

牛粪肥和贝壳肥对肥城桃内在品质的影响

赵亚楠^{1,2,3}, 王钰馨^{1,2,3}, 付喜玲^{1,2,3}, 陈修德^{1,2,3}, 李冬梅^{1,2,3}

肖伟^{1,2,3}, 高东升^{1,2,3}, 李玲^{1,2,3}, 朱翠英^{1*}

1. 山东农业大学 园艺科学与工程学院, 山东 泰安 271018
2. 作物生物学国家重点实验室, 山东 泰安 271018
3. 山东果蔬优质高效生产协同创新中心, 山东 泰安 271018

摘要: 近年来, 化肥过量使用、品种退化, 导致肥城桃果实风味变淡, 品质下降, 而施用有机肥可以提高果实品质。对肥城桃分别施用贝壳肥和牛粪肥各 20 kg/株、40 kg/株和 80 kg/株, 以不施用任何有机肥作为对照。结果表明, (1) 从蔗糖和总糖含量来看, 牛粪肥处理>贝壳肥处理>对照组, 牛粪肥处理以 40 kg/株的施肥量效果最好; (2) 有机肥处理能显著降低草酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸和琥珀酸 5 种酸和总酸的含量。糖酸比以 40 kg/株和 80 kg/株牛粪肥处理效果较好; (3) 牛粪肥和贝壳肥处理的肥城桃果实中各检测到 42 种和 32 种, 分别比对照组多 24 种和 14 种。两种有机肥处理比对照组多检测到一类芳香化合物—萜类; (4) 有机肥处理能提高特征香气的种类和含量, 其中 40 kg/株牛粪肥处理的特征香气含量和种类均高于其他处理。在提高肥城桃果实内在品质方面牛粪肥效果要优于贝壳肥, 牛粪肥中又以 40 kg/株的施肥量效果最好, 因此施用一定量的牛粪肥可以提高肥城桃的内在品质, 而新型有机肥贝壳肥并不适用于肥城桃。

关键词: 可溶性糖; 有机酸; 香气; 牛粪肥; 贝壳肥

中图分类号: S66

文献标识码: A

文章编号: 1000-2324(2016)01-0001-08

The Effect of Cow Dung and Shell Fertilizer on the Intrinsic Quality of Feicheng Peach Fruit

ZHAO Ya-nan^{1,2,3}, WANG Yu-xin^{1,2,3}, FU Xi-ling^{1,2,3}, CHEN Xiu-de^{1,2,3}, LI Dong-mei^{1,2,3}, XIAO Wei^{1,2,3}, GAO Dong-sheng^{1,2,3}, LI Ling^{1,2,3}, ZHU Cui-ying^{1*}

1. College of Horticulture Science and Engineering/Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China

2. State Key Laboratory of Crop Biology/Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China

3. Shandong Collaborative Innovation Center for Fruit and Vegetable Production with High Quality and Efficiency, Tai'an 271018, China

Abstract: In recent years, the excessive use of fertilizer and degeneration of variety resulted in fruit flavor and quality drop in Feicheng peach. Peach trees were treated with different concentration of shell fertilizer and cow dung (20 kg/strain, 40 kg/strain and 80 kg/strain) and the concentration of 0 kg/strain was used as a control(CK). The results indicated that the effect of cow dung treatment>shell fertilizer treatment>CK according the content of sucrose and total sugar, furthermore, 40 kg/strain cow fertilizer treatment showed the best effect. Organic fertilizer treatment could significantly reduce the content of oxalic acid, tartaric acid, malic acid, citric acid and succinic acid. The result of acid-sugar ratio showed 40 kg/strain and 80 kg/strain cow dung treatment was better than other treatments. 42 aromatic compounds were identified from the peach fruit treated with cow dung and 32 aromatic compounds were identified from the peach fruit treated with shell fertilizer, each of them was more than 24 and 14 than CK. In addition, a kind of aromatic compounds-terpenes was identified in this two treatments which was not identified in CK. Organic fertilizer could improve the types and content of characteristic aroma, and the effect of 40 kg/strain cow fertilizer treatment was better than others. The effect of cow dung in improving Feicheng peach fruit intrinsic quality was better than shell fertilizer, and 40 kg/strain cow dung treatment was the best fertilizer levels. Therefore, a certain amount of cattle manure could improve the quality of Feicheng peach and shell fertilizer didn't apply to Feicheng peach.

