

文章编号: 1001-1498(2010)04-0597-05

## 山东主栽光皮木瓜品种香气成分的研究

刘建民<sup>1,2</sup>, 贾波<sup>1</sup>, 曹帮华<sup>1\*</sup>, 张秀秀<sup>1</sup>, 王超<sup>3</sup>

(1. 山东农业大学林学院, 山东 泰安 271018; 2. 潍坊科技学院, 山东 寿光 262700;

3. 山东农业大学园艺科学与工程学院, 山东 泰安 271018)

关键词: 光皮木瓜; 品种; 挥发性物质; 香气

中图分类号: S759.3

文献标识码: A

### Studies on Volatile Constituents in Main *Chaenomeles sinensis* Cultivars in Shandong

LIU Jian-min<sup>1,2</sup>, JIA Bo<sup>1</sup>, CAO Bang-hua<sup>1</sup>, ZHANG Xiu-xiu<sup>1</sup>, WANG Chao<sup>3</sup>

(1. Forestry College, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China;

2. Weifang Science and Technology College, Shouguang 262700, Shandong, China;

3. College of Horticulture Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China)

**Abstract:** Volatiles of different *Chaenomeles sinensis* cultivars in Shandong Province were investigated by means of HS-SPME coupled to GC/MS, and the fruit aroma of different cultivars was studied. Result showed that the 161 volatiles, belonging to 7 categories, were identified. Esters, alcohols and aldehydes are the major constituents. Ethyl alcohol, 3-methyl-4-oxo-pentanoic acid, acetic acid butyl ester, 2-methyl-butanoic acid ethyl ester, diethyl phthalate, (E, E)-2, 4-Decadienal are the main volatiles from the 10 cultivars. Ethyl alcohol and (E, E)-2, 4-Decadienal were the primary volatiles. Some unique and high relative content volatiles, playing an important role in the formation of specific aroma of different *Chaenomeles sinensis* cultivars, were detected from most cultivars. There were significant difference between volatile, relative contents and aromatic categories.

**Key words:** *Chaenomeles sinensis*; cultivars; volatiles; aroma

光皮木瓜 (*Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehe) 系蔷薇科 (Rosaceae) 木瓜属 (*Chaenomeles* Lindl.) 植物, 主要分布于陕西、甘肃、山东、江苏、安徽、浙江、云南等地<sup>[1]</sup>。木瓜集观赏、食用、药用于一体, 是不可多得的经济和药用树种; 其果实成熟后呈暗黄或金黄色, 气味芳香, 且内含有多种活性物质, 具有抗肿瘤、保肝、抑菌、强心、利尿、抗衰老等功效, 是医药工业的重要原料<sup>[2]</sup>。

香气成分是构成和影响果品鲜食、加工质量及典型性的主要因素, 对果实加工产品的品质起着决

定性作用<sup>[3]</sup>。随着科学技术的发展以及人们生活水平的提高, 香味品质的研究日益受到人们的重视。随着现代高精密测试仪器的的发展, 香气研究更加深入, 成为果实品质研究的重要领域<sup>[4-10]</sup>。目前, 人们研究光皮木瓜果实的香气多以单品种或简单描述品种香气组成为主<sup>[3,11]</sup>, 而对不同品种光皮木瓜香气成分之间的差异未作深入的分析研究。为此, 本研究以山东省主栽的光皮木瓜为研究对象, 采用 GC-MS 法分析各品种的香气组分, 深入探讨光皮木瓜不同品种香气组成的差异, 旨在为山东光皮木瓜资

收稿日期: 2010-02-10

基金项目: 山东省农业良种工程重点项目 (30362)

作者简介: 刘建民 (1968—), 男, 山东寿光, 副教授, 主要从事林果研究。

\* 通讯作者 E-mail: caobh@sdau.edu.cn.

