

基于气相色谱-离子迁移谱法分析酸角和甜角中挥发性成分差异

刘吟¹, 段丽萍¹, 陈胜¹, 谭烨¹, 刘莹^{2*}

(1. 武汉黄鹤楼香精香料有限公司, 武汉 430040; 2. 华中农业大学食品科学技术学院, 武汉 430070)

摘要: **目的** 分析酸角和甜角挥发性成分差异。**方法** 采用气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)分析3种酸角和2种甜角挥发性成分及其相对含量, 基于指纹图谱和相对气味活度值(relative odor activity values, ROAV), 结合聚类热图分析酸角和甜角中挥发性成分差异。**结果** 3种酸角和2种甜角样品中共鉴定出48种挥发性成分, 包括16种醛类、11种醇类、6种酯类、5种酸类、5种酮类、2种烯类、2种硫醚类及1种吡嗪类。酸角样品中醛类(26.38%~31.82%)、酯类(18.81%~23.12%)、酸类(9.27%~12.03%)、烯类(1.05%~1.35%)物质相对含量明显高于甜角, 而甜角样品中酮类(25.13%~27.36%)、醇类(19.60%~21.32%)物质相对含量高于酸角。通过构建特征挥发性成分指纹图谱并结合ROAV筛选出16种关键特征挥发性成分, 分别为5-甲基糠醛、糠醛、5-羟甲基糠醛、乙酸甲酯、己酸乙酯、苯甲醛、异戊醛、异戊醇、1-戊烯-3-醇、 β -罗勒烯、(E)-2-庚烯醛、庚醛、辛醛、2,3-丁二醇、糠(基)硫醇和甲基庚烯酮, 共同构成了酸角和甜角丰富的果甜香特征香气的主体。丁酸为酸角关键挥发性成分, 醋酸和丙酸等酸类挥发性成分相对含量较高且对总体香气具有重要修饰作用, 可能赋予了酸角较明显的酸香。**结论** GC-IMS技术能够有效区分酸角和甜角, 利用指纹图谱和聚类热图能够直观看出其挥发性成分的差异, 可为酸角和甜角的识别及精细化开发利用提供数据参考。

关键词: 酸角; 甜角; 挥发性成分; 气相色谱-离子迁移谱法

Differential analysis of volatile components in sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L. based on gas chromatography-ion mobility spectrometry

LIU Yin¹, DUAN Li-Ping¹, CHEN Sheng¹, TAN Ye¹, LIU Ying^{2*}

(1. Wuhan Huanghelou Essence and Flavor Co., Ltd., Wuhan 430040, China; 2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the difference of volatile components between sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L.. **Methods** The volatile components and relative content of 2 kinds of sour varieties and 3 kinds of sweet varieties of *Tamarindus indica* L. were analyzed by gas chromatography-ion mobility

基金项目: 湖北省农业科技创新中心农产品加工与综合利用项目(2021-620-000-001-031)

Fund: Supported by the Agricultural Science and Technology Innovation Center of Hubei Province, Agricultural Products Processing and Comprehensive Utilization (2021-620-000-001-031)

*通信作者: 刘莹, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品风味化学。E-mail: yingliu@mail.hzau.edu.cn

*Corresponding author: LIU Ying, Ph.D, Associate Professor, Huazhong Agricultural University, No.1, Shishan Street, Hongshan District, Wuhan 430070, China. E-mail: yingliu@mail.hzau.edu.cn

spectrometry (GC-IMS), and differences of volatile components between sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L. were analyzed by clustering heat map based on the fingerprint and relative odor activity values (ROAV).

Results A total of 48 volatile components were identified in 2 kinds of sour varieties and 3 kinds of sweet varieties of *Tamarindus indica* L., including 16 kinds of aldehydes, 11 kinds of alcohols, 6 kinds of esters, 5 kinds of acids, 5 kinds of ketones, 2 kinds of alkenes, 2 kinds of thioethers and 1 kind of pyrazine. The relative content of aldehydes (26.38%–31.82%), esters (18.81%–23.12%), acids (9.27%–12.03%) and alkenes (1.05%–1.35%) in sour variety of *Tamarindus indica* L. samples was significantly higher than sweet variety of *Tamarindus indica* L. samples. Otherwise, the relative content of ketones (25.13%–27.36%), alcohols (19.60%–21.32%) was higher than sour variety of *Tamarindus indica* L.. By constructing the fingerprint of characteristic volatile components and combining the ROAV, 16 kinds of key characteristic volatile components were screened, namely 5-methylfurfural, furfural, 5-hydroxymethylfurfural, methyl acetate, ethyl hexanoate, benzaldehyde, isovaleral, isoamyl alcohol, 1-penten-3-ol, β -ocimonal, (*E*)-2-heptenal, heptanal, octanal, 2,3-butanediol, furfuryl (base) thiol and methylheptenone, which formed the main flavor substances of fruity and sweet in *Tamarindus indica* L.. Butyric acid is the key volatile component of sour variety of *Tamarindus indica* L., the content of acetic acid and propionic acid was higher in sour variety of *Tamarindus indica* L., which had an important modification effect on the overall aroma, providing more obvious sour aroma. **Conclusion** GC-IMS can effectively distinguish the sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L., and the differences of volatile components can be visually seen by fingerprint and cluster heat map, which provides data basis for the the identification and fine development and utilization of sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L..

