

doi:10.11937/bfyy.20183013

# GC-MS 和 UPLC 技术对黄色樱桃番茄果实品质性状与挥发性物质分析

张 静<sup>1</sup>, 赵建涛<sup>1</sup>, 张雅婷<sup>1</sup>, 梁 燕<sup>1</sup>, 崔 璐<sup>2</sup>

(1. 西北农林科技大学 园艺学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘 要:**以 4 种黄色樱桃番茄为试材, 采用气相色谱-质谱联用法对番茄的果实挥发性物质和糖酸进行了测定, 同时采用液相色谱仪法对其果实的主要营养性状, 包括抗坏血酸含量、番茄红素含量和 Beta-胡萝卜素含量进行了测定, 研究了番茄重要品质指标以及挥发性物质之间的相互关系, 以期对番茄品质鉴定改良和品质育种提供参考依据。结果表明: 黄色樱桃番茄中主要的糖是果糖、葡萄糖和蔗糖, 主要的有机酸是苹果酸、丁二酸和柠檬酸。黄色樱桃番茄果实中的挥发性物质有 52 种以上, 其中醇类、醛类、酮类和酯类物质构成了番茄果实挥发性物质的主要成分。在 4 份黄色樱桃番茄中均检测到的挥发性物质有 16 种。对 4 份番茄材料聚类结果表明, 来自相同代谢途径的挥发性物质大多数在一个聚类亚群。对主要营养指标和 16 种挥发性物质的主成分分析结果表明, 前 2 个主成分的累积方差贡献率达到 82.907% 以上。

**关键词:**黄色樱桃番茄; 挥发性物质; 气相色谱-质谱联用仪

**中图分类号:**S 641.201 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2019)05-0012-09

樱桃番茄(*Lycopersicon esculentum* Mill.), 俗称圣女果, 被联合国粮农组织列为优先推广的“四大水果”之一<sup>[1]</sup>。樱桃番茄富含多种营养物质、维生素和矿质元素, 如维生素 A、维生素 B<sub>2</sub>、维生素 C、钙、镁、锌、碘、类黄酮类、类胡萝卜素等<sup>[2-3]</sup>。番茄红素更是被认为具有很好的防癌、降压等作用<sup>[4-6]</sup>。樱桃番茄果实中的挥发性物质不仅影响着番茄独特的风味, 同时其在抵御病虫害胁迫、维持自身正常生长方面也发挥着重要作用<sup>[7-8]</sup>。此外, 果实挥发性物质也被认为与人体健康存在着关系<sup>[9]</sup>。目前针对番茄果实挥发性物质

的研究主要集中在红粉紫色番茄上<sup>[10-13]</sup>, 单独针对黄色樱桃番茄的研究尚鲜见报道。该研究利用顶空固相微萃取技术(Head space solid-phase micro-extractions, HS-SPME)和气相色谱-质谱联用仪(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对 4 种黄色樱桃番茄的挥发性物质特性进行测定, 利用 GC-MS 技术测定果实中的糖酸含量, 利用液相色谱法(Ultra Performance LC, UPLC)测定了果实中的抗坏血酸含量、番茄红素含量和 Beta-胡萝卜素含量; 同时, 对黄色樱桃番茄果实中抗坏血酸、番茄红素与挥发性物质、糖酸含量之间的相关性进行了分析, 以期对深入研究番茄重要品质指标以及挥发性物质之间的相互关系提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试黄色樱桃番茄(品种编号分别为 LY-

**第一作者简介:**张静(1979-), 女, 博士, 高级实验师, 研究方向为园艺植物生理及代谢机理。E-mail: yzjhj@nwsuaf.edu.cn.

**责任作者:**崔璐(1981-), 女, 博士, 高级实验师, 研究方向为果蔬品质检验检测。E-mail: cuiluctl@nwsuaf.edu.cn.

**基金项目:**陕西省果业资助项目(2017GYZX11); 国家林业局保护司资助项目(K3130216011)。

**收稿日期:**2018-10-11

Y4、LY-Y68、LY-Y16 和 LY-Y145)均由西北农林科技大学园艺学院番茄育种课题组提供。

主要试剂:2-壬酮(色谱纯)、甲氧基胺盐酸盐购自上海迈瑞尔公司;抗坏血酸、番茄红素、Beta-胡萝卜素标品(色谱纯),购自北京中科仪友化工公司;氯仿购自天津科密欧化学试剂有限公司;甲醇(色谱纯)购自美国天地有限公司;N-甲基-N-三甲基硅烷基-三氟乙酰(MSTFA)购自美国 Sigma 有限公司。

仪器与设备:匀浆机购自荷兰皇家飞利浦公司;恒温磁力搅拌器购自美国 Thermo 公司;SPME 手动进样器购自美国 Supelco 公司;PDMS (100  $\mu\text{m}$ )固相微萃取头购自美国 Supelco 公司;ISQ 气质联用仪购自美国 Thermo Fisher Scientific 公司;LC-20A 高效液相色谱仪购自日本岛津公司。

## 1.2 试验方法

供试番茄材料于2016年1月育苗,3月底定植于园艺学院试验站塑料大棚内。每个材料定植12株,不同材料之间种植密度和管理方式一样。在果实成熟时(7月初)每个材料选取8株,在第3穗果上选取成熟度一致、大小均一的果实进行品质指标和挥发性物质含量的测定。

