

塔罗科血橙采后花色苷合成规律、挥发性物质组分及含量变化分析

冯桂蓉^{1,2,3}, 王小容^{1,2,3}, 谢姣¹, 邓丽莉^{1,3}, 明建^{1,3}, 曾凯芳^{1,3}, 姚世响^{1,3*}

1(西南大学 食品科学学院, 重庆, 400715) 2(国家级食品科学与工程实验教学示范中心(西南大学), 重庆, 400715)

3(西南大学, 食品贮藏与物流研究中心, 重庆, 400715)

摘要 探究塔罗科血橙花色苷在采后低温贮藏中的合成规律, 利用固相微萃取-气相色谱-质谱法分析有血和无血果肉的挥发性物质组分及含量的差异。结果表明: 低温贮藏后, 果实花色苷从果顶向果蒂合成, 且含量升高至 17.5 倍。无血与有血血橙分别鉴定出 12、13 种挥发性物质, 其中 11 种为共有组分, 且 2 组样品均以单萜和倍半萜化合物为主。花色苷合成后, *D*-柠檬烯、 β -律草烯、 β -倍半水芹烯等 9 种挥发性物质含量升高, 仅 β -月桂烯、香叶基丙酮含量降低。其中变化较明显的挥发性物质如 *D*-柠檬烯、 β -律草烯, 在无血果实中的含量为有血果实含量的 78.0%、21.9%。血橙采后低温贮藏过程中花色苷的合成伴随挥发性物质含量的增加, 研究结果为了解血橙果实香气品质变化的生物学机制提供理论支撑。

关键词 塔罗科血橙; 花色苷; 可溶性固形物; 挥发性物质; 气相色谱-质谱法

血橙属甜橙类, 也是柑橘中唯一能以花色苷着色的种类, 果肉呈红色血丝或血斑状^[1]。塔罗科血橙(Tarocco)最早由意大利引入, 是中国血橙的主要品种^[2], 在重庆、湖北、湖南等地均有栽种。血橙果色泽独特, 玫瑰香气浓郁, 甜度高, 品质优良。血橙富含 β -胡萝卜素、花色苷、Vc 及类黄酮等多酚类, 大量矿质元素钾、钙、镁, 微量矿质元素铁、铜、锌、锰、镍等。花色苷具有多种生理活性, 包括抗氧化活性、降血压、抗癌和增强免疫力等^[3-4]。花色苷由花青素和糖酯化生成, 是花青素生理状态下的存在形式。采前果实成熟度和光照、土壤及气候等环境因素^[5], 采后温度及贮藏时间都与花色苷合成密切相关。采后低温贮藏对血橙花色苷合成有明显的诱导效果, 含量可提高 10 倍以上^[6-7]。

花色苷合成通过苯丙烷代谢途径, 即以苯丙氨酸为合成前体, 经一系列酶催化合成花色苷。关键酶主要有苯丙氨酸裂解酶(phenylalanine ammonia-lyase, PAL)、查耳酮合成酶(chalcone synthase, CHS)、二氢黄酮醇 4-还原酶(dihydroflavonol-4-reductase, DFR)及尿苷二磷酸葡萄糖-类黄酮葡萄糖基转移酶(UDP-glucose 3-O-flavonoid glucosyltransferase, UFGT)等^[8]。柑橘的香气成分主要有萜烯类、醇类、酯类、醛类和酮

类化合物, 其中萜烯类所占比例最大^[9]。萜烯类物质可由甲羟戊酸(mevalonate pathway, MVA)和 2-C-甲基-*D*-赤藓糖醇-4-磷酸(methyl-erythritol-4-phosphate pathway, MEP)两条途径合成, 底物是丙酮酸和 3-磷酸甘油醛^[10-11]。血橙的食用口感上似乎血丝较多的果实香气更为浓郁, 但从生物合成途径来看, 花色苷和挥发性化合物合成的前体都是糖酵解产物, 两种物质合成过程是否呈现此消彼长的竞争关系值得探索。本研究以塔罗科血橙为材料, 用固相微萃取法(solid phase micro extraction, SPME)和气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析挥发性物质组分及含量在无血和有血果实中的差异, 为采后血橙品质保持提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

