

4 种番石榴绿熟期和黄熟期的挥发性物质差异比较

Comparison of volatile compounds between the green and yellow ripening fruits of four guava species

王海波 钟丹 林芷欣 欧绮云 邱贵渝

WANG Haibo ZHONG Dan LIN Zhixin OU Qiyun QIU Guiyu

(广东食品药品职业学院, 广东 广州 510520)

(Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou, Guangdong 510520, China)

摘要:[目的]分析番石榴果实绿熟期和黄熟期的挥发性物质差异。[方法]采用气相离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)检测4种番石榴果实绿熟期和黄熟期的挥发性物质。[结果]4种番石榴(胭脂红、四季红、白珍珠和四季)检测出130种挥发性物质。具有果香味的反式-2-丁烯酸乙酯、具有青草香味的2-己烯醛和己醛是4种番石榴中含量最高的挥发物。白珍珠黄熟期和绿熟期的挥发物含量变化幅度最大,四季黄熟期和绿熟期的挥发物含量变化幅度最小,与绿熟期相比,四季黄熟期含量大幅增加的有(E)-乙酸-2-己烯酯和乙酸乙酯(二聚体),大幅降低的仅有 α -蒎烯(单体)。[结论]4种番石榴在绿熟期的挥发物差异较大。黄熟期胭脂红和四季红的挥发物非常接近,而与白珍珠和四季的差异较大。

关键词:气相离子迁移谱;番石榴;果实;挥发性物质

Abstract: [Objective] This study aimed to analyze the differences in volatile compounds between the mature green and mature yellow fruits of guava. [Methods] The volatile compounds in 4 kinds of guava fruits during the mature green and mature yellow were detected by gas chromatography ion mobility spectroscopy (GC-IMS). [Results] 130 volatile compounds were detected in 4 kinds of guava fruits ("Yanzhihong", "Sijihong", "Baizhenzhu" and "Siji"). Qualitative analysis showed that the fruit flavored ethyl trans-2-butenate, the grass flavored 2-hexenal and hexanal were the volatile compounds with the highest content among the

4 kinds of guava fruits. The content of volatile components in the mature green and mature yellow fruits of "Baizhenzhu" showed the largest changes, while the content of volatile components in the mature green and mature yellow fruits of "Siji" showed the smallest changes. Compared with the mature green fruits, (E)-2-hexenyl acetate and acetic acid ethyl ester (dimer) showed a significant increase in content in the mature yellow fruits of "Siji", while only alpha-Pinene (monomer) showed a significant decrease. [Conclusion] There are significant differences in volatile components during the mature green fruits of 4 kinds of guava. The volatile components of "Yanzhihong" and "Sijihong" during mature yellow fruits were very similar, but they had significant differences from "Baizhenzhu" and "Siji".

Keywords: gas chromatography-ion mobility spectrometry; *Psidium guajava* L.; fruit; volatile compounds

番石榴(*Psidium guajava* L.), 又名芭乐、鸡屎(矢)果。番石榴果肉有黄色、白色、红色、紫红色等多种颜色,其中果肉为黄、白色的品种较多,在中国广东、广西、福建等地广泛种植^[1]。果实挥发物成分是果实品质评价的重要指标,不同品种之间的果实挥发性成分具有明显的差异^[2]。水果的挥发物种类很多,主要包括酯类、醛类、醇类、酮类、萜类、硫化物等^[3-4]。番石榴是呼吸跃变型果实,采收后在呼吸跃变过程中释放出浓郁的香气^[5],番石榴果实的挥发物成分分析在番石榴果实品质评价中占有重要地位。

顶空固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)是番石榴挥发性物质测定的常用方法。周浓等^[6]采用SPME-GC-MS在“珍珠”番石榴中检测到41种挥发性物质,其中以酯类和醛类种类最

基金项目:广东省食品检测创新团队项目(编号:2021KCXTD077);广东省自然科学基金项目(编号:2018A030313080)

作者简介:王海波(1981—),男,广东食品药品职业学院教授,博士。E-mail: haibovip@126.com

收稿日期:2023-08-24 **改回日期:**2024-03-12

多。邱珊莲等^[7]采用 SPME-GC-MS 技术对 5 个番石榴品种(红宝石、粉红蜜、西瓜、水蜜、本地种)香气物质进行了对比分析,5 个番石榴品种果实共检出 25 种挥发性物质,包括醇类 5 种,醛类 2 种,萜烯 18 种。马锞等^[8]采用 SPME-GC-MS 在新世纪番石榴中检测到 35 种挥发性物质,主要包括醛类、酯类、醇类和萜烯类。李莉梅等^[9]采用 SPME-GC-MS 在珍珠桃和四季桃番石榴中共检测出 40 种挥发性物质,主要为酯类、醛类和醇类。通过上述研究发现,采用常规 GC-MS 法在番石榴中检测到的挥发性物质种类较少,对于一些含量较低的物质可能无法测出。近年来,气相离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry,GC-IMS)作为一种检测新方法被普遍用于粮食^[10]、肉制品^[11-12]、水产品^[13]的检测。与 GC-MS 法相比,GC-IMS 具有快速、灵敏、无需前处理等优点,尤其适用于挥发性有机化合物的检测^[14-17]。GC-IMS 技术也逐渐开始应用于水果检测中。利用新的 GC-IMS 法在无核黄皮^[18]、百香果^[19]、柑橘^[20]和香蕉^[21-22]等果实中检测到的挥发性物质种类远多于常规的 GC-MS 法,说明 GC-IMS 法灵敏度很高。研究采用 GC-IMS 探讨 4 种黄、白肉番石榴果实绿熟期和黄熟期的挥发性物质差异,为番石榴果实的品质分析提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

番石榴:胭脂红(果肉淡黄色)、四季红(果肉白色)、白珍珠(果肉白色)和四季(果肉白色),产地广州增城;

2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮:分析纯,国药集团化学试剂北京有限公司。

1.2 主要仪器设备

气相离子迁移谱联用仪:FlavourSpec®型,德国 GAS 公司;

色谱柱:MXT-5 型,15 m×0.53 mm,1 μm,美国 RESTEK 公司;

可调式恒温恒湿储藏柜:SRG-1000D4-LED 型,杭州硕联仪器有限公司;

电子天平:BSA124S 型,精度 0.1 mg,德国赛多利斯公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理 挑选八九成熟的果实,果皮为绿色,即为绿熟期果实(其中胭脂红果皮为粉红带绿色)。将绿熟期的番石榴果实洗干净,晾干备用。绿熟期的果实在 20 ℃恒温培养箱中贮藏 7 d,番石榴果皮颜色转为黄绿色,即为黄熟期果实(其中胭脂红果皮为粉红带黄绿色)。每个番石榴品种的绿熟期和黄熟期分别取 6 个果实,去掉果实两头,保留整个果实的中段部分,切成边长约 1 cm 的方块,混匀,采用液氮迅速冷冻,之后于 -80 ℃冰箱保

