不同种源紫色型香椿特征挥发性成分分析

孔 宇[1,2]，许雅荟[2]，张 旭[2]，韩 冉[1,2]，王汝华[1,2]，刘常金*[1,2]
（1. 天津科技大学 食品营养与安全国家重点实验室，天津 300457；2. 天津科技大学 食品科学与工程学院，天津 300457）

摘要：为了研究不同种源紫香椿的挥发性成分及风味的差异。采用顶空固相微萃取(HS-SPME)对不同种源表型为紫色的香椿嫩芽挥发性成分提取并进行条件优化，结合气相色谱-嗅闻-质谱(GC-O-MS)和主成分分析对其挥发性成分进行检测及风味差异的分析。结果显示，HS-SPME技术的最佳萃取条件为65 μm PDMS/DVB的萃取头，在50 ℃时萃取40 min。采用GC-MS进行定性和定量分析，在10种紫香椿中共鉴别出了54种挥发性化合物，其中包括30种萜烯类化合物、14种含硫类化合物、6种醇类物质、3种醛类物质和1种酸类物质，其中西牟红香椿检出36种、临朐红香椿32种、淄博香椿27种、青州红香椿38种、焦作红香椿39种、黑油椿34种、巴山红27种、运城红香椿34种、常山本地椿34种、河北红香椿36种。样品经过GC-O-MS分析，在10种紫色表型的香椿中分辨出14种挥发性成分，其中有6种含硫类化合物、6种萜烯类化合物、2种醛类化合物。山东地区的4种香椿(西牟红香椿、临朐红香椿、淄博香椿、青州红香椿)萜烯类和含硫类化合物的相对含量较其他地区的高，而且含有特有的挥发性成分(+)-β-芹子烯。经主成分分析，西牟红香椿风味物质相对含量的综合评分最高，风味最佳，其特有的(+)-β-芹子烯对风味影响最大，而常山本地椿风味物质相对含量的综合评分最差。经过综合评分，选出西牟红香椿为风味最优香椿，为香椿在食品加工中的应用提供了依据。

关键词：不同种源；香椿；HS-SPME；挥发性成分；主成分分析
中图分类号：Q 939.97　**文章编号：**1673-1689(2021)03-0035-11　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.03.005

Analysis of Characteristic Volatile Components of Purple Phenotype *Toona sinensis* from Different Provenances

KONG Yu[1,2]，*XU Yahui*[2]，*ZHANG Xu*[2]，*HAN Ran*[1,2]，*WANG Ruhua*[1,2]，*LIU Changjin*[*1,2]
(1. State Key Laboratory of Food Nutrition and Safety , Tianjin University of Science and Technology ,Tianjin 300457, China; 2.College of Food Science and Engineering , Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457 , China)

Abstract: The differences of volatile components and flavors of purple phenotype *Toona sinensis* from different provenances were investigated. Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) was used to optimize the volatile components extraction. Gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS) and principal component analysis were used to detect the volatile

收稿日期：2020-05-21
基金项目：天津科技大学大学生创新创业训练计划项目(10047192)；天津科技大学大学生实验室创新基金项目(1814A208)。
作者简介：孔　宇(1986—)，男，硕士，工程师，主要从事农产品加工研究。E-mail：yu_kong@tust.edu.cn
*通信作者：刘常金(1969—)，男，博士，副教授，硕士研究生导师，主要从事天然产物及抗氧化食品研究。E-mail：cjliu@tust.edu.cn

components and analyze the flavor differences. The results showed that the optimal HS-SPME extraction condition was using 65 μm PDMS/DVB fiber at 50 ℃ for 40 min. By GC-MS qualitative and quantitative analysis, 54 volatile compounds were identified in ten species of purple phenotype *Toona sinensis*, including 30 kinds of terpenes compounds, 14 sulfur compounds, 6 alcohols compounds, 3 aldehydes compounds and 1 acid compound. And the volatile components detected in Ximou, Linqu, Zibo, Qingzhou, Jiaozuo, heiyouchun, bashanhong, Yuncheng, Changshan and Hebei were 36, 32, 27, 38, 39, 34, 27, 34, 34 and 36 species, respectively. Based on the GC-O-MS analysis, 14 volatile components were identified in ten purple phenotypes *Toona sinensis*, including 6 sulfur compounds, 6 terpenes compounds and 2 aldehydes compounds. The relative contents of terpenes and sulfur compounds in four kinds of *Toona sinensis* from Shandong Province (i.e., Ximou, Linqu, Zibo, Qingzhou) were higher than those in other areas, where the unique volatile components (+)-*β*-apine was detected. According to the principal component analysis, the purple phenotype *Toona sinensis* in Ximou had the highest comprehensive score of flavor substance content and the best flavor, where the characteristic (+)-*β*-apine played the greatest impact on flavor. The *Toona sinensis* in Changshan got the lowest comprehensive score. After comprehensive evaluation, Ximou *Toona sinensis* was selected as the best flavory *Toona sinensis*, providing a basis for *Toona sinensis* application in food processing.

Keywords: different provenances, *Toona sinensis*, HS-SPME, volatile components, principal component analysis

香椿是我国特有的一种木质类的蔬菜,其营养丰富,风味独特,具有较高的食用价值[1],此外,香椿芽中还有许多生物活性物质,具有抗菌、抗氧化等保健功能,因此又具有极大的药用价值[2-4]。香椿在我国的分布广泛,品种繁多,不同地区、不同种类的香椿香气和口感都有所不同。根据香椿的嫩芽和香椿叶的颜色分为绿香椿和紫香椿两大类,紫香椿的香味较浓,包括淄博香椿、青州红香椿、黑油椿、西牟红香椿、临朐红香椿、焦作红香椿、河北红香椿、常山本地椿、运城红香椿、四川达州巴山红,而绿香椿香味略淡,包括青油椿、十堰香椿、永济香椿、岚皋香椿[5]。

