日运回,恒温20℃的实验室贮藏。

1.2 仪器与设备

57330-U型固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)手柄、57300-U型100μm PDMS固相微萃取针美国Supelco公司;HP6890/5973气相色谱-质谱-计算机联用仪(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)美国惠普公司;GY-I型果实硬度计中国牡丹江机械研究所;FHR-5型果实硬度计日本Takemura Electric Works Ltd;PAL-α数显手持折射仪日本爱拓公司。

1.3 指标测定

香气成分提取:选取大小相对一致、无机械伤、无病虫害且成熟度一致的软枣猕猴桃果实1kg,放置在玻璃容器($d=20\text{cm}$, $h=20\text{cm}$)中,将容器密闭24h后,用固相微萃取装置萃取30min,然后将萃取头插入GC-MS进样口,于230℃解吸5min,进行GC-MS检测。每2d进行1次测定,连续进行5次。

硬度:由GY-I型和FHR-5型果实硬度计随机选取样品50个测定,果实不去皮,测定时用力均匀,求其平均数;可溶性固形物:由PAL-α数显手持折射仪随机选取50个样品测定,求其平均值。

1.4 色谱和质谱条件

气相色谱条件:色谱柱为HP-5($25.0\text{m} \times 0.25\text{mm}$, $0.25\mu\text{m}$)弹性石英毛细管柱;载气为He气,载气流量1mL/min;进样口温度230℃;无分流进样;程序升温由40℃以5℃/min的速度升至220℃。

质谱条件:离子源为EI源,离子源温度230℃;接口温度230℃;四级杆温度150℃;倍增器电压1200eV;电离电压70eV;发射电流34.6A;扫描范围20~500u。

1.5 定性和定量分析

定性分析:取固相微萃取的香气成分,用气相色谱-质谱计算机联用仪进行分析鉴定。通过G1701BA化学工作站数据处理系统,检索NIST98谱图库,确定香气中的各个化学成分。

定量分析:通过G1701BA化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法进行定量分析,分别求得各化学成分在软枣猕猴桃果实香气成分中的相对百分含量。

2 结果与分析

2.1 硬度、可溶性固形物含量变化

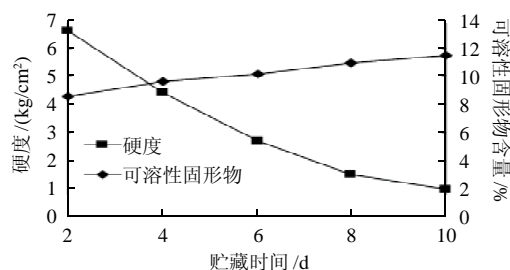


图1 软枣猕猴桃采后20℃贮藏条件下硬度、可溶性固形物含量变化

Fig.1 Change in hardness and soluble solid content of *Actinidia arguta* during storage at 20 °C

野生软枣猕猴桃在采后20℃条件下硬度呈逐渐下降的趋势,从采后贮藏第2天的6.6kg/cm²降到第10天的0.95kg/cm²;可溶性固形物含量逐渐上升,从8.5%上升到第10天的11.45%,第10天时已失去食用价值。

2.2 软枣猕猴桃香气成分数量变化

按前述实验操作,在软枣猕猴桃采后20℃条件下第2、4、6、8、10天进行分析,由化学工作站给出香气成分的总离子流图(图2),将香气成分中的化学成分及各化学成分占其中的相对含量列入表1。

