

水蜜桃品种间果香成分的固相微萃取—气质联用分析

李明¹ 王利平² 张阳¹ 王建新^{1*}

(¹江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214036; ²江南大学分析测试中心, 江苏无锡 214036)

摘要: 采用固相微萃取—气质联用分析 3 个不同成熟期的水蜜桃品种 ‘北农’、‘白凤’和 ‘白花’ 果实的香气成分, 分别检测出 60、69 和 73 种成分, 各占总峰面积的 94.41%、96.39% 和 96.11%。主要成分为酯类、醇类、醛类、内酯类化合物。各品种独有的成分, 北农有 8 种, 白凤有 12 种, 白花有 16 种; 共有的成分有 43 种。白凤的香气最浓郁, 白花其次, 而北农相对较淡。己烯醛、己烯醇的衍生物和内酯的含量可作为鉴定水蜜桃果实香气的重要指标。

关键词: 桃; 果实; 品种; 香气成分; 固相微萃取; 气质联用

中图分类号: S 662.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2006) 05-1071-04

Solid Phase Microextraction - GC-MS Analysis of Fruit Aroma Components of Peach Cultivars

Li Ming¹, Wang Liping², Zhang Yang¹, and Wang Jianxin^{1*}

(¹School of Chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214036, China; ²Testing and Analysis Center, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214036, China)

Abstract: The fruit aroma components in three mature periods of peach cultivars ‘Beinong’, ‘Baifeng’ and ‘Baihua’ were extracted by solid phase microextraction (SPME) combined with GC-MS. The results showed that there were 60, 69 and 73 aroma components in the three cultivars, representing 94.41%, 96.39% and 96.11% of the total peak area, respectively. Esters, alcohols, aldehydes, and lactones were the major constituents. It was also found that ‘Beinong’, ‘Baifeng’ and ‘Baihua’ had 8, 12 and 16 unique components, respectively. All 43 constituents were found common in the three cultivars. The results indicated that the aroma of ‘Baifeng’ was the strongest, then was ‘Baihua’, and ‘Beinong’ was the weakest. The contents of hexenal, hexenol derivatives and lactones could be used for identification of peach fruit aroma as important quality indexes.

Key words: Peach; Fruit; Cultivar; Aroma component; Solid phase microextraction; GC-MS

1 目的、材料与方法

果实芳香物质类型和含量是衡量水蜜桃 (*Prunus persica* Batsch) 果实品质的重要指标。国外学者对桃果实的香气成分进行了一些研究^[1~6]。但迄今为止, 有关我国水蜜桃香气成分的研究, 国内报道甚少。张晓萌等用溶剂萃取结合气相色谱的方法研究了 ‘湖景蜜露’ 桃果实发育过程中的香气成分变化^[7], 但这种方法需要大量的有机溶剂, 而且样品处理麻烦, 时间长。本研究中采用固相微萃取技术^[8]结合气质联用仪 (GC-MS) 对 3 个不同成熟期的水蜜桃品种的香气成分进行分析测定, 为水蜜桃品种评价、育种选择以及合理调配水蜜桃香味物质提供科学依据。

选用自然成熟的新鲜水蜜桃果实, 品种为北农 (早熟)、白凤 (中熟) 和白花 (晚熟), 分别于 2005 年 6 月 25 日、7 月 8 日和 8 月 10 日在江苏省无锡市阳山镇水蜜桃种植基地采样, 然后立即带回实验室分析。用手持测糖仪测得北农、白凤和白花的可溶性固形物含量分别为 11%、12% 和 12%。

收稿日期: 2005 - 10 - 24; 修回日期: 2006 - 04 - 10

*通讯作者 Author for correspondence (Email: minglee@163.com)

手动 SPME进样器和 75 μm Carboxen/聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 萃取头均为美国 Supelco 公司制造。先将固相微萃取头在气相色谱的进样口于 300 $^{\circ}\text{C}$ 老化至无杂峰。将水蜜桃样品去皮, 切取少量果肉于研钵中研成果浆, 然后迅速将其装入 15 mL 样品瓶中至 10 mL 刻度线, 加入 2.5 g 固体氯化钠^[8], 盖上盖子。将老化好的萃取头插入样品瓶顶空部分, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 磁力恒温搅拌器上吸附 40 min 后抽回, 在 GC-MS 仪的气相色谱进样口解吸 3 min。色谱条件: OV-1701 毛细管色谱柱, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 液膜厚度 0.25 μm ; 载气 He, 流量 0.8 mL/min, 不分流; 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 起始柱温 32 $^{\circ}\text{C}$, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$, 再以 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 240 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min。质谱条件: 接口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 电离方式 EI, 电子能量 70 eV。

