

不同贮藏期“寒香”梨果实香气成分的 GC-MS 分析

王 强¹, 张 茂 君¹, 闫 兴 凯¹, 李 红 莲¹, 丁 丽 华¹, 邢 国 杰²

(1. 吉林省农业科学院 果树研究所, 农业部东北地区(吉林)果树科学观测实验站, 吉林 公主岭 136100;

2. 吉林省农业科学院 生物技术研究中心, 吉林 长春 130033)

摘 要:以“寒香”梨果实为试材,采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术对不同贮藏期“寒香”梨果实挥发物质成分及其相对含量进行了分析研究。结果表明:“寒香”梨成熟果实中共检测到 7 类 32 种香气成分,19 种酯类物质,3 种醇类物质,3 种醛类物质,3 种烷类物质,2 种烯烃类物质,1 种酮类物质,1 种其它杂环类物质。随着果实贮藏期的延长,果肉变软后,果实香气物质中的醇类物质、醛类物质、烷类物质、烯烃类物质及酮类物质均向酯类物质转化;己酸乙酯、乙酸己酯、2-甲基丁酸乙酯、(E)-2-己烯-1-醇乙酸酯、辛酸乙酯等 5 种酯类物质是“寒香”梨果实中的主要香气物质。

关键词:“寒香”梨;果实;气相色谱-质谱联用(GC-MS);香气成分

中图分类号:S 661.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2013)22-0032-04

果实的香气来源于某些挥发性物质,是果实内在品质的重要组成部分,香气成分的种类和含量的差异是种类和品种所具有的固定特点之一^[1-5]。目前,国内对水果香气成分的研究有较多报道,主要集中在砂梨、白梨和西洋梨上^[6],但对秋子梨系统品种果实和果皮香气成分的研究报道较少,而对秋子梨系统的品种具有某些特殊的香气成分这一性状加以充分利用的研究更鲜见报道。

“寒香”梨是吉林省农业科学院利用“延边大香水”梨×“苹香”梨杂交选育而成的秋子梨品种,果实近圆形,平均单果重 160 g,外观美丽,光照条件好时果面有红晕;可溶性固形物含量 17%,香甜味浓,品质上乘。贮藏 10 d 后,果肉变软,细腻多汁,易溶于口而深受广大消费者欢迎。现对“寒香”梨成熟果实香气组分及其相对含量进行研究,以期明确果实挥发物质的构成,为生产加工、鲜食、开发利用和品种选育提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试“寒香”梨果实取自吉林省农业科学院果树研究所试验园,样品采自于 3 株树,从每株树不同方位随机选取商品成熟期果实 20 个,室温贮藏 3、10 d 后进行

香气成分测定。

1.2 试验方法

1.2.1 自动顶空萃取香气成分 样品果实去皮后选取果肉中间部分,用刀片将其快速切成 3 mm 小块混匀,从中取 8 g 样品置于 15 mL 顶空瓶中,每个品种 3 次重复,以空瓶作对照。封口后置于美国 Agilent G1888 顶空进样器。样品加热温度 130℃、加热时间 30 min,压力为 0.07 MPa,定量环温度 135℃、传输线温度 140℃。抽取挥发性成分 1 mL,待测。

1.2.2 气相色谱质谱条件 采用美国 Agilent 7890A-5975C 气质联用仪,对样品进行检测分析。色谱条件:进样口温度 250℃,分流进样,分流比 1:1;色谱柱:HP-5 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm ID×0.25 μm。柱温 45℃保持 15 min,以 5℃/min 升至 180℃保持 10 min,以 50℃/min 升至 230℃保持 5 min。载气:氦气,恒流 1 mL/min;质谱条件:接口温度:250℃,离子源温度 230℃,四极杆温度 150℃,电离方式 EI,电子能量 70 eV 扫描范围 40~400 amu。

1.2.3 香气成分的定性定量测定 未知化合物质谱图经计算机检索同时与 NIST08 质谱图相匹配,并结合人工图谱解析与资料分析,确定其香气成分。运用峰面积归一法求得各组成成分相对质量百分含量。3 次重复,取平均值。

