

白象牙芒果中挥发性成分的分析

作者

1. 郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 郑州 450002;
2. 颐中烟草集团技术中心, 青岛 266021
..... 王花俊¹ 刘利锋² 张峻松¹

摘要

采用同时蒸馏萃取, 提取芒果果实中的挥发性成分, 经气相色谱-质谱联用仪对芒果挥发性香味化合物进行分离和鉴定, 确认了其中的 68 种成分, 占总质量分数的 95.40%, 并用面积归一化法测定了各种成分的质量分数, 其主要成分为: 异松油烯 (44.86%)、3-萜烯 (7.06%)、棕榈酸 (6.04%)、亚麻酸 (3.44%)、4-萜烯 (3.14%)、苧烯 (2.44%)、 α -水芹烯 (2.95%) 等。

关键词

芒果 挥发性成分 同时蒸馏萃取 气相色谱-质谱法

Analysis of Volatile Components in Nang Klangwan

WANG Huajun¹ LIU Lifeng² ZHANG Junsong¹

- (1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;
2. Technology Center Etsong Tobacco Group, Qingdao 266021, China)

Abstract The volatile components of Mango (Nang Klangwan) were extracted by simultaneous distillation and extraction equipment (SDE). These volatile components were isolated and identified by capillary GC-MS method, and 68 compounds were identified, amounting to total mass fraction of 96.51%. The relative contents of constituents were determined by area normalizing method. The main flavor compounds were: terpinolene (44.86%), 3-carene (7.06%), palmitic acid (6.04%), linolenic acid (3.44%), 4-carene (3.14%), limonene (2.44%), α -phellandrene (2.95%), etc.

Key words nang klangwan volatile components SDE GC-MS

芒果属于漆树科 (Anacardiaceae) 芒果属 (Mangifera), 是热带优质水果之一^[1]。在我国海南、云南、广西等省区广泛种植, 芒果中含有丰富的维生素及氨基酸, 香甜可口, 鲜果具有浓郁的香味。芒果的收获期短, 且不易久存, 因此芒果果品的加工利用较为迫切。

近年来对芒果的深加工已有报道^[2-5], 但芒果挥发性香气成分的研究报道较少, 挥发性香气成分是构成和影响水果及其加工产品质量的重要因素。笔者利用同时蒸馏萃取装置提取芒果的挥发油, 并对挥发油成分进行了 GC-MS 分析研究, 为保持鲜果的特色和深加工方法提供了科学依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

(1) 仪器: 安捷伦 GC 6890/MS 5973N 气-质联用分析仪, 配有全自动进样器、G1701MSD 化学工作站和 NIST 02 标准谱库; 同时蒸馏提取器, 郑州市科技玻璃仪器厂。

(2) 芒果: 产地广西, 品种为白象牙芒果; 二氯甲烷, 分析纯, 北京中联化工厂; 无水硫酸钠, 分析纯, 郑州化学试剂三厂; 正构烷烃标样 (C₆-C₄₄, Fluka 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 同时蒸馏萃取

取 100g 捣碎的芒果果肉, 放入同时蒸馏萃取装置一端的 500mL 圆底烧瓶中, 加入蒸馏水 100mL,

www.fcc-journal.com

— 1 —

收稿日期: 2007-01-12 修回日期: 2007-03-20

用电热套加热;装置的另一端为盛有 50mL 二氯甲烷的 100mL 圆底烧瓶,在 60℃ 下水浴加热,同时蒸馏萃取 3h。提取液用无水硫酸钠干燥过夜,过滤,滤液在浓缩瓶中用 Vigreux 柱浓缩至约 2mL,浓缩液在安捷伦 GC 6890/MS 5973N 气-质联用仪分析。

1.2.2 GC-MS 分析条件

(1) 气相色谱条件:色谱柱:HP-INNOWAX 柱 (30 m × 250 μm i. d × 0.25 μm d. f) 进样口温度 250℃,载气为高纯(99.99%)氦气,柱流速为 1.0 mL/min,进样量为 1μL,分流比 20:1,程序升温:起始温度 50℃,保持 2 min,以 4℃/min 的速率升至 240℃,保持 20 min。

