



慈志娟,田利光,张序,等.烟台地区优系富士品种果实不同部位香气成分差异分析[J].黑龙江农业科学,2019(6):81-85.

烟台地区优系富士品种果实不同部位香气成分差异分析

慈志娟¹,田利光²,张序¹,段小娜¹,张振英¹,宋来庆¹

(1.山东省烟台市农业科学研究院,山东烟台265500;2.烟台市果茶工作站,山东烟台264008)

摘要:为深入研究烟台优系富士品种果实不同部位的挥发性成分差异,采用顶空固相微萃取、气相色谱—质谱联用技术检测分析了响富、烟富8号和烟富10号苹果果肉、果皮中的香气成分。结果表明:不同富士苹果品种果肉和果皮的香味物质组分及含量差别较大,果皮中香气物质含量显著高于果肉中的检出量。3个品种中含量最高的香气成分均为酯类,其中响富苹果果皮中酯类物质含量最高,达到825.27 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。响富、烟富8号和烟富10号苹果均检测出了独有的香气成分,响富果肉中检测到乙酸丙酯,果皮中检测到2-甲基丁基辛酸酯、辛酸丙酯、2-甲基丁酸;烟富8号果皮中检测到甲基-3-戊烯-1-醇、(E)-2-辛烯-1-醇、(E)-2-己烯醛、正辛醛、2,6-二甲苯-2,6-辛二烯等;烟富10号果肉中检测到2-辛酮,果皮中检测到2-甲基丁酸戊酯、2-甲基丁酯。根据香气成分的种类及含量,可将响富、烟富8号和烟富10号苹果划为酯香型中的丁酸酯型苹果。3个品种均在果皮中测得含量较高的 α -法尼烯。

关键词:富士;果肉;果皮;香气成分;气相色谱/质谱

烟台苹果栽培历史悠久,其中栽培面积最大的是富士苹果^[1]。近年来,陆续出现的几个富士红色芽变优系品种如烟富8号、烟富10号和响富^[2-4]等,深受广大果农喜爱,栽培面积逐年增长。然而,随着人们生活水平的提高,消费者在选购苹果的过程中,颜色只是作为判断依据之一,香味物质却逐渐成为重要的参考指标^[5]。目前,国外对苹果香气成分做了大量研究工作,已经检测到了300多种挥发性物质^[6],而国内关于香气物质的研究主要集中在栽培品种的特征香气,或果实处于不同栽培期香气物质的变化等方面,如也兰春等^[7]研究了富士、新红星、乔纳金和王林不同成熟期的香气成分的区别,高婷婷等^[8]和冯涛^[9]等研究了新疆海棠品种的香气物质组分,而关于不同品种不同部位的香气物质定量定性分析的研究很少^[10-11]。本试验通过测定响富、烟富8号和烟富10号这3个品种果皮、果肉的香气成分,找出不同部位主要的香气成分和差异,为优系富士品种

的品质研究提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

以富士苹果响富、烟富8号和烟富10号为供试材料。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 试验于2017年在烟台市农业科学研究院进行,采样圃位于山东省威海市文登区张家产果园,果园地势平坦,土层深厚,为沙壤土,管理水平较好。2017年于果实商品成熟期采集管理正常、负载量相近的5株树上外围的苹果,要求果实没有机械损伤、果个均匀、受光相同、无病虫损伤。每个品种共采集21个果实,分3次重复。样品采回后参照冯涛等的方法,用自来水、去离子水依次清洗,24 h内进行香味物质的采集、测定^[9]。

1.2.2 测定项目及方法 果肉和果皮样品的处理参照段亮亮等^[11]的方法进行,果实香气物质的提取和测定参照王海波等^[12]的方法进行,香气物质成分提取与测定分别利用Perkin Elmer Turbo Matrix 40 Trap顶空进样器和Shimadzu GCMS-QP2010气相色谱—质谱联用仪进行。

