

薄皮甜瓜果实不同部位中的挥发性酯类物质与氨基酸的关系

王宝驹, 齐红岩*, 刘圆, 王佳辉

沈阳农业大学园艺学院, 辽宁省设施园艺重点实验室, 沈阳110161

摘要: 结合固相微萃取法(SPME)和气质联用仪(GC-MS)检测薄皮甜瓜果实成熟时期不同部位中挥发性酯类物质和游离氨基酸的种类及含量的结果表明, 果实中有25种挥发性酯类物质, 脐果肉、中果肉、蒂果肉以及瓜瓢中的酯类物质种类分别为17种、13种、7种和13种, 相对含量分别为71.67%、61.45%、51.46%和68.76%。果肉中共检测到12种游离氨基酸, 脐果肉、中果肉和蒂果肉中游离氨基酸含量依序呈递减趋势, 与总酯类物质和支链酯类物质的种类及含量趋势变化相一致。

关键词: 薄皮甜瓜; 果实部位; 挥发性酯类物质; 游离氨基酸

The Relationship between Volatile Esters and Free Amino Acids in Different Parts of Ripe Melon (*Cucumis melo* L.)

WANG Bao-Ju, QI Hong-Yan*, LIU Yuan, WANG Jia-Hui

Key Laboratory of Protected Horticulture of Liaoning Province, College of Horticulture, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China

Abstract: The types and contents of volatile esters and free amino acids in different parts of melon (*Cucumis melo*) fruit during ripening were investigated. Volatiles were collected using the solid-phase microextraction (SPME) and the volatile esters were then identified by GC-MS. The results indicated that twenty-five of the volatile esters were identified, there were 17, 13, 7 and 13 esters in umbilicus part of the mesocarp (UM) and middle part of the mesocarp (MM) and pedicel part of the mesocarp (PM) and pulp, respectively, with their relative contents were 71.67%, 61.45%, 51.46% and 68.76%. Twelve free amino acids were detected in flesh, while their contents exhibited a decrease trend in UM, MM and PM, which was in agreement with the types and contents of both total esters and branched-chain esters.

Key words: melon (*Cucumis melo*); part of fruit; volatile ester; free amino acid

香气是衡量薄皮甜瓜品质的指标之一, 但不同种类和品种果实的差异较大。香气物质研究对提高薄皮甜瓜品质、品种选育及甜瓜深加工都很重要。已有研究表明, 在厚皮甜瓜的挥发性物质中, 乙酸酯类在甜瓜香气形成中的作用较大(Wyllie 和 Leach 1992)。在苹果的挥发性物质中, 低分子酯类物质占78%~92%, 以乙酸、丁酸和己酸分别与乙醇、丁醇和己醇形成的酯类为主(Dixon 和 Hewett 2000); 而甲酯和乙酯则是构成草莓(*Fragaria ananassa* Duch.)香气的主要成分(Pérez 等 1992)。一般认为脂肪酸和氨基酸是酯类物质的主要合成前体, 其中氨基酸是支链酯类物质的合成前体, 与甜瓜果实中酯类物质的种类和含量有密不可分的关系(乜兰春等 2004)。Wang 等(1996)的研究表明, 在成熟期间甜瓜香气大量产生过程中, 氨基酸含量随之显著增加。为了进一

步了解薄皮甜瓜不同部位的挥发性酯类物质种类和含量的差异及其与氨基酸之间的联系, 本文采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(SPME-GC-MS)对薄皮甜瓜果实不同部位的挥发性酯类物质和游离氨基酸的种类及含量进行了分析, 并初步探讨薄皮甜瓜果实不同部位挥发性酯类物质与氨基酸的关系。

材料与方 法

试验于2007年2~6月在沈阳农业大学园艺科研基地日光温室内进行。试验材料为薄皮甜瓜(*Cucumis melo* L.)品种‘玉美人’。2007年3月

收稿 2007-10-16 修定 2008-01-28

资助 辽宁省自然科学基金(20062112)

