

“巴山红”香椿不同发育时期挥发性物质分析

朱永清, 李 可, 袁怀瑜, 徐 瑞, 李华佳*

(四川省农业科学院农产品加工研究所, 四川 成都 610066)

摘 要: 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱结合主成分分析法测定“巴山红”香椿芽叶5个不同发育时期挥发性物质的组成特征, 从15个香椿芽叶样品中共检出44种挥发性物质。结果表明: 在不同发育时期挥发性组分的种类及相对含量具有明显差异, 嫩芽期以萜烯类为主, 芽叶期及新叶期含硫化物相对含量最高, 成熟叶及老叶期萜烯类和含硫化物相对含量相当; 在嫩芽期到芽叶期, 挥发性化合物变化较快, 对于嫩芽鲜销和加工品质稳定影响较大; 在5个不同发育时期对香椿芽叶呈味特性有较大影响的化合物种类和数量有明显差异, 影响较大的物质主要集中在醇类、酯类、醛类和萜烯类化合物。本研究较全面地呈现了“巴山红”香椿挥发性物质的构成及不同发育时期的呈味物质构成特征, 同时也为“巴山红”香椿尤其是成熟叶及老叶综合利用提供了理论依据。

关键词: “巴山红”香椿; 挥发性组分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱; 主成分分析

Analysis of Volatile Compounds in Developing Leaves of “Bashanhong” *Toona sinensis*

ZHU Yongqing, LI Ke, YUAN Huaiyu, XU Rui, LI Huajia*

(Institute of Agro-products Processing Science and Technology, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China)

Abstract: Headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and principal component analysis were used to determine the volatile compounds of “Bashanhong” *Toona sinensis* at five different developmental stages. Forty-four volatile compounds were detected in fifteen samples. It was indicated that there were significant differences in the species and relative contents of volatile compounds in developing leaves of *Toona sinensis*. The primary volatile components in tender buds were terpenes, while those during the bud-leaf period and during the juvenile leaf period were sulphur-containing compounds. The relative contents of terpenes and sulphur-containing compounds in mature and old leaves were similar. As the bud-leaf period proceeded to the juvenile leaf period, the species and relative contents of volatile compounds changed quite quickly, which greatly affected the quality stability of fresh and processed tender buds. The volatile compounds which had greater contributions to the aroma characteristics of “Bashanhong” *T. sinensis* were alcohol, ester, aldehyde and terpene. This research reveals the volatile profile of “Bashanhong” *T. sinensis* leaves as well as the composition of characteristic aroma compounds at different developmental stages, which could provide useful information for utilization and processing of mature and old leaves of “Bashanhong” *T. sinensis*.

Key words: “Bashanhong” *Toona sinensis*; volatile compounds; headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); principal components analysis (PCA)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624018

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 24-0118-06

引文格式:

朱永清, 李可, 袁怀瑜, 等. “巴山红”香椿不同发育时期挥发性物质分析[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 118-123.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624018. <http://www.spkx.net.cn>

ZHU Yongqing, LI Ke, YUAN Huaiyu, et al. Analysis of volatile compounds in developing leaves of “Bashanhong” *Toona sinensis*[J]. Food Science, 2016, 37(24): 118-123. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624018. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-08-23

基金项目: 四川省科技支撑计划项目 (2014NZ0004)

作者简介: 朱永清 (1968—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为果蔬贮藏加工。E-mail: zhuyongqing68@sina.com

