

利用顶空固相微萃取联动气相色谱-质谱分析对比 分析刺果番荔枝和普通番荔枝的挥发性香气成分

雷冬明, 陈金明*, 陈恺嘉

(广州联丰香料科技有限公司, 广州 510663)

摘要: 目的 比较普通番荔枝(*Annona squamosa*)与刺果番荔枝(*Annona muricata*)挥发性香气成分上的差异。**方法** 本研究利用顶空固态微萃取(headspace-solid phase microextraction, HS-SPME)方法吸附收集样品挥发性香气成分, 通过色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析, 结合 NIST 08 标准谱库数据, 比较普通番荔枝与刺果番荔枝挥发性香气成分组成差异。**结果** 实验中共检出 70 种挥发性香气物质, 其中酯类 25 种、醇类 18 种、烯烃类 12 种、酮类 8 种、醛类 6 种, 酸类与烷烃类各 1 种, 普通番荔枝占 57 种, 刺果番荔枝占 33 种。2 者拥有 20 种相同的挥发性香气成分, 分别为乙醛、乙醇、丙醇、正丁醛、乙酸乙酯、异丁醇、正丁醇、丁酸甲酯、异戊醇、顺-3-己烯醇、正己醇、2-庚醇、丁二酮、柠檬烯、正辛醇、2-壬酮、芳樟醇、苯乙醇、辛酸甲酯、辛酸乙酯。此外, 普通番荔枝特有 37 种挥发性香气成分, 而刺果番荔枝有 13 种。**结论** 2 种番荔枝共有的挥发性香气成分构成番荔枝属果实的基本香气, 成分间含量的差异使得番荔枝之间大体香气相似但亦有轻微差异, 各自拥有特有挥发性香气组成则构成它们自身的特征香。

关键词: 番荔枝; 刺果番荔枝; 固态微萃取

Analysis of volatile aromatic compounds of *Annona squamosa* and *Annona muricata* by headspace-solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry

LEI Dong-Ming, CHEN Jin-Ming*, CHEN Kai-Jia

(Guangzhou Levon Flavour and Fragrance Technology Company, Guangzhou 510663, China)

ABSTRACT: Objective To compare the difference of volatile aromatic components between *Annona squamosa* and *Annona muricata*. **Methods** The volatile aroma components of samples were collected by headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) method and analyzed them by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), based on the data from NIST 08 standard spectral library, the differences of volatile aroma components between the *Annona squamosa* and *Annona muricata* were compared. **Results** There were 70 volatile aromatic components detected, including 25 kinds of esters, 18 kinds of alcohols, 12 kinds of olefins, 8 kinds of ketones, 6 kinds of aldehydes, 1 kinds of acid, and 1 kinds of alkenes. *Annona squamosa* had 57 kinds of components of them and *Annona muricata* had 33 kinds. Between *Annona squamosa* and *Annona muricata*, they shared 20 kinds of same volatile aromatic components, such as acetaldehyde, ethyl alcohol, propyl alcohol, n-butyl aldehyde, ethyl acetate, Isobutyl alcohol, n-butanol, methyl butyrate, isoamyl alcohol, cis-3-hexenol, n-hexyl alcohol, 2-heptanol, acetoin,

*通讯作者: 陈金明, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向为香精香料与天然产物分离。E-mail: 841737945@qq.com

*Corresponding author: CHEN Jin-Ming, Master, Senior Engineer, Guangzhou Levon Flavour and Fragrance Technology Company, Guangzhou 510663, China. Email: 841737945@qq.com

limonene, n-octanol, 2-nonenone, linalol, phenylethyl alcohol, methyl caprylate and ethyl octanoate. Besides, *Annona squamosa* had 37 kinds of particular volatile aromatic components, and *Annona muricata* had 13 kinds of specific volatile aromatic components. **Conclusion** The volatile aroma components shared by 2 species of *Annona squamosa* and *Annona muricata* constitute the basic aroma of the fruit of the *Annona*. The differences in the content of the components make the general aroma of the *Annona* similar but slightly different, and each has its own characteristic volatile aroma composition.