### 1.3 项目测定

#### 1.3.1 挥发性物质含量测定

参照常培培等<sup>[13]</sup>的方法。每个品种分别取成熟期一致大小均匀的10个果实,用匀浆机打成匀浆。取约18g番茄果肉匀浆,并加入5g无水硫酸钠,同时加入10  $\mu\text{L}$  0.025  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的2-壬酮标样于40 mL顶空瓶中,立即用聚四氟乙烯丁基合成橡胶隔片密封,置于50  $^{\circ}\text{C}$ 恒温磁力搅拌器上,磁力搅拌速率为500  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,平衡10 min。然后顶空固相微萃取吸附35 min,立即插入色谱气化室,解吸3 min,进行GC-MS分析。每个品种3次重复,取平均值。

GC条件:色谱柱为HP-INNOWAX弹性石英毛细管柱(60  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度250  $^{\circ}\text{C}$ ;进样方式:不分流进样;升温程序:40  $^{\circ}\text{C}$ 保持2.5 min,10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至110  $^{\circ}\text{C}$ ,然后以6  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至230  $^{\circ}\text{C}$ ,维持8 min;载气为高纯He(99.999%);流速1.0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

MS条件:电离方式为电子电离(EI);电离电

压70 eV;离子源温度250  $^{\circ}\text{C}$ ;质谱扫描质量范围35~500  $\text{m/z}$ 。

物质定性定量分析:各组分经Xcalibur软件处理、NIST(107k compounds)和WILEY(320k compounds Version 6.0)谱库检索后进行定性分析(正反匹配率 $\geq 800$ 的结果予以报道)。利用面积归一法和内标法对挥发性物质的相对含量进行定量分析<sup>[11-18]</sup>。香味各组分的含量( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )=各组分峰面积/内标峰面积 $\times$ 内标量( $\mu\text{g}$ )/样品量( $\text{g}$ )<sup>[12]</sup>。

#### 1.3.2 糖酸含量测定

果实中糖、有机酸的提取参考LISEC等<sup>[19]</sup>、张燕子<sup>[20]</sup>的方法,略有改动。取约100 mg果实于液氮中研磨成粉末的果实组织,用75%甲醇于75  $^{\circ}\text{C}$ 提取30 min,经氯仿抽提后,分别取2、100  $\mu\text{L}$ 上清液于2.0 mL Eppendorf离心管中进行真空干燥(2份提取物分别用于高、低含量代谢物的测定)。然后使用甲氧胺盐酸盐(methoxyamine hydrochloride)和N-甲基-N-(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamide, MSTFA)于37  $^{\circ}\text{C}$ 进行衍生。衍生后,使用ISQ GC-MS(Thermo Scientific instruments, USA)检测代谢物。

GC条件:色谱柱为DB-MS弹性石英毛细管柱(30  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度250  $^{\circ}\text{C}$ ;进样方式:不分流进样;升温程序:70  $^{\circ}\text{C}$ 保持2.5 min,10  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至300  $^{\circ}\text{C}$ 维持5 min;载气为高纯He(99.999%);流速1.0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

MS条件:电离方式为电子电离(EI);电离电压70 eV;离子源温度250  $^{\circ}\text{C}$ ;质谱扫描质量范围50~600  $\text{m/z}$ 。

物质定性定量分析:采用外标法<sup>[20]</sup>确定样品中各组分及其含量。

#### 1.3.3 其它营养品质指标的测定

番茄红素含量测定参考刘沐霖等<sup>[22]</sup>的方法,抗坏血酸含量测定参考杨巍等<sup>[23]</sup>的方法。Beta-胡萝卜素含量测定参考程孙亮等<sup>[24]</sup>的方法。测定时,每个材料选取15个果实,匀浆机打成匀浆,每个指标重复测定5次。

## 1.4 数据分析

试验数据利用Excel 2003软件进行统计分析;利用SPSS 20.0软件t检验分析对试验数据

进行显著性检验分析和主成分分析;利用 R 语言对数据进行聚类分析和相关性分析并绘图,分析前先利用 SPSS 软件对数据进行 Standardization ((x-mean)/sd)标准化处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 黄色樱桃番茄重要营养品质特性

由表 1 可知,4 种黄色樱桃番茄果实番茄红素含量、抗坏血酸含量存在显著差异( $P<0.05$ )。品种 LY-Y68 的番茄红素、抗坏血酸、beta-胡萝卜素含量在 4 份材料中均是最高的。LY-Y68 和

LY-Y145 的番茄红素含量显著高于 LY-Y4、LY-Y16;LY-Y68 和 LY-Y145 的 Beta-胡萝卜素含量差异不显著,但与 LY-Y4、LY-Y16 差异显著。

### 2.2 黄色樱桃番茄果实糖酸含量特性

由表 2 可知,4 种黄色樱桃番茄中果糖和葡萄糖含量较高。番茄材料 LY-Y4 的果糖和葡萄糖含量最高,与其它黄色樱桃番茄存在显著差异。LY-Y145 的苹果酸和丁二酸含量在 4 份黄色樱桃番茄中含量最高,但苹果酸含量在 4 份材料间差异不显著。因此,4 份黄色樱桃番茄果实糖含量之间的差异较有机酸含量之间的差异更大。

表 1 4 种黄色樱桃番茄主要营养性状含量

Table 1 Main nutritional quality of four yellow cherry tomato accessions

品种 Variety	番茄红素含量 Lycopene content/(mg · (100g) <sup>-1</sup> )	抗坏血酸含量 Ascorbic acid content/(mg · (100g) <sup>-1</sup> )	Beta-胡萝卜素含量 Beta-carotene content/(mg · g <sup>-1</sup> )
LY-Y4	0.52d	106.16b	0.17b
LY-Y16	0.69c	77.53d	0.19b
LY-Y68	19.83a	117.51a	0.29a
LY-Y145	15.34b	78.82c	0.27a

注:同列数据后不同小写字母表示在  $P<0.05$  水平上差异显著。下同。

Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference at 0.05 level. The same below.

