

西番莲香味及主要糖酸物质含量的季节性变化规律研究

黄 苇, 黄 琼, 罗汝南, 吴锦铸, 陈永泉

(华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642)

摘要: 用改良的“Likens-Nickerson”装置抽提出“华杨1号”黄果西番莲(*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* Degener)果汁香精油, 该香精油经GC-MS分离鉴定出50种成分, 包括脂肪族酯类16种, 脂肪醇类6种, 醛类5种, 酮类5种, 萜烯类13种, 其他成分5种. 丁酸乙酯、丁酸己酯、 β -紫罗兰酮对西番莲果汁的香味贡献较大. 西番莲果汁香味及主要糖酸物质含量存在显著的季节性差异. 夏末初秋成熟的果实品质最佳: 香味好, 糖酸比高, 丁酸乙酯、丁酸己酯和 β -紫罗兰酮的含量高; 冬季成熟的果实品质较差, 但L-抗坏血酸含量较高.

关键词: 西番莲; 香味成分; 糖酸物质

中图分类号: Q946.85

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2003)04-0084-04

西番莲为西番莲科(Passifloraceae)西番莲属(*Passiflora*)的多年生木质藤本植物, 是一种热带、亚热带水果. 紫果西番莲(*Passiflora edulis* Sims)、黄果西番莲(*P. edulis* f. *flavicarpa* Degener)及二者的杂交种有商业化栽培^[1]. 西番莲果汁因具有浓郁而独特的香味, 糖、酸含量高, 被视为一种“天然浓缩果汁”. Parliament等^[2,3]的研究认为: 紫果西番莲香味比黄果西番莲浓郁, 是由果汁中主要酯类的含量不同引起. 果实成熟度越高, 果汁中的酯类和醇类的含量越高, 香味也越强烈^[4]. 国内西番莲种植有不断增长的趋势^[5]. 其香味和主要糖酸物质含量的研究曾有报道^[6-8]. 但西番莲果的收获期可从7月中下旬持续到12月底, 果汁品质差异大, 其变化规律的研究鲜见报道. 本试验以广东惠州产“华杨1号”黄果西番莲为材料, 研究其果汁香味和主要糖酸物质含量的季节性变化规律, 为西番莲果的生产、加工及质量控制提供依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

原料: “华杨1号”黄果西番莲, 取自惠州汝湖西番莲园艺场, 定期随机采收充分成熟的果实约6 kg 洗涤→取果囊→打浆、过滤→滤出的果汁约2 kg 经充分混匀后装入PET瓶, 迅速贮于-20℃中待测.

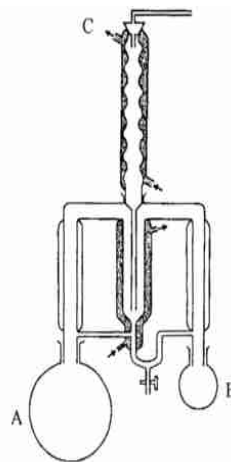
主要仪器: Varian 3400型气相色谱仪、Finnigan MAT INCOS-50型质谱仪、数据处理系统Data general-MS-10计算机.

主要化学试剂: 香味萃取剂为CH₂Cl₂(色谱纯)、草酸(CP)、酒石酸钾钠(AR)、氢氧化钠(AR)、浓盐酸(CP)、2,6-二氯靛酚(AR).

1.2 试验方法

1.2.1 香味的抽提及浓缩 利用改良的“Likens-Nickerson”装置^[9](图1), 采用“同时蒸馏萃取法”(simultaneous distillation and solvent extraction, SDE)抽提香味. 果汁400 g 混合等量蒸馏水加热至100℃, 香味萃取剂CH₂Cl₂ 35 mL 保持48℃, 循环冷凝水(3±1)℃. 萃取80 min后, 萃取液中迅速加入5 g 无水Na₂SO₄, 密封放置于-20℃ 24 h. 上述经脱水的萃取液过滤后, 滤液置冰浴中, 表面通入流速为50 L/h的高纯氮, 浓缩得0.10 mL 精油.

1.2.2 香味成分的分析 利用气象色谱-质谱联用仪(GC-MS)分离、鉴定精油中的香味成分. 以样本的质谱图与标准图谱对照进行香气成分的定性, 由计算机以归一化法进行香气成分的定量. 气相色谱条件: DB5石英毛细管交联柱柱长30 m, 内径0.25



A 盛装果汁 juice container B 盛装萃取剂 extractant container C 箭头为冷凝水出入方向 arrow indicates inlet or outlet of condensating water

图1 改良“Likens-Nickerson”提取装置

Fig. 1 Improved “Likens-Nickerson” extractor

mm, 载气为 He, 线速度 18 m/min, 分流比 50:1, 注射器温度 240 °C. 程序升温条件: 初始温度 50 °C, 维持 2 min, 升温速率为 5 °C/min, 温度升至 220 °C, 维持 10 min. 质谱条件: 离子化室温度为 170 °C, 离子化电压为 70 eV.