存备用。

样品标记:胭脂红-G 为胭脂红番石榴绿熟期,四季红-G 为四季红番石榴绿熟期,白珍珠-G 为白珍珠番石榴绿熟期,四季-G 为四季番石榴绿熟期;胭脂红-Y 为胭脂红番石榴黄熟期,四季红-Y 为四季红番石榴黄熟期,白珍珠-Y 为白珍珠番石榴黄熟期,四季-Y 为四季番石榴黄熟期。

1.3.2 GC-IMS 测定方法

(1) 顶空进样条件:每个样品取 4.0 g,研磨成粉末,置于 20 mL 顶空瓶中,50 ℃孵育 15 min 后顶空进样 500 μL,进样针温度 65 ℃;孵化转速 500 r/min。采用 FlavourSpec®型气相离子迁移谱联用仪进行测试,重复 3 次。

(2) GC 条件:MXT-5 型(15 m×0.53 mm,1 μm)色谱柱;分析时间 30 min;柱温 40 ℃;载气/漂移气为高纯氮气(纯度≥99.999%)。

(3) IMS 条件:IMS 探测器温度 45 ℃;漂移气流速 150 mL/min;气相载气初始流速 2 mL/min,保持 2 min 后在 8 min 内增至 10 mL/min,接着在 15 min 内增至 100 mL/min。

1.4 数据处理

差异图谱和指纹图谱由仪器自带的 LAV(laboratory analytical viewer)软件(2.0.0 版,德国 G.A.S.公司)导出生成,番石榴挥发物的定性和定量结果是利用 NIST 气相保留指数数据库和 IMS 迁移时间数据库进行比对分析得出。番石榴挥发物相对含量的主成分分析图由网站(<https://biit.cs.ut.ee/clustvis/>)自动生成。

2 结果与分析

2.1 4 种番石榴绿熟期和黄熟期的挥发性物质差异图谱分析

4 种黄、白肉番石榴绿熟期和黄熟期的差异图谱如图 1 所示,可看出胭脂红和四季红番石榴的挥发性物质含量较高,而白珍珠和四季番石榴的挥发性物质含量较低。说明 4 种番石榴果实的挥发性物质含量差异较大。

2.2 4 种番石榴果实绿熟期挥发性物质的指纹图谱分析

利用 LAV 软件绘制了番石榴果实挥发性物质的指纹图谱,见图 2。4 种番石榴绿熟期共产生了 130 种挥发性物质,确定了 112 种已知成分,未知成分 18 种,由图 2 可知,胭脂红番石榴绿熟期拥有高含量挥发物的种类最多,其次是四季红番石榴,而白珍珠番石榴和四季番石榴拥有高含量挥发物的种类较少。

胭脂红番石榴和四季红番石榴的挥发性物质含量较高,白珍珠番石榴和四季番石榴的挥发性物质含量较低。与其他品种相比,胭脂红番石榴含有 26 种特征挥发性物质,以酯类为主,包括(E)-乙酸-2-己烯酯、己酸甲酯单体

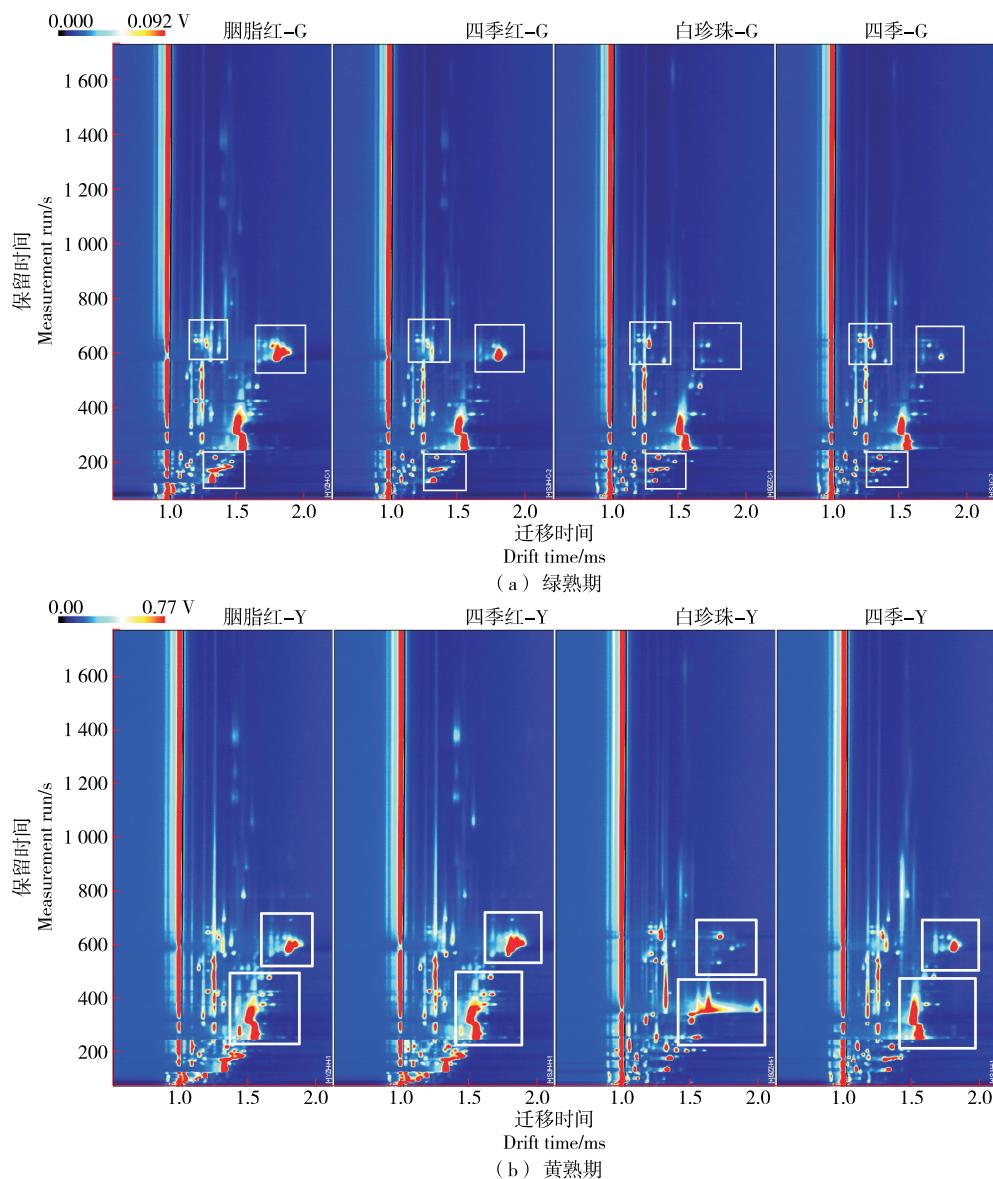


图 1 4 种番石榴绿熟期和黄熟期挥发性成分的气相离子迁移谱

Figure 1 GC-IMS topographic plots of volatile substances in green and yellow ripening fruits of 4 species of guava