源的育种和生产利用提供参考,并为构建品种选育标准评价体系提供基本资料。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

试验材料为山东主栽光皮木瓜品种‘细皮’、‘豆青’、‘玉兰’、‘剩花’、‘大狮子头’、‘小狮子头’、‘金苹果’、‘佛手’、‘手瓜’、‘陈香’。样品于2008年10月中旬即成熟期采摘于山东菏泽木瓜园,各品种树龄均为10年,栽培条件一致。每品种选生长正常的3株树,在每株树冠外围中部选择大小、成熟和受光条件相同的3个果实,采后48h内进行挥发性物质的采集和测定。

### 1.2 试验方法

样品处理:将木瓜果实去皮,打碎混合均匀,取20g样品于25mL顶空进样瓶中,用硅胶隔垫密封,铝盖封口,放入自动顶空进样仪中,45℃下预热并平衡30min后取样进行GC/MS分析<sup>[3]</sup>。

色谱:日本岛津公司GC-MS QP2010 Plus气相色谱-质谱联用仪;美国PE公司的TurboMatrix 40 HS带捕集阱的顶空进样器;色谱柱为Rtx-1MS(30m×0.25mm×0.25mm)。

色谱条件:进样口温度200℃;柱温起始温度33℃,保持3min,以12℃·min<sup>-1</sup>升至60℃,再以6℃·min<sup>-1</sup>上升至140℃,最后以20℃·min<sup>-1</sup>升至250℃,保持5min;载气He(99.999%),柱流量1.15mL·min<sup>-1</sup>[3,11]。

质谱条件:电离方式EI,电子能量70eV,离子源温度200℃,接口温度230℃。

定性定量方法:各组分质谱经计算机谱库(NIST/WILEY)检索及资料分析,再结合有关文献<sup>[12-14]</sup>进行人工谱图解析,确认挥发性物质的化学成分;运用峰面积归一化法,求得各成分的相对质量百分含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 光皮木瓜品种间香气成分的分析

对所得10个光皮木瓜品种果实挥发性物质GC-MS总离子图(略)的各组分质谱经计算机谱库(NIST/WILEY)检索,共鉴定出161种成分,其中,共有组分及各类物质中相对含量较高的挥发性物质见表1。由表1可以看出:检索出的挥发性物质中,共有组分仅6种,分别是乙醇、3-甲基-4-羰基戊酸、

乙酸丁酯、2-甲基丁酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯和(E,E)-2,4-癸二烯醛。这6个共有组分中,乙醇和(E,E)-2,4-癸二烯醛是光皮木瓜品种果实中最主要的挥发性物质,其中(E,E)-2,4-癸二烯醛广泛存在于众多的植物精油中,是一种重要的香料成分,具有强烈的不饱和醛香味,青香气,其分别占10种光皮木瓜果实挥发性物质总量的23.84%,8.71%,2.13%,4.52%,7.52%,12.86%,1.25%,2.86%,5.21%,5.84%,使光皮木瓜香气怡人,也使不同品种的光皮木瓜果香具有一定的相似性。非共有组分中,一部分挥发性物质在绝大多数木瓜品种中存在,且相对含量较高,如乙酸己酯、4-己烯醇乙酸酯等,它们与乙醇和(E,E)-2,4-癸二烯醛一起对光皮木瓜果实的风味形成起决定性作用。此外,一部分物质,如2-己烯醇乙酸酯、邻伞花烃、2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]-6-癸烯等仅存在于极少数木瓜品种之中,但相对含量也较高,对构成光皮木瓜不同品种果实差异的香气组成起着重要作用。

