

马 鏖, 谷 超, 尹君乐, 等. ‘观音绿’荔枝香气成分的顶空固相微萃取 GC-MS 分析[J]. 华南农业大学学报, 2015, 36(2): 113-116.

‘观音绿’荔枝香气成分的顶空固相微萃取 GC-MS 分析

马 鏖¹, 谷 超², 尹君乐², 胡锐清¹, 罗 诗¹, 王泽槐², 李建国²
(1 东莞市农业科学研究中心, 广东 东莞 523086; 2 华南农业大学 园艺学院, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】探明‘观音绿’荔枝的香气成分。【方法】采用顶空固相微萃取法(Headspace solid-phase microextraction, HS SPME)和气-质联用(GC-MS)技术对‘观音绿’荔枝的香气物质进行定性和定量分析。【结果和结论】在‘观音绿’成熟荔枝果实中共检出66种化合物,其中:烯类20种,醇类11种,酯类11种,酮类3种,烃类6种,醛类4种,芳香族化合物2种,其他化合物10种。‘观音绿’荔枝的主要香气成分是柠檬烯、甲基丁烯醇、萜品油烯、月桂烯、乙酸乙酯、梨醇酯、橙花醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、1-辛烯-3-醇、 δ -愈创木烯等。‘观音绿’荔枝品质特优可能与其香气成分中烯类的种类和相对含量有关。

关键词:荔枝; 香气; 顶空固相微萃取; GC-MS
中图分类号:S667.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-411X(2015)02-0113-04

An analysis of volatile components in ‘Guanyinlü’ litchi by headspace solid-phase microextraction with GC-MS

MA Ke¹, GU Chao², YIN Junle², HU Ruiqing¹, LUO Shi¹, WANG Zehuai², LI Jianguo²
(1 Dongguan Agricultural Scientific Research Center, Dongguan 523086, China;
2 College of Horticulture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract:【Objective】The volatile components from ‘Guanyinlü’ litchi fruit were detected. 【Method】Qualitative and quantitative analyses were carried out using headspace solid-phase microextraction (HS SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). 【Result and conclusion】A total of 66 volatile components were detected in ripe ‘Guanyinlü’ litchi fruits, including 20 alkenes, 11 esters, 11 alcohols, 3 ketones, 6 alkanes, 4 aldehydes, 2 aromatic compounds and 10 others, among which the major components were *D*-limonene; 2-buten-1-ol, 3-methyl; cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylthylidene); β -myrcene; ethyl acetate; 2-buten-1-ol, 3-methyl-, acetate; 2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (*Z*); 3-methyl-3-buten-1-ol; 1-octen-3-ol; azulene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1, 4-dimethyl-7-(1-methylthienyl)-, [1*S*-(1 α ,7 α ,8 $\alpha\beta$)]-. The quality of ‘Guanyinlü’ litchi might be related to the presence and relative content of the alkene of aroma components.

Key words: litchi; volatile component; headspace solid-phase microextraction; GC-MS

荔枝 *Litchi chinensis* 是无患子科植物,在南、北回归线附近的国家和地区均有栽培,中国是世界的荔枝主产区,占世界荔枝总产量的80%以上,主要分布在广东、广西、福建、海南、台湾等省(区);荔枝果实营养丰富,风味独特,具有很高的食用和医疗保健价值,历来受到人们的喜爱^[1]。‘观音绿’是新选育的荔枝新品种,果肉脆嫩、清甜有香味,风味独特,综合品质评价为特优,具有很高的经济价值^[2],最近几

年,产区市场平均售价在 140 ~ 200 元 · kg⁻¹ 之间。

香气是客观反映果实的风味、成熟度和果实商品品质的重要指标,果品怡人的香气也是吸引消费者和增强市场竞争力的重要因素. 随着国内外市场对果品品质要求越来越高,以及食品工业对天然风味物质需求的增加,果品的香气研究日益受到关注,已成为果品品质的重要研究领域之一^[3]. 新鲜水果的香气一般来自于含量相当于单果质量十亿万分之几的挥发性物质,这些微量芳香活性化合物却对果实风味及其加工制品品质有着重大的影响^[4].

