

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.07.003

水解释放刺梨汁键合态香气化合物及糖基组成解析

The analysis of the hydrolysis releases of bound aroma compounds and glycosyl composition in *Rose roxburghii* juice

彭邦远¹ 丁小娟^{2,3} 赵泽伟^{2,3} 丁筑红^{2,3}

PENG Bang-yuan¹ DING Xiao-juan^{2,3} ZHAO Ze-wei^{2,3} DING Zhu-hong^{2,3}

(1. 兴义市农业农村局, 贵州 兴义 562400; 2. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州 贵阳 550025;

3. 贵州省农畜产品贮藏与加工重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

(1. Xingyi Agricultural and Rural Bureau, Xingyi, Guizhou 562400, China; 2. College of Wine and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China; 3. Key Laboratory of Agricultural and Animal Products Storage and Processing of Guizhou Province, Guiyang, Guizhou 550025, China)

摘要: 利用 GC-MS 分析采用酶解及酸解法水解、Amberlite XAD-2 树脂分离的刺梨汁键合态香气物质的挥发性化合物组分, 通过相对气味活化值 (ROAV) 确定刺梨汁键合态风味物质中重要挥发性物质, 并采用衍生化法探究刺梨汁键合态香气前体糖基组成。结果表明: 刺梨汁键合态风味前体水解释放共检出 49 种挥发性物质, 其中酶解释放 31 种挥发性物质, 以醇类和酸类为主, 乙醛、硬脂酸、愈创木酚等含量较高; 酸解释放 24 种挥发性物质, 以烯烃类和酮类为主, 2,6-二叔基对甲酚、胡薄荷酮等含量较高。经 ROAV 值分析, 酶解法释放主要挥发性物质较酸解法多, 贡献率较大的典型风味物质为 3-羟基丁醛、 β -桉叶醇、愈创木酚、羟基香茅醛。研究结果表明, 刺梨汁键合态香气前体物质的糖基有葡萄糖、鼠李糖和甘露糖。

关键词: 刺梨汁; 键合态香气物质; 酸解; 酶解

Abstract: By using the GC-MS, the composition of the bound aroma compounds after enzymatic hydrolysis and acid hydrolysis were analyzed, and the bound aroma compounds in Amberlite XAD-2 from *Rose roxburghii* juice were also detected. According to the analysis of ROAV value, the emblematical aroma compounds were analyzed. Thereafter, the glycosyl composition of the bonded flavor compounds were also determined the character-

istics of the hydrolyzable bonded compounds. The result showed that a total of 49 kinds of aroma substances were detected after the enzymatic hydrolysis and acid hydrolysis of *Rose roxburghii* juice. 31 kinds of aroma substances were obtained by enzyme hydrolysis. The substances produced by enzymatic hydrolysis were dominated by alcohols and aldehydes. The higher contents of the aroma substances were acetaldehyde, stearic acid, guaiacol, etc. A 24 kinds of aroma substances are released by acidic hydrolysis, the produced substances to involve 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, puergerone. According to analysis of ROAV value, more main aroma substances were obtained from the enzymatic hydrolysates. The main flavor compounds were 3-hydroxybutanal, β -eucalyptol, geniphenol and hydroxycitronellal. It was found that the precursor flavor substances of *Rose roxburghii* juice were glucose, rhamnose and mannose.

Keywords: *Rose roxburghii* juice; bound aroma compounds; enzymatic hydrolysis; acidic hydrolysis

刺梨 (*Rosa roxburghii* Tratt) 系蔷薇科蔷薇属落叶灌木, 富含黄酮^[1]、超氧化物歧化酶^[2]、甾醇^[3]等生物活性物质, 刺梨香气成分是其品质的重要构成^[4]。研究表明, 水果中芳香物质主要以游离态和键合态形式存在^[5], 其中游离态挥发性物质主要用来呈现水果中的香气, 糖苷键合态风味前体主要是通过糖苷利用其糖的端基碳原子将苷元或者相对应的配基相连形成^[6], 在水果中以非挥发性形式存在^[5]。在果实成熟期, 水解和高温等条件下, 键合态挥发性物质的糖苷键断裂, 游离态香气化合物被释放进而被感知^[7-9]。刺梨汁主要是利用 β -葡萄糖苷

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 31860446); 贵州省科技计划项目 (编号: 黔科合平台人才【2018】5781 号)。

