

紫花芒果实香气成分的GC-MS分析

魏长宾, 邢姗姗, 刘胜辉, 武红霞, 王松标, 臧小平, 马蔚红*

(中国热带农业科学院南亚热带作物研究所, 广东 湛江 524091)

摘 要: 使用 75 μm Carboxen/PDMS 和 100 μm 聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)两种萃取头提取紫花芒果成熟时果肉和果皮的香气成分, 并用气质联用仪定性定量分析香气成分。使用 75 μm CAR/PDMS 萃取头检出果皮香气成分 26 种, 占总挥发物的 98.71%, 萜类成分占 98.49%, 挥发性成分相对含量较高的是萜品油烯(44.20%); 果肉香气检出 21 种挥发物, 占总挥发物的 99.29%, 其中萜类占 97.82%, 相对含量较高的是对伞花烃(55.45%)。使用 100 μm PDMS 萃取头检出果皮香气中 22 种挥发物, 占总挥发物的 98.51%, 萜类成分占 98.14%, 其中相对含量较高的是萜品油烯(68.45%); 果肉香气中检出 15 种挥发性成分, 占总挥发物的 97.68%, 萜类占 96.69%, 相对含量较高的是萜品油烯(79.18%)。紫花芒果更适合使用 75 μm Carboxen/PDMS 提取香气成分进行分析, 且果皮中的香气成分多于果肉中, 主要是萜类成分。

关键词: 芒果; 萃取头; 香气; 气相色谱-质谱联用

GC-MS Analysis of Volatile Components of Mango (*Mangifera indica* L. var Zihua) Fruits

WEI Chang-bin, XING Shan-shan, LIU Sheng-hui, WU Hong-xia, WANG Song-biao,

ZANG Xiao-ping, MA Wei-hong*

(South Subtropical Crops Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524091, China)

Abstract: The volatile components in ripening fruit peel and pulp of mango (*Mangifera indica* L. var Zihua) were extracted with 100 μm PDMS or 75 μm Carboxen/PDMS fibres prior to GC-MS analysis. Twenty-six volatile components were identified in mango peel extracted with 75 μm Carboxen/PDMS fibre, accounting for 98.71% of total volatile components. Terpenes contributed to 98.49% of identified components, among which terpinolene constituted a major fraction, accounting for 44.20%. Totally 21 components were detected in mango pulp, occupying 99.29% of total volatile components. Terpenes made a contribution of 97.82%, in which p-cymene was a dominant compound (55.45%). However, only 22 volatile components were identified in mango peel extracted with 100 μm PDMS fibre, which accounted for 98.51% of total volatile components, comprising 98.14% of terpenes and the content of terpinolene was 68.45%. Fifteen volatile components were found in mango pulp, the total relative content 97.68%, and the content of terpenes 96.69% with the dominant terpinolene of 79.18%. Therefore, 75 μm Carboxen/PDMS fibre provides a much more suitable tool for the extraction of volatile components in mango fruits and the peel seems to contain more volatile components than the pulp in quantity, and the main volatile is terpenes.

Key words: mango; solid-phase microextraction (SPME) fibre; volatile aroma; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: O657.63; R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)02-0220-04

香气成分能够反映不同果实的风味, 是评价果实商品品质的重要指标, 也与人类健康和营养密切相关^[1]。研究果实的香气成分, 有助于改善果实香气品质, 对选育新品种和深加工具有重要意义。随着生活水平的不

断提高, 消费者对果实品质要求越来越高, 果实香气日益引起人们的重视。目前, 杏^[2]、苹果^[3-4]、草莓^[5]、中华猕猴桃^[6]、桃^[7]、石榴^[8]、菠萝^[9]、温州蜜柑等^[10]果实的香气成分已有研究。芒果属于漆树科(Anacardiaceae)芒

收稿日期: 2009-03-20

基金项目: 农业部“948”项目(2006G33); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项;

国家林业局林业科技支撑计划项目(2006BAD01A1705); 农业部公益性行业(农业)科研专项(nyhyzx07-032-3)