*通信作者: 李华佳 (1982—), 女, 助理研究员, 硕士, 研究方向为果蔬贮藏加工。E-mail: huajia611@163.com

香椿 (*Toona sinensis*) 是我国特有的集食用、药用^[1-4]、材用和观赏价值于一身的名贵植物, 因其鲜嫩的口感、浓郁的香味而名誉中外, 在国外被称为“绿色保健菜”, 深受广大消费者喜爱^[5-7]。目前香椿的研究主要围绕在挥发性组分^[6,8-10]、功能营养成分^[11-15]及其贮藏加工^[5,16-17]等方面。挥发性成分是决定香椿特征香味的主要物质, 同时也是影响消费者对产品选择的最关键因素, 因此, 对香椿挥发性组分的研究显得尤为重要。挥发性物质在植物防御、通讯和/或抵制极端环境中发挥着重要的作用, 影响植物挥发性物质释放的因素有品种、发育时期、诱导因子、环境因素及各种胁迫^[18]。刘常金等^[6]采用气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 法研究了山东西牟红香椿、河南焦作红香椿和安徽太和黑油香椿等不同地区不同品种香椿挥发性化学组分, 其中山东西牟红香椿挥发性成分主要为噻吩类化合物 (61.613%) 和萜烯类化合物 (19.179%); 河南焦作红香椿挥发性成分主要为萜烯类化合物 (52.137%) 和噻吩类化合物 (32.054%); 安徽太和黑油香椿挥发性成分主要为萜烯类化合物 (74.880%) 和酯类化合物 (19.496%), 该研究表明不同种类香椿的香味物质较大差异, 并从化学本质上揭示了不同品种香椿呈味差异性机理。陈丛瑾等^[8,19]分析了香椿芽和叶2个不同时期挥发性组分的构成, 同时分析了同一品种香椿芽和叶的挥发性组分在种类和相对含量上的差异以及不同产地、时间香椿挥发性组分及活性成分的变化。以上研究多集中在对地域、气候环境、不同采收期对香椿挥发性组分的影响, 而尚未有对同一品种不同发育时期挥发性组分结构特征进行研究。

“巴山红”香椿是四川省大竹县的主栽香椿品种, 其产品色泽鲜艳、香味浓郁, 远销我国北方、沿海等市场, 随着近年来香椿种植面积不断增加, “巴山红”香椿嫩芽鲜销和调味食品加工逐渐发展成为当地的特色支柱产业。受传统消费习惯的影响, 目前香椿销售和加工原料多以嫩芽为主, 大量成熟叶、老叶等组织常被废弃, 香椿树资源利用率低, 加工原料受到限制。因此, 如何进一步深入研究和开发利用成熟叶、老叶等组织, 对于香椿加工产业的发展及环境保护都具有十分重要的意义。

影响香椿消费的关键因素包括营养和风味。何丹^[11]对不同种源香椿的粗纤维、单宁、氨基酸、脂肪酸、蛋白质、可溶性糖等营养指标进行分析, 发现香椿成熟叶及老叶的营养物质较香椿嫩芽有较大的增加, 从营养学角度为香椿成熟叶及老叶的加工利用提供了理论依据, 但目前对香椿成熟叶及老叶最主要的品质指标——挥发性组分构成和特色仍不明确。因此本实验采用顶空固相微萃取和GC-MS联用法检测“巴山红”香椿5个不同发

育时期样品挥发性物质, 并进行主成分分析 (principal components analysis, PCA), 分析“巴山红”香椿发育过程中挥发性成分变化规律, 了解不同发育时期挥发性组分构成及呈味特性, 为“巴山红”香椿综合利用、尤其是成熟叶及老叶的利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

香椿样品于2015年采集自四川省大竹县二郎乡新建村, 选取5株香椿树作为取样植株, 摘取5个不同发育时期的“巴山红”香椿芽、叶, 如表1所示。样品采集后置于放有冰袋的泡沫盒内, 5 h左右运输至四川省农业科学院农产品加工研究所实验室, 备用。

NaCl (分析纯) 天津北辰方正试剂厂。

表1 5个不同发育时期样品采收时间及性状特征

Table 1 Picking time and feature description of buds and leaves of “Bashan hong” *Toona sinensis* at five different developmental stages

时期	采样时间	特征描述
嫩芽期	3月1日	颜色为紫红色
芽叶期	3月4日	香椿芽部分发育为叶片, 表面颜色为深红色
新叶期	3月14日	香椿芽完全发育成香椿叶, 叶面颜色红绿参半
成熟叶期	3月22日	叶面颜色完全转为嫩绿色
老叶期	3月30日	叶面转为深绿色, 叶脉清晰

1.2 仪器与设备

GC-2010型GC-MS联用仪 日本岛津公司; 顶空固相微萃取装置 (包括手持式手柄、50/30 μm 二甲基苯/聚二甲基硅氧烷 (divinylbenzene/polydimethylsiloxane, DVB/PDMS) 萃取头、20 mL顶空瓶) 美国Supelco公司; DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 常州迈科诺仪器有限公司; 900超低温冰箱 美国赛默飞世尔科技公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

