

草莓干燥过程中酯类香气化合物及相关酶活性的变化

张莉会^{1,2}, 汪超², 廖李¹, 安可婧³, 胡建中², 乔宇^{1,*}

(1.湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 湖北 武汉 430064;

2.湖北工业大学生物工程与食品学院, 湖北 武汉 430064;

3.广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 广东 广州 510642)

摘要:为研究草莓片干燥过程中酯类香气化合物的变化, 采用顶空-固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术, 对干燥过程中草莓酯类化合物进行分析, 并且考察干燥过程中与酯类化合物有关酶活性。结果表明, 草莓在干燥过程中, 新生成了己酸乙酯、乙酸辛酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯等酯类化合物, 己酸甲酯、乙酸己酯、乙酸辛酯等含量增加, 同时也有部分酯类化合物损失; 主成分分析显示, 干燥15 h的草莓片酯类香气化合物综合得分最高; 相关性分析显示, 乙醇脱氢酶与某酸乙酯以及乙酸辛酯、(S)-3-羟基丁酸甲酯等酯类香气化合物呈显著正相关; 醇酰基转移酶与乙酸某酯、己酸甲酯和辛酸乙酯等呈显著正相关; 脂氧合酶与乙酸辛酯、乙酸己酯、己酸甲酯、丁酸乙酯、癸酸乙酯、丁位辛内酯呈显著正相关。

关键词:草莓; 酯类; 酶活性; 主成分分析; 相关性分析;

Changes in Aroma Ester Compounds Contents and Related Enzyme Activities during Drying of Strawberry

ZHANG Lihui^{1,2}, WANG Chao², LIAO Li¹, AN Kejing³, HU Jianzhong², QIAO Yu^{1,*}

(1. Institute for Farm Products Processing and Nuclear-agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China; 2. School of Food and Biological Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430064, China;

3. Sericulture & Farm Produce Processing Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The changes in aroma ester compounds contents and in strawberry slices during drying were analyzed by headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Enzymatic activities related to ester compounds were also studied. The results showed that esters such as ethyl caproate, octyl acetate, ethyl octyl caprylate and ethyl decanoate, were formed during the process of strawberry drying. Principal component analysis (PCA) showed that the synthetic score of ester aroma compounds in strawberry slices dried for 15 hours was the highest. Correlation analysis showed that ethanol dehydrogenase was positively correlated with the contents of ethyl esters of some acids, octyl acetate, (S)-3-hydroxybutyrate methyl ester and other aroma ester compounds. There was a significantly positive correlation between alkyl transferase activity and the contents of some acetate esters, methyl caproate and ethyl octanoate. Lipxygenase was positively correlated with the contents of octyl acetate, hexyl acetate, methyl caproate, ethyl butyrate, ethyl decanoate and butyl octylide.

Keywords: strawberry; esters; enzyme activity; principal component analysis; correlation analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190318-226

中图分类号: TS255.42

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 04-0172-06

引文格式:

张莉会, 汪超, 廖李, 等. 草莓干燥过程中酯类香气化合物及相关酶活性的变化[J]. 食品科学, 2020, 41(4): 172-177.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190318-226. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2019-03-18

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2017YFD0400900; 2017YFD0400904)

第一作者简介: 张莉会 (1994—) (ORCID: 0000-0002-1750-1480), 女, 硕士研究生, 研究方向为果蔬贮藏与加工。

E-mail: 1043631212@qq.com

*通信作者简介: 乔宇 (1981—) (ORCID: 0000-0002-2276-0161), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为农产品加工与贮藏。

E-mail: qiaoyu412@sina.com

ZHANG Lihui, WANG Chao, LIAO Li, et al. Changes in aroma ester compounds contents and related enzyme activities during drying of strawberry[J]. Food Science, 2020, 41(4): 172-177. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx.1002-6630-20190318-226. <http://www.spkx.net.cn>

草莓的香气是重要的品质属性,对消费者的可接受性有重大影响,其主要以酯类、醇类、醛类、酮类及含硫化合物等香气化合物为主。各种香气类型的芳香物质相互作用,并以不同的配比结合,形成了草莓果实的不同风味。一些芳香物质,如长链羧酸、醛类等,虽然在果实中的相对含量比较高,但由于香气值比较小,不能作为草莓果实的特征芳香物质,而酯类化合物虽然在果实中的含量很少,但由于具有很高的香气值,是草莓果实的特征芳香物质^[1]。通常,在许多情况下,深加工和收获处理后忽略了风味属性对于更好外观或更长保质期的重要性。