表 2 4 种黄色樱桃番茄主要糖、酸含量

Table 2 Main sugars and acids content of four yellow cherry tomato accessions

品种 Variety	苹果酸 Malic acid	丁二酸 Butanedioic acid	柠檬酸 Citric acid	果糖 Fructose	葡萄糖 Glucose	蔗糖 Sucrose
LY-Y4	0.98a	0.43ab	7.22a	63.99a	40.98a	1.05ab
LY-Y16	1.24a	0.70ab	4.98ab	26.34bc	17.67bc	0.92b
LY-Y68	0.98a	0.39b	2.02b	13.28c	9.07c	0.22b
LY-Y145	2.05a	0.85a	5.52ab	31.80b	23.44b	2.52a

### 2.3 黄色樱桃番茄果实挥发性物质特性

在 4 份黄色樱桃番茄材料中共检测到 52 种挥发性物质(表 3),另外还有少量物质未能鉴定出来。4 份黄色樱桃番茄中鉴定出来的物质分别

占色谱流出组分的 88.00%,76.43%,89.81%和 84.98%。在黄色樱桃番茄中挥发性物质主要是醇类、醛类、酮类、脂类物质和一些烃类物质,其中,醛类物质的含量最高,其次是醇类(表 4)。

表 3 4 种黄色樱桃番茄果实挥发性物质含量

Table 3 Fruit volatiles content in four yellow cherry tomato accessions

序号 No.	挥发性物质 Volatile substances	化学式 Chemical formula	保留时间 RT/min	正匹配率 SI	反匹配率 RSI	含量 Content/(μg · kg <sup>-1</sup> )			
						LY-Y4	LY-Y16	LY-Y68	LY-Y145
醇类									
1	乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	6.91	959	959	271.97	150.32	140.26	99.26
2	3-甲基-1-丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	11.47	814	839	24.56	—	—	31.75
3	正戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	12.16	906	915	30.20	33.50	49.35	62.62
4	正己醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	13.93	935	935	459.34	540.96	360.25	450.26
5	顺-3-己烯-1-醇	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	14.57	915	923	218.20	324.42	286.64	365.61
6	反-2-己烯-1-醇	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	14.91	865	831	—	42.36	—	57.92

表 3(续)  
Table 3(Continued)

序号 No.	挥发性物质 Volatile substances	化学式 Chemical formula	保留时间 RT/min	正匹配率 SI	反匹配率 RSI	含量 Content/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )			
						LY-Y4	LY-Y16	LY-Y68	LY-Y145
7	壬醇	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	9. 21	809	841	—	30. 21	—	110. 75
8	1-辛醇 I	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	17. 80	807	874	—	20. 04	—	23. 65
9	反-2-辛烯-1-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	18. 66	888	847	—	70. 05	69. 10	243. 10
10	壬醇	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	9. 21	809	841	—	67. 28	—	136. 28
11	1-正癸醇	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	21. 37	808	887	—	—	—	54. 86
12	香叶醇	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	24. 64	828	885	—	—	—	41. 09
13	2,4-癸烯-1-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	25. 27	813	864	—	32. 27	—	463. 61
14	苯乙醇	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	24. 23	869	858	27. 03	57. 07	—	40. 31
	小计					1 031. 30	1 368. 48	905. 60	2 181. 07
	醛类								
15	己醛 H	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	9. 42	918	918	858. 65	198. 24	186. 69	57. 21
16	反-2-己烯醛	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	11. 85	924	934	537. 59	293. 42	57. 33	556. 00
17	顺-2-庚烯醛	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	13. 73	900	925	39. 71	51. 27	80. 71	54. 95
18	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	14. 86	884	892	46. 75	43. 85	—	—
19	反-2-辛烯醛	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	15. 61	867	874	101. 44	151. 81	332. 64	255. 62
20	癸醛	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	16. 76	849	873	60. 67	37. 82	83. 60	—
21	反-2-壬烯醛	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	17. 54	864	870	47. 99	29. 62	71. 22	19. 15
22	$\beta$ -环柠檬醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	19. 28	883	823	—	—	—	65. 65
23	反-2-癸烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	19. 53	847	857	43. 59	—	—	—
24	$\beta$ -柠檬醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	21. 11	899	900	—	—	—	40. 83
25	2-十一烯醛	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	18. 77	807	836	—	—	40. 15	—
26	反-2,4-癸二烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	21. 69	856	866	428. 17	655. 06	1 718. 90	1 402. 81
27	顺-4,5-环氧-反-2-癸烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	25. 84	802	808	132. 00	192. 51	273. 00	—
	小计					2 296. 56	1 653. 60	2 844. 24	2 452. 22
	酮类								
28	3-辛酮	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	12. 44	810	849	—	—	—	31. 95
29	6-甲基-5-庚烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	13. 86	907	907	—	—	—	334. 33
30	反-香叶基丙酮	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	23. 16	925	925	110. 79	106. 27	159. 23	333. 33
31	Beta-紫罗酮	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	24. 80	909	909	113. 48	179. 85	219. 04	610. 12
32	法尼基丙酮	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O	31. 53	860	863	—	—	83. 61	595. 73
	小计					224. 27	286. 12	461. 88	1 905. 46
	烃类								
33	十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	11. 21	826	861	28. 36	51. 31	—	—
34	十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	12. 90			—	35. 58	—	—
35	十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	18. 33	806	812	34. 57	—	51. 02	39. 82
36	4-十八烯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	18. 67			23. 43	—	—	—
37	十七烷	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	20. 19	876	819	50. 27	—	51. 97	73. 21
38	十八烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	21. 92	811	854	—	—	—	62. 67
39	十九烷	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	23. 70			—	—	—	53. 47
40	9-己基-十七烷	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	22. 51			—	—	—	25. 64
	小计					136. 63	86. 89	102. 99	254. 81
	酯类								
41	乙酸乙酯					—	—	—	81. 68
42	辛酸乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	15. 48	815	842	32. 08	43. 19	76. 93	51. 22
43	硬脂酸乙烯基酯					41. 13	31. 52	78. 69	—
44	肉豆蔻酸异丙酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	35. 12	849	925	31. 42	—	—	—
45	肉豆蔻酸乙酯					—	34. 57	—	—
46	十四烷酸乙酯	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	26. 25	823	816	—	—	—	33. 15
47	棕榈酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	28. 92	818	889	55. 20	184. 88	108. 31	125. 18
48	棕榈酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	29. 45	815	851	23. 71	425. 31	252. 25	225. 40
49	棕榈酸异丙酯	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	29. 74	877	877	25. 02	—	—	—
50	亚油酸乙酯	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	34. 46	885	835	—	—	—	21. 06
	小计					208. 56	719. 47	516. 18	537. 69
	其它								

