

红肉桃和白肉桃果实挥发性成分的差异分析

罗静 谢汉忠* 方金豹 黄玉南 王超 乔成奎 庞涛

(中国农业科学院 郑州果树研究所, 郑州 450009)

摘要 为分析红肉桃的特征香气成分,以2份白肉桃‘白凤’和‘肥城白里10号’为对照,采用顶空固相微萃取方法提取2份红肉桃‘乌黑鸡肉桃’和‘天津水蜜’成熟果实的挥发性成分,并用气相-质谱联用仪进行测定。在4份种质中共鉴定出107种挥发性成分,其中‘乌黑鸡肉桃’最多,‘肥城白里10号’最少。比较红肉桃和白肉桃的挥发性成分,顺式-3-己烯醇乙酸酯和3-己烯醛是2份红肉桃种质特有的大量挥发性成分。除此之外,在微量挥发性成分中,红肉桃特有的挥发性成分还包括壬醛、1-辛醇和乙酸己酯。从2种类型桃不同类别的挥发性成分总量可以看出,红肉桃醛类物质较低,但烷烃和酯的含量却高于白肉桃。红肉桃与白肉桃除了花色苷含量存在差异外,在挥发性物质的总量和种类上也存在较大差异。

关键词 桃;花色苷;挥发性成分;特征香气成分;脂肪酸代谢

中图分类号 S 662

文章编号 1007-4333(2016)11-0034-09

文献标志码 A

Comparative analysis of volatile compounds in red- and white-fleshed peach

LUO Jing, XIE Han-zhong*, FANG Jin-bao, HUANG Yu-nan, WANG Chao,
QIAO Cheng-kui, PANG Tao

(Zhengzhou Fruit Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450009, China)

Abstract To analyze the characteristics of volatile compounds in red-fleshed peach, headspace solid phase micro-extraction method was used to extract volatile compounds in ripen fruit of two white-fleshed varieties (‘Hakuho’ and ‘Feicheng Bai Li 10 #’) and two red-fleshed varieties (‘Wu Hei Ji Rou Tao’ and ‘Tianjin Shui Mi’), and the extracts was then measured by gas-mass spectrometry. A total of 107 volatile compounds were identified from 4 varieties, where the most abundant compounds were found in ‘Wu Hei Ji Rou Tao’, and the least in ‘Feicheng Bai Li 10 #’. Compared with white-fleshed peach varieties, 3-hexen-1-ol, 1-acetate, (3Z)- and 3-hexenal were two major elements only in red-fleshed peach. In addition, among the micro-volatile compounds, nonyl aldehyde, 1-octanol, and hexyl acetate are also unique in red-fleshed peach. Lower aldehydes and higher alkanes and esters were present in red-fleshed peaches than in white-fleshed peach. The study suggested that there were great differences in total volatile compounds content and several characteristic elements between red and white flesh peach except anthocyanin content.

Keywords peach (*Prunus persica*); anthocyanins; volatile compounds; characteristic aroma compounds

香气(挥发性成分)是桃果实风味的重要组成部分^[1],也是水果特性中与健康 and 营养最密切的品质之一。香气较少的果实严重影响果实的感官品质,减少人们对果实的喜好程度,进而影响其经济价值^[2]。在桃果实中鉴定出的芳香挥发物质已报道的

超过100种,主要是以呈青草型香味的醇类、醛类(顺式-3-己烯醇、反式-2-己烯醛、苯甲醛)、花香型香味的苯甲醛和芳樟醇以及果香型香味的酯类(乙酸丁酯、乙酸乙酯、己酸乙酯)和内酯类(γ -十内酯、 δ -十内酯、 γ -八内酯)成分为主^[3-4]。

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 中国农业科学院科技创新工程专项经费项目(CAAS-ASTIP-2016-ZFRI);河南省大宗水果产业体系

第一作者: 罗静,助理研究员,主要从事果品品质与质量安全研究,E-mail:luojing@caas.cn

通讯作者: 谢汉忠,副研究员,主要从事果品品质与质量安全研究,E-mail:xiehanzhong@caas.cn

遗传因素影响桃成熟果实的风味物质组成及其质量浓度^[1]。研究表明,油桃中含有大量的酯和萜类(主要是芳樟醇、 α -萜品烯和 γ -萜品烯),使油桃果实更具有花/果的香味^[5]。Robertson 等^[6]报道,白肉桃果实中己醛、反-2-己烯醛、芳樟醇、水芹烯、 γ -癸内酯和 δ -癸内酯的含量显著高于黄肉桃。Wang 等^[7]分析了 95 个桃品种,也发现果实挥发性物质的成分和含量在很大程度上取决于种质的遗传背景,来自中国和日本的育成品种在总挥发性物质以及其中酯类物质的质量浓度上要显著高于中国的地方品种。按照果实类型来看,白肉蟠桃的挥发性物质总量和其中的酯类物质含量在不同类群中是最高的,其萜类物质也明显高于白肉油桃。Montero-Prado 等^[8]甚至建立了基于桃香气物质的判别模型,并证实使用该模型能有效鉴别未知桃品种。花色苷含量差异是形成红肉桃和白肉桃 2 种类型的主要原因。花色苷除了赋予植物艳丽的色泽外,还可以作为安全无毒、抗氧化衰老的保健食品^[9]。随着人们生活水平的提高,市场对高营养价值的果品越来越重视,花色苷含量相对更高的红肉桃已成为我国不少育种单位的重要育种目标之一^[10-13]。然而,红肉桃和白肉桃中挥发性成分的差异却没有相关的文献报道。本研究以我国栽培中 2 份重要的水蜜桃‘白凤’和‘肥城白里 10 号’为对照,分析红肉桃(‘乌黑鸡肉桃’和‘天津水蜜’)中香气成分和白肉桃的差别,以期为解析香气物质和花色素苷等次生代谢物质合成通路的相互影响提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

