

荔枝新品种‘离娘香’与三个常规品种果实香气物质差异比较

文英杰, 姜永华, 刘海伦, 史发超, 蔡长河, 欧良喜*, 严倩*

(广东省农业科学院果树研究所, 农业农村部南亚热带果树生物学与遗传资源利用重点实验室, 广东省果树科学与技术重点实验室, 广东广州 510640)

摘要: 为明确荔枝新品种香气成分特点, 该研究以‘离娘香’和代表性品种‘桂味’、‘糯米糍’和‘凤山红灯笼’等为试验材料, 采用顶空固相微萃取 (Headspace Solid-Phase Microextraction, HS-SPEM) 结合气相色谱-质谱联用 (Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS) 进行检测, 通过正交偏最小二乘法判别分析 (Orthogonal Partial Least Squares Discrimination Analysis, OPLS-DA) 建立模型, 并基于变量投影重要性分析值 (Variable Importance in Projection, VIP)、差异倍数 (Fold Change, FC) 结合香气活度值 (Odor Activity Value, OAV) 共同筛选‘离娘香’与其他3个品种的特征香气物质。结果显示, 共检出16类645种挥发性物质, 以萜类化合物为主; 通过VIP和FC值筛选出391种差异挥发性物质; 进一步结合 OAV>1 筛选出41种差异特征香气物质, 聚类热图分析显示这41种差异特征香气物质分为4个差异区域, 其中区域I的甲酸-3-巯基-3-甲基丁酯、反式-2-壬醛、反, 顺-2,6-壬二烯醛、 δ -杜松烯和对甲酚等18种特征香气挥发性物质能够将‘离娘香’和其他3个品种有效区分, 可能是‘离娘香’呈现独特风味的重要原因。通过该研究能为荔枝新品种的推广和利用提供参考。

关键词: 荔枝; 新品种; 香气物质; 顶空固相微萃取; 香气活度值

文章编号: 1673-9078(2025)09-331-340

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.9.0861

Comparison of Aroma Compounds in A New Lychee Cultivar ‘Liniangxiang’ and Three Common Cultivars

WEN Yingjie, JIANG Yonghua, LIU Hailun, SHI Fachao, CAI Changhe, OU Liangxi*, YAN Qian*

(Institute of Fruit Tree Research, Guangdong Academy of Agricultural Sciences; Key Laboratory of South Subtropical Fruit Biology and Genetic Resource Utilization, Ministry of Agriculture and Rural Affairs; Guangdong Provincial Key Laboratory of Science and Technology Research on Fruit Tree, Guangzhou 510640, China)

引文格式:

文英杰, 姜永华, 刘海伦, 等. 荔枝新品种‘离娘香’与三个常规品种果实香气物质差异比较[J]. 现代食品科技, 2025, 41(9): 331-340.

WEN Yingjie, JIANG Yonghua, LIU Hailun, et al. Comparison of aroma compounds in a new lychee cultivar ‘liniangxiang’ and three common cultivars [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(9): 331-340.

收稿日期: 2024-06-17; 修回日期: 2024-08-09; 接受日期: 2024-08-14

基金项目: 广西科技重大专项项目 (桂科 AA23023007); 广州市科技计划项目 (2023B01J2002); 广东省农业科学院人才引进项目 (R2022YJ-YB3028)

作者简介: 文英杰 (1990-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 荔枝种质资源及品质评价, E-mail: wenyingjie@gdaas.cn.

通讯作者: 欧良喜 (1964-), 男, 硕士, 研究员, 研究方向: 荔枝种质资源及遗传育种, E-mail: gdglxo@126.com; 共同通讯作者: 严倩 (1985-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 荔枝种质资源及遗传育种, E-mail: yanqian@gdaas.cn

Abstract: To identify the aroma compounds in a new lychee cultivar, Liniangxiang, a combination of headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the aroma compounds in a new lychee cultivar ‘Liniangxiang’ and three common cultivars, namely ‘Guiwei’, ‘Nuomici’, and ‘Fengshan hongdenglong’. Discriminant models were established using orthogonal partial least squares discrimination analysis (OPLS-DA). Characteristic aroma compounds in the four lychee cultivars were identified based on their variable importance in projection (VIP), fold change (FC), and odor activity value (OAV). The results revealed 645 volatile compounds belonging to 16 chemical classes in the four cultivars, and terpenes were the dominant compounds. Based on the VIP and FC values, 391 volatile compounds showing significant differences among the four cultivars were identified. Subsequently, 41 characteristic aroma compounds were determined based on the criterion OAV>1. Clustering heatmap analysis indicated that these 41 compounds could be categorized into four distinct regions. Among them, region I contained 18 characteristic volatile aroma compounds such as 3-mercapto-3-methylbutyl formate ester, trans-2-nonanal, trans-2-cis-6-nonadienal, δ -cadinene, and *p*-cresol, which effectively distinguished ‘Liniangxiang’ from the other three cultivars. This distinction may contribute markedly to the unique flavor of ‘Liniangxiang’. This study provides valuable insights for the advancement and utilization of new lychee cultivars.

Key words: lychee; new cultivars; aroma compounds; headspace solid-phase microextraction; odor activity value

荔枝 (*Litchi chinensis* Sonn.) 属于无患子科荔枝属亚热带常绿果树, 其果实色泽鲜艳、肉质晶莹, 味道清甜可口, 且营养价值丰富, 素享“中华之珍品”美誉, 深受广大消费者的喜爱^[1,2]。2023 年我国种植面积约 790 万亩, 总产量约 329 万 t, 主要集中在广东、广西、海南、福建、云南、四川等省份^[3]。在长期自然演化和人工培育下, 我国产生了丰富的荔枝品种, 如‘妃子笑’、‘黑叶’、‘桂味’、‘怀枝’、‘白糖罂’、‘糯米糍’等主要栽培品种^[2,4]。随着人们生活水平的提高以及对美好物质生活的追求, 传统荔枝产业结构不能适应时代的发展要求^[5]。荔枝产业开始由数量需求向质量需求转变, 正逐渐转向提升荔枝果实品质, 以满足消费者多元化需求, 增强国内外市场核心竞争力^[6,7]。

