

南京盐水鸭挥发性风味成分的定量结构 - 保留相关性

堵锡华, 陈 艳, 董黎明
(徐州工程学院化学化工学院, 江苏 徐州 221008)

摘 要: 为能得到预测风味化合物保留指数的模型, 采用定量结构-保留相关性(OSRR)方法研究盐水鸭风味化合物的分子结构与其卡瓦茨保留指数(KI)之间的关系, 计算得到的拓扑指数(分子形状指数和电性拓扑态指数)与风味化合物的保留指数回归分析, 对 53 个含氧类化合物、24 个烃类化合物、21 个萜烷及含其他杂原子类化合物建立模型的相关系数分别为 0.981、0.992 和 0.941, 均属于显著性相关, 利用前 2 个方程计算得到的含氧类化合物、烃类化合物的估算值与实验值基本吻合。对 3 个预测模型进行留一法稳定性检验, 得到的相关系数检验值基本在控制范围内, 总体稳定性良好, 表明本法对盐水鸭风味化合物的性质研究较为理想。

关键词: 拓扑指数; 保留指数; 挥发性风味成分; 南京盐水鸭; 定量结构-保留相关性

Quantitative Structure-Retention Relationship Analysis on Volatile Flavor Compounds of Nanjing Water Boiled Salted Duck

DU Xi-hua, CHEN Yan, DONG Li-ming
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: In order to establish a model to predict the retention index of volatile flavor compounds in Nanjing water boiled salted duck, quantitative structure-retention relationship (QSRR) analysis was employed to analyze the relationship between Kováts retention index (KI) of volatile flavor compositions and their molecular structures, quantified as the molecular shape indices (mK) and electro topological state indexes (E_n) calculated by self-compiled program. Regression models were established on the data of 53 oxygen containing compounds, 24 hydrocarbons, 21 terpenes and heteroatom compounds, with their correlation coefficient 0.981, 0.992 and 0.941, respectively. The predicted retention index of oxygen containing compounds and hydrocarbons were in accord with the experimental ones. The three predictive models were tested using leave-one-out cross-validation method, and showed good stability and correlation coefficient. These results indicated that QSRR method could be employed to study the properties of volatile flavor compositions in Nanjing water boiled salted duck.

Key words: topological index; retention index; volatile flavor compounds; nanjing water boiled salted duck; quantitative structure-retention relationship

中图分类号: TS251.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)24-0300-05

盐水鸭是南京久负盛名的地方特产, 至今已有一千多年的历史, 它风味独特, 具有明显的特点。长期以来, 对盐水鸭研究主要集中于加工工艺方面^[1], 对其风味成分研究并不多见, 刘源等^[2]采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气质联用(GC-MS)分析技术对南京盐水鸭挥发性风味化合物检测分析, 发现它含有 98 种独特风味的

化合物, 种类远高于其他鸭肉品种^[3], 正是南京盐水鸭的风味物质相当丰富, 近年来对它的研究也逐步受到人们的关注和重视。定量构效关系研究在环境污染物的毒性、药物的抗肿瘤活性等研究已被广泛应用^[4-7], 但将其应用于南京盐水鸭风味成分的性质研究未见报道, 为研究风味化合物分子的结构与保留性质之间的关系, 从

收稿日期: 2010-08-05

基金项目: 江苏省青蓝工程科研基金项目(QL20072); 江苏省高校自然科学研究项目(09KJD150012);

徐州市科技计划研究项目(XM08C015)

作者简介: 堵锡华(1963—), 男, 教授, 本科, 主要从事药物、食品构效关系研究。E-mail: dxh@xzit.edu.cn

而建构理想的预测保留指数的数学模型,在前面工作^[18-9]的基础上,利用相关自编程序计算得到的分子形状指数和电性拓扑态指数,对南京盐水鸭风味化合物的卡瓦茨保留指数(KI)进行回归分析,这对研究开发新型的风味化合物产品有较好的实际意义。

1 分子形状指数和电性拓扑态指数的计算

南京盐水鸭风味化合物的分子结构式用 Chemoffice 2005 软件中 Chem 3D Ultra 9.0 构建获得,然后利用 Chem 3D 中的分子力学 MM2 方法进行能力的优化输入文件,在 MATLAB 环境条件下,调用文件中的分子结构式,利用根据文献[10]自编程序计算得到的分子形状指数和电性拓扑态指数作为分子结构描述符,用 SPSS 13.0 软件优化筛选,并对这些分子的卡瓦茨保留指数统计回归分析,用 Origin 7.5 制作了实验值与估算值的关系图。