2 结果与分析

2.1 “寒香”梨果实香气成分的组成

“寒香”梨果实共检测到 7 类 32 种化合物,19 种酯类物质,3 种醇类物质,3 种醛类物质,3 种烷类物质,2 种烯烃类物质,1 种酮类物质,1 种其它杂环类物质。“寒香”梨各贮藏期果实挥发物质相对含量见表 1。

第一作者简介:王强(1975-),男,硕士,副研究员,现主要从事秋子梨新品种选育及配套栽培技术等研究工作。E-mail:wangq7505@163.com.

责任作者:张茂君(1963-),男,博士,研究员,国家梨产业技术体系秋子梨育种岗位科学家,现主要从事秋子梨新品种选育工作。E-mail:maojunzhang@yahoo.com.cn.

基金项目:国家现代农业产业技术体系资助项目(CARS-29-06)。

收稿日期:2013-07-24

表 1 “寒香”梨不同贮藏期果实挥发物质相对含量

Table 1 The relative contents of volatile matter of ‘Hanxiang’ pear fruits with different storage periods

| 序号 | 种类 | 名称 | 相对含量/% | |
|----|-------|--|--------|-------|
| | | | 3 d | 10 d |
| 1 | 酯类 | 2-甲基丁酸乙酯 Butanoic acid,2-methyl-,ethyl ester | 0.72 | 4.80 |
| 2 | | 己酸乙酯 Hexanoic acid,ethyl ester | 11.37 | 36.84 |
| 3 | | (E)-3-己烯-1-醇乙酸酯 3-Hexen-1-ol,acetate,(E)- | 0.61 | 0.08 |
| 4 | | 乙酸己酯 Acetic acid,hexyl ester | 54.84 | 33.72 |
| 5 | | (E)-2-己烯-1-醇乙酸酯 2-Hexen-1-ol,acetate,(E)- | 5.02 | 1.77 |
| 6 | | 辛酸己酯 Octanoic acid,hexyl ester | — | 0.04 |
| 7 | | 庚酸乙酯 Heptanoic acid,ethyl ester | 0.20 | 0.29 |
| 8 | | 乙酸庚酯 Acetic acid,heptyl ester | 0.05 | 0.01 |
| 9 | | Butanoic acid,hexyl ester 丁酸己酯 | 0.60 | 0.09 |
| 10 | | 辛酸乙酯 Octanoic acid,ethyl ester | 0.71 | 4.25 |
| 11 | | 乙酸辛酯 Acetic acid,octyl ester | 0.60 | 0.08 |
| 12 | | 2-甲基丁酸己酯 Butanoic acid,2-methyl-,hexyl ester | 0.17 | 0.02 |
| 13 | | 棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid,methyl ester | 0.12 | 0.02 |
| 14 | | (Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯 9,12-Octadecadienoic acid(Z,Z)-,methyl ester | 0.17 | 0.04 |
| 15 | | (E)-9-十八碳烯酸甲酯 9-Octadecenoic acid,methyl ester,(E)- | 0.21 | 0.04 |
| 16 | | 正戊酸己酯 Hexyl n-valerate | 0.05 | 0.02 |
| 17 | | 己酸己酯 Hexanoic acid,hexyl ester | 0.97 | 0.15 |
| 18 | | 丁酸辛酯 Butanoic acid,octyl ester | 0.18 | 0.04 |
| 19 | | 癸酸乙酯 Decanoic acid,ethyl ester | — | 0.10 |
| 20 | | (E)-3-癸烯-1-醇 3-Decen-1-ol,(E)- | — | 0.01 |
| 21 | 醇类 | 1-辛醇 1-Octanol | 0.17 | — |
| 22 | | 1-己醇 1-Hexanol | 4.24 | 1.94 |
| 23 | 醛类 | 壬醛 Nonanal | 1.41 | 1.45 |
| 24 | | 癸醛 Decanal | 0.26 | 0.19 |
| 25 | | (E)-2-癸烯醛 2-Decenal,(E)- | 0.10 | — |
| 26 | | 十六烷 Hexadecane | 0.07 | 0.04 |
| 27 | 烷类 | 十七烷 Heptadecane | 0.02 | 0.03 |
| 28 | | 十五烷 Pentadecane | 0.06 | 0.07 |
| 29 | 烯类 | α -法呢烯 α -Farnesene | 16.54 | 13.66 |
| 30 | | (Z,E)-3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二烷四烯 1,3,6,10-Dodecatetraene,3,7,11-trimethyl-,(Z,E)- | 0.08 | 0.16 |
| 31 | 酮类 | 3,4,4a,5,6,7-六氢-1,1,4a-三甲基-2(1H)-萘酮 2 | 0.24 | — |
| 32 | 其它杂环类 | (1H)-Naphthalenone-,4,4a,5,6,7-hexahydro-1,1,4a-trimethyl- | — | — |
| 32 | 其它杂环类 | 2-戊(烷)基呋喃 Furan,2-pentyl- | 0.21 | 0.05 |