* 通讯作者(E-mail: hyqiaaa@126.com; Tel: 024-88487166)。

20日将长至3~4片真叶的甜瓜苗定植于日光温室内。高畦栽培,每畦定植双行,株距40 cm,每公顷定植37 500株左右。黑色地膜覆盖,采用滴灌方式浇水。随机区组排列,每3畦为1个小区,小区面积为23.52 m²,重复3次。栽培过程中采用单蔓整枝,在主干12节以上连续留瓜,单株留瓜4个;雌花开花当日上午用“坐瓜灵”(辽宁丹东市农药二厂生产)喷花。

2007年6月9日,取成熟度一致(开花后天数一致)、相同节位的薄皮甜瓜果实进行挥发性物质的收集,每小区取3个,共计9个。经清水冲洗干净后,取出瓜瓢待用。四分法带果皮取1/4果肉,再将果肉三分为脐果肉、中果肉、蒂果肉3个部位,最终取每个部位果肉重约200 g,切成2~3 cm果块,用榨汁机将果肉和瓜瓢分别打成匀浆,4层纱布过滤去除泡沫,收集果汁。取0.5 mL果汁加入到2 mL顶空瓶中,添加0.2 g NaCl(分析纯),振荡使其溶解,将SPME萃取针(聚二甲基硅氧烷涂层厚度为100 μm)插入顶空瓶,与瓜汁液面保持0.5 cm距离,40 ℃下萃取30 min。

参考马永昆等(2004)和阎振立等(2005)文中的

方法,用Aglient 6890/5973N GC-MS联用仪测定挥发性物质。色谱条件:HP-5MS极性色谱柱,进样口温度250 ℃,解吸3 min,不分流进样,程序升温,柱温:36 ℃保持2 min,12 ℃·min⁻¹升到60 ℃,6 ℃·min⁻¹升到140 ℃,20 ℃·min⁻¹升到240 ℃,保持10 min。载气为He气,柱流量2 mL·min⁻¹。质谱条件:电离方式EI,电子能量70 eV,全扫描方式,扫描范围:30~500 m·z⁻¹,回极杆温度250 ℃,离子源温度230 ℃。

氨基酸含量的测定参考王颖等(2002)文中的方法提取,用日立L-8800氨基酸自动分析仪测定游离氨基酸。

实验结果

1 薄皮甜瓜不同部位的挥发性酯类物质成分

用GC-MS联用仪得到薄皮甜瓜成熟果实的挥发性物质的总离子流图(图1)。经NIST谱库检索,与有关文献进行核对,确定其香气成分的化学组成,同时将峰面积归一化定量,得到各组分的相对含量。再结合保留时间、质谱、实际成分和保留指数等参数对部分组分作进一步确定。

