

黑珍珠莲雾果实不同发育阶段挥发物成分分析

阮赞誉^{1,2}, 金 菊¹, 范晓凌¹

(1 华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642; 2 浙江海宁植保土肥技术服务站, 浙江 海宁 314400)

摘要:利用固相微萃取法 (SPME) 和气质联用 (GC-MS) 技术对中国产黑珍珠莲雾 *Syzygium samarangense* 果实 5 个不同发育阶段的挥发物进行分析. 共检测出 44 种物质, 主要包括萜烯类、醇类、酮类和酯类, 其中仅有 8 种物质是各阶段所共有的, 它们是 (-) - α - 蒾烯、 β - 石竹烯、 $\acute{\alpha}$ - 芹子烯、 $\grave{\alpha}$ - 芹子烯、 α - 依兰油烯、 δ - 杜松烯、2, 4', 5 - 三甲基二苯基甲烷、邻苯二甲酸二异丁酯. 酮类主要包括蒾酮和反式 - β - 紫罗酮 - 5, 6 - 环氧化物, 酯类化合物包括邻苯二甲酸二异丁酯和乙酸异丁酯. 在果实的不同发育阶段, 挥发物成分与含量差异很大, 萜烯类的相对含量随着果实的成熟而减少, 蒾酮和邻苯二甲酸二异丁酯的含量随着果实的成熟逐渐升高, 反式 - β - 紫罗酮 - 5, 6 - 环氧化物与乙酸异丁酯仅在成熟期才大量出现.

关键词:黑珍珠莲雾; 果实; 挥发物; SPME; GC-MS
中图分类号:S667.9 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-411X(2013)02-0182-05

Volatile Constituent of Black Pearl Wax Apple Fruit
at Different Developmental Stages

RUAN Zanyu^{1,2}, JIN Ju¹, FAN Xiaoling¹

(1 College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;
2 Plant Protection Station of Haining County, Haining 314400, China)

Abstract:The volatile constituents from five different developmental stages of black pearl wax apple fruit (*Syzygium samarangense*) growing in China were analysed by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Forty-four compounds were identified in wax apple, among which volatiles, terpenoids, alcohols, ketones and esters were the major components, among which eight compounds were observed at all five developmental stages, i. e., (-) - α - copaene, β - caryophyllene, $\acute{\alpha}$ - selinene, $\grave{\alpha}$ - selinene, α - muurolene, δ - cadinene, 2, 4', 5 - trimethyl diphenylmethane, 1, 2 - benzenedicarboxylic acid bis[2-methylpropyl] ester. Ketones of wax apple fruit included camphor and trans-beta-ionone-5, 6-epoxide, esters components comprised 1, 2-benzenedicarboxylic acid bis[2-methylpropyl] ester and acetic acid, 2-methylpropyl ester. The volatile compositions from five developmental stages of the fruit were quite different. The relative contents of terpenoids gradually decreased, and those of camphor and 1, 2-benzenedicarboxylic acid bis[2-methylpropyl] ester increased along with the fruit ripening. Trans-beta-ionone-5, 6-epoxide and acetic acid, 2-methylpropyl ester were only found at ripe stage.