表 3(续)  
Table 3(Continued)

序号 No.	挥发性物质 Volatile substances	化学式 Chemical formula	保留时间 RT/min	正匹配率 SI	反匹配率 RSI	含量 Content/(μg • kg <sup>-1</sup> )			
						LY-Y4	LY-Y16	LY-Y68	LY-Y145
51	2-正戊基呋喃	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	11.99	875	905	77.29	261.58	219.18	—
52	2-异丁基噻唑 未鉴定化合物	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NS	15.18	900	902	448.00	568.34	621.20	335.68
						525.29	829.92	840.38	335.68
						603.12	1 524.97	643.65	1 361.67
总计						5 025.72	6 469.44	6 314.93	9 064.28

注：—未检测出。  
Note:— Undetected.

表 4 4 种黄色樱桃番茄果实中各类挥发性物质含量及相对含量  
Table 4 Contents and relative contents of four yellow cherry tomato accessions

种类 Variety	LY-Y4		LY-Y16		LY-Y68		LY-Y145	
	含量 Content	相对含量 Relative	含量 Content	相对含量 Relative	含量 Content	相对含量 Relative	含量 Content	相对含量 Relative
	/(μg·kg <sup>-1</sup> )	content/%	/(μg·kg <sup>-1</sup> )	content/%	/(μg·kg <sup>-1</sup> )	content/%	/(μg·kg <sup>-1</sup> )	content/%
醇类 Alcohols	1 031.30	20.52	1 368.48	21.15	905.60	14.34	2 181.07	24.06
醛类 Aldehydes	2 296.56	45.70	1 653.60	25.56	2 844.24	45.04	2 452.22	27.05
酮类 Ketones	224.27	4.46	286.12	4.42	461.88	7.31	1 905.46	21.02
烃类 Hydrocarbon	136.63	2.72	86.89	1.34	102.99	1.63	254.81	2.81
酯类 Esters	208.56	4.15	719.47	11.12	516.18	8.17	537.69	5.93
其它 Others	525.29	10.45	829.92	12.83	840.38	13.31	335.68	3.70
合计 Total	4 422.60	88.00	4 944.47	76.43	5 671.28	89.81	7 666.93	84.58

LY-Y4 中共分别检测到 30 种挥发性物质。其中醛类占到总挥发性物质含量的 45.70%，其次是醇类，占到总含量的 20.52%。酮类、烃类和脂类的含量相对较低。醛类中主要是己醛、反-2-己烯醛、反-2-辛烯醛、癸醛、反-2,4-癸二烯醛、顺-4,5-环氧-反-2-癸烯醛。醇类物质主要是乙醇、正己醇和顺-3-己烯醇。LY-Y4 中的各类挥发性物质相对含量和 LY-Y68 相似，醛类物质占有挥发性物质的 1/2 左右。其次是一些醇类和脂类物质。而 LY-Y16 和 LY-Y145 的挥发性物质特性比较相似，含量最高的是醛类，但是与 LY-Y4 和 LY-Y68 相比，只占其醛类相对含量的 56%左右。

在 4 份黄色樱桃番茄果实中均检测到的挥发性物质有 16 种：乙醇、正戊醇、正己醇、顺-3-己烯-1-醇、己醛、反-2-己烯醇、顺-2-庚烯醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬烯醛、反-2,4-癸二烯醛、反式香叶基丙酮、Beta-紫罗酮、辛酸乙酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯和 2-异丁基噻唑。