将样品收集至样品袋中密封, 于一80 $^{\circ}\text{C}$ 超低温冰箱速冻4 h后立即打浆, 称取5.0 g样品于20 mL进样瓶中, 加入1 g NaCl, 用密封垫密封, 混匀后于40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅平衡5 min, 萃取30 min, 将萃取好的探头插入进样口解吸5 min, 每个时期样品做3个重复。

1.3.2 GC-MS条件

色谱柱: J&W DB-5石英毛细柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 载气He; 进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$; 不分流; 柱流量1 mL/min; 升温程序: 柱温40 $^{\circ}\text{C}$, 保持2 min, 以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至180 $^{\circ}\text{C}$, 保持2 min, 然后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至230 min, 保持5 min; 电子能量70 eV; 接口温度280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$; 扫描方式为全扫描; 质量扫描范围m/z 40~500。

通过比较挥发性风味成分的MS数据与计算机标准谱图库NIST 05.LIB中的数据进行组分定性,采用面积归一化法计算各成分的相对含量。采用XLSTAT 2010数据分析软件^[20-21]进行PCA。

2 结果与分析

2.1 “巴山红”香椿不同发育时期挥发性组分及特征化合物分析

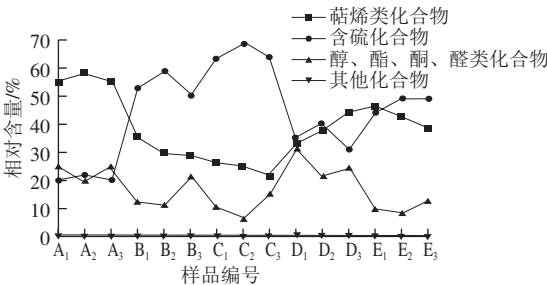
表2 “巴山红”香椿不同发育时期挥发性物质相对含量
Table 2 Relative percentage of volatile compounds during the development of “Bashanhong” *Toona sinensis* leaves

编号	名称	嫩芽期	芽叶期	新叶期	成熟叶期	老叶期
1	硫化丙烯	14.47±0.41	11.58±1.27	11.60±0.78	15.36±2.11	26.49±1.71
2	己醛	4.88±0.55	2.95±0.70	0.24±0.24	4.42±0.30	0.89±0.50
3	2-己烯醛	/	/	/	0.29±0.06	/
4	青叶醛	12.02±1.13	7.70±0.98	4.94±0.72	17.53±2.10	8.43±0.93
5	2,4-二甲基噻吩	4.47±0.58	26.67±2.26	29.13±1.80	15.55±0.94	16.96±0.78
6	正己酸乙酯	/	0.24±0.24	/	0.01±0.01	/
7	乙酸叶醇酯	0.50±0.12	0.25±0.03	0.51±0.26	0.43±0.03	/
8	甲酸异戊酯	/	/	/	0.88±0.14	0.07±0.04
9	丙酸戊酯	/	/	/	0.02±0.01	/
10	丙烯酸正丙酯	/	/	/	0.31±0.17	/
11	3,4-二甲基噻吩	1.75±0.42	15.73±1.31	24.57±1.20	4.73±0.03	4.12±0.77
12	异丁酸叶醇酯	/	/	/	0.17±0.01	/
13	β -环柠檬醛	0.25±0.07	0.07±0.02	/	0.13±0.02	0.10±0.01
14	异戊酸叶醇酯	/	/	/	0.05±0.03	/
15	壬酸甲酯	3.32±0.25	2.45±1.13	2.98±0.97	0.70±0.24	/
16	(-)- α -葑烯茄油烯	1.85±0.27	0.90±0.19	1.56±0.39	0.12±0.07	0.01±0.01
17	(-)- α -葑烯	0.79±0.14	/	0.4±0.04	1.91±0.10	1.51±0.16
18	β -波旁烯	0.44±0.06	/	/	0.35±0.02	0.05±0.03
19	β -石竹烯	2.35±0.20	3.39±0.26	3.36±0.65	12.98±1.25	17.24±1.83
20	α -紫罗酮	/	/	/	0.11±0.01	/
21	α -古芸烯	0.04±0.02	0.16±0.06	/	0.19±0.01	/
22	(+/-)- β -反-佛手油柑	/	/	/	0.11±0.01	/
23	香树烯	/	/	/	0.35±0.07	0.42±0.08
24	α -律草烯	1.21±0.06	0.95±0.10	0.59±0.12	1.35±0.19	0.54±0.20
25	蛇麻烯	/	/	/	0.27±0.07	/
26	8,14-环氧柏木烷	5.52±0.34	3.47±0.24	1.57±0.10	1.82±0.10	1.16±0.02
27	(+)- β -瑟林烯	19.09±0.58	9.65±0.73	7.72±0.47	7.48±0.51	8.45±0.12
28	α -瑟林烯	21.24±0.78	10.73±0.75	8.77±0.51	7.40±0.63	7.85±0.36
29	环戊烷-3'-螺-3-环[3.1.0.0(2,4)]己烷-6'-螺-环戊烷	/	/	/	0.19±0.02	0.04±0.04
30	人参萜醇	0.36±0.18	0.34±0.03	/	0.15±0.01	/
31	(+)- δ -杜松萜醇	1.12±0.18	0.31±0.14	0.21±0.04	0.02±0.01	/
32	去氢白菖烯	2.09±0.07	1.11±0.13	0.89±0.09	2.61±0.34	2.97±0.04
33	1-(4-甲基苯基)-3-丁烯-1-醇	0.29±0.03	0.07±0.03	0.10±0.02	0.07±0.02	/
34	α -二去氢菖蒲烯	0.26±0.04	0.18±0.01	0.16±0.02	0.43±0.07	0.29±0.07
35	β -榄香烯	/	/	/	0.12±0.03	/
36	顺-2-戊烯	/	/	0.09±0.06	0.19±0.06	/
37	表蓝桉醇	1.49±0.14	0.90±0.09	0.48±0.13	0.16±0.08	/
38	4-正辛基苯乙酮	/	/	/	0.03±0.03	/
39	表桉叶油醇	0.14±0.02	0.07±0.01	0.01±0.01	0.10±0.03	/
40	α -法呢烯	/	/	/	0.09±0.04	0.10±0.05
41	异甜菊醇	/	/	/	0.31±0.16	1.09±0.22
42	α -姜黄烯	/	/	/	0.12±0.06	0.19±0.11
43	苯甲醛	/	/	/	0.05±0.03	0.02±0.02
44	愈创奥	/	0.13±0.03	0.15±0.10	0.47±0.10	1.00±0.38

