



陕西不同产区苹果香气物质差异分析

刘潇然,石金瑞,刘翠华,李 瑞,周 彬,张玉洁,任小林

(西北农林科技大学 园艺学院,陕西杨凌 712100)

摘 要 为了解不同海拔对‘富士’苹果香气物质的影响,采用甲基叔丁基醚溶剂萃取和气相色谱质谱(GC-MS)技术对陕西省不同海拔 7 个地区‘富士’苹果的香气物质组分进行测定,并对香气物质种类和质量分数的差异进行分析。同时对其香气值进行计算,由此得出‘富士’苹果的主要特征香气成分为 1-丁醇、2-甲基乙酸丁酯、乙酸丁酯、乙酸己酯、2-甲基丁酸己酯、己醛和反式-2-己烯醛等,根据特征香气物质对不同海拔产区进行主成分分析(PCA),结果表明可以有效将这 7 个地区分开。随着海拔的升高,挥发性物质总量呈现先升后降趋势,其中榆林产区挥发性物质总量最高(42 778.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$),韩城产区最低(20 969.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

关键词 苹果;气相色谱-质谱法(GC-MS);香气;海拔

中图分类号 S661.1

文献标志码 A

文章编号 1004-1389(2018)08-1173-11

苹果的品质主要由外观、风味及硬度决定。然而,随着苹果中品质概念的演变,消费者将越来越多的注意力集中在风味属性上^[1]。苹果的风味作为一种既独特又重要的品质特征,由味道和香气决定^[2]。味道主要由可溶性固形物和有机酸决定,而香气则是由许多挥发性物质组成的复杂混合物^[3]。关于苹果中挥发性物质的研究已经超过 50 a,共鉴定出 300 多种挥发性化合物^[4-5],主要包括醛类、醇类、酯类、酮类、醚类和萜烯类。醛类物质大多是具有青香或者青草香及新鲜水果的气味,主要对苹果香味谱的清香特点有贡献。醇类物质的主要气味为清香、新鲜水果味、甜花香和果香等气味。而酯类物质作为苹果香味最重要的贡献者,是成熟果实中果香气味的主要来源^[6]。在这些挥发性物质中,仅有一部分香气值大于 1 的特征香气物质会对果实的总体香味谱起重要作用^[7],也可进一步对香气值进行转化,用 $\lg(\text{香气值}) > 0$ 来表示。另外,挥发物的种类和含量主要与品种^[8-9]、产地^[10]、栽培环境^[11]、采后处理^[12]及贮藏条件^[13]等因素相关^[14]。

陕西作为中国黄土高原优质苹果产区的重要省份之一^[15],所产苹果以其独特的外观品质和风味优势赢得了国内外消费者的青睐^[16]。根据中

国统计局数据,2015 年陕西苹果总产量达 1 037.3 万 t。‘富士’以其果个大、果型好、肉质嫩细、多汁液、糖酸比高及耐贮运等诸多优良品质,成为陕西省乃至中国的主栽果树品种之一。研究发现,‘富士’苹果的挥发性物质中酯类、醇类和醛类物质的相对含量较高^[17],但对陕西省不同海拔产地‘富士’挥发性物质之间的差异却鲜有报道。本试验采用气相色谱与质谱联用仪对陕西省不同海拔区域的‘富士’苹果的挥发性成分进行分离鉴定。旨在通过分析比较各地区香气组分的异同及其香气活性组分,以期为进一步了解海拔因素对‘富士’苹果挥发性物质的影响提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料 分别在韩城市、宝鸡陈仓区、渭南白水县、咸阳彬县、榆林清涧县、延安宝塔区、铜川宜君县的商业果园中于商业采收期采收‘富士’苹果。这些地区海拔见表 1,其中韩城海拔最低为 457 m,宝鸡最高为 1 300 m。选择大小均匀及无机械损伤的果实进行研究。所有果实采摘后立即运回实验室,然后统一放置于 0 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度

收稿日期:2018-01-08 修回日期:2018-03-21

基金项目:农业部现代农业技术体系(Z225021611)。

第一作者:刘潇然,女,硕士研究生,研究方向为园艺产品采收生理及贮藏保鲜技术。E-mail:406216896@qq.com

通信作者:任小林,男,博士,教授,研究方向为园艺产品采收生理及贮藏保鲜技术。E-mail:renxl@nwsuaf.edu.cn

85%~90%的冷库中贮藏 3 个月。之后将苹果样品取出,利用四分法,取果皮和果肉的混合样,于液氮中研磨成均匀的粉末,分别装入 10 mL 的离心管中,置于一 80 ℃ 条件下待测。

1.1.2 试剂 标准试剂:2-甲基-1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇、1-己醇、2-甲基乙酸丁酯、2-甲基丁酸丁酯、乙酸己酯、丙酸己酯、己酸丁酯、丁酸己酯、己酸己酯、辛酸己酯、己醛、壬醛、反式-2-己烯醛、 α -法呢烯,购于 Sigma 公司,2-甲基-1-丁醇、丙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、法尼醇、6-甲基-5-庚烯-2-酮、6-甲基-5-庚烯-2-醇,购于 Alfa 公司,1,3-辛二醇购于 Amatek 公司,以上标准试剂均用于挥发性物质的定量、甲基叔丁基醚(MT-BE)(HPLC 高效液相色谱级)主要用于香气物质

的萃取,购于美国 Tedia 公司、用于计算保留指数(RI)的 C7-C30 烷烃混和标试剂购买自美国 Supelco 公司,用于香气物质定性和定量分析的所有标准试剂见表 2。

表 1 7 个地区平均海拔

Table 1 Average altitude of seven areas		
地区 Producing area		海拔/m Altitude
韩城市	Hancheng	457
宝鸡(陈仓区)	Baoji(Chencang district)	557
渭南(白水县)	Weinan(Baishui county)	785
咸阳(彬县)	Xianyang(Binxian county)	835
榆林(清涧县)	Yulin(Qingjian county)	960
延安(宝塔区)	Yan'an(Baota district)	1 104
铜川(宜君县)	Tongchuan(Yijun county)	1 300

