

不同品种甜瓜的关键香气成分鉴定及感官特性形成分析

谢永恒, 卢绍浩, 刘崇盛, 许利平, 许高燕, 吴兆明, 张丽娜, 赵振杰, 高阳^{*}
(浙江中烟工业有限责任公司, 浙江杭州 310000)

摘要: 该研究首先利用气相色谱-质谱-嗅觉技术 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Olfactometry, GC-MS-O) 结合香气活力值 (Odor Activity Value, OAV) 从伽师瓜、黄河蜜瓜、西州密 25 号和西州密 17 号中分别鉴定出 9、16、12 和 10 种关键香气物质, 其中的乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸苄酯等 7 种香气物质是我国厚皮甜瓜主要的特征香气成分; 采用定量描述分析确定了甜瓜的果香、瓜香、甜香、青香、花香和麝香-烘烤香 6 个感官特性并给出了相应的感官得分; 利用聚类热图法分析了 4 种甜瓜中关键香气物质种类和含量的差异性; 偏最小二乘回归法 (Partial Least Squares Regression, PLSR) 分析了甜瓜香气感官特性形成的原因。结果表明乙酸乙酯与甜瓜麝香-烘烤香感官属性形成相关; 2-甲基丁基乙酸酯和乙酸丁酯与甜瓜果香感官属性形成相关; 乙酸苄酯、异戊醛、(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇、硫代乙酸甲酯、(Z)-6-壬烯-1-醇和 3-甲基丁酸乙酯与甜瓜的花香和瓜香感官属性形成呈显著相关性。该研究为我国厚皮甜瓜风味香气的改良及其感官质量评价体系的构建提供了依据。

关键词: 甜瓜; 气相色谱-质谱-嗅觉; 定量描述分析; 聚类热图分析; 偏最小二乘法回归分析

文章编号: 1673-9078(2024)03-289-300

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.3.0046

Identification of Key Aroma Compounds and Analysis of the Formed Sensory Characteristics in Different Varieties of Muskmelon

XIE Yongheng, LU Shaohao, LIU Chongsheng, XU Liping, XU Gaoyan,
WU Zhaoming, ZHANG Lina, ZHAO Zhenjie, GAO Yang^{*}
(China Tobacco Zhejiang Industrial Co. Ltd., Hangzhou 310000, China)

Abstract: In this study, gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry (GC-MS-O) combined with odor activity value (OAV) was used to identify 9, 16, 12 and 10 key aroma compounds from Jiashi, Huanghe, Xizhoumi 25 and Xizhoumi 17, respectively. Among which, 7 aroma substances, such as ethyl acetate, butyl acetate and benzyl acetate, were the characteristic aroma substances of Chinese thick skinned muskmelon. Six sensory characteristics of melon, namely fruity, cucumber-like, sweet, greens, floral and musk-roasted aromas, were determined by quantitative descriptive analysis, and

引文格式:

谢永恒, 卢绍浩, 刘崇盛, 等. 不同品种甜瓜的关键香气成分鉴定及感官特性形成分析[J]. 现代食品科技, 2024, 40(3):289-300.

XIE Yongheng, LU Shaohao, LIU Chongsheng, et al. Identification of key aroma compounds and analysis of the formed sensory characteristics in different varieties of muskmelon [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(3): 289-300.

收稿日期: 2023-01-13

基金项目: 浙江中烟工业有限责任公司揭榜挂帅项目 (2022-揭-01)

作者简介: 谢永恒 (1994-), 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 风味化学、卷烟调香, E-mail: xieyh@zjtobacco

通讯作者: 高阳 (1982-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 烟用香精、卷烟调香, E-mail: gaoyang@zjtobacco

the corresponding sensory scores were given. Cluster heat map analysis was used to analyze the differences in the types and contents of key aroma substances in four kinds of melon. Partial Least Squares Regression (PLSR) was used to investigate the reasons behind the formation of sensory characteristics of melon aroma. The results showed that ethyl acetate was related to the musk-roasted sensory characteristics, 2-methylbutylacetate and butyl acetate were related to fruity sensory attribute. Benzyl acetate, 3-methylbutanal, (E,Z)-3, 6-nonene-1-ol, methyl thioacetate, (Z)-6-nonene-1-ol and ethyl 3-methylbutyrate were significantly correlated with the floral and cucumber-like sensory features of melon. This study provides a basis for improving the aroma of thick skinned muskmelon and establishing its sensory quality evaluation system.

Key words: melon; gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O); quantitative descriptive analysis; cluster heat map analysis; partial least squares regression (PLSR)

甜瓜 (*Cucumis melo* L.) 是一年生草本蔓生植物, 属葫芦科甜瓜属, 其果实营养丰富, 具有保健功效, 在我国新疆、山东、河南、河北以及内蒙古广泛种植^[1-3]。甜瓜的香气是决定甜瓜质量和消费者偏好的重要因素, 国外有研究表明在甜瓜中存在两百多种挥发性香气物质, 其中酯类、短链醇类、醛类、酮类以及萜烯类物质被认为是甜瓜主要香气来源^[4-6]。Priyanka 等^[7]采用溶剂萃取法结合 GC-MS 在甜瓜鉴定出 49 种挥发性成分, 发现其中主要的香气成分是酯类、醛类、酚类和倍半萜烯类物质。Shi 等^[8]采用顶空固相微萃取 (Head Space Solid-phase Micro Extraction, HS-SPME) 结合 GC-MS 从 39 个甜瓜品种的果实中鉴定出了 146 种挥发性香气物质, 其中包括 55 种酯类、23 种醛类、30 种醇类、15 种酮类和 6 种酸类物质。虽然上述研究对比分析了不同品种甜瓜之间香气成分差异, 但并未对其中的关键香气物质以及感官特性形成原因做深入分析。

