

朱运钦,李庆伟,曾文芳,等.白肉型油桃中油桃 9 号及其黄肉芽变的挥发性香气物质分析[J].江苏农业科学,2018,46(13):172-177.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2018.13.041

# 白肉型油桃中油桃 9 号及其黄肉芽变的挥发性香气物质分析

朱运钦<sup>1,2</sup>,李庆伟<sup>1,2</sup>,曾文芳<sup>1</sup>,牛良<sup>1</sup>,潘磊<sup>1</sup>,蔡祖国<sup>1,3</sup>,鲁振华<sup>1</sup>,崔国朝<sup>1</sup>,王志强<sup>1</sup>

(1. 中国农业科学院郑州果树研究所,河南郑州 450009; 2. 河南农业职业学院,河南中牟 451450;

3. 河南科技学院,河南新乡 453003)

**摘要:**以不同发育期的桃果实为试验材料,采用气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometer,简称 GC-MS)对中油桃 9 号及其黄肉突变体的挥发性香气成分进行鉴定。结果表明,在幼果期,中油桃 9 号及其黄肉突变体都以反-2-己烯醛、苯甲醛和正己醛为主。在果实成熟时,中油桃 9 号以 2-己烯醛(61.14%)和正己醛(23.57%)为主,突变体以反-2-己烯醛(70.96%)和正己醛(18.83%)为主。随着果实的发育,2 种材料各自特有的香气化合物差别越来越大。在幼果期,中油桃 9 号的特有香气化合物以顺-2-己烯-1-醇(2.44%)为主,突变体以反-2-己烯-1-醇(2.07%)为主。在果实成熟时,中油桃 9 号的特有香气物质以酚类和萜烯类为主,突变体的特有香气物质以醇类为主。中油桃 9 号与突变体果实风味的差异主要是由萜烯类、酚类和醇类物质决定的,萜烯类和酚类物质的形成与类胡萝卜素的降解有关。

**关键词:**白肉型油桃;中油桃 9 号;突变体;挥发性香气化合物

**中图分类号:**S662.101 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2018)13-0172-06

桃是重要的温带落叶果树之一,在全世界广泛种植,是深受人们喜爱的水果之一。特别是近年来,随着桃产业的发展,桃果实对人们日常生活的影响愈来愈大,与此同时,消费者对桃果实品质的要求也越来越高。香气成分是桃果实重要的感官品质之一,能够影响人们对桃果实的喜好程度。目前在桃果实中已发现的挥发性香气成分有 190 多种,主要是呈青草型香味的醇类、醛类和花、果香型香味的酯类和内酯类<sup>[1-3]</sup>,研究这些香气成分及其变化能够为培育适合人们口感的桃品种奠定理论基础,因而具有重要的理论意义和应用价值。

中油桃 9 号是由中国农业科学院郑州果树研究所通过杂交育种方法培育出的一个白肉型油桃优良品种,其突变体是一个自然的黄肉型芽变。桃果肉的黄色与白色是由果肉中的类胡萝卜素积累决定的<sup>[4-7]</sup>,黄肉桃中的类胡萝卜素剪接加双氧酶基因(*CCD4*)发生了突变而失去活性,不能降解类胡萝卜素,而白肉桃中的 *CCD4* 则随着果实的发育不断降解类胡萝卜素,从而使两者的果肉颜色发生巨大变化<sup>[8-9]</sup>。*CCD4* 酶能够催化多种类胡萝卜素裂解成为复杂的脱辅基类胡萝卜素,进一步形成挥发性有机化合物(volatile organic compounds,简称 VOC)<sup>[6,10-12]</sup>,因此,在桃果实由白肉突变为

黄肉的同时,可能会引起挥发性香气成分的变化。

笔者所在课题组已经对中油桃 9 号及其突变体果实中的类胡萝卜素积累和 *CCD4* 基因的表达进行了检测和分析,证实了这 2 个材料在类胡萝卜素积累和 *CCD4* 的表达方面存在极显著差异<sup>[13]</sup>,为了进一步弄清中油桃 9 号由白肉桃突变为黄肉桃时,是否引起了其香气成分的变化,笔者对中油桃 9 号及其黄肉突变体的挥发性香气物质进行了分析。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验材料取自中国农业科学院郑州果树研究所的桃育种圃,中油桃 9 号和黄肉突变体高接在同一株 2 个主枝的桃树上,共 4 株,取样前高接后时间已达 5 年,田间管理一致,2 个主枝的生长势及结果量基本一致。

### 1.2 试验方法

2015 年于盛花后 25、35、45、55 和 65 d 从树上选取有代表性的果实,立即带回实验室并去掉果皮,将果肉切成直径小于 0.5 cm 的碎薄片,迅速用液氮速冻,置于 -80 ℃ 冰箱保存备用。称取 10.0 g 果肉,切碎后迅速装入 15 mL 样品瓶内,加入 4.0 g 氯化钠,搅匀,上部留约 2 cm 空间,加盖封口,40 ℃ 水浴预热 15 min,40 ℃ 恒温吸附 30 min,最后于 250 ℃ 解析 3 min,进行气相色谱-质谱联用(GC-MS)检测分析。