表1 软枣猕猴桃采后20℃贮藏过程中香气成分变化

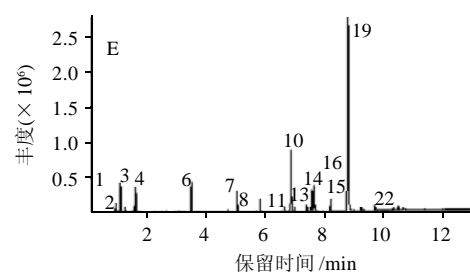
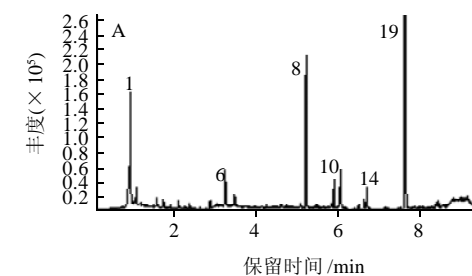
Table 1 Change in the contents of aroma components in *Actinidia arguta* during storage at 20 °C

| 序号 | 保留时间/min | 化合物名称 | 相对分子质量 | 分子式 | 相对含量/% | | | | |
|----|----------|----------------------|--------|---|--------|-------|-------|------|------|
| | | | | | 2d | 4d | 6d | 8d | 10d |
| 1 | 1.1 | 乙醇 | 46.07 | C ₂ H ₆ O | 1.55 | 0.49 | — | — | 2.21 |
| 2 | 1.27 | 乙酸甲酯 | 74.07 | C ₃ H ₆ O ₂ | — | — | 0.57 | 0.78 | 0.4 |
| 3 | 1.57 | 乙酸 | 60.05 | C ₂ H ₄ O ₂ | — | — | 0.8 | 1.68 | 0.72 |
| 4 | 1.62 | 乙酸乙酯 | 88.10 | C ₄ H ₈ O ₂ | — | 0.6 | 0.73 | 1.68 | 1.52 |
| 5 | 2.73 | 丁酸甲酯 | 102.13 | C ₅ H ₁₀ O ₂ | — | 0.52 | 0.16 | — | — |
| 6 | 3.5 | 丁酸乙酯 | 116.15 | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 1.65 | — | 1.17 | 1.83 | 2.15 |
| 7 | 5.06 | 1,3,5,7-环辛四烯 | 104.14 | C ₈ H ₈ | — | — | — | 3.92 | 1.96 |
| 8 | 5.83 | α-蒎烯 | 136.23 | C ₁₀ H ₁₆ | 5.9 | 4.32 | 2.54 | 1.97 | 1.22 |
| 9 | 6.12 | 苯乙烯 | 104.14 | C ₈ H ₈ | — | 0.2 | 0.71 | — | — |
| 10 | 6.88 | β-蒎烯 | 136.23 | C ₁₀ H ₁₆ | 1.38 | 13.11 | 11.04 | 8.2 | 6.07 |
| 11 | 7.01 | 己酸乙酯 | 144.21 | C ₈ H ₁₆ O ₂ | — | — | — | 0.61 | 0.65 |
| 12 | 7.04 | 2-甲基-二环[3.1.0]己烷-2-烯 | 136.23 | C ₁₀ H ₁₆ | — | 0.51 | — | — | — |
| 13 | 7.57 | 4-异丙基甲苯 | 134.22 | C ₁₀ H ₁₄ | 3.98 | 10.32 | 4.16 | 2.17 | — |