顶空固相微萃取(Headspace solid-phase microextraction, HS SPME)是一种无溶剂萃取技术,它集采样、萃取、浓缩、进样于一体,具有简单、快速、高效、无污染、便携、易于与其他仪器联用等优点,已被广泛应用于挥发性成分分析^[5]. 顶空固相微萃取与气相色谱-质谱(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术已经很成熟,并在水果香气的分析上得到了成功应用^[6-8]. 本研究采用 HS SPME-GC-MS 法对‘观音绿’荔枝的香气成分进行了定性、定量分析,旨在为评价‘观音绿’荔枝品质和发展荔枝深加工产品提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验材料

‘观音绿’荔枝于 2013 年 6 月采自东莞市樟木头镇,均为成熟度适宜、无病虫害的果实.

1.2 试验方法

采用顶空固相微萃取(HS SPME)-气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪分析法.

样品前处理:取 300 g 荔枝果肉,于高速组织捣碎机中捣碎,取 8 g 果浆置于 15 mL 样品瓶中,加入 2.2 g 氯化钠^[9],密封,采用 CAR/DVB/PDMS 萃取头于室温萃取 1 h.

气相色谱条件:色谱柱为 DB-5 MS 柱(30 m × 0.25 mm);载气为高纯氦气,柱前压 50 Pa,流速为 1.0 μL · min⁻¹;进样时间 2 min. 程序升温 40 °C,保持 2 min,以 5 °C · min⁻¹ 升至 110 °C,保持 2 min,然后以 5 °C · min⁻¹ 升至 130 °C,保持 2 min,再以 10 °C · min⁻¹ 升至 220 °C,保持 5 min,最后以 10 °C · min⁻¹ 升至 230 °C,保持 5 min.

在 HS SPME 分析中,可编程毛细管进样器(PPS)进样口设定为不分流进样方式,脱附时间为 3 min. 质谱条件:电子轰击源 EI;电子能量 70 eV;扫描质量范围:35 ~ 335 amu.

香气成分定性分析:由 GC-MS 分析得到的质谱数据经计算机在 NIST 标准谱库检索,并结合人工图谱解析及资料分析. 定量分析:用峰面积归一化法计

算各成分的相对含量.

2 结果与分析

应用 HS SPME-GC-MS 分析法,‘观音绿’荔枝成熟果实分离出挥发性成分的 GC-MS 总离子流图(图 1). 各组分经计算机 NIST 标准谱库的检索,共检出 66 种化合物,并用峰面积归一化法计算各成分的相对含量,各成分的相对含量见表 1.

主要成分包括:烯类 20 种,相对含量 34.2%;醇类 11 种,相对含量 25.27%;酯类 10 种,相对含量 18.96%;炔类 6 种,相对含量 5.36%;醛类 3 种,相对含量 2.54%;酮类 3 种,相对含量 1.06%;芳香化合物 2 种,相对含量 2.98%;其他化合物 11 种,相对含量 9.81%. 相对含量最多的几种物质是柠檬烯(7.13%)、甲基丁烯醇(7.03%)、萜品油烯(6.54%)、月桂烯(6.25%)、乙酸乙酯(6.62%)、梨醇酯(5.37%)、橙花醇(4.3%)、3-甲基-3-丁烯-1-醇(4.16%)、1-辛烯-3-醇(3.8%)、 δ -愈创木烯(3.05%).

烯类是‘观音绿’荔枝的主要香气成分,其中最多的是柠檬烯(7.13%),其次是萜品油烯(6.54%)、月桂烯(6.25%)、 δ -愈创木烯(3.05%)、 β -榄香烯(2%)、石竹烯(1.42%)、古巴烯(1.14%)、2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯(1%),这 7 种烯的相对含量都超过 1%.

10 种酯类中,相对含量最多的是乙酸乙酯(6.62%),其次是梨醇酯(5.37%)、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇丙酸酯(2.55%)、乙酸-3-甲基-3-丁烯-1-醇酯(1.96%)、乙酸异戊酯(1.1%),此外还有丙酸香茅酯(0.53%)、5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-醇乙酸酯(0.29%)、叔丁基异丙基碳酸酯(0.27%)、环己基甲基十四烷基亚硫酸酯(0.21%)、丙酸甲酯(0.06%).