香椿中含有许多风味化合物,可以呈现出浓郁的香气。近年来,人们对香椿风味的研究越来越深入[6],根据之前的研究表明,能使香椿芽具有特殊香气的物质包括含硫类化合物、萜烯类化合物、醛类、酯类、醇类化合物等[7-9]。在分析不同种源香椿的风味时,需要对这些挥发性成分进行萃取,主要方法有水蒸气蒸馏法、同步蒸馏法、超临界 CO_2 流体萃取法等。近年来,随着科学技术的进步,顶空固相微萃取法(HS-SPME)已经成为分析果蔬香气成分的一种最重要的方法。相较于传统方法,HS-SPME 提高了萃取效率,降低了化合物的损失,避免了温度与有机溶剂的干扰。而萃取头类型、萃取时间、萃取温度对萃取效率和重现性有很大影响。将挥发性成分提取出来后,再利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对化合物进行定性与定量分析[10-14]。

张杰、刘常金等[15-17]采用顶空固相微萃取法萃取不同种类的香椿香气成分并结合 GC-MS 进行检测,结果发现萜烯类和含硫类化合物在香椿特征香气中占主导地位,而且还发现 2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩在香椿香气化合物中起重要作用[18-21];李楠[22]采用了 GC-O-MS 对红香椿种子、芽苗、嫩芽、老叶的风味物质进行鉴定和分析,发现香椿种子的色谱图与其他 3 种差别较大,种子中的萜烯类化合物最多,而芽苗、嫩叶、老叶中含硫类化合物较多,GC-O 结果表明红香椿嫩叶的特征风味物质与含硫化合物相关性较大;Cheng 等[23]利用 HS-SPME-GC-MS 测定了 131 份中国白酒的挥发性成分,并建立了人工神经网络识别模型来区分白酒的产地来源。

本研究中选取 10 种不同种源表型为紫色的香椿嫩芽,利用 HS-SPME 结合 GC-O-MS 对其进行检测分析,在化学基础上分析不同种源香椿风味的

差异,为香椿的加工利用提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

用于实验的香椿均来源于天津科技大学生物技术实习基地,香椿的具体来源和品种包括:山东省烟台市西牟红香椿,山东省潍坊市临朐红香椿,山东省淄博香椿,山东省青州红香椿,河南省焦作红香椿,安徽省阜阳市黑油椿,四川省达州市巴山红,山西省运城红香椿,浙江省衢州市常山本地椿,河北省河间市红香椿。

1.2 仪器与设备

Agilent7890 气相色谱-质谱联用仪:购于美国安捷伦公司;HT200H SPME 手动进样器、萃取头(30/50 μm PDMS/DVB、65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS):购于美国 Supelco 公司;40 mL 顶空萃取瓶:购于上海安普公司;FA1104A 电子天平:购于上海精天电子仪器有限公司;HH-4 数显恒温水浴锅:购于常州普天仪器制造有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理 用电子天平准确称量不同种源香椿芽 1.0 g 置于研钵中,将其充分破碎,直到散发出浓郁的香气,然后将样品转移至 40 mL 的顶空瓶中,加入 10 mL 蒸馏水,用封口膜密封,在 50 ℃的恒温水浴中静置一段时间使其达到平衡后,再将老化后的萃取头插入到顶空瓶中进行萃取,萃取完成后,利用气相色谱-质谱联用仪对萃取物进行解吸。每个样品需要做 3 次平行实验,最后取其平均值。

1.3.2 GC-MS 参数条件 气相色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氦气;进样温度为 250 ℃;载气流量为 1.0 mL/min;分流比为 20:1。升温程序:初始温度 50 ℃保持 5 min,以 5 ℃/min 升温到 170 ℃,保持 1 min,再以 10 ℃/min 升温到 250 ℃,保持 5 min,溶剂延迟 1.5 min。

质谱条件:电离方式选用电子轰击源(EI),接口温度为 230 ℃,离子源温度为 210 ℃,电子能量 70 eV,扫描范围 35~500。

1.3.3 顶空固相微萃取条件的优化 影响顶空固相微萃取技术的因素包括萃取头类型、萃取温度、萃取时间[24]。本实验采用单因素实验对其进行优化。根据极性和涂层厚度的不同,选用 30/50 μm PDMS/DVB、65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS 4 种类型的萃取头对香椿特征香气物质进行萃取;选用的萃取时间分为 10、20、30、40、50、60 min 6 个梯度;萃取温度为 10、20、30、40、50、60 ℃ 6 个梯度。根据不同梯度下的色谱峰的总面积来确定最佳的萃取头类型、萃取温度和萃取时间。

1.3.4 GC-O 实验 气相色谱条件与 1.3.2 所述一致,采用 FID 检测器,色谱柱与嗅闻口的分流比为 1:1。嗅闻实验由 6 人(3 男 3 女)组成的闻香小组完成,而且闻香员必须提前进行气味分辨的培训。6 人各进行 3 次嗅闻,记录员需要记录每个嗅闻员对闻到气味的语言描述、气味强度与色谱峰保留的时间。气味强度分为 5 个标准,用“+”表示香气强度最弱,“+++++”表示香气强度最强。

1.3.5 定性与定量分析 利用计算机检索与质谱检索库 NIST11 进行化合物的定性分析,再对照已发表的人工质谱图,确定其中的香气成分。采用峰面积归一化法进行化合物的定量分析。

1.4 数据处理方法

本实验所得数据采用 SPSS21 软件和 Origin 软件进行主成分分析,对不同种源紫香椿的风味化合物进行分析。

2 结果与分析

2.1 顶空固相微萃取条件的优化

由于萃取头涂层纤维的厚度对萃取效率影响重大,因此需要选取合适的萃取头来确保实验的准确性[25]。本实验选用 30/50 μm PDMS/DVB、65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS 4 种类型的萃取头进行萃取,结果表明(见表 1),相比于其他 3 种萃取头,65 μm PDMS/DVB 的萃取头所萃取的挥发性成分的色谱峰面积最大,由此可见,该萃取头对香椿挥发性成分的萃取效率最高。

表 1 不同萃取头对挥发性物质成分萃取效果的影响

Table 1 Effect of extraction fibers on extraction efficiency of volatile compounds

萃取头	色谱峰面积
30/50 μm PDMS/DVB	2.14×10^9
65 μm PDMS/DVB	2.88×10^9
75 μm CAR/PDMS	1.12×10^9
100 μm PDMS	0.87×10^9

一般来说,最佳的萃取时间应该接近吸附平衡的时间。结果表明(见图 1),在 40 min 之前,萃取时间与色谱峰面积成正比关系,当萃取时间达到 40 min 时,色谱峰面积也达到最大,若继续延长萃取时间,色谱峰面积则会逐渐下降,可能是因为萃取时间过长发生竞争吸附而导致小分子物质脱附[16]。此结果表明萃取 40 min 时萃取纤维上吸附的挥发性成分与样品顶空瓶内气体的成分基本达到了相对平衡的状态。因此,最佳的萃取时间为 40 min。