续表 1

| 序号 | 保留时间/min | 化合物名称 | 相对分子质量 | 分子式 | 相对含量/% | | | | |
|----|----------|-----------------------------|--------|-----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | 2d | 4d | 6d | 8d | 10d |
| 14 | 7.64 | D- 柠檬烯 | 136.23 | C ₁₀ H ₁₆ | 1.01 | 5.47 | 5.72 | 4.07 | 2.88 |
| 15 | 7.7 | 桉树醇 | 154.24 | C ₁₀ H ₁₈ O | — | — | 0.9 | 0.9 | 0.73 |
| 16 | 8.22 | 3- 萜烯 | 136.23 | C ₁₀ H ₁₆ | — | — | — | 2.64 | 1.36 |
| 17 | 8.36 | 1- 甲基-4-(1- 甲基乙基)-1,4- 环己二烯 | 136.23 | C ₁₀ H ₁₆ | — | 1.28 | 1.76 | — | — |
| 18 | 8.73 | 甲基庚烯酮 | 126.20 | C ₈ H ₁₄ O | — | — | 0.12 | — | — |
| 19 | 8.81 | 萜品油烯 | 136.23 | C ₁₀ H ₁₆ | 9.47 | 59.29 | 50.55 | 55.83 | 40.85 |
| 20 | 9.72 | 1- 乙基-3,5-9(二甲基)苯 | 134.21 | C ₁₀ H ₁₄ | — | 0.53 | — | 0.71 | — |
| 21 | 9.84 | 1- 甲基-3-(甲基乙基)苯 | 134.21 | C ₁₀ H ₁₄ | — | — | 4.59 | — | — |
| 22 | 10.52 | 萜烯醇 | 154.25 | C ₁₀ H ₁₈ O | — | — | — | 1.15 | 0.61 |

注：“—”表示未检出。表 2 同。



A~E. 分别为第 2、4、6、8、10 天。

图 2 软枣猕猴桃采后不同时间香气成分总离子流图
Fig.2 TIC chromatograms of aroma components in *Actinidia arguta* during storage at 20 °C

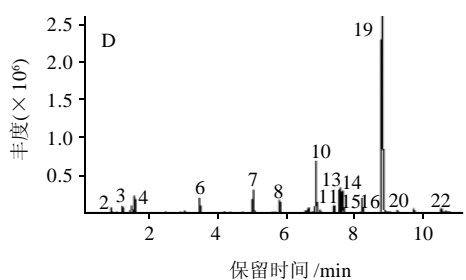
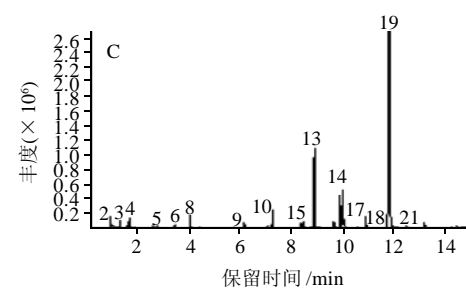
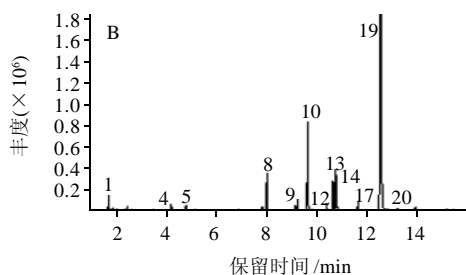
由表 1 可见, 从软枣猕猴桃果实中共检测鉴定出 22 种外释香气成分, 其中酯类化合物 5 种, 醇类 3 种, 烃类 12 种, 酸类 1 种, 酮类 1 种。主要成分为萜品油烯 (59.29%)、 β - 蒎烯 (13.11%)、4- 异丙基甲苯 (10.32%)、D- 柠檬烯 (5.72%)、 α - 蒎烯 (4.32%)。在软枣猕猴桃采后 20℃ 贮藏 2、4、6、8、10d, 测得的外释香气成分分别为 6、12、15、15、15 种。

2.3 软枣猕猴桃各类香气变化

表 2 软枣猕猴桃采后 20℃ 贮藏过程中各类香气变化
Table 2 Change in the number of aroma components in *Actinidia arguta* during storage at 20 °C

| 贮藏时间/d | 种类 | | | | | |
|--------|----|---|---|---|---|---|
| | 烯烃 | 酯 | 醇 | 苯 | 酸 | 酮 |
| 2 | 4 | 1 | 1 | — | — | — |
| 4 | 8 | 2 | 1 | 2 | — | — |
| 6 | 8 | 4 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| 8 | 7 | 5 | 2 | 2 | 1 | — |
| 10 | 7 | 4 | 3 | 1 | 1 | — |