供试的 4 份桃种质‘乌黑鸡肉桃’、‘天津水蜜’、‘白凤’和‘肥城白里 10 号’均来自中国农业科学院郑州果树研究所国家桃种质资源圃,其中‘天津水蜜’和‘乌黑鸡肉桃’均为我国古老的红肉桃地方品种,而‘乌黑鸡肉桃’则是少量的同时含有 2 种花色素苷(矢车菊-3-氧-葡萄糖苷和矢车菊-3-氧-芸香糖苷)的种质。本研究中将‘天津水蜜’和‘乌黑鸡肉桃’2 种含花色素苷含量较高的种质简称‘红肉桃’,而将另外 2 种含花色素苷较少的白肉桃种质统称‘白肉桃’。

2014 年 6—7 月,采收树冠外围中部正常成熟的无病虫害果实,迅速带入实验室去皮并将果肉部

分切成 0.5 cm² 小块,液氮处理后于 -80 °C 贮藏待测。

1.2 桃挥发性物质的测定

1.2.1 样品前处理

称取冷冻果肉样品 10 g,切碎,迅速将其装入 15 mL 样品瓶内,向瓶中加入 4 g NaCl,上部留有约 2 cm 左右的空间,加盖封口。40 °C 水浴预热 10 min 后,插入萃取头恒温萃取 30 min,然后上样。

1.2.2 GC-MS 分析条件

首次使用固相微萃取头(美国 Supelco 公司,65 μ m PDMS/DVB 吸附剂)时应在气相色谱进样口老化 2 h,老化温度 250 °C。顶空上样时,250 °C 解吸附萃取头 3 min,采用 Agilent 公司生产的 7890-5975C GC-MS 联用仪进行挥发性物质的 GC-MS 检测。

色谱条件、质谱条件和未知化合物计算详见罗静等^[14]研究,同样按照峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量,即用质谱仪自带的软件计算出质谱峰图上各峰的面积代表每种物质的含量,然后用 Excel 软件求和所得的总面积即为所有物质的含量,进而用各峰面积除以总峰面积所得的百分比即为每种物质的相对含量。

2 结果与分析

2.1 不同桃种质挥发性成分的总体评价

经计算机 NIST 谱库和 WILEY 谱库检索,4 个桃品种共检测出 107 种挥发性成分(表 1),按照各类别成分多少依次为醇(19)、酯(15)、烷烃(15)、醛(14)、萜烯(11)、内酯(10)、酮(8)以及少量的酚、杂环、酸和醚等物质。其中‘乌黑鸡肉桃’共检出 61 种,‘天津水蜜’34 种,‘白凤’36 种,‘肥城白里 10 号’仅 28 种。

红肉桃中,‘乌黑鸡肉桃’中相对含量 $\geq 5\%$ 的依次为顺式-3-己烯醇乙酸酯、2-己烯醛、3-己烯醛和乙酸己酯,‘天津水蜜’中相对含量 $\geq 5\%$ 的依次为 2-辛酮、己醛、顺式-3-己烯醇乙酸酯、3-己烯醛和正十三烷。白肉桃中,‘白凤’中相对含量 $\geq 5\%$ 的依次为反式-2-己烯醛、己醛和苯甲醛,‘肥城白里 10 号’中相对含量 $\geq 5\%$ 的依次为 2-己炔-1-醇、己醛和 2-己烯醛。可以看出顺式-3-己烯醇乙酸酯和 3-己烯醛是 2 份红肉桃种质特有的大量挥发性成分,白肉桃不存在特有的大量挥发性成分。

