

# 有机栽培红富士苹果芳香成分的 GCMS 分析

王孝娣<sup>1</sup> 史大川<sup>2</sup> 宋 烨<sup>1</sup> 翟 衡<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> 山东农业大学园艺科学与工程学院, 泰安 271018; <sup>2</sup> 中国农业科学院果树研究所, 兴城 125100; <sup>3</sup> 山东省栖霞市果业局, 栖霞 265300)

**摘要:** 采用顶空固相微萃取法提取秋施有机肥后, 花前和套袋前分别均施有机肥栽培或均施复合肥栽培(对照)的‘红富士’苹果(*Malus domestica* Borkh ‘Fuji’)果肉中的挥发性物质, 经气相色谱—质谱分析, 从有机肥栽培红富士苹果的挥发性物质中鉴定出64种成分, 而对照中只有51种成分; 同时, 有机肥栽培红富士苹果主要香气成分相对含量也比对照高。红富士苹果香气类型以酯类为主, 其中主要酯类为乙酸丁酯、2-甲基-1-乙酸丁酯、己酸乙酯、乙酸己酯、丁酸己酯、丁酸-2-甲基己酯, 后3种酯的相对含量有机肥栽培明显高于对照, 分别比对照高出62.51%、75.1%和40.57%; 检测到的醇类物质主要有1-丁醇、(S)-2-甲基-1-丁醇、1-己醇, 而对苹果风味有贡献的(S)-2-甲基-1-丁醇为对照所没有; 醛类化合物两种栽培方式相对含量差别较大, 有机肥栽培的相对含量是对照的2.5倍, 且多检测出一种成分(E)-2-己烯醛。

**关键词:** 苹果; 有机栽培; 香气; 气相色谱—质谱法

中图分类号: S 661.1 文献标识码: A 文章编号: 0513-353X (2005) 06-0998-05

## GCMS Analysis of Fruit Aroma Components of Organic ‘Fuji’ Apple

Wang Xiaodi<sup>1</sup>, Shi Dachuan<sup>2</sup>, Song Ye<sup>1</sup>, and Zhai Heng<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Horticulture Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China; <sup>2</sup> Fruit Research Institute, the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Xingcheng 125100, China; <sup>3</sup> Fruit Development Office of Qixia City, Qixia 265300, China)

**Abstract:** Volatile components were extracted from the control and organic ‘Fuji’ apples (*Malus domestica* Borkh ‘Fuji’), respectively, using HS-SPME (Headspace Solid-Phase Micro-Extractions) method. 64 compounds were identified in organic ‘Fuji’ apples while 51 compounds in the control with GCMS. Meanwhile, the relative contents of main components were higher in organic ‘Fuji’ apple than in the control’s. Generally, ester is the main style of aroma in ‘Fuji’ apples. The main esters were acetic acid, butyl ester, 1-butanol, 2-methyl-, acetate, hexanoic acid, ethyl ester, acetic acid, hexyl ester, butanoic acid, hexyl ester, butanoic acid, 2-methyl-, hexyl ester. The relative contents of the last three esters were higher in organic ‘Fuji’ apple than in the control’s. The contents in organic ‘Fuji’ apples were 62.51%, 75.1%, 40.57% higher than in the control’s, respectively. The main contents of the alcohol were 1-butanol, 1-butanol, 2-methyl-, (S)-, 1-hexanol. But the last component was not in the control ‘Fuji’ apples, which contributing to the characteristic aroma of ‘Fuji’ apples. While the contents of aldehyde quite different between the control and organic ‘Fuji’ apple. The contents of aldehyde were 2.5 times in organic ‘Fuji’ apples as control’s. And the former was more than the latter by one compound [2-hexanal, (E)-]

**Key words:** Apple; Organic cultivation; Aroma; Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GCMS)

化学肥料的不合理使用, 在使农作物产量大幅度增加的同时, 也使农作物特别是果菜的品质下降, 风味变淡, 耐贮性降低。苹果作为我国优势农产品之一在国际市场上具有明显的竞争力, 提高果实品质, 增加出口效益是当前迫切需要解决的问题, 增施有机肥、合理施用化肥是苹果无

