

两种施肥处理对红富士苹果香气成分的影响

史沉鱼¹, 李向民¹, 李晓东², 张 蓉¹

(1. 陕西师范大学 生命科学学院, 教育部药用植物资源与天然药物化学重点实验室, 陕西 西安 710062; 2. 河池学院, 广西 宜州 546300)

摘 要:用顶空固相微萃取和气相色谱质谱联用技术对2种不同施肥处理的洛川红富士苹果的香气成分进行了分析,共鉴定出了35种化学成分,其中酯类20种,主要有乙酸2-甲基丁酯、乙酸丁酯、2-甲基丁醇、乙酸己酯等;醇类6种,主要有1-丁醇和1-己醇等;醛类4种,主要包括正己醛和2-己烯醛。结果表明:分期施肥处理的苹果香气成分的含量和丰富度明显高于一次性施肥处理的苹果。

关键词:红富士苹果;不同施肥处理;香气;气相色谱-质谱联用

中图分类号:S 661.106⁺.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2010)03-0001-03

苹果无论鲜食还是加工,对其品质都有一定的要求。一般选用加工用苹果时,多以果实的物理特性(硬度、酸度、可溶性固形物等)作为检测指标,而忽略了风味对成品的影响。果实品质包括外观品质、内在品质、贮藏品质和加工品质。果实内在品质是果实商品性优劣的重要指标,主要由糖、酸、香味物质、蛋白质、脂肪、维生素、矿物质等因素构成。香气成分是构成水果风味的重要物质基础,也是决定果实品质的主要因素,现已知苹果产生的挥发性成分多达300种^[1]。

当前关于苹果香气成分的研究较多^[2-3],而该试验采用顶空固相微萃取和气相色谱质谱联用技术对2种不同施肥处理的红富士苹果的香气成分进行分析,以期果树科学施肥提供理论依据。

1 材料与试验方法

1.1 试验材料及设计

1.1.1 果园基本情况 供试果园位于陕西省延安市洛川县旧县镇洛阳村,地处黄土高原洛川塬中心塬面,109°34.686'E,35°51.673'N,海拔高度1326 m。洛川县年平均降雨量623 mm,年平均气温9.2℃,无霜期182 d^[4]。供试果园土壤为黄土高原典型土类黄绵土,耕层土壤养分含量为:全氮0.0567%、速效氮2.653 mg/kg、速效磷11.143 mg/kg、速效钾119.71 mg/kg、有效铜2.160 mg/kg、有效铁8.935 mg/kg、有效锰17.595 mg/kg、有效锌0.940 mg/kg、有效钙3415.25 mg/kg、有效镁76.24

mg/kg、有机质1.293%。试验地约2000 m²,户主冯建海。苹果品种为红富士,12 a生盛果期,果树密度3 m×4 m。

1.1.2 试验材料 试验所用化肥为尿素(陕西渭河化肥厂产,含氮量46%)、过磷酸钙(云南产,含P₂O₅16%)和硫酸钾(台湾产,含K₂O50%)。

1.1.3 施肥设计 一次施肥和分次施肥2种处理,一次性施肥处理将肥料1次性在花芽期施入,分次处理将肥料分为基肥和追肥2次施入,其中基肥用量为N、P、K肥料总量的80%、70%和60%。其中每个处理设6个重复,共12株果树。

表1 施肥处理

施肥种类 Fertilizer type	Fertilization treatment		
	一次性施肥 T1 Single fertilization /g·株 ⁻¹	分次施肥 T2 Split application/g·株 ⁻¹ 基肥 Base fertilizer	追肥 Additional fertilizer
尿素 Urea	870	696(80%)	174(20%)
过磷酸钙 Acid phosphate	3125	2188(70%)	938(30%)
硫酸钾 Potassium sulfate	1067	640(60%)	427(40%)

1.2 试验方法

1.2.1 样品采集和测定方法 试验所用红富士苹果于生理成熟期采收,与果树同一方向枝随机选取大小均匀果实进行试验,每株树采2个果实,保存于-1℃冰箱。

1.2.2 香气成分测定方法 使用固相微萃取装置(SPME)(美国SUPECOL公司制造)与气质联用仪(岛津2100型)(GC-MS)结合测定。首先将固相微萃取装置的萃取头在气相色谱的进样口老化,老化温度为250℃,老化时间2 h。将苹果切碎,取1.0 g置于15 mL顶空样品瓶中,密封瓶口,将固相微萃取器的萃取头通过瓶盖的橡皮垫插入到样品瓶中,注意不要使萃取头碰