作者简介: 彭邦远, 女, 兴义市农业农村局实验员, 硕士。

通信作者: 丁筑红 (1966—), 女, 贵州大学教授, 硕士。

E-mail: gzdxzh@163.com

收稿日期: 2018-10-29

酶或相应的酸解处理,进而可以得到刺梨风味前体中独有的键合态物质,进而可强化和增强刺梨相关产品的风味品质,该方法已成为水果制品增香的重要途径。目前,研究者^[10-12]已从刺梨中分离鉴定出 130 余种挥发性成分,主要以醇类、酯类和酸类物质为主。而对刺梨汁中挥发性物质和香气成分的来源及构成缺乏系统分析,特别是键合态香气成分信息不够清楚。相关研究表明,键合态风味物质的释放方法中,酶法条件较为温和且不会导致物质结构变化^[13],所释放的香气更能够呈现水果的特征香气^[14]。本研究利用 Amberlite XAD-2 树脂分离键合态香气物质,通过探究 β -葡萄糖苷酶与酸解刺梨汁键合态风味前体的挥发性物质的组成差异,以及刺梨汁中糖苷键合态香气化合物的糖基组成,以期对刺梨汁及其加工制品的增香调控提供理论依据。

1 材料与试剂

1.1 材料与试剂

刺梨:采摘新鲜且充分成熟的贵农 5 号品种,产于贵州龙里刺梨种植基地。

$C_7 \sim C_{30}$ 正构烷烃混合标样:色谱纯,美国 Supelco 公司;

Almonds β -D-葡萄糖苷酶(微生物来源):100 U/g, 美国 Sigma 公司;

鼠李糖、甘露糖、葡萄糖:生化试剂,中国 Solarbio 公司;

硅藻土:化学纯,天津市富宇精细化工有限公司;

正戊烷、乙醚、乙酸乙酯、甲醇、氯仿等:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 仪器与设备

GC/MS 联用仪:HP6890/5975C 型,美国安捷伦公司;

弹性石英毛细管柱:ZB-5MSI 5% Phenyl-95% Dimethylpolysiloxane (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),美国安捷伦公司;

硅橡胶隔垫:PTFE 型,美国安捷伦公司;

手动固相萃取装置:2 cm-50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 型 StableFlex 纤维头,美国 Supelco 公司。

1.3 方法

1.3.1 刺梨汁的制备 刺梨果实经挑选、清洗、去蒂、切分、榨汁,4 层纱布粗滤,在 4 $^{\circ}$ C, 12 000 r/min 冷冻离心 15 min,留上清液备用。

1.3.2 Amberlite XAD-2 树脂柱处理 参照文献^[15]。

1.3.3 刺梨汁键合态香气前体物的提取 将刺梨汁(3 mL/min)上柱静置吸附 10 h,用 400 mL 去离子水(3 mL/min)洗脱除去水溶性糖、酸等成分;用 300 mL 乙醚-戊烷(体积比 1:1)(3 mL/min)洗脱游离态组分;用

300 mL 甲醇(3 mL/min)洗脱键合态组分,得洗脱液。利用旋转蒸发器在 35 $^{\circ}$ C 将甲醇洗脱液浓缩至干,溶解于 pH 5.0, 20 mL 0.06 mol/L 柠檬酸缓冲液,分 3 次用 120 mL 乙醚-戊烷(体积比 1:1)萃取去除游离态组分,水相备用^[16-18]。

1.3.4 刺梨汁键合态香气前体物的酶解 参照文献^[19]。

1.3.5 刺梨汁键合态香气前体物的酸解 将刺梨汁水相中的萃取物用 1.0 mol/L HCl 调整 pH 为 1.0,沸水浴 60 min,在将溶液用 1.0 mol/L NaOH 调节至中性,分 3 次用 120 mL 乙醚-戊烷(1:1)萃取酸解液,除去键合态挥发性物质,水相于旋转蒸发器减压浓缩至干,备用^[6,20]。

1.3.6 刺梨汁水解后香气物质分析 将 1.3.4、1.3.5 中乙醚-戊烷(体积比 1:1)萃取液,分别用 Na_2SO_4 干燥(4 $^{\circ}$ C 静置 4 h)除水,过滤,浓缩至 5 mL,用 N_2 吹至 0.5 mL,取 20 μ L 浓缩液,用二氯甲烷定容至 1 mL,取 1 μ L 进样,供 GC-MS 分析。

采用“气味活化值(odour activity value, OAV)”^[21-23]明确刺梨汁中主要挥发性物质。气味活化值指气味的物质浓度与其阈值的比值,反映各香气组分对刺梨汁整体香气的贡献情况,按式(1)计算:

$$OAV = \frac{C}{T}, \quad (1)$$

式中:

OAV——气味活化值;

C——化合物在果汁中的绝对浓度;