根据果实成熟后的形态可将甜瓜分为薄皮和厚皮两种类型, 不同品种的甜瓜香气风味均有差异^[9,10]。赵光伟等^[11,12]分析了我国厚皮网纹与薄皮甜瓜的香气成分, 结果发现厚皮甜瓜香气物质含量和种类高于薄皮甜瓜。根据甜瓜果实的成熟方式可将其分为呼吸跃变型和非呼吸跃变型两类种, 呼吸跃变型甜瓜酯类物质的种类和含量高于非呼吸跃变型, 而非呼吸跃变型甜瓜中含有较多的醇醛类物质^[13]。我国甜瓜大多属于呼吸跃变型, 海明娜^[14]采用 HS-SPME 结合 GC-MS 对我国的 15 种呼吸跃变类型甜瓜果实进行了香气成分分析, 证明了酯类是呼吸跃变型甜瓜香气的主要成分, 但并未深入研究酯类物质对于甜瓜香气感官特性的贡献。

我国厚皮甜瓜品种繁多, 不同品种厚皮甜瓜香气表现差异很大, 根据香气可分为果香型、清香型、

辛香型和麝香型等^[15]。本实验以我国 4 种优质厚皮甜瓜为研究材料, 通过 HS-SPME 结合 GC-MS 进行香气成分分析, 然后再通过气相色谱-嗅闻技术 (Gas Chromatography-Olfactometry, GC-O) 结合香气活力值 (Odor Activity Value, OAV) 确定其关键香气物质, 然后利用定量描述性感官分析、聚类热图分析和偏最小二乘回归分析法 (PLSR) 研究不同品种甜瓜的风味感官之间以及关键香气物质的差异, 探究甜瓜风味香气与关键香气成分之间的关系, 分析甜瓜风味香气形成的原因, 为我国甜瓜风味香气的改良以及为优质甜瓜品种的选育提供依据。

1 材料和方法

1.1 材料与仪器

本研究以西州密 25 号、西州密 17 号、伽师瓜以及黄河蜜瓜 4 个甜瓜品种为研究对象。西州密 25 号甜瓜、西州密 17 号甜瓜、伽师瓜购自新疆; 黄河蜜瓜购自甘肃省。2-甲基丁酸乙酯 $\geq 98\%$; (Z)-6-壬烯-1-醇 $\geq 98\%$; 丁酸乙酯 $\geq 98\%$; 己醛 $\geq 97\%$; 乙酸苯乙酯 $\geq 98\%$; 均购自美国 Sigma-Aldrich 公司。

AL204 电子天平购自 Mettler Toledo (上海) 仪器公司; 7890A-5975C 气相色谱-质谱仪购自美国 Agilent 公司; ODP-2 嗅闻仪购自德国 Gerstel 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 顶空固相微萃取 (HS-SPME)

甜瓜香气成分的顶空固相微萃取实验参考 Xiao 等^[5]的方法实验进行。把甜瓜清洗去皮, 横切成 1 cm 厚的薄片, 采用铝箔包裹, 在液氮中冷冻, 然后放入 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中保存。取样品于室温下解冻

20 min 后立刻榨汁, 取瓜汁 8 g 加入 NaCl 2 g 和 8 μ L 内标质量浓度为 100 mg/L 的 2-辛醇, 立即转移至 15 mL 顶空瓶, 之后放入 40 $^{\circ}$ C 恒温水浴锅, 使用 75 μ m CAR/PDMS 纤维暴露于样品上部空间 (距液面约 1 cm) 进行香气物质采集 40 min, 然后将采集到的香气物质解吸到气相色谱仪的进样口, 解析时间 5 min。

1.2.2 GC-MS与GC-O分析

GC-MS 条件: HP-Innowax 极性柱 (60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 不分流模式; 载气: He; 流速 0.8 mL/min; 升温程序: 初始温度 40 $^{\circ}$ C, 保持 6 min, 然后以 3 $^{\circ}$ C/min 升温至 100 $^{\circ}$ C, 最后以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 230 $^{\circ}$ C 并保留 20 min; EI 电离源; 电子能量: 70 eV; 四极杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; MS 传输线温度: 280 $^{\circ}$ C; 全扫描; 扫描范围 30~450 u。

GC-O 条件: 所用的柱型和升温程序与上述 GC-MS 分析一致。空气以 0.8 mL/min 的速度泵入嗅闻口, 分流比 1:1, 采用时间-强度法进行分析, 5 名训练有素的小组成员 (3 名女性和 2 名男性) 进行 GC-O 嗅闻, 准确记录香气出现的时间、特征及强度, 香气强度值 (AI) 采用从 “0” 到 “10” 的 10 个标准进行评价。“0” 值为无, “5” 为中等, “10” 为最大。每个小组成员对每个样本的实验重复 3 次, 计算香气强度平均值。

1.2.3 定性与定量

将化合物出峰结果与标准谱库 WILEY7、NIST11 比对, 匹配度大于 80, 可以确认为该化合物, 采用半定量^[16]方法进行定量, 每个实验重复 3 次。

1.2.4 定量描述感官分析

感官实验是根据标准 ISO8589-2007 的要求进行, 先对 10 名感官评价员 (男 5 名, 女 5 名) 进行感官培训, 在 Pang 等^[17]研究基础上确定 6 个香气参考标准, 即果香 (0.01 mg/kg 的 2-甲基丁酸乙酯)、甜香 (以蜂蜜的值为参考标准)、瓜香 (0.1 mg/kg 的顺-6-壬烯醇)、青香 (0.45 mg/kg 的己醛)、花香 (0.2 mg/kg 的乙酸苯乙酯)、麝香-烘烤样香气 (6.0 mg/kg 的丁酸乙酯)。另外使用 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 强度等级对香气强度进行评级。

1.2.5 数据分析

采用 SPSS 进行方差分析 (ANOVA), 当 $P < 0.05$ 时认为存在显著差异, 使用 Origin 2017 绘制柱状图、

雷达图和热图, 使用 The Unscrambler X 10.4 进行 PLSR 分析。

2 结果与讨论

2.1 4种甜瓜样品中香气物质的定性定量分析

采用 GC-MS 技术定性分析了 4 个甜瓜品种的香气成分, 共检测出 120 种挥发性香气化合物 (表 1 和图 1), 包括酯类物质 52 种, 醇类 17 种, 酸类 5 种, 酮类 9 种, 醛类 15 种, 烯炔类 12 种以及其他物质 10 种。黄河蜜瓜中检测到的香气物质种类最多, 共 67 种, 包括 28 种酯类、14 种醇类和 7 种醛类, 其中 OAV 值大于 1 的有 18 种; 从西州密 17 号中检测到 64 种香气物质, 包括 37 种酯类、7 种醇类和 4 种醛类, 其中 OAV 值大于 1 的有 13 种; 从伽师瓜中检测到 51 种香气物质, 包括 16 种酯类、9 种醇类和 11 种醛类, OAV 值大于 1 的有 11 种; 从西州密 25 号中检测到 35 种香气物质, 包括 19 种酯类、6 种醇类和 1 种醛类, OAV 值大于 1 的有 13 种。

