

两个杏品种果实香气成分的气相色谱—质谱分析

陈美霞 陈学森* 冯宝春

(山东农业大学果树生物学实验室, 泰安 271018)

摘要: 对两个杏品种‘新世纪’、‘红丰’成熟期果实采用蒸汽蒸馏—萃取法提取香气成分, 进行气相色谱—质谱分析鉴定。新世纪检测出 74 种成分, 占总峰面积的 73.604%; 红丰检测出 72 种成分, 占总峰面积的 44.677%。主要成分为醇类、醛类、内酯类、酮类化合物。相同成分有紫罗酮、己醛、己醇、己烯醛、己烯醇、内酯类、萜烯醇类等, 这些成分共同构成杏果实的香味, 但其含量在两个品种间存在差异。

关键词: 杏; 果实; 香气成分; 气相色谱—质谱法

中图分类号: S 662.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2004) 05-0663-03

GC-MS Analysis of Fruit Aroma Components of Two Apricot Cultivars

Chen Meixia, Chen Xuesen*, and Feng Baochun

(Pomology Biological Laboratory, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: This current study focuses on the aroma components which present in two different apricot cultivars fruit at the commercial ripe stage. The fruit was sampled by steam distillation-extraction. The concentrated extracts were analyzed by capillary gas chromatography-mass spectrometry. A total of 74 compounds were identified in Xinshiji, representing 73.604% of the total peak area and 72 compounds in Hongfeng, representing 44.677%. Alcohols, aldehydes, lactones, ketones were the major constituents in the two extracts. The common constituents included ionone, hexanal, hexanol, hexenal, hexenol, lactones, terpenic alcohols, etc, which are major contributors to apricot aroma, but their contents are different in two cultivars.

Key words: Apricot; Fruit; Aroma component; Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

1 目的、材料与方法

20 世纪 60 年代以来, 随着气相色谱技术的发展, 国内外在果树不同树种香气物质测定方面取得了很大进展^[1~5]。在杏 (*Armeniaca vulgaris*) 方面, Tang 等首次对欧洲品种群的香气物质进行了研究^[6]。Guichard 等对法国南部 6 个品种类型的香气成分进行了比较, 共鉴定出 82 种化合物^[5]。此后国外对欧洲生态品种群的杏品种相继进行了一些研究^[3,7~9]。但迄今为止, 有关华北生态品种群的杏品种香气成分的研究, 国内尚未见报道。本研究对华北生态品种群的新世纪及红丰两个胚培早熟杏新品种^[10,11]香气成分进行分析测定, 旨在为杏品质育种及加工利用等提供科学依据。

试验于 2003 年在山东农业大学果树生物学实验室、泰安育种基地及山东省科学院分析测试中心进行。以感官分析为基础, 辅以手持测糖仪和硬度计测定, 采集商品成熟的果实, 新世纪、红丰的可溶性固形物分别为 11.1%、12.6%, 硬度分别为 9.8、7.8 kg·cm⁻²。

将果实沿腹缝线切开, 去掉果核, 取果肉 500 g, 加水 200 mL, 匀浆后置于 2000 mL 圆底烧瓶中, 加入 800 mL 蒸馏水, 置套式恒温加热器中加热。连续蒸馏 3 h, 用 60 mL 二氯甲烷收集馏出液, 分别用 60、40 mL 二氯甲烷萃取 2 次。用凯氏浓缩器在 51℃ 下浓缩至 5 mL, 得到具有浓郁香味的淡黄色透明液体, 用无水硫酸钠干燥, 供气相色谱—质谱 (GC-MS) 分析。上机测定前再用 N₂ 慢慢吹

收稿日期: 2003-12-09; 修回日期: 2004-04-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30370992); 国家农业科技成果转化基金项目 (20022370010495)

*通讯作者 Author for correspondence (E-mail: chenxs@sdau.edu.cn)

至 0.2 mL。分析中作 2 次重复, 结果一致。

气相色谱-质谱 (GC-MS) 分析: 用美国 Agilent 6890N-5973N 型气相色谱-质谱-计算机联用仪进行测定分析。色谱条件: 色谱柱, HP-5 弹性石英毛细管柱 25 m \times 0.25 mm \times 0.1 μ m; 进样口温度 270 $^{\circ}$ C, 起始温度 40 $^{\circ}$ C, 以 2 $^{\circ}$ C/min 升至 250 $^{\circ}$ C, 保留 40 min; 进样量 0.2 μ L; 载气 He 流量 1 mL/min; 分流比 100:1。质谱条件: GC-MS 接口温度 280 $^{\circ}$ C, EI 离子源; 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 电子能量 70 eV; 质量范围 29~600 amu。