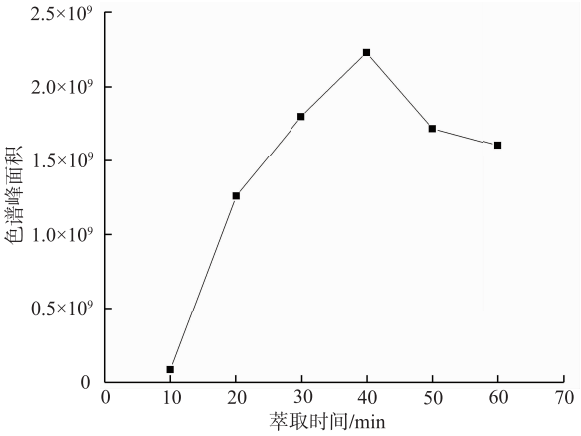


图 1 萃取时间对色谱峰面积的影响

Fig. 1 Effect of extraction time on chromatographic peak area

萃取温度不仅会对挥发性化合物的性质产生影响,还会影响化合物的吸附时间和速度[26]。由图 2 可知,萃取温度达 50 ℃时,色谱峰面积最大。在 10~50 ℃范围内,色谱峰面积随着温度的升高而增大,继续升温后,色谱峰面积反而减小,这可能是因为温度过高导致已经吸附的物质发生解析[16]。因此,最佳的萃取温度为 50 ℃。

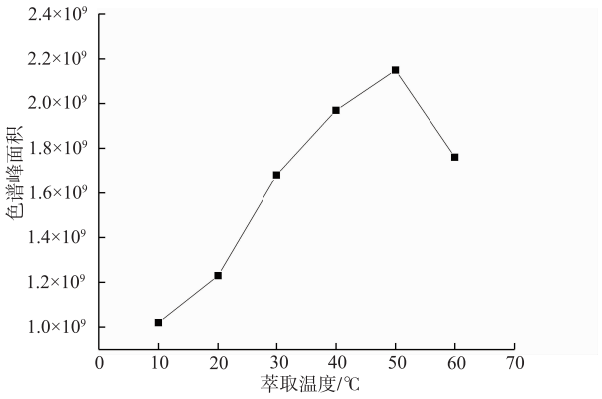


图 2 萃取温度对色谱峰面积的影响

Fig. 2 Effect of extraction temperature on chromatographic peak area

2.2 香椿挥发性物质的鉴定

经过 HS-SPME 萃取 10 种不同种源紫香椿挥发性成分,再用 GC-MS 分析后,由表 2 可知,在 10 种紫香椿中共鉴别出了 54 种挥发性化合物,其中包括 30 种萜烯类化合物、14 种含硫类化合物、6 种醇类物质、3 种醛类物质和 1 种酸类物质,不同的种源香椿其挥发性成分略有不同,其中西牟红香椿检出 36 种、临朐红香椿 32 种、淄博香椿 27 种、青州红香椿 38 种、焦作红香椿 39 种、黑油椿 34 种、巴山红 27 种、运城红香椿 34 种、常山本地椿 34 种、河北红香椿 36 种。这与之前李楠等[22]的研究结果有一些差异,可能是由于萃取方法和条件的优化[27-29],香椿种类的不同,以及质谱检索库 NIST11 的更新,使得本研究中鉴定出了一些新的化合物,如烯丙硫醇、α-葎草烯、金合欢醇、芳樟醇等。这 10 种不同种源的紫香椿中,2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩相对含量最高,分别在 20.13%~20.79%之间,其次为 β-石竹烯,其相对含量在 15.03%~20.01%。焦作

表 2 10 种紫色表型香椿挥发性香气物质

Table 2 Volatile aroma substances of ten purple phenotype *Toona sinensis*

保留时间/min	CAS 号	化合物	相对含量/%										鉴定方法
			西牟红香椿	临朐红香椿	淄博香椿	青州红香椿	焦作红香椿	黑油椿	巴山红	运城红香椿	常山本地椿	河北红香椿	
5.087	870-23-5	烯丙硫醇	7.86	7.05	7.74	6.68	5.15	7.43	7.15	7.95	7.67	7.29	MS
7.239	6728-26-3	2-己烯醛	0.57	0.46	0.47	0.46	0.49	0.43	0.59	0.42	0.42	0.47	MS
10.293	3856-25-5	(-)-α-蒎烯	4.47	4.2	0.46	1.11	5.66	2.51	3.37	0.4	–	0.02	MS
14.962	13877-91-3	罗勒烯	0.62	0.67	0.64	0.75	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.78	MS
15.542	66-25-1	正己醛	–	–	0.07	–	0.03	–	–	–	–	–	MS
16.298	638-00-6	2,4-二甲基噻吩	6.93	4.29	4.18	4.81	5.29	5.72	5.82	4.46	4.11	4.25	MS
17.303	124-19-6	壬醛	0.34	0.11	–	–	–	–	–	0.25	–	–	MS