(2) 质谱条件:用电子轰击(EI)源分析,电子能量 70eV,电子倍增器电压 1650V,离子源温度 230℃,四极杆温度 130℃,接口温度 260℃,选用全扫描(SCAN)模式,质量扫描范围:50~550amu,对采集到的质谱图利用 Nist 02 谱库进行检索。

1.2.3 数据处理和质谱检索

样品经 GC-MS 分析,各分离组分利用计算机谱库(NIST/WILEY)进行检索,对主要的成分利用保留指数进行定性^[6],并采用色谱峰面积归一化法进行相对定量。

2 结果与讨论

图 1 为所得的芒果挥发性成分的 GC-MS 总离子流图(色谱条件为 1.2.2 所示),质谱经计算机谱库(NIST/WILEY)检索分析,为了进一步验证质谱检索试验结果,笔者对芒果中的主要挥发性成分进行了保留指数定性,结果如表 1 所示。

从表 1 可知,用毛细管气相色谱法对芒果中挥发油成分进行分析,共分离出 74 种组分,经 GC-MS

检测,结合查询有关资料,经过质谱解析确定组分的结构和保留指数定性,最终鉴定出 64 种挥发性成分,约占总面积的 95.40%。

本研究中芒果挥发性组分主要为萜烯类物质和脂肪酸类物质,其中萜烯类最多,有 22 种,占 70.64%;其次是脂肪酸类物质,有 8 种,相对含量为 14.41%;其它物质中醇类占 4.74%,酯和内酯类占 1.10%,酮类占 1.09%。相对含量最高的组分是异松油烯(44.86%),其次是 3-萜烯(7.06%)、棕榈酸(6.04%)、亚麻酸(3.44%)、4-萜烯(3.14%)、苧烯(2.44%)、α-水芹烯(2.95%)等成分。

李庆春等^[7]利用有机溶剂提取芒果的香味成分,利用 GC-MS 分析后仅检测到异松油烯、γ-羟基辛酸内酯、3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯、石竹烯等十几种香味成分,其原因可能是直接用溶剂提取的效率较低,而本文利用的同时蒸馏萃取器对植物中的挥发性成分的提取效果较好^[8]。

与文献^[7]报道相比有较大差别:相同的组分是异松油烯、3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯、苧烯、石竹烯等成分,这是芒果中的挥发性成分,而许多高级饱和、不饱和脂肪酸及萜醇类、萜烯类未见报道,这些成分应对芒果的香气有较大的贡献,异松油烯具有优雅芳香松木树脂似的气味,并微带甜味的柑橘风味;3-萜烯具有强烈的松木气息;苧烯具有令人愉快的柠檬香气;α-水芹烯具有鲜松树气味。而相对含量较低的一些化合物在芒果总体香气构成中也有不可忽视的作用,如叶醇具有典型的青草香,香叶醇具有甜的花香,由于这类物质的嗅觉阈值一般都很低,因此其香气值较高,加之具有愉快持久香味,这些芳香成分构成了芒果特有的色、香、味和独