对10个光皮木瓜品种进行比较,大多数品种的果实含有独特的且相对含量较高的挥发性物质:细皮中辛醇的相对含量为1.95%;豆青中(E,E)-2,4-庚二烯醛和海茴香烯的相对含量为1.63%和1.07%;玉兰中乙酸-甲氧基甲酯的相对含量为1.78%;剩花中烯丙基硫醇的相对含量为0.9%;金苹果中1,6-己二醇和(E)-1-乙氧基-4-甲基-2-戊烯的相对含量为1.08%和1.49%;佛手中6-氧杂二环[3.1.0]己-3-醇、3-丁烯-2-醇和丁酸-5-己烯酯的相对含量为1.95%、1.3%和1.51%;手瓜中2-异丁氧基乙醇、2-甲基丁酸异丁酯、11-十三烷烯酸丙酸酯、苯甲醛和1,2-二(1-甲基乙烯基)环丁烷的相对含量为1.02%、1.47%、2.09%、1.27%和1.43%。这些特有的挥发性物质进一步说明了光皮木瓜香气组成的复杂性及差异性。此外,这些物质风味特征各异,对构成光皮木瓜不同品种果实的特异香气有重要贡献。

### 2.2 光皮木瓜品种间香气成分类别比较

将所有参试光皮木瓜品种检测到的挥发性物质进行分类统计,主要包括各种酯类、醇类、醛类、酸类、酮类、烃类等物质(表2),其中‘细皮’、‘豆青’、‘玉兰’、‘剩花’、‘大狮子头’、‘小狮子头’、‘金苹果’、‘佛手’、‘手瓜’及‘陈香’果实分别检测出58、65、53、41、41、36、48、64、53、34种香气成分,占各自总峰面积的95.98%、96.15%、92.51%、99.27%、