收稿日期: 2005-01-17; 修回日期: 2005-06-28

基金项目: 国家‘863’计划项目(2002AA241301)

\* 通讯作者 Author for correspondence (Email: hengz@sdau.edu.cn)

公害栽培的重要内容之一。因此，研究有机肥对水果风味的影响不但有助于阐释有机肥产品风味浓郁的原因，也有利于推动有机肥的生产和使用，对生产具有指导意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 试材与处理

试验设在栖霞市古村农业部无公害苹果示范基地 ( $50 \text{ hm}^2$ )，试材为盛果期‘红富士’苹果 (*M. domestica* Borkh ‘Fuji’)，其中有机苹果示范基地面积  $0.67 \text{ hm}^2$ ，已经连续3年按照有机苹果标准栽培管理，所用有机肥是当地工厂化生产的AA级生物有机肥料（有机质含量50%左右，腐殖质含量30%左右，速效N、P、K含量6%，Ca  $288.44 \mu\text{g/L}$ , Mg  $119.23 \mu\text{g/L}$ 。秋施有机肥8 kg/株，花前追施有机肥3 kg/株，套袋前追施有机肥5 kg/株）。对照按生产常规管理，秋施有机肥8 kg/株，花前追施复合肥( $\text{N P K}=18 8 14$ )1.5 kg/株，套袋前追施复合肥2.5 kg/株。其它叶面喷B、Ca肥等大田管理两处理一致。

### 1.2 样品的前处理

于果实成熟期（2004年10月10日，花后180 d）各处理在树冠中部每株随机采摘红富士苹果2个，共计30个果实。在江南大学食品分析测定中心采用顶空固相微萃取法(HS-SPME)富集香气成分(测定前先将果实洗净，去皮，均匀取样，鲜果肉于室温下切碎，取样6.0 g放入10 mL聚四氟乙烯硅橡胶垫密封螺口玻璃瓶中，插入体积为0.2  $\mu\text{L}$ 的75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS萃取头于恒温40℃下顶空取样40 min)。

### 1.3 气相色谱—质谱条件

用美国Finnigan Trace MS气相色谱—质谱—计算机联用仪(Gas Chromatography - Mass Spectrometry, GC-MS)进行测定分析。色谱条件：色谱柱，DB-5弹性石英毛细管柱  $60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1.0 \mu\text{m}$ ；程序升温，进样口温度250℃，起始温度50℃，保持1 min，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至120℃；以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至200℃；以 $12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至250℃，保持7 min。进样量0.2  $\mu\text{L}$ ；载气He(99.99%)流量1 mL/min；分流比100:1。质谱条件：GC-MS接口温度250℃，EI离子源；离子源温度200℃；电子能量70 eV；发射电流200  $\mu\text{A}$ ，质量范围29~600 amu。

## 2 结果与分析

香气组分经过气相色谱分析，形成其各自的色谱峰，按照色谱峰的保留值来定性。取香味物质提取物0.2  $\mu\text{L}$ ，GC解析3 min，用气相色谱—质谱—计算机联用仪进行分析鉴定，得到总离子流色谱图(图1)。经计算机Willey和Mainlib谱库检索，按各峰的质谱裂片图与有关文献进行核对，确定苹果香气物质的化学成分，利用峰面积归一化法计算各组分的相对含量(表1)。