1.2.3 糖酸物质的分析 总糖及还原糖的测定: 斐林试剂热滴定法. 总酸的测定: NaOH 滴定法. L-抗坏血酸的测定: 2,6-二氯酚酚滴定法.

表1 黄果西番莲果汁精油成分¹⁾

Tab. 1 Components of essential oil from yellow passion fruit

扫描号 scan No.	化合物 compound	质谱基峰 base peak (m/z^{-1})	w/%	扫描号 scan No.	化合物 compound	质谱基峰 base peak (m/z^{-1})	w/%
140	2-丙基呋喃 2-propyl furan	56	0.27	663	γ -松油烯 γ -terpinene	93	0.04
175	丁酸甲酯 methyl butanoate	43	0.06	686	辛醇 octanol	41	0.42
184	3-甲基丁醇 3-methylbutan-1-ol	55	0.05	689	顺式-氧化芳樟醇 cis-linalool oxide	59	痕量
214	甲苯 methyl benzene	91	0.05	717	2-萜烯 2-carene	93	0.24
223	3-甲基-2-丁烯醇 3-methylbut-2-en-1-ol	71	0.11	737	芳樟醇 linalool	41	0.25
253	丁酸乙酯 ethyl butanoate	43	7.13	822	2-甲基丙酸己酯 hexyl 2-methylpropanoate	43	0.02
286	2-丙基呋喃甲醛 2-furanaldehyde	39	0.19	826	己酸-2-甲基丙酯 2-methylpropyl hexanoate	99	0.03
313	2-己烯醛 2-hexenal	41	0.23	891	丁酸-3-己烯酯 3-hexenyl butanoate	67	0.09
320	顺-3-己烯醇 cis-hex-3-en-ol	41	0.47	920	丁酸己酯 hexyl butanoate	43	21.02
348	正己醇 hexanol	56	4.15	925	α -松油醇 α -terpineol	59	0.62
371	2-庚酮 heptan-2-one	43	0.21	937	乙酸辛酯 octyl acetate	43	0.12
386	5-甲基-2-己醇 5-methylhexan-2-ol	45	0.06	941	丁酸-1-甲基己酯 1-methylhexyl butanoate	71	0.06
424	己酸甲酯 methyl hexanoate	74	0.04	948	紫罗兰烯 ionene	159	0.20
477	丁酸-2-甲基丙酯 2-methylpropyl butanoate	71	痕量	964	香茅醇 citronellol	41	0.13
482	苯甲醛 benzaldehyde	77	0.08	1000	己酸戊酯 pentyl hexanoate	70	0.13
542	β -月桂烯 β -myrcene	41	0.56	1007	香叶醇 geraniol	41	0.03
566	己酸乙酯 ethyl hexanoate	88	9.95	1253	己酸己酯 hexyl hexanoate	43	40.00
574	乙酸-3-己烯酯 3-hexenyl acetate	43	0.85	1260	己酸-1-甲基己酯 1-methylhexyl hexanoate	99	0.08
586	乙酸己酯 hexyl acetate	43	2.61	1383	β -紫罗兰酮 β -ionone	43	0.10
596	己酸 hexanoic acid	60	痕量	1407	假性紫罗兰酮异构体 pseudo-ionone isomer	109	0.19
603	间伞花烃 m-ymene	119	0.19	1439	丁酸香茅酯 citronellyl butanoate	41	0.12
611	柠檬烯 limonene	68	0.25	1446	(E, Z)-假性紫罗兰酮 (E, Z)-pseudo-ionone	41	0.06
625	β -罗勒烯 β -ocimene	93	0.06	1494	橙花叔醇 nerolidol	41	0.15
632	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	91	0.05	1524	(E, E)-假性紫罗兰酮 (E, E)-pseudo-ionone	41	0.08
647	α -罗勒烯 α -ocimene	93	1.03	2008	十六酸 palmitic acid	43	0.11