2.4 黄色樱桃番茄品质性状与主要挥发性物质的相关性分析

利用 R 语言对番茄的主要营养性状和 16 种共性挥发性物质进行相关性分析，由图 1 可知，番

茄红素和 Beta-胡萝卜素含量呈现出极显著正相关( $P<0.01$ )，与反-2-辛烯醛、反-2,4-癸二烯醛含量呈显著正相关( $P<0.05$ )；抗坏血酸含量和反-2-壬烯醛含量之间具有显著的正相关性( $P<0.05$ )。Beta-胡萝卜素含量和反-2,4-癸二烯醛含量之间具有极显著的正相关性( $P<0.01$ )，与反-2-辛烯醛含量之间具有显著的正相关性( $P<0.05$ )，与反-香叶基丙酮含量、Beta-紫罗兰酮含量呈现显著相关性( $P<0.05$ )；苹果酸含量和 Beta-紫罗酮含量之间呈现出显著的正相关( $P<0.05$ )。柠檬酸含量和顺-2-庚烯醛含量及辛酸乙酯含量之间呈现出显著的负相关( $P<0.05$ )。乙醇含量和己醛含量之间呈现出极显著的正相关( $P<0.01$ )。果糖含量和葡萄糖含量之间呈现出极显著的正相关( $P<0.01$ )；果糖含量、葡萄糖含量与棕榈酸甲酯含量、棕榈酸乙酯含量之间呈现出显著负相关( $P<0.05$ )；棕榈酸甲酯含量和棕榈酸乙酯含量之间呈现显著正相关( $P<0.05$ )。

2.5 黄色樱桃番茄主要品质相关性状聚类分析

利用 R 语言对番茄的主要营养性状和 16 种在 4 份番茄材料中均能够检测到的挥发性物质进行聚类分析(图 2)，结果表明，苹果酸和蔗糖关系

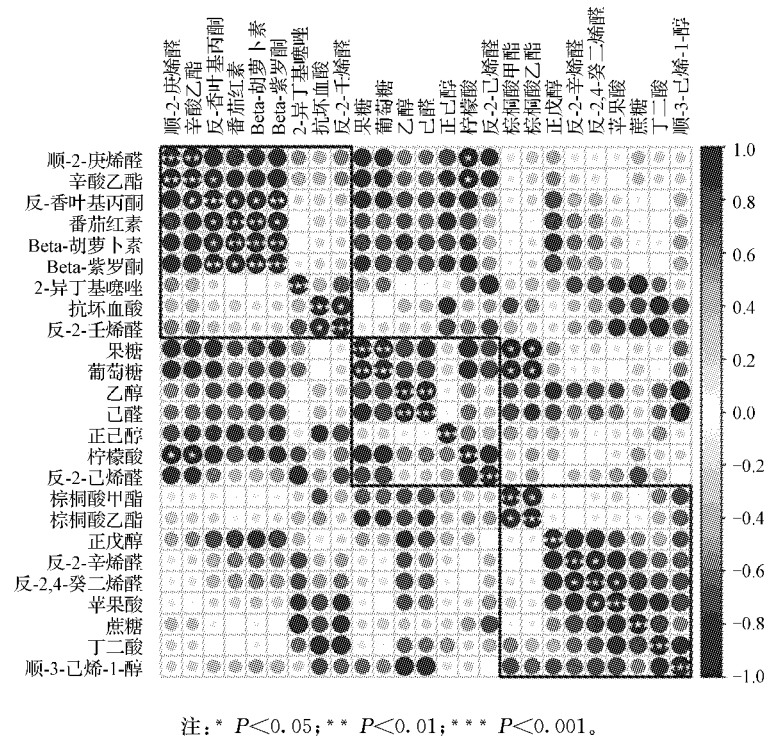


图 1 4 种黄色樱桃番茄品质性状与主要挥发性物质的相关性

Fig. 1 Correlation between the fruit quality traits and volatiles in four yellow cherry tomato accessions

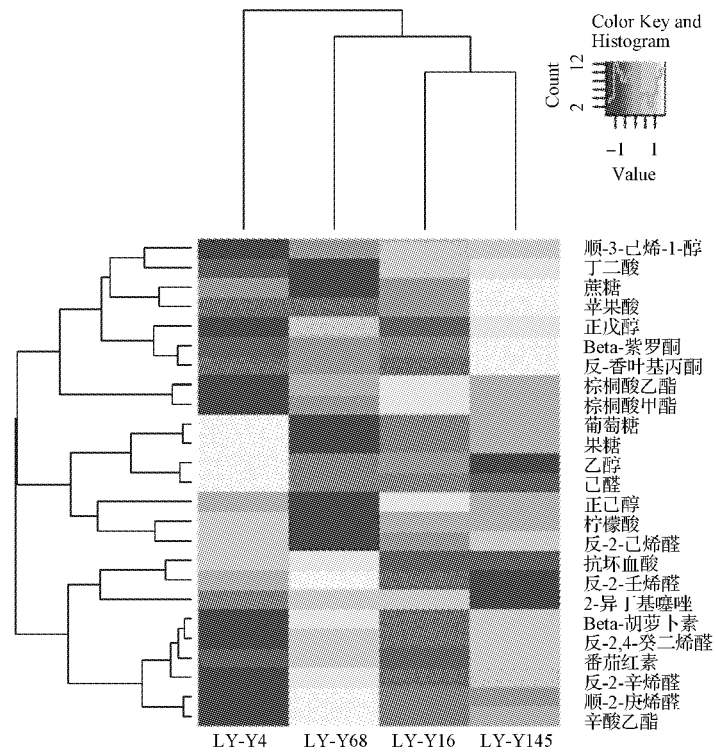


图 2 4 种黄色樱桃番茄品质性状与主要的挥发性物质聚类分析

Fig. 2 Cluster analysis of the fruit quality traits and volatiles in four yellow cherry tomato accessions

