

菠萝果实香气成分分析及电子鼻评价

刘玉革¹, 徐金龙², 赵维峰³, 吕玲玲¹, 魏长宾¹

(1.中国热带农业科学院南亚热带作物研究所, 广东 湛江 524091;

2.湛江出入境检验检疫局, 广东 湛江 524022; 3.云南热带作物职业学院, 云南 普洱 665000)

摘要:采用顶空固相微萃取(SPME)结合气质联用(GC-MS)技术,研究了台农6号菠萝果实在10℃贮藏条件下挥发性香气成分的分布与变化,并用电子鼻技术结合主成分分析对不同贮藏时间的果实进行分析。结果表明,台农6号菠萝果实不同部位的香气成分均以酯类为主,主要包括2-甲基丁酸甲酯、己酸甲酯、3-甲硫基丙酸甲酯等。在贮藏过程中,菠萝果实不同部位的香气成分含量和数量均随时间下降。同一贮藏时间的不同部位香气成分不同,果肉中的香气成分数量和含量高于中柱。电子鼻技术可区分不同贮藏时间的菠萝果实,区别值达0.821。

关键词:菠萝; 贮藏; 香气成分; GC-MS; 电子鼻**中图分类号:** O657.31**文献标识码:** A**文章编号:** 1004-874X(2012)20-0097-04

Aroma volatile compounds of pineapple and evaluation by electronic nose

LIU Yu-ge¹, XU Jin-long², ZHAO Wei-feng³, LV Ling-ling¹, WEI Chang-bin¹

(1.South Subtropical Crop Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Science, Zhanjiang 524091, China;

2.Zhanjiang Enter-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhanjiang 524022, China;

3.Yunnan Vocational College of Tropical Plant, Pu'er 665000, China)

Abstract: The distribution and changes of aroma volatile compounds of pineapple stored at 10℃ were studied using SPME-GC-MS, and were also differentiated by electronic nose. The main volatile compounds were esters in the pulp and core of tainong 6 pineapple, including 2-methyl-butanoic acid methyl ester, hexanoic acid methyl ester, and 3-(Methylthio)propanoic acid methyl ester and so on. The content and number of aroma compounds decreased during storage. Aroma compounds of pulp were different from those of core. The number and content in pulp were also higher than those of core. Different parts of pineapple fruits and the storage time were differentiated by principal component analysis (PCA) by electronic nose with a discrimination value of 0.821.

Key words: pineapple; storage; aroma volatile compounds; GC-MS; electronic nose

菠萝又名凤梨,具有良好的风味、甜度和丰富的膳食纤维,被广泛用于鲜食、加工、榨汁等。目前全世界约有90个国家和地区种植菠萝,其中泰国、菲律宾、中国、巴西、印度、尼日利亚、哥斯达黎加、墨西哥、印度尼西亚和肯尼亚为世界十大菠萝生产国。在世界热带水果贸易中,菠萝是最活跃的品种之一。我国的菠萝栽培已有近400年历史,因其具有较长的产业链,产品附加值高,已成为我国热带区最具特色和竞争优势的热带水果品种之一。

香气成分是近年来一个研究热点,包括菠萝在内

的很多水果的香气成分都被广泛研究。目前,不同品种^[1-2]、不同成熟度^[3]以及果实发育过程^[4]和不同部位^[5-6]和贮藏过程^[7]的菠萝香气成分已有研究,已发现超过280种香气成分,并以酯类为主^[8-11]。电子鼻作为人工嗅觉分析系统已在评价甜瓜果实成熟度及风味^[12]、梨品种的区分^[13]和雪青梨储藏期^[14]上已有应用,但迄今尚未见有关SPME-GC-MS与电子鼻联合分析菠萝果实香气成分并对其区分评价的研究。本研究对风味较佳的台农6号菠萝采用GC-MS技术分析其香气成分,并首次利用电子鼻技术对贮藏过程进行区分和评价。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试菠萝品种为台农6号[*Ananas comosus* (L.) Merr. cv.Tainong No.6],采自海南省万宁市龙滚镇,选取成熟度

收稿日期:2012-08-09

基金项目:公益性行业科研专项项目(201203021);海南省自然科学基金(310099);农业部体制改革专项(sscriqd201102);云南省教育厅科研基金(2010y227);云南省教育厅科研基金重点项目(2011Z139C);云南热带作物职业学院科研基金(2010)

