

林婉玲, 刘亚群, 刘谋泉, 等. 不同陈化年份老香黄品质的综合评价 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(2): 358–368. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040129

LIN Wanling, LIU Yaqu, LIU Mouquan, et al. Comprehensive Evaluation of Quality of Laoxinghuang in Different Aging Years[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(2): 358–368. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040129

· 分析检测 ·

# 不同陈化年份老香黄品质的综合评价

林婉玲<sup>1,2</sup>, 刘亚群<sup>1,2</sup>, 刘谋泉<sup>1,2</sup>, 刘汉旭<sup>3,\*</sup>, 王锦旭<sup>1,2</sup>, 胡 蕾<sup>1,2</sup>, 郑玉忠<sup>1,2</sup>, 杨应楷<sup>4</sup>

(1. 韩山师范学院生命科学与食品工程学院, 广东潮州 521041;

2. 广东省粤东药食资源功能物质与治未病研究重点实验室, 广东潮州 521041;

3. 韩山师范学院物理与电子工程学院, 广东潮州 521041;

4. 广东济公保健食品有限公司, 广东潮州 525638)

**摘 要:**为了解决老香黄陈化年份长短的判断问题, 以 6 个陈化年份的老香黄的挥发性物质、理化成分、功能成分为主要指标, 采用方差分析、主成分分析等方法, 分析老香黄理化品质的改变与年份之间的关系, 并利用 TOPSIS 法对不同陈化年份老香黄进行评价。结果显示, 随着陈化年份的延长, 老香黄的挥发性物质种类增多, 萜烯类含量增长明显; 水分含量随着年份延长减少后又增多; 总糖、NaCl 和 pH 在老香黄的陈化过程中持续下降; 总黄酮和总酚的含量逐渐增多, 在陈化 8 年后不明显, 而花色苷的含量在前 8 年的陈化过程中逐渐下降 (陈化 8 年比陈化 3 年下降 33.33%), 随后又逐渐上升。综合变异系数、相关性和指标重要性, 第一主成分中  $\beta$ -红没药烯和 NaCl 含量的变异系数大于 10%, 且两个代表指标之间没有显著的相关性; 第二主成分中的萜品油烯和第三主成分中的总黄酮的变异系数较大, 说明不同年份老香黄之间的  $\beta$ -红没药烯和 NaCl、萜品油烯和黄酮含量差异较大, 具有很好的离散性, 因此选用这四种指标为核心评价指标。TOPSIS 综合评价法显示, 老香黄的陈化年份越长, 综合得分越高。该评价方法可为老香黄陈化年份的判别提供了更可靠的依据和标准。

**关键词:**老香黄, 综合评价, 陈化年份, TOPSIS 法

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)02-0358-11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040129



本文网刊:

## Comprehensive Evaluation of Quality of Laoxinghuang in Different Aging Years

LIN Wanling<sup>1,2</sup>, LIU Yaqu<sup>1,2</sup>, LIU Mouquan<sup>1,2</sup>, LIU Hanxu<sup>3,\*</sup>, WANG Jinxu<sup>1,2</sup>, HU Lei<sup>1,2</sup>,  
ZHENG Yuzhong<sup>1,2</sup>, YANG Yingkai<sup>4</sup>

(1. School of Life Science and Food Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Functional Substances in Medicinal Edible Resources and Healthcare Products, Chaozhou 521041, China;

3. School of Physics and Electronic Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China;

4. Guangdong Jigong Healthy Food Co., Ltd., Chaozhou 525638, China)

**Abstract:** To solve the problem of judging the aging years of Laoxianghuang, the relationship between the changes of the physical and chemical qualities and the aging years were analyzed by means of variance analysis and principal component analysis. The physical and chemical qualities of Laoxianghuang included volatile substances, physical and chemical components, and functional components from 6 different aging years were analyzed. TOPSIS method was used to evaluate the different aging years of Laoxianghuang. The results showed that with the extension of aging years, the types of volatile

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 潮州市科技计划项目 (2020GY02, 2020ZX02); 广东省普通高校特色创新项目 (2019KTSCX099); 广东省教育厅重点学科项目 (2019-GDXK-0032)。

作者简介: 林婉玲 (1979-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品加工与质量安全, E-mail: lwlscaf@163.com。

