

树莓汁中游离态和键合态香气物质的成分分析

任婧楠, 荣 茂, 金 瑶, 潘思轶, 王可兴, 范 刚*

(环境食品学教育部重点实验室, 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 采用Amberlite XAD-2树脂吸附洗脱分离的方法, 对树莓汁中的游离态和键合态香气物质进行了分离, 对提取得到的键合态香气物质进行酸法或酶法(β -D-葡萄糖苷酶)水解释放, 并采用气相色谱进行检测分析, 以明确树莓汁中游离态和键合态香气物质的种类和含量。结果表明, 在树莓汁中共检出23种游离态香气物质, 主要为脂肪醇类、酮类和酯类物质, 苯甲醛是游离态组分中含量最高的物质; 酶法水解后共检出20种键合态香气物质, 主要为苯系物和脂肪醇类物质; 酸法水解后共检出11种键合态香气成分, 主要为萜烯类和脂肪醇类物质。

关键词: 树莓汁; 键合态香气物质; 酶解; 酸解

Free and Bound Aroma Compounds in Raspberry Juice

REN Jing-nan, RONG Mao, JIN Yao, PAN Si-yi, WANG Ke-xing, FAN Gang*

(Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The composition of free and bound aroma compounds in raspberry juice was analyzed by GC-MS. The free and bound aroma compounds in raspberry juice were separated by Amberlite XAD-2 column chromatography and the bound aroma compounds were subjected to acid hydrolysis or enzymatic hydrolysis (β -D-glucosidase) before GC-MS analysis. A total of 23 free aroma compounds were identified in raspberry juice, mainly including fatty alcohols, ketones and esters and benzaldehyde was the most abundant free aroma compound. A total of 20 aroma compounds, mainly including benzenic compounds and fatty alcohols, were identified after acid hydrolysis of bound components compared to 11 ones with enzymatic hydrolysis, mainly including terpenic compounds and fatty alcohols.

Key words: raspberry juice; bound aroma compounds; enzymatic hydrolysis; acidic hydrolysis

中图分类号: TS255.44

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)02-0199-05

树莓(Raspberry)是蔷薇科(Rosaceae)悬钩子属(*Rubus*)的多年生落叶性灌木型果树, 又称托盘、悬钩子等, 东北及新疆地区称其为马林果, 中草药称其为覆盆子^[1]。实为浆果, 色泽诱人, 宝石形, 成串成簇, 柔嫩多汁, 风味独特, 在国际上被称为“黄金浆果”和“水果之王”。果实中富含氨基酸、维生素、糖、有机酸、矿物元素等多种营养成分, 尤其VE和SOD(超氧化物歧化酶)的含量居于各类水果之首; 另外还含有鞣花酸、黄酮、花青素等药用成分, 可做发汗剂, 是治疗感冒、咽喉炎的良好降热药, 且具有抑制癌细胞和抗心血管疾病之功效^[2]。

香气是影响树莓及其加工制品品质的重要因素之一, 到目前为止, 国内外研究学者已经从树莓中鉴定出200多种挥发性化合物。其组成以萜类为主, 还含有一些酮、醛、酯和醇等成分, 其中主要为苯甲醛、 α -蒎烯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、 β -石竹烯、牻牛儿醇、

β -香叶烯、 γ -萜品烯、反式- β -罗勒烯、乙酸乙酯、庚酸乙酯、树莓酮、2-甲基丁醇等^[3-5]。Aprea等^[6]采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)技术对两个不同品种树莓中的挥发性物质进行了分析, 共检出46中挥发性物质, 萜烯类物质种类最多, 但醇类和醛类物质含量最高。之后他们又对14个不同品种树莓中的挥发性香气物质进行了研究, 共检出46种香气物质, 以萜烯类和C₁₃降异戊二烯类物质为主^[7]。Du Xiaofen等^[8]曾对黑莓中的键合态香气物质进行了研究, 酶解后发现醇类及莽草酸衍生物是黑莓中的主要键合态挥发性物质。然而, 有关红树莓(*Rubus idaeus* L.)中的键合态香气物质的研究还未见报道。