和二聚体、己酸乙酯单体和二聚体、乙酸甲酯、乙酸丙酯单体和二聚体、3-甲基丁酸丁酯、乙酸甲酯、丁酸甲酯等组分。李国鹏等^[23]研究认为己酸乙酯和乙酸己酯是红肉四季桃番石榴的两种主要酯类香气物质。研究的4种番石榴果实中也含有己酸乙酯,但未能检测出乙酸己酯,推测乙酸己酯是红肉番石榴的特征香气成分。胭脂红番石榴和四季红番石榴中均主要含有以下挥发性物质,如乙酸乙酯二聚体、丙烯酸乙酯、辛醛二聚体、对异丙基甲苯、丙酸二聚体、顺-3-己烯基乙酸酯二聚体、苯醇、2-呋喃甲酸甲酯等组分。其中,具有果香味的乙酸乙酯在胭脂红番石榴和四季红番石榴中含量较高,在白珍珠番石榴中其

次,而在四季番石榴中含量极低。辛醛具有强烈的水果香气,在浓度较低时具有令人愉快的甜橙香气,是4种番石榴果香味的重要组分。Egea 等^[24]也发现,具有柑橘类香气的辛醛、壬醛等是草莓和柠檬两个番石榴品种果实的重要香气成分。

胭脂红番石榴中的异亚丙基丙酮、正己腈二聚体、3-甲基-2-戊酮、(5-甲基-2-呋喃基)甲醇、3-戊酮等组分的含量较高。四季番石榴和白珍珠番石榴均主要包括含量较高的1-戊烯-3-酮单体、反式-2-戊烯醛二聚体、 α -水芹烯、柠檬烯单体和二聚体、1,8-桉叶素单体和二聚体、1-戊烯-3-酮二聚体等组分。白珍珠番石榴的特征性挥发性物

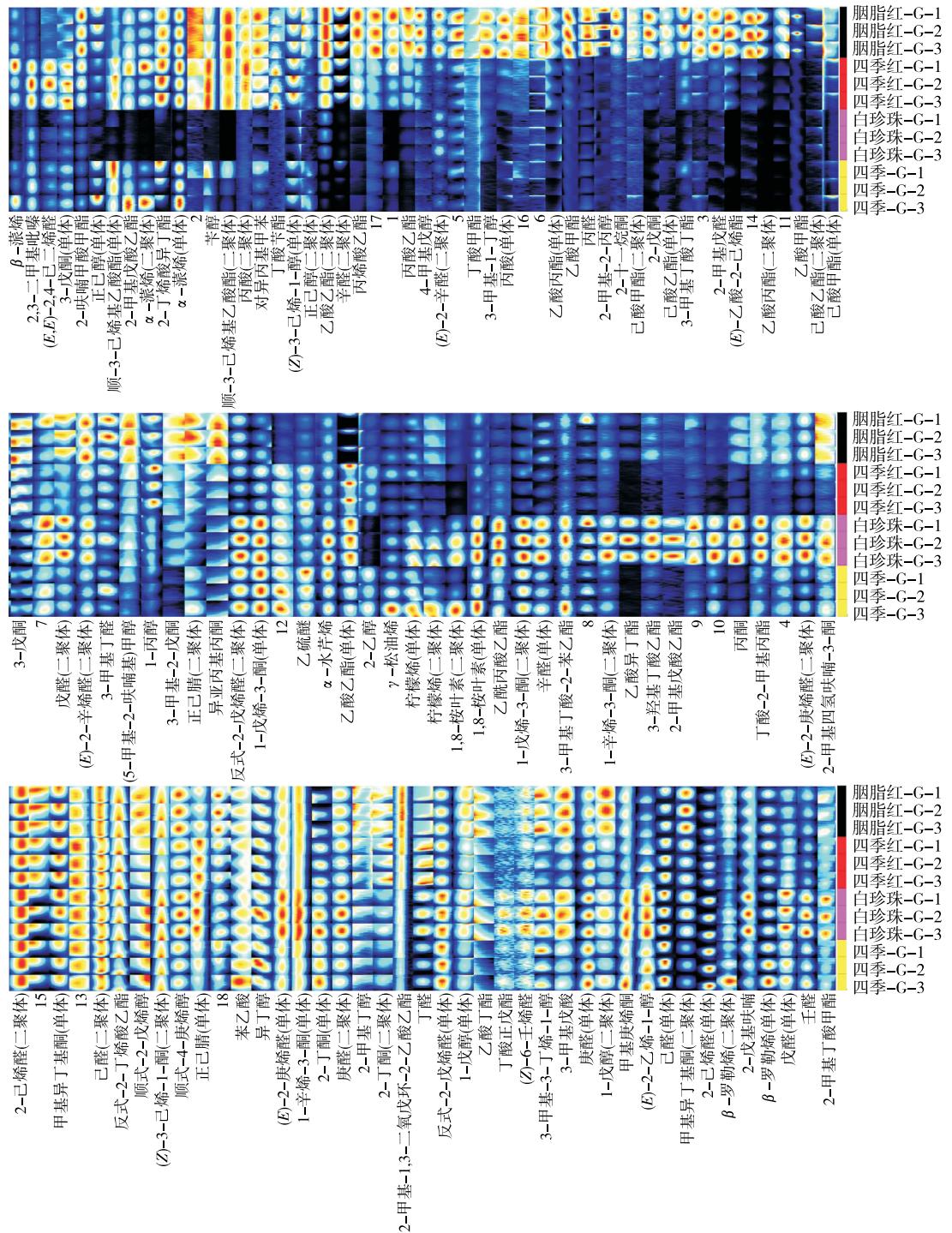


图2 4种番石榴绿熟期挥发性成分的指纹图谱

Figure 2 The fingerprint of volatile substances in mature green fruits of 4 species of guava

质主要包括:乙酸异丁酯、(E)-2-庚烯醛二聚体、丁酸-2-甲基丙酮、丙酮、2-甲基戊酸乙酯、3-羟基丁酸乙酯、1-辛烯-3-酮二聚体、3-甲基丁酸-2-苯乙酯等组分,与周浓等^[6]的研究结果一致,该研究采用SPME-GC-MS对珍珠番石榴的风味进行分析,发现珍珠番石榴果实中的乙酸异丁

酯、乙酸乙酯等果香味的酯类物质含量较高,是珍珠番石榴的主要香气成分。

2-己烯醛、己醛和反式-2-丁烯酸乙酯等41种挥发性物质是番石榴绿熟期所共有的特征性挥发性物质,尤其是以下组分含量较高,如:2-己烯醛二聚体、甲基异丁基酮

单体、己醛二聚体、反式-2-丁烯酸乙酯、顺式-2-戊烯醇二聚体、顺式-4-庚烯醇等组分。己醛和 2-己烯醛是 4 种番石榴共同含有的主要挥发性物质,与马锞等^[8]、李莉梅等^[9]、李国鹏等^[23]、邱珊莲等^[25]的报道一致。除了上述成分之外,4 种黄、白肉番石榴中还检测出一些含量极高的共同挥发性物质,如反式-2-丁烯酸乙酯、甲基异丁基

酮、顺-2-戊烯醇、顺式-4-庚烯醇等组分。

2.3 4 种番石榴果实黄熟期挥发性物质的指纹图谱分析

如图 3 所示,4 种番石榴黄熟期果实共产生了 130 种挥发性物质,确定了 112 种已知成分,未知成分 18 种。虽然黄熟期产生的挥发性物质总数和绿熟期一致,但挥发物的种类和含量发生了变化。白珍珠番石榴黄熟期的挥

