

基于主成分分析法综合评价四种干燥方式对芜菁脆片香气品质的影响

高 琦^{1,2}, 韩昊廷¹, 李加恒¹, 刘梓衡¹, 刘春菊³, 刘春泉³, 薛友林^{1,3,*}

(1.辽宁大学轻型产业学院,辽宁沈阳 110036;

2.辽宁行政学院,辽宁沈阳 110061;

3.江苏省农业科学院农产品加工研究所,江苏南京 210014)

摘要:通过测定真空冷冻干燥(freeze drying, FD)、变温压差膨化干燥(explosion puffing drying, EPD)、红外干燥(infrared drying, ID)、热风干燥(hot air drying, AD)四种不同干燥方式的芜菁脆片的香气成分,来研究不同干燥方式对芜菁脆片的香气品质的影响。使用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用法(HS-SPME-GC-MS)进行芜菁脆片香气成分的测定。并进行主成分分析(PCA),建立香气品质评价模型,计算不同干燥方式所得芜菁脆片的风味品质综合得分。结果表明:FD 芫菁脆片的综合得分最高,其香气品质是最佳的,其次是 AD 与 EPD, ID 则品质最差。各类香气成分在 4 种芜菁脆片中拥有着不同的含量,这导致了 4 种脆片香气品质的显著差异,而且芜菁脆片的香气品质与干燥方式、干燥温度和干燥时间等众多因素有关。因此利用主成分分析,可以实现对芜菁脆片品质的区分,为进一步研究干燥方式对芜菁脆片的品质影响提供理论基础,也为芜菁脆片的干制加工提供了技术依据。

关键词:芜菁脆片,顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用法,香气品质,主成分分析

Comprehensive Evaluation of Four Drying Methods on Aroma Quality of Turnip Chips Based on Principal Component Analysis

GAO Qi^{1,2}, HAN Hao-ting¹, LI Jia-heng¹, LIU Zi-heng¹, LIU Chun-ju³, LIU Chun-quan³, XUE You-lin^{1,3,*}

(1. College of Light Industry, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. Liaoning Administrative College, Shenyang 110061, China;

3. Institute of Farm Product Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: The effects of freeze drying(FD), explosion puffing drying(EPD), infrared drying(ID) and hot air drying(AD) on the aroma quality of turnip chips were investigated. The aroma compounds identified by head space-solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry(HS-SPME-GC-MS) in four dried turnip chips were analyzed by the method of principle component analysis. The aroma quality assessment model was established to calculate the comprehensive scores of the flavor quality of the turnip chips dried by four different ways. The results showed that FD products had the highest score and the best aroma quality among these chips, followed by AD and EPD dried chips, while ID products showed the worst aroma quality. Volatile compounds had different contents in 4 samples, which resulted the different aroma qualities. Moreover, the aroma quality of turnip chips related to many factors such as drying method, drying temperature and drying duration. So that, the principal component analysis(PCA) was utilized to evaluate the aroma quality of turnip chips. The conclusion obtained not only could provide a theoretical basis for further turnip chips study but also be used as a reference of turnip chips processing.

Key words: turnip chips; HS-SPME-GC-MS; aroma quality; principal component analysis

中图分类号:TS201.3 文献标识码:A 文章编号:1002-0306(2018)22-0212-08

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2018.22.037

引文格式:高琦,韩昊廷,李加恒,等.基于主成分分析法综合评价四种干燥方式对芜菁脆片香气品质的影响[J].食品工业科技,2018,39(22):212-218,224.

收稿日期:2018-01-08

作者简介:高琦(1980-),女,硕士,讲师,研究方向:农产品加工,E-mail:gaoqi0925@163.com。

* 通讯作者:薛友林(1980-),男,博士,副教授,研究方向:食品科学,E-mail:xueyoulin@lnu.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(31201285);教育部留学回国人员科研启动基金项目(2013693);公益性行业(农业)科研专项经费项目(201503142);中国博士后科学基金项目(2017M611752);辽宁省教育厅科学技术研究服务地方项目(LFW201704);辽宁大学大学生创新创业训练计划项目(X201710140247,X201710140238,X201710140239,X201710140250)。

芜菁 (*Brassica rapa* L.) 别名蔓菁, 是十字花科, 芸薹属芸薹种, 能形成肉质根的 2 年生草本植物, 欧洲、美洲和亚洲均有种植^[1]。在中国, 芜菁是我国少数民族地区常见的药食两用植物^[2]。中医认为, 芜菁味甘、辛、苦, 性温, 无毒; 具有开胃消食, 下气宽中, 止咳化痰, 利湿解毒, 温和脾胃之功效。对治疗寒积腹痛、食欲不振、食积不化、黄疸、乳痈以及皮肤疖肿等症效果显著^[3], 其还具有一定抗氧化、降血糖及提高缺氧耐受性的作用^[4-5]。

因为芜菁具有强烈的芥辣味, 对于大多数人不容易接受, 所以可以将芜菁进行加工处理、改善风味, 使其更为广大消费者所接受。而近年来发展起来的果蔬脆片是一种受国内外消费者青睐的休闲食品^[6]。为了开发更多的芜菁食品的种类, 将芜菁进行干制加工, 制成芜菁脆片, 为芜菁脆片的加工提供理论和实践依据。近年来, 真空冷冻干燥 (freeze drying, FD)、变温压差膨化干燥 (explosion puffing drying, EPD)、红外干燥 (infrared drying, ID) 等现代干制技术得到了广泛应用, 已经在芒果脆片^[7]、香蕉脆片^[8]、苹果脆片^[9-10]和红薯脆片等^[11]休闲食品上得以应用, 但其对芜菁脆片的加工质量的影响鲜有报道。