2 结果与分析

试验得到 ‘北农’、‘白凤’和 ‘白花’果实香气成分的总离子流图, 经计算机谱库 (Wiley/Nist) 检索及资料分析, 检出的香气成分及相对含量如表 1 所示。

表 1 SPME-GC-MS 鉴定的水蜜桃果实香气成分及相对含量
Table 1 Aroma components in peach fruit identified by SPME-GC-MS

序号 No	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative content (%)		
		北农 Beinong	白凤 Baifeng	白花 Baihua
1	乙醛 Ethanal	0.41	0.45	1.94
2	己醛 Hexanal	0.71	1.66	2.86
3	(Z)-3-己烯醛 3-hexenal, (Z)-	-	-	0.27
4	2-己烯醛 2-hexenal	0.07	0.12	0.25
5	(E)-2-己烯醛 2-hexenal, (E)-	4.32	14.06	8.81
6	(E,E)-2,4-己二烯醛 2,4-hexadienal, (E,E)-	0.18	0.45	1.06
7	苯甲醛 Benzaldehyde	3.74	2.25	6.70
8	苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	-	0.05	0.07
9	壬醛 Nonanal	0.10	0.07	0.08
10	癸醛 Decanal	0.05	0.04	0.05
11	肉桂醛 Cinnamaldehyde	0.06	0.01	-
12	乙醇 Ethanol	5.63	0.24	1.44
13	1-戊烯-3-醇 1-pentene-3-ol	-	0.31	0.10
14	3-戊醇 3-pentanol	-	0.59	0.06
15	1-己烯-3-醇 1-hexen-3-ol	-	-	0.62
16	(Z)-2-戊烯-1-醇 2-penten-1-ol, (Z)-	0.04	0.21	0.10
17	(Z)-3-己烯-1-醇 3-hexen-1-ol, (Z)-	0.61	2.01	2.33
18	1-己醇 1-hexanol	1.09	10.81	14.17
19	(E)-2-己烯-1-醇 2-hexen-1-ol, (E)-	3.00	4.98	3.96
20	(Z)-2-己烯-1-醇 2-hexen-1-ol, (Z)-	-	-	0.07
21	2-乙基己醇 1-hexanol, 2-ethyl-	0.18	0.13	0.19
22	2,3-二甲基环己醇 Cyclohexanol, 2,3-dimethyl-	0.12	-	-
23	辛醇 1-octanol	0.04	-	-
24	芳樟醇 Linalool	0.01	0.01	0.01
25	苯甲醇 Benzyl alcohol	0.01	0.03	0.31
26	4-松油烯醇 P-menth-1-en-4-ol	0.07	0.16	0.05
27	苯乙醇 Benzeneethanol	-	0.31	0.01
28	薄荷醇 Menthol	-	0.26	0.23
29	松油醇 Terpineol	-	0.02	0.03
30	二氢-紫罗兰醇 Dihydro-beta-ionol	0.12	0.09	0.06
31	乙酸甲酯 Methyl acetate	7.97	9.41	2.47
32	乙酸乙酯 Ethyl acetate	45.77	14.52	13.79
33	乙酸丙酯 N-propyl acetate	1.55	0.14	0.22
34	乙酸异丁酯 Isobutyl acetate	0.52	-	0.27
35	乙酸异戊酯 Isoamyl acetate	-	0.21	0.05
36	2-甲基丁酸乙酯 Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	0.08	-	-
37	己酸乙酯 Hexanoic acid, ethyl ester	0.04	0.06	-
38	乙酸顺式-3-己烯酯 3-hexen-1-ol, acetate, (Z)-	5.89	12.19	10.25
39	乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	-	3.88	9.68

