

不同种间杂交梨果的 SPME – GC/MS 香气成分分析

张文君¹, 王 颖¹, 李慧冬¹, 王东升³, 李俊才⁴, 李红旭⁵, 李 勇⁶, 陈子雷^{1,2,*}

(1. 山东省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 山东济南 250100;

2. 山东师范大学生命科学学院, 山东济南 250014;

3. 河南省农业科学院, 河南郑州 450002;

4. 辽宁省果树科学研究所, 辽宁营口 115009;

5. 甘肃省农业科学院, 甘肃兰州 730070;

6. 河北省农林科学院, 河北石家庄 050061)

摘 要:建立了不同种间杂交梨果中挥发性香气成分的固相微萃取和气质联用分析方法。通过优化固相微萃取条件,实现了梨果实香气成分的恒温萃取,经数据库检索及保留时间指数比对进行定性,并以内标法进行定量。结果显示:梨果香气最优固相微萃取头为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 纤维头,萃取温度及时间分别为 40 $^{\circ}\text{C}$ 、40 min;参试梨果中共检出 122 种香气成分,其中酯类物质与烯烃类物质是其主要香气成分;黄冠梨香气总量为 7048.60 ng/g,是其他梨果的 4~5 倍;早金酥梨果中检出香气种数最多,为 60 种。梨果中各类型香气组成因品种的不同而不同。通过主成分分析,发现酯类物质、醛类、烷烃类、酮类、烯烃类及醇类物质是受检梨果的香气差异性的主要贡献物质,虽然烷烃类物质在梨果中的含量普遍较低,但也是梨果香气差异性的重要贡献者;通过聚类分析发现,参试梨果可以分为两个组,黄冠梨与其他四种梨果明显不同;虽然玉露香梨与早金酥、早酥梨及红早酥梨的杂交亲本不一致,但是它们之间的香气组成也有一定的类似性。

关键词:梨,种间杂交,香气成分,固相微萃取,气相色谱-质谱法

Analysis of Aroma Component for Different Pears of Interspecific Hybridization by Solid Phase Micro-Extraction Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

ZHANG Wen-jun¹, WANG Ying¹, LI Hui-dong¹, WANG Dong-sheng³,

LI Jun-cai⁴, LI Hong-xu⁵, LI Yong⁶, CHEN Zi-lei^{1,2,*}

(1. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products,
Shandong Academy of Agricultural Sciences, Ji'nan 250100, China;

2. School of Life Sciences, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China;

3. Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China;

4. Liaoning Fruit Science Research Institute, Yingkou 115009, China;

5. Gansu Provincial Academy of Agricultural Sciences, Lanzhou 730070, China;

6. Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract: A method about analyzing aroma component for different pears of interspecific hybridization by solid phase micro-extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry was developed. After the optimization of extraction conditions and investigation of experimental practicability, aroma component were extracted thermostatically and quantified by matrix standard curve-internal standard method. The results showed that: the optimal SPME head for pear aroma was 50/30 μm DVB/CAR/PDMS fiber head, and the extraction temperature and time were 40 $^{\circ}\text{C}$ and 40 min, respectively. A total of 122 aroma components were detected in the test pear, among which esters and alkenes were the main aroma components. The total aroma of Huangguan pear was 7048.60 ng/g which was 4~5 times of that other pears. The number of aroma substances detected in

收稿日期: 2019-04-15

作者简介: 张文君(1985-), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事农药残留快速检测技术及农产品营养品质评价方面的研究, E-mail: zipingguozhang@163.com。

* 通讯作者: 陈子雷(1974-), 男, 硕士, 研究员, 主要从事农产品及食品质量与安全及营养品质评价方面的研究, E-mail: czl7274@163.com。

基金项目: 国家现代梨产业技术体系专项(CARS-28-23); 农业检验检测公共服务平台(CXGC2017A03)。

Zaojinsu pear fruit was 60 at mos, the composition of pear aroma varied with different varieties. Through principal component analysis, it was found that esters, aldehydes, alkanes, ketones, alkenes and alcohols were the main contributors to the difference in aroma of pear fruits. Although the content of alkanes in pear fruits was generally low, they were also important contributors to the difference in aroma of pear fruits. Through cluster analysis, it was found that the test pears could be divided into two groups, and Huangguan pear was significantly different from the other four kinds of pears. Although crossing parents of Yuluxiang pear was not consistent with Zaojinsu, Zaosu and Hongzaosu pear, their composition of aroma also had certain similarity.

Key words: pear; interspecific hybridization; aroma components; solid phase micro-extraction (SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)11-0251-11

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2020.11.039

引文格式: 张文君, 王颖, 李慧冬, 等. 不同种间杂交梨果的 SPME-GC/MS 香气成分分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(11): 251-260, 266.

作为梨起源中心之一, 我国具有丰富的梨种质资源, 在世界梨产业中占有重要地位。近几年, 无论栽培面积还是产量都迅速发展, 梨属新品种也在逐年增加^[1-2]。梨产业的快速发展不仅源于梨果数量及品种更迭方面, 梨果品质更是决定其快速发展及竞争力提高的至关重要的因素。果实香气由不同类型挥发性芳香物质组成, 其种类与含量不同影响果实特征香气, 且在梨的生长过程中受各类因素影响, 可以客观反映果实的风味特性及成熟程度^[3-4], 直接决定着果实及其加工品的品质, 显著影响其市场竞争力, 近年来受到了大量学者的广泛关注。

固相微萃取 (SPME) 与气相色谱质谱联用 (GC-MS)^[5-7] 是研究香气组分最常用的方法, 其操作简单, 可匹配数据库丰富、能够较真实地反应果实的香气成分。现在已有学者应用此研究了套袋^[8]、成熟度^[9]、采收期^[10]、贮藏期^[11-12] 等对梨果挥发性香气组分的影响, 不同处理方式下梨果中香气物质均有一定的变化规律; 分析了我国白梨、砂梨、秋子梨及新疆梨等四大系统梨果中挥发性香气物质, 通过不同类别香气物质比较与主成分分析确定不同系统梨果之间的差异^[3,13-15]; 上述研究建立了良好的香气组分萃取方法, 并对影响梨果香气的因素、梨果中香气组分差异及形成相关性进行详细阐述, 为梨果生产、贮藏过程中如何保证果品质量及香气育种提供了较好的数据支持。不同种间杂交品种梨果, 品种新颖, 市场前景较好, 但对其挥发性香气成分的研究不多。李国鹏^[14] 曾应用电子鼻对黄冠梨香气成分进行了研究; 李杰等^[15] 以黄冠梨为基质研究了 7 种不同萃取头对梨果实香气萃取的影响; 其他参试梨果均无文献报道。

保留指数法是一种稳定的色谱定性参数, 具有较好的准确度和重现性^[16], 与谱库检索相结合能充分发挥两种方法各自的优势, 提高分析效率, 大大增加定性分析的准确性和可靠性^[17]。由此本研究在已有基础上, 优化固相微萃取条件, 结合谱库检索与保留指数综, 对不同种间杂交品种梨果进行 SPME-GC/MS 评价分析, 以为不同种间杂交梨果香气性状的评价提供参考依据, 同时进一步为梨果实中香气成分测定提供一定数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

不同种间杂交品种梨果 来自国家梨产业体系试验站, 所有参试梨果成熟度一致、无机械损伤和病虫害; 早金酥 (苹果梨 × 身不知) 来自于辽宁营口试验站; 红早酥 (苹果梨 × 身不知) 来自于河南郑州试验站; 玉露香 (库尔勒香梨 × 雪花梨)、早酥 (苹果梨 × 身不知) 来自于甘肃兰州试验站; 黄冠 (雪花梨 × 新世纪) 来自于河北昌黎试验站; 2-壬酮 (99.0%) 德国 Dr. Ehrenstorfer 公司; 甲醇 (HPLC 级) 美国 Fisher 公司。