2 结果与分析

试验得到的新世纪、红丰果实香气成分的总离子流图, 各组分质谱经计算机谱库 (NIST/WILEY) 检索及资料分析, 检出的主要香气成分及相对含量如表 1 所示。

表 1 GC-MS 鉴定的杏果实香气的主要成分及相对含量
Table 1 Main aroma compounds in apricot fruit identified by GC-MS

化合物 Component	相对含量 Relative content (%)		含量比值(新世纪/ 红丰) Content ratio
	新世纪 Xinshiji	红丰 Hongfeng	(Xinshiji/ Hongfeng)
酮类 Ketones			
-紫罗酮 Betarionone	0.325	0.1	1.91
(E)-3-(1,3-丁二烯基)-2,4,4-三甲基-2-环己烯-1-酮	0.132	—	—
2-cyclohexen-1-one,3-(1,3-butadienyl)-2,4,4-trimethyl-,(E)-			
(E)-3-(2-丁烯基)-2,4,4-三甲基-2-环己烯-1-酮	0.209	—	—
2-cyclohexen-1-one,3-(2-butenyl)-2,4,4-trimethyl-,(E)-			
1-(2,3,6-三甲基苯基)-2-丁酮 2-butanone,1-(2,3,6-trimethylphenyl)-	—	0.217	—
3-氧代-紫罗酮 3-oxo-betarionone	0.547	0.174	1.85
3-(3-羟基-1-丁烯基)-2,4,4-三甲基-2-环己烯-1-酮	0.743	—	—
2-cyclohexen-1-one,3-(3-hydroxy-1-butenyl)-2,4,4-trimethyl-			
醇类 Alcohols			
(E)-2-己烯-1-醇 2-hexen-1-ol,(E)-	1.379	0.131	6.21
2-乙基-1-己醇 1-Hexanol,2-ethyl-	0.918	0.31	1.04
氧化芳樟醇 Linalool oxide	0.363	0.281	0.76
3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 1,5,7-octatrien-3-ol,3,7-dimethyl-	0.169	0.026	3.80
芳樟醇 Linalool	3.919	1.017	2.27
2,6-二甲基-环己醇 Cyclohexanol,2,6-dimethyl-	—	0.042	—
1-甲基-4-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇 3-cyclohexen-1-ol,1-methyl-4-(1-methylethyl)-	0.024	0.023	0.62
2-甲基-6-亚甲基-7-辛烯-2-醇 7-octen-2-ol,2-methyl-6-methylene-	0.656	0.438	0.88
-萜品醇 -terpineol	0.267	0.184	0.85
罗勒烯醇 Ocimenol	3.062	1.812	0.99
4-甲基-1-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇 2-cyclohexen-1-ol,4-methyl-1-(1-methylethyl)-	—	0.122	—
5-甲基-2-(1-甲基乙基)-环己醇 Cyclohexanol,5-methyl-2-(1-methylethyl)-	0.294	—	—
-萜品醇 -terpineol	10.522	4.808	1.29
-萜品醇 -terpineol	0.41	0.268	0.90
橙花醇 Nerol	1.454	—	—
香叶醇 Geraniol	3.857	—	—
3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 1,6-octadien-3-ol,3,7-dimethyl-	—	0.77	—
4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)-3-丁烯-2-醇	0.287	0.052	3.24
3-buten-2-ol,4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-			
醛类 Aldehydes			
己醛 Hexanal	0.291	0.02	8.40
糠醛 Furfural	0.039	0.025	0.93
反-2-己烯醛 Trans-2-hexenal	—	0.005	—
(E)-2-己烯醛 2-hexenal,(E)-	0.284	0.076	2.19
苯乙醛 Benzeneacetaldehyde	0.908	—	—
4-二甲基-2-环己烯-1-乙醛 2-cyclohexene-1-acetaldehyde,4-dimethyl-	0.21	0.078	1.58
内酯类 Lactones			
-己内酯 -hexalactone	0.127	0.015	4.88
-癸内酯 -decalactone	3.842	0.253	8.92
-癸内酯 -decalactone	0.781	—	—
-十二内酯 -dodecalactone	0.949	—	—

注: “—”未发现或不存在。

Note: “—”not found or not exist.