香气是衡量水果品质的重要指标之一, 不仅刺激消费者的感官和心理, 还在决定消费者选择行为扮演着关键角色^[8,9]。关于荔枝香气物质的研究可追溯于 1980 年, Johnston 通过气相色谱-质谱联用 (Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS) 对佛罗里达州荔枝果肉的挥发性成分进行了分析, 共鉴定出 42 种化合物^[10]。随着提取和检测仪器的不断发展, 检测方法日臻成熟, 目前已经在荔枝果实中发现 556 种挥发性芳香类化合物, 以萜类和醇类化合物为主^[11,12]。徐禾礼等^[13]对 7 个荔枝品种的果实进行了香气成分的测定, 共分离鉴定出 106 种

挥发性成分, 其中芳樟醇和柠檬烯为 7 个品种共有的特征成分, 同时每个品种还含有独特的香气成分。蒋依辉等^[14]采用顶空固相微萃取 (Headspace Solid-Phase Microextraction, HS-SPME) 结合 GC-MS 的方法鉴定和分析了 6 个特早熟及早熟荔枝品种果实的挥发性化合物, 共鉴定出 103 种挥发性组分, 其中 10 种为共有化合物, 34 种为特有化合物; 通过香气活力值 (Odor Activity Value, OAV) 筛选出 35 种化合物对香气具有贡献, 其中香叶醇的 OAV 最高。上述研究表明不同荔枝品种间香气成分既包含相同成分, 也具有各自特征的成分, 且他们之间的含量上也存在显著差异。

香气也是育种工作中备受关注的项重要指标^[15]。‘离娘香’荔枝是广东省农业科学院果树研究所选育的优质晚熟荔枝新品种, 其果肉细嫩多汁、味道清甜、风味浓郁, 具有广泛的种植前景^[16]。在选育过程中, 发现‘离娘香’具有浓烈的玫瑰香, 但对其香气成分尚未进行系统分析。该研究以‘离娘香’和部分主栽优质中晚熟品种‘桂味’、‘糯米糍’、‘凤山红灯笼’等 4 个品种为试验材料, 通过 HS-SPME 和 GC-MS 联用技术对这 4 个品种的果实挥发性物质进行定性定量分析, 并运用多元统计分析方法和 OAV 值比较不同品种香气成分的差异, 寻找造成差异的潜在香气活性成分, 旨在为荔枝品种改良和香气提升提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

‘桂味’(Group 1)、“糯米糍”(Group 2)、“凤山红灯笼”(Group 3)和“离娘香”(Group 4)等4个荔枝品种于2023年6月采自位于广东省农业科学院果树研究所的国家荔枝香蕉种质资源圃(广州)。每个品种选择3株植株,从各株东南西北4个方向共采取20个大小一致、无病虫害的果实。果肉用锡箔纸包裹,经液氮速冻后,置于-80℃保存。

7890B-7000D 气相色谱-质谱联用仪、DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)、120 μm 的 DVB/CWR/PDMS 萃取头,美国安捷伦科技有限公司;SPME Arrow 固相微萃取装置、Fiber Conditioning Station 老化装置、Agitator 样品加热箱,瑞士思特斯分析仪器有限公司;MS105DU 电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司;MM400 球磨机,德国 RETSCH (莱驰)公司。

氯化钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;正己烷(色谱级),德国默克公司;标准品(色谱级),美国西格玛奥德里奇公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的前处理

从-80℃冰箱中取出荔枝果肉进行液氮研磨,并涡旋混合均匀后,每个样品称取约0.5 g置于顶空瓶中,分别加入饱和 NaCl 溶液和 20 μL (10 μg/mL) 内标溶液;在 60℃恒温条件下,震荡平衡 5 min;通过自动固相微萃取装置,将 DVB/CWR/PDMS 萃取头(采样前老化 5 min)插入样品顶空瓶,顶空萃取 15 min,于 250℃下解析 5 min,然后进行 GC-MS 分离鉴定。

1.2.2 GC-MS 采集条件

参考 GB 23200.8-2016《水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》,稍作修改^[17]。

1.2.2.1 色谱条件

选用 DB-5MS 毛细管柱,载气为高纯氮气(纯度不小于 99.999%),恒流流速为 1.2 mL/min,进样口温度 250℃,不分流进样,溶剂延迟 3.5 min。程序升温:40℃保持 3.5 min,以 10℃/min 升至 100℃,

再以 7℃/min 升至 180℃,最后以 25℃/min 升至 280℃,保持 5 min。

1.2.2.2 质谱条件

电子轰击离子源(Electron Impact Ion Source, EI),离子源温度 230℃,四级杆温度 150℃,质谱接口温度 280℃,电子能量 70 eV,扫描方式为选择离子检测模式(Selected Ion Monitor, SIM),定性定量离子精准扫描。

1.2.3 荔枝果实挥发性物质的定性定量分析

1.2.3.1 定性分析

经过 GC-MS 分析后,通过 MassHunter 软件将总离子流色谱图和自建数据库检索结合保留指数(Retention Index, RI)进行比对,分别确认各峰代表的挥发性物质的化学结构和名称。

1.2.3.2 定量分析

化合物含量采用内标半定量法,将测得的各组分的峰面积和内标物的峰面积进行比对,计算各组分的相对含量。计算公式如下:

$$X_i = \frac{m_s \times I_i}{M \times I_s} \quad (1)$$

式中:

X_i ——样品中化合物 i 的含量, μg/g;

m_s ——内标的质量, μg;

M ——样品的质量, g;

I_s ——内标的峰面积;

I_i ——待测样品中化合物 i 的峰面积。

1.3 数据处理与分析

1.3.1 多元统计分析方法

利用迈维云平台采用 R 软件进行层次聚类分析(Hierarchical Cluster Analysis, HCA)和正交偏最小二乘法判别分析(Orthogonal Partial Least Squares Discrimination Analysis, OPLS-DA);基于 OPLS-DA 模型得到的变量重要性投影(Variable Importance in Projection, VIP),同时结合单变量分析的差异倍数(Fold Change, FC),筛选出不同品种间差异的代谢物。筛选标准为:(1)选取 VIP>1 的代谢物。(2)选取 FC≥2 或 FC≤0.5 的代谢物。

1.3.2 OAV 分析

采用 OAV 对各挥发性物质的风味贡献度进行评价,其计算公式如下:

$$OAV_i = \frac{C_i}{T_i} \quad (2)$$

式中：
 OAV_i ——挥发性物质 i 的气味活度值；
 C_i ——挥发性物质 i 含量， $\mu\text{g/g}$ ；
 T_i ——挥发性物质 i 的气味阈值， $\mu\text{g/g}$ 。