1.2.3 数据分析 未知化合物质谱图与NIST05质谱库相匹配检索,并结合人工图谱解

收稿日期:2019-01-29

基金项目:山东省泰山学者种业人才团队建设项目;山东省农业科学院农业科技创新工程项目(CXGC2018F08);山东省重大科技创新工程项目(2018CXGC0207)。

作者简介:慈志娟(1980-),女,硕士,农艺师,从事果树育种和栽培技术研究。E-mail:ytgsbjb@163.com。

通讯作者:宋来庆(1981-),男,硕士,高级农艺师,从事果树育种和栽培技术研究。E-mail:sdslq@126.com。

析及资料分析^[13-15], 确认各种挥发性成分; 按峰面积归一化法求得各化合物相对质量百分含量, 并选择 2-辛醇为内标进行精确定量。

2 结果与分析

2.1 优系富士品种果肉及果皮香气成分差异分析

2.1.1 酯类物质 响富、烟富 8 号和烟富 10 号这 3 个品种果肉、果皮中的香气物质的检索分析结果见表 1、表 2。经过仪器分析, 3 个品种果肉、果皮中含量最高的香气成分均为酯类, 酯类物质在果皮中的含量均高于果肉中的含量, 其中响富苹果果皮中酯类物质含量最高, 达到 $825.27\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。3 个品种果肉、果皮中共有的酯类香气成分有 7 种, 包括 2-甲基丁酸丁酯、2-甲基丁基乙酸酯、2-甲基丁酸己酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、己酸丁酯、丁酸丁酯。同一种酯类物质在不同品种中, 及在同一品种不同部位的含量均有所不同。响富苹果果肉、果皮中酯类物质的种类(含量百分比)分别为 16 种、19 种(87.5%、65.11%), 果肉、果皮共有的酯类物质有 11 种, 包括 2-甲基丁酸丙酯、2-甲基丁酸丁酯、2-甲基丁基乙酸酯、2-甲基丁酸己酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、己酸丁酯、己酸丙酯、己酸己酯、丙酸己酯、丁酸丁酯, 果肉、果皮中分别检测出了独有的香气成分, 如果肉中含量较多的甲酸己酯, 果皮中含量较多的 2-甲基丁基己酸酯等; 烟富 8 号果肉、果皮中酯类物质的种类分别为 12 种和 19 种。除 10 种共有成分外, 果皮中检测出了多种果肉中没有的香气成分, 如 2-甲基丁基己酸酯、2-甲基丁酸 2-甲基丁酯、甲酸己酯、己酸甲酯、己酸戊酯、己酸己酯、丙酸丁酯、丙

酸己酯、辛酸甲酯; 烟富 10 号果肉和果皮中分别检测出了 12 种和 18 种酯类物质, 果皮中酯类物质占检出香气成分含量的 82.88%, 且有 9 种独有的酯类物质, 如 2-甲基丁酸戊酯、2-甲基丁酯、2-甲基丁基己酸酯、2-甲基丁酸 2-甲基丁酯、甲酸己酯、己酸甲酯、己酸戊酯、丙酸己酯、辛酸甲酯。果肉中检测到了的独有的酯类香气物质包括乙酸戊酯、己酸丙酯、丁酸丙酯。

2.1.2 醇类物质 从 3 个品种果肉、果皮中共检测出 6 种醇类物质, 共有的醇类物质包括甲醇、1-丁醇和 2-甲基-1 丁醇。烟富 8 号苹果果皮中检测到其他两个品种所没有的甲基-3-戊烯-1-醇和(E)-2-辛烯-1-醇。烟富 8 号和烟富 10 号果肉中醇类物质含量均高于果皮中醇类物质的检出量。响富果皮中醇类物质含量在 3 个品种果肉、果皮检测出的醇类物质中含量最高, 但是其果肉中醇类物质检出量最低。

2.1.3 醛类物质 3 个品种果肉中醛类物质的检出量均显著低于果皮中的检出量, 不同部位共检测出 7 种醛类物质, 其中果皮中共有的醛类物质包括壬醛、2-庚烯醛和己醛。响富和烟富 8 号果肉中仅检测出含量很低的 2-己烯醛, 其含量分别为 $1.99\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $2.47\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。烟富 8 号果皮中含有独有的香气成分(E)-2-己烯醛、正辛醛。烟富 10 号果肉中检出了含量很低的 2-庚烯醛和(E)-2-辛醛。