Keywords: Soluble sugar; organic acid; aroma; cow dung; shell fertilizer

肥城桃 (*Prunus persica*(L.)Batsch cv. Feicheng), 又名佛桃, 是中国名优水果之一。肥城桃果实肥大, 肉质细嫩, 香气馥郁且汁多甘甜, 古代贵为贡桃。近年来, 由于施肥不当、品种退化等原因,

收稿日期: 2014-10-23

修回日期: 2015-01-10

基金项目: 山东省现代农业产业技术体系水果产业创新团队—栽培与设施装备(SDAIT-03-022-05)

作者简介: 赵亚楠(1989-),女,山东烟台人,硕士. E-mail:18264812993@163.com

***通讯作者:** Author for correspondence. E-mail:chunying196217@163.com

造成肥城桃果实甜度降低、风味变淡、综合品质下降等现象普遍存在。果实风味主要包括甜味, 酸味和香味^[1]。糖和酸决定果实品质的基本感官, 其中糖酸组分及其含量直接影响果实的甜酸风味^[2-4]。苹果的风味除取决于糖、酸含量的绝对值外, 还取决于糖、酸的配合, 即糖酸比^[5,6]。香气物质赋予果实特征风味, 构成每种果实特有的“香气特征谱”或“香气指纹”, 在果实风味构成中具有决定性作用^[7,8]。香气物质对果实风味的影响不仅与其含量有关, 还与其种类多少有关, 由于感官互作, 香气物质种类多的品种整体风味更浓^[9]。不同品种的果实其香气成分的物质组成和质量均不相同^[10], 芳香物质组合及其比例决定了水果的特有香味^[11]。研究发现有机栽培可以提高红富士苹果香气成分的含量, 香气种类比单施化肥多 13 种, 醛类化合物的总含量是施化肥苹果的 2.5 倍, 有机肥料的施入对提高烤烟中性香气成分效果明显^[12,13], 生长期施用有机肥的鸭梨其香气物质的种类和含量比施用复合肥的增加^[14], 施用有机肥是提高果实香气的有效途径。本试验以肥城桃为材料, 以不施有机肥为对照, 每株分别施用 20 kg、40 kg、80 kg 的牛粪肥或贝壳肥, 采用高效液相, 静态顶空和气相色谱-质谱联用技术, 对完熟的肥城桃果实糖酸组分及香气成分和含量进行测定。确定提高肥城桃果实内在品质的有机肥的种类及施肥量, 以期改善肥城桃的栽培管理措施提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验于 2011 年 10 月~2014 年 10 月在山东农业大学设施果树实验室进行, 以 15 年生肥城桃为材料, 种植于山东农业大学肥城市肥城桃研究中心, 株行距 5 m×5 m。以贝壳肥和牛粪肥作为有机肥处理, 每株施肥量设 20 kg、40 kg、80 kg 三个梯度, 以不施有机肥作为对照, 每个处理 15 棵, 共 105 棵树。试验所设有机肥均于落叶后一次性施入, 重复 3 年, 常规管理。

在每株树冠外围不同方向随机选取 20 个大小一致无病害的成熟果实, 3 次重复。将部分果实清洗去皮、去核, 可食用部分破碎混匀, 采用四分法取样, 再打成匀浆。液氮速冻后于 -80 °C 超低温冰箱保存用于糖酸组分测定。另一部分鲜桃用于测定香气组分。

1.2 试验方法

1.2.1 糖酸的测定 糖酸测定参照李芳芳等^[15]的方法, 称取冷冻保存的果肉样品 2 g 放入研钵中, 分 3 次加入 8 mL 80% 的乙醇研磨, 于 37 °C 下水浴加热 30 min, 超声波提取 20 min, 12000 g 离心 15 min, 把上清液转到 25 mL 的容量瓶中, 重复提取 3 次, 定容, 然后取 2 mL 提取液在 45 °C, 80~90 r/min 下旋转浓缩蒸干, 再用超纯水定容至 1 mL, 经过 0.45 μm Sep-Pak 微孔滤膜过滤后进行高效液相色谱 (HPLC) 分析。

HPLC 分析条件: 用于糖组分分析的色谱柱为 YMC Polyamine II 250×4.6 mm 5 μm, 流动相为乙腈:水=75:25 (V:V); 流速: 0.8 mL/min; 进样量: 10 μL; 柱温: 30 °C。用于有机酸分析的色谱柱为美国 Thermo Hypersil GOLD aQ 250×4.6 mm, 5 μm, 流动相为 10 mmol/L NH₄H₂PO₄ (磷酸调 pH=2.3): 甲醇=98:2 (V:V); 流速: 0.8 mL/min; 进样量: 10 μL; 柱温: 28 °C; 使用 Waters 2487 双波长紫外检测器, 检测波长为 210 nm。

1.2.2 香气的测定 SPME 取样: 每实验样品取新鲜果实 10 个洗净去皮, 果肉切碎混匀后准确称取 40 g 加入 100 mL 锥形瓶中, 加入内标物 3-壬酮(0.4 g/L) 5 μL, 加盖封口后放在磁力搅拌加热板上平衡 10 min。将老化后的 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头插入样品瓶顶空部分, 于 45 °C 吸附 40 min, 吸附后的萃取头取出后插入气相色谱进样口, 于 250 °C 解吸 3 min, 同时启动仪器采集数据, 每个处理重复 3 次。

