

青梅果实芳香族特征香气的形成分析

郝亚冬¹ 刘敏欣² 李景明^{3,4}

(1. 北京市海淀区食品药品安全监控中心, 北京 100094; 2. 泸州老窖股份有限公司, 泸州 646699;

3. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 4. 四川成都中农大现代农业产业研究院, 成都 611430)

摘要: 芳香族香气成分是青梅果实及其加工产品杏仁特征性香气的贡献者, 目前此类特征性香气的累积规律及形成机制未得到充分研究。为探究青梅果实中芳香族特征香气物质的形成累积及其生源机制, 以不同成熟期的青梅为材料, 利用顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术测定了芳香族特征香气成分, 结合特异性氨基酸等前体物进行相关性分析。结果显示, 成熟过程中芳香族特征香气差异明显, 成熟中期(花后 80 ~ 100 d)香气物质代谢最为活跃, 氨基酸含量最低。青梅中特征香气物质累积变化表明, 芳香族香气物质来源于苯丙氨酸代谢途径, 苯甲醛与苯乙醛合成途径存在竞争关系, 且苯甲醛为通过非 β 氧化途径形成。

关键词: 青梅; 特征香气; 芳香族; 香气前体物质; 氨基酸

中图分类号: TS255.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2024)01-0379-07

OSID:



Analysis of Formation of Benzenoids Volatile Compounds of Japanese Apricot Fruit

HAO Yadong¹ LIU Minxin² LI Jingming^{3,4}

(1. Beijing Haidian District Food and Drug Safety Monitoring Center, Beijing 100094, China

2. Luzhou Laojiao Co., Ltd., Luzhou 646699, China

3. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

4. CAU-SCCSD Advanced Agricultural and Industrial Institute, Chengdu 611430, China)

Abstract: Benzenoids volatile compounds significantly contribute to the distinctive aroma of both Japanese apricot fruit and its processed products. However, the accumulation pattern and formation mechanism of such characteristic aroma have not been sufficiently studied. In order to investigate the formation and accumulation of the characteristic aroma substances in Japanese apricot fruit and their origin mechanisms, Japanese apricot fruit at different ripening stages were analyzed by headspace - solid - phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry (HS - SPME - GC - MS), and correlation analysis was performed by combining specific amino acids and other precursors. The results showed that the aroma characteristics varied significantly during the ripening process, and the metabolism of aroma substances was the most active and the amino acid content was the lowest in the middle stage of ripening (80 ~ 100 d after flowering). The changes in the accumulation of characteristic aroma substances in Japanese apricot fruit indicated that the aromatic aroma substances originated from the phenylalanine metabolic pathway, and there was a competitive relationship between the benzaldehyde and phenylacetaldehyde synthesis pathways. Benzaldehyde was formed through the non- β oxidation pathway.

Key words: Japanese apricot fruit; characteristic aroma; benzenoids volatile compounds; aroma precursors; amino acid

收稿日期: 2023-10-30 修回日期: 2023-12-04

基金项目: 四川省级财政农业改革创新科技示范奖补专项资金项目(SCB-ZNCY-2022003)

作者简介: 郝亚冬(1987—), 女, 工程师, 主要从事食品检验及食品质量控制研究, E-mail: 695870046@qq.com

通信作者: 李景明(1969—), 男, 教授, 主要从事食品风味、天然产物开发与利用研究, E-mail: lijingming@cau.edu.cn

0 引言

青梅(*Prunus mume* Siebold et Zucc.)富含多种维生素、多酚和黄酮等营养成分,具备极高的食用和药用价值。基于青梅的丰富营养,衍生出了众多食品加工产品,包括果脯蜜饯、青梅调味品、青梅酒、醋、青梅提取物和乌梅药材等。有关青梅的研究从对果实成分分析到加工工艺、药理机制^[1-4],涵盖广泛。

香气是食品风味中最重要感官指标,具有评价食品品质、识别产品来源等作用,在食品风味研究领域最为活跃。近年来针对青梅及其加工产品香气的研究主要集中在成分物质、加工技术等方面,文献[5-7]采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术,分析了新鲜青梅及糖渍、盐渍等不同加工方式下的果实香气成分,文献[8-10]探讨了果实成熟度及不同酿造工艺对梅酒中香气成分的影响。这些研究不仅丰富了对青梅及其产品中挥发性成分的认知,也将青梅及其产品的特征性香气聚焦在了酯类、醇类、酸类、醛酮类、烃等多种香气成分,这些香气分别为青梅及其产品贡献了花香、果香、坚果香气、青草等特征性香气。上述香气成分多来源于青梅果实发育过程中的积累。青梅果实发育过程中,特征香气类型由3-甲基-丁酸乙酯带来的苹果香转向由苯甲醛代表的杏仁香,再转变为以丁酸乙酯、 β -月桂醇等主要贡献的菠萝、柑橘等果实香气^[5]。但是目前研究多聚焦在青梅香气的总体构成和更广泛香气成分的挖掘^[11-16],缺乏特征性香气形成积累的针对性研究。芳香族香气物质是青梅果实主要特征香气之一,提供杏仁、焦糖、香料、蜂蜜和花朵等香气,这类香气成分在青梅及其各类加工产品中均能稳定存在^[10,17],被消费者普遍感知,因此成为青梅及其加工产品的特征性风味。青梅芳香族香气物质包括苯乙醇、苯乙酯、香草醛、肉桂酸、咖啡酸等。尽管不同的植物芳香族香气化合物合成的途径并不相同,但都始于苯丙氨酸代谢^[18]。

