

# 基于电子鼻与 SPME-GC-MS 法分析不同南瓜品种中的挥发性风味物质

周春丽<sup>1,2</sup>, 刘伟<sup>2</sup>, 陈冬<sup>2</sup>, 赵婧<sup>2</sup>, 张明<sup>2</sup>, 张晓阳<sup>2</sup>, 李全宏<sup>2</sup>

(1. 江西科技师范大学生命科学学院, 江西南昌 330013)

(2. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 为了解不同品种南瓜果肉挥发性成分, 采用固相微萃取结合气-质联用 (SPME-GC-MS) 技术和电子鼻方法对三个主要南瓜品种挥发性风味成分进行了分析。采用 SPME-GC-MS 方法, 分别从中国南瓜、印度南瓜和美洲南瓜中检测出 44, 51 和 25 种挥发性香气物质。其中中国南瓜经嗅辨仪 (GC-O) 鉴定的特征香气成分为乙酸乙酯、乙醇、 $\beta$ -紫罗兰酮、苜蓿醇、1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基-苯和  $\alpha$ -柏木烯; 印度南瓜的特征香气成分为己醛、壬醛、3-甲基丁醛、3-己烯醇、戊醛和 1-己醇; 美洲南瓜特征香气成分为乙酸乙酯、乙醇、己烷、2-庚酮、3-甲基正丁醇和苯。电子鼻检测结果显示, 三种不同南瓜果肉挥发性风味物质差异明显, 采用电子鼻技术可以显著区分, 这一结果和顶空固相微萃取气质分析挥发性成分结果基本一致。本研究结果将为不同品种南瓜的鉴别以及质量控制提供参考。

**关键词:** 南瓜; 固相微萃取-气相色谱-质谱法; 电子鼻; 风味物质

文章编号: 1673-9078(2015)7-293-301

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.046

## Detection of Volatile Flavor Compounds in Pumpkin Species using Solid-phase Microextraction-gas Chromatography-mass Spectrometry and Electronic Nose

ZHOU Chun-li<sup>1,2</sup>, LIU Wei<sup>2</sup>, CHEN Dong<sup>2</sup>, ZHAO Jing<sup>2</sup>, ZHANG Ming<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-yang<sup>2</sup>, LI Quan-hong<sup>2</sup>

(1. School of Life Science, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

(2. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Volatile flavor compounds in the pulp obtained from different species of pumpkin were extracted and characterized using electronic nose (E-nose), solid-phase micro-extraction (SPME) combined with gas chromatography (GC)-mass spectrometry (MS), and gas chromatography olfactometry (GC-O). The relative content of these volatile compounds was determined by area normalization. A total of 44, 51, and 25 volatile compounds were detected from *Cucurbita moschata*, *C. maxima*, and *C. pepo* respectively. The characteristic flavor compounds present in high quantities in the fruit pulp included: ethyl acetate, ethanol,  $\beta$ -ionone, bomeol, 1-(1,5-dimethyl-4-hexene)-4-methyl-benzene, and  $\alpha$ -cedrene in *C. moschata*; hexanal, nonyl aldehyde, 3-methyl-butyl aldehyde, 3-hexylene glycol, butyl aldehyde, and 1-hexanol in *C. maxima*; and ethyl acetate, ethanol, hexane, 2-heptyl ketone, 3-methyl-n-butyl alcohol, and benzene in *C. pepo*. Significant differences in quantities of volatile flavor compounds were found between the three pumpkin species using E-nose, which confirmed that this technology could effectively distinguish between the species tested. Similar results were found using E-nose and SPME- GC-MS methods. This study provides a basis for applications in identification and quality control of different pumpkin varieties.

**Key words:** pumpkin; solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; flavor compounds

南瓜(*Cucurbita*)是双子叶植物门葫芦科南瓜属植

收稿日期: 2014-10-19

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费项目(201303112)

作者简介: 周春丽(1979-), 女, 副教授, 研究方向为食品加工技术

通讯作者: 李全宏(1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向为农产品加工与贮藏工程

藏工程

物, 由于其适应性广、抗逆性强, 在全国各地普遍栽培。是人们生活中最常见的蔬菜之一, 不仅营养丰富, 而且长期食用具有保健和防病治病的功能<sup>[1]</sup>。中国南瓜(*Cucurbita moschata*)、印度南瓜(*Cucurbita maxima*)和美洲南瓜(*Cucurbita pepo*)是3个最具经济价值的栽培属, 均以食用果肉为主, 果肉中富含糖类、维生素

C、果胶、淀粉、多糖等多种营养成分。近年来人们研究发现南瓜不仅营养丰富,而且还具有多种食疗保健作用及药用价值<sup>[2-4]</sup>。于是,南瓜的综合加工产品逐渐上市,市场上涌现的南瓜粉、南瓜脯、南瓜酱、南瓜罐头、南瓜晶、南瓜汁、南瓜蜜饯、南瓜饮料等多种加工产品<sup>[5]</sup>。但南瓜产品被人们认可度不大,主要原因为南瓜的风味不太吸引人,南瓜果肉挥发性成分是风味品质的重要指标之一,国内外在南瓜果肉挥发性组分及其调控方面的研究已取得了一定进展,有研究者通过加入草莓、苹果等具有令人愉快的果汁混合南瓜汁改善南瓜风味<sup>[6]</sup>。