GC-MS 分析条件: 采用 Shimadzu GC/MS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪进行测定分析。色谱条件: 色谱柱 Rtx-5MS 型弹性石英毛细管柱 30 m×0.32 mm×0.25 μm, 程序性升温, 进样口温度 250 °C, 起始温度 40 °C, 保留 2 min, 以 6 °C/min 升至 120 °C, 以 10 °C/min 升至 180 °C, 保留 5 min。载气为高纯氦气, 不分流, 恒流 2.71 mL/min, 检测器温度 230 °C。

质谱条件: GC-MS 接口温度 230 °C, 电离方式 EI+, 电子能量 70 eV, 电流 200 μA, 检测电压

350 V, 离子源温度 200 °C, 质量范围 45~400 amu。

1.2.3 定性定量方法 (1) 定性方法。得到 GC/MS 分析总离子流图(TIC)后, 经计算机检索同时与 NIST05 质谱库相匹配, 并结合人工图谱解及资料分析, 确认香味物质的各种化学成分。(2) 定量方法。糖酸组分的含量(mg/g)=各组分的质量浓度 \times 25 \times 稀释倍数/(样品质量 g \times 1000)。香气各成分的含量 (ng/g) =各成分的峰面积/内标的峰面积 \times 内标浓度 (mg/mL) \times 内标体积 (μ L) \times 1000/样品重 (g)

2 结果与分析

2.1 不同有机肥处理对肥城桃糖组分和有机酸组分的影响

表 1 不同有机肥处理肥城桃果实可溶性糖含量(mg/g·FW)

Table 1 Contents of soluble sugars in Feicheng peach fruits treated by different organic fertilizers (mg/g·FW)

处理	果糖	葡萄糖	山梨醇糖	蔗糖	总糖
Treatment	Fructose	Glucose	Sorbitol	Sucrose	Total sugar
CK	1.78 \pm 0.1710c	4.60 \pm 0.2917a	13.46 \pm 0.8909a	60.86 \pm 4.0154c	80.70 \pm 3.5259d
贝壳 Shell	20 0.90 \pm 0.2685d	3.15 \pm 0.2849c	12.04 \pm 0.7219bc	71.59 \pm 3.3906b	87.68 \pm 4.5303bc
	40 2.77 \pm 0.2086a	2.62 \pm 0.1535d	5.71 \pm 0.7317d	72.40 \pm 2.7252b	83.49 \pm 3.7725cd
	80 2.15 \pm 0.1799b	3.99 \pm 0.3100b	11.02 \pm 0.5552c	80.03 \pm 2.7898a	97.20 \pm 2.3081a
牛粪 Cow dung	20 0.90 \pm 0.1243d	2.88 \pm 0.1441cd	11.86 \pm 0.6995bc	77.49 \pm 3.4208ab	93.13 \pm 3.5468ab
	40 1.86 \pm 0.1782bc	4.36 \pm 0.1663ab	11.72 \pm 0.5741c	80.04 \pm 3.9792a	97.98 \pm 3.5725a
	80 1.20 \pm 0.1629d	2.63 \pm 0.0554d	13.09 \pm 0.7578ab	76.21 \pm 1.9035ab	93.13 \pm 1.8960ab

注: 同列不同字母表示处理间差异达 5%显著水平。

Note: Different letters in a column mean significant at the 5% level.

通过高效液相色谱法测定出肥城桃果实中可溶性糖主要包括果糖、葡萄糖、山梨醇糖和蔗糖, 如表 1 所示。蔗糖含量最高, 占总糖的 75%以上, 山梨醇糖次之, 果糖最少, 仅占 1%左右。整体来说, 蔗糖含量牛粪肥处理>贝壳肥处理>对照。贝壳肥中 80 kg/株处理的蔗糖含量最高, 20 kg/株和 40 kg/株处理的含量相当, 牛粪肥中 40 kg/株处理的蔗糖含量最高。对照组山梨醇糖含量显著高于贝壳肥和牛粪肥, 两种有机肥的山梨醇糖含量均随着施肥量的增加, 先下降后上升, 贝壳肥变化显著, 牛粪肥变化不显著。葡萄糖和总糖的含量, 贝壳肥处理均先下降, 后上升, 牛粪肥处理均以 40 kg/株处理的含量最高, 但对照的葡萄糖含量>两种有机肥处理, 总糖的含量则对照最低, 80 kg/株的贝壳肥和 40 kg/株的牛粪肥处理的总糖含量最高, 二者之间差异不显著。果糖含量随着施肥量的递增, 先上升后下降。

表 2 不同有机肥处理肥城桃果实有机酸含量(mg/g·FW)

Table 2 Contents of organic acids in Feicheng peach fruits treated by different organic fertilizers (mg/g·FW)