\* 通信作者: 刘汉旭 (1980-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品加工与智能化, E-mail: 3032005610@qq.com。

substances and the contents of terpenes increased significantly. The water content decreased and then increased with the extension of aging years. The contents of total sugar and NaCl, pH showed a decreasing trend during the aging process. The contents of total flavonoids and total polyphenols increased gradually, whereas they were not obvious after 8 years of aging. The content of anthocyanins decreased gradually during 8 years of aging (33.33% lower in 8 years of aging than in 3 years of aging), and then gradually increased. Based on the coefficient of variation, correlation and index importance, the coefficients of variation of  $\beta$ -bisabolene and NaCl contents in the first principal component were more than 10%, and there was no significant correlation between them. The variation coefficient of terpinolene in the second principal component and the variation coefficient of total flavonoids in the third principal component were large. The results of the variation coefficients indicated that the contents of  $\beta$ -bisabolene and NaCl, terpinolene and flavone were significantly different in different aging years, which showed that those four indexes had good discretization. Therefore, these four indexes were selected as the core evaluation indexes. TOPSIS comprehensive evaluation method showed that the longer the aging years of Laoxianghuang, the higher the comprehensive score. This evaluation method could provide a more reliable basis and standard for the identification of the aging years of Laoxianghuang.

**Key words:** Laoxianghuang; comprehensive evaluation; aging years; TOPSIS

老香黄(也称老香椽、佛手香黄)是岭南特有的保健和药用制品,是用芸香科植物佛手(*Citrus medica* L. var. *Sarcodactylis* (Noot) Swingle)的果实炮制而成<sup>[1]</sup>。佛手果经过盐腌、晒干、炊熟、浸中药粉液、九蒸九晒后成了色黑如漆、绵软的老香黄<sup>[2]</sup>。佛手果加工后成老香黄后,不但改善了佛手果的口感,并且药效更好<sup>[3]</sup>。制好的老香黄具有去积祛风、开胃理气、化痰生津等功效,同时老香黄久藏不坏,并且陈化时间越长药效越佳<sup>[4]</sup>。目前市场上的老香黄质量参差不齐,鱼目混珠,无产品品质的好坏评定标准,严重影响了老香黄在市场上的推广。如何对不同陈化年份的老香黄进行鉴别,只能根据经验进行判断,普通消费者很难进行判断,市场混乱。

佛手果在加工过程中,经过了盐腌、干燥、蒸煮、浸泡中药液等一系列的工艺,果实的内部组织及成分发生了变化<sup>[5]</sup>,同时,微生物也在加工的过程中发生变化。佛手果加工成老香黄后,优势菌群发生了明显的变化,由 unidentifed *Cyanobacteria*、泛菌属、肠杆菌属变为老香黄的 *Igatzschineria*、漫游球菌属、双歧杆菌属、乳杆菌属,其中益生菌双歧杆菌属、乳杆菌属的丰度增加,并未从老香黄中分离出有害细菌<sup>[6]</sup>。由此可见,老香黄在陈化过程中,微生物以老香黄为培养基,进行生长代谢,老香黄的成分以及风味物质也随之发生变化。郭舒臣等<sup>[1]</sup>发现,5,7-二甲氧基香豆素是不同陈化年份中差异性最大的标志物,不同年份含量不同,但是该物质采用超高效液相联合质谱仪进行测定,操作方法复杂,仪器设备贵,很难作为常规的方法使用。另外所采用的标志物为5,7-二甲基香豆素,其在老香黄陈化过程中含量变化无规律性,很难作为唯一指标来判断老香黄的陈化年份。因此,寻找一种能够鉴别不同陈化年份老香黄的方法是老香黄产业的迫切需求。

陈小爱等<sup>[7]</sup>在老香黄发酵过程中发现,发酵6个月后,老香黄的挥发性物质开始发生较大的变化,反式-橙花叔醇、庚醛、糠醛、己醛、异戊醛、3-羟基-2-丁酮、2-乙基呋喃、呋喃甲醇、2-乙酰基呋喃等

挥发性成分是发酵过程中产生的。那么,发酵后的老香黄在阴凉的条件下继续陈化,微生物继续进行生长代谢,风味物质同样发生变化。由此可见,在微生物和酶的作用下,老香黄随着陈化年份的延长而出现颜色、口感、风味等品质的改变,这些改变与陈化时间密切相关。TOPSIS(Technique for order preference by similarity to an ideal solution)法是多属性决策方法中的一种<sup>[8]</sup>,采用欧氏距离计算各指标与最大值和最小值的距离,根据距离的长短对各指标进行排序,选择可对多指标的决策方法,并通过指标的权重来确定指标的重要性,能有效地排除人为因素的影响,使结果更加客观<sup>[9-10]</sup>。目前 TOPSIS 法经常被用于中药材的质量评价<sup>[10-13]</sup>,近几年逐渐在农产品、食品等领域的品质评价方面的应用增多,如草莓<sup>[14]</sup>、玫瑰品质<sup>[15]</sup>、樱桃<sup>[16]</sup>、桑叶<sup>[17]</sup>等,可以更加有效、科学全面对综合品质进行评价。

因此,本文以不同陈化年份的老香黄为研究对象,建立数学模型,对老香黄理化品质的改变与年份之间的关系进行主成分分析、加权处理,建立不同陈化年份老香黄的综合评价方法,是解决目前老香黄品质评价标准的途径,对促进老香黄产业的健康发展有重要的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