KEY WORDS: *Annona squamosa*; *Annona muricata*; headspace-solid phase microextraction

1 引言

番荔枝属(*Annona*)下 2100 多个品种, 广泛分布于热带和亚热带地区, 主要的栽种品种有普通番荔枝(*Annona squamosa*)、毛叶番荔枝或秘鲁番荔枝(*Annona cherimola*)、刺果番荔枝(*Annona muricata*)、阿蒂莫耶番荔枝(*Annona atemoya*)4 种^[1]。普通番荔枝(*Annona squamosa*), 又名释迦果、佛头果, 与荔枝、菠萝、芒果、莽柿(山竹), 并称“世界 5 大热带名果”^[2]。番荔枝中的多糖成有调节免疫力、抗肿瘤、抗氧化、降血糖、抑制酶活性等多种功效^[3], 其果实清甜、营养丰富, 具有美容养颜、清热解毒等功效^[4,5], 在食品行业中有将其制备成功能性压片糖果^[6]或配合凤梨, 做成复合果脯^[7,8]的报道, 具有广泛的食用经济效益。刺果番荔枝(soursop)又名红毛榴莲, 因其对比其他番荔枝更多酸少甜的特性, 富含丰富的 B₆, 一般被用作制成雪糕或是与糖、水混合搅打做成清爽果汁^[9]。除了食用价值外, 有研究陆续发现刺果番荔枝的种子、叶片、茎和根中的番荔枝内酯类化合物, 具有强烈的抗癌、杀虫等活性, 成为当前植物型抗癌药物和杀虫剂的研究热点之一^[10]。

固相微萃取(headspace-solid phase microextraction, HS-SPME)是一种当前常用的样品采集技术。有用样少、选择性高、使用快捷方便等特点^[11]。国内外有大量对天然植物的研究报道是借助 HS-SPME 技术来完成, 如周立华等的冷冻对欧李果香气的影响^[12], 陈佳的对桂红 2 号红茶的香气成分分析^[13], 范妍等^[14,15]的对不同荔枝品种果实、不同龙眼品种果实的香气成分对比。张婷等^[16]对枸桔的香气化合物的研究, 宋世志等^[17]利用 HS-SPME 对草莓芳香性成分的研究。国外学者有利用 HS-SPME 对澳洲芒果^[18]、有机甜橙^[19]、巴西金桃娘(pitomba fruit)^[20]等的挥发性香气的研究报道。HS-SPME 的推广和使用, 为研究天然植物和香精香料提供很大的便利空间^[21]。

普通番荔枝因具有独特的特征香气和丰富的口感被国人所知悉, 刺果番荔枝则多在东南亚周边国家被人熟知且食用, 但于国内被人所知之甚少。国内对 2 种研究多集中在其园林农业价值或是生物活性价值应用上, 如刺果番荔枝的抗癌特性, 但对它们的食品深加工研究较少, 对它们的挥发性香气成分的研究分析更不常见。本文利用

HS-SPME 联动气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测技术, 对番荔枝和刺果番荔枝的挥发性香气成分进行对比分析研究, 以期未来普通番荔枝与刺果番荔枝能在食品工业应用上能被更多的开发利用提供基础数据支持。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

普通番荔枝、刺果番荔枝购自海南三亚益优果果园。手动 SPME 进样器(美国 Supelco 公司); 75 μm CAR/PDMS 萃取头(美国 Supelco 公司); 15 mL SPME 专用样品采集瓶(美国 Supelco 公司); 安捷伦(7890A)气相色谱-(5975C)质谱联用仪(美国 Agilent 公司); ZNCL-DLS 恒温磁力加热搅拌器(上海科升公司); GX-300 电子天平(日本 A&D 公司); 移液枪(德国 Eppendorf 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 普通番荔枝/刺果番荔枝预处理

取样前先将固相微萃取头在气相色谱进样口以 250 $^{\circ}\text{C}$ 老化 30 min。取成熟的普通番荔枝(或刺果番荔枝), 洗净果实, 四分法切开果实, 去外皮、果籽。用搅拌机搅拌果肉 1 min。取 8 mL 果浆放入 15 mL SPME 专用采集瓶中, 加入 1.5 g 氯化钠和转子, 在恒温水浴锅里 50 $^{\circ}\text{C}$ 预热保温 20 min。将老化后的固相微萃取头通过隔垫插入采集瓶中, 推出纤维头, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下顶空吸附 30 min。后于 GC-MS 进样口已 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 2 min, 进行检测 GC-MS 分析。