1.3.3 数据分析

所有样品进行 3 次重复，采用 Excel 进行数据归纳和处理，以平均值 $\pm$ 标准差 (Mean $\pm$ S.D.) 表示，并通过 SPSS 20.0 对组间进行邓肯多重比较， $P < 0.05$ 表示组间差异显著。使用 Graphpad 9.0 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 ‘离娘香’及其他品种挥发性物质分析

2.1.1 挥发性物质成分分析

采用 HS-SPME-GS-MS 分析方法，对 4 个品种荔枝的果肉进行挥发性成分的定性分析，图 1a 为 4 个品种果肉混合样的总离子流图。4 个品种中共识别出 16 个类别 645 种挥发性代谢物，其中萜类化合物 169 种，杂环化合物 94 种，酯类 79 种，烃类 67 种，酮类 46 种，醇类 42 种，芳烃类 41 种，醛类 40 种，酚类 19 种，酸类 15 种，胺类 9 种，含氮化合物 6 种，卤代烃 5 种，含硫化合物 4 种，醚类 3 种以及其他类化合物 6 种（见图 1b）。在总的挥发物方面，‘离娘香’最多，共有 620 种挥发性物质，其次分别为‘凤山红灯笼’（598 种）和‘糯米糍’（589 种），‘桂味’最少（561 种）；四个品种共有挥发性物质有 487 种；特有挥发性物质 10 种，其中‘离娘香’有 7 种，‘凤山红灯笼’有 3 种。目前从‘糯米糍’和‘桂味’中分别已有 143 种和 114 种挥发物质被报道^[11]，其中陈玉旭等^[18]从‘糯米糍’中鉴定出 36 种香气物质，而徐禾礼等^[13]从‘桂味’和‘糯米糍’中分别鉴定了 25 和 24 种香气成分，这些挥发性物质和含量差异可能是由于成熟度、产地以及提取方法的差异所导致。在这四个品种中，萜类挥发性物质的种类最多，其中‘离娘香’（167 种）含有萜类物质种类最多，其次是‘凤山红灯笼’（157 种）和‘糯米糍’（152 种），而‘桂味’（149 种）的萜类物质在四个品种最少。

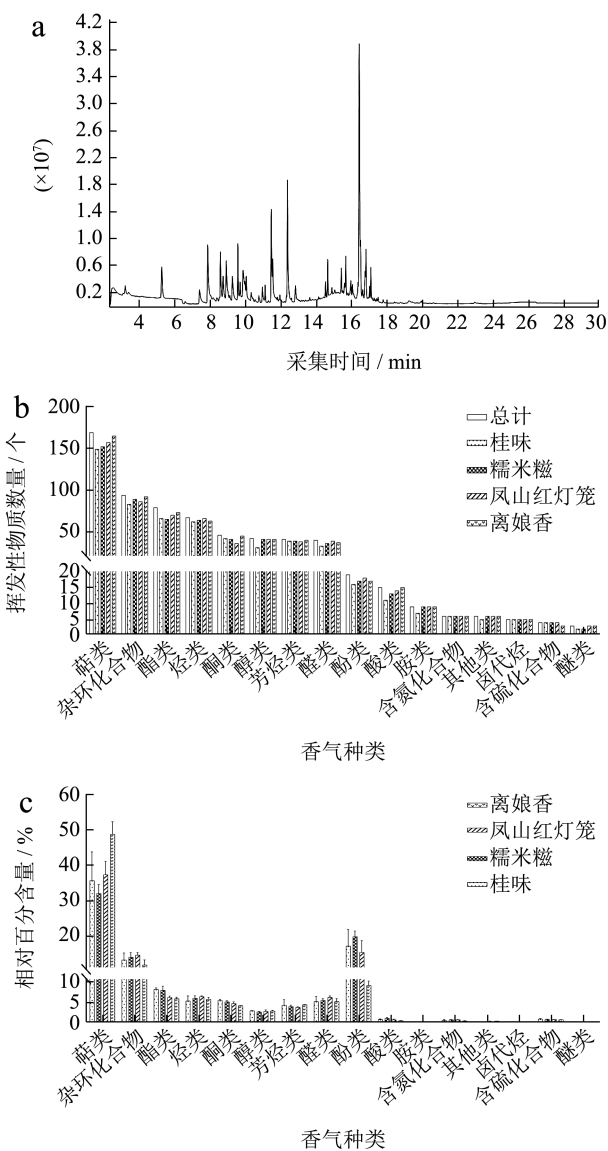


图 1 四个荔枝品种的果肉挥发性物质种类和相对百分含量
Fig.1 Types and relative percentage content of aroma compounds in the flesh of four lychee varieties

注：a 为 4 个品种果肉混合样的总离子流图；b 为荔枝果肉不同类别挥发性物质的数量；c 为不同类别挥发性物质的相对百分含量。

2.1.2 挥发性物质含量分析

从不同类型挥发物相对含量（见图 1c）可知，萜类物质在各品种中的相对含量最高，占总挥发物的 31.88%~48.65%，前期研究^[14]发现 6 种早熟荔枝品种中萜类物质也是主要挥发性物质，约占总挥发物含量的 48.74%；其次是酚类和杂环化合物，相对

含量分别在 9.00%~19.73%、11.71%~14.51% 之间；而酯类、烃类、酮类、醇类、芳烃类和醛类的相对含量均不超过 10%；另外，酸类、胺类、含氮类化合物、其他类、卤代烃、含硫化合物、醚类的相对含量较低，均不高于 1%。

从各品种的挥发性化合物含量来看，‘离娘香’（12.42 μg/g）的挥发性物质总含量显著高于‘凤山红灯笼’（7.49 μg/g）、‘桂味’（7.18 μg/g）和‘糯米糍’（6.01 μg/g），约为其他三者 1.66~2.07 倍（表 1）。作为荔枝的主要挥发性物质，萜类在‘离娘香’（6.06 μg/g）中含量最高，其次是‘凤山红灯笼’（2.81 μg/g）和‘桂味’（2.64 μg/g），而‘糯米糍’（1.93 μg/g）的萜类含量最低，约为‘离娘香’的 1/3；其中 β-月桂烯是‘离娘香’中萜类物质含量最高的物质，约占总含量的 4.95%，是‘桂味’、‘糯米糍’和‘凤山红灯笼’的 6.96、4.03 和 1.23 倍。β-月桂烯具有令人愉快的甜香脂气味，是百合、荔枝等园艺作物中重要的香气物质^[19,20]。除此之外，