T——化合物在果汁中的感觉阈值。

OAV 值越大,对香气的贡献越大。当 $OAV > 1$ 时,为果汁中典型挥发性物质($OAV > 10$ 时,为果汁中重要挥发性物质);当 $OAV < 1$ 时,该化合物对果汁整体香气无明显作用。由于本研究样品包含较多挥发性物质,精确定量非常繁琐且成本较高,且试验旨在筛出 OAV 最高的挥发性物质。因此,可用所测挥发性物质的相对百分含量分析。W 按式(2)计算:

$$W = f \times C \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

W——所测挥发性物质的相对百分含量, %;

f——相对质量校正因子;

C——化合物在果汁中的绝对浓度。

相对气味活度值(relative odour activity value, ROAV)^[21],样品中对总体风味贡献最高的组分 ROAV 值为 100,其他组分(A)则有:

$$ROAV_A = \frac{OAV_A}{OAV_{max}} \times 100, \quad (3)$$

式中:

ROAV_A——A组分的相对气味活化值;

OAV_A——A组分的气味活化值;

OAV_{max}——A组分对总体风味贡献最高值。

由式(1)~(3)可得:

$$ROAV_A = 100 \times \frac{f_{\max}}{f_A} \times \frac{W_A}{W_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_A} \approx 100 \times \frac{W_A}{W_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_A} \quad (4)$$

式中:

W_{max}——对刺梨总体风味贡献最大的组分的相对百分含量, %;

W_A——各挥发性物质的相对百分含量, %;

T_A——各挥发性物质的相对感觉阈值;

T_{max}——各挥发性物质对刺梨总体风味贡献最大的相应的感觉阈值。

ROAV_A ≥ 1 表示挥发性物质为刺梨关键风味物质, 0.1 ≤ ROAV_A ≤ 1 表示挥发性物质对刺梨总体风味存在重要修饰作用^[24]。

1.3.7 样品衍生物的制备 参照文献^[25]⁵⁹⁻⁶⁰。

1.3.8 糖标准品衍生物的制备 参照文献^[26]⁸⁷。

1.3.9 刺梨汁挥发性香气成分及 GC-MS 条件

(1) GC 条件: 色谱柱为 ZB-5MSi 5% Phenyl-95% DiMethylpolysiloxane (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 石英毛细管柱, 柱温 45 °C (保留 2 min), 4 °C/min 升温至 220 °C (保留 2 min); 汽化室温度 250 °C; 载气为高纯氮气 (99.999%); 柱前压 52 538.071 2 Pa, 载气流量 1.0 mL/min; 不分流进样; 溶剂延迟时间: 1.5 min。

(2) MS 条件: EI 源为离子源, 温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 电子能量 70 eV; 发射电流 34.6 μA; 倍增器电压 1 615 V; 接口温度 280 °C; 质量范围 20~450 amu。糖衍生物样品色谱条件: 色谱柱为 HP-5MS (5% Phenyl-95% DiMethylpolysiloxane) (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, FID 检测器温度 250 °C, 气化室温度 280 °C, 进样量 1 μL。程序升温, 起始温度 160 °C, 10 °C/min 升至 180 °C, 3 °C/min 升温至 208 °C (保留 2 min), 1 °C/min 升温至 210 °C (保留 4 min)。