注:表中数据为3个平行样统计,以 $\bar{x}\pm s$ 表示;/:未检出。

香椿中挥发性物质的种类及其相对含量决定着香椿的呈味特点,通过GC-MS对5个不同发育时期“巴山红”香椿样品挥发性物质进行检测,共检出44种挥发性物质,采用面积归一化法计算各物质的相对含量,结果见表2。“巴山红”香椿不同发育时期中均含有的挥发性物质有硫化丙烯、2,4-二甲基噻吩、3,4-二甲基噻吩、己醛、青叶醛、 β -石竹烯、(+)- β -瑟林烯、 α -瑟林烯、8,14-环氧柏木烷、去氢白菖烯等,且相对含量较高。嫩芽期样品检出23种化合物,(+)- β -瑟林烯、 α -瑟林烯、8,14-环氧柏木烷相对含量高于其他4个时期;芽叶期样品检出23种化合物,新叶期样品检出22种化合物,芽叶期和新叶期样品中2,4-二甲基噻吩相对含量高于其他3个时期;成熟叶期样品检出44种化合物,青叶醛相对含量高于其他4个时期;老叶期样品检测出25种化合物,硫化丙烯、 β -石竹烯相对含量高于其他4个时期。对不同发育时期“巴山红”香椿芽(叶)挥发性物质的种类和相对含量分析发现,不同发育时期其挥发性物质的组成具有明显差异,这与陈从瑾等^[8]的研究结果较一致。芽叶期和新叶期的组分种类和总体特征相似,成熟叶时期的挥发性组分种类最多。

2.2 “巴山红”香椿不同发育时期挥发性化合物分类构成及变化分析



A、B、C、D、E分别代表嫩芽、芽叶、新叶、成熟叶及老叶样品,同一字母的不同数字下标为同一时期的平行样编号,如A₁、A₂、A₃为嫩芽期3个平行样编号。

图1 “巴山红”香椿5个不同发育时期3大类主要挥发性化合物的相对含量

Fig. 1 Relative contents of three major groups of volatile compounds during the development of “Bashanhong” *Toona sinensis* leaves