表1 10种光皮木瓜果实中相对含量较高的部分挥发性物质

类别	化合物	相对含量/%									
		细皮	豆青	玉兰	剩花	大狮子头	小狮子头	金苹果	佛手	手瓜	陈香
醇类	乙醇	12.80	13.27	33.02	29.73	19.12	47.08	18.84	14.35	39.69	43.92
	丁醇	-	0.17	0.32	0.19	-	0.47	0.23	0.18	2.92	0.27
	2-丁醇	0.75	0.96	0.82	0.16	-	0.60	0.91	2.98	0.42	2.66
	2-甲基丁醇	0.21	0.29	0.37	0.11	-	-	0.17	0.34	4.28	0.24
	己醇	0.25	-	0.29	0.24	-	0.37	0.38	1.31	-	0.54
	1-脱氧-2,4-O, O-邻甲基-D-木糖醇	0.13	-	-	0.06	-	-	0.06	0.88	2.01	-
	(Z)-3-己烯-1-醇	0.79	0.47	0.54	0.41	0.90	-	-	2.92	0.52	1.59
酸类	3-甲基-4-羧基戊酸	0.23	2.84	12.09	22.28	5.09	4.34	6.49	2.40	2.90	6.51
酯类	乙酸丁酯	0.33	1.64	2.37	2.77	1.47	2.43	2.85	1.35	0.45	0.47
	乙酸戊酯	0.19	0.38	0.28	0.40	0.44	-	1.03	0.46	-	0.21
	乙酸己酯	-	6.09	3.49	7.29	7.36	1.44	20.03	-	1.57	6.99
	乙酸异丁酯	0.19	3.06	2.50	1.80	-	-	0.26	3.53	0.32	0.26
	丙酸乙酯	-	1.41	3.00	1.98	0.57	1.33	0.51	-	0.63	1.13
	丙酸丙酯	-	0.18	0.26	-	-	-	0.09	0.29	1.19	-
	丙酸己酯	1.71	0.07	-	-	1.23	-	1.60	0.90	0.24	-
	丙酸异丁酯	0.34	0.17	0.08	-	0.41	-	-	-	1.33	-
	丁酸乙酯	0.07	-	1.22	1.50	0.15	2.43	0.50	1.17	1.77	0.48
	丁酸己酯	-	0.90	0.21	0.51	0.36	-	1.80	0.60	-	0.28
	异丁酸乙酯	-	1.87	2.15	3.16	0.38	2.25	0.17	0.56	0.30	1.02
	2-甲基丁酸乙酯	0.24	3.48	3.19	2.85	0.23	3.72	0.75	0.18	0.71	1.00
	异丁酸己酯	0.75	0.18	-	-	0.62	1.57	0.28	-	0.44	-
	2-己烯醇乙酸酯	4.8	-	-	-	-	-	-	21.37	-	-
	4-己烯醇乙酸酯	6.07	18.20	3.67	10.81	32.68	0.25	24.25	17.96	-	15.75
	邻苯二甲酸二乙酯	0.94	0.36	0.36	0.36	0.52	0.85	0.36	0.32	0.42	0.73
	丁酸3-己烯酯	1.37	0.92	-	-	-	-	0.25	-	-	0.55
	戊酸4-己烯酯	1.11	-	-	-	1.23	-	-	0.18	-	1.02
	丙酸4-己烯酯	0.52	1.10	-	-	1.98	-	1.27	0.45	-	0.43
	丁酸4-己烯酯	2.58	1.56	-	0.26	4.05	-	0.24	1.19	-	0.99
酮类	3-戊酮	0.13	0.07	0.07	-	0.15	-	0.33	1.11	0.74	-
醛类	己醛	0.34	0.15	-	0.07	0.11	0.20	-	-	2.57	-
	壬醛	2.77	1.14	0.15	0.38	0.62	1.30	-	-	0.51	0.59
	(Z)-2-庚烯醛	5.02	2.45	0.57	1.01	-	3.01	-	-	-	1.14
	(Z)-2-癸烯醛	1.57	0.51	0.12	0.27	0.48	-	-	-	-	0.37
	(E)-2-辛烯醛	1.86	1.31	0.28	0.43	0.72	1.18	-	0.30	0.52	0.46
	(E,E)-2,4-癸二烯醛	23.84	8.71	2.13	4.52	7.52	12.86	1.25	2.86	5.21	5.84
	(E,E)-2,4-庚二烯醛	-	1.63	-	-	-	-	-	-	-	-
(E)-2-十三碳烯醛	2.47	0.80	-	-	-	1.31	-	-	-	-	
烃类	反-4,5-环氧葵烷	3.12	0.90	-	0.38	-	-	-	-	0.40	-
	异丁烯环氧乙烷	-	0.53	0.58	-	-	0.37	1.16	1.81	2.36	-
	邻伞花烃	-	4.93	9.77	-	-	-	1.68	-	-	-
	3-溴环己烯	-	0.20	-	-	1.30	3.07	-	0.27	0.89	0.40
	3-乙基环己烯	-	-	0.54	0.95	0.65	1.12	-	0.15	-	0.37
	4-乙基环己烯	0.26	-	-	-	0.28	4.94	-	-	0.21	-
	(E)-1-乙氧基-4,4-二甲基-2-戊烯	5.38	1.29	-	0.38	-	-	-	-	0.40	-
	(E,Z)-2,4-十二碳二烯	1.57	0.98	0.58	-	-	0.37	1.16	1.81	2.36	-
	2,6,10,10-四甲基-1-氧杂螺[4.5]-6-癸烯	-	6.53	9.77	-	-	-	1.68	-	-	-

注:“-”表示未检测到。

94.98%、99.68%、96.99%、99.87%、98.79%及99.03%。由表2可看出:10个光皮木瓜品种果实中所检测到的挥发性物质类别在相对含量和数量上存在着显著的差异。在检测到的7大类化合物中,

绝大多数光皮木瓜品种果实中相对含量较高的类别是酯类、醇类和醛类物质,但不同品种在这3类化合物的组成上又存在着差异,其中以酯类为主的品种是豆青、大狮子头、金苹果、佛手;以醇类为主的品种

是小狮子头、手瓜、陈香;以醛类为主的品种是细皮。少数品种的酯类、醇类及其它类物质的相对含量较高,如,玉兰中醇类、酯类、烃类和酸类物质的相对含量较高,剩花中酯类、醇类和酸类物质的含量较高。在同类化合物中,不同品种的相对含量也存在明显差异,其中醇类以手瓜最高,陈香、小狮子头次之,豆青最低;酯类以金苹果最高,佛手、大狮子头次之,手