贮藏 3 d“寒香”梨果实,检测到 29 种化合物,17 种酯类物质,2 种醇类物质,3 种醛类物质,3 种烷类物质,2 种烯类物质,1 种酮类物质,1 种其它杂环类物质。

“寒香”梨果实贮藏 3 d GC-MS 总离子图谱见图 1。

贮藏 10 d“寒香”梨果实变软后,检测到 29 种化合物,19 种酯类物质,2 种醇类物质,2 种醛类物质,3 种烷类物质,2 种烯类物质,1 种其它杂环类物质。“寒香”梨贮藏 10 d 的 GC-MS 总离子图谱见图 2。

2.2 不同贮藏期“寒香”梨果实香气成分的差异

由图 3 可以看出,随着贮藏期的延长,果肉变软后果实香气成分出现不同程度的变化,其中酯类物质的相对含量增加,醇、醛、烷、烯、酮及其它杂环类物质相对含量均下降。由此可见,随着贮藏期的延长,“寒香”梨果实变软后,果实中的香气成分含量逐渐由醇、醛、烷、烯、酮等类物质向酯类物质转化。基本符合梨果香味的生成途径,同时也证明了“寒香”梨果实香味为酯香型类型。

“寒香”梨由脆变软贮藏过程中,果实中酯类物质相对含量变化明显。酯类含量由贮藏 3 d 后 76.6%,增加到贮藏 10 d 后的 82.4%。酯类具体含量变化体现在 2-甲基丁酸乙酯、己酸乙酯、乙酸己酯、(E)-2-己烯-1-醇乙酸酯、辛酸乙酯等 5 种酯类物质变化上,5 种物质总的相对含量随贮藏期的延长(即果实变软化后)而增加,总相对含量由 72.6%增加到 81.4%,增加了 8.8 个百分点。由此可见,这 5 种酯类物质在“寒香”梨果实香气成分构成中起到较为重要的作用,即决定了果实主要香味构成。

α -法呢烯植物体内的次生代谢物与昆虫的诱导性有关,其含量与植物的冷害程度呈正相关,高含量的 α -法呢烯对果实本身有一定的伤害作用。在该试验中“寒香”梨在不同贮藏期均检测到较高含量的 α -法呢烯,呈现随贮藏期的延长含量降低的变化趋势。相对含量由贮藏 3 d 后的 16.5%,下降到贮藏 10 d 后的 13.7%,下降了 2.8 个百分点。