糖苷键合态香气物质是一类不具挥发性, 与水果中的糖类物质通过糖苷键结合, 以糖苷形式存在的香气前

收稿日期: 2011-12-02

基金项目: 湖北省研究与开发计划项目(2011BBB045; 2010BBB016)

作者简介: 任婧楠(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为风味化学。E-mail: 79950429@qq.com

*通信作者: 范刚(1982—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为果蔬加工化学。E-mail: fangang@mail.hzau.edu.cn

体物质,这类物质在酸或酶的作用下水解释放后,可以从水果中挥发出来,被人们感受到^[9]。对水果中糖苷键合态香气物质的水解释放是增强水果及其加工制品香气品质的有效途径之一。

本实验以赫尔特兹品种树莓为原料,采用树脂吸附分离洗脱的方法对树莓汁中游离态和键合态的香气物质进行了分离,对得到的键合态香气物质进行了水解释放,采用GC-MS分析方法对游离态和水解得到的键合态香气物质进行分析鉴定,并比较不同水解方式释放的挥发性物质的差异,为树莓及其加工制品的香气保持及释放提供指导。

1 材料与amp;方法

1.1 材料、试剂与仪器

成熟赫尔特兹品种树莓果实采自湖北省天门市湖北金莓科技发展有限公司树莓种植园,树莓果实采摘后贮藏在一18℃的冰柜中待用。实验时从冰柜中取出树莓果实,常温下解冻,榨汁,接着离心分离(4℃,10000r/min)20min,清汁备用。Amberlite XAD-2(20~60目) 美国Supelco公司;β-D-葡萄糖苷酶、环己酮(色谱纯) 美国Fluka公司;所用试剂乙醚、戊烷、甲醇均为分析纯;C₆~C₂₀正构烷烃(色谱纯) 美国Sigma公司。

6890N-5975B型气相色谱-气质联用仪、HP-5MS毛细管色谱柱(30m×0.25mm,0.25μm) 美国安捷伦科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 Amberlite XAD-2树脂的预处理

称取50g XAD-2树脂在索氏抽提器中分别用戊烷、乙酸乙酯和甲醇回流处理各10h,然后贮于甲醇中备用。使用时将洗净的XAD-2以甲醇为溶剂湿法装柱,以500mL蒸馏水洗柱(10mL/min)后即可使用^[10]。

1.2.2 树莓汁中的游离态香气物质的提取

将得到的树莓清汁以约3mL/min的流速流经处理好的Amberlite XAD-2柱(50cm×1cm),接着用300mL的去离子水洗柱以除去水溶性的糖、酸物质。然后用300mL乙醚-戊烷(1:1)洗柱得游离态香气物质,再用N₂吹去剩余溶剂,最终浓缩至1.0mL,加入50μL环己酮(0.946mg/mL无水乙醇)作为内标物,供GC-MS分析。

1.2.3 树莓汁中的键合态香气物质的提取

将得到的树莓清汁以约3mL/min的流速流经处理好的Amberlite XAD-2柱(50cm×1cm),接着用300mL的去离子水洗柱以除去水溶性的糖、酸物质。然后用300mL乙醚-戊烷(1:1)洗去游离态香气物质,接着用300mL甲醇溶液洗脱吸附在树脂柱上的键合态香气物质,收集甲醇部分,在旋转蒸发器上减压浓缩(水浴温度35℃)至干,用

20mL 0.06mol/L的柠檬酸-Na₂HPO₄缓冲液(pH5.0)溶解,再用80mL乙醚-戊烷(1:1)分3次萃取以去除可能存在的游离态挥发性物质,水相备用。

1.2.4 树莓汁中键合态香气物质的酶法水解

将1.2.3节的水相部分置于50mL顶空瓶中,添加46mg β-D-葡萄糖苷酶(2.2U/mg),用聚四氟乙烯隔垫密封,在40℃水浴锅中保温水解48h,之后用乙醚-戊烷(1:1)80mL分3次萃取酶解液,无水硫酸钠干燥,N₂浓缩至1.0mL,加入50μL环己酮(0.946mg/mL无水乙醇)作为内标物,供GC-MS分析。