检测仪器为美国生产的 Agilent 7890A-5975C GC-MS 联用分析仪,萃取头由美国 Supelco 公司生产[65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(PDMS/DVB)吸附剂]。在检测前先进行萃取头老化处理,初次使用时将萃取头在气相色谱进样口于 250 ℃ 老化 2 h,载气为氦气,流速为 1 mL/min,后续使用老化时间为 5 min。色谱条件和质谱条件参照罗静等的方

收稿日期:2018-01-23

基金项目:国家科技支撑计划(编号:2014BAD16B04);中国农业科学院科技创新工程专项经费(编号:CAAS-ASTIP-2018-ZFRI);河南省现代农业产业技术体系建设专项资金(编号:Z2014-11-01)。

作者简介:朱运钦(1969—),男,河南中牟人,博士,副教授,主要从事果树栽培与生理学研究。E-mail:zhuyunqin69@126.com。

通信作者:王志强,博士,研究员,博士生导师,主要从事桃遗传育种及生理学研究。E-mail:wangzhiqiang@caas.cn。

法<sup>[14]</sup>。每个样品重复测定 3 次。

挥发性化合物经过分离后形成的色谱峰经计算机图谱库 (NIST 和 Wiley) 检索, 结合人工谱图解析定性, 选择匹配度大于 800 的化合物予以定性确认, 并按照面积归一化法计算各组分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 中油桃 9 号与突变体香气化化合物的种类和含量分析

利用气相色谱-质谱联用分析仪, 对不同时期中油桃 9 号和突变体果实的香气成分进行检测定性。由表 1 可知, 经人工解析分析, 在 5 个时期的果实中共检测出挥发性香气化合物 78 种, 其中醛类 16 种、醇类 12 种、酯类 15 种、酮类 10 种、内酯类 10 种、烷烃类 6 种、萜烯类 6 种、酚类 3 种, 各时期样品被检出并定性的总香气化合物相对含量在 91.94% ~ 99.18% 之间。

盛花后 25 d, 在中油桃 9 号果实中共检测到 27 种挥发性香气化合物, 主要是反-2-己烯醛 (52.56%)、苯甲醛 (26.79%) 和正己醛 (12.21%); 在突变体中共检测到 30 种香气物质, 主要是苯甲醛 (47.67%)、反-2-己烯醛 (29.39%) 和正己醛 (12.68%)。两者共有的香气成分有 17 种。中油桃 9 号的特有香气成分有 10 种, 其中最主要的是顺-2-己烯-1-醇 (2.44%); 突变体的特有香气成分有 13 种, 其中最主要的是反-2-己烯-1-醇 (2.07%)。此时期 2 个材料的主要香气成分相同, 特有香气成分相近。

盛花后 35 d, 在中油桃 9 号果实中共检测到 28 种挥发性香气化合物, 主要是反-2-己烯醛 (35.57%)、正己醛 (23.72%) 和 2-己烯醛 (14.97%)。在突变体果实中共检测到 32 种挥发性香气化合物, 主要是反-2-己烯醛 (41.88%)、正己醛 (24.90%)、2-己烯醛 (6.21%) 和苯甲醛 (4.02%)。两者共有的香气成分有 19 种。中油桃 9 号的特有香气成分有 9 种, 依次是醇类、酮类、萜烯类、烷烃类、内酯类和酚类; 突变体的特有香气成分有 13 种, 主要是酮类和醇类, 其次是烷烃类、醛类、酯类、内酯类和酚类。此时期 2 个材料的主要香气成分相近, 特有的香气成分差别不大。

盛花后 45 d, 在中油桃 9 号果实中共检测到 19 种挥发性香气化合物, 主要是反-2-己烯醛 (90.48%), 其次是苯甲醛 (3.55%)。在突变体果实中共检测到 22 种香气化合物, 主要是反-2-己烯醛 (74.59%)、正己醛 (11.44%) 和苯甲醛 (6.11%)。两者共有的香气成分有 13 种。中油桃 9 号的特有香气物质有 6 种, 分别是醛类、酯类、烷烃类和酮类; 突变体的特有香气成分有 9 种, 主要是醛类, 其次是酯类、萜烯类和醇类。此时期 2 个材料的主要香气成分近似, 特有香气成分差别较大。