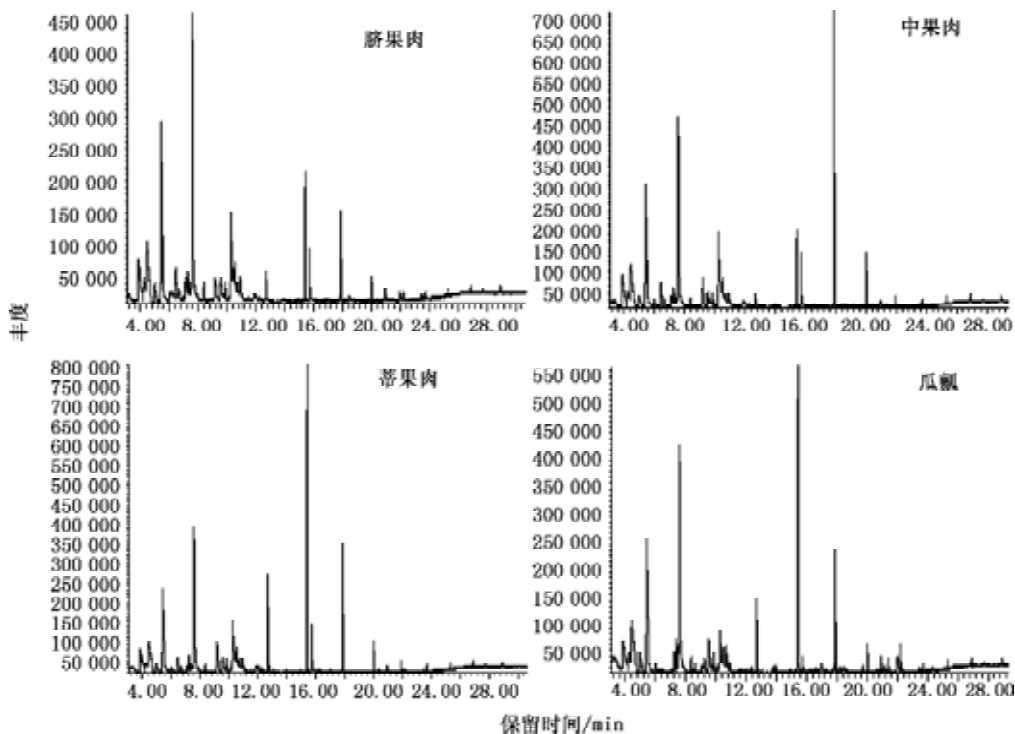


图1 薄皮甜瓜成熟果实的挥发性物质 GC-MS 总离子流图

Fig.1 The gas chromatography mass spectrometric (GC-MS) total ion chromatogram of volatiles in ripe melon fruits

在薄皮甜瓜‘玉美人’中共检测到25种挥发性酯类物质(表1)。4个部位中共同含有的酯类只有4种,分别是乙酸-2-甲基-1-丁醇酯、乙酸己酯、乙酸苯甲酯和丁酸-2-甲基乙酯。其中,乙酸-2-甲基-1-丁醇酯(18.55%~26.40%)、乙酸己酯(17.21%~23.75%)和乙酸苯甲酯(3.84%~12.05%)

是含量最高的3种酯类物质,在脐果肉、中果肉、蒂果肉及瓜瓢中分别占总酯类物质的80.40%、81.94%、93.82%和78.52%。脐果肉中检测到酯类物质17种,分别是乙酸-2-甲基丙酯、丁酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸-2-甲基乙酯、乙酸-2-甲基-1-丁醇酯、乙酸戊酯、丙酸-2-甲基-2-甲基