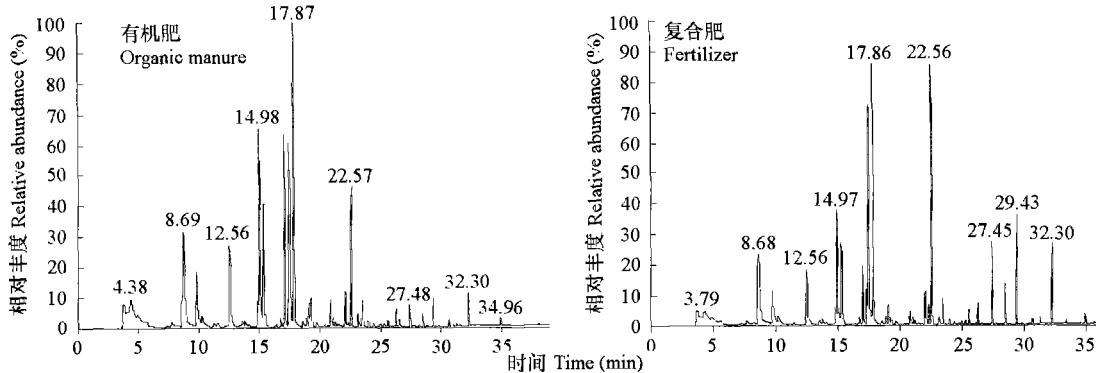


图1 有机栽培与复合肥栽培红富士苹果果实芳香成分的总离子流色谱比较图

Fig. 1 TIC of aroma component from organic and inorganic ‘Fuji’ apple

检测结果表明，红富士苹果果实芳香物质的主要成分包括酯类、醇类、醛类、酮类、内酯类、酸类、C<sub>6</sub>化合物等，其中有机栽培比施用复合肥处理检测到的芳香物质种类多，相对含量也高（图1、表1）。有机栽培的红富士苹果共检出64种化合物，占总峰面积的86.47%；而施用化肥的苹果共检出51种化合物，占总峰面积的80.80%，比有机栽培的少了13种化合物。