表1 不同桃种质挥发性物质分析

Table 1 The volatile compound in fruit of different peach varieties

类别 Category	化合物 Compound	保留 时间/ min Retention time	相对含量/% Relative content			
			乌黑鸡肉桃 Wu Hei Ji Rou Tao	天津水蜜 Tianjin Shui Mi	白凤 Hakuho	肥城白里 10号 Feicheng Bai Li 10#
醛	己醛	3.36	—	14.06	24.66	29.90
	2-甲基-4-戊醛	4.99	4.33	—	—	4.60
	3-己烯醛	5.19	15.71	9.49	—	—
	反式-2-己烯醛	7.00	0.87	3.45	28.06	—
	2-己烯醛	7.34	19.17	—	—	20.70
	2-庚烯醛 2-Heptenal	9.33	0.48	—	—	0.12
	反式-2,4-己二烯醛	9.58	2.11	—	—	2.34
	苯甲醛	10.76	—	1.29	13.81	3.32
	壬醛	10.82	0.30	2.16	—	—
	反式-2-辛烯醛	11.30	—	0.60	—	—
	(Z)-7-十六碳烯醛	12.93	0.05	—	—	—
	9-乙酰氧基壬醛	16.70	0.03	—	—	—
	反式-2,4-癸二烯醛	18.38	0.08	—	—	—
	2-甲基-4-(2,2,6-三甲基-1-环己烯基)-2-丁烯醛	19.31	0.04	—	—	—
萜烯	4-甲基-4-苯基-2-戊烯	5.26	—	—	1.45	—
	氧化环己烯	7.11	0.10	—	—	—
	3,4-庚二烯	9.79	—	—	1.78	—
	芳樟醇	11.18	4.84	—	—	—
	1-乙氧基-4,4-二甲基-2-戊烯	12.15	0.50	—	—	—
	L-薄荷醇 L-Menthol	12.82	0.10	—	—	—
	2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺(4,5)癸-6-烯	13.11	0.08	—	—	—
	松油醇	13.48	0.04	—	—	—
	双环[4.4.1]十一-1,3,5,7,9-五烯	15.52	0.02	—	—	—
	香叶基丙酮	17.01	0.06	0.43	—	0.10
	二氢-β-紫罗兰酮	17.05	0.04	0.60	0.33	—
醇	2-己炔-1-醇	7.17	—	—	—	32.45
	2-环己烯醇	7.21	—	—	0.46	—
	3,4-二甲基-1-戊醇	7.63	—	—	3.97	—
	3-甲基-1,2-环戊烷二醇	7.80	0.71	—	—	—
	反式-2-甲基环戊醇	7.99	—	—	1.70	—
	2-甲基-1-乙酸环戊醇	9.09	—	—	0.43	—
	十二碳烯-3-醇	9.42	—	—	0.17	—
	6-甲基-5-庚烯-2-醇	9.80	—	2.93	—	—
	1-辛醇	10.15	0.42	2.16	—	—
	3-癸炔-2-醇	10.50	—	0.52	—	—
	反式-2-癸烯醇	10.88	0.03	—	—	—

表 1(续)

类别 Category	化合物 Compound	保留 时间/ min Retention time	相对含量/% Relative content			
			乌黑鸡肉桃 Wu Hei Ji Rou Tao	天津水蜜 Tianjin Shui Mi	白凤 Hakuho	肥城白里 10 号 Feicheng Bai Li 10 #
醇	双环[2.2.1]庚-2-烯-7-醇	11.03	0.03	—	—	—
	2-壬醇	11.14	—	0.95	—	—
	2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇	11.98	0.11	—	—	—
	5-甲基四氢呋喃-2-甲醇	12.28	—	0.95	—	—
	2-癸烯-1-醇	12.65	—	0.95	—	—
	环癸醇	12.69	—	—	0.38	—
	2,5-戊二烯-1-醇	15.76	0.01	—	—	—
	四氢吡喃-2-甲醇	15.87	1.74	2.42	0.31	1.10
烷烃	1,1-二甲基环戊烷	7.43	3.24	—	—	—
	1,2-环氧环辛烷	7.58	1.81	—	—	—
	正十三烷	9.84	—	5.09	—	—
	2-三氟乙酰氧基烷	10.15	—	—	—	0.03
	(2-甲基丁基)苯	10.60	—	0.86	—	—
	戊基环丙烷	11.29	—	—	0.15	—
	1,1,1-三羟甲基丙烷	12.17	—	—	—	0.30
	3-氟乙酸基十五烷	12.73	0.03	—	—	—
	1-(乙烯氧基)癸烷	13.08	—	—	0.22	—
	2-苯甲酰基-1,3-二噻烷	13.15	—	0.43	—	—
	1,5,9,9-四甲基-2-氧杂三环[6,4,0,0(4,8)]十二烷	13.28	—	—	0.22	—
	2,6,10-三甲基十四烷	14.36	0.03	—	—	—
	环丙基癸十三烷	15.43	0.02	—	—	—
5,6-双(2,2-二甲基亚丙基)-癸烷	16.21	—	3.19	—	—	
8-丙氧基香松烷	19.48	0.02	—	—	—	
酮	4-甲基-环庚酮	7.70	—	—	1.26	—
	5-乙基-5-甲基-4-亚甲基-1,2-二氧戊环-3-酮	8.82	—	—	—	0.12
	2-辛酮	8.99	—	20.97	—	—
	甲基庚烯酮	9.37	0.40	—	—	0.10
	1-(4-溴丁基)-2-哌啶酮	11.42	0.07	—	—	—
	5-乙基-2(5H)呋喃酮	12.45	—	2.76	—	—
	1,8-二甲基-4-(1-甲基乙基)环[4.5]癸-7-烯-9-酮	12.51	0.24	—	—	0.06
1-(4-溴丁基)-2-哌啶酮	12.54	—	—	0.19	—	
酯	乙酸己酯	8.32	9.19	2.67	—	—
	2-氯-乙酸己酯	8.57	—	—	0.70	—
	反式-3-己烯醇乙酸酯	8.69	—	—	—	0.15
	顺式-3-己烯醇乙酸酯	8.70	25.05	9.49	2.62	—
	(2Z)己烯酯	8.88	—	1.55	—	—
	2-己烯-1-醇乙酸酯	8.89	2.52	—	—	—
	1-羟基-3-环己烯乙酸酯	10.08	0.37	—	—	—