表 2 香气物质 GC-MS 分析所用的标准品试剂

Table 2 Authentic standard of aroma compounds used in GC-MS analysis

香气物质 Aroma compound	CAS 号 CAS number	供货商 Supplier	保留指数 RI ^B	保留指数 RI ^C	定量离子 QI	校正因子 CF
丙酸丙酯 Propanoic acid, propyl ester	106-36-5	Alfa	1 044	1 044	57	0.41
2-甲基丁酸乙酯 Butanoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	7452-79-1	Alfa	1 065	1 070	103	0.68
乙酸丁酯 Acetic acid, butyl ester	123-86-4	Alfa	1 070	1 073	43	0.50
己醛 Hexanal	66-25-1	Sigma	1 090	1 081	44	2.28
2-甲基-1-丙醇 1-Propanol, 2-methyl	78-83-1	Sigma	1 100	1 092	43	1.02
2-甲基乙酸丁酯 1-Butanol, 2-methyl-, acetate	624-41-9	Sigma	1 120	1 126	43	0.42
1-丁醇 1-Butanol	71-36-3	Sigma	1 173	1 147	56	0.90
乙酸戊酯 Acetic acid, pentyl ester	628-63-7	Alfa	1 170	1 178	43	0.62
2-甲基-1-丁醇 1-Butanol, 2-methyl-	137-32-6	Alfa	1 210	1 206	56	0.69
E-2-己烯醛 E-2-Hexenal	505-57-7	Sigma	1 215	1 216	41	1.66
丁酸丁酯 Butanoic acid, butyl ester	109-21-7	Alfa	1 210	1 222	71	0.69
2-甲基丁酸丁酯 Butyl 2-methylbutanoate	15706-73-7	Sigma	1 240	1 236	57	0.56
1-戊醇 1-Pentanol	71-41-0	Sigma	1 255	1 252	42	0.91
乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	142-92-7	Sigma	1 270	1 276	43	0.76
6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one, 6-methyl-	110-93-0	Alfa	1 348	1 337	108	1.01
丙酸己酯 Propanoic acid, hexyl ester	2445-76-3	Sigma	1 330	1 344	57	0.49
1-己醇 1-Hexanol	111-27-3	Alfa	1 340	1 354	56	0.58
壬醛 Nonanal	124-19-6	Sigma	1 400	1 394	57	2.81
己酸丁酯 Hexanoic acid, butyl ester	626-82-4	Sigma	1 410	1 415	56	0.64
丁酸己酯 Butanoic acid, hexyl ester	2639-63-6	Sigma	1 410	1 419	43	0.72
6-甲基-5-庚烯-2-醇 5-Hepten-2-ol, 6-methyl-	1569-60-4	Alfa	1 474	1 463	95	0.43
苯甲醛 Benzaldehyde	100-52-7	Sigma	1 470	1 527	108	0.67
己酸己酯 Hexanoic acid, hexyl ester	6378-65-0	Sigma	1 617	1 614	43	0.78
α -法呢烯 α -Farnesene	502-61-4	Sigma	1 730	1 754	93	0.11
辛酸己酯 Octanoic acid, hexyl ester	1117-55-1	Sigma	1 800	1 816	84	0.81
1,3-辛二醇 1,3-Octanediol	23433-05-8	Amatek	—	2 131	75	1.84
壬酸 Nonanoic acid	112-05-0	Sigma	2 140	2 150	73	1.09
法尼醇 Farnesol	106-28-5	Alfa	2 356	2 360	69	0.41

注:RI^B. 香气物质在 VF-WAXms 色谱柱上的保留指数;RI^C. 来自 NIST Chemistry WebBook(<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)的保留指数;CF. 校正因子。

Note:RI^B. Retention index on VF-WAXms Column;RI^C. Retention index from NIST Chemistry WebBook(<http://webbook.nist.gov/chemistry/>);CF. Correction factor.

1.2 仪器与设备

分析研磨机(A11 basic, 德国艾卡)、旋涡混合器(QT-1, 上海琪特股份有限公司)、超声清洗仪(SB25-12 DTD, 浙江宁波新芝生物科技股份有限公司)和氮吹仪(MD-200, 杭州奥盛仪器有限公司), ISQ 气质色谱-质谱联用仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)。

1.3 香气物质的提取和 GC-MS 分析

1.3.1 香气物质的提取 称取 2 g 研磨样品于 10 mL 离心管内, 加入 3 mL 超纯水涡旋 1 min, 待样品与超纯水充分混合后, 加入 3 mL MTBE 和 10 μ L 内标 [$V(3\text{-壬酮}): V(\text{甲醇}) = 5:30\,000$], 使用旋涡混合仪混合均匀。然后将其置于超声清洗仪中超声萃取 30 min 后取出离心(4 $^{\circ}\text{C}$, 11 000 g) 15 min。离心结束后, 吸取 900 μ L 上清液至 2 mL 离心管中, 在氮吹仪下缓慢将其浓缩至 300 μ L, 使用 0.22 μ m 的有机滤膜进行过滤后转移至进样瓶, 待测。

1.3.2 GC-MS 分析 利用气相和 ISQ 的质谱进行, 进样量为 1 μ L, 色谱柱为 VF-WAXms (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m, 美国 Agilent 公司)。色谱柱升温程序为: 起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min。进样口温度为 230 $^{\circ}\text{C}$, 采用不分流进行模式。传输线和离子源的温度均为 240 $^{\circ}\text{C}$ 。载气为高纯 He (99.999%), 流速为 1 mL/min; 利用电子轰击离子源, 电子能量为 70 eV 质谱扫描 m/z 为 33~380。

1.4 挥发性物质的定性和定量

苹果挥发性物质的定性通过 NIST 库 (NIST2014) 进行质谱比对, 同时结合保留指数 (RI) 进行。GC-MS 分析所得图谱均利用 Xcalibur 和 AMDIS 软件进行解析。定量基于标准物质的校正因子 (CF)。