苯丙氨酸经苯丙氨酸酶(Phenylalanine lyase, PAL)产生反式肉桂酸,再经 β 氧化生成苯甲酰基乙酰辅酶A或者直接转化成苯甲醛^[19-20],最终导致芳香族特征香气物质的产生。部分植物(如番茄)中,苯丙氨酸依次转化为苯乙胺、苯乙醛,最终氧化为2-苯乙醇;而在玫瑰花中,苯丙氨酸可直接转化为苯乙醛,再氧化为2-苯乙醇^[21]。影响青梅香气品质的多种芳香族特征香气物质同样来源于苯丙氨酸的代谢途径。然而,其形成机制尚未得到充分研究。

针对青梅果实发育过程中特异性香气的形成、积累开展监测,不仅是产品风味的溯源需要,更可以为将来通过青梅品种、栽培措施等农艺学手段改善原料风味、提升青梅加工产品的风味提供技术支持。本文旨在探究青梅果实中的芳香族特征香气与其前体物质氨基酸之间的代谢关系。通过测定不同成熟阶段青梅果实中的芳香族香气物质及苯丙氨酸的含量变化差异,建立二者之间的相关性,以期为青梅及其相关产品的研发提供支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 实验材料

样品采集基地位于四川省成都市大邑县邛江镇(北纬30°25'21"~30°49'05",东经102°50'30"~103°45'38"),平均海拔1287 m,地处成都平原向川西高山高原区过渡的丘陵地带,属亚热带湿润季风气候。选取青梅(*Prunus mume* Sieb.)果株,分别采收花后30、45、60、80、100、125 d的果实样品。采收后除去果柄,置于-40℃下冷冻保存。

1.1.2 试剂与标准品

D-葡萄糖酸内酯(BR 99%)购于上海源叶生物科技有限公司;聚乙烯基吡咯烷酮(Poly(vinylpolypyrrolidone), PVPP),购自北京拜尔迪生物技术有限公司;甲醇及乙醇(色谱级)购自上海安谱实验科技有限公司;其余试剂(分析纯),购自国药集团化学试剂有限公司。天冬氨酸、苯丙氨酸等氨基酸标准品购于Sigma公司。

1.2 仪器与设备

GL-20G-II型高速冷冻离心机,上海安亭科学仪器厂;LGJ-12A标准型冻干机,北京四环启航科技有限公司;RZ-708H型干磨料理机,荣事达公司;Aglient 7890B型气相色谱仪,美国Agilent公司;毛细管色谱柱(Agilent HP-INNOWAX, 30m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);聚二甲基硅氧烷/碳筛/二乙苯烯固相微萃取头,美国Supelco公司;L-8900型全自动氨基酸分析仪,日本日立高新技术公司。

1.3 方法

1.3.1 香气物质分析

1.3.1.1 样品前处理

分别称取-40℃冷冻状态下青梅样品,每个采摘期3份,每份70 g,去核,加入1.40 g PVPP和0.70 g D-葡萄糖酸内酯,用干磨机破碎成粉末状后快速转移至50 mL离心管,于4℃下浸渍12 h。浸渍结束后离心15 min(4℃、8 000 r/min),收集上清液,即得游离态香气提取液样品^[22]。

Cleanert PEP-SPE (200 mg/6 mL) 固相萃取柱, 经 10 mL 甲醇和 10 mL 水活化后, 加入 5 mL 上述上清液。先后用 5 mL 水、5 mL 二氯甲烷、20 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液, 40℃ 旋转蒸发至液体挥干。用 5 mL 柠檬酸-磷酸缓冲液 (pH 值 5.0) 溶解提取到的糖苷态物质, 加入糖苷酶 (200 g/L, 100 μL), 于 40℃ 恒温培养箱中酶解 16 h, 得到结合态香气提取液样品^[22]。

1.3.1.2 顶空固项微萃条件

取 10 μL 的 4-甲基-2-戊醇溶液 (522.5 mg/L) 作为内标, 加入 5 mL 提取液样品, 再加入 2 g NaCl, 在 45 $^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌 (360 r/min) 平衡 30 min^[23]。平衡完成后将已活化的萃取头插入样品瓶, 顶空吸附 30 min 后, 注入气相色谱仪。进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 解吸 8 min。

1.3.1.3 GC-MS 条件

气相色谱条件:毛细管色谱柱 (Agilent HP-INNOWAX, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);载气 (He₂, 99.999% 以上) 流速 1.0 mL/min。不分流进样。升温程序:初始温度 40℃,持续 5 min,以速度 3℃/min 升温至 200℃,再持续 2 min。

质谱条件: 电子轰击电离源(EI)、电离能 70 eV、离子源温度 230℃、四级杆温度 150℃、质谱接口温度 280℃、质量扫描范围为 30 ~ 350(质荷比)。