杂环化合物、酯类、酮类、烃类、醛类、芳烃、醇类、含硫化合物、含氮化合物、胺类和其他类等 11 类挥发性物质在‘离娘香’中的含量都最高，而酚类、酸类、醚类和卤代烃等化合物含量在四个品种中没有显著差异。

2.2 ‘离娘香’及其他三个品种的差异挥发性物质的鉴定和分析

OPLS-DA 是一种多变量数据分析方法，通过相关模型的 VIP 值，能够有效筛选出不同品种标志性差异物质^[21,22]。因此，对‘离娘香’与其他 3 个品种两两分别建立 OPLS-DA 模型，结果如表 2 所示。三个模型的自变量拟合指数（ R^2X ）分别为 0.749、0.775 和 0.662，因变量拟合指数（ R^2Y ）分别为 0.994、0.993 和 0.999，模型预测指数（ Q^2 ）分别为 0.953、0.953 和 0.931， R^2 和 Q^2 均大于 0.5，表明各个模型具有较好的预测能力和可靠性，可以用于差异挥发性成分的筛选。

表 1 四个荔枝品种的果肉挥发性物质的含量
Table 1 Content of aroma compounds in the flesh of four lychee varieties

香气种类	含量/(μg/g)			
	桂味	糯米糍	凤山红灯笼	离娘香
萜类	2.64 ± 1.14 ^b	1.93 ± 0.32 ^b	2.81 ± 0.68 ^b	6.06 ± 0.82 ^a
酚类	1.17 ± 0.10 ^a	1.18 ± 0.12 ^a	1.12 ± 0.10 ^a	1.11 ± 0.07 ^a
杂环化合物	0.92 ± 0.09 ^{bc}	0.83 ± 0.03 ^c	1.08 ± 0.10 ^b	1.45 ± 0.11 ^a
酯类	0.58 ± 0.13 ^{ab}	0.47 ± 0.10 ^b	0.46 ± 0.04 ^b	0.73 ± 0.09 ^a
酮类	0.39 ± 0.11 ^{ab}	0.30 ± 0.01 ^b	0.35 ± 0.08 ^b	0.51 ± 0.03 ^a
烃类	0.37 ± 0.11 ^b	0.36 ± 0.02 ^b	0.47 ± 0.05 ^b	0.70 ± 0.06 ^a
醛类	0.35 ± 0.05 ^c	0.32 ± 0.01 ^c	0.46 ± 0.04 ^b	0.63 ± 0.06 ^a
芳烃	0.31 ± 0.14 ^b	0.24 ± 0.02 ^b	0.28 ± 0.05 ^b	0.54 ± 0.04 ^a
醇类	0.21 ± 0.05 ^b	0.16 ± 0.01 ^b	0.21 ± 0.06 ^b	0.35 ± 0.04 ^a
含硫化合物	0.07 ± 0.02 ^b	0.05 ± 0.01 ^b	0.06 ± 0.01 ^b	0.09 ± 0.00 ^a
酸类	0.06 ± 0.01 ^a	0.07 ± 0.02 ^a	0.06 ± 0.02 ^a	0.06 ± 0.01 ^a
含氮化合物	0.04 ± 0.01 ^b	0.04 ± 0.00 ^b	0.05 ± 0.00 ^a	0.06 ± 0.00 ^a
胺类	0.02 ± 0.01 ^b	0.02 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^b	0.03 ± 0.00 ^a
醚类	0.02 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.00 ^a	0.02 ± 0.01 ^a	0.02 ± 0.01 ^a
卤代烃	0.01 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.00 ^a	0.01 ± 0.00 ^a
其他类	0.01 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.01 ^b	0.05 ± 0.01 ^a
总计	7.18 ± 1.70 ^b	6.01 ± 0.56 ^b	7.49 ± 1.04 ^b	12.42 ± 0.90 ^a

注：同行数据后不同小写字母表示不同品种间差异显著（ $P<0.05$ ），邓肯检测法。

表 2 ‘离娘香’ 及其他品种两两比较的 OPLS-DA 模型验证值

Table 2 OPLS-DA model validation values for pairwise comparison of ‘Liniangxiang’ and other varieties			
对比组	R^2X	R^2Y	Q^2
Group 4 vs Group 1	0.749	0.994	0.953
Group 4 vs Group 2	0.775	0.993	0.953
Group 4 vs Group 3	0.662	0.999	0.931

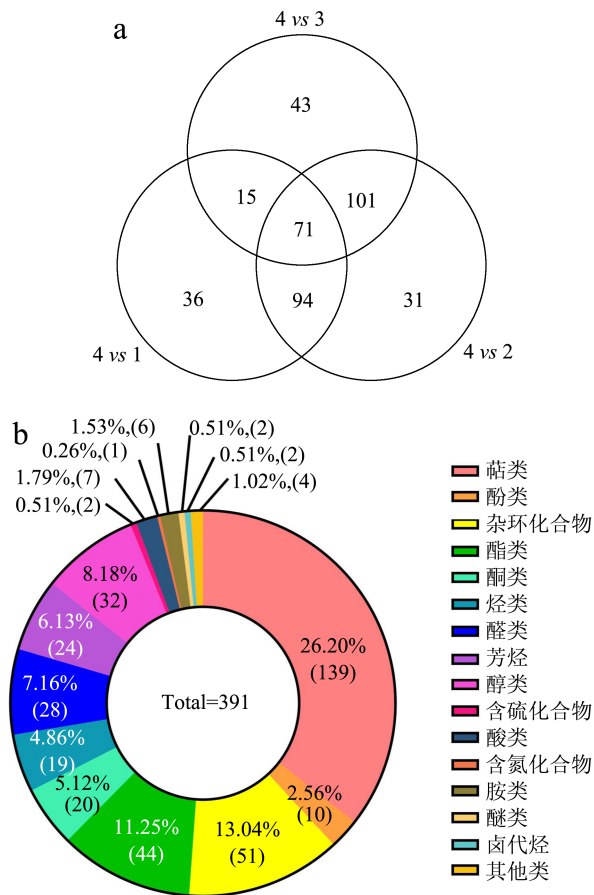


图 2 ‘离娘香’ 与其他三个品种差异挥发性物质
Fig.2 The differences in volatile compounds between ‘Liniangxiang’ and the other three varieties