香气物质的定量: 基于相应标准试剂的校正因子对各香气组分进行定量计算, 其中 CF 的计算公式为:

$$CF = [(C^1/A^1)/(C^2/A^2)]$$

其中, C^1 为标准试剂的浓度, A^1 为选择离子模式下标准试剂的峰面积, C^2 为内标 3-壬酮的浓度, A^2 为 3-壬酮的峰面积 ($QI=113$);

进一步各香气组分的计算公式为:

$$C^3 = CF \times A^3 C^4 / A^4$$

其中, CF 为被测组分的校正因子, C^3 为被测

组分的浓度, C^4 为被测样品中内标的浓度, A^3 为被测组分在选择离子下的峰面积, A^4 为被测样品中内标的峰面积 ($QI=113$)。

标准试剂品利用 MTBE 进行稀释 (体积比为 1:150 000), 同样加入内标 [$V(3\text{-壬酮}): V(\text{MTBE})=1:900\,000$], 然后进行 GC-MS 分析, 进样量 1 μ L, 方法同上。

1.5 数据的处理

GC-MS 原始数据文件经 Xcalibur 和 AMDIS 解析, 用 Microsoft Excel 2010 和 SPSS 18.0 对数据进行分析。

2 结果与分析

不同海拔产地‘富士’苹果挥发性物质的种类和质量分数如表 3 所示。表 3 可以看到, 不同产地‘富士’苹果中共检测到 34 种挥发性物质。这些物质可以分为 7 类: 醇类 8 种, 酯类 15 种, 醛类 4 种, 有机酸类 2 种, 倍半萜类 2 种, 酚类 2 种, 酮类 1 种。在韩城、宝鸡、渭南、咸阳、榆林、延安和铜川分别检测到 27、30、34、31、30、29 和 32 种挥发性物质。其中渭南地区检测到的挥发性物质的种类最多, 为 34 种, 韩城地区检测到的挥发性物质的种类最少, 为 27 种, 宝鸡和榆林地区检测到的挥发性物质的种类均为 30 种。

由图 1 可知, 7 个地区的‘富士’苹果中所检测出的挥发性物质主要为醇类、酯类和醛类物质。这 3 类物质的质量分数均占总挥发性物质质量分数的 93% 以上。其中, 延安地区的醇类和醛类占挥发性物质总量的比例最高, 分别为 45.64% 和 27.19%。而韩城的酯类物质占挥发性物质总量的比例最高, 为 38.56%。在 7 个地区的‘富士’苹果中, 韩城、宝鸡和榆林这 3 个地区占比最高的挥发性物质为酯类, 而其他 4 个地区占比最高的挥发性物质则为醇类。

7 个地区的‘富士’苹果中, 1-丁醇和 2-甲基-1-丁醇等丁醇类物质占醇类物质总质量分数的 50% 以上, 在一定海拔范围内, 1-丁醇的质量分数随着海拔的升高明显增加, 总体表现为先升后降趋势。丁酯和己酯类物质是 7 个地区的‘富士’苹果中最主要的酯类物质。乙酸丁酯、2-甲基乙酸丁酯、乙酸己酯、2-甲基丁酸乙酯和己酸己酯这 5 种酯类物质的质量分数占酯类物质总质量分数的 80% 以上。在海拔不同 7 个地区的‘富士’苹果中, 己醛和反式-2-己烯醛这 2 个醛类物质的质

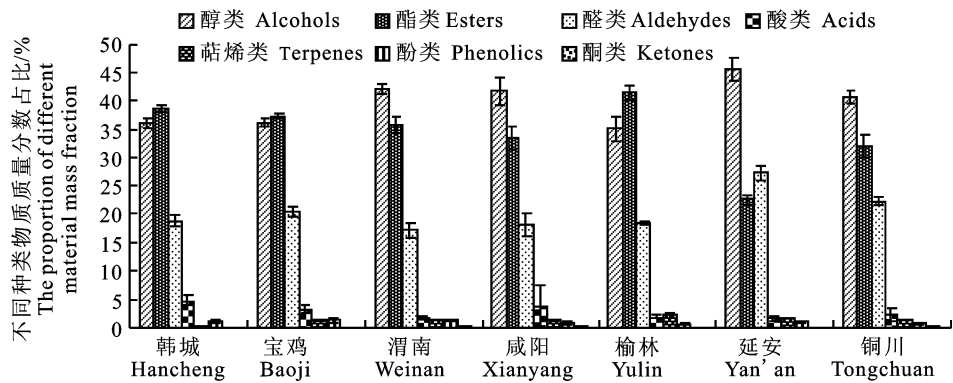


图 1 7 个地区‘富士’苹果中挥发性物质种类占总比例

Fig. 1 Mass fraction ratios of different volatile components of ‘Fuji’ apples in seven areas

量分数占醛类物质总量的 89% 以上。

由图 2 可以看出,随着海拔的升高,挥发性物质的质量分数呈先升后降趋势。挥发性物质的总量及酯类物质的总质量分数在海拔 960 m 的榆林地区均达到最大,分别为 42 778. 66 和 17 725. 42 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。醇类物质的总质量分数则是在海拔 835 m 的咸阳地区达到最高(16 468. 02 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。醛类物质的总质量分数随海拔的变化

出现先降再升趋势,在海拔 1 104 m 的延安地区达到最大值(9 162. 18 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。倍半萜类物质即 α -法呢烯质量分数变化趋势与挥发性物质总量的变化趋势相同,即先升后降,在榆林地区达到最大值(977 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。有机酸类和酚类物质总含量的最大值分别出现在咸阳和延安地区。另外酮类只在渭南、咸阳以及铜川的‘富士’苹果中检测到。