表1 有机栽培与复合肥栽培红富士苹果果实芳香成分比较

Table 1 Compare main aroma compounds of organic and inorganic 'Fuji' apple

编号 No.	保留时间 RT(min)	芳香成分 Aroma component	相对含量 Relative content(%)		
			有机肥 Organic manure	复合肥 Fertilizer	
1	7.31	乙酸 Acetic acid	0.03	0.16	
2	7.73	正丁醛 Butanal	0.44	0.50	
3	8.25	乙酸乙酯 Ethyl acetate	0.08	-	
4	9.35	4 - 甲基 - 3 - 戊烯 - 2 - 醇 3-penten-2-ol, 4-methyl-	0.09	-	
5	9.36	(E, Z) - 2,4 - 己二烯 2,4-hexadiene, (E, Z) -	-	0.28	
6	9.81	1 - 丁醇 1-butanol	4.76	3.18	
7	11.23	2 - 乙基呋喃 Furan, 2-ethyl-	0.39	0.10	
8	11.47	5 - 甲基 - 5 - 己烯 - 2 - 醇 5-hexen-2-ol, 5-methyl-	0.06	-	
9	11.56	乙酸丙酯 n-propyl acetate	0.24	0.19	
10	12.22	苯酚 Phenol	0.23	3.62	
11	12.56	(S) - 2 - 甲基 - 1 - 丁醇 1-butanol, 2-methyl-, (S) -	5.37	-	
12	12.83	2 - 甲基 - 2 - 丁醇 2-butanol, 2-methyl-	-	0.49	
13	13.59	1 - 戊醇 1-pentanol	0.38	0.30	
14	13.83	乙酸 - 2 - 甲基丙酯 Acetic acid, 2-methylpropyl ester	0.27	0.43	
15	13.91	乙酸异苯酯 Isopropyl phenylacetate	0.18	-	
16	14.13	1 - 己烯 - 3 - 醇 1-hexen-3-ol	0.09	0.11	
17	14.87	丁酸乙酯 Butanoic acid, ethyl ester	0.83	0.71	
18	14.98	己醛 Hexanal	13.14	5.99	
19	15.36	乙酸丁酯 Acetic acid, butyl ester	7.58	5.00	
20	16.41	1 - 甲基丁酸乙酯 Butanoic acid, 1-methylethyl ester	0.08	0.06	
21	16.70	(E) - 2 - 己烯醛 2-hexanal, (E) -	0.12	-	
22	16.76	2 - 甲基丁酸乙酯 Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	0.38	0.28	
23	17.08	2 - 己烯醛 2-hexenal	8.12	2.64	
24	17.38	(E) - 2 - 己烯醇 2-hexen-1-ol, (E) -	0.77	1.21	
25	17.50	1 - 己醇 1-hexanol	10.82	15.67	
26	17.87	2 - 甲基 - 1 - 乙酸丁酯 1-butanol, 2-methyl-, acetate	14.28	13.61	
27	18.59	丁酸丙酯 Butanoic acid, propyl ester	0.18	0.15	
28	18.66	丁酸乙酯 Butanoic acid, ethyl ester	0.07	0.06	
29	18.95	丙酸丁酯 Propanoic acid, butyl ester	0.39	0.32	
30	19.13	乙酸戊酯 Acetic acid, pentyl ester	0.77	0.74	
31	19.24	(E, E) - 2,4 - 己二烯醛 2,4-hexadienal, (E, E) -	0.46	-	
32	19.32	(Z, Z) - 2,4 - 己二烯醛 2,4-hexadienal, (Z, Z) -	1.39	0.23	
33	19.39	(E, E) - 2,4 - 己二烯醛 2,4-hexadienal, (E, E) -	-	0.21	
34	19.69	甲苯 Benzene, methoxy-	0.14	0.13	
35	20.40	2 - 甲基丁酸丙酯 Butanoic acid, 2-methyl-, propyl ester	0.06	0.06	
36	20.61	丁酸 - 2 - 甲基丙酯 Butanoic acid, 2-methyl-, propyl ester	0.09	0.09	
37	20.74	2 - 甲基丙酸丁酯 Propanoic acid, 2-methyl-, butyl ester	0.05	0.05	
38	20.95	己酸 Hexanoic acid	1.18	0.60	
39	21.28	3 - 甲基丙酸丁酯 1-butanol, 3-methyl-, propanoate	0.16	0.17	
40	21.48	苯酚 Phenol	0.16	-	
41	21.59	2 - 甲基 - 2 - 丙烯酸丁酯 2-propenoic acid, 2-methyl-, butyl ester	0.09	0.07	
42	21.72	2 - 甲基 - 3 - 辛酮 3-octanone, 2-methyl-2-	0.03	-	
43	22.09	丁酸丁酯 Butanoic acid, butyl ester	0.99	0.98	
44	22.16	己酸乙酯 Hexanoic acid, ethyl ester	1.04	1.23	
45	22.32	癸烷 Decane	0.03	-	
46	22.40	(Z) - 乙酸 - 3 - 己烯 - 1 - 酯 3-hexen-1-ol, acetate, (Z) -	0.14	0.74	
47	22.57	乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	13.95	5.23	
48	23.18	2 - 丙基 - 1 - 戊醇 2-propyl-1-pentanol	-	0.38	
49	23.20	2 - 乙基 - 1 - 己醇 1-hexanol, 2-ethyl-	0.51	-	
50	23.37	2 - 丙基 - 1 - 戊醇 2-propyl-1-pentanol	0.04	-	
51	23.54	丁酸 - 2 - 甲基丁酯 Butyl 2-methylbutanoate	0.87	0.82	

续表 1

编号 No.	保留时间 RT(min)	芳香成分 Aroma component	相对含量 Relative content(%)		
			有机肥 Organic manure	复合肥 Fertilizer	
52	23.60	苧烯 Limonene	0.03	-	
53	23.97	庚酸 Hepanoic acid	0.03	-	
54	24.03	丁酸 - 2 - 甲基丁酯 Butanoic acid, 2-methylbutyl ester	0.15	0.15	
55	24.99	丁酸戊酯 Butanoic acid, pentyl ester	0.08	0.12	
56	25.26	丙酸己酯 Propanoic acid, hexyl ester	0.05	0.12	
57	25.33	2 - 甲基丁酸 - 2 - 甲基丁酯 Butanoic acid, 2-methyl-, 2-methyl butyl ester	0.08	0.12	
58	26.19	2 - 甲基丁酸戊酯 Butanoic acid, 2-methyl-, pentyl ester	0.04	0.06	
59	26.36	乙酸 - 2 - 乙基己酯 Acetic acid, 2-ethylhexyl ester	0.41	0.60	
60	26.58	苯甲酸 Benzoic acid	0.20	0.08	
61	27.46	丁酸己酯 Butanoic acid, hexyl ester	2.45	0.61	
62	28.2	萘 Naphthalene	0.29	-	
63	28.5	丁酸 - 2 - 甲基己酯 Butanoic acid, 2-methyl-, hexyl ester	1.06	0.63	
64	29.56	己酸戊酯 Hexanoic acid, pentyl ester	0.18	-	
65	29.84	正十三烷 Tridecane	0.12	-	
66	30.65	邻苯二甲酸酐 Phthalic anhydride	0.07	0.15	
67	31.35	己酸己酯 Hexanoic acid, hexyl ester	0.67	0.20	
68	33.36	法呢烯 Farnesene	0.08	0.13	
<b>总计 Sum</b>			86.47	80.80	