瓜最低;醛类以细皮最高,小狮子头次之,金苹果最低;烃类以豆青最高,玉兰次之,陈香最低;酸类以剩花最高,玉兰次之,细皮最低;酮类含量普遍较低,陈香中没有检测出;醚类除手瓜中相对含量较高(4.78%)外,细皮、金苹果、佛手中的相对含量较低,其它品种中均没有检测出。

表 2 10 种光皮木瓜果实中香气成分类别及相对含量

品种	醇类		酯类		醛类		烃类		酸类		酮类		醚类	
	数量 /种	含量 /%												
细皮	12	18.76i	20	24.94h	12	41.02a	9	9.63c	2	0.66h	2	0.13f	1	0.84b
豆青	9	17.47j	27	44.89d	11	17.27c	15	13.40a	1	2.84f	2	0.28e		
玉兰	9	36.92d	24	26.33g	7	3.59g	9	13.03b	2	12.38b	2	0.26e		
剩花	10	32.19e	16	34.52e	8	7.34f	5	2.79h	1	22.28a	1	0.15f		
大狮子头	4	20.52h	20	55.67c	6	10.13e	7	2.80h	1	5.09d	3	0.77c		
小狮子头	6	49.37c	14	18.44i	8	21.35b	4	4.94g	2	5.08d	2	0.50d		
金苹果	9	21.97g	25	59.53a	1	1.25h	9	6.83e	1	6.49c	2	0.50d	1	0.42c
佛手	12	28.36f	34	57.89b	5	3.64g	9	6.21f	1	2.40g	2	1.27a	1	0.10d
手瓜	8	51.52a	21	15.25j	8	14.33d	12	9.03d	1	2.90e	2	0.98b	1	4.78a
陈香	7	49.64b	16	31.92f	7	10.01e	3	0.95i	1	6.51c				

注:不同字母表示 Duncan's 新复极差检验 5% 显著水平。

### 3 讨论与结论

从光皮木瓜各品种果实中检测出的挥发物质组分有 34 鹵 65 种,共 161 种化合物,挥发性物质的种类及相对含量与前人的研究结果差异较大。这可能是由于同一品种果实不同发育期或不同成熟度,其挥发性物质含量与组成是明显不同的;其次,同一品种的不同栽培生境及不同栽培模式的果实,其挥发性物质不相同;同株果实的不同部位的挥发性物质也有差异;不同的贮存条件及试验方法也会对检测出的物质有所影响。

本研究中,所有参试光皮木瓜品种共检测出 6 中共同具有的挥发性物质,其中乙醇和 (E, E) -2, 4-癸二烯醛相对含量最高,对光皮木瓜果实风味贡献最大。各品种内含有独特的且相对含量较高的挥发性物质是构成不同品种光皮木瓜特异香气的重要组成部分。

感官评价是在生产中果实品质评价最常采用的方法<sup>[15-16]</sup>,但是由于光皮木瓜品种繁多,香气成分组成复杂,简单的感官评价很难区分判断,通过 GC-MS 法分析得到各品种的香气组成后就可以确定各光皮木瓜品种的香气类型。依据苹果中主要香气成分组成将苹果不同品种果实香型分成 2 种:以

酯类为主的“酯香型”苹果和以醇类为主的“醇香型”苹果<sup>[17]</sup>。将光皮木瓜也分为“酯香型”和“醇香型”。山东省主栽光皮木瓜品种中,豆青、大狮子头、剩花、金苹果、佛手的酯类物质相对含量较高,可将这些品种划为“酯香型”光皮木瓜;玉兰、小狮子头、手瓜、陈香的醇类物质相对含量较高,可将这些品种划为“醇香型”光皮木瓜。细皮独立于其它品种之外以醛类物质为主,其中, (E, E) -2, 4-癸二烯醛相对含量最高,达 23.84%,具有青香气,果实清香宜人,可将其划为“清香型”光皮木瓜。