塔罗科血橙于 2018 年 1 月采于重庆江津果园。挑选大小、形状、果皮颜色相近、表面无伤的果实, 使用保鲜剂(2,4-二氯苯氧乙酸)稀释后浸泡 30 s, 晾干后用 PE 塑料薄膜袋包装, 置于低温通风库保藏(8~10℃, 80%~85% RH)。正己烷(色谱纯), 天津四友; 色谱纯癸酸乙酯(纯度 $\geq 95\%$), 阿达玛斯试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

PAL-1 型手持数显糖度计, 日本 Atago 公司; 20 mL 顶空样品瓶, 杭州微米派科技公司; QP2010PLUS 气相色谱-质谱联用仪, 日本岛津公司; DB-5MS 气相

第一作者: 本科生(姚世响副教授为通讯作者, E-mail: ysx2015@swu.edu.cn)。

基金项目: 中央高校基本科研业务费学生项目(XDJK2017 D123); 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(31601520)

收稿日期: 2019-01-06, 改回日期: 2019-05-15

色谱柱,安捷伦公司;DVB/CAR/PDMS 50/30 μm 固相微萃取头,美国 Supelco 公司;VIS-722 型可见分光光度计,上海精密科学仪器公司。

1.3 试验方法

1.3.1 观察血橙血丝形成过程及可溶性固形物含量测定

每周选取 20 个果实对血橙的血丝形成状态进行剖面观察。

可溶性固形物(total soluble solids, TSS)测定:将果实纵切分为 4 等份,对每一等份横切 5 等分,对果蒂、赤道部位和果顶的果肉用手持数显糖度计测定,每部分 3 次重复,实验进行 5 个生物学重复(果实),每周测定 1 次。

1.3.2 总花色苷含量测定

参照喻最新^[12]实验方法测定血橙花色苷含量。将果肉用榨汁机混匀、过滤、然后离心 10 min(10 000 r/min)。取 2 mL 上清液和 8 mL 缓冲液 A(0.05 mol/L KCl、0.15 mol/L HCl,pH 1.0)混合,取 2 mL 上清液与 8 mL 缓冲液 B(0.4 mol/L CH₃COONa、0.24 mol/L HCl,pH 4.5)混合,分别在 510 和 700 nm 处测定吸光值,3 个生物学重复。花色苷含量计算如公式(1)所示:

$$\text{花色苷质量浓度}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})=\frac{A_{\text{pH}1.0}-A_{\text{pH}4.5}\times M_w\times DF\times 1\,000}{\varepsilon\times L}\tag{1}$$

式中:ε=24 825,表示矢车菊素-3-葡萄糖苷在 pH 1.0 缓冲液中 510 nm 下的摩尔吸光系数;M_w=484.82,表示矢车菊素-3-葡萄糖苷分子量;DF=5,表示本次的稀释倍数;L=1,表示本次的光程,cm。

1.3.3 感官评价设计

参照曹琦^[13]方法进行感官实验。选择培养 12 名感官评价员,对有血和无血两种果肉的 6 种感官特性进行评价,包括橘子香气、果肉饱满度、甜味、酸味、橘子风味、喜爱度。每种样品重复 3 次,评分标准见表 1。

表 1 感官评价评分标准
Table 1 Sensory evaluation criteria

序号	果实性质	性质描述	评分标准/分
1	橘子香气	闻起来有柑橘香气,气味强烈且无异味	7~9
		闻起来有柑橘香气,无异味,但香气不强烈	4~6
		闻起来无柑橘香气,出现异味,有不适感	1~3
2	饱满度	汁胞颗粒饱满,水分充足,果粒无破损	7~9
		汁胞颗粒较饱满,有少量汁液损失,果粒少许干瘪	4~6
		汁胞颗粒萎缩,丢失水分,果粒干瘪	1~3