5个不同发育时期挥发性化合物可分为以下几类:萜烯类、含硫化合物、醛类、酯类、醇类、酮类等,其中醇类1种、酮类1种、酯类8种、醛类4种、萜烯类24种、含硫化合物3种、其他化合物3种。由图1可知,在“巴山红”香椿的不同发育时期,醇、酯、酮、醛类,含硫化合物,萜烯类化合物的相对含量也具有明显变化和差异。

在嫩芽期,萜烯类化合物相对含量最高,达到60%左右,含硫化合物和醇、酯、酮、醛类相对含量各占20%左右,该时期挥发性成分构成与河南焦作红油香椿

嫩芽较为相似(萜烯类化合物含量最高,其次为含硫化化合物)^[6];随着叶片的发育,芽叶期和新叶期含硫化化合物相对含量增长迅速,达到60%~70%,萜烯类化合物相对含量下降到30%左右,醇、酯、酮、醛类相对含量也有所下降,芽叶期和新叶期与山东西牟红香椿嫩芽的物质构成较接近^[6];到达成熟叶期,萜烯类化合物相对含量稍有增长,维持在40%左右,含硫化化合物相对含量有较大幅度下降,醇、酯、酮、醛类物质有所增长,在该时期,三大类物质的相对含量较为平均,均占到30%~40%;当叶片发育到老叶期时,萜烯类和含硫类化合物稍有增长且相对含量相当,醇、酯、酮、醛类物质相对含量下降到10%左右。在“巴山红”香椿发育的5个时期,萜烯类化合物相对含量由最初占据优势的化合物逐渐降低,到后期又有所增加;含硫化化合物相对含量经历了由低相对含量变为优势化合物,再有所降低的过程;而醇、酯、酮、醛类化合物一直处于不断的变化调整的过程,其中在成熟叶期稍高于其他时期,且由表2可知,主要是醛类化合物(青叶醛)相对含量较高。

醇、酯、酮、醛及萜烯类物质主要赋予了香椿的青草味(青叶醛)及香味(乙酸叶醇酯、 β -石竹烯)等^[22-23],而含硫化化合物如硫化丙烯赋予香椿辛辣、刺激的气味^[24-25],因此,从相对含量上来看,在嫩芽期,产生清香味物质的相对含量最高;在芽叶期和新叶期,产生辛辣味和刺激性气味的物质相对含量最高;在成熟叶期和老叶期,产生辛辣味和清香味物质相对含量较为平均,其中期香味组成较为协调和丰富。在“巴山红”香椿芽叶的5个发育时期中,初期挥发性化合物变化非常快,嫩芽期和芽叶期间隔只有3~4 d,对于嫩芽鲜销和加工品质稳定影响较大。

2.3 “巴山红”香椿不同发育时期挥发性物质PCA

利用软件XLSTAT 2010对15个香椿样品的44种挥发性物质进行PCA,得到主成分的特征值和贡献率如表3所示,主成分载荷矩阵如表4所示。

表3 主成分的特征值及其贡献率
Table 3 Eigenvalues and cumulative contribution rates of principal components

指标	主成分			
	1	2	3	4
特征值	16.875	11.318	6.317	2.342
贡献率/%	38.352	25.722	14.356	5.322
累计贡献率/%	38.352	64.073	78.430	83.752

前4个主成分特征值分别为16.875、11.318、6.317、2.342均大于1,方差贡献率分别为38.352%、25.722%、14.356%、5.322%,根据PCA一般提取主成分包含80%以上信息原理,前4个主成分包含了44种挥发性物质的绝大部分信息,累计贡献率达到83%以上。

表4 “巴山红”香椿挥发性物质主成分载荷矩阵

Table 4 Principal component loading matrix of volatile compounds in “Bashanhong” *Toona sinensis*