不同年份(6个年份)老香黄 贮藏3年、5年、8年、10年、15年和20年老香黄,广东济公保健食品有限公司;不同批次老香黄 由广东省潮州市5家老香黄生产企业提供;所有有机溶剂和无机溶剂 均为分析纯。

7890A-5977A 气质联用仪 美国 Agilent 科技公司;固相微萃取手柄、萃取头 65  $\mu$ m PDMS/DVB 美国 Supelco 公司;JZ-350 型色彩色差计 深圳市金准仪器设备有限公司;pHS-25 型 pH 计 上海仪电科学仪器股份有限公司;TU-1901 型双束紫外可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司;SB-5200DTD 型超声波清洗机 宁波新芝生物

科技股份有限公司; JJ-2 型组织捣碎机 江苏金坛亿通电子有限公司。

## 1.2 实验方法

1.2.1 挥发性物质的测定 采用气相色谱-质谱联用仪(Gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)进行测定。

1.2.1.1 顶空固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME) 将装有老香黄的棕色样品顶空瓶置于 SPME 操作平台上, 50 °C 平衡 15 min, 插入手动进样器, 进样器中装有萃取纤维头, 纤维头在瓶顶空部分, 不可接触样品, 50 °C 顶空萃取 30 min 后快速移出萃取头, 立即插入气相色谱质谱联用(SPME-GC-MS)仪进样口(温度 200 °C)中, 进行热解析 5 min, 供 GC-MS 分析。

1.2.1.2 色谱条件 色谱柱: HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 升温程序: 起始柱温 50 °C, 保持 2 min, 以 10 °C/min 升到 85 °C, 保持 10 min, 再以 15 °C/min 升到 120 °C, 保持 2 min, 然后以 2 °C/min 升到 145 °C, 保持 5 min; 进样口温度 200 °C; 载气为高纯氦气(99.999%), 柱流量 1.0 mL/min, 无分流进样。

1.2.1.3 质谱条件 离子源为 EI 源, 离子源温度为 230 °C, 四级杆温度为 150 °C, 电子轰击能量为 70 eV, 接口温度为 280 °C, 质量扫描范围  $m/z$  45~450, 溶剂延迟 3.0 min。

1.2.2 化学指标的测定 水分含量的测定根据 GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》<sup>[18]</sup>中的第一法-直接干燥法进行; pH 的测定根据 GB 5009.237-2016《食品安全国家标准 食品中 pH 的测定》<sup>[19]</sup>的方法进行; 总糖和 NaCl 的测定根据 GB/T 10782-2006《蜜饯通则》<sup>[20]</sup>中的方法进行。

1.2.3 物理指标的测定

1.2.3.1 色差的测定 用小刀切出色泽均匀、颜色无局部差异厚度均匀的老香黄作为待测样品。色差的测定根据周彤等<sup>[21]</sup>的方法进行。方法如下: 先进行白板校准跟零位校准, 然后把待测样品放在白纸上进行色差的测定, 记录色差计上显示的  $L$ 、 $a$ 、 $b$ , 每个样品平行测定四次。用下面公式计算色差值  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \sqrt{(L^2 + a^2 + b^2)} \quad \text{式 (1)}$$

式中:  $\Delta E$  为总色差,  $L$  为亮度值,  $a$  为红绿值,  $b$  为黄蓝值。

1.2.3.2 密度的测定 密度的测定根据 GB 5009.2-2016《食品安全国家标准 食品相对密度的测定》<sup>[22]</sup>中的比重计法进行。

1.2.4 功能成分的测定

1.2.4.1 总黄酮 老香黄中总黄酮含量的测定参考了章斌等<sup>[23]</sup>的方法并进行修改。具体方法如下:

a. 标准溶液的制备和标准曲线的建立: 准确称取 0.0125 g(精确到 0.0001 g)的芦丁标准品, 加入无

水乙醇溶解并定容至 100 mL。此标准溶液的质量浓度为 50 μg/mL。分别准确的吸取芦丁标准溶液 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 于容量瓶中, 加入 5% 的  $\text{NaNO}_2$  0.30 mL, 5 min 后加入 10% 的硝酸铝溶液 0.30 mL, 5 min 后加入 4% NaOH 溶液 4.00 mL, 用水定容。得到浓度分别为 0、5、10、15、20、25 μg/mL 的标准系列溶液, 在波长为 510 nm 处测定样品溶液吸光度。

b. 老香黄中总黄酮的测定: 老香黄用组织捣碎机捣碎后, 准确称取 1.500 g(精确到 0.001 g)老香黄样品, 用无水乙醇溶液定容至刻度, 然后在 42 °C, 167 W 的条件下进行超声提取 40 min, 最后在转速为 3500 r/min 的条件下离心 10 min。吸取 1.00 mL 上清液于容量瓶中, 按照标准曲线处理方法后作为样品溶液, 然后在 510 nm 处测定其吸光度, 用标准曲线进行定量。