1) 精油由7月20日采收的“华杨1号”黄果西番莲果汁提取

2.2 主要特征香味的季节性变化特点

2.2.1 不同收获期特征香味成分的含量差异 不同收获期西番莲果汁中4种主要酯类及 β -紫罗兰酮的含量存在显著差异(表2). 夏末初秋(7月20日~8月25日)收获的果实, 果汁中 β -紫罗兰酮及 $C_6 \sim C_{10}$ 的中挥发性和高挥发性酯类丁酸己酯、己酸乙酯、丁酸乙酯的含量高, 低挥发性酯类己酸己酯的含量低; 晚秋(10月8日~10月25日)和冬季(11月15日~12月27日)收获的果实则相反. 11月15日样品中丁酸乙酯、己酸乙酯有一峰值, 含量与8月7日的高峰接近. 正好与西番莲8月中旬和11月中旬的两个盛果高峰相吻合.

2.2.2 主要特征香味成分的主成分分析¹⁾ Parli-

2 结果与分析

2.1 西番莲精油成分分析

利用GC-MS从“华杨1号”黄果西番莲果汁精油中分离出145种成分, 鉴定出其中50种(表1), 包括脂肪族酯类16种, 脂肪醇类6种, 醛类5种, 酮类5种, 萜烯类(含萜烯醇类)13种, 其他成分5种.

ment²⁾ 研究认为, 西番莲独特而典型的热带水果风味主要来源于精油中的酯类, 紫果种比黄果种香味浓郁, 差异来自于4种主要酯类丁酸乙酯、己酸乙酯、丁酸己酯及己酸己酯在精油中的质量比不同. 紫果种的丁酸乙酯、己酸己酯在酯类中所占质量比分别为33%、5%, 黄果种的为2%、70%. Casimir^{1,3)} 经缺失品尝试验配合GC-MS技术, 确认 β -紫罗兰酮对西番莲的香味起重要作用. 因此本试验对各收获期的特征香味成分丁酸乙酯、丁酸己酯、己酸乙酯、己酸己酯、 β -紫罗兰酮含量进行主成分分析, 以此评价各成分对香味的贡献. 样本协方差矩阵的特征根 λ_i 和特征向量 L_{ij} 列于表3. 各特征根的大小代表综合香味指标的大小, 各特征根的累积百分率分别代表各有

表2 不同收获期西番莲果汁中主要的特征香味成分比较
Tab. 2 Comparison of main characteristic aroma components in passion fruit juice of different harvest periods

收获期 ¹⁾ harvest period	w(主要的特征香味成分 ²⁾ main characteristic aroma components)/%					香味的 第一主成分得 分值 PRIN1 value of aroma
	β-紫罗兰酮 β-ionone	己酸己酯 hexanoate	丁酸己酯 butanoate	己酸乙酯 hexanoate	丁酸乙酯 butanoate	
07-20	0.10b	40.00e	21.02a	9.95a	7.13b	2.1743
08-07	0.16a	36.47f	17.90b	10.14a	7.95a	2.7806
08-25	0.15a	43.47d	17.34b	7.99c	5.56d	1.2183
10-08	0.07ed	56.16a	13.54d	8.09bc	3.14f	-1.5715
10-25	0.08cd	57.04a	11.98e	8.34bc	3.47f	-1.6958
11-15	0.02f	52.42b	12.45de	10.70a	6.38c	-0.7340
12-05	0.09bc	47.51c	12.43de	8.97b	4.35e	-0.5753
12-27	0.06e	52.43b	14.97c	4.02d	3.69ef	-1.5966

1) 9月中旬为两个盛果高峰的间歇,无果实成熟而未取样
2) Duncan's 多重比较,同列数据后字母相同者表示无显著差异(α=0.05)

表3 特征值和特征向量
Tab. 3 Eigenvalues and eigenvectors

特征根 eigenvalue λ_i	特征向量 eigenvector L_j					累积贡献率 cumulative contribution
	β-紫罗兰酮 β-ionone (X_1)	己酸己酯 hexyl hexanoate (X_2)	丁酸己酯 hexyl butanoate (X_3)	己酸乙酯 ethyl hexanoate (X_4)	丁酸乙酯 ethyl butanoate (X_5)	
3.2440	0.4140	-0.5395	0.4711	0.2616	0.4972	0.6488
1.0912	-0.4107	0.0970	-0.2928	0.8030	0.3022	0.8670
0.4515	0.7521	0.0197	-0.4989	0.3118	-0.2963	0.9573

2.3 主要糖酸物质含量的变化规律

果汁总糖和还原糖含量夏秋季高于冬季(图2);而总酸和L-抗坏血酸的含量变化趋势则相反(图3);糖酸比(w)由夏秋到冬季逐步降低(表4).这与菠萝营养品质的季节性变化规律表现相似^[11].

