

基于电子舌与 SPME-GC-MS 技术的芒果风味物质的比较分析

张浩^{1,2}, 安可婧¹, 徐玉娟^{1,2}, 余元善¹, 吴继军¹, 肖更生¹

(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 广东省农产品加工公共实验室, 广东广州 510610)

(2. 江西农业大学食品科技与工程学院, 江西南昌 330045)

摘要: 本研究以金芒、青芒、红玉和贵妃四种芒果为研究对象, 应用电子舌技术和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术, 比较四个不同品种芒果之间的风味品质差异。电子舌主成分分析(PCA)结果表明: 电子舌能很好地区分四种芒果, 其中青芒和红玉味觉特征相近, 贵妃和金芒味觉特征相近。理化指标显示, 水分含量、pH、可溶性固体等指标与电子舌结果具有高度相关性。采用SPME-GC-MS鉴定四种芒果的挥发性物质, 共检测出萜烯类、酯类和醛类等7大类物质, 其中萜烯类化合物为芒果的主要挥发性成分, 相对含量均达到50%以上。挥发性成分的PCA结果显示能够将四种芒果进行很好的区分, 其中青芒和红玉挥发性成分更为接近。得以区分四种芒果的特征挥发性物质有: 金芒中(E,Z)-2,6-壬二烯醛、异松油烯、3-己烯-1-醇以及芳樟醇; 贵妃中2-蒈烯、(E)-罗勒烯以及4-蒈烯; 青芒中α-桉叶烯、己醛以及(E)-3-己烯醛以及红玉中3-蒈烯、柠檬烯。四种芒果的特征挥发性物质的呈香特性与他们整体香气的感官分析结果保持一致。综合理化指标、电子舌、SPME-GC-MS以及香气感官分析结果显示青芒和红玉, 金芒和贵妃具有相似的风味特征。

关键词: 芒果; 固相微萃取; 气相色谱-质谱联用技术; 电子舌; PCA

文章篇号: 1673-9078(2018)10-214-224

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.10.029

The Characteristic Flavor Compounds Analysis of Different Cultivars of Mango by Electronic Tongue and SPME-GC-MS

ZHANG Hao^{1,2}, AN Ke-jing¹, XU Yu-juan^{1,2}, YU Yuan-shan¹, WU Ji-jun¹, XIAO Geng-sheng¹

(1. Sericulture and Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)(2. College of Food Science Food Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: The flavor quality differences of four mango cultivars (Jin Mang, Qing Mang, Hongyu and Guifei) were studied electronic tongue and headspace solid phase microextraction combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry detection technology. The result of principal component analysis (PCA) of electronic tongue showed that four cultivars of mangoes can be well distinguished into two groups by electronic tongue. Qing Mang and Hongyu have similar gustatory quality, to Jin Mang and Guifei. The physio-chemical indexes of water content, pH, (and colors) soluble solids also showed similarity in Jing Mang and Guifei, as well as in Qing Mang and Hongyu, which was consistent with the result of electronic tongue. HS-SPME/GC-MS results showed that there were 7 categories compounds detected in four cultivars of mangoes, mainly including terpenes, esters and aldehydes. The terpenes were the dominant volatile compounds, whose relative content were more than 50% in all four cultivars of mangoes. The PCA results of volatile compounds showed that the characteristic volatile compounds of Jin Mang were (E,Z)-2, 6-nonadienal, isophenolene, 3-hexene-1-alcohol and palmitic acid, the characteristic volatile compounds of Guifei were 2-carene, (E) loreleene and 4-carene, the characteristic volatile compounds of Qing Mang were α-eucalyptus, hexanal and (E) -3- hexenal, the characteristic volatile compounds of Hongyu were 3- careen and limonene. The flavor of four mangos, which was shaped by the characteristic

收稿日期: 2018-06-03

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0400900; 2017YFD04000904); 广东省自然基金项目(2015A030312001); 国家自然科学基金项目(31501500); 广东省科技计划项目(2017B020207005)

作者简介: 张浩(1993-), 男, 硕士, 研究方向: 食品科学

通讯作者: 徐玉娟(1974-), 女, 研究员, 研究方向: 农产品深加工

volatile compounds showed that the Qing Mang and the Hongyu were similar, the Jin Mang and the Guifei were similar, too. Comprehensive analysis of the above results showed that the Qing Mang and Hongyu have similar flavors, Jin Mang and Guifei have similar flavors.

Key words: mango; solid-phase micro-extraction(SPME); gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS); electronic tongue; principal component analysis (PCA)

芒果属于漆树科 (*Anacardiaceae*) 芒果属 (*Mangifera indica L.*), 是非常重要和受欢迎的热带水果。我国芒果的主栽品种有 30 多种, 包括台农一号、金芒、红玉、贵妃、紫花和青芒等^[1,2]。芒果因其独特的口感、风味以及较高的营养价值, 被称为“水果之王”。然而, 由于芒果采收期短, 采收季节高温多湿, 呼吸代谢高, 极易腐烂变质。因此, 为了减少采后损失, 增加产品的附加值, 芒果多被加工成芒果汁、芒果干、芒果花蜜和芒果酒等产品^[3], 芒果的风味决定了其不同的加工方式。风味是滋味 (Taste) 和香气 (Aroma) 的综合体现, 是影响消费者接受度的最重要的品质指标之一, 具有较高的商业价值。

