

刘华南, 江虹锐, 陆雄伟, 等. 顶空固相微萃取-气质联用分析不同芒果品种香气成分差异 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 211-217. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060377

LIU Hua'nan, JIANG Hongrui, LU Xiongwei, et al. Analysis and Comparison of Aroma Components in Different Mango Varieties by Headspace-solid-phase Microextraction-Gas Chromatograph-Mass Spectrometer [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 211-217. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060377

· 分析检测 ·

顶空固相微萃取-气质联用分析不同芒果品种香气成分差异

刘华南¹, 江虹锐¹, 陆雄伟², 陆道隆², 李 斯², 刘小玲^{1,*}

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004;

2. 广西高新农业产业投资有限公司, 广西百色 533600)

摘要: 比较广西百色地区台农、贵妃、红象牙、金煌、桂七芒的果实、果皮和果叶香气成分种类及其含量的差异, 采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术对 5 种芒果的果实、果皮和果叶的香气成分进行测定, 并对香气成分进行主成分分析。结果表明: 从 5 个不同芒果品种的 15 个样品中共检测出 66 种主要香气成分, 以烯类为主, 烯类和酯类为辅, 共同作用形成芒果独特香气, 其中烯类又以单萜烯为主; 5 个品种共含香气成分 β -蒎烯、蒎烯、 α -蒎烯、 β -罗勒烯、 γ -松油烯、 β -月桂烯、萜品油烯和石竹烯, 但含量各不相同, 同品种不同部位成分的种类和相对含量也有明显差异; 对品种共含的 8 种香气物质进行主成分分析, 得出 3 个主成分, 累计贡献率达 84.175%, 8 种香气物质的不同含量构成了芒果的典型香气。

关键词: 芒果, 固相微萃取, 气质联用, 香气成分, 主成分分析

中图分类号: TS 255.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)11-0211-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060377

Analysis and Comparison of Aroma Components in Different Mango Varieties by Headspace-solid-phase Microextraction-Gas Chromatograph-Mass Spectrometer

LIU Hua'nan¹, JIANG Hongrui¹, LU Xiongwei², LU Daolong², LI Si², LIU Xiaoling^{1,*}

(1. Department of Food Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Hi-tech Agricultural Industry Investment Limited Company, Baise 533600, China)

Abstract: To compare the types and contents of aroma components in fruits, peels and leaves of Tainong, Guifei, Hongxiangya, Jinhuang, Guiqi mangoes in Baise, Guangxi, headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry were used to determine the aroma components of five kinds of mango fruits, peels and leaves, and principal component analysis was performed. The results showed that 66 kinds aroma components were detected from 15 samples of 5 different mango varieties, mainly olefins, supplemented by olefins and esters, which together form the unique aroma of mangoes. Among which olefins are mainly monoterpenes. The aroma components contained in the five varieties were β -pinene, camphene, α -pinene, β -ocirene, γ -terpinene, β -myrcene, terpinolene and caryophyllene, but the content was different. There were also obvious differences in the types and relative contents of components in different parts of the same species. The main component analysis of 8 kinds of aroma substances contained in the variety resulted in 3 main components with a cumulative contribution rate of 84.175%, the different contents of 8 aroma substances constitute the typical aroma of mango.

收稿日期: 2020-07-02

基金项目: 国家重点研发项目 (2018YFD0400105); 广西百色高新技术产业开发区引导项目 (K-YS-NCP-2018-01)。

作者简介: 刘华南 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 979603934@qq.com。

* 通信作者: 刘小玲 (1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品风味, E-mail: 13877173857@163.com。

Key words: mango; solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); aroma components; principal component analysis

芒果是芒果的通俗名(*Mangifera indica* L.),属于漆树科(Anacardiaceae)芒果属(*Mangifera*),是著名的热带水果^[1],因其色、香、味俱全,深受人们喜爱,有“热带果王”之美称^[2]。百色芒果是国家地理标志产品,当前百色共有30余个芒果品种,其中主栽芒果品种有台农1号芒、桂热芒82号(桂七芒)、金煌芒、红象牙芒、贵妃芒等。在右江河谷优越的自然条件培育出的芒果外观靓丽,核小肉厚嫩滑,香气浓郁纤维少,口感甘甜爽口,营养丰富,品质上乘,深受广大消费者青睐^[3]。芒果品种及不同部位之间香气成分研究分析对于芒果香气系统认识和废弃物资源综合利用具有指导性的意义。