Agilent 7890A 气相色谱仪 (配备 Agilent 5977 MSD 质谱仪) 美国安捷伦公司; SUPELCO 固相微萃取装置 (包括 50/30 μm DVB/CAR/PDMS、85 μm Carboxen/PDMS、75 μm Carboxen/PDMS、100 μm PDMS、85 μm Polyacrylate 五种萃取头) 美国色谱科公司; CORNING PC-420 D 磁力搅拌器 美国康宁公司; Sartorius BSA224S-CW 分析天平 德国赛多利斯公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制 称取 0.1 g (精确至 0.0001 g) 2-壬酮标准品, 用甲醇定容至 10 mL, 配制成 10000 mg/L 的标准储备液; 将 2-壬酮用甲醇稀释至 200 mg/L 备用; 所有标准溶液于 -18 ℃ 冰箱中贮存。

1.2.2 气相色谱质谱条件 参照已有测试方法^[18] 调整程序升温设置条件, 确定色谱质谱方法如下: 色谱 Agilent 7890A 气相色谱仪串联 5977 MSD 质谱仪测定; 色谱条件为: 色谱柱为 DB-5 ms (30 m × 250 μm × 0.25 μm), 升温程序: 起始温度 30 ℃, 保持 2 min; 以 3 ℃/min 的速度升至 102 ℃, 以 2 ℃/min 的速度, 升至 126 ℃, 以 1 ℃/min 的速度, 升至 148 ℃, 以 4 ℃/min 的速度, 升至 190 ℃, 再以 10 ℃/min 的速度, 升至 270 ℃ 并保持 3 min; 载气为高纯氦气, 流速为 1 mL/min; 进样口、检测器和连接杆温度分别为 270、270 和 280 ℃; 质谱条件为: 质谱为 EI 离子源, 电子能量 70 eV, 电子倍增器电压 1382.3 V, 扫描范围为 45~450 amu, 离子源温度 230 ℃, 四级杆温度 150 ℃; 电子能量模式: 全程扫描。

1.2.3 挥发性香气成分萃取与检测 按照四分法将每个梨果划分为 4 部分, 随机选择梨果的一个部分

竖切 0.5 cm 厚的梨片,去掉核果,每次取 5 个梨果上果肉,带皮切成 0.5 cm × 0.5 cm 梨块,混合均匀,取 6 g 装入萃取瓶中,加入 50 μL 200 mg/L 2-壬酮于梨块上,盖紧塞子静置 10 min,在 40 ℃ 条件下萃取 40 min,然后将固相微萃取头插入气相色谱端进样口,于 270 ℃ 下解析 10 min,在 1.2.2 条件下进行检测。每个品种梨果重复试验 3 次。

1.3 数据处理

定性分析:各色谱峰的质谱碎片首先经 NIST/WILEY.11 检索,选择匹配度大于 80% 挥发性香气物质。然后按照 1.2.3 步骤对 50 μL 200 mg/L (C₅ ~ C₂₀) 正构烷烃混标进行测试,得到正构烷烃保留时间,参照公式^[14]计算各香气组分的保留指数,同时根据文献中的保留指数数据进行确认。

单一线性程序升温的条件下保留指数计算公式为:

RI = 100n + 100((RT_{unknown} - RT_n) / (RT_{n+1} - RT_n))

式中:RI-待测组分保留指数;RT_{unknown}-待测组分保留时间;RT_n、RT_{n+1}-待测组分前后正构烷烃的保留时间;n-正构烷烃的碳数。

定量分析:采用内标定量。以 2-壬酮作为内标进行浓度计算,其浓度为 200 mg/L,体积 50 μL。计算公式参照秦改花^[13]等的方法,各香气组分含量 (ng/g) = [各组分的峰面积/内标的峰面积 × 内标浓度 (mg/L) × 50 μL] × 1000/样品量 (g)。所有计算数据均为 1.3.3 中测试数据的平均值。

统计分析:采用 SPSS 22.0 进行主成分分析 (PCA) 分析及聚类分析 (CA)。

2 结果与分析

2.1 萃取条件优化

2.1.1 固相微萃取头的选择 固相微萃取是影响挥发性芳香物质萃取效果的核心因素^[14],其选择取决于化学物特性。由此本实验首先考察 50/30 μm DVB/CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、75 μm Carboxen/PDMS、100 μm PDMS、85 μm Polyacrylate 五种萃取头对梨果挥发性芳香物质萃取的效果,通过挥发性芳香物质的总数及总量、不同类型挥发性芳香物质的所占比例及数量确定最佳的固相微萃取头,试验以早金酥梨为基质。

分析发现,五种萃取头萃取中 50/30 μm DVB/CAR/PDMS、75 μm Carboxen/PDMS 两种萃取头能够萃取的香气物质的总量相差不大,且含量较高,分别为 1839.5、1847.9 ng/g,其次为 65 μm PDMS/DVB 萃

取头 (1647.2 ng/g),均远大于 100 μm PDMS (936.4 ng/g)、85 μm Polyacrylate (891.5 ng/g) 萃取头;由表 1 中看出,50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头萃取的香气物质种类多达 60 种,其次是 65 μm PDMS/DVB 萃取头、75 μm Carboxen/PDMS 萃取头,均明显多于 100 μm PDMS、85 μm Polyacrylate 萃取头。从不同类型挥发性芳香物质的相对百分含量及种数来看,75 μm Carboxen/PDMS 萃取的酯类物质的相对含量、种类均高于其他四种萃取头,相对含量高达 86.92%,但其烯烃类物质的相对含量非常低、种数较少;50/30 μm DVB/CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB 萃取的酯类物质的相对含量高于 50%,均高于 100 μm PDMS 萃取头和 85 μm Polyacrylate 萃取头,这四种萃取头的烯烃类物质的相对含量在 20.23% ~ 45.30%,其中 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取的烯烃类物质的种类最多,含量低于 100 μm PDMS 萃取头,但高于其余两种萃取头;此外,50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取的醇类、醛类物质的相对含量高于其他四种微萃取头,同时其萃取的醛类物质与酮类物质的种数多于其他四种微萃取头。不同类型的香气成分以一定比例组合构成不同梨果的特殊风味^[13],每种类型都是梨果风味必不可少的一部分。由此综合考虑确定 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 纤维头为最佳萃取头。

2.1.2 萃取温度对萃取效果的影响 温度作为催化剂,对各类挥发性芳香物质在微萃取头的吸附均有明显影响。由此本实验在 30~50 ℃ 之间,每 5 ℃ 设置温度梯度进行研究,考察不同温度条件下 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 纤维头萃取香气物质的种数及总含量的变化。由图 1 看出,挥发性香气物质的种数随着温度的升高显著增加,当温度为 40 ℃ 或者更高时,其种数基本在 57~61 种之间;挥发性香气物质的总含量随着温度的升高明显增加,且一直处于增加状态,当温度高于 40 ℃ 后,其增加缓慢。过高的温度会使萃取效率下降^[18],影响梨块的风味,同时加快褐变程度。由此最终确定 40 ℃ 为最佳萃取温度。

2.1.3 萃取时间对萃取效果的影响 分析物在样品与涂层之间达到平衡需要一定时间,通常萃取过程均在刚开始时萃取头的吸附量迅速增加,当其达到一定状态的时候萃取量的增加就趋于平缓^[18]。由此,本实验在 20~60 min 之间每 10 min 设置时间梯度进行研究。根据文献^[3,13-14]及试验中香气物质的含量情况,选择梨果中主要香气成分考察萃取时间对萃取效果的影响,由图 2 看出,己酸乙酯、乙酸乙酯

表 1 萃取头种类对不同类型挥发性芳香物质的萃取效果的影响

Table 1 The effect of different extraction head on extractive effect of different types of volatile aromatic compounds