固相微萃取(SPME)是一种新的萃取技术,萃取条件较温和,萃取过程中风味物质的损失少,现广泛用于食品风味研究。气相色谱-质谱联用(GC-MS)能对样品中风味物质的种类和含量进行检测,但它不能分析这些物质作为一个整体时对样品风味的贡献,而电子鼻能对各样品的整体香气特征进行比较,两者配合有利于从宏观和微观上全面研究食品的风味<sup>[7]</sup>。南瓜种质资源丰富,且富含多种营养物质,但不同材料间差异显著,目前,关于三种主要食用果肉的南瓜果肉挥发性成分国内外尚未见报道。本研究对三种南瓜果肉挥发性风味物质进行 SPME-GC-MS 分析,并用主成分分析(PCA)和电子鼻对各品种南瓜果肉样品的整体风味进行比较,以明确不同品种南瓜果肉整体风味之间是否有区别。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

中国南瓜(*Cucurbita moschata*) (蜜本)、印度南瓜(*Cucurbita maxima*) (锦栗)和美洲南瓜(*Cucurbita pepo*) (西葫芦),采收于北京市农林科学院蔬菜研究所,室温贮藏。

### 1.2 仪器与设备

Agilent 7890-5975 气质联用仪 美国安捷伦公司; HERACLES 电子鼻系统(Alpha M.O.S., 法国),基于气相色谱检测原理,配备自动进样器,两根快速分离色谱柱(DB-5 和 DB-1701; 内径 1 mm,长 2 m),两个氢火焰离子检测器(FIDs); SC-80C 色差仪 北京康光仪器有限公司; Orion868 pH 计 美国 Thermo Orion 公司和 WAY-2S 数字阿贝折射仪。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 理化指标测定

##### 1.3.3.1 色泽测定

采用 SC-80C 色差仪,室温下以标准白板作为标准,反射模式下测定  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值。其中:  $L^*$  表示亮度,  $L^*$  值愈大,色泽愈白;  $a^*>0$ , 表示红色程度,  $a^*<0$ , 表示绿色程度;  $b^*>0$ , 表示黄色程度,  $b^*<0$ , 表示蓝色程度。

$$CCI = \frac{1000 \times a^*}{L^* \times b^*}$$

##### 1.3.3.2 pH 值测定

采美国奥立龙 868 型 pH 计测定。

##### 1.3.3.3 可溶性固形物测定

可溶性固形物用白利糖度(°Brix)表示,采用 WAY-2S 型数字阿贝折射仪,连接水浴使设备温度控制在(20±2) °C 后测定样品的可溶性固形物含量。

##### 1.3.3.4 硬度的测定

南瓜块(2×2×1 cm),置于 TMS-Pro 质地分析仪,最大量程 250 N,采用 P/2n 针状探头(直径 2 mm)对试样进行穿刺模式测试<sup>[14]</sup>。测试参数如下:实验前速度 50 mm/min,实验速度 30 mm/min,起始力:0.5 N,测试距离:5 mm。每次测定 10 个样品,取平均值。

#### 1.3.2 固相微萃取样品的制备方法

参照 A. Verzera 等<sup>[8]</sup>的方法,并略作修改。固相微萃取(solid phase microextraction, SPME):取 8 g 南瓜果肉浆,放入顶空瓶中,加入 2.4g NaCl,放入 40 °C 水浴中平衡预热 10 min 后萃取 40 min,用萃取针收集样品。

色谱条件: J&WDB-5 石英毛细管柱(30m×0.25 mm, 0.25 μm); 程序升温:柱初温 45 °C,保持 3 min,以 5 °C/min 上升到 140 °C,再以 10 °C/min 上升到 220 °C,保持 5 min; 进样口温度为 250 °C; 载气(He)流速 1.0 mL/min; 不分流进样。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源; 电子能量为 70 eV; 传输线温度 280 °C; 离子源温度 230 °C; 电子倍增器电压为 1353 V; 四极杆温度为 150 °C; 质量扫描范围 33~50 u。

#### 1.3.3 电子鼻检测样品的制备

采用法国 Alpha M.O.S. 公司的 Heracles 电子鼻系统,基于快速气相色谱检测原理。自动进样器通过静态顶空采集样品挥发性组分进样后,分流至两根不同极性的快速分离色谱柱(DB5 和 DB1701; 内径 1 mm,长 2 m),分别通过氢火焰离子检测器(FIDs)获得 2 个峰图,采集出峰时间和对应峰面积作为原始数据,峰面积的数据可理解为传感器数据,有几个峰面积,就有几个“传感器”。3±0.001 g 样品于 10 mL 带塞玻璃瓶中,65 °C 下振荡(500 r/min)平衡 10 min; 气体进

样 3000  $\mu\text{L}$ , 进样口温度 180  $^{\circ}\text{C}$ , 压力 0.1 psi; 色谱柱升温程序为 40  $^{\circ}\text{C}$  保留 1 s, 以 2  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的速度升温到 200  $^{\circ}\text{C}$  保留 2 s; Trap 温度 250  $^{\circ}\text{C}$ , 吹扫时间 15 s; FID 温度 220  $^{\circ}\text{C}$ , 压力 34.0 psi; 以实验环境空气为空白, 样品间设置空瓶, 每个样品 3 个重复, 计算平均值; 每个样品分析时间为 83 s。仪器控制与原始数据处理使用 Alpha Soft 软件 (V11, Alpha M.O.S)