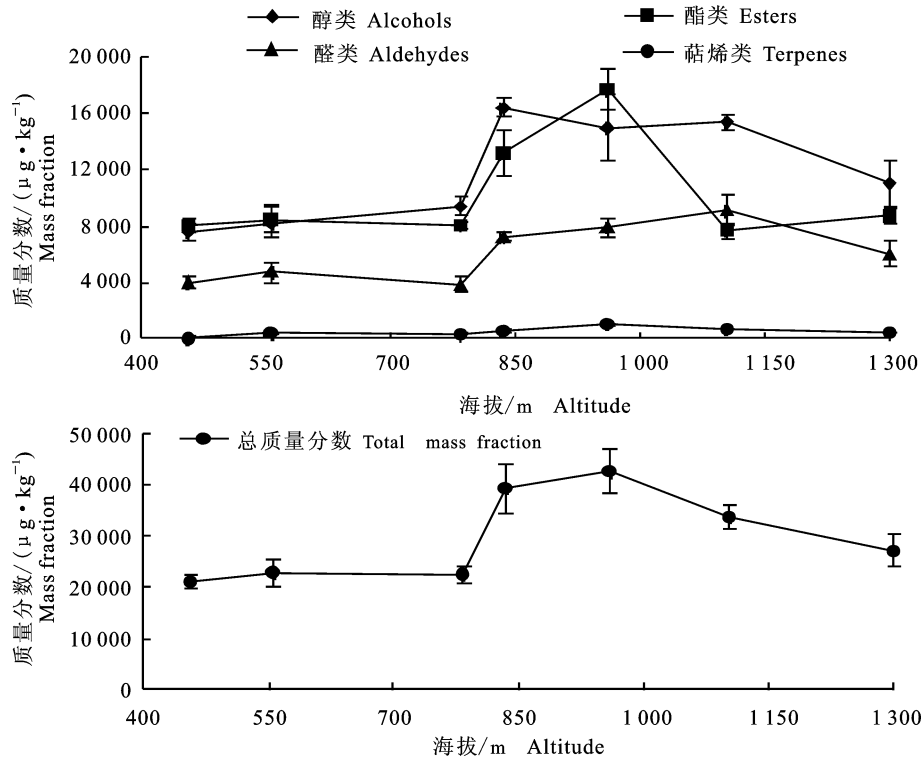


图 2 醇类、酯类、醛类和倍半萜类物质随海拔变化以及挥发性物质总质量分数随海拔变化
Fig. 2 Alcohols, esters, aldehydes and sesquiterpenes concentration during altitudes and volatile components mass fraction during altitudes

表 4 7 个地区‘富士’苹果挥发性物质香气值的常用对数值
Table 4 lg(odor units) of ‘Fuji’ apples volatiles in seven areas

挥发性物质 Volatile compound	嗅觉阈值/(μg/kg) OTH	嗅感描述 Odour descriptor	香气值的常用对数值 lg of odor unit=lg(amount/OTH)						
			韩城 Hancheng	宝鸡 Baoji	渭南 Weinan	咸阳 Xianyang	榆林 Yulin	延安 Yan'an	铜川 Tongchuan
丙醇 1-Propanol	9 000 ^[18]	甜香 Sweet ^[30]	—	—	−2.05	−1.86	—	—	−2.03
2-甲基-1-丙醇 1-Propanol, 2-methyl-	250 ^[19]	化学气味 Chemical ^[31]	−0.26	−0.16	−0.11	0.12	−0.02	0.07	−0.13
1-丁醇 1-Butanol	500 ^[18]	甜香 Sweet aroma ^[32]	0.82	0.76	0.76	1.05	1.10	1.06	0.83
2-甲基-1-丁醇 1-Butanol, 2-methyl-	250 ^[20]	令人愉悦的气味 Pleasant ^[30]	0.95	0.93	0.94	1.07	0.98	1.03	0.96
1-戊醇 1-Pentanol	4 000 ^[19]	—	−1.61	−1.77	−1.67	−1.56	−1.48	−1.56	−1.70
1-己醇 1-Hexanol	500 ^[19]	青草香 Grassy ^[30]	0.32	0.12	0.15	0.38	0.51	0.33	0.32
乙酸丁酯 Acetic acid, butyl ester	66 ^[21]	果香 Fruity ^[33]	1.59	1.58	1.56	1.73	1.76	1.56	1.42
2-甲基乙酸丁酯 1-Butanol, 2-methyl-, acetate	11 ^[22]	苹果香 Apple ^[33]	2.28	2.30	2.33	2.28	2.22	2.06	2.06
乙酸戊酯 Acetic acid, pentyl ester	43 ^[21]	苹果香 Apple ^[32]	0.66	0.59	0.42	0.54	0.60	0.35	0.48
丁酸丁酯 Butanoic acid, butyl ester	100 ^[23]	腐败苹果香 Rotten apple ^[33]	−0.11	−0.02	0.09	0.50	0.68	0.36	0.21
2-甲基丁酸丁酯 Butyl 2-methylbutanoate	17 ^[23]	苹果香 Apple ^[34]	−0.08	0.09	0.36	0.57	0.72	0.47	0.28
乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	2 ^[24]	果香 Fruity ^[30]	2.82	2.81	2.78	3.10	3.08	2.78	2.82
丙酸己酯 Propanoic acid, hexyl ester	8 ^[25]	苹果香 Apple ^[34]	—	—	0.88	—	—	—	—
己酸丁酯 Hexanoic acid, butyl ester	700 ^[23]	青苹果香 Green apple ^[34]	−1.14	−0.78	−0.97	−0.56	−0.12	−0.64	−0.57
丁酸己酯 Butanoic acid, hexyl ester	250 ^[22]	苹果香 Apple ^[34]	−0.05	−0.14	−0.16	0.35	0.57	−0.05	0.22
2-甲基丁酸己酯 Butanoic acid, 2-methyl-, hexylester	6 ^[23]	肉质果香 Flesh-fruity ^[30]	2.02	2.02	2.03	2.24	2.41	1.99	2.21
己酸己酯 Hexanoic acid, hexyl ester	64 000 ^[26]	苹果香 Apple ^[34]	−1.91	−1.81	−2.03	−1.50	−1.12	−1.75	−1.53
己醛 Hexanal	10.5 ^[27]	青草香 Grassy ^[27]	2.49	2.47	2.40	2.70	2.63	2.81	2.64
反式-2-己烯醛 E-2-Hexenal	17 ^[28]	青苹果香 Green apple ^[28]	1.62	1.90	1.70	2.04	2.25	2.05	1.88
6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one, 6-methyl-	50 ^[29]	柑橘香、草莓香 Citrus, strawberry ^[29]	—	—	0.02	0.32	—	—	0.05

注：“—”表示未检出。
Note: “—” mean not detected.