电子舌作为一种分析检测的新型仪器, 利用其不同传感器上的生物膜对样品的不同味道进行选择吸附, 并根据不同的化学信息产生不同的电信号转化为数据模型分析, 能快速反映出样品整体的质量信息, 从而实现对样品的识别和分类, 已广泛应用于食品整体滋味的分析和判别^[4~6]。主成分分析 (principle component analysis, PCA) 是非监督类模式识别中的一种重要的分类方法, 它是通过降维技术, 根据贡献率的大小, 用少数几个具有代表性的综合指标代替多个原始变量, 从而使复杂的问题简化, 揭示问题的本质^[7]。固相微萃取 (solid-phase micro-extraction, SPME) 是将具有特殊涂层的极性/非极性纤维萃取头暴露于分析样品顶空部分或浸入其内部以对化合物进行富集提取的技术, 具有灵敏度高、选择性与重现性好、方便便捷等优点, 提高了分析检测的效率和准确性, 已广泛应用于食品风味的分析研究^[8]。目前从芒果中鉴定出的风味成分有 300 多种, 这些成分主要包括萜烯类、酯类、醛类、酮类、酸类、脂肪烃类以及芳香化合物等。刘传和等^[9]人利用 SPME-GC-MS 技术对芒果挥发性物质进行分离鉴定, 发现芒果中烯萜类物质为主要的挥发性物质, 占总挥发性物质的 70% 以上; Mi-Ran An 等^[10]人对台湾以及菲律宾芒果品种进行分析发现 3-蒈烯是最主要的挥发性物质。目前我国对芒果风味物质的研究主要集中在挥发性物质的分离与鉴定, 鲜少有将 GC-MS 与电子舌及感官分析相结合进行综合性评价的研究。

因此, 本文选取我国海南省四个常见的芒果品种, 采用电子舌与 SPME-GC-MS 联用技术, 结合主成分

分析(PCA)与感官分析, 从味觉和香气两个角度对四种芒果进行风味品质研究, 进一步促进我国芒果深加工产业发展。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究所用金芒、青芒、红玉以及贵妃四种芒果均采购于海南省万宁市农贸市场 (2017 年 4 月), 均为七成熟样品。样品运送至实验室, 并在 25 ℃的条件下持续直至完全成熟。通过表皮颜色变化 (绿色变为黄橙色或红色, 青芒除外), 气味 (青涩味变为香甜味) 以及硬度 (果肉硬度指标从 4.32 变为 5.28 N) 等指标确定是否完全成熟, 保持成熟度一致。最后, 将成熟度一致的芒果样品洗净去皮, 果肉立即用液氮冷冻, -80 ℃贮藏, 备用。

C5-C20 正构烷烃混标, 美国 Accustandard 公司; 无水氯化钠 (分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

a-Astree 电子舌, 法国 Alpha M.O.S 公司; 7980A 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; DF-101S 集热式恒温加热搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司; 梅特勒-托利多电子分析天平, 济南博鑫生物技术有限公司; 手动 SPME 进样器、萃取纤维头 50/30 μm DVB/CAR/PDMS, 美国 Supelco 公司; 梅特勒-托利多 FE-20 pH 计, 瑞士 MettlerToledo 公司; 小型榨汁机, 飞利浦公司。

1.3 方法

1.3.1 芒果样品的制备

将冷冻样品置于 4 ℃条件下完全解冻, 将果肉打浆均匀, 得到样品。

1.3.2 芒果基本指标测定

本研究对芒果的可食率、水分含量、pH 值和可溶性固形物含量四个指标进行测定。测定方法参照 Plamen M^[11]与刁俊明^[12]的方法, 并稍作修改。

可食率: 用干净水果刀将芒果 m_1 的果皮、果核

与果肉分开，果肉用分析天平称重 m_2 ，得出可食率。可食率 (%) = $(m_2/m_1) \times 100\%$ 。水分含量：芒果浆 m_0 称重后放入 105 °C 烘箱烘至恒重 m_f ，计算水分含量。水分含量 (%) = $[(m_0-m_f)/m_0] \times 100\%$ 。pH 测定：取 25 mL 芒果浆置于烧杯中，用 pH 计探头放置烧杯中进行测定，待数值稳定后记录读数。可溶性固形物测定：切取 10 mm×10 mm×5 mm 果肉，挤出果汁滴于折光仪镜面上，测量并记录读数。

1.3.3 芒果电子舌分析

本实验采用 a-Astree 电子舌系统包含 7 个具有不同生物传感器（ZZ、JE、BB、CA、GA、HA、JB）组成的传感器阵列，一个参比电极 Ag/AgCl，一个进样器。将 30 g 芒果浆置于 120 mL 电子舌专用烧杯中，另准备 30 mL 蒸馏水作为洗液；按样品-洗液-样品的顺序交替放入电子舌进样器；单次采集时间为 120 s，每个样品重复检测 5 次，清洗时间为 10 s，为避免传感器检测值一定程度上的波动，取后 3 次采集到的数据进行实验分析^[13]。

1.3.4 芒果 SPME/GC-MS 方法

芒果挥发性成分测定采用刘凤霞^[14]的方法，并加以修改。SPME 方法：取 5 g 芒果浆样品，加入 1.5 g 无水氯化钠，置于 15 mL 样品瓶中，在电热恒温加热搅拌器中 40 °C 水浴平衡 10 min，再将老化好的 SPME 针头插入萃取 30 min，最后将萃取头插入 GC-MS 进样器中解吸。

GC-MS 条件：DB-5 MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)；进样口温度 250 °C；升温程序：起始温度为 40 °C，保持 2 min，以 4 °C/min 升温到 190 °C，保

持 0 min；再以 50 °C/min 的速度升温到 280 °C，最后保持 2 min；载气：He，流速 1.0 mL/min；不分流。电子电离源：离子源温度 200 °C；电子能量 70 eV；质量扫描范围 40~550 u。

1.3.5 组分定性定量

定性分析：利用质谱信息与标准信息库 NIST16 进行比对；使用 C5-C20 的系列正构烷烃计算各挥发性成分的保留指数，保留指数 RI 计算公式如下： $RI=100\times N+100n\times(t_0-t_1)/(t_2-t_1)$ ；其中，N 是色谱图中位于目标物质左侧正构烷烃的碳原子数，n 为位于目标物质两侧的正构烷烃的碳分子数之差， t_0 ， t_2 和 t_1 分别是色谱图中待测物质，待测物质左侧和右侧正构烷烃的保留时间。再与文献^[15-19]进行对比，进行二次定性。定量分析：采用峰面积归一化法计算各挥发性成分的相对含量。