第一作者简介:史沉鱼(1982-),女,在读硕士,研究方向为果树高产栽培。E-mail:shichenyu@stu.snnu.edu.cn。

通讯作者:李向民(1956-),男,博士,教授,现主要从事植物生态学方面研究工作。E-mail:lixiangmin2002@sohu.com。

基金项目:国家星火计划资助项目(2007EA850012)。

收稿日期:2009-11-20

到果粒,放置磁力搅拌器 40℃ 恒温吸附 30 min,推出纤维头,从样品瓶上拔出萃取头,迅速将萃取头插入气相色谱仪,推出纤维头,同时启动仪器采集数据,于 250℃ 解析 5 min,抽回纤维头后拔出萃取头。GC 条件:RTX-5MS 5% diphenyl-95% dimethyl polysiloxane 型弹性石英毛细管(0.25 mm×30 m,0.25 μm);柱前压 72.7 kPa;纯度核气(99.999%);柱内载气流量 1.33 L/min;分流比为 20:1;升温程序:初始温度 40℃,保持 2 min,以 2℃/min 升至 220℃,保持 1 min,然后以 10℃/min 升至 200℃。MS 条件:EI 源,离子源温度 200℃;接口温度 250℃;电子能量 70 eV;倍增器电压 0.9 kV;溶剂延时 4 min;扫描范围 40~600 amu。

表 2 2 种施肥处理对红富士苹果香气成分的比较

表 2 Two fertilizer treatments on the aroma components in Fuji apples

编号 No.	保留时间 Retime/min	相似度 Similarity/%	化合物 Compounds	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	相对含量 T1	Relative content/ T2
1	1.464	96	乙醛 Acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	44	-	0.31
2	1.531	97	乙醇 Ethyl alcohol	C ₂ H ₆ O	46	-	0.11
3	1.598	90	丙酮 Acetone	C ₃ H ₆ O	58	0.13	0.1
4	1.464	91	甲酸乙烯酯 Formic acid, ethenyl ester	C ₃ H ₄ O ₂	72	0.25	-
5	1.759	80	甲酸丙酯 ormic acid, propyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	105	-	0.1
6	1.532	88	1-甲氧基-2-丙酮 2-Propanone, 1-methoxy-	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.08	-
7	1.887	94	正丁醛 Butanal	C ₄ H ₈ O	72	0.31	0.16
8	1.983	92	乙酸乙酯 Acetic acid, ethyl ester	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.13	0.09
9	2.061	92	异丁烷 Isobutane	C ₄ H ₁₀	58	0.16	-
10	2.06	89	异丁醇 Isobutyl alcohol	C ₄ H ₁₀ O	74	-	0.23
11	2.304	98	正丁醇 1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74	2.88	3.3
12	2.805	96	乙酸丙酯 Acetic acid, propyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.7	0.37
13	3.116	98	2-甲基丁醇 2-Butanol, 2-methyl-	C ₅ H ₁₂ O	88	3.94	4.03
14	3.716	92	乙酸异丁酯 Acetic acid, 2-methylpropyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	0.14	0.1
15	4.227	97	正己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	15.13	15.4
16	4.578	97	乙酸丁酯 Acetic acid, butyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	14.09	15.24
17	5.664	98	2-己烯醛 2-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	98	12.96	13.55
18	6.145	88	反式-2-己烯-1-醇(E)-2-Hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	100	-	0.02
19	6.2	96	正己醇 1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102	3.05	3.48
20	6.523	98	乙酸 2-甲基丁酯 1-Butanol,2-methyl-,acetate	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	35.59	37.27
21	7.234	83	丁酸丙酯 Butanoic acid, propyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.12	-
22	7.665	93	丙酸丁酯 Propanoic acid, butyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.13	-
23	7.916	90	乙酸戊酯 Acetic acid, pentyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.2	0.21
25	11.858	92	丁酸丁酯 Butanoic acid, butyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.2	-
26	11.862	91	异丁酸丁酯 Propanoic acid, 2-methyl-, butyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.2	0.14
27	12.846	97	乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	2.32	1.54
28	14.444	85	2-甲基丁酸丁酯 Butyl 2-methylbutyrate	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	0.16	0.09
29	20.417	92	丙酸乙烯基酯 Propanoic acid, 2-propenyl ester	C ₅ H ₈ O ₂	100	-	0.01
30	20.883	98	新戊烷 Propane,2,2-dimethyl-	C ₅ H ₁₂	72	-	0.02
31	21.797	88	丁酸己酯 Butanoic acid, hexyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	0.22	0.16
32	22.567	83	甲基丙烯酸辛酯 2-Propenoic acid, 2-methyl-, octyl ester	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198	0.02-	0.05
33	22.912	93	2-甲基丁酸己酯 Butanoic acid, 2-methyl-, hexyl ester	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	0.61	0.32
34	27.592	88	丙烯酸丙酯 Propanoic acid, 2-propenyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	-	0.08
35	32.755	87	邻苯二甲酸二丁酯 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	-	0.17