1.3.2 氨基酸分析

青梅样品液氮研磨成粉后,进行冷冻干燥。称

取约 2 g 青梅冻干粉末,依据文献[24]进行测定,外标法计算青梅果实中氨基酸含量。

1.4 数据处理

结合保留指数(RI)、全离子扫描图谱(Scan)及NIST11 标准谱库,进行鉴定及定性分析。定量分析通过标准曲线进行计算。使用 SPSS 23 进行显著性差异分析,最低显著水平 $p < 0.05$;主成分分析采用 MetaboAnalyst 5.0 ([https:// www. metaboanalyst. ca/](https://www.metaboanalyst.ca/));相关性热图及其他图采用 Origin 2021 软件绘制。

2 结果与分析

2.1 青梅果实芳香族特征香气分析

2.1.1 不同成熟阶段特征香气主成分分析

以不同成熟阶段的青梅果实为研究对象,共检测出芳香族特征香气物质 20 种。青梅是呼吸跃变型果实,不同成熟阶段香气物质的差异较明显^[25-26]。通过对这些香气物质进行主成分分析,有效区分了青梅果实成熟前期(花后 30、45、60 d)、近成熟期(花后 80、100 d)与成熟末期(花后 125 d),各阶段分别位于由 PC1、PC2 指征的不同象限中。游离态 PC1 和 PC2 分别表示原始变量 61.2% 和 14.2% 的信息,累计达 75.4%,如图 1 所示。结合态 PC1 和 PC2 分别表示原始变量 64.4% 和 10.9% 的信息,累计达 75.3%。结果见图 2。

由载荷图展示的信息发现,多种芳香族特征香

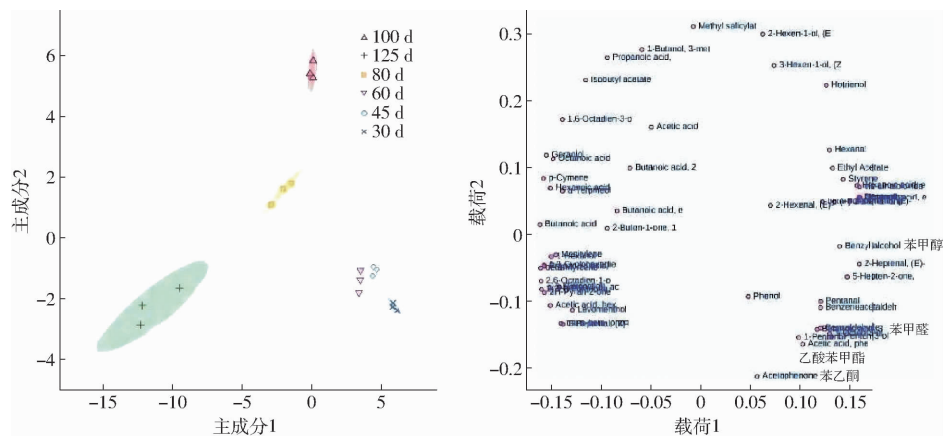


图 1 青梅果实游离态香气主成分分析

Fig. 1 Principal component analysis of free volatile compounds in Japanese apricot

气在区分果实不同成熟期中贡献作用较多。青梅果实成熟前期主要与游离苯甲醛、己酸苯甲酯、苯乙酮以及结合苯甲醛等香气物质相关。近成熟期与苯甲酸甲酯、乙酸苯甲酯、苯甲醇和丁香酚等的结合态物质相关,这些物质带来水果和花朵的香气^[27]。成熟末期与肉桂酸甲酯结合态香气物质相关。说明青梅果实在成熟过程中,芳香族特征香

气变化差异明显。其合成消耗路径应有较强的规律,可以作为区分青梅果实不同成熟度的差异物质。

2.1.2 芳香族特征香气的含量变化

对芳香族特征香气定量分析,不同成熟阶段的含量(质量比)见表1。苯甲醛总量(游离态与结合态)是青梅中含量最高的芳香族香气化合物,其次

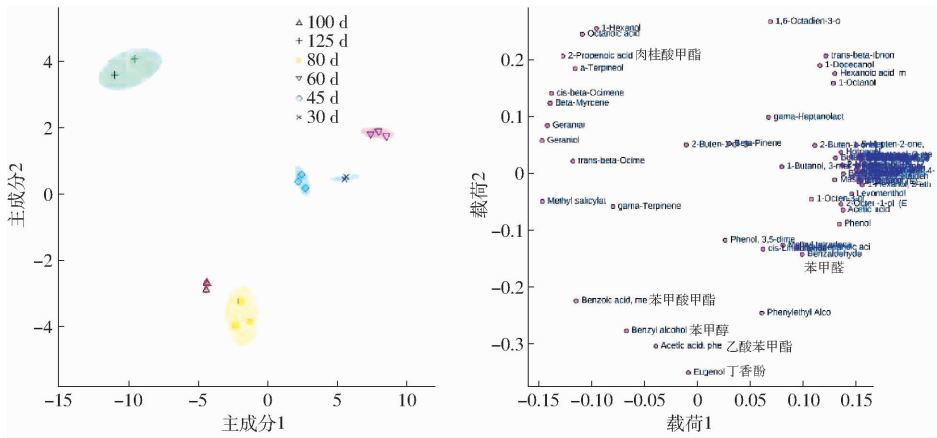


图 2 青梅果实结合态香气主成分分析

Fig.2 Principal component analyses of bound volatile compounds in Japanese apricot