本研究发现酯类是 4 个甜瓜品种中含量最多的香气物质, 不同品种的甜瓜酯类香气物质种类和含量差别较大, 这与李国生等^[15]在清香型和水果香型厚皮甜瓜中的研究结果相似。本研究对其中的酯类物质进行了定量分析, 如表 1 所示, 4 种甜瓜中共有的酯类物质为 6 种, 其中的 4 种是乙酸酯, 乙酸酯可为甜瓜提供良好的果实香气和发酵风味, 因此是其重要的香气物质^[18,19], 本研究发现乙酸酯占伽师瓜、黄河蜜瓜、西州密 25 号和西州密 17 号总香气物质的质量浓度百分比分别高达 89.87%、76.15%、85.35% 和 72.07%。此外有研究表明哈密瓜在采摘后的储存过程中其醛类物质会被还原为支链醇, 而支链醇随后可能会转化为支链乙酸酯^[20], 这可能是本研究中乙酸酯含量较高的原因。

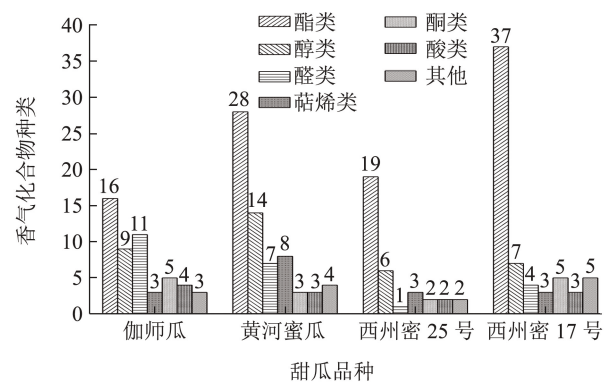


图 1 4 种甜瓜中的香气化合物种类

Fig.1 Aroma compounds in four melon species

续表 1

序号	化合物	质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				OAV
		伽师瓜	黄河蜜瓜	西州密 25 号	西州密 17 号	
37	PGE	—	—	—	5.46 \pm 0.81	—
38	二氢茉莉酮酸甲酯	—	—	—	19.29 \pm 0.19	—
39	己酸甲酯	13.04 \pm 0.71	41.85 \pm 0.94	—	1.81 \pm 0.54	<1
40	己酸乙酯	—	—	—	19.24 \pm 0.30	1
41	甲基丙烯醇乙酸酯	—	50.03 \pm 0.61	—	7.08 \pm 0.73	—
42	甲酸苯乙酯	3.93 \pm 0.38	—	—	—	—
43	梨醇酯	—	4.52 \pm 0.77	—	3.27 \pm 0.89	270
44	PBO	—	—	—	8.35 \pm 0.29	—
45	邻苯二甲酸二乙酯	—	—	—	9.24 \pm 0.48	—
46	邻甲基苯甲酸甲酯	2.79 \pm 0.45	—	—	—	—
47	硫代乙酸甲酯	—	3.14 \pm 0.56	—	—	—
48	柳酸苄酯	—	299.44 \pm 7.74	—	—	23
49	茉莉酸甲酯	—	—	—	12.57 \pm 5.36	—
50	肉豆蔻酸异丙酯	—	—	—	21.47 \pm 3.63	—
51	辛酸甲酯	12.24 \pm 3.62	60.81 \pm 6.33	10.79 \pm 1.46	—	200
52	乙二醇二乙酸酯	—	12.56 \pm 1.67	—	—	—
53	丁酸	—	—	5.64 \pm 2.91	2.00 \pm 0.42	1 000
54	乙酸	39.73 \pm 3.07	85.85 \pm 4.73	27.64 \pm 6.87	14.24 \pm 2.75	22 000
55	己酸	4.36 \pm 4.36	4.95 \pm 0.72	—	—	3 000
56	苯甲酸	36.39 \pm 8.24	20.41 \pm 4.72	—	33.29 \pm 0.83	—
57	2-甲基丁基乙酰乙酸	141.45 \pm 9.18	—	—	—	—
58	(Z)-6-壬烯-1-醇	—	15.85 \pm 1.26	—	—	1
59	2-甲基丁醇	—	73.49 \pm 5.36	68.05 \pm 8.12	25.54 \pm 6.31	300
60	桉叶油醇	0.72 \pm 0.72	3.68 \pm 0.88	12.35 \pm 0.92	3.58 \pm 53	3
61	苯甲醇	—	32.97 \pm 0.74	2.77 \pm 2.77	—	100
62	苯乙醇	—	1.37 \pm 1.37	—	3.06 \pm 1.45	60
63	反式-3-己烯-1-醇	—	3.56 \pm 0.83	—	—	110
64	(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇	28.56 \pm 0.44	44.28 \pm 0.76	65.32 \pm 0.87	—	3
65	顺-3-壬烯-1-醇	39.68 \pm 0.47	67.86 \pm 0.29	—	—	763
66	戊醇	3.96 \pm 0.70	—	—	—	120