表1(续)

类别 Category	化合物 Compound	保留 时间/ min Retention time	相对含量/% Relative content			
			乌黑鸡肉桃 Wu Hei Ji Rou Tao	天津水蜜 Tianjin Shui Mi	白凤 Hakuho	肥城白里 10号 Feicheng Bai Li 10#
酯	12,15-十八烷二烯酸甲酯	10.74	0.02	—	—	—
	丁酸芳樟酯	11.36	—	—	2.10	—
	E-11-十六碳烯酸-乙基酯	27.25	2.12	0.35	—	1.53
	2,2,4-三甲基-3-羧基异丙基戊酸异丁基酯	18.27	0.10	—	—	—
	偶氮二甲酸二乙酯	20.89	—	1.90	—	—
	反式-6,11-十三碳二烯-1-醇-乙酸酯	21.19	0.03	—	0.73	—
	邻苯二甲酸二异丁酯	25.24	0.30	—	0.15	0.40
	邻苯二甲酸正丁异辛酯	26.56	0.06	—	—	0.07
内酯	2-己烯-4-内酯	14.11	0.04	—	—	—
	γ -己内酯	15.03	0.15	0.86	3.24	0.22
	γ -辛内酯	18.02	0.08	0.52	—	0.10
	γ 十二内酯	18.23	—	—	0.64	—
	δ -壬内酯	19.03	—	—	0.19	—
	γ -二甲基丁内酯	19.05	—	0.09	—	0.04
	5-羟基-2,4-癸二烯酸 γ -内酯	20.61	0.06	—	0.95	0.07
	γ -癸内酯	20.94	0.64	3.02	4.67	0.91
酸	δ -戊基- δ -戊内酯	21.93	0.39	—	—	0.40
	5-羟基-7-癸烯酸- δ -内酯	22.48	0.52	—	0.58	—
	6-羟基-1,2,3,4-四氢异喹啉-1-甲酸	15.24	0.02	—	—	—
	蝶呤-6-羧酸	16.50	0.03	—	—	—
酚	2-甲基丙酸	18.46	—	0.60	0.28	—
	2,6-二叔丁基对甲酚	17.14	0.05	0.95	0.31	—
	2-甲氧基-5-烯丙二酚	17.86	0.02	—	—	0.05
	对烯丙基苯酚	18.44	—	—	—	0.05
	3,5-二叔丁基苯酚	19.40	0.04	—	—	—
醚	2,4-二叔丁基苯酚	19.55	—	0.17	0.20	—
	辛基缩水甘油醚	10.34	—	—	1.36	—
杂环	2,5-二氢-1-亚硝基 1H-吡咯	6.82	0.02	—	—	—
	1-苯基-1H-茛	13.88	0.14	0.86	0.50	0.14
	1H-茛,2-丁基-5-己基八氢	16.21	—	—	0.95	—
其他	鸟苷	11.58	—	—	0.27	—
	N-(2-丙烯基)-N'-(1H-嘌呤-6-基)脒	16.03	—	—	—	0.07
	4-巯基苯甲腈	16.04	0.05	—	—	—

2.2 不同桃种质特异挥发性成分分析

尽管顺式-3-己烯醇乙酸酯为红肉桃种质所特有的大量挥发性成分,但其在白凤中也少量存在(2.62%),因此并不算是严格意义上的红肉桃特异

挥发性成分,为了更进一步分析红肉桃香气特征,本研究比较了所有挥发性成分在4个品种上的异同,结果如图1所示。

从图1可以看出,‘乌黑鸡肉桃’特有的挥发性

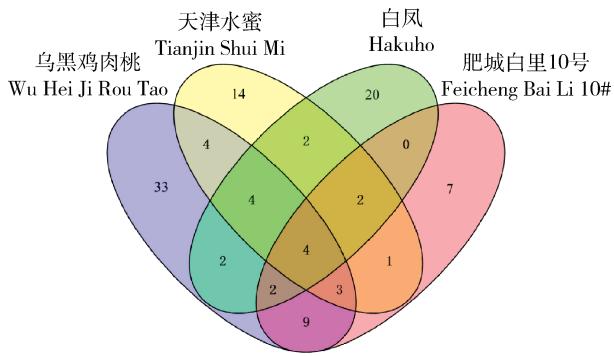


图 1 不同品种挥发性成分比较的维恩图

Fig. 1 Venn diagram description of the comparison of volatile compound among 4 peach varieties