较近、Beta-紫罗酮和反-香叶基丙酮关系较近,并与丁二酸、顺-3-己烯-1-醇和正戊醇构成一个聚类亚群;棕榈酸甲酯和棕榈酸乙酯聚在一起;葡萄糖和果糖关系较近,乙醇和乙醛关系较近,并与柠檬酸、正己醇、反-2-己烯醛构成一个聚类亚群;反-2-己烯醛、抗坏血酸和 2-异丁基噻唑聚在一起,番茄红素、Beta-胡萝卜素和反-2,4-癸二烯醛,与反-2-辛烯醛、顺-2-庚烯醛和辛酸乙酯构成一个聚类亚群。

## 2.6 黄色樱桃番茄主要品质和挥发性物质性状主成分分析

用 SPSS 软件对黄色樱桃番茄的主要营养性状和 16 种在 4 份番茄材料中均能够检测到的挥发性物质进行主成分分析,由表 5 可知,前 3 个主成分累计贡献率达到 100%,已经能够代表番茄

表 5 前 3 个主成分的特征向量、贡献率及累计贡献率

Table 5 The eigenvector, proportion and cumulative of former 3 components

	成份 Component		
	1	2	3
番茄红素 Lycopene	0.878	0.034	0.478
抗坏血酸 Ascorbic acid	0.113	-0.845	0.523
Beta-胡萝卜素 Beta-carotene	0.924	0.106	0.368
苹果酸 Malic acid	0.229	0.965	0.132
丁二酸 Butanedioic acid	0.102	0.955	-0.279
柠檬酸 Citric acid	-0.910	0.402	0.105
果糖 Fructose	-0.941	0.046	0.334
葡萄糖 Glucose	-0.923	0.138	0.358
蔗糖 Sucrose	-0.120	0.961	0.251
乙醇 Ethanol	-0.837	-0.514	0.191
正戊醇 1-Pentanol	0.710	0.559	0.427
正己醇 1-Hexanol	-0.556	0.418	-0.719
顺-3-己烯-1-醇(Z)-3-Hexen-1-ol	0.592	0.752	-0.290
己醛 Hexanal	-0.846	-0.444	0.296
反-2-己烯醛(E)-2-Hexenal	-0.675	0.672	0.304
顺-2-庚烯醛(Z)-2-Heptenal	0.928	-0.360	0.091
反-2-辛烯醛(E)-2-Octenal	0.960	-0.047	0.277
反-2-壬烯醛(E)-2-Nonenal	0.256	-0.925	0.280
反-2,4-癸二烯醛(E,E)-2,4-Decadienal (E,E)-(E,E)-	0.939	0.036	0.342
反-香叶基丙酮(E)-5,9-Undecadien-2-one,6,10-dimethyl	0.418	0.787	0.453
Beta-紫罗酮 Beta-ionone	0.423	0.851	0.311
辛酸乙酯 Ethyl ester octanoic acid	0.941	-0.301	0.154
棕榈酸甲酯 Methyl ester hexadecanoic acid	0.393	0.337	-0.855
棕榈酸乙酯 Ethyl ester hexadecanoic acid	0.525	0.171	-0.834
2-异丁基噻唑 2-Isobutylthiazole	0.336	-0.811	-0.479
贡献率 Contribution rate/%	47.143	35.764	17.093
累计贡献率 Cumulative/%	47.143	82.907	100.000

主要品质相关性状的特性;第 1 个主成分主要受 Beta-胡萝卜素、柠檬酸、果糖、葡萄糖、顺-2-庚烯醛、反-2-辛烯醛、反-2,4-癸二烯醛、辛酸乙酯等的影响;第 2 个主成分主要受苹果酸、丁二酸、蔗糖、反-2-壬烯醛等的影响;第 3 个主成分主要受棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯等一些酯类挥发性物质的影响。

## 3 讨论与结论

番茄果实中可检测到的挥发性物质多达 400 种以上<sup>[9,23]</sup>。但是只有 20 种左右的物质真正决定番茄果实芳香性特性<sup>[9,24-25]</sup>。番茄果实的挥发性物质主要从一些初级和次级代谢产物中衍生而来,主要代谢途径有脂肪酸代谢途径、氨基酸代谢途径、胡萝卜素代谢途径和萜类代谢途径<sup>[9,25-26]</sup>。这些挥发性物质含量可以作为衡量果实健康和营养价值高低的一个重要指标<sup>[9]</sup>。聚类分析结果表明,来自相同代谢途径的挥发性物质大多数均在一个聚类亚群,如以脂肪酸为前体合成的物质己醇、己醛和反-2-己烯醛等聚在一起,降异戊二烯类物质如反-香叶基丙酮、Beta-紫罗兰酮等物质聚在一起,类胡萝卜素是降异戊二烯类物质的前体物质。以单糖、糖苷为前体物质的棕榈酸甲酯和棕榈酸乙酯聚在一起<sup>[18]</sup>。