萃取头种类	相对含量 (%) (种数)								总计
	酯类	醇类	醛类	酮类	烷烃类	烯烃类	其他类	芳烃类	
50/30 μm DVB/CAR/PDMS	52.69(29)	8.24(2)	10.44(6)	1.03(3)	0.46(5)	22.45(10)	4.44(2)	0.26(3)	100(60)
65 μm PDMS/DVB	55.29(28)	5.21(1)	5.79(4)	0.52(2)	0.84(6)	22.24(2)	8.36(5)	1.75(4)	100(52)
75 μm Carboxen/PDMS	86.92(31)	0(0)	5.87(2)	0.47(1)	0.63(4)	2.09(4)	3.67(2)	0.35(1)	100(44)
100 μm PDMS	46.52(24)	0.93(1)	0(0)	0.4(1)	0.5(3)	45.30(3)	5.76(2)	0.59(2)	100(36)
85 μm Polyacrylate	40.23(21)	0(0)	5.60(3)	1.62(1)	0.32(3)	20.23(2)	29.99(4)	2.01(2)	100(33)

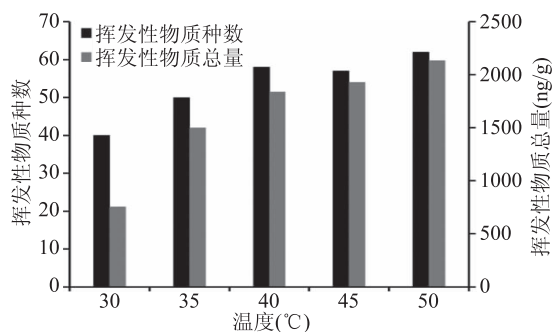


图1 萃取温度对挥发性芳香物质的萃取效果的影响

Fig.1 The effect of temperature on extractive effect of aromatic substances

含量具有一定的波动,受萃取时间影响不大;乙酸丁酯含量略有下降,在40 min之后稳定;丁酸己酯含量不断增加;其他香气成分含量在萃取时间为40 min时萃取效果最好,或者40 min之后相对较为稳定。由此确定40 min为最优萃取时间。

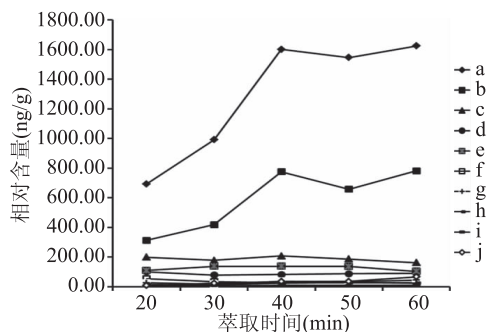


图2 萃取时间对挥发性芳香物质的萃取效果的影响

Fig.2 The effect of extraction time on extractive effect of aromatic substances

注:a:乙酸己酯;b:α-法呢烯;c:己酸乙酯;
d:乙酸乙酯;e:E-2-己烯醛;f:乙酸丁酯;
g:癸酸乙酯;h:庚酸乙酯;i:辛酸甲酯;j:丁酸己酯。

2.2 梨果实挥发性香气物质的 GC-MS 分析

早金酥、红早酥、玉露香、早酥、黄冠等品种的香气成分 GC/MS 总离子流图见图3~图7。通过 NIST/WILEY.11 谱库检索,同时结合保留时间指数计算与比对确定了受检梨果的主要香气成分及含量(表2)、不同种间杂交梨果中不同类型香气成分的相对含量及种数(表3)。经统计,5种梨果中共检出122种香气成分,主要包括52种酯类、23种烯炔类、12种烷烃类、11种芳烃类、9种醛类、6种醇类、3种酮类及6种其他类物质。从香气含量上看,黄冠梨中香气总量最高,为7048.60 ng/g,是其他四种梨果的4~5倍;其次是早金酥(1839.52 ng/g)、红早酥(1548.68 ng/g),均高于早酥(1493.99 ng/g)和玉露香(1450.74 ng/g);从香气数量上看,早金酥梨果香气种数最多(60种),其次是黄冠梨(54种),早酥梨香气种数最少(44种),略少于红早酥(45种)和玉露香(48种);黄冠梨与早金酥梨是参试梨果中检出香气含量较高、香气数量较多的梨果。

2.2.1 酯类物质 本文共鉴定出52种酯类,每种梨果中酯类物质含量在290.62~5115.82 ng/g,占总挥

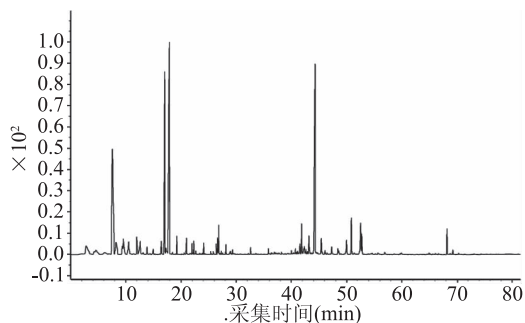


图3 黄冠梨果香气成分总离子图

Fig.3 Total ion chromatograms of aromatic components of Huangguan pear

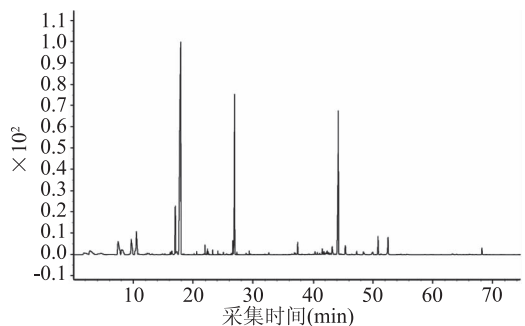


图4 早金酥梨果香气成分总离子图

Fig.4 Total ion chromatograms of aromatic components of Zaojinsu pear

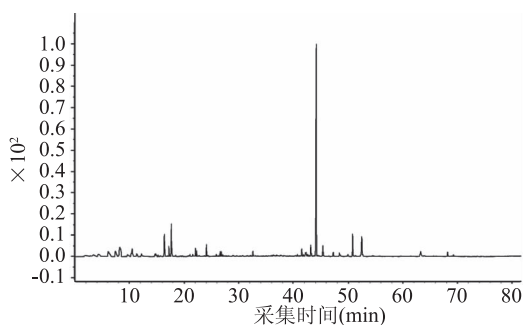


图5 早酥梨果香气成分总离子图

Fig.5 Total ion chromatograms of aromatic components of Zaosu pear

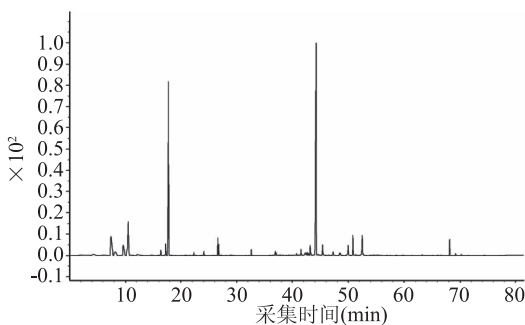


图6 红早酥梨果香气成分总离子图

Fig.6 Total ion chromatograms of aromatic components of Hongzaosu pear

发物的19.45%~72.58%。黄冠梨和早金酥梨中酯类物质所占比例均大于50%,其中黄冠梨中比例高达72.58%;其次是红早酥和玉露香,早酥梨中相对含量

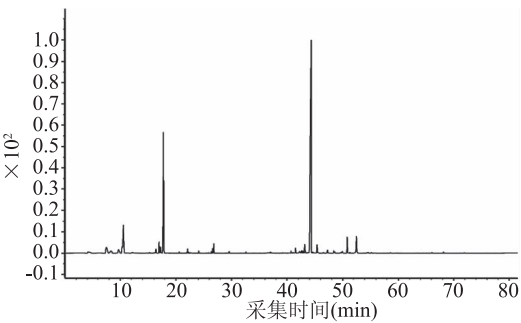


图7 玉露香梨果香气成分总离子图
Fig.7 Total ion chromatograms of aromatic components of Yuluxiang pear