表 1 青梅果实芳香族特征香气物质含量

化合物	花后时间/d					
	30	45	60	80	100	125
游离态苯甲醛	602.82 ± 6.42	843.43 ± 33.81	1 413.85 ± 168.16	254.95 ± 4.68	217.35 ± 13.96	93.77 ± 6.58
结合态苯甲醛	8 104.35 ± 456.93	12 125.56 ± 740.54	5 020.29 ± 346.13	10 657.30 ± 218.48	9 941.46 ± 113.55	8 310.74 ± 364.10
游离态苯甲醇	56.30 ± 0.21	54.14 ± 0.30	83.15 ± 4.32	50.86 ± 0.04	56.38 ± 3.16	51.28 ± 0.79
结合态苯甲醇	277.93 ± 7.54	326.11 ± 15.35	471.30 ± 55.50	3 581.36 ± 205.75	2 397.74 ± 35.09	2 209.91 ± 181.69
2,5-二甲基苯甲醛	476.67 ± 41.74	649.78 ± 57.31	493.73 ± 86.71	593.02 ± 7.35	613.34 ± 14.10	685.01 ± 70.76
肉桂酸甲酯	10.63 ± 4.93	52.07 ± 6.79	16.76 ± 6.35	46.83 ± 23.29	339.25 ± 11.82	2 205.75 ± 392.75
苯乙醇	185.41 ± 13.91	118.71 ± 7.63	63.26 ± 9.92	222.12 ± 17.35	216.93 ± 8.44	118.39 ± 15.90
游离态苯乙醛	98.32 ± 1.38	42.74 ± 2.01	46.44 ± 1.52	5.58 ± 1.79	37.35 ± 2.51	18.22 ± 3.40
结合态苯乙醛	86.92 ± 3.90	63.09 ± 0.92	58.41 ± 2.05	74.71 ± 1.05	56.39 ± 0.40	57.85 ± 1.17
4-丙基苯甲醛	60.97 ± 1.65	63.86 ± 2.09	56.90 ± 1.17	64.18 ± 3.38	66.93 ± 1.89	68.44 ± 2.13
丁香酚	23.88 ± 1.58	24.27 ± 0.14	20.41 ± 1.57	58.29 ± 3.16	74.88 ± 1.95	38.37 ± 5.88
苯甲酸甲酯	5.08 ± 0.20	9.11 ± 0.83	5.88 ± 1.38	47.39 ± 1.67	63.27 ± 1.38	61.90 ± 5.47
间-5-二甲苯酚	0.80 ± 0.08	0.91 ± 0.09	9.56 ± 6.53	18.84 ± 13.72	8.12 ± 9.26	4.11 ± 2.81
均三甲基苯	5.75 ± 0.68	5.53 ± 1.99	4.50 ± 0.91	5.62 ± 0.63	4.22 ± 2.19	4.36 ± 1.26
苯乙烯	3.92 ± 0.02	3.83 ± 0.01	3.91 ± 0.02	3.94 ± 0.03	4.16 ± 0.06	4.87 ± 0.04
乙酸苯甲酯	0.37 ± 0.01	0.42 ± 0.03	0.73 ± 0.16	9.39 ± 0.51	4.30 ± 0.09	1.54 ± 0.22
结合态苯酚	1.45 ± 0.09	1.76 ± 0.12	1.38 ± 0.34	1.98 ± 0.23	1.65 ± 0.15	1.26 ± 0.23
游离态苯酚	0.41 ± 0.23	0.45 ± 0.13	1.02 ± 0.59	0.37 ± 0.01	0.36 ± 0.08	0.58 ± 0.05
5-三甲基苯	0.86 ± 0.06	1.33 ± 0.15	1.32 ± 0.15	1.69 ± 0.41	1.69 ± 0.31	4.93 ± 0.35
苯乙酮	0.19 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.21 ± 0.02	0.14 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.24 ± 0.04

为苯甲醇、2,5-二甲基苯甲醛和肉桂酸甲酯。苯甲醛含有强烈的苦杏仁香气,并随着浓度的变化逐渐转化为坚果香、水果甜香^[28-29]。果实发育过程中,结合态苯甲醛含量在花后 45 d 达到高峰,花后 60 d 降至最低,但游离态苯甲醛在此阶段迅速增加。果实香气逐渐由苦杏仁转变为水果、花朵的香气。2,5-二甲基苯甲醛同样具有杏仁气味,在果实发育中基本呈上升趋势。青梅中的肉桂酸甲酯在成熟末期迅速积累。此外,4-丙基苯甲醛、苯甲酸甲酯、5-三甲基苯、苯乙烯、苯乙酮含量同样呈一直上升趋