分子形状指数是反映分子形状或立体空间拓扑结构

一种参数,而电拓扑状态指数则蕴含分子中非氢原子的固有特性、成键价态信息以及各原子类型的局部拓扑环境等分子结构信息,所以它能反映出非氢原子之间的电性相互作用与拓扑相互作用^[11]。由于风味化合物的性质与其结构密切相关,为此考察文献[2]采用 GC-MS 分析检测南京盐水鸭具有的 98 种风味化合物成分的卡瓦茨保留指数与分子结构的关系,采用文献[10]自编程序软件计算得到了分子形状指数和电性拓扑态指数^[12],把这些系列指数作为分子结构描述符,用 SPSS 统计分析软件对此进行优化分析筛选,对 53 种含氧化合物,选取了分子形状指数中的 3 种 K_1 、 K_2 和 K_4 、电性拓扑态指数中的 5 种描述符 I_6 、 I_7 、 I_9 、 I_{13} 和 I_{16} 作为变量与保留指数进行回归;对 24 种烃类化合物和 21 种萜烯类及含其他杂原子的化合物,则各选取了电性拓扑态指数的 6 种描述符 I_2 、 I_3 、 I_6 、 I_7 、 I_8 、 I_9 以及 I_1 、 I_2 、 I_3 、 I_6 、 I_7 、 I_{16} 作为变量与保留指数进行回归;发现拓扑指数与保留指数之间有良好的相关性,结果见表 1。

表 1 指数与盐水鸭挥发性风味成分保留指数的相关性

Table 1 Correlation between topological indices and KI of volatile flavor compounds of water boiled salted duck

序号	含氧化合物	K_1	K_2	K_4	I_6	I_7	I_9	I_{13}	I_{16}	KI(实验值)
1	乙酸	2.054	1.148	0.016	0	0	0	7.417	9.000	591
2	丁酸	3.963	2.999	0.669	0	0	0	7.914	9.599	790
3	戊酸	4.937	3.963	1.344	0	0	0	8.045	9.758	879
4	己酸	5.918	4.937	2.116	0	0	0	8.140	9.874	966
5	庚酸	6.904	5.918	2.945	0	0	0	8.213	9.962	1053
6	苯甲酸	2.729	2.527	1.125	0	8.296	0.331	8.385	10.201	1151
7	壬酸	8.883	7.892	4.709	0	0	0	8.316	10.088	1246
8	丙酮	2.091	1.183	0.010	0	0	0	0	9.444	569
9	2-丁酮	3.037	2.091	0.180	0	0	0	0	9.813	599
10	1-乙酰基-2-丙酮	3.636	2.771	0.903	0	0	0	0	20.067	861
11	2-庚酮	5.958	4.976	2.148	0	0	0	0	10.319	888
12	2,3-辛二酮	6.375	5.445	2.973	0	0	0	0	21.056	984
13	3-辛酮	6.943	5.958	2.979	0	0	0	0	10.687	988
14	苯乙酮	2.756	2.555	1.145	0	9.227	0.776	0	10.645	1064
15	2-壬酮	7.932	6.943	3.849	0	0	0	0	10.476	1091
16	3-甲基丁醛	4.002	3.037	0.693	0.949	0	0	0	9.615	651
17	2-甲基丁醛	4.002	3.037	0.693	0.972	0	0	0	9.736	663
18	戊醛	4.002	4.830	1.103	0.962	0	0	0	9.564	694
19	2-甲基-2-丁烯醛	2.695	2.789	0.539	2.604	0	0	0	9.668	746
20	己醛	4.976	5.830	2.002	0.982	0	0	0	9.680	799
21	糠醛	2.026	1.818	0.514	5.403	0	0	0	9.774	834
22	2-己烯醛	3.557	5.570	1.762	4.201	0	0	0	9.593	857
23	庚醛	5.958	6.830	2.948	0.996	0	0	0	9.768	903
24	苯乙醛	2.756	3.151	1.412	0.912	9.675	1.077	0	9.974	961
25	辛醛	6.943	7.830	3.916	1.006	0	0	0	9.838	1005
26	2-甲基-2-乙烯醛	5.362	5.702	2.759	2.947	0	0	0	10.174	1011
27	(E,E)-2,4-庚二烯醛	3.358	6.310	2.452	7.789	0	0	0	9.647	1013
28	2-辛烯醛	5.362	7.570	3.663	4.310	0	0	0	9.751	1062
29	壬醛	7.932	8.830	4.895	1.014	0	0	0	9.894	1107
30	(E)-2-壬烯醛	6.291	8.570	4.640	4.342	0	0	0	9.807	1161
31	(Z)-4-癸烯醛	7.232	9.570	5.625	5.250	0	0	0	9.906	1198
32	癸醛	8.922	9.830	5.881	1.020	0	0	0	9.940	1208