注：a 为 ‘离娘香’ 与其他三个品种差异挥发性物质的韦恩图；b 为不同类别差异挥发性物质数量饼图。

VIP 值可以量化每个变量对分类的贡献，VIP 值越大表明变量在样品间的差异越显著，通常以 VIP 值 > 1 作为筛选标准^[23]。基于 VIP 值和 FC 变化，筛选出 ‘离娘香’ 和其他 3 个品种的差异物质。结果如图 2 所示，‘离娘香’ 和其他 3 个品种共筛选出 391 种差异挥发性物质，其中 71 种为 ‘离娘

香’ 与 3 个品种共有差异挥发性物质。在 391 种差异挥发性物质中，萜类化合物数量最多，为 139 种，占差异代谢物总数量的 26.20%，其次是杂环化合物（51 种）、酯类（44 种）、醇类（32 种）、醛类（28 种）、芳烃（24 种）、酮类（20 种）和烃类（19 种），这 8 类化合物共计 367 种，占差异挥发性代谢物的 93.86%。

由差异代谢物火山图和差异动态分布 VIP-FC 图（图 3）显示可知，大部分差异挥发性物质在 ‘离娘香’ 果实中显著上调，表明 ‘离娘香’ 的香气相较于其他三个荔枝品种更加丰富。具体而言，与 ‘桂味’ 相比共有 216 种差异挥发性物质，其中 205 种上调，11 种下调，上调幅度最大的是 (+)- 环苜蓿烯和古巴烯，为 54.16 倍；与 ‘糯米糍’ 相比共有 297 种差异挥发性物质，其中 291 种上调，6 种下调，上调幅度最大的是 ϵ - 依兰油烯，为 42.63 倍；与 ‘凤山红灯笼’ 相比共有 230 种差异挥发性物质，其中上调 223 种，下调 7 种，上调幅度最大的是 (1R)-(-)- 桃金娘烯醛，为 75.95 倍。另外，‘离娘香’ 中的丁酸苄酯相比其他三个品种的含量比较低。

2.3 ‘离娘香’ 及其他品种果实的香气特征分析

由于挥发性物质的阈值高低不同，其在样品中的含量高低不能直接作为判断该物质对整体香气贡献程度的依据，只有香气活性物质才对香气具有显著贡献^[24]。OAV 法是基于定量结果，结合化合物的感觉阈值建立的确定关键香气成分的方法，从浓度和阈值两个维度客观评价挥发性物质对样品整体香气贡献的方法^[25]。一般来说 OAV ≥ 1，表明该化合物对样品整体香气有直接的贡献，OAV > 10 时则认为其对整体香气贡献极大，且 OAV 值越高，对整体香气贡献度越大^[26]。参照相关文献中香气阈值^[14,27-30]，对 ‘离娘香’ 和其他三个品种果实的 OAV 进行计算，有 225 种挥发性物质可计算 OAV，共筛选出 54 种平均 OAV ≥ 1 的特征香气成分（表 3）。这 54 种特征香气成分包括 18 种萜类、11 种醛类、8 种杂环类、6 种酯类、3 种醇类、3 种芳烃、2 种含硫类、2 种酮类、1 种酚类和 1 种含氮化合物。这与之前的研究结果萜烯类、醇类和醛类等物质对荔枝果实香气特征贡献较大类似^[14,31]。