2.2.2 气相色谱-质谱分析(GC-MS 分析)

气相色谱条件: Agilent 色谱柱 19091S-433(30 m \times 250 μm , 0.25 μm)毛细管, 不分流进样模式, 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。初始柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2.5 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 160 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min 后停止。载气为高纯氮气(纯度 > 99.999%), 流速为 0.8 mL/min, 恒压 31.1 kPa。

质谱条件: EI 电离方式, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 采集模式为全扫描, 质量扫描范围 50.00~550 u, 溶剂延迟 0.00 min, EMV 模式为增益模式, 增益系数 1.00。

续表1

序号	类别	化合物中文名称	化合物英文名称	分子式	保留时间/min	刺果番荔枝相对百分含量/%	普通番荔枝相对百分含量/%
51	烯烃类	伞花烃	o-cymene	C ₁₀ H ₁₄	14.063	—	6.139
52		β-榄香烯	β-elemene	C ₁₅ H ₂₄	24.933	—	0.223
53		β-石竹烯	caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	25.682	—	0.186
54		香橙烯	aromandendrene	C ₁₅ H ₂₄	26.187	—	0.194
55		丙酮	acetone	C ₃ H ₆ O	1.827	—	1.334
56		2-戊酮	2-pentanone	C ₅ H ₁₀ O	3.434	—	4.809
57		2-庚酮	2-heptanone	C ₇ H ₁₄ O	9.417	—	2.770
58		丁二酮	acetoin	C ₄ H ₈ O ₂	11.138	3.504	0.198
59	酮类	2-壬酮	2-nonalone	C ₉ H ₁₈ O	16.238	0.057	0.547
60		樟脑	camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	17.934	0.056	—
61		薄荷酮	l-menthone	C ₁₀ H ₁₈ O	18.185	—	0.330
62		胡椒酮	piperitone	C ₁₀ H ₁₄ O	21.149	—	0.087
63		乙醛	acetaldehyde	C ₂ H ₄ O	1.621	0.481	0.349
64		正丁醛	n-butyl aldehyde	C ₄ H ₈ O	2.341	1.975	0.766
65	醛类	己醛	hexanal	C ₆ H ₁₂ O	6.329	3.738	—
66		反-2-己烯醛	trans-2-hexenal	C ₆ H ₁₀ O	8.176	5.892	—
67		反, 反-2, 4-己二烯醛	trans,trans-2,4-hexadienal	C ₆ H ₈ O	10.159	0.781	—
68		苯甲醛	benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	11.890	0.163	—
69	酸类	己酸	hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	13.520	0.441	—
70	烷烃类	正己烷	n-hexane	C ₆ H ₁₄	3.445	4.575	—