1.3.6 芒果香气的感官评价

香气感官评价参考赵镭^[20]与牛云蔚^[21]的方法，并稍作修改。采用 5 点强度法对四种芒果整体香气特征（总强度及各香气强度）进行定量评价（0=几乎无香味，5=香味很强）。评价小组由年龄在 23~30 岁之间 4 男 4 女共 8 名成员组成。小组建立过程参照 GB/T 14195-93（感官分析选拔与培训感官分析优选评价员导则）。样品预处理、呈送和评价环境信息如下：准确量取 40 mL 芒果浆样品置于 125 mL 棕色嗅闻瓶中，随机三位数字编号后呈送给感官评价员(21±1 °C)，评价员采取鼻前嗅闻（Orthonasal olfaction）对样品进行评价。评价重复进行三次，两次评价中间设置休息时间 5 min。取其平均值绘制香气轮廓雷达图^[20,21]。

表 1 不同芒果浆香气特征感官描述词

Table 1 Aroma descriptors, reference standard for flavor profile test of mango pulp

香气属性	定义	参比实物 ^a
整体香气	样品呈献给评价者的整体气味强弱，不分好坏	
果香	与新鲜成熟水果相关联的混合香气	德尔蒙特混合水果（黄桃、菠萝和雪梨）罐头
甜香	与蜂蜜、焦糖和棉花糖关联的香气	焦糖布丁
花香	与玫瑰、月季等关联香气	切碎的玫瑰、月季等混合花瓣
松香	与松油、松木相关联的香气	树木渗出的油脂
青草气息	与新鲜切割青草相关的气息	新鲜割碎的青草

注：香气属性以及参比实物参考文献^[20,21]。

1.3.7 数据处理

采用 SPSS 20.0 软件进行显著性分析和相关性分析，Excel、Origin 软件对数据进行统计分析和绘图；SIMCA-P 13.0 软件对 GC-MS 数据进行主成分(PCA)分析，所有实验均重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 芒果基本理化指标

由表 2 可知，金芒的可食率 (75.62%) 最高，贵妃和红玉次之，青芒 (53.67%) 最低；青芒的水分含量 (89.61%) 最高，红玉和贵妃次之，金芒 (84.39%) 最低；pH、可溶性固形物含量在金芒中最高，分别为 4.25 和 15.3 Brix，贵妃和红玉次之，青芒最低，为

3.05 和 11.50 Brix。显著性分析结果表明：四种芒果在可食率上表现出显著性差异 ($p<0.05$)，水分含量上金芒和贵妃差异不显著 ($p>0.05$)，在 pH、可溶性固形物两个指标上，金芒与贵妃差异不显著 ($p>0.05$)，

青芒与红玉芒差异不显著 ($p>0.05$)。因此，综合上述四个理化指标，金芒和贵妃更接近，青芒和红玉更接近。

表 2 不同品种芒果可食率、水分含量、pH 及可溶性固形物的比较

Table 2 The comparison of edible rate, moisture content, pH and soluble solid of different varieties of mango

指标	可食率/%	水分含量/%	pH	可溶性固形物/Brix
金芒	75.62±1.66 ^a	84.39±0.05 ^c	4.25±0.02 ^a	15.30±0.05 ^a
青芒	53.67±1.72 ^d	89.61±0.03 ^a	3.05±0.01 ^b	11.50±0.08 ^b
贵妃芒	66.34±1.64 ^b	84.77±0.33 ^c	3.94±0.03 ^a	14.50±0.06 ^a
红玉芒	62.05±2.10 ^c	85.72±0.44 ^b	3.37±0.01 ^b	12.10±0.09 ^b

注：图中的 a/b/c/d 代表差异是否显著，字母不同差异显著，字母相同差异不显著。

2.2 电子舌检测及传感器响应值的主成分

(PCA) 分析

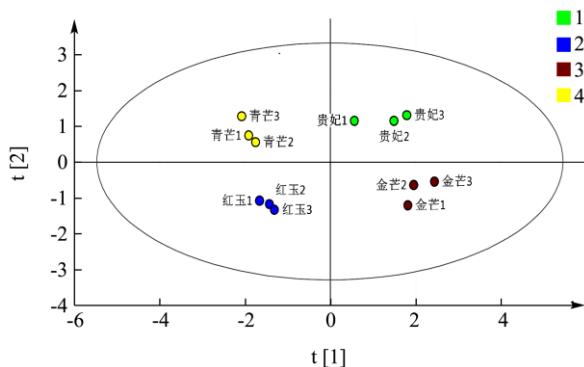


图 1 不同品种芒果样品电子舌 PCA 分析图

Fig.1 PCA analysis of different varieties of mango by electronic tongue

根据电子舌传感器信号显示，7个传感器中 BB、CA 传感器的响应值重复性和稳定性较差，为了保证结果的准确性和稳定性，将 BB、CA 这两根传感器剔除，然后进行 PCA 分析。PCA 结果显示，PC1 的方差贡献率为 94.42%，PC2 的方差贡献率为 4.95%，累计贡献率为 99.37%，通常认为累计方差贡献率大于 80% 就能够充分的反映样品的整体信息。由图 1 可知，四种芒果样品主成分得分值均落在互不干扰的区域，区域之间的距离代表了芒果样品的味觉差异，青芒和红玉间距较小，贵妃和金芒间距较小，说明青芒和红玉味觉相似度高，贵妃和金芒味觉相似度高。

2.3 电子舌响应值与水分含量、pH、可溶性固形物的相关性分析

由表 3 可知，四种芒果的水分含量、pH、可溶性固形物含量与电子舌响应值存在显著的相关性。除了 HA、JE 传感器外，其余 3 根传感器的响应值整体上与三个理化指标都存在显著相关性 ($p<0.05$)，且 GA 传感器响应值与其存在极显著的相关性 ($p<0.01$)。因此，水分含量、可溶性固形物和 pH 值等理化指标是影响水果滋味的重要指标。

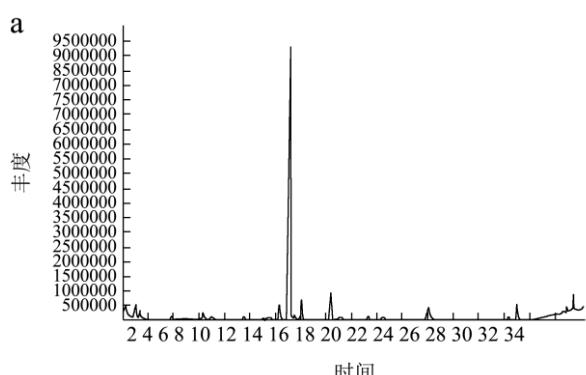
表 3 不同品种芒果的水分含量、pH、可溶性固形物含量与电子舌响应值相关性分析

Table 3 Correlation analysis of moisture content, pH, soluble solid with signals of electronic tongue of different varieties of mango

