

网纹甜瓜新品种——珍蜜 5 号成熟前后 呈香物质变化研究

张 陌^{1,2}, 岳利亚¹, 谢贤锋¹, 刘洪源¹, 田保明¹, 史宣杰³, 王有国², 陈继峰^{1*}

(1. 郑州大学 生命科学院, 河南 郑州 450001; 2. 云南农业大学 园林园艺学院, 云南 昆明 650201;

3. 河南省庆发种业有限公司, 河南 郑州 450008)

摘要: 为了探讨网纹甜瓜新品种——珍蜜 5 号瓜果的香味品质与成熟期的关系, 对其果实在成熟日前后 6 个时期进行采样, 并通过顶空固相微萃取的方法收集所形成的呈香物质, 然后经 GC-MS 联用仪检测并定性定量分析所含呈香物质的种类与含量。结果表明: 珍蜜 5 号在成熟日前 5 d 呈香物质的种类最多(33 种)、含量最高(0.295 9 mg/kg), 而在成熟日呈香物质的种类与含量则分别为 30 种、0.139 9 mg/kg; 其中, 烃类、醇类、醛类、酮类、酚类的含量在成熟日前 5 d 内急剧下降, 而酯类的含量随时间的推移逐渐上升, 到成熟日达到最高, 之后趋于稳定。说明珍蜜 5 号网纹甜瓜成熟日前 5 d 左右是瓜果内化学物质变化的重要时期, 也是香味品质形成的关键时期。

关键词: 网纹甜瓜; 珍蜜 5 号; 成熟; 顶空固相微萃取; GC-MS; 呈香物质

中图分类号: S652.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-3268(2014)01-0097-05

Study on Volatiles Aroma Compound Change Before and After Maturity of New Netted Muskmelon Variety — Zhenmi No. 5

ZHANG Mo^{1,2}, YUE Li-ya¹, XIE Xian-feng¹, LIU Hong-yuan¹, TIAN Bao-ming¹,
SHI Xuan-jie³, WANG You-guo², CHEN Ji-feng^{1*}

(1. College of Life Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Horticulture and Landscape, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

3. Henan Qingfa Seeds Limited Company, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: To explore the relationship between aroma quality and maturity of a new variety of netted muskmelon, Zhenmi No. 5, the fruit volatile aroma compounds were analyzed by headspace solid-phase microextraction combining with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) at 6 periods before and after the fruit maturity. The results showed that the kinds and relative content of volatile aroma compounds was 33 and 0.295 9 mg/kg at 5 days before the fruit maturity, which was the highest, 30 and 0.139 9 mg/kg at the fruit maturity; the content of hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, and phenols decreased sharply within 5 days before the fruit maturity, and the content of esters increased gradually with time, reached the peak value at the fruit maturity, and then tended toward stability. It indicated that the important period of change in chemical substances and the crucial period of aroma quality formation in fruit was around 5 days before the fruit maturity.

Key words: netted muskmelon; Zhenmi No. 5; maturity; headspace solid-phase microextraction; GC-MS; volatile aroma compounds

收稿日期: 2013-07-20

基金项目: 郑州大学创新性实验计划项目(2011cxxy139)

作者简介: 张 陌(1987-), 女, 河南郑州人, 在读硕士研究生, 研究方向: 园林植物栽培生理。E-mail: zmzzuswx@163.com

* 通讯作者: 陈继峰(1967-), 女, 河南南阳人, 副教授, 博士, 主要从事生物技术方面的教学与科研工作。

E-mail: chenjifeng@zzu.edu.cn

甜瓜 (*Cucumis melon*) 属于葫芦科 (*Cucurbitaceae*) 甜瓜属 (*Cucumis*), 是一种重要的园艺作物, 其独特的风味与口感被视为果中珍品。甜瓜的甜度与香味特征是决定其质量和消费者喜爱程度的 2 个重要指标^[1], 甜瓜中呈香物质的含量与种类已成为育种及品质改良研究的重要内容之一。甜瓜的呈香物质在成熟过程中形成^[2], 因此, 对呈香物质种类与含量的监测可以作为判断果实成熟与特征香味类型的重要依据。本研究采用顶空固相微萃取法对样品中呈香物质进行萃取, 然后利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 检测网纹甜瓜新品种——珍蜜 5 号在成熟日前后呈香物质的种类与含量, 旨在为其品质鉴定及最佳采收时期的确定提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

