

新疆野苹果与栽培苹果香气成分的比较

冯涛¹ 陈学森^{1*} 张艳敏¹ 何天明¹ 张春雨¹ 王利平² 刘杨岷²

(¹ 山东农业大学果树生物学实验室, 山东泰安 271018; ² 江南大学工业生物技术教育部重点实验室, 江苏无锡 214036)

摘 要: 以中国新疆伊犁地区巩留县莫合镇的新疆野苹果 4 个实生株系及国光、红星、富士、金冠等苹果品种的成熟果实为试材, 采用顶空固相微萃取和气相色谱—质谱联用技术, 分析果实香气成分, 旨在为新疆野苹果资源保护与利用提供基本资料。结果表明, 新疆野苹果含醇类等 10 类 89 种香气成分, 这些化合物单株间在种类和含量上均存在显著差异; 新疆野苹果与栽培苹果品种主要香气的种类和成分基本一致; 但乙醛等 12 种香气成分在新疆野苹果中没有检测到, 其中 7 种为栽培苹果特有的特征香气成分; 缩醛类和内酯类化合物在栽培苹果品种中没有检测到, 同时检测到 1-丁醇、丁酸乙酯、辛酸乙酯和大马酮等 4 种化合物为新疆野苹果特有的特征香气成分。

关键词: 苹果; 新疆野苹果; 香气成分; 气相色谱—质谱联用

中图分类号: S 661.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0513-353X (2006) 06-1295-04

Comparison Study of Volatile Components in *Malus sieversii* and in *Malus domestica*

Feng Tao¹, Chen Xuesen^{1*}, Zhang Yanmin¹, He Tianming¹, Zhang Chunyu¹, Wang Liping², and Liu Yangmin²

(¹ Biological Laboratory of Pomology, Shandong Agricultural University, Tai'an, Shandong 271018, China; ² Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214036, China)

Abstract: In order to acquire basic data for the preservation and application of the species, aroma components in ripe fruit of *Malus sieversii* (Ldb.) obtained from 4 seedlings at Mohe Town, Gongliu County, Ily State, China, and of 4 *M. domestica* cultivars (Golden Delicious, Starking, Ralls and Fuji) were analyzed using head space-solid phase microextraction and Gas Chromatography - Mass Spectrometry. The results indicated that significant difference in aroma components amounted to 89 resided in seedlings both for chemical category and for content. They suggested a rich genetic diversity in aroma components. Furthermore, the identity of categories and compounds in main volatile components between *M. sieversii* and *M. domestica* were also revealed. But 12 compounds (ethanal etc.) which included 7 unique components of *M. domestica* were not detected in *M. sieversii*. However, the acetals and lactones unique to *M. sieversii* absented in *M. domestica*, as well as 4 unique character impact components to the former such as damascenone, etc.

Key words: *Malus domestica*; *Malus sieversii*; Volatile component; Gas Chromatography-Mass Spectrometry

1 目的、材料与方法

前人研究发现新疆野苹果 [*Malus sieversii* (Ldb.) Roem.] 果实及叶片形态存在丰富的遗传多样性, 认为可能是现代栽培苹果 (*Malus domestica* Borkh.) 的祖先种^[1,2]。在化学成分方面, Strel'tsina

收稿日期: 2006-01-17; 修回日期: 2006-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30471196)

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

等^[3]对新疆野苹果果实酚类化合物组成进行了研究,但对其香气成分未见报道。本研究利用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用(Head Space Solid Phase Microextraction, and Gas Chromatograph-Mass Spectrometry)技术,首次对新疆野苹果的香气成分进行定性和定量分析,并与4个主要栽培苹果品种进行了比较,旨在为新疆野苹果资源的保护与利用提供基本资料。