项目	水分含量/%	可溶性固形物/Brix	pH
ZZ	-0.671	0.956**	0.913*
JE	-0.069	0.012	0.095
GA	-0.870*	0.996**	0.997**
HA	-0.110	-0.328	-0.209
JB	-0.899*	0.794*	0.799*

注：*为差异显著 ($p<0.05$)，**为差异极显著 ($p<0.01$)。

2.4 不同品种芒果挥发性成分比较分析



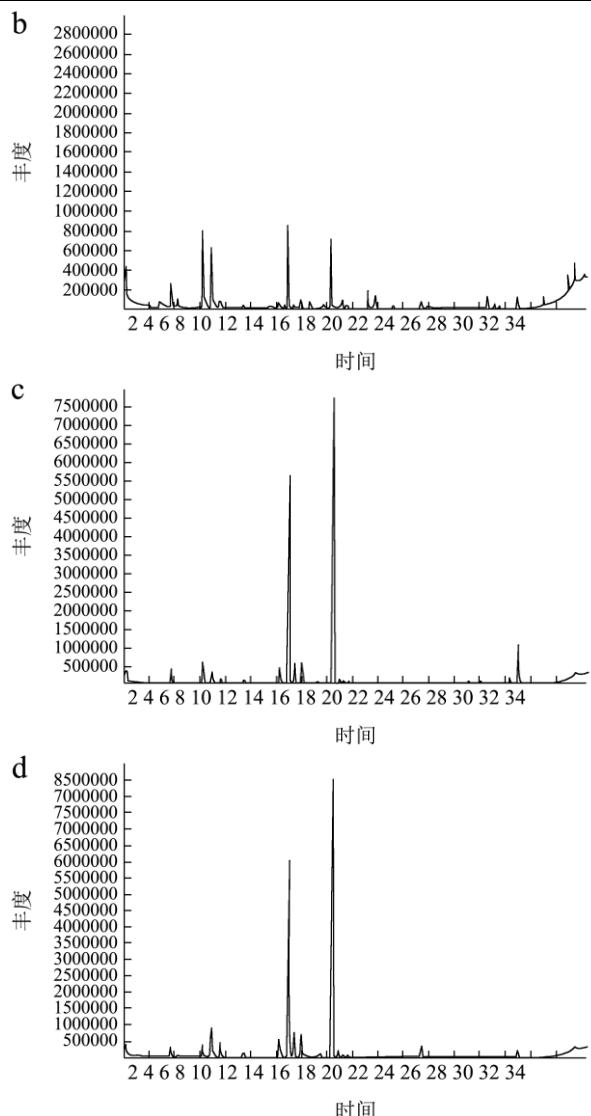


图2 不同品种芒果挥发性成分总离子流图

Fig.2 TIC chromatograms of volatile flavor components in different varieties of mango

注: a 红玉芒; b 金芒; c 青芒; d 贵妃芒

如总离子流图(图2)所示,分别从红玉、金芒、青芒和贵妃中鉴定出44种,36种,37种,35种挥发性成分。四种芒果中共有16种相同的挥发性成分,分

别为壬醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、(E)-壬烯醛、蒎烯、 β -蒎烯、 β -月桂烯、3-蒈烯、2-蒈烯、西车烯、a-石竹烯、香树烯、a-桉叶烯、3-己烯-1-醇、1-己醇、棕榈酸和1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)苯。其中,蒈烯类化合物为最主要的挥发性物质,在红玉、金芒、青芒及贵妃中分别占92.55%、52.47%、93.20%、81.50%。如表4可知,红玉中,相对含量最高的物质为3-蒈烯(71.79%),其次为柠檬烯(3.49%)和棕榈酸(3.17%),特有的挥发性成分有8种。金芒中相对含量最高的物质为3-己烯-1-醇(20.47%),其次为3-蒈烯(16.86%)与异松油烯(14.01%),特有的挥发性成分有反-4-侧柏醇、苯甲醇等7种物质。青芒中,(顺)4-蒈烯(44.95%)、3-蒈烯(25.63%)和a-桉叶烯(5.03%)为主要的挥发性物质,特有挥发组分有己醛、(E)-2-己烯醛等7种。贵妃中,(顺)4-蒈烯(47.24%),3-蒈烯(23.22%)以及3-己烯-1-醇(8.25%)为主要的挥发性物质,特有的物质仅环戊基十一酸1种。Gustavo A等^[22]研究发现芒果中含量最高的蒈烯类化合物主要包括3-蒈烯、异松油烯、月桂烯、柠檬烯、罗勒烯、蒎烯等,与本文中检测的蒈烯种类相一致。红玉、金芒、青芒及贵妃中醇类和醛类化合物分别有8种和13种,主要的醇类物质3-己烯-1-醇、1-己醇以及芳樟醇等与Jha等^[23]人报道的芒果中主要的醇类物质相一致,主要的醛类物质己醛、壬醛以及(E,Z)-2,6-壬二烯醛等与Zuobing X等^[24]人报道的基本一致。此外,Olle^[25]报道了芒果中含量较少的酯类和内酯类化合物也是重要的呈香成分。在红玉、金芒、青芒和贵妃中酯类和内酯类化合物分别占1.10%,7.18%,0.45%和2.98%,主要包括己内酯、辛酸乙酯、丙位辛内酯、月桂酸乙酯等6种物质。本研究中也发现了前人文献中未见报道的物质,主要包括甘油亚麻酸酯、N-[4-溴-n-丁基]哌啶酮、十七烷基酯十七烷酸、2,3-二氢-3-甲基呋喃等,这主要受芒果品种和产地的影响。

表 4 不同品种芒果的挥发性成分及相对含量

Table 4 Volatile compounds and their relative contents of different varieties of mango