干燥草莓香气的形成是一个动态过程,在干燥过程中,食品中大部分基本组分和非基本组分都会发生一定程度的降解,从而产生种类繁多的气味化合物。干燥过程中,细胞发生破碎,当不同细胞区室中分离的酶和有机底物相互作用时,挥发物通常从新鲜产品组织中释放出来^[2-3]。此阶段草莓内各种脂肪酸、氨基酸及碳水化合物作为香气前体物质,在一些关键酶的作用下被催化形成不同的挥发性化合物,各种挥发物共同作用形成了干燥草莓特有的香气^[4-5]。干燥过程中气味的产生和变化一般分为以下几类:1)由氨基化合物和羧基化合物两者之间发生的美拉德反应产生的新的气味;2)酶促反应所产生的气味;3)热降解所产生的气味等^[6-7]。

近年来关于香气代谢途径的研究主要集中在酶与果实香气物质形成之间的联系上,其中研究的重点主要集中在酯类合成途径过程中相关酶的作用机理。酯类香气代谢途径中的关键酶醇酰基转移酶、醇脱氢酶及脂氧合酶成为热点研究对象^[8-9]。醇酰基转移酶和醇脱氢酶在酯类化合物的生物合成过程中起关键作用,氨基酸、糖类和脂质首先转化为酸、醛或醇类化合物,然后再转化为酯类化合物,其中,酸和醇类化合物可以直接在醇酰基转移酶的作用下进行转化,而醛则必须先转化为酸或醇后才能再转化为酯类化合物^[10]。在醛与醇的转化过程需要有醇脱氢酶的参与,其存在于醇和醛之间的内在转换,并为酯类化合物和其他的合成提供前体^[11]。因此关键酶活性不仅影响水果中各种物质之间的相互转化,也会直接影响其种类和数量,进而对香味物质的形成产生影响^[12]。

本实验采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱检测酯类化合物以及关键酶活性,探究草莓干燥过程中挥发性物质的变化差异,并结合主成分分析探究干燥过程中草莓香气物质变化规律,通过相关性分析,明确酶活性与酯

类香气物质间的作用关系,揭示酯类香气化合物与脂氧合酶、醇酰基转移酶、乙醇脱氢酶活性之间的机制,以期阐明草莓干燥过程中风味的变化,为今后脱水草莓的加工提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

草莓品种为天仙醉,由湖北省农业科学院经济作物研究所提供;采收于2018年4月20日,七八成熟,采收后置于4℃冰箱进行预冷。

乙醇脱氢酶试剂盒 南京建成生物工程研究所;亚油酸钠、乙酰辅酶A(均为分析纯) 酷尔化学科技有限公司。

1.2 仪器与设备

FD-1000冷冻干燥机 东京理化器械株式会社;DHG-9123A电热恒温鼓风箱 上海精宏试验设备有限公司;UV-3802分光光度计 上海尤尼科仪器有限公司;7890A气相色谱-质谱联用仪 美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 草莓片的制备

将草莓用自来水清洗干净后,切成5~6 mm的薄片,然后置于-40℃冷冻48 h,再进行真空冷冻干燥(冷阱温度-60℃,绝对压力10 Pa),当草莓水分质量分数为30%时取出,采用热风干燥(温度60℃,风速1.5 m/s),直到水分质量分数为8%左右,结束干燥。经前期预实验得出,草莓干燥15 h水分质量分数为(30±4)%,再采用热风干燥1 h水分质量分数达到8%以下,因此本实验分别在干燥0、5、10、15、16 h取样,进行测定。

1.3.2 顶空气相色谱-质谱测定条件

称取2 g样品于20 mL螺口样品瓶中,加入0.5 g NaCl和2 mL蒸馏水,于40℃水浴锅中加热平衡10 min后,使用50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头,顶空吸附40 min后,将萃取头插入气相色谱进样口,解吸5 min。

气相色谱条件:HP-5弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);He流量1.0 mL/min,不分流进样;进样口温度250℃;起始柱温40℃,保持3 min,然后以5℃/min升温到250℃,保持5 min。

质谱条件:电子电离源;接口温度280℃;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;电子能量70 eV,质量扫描范围35~350 u^[13]。

1.3.3 酶活性测定

1.3.3.1 脂氧合酶测定

称取5 g草莓果肉置于研钵中,加入5 mL经4 ℃预冷的提取缓冲液,在冰浴条件下研磨匀浆,然后转入离心管于4 ℃、12 000 r/min离心30 min,收集上清液待酶活性测定用。取2.75 mL 0.1 mol/L、pH 5.5乙酸-乙酸钠缓冲液,加入50 μL 0.1 mol/L亚油酸钠溶液,在30 ℃保温10 mL,再加入200 μL粗酶液,混匀,以蒸馏水为参比调零,于波长234 nm处测定吸光度,在反应15 s后开始记录,为初始值,然后每隔30 s记录1次^[14],结果以比活力表示(mU/mg)。