供试甜瓜为郑州大学、河南省农业科学院园艺所和河南省庆发种业有限公司共同选育的网纹甜瓜新品种珍蜜 5 号 (M8-7-01×D8-6-0-2)。于 2012 年采自郑州市老鸦陈郑州大学实验基地早春种植的塑料大棚。GC-MS 测定在农业部果品及苗木质量检验测试中心 (郑州) 色谱室进行。

1.2 方法

1.2.1 样品采收及前处理 珍蜜 5 号于花后 45 d 瓜果成熟。分 6 个时期采瓜取样用于分析呈香物质, 分别在成熟日、成熟日前 15 d、10 d、5 d 及成熟日后 5 d、10 d 采样, 分别标记为 0 d、-15 d、-10 d、-5 d、5 d 和 10 d。采样时分别取 3 个生长良好、成熟度一致、无损伤的网纹甜瓜。先后用自来水和去离子水清洗干净, 在无菌条件下, 用酒精灼烧过的小刀去籽, 将甜瓜果实沿纵轴切成 4 瓣, 并去掉瓜瓢的边缘, 均匀切取果肉, 将果肉切成长、宽、厚约 1 cm 的小块, 称取 5 g, 装于高温消毒过的锡纸叠成的小袋中, 并防止果汁流出。每个时期所采集的样品于一 80 ℃ 冰箱中保存备用, 每组样品至少保存 3 份。

1.2.2 顶空固相微萃取 将保存于一 80 ℃ 冰箱中

的样品取出, 放入研钵中加入液氮研磨粉碎, 移入 10 mL 顶空瓶中, 加入 1.5 g NaCl 和磁性转子后密封, 固定于加热的磁盘上。将于 220 ℃ 老化 1 h 的 100 μm PDMS 萃取头插入瓶中顶空部位, 与液面保持 0.5 cm。磁力搅拌器转速 100 r/min, 40 ℃ 温水中顶空萃取 30 min。

1.2.3 仪器与 GC-MS 条件 美国 Agilent 7890A-HP 5975 气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 和 Agilent-HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 极性色谱柱由美国 Agilent 公司生产; 手动固相微萃取 (SPME) 进样器和 100 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 萃取头由美国 Supelco 公司制造。

进样口温度 250 ℃, 解析 3 min。色谱条件: 不分流进样, 起始温度 40 ℃, 保持 2 min, 以 5 ℃/min 升至 140 ℃, 保持 1 min, 再以 20 ℃/min 升至 220 ℃, 保持 2 min, 连接杆温度 180 ℃, 最大值 200 ℃。质谱条件: 载气为 He, 流速 1.0 mL/min, 电离方式为 EI, 电离电压为 70 eV, 离子源温度 230 ℃, 最大 250 ℃, 质量数扫描范围为 30~500 m/z。

1.2.4 定性与定量 GC-MS 检测出的未知化合物质谱图通过 HP-MSD 化学工作站与 NIST08 标准谱库检索匹配, 结合人工图谱分析确定各种呈香物质的化学组分。采用内标法进行定量分析, 以 3-辛醇为内标, 通过比较待测组分与内标物质峰面积的比值, 计算出各组分相对于 3-辛醇的含量。

1.2.5 统计分析 试验数据采用 Excel 计算统计并作图。

2 结果与分析

2.1 网纹甜瓜珍蜜 5 号成熟日前后总的呈香物质种类与含量变化

经过 GC-MS 检测, 各种组分由 HP-MSD 化学工作站和标准谱库 (NIST08 library) 检索, 珍蜜 5 号 0 d、-15 d、-10 d、-5 d、5 d、10 d 所检测出的呈香物质及各组分相对于 3-辛醇的含量见表 1。在 6 个取样时期, 共检测出 85 种呈香物质。

表 1 珍蜜 5 号成熟前后呈香物质相对含量

×10⁻³ mg/kg

编号	化合物名称	采样时间/d					
		-15	-10	-5	0	5	10
1	烃类						
1	十七烷	1.238	2.218	—	—	—	—
2	2,4-二甲基十二烷	2.294	—	—	5.183	—	—
3	2,6,11-三甲基十二烷	1.391	—	—	—	—	—
4	二十烷	1.523	—	—	—	—	—
5	1,1-二甲基-2-(2-甲基-2-丙烯基)-环丙烷	2.903	—	—	—	—	—
6	萘	1.981	—	—	—	—	—
7	3,7-二甲基癸烷	—	2.736	—	—	—	—
8	柠檬烯	—	1.232	5.065	3.333	—	4.527
9	2-甲基十一烷	—	3.249	—	2.647	—	—
10	2,4,6-三甲基癸烷	—	1.371	—	—	2.947	—
11	4-甲基十二烷	—	3.125	—	—	3.646	—