1.3.10 酶解酸解刺梨汁键合态化合物的定性定量分析

运用计算机谱库 (Nist/Wiley) 将检测结果进行初期检索, 参照相关文献资料定性, 确定其分子式。其相对含量采用峰面积归一法确定^[27]。

1.3.11 数据统计分析 试验数据结果用 Excel 2010 软件统计, HPLC 及 GC-MS 结果由 SPSS 20.0 进行相关统计分析。

2 结果与分析

2.1 酶法及酸法释放刺梨汁键合态挥发性物质结果分析

由图 1~2 和表 1 可知, 刺梨汁键合态底物经酶解、

酸解共检出 49 种挥发性物质, β-葡萄糖苷酶水解得到 31 种挥发性物质, 酸类 10 种 (25.78%)、醛类 3 种 (19.96%)、醇类 7 种 (16.79%)、酮类 4 种 (13.38%)、酯类 3 种 (11.03%)、酚类 1 种 (7.14%)、烯烃类 2 种 (3.46%)、呋喃 1 种 (0.16%), 含量较高的物质有乙醛 (9.78%)、硬脂酸 (9.68%)、4-羟基-2, 5-二甲基-3 (2H) 呋喃酮 (8.78%)、乙酸乙酯 (8.37%)、愈创木酚 (7.14%) 等。酸解释放 24 种挥发性物质, 呋喃 1 种 (0.57%)、酸类 3 种 (0.83%)、醇类 2 种 (1.14%)、酯类 2 种 (1.25%)、烯烃类 7 种 (3.36%)、酮类 2 种 (18.59%)、酚类 7 种 (53.23%), 含量较高的物质有 2, 6-二叔丁基对甲酚 (49.55%)、胡薄荷酮 (13.71%)、5-己烯-2-酮 (4.88%)、5-甲基间苯二酚 (2.03%)、α-无水葡萄糖酯 (1.10%)。酸解和酶解对释放刺梨汁键合态风味前体物质有较大差异, 共同的风味物质分别为肉桂酸、棕榈酸、油酸、胡薄荷酮、2, 3-二氢-2-甲氧苯并呋喃。风味前体水解物的不同主要与糖苷类前体的断键方式存在相关性, 酶解反应主要断糖苷键, 而酸解反应断醚键^[28]。酸解反应在高温条件下断键更彻底, 酶解依赖于酶的种类及活性。酶解主要释放酸类、醛类、醇类物质, 醇、醛类物质呈青草味, 酸解主要释放烯烃类、酮类及酚类物质, 酮、酚类物质呈果香味, 烯烃类物质有花

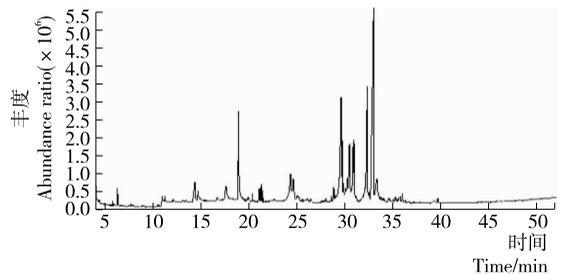


图 1 刺梨汁键合态挥发性物质的酶解产物 GC-MS 总离子流图

Figure 1 GC-MS total ion current chromatogram of the bond flavor components enzymolysis products in *Rosa roxburghii* juice

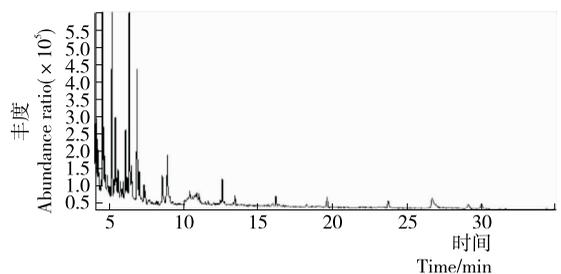


图 2 刺梨汁键合态挥发性物质的酸解产物 GC-MS 总离子流图

Figure 2 GC-MS total ion current chromatogram of the bond flavor components acidolysis products in *Rosa roxburghii* juice

表 1 酶解与酸解法刺梨汁键合态挥发性物质比较

Table 1 The Comparison of Enzymatic Hydrolysis and Acidolysis of bond flavor components in *Rosa roxburghii* juice

物质种类	化合物	相对含量/%		物质种类	化合物	相对含量/%	
		酶解	酸解			酶解	酸解
醇类	乙醇	4.64	—	烯烃类	1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯	—	0.98
	二氢月桂烯醇	—	0.39		反式-β-罗勒烯	3.35	—
	丙酮醇	0.16	—		十四烷	0.11	—
	苜醇	0.50	0.75	十七基环己烷	—	0.11	
	叶醇	4.58	—	4-甲基辛烷	—	0.39	
	β-桉叶醇	4.04	—	烷烃类	十六烷	—	0.73
	蘑菇醇	1.71	—	二十一烷	—	0.31	
	D-异薄荷醇	1.16	—	二十二烷	—	0.39	
醛类	乙醛	9.78	—	二十五烷	—	0.46	
	3-羟基丁醛	5.53	—	柠檬酸三乙酯	2.41	—	
	羟基香茅醛	4.65	—	乙酸乙酯	8.37	—	
	丁酸	0.18	—	酯类	α-无水葡萄糖酯	—	1.10
	己酸	6.73	—	苯二甲酸丁酯	0.25	—	
酸类	3-羟基丁酸	0.45	—	棕榈酸乙酯	—	0.15	
	苯乙酸	2.14	—	苯酚	—	0.20	
	肉桂酸	1.50	0.22	4-丙基苯酚	—	0.06	
	对羟基肉桂酸	1.35	—	2,6-二叔丁基对甲酚	—	49.55	
	棕榈酸	2.10	0.47	酚类	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚	—	0.82
	油酸	0.25	0.14	5-甲基间苯二酚	—	2.03	
	硬脂酸	9.68	—	2,4-二氨基苯酚	—	0.28	
	3,4-二甲基肉桂酸	1.40	—	愈创木酚	7.14	—	
	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪喃酮	8.78	—	4-甲基-6-叔丁基苯酚	—	0.28	
	5-己烯-2-酮	—	4.88	樟脑	1.75	—	
酮类	胡薄荷酮	2.46	13.71	其他	2,3-二氢-2-甲氧苯并咪喃	0.16	0.57
	2-庚酮	0.34	—				