作者简介:刘玉革(1977-),女,博士,助理研究员,E-mail:liuyugehb@126.com

- [10] 张倍宁,赖健.菠萝心果脯生产工艺的研究[J].广东农业科学,2010(8):156-158.
- [11] 李基洪,陈奇.果脯蜜饯的生产工艺与配方[M].北京:中国轻工业出版社,2004:336-339.
- [12] 杨巨斌,朱慧芬.果脯蜜饯加工技术手册[M].北京:科学出版社,1988:151-242.

- [13] 石启龙.低糖苦瓜脯加工工艺研究[J].食品工业科技,2009(12):22-23.
- [14] 何金兰,肖开恩,张艳红,等.低糖南瓜果脯加工工艺研究[J].食品与机械,2007(4):143-146.
- [15] 王静华,徐凌,姜丽梅.低糖钙果果脯加工工艺的研究[J].辽宁农业职业技术学院学报,2008,10(1):143-146.

八成的果实(果皮由深青色变为黄绿色,白粉脱落呈现光泽,小果间隙裂缝呈浅黄色,果肉开始软化,肉色由白变黄)。采收后的果实经清洗、消毒后贮藏于10℃的冷库中,分别在贮藏后第1 d和第9 d选取5个菠萝样品进行测定。

主要仪器包括 FHM-5 硬度计 (日本 FHM 公司)、Lovibond RT100 色度计 (英国 Tintometer 公司)、PDMS/DVB 固相微萃取头 (美国 Supelco 公司)、Agilent 5975/6890N 气相-质谱联用仪(美国 Agilent 公司)、Airsense pen 3 便携式电子鼻(德国 AIRSENS 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 硬度测定 将果实纵剖,使用硬度计测定果肉部位的硬度。

1.2.2 颜色测定 果皮和果肉颜色分别采用色度计测定,用 L*、a*、b*、c*、h* 表示。

1.2.3 香气测定 分别采用 65 μm PDMS/DVB 固相微萃取头和 Agilent 5975/6890N 气相-质谱联用仪进行测定。将5个菠萝果实分别纵切成两部分,每个果实取1/4,将果肉和中柱分开后匀浆,称取10 g放入顶空瓶,插入萃取头

进行萃取,萃取时间 40 min,萃取温度 50℃。

色谱条件:采用 HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),柱温采用程序升温,初温 40℃然后以 3℃/min 升至 120℃,再以 5℃/min 升至 200℃,保持 10 min;进样口温度 250℃,不分流,载气为 He,流量 1.0 mL/min。萃取头在进样口于 250℃下脱附 3 min。

质谱条件:电子轰击离子源(EI);检测器电压 350 V;离子源温度 230℃;接口温度 250℃,电子能量 70 eV;扫描质量范围 35~335 amu。

化合物的鉴定采用计算机谱库(NIST05)检索分析,定量采用峰面积归一化法求各成分相对百分含量。

电子鼻分析:使用 Airsense pen 3 便携式电子鼻,将菠萝整果用密封塑料袋密封 10 min,插入进样口分析。

2 结果与分析

2.1 果实颜色和硬度

从表1可以看出,菠萝果实在10℃贮藏条件下,果皮和果肉颜色均有不同程度的变化;果肉的硬度变化较明显,降低极显著。

表1 菠萝不同贮藏期果实质量性状变化

贮藏期 (d)	颜色										果肉硬 度(kg)
	果皮					果肉					
	L*	a*	b*	C*	h*	L*	a*	b*	C*	h*	
1	33.94±0.54aA	-0.93±1.32aA	-4.61±0.19aA	4.75±0.19aA	258.92±1.47aA	33.63±0.39aA	-1.04±0.13aA	-4.90±0.16aA	5.05±0.18aA	257.10±1.24aA	0.80±0.02aA
9	23.20±0.20bB	-1.43±0.20bA	-11.20±0.21bB	11.31±0.21bB	262.65±1.09aA	34.83±0.43aA	-0.45±0.16bB	-4.58±0.18aA	4.58±0.17aA	263.99±2.18bB	0.61±0.04bB