处理	草酸	酒石酸	苹果酸	乙酸	柠檬酸	乳酸	琥珀酸	总酸
Treatment	Oxalic acid	Tartaric acid	Malic acid	Acetic acid	Citric acid	Lactic acid	Succinic acid	Total acid
CK	0.94 \pm 0.0358a	0.34 \pm 0.0139b	1.77 \pm 0.1673a	0.85 \pm 0.1384d	0.04 \pm 0.0035a	0.35 \pm 0.0119c	2.20 \pm 0.2120a	6.49 \pm 0.4010ab
贝壳 Shell	20 0.66 \pm 0.0425b	0.29 \pm 0.0336bc	1.24 \pm 0.0764ab	1.91 \pm 0.1282bc	0.022 \pm 0.0044c	0.52 \pm 0.0710ab	2.04 \pm 0.1113a	6.69 \pm 0.2338a
	40 0.26 \pm 0.0460e	0.25 \pm 0.0542c	1.25 \pm 0.0951ab	2.25 \pm 0.1032a	0.0084 \pm 0.0021e	0.28 \pm 0.0494c	1.82 \pm 0.1077b	6.11 \pm 0.2341abc
	80 0.53 \pm 0.0316c	0.22 \pm 0.0191c	1.18 \pm 0.0966ab	2.07 \pm 0.1290ab	0.015 \pm 0.0020de	0.51 \pm 0.0247ab	1.80 \pm 0.0959b	6.32 \pm 0.3837ab
牛粪 Cow dung	20 0.54 \pm 0.0382c	0.54 \pm 0.0371a	1.17 \pm 0.0265ab	1.69 \pm 0.2180c	0.031 \pm 0.0029b	0.45 \pm 0.0387b	1.70 \pm 0.0640b	6.12 \pm 0.3459abc
	40 0.25 \pm 0.0308e	0.29 \pm 0.0625bc	1.07 \pm 0.0955c	2.28 \pm 0.0724a	0.034 \pm 0.0065ab	0.54 \pm 0.0426a	1.50 \pm 0.1272bc	5.95 \pm 0.3609bc
80 0.44 \pm 0.0317d	0.23 \pm 0.0121c	1.27 \pm 0.0590b	2.04 \pm 0.1503ab	0.021 \pm 0.0047cd	0.46 \pm 0.0179ab	1.21 \pm 0.0715d	5.67 \pm 0.3262c	

注: 同列不同字母表示处理间差异达 5%显著水平。

Note: Different letters in a column mean significant at the 5% level.

由表 2 可以看出, 肥城桃果实中有机酸包括草酸、酒石酸、苹果酸、乙酸、柠檬酸、乳酸和琥珀酸 6 种。苹果酸、乙酸和琥珀酸含量相对较高, 达 18%以上, 草酸、酒石酸、乳酸和柠檬酸含量较低, 仅为 0.1%~9%。总体来说, 两种有机肥处理的草酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸和琥珀酸含量均小于对照组。乙酸含量则相反, 两种有机肥处理显著高于对照组的含量。对照和 40 kg/株贝壳肥处理的乳酸含量显著低于其它处理。随着施肥量的增加, 贝壳肥处理果实中的草酸、乳酸、柠檬酸和牛粪肥的苹果酸含量先降低, 后增加; 两种有机肥处理的乙酸和牛粪肥处理的草酸、乳酸含量, 40 kg/株的施

肥量含量最高; 贝壳肥处理的琥珀酸和牛粪肥处理的酒石酸含量, 40 kg/株和 80 kg/株显著降低, 二者差异不显著; 贝壳肥处理的苹果酸和牛粪肥处理的柠檬酸含量, 20 kg/株和 40 kg/株结果相当, 80 kg/株显著降低。其中总酸含量 20 kg/株的贝壳肥处理最高, 80 kg/株的牛粪肥含量最低。

表 3 不同有机肥处理肥城桃果实糖酸比

Table 3 Sugar acid ratio in Feicheng peach fruits treated by different organic fertilizers

处理 Treatment	CK	贝壳 Shell			牛粪 Cow dung		
		20	40	80	20	40	80
糖酸比 Sugar acid ratio	12.46±0.8364c	13.10±0.43c	13.66±0.20bc	15.43±1.32ab	15.28±1.41ab	16.52±1.65a	16.48±1.39a

注: 同列不同字母表示处理间差异达 5% 显著水平。

Note: Different letters in a column mean significant at the 5% level.

有机酸对果实风味品质的影响不仅与其组成含量有关, 也取决于糖酸比。由于糖变化范围小而有机酸变化大, 果实糖酸比主要由酸的含量决定^[7]。通过不同有机处理肥城桃果实糖酸比比较分析可以看出, 从整体上来看, 牛粪肥>贝壳肥>对照。其中, 牛粪肥处理的 40 kg/株和 80 kg/株是所有处理中最高的, 二者差异不显著。