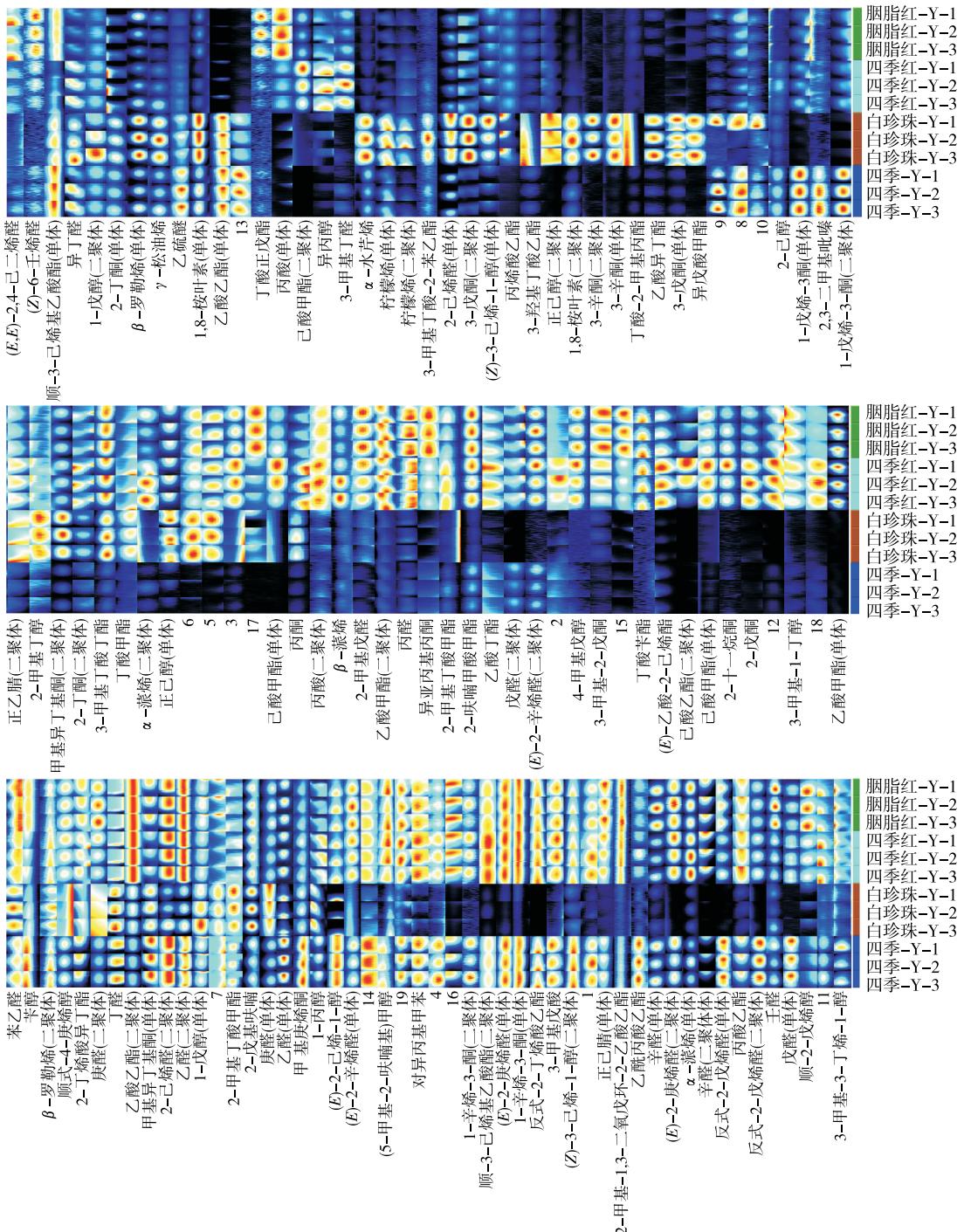


图 3 4 种番石榴黄熟期挥发性成分的指纹图谱

Figure 3 The fingerprint of volatile substances in mature yellow fruits of 4 species of guava

发物含量最丰富,α-水芹烯、柠檬烯(单体)、2-己烯醛(单体)、3-戊酮(二聚体)、丙烯酸乙酯、3-羟基丁酸乙酯、正己醇(二聚体)、1,8-桉叶素(二聚体)、3-辛酮(二聚体)、3-辛酮(单体)等17种成分是白珍珠番石榴黄熟期的特征挥发性物质。其中,柠檬烯是番石榴的重要香气成分^[26-27],但黄熟期仅在白珍珠番石榴中含量较高,其他品种含量较低。胭脂红番石榴和四季红番石榴黄熟期的挥发物含量较高,共同含有且含量较高的有2-甲基戊醛、乙酸甲酯(二聚体)、丙醛等39种挥发性组分,而四季番石榴黄熟期的这39种挥发物含量极低。胭脂红、四季红和四季3种番石榴黄熟期共同含有且含量较高的有顺-3-己烯基乙酸酯(二聚体)、(E)-2-庚烯醛(单体)、1-辛烯-3-酮(单体)等50种挥发性成分,而白珍珠番石榴的各组分含量相对较低。4种番石榴黄熟期共同含有且含量较高的有己醛、2-己烯醛等成分,这与绿熟期的结果类似,说明无论是在绿熟期还是黄熟期,己醛、2-己烯醛等都是4种番石榴果实的主要香气成分。总体来看,与绿熟期相比,白珍珠番石榴黄熟期的挥发性物质含量变化最大,四季番石榴黄熟期的挥发性物质含量变化最小。

2.4 4种番石榴绿熟期和黄熟期挥发性成分的定量分析

从4种番石榴已知112种挥发物中筛选相对含量较高的43种主要挥发性物质,如表1所示。具有果香味的反式-2-丁烯酸乙酯(胭脂红番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为14.01%和12.82%;四季红番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为16.30%和13.27%;白珍珠番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为15.36%和0.39%;四季番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为14.11%和14.10%)、具有青草香味的2-己烯醛(胭脂红番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为11.48%和11.39%;四季红番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为13.48%和11.26%;白珍珠番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为13.31%和11.83%;四季番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为15.16%和13.30%)和己醛(胭脂红番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为11.57%和11.90%;四季红番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为14.95%和