注:“-”表示未检测出。
Note:“-” Showed not detected.

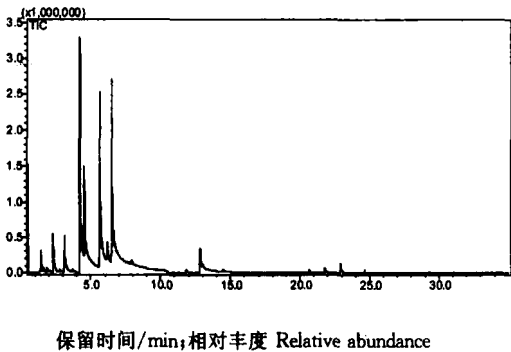


图 1 一次性施肥处理红富士苹果香气成分总离子图
Fig. 1 TIC of red Fuji apple treat with single fertilization

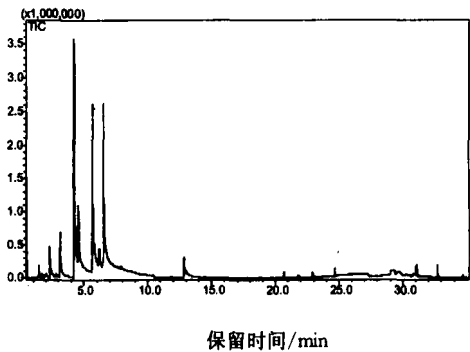


图 2 分次施肥处理红富士苹果香气成分总离子图
Fig. 2 TIC of red Fuji apple treat with split application

2 结果与分析

按照上述色谱-质谱条件对样品进行分析,获得的苹果香气成分的总离子图(见图 1、2)。各色谱相应的质谱图经人工解析及 NIST27 和 NIST147 谱库检索定性,定量分析采用面积归一法计算出各成分的相对百分含量,共鉴定出 35 种成分,结果见表 2。

由表 2 可以看出,红富士苹果乙酸 2-甲基丁酯、乙酸丁酯、2-甲基丁醇、乙酸己酯、1-丁醇、1-己醇等;正己醛、2-己烯醛等成分含量较高。分次施肥(T2)的果实含有的香气成分含量和种数总体高于一次性施肥(T1)的果实,T1 鉴定出的香气总含量为 93.7%,T2 为 96.65%,从主要香气总含量上看,酯类 T2(59.97%)比 T1(59%)高 1.64%,醇类 T2(7.14%)比 T1(5.93%)高 20.4%,醛类 T2(29.42%)比 T1(28.4%)高 3.6%;从香气种类上看,酯类 T2(17 种)高于 T1(16 种),醇类 T2(5 种)高于 T2(2 种),醛类 T2(4 种)高于 T1(3 种)。