2.2 不同有机肥处理对肥城桃芳香物质的影响

不同有机肥处理, 成熟一致的肥城桃, 经 GC-MS 分析后, 检测出的芳香物质及其含量如表 4 和表 5 所示。所有处理的肥城桃果实中共检测到 8 类 48 种芳香化合物。总体上看, 对照组检测到 7 类 18 种芳香化合物, 其中醇类 6 种, 酯类 5 种, 烃类 3 种, 内酯类、酮类、醛类和醚类各 1 种, 对照组中没有检测到萜类。贝壳肥处理检测到 8 类 32 种芳香化合物, 牛粪肥处理检测到 8 类 42 种芳香化合物, 比贝壳肥处理的酯类多 9 种, 为 19 种, 萜类多 2 种, 为 5 种, 但烃类少 1 种, 仅 5 种。对照组的芳香化合物种类与 20 kg/株贝壳肥和 20 kg/株牛粪肥处理的种类相当, 分别为 18 种、17 种和 16 种。贝壳肥中, 40 kg/株的施肥量处理中果实检测到 26 种, 比 20 kg/株处理多 9 种, 随着施肥量的增加, 施用 80 kg/株的贝壳肥处理中检测出的化合物种类反而减少, 仅为 22 种。施用牛粪肥处理结果显示, 随着施肥量的增加, 化合物种类增加, 分别为 16 种、25 种和 37 种。7 个处理的香气化合物总含量以 40 kg/株贝壳肥处理最高, 为 981.22 ng/g, 20 kg/株牛粪肥处理最低, 仅为 229.39 ng/g。

在所有芳香化合物中酯类化合物含量最高, 最低的也达 165.68 ng/g, 占总含量的 72.14%。从含量来看, 对照组酯类化合物占芳香化合物总含量的 90%, 百分比最高, 其次为贝壳肥处理, 约为 84%, 最低的为牛粪肥处理, 占 76% 左右。从种类来看, 80 kg/株牛粪肥处理的种类最多, 为 17 种, 比对照组、20 kg/株贝壳肥处理、20 kg/株牛粪肥处理多 12 种, 比 80 kg/株贝壳肥处理和 40 kg/株牛粪肥处理多 9 种。贝壳肥处理中, 以 40 kg/株施肥量处理最多为 9 种。乙酸叶醇酯、乙酸己酯、反式-2-己烯乙酸酯和乙酸甲酯为 6 个处理所共有的, 其中乙酸叶醇酯含量最高, 最高可达 250.58 ng/g, 占酯类总含量的 58%; 其次为反式-2-己烯乙酸酯, 占酯类含量的 17%~47%; 再次是乙酸己酯, 最低也为 15.98 ng/g, 占 10%。其它酯类中, 乙酸丙酯、丁酸乙酯、异戊酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、庚酸乙酯、13,16-十八二烯酸甲酯和乙酸-4-癸烯酸酯是 80 kg/株牛粪肥处理所特有的。

内酯在桃中普遍存在, 是对桃果实香味影响最大的特征香气物质, 被称为“桃味”化合物, 具有果香和甜香味^[16]。在本试验中, 共检测到 γ -癸内酯、 δ -癸内酯和 γ -己内酯三种。对照组只检测到 γ -癸内酯 1 种化合物, 20 kg/株和 40 kg/株贝壳肥处理的果实中检测到 2 种, 比对照组多 γ -己内酯。20 kg/株和 40 kg/株的牛粪肥处理和 80 kg/株的贝壳肥和牛粪肥处理检测到了 3 种。其中 40 kg/株贝壳肥处理的内酯含量最高, 20 kg/株牛粪肥处理的含量最低。 γ -癸内酯在贝壳肥处理和牛粪肥处理中, 以 40 kg/株处理的含量最高, 高达 42.36 ng/g 和 27.15 ng/g, 均比对照组高。 δ -癸内酯则是随着施肥量的增加, 贝壳肥处理的含量先增加后下降, 而牛粪肥处理则增加。

C6 醛和醇属于“青香型”香气物质^[17,18]。醇类化合物中, 对照、贝壳肥和牛粪肥处理随着施肥量的增加, 分别含有 6 种、4 种、5 种、6 种、3 种、5 种和 6 种, 含量分别为 20.95 ng/g、19.57 ng/g、38.10 ng/g、45.56 ng/g、10.93 ng/g、43.15 ng/g 和 38.02 ng/g。乙醇、顺-2-己烯-1-醇、3-壬醇是 7 个