注: “ - ”没检出或不存在。

Note: “ - ”not find or not exist

酯类是红富士苹果的主要化合物, 有机栽培和施用化肥的苹果各检测到 33 种和 30 种成分, 分别占总峰面积的 36.90% 和 35.87%。酯类相对含量较多的主要化合物是乙酸丁酯、2 - 甲基 - 1 - 乙酸丁酯、己酸乙酯、乙酸己酯、丁酸己酯、丁酸 - 2 - 甲基己酯, 有机栽培和施用化肥的苹果果肉均含有上述 6 种酯类, 其中两处理前两种成分相对含量基本相当, 后 3 种差别较大, 施有机肥栽培的相对含量分别比施化肥的高出 62.51%、75.1% 和 40.57%。

在有机栽培和施用化肥的苹果中醇类化合物各有 10 种和 7 种, 分别占总峰面积的 22.89% 和 21.34%, 相对含量超过 1% 的挥发性化合物中, 按照保留时间先后顺序排列, 有 1 - 丁醇、(S) - 2 - 甲基 - 1 - 丁醇、1 - 己醇, 其中 1 - 丁醇和 1 - 己醇是两种施肥方式苹果共有的成分, 而 (S) - 2 - 甲基 - 1 - 丁醇这一成分只在有机栽培的苹果中检测到而且相对含量达到 5.37%, 有人提出该成分对苹果风味有贡献<sup>[1]</sup>。

有机栽培和施用化肥的红富士苹果醛类化合物的种类较少, 分别有 6 种和 5 种, 但占总峰面积的比例相差较大, 分别为 23.67% 和 9.57%, 相对含量超过 1% 的挥发性化合物有己醛、2 - 己烯醛、(Z, Z) - 2, 4 - 己二烯醛, 有机栽培和施用化肥的苹果都检测到上述醛类, 但有机栽培的相对含量分别是施用化肥的 2.19、3.08 和 6.04 倍, 并且有机栽培比施用化肥的苹果还多检测到 1 种成分——(E) - 2 - 己烯醛, 这也是与苹果清香味有关的成分<sup>[1]</sup>。

### 3 讨论

前人已经在苹果果肉中检测到包括酯类、醇类、醛类和酮类在内的 250 多种挥发性物质<sup>[2]</sup>, 但大多数种类含量甚微。得到较多研究者确认的、对于苹果风味有贡献的重要挥发性化合物主要是: (E) - 2 - 己烯醛、2 - 甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯、(E) - 2 - 己烯醇, 并且 (E) - 2 - 己烯醛具有消费者习惯的苹果清香气味<sup>[1,2]</sup>。

根据特征香气成分的组成, 将苹果不同品种果实香型分成两种<sup>[4]</sup>: 一种以元帅、金冠为代表称为“酯香型”, 其特征成分为丁酸乙酯、乙酸乙酯、2 - 甲基丁酸乙酯和乙酸 - 3 - 甲基丁酯。另一种为以红玉为代表的“醇香型”, 其特征成分为丁醇、3 - 甲基丁醇和己醇等。本研究结果显示: 红富士苹果是以酯香型为主的类型, 其酯类含量最多达到 37%, 这可能与红富士苹果是国光和元帅的杂交后代有关。Echeverri 等的测定结果也证明, 红富士苹果特征香气是酯类, 主要是 2 - 甲基丁酸乙