盛花后 55 d, 在中油桃 9 号果实中共检测到 17 种挥发性香气化合物, 主要是反-2-己烯醛 (93.31%), 其次是苯甲醛 (1.81%)。在突变体果实中共检测到 19 种香气化合物, 主要是反-2-己烯醛 (69.17%), 其次是正己醛 (25.80%)。两者共有的香气成分有 12 种。中油桃 9 号的特有香气物质有 5 种, 分别是醇类、内酯类、醛类和酮类; 突变体的特有香气成分有 7 种, 主要是醛类, 其次是极少量的醇类和酯类。此时期 2 个材料的香气成分都以反-2-己烯醛为主, 但特有香气成分存在很大差异。

花后 65 d (果实成熟期), 在中油桃 9 号果实中共检测到 21 种挥发性香气化合物, 主要是 2-己烯醛 (61.14%)、正己醛 (23.57%) 和反-2-己烯醛 (6.84%)。在突变体果实中共检测到 23 种香气化合物, 主要是反-2-己烯醛 (70.96%) 和正己醛 (18.83%)。两者共有的香气成分有 14 种, 主要是正己醛和反-2-己烯醛。中油桃 9 号的特有香气物质有 7 种, 主要是酚类和萜烯类, 其次是酯类、醇类和烷烃类; 突变体的特有香气物质有 9 种, 主要是醇类, 其次是醛类、酮类和内酯类。此时期两者的主要香气成分相似, 但是中油桃 9 号特有的香气成分主要为酚类和萜烯类, 而突变体则主要为醇类。

上述分析表明, 自幼果期至果实成熟期, 中油桃 9 号与其突变体之间主要的香气物质种类均相同或相似, 但两者特有香气成分的差异随果实发育逐渐变大。在各时期中, 突变体的挥发性香气物质种类均比中油桃 9 号多, 这可能与类胡萝卜素种类比中油桃 9 号多有关<sup>[13]</sup>。

表 1 挥发性香气化化合物的种类和相对含量										%
挥发性香气化合物	中油桃 9 号					突变体				
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
醛类										
正己醛	12.21	23.72	—	—	23.57	12.68	24.90	11.44	25.80	18.83
3-己烯醛	0.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2-甲基-4-戊烯醛	0.13	—	—	—	—	0.10	—	1.39	—	—
顺-2-庚烯醛	0.27	—	—	—	—	0.24	—	0.23	0.28	0.29
反-2-己烯醛	52.56	35.57	90.48	93.31	6.84	29.39	41.88	74.59	69.17	70.96
2-己烯醛	—	14.97	—	—	61.14	—	6.21	—	0.46	1.01
正辛醛	—	—	0.15	0.22	0.48	—	—	—	0.15	0.52
壬醛	—	—	0.56	0.53	1.43	—	—	—	0.40	0.91
癸醛	—	—	0.10	0.10	0.25	—	0.30	0.13	—	0.16
反-2-壬烯醛	0.01	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—
反-2-癸烯醛	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—
反-2-辛烯醛	0.13	—	0.14	0.22	—	0.15	—	0.20	0.16	—
反,反-2,4-己二烯醛	0.32	1.60	0.27	0.22	0.94	0.45	0.86	1.88	0.14	0.02
反,反-2,4-庚二烯醛	0.38	—	0.07	0.17	—	0.43	—	0.71	0.32	—