1.3.3.2 醇酰基转移酶测定

称取3 g鲜果样品研磨,按照每克样品加入0.75 mL蛋白提取液(0.5 mol/L Tris-HCl pH 8.0、0.1% (V/V) Triton X-100、0.3 mg交联聚维酮),冰浴提取20 min,10 000 r/min离心20 min,上清液即为酶粗提液。酶活性检测:反应液由以下成分组成:2.5 mL 5 mmol/L MgCl₂溶液(0.5 mol/L pH 8.0 Tris-HCl中含5 mol/L MgCl₂)、150 μL乙酰辅酶A溶液(0.5 mol/L pH 8.0 Tris-HCl中含5 mmol/L乙酰辅酶A)50 μL丁醇溶液(0.5 mol/L pH 8.0 Tris-HCl中含200 mmol/L丁醇),150 μL酶提取液,将以上组分混合后置于35 ℃水浴15 min,然后添加100 μL 10 mmol/L 5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸)在室温下放置10 min,于412 nm波长处比色,用不含酶提取液的反应液为空白,每样品重复3次。酶活力单位(U)以1 min吸光度增加值计算,结果以比活力表示(mU/mg)^[15]。

1.3.3.3 乙醇脱氢酶测定

采用乙醇脱氢酶试剂盒测定。

1.4 数据统计

数据为3次重复实验的平均值,用SPSS 19.0软件进行多重差异显著性分析,采用Duncan法, $P<0.05$,差异显著;XL-STAT 2016软件进行主成分分析和相关性分析;采用Origin 8.5软件作图。

2 结果与分析

2.1 草莓酯类香气成分分析

酯类香气化合物具有特殊的甜香,是草莓果实中的重要特征芳香物质^[16]。酯类是由脂质氧化产生的游离脂肪酸与醇之间相互作用产生的^[17],其中短链脂肪酸酯(C₁~C₁₀)具有水果的甜香味,而长链脂肪酸酯有轻微油脂味^[18-19]。如表1所示,在新鲜草莓(0 h)中检测到己酸甲酯、乙酸己酯、戊酸乙酯、辛酸甲酯、12-甲基十四烷酸甲酯、十六烷酸乙酯、油酸乙酯7种酯类香气成分,其中,乙酸己酯具有甜苹果香;在干燥5 h的草莓中检测到己酸乙酯、乙酸乙酯、十六烷酸甲酯3种新鲜样品中

没有检测到的酯类化合物,其中,乙酸乙酯似醚气味,己酸乙酯具有菠萝-香蕉型水果香气类似的甜的味道^[20],且己酸甲酯、乙酸己酯的峰面积高于新鲜样品(0 h),但未检测出戊酸乙酯、12-甲基十四烷酸甲酯和油酸乙酯;干燥10 h的草莓中检测到13种酯类化合物,且总峰面积最高,其中己酸乙酯的峰面积较高,且生成了丙酸乙酯、辛酸乙酯、草酸二乙酯、烟酸甲酯、4-羟基-3-甲基-辛内酯、丙位十二内酯、十四酸乙酯、十六酸甲酯、十六酸乙酯等新的酯类化合物,其中丙酸乙酯具有青苹果气味;草莓经真空冷冻干燥15 h后,检测出15种酯类化合物,其中,乙酸己酯和辛酸甲酯的峰面积较高,较鲜样增加了11种酯类化合物,同时损失了4种酯类化合物,新生成的2-甲基丁基乙酸酯具有香蕉和苹果的气味^[21];真空冷冻干燥温度较低,理论上应不易导致风味化合物发生变化,但是由于干燥时间较长导致物料在真空低温状态下放置较长时间,可能会引发部分化学反应,从而导致物料中原有的特征香气物质的损失,并产生其他新的香气组分^[22]。干燥16 h后,草莓中检测到13种酯类化合物,以己酸乙酯和辛酸甲酯为主,还新生成乙酸辛酯、丁酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯等水果特有的酯类化合物,其中,癸酸乙酯有近似于葡萄的水果香,丁酸乙酯呈甜苹果香。有关香蕉片干燥中研究表明,一些挥发物的保留,包括异丁醇乙酸酯,取决于表面的快速干燥,以去除水分和锁定香蕉片内的大量挥发物。这种作用减少了主要香气化合物的总体消耗,有助于保留挥发性香蕉香气化合物^[23]。在低水分含量下挥发性增加,表明产品可能容易受到生物动力学反应的影响,从而导致干燥后产品化学性质的一些变化^[24]。总体来说,干燥过程中草莓片酯类风味发生明显变化,随着干燥时间的延长,水分降低,重新生成了新的酯类香气化合物,同时也有相应的酯类化合物损失。