试验于2004~2005年在山东农业大学果树生物学实验室及江南大学工业生物技术教育部重点实验室进行,8月下旬~9月上旬在新疆自治区巩留县莫合镇新疆野苹果林随机选取果实成熟、具有一定代表性的实生单株4棵,每株采集1~2 kg果实作为试材。同期从泰安采集国光、红星、富士和金冠等苹果品种作比较。第2年在相同单株上采集作为重复。每次采集的果实样品带回实验室先后用自来水和去离子水清洗,进行香味物质的萃取和测定。

采用手动固相微萃取进样器,PDMS萃取头,使用前将萃取头在气相色谱进样口于270℃老化1 h。果实削皮去核后,用榨汁机榨取果汁,转移7 mL果汁到15 mL样品瓶中。加入NaCl 2.0 g,3-辛醇(0.68 mg/mL) 1 μ L。将老化好的萃取头插入样品瓶的顶空部分。在磁力搅拌器上于40℃萃取35 min。将萃取头插入进样口于270℃解吸5 min。气相色谱质谱联用仪为Finnigan Trace GC-MS。气相色谱质谱条件参照汪立平等^[4]和陈美霞等^[5]的方法,略作修改。色谱条件:Supelco CV1701柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);进样口温度250℃;柱温:初始温度34℃保持3 min,以3℃/min升至50℃,再以6℃/min升至140℃,最后以10℃/min升至230℃保持4 min。质谱条件:载气为He气,流量0.8 mL/min,电离方式EI,电子能量70 eV,扫描范围:32~496 amu,离子源温度200℃。

数据处理采用Xcalibur软件。定性方法:未知化合物质谱图经计算机检索同时与NIST library和Wiley library两个质谱库相匹配,并结合人工图谱解析及资料分析。仅报道正反匹配度均大于800(最大值1 000)的鉴定结果。定量方法:按峰面积归一化法求得各成分相对质量百分含量,并选择3-辛醇为内标进行精确定量。通过香气值确定特征香气成分。香气值为某种化合物的浓度与该化合物香气阈值的比值,香气值大于1的成分为特征香气成分。

2 结果分析与讨论

2.1 参试新疆野苹果的香气成分

4个新疆野苹果单株样品共检测到醇类(34.86%)、醛类(28.55%)、酯类(23.84%)、缩醛类(5.26%)、酮类(2.96%)、苯衍生物(0.49%)、萜类(0.25%)、杂环类(0.18%)、烃类(0.11%)及内酯类(0.06%)等10类89种化合物,其中相对含量大于1%的化合物见表1。由表1可以看出,新疆野苹果单株间香气成分在种类和含量上均存在显著差异,例如1~4号新疆野苹果样品酯类和酮类种数分别为13、12、19、14和3、4、5、4种,其中4个样品都有的酯类和酮类仅分别为5种和1种,2,4,5-三甲基-1,3-二恶茂烷相对含量分别为9.61%、0.06%、3.35%和7.93%,差异极显著。

2.2 新疆野苹果与栽培苹果品种香气成分的比较

2.2.1 化合物种类和相对含量的比较 4个栽培苹果品种共检测到醛类(62.66%)、酯类(15.44%)、醇类(12.83%)、杂环类(1.94%)、酸类(1.30%)、酮类(0.54%)、苯衍生物(1.37%)、萜类(0.06%)、烃类(0.01%)9类113种化合物。由表1看出,新疆野苹果与栽培苹果品种相对含量超过10%的均是醛类、醇类和酯类,但缩醛类和含量很低的内酯类化合物在栽培苹果品种中没有检测到。

4个新疆野苹果样品和4个栽培苹果品种相对含量大于1%的香气成分分别为20种和25种,其中二者共有的成分包括乙醇、丁醇、(S)-2-甲基-1-丁醇、己醇、己醛、(E)-2-己烯醛、(E,E)-2,4-己二烯醛、乙酸乙酯和乙酸己酯等9种,说明新疆野苹果与栽培苹果品种主要香气成分基本一致;但乙醛、(Z)-3-己烯醛、糠醛、乙酸丙酯、乙酸丁酯、2-甲基丁酸丙酯、3-甲