香气成分是影响果蔬制品加工风味品质的重要因素之一^[12]。尽管已有文献报导了鲜芜菁^[1]、芜菁子^[13]和芜菁花朵^[14]的香气构成, 但芜菁加工制品, 尤其是其干制产品的香气还未见报道, 而在干制加工过程中, 挥发性芳香物质容易损失和变化, 因此不同干制方式制得的产品, 其香气成分也存在着极大地差异^[15-16]。因而, 本实验采用 FD、EPD、ID 和 AD 共 4 种干燥方式对芜菁进行干制处理, 运用顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用法 (HS-SPME-GC-MS) 技术对 4 种芜菁脆片的风味成分进行分析鉴别, 并且采用 SPSS 软件进行主成分分析 (PCA), 构造芜菁脆片香气品质的评价模型以及主成分得分分布图来对其香气结果进行分析, 旨为芜菁脆片的加工提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料: 芜菁 (*Brassica rapa* L.)^[17] 选用其肉质根; 产地: 四川大凉山; 采集日期 2017 年 11 月; 氯化钠、柠檬酸、蔗糖 国药集团化学试剂有限公司。

GZX-9.76MBE 型电热鼓风干燥机 上海博讯实业有限公司医疗设备; SCIENTEZ-10N 型冷冻干燥机 宁波新芝生物科技股份有限公司; HW-0 红外干燥箱 天津市顺诺仪器科技有限公司; QDPH10-1 型果蔬膨化干燥机 天津勤德新材料科技有限公司; TSQ 8000 EVO 型气相色谱串联质谱分析仪 赛默飞世尔科技公司; 手动进样手柄、萃取针 (CAR/PDMS, 75 μm) 美国 supelco 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 芜菁脆片的干燥 芜菁经清洗、去皮、切片 (5 cm × 4 cm × 4 mm)、于 100 °C 的 1.5% 氯化钠和 0.2% 柠檬酸混合溶液中热烫 1 min、冷却 10 min 至室温、于 20 °C 的 20% 蔗糖溶液浸泡 1 h (料液比 1:3)、

然后 -18 °C 预冻 12 h。参考李宝玉^[18]等和沈静^[19]等进行预实验并选择最优条件进行干燥操作, 将最终得到芜菁脆片封入自封袋, 于干燥器中室温保存。

FD 工艺参数: 真空度恒定为 60 Pa, 冷阱表面温度设置为 -40~ -45 °C, 干燥时间 14 h, 最终含水率 5.63%。

EPD 工艺参数: 膨化温度 80~85 °C, 压力差 0.3 MPa, 保持 5~10 min; 抽空温度 70~75 °C, 抽空时间 90 min, 总干燥时间 195 min, 最终含水率 5.51%。

ID 工艺参数: 真空度 0.025~0.03 MPa, 温度 70 °C, 干燥时间 240 min, 最终含水率 4.86%。

AD 工艺参数: 风速 2.3 m/s, 温度 70 °C, 干燥时间 120 min, 最终含水率 4.92%。

1.2.2 香气成分的测定方法

1.2.2.1 香气成分提取 将干燥好的芜菁脆片粉碎, 取 2 g 粉末^[20] 转移到用羧基-聚二甲基硅氧烷 (CAR/PDMS, 75 μm) 纤维制成的 4 mL SPME 小瓶中。将小瓶放在 50 °C 水浴锅中加热平衡 20 min, 再将萃取针头插入小瓶中上 1/3 处, 用手柄将石英纤维头推出, 暴露至样品瓶顶空气体中, 50 °C 萃取 60 min, 用手柄将纤维头推回针头内, 将萃取针头拔出, 插入 GC-MS 进样器中, 于 250 °C 解吸 2 min, 同时启动仪器进行 GC-MS 检测。参考蔡倩等^[21]的方法进行色谱与质谱的测定。

1.2.2.2 色谱条件 色谱柱: TG-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气: 氮气; 流量: 1 mL/min, 不分流进样。程序升温: 起始温度 40 °C, 保持 3 min, 以 3 °C/min 升温速度升至 80 °C, 保留 1 min, 再以 5 °C/min 的速率升至 150 °C, 保持 1 min, 再以 10 °C/min 的速率升至 280 °C, 保持 2 min。

1.2.2.3 质谱条件 离子源: 电子轰击电离 (EI), 电子能量: 70 eV, 离子源温度: 300 °C, 接口温度: 280 °C, 传输线温度: 300 °C, 四级杆温度: 280 °C, 扫描质量范围 33~800 m/z。

1.2.2.4 香气成分定性定量方法 定性: 经过 GC-MS 所带的 NIST 图谱库和 Willey 图谱库对芜菁脆片挥发性风味成分进行解析, 确认挥发性风味成分的各化学组成, 选择正反匹配度均大于 800 (最大值 1000) 的成分作为鉴定结果。定量: 采用图谱库工作站数据处理系统按峰面积归一化法进行定量分析^[22], 求得各化学成分在挥发性风味物质中的相对含量。

1.3 数据处理与分析

采用 SPSS 23.0 数据处理软件, 对风味成分进行主成分分析。将数据标准化后, 以芜菁脆片所检测出的风味成分的相对含量矩阵为指标, 用 SPSS 对其进行主成分分析, 得出主成分的特征根及特征向量, 以风味物质累计贡献率达到 98% 以上为标准, 确定主成分个数以及每个主成分所反映的因子。依据主成分特征向量和主成分的方差贡献率得出芜菁脆片风味品质的评价模型, 根据该模型计算出不同干制方式所得芜菁脆片风味品质的综合得分及相关得分分布图。