序号	挥发性成分鉴定结果	保留时间	保留指数	相对含量/%		
				HY	JM	QM
醛类						
1	Hexanal	己醛	3.78	713.8	-	-
2	2-Hexenal,(E)-	(E) -2-己烯醛	5.91	803.96	-	-
3	3-Hexenal,(Z)-	(E) -3-己烯醛	6.27	814.37	-	-
4	Heptanal	庚醛	8.39	876.82	-	-
5	2-Heptenal,(E)-	(E) -2-庚烯醛	11.04	948.01	0.39±0.13	-
6	3-Methylbutyraldehyde	3-甲基丁醛	15.04	1056	0.14±0.01	-
7	Nonanal	壬醛	16.89	1106.51	0.32±0.01	2.57±0.31
8	2,6-Nonadienal,(E,E)-	(E, Z) -2, 6-壬二烯醛	18.37	1159.66	0.38±0.19	4.83±0.34
9	2-Nonenal,(E)-	(E) -壬烯醛	18.98	1166.97	0.15±0.00	0.45±0.14
10	Decanal	癸醛	19.97	1210.83	-	-
11	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	5-羟甲基糠醛	22.98	1288.41	2.54±0.55	-
12	cis-11-Hexadecenal	顺-11-十六碳醛	35.66	2060.33	0.25±0.01	-
13	cis-9-Hexadecenal	顺式-9-十六烯醛	35.73	2077.81	0.18±0.00	-
萜烯类						
1	1R-.alpha.-Pinene	蒎烯	8.69	908.05	0.64±0.03	0.47±0.14
2	β-Pinene	β-蒎烯	10.36	961.12	0.54±0.06	0.65±0.16
3	.beta.-Myrcene	β-月桂烯	11.13	979.76	2.49±0.40	1.4±0.19
4	Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7-trimethyl-,(1S)-	3-蒈烯	12.56	1000.15	71.79±5.72	16.86±0.14
5	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene,3,7,7-trimethyl-	2-蒈烯	13.08	1009.89	0.59±0.06	0.68±0.09
6	Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethethyl)-	1-甲基-5- (1-甲基乙烯基) 环己烯	13.7	1019.03	0.21±0.01	-

转下页

接上页

7	D-Limonene	柠檬烯	13.65	1023.96	3.49±0.16	2.37±0.27	3.94±0.07	3.98±0.19
8	1,3,6-Octatriene,3,7-dimethyl-,(E)-	(E) -B-罗勒烯	14.77	1044.21	0.28±0.04	-	0.17±0.01	0.17±0.04
9	Cyclohexene1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	异松油烯	15.44	1081.8	0.32±0.05	14.01±0.05	-	-
10	(+)-4-Carene	(顺) 4-蒈烯	16.49	1086.81	3.01±0.73	-	44.95±0.68	47.24±4.19
11	1,3,8-p-Menthatriene	1, 3, 8-对-薄荷三烯	17.43	1116.7	0.24±0.04	0.74±0.05	0.27±0.01	0.29±0.07
12	Seychellene	西车烯	22.68	1281.04	0.13±0.01	0.23±0.03	0.07±0.00	0.11±0.00
13	Cyclohexane,1-ethenyl-1-methyl- 2,4-bis(1-methylethylene)-	榄香烯	23.98	1395.21	-	-	0.12±0.01	-
14	Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene,4,11,11-trimethyl-8-methylene-,[1R-(1R*,4Z,9S*)]-	(-) -异丁香烯	26.59	1425.2	0.14±0.00	2.82±0.05	0.19±0.02	-
15	a — Caryophyllen	a-石竹烯	27.79	1442.43	0.35±0.09	0.33±0.02	0.05±0.00	0.13±0.00
16	1H-Cycloprop[e]azulene,decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a.alpha., 4a.beta., 7.alpha.,7a.beta.,7b.alpha.)]-	香树烯	29.34	1477.52	0.3±0.07	-	0.62±0.16	0.08±0.00
17	Naphthalene,1,2,3,4,4a, 5, 6, 8a-octahydro-4a, 8-dimethyl-2-(1-methylethylene)-,[2R- (2.alpha.,4a.alpha,8a.beta.)]-	a-桉叶烯	30.42	1498.47	2.5±0.32	2.56±0.14	5.03±1.03	0.81±0.02
18	Naphthalene,decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylene)-, [4aR-(4a.alpha., 7.alpha., 8a.beta.)]	β-瑟林烯	31.21	1507.12	0.2±0.00	-	0.43±0.03	-
19	(-) -alpha-Panasinsen	(-) -a-人参烯	31.9	1540.54	-	-	0.15±0.01	-
20	Ethyl5-(5-methyl-2-furyl)- 2,4-pentadienoate	乙基 5- (5-甲基-2-呋喃) -2, 4 戊二烯	34.11	1721.94	0.15±0.01	-	-	-
21	1-Heptadecene	1-十七烯	34.63	1813.51	0.76±0.08	-	-	-
22	16-Kaurene	16-贝壳杉烯	35.82	2098.72	0.08±0.00	-	-	-
<hr/>								
醇类								
1	3-Hexen-1-ol	3-己烯-1-醇	6.17	835.3	0.94±0.03	20.47±1.32	2.38±0.33	8.25±0.89
2	1-Hexanol	1-己醇	6.82	846.02	0.1±0.00	2.33±0.43	1.18±0.12	3.85±0.35
3	2-Furanmethanol	糠醇	8.15	869.68	0.27±0.01	-	-	-
4	(E)-4-thuiano	反-4-侧柏醇	9.48	991.71	-	0.72±0.14	-	-
5	1-Hexanol,2-ethyl-	2-乙基-1-己醇	14.09	1040.83	0.1±0.00	2.32±0.42	0.21±0.02	0.15±0.01