续表 1

序号 No	化合物名称 Compound name	相对含量 Relative content(%)		
		北农 Beinong	白凤 Baifeng	白花 Baihua
40	乙酸反式 - 2 - 己烯酯 2-Hexen-1-ol, acetate, (E) -	0.40	5.08	0.72
41	乙酸 - 3 - 环己烯酯 3-cyclohexen-1-ol, acetate	-	0.15	-
42	苯甲酸甲酯 Benzoic acid, methyl ester	0.12	0.01	-
43	苯甲酸乙酯 Benzoic acid, ethyl ester	0.11	-	-
44	乙酸苄酯 Benzyl acetate	-	0.14	-
45	丁二酸二乙酯 Butanedioic acid, diethyl ester	-	0.25	-
46	乙酸苯乙酯 Phenethyl acetate	-	0.08	-
47	癸酸乙酯 Ethyl decanoate	-	0.46	-
48	十二酸甲酯 Dodecanoic acid, methyl ester	0.02	0.02	-
49	十二酸乙酯 Dodecanoic acid, ethyl ester	-	0.08	-
50	3 - 羟基 - 2 - 丁酮 Acetoin	1.45	-	-
51	甲基庚基酮 Methyl heptyl ketone	-	-	0.01
52	L - 葑酮 L-fenchone	-	0.06	-
53	薄荷酮 Menthone	0.04	0.02	0.16
54	樟脑 Camphor	-	0.11	-
55	D - 异薄荷酮 D-isomenthone	-	-	0.05
56	二氢 - - 紫罗兰酮 Dihydro-beta-ionone	0.48	0.14	0.08
57	香叶基丙酮 Geranylacetone	-	-	0.05
58	- 紫罗兰酮 Beta-ionone	0.07	-	0.01
59	4 - 苯甲酰氧基 - 2H - 吡喃 - 3 - 酮 4-(Benzyloxy) -2H-pyran-3-one	1.88	1.37	0.77
60	6 - 戊基 - - 吡喃酮 6-amylo-pyrone	0.03	0.24	0.13
61	2 - 己烯 - 4 - 内酯 2-hexen-4-olide	-	-	0.02
62	- 己内酯 -hexalactone	2.27	1.23	1.11
63	- 庚内酯 -heptanolactone	0.13	0.06	0.07
64	- 辛内酯 -octalactone	0.62	0.43	0.37
65	- 辛内酯 -octalactone	0.06	0.09	0.16
66	- 壬内酯 -nonalactone	0.09	0.09	0.05
67	- 癸内酯 -decalactone	2.18	3.96	2.43
68	- 癸内酯 -decalactone	0.34	1.55	1.01
69	茉莉内酯 Z-7-decen-5-olide	0.21	0.17	-
70	- 十二内酯 -dodecalactone	0.05	0.09	0.09
71	1,8 - 桉树素 1,8-cineole	-	0.06	-
72	茶螺烷 A Theaspirane A	0.03	0.02	0.02
73	茶螺烷 B Theaspirane B	0.10	0.02	0.06
74	大茴香脑 Anethole	-	0.15	0.04
75	乙酸 Acetic acid	0.29	-	0.02
76	2 - 甲基丁酸 Butanoic acid, 2-methyl-	0.21	-	-
77	己酸 Hexanoic acid	-	-	0.11
78	(E) - 2 - 己烯酸 2-hexenoic acid, (E) -	-	-	0.02
79	3 - 己烯酸 3-hexenoic acid	-	0.01	-
80	辛酸 Octanoic acid	-	0.08	0.02
81	癸酸 Decanoic acid	-	0.06	-
82	苯酚 Phenol	0.02	-	0.05
83	丁香酚 Eugenol	-	-	0.05
84	甲基丁香酚 Methyleugenol	-	-	0.06
85	(Z, Z) - 2,4 - 己二烯 2,4-hexadiene, (Z, Z) -	-	-	5.08
86	(-) - - 蒎烯 (-) - pinene	0.54	-	-
87	月桂烯 Myrcene	-	-	0.02
88	D - 柠檬烯 D-limonene	0.11	0.18	0.33
89	紫苏烯 Perillen	0.06	-	-
90	萘 Naphthalene	0.06	0.06	0.04
91	2 - 甲基萘 2-methyl naphthalene	0.01	0.05	0.04
92	1 - 甲基萘 1-methyl naphthalene	0.01	0.02	0.04
93	十一烷 Undecane	-	-	0.03
94	十四烷 Tetradecane	0.02	0.02	0.08
95	十五烷 Pentadecane	-	-	0.10
96	十六烷 Hexadecane	0.02	0.05	0.04
97	苯并噻唑 Benzothiazole	-	-	0.01
	合计占总峰面积数 Total	94.41	96.39	96.11

注：“-”：未发现或不存在。Note：“-”：not found or not exist

由以上结果可知，水蜜桃北农共检出 60 种香气成分，占总峰面积的 94.41%。主要香气成分有乙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸顺式 - 3 - 己烯酯、乙醇、(E) - 2 - 己烯醛、苯甲醛、(E) - 2 - 己烯