续表 1

序号	果实性质	性质描述	评分标准/分
3	甜味	有明显甜味,令人愉悦	7~9
		甜味稍淡	4~6
		感知不到甜味	1~3
4	酸味	有明显的酸味	7~9
		酸味较淡,但能感知到	4~6
		感知不到酸味	1~3
5	橘子风味	入口后橘子味道浓郁	7~9
		入口后橘子味道不是特别浓郁,且有其他味道	4~6
		入口后橘子味道寡淡,几乎无味	1~3
6	喜爱度	酸甜合适,无其他不良味道	7~9
		稍微偏酸或者甜酸味道较为寡淡	4~6
		非常酸或几乎没有甜酸味,甚至有异味	1~3

1.3.4 GC-MS 分析

挑选表面饱满无伤果实,分别选取有血与无血果肉,使用榨汁机破碎并混匀。准确称量 3.0 g 果肉匀浆样品置于顶空样品瓶中。用 50 mL 正己烷稀释 10 μL 葵酸乙酯(内标)后,取 10 μL 加入已加样品的萃取瓶中,立即密封瓶口,用萃取头在 40 ℃ 恒温水浴萃取 40 min。

GC-MS 条件:色谱柱为 DB-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm ID,0.25 μm);升温程序:40 ℃ 保持 1 min,以 3 ℃/min 升至 50 ℃,保持 1 min,再 2 ℃/min 升至 70 ℃,保持 3 min,以 3 ℃/min 升至 160 ℃,保持 2 min,以 8 ℃/min 升至 220 ℃,保持 2 min;载气(He)流速 4.6 mL/min;压力 33.8 kPa;进样口温度 250 ℃;不分流进样。离子源温度 230 ℃;接口温度 250 ℃;扫描范围 m/z 30~400。

定性及半定量分析:血橙果肉的挥发性物质经过 GC-MS 分析鉴定后,以图谱库 NIST 08 和 NIST 08S 为标准图谱库,检索结果与之对照。采用内标法做定量分析。

1.3.5 数据处理与分析

所得数据使用 Origin 8.0,Excel 2010,GraphPad Prism 5 绘制相关图表,统计学判断方法使用 t 检验及单因素方差分析(P<0.05 具有显著性差异,P<0.01 具有极显著性差异)。

2 结果与分析

2.1 血橙血丝形成规律

刚采摘的血橙几乎没有血丝,随着贮藏期的延长血丝逐渐形成,最终布满整个果实(图 1)。大多数果实经 2 周贮藏后仍处于无血状态(图 1-A);果实贮藏至第 4 周,果顶部位逐渐出现少量血丝(图 1-B)。第

5周(图1-C)和第6周(图1-D)血橙处于快速上血阶段,红色呈丝状还没有形成斑块,主要分布在果顶部位较多,且靠近果皮、心部位。第7周血丝逐渐延伸到赤道,并呈血斑状态(图1-E),随着贮藏期的延长血斑愈发明显。而贮藏后期,血丝逐步在果蒂部位形成贮藏,第16周大部分血橙果肉呈完全着色状态(图1-F)。有研究表明,花色苷含量可能在采后低温冷藏下急剧增加^[14],塔罗科血橙在8℃下贮藏85 d,花色苷含量达到高峰^[15]。从本研究结果推测,花色苷在低温贮藏下快速积累、含量增加,与前人报道相似。