基乙酸丁酯、丙酸乙酯、二氢二羟基甲基吡喃酮、-D-吡喃葡萄糖 1, 6- 苷、4, 5-二甲基-2-甲酰基呋喃和乙酸等 12 种香气成分在新疆野苹果中没有检测到, 为栽培苹果品种特有的香气成分。

表 1 新疆野苹果与栽培苹果香气成分 GC-MS 分析部分结果

Table 1 A part of GC-MS analysis results of the volatile components in *M. sieversii* and *M. domestica*

化合物类别 Categories	化合物名称 Compounds	相对含量 Relative content (%)							
		Ms-1	Ms-2	Ms-3	Ms-4	国光 Rallls	红星 Starking	富士 Fuji	金冠 Golden Delicious
醇类 Alcohols	乙醇 Ethanol	25.29	9.13	13.67	23.81	4.65	4.17	2.42	3.43
	丁醇 Butanol	-	4.54	-	-	3.91	-	0.50	-
	(S)-2-甲基-1-丁醇 (S)-2-methyl-1-butanol	-	1.43	-	0.41	0.64	-	4.83	-
	2, 3-丁二醇 2, 3-butanediol	8.24	1.33	2.99	2.26	-	-	0.10	-
	己醇 Hexanol	3.01	7.15	4.00	4.48	9.71	5.81	3.23	3.94
醛类 Aldehydes	3, 4, 5-三甲基-4-庚醇 3, 4, 5-trimethyl-4-heptanol	3.76	10.64	2.66	6.08	-	0.29	-	-
	乙醛 Ethanal	-	-	-	-	-	-	1.07	-
	己醛 Hexanal	6.72	11.54	15.46	4.42	26.39	17.09	23.39	10.86
	2-甲基-4-戊烯醛 2-methyl-4-pentenal	-	-	-	2.96	-	-	-	-
	(Z)-3-己烯醛 (Z)-3-hexenal	-	-	-	-	2.48	-	0.46	-
	(E)-2-己烯醛 (E)-2-hexenal	9.69	19.50	24.65	11.96	37.92	37.37	23.97	43.86
	(E, E)-2, 4-己二烯醛 (E, E)-2, 4-hexadienal	0.88	1.72	2.03	1.28	0.64	4.47	0.23	5.69
	糠醛 Furfural	-	-	-	-	-	-	-	3.83
	5-羟甲基-2-糠醛 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde	0.06	-	-	-	-	-	-	6.23
	5-甲基-2-糠醛 5-methyl-2-furfural	0.13	-	-	-	-	-	-	3.33
酯类 Esters	乙酸乙酯 Ethyl acetate	-	20.38	0.76	2.63	1.74	0.59	3.81	0.87
	乙酸丙酯 Propyl acetate	-	-	-	-	-	2.60	3.07	-
	乙酸丁酯 Butyl acetate	-	-	-	-	-	-	2.48	-
	乙酸己酯 Hexyl acetate	-	1.00	-	-	0.06	4.68	3.90	1.14
	2-甲基乙酸丁酯 1-butanol, 2-methyl-, acetate	-	0.22	-	-	-	12.03	-	-
	2-甲基丁酸丙酯 Propyl 2-methylbutanoate	-	-	-	-	-	0.26	1.52	-
	3-甲基乙酸丁酯 1-butanol, 3-methyl-, acetate	-	-	-	-	-	-	8.69	-
	3-羟基戊酸乙酯 Ethyl 3-hydroxypentanoate	-	-	1.14	-	-	-	-	-