11.54%);白珍珠番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为15.41%和11.94%;四季番石榴绿熟期和黄熟期占比分别为17.20%和14.82%)3种挥发物的相对含量极高,是4种番石榴果实的重要香气成分。反式-2-丁烯酸乙酯的相对含量在4种番石榴绿熟期中极高,而李莉梅等^[9]利用GC-MS在四季桃番石榴和珍珠桃番石榴中检测到的反式-2-丁烯酸乙酯含量极低,分别为0.03%和未检出,与试验结果不同,可能是由于番石榴的品种差异以及不同的检测方法而产生。Steinhaus等^[28]研究发现,(Z)-3-己烯醛是粉红番石榴果实的重要香气成分;Egea等^[24]研究也发现,(Z)-3-己烯醛是草莓和柠檬两个番石榴品种果实中最强烈的香气成分。这与试验结果类似,4个番石榴中2-己烯醛的相对含量均高达11%,是4个番石榴品种的共同主要香气物质。乙酸乙酯二聚体在胭脂红番石榴和四季红番石榴中含量极高,白珍珠番石榴中其次,四季番石榴中含量极低。(E)-乙酸-2-己烯酯(果香味)的相对含量在胭脂红番石榴和四季红番石榴中特别高,而其在另外2个番石榴品种中的相对含量极低,它是胭脂红番石榴和四季红番石榴的特征风味物质。另外,4种番石榴果实中的单萜类化合物如柠檬烯、β-罗勒烯、1,8-桉叶素、α-蒎烯等含量较高,类似的,邱珊莲等^[25]研究发现β-罗勒烯、桉叶素、胡椒烯、石竹烯等单萜类化合物是5种番石榴的主要香气成分。另外,Pino等^[26]和Jordaan等^[27]研究认为柠檬烯是番石榴的一种重要香气物质。

在43种主要挥发性成分中,胭脂红番石榴黄熟期有24种挥发性成分的含量高于绿熟期,含量大幅增加的有:顺-3-己烯基乙酸酯(单体)、乙酸甲酯(二聚体)、异亚丙基丙酮等,胭脂红黄熟期有19种挥发性成分低于绿熟期,含量大幅降低的有:β-罗勒烯(单体)、(E)-乙酸-2-己烯酯、乙酸乙酯(单体)、乙酸丙酯(二聚体)等。四季红番石榴黄熟期有28种挥发性成分的含量高于绿熟期,含量大幅增加的有:(E)-乙酸-2-己烯酯、(E)-2-庚烯醛(二聚体)、丙醛、乙酸甲酯(单体)、乙酸甲酯(二聚体)、丙酮等。四季红番石榴黄熟期有15种挥发性成分低于绿熟期,含

表1 4种番石榴果实部分挥发物的相对含量

Table 1 Relative contents of some volatile components in 4 species of guava fruits

物质名称	CAS#	相对含量/%							
		胭脂红-G	胭脂红-Y	四季红-G	四季红-Y	白珍珠-G	白珍珠-Y	四季-G	四季-Y
2-甲基-1,3-二氧戊环-2-乙酸乙酯	C6413101	1.15±0.03	1.22±0.04	1.19±0.04	1.10±0.04	1.02±0.01	0.60±0.04	0.96±0.06	0.92±0.01
柠檬烯(单体)	C138863	0.87±0.06	0.61±0.03	1.00±0.08	0.46±0.06	2.30±0.24	5.09±0.26	2.61±0.53	1.49±0.16
β-罗勒烯(单体)	C13877913	0.94±0.02	0.49±0.09	1.01±0.10	0.44±0.06	1.08±0.10	2.16±0.10	1.84±0.20	0.78±0.06
1,8-桉叶素(单体)	C470826	1.09±0.10	0.95±0.01	1.29±0.11	0.71±0.08	4.41±0.31	7.23±0.32	3.72±0.83	2.39±0.25

续表 1

物质名称	CAS#	相对含量/%							
		胭脂红-G	胭脂红-Y	四季红-G	四季红-Y	白珍珠-G	白珍珠-Y	四季-G	四季-Y
2-戊基呋喃	C3777693	1.39±0.01	1.60±0.01	1.55±0.03	1.51±0.02	2.38±0.00	2.68±0.07	1.62±0.09	1.53±0.05
顺-3-己烯基乙酸酯(单体)	C3681718	0.37±0.01	0.70±0.03	0.89±0.08	0.43±0.05	0.15±0.04	1.50±0.10	1.35±0.18	1.38±0.01
顺-3-己烯基乙酸酯(二聚体)	C3681718	3.13±0.05	2.75±0.05	3.68±0.14	3.11±0.08	0.05±0.01	0.70±0.12	1.60±0.75	2.94±0.03
辛醛(二聚体)	C124130	3.57±0.05	2.73±0.09	2.82±0.10	3.00±0.26	0.32±0.01	0.18±0.02	0.61±0.27	1.49±0.04
辛醛(单体)	C124130	0.26±0.01	0.51±0.04	0.25±0.02	0.27±0.01	1.08±0.02	0.24±0.04	0.63±0.04	0.54±0.03
(E)-乙酸-2-己烯酯	C2497189	6.35±0.32	3.87±0.18	2.10±0.15	6.59±0.29	0.11±0.01	0.82±0.08	0.36±0.20	1.14±0.07
(E)-2-庚烯醛(二聚体)	C18829555	0.73±0.02	1.07±0.08	0.36±0.07	0.98±0.04	1.44±0.04	0.19±0.03	0.64±0.05	0.93±0.07
(E)-2-庚烯醛(单体)	C18829555	1.49±0.03	1.69±0.04	1.71±0.04	1.71±0.05	2.62±0.02	0.41±0.06	2.22±0.03	2.06±0.04
1-辛烯-3-酮(单体)	C4312996	0.83±0.01	0.80±0.00	0.94±0.02	0.81±0.01	1.34±0.02	0.23±0.04	1.09±0.01	1.08±0.03
苯醇	C100516	0.58±0.04	0.68±0.01	1.19±0.03	0.41±0.01	0.11±0.01	0.91±0.06	0.50±0.16	0.91±0.03
2-己烯醛(二聚体)	C505577	11.00±0.04	10.81±0.08	12.73±0.18	10.74±0.07	12.57±0.15	7.96±1.46	14.22±0.25	12.56±0.10
2-己烯醛(单体)	C505577	0.48±0.01	0.58±0.02	0.75±0.04	0.52±0.02	0.74±0.01	3.87±0.18	0.94±0.05	0.73±0.01
(Z)-3-己烯-1-醇(二聚体)	C928961	4.58±0.04	3.89±0.02	4.63±0.04	4.16±0.09	5.92±0.05	3.17±0.19	5.78±0.10	6.59±0.10
(Z)-3-己烯-1-醇(单体)	C928961	0.27±0.00	0.26±0.00	0.39±0.02	0.25±0.00	0.14±0.00	0.83±0.14	0.26±0.01	0.21±0.00
己醛(二聚体)	C66251	8.58±0.10	9.11±0.04	10.29±0.29	8.86±0.02	10.35±0.17	6.55±0.54	11.27±0.21	9.93±0.04
己醛(单体)	C66251	2.98±0.11	2.79±0.11	4.66±0.23	2.68±0.08	5.06±0.12	5.38±0.28	5.93±0.27	4.89±0.06
顺式-4-庚烯醇	C6728310	0.81±0.03	0.97±0.02	0.93±0.02	0.92±0.04	1.09±0.02	1.53±0.08	0.86±0.05	1.02±0.03
(E)-2-己烯-1-醇	C928950	1.01±0.13	1.17±0.06	1.66±0.07	1.05±0.04	3.38±0.04	0.87±0.13	2.74±0.12	2.61±0.02
反式-2-丁烯酸乙酯	C623701	14.01±0.16	12.82±0.22	16.30±0.09	13.27±0.07	15.36±0.20	0.39±0.02	14.11±0.59	14.10±0.13
α-蒎烯(单体)	C80568	1.24±0.07	0.91±0.07	1.57±0.09	1.20±0.11	0.24±0.02	0.48±0.02	1.67±0.23	0.76±0.09
(5-甲基-2-呋喃基)甲醇	C3857258	1.48±0.07	1.23±0.06	1.29±0.03	1.20±0.07	1.30±0.02	1.00±0.12	0.94±0.15	1.36±0.04
正己腈(二聚体)	C628739	1.39±0.11	1.25±0.03	0.97±0.02	1.67±0.06	0.68±0.02	1.58±0.08	1.10±0.15	0.69±0.03
正己腈(单体)	C628739	0.76±0.06	1.09±0.01	1.44±0.03	0.91±0.02	1.59±0.02	0.17±0.01	1.17±0.11	0.99±0.01
3-戊酮(二聚体)	C96220	2.84±0.09	2.89±0.07	2.63±0.02	2.51±0.05	1.88±0.01	12.14±0.18	1.94±0.05	2.06±0.04
3-戊酮(单体)	C96220	0.10±0.01	0.11±0.00	0.26±0.01	0.07±0.00	0.14±0.00	1.88±0.05	0.22±0.01	0.21±0.00
乙酸乙酯(二聚体)	C141786	10.82±0.07	10.69±0.06	9.26±0.03	10.83±0.07	2.71±0.16	8.88±0.37	0.72±0.04	4.38±0.09
乙酸乙酯(单体)	C141786	0.33±0.02	0.06±0.00	1.57±0.07	0.15±0.01	2.03±0.05	3.20±0.05	1.40±0.04	2.08±0.02
丙醛	C123386	3.12±0.05	3.53±0.03	0.61±0.07	2.70±0.12	0.59±0.01	1.29±0.05	0.74±0.07	0.86±0.11
反式-2-戊烯醛(单体)	C1576870	1.47±0.06	1.54±0.02	1.72±0.05	0.93±0.06	2.61±0.02	0.22±0.03	2.75±0.03	2.59±0.03
反式-2-戊烯醛(二聚体)	C1576870	1.51±0.16	1.67±0.06	1.39±0.16	1.72±0.06	3.57±0.10	0.60±0.04	3.31±0.07	3.85±0.10
1-戊烯-3-酮	C1629589	1.41±0.27	1.70±0.08	1.53±0.19	1.61±0.06	5.30±0.09	0.68±0.03	4.44±0.13	4.66±0.09
乙酸甲酯(单体)	C79209	1.19±0.02	1.21±0.07	0.44±0.01	1.15±0.07	0.29±0.00	0.53±0.01	0.40±0.01	0.42±0.00
乙酸甲酯(二聚体)	C79209	1.15±0.08	5.03±0.23	0.49±0.01	4.47±0.14	0.62±0.01	0.72±0.13	0.53±0.03	0.64±0.04
丙酮	C67641	0.47±0.02	0.78±0.02	0.21±0.01	1.49±0.01	1.06±0.08	1.95±0.26	0.22±0.02	0.25±0.01
庚醛(单体)	C111717	0.62±0.01	0.76±0.02	0.70±0.01	0.65±0.00	0.80±0.01	2.24±0.14	0.99±0.04	0.72±0.01
正己醇(二聚体)	C111273	0.76±0.09	0.69±0.03	0.39±0.02	0.93±0.07	0.20±0.01	8.31±0.26	0.54±0.07	0.25±0.01
异亚丙基丙酮	C141797	0.58±0.01	1.91±0.02	0.42±0.02	0.96±0.04	0.38±0.01	0.60±0.02	0.45±0.00	0.40±0.01
戊醛(二聚体)	C110623	0.77±0.01	0.87±0.01	0.48±0.00	0.90±0.01	0.91±0.00	0.06±0.00	0.54±0.02	0.59±0.03
乙酸丙酯(二聚体)	C109604	1.50±0.03	—	0.20±0.01	—	0.08±0.00	—	0.06±0.00	—