香味^{[26]5-7}。酶解释放的香气物质更接近刺梨自身香气，起增香作用^{[26]93}。酸解反应条件影响香气稳定性，且酸解无选择性，易产生刺激性甚至异味成分^[29]。研究发现经酸水解，在刺梨汁中得到风味前体有二氢月桂烯醇、苜醇、4-甲基辛烷、5-己烯-2-酮、胡薄荷酮、1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯、十六烷、二十二烷、二十五烷等。经酶解得到风味前体有丙酮醇、3-羟基丁醛、羟基香茅醛、丁酸、己酸等。本研究发现经水解后得到风味前体有叶醇、蘑菇醇、D-异薄荷醇、肉桂酸、对羟基肉桂酸、棕榈酸、2-更酮、乙酸乙酯、愈创木酚，本研究^[11]、彭邦远等^[12]的研究结果一致。

2.2 酶解与酸解法释放刺梨汁键合态典型风味化合物差异性分析

由表 2 可知，酸类、酚类物质阈值较高，饱和烷烃为挥发性非嗅感物质，不易引起嗅感^[29]对特征风味贡献较

小。经 β-葡萄糖苷酶水解得到 β-桉叶醇 (ROAV=1.84)、3-羟基丁醛 (ROAV=2.52) 及愈创木酚 (ROAV=1.84) 3 种物质 ROAV>1, 可能为酶解刺梨汁键合态风味物质的重要香气成分。乙醛 (ROAV=0.30) 对酶解液整体风味具有重要的修饰作用。酸解法主要释放的物质为酸类和酯类，棕榈酸阈值为 10 000 μg/kg, 棕榈酸乙酯阈值为 2 000 μg/kg, 苯酚、4-丙基苯酚阈值分别为 5 900, 55 μg/kg, 均为非嗅感物质对风味贡献较小。4-丙基苯酚 ROAV<0.1, 对刺梨汁整体香气贡献较小。综上可知，酶解法释放挥发性风味物质多于酸解法，酶解后对刺梨汁风味影响较大的风味物质 (ROAV≥1) 有 4 种，其贡献顺序为：3-羟基丁醛>β-桉叶醇>愈创木酚>羟基香茅醛；酸解法释放的挥发性物质对风味贡献不明显。

酶具有专一性和高效性，能够催化葡萄糖的半缩醛羟基和其它物质羟基相连的糖苷键^[30]，通过移除香味前

表 2 刺梨键合态底物水解后主要挥发性风味物质分析结果[†]Table 2 Relative of volatile components of *Rosa roxburghii* juice after hydrolysis

化合物	香气阈值 ^[30] / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	酶解		酸解	
		相对百分含量/%	ROAV 值	相对百分含量/%	ROAV 值
乙醇	100 000	4.64	0.00	ND	ND
β -桉叶醇	1	4.04	1.84	ND	ND
乙醛	15	9.78	0.30	ND	ND
3-羟基丁醛	1	5.53	2.52	ND	ND
羟基香茅醛	55	4.65	0.04	ND	ND
己酸	2 517	6.73	0.00	ND	ND
苯乙酸	10 000	2.14	0.00	ND	ND
棕榈酸	10 000	2.10	0.00	0.47	0.00
硬脂酸	20 000	9.68	0.00	ND	ND
4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)咪唑酮	0.04	8.78	100.00	ND	ND
薄荷酮	170	2.46	0.01	13.71	0.02
2-庚酮	140	0.34	0.00	ND	ND
乙酸乙酯	5	8.37	0.76	ND	ND
棕榈酸乙酯	2 000	ND	ND	0.15	0.00
苯酚	5 900	ND	ND	0.20	0.00
4-丙基苯酚	55	ND	ND	0.06	0.00
2,6-二叔丁基对甲酚	0.10	ND	ND	49.55	100.00
愈疮木酚	3	7.14	1.08	ND	ND

[†] “ND”表示酶解未检测到而酸解检测到的化合物或酸解未检测到而酶解检测到的化合物。

体的相应糖配体释放挥发性物质,而酸解法使糖苷键的成键原子质子化形成阳离子中间体,减少空间张力致糖苷键断裂释放配基^[31],使其更易于被酸水解。酸解反应较剧烈,释放风味成分不足,刺激性气味较重^{[25]47}。