新世纪杏中共检测出 74 种成分, 占总峰面积的 73.604 %。酮类、醇类、醛类和内酯类化合物是主要香气成分。含量较多的成分有紫罗酮、(E)-2-己烯-1-醇、2-乙基-1-己醇、芳樟醇、罗勒烯醇、-蒎品醇、橙花醇、香叶醇、苯乙醛、-癸内酯、-十二内酯。

红丰杏中共检测出 72 种成分, 占总峰面积的 44.677 %。主要香气成分包括酮类、醇类、醛类和内酯类等。含量较多的成分有 1-(2, 3, 6-三甲基苯基)-2-丁酮、芳樟醇、罗勒烯醇、-蒎品醇、3, 7-二甲基-1, 6-辛二烯-3-醇、-癸内酯。

新世纪与红丰杏中相同的香气成分有 -紫罗酮、3-氧代- -紫罗酮、(E)-2-己烯-1-醇、2-乙基-1-己醇、氧化沉香醇、芳樟醇、罗勒烯醇、-蒎品醇、己醛、糠醛、(E)-2-己烯醛、-己内酯、-癸内酯等。其中新世纪杏的紫罗酮、芳樟醇、内酯类等成分的含量明显高于红丰。

3 讨论

国外对欧洲生态品种群杏香气成分的研究表明^[5,7~9], 欧洲生态品种群主要香气成分有 C₆ 醇类、C₆ 醛类, 内酯类、蒎烯醇类和酮类。其中, 蒎烯醇类主要包括芳樟醇、蒎品醇。本试验共检测出 104 种化合物, 与欧洲生态品种群杏的香气成分相比较, 本试验在华北生态品种群中检测出的以下化合物还未见报道: 糠醛、3, 7-二甲基-1, 5, 7-辛三烯-3-醇、罗勒烯醇等。其中罗勒烯醇(为顺式和反式异构体混合物)有清新的花香香气, 并有柠檬香调和清香气息^[12]; 3, 7-二甲基-1, 5, 7-辛三烯-3-醇具欧洲椴树的香气, 在玫瑰香型葡萄品种中也发现有该物质^[13]。蒎烯醇类是否香气的特征化合物^[7], 本试验所鉴定的化合物中, 蒎烯醇类化合物占 13 种, 相对含量分别为 24.997 % (新世纪) 和 9.806 % (红丰), 包括芳樟醇、橙花醇、香叶醇、-蒎品醇、罗勒烯醇等。由此说明华北生态品种群和欧洲生态品种群的杏香气成分有所不同, 从而导致华北生态品种群杏与欧洲生态品种群杏香气的差异。

研究表明: 紫罗酮和芳樟醇与果实的花香相关, 内酯类则与果香、背景香相关^[8,9], 它们共同构成杏果实的清香, 但其含量的差异导致了品种间果实香气大小的差异。本试验结果表明: 新世纪比红丰杏香气浓郁, 通过对新世纪杏和红丰杏的感官评价证实了这一结论。因此, 紫罗酮和芳樟醇、内酯类等成分有无及含量多少, 可作为鉴定杏果实香气优劣的重要指标。

参考文献:

- 1 邢其毅, 陈庆之. 荔枝香气化学成分的研究. 北京大学学报(自然科学版), 1995, 31 (2): 159~165
- 2 Gary R T, Matthias G. Volatile constituents of Kiwifruit (*Actinidia chinensis* Planch.). J. Agric. Food Chem., 1986, 34: 576~578
- 3 Gomez E, Ledbetter C A. Volatile compounds in apricot, plum, and their interspecific hybrids. J. Agric. Food Chem., 1993, 41, 1669~1676
- 4 涂正顺, 李 华, 王 华, 等. 猕猴桃果实采后项气成分的变化. 园艺学报, 2001, 28 (6): 512~516
- 5 Guichard E, Souty M. Comparison of the relative quantities of aroma compounds found in fresh apricot (*Prunus armeniaca*) from six different varieties. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 1988, 186, 301~307
- 6 Tang C S, Jennings W G. Volatile compound of apricot. J. Agric. Food. Chem., 1967, 15: 24~28
- 7 Gomez E, Ledbetter C A. Development of volatile compounds during fruit maturation: Characterization of apricot and plum × apricot hybrids. J. Sci. Food Agric., 1997, 74 (4): 541~546
- 8 Guichard E, Schlich P, Issanchou S. Composition of apricot aroma: correlation between sensory and instrumental data. J. Food Sci., 1990, 55 (3): 735~738
- 9 Takeoka G, Flath R, Mon T, et al. Volatile constituents of apricot. J. Agric. Food Chem., 1990, 38: 471~477
- 10 陈学森, 高东升, 李宪利, 等. 胚培早熟杏新品种—新世纪. 园艺学报, 2001, 28 (5): 475
- 11 陈学森, 高东升, 李宪利, 等. 胚培早熟杏新品种—红丰. 园艺学报, 2001, 28 (6): 575
- 12 刘树文. 合成香料技术手册. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 76
- 13 Waldmann D, Winterhalter P. Identification of a novel vitispirane precursor in Riesling wine. Vitis, 1992, 31: 169~174