续表 1 珍蜜 5 号成熟前后呈香物质相对含量

 $\times 10^{-3} \text{mg/kg}$

编号	化合物名称	采样时间/d					
		-15	-10	-5	0	5	10
12	十五烷	—	1.828	—	—	6.807	—
13	4-甲基十二烷	—	5.197	—	2.681	—	—
14	十六烷	—	11.701	3.856	—	—	—
15	4,6-二甲基十二烷	—	2.161	—	—	2.237	—
16	2,4-二甲基十一烷	—	1.712	9.613	—	—	—
17	2-甲基-5-乙基辛烷	—	3.172	—	—	—	—
18	十九烷	—	—	10.228	—	—	—
19	1-仲戊基环氧乙烷	—	—	13.293	—	—	—
20	十三烷	—	—	3.599	—	—	—
21	4,8-二甲基十一烷	—	—	5.970	—	—	6.505
22	5-乙基-2-甲基辛烷	—	—	6.764	—	—	—
23	6,9-二甲基十四烷	—	—	2.961	—	—	—
24	二十一烷	—	—	6.961	3.270	—	6.174
25	十四烷	—	—	1.771	—	—	3.875
26	二十二烷	—	—	8.156	—	—	6.802
27	甘菊环烃	—	—	14.134	7.109	—	—
28	十二烷	—	—	—	1.794	—	7.216
29	2,4,6-三甲基-辛烷	—	—	—	2.503	—	11.902
30	5-甲基-十一烷	—	—	—	3.217	—	—
31	2,3,6-三甲基癸烷	—	—	—	1.775	—	—
32	3-乙基亚环庚烯	—	—	—	3.531	—	—
33	二十碳烷	—	—	—	—	3.595	—
34	2,4,6-三甲基十烷	—	—	—	—	—	4.517
35	4,6-二甲基十一烷	—	—	—	—	—	3.153
36	2,3,5-三甲基癸烷	—	—	—	—	—	4.318
醇类							
37	1-壬醇	3.115	8.228	15.660	—	5.870	—
38	2,4-壬二烯-1-醇	—	7.211	44.885	12.990	—	—
39	2,6-壬二烯-1-醇	—	1.520	—	—	—	—
40	(Z)-3-壬烯-1-醇	—	—	1.523	3.647	—	—
41	(E,Z)-3,6-壬二烯-1-醇	—	—	3.148	—	—	4.257
42	1-己醇	—	—	—	6.065	10.375	—
43	(E)-2-壬烯-1-醇	—	—	—	4.715	—	—
44	(6Z)-壬烯-1-醇	—	—	—	15.320	9.425	13.298
45	2-乙基-1-己醇	—	—	—	—	3.219	—
46	苯甲醇	—	—	—	—	8.708	22.910
醛类							
47	己醛	3.280	32.704	—	—	—	—
48	壬烯醛	2.113	5.178	39.981	9.426	4.395	—
49	(Z)-6-壬烯醛	4.801	—	—	—	—	—
50	(Z)-2-壬烯醛	28.508	7.193	—	4.751	—	—
51	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	40.719	16.126	27.187	7.036	—	—
52	3,5-二甲基苯甲醛	1.934	—	6.743	—	—	—
53	(E)-2-壬醛	—	1.145	16.352	—	—	—
54	苯甲醛	—	3.357	6.454	2.879	6.075	98.939
55	(E,E)-2,4-庚二烯醛	—	2.822	—	—	—	—
56	2,4-二甲基苯甲醛	—	3.832	—	3.706	6.054	10.136
酮类							
57	2-乙氧基-2-环己烯-1-酮	1.421	—	—	—	—	—
58	2,6-二叔丁基-2,5-环己二烯-1,4-二酮	3.572	—	—	—	—	—
59	2-吡啶酮	—	—	1.632	—	—	—
60	6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮	—	—	3.118	—	—	—
61	2,5-环己二烯-1,4-二酮, 2,6-bis(1,1-叔丁基)	—	—	8.156	—	—	—
酯类							
62	2-乙基己基异己基酯	—	—	5.028	—	—	—
63	乙酸-2-甲基-1-丁醇酯	—	—	—	1.597	—	16.981
64	草酸-6-乙基辛基庚酯	—	—	—	1.949	—	—
65	异丙氧基氨基甲酸乙酯	—	—	—	9.301	—	—
66	草酸-2-乙基己基异己基酯	—	—	—	1.856	—	—
67	亚硫酸异己基戊酯	—	—	—	—	6.579	—
68	草酸异己基戊酯	—	—	—	—	4.114	—
酚类							
69	2,5-二叔丁基苯酚	1.841	—	—	—	—	—
70	2,6-二叔丁基对甲苯酚	1.914	—	7.206	—	—	—
71	2,4-二叔丁基苯酚	—	1.884	3.404	3.997	5.578	7.575
其他类							
72	2-甲基-2-十一硫醇	1.710	—	—	—	—	—
73	甲氧基苯基胍	1.277	1.481	6.604	4.469	5.312	8.621
74	1-甲叉-1H-茛	—	2.659	—	—	—	—
75	N-(N-甘氨酸-L-亮氨酸)-甘氨酸	—	—	1.490	—	—	—
76	己-4-胺	—	—	1.987	—	—	—
77	异丁胺	—	—	1.623	—	—	—