化合物 Categories	化合物名称 Compound name	香气含量 Fragrance contents (ng/g)						
		CK	贝壳 Shell			牛粪 Cow dung		
			20	40	80	20	40	80
内酯类 Lactones	gamma 癸内酯 .gamma. Decalactone	16.79	18.29	42.36	23.41	5.21	27.15	24.86
	gamma. 己内酯 .gamma. Caprolactone	-	-	-	5.22	5.39	4.13	3.54
	delta. 癸内酯 .delta. Amylvalerolactone	-	3.08	5.46	2.68	1.04	3.55	6.44
	乙醇 Ethanol	2.36	3.72	3.82	22.71	3.40	7.43	1.09
醇类 Alcohols	顺 2 己烯 1 醇(2Z) 2 Hexen 1 ol	1.45	3.83	4.91	6.28	3.95	11.47	6.62
	3 壬醇 3 Nonanol	6.76	6.85	8.73	6.28	3.58	6.85	10.89
	3,7,11 三甲基 1,6,10 十二烷三烯 3 醇 1,6,10 Dodecatrien 3 ol, 3,7,11 trimethyl	3.80	5.17	17.14	2.89	-	10.15	11.52
	环己醇 Cyclohexanol	2.42	-	-	-	-	-	-
	正己醇 Hexyl alcohol	4.17	-	3.49	5.85	-	7.26	2.63
	顺 2 异丙烯基 1 甲基环丁基乙醇 Cyclobutaneethanol, 2 isopropenyl 1 methyl	-	-	-	1.55	-	-	5.26
酮类 Ketones	BETA 二氢紫罗兰酮 .beta. Ionone, dihydro	2.66	1.57	5.24	3.46	1.93	5.20	3.72
	4 羟基 2 丁酮 Methylolacetone	-	-	-	-	21.98	10.56	-
醛类 Aldehydes	橙化基丙酮 cis Geranylacetone	-	-	5.90	-	-	-	-
	3 羟基丁醛 .beta. Hydroxybutyraldehyde	0.79	-	-	-	-	-	-
醚类 Ethers	2 己烯醛 2 Hexen 1 al	-	-	-	2.61	-	5.53	1.09
	二甲醚 Dimethyl ether	3.62	10.86	4.91	-	10.69	17.66	40.02
萜类 Terpene	1,7,7 三甲雙環[2.2.1]庚 2 烯 2 Bornene	-	-	3.06	1.76	-	2.72	1.91
	反式 金合欢烯 .beta. Farnesene	-	-	-	-	-	1.82	-
	联苯烯 Diphenylene	-	-	5.57	5.22	3.49	5.03	12.61
	植烷 2,6,10,14 Tetramethylhexadecane	-	-	-	-	-	-	4.72
	姥鲛烷 Bute hydrocarbon	-	0.70	-	-	-	-	2.00

注：“—”表示未检测到。

Note: “—”represented for not detected.

表 6 不同有机肥处理肥城桃果实特征香气成分的 GC-MS 分析结果

Table 6 GC-MC analysis results of characteristic aroma in Feicheng peach fruits treated by different organic fertilizers

化合物 Categories	特征香气 Characteristic aroma	特征香气含量 Characteristic aroma content (ng/g)						
		CK	贝壳 Shell			牛粪 Cow dung		
			20	40	80	20	40	80
醇类 Alcohols	顺-3-己烯醇 (Z)-3-hexenol	266.85	250.58	335.37	208.25	65.28	200.33	210.89
	反-2-己烯醇 (E)-2-hexenol	1.45	3.83	4.91	6.28	3.95	11.47	6.62
醛类 Aldehydes	顺-3-己烯醛 (Z)-3-hexenal	-	-	-	-	-	-	-
	反-2-己烯醛 (E)-2-hexenal	-	-	-	2.61	-	5.53	1.09
	苯甲醛 Benzaldehyde	-	-	-	-	-	-	-
酯类 Esters	乙酸己酯 Hexyl acetate	111.29	89.90	205.13	105.71	15.98	156.11	75.95
	顺-3-乙酸己酯(Z)-3-hexenyl acetate	-	-	-	-	-	-	-
内酯 Lactones	反-2-乙酸己酯(E)-2-hexenyl acetate	-	-	-	-	-	-	-
	γ-己内酯 γ-hexalactone	-	-	-	5.22	5.39	4.13	3.54
	γ-辛内酯 γ-octalactone	-	-	-	-	-	-	-
	γ-癸内酯 γ-decalactone	16.79	18.29	42.36	23.41	5.21	27.15	24.86
	δ-癸内酯 δ-decalactone	-	3.08	5.46	2.68	1.04	3.55	6.44
萜类 Terpene	γ-十二内酯 γ-dodecalactone	-	-	-	-	-	-	-
	芳樟醇 Linalool	-	-	-	-	-	-	-
	α-萜品烯 α-terpinene	-	-	-	-	-	-	-
	γ-萜品醇 γ-terpineol	-	-	-	-	-	-	-
酮类 Ketones	柠檬烯 D-limonene	-	-	-	-	-	-	-
	β-紫罗兰酮 β-ionone	2.66	1.57	5.24	3.46	1.93	5.20	3.72
	反-β-大马酮 (E)-β-damascenone	-	-	-	-	-	-	-
	总计 Total	399.03	367.25	598.47	357.62	98.78	413.45	333.12
		5	6	6	8	7	8	8

注：“—”表示未检测到。

Note: “—”represented for not detected.