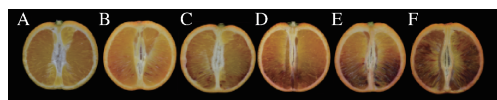


图1 塔罗科血橙采后花色苷积累过程

Fig. 1 Postharvest accumulation of anthocyanins in

Tarocco orange fruits

注:A为第2周;B为第4周;C为第5周;D为第6周;
E为第7周;F为第16周。

2.2 血橙可溶性固形物分布规律

如图2所示,整个贮藏期的果实TSS含量始终呈现出果蒂(上) < 赤道(中) < 果顶(下)的规律。在1~5周,果实的TSS含量逐渐增加。在第5~6周时含量显著上升,并在第6周达到了最大值:上部为11.2%,中部为12.0%,下部为13.3%,此时果蒂与赤道差异最小。在第7周含量发生陡降,第8周后同一部位含量差异不大,整体含量呈现缓慢下降的趋势。果实在采后贮藏中要进行正常呼吸作用,需要依靠对糖的消耗分解,故而呈现出TSS含量采后初期少量增加而后整体下降趋势^[16]。

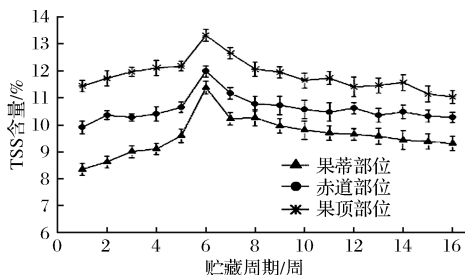


图2 塔罗科血橙贮藏过程中TSS含量变化

Fig. 2 Distribution pattern of TSS in Tarocco orange fruits during postharvest storage

2.3 总花色苷含量测定及果实感官评价

如图3所示,花色苷是花青素经酶催化,与糖结合而成的甙类物质,与血橙颜色密切相关,是评价果

实品质的重要指标。测定结果显示,花色苷含量显著影响血橙果肉颜色。有血血橙果肉花色苷含量为 (90.26 ± 5.23) mg/mL,无血血橙果肉为 (5.14 ± 0.12) mg/mL。有血血橙花色苷含量是无血果肉的17.5倍,差异极显著($P < 0.01$)。有研究发现,塔罗科血橙在低温贮藏70 d后,果汁的花色苷含量从7.11 mg/mL上升至54.44 mg/mL^[17],变化显著。在本次实验中选取含有明显血斑的果肉部分,故而花色苷含量更为丰富。

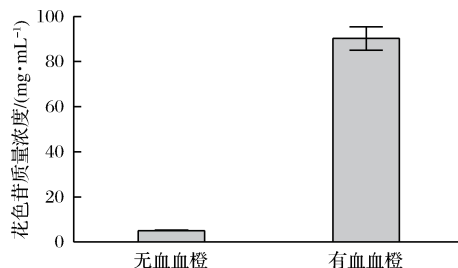


图3 两种塔罗科血橙的花色苷总含量

Fig. 3 Total anthocyanins contents of two types of Tarocco orange fruits during postharvest storage

如图4所示,有血血橙的各项感官评分均比无血血橙高,其中两者汁胞饱满度均达到了7.5分,说明果肉新鲜,符合感官评价的设计原则。而两种果肉的酸味均在4.8分左右,没有明显差异。有血与无血血橙的橘子香气分别为 (5.00 ± 0.75) 分、 (6.58 ± 0.66) 分,两者的橘子香气差异具备统计学意义($P < 0.05$)。无血血橙的橘子风味为 (5.67 ± 0.49) 分,有血为 (7.17 ± 0.93) 分,呈极显著性差异($P < 0.01$)。甜味性质两者间呈极显著差异($P < 0.01$),有血比无血血橙平均评分高近2分。由感官评价结果得出,随着血橙花色苷合成,较之无血果肉其感官性质如香气、风味、甜味都有一定程度的提高,在喜爱度的评分中也存在极显著性差异,一定程度上说明花色苷的积累提高了血橙感官品质。