编号	名称	主成分			
		1	2	3	4
1	硫化丙烯	0.325	-0.472	-0.673*	0.194
2	正己醛	0.243	0.872*	-0.142	-0.056
3	2-己烯醛	0.879*	0.330	0.311	0.133
4	青叶醛	0.728*	0.608	-0.080	0.166
5	2,4-二甲基噻吩	-0.178	-0.629	0.721*	-0.136
6	正己酸乙酯	-0.167	0.073	0.244	-0.338*
7	乙酸叶醇酯	-0.117	0.546*	0.407	0.091
8	顺-2-戊烯	0.620*	0.174	0.444	0.179
9	甲酸异戊酯	0.919*	0.272	0.230	0.056
10	丙酸戊酯	0.770*	0.311	0.351	0.161
11	丙烯酸正丙酯	0.730*	0.321	0.380	0.395
12	3,4-二甲基噻吩	-0.453	-0.400	0.757*	-0.074
13	异丁酸叶醇酯	0.879*	0.279	0.198	-0.249
14	β -环柠檬醛	0.076	0.641*	-0.600	0.018
15	异戊酸叶醇酯	0.709*	0.311	0.344	0.465
16	壬酸甲酯	-0.632*	0.480	0.269	-0.032
17	(-)- α -萜烯油烯	-0.726*	0.458	0.129	0.100
18	(-)- α -蒎烯	0.869*	-0.016	-0.414	0.043
19	β -波旁烯	0.321	0.822*	-0.354	0.093
20	β -石竹烯	0.741*	-0.487	-0.423	-0.056
21	α -紫罗酮	0.874*	0.276	0.192	-0.265
22	α -古芸烯	0.429	0.414	0.374	-0.416
23	(+/-)- β -反-佛手油柑	0.900*	0.319	0.273	0.011
24	香树烯	0.794*	-0.347	-0.353	0.124
25	α -律草烯	0.326	0.729*	-0.106	-0.445
26	蛇麻烯	0.807*	0.254	0.195	-0.321
27	8,14-环氧柏木烷	-0.502	0.785*	-0.264	-0.089
28	(+)- β -瑟林烯	-0.467	0.677*	-0.528	0.076
29	α -瑟林烯	-0.529	0.696*	-0.434	0.047
30	环戊烷-3'-螺三[3.1.0.0 (2,4)]己烷-6'-螺环戊烷	0.941*	0.201	0.149	-0.053
31	人参萜醇	-0.259	0.638*	-0.030	-0.224
32	(+)- δ -杜松萜烯	-0.542	0.707*	-0.320	0.091
33	去氢白菖烯	0.639	-0.038	-0.754*	-0.00/6
34	1-(4-甲基苯基)-3-丁烯-1-醇	-0.394	0.800*	-0.208	0.105
35	α -二氢菖蒲烯	0.769*	0.220	-0.320	-0.231
36	β -榄香烯	0.848*	0.295	0.270	-0.125
37	表蓝桉醇	-0.653	0.722*	-0.073	-0.021
38	4-正辛基苯乙醇	0.556	0.284	0.373	0.614*
39	表桉叶油醇	0.083	0.955*	-0.044	0.134
40	α -法呢烯	0.630*	-0.296	-0.372	0.019
41	异甜菊醇	0.396	-0.598*	-0.562	0.221
42	α -姜黄烯	0.500	-0.372	-0.412	-0.206
43	苯甲醛	0.635*	-0.052	-0.167	-0.604
44	愈创奥	0.442	-0.551*	-0.387	0.139

注: *.各主成分的主要指标。

由表4可知,主成分1反映的指标主要指向酯类、醛类和萜烯类物质;主成分2反映的指标主要指向醇类、酯类、醛类和萜烯类;主成分3反映的指标主要指向含硫化化合物和萜烯类化合物;主成分4反映的指标主要指向酯类和酮类化合物。这也可以说明,对“巴山红”香椿不同时期香味影响较大的物质最主要集中在醇类、酯类、醛类和萜烯类化合物。

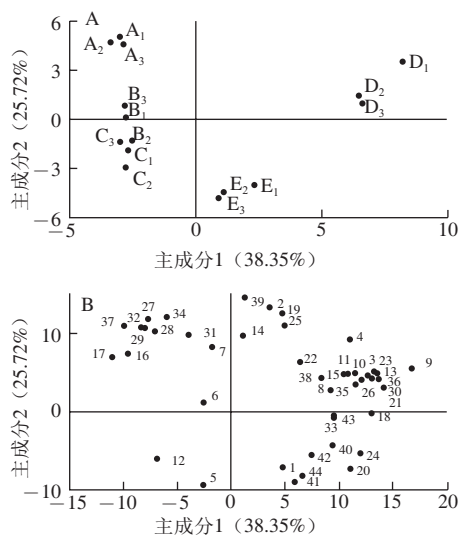


图2 “巴山红”香椿5个不同发育时期15个样品(A)和44种挥发性物质(B)主成分散点图

Fig. 2 PCA biplots for 15 samples of “Bashanhong” *Toona sinensis* at different developmental stages (A) and 44 identified volatile components (B) in them