定性: 各组分经过计算机 NIST08 库检索, 选择匹配度大于 80% 物质作为有效的香气物质, 结合相关资料进行分析鉴定。嗅辨仪流出的香气组分的鉴定由 4 名 (2 名女性、2 名男性) 对 GC-O 有一定实验基础的感官评价人员来完成。嗅闻过程中记录香气物质出现的时间并描述其香气属性, 每人对同一样品进行 3 次评价, 最后以每一种物质被这 4 名人员所嗅闻到的总数即检测频率 (DF) 来表征每种物质香气贡献大小。在本实验中, 将 DF 大于或等于 2 且至少被 2 名评价人员各嗅闻到 1 次的物质, 定义为南瓜果肉的特征香气成分。

定量: 相对百分含量按峰面积归一化法计算, 求得各个挥发性化学成分的相对百分含量。

### 1.3.4 数据分析

采用 SPSS 17.0 软件对数据进行方差分析, 显著性水平为 0.05, 当  $P < 0.05$  时表示差异显著。

表 1 不同品种南瓜果肉基本品质指标分析

Table 1 Basic properties of different pumpkin species

| 南瓜种类 | 单果重<br>/g                     | L*                            | a*                            | b*                            | 色泽指数<br>/CCI                  | pH                           | 硬度/N                          | 可溶性固形<br>物含量/Brix           | 可食率<br>/%                     |
|------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 印度南瓜 | 1560 $\pm$ 23.19 <sup>b</sup> | 33.62 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup> | -1.47 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup> | 5.58 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>  | -7.73 $\pm$ 0.07 <sup>c</sup> | 6.88 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup> | 38.53 $\pm$ 1.08 <sup>b</sup> | 7.2 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup> | 82.98 $\pm$ 2.65 <sup>a</sup> |
| 美洲南瓜 | 245 $\pm$ 14.65 <sup>c</sup>  | 32.69 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup> | -0.12 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup> | 1.66 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>  | -2.14 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup> | 5.91 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup> | 26.75 $\pm$ 1.23 <sup>c</sup> | 2.6 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup> | 79.35 $\pm$ 4.56 <sup>b</sup> |
| 中国南瓜 | 2580 $\pm$ 13.36 <sup>a</sup> | 35.58 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup> | -0.51 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup> | 11.24 $\pm$ 0.02 <sup>a</sup> | -1.41 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup> | 6.09 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup> | 56.35 $\pm$ 2.15 <sup>a</sup> | 4.4 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup> | 83.21 $\pm$ 2.14 <sup>a</sup> |

注: 数据结果为: 均值 $\pm$ 标准差 (n=3); 同一列中具有不同上标者表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。

## 2.2 基于 SPME-GC-MS 技术的香气物质组分分析

### 2.2.1 三种南瓜果肉的 GC-MS 图谱

通过 GC-MS 检测, 由图 1 可知, 中国南瓜、印度南瓜和美洲南瓜的质谱图可以较明显地区分, 差异主要体现在 5~45 min 这一检测时间段。中国南瓜、印度南瓜和美洲南瓜都具有各自特异的质谱图。

### 2.2.2 三种南瓜果肉的香气组分含量分析

利用 SPME 富集, 气-质联用法对新鲜南瓜的挥发性组分进行检测, 根据气相色谱、质谱分析与谱图检索, 三个南瓜品种果肉挥发性风味成分的鉴定结果见表 2。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同品种南瓜果肉基本品质分析

感官品质是果蔬制品的重要品质指标, 包括颜色、香气、滋味、外形, 它通常影响消费者对产品的可接受性。三种南瓜的感官品质变化如表 1 所示, 不同种类南瓜果实在重量、色泽指数、可溶性固形物和硬度等基本品质指标方面存在显著性差异 ( $P < 0.05$ )。果实重量以中国南瓜最大, 超过 2500 g; 代表外观色泽的 CCI 的绝对值以印度南瓜最高, 中国南瓜最低, 但从 b\* 值分析, 三种南瓜的 b\* 值均大于零, 表现为不同程度的黄色, 中国南瓜 b\* 最大, 美洲南瓜 b\* 最小; 从 a\* 值分析看, 三种南瓜的 a\* 值均小于零, 表现为不同程度的绿色, 美洲南瓜 a\* 值最大, 印度南瓜 a\* 值最小, 因此综合 a\* 值, b\* 和 CCI 的绝对值可以得出, 三种南瓜果肉的外观色泽表现为印度南瓜优于中国南瓜优于美洲南瓜。印度南瓜和中国南瓜果肉可食率没有显著性不同 ( $P > 0.05$ ), 但明显高于美洲南瓜果肉的可食率 ( $P < 0.05$ )。印度南瓜果肉的可溶性固形物显著高于中国南瓜显著高于美洲南瓜。从色泽, 可食率和可溶性果蔬最主要的指标分析, 三种南瓜果肉的营养价值表现为印度南瓜优于中国南瓜优于美洲南瓜。

中国南瓜挥发性香气成分共鉴定出 44 种化合物, 其中酯类和醇类化合物含量较高 (表 2 和图 1)。中国南瓜挥发性成分主要由烯类、醇类、酯类、醛类、酮类和酸类等物质构成。其中含有酯类 4 种、醇类 9 种、烯炔类 12 种、醛类 4 种、酚类 1 种、酸类 1 种、酮类 5 种、苯类 3 种和其他类 5 种, 分别占总峰面积的 20.10%、10.74%、6.85%、0.84%、0.94%、4.04%、2.85%、2.06% 和 12.97%。酯类化合物是一类影响风味物质重要化合物, 在中国南瓜风味占 20.10%, 其中乙酸乙酯含量最高为 19.72%, 具有特殊的甜香和醚香, 对中国南瓜香味的形成起关键作用。醇类通常具有芳香、植物香、酸败味, 含量最高的为乙醇 (7.07%), 其次为茨醇 (1.76%), 挥发性醇所产生品质较为柔和的气味, 还有 7 种含量相对较低的短链小分子醇类。