量大幅降低的有:柠檬烯(单体)、 β -罗勒烯(单体)、顺-3-己烯基乙酸酯(单体)、苄醇、3-戊酮(单体)等。

白珍珠番石榴黄熟期和绿熟期的挥发性成分含量变化差异最大,白珍珠番石榴黄熟期有20种挥发性成分的含量高于绿熟期,含量大幅增加的有:顺-3-己烯基乙酸酯(单体)、顺-3-己烯基乙酸酯(二聚体)、(*E*)-乙酸-2-己烯酯、苄醇、2-己烯醛(单体)、3-戊酮(二聚体)、3-戊酮(单体)、正己醇(二聚体)等。白珍珠番石榴黄熟期有23种挥发性成分低于绿熟期,含量大幅降低的有:(*E*)-2-己烯-1-醇、反式-2-丁烯酸乙酯、正己腈(单体)、反式-2-戊烯醛(单体)、反式-2-戊烯醛(二聚体)、1-戊烯-3-酮、戊醛(二聚体)等。四季番石榴黄熟期和绿熟期的挥发性成分含量变化差异最小,四季番石榴黄熟期有26种挥发性成分的含量高于绿熟期,含量大幅增加的有(*E*)-乙酸-2-己烯酯和乙酸乙酯(二聚体),四季番石榴黄熟期有16种挥发性

成分低于绿熟期,含量大幅降低的仅有 α -蒎烯(单体)。

2.5 4种番石榴绿熟期和黄熟期挥发性成分的主成分

对4种番石榴绿熟期的130种挥发性物质的相对含量进行主成分分析,如图4(a)所示,主成分1和主成分2的总贡献率为79.7%,4个番石榴品种绿熟期的挥发性物质差异较大,尤其是胭脂红番石榴与另外3个品种番石榴的差异较大,四季红番石榴和四季番石榴的差异较少。类似的,4种番石榴黄熟期的挥发性成分主成分分析如图4(b)所示,主成分1和主成分2的总贡献率为84.6%,胭脂红番石榴和四季红番石榴的挥发性物质非常接近,而与白珍珠番石榴和四季番石榴的差异较大。因此,可通过GC-IMS检测番石榴果实绿熟期的挥发性物质来区分4个黄、白肉品种,而在黄熟期胭脂红番石榴和四季红番石榴的挥发性成分较难区分,二者与另外2个品种较易区分。

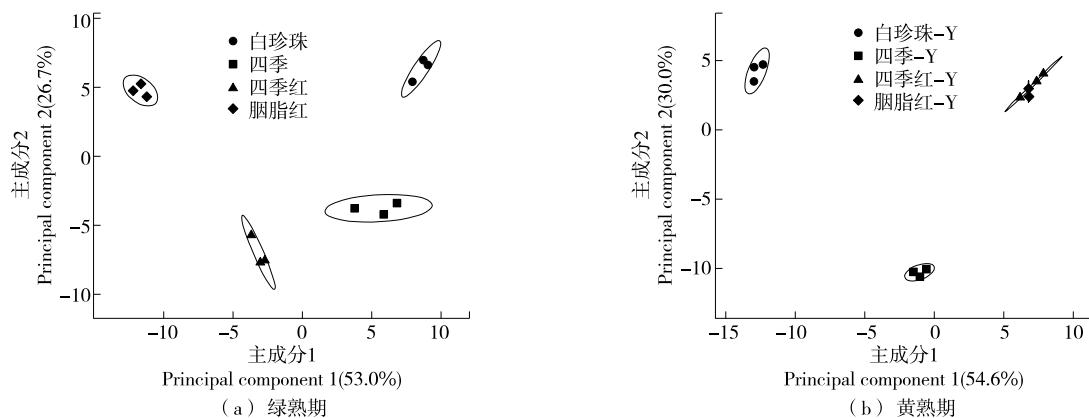


图4 4种番石榴绿熟期和黄熟期挥发性成分的主成分分析

Figure 4 PC analysis of volatile substances in green and yellow ripening fruits of 4 species of guava