续表 1

序号	含氧化合物	K_1	K_2	K_4	I_6	I_7	I_9	I_{13}	I_{16}	KI(实验值)
33	<i>P</i> -茴香醛	3.415	3.247	1.659	0.805	6.936	1.437	0	10.165	1262
34	(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	5.897	9.310	5.368	8.061	0	0	0	9.819	1330
35	十四醛	12.897	13.830	9.854	1.035	0	0	0	10.065	1613
36	十五醛	13.893	14.830	10.851	1.038	0	0	0	10.087	1713
37	十六醛	14.889	15.830	11.848	1.040	0	0	0	10.106	1830
38	十八醛	16.883	17.830	13.844	1.044	0	0	0	10.139	2053
39	1-戊醇	5.960	4.960	1.215	0	0	0	8.197	0	766
40	1-己醇	6.960	5.960	2.123	0	0	0	8.293	0	868
41	1-庚醇	7.960	6.960	3.073	0	0	0	8.366	0	962
42	苯酚	1.968	1.756	0.478	0	8.713	0.322	8.632	0	979
43	1-辛烯-3-醇	6.815	5.830	2.869	1.593	0	0	8.967	0	981
44	(<i>Z</i>)-2-辛烯-1-醇	6.815	7.700	3.789	3.839	0	0	8.336	0	985
45	2-乙基-1-己醇	8.960	6.086	3.091	0	0	0	8.753	0	1030
46	1-辛醇	8.960	7.960	4.043	0	0	0	8.423	0	1070
47	反式茴香脑	4.074	3.938	2.200	4.071	7.961	2.103	0	0	1281
48	丁羟基甲苯	9.235	3.885	2.795	0	4.176	3.758	10.384	0	1514
49	乙酸乙酯	3.963	2.999	0.669	0	0	0	0	9.822	611
50	丁内酯	2.881	1.492	0.333	0	0	0	0	10.021	917
51	2-呋喃甲醇	2.645	1.909	0.568	4.997	0	0	8.333	0	851
52	2-丁基呋喃	4.286	3.463	1.646	5.686	0	0	0	0	893
53	2-戊基呋喃	5.138	4.286	2.292	5.720	0	0	0	0	993
序号	烃类化合物	I_2	I_3	I_6	I_7	I_8	I_9	KI(实验值)	KI(估算值)	KI(误差)
54	己烷	5.536	0	0	0	0	0	600	606	0.99
55	苯	0	0	0	12.000	0	0	657	678	3.21
56	甲苯	0	0	0	10.262	0	1.322	775	789	1.76
57	2,3-二甲基庚烷	4.157	1.793	0	0	0	0	815	804	-1.39
58	1,3-辛二烯	3.772	0	5.960	0	0	0	826	826	0
59	4-甲基辛烷	6.977	0.967	0	0	0	0	864	856	-0.87
60	邻二甲苯	0	0	0	8.356	0	2.736	877	905	3.22
61	癸烷	11.460	0	0	0	0	0	1000	996	-0.40
62	4-甲基癸烷	9.926	0.969	0	0	0	0	1010	1051	4.06
63	2,5-二甲基壬烷	7.039	1.844	0	0	0	0	1017	1002	-1.51
64	2,6-二甲基壬烷	7.042	1.850	0	0	0	0	1022	1003	-1.89
65	对异丙基甲苯	0	0.653	0	8.713	0	2.759	1024	1026	0.23
66	2,3,6,7-四甲基辛烷	2.800	3.492	0	0	0	0	1050	988	-5.93
67	2,4-二甲基-1-癸烯	8.160	0.847	0	0	1.332	0	1078	1078	0
68	2,4,6-三甲基癸烷	7.020	2.730	0	0	0	0	1095	1143	4.39
69	十一烷	12.950	0	0	0	0	0	1100	1094	-0.54
70	4-甲基-十一烷	11.409	0.969	0	0	0	0	1183	1149	-2.91
71	十二烷	14.442	0	0	0	0	0	1200	1192	-0.64
72	2,6-二甲基十一烷	9.976	1.855	0	0	0	0	1210	1197	-1.10
73	萘	0	0	0	16.713	0	2.621	1233	1194	-3.15
74	4,6-二甲基十二烷	11.353	1.898	0	0	0	0	1263	1294	2.48
75	2,7,10-三甲基十二烷	9.963	2.773	0	0	0	0	1295	1344	3.76
76	十三烷	15.935	0	0	0	0	0	1300	1291	-0.72
77	十四烷	17.429	0	0	0	0	0	1400	1389	-0.79
序号	萜类及其他杂原子类化合物	I_1	I_2	I_3	I_6	I_7	I_{16}	KI(实验值)		
78	α -蒎烯	7.131	2.810	1.923	2.435	0	0	939		
79	柠檬烯	4.355	3.816	0.767	2.350	0	0	1041		
80	<i>L</i> - α -萜品醇	5.985	3.357	0.464	2.256	0	0	1195		
81	甘菊环	0	0	0	0	16.713	0	1213		
82	胡椒烯	10.025	6.124	6.329	0	0	0	1376		
83	α -长叶蒎烯	9.978	5.758	2.923	2.523	0	0	1383		
84	桉烯	4.720	4.181	1.809	0	0	0	1452		
85	甲基硫醇	1.695	0	0	0	0	0	500		
86	二甲基二硫	4.120	0	0	0	0	0	752		
87	2-甲基噻吩	2.102	0	0	0	6.236	0	772		
88	3-甲基硫丙醛	1.990	1.657	0	0.941	0	9.550	908		
89	二甲基三硫	4.141	0	0	0	0	0	982		
90	噻啉	0	0	0	0	6.653	0	751		
91	苯氧	0	0	0	0	9.137	0	997		
92	2-乙酰基噻唑	1.513	0	0	0	3.415	10.454	1020		
93	氯仿	0	0	-0.750	0	0	0	617		
94	甲氧基苯酚	1.606	0	0	1.361	7.213	0	872		
95	1,3-二氯苯	0	0	0	0	7.078	0	1032		
96	硅氧烷	4.559	1.939	0	0	0	0	1259		
97	邻苯二甲酸酐	0	0	0	0	6.530	21.666	1336		
98	酞酸二乙酯	3.426	0.548	0	0	6.443	23.088	1602		