续表 1

挥发性香气化合物	中油桃 9 号					突变体				
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
醛类										
苯甲醛	26.79	4.20	3.55	1.81	0.60	47.67	4.02	6.11	0.90	0.30
4-甲基-3-戊烯醛	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.11
醇类										
1-辛炔-3-醇	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—
顺-2-甲基环己醇	—	—	—	—	0.07	—	—	—	—	—
顺-2-己烯-1-醇	2.44	0.91	—	—	—	—	—	—	—	0.47
反-2-己烯-1-醇	—	—	—	—	—	2.07	2.01	—	—	—
2-己炔-1-醇	—	0.38	—	—	—	—	—	—	—	0.93
2-乙基己醇	0.05	0.22	0.08	0.20	0.27	—	0.56	0.05	0.10	0.35
芳樟醇	—	—	—	—	—	—	0.40	—	—	—
4-乙基环己醇	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
四氢吡喃-2-甲醇	—	—	—	0.17	—	0.03	—	0.17	—	0.22
反-2-甲基环戊醇	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.05
环葵醇	—	—	—	—	—	—	—	—	0.05	—
反-1,2-环戊二醇	—	—	—	—	0.11	—	—	—	—	—
酯类										
顺-2-己烯-1-醇乙酸酯	1.19	0.98	—	—	—	2.37	0.46	—	—	—
反-2-己烯-1-醇乙酸酯	—	—	—	—	—	—	—	0.18	—	—
顺-3-己烯-1-醇乙酸酯	0.39	3.81	—	—	—	0.57	1.99	—	—	—
反-3-己烯-1-醇乙酸酯	—	—	—	0.30	0.24	0.01	—	0.11	0.05	0.40
乙酸己酯	0.06	1.53	—	—	—	0.14	0.37	—	—	—
反-2-己烯异戊酸酯	0.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—
反-2-己烯-丙酸酯	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
反-2-己烯-丁酸酯	0.16	—	—	—	—	0.35	—	—	—	—
戊酸叶醇酯	—	—	—	—	—	0.20	—	—	—	—
顺式-3-乙烯醇-2-甲基-2-丁烯酸酯	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—	—
邻苯二甲酸二异丁酯	—	0.40	1.68	0.83	0.40	0.16	1.37	0.42	0.17	1.14
邻苯二甲酸丁基异己酯	0.32	—	—	—	—	—	—	—	—	—
邻苯二甲酸正丁异辛酯	0.05	0.08	0.03	—	0.11	0.04	0.03	0.08	0.04	—
酞酸二丁酯	—	—	0.23	—	—	—	0.20	—	—	—
异戊酸香叶酯	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
酮类										
1-戊烯-3-酮	0.20	—	—	—	—	0.20	—	—	—	—
6-甲基庚烯酮	—	—	0.06	—	—	—	0.30	—	—	0.13
1-辛烯-3-酮	0.08	—	0.08	—	—	0.09	—	—	—	—
6-(羟-苯-甲基)-2,2-二甲基-环己酮	—	—	—	—	—	—	2.23	—	—	—
茉莉酮	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
β-二氢紫罗兰酮	—	0.44	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2-二甲基环己基甲基酮	—	—	0.07	—	—	—	—	0.03	—	—
反式-香叶基丙酮	—	—	—	—	—	—	0.15	—	—	0.09
顺式-香叶基丙酮	—	—	—	0.07	—	—	—	—	—	—
4-异丙烯基环己酮	—	0.35	—	—	—	—	—	—	—	—
内酯类										
丁位(δ-)癸内酯	—	1.56	—	—	—	—	0.22	—	—	—
丙位(γ-)己内酯	—	0.48	—	—	0.24	—	0.71	—	—	0.35
丙位(γ-)辛内酯	—	0.11	—	—	—	—	0.08	—	—	—
丙位(γ-)癸内酯	—	3.23	0.08	0.11	0.23	—	0.65	0.04	0.08	0.19
丙位(γ-)十二内酯	0.01	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
丁位(δ-)十一内酯	—	—	—	—	—	—	0.04	—	—	—
γ-十一内酯(桃醛)	—	—	—	—	—	—	0.09	—	—	—
5-乙基呋喃酮内酯	—	—	0.15	0.15	—	—	—	0.41	—	0.21
6-戊基-2H-吡喃-2-酮	—	0.49	—	—	—	—	0.04	—	—	—

续表 1

挥发性香气化合物	中油桃 9 号					突变体				
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
顺-四氢-6-(2-戊烯基)-2H-吡喃-2-酮	—	0.29	—	—	—	—	0.12	—	—	—
烷烃类										
十三烷	—	—	—	—	—	—	0.48	—	—	—
十二烷	0.05	—	—	—	—	—	0.61	—	—	—
2,6,10-三甲基十二烷	0.03	0.51	—	—	0.04	—	—	—	—	—
十四烷	—	0.20	—	—	—	—	0.13	—	—	—
2,6,10-三甲基十四烷	0.02	0.07	0.06	—	0.14	0.05	0.19	0.02	—	0.08
萘	—	—	0.16	—	—	0.12	0.27	—	—	—
萜烯类										
2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]癸-6-烯	—	0.14	—	—	—	—	—	—	—	—
$\pi$ -律草烯	—	—	—	—	—	0.09	—	—	—	—
苯并环庚三烯	—	—	—	—	—	0.03	—	0.03	—	—
1-亚甲基-1H-萘	0.17	0.38	—	0.13	0.27	—	—	0.19	0.13	—
7-十四碳烯	—	—	—	—	0.08	—	—	—	—	—
雪松烯	—	—	—	—	—	0.02	—	—	—	—
酚类										
2,4-二叔丁基苯酚	—	—	—	—	—	—	0.07	—	—	—
3,5-二叔丁基苯酚	—	0.06	—	—	—	—	—	—	—	—
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	—	—	—	—	1.73	—	—	—	—	—
总和	98.65	96.74	98.00	98.66	99.18	97.74	91.94	98.44	98.53	97.72

注:S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>、S<sub>4</sub>、S<sub>5</sub> 分别表示盛花后 25、35、45、55、65 d;“—”表示未检测到该物质。