注:表中同列数据后小写英文字母不同表示者差异显著,大写字母不同者表示差异极显著。

2.2 贮藏过程中菠萝果实香气成分变化

2.2.1 香气主要成分分析 从表2可以看出,菠萝果肉和中柱的主要香气以酯类为主,另有少量的醇、醛、酮等。果肉的主要香气成分有己酸甲酯、己酸乙酯、辛酸甲酯、3-甲硫基丙酸甲酯、辛酸乙酯、2-甲基丁酸甲酯等,中柱部位的主要香气成分有己酸甲酯、己酸乙酯、3-甲硫基丙酸甲酯、3-甲硫基丙酸乙酯、辛酸甲酯、辛酸乙酯等(表2)。

2.2.2 菠萝果实不同部位香气成分的差异性 由表1可知,在贮藏的第1 d,酯类成分中除壬酸甲酯只存在于果肉部位外,其他酯类成分均同时存在于果肉和中柱中;1-壬醇、α-依兰油烯、(±)-网翼藻烯 A 在果肉和中柱中均存在;仅出现在果肉部位的有4,9-依兰油二烯、β-杜松烯;仅出现在中柱部位的醛类成分有癸醛。

在贮藏后的第9 d,酯类成分中除2-己烯酸甲酯、壬酸甲酯仅出现在果肉部位外,其他酯类成分在果肉和中柱均存在;烯类成分中仅α-依兰油烯出现在两个部位中,仅出现在果肉部位的香气成分还有壬醛、α-萜荜茄油烯,仅出现在中柱部位的有癸醛、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-四氢吡喃酮和5-(羟甲基)-2-呋喃甲醛。

2.2.3 贮藏过程中果肉部位香气成分变化 由表1可知,菠萝在贮藏过程中,香气成分类别有一定变化。随着贮藏

时间的延长,酯类含量略有减少,但占总香气挥发物的百分数始终在80%以上(图1)。贮藏过程中,萜烯类成分的含量也随贮藏时间的延长而相应减少。

菠萝贮藏过程中,果肉中香气成分数量从21种降低到15种,而成分含量却有升有降。其中,含量大幅增加的香气成分有2-甲基丁酸甲酯(由3.65%升至15.34%)、己酸甲酯(由17.48%升至39.96%),略有增加的有丁酸甲酯、3-甲硫基丙酸甲酯、(Z)-4-辛烯酸甲酯、壬酸甲酯、癸酸甲酯;含量大幅减少的香气成分有2-甲基丁酸乙酯(由5.16%降至0.44%)、己酸乙酯(由14.26%降至0.89%),略有减少的有辛酸甲酯、α-依兰油烯等。果肉中第1 d存在而第9 d不存在的香气成分有3-甲硫基丙酸乙酯(4.45%)、乙酸苏合香酯(1.68%)、辛酸乙酯(7.76%)、2-甲基苜蓿基酯(0.71%)、癸酸乙酯(1.51%)等,第1 d不存在而第9 d存在的香气成分有壬醛、1-壬醇、α-萜荜茄油烯。

2.2.4 贮藏过程中中柱部位香气成分变化 贮藏过程中,中柱部位香气类别含量也有不同程度减少(图2)。酯类是菠萝中柱部位主要的香气类别,其香气含量由82.75%降至65.51%。贮藏第1 d有少量萜烯类化合物存在,但随着贮藏进程逐渐消失。