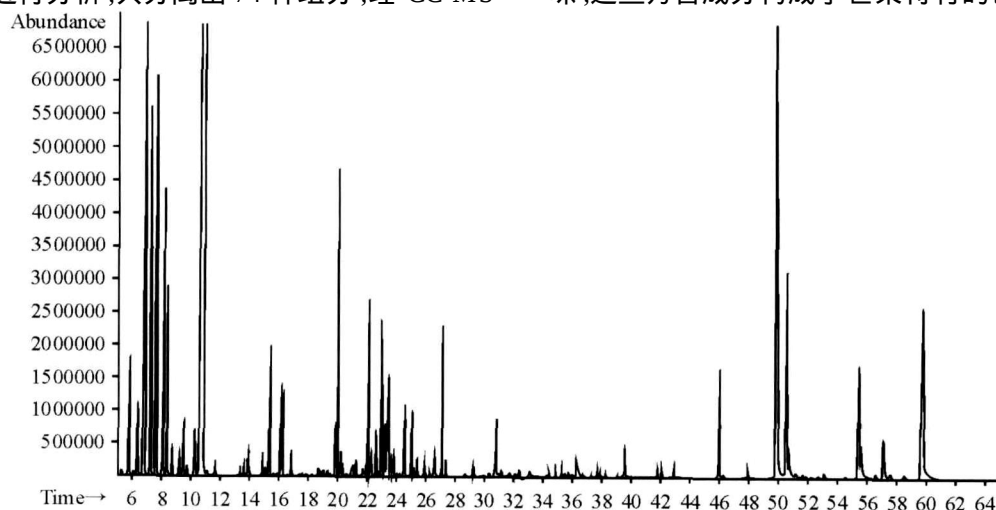


图 1 挥发油 GC/MS 分析总离子流色谱图

特的风格。

表 1 GC/ MS 分离鉴定出的芒果中挥发性香味化合物

序号	保留时间 RT/ min	保留指数	成分	质量分数/ %
1	5.78		α -Pinene (α -蒎烯)	0.95
2	6.34		β -Pinene (β -蒎烯)	0.61
3	6.81	996	3-Carene (3-萜烯)	7.06
4	7.22	1005	α -Phellandrene (α -水芹烯)	2.95
5	7.6	1012	4-Carene (4-萜烯)	3.14
6	8.11	1024	Limonene (苧烯)	2.44
7	8.36	1036	β -Phellandrene (β -水芹烯)	1.55
8	8.7		2-Hexenal (2-己烯醛)	0.22
9	9.21	1045	Ocimene (罗勒烯)	0.19
10	9.47		γ -Terpinene (γ -松油烯)	0.63
11	9.69		Myrcene (月桂烯)	0.14
12	10.22	1089	Benzene, 1-methyl-4- (1-methylethyl)- (对异丙基甲苯)	0.59
13	10.73	1101	Terpinolene (异松油烯)	44.86
14	11.68		β -Elemene (β -榄香烯)	0.12
15	13.38		Alloocimene (别罗勒烯)	0.07
16	13.64		Leaf alcohol (叶醇)	0.07
17	13.87		2-Acetylfuran (2-乙酰基呋喃)	0.12
18	13.98		1, 2-Diethyl-benzene (1, 2-二乙基苯)	0.2
19	14.93		Bis(1-methylethyl)-cyclobutene (二异丙基环丁烯)	0.18
20	15.08		3-Methyl-3-cyclohexen-1-one (3-甲基-3-环己烯酮)	0.07
21	15.38	1216	Linalool oxide (氧化芳樟醇)	1.38
22	16.13		—	0.66
23	16.25	1248	Furfural (糠醛)	0.73
24	16.86		Copaene (茄苳烯)	0.21
25	18.66		2-Methoxy-1, 3, 4-trimethylbenzene (2-甲氧基-1, 3, 4-三甲基苯)	0.07
26	18.73		Safranal (藏花醛)	0.06
27	19.02		1-Methyl-4- (1-methylethyl)- 2-cyclohexenol (1-甲基-4-异丙基-2-环己烯醇)	0.05
28	19.85		—	0.41
29	20	1346	Caryophyllene (石竹烯)	2.46
30	20.2		Carveol (香芹醇)	0.21
31	20.35		5-Methylfurfural (5-甲基糠醛)	0.07
32	21		Geraniol (香叶醇)	0.10
33	21.05		Butanolactone (丁内酯)	0.12
34	21.25		γ -Elemene (γ -榄香烯)	0.14
35	21.73		2-Ethyl-4, 5-dimethyl-phenol (2-乙基-4, 5-二甲基苯酚)	0.07
36	21.92		—	0.07
37	22.07		α -Caryophyllene (α -石竹烯)	1.4
38	22.25		Citronellol (香茅醇)	0.2
39	22.78		β -Selinene (β -芹子烯)	0.09
40	22.94	1441	α -Terpineol (α -松油醇)	1.14
41	23.03		Camphene (莰烯)	0.34
42	23.19		Longifolene (长叶烯)	0.47
43	23.4		γ -Hexanolactone (γ -己内酯)	0.99
44	23.61		—	0.16