6 种炔类分别是六甲基环三硅氧烷(2.1%)、八甲基环四硅氧烷(1.15%)、2,2,6,6-四甲基-4-亚甲基庚烷(0.82%)、十二烷(0.51%)、1-甲基-2-乙基环己烷(0.46%)、六甲基环三硅氧烷(0.32%).

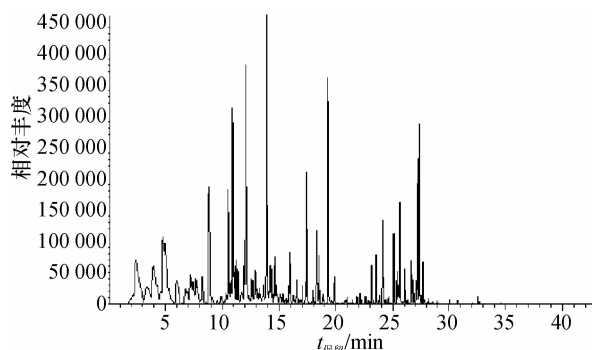


图 1 顶空固相微萃取‘观音绿’荔枝香气成分总离子流图
Fig. 1 The total ion chromatograms of volatile components in ‘Guanyinlu’ litchi by HS SPME

表 1 ‘观音绿’荔枝香气成分及相对含量
Tab.1 Volatile compounds and their relative contents in ‘Guanyinlü’ litchi

序号	<i>t</i> _{保留} /min	组分名称	相对含量/%	序号	<i>t</i> _{保留} /min	组分名称	相对含量/%
1	2.417	乙酸乙酯	6.62	35	14.730	5H-萘酚[2,3-C]唑啉	0.35
2	3.309	叔丁基异丙基碳酸酯	0.27	36	15.325	二(1-异丙烯基)-环丁烯	0.26
3	3.349	3-戊酮	0.08	37	15.875	4-甲基-2-(2-甲基-1-丙烯基)四氢吡喃	0.31
4	3.429	丙酸甲酯	0.06	38	15.955	4-乙基-2-甲氧基苯酚	1.12
5	3.962	3-甲基-3-丁烯-1-醇	4.16	39	16.556	丙酸香茅酯	0.53
6	4.780	异戊烯醇	3.29	40	17.019	α-松油醇	0.37
7	4.940	甲基丁烯醇	3.74	41	17.311	十二烷	0.51
8	5.981	六甲基环三硅氧烷	2.10	42	17.420	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇丙酸酯	2.55
9	6.771	2-己烯醛	1.40	43	17.957	5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-醇乙酸酯	0.29
10	7.194	间二甲苯	1.89	44	18.318	D-香茅醇	1.80
11	7.418	乙酸异戊酯	1.10	45	18.507	(Z)-3,7-二甲基-2,6-亚辛基-1-醇	0.97
12	7.658	乙酸-3-甲基-3-丁烯-1-醇酯	1.96	46	19.273	橙花醇	4.30
13	8.236	2-氨基-4-甲基苯甲酸	1.29	47	19.846	柠檬醛	0.55
14	8.814	梨醇酯	5.37	48	22.129	黏蒿三烯	0.21
15	10.336	桉烯	0.39	49	22.592	环己基甲基十四烷基亚硫酸酯	0.21
16	10.519	1-辛烯-3-醇	3.80	50	23.136	(+)-环异洒剔烯	0.92
17	10.742	乙基戊基甲酮	0.74	51	23.508	古巴烯	1.14
18	10.902	月桂烯	6.25	52	23.828	Bicyclo[4.1.0]heptan-3-ol,4,7,7-trimethyl-,(1α,3α,4α,6α)-	0.25
19	11.040	2,2,6,6-四甲基-4-亚甲基庚烷	0.82	53	24.114	β-榄香烯	2.00
20	11.217	八甲基环四硅氧烷	1.15	54	25.076	石竹烯	1.42
21	11.360	2,2,4,6,6-五甲基-3-庚烯	1.00	55	25.367	β-荜澄茄油烯	0.63
22	11.680	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene,3,7,7-trimethyl-	0.57	56	25.470	γ-榄香烯	0.24
23	11.932	对异丙基甲苯	1.09	57	25.528	反式-α-香柠檬醇	0.32
24	12.058	柠檬烯	7.13	58	25.625	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-,[1S-(1α,4α,7α)]-甘菊环	1.83
25	12.567	1-甲基-2-乙基环己烷	0.46	59	26.054	α-葎草烯	0.62
26	12.670	罗勒烯	0.42	60	26.621	1α,4αα,8αα-7-甲基-4-甲基烯基-1-异丙基-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘	0.74
27	12.922	(E)-2,2-二甲基-4-癸烯	1.02	61	26.735	香叶烯	0.59
28	13.254	5-甲基-3-己烯-2-酮	0.24	62	26.867	香树烯	0.19
29	13.620	六甲基环三硅氧烷	0.32	63	27.078	1,5-cycloundecadiene,9-(1-methyle thylidene)-	0.57
30	13.906	萜品油烯	6.54	64	27.164	1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-萘	2.15
31	14.152	对异丙基苯甲醇	0.27	65	27.290	δ-愈创木烯	3.05
32	14.238	芳樟醇	1.15	66	27.650	(1S-cis)-1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-萘	0.63
33	14.353	壬醛	0.59				
34	14.610	苯乙醇	1.10				