表1 薄皮甜瓜成熟期果实不同部位挥发性酯类的物质种类和含量

Table 1 Types and contents of volatile esters in different parts of ripe melon

编号	化合物名称	相对含量/%			
		脐果肉	中果肉	蒂果肉	瓜瓢
1	乙酸-2-甲基丙酯(acetic acid, 2-methylpropyl ester)	3.40	2.88	1.98	0
2	丁酸乙酯(butanoic acid, ethyl ester)	1.12	0.81	0	0
3	乙酸丁酯(acetic acid, butyl ester)	2.49	2.28	0	0
4	丁酸-2-甲基乙酯(butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester)	0.89	0.69	0.60	1.04
5	乙酸-2-甲基-1-丁醇酯(1-butanol, 2-methyl-, acetate)	25.80	21.25	18.55	26.40
6	乙酸戊酯(acetic acid, pentyl ester)	0.91	0.28	0	0
7	丙酸-2-甲基-2-甲基丙酯(propanoic acid, 2-methyl-, 2-methylpropyl ester)	0.32	0.23	0.57	0
8	己酸乙酯(hexanoic acid, ethyl ester)	0.92	0.72	0	2.87
9	乙酸己酯(acetic acid, hexyl ester)	20.10	17.21	17.68	23.75
10	2,3-丁二醇二乙酯(2,3-butanedioldiacetate)	1.40	0.73	0	1.70
11	苯丁酸乙酯(benzenebutanoic acid, ethyl ester)	2.44	2.35	0	3.59
12	乙酸苯甲酯(acetic acid, phenylmethyl ester)	11.72	11.89	12.05	3.84
13	4-氧代戊酸酯(pentanoic acid, 4-oxo-, methyl ester)	0.06	0	0	0
14	2-甲基-6-氧代乙酸庚酯(acetic acid, 2-methyl-6-oxo-heptyl ester)	0.02	0	0	0
15	邻氨基苯甲酸-N-甲基丁酯(anthranilic acid, N-methyl-, butyl ester)	0.02	0	0	0
16	4-甲基-2-戊烯酸甲酯(2-pentenoic acid, 4-methyl-, methyl ester)	0.03	0	0	0
17	2-辛炔酸甲酯(2-octynoic acid, methyl ester)	0.03	0	0	0
18	己酸戊酯(hexanoic acid, pentyl ester)	0	0.13	0	0
19	癸酸己酯(decanoic acid, hexyl ester)	0	0	0.03	0
20	(Z)-乙酸-3-己烯-1-醇酯[(Z)-3-hexen-1-ol, acetate]	0	0	0	2.16
21	2-溴甲基-丙烯酸乙酯[propenoic acid, 2-(bromomethyl)-, ethyl ester]	0	0	0	0.05
22	环己酮-4-乙基酯(cyclohexanone, 4-ethyl-)	0	0	0	0.02
23	肉豆蔻酸-2-甲基甲酯(tetradecanoic acid, 2-methyl-, methyl ester)	0	0	0	0.35
24	十六酸甲酯(hexadecanoic acid, methyl ester)	0	0	0	1.04
25	十六酸乙酯(hexadecanoic acid, ethyl ester)	0	0	0	1.95

丙酯、己酸乙酯、乙酸己酯、2,3-丁二醇二乙酯、苯丁酸乙酯、乙酸苯甲酯、4-氧代戊酸酯、2-甲基-6-氧代乙酸庚酯、邻氨基苯甲酸-N-甲基丁酯、4-甲基-2-戊烯酸甲酯和2-辛炔酸甲酯,相对含量为71.67%(图2),其中后5种物质是其特有的酯类物质(其他部位未检测到),相对含量为0.16%。中果肉中检测到13种,相对含量为61.45%,其中有12种与脐果肉的前12种酯类相同;己酸戊酯是中果肉中特有的酯类物质,相对含量为0.13%。蒂果肉中只检测到7种酯类物

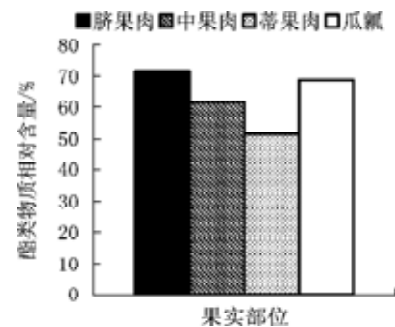


图2 薄皮甜瓜成熟期果实不同部位的挥发性酯类物质含量
Fig.2 The contents of volatile esters in different parts of ripe melon

质, 相对含量为 51.46%, 前 6 种酯类与脐果肉和中果肉一致。不过, 癸酸己酯含量仅为 0.03%, 但却是蒂果肉中特有的酯类物质。瓜瓢中检测到 13 种酯类, 相对含量为 68.76%, 其中有 6 种酯类是瓜瓢中特有的酯类物质, 分别是(Z)-乙酸-3-己烯-1-醇酯、2-嗅甲基-丙烯酸乙酯、环己酮-4-乙基酯、肉豆蔻酸-2-甲基甲酯、十六酸甲酯和十六酸乙酯, 这可能是瓜瓢与瓜肉的香味不同的主要原因。无论种类还是相对含量, 果实