KEY WORDS: sour variety of *Tamarindus indica* L.; sweet variety of *Tamarindus indica* L.; volatile compounds; gas chromatography-ion mobility spectrometry

0 引言

酸角(*Tamarindus indica* L.)又名罗望子、酸豆,属于豆科(Leguminosae)罗望子属(*Tamarindus*)^[1],喜炎热气候,生长在年均气温 18~24℃,年降雨量 500~1200 mm 地区,我国云南等南方诸省及东南亚各国均有广泛种植^[2-4]。成熟酸角果肉呈棕褐色,粘附于果核上,味酸。在全球各地引种过程中,个别植株发生变异,出现了果肉厚、味甜的品种,被称为甜角^[5]。酸角和甜角均富含有机酸、糖类、维生素、蛋白质、游离氨基酸、矿物质等营养成分^[6-7],可鲜食或加工成糖果^[8]、糕点^[9-10]或饮品^[11]等。国内外关于酸角的研究主要集中在果实形态特征^[12-13]、营养成分^[14]、药用价值^[15]、繁殖技术^[16]、提取物及果肉深加工食品的开发^[17-19]等方面,其中,王兵益等^[20]对比研究了酸角及 3 个甜角品种的果实形态特征及营养成分,认为甜角果实比酸角大,且更加饱满,两者的维生素 C、总糖和总酸含量差异显著,最终形成了不同的“甜”“酸”口感。吴领凤^[21]采用高效液相色谱-质谱法分析比较了 3 种酸角和 4 种甜角果肉中糖类、酸类和酚类物质,该研究同时采用固相微萃取结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测了海南产酸角制成发酵饮料中的挥发性成分,其中乙酸乙酯、乙醇和乙酸提供了主要香气。然而,随着酸角果肉提取物和深加工食品的不断开发,挥发性风味物质作为酸角重要的品质评判指标之一,目前尚缺乏系统性研究,这在

一定程度上制约了酸角深加工和精细化开发利用。现有报道中, WONG 等^[22]采用 GC-MS 分析酸角果肉提取物中挥发性成分,鉴定出主要成分为糠醛(38.2%)、棕榈酸(14.8%)、油酸(8.1%)和苯乙醛(7.5%)等物质。JORGE 等^[23]检测出古巴产酸角果肉提取物中约有 3 mg/kg 挥发性化合物,共鉴定出 81 种化合物,其中糠醛、苯甲醛和棕榈酸为挥发性主要成分。综上,关于酸角挥发性成分研究多集中于果肉饮料或果肉提取物,而关于酸角果肉挥发性成分及酸角、甜角挥发性成分差异分析的研究鲜有报道。

气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS)是近年来发展起来的检测样品挥发性成分的新技术^[24],与常用 GC-MS 相比,具有分析高效、操作简便、灵敏度高及运行成分低等优势,已广泛应用于食品挥发性风味分析与检测领域^[25-27]中。本研究拟采用 GC-IMS 分析酸角和甜角挥发性成分的差异性,以期对酸角风味品质评价及其更好地合理利用果肉提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

3 种酸角和 2 种甜角均由湖北济康药业有限公司提供,酸角 1 号产地为云南,酸角 2 号、3 号产地为泰国,甜角 1 号、2 号产地为泰国。

2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮混合液标准品(1 mg/L, 德国 G.A.S.公司)。

1.2 仪器与设备

MXT-5 色谱柱(15 m×0.53 mm, 1.0 μm)(美国 Restek 公司); FlavourSpec[®]气相离子迁移谱联用仪(德国 G.A.S.公司); AB135-S 型分析天平(精度 0.1 mg, 瑞士 Mettler Toledo 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

酸角和甜角样品去壳, 分别称取 2.0 g 果肉置于 20 mL 顶空进样瓶中, 密封备用。每个样品取两份平行样。

1.3.2 GC-IMS 分析方法

顶空进样条件: 孵育温度 60°C, 孵育时间 10 min, 孵化转速 500 r/min, 进样针温度 85°C, 进样体积 500 μL

GC-IMS 条件: MXT-5 色谱柱(15 m×0.53 mm, 1.0 μm), 柱温 60°C, 分析时间 30 min, 载气高纯 N₂(纯度≥99.999%), IMS 温度 45°C, 漂移气流速 150 mL/min, 载气流速: 初始 2 mL/min 保持 2 min, 2~10 min 内线性增至 10 mL/min, 10~25 min 内线性增至 100 mL/min 后保持 5 min。

1.3.3 关键特征挥发性成分的评价方法

采用杜晓兰等^[28]的相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)评价酸角和甜角中各特征挥发性成分的香气贡献程度。

1.3.4 数据处理

使用 GC-IMS 仪器配套的分析软件 Vocal 进行信息采

集和分析。应用软件内置 Reporter 和 Gallery Plot 插件绘制样品挥发性成分二维图谱和指纹图谱, 采用正构酮 C₄~C₉ 作为外标物质计算挥发性成分的保留指数^[29], 并与应用内置的美国国家标准技术研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)和 IMS 数据库匹配, 对挥发性成分进行定性分析, 按峰面积归一化法计算各挥发性成分相对含量。运用 Origin 2019b 软件进行聚类热图分析。