番茄果实的红色主要是由番茄红素引起的,而黄色樱桃番茄则含有较高的胡萝卜素。与其它颜色的樱桃番茄相比,黄色樱桃番茄的番茄红素含量相对较低<sup>[13]</sup>。6-甲基-5-庚烯-2-酮作为番茄红素的直接代谢产物,在 4 份黄色樱桃番茄中只在 LY-Y145 检测到,表明挥发性物质代谢前体物质的含量高低会直接影响着挥发性物质的含量<sup>[27]</sup>。此外,由于黄色樱桃番茄中的胡萝卜素类物质含量较高,因此,以胡萝卜素为代谢前体的挥发性物质的含量相对较高,如反-紫罗酮,反-香叶基丙酮等,这 2 种挥发性物质和 Beta-胡萝卜素之间的相关性系数也较高,且为正相关。通过对 4 份黄色樱桃番茄重要品质指标和主要挥发性物质之间的相关性分析表明,黄色樱桃番茄中的主要营养指标如抗坏血酸、糖酸含量等与某些挥发性物质之间具有较高的相关性。而且与不同的营养物质具有较高的正相关或负相关系数的挥发性物质在种类和数量上也存在着差异。从同一代谢途

径衍生而来的挥发性物质之间往往具有较高的相关性系数,相关性系数可以是正相关也可以是负相关,如 Beta-胡萝卜素和反-香叶基丙酮、Beta-紫罗兰酮呈现显著相关性,果糖、葡萄糖与棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯相互之间呈现出显著相关性等。营养性状和挥发性物质之间的相关性关系印证了挥发性物质的主要代谢途径,从侧面表明挥发性物质主要从胡萝卜素、脂肪酸、氨基酸等代谢而来<sup>[9]</sup>。

主成分分析结果表明,虽然与番茄品质性状相关的物质有很多,但是起着决定性作用的主要是 Beta-胡萝卜素、柠檬酸、果糖、葡萄糖、苹果酸、丁二酸、蔗糖以及少量的挥发性物质等。此外,前 2 个主成分累计贡献率达到了 82.907%,因此,在后期研究中可以将重点放在前 2 个主成分中影响较高的物质上。

虽然番茄作为一种模式植物已经有了长期的研究,但是很多小分子挥发物物质并没有得到定性分析<sup>[28]</sup>。即使是一些已经得到较多研究的重要挥发性物质,其具体的代谢和调控途径仍然不是研究的很清楚<sup>[28]</sup>。对于那些研究得比较清楚的代谢途径,其具体是如何进行调节的依然需要更多的研究,比如虽然番茄红素的代谢途径中的每一个酶均已经成功克隆,但是依然无法在不带来一些负面的表型变化的前提下大幅度的提高番茄红素的含量<sup>[29]</sup>。因此,研究番茄果实中重要的营养物质和挥发性物质之间的代谢关系仍然是提高番茄品质研究中的一个重要内容。

对 4 份黄色樱桃番茄果实中重要的品质指标和挥发性物质进行分析发现,黄色樱桃番茄中主要的糖是果糖、葡萄糖和蔗糖,主要的有机酸是苹果酸、丁二酸和柠檬酸。黄色樱桃番茄果实中的挥发性物质有 52 种以上,其中醇类、醛类、酮类和脂类物质构成了番茄果实挥发性物质的主要成分。在 4 份黄色樱桃番茄中都检测到的挥发性物质有 16 种,包含了番茄中特征性挥发性物质中的大多数。相关性分析表明番茄果实挥发性物质和主要的品质性状之间存在着一定的相关性,并且来自同一代谢途径的挥发性物质之间往往具有较高的相关性。

在该研究中所用到的 4 份黄色樱桃番茄材料中均能够检测到的挥发性物质共有 16 种,主要从脂类、类胡萝卜素类、氨基酸类、萜类等代谢途径

衍生而来<sup>[29-30]</sup>。聚类分析结果表明,来自相同代谢途径的挥发性物质大多在一个聚类亚群,因此,今后可以考虑针对特定的代谢途径进行特征分析、分子调控等研究。

## 参考文献

- [1] 甘霖,申琳,生吉萍. 秸秆源品质改良因子采前处理对番茄果实品质的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(4): 221-225.
- [2] 黄丽华,李芸瑛. 樱桃番茄果实营养成分分析[J]. 中国农学通报, 2005, 25(10): 91-92.
- [3] 钟彩霞. 番茄的营养成分及保健作用[J]. 内蒙古科技与经济, 2011, 248(22): 105-107.
- [4] FRIEDMAN M. Anticarcinogenic, cardioprotective, and other health benefits of tomato compounds lycopene,  $\alpha$ -tomatine, and tomatidine in pure form and in fresh and processed tomatoes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(40): 9534-9550.
- [5] BUTELLI E, TITTA L, GIORGIO M, et al. Enrichment of tomato fruit with health-promoting anthocyanins by expression of select transcription factors[J]. Nature Biotechnology, 2008, 26(11): 1301-1308.
- [6] FIEDOR J, BURDA K. Potential role of carotenoids as antioxidants in human health and disease[J]. Nutrients, 2014, 6(2): 466-488.
- [7] IBRAHIM A D, HUSSAINI H, SANI A, et al. Volatile metabolites profiling to discriminate diseases of tomato fruits inoculated with three toxigenic fungal pathogens[J]. Research in Biotechnology, 2011, 2(3): 14-22.
- [8] JANSEN R M C, HOFSTEE J W, WILDT J, et al. Health monitoring of plants by their emitted volatiles: Trichome damage and cell membrane damage are detectable at greenhouse scale[J]. Annals of Applied Biology, 2009, 154: 441-452.
- [9] GOFF S A, KLEE H J. Plant volatile compounds: Sensory cues for health and nutritional value?[J]. Science, 2006, 311(5762): 815-819.
- [10] 刘明池,郝静,唐晓伟. 番茄果实芳香物质的研究进展[J]. 中国农业科学, 2008, 41(5): 1444-1451.
- [11] 杨明惠,陈海丽,唐晓伟,等. 不同栽培季节番茄果实芳香物质的比较[J]. 中国蔬菜, 2009, 18(18): 8-13.
- [12] 常培培,张静,杨建华,等. 紫色番茄果实挥发性风味物质分析[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 165-169.
- [13] 常培培,梁燕,张静,等. 5 种不同果色樱桃番茄品种果实挥发性物质及品质特性分析[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 215-221.
- [14] 郝静. 番茄果实风味物质及其农艺影响因子的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
- [15] VILJANEN K, LILLE M, HEINIÖ R, et al. Effect of high-pressure processing on volatile composition and odour of cherry tomato purée[J]. Food Chemistry, 2011, 129(4): 1759-1765.
- [16] 唐晓伟,刘明池,何洪巨,等. 新鲜番茄风味组分研究[J]. 食品科学, 2007, 28(2): 28-30.