2.3 刺梨汁键合态挥发性物质的糖基成分分析

利用三氟乙酰化法,对键合态糖苷糖基进行探究,能够较明确地得到糖苷和糖基的结构^[29]。由图 3~6 可知,在相同 GC-MS 条件下混合糖标品中鼠李糖、甘露糖、葡萄糖保留时间为 12.674,7.301,12.945 min,与单糖相比在相同检测条件下,各保留时间的标准差均小于 ± 0.038 ,因此,峰的保留时间可用于刺梨汁糖基的鉴定。由图 7~8 可知,酶解法可释放的刺梨汁键合态香气组分含有两种糖基,保留时间分别为 12.767,13.094 min,与鼠李糖(12.674 min)、葡萄糖(13.097 min)保留时间相符合,根据保留时间定性进行 GC-MS 分析及参考相关文献,可初步确认酶解法能够得到刺梨汁键合态风味物质中糖基由葡萄糖、鼠李糖组成。酸解法可释放的刺梨汁键合态风味物质的糖基有 3 种,保留时间分别为 12.784,13.107,7.482 min,与鼠李糖(12.674 min)、葡萄糖(13.097 min)、甘露糖(7.346 min)保留时间相符合。初步判定,刺梨汁中键合态香气物质的糖基由葡萄糖、鼠李糖、甘露糖组成。酶解与酸解刺梨汁键合态风味前体糖基有差异,共同

可释放的糖基为葡萄糖与鼠李糖。宛晓春等^[32]采用 HPLC 检测到酸解后柠檬汁中糖苷键合态挥发性物质的糖基部分可能由葡萄糖和鼠李糖组成。奕志英等^[19]采用

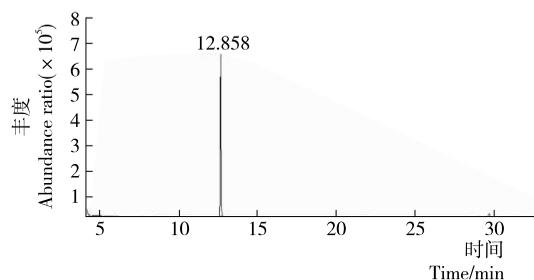


图 3 鼠李糖的离子流图

Figure 3 GC-MS chromatogram analysis of Rhamnose

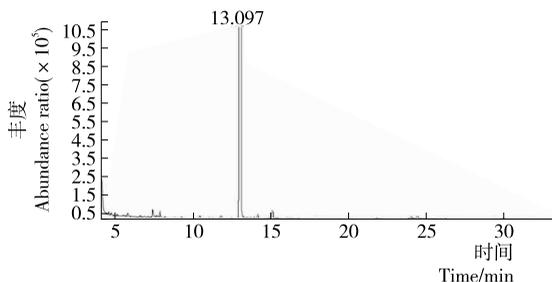


图 4 葡萄糖的离子流图

Figure 4 GC-MS chromatogram analysis of Glucose

HPLC 检测到酶解后石榴汁中糖苷键合态香气前体物质的糖基主要以葡萄糖和果糖为主。目前鉴定出糖苷的糖基部分一般含有葡萄糖、鼠李糖、甘露糖等单糖^[33-34],大

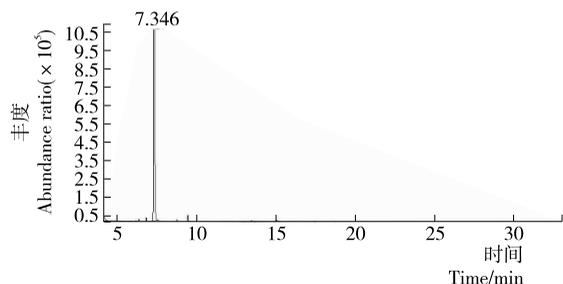


图 5 甘露糖的离子流图

Figure 5 GC-MS chromatogram analysis of Mannose

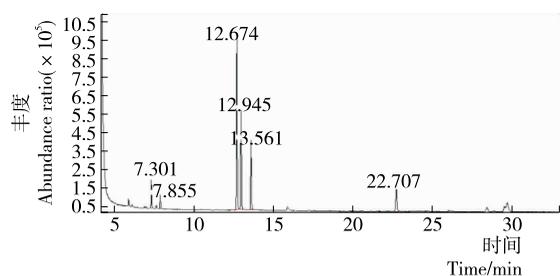


图 6 葡萄糖、甘露糖、鼠李糖等混合标品的离子流图

Figure 6 GC-MS chromatogram analysis of Galactose, Xylose, Glucose, Mannose, Fructose, Rhamnose