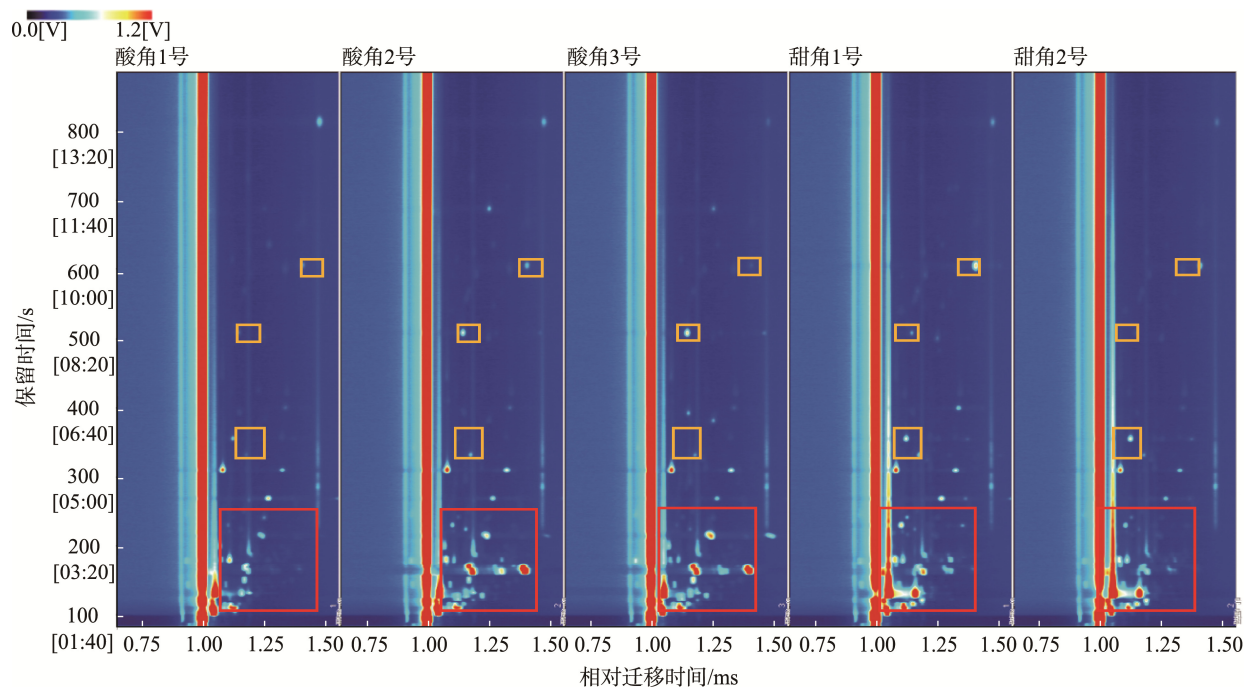
2 结果与分析

2.1 酸角和甜角 GC-IMS 挥发性成分二维谱图分析

甜角和酸角挥发性成分二维图谱见图 1。可以直观比较 5 种样品挥发性成分的差异^[30]。由图 1 可以看出, 酸角和甜角中的挥发性成分种类和含量在 GC-IMS 特征谱图信息上呈现出明显的差异, 如图 1 中红色框所示; 而酸角样品之间和甜角样品之间的同一挥发性成分的含量也有一定差异, 如图 1 中黄色框所示。

2.2 酸角和甜角中挥发性成分分析

从酸角和甜角样品中共检测出 65 个信号峰, 共鉴定出 48 种挥发性成分(单体和二聚体仅计算 1 次), 结果见表 1。由表 1 可以看出, 鉴定出的挥发性成分包括 16 种醛类、6 种酯类、11 种醇类、5 种酸类、5 种酮类、1 种吡嗪类、2 种烯类和 2 种硫醚类, 由此可见, 酸角和甜角挥发性成分以醛类和醇类化合物种类居多。



注: 整个图背景为蓝色, 横坐标 1.0 处红色垂直线为经归一化处理后的反应离子峰, 两侧的点代表一种挥发性成分, 白色表示含量较低, 红色表示含量较高, 颜色越深表示含量越高。

图 1 酸角和甜角样品挥发性成分 GC-IMS 二维谱图

Fig.1 GC-IMS two-dimensional spectra of volatile compounds in sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L. samples

表1 酸角和甜角样品部分挥发性成分定性结果

Table 1 Qualitative results of some volatile compounds in sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L. samples

序号	中文名称	CAS	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间 (归一化后)/ms	气味特征
	醛类					
1	丁醛	C123728	592.9	142.277	1.28326	辛辣味、可可味
2	壬醛	C124196	1103.3	812.527	1.48392	油脂味、甜橙味
3	辛醛	C124130	1009.5	606.308	1.41393	水果味
	辛醛二聚体	C124130	1009.1	605.604	1.81357	
4	苯甲醛	C100527	961.7	509.437	1.14859	杏仁味、果香味
	苯甲醛二聚体	C100527	961.8	509.64	1.4642	
5	糠醛	C98011	829.8	311.642	1.08595	甜味
	糠醛二聚体	C98011	828.8	310.499	1.32648	
6	2-己烯醛	C505577	848.2	333.011	1.18115	绿叶香味
	2-己烯醛二聚体	C505577	847.1	331.639	1.50709	
7	庚醛	C111717	899	400.506	1.34026	果香味、青草味
8	(E)-2-庚烯醛	C18829555	957.6	501.423	1.2521	辛辣味、水果味
9	(E)-2-戊烯醛	C1576870	749.5	231.013	1.10488	蜡质味、水果味
	(E)-2-戊烯醛二聚体	C1576870	748	229.678	1.35891	
10	洋茉莉醛丙二醇缩醛	C61683996	761.4	241.95	1.12939	果香味
	洋茉莉醛丙二醇缩醛二聚体	C61683996	762.5	242.959	1.25025	
11	2-甲基丙烯醛	C78853	561.2	131.109	1.21938	花香味
12	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C4313035	1019.1	624.643	1.19188	油脂味
13	异戊醛	C590863	645.2	162.869	1.40219	果干味
14	乙醛二乙缩醛	C105577	732.6	216.301	1.12945	坚果味、泥土味
15	5-甲基糠醛	C620020	959.3	432.914	1.14910	焦糖味
16	5-羟甲基糠醛	C67470	1225.2	441.829	1.15721	烟草味
	酯类					
17	甲酸异戊酯	C110452	788.8	268.883	1.27091	水果香味、酒香味
18	丁酸乙酯	C105544	789.1	269.178	1.5568	菠萝香味
	乙酸甲酯	C79209	525.5	119.574	1.04036	水果味、酒香味
19	乙酸甲酯二聚体	C79209	532.9	121.875	1.18646	
20	己酸乙酯	C123660	1007.6	602.792	1.34172	甜味、水果味
21	丁酸丙酯	C105668	886.6	382.407	1.25805	甜味、果香味
22	丙位丁内酯	C96480	926.8	445.532	1.08034	奶油味
	醇类					
23	2,3-丁二醇	C513859	789.2	269.279	1.36671	水果味、奶油味
24	异丙硫醇	C75332	564.5	132.24	1.16046	洋葱味
25	叔丁醇	C75650	516.2	116.719	1.15042	樟脑味
26	3-甲基-3-丁烯-1-醇	C763326	742.2	224.474	1.16122	甜味、威士忌味
27	丙硫醇	C107039	617.6	151.669	1.17379	刺激性气味
	丙硫醇二聚体	C107039	616.8	151.361	1.36954	
28	丙醇	C71238	547.7	126.625	1.12376	酒香、果香味
29	异戊醇	C123513	732	215.783	1.24566	白兰地味、辛辣味
	异戊醇二聚体	C123513	731.9	215.649	1.48863	
30	糠(基)硫醇	C98022	912.5	421.826	1.12303	咖啡香、肉香味
	糠(基)硫醇二聚体	C98022	911.5	420.252	1.34748	
31	1-戊烯-3-醇	C616251	665.3	171.536	1.35464	水果香味
	1-戊烯-3-醇二聚体	C616251	691.8	184.424	1.35946	
32	桉叶油醇	C470826	1023.9	634.077	1.27249	樟脑味、药草香味
33	正己醇	C111273	868.7	358.574	1.32261	绿叶味、水果味
	酸类					
34	丙酸	C79094	683.8	179.911	1.11099	辛辣味、酸味
	丙酸二聚体	C79094	684.7	180.352	1.27111	
35	醋酸	C64197	653.9	166.572	1.18262	刺激性酸味