势。苯乙醛总量和苯乙醇在青梅果实中含量相对较低,使果实表现出玉簪花和玫瑰的香气。发育中苯乙醛总量不断下降,苯乙醇含量在前期上升,成熟末期时下降。推测合成苯乙醇消耗苯乙醛^[30]。苯甲醇总量、丁香酚含量、间-5-二甲苯酚含量、乙酸苯甲酯含量、苯酚总量同样表现出明显的先上升后下降的趋势,其峰值一般出现在果实发育中期,即花后 80 ~ 100 d。表明此阶段是芳香族特征香气物质代谢活跃期,也是青梅果实香气变化的关键期。芳香族特征香气物质在此阶段有着较复杂的互相作用。

2.2 不同成熟期氨基酸含量变化

芳香族香气成分代谢途径主要为芳香族氨基酸苯丙氨酸^[31-32]。本实验对苯丙氨酸及其他氨基酸在不同成熟阶段的累积情况进行研究,结果见表 2。

氨基酸总量在花后 30 d 时最高,花后 100 d 最低,总体呈现逐渐下降的趋势。苯丙氨酸含量在青

梅果实发育过程中不断下降,果实成熟后期有所回升。其余氨基酸除天冬氨酸外,均呈现先下降,再在成熟末期略有上升的变化规律。天冬氨酸含量占氨基酸总量的 30% ~ 50%,在花后 60 ~ 80 d 期间出现含量峰值,随后下降。氨基酸检测结果与前人对不同成熟度青梅汁的分析结果类似^[33]。

表 2 不同生长时期青梅果实氨基酸含量
Tab.2 Concentration of amino acid in Japanese apricot fruit during different growth periods mg/kg

氨基酸	花后时间/d					
	30	45	60	80	100	125
天冬氨酸	(426.5 ± 0.7) ^e	(305.5 ± 0.7) ^a	(558.5 ± 2.1) ^d	(575.0 ± 1.4) ^e	(307.5 ± 0.7) ^a	(388.5 ± 2.1) ^b
苏氨酸	(54.5 ± 0.7) ^f	(44.5 ± 0.7) ^e	(38.0 ± 1.4) ^d	(26.5 ± 0.7) ^e	(14.5 ± 0.7) ^a	18.0 ^b
丝氨酸	65.0 ^f	54.0 ^e	(44.0 ± 1.4) ^d	(31.5 ± 0.7) ^e	(16.5 ± 0.7) ^a	(20.5 ± 0.7) ^b
谷氨酸	(172.5 ± 0.7) ^f	(139.0 ± 1.4) ^e	(109.5 ± 0.7) ^d	(77.0 ± 1.4) ^e	40.0 ^a	(56.0 ± 1.4) ^b
甘氨酸	58.0 ^f	47.0 ^e	(38.0 ± 1.4) ^d	(27.5 ± 0.7) ^e	12.0 ^a	(16.5 ± 0.7) ^b
丙氨酸	(69.0 ± 1.4) ^f	60.0 ^e	48.0 ^d	(31.0 ± 1.4) ^e	(16.5 ± 0.7) ^a	(22.5 ± 0.7) ^b
缬氨酸	(69.0 ± 1.4) ^f	57.0 ^e	(47.5 ± 3.5) ^d	(31.0 ± 1.4) ^e	17.0 ^a	(22.0 ± 1.4) ^b
蛋氨酸	15.0 ^f	(9.5 ± 0.7) ^e	8.0 ^d	5.0 ^e	1.0 ^a	2.0 ^b
异亮氨酸	(49.5 ± 0.7) ^e	(40.0 ± 1.4) ^d	(29.5 ± 2.1) ^e	(19.0 ± 1.4) ^b	10.0 ^a	12.0 ^a
亮氨酸	(91.5 ± 0.7) ^f	74.0 ^e	(53.5 ± 2.1) ^d	(39.5 ± 2.1) ^e	(18.5 ± 0.7) ^a	(22.0 ± 1.4) ^b
酪氨酸	47.0 ^e	(36.5 ± 0.7) ^d	30.0 ^e	(24.0 ± 1.4) ^b	(12.5 ± 0.7) ^a	(12.5 ± 0.7) ^a
苯丙氨酸	(55.5 ± 2.1) ^e	45.0 ^d	(37.0 ± 1.4) ^e	25.0 ^b	(14.5 ± 0.7) ^a	16.0 ^a
赖氨酸	(90.5 ± 2.1) ^e	(76.5 ± 0.7) ^d	(61.0 ± 1.4) ^e	(42.5 ± 3.5) ^b	22.0 ^a	(24.0 ± 1.4) ^a
组氨酸	33.0 ^e	(30.5 ± 2.1) ^d	22.0 ^e	(17.5 ± 0.7) ^b	(8.5 ± 0.7) ^a	(8.5 ± 0.7) ^a
精氨酸	(75.5 ± 3.5) ^e	(49.0 ± 2.8) ^d	(40.5 ± 2.1) ^e	25.0 ^b	(13.5 ± 0.7) ^a	16.0 ^a
脯氨酸	(47.0 ± 1.4) ^e	(50.0 ± 1.4) ^d	(50.5 ± 0.7) ^d	(31.0 ± 1.4) ^b	27.0 ^a	(28.5 ± 0.7) ^{ab}
总量	1 419.0	1 118.0	1 215.5	1 028.0	551.5	685.5

