

不同干燥方式枸杞挥发性风味成分的比较及主成分分析

曲云卿,张同刚,刘敦华*

(宁夏大学农学院,宁夏银川 750021)

摘要:采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术分别检测枸杞鲜果、晒干后的枸杞、烘干后的枸杞、冻干后的枸杞4种样品中的挥发性风味物质,并对各种风味成分进行主成分分析。结果表明:从4种样品中分别检测到25、32、39、43种挥发性风味物质,说明枸杞经干燥后挥发性风味物质明显增多。第一主成分和第二主成分的累积贡献率为93.714%,能够较好地反映原始数据的信息。第一主成分中4种挥发性风味物质的贡献率大小依次为醇类>杂环类>炔类>酯类;第二主成分中5种挥发性风味物质的贡献率大小依次为醚类>酸类>醛类>酚类>酮类。9类挥发性风味物质对枸杞风味的影响作用可以分为5种,它们共同赋予了枸杞独特的风味。

关键词:枸杞,干燥,挥发性风味物质,顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法,主成分分析法

Comparison of volatile flavor components in wolfberry with different drying methods and principal component analysis

QU Yun-qing, ZHANG Tong-gang, LIU Dun-hua*

(Institute of Agriculture, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Headspace solid phase micro extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry were used to determine volatile flavor compounds of four kinds of samples, which contained wolfberry fruit, dried wolfberry, drying wolfberry, Lyophilized wolfberry. And it had the principal component analysis. The results showed that 25, 32, 39, 43 volatile flavor compounds were detected in four kinds of samples, which showed that the volatile flavor compounds of the wolfberry increased significantly after drying. Two principal components cumulative contribution rate were 93.714%, which could represent the original data information better. The first principal component contained alcohol, Heterocyclic, hydrocarbons and esters, and the order of the contribution rate of the the four volatile flavor substances from high to low was alcohols > heterocyclic > hydrocarbons > esters. The second principal component contained ethers, acids, aldehydes, phenol and ketone, and the order of the contribution rate of the the five volatile flavor substances from high to low was ethers > acids > aldehydes > phenol > ketone. The influence of the nine kinds of volatile flavor compounds to wolfberry flavor could be divided into five kinds, which gave the wolfberry unique flavor together.

Key words: wolfberry; drying methods; volatile flavor compounds; headspace solid phase micro extraction-gas chromatography-mass spectrometry; principal component analysis

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)11-0296-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.11.051

枸杞果实为浆果^[1],果实味甜,微酸,果肉柔润,有天然果香^[2-3]。枸杞在我国大部分地区均有分布,其中最负盛名的是宁夏枸杞^[4]。由于枸杞鲜果无法长时间保存,大多数枸杞产品都使用干果作为原料,所以枸杞的制干技术在今后枸杞产业发展中越来越重要^[1]。常见的枸杞干燥方式有晒干、热风干燥和真空冷冻干燥,其中晒干是最常见的一种干燥方式。

挥发性风味物质是评价果蔬品质的重要指标之

一。不同的香气特征刺激消费者的感官及心理,因而挥发性风味物质是影响果蔬竞争力的重要因素之一。随着消费者对果蔬鲜食品质和加工产品的质量要求的提高,果蔬香气研究也越来越被重视^[5]。目前,国内对枸杞鲜果和枸杞干果的挥发性风味成分的研究较少,尚未对此进行过系统的研究。

顶空固相微萃取技术具有所需样品量少、灵敏度高、重现性好、操作简单、方便快捷且不需有机溶

收稿日期: 2014-06-11

作者简介: 曲云卿(1988-),女,硕士研究生,研究方向:食品质量与安全。

*通讯作者: 刘敦华(1964-),男,博士,教授,研究方向:食品科学及食品质量与安全。

剂的特点^[6]。主成分分析是将原来的变量压缩,找出几个互不相关的综合因子来代表原来众多的变量,使这些综合因子尽可能地反映原来变量的信息量^[7]。利用主成分分析方法可以分析得到影响香气成分的主要因子。因此,本实验采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术,测定未作任何处理的枸杞鲜果、晒干后的枸杞干果、烘干后的枸杞干果、冻干后的枸杞干果中的挥发性风味物质,并对其进行了主成分分析,找出干燥方式对枸杞风味的影响,以及影响枸杞风味的主要成分,以期为今后枸杞的生产和加工提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