表 1(续)

序号	中文名称	CAS	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间 (归一化后)/ms	气味特征
36	异戊酸	C503742	841.9	325.598	1.20947	酸败气味
37	丁酸	C107926	816.3	296.853	1.15855	刺激性酸味
38	异丁酸	C79312	770.7	250.856	1.16916	刺激性酸味
酮类						
39	3-羟基-2-丁酮	C513860	712.7	200.139	1.07336	奶油味
	3-羟基-2-丁酮二聚体	C513860	711.6	199.232	1.32598	
40	甲基庚烯酮	C110930	991.1	570.291	1.17095	水果香味
41	2-己酮	C591786	787.3	267.417	1.19132	DNC
42	1-戊烯-3-酮	C1629589	686.4	181.115	1.08021	辛辣味
	1-戊烯-3-酮二聚体	C1629589	687.8	181.782	1.30703	
43	2,3-戊二酮	C600146	654.9	166.988	1.289	奶油味、坚果味
吡嗪类						
44	2-乙基-5-甲基吡嗪	C13360640	1001.5	591.396	1.20726	咖啡味、坚果味
烯类						
45	水芹烯	C99832	1006.5	600.581	1.21668	薄荷、松节油香
46	β -罗勒烯	C13877913	1049.5	686.961	1.254	药草香、果香味
硫醚类						
47	二丙硫醚	C111477	895.3	394.817	1.15449	蒜味
48	二烯丙基硫醚	C592881	866.7	355.96	1.12684	蒜味、辣椒味

注: 表中气味特征来源于网站 <http://www.thegoodscentscompany.com/search2.html>; DNC 表示未确定。

由图 2 可以看出, 酸类(9.27%~12.03%)、醛类(26.38%~31.82%)、酯类(18.81%~23.12%)、烯类(1.05%~1.35%)在酸角中的含量较高, 醇类(19.60%~21.32%)、酮类(25.13%~27.36%)在甜角中的含量较高, 而吡嗪类(0.24%~0.42%)和硫醚类(0.80%~1.19%)在酸角和甜角中含量差异不明显。酸类物质一般具有刺激的酸味, 醛类和醇类物质大多具有青草香、果香、花香, 烯类物质具有果香、辛香, 部分酮类物质具有水果香气和新鲜清香气, 这些挥发性成分的差异, 可能是酸角与甜角果香浓郁, 以及酸角酸香特征较为突出的原因。

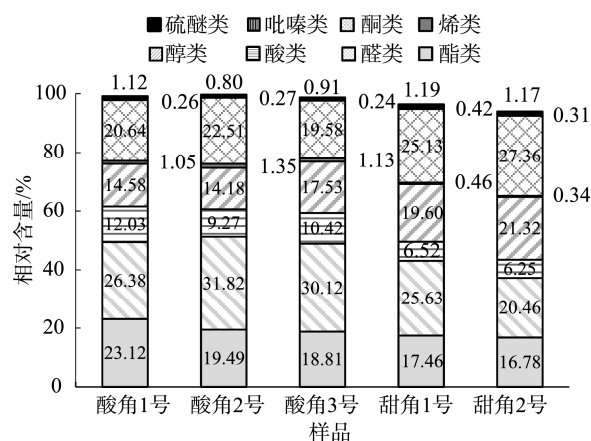


图 2 酸角和甜角样品挥发性成分的相对含量差异

Fig.2 Relative content differences of volatile compounds in sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L. samples

2.3 酸角和甜角中挥发性成分指纹图谱分析

利用 Gallery Plot 插件绘制 5 种酸角和甜角样品中挥发性成分指纹图谱(图 3), 酸角和甜角样品挥发性成分指纹图谱大致可分为 3 个不同区域。红色框部分为 5 种酸角和甜角样品中共有的且相对含量较高的挥发性成分, 包括 5-甲基糠醛(2.68%~2.95%)、糠醛(5.37%~7.40%)、5-羟甲基糠醛(0.82%~1.36%)、甲酸异戊酯(1.74%~3.24%)、乙酸甲酯(10.76%~20.58%)、己酸乙酯(1.94%~4.24%)、异丁酸(0.21%~0.48%)。黄色框部分为 3 种酸角样品中特征挥发性成分, 绿色框部分为 2 种甜角样品中特征挥发性成分。由指纹图谱可以看出, 酸角样品中醋酸(5.53%~7.68%)、丙酸(2.77%~4.84%)、丁酸(0.37%~0.47%) 3 种酸类, 苯甲醛(2.17%~3.25%)、异戊醛(4.87%~10.16%) 2 种醛类, 桉叶油醇(0.013%~0.016%)、正己醇(0.17%~0.38%)、异戊醇(2.87%~5.33%)、1-戊烯-3-醇(0.93%~1.86%)、3-甲基-3-丁烯-1-醇(0.39%~0.81%) 5 种醇类, β -罗勒烯(0.90%~1.26%)、水芹烯(0.032%~0.048%) 2 种烯类的相对含量较高。而甜角样品中(E)-2-庚烯醛(0.34%~0.61%)、庚醛(0.98%~1.41%)、辛醛(1.55%~2.81%)、(E)-2-戊烯醛(2.20%~2.64%)、乙醛二乙缩醛(0.31%~0.45%) 5 种醛类, 2,3-丁二醇(11.22%~18.57%)、糠(基)硫醇(0.22%~0.24%) 2 种醇类及甲基庚烯酮(15.48%~19.34%)相对含量较高, 可能更多地赋予甜角偏甜且果香香味。因此, 依据上述挥发性成分有无或相对含量的差异可实现对酸角和甜角的有效区分。