2 结果与分析

2.1 不同干燥处理的芜菁脆片总离子流图

采用 HS-SPME-GC-MS 技术对芜菁脆片的风味成分进行检测,然后在质谱库中进行检索分析,得到不同干燥处理的芜菁脆片风味物质种类及其相对含量,总离子流图见图 1。

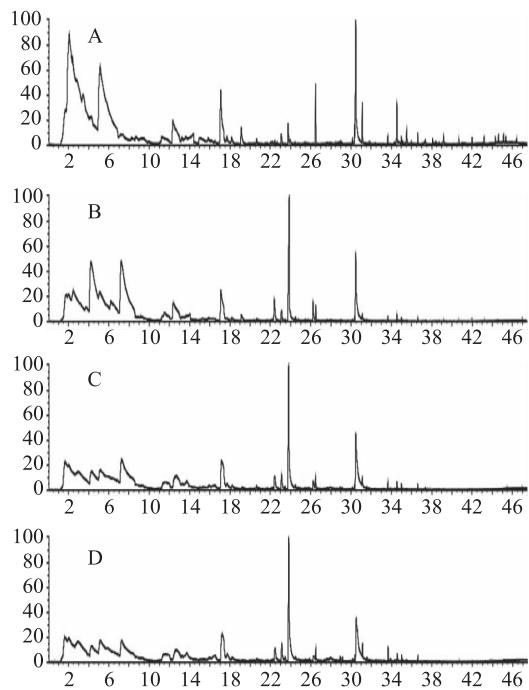


图 1 FD(A),EPD(B),ID(C)

与 AD(D) 脆片香气总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of aroma compounds in FD(A),EPD(B),ID(C) and AD(D)dried chips

2.2 不同干制处理的芜菁脆片香气成分种类及其含量

由表 1 可知,从 4 种干制方式处理的芜菁脆片中一共鉴定出 50 种香气成分,其中分别从 FD、EPD、ID、AD4 种芜菁脆片鉴定出挥发成分 22、17、15、15 种,各自有效组成的峰面积分别占总挥发物质峰面积的 94.86%、99.14%、95.03%、95.57%。

根据表 1 可知,4 种干制处理的芜菁脆片中的香气成分均含有酯类、酮类和醇类。FD 芜菁脆片中挥发性物质包括酯类 7 种(19.31%),砜类 1 种(1.81%),醛类 2 种(27.43%),酮类 2 种(0.44%),醇类 4 种(1.07%),醚类 3 种(2.52%),杂原子类 1 种(46.64%),烷类 2 种(0.80%);EPD 芜菁脆片中挥发性物质包括酸类 1 种(8.81%),酯类 5 种(9.58%),腈类 4 种(72.95%),酮类 1 种(0.02%),醇类 2 种(1.96%),胺类 1 种(3.23%),醚类 1 种(0.95%),杂原子类 2 种(2.50%);ID 芜菁脆片中挥发性物质包括酯类 2 种(2.73%),腈类 3 种(67.60%),酮类 4 种(21.86%),醇类 3 种(4.22%),胺类 1 种(3.23%),烷类 2 种(0.36%);AD 芜菁脆片中挥发性物质包括酯类 3 种(5.23%),砜类 1 种(10.92%),腈类 2 种(52.35%),醛类 1 种(23.88%),酮类 6 种(6.23%),醇类 1 种(0.05%)。

烷类 1 种(1.34%)。

2.2.1 不同干燥处理的芜菁脆片共有的香气成分 从表 1 中可以看出来,4 种干制处理的芜菁脆片中共有的挥发性物质只有 2-甲基-丙酸,1-(1,1-二甲基乙基)-2-甲基-1,3-丙二基酯 1 种,其中 AD 中的相对含量较高(>1%)为 1.33%。

此外,除了 FD 其他三种干制方式的芜菁脆片均含有 5-己腈和苯代丙腈,其中 5-己腈在 EPD、ID 和 AD 中的含量分别为 34.94%、32.10% 和 16.78%;苯代丙腈在 EPD、ID 和 AD 中的含量分别为 15.00%、30.69% 和 35.57%。

2.2.2 不同干燥处理的芜菁脆片特有的香气成分 不同干制处理的芜菁脆片具有着不同的挥发性物质,结果见表 1。在香气成分的相对含量较高的标准下(>1%),FD 处理的样品中所特有的香气成分为异硫氰酸环丙酯(9.24%)、2-氯乙基苯基砜(1.81%)、正己醛(26.85%)和 2-叠氮-2,3,3-三甲基丁烷(46.64%)共 4 种,总相对含量 84.54%。

EPD 处理的样品中所特有的香气成分为 5-己炔酸(8.81%)、羟基乙酸苯甲酯(1.20%)、环丙基乙腈(19.97%)、3-甲基-4-庚醇(1.93%)、1-苯甲酰氨基-N-苯基-1-[α -(2-吡啶基硫代)亚苯基]乙酰胺(3.23%)和 1-(2-甲基-1-丙烯基)氮丙啶(2.49%)共 6 种,总相对含量 34.70%。

ID 处理的样品中所特有的香气成分为 3,4,-三甲基-5(4H)-异恶唑酮(20.06%)和 α -甲苯磺酰胺(3.23%)共 2 种,总相对含量 23.29%。

AD 处理的样品中所特有的香气成分为 苯基甲基砜(10.92%)、反,顺-2,6-壬二烯醛(23.88%)和 1-苯基-5-甲基-1-己酮(2.88%)共 3 种,总相对含量 37.68%。

2.2.3 香气成分分类分析 芜菁中含有糖、蛋白质等物质在干制过程中特别是加热的条件下,容易发生分解形成复杂的复合香气系统^[23],不仅如此,浸糖的芜菁脆片拥有着更高的糖含量,这会使香气系统更加复杂。