续表 2

保留时间/min	CAS 号	化合物	相对含量/%										鉴定方法
			西牟红香椿	临朐红香椿	淄博香椿	青州红香椿	焦作红香椿	黑油椿	巴山红	运城红香椿	常山本地椿	河北红香椿	
17.548	638-02-8	2,5-二甲基噻吩	6.98	6.12	6.36	5.45	6.96	6.87	6.91	6.33	6.62	6.63	MS
17.925	61685-40-3	2-乙烯基-1,3-二硫烷	3.63	3.03	3.24	2.65	3.31	3.42	3.35	2.5	3.04	2.81	MS
18.155	1072-43-1	硫化丙烯	5.33	5.14	5.92	5.15	5.56	5.71	5.99	5.13	5.01	5.05	MS
18.429	632-15-5	3,4-二甲基噻吩	0.25	0.24	0.21	0.23	0.24	0.21	0.21	0.22	0.23	0.22	MS
20.228	137363-86-1	2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩	20.41	20.13	20.21	20.79	20.5	20.63	20.47	20.58	20.38	20.46	MS
20.615	40323-88-4	2-乙基-5-甲基噻吩	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.17	MS
20.619	33933-73-2	2-甲基-5-丙基噻吩	2.26	–	–	0.14	0.16	3.35	3.28	–	0.16	–	MS
21.634	24653-75-6	1-巯基-2-丙酮	–	–	–	–	3.09	–	–	0.31	–	–	MS
24.531	3004-93-1	2-甲基辛酸	5.48	5.97	6.28	6.34	5.98	6.04	6.83	5.02	6.3	5.62	MS
25.939	54644-28-9	3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷	–	2.01	1.07	–	0.29	–	–	1.08	1.49	–	MS
26.187	33922-80-4	1,1-硫代二-1-丙烯	2.59	0.1	0.21	1.45	3.07	3.29	6.01	0.15	0.15	0.09	MS
26.488	2050-87-5	二烯丙基三硫醚	1.42	6.09	–	1.66	6.52	2.47	–	3.84	1.27	2.66	MS
27.935	3242-8-8	1-乙烯基-1-甲基-4-丙-2-亚基-2-丙-1-烯-2-基环己烷	–	–	–	0.69	0.86	0.56	–	0.62	1.77	1.13	MS
29.003	13877-93-5	石竹烯	0.82	0.94	1.17	1.58	0.81	0.83	–	1.1	1.47	1.81	MS
29.430	3691-12-1	α-愈创木烯	2.26	–	–	0.3	0.45	0.36	–	0.67	2.82	1.01	MS
29.569	10219-75-7	佛术烯	–	–	–	0.99	–	–	–	–	–	–	MS
29.708	6831-16-9	马兜铃-9-烯	–	–	–	–	0.74	0.67	–	–	1.08	1.01	MS
29.966	489-39-4	(+)-香橙烯	0.64	0.27	–	1.14	–	1.07	0.42	–	0.39	–	MS
30.190	6753-98-6	α-葎草烯	7.02	6.4	6.79	6.39	7.76	7.39	7.53	6.17	6.02	5.54	MS
30.639	473-13-2	α-芹子烯	0.51	0.61	0.67	0.89	0.58	0.58	0.53	0.79	1.02	0.99	MS
30.835	515-17-3	γ-芹子烯	–	0.42	–	1.56	–	–	–	0.41	0.23	–	MS
30.965	17066-67-0	(+)-β-芹子烯	0.85	4.72	1.95	0.26	–	–	–	–	–	–	MS
32.158	78-70-6	芳樟醇	–	–	–	0.04	–	–	0.07	–	–	–	MS
32.659	3650-28-0	(+)-苜蓿烯	–	–	–	0.28	–	–	–	–	–	0.7	MS
32.758	22469-52-9	(+)-环苜蓿烯	0.32	–	–	–	–	0.5	–	–	–	–	MS
33.115	515-13-9	β-榄香烯	–	0.85	2.45	2.27	0.66	–	–	2.67	1.21	0.89	MS
35.285	469-61-4	(–)-α-雪松烯	0.34	–	–	1.29	0.63	0.64	0.4	–	––	1.86	MS
35.879	13744-15-5	荜澄茄烯	0.49	–	–	–	0.32	0.87	–	–	–	–	MS
35.908	17699-14-8	(–)-α-荜澄茄油烯	1.68	–	–	0.21	1.23	6.53	0.68	0.21	–	0.36	MS
36.427	87-44-5	β-石竹烯	18.9	17.3	17.47	15.17	18.98	20.01	–	18.46	15.03	17.21	MS
36.470	1139-17-9	(–)-异长叶醇	–	1.39	–	–	0.22	–	–	–	2.44	–	MS
36.981	4602-84-0	金合欢醇	–	0.46	0.12	–	0.91	–	0.65	–	–	–	MS
37.058	106-28-5	反式-金合欢醇	0.85	0.77	0.79	0.78	0.89	0.86	0.83	0.73	0.75	0.67	MS
37.230	4630/7/3	巴伦西亚橘烯	0.27	0.18	–	0.61	0.49	–	–	0.43	0.59	–	MS
39.015	592-88-1	二烯丙基硫醚	3.28	3.85	4.38	3.79	2.47	3.17	2.91	3.74	3.46	3.97	MS

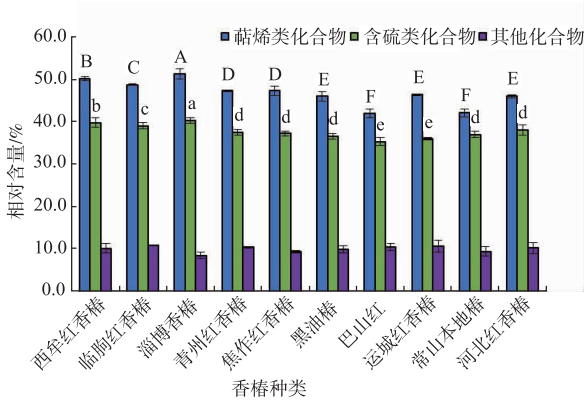
续表 2

保留时间/min	CAS 号	化合物	相对含量/%										鉴定方法
			西牟红香椿	临朐红香椿	淄博香椿	青州红香椿	焦作红香椿	黑油椿	巴山红	运城红香椿	常山本地椿	河北红香椿	
39.158	502－61－4	3,7,11–三甲基–1,3,6,10–十二碳–四烯	0.71	0.72	0.75	0.73	0.72	0.76	0.76	0.86	0.75	0.73	MS
39.995	88–84–6	β–愈创木烯	–	–	–	0.22	–	–	–	–	–	–	MS
40.148	1113–21–9	香叶基芳樟醇	0.21	–	–	–	–	–	–	–	–	–	MS
40.709	523–47–7	β–杜松烯	0.48	–	–	2.2	3.17	2.65	2.01	1.67	0.17	0.13	MS
41.251	25246–27–9	香树烯	0.54	–	–	–	1.03	1.14	0.15	0.99	0.66	0.78	MS
42.201	7614–21–3	香叶基香叶醇	0.13	0.22	0.23	–	0.91	0.4	0.48	1.07	0.49	0.12	MS
42.303	1139–30–6	石竹素	–	0.32	1.32	0.26	–	–	–	1.03	0.34	0.21	MS
42.988	3691–11–0	δ–愈创木烯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.72	MS
43.200	1137–12–8	(+)–长叶环烯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.46	MS
43.525	80–56–8	2–蒎烯	0.24	0.6	3.81	0.18	0.21	0.1	–	–	–	1.32	MS
43.525	5989/8/2	(+)–α–长叶蒎烯	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.73	MS
43.971	30021–74–0	γ–甲酸	0.35	–	–	0.34	0.93	0.63	0.36	0.59	0.2	–	MS