由表 2 可见, 软枣猕猴桃 20℃ 贮藏期间外释香气成分中烯烃类、酯类、醇类、酮类、酸类和苯类种类



变化不一。其在采后贮藏2、4、6、8、10d时, 烯烴类分别为4、8、8、7、7种; 酯类分别为1、2、4、5、4种; 醇类分别为1、1、1、2、3种; 苯类为0、2、2、2、1种。在贮藏6d时检测出1种酮类, 为甲基庚烯酮, 1种酸类, 为乙酸。

2.4 软枣猕猴桃香气主成分相对含量变化

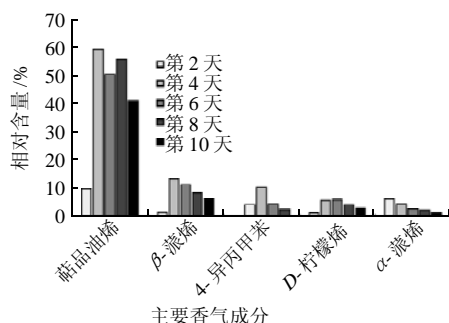


图3 软枣猕猴桃采后20℃贮藏过程中主要香气成分相对含量变化
Fig.3 Change in relative contents of major aroma components in *Actinidia arguta* during storage at 20 °C

由图3可知, 在软枣猕猴桃采后20℃贮藏过程中, 5种主要成分的相对含量变化明显: 萜品油烯在贮藏2d, 测得其相对含量为9.47%, 贮藏4d时, 上升到最大值59.29%, 之后略下降, 贮藏10d为40.85%, 相对含量仍然较高; 在贮藏第2天β-蒎烯相对含量为1.38%, 贮藏4d时, 上升到最大值13.11%, 之后呈缓慢下降趋势; 在贮藏第2天, 4-异丙基甲苯未测出含量, 贮藏4d时, 相对含量为3.98%, 贮藏6d时上升到最大值10.32%, 后逐渐下降, 贮藏10d达到2.17%; 贮藏2d时, D-柠檬烯相对含量为1.01%, 贮藏6d时, 上升到最大值5.72%, 10d降至2.88%; α-蒎烯在贮藏2d时, 相对含量最高为5.9%, 以后逐渐下降至1.22%。

3 讨论

杨明非等^[5]从软枣猕猴桃果实中鉴定出12个挥发性组分, 主成分为丁酸乙酯, 相对含量高达86.89%; Garcia等^[3]研究结果表明醇类、萜类和苯类是软枣猕猴桃果实含量最丰富的挥发性组分; Adam等^[6]对软枣猕猴桃果实挥发性分析发现酯类和醛类为主成分, 这些研究主要对破碎的果实果汁进行了分析, 与本实验中软枣猕猴桃外释主要成分为烯烴类物质的研究结果有一定的差异。而辛广等^[4]采取固相微萃取后分析软枣猕猴桃整果外释香气得到5种香气成分, 与本实验的第10天测定的结果有4种共同香气成分。说明果实不同成熟度、地域、处理时间、提取方法等多种因素会影响软枣猕猴桃中香气成分的分析结果。

涂正顺等^[7]对猕猴桃果实采后香气变化研究表明, 硬果期至食用期烯烴类等减少, 而本实验测定结果中烯烴

类种类增加。冯帆等^[8]对南果梨采后20℃贮藏过程中香气成分变化进行了研究表明香气的种类呈现先上升后下降的趋势, 与本实验中软枣猕猴桃外释香气种类变化呈逐渐增加的趋势存在一定的差异。说明不同种水果在后熟过程中的代谢不同, 产生的次生物质如香气成分变化存在差异, 对此有待于进一步研究。