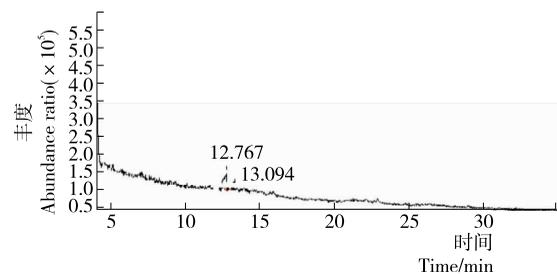


图 7 刺梨汁酶解糖基衍生化离子流图

Figure 7 GC-MS chromatogram of Rosa roxburghii juice enzymatic Glycosylation

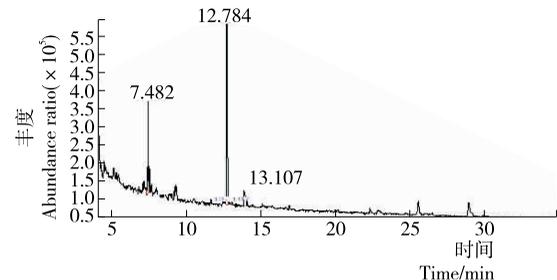


图 8 刺梨汁酸解糖基衍生化离子流图

Figure 8 GC-MS chromatogram of Rosa roxburghii juice acidolysis Glycosylation

多数键合态风味物质与葡萄糖键合^[35]。

3 结论

采用 β -葡萄糖苷酶水解刺梨汁键合态香气前体物质,共得到 49 种挥发性物质,酶解释放 31 种挥发性物质,其中乙醛(9.78%)、硬脂酸(9.68%)、4-羟基-2,5-二甲基-(2H)呋喃酮(8.78%)、乙酸乙酯(8.37%)、愈创木酚(7.14%)等含量较高。酸水解得到 24 种挥发性物质,其中 2,6-二叔丁基对甲酚(49.55%)、胡薄荷酮(13.71%)、5-己烯-2-酮(4.88%)、5-甲基间苯二酚(2.03%)、 α -无水葡萄糖酯(1.10%)含量较高。酸解与酶解释放的香气物质不同,可能与反应强度和水解机制有关。

经 ROAV 值分析,刺梨汁酶解液中典型挥发性物质多于酸解液,酶解后对风味影响较大的典型风味物质 (ROAV ≥ 1) 有 4 种,贡献顺序为 3-羟基丁醛> β -桉叶醇>愈创木酚>羟基香茅醛;酸解后对风味影响的重要风味物质少,可能与酸解条件及反应剧烈程度有关。通过衍生化法探究刺梨汁键合态香气前体酶解与酸解法可释放的糖基,得出不同水解法可释放的糖基不同,本研究初步确定刺梨汁键合态香气前体物质的糖基有葡萄糖、鼠李糖和甘露糖。

参考文献

- [1] 刘英,张丽艳,罗君,等. 响应面法优化刺梨总黄酮提取工艺[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(2): 51-55.
- [2] 熊巧仪,刘丁群,鲁敏. 刺梨自然发酵后抗氧化物质含量与抗氧化活性分析[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(1): 147-151.
- [3] 吴小琼,罗会,金吉林,等. 超临界 CO₂ 萃取无籽刺梨挥发油及 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(10): 98-101.
- [4] WILKOWSKA A, POGORZELSKI E. Aroma enhancement of cherry juice and wine using exogenous glycosidases from mould, yeast and lactic acid bacteria[J]. Food Chemistry, 2017, 237: 282-289.
- [5] GÜNATA Y Z, BAYONOVE C L, BAUMES R L, et al. The aroma of grapes I: Extraction and determination of free and glycosidically bound fractions of some grape aroma components[J]. Journal of Chromatography A, 1985, 331(1): 83-90.
- [6] PALMERI R, SPAGNA G. β -Glucosidase in cellular and acellular form for winemaking application[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 40(3): 382-389.
- [7] UBEDA C, JUAN S F, CONCEJERO B, et al. Glycosidically bound aroma compounds and impact odorants of four strawberry varieties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(24): 6 095-6 102.
- [8] KILIC A, KOLLMANNBERGER H, NITZ S, et al. Glycosidically bound volatiles and flavor precursors in *Laurus*