枸杞 是从宁夏银川枸杞园采摘下来的新鲜枸杞。

手动 SPME 进样器,50/30 μ m PDMS/DVB 萃取头 美国 Supelco 公司;GC-MS-QP2010plus,气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司制造;九阳 JYL-C010 料理机;HH.SY21-Ni6-C 型恒温水浴锅 北京长源实验设备厂;JDG-0.2 真空冻干实验机 兰州科近真空冻干技术有限公司;101-3 型电热鼓风恒温干燥箱 上海东星建材实验设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品预处理 样品 1:未作任何处理的枸杞鲜果 1.5g。

样品 2:将枸杞鲜果放在阳光下晾晒,8d 后枸杞中水分不再发生变化,制成枸杞干果,称取干果 1.5g 作为样品 2。

样品 3:将枸杞鲜果放入 40℃ 的烘箱,4d 后枸杞

中水分不再发生变化,制成枸杞干果,称取干果 1.5g 作为样品 3。

样品 4:将枸杞鲜果放入真空冷冻干燥机,升华温度设为 40℃,16h 后取出,得到冻干的枸杞,称取干果 1.5g 作为样品 4。

1.2.2 挥发性风味物质的提取 将样品 1 放入九阳料理机中制成果浆状待用,将样品 2、样品 3、样品 4 放入料理机中制成粉末状待用。

取 1.5g 样品放入 20mL 顶空瓶中,加盖封口。将固相微萃取头插入气相色谱进样口,270℃ 老化 1h。顶空瓶于 30℃ 下恒温水浴 30min,插入 SPME 针头。30min 后将萃取头拔出,再插入到 GC/MS 进样器中,解吸 5min,收回纤维头,拔出萃取头^[8-10]。

GC-MS 条件:DB-5MS 毛细管柱(30m \times 0.25mm \times 0.5 μ m; Agilent Technologies),载气为氦气,流速为 3.7mL/min,不分流;将进样口温度和 FID 检测器温度都设为 250℃,起始柱温为 40℃,保持 3min,以 15℃/min 升温到 100℃,然后再以 5℃/min 升温到 220℃,保持 10min,最后以 5℃/min 升温到 250℃。接口温度为 250℃,质量范围为 30~450amu^[8-10]。

1.2.3 数据处理 采用 SPSS 13.0 与 Excel 2003 进行数据处理与统计分析。

2 结果与分析

2.1 4 个样品的挥发性风味物质测定结果

采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析 4 个样品中的挥发性风味物质,结果见表 1。样品 1 中共检测出 25 种挥发性风味物质,其中醛类 2 种、醇类 2 种、酸类 1 种、酮类 2 种、酯类 5 种、烃类 6 种、醚类 2 种、酚类 2 种、杂环 3 种。从含量上看,烃类含量最

表 1 不同处理条件下枸杞香气成分变化

Table 1 The change of aromatic components in different processing conditions wolfberry

化学成分	样品 1(%)	样品 2(%)	样品 3(%)	样品 4(%)
酯类				
邻苯二甲酸二甲酯	2.51	1.44	3.80	4.78
邻苯二甲酸二乙酯	3.32	1.13	2.57	1.61
水杨酸高孟酯	1.18			
邻苯二甲酸二丁酯	0.31	0.44	1.15	1.17
己酸甲酯	4.32		5.47	
环己烷甲酸乙酯			2.25	
12,15-十八碳二烯酸甲酯				3.62
4-羟基丁酸内酯				0.79
对甲苯磺酸十二酯			1.21	0.73
酯类总量	11.64	3.01	16.45	12.7
烃类				
2,7,10-三甲基-十二烷	3.88			
1-丁基环戊烯	1.63			
正十五烷	3.70			
1,5-二异丙基-2,3-二甲基-环己烷	2.06			
苯并环丁烯	7.88	5.97		
间乙基甲苯		0.56		
8-己基-8-戊基十六烷		5.97		
(E,Z)-2,4-十二碳二烯		1.48		