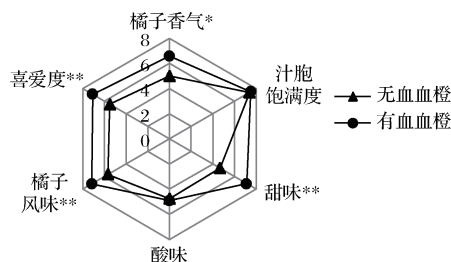


图4 两种塔罗科血橙果实的感官评价

Fig. 4 Sensory analysis of two types of Tarocco orange fruits

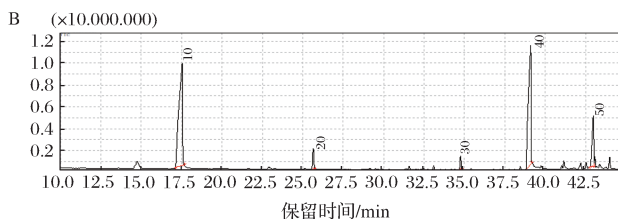
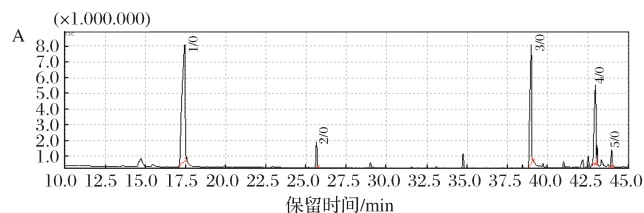
注:*表示两者具有显著性差异, $P < 0.05$;

**表示极显著性差异, $P < 0.01$ 。

2.4 花色苷合成对挥发性物质组分及含量的影响

萜烯类、醛、醇、酯和酮类等化合物是柑橘的主要香气成分,萜烯类所占比重最大。以单萜、倍半萜及衍生物为主,萜烯类如 *D*-柠檬烯、 α -蒎烯、 α -异松油烯、香叶烯,其衍生物如芳樟醇、4-松油醇等^[18-19]。其中萜烯类如月桂烯、(*E*)-罗勒烯、 β -古巴烯、其衍生物如紫苏醇、紫苏醛、反式芳樟醇氧化物、顺式芳樟醇氧化物被认为是甜橙的特征香气成分^[20]。但目前对于有血

与无血血橙挥发性成分的测定并未发现有相关报道。本实验鉴定出无血血橙中含有 12 种挥发性成分,有血血橙含有 13 种,单萜和倍半萜化合物均占据了主要地位。两者间的种类差异不大,几乎都是共有的。其香气成分主要有 *D*-柠檬烯、 β -月桂烯、 β -水芹烯、氧化石竹烯等,其他挥发性物质含量较少。在无血与有血两种状态下,果肉挥发性物质的总离子流图见图 5,挥发性物质组分及相对含量见表 2。



A-有血血橙;B-无血血橙

图 5 塔罗科血橙果肉挥发性物质的总离子流色谱图

Fig. 5 Total ion chromatogram of volatiles of Tarocco orange flesh

表 2 两种血橙果肉的挥发性物质组分比较

Table 2 Comparison of volatile constituents between two types of Tarocco orange flesh

分类	化合物名称	相对峰面积(×100)		无血/有血 比值/%
		无血	有血	
单萜	β -月桂烯	7.35 ± 0.75 ^a	6.75 ± 0.45 ^a	108.9
	<i>D</i> -柠檬烯	136.05 ± 2.55 ^a	174.45 ± 2.55 ^b	78.0
倍半萜	Elixene	1.20 ± 0.15 ^a	1.95 ± 0.20 ^b	61.6
	α -芹子烯	0.75 ± 0.15 ^a	1.50 ± 0.15 ^b	50.0
	β -倍半水芹烯	0.60 ± 0.15 ^a	1.65 ± 0.15 ^b	36.4
	葎草烯	1.05 ± 0.15 ^a	2.70 ± 0.30 ^b	38.9
	β -芹子烯	2.10 ± 0.30 ^a	5.70 ± 0.45 ^b	36.9
	β -律草烯	1.05 ± 0.15 ^a	4.80 ± 0.30 ^b	21.9
	α -人参烯	3.30 ± 0.45 ^a	7.50 ± 0.75 ^b	44.0
	α -葎澄茄油烯	0.75 ± 0.15		
	香叶基丙酮	3.15 ± 0.75 ^a	1.20 ± 0.15 ^b	262.5
萜类氧化物	氧化石竹烯	27.45 ± 3.15 ^a	60.15 ± 6.15 ^b	45.7
及其他	辛酸乙酯		2.10 ± 0.45	
	芳樟醇	1.35 ± 0.30		