由表 5 可以看出, 肥城桃中共检测到 8 中特征香气, 仅内酯就占 3 种。其中 80 kg/株贝壳肥处理, 40 kg/株和 80 kg/株牛粪肥处理均检测出 8 种, 20 kg/株牛粪肥处理中检测出了 7 种, 比上述 3 个处理只少 1 种, 贝壳肥处理的 20 kg/株和 40 kg/株的特种香气种类都为 6 种, 对照组中的特征香气种类最少, 仅为 5 种。对照组、20 kg/株、40 kg/株、80 kg/株贝壳肥处理和 20 kg/株、40 kg/株、80 kg/株牛粪肥处理的特征香气总含量占香气物质总含量依次对应为 77.8%、74.0%、61.0%、61.4%、43.1%、56.0%和 41.1%, 其中对照组所占百分比最高, 牛粪肥处理所占百分比最低。反-2-己烯醛只在 80 kg/株贝壳肥处理和 40 kg/株、80 kg/株牛粪肥处理中检测到, γ -己内酯在对照、20 kg/株和 40 kg/株贝壳肥中均未检测到, 对照组不仅缺少以上两种化合物, 还缺少 δ -癸内酯。所有特征香气中, 顺-3-己烯醇含量最高, 占特征香气总含量的 48%~68%, 其次为乙酸己酯, 最高可达 156.11 ng/g, 再次为 γ -癸内酯。

3 讨论

肥城桃的可溶性糖中, 蔗糖含量最高, 占可溶性糖含量的 81%以上, 与 Yang Z^[19]的桃果实中, 蔗糖是最主要的可溶性糖结论相符。肥城桃中山梨醇糖含量次之, 葡萄糖、果糖含量相当, 含量最低。这与果糖和葡萄糖的含量相当^[20], 仅次于蔗糖, 山梨醇含量低于前三者^[21,22]的结论存在差异, 这可能是肥城桃风味独特的原因。

桃果实中有机酸主要是柠檬酸和苹果酸^[22], 但本试验中苹果酸, 乙酸和琥珀酸含量较高, 柠檬酸含量最低, 可能是肥城桃口感独特香甜的原因。有机酸对果实风味的影响, 不仅与其组成含量有关, 也取决于糖酸比。由于糖变化范围小, 而有机酸变化大, 果实糖酸比主要由酸的含量决定^[7]。由糖酸比数据可以看出, 牛粪肥处理的效果整体优于贝壳肥处理的效果, 而牛粪肥处理中, 40 kg/株和 80 kg/株的糖酸比值较高。

酯类被认为是果香型和花香型的香气物质, 酯类含量高的桃风味更佳^[23]。从肥城桃中共检测出 18 种酯类物质, 含量占总芳香型化合物的 60%以上。80 kg/株牛粪肥处理虽然含量相比于 40 kg/株处理差异不显著, 但种类达到 17 种, 说明多施牛粪肥可以增加肥城桃酯类化合物的种类。

现如今, 从桃果实中发现了醛、醇、酯、内酯、萜和酮类等化合物^[24], 并不存在醚类化合物, 但在贝壳处理和牛粪处理中都检测到了醚类物质, 二甲醚具有轻微醚香味, 含量相对较高, 我们推测二甲醚可能是肥城桃的“香气指纹”之一。

桃的特征香气共有 19 种, 包含醇类, 醛类, 酯类, 内酯类酮类和萜类^[16], 本研究中共检测到 9 种, 分布在醇类, 醛类, 酯类, 内酯类和酮类中, 仅内酯类就占 3 种。但所有处理中均没有检测到萜类的特征香气, 普通香气中虽然含有萜类化合物, 但含量较低, 最高的也仅占 1.5%, 萜类物质是广泛分布于生物界的一类天然产物, 具有较高的抗氧化活性, 可以延缓衰老, 增强免疫力, 植物的萜类物质通过甲羟戊酸 (MVA) 途径和 2-C-甲基-D-赤藻糖醇-4-磷酸 (MEP) 途径合成, 在萜类合酶的作用下合成萜类物质^[25], 这可能是肥城桃中的 MVA 途径和 MEP 途径较弱或缺失造成的, 致使肥城桃风味独特。

现有研究表明, 桃果实成熟时香味最佳, 这时“青香型”和“果香型”香气物质对香味的贡献明显不同, “青香型”香气成分含量的降低对香味的影响大于“果香型”香气成分的增加对香味的影响, 当“青香型”与“果香型”香气成分的比值最低时果实香味最佳^[26]。不同梯度浓度的贝壳肥和牛粪肥处理的青香型与果香型香气成分的比值分别为 0.043, 0.044, 0.092, 0.062, 0.079 和 0.059, 而品尝试验结果则为牛粪肥处理的优于贝壳肥处理, 这与前人的研究不符, 单纯的依靠青香型/果香型来评价果实风味还是不准确, 不完善的。

4 结论

施用不同浓度的牛粪肥和贝壳肥处理肥城桃, 能明显提高果实总糖含量和糖酸比, 增加肥城桃的香气种类和含量。其中 80 kg/株的贝壳肥和 40 kg/株的牛粪肥处理的果实, 总糖含量较高。40 kg/株和 80 kg/株的牛粪肥处理的果实总酸含量较低。40 kg/株和 80 kg/株的牛粪肥处理的果实糖酸比值