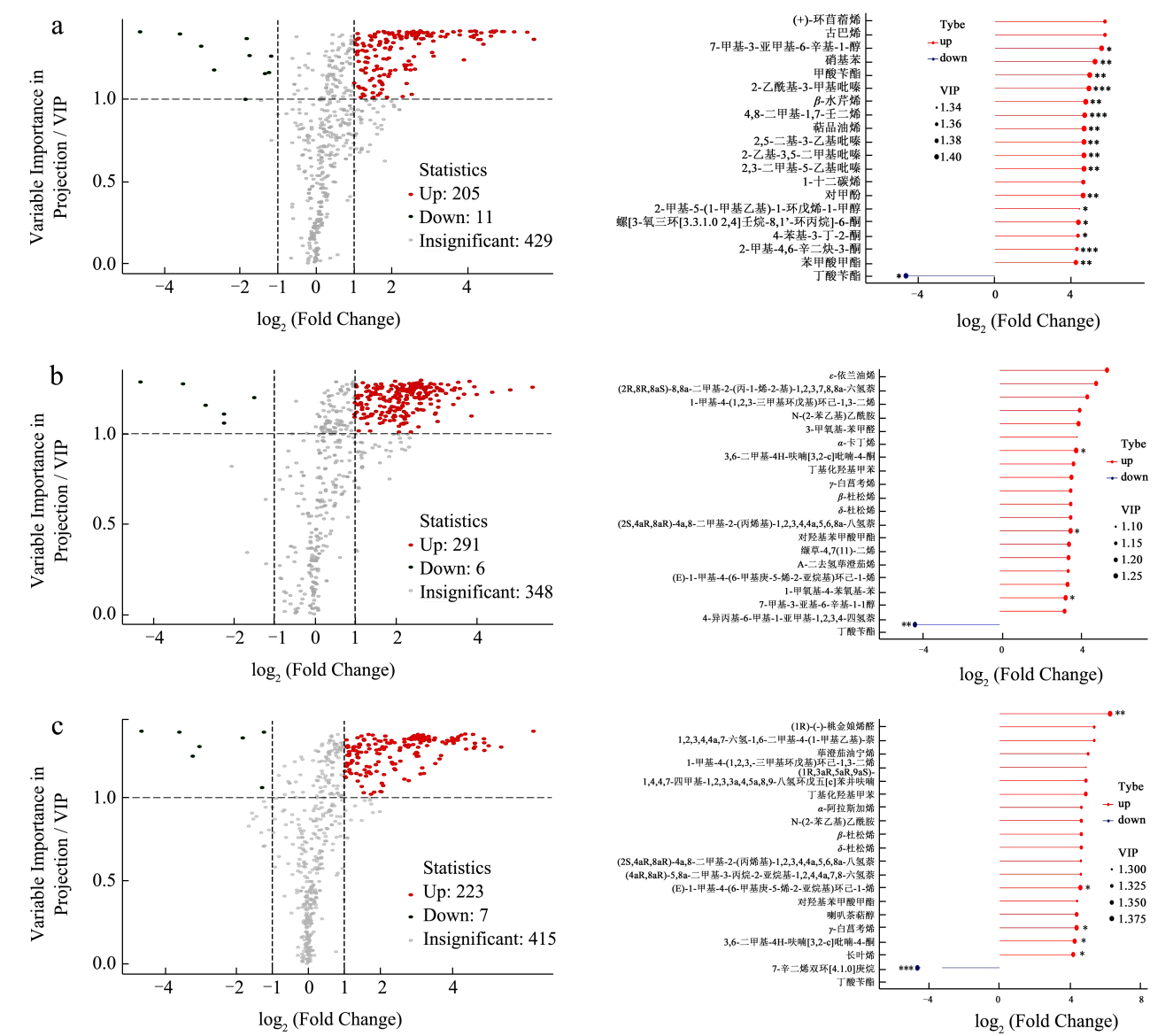


图3 ‘离娘香’与其他三个品种差异挥发性物质的火山图和VIP-FC图

Fig.3 Volcano plot and VIP-FC plot showing the differences in volatile compounds between ‘Liniangxiang’ and the other three varieties

注：(a) 4 vs 1；(b) 4 vs 2；(c) 4 vs 3。

针对四个荔枝品种，共检测到了不同数量的关键香气成分。其中，‘离娘香’中有 52 种关键香气成分 OAV 大于 1，有 24 种 OAV 大于 10 以及 12 种 OAV 值大于 100；其次分别为‘凤山红灯笼’和‘桂味’有 46 种和 38 种关键香气成分 OAV 大于 1，有 18 种和 16 种 OAV 大于 10 以及 8 种 OAV 值大于 100；‘糯米糍’关键香气成分最少为 36 种，有 19 种的 OAV 值大于 10 以及 7 种的大于 100。其中，二甲基三硫、(Z)-6-壬醛、2-噻吩甲基硫醇、甲酸-3-巯基-3-甲基丁酯、5-甲基-2-呋喃甲基硫醇、反式-2-壬醛这 6 种香气物质在四种荔枝品种中的 OAV 值都大于 100，推测为荔枝共同的关键香气成分，对总体香气特征具有重要贡献。前期报道在‘sweetheart’荔枝中甲硫基丙醛（熟土豆）和香叶醇（甜，花香）的风味稀释因子最高，使其整体具有花香和热带水果风味^[35]。值得注意的是，反，顺-2,6-壬二烯醛（绿色的黄瓜味）、对甲酚（酚醛香）和 δ -杜松烯（水仙香）等香气物质只有在‘离娘香’中 OAV 值大于 100，而异戊酸苯乙酯（玫瑰花香，果味）在‘离娘香’和‘糯米糍’中 OAV 值大于 100，推测这 4 种香气成分对‘离娘香’的独特香气品质具有关键性贡献。

表 3 不同品种荔枝关键香气成分的OAV值

Table 3 Odor activity values (OAV) of key aroma compounds in different varieties of lychee

物质	阈值/(μg/g)	OAV				香味描述
		桂味	糯米糍	凤山红灯笼	离娘香	
二甲基三硫	0.000 008	364.36	273.15	322.29	467.65	洋葱蔬菜
(Z)-6-壬醛	0.000 14	270.73	293.07	410.07	437.34	绿色的黄瓜味
2-噻吩甲基硫醇	0.000 04	300.68	332.16	386.83	382.01	烘焙咖啡
甲酸-3-巯基-3-甲基丁酯	0.000 002	177.83	116.82	136.80	348.84	焦糖
异戊酸苯乙酯	0.000 01	85.72	198.57	68.56	267.91	玫瑰花香, 水果
5-甲基-2-呋喃甲硫醇	0.000 05	244.28	178.00	193.61	244.82	烘焙咖啡
反式-2-壬醛	0.000 08	166.95	122.02	164.55	234.45	黄瓜, 柑橘
反, 顺-2,6-壬二烯醛	0.000 01	91.82	74.80	87.08	167.62	绿色的黄瓜味
δ-杜松烯	0.001 5	74.21	14.71	6.74	165.26	草本, 木香
对甲酚	0.000 24	5.90	24.20	58.76	144.65	酚醛香
反式玫瑰氧化物	0.000 5	104.42	97.78	140.93	132.70	花香
十二腈	0.000 09	108.39	95.65	102.08	119.43	柑橘
苯甲酸甲酯	0.000 52	4.78	15.34	36.90	89.66	杏仁, 花香
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	0.000 04	3.53	14.08	33.54	88.68	杏仁
6-壬烯醛	0.000 022	21.58	32.49	70.45	80.07	—
3-巯基-1-己醇	0.000 06	30.68	39.11	67.31	75.35	热带水果
甲基异冰片	0.000 48	26.89	40.25	30.06	60.95	泥土
异硫氰酸苯甲酯	0.000 7	46.61	8.33	6.03	43.88	温和豆瓣菜
β-月桂烯	0.015	5.89	10.18	33.32	40.99	香料
癸醛	0.000 1	7.24	15.87	18.03	38.20	柑橘味, 花香
(6Z)-壬烯-1-醇	0.001	13.94	4.97	7.73	27.28	新鲜的瓜果
苯乙醛	0.006 3	1.82	2.03	9.55	14.36	花香, 玫瑰香
2-乙酰基-3-甲基吡嗪	0.02	<1	1.85	4.59	10.89	坚果, 烤谷物
醋酸环己酯	0.001 6	1.37	1.95	7.89	10.85	果香, 甜味
1,4-二乙基-苯	0.002 1	3.17	3.62	9.27	9.22	—
5-乙基-2(5H)-呋喃酮	0.009 7	9.58	9.67	6.68	8.82	香料
2,2,6-三甲基-环己酮	0.000 1	4.69	4.94	6.46	7.53	辛辣侧柏气味
β-罗勒烯	0.034	<1	<1	3.88	5.88	甜, 草香
薄荷酮	0.004 7	5.27	1.48	1.58	5.87	薄荷
古巴烯	0.006	<1	<1	<1	5.76	木香, 蜂蜜
(+)-柠檬烯	0.034	<1	1.13	2.59	5.44	柑橘
(E,E)-2,4-十一烯醛	0.001	5.13	7.74	<1	5.39	焦糖, 辛辣
邻伞花烃	0.011 44	1.39	1.76	4.14	4.85	汽油
β-水芹烯	0.036	<1	<1	2.15	4.49	薄荷
香叶基丙酮	0.01	1.27	<1	<1	4.39	新鲜绿色果香, 玫瑰香
芳樟醇	0.006	1.25	1.81	3.63	3.64	花香, 新鲜味
右旋香芹酮	0.01	3.45	3.57	4.17	3.60	香料
反式 2,6-壬二醛	0.000 5	1.84	1.50	1.74	3.35	果香, 蔬菜香
2-乙氧基-3-甲基吡嗪	0.000 8	4.47	4.24	3.36	3.26	烤杏仁, 泥土味
E-2-辛烯醛	0.003	<1	<1	3.09	2.83	新鲜的黄瓜, 草本味
香叶醇	0.006 6	2.51	2.62	4.39	2.77	玫瑰花香, 果香