香气值为某种挥发性物质的含量与其香气阈值的比值,lg(香气值)>0 的挥发性物质被认为是果实的特征香气成分^[38-39],通过对所有挥发性物质香气值的计算可得表 4,由表 4 可知,在不同产地的‘富士’苹果中共有 16 种特征香气成分。其中,包含有 4 种醇类、9 种酯类、2 种醛类和 1 种酮类物质。

在韩城、宝鸡、渭南、咸阳、榆林、延安和铜川的‘富士’苹果中的特征香气成分的种类分别为 10、11、14、15、13、13 和 14 种,特征香气种类最多的咸阳地区香味最浓郁,而特征香气最少的韩城地区香味在这 7 个地区中最不浓郁。具有苹果香味的丙酸己酯是渭南地区的‘富士’苹果中独有的特征香气物质。对陕西地区不同产地的‘富士’苹果来说,具有果香气味的酯类物质为其主要的香气贡献组分。

本试验中检测到的醛类物质己醛和反式-2-己烯醛主要对苹果的清香气有贡献,酯类物质,如 2-甲基乙酸丁酯、乙酸己酯、乙酸丁酯和 2-甲基丁酸己酯等主要对苹果的果香有贡献。检测到的 4

种醇类物质则赋予了苹果以更加丰富的气味,如 1-己醇具有青草香味,1-丁醇具有甜香味,2-甲基-1 丁醇具有令人愉悦的香味,2-甲基-丙醇具有化学气味。而酮类物质 6-甲基-5-庚烯-2-酮则是唯一具有柑橘香和草莓香的物质。

主成分分析是多变量数据降维处理的分析方法^[35],根据香气值大于 1 的所有香气组分对各个地区‘富士’苹果进行主成分分析。在检测出的 34 种挥发性物质中,有 16 种特征香气,这些特征挥发性物质能够体现各个地区‘富士’苹果的香气特点^[36]。因此选取香气值大于 1 的这 16 种特征挥发性成分对 7 个地区的‘富士’苹果进行主成分分析。

主成分分析显示(表 5),提取出的 6 个主成分可以解释初始数据集总方差的 100%。其中,第 1 主成分(PC1)、第 2 主成分(PC2)和第 3 主成分(PC3)分别可以解释总方差变异的 55.36%、18.22%和 12.72%,这 3 个 PCs 的累计方差贡献率总和达到 86.54%。

表 5 各挥发性物质的贡献
Table 5 Contribution of volatile components

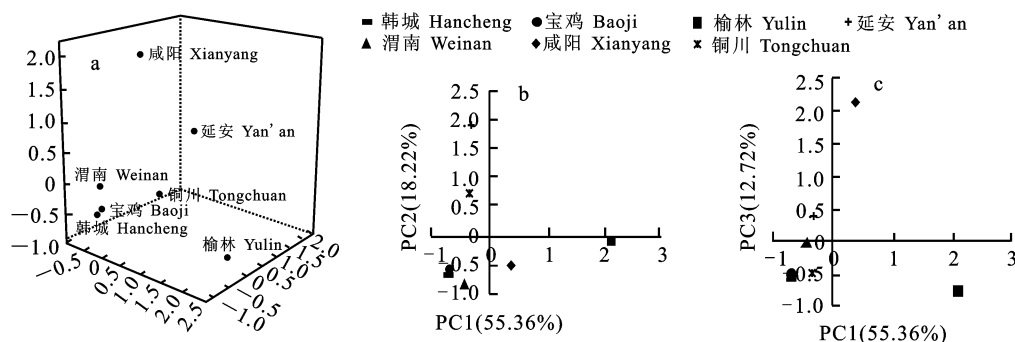
香气物质 Aroma compound	主成分 Principal component			
	1	2	3	4
2-甲基-1-丙醇 1-Propanol, 2-methyl-	0.418	0.385	0.801	-0.048
1-丁醇 1-Butanol	0.761	0.434	0.379	0.159
2-甲基-1-丁醇 1-Butanol,2-methyl-	0.292	0.302	0.884	0.173
1-己醇 1-Hexanol	0.873	0.225	0.044	0.295
乙酸丁酯 Acetic acid, butyl ester	0.799	-0.319	0.345	0.222
2-甲基乙酸丁酯 1-Butanol,2-methyl-,acetate	-0.054	-0.933	0.113	-0.096
乙酸戊酯 Acetic acid, pentyl ester	0.200	-0.616	-0.278	0.706
丁酸丁酯 Butanoic acid, butyl ester	0.958	0.177	0.223	0.021
2-甲基丁酸丁酯 Butyl 2-methylbutanoate	0.923	0.185	0.278	-0.172
乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	0.823	-0.236	0.449	0.229
丙酸己酯 Propanoic acid, hexyl ester	-0.192	-0.368	-0.015	-0.885
丁酸己酯 Butanoic acid, hexyl ester	0.963	-0.014	0.044	0.140
2-甲基丁酸己酯 Butanoic acid,2-methyl-,hexylester	0.940	-0.052	-0.009	0.081
己醛 Hexanal	0.239	0.843	0.445	0.171
反式-2-己烯醛 E-2-Hexenal	0.904	0.300	0.080	0.106
6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one, 6-methyl-	-0.005	-0.230	0.762	-0.265