2.2 中油桃 9 号与突变体香气化合物类别的分析

醛类化合物是中油桃 9 号和突变体的主要香气物质,2 个材料间的含量相近,且在 5 个时期中的变化不大(图 1-A)。醇类物质的变化在 2 个材料间具有明显差异(图 1-B),在花后 25、45、55 d 时两者比较接近,花后 55 d 之后在突变体中的含量快速上升,而在中油桃 9 号中的含量则基本无变化。酯类(图 1-C)、酮类(图 1-D)、内酯类(图 1-E)和烷烃类(图 1-F)化合物在两者间的变化趋势相似,花后 35 d 时 2 个材料间的含量差别较大,中油桃 9 号的酯类、内酯类含量明显高于突变体,而酮类和烷烃类含量则明显低于突变体,在其他几个时期两者比较接近。萜烯类化合物含量的变化在 2 个材料间差别较大(图 1-G),中油桃 9 号在花后 35、65 d 的含量远高于突变体。2 个材料的酚类物质含量在前 4 个时期很接近(图 1-H),但在果实成熟时出现了很大差异,中油桃 9 号的含量为 1.73%,而突变体果实中则未检测到该类化合物。因此,从香气成分的化合物类别看,果实成熟时两者的差异主要在于醇类、萜烯类和酚类物质。

3 讨论

水果中的香气成分大约有 2 000 种<sup>[2]</sup>,不同种类的水果具有不同的特征香气,挥发性芳香物质的比例及组合决定了水果的特有香味<sup>[15]</sup>。桃果实中的香气物质共有 190 多种<sup>[1]</sup>,对桃风味有重要影响的物质主要有 C<sub>6</sub> 醛类和醇类、酮类、萜类、酚类、酯类和内酯类等<sup>[6,16-20]</sup>。C<sub>6</sub> 醛和醇属于青草香型香气物质,酯和内酯属于果香型香气物质,萜类和酮类是桃最主要的“花香型”香气物质<sup>[19,21]</sup>。一些研究者认为,C<sub>6</sub> 醛和 C<sub>6</sub> 醇是未成熟桃和油桃的主要呈味物质<sup>[2,20,22]</sup>。桃果实中的

醛和醇主要是反-2-己烯醛、反-2-己烯醇、顺-3-己烯醛和苯甲醛,这些物质是主要的“青草香型”香气成分<sup>[23]</sup>。酯类主要有乙酸乙酯、乙酸己酯和乙酸己烯酯<sup>[3]</sup>。内酯类主要以 C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub> 偶数碳原子的  $\gamma$ -和  $\delta$ -内酯的形式存在,它使果实呈现桃味<sup>[3,17,21,23-25]</sup>。萜烯类主要以芳樟醇为代表,在油桃中的含量较高<sup>[22-23]</sup>。酮类主要有(*E*)- $\beta$ -大马酮、 $\beta$ -紫罗兰酮等<sup>[2,23,26]</sup>。Wang 等通过对 50 个桃品种的调查认为<sup>[3]</sup>,中国野生桃含有较高含量的萜类、酯类物质,而起源于美国和欧洲的品种则含有较高含量的芳樟醇。本试验从中油桃 9 号及其突变体果实中检测到的香气成分主要含有 C<sub>6</sub> 醛和醇类,其他挥发性化合物的含量都比较低,与一些报道基本一致<sup>[6,16-20]</sup>。

前人研究表明,不同桃品种的香气成分存在较大差别<sup>[6,15-19]</sup>。Zhang 等认为, $\gamma$ -癸内酯和  $\delta$ -葵内酯是 Hujingmili(白肉)桃果实的代表性香气化合物<sup>[25]</sup>,但本研究的中油桃 9 号及其突变体果实成熟时分别以 2-己烯醛、反-2-己烯醛为主, $\gamma$ -癸内酯、 $\delta$ -葵内酯含量都很低或检测不到,Aubert 等也有类似的报道<sup>[27]</sup>。也有一些研究认为,芳樟醇在油桃中比较多<sup>[22-23]</sup>,但本研究在中油桃 9 号及其突变体的成熟果实中均未检测到芳樟醇。Robertson 等认为,白肉桃果实中的己醛、反-2-己烯醛、芳樟醇、 $\gamma$ -癸内酯和  $\delta$ -癸内酯含量显著高于黄肉桃<sup>[28]</sup>,但 Wang 等通过对 95 个桃和油桃品种的调查发现<sup>[29]</sup>,芳樟醇在白肉桃与黄肉桃间无显著差异,认为香气物质的组成和含量与品种来源和品种特性有关,白肉蟠桃的香气物质总量和酯类含量高于其他品种,白肉蟠桃中的萜类物质含量显著高于白肉油桃,本研究中 2 个材料的醛类物质含量无明显差异,但萜烯类、醇类和酚类含量存