1.2.5 树莓汁中键合态香气物质的酸法水解

将1.2.3节的水相部分,用1.0mol/L的HCl调整pH1.0,置于40℃水浴锅内水解4d,然后用1.0mol/L的NaOH溶液调pH值至中性,用80mL乙醚-戊烷(1:1)分3次萃取酸解液,N₂浓缩至1.0mL,加入50μL环己酮(0.946mg/mL无水乙醇)作为内标物,供GC-MS分析。

1.2.6 GC-MS分析

气相色谱条件:毛细管柱:HP-5MS(30m×320μm,0.25μm);程序升温,起始温度40℃,保持12min,以3℃/min升至108℃,保持2min,再以5℃/min升至250℃,保持5min,进样量1.0μL,不分流;进样口温度250℃。

质谱条件:离子源温度230℃;四极杆温度150℃;离子化方式电子电离(electron ionization, EI);电子能量70eV;质量范围为45~550u/s。

1.2.7 香气物质的定性定量分析

定性分析:应用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定,并利用C₆~C₂₀正构烷烃的保留时间计算各个色谱峰的保留指数。分析结果运用计算机谱库(NIST 05/WILEY 7.0)进行初步检索及资料分析,再结合文献的保留指数进行比对并进行人工谱图解析,确认挥发性物质的各个化学组成。

定量分析:采用内标法进行定量,内标物为环己酮。计算公式为:

$$\text{各挥发性成分含量}/(\mu\text{g}/\text{mL}) = \frac{\text{各组分的峰面积} \times \text{内标物质量}/\mu\text{g}}{\text{内标物峰面积} \times \text{树莓汁样品量}/\text{mL}}$$

每个实验平行3次,含量采用“平均值±标准差”的方式表示。

2 结果与分析

2.1 树莓汁中的游离态香气物质

树莓汁中的游离态香气物质如表1所示,由表1可知,通过Amberlite XAD-2树脂吸附洗脱分离得到的树莓汁中的游离态香气物质共有23种,其中醇类物质6种,酮类物质5种,酯类物质4种,醛类物质2种,萜烯类物质2种,烯炔类、酸类、酚类及其他类物质各1种。游离态物