3 种酮类分别是乙基戊基甲酮(0.74%)、5-甲基-3-己烯-2-酮(0.24%)、3-戊酮(0.08%)。

3 种醛类分别是 2-己烯醛(1.4%)、壬醛(0.59%)、柠檬醛(0.55%)。

2 种芳香化合物是间二甲苯(1.89%)、对异丙基甲苯(1.09%)。

其他化合物 11 种,含量超过 1% 的分别是 1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-萘(2.15%)、1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)-,[1S-(1α,4α,7α)]-甘菊环(1.83%)、2-氨基-4-甲基苯甲酸(1.29%)、4-乙基-2-

甲氧基苯酚(1.12%)。

3 讨论

香气是果实品质的重要组成部分,近几年来,越来越受到重视. 对于水果来讲,主要挥发性成分为酯、醇、酸、醛酮和萜类物质,它们对果实的风味品质起主要作用,是引起果实种类特有的香味嗅感的香气成分^[10]。

国内外对荔枝挥发性成分的研究表明,荔枝的主要挥发性成分是烯类、酯类、醇类等物质. Chyau 等^[11]采用 Amberlite XAD-2 树脂吸附技术,对荔枝游

离态和键合态芳香组分进行分离鉴定,指出游离态的香气成分主要是醇类和烯类. Sivakumar 等^[12]的研究发现,南非2个荔枝品种的大多数挥发物是烯类. 陈玉旭等^[13]的研究表明,新鲜‘糯米糍’荔枝的主要香气成分是烯类物质,其相对含量为73.58%,远远高于其他香气成分. 徐禾礼等^[14]的研究表明,‘桂味’、‘怀枝’荔枝香气成分中,醇类最多,分别有10种、12种,但相对含量最多的是烯类、烃类,为52.15%、10.15%. 郝菊芳等^[15]的研究发现,‘妃子笑’、‘黑叶’荔枝香气成分中,烯类最多,均有20种,相对含量最多的是醇类,分别为24.33%、31.36%. 荔枝品种非常丰富,目前,已经收集记载的品种有300多个,作为商品性生产栽培的品种有30多个^[1],按荔枝果实品质来分,‘观音绿’、‘糯米糍’特优,‘桂味’优质,‘妃子笑’优良,‘怀枝’中等. 本研究发现,‘观音绿’荔枝香气种类和相对含量最多的是烯类,‘观音绿’荔枝品质特优可能与其香气成分中烯类的种类和相对含量有关,其相关性有待进一步研究.