作者简介: 魏长宾(1979—), 男, 助理研究员, 硕士, 主要从事热带果树生理研究。E-mail: ziboweichangbin@163.com

* 通信作者: 马蔚红(1968—), 女, 副研究员, 学士, 主要从事芒果种质资源及选育种研究。E-mail: zjwhma@163.com

果属(*Mangifera*), 是著名的热带水果, 国外学者已对部分芒果品种的香气成分做了研究^[11-15], 紫花芒是从泰国芒的实生后代中选育出的品种, 国内有关紫花芒(*Mangifera indica* L. cv. Zihua)等芒果香气的研究刚刚起步^[16], 本研究拟以紫花芒为对象, 对果肉和果皮选用不同材料的萃取头提取香气进行 GC-MS 分析, 初步了解紫花芒果皮和果肉香气成分的差异。

1 材料与方法

1.1 材料

紫花芒于 2008 年 7 月采自亚热带作物研究所芒果种质资源圃。

1.2 仪器与设备

Agilent 5975 气相色谱-质谱联用仪、DB-5MS 弹性石英毛细管柱(30m × 0.25mm, 0.25μm) 美国 Agilent 公司; Supleco 固相微萃取装置、100μm PDMS 和 75μm Carboxen/PDMS 萃取头 美国 SUPELCO 公司。

1.3 方法

色谱条件: 色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱; 柱温程序升温: 初温 50 保持 1min, 然后以 5 /min 升至 140 , 再以 10 /min 升至 250 , 保持 10min; 进样口温度 240 ; 不分流; 载气 He, 流量 1.0mL/min。萃取头在进样口于 240 解析 3min。

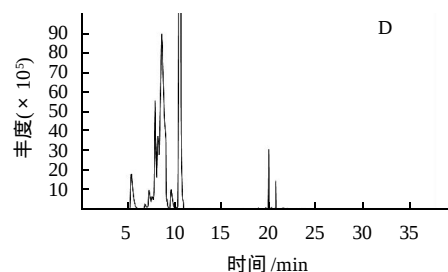
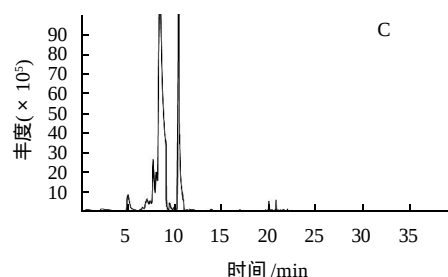
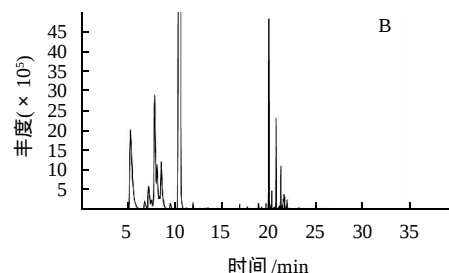
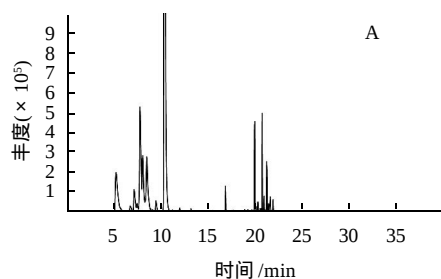
质谱条件: 电子轰击离子源(EI), 离子源温度 150 , 电子能量 70eV, 检测器电压 350V, 接口温度 280 , 扫描质量范围 35 ~ 335amu。

化合物的鉴定采用计算机谱库(NIST)检索分析, 定量采用峰面积归一化法求各成分相对含量。

1.4 紫花芒果实的处理

选取果面完好成熟的果实 3 个, 将果肉和果皮分离, 分别用组织捣碎机捣碎, 称取 11g 于样品瓶中, 用聚四氟乙烯隔垫密封, 使用 100μm PDMS 和 75μm CAR/PDMS 两种萃取头进行萃取, 环境温度 30 条件下顶空吸附 30min, 于 GC 进样口解析 3min。