其次是醛类和酮类化合物,挥发性羰基化合物所产生原生的、浓郁的香味。本研究中国南瓜的蜜本品种也含有吡喃酮(1.47% 和β-紫罗兰酮( 2.35%),这一结果和张伟等研究蜜本南瓜果肉发现挥发性成分以吡喃酮( 16.66%) 和β-紫罗兰酮( 7.44%) 含量最高相似<sup>[9]</sup>,其他成分差异较大,这可能和品种的成熟度和贮藏时间长短有关。中国南瓜经 GC-O 鉴定的特征香气成分为乙酸乙酯(19.72%)、乙醇(7.07%)、β-紫罗兰酮( 2.35%)、茨醇(1.76%)、1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基-苯(1.89%)和α-柏木烯(1.82%)。表明中国南瓜的香味主要由酸乙酯、乙醇、甲基庚烯酮、茨醇、1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基-苯和α-柏木烯(1.82%)等挥发性物质贡献,赋予清香的风味。

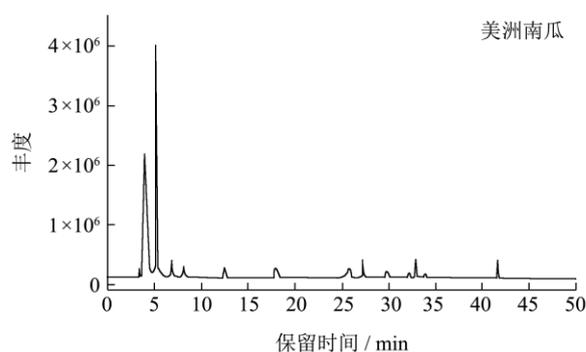
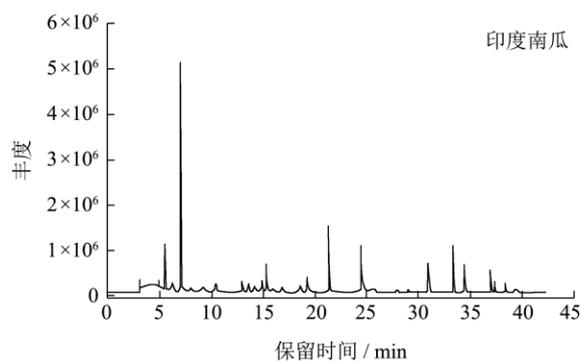
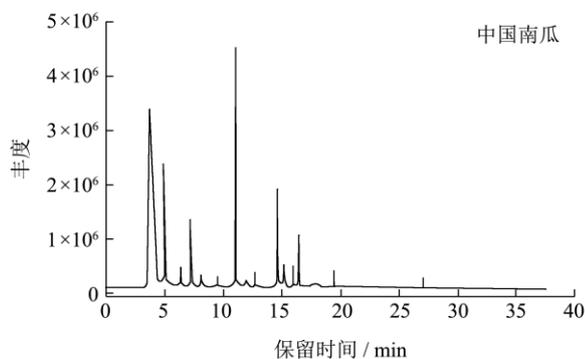


图1 不同种类南瓜果肉香气成分总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatogram from GC-MS of pumpkin pulp from different species

表2 不同品种南瓜果肉挥发性物质 SPME-GC-MS 分析结果

Table 2 Volatile components in pumpkin pulp from three different species identified by SPME-GC-MS

| 编号 | 保留时间 /min | 化合物               | 相对百分含量/%  |           |            |
|----|-----------|-------------------|-----------|-----------|------------|
|    |           |                   | 中国南瓜 (蜜本) | 印度南瓜 (锦栗) | 美洲南瓜 (西葫芦) |
| 1  | 3.761     | 乙醇                | 7.07      |           | 7.86       |
| 2  | 3.986     | 乙醚                | 10.90     |           | 16.24      |
| 3  | 4.450     | 2-(甲氨基)-乙醇        |           | 1.29      |            |
| 4  | 4.626     | 环丁醇               |           | 1.74      |            |
| 5  | 4.845     | 己烷                |           |           | 1.55       |
| 6  | 4.850     | 乙酸                | 4.04      |           |            |
| 7  | 4.967     | 乙酸乙酯              | 19.72     |           | 35.63      |
| 8  | 6.006     | 苯                 |           |           | 1.38       |
| 9  | 6.182     | 1-戊醇              |           | 2.73      |            |
| 10 | 6.196     | 异丙氧胺基甲酸乙酯         | 0.10      |           |            |
| 11 | 6.602     | 11,14-二十碳二烯酸甲酯    |           | 1.04      |            |
| 12 | 6.934     | 己醛                |           | 21.32     |            |
| 13 | 7.245     | 3-甲基丁醇            | 0.10      |           |            |
| 14 | 7.289     | 3-羟基丁醛            | 0.03      |           |            |
| 15 | 7.318     | 3,4-二羟基(4H)-2-呋喃酮 | 0.10      |           |            |
| 16 | 8.036     | 3-甲基丁醛            |           | 7.34      |            |
| 17 | 8.080     | 3-甲基正丁醇           |           |           | 1.11       |