最小。黄冠梨和玉露香中酯类总数在 30 种左右,其次是早金酥梨,均多于红早酥和早酥梨。不论从相对含量还是种数上看,酯类物质都是参试梨果中主要香气物质之一。各个梨果中共有香气成分为乙酸己酯、丁酸己酯、己酸己酯,其中乙酸己酯的含量在

213.68~1766.91 ng/g 之间,在每种梨果的酯类香气中均占最高比例,具有草莓、青草、苹果的气味^[19]。有文献报道,C₁₀以下的酯类具有水果的风味,相比长链脂肪酸酯风味阈值较低,在酯类香气构成中发挥主要作用^[20]。在本研究中,除(E,Z)-2,4-癸二烯酸乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、辛酸乙酯、己酸己酯、癸酸乙酯外,上述各个梨果中含量较高的酯类物质的碳数均在 10 以下。碳数较高酯类中(E,Z)-2,4-癸二烯酸乙酯仅在黄冠梨中检出,含量较高,为 123.99 ng/g,具有果香,似梨子香^[19],是西洋梨“巴梨”中主要特征香气组分^[21],是秋子梨中重要特征香气组分^[13];邻苯二甲酸二异丁酯在黄冠梨及早金酥中鉴定出,含量分别为 78.34、11.23 ng/g。此外,本研究还在早金酥梨果中鉴定出棕榈酸甲酯,但含量较低,仅为 0.36 ng/g。本文鉴定的酯类物质中有 21 种含有不饱和碳碳双键的烯酯,其中(E,Z)-2,4-癸二烯酸乙酯、(E)-3-己烯-1-醇乙酸酯、(Z)-2-己烯-1-醇乙酸酯、(E)

表2 不同种间杂交品种梨果的香气组成及含量

Table 2 Aroma composition and content of pear of interspecific hybridization

编号	香气成分	保留时间 (min)	保留指数	黄冠 (ng/g)	早金酥 (ng/g)	早酥 (ng/g)	红早酥 (ng/g)	玉露香 (ng/g)
酯类(52)								
1	乙酸乙酯	2.794	605.1	202.11	—	—	—	—
2	丁酸乙酯	7.517	796.1	1272.34	—	—	—	—
3	乙酸丁酯	8.026	815.3	19.36	28.41	—	7.56	7.22
4	(E)-2-丁烯酸乙酯	9.325	841.8	54.97	—	—	—	—
5	2-甲基丁酸乙酯	9.534	847	147.99	—	—	—	—
6	乙酸异戊酯	10.796	878	9.04	—	—	—	—
7	戊酸乙酯	11.968	905.5	113.49	—	0.61	—	1.71
8	乙酸戊酯	12.577	917.9	—	3.82	—	1.80	2.40
9	乙酸-3-甲基-2-丁烯基酯	12.976	925.8	—	—	—	—	1.66
10	己酸甲酯	13.076	927.8	17.12	0.61	—	—	—
11	2-甲基-2-丁烯酸乙酯	13.794	942.3	41.58	—	—	—	1.88
12	异己酸乙酯	15.202	970.4	4.91	1.58	—	—	3.91
13	丁酸丁酯	16.764	1002.4	—	3.34	—	—	—
14	己酸乙酯	17.009	1005.5	902.02	40.21	0.93	—	16.35
15	(Z)-3-己烯-1-醇乙酸酯	17.218	1009.1	—	24.47	—	26.50	14.31
16	(E)-3-己烯-1-醇乙酸酯	17.245	1012.1	59.52	4.06	9.36	—	—
17	(Z)-2-己烯-1-醇乙酸酯	17.781	1023.0	—	—	—	—	80.56
18	(E)-2-己烯-1-醇乙酸酯	17.799	1023.3	—	73.81	30.94	66.77	—
19	乙酸己酯	17.863	1024.6	1766.91	595.50	213.68	423.29	363.60
20	己-2-烯酸乙酯	19.216	1051.6	46.52	—	—	—	—
21	己酸丙酯	21.778	1103.9	2.99	—	—	—	—
22	庚酸乙酯	21.932	1107.1	31.41	2.58	—	—	2.10
23	(E)-2-己烯-1-丙酸甲酯	22.45	1117.7	—	6.36	—	0.45	1.78
24	乙酸庚酯	22.65	1121.6	10.72	—	0.46	0.49	1.25
25	辛酸甲酯	23.222	1133.9	—	0.79	—	—	—
26	异丁酸己酯	24.421	1158.7	—	2.72	—	—	—
27	苯甲酸乙酯	25.366	1178.1	9.21	0.28	1.98	—	0.42
28	(E)-己-3-烯基丁酸酯	26.102	1193.6	—	—	—	0.12	—
29	(Z)-丁酸-3-己烯酯	26.119	1193.9	—	0.92	—	0.52	—
30	异丁酸叶醇酯	26.228	1196	—	1.93	—	—	—

续表

编号	香气成分	保留时间 (min)	保留指数	黄冠 (ng/g)	早金酥 (ng/g)	早酥 (ng/g)	红早酥 (ng/g)	玉露香 (ng/g)
31	(Z)-4-辛烯酸乙酯	26.347	1198.7	—	0.76	—	—	—
32	(Z)-4-辛烯酸乙酯	26.356	1198.9	27.25	—	—	—	2.21
33	丁酸己酯	26.574	1203.2	44.71	54.36	15.78	21.78	5.74
34	(E)-2-己烯基丁酸酯	26.701	1205.7	—	—	—	14.90	6.43
35	(Z)-2-己烯丁酸酯	26.719	1206.1	11.75	33.13	—	—	—
36	辛酸乙酯	26.81	1207.9	73.30	14.92	—	—	5.33
37	乙酸辛酯	27.491	1221.5	5.41	0.58	—	—	—
38	2-甲基丁酸庚酯	28.754	1246.6	—	—	—	—	0.62
39	异戊酸己酯	28.763	1246.7	3.62	12.22	0.34	—	—
40	2-丁烯酸己酯	29.099	1253.0	—	—	0.47	—	—
41	(E)-3-甲基丁酸-2己烯酯	29.217	1255.8	—	—	—	—	0.36
42	(E)-2-辛烯酸乙酯	29.326	1257.8	14.43	—	—	—	—
43	正戊酸己酯	31.551	1302.0	2.39	2.31	—	0.30	—
44	惕各酸叶醇酯	34.103	1349.8	—	—	—	—	0.38
45	(E)-4-癸烯酸乙酯	36.556	1395.2	—	—	3.09	—	—
46	己酸己酯	36.856	1400.0	12.49	23.87	7.34	7.03	1.15
47	(E)-2-己烯己酸酯	37.037	1403.6	—	16.92	5.65	4.79	1.39
48	癸酸乙酯	37.401	1409.7	5.93	—	—	—	—
49	(E,Z)-2,4-癸二烯酸乙酯	41.824	1485.1	123.99	—	—	—	—
50	2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯	49.953	1603.3	—	7.19	—	—	—
51	邻苯二甲酸二异丁酯	68.147	1879.4	78.34	11.23	—	—	—
52	棕榈酸甲酯	70.89	1959.7	—	0.36	—	—	—
	小计			5115.82	969.24	290.62	576.30	522.76
烯烃(23)								
53	1-甲基-1,4-环己二烯	5.792	738.0	—	2.86	—	—	—
54	(E)-3-甲基-1,3,5-己三烯	5.819	739.0	—	—	—	0.56	—
55	(+)-柠檬烯	18.326	1033.7	—	—	—	1.27	2.24
56	1-乙烯基-3-乙基苯	21.069	1089.5	5.60	—	—	—	—
57	4-苯基-1-环己烯	33.504	1338.4	—	—	—	—	0.35
58	脱氢香橙烯	36.529	1394.7	—	—	—	0.82	—
59	(E,Z)- α -法呢烯	39.308	1442.5	6.09	4.25	—	—	—
60	(Z)- β -法呢烯	40.67	1465.7	26.96	—	—	—	1.04
61	(E)- β -法呢烯	40.68	1465.5	—	6.47	6.69	3.85	—
62	A-姜黄烯	42.315	1493.7	34.67	19.67	11.37	5.64	3.41
63	(Z,Z)- α -法呢烯	42.596	1498.0	—	—	6.66	7.19	—
64	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基) 双环[3.1.1]庚-2-烯	43.15	1506.6	—	23.88	38.15	26.29	14.27
65	(Z,E)- α -法呢烯	43.159	1512.4	96.94	—	—	—	—
66	姜烯	43.295	1508.7	—	7.69	—	—	—
67	α -法呢烯	44.258	1522.4	1363.41	316.08	887.86	698.31	531.47
68	(-)-大根香叶烯	44.458	1525.3	9.78	3.32	3.02	2.20	—
69	4(14),11-桉叶二烯	44.731	1529.2	—	—	—	1.58	—
70	(+)-喇叭烯	44.74	1510.8	7.76	—	—	—	—
71	α -雪松烯	45.366	1538.1	71.85	25.48	27.63	22.96	—
72	白菖烯	46.447	1554.0	7.93	—	2.90	1.45	—
73	γ -杜松烯	46.447	1554.0	—	3.19	—	—	—
74	4,5,9,10-脱氢异长叶烯	48.909	1588.8	—	—	—	1.02	—
75	8-十七烷烯	57.438	1697.4	—	—	—	—	0.49
	小计			1630.99	412.89	984.28	773.14	553.27