续表

化学成分	样品 1 (%)	样品 2 (%)	样品 3 (%)	样品 4 (%)
2-甲基-3-辛炔		1.57		
6-甲基十八烷	6.11	2.17		4.14
3-甲基二十烷		0.36	3.17	
十二烷		1.46	1.26	
3,8-二甲基十一烷		1.20	2.30	
(E)2,5-二甲基-1,6-辛二烯		0.95	0.80	
3-环己基癸烷			4.57	
7,7-二甲基-1,3,5-环庚三烯			1.79	
1,2,4-三甲基环己烷			1.02	
4,6-二甲基十二烷			2.86	
2,6,10,14-四甲基-十五烷			4.16	
正庚烯		2.23		1.55
3,4-二甲基-1-戊烯				3.03
苯乙烯				2.36
1,2,4-三甲苯				2.39
右旋萜二烯				5.57
α -葑烯				0.49
3-甲基-二十烷				0.71
2,7,10-三甲基十二烷				0.70
2-乙烯基萘				0.85
1-石竹烯				1.28
异长叶烯				1.50
1,6-二甲基-萘				2.05
2,6-二甲基-萘				1.96
1,7-二甲基-萘				2.44
2-苯基-1,3-环己二烯				0.83
十四烷				2.14
烃类总量	25.26	23.92	21.93	33.99
酮类				
甲基庚烯酮	0.29			2.11
2-亚乙基环己酮			1.99	
3-十二烷基环己酮			1.66	
β -紫罗兰酮	0.21	0.20	0.36	0.39
2,2,6-三甲基环己酮		1.91	3.36	
2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮		0.35		
环癸酮		0.54		
2,5,5-三甲基环己-2-烯酮		0.19		
香叶基丙酮		0.36	0.32	
β -紫罗兰酮环氧化物			0.17	
苯庚酮				0.57
2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮				0.20
3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮				1.34
3-十二烷基环己酮				4.32
酮类总量	0.5	3.55	7.86	8.93
酸类				
2-(1-氧代丙基)-苯甲酸	1.27		1.02	
3-甲基癸酸			3.97	
酸类总量	1.27	0	4.99	0
醛类				
反-2-十二烯醛	1.10			0.35

续表

化学成分	样品 1 (%)	样品 2 (%)	样品 3 (%)	样品 4 (%)
β-环柠檬醛	0.47	1.03	1.38	
糠醛		0.46		
2-异丙烯基-5-甲基己-4-烯醛		0.65		
壬醛		0.51	1.21	
2,3-二氢-2,2,6-三甲基苯甲醛		3.60	0.87	
己醛				3.03
反式-2-己烯醛				3.33
醛类总量	1.57	6.25	3.46	6.71
醇类				
正己醇		1.16		
香茅醇		1.02		
2,5-二甲基环己醇		3.59		
4-甲基-1-戊醇	0.93		12.21	
1,3-二甲基环戊醇			1.03	
2-异丙基-5-甲基己-4-烯醛			1.50	
2-辛烯-4-醇			0.22	
1-甲基环庚醇	1.16		5.78	
2,6,8-三甲基-4-壬醇			0.33	
2,4-己二烯-1-醇				0.40
3,4-二甲基环己醇				0.98
顺式-2-壬烯-3-醇				0.60
2,5-二甲基-环己醇				0.22
醇类总量	2.09	5.77	21.07	2.2
醚类				
二癸基硫醚	10.57			
3,4,5-三甲氧基二苯基醚	5.13			
双(对-叔丁基苯基)醚			0.60	
对甲基苯甲醚				1.33
醚类总量	15.7	0	0.6	1.33
酚类				
2,6-二仲丁基苯酚	0.28			
2,6-二(1,1-二甲基乙基)-4-(1-氧代丙基)苯酚	5.67	1.05	2.27	1.34
酚类总量	5.95	1.05	2.27	1.34
杂环				
N-氨基吗啉	4.80	1.2	0.62	
4-十八烷基-吗啉	3.60		0.22	
N,N-二甲基十一烷基胺	2.47			
2-戊基呋喃		42.68	14.48	2.74
1,3-二氢异苯并呋喃		1.32		
吗啉			0.14	
鸟苷			0.19	
甲氧基苯基肼				6.57
二苯并呋喃				6.16
双十二二硫化物				0.37
N-氨基吗啉				0.58
杂环总量	10.87	45.2	15.65	16.42
总含量 (%)	74.85	88.75	94.28	83.62