注:字母相同表示两者无显著性差异,不同表示有显著性差异。

在本次实验中发现,花色苷合成对血橙挥发性物质有一定改变作用。就组分而言,花色苷合成前后果实所含的单萜和倍半萜类组分差异不大,但含量具有差异。萜烯类化合物中丰度最高的是单萜 *D*-柠檬烯,在花色苷合成后含量显著增加($P < 0.05$)。另随着花色苷合成,含量上升的有 Elixene、 α -芹子烯、 β -倍半水芹烯、葎草烯、 β -芹子烯、 β -律草烯、 α -人参烯、氧化石竹烯,且差异显著($P < 0.05$)。 β -月桂烯在无血果肉中更多,但差异并无显著性;两者间的香叶基

丙酮的比值达到了 262.5%,具有统计学差异($P < 0.05$)。ARENA 等^[21]探究得出塔罗科血橙的香气成分主要为柠檬烯、 α -蒎烯、 β -月桂烯及丁酸乙酯、己酸乙酯、丁酸甲酯、己醛等,与摩罗血橙、华盛顿脐橙、瓦伦西亚晚橙相比,塔罗科血橙以 α -蒎烯、 β -月桂烯及己醛、辛酸乙酯等为特征香气成分。乔宇等^[22]并未检测到丁酸甲酯,而检测到了芳樟醇。在此次实验中,辛酸乙酯仅出现在有血果肉中,芳樟醇则特异性地存在于无血果肉中,推测花色苷合成与挥发性物质变化具有一定联系。但挥发性物质的这种差异也有可能是因为血橙品种不同,栽培条件、生长因素及后续的贮藏过程及样品的处理检测方法,检验设备并不完全相同所致。

3 结论与讨论

部分柑橘种类中果实可溶性固形物呈现梯度分布^[23-24],最近发现这种梯度分布可能是柑橘果实的普遍现象^[25],可溶性固形物浓度从果蒂至果顶方向逐渐升高^[26]。本研究首次发现血橙可溶性固形物也呈类似的梯度分布。可溶性固形物含量在贮藏第 6 周达到顶峰,花色苷也在第 6 周快速合成,具有较强的相关性;可溶性固形物含量最高的部位是果顶处,同时也是花色苷合成的起始部位。前人研究显示糖是诱导花色苷合成的信号分子,在黄连木叶片^[27]、紫叶稠李叶片^[28]、草莓^[29]及苹果^[30]等中也出现了类似的现象。花色苷合成所需的碳骨架由糖通过糖酵解

途径提供,可溶性糖为花色苷合成提供前体物质,因此其含量增加对花色苷积累具有促进作用^[31]。

本次研究发现花色苷合成并不会降低挥发性物质的含量,即并不抑制挥发性物质的合成。实验结果显示:花色苷合成后,有血橙的花色苷含量显著高于无血橙,但挥发性物质组分几乎没有变化,大部分组分的含量却上升。感官评定结果也显示有血橙香气更为浓郁,受喜爱程度更高。柑橘果实主要的香气成分为萜烯类物质,经由氧化作用从糖生成丙酮酸再到乙酰辅酶A,为萜烯类化合物的两种合成途径供给原料。花色苷合成与糖类物质含量有关,而糖是挥发性物质的前体物质,由此推测两种化合物在复杂的生物合成途径存在着某种关联作用。因此基于本研究结果分析,糖作为挥发性物质和花色苷的合成原料,它起到的促进作用掩盖了挥发性物质和花色苷在生物合成途径上可能存在的竞争关系,致使花色苷合成对挥发性物质含量没有造成影响。