续表 1 珍蜜 5 号成熟前后呈香物质相对含量

 $\times 10^{-3} \text{ mg/kg}$

编号	化合物名称	采样时间/d					
		-15	-10	-5	0	5	10
78	2H-吡喃	—	—	1.374	—	—	—
79	2-甲基-2,2'-偶氮二异丁腈	—	—	—	1.839	—	—
80	二十碳五烯酸	—	—	—	5.093	—	—
81	二甲醚	—	—	—	2.188	—	—
82	1,2,3,4-4H-9-甲基-6-环己烷-1-唑啉酮	—	—	—	—	3.701	—
83	1-(2,4-二甲基-3-咪喃)-乙醚	—	—	—	—	2.907	—
84	2-胍基-4,6-二甲基嘧啶	—	—	—	—	—	5.045
85	4H-噻唑	—	—	—	—	—	4.191

注:—表示未检出。

2.1.1 呈香物质种类变化 在成熟过程中,随着时间的推移,网纹甜瓜珍蜜 5 号瓜果中的呈香物质种类逐渐增加,到-5 d 时呈香物质的种类最多,达到高峰,检测出 33 种;而在成熟日检出 30 种,在-15 d 检出 19 种,在-10 d 检出 26 种。在成熟日之后,随着时间的推移,检测出的呈香物质的种类逐渐减少,到 5 d、10 d 检出的呈香物质种类趋于稳定,分别检出 19 种、20 种(图 1)。

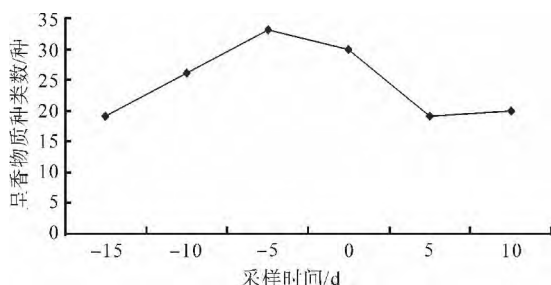


图 1 珍蜜 5 号在成熟日前后呈香物质种类变化

2.1.2 呈香物质含量变化 珍蜜 5 号在成熟日前后呈香物质含量的变化见图 2。在-5 d 呈香物质的含量达到高峰,其含量(相对于内标 3-辛醇)约为 0.295 9 mg/kg;在成熟日(0 d)呈香物质的含量为 0.139 9 mg/kg;在-15 d、-10 d 时呈香物质的含量分别为 0.1075 mg/kg、0.135 0 mg/kg。在-15~-5 d 的 10 d 内,呈香物质含量随时间推移而增加,到-5 d 达到高峰,之后下降,到成熟日后 5 d,呈香物质含量下降到最低点(0.101 5 mg/kg),成熟后 10 d 又上升到 0.250 9 mg/kg。