3 讨论

果实风味因果实品种不同而千差万别。在诸多的果实香气成分中,那些具有最高香气值(Odourvalue, OV)的香气成分是最主要的,它们对果实的风味品质起主要作用,是引起果实种类特有香气嗅感的香气成分,即特征香气成分^[5]。在红富士苹果中,特殊香气成分主要有乙酸丁酯、2-甲基丁酸乙酯、乙酸-2-甲基丁酯、丁酸丙酯、乙酸己酯、2-甲基丁酸丁酯、1-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-乙醇和法尼烯等酯类、醇类、醛类和少量的酮类、酸类等^[6-7]。该研究结果表明,红富士苹果主体香气成分包括乙酸 2-甲基丁酯、乙酸丁酯、2-甲基丁醇、乙酸己酯、1-丁醇、1-己醇、正己醛和 2-己烯醛这些成分共占到总含量的 90%以上,与上述结果基本一致。

有研究报道认为^[11],富士果实主要香气成分包括丁酸乙酯、1-丁醇、乙酸 3-甲基丁酯和乙酸乙酯,而该试验结果表明,含量最高的成分乙酸 2-甲基丁酯占香气总量的 35%以上,原因可能与苹果生长环境及试验测定仪器

和方法等有关。

苹果香气中低分子酯类占 78%~92%^[8],其中一部分甲基支链酯,如乙酸-2-甲基-1-丁酯、2-甲基丁酸乙酯、2-甲基丁酸丁酯等,具有典型的苹果香味,并且嗅感阈值极低^[9]。Johannes 等^[10]研究表明,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,由于感观互作,香气成分种类多的品种整体香气更为强烈。该研究结果表明对红富士苹果香气成分而言,分次施肥的明显优于一次性施肥处理。

参考文献

- [1] Mari Stel Lav, Costavzav, Ann A R. The influence of harvest date on the volatile composition of 'Starkspur Golden' apples[J]. Postharvest Biol Tec, 1995(6):225-234.
- [2] 李德英,惠伟. 二苯胺、1-甲基环丙烯处理对红富士苹果气调贮藏品质及香气成分的影响[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2008, 36(5):92-97.
- [3] 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):66-68.
- [4] 许兰州,王希珍. 陕西省地图册[M]. 西安:西安地图出版社, 2004:238.
- [5] 谭皓,廖康,涂正顺. 不同采收期对猕猴桃香气成分的影响[J]. 北方园艺, 2006(1):27-28.
- [6] 乜兰春,孙建设,黄瑞虹. 果实香气形成及其影响因素[J]. 植物学通报, 2004, 21(5):631-637.
- [7] 张波,李鲜,陈昆松. 脂氧合酶基因家族成员与果实成熟衰老研究进展[J]. 园艺学报, 2007, 34(1):245-250.
- [8] Dixon J, Hewet E W. Factors affecting apple aroma/flavorvolatile concentration: A review[J]. New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 2000, 28:155-173.
- [9] Rowan D D, Lane H P, Allen J M, et al. Biosyn thesis of 2-methyl buty, 1 2-methyl-2-butenyl and 2-methyl butanoate esters in Red Delicious and Granny Smith apple using deuterium-labeled substrate[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44:3276-3285.
- [10] Johannes H F B, Hendrik N J K, Jacques P R, et al. Sensory evaluation of character impact com-ponents in an apple model mixture[J]. Chemical Senses, 2002, 27:485-494.
- [11] 乜兰春,孙建设,陈华君,等. 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.

Two Fertilizer Treatments on the Aroma Components in Fuji Apples

SHI Chen-yu¹, LI Xiang-min¹, LI Xiao-dong², ZHANG Rong¹

(1. College of Life Sciences, Shaanxi Normal University, Key Laboratory of Ministry of Education for Medicinal Plant Resource and Natural Pharmaceutical Chemistry, Xi'an, Shaanxi 710062; 2. Hechi College, Yizhou, Guangxi 546300)

Abstract: Aroma components of two different fertilizer treatments with Fuji apples analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. A total of 35-components were identified, including 20-esters, 1-Butanol, 2-methyl-, acetate, Acetic acid, butyl ester, 1-Butanol, 2-methyl-, Acetic acid, hexyl ester were the chief components; 6-alcohols, 1-Butanol, 1-Hexanol were the chief components; 4-aldehydes, Hexanal, 2-Hexenal were the chief components. The oresult showed that the apple aroma components and richness in split application was higher than the single fertilization.

Key words: red Fuji apple; different fertilizer treatments; aroma; gas chromatography-mass spectrometry