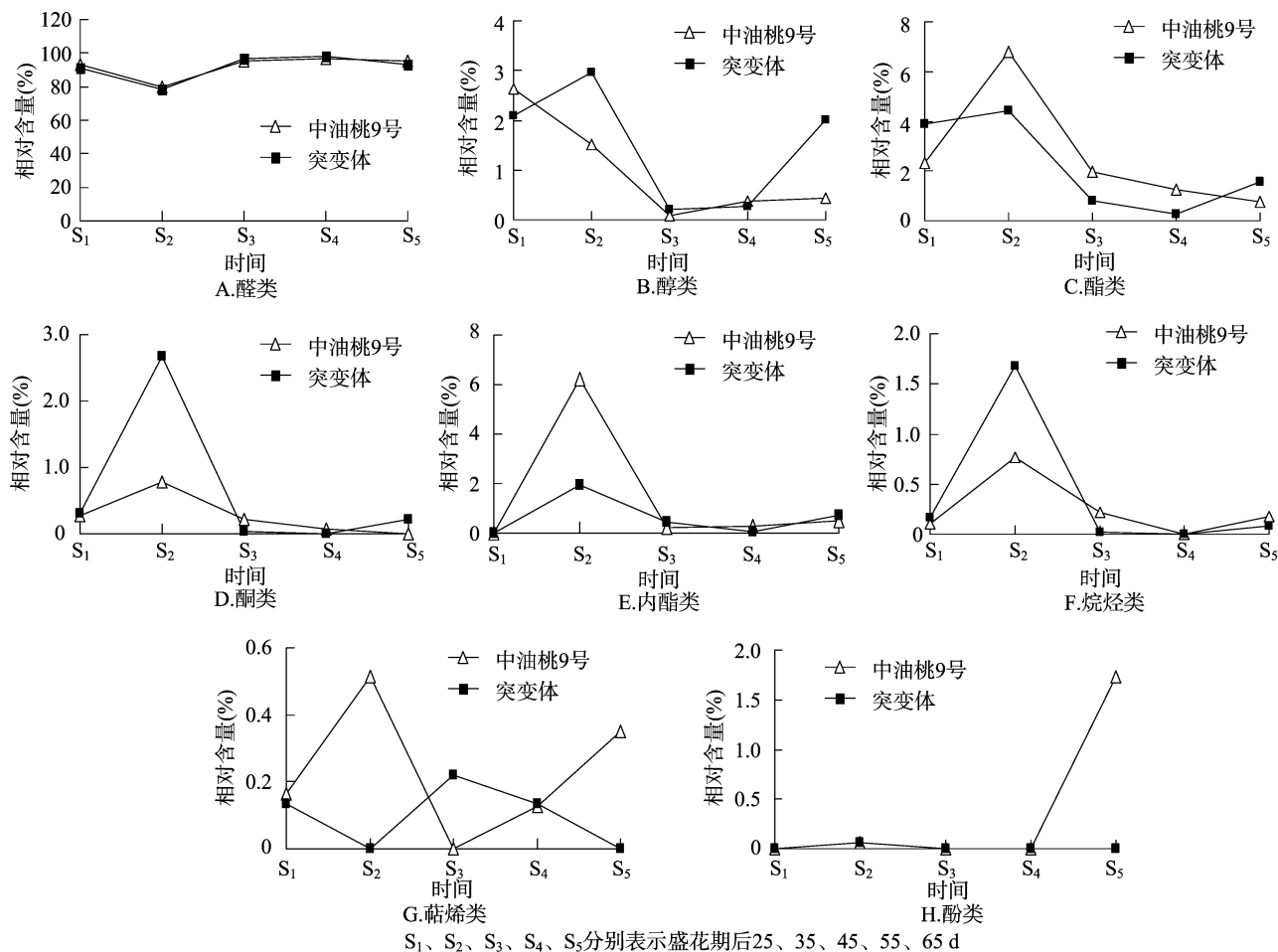


图1 不同时期不同类别香气化合物的相对含量

有较大差异。

随着桃果实的发育,香气成分也在不断发生变化。一些研究报道,醛类和醇类是未成熟果实的主要挥发性物质,芳樟醇的含量随着桃果实的成熟而显著增加<sup>[15,26]</sup>,在果实成熟时,内酯类尤其是 $\gamma$ -、 $\delta$ -萜内酯成为主要的香气物质,使果实呈现“桃味”<sup>[16,23,25]</sup>。然而本试验中醛类物质一直是中油桃9号和突变体在各发育期的主要香气成分,果实成熟时在2个材料中只检测到了较低量的 $\gamma$ -萜内酯,没有发现 $\delta$ -萜内酯,席万鹏等也有相似的报道<sup>[22,27]</sup>。