2.4 酸角和甜角中关键挥发性成分分析

利用各挥发性成分的相对含量和感觉阈值计算相应的 ROAV, 确定酸角和甜角中关键挥发性成分。由表 2 可知, 酸角和甜角样品中共有 16 种挥发性成分 ROAV>1, 分别为糠(基)硫醇、异戊醛、己酸乙酯、辛醛、甲基庚烯酮、庚醛、(E)-2-庚烯醛、5-甲基糠醛、糠醛和 5-羟甲基糠醛等, 这些物质是酸角和甜角样品的关键挥发性成分。其中 5-甲基糠醛、糠醛、5-羟甲基糠醛均属于含氧的呋喃类化合物, 具有持久的焦糖甜味^[32-33], 被证实是酸角提取物中重要的挥发性成分^[34-35]; 由表 1 可知, 乙酸甲酯、己酸乙酯、苯甲醛、异戊醛、异戊醇、1-戊烯-3-醇、 β -罗勒烯、(E)-2-庚烯醛、庚醛、辛醛、2,3-丁二醇和甲基庚烯酮等挥发性物质具有丰富的水果香气, 共同构成了酸角和甜角的特征香气的主体。酸角样品中丁酸的 ROAV>1, 为酸角关键挥发性成分, 醋酸和丙酸等挥发性

成分在酸角样品中的 ROAV 在 0.1 与 1 之间, 对酸角样品的总体香气具有重要修饰作用, 可能赋予了酸角较明显的酸香, 而在甜角样品中 ROAV<0.1(除丁酸外), 并非关键挥发性成分或有重要修饰作用的挥发性成分。

2.5 酸角和甜角样品的聚类热图分析

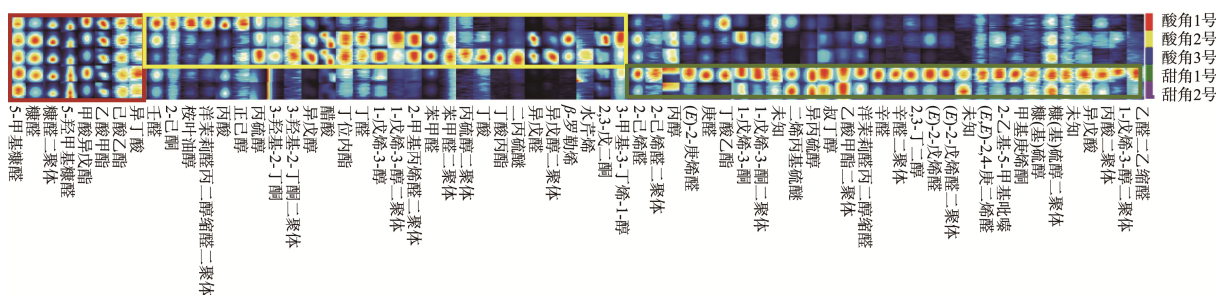
将 5 种酸角和甜角样品挥发性成分的相对含量测定数据经归一化处理后, 使用 Origin 2019b 软件绘制聚类热图, 见图 4。酸角和甜角可聚为 3 类, 其中泰国产酸角和泰国产甜角各聚为一类, 云南产酸角聚为一类。酸角和甜角挥发性成分差异较大, 且我国云南产酸角中异丁酸、丙酸等酸类, 正己醇、桉叶油醇等醇类, 甲酸异戊酯、丁酸乙酯等酯类及壬醛等挥发性成分含量均高于泰国产酸角。但由于缺少云南甜角的样本, 目前无法判断是否会由于地理环境和气候因子的差异对酸角和甜角挥发性成分产生影响, 后续还需进一步分析。

表 2 酸角和甜角挥发性成分的阈值及 ROAVs

Table 2 Threshold values and ROAVs of volatile compounds in sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L. samples

挥发性成分	阈值 ^[36-37] /($\mu\text{g/L}$)	ROAVs				
		酸角 1 号	酸角 2 号	酸角 3 号	甜角 1 号	甜角 2 号
5-甲基糠醛	20	100	100	100	100	100
糠醛	3000	1.67	1.82	1.79	1.46	1.24
5-羟甲基糠醛	340	2.55	2.08	1.77	2.89	2.44
甲酸异戊酯	—	—	—	—	—	—
乙酸甲酯	1700	8.21	6.69	6.15	4.58	4.52
己酸乙酯	1	2876.28	1618.50	1268.19	2223.78	1345.09
异丁酸	8100	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
醋酸	22000	0.17	0.24	0.26	<0.1	<0.1
丙酸	20000	0.16	0.10	0.10	<0.1	<0.1
丁酸	240	1.05	1.19	1.44	0.33	0.34
苯甲醛	350	4.20	5.18	6.78	2.17	3.21
异戊醛	0.2	3651.76	3793.66	3528.10	304.84	168.76
桉叶油醇	12	0.90	0.97	0.81	0.71	0.69
正己醇	2500	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
异戊醇	250	7.78	11.10	15.58	1.91	2.38
1-戊烯-3-醇	400	1.58	2.64	3.39	2.19	1.65
3-甲基-3-丁烯-1-醇	—	—	—	—	—	—
β -罗勒烯	34	17.99	27.60	22.30	5.01	5.25
水芹烯	40	0.55	0.89	0.77	0.91	0.75
(E)-2-庚烯醛	3	54.94	70.37	34.97	146.21	78.93
庚醛	3	171.90	164.19	138.37	339.19	224.68
辛醛	0.7	1086.11	861.19	527.87	2907.39	1532.92
(E)-2-戊烯醛	1500	0.39	0.61	0.18	1.27	1.01
乙醛二乙缩醛	50	0.70	0.97	0.64	1.08	1.02
2,3-丁二醇	6	36.33	28.59	24.33	86.26	57.93
糠(基)硫醇	0.005	4339.34	4111.02	4098.42	4508.94	4022.69
甲基庚烯酮	50	261.92	197.50	207.92	224.12	267.00