较高。从香气种类和含量来看,效果较好的为 40 kg/株和 80 kg/株的牛粪肥,特征香气上效果较好的为 80 kg/株贝壳肥和 40 kg/株牛粪肥,品尝结果也以 40 kg 和 80 kg 牛粪肥处理的最佳。综上所述,牛粪肥效果优于贝壳肥,从节约的角度来看,牛粪肥中则是 40 kg/株的施肥量效果较好。施用一定量的牛粪肥可以提高肥城桃的内在品质,而新型有机肥贝壳肥不适合肥城桃。

参考文献

- [1] Xi WP, Zhang B, Shen JY, *et al.* Intermittent warming alleviated the loss of peach fruit aroma-related esters by regulation of AAT during cold storage[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2012,74(1):42-48
- [2] Souty M, André P. Composition biochimique et qualité des pêches[J]. *Annales de Technologie Agricole*, 1975,24:217-236
- [3] Doty TE. Fructose sweetness: A new dimension[J]. *Cereal Foods World*, 1976,21:62-63
- [4] Génard M, Bruchou C. Multivariate analysis of within-tree factors accounting for the variation of peach fruit quality[J]. *Scientia Horticulturae*, 1992,52(S1-2):37-51
- [5] 贾定贤,米文广,杨儒琳,等.苹果品种果实糖、酸含量的分级标准与风味的关系[J].*园艺学报*,1991,18(1):9-14
- [6] 王海波,陈学森,辛培刚,等.几个早熟苹果品种果实糖酸组分及风味品质的评价[J].*果树学报*,2007,4(4):513-516
- [7] 张上隆,陈昆松.果实品质形成与调控的分子生理[J].北京:中国农业出版社,2007
- [8] Husain Q. *Handbook of fruit and vegetable flavours*[M]. New Jersey:John Wiley & Sons,Inc,2012
- [9] Bult JH, Schifferstein HN, Roozen JP, *et al.* Sensory evaluation of character impact components in an apple model mixture[J]. *Chemical Senses*, 2002,27(6):485-494
- [10] Horvat RJ, Chapman GW, Robertson JA. Comparison of the volatile compounds from several commercial peach cultivars [J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1990,38(1):234-237
- [11] Riu-Aumatell M, Castellari M, Lopez-Tamames E, *et al.* Characterization of volatile compounds of fruit juices and nectars by HS/SPME and GC/MS[J]. *Food Chemistry*, 2004,87(4):627-637
- [12] 王孝娣,史大川,宋 焱,等.有机栽培红富士苹果芳香成分的 GC-MS 分析[J].*园艺学报*,2005,32(6):27-31
- [13] 化党领,杨秋云,王 镇,等.施用生物有机肥对烤烟长及香气物质含量的影响[J].*中国烟草学报*,2011,17(1):62-66
- [14] 魏树伟,张 勇,王树伟,等.施有机肥及套袋对鸭梨果实风味品质的影响[J].*植物营养与肥料学报*,2012,18(5):1269-1276
- [15] 李芳芳,张虎平,何子顺,等.套袋对“库尔勒香梨”果实糖酸组分与香气成分的影响[J].*园艺学报*,2014,41(7):1443-1450
- [16] 席万鹏,郁松林,周志钦.桃果实香气物质生物合成研究进展[J].*园艺学报*,2013,40(9):1679-1690
- [17] Belitz HD, Grosch W, Schieberle P. *Food Chemistry*[M]. 4th revised and extended ed. Heidelberg Berlin :Springer-Verlag, 2009
- [18] Goff SA, Klee HJ. Plant volatile compounds: Sensory cues for health and nutritional value[J]. *Science*, 2006,311(5762):815-819
- [19] Yang Z, Wang T, Wang H, *et al.* Patterns of enzyme activities and gene expressions in sucrose metabolism in relation to sugar accumulation and composition in the rail of *Litchi chinensis* Sonn[J]. *J Plant Physiol*, 2013,170(8):731-740
- [20] Moriguchi T, Ishizawa Y, Sanada T. Differences in sugar composition in *Prunus persica* fruit and classification by the principal component analysis[J]. *J Jpn Soc Hortic Sci*, 1990,59(2):307-312
- [21] Quilot B, Genard M, Kervella J, *et al.* Analysis of genotypic variation in fruit flesh total sugar content via an ecophysiological model applied to peach[J]. *Theor Appl Genet*, 2004,109:440-449
- [22] 牛 景,赵剑波,吴本宏,等.不同来源桃种质果实糖酸组分含量特点的研究[J].*园艺学报*,2006,33(1):6-11
- [23] Wang Yiju, Yang Chunxiang, Li Shaohua, *et al.* Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2009,116(1):356-364
- [24] Aubert C, Milhet C. Distribution of the volatile compounds in the different parts of a white-fleshed peach(*Prunus persica* L. Batsch)[J]. *Food Chemistry*, 2007,102(1):375-384
- [25] 杨 涛,曾 英.植物萜类合酶研究进展[J].*云南植物研究*,2005,27(1):1-10
- [26] 李杨昕,王贵禧,梁丽松.‘大久保’桃常温贮藏过程中香气成分变化及其与乙烯释放的关系[J].*园艺学报*,2011,38(1):35-42