转下页

接上页

|       |        |                                  |      |      |
|-------|--------|----------------------------------|------|------|
| 18    | 8.153  | 二甲氧基甲基苯                          | 0.06 |      |
| 19    | 8.543  | 1-辛醇                             |      | 2.40 |
| 20    | 8.675  | 1-辛烯-3-醇                         |      | 2.39 |
| 21    | 9.100  | 1-己醇                             |      | 3.87 |
| 22    | 9.499  | 甲苯                               |      | 0.19 |
| 23    | 10.383 | 庚醛                               |      | 0.65 |
| 24    | 10.515 | 甲氧基-丙基胍                          |      | 1.43 |
| 25    | 10.807 | 3-己烯-1-醇                         | 0.11 |      |
| 26    | 10.827 | 顺-3-己烯醇                          | 0.23 |      |
| 27    | 11.100 | 己基甲酸氯                            | 1.82 |      |
| 28    | 11.149 | 3-己烯醇                            |      | 5.27 |
| 29    | 11.334 | 己基过氧化氢                           | 0.15 |      |
| 30    | 11.657 | 3-甲基-1-己烯                        |      | 1.44 |
| 31    | 12.090 | 2-庚醇                             | 0.65 |      |
| 32    | 12.940 | (E)-2-庚烯醛                        |      | 0.78 |
| 33    | 13.266 | (1R)-(+)- $\alpha$ 蒎烯            | 0.08 |      |
| 34    | 13.535 | 环庚烷                              |      | 1.40 |
| 35    | 13.774 | 蒎烯                               | 0.62 |      |
| 36    | 14.456 | 戊醛                               |      | 4.52 |
| 37    | 14.536 | 1-乙酰-4-甲基哌嗪                      |      | 0.46 |
| 38    | 14.654 | 2-乙基-3-甲基丁醛                      |      | 0.76 |
| 39    | 14.657 | 1-辛烯-3-醇                         | 0.41 |      |
| 40    | 14.721 | 2-戊基咪喃                           |      | 0.76 |
| 41    | 14.901 | 甲基庚烯酮                            | 2.19 |      |
| 42    | 14.987 | 1,1,3-三甲基环戊烷                     |      | 1.83 |
| 43    | 15.111 | 环丁烷二羧酸                           |      | 0.22 |
| 44    | 15.150 | (E,E)-2,4-二烯醛                    |      | 0.85 |
| 45    | 15.297 | 辛醛                               |      | 3.36 |
| 46    | 15.530 | $\alpha$ -水芹烯                    | 0.16 |      |
| 47    | 16.189 | 异辛醇                              | 0.29 |      |
| 48    | 16.287 | 正十一胺                             |      | 0.08 |
| 49    | 17.527 | 3-乙基-1,4-己二烯                     |      | 0.25 |
| 50    | 17.572 | 5-甲基己醛                           |      | 0.16 |
| 51    | 17.590 | 壬醛                               |      | 7.70 |
| 52    | 17.877 | 2-庚酮                             |      | 2.50 |
| <hr/> |        |                                  |      |      |
| 53    | 18.395 | 3-萹烯;<br>3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚-3-烯 | 0.92 |      |
| <hr/> |        |                                  |      |      |
| 54    | 18.537 | (E)-2-辛烯醛                        |      | 0.71 |
| 55    | 18.946 | 葑醇                               | 0.12 |      |
| 56    | 19.249 | 吡喃酮                              | 1.47 |      |
| 57    | 20.044 | 反式-5-甲基-3-(1-甲基)-环己烯             | 0.22 |      |
| 58    | 20.268 | 乙酸异龙脑酯                           | 0.11 |      |
| 59    | 20.517 | 龙脑或茨醇                            | 1.76 |      |
| 60    | 20.639 | 茨烷                               | 0.10 |      |