(续表 1)

序号	保留时间 RT/ min	保留指数	成分	质量分数/ %
45	24.58		3,7-Dimethyl-1,3,6-octatriene (3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯)	0.6
46	25.05		p-Methylacetophenone (对甲基苯乙酮)	0.54
47	25.21		Methyl salicylate (水杨酸甲酯)	0.11
48	25.44		2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-methanol (2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醇)	0.18
49	25.95		—	0.14
50	26.62		1,2,3,4-Tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene (1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-4-异丙基-萘)	0.25
51	27.11	1529	Nerolidol (橙花叔醇)	1.13
52	27.4		Thymol (麝香草酚)	0.14
53	29.2		—	0.08
54	29.32		1,1-Dimethyl-2-(3-methyl-1,3-butadienyl)-cyclopropane (1,1-二甲基-2-(3-甲基-1,3-丁二烯基)-环丙烷)	0.1
55	30.77		2,6-Pyrandione (2,6-吡喃二酮)	0.49
56	32.38		1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)- naphthalene (1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-异丙基-萘)	0.07
57	33.08		β-Ionol (β-紫罗兰醇)	0.1
58	34.37		Farnesol (金合欢醇)	0.07
59	36.26		α-Cadinol (α-杜松醇)	0.18
60	36.33		2-Heptadecanone (2-十七酮)	0.06
61	37.68		1,6-Dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene (1,6-二甲基-4-(1-异丙基)-萘)	0.09
62	39.56		Cyclohexadecane (环十六烷)	0.24
63	41.77		Lauric acid (月桂酸)	0.1
64	42.04		Pentacosane (二十五烷)	0.08
65	42.88		—	0.09
66	45.91		—	1.02
67	47.88		Pentadecanoic acid (十五酸)	0.08
68	49.82	1674	Palmitic acid (棕榈酸)	6.04
69	50.48		9-Hexadecenoic acid (9-十六烯酸)	1.84
70	50.7		Heptadecanoic acid (十七酸)	0.27
71	55.36	1699	6-Octadecenoic acid (6-十八烯酸)	1.56
72	55.53		Oleic Acid (油酸)	0.52
73	57.04		Linoleic acid (亚油酸)	0.66
74	59.64	1712	Linolenic acid (亚麻酸)	3.44

参考文献

[1] Engel K H, Tressl R. Studies on the volatile components of two mango varieties [J]. J. Agric. Food Chem., 1983, 31 (4), 796-801.

[2] 张斌,郑桂富,马龙. 芒果醋的酿造工艺研究 [J]. 中国酿造, 2006, (7): 68-70.

[3] 黄发新,王圣武,肖芳洪. 芒果果脯的研制 [J]. 食品工业科技, 2000, 21(3): 43-44.

[4] 吴晓彤,陈美兰,宇文威胜. 芒果汁-菠萝汁复合饮料的生产 [J]. 内蒙古农业科技, 2001, 17(1): 17-18.

[5] 王春燕,蔡志宁,董华强. 芒果酒酿造工艺的研究 [J]. 酿酒,

2003, 30(5): 88-90.

[6] Van Den Dool H, Kratz P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography [J]. J. Chromatogr., 1963, 11 (2): 463.

[7] 李庆春,邱玲,熊杰. 云南怒江地区芒果香味的分析 [J]. 色谱, 1998, 16(3): 268-270.

[8] Malundo T M, Baldwin E A. Method for the Rapid Headspace Analysis of Mango Homogenate Volatile Constituents and Factors Affecting Quantitative Results [J]. J. Agric. Food Chem., 1997, 45(6), 2187-2194.