中酯类物质均是脐果肉最多, 蒂果肉最少, 中果肉居中, 瓜瓢处于脐果肉与中果肉之间。这说明果实越靠近脐果肉挥发性酯类物质种类及含量越高, 果实越香。

2 薄皮甜瓜果肉不同部位中游离氨基酸的种类和含量

从薄皮甜瓜成熟果实中共检测到 12 种游离氨基酸(表 2)。其中苏氨酸和谷氨酸含量最高, 无论在果肉的哪个部位, 含量都较高。除了苏氨酸、亮氨酸和赖氨酸外, 其余 9 种氨基酸含量均是在脐果肉中最高, 中果肉和蒂果肉中氨基酸含量相近。值得注意的是, 苯丙氨酸在脐果肉中的含量是其他两个部位的 10 倍以上。另外, 从 12 种游离氨基酸总含量来看, 脐果肉、中果肉和蒂果肉分别为 136.4、111.7 和 103.0 mg·(100 g)⁻¹ (FW), 呈递减趋势。这表明在挥发性酯类物质大量积累时期, 果肉以脐果肉中氨基酸积累最多, 其次是中果肉和蒂果肉, 与总的挥发性酯类物质相对含量变化趋势一致。

表 2 薄皮甜瓜成熟期果实不同部位游离氨基酸的种类和含量

Table 2 The types and contents of free amino acids in different parts of ripe melon

氨基酸	含量 /mg·(100 g) ⁻¹ (FW)			氨基酸	含量 /mg·(100 g) ⁻¹ (FW)		
	脐果肉	中果肉	蒂果肉		脐果肉	中果肉	蒂果肉
苏氨酸	39.4	43.7	37.6	亮氨酸	0.1	0.1	0.2
谷氨酸	48.6	39.9	37.8	酪氨酸	0.6	0.5	0.6
丙氨酸	16.0	12.6	13.2	苯丙氨酸	14.0	1.3	1.3
缬氨酸	1.7	1.4	1.4	组氨酸	0.6	0.6	0.6
蛋氨酸	3.0	2.5	2.7	精氨酸	11.7	8.1	6.4
异亮氨酸	0.7	0.5	0.5	赖氨酸	0	0.5	0.7

酸、亮氨酸和赖氨酸外, 其余 9 种氨基酸含量均是在脐果肉中最高, 中果肉和蒂果肉中氨基酸含量相近。值得注意的是, 苯丙氨酸在脐果肉中的含量是其他两个部位的 10 倍以上。另外, 从 12 种游离氨基酸总含量来看, 脐果肉、中果肉和蒂果肉分别为 136.4、111.7 和 103.0 mg·(100 g)⁻¹ (FW), 呈递减趋势。这表明在挥发性酯类物质大量积累时期, 果肉以脐果肉中氨基酸积累最多, 其次是中果肉和蒂果肉, 与总的挥发性酯类物质相对含量变化趋势一致。

3 薄皮甜瓜果肉不同部位的几种游离氨基酸与支链酯类的关系

由表 1 还可看出, 甜瓜果实中酯类以支链酯类为主, 果肉中 3 个部位中支链酯类分别占总酯类的 64.36%、65.13% 和 65.64%。共 16 种: 乙酸-2-甲基丙酯、丁酸-2-甲基乙酯、乙酸-2-甲基-1-丁醇酯、丙酸-2-甲基-2-甲基丙酯、2,3-丁二醇二乙酯、苯丁酸乙酯、乙酸苯甲酯、4-氧代戊酸酯、2-甲基-6-氧代乙酸庚酯、邻氨基苯甲酸-N-甲基丁酯、4-甲基-2-戊烯酸甲酯、2-辛炔酸甲酯、(Z)-乙酸-3-己烯-1-醇酯、2-嗅甲基-