续表 1

序号	化合物	质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)				西州密 17 号	西州密 25 号	西州密 17 号	阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^A	OAV		
		伽师瓜	黄河蜜瓜	西州密 25 号	西州密 17 号					伽师瓜	黄河蜜瓜	西州密 25 号
67	叶醇	41.05±3.78	68.00±5.09	13.93±4.83	—	—	—	70	—	<1	<1	—
68	异丙醇	9.29±0.25	—	—	—	—	—	100	<1	—	—	—
69	异丁醇	12.06±1.85	8.06±2.19	—	5.74±1.79	—	—	3200	<1	<1	<1	<1
70	异戊醇	6.27±0.26	—	—	—	—	—	80	<1	—	—	—
71	正丁醇	—	5.57±3.32	—	—	—	—	4300	—	<1	—	—
72	庚醇	—	9.70±0.99	—	4.39±0.86	—	—	94	—	<1	<1	<1
73	己醇	7.68±0.51	118.83±4.05	18.59±1.82	25.51±3.41	—	—	200	<1	<1	<1	<1
74	正辛醇	—	3.86±0.31	—	1.26±1.26	—	—	100	—	<1	—	<1
75	MTK	2.48±2.48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
76	3-羟基-2-丁酮	—	5.29±0.39	—	—	—	—	—	—	—	—	—
77	β -紫罗兰酮	1.06±0.23	—	—	—	—	—	0.007	—	150.84	—	—
78	苯乙醇	—	—	—	4.87±0.41	—	—	65	—	—	—	<1
79	覆盆子酮	—	—	—	19.58±1.50	—	—	—	—	—	—	—
80	甲基庚烯酮	1.82±0.33	1.51±0.46	1.81±0.21	1.11±0.16	—	—	160	<1	<1	<1	<1
81	龙涎酮	—	—	—	4.52±1.52	—	—	—	—	—	—	—
82	异佛尔酮	15.70±0.60	—	—	—	—	—	1100	<1	—	—	—
83	仲辛酮	1.67±0.85	7.11±0.40	6.32±0.88	40.74±3.55	—	—	—	—	—	—	—
84	TMC	—	—	2.91±2.91	—	—	—	—	—	—	—	—
85	1-甲基-1-环己烯	—	8.51±3.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—
86	2,4(8)-p-薄荷二烯	7.51±1.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
87	2-辛烯	—	2.11±2.11	—	68.80±6.17	—	—	—	—	—	—	—
88	3-甲基-1,2-丁二烯	—	10.92±2.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
89	3-甲基-1-环己烯	—	1.91±1.91	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	苯并环丁烯	—	1.77±0.41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
91	苯乙烯	0.67±0.67	—	2.87±0.33	3.15±0.61	—	—	50	<1	<1	<1	<1
92	间戊二烯	—	3.68±0.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—
93	柠檬烯	3.83±0.95	34.12±1.77	21.05±2.45	—	—	—	60	<1	<1	<1	<1
94	顺-1,3-戊二烯	—	1.04±0.51	—	—	—	—	—	—	—	—	—
95	顺-2-辛烯	—	—	—	182.53±6.65	—	—	—	—	—	—	—

续表 1

序号	化合物	质量浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)				西州密 17 号	西州密 25 号	西州密 17 号	阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^A	OAV		
		伽师瓜	黄河蜜瓜	西州密 25 号	西州密 17 号					伽师瓜	黄河蜜瓜	西州密 17 号
96	(E,E)-2,4-己二烯醛	1.01 \pm 1.01	2.39 \pm 0.80	—	—	—	—	60	<1	<1	<1	
97	2-己烯醛	—	6.79 \pm 0.23	—	—	—	—	17	—	—	—	
98	2-甲基丁醛	8.06 \pm 2.77	—	—	—	—	—	13	<1	—	—	
99	反-2-壬烯醛	5.52 \pm 0.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
100	3-糠醛	0.99 \pm 0.99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
101	α -己基肉桂醛	—	—	—	—	10.00 \pm 1.87	—	—	—	—	—	
102	苯甲醛	69.48 \pm 1.94	63.00 \pm 1.77	11.17 \pm 2.64	—	7.39 \pm 0.82	—	350	<1	<1	<1	
103	丙醛	25.37 \pm 0.46	28.72 \pm 0.11	—	—	—	—	—	—	—	—	
104	丁醛	3.43 \pm 2.82	10.44 \pm 1.16	—	—	—	—	17	<1	<1	—	
105	反式-2-戊烯醛	3.03 \pm 0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
106	茴香醛	—	—	—	—	0.82 \pm 0.82	—	—	—	—	—	
107	己醛	68.97 \pm 1.40	73.07 \pm 3.33	—	—	—	—	9	7.66	8.12	—	
108	糠醛	—	—	—	—	0.68 \pm 0.68	—	770	—	—	<1	
109	乙醛	110.04 \pm 10.83	—	—	—	—	—	25	4.40	—	—	
110	异戊醛	5.39 \pm 1.67	64.01 \pm 5.28	—	—	—	—	4	1.35	16.00	—	
111	2-甲基呋喃	—	0.92 \pm 0.92	—	—	—	—	—	—	—	—	
112	2-乙基呋喃	—	9.33 \pm 2.66	—	—	—	—	—	—	—	—	
113	3-乙基吡啶	—	—	0.33 \pm 0.33	—	—	—	—	—	—	—	
114	苯酚	3.27 \pm 1.87	2.68 \pm 0.93	7.20 \pm 1.50	—	5.68	—	5000	—	<1	<1	
115	吡啶	—	—	—	—	0.49	—	100	—	—	<1	
116	间二甲苯	—	—	—	—	1.78	—	—	—	—	—	
117	邻二甲苯	—	—	—	—	1.43	—	—	—	—	—	
118	异丁香酚	—	—	—	—	6.60	—	100	—	—	<1	
119	樟脑	1.24 \pm 0.52	—	—	—	—	—	250	<1	—	—	
120	二乙二醇乙醚	0.32 \pm 0.32	0.03 \pm 0.03	—	—	—	—	—	<1	<1	—	

注：A：化合物气味阈值来自于文献《Odour thresholds Compilations of odour threshold values in air, water and other media》；B：阈值未确定；PGE 表示丙二醇—甲醚乙酸酯；PBO 表示邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯；MTK 表示 2-甲基四氢呋喃-3-酮；TMC 表示 1,5,5-三甲基-6-甲基环己烯。

如图1和表1所示,醇醛类物质含量和种类仅次于酯类物质,它们对甜瓜香气的形成有重要作用,尤其是含有9碳直链结构的醇醛类物质被认为对甜瓜香气有重要贡献^[21-23]。在伽师瓜、黄河蜜瓜和西州密25号3种甜瓜中共检测到4种含有九碳直链结构的醇类和醛类物质,其中(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇具有较高的香气活力值(OAV:2.85~15.11),表明它对甜瓜香气有重要贡献。另外(Z)-6-壬烯-1-醇也表现出较高香气贡献性(OAV:15.85),但仅在黄河蜜瓜中被检测到。在西州密17号甜瓜中未