续表

编号	香气成分	保留时间 (min)	保留指数	黄冠 (ng/g)	早金酥 (ng/g)	早酥 (ng/g)	红早酥 (ng/g)	玉露香 (ng/g)
烷烃(12)								
76	丁基环己烷	18.526	1038.0	-	-	-	-	1.04
77	戊基环戊烷	18.708	1041.7	-	-	-	-	0.65
78	十一烷	22.087		4.35	-	0.96	-	11.71
79	辛基环丙烷	23.658	1142.9	2.86	0.65	-	-	-
80	十二烷	27.01		3.96	0.92	0.75	-	0.52
81	十三烷	32.205		4.25	1.44	0.75	0.37	0.34
82	十四烷	37.709		9.74	-	3.06	2.11	1.01
83	十六烷	51.334		-	4.15	-	-	1.55
84	十七烷	59.654		-	1.22	-	-	-
85	十八烷	65.822		-	-	1.48	-	-
86	十九烷	70.081		0.46	-	2.13	-	-
87	二十烷	72.806		-	-	2.79	-	-
	小计			25.62	8.38	11.92	2.48	16.83
芳烃(11)								
88	1,2,4-三甲基苯	14.81	962.6	-	-	-	1.11	-
89	P-伞花烃	18.126	1029.9	-	1.28	-	-	-
90	反式十氢化萘	19.689	1061.6	-	-	-	-	1.05
91	1,2-二甲基-3-乙基苯	22.786	1124.8	-	-	-	0.20	-
92	1,2,3,4-四甲基苯	22.795	1125.0	2.11	-	-	-	-
93	萘	25.883	1188.6	-	1.11	0.97	0.38	0.55
94	蒎	63.224	1779.4	-	2.40	11.90	-	-
95	菲	63.224	1779.4	-	-	-	2.32	-
96	1-甲基菲	68.61	1890.0	-	-	2.67	-	-
97	2-甲基菲	68.801	1894.4	-	-	3.58	-	-
98	荧蒎	73.47		-	-	10.24	-	-
	小计			2.11	4.79	29.36	4.44	1.60
醛类(9)								
99	己醛	7.372	791.6	-	113.99	42.21	115.74	102.72
100	(E)-2-己烯醛	9.606	851.1	-	61.15	17.67	50.22	33.16
101	(E,E)-2,4-己二烯醛	12.295	912.2	-	-	-	2.18	-
102	3-乙基苯甲醛	24.957	1169.9	1.72	-	-	-	-
103	2-乙基苯甲醛	25.765	1186.6	-	0.73	-	-	-
104	癸醛	27.246	1216.1	10.31	5.36	1.11	0.91	1.57
105	十二醛	38.145	1422.7	-	8.56	-	1.30	-
106	十三醛	38.154	1422.9	10.22	-	-	-	-
107	肉豆蔻醛	52.161	1631.1	-	2.16	-	-	-
	小计			22.25	191.95	60.99	170.35	137.45
醇类(6)								
108	(E)-2-己烯-1-醇	10.297	867.1	-	-	7.94	14.66	22.14
109	正己醇	10.469	869.5	121.97	132.76	64.10	-	183.50
110	正庚醇	15.447	975.6	-	-	-	0.27	-
111	2-乙基己醇	18.435	1036.1	10.15	18.87	-	-	-
112	正辛醇	20.579	1083.6	-	-	-	0.61	-
113	正壬醇	25.565	1182.3	-	-	-	0.26	0.84
	小计			132.12	151.63	72.04	15.80	206.48
酮类(3)								
114	甲基庚烯酮	16.119	988.9	4.33	7.94	0.44	1.52	3.46
115	苯乙酮	20.052	1068.9	-	5.99	-	0.20	-

续表

编号	香气成分	保留时间 (min)	保留指数	黄冠 (ng/g)	早金酥 (ng/g)	早酥 (ng/g)	红早酥 (ng/g)	玉露香 (ng/g)
116	香叶基丙酮	40.316	1459.6	-	5.04	-	-	-
	小计			4.33	18.97	0.44	1.72	3.46
	其他(6)							
117	甲氧基苯基胍	12.141	908.9	115.36	79.24	8.66	4.45	6.30
118	苯甲腈	15.91	984.5	-	2.43	-	-	-
119	草蒿脑	26.728	1206.5	-	-	29.60	-	-
120	茴香脑	31.233	1295.8	-	-	0.99	-	-
121	甲基丁子香酚	37.546	1412.5	-	-	4.17	-	-
122	2,6-二叔丁基对甲酚	43.777	1515.6	-	-	0.90	-	2.59
	小计			115.36	81.67	44.32	4.45	8.89
	总计			7048.60	1839.52	1493.99	1548.68	1450.74

注:“-”代表未检测到。

表3 不同种间杂交梨果中不同类型香气成分的相对含量及种数

Table 3 The relative content and number of different types of aroma components in interspecific hybridization pears

品种	不同类型香气成分的相对含量(%) (种数)							
	酯类	烯烃类	烷烃类	芳烃类	醛类	酮类	醇类	其他类
黄冠	72.58(30)	23.14(10)	0.36(6)	0.03(1)	0.32(3)	0.06(1)	1.87(2)	1.64(1)
早金酥	52.69(29)	22.45(10)	0.46(5)	0.26(3)	10.44(6)	1.03(3)	8.24(2)	4.44(2)
早酥	19.45(13)	65.88(8)	0.80(7)	1.97(5)	4.08(3)	0.03(1)	4.82(2)	2.97(5)
红早酥	37.21(14)	49.92(13)	0.16(2)	0.29(4)	11.00(5)	0.11(2)	1.02(4)	0.29(1)
玉露香	36.03(23)	38.14(7)	1.16(7)	0.11(2)	9.47(3)	0.24(1)	14.23(3)	0.61(2)