顶空固相微萃取(headspace solid phase microextraction, HS-SPME)技术是利用固相萃取吸附几何微区效应,通过萃取、解析两个过程,再结合气相色谱-质谱联用仪的一种快速采样分析技术^[4],简单快速、灵敏度高、重现性及线性好,所需样品量少且无需有机溶剂,成本低、环境污染小及其温和的操作条件使其迅速在环境、医药及食品分析中得以应用^[5-6]。目前,对芒果香气(主要为挥发性化合物)的研究成为国内外学者的研究热点之一,且分析技术趋于成熟,对挥发性组分的鉴定结果更全面。魏长宾等^[7-8]、Li等^[9]研究了不同品种芒果挥发性组分的鉴定;Pino等^[10]、Pandit等^[11]对比不同地区芒果品种香气成分种类和含量的差异;郑华等^[12]、魏长宾等^[13]探究芒果在不同成熟阶段中的香气物质种类和含量的变化。

主成分分析是食品风味物质多元统计方法中常用的一种数学手段^[14-16],是一种降维或者把多个指标转化为少数几个综合指标的一种方法,其目的是简化数据和揭示变量间的关系^[17]。本实验采用HS-SPME与GC-MS技术联用,对5种芒果的果肉、果皮和叶片的挥发性物质进行检测,比较其成分差异性,结合主成分分析方法,探讨芒果香气成分的主要影响因子,旨在为芒果的提取及加工利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜芒果 包括台农1号芒(Tainong monte I No.,用A表示)、贵妃芒(regiis hominem,用B表示)、红象牙芒(red dentes eburneos,用C表示)、金煌芒(Jin Huangmang,用D表示)和桂七芒(Sekimori shichi,用E表示),及其各品种相应果皮和果叶,均来自于百色国家农业科技园区基地;果实于果皮青黄时采摘,于自然条件下放置,每个品种选取3个完熟果实备用;叶片均采集于果园相应果实的枝条,选取浅绿色幼嫩叶片,纯水清洗晾干备用。

PL3002 电子天平 梅特勒-托利多仪器有限公司;100 μm PDMS SPME 萃取头、SPME 手动进样手柄 上海安谱实验科技股份有限公司;ISQ QD 气相色谱质谱联用仪 赛默飞世尔科技有限公司;DF-II 集热式磁力加热搅拌器 江苏金坛市环宇科学仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 芒果果肉、果皮和果叶挥发性成分的提取

1.2.1.1 芒果果肉挥发性成分的提取 参考左俊等^[18]和黄丽等^[19]的方法,略做改动。将果实去皮、去核取肉,果肉挤压出清汁,得到的芒果汁采用顶空固相微萃取法收集香气。在20 mL顶空瓶中加入10 g芒果果汁(约占1/2容积质量),混匀后盖上瓶盖,将SPME手动进样器的萃取头插入样品瓶的上部顶空中,然后推出纤维萃取头,不要碰到芒果果汁,保持45 $^{\circ}\text{C}$ 恒温,吸附30 min。萃取结束后,缩回纤维萃取头,迅速将手动进样器插入气相色谱仪的进样口,推出纤维萃取头在250 $^{\circ}\text{C}$ 下热解析6 min,启动气质仪采集。

1.2.1.2 果皮挥发性成分的提取 新鲜果皮清洗干净晾干备用,剪碎混匀,称取1.0 g放入顶空瓶,加入9 mL超纯水,插入萃取头于45 $^{\circ}\text{C}$ 下进行萃取,萃取时间30 min,在色谱仪进样口250 $^{\circ}\text{C}$ 下热解析6 min,启动气质仪采集。

1.2.1.3 果叶挥发性成分的提取 新鲜果叶清洗干净晾干备用,剪碎混匀,称取1.0 g放入顶空瓶,加入9 mL超纯水,插入萃取头于45 $^{\circ}\text{C}$ 下进行萃取,萃取时间30 min,在色谱仪进样口250 $^{\circ}\text{C}$ 下热解析6 min,启动气质仪采集。

1.2.2 色谱条件 采用TG-5MS毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$ 。柱温采用程序升温,初温40 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,然后以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min。载气:He,流速:1.0 mL/min,采用不分流进样(分流流速为50 mL/min,不分流时间设1 min);萃取头在进样品下脱附6 min。

1.2.3 质谱条件 电子轰击离子源(EI);离子源温度280 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度250 $^{\circ}\text{C}$;扫描质量范围35~450 amu,扫描间隔0.5 s。

1.2.4 挥发性成分的定性定量方法 定性分析:将样品在MS上采集到的扫描质量图谱中的每个色谱峰,在NIST中进行谱库检索定性化合物。定量分析:各组分峰采用峰面积归一化法计算各个挥发性成分的相对含量。

1.3 数据处理

运用Excel 2010与SPSS 22.0对实验中香气成

分进行数据处理与 PCA, 作图采用 OriginPro 2018 软件。

2 结果与分析

2.1 五个芒果品种香气成分的种类和数量

采用气相色谱-质谱联用仪分析 15 个样品中的主要香气成分, 结果见表 1。共检测出 66 种主要成分, 其中萜类 55 种(单萜烯 19 种, 倍半萜烯 28 种), 芳香烃类 9 种, 2 种酯类。不同芒果品种中香气成分