- [17] ORTIZ-SERRANO P, GIL J V. Quantitative comparison of free and bound volatiles of two commercial tomato cultivars (*Solanum lycopersicum* L.) during ripening[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(2): 1106-1114.
- [18] 陈书霞, 林海军. 番茄果实不同发育阶段香气成分组成及变化[J]. 西北植物学报, 2010, 30(11): 2258-2264.
- [19] LISEC J, SCHAUER N, KOPKA J, et al. Gas chromatography mass spectrometry-based metabolite profiling in plants[J]. Nature Protocols, 2006, 1(1): 387-396.
- [20] 张燕子. 不同苹果糖酸组成及苹果酸转运体功能研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2010.
- [21] 李锡香, 杜永臣. 番茄种质资源描述规范和数据标准[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
- [22] 刘沐霖, 惠伯棣, 庞克诺. 番茄及其制品中番茄红素含量的 C18-HPLC-PDA 定量分析[J]. 食品科学, 2007, 28(7): 453-456.
- [23] 杨巍, 王柏松, 刘晶, 等. 液相色谱法测定猕猴桃果实中抗坏血酸含量的前处理技术优化[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 163-167.
- [24] 程孙亮, 周宝利, 马迎杰. 红果番茄果实成熟过程中类胡萝卜素含量动态变化研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(22): 6728-6750.
- [25] BALDWIN E A, SCOTT J W, SHEWMAKER C K, et al. Flavor trivia and tomato aroma: Biochemistry and possible mechanisms for control of important aroma components[J]. Horticulture, 2000, 35(6): 1013-1022.
- [26] KLEE H J. Improving the flavor of fresh fruits: Genomics, biochemistry, and biotechnology[J]. New Phytol, 2010, 187(1): 44-56.
- [27] REINECCIUS G. Source book of flavors[A]. 2 ed. REINECCIUS G, ed. (Chapman & Hall, Gaithersburg, MD), 1999.
- [28] VOGEL J T, TIEMAN D M, SIMS C A, et al. Carotenoid content impacts flavor acceptability in tomato (*Solanum lycopersicum*) [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(13): 2233-2240.
- [29] IJIMA Y, NAKAMURA Y, OGATA Y, et al. Metabolite annotations based on the integration of mass spectral information [J]. The Plant Journal, 2008, 54(5): 949-962.
- [30] SANDMANN G, RÖMER S, FRASER P D. Understanding carotenoid metabolism as a necessity for genetic engineering of crop plants[J]. Metabolic Engineering, 2006, 8(4): 291-302.

## Analysis of Fruit Quality Traits and Volatiles in Yellow Cherry Tomato Accessions by GC-MS and UPLC

ZHANG Jing<sup>1</sup>, ZHAO Jiantao<sup>1</sup>, ZHANG Yating<sup>1</sup>, LIANG Yan<sup>1</sup>, CUI Lu<sup>2</sup>

(1. College of Horticulture, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100; 2. College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100)

**Abstract:** In order to explore the relationship between important quality indexes and volatile substances of tomato and provide a reference for evaluation of tomato main quality traits and the quality breeding, four kinds of yellow cherry tomatoes were used as test materials, and the volatile substances and sugar acids of tomato fruits were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. Meanwhile, the main nutritional properties of tomato fruits, including ascorbic acid content, lycopene content and beta-carotene content, were analyzed by liquid chromatography. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used to analysis the fruit volatile profiles of four yellow cherry tomato accessions. In addition, the main fruit quality traits were evaluated, including ascorbic acid content, lycopene, beta-carotenoid, sugars and organic acids. The main sugars in yellow cherry tomato were fructose, glucose and sucrose. The main organic acids were malic acid, butanedioic acid and citric acid. There were more than 52 volatiles in yellow cherry tomato, mainly including alcohols, aldehydes, ketones and esters. Among these, 16 of them could be detected in all accessions. Cluster analysis revealed that the most of the volatile compounds from the same metabolic pathway were in a cluster subpopulation. Correlation analysis revealed there were some positive or negative correlations between main fruit quality traits and the most essential volatiles. The principal component analysis of the main nutritional traits and the 16 co-detected volatiles showed that the former three components accounted for over 82.907% of the cumulative proportion.

**Keywords:** yellow cherry tomato accessions; volatiles; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)