物质最多,达到 33 种,‘天津水蜜’、‘白凤’和‘肥城白里 10 号’依次为 14、20 和 7 种。‘乌黑鸡肉桃’与

‘天津水蜜’共有的挥发性成分共 15 种,‘白凤’与‘肥城白里 10 号’共有的挥发性成分共 8 份。4 份种质共有的挥发性成分仅为 4 种,分别为四氢吡喃-2-甲醇、 γ -己内酯、 γ -癸内酯和 1-苯基-1H-茛。这 4 种成分不仅在各自品种中的相对含量较低,且在红肉桃与白肉桃之间的含量上并无明显差异,暗示其确实为普通桃所共有的香气成分。此外,有 4 种挥发性成分是红肉桃所特有的,除了上述提到的红肉桃特有的大量香气成分 3-己烯醛外,还有壬醛、1-辛醇和乙酸己酯。从图 1 也可以看出,不存在在白肉桃特有的香气成分。

2.3 不同桃种质挥发性成分类别的差异分析

为了从全局上分析红肉桃与白肉桃种质挥发性成分的差异,本研究按照类别统计出不同种质的挥发性成分数目和总相对含量,进而加以比较(表 2)。

表 2 不同桃种质挥发性成分的种类

Table 2 Category of volatile compound in different peach varieties

类别 Categories	挥发性成分的数目及相对含量 The number of volatile compound in each category and its relative content			
	乌黑鸡肉桃 Wu Hei Ji Rou Tao	天津水蜜 Tianjin Shui Mi	白凤 Hakuho	肥城白里 10 号 Feicheng Bai Li 10 #
	醛	11(43.17%)	6(31.05%)	3(66.53%)
醇	7(3.05%)	7(10.88%)	7(7.42%)	2(33.55%)
烷烃	6(5.15%)	4(9.57%)	4(0.59%)	3(0.33%)
酮	3(0.71%)	2(23.73%)	2(1.45%)	3(0.28%)
酯	10(39.76%)	5(15.96%)	5(6.3%)	4(2.15%)
内酯	7(1.88%)	4(4.49%)	6(10.27%)	6(1.74%)
萜烯	9(5.78%)	2(1.03%)	3(3.56%)	1(0.10%)
酸	2(0.05%)	1(0.6%)	1(0.28%)	—
酚	3(0.11%)	2(1.12%)	2(0.51%)	2(0.1%)
醚	—	—	1(1.36%)	—
杂环	2(0.16%)	1(0.86%)	2(1.45%)	1(0.14%)
其他	1(0.05%)	—	1(0.27%)	1(0.07%)
总计	61(100%)	34(100%)	36(100%)	28(100%)

从所包含挥发性成分的数目上看,‘乌黑鸡肉桃’含有较多的醛、酯、萜烯、醇和内酯;‘天津水蜜’含有较多的醇、醛、酯、内酯和烷烃;‘白凤’含有较多的醇、内酯、酯、烷烃、醛和萜烯;‘肥城白里 10 号’则含有较多的醛、内酯、酯、酮和烷烃。由此可见,醛、

酯、内酯和烷烃是供试的 4 份桃材料中主要的挥发性成分。

此外,不同桃品种果实中的各类挥发性成分的相对含量也存在较大差异。相对含量 $\geq 5\%$ 的香气成分,‘乌黑鸡肉桃’中依次为醛、酯、萜烯、醇和烷

烃;‘天津水蜜’中依次为醛、酮、酯、醇和烷烃;‘白凤’中依次为醛、内酯、醇和酯;‘肥城白里10号’中则含较多的醛和醇。醛是4份种质中相对含量最多的挥发性成分类别,而相对于其他品种,乌黑鸡肉桃含有较多的酯,‘天津水蜜’含有较多的烷烃、酮,白凤含有较多的内酯、萜烯,肥城白里10号含有较多的醇。比较红肉桃和白肉桃可以看出,烷烃和酯在2份红肉桃中的总相对含量均高于2份白肉桃种质。

综合分析不同类别挥发性成分的数目和相对含量,白肉桃‘白凤’和‘肥城白里10号’挥发性成分种类少,且相对含量集中在相对较少的几种醛上面,‘白凤’为己醛和反式-2-己烯醛,‘肥城白里10号’为己醛和2-己烯醛。而红肉桃‘乌黑鸡肉桃’挥发性成分数目多,且不存在某一类挥发性成分富集的现象。‘天津水蜜’尽管挥发性成分数目低,同样不存在某种挥发性成分含量异常高的现象。