的种类和相对含量差异明显, 其中台农 34 种, 贵妃 29 种, 最多则是红象牙 40 种, 金煌 35 种, 而桂七 17 种占比最少。相同芒果品种中不同部位香气成分的种类和相对含量也有明显差异, 单一类型最多的是红象牙果叶 29 种, 最少的是贵妃皮未检测到。

2.2 不同芒果品种果实香气成分分析

在相同的分析条件下, 应用峰面积归一化法对成分进行定量。5 个品种的种类检出数由大到小为

表 1 不同芒果品种主要香气成分及相对含量

Table 1 Main aroma components and relative contents of different mango varieties

化合物	相对含量(%)														
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3	E1	E2	E3
α -蒎烯	-	-	3.93±0.90	0.40±0.14	-	3.20±0.29	4.00±0.19	13.26±0.12	21.27±0.48	-	-	1.50±0.20	2.98±0.37	6.46±0.14	44.85±0.19
蒎烯	-	-	0.33±0.05	-	-	0.31±0.09	0.13±0.07	-	0.61±0.04	-	-	0.13±0.01	-	-	1.42±0.15
β -蒎烯	0.79±0.08	-	1.74±0.14	-	-	2.67±0.09	1.72±0.28	2.00±0.48	4.50±0.72	-	-	0.60±0.08	-	-	5.66±0.40
β -月桂烯	-	-	0.86±0.01	0.65±0.02	-	-	-	1.40±0.03	-	-	-	0.47±0.02	-	-	0.93±0.04
3-蒎烯	5.36±0.10	6.43±0.90	2.86±0.52	-	-	-	3.66±0.30	16.61±0.29	2.72±0.12	14.18±0.79	5.24±0.44	-	-	-	-
(1S,3R)-顺式-4-蒎烯	0.22±0.04	-	-	-	-	-	-	0.27±0.001	-	-	-	-	-	-	-
α -水芹烯	0.66±0.08	-	-	0.94±0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β -罗勒烯	-	-	0.18±0.07	13.29±1.68	-	20.81±2.31	-	-	0.07±0.01	-	-	12.46±1.73	78.88±3.57	46.87±1.14	-
D-柠檬烯	-	-	1.82±0.60	1.79±0.49	-	2.65±0.27	-	6.93±0.53	-	-	-	1.28±0.50	-	-	-
γ -松油烯	-	-	0.30±0.08	-	-	0.34±0.05	0.45±0.04	-	0.48±0.02	-	-	0.14±0.05	-	-	0.46±0.12
罗勒烯 异构体混合物	0.46±0.11	-	-	-	-	-	0.10±0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
桉烯	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16±0.07	-	-	-	-	-	-
蒎品油烯	82.98±0.35	9.23±0.42	-	1.13±0.36	-	48.63±0.35	77.27±0.14	27.42±0.30	31.67±0.41	34.27±0.22	1.38±0.31	23.50±0.38	0.70±0.14	-	0.24±0.08
异松油烯	-	-	45.62±0.35	30.93±0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(+)-西尔维烯	2.14±0.25	-	-	-	-	-	2.65±0.37	-	2.25±0.18	-	-	-	-	-	1.89±0.21
α -蒎品烯	0.42±0.08	-	1.40±0.15	-	-	-	2.38±0.12	-	-	-	-	-	-	-	-
γ -Pyronene	-	-	-	-	-	-	0.03±0.01	-	0.07±0.02	-	-	-	-	-	-
α -thujene	-	-	-	-	-	-	0.52±0.06	-	-	-	-	-	-	-	-
丁苯烯	-	-	0.11±0.03	-	-	0.08±0.01	-	-	-	-	-	0.02±0.01	-	-	-
单萜烯(19种)															
α -葎澄茄油烯	-	-	0.06±0.03	-	-	-	-	-	0.06±0.01	-	-	0.19±0.03	-	-	-
Alpha-蒎烯	0.18±0.02	-	0.92±0.26	-	-	-	0.17±0.05	0.36±0.08	0.74±0.04	-	0.53±0.04	-	-	-	-
蛇麻烯	-	-	0.39±0.01	-	-	1.49±0.07	1.42±0.68	0.84±0.03	6.83±0.38	-	-	-	0.71±0.04	-	0.32±0.08
α -愈创木烯	-	-	-	-	-	-	0.29±0.02	-	1.38±0.21	-	-	-	-	-	-
香树烯	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15±0.04	-	-	-	-	-	0.64±0.02
葎澄茄油烯	-	-	-	-	-	-	0.05±0.01	-	0.11±0.04	-	-	-	-	-	-
雪松烯	-	-	-	-	-	-	-	0.90±0.05	-	-	-	-	-	-	-
α -衣兰油烯	-	-	-	-	-	-	-	0.85±0.01	-	-	-	-	-	-	-
愈创木烯	-	-	-	-	-	-	0.29±0.03	-	-	-	-	-	-	-	-
绿叶烯	-	-	-	0.40±0.12	-	-	0.23±0.04	-	-	0.47±0.02	-	-	-	0.42±0.15	1.17±0.01
长叶松萜烯	-	-	-	-	-	0.63±0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(-)- α -人参烯	-	-	-	-	-	0.23±0.08	-	-	-	-	1.12±0.12	-	-	-	-
(Z)- α -红没药烯	-	-	-	0.63±0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.03±0.15	-
衣兰烯	-	1.14±0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.11±0.09	-	-	-
石竹烯	-	-	0.68±0.03	1.53±0.21	-	9.89±0.32	2.43±0.18	1.80±0.07	12.68±0.34	-	1.37±0.23	0.86±0.06	1.13±0.13	2.22±0.18	0.67±0.04
α -马榄烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.06±0.04	-	-	-
大根香叶烯D	-	-	12.00±1.31	-	-	-	0.43±0.02	-	2.51±0.05	-	1.48±0.09	5.75±0.31	-	-	-
(-)-Germacrene-D	-	-	0.09±0.03	0.39±0.08	-	-	-	-	0.27±0.02	-	-	-	-	-	-
古芸烯	-	-	13.13±0.71	0.49±0.11	-	-	-	-	-	-	-	18.55±3.21	-	-	-
(+)-马兜铃烯	-	-	-	1.25±0.14	-	-	-	-	-	-	-	3.06±0.37	-	-	-
6,9-愈创木二烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.48±0.19	-	-	-	6.27±0.79
(+)- β -芹子烯	-	-	-	12.32±0.32	-	0.91±0.05	-	-	0.34±0.08	-	53.68±3.2	16.92±3.26	-	-	-
双环[7.2.0]十一碳-3-烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.87±0.05	-	-	-	-
Bicyclogermacren	-	-	-	-	-	-	-	-	5.01±0.12	-	-	-	-	-	-
二甲基-1,5-环癸二烯	-	-	-	2.13±0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β -榄香烯	-	-	3.02±0.35	-	-	0.23±0.04	-	-	0.37±0.01	-	-	1.70±0.05	-	-	-