注: “—”为未检出。

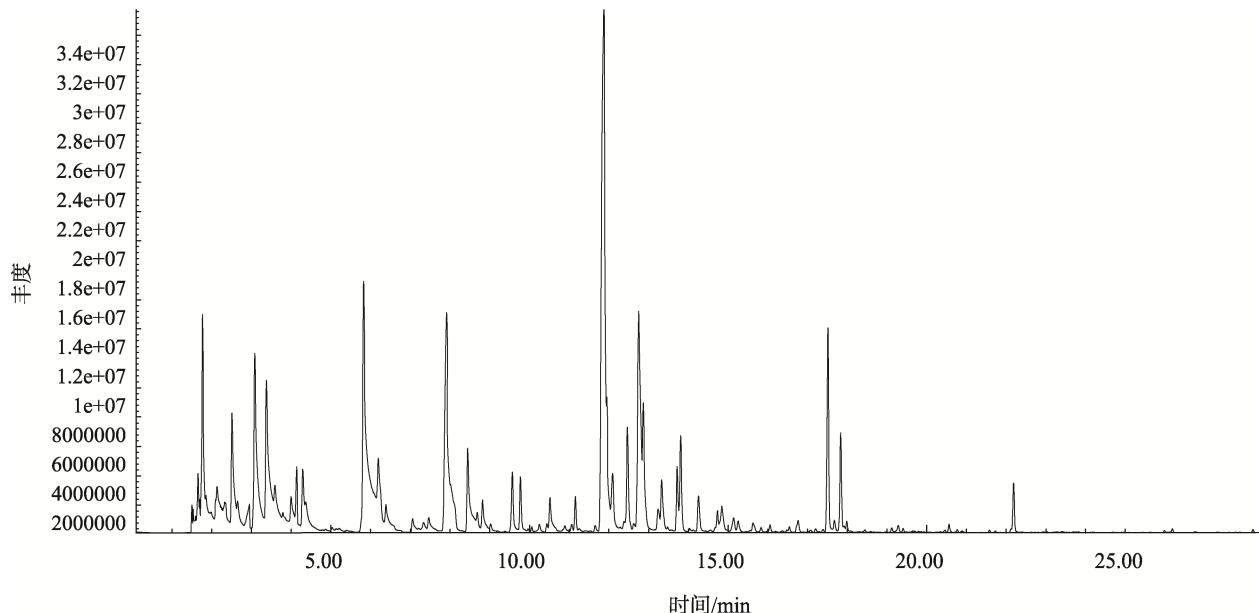


图1 普通番荔枝挥发性香气成分 GC-MS 总离子图
Fig.1 Total ion diagram of volatile aroma components of *Annona squamosa*

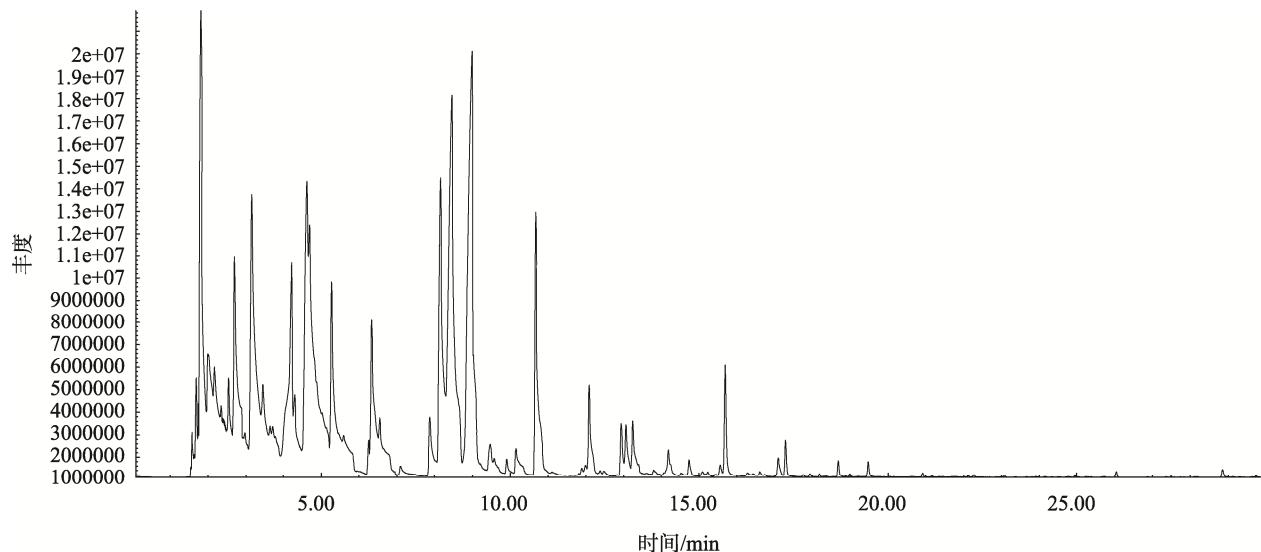


图2 刺果番荔枝挥发性香气成分 GC-MS 总离子图

Fig.2 Total ion diagram of volatile aroma components of *Annona muricata*

表2 普通番荔枝和刺果番荔枝挥发性香气成分组成种类
Table 2 Composition of volatile aroma components of *Annona muricata* and *Annona squamosa*

组分种类化合物数量	醛类	醇类	酯类	酮类	烯烃类	烷烃类	酸类	合计
普通番荔枝	2	17	20	7	11	0	0	57
刺果番荔枝	6	12	9	3	1	1	1	33