2 结果与分析



A.果肉 100μm PDMS 萃取头; B.果皮 100μm PDMS 萃取头; C.果肉 75μm CAR/PDMS 萃取头; D.果皮 75μm CAR/PDMS 萃取头。

图1 芒果果实香气成分的 GC-MS 分析总离子图

Fig.1 GC-MS total ionic chromatogram of aroma components in mango peel and pulp extracted with 100 μm PDMS or 75 μm Carboxen/ PDMS fibres

图 1 为芒果果实不同萃取头提取和部位的香气成分的总离子流图, 各组分经计算机谱库检索, 共检出 45 种香气成分(表 1), 其中 75μm CAR/PDMS 萃取头吸附香气成分 34 种, 100μm PDMS 萃取头吸附香气成分 26 种。使用 75μm CAR/PDMS 萃取头吸附可以检测出果皮香气成分 26 种, 果肉香气成分 21 种。使用 100μm PDMS 萃取头吸附可以检测出果皮香气成分 22 种, 果肉香气成分 15 种。

2.1 不同萃取头萃取香气成分

检测果皮香气, 使用 75μm CAR/PDMS 萃取头检出 26 种, 占总挥发物的 98.71%, 萜类成分占 98.49%, 挥发性成分含量较高的是萜品油烯(44.20%)、邻伞花烃(30.46%)和 3- 萜烯(7.94%); 使用 100μm PDMS 萃取头检出 22 种挥发物, 占总挥发物的 98.51%, 萜类成分占 98.14%, 其中含量较高的是萜品油烯(68.45%)、1R-α- 蒎烯(8.35%)和 3- 萜烯(7.01%)。75μm CAR/PDMS 萃

取头与 100 μ m PDMS 萃取头分别检出酯类含量为 0.13% 和 0.02%，分别检出烯烴类化合物为 0.09% 和 0.12%。两个萃取头同时检测出的香气成分有 14 种：1R- α -蒎烯、

表1 紫花芒果香气成分及其相对含量

Table 1 Identified volatile components in of mango peel and pulp extracted with 100 μ m PDMS or 75 μ m Carboxen/ PDMS fibres

成分	化合物	75 μ m CAR/PDMS		100 μ m PDMS	
		果皮/%	果肉/%	果皮/%	果肉/%
1	1R- α -蒎烯	4.24	2.54	8.35	3.40
2	β -蒎烯	0.57	—	2.08	—
3	异松油烯	—	1.97	—	—
4	α -蒎品烯	0.95	—	—	—
5	4-甲基-3-(1-甲基亚乙基)环己烯	0.34	—	—	—
6	(+)-4-萜烯	—	—	0.57	—
7	3-萜烯	7.94	5.32	7.01	—
8	2-萜烯	5.70	4.90	2.59	2.46
9	(+)-3-萜烯	—	—	—	3.22
10	对伞花烃	—	55.45	—	—
11	γ -蒎品烯	1.86	0.78	3.85	4.95
12	罗勒烯	—	—	0.11	0.10
13	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-环己烯	—	0.49	—	—
14	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-环己烯	0.18	—	—	—
15	蒎品油烯	44.20	25.42	68.45	79.18
16	别罗勒烯	0.12	0.13	0.03	—
萜类	17 1,5,5-三甲基-6-二氯甲基-环己烯	—	—	0.07	—
	18 (-)-丁子香烯	0.01	—	—	—
	19 α -蒎烯	0.05	—	0.13	0.03
	20 α -萜荳蔻油烯	—	0.02	—	—
	21 (-)- β -榄香烯	0.03	0.02	0.07	—
	22 (-)- α -古云烯	0.10	—	—	—
	23 石竹烯	1.00	—	—	1.55
	24 异丁香烯	—	—	2.76	—
	25 (+)-白葛烯	0.05	—	—	—
	26 α -愈创木烯	0.08	—	0.25	0.10
	27 β -藿香萜烯	0.05	—	—	—
	28 α -石竹烯	0.47	0.60	0.81	0.99
	29 (-)-异喇叭烯	—	0.10	—	—
	30 邻伞花烃	30.46	—	0.02	—
	31 杜松烯	0.08	0.07	—	—
	32 δ -愈创木烯	—	—	0.75	0.48
	33 杜松二烯	—	—	0.24	—
	34 β -杜松烯	—	—	—	0.23
	35 卡达烯	0.03	0.01	—	—
合计		98.49	97.82	98.14	96.69
酯类	1 辛酸甲酯	0.06	0.08	—	—
	2 辛酸乙酯	0.07	0.12	0.02	—
合计		0.13	0.20	0.02	—
醛类	1 2-己烯醛	—	0.69	—	—
	2 间乙基苯甲醛	—	—	0.23	—
	3 对异丙基苯甲醛	—	0.01	—	—
合计		—	0.70	0.23	—
烯烴类	1 2,5,5-三甲基-1,3,6-庚三烯	—	0.53	—	—
	2 <i>E,E</i> -2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	0.04	0.04	0.06	0.06
	3 1-甲基亚乙基环丁烯	0.05	—	—	—
	4 1,3,5,8-十一碳四烯	—	—	0.06	0.06
	5 [<i>s</i> -(<i>E,E</i>)]-1-甲基-5-亚甲基-7-(1-甲基乙基)-6-环癸二烯	—	—	—	0.87
合计		0.09	0.57	0.12	0.99
总计		98.71	99.29	98.51	97.68