续表 1

化合物	相对含量(%)														
	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3	E1	E2	E3
Z, Z, Z-4,6,9-壬三烯	0.37±0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
香橙烯氧化物(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02±0.01	-	-	-
顺-Z- α -环氧化红没药烯	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16±0.03	-	-	-	-	-	-
邻伞花烃	0.23±0.04	-	-	-	-	-	-	4.85±0.12	0.15±0.07	-	-	0.11±0.09	-	-	-
巴伦西亚橘烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.84±0.03	0.19±0.04	-	-	-
α -芹子烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.43±0.17	-	-	-	-
十氢-4a-亚甲基-7-萘	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.85±0.23	-	-	-	-	-
(+)-delta-amorphene	-	3.77±0.27	0.64±0.11	-	-	-	0.37±0.09	1.06±0.12	0.72±0.14	-	0.49±0.04	-	-	-	0.21±0.04
六氢-1,6-二甲基-4-萘	-	-	0.06±0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4a-二甲基-6-八氢萘	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.81±0.69	-	-	-	-
Aromadendren	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24±0.08	-	-	-	-	-	-
A-蒎烯	-	-	-	-	-	0.06±0.01	0.72±0.11	-	1.21±0.18	-	-	-	-	-	-
(E)-3-己烯-1-醇乙酸酯	-	-	-	-	-	4.60±0.79	-	-	-	-	-	4.47±0.96	-	-	-
乙酸叶醇酯	-	-	2.16±0.54	-	-	-	-	-	2.26±0.24	-	-	-	-	-	21.59±3.48
β -石竹烯	-	-	2.38±0.11	-	-	0.61±0.04	-	-	-	-	0.66±0.21	1.89±0.02	-	-	-
Germacrene B	-	-	3.65±0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	1.95±0.06	-	-	-
倍半萜烯(28种)															
7-表-顺-水合倍半香桉烯	-	-	-	0.38±0.07	-	-	0.05±0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-二甲基-1,3,5,7-辛烯	0.32±0.04	-	-	-	-	0.04±0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
柠檬烯氧化物	-	-	-	-	-	-	-	-	0.23±0.05	-	-	-	-	-	-
3-甲氧基甲氧基-环己烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02±0.01	-	-	-
Z, Z, Z-1,4,6,9-壬二烯	0.10±0.07	-	-	0.44±0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