本实验中软枣猕猴桃常温下第4天时香气成分种类达到最多, 主要成分萜品油烯和β-蒎烯的相对含量达到最大值, 此时果实明显变软, 与果实硬度和可溶性固形物的变化趋势相符。第6天时闻起来香味变浓, 而这时酯类物质种类增加, 说明酯类物质明显影响软枣猕猴桃香味, 认为此时比较适宜进行软枣猕猴桃果酱或饮料等的加工。而乙酸的相对含量从第6天到第8天升高, 第10天降低, 与实验中其酸度增加一致, 但表现在口感上, 不十分明显, 原因是糖度也在增加, 糖酸比下降缓慢。同时, 乙酸的相对含量变化与乙酸甲酯和乙酸乙酯的相对含量变化趋势相似, 乙酸是呈味物质, 是否是其他香味物质如乙酸乙酯的直接前体物, 有待进一步研究。本实验中烯烴类物质是软枣猕猴桃外释香气的主要成分, 这些烯烴类广泛存在于植物界, 其生物活性是多方面的, 有的是某些中药的主要成分, 具有很高的研究价值。

本实验局限之处是没有对香气进行绝对含量及阈值分析, 如果对其分析更能很好说明其变化规律。

参考文献:

- [1] 朴一龙, 赵兰花. 软枣猕猴桃研究进展[J]. 北方园艺, 2008(3): 76-78.
- [2] 张兰杰, 辛广, 张维华, 等. 软枣猕猴桃超氧化物歧化酶的分离纯化与特性研究[J]. 中国生化药物杂志, 2003, 24(1): 38-40.
- [3] GARCIA G V, QUEK S Y, STEVENSON R J, et al. Characterization of the bound volatile extract from baby kiwi (*Actinidia arguta*)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(15): 8358-8365.
- [4] 辛广, 张博, 冯帆, 等. 软枣猕猴桃果实香气成分分析[J]. 食品科学, 2009, 30(4): 230-232.
- [5] 杨明非, 赵秋雁, 刘广平. 软枣猕猴桃挥发物质的提取及GC-MS分析[J]. 植物研究, 2006, 26(1): 127-129.
- [6] ADAM J M, HARRY Y, JOHN M A, et al. *Actinidia arguta*: volatile compounds in fruit and flowers[J]. Phytochemistry, 2003, 63(3): 285-301.
- [7] 涂正顺, 李华, 王华, 等. 猕猴桃果实采后香气成分的变化[J]. 园艺学报, 2001, 28(6): 512-516.
- [8] 冯帆, 辛广, 张博, 等. 南果梨采后20℃贮藏期香气成分变化[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 266-269.
- [9] 张秀梅, 杜丽清, 孙光明, 等. 巴厘菠萝果实发育期间香气成分的变化[J]. 果树学报, 2009, 26(2): 245-249.
- [10] 郑孝华, 翁雪香, 邓春晖. 中华猕猴桃果实香气成分的气相色谱/质谱分析[J]. 分析化学, 2004, 32(6): 834.
- [11] 纵伟, 赵光远, 张文叶, 等. 水晶梨中香气成分的GC-MS分析[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(10): 105-106.
- [12] 张博, 辛广, 李铁纯. 固相微萃取气质联用分析红王将苹果香气成分[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 520-521.
- [13] ROSA A, GEMMA E, JORDI G, et al. Lipooxygenase activity is involved in the regeneration of volatile ester-synthesizing capacity after ultra-low oxygen storage of 'Fuji' apple[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(10): 4305-4312.
- [14] TAKEOKA G, BUTTERY R G, FLATH R A. Volatile constituents of Asian pear (*Pyrus serotina*)[J]. J Agric Food Chem, 1992, 40(10): 1925-1929.
- [15] 苑兆和, 陈学森, 张春雨, 等. 沂州木瓜不同品种果实香气物质 GC-MS 分析[J]. 果树学报, 2008, 25(2): 269-273.
- [16] 庄晓虹, 刘声远, 马岩松, 等. 南果梨芳香成分分析研究[J]. 保鲜与加工, 2007(4): 19-21.