注:相对含量取 10 个紫色表型香椿样品相对含量的均值;“MS”代表质谱鉴定;“–”指没鉴别到。

红香椿含有的挥发性化合物种类最多(39 种),淄博香椿和巴山红含有的挥发性化合物种类最少(27 种)。另外,山东地区的 4 种香椿(西牟红香椿、临朐红香椿、淄博香椿、青州红香椿)所特有的挥发性成分为(+)–β–芹子烯,河北红香椿特有的挥发性成分为 2–乙基–5–甲基噻吩、(+)–α–长叶蒎烯、δ–愈创木烯、(+)–长叶环烯。

由图 3 所可知,在所列的 10 种紫香椿中,萜烯类化合物相对含量均较高,其次为含硫类化合物,醇类、醛类、酸类的相对含量相对较少,其总相对含量均在 9%~11%之间。因此,萜烯类和含硫类化合物是香椿中主要的挥发性成分。山东地区的西牟红香椿、临朐红香椿、淄博香椿、青州红香椿中萜烯类和含硫类化合物的相对含量均高于其他地区的香椿,尤其是淄博香椿中,这两类物质都是最高,而巴山红和常山本地椿的萜烯类和含硫类化合物的相对含量最少。



图中不同字母表示差异显著(P<0.05)。

图 3　10 种紫色表型香椿中挥发性化合物相对含量

Fig. 3　Relative contents of volatile compounds in ten purple phenotype *Toona sinensis*

2.3　不同种源香椿特征香气的鉴定分析

由表 3 可知,香椿样品经过 GC–O 分析,10 种紫色表型的香椿分辨出 14 个挥发性成分。萜烯类和含硫类化合物是香椿中主要的挥发性成分,其中有 6 种含硫类化合物、6 种萜烯类化合物、2 种醛类化合物,与孙晓健等[30–31]之前报道的研究结果大致相同。2–巯基–3,4 二甲基–2,3–二氢噻吩香气强度最强,β–石竹烯次之,然后是香气强度为 3 级的 2,5–二甲基噻吩、2,4–二甲基噻吩、硫化丙烯,这说明这 5 种物质在紫香椿的风味中发挥重要作用。含硫化合物在嗅闻过程中表现出洋葱、大蒜等刺激性气味,其中 2–巯基–3,4 二甲基–2,3–二氢噻吩表现为香椿特有的气味。刘常金等[17]研究发现 2–巯基–3,4 二甲基–2,3–二氢噻吩并不是香椿本身所含有的物质,而是由二丙烯基二硫醚加热失去一个 H_2S 形成的。萜烯类化合物在嗅闻过程中表现为酯香、花香、水果香、甜香等的气味,相对于刺激性的含硫化合物比较柔和,起到了调和含硫化合物刺激性的

表 3　紫色表型香椿共有特征香气物质

Table 3　Common characteristic aroma substances of purple phenotype *Toona sinensis*

成分	气味	相对含量/%									
		西牟红香椿	临朐红香椿	淄博香椿	青州红香椿	焦作红香椿	黑油椿	巴山红	运城红香椿	常山本地椿	河北红香椿
2-己烯醛	叶、草味	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
(-)-α-蒎烯	果香，树脂味	++	++	+	+	+++	++	++	+	ND	+
2,4-二甲基噻吩	香料味	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
壬醛	烘烤、焦糖香	+	+	ND	ND	ND	ND	ND	+	ND	ND
2,5-二甲基噻吩	洋葱，硫磺味	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
硫化丙烯	新鲜大蒜味	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
3,4-二甲基噻吩	洋葱，硫磺味	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2-巯基-3,4 二甲基-2,3 二氢噻吩	蒸煮的香椿味	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷	葱蒜味	ND	+	+	ND	+	ND	ND	+	+	++
石竹烯	温和薄荷味	+	+	+	+	+	+	ND	+	+	+
马兜铃-9-烯	甜的花香	ND	ND	ND	ND	+	+	ND	ND	+	+
(+)-β-芹子烯	叶、草味	+	++	+	+	ND	ND	ND	ND	ND	ND
(-)-α-荜澄茄油烯	药草味	+	ND	ND	+	+	+++	+	+	ND	+
β-石竹烯	水果、花朵甜味	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++

注：香气强度分 5 级，“+”代表最弱，“+++++”代表最强，“ND”代表该保留时间无化合物和风味的产生。

作用，从而拥有了香椿特有的香气[32-33]。山东地区的西牟红香椿、临朐红香椿、淄博香椿、青州红香椿中萜烯类和含硫类化合物的相对含量明显高于其他地区，特征香气成分丰富，这 4 种香椿所特有的挥发性成分为(+)-β-芹子烯，具有略微的叶、草味，在其他地区的香椿中并未找到。

2.4　主成分分析

主成分分析(PCA)也叫主分量分析，主要是利用降维的原理，将原来复杂的多个变量转化为少数的综合变量(即主成分)，每个主成分都代表原始变量的大部分信息，且所含信息不会重复，这种多元统计方法能够简单且有效地得到结果[34]。通过主成分分析，进一步简化了 10 个种源紫香椿中特征香气成分的差异分析，如表 4 所示，特征值大于 1 的主成分有 5 个，PC1 可以解释特征香气差异的 31.508%，PC2 可以解释 21.758%，PC3 可以解释 15.903%，PC4 可以解释 11.305%，PC5 可以解释 8.216，5 个主成分的累计贡献率为 88.690%。

变量的载荷系数反映了香椿中挥发性风味成分与各主成分的相关度，载荷系数绝对值越大，表明该变量对主成分的贡献也越大[35]。根据成分载荷系数表选取前 3 个主成分进行分析(见图 4)，可以解释特征香气的 69.169%。在表 4 和图 4 中，可以发现 PC1 中的石竹烯、2-己烯醛、2,4-二甲基噻吩、(-)-α-蒎烯、硫化丙烯、2,5-二甲基噻吩、3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷载荷系数较高，对 PC1 体