表1 草莓片干燥过程中酯类物质的变化
Table 1 Changes in ester contents in strawberry slices during drying

化合物	峰面积(×10 ⁶)				
	干燥0 h	干燥5 h	干燥10 h	干燥15 h	干燥16 h
2-甲基丁酸乙酯	—	—	—	2.73	—
己酸甲酯	6.30	16.57	50.41	39.04	21.70
己酸己酯	—	—	—	12.73	—
己酸乙酯	—	108.37	394.88	99.28	101.07
乙酸己酯	30.89	71.51	175.35	100.52	81.43
乙酸辛酯	—	—	—	—	13.10
乙酸乙酯	—	4.12	—	6.81	—
丙酸乙酯	—	—	2.56	—	—
丁酸乙酯	—	—	—	—	4.32
异戊酸正辛酯	—	—	—	3.49	—
戊酸甲酯	—	—	—	14.17	—
戊酸乙酯	25.44	—	—	—	—
辛酸甲酯	12.96	12.28	12.04	12.16	11.53
辛酸乙酯	—	—	64.32	47.53	0.99
癸酸乙酯	—	—	—	—	9.06

续表1

化合物	峰面积 ($\times 10^6$)				
	干燥0 h	干燥5 h	干燥10 h	干燥15 h	干燥16 h
12-甲基十四烷酸甲酯	0.43	—	—	—	—
十六烷酸乙酯	3.93	3.86	—	—	—
油酸乙酯	2.14	—	—	1.46	1.40
十六烷酸甲酯	—	0.39	—	—	—
草酸二乙酯	—	—	32.64	—	—
烟酸甲酯	—	—	2.19	—	—
丁位辛内酯	—	—	—	—	4.98
4-羟基-3-甲基-辛内酯	—	—	12.69	—	—
丙位十二内酯	—	—	3.85	—	—
十四酸乙酯	—	—	0.47	—	—
十六酸甲酯	—	—	0.75	5.34	0.74
十六酸乙酯	—	—	4.55	5.10	5.50
丁位十一内酯	—	—	—	2.06	—
(S)-3-羟基丁酸甲酯	—	—	—	1.67	1.82
峰面积合计	82.09	217.10	756.70	354.09	257.64
种类数合计	7	8	13	15	13

注: —, 未检出。

2.2 干燥过程中酯类香气物质的主成分分析

表2 特征值及方差贡献率

Table 2 Eigenvalues and contribution to variance

指标	F_1	F_2	F_3	F_4
特征值	10.943	8.902	6.612	3.544
方差贡献率/%	36.476	29.672	22.039	11.813
累计方差贡献率/%	36.476	66.148	88.187	100.000

表3 主成分载荷矩阵

Table 3 Principal component loading matrix

化合物	F_1	F_2	F_3
2-甲基丁酸乙酯	0.029	0.943	-0.328
己酸甲酯	0.927	0.370	-0.037
己酸己酯	0.029	0.943	-0.328
己酸乙酯	0.977	-0.179	0.029
乙酸己酯	0.989	0.087	0.047
乙酸辛酯	-0.167	0.082	0.982
乙酸乙酯	-0.133	0.731	-0.483
丙酸乙酯	0.935	-0.323	-0.068
丁酸乙酯	-0.167	0.082	0.982
异戊酸正辛酯	0.029	0.943	-0.328
戊酸甲酯	0.029	0.943	-0.328
戊酸乙酯	-0.522	-0.388	-0.306
辛酸甲酯	-0.399	-0.313	-0.772
辛酸乙酯	0.881	0.344	-0.286
癸酸乙酯	-0.167	0.082	0.982
12-甲基十四烷酸甲酯	-0.522	-0.388	-0.306
十六烷酸乙酯	-0.652	-0.574	-0.479
油酸乙酯	-0.612	0.307	0.115
十六烷酸甲酯	-0.274	-0.314	-0.281
草酸二乙酯	0.935	-0.323	-0.068
烟酸甲酯	0.935	-0.323	-0.068
丁位辛内酯	-0.167	0.082	0.982
4-羟基-3-甲基-辛内酯	0.935	-0.323	-0.068
丙位十二内酯	0.935	-0.323	-0.068
十四酸乙酯	0.935	-0.323	-0.068
十六酸甲酯	0.145	0.964	-0.214
十六酸乙酯	0.558	0.609	0.549
丁位十一内酯	0.029	0.943	-0.328
(S)-3-羟基丁酸甲酯	-0.119	0.807	0.578