3 结论

采用GC-IMS对4种番石榴绿熟期和黄熟期的挥发性物质进行检测,共检测出130种挥发性物质。指纹图谱结果显示,胭脂红番石榴拥有高含量挥发物的种类最多,其次是四季红番石榴,而白珍珠番石榴和四季番石榴拥有高含量挥发物的种类较少。具有果香味的反式-2-丁烯酸乙酯、具有青草香味的2-己烯醛和己醛是4种番石榴果实中含量最高的几种挥发物,是番石榴果实的重要香气成分。单萜类化合物如柠檬烯、 β -罗勒烯、1,8-桉叶素、 α -蒎烯等在4种番石榴果实中的含量较高,也是4种番石榴果实的重要挥发性物质。从主成分分析结果可知,4个番石榴品种在绿熟期的挥发性成分差异较大。黄熟期的胭脂红番石榴和四季红番石榴挥发性成分非常接近,而与白珍珠番石榴和四季番石榴的差异较大。在43种主要挥发性成分中,白珍珠番石榴黄熟期和绿熟期的挥发性成分含量变化幅度最大,四季番石榴黄熟期和

绿熟期的挥发性成分含量变化幅度最小。

参考文献

- [1] 宁琳,陈豪军,何江,等.5个番石榴品种在南宁地区的引种试种初报[J].中国南方果树,2022,51(6): 145-151.
NING L, CHEN H J, HE J, et al. A preliminary report on the introduction and trial planting of five guava varieties innanning[J]. South China Fruit, 2022, 51(6): 145-151.
- [2] DIXON J, HEWETT E W. Factors affecting apple aroma/flavor volatile concentration: review[J]. New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science, 2000, 28(3): 155-173.
- [3] EL HADI M A, ZHANG F J, WU F F, et al. Advances in fruit aroma volatile research[J]. Molecules, 2013, 18(7): 8 200-8 229.
- [4] CHOEZ-GUARANDA I, ORTEGA A, MIRANDA M, et al. Chemical composition of essential oils of *Passiflora edulis* F. *flavicarpa* agroindustrial waste[J]. Emirates Journal of Food and Agriculture, 2017, 29(6): 458-462.
- [5] 宁琳,何江,陈豪军,等.番石榴果实采后处理技术研究现状[J].

- 农业研究与应用, 2019, 32(3): 29-33.
- NING L, HE J, CHEN H J, et al. Research status of post-harvest treatment of guava fruit[J]. Agricultural Research and Application, 2019, 32(3): 29-33.
- [6] 周浓, 杨锡洪, 解万翠, 等.“珍珠”番石榴的营养成分与挥发性风味特征分析[J]. 食品与机械, 2016, 32(2): 37-40.
- ZHOU N, YANG X H, XIE W C, et al. Analysis of nutrition and volatile flavor of guava fruit (*Psidium guajava* L.) [J]. Food & Machinery, 2016, 32(2): 37-40.
- [7] 邱珊莲, 林宝妹, 郑开斌. 5个番石榴品种果实食用品质和香气特征分析[J]. 热带亚热带植物学报, 2023, 31(3): 408-416.
- QIU S L, LIN B M, ZHENG K B. Analysis of edible quality and aroma characteristics of fruits in five cultivars of *Psidium guajava* [J]. Journal of Tropical and Subtropical Botany, 2023, 31 (3): 408-416.
- [8] 马锞, 陈思婧, 张瑞萍, 等. 不同发育阶段番石榴果实中挥发物成分变化[J]. 热带作物学报, 2011, 32(2): 320-323.
- MA K, CHEN S C, ZHANG R P, et al. Changes of volatiles of guava fruit during different developmental stages [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2011, 32(2): 320-323.
- [9] 李莉梅, 静玮, 袁源, 等. 不同果肉类型番石榴果实香气比较[J]. 广东农业科学, 2014, 41(15): 89-92.
- LI L M, HAN W, YUAN Y, et al. Comparison of the volatiles of guava cultivars with different flesh color [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2014, 41(15): 89-92.
- [10] SUN Z L, LYU Q Y, CHEN L, et al. An HS-GC-IMS analysis of volatile flavor compounds in brown rice flour and brown rice noodles produced using different methods[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 161: 113358.
- [11] YAO W S, CAI Y X, LIU D Y, et al. Analysis of flavor formation during production of Dezhou braised chicken using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) [J]. Food Chemistry, 2022, 370: 130989.
- [12] 师希雄, 田铸, 祁光增, 等. 基于气相色谱—离子迁移谱分析静宁烧鸡中的挥发性风味成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(15): 4 816-4 823.
- SHI X X, TIAN Z, QI G Z, et al. Analysis of volatile flavor compounds in Jingning braised chicken by gas chromatography-ion migration spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 13(15): 4 816-4 823.
- [13] PAN W C, BENJAKUL S, SANMARTI N, et al. Characterization of the flavor profile of bigeye tuna slices treated by cold plasma using E-nose and GC-IMS[J]. Fishes, 2022, 7(13): 7010013.
- [14] ZHANG K Y, ZHANG C, GAO L L, et al. Analysis of volatile flavor compounds of green wheat under different treatments by GC-MS and GC-IMS[J]. Journal of Food Biochemistry, 2021, 46 (6): 13875.
- [15] SERIO M G D, GIANSANTE L, RE P D, et al. Characterization of 'Olivastro di Buccianico cv' extra virgin olive oils and its recognition by HS-GC-IMS[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 101(14): 11264.
- [16] FENG D, WANG J, HE Y, et al. HS-GC-IMS detection of volatile organic compounds in acacia honey powders under vacuum belt drying at different temperatures [J]. Food Science & Nutrition, 2021, 9(8): 4 085-4 093.
- [17] WU J N, CHEN X T, CHEN B, et al. Collaborative analysis combining headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) and intelligent (electronic) sensory systems to evaluate differences in the flavour of cultured pufferfish[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2020, 36(2): 1-8.
- [18] 孟祥春, 耿星, 黄泽鹏, 等. 基于 HS-GC-IMS 的无核黄皮果实挥发性风味物质分析[J]. 热带作物学报, 2022, 43(8): 1 686-1 695.
- MENG X C, GENG X, HUANG Z P, et al. Analysis of volatile flavor components in seedless wampee fruit at different maturity by headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2022, 43(8): 1 686-1 695.
- [19] 罗杨, 冯涛, 王凯, 等. 基于 GC-IMS 分析不同成熟度百香果挥发性有机物的差异[J]. 食品工业科技, 2022, 43(15): 321-328.
- LUO Y, FENG T, WANG K, et al. Analysis of difference volatile organic compounds in passion fruit with different maturity via GC-IMS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43 (15): 321-328.
- [20] 李湘, 江靖, 李高阳, 等. GC-IMS 结合化学计量学分析不同采后处理对柑橘果皮挥发性化合物的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(20): 128-134.
- LI X, JIANG J, LI G Y, et al. Effects of different postharvest treatments on volatile compounds in citrus peel analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with chemometrics[J]. Food Science, 2021, 42(20): 128-134.
- [21] 王海波, 邓宝仲, 吴榕榕, 等. 基于气相离子迁移谱检测热激处理的香蕉挥发性物质[J]. 食品科技, 2019, 44(11): 339-344.
- WANG H B, DENG B Z, WU R R, et al. Detection of volatile compounds in bananas treated by heat shock using gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2019, 44(11): 339-344.
- [22] 王海波, 邓宝仲, 吴榕榕, 等. 基于气相离子迁移谱的热处理对催熟香蕉的挥发性物质分析[J]. 热带作物学报, 2020, 41(6): 1 227-1 233.
- WANG H B, DENG B Z, WU R R, et al. Analysis of volatile compounds in ripening bananas by heat treatment based on gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2020, 41(6): 1 227-1 233.
- [23] 李国鹏, 静玮, 袁源, 等. 红肉番石榴 (*Psidium guajava* L.) 果实香气物质的研究[J]. 热带作物学报, 2014, 35(5): 985-991.
- LI G P, JING W, YUAN Y, et al. Volatile composition of red-fleshed guava fruit (*Psidium guajava* L.) [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2014, 35(5): 985-991.