表 4　主成分的载荷矩阵、特征值、贡献率、累计贡献率

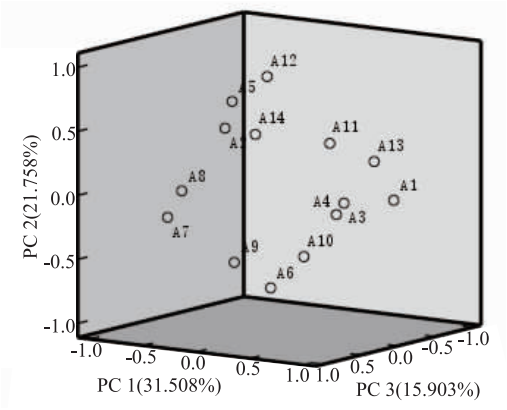
Table 4　Load matrix, eigenvalue, contribution rate and cumulative contribution rate of principal components

变量	主成分				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
2-己烯醛	0.814	0.283	-0.106	-0.246	-0.343
(-)-α-蒎烯	0.662	0.464	0.270	0.216	-0.005
2,4-二甲基噻吩	0.887	0.039	0.402	-0.101	0.071
壬醛	0.163	0.525	0.554	-0.262	0.126
2,5-二甲基噻吩	0.634	-0.113	0.143	0.591	-0.312

续表 4

变量	主成分				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
硫化丙烯	0.689	−0.095	−0.547	0.199	0.271
3,4−二甲基噻吩	−0.022	0.575	0.695	−0.06	−0.297
2−巯基−3,4 二甲基−2,3−二氢噻吩	0.143	−0.711	0.321	−0.507	0.170
3,5−二乙基−1,2,4−三硫杂环戊烷	−0.609	0.590	−0.238	0.300	0.049
石竹烯	−0.843	−0.263	0.292	−0.106	−0.102
马兜铃−9−烯	−0.261	−0.565	0.229	0.574	−0.464
(+)−β−芹子烯	−0.250	0.827	−0.193	0.196	0.261
(−)−α−荜澄茄油烯	0.436	−0.440	0.294	0.419	0.536
β−石竹烯	−0.446	0.039	0.671	0.320	0.375
特征值	4.411	3.046	2.226	1.583	1.150
贡献率/%	31.508	21.758	15.903	11.305	8.216
累计贡献率/%	31.508	53.266	69.169	80.474	88.690

现的风味影响较大;2−巯基−3,4 二甲基−2,3−二氢噻吩、(+)−β−芹子烯、马兜铃−9−烯、(−)−α−荜澄茄油烯决定 PC2 所体现的风味;3,4−二甲基噻吩、壬醛、β−石竹烯在 PC3 的风味信息中起重要作用。



A1 为硫化丙烯,A2 为 3,4−二甲基噻吩,A3 为 2,4−二甲基噻吩,A4 为 2,5−二甲基噻吩 A5 为 3,5−二乙基−1,2,4−三硫杂环戊烷,A6 为 2−巯基−3,4 二甲基−2,3−二氢噻吩,A7 为石竹烯,A8 为 β−石竹烯,A9 为马兜铃−9−烯,A10 为 (−)−α−荜澄茄油烯,A11 为(−)−α−蒎烯,A12 为(+)−β−芹子烯,A13 为 2−己烯醛,A14 为壬醛。

图 4　紫色表型香椿 PCA 分析

Fig. 4　Principal component analysis of purple phenotype *Toona sinensis*

2.5　不同种源紫香椿的综合评价

根据主成分分析结果,在 PCA 得分图(见图 5)中可以区分出不同种源香椿的香气成分含量,在

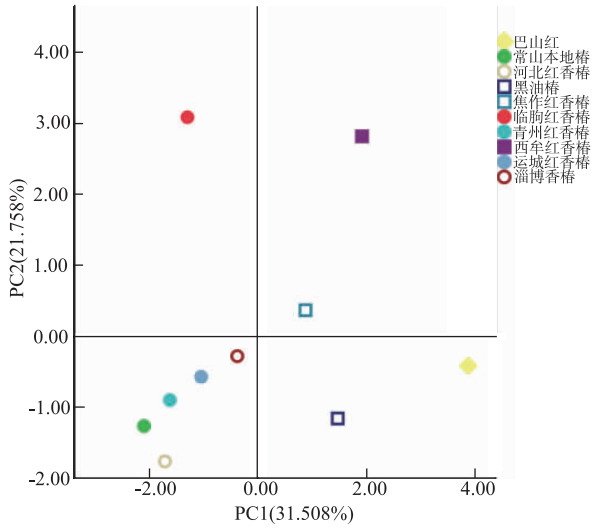


图 5　紫色表型香椿 PCA 得分图

Fig. 5　PCA score chart of purple phenotype *Toona sinensis*

PC1 方向上,10 种香椿可以分为 3 类,巴山红为一类,西牟红香椿、焦作红香椿、黑油椿为一类,其余的归为一类,在 PC2 方向上,10 种香椿也表现出显著性差异。

以 5 个主成分 F_1、F_2、F_3、F_4、F_5 及其特征向量(见表 5)构建紫香椿风味评价模型[34],可以得出综合评价函数为 F=0.355 $3F_1$+0.245 $3F_2$+0.179 $3F_3$+0.127 $5F_4$+0.092 $6F_5$,按照此公式可以计算出 10 种紫香椿的综合得分(F),如表 6 所示,得分越高表明香椿风味越好。结果表明,紫香椿的香气成分在品种上有一定的差异,西牟红香椿风味物质含量的综合得分为 1.749,风味最佳,其次是黑油椿、焦作红