2.1.4 酮类、烯类和酸类物质 在 3 个品种果皮中均检测出了含量较高的 6-甲基-5-庚烯-2-酮, 并且在响富中的检出量达到 $217.30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 是检测出的所有香气物质中含量最高的成分。烟

表 1 3 个富士品种果肉、果皮中的香气成分及含量

Table 1 Volatile compounds and their contents from pulp and peel of 3 Fuji apple species		含量 Contents/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
化合物类别 Aroma categories	化合物名称 Compounds	响富 Xiangfu		烟富 8 号 Yantai Fuji 8		烟富 10 号 Yantai Fuji 10	
		果肉	果皮	果肉	果皮	果肉	果皮
		Pulp	Peel	Pulp	Peel	Pulp	Peel
醇类 Alcohols	甲醇	3.59	10.76	3.23	13.28	5.39	7.17
	1-丁醇	3.39	5.00	3.81	5.77	3.18	5.41
	2-甲基-1 丁醇	13.77	14.68	10.61	13.84	8.50	12.40
	正己醇	-	32.40	32.06	-	29.43	-
	甲基-3-戊烯-1-醇	-	-	-	2.37	-	-
	(E)-2-辛烯-1-醇	-	-	-	6.74	-	-

续表 1

化合物类别 Aroma categories	化合物名称 Compounds	含量 Contents/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
		响富 Xiangfu		烟富 8 号 Yantai Fuji 8		烟富 10 号 Yantai Fuji 10	
		果肉 Pulp	果皮 Peel	果肉 Pulp	果皮 Peel	果肉 Pulp	果皮 Peel
酯类 Esters	2-甲基丁酸丙酯	6.33	14.46	4.36	9.26	-	-
	2-甲基丁酸丁酯	5.10	40.19	5.15	31.47	5.69	37.05
	2-甲基丁基乙酸酯	62.51	81.78	69.51	70.86	75.88	82.29
	2-甲基丁酸戊酯	-	-	-	-	-	5.94
	2-甲基丁酯	-	-	-	-	-	4.80
	2-甲基丁酸己酯	2.65	162.48	2.49	110.97	1.69	189.31
	2-甲基丁基己酸酯	-	31.74	-	16.63	-	12.38
	2-甲基丁基辛酸酯	-	12.28	-	-	-	-
	2-甲基丁酸 2-甲基丁酯	-	13.45	-	7.05	-	7.12
	甲酸己酯	28.96	-	-	20.36	-	33.54
	乙酸丙酯	1.31	-	-	-	-	-
	乙酸丁酯	10.41	7.03	11.40	7.99	9.80	11.21
	乙酸戊酯	3.93	-	4.29	-	3.78	-
	乙酸己酯	18.18	70.88	22.49	53.70	18.75	118.67
	己酸丁酯	6.49	160.42	7.91	112.00	5.57	101.29
	己酸甲酯	-	23.66	-	16.33	-	11.11
	己酸丙酯	2.22	3.43	2.78	15.93	1.56	-
	己酸戊酯	-	13.90	-	10.86	-	8.53
	己酸己酯	0.52	124.96	-	97.14	4.45	92.27
	丙酸丁酯	-	4.93	-	6.72	1.70	7.17
	丙酸丙酯	1.78	-	1.41	-	-	-
	丙酸己酯	0.79	11.00	-	10.49	-	13.20
	辛酸甲酯	-	21.59	-	22.85	-	13.87
	辛酸丙酯	-	8.78	-	-	-	-
	丁酸丙酯	5.30	-	7.30	6.17	2.30	-
	丁酸丁酯	2.69	18.31	4.38	12.35	4.18	20.86
醛类 Aldehydes	(E)-2-己烯醛	-	-	-	10.77	-	-
	壬醛	-	7.74	-	29.66	-	11.73
	2-庚烯醛	-	12.06	-	23.46	1.82	16.57
	(E)-2-辛醛	-	-	-	7.85	0.56	-
	己醛	-	10.45	-	17.41	-	8.45
	2-己烯醛	1.99	9.44	2.47	-	-	8.71
酮类 Ketones	正辛醛	-	-	-	12.28	-	-
	6-甲基-5-庚烯-2-酮	-	217.30	-	84.43	-	68.05
烯类 Alkenes	2-辛酮	-	-	-	-	2.33	-
	α -法尼烯	-	112.40	-	77.75	-	20.66
酸类 Acid	2,6-二甲基-2,6-辛二烯	-	-	-	6.27	-	-
	2-甲基丁酸	-	10.02	-	-	-	-
合计 Total		181.91	1267.52	195.65	951.01	186.56	929.76