从 4 种干制方式处理的芜菁脆片中,检测到了酸类、酯类、砜类、腈类、醛类、酮类、醇类、胺类、醚类、杂原子类、烃类共计 11 种香气成分(表 1 与表 2)。

芜菁脆片中主要的酸类化合物是 5-己炔酸,是 EPD 芜菁脆片的主要香气成分之一(8.81%)。其可能是由于 EPD 过程中压力急速的变化导致分解反应所产生的。

酯类化合物:FD 的低温和真空状态使其干制品保留了较多挥发性脂类(19.31%),而 EPD 膨化后的干制也是在真空下进行的,其脂类也得到了一定的保留(9.58%)。FD 芜菁脆片中有较多的 3-丁烯基异硫氰酸酯(6.21%)和异硫氰酸环丙酯(9.24%),而 EPD 芜菁脆片只含有较多的 3-丁烯基异硫氰酸酯(7.35%)。一部分异硫氰酸酯具有强烈的辛辣味,同时也具有芳香味^[24]。其中,异硫氰酸烯丙酯和异硫氰酸酯及其类似化合物组成了十字花科植物的辛辣风味的物质即芥子油^[24-25]。这两种酯类更加体现了芜菁脆片的芥辣味,在芜菁香气成分中有着十分显

表1 不同干制芜菁脆片香气成分的GC-MS分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of aroma compounds in turnip chips dried by different methods

种类	序号	保留时间 (min)	化合物名称	化学式	相对分子质量	样品及其相对含量(%)			
						FD	EPD	ID	AD
酸类	1	17.10	5-己炔酸	C ₆ H ₈ O ₂	112	-	8.81	-	-
酯类	2	12.37	3-丁烯基异硫氰酸酯	C ₅ H ₇ NS	113	6.21	7.35	-	-
	3	17.09	异硫氰酸环丙酯	C ₄ H ₅ NS	145	9.24	-	-	-
	4	23.10	N-(3-氧代-4-异恶唑烷基)-氨基甲酸苄酯	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₄	352	0.79	-	-	-
	5	23.10	羟基乙酸苯甲酯	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	-	1.20	-	-
	6	24.46	异硫氰酸庚酯	C ₈ H ₁₅ NS	157	0.10	-	-	-
	7	25.44	1-乙基-环戊烷酸甲酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.13	-	-	-
	8	27.94	2-甲基-丙酸,2,2-二甲基-1-(2-羟基-1-甲基乙基)丙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	216	-	-	1.97	3.82
	9	30.16	邻苯二甲酸二甲酯	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	178	-	0.09	-	-
	10	33.65	2-甲基-丙酸,1-(1,1-二甲基乙基)-2-甲基-1,3-丙二基酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	286	0.31	0.22	0.76	1.33
	11	34.55	2,6-二氟-3-甲基苯甲酸癸酯	C ₁₈ H ₂₆ F ₂ O ₂	292	2.52	0.73	-	-
	12	35.43	穿心莲总内酯	C ₂₀ H ₃₀ O ₅	350	-	-	-	0.08
砜类	13	23.12	苄基甲基砜	C ₈ H ₁₀ O ₂ S	170	-	-	-	10.92
腈类	14	23.76	2-氯乙基苄基砜	C ₉ H ₁₁ ClO ₂ S	218.5	1.81	-	-	-
	15	4.22	环丙基乙腈	C ₅ H ₇ N	88	-	19.97	-	-
	16	7.28	5-己腈	C ₆ H ₉ N	95	-	34.94	32.10	16.78
	17	22.43	5-甲硫基-戊腈	C ₆ H ₁₁ NS	129	-	3.04	4.82	-
	18	23.82	苯代丙腈	C ₉ H ₉ N	131	-	15.00	30.69	35.57
醛类	19	5.14	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	26.85	-	-	-
	20	17.22	反,顺-2,6-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	138	-	-	-	23.88
	21	22.45	十二烷醛	C ₁₂ H ₂₄ O	184	0.58	-	-	-
酮类	22	16.54	1-苯基-5-甲基-1-己酮	C ₁₃ H ₁₈ O	190	-	-	-	2.88
	23	17.17	3,4,4,-三甲基-5(4H)-异恶唑酮	C ₆ H ₉ NO ₂	127	-	-	20.06	-
	24	30.36	2,6-二叔丁基-1,4-苯醌	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	-	-	-	0.51
	25	33.90	[R-(R*,R*)]-α,4-二甲基-α-(4-甲基-3-戊烯基)-3-环己烯-1-甲醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	-	-	0.48
	26	34.34	[1aR-(1aα,4aβ,8AS*)]-1,1A,5,6,7,8-六氢甲基-4a,8,8-三甲基-环丙并[d]萘-2-(氢-4aH)-酮	C ₁₄ H ₂₀ O	204	-	-	-	0.12
	27	34.54	7-(羟甲基)-1,4-二氧杂螺[4.5]癸-8-酮	C ₉ H ₁₄ O ₄	186	-	-	1.75	2.14
	28	38.41	2,6-二(1,1-二甲基乙基)-4-(1-氧代丙基)苯酚	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	262	0.18	0.02	0.04	-
	29	38.67	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺[4.5]癸-6,9-二烯-2,8-二酮	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	276	-	-	0.02	0.10
	30	41.00	9,9-二甲氧基[3.3.1]壬烷-2,4-二酮	C ₁₁ H ₁₆ O ₄	196	0.26	-	-	-
醇类	31	13.69	5-甲基-5-己烯-2-醇	C ₇ H ₁₄ O	114	-	-	4.04	-
	32	14.04	3-甲基-4-庚醇	C ₈ H ₁₈ O	130	-	1.93	-	-
	33	18.17	2-壬烯-1-醇	C ₉ H ₁₈ O	142	0.64	-	-	-
	34	32.40	6-十三烷醇	C ₁₃ H ₂₈ O	200	0.04	-	-	-
	35	33.90	雪松烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220	-	-	0.15	-
	36	35.13	1-甲醇基-二环[6,6,0]癸烷	C ₁₁ H ₂₀ O	168	0.21	-	-	-
	37	38.41	3-羟基-7,8-二氢-β-紫罗兰醇	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	208	-	-	-	0.05
	38	38.74	4,6-二异丙基-1,1,3,3-四甲基-5-茚醇	C ₁₉ H ₃₀ O	274	0.18	0.03	0.03	-
胺类	39	11.50	1-苯甲酰氨基-N-苄基-1-[α-(2-吡啶基硫代)亚苄基]乙酰胺	C ₂₈ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	465	-	3.23	-	-