3 讨论

3.1 红肉桃特异挥发性成分的生物学价值分析

本研究以2个白肉桃为对照分析2个红肉桃的挥发性成分,发现二者的挥发性成分存在明显区别,顺式-3-己烯醇乙酸酯和3-己烯醛是红肉桃特有的大量挥发性成分。其中,顺式-3-己烯醇乙酸酯虽然在本研究的另外一个白肉桃‘白凤’中也含有,但含量较低。该成分在其他桃的挥发性成分中报道较少,但其却是‘盖县大李’成熟时含量最高的挥发性成分^[15]。顺式-3-己烯醇乙酸酯是植物受到虫害后的产物^[16],进而可能作为一种植保素,参与植物与病虫害的互作,如烟草在受到虫害后,会释放出该挥发性成分从而阻止棉铃虫夜蛾雌虫在损伤植株上继续产卵^[17],达到抗病的效果;但胡代花^[18]研究却表明,该成分对大豆食心虫具有明显的引诱活性。因此,红肉桃中含有较高的顺式-3-己烯醇乙酸酯,对于其抗病性的利弊仍需要继续研究。

另外一种红肉桃特有的大量挥发性成分为3-己烯醛,作为一种C6醛类,它是桃果实主要的“青香型”香气物质^[19]。该成分仅在2种成熟的红肉桃中存在,在成熟的白肉桃中没有检出。然而,红肉桃中醛类挥发性成分的总量并没有因此增加,相反减少了。虽然韦节华^[20]在‘肥城桃’中检测到了3-己烯醛,该成分随着果实成熟不断降低,且在含量最高的成熟前相对含量也仅为2.13%,远低于本研究中2份红肉桃的15.71%和9.49%,因此‘肥城桃’中

3-己烯醛的绝对含量较低可能是其在本研究中没有检测到的原因。由于3-己烯醛是反式-2-己烯醛和2-己烯醛的前体物质^[21],而在本研究中,白肉桃的己醛、反式-2-己烯醛和2-己烯醛含量较高,这暗示红肉桃在从3-己烯醛向反式-2-己烯醛的转化受到抑制。由于反式-2-己烯醛是植物伤害早期释放的信息分子,能诱导健康植株多种防御基因的表达^[22],因此红肉桃中3-己烯醛的累积是否会造其抗性降低,有待探讨。此外,在“青香型”物质中,3-己烯醛的阈值仅为反-2-己烯醛的1/70^[19],加上红肉桃3-己烯醛含量较高,这可能是造成其在果实成熟时青香味过浓,果香味不足,使人感觉仍未成熟的主要原因。

此外,在含量低于5%的挥发性物质中,壬醛、1-辛醇和乙酸己酯也是红肉桃特有的。虽然罗华等^[23]在白肉桃‘肥城桃’上也检测出乙酸己酯,但相对含量仅为0.07%,如前所述,其相对含量在白肉品种上较低可能是本研究没有检测到的原因。壬醛是李的特征香气成分,在桃的个别品种上含有,且含量较低,可以使桃具有橙子香味^[24]。1-辛醇是草莓的特征香气^[25],具有蔷薇香气^[26],与草莓香气的浓淡有关。然而这些在红肉桃里含量较高或特异的挥发性物质究竟对红肉桃的保健功能具有多大的贡献,尚无相关报道。

3.2 桃种质间挥发性成分种类差异与遗传背景的关系

在本研究中,发现2个红肉桃或2个白肉桃之间共同的挥发性成分并不是最多的,反而低于1个红肉桃(‘乌黑鸡肉桃’)与1个白肉桃(‘肥城白里10号’)共同的挥发性成分数目(18)。鉴于‘乌黑鸡肉桃’是安徽寿县育种者从野生资源中筛选出的红肉种质,而‘肥城白里10号’则来源于山东肥城,二者在地理起源上虽然较近但在系谱关系上有无联系,尚无相关证据。分子标记显示‘乌黑鸡肉桃’与‘肥城白里10号’在16对SSR标记中的8对上扩增带型是一致的^[27],包括了第4染色体顶端的标记,由于该区段存在着关键的脂肪酸和萜类合成途径基因^[28],因此本研究推测这可能是这2个品种具有较多相同挥发性物质的原因。而‘天津水蜜’尽管与‘乌黑鸡肉桃’在16对SSR标记中有9对的扩增带型是一致的,但在第4条染色体顶端包含脂肪酸和萜类合成途径基因的区段却存在差异^[27]。

3.3 红肉桃与白肉桃挥发性成分种类差异可能机制

比较红肉桃与白肉桃不同类别的挥发性成分(表 2)发现,虽然红肉桃的 3-己烯醛含量高于白肉桃,但己醛含量低,导致醛类总量较白肉桃低。由于脂氧和酶(LOX)是脂肪酸途径的关键酶,在桃果实由“青香型”向“果香型”的转变中有着重要作用^[19],因此推测红肉桃成熟果实中较低的醛类总量与 LOX 活性更高有关。为此,本研究利用实验室未发表的数据分析了 4 个 LOX 基因^[29]在‘天津水蜜’和‘白凤’中的表达,发现其中 *PpLOX1* 在 2 份种质中均不表达,而 *PpLOX4* 确实在‘天津水蜜’的果实发育后期表达量明显高于‘白凤’。