Toulemonde 等^[16]和 Froehlich 等^[17]对荔枝鲜果肉的香气成分进行了分析,发现柠檬烯、壬醛、正癸醛、香茅醇、香叶醇对荔枝香气贡献较大. Ony Peter 等^[18]的研究发现香叶醇、乙酸异丁酯、愈创木酚、 β -大马酮、芳樟醇、异戊酸、(*E*)-2-壬烯醛等是荔枝的主要香气成分. 陈玉旭等^[13]的研究发现 α -月桂烯, *dl*-柠烯, 1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)环己烯这3种烯类物质对新鲜荔枝的香气具有重要的作用. 本研究发现,‘观音绿’荔枝的主要香气成分中,柠檬烯、萜品油烯有类似柠檬的香味,月桂烯具有令人愉快的、清淡的香脂气味,乙酸乙酯具有果香味,橙花醇有令人愉快的玫瑰和橙花的香气,1-辛烯-3-醇具有蘑菇、薰衣草、玫瑰和乾草香气. 这些香气成分的相互作用,构成了‘观音绿’荔枝特殊的风味.

参考文献:

- [1] 李建国. 荔枝学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2008: 1-49.
- [2] 王泽槐, 刘秀荣, 陈衬喜, 等. 荔枝新品种‘观音绿’[J]. 园艺学报, 2012, 39(8): 1615-1616.
- [3] 李秋棉, 罗均, 李雪萍, 等. 果实香气物质的合成与代谢研究进展[J]. 广东农业科学, 2012, 39(19): 104-107.
- [4] DU X F, FINN C E, QIAN M C. Bound volatile precursors in genotypes in the pedigree of ‘Marion’ Blackberry (*Rubus* sp.) [J]. J Agric Food Chem, 2010, 58(6): 3694-3699.
- [5] 黄江艳, 李秀娟, 潘思铁. 固相微萃取技术在食品风味分析中的应用[J]. 食品科学, 2012, 33(7): 289-

298.

- [6] STASHENKO E E, MARTINEZ J R. Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-phase micro-extraction[J]. J Biochem Biophys Methods, 2007, 70(2): 235-242.
- [7] DÍAZ-MAROTO M C, GUCHU E, CASTRO-VÁZQUEZ L, et al. Aroma-active compounds of American, French, Hungarian and Russian oak woods, studied by GC-MS and GC-O[J]. Flavour Frag J, 2008, 23(2): 93-98.
- [8] GONZÁLEZ-MAS M C, RAMBLA J L, ALAMAR M C, et al. Comparative analysis of the volatile fraction of fruit juice from different *Citrus* species[J]. Plos One, 2011, 6(7): 1-11.
- [9] IBANEZ E, LOPEZ S S, RAMOS E, et al. Analysis of volatile fruit components by headspace solid-phase micro-extraction[J]. Food Chem, 1998, 63(2): 281-286.
- [10] YOUNG H, PATERSON V J. The effects of harvest maturity, ripeness and storage on kiwifruit aroma[J]. J Sci Food Agric, 1985, 36(5): 352-358.
- [11] CHYAU C C, KO P T, CHANG C H, et al. Free and glycosidically bond aroma compounds in lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) [J]. Food Chem, 2003, 80(3): 387-392.
- [12] SIVAKUMAR D, NAUDE'Y, ROHWER E, et al. Volatile compounds, quality attributes, mineral composition and pericarp structure of South African litchi export cultivars Mauritius and McLean's Red [J]. J Sci Food Agric, 2008, 88(6): 1074-1081.
- [13] 陈玉旭, 蔡长河, 曾庆孝. 糯米糍荔枝香气成分的测定与分析[J]. 现代食品科技, 2009, 25(1): 91-95.
- [14] 徐禾礼, 余小林, 胡卓炎, 等. 七个荔枝品种果实香气成分的提取与分析研究[J]. 食品与机械, 2010, 26(2): 23-26.
- [15] 郝菊芳, 徐玉娟, 李春美, 等. 不同品种荔枝香气成分的 SPME/GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2007, 28(12): 404-408.
- [16] TOULEMONDE B, BEAUVERD D. Headspace analysis: trap desorption by microwave energy application to the volatile components of some tropical fruits [J]. Dev Food Sci, 1985, 10: 533-548.
- [17] FROELICH O, SCHREIER P. Additional neutral volatiles from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit [J]. Flavour Frag J, 1986, 1(4/5): 149-153.
- [18] ONG PETER K C, ACREE TERRY E. Gas chromatography/olfactory analysis of lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(6): 2282-2286.

【责任编辑 李晓卉】