注：—，未检出。

β -蒎烯、3-萜烯、2-萜烯、 γ -蒎品烯、蒎品油烯、别罗勒烯、 α -蒎烯、(-)- β -榄香烯、 α -愈创木烯、 α -石竹烯、邻伞花烃、辛酸乙酯、*E,E*-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯，检出相对含量分别为 88.46% 和 93.72%。

检测果肉香气，使用 75 μ m CAR/PDMS 萃取头检出 21 种挥发物，占总挥发物的 99.29%，其中萜类占 97.82%，相对含量较高的是对伞花烃(55.45%)、蒎品油烯(25.42%)、3-萜烯(5.32%)；使用 100 μ m PDMS 萃取头检出 15 种挥发性成分，占总挥发物的 97.68%，萜类占 96.69%，含量较高的是蒎品油烯(79.18%)、 γ -蒎品烯(4.95%)、1R- α -蒎烯(3.40%)。75 μ m CAR/PDMS 萃取头与 100 μ m PDMS 萃取头分别检出酯类含量为 0.20% 和未检出，分别检出烯烴类化合物为 0.57% 和 0.99%，醛类分别为 0.70% 和未检出。两种萃取头同时检测出的香气成分有 6 种：1R- α -蒎烯、2-萜烯、 γ -蒎品烯、蒎品油烯、 α -石竹烯、*E,E*-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯，检出相对含量分别为 89.73% 和 91.04%。

2.2 不同部位香气成分

使用 75 μ m CAR/PDMS 萃取头，果皮中检测出 26 种，果肉检出 21 种，分别占总挥发物的 98.71% 和 99.29%。果实和果皮两个部位同时检测出的成分是 1R- α -蒎烯、3-萜烯、2-萜烯、 γ -蒎品烯、蒎品油烯、别罗勒烯、(-)- β -榄香烯、 α -石竹烯、杜松烯、卡达烯、辛酸甲酯、辛酸乙酯、*E,E*-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯。果皮中相对含量较高的是蒎品油烯(44.20%)和邻伞花烃(30.46%)，而果肉中则是对伞花烃(55.45%)、蒎品油烯(25.42%)。