为进一步探究干燥过程中酯类香气物质变化规律,以干燥时间及酯类香气物质为原始变量,利用XL-STAT软件进行主成分分析后得出4个独立的主成分及其特征值,如表2所示。表3可反映各主成分对干燥过程中草莓酯类化合物和酶活性的影响程度。由表2、3可知,前3个主成分累计方差贡献率达到88.178%,反映原变量的信息;第1主成分的特征值为10.943,贡献率为36.476%,代表了全部信息的36.476%,主要反映己酸甲酯、己酸乙酯、乙酸己酯、丙酸乙酯、辛酸乙酯、草酸二乙酯、烟酸甲酯、4-羟基-3-甲基-辛内酯、丙位十二内酯以及十四酸乙酯等的含量;第2主成分的特征值为8.902,贡献率为29.672%,主要代表2-甲基丁酸乙酯、己酸己酯、乙酸乙酯、异戊酸正辛酯、戊酸甲酯、十六酸甲酯和丁位十一内酯等的含量;第3主成分的特征值为6.612,贡献率为22.039%,主要反映乙酸辛酯、丁酸乙酯、癸酸乙酯、丁位辛内酯的含量。

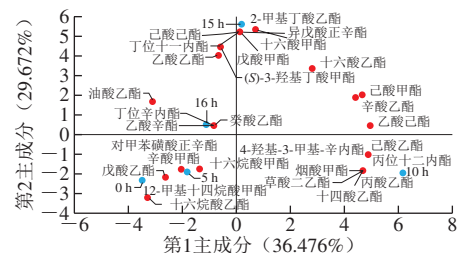


图1 干燥过程中酯类物质在第1、2主成分上的散点图

Fig. 1 Scatter plots of principal components 1 versus 2 for esters in strawberry during drying

表4 主成分得分

Table 4 Scores of the first two principal components

干燥时间/h	F_1	F_2	F_3	$F_{\text{综合}}$	综合排名
0	-3.45	-2.32	-1.57	-7.34	5
5	-1.82	-1.87	-1.44	-5.13	4
10	6.18	-1.93	-0.35	3.90	3
15	0.91	5.63	-1.69	4.85	1
16	-1.11	0.50	5.05	4.44	2

如图1所示,其中干燥15 h的草莓片在第1、2主成分上呈正向分布,2-甲基丁酸乙酯、己酸甲酯、己酸己酯、乙酸己酯、异戊酸正辛酯、戊酸甲酯、辛酸乙酯、十六酸甲酯、十六酸乙酯和丁位十一内酯等也在第1、2主成分上呈正向分布,由此可见,这些酯类化合物和干燥15 h的草莓均与第1、2主成分呈正相关;干燥16 h的草莓片分布在第2象限,表明其与第1主成分成负相关,与第2主成分成正相关,而乙酸辛酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、癸酸乙酯、油酸乙酯和丁位辛内酯以及(S)-3-羟基丁酸甲酯也分布在第2象限,由此可见,这些是干燥16 h的草莓片中主要酯类化合物。干燥0 h和5 h的草莓片与第1、2主成分均呈负相关,戊酸乙酯、辛酸甲酯、12-甲基十四烷酸甲酯、十六烷酸乙酯和十六烷酸甲酯在第1、2

主成分上均呈负向分布,表明干燥0 h和5 h草莓以这些酯类化合物为主;而干燥10 h的草莓处于第4象限,与第1主成分呈正相关,与第2主成分呈负相关,己酸乙酯、丙酸乙酯、草酸二乙酯、烟酸甲酯、丙位十二内酯和十四酸乙酯位于第4象限,由此可见,干燥10 h的草莓以这些酯类香气物质为主。从表4可以看出,干燥过程中草莓的酯类化合物综合得分排名由高到低依次为干燥15 h>干燥16 h>干燥10 h>干燥5 h>干燥0 h。

2.3 关键酶活性分析

表5 草莓干燥过程中酶活性变化
Table 5 Changes in ester-related enzymatic activities during strawberry drying

酶种类	比活力/(mU/mg)				
	干燥0 h	干燥5 h	干燥10 h	干燥15 h	干燥16 h
脂氧合酶	0.59±0.02 ^c	0.92±0.04 ^d	1.17±0.03 ^c	2.91±0.12 ^b	6.39±0.44 ^a
醇酰基转移酶	6.77±1.48 ^d	11.99±0.54 ^c	44.57±1.16 ^a	33.04±1.68 ^b	31.35±1.57 ^b
乙醇脱氢酶	13.03±0.10 ^c	10.67±0.23 ^d	8.48±0.23 ^c	10.48±0.28 ^d	17.08±0.81 ^b