续表 3

物质	阈值/(μg/g)	OAV				香味描述
		桂味	糯米糍	凤山红灯笼	离娘香	
反-2, 顺-6-壬二烯醇	0.001	2.04	<1	<1	2.71	黄瓜
顺-7-癸烯醛	0.002 2	<1	<1	1.23	2.27	柑橘, 黄瓜香
2-戊基吡啶	0.000 6	<1	<1	<1	2.20	蘑菇
罗勒烯	0.034	<1	<1	2.45	2.10	水果
(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	0.034	<1	<1	2.45	2.10	花香, 草本
2-戊基呋喃	0.006	<1	<1	1.79	2.05	果香
反式-2-癸烯醛	0.005	<1	<1	3.64	1.83	绿色, 香菜
4-异丙基甲苯	0.011 4	<1	<1	1.71	1.70	柑橘味
1-甲基-4-(1-甲基乙烯基) 苯	0.085	<1	<1	<1	1.19	辛辣味
左旋龙脑	0.048	1.26	<1	<1	1.13	松木香
甲基 α-紫罗兰酮	0.002	1.34	<1	<1	1.02	花香, 浆果味
柠檬醛	0.1	<1	<1	1.23	<1	柠檬味
异丁酸庚酯	0.012	<1	<1	1.06	<1	果香味

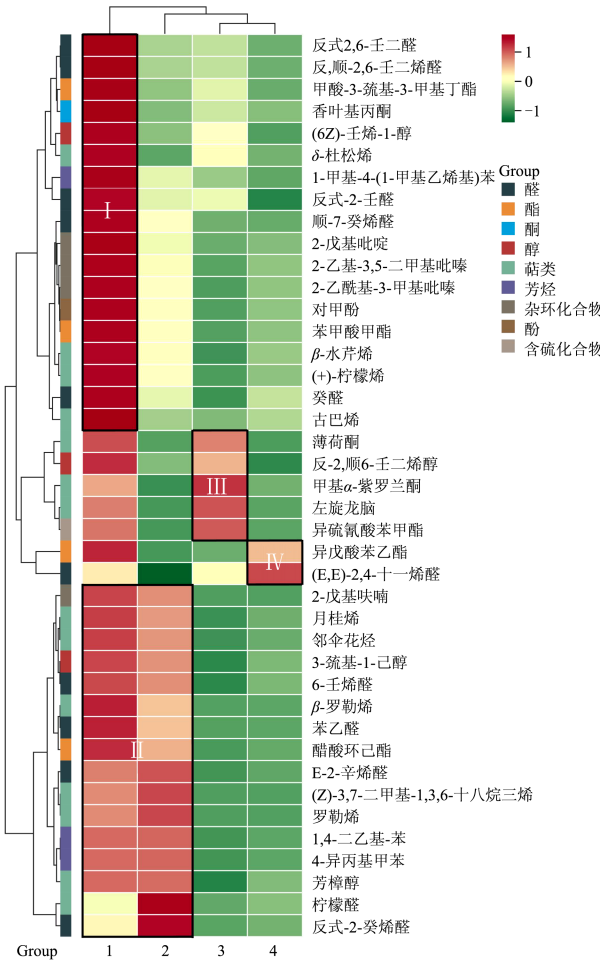


图 4 基于 OAV > 1 的‘离娘香’与其他三个品种特征挥发性风味成分聚类热图分析

Fig.4 Cluster heatmap analysis of the volatile flavor compounds of ‘Liniangxiang’ and three other varieties based on OAV > 1

2.4 ‘离娘香’及其他品种果实关键差异香气成分筛选分析

前期研究利用 VIP 结合 OAV 值能够有效探究不同品种的关键性差异物质^[33]，因此该研究基于 VIP 值和 FC 变化的结果，进一步从 54 种关键香气成分（OAV>1）中筛选出 41 种‘离娘香’和其他品种的特征香气物质。将这 41 种挥发性风味物质进行聚类热图分析，结果见图 4，颜色由红色到绿色，代表相对含量由高到低。由图 4 可知，41 种差异特征香气物质分为 4 个差异区域，能够将四个品种较好的分开，其中‘离娘香’与其他三个品种差异明显。区域 I 涵盖了 18 种特征香气挥发性物质，能够进一步将‘离娘香’和‘凤山红灯笼’区分，其中甲酸-3-巯基-3-甲基丁酯（焦糖）、反式-2-壬醛（黄瓜，柑橘）、反，顺-2,6-壬二烯醛（绿色的黄瓜味）、δ- 杜松烯（草本，木香）和对甲酚（水仙香）在‘离娘香’中的 OAV 值大于 100，可能是‘离娘香’呈现区分其他品种的关键特征香气成分。区域 II 中的 17 种特征香气挥发性物质能够区分‘离娘香’、‘凤山红灯笼’与‘桂味’、‘糯米糍’，其中 6-壬烯醛、3-巯基-1-己醇（热带水果）、月桂烯（香料）、苯乙醛（花香，玫瑰香）和醋酸环己酯（果香，甜味）在‘离娘香’中的 OAV 值在 100>OAV>10 范围内，处于较高水平，赋予这两个品种浓郁的果香和花香风味。