转下页

接上页

|       |        |  |      |      |
|-------|--------|--|------|------|
| 61    | 20.834 | 萜品烯  | 0.38 |      |
| 62    | 21.190 | (1R)-(+)- $\alpha$ 蒎烯                      | 0.68 |      |
| 63    | 22.078 | 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-羧醛; $\beta$ -环柠檬醛        | 0.19 |      |
| 64    | 22.518 | (Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛                       | 0.17 |      |
| 65    | 23.240 | (E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛                       | 0.45 |      |
| 66    | 24.679 | 2-戊烯-1-醇                                   |      | 0.48 |
| 67    | 24.802 | 2,5-二甲基-2,4-己二烯                            | 0.12 |      |
| 68    | 24.836 | (E)-2-壬烯醛                                  | 1.29 |      |
| 69    | 25.328 | 2-辛酮                                       |      | 0.72 |
| 70    | 25.474 | 2-甲基丙酸 3-羟基-2,4,4-三甲基戊己酯                   | 0.17 |      |
| 71    | 26.470 | alpha-紫罗兰酮                                 | 0.08 |      |
| 72    | 26.738 | 1-(1,5-二甲基己基)-4-甲基-苯                       | 0.11 |      |
| 73    | 26.995 | 二丁基羟基甲苯                                    |      | 0.90 |
| 74    | 27.050 | 1-甲基-4-(1-甲基)苯                             |      | 0.16 |
| 75    | 27.109 | 2,6-二叔丁基对甲苯酚                               | 0.94 |      |
| 76    | 27.333 | 1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基-苯                   | 1.89 |      |
| 77    | 27.421 | beta-紫罗兰酮                                  | 2.35 |      |
| 78    | 27.514 | alpha-柏木烯                                  | 1.82 |      |
| <hr/> |        |  |      |      |
| 79    | 27.631 | 2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊基)- $\beta$ -蒎烯         | 0.14 |      |
| <hr/> |        |  |      |      |
| 80    | 27.675 | 马兜铃烯                                       | 0.19 |      |
| 81    | 27.719 | 甜没药烯                                       | 0.73 |      |
| 82    | 27.778 | 1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基-苯                   |      | 0.15 |
| 83    | 27.817 | N-甲基-1-辛胺                                  |      | 4.79 |
| 84    | 27.880 | 癸醛   |      | 0.46 |
| <hr/> |        |  |      |      |
| 85    | 27.963 | 3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基[S-(R*,S*)]-<br>环己烯 | 0.91 |      |
| <hr/> |        |  |      |      |
| 86    | 28.954 | 2,6,6-三甲基-1-环己烯基-1-甲醛                      |      | 0.29 |
| 87    | 29.000 | 3,7-二甲基癸烷                                  |      | 0.17 |
| 88    | 29.308 | 2-甲基-3-羟基-2,4,4-三甲基丙酸戊酯                    |      | 0.13 |
| 89    | 29.637 | 氨基甲酸甲酯                                     |      | 0.97 |
| 90    | 29.783 | 2-乙基壬烷                                     |      | 0.08 |
| 91    | 29.964 | 2-苯基-1H 吡啶                                 |      | 0.18 |
| 92    | 30.022 | 4-乙基-1,2-二甲基苯                              |      | 0.12 |
| 93    | 30.954 | (E)-2-癸烯醛                                  |      |      |
| 94    | 31.755 | 三十一烷                                       |      | 0.16 |
| 95    | 31.935 | 1-1'-二环庚烷                                  |      | 1.17 |
| 96    | 32.003 | 2,6,6-三甲基-2-环戊烯-1,4 二酮                     |      | 1.27 |
| 97    | 32.769 | (Z)-6-壬烯醛                                  |      | 2.15 |
| 98    | 32.808 | 茨醇   |      | 0.48 |
| 99    | 33.647 | 1-甲基-4-(1-甲基)环己烯                           |      | 0.15 |
| 100   | 33.940 | 2,6,6-三甲基-1,3 环己二烯-1 甲醛                    |      | 0.25 |
| 101   | 34.155 | 2-甲氧基乙酸十四酯                                 |      | 0.13 |

转下页

| 接上页 |        |                                |      |
|-----|--------|--------------------------------|------|
| 102 | 34.424 | 2-十一烯醛                         | 0.62 |
| 103 | 34.550 | 2,4-二甲基苯甲醛                     | 0.25 |
| 104 | 34.736 | 2,4,4-三甲基-3-甲氧基异丙基-戊酸异丁酯       | 0.30 |
| 105 | 35.575 | 5-甲基-2-(1-甲基乙基)-1-己醇           | 0.30 |
| 106 | 35.926 | 4-甲基-1,4-庚二烯                   | 0.32 |
| 107 | 37.024 | 顺式-2-甲基环戊醇                     | 0.23 |
| 108 | 39.122 | 戊二醛                            | 0.30 |
| 109 | 40.795 | 2,4-二甲基-1,3-环戊二酮               | 0.13 |
| 110 | 41.683 | 1-(1,5-二甲基-4-己基)-4-甲基苯         | 0.77 |
| 111 | 41.811 | 2-苯乙酸-2-甲基丙基酯                  | 0.26 |
| 112 | 41.837 | 1-十一醇                          | 0.80 |
| 113 | 41.908 | 5-(1,5-二甲基-4-己基)-2-甲基-1,3-环己二烯 | 0.14 |
| 114 |        |                                |      |
| 115 | 41.987 | 2,6-壬二烯醇                       | 0.77 |
| 116 | 42.152 | 1-甲基-4-(5-甲基-1-乙基-4-己基)-环己烯    | 0.21 |

由表 2 和图 1 可见, 印度南瓜的挥发性风味成分经气相色谱鉴定出 51 种。根据各成分的积分峰面积在总挥发性物质峰面积中的比例可知, 挥发性成分以羧基类、醇类、酯类、烷烃类为主, 还含有部分杂环类物质。羧基类物质鉴定出 18 种, 相对峰面积占 54.43%, 醇类物质 11 种, 相对峰面积为 21.79%, 酯类物质 6 种, 相对峰面积为 2.83%, 烷烃类物质 9 种, 相对峰面积 6.76%。印度南瓜经 GC-O 鉴定的特征香气成分为己醛 (21.32%)、壬醛 (7.7%)、3-甲基丁醛 (7.34%)、3-己烯醇 (5.27%)、戊醛 (4.52%) 和 1-己醇 (3.87%)。这一结果与作者前期研究结果一致<sup>[10]</sup>。印度南瓜的特征风味主要为醛类物质和醇类化合物, 醛醇类化合物一般是脂质的降解产物, 都具有香气, 羧基化合物可以产生原生的、浓郁的香味, 而挥发性醇产生品质较为柔和的气味<sup>[11]</sup>。因此印度南瓜整体风味最为浓郁芳香。

由表 2 和图 1 可见, 美洲南瓜的挥发性风味成分经气相色谱鉴定出 25 种。根据各成分的积分峰面积在总挥发性物质峰面积中的比例可知, 美洲南瓜挥发性成分主要由烯类、醇类、酯类、醛类、酮类和酸类等物质构成。其中含有酯类 1 种、醇类 4 种、烯烃类 4 种、醛类 2 种、酸类 1 种、酮类 5 种、芳香类 5 种和其他类 3 种, 分别占总峰面积的 35.63%、9.93%、2.13%、0.50%、0.22%、3.83%、2.62% 和 16.32%, 其中酯类和醇类含量较高。链状的饱和及不饱和醇、醛、酮、酸、酯等化合物, 在低分子质量范围内由于挥发性强, 官能团(羟基、羰基、酯基等)的比重大, 官能团特有的气味也较强烈。随着分子碳链的增长, 其气味也由果实香型→清香型→脂肪臭型的方向变