表1 树莓汁中的游离态和键合态香气物质
Table 1 Free and bound aroma compounds in raspberry juice

化合物	保留时间/min	保留指数	含量/($\mu\text{g/L}$)		
			游离态	键合态	
				酶解	酸解
2-甲基丁酸甲酯methyl 2-methylbutyrate	6.583	—	59.3 ± 12.61	n.d.	n.d.
6-庚烯-3-醇6-hepten-3-ol	7.363	795	n.d.	n.d.	1.1 ± 0.20
乙酸丁酯butyl acetate	7.905	808	80.5 ± 23.60	n.d.	
2-甲基-3-丁烯-2-醇2-methyl-3-buten-2-ol	9.852	855	n.d.	n.d.	34.3 ± 2.69
2,2-二甲基-1-丁醇2,2-dimethyl-1-butanol	9.909	857	n.d.	n.d.	41.2 ± 5.39
2-甲基丁基乙酸酯2-methylbutyl acetate	10.73	877	1.5 ± 0.96	n.d.	n.d.
3-甲基-2-己醇3-methyl-2-hexanol	11.139	887	n.d.	3.9 ± 1.28	n.d.
1-戊硫醇1-pentanethiol	11.225	889	n.d.	3.0 ± 1.65	n.d.
3-甲基-2-十一烯3-methyl-2-undecene	11.761	902	23.0 ± 2.68	n.d.	n.d.
3,7,11-三甲基-3-十二烷醇3,7,11-trimethyl-3-dodecanol	11.963	906	n.d.	25.5 ± 9.46	n.d.
3-甲基-3-己醇3-methyl-3-hexanol	12.236	912	11.8 ± 2.91	n.d.	n.d.
苯甲醛benzaldehyde	14.817	965	120.3 ± 26.45	n.d.	n.d.
二异丙基二硫醚isopropyl disulfide	17.34	1018	14.3 ± 5.46	n.d.	n.d.
1,2-乙二硫醇1,2-ethanedithiol	17.342	1018	n.d.	1.3 ± 0.63	n.d.
D-柠檬烯D-limonene	17.764	1026	16.1 ± 4.87	n.d.	n.d.
2-乙基-1-己醇2-ethyl-1-hexanol	18.067	1032	36.8 ± 11.6	n.d.	n.d.
苯甲醇benzyl alcohol	18.355	1038	9.5 ± 2.67	40.4 ± 9.07	n.d.
苯乙酮acetophenone	19.685	1065	4.1 ± 2.04	n.d.	n.d.
1-辛醇1-octanol	20.277	1077	n.d.	1.1 ± 0.87	n.d.
3-羟基己酸乙酯ethyl 3-hydroxyhexanoate	21.157	1095	2.4 ± 0.24	n.d.	n.d.
苯乙醇2-phenylethanol	22.165	1116	n.d.	22.7 ± 6.73	n.d.
香芹醇carveol	22.223	1117	n.d.	2.7 ± 1.02	n.d.
3-乙基苯甲醛3-ethyl-benzaldehyde	24.356	1162	116.6 ± 6.56	n.d.	n.d.
苯甲酸benzoic acid	25.135	1178	93.3 ± 26.35	2860.3 ± 132.45	n.d.
2,4-二甲苯乙酮2,4-dimethylacetophenone	25.946	1195	61.7 ± 15.62	n.d.	n.d.
5,8-二氢-1-萘酚5,8-dihydro-1-naphthalenol	31.382	1315	6.2 ± 0.90	n.d.	n.d.
4-羟基-3-甲基苯乙酮4-hydroxy-3-methylacetophenone	31.429	1316	n.d.	2.9 ± 1.20	n.d.
5-甲基-2-(1-甲基乙基)-1-己醇5-methyl-2-(1-methylethyl)-1-hexanol	32.172	1333	2.2 ± 1.82	n.d.	n.d.
丁香酚eugenol	33.278	1359	n.d.	8.2 ± 2.36	n.d.
2-乙基-1-十二烷醇2-ethyl-1-dodecanol	33.368	1361	1.9 ± 1.02	n.d.	n.d.
1-十一醇1-undecanol	34.668	1391	n.d.	n.d.	1.4 ± 0.68
异香兰素isovanillin	35.349	1408	n.d.	2.0 ± 0.68	n.d.
丙烯基乙基愈疮木酚propenylguaethol	35.583	1413	n.d.	6.7 ± 2.46	n.d.
α -紫罗兰酮 α -ionone	36.119	1427	37.3 ± 2.17	n.d.	n.d.
反式肉桂酸trans-cinnamic acid	36.797	1443	n.d.	6.2 ± 3.16	n.d.
α -甲基苯甲醇 α -methyl-benzenemethanol	37.426	1459	n.d.	7.9 ± 3.43	n.d.
β -紫罗兰酮 β -ionone	38.523	1486	23.4 ± 0.09	n.d.	n.d.
4-羟基苯乙酮4-hydroxy-acetophenone	38.559	1487	n.d.	3.0 ± 1.32	n.d.
2,4-二甲氧基苯甲醇2,4-dimethoxybenzyl alcohol	38.811	1493	n.d.	17.9 ± 6.48	n.d.
树莓酮raspberry ketone	41.098	1552	9.1 ± 1.56	n.d.	n.d.
3,7-二甲基-6-壬烯-1-醇3,7-dimethyl-6-nonen-1-ol	42.305	1583	7.9 ± 2.46	n.d.	n.d.
1-十五醇1-pentadecanol	42.662	1592	n.d.	16.5 ± 4.78	3.3 ± 1.21
4-羟基- β -紫罗兰酮4-hydroxy- β -ionone	46.038	1690	n.d.	n.d.	88.7 ± 9.79
薄荷醇menthol	46.873	1716	n.d.	n.d.	1.41 ± 0.42
2-己基-1-癸醇2-hexyl-1-decanol	47.793	1746	4.7 ± 2.67	n.d.	n.d.
异胡薄荷醇isopulegol	50.89	1872	n.d.	3.0 ± 0.87	1.0 ± 0.32
p-薄荷-1-烯-9-醇p-menth-2-en-9-ol	51.777	1921	n.d.	n.d.	3.5 ± 1.25
异长叶醇isolongifolol	51.914	1929	n.d.	n.d.	15.3 ± 5.62
p-薄荷-8(10)-烯-9-醇p-menth-8(10)-en-9-ol	52.046	1937	n.d.	7.1 ± 2.67	7.3 ± 3.47