2 指数与盐水鸭风味化合物保留指数的相关分析

用色谱-质谱法检测食品成分时,色谱保留指数是色谱法中非常重要的一种定性分析参数。文献[2]采用GC-MS分析检测南京盐水鸭风味化合物:酸、酮、醛、醇、酯、呋喃等含氧化合物类53种(为方便运算,这里把这6种归为一类);烃类化合物24种;萜烯及含硫、含氮、含氯等其他杂原子化合物21种;共98种风味化合物。将前面计算得到的98种风味化合物的分子形状指数、电性拓扑态指数与其卡瓦茨保留指数(KI)进行回归分析,得到3个线性回归方程:

$$KI=42.252K_1-43.770K_2+107.141K_3+35.119I_6+31.054I_7+71.378I_9+11.073I_{13}+9.880I_{16}+496.438 \quad (r=0.981, r^2_{Adj}=0.955, S=64.067, F=139.875) \quad (1)$$

$$KI=65.844I_2+160.952I_3+56.414I_6+36.392I_7+122.481I_8+131.473I_9+241.392 \quad (r=0.992, r^2_{Adj}=0.977, S=31.320, F=167.115) \quad (2)$$

$$KI=68.642I_1+182.339I_2-149.993I_3-147.945I_6+44.813I_7+20.256I_{16}+534.486 \quad (r=0.941, r^2_{Adj}=0.836, S=117.087, F=18.028) \quad (3)$$