注:同行肩标小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

脂肪酸是合成大多数直链酯类物质的前体物质,脂肪有多种氧化途径^[25],其中脂氧合酶氧化途径参与了果实风味物质的合成^[26]。脂氧合酶催化亚油酸和亚麻酸反应生成氢过氧化物,通过 β -氧化形成醛类或稀酸类化合物,然后在乙醇脱氢酶作用下反应生成醇类物质。此后,醇类物质作为受体,最后在醇酰基转移酶作用下合成相应的酯类物质^[27]。如表5所示,新鲜草莓脂氧合酶比活力较低,干燥初期逐渐被激活,干燥过程中,脂氧合酶比活力随着干燥时间的延长逐渐升高,而乙醇脱氢酶比活力随着干燥时间的变化呈先下降后上升的趋势,在16 h时达到最大值,此时乙醇脱氢酶比活力为17.08 mU/mg;而醇酰基转移酶比活力在0~10 h时增大,在10 h时达到最大值,其比活力为44.57 mU/mg。这可能是因为干燥过程中温度使酶结构组分达到了一个相对稳定的状态,从而抵消了长时间干燥的作用^[28]。与此同时,草莓片中酯类物质含量与其脂氧合酶、醇脱氢酶、醇酰基转移酶活性有关^[29-30]。

2.4 酶活性与酯类香气化合物相关性分析

由表6可知,总酶活与己酸甲酯、己酸乙酯、乙酸己酯、乙酸辛酯呈显著正相关($P<0.05$),与十六酸乙酯呈极显著正相关($P<0.01$),但与辛酸甲酯和十六烷酸乙酯呈显著负相关。乙醇脱氢酶与乙酸辛酯、丁酸乙酯、癸酸乙酯间均呈极显著正相关($P<0.01$),还与己酸乙酯、乙酸乙酯、辛酸乙酯、十六酸乙酯、(S)-3-羟基丁酸甲酯呈显著正相关($P<0.05$),与辛酸甲酯呈显著负相关($P<0.05$);有类似研究表明,在还原酶(乙醇脱氢酶)催化作用下反应生成乙醇,再合成某酸乙酯^[31]。由此可见,乙醇脱氢酶与草莓中己酸乙酯、十六酸乙酯等的合成有关。

表6 相关性分析
Table 6 Correlation analysis

指标	乙醇脱氢酶	醇酰基转移酶	脂氧合酶	总酶活
乙醇脱氢酶	1			
醇酰基转移酶	0.381	1		
脂氧合酶	0.755*	-0.243	1	
总酶活	0.651	0.947	0.078	1
2-甲基丁酸乙酯	0.119	0.267	-0.249	0.219
己酸甲酯	0.053	0.928**	0.779*	0.767*
己酸己酯	0.119	0.267	-0.249	0.219
己酸乙酯	0.832*	0.788*	-0.579	0.708*
乙酸己酯	0.001	0.902**	0.766*	0.737*
乙酸辛酯	0.928**	0.707*	0.872*	0.899*
乙酸乙酯	0.785*	0.824*	-0.369	-0.107
丙酸乙酯	-0.285	0.677	-0.589	0.479
丁酸乙酯	0.931**	0.207	0.872*	0.499
异戊酸正辛酯	0.119	0.267	-0.249	0.219
戊酸甲酯	0.119	0.267	-0.249	0.219
戊酸乙酯	-0.420	-0.668	0.184	-0.652
辛酸甲酯	-0.881*	-0.699	-0.309	-0.834*
辛酸乙酯	0.804*	0.806*	-0.713	0.591
癸酸乙酯	0.928**	0.207	0.872*	0.499
12-甲基十四烷酸甲酯	-0.420	-0.668	0.184	-0.652
十六烷酸乙酯	-0.623	-0.940**	-0.024	-0.879*
油酸乙酯	0.269	-0.351	0.585	-0.176
十六烷酸甲酯	-0.343	-0.482	-0.217	-0.545
草酸二乙酯	-0.285	0.677	-0.589	0.479
烟酸甲酯	-0.285	0.677	-0.589	0.479
丁位辛内酯	0.628	0.207	0.872*	0.499
4-羟基-3-甲基-辛内酯	-0.285	0.677	-0.589	0.479
丙位十二内酯	-0.285	0.677	-0.589	0.479
十四酸乙酯	-0.285	0.677	-0.589	0.479
十六酸甲酯	0.221	0.413	-0.224	0.377
十六酸乙酯	0.709*	0.894*	0.136	0.970**
丁位十一内酯	0.119	0.267	-0.249	0.219
(S)-3-羟基丁酸甲酯	0.881*	0.384	0.545	0.595