从香气物质的来源看,它们主要通过脂肪酸途径、异戊二烯途径和氨基酸途径合成。脂肪酸途径是桃果实挥发性香气物质合成的最主要途径,通过该途径中的脂氧合酶(LOX)和酰基转移酶(AAT)的作用,可形成醇、醛、酯、酮和内酯<sup>[2,11,23]</sup>。氨基酸途径是芳香族香气物质的合成途径,其中的甘氨酸、缬氨酸、苯丙氨酸等是酯类合成的前体物质,这些氨基酸在氨基转移酶(ATF)和丙酮酸脱羧酶(PDC)等的作用下,形成支链醇、酸和酯类物质,对桃果实风味物质的组成影响较大<sup>[23]</sup>。异戊二烯途径是形成桃果实花香型香气物质的主要途径,通过该途径可合成类胡萝卜素,进而在类胡萝卜素剪接加双氧酶(CCD)的作用下,合成芳樟醇、萜烯醇、萜品烯等萜类和 $\beta$ -紫罗兰酮等 $C_{13}$ -脱辅基类胡萝卜素类香气物质<sup>[6-7,11,23,30-31]</sup>。CCD4酶定位于质体,能够特异性裂解类胡萝卜素,形成 $C_{13}$ -脱辅基类胡萝卜素<sup>[6]</sup>,为萜烯类化合物的

合成创造底物<sup>[31]</sup>,再经过复杂的化学过程形成各种挥发性有机化合物<sup>[6,10-11]</sup>。一些研究认为,在白肉桃内 CCD4 的转录丰度与类胡萝卜素起源的挥发性化合物有关<sup>[6-7]</sup>,证实了桃果实挥发性香气物质的形成和类胡萝卜素的降解相关。CCD1酶涉及 $\beta$ -紫罗兰酮的合成<sup>[6,11]</sup>,在番茄果实中 CCD1 酶剪接类胡萝卜素产生橙花醛、香叶醛和金合欢基丙酮等<sup>[30]</sup>。另外,还有一些研究者认为,香气物质的合成受乙烯的调控<sup>[23,25]</sup>。

中油桃9号与其黄肉突变体在类胡萝卜素的含量及组成方面存在极显著差异<sup>[13]</sup>,虽然中油桃9号的类胡萝卜素含量随着果实的发育不断下降,但在果实发育的中后期合成类胡萝卜素的关键基因 *PSY*、*PDS*、*ZDS* 和 *LCY-B* 的表达量均高于突变体,同时 *CCD4* 基因的表达量也是随着果实的发育而不断上升的<sup>[13]</sup>,表明白肉桃果实合成的类胡萝卜素不断被 CCD4 酶降解,可能形成了各种挥发性香气化合物。

中油桃9号与其突变体的醛类物质含量在各个时期都很接近,这与类胡萝卜素积累和 *CCD4* 基因的表达模式不一致<sup>[13]</sup>,进一步证实了醛类物质的主要来源途径不是类胡萝卜素的降解,已有一些类似的报道<sup>[2,11,23]</sup>。花后 55 d,中油桃9号的萜烯类和酚类化合物含量快速上升,而突变体中的这2种物质含量则不断下降或无明显变化,这与 *CCD4* 基因在中油桃9号果实中的表达量快速上升一致<sup>[13]</sup>,因而认为,该基因的上调表达导致 $\beta$ -胡萝卜素大量降解并进一步形成上述