- 代表未检出。
- mean undetect.

富 10 号果肉中检测出少量的 2-辛酮,含量为 $2.33\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。3 个品种果皮中均检测出 α -法尼烯,并且含量较高,仅在烟富 8 号果皮中检测到少量 2,6-二甲基-2,6-辛二烯,在响富苹果果皮中检测到 2-甲基丁酸。

2.2 优系富士品种间的香气成分差异分析

3 个品种共检测到醇类、醛类、酯类、酮类、烯类、酸类等 6 类 44 种化合物,包括 6 种醇类,26 种酯类,7 种醛类,2 种酮类,2 种烯类和 1 种酸类。3 个品种共有的香气成分包括 3 种醇类、8 种酯类。响富苹果的果肉、果皮中分别检测出 20 种

和 30 种香气成分,响富苹果果皮中检测到的香气成分含量最高,达到 $1\,267.52\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,但是其果肉中检出的香气物质含量最少;烟富 8 号苹果的果肉中检测到 17 种香气物质,果皮中检测到的香气成分最多,达到 33 种;烟富 10 号苹果的果肉、果皮中检测了 19 种和 27 种香气成分。响富中检测到的独特的香气成分为 2-甲基丁基辛酸酯、乙酸丙酯等,烟富 8 号中独有的香气成分包括甲基-3-戊烯-1-醇、(E)-2-辛烯-1-醇等,烟富 10 号中独有的香气成分包括 2-甲基丁酸戊酯、2-甲基丁酯等。

表 2 3 个品种果皮中香气物质种类及差异

香气物质种类 Aroma categories	响富 Xiangfu				烟富 8 号 Yantai Fuji 8				烟富 10 号 Yantai Fuji 10			
	果肉 Pulp		果皮 Peel		果肉 Pulp		果皮 Peel		果肉 Pulp		果皮 Peel	
	种类 Species	含量百分比 Proportion/ %	种类 Species	含量百分比 Proportion/ %	种类 Species	含量百分比 Proportion/ %	种类 Species	含量百分比 Proportion/ %	种类 Species	含量百分比 Proportion/ %	种类 Species	含量百分比 Proportion/ %
醇类 Alcohols	3	11.41	4	4.96	4	25.41	5	4.42	4	24.92	3	2.69
酯类 Esters	16	87.50	19	65.11	12	73.33	19	67.21	12	72.55	18	82.88
醛类 Aldehydes	1	1.09	4	3.13	1	1.26	6	10.66	2	1.28	4	4.89
酮类 Ketones	-	-	1	17.14	-	-	1	8.88	1	1.25	1	7.32
烯类 Alkenes	-	-	1	8.87	-	-	2	8.83	-	-	1	2.22
酸类 Acid	-	-	1	0.79	-	-	-	-	-	-	-	-
合计 Total	20	100	30	100	17	100	33	100	19	100	27	100

含量百分比(%)=检测到的化合物含量/化合物总含量×100。
Content percentage(%)=Compound content/Total compound content detected×100.