多,为 25.26%,其次为醚类 15.7%,酯类 11.64%,杂环类 10.87%。样品 2 中共检测出 32 种挥发性风味物质,其中醛类 5 种、醇类 3 种、酮类 6 种、酯类 3 种、

烃类 11 种、酚类 1 种、杂环 3 种。从含量上看,样品 2 中含量最多的是杂环类化合物,占有挥发性风味物质的 45.2%,其中 2-戊基呋喃的含量为 42.68%。

其次是烃类化合物,为 23.92%。样品 3 中共检测出 39 种挥发性风味物质,其中醛类 3 种、醇类 6 种、酸类 2 种、酮类 6 种、酯类 6 种、烃类 9 种、醚类 1 种、酚类 1 种、杂环 5 种。从含量上看,含量最多的是烃类化合物 21.93%,其次是醇类化合物 21.07%,酯类化合物为 16.45%,杂环类化合物 15.65%。样品 4 中共检测出 43 种挥发性风味物质,其中醛类 3 种、醇类 4 种、酮类 6 种、酯类 6 种、烃类 17 种、醚类 1 种、酚类 1 种、杂环 5 种。从含量上看,含量最多的是烃类化合物,占 33.99%。其次是杂环类化合物 16.42%,酯类化合物 12.7%。由表 1 可知,样品 1、样品 2、样品 3、样品 4 中的挥发性风味物质的种类和含量都存在很大差别。从种类上看,样品 4 > 样品 3 > 样品 2 > 样品 1。这说明不同的干燥方式对枸杞的风味影响很大。

2.2 枸杞风味物质的主成分分析

主成分分析可以通过比较原始数据的相似性和差异性,对原始数据进行压缩,在不影响结果的同时,使数据变得更简洁^[11-12]。由表 1 可知,经不同干燥方式的枸杞含有的香气成分分为 9 类,但是这 9 类物质的种类和含量都不同。为了找出能够反映枸杞风味的代表性指标,对表 1 中的 9 类物质做主成分分析。

由表 2 和图 1 可得,第一主成份和第二主成分的特征值分别为 5.452、2.982,累积贡献率达 93.714%。通常,主成分贡献率累计超过 85% 时,可以用主成分代表原始数据^[13]。所以这两个主成分能够基本反映原变量的信息。

表 2 因子总方差解析结果

Table 2 The change of flavor substances in different processing conditions lamb

成分	合计	方差(%)	累积(%)
1	5.452	60.577	60.577
2	2.982	33.137	93.714
3	0.566	6.286	100.000
4	5.381E-16	5.979E-15	100.000
5	1.394E-16	1.549E-15	100.000
6	4.860E-17	5.400E-16	100.000
7	-4.952E-17	-5.502E-16	100.000
8	-8.307E-17	-9.230E-16	100.000
9	-2.001E-16	-2.224E-15	100.000

表 3 为各香气成分的公因子方差分析结果,各香气成分的公因子方差最小的为 0.885,说明提取的 2 个公因子能够很好地解释枸杞的风味品质。表 3 反映了旋转前后的主成分矩阵。某一主成分与变量的联系系数绝对值越大,则表示该主成分与变量关系越接近^[11]。因此在旋转前主成分矩阵中,醇类、酸类、酮类、烃类、酚类和杂环类化合物与第一主成分的变量关系更接近;而醛类、酯类和醚类则与第二主成分的变量关系更接近。在旋转后主成分矩阵中,醇类、酯类、烃类和杂环类化合物与第一主成分的变量关系更接近;而醛类、酸类、酮类、醚类和酚类

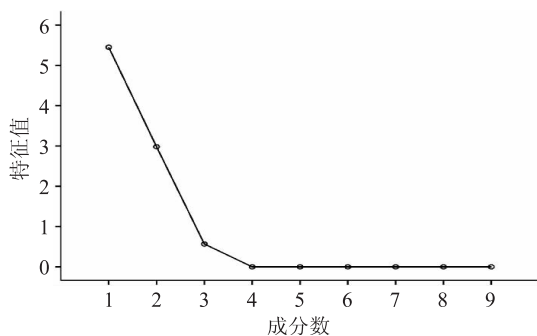


图 1 碎石图

Fig.1 Scree plot

化合物则与第二主成分的变量关系更接近。各香气成分的主成分经过旋转后,酸类、酮类和酚类化合物经过旋转正交后由第一主成分变到了第二主成分,而酯类化合物经过旋转正交后由第二主成分变到了第一主成分(主成分分析比较贡献率,旋转是一种运算过程,旋转后更准确)。