表 5　主成分特征向量

Table 5　Feature vector of principal components *Toona sinensis*

变量	主成分				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
2-己烯醛	0.388	0.162	-0.071	-0.196	-0.320
(-)-α-蒎烯	0.315	0.266	0.181	0.172	-0.005
2,4-二甲基噻吩	0.422	0.022	0.269	-0.080	0.066
壬醛	0.078	0.301	0.371	-0.208	0.117
2,5-二甲基噻吩	0.302	-0.065	0.096	0.470	-0.291
硫化丙烯	0.328	-0.054	-0.367	0.158	0.253
3,4-二甲基噻吩	-0.010	0.329	0.466	-0.048	-0.277
2-巯基-3,4 二甲基-2,3-二氢噻吩	0.068	-0.407	0.215	-0.403	0.159
3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷	-0.290	0.338	-0.160	0.238	0.046
(+)-β-芹子烯	-0.119	0.474	-0.129	0.156	0.243
石竹烯	-0.401	-0.151	0.196	-0.084	-0.095
马兜铃-9-烯	-0.124	-0.324	0.153	0.456	-0.433
(-)-α-荜澄茄油烯	0.208	-0.252	0.197	0.333	0.500
β-石竹烯	-0.212	0.022	0.450	0.254	0.350

表 6　10 种不同种源紫香椿综合评价得分

Table 6　Comprehensive evaluation score of purple phenotype *Toona sinensis* from ten different provenances

香椿类别	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F	排名
西牟红香椿	1.92052	2.81974	2.1488	0.03159	-0.15626	1.749	1
临朐红香椿	-1.29737	3.08834	-0.26441	0.53967	0.44322	0.359	5
淄博香椿	-0.37876	-0.27129	-1.90108	0.08078	0.75217	-0.462	6
青州红香椿	-1.62134	-0.88852	0.15179	-2.36305	0.59618	-1.013	8
焦作红香椿	0.87891	0.37379	0.79519	1.42561	-0.67913	0.665	3
黑油椿	1.47356	-1.14847	0.64403	1.49522	1.88827	0.723	2
巴山红	3.87892	-0.40701	-2.56796	-0.85572	-0.84249	0.631	4
运城红香椿	-1.04403	-0.56164	0.61894	-1.3153	0.71216	-0.499	7
常山本地椿	-2.09777	-1.25379	0.12135	0.69043	-1.46176	-1.078	10
河北红香椿	-1.71265	-1.75116	0.25333	0.27078	-1.25235	-1.074	9

香椿，常山本地椿风味物质含量的综合得分为-1.078，风味最差。通过对西牟红香椿不同 F 值的分析比较，发现 F_2 最大，因此(+)-β-芹子烯、2-巯基-3,4 二甲基-2,3-二氢噻吩、马兜铃-9-烯、(-)-α-荜澄茄油烯对其影响较大，尤其是山东地区特有的(+)-β-芹子烯，与 PC2 的相关度最高(见表 5)。西牟红香椿香气成分丰富，为其加工利用提供一定的理论依据。

3　结　语

本研究中采用顶空固相微萃取对不同种源表型为紫色的香椿嫩芽挥发性成分进行提取，并进行条件优化，结合 GC-O-MS 对其挥发性成分进行检测及差异性分析。结果表明，HS-SPME 技术的最佳萃取条件为 65 μm PDMS/DVB 的萃取头，在 50 ℃时萃取 40 min。采用 GC-MS 进行定性和定量分析，在 10 种紫香椿中共鉴别出了 54 种挥发性化合物，其中包括30 种萜烯类化合物、14 种含硫类化合物、6 种醇类物质、3 种醛类物质和 1 种酸类物质，其中西牟红香椿检出36 种、临朐红香椿 32 种、淄博香椿 27 种、青州红香椿 38 种、焦作红香椿 39 种、黑油椿 34 种、巴山红 27 种、运城红香椿 34 种、常山本地椿 34 种、河北红香椿 36 种。样品经过嗅闻仪分析，10 种紫色表型的香椿分辨出 14 个挥发性成分，其中 2-巯基-3,4 二甲基-2,3-二氢噻吩香气强度最大，β-石竹烯次之，然后是香气强度为 3 级的 2,5-二甲基噻吩、2,4-二甲基噻吩、硫化丙烯，这说明这 5 种物质在紫香椿的风味中发挥重要作用。山东地区的

4 种香椿(西牟红香椿、临朐红香椿、淄博香椿、青州红香椿)中萜烯类和含硫类化合物的相对含量较其他地区的高,而且含有特有的挥发性成分(+)-β-芹子烯。主成分分析结果表明,不同种源紫香椿的香气成分差异显著,其中西牟红香椿的风味最好,山东地区特有的(+)-β-芹子烯对西牟红香椿的风味影响最大。因此,该研究结果对紫色表型香椿的风味分析具有参考价值。

参考文献:

[1] 吴军,钟志真,楼君,等. 香椿天然群体种实性状表型多样性研究[J]. 江西农业大学学报,2018,40(2):248-256.
[2] 教忠意,郑纪伟,严瑞昌,等. 多功能珍贵树种香椿的主要研究概述[J]. 江苏林业科技,2019,46(6):51-56.
[3] FRANCA T S F A,FRANCA F J N,ARANGO R A,et al. Natural resistance of plantation grown African mahogany (*Khaya ivorensis* and *Khaya senegalensis*) from Brazil to wood-rot fungi and subterranean termites[J]. **International Biodeterioration & Biodegradation**,2016,107(1):88-91.
[4] REES G. Verifying the Declared Origin of Timber Using Stable Isotope Ratio and Multi-Element Analyses[D]. England:University of York,2015.
[5] 孙振营. 特菜香椿栽培管理技术[J]. 吉林蔬菜,2020(2):2.
[6] DONG J,YANG W Q,WANG M,et al. Analysis of characteristic aroma components of *Toona sinensis* fruits grown in Yuxi, Yunnan province[J]. **Food Science**,2013,34(4):217-220.
[7] 史冠莹,王晓敏,赵守涣,等. 不同产地香椿嫩芽主要营养成分、活性物质及挥发性成分分析[J]. 食品工业科技,2019,40(3):207-215.
[8] 林少华,崔梦娇,陈存坤,等. 3 种不同保鲜方法对香椿贮藏期间挥发性风味成分的影响[J]. 安徽农业大学学报,2019,46(6):1062-1068.
[9] 程菁菁,王赵改,史冠莹,等. 不同预处理对低温贮藏香椿嫩芽风味及色泽的影响[J]. 保鲜与加工,2020,20(3):53-65.
[10] HOU J X,LIANG L,WANG Y X. Volatile composition changes in navel orange at different growth stages by HS-SPME-GC-MS [J]. **Food Research International**,2020,136:1-8.
[11] SHEN H S,WEI T,ZHANG Z W. Discrimination of five brands of instant vermicelli seasonings by HS-SPME/GC-MS and electronic nose[J]. **Journal of Food Science and Technology**,2020,57(11):4160-4170.
[12] GUO Z,HUANG S,CHEN M,et al. Identification and quantitative determination of 2-acetyl-1-pyrroline using GC-TOF-MS combined with HS and HS-SPME pretreatment[J]. **Journal of Cereal Science**,2020,93:1-8.
[13] SOTO V C,MALDONADO I B,JOFRÉ V P,et al. Direct analysis of nectar and floral volatile organic compounds in hybrid onions by HS-SPME/GC-MS:relationship with pollination and seed production[J]. **Microchemical Journal**,2015,122:110-118.
[14] KREMR D,BAJEROVA P,BAJER T,et al. Using headspace solid-phase microextraction for comparison of volatile sulphur compounds of fresh plants belonging to families Alliaceae and Brassicaceae[J]. **Journal of Food Science and Technology**,2015,52(9):5727-5735.
[15] LIU C J,ZHANG J,ZHOU Z K,et al. Analysis of volatile compounds and identification of characteristic aroma components of *Toona sinensis* using GC-MS and GC-O[J]. **Food and Nutrition Sciences**,2013,4(3):305-314.
[16] 张杰. 香椿挥发性成分的分析及其呈香机理的探究[D]. 天津:天津科技大学,2013.
[17] 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.
[18] MOLINA-CALLE M,PRIEGO-CAPOTE F,CASTRO M D L D. HS-GC/MS volatile profile of different varieties of garlic and their behavior under heating[J]. **Analytical & Bioanalytical Chemistry**,2016,408(14):3843-3852.
[19] 姬晓悦,严珺,王静. 香椿叶与臭椿叶挥发性成分分析[J]. 安徽农业科学,2018,46(16):179-181.
[20] 刘倩倩,宋楠,宋玉飞,等. 香椿挥发性成分提取及分析研究进展[J]. 农产品加工,2018(4):71-74.
[21] 杨慧,王赵改,王晓敏,等. 红油香椿嫩芽不同生长期和空间部位挥发性成分分析[J]. 食品科学,2016,37(22):142-148.
[22] 李楠. 红香椿中特征性风味物质的鉴定及其在加工过程中的变化[D]. 天津:天津科技大学,2017.
[23] CHENG P Y,FAN W L,XU Y. Determination of Chinese liquors from different geographic origins by combination of mass spectrometry and chemometric technique[J]. **Food Control**,2014,35(1):153-158.
[24] GONZALEZ-ALATORRE G,LONA-RAMIREZ F J,PEREZ-PEREZ M C I,et al. Quantification of N-nitrosamines in white wine using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. **Journal of Analytical**

Chemistry,2020,75(4):519-525.
[25] GARVEY E C,O'SULLIVAN M G,KERRY J P,et al. Optimisation of HS-SPME parameters for the analysis of volatile compounds in baked confectionery products[J]. **Food Analytical Methods**,2020,13(6):1314-1327.
[26] SHI J D,WU H B,XIONG M,et al. Comparative analysis of volatile compounds in thirty-nine melon cultivars by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. **Food Chemistry**,2019,316:1-8.
[27] BAIAO L F,OLIVEIRA A S,GONCALVES A,et al. Analysis of volatile compounds in *Paracentrotus lividus* by HS-SPME/GS-MS and relation to its sensorial properties[J]. **LWT–Food Science and Technology**,2020,130:1-9.
[28] AUGUSTO F,LEITEEL A,Z1NIC A,Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances[J]. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**,2003,22(3):160-169.
[29] RIUAUMATELL M,CASTELLARI M,LOPEZTAMAMES E,et a1. Characterisation of volatile compounds of fruit juices and nectars by HS-SPME and GC-MS[J]. **Food Chemistry**,2004,87(4):627-637.
[30] 孙晓健,于鹏飞,李晨晨,等. HS-SPME 结合 GC-MS 分析真空冷冻干燥香椿中挥发性成分[J]. 食品工业科技,2019,40(16):196-200.
[31] 孙晓健,于鹏飞,李晨晨,等. 真空冷冻干燥香椿中挥发性有机硫成分的 GC-MS 分析[J/OL]. (2019-05-08)[2020-04-29].http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.ts.20190430.1423.027.html.
[32] NIU Y W,YAO Z Q,XIAO Q,et al. Characterization of the key aroma compounds in different light aroma type Chinese liquors by GC-olfactometry,GC-FPD,quantitative measurements,and aroma recombination[J]. **Food Chemistry**,2017,233:204-215.
[33] WANG Y H,ZHAO J W,XU F,et al. GC-MS,GC-O and OAV analyses of key aroma compounds in jiiaozi steamed bread[J]. **Grain & Oil Science and Technology**,2020,3(1):9-17.
[34] 程铁辕,李明春,张莹,等. 主成分分析法在浓香型白酒酒质评价中的应用研究[J]. 中国酿造,2011(1):89-90.
[35] 刘伟,张群,李志坚,等. 不同品种黄花菜游离氨基酸组成的主成分分析及聚类分析[J]. 食品科学,2019,40(10):243-250.

科 技 信 息

欧盟评估大肠杆菌 CGMCC 13325 生产的 *L*–苏氨酸作为所有动物饲料添加剂的安全性和有效性

2020 年 12 月 18 日,据欧盟食品安全局(EFSA)消息,应欧盟委员会要求,欧盟动物饲料添加剂和产品(FEEDAP)研究小组就大肠杆菌 CGMCC 13325 生产的 *L*–苏氨酸(*L*–threonine)作为所有动物饲料添加剂的安全性和有效性发表科学意见。

经过评估,专家小组认为该添加剂对消费者和环境是安全的。在缺乏数据的情况下,专家小组无法就该添加剂作为皮肤、眼睛刺激物或皮肤敏化剂的可能性得出结论。评估中的添加剂被认为是非反刍动物物种氨基酸 *L*–苏氨酸的有效来源。为了使补充的 *L*–苏氨酸对反刍动物和非反刍动物同样有效,需要防止其在瘤胃中降解。

[信息来源] 食品伙伴网. 欧盟评估大肠杆菌 CGMCC 13325 生产的 *L*–苏氨酸作为所有动物饲料添加剂的安全性和有效性[EB/OL]. (2020–12–21). http://news.foodmate.net/2020/12/580514.html