转下页

接上页

6	Benzyl Alcohol	苯甲醇	13.99	1068.99	-	0.70±0.03	-	-
7	1,6-Octadien-3-ol,3,7-dimethyl-	芳樟醇	16.38	1114.37	-	1.56±0.04	-	-
8	Benzenemethanol, .alpha., .alpha., 4-trimethyl-	2- (4-甲基苯基) 丙-2-醇	21.32	1217.29	-	-	0.10±0.00	-
酯类								
1	Acetic acid,butyl ester	醋酸丁酯	4.3	736.24	-	-	0.2±0.02	-
2	2(3H)-Furanone,5-ethyldihydro-	己内酯	14.46	1061.48	-	0.42±0.04	-	0.68±0.08
3	Ethy — octanoate	辛酸乙酯	257.71	1174.24	0.12±0.00	2.60±0.14	0.07±0.00	-
4	Butanoic acid,3-hexenyl ester, (Z)-	顺-3-己烯基丁酯	260.15	1184.75	0.05±0.00	-	0.07±0.00	0.24±0.03
5	2(3H)-Furanone, 5-butyldihydro-	丙位辛内酯	21.97	1272.71	0.18±0.00	2.43±0.18	0.11±0.00	2.06±0.47
6	Ethyllaurat	月桂酸乙酯	31.15	1597.58	0.11±0.00	0.53±0.04	-	-
7	Didodecyl phthalate	邻苯二甲酸双十二酯	34.55	1882.14	0.53±0.07	1.2±0.13	-	-
8	GlycerylLinolenat	甘油亚麻酸酯	36	2142.7	0.11±0.00	-	-	-
酮类								
1	4H-Pyran-4-one,2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-	2, 3-二氢-3, 5 二羟基-6-甲基-4 (H) -吡喃-4-酮	20.46	1190.58	0.06 ±0.00	-	-	0.75 ±0.09
2	2-Piperidinone,N-[4-bromo-n-butyl]-	N-[4-溴-n-丁基]哌啶酮	32.16	1701.04	0.08±0.00	0.3±0.05	-	-
酸类								
1	Cyclopentaneundecanoic acid	环戊基十一酸	33.66	1662.41	-	-	-	0.01±0.00
2	Heptadecanoic acid, heptadecyl ester	十七烷基酯十七烷酸	31.01	1727.69	-	0.33±0.07	-	-
5	n-Hexadecanoic acid	棕榈酸	35.47	2009.59	3.17±0.28	8.7±0.85	1.24±0.18	1.76±0.45
其他类								
1	Benzene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	1-甲基-4- (1-甲基乙烯基) 苯	16.6	1098.94	0.57±0.07	1.13±0.13	0.83±0.24	0.92±0.21
2	Benzofuran,2,3-dihydro-2-methyl-	2, 3-二氢-2-甲氧苯并呋喃	18.49	1138.82	-	-	-	0.12±0.01
3	Furan,2,3-dihydro-3-methyl-	2, 3-二氢-3-甲基呋喃	20.44	1195.82	-	-	0.26±0.07	0.21±0.03
4	1-Pyrrolidinecarboxaldehyde	1-甲酰吡咯烷	24.38	1298.7	-	-	-	0.21±0.05
总计						44	36.	37.
60 种							35	

2.5 芒果挥发性成分的主成分(PCA)分析与香气感官评价结果比较分析

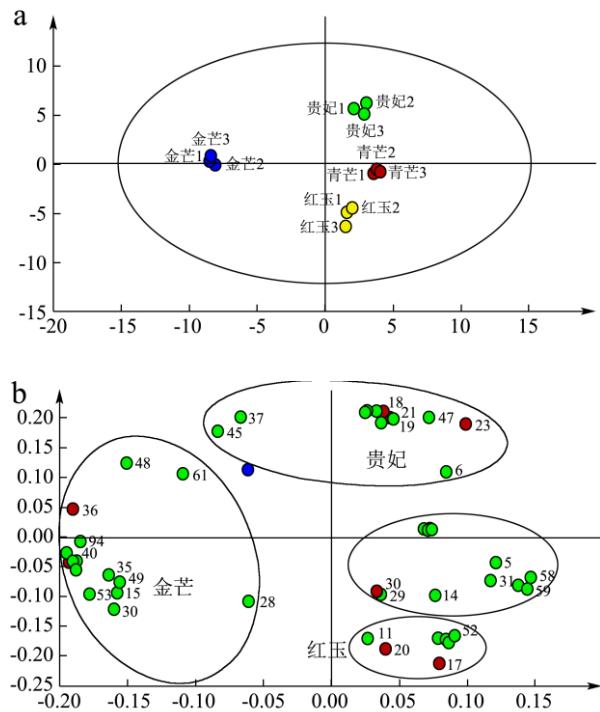


图3 不同芒果品种挥发性成分法的主成分的得分图(a)和载荷图(b)

Fig.3 PCA score plots (a and loading plots (b) of volatile components of different varieties of mango

由表5可知,前三个主成分的累计贡献率为92.3%并拥有80.06%的预测能力,基本上代表了四种芒果挥发性成分的绝大部分信息。

由图3可知,得分图上的位置显示样本的分类信息。四种芒果在主成分空间上的分布均处于相对独立的空间。金芒位于得分图左侧,红玉位于右侧上部,青芒位于右侧中部,贵妃位于右下部,PCA能够很好地将四种芒果区分,其中青芒和红玉挥发性成分较为接近。载荷图表明挥发性成分的分布情况,其分布情况与得分图中样本点的分布位置相对应。VIP值可以量化每个挥发性成分对分类的贡献性,VIP值越大(一般VIP值>1),挥发性成分对芒果品种的差异贡献越大^[26],即为芒果的特征挥发性成分。结合得分图和载荷图可知,将四种芒果区分开的特征挥发性成分主要包括:(E,Z)-2,6-壬二烯醛(4.83%)、异松油烯(14.01%)、3-己烯-1-醇(20.47%)、芳樟醇(1.56%)(金芒);2-蒈烯(2.15%)、(E)罗勒烯(0.17%)、4-蒈烯(47.24%)(贵妃);a-桉叶烯(5.03%)、己醛(2.27%)、(E)-3-己烯醛(3.50%)(青芒);3-蒈烯

(71.79%)、柠檬烯(3.49%)(红玉)。根据参考文献[14,27,28]对芒果挥发性组分的香韵描述(表6),金芒的特征挥发性成分主要能呈现出青草味、花香、甜香以及松油味;贵妃种主要呈现出青草、花香、甜香以及松木香;青芒主要呈果香、香草味以及松木味;红玉主要呈果香以及松木味。