菠萝贮藏过程中,中柱部位香气成分数量从19种降

表 2 菠萝果实贮藏期间香气成分变化和分布

类别	成分	相对含量(%)			
		贮藏 1d		贮藏 9d	
		果肉	中柱	果肉	中柱
酯	丁酸甲酯 Butanoic acid, methyl ester	1.28	2.14	2.68	2.72
	2-甲基丁酸甲酯 Butanoic acid, 2-methyl-, methyl ester	3.65	5.49	15.34	14.06
	丁酸乙酯 Butanoic acid, ethyl ester	2.96	4.05	-	-
	2-甲基丁酸乙酯 Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	5.16	6.48	0.40	1.68
	己酸甲酯 Hexanoic acid, methyl ester	17.48	14.29	39.96	30.85
	2-己烯酸甲酯 2-Hexenoic acid, methyl ester	-	-	0.23	-
	己酸乙酯 Hexanoic acid, ethyl ester	14.26	13.12	0.89	1.24
	3-甲硫基丙酸甲酯 3-(Methylthio)propanoic acid methyl ester	6.17	6.96	6.33	7.68
	3-甲硫基丙酸乙酯 3-(Methylthio)propanoic acid ethyl ester	4.45	6.77	-	-
	(Z)- 4-辛烯酸甲酯 (Z)- 4-Octenoic acid, methyl ester	1.08	1.02	1.99	1.73
	辛酸甲酯 Octanoic acid, methyl ester	12.72	8.81	12.22	5.00
	乙酸苏合香酯 Styrallyl acetate	1.68	1.61	-	-
	壬酸甲酯 Nonanoic acid, methyl ester	0.29	-	0.36	-
	辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester	7.76	8.39	-	-
	癸酸甲酯 Decanoic acid, methyl ester	2.62	1.39	2.85	0.55
	2-甲基苄基乙酯 2-Methylbenzyl acetate	0.71	0.45	-	-
	癸酸乙酯 Decanoic acid, ethyl ester	1.51	1.78	-	-
醛	壬醛 Nonanal	-	-	0.19	-
	5-(羟甲基)- 2-呋喃甲醛 5-(hydroxymethyl)-2-Furancarboxaldehyde	-	-	-	3.94
	癸醛 Decanal	-	0.41	-	0.30
酮	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-四氢-吡喃酮	-	-	-	0.51
醇	1-壬醇 1-Nonanol	0.31	0.36	-	-
萜烯	(±)-网翼藻烯 A (±)-Dictyoptereene A	3.30	2.64	-	-
	α- 草澄茄油烯 α-Cubebene	-	-	0.57	-
	4,9-依兰油二烯 4,9-Muroladiene	0.20	-	-	-
	α-依兰油烯 α-Murolene	0.50	0.55	0.19	0.29
	β-杜松烯 β-Cadinene	0.21	-	-	-
合计		88.3	86.71	84.2	70.55

注：“-”表示未检出。

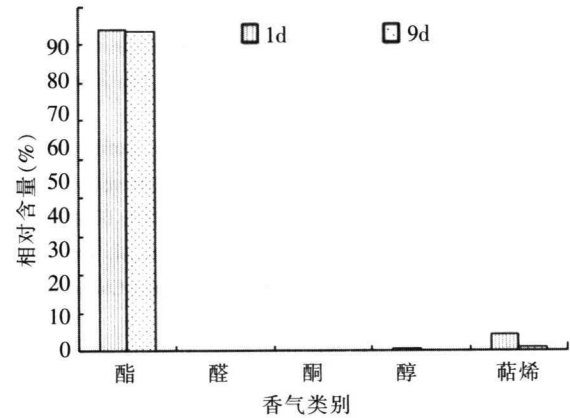


图 1 菠萝果肉中不同类别香气成分含量

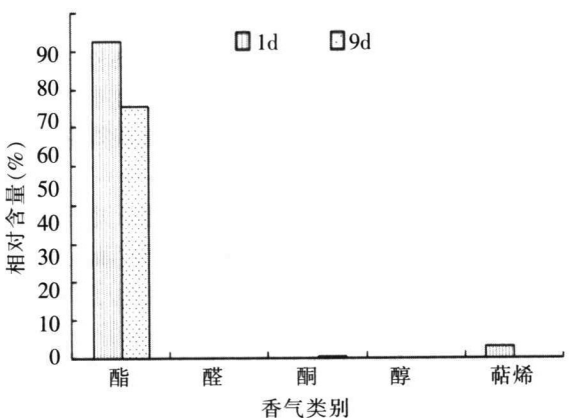


图 2 菠萝中柱中不同类别香气成分含量

低到 13 种。其中,含量增加的香气成分大幅升高的有 2-甲基丁酸甲酯 (由 5.49%升至 14.06%)、己酸甲酯 (由 14.29%升至 30.85%), 略有增加的为丁酸甲酯、3-甲硫基丙酸甲酯等;含量减少的香气成分有 2-甲基丁酸乙酯(由 6.48%降至 1.68%)、己酸乙酯酯(由 13.12%降至 1.24%), 略有减少的有辛酸甲酯、癸酸甲酯、癸醛、α-依兰油烯等。中柱中第 1 d 存在而第 9 d 不存在的香气成分有 3-甲硫基丙酸乙酯(6.77%)、乙酸苏合香酯(1.61%)、辛酸乙酯(8.39%)、2-甲基苄基乙酯(0.45%)、癸酸乙酯(1.78%)等。