-2-己烯-1-醇乙酸酯、2-甲基-2-丁烯酸乙酯含量较高。

2.2.2 烃类物质 本文鉴定出12种烷烃,但其含量相对很低,为2.48~25.62 ng/g,占总挥发物的0.16%~1.16%。其中包括C₁₁~C₂₀系列正构烷烃,同时还有三种环烷烃,丁基环己烷、戊基环戊烷及辛基环丙烷。烯烃类物质共鉴定出23种,与酯类含量所占比例之和均大于74%,在梨果中含量在412.89~1630.99 ng/g,占挥发性物总量的22.45%~65.88%,同样是本文参试梨果的主要挥发性香气化合物,其包括脂肪族烯烃(4种)、芳香族烯烃(1种)、萜烯(18种)。早酥梨中烯烃类物质相对含量最高,高达65.88%,其次是红早酥(49.92%)和玉露香(38.14%),黄冠梨和早金酥梨果中相对含量接近,且较低,分别为23.14%、22.45%。萜烯类物质在所有烯烃类物质中含量最高,包括单萜(1种)和倍半萜(17种),其由异戊二烯衍生成的一类天然化合物,呈现出木质气味、一定的花香味^[22]。红早酥和玉露香中鉴定出单萜化合物柠檬烯,含量分别为1.27、2.24 ng/g,其主要存在于柑橘类水果中,贡献柠檬样香气^[23]。五种梨中共有的倍半萜物质为 α -法呢烯和A-姜黄烯,其中 α -法呢烯是所有烯烃类物质中含量最高的物质,其含量在316.08~1363.41 ng/g之间,具有花香气味^[24],广泛存在于水果中^[22-25];A-姜黄烯的含量在3.41~34.67 ng/g之间,首次在梨中发现。本研究还鉴定出了 α -法呢烯的3种同分异构体,分别为(E,Z)- α -法呢烯、(Z,E)- α -法呢烯和(Z,Z)- α -法呢烯,西洋梨中也发现部分 α -法呢烯

的同分异构体^[25]。同时还发现2种 β -法呢烯异构体,黄冠梨与玉露香梨中鉴定出(Z)- β -法呢烯,其余三种梨果中鉴定出(E)- β -法呢烯。本文在参试梨果中首次鉴定出发现2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)双环[3.1.1]庚-2-烯、(-)-大根香叶烯、白菖烯、姜烯、(+)-喇叭烯等物质,这些在多种受检梨果都有检出,这些物质的含量均高于1.45 ng/g;其中2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)双环[3.1.1]庚-2-烯含量较高,为14.27~38.15 ng/g,除黄冠梨外,其余四种梨果中均有检出。本研究还鉴定出 α -雪松烯、脱氢香橙烯、 γ -杜松烯;除玉露香外,其余四种梨果中均检出 α -雪松烯,含量在22.96~71.85 ng/g;脱氢香橙烯、 γ -杜松烯分别在红早酥(0.82 ng/g)、早金酥(3.19 ng/g)中检出;有专家在梨果中也曾检出过这三种物质^[25-26]。此外,本研究共鉴定11种芳烃化合物,其在梨果中总含量在1.60~29.36 ng/g,占总挥发物的0.03%~1.97%,主要为苯同源化合物及多环芳烃类。

与饱和烃类相比,烯烃类物质阈值较低^[27],且在受检梨果中的含量普遍较高,由此说明其对本文受检梨果香气具有较为重要的贡献作用。

2.2.3 醇类物质 5种梨果中共发现6种醇类物质,总含量在15.80~206.48 ng/g,占梨果总挥发物的1.02%~14.23%。玉露香中检出种数为3种,所占比例最高,为14.23%,红早酥中种数最多(4种),但是仅占梨果总挥发物的1.02%;其余梨果均检出2种醇类物质,所占比例为1.87%~8.24%。正己醇是主要的醇类化合物,除红早酥外,其余梨果中均有检出,玉露香中最高183.50 ng/g,其次是早金酥和黄冠,含

量分别为 132.76 和 121.97 ng/g, 早酥梨中最低, 为 64.10 ng/g。早酥、红早酥及玉露香中还鉴定出 (E)-2-己烯-1-醇, 含量为 7.94~22.14 ng/g。有文献报道 C_6 醇类是主要醇类化合物, 具有青草味^[13]。此外, 本文黄冠、早金酥梨中还鉴定出 2-乙基己醇, 含量分别为 10.15、18.87 ng/g; 红早酥中鉴定出碳数大于 6 的直链醇有正庚醇、正辛醇、正壬醇, 含量分别为 0.27、0.61、0.26 ng/g, 其中正庚醇具有青草香、甜木香及芍药香^[19]; 正辛醇具有脂肪、蘑菇香气^[19]; 正壬醇有柑橘香、脂肪气味^[19]; 同时本文还在玉露香中鉴定出正壬醇, 含量较低, 为 0.84 ng/g。

2.2.4 醛酮类物质 醛类化合物是受检梨果中第三大挥发性香气物质, 含量范围 22.25~191.95 ng/g, 占梨果总挥发物的 0.32%~11.0%。由表 3 看出, 早金酥中醛类数量最多(6 种), 占总挥发物的 10.44%, 其次是红早酥(5 种), 占总挥发物的 11%, 其余三种梨果仅检测出 3 种醛类化合物。 C_6 醛类被认为是青香型化合物的代表^[13], 本研究中共检出三种 C_6 醛, 其中己醛含量最高, 浓度范围为 42.21~115.74 ng/g, (E)-2-己醛含量(17.67~61.15 ng/g)次之, 除黄冠梨外, 其余四种梨果中均含有上述两种醛类; 红早酥梨中还鉴定出 (E,E)-2,4-己二烯醛, 含量较低, 为 2.18 ng/g, 贡献油脂香和草香^[19]。 C_{10} 以上的醛鉴定出 4 种, 癸醛在 5 种梨果中均能检测到, 含量为 0.91~10.31 ng/g, 是花香味及柑橘味气味^[19]的贡献者。早金酥和红早酥中检出十二醛, 含量分别为 8.56、1.30 ng/g, 具有强烈脂肪香气^[19]。十三醛仅在黄冠梨中检出, 含量为 10.22 ng/g, 具有辛香味^[19]。肉豆蔻醛赋予梨果奶油香蜡香和果香^[28], 本研究中共仅在早金酥梨中检测到。同时本文还鉴定出 2 种苯甲醛类香气物质, 分别为黄冠中 3-乙基苯甲醛(1.72 ng/g)、早金酥中 2-乙基苯甲醛(0.73 ng/g)。

本研究共发现 3 种酮类化合物, 其中 6-甲基-5-庚烯-2-酮类化合物是 5 种梨果中共有的酮类物质, 具有脂肪、绿色、柑橘气味^[19]。此外早金酥梨果中发现苯乙酮与香叶基丙酮, 含量分别为 5.99、5.04 ng/g, 苯乙酮具有甜香香气^[19], 在红早酥梨果中也有检出, 但含量较低。香叶基丙酮广泛存在烟草中^[29], 是具有清香型香气特征^[19], 也是茶叶中主要酮类物质^[30]。

2.2.5 其他类物质 5 种不同种间杂交梨果中共鉴定出苯甲腈、甲基苯基肼等其他类化合物 6 种, 总含量为 4.45~115.36 ng/g, 占梨果总挥发物的 0.26%~4.44%。虽然其含量低, 但对梨的整体风味也具有重要贡献。苯甲腈首次是在木瓜叶片中发现的一种挥发性香气物质^[13], 梨果中首次发现是在秋子梨中^[13], 本研究中共仅在早金酥梨中检测到。本文 5 种梨果中还检出甲基苯基肼, 含量为 4.45~115.36 ng/g, 黄冠与早金酥梨果中较高, 其余三种均低于 10 ng/g, 有研究在枣花^[24]、食用菌^[26]及蓝莓^[27]中也曾发现甲氧基苯基肼; 在其他类挥发物中, 草蒿脑、茴香脑这两种醚类化合物也得到了鉴定, 草蒿脑呈树根香略带甜味^[19], 是“锦香”、“福安尖把”、“龙香”和“延边谢花