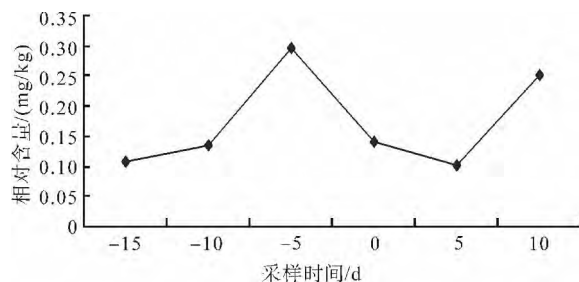


图 2 珍蜜 5 号在成熟日前后呈香物质含量变化

2.2 网纹甜瓜珍蜜 5 号成熟日前后六大类呈香物质种类与含量变化

2.2.1 呈香物质种类变化 珍蜜 5 号在成熟日前后不同时期采收,瓜果中各大类呈香物质种类有所变化。在 6 大类呈香物质中,烃类、醇类、醛类、酮类、酯类和酚类在预定成熟日前后所检出的种类数有所不同(图 3)。烃类所含的种类是 6 大类呈香物质中最多的,在成熟日前随着时间的推移其种类数增加,到成熟日前 5 d(-5 d)达到最高峰,由成熟日前 15 d(-15 d)的 6 种变化为 13 种,而后逐渐下降到成熟后 5 d 的 5 种,成熟日后 10 d 又增加到 10 种。醇类所含的种类为 1~5 种,-15 d 检测出 1 种,其他各时间段(-10 d、-5 d、0 d、5 d、10 d)分别测出 3、4、5、5、3 种,呈增加—稳定—下降的趋势;醛类包含的种类数从-15~-10 d 有所上升,之后处于减少的趋势,相对应的时间段检出的种类数分别为 6、8、5、5、3、2;酮类在-15 d 和-5 d 分别检测 2 种和 3 种,其他时间未检出;酯类的种类数在-5 d 出现 1 种,成熟日(0 d)检测出 4 种,然后到 5 d 和 10 d 时分别下降到 2 种和 1 种,在接近成熟日时出现,到成熟日种类最多,然后又下降;酚类所含的种类较少,只有 1~2 种。

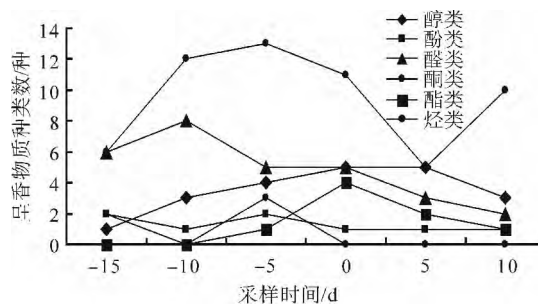


图 3 珍蜜 5 号成熟日前后 6 大类呈香物质所含种类数变化

2.2.2 呈香物质含量变化 珍蜜 5 号在成熟日前后不同时期采收,瓜果中烃类、醇类、醛类、酮类、酯类和酚类在成熟日前后含量的变化见图 4。除酯类外,

其他5类的含量越接近-5 d越高,在-5 d达到高峰,并且以烃类、醇类、醛类为主。烃类、醇类、醛类、酮类和酚类呈香物质的含量(相对于内标3-辛醇)在-5 d分别为0.092 4 mg/kg、0.065 2 mg/kg、0.096 7 mg/kg、0.012 9 mg/kg、0.010 6 mg/kg;之后,这5大类呈香物质的含量开始下降,到0 d时下降到较低水平。之后,醇类、酮类和酚类的含量变化不大,而烃类和醛类的含量继续下降,5 d达到最低,然后又迅速上升。而酯类的含量从-5 d开始增加,到成熟日(0 d)上升到较高水平(0.014 7 mg/kg)后,随着时间的推移其含量变化不大。

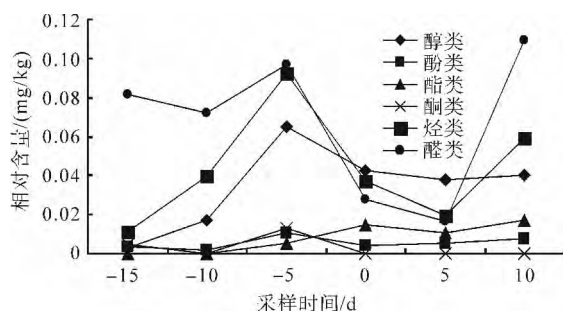


图4 珍蜜5号成熟日前后各大类呈香物质含量变化

珍蜜5号网纹甜瓜在成熟日(0 d),风味品质最佳,呈香物质的种类与含量虽然不是最高,但各组分与含量达到有机平衡。决定风味品质的酯类物质在成熟前的5 d内快速形成(图4),即-5~0 d为使人们能感觉到的香味物质大量形成期,主要酯类物质有2-乙基己基异己基酯、乙酸-2-甲基-1-丁醇酯、草酸-6-乙基辛基庚酯、异丙氧基氨基甲酸乙酯、草酸-2-乙基己基异己酯(表1)。