3 结论与讨论

段亮亮等^[11]的研究认为澳洲青苹果果实香气是通过各部位香气化合物相互作用产生^[5],此次试验结果支持这个观点,同一品种中相同的香气成分在果肉、果皮中的检出量不同,如响富中 2-甲基丁基乙酸酯在果肉中的检出量为 $62.51\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,比果皮中少 $19.27\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,且果肉、果皮中分别含有各自独特的香气成分,如 3 个品种果皮中均检测出了酮类、烯类物质,果肉中未检测出,且果皮中醛类物质的检出量显著高于果肉中的检出量,这些物质可以增添果实的风味。3 个品种检测到的共有成分中,同一种香气成分在不同品种中差异较大。且除共有成分外,各品种均检测出了独特的风味物质,如响富果肉中检测到乙酸丙酯,果皮中检测到 2-甲基丁基辛酸酯、辛酸丙酯、2-甲基丁酸;烟富 8 号果皮中检测到甲基-3-戊烯-1-醇、(E)-2-辛烯-1-醇、(E)-2-己烯醛、正辛醛、2,6-二甲基-2,6-辛二烯等;烟富 10

号果肉中检测到 2-辛酮,果皮中检测到 2-甲基丁酸戊酯、2-甲基丁酯。由此推断,共有成分、独有成分及其含量等差异可能导致不同品种苹果果实风味差异,同靳兰等^[10]的观点。
根据测得香气物质的组分和含量可以确定,响富、烟富 8 号和烟富 10 号均为酯香型苹果^[12]。Paillard^[16]将“酯香型”苹果品种按照酯的类型又分为乙酸酯型、丙酸酯型、丁酸酯型及乙醇酯型,本试验结果中 3 个品种果肉、果皮中检测到的丁酸酯类香气物质的含量在酯类物质中所占比例均最高,是果实中的主要酯类化合物,因此,进一步推断参试的 3 个品种苹果可以归类为丁酸酯型苹果。响富、烟富 8 号和烟富 10 号苹果共有的含量较高的香气成分包括 2-甲基丁酸丁酯、2-甲基丁基乙酸酯、2-甲基丁酸己酯、乙酸己酯、己酸丁酯、己酸己酯,这 7 种酯类物质在果皮中的含量均显著高于在果肉中的检测量,提供了主要的酯类香味背景。

由于醇酰基转移酶(AAT 酶)的活性和底物专一性差异也决定了不同的树种果实中酯类挥发物种类的不同^[17],也兰春等^[18]研究表明新红星等苹果品种主要酯类香气和酯类总量均随着果实乙烯释放的增加而产生和增加。本试验中响富苹果果肉、果皮中的酯类物质种类及总量最多,是否与果实中乙烯的释放和 AAT 酶活性高有关,有待于进一步的研究确定。

试验中 3 个品种均在果皮中测得含量较高的 α -法尼烯,果肉中未检测到,果实香气成分中的 α -法尼烯是诱导虎皮病发生的重要因素,而 α -法尼烯合成酶是调控 α -法尼烯合成的关键酶^[19]。所以能否通过调控 α -法尼烯合成酶活性,进而降低虎皮病发生,减轻贮藏病害,这有待于深入研究。

参考文献:

[1] 张洪胜. 打造烟台苹果产业转型升级的 3.0 版[J]. 烟台果树,2014(1):7-8.

[2] 单玉佐,田利光,徐月华. 苹果新品种烟富 10 的选育[J]. 烟台果树,2016,48(3):43-46.

[3] 汪景彦. 红富士浓红芽变品种烟富 8[J]. 中国果树,2014(1):44.

[4] 林成欣,姜召涛,吕亮晓. 响富苹果新品种简介[J]. 烟台果树,2016(4):18-19.

[5] Iglesias I, Echeverría G, Lopez M L. Fruit color development, anthocyanin content, standard quality, volatile compound emissions and consumer acceptability of several ‘Fuji’ apple strains [J]. Scientia Horticulturae, 2012, 137: 138-147.

[6] Nardini G S, Merib J O, Dias A N, et al. Determination of volatile profile of citrus fruit by HS-SPME/GC-MS with oxidized Ni Ti fibers using two temperatures in the same extraction procedure[J]. Microchemical Journal, 2013, 109:

128-133.