表5 不同芒果品种主成分的特征值、贡献率及预测能力

Table 5 Eigenvalues, cumulative contribution and predication performance of different varieties of mango

主成分	特征值	贡献率	累计方差贡献率	累计预测能力
			R ² Y	Q ²
1	4.87	0.406	0.406	0.288
2	3.30	0.275	0.681	0.362
3	2.90	0.242	0.923	0.810

表6 不同芒果品种挥发性成分中潜在标志物(VIP>1)

Table 6 Potential markers of volatile components of different varieties of mango

项目编号	物质	VIP值	呈香*
8	(E, Z)-2,6-壬二烯醛	1.05	青草以及甜香味 ^[26]
金芒 36	3-己烯-1-醇	2.07	绿色嫩叶清香气味 ^[27]
22	异松油烯	1.87	松木树脂味 ^[21]
42	芳樟醇	1.24	玫瑰花香 ^[27]
贵妃 18	4-蒈烯	3.33	松木、甜香味 ^[21]
21	2-蒈烯	2.81	甜香味 ^[21]
青芒 30	(E)-B-罗勒烯	1.28	青草、花香并伴有橙花油气息 ^[27]
3	a-桉叶烯	1.62	果实香气 ^[26]
1	(E)-3-己烯醛	1.58	香草味、松木味 ^[26]
红玉 17	己醛	1.26	香草味 ^[26]
20	3-蒈烯	3.58	松木香气 ^[21]
	柠檬烯	1.28	柠檬果香味 ^[27]

注: [21][26][27]表示引用的参考文献。

2.6 不同品种芒果香气感官鉴定分析

由香气强度雷达图可知(图4),四种芒果中贵妃整体香气强度最大,金芒、红玉次之,青芒最小;贵妃、金芒的“草香”“花香”和“甜香”等香气较为突出,强度高于青芒与红玉;青芒和红玉的“果香”香气强度高于贵妃和金芒;四种芒果在“松香”中强度差别不大。由此可初步推测,贵妃、金芒主要呈现“草香”“花香”和“甜香”等香气,而青芒、红玉

则呈现“果香”等香气。此结果与芒果特征挥发性成分的呈香结果相比较发现，贵妃和金芒主要呈现“草香”“花香”以及“甜香”，而青芒和红玉主要呈现“果香”和“松木”等香气。因此，芒果香味感官鉴定结果进一步验证了采集到的芒果挥发性成分基本代表了四种芒果的主要呈香物质。

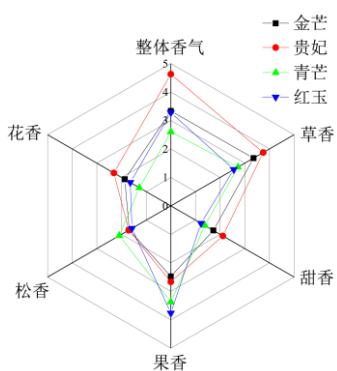


图 4 不同品种芒果香气分析的感官鉴定雷达图

Fig.4 Descriptive aroma profiles of different varieties of mango by Aroma descriptors

3 结论

本实验通过电子舌检测技术结合固相微萃取气相色谱-质谱联用技术, 比较了四个不同品种芒果之间的风味品质差异。电子舌 PCA 结果表明青芒和红玉具有更相近的味觉特征, 贵妃和金芒具有更相近的味觉特征, 且电子舌结果与水分含量、pH 值、可溶性固形物含等理化指标具有高度相关性。采用 SPME-GC-MS 从青芒、红玉、贵妃、金芒中分别检测出 44、36、37 和 35 种挥发性物质。芒果挥发性成分的 PCA 结果能很好地区分出四种芒果, 其中青芒和红玉的挥发性成分更接近。通过感官分析进一步验证了芒果的特征挥发性成分基本代表了四种芒果的主要呈香成分。综合理化指标、电子舌、SPME-GC-MS 以及香气感官分析结果显示青芒和红玉具有相似的风味特征, 金芒和贵妃具有相似的风味特征。本实验结论可为芒果产品的深加工提供理论依据。

参考文献

- [1] 李日旺, 黄国弟, 苏美花, 等. 我国芒果产业现状与发展策略 [J]. 南方农业学报, 2013, 44(5): 875-878
LI Ri-wang, HUANG Guo-di, SU Mei-hua, et al. Status and developmental strategies of mango industry in China [J]. Journal of Southern Agriculture, 2013, 44(5): 875-878
- [2] 张劲, 黄丽, 夏宁, 等. 6 个芒果品种品质特性评价研究 [J]. 食品科技, 2011, 36(9): 65-69
ZHANG Jin, HUANG Li, XIA Ning, et al. Evaluation of six mango cultivars by fruit quality characters [J]. Food Science and Technology, 2011, 36(9): 65-69
- [3] 辛明, 张娥珍, 何全光, 等. 芒果果实品质评价因子的选择 [J]. 南方农业学报, 2014, 45(10): 1818-1824
XIN Ming, ZHANG E-zhen, HE Quan-guang, et al. Selection of evaluation factors for mango fruit quality [J]. Journal of Southern Agriculture, 2014, 45(10): 1818-1824
- [4] 吴瑞梅, 赵杰文, 陈全胜, 等. 基于电子舌技术的绿茶滋味品质评价 [J]. 农业工程学报, 2011, 11: 378-381
WU Rui-mei, ZHAO Jie-wen, CHEN Quan-sheng, et al. Quality assessment of green tea taste by using electronic tongue [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 11: 378-381
- [5] 胡荣锁, 周晶, 董文江, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和省略_的单菌发酵对咖啡果酒风味影响研究 [J]. 农学学报, 2016, 6(2): 107-112
HU Rong-suo, ZHOU Jing, DONG Wen-jiang, et al. Flavor impact of single strain ferment on coffee wine based on HS-SPME/GC-MS and sensory analysis technology [J]. Journal of Agriculture, 2016, 6(2): 107-112
- [6] 丛艳君, 易红, 郑福平. 基于电子舌技术不同超声处理时间的奶酪滋味区分 [J]. 食品科学, 2015, 6: 114-118
CONG Yan-jun, YI Hong, ZHENG Fu-ping. Discriminating the taste of cheese under different ultrasonic treatment durations by using electronic tongue [J]. Food Science, 2015, 6: 114-118
- [7] 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, 11: 89-93
FAN Yan, YIN Jin-hua, LI Xin-yue, et al. Analysis of aromatic compounds in four *Longan* cultivars by SPME/GC-MS [J]. Chinese Journal of Tropical Agriculture, 2014, 11: 89-93
- [8] 陆燕, 曹建平. SPME/GC-MS 测定荔枝酒的风味成分 [J]. 酿酒科技, 2015, 11: 115-118
LU Yan, CAO Jian-ping. Determination of flavoring compounds in *Litchi* wine by SPME/GC-MS [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2015, 11: 115-118
- [9] 刘传和, 刘岩. 4 种芒果香气品质分析 [J]. 广东农业科技, 2016, 43(10): 123-127
LIU Chuan-he, LIU Yan. Aroma quality of four cultivars of mango fruits [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2016, 43(10): 123-127
- [10] An M, Keum Y, Lee S. Comparative analysis of volatile flavor compounds in Taiwan Apple Mango and Philippines Carabao Mango [J]. 2015, 47(2): 191-197
- [11] Plamen M, Kiril M, Maria B, et al. Cloud stability of apple juices in relation to their particle charge properties studied by electro-optic [J]. Food Research International, 2006, 39:

519-524

- [12] 刁俊明,曾宪录,朱远平,等.脐橙果实大小对果实可食率、果汁率和品质指标的影响[J].嘉应学院学报,2016,34(5):49-52
DIAO Jun-ming, ZENG Xian-lu, ZHU Yuan-ping et al. Study of correlations between fruit size of citrus sinensis and its edible percentage, juice rate and quality traits [J]. Journal of JiaYing University, 2016, 34(5): 49-52
- [13] 潘印卿.电子舌技术在食品品质检测与评价中的应用研究[D].河南:河南工业大学,2015
PAN Yin-qing. Application of electronic tongue in the detection and evaluation of the food quality [D]. Henan: Henan University of Technology, 2015
- [14] 刘凤霞.基于超高压技术芒果汁加工工艺与品质研究[D].北京:中国农业大学,2014
LIU Feng-xia. Effect of high hydrostatic pressure on processing and qualities of mango juice [D]. Beijing: China Agricultural University, 2014
- [15] 左俊.芒果香气成分分析及加工过程中芒果香气变化的研究[D].南宁:广西大学,2008
ZUO Jun. Studies on the aroma compounds analysis and aroma change during processing of mango [D]. Nanning: Guangxi University, 2008
- [16] 张劲.芒果香气特征分析研究[D].南宁:广西大学,2011
ZHANG Jin. Study on aroma characterization of *Mango* fruit abstract [D]. Nanning: Guangxi University, 2011
- [17] Musharraf S G, Uddin J, Siddiqui A J, et al. Quantification of aroma constituents of mango sap from different Pakistan mango cultivars using gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 1355-1360
- [18] San A T, Joyce D C, Hoffmann P J, et al. Stable isotope dilution assay (SIDA) and HS-SPME-GC/MS quantification of key aroma volatiles for fruit and sap of Australian mango cultivars [J]. Food Chemistry, 2017, 221: 613-619
- [19] Pino J A, Mesa J. Contribution of volatile compounds to mango (*Mangifera indica L.*) aroma [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2006, 21, 2: 207-213
- [20] 赵镭,刘文,汪厚银.食品感官评价指标体系建立的一般原则与方法[J].中国食品学报,2008,8(3):121-124
ZHAO Lei, LIU Wen, WANG Hou-yin. General guidance and method for establishing index system of food sensory

evaluation [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2008, 8(3): 121-124

- [21] 牛云蔚,肖作兵,张晓鸣,等.樱桃酒感官评价与电子舌感官分析的相关性研究_牛云蔚[J].食品工业科技,2012,33(16): 105-107
NIU Yun-wei, ZHANG Xiao-ming, XIAO Zuo-bing, et al. Study on correlation between sensory evaluation and sensors analysis of electronic tongue of cherry wines [J], Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(16): 105-107
- [22] Gustavo A, Gonzalez A, Jorge C. Physiological and biochemical changes of different fresh-cut mango cultivars stored at 5 °C [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2008, 43(1): 91-101
- [23] Jha S N, Narsaiah K, Sharma A D, et al. Quality parameters of mango and potential of non-destructive techniques for their measurement-a review [J]. Food Science Technology, 2010, 47(1): 1-14
- [24] Zuobing X, Jiaying Ch, Yunwei N, et al. Characterization of the key odorants of fennel essential oils of different regions using GC-MS and GC-O combined with partial least squares regression [J]. Journal of Chromatography B, 2017, 1063: 226-234
- [25] Olle D, Baron A, Lozano Y F, et al. Microfiltration and reverse osmosis affect recovery of mango puree flavor compounds [J]. Journal of Food Science, 1997, 62: 1116-1119
- [26] 刘晔,葛丽琴,王远兴.三个产地不同等级庐山云雾茶挥发性成分主成分分析[J].食品科学,2017,24(9):1-16
LIU Ye, GE Li-qin, WANG Yuan-xing, Study of principal components analysis of volatile compounds in different grades Lu Mountain Clouds-Mist Tea from three regions [J], Food Science, 2017, 24(9): 1-16
- [27] Xueli P, Xingfeng G, Zihan Q. Identification of aroma-active compounds in Jiashi Muskmelon Juice by GC-O-MS and OAV Calculation [J]. Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60: 4179-4185
- [28] 刘璇,赖必辉,毕金峰,等.不同干燥方式芒果脆片香气成分分析[J].食品科学,2013,22(34):179-184
LIU Xuan, LAI Bi-hui, BI Jin-feng et al. Analysis of aroma components in *Mango* chips prepared by different drying methods [J], Food Science, 2013, 22(34): 179-184