检测出含有九碳直链结构的醇类和醛类物质,但在西州密17号中检测出了较多的硫酯类和萜烯类物质,如(甲硫基)乙酸乙酯、3-甲硫基乙酸丙酯和顺-2-辛烯,原因可能是果实成熟度过高或者贮藏时间过长导致其醇醛类物质含量下降,且有研究表明贮存时间会导致甜瓜中含硫化合物有所增加^[20]。硫酯类和萜烯类物质对于水果香气有重要贡献^[24,25],这些物质可能替代了含有九碳直链结构的醇类和醛类物质为西州密17号提供香气。

表2 通过GC-O分析鉴定4种甜瓜样品中香气物质

Table 2 Identification of aroma compounds in four melon samples by GC-O analysis

序号	香气化合物	香气描述	香气强度							
			伽师瓜	RSD/%	黄河蜜瓜	RSD/%	西州密25号	RSD/%	西州密17号	RSD/%
1	乙醛	清甜香,果香	2.84	5.37	—	—	—	—	—	—
2	乙酸甲酯	果甜、酒槽香	—	—	—	—	1.20	2.04	—	—
3	乙酸乙酯	果香,甜香	3.60	6.21	1.80	5.17	1.50	3.98	—	—
4	丙酸甲酯	果香,甜香	—	—	—	—	3.28	7.89	—	—
5	异戊醛	坚果香,青香	1.27	7.14	4.38	2.34	—	—	—	—
6	异丁酸甲酯	苹果香,果香,甜香	—	—	3.50	3.87	5.61	3.93	1.50	6.91
7	丙酸乙酯	浆果果香,甜香	3.78	4.92	2.14	8.26	—	—	2.38	5.62
8	丁酸甲酯	菠萝果香,甜香	—	—	1.32	7.25	1.25	6.79	—	—
9	2-甲基丁酸甲酯	果香,甜香	4.38	2.47	—	—	—	—	—	—
10	乙酸异丁酯	甜瓜,甜香	—	—	1.20	6.41	1.50	5.92	—	—
11	丁酸乙酯	浆果果香,甜香	—	—	1.46	5.83	—	—	—	—
12	硫代乙酸甲酯	瓜瓢果香,甜香	—	—	6.37	4.86	—	—	—	—
13	2-甲基丁酸乙酯	果香,甜香	—	—	—	—	—	—	7.86	3.27
14	3-甲基丁酸乙酯	果香,甜香	—	—	1.42	7.31	—	—	—	—
15	3-甲硫基乙酸丙酯	瓜瓢果香,甜香	—	—	—	—	—	—	3.50	6.26
16	未知化合物1	硫化物气息	2.40	6.89	—	—	3.52	4.83	—	—
17	乙酸丁酯	香蕉果香,甜香	—	—	3.20	6.49	2.40	5.34	2.30	5.77
18	己醛	甜香,苹果香气	3.54	5.76	3.89	5.15	—	—	—	—
19	2-甲基丁基乙酸酯	果香,甜香	—	—	7.65	6.85	6.74	2.48	6.82	6.23
20	桉叶油醇	樟脑样香气,凉感	—	—	2.16	5.22	3.48	7.73	1.64	5.43
21	己酸乙酯	酒香,甜香	—	—	—	—	—	—	2.14	4.04
22	未知化合物2	脂蜡香、青香	1.22	8.23	—	—	2.58	6.94	4.52	7.41
23	乙酸叶醇酯	青香,叶子青香	—	—	—	—	1.50	8.33	1.30	8.69
24	(Z)-6-壬烯-1-醇	黄瓜青香,青香	—	—	7.64	5.92	—	—	—	—
25	未知化合物3	腐败牛奶香	—	—	—	—	4.82	5.04	3.45	5.56
26	乙酸苜酯	花香,清香	1.80	7.35	6.24	3.85	2.14	7.35	1.34	6.03
27	(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇	青香,黄瓜青香气	3.64	3.58	5.72	5.98	7.94	2.71	—	—
28	β -紫罗兰酮	花香,壤香	2.94	7.31	—	—	—	—	—	—
29	未知化合物4	烘烤香,焦香	—	—	3.57	5.56	—	—	—	—

2.2 GC-O分析

研究表明 GC-O 嗅闻到的物质被认为对甜瓜香气形成有重要贡献^[17,23]。GC-O 分析结果如表 2 所示, 4 个甜瓜样品中一共嗅闻到 29 种挥发性香气物质, 其中包括 4 种未知化合物。在伽师瓜、黄河蜜瓜、西州密 25 号和西州密 17 号中分别嗅闻到 11 (2 个未知)、17 (1 个未知)、15 (3 个未知) 和 12 种 (1 个未知) 香气物质。伽师瓜中嗅闻出的物质有 9 种, 分别为乙醛 (AI: 2.84)、乙酸乙酯 (AI: 3.60)、异戊醛 (AI: 1.27)、丙酸乙酯 (AI: 3.78)、2-甲基丁酸甲酯 (AI: 4.38)、己醛 (AI: 3.54)、乙酸苜酯 (AI: 1.80)、 β -紫罗兰酮 (AI: 2.94) 以及 (E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇 (AI: 3.64), 其中乙酸乙酯、丙酸乙酯、2-甲基丁酸甲酯和己醛对伽师瓜的香气有重要贡献^[17,23]。黄河蜜瓜中嗅闻出的物质有 16 种, 香气强度表现较高的是 2-甲基丁基乙酸酯 (AI: 7.65)、异戊醛 (AI: 4.38)、硫代乙酸甲酯 (AI: 6.37)、正己醛 (AI: 3.89)、(Z)-6-壬烯-1-醇 (AI: 7.64)、乙酸苜酯 (AI: 6.24) 和 (E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇 (AI: 5.72)。西州密 25 号甜瓜中嗅闻出的物质有 12 种, 其中丙酸甲酯 (AI: 3.28)、异丁酸甲酯 (AI: 5.61)、2-甲基丁基乙酸酯 (AI: 6.74)、桉叶油醇 (AI: 3.48) 和 (E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇 (AI: 7.94) 表现出较高的香气强度。西州密 17 号甜瓜中嗅闻出的物质有 10 种, 香气得分较高的为 2-甲基丁酸乙酯 (AI: 7.86)、3-甲硫基乙酸丙酯 (AI: 3.5) 和 2-甲基丁基乙酸酯 (AI: 6.82)。其中硫代乙酸甲酯、3-甲硫基乙酸丙酯、(Z)-6-壬烯-1-醇和 (E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇在检测出的甜瓜香气中含量相对较低, 但在 GC-O 嗅闻中表现出较高的香气强度, 原因可能是其香气阈值较低^[5]。另外 Lignou 等^[18]研究发现 3-甲硫基乙酸丙酯等硫酯类物质为甜瓜提供热带水果和瓜瓢样香气, 且与其成熟度密切相关。