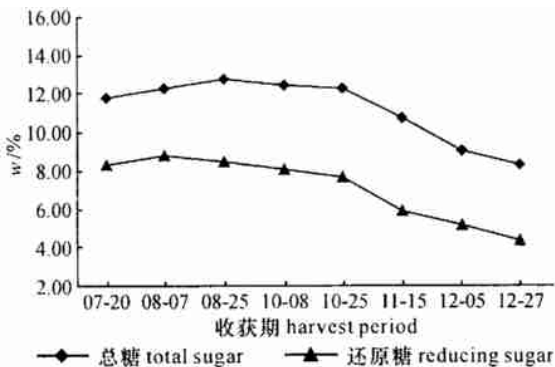


图2 不同收获期总糖和还原糖含量的变化
Fig. 2 Changes in total sugar and reducing sugar content during different harvest period

关综合指标对总体香味贡献的百分率.由表3可知3个主成分的累积贡献率达95.73%,其中第一特征根最大,为64.88%,因此选择为第一主成分, λ_1 对应的特征向量:

$$L_1 = (0.4140, -0.5395, 0.4711, 0.2616, 0.4972),$$

来源 β-紫罗兰酮 己酸己酯 丁酸己酯 己酸乙酯 丁酸乙酯

根据特征向量可得出第一主成分表达式为:

$$Y_1 = 0.4140X_1 - 0.5395X_2 + 0.4711X_3 + 0.2616X_4 + 0.4972X_5.$$

可见, X_1, X_3, X_5 的系数为正,且值较大,表明第一主成分表现的是β-紫罗兰酮、丁酸己酯和丁酸乙酯的综合因子,该三者对西番莲的香味贡献较大.

对比不同收获期西番莲果汁香味的第一主成分得分值(表2),可见夏末初秋收获的西番莲香味品质好,而晚秋和冬季的较差.

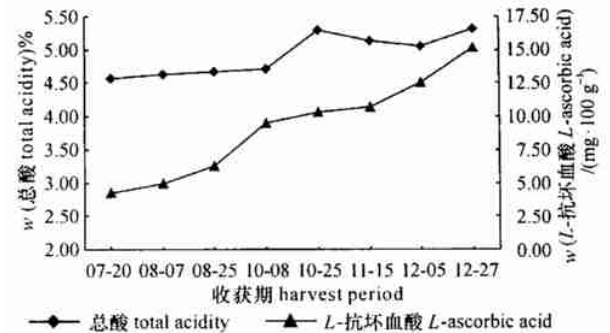


图3 不同收获期总酸和L-抗坏血酸含量的变化
Fig. 3 Changes in total acidity and L-ascorbic acid content during different harvest period

果实中糖的积累主要与果实成熟过程中的积温和平均气温日较差有关,积温高,平均气温日较差大则果实含糖量高;而有机酸的积累与温度呈负相关,温度高,呼吸作用强烈,有机酸呼吸分解快,因此夏秋季果汁的含糖量高,含酸量低^[11, 12].

表4 不同收获期西番莲果汁的糖酸比
Tab. 4 Sugar-acid ratios of passion fruit juice of different harvest periods

收获期 harvest period	07-20	08-07	08-25	10-08	10-25	11-15	12-05	12-27
糖酸比 sugar-acid ratio(w)	4.14:1	4.11:1	3.94:1	3.18:1	3.02:1	2.60:1	2.01:1	1.66:1

3 结论与讨论

利用改良的“Likens-Nickerson”装置,从“华杨 1 号”黄果西番莲果汁中抽提出香精油,经 GC-MS 分离鉴定出 50 种成分,脂肪族酯的含量高、种类多,其中又以丁酸乙酯、己酸乙酯、丁酸己酯及己酸己酯 4 种酯为主,己酸己酯含量最高,具有典型的黄果种西番莲特征^[2]。同时也检出了发香值高,对西番莲香味起重要作用的 β -紫罗兰酮^[2,3,13],以及一些在花香味中普遍存在的芳樟醇、香茅醇、香叶醇等萜烯类物质,表明西番莲果汁香味具有花及果实混合香特征。