续表

种类	序号	保留时间 (min)	化合物名称	化学式	相对分子质量	样品及其相对含量(%)			
						FD	EPD	ID	AD
醚类	40	23.12	α -甲苯磺酰胺	C ₇ H ₉ NO ₂ S	171	-	-	3.23	-
	41	19.14	3-丁烯基乙烯基硫醚	C ₆ H ₁₀ S	114	1.78	0.95	-	-
	42	35.53	2,4,-二叔丁基-4-羟基-1, 3-环己二烯-6-酮	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222	0.66	-	-	-
杂原子类	43	35.98	3,4,5-三甲氧基苯基醚	C ₁₅ H ₁₆ O ₄	260	0.08	-	-	-
	44	2.08	2-叠氮-2,3,3-三甲基丁烷	C ₇ H ₁₅ N ₃	141	46.64	-	-	-
	45	26.23	1-(2-甲基-1-丙烯基)氮丙啶	C ₆ H ₁₁ N	97	-	2.49	-	-
	46	35.98	3-氯-5,6,9,10-四氢-5,7,8,9- 四甲基-5,9-甲基苯并环辛烯	C ₁₇ H ₂₁ Cl	260.5	-	0.01	-	-
烷类	47	28.50	2,6-二甲基癸烷	C ₁₂ H ₂₆	170	0.07	-	-	-
	48	28.91	雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.29	1.34
	49	34.34	1,2,3,4,4a,5,8,9,12,12a- 十氢-1,4-甲基苯并环己基烯	C ₁₅ H ₂₂	202	-	-	0.07	-
	50	44.62	(5 α)-14-胆甾烯	C ₂₇ H ₄₆	370	0.73	-	-	-
种类数					22	17	15	15	

表2 不同干制芜菁脆片香气成分种类及相对含量

Table 2 The groups and amounts of aroma compounds in turnip chips dried by different methods

处理	FD	EPD	ID	AD
酸类(X ₁)	种类	-	1	-
	相对含量(%)	-	8.81	-
酯类(X ₂)	种类	7	5	2
	相对含量(%)	19.31	9.58	2.73
砜类(X ₃)	种类	1	-	-
	相对含量(%)	1.81	-	10.92
腈类(X ₄)	种类	-	4	2
	相对含量(%)	-	72.95	67.60
醛类(X ₅)	种类	2	-	-
	相对含量(%)	27.43	-	23.88
酮类(X ₆)	种类	2	1	4
	相对含量(%)	0.44	0.02	21.86
醇类(X ₇)	种类	4	2	3
	相对含量(%)	1.07	1.96	4.22
胺类(X ₈)	种类	-	1	1
	相对含量(%)	-	3.23	3.23
醚类(X ₉)	种类	3	1	-
	相对含量(%)	2.52	0.95	-
杂原子类(X ₁₀)	种类	1	2	-
	相对含量(%)	46.64	2.50	-
烷类(X ₁₁)	种类	2	-	2
	相对含量(%)	0.80	-	0.36

著和重要的作用。

砜类化合物: 苄基甲基砜在 AD 芫菁脆片中有一定的含量(10.92%)。砜类化合物一般是由硫醚氧化而成,与后文中 AD 中不含有硫醚化合物相吻合。

腈类化合物: 硫代葡萄糖苷经芥子酶的降解生成的配糖体又可降解为硫氰酸酯、异硫氰酸酯或脱去硫原子而形成腈^[26-27]。腈类化合物是 EPD、ID、AD

的主要香气成分之一,其含量分别为:72.95%、67.60%、52.35%。

醛类化合物: 一般认为是由油脂的自动氧化产生^[28],并且其阈值较低,给予清香、果香和坚果香的芳香特质^[29-30]。醛类化合物中,正己醛是苹果、草莓、香蕉和桃子等水果的嗅感成分,其在 FD 中比较丰富(26.85%),反,顺-2,6-壬二烯醛具有紫罗兰和黄瓜似香气^[31],其在 AD 中比较丰富(23.88%)。

酮类化合物: 酯类在加热时转化成酮类等物质^[18], 与此同时, 处理温度高也使得美拉德反应向着更为复杂的方向进行, 产生大量酮类等物质^[32]。所以酮类在 ID(21.86%)与 AD(6.23%)中有着较高的含量, 与前文酯类在 ID(2.73%)与 AD(5.23%)的含量较低相符合。

醇类化合物: 在 ID 中有 4.22%, 其中 5-甲基-5-己烯-2-醇是 ID 芫菁脆片中醇类化合物的主要成分(4.04%)。醇类化合物在 FD、EPD 和 AD 中的含量分别为: 1.07%、1.96% 和 0.05%。醇类虽然其阈值较高, 但其与香气的组成关系密切^[33]。