OAV 值 (OAV 值大于 1) 结合 GC-O 可鉴定甜瓜中的关键香气物质。在伽师瓜、黄河蜜瓜和西州密 25 号中 OAV 大于 1 且在 GC-O 分析中嗅闻出的香气成分分别确定了 9、16 和 12 种, 其中乙酸乙酯、丙酸乙酯、异丁酸甲酯、乙酸丁酯、2-甲基丁基乙酸酯和 (E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇是 3 种甜瓜中共有的关键香气化合物。西州密 17 号中 OAV 值大于 1 的香气物质有 13 种, 在 GC-O 嗅闻出 11 种, 在两种方法中均检测出的香气物质有 10 种, 因此西州密 17 号确定了 10 种关键香气化合物, 其中乙酸苜酯

是 4 种甜瓜中共有的关键香气化合物。因此, 7 种香气物质是我国厚皮甜瓜的主要特征香气化合物。此外, 根据 GC-O 嗅闻出的未知化合物的香气特征和出峰时间我们推测未知化合物 1、2、3 为含硫化合物, 未知化合物 4 为吡嗪类大分子化合物, 它们的分子结构以及其对于甜瓜香气的贡献还需要进一步研究。

2.3 定量描述分析和聚类热图分析

我国厚皮甜瓜香气可分为果香、瓜香、甜香、青香、花香、麝香-烘烤香六个感官属性。定量描述分析结果如图 2 和表 3 所示, 4 种甜瓜的每个感官属性得分具有显著差异, 其中伽师瓜的麝香-烘烤香得分最高, 黄河蜜瓜的果香、青香和花香得分最高, 西州密 25 号甜香和瓜香得分最高。

利用聚类热图可视化直观分析 4 种甜瓜中含有的关键香气物质含量和种类的差异性。结果如图 3 所示, 4 种甜瓜关键香气物质种类和含量差距明显, 其中伽师瓜中 6 种香气化合物含量相对较高, 分别是乙酸乙酯、2-甲基丁酸甲酯、 β -紫罗兰酮、己醛、乙醛和丙酸乙酯; 黄河蜜瓜中 10 种香气化合物含量相对较高, 分别是乙酸丁酯、2-甲基丁基乙酸酯、丁酸甲酯、乙酸苜酯、异戊醛、3-甲基丁酸乙酯、硫代乙酸甲酯、(Z)-6-壬烯-1-醇、丁酸乙酯和己醛; 西州密 25 号中 7 种香气化合物含量相对较高, 分别是乙酸甲酯、异丁酸甲酯、丙酸甲酯、桉叶油醇、乙酸异丁酯、乙酸叶醇酯和 (E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇; 西州密 17 号中 3 种香气化合物含量相对较高, 分别是 2-甲基丁酸乙酯、3-甲硫基乙酸丙酯和己醛乙酯。

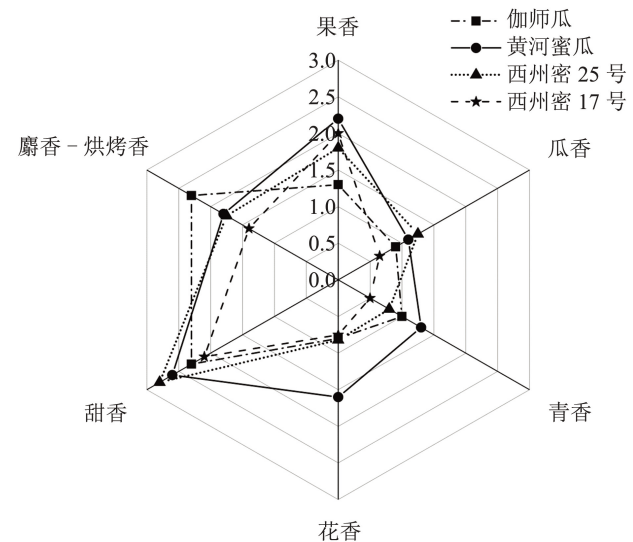


图 2 4 种甜瓜的感官评价雷达图

Fig.2 Sensory evaluation radar map of four melon species

表 3 4种甜瓜中定量描述分析6个香韵得分平均值

Table 3 Quantitative description and analysis of the average scores of six aroma notes in four melons.

样品	果香	瓜香	青香	花香	甜香	麝香-烘烤香
伽师瓜	1.30±0.35 ^a	0.90±0.20 ^b	1.00±0.30 ^c	0.80±0.25 ^a	2.30±0.30 ^b	2.30±0.15 ^c
黄河蜜瓜	2.20±0.20 ^d	1.10±0.22 ^c	1.30±0.25 ^d	1.60±0.40 ^b	2.60±0.20 ^c	1.80±0.20 ^b
西州密 25 号	1.80±0.15 ^b	1.25±0.20 ^c	0.80±0.20 ^b	0.82±0.20 ^a	2.80±0.15 ^d	1.75±0.25 ^{ab}
西州密 17 号	2.00±0.12 ^c	0.65±0.15 ^a	0.50±0.10 ^a	0.75±0.30 ^a	2.10±0.25 ^a	1.40±0.15 ^a