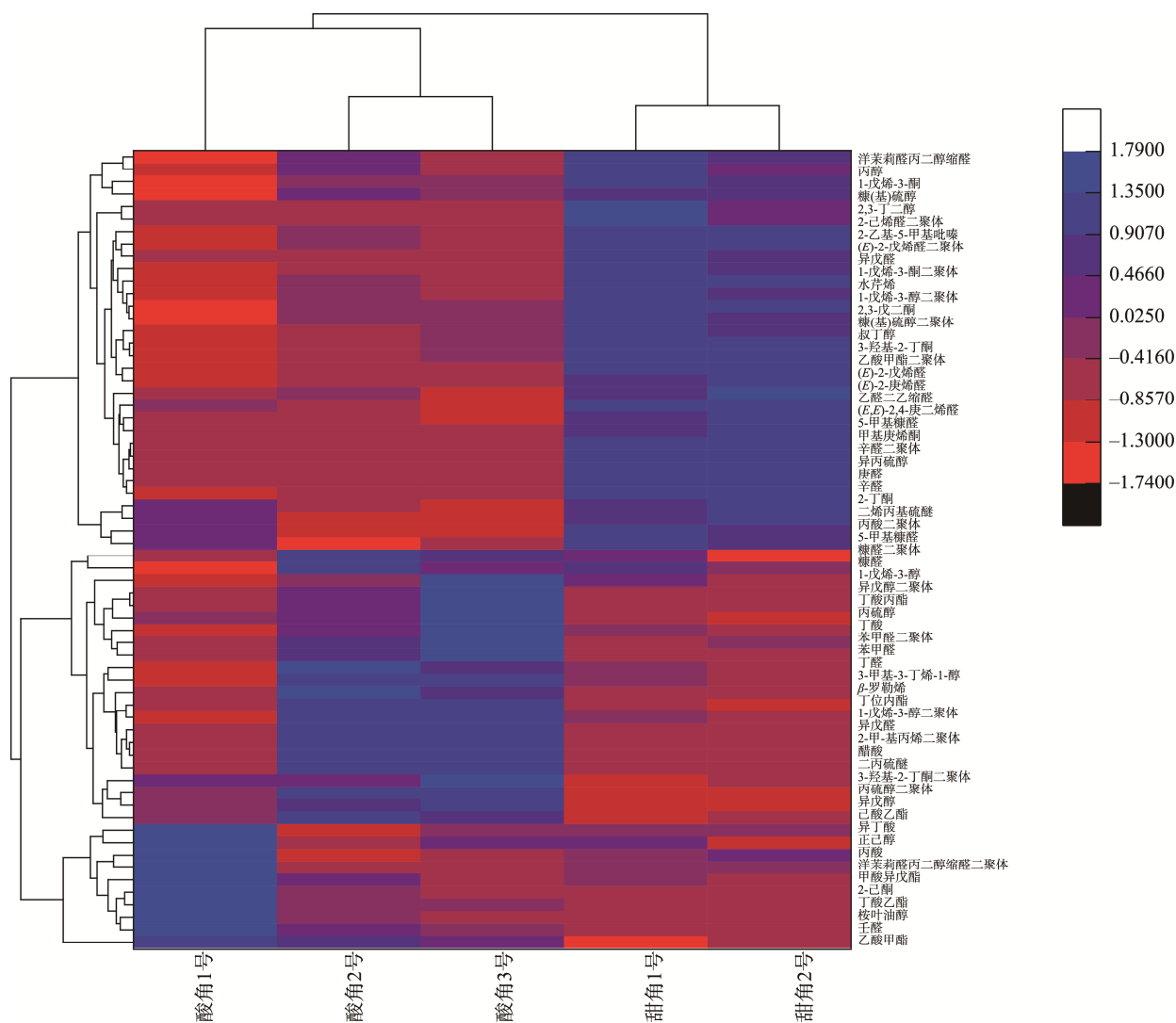
注: 表中阈值取水样中香气阈值; —表示未查阅到。



注: 每个信号点代表一种挥发性成分, 点颜色的深浅和点范围大小代表挥发性成分的相对含量, 颜色越深、范围越大表示含量越高^[31]; 每一行代表不同酸角和甜角样品中选取的全部信号峰; 每一列代表同一挥发性成分在不同样品中的差异。

图 3 酸角和甜角样品挥发性成分指纹图谱

Fig.3 Fingerprint of volatile compounds in sour variety and sweet variety of *Tamarindus indica* L. samples



注: 颜色由红到蓝代表相对含量由低到高。

图 4 不同产地酸角和甜角样品挥发性成分聚类热图

Fig.4 Cluster heat map analysis of volatile compounds in *Tamarindus indica* L. samples

3 结 论

本研究采用 GC-IMS 技术对酸角和甜角中挥发性成

分差异进行了对比分析, 共鉴定出 48 种挥发性成分, 以醛类和醇类化合物种类居多, 总体而言, 酸角样品中醛类 (26.38%~31.82%)、酯类 (18.81%~23.12%)、酸类 (9.27%~

12.03%)、烯类(1.05%~1.35%)物质相对含量较高,而甜角中酮类(25.13%~27.36%)、醇类(19.60%~21.32%)物质相对含量较高。通过构建特征挥发性成分指纹图谱并结合ROAV筛选出16种关键特征挥发性成分,共同构成了酸角和甜角丰富的果甜香特征香气的主体。酸角中丁酸为关键挥发性成分,醋酸和丙酸等酸类挥发性成分相对含量较高且对总体香气具有重要修饰作用,可能赋予了酸角较明显的酸香。GC-IMS能够快速、准确地地区分酸角和甜角,利用指纹图谱和聚类热图能够直观看出不同酸角和甜角挥发性成分的差异,可为酸角和甜角的识别及精细化开发利用提供数据参考。

本研究初步发现云南产酸角与泰国产酸角部分挥发性成分相对含量存在差异,但由于样本量有限,未来还需要分析比较更多不同产地的酸角和甜角样品,进一步明确地理环境或气候因子等因素是否会对酸角和甜角的挥发性成分产生影响。