使用 100 μ m PDMS 萃取头，果皮中检测出 22 种挥发物，果肉中检测出 15 种挥发物，分别占总挥发物的 98.51% 和 97.68%。果皮和果肉两个部位同时检测出的成分是 1R- α -蒎烯、2-萜烯、 γ -蒎品烯、罗勒烯、蒎品油烯、 α -蒎烯、 α -愈创木烯、 α -石竹烯、 δ -愈创木烯、*E,E*-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯、1,3,5,8-十一碳四烯。果皮和果肉相对中相对含量较高的均为蒎品油烯，其相对含量分别为 68.45%、79.18%。

2.3 芒果香气成分

由表 1 可知，无论是 75 μ m CAR/PDMS 还是 100 μ m PDMS 萃取头，无论是果皮还是果肉，萜类化合物都是挥发性成分中的主要成分，相对含量较高的都是蒎品油烯、邻/对伞花烃，还有少量的蒎烯、萜烯、 α -石竹烯；其次是烯烴类化合物、酯类、醛类等。

3 讨论与结论

固相微萃取技术(solid-phase microextraction, SPME)，集采样、萃取、浓缩、进样于一体，将样品组分直接提取浓缩到萃取纤维上，节省了准备时间，降低了处

理成本,提高了检出限,目前已成功地应用于环境、生物和食品中的挥发性和半挥发性有机物的提取中^[17]。100 μm PDMS(聚二甲基硅氧烷)萃取头膜厚100 μm ,是非极性的,适用于吸附挥发性物质,该种萃取头目前在芒果^[11-14]、木瓜等^[18]的香气研究中有使用,所测的果实的香气类别主要是萜烯类、酯类等化合物,而其在甜樱桃^[19]香气成分测定中也有使用,但所测的主要香气类型为醛类、醇类等。75 μm CAR/PDMS(碳分子筛/聚二甲基硅氧烷)萃取头膜厚75 μm ,双极性,适用于吸附气体和挥发性物质^[17],在海棠^[20]、水蜜桃^[21]、石榴等^[8]香气研究中有相关报道,这些成分主要是醛类、醇类化合物。

在本研究中,两种萃取头都能较好的吸附果实的香气成分,但是75 μm CAR/PDMS萃取头检出挥发性成分的数量和检出总含量多于100 μm PDMS;从类型看,75 μm CAR/PDMS萃取头检出的萜类、酯类、醛类和烯炔类含量要高于100 μm PDMS。可见,75 μm CAR/PDMS萃取头更适合吸附紫花芒果挥发性香气成分,并用于香气的检测分析。无论75 μm CAR/PDMS还是100 μm PDMS萃取头,果皮中检出的香气成分数量都高于果肉中香气成分。

香气是芒果的重要品质特性之一,萜类物质是主要的芒果香气成分^[15,22-23],萜品油烯有令人愉悦的松香气味。Lalel等^[11-14]报道,“Kensington Pride”和其他芒果^[15]香气均是以萜烯类化合物为主。本实验研究的紫花芒香气成分中也是以萜烯类为主,且无论是果皮还是果肉,萜品油烯相对含量都较高,与Lalel等^[14]、余炼等^[16]对“Yulima”品种的研究报道类似。另外在检出成分中发现,75 μm CAR/PDMS萃取头在果皮中检出邻伞花烃(30.46%),而在果肉中检出对伞花烃(55.45%),相对含量都较高,而且相似度都极高。对伞花烃别名百里香素,有特异香味,具有抗真菌和杀虫功能,明显的祛痰作用和抗炎作用,在不少芒果品种果肉中已检出^[15,22]。3-萜烯在“Ataulfo”品种的花、未熟和成熟果实中相对含量最高^[24],在“Haden”、“Tommy Atkins”^[22,25]以及“Manila”^[22]、“Kent”^[25]品种中相对含量最高。3-萜烯是精油中单萜烯的主要组分,具有强烈的松木样香气,存在于松节油、胡椒油、圆叶当归油等多种精油中,如在欧洲赤松松节油中相对含量可达40%~45%,在圆叶当归油中可达3%~12%,属天然等同香料。芒果果实中挥发性成分中含有不少功能性成分,因此有必要发掘其深层次应用价值。