式中: r 为相关系数; r^2_{Adj} 为调整判定系数; S 为标准误差; F 为Fischer检验值。

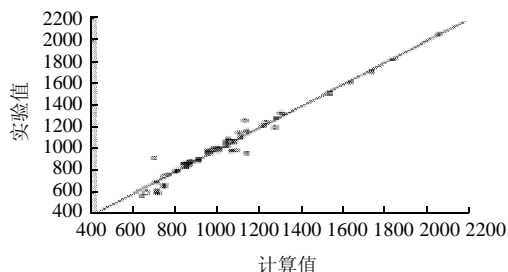


图1 53种含氧化合物保留指数的实验值与估算值关系图

Fig.1 Relation between estimated and experimental KI values of 53 oxygen containing compounds

根据式(1)可以看出,对风味成分中的53个含氧化合物,由于包含有酸、酮、醛、醇、酯、呋喃等6类化合物,所以单一指数已不能充分表征其性质特征,这里把分子形状指数与电性拓扑态指数结合起来,它们与保留指数有好的相关性,模型的相关系数能达到0.981的显著性相关,估算值与实验值的相对平均误差为3.97%,两者基本吻合(实验值与估算值关系见图1);根

据式(2)可以看出,由于风味成分中24个烃类化合物是单一的化合物,因此只需要采用电性拓扑态指数就能很好的表征其特性,模型的相关系数能达到0.992的优级相关,保留指数估算值与实验值的相对平均误差仅为1.91%;根据式(3)可以看出,由于风味成分中21个萜烯及含多种杂原子化合物的成分比较复杂,萜烯分子中环的数目、烯键位置等对分子的性质影响较大,不同杂原子的化合物中杂原子种类、数量多少、连接位置等也对分子性质影响较大,因此这一组分子中原子的相互作用就远比前面两组分子来得复杂,这就显现出本组分子的保留指数变化的规律性较差,模型的相关系数为0.941,相关性明显低于前面两组。

3 模型的评价和检验

先用留一法对式(1)的稳健性进行检验,每次剔除一个含氧化合物分子,用余下的52个分子作训练集建模,共得到53个模型,检验的相关系数值在0.975~0.988之间,基本集中在0.981左右,对53个相关系数作直方图(图2)可以看出,检验的相关系数主要在0.981,只有剔除丁内酯分子模型的相关系数值到0.988,这可能是由于环酯结构会使原子的相互影响较大,使该分子的保留指数明显偏大,所以该分子的存在会使模型的相关系数变小。从控制图(图3)可以看出,除有3个检验的相关系数(剔除24、38和50号分子)偏离控制区稍远外,大部分相关系数检验值与平均值一致,证明对含氧化合物预测模型的总体稳健性较好, r 检验值见表2。再用此法对式(2)检验,得到24个检验的相关系数平均值为0.992,只有剔除2,3,6,7-四甲基辛烷分子时,相关系数到0.994,落在控制区外,这可能与该分子支链较多,使保留指数偏低有关。同样对式(3)检验,得到21个检验的相关系数平均值为0.942,检验值全部在控制区内。这说明3个模型的稳健性均较为理想。

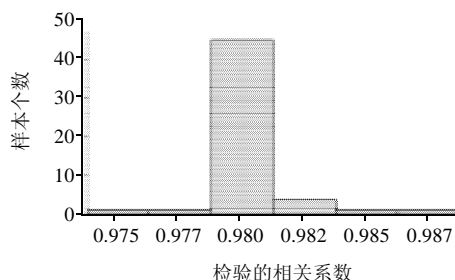


图2 检验的相关系数直方图

Fig.2 Histogram of Jackknifed r

表2 相关系数的检验

Table 2 Inspection of correlation coefficient

剔除分子	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
相关系数	0.982	0.981	0.981	0.981	0.981	0.981	0.981	0.981	0.980	0.981	0.981	0.982	0.981	0.981	0.981	0.981	0.981	0.980	0.981	0.981	0.981	0.981	0.981	0.985	0.981	0.981	0.981	0.981
剔除分子	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53			
相关系数	0.981	0.981	0.981	0.981	0.983	0.981	0.979	0.979	0.978	0.975	0.981	0.981	0.981	0.981	0.981	0.982	0.981	0.981	0.981	0.980	0.981	0.988	0.981	0.981	0.981			