注：保留指数 HP-5 MS 色谱柱上的保留指数；— . 未计算；n.d.. 未检出。

质总含量为743.9 $\mu\text{g/L}$ ，其中醛类物质含量最高，达236.9 $\mu\text{g/L}$ ，占总含量的31.8%，其次为酯类、酮类物质等。

醛类物质含量最高，其中苯甲醛是该树莓品种中检出的含量最高的游离态香气物质，占总含量的16.2%。该种物质也曾在Polka berry和Tulameen berry两个树莓品种中被检出^[6]。苯甲醛具有一种甜香味(sweet and burnt sugar)，其香气阈值为350ppb^[11]。据报道，苯甲醛不仅是重要的香气物质，还具有较好的抗真菌作用，Vaughn等^[12]曾对树莓中香气物质的抑菌作用进行了研究，并发

现苯甲醛在0.04 $\mu\text{g/mL}$ 时就对真菌具有抑制作用。3-乙基苯甲醛是本实验中检出的第二种醛类物质，其含量仅次于苯甲醛。

醇类物质是该品种树莓香气中种类最多的物质，共检出6种，总含量达66.9 $\mu\text{g/L}$ ，2-乙基-1-己醇含量最为丰富，其次为3-甲基-3-己醇、苯甲醇等。苯甲醇是植物中常见的香气物质，具有明显的花香味(floral)，其在很多其他品种树莓中也被检出^[6-7]，并被发现在树莓中具有一定的抗真菌作用^[12]。

本实验中共检出5种酮类物质,总含量为135.6 $\mu\text{g/L}$,占总含量的18.2%,其中,2,4-二甲基苯乙酮含量最为丰富。 α -紫罗兰酮含量也较高,是一种重要的 C_{13} 降异戊二烯类香气物质, Xi Zhumei等^[13]发现 α -紫罗兰酮具有一种罐藏桃子和烤苹果(canned peach、baked apple)香味,其香气阈值很低仅为0.09ppb,其含量为37.3 $\mu\text{g/L}$ 。 β -紫罗兰酮是本实验中检出的另外一种重要的 C_{13} 降异戊二烯类香气物质,具有花香和树莓香气(flower、raspberry)^[14]。树莓酮是本实验中检出的另外一种酮类物质,但由于其具有较低的挥发性,因此较难被SPME的方法萃取得到^[15]。本实验采用树脂吸附洗脱的方法提取树莓中的游离态香气物质,检出的树莓酮含量为9.1 $\mu\text{g/L}$, Borejsza-Wysocki等^[15]研究发现不同品种树莓香气中检出的树莓酮的含量不一样, Canby和Royalty两个品种树莓香气中的树莓酮含量低于30ppb,而Willamette的含量则超过了170ppb。树莓酮也是树莓精油中的重要活性物质,具有较强的抗雄激素活性^[17]。 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮和树莓酮在很多其他品种树莓中也被检出,是树莓中重要的香气物质,被认为是树莓中的特征香气物质^[14,17]。苯乙酮是本实验中检出的另外一种重要的酮类物质,该种物质具有花香和杏仁香味(flower, almond)^[14],但其含量很低,仅为4.1 $\mu\text{g/L}$ 。

乙酸丁酯是本实验中检出的含量最高的酯类香气物质,占总含量的10.8%,具有梨香味(pear)^[14]。其次为2-甲基丁酸甲酯。3-羟基己酸乙酯是本文中检出的唯一一种羟基酯类物质,具有较高的香气阈值270ppb,这种物质是由相应的酮酸降解产物羟基脂肪酸经酯化后产生的^[18],该种物质在很多水果中以糖苷键合态的形式存在,也被认为是柑橘中的特征香气物质之一^[21]。