Key words:*Syzygium samarangense*; fruit; volatile constituent; SPEM; GC-MS

莲雾 *Syzygium samarangense* (Blume.) Merr. & Perry, 又名金山蒲桃、洋蒲桃、辘雾、璉雾、爪哇蒲桃、水蒲桃等, 是桃金娘科 Myrtaceae 蒲桃属 *Syzygium* 热带常绿乔木果树, 原产于马来半岛及安达曼群岛^[1]。莲雾四季常绿, 果实美观, 营养丰富, 并具有多种药用价值, 是国际上较流行的名优水果。橘小实蝇 *Bactrocera dorsalis* (Hendel) 是莲雾果期最严重的害虫, 其危害莲雾生产的报道已有很多^[2-5]。笔者在对橘小实蝇危害莲雾果实的调查中发现, 莲雾果实的不同发育阶段都遭受橘小实蝇的危害, 但危害的程度有很大差异, 幼果期蛀果率很低, 成熟果如无保护措施, 蛀果率几乎是 100%。研究发现, 热带亚热带水果的挥发物对橘小实蝇的成虫有引诱作用, 其中多见于芒果、番石榴、香蕉等^[6-9]。有关莲雾及蒲桃属近似种果实的挥发物成分也有报道^[10-15], 其特点是采用各种不同的萃取方法, 对成熟果果肉的挥发物进行检测。这些方法破坏了果实的自然状态, 会影响其在自然状态下挥发物的真实性。本文利用顶空固相微萃取 (Solid-phase microextraction, SPME) 和气质联用技术 (Gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS) 分析了黑珍珠莲雾 5 个不同发育阶段完整果实的挥发物, 以期为研究自然条件下莲雾果实挥发物与橘小实蝇寄主选择之间的化学联系提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为 7—9 月间广东惠州白花农场的黑珍珠莲雾果实, 包括 5 个不同发育阶段 (落花后每 15 d 取果), 分别以果 1 (15 d), 果 2 (30 d), 果 3 (45 d), 果 4 (60 d), 果 5 (75 d) 表示。

1.2 方法

SPME 取样: 萃取头为 100 μm 纤维 PDMS 固相微萃取头, 萃取头在每次捕集样品之前, 先在气相色谱进样口内 (250 $^{\circ}\text{C}$) 热解析 15 min, 以确保萃取头中无杂质和污染物。选取总质量约 200 g 的 1 个或几个无虫害、病害, 表面光滑无划伤的健康莲雾果洗净在通风处晾干, 置于 500 mL 顶空瓶中, 用锡箔纸封口。将萃取头的针头刺破锡箔纸, 并将萃取头推出, 萃取时间为 30 min。

GC-MS 分析条件: 用 Finnigan Trace 气相色谱-质谱联用仪对样品进行测定分析。色谱条件: 采用

DB-1 毛细管柱 (30 m $\times$ 25 mm $\times$ 0.25 μm), 柱温采用程序升温, 初温 45 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min; 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min。进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$, 采用不分流, 载气 He, 流量 1.0 mL/min。萃取头在进样口于 220 $^{\circ}\text{C}$ 下脱附 3 min。质谱条件: 电子轰击离子源 EI 检测器电压 350 V, 电子能量 70 eV, 扫描质量范围 35 ~ 335 amu。

整个试验在华南农业大学测试中心 GC-MS 联用分析实验室进行, 室温 25 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 45%。

2 结果与分析

采用 GC-MS 分析法, 分析黑珍珠果实不同发育阶段的挥发物成分, 其总离子流见图 1。利用质谱图计算机检索法对相应的质谱图进行检索, 5 个不同发育阶段的黑珍珠莲雾果实共鉴定出 44 种化学成分。质谱离子峰面积归一法测得这些成分各自的相对含量 (表 1)。从表 1 可以看出, 黑珍珠莲雾果实不同发育阶段挥发物的化学成分不完全相同, 且同种物质含量在果实的不同发育阶段也有很大的差异; 其挥发物主要包括萜烯类、醇类、酮类和酯类。就各阶段而言, 果 1 共检出 28 种挥发物, 其中萜烯类占 83.3%、酮类占 0.76%、酯类占 0.41%, 相对含量超过 5% 的化合物有 β -石竹烯、 α -芹子烯、 δ -芹子烯、 α -法尼烯、(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯。果 2 共检出 23 种挥发物, 其中萜烯类占 76.6%、醇类占 0.9%、酮类占 3.63%、酯类占 1.02%, 相对含量超过 5% 的化合物有 β -石竹烯、(-)- α -蒎烯、 δ -芹子烯、 α -芹子烯、 δ -杜松烯。果 3 共检出 31 种挥发物, 其中萜烯类占 74.2%、醇类占 1.39%、酮类占 1.41%、酯类占 1.12%, 相对含量超过 5% 的化合物有 β -石竹烯、(-)- α -蒎烯、 α -芹子烯、 δ -杜松烯, 此阶段为转色期, 出现了很多含量很少的新化合物, 主要有烷类、醛类、酮类。果 4 共检出 13 种挥发物, 其中萜烯类占 42.84%、酮类占 39.12%、酯类占 2.24%, 相对含量超过 5% 的化合物有 β -石竹烯、(-)- α -蒎烯、蒎酮、反式- β -紫罗酮-5,6-环氧化物。果 5 共检出 12 种挥发物, 其中萜烯类占 19.23%、醇类占 3.5%、酮类占 43.61%、酯类占 11.39%, 相对含量超过 5% 的化合物有 (-)- α -蒎烯、蒎酮、反式- β -紫罗酮-5,6-环氧化物、乙酸异丁酯。各阶段共有的化合物有 8 种, 分别是 (-)-