总之,网纹甜瓜新品种——珍蜜5号瓜果中所含呈香物质种类与含量比较多,从图1—4中总的呈香物质和六大类呈香物质的种类与含量看,成熟日前5 d其值最大,所以网纹甜瓜珍蜜5号在成熟日前15 d到5 d是呈香物质形成的关键时期;而使人们能感觉到的香味物质——酯类是在成熟日前5 d左右开始形成,到成熟日时达到最佳,即珍蜜5号甜瓜成熟前5 d左右是瓜果内化学成分转变的重要时期,是品质形成的关键时期。这些研究为确定珍蜜5号采收时期与选择最佳食用时期提供了重要的参考依据。

3 讨论

随着人们生活水平的提高,对果品质量的要求也越来越高。甜瓜的香味是消费者在选择瓜果时考虑的主要因素之一,也是甜瓜遗传育种工作者重视

的育种目标之一。本试验对网纹甜瓜新品种——珍蜜5号在成熟日前后呈香物质变化的研究表明,在其成熟前醛类和醇类含量较高,这与刘园等^[2]对2种厚皮甜瓜品种的研究结果一致;而珍蜜5号在成熟前除了醛类和醇类的含量较高之外,烃类的含量也比较高。

在呈香物质的种类上,网纹甜瓜网络时代3号在成熟时烃类物质有10种^[3],而珍蜜5号有11种,在成熟日前5 d最高为13种。所以,在种类数量上稍高于网络时代3号。在醛类物质中,具有清香果味的己醛在不成熟的甜瓜中含量较高,这和Vallone等^[4]对不同品种的厚皮甜瓜的研究结果一致。珍蜜5号在成熟前10 d,己醛含量达 32.704×10^{-3} mg/kg,占检测出的醛类物质的45.20%,到成熟时,该物质减少到未检出的水平。并且不饱和9碳脂肪醛的含量越接近成熟日越少,从而与其他呈香物质达到动态平衡,与甜味和脂香味融合形成其固有的香味特征,使珍蜜5号甜瓜的鲜香特征体现出来。

珍蜜5号甜瓜在成熟时呈香物质的总量减少,此结果和厚皮甜瓜风味4号的情况相符^[5]。主要是醛类、烃类和醇类的含量减少,但种类更多样化,这些物质减少的同时酯类物质的合成增加,使甜瓜呈香物质的种类与含量更趋于适宜人们食用。酯类物质在成熟甜瓜中的合成量较大,这和人前对哈密瓜香气的研究一致^[6],该品种的亲本有来自哈密瓜的基因,所以在酯类物质的形成上和哈密瓜类似。

参考文献:

- [1] Lignou S, Parker J K, Oruna-Concha M J, et al. Flavour profiles of three novel acidic varieties of muskmelon (*Cucumis melo* L.) [J]. Food Chemistry, 2013, 139: 1152-1160.
- [2] 刘园, 齐红岩, 王宝驹, 等. 不同品种甜瓜果实成熟过程中香气物质动态分析[J]. 华北农学报, 2008, 23(2): 49-54.
- [3] 赵光伟, 刘君璞, 徐志红, 等. 网纹甜瓜网络时代3号香气成分的HS-SPME/GC-MS分析[J]. 果树学报, 2011, 28(2): 301-304.
- [4] Vallone S, Sivertsen H, Anthon G E, et al. An integrated approach for flavour quality evaluation in muskmelon (*Cucumis melo* L. reticulatus group) during ripening[J]. Food Chemistry, 2013, 139: 171-183.
- [5] 徐晓飞, 齐红岩, 姜岩岩, 等. 不同风味类型甜瓜果实发育过程中风味品质比较[J]. 华北农学报, 2012, 27(2): 127-132.
- [6] 马永昆, 周珊, 陈计恋, 等. 用SPME方法分析不同成熟度哈密瓜香气的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(7): 136-139.