注: A、B、C、D、E分别表示台农1号、贵妃、红象牙、金煌、桂七芒。1、2、3分别代表果实、果皮、果叶;“-”表示未检出该物质。

红象牙(22种)>贵妃(17种)>台农(13种)>桂七(5种)>金煌(4种), 相对含量为红象牙(99.36%)>台农(94.23%)>桂七(84.40%)>贵妃(69.09%)>金煌(58.77%)。红象牙果实单萜烯和倍半萜烯占到了总含量的98.27%, 烯类主要以单萜烯为主, 其中萜品油烯77.27%最多, 其次是 α -蒎烯和3-蒎烯的4.00%和3.66%。台农果实烯类含量占总含量的94.00%, 其中单萜烯萜品油烯(82.98%)是含量最高的, 3-蒎烯也有5.36%。桂七果实种类虽少, 但有84.40%的含量都是烯类, 分别是 β -罗勒烯(78.88%)、 α -蒎烯(2.98%)、石竹烯(1.13%)、蛇麻烯(0.71%)、萜品油烯(0.70%)。贵妃果实烯类含量占总含量的69.09%, 含量最多的有异松油烯(30.93%)、 β -罗勒烯(13.29%)、(+)- β -芹子烯(12.32%)。金煌果实烯类含量则是五个里面最少的, 只占总量的48.92%, 有萜品油烯(34.27%)、3-蒎烯(14.18%)、绿叶烯(0.47%)三种, 不过芳香烃类十氢-4a-亚甲基-7-(1-甲基乙炔基)-萘(9.85%)的含量是五个品种里最多的。由此可知, 萜品油烯是共有的香气成分, 萜烯类化合物具有特殊香气及生理活性, 赋予作用较大^[20], 是芒果肉主要的特征香气, 这些挥发物质对香味贡献值较大, 同时也是芒果果实分离鉴定出种类多且相对含量高的挥发性成分, 广泛存在于植物体内^[21]。据报道, 印度著名品种 Alphonso^[22] 和斯里兰卡所产的 Jaffa 品种^[23] 中

含量最丰富的香气成分是罗勒烯, 罗勒烯具有柠檬清新香气^[24], 并带有花果香和木香香韵^[25], β -罗勒烯也是桂七的主要香气成分, 且桂七芒近几年越来越受国内消费者的欢迎, 与此同时越来越多的果农改种桂七芒果, 桂七芒的种植面积在百色逐年上升。国外优良的芒果品种大多以蒎烯、罗勒烯、蒎烯为主要香气成分, 其香气特征是消费者所喜好^[25], 间接说明了这五个芒果品种之所以能成为当前百色的主栽品种。

2.3 不同芒果品种果皮香气成分分析

由表1可知, 相比于果实, 果皮的香气成分含量有明显变化。单萜烯总含量在果皮中比果肉少, 贵妃果皮没有检出烯类, 但金煌果皮的烯类含量比果肉多, 主要多了(+)- β -芹子烯(53.68%)、6,9-愈创木二烯(6.48%)等倍半萜烯, 且金煌果皮芳香烃在种类和含量上均比果肉多。红象牙和台农的果皮芳香烃含量比果肉均有明显的增加; 贵妃和桂七芒皮芳香烃含量与果肉相同, 均未检出。

2.4 不同芒果品种果叶香气成分分析

芒果叶片的香气成分不管是种类还是数量总体上都比果肉和果皮要丰富。由表1可知, 烯类除了桂七芒叶子的相对含量64.52%低于90.00%, 红象牙94.64%、台农95.47%、金煌93.18%、贵妃叶子92.72%均高于90.00%, 共同含有 α -蒎烯、蒎烯、 β -蒎烯、 γ -松油烯、石竹烯5种成分。主要成分有相同

但也存在一定的差异,这也能体现不同品种间有各自香气突出点,如红象牙以 α -蒎烯、蒎品油烯、石竹烯为主,台农是异松油烯、大根香叶烯 D、古芸烯,金煌则是蒎品油烯、 β -罗勒烯、古芸烯、(+)- β -芹子烯,而贵妃是蒎品油烯、 β -罗勒烯、石竹烯,桂七是 α -蒎烯、 β -蒎烯、6,9-愈创木二烯等。酯类化合物在香料中占有特别重要的地位,大多具有花香、果香、酒香或蜜香香气,广泛存在于自然界中,在调配各种香型的香精时,不能赋予决定性的香气,但可以起增强与润和作用^[26]。桂七芒叶子的酯类含量较高,其中乙酸叶醇酯贡献了总量的 21.59%。