胺物质类化合物: 在 EPD 和 ID 中均有少量存在(均为 3.23%)。

醚类化合物: 3-丁烯基乙烯基硫醚在 FD(1.78%)和 EPD(0.95%)中少量存在。硫醚会表现出刺鼻的味道, 是十字花科植物的典型香气。硫醚会在一定条件下转化成砜类化合物^[34], 与前文中 FD 和 EPD 中几乎不含有砜类化合物相吻合。

杂原子类化合物: 在 FD 中的高达 46.64%(2-叠氮-2,3,3-三甲基丁烷)。与此同时, 杂原子类化合物在 EPD 中也少量存在, 其含量为 2.50%。

烷烃类化合物: 烷烃类物质主要来源于脂肪酸烷氧自由基的断裂, 烷烃类物质含量的差别可能是由于其前体物脂肪酸的差别造成的^[35]。只有 EPD 没有烷烃类化合物, 与前文只有 EPD 含有酸类化合物相吻合。并且, 烷烃类化合物在芫菁脆片中种类不多, 且含量不多。烷烃类化合物的阈值较高, 对芫菁脆片的风味贡献不大^[31]。

2.3 主成分分析

2.3.1 芫菁脆片香气成分主成分分析 将 4 种不同干制处理的芫菁脆片的挥发性成分按照其官能团分为 11 类, 见表 2。对此 11 类挥发性成分的主成分分析结果见表 3。根据表 3, 前三个主成分的累积贡献率近似达到 100%, 可以基本上有效地解释所有变量的原有信息, 因此, 选择这三个主成分作为香气成分数据分析的有效主成分。

表 3 提取 3 个主成分的特征值以及贡献率

Table 3 Eigenvalues and contribution rate of the three principal components

主成分	特征值	贡献率(%)	累计贡献率(%)
1	6.077	55.244	55.244
2	3.263	29.665	84.909
3	1.660	15.091	100.000

各个主成分在各变量因子之间的载荷值表示了该主成分对该因子所能反应的真实程度。根据表 3 和表 4 可知第一主成分的贡献率为 55.244%, 主要反映了腈类、醛类和胺类 3 类香气成分的变异信息; 第二主成分的贡献率为 29.665%, 主要反映了砜类的变异信息; 第三主成分的贡献率为 15.091% 主要反映了酸类和酮类的变异信息。另外, 从表 4 中可以看出, 第一主成分和醛类呈高度正相关关系, 和腈类与胺类呈高度负相关关系; 第二主成分和砜类呈高度负相关关系; 第三主成分和酮类呈高度正相关关系, 和酸类呈高度负相关关系。

2.3.2 基于主成分分析建立香气品质评价模型 因为前三个主成分可以解释不同干制处理芫菁脆片的 11 类香气成分近似 100% 的变异信息, 所以根据前三个主成分的特征向量, 用 F1、F2 和 F3 三个新的综合指标来代替原来的 11 类香气成分, 进行香气品质的综合评价(表 4), 得到的芫菁脆片香气成分的线性关系式分别为:

$$F1 = -0.171X_1 + 0.307X_2 + 0.177X_3 - 0.368X_4 + 0.391X_5 - 0.245X_6 - 0.314X_7 - 0.381X_8 + 0.274X_9 + 0.320X_{10} + 0.275X_{11}$$

$$F2 = 0.295X_1 + 0.362X_2 - 0.468X_3 - 0.139X_4 - 0.145X_5 - 0.223X_6 + 0.151X_7 + 0.192X_8 + 0.405X_9 + 0.292X_{10} - 0.406X_{11}$$

$$F3 = -0.570X_1 - 0.005X_2 - 0.240X_3 - 0.260X_4 + 0.031X_5 + 0.534X_6 + 0.443X_7 + 0.002X_8 + 0.062X_9 + 0.247X_{10} + 0.049X_{11}$$

式中, F1、F2 和 F3 分别代表综合主成分值得分

表 4 主成分的特征向量与载荷矩阵
Table 4 Principal component eigenvectors and loading matrix

香气成分	第一主成分		第二主成分		第三主成分	
	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷
酸类(X1)	-0.171	-0.421	0.295	0.532	-0.570	-0.735
酯类(X2)	0.307	0.756	0.362	0.654	-0.005	-0.006
砜类(X3)	0.177	0.437	-0.468	-0.845	-0.240	-0.309
腈类(X4)	-0.368	-0.908	-0.139	-0.251	-0.260	-0.335
醛类(X5)	0.391	0.964	-0.145	-0.262	0.031	0.040
酮类(X6)	-0.245	-0.605	-0.223	-0.402	0.534	0.688
醇类(X7)	-0.314	-0.775	0.151	0.272	0.443	0.571
胺类(X8)	-0.381	-0.938	0.192	0.346	0.002	0.002
醚类(X9)	0.274	0.676	0.405	0.732	0.062	0.080
杂原子类(X10)	0.320	0.788	0.292	0.528	0.247	0.318
烃类(X11)	0.275	0.677	-0.406	-0.733	0.049	0.063

注: 加粗项表示其主成分和原变量因子呈高度相关。

表5 标准化后主成分综合得分表

Table 5 The composite scores table of principal components after standardization

处理	香气成分质量评价模型评审				
	F1	F2	F3	F	排序
FD	32.34281	16.55690	12.74032	24.70171	1
EPD	-26.22605	-2.04809	-22.47668	-18.48784	3
ID	-31.88753	-12.16180	-4.02379	-21.83098	4
AD	-7.58140	-15.87735	-12.09830	-10.72404	2