化。如 C6 的不饱和醇类化合物具有青草气味, C9 的不饱和醇类或醛类化合物呈现甜瓜和黄瓜的香气, C8 的羧基化合物具有紫罗兰般的嗅感<sup>[12]</sup>。国外学者有报道南瓜具有一定程度的不愉快风味, 这可能和含有长链不饱和和挥发性化合物有关<sup>[6]</sup>。美洲南瓜经 GC-O 鉴定的特征香气成分为乙酸乙酯 (35.63%)、乙醇 (7.86%)、己烷 (1.55%)、2-庚酮 (2.50%)、3-甲基正丁醇 (1.11%) 和苯 (1.38%)。美洲南瓜的特征香气成为主要为乙酸乙酯和乙醇, 具有特殊的甜香和醚香<sup>[10]</sup>, 赋予美洲南瓜淡淡的清香。

综合分析三种南瓜的 SPME-GC-MS 分析结果可以看出, 中国南瓜和美洲南瓜有两种共同特征香气物质为乙酸乙酯和乙醇, 由于其他大多数挥发性风味物质不同 (表 2), 在整体风味上表现为显著性不同, 二者和印度南瓜果肉均没有相同的特征香气物质, 从图 1 也可以看出三种南瓜果肉之间存在谱峰与强度的差异。因此在风味上也存在显著性差异。

### 2.3 基于电子鼻 (E-Nose) 技术对不同品种南瓜果肉香气品质分析

为了更充分的研究三种南瓜果肉的挥发性香气物质, 利用电子鼻技术从整体香气成分水平上对三种南瓜果肉进行主成分分析 (PCA)。PCA 分析能通过降维, 将多个变量间的变化转为为较少的几个变量。这样在保证原来所有变量信息完整的情况下使得分析变得简单。不同品种南瓜果肉挥发性组分检测的 PCA 分析见图 2。三组样品在主成分图上均是由 3 个点组成, 其中第一主成分 (PC1) 的贡献率为 55.47%, 第二主成分 (PC2) 的贡献率为 33.78%, 前两个主成分的累计贡献率达 89.25%, 能够充分保存样品的原始数

据信息。由图2可以看出,在电子鼻的PCA分析图谱上,中国南瓜、印度南瓜和美洲南瓜的挥发性香气物质的电子鼻检测值不同重复的坐标位置相对较为集中,重复性好,分别分布在坐标轴的一、三象限,所有样品基本都能被区分开。从图2也可以看出印度南瓜和中国南瓜对电子鼻传感器的感应值距离较近,说明二者整体香气成分接近,而印度南瓜和美洲南瓜对电子鼻传感器的感应值距离较远,说明二者整体香气成分差异明显,中国南瓜对传感器的感应值处于印度南瓜和美洲南瓜之间。通过PCA分析可以将三种南瓜品种中挥发性组分间差异较大的品种很好地区分开,我们推断出电子鼻技术对于三种南瓜区分效果是比较明显的,是一种比较有效的区分不同品种南瓜的分析手段。这一结果和顶空固相微萃取气质分析挥发性成分结果基本一致。SPME-GC-MS技术可对样品中挥发性风味物质的具体种类和含量进行检测与比较,但不能分析这些物质作为一个整体时对样品风味特征的贡献,而电子鼻与之相反,得到的不是被测样品中各挥发性物质的定性或定量结果,而是样品的整体风味信息,因此两者配合有利于同时从宏观和微观上研究样品风味,GC-MS的分析结果有利于对电子鼻分析结果的解释<sup>[13-15]</sup>。本研究通过电子鼻技术分析发现三个南瓜品种果肉整体风味有显著差异(图2)SPME-GC-MS分析结果也显示三个南瓜品种果肉挥发性物质的种类和含量呈显著性不同(表2),由此可以看出,电子鼻技术和SPME-GC-MS技术二者检测结果相互呼应。

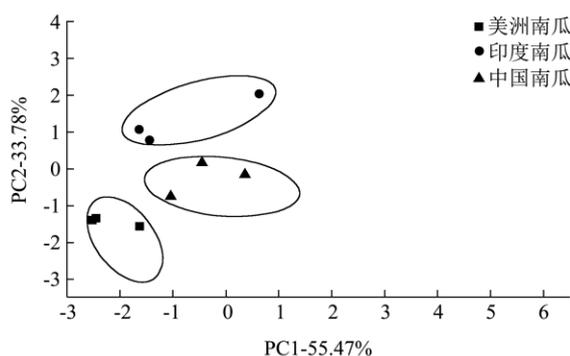


图2 电子鼻区分三种南瓜挥发性香气成分 PCA图

Fig.2 PCA analysis plot of pumpkin pulp from different species

综合SPME-GC-MS和电子鼻技术检测结果,三种南瓜挥发性香气成分分析,发现印度南瓜风味物质种类最多,中国南瓜次之,美洲南瓜最少。中国南瓜主要的挥发性香气成分为乙酸乙酯、乙醇、 $\beta$ -紫罗兰酮、茨醇、1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基-苯和 $\alpha$ -柏木烯;印度南瓜主要的挥发性香气成分为己醛、壬醛、3-甲基丁醛、3-己烯醇、戊醛和1-己醇;美洲南瓜主要的挥发性香气成分为乙酸乙酯、乙醇、己烷、