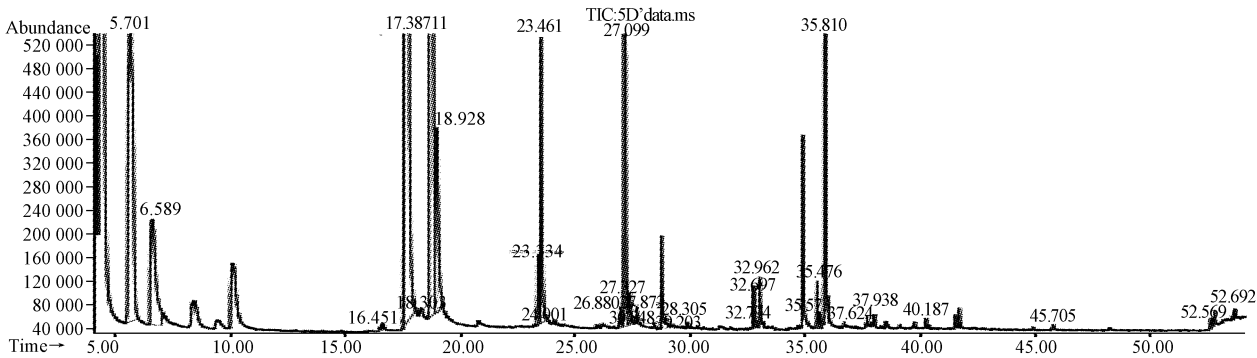


图 1 “寒香”梨果实贮藏 3 d GC-MS 总离子图谱

Fig. 1 GC-MS total ion current of ‘Hanxiang’ pear fruit at storage 3 days

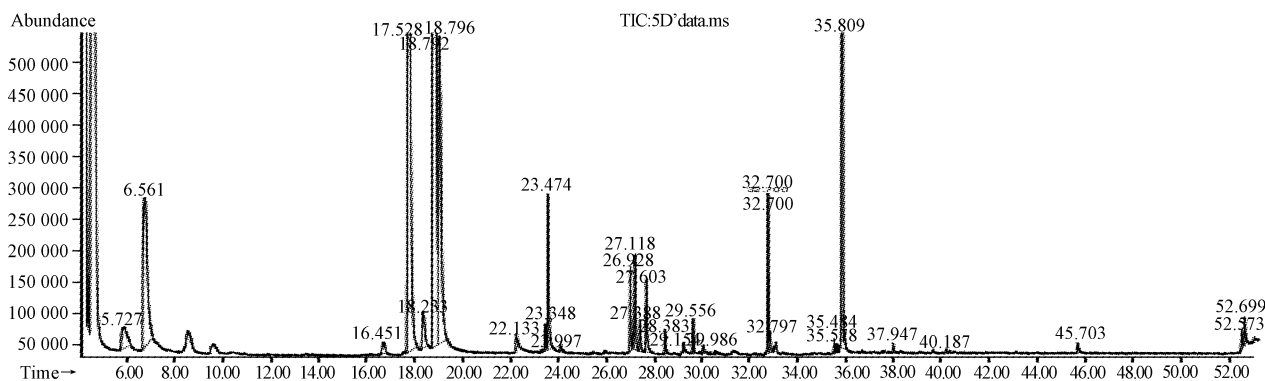


图2 “寒香”梨果实贮藏10 d GC-MS总离子图谱

Fig. 2 GC-MS total ion current of 'Hanxiang' pear fruit at storage 10 days

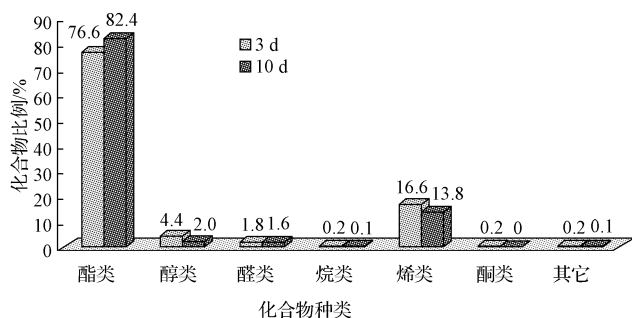


图3 “寒香”梨果实不同贮藏期各类化合物组成比例

Fig. 3 The proportion of various compounds of 'Hanxiang' pear fruit during different storage periods