α -蒎烯、 β -石竹烯、 α -芹子烯、 β -芹子烯、 α -依兰油烯、 δ -杜松烯、2,4',5-三甲基二苯基甲烷、邻苯二甲酸二异丁酯。与果1、果2(幼果期)和果3相比,果4、果5(成熟期)的萜酮量积聚增加,出现了反式- β -紫罗酮-5,6-环氧化物,且含量较高,分别占

20.11%和28.00%。综合分析不同发育阶段挥发物类型的含量(图2),结果表明,幼果期的挥发物主要是萜烯类,成熟期的挥发物主要是萜烯类、酮类和酯类,而且随着果实的成熟萜烯类的相对含量在减少,酮类和酯类物质在增加。

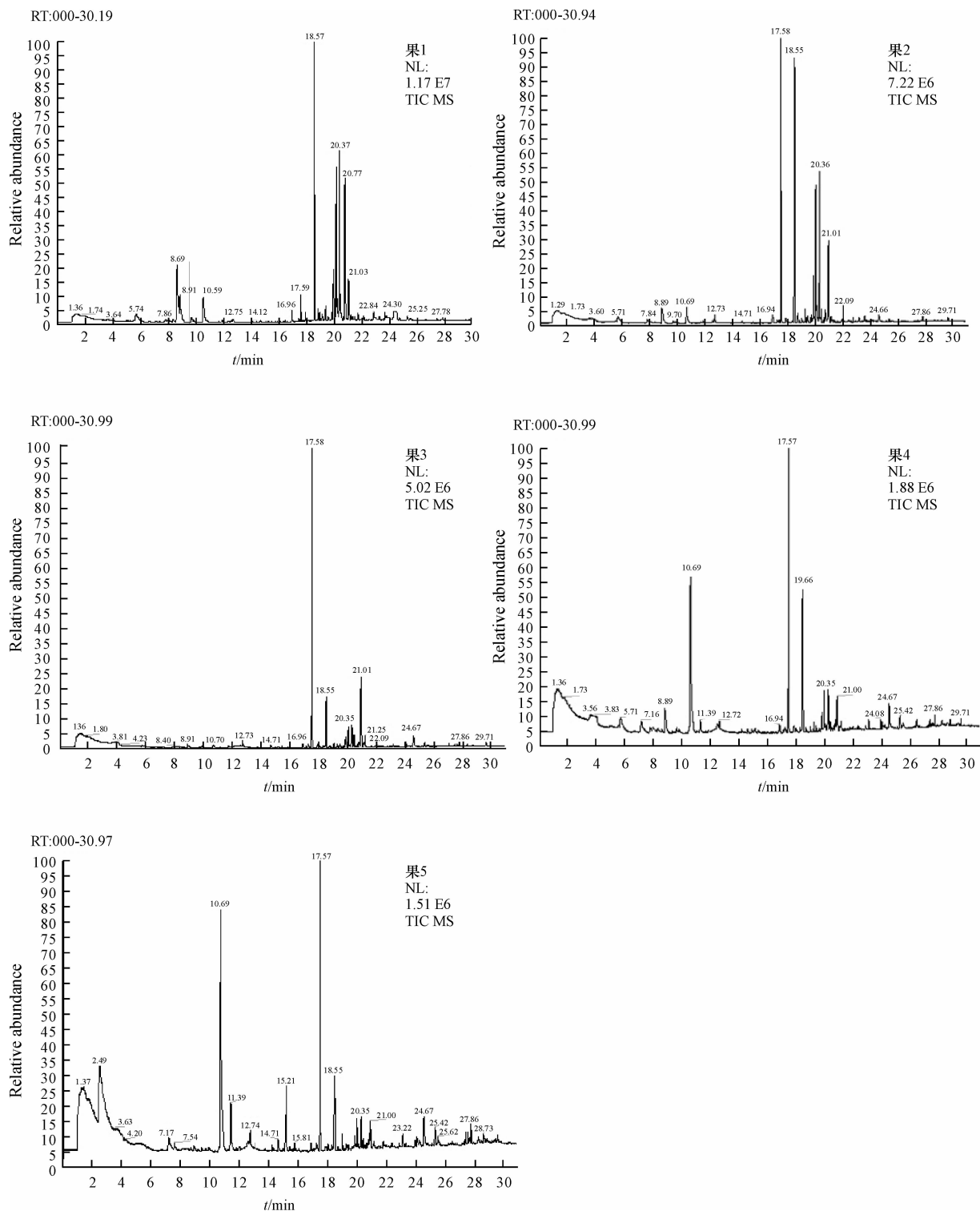


图1 黑珍珠莲雾果实不同发育阶段挥发物成分的GC-MS总离子流图

Fig.1 GC-MS total ionic chromatogram of volatile component from black pearl wax apple fruit at different developmental stages

表 1 莲雾果实不同发育阶段挥发物成分¹⁾

Tab. 1 Volatile constituent of wax apple fruit during different developmental stages

保留时间/min	化合物名称	分子式	相对质量分数/%				
			果 1	果 2	果 3	果 4	果 5
1. 27	反式-β-紫罗酮-5,6-环氧化物	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	...	...	...	20. 11	28. 00
2. 49	乙酸异丁酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	...	...	...	...	9. 50
5. 74	3, 6, 6-三甲基二环[3, 1, 1]-庚-2-烯	C ₁₀ H ₁₆	1. 90	0. 82	...	...	...
8. 69	(Z)-3, 7-二甲基-1, 3, 6-辛三烯	C ₁₀ H ₁₆	8. 88	...	...	...	...
8. 91	γ-蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	4. 82	3. 43	1. 46	4. 85	...
9. 73	1-甲基-4-[1-甲基亚乙基]-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	0. 97	...	...	...	...
9. 90	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	...	...	0. 61	...	...
10. 59	(E)-4,8-二甲基-1, 3, 7-壬三烯	C ₁₁ H ₁₈	3. 70	...	...	...	...
10. 69	蒎酮	C ₁₀ H ₁₆ O	...	3. 01	1. 02	19. 01	16. 00
11. 39	顺-3-壬烯-1-醇	C ₉ H ₁₈ O	...	...	...	3. 50	3. 50
11. 75	2-八烯醇	C ₈ H ₁₆ O	...	...	0. 58	...	...
12. 73	癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0. 66	1. 25	1. 61	...	...
14. 71	正癸醇	C ₁₀ H ₂₄ O	...	...	0. 81	...	...
16. 96	α-萜澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 22	1. 19	0. 96	...	...
17. 30	α-紫穗槐烯	C ₁₅ H ₂₄	...	...	0. 62	...	...
17. 47	α-衣兰烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 57	...	...	...	...
17. 58	(-)-α-玷玳烯	C ₁₅ H ₂₄	2. 22	19. 27	39. 52	16. 08	9. 50