注:同行数据不同字母表示不同发育时期果实中氨基酸含量存在差异($p < 0.05$)。

2.3 芳香族特征香气物质与氨基酸前体物相关性分析

苯丙氨酸通过转氨、脱羧等作用形成苯甲醛或苯乙醛,之后形成酯类、醇类。肉桂酸甲酯、苯甲醛、苯甲酸、苯乙醇、丁香酚等多种物质检出表明青梅果实中同时存在 PAL 酶催化、苯基丙烯酸合成途径以及 C₆-C₂等多条苯丙氨酸代谢通路。

为进一步探究果实成熟过程中苯丙氨酸和芳香族特征香气物质的联系,分析香气物质的来源与形成,本实验对苯丙氨酸含量与芳香族特征香气物质含量进行斯皮尔曼秩相关性分析,检验结果如图 3 所示。

苯甲醛含量与苯丙氨酸含量相关性较低。肉桂酸甲酯含量与苯丙氨酸含量呈负相关,苯甲醇等物质含量均与苯丙氨酸含量呈显著(或极显著)负相关,但这些物质与苯甲醛含量均为正相关关系,验证了前人总结的合成途径^[18]。说明苯甲醛是苯甲醇等物质的直接前体,苯丙氨酸经脱氨形成肉桂酸,非 β 氧化再脱羧形成苯甲醛,之后进行氧化或脱氢形成苯甲酸或苯甲醇,与果实中其他物质结合形成酯

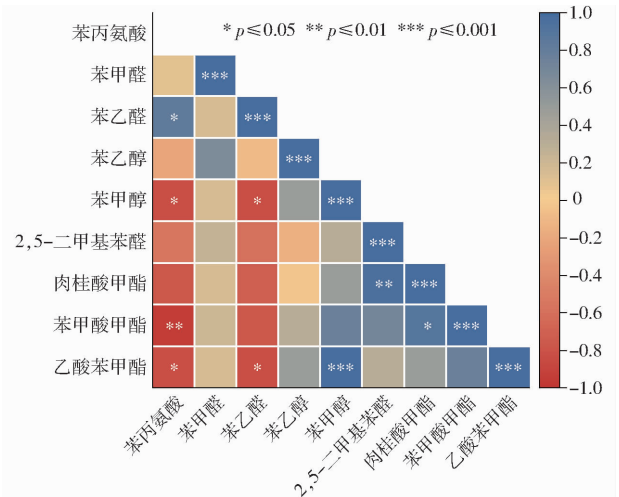


图 3 苯丙氨酸含量及其香气物质含量的相关性
Fig.3 Correlation analysis of content of phenylalanine and content of related aroma substances

类。苯甲醛为 PAL 非 β 氧化路径调控关键产物,与肉桂酸甲酯、苯甲醇、苯甲酸甲酯等存在正向调节机制,同时也受到更多酶或调控因子的协调影响。

直接影响因素即苯甲醇等物质的合成消耗了作为前体物质的苯甲醛,但苯甲醛本底水平较高,合成

消耗减少量不明显。文献[34]还发现在脂质过氧化物等条件下,苯乙醛、苯丙酮酸也可生成苯甲醛。此外,推测苯甲醛含量变化可能与生长环境和天气状况有关,花后时间 60 d 左右苯甲醛含量剧烈降低,此阶段产地环境受梅雨季节影响较大^[5]。

苯丙氨酸同时为苯乙醛的前体物质,相关性分析结果表明苯乙醛含量与苯丙氨酸含量呈显著正相关($p < 0.05$)。说明苯丙氨酸作为苯乙醛的前体,其含量增加会促进苯乙醛的合成,且本身的累积速度大于合成苯乙醛的消耗速度。苯丙氨酸作为苯乙醛及苯甲醛合成的前体物,在两种代谢路径上相关性表达相反,结合苯甲醇、乙酸苯甲酯等物质含量与苯乙醛含量呈显著负相关,推测苯甲醇和苯乙醛的合成途径存在竞争关系。但目前还未有关于青梅中两种香气代谢路径的具体报道,相关酶学研究、代谢组学分析和与产地气候状况的相关性分析还有待进一步开展。

3 结 论

(1)以不同成熟时期青梅果实为对象,通过顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术提取测定果实中香气成分,确定了芳香族特征香气物质为区分青梅果实成熟阶段的重要的物质。芳香族香气变化趋势由苯甲醛含量变化主导。成熟中期(花后时间 80 ~ 100 d)是青梅果实特征性香气成分含量变化的关键期,也是氨基酸含量累积的最低点,苯丙氨酸作为芳香族特征香气物质的前体在此阶段大量分解、衍化。

(2)青梅芳香族特征香气物质来源于苯丙氨酸代谢途径。苯甲醛、苯乙醛等香气物质与苯丙氨酸相关性分析结果证明,苯甲醛与苯乙醛合成途径存在竞争关系。苯甲醛的累积变化,证明青梅果实发育过程中芳香族特征香气的形成,由苯丙氨酸代谢而来,且通过非 β 氧化途径形成。