2.3 菠萝果实挥发性香气成分的主成分分析

电子鼻是由电化学传感器阵列和一定的识别装置组成的,可模拟生物鼻来进行快速全面识别气味的仪器。主

成分分析 Principal component analysis (PCA)是一种统计分析技术,是通过变换观察视角来寻找样品间差异的一种算法。利用电子鼻对菠萝果实挥发性成分的电信号变化来进行主成分分析,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,同一贮藏时期的菠萝果实的平行检测数据构成独立组群,表明电子鼻分析检测重现性良好。第一和第二主成分的贡献率分别达到了 47.69%和 33.10%, 总贡献率达到 80.79%,说明电子鼻能很好地区分开贮藏过程第 1 d 和第 9 d 的菠萝果实,区别值达到了 0.821。

3 结论与讨论

本研究结果显示,菠萝果实贮藏过程中的主要香气成

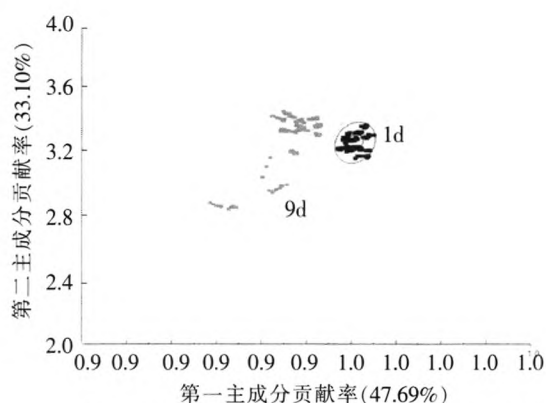


图3 菠萝果实 10℃贮藏条件下 PCA 分析结果

分有 2-甲基丁酸甲酯、己酸甲酯、3-甲硫基丙酸甲酯等，主要以酯类为主。果肉部位和中柱部位的香气成分数量和含量不同，其中果肉部位的要高于中柱部位。贮藏过程中无论果肉部位还是中柱部位香气成分的含量和数量均降低或减少，因此成熟度为八成的菠萝适宜鲜食。利用电子鼻技术运用主成分分析法可将贮藏 1 d 和 9 d 的菠萝果实区分开。

许多研究表明，菠萝果实香气成分主要是以酯类成分为主^[15-19]，这与我们的结论一致。菠萝果实在贮藏过程中，果肉和中柱中的酯类含量都略有减少，这五九香梨^[20]和苹果^[21-22]的研究结果正好相反。可能与果实种类有关，菠萝与苹果、香梨的果肉组织特性和耐贮性方面有差异。

菠萝香气成分的形成受多种因素的影响。如品种^[12]、成熟度^[3]等，贮藏条件也影响到果实香气成分的形成，本研究仅测量了台农 6 号菠萝在 10℃贮藏条件下测定的香气成分，今后应进一步扩大研究范围，寻找不同品种菠萝的最佳贮藏条件和最佳贮藏时间，以便获得最佳香气品质性状。

区别于 GC、GC-MS 等传统检测仪器，电子鼻得到的并非样品中具体成分的定性或定量结果，而是样品中挥发性成分的整体信息。本研究首次使用电子鼻技术对贮藏过程中第 1 d 和第 9 d 的菠萝果实进行了主成分分析，可很好地将两个时间的果实区分开，区别值达 0.821，说明菠萝果实贮藏过程中第 1 d 和第 9 d 的挥发性香气成分有差别，这进一步验证了用 GC-MS 分析的不同贮藏时间的挥发性香气成分的差异性，为进一步进行菠萝果实的香气品质研究提供了新方法。但是，本研究仅对第 1 d 和第 9 d 的数据进行了研究，下一步有必要对不同贮藏时间段进行后续研究。