参 考 文 献

- [1] 曹少谦,潘思轶,姚晓琳,等. 柱层析法分离纯化血橙花色苷[J]. 中国农业科学,2009,42(5):1 728-1 736.
- [2] 曹少谦,潘思轶. 血橙花色苷研究进展[J]. 食品科学,2006,27(9):278-281.
- [3] 刘义武,孔昭华,王碧. 血橙营养成分研究进展[J]. 食品工业科技,2012,33(15):366-370.
- [4] BUTELLI E, LICCIARDELLO C, ZHANG Y, et al. Retrotransposons control fruit-specific, cold-dependent accumulation of anthocyanins in blood oranges[J]. The Plant Cell, 2012,24(3):1 242-1 255.
- [5] LOPIERO AR. The state of the art in biosynthesis of anthocyanins and its regulation in pigmented sweet oranges [(Citrus sinensis) L. Osbeck] [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015,63(16):4 031-4 041.
- [6] CONTINELLA A, PANNITTERI C, LAMALFA S, et al. Influence of different rootstocks on yield precocity and fruit quality of 'Tarocco Scirè' pigmented sweet orange[J]. Scientia Horticulturae, 2018,230:62-67.
- [7] CARMONA L, ALQUÉZAR B, MARQUES V V, et al. Anthocyanin biosynthesis and accumulation in blood oranges during postharvest storage at different low temperatures [J]. Food Chemistry, 2017,237:7-14.
- [8] HOLTON T A, CORNISH E C. Genetics and biochemistry of anthocyanin biosynthesis [J]. The Plant Cell, 1995,7(7):1 071-1 083.
- [9] ZHANG Haipeng, XIE Yunxia, LIU Cuihua, et al. Compre-

hensive comparative analysis of volatile compounds in citrus fruits of different species [J]. Food Chemistry, 2017,230:316-326.

- [10] MOSEST, POLIER J, THEVELEIN J M, et al. Bioengineering of plant (tri) terpenoids: from metabolic engineering of plants to synthetic biology *in vivo* and *in vitro* [J]. New Phytologist, 2013,200(1):27-43.
- [11] 冯桂蓉,谢姣,邓丽莉,等. 柑橘果实萜烯类挥发性物质研究进展[J]. 食品与机械,2017,33(10):200-204.
- [12] 喻最新,王日葵,王晶,等. 草酸处理对塔罗科血橙采后花色苷积累和糖酸含量的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019,45(8):63-70.
- [13] 曹琦. 枯水脐橙果实品质劣变及其规律研究[D]. 重庆:西南大学,2017.
- [14] LOPIERO AR, PUGLISI I, RAPISARDA P, et al. Anthocyanins accumulation and related gene expression in red orange fruit induced by low temperature storage [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005,53(23):9 083-9 088.
- [15] HAMEDANI M, RABIEI V, MORADI H, et al. Determination of storage duration and temperature effects on fruit quality parameters of blood orange (Citrus sinensis cv. Tarocco) [J]. Biharean Biologist, 2012,6(1):10-13.
- [16] DING Y, CHANG J, MA Q, et al. Network analysis of postharvest senescence process in citrus fruits revealed by transcriptomic and metabolomic profiling [J]. Plant Physiology, 2015,168(1):357-376.
- [17] PANNITTERI C, CONTINELLA A, LO CICEROL L, et al. Influence of postharvest treatments on qualitative and chemical parameters of Tarocco blood orange fruits to be used for fresh chilled juice [J]. Food Chemistry, 2017,230:441-447.
- [18] 秦轶,侯小桢,章斌,等. 柠檬精油的化学成分分析及其抗氧化活性研究[J]. 食品与机械,2014,30(3):169-173.
- [19] REN Jingnan, TAI Yanan, DONG Man, et al. Characterisation of free and bound volatile compounds from six different varieties of citrus fruits [J]. Food Chemistry, 2015,185:25-32.
- [20] MITIKU SB, SAWAMURA M, ITOH T, et al. Volatile components of peel cold-pressed oils of two cultivars of sweet orange (Citrus sinensis (L.) Osbeck) from Ethiopia [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2000,15(4):240-244.
- [21] ARENA E, GUARRERA N, CAMPISI S, et al. Comparison of odour active compounds detected by gas-chromatography-olfactometry between hand-squeezed juices from dif-