表 3 各香气成分的旋转主成分矩阵和公因子方差

Table 3 Rotating principle component matrix of each aroma components and the common factor variance

香气成分	旋转前主成分		旋转后主成分		公因子方差
	1	2	1	2	
醛类	0.228	-0.972	-0.400	-0.915	0.997
醇类	0.905	0.358	0.939	-0.256	0.947
酸类	-0.793	0.560	-0.299	0.924	0.943
酮类	0.966	-0.147	0.685	-0.697	0.955
酯类	0.634	0.799	0.926	0.179	0.890
烃类	0.840	0.432	0.931	-0.158	0.892
醚类	-0.607	0.761	-0.029	0.973	0.948
酚类	-0.951	0.270	-0.600	0.786	0.978
杂环	0.799	0.497	0.937	-0.082	0.885

主成分矩阵中,各香气成分的绝对值反映了其对主成分贡献率的大小,绝对值越大,则贡献率也越大。根据表 3,比较旋转后第一主成分中各香气成分的贡献率,结果为醇类 > 杂环类 > 烃类 > 酯类;而第二主成分中的 5 种香气成分的贡献率比较结果为醚类 > 酸类 > 醛类 > 酚类 > 酮类。

图 2 为旋转空间中的成分图。此图进一步明确了第一和第二主成分中各种香气成分所起的影响作用的异同。由图 2 可得,第一主成分中 4 种风味物质在主成分得分投影图中分为两簇,酯类单独为一簇,醇类、烃类和杂环类物质分为一簇。而第二主成分中的 5 种风味物质分为 3 簇,醚类、酸类和酚类为一簇,醛类单独为一簇,酮类单独为一簇。由此可知,第一主成分中的 4 种风味物质对于枸杞的风味影响的作用可分为 2 种,而第二主成分中的 5 种风味物质对于枸杞的风味影响的作用可分为 3 种。通过主成分分析,9 类风味物质对于枸杞风味的影响作用可分为 5 种,分别是酯类、醇类、烃类和杂环类物质,醚类、酸类和酚类,醛类,酮类产生的 5 种风味影响作用。

(下转第 388 页)

[78] European Food Safety Authority, Scientific Opinion on Fish Oil for Human Consumption. Food Hygiene, including Rancidity [J]. EFSA Journal 2010, 8(10):1874.

[79] 翁新楚, 董新伟, 任国谱, 等. EPA 和 DHA 的生理功能及其氧化稳定性[J]. 生物工程进展, 1994, 14(6):56-60.

[80] The Food and Drug Administration, Environmental Protection Agency. What You Need to Know About Mercury in Fish and Shellfish (Brochure) [EB/OL]. Available at: <http://www.fda.gov/food/resourcesforyou/consumers/ucm110591.htm>, accessed August

2014.

[81] The Food and Drug Administration, Environmental Protection Agency. Fish: What Pregnant Women and Parents Should Know [EB/OL]. Available at: <http://www.fda.gov/Food/FoodbornellnessContaminants/Metals/ucm393070.htm>, accessed August 2014.

[82] 王世勇, Marquez P, Langenbrunner J, 等. 创建健康和谐生活遏制中国慢性病流行[R]. 北京: 世界银行东亚与太平洋地区人类发展局, 2011.

(上接第 300 页)