参 考 文 献

[1] 刘兴艳,蒲彪,刘云,等.大邑果梅基础营养成分含量的测定和研究[J].食品研究与开发,2007,28(6):146-148.
LIU Xingyan, PU Biao, LIU Yun, et al. Determination of the basic nutritional ingredient of plums (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) in Dayi[J]. Food Research and Development, 2007, 28(6): 146-148. (in Chinese)

[2] 张晓,庄子龙,刘英,等.基于深度学习的青梅品质智能分选技术与装备研究[J].农业机械学报,2022,53(11):402-411.
ZHANG Xiao, ZHUANG Zilong, LIU Ying, et al. Technology and equipment research of green plum quality intelligent sorting based on deep learning[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2022, 53(11): 402-411. (in Chinese)

[3] 蒋益虹.青梅果醋醋酸发酵工艺的优化[J].农业机械学报,2005,36(7):85-88.
JIANG Yihong. Technology optimization of acetic acid fermentation of greengage vinegar[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2005, 36(7): 85-88. (in Chinese)

[4] BAILLY C. Anticancer properties of *Prunus mume* extracts(Chinese plum, Japanese apricot) [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2020, 246: 1-7.

[5] 刘敏欣,刘畅,王鹰翔,等.青梅果实成熟期间特征性主香成分的积累分析[J].食品科学,2023,44(14):344-351.
LIU Minxin, LIU Chang, WANG Yingxiang, et al. Analysis of the accumulation of major aroma components in Japanese apricot fruit (*Prunus mume* Siebold et Zucc.) during ripening[J]. Food Science, 2023, 44(14): 344-351. (in Chinese)

[6] 杜沁岭,屠婷瑶,徐文,等.糖渍对青梅中挥发性和特征香气物质的影响[J].中国食品添加剂,2022,33(5):50-56.
DU Qinling, TU Tingyao, XU Wen, et al. Effect of candying process on volatile and characteristic aroma compounds of fresh green plums[J]. China Food Additives, 2022, 33(5): 50-56. (in Chinese)

[7] 林耀盛,刘学铭,李升锋,等.青梅腌制过程中的风味物质变化[J].热带作物学报,2015,36(8):1530-1535.
LIN Yaosheng, LIU Xueming, LI Shengfeng, et al. Changes of volatile flavor compounds of *Prunus mume* during pickling[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2015, 36(8): 1530-1535. (in Chinese)

[8] ZHANG Man, ZHONG Tao, HEYGI F, et al. Effects of inoculation protocols on aroma profiles and quality of plum wine in mixed culture fermentation of *Metschnikowia pulcherrima* with *Saccharomyces cerevisiae* [J]. LWT, 2022, 161: 113338.

[9] 严红光,林莉,符洋,等.不同成熟度青梅果实发酵果酒品质分析[J].食品科技,2019,44(8):77-81.
YAN Hongguang, LIN Li, FU Yang, et al. Effect of fruit maturity on chemical quality of plum wine [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(8): 77-81. (in Chinese)

[10] 杨红亚,吴少华,王兴红,等.气质联用分析青梅发酵酒和浸泡酒的香气成分[J].酿酒科技,2005(9):80-83.
YANG Hongya, WU Shaohua, WANG Xinghong, et al. Analysis of flavoring compositions in green plum fruit fermenting wine and in green plum fruit steeping wine by GC-MS[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2005(9): 80-83. (in Chinese)

[11] XU Lirong, WANG Shihao, TIAN Ailing, et al. Characteristic volatile compounds, fatty acids and minor bioactive components in oils from green plum seed by HS-GC-IMS, GC-MS and HPLC[J]. Food Chemistry: X, 2023, 17: 100530.

[12] 刘康. 梅果实特征香气的鉴定及储藏条件对香气物质的影响[D].南京:南京农业大学,2019.
LIU Kang. Identification of aroma characteristics of fruits and effect of storage conditions on aroma in Japanese apricot [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2019. (in Chinese)

[13] 李甄,刘康,倪晓鹏,等.两个果梅栽培品种果实香气物质的种类和动态变化[J].北京林业大学学报,2017,39(增刊1):46-56.