经 GC-MS 分析,山东主栽光皮木瓜品种果实中共检测到酯类、醇类、醛类、酸类、酮类、烃类和醚类 7 大类 161 种化合物,其中,豆青、大狮子头、金苹果、佛手、小狮子头、手瓜、陈香、细皮以酯类、醇类和醛类为主,玉兰以醇类、酯类、烃类和酸类为主,剩花以酯类、醇类和醛类为主。光皮木瓜品种间挥发性物质在种类和含量以及挥发性物质类别上均存在显著差异,其共有组分有 6 种,相对含量较高的是乙醇和 (E, E) -2, 4-癸二烯醛。主要香气成分或特征香气的差别是导致不同品种香气差异的主要原因,但挥发性物质含量高的成分表现出的香气强度并不一定高,不一定就是主要香气成分或特征香气。因此,究竟哪些挥发性物质是木瓜果实香气的主要香气或特

征香气,各物质之间有什么相互作用以及与香气的相关性,还有待进一步的研究。

#### 参考文献:

- [1] 张建新,杜双奎. 白河县不同地区光皮木瓜营养成分分析[J]. 西北农业学报,2005,14(4):106-109
- [2] 吴虹,魏伟,吴成义. 木瓜化学成分及药理活性的研究[J]. 安徽中医学院学报,2004,23(2):62-64
- [3] 李自峰,张可群,朱丽琴,等. 曹州木瓜果实香气物质的研究[J]. 林业科学,2007,43(7):22-29
- [4] 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[J]. 园艺学报,2004,31(5):663-665
- [5] 张春雨,李亚东,陈学森,等. 高丛越橘果实香气成分的GC/MS分析[J]. 园艺学报,2009,36(2):187-194
- [6] 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
- [7] 吴继红,张美莉,陈芳,等. 固相微萃取GC-MS法测定苹果不同品种中主要芳香成分的研究[J]. 分析测试学报,2005,24(4):101-104
- [8] 张序,姜远茂,彭福田,等. '红灯'甜樱桃果实发育过程中香气成分的组成及其变化[J]. 中国农业科学,2007,40(6):1222-1228
- [9] 张运涛,王桂霞,董静,等. 草莓5个品种的果实香味成分分析[J]. 园艺学报,2008,35(3):433-437
- [10] 杨敏,周围,魏玉梅. 桃品种间香气成分的固相微萃取-气质联用分析[J]. 食品科学,2008,29(5):388-392
- [11] 周广芳,赵峰,孙岩,等. 光皮木瓜果实中香气成分的GC-MS分析[J]. 分析实验室,2008,27(8):25-28
- [12] 李晓磊,沈向,王磊,等. 海棠不同品种果实香气物质分析[J]. 中国农业科学,2008,41(6):1742-1748
- [13] 冯涛,陈学森,张艳敏,等. 新疆野苹果与栽培苹果香气成分的比较[J]. 园艺学报,2006,33(6):1295-1298
- [14] Raffo A, Nardo N, M R, *al et*. Effects of cold storage on aroma compounds of white-and yellow-fleshed peaches [J]. European Food Research and Technology, 2008, 226:1503-1512
- [15] 唐东梅,韩擘,黄丹枫. 嫁接西瓜营养品质测定与感官品质评价[J]. 安徽农业科学,2008,36(21):9012-9014,9059
- [16] 李红丽,于贤昌,高俊杰,等. 嫁接和自根黄瓜果实感官评价与营养品质的相关性[J]. 中国蔬菜,2008(3):23-26
- [17] 王海波,陈学森,辛培刚,等. 几个早熟苹果品种香气成分的GC-MS分析[J]. 果树学报,2008,24(1):11-15