17. 94	β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 88	0. 78	...	...	...
18. 55	β-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	17. 83	17. 87	7. 18	8. 94	3. 00
18. 80	右旋大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 41	1. 00	0. 45	...	...
19. 09	(E)-6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₂ O	0. 76	0. 62	0. 82	...	...
19. 34	α-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	1. 38	1. 49	0. 70	...	...
19. 54	香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 77	1. 03	0. 85	0. 91	...
19. 92	香树烯	C ₁₅ H ₂₄	3. 61	3. 55	1. 85	...	...
20. 10	α-芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	9. 86	8. 58	5. 46	3. 47	2. 00
20. 19	1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8a-八氢-1, 8a-二甲基-7-[1-甲乙烯基]-羟基萘	C ₁₅ H ₂₄	1. 41	1. 25	0. 59	...	...
20. 35	α-芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	11. 84	10. 57	3. 38	3. 79	2. 10
20. 49	α-依兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	0. 87	1. 34	1. 94	1. 60	0. 90
20. 77	α-法尼烯	C ₁₅ H ₂₄	8. 56	1. 23	0. 76	...	...
21. 03	δ-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	3. 15	5. 93	9. 03	3. 15	1. 80
21. 25	去二氢菖蒲烯	C ₁₃ H ₁₆	...	...	1. 60	...	...
21. 73	大根香叶烯 B	C ₁₅ H ₂₄	0. 91	...	...	...	...
22. 11	(-)-氧化石竹烯	C ₁₅ H ₂₄ O	0. 70	1. 51	...	...	...
22. 84	律草基-1, 6-二烯-3-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1. 06	0. 90	...	...	...
22. 97	6-甲氧基-1-萘乙酮	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	...	...	0. 59	...	...
23. 22	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	...	...	0. 94	...	...
24. 07	愈创奥	C ₁₅ H ₁₈	...	...	0. 94	2. 05	...
24. 68	2, 4', 5-三甲基二苯基甲烷	C ₁₆ H ₁₈	0. 72	1. 35	2. 71	3. 98	2. 50
25. 41	正十三烷	C ₁₃ H ₂₈	...	...	0. 72	...	...
27. 65	5,9,13-三甲基-4,8,12-十四碳三烯醛	C ₁₇ H ₂₈ O	...	...	0. 87	...	...
27. 76	正十八烷	C ₁₈ H ₃₈	...	...	0. 74	...	...
27. 86	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0. 41	1. 02	1. 12	2. 24	1. 90