- nobilis* L[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(6): 2 231-2 235.
- [9] UBEDA C, CALLEJÓN R M, TRONCOSO A M, et al. Influence of the production process of strawberry industrial purees on free and glycosidically bound aroma compounds[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2014, 26: 381-388.
- [10] 梁莲莉, 韩琳, 陈雪, 等. 刺梨鲜果挥发性香气成份的研究[J]. 化学通报, 1992(5): 34-36, 39.
- [11] 周志, 范刚, 王可兴, 等. 微波辅助酸解释放刺梨汁键合态香气物质的效果[J]. 食品科学, 2012, 33(8): 99-103.
- [12] 彭邦远, 罗昱, 张洪礼, 等. β -葡萄糖苷酶对刺梨汁香气物质的影响[J]. 中国酿造, 2017, 36(7): 172-177.
- [13] GÓMEZ E, SÁNCHEZ E, GÓMEZ M A, et al. Free and bound volatile compounds as markers of aromatic typicalness of Moravia Dulce, Rojal and Tortosi red wines[J]. Food Chemistry, 2012, 131(1): 90-98.
- [14] CHYAU C C, KO P T, CHANG C H, et al. Free and glycosidically bound aroma compounds in lychee (*Litchi chinensis* Sonn.)[J]. Food Chemistry, 2003, 80(3): 387-392.
- [15] 孔慧娟. 六种水果中糖苷键合态香气成分的提取、分离与表征[D]. 杭州: 浙江大学, 2016: 15-16.
- [16] 赵飞. 茶树品种及加工工艺对茶叶中糖苷类香气前体的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2012: 11-13.
- [17] 罗昱. 刺梨果汁褐变与风味调控研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015: 52-53.
- [18] 朱圣洁. 茶叶主要糖苷类香气前体物质的色谱—质谱联用分析研究及初步分离[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013: 11-14.
- [19] 奕志英, 冯涛, 李晓贝, 等. 石榴汁糖苷键合态香气前体物质的初步研究[J]. 现代食品科技, 2017(1): 221-227.
- [20] 奕志英. 石榴风味物质的分析及生物酶解增香技术的研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2016: 27-28.
- [21] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法[J]. 食品科学, 2008(7): 370-374.
- [22] SORIA A C, GARCA M J, SANZ M L. Volatile sampling by headspace techniques[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2015, 71: 85-99.
- [23] CASTRO M, HERRERO M. Metabolomics approaches based on mass spectrometry for food safety, quality and traceability[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2013, 52: 74-87.
- [24] 郑得林, 谭俊峰, 林智. 茶叶中糖苷类香气前体的研究进展[J]. 热带作物学报, 201(9): 1 708-1 713.
- [25] 范刚. 柑橘及其加工制品中游离态和键合态挥发性物质的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- [26] 张义. 龙眼汁香气物质及其在加工和贮藏过程中的变化规律[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- [27] SARRY J E, GUNA Z. Plant and microbial glycoside hydrolases: Volatile release from glycosidic aroma precursors[J]. Food Chem, 2004, 87(4): 509-521.
- [28] 吕佳慧. 白酒酿酒和制曲原料中结合态风味物质的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017: 15-16.
- [29] 任婧楠, 董曼, 杨子玉, 等. 树莓汁中键合态挥发性物质提取方法及糖基组成的研究[J]. 现代食品科技, 2015(8): 316-322.
- [30] 孙爱东, 葛毅强, 倪元颖, 等. 不同来源的增香酶解橙汁(皮)中键合态主要芳香物质的效果分析[J]. 食品与发酵工业, 2001(11): 1-4.
- [31] BOCHKOV A F, ZAIKOV G E. Chemistry of the *O*-glycosidic bond[M]. [S.L.]: Pergamon Press Ltd., 1979: 177-201.
- [32] 宛晓春, 汤坚, 袁身淑, 等. 柠檬汁中游离态和键合态萜类化合物的研究[J]. 食品与发酵工业, 1991(4): 31-37.
- [33] TRIPATHI J, CHATTERJEE S, GAMRE S, et al. Analysis of free and bound aroma compounds of pomegranate (*Punica granatum* L.)[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 59(1): 461-466.
- [34] SCHIEVANO E, MAZZARETTO I. Identification of wine aroma precursors in Moscato Giallo grape juice: A nuclear magnetic resonance and liquid chromatography-mass spectrometry tandem study[J]. Talanta, 2013, 116(22): 841-851.
- [35] BOULANGER R, CROUZET J. Free and bound flavour components of Amazonian fruits: 3-glycosidically bound components of cupuacu[J]. Food Chem, 2000, 70(4): 463-470.

信息窗

迁址公告

各有关单位:

我学会于2019年7月25日正式搬迁到新址办公, 办公电话、传真均不变。

新址信息如下:

地 址: 北京市海淀区阜成路北三街8号9层

邮政编码: 100048

电 话: 010-65265375, 65265376

传 真: 010-65264731

电子邮箱: cifst@vip.126.com

网 址: <http://www.cifst.org.cn>

由此带来的不便, 敬请谅解。

特此公告

中国食品科学技术学会
2019年7月5日