由图2A可知,同一时期采收的香椿样本能够较好地聚在一簇,而不同时期香椿样本之间分开较远,该结果也表明同一发育时期采收的平行样品之间重复性较好,不同发育时期样品之间挥发性物质构成具有明显差异。

由图2B可知,对不同发育时期样品呈味特性有较大影响的化合物有明显差异。影响嫩芽期的风味物质主要集中在第2象限离原点较远的位置,影响力较大的有8,14-环氧柏木烷、(+)- δ -杜松萜烯、 α -蒎烯、表蓝桉醇、1-(4-甲基苯基)-3-丁烯-1-醇;影响芽叶期的主要在第2、第3象限离原点较近的位置,影响力较大的有正己酸乙酯、壬酸甲酯、(-)- α -萜烯油烯;影响新叶期的主要集中的在第3象限,主要有2,4-二甲基噻吩、3,4-二甲基噻吩;影响成熟叶期的物质主要集中在第1象限靠原点较远的位置,影响力较大的有戊烷-3'-螺三环[3.1.0.0(2,4)]己烷-6'-螺环戊烷、(+/-)- β -反-佛手油柑、甲酸异戊酯、2-己烯醛、 β -榄香烯、 α -紫罗酮、顺-2-戊烯、4-正辛基苯乙酮、蛇麻烯、异丁酸叶醇酯、丙酸戊酯、异戊酸叶醇酯、 α -二氢莰烯;影响老叶期的主要在第4象限靠近原点较远的位置,影响力较大的有异甜菊醇、愈创奥和硫化丙烯。

3 结论

采用顶空固相微萃取结合GC-MS分析了“巴山红”香椿5个不同发育时期挥发性物质的组成特征,从“巴山红”香椿由嫩芽发育到老叶的5个时期15个样品中共检测到44种化学组分,在不同的发育时期挥发性组分的种

类及相对含量具有明显差异,这种差异导致“巴山红”香椿在不同发育时期感官风味上呈现出一定差别。在嫩芽到芽叶期,挥发性化合物变化非常快,对于嫩芽鲜销和加工品质稳定影响较大。该结果也说明采用单一发育时期香椿挥发性物质构成表征香椿挥发性物质图谱存在一定的局限性。采用PCA有效实现数据降维^[26],结果显示,在“巴山红”香椿不同发育时期挥发性化合物的种类和相对含量变化较大,对呈味特性影响较大的物质最主要集中在醇类、酯类、醛类和萜烯类化合物。

在“巴山红”香椿不同发育阶段,萜烯类化合物或含硫化合物是相对含量较高的物质,但是,香味的呈现受到化合物种类和相对含量及其嗅觉阈值等多种因素的影响,是多种呈味物质相互协调的综合反映,构成复杂,因此,有关不同发育时期挥发性物质的变化及其对呈味特性的影响仍需进一步研究。

参考文献:

- [1] WANG Chengyuan, LIN Kaihuang, YANG C J, et al. *Toona sinensis* extracts induced cell cycle arrest and apoptosis in the human lung large cell carcinoma[J]. The Kaohsiung Journal of Medical Sciences, 2010, 26(2): 68-75. DOI:10.1016/S1607-551X(10)70010-3.
- [2] HSEU Y C, CHANG W H, CHEN C H, et al. Antioxidant activities of *Toona sinensis* leaves extracts using different antioxidant models[J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(1): 105-114. DOI:10.1016/j.fct.2007.07.003.
- [3] CHANG H L, HSU H K, SU J H, et al. The fractionated *Toona sinensis* leaf extract induces apoptosis of human ovarian cancer cells and inhibits tumor growth in a murine xenograft model[J]. Gynecologic Oncology, 2006, 102(2): 309-314. DOI:10.1016/j.ygyno.2005.12.023.
- [4] YANG H L, CHANG W H, CHIA Y C, et al. *Toona sinensis* extracts induces apoptosis via reactive oxygen species in human promyelocytic leukemia cells[J]. Food and Chemical Toxicology, 2006, 44(12): 1978-1988. DOI:10.1016/j.fct.2006.06.027.
- [5] 朱永清, 袁怀瑜, 高佳, 等. 不同商品包装材料对红香椿MAP保鲜效果的影响[J]. 西南农业学报, 2014, 27(4): 1695-1699.
- [6] 刘常金, 张杰, 周争艳, 等. GC-MS分析比较3个特产香椿品种的挥发性成分[J]. 食品科学, 2013, 34(20): 261-267. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201320055.
- [7] 张伟. 香椿叶有效成分的提取分离及其生物活性[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [8] 陈丛瑾, 杨国恩, 袁列江, 等. HS-SPME/GC-MS法分析香椿芽、叶的挥发性化学成分[J]. 精细化工, 2009, 26(11): 1080-1084. DOI:10.13550/j.jxhg.2009.11.022.
- [9] 刘信平, 张弛, 余爱农, 等. 香椿挥发性化学成分研究[J]. 精细化工, 2008, 25(1): 41-44. DOI:10.13550/j.jxhg.2008.01.023.
- [10] MU Ruimin, WANG Xiangrong, LIU Sixiu, et al. Rapid determination of volatile compounds in *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. by MAE-HS-SPME followed by GC-MS[J]. Chromatographia, 2007, 65(7): 463-467. DOI:10.1365/s10337-007-0183-0.
- [11] 何丹. 8个种源香椿的营养动态变化分析[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006.
- [12] 王赵改, 陈丽娟, 张乐, 等. 不同采收期红油香椿营养成分和抗氧化活性分析[J]. 食品科学, 2015, 36(4): 158-163. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201504030.

- [13] 李秀信, 王建华, 刘莉丽, 等. 微波辅助提取香椿叶黄酮工艺的研究[J]. 中国食品学报, 2012, 12(1): 46-51. DOI:10.16429/j.1009-7848.2012.01.009.
- [14] CHEN H M, WU Yangchang, CHIA Y C, et al. Gallic acid, a major component of *Toona sinensis* leaf extracts, contains a ROS-mediated anti-cancer activity in human prostate cancer cells[J]. Cancer Letters, 2009, 286(2): 161-171. DOI:10.1016/j.canlet.2009.05.040.
- [15] CHENG K W, YANG R Y, TSOU S L C, et al. Analysis of antioxidant activity and antioxidant constituents of Chinese toon[J]. Journal of Functional Foods, 2009, 1(3): 253-259. DOI:10.1016/j.jff.2009.01.013.
- [16] 李秀信, 张院民, 杨秀萍. 浅谈香椿资源的开发利用[J]. 陕西林业科技, 2001(2): 38-40.
- [17] 李琳, 钱春桃. 香椿贮藏保鲜方法研究进展[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(34): 12296-12298.
- [18] 张鹏英. 番茄挥发性物质在不同发育时期的变化及其对寡糖诱导因子响应的差异[D]. 济南: 山东大学, 2008.
- [19] 陈丛瑾. 香椿有效成分的提取纯化和生物活性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2010.
- [20] 于单. 中国不同香型白酒香气物质的鉴定研究[D]. 上海: 上海应用技术学院, 2015.
- [21] 余远斌, 舒畅, 肖作兵, 等. GC-MS/GC-O结合化学计量学方法研究不同产地阿胶的关键香气组分[J]. 现代食品科技, 2016, 32(2): 269-275. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.2.039.
- [22] CULLERÉ L, FELIPE S J, JUAN C. Characterisation of aroma active compounds of Spanish saffron by gas chromatography-olfactometry: quantitative evaluation of the most relevant aromatic compounds[J]. Food Chemistry, 2011, 127(4): 1866-1871. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.02.015.
- [23] HÖGNADÓTTIR Á, ROUSEFF L R. Identification of aroma active compounds in orange essence oil using gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 998(1): 201-211. DOI:10.1016/S0021-9673(03)00524-7.
- [24] 刘玉平, 孙宝国. 含硫食用香料的合成及应用[J]. 中国食品添加剂, 2003(6): 82-84.
- [25] 李聚英, 王军, 戴蕴青, 等. 香椿特征香气组成及其在贮藏中变化的研究[J]. 北京林业大学学报, 2011, 33(3): 127-131.
- [26] 唐启义, 冯明光. DPS数据处理系统[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 727.