3 结论与讨论

果实香气浓郁与否最能引导人们的消费趋向。果实的香气不仅仅取决于香气组分的多少及其浓度,更多的取决于各特征香气组分对香气贡献值的大小^[7]。迄今为止,已在梨果实中检测到包括醛类、醇类、酯类、萜类、烃类及含硫化合物等 300 余种挥发性物质^[8]。田长平等^[6]比较了 3 个白梨品种和 3 个砂梨品种的香气组分,其研究发现白梨品种中香气总量、醛类物质显著高于砂梨品种,己醛和乙酸己酯是 6 个供试品种共有的香气成分,乙酸己酯在该试验中被检测到,并且相对含量达到 30% 以上,是“寒香”梨果实贮藏过程中重要的香气组分。康秀等^[9]采用固相微萃取 (SPME) 和气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术对秋子梨系统的“五香”、“缓中谢花甜”、“面酸”果肉进行检测,次生代谢产物 α -法呢烯含量相对较高,该研究中也检测到这类化合物。而在用同类方法检测白梨、西洋梨、沙梨等系统梨品种果实挥发

发物质时,很少检测到如此高含量的 α -法呢烯,说明这种化合物可能为秋子梨系品种所特有,但有待进一步验证。己酸乙酯、乙酸己酯是“寒香”梨果实熟过程中重要的特征香气组分,这些物质在同为秋子梨的“南果”梨中相对含量也较高^[10]。因此除了共同的一些香气物质外,梨品种的特征香气类型因梨的种类不同差异较大。

综上所述,“寒香”梨果实在采后贮藏过程中果肉由脆变软,果实内的香气成分含量也发生了相应变化,果实挥发物质中的酯类物质在“寒香”梨果实香气成分变化中起主导作用,醇类、醛类、酮类、烷类、烯类等香气物质随着贮藏期的延长逐渐转化为酯类物质。所以,“寒香”梨果实果味也为酯香型类型,果实以甜香为主。

参考文献

- [1] 邹建凯,朱俞华. 常山胡柚香气成分研究[J]. 香料香精化妆品,1997,13(2):12-14.
- [2] 王颖,张子德,张占忠. 枣挥发油的提取及其化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 食品科学,1998,19(2):38-40.
- [3] 蒲富慎,黄礼森,孙秉钧,等. 梨品种[M]. 北京:农业出版社,1989.
- [4] 张运涛,王桂霞,董静,等. 草莓 5 个品种的果实香味成分分析[J]. 园艺学报,2008,35(3):433-437.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 张春雨,李亚东,陈学森,等. 高丛越橘果实香气成分的 GC/MS 分析[J]. 园艺学报,2009,36(2):187-194.
- [8] Rapparini F, Predieri S. Pear fruit volatiles[J]. Horticultural Reviews, 2003,28:237-324.
- [9] 康秀,乌云塔娜,曹玉芬,等. 秋子梨品种完熟果实的香气成分分析[J]. 湖南林业科技,2010,37(2):1-4.
- [10] 陈计密,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.

Analysis of GC-MS on Fruit Aroma Components of 'Hanxiang' Pear During Different Storage Periods

WANG Qiang¹, ZHANG Mao-jun¹, YAN Xing-kai¹, LI Hong-lian¹, DING Li-hua¹, XING Guo-jie²

(1. Pomology Institute, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Station of Pomology (Jilin, Northeast Region), Ministry of Agriculture, Gongzhuling, Jilin 136100; 2. Biotechnology Research Center, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun, Jilin 130033)

资源限制和花粉来源对兔眼蓝莓坐果率和果实性状的影响

任永权¹, 杨 芩¹, 廖优江², 陈 容¹, 罗亚芬¹

(1. 凯里学院 环境与生命科学学院, 贵州 凯里 556011; 2. 贵州省植物园, 贵州 贵阳 550004)