此外,在挥发性成分合成的 3 大途径(脂肪酸、萜烯类和氨基酸通路)中,除了脂肪酸途径,氨基酸途径也可以产生脂肪族、支链或芳香族的醇类、酸类和酯类。该途径常见的氨基酸前体物质有丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、天冬氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸等^[30],而红肉桃中较高的酚酸含量^[31],为挥发性成分的氨基酸合成途径提供丰富的前体物质,可能也是其酯类物质含量较高的原因。

参 考 文 献

- [1] Wang Y J, Yang C X, Li S H, Yang L, Wang Y N, Zhao J B, Jiang Q. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2009, 116(1): 356-364
- [2] 王贵章, 王贵禧, 梁丽松, 马庆华. 桃果实芳香挥发物及其生物合成研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(17): 278-284
Wang G Z, Wang G X, Liang L S, Ma Q H. Recent Progress in research on the composition and synthesis of aroma volatiles in peach fruits [J]. *Food Science*, 2014, 35(17): 278-284 (in Chinese)
- [3] Eduardo I, Chietra G, Bassi D, Rossini L, Vecchiotti A. Identification of key odor volatile compounds in the essential oil of nine peach accessions[J]. *Journal of the Science of Food Agriculture*, 2010, 90(7): 1146-1154
- [4] Sanchez G, Besada C, Badenes M L, Monforte A J, Granell A. A non-targeted approach unravels the volatile network in peach fruit[J]. *PLoS One*, 2012, 7(6): e38992
- [5] Engel K H, Flath R A, Buttery R G, Mon T R, Ramming D W, Teranishi R. Investigation of volatile constituents in nectarines 1: Analytical and sensory characterization of aroma components in some nectarine cultivars [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1988, 36(3): 549-553
- [6] Robertson J A, Horva J, Lyon G, Meredith F I, Senter S D, Okie W R. Comparison of quality characteristics of selected yellow- and white-fleshed peach cultivars[J]. *Journal of Food Science*, 1990, 55(5): 1308-1311
- [7] Wang Y J, Chen F, Fang J B, Yang C X, Zhao J B, Jiang Q, Li S H. Effects of germplasm origin and fruit character on volatile composition of peaches and nectarines[J]. *American Chemical Society Symposium Series*, 2010, 1035: 95-117
- [8] Monstero-Prado P, Bentayeb K, Nerin C. Pattern recognition of peach cultivars (*Prunus persica* L.) from their volatile components[J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(1): 724-731
- [9] 赵玉. 桃果肉花色苷遗传多样性分析及其 QTL 定位[D]. 泰安: 山东农业大学, 2012
Zhao Y. Analysis of genetic diversity and QTL mapping of anthocyanin in peach fruit[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2012 (in Chinese)
- [10] 章秋平, 李疆, 王力荣, 朱更瑞, 方伟超, 曹珂, 陈昌文, 冯义彬. 红肉桃果实发育过程中色素和糖酸含量的变化[J]. *果树学报*, 2008, 25(3): 312-315
Zhang Q P, Li J, Wang L R, Zhu G R, Fang W C, Cao K, Chen C W, Feng Y B. Study on the changes of contents of pigments, sugar and acid of blood-flesh peach cultivar during fruit development[J]. *Journal of Fruit Science*, 2008, 25(3): 312-315 (in Chinese)
- [11] 王富荣, 何华平, 龚林忠, 顾霞. 红肉桃种质资源的 AFLP 分析[J]. *湖北农业科学*, 2008, 47(2): 138-141
Wang F R, He H P, Gong L Z, Gu X. Analysis of genetic relationship of red-flesh peach germplasm resource by AFLP markers[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2008, 47(2): 138-141 (in Chinese)
- [12] 柳蕴芬, 刘莉, 段艳欣, 樊楚梅, 刘更森, 刘成连, 原永兵. 光对红肉桃果肉红色形成的影响[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(13): 308-311
Liu Y F, Liu L, Duan Y X, Fan L M, Liu G S, Liu C L, Yuan Y B. Effects of sunlight on red color formation in the flesh of red-fleshed peach (*Prunus persica* L.) [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 26(13): 2010, 308-311 (in Chinese)
- [13] 俞明亮, 马瑞娟, 沈志军, 许建兰, 严娟. 红肉桃研究与利用进展[J]. *果树学报*, 2014, 31(5): 959-966
Yu M L, Ma R J, Shen Z J, Xu J L, Yan J. Advances in research and utilization of blood-flesh peach [J]. *Journal of Fruit Science*, 2014, 31(5): 959-966 (in Chinese)
- [14] 罗静, 方金豹, 谢汉忠, 黄玉南, 王超, 乔成奎, 汤文静. 超声波辅助萃取桃果实挥发性物质的效果[J]. 2014, *果树学报*, 31(5): 828-835
Luo J, Fang J B, Xie H Z, Huang Y N, Wang C, Qiao C K, Tang W J. Effect of ultrasonic on the extraction of volatile compounds in peach (*Prunus persica*) fruit [J]. *Journal of Fruit Science*, 31(5): 2014, 828-835 (in Chinese)
- [15] 刘泽静, 张京声, 陈安均, 朱本忠, 罗云波, 汤浩茹. “盖县李”果实成熟前后挥发性物质 GC-MS 分析[J]. *西南大学学报: 自然科学版*, 2009, 31(8): 13-20
Liu Z J, Zhang J S, Chen A J, Zhu B Z, Luo Y B, Tang H R.