参考文献：

- [1] 刘胜辉,魏长宾,孙光明,等. 3 个菠萝品种的成熟果实香气成分分析[J].食品科学,2008,29(12):614-617.
- [2] 张秀梅,杜丽清,孙光明,等. 3 个菠萝品种果实香气成分分析[J].食品科学,2009,30(22):275-279.
- [3] 刘传和,刘岩,谢盛良,等.不同成熟度菠萝果实香气成分分析[J].热带作物学报,2009,30(2):234-237.
- [4] 张秀梅,杜丽清,孙光明,等.巴厘菠萝果实发育期间香气成分的变化[J].果树学报,2009,26(2):245-249.
- [5] Marta M C, María Alejandra R G, Olga M B. Aroma profile and volatiles odor activity along gold cultivar pineapple flesh [J]. Journal of Food Science,2010, 75:506-512.
- [6] Wei C B, Liu S H, Liu Y G, et al. Characteristic Aroma Compounds from Different Pineapple Parts [J].Molecules,2011,16: 5104-5112.
- [7] Wei C B,Liu S H, Liu Y G, et al.Changes and Distribution of Aroma Volatile Compounds from Pineapple Fruit during Postharvest Storage[J]. Acta Horticulturae, 2011, 902:431-436.
- [8] Nagy S, Shaw P E.Tropical and subtropical fruits: composition, properties and uses[M].Westport:AVI Publishing,1980:157-183.
- [9] Maarse H. Volatile compounds in foods and beverages [M].New York:Marcel Dekker, 1991.
- [10] Nijssen L M, Visscher C A, Maarse H. Volatile Compounds in Foods: Qualitative and Quantitative Data [M]. Netherlands:TNO Nutrition and Food Research Institute in Zeist,1996:141-148.
- [11] Tokitomo Y, Steinhaus M, Butner A, et al. Odor -active constituents in fresh pineapple [*Ananas comosus* (L.) Merr.] by quantitative and sensory evaluation [J].Bioscience biotechnology and biochemistry, 2005, 69(7):1323-1330.
- [12] 唐晓伟,张万清,耿利华,等.电子鼻评价甜瓜成熟度及风味的研究[J].中国农学通报,2010,26(21):75-80.
- [13] 李国鹏,贾惠娟,李红旭,等.利用电子鼻对不同梨品种进行区分的初步研究[J].浙江农业学报,2011,23(5):1029-1033.
- [14] 罗剑毅,王俊,徐亚丹,等.基于电子鼻雪青梨贮藏期检测的实验研究[J].科技通报,2007,23(3):378-381.
- [15] Pickenhagen W, Velluz A, Passerat J P. Estimation of 2, 5 - dimethyl-4-hydroxy-3(2H) -furanone(furaneol) in cultivated and wild strawberries, pineapples and mangoes [J]. J Sci Food Agri, 1981, 32:1132-1134.
- [16] Elss S, Preston C, Hertzog C, et al. Aroma profiles of pineapple fruit (*Ananas comosus* [L.] Merr.) and pineapple products[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2001, 67(9):263-274.
- [17] Takeoka G R, Buttery R G, Teranishi R, et al. Identification of additional pineapple volatiles[J]. J Agric Food Chem,1991,39(10): 1848-1851.
- [18] Akioka T, Umano K. Headspace analysis of pineapple aroma obtained by vacuum extraction method with canister [J].Koryo Terupen oyobi Seiyu Kagaku ni kansuru Toronkai Koen Yoshishu, 2006, 50:103-105.
- [19] Taivini T, Angelina C L, Christin S, et al. Volatile compounds in fresh pulp of pineapple [*Ananas comosus* (L.)Merr] from French Polynesia [J].J Essent Oil Res,2001, 13:314-318.
- [20] Chen Ji-luan, Feng Zuo-Shan, Wu Ji-hong, et al. Changes in the Volatile compounds and physicochemical properties of Wujiuxiang pear fruits during Storage[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25 (5):264-269.
- [21] 王少敏,沈广宁,魏树伟.套袋对新红星苹果贮藏过程中香气物质的影响[J].山东农业大学学报(自然科学版),2009,40(2): 187-190.
- [22] 魏树伟,王少敏,周广芳,等.套袋对皇家嘎拉苹果贮藏过程中香气成分的影响[J].果树学报,2009,26(1):82-85.