挥发性香气化合物, Brandi 等在白肉的 Redheaven 果实中也观察到了相似的现象<sup>[6]</sup>。

综上, 本研究认为, 中油桃 9 号与其黄肉突变体果实香气物质的差异主要在于萜烯类、酚类和醇类物质, 萜烯类和酚类物质的形成与类胡萝卜素的降解有关。

#### 参考文献:

- [1] 李晓颖, 谭洪花, 房经贵, 等. 果树果实的风味物质及其研究[J]. 植物生理学报, 2011, 47(10): 943–950.
- [2] 王贵章, 王贵禧, 梁丽松, 等. 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.
- [3] Wang Y J, Yang C X, Li S H, et al. Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP–SPME with GC–MS[J]. Food Chemistry, 2009, 116(1): 356–364.
- [4] 颜少宾, 蔡志翔, 俞明亮, 等. 桃果实发育阶段肉色形成与类胡萝卜素的变化分析[J]. 西北植物学报, 2013, 33(3): 613–619.
- [5] Dalla Valle A Z, Mignani I, Spinardi A, et al. The antioxidant profile of three different peaches cultivars (*Prunus persica*) and their short-term effect on antioxidant status in human [J]. European Food Research and Technology, 2007, 225(2): 167–172.
- [6] Brandi F, Bar E, Mourgues F, et al. Study of ‘Redhaven’ peach and its white-fleshed mutant suggests a key role of CCD4 carotenoid dioxygenase in carotenoid and norisoprenoid volatile metabolism[J]. BMC Plant Biology, 2011, 11(1): 24.
- [7] Falchi R, Vendramin E, Zanon L, et al. Three distinct mutational mechanisms acting on a single gene underpin the origin of yellow flesh in peach[J]. The Plant Journal, 2013, 76(2): 175–187.
- [8] Adami M, Franceschi P D, Brandi F, et al. Identifying a carotenoid cleavage dioxygenase (*ccd4*) gene controlling yellow/white fruit flesh color of peach[J]. Plant Molecular Biology Reporter, 2013, 31(5): 1166–1175.
- [9] Ma J J, Li J, Zhao J B, et al. Inactivation of a gene encoding carotenoid cleavage dioxygenase (CCD4) leads to carotenoid-based yellow coloration of fruit flesh and leaf midvein in peach[J]. Plant Molecular Biology Reporter, 2014, 32(1): 246–257.
- [10] Vallabhaneni R, Bradbury L M T, Wurtzel E T. The carotenoid dioxygenase gene family in maize, sorghum, and rice[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2010, 504(1): 104–111.
- [11] Pirone R, Vecchiotti A, Lazzari B, et al. Expression profiling of genes involved in the formation of aroma in two peach genotypes[J]. Plant Biology, 2013, 15(3): 443–451.
- [12] Rubio–Moraga A, Rambla J L, Fernández–de–Carmen A, et al. New target carotenoids for CCD4 enzymes are revealed with the characterization of a novel stress-induced carotenoid cleavage dioxygenase gene from *Crocus sativus*[J]. Plant Molecular Biology, 2014, 86(4/5): 555–569.
- [13] 朱运钦, 曾文芳, 鲁振华, 等. ‘中油桃 9 号’及其黄肉芽变的类胡萝卜素代谢和基因表达分析[J]. 园艺学报, 2015, 42(4): 623–632.
- [14] 罗静, 方金豹, 谢汉忠, 等. 超声波辅助萃取桃果实挥发性物质的效果[J]. 果树学报, 2014, 31(5): 828–835.
- [15] Horvat R J, Chapman G W Jr, Robertson J A, et al. Comparison of the volatiles from several peach cultivars[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(1): 234–237.
- [16] Visai C, Vanoli M. Volatile compound production during growth and ripening of peaches and nectarines 1[J]. Scientia Horticulturae, 1997, 70(1): 15–24.
- [17] 邓翠红, 李丽萍, 韩涛, 等. “京艳”桃果实香气成分的气相色谱–质谱测定[J]. 食品科学, 2008, 29(6): 304–307.
- [18] 翟舒嘉, 韩涛, 李丽萍, 等. 顶空固相萃取–气质联用分析‘绿化 9 号’桃果实的香气成分[J]. 北京农学院学报, 2008, 23(3): 14–18.
- [19] 李明, 王利平, 张阳, 等. 水蜜桃品种间果香成分的固相微萃取–气质联用分析[J]. 园艺学报, 2006, 33(5): 1071–1074.
- [20] Lavilla T, Recasens I, Lopez M L, et al. Multivariate analysis of maturity stages, including quality and aroma, in ‘Royal Glory’ peaches and ‘Big Top’ nectarines[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, 82(15): 1842–1849.
- [21] 胡花丽, 王贵禧, 李艳菊. 桃果实风味物质的研究进展[J]. 农业工程学报, 2007, 23(4): 280–287.
- [22] 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.
- [23] Zhang B, Shen J Y, Wei W W, et al. Expression of genes associated with aroma formation derived from the fatty acid pathway during peach fruit ripening [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(10): 6157–6165.
- [24] Do J Y, Salunkhe D K, Olson L E. Isolation, identification, and comparison of the volatiles of peach fruit as related to harvest maturity and artificial ripening[J]. Journal of Food Science, 1969, 34(6): 618–621.
- [25] Zhang X M, Jia H J. Changes in aroma volatile compounds and ethylene production during “Hujingmili” peach (*Prunus persica* L.) fruit development [J]. Journal of Plant Physiology and Molecular Biology, 2005, 31(1): 41–46.
- [26] Iban E, Giogiana C, Daniele B, et al. 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.
- [27] Aubert C, Günata Z, Ambid C, et al. Changes in physicochemical characteristics and volatile constituents of yellow- and white-fleshed nectarines during maturation and artificial ripening [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(10): 3083–3091.
- [28] Robertson J A, Horvat R J, Lyon B G, et al. Comparison of quality characteristics of selected yellow- and white-fleshed peach cultivars[J]. Journal of Food Science, 1990, 55(5): 1308–1311.
- [29] Wang Y J, Chen F, Fang J B, et al. Effects of germplasm origin and fruit character on volatile composition of peaches and nectarines [J]. Acs Symposium Series, 2010, 1035(18): 95–117.
- [30] Ilg A, Bruno M, Beyer P, et al. Tomato carotenoid cleavage dioxygenases 1A and 1B: relaxed double bond specificity leads to a plenitude of dialdehydes, mono-apocarotenoids and isoprenoid volatiles[J]. Febs Open Bio, 2016, 4(1): 584–593.
- [31] Rubio A, Rambla J L, Santaella M, et al. Cytosolic and plastoglobule-targeted carotenoid dioxygenases from *Crocus sativus* are both involved in beta-ionone release[J]. Journal of Biological Chemistry, 2008, 283(36): 24816–24825.