2.5 同品种果实、果皮及果叶间香气成分差异分析

五个品种的样品中,每个品种不同部位香气成分既有共同的成分但也有其独特成分。以红象牙各部位间香气成分差异为例, α -蒎烯、 β -蒎烯、3-萜烯、蒎品油烯、Alpha-蒎烯、蛇麻烯、石竹烯、(+)-delta-amorphene 8 种烯烃是红象牙共含成分,罗勒烯(异构体混合物)、 α -蒎品烯、 α -thujene、愈创木烯、绿叶烯、7-表-顺-水合倍半香桉烯构成红象牙果肉独特香气; β -月桂烯、(1S,3R)-顺式-4-萜烯、D-柠檬烯、雪松烯、 α -衣兰油烯共同组成红象牙果皮独有成分; β -罗勒烯、桉烯、 α -草澄茄油烯、香树烯、(-)-Germacrene-D、(+)- β -芹子烯、Bicyclogermacrene、 β -榄香烯、柠檬烯氧化物、顺-Z- α -环氧化红没药烯、Aromadendren、乙酸叶醇酯则是合成红象牙叶子单独组分。

对 5 个品种共 15 个芒果样品特有香气成分分析,将每个样品与其他 14 个样品香气成分进行对比,得到特有的成分累计达 20 种,结果见表 2。

表 2 不同样品间特有香气成分

Table 2 Unique aroma components between different samples

样品	特有成分
台农果肉	Z, Z, Z-4,6,9-壬三烯
台农果皮	-
台农叶片	六氢-1,6-二甲基-4-萜
贵妃果肉	二甲基-1,5-环癸二烯
贵妃果皮	-
贵妃叶片	长叶松蒎烯
红象牙果肉	α -thujene、愈创木烯
红象牙果皮	雪松烯、 α -衣兰油烯
红象牙叶片	桉烯、Bicyclogermacrene、Aromadendren、柠檬烯氧化物、顺-Z- α -环氧化红没药烯
金煌果肉	十氢-4a-亚甲基-7-萜
金煌果皮	双环[7.2.0]十一碳-3-烯、 α -芹子烯、4,4a-二甲基-6-八氢萜
金煌叶片	α -马榄烯、3-甲氧基甲氧基-环己烯、香橙烯氧化物-(1)
桂七果肉	-
桂七果皮	-
桂七叶片	-

注:“-”表示未发现特有成分。

2.6 五个品种共含香气物质主成分分析

由表 1 可知,五个芒果品种共有香气成分有

8 种,分别是 α -蒎烯、蒎烯、 β -蒎烯、 β -月桂烯、 β -罗勒烯、 γ -松油烯、蒎品油烯、石竹烯。为了找出能够反映芒果的代表性指标,对 8 种共同含有成分的相对含量采用软件 SPSS22.0 做主成分分析,主成分确定一般根据因子的特征值、累计贡献率以及碎石图拐点的变化趋势等因素来确定^[27]。根据特征值大于 1 的原则,由表 3 和图 1 分析,得出 3 个主成分,贡献率分别为 48.837%、20.948%、14.391%,累积贡献率为 84.175%。通常,主成分贡献率累计超过 80% 时,可以用主成分代表绝大部分信息^[28-29]。所以这三个主成分能够基本反映原变量的信息。

表 3 主成分特征值及其贡献率

Table 3 Characteristic values and their contribution rate of principal component

主因子	特征值	方差贡献率(%)	累积贡献率(%)
1	3.907	48.837	48.837
2	1.676	20.948	69.785
3	1.151	14.391	84.175
4	0.511	6.385	90.560

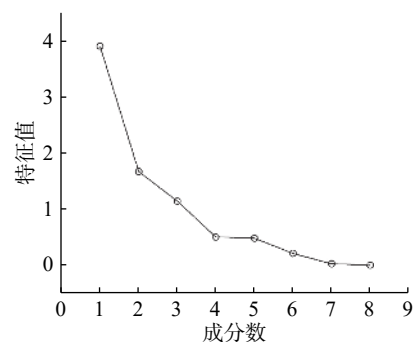


图 1 碎石图

Fig.1 The gravel map

表 4 反映了旋转后的主成分载荷矩阵。主成分分析比较贡献率,旋转是一种运算过程,旋转后更准确^[30]。载荷系数(绝对值)越大,说明该物质和对应主成分的相关性越高。 β -蒎烯、蒎烯、 α -蒎烯、 γ -松油烯在第 1 主成分有较高的载荷系数,则说明第 1 主成分反映了这些物质的信息;第 2 主成分在 β -月桂烯和石竹烯有较高的载荷系数; β -罗勒烯与蒎品油烯

表 4 主成分载荷矩阵

Table 4 Principal component load matrix

香气成分	主成分		
	1	2	3
α -蒎烯	0.907	-0.281	-0.070
蒎烯	0.940	-0.175	-0.010
β -蒎烯	0.974	0.009	0.186
β -月桂烯	0.335	-0.784	0.116
β -罗勒烯	-0.159	0.265	-0.855
γ -松油烯	0.848	0.279	0.243
蒎品油烯	-0.032	0.516	0.710
石竹烯	0.538	0.663	0.067