图 3 显示不同地区的‘富士’在前 3 个主成分上的得分分布,从图中可以明显地看出宝鸡、韩城和渭南这 3 个地区集中在一起。其余地区在 3D

散点图中并不能明显的看出分布规律。以各个地区在 PC1 和 PC2 的得分做二维分布图,可以将 7 个地区大致分在 3 个象限。榆林地区的富士苹果

在 PC1 上有极高的得分而在 PC1 上主要起主要贡献作用的是 2 种醇类、6 种酯类和 1 种醛类物质即 1-丁醇、1-己醇、乙酸丁酯、丁酸丁酯、2-甲基丁酸丁酯、乙酸己酯、丁酸己酯、2-甲基丁酸己酯和反式-2-己烯醛,说明这些物质反应榆林地区‘富士’苹果的香气特点。延安地区在 PC2 上有极高的得分,在 PC2 上起主要贡献作用的是 1 种酯类和 1 种醛类,即 2-甲基乙酸丁酯和己醛,说明

这 2 种挥发性物质对延安地区‘富士’的香气特性有着很重要的作用。以各个地区在 PC1 和 PC3 上的得分做二维分布图,可以明显观察到咸阳地区的‘富士’苹果在 PC3 上有很高的得分,根据表 4 可得对 PC3 贡献作用较大的是 2 种醇类 2-甲基-1 丙醇和 2-甲基-1-丁醇和一种酮类 6-甲基-5-庚烯-2-酮。



a. 7 个不同地区 3D 得分图 3-D score plot of the 7 different areas; b. 7 个不同地区在 PC1-PC2 上得分图 2-D biplots on PC1-PC2 plane scores plot of the 7 different areas; c. 7 个不同地区在 PC1-PC3 上得分图 2-D biplots on PC1-PC3 plane scores plot of the 7 different areas

图 3 选取超过香气阈值的挥发性物质的 PCA 结果

Fig. 3 PCA results based on aroma compounds with OAVs over 1

3 讨论

赵峰等^[17]的研究表明‘红富士’苹果的香气成分中酯类、醛类和醇类化合物的相对含量均较高,其中以酯类物质的含量最高,因此,将红富士苹果归为了“酯类型”苹果品种,这可能与富士的亲本为‘国光’(醇类型)和‘元帅’(酯类型)有关。这与本试验得到的结果相同,所有地区的‘红富士’苹果的挥发性成分中醇类、酯类和醛类这 3 类物质的质量分数总和均占相应的挥发性物质总质量分数的 93% 以上,其中韩城、宝鸡和榆林地区的‘红富士’苹果中占比最高的挥发性物质为酯类,而其他 4 个地区的‘红富士’苹果中占比最高的组分则为醇类物质。虽然不同地区的‘红富士’苹果中的醇类和酯类物质的质量分数占比不同,但从特征香气的组成上来看,酯类物质的贡献更大,因此可将‘红富士’苹果归为“酯香型”苹果品种。

本试验检测到的挥发性物质共有 34 种,其中己醛、反式-2-己烯醛、己醇、2-甲基-1-丁醇、1-丁醇、乙酸己酯、丙酸乙酯、乙酸丁酯、2-甲基丁酸己酯、2-甲基丁酸丁酯、2-甲基乙酸丁酯和 α -法呢烯

在之前的研究中^[10,17,37]均有检测到,是‘富士’苹果中最重要的挥发性物质。另外,陕西 7 个不同地区的‘富士’苹果中均检测到 1,3-辛二醇,该物质在之前的研究中鲜有报道。

有研究表明,同一地区高海拔果园有利于酯类和醛类物质的积累和释放,低海拔果园有利于果实中醇类和酮类等香气物质的积累^[40]。何义等^[41]研究河北省不同产地‘富士’苹果的香气成分,结果表明海拔较高的承德(375 m)、石家庄(82 m)和邢台(76.8 m)的‘富士’果实中酯类和醛类质量分数较高,海拔较低的秦皇岛(2.1 m)、保定(17 m)的果实中醇类质量分数较高。在本研究中,‘富士’的挥发性物质总质量分数随着海拔升高呈现先升后降趋势,但不同种类挥发性物质达到最高质量分数的海拔不同。醇类物质总量在海拔 835 m 的咸阳地区最先达到峰值,而酯类和醛类物质的总量则分别在海拔 980 m 的榆林地区和海拔 1 104 m 的延安地区达到最大值。本试验中醇类物质相比醛类和酯类物质出现高峰的海拔稍低一些。果实挥发物的合成受许多因素的共同影响,因此,在选取‘富士’苹果栽培地区时也需要考虑海拔因素的影响。

4 结 论

本试验共鉴定出‘富士’苹果的 34 种挥发性物质组分,包括醇类、酯类、醛类、酸类、酚类、倍半萜类和酮类。从检测到的香气物质的种类和质量分数可得陕西省不同地区的‘富士’苹果香气组份均存在差异。通过香气值的计算,特征香气物质共有 16 种,主要包括酯类、醇类和醛类等主要香气贡献组份。主成分分析(PCA)结果表明,可以通过特征香气物质的差异将不同产地的‘富士’苹果区分开。榆林、延安和咸阳分别在 PC1、PC2 和 PC3 上有很高的得分,而这 3 个 PC 分别由酯类、醛类和醇类物质解释。挥发性物质总含量随着海拔的升高,呈现先上升后下降的趋势。其中挥发性物质含量最高的地区是榆林 42 778.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$,最低为韩城 20 969.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。酯类、醛类和醇类物质达到最高值的地区并不相同,分别为榆林、延安和咸阳。

参考文献 Reference:

- [1] BONANY J, BUEHLER A, CARB J, *et al.* Consumer eating quality acceptance of new apple varieties in different European countries [J]. *Food Quality & Preference*, 2013, 30(2):250-259.
- [2] BRUCKNER B, WYLLIE S G. Fruit and Vegetable Flavour: Recent Advances and Future Prospects [M]. Woodhead Publishing, 2008:41-70.
- [3] ESPINODAZ M, SEPLVEDA D R, GONZLEZAGUILAR G, *et al.* Biochemistry of apple aroma: a review [J]. *Food Technology & Biotechnology*, 2016, 54(4):375.
- [4] DRAWERT F, HEIMANN W, EMBERGER R, *et al.* About the biogenesis of aroma substances in plants and fruits IV [J]. *Formation of Aroma Substances in Apples During Growth and Storage*, 1969, 140(2):65-87.
- [5] FORNEY C F, HUMMER K E, STRIK B C, *et al.* Postharvest issues in blueberry and cranberry and methods to improve market-life. [J]. *Acta Horticulturae*, 2009, 810(810):785-798.
- [6] BAYRAMOLU G, HAZER B, ALTINTA B, *et al.* Covalent immobilization of lipase onto amine functionalized polypropylene membrane and its application in green apple flavor (ethyl valerate) synthesis [J]. *Process Biochemistry*, 2011, 46(1):372-378.
- [7] ECHEVERRIA G, FUENTES T, GRAELL J, *et al.* Aroma volatile compounds of ‘Fuji’ apples in relation to harvest date and cold storage technology: A comparison of two seasons [J]. *Postharvest Biology & Technology*, 2004, 32(1):29-44.
- [8] 孙承锋, 朱 亮, 周 楠, 等. 基于多元分析的 11 种烟台中、晚熟品种苹果香气成分比较 [J]. *现代食品科技*, 2015, 31(9):268-277.
- [9] SUN CH F, ZHU L, ZHOU N, *et al.* Comparison of aroma components in eleven medium- and late-maturing Yantai apple cultivars by multivariate statistical analysis [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(9):268-277.
- [9] 史清龙, 樊明涛, 闫梅梅, 等. 陕西主栽苹果品种间香气成分的气相色谱/质谱分析 [J]. *酿酒*, 2005, 32(5):66-69.
- [9] SHI Q L, FAN M T, YAN M M, *et al.* Analysis of Shaanxi main cultivated varieties of apple aroma components by gas chromatography mass spectrometry [J]. *Liquor Making*, 2005, 32(5):66-69.
- [10] 孙鸿飞, 吴志莲, 董艳琳, 等. 胶东地区红富士苹果挥发性成分指纹图谱分析 [J]. *食品科技*, 2016, 41(9):266-270.
- [10] SUN H F, WU ZH L, DONG Y L, *et al.* Analysis on the volatile components of Fuji apple in Jiaodong area [J]. *Food Science and Technology*, 2016, 41(9):266-270.
- [11] 孙燕霞, 宋来庆, 刘美英, 等. 有机栽培‘富士’苹果果实品质和香气成分分析 [J]. *山东农业科学*, 2013, 45(10):63-65.
- [11] SUN Y X, SONG L Q, LIU M Y, *et al.* Analysis on fruit quality and aroma composition of ‘Fuji’ apple from organic cultivation orchard [J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2013, 45(10):63-65.
- [12] 张 鹏, 李 鑫, 李江阔, 等. 1-MCP 结合纳他霉素对富士苹果贮后货架品质和芳香物质的影响 [J]. *食品科学*, 2016, 37(20):234-240.
- [12] ZHANG P, LI X, LI J K, *et al.* Effect of 1-MCP combined with different concentrations of natamycin on quality and aroma substances of Fuji apple during ambient shelf life after cold storage [J]. *Food Science*, 2016, 37(20):234-240.
- [13] 魏树伟. 套袋苹果贮藏生理及香气变化研究 [D]. 山东泰安: 山东农业大学, 2008.
- [13] WEI SH W. Study on physiological and aromatic changes of bagged apples during storage [D]. Tai'an Shandong: Shandong Agricultural University, 2008.
- [14] BOYLSTON T D, KUPFERMAN E M, FOSS J D, *et al.* Sensory quality of Gala apples as influenced by controlled and regular atmosphere storage [J]. *Journal of Food Quality*, 2010, 17(6):477-494.
- [15] 魏钦平, 张继祥, 毛志泉, 等. 苹果优质生产的最适气象因子和气候区划 [J]. *应用生态学报*, 2003, 14(5):713-716.
- [15] WEI Q P, ZHANG J X, MAO ZH Q, *et al.* Optimum meteorological factors and climate divisions of apple for good quality [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(5):713-716.
- [16] 张丽娜, 李 军, 范 鹏, 等. 黄土高原半干旱区不同密度山地苹果园水分生产力模拟 [J]. *应用生态学报*, 2013, 24(10):2878-2887.
- [16] ZHANG L N, LI J, FAN P, *et al.* Water productivity of apple orchards with different planting densities in semi-arid mountainous regions of Loess Plateau, Northwest China:

- A simulation study[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(10): 2878-2887.
- [17] 赵 峰, 王少敏, 高华君, 等. 顶空固相微萃取-气质联用分析‘红富士’苹果中的芳香物质[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2006, 37(2): 181-184.
- ZHAO F, WANG SH M, GAO H J, *et al.* Determination of aroma compounds of ‘red Fuji’ apple using headspace solid-phase micro extraction and GC-MS [J]. *Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science)*, 2006, 37(2): 181-184.
- [18] FLATH R A, BLACK D R, GUADAGNI D G, *et al.* Identification and organoleptic evaluation of compounds in delicious apple essence[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1967, 15(1): 29-35.
- [19] BUTTERY R G. Quantitative and sensory aspects of flavor of tomato and other vegetables and fruits. In: Acree TG, Teranishshi R (eds) *Flavor Science: Sensible Principle and Techniques* [M]. Washington: American Chemical Society, 1993: 259-286.
- [20] RYCHLIK M, SCHIEBERLE P, GROSCH W. Compilation of odor thresholds, odor qualities and retention indices of key food odorants[J]. *Supportive Care in Cancer Official Journal of the Multinational Association of Supportive Care in Cancer*, 1998, 13(1): 5-17.
- [21] TAKEOKA G, BUTTERY R G, LING L. Odour thresholds of various branched and straight chain acetates[J]. *Food Science and Technology- Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, 1996, 29(7): 677-680.
- [22] TAKEOKA G R, BUTTERY R G, FLATH R A. Volatile constituents of Asian pear (*Pyrusserotina*). [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1992, 40(10): 1925-1929.
- [23] TAKEOKA G R, FLATH R A, MON T R, *et al.* Volatile constituents of apricot (*Prunus armeniaca*) [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1990, 38(2): 471-477.
- [24] BUTTERY R G, TAKEOKA G R, LING L C. Furaneol: Odor threshold and importance to tomato aroma[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1995, 43(6): 1638-1640.
- [25] HANSEN M J, ADANSEB A P, FEILBERG A, *et al.* Stability of odorants from pig production in sampling bags for olfactometry [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2011, 40(4): 1096-1102.
- [26] ZHU H, GONZALEZ R, BOBIK T A. Coproduction of acetaldehyde and hydrogen during glucose fermentation by *Escherichia coli* [J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 2011, 77(18): 6441-50.
- [27] LOPEZ M L, VILLATORO C, FUENTES T, *et al.* Volatile compounds, quality parameters and consumer acceptance of ‘Pink Lady (R)’ apples stored in different conditions [J]. *Postharvest Biology & Technology*, 2007, 43(1): 55-66.
- [28] JONATHAN DIXON, ERROL W HEWETT. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: A Review[J]. *New Zealand Journal of Crop & Horticultural Science*, 2000, 28(3): 155-173.
- [29] MEHINAGIC E, ROYER G, SYMONEAUX R, *et al.* Characterization of odor-active volatiles in apples: influence of cultivars and maturity stage[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2006, 54(7): 2678-2687.
- [30] DIMICK P S, HOSKIN J C. Review of apple flavor-state of the art [J]. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 1983, 18(4): 387.
- [31] RIZZOLO A, VISAI C, VANOLI M. Changes in some odour-active compounds in paclobutrazol-treated ‘Starkspur Golden’ apples at harvest and after cold storage[J]. *Postharvest Biology & Technology*, 1997, 11(1): 39-46.
- [32] RIZZOLO A, POLESELLO A, TELEKY-VMOSSY G. CGC/Sensory analysis of volatile compounds developed from ripening apple fruit[J]. *Journal of Separation Science*, 2015, 12(12): 824-827.
- [33] MEHINAGIC E, ROYER G, SYMONEAUX R, *et al.* Characterization of odor-active volatiles in apples: influence of cultivars and maturity stage[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2006, 54(7): 2678-2687.
- [34] PLOTTO A. Instrumental and sensory analysis of ‘Gala’ apple (*Malus domestica* Borkh) aroma [J]. *Apples - Storage*, 1998: 46-54.
- [35] CAPONE S, TUFARIELLO M, SICILIANO P. Analytical characterisation of Negroamaro, red wines by “Aroma Wheels” [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2906-2915.
- [36] GUTH H. Quantification and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 1997, 45(8): 3027-3032.
- [37] 赵胜亭, 齐 伟, 林建材. 烟台‘富士’苹果芳香物质的主成分分析[J]. *山东农业科学*, 2013, 45(1): 63-66.
- ZHAO SH T, QI W, LIN J C. Principal component analysis on aromatic substance of ‘Fuji’ apple from Yantai [J]. *Shandong Agricultural Sciences*, 2013, 45(1): 63-66.
- [38] LEWINSOHN E, SCHALECHET F, WILKINSON J, *et al.* Enhanced levels of the aroma and flavor compound, s-linalool by metabolic engineering of the terpenoid pathway in tomato fruits[J]. *Plant Physiology*, 2001, 127(3): 1256.
- [39] BALDWIN E A, SCOTT J W, SHEWMAKER C K, *et al.* Flavor trivia and tomato aroma: biochemistry and possible mechanisms for control of important aroma components. [J]. *Hortscience*, 2000, 35(6): 1013-1022.
- [40] 阎振立, 张全军, 过国南, 等. 产地和砧木对华硕苹果芳香物质及风味的影响[J]. *果树学报*, 2007, 24(3): 263-267.
- YAN ZH L, ZHANG Q J, GUO G N, *et al.* Effects of producing area and rootstock on aromatic components and fla-

vor of Huaguan apple[J]. *Journal of Fruit Science*, 2007, 24(3):263-267.

[41] 何 义, 李 成, 许宝峰, 等. 产地对富士苹果香气成分的影响[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(6):90-92.

HE Y, LI CH, XU B F, *et al.* Effects of producing area on aromatic components of Fuji apple[J]. *Food Research and Development*, 2014, 35(6):90-92.

Analysis on Aroma Compounds Difference of Apple from Different Area of Shaanxi

LIU Xiaoran, SHI Jinrui, LIU Cuihua, LI Rui, ZHOU Bin,
ZHAGN Yujie and REN Xiaolin

(College of Horticulture, Northwest A&F University, Yangling Shaanxi 712100, China)

Abstract To investigate the effect of different altitude on apple aroma constituents, ‘Fuji’ apple fruits sampled from seven different elevation in Shaanxi province were processed with methyl tert-butyl ether (MTBE) solvent extraction and measured by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The difference between aroma concentration and categories of these seven regions were also analyzed. According to the calculation of aroma activity values (OAVs), the main characteristic aroma compounds in ‘Fuji’ apple were 1-butanol, butyl 2-methylacetate, butyl acetate, hexyl acetate, hexyl 2-methylbutanoate, hexanal and E-2-hexenal. The principal component analysis (PCA) based on the characteristic compounds of seven regions were also performed and showed that these seven regions could be separated by different PCs. Additionally, the total concentration of aroma compounds increased with the altitude then decreased, peaking at Yulin with total mass fraction of 42 778. 65 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The lowest total aroma mass fraction was observed in ‘Fuji’ apple from Hancheng(20 969. 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Key words Apple; Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); Aroma components; Altitude

Received 2018-01-08 **Returned** 2018-03-21

Foundation item Ministry of Agriculture Modern Agricultural Technology System (No. Z225021611).

First author LIU Xiaoran, female, master student. Research area: postharvest physiology and storage of horticultural products. E-mail: 406216896@qq.com

Corresponding author REN Xiaolin, male, Ph. D, professor. Research area: postharvest physiology and storage of horticultural products. E-mail: renxl@nwsuaf.edu.cn

(责任编辑: 史亚歌 Responsible editor: SHI Yage)