1) ...: 未检测到.

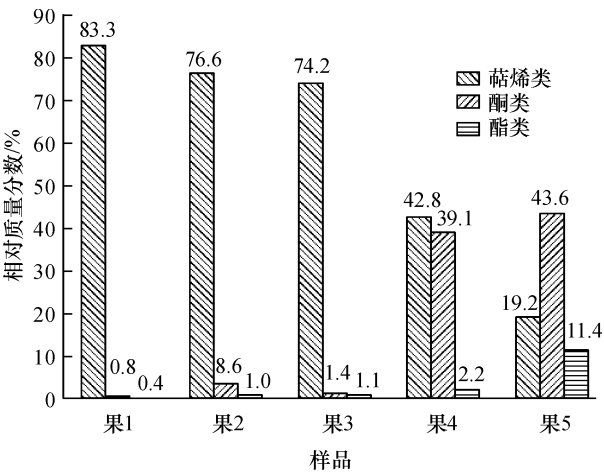


图 2 黑珍珠莲雾果实不同发育阶段挥发物含量
Fig. 2 Concentration of volatile constituent of wax apple fruit at different stages

3 讨论

目前,国内外对莲雾果实挥发物成分的研究还处于初步阶段,Wong 等^[10]利用真空蒸馏和二氯甲烷萃取法对马来西亚蒲桃属的 4 种不同水果成熟果实的挥发物进行分析,从马来西亚莲雾果实中检测出 39 种挥发物,其中 C₆ 醛类和醇类是主要成分,占总量的 82.0%;其次为萜烯类化合物,占总量的 14.0%,且以 γ-萜品烯为主;此外还有 C₉ 醛类和醇类物质;余练等^[14]利用蒸馏萃取法从台湾产大红莲雾成熟果中检测出 21 种挥发物,其中 3-萜烯、2-乙基(-1-)己醇、石竹烯、异松油烯、松油醇、α-水芹烯、对伞花烃、4-萜烯、(-)-α-玳玳烯、己醛等为主要成分. 这些与本试验的研究结果有一定的差别,这可能是研究方法的差异造成的. 本试验选取各发育时期的完整的莲雾果实,保持了果实的自然状态,挥发物的采集采用固相微萃取技术,该技术避免了填充物的使用和溶剂的解析对萃取结果带来的干扰,具有选择性好、灵敏度高等优势^[15],使结果较真实地反应了自然状态下的果实挥发物.