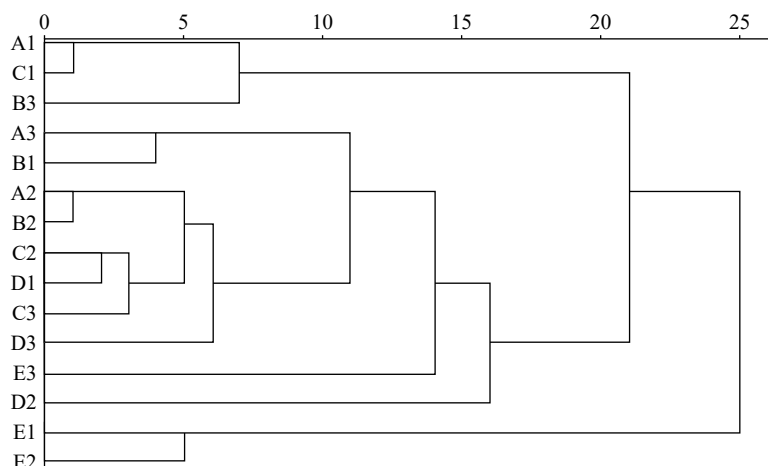


图2 不同芒果品种的 CA 分析图

Fig.2 CA analysis diagram of different mango varieties

则是在第3主成分上反映。因此可以初步判断以上挥发性物质为芒果的主要香气贡献物。

2.7 不同芒果品种香气物质的 CA 分析

CA 分析指将通过物理或抽象对象的集合, 分组为由类似的对象组成的多个类的分析过程。CA 常用于植物的分类以获取对种群固有结构的认识。本实验采用的是系统聚类方法, 平方 Euclidean 距离为度量标准, 通过组之间的链接方式, 以 66 种芒果的香气物质作为变量, 对 5 个不同芒果品种的 3 个部位的香气物质进行 CA, 分析结果见图 2。

由图 2 可知, 当横坐标为距离 25 时, 15 个芒果样品可分为 2 个类群, 分别是桂七肉和桂七皮(E1、E2) 2 个样品归为 1 个类群; 剩下的 13 个样品归为 1 个类群。距离 20 时, 13 个样品又可分为 2 个类群, 分别是台农果肉和红象牙果肉(A1、C1)、贵妃叶(B3) 3 个样品为 1 个类群; 再剩下的 10 个样品为另 1 个类群。距离 15 时, 10 个样品可分为 2 个类群, 其中 1 个类群为单个样品, 即金煌皮(D2); 余下的 9 个样品又可归为 1 个类群。距离 10 时, 15 个样品被分为 6 个类群, 样品 A1、C1、B3 为 1 个类群, 样品 A3、B1 为 1 个类群, 样品 A2、B2、C2、D1、C3、D3 为 1 个类群, 样品 E1、E2 为 1 个类群, 样品 E3、D2 各为 1 个类群。CA 根据刻度不同可获得多种分类结果, 而 PCA 根据主成分得分仅获得一种分类结果, 通过这样的技术手段可为后期的提取选择提供理论依据, 即选择同一类群内的芒果, 加工得到的产品的香型相似, 从而可以指导生产。

3 结论

利用 HS-SPME-GC-MS 技术对 5 种不同芒果品种的果实、果皮和果叶挥发性成分进行定性定量分析, 共检出主要成分 66 种, 其中烯类在种类和相对含量都是最多的, 特有的成分累计达 20 种。5 种芒果共同含有的 8 种香气成分 β -蒎烯、 α -蒎烯、 β -罗勒烯、 γ -松油烯、 β -月桂烯、 δ -品油烯和石竹烯是最主要的香气贡献物, 这与国内外研究得出的芒

果香气成分大体上是一致的^[10,24], 但成分含量各有不同, 可能是由于种植地区、品种和环境等原因造成的差异。相同品种不同部位香气成分的种类和相对含量也有明显差异。 δ -品油烯是 5 个品种果实共有的香气成分, 芒果叶的香气成分在种类和数量上要比果实和果皮丰富。芒果叶的挥发性物质的研究报道比较少, 可为芒果资源的开发利用、精油提取选材提供了参考。