酯、2-甲基丁酸丁酯、乙酸己酯等<sup>[5,6]</sup>；而国内却有人测试认为红富士苹果的醇类含量显著高于酯类含量<sup>[7]</sup>，这可能与测定仪器及测定方法不同有关。

比较两种栽培方式的红富士苹果香气的差别可以看出，有机栽培苹果一是具有较多的香气成分，比使用化肥多出13种成分，特别是多出与芳香有关的1种醇类——(S)-2-甲基-1-丁醇和1种醛类——(E)-2-己烯醛；二是特征芳香物质的含量比较高，乙酸己酯相对含量比施化肥的苹果高接近10个百分点；醛类化合物的总含量是施化肥苹果的2.5倍，这也许就是施有机肥使红富士苹果风味浓郁的原因所在。

## 参考文献：

- 1 Yahia E M. Apple flavor. Horticultural Reviews, 1994, 16: 197~234
- 2 Plotto A M, Daniel M R. Characterization of 'Gala' apple aroma and flavor: differences between controlled atmosphere and air storage. J Am Soc Hortic Sci, 1999, 124 (4): 416~423
- 3 Rudell D R, Mattinson D S, Mattheis J P, Wyllie S G, Fellman J K. Investigations of aroma volatile biosynthesis under anoxic conditions and in different tissues of 'Redchief Delicious' apple fruit (*Malus domestica* Borkh.). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 2627~2632
- 4 Drawert F, Tressl R, Heinmann W, Emberger R, Speck M. On the biogenesis of aroma component in plants and fruits XV. Enzymatic oxidative: formation of C<sub>6</sub> aldehydes and alcohols and their precursors in apples and grapes. Chem Mikrobiol Tecknol Lebensm., 1973, 2: 10~12
- 5 Echeverr á G, Fuentes T, Graell J, Lara I, L ópez M L. Aroma volatile compounds of 'Fuji' apples in relation to harvest date and cold storage technology. Postharvest Biology and Technology, 2004, 32 (1): 29~44
- 6 Echeverr á G, Graell J, L ópez M L, Lara I. Volatile production, quality and aroma-related enzyme activity during maturation of 'Fuji' apples. Postharvest Biology and Technology, 2003, 31 (11): 396~408
- 7 牛自勉, 王贤萍, 孟玉萍, 林桂荣, 许月明. 不同砧木苹果品种果肉芳香物质的含量变化. 果树科学, 1996, 13 (3): 153~156  
Niu ZM, Wang X P, Meng Y P, Lin G R, Xu YM. Influence of rootstocks on the contents of volatile aroma compounds in the flesh of some apple varieties. Journal of Fruit Science, 1996, 13 (3): 153~156 (in Chinese)

## 《园艺学报》编委会会议 在“中国园艺学会第十届会员代表大会 暨学术研讨会”期间召开

“中国园艺学会第十届会员代表大会暨学术研讨会”于2005年11月23~25日在湖南长沙召开，会议期间召开《园艺学报》编委会会议。《园艺学报》主编方智远院士主持会议，吴明珠院士等25名编委到会，编辑部3名编辑参会。受领导之托韩旭同志代表编辑部进行《园艺学报》2001年11月~2005年11月的工作总结，通报了编辑部近年来稿、审稿、出版等情况，以及取得的成绩和存在的问题，与编委们进行了良好的交流，同时对到会和未到会的全体编委及审稿专家多年来的支持致谢，并希望继续给予支持和关爱。与会编委充分肯定了《园艺学报》4年来在期刊发展等方面的实践探索和荣获期刊界政府最高奖——第三届国家期刊奖的成绩，针对编辑部面临的问题和今后的发展方向，编委们纷纷献计献策，对于把握学科的导向、提高期刊质量和影响力、审稿把关、英文摘要的撰写、编辑加工、版面的有效利用、发表周期等问题提出了诸多深入细致、中肯可行的建议和方案，使编辑部开阔思路，深受启发。会后，编辑部将认真研究总结、落实各项意见和建议，进一步创新工作，以期更好地服务于我国园艺学科的发展。

(姚蔚，韩旭)