丙烯酸乙酯、环己酮-4-乙基酯和肉豆蔻酸-2-甲基甲酯。脐果肉中检测到前 12 种, 相对含量为 46.13% (图 3); 中果肉中检测到前 7 种, 相对含量为 40.02%; 蒂果肉中含有其中的 5 种, 相对含量为 33.78%; 瓜瓢中含有 9 种, 相对含量为 39.15%, 与总的酯类物质含量变化相似。

此外, 缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和丙氨酸是参与支链酯类合成的主要氨基酸。由图 4 可

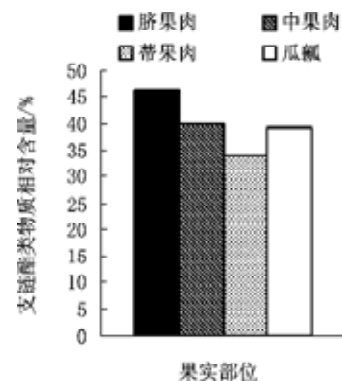


图 3 薄皮甜瓜成熟期果实不同部位的支链酯类物质含量

Fig.3 The contents of branched-chain esters in different parts of ripe melon

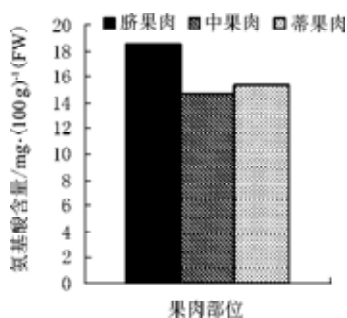


图4 薄皮甜瓜果肉不同部位的4种氨基酸总含量
Fig.4 Total contents of 4 kinds of amino acids in different parts of ripe melon

可以看出, 它们总含量在脐果肉中最高, 为 $18.5 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1} \text{ (FW)}$, 分别高于中果肉与蒂果肉的 21.08% 和 17.3%, 中果肉与蒂果肉中含量相差不大。这表明在薄皮甜瓜果肉中游离氨基酸大量形成的同时, 也形成了大量的挥发性支链酯类物质; 而中果肉和蒂果肉中氨基酸的含量和支链酯类物质的含量均低于脐果肉。

讨 论

在甜瓜品种 'Charentais cantaloupe' 挥发性香气组成中除了一些饱和和不饱和的醛、醇和硫化物以外, 主要是酯类物质(Homatidou 等 1992)。唐贵敏等(2007)研究厚皮甜瓜 '山农黄金1号' 的结果也表明: 成熟时期酯类物质是其最重要的挥发性物质。本文从薄皮甜瓜 '玉美人' 果实的分析中得出: 酯类物质含量占香气成分的 50% 以上(51.46%~71.67%), 为主要的芳香物质, 并且证实乙酸-2-甲基-1-丁醇酯、乙酸己酯和乙酸苯甲酯等乙酸酯类物质是最重要的酯类香气物质, 这与前人在厚皮甜瓜中的研究结果(Wyllie 和 Leach 1992)一致。并且不同部位甜瓜果肉中酯类物质总含量不同, 表现为脐果肉>中果肉>蒂果肉, 瓜瓢处于脐果肉与中果肉之间, 各个部位均有其特异性酯类物质。许传强等(2006)报道在网纹甜瓜不同部位果肉中的糖含量也不同, 本文中的变化趋势与其一致。另外, 在苹果中也有人报道, 果皮比果肉中含有更多的酯类和醇类(Defilippi 等 2005)。可见, 香味物质的产生在果实的各部位中是有差异的。