- GC-MS analysis of volatile components in the unripened and ripened fruit of 'Gaixian' Plum[J]. *Journal of Southwest University: Natural Science Edition*, 2009, 31(8): 13-20 (in Chinese)
- [16] 刘健, 马凤鸣, 赵奎军. 大豆植株挥发物成份定性分析[J]. 大豆科学, 2009, 28(4): 719-722
Liu J, Ma F M, Zhao K J. Component analysis of volatile compounds released from soybean[J]. *Soybean Science*, 2009, 28(4): 719-722 (in Chinese)
- [17] De M C M, Mescher M C, Tumlinson J H. Caterpillar-induced nocturnal plant volatiles repel conspecific females[J]. *Nature*, 2001, 410: 577-580
- [18] 胡代花. 大豆食心虫 *Leguminivora glycinivorella* 性引诱剂的化学合成及田间应用研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2012
Hu D H. Chemical synthesis and field application of the sex attractant of soybean pod borer *Leguminivora glycinivorella* [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2012 (in Chinese)
- [19] 席万鹏, 郁松林, 周志钦. 桃果实香气物质生物合成研究进展[J]. 园艺学报, 2013, 40(9): 1679-1690
Xi W P, Yu S L, Zhou Z Q. Advances in aroma compounds biosynthesis of peach fruit [J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2013, 40(9): 1679-1690 (in Chinese)
- [20] 韦节华. 肥城桃香气组成及其影响因素研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2008
Wei J H. Studies on composition and influencing factors of aroma in Feicheng peach[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2008 (in Chinese)
- [21] Sekiya J, Kajiwaru T, Hatanaka A. Seasonal changes in activity of the enzyme system producing *cis*-3-hexenal and *n*-hexanal from linolenic and linoleic acids in tea leaves[J]. *Plant Cell Physiology*, 1977, 18(1): 283-286.
- [22] Arimura G, Ozawa R, Kugimiya S, Takabayashi J J, Bohlmann J. Herbivore-induced defense response in a model legume. Two-spotted spider mites induce emission of (E)- β -ocimene and transcript accumulation of (E)- β -ocimene synthase in *Lotus japonicus*[J]. *Plant Physiology*, 2004, 135(4): 1976-1983
- [23] 罗华, 李敏, 冯志文, 宋红日, 张连忠. 肥城桃果实不同发育时期的香气组分及其变化[J]. 湖南农业大学学报: 自然科学版, 2012, 38(3): 276-281
Luo H, Li M, Feng Z W, Song H R, Zhang L Z. Changes in aroma components during fruit development in Feicheng peach [J]. *Journal of Hunan Agricultural University: Natural Sciences*, 2012, 38(3): 276-281 (in Chinese)
- [24] Gomez E, Ledbetter C A, Hartsell P L. Volatile Compounds in apricot, plum, and their interspecific hybrids[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1993, 41: 1669-1676
- [25] 张运涛, 王桂霞, 董静, 崔凤芝, 许雪峰, 韩振海. 草莓 5 个品种的果实香味成分分析[J]. 园艺学报, 2008, 35(3): 433-437
Zhang Y T, Wang G X, Dong J, Cui F Z, Xu X F, Han Z H. Analysis of aroma components in five strawberry cultivars[J]. *Acta Horticulturae Sinica*, 2008, 35(3): 433-437 (in Chinese)
- [26] 阚建全. 食品化学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002
Kan J Q. *Food Chemistry* [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2002 (in Chinese)
- [27] 陈昌文, 曹珂, 王力荣, 朱更瑞, 方伟超. 中国桃主要品种资源及其野生近缘种的分子身份证构建[J]. 中国农业科学, 2011, 44(10): 2081-2093
Chen C W, Cao K, Wang L R, Zhu G R, Fang W C. Molecular ID establishment of main China peach varieties and peach related species[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2011, 44(10): 2081-2093 (in Chinese)
- [28] 李雄伟. 桃香气候选基因连锁图谱定位以及相关遗传分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2010
Li X W. The candidate gene mapping of aroma character in peach and its related genetic analysis[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010 (in Chinese)
- [29] Zhang B, Shen J Y, Wei W W, Xi W P, Xu C J, Ferguson I, Chen K S. Expression of genes associated with aroma formation derived from the fatty acid pathway during peach fruit ripening [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 58: 6157-6165
- [30] Schwab W, Davidovich-Rikanati R, Lewinsohn E. Biosynthesis of plant-derived flavor compounds [J]. *The Plant Journal*, 2008, 54(4): 712-732
- [31] 赵秀林. 红肉桃果实多酚类化学成分分析[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2012
Zhao X L. Analysis of polyphenolic composition of blood-flesh peach [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2012 (in Chinese)

责任编辑: 王燕华