-1-醇、-己内酯、-癸内酯等,属酯类、醇类、醛类、内酯类化合物;另有3-羟基-2-丁酮、-蒎烯等8种特有成分。白凤共检出69种香气成分,占总峰面积的96.39%。主要成分有乙酸乙酯、(E)-2-己烯醛、乙酸顺式-3-己烯酯、1-己醇、乙酸甲酯、乙酸反式-2-己烯酯、(E)-2-己烯-1-醇、-癸内酯、乙酸己酯、苯甲醛、(Z)-3-己烯-1-醇等,属酯类、醛类、醇类、内酯类化合物;另有癸酸乙酯、乙酸苄酯等12种特有成分。白花共检出73种香气成分,占总峰面积的96.11%。主要成分有1-己醇、乙酸乙酯、乙酸顺式-3-己烯酯、乙酸己酯、(E)-2-己烯醛、苯甲醛、(Z,Z)-2,4-己二烯、(E)-2-己烯-1-醇、己醛、乙酸甲酯、-癸内酯、(Z)-3-己烯-1-醇等,属醇类、酯类、醛类、不饱和烃类、内酯类化合物;另有(Z)-3-己烯醛、1-己烯-3-醇等16种特有成分。

3个水蜜桃品种中相同的香气成分有(E)-2-己烯醛、苯甲醛、1-己醇、(Z)-3-己烯-1-醇、(E)-2-己烯-1-醇、乙酸乙酯、乙酸顺式-3-己烯酯、-己内酯、-癸内酯、-癸内酯等43种。其中(E)-2-己烯醛、(Z)-3-己烯-1-醇和乙酸顺式-3-己烯酯的含量,白凤和白花明显高于北农;北农的乙酸乙酯相对含量超过45%,这可作为该品种的重要特征。

与国外报道的桃香气成分相比^[1~6],本试验在中国无锡阳山水蜜桃中检测出的(E,E)-2,4-己二烯醛、1-己烯-3-醇、-辛内酯、茶螺烷A、茶螺烷B等还未见报道。

国内外研究表明^[3~7],一系列内酯,特别是-癸内酯是桃果实香气最主要的贡献者。在本试验鉴定的化合物中,内酯类占10种,包括-己内酯、-辛内酯、-癸内酯、-癸内酯和-十二内酯等。其中2-己烯-4-内酯仅在白花中检出,而在北农和白凤中检出具有强烈的果香香气,并有茉莉花香的茉莉内酯^[9]。Zhang等在桃果实中检测到的7种主要特征香气成分为(E)-2-己烯醛、(Z)-3-己烯-1-醇、-己内酯、-辛内酯、-癸内酯、-癸内酯和-十二内酯^[7]。这7种成分在北农、白凤和白花中的相对含量分别为10.39%、23.33%和16.15%。

-内酯类化合物提供果香、背景香,而己醛、(E)-2-己烯醛、(Z)-3-己烯-1-醇、芳樟醇和乙酸顺式-3-己烯酯等醛类、醇类、酯类化合物提供清香和花香^[4,5],它们共同构成桃果实特有的清香,但其含量的差异导致了品种间果实香气大小的不同。本试验结果表明:白凤的香气最浓郁,白花其次,北农相对较淡,反映在鲜食时品质上白凤最优、白花其次,北农相对较差。因此,(E)-2-己烯醛、(Z)-3-己烯-1-醇、乙酸顺式-3-己烯酯和内酯类等成分有无及含量多少,可作为鉴定水蜜桃果实香气优劣的重要指标。

参考文献:

- Jennings W G, Sevenants M R. Volatile components of peach. J. Food Sci., 1964, 29 (6): 796~801
- Sevenants M R, Jennings W G. Volatile components of peach. J. Food Sci., 1966, 31 (1): 81~86
- Do J Y, Salunkhe D K, Olson L E. Isolation, identification and comparison of the volatiles of peach fruits as related to harvest maturity and artificial ripening. J. Food Sci., 1969, 34 (6): 618~621
- Spencer M D, Pangebom R M, Jennings W G. Gas chromatographic and sensory analysis of volatiles from cling peaches. J. Agric. Food Chem., 1978, 26 (3): 725~732
- Horvat R J, Chapman G W, Robertson J A. Comparison of the volatile compounds from several commercial peach cultivars. J. Agric. Food Chem., 1990, 38 (1): 234~237
- Narain N, Hsieh T C Y, Johnson C E. Dynamic headspace concentration and gas chromatography of volatile flavor components in peach. J. Food Sci., 1990, 55 (5): 1303~1307
- Zhang X M, Jia H J. Changes in aroma volatile compounds and ethylene production during "Huijingnili" peach (*Prunus persica* L.) fruit development. Journal of Plant Physiology and Molecular Biology, 2005, 31 (1): 41~46
- Jia H J, Mizuguchi K, Okamoto G. Effect of fruit size on the quality of white-fleshed peach cultivars. Journal of Fruit Science, 2003, 20 (6): 439~444
- 刘树文. 合成香料技术手册. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 629~630
- Liu S W. Synthetic perfume technical manual. Beijing: China Light Industry Press, 2000. 629~630 (in Chinese)