参考文献

- [1] 左俊. 芒果香气成分分析及加工过程中芒果香气变化的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2008.
- [2] 陶晨, 王道平, 杨小生, 等. 固相微萃取气相色谱质谱法分析芒果中的香气成分[J]. 黔南民族医学学报, 2009, 22(4): 241-242.
- [3] 杨颜卉, 刘定发, 翁华斌. 百色芒果香飘九州[J]. 广西经济, 2018(7): 48-49.
- [4] 付钦宝, 蔡为荣, 谢亮亮, 等. 顶空固相微萃取-气质联用分析荷叶香气成分[J]. 安徽工程大学学报, 2017, 32(11): 24-28.
- [5] 褚能明, 柯剑鸿, 袁亮. 不同鲜食甜糯玉米挥发性风味物质主成分分析[J]. 核农学报, 2017, 31(11): 2175-2185.
- [6] 张巧丽. 利用电子鼻和 GC-MS 研究采后猕猴桃果实挥发性物质变化规律与调控[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [7] 魏长宾, 马蔚红, 武红霞, 等. 芒果品种挥发性成分的 GC/MS 分析[J]. 食品研究与开发, 2009(10): 110-113.
- [8] 魏长宾, 王松标, 武红霞, 等. 芒果叶片挥发性成分分析[J]. 热带作物学报, 2010, 31(11): 2030-2033.
- [9] Li L, Xiao Wei M, Ru Lin Z, et al. Profiling of volatile fragrant components in a mini-core collection of mango germplasms from seven countries[J]. Plos One, 2017, 12(12): e0187487.
- [10] Pino J A, Mesa J. Contribution of volatile compounds to mango (*Mangifera indica* L.) aroma[J]. Flavour & Fragrance Journal, 2010, 21(2): 207-213.
- [11] Pandit S S, Chidley H G, Kulkarni R S, et al. Cultivar relationships in mango based on fruit volatile profiles[J]. Food Chemistry, 2009, 114(1): 363-372.

- [12] 郑华, 张弘, 张汝国, 等. 云南特产“小三年”芒果不同成熟期香气成分的差异[J]. *食品科学*, 2008(10): 487-490.
- [13] 魏长宾, 马蔚红, 武红霞, 等. 红芒 6 号果实成熟阶段香气成分研究[J]. *亚热带植物科学*, 2007, 36(2): 1-3.
- [14] 王培璇, 毛健, 李晓钟, 等. 不同地区黄酒挥发性物质差异性分析[J]. *食品科学*, 2014, 35(6): 83-89.
- [15] Tian X Y, Cai Q, Zhang Y M. Rapid classification of hairtail fish and pork freshness using an electronic nose based on the pca method[J]. *Sensors*, 2011, 12(12): 260-277.
- [16] Zhou Q, Yang M, Huang F, et al. Effect of pretreatment with dehulling and microwaving on the flavor characteristics of cold-pressed rapeseed oil by GC-MS-PCA and electronic nose discrimination[J]. *Journal of Food Science*, 2013, 78(7-8-9): 961-970.
- [17] Chen P Y, Yu J W, Lu F L, et al. Differentiating parts of cinnamomum cassia using LC-QTOF-MS in conjunction with principal component analysis[J]. *Biomedical Chromatography*, 2016, 30(9): 1449-1457.
- [18] 左俊, 滕建文, 余炼, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术分析芒果的芳香成分[J]. *食品科技*, 2008, 33(5): 229-232.
- [19] 黄丽, 韦保耀, 滕建文, 等. 芒果皮挥发性成分提取的 SPME 条件优化研究[J]. *食品科技*, 2012(7): 255-259.
- [20] 刘艳敏, 吴拥军, 王亚娟, 等. 贵州油辣椒挥发性风味物质分析[J]. *食品科学*, 2013, 34(20): 221-227.
- [21] 耿秋月, 田洪磊, 詹萍, 等. 基于 GC-MS 技术的新疆椒麻鸡汤料挥发性成分的鉴定与分析[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(11): 243-250.
- [22] Heinz, Idsteom. Volatile constituents of alphonso mango (*Mangifera indica*)[J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(10): 2313-2316.
- [23] Macleod A J, Pieris N M. Comparison of the volatile components of some mango cultivars[J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(2): 361-366.
- [24] 余炼, 滕建文, 左俊, 等. 广西百色地区不同品种芒果香气成分分析[J]. *现代食品科技*, 2008(3): 85-89, 93.
- [25] 张劲. 芒果香气特征分析研究[D]. 南宁: 广西大学, 2011.
- [26] Dhake K P, Thakare D D, Bhanage B M. Lipase: A potential biocatalyst for the synthesis of valuable flavour and fragrance ester compounds[J]. *Flavour & Fragrance Journal*, 2013, 28(2): 71-83.
- [27] 姚霞, 明红梅, 周健, 等. 十个浓香型大曲挥发性风味物质的主成分分析[J]. *食品研究与开发*, 2015(14): 25-30.
- [28] 刘玲. 普洱茶特征风味成分分析[D]. 重庆: 西南大学, 2010.
- [29] 曾朝懿, 张丽珠, 田伟, 等. 川渝地区特色红油火锅底料挥发性风味物质的比较及主成分分析[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(7): 285-289.
- [30] 曲云卿, 张同刚, 刘敦华. 不同干燥方式枸杞挥发性风味成分的比较及主成分分析[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(11): 296-300, 388.