参考文献

- [1] 瞿文林, 马开华, 宋子波, 等. 酸角种质资源的保护和利用研究进展[J]. 热带作物学报, 2020, 41(1): 202-209.
QU WH, MA KH, SONG ZB, *et al.* Advances in protection and utilization of *Tamarindus indica* L. germplasm resources [J]. Chin J Trop Crops, 2020, 41(1): 202-209.
- [2] 刘海刚, 段日汤, 何璐, 等. 酸角品质评价指标的选择[J]. 热带作物学报, 2011, 32(9): 1610-1614.
LIU HG, DUAN RT, HE L, *et al.* Selection of quality evaluation indices for *Tamarind* [J]. Chin J Trop Crops, 2011, 32(9): 1610-1614.
- [3] AIRAODION A, AYITA E, OLUBA S, *et al.* Chemical composition and nutraceutical potential of velvet tamarind (*Dialium guineense* wild) fruit pulp [J]. Genet Mol Biol, 2021. DOI: 10.9734/AJBGMB/2021/v9i230211
- [4] KURU P. *Tamarindus indica* and its health related effects [J]. Asian-Pac J Trop Biomed, 2014, 4(9): 676-681.
- [5] 王兵益, 杨时宇, 李体初, 等. 云南甜角生长规律及气候因子对其生长的影响[J]. 西部林业科学, 2016, 45(2): 41-45.
WANG BY, YANG SY, LI TC, *et al.* Growth regularity and the effect of climatic factors on *Tamarindus indica* [J]. J West Chin Forest Sci, 2016, 45(2): 41-45.
- [6] OKELLO J, OKULLO JBL, ELIU G, *et al.* Mineral composition of *Tamarindus indica* L. (tamarind) pulp and seeds from different agroecological zones of Uganda [J]. Food Sci Nutr, 2017, 5(5): 956-966.
- [7] 李维熙, 王威, 杨柏荣, 等. 酸角的化学成分及生物活性研究现状[J]. 国际药学研究杂志, 2016, 8(4): 697-704.
LI WX, WANG W, YANG BR, *et al.* Current research status on chemical components and biological activities of *Tamarindus indica* Linn [J]. J Int Pharm Res, 2016, 8(4): 697-704.
- [8] 彭彰智, 孙志强, 王京法, 等. 酸角软糖的制作工艺研究[J]. 食品与营养科学, 2018, 7(3): 195-203.
PENG ZZ, SUN ZQ, WANG JF, *et al.* Development of *Tamarindus indica* Linn soft sweets [J]. J Int Pharm Res, 2018, 7(3): 195-203.
- [9] 李泽东, 李兵, 张茜莹, 等. 普洱茶酸角果糕加工工艺的研究[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(9): 45-50, 107.
LI ZD, LI B, ZHANG QY, *et al.* Development of Pu-erh tamarind preserved fruit [J]. Food Res Dev, 2018, 39(9): 45-50, 107.
- [10] 曹森, 化志秀, 童斌, 等. 响应面法优化酸角海绵蛋糕的制作工艺[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(12): 164-169.
CAO S, HUA ZX, TONG B, *et al.* Optimization of preparation technology of tamarind sponge cake by response surface methodology [J]. Food Res Dev, 2019, 40(12): 164-169.
- [11] 吴领风, 韦双, 陈莹, 等. 低聚果糖对植物乳杆菌A33发酵酸角汁的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 122-129.
WU LF, WEI S, CHEN Y, *et al.* Effects of fructooligosaccharides on tamarind juice fermented by *Lactobacillus plantarum* A 33 [J]. Food Sci, 2021, 42(4): 122-129.
- [12] 钟圣赞, 符溶, 杜尚嘉, 等. 海南岛不同产区酸角品质评价指标的选择[J]. 热带农业科学, 2021, 41(6): 32-37.
ZHONG SY, FU R, DU SJ, *et al.* Selection of quality evaluation factors for tamarind of different origins in Hainan [J]. Chin J Trop Agric, 2021, 41(6): 32-37.
- [13] KIDAHA ML, KARIUKI W, RIMBERIA FK, *et al.* Evaluation of morphological diversity of tamarind (*Tamarindus indica*) accessions from eastern parts of Kenya [J]. J Horticult Forestry, 2019, 11(1): 1-7.
- [14] 袁建, 杨晓琼, 许智萍, 等. 元谋干热河谷甜角和酸角氨基酸组成及矿物质元素含量[J]. 应用与环境生物学报, 2021, 27(2): 374-379.
YUAN J, YANG XQ, XU ZP, *et al.* Characteristics of amino acid composition and mineral elements for *Tamarindus indica* L. in Yuanmou arid-hot valley [J]. Chin J Appl Environ Biol, 2021, 27(2): 374-379.
- [15] VUYVALA B, KUMAR DS, LAKSHMI T. *Tamarindus indica* L. (fabaceae): Extent of explored use in traditional medicine [J]. Asian J Pharm Clin Res, 2020, 13(3): 28-32.
- [16] 夏富娟, 李梦雪, 李体初, 等. 甜角大小孢子发生和雌雄配子体发育及受精过程[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2021, 43(6): 1243-1253.
XIA FX, LI MX, LI TC, *et al.* Megasporogenesis, microsporogenesis, development of male and female gametophytes and fertilization of *Tamarindus indica* L. [J]. J Yunnan Univ (Nat Sci), 2021, 43(6): 1243-1253.
- [17] TRIL U, FEMANDEZ LJ, ALVAREZ JAP, *et al.* Chemical, physicochemical, technological, antibacterial and antioxidant properties of rich-fibre powder extract obtained from tamarind (*Tamarindus indica* L.) [J]. Ind Crop Prod, 2014, 55: 155-162.
- [18] GUO R, LI XJ, CHEN XY, *et al.* An ultrasonic-extracted arabinoglucan from *Tamarindus indica* L. pulp: A study on molecular and structural characterizations [J]. Int J Biol Macromol, 2022, 164: 3687-3697.
- [19] 代建菊, 袁理春, 李茂富, 等. 酸角在食品上的应用研究概述[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(16): 17-20.
DAI JJ, YUAN LC, LI MF, *et al.* Research overview of tamarind application on food [J]. Food Res Dev, 2015, 36(16): 17-20.
- [20] 王兵益, 杨光映, 李体初, 等. 酸角及3个甜角品种的果实形态特征及营养成分分析[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2014, (2): 294-298.
WANG BY, YANG GY, LI TC, *et al.* Pod morphology and main nutritional components of *Tamarindus indica* Linn. [J]. J Yunnan Univ