- ferent orange varieties[J]. Food Chemistry, 2006, 98(1): 59–63.
- [22] 乔宇, 谢笔钧, 柴倩, 等. 血橙果实香气成分的气相色谱-质谱分析[J]. 质谱学报, 2008, 29(1): 1–5.
- [23] BARTHOLOMEW E T, SINCLAIR W B, JAMES B E. Soluble solids in citrus fruits[J]. Science, 1938, 87: 584.
- [24] BARTHOLOMEW E T, SINCLAIR W B. Unequal distribution of soluble solids in the pulp of citrus fruits[J]. Plant Physiology, 1941, 16(2): 293–312.
- [25] 梁芳菲, 王小容, 邓丽莉. 采后柑橘果实糖酸代谢研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(10): 268–274.
- [26] YAO Shixiang, CAO Qi, XIE Jiao, et al. Alteration of sugar and organic acid metabolism in postharvest granulation of Ponkan fruit revealed by transcriptome profiling[J]. Post-harvest Biology and Technology, 2018, 139: 2–11.
- [27] 胡静静, 沈向, 李雪飞, 等. 黄连木秋季叶色变化与可溶性糖和矿质元素的关系[J]. 林业科学, 2010, 46(2): 80–86.
- [28] 王庆菊, 胡艳丽, 李晓磊, 等. 紫叶稠李叶片不同叶序花青苷与化学成分的相关性[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2007, 38(4): 557–560.
- [29] LI Y J, SAKIYAMA R, MARUYAMA H, et al. Regulation of anthocyanin biosynthesis during fruit development in *Nyctaginia* strawberry[J]. Journal of the Japanese Society for Horticultural Science, 2001, 70(1): 28–32.
- [30] 成钰厚, 刘国杰, 孟昭清, 等. 苹果成熟期间果皮花青素含量与果实品质的关系[J]. 果树学报, 1999, 16(2): 98–103.
- [31] 张学英, 张上隆, 骆军, 等. 果实花色素苷合成进展[J]. 果树学报, 2004, 21(5): 456–460.

Synthesis of anthocyanins and changes in volatile components and contents in Tarocco orange during postharvest storage

FENG Guirong^{1,2,3}, WANG Xiaorong^{1,2,3}, XIE Jiao¹, DENG Lili^{1,3},
MING Jian^{1,3}, ZENG Kaifang^{1,3}, YAO Shixiang^{1,3*}

1 (College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

2 (National Food Science and Engineering Experimental Teaching Center (Southwest University), Chongqing 400715, China)

3 (Research Center of Food Storage & Logistics, Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT Current study investigated anthocyanins synthesized in postharvest Tarocco blood orange, as well as difference in volatile constituents and concentrations between bloody and bloodless fruits by SPME-GC-MS. The results showed that the synthesis of anthocyanins extended from the top to the pedicel of fruits during postharvest storage at low temperature, and the content increased up to 17.5-fold. There were 12 and 13 volatile constituents identified from bloodless orange and bloody orange, and they had 11 compounds in common. Moreover, monoterpenes and sesquiterpenes were predominant in both varieties. After anthocyanins had been synthesized, contents of 9 volatile constituents (e. g. D-limonene, β -humulene and β -sesquiphellandrene etc.) increased while levels of β -myrcene and geranyl acetone decreased. Besides, changes in the contents of D-limonene and β -humulene were clear, and their contents in bloodless fruit were 78.0% and 21.9%, respectively, of that of bloody fruit. Overall, the synthesis of anthocyanins was associated with increased volatiles in blood orange during postharvest storage at low temperature, which provides information for revealing biological mechanisms to understand the changes in aroma quality of blood orange.

Key words Tarocco orange; anthocyanin; total soluble solids; volatile compounds; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)