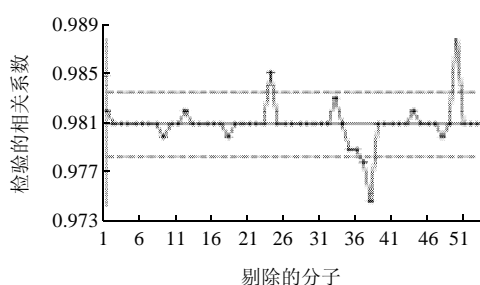


图3 检验的相关系数控制图
Fig.3 Control chart of Jackknifed r

4 讨 论

食品的风味是由其化学成分的化学性质所决定,南京盐水鸭的风味成分种类繁多,虽然它们在盐水鸭中的含量极少,但对风味的影响很大,因此构成了其特有的风味特点,对盐水鸭风味成分的性质进行研究,对提高其风味品质有较大的帮助。从表1可以看出,盐水鸭风味成分KI的大小,与分子各种基团有密切的联系,而且这些基团在分子中与别的原子的相互影响决定了保留指数的大小,从它们与结构的关系可以看出,随着碳原子数的逐渐增多,分子体积逐渐增大,相应的保留指数也逐渐增大;对相同碳原子含氧化合物类分子的保留指数大小变化根据基团有一定的变化规律性,但烯键、苯环等等的存在会使这个规律性变化变差;另外从萜烯类化合物和杂原子数多的分子来看,含环越多或含杂原子越多的分子,原子之间的相互影响越复杂,会导致保留指数值明显偏大或偏小;对24个烃类化合物,保留指数的变化规律性较好,但支链增多、基团之间的影响程度增大,会导致保留值异常;而对萜烯和含杂原子化合物类,它们的复杂性更大,所以性质变化规律性最差。而正是由于分子形状指数和电性拓扑态指数能充分反映分子的电子结构特征和空间拓扑环境,揭示

分子的大小、支化程度、不饱和度以及包含的杂原子等信息,所以两者结合与南京盐水鸭风味成分的保留指数有良好的相关性,建构的3个预测模型都能达到的相关度,虽对萜烯和含多种杂原子的化合物的预测能力不如前两类化合物,但在食品分析方面也满足需要,当然寻找更合适的指数来对此类化合物性质进行研究。

参考文献:

- [1] 谢伟,徐幸莲,周光宏.不同生产工艺对盐水鸭风味的影响[J].食品科学,2010,31(8):110-115.
- [2] 刘源,周光宏,徐幸莲,等.南京盐水鸭挥发性风味化合物的研究[J].食品科学,2006,27(1):166-171.
- [3] 江新业,宋焕禄,华永兵,等.北京鸭/樱桃谷鸭肉汤中香味物质的比较[J].食品与发酵工业,2004,30(1):21-24.
- [4] PILLAI A D, RANI S, RATHOD P D, et al. QSAR studies on some thiophene analogs as anti-inflammatory agents: enhancement of activity by electronic parameters and its utilization for chemical lead optimization [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2005, 13(4): 1275-1283.
- [5] 高常安,张爱茜,蔺远,等.酚类化合物非单调剂量-效应毒理学机制的QSAR研究[J].科学通报,2009,54(2):161-170.
- [6] 吴文娟,赖璐,郑康成,等.抗癌性吡啶啉类化合物的定量构效关系[J].物理化学学报,2005,21(1):28-32.
- [7] PARK J, MALINVERNI J, ADRIAENS P, et al. Quantitative structure-activity relationship (QSAR) analysis of aromatic effector specificity in NtrC-like transcriptional activators from aromatic oxidizing bacteria[J]. FEMS Microbiology Letters, 2003, 224(1): 45-52.
- [8] 堵锡华,陈艳.柚子皮香精油挥发性成分的保留相关性研究[J].食品科学,2009,30(19):61-64.
- [9] 堵锡华.多氯联苯热力学性质的构效关系[J].化工学报,2007,58(10):2432-2436.
- [10] 胡黔楠,梁逸曾,王亚丽,等.直观队列命名法的基本原理及其在矩阵与拓扑指数计算中的应用[J].计算机与应用化学,2003,20(4):386-390.
- [11] 毛亮,高士祥,张爱茜,等.电拓扑状态指数在有机污染物理化性质和毒理学性质预测中的应用[J].化学通报,2008,71(2):118-122.
- [12] HALL L H, KIER L B. Electrotopological state indices for atom types: a novel combination of electronic, topological, and valence state information[J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 1995, 35(6): 1039-1045.