注：同一列中不同的上标的字母（a~d）代表根据邓肯分析获得的显著性差异（ $P < 0.05$ ）。

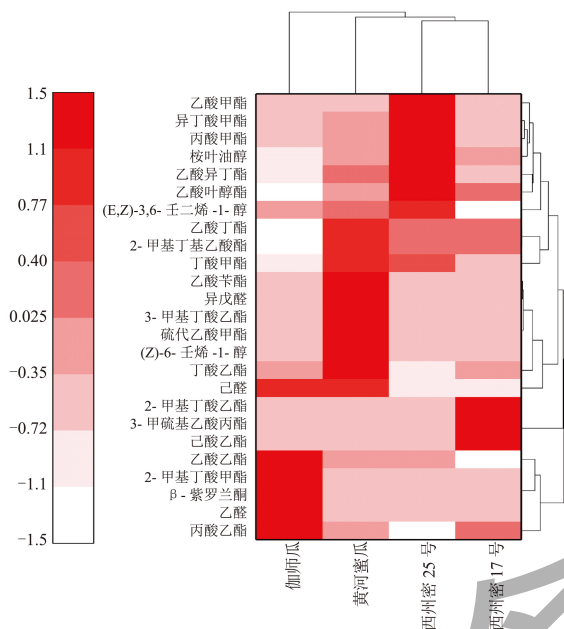


图 3 4种甜瓜的关键香气化合物聚类热图分析

Fig.3 Cluster heat map analysis of the key aroma compounds of four melon species

定量描述和聚类热图联合分析表明，伽师瓜麝香感官得分高可能与乙酸乙酯有关，Vallone 等^[26]研究也发现麝香感官得分与乙酸乙酯和丁酸乙酯含量呈正相关。黄河蜜瓜花香、青香与果香得分较高，这可能是由于其香气中乙酸苜酯（清甜花香）、异戊醛（青香）、2-甲基丁基乙酸酯（蜜甜香）、(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇（黄瓜青香）和(Z)-6-壬烯-1-醇（黄瓜青香）含量较高有关^[5]。西州密 25 号甜香和瓜香得分较高，这可能是由于其乙酸甲酯（浆果香，甜香）、异丁酸甲酯（甜香）、乙酸异丁酯（甜香，甜瓜果香）和(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇（黄瓜青香）含量较高导致的。西州密 17 号中瓜香和青香得分最低，原因可能是其香气中小分子醇醛类物质含量较少且未检测出含 9 碳直链结构的醇类和醛类物质，麝香-烘烤香得分较低的原因是其香气中乙酸乙酯和丁酸乙酯等酯类物质含量相对于其他三种甜瓜较低^[19,26]。

2.4 关键香气化合物与感官属性之间的相关性分析

为了进一步研究验证感官属性与挥发性香气化合物之间的关系，探究甜瓜风味香气形成的原因，我们以 4 种甜瓜中确定的 25 种关键香气物质为解释变量（X），将果香、瓜香、青香、花香、甜香和麝香-烘烤香 6 个甜瓜感官属性作为因变量（Y），进行偏最小二乘法回归（PLSR）分析。PLSR 分析中的相关载荷图提供了一个双因素模型，位于两个椭圆之间的感觉属性和挥发性化合物之间的相关性可以很好地被 PLSR 模型解释^[25]。

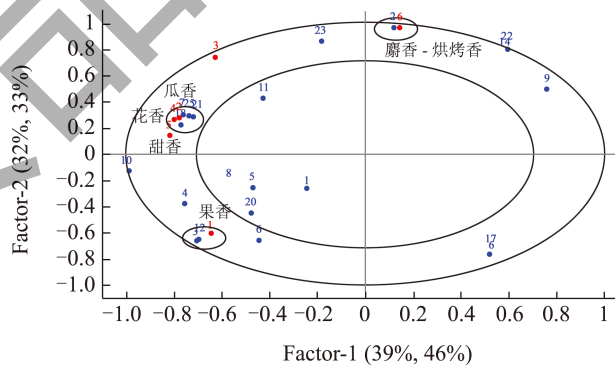


图 4 利用 PLSR 分析得到甜瓜香气化合物含量与感官描述分析的相关载荷图

Fig.4 PLSR analysis was used to obtain the correlation load diagram between the content of muskmelon aroma compounds and sensory description analysis.

PLSR 分析结果如图 4 所示，甜瓜中的香气物质与感官属性之间都有不同程度的显著相关性，其中乙酸乙酯（标号：2）与甜瓜中麝香-烘烤香感官属性相关，这验证了定量描述和聚类热图联合分析的分析结果。2-甲基丁基乙酸酯（标号：12）和乙酸丁酯（标号：3）与果香感官属性相关，Priyanka 等^[7]的研究表明酯类和醛类可能是造成甜瓜特有果香的原因，Pang 等^[17]研究也表明 2-甲基丁酸乙酯等 5 种酯类物质增强了伽师瓜中的花香和果香感官

属性。研究表明,乙酸苜酯与水果中花香感官属性有关^[27],硫代乙酸甲酯、(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇和(Z)-6-壬烯-1-醇与甜瓜的瓜香感官属性相关^[5,26]。本试验中乙酸苜酯(标号:7)、异戊醛(标号:25)、(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇(标号:21)、(Z)-6-壬烯-1-醇(标号:19)、硫代乙酸甲酯(标号:18)和3-甲基丁酸乙酯(标号:15)均与甜瓜花香和瓜香感官属性呈显著相关性。这与前人研究结果有差异,可能这些物质之间存在相互协同作用,共同增强甜瓜中花香和瓜香感官属性,仍需要进一步研究验证。