参考文献:

- [1] 张上隆,陈昆松.果实品质形成与调控的分子生理[M].北京:中国农业出版社,2007:184-202.
- [2] 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.
- [3] 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,2007,24(1):11-15.
- [4] 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.
- [5] 姜远茂,彭福田,刘松忠,等.栽培草莓品种果实香气特性研究分析[J].分析测试学报,2004,23(2):56-60.
- [6] 郑孝华,翁雪香,邓春晖.中华猕猴桃果实香气成分的气相色谱/质谱分析[J].分析化学,2004,32(6):834.
- [7] 张晓萌.桃果实成熟过程中香气成分形成及其生理机制研究[D].杭州:浙江大学,2005.
- [8] 苑兆和,尹燕雷,李自峰,等.石榴果实香气物质的研究[J].林业科学,2008,44(1):65-69.
- [9] TAIVINI T, ANGELINA C L. Volatile compounds in fresh pulp of pineapple [*Ananas comosus* (L.) Merr.] from French Polynesia[J]. Journal of Essential Oil Research, 2001, 13: 314-318.
- [10] 乔宇,谢笔钧,张妍,等.三种温州蜜柑果实香气成分的研究[J].中国农业科学,2008,41(5):1452-1458.
- [11] LALEL H J D, SINGH Z, TAN S C. Aroma volatiles production during fruit ripening of 'Kensington Pride' mango[J]. Postharvest Biology and Technology, 2003, 27(3): 323-326.
- [12] LALEL H J D, SINGH Z, TAN S C. Maturity stage at harvest affects fruit ripening, quality and biosynthesis of aroma volatile compounds in 'Kensington Pride' mango[J]. Journal of Horticultural Science and Biotechnology, 2003, 78(2): 225-233.
- [13] LALEL H J D, SINGH Z, TAN S C. The role of ethylene in mango fruit aroma volatile biosynthesis[J]. Journal of Horticultural Science and Biotechnology, 2003, 78(4): 485-496.
- [14] LALEL H J D, SINGH Z, TAN S C. Distribution of aroma volatile compounds in different parts of mango fruit[J]. Journal of Horticultural Science and Biotechnology, 2003, 78(2): 131-138.
- [15] ELOISA H A A, JOSE G S M, MARIA D G B Z. Aroma volatile constituents of Brazilian varieties of mango fruit[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2000, 13(1): 27-33.
- [16] 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,2008,24(3):276-284.
- [17] GYORGY V, KAROLY V. Solid-phase microextraction: A powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2004, 39(3): 233-254.
- [18] 刘拉平,史亚歌,岳田利,等.木瓜芳香物质固相微萃取GC-MS分析[J].园艺学报,2006,33(6):1245-1246.
- [19] 张序,姜远茂,彭福田,等.“红灯”甜樱桃果实发育进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.
- [20] 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.
- [21] 李明,王利平,张阳,等.水蜜桃品种间果香成分的固相微萃取-气质联用分析[J].园艺学报,2006,33(5):1071-1074.
- [22] CLARA E Q, GUILLERMO S, JORGE A P. Aroma volatile constituents of colombian varieties of mango (*Mangifera indica* L.)[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2007, 22(5): 401-406.
- [23] JORGE A P, JUDITH M. Contribution of volatile compounds to mango (*Mangifera indica* L.) Aroma[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2006, 21(2): 207-213.
- [24] IGNACIO S S, ANTONIO S H, GERMAN V V. Volatiles of mango var. Ataulfo characterized by SPME and capillary GC/MS spectroscopy[J]. J Mex Chem Soc, 2007, 51(3): 145-147.
- [25] BEAULIEU J C, LEA J M. Volatile and quality changes in fresh-cut mangos prepared from firm-ripe and soft-ripe fruit, stored in clamshell containers and passive MAP[J]. Postharvest Biology and Technology, 2003, 30(1): 15-28.