摘 要:以兔眼蓝莓品种‘粉蓝’为试材,通过疏花和授粉,研究了资源限制、花粉限制和花粉来源对兔眼蓝莓坐果率和果实性状的影响。结果表明:疏花能显著提高兔眼蓝莓的坐果率,改善果实品质;补充授粉也能显著提高其坐果率;虽然兔眼蓝莓品种‘粉蓝’自交亲和,但用‘杰兔’异花授粉获得的果实的直径、单果重、种子数和可溶性固形物含量均显著高于其自花授粉获得的果实。说明兔眼蓝莓存在一定的资源限制和花粉限制,同时花粉来源影响了果实品质,在生产上应考虑采用相互授粉亲和且果实品质较好的品种组合搭配建园。

关键词:兔眼蓝莓;疏花;坐果率;补充授粉;花粉限制;授粉树

中图分类号:S 663.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2013)22-0035-04

蓝莓(*Vaccinium ashei*)属杜鹃花科(Ericaceae)越橘属(*Vaccinium* L.)低灌木,目前大规模栽培的主要有矮丛蓝莓、高丛蓝莓和兔眼蓝莓3个类别^[1],在中国南方种植的品种多属于高丛蓝莓和兔眼蓝莓^[2-3]。前人研究发现高丛蓝莓存在大小年现象^[4],并且越晚成熟的果实重量越轻^[5],可以疏掉40%的花而不影响最终的产量^[6],说明高丛蓝莓果实生长发育中存在资源限制的现象。此外,花粉的数量以及传粉媒介,即昆虫(主要是蜜蜂)的访花频率对高丛蓝莓的产量都有重要影响^[7-10]。

长期以来,蓝莓种植者都熟知兔眼蓝莓需要品种间搭配种植以提高坐果率,保证产量,但目前品种搭配比较随意。在连续几年的田间试验中调查发现,许多兔眼蓝莓品种在果实成熟前有一次落果高峰期,特别是叶片

较少的结果枝这一现象更为严重。此外,蓝莓果实不仅大小差异较大,而且内在品质也有一定的差异,这为蓝莓的优质高产提出了新的难题。然而迄今为止,关于兔眼蓝莓传粉生物学的研究极少,而资源限制和花粉来源对其坐果率和果实品质影响的研究更鲜见报道。现以兔眼蓝莓品种‘粉蓝’为试材,以‘杰兔’为异花授粉花粉源,进行疏花和授粉试验,探讨资源限制、花粉限制和补充花粉来源对其坐果率和果实品质的影响,以期兔眼蓝莓生产中品种搭配以及花期管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验地概况

试验在贵州省麻江县宣威镇光明村龙崩试验示范基地进行,地理位置为北纬26°38',东经107°73',海拔750 m。

1.2 试验材料

以11 a生兔眼蓝莓品种‘粉蓝’为试材,选择生长健壮,长势一致且无病虫害的15棵植株为试验对象。异花花粉来源于同园内的11 a生兔眼蓝莓品种‘杰兔’,花

第一作者简介:任永权(1979-),男,博士,副教授,现主要从事植物学的教学与科研工作。E-mail:renyqcn@163.com。

基金项目:贵州省科学技术基金资助项目(黔科合J字[2012]2300号);凯里学院2013年规划资助项目(Z1302)。

收稿日期:2013-09-03

Abstract: Taking ‘Hanxiang’ pear fruit as test material, the technique on the aroma components during different storage periods and their relative content were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that ‘Hanxiang’ pear fruit had 32 aromatic substances of 7 types, including 19 kinds of esters, 3 kinds of alcohols, 3 kinds of aldehydes, 3 kinds of alkanes, 2 kinds of olefin, 1 kind of ketones and 1 kind of heterocyclic substance. As the storage period extend to fruit pulp softening, fruit aroma substances of alcohols, aldehydes, alkanes, alkenes and ketones convert to esters. The esters play a leading role in the fruit aroma of ‘Hanxiang’ pear, which including hexanoate, Hexyl acetate, Ethyl-2-Methylbutyrate, (E)-2-hexene-1-alcohol acetate and Ethyl caprylate.

Key words: ‘Hanxiang’ pear; fruit; GC-MS; aromatic components