本试验通过对不同收获期 4 种主要酯类和 β -紫罗兰酮含量的主成分分析显示:丁酸乙酯、丁酸己酯及 β -紫罗兰酮对西番莲果汁香味贡献较大,己酸己酯虽然在各组分中含量最高,但对果汁香味的贡献极微。气味化学的研究也表明:脂肪族酯在低分子范围,官能团所持有的气味强烈,挥发性强,随碳链增长,香气的持续性增强。 C_{10} 以下的脂肪族酯具果香特点,当碳链达 $C_{15} \sim C_{20}$ 时却变为无臭,己酸己酯的碳链较长为 C_{12} ,挥发性低,因此对果实的香味贡献小^[13]。

“华杨 1 号”黄果西番莲果汁的香味及主要糖酸物质含量存在显著的季节性差异。夏末初秋成熟的果实品质最佳,香味好,糖酸比高,丁酸乙酯、丁酸己酯和 β -紫罗兰酮的含量高;冬季成熟的果实品质较差,但 L -抗坏血酸含量较高。

西番莲果汁的含酸量很高,糖酸比低,介于 4.14 : 1 ~ 1.66 : 1 之间,与人群口味认可的 13 : 1 ~ 15 : 1 相去甚远^[14],原果汁无法直接饮用,需要加水稀释成果汁饮料或与其他低酸性果汁调配成混合果汁。冬季果汁的糖酸比低至 1.66 : 1,调配时限制了西番莲原果汁的用量,加之本身香味不足,使产品的风味大受影响。为保持风味的稳定,不同季节的果汁可调配使

用。西番莲果的栽培措施也应配合夏末初秋的第一盛果高峰,尽量提高该期高品质果实的产量。

参考文献:

- [1] 颜昌瑞,何婉芬,田永柔.台湾百香果育种之展望[J].中国园艺(台),1985,31(2):60-70.
- [2] PARLIAMENT J H. Some volatile constituents of passion fruit [J]. J Agric Food Chem, 1972, 20(5): 1 043-1 045.
- [3] CASIMIR D J, KEFFORD J F, WHITFIELD F B. Technology and flavor chemistry of passion fruit juices and concentrates [J]. Adv Food Res 1981, 27: 243-295.
- [4] 方祖达,史宏财,陈雪娥.百香果采收成熟度之研究(三)——对果汁色泽及香气之影响[J].中国园艺(台),1988,34(1):45-59.
- [5] 刘世彪,张丽,陈军,等.西番莲在吉首地区的引种试种[J].吉首大学学报,2001,22(4):44-47.
- [6] 陈玲,杨文彬,李剑政.海南西番莲果实香气成分研究[J].香料香精化妆品,2001,(5):1-4.
- [7] 朱亮峰,陆碧瑶,李宝灵,等.芳香植物及其化学成分[M].海南:海南出版社,1993.134.
- [8] 庄馥萃,王网市.杂交西番莲果汁成分分析[J].食品科学,1988,(2):48-51.
- [9] NICKERSON G B, LINKENS S T. Gas chromatographic evidence for the occurrence of Hop oil components in beer[J]. J Chromatog. 1966 21: 1-5.
- [10] 黄少伟,谢维辉.实用 SAS 编程与林业试验数据分析[M].广州:华南理工大学出版社,2001.166-178.
- [11] 阿尔维姆 PAULO DE T, 科兹洛斯基 T T. 热带作物生态生理学[M].中国热带作物学会译.北京:中国农业出版社,1984.102-138.
- [12] 陈尚谟,黄寿波,温福光.果树气象学[M].北京:气象出版社,1988.1-499.
- [13] 藤卷正生,服部达彦.香料科学[M].夏云译.北京:轻工业出版社,1987.36-184.
- [14] 邵长富,赵晋府.软饮料工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1996.178-181.

Studies on Seasonal Variability of Aroma Components and Principle Sugar Acids Contents in Passion Fruit

HUANG Wei, HUANG Qiong, LUO Ru-nan, WU Jin-zhu, CHEN Yong-quan
(College of Food Science, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: The essential oil of “Hua Yang No. 1” yellow passion fruit (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* Degener) juice was extracted by “Likens-Nickerson” extractor, in which 50 components is identified by GC-MS, including 16 aliphatic esters, 6 aliphatic alcohols, 5 aldehydes, 5 ketones, 13 terpenoid compounds and 5 others. Ethyl butanoate, hexyl butanoate and β -ionone contribute most to the aroma of the passion fruit. There exists a significant seasonal variability in content of aroma components and sugar acids of passion fruit juice. Fruits maturing in late summer and early autumn had better quality with stronger aroma, higher sugar-acid ratio and content of ethyl butanoate, hexyl butanoate and β -ionone. Fruits maturing in winter were of poorer quality, but had higher content of L -ascorbic acid.

Key words: passion fruit; aroma components; sugar acids