(下转第 191 页)

- [14] 王海鸥,陈守江,扶庆权,等.热烫冻融组合处理对苹果片真空冻结特性的影响[J].食品与发酵工业,2018,44(6): 180-186.
WANG H O, CHEN S J, FU Q Q, et al. Effect of combined treatments of heat-blanching and freeze-thawing on the characteristics of vacuum freezing of apple slices[J]. Food and Fermentation Industry, 2018, 44(6): 180-186.
- [15] 周頤,王海鸥,孙艳辉,等.不同前处理和冻结方式对苹果片真空冷冻干燥效率及干制品品质的影响[J].现代食品科技,2016,32(12): 218-224.
ZHOU D, WANG H O, SUN Y H, et al. Effect of different pre-processing and freezing methods on the vacuum freeze-drying efficiency and dry products quality of apple slices[J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(12): 218-224.
- [16] 彭钰航,王广红,孙飞雪,等.胡萝卜热泵干燥工艺优化[J].食品与机械,2022,38(1): 211-216.
PENG Y H, WANG G H, SUN F X, et al. Optimization of carrot heat pump drying process by response surface methodology [J]. Food & Machinery, 2022, 38(1): 211-216.
- [17] 李兴霞,李越,杨菲菲,等.吸湿性对冻干果蔬产品及其品质特性的影响[J].食品与机械,2022,38(7): 159-165.
LI X X, LI Y, YANG F F, et al. The effect of hygroscopicity on quality characteristics of different freeze-drying fruit and vegetable products[J]. Food & Machinery, 2022, 38(7): 159-165.
- [18] 吴昆明,凌阿静,胡新中,等.干燥方式对苦荞麦芽色泽、多酚及抗氧化活性的影响[J].食品与发酵工业,2016,42(11): 115-120.
WU K M, LING A J, HU X Z, et al. Effects of drying methods on color, polyphenol content and antioxidant activity of tartary buckwheat sprouts[J]. Food and Fermentation Industry, 2016, 42 (11): 115-120.
- [19] 李卓豪,毕金峰,易建勇,等.真空冷冻干燥果胶—纤维素—小分子糖气凝胶质构研究[J].核农学报,2022,36(9): 1 805-1 814.
LI Z H, BI J F, YI J Y, et al. Study on texture properties of freeze-dried pectin-cellulose-small molecule sugar aerogels[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2022, 36(9): 1 805-1 814.
- [20] 田津津,姚超阳,张志强,等.真空冷冻干燥过程中升华温度对梨瓜细胞微观结构的影响[J].食品与机械,2023,39(11): 12-17.
TIAN J J, YAO C Y, ZHANG Z Q, et al. Effects of sublimation temperature on cell microstructure of pear melon during vacuum freeze drying[J]. Food & Machinery, 2023, 39(11): 12-17.

(上接第 175 页)

- [21] 赵熙,黄怀生,粟本文,等.不同茶树品种制绿茶贮藏过程中品质变化规律[J].茶叶通讯,2014,41(4): 18-22.
ZHAO X, HUANG H S, SU B W, et al. Quality change of green tea made by different cultivars during storage[J]. Journal of Tea Communication, 2014, 41(4): 18-22.
- [22] DAI W, TAN J, LU M, et al. Metabolomics investigation reveals that 8-CN-ethyl-2-pyrrolidinone-substituted flavan-3-ols are potential marker compounds of stored white teas[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(27): 7 209-7 218.
- [23] 周树红.成品普洱茶陈化机理及提质技术研究[D].杭州:浙江大学,2001: 25-28.
ZHOU S H. Studies on the mechanism of stale process and the technique for improving the quality of Puer tea[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2001: 25-28.
- [24] 谢基雄.不同储藏时间武夷岩茶的品质化学成分研发[D].福建:福建农林大学,2018: 24-25.
XIE J X. Studys on quality chemical composition of Wuyi rock tea under different storage time[D]. Fujian: Fujian Agriculture and Forestry University, 2018: 24-25.
- [25] XU S S, WANG J J, WEI Y M, et al. Metabolomics based on UHPLC-Orbitrap-MS and global natural product social molecular networking reveals effects of time scale and environment of storage on the metabolites and taste quality of raw Pu-erh tea[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(43): 12 084-12 093.

(上接第 184 页)

- [24] EGEA M B, PEREIRA-NETTO A B, CACHO J, et al. Comparative analysis of aroma compounds and sensorial features of strawberry and lemon guavas (*Psidium cattleianum* Sabine) [J]. Food Chemistry, 2014, 164: 272-277.
- [25] 邱莲莲,张少平,林宝妹,等.不同成熟期番石榴果实香气成分变化[J].江苏农业科学,2021,49(13): 162-169.
QIU S L, ZHANG S P, LIN B M, et al. Changes of aroma components in guava fruit at different ripening stages[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 49(13): 162-169.
- [26] PINO J A, BENT L. Odour-active compounds in guava (*Psidium guajava* L. cv. Red Suprema) [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93: 3 114-3 120.
- [27] JORDAAN M J, MAEGARIAA C A, SHAW P E, et al. Volatile components and aroma active compounds in aqueous essence and fresh pink guava fruit puree (*Psidium guajava* L.) by GC-MS and multidimensional GC/GC-O[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 1 421-1 426.
- [28] STEINHAUS M, SINYCO D, POLSTER J, et al. Characterization of the key aroma compounds in pink guava (*Psidium guajava* L.) by means of aroma re-engineering experiments and omission tests [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57: 2 882-2 888.