果实香气成分中支链酯类物质主要来源于氨基酸代谢。氨基酸通过转氨作用形成支链酮酸, 经脱羧或脱氢, 形成支链醇和酰基-CoA, 再经过醇脱氢酶(alcohol dehydrogenase, ADH)和醇酰基转移酶(alcohol acyltransferase, AAT)的催化进而形成支链酯类物质。Pérez 等(2002)用 L-异亮氨酸饲喂离体草莓果实, 其 2-甲基丁酸酯类物质增加了 6 倍。香蕉在成熟过程中, 亮氨酸和缬氨酸含量增加 3 倍, 而其他氨基酸含量则很稳定。草莓 'Chandler' 在产生大量酯类香气过程中, 缬氨酸含量由最高时的 $16.7 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1} \text{ (FW)}$ 下降到 $1.6 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1} \text{ (FW)}$ (Pérez 等 1992)。本文结果表明, 酯类物质在脐果肉中大量积累的同时, 谷氨酸、丙氨酸、缬氨酸、蛋氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸和精氨酸等氨基酸含量也高于中果肉和蒂果肉, 尤其是苯丙氨酸差异最为明显。半胱氨酸是硫酯合成的前体物质(也兰春等 2004)。本文在薄皮甜瓜果实中没有检测到半胱氨酸, 所以在成熟果实中也未检测到硫酯类物质。另外, Tressl 和 Drawert (1973)在 ^{14}C 标记试验中的结果表明, 亮氨酸在香蕉果实中转化为 3-甲基-1-丁醇、3-甲基丁酯、3-甲基丁酸和酮异己酸; 缬氨酸转化为 2-甲基-1-丙醇、乙酸-2-甲基丙酯、2-甲基丙酸和酮异戊酸。但薄皮甜瓜果实不同部位的氨基酸与酯类物质之间的转化关系尚不清楚, 需进一步研究。

参考文献

- 马永昆, 周珊, 陈计恋, 胡小松(2004). 用 SPME 方法分析不同成熟哈密瓜香气的研究. 食品科学, 25 (7): 136~139
- 也兰春, 孙建设, 黄瑞虹(2004). 果实香气形成及其影响因素. 植物学通报, 21 (5): 631~637
- 唐贵敏, 于喜艳, 赵登超, 王利平(2007). 不同品种厚皮甜瓜果实成熟过程中挥发性物质成分分析. 中国蔬菜, (4): 7~11
- 王颖, 徐继忠, 陈海江, 张慧娟, 李树林(2002). 鸭梨果实挥发性物质和氨基酸含量测定. 食品科技, (9): 71~73
- 许传强, 李天来, 齐红岩, 齐明芳(2006). 嫁接对网纹甜瓜果实发育和糖含量的影响. 沈阳农业大学学报, 37 (3): 378~381
- 阎振立, 张顺妮, 张全军, 王志强, 过国南(2005). 华冠果实芳香物质成分的 GC/MS 分析. 果树学报, 22 (3): 198~201
- Defilippi BG, Dandekar AM, Kader AA (2005). Relationship of ethylene biosynthesis to volatile production, related enzymes, and precursor availability in apple peel and flesh tissues. J

- Agric Food Chem, 53: 3133~3141
- Dixon J, Hewett EW (2000). Factors affecting apple aroma/flavor volatile concentration: a review. N Zealand J Crop Hortic Sci, 28: 155~173
- Homatidou VI, Karvouni SS, Dourtoglou VG, Poulos CN (1992). Determination of total volatile components of *Cucumis melo* L. variety cantalupensis. J Agric Food Chem, 40: 1385~1388
- Pérez AG, Olias R, Luaces P, Sanz C (2002). Biosynthesis of strawberry aroma compounds through amino acid metabolism. J Agric Food Chem, 50: 4037~4042
- Pérez AG, Rios JJ, Sanz C, Olias JM (1992). Aroma components and free amino acids in strawberry variety Chandler during ripening. J Agric Food Chem, 40: 2232~2235
- Tressl R, Drawert F (1973). Biogenesis of banana volatiles. J Agric Food Chem, 21: 560~565
- Wang Y, Wyllie SG, Leach DN (1996). Chemical changes during the development and ripening of the fruit of *Cucumis melo* (cv. Makdimon). J Agric Food Chem, 44: 210~216
- Wyllie SG, Leach DN (1992). Sulfur-containing compounds in the aroma volatiles of melons (*Cucumis melo*). J Agric Food Chem, 40: 253~256