橘小实蝇雌性成虫对寄主瓜果的选择,主要取决于瓜果本身的气味^[16]. 田间调查与室内引诱试验(另文发表)表明,黑珍珠莲雾的幼果期对橘小实蝇的引诱作用不明显,转色期具有明显的引诱作用,成熟期随着果实的成熟,引诱作用在增强. 各时期挥发性物种类与相对含量的变化与橘小实蝇对果实的选择有无联系及存在何种联系,成熟期酮类与酯类是否是引诱橘小实蝇的活性物质,有关这些化合物单体或混合物对橘小实蝇的引诱活性尚在研究中. 如能确定这些化合物对橘小实蝇的引诱活性,将对开

发新型的引诱剂具有重要的实践指导意义.

致谢:承蒙华南农业大学测试中心陈玉芬老师在 GC-MS 测试分析方面的帮助,华南农业大学资源与环境学院凌冰副教授审阅论文初稿并提出良好的建议,谨此铭谢!

参考文献:

[1] 杨荣萍,陈贤,张宏,等. 莲雾研究进展[J]. 中国南方果树, 2009, 41(1): 41-43.

[2] 曾两顺,丁泽川. 大粉红莲雾的引种观察及栽培技术[J]. 中国南方果树, 2004, 33(5): 48-49.

[3] 梁广勤,李仰调,梁帆,等. 进境莲雾辐照杀虫处理试验研究初报[J]. 植物检疫, 2006, 20(6): 338-340.

[4] 刘爱勤,林利波. 海南岛莲雾桔小实蝇的发生与防治[J]. 中国南方果树, 2007, 36(4): 45-46.

[5] 廖燕澜. 黑珍珠莲雾在福建沿海的生产技术[J]. 中国南方果树, 2011, 40(6): 77-80.

[6] CORNELIUS M L, DUAN J J, MESSING R H. Volatile host fruit odors as attractants for the oriental fruit fly (Diptera: Tephritidae) [J]. J Econ Entomol, 2000, 93(1): 93-100.

[7] 张淑颖,肖春,李正跃,等. 芒果挥发物对桔小实蝇成虫的引诱作用[J]. 云南农业大学学报, 2007, 22(5): 599-664.

[8] 刘桂清,黄鸿,刘景业,等. 番石榴挥发物对桔小实蝇成虫的引诱作用[J]. 环境昆虫学报, 2010, 32(2): 291-294.

[9] 张淑颖,肖春,叶敏,等. 香蕉果肉挥发物对桔小实蝇成虫的引诱作用[J]. 华中农业大学学报, 2006, 25(5): 512-514.

[10] WONG K C, LAI F Y. Volatile constituents from the fruits of four Syzygium species grown in Malaysia[J]. Flavour Frag J, 1996, 11(1): 61-66.

[11] VIJAYANAND P, RAO L J M, NARASIMHAM P. Volatile flavour components of jamun fruit (Syzygium cumini L.) [J]. Flavour Frag J, 2001, 16(1): 47-49.

[12] PINO J A, MARBOT R, ROSADO A, et al. Volatile constituents of Malay rose apple [Syzygium malaccense (L.) Merr. & Perry][J]. Flavour Frag J, 2004, 19(1): 32-35.

[13] GUEDES C M, PINTO A B, MOREIRA R F A, et al. Study of the aroma compounds of rose apple (Syzygium jambos Alston) fruit from Brazil[J]. Eur Food Res and Technol, 2004, 219(5): 460-464.

[14] 余炼,颜栋美,白洋. 莲雾香气成分分析[J]. 广西大学学报, 2007, 32(6): 65-68.

[15] MÜLLER L, GORECKI T, PAWLISZYN J. Optimization of the SPME device design for field applications[J]. Fresenius' J of Anal Chem, 1999, 364(7): 610-616.

[16] RONALD J P, THOMAS A G, ROGER I V. Dacus dorsalis flies can learn to find and accept host fruit[J]. J Insect Behav, 1990, 3(5): 663-672.