值相对越大,脆片风味品质越好。

将表3中特征向量进行标准化处理,与所对应的三个主成分的方差贡献率做内积,得到综合风味品质的评价函数F的表达式:

$$F = 0.55244F1 + 0.29665F2 + 0.15091F3$$

根据以上几个式子得到的风味评价综合得分值及排序,见表5。根据表5可知,第一主成分得分最高的是FD,结合图2,在综合评价得分中,FD得分最高,为24.70171,其次为AD、EPD、ID。由此可见,FD 芥菜脆片可以更好地维持芥菜的香气品质。

2.3.3 不同干制芥菜脆片香气品质的综合评价 不同干制处理方式的芥菜脆片的香气成分经过主成分分析表现出了明显的差异,其中FD的综合得分最高,香气品质最佳,其次为AD、EPD、ID。其原因可能是FD其低温和真空的环境使其获得了最高的品质。AD干制时间较短,获得了相对较好的品质,而EPD及ID虽然呈真空状态,但其干燥时间较长,导致其品质较低。由此可见,主成分分析可作为不同干制处理方式芥菜脆片香气品质的潜在评价方法,规避了对挥发性成分单一相对含量评价的不足和风味阈值评价的弊端。

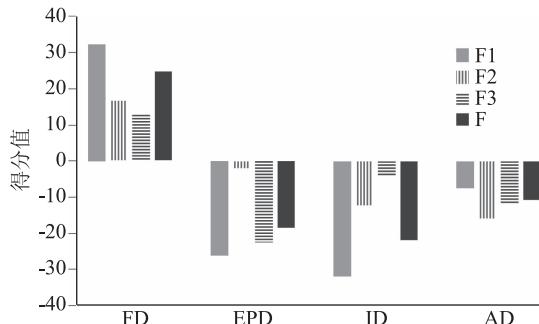


图2 不同干制芥菜脆片的香气得分坐标图

Fig.2 The coordinate diagram of sample score

3 结论

将HS-SPME-GC-MS提取分析的不同干燥方式的芥菜脆片的香气成分,运用主成分分析法进行分析评分,可以得出FD芥菜脆片的综合得分最高,其香气品质依次优于AD、EPD和ID。另外,由于香气的品质不仅与香气的成分和含量有关,还与香气的阈值和互相间的协调作用有关。本实验只检测分析了前者,但对后者尚未确定,因此对芥菜脆片香气品质难以做出更加深入的结论,我们将于后续的研究中逐渐将其探索清楚。

参考文献

[1] Taveira Marcos, Fernandes Fátima, Pinho de Paula Guedes, et

al. Evolution of Brassica rapa var. rapa L volatile composition by HS-SPME and GC/IT-MS, Microchemical Journal, 2009, 93(1): 140-146.

[2] 李雅双,连路宁,刘杰,等.芥菜多糖提取工艺及清除自由基活性的研究[J].食品与发酵工业,2014,40(5):235-240.

[3] 杨永东.藏药蔓菁多糖的制备、组分分析及抗急性低压缺氧损伤作用的研究[D].成都:成都中医药大学,2013.

[4] 陈湘宏,刘燕,翁裕馨,等.高原植物芥菜挥发油成分降血糖作用研究[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(15):131-133.

[5] 刘晔峰,龚凌霄,刘连亮,等.西藏芥菜营养成分测定及提高缺氧耐受性的动物实验研究[J].食品工业科技,2012,33(9):412-416.

[6] 陈执.果蔬脆片工业化发展大品牌带动[N].中国食品报,2016-1-13(2).

[7] 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,2013,34(22):179-184.

[8] Jiang H, Zhang M, Mujumdar A S, et al. Analysis of temperature distribution and SEM images of microwave freeze drying banana chips[J].Food & Bioprocess Technology, 2013, 6(5):1144-1152.

[9] Huang L L, Zhang M, Wang L P, et al. Influence of combination drying methods on composition, texture, aroma and microstructure of apple slices [J]. LWT - Food Science and Technology, 2012, 47(1):183-188.

[10] Elickova E, Winlehausen E, Kuzmanova S. Physical and sensory properties of ready to eat apple chips produced by osmoconvective drying[J].Journal of Food Science and Technology, 2014, 51(12):3691-3701.

[11] Oh S, Ramachandraiah K, Hong G P. Effects of pulsed infrared radiation followed by hot-press drying on the properties of mashed sweet potato chips [J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 82:66-71.

[12] 李慧勤,彭见林,赵国华.不同干燥方式的豆渣香气成分的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱分析[J].食品科学,2012,33(22):167-172.

[13] 孙莲,代文洁,李敏.芥菜子挥发油GC-MS指纹图谱的建立[J].化学研究与应用,2016,28(1):30-35.

[14] 马国财,李雅雯,王丽君,等.不同种质资源芥菜花朵香气成分的研究[J].中国酿造,2017,36(11):161-164.

[15] 曹源,李建伟,李述刚,等.不同干燥工艺对枣粉挥发性香气成分的影响[J].保鲜与加工,2015,15(2):44-49.

[16] 李其晔,鲁周民,化志秀,等.成熟度和干燥方法对红枣汁香气成分的影响[J].食品科学,2012,33(24):234-238.