- (Nat Sci), 2014, (2): 294–298.
- [21] 吴领风. 酸角果肉成分和功能性质分析及发酵饮料工艺研究[D]. 海口: 海南大学, 2020.
- WU LF. Analysis of compositions, functionalities of different Chinese *Tamarindus indica* L. and study on the processing method of tamarind probiotic beverage [D]. Haikou: Hainan University, 2020.
- [22] WONG KC, TAN CP, CHOW CH, *et al.* Volatile constituents of the fruit of *Tamarindus indica* L. [J]. J Essent Oil Res, 1998, 10: 2, 219–221.
- [23] JORGE AP, ROLANDO M, CARLOS V. Volatile components of tamarind (*Tamarindus indica* L.) grown in Cuba [J]. J Essent Oil Res, 2004, 16: 4, 318–320.
- [24] 汤酿, 刘静宜, 陈小爱, 等. 基于 GC-MS 和 GC-IMS 联用法分析不同采收期广佛手精油挥发性成分[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 193–202.
- TANG N, LIU JY, CHEN XAI, *et al.* Analysis of volatile components in essential oil of finger citron from Guangdong Province at different picking times by GC-MS and GC-IMS [J]. Food Sci, 2021, 42(16): 193–202.
- [25] HAN YQ, WANG C, ZHANG XL, *et al.* Characteristic volatiles analysis of Dongbei Suancai across different fermentation stages based on HS-GC-IMS with PCA [J]. J Food Sci, 2022, 87: 612–622.
- [26] ZHANG H, WANG Y, FENG X, *et al.* The analysis of changes in nutritional components and flavor characteristics of Wazu Rice Wine during fermentation process [J]. Food Anal Methods, 2022, 15: 1132–1142.
- [27] HE P, HASSAN MM, TANG F, *et al.* Total fungi counts and metabolic dynamics of volatile organic compounds in paddy contaminated by *Aspergillus niger* during storage employing gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Food Anal Methods, 2022, 15: 1638–1651.
- [28] 杜晓兰, 杨文敏, 黄永强, 等. 基于顶空气相离子迁移谱比较 3 种加工方式对番鸭肉挥发性风味物质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(24): 269–275.
- DU XL, YANG WM, HUANG YQ, *et al.* Effects of three processing methods on volatile flavor compounds of muscovyduck meat as investigated by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Food Sci, 2021, 42(24): 269–275.
- [29] 申梦娜, 乔海军, 张卫兵, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱的市售酸奶挥发性风味物质差异分析[J/OL]. 食品与发酵工业: 1-11. [2022-09-07]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.029960
- SHEN MN, QIAO HJ, ZHANG WB, *et al.* Difference analysis of volatile flavor compounds in commercial yogurts by GC-IMS [J/OL]. Food Ferment Ind: 1-11. [2022-09-07]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.029960
- [30] 郑小嘎, 吴爱东, 陈庆彩, 等. 不同产地大马士革玫瑰精油特征成分的气相离子迁移谱对比分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3465–3472.
- ZHENG XG, WU AID, CHEN QC, *et al.* Gas chromatography-ion mobility spectroscopy comparative analysis of characteristic components of rose essential oil from Damascene cultivated in different areas [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(11): 3465–3472.
- [31] 杨松, 郭家刚, 伍玉蕊, 等. 基于气相离子迁移谱技术分析太和和香椿的挥发性成分[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(14): 272–277.
- YANG S, GUO JG, WU YH, *et al.* Analysis of volatile compounds of *Toona sinensis* from Taihe based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy [J]. Food Ferment Ind, 2022, 48(14): 272–277.
- [32] 刘真, 朱丽霞. 5-羟甲基糠醛、糠醛、乙酰呋喃、呋喃酮、5-甲基糠醛的高效液相检测方法[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(18): 166–170.
- LIU Z, ZHU LX. High performance liquid phase method for determination of pentahydroxymethyl-furfural, furfural, acetylfuran, furanone and pentamethylfurfural [J]. Food Res Dev, 2019, 40(18): 166–170.
- [33] 赵一鹤, 杨时宇, 李昆. 世界酸角研究现状及进展[J]. 云南农业大学学报, 2005, 20(1): 65–72.
- ZHAO YH, YANG SY, LI K. Advances in the researches of *Tamarindus indica* L. in the world [J]. J Yunnan Agric Univ, 2005, 20(1): 65–72.
- [34] 张峻松, 姚二民, 徐如彦, 等. 罗望子挥发油的超临界 CO₂ 萃取及其 GC-MS 分析[J]. 中国农学通报, 2007, 23(1): 330–333.
- ZHANG JS, YAO ERM, XU RY, *et al.* Extration of *Tamarindus indica* L. volatile oil by supercritical CO₂ fluid and GC-MS analysis of the extract [J]. Chin Agric Sci Bull, 2007, 23(1): 330–333.
- [35] 覃荣, 李小兰, 王建华, 等. 罗望子提取物挥发性成分分析及其应用[J]. 香料香精化妆品, 2019, 3: 21–24, 28.
- QING R, LI XL, WANG JH, *et al.* Analysis of volatile components in tamarind extract and its application [J]. Flavour Frag Cosmetics, 2019, 3: 21–24, 28.
- [36] 孙宝国. 食品调香术第三版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- SUN BG. The technology of food flavoring 3rd edition [M]. Beijing: Chemical Industry Press Co., Ltd., 2017.
- [37] 里奥·范海默特. 化合物香味阈值汇编原书第二版[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- LEO VH. Compilations of flavour threshold values in water and other media second enlarged and tevised edition [M]. Beijing: Science Press, 2015.

(责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

作者简介



刘 吟, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为香原料及香精香料分析技术研究。
E-mail: lynwallace@163.com



刘 莹, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品风味化学。
E-mail: yingliu@mail.hzau.edu.cn