	3-羟基己酸乙酯 Ethyl 3-hydroxyhexanoate	0.06	-	1.39	-	-	-	-	-
	丙酸乙酯 Ethyl propanoate	-	-	-	-	-	-	2.24	-
	丙酸己酯 Propanoic acid, hexylester	-	2.32	-	-	-	0.18	0.10	-
	丁酸乙酯 Ethyl butanoate	1.62	0.64	1.18	2.68	0.35	0.30	0.87	-
	3-羟基丁酸乙酯 Ethyl 3-hydroxy-, butanoate	14.98	1.28	15.36	17.99	-	-	-	-
	异戊酸乙酯 Ethyl 2-methyl-, butanoate	0.26	0.33	0.15	0.51	-	0.03	2.99	-
	山梨酸乙酯 2, 4-hexadienoic acid, ethyl ester	0.54	0.11	1.10	1.88	-	-	-	-
缩醛类 Acetals	2, 4, 5-三甲基-1, 3-二恶茂烷	9.61	0.06	3.35	7.93	-	-	-	-
	2, 4, 5-trimethyl-1, 3-dioxolane	-	-	-	0.08	-	-	-	-
	2-环己基-4, 5-二甲基-1, 3-二恶茂烷	-	-	-	-	-	-	-	-
酮类 Ketones	2-cyclohexyl-4, 5-dimethyl-1, 3-dioxolane*	-	-	-	-	-	-	-	-
	3-羟基-2-丁酮 3-hydroxy-2-butanone	4.56	0.25	2.25	1.19	-	-	-	-
苯衍生物 Benzene derivative	1-辛烯-3-酮 1-octen-3-one*	-	0.11	0.15	-	0.05	-	-	-
	苯乙醇 Phenylethyl alcohol*	-	0.19	0.12	0.26	0.04	0.06	-	-
萜类 Terpenes	2, 4-二叔丁基苯酚 2, 4-di-tert-butylphenol*	0.26	0.20	0.30	0.10	-	0.17	-	0.06
	氧化芳樟醇 Trans-linalool oxide*	0.06	0.20	0.15	0.06	0.09	-	-	-
杂环类 Heterocycles	5-乙基-2(5H)呋喃酮 2(5H)-furanone, 5-ethyl*	-	0.15	-	-	-	0.22	-	0.72
	二氢二羟基甲基吡喃酮	-	-	-	-	-	-	-	1.47
	2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methylpyran-4-one	-	-	-	-	-	-	-	-
	4, 5-二甲基-2-甲酰基呋喃	-	-	-	-	-	-	-	2.44
	4, 5-dimethyl-2-formylfuran	-	-	-	-	-	-	-	-
烃类 Hydrocarbons	-D-吡喃葡萄糖 1, 6-苷	-	-	-	-	-	-	-	1.04
	1, 6-anhydro-D-glucopyranose	-	-	-	-	-	-	-	-
	丁基环辛烷 Cyclooctane, butyl*	-	0.02	-	-	-	-	-	-
内酯类 Lactones	1-羟甲基-2-甲基-1-环己烯	-	0.07	-	-	-	0.04	-	-
	1-hydroxymethyl-2-methyl-1-cyclohexene*	-	-	-	-	-	-	-	-
酸类 Acids	丁内酯 Butyrolactone*	0.09	-	0.08	0.04	-	-	-	-
	甲基丁内酯 Methylbutyrolactone*	0.04	-	-	-	-	-	-	-
酸类 Acids	乙酸 Acetic acid	-	-	-	-	-	-	0.33	1.19