3 结论

通过采用 HS-SPME-GC-MS 对‘离娘香’等四

个荔枝品种香气成分进行研究,共鉴定出 645 种挥发性代谢物,其中萜类化合物是四个品种的主要挥发性物质,相对含量约占总挥发物的 30% 以上。‘离娘香’的挥发性物质种类和含量最高,通过 OPLS-DA 分析筛选出‘离娘香’和其他 3 个品种共 391 种差异挥发性物质,其中大部分物质在‘离娘香’中表达上调。进一步结合 OAV > 1,筛选出 41 种差异特征香气物质,聚类热图分析可将其分为 4 个差异区域,区域 I 的甲酸-3-巯基-3-甲基丁酯、反式-2-壬醛、反,顺-2,6-壬二烯、 δ -杜松烯和对甲酚等 18 种特征香气挥发性物质,能够将‘离娘香’和其他三个品种区分,可能是‘离娘香’呈现区分其他品种的关键特征香气成分。该研究从代谢层面揭示了‘离娘香’浓郁香气的来源及其主要活性物质,能够为荔枝新品种的选育和开发利用提供参考。

参考文献

- [1] 郑锦锦,陈岩,刘帅,等.荔枝品质评价的研究进展[J].中国食物与营养,2019,25(2):10-14.
- [2] HU G B, FENG J T, XIANG X, et al. Two divergent haplotypes from a highly heterozygous lychee genome suggest independent domestication events for early and late-maturing cultivars [J]. *Nature Genetics*, 2022, 54(1): 73-83.
- [3] 陈厚彬,苏钻贤,杨胜男.2023年全国荔枝生产调查与形势分析[J].中国热带农业,2023,3:13-22.
- [4] 文英杰,欧良喜,史发超,等.国家荔枝香蕉种质资源圃(广州)的荔枝资源安全保存与利用[J].植物遗传资源学报,2023,24(5):1205-1214.
- [5] 胡桂兵,黄旭明.广东荔枝产业品种结构优化设想[J].中国热带农业,2021,3:5-7.
- [6] 胡桂兵,郑少泉,向旭,等.荔枝龙眼种业“十四五”发展思路[J].中国热带农业,2020,3:4-6,16.
- [7] 马镭,赖旭辉,胡锐清,等.2000—2018年我国审(认)定的荔枝品种及分析[J].现代农业科技,2019,6:50-51,54.
- [8] YANG Y N, ZHENG F P, YU A N, et al. Changes of the free and bound volatile compounds in *Rubus corchorifolius* L. f. fruit during ripening [J]. *Food Chemistry*, 2019, 287: 232-240.
- [9] 徐钰清,田路明,曹玉芬,等.梨果肉质度及香气研究进展[J].果树学报,2023,40(4):757-770.
- [10] JOHNSTON J C, WELCH R C, HUNTER G L K. Volatile constituents of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1980, 28(4): 859-861.
- [11] LIU Z Y, ZHAO M L, LI J G. Aroma volatiles in litchi fruit: A mini-review [J]. *Horticulturae*, 2022, 8(12): 1166.
- [12] 付丽宇,李艳兰,张昭其,等.荔枝鲜果及其加工品香气物质研究进展[J].广东农业科学,2022,49(8):120-128.
- [13] 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,2010,26:23-26,39.
- [14] 蒋依辉,向旭,钟云,等.6个特早熟与早熟荔枝种质果实挥发性化合物的鉴定及香气特征分析[J].果树学报,2023,40(9):1915-1931.
- [15] 孟智鹏,陈荣鑫,杨舜博,等.苹果新品种‘瑞雪’、‘瑞香红’及其亲本香气物质差异分析[J].食品工业科技,2021,42(21):50-56.
- [16] 严倩,陈洁珍,吴洁芳,等.荔枝新品种‘离娘香’的选育[J].中国果树,2021,12:78-80,110.
- [17] GB 23200.8-2016,食品安全国家标准水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法[S].
- [18] 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.
- [19] 王金娥,朱岳麟,熊常健.月桂烯的来源及其在香料化学中的应用[J].山东化工,2011,40(3):47-50.
- [20] 郑冉冉,吴景芝,谷志佳,等.玫瑰香味玫红百合和橙香味紫红花滇百合的花香成分研究[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2021,47(1):32-42.
- [21] 郑宗昊.不同品种(系)橄榄香气特征差异及香气品质模型研究[D].福州:福建农林大学,2023.
- [22] ROBOTTI E, MARENGO E. 2-D PAGE Map Analysis [M]. New York: Springer, 2016.
- [23] HUANG X W, ZHAO L H, PANG S, et al. Effects of varieties, cultivation methods, and origins of *Citrus sinensis* ‘hongjiang’ on volatile organic compounds: HS-SPME-GC/MS analysis coupled with OPLS-DA [J]. *Agriculture*, 2022, 12(10): 1725.
- [24] GUO X Y, HO C T, SCHWAB W, et al. Aroma profiles of green tea made with fresh tea leaves plucked in summer [J]. *Food Chemistry*, 2021, 363: 130328.
- [25] ACREE T E, BARNARD J, CUNNINGHAM D G. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents [J]. *Food Chemistry*, 1984, 14(4): 273-286.
- [26] 陈芝飞,蔡莉莉,郝辉,等.香气活力值在食品关键香气成分表征中的应用研究进展[J].食品科学,2018,39(19):329-335.
- [27] 孙嘉卿.柑普茶呈香呈味及其生物活性物质的研究[D].上海:上海应用技术大学,2023.
- [28] ZHANG H P, XIE Y X, LIU C H, et al. Comprehensive comparative analysis of volatile compounds in citrus fruits of different species [J]. *Food Chemistry*, 2017, 230: 316-326.
- [29] 宋焕禄.分子感官科学及其在食品感官品质评价方面的应用[J].食品与发酵工业,2011,37(8):126-130.
- [30] XIAO Z B, WU Q Y, NIU Y W, et al. Characterization of the key aroma compounds in five varieties of mandarins by gas chromatography-olfactometry, odor activity values, aroma recombination, and omission analysis [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(38): 8392-8401.
- [31] 卢柯.荔枝及荔枝酒中特征香气成分研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2014.
- [32] FENG S, HUANG M Y, CRANE J H, et al. Characterization of key aroma-active compounds in lychee (*Litchi chinensis* Sonn.) [J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2018, 26(2): 497-503.
- [33] 潘冠均,封娇,段淋渊,等.不同单株枸杞芽叶茶风味品质分析[J].食品工业科技,2024,45(15):264-273.