- LI Zhen,LIU Kang,NI Xiaopeng,et al. The species and dynamic changes of fruit aroma compounds in two cultivars of *Prunus mume*[J]. Journal of Beijing Forestry University,2017,39(Supp. 1):46 – 56. (in Chinese)
- [14] 马莹莹,马赫川,刘清斌,等. 基于 HS – SPME – GC – MS 的青梅酒香气成分研究[J]. 安徽农业科学,2015,43(26) :349 – 353.
MA Yingying,WU Hechuan,LIU Qingbin,et al. Study on the aromatic components of green plum wine by HS – SPME – GC – MS[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences,2015,43(26) :349 – 353. (in Chinese)
- [15] 赵笑梅,吴青,陈宇,等. 青梅在梅坯制作过程中的香气成分变化[J]. 现代食品科技,2013,29(4) :885 – 889,816.
ZHAO Xiaomei,WU Qing,CHEN Yu,et al. Changes of aromatic components of greengage during salted plum processing[J]. Modern Food Science and Technology,2013,29(4) :885 – 889,816. (in Chinese)
- [16] LIU Bangdi,JIAO Wenxiao,WANG Baogang,et al. Near freezing point storage compared with conventional low temperature storage on apricot fruit flavor quality (volatile, sugar, organic acid) promotion during storage and related shelf life[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 249: 100 – 109.
- [17] 丁超,叶富根,李汴生. 青梅烟熏过程中挥发性风味物质的变化[J]. 食品与发酵工业,2011,37(10) :178 – 183.
DING Chao,YE Fugen,LI Biansheng,et al. Changes of volatile flavor compounds in *Prunus mume* during smoking processing [J]. Food and Fermentation Industries,2011,37(10) :178 – 183. (in Chinese)
- [18] DUDAREVA N, KLEMPIEN A, MUHLEMANN J K, et al. Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds[J]. New Phytologist, 2013, 198(1) : 16 – 32.
- [19] 李芳芳. 套袋对‘库尔勒香梨’果实香气物质的影响及其生理机制[D]. 南京:南京农业大学,2014.
LI Fangfang. Effects of bagging on aroma compounds and its physiological mechanism in ‘kuerlexiangli’ fruit[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University,2014. (in Chinese)
- [20] BOATRIGT J, NEGRE F, CHEN X, et al. Understanding in vivo benzenoid metabolism in *Petunia petal* tissue[J]. PlantPhysiol,2004,135(4) :1993 – 2011.
- [21] 杨晓,陈芳,李景明. 植物中 2-苯乙醇的合成研究进展[J]. 园艺学报,2010,37(10) :1690 – 1694.
YANG Xiao,CHEN Fang,LI Jingming. Research progress on 2-phenylethanol biosynthesis in plants[J]. Acta Horticulturae Sinica,2010,37(10) :1690 – 1694. (in Chinese)
- [22] CHEN K, WEN J, MA L,et al. Dynamic changes in norisoprenoids and phenylalanine-derived volatiles in off-vine Vidal blanc grape during late harvest[J]. Food Chemistry, 2019,289:645 – 656.
- [23] 邱爽,刘畅,谢美林,等. 不同产区“红灯”樱桃香气成分与产地生态因子相关性分析[J]. 食品工业科技,2020,42(11) : 240 – 247.
QIU Shuang,LIU Chang,XIE Meilin,et al. Correlation analysis between aroma components and ecological factors of ‘Hongdeng’ cherry in different producing areas[J]. Science and Technology of Food Industry,2020,42(11) :240 – 247. (in Chinese)
- [24] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中氨基酸的测定: GB 5009. 124—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [25] FYFE S, SMYTH H E,SCHIRRA H J,et al. Physical properties and magnetic resonance imaging of the Australian green plum (*Buchanania obovata*) through maturity and ripening and across locations[J]. Postharvest Biology and Technology,2023,205: 112494.
- [26] 薛彦斌,久保康隆,稻叶昭次,等. 青梅果实的采后成熟特性和肉质变化[J]. 中国南方果树,1999(3) :34 – 37.
- [27] VAN GEMERT L J. Odour thresholds: compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. The Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV,2011.
- [28] 陈臣,周洁,周琦,等. 杏仁中的香气化合物及其风味品质影响因素研究进展[J/OL]. 食品科学, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20230206.1734.015.html>.
- [29] 田竹希,龙明秀,李咏富,等. 玛瑙红樱桃果实不同发育阶段香气成分分析[J]. 食品工业科技,2022,43(7) :333 – 342.
TIAN Zhuxi, LONG Mingxiu, LI Yongfu, et al. Study on aroma constituents of Manaohong cherry cultivar at different development stages[J]. Science and Technology of Food Industry,2022,43(7) :333 – 342. (in Chinese)
- [30] 林玉友. 威代尔葡萄及其芽变香气物质 2-苯乙醇含量动态变化与调控措施效应研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2019.
LIN Yuyou. Dynamic changes of 2-phenylethanol content and its effect under agronomic regulation in Vidal grape and its bud sport[D]. Shenyang:Shenyang Agricultural University,2019. (in Chinese)
- [31] 贾卫民,王之王,吴晓红,等. 梅果挥发性成分分析[J]. 精细化工,2011,28(10) :987 – 990.
JIA Weimin,WANG Zhijian,WU Xiaohong,et al. Analysis of volatile components of plum[J]. Fine Chemicals,2011,28(10) : 987 – 990. (in Chinese)
- [32] 李甄. 梅果实和浸渍酒香气物质的鉴定及变化规律分析[D]. 南京:南京农业大学,2015.
LI Zhen. Identification and dynamic change analysis of aroma in Japanese apricot fruits and wine[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University,2015. (in Chinese)
- [33] 林钥铭,杨颖,杨雪,等. 成熟度对青梅果汁营养成分及风味的影响[J]. 浙江农业学报,2014,26(4) :1049 – 1054.
LIN Yueming,YANG Ying,YANG Xue,et al. Effects of ripe stage on nutritional composition and flavor of green mume juice [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis,2014,26(4) :1049 – 1054. (in Chinese)
- [34] HIDALGO F J,ZAMORA R. Formation of phenylacetic acid and benzaldehyde by degradation of phenylalanine in the presence of lipid hydroperoxides: new routes in the amino acid degradation pathways initiated by lipid oxidation products[J]. Food Chemistry:X, 2019,2:100037.