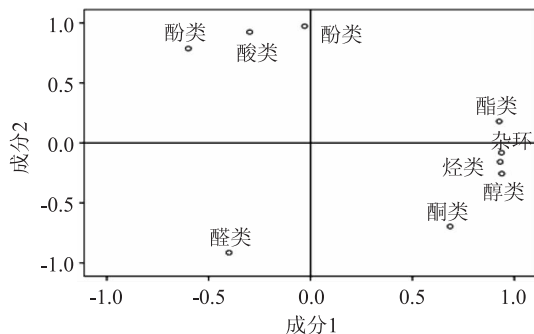


图 2 旋转空间中的成分图

Fig.2 The composition diagram of the rotating space

3 结论

本实验提供了一种测定枸杞挥发性风味物质的新方法, 此方法操作简便, 灵敏度高, 方便快捷, 所需样品量少, 为今后枸杞挥发性风味物质的测定打下基础。

通过比较样品 2、样品 3 与样品 4 的挥发性风味物质, 发现样品 2、样品 3 和样品 4 的风味物质差异很大。说明选择不同的干燥方式会显著影响枸杞的风味品质。通过比较样品 1、样品 2、样品 3 与样品 4 的挥发性风味物质, 发现样品 2、样品 3 和样品 4 比样品 1 的风味物质种类增多, 说明枸杞经干燥后, 挥发性风味物质明显增多。

第一主成份和第二主成分的累积贡献率达 93.714%, 能够基本反映原变量的信息。比较第一主成分中 4 种风味物质的贡献率, 结果为醇类 > 杂环类 > 烃类 > 酯类; 而在第二主成分中, 比较 5 种风味物质的贡献率, 结果为醛类 > 酸类 > 醛类 > 酚类 > 酮类。9 类风味物质对枸杞的影响作用可以分为 5 种, 分别是酯类, 醇类, 烃类和杂环类物质, 醛类、酸类和酚类, 醛类, 酮类产生的 5 种风味影响作用。

参考文献

[1] 李怀赫, 李明滨. 太阳能烘干枸杞的研究初探[J]. 干燥技术与设备, 2004, 4(2):102.

(上接第 377 页)

formation and oxidation by *Staphylococcus xylosus* strains from artisanal fermented sausages[J]. Letters in Applied Microbiology, 2000, 31(3):228-232.

[51] Fadda S, Vignolo G, Olive G. Tyramine degradation and tyramine histamine production by lactic acid bacteria and *Kocuria*

[2] 张业辉, 张桂, 孙卫东, 等. 枸杞中类胡萝卜素的提取研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(11):84.

[3] 张云霞, 王萍, 刘敦华. 枸杞活性成分的研究进展[J]. 农业科学研究, 2008, 29(2):79.

[4] Qiong Luo, Yizhong Cai, Jun Yan, et al. Hypoglycemic and hypolipidemic effects and antioxidant activity of fruit extracts from *Lycium barbarum* [J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 7:137-150.

[5] 洪荣, 金幼菊. 日本芳香心理学研究进展[J]. 世界林业研究, 2001, 14(3):60-65.

[6] 陆宁, 宛晓春. 固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术分析茉莉精油化学成分[J]. 中国食品添加剂, 2004(1):111-114.

[7] 唐启义, 冯明光. DPS 数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2006:727.

[8] D' Agostino M.F, Sanz J, Castro Martínez, et al. Statistical analysis for improving data precision in the SPME GC-MS analysis of black berry (*Rubus ulmifolius* Schott) volatiles [J]. Talanta, 2014, 125:248-256.

[9] Lu Xiao, Jiyun Lee, Zhang Gong, et al. HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. Food Chemistry, 2014, 151:31-39.

[10] Aumatell Riu M, Miró P, Cayuela Serra A, et al. Assessment of the aroma profiles of low-alcohol beers using HS-SPME-GC-MS [J]. Food Research International, 2014, 57:196-202.

[11] Campos Rodriguez, J., Buendía Escalona, et al. Dynamics of volatile and non-volatile compounds in cocoa (*Theobroma cacao* L.) during fermentation and drying processes using principal components analysis [J]. Food Research International, 2011, 44(1):250-258.

[12] Cheng H, Qin Z H, Guo X F, et al. Geographical origin identification of propolis using GC-MS and electronic nose combined with principal component analysis [J]. Food Research International, 2013, 51(2):813-822.

[13] He Y, Feng S, Deng X, et al. Study on loss less discrimination of varieties of yogurt using the Visible/NIR-spectroscopy [J]. Food Research International, 2006, 39(6):645-650.

strains [J]. Biotechnology Letters, 2001, 23(24):2015-2019.

[52] Zaman M Z, Abubar F, Jinapi S. Novel starter cultures to inhibit biogenic amines accumulation during fish sauce fermentation [J]. International Journal of Food Microbiology, 2011, 145(1):84-91.