4 结 论

本文利用 HS-SPME 的高效、准确、快速、方便的特点, 对普通番荔枝和刺果番荔枝做挥发性香气成分提取, 并通过 GC-MS 对 2 者挥发性香气成分对比分析。发现普通番荔枝所检测出的挥发性香气成分组成种类数量上比刺果番荔枝多, 且因酯类、醇类化合物占绝大多数, 使得普通番荔枝在香气上比刺果番荔枝果香饱满丰富且有层次, 但是刺果番荔枝虽果香不足, 青香种类少, 可其青香化合物含量多, 对比普通番荔枝在青香表现上个性突出明显, 且还含有普通番荔枝所没有的己酸, 因此刺果番荔枝虽则香气上比普通番荔枝要单薄且偏重青香, 但却又更加酸香青香明显突出。实验中仅采用 HS-SPME 联动 GC-MS 的方法对香气物质进行数据分析并结合香料材料简单分析其香气物质的归类, 部分微量的香气物质可能未能被有效检测归类, 未来应当结合电子鼻等手段进一步深入研究, 以期可以更为准确的将两者香气归类整合。

参考文献

- [1] 刘友接, 刘荣章. 福建省番荔枝产业发展现状及展望[J]. 东南园艺, 2018, 6(6): 45–47.
- Liu YJ, Liu RZ. Current status and prospects of the development of *Annona squamosa* industry in Fujian province [J]. Southeast Horticult,
- [2] 林燕文. 番荔枝及其在食品工业中的应用现状和开发前景[J]. 山西食品工业, 2004, 4: 22–23.
- Lin YW. The application status and development prospect of lychee and its application in food industry [J]. Shanxi Food Ind, 2004, 4: 22–23.
- [3] 韩锐, 张园娇, 陈亚运, 等. 番荔枝果实多糖及抗氧化活性比较[J]. 食品科技, 2018, 43(11): 190–195.
- Han R, Zhang YJ, Chen YY, et al. Extracted and antioxidant activities of crude polysaccharides from *Annona squamosa* L. fruit [J]. Food Sci Technol, 2018, 43(11): 190–195.
- [4] 程志华, 龚霄, 刘洋洋, 等. 番荔枝生物学特性及其研究进展[J]. 农产品加工, 2018, (15): 85–88, 93
- Cheng ZH, Gong Y, Liu YY, et al. Review of biological characteristics and research progress of *Annona squamosa* [J]. Farm Prod Process, 2018, (15): 85–88, 93
- [5] 丁利君, 周燕芳, 张琳琳. 复合果胶酶法加工番荔枝果汁的工艺及技术参数研究[J]. 食品科学, 2004, (11): 126–131.
- Ding LJ, Zhou YF, Zhang LL. Study on the processing and its technique parameters of custard apple juice with compound pectinase [J]. Food Sci, 2004, (11): 126–131.
- [6] 林达峰, 谷昱, 马微, 等. 释迦果压片糖果的研制[J]. 民营科技, 2017, (9): 80.
- Lin DF, Gu W, Ma W, et al. Development of sika fruit tablets candy [J]. Private Technol, 2017, (9): 80.
- [7] 张巍, 周熙航, 李晓云. 释迦凤梨果脯的加工工艺研究[J]. 农业科技与装备, 2014, (11): 43–45.