萜烯类物质被认为是树莓中重要的香气物质, Aprea等^[7]从14种树莓中分析检测到12种萜烯类物质,然而本研究只检出D-柠檬烯和3,7-二甲基-6-壬烯-1-醇两种萜烯类物质,总含量为24 $\mu\text{g/L}$ 。这可能与本实验使用的提取方法有关,萜烯类物质挥发性强,在样品浓缩过程中容易造成损失。

2.2 树莓汁中的键合态香气物质

2.2.1 键合态香气物质的酶法水解

通过 β -D-葡萄糖苷酶水解得到的键合态香气物质如表1所示,共检出20种键合态香气物质,包括11种苯系物,6种醇类物质及3种萜烯类物质,总含量达3042.3 $\mu\text{g/L}$,其中苯系物含量最高,达2978.2 $\mu\text{g/L}$,占总含量的97.9%,是该品种树莓中主要的键合态香气物质种类。

本实验中检出的苯系物的种类和含量最为丰富,其中苯甲酸是本实验中检出的含量最高的苯系物,占总含量的94%。Meret等^[19]发现苯甲酸也是黑莓中主要的键合态香气物质,且含量很高,达到960ppb,占黑莓键合态香气总量的15%。这种物质呈现出焦糖和乳香味(caramel,

milky)^[19],但其香气阈值还未见报道。反式肉桂酸是本试验中检出的第二种酸类苯系物,但其含量很低,仅为6.2 $\mu\text{g/L}$,而其在黑莓中以键合态形式存在的含量很高,高达1460ppb,同样的研究结果在Humpf等^[20]的研究中也曾出现过。苯甲醇在该品种树莓中也被检出以键合态的形式存在,这种物质在很多其他植物中也被检出以键合态的形式存在,和丁香酚一样,这些物质被有些学者认为是植物中糖苷键合态香气物质的普遍成分^[21]。丁香酚含量不高,其在黑莓中也被检出以键合态的形式存在^[8,19],并在树莓精油中被发现以游离态形式存在,且具有最高的雄激素拮抗活性^[16]。苯乙醇是本实验中检出的另一种醇类苯系物,具有蜂蜜、玫瑰及丁香味(honey, rose, lilac),是花瓣中的特征香气物质。其在树莓和黑莓中也被检出以键合态的形式存在^[8,19,22]。 α -甲基苯甲醇、2,4-二甲氧基苯甲醇是本实验中检出的另外两种醇类苯系物,但含量都不高。除丁香酚外,丙烯基乙基愈疮木酚、异香兰素是本实验中检出的另外两种酚类苯系物,丙烯基乙基愈疮木酚是一种重要的香料,具有香兰素似强烈气味,可作为香兰素的替代品。4-羟基-3-甲基苯乙酮和4'-羟基苯乙酮是本实验中检出的两种酮类物质,这类物质是黑莓中重要的糖苷键合态香气物质,但主要以 C_{13} 降异戊二烯类物质为主^[8,19]。

香芹醇、异胡薄荷醇及p-薄荷-8(10)-烯-9-醇是该品种树莓中检出的三种萜烯类键合态香气物质,这类物质被认识是水果中重要的糖苷香气前体之一,特别是在葡萄中,其在柑橘汁也被发现以键合态的形式存在^[23]。

此外,本实验中还检出5种脂肪醇类物质,分别是3-甲基-2-己醇、1-戊硫醇、3,7,11-三甲基-3-十二烷醇、1-辛醇及1-十五醇,总含量为51.3 $\mu\text{g/L}$ 。

2.2.2 键合态香气物质的酸法水解

树莓汁中键合态香气物质的酸解结果如表1所示,共检出11种键合态香气成分,总含量为198.5 $\mu\text{g/L}$ 。包括5种萜烯类物质,5种脂肪醇类物质及1种 C_{13} 降异戊二烯类物质。