甜”等梨品种中特有的一种挥发性芳香物质^[13]; 茴香脑是天然辛香料的重要组成成分, 具有甘草和草药味^[31], 在日照红茶^[32]、酿酒葡萄^[33]中均有鉴定。这两物质仅在早酥梨中检测到, 含量分别为 29.60、0.99 ng/g。本文在早酥梨中还鉴定了 2 种酚类物质, 分别为甲基丁子香酚、2,6-二叔丁基对甲酚, 其中甲基丁子香酚属于苯丙烷类化合物, 贡献辛香气味与丁香气味^[34]。2,6-二叔丁基对甲酚为抗氧化剂, 曾在葡萄汁香气^[35]中检测到。

2.3 不同梨果香气物质的 PCA 分析

通过 SPSS 22.0 软件对 5 种不同种间杂交的梨样品中挥发性物质进行 PCA, 分析得到各主成分的特征值、方差贡献率、累积方差贡献率见表 4。从表 4 可知, 特征值大于 1 的共 4 个主成分, 总方差 100.00% 的贡献率来自前 4 个主成分, 其方差贡献率依次为 54.29%、27.27%、13.36% 和 5.08%; 说明 4 个主成分反映了原始变量的全部信息。

表 4 主成分方差贡献率

Table 4 Principal component variance contribution rate

主成分	特征值	方差贡献率 (%)	累积贡献率 (%)
PC1	21.93	54.29	54.29
PC2	10.87	27.27	81.56
PC3	4.47	13.36	94.92
PC4	1.72	5.08	100.00

由载荷得分可知, PC1 中载荷较高的正影响挥发性物质主要有 (E)-3-己烯-1-醇乙酸酯、己酸乙酯、戊酸乙酯、庚酸乙酯、十二烷、苯甲酸乙酯、乙酸庚酯、辛酸乙酯、十三烷、乙酸己酯、十四烷、(-)-大根香叶烯、白菖烯、 α -雪松烯、癸醛、A-姜黄烯、 α -法呢烯、甲氧基苯基肼, 其中 (E)-3-己烯-1-醇乙酸酯的载荷量最高为 0.997; 载荷较高的负影响挥发性物质有己醛, 其载荷量为 0.847。PC2 中载荷较高的正影响挥发性物质主要有异戊酸己酯、苯乙酮、己酸己酯、乙酸丁酯、(E)-2-己烯-1-丙酸甲酯、甲基庚烯酮、(E)-2-己烯己酸酯、丁酸己酯, 其中异戊酸己酯的载荷量最高为 0.985; PC3 载荷较高的正影响挥发性物质主要有十一烷、正己醇, 其中十一烷载荷量为 0.859。

PC1 中得分较高的主要是酯类、醛类、烷烃类、烯烃类物质, PC2 中得分较高的主要是酯类和酮类物质, PC3 中得分较高的物质为烷烃类和醇类物质。由此看出, 酯类物质、醛类、烷烃类、酮类、烯烃类及醇类物质是受检梨果香气差异性的主要贡献物质。虽然烷烃类物质在梨果中的含量普遍较低, 但是对于梨果香气差异性贡献也有不可替代的作用。

2.4 不同梨果香气物质 CA 分析

通过 SPSS 22.0 软件对 5 种不同种间杂交的梨样品中挥发性物质进行 CA 分析, 得到了受检梨果分类树状图(图 8), 如图显示受检梨果主要分为两个组, 黄冠梨与其他四种梨果明显不同, 没有任何交集; 早金酥、早酥与红早酥的杂交亲本一致, 但是当

欧氏平方距离越来越小的时候,它们也分成不同组,而玉露香梨与早酥梨及红早酥梨的香气组成有较为类似的地方,这可能是由于香气的产生及变化受多种因素的影响而导致的^[8-11,36-37]。

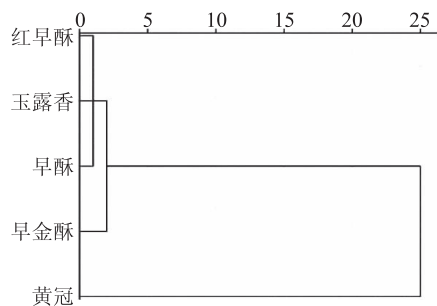


图8 不同种间杂交梨果的聚类分析树状图

Fig.8 Dendrogram plot obtained from cluster analysis of pear of interspecific hybridization

3 结论

本文通过萃取条件的优化,确定固相微萃取最优条件,实现不同种间杂交梨果的 GC-MS 分析。从香气组分含量上看,酯类与烯炔类物质是上述不同种间杂交梨果的主要香气组分;醇、醛、酮类、饱和烃类及其他类物质以其自身的香气特性同样对梨果香气的贡献具有不可替代的作用;通过主成分分析,发现酯类物质、醛类、烷烃类、酮类、烯炔类及醇类物质是受检梨果的香气差异性的主要贡献物质,虽然烷烃类物质在梨果中的含量普遍较低,但也是梨果香气差异性的重要贡献者;通过聚类分析发现,受检梨果主要分为两个组,基本与其杂交亲本的亲缘关系相一致,但随着欧氏平方距离的变小,也出现不一致的地方,推测可能是由于香气的产生及变化受多种因素的影响而导致的。

参考文献

- [1] 王文辉.新形势下我国梨产业的发展现状与几点思考[J].中国果树,2019(4):4-10.
- [2] 田路明,曹玉芬,董星光,等.我国梨品种改良研究进展[J].中国果树,2019(2):14-19.
- [3] 陈计雷.梨香气成分分析、变化及理化特征指标的研究[D].北京:中国农业大学,2005.
- [4] 尹鹏,王子浩,刘盼盼,等.信阳红茶香气成分分析[J].食品工业,2019,40(3):289-291.
- [5] Rehman S U, Latief R, Khursheed A B, et al. Comparative analysis of the aroma chemicals of Melissa officinalis using hydrodistillation and HS-SPME techniques[J].Arabian Journal of Chemistry,2017,10(2):2485-2490.
- [6] Feng Y Z, Su G W, Sun W X, et al. Optimization of headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) for analyzing soy sauce aroma compounds via coupling with direct GC-olfactometry (D-GC-O) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)[J].Food Analytical Methods,2017,10(3):713-726.
- [7] Székelyhidi S. Analysis of the aroma chemicals of ten different herbs using HS-SPME-GC-MS technique[J].Journal of Medicinal Plants Studies,2017,5(4) Part B:103-106.

[8] 邓瑞,袁仲玉,夏雪,等.瑞阳苹果套袋与不套袋果实品质的比较分析[J].甘肃农业大学学报,2019,54(1):74-79.

[9] 孙莹,陈世珍,朱丽琴,等.不同成熟度赣南“纽荷尔”脐橙香气成分和主要品质指标分析[J].江西农业大学学报,2015,37(3):429-434.

[10] 王贵平,王金政,薛晓敏.李新品种“金红”不同采收期果实品质及香气成分分析[J].江西农业学报,2015,27(10):88-91.

[11] Moya-León M A, Vergara M, Bravo C, et al. 1-MCP treatment preserves aroma quality of “Pack-ham’s Triumph” pears during long-term storage[J].Postharvest Biology and Technology,2006,42(2):185-197.

[12] 李晨辉,朱元娣,仇占南,等.不同贮藏方式对‘京白梨’果实香气成分的影响[J].果树学报,2016,33(增刊):157-165.