(下转第224页)

产品为1类(S17~S19)。聚类分析结果与主成分分析结果基本一致,能够实现基于指纹特征的样品分类。

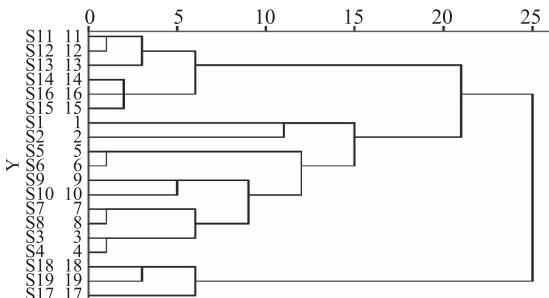


图5 冬虫夏草和冬虫夏草菌丝体聚类分析树状图

Fig.5 Dendrogram of cluster analysis of *O.sinensis* and cultivated mycelium

3 结论

本研究采用HPLC指纹图谱结合相似度评价、化学模式识别方法对不同来源冬虫夏草进行分析,对19批冬虫夏草和冬虫夏草菌丝体进行综合评价,从化学层面揭示了冬虫夏草与其发酵菌丝体之间的内在品质差异,为冬虫夏草质量评价提供一种有效方法。不同产地批次冬虫夏草指纹一致性较高,表明所含化学成分基本相同;冬虫夏草与冬虫夏草菌丝体指纹相似度较低,共有成分中肌苷、腺苷和尿苷含量差异显著,它们可能是导致两组样品区分的重要特征成分。本研究只对冬虫夏草水溶性指纹中核苷类成分进行了指认,而提取物中其他化合物的表征和其对冬虫夏草质量的影响,有待进一步研究探讨。

(上接第218页)

- [17]周林.藏药蔓菁抗疲劳、抗氧化活性筛选及质量分析初步研究[D].成都:成都中医药大学,2012.
- [18]李宝玉,杨君,尹凯丹,等.应用SPME-GC-MS分析变温压差膨化干燥香蕉脆片香气成分[J].食品科学,2014,35(14):184-188.
- [19]沈静,杜若曦,魏婷,等.干制方式对鲜食枣脆片香气品质的影响[J].食品科学,2017,38(18):131-137.
- [20]潘璨,鞠兴荣,袁建,等.顶空固相微萃取-气质联用检测大蒜挥发性成分条件的优化[J].食品科技,2016,23(4):47-52.
- [21]蔡倩,陈琨,王桃梅,等.保留指数辅助GC-MS对宁夏芫青挥发性成分分析[J].食品研究与开发,2016,37(19):145-149.
- [22]柘植新,大谷肇,渡边忠(著),等.聚合物的裂解气相色谱-质谱图集[M].北京:化学工业出版社,2016:0-389.
- [23]潘年龙,王孝荣,吴凯,等.黄花菜热泵干燥前后香气成分分析[J].食品科学,2013,34(18):258-262.
- [24]李鲜,陈昆松,张明方,等.十字花科植物中硫代葡萄糖苷的研究进展[J].园艺学报,2006(3):675-679.
- [25]Pechácek R, Velfšek J, Hrabcová H. Decomposition products of allyl isothiocyanate in aqueous solutions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(12):4584-4588.
- [26]Zhao D, Tang J, Ding X. Analysis of volatile components during potherb mustard (*Brassica juncea*, Coss.) pickle fermentation using SPME-GC-MS [J]. LWT-Food Science and

参考文献

- [1]张古忍,余俊峰,吴光国,等.冬虫夏草发生的影响因子[J].生态学报,2011,31(14):4117-4125.
- [2]国家药典委员会.中华人民共和国药典(2015年版一部)[M].北京:中国医药科技出版社,2015:115.
- [3]胡咏川,田国鑫.冬虫夏草性状鉴别与含量标准存在的问题[J].中国药房,2011,22(47):4502-4504.
- [4]元英群,丁爽,刘红.冬虫夏草鉴别方法的研究进展[J].现代药物与临床,2012,27(6):652-654.
- [5]罗国安,王义明.中药指纹图谱的分类和发展[J].中国新药杂志,2002,11(1):46-51.
- [6]古锐,张艺,王平,等.HPLC指纹图谱在中药及民族药品质评价中的应用[J].成都中医药大学学报,2006,29(2):40-45.
- [7]祝明,陈碧莲,石上梅.中药指纹图谱技术在中国药典2015年版一部中的应用[J].中国现代应用药学,2016,33(5):611-614.
- [8]赖宇红,阮桂平,谢友莲,等.冬虫夏草及其类似品的HPLC指纹特征分析[J].中药材,2008,31(8):1142-1145.
- [9]钟欣,招淑燕,刘昕.冬虫夏草与亚香棒虫草的分子及化学指纹图谱鉴别[J].中国食品学报,2009,9(1):175-182.
- [10]张薇薇,龚韬,韩东河.人工虫草与冬虫夏草HPLC特征图谱研究[J].中国中医药信息杂志,2015,22(8):92-96.
- [11]黄彪,程元柳,曹秀君,等.冬虫夏草及其混淆品HPLC指纹图谱研究及共有成分鉴定[J].中草药,2017,48(5):991-996.
- [12]汪东凤.食品化学[M].北京:化学工业出版社,2007:245-275.
- [13]Kim Y, Lee K G, Kim M K. Volatile and non-volatile compounds in green tea affected by harvesting time and their correlation to consumer preference [J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 53(10):3735-3743. DOI:10.1007/s13197-016-2349-y.
- [14]吕世懂,孟庆雄,徐咏全,等.普洱茶香气分析方法及香气活性物质研究进展[J].食品科学,2014,35(11):292-298.
- [15]丁耐克.食品风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
- [16]邓静,李萍萍.大头菜腌制过程中挥发性香味物质变化分析[J].食品科学,2013,34(24):225-229.
- [17]库阿得·P,伏屋一郎,李春,等.烷基碘化合物的制造方法,CN 102459161 A[P].2012-05-16.
- [18]张逸君,郑福平,张玉玉,等.MAE-SAFE-GC-MS法分析道口烧鸡挥发性成分[J].食品科学,2014,35(22):130-134.