本实验采用的酸解条件较为剧烈,pH值为1.0,与酶法水解相比,酸法水解得到的键合态香气物质的种类和含量均较少,两种不同水解方式得到的键合态香气物质中只有3种物质相同,分别为1-十五醇、异胡薄荷醇及p-薄荷-8(10)-烯-9-醇。

酸法水解得到的萜烯类物质种类及含量比酶解的高,共有5种萜烯类物质,总含量为28.5 $\mu\text{g/L}$,占总含量的14.4%,其含量是酶法水解的两倍多,并有两种物质在酶法水解中也被检出。

4-羟基- β -紫罗兰酮是酸法水解后检出的唯一一种 C_{13} 降异戊二烯类物质,其含量也最高,达88.7 $\mu\text{g/L}$,占总含量的44.7%。 C_{13} 降异戊二烯类物质是水果中很重要的一

类糖苷香气前体,然而在酶法水解后并未检出,其异构体3-羟基- β -紫罗兰酮在黑莓中也以键合态形式存在^[19]。

共有5种脂肪醇类物质在酸解后被检出,含量达81.3 μ g/L,占总含量的41%,分别为6-庚烯-3-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2,2-二甲基-1-丁醇、1-十一醇及1-十五醇,其中只有1-十五醇也在酶解组分中检出。

酶法和酸法水解得到的键合态香气物质在含量和具体组成上都存在较大差异,只检出3种共同组分,分别为1-十五醇、异胡薄荷醇及 p -薄荷-8(10)-烯-9-醇。这两种方法水解后的香气组分不同,可能与其水解机制与反应条件有关。酶法水解具有选择性和高度的专一性,其特性是可水解结合于末端、非还原性的 β -D-糖苷键,同时释放 β -D-葡萄糖和相应的配基^[24]。而酸法水解糖苷时,作用比较剧烈,且没有选择性,会影响香气组分的稳定性^[25]。

2.3 树莓中游离态和键合态香气物质的比较

本实验采用Amberlite XAD-2树脂吸附洗脱分离的方法对树莓汁中的游离态和键合态香气物质进行了分离,并对键合态组分进行了酸解和酶解效果比较,从检测结果看,水解后的键合态组分的含量和种类数量均比游离态的多,这也说明对树莓汁中键合态香气物质的有效水解释放可以增强其整体香气品质。

然而从检测到的游离态和键合态香气物质的具体组成上看,只有两种物质相同,分别为苯甲醇和苯甲酸。有些键合态香气物质,如丁香酚、1-辛醇等存在于其他品种树莓的游离态香气组分中^[6-7]。本实验中检出的游离态和键合态香气物质存在很大的差异,相似的结果也曾在很多其他学者的研究中出现过^[21,26],这种规律被称为Svendsen假设^[27]。

3 结论

本实验采用Amberlite XAD-2树脂吸附洗脱分离的方法对树莓汁中的游离态和键合态香气物质进行了分离,对提取得到的键合态组分进行了酸解和酶解效果比较。共检出23种游离态香气物质,酶法和酸法水解共得到20和11种键合态香气物质。从检测结果看,酶法和酸法水解得到的键合态香气物质在含量和具体组成上都存在较大差异,只检出三种共同组分;树莓汁中的游离态和键合态香气物质也存在很大差异,但键合态香气物质的种类和含量均较为丰富,其水解释放会在一定程度上增强树莓汁的整体香气品质。

参考文献:

- [1] 张建成,屈红征,张晓伟. 树莓的特性及开发利用前景[J]. 山西果树, 2005, 26(2): 31-32.
- [2] 王竹,阳淑. 树莓开发前景巨大[J]. 四川农业科技, 2008(12): 13.
- [3] 张运涛. 树莓和蓝莓香味挥发物的构成及其影响因素[J]. 植物生理学通讯, 2003, 39(4): 377-379.
- [4] de ANCOS B, IBAÑEZ E, REGLERO G, et al. Frozen storage effects on anthocyanins and volatile compounds of raspberry fruit[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(3): 873-879.
- [5] ROBERTSON G W, GRIFFITHS D W, WOODFORD J A T, et al. Changes in the chemical composition of volatiles released by the flowers and fruits of the red raspberry (*Rubus idaeus*) cultivar glen prosen[J]. Phytochemistry, 1995, 38(5): 1175-1179.
- [6] APREA E, BIASIOLI F, CARLIN S et al. Investigation of volatile compounds in two raspberry cultivars by two headspace techniques: solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry (SPME/gc-ms) and proton-transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(10): 4011-4018.
- [7] APREA E, CARLIN S, GIONGO L, et al. Characterization of 14 raspberry cultivars by solid-phase microextraction and relationship with gray mold susceptibility[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(2): 1100-1105.
- [8] DU Xiaofen, FINN C E, QIAN M C. Bound volatile precursors in genotypes in the pedigree of 'Marion' blackberry (*Rubus* sp.)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(6): 3694-3699.
- [9] 范刚,王可兴,潘思轶,等. 水果中糖苷键合态香气物质的研究进展[J]. 中国农业科学, 2010, 43(24): 5100-5111.
- [10] 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.
- [11] PHAM A J, SCHILLING M W, YOON Y, et al. Characterization of fish sauce aroma-impact compounds using GC-MS, SPME-OsmegCO, and Stevens' Power law exponents[J]. Journal of Food Science, 2008, 73(4): 268-274.
- [12] VAUGHN S F, SPENCER G F, SHASHA B S. Volatile compounds from raspberry and strawberry fruit inhibit postharvest decay fungi[J]. Journal of Food Science, 1993, 58(4): 793-796.
- [13] XI Zhumei, TAO Yongsheng, ZHANG Li, et al. Impact of cover crops in vineyard on the aroma compounds of *Vitis vinifera* L. cv Cabernet Sauvignon wine[J]. Food Chemistry, 2011, 127(2): 516-522. <http://flavornet.org/flavornet.html>.
- [14] BOREJSZA-WYSOCKI W, GOERS S, MCARDLE R, et al. p -Hydroxyphenylbutanone levels in raspberries determined by chromatographic and organoleptic methods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40(7): 1176-1177.
- [15] OGAWA Y, AKAMATSU M, HOTTA Y, et al. Effect of essential oils, such as raspberry ketone and its derivatives, on antiandrogenic activity based on *in vitro* reporter gene assay[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2010, 20(7): 2111-2114.
- [16] LARSEN M, POLL L, CALLESEN O, et al. Relations between the content of aroma compounds and the sensory evaluation of 10 raspberry varieties (*Rubus idaeus* L.)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 41(4): 447-454.
- [17] FAN Wenlai, 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.
- [18] MERET M, BRAT P, MERTZ C, et al. Contribution to aroma potential of Andean blackberry (*Rubus glaucus* Benth.)[J]. Food Research International, 2011, 44(1): 54-60.
- [19] HUMPH H, SCHREIER P. Bound aroma compounds from the fruit and the leaves of blackberry (*Rubus laciniata* L.)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39(10): 1830-1832.
- [20] FAN Gang, QIAO Yu, YAO Xiaolin, 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.
- [21] PABST A, BARRON D, ETIEVANT P, et al. Studies on the enzymatic hydrolysis of bound aroma constituents from raspberry fruit pulp[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39(1): 173-175.
- [22] FAN Gang, LU Wei, YAO Xiaolin, et al. Effect of fermentation on free and bound volatile compounds of orange juice[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2009, 24(5): 219-225.
- [23] 王华夫,游小青. 茶叶中 β -葡萄糖苷酶活性的测定[J]. 中国茶叶, 1996(3): 16-17.
- [24] SARRY JE, GÜNATA Z. Plant and microbial glycoside hydrolases: volatile release from glycosidic aroma precursors[J]. Food Chemistry, 2004, 87(4): 509-521.
- [25] JERKOVIC I, MASTELIC J, MARIJANOVIC Z. Bound volatile compounds and essential oil from the fruit of *Maclura pomifera* (Raf.) Schneid. (osage orange)[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2007, 22(1): 84-88.
- [26] MERKX Y M, SVENDSEN A B. Glycosidic bound volatile compounds in some coniferae[J]. Journal of Essential Oil Research, 1990, 2(2): 71-73.