3 结论

研究结果表明伽师瓜、黄河蜜瓜、西州密25号和西州密17号4种甜瓜中共检测出120种香气化合物,其中酯类物质52种,醇类物质17种,酸类物质5种,酮类物质9种,醛类物质15种,烯炔类物质12种以及其他物质10种。4种甜瓜中黄河蜜瓜香气物质种类最丰富,检测到67种,西州密17号检测到64种,伽师瓜检测到51种,西州密25号检测到35种香气物质。利用GC-O分析结合OAV值分别在伽师瓜、黄河蜜瓜、西州密25号和西州密17号中确定了到9、16、12和10种关键香气化合物,其中乙酸苜酯是4种甜瓜中共有的关键香气化合物,乙酸乙酯、丙酸乙酯、异丁酸甲酯、乙酸丁酯、2-甲基丁基乙酸酯和(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇是3种甜瓜中共有的关键香气化合物,这7种香气物质可认为是我国厚皮甜瓜的关键特征香气化合物。定量描述分析表明中国厚皮甜瓜香气可分为果香、瓜香、甜香、青香、花香、麝香-烘烤香六个感官属性且不同品种甜瓜的感官属性得分具有显著差异,另外聚类热图分析结果表明4种甜瓜之间的25种关键香气化合物的种类与含量存在较大差异。PLSR分析结果表明甜瓜中的香气物质和香气特性形成存在较强相关性,其中乙酸乙酯与甜瓜麝香-烘烤香相关,2-甲基丁基乙酸酯和乙酸丁酯与甜瓜果香感官特性相关,乙酸苜酯、异戊醛、(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇、硫代乙酸甲酯、(Z)-6-壬烯-1-醇和3-甲基丁酸乙酯与甜瓜花香和瓜香感官属性形成呈显著相关性,本研究为甜瓜香气香味的改良和甜瓜高香气育种奠定理论基础。

参考文献

- [1] 张翠环,耿新丽,廖新福.新疆甜瓜贮藏保鲜现状与对策[J].现代农业科技,2015(13):332-333.
- [2] 王乐乐.32份甜瓜种质主要品质性状评价分析[D].咸阳:西北农林科技大学,2019.
- [3] 王志丹,赵姜,毛世平,等.中国甜瓜产业区域优势布局研究[J].中国农业资源与区划,2014,35(1):128-133.
- [4] FREDES A, SALES C, BARREDA M, et al. Quantification of prominent volatile compounds responsible for muskmelon and watermelon aroma by purge and trap extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry determination [J]. Food Chemistry, 2016, 190: 689-700.
- [5] XIAO Z, XIE Y, NIU Y, et al. Identification of key aromas of chinese muskmelon and study of their formation mechanisms [J]. European Food Research and Technology, 2021, 247(4): 777-795.
- [6] 李佳,王瑾,玛尔哈巴·帕尔哈提,等.不同干制温度对哈密瓜片香气成分的影响[J].保鲜与加工,2020,20(2):200-207.
- [7] PRIYANKA D, SINDHOORA S, VIJAYANAND P, et al. Influence of thermal processing on the volatile constituents of muskmelon puree [J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(5): 3111-3116.
- [8] SHI J, WU H, XIONG M, et al. Comparative analysis of volatile compounds in thirty nine melon cultivars by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2020, 316: 126342.
- [9] 齐润楠,张泽伟,李婧妹,等.甜瓜果实香气形成机理及影响因素研究进展[J].蔬菜,2022,12:31-35.
- [10] 颜韶兵,黄凯美,邹宜静,等.甜瓜栽培品种的遗传多样性研究[J].分子植物育种,2020,18(14):4790-4801.
- [11] 赵光伟,刘君璞,徐志红,等.网纹甜瓜(*Cucumis melo*)网络时代3号香气成分的HS-SPME/GC-MS分析[J].果树学报,2011,28(2):301-304.
- [12] 赵光伟,徐志红,孔维虎,等.3个甜瓜品种果实香气成分的HS-SPME/GC-MS比较分析[J].果树学报,2015,2:259-266.
- [13] ESTERAS C, RAMBLA J L, SÁNCHEZ G, et al. Fruit flesh volatile and carotenoid profile analysis within the *Cucumis melo* L. species reveals unexploited variability for future genetic breeding [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(10): 3915-3925.
- [14] 海明娜.15份甜瓜种质资源果实呼吸跃变类型及香气成分分析[D].长春:吉林农业大学.2021.
- [15] 李国生,焦自高,陈子雷,等.不同厚皮甜瓜品种成熟果实香气成分的GC-MS分析[J].果树学报,2010,27(4):591-597.
- [16] 付磊,冒德寿,洪鏊,等.不同品种草莓的特征香气成分[J].食品工业,2021,1:202-205.
- [17] PANG X, CHEN D, HU X, et al. Verification of aroma profiles of Jiashi muskmelon juice characterized by odor activity value and gas chromatography-olfactometry/detection frequency analysis: aroma reconstitution experiments and omission tests [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(42): 10426-10432.
- [18] LIGNOU S, PARKER J K, ORUNA-CONCHA M J,

- et al. Flavour profiles of three novel acidic varieties of muskmelon (*Cucumis melo* L.) [J]. Food Chemistry, 2013, 139(1): 1152-1160.
- [19] BIANCHI T, GUERRERO L, WEESEPOEL Y, et al. Linking sensory and proton transfer reaction-mass spectrometry analyses for the assessment of melon fruit (*Cucumis melo* L.) quality traits [J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(7): 1439-1457.
- [20] AMARO A L, BEAULIEU J C, GRIMM C C, et al. Effect of oxygen on aroma volatiles and quality of fresh-cut cantaloupe and honeydew melons [J]. Food Chemistry, 2012, 130(1): 49-57.
- [21] 庄楷杏,陈泽娜.用热脱附方法分析哈密瓜香气成分[J]. 饮料工业,2022,25(1):33-36.
- [22] LIU Y, HE C, SONG H. Comparison of SPME versus SAFE processes for the analysis of flavor compounds in watermelon juice [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(6): 1677-1689.
- [23] PANG X, GUO X, QIN Z, et al. Identification of aroma-active compounds in jiashi muskmelon juice by GC-O-MS and OAV calculation [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(17): 4179-4185.
- [24] XIAO Z, XIANG P, ZHU J, et al. Evaluation of the perceptual interaction among sulfur compounds in mango by feller's additive model, odor activity value and vector model [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(32): 8926-8937.
- [25] XIAO Z, WU Q, NIU Y, et al. Characterization of the key aroma compounds in five varieties of mandarins by gas chromatography-olfactometry, odor activity values, aroma recombination, and omission analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(38): 8392-8401.
- [26] VALLONE S, SIVERTSEN H, ANTHON G E, et al. An integrated approach for flavour quality evaluation in muskmelon (*Cucumis melo* L. reticulatus group) during ripening [J]. Food Chemistry, 2013, 139(1): 171-183.
- [27] ZHU J, XIAO Z. Characterization of odor-active volatiles in hawthorn puree using thermal desorption system coupled to gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and GC-flame photometric detector [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(46): 12296-12305.