[13] 秦改花.梨果实挥发性芳香物质组成及其形成特征分析[D].南京:南京农业大学,2012.

[14] 李国鹏.中国梨果实挥发性物质鉴定及酯类物质生物合成相关基因表达的研究[D].杭州:浙江大学,2012.

[15] 李杰,王雨,李敏敏,等.不同萃取头对黄冠梨果实香气成分的影响[J].河北农业科学,2019,23(1):31-36.

[16] 林杰,陈莹,施元旭,等.保留指数在茶叶挥发物鉴定中的应用及保留指数库的建立[J].茶叶科学,2014,34(3):261-270.

[17] 申明月,刘玲玲,聂少平,等.顶空-气相色谱-四极杆质谱结合保留指数法测定普洱茶香气成分[J].食品科学,2014,35(6):103-106.

[18] 古丽加依娜·多力达西,古丽米娜,韩笑,等.固相微萃取-GC-MS法和静态顶空-GC-MS法同时测定库尔勒香梨的香气成分[J].化学分析计量,2009,18(5):37-40.

[19] Flavournet Home 数据库[OL].http://www.flavournet.org/flavournet.html.

[20] 索化夷,赵欣,葛宇,等.永川豆豉发酵过程中香气的变化[J].食品科学,2015,36(20):95-100.

[21] Zlati'c E, Zadnik V, Fellman J, et al. Comparative analysis of aroma compounds in ‘Bartlett’ pear in relation to harvest date, storage conditions, and shelf-life[J].Postharvest Biology and Technology,2016,117,71-80.

[22] 陈梅春,陈峥,史怀,等.陈年普洱茶特征风味成分分析[J].茶叶科学,2014,34(1):45-54.

[23] 陈婷婷.柑橘果实香气活性物质的确定及香气品质评价模型的建立[D].重庆:西南大学,2018.

[24] 敖常伟,吕姗,吴香菊,等.枣花及枣花蜜香气成分分析[J].食品科学,2018,39(20):182-189.

[25] Wang C C, Zhang W J, Li H D, et al. Analysis of volatile compounds in pears by HS-SPME-GC×GC-TOFMS[J].Molecules,2019,24:1795.

[26] 张文君,王颖,杜红霞,等.太婆梨果中挥发性香气成分的 SPME-GC/MS 分析[J].山东农业科学,2018,50(12):53-58.

[27] 李小林,陈诚,黄羽佳,等.顶空固相微萃取-气质联用分析4种野生食用菌干品的挥发性香气成分[J].食品与发酵工

(下转第266页)

- [6] Cao X. Phthalate esters in foods: Sources, occurrence, and analytical methods[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010, 9(1): 21-43.
- [7] 中华人民共和国卫生部. 2011 年第 16 号公告 关于公布食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第六批)的公告[Z]. 2011.
- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 9685-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [9] 杨左军, 张伟亚, 王成云, 等. 顶空固相微萃取/气相色谱法测定聚氯乙烯玩具在模拟唾液浸泡液中多种邻苯二甲酸二酯的溶出量[J]. 色谱, 2003, 21(6): 617-620.
- [10] 杨莹莹. 气相色谱法测定食醋中邻苯二甲酸二丁酯及其不确定度评定[J]. 中国酿造, 2017, 36(1): 171-175.
- [11] Xie Q L, Liu S H, Fan Y Y, et al. Determination of phthalate esters in edible oils by use of QuEChERS coupled with ionic-liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction before high-performance liquid chromatography [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(18): 4563-4569.
- [12] Shen C, Wu T, Zang X H. Hollow fiber stir bar sorptive extraction combined with GC-MS for the determination of phthalate esters from children's food[J]. Chromatographia, 2019, 82(3): 683-693.
- [13] 孙啸涛, 刘森, 曾凤鸣, 等. QuEChERS 结合 GC-MS 法快速检测酿酒玉米中 14 种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 食品工业科技, 2018, 39(22): 235-246.
- [14] 阮小娇, 黄海智, 盛华栋, 等. 气相色谱-三重四级杆串联质谱同时测定香精中 22 种邻苯二甲酸酯[J]. 食品工业科技, 2018, 39(22): 1287-1295.
- [15] Socas-Rodríguez B, González-Sálamo J, Herrera-Herrera A V, et al. Determination of phthalic acid esters in different baby food samples by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 410(22): 5617-5628.
- [16] 张宪臣, 张朋杰, 时成玉, 等. 微波辅助萃取-超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法快速测定食品接

触塑料制品中 48 种污染物残留[J]. 色谱, 2018, 36(7): 634-642.

[17] Zhou Q, Zheng Z, Xiao J, et al. Determination of phthalate esters at trace level from environmental water samples by magnetic solid-phase extraction with polyethyleneimine magnetic nanoparticles as adsorbent prior to high-performance liquid chromatography [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, 408(19): 5211-5220.

[18] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.156-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移试验预处理方法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[20] 黄海智, 叶兴乾, 盛华栋, 等. 食品中邻苯二甲酸酯的前处理及检测技术研究进展[J]. 分析实验室, 2019, 38(1): 119-124.

[21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范 食品理化检测[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

[22] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 31604.1-2015 食品安全国家标准 食品接触材料及制品迁移实验通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

[23] European Communities. 2002/657/EC Implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results [S]. Official Journal of the European Communities, 2012.

[24] 郑荣, 许勇, 于建, 等. 色谱-质谱联用技术测定化妆品中 25 种邻苯二甲酸酯[J]. 分析实验室, 2014, 33(7): 864-868.

[25] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 31604.30-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品 邻苯二甲酸酯的测定和迁移量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[26] 卫生部办公厅. 卫办监督函[2011]551 号 关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函[Z]. 2011.

(上接第 260 页)

业, 2018, 41(9): 174-180.

[28] 庞惟俏, 姜雪, 郭德军, 等. 野生蓝莓果汁及其发酵果酒挥发性成分分析[J]. 中国酿造, 2017, 36(1): 180-185.

[29] 史宏志, 刘国顺, 谢子发, 等. 不同产地白肋烟中性香气成分及生物碱组成和含量分析[J]. 中国烟草学报, 2008, 14(4): 23-27.

[30] Kang S Y, 朱荫, 郑新强, 等. 不同季节绿茶香气成分的判别与聚类分析[J]. 食品科学, 2018, 39(14): 268-275.

[31] 李伟, 陆占国, 封丹, 等. 顶空固相微萃取-气质分析白芷香气成分研究[J]. 中国调味品, 2012(5): 109-112.

[32] 丁新, 唐涓桓, 刘丹霞, 等. 日照红茶香气成分的研究[J]. 茶叶通讯, 2015, 42(1): 17-26.

[33] 谭伟, 李晓梅, 董志刚, 等. 5 个意大利酿酒葡萄品种与我国酿酒主栽品种果实品质特性比较[J]. 果树学报, 2018, 35(6): 729-740.

[34] 徐金玉, 李勇, 张晓敏, 等. 新疆玫瑰精油与保加利亚玫瑰精油化学成分及香气比较[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2006, 12(3): 29-31.

[35] 李宝丽, 邓建玲, 蔡欣, 等. 顶空固相微萃取-气质联用结合主成分分析研究纯葡萄汁的香气成分[J]. 中国食品学报, 2016, 16(4): 258-270.

[36] Wei S W, Tao S T, Qin G H, et al. Transcriptome profiling reveals the candidate genes associated with aroma metabolites and emission of pear (*Pyrus ussuriensis* cv.) [J]. Scientia Horticulturae, 2016, 206: 33-42.

[37] Kondo S, Isuzugawa K, Kobayashi S, et al. Aroma volatile emission and expression of 1-aminocyclopropane-1-carboxylate (ACC) synthase and ACC oxidase genes in pears treated with 2,4-DP [J]. Postharvest Biology and Technology, 2006, 41(1): 22-31.