注:*, $P<0.05$, 显著相关; **, $P<0.01$, 极显著相关。

醇酰基转移酶与己酸甲酯、乙酸己酯呈极显著正相关($P<0.01$),与乙酸辛酯、乙酸乙酯、辛酸乙酯以及十六酸乙酯呈显著正相关($P<0.05$),而与十六烷酸乙酯呈极显著负相关;研究表明,糖的正常有氧代谢能产生酯类化合物的合成前体物,无氧发酵产生大量的乙醛和乙醇,从而促进乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯等乙醇基酯含量的增加,从而在醇酰基转移酶催化下生成乙酸某酯^[15];这与Ueda^[32]和Shalit^[33]等对草莓、香蕉以及甜瓜的研究结果一致,醇酰基转移酶与乙酸某酯的合成有关。这表明,草莓中醇酰基转移酶与乙酸己酯、乙酸辛酯、乙酸乙酯的合成有关。

脂氧合酶与乙酸辛酯、乙酸己酯、己酸甲酯、丁酸乙酯、癸酸乙酯、丁位辛内酯呈显著正相关($P<0.05$)。研究表明,亚油酸在脂氧合酶和氢过氧化物裂解酶的作用下生成己醛,己醛在醇脱氢酶作用下生成己醇,己醇可进一步生成乙酸己酯,己醛可被氧化成己酸,并进一步生成己酸甲酯等酯类物质^[34]。本实验进

一步验证了草莓中脂氧合酶能影响乙酸己酯、己酸甲酯等酯类化合物的合成。

3 结 论

本研究采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定草莓干燥过程中酯类香气物质的变化。结果表明：干燥过程中草莓的酯类香气物质会发生明显变化，新生成了己酸乙酯、乙酸辛酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯等酯类化合物，己酸甲酯、乙酸己酯、乙酸辛酯等含量增加，同时也有部分酯类化合物损失；脂氧合酶、乙醇脱氢酶活性在干燥16 h达到最大值，而醇酰基转移酶活性在干燥10 h达到最大值。主成分分析显示，干燥15 h的草莓片酯类香气化合物综合得分最高；相关性分析结果表明，乙醇脱氢酶与某酸乙酯以及乙酸辛酯、(S)-3-羟基丁酸甲酯等酯类香气化合物呈显著正相关；醇酰基转移酶与乙酸某酯、己酸甲酯以及辛酸乙酯等呈显著正相关；脂氧合酶与乙酸辛酯、乙酸己酯、己酸甲酯、丁酸乙酯、癸酸乙酯、丁位辛内酯呈显著正相关。