*相对含量小于 1%。The compounds with symbol * in contents lower than 1%.

2.2.2 特征香气成分的比较 由表 2可以看出, 4个新疆野苹果实生单株与 4个栽培苹果品种香气成分中, 香气值大于 1的特征香气成分共 14种, 其中二者共有的 3种, 栽培苹果品种特有的 7种, 香气值为 1.27~177.20; 新疆野苹果特有的 4种, 香气值为 1.29~17.97。

表 2 新疆野苹果与栽培苹果的特征香气成分

Table 2 Character impact volatile constituents in *M. sieversii* and *M. domestica*

序号 No	化合物 Compounds	香气阈值 Odor thresholds ($\mu\text{g/L}$)	香气值 Odor units				
			新疆野苹果 <i>Malus sieversii</i>	金冠 Golden Delicious	红星 Starking	国光 Ralls	富士 Fuji
1	己醛 Hexanal	64	2.68 (0.88~4.88)	5.34	6.28	7.35	7.47
2	(E)-2-己烯醛 (E)-2-hexenal	17	17.28 (4.83~29.33)	81.13	51.68	39.78	28.81
3	乙酸己酯 Hexyl acetate	2	2.82 (0~11.28)	17.97	54.98	0.55	39.83
4	1-丁醇 1-butanol	80	0.32 (0~1.29)	0	0	0.87	0.13
5	丁酸乙酯 Ethyl butanoate	20	1.08 (0.69~1.71)	0	0.35	0.31	0.88
6	辛酸乙酯 Ethyl octanoate	5	0.40 (0~1.60)	0	0	0	0
7	大马酮 Damascenone	0.05	7.59 (0~17.97)	0	0	0	0
8	乙酸丙酯 Propyl acetate	48	0	0	1.27	0	1.31
9	2-甲基丁酸乙酯 2-methyl-ethyl butanoate	18	0.27 (0.13~0.41)	0	0.04	0	3.39
10	(Z)-3-己烯醛 (Z)-3-hexenal	0.25	0	0	0	177.20	37.29
11	2-甲基丁酸丁酯 2-methyl-butanol acetate	30	0.04 (0~0.17)	0	9.43	0	0
12	乙酸戊酯 Pentyl acetate	7.5	0	0	0	0	1.40
13	3-呋喃甲醇 3-furanmethanol	5	0	2.13	0	0	0
14	苯乙醛 Benzene acetaldehyde	4	0	0	1.87	0	0

注: 括号内为变异范围。

Note: Variation range in brackets

最近研究发现, 苹果的整体香气不仅与香味物质含量有直接关系, 还与其种类多少相关, 由于感官互作 (Sensory interaction), 香气成分种类多的品种整体香气更为强烈^[6]。我们在果实形态性状研究过程中, 共采集 100余个实生单株的果实样品带回实验室, 发现新疆野苹果香气比栽培苹果浓郁的多, 这可能与香气成分间的感官互作有关, 有待进一步研究。

参考文献:

- Gayle M V, Christopher M R, Reilly A A, Adam D H. Ex situ conservation of vegetatively propagated species: Development of a seed-based core collection for *Malus sieversii*. Journal of American Society of Horticulture Science, 2005, 130: 203~210
- Forsline P L, Aldwinckle H S. Evaluation of *Malus sieversii* seedling populations for disease resistance and horticultural traits. Acta Horticulturae, 2004, 663: 529~534
- Streletsina S A, Aminov M Kh, Samorodova-Bianki G B, Ponomarenko V V. Phenolic compounds of *Malus sieversii* (Lebed.). M. Roem. Fruits. Rastitel'nye Resursy, 1995, 31 (4): 44~59
- 汪立平, 徐 岩, 赵光鳌, 陈 坚, 王利平, 刘杨岷, 李记明. 顶空固相微萃取法快速测定苹果酒中的香味物质. 无锡轻工大学学报, 2003, 22 (1): 1~6
Wang L P, Xu Y, Zhao G A, Chen J, Wang L P, Liu Y M, Li J M. Rapid determination of components in apple wine by head space solid-phase microextraction (HS-SPME). Journal of Wuxi Light Industry University, 2003, 22 (1): 1~6 (in Chinese)
- 陈美霞, 陈学森, 冯宝春. 两个杏品种果实香气成分的气相色谱-质谱分析. 园艺学报, 2004, 31 (5): 663~665
Chen M X, Chen X S, Feng B C. GC-MS analysis of fruit aroma components of two apricot cultivars. Acta Horticulturae Sinica, 2004, 31 (5): 663~665 (in Chinese)
- Johannes H F B, Hendrik N J K, Jacques P R, Estanislau D B, Alphonsi G J V, Jan H A K. Sensory evaluation of character impact components in an apple model mixture. Chemical Senses, 2002, 27: 485~494