- Zhang W, Zhou XH, Li XY. Study on the processing technology of custard apple [J]. Agric Sci Technol Equip, 2014, (11): 43–45.
- [8] 代正福, 彭明. 海南中药资源[M]. 北京: 中国农业出版社, 2009.
- Dai ZF, Peng M. Hainan traditional Chinese medicine resources [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2009.
- [9] Macleod AJ, Pieris NM. Volatile flavor components of soursop (*Annona muricata*) [J]. J Agric Food Chem, 1981, 29(3): 488–490.
- [10] 成翠兰. 刺果番荔枝的化学成分和生物活性研究概况[J]. 热带农业科学, 2001, (5): 62–70.
- Cheng CL. A survey of the chemical constituents and biological activities of *Annona muricata* [J]. Chin J Trop Agric, 2001, (5): 62–70.
- [11] 傅若农. 固相微萃取(SPME)的演变和现状[J]. 化学试剂, 2008, 30(1): 13–22
- Fu RN. Evolution and current status of solid phase microextraction (SPME) [J]. Chem Reagent, 2008, 30(1): 13–22
- [12] 周立华, 龚德华, 李艳. HS-SPME 结合 GC-MS 分析冷冻对欧李果香气的影响[J]. 酿酒科技, 2016, (8): 113–118.
- Zhou LH, Zhai DH, Li Y. Analysis of the effects of freezing on the aroma of *Cerasus humilis* by HS-SPME-GC-MS [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2016, (8): 113–118.
- [13] 陈佳, 邱勇娟, 赖兆荣, 等. 茶树新品系桂红 2 号红茶香气成分分析[J]. 中国热带农业, 2018, (5): 68–72.
- Chen J, Qiu YJ, Lai ZR, et al. Analysis of the aromatic components in the new black tea variety guihong 2 [J]. Chin Trop Agric, 2018, (5): 68–72.
- [14] 范妍, 尹金华, 李昕悦, 等. SPME/GC-MS 法分析不同龙眼品种果实中的香气成分[J]. 热带农业科学, 2014, 34(11): 89–93.
- Fan W, Yin JH, Li XY, et al. Analysis of aromatic compounds in four Longan cultivars by SPME/GC-MS [J]. Chin Trop Agric, 2014, 34(11): 89–93.
- [15] 范妍, 黄旭明, 莫伟钦, 等. SPME/GC-MS 法分析不同荔枝品种果实中的香气成分[J]. 热带农业科学, 2017, 37(6): 72–78.
- Fan Y, Huang XM, Mo WQ, et al. Analysis of aromatic compounds of three litchi cultivars by SPME/GC-MS [J]. Chin Trop Agric, 2017, 37(6): 72–78.
- [16] 张婷, 何攀, 黄云杰, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用法研究枸桔中的香气化合物[J]. 分析试验室, 2017, 36(9): 1076–1079.
- Zhang T, He P, Huang YJ, et al. The study of flavor compounds in poncirus trifoliata by gas chromatography-mass spectrometry coupled with headspace solid phase microextraction [J]. Chin J Anal Lab, 2017, 36(9): 1076–1079.
- [17] 宋世志, 李延菊, 李公存, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术分析草莓芳香成分[J]. 中国果菜, 2017, 37(11): 25–29.
- Song SZ, Li YJ, Li GC, et al. Analysis of aroma components of strawberry by head-space solid phase microextraction coupled with GC-MS [J]. China Fruit Veget, 2017, 37(11): 25–29
- [18] Anh TS, Daryl CJ, Peter JH, et al. Stable isotope dilution assay (SIDA) and HS-SPME-GCMS quantification of key aroma volatiles for fruit and sap of *Australian mango* cultivars [J]. Food Chem, 2017, 221: 613–619.
- [19] Francisco JC, José MMR, María JRM. Assessing a traceability technique in fresh oranges (*Citrus sinensis* L. Osbeck) with an HS-SPME-GC-MS method. Towards a volatile characterisation of organic oranges [J]. Food Chem, 2017, 221: 1930–1938.
- [20] Mayane PS, Giovana AB, Felipe MAS, et al. Phenolic and aroma compositions of pitomba fruit (*Talisia esculenta* Radlk.) assessed by LC-MS/MS and HS-SPME/GC-MS [J]. Food Res Int, 2016, 83: 87–94.
- [21] 卜庆忠, 葛博学, 陈昕晟, 等. 柿果实香气成分 SPME-GC-MS 检测体系的建立[J]. 北方园艺, 2018, (6): 29–33.
- Bu QA, Ge BX, Chen XW, et al. Establishment of SPME-GC-MS detection system for persimmon fruit aroma components [J]. Northern Horticul, 2018, (6): 29–33.
- [22] 孙宝国, 陈海涛. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- Sun BG, Chen HT. Technology of food flavouring [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



雷冬明, 主要研究方向为化妆品及日用化工产品加香研究。

E-mail: 1142290141@qq.com



陈金明, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为香精香料与天然产物分离。

E-mail: 841737945@qq.com