2-庚酮、3-甲基正丁醇和苯。三种南瓜果肉挥发性香气成分之间几乎无相同成分,风味完全不同。主成分(PCA)分析结果和顶空固相微萃取气质分析挥发性成分结果基本一致。

### 3 结论

采用电子鼻(E-Nose)和顶空固相微萃取-气-质联用(SPME-GC-MS)两种技术对不同品种南瓜果肉中挥发性风味物质进行分析。采用SPME-GC-MS方法,从中国南瓜、印度南瓜和美洲南瓜果肉中分别鉴定出44, 51和25种挥发性香气物质,而且三个南瓜品种果肉挥发性物质的种类和含量呈显著性不同。通过嗅辨仪(GC-O)分别鉴定出三个南瓜品种果肉的6种特征香气成分物质。电子鼻结果显示,三个南瓜品种果肉挥发性香气物质差异明显。电子鼻技术检测三个南瓜品种果肉的整体香气物质的区分趋势和SPME-GC-MS技术检测的具体香气物质结果一致。这为鉴别不同品种南瓜提供理论依据和技术参考。

### 参考文献

- [1] Adams G G, Imran S, Wang S, et al. The hypoglycaemic effect of pumpkins as anti-diabetic and functional medicines [J]. Food Research International, 2011, 44(4): 862-867
- [2] Dini I, Tenore G C, Dini A. Effect of industrial and domestic processing on antioxidant properties of pumpkin pulp [J]. LWT - Food Science and Technology, 2013, 53(1), 382-385
- [3] Kim M Y, Kim E J, Kim Y N, et al. Comparison of the chemical compositions and nutritive values of various pumpkin (Cucurbitaceae) species and parts [J]. Nutrition Research and Practice, 2012, 6(1): 21-27
- [4] Marek G, Radzanowska J, Danilenco H, et al. Quality of Pumpkin Cultivars in Relation to Sensory Characteristics [J]. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca, 2008, 36(1), 73-79
- [5] 黄黎慧,黄群,于美娟.南瓜的营养保健价值及产品开发[J]. 现代食品科技,2005,21(3):176-179
- [6] HUANG Li-hui, HUANG Qun, YU Mei-juan. The Nutritive-Health Value and Development of Pumpkin [J]. Modern Food Science and Technology, 2005, 21(3):176-179
- [7] Nawirska-Olszańska A, Biesiada A, Sokół-Lętowska A, et al. Content of bioactive compounds and antioxidant capacity of pumpkin puree enriched with japanese quince, cornelian cherry, strawberry and apples [J]. Acta Scientiarum Polonorum- Technologia Alimentaria, 2011, 10(1), 51-60
- [7] Cheng H, Qin Z H, Guo X F, et al. Geographical origin

- identification of propolis using GC-MS and electronic nose combined with principal component analysis [J]. Food Research International.2013,51(2):813-822
- [8] Verzera A ,Dima G, Tripodi G, et al. Fast quantitative determination of aroma volatile constituents in melon fruits by Headspace-Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry [J]. Food Analytical Methods , 2011, 4(2):141-149
- [9] 张伟,卢引,顾雪竹,等.HS-SPME-GC-MS 分析两种南瓜肉挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(7):117-119  
ZHANG Wei, LU Yin, GU Xue-zhu, et al. Volatile Constituents from Pulp of Two Cucurbita moschata by Head-Space Solid Micro-Extraction Coupled with GC-MS[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2013, 19(7):117-119
- [10] 周春丽,刘伟,李慧,等.混合菌株发酵南瓜汁及其香气分析[J].现代食品科技,2014,30(5):301-310  
ZHOU Chun-li, LIU Wei, LI Hui. Mixed Culture Fermentation of Pumpkin Juice and Its Aroma Analysis[J]. Modern Food Science and Technology, 2014,30(5):301-310
- [11] 刘大群,华颖.基于电子鼻与 SPME-GC-MS 分析不同脱水方式下萧山萝卜干中的挥发性风味物质[J].现代食品科技, 2014,30(2):279-284
- LIU Da-qun, HUA Ying. Detection of Volatile Flavor Compounds in Different Dehydrated Xiaoshan Pickled Radish by SPME-GC-MS and E-Nose Methods[J]. Modern Food Science and Technology, 2014,30(2):279-284
- [12] 李瑜.新鲜南瓜和南瓜汁挥发性风味物质的成分比较[J].食品科学,2010,31(2):208-210  
LI Yu. Solid Phase Microextraction Followed by GC-MS Analysis of Volatile Flavor Compounds in Fresh Pumpkin and Pumpkin Juice [J]. Food Science, 2010, 31(2): 208-210
- [13] Qin Z H, Pang X L, Chen D, et al.. Evaluation of Chinese tea by the electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry: Correlation with sensory properties and classification according to grade level [J]. Food Research International. 2013,53(2): 864-874
- [14] Tikk K, Haugen J, Andersen H, et al. Monitoring of warmed over flavour in pork using the electronic nose -correlation to sensory attributes and secondary lipid oxidation products [J]. Meat Science, 2008, 80(4): 1254-1263
- [15] Hansen T, Petersen M, Byrne D. Sensory based quality control utilising an electronic nose and GC -MS analyses to predict end-product quality from raw materials [J]. Meat Science, 2005, 69(4): 621-634