参考文献：

- [1] PINO J A, MARBOT R, VAZQUEZ C. Characterization of volatiles in strawberry guava (*Psidium cattleianum* Sabine) fruit[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2001, 49(12): 5883-5887. DOI:10.1021/jf051106m.
- [2] LOKK E, METTE M, EDELENBOS M, et al. Investigation of volatiles emitted from freshly cut onions (*Allium cepa* L.) by real time proton-transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS)[J]. Sensors, 2012, 12(12): 16060-16076. DOI:10.3390/s121216060.
- [3] HADI E, MOHAMED M A, ZHANG, et al. Advances in fruit aroma volatile research[J]. Molecules, 2013, 18: 8200-8229.
- [4] YURIKO I, KIKUE K. Sensory evaluation of the synergism among odorants present in concentrations below their odor threshold in a Chinese jasmine green tea infusion[J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2005, 49(1): 1-68. DOI:10.1002/mnfr.200400021.
- [5] GONDA I, BAR E, PORTONY V, et al. Branched-chain and aromatic amino acid catabolism into aroma volatiles in *Cucumis melo* L. fruit[J]. Journal of Experimental Botany, 2010, 61(4): 1111-1123. DOI:10.1093/jxp/erp390.
- [6] 徐晚秀. 食品热风微波耦合干燥及气味控制研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- [7] JUDITH S. The plant ADH gene family[J]. The Plant Journal, 2011, 66: 128-142. DOI:10.1111/j.1365-3113.2010.04458.x.
- [8] DEFILIPPI B G, DANDEKAR A M, KADER A A. Relationship of ethylene biosynthesis to volatile production, related enzymes, and precursor availability in apple peel and flesh tissues[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(8): 3133-3141. DOI:10.1021/jf047892x.
- [9] LIU H, SONG L, YOU Y, et al. Cold storage duration affects litchi fruit quality, membrane permeability enzyme activities and energy charge during shelf time at ambient temperature[J]. Postharvest Biology Technology, 2011, 60: 24-30. DOI:10.1016/j.postharvbio.2010.11.008.
- [10] ANADREOU A, FEUSSNER I. Lipooxygenases: structure and reaction mechanism[J]. Phytochemistry, 2009, 70(13/14): 1504-1510. DOI:10.1016/j.phytochem.2009.05.008.
- [11] 李丽. 速冻草莓品质评价体系的建立研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2016.
- [12] 侯思涵, 裴龙英, 陈计彦. 超高压处理对哈密瓜汁中酶活性与香气的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(22): 209-213. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201822031.
- [13] 张莉会, 刘杜娟, 廖李, 等. 真空冷冻-热风联合干燥对草莓品质的影响[J]. 现代食品科技, 2018, 34(4): 194-203. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.04.029.
- [14] 曹建康, 姜微波, 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: 105-107.
- [15] 隋静. 草莓果实发育过程和采后处理对其芳香物质和醇酰基转移酶活性影响研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2007: 21. DOI:10.7666/d.y1094148.
- [16] 陈燕, 孙晓红, 孙国伟, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱分析蓝莓粗提物中的挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2013, 34(20): 78-81. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2013.20.021.
- [17] AI J. Headspace solid phase microextraction. Dynamics and quantitative analysis before reaching a partition equilibrium[J]. Analytical Chemistry, 1997, 69(16): 3260-3266. DOI:10.1021/ac970024x.
- [18] SABIO E, VIDAL-ARAGON M C, BERNALTE M J, et al. Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries[J]. Food Chemistry, 1998, 61(4): 493-503. DOI:10.1016/S0308-8146(97)00079-4.
- [19] PIA L, GUNHILD H. Characterization of volatiles from cultured dairy spreads during storage by dynamic headspace GC/MS[J]. European Food Research and Technology, 2001, 212(6): 636-642. DOI:10.1007/s002170100313.
- [20] 李丹, 王颖. 金丝小枣酒香气成分分析[J]. 酿酒科技, 2008(6): 109-111. DOI:10.13746/j.njkj.2008.06.029.
- [21] APREA E, COROLLARO M L, BETTA E, et al. Sensory and instrumental profiling of 18 apple cultivars to investigate the relation between perceived quality and odour and flavour[J]. Food Research International, 2012, 49(2): 677-686. DOI:10.1016/j.foodres.2012.09.023.
- [22] 刘璇, 赖必辉, 毕金峰, 等. 不同干燥方式芒果脆片香气成分分析[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 179-184. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201322036.
- [23] SAHA B, BUCKNALL M P, ARCOT J, et al. Profile changes in banana flavour volatiles during low temperature drying[J]. Food Research International, 2018, 106: 992-998. DOI:10.1016/j.foodres.2018.01.047.
- [24] KROKIDA M, PHILIPPOPOULOS C. Volatility of apples during air and freeze drying[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 73(2): 135-141. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2005.01.012.
- [25] ROWAN D D, ALLEN J M, FIELD E, et al. Biosynthesis of straight-chain ester volatiles in red delicious and granny smith apples using deuterium-labeled precursors[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(7): 2553-2562. DOI:10.1021/jf9809028.
- [26] 陈晶, 李正国. 脂氧合酶在果实成熟衰老中的作用[J]. 现代食品科技, 2002, 18(1): 50-53. DOI:10.3969/j.issn.1673-9078.2002.01.023.
- [27] WYLLIE S G, LEACH D N, WANG Y. Development of flavor attributes in the fruit of *C. melo* during ripening and storage[C]// ACS Symposium Series, 1996. DOI:10.1021/bk-1996-0637.ch022.
- [28] HENDRICKX M, LUDIKHUYZE L, VAN DEN BROECK I, et al. Effects of high pressure on enzymes related to food quality[J]. Trends in Food Science and Technology, 1998, 9(5): 197-203. DOI:10.1007/978-1-4939-3234-4_19.
- [29] 李岩. 乙烯在薄皮甜瓜果实香气物质合成中的作用与调控[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012.
- [30] 隋静, 姜远茂, 彭福田, 等. 草莓果实发育过程中芳香物质含量和醇酰基转移酶活性的变化[J]. 园艺学报, 2007(6): 1411-1417. DOI:10.16420/j.issn.0513-353x.2007.06.011.
- [31] 陈丽. 美味猕猴桃采后果实风味物质变化的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2018.
- [32] UEDA Y, TSUDA A, BAI J H, et al. Characteristic pattern of aroma ester formation from banana, melon and strawberry with reference to the substrate specificity of ester synthetase and alcohol contents in pulp[J]. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 1992, 39(2): 183-187. DOI:10.3136/nshkk1962.39.183.
- [33] SHALIT M, KATZAR N, TADMOR Y, et al. Acetyl-CoA: alcohol acetyltransferase activity and aroma formation in ripening melon fruits[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(2): 794-799. DOI:10.1021/jf001075p.
- [34] EGEA M B, PEREIRA-NETTO A B, CACHO J, et al. Comparative analysis of aroma compounds and sensorial features of strawberry and lemon guavas (*Psidium cattleianum* Sabine)[J]. Food Chemistry, 2014, 164: 272-277. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.05.028.