[7] 也兰春,孙建设,陈华君. 苹果不同品种果实香气物质研究[J]. 中国农业科学,2006,39(3):641-646.

[8] 高婷婷,范培格,王昆. 2 个野生型苹果果实香气成分分析[J]. 中国农学通报,2016,32(31):68-73.

[9] 冯涛,陈学森,张艳敏,等. 4 个苹果属野生种果实香气成分 HS-GC-MS 分析[J]. 中国农学通报,2010,26(9):250-254.

[10] 靳兰,陈佰鸿,毛娟,等. 两个品种苹果果皮和果肉中香气成分的比较[J]. 甘肃农业大学学报,2010,45(6):149-154.

[11] 段亮亮,郭玉蓉,池霞蔚,等. 澳洲青苹果果实不同部位香气成分差异分析[J]. 食品科学,2010,31(18):262-267.

[12] 王海波,陈学森,辛培刚,等. 几个早熟苹果品种香气成分的 GC-MS 分析[J]. 果树学报,2007,24(1):11-15.

[13] Röth E, Berna A, Beullens K, et al. Postharvest quality of integrated and organically produced apple fruit [J]. Postharvest Biology and Technology, 2007, 45: 11-19.

[14] 王海波,陈学森,张春雨,等. 两个早熟苹果品种不同成熟阶段果实香气成分的变化[J]. 园艺学报,2008,35(10):1419-1424.

[15] 王传增,张艳敏,徐玉亭,等. 苹果红色芽变香气组分及脂肪酸代谢相关酶活性分析[J]. 园艺学报,2012,39(12):2300-2456.

[16] Paillard N M. The flavour of apple, pears and quinces[M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company Inc, 1990: 1-41.

[17] Jonathan D, Errol W H. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: A review [J]. New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 2000, 28: 155-173.

[18] 也兰春,孙建设,邸葆. 苹果果实香气产生过程中氨基酸和脂肪酸含量及一些相关酶活性的变化[J]. 植物生理与分子生物学报,2005,31(6):663-667.

[19] 刘静. 青香蕉苹果 α -法尼烯合成酶基因的遗传转化研究[D]. 泰安:山东农业大学,2009.

Differences of Aromatic Components in Different Tissue Parts of Fuji Apple in Yantai Area

CI Zhi-juan¹, TIAN Li-guang², ZHANG Xu¹, DUAN Xiao-na¹, ZHANG Zhen-ying¹, SONG Lai-qing¹

(1. Yantai Academy of Agricultural Sciences, Yantai 265500, China; 2. Yantai Fruit Tea Station, Yantai 264008, China)

Abstract: In order to study the differences of volatile components in different tissue parts of Fuji apple in Yantai, aromatic components in pulp and peel of three Fuji apple species, namely Xiangfu, Yantai Fuji 8, Yantai Fuji 10, were analyzed by Head Space Solid Phase Microextraction and Gas Chromatograph-Mass Spectrometry techniques. The results showed that there were significant differences in aromatic components between pulp and peel. The aromatic components were richer in peel than in pulp. The highest aroma components of these three varieties were esters. Content of esters in Xiangfu was the highest, up to 825.27 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Xiangfu, Yantai Fuji 8 and Yantai Fuji 10 had unique aroma components. There were propyl acetate in pulp and octanoic acid 2-methylbutyl ester, propyl octanoate, 2-methylbutyric acid detected in peel of Xiangfu, Methyl-3-penten-1-ol, (E)-2-octen-1-ol, (E)-2-hexenal, capryl aldehyde, etc. were detected in peel of Yantai Fuji 8. Pentyl 2-methyl butanoate and 2-methylbutylester were detected in peel of Yantai Fuji 10, with 2-Octanone in pulp. According to categories and contents of aromatic components, three apple cultivars could be identified as the butyrate type of ester-type apple. And higher concentrations of α -farnerenes were measured in peel of these three varieties.

Keywords: Fuji; pulp; peel; aroma compounds; gas chromatograph-mass spectrometry