1.2.4.2 总酚含量的测定 老香黄中的总酚含量测定根据 Chen 等<sup>[24]</sup>和林倩等<sup>[25]</sup>的方法进行修改, 简单阐述如下:

a. 标准溶液的制备和标准曲线的建立: 准确称取 0.0100 g(精确到 0.0001 g)的没食子酸标准品, 用水溶解定容至 100 mL。此标准溶液的质量浓度为 100 μg/mL。分别准确的吸取没食子酸标准溶液 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00 于容量瓶中, 加入 10.00 mL 水, 加入 1 mL 的福林酚试剂, 摇匀, 避光反应 10 min, 随后加入 4.00 mL 10% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 摇匀, 用水定容。得到浓度分别为 0、2、4、6、8 μg/mL 的标准系列溶液, 随后放入 50 °C 水浴加热反应 0.5 h, 冷却, 在波长为 765 nm 的条件下测定其吸光度。

b. 老香黄中总酚的测定: 老香黄用组织捣碎机捣碎后, 准确称取 1 g(精确到 0.001 g), 用 50% 乙醇溶液定容, 然后在 40 °C, 240 W 的条件下超声 40 min, 最后在 3500 r/min 的条件下离心 10 min。吸 1.00 mL 上清液于 25 mL 的容量瓶中, 加入 10.00 mL 水, 摇匀, 再加入 1000 μL 的福林酚试剂, 摇匀后立即进行避光反应, 反应 10 min。反应结束后立即加入 4.00 mL 10% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 摇匀后用水定容至刻度。最后在 50 °C 的条件下反应 30 min, 反应结束后的样品为测定样品。测定条件与标准曲线一致。

1.2.4.3 总花色苷含量的测定 花色苷的测定参考了焦彩凤等<sup>[26]</sup>的方法, 方法具体如下。老香黄用组织捣碎机捣碎后, 取一定样品, 用 80% 酸性乙醇溶液定容至刻度, 然后在 40 °C、300 W 的条件下进行超声提取 40 min, 超声两次, 最后在 6000 r/min 条件下离心 10 min, 合并两次上清液, 上清液为花色苷提取液。分别量取两份待测上清液 1.00 mL 于 25 mL 容量瓶中, 然后分别用 pH1.0 的 KCl 溶液和 pH4.5 的 NaAc 醋酸钠溶液定容, 摇匀后静置 1 h, 随后分别以缓冲溶液为参比液测定在 520、700 nm 处的吸光度, 按照 pH1.0 溶液的吸光度  $A_1 = A_{520} - A_{700}$ 、pH4.5

溶液的吸光度  $A_2=A_{520}-A_{700}$  计算出稀释过后样品的吸光度为  $A=A_1-A_2$ 。老香黄中的花色苷的浓度由下公式进行计算:

$$\text{花色苷}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{A \times M_w \times \text{DF} \times 1000}{\xi \times r} \quad \text{式 (2)}$$

式中,  $M_w$  为分子量;  $\text{DF}$  为稀释因子;  $\xi$  为摩尔吸光度;  $r$  为比色皿直径(cm)。

### 1.2.5 TOPSIS 评价方法的建立

1.2.5.1 核心指标的筛选 分析不同年份老香黄中各指标的离散程度, 计算出变异系数, 并对指标进行相关性分析, 再通过主成分分析法得到各因子的特征值和方差贡献率。综合指标的变异系数、指标之间的相关性、指标代表其他指标的能力和指标的口感和营养价值等因素综合选择核心指标, 确保核心指标可以提供原始数组足够的信息。其中变异系数需大于 10%, 主成分特征值应大于 1、累计方差应贡献率超过 80% 并结合指标的重要性, 筛选出核心指标。

1.2.5.2 层次分析法确定权重系数 采用层次分析法来确定各个核心指标的权重系数。首先分析系统中各因素之间的关系, 如图 1 所示, 以确定不同核心指标的权重为目标层, 各个核心指标为准则层, 3 年、5 年、8 年、10 年、15 年、20 年六个年份的老香黄品质为方案层, 建立系统递阶层次结构。邀请食品科学专业的科研人员对老香黄的核心指标进行核心指标俩俩之间的重要性比较, 从 1~9 分为九个标度来比较核心指标之间的重要程度, 建立判断矩阵。依据式 (3) 和式 (4) 对判断矩阵进行一致性校验。若  $\text{CR}<0.1$  则认为判断矩阵通过一致性检验, 再使用算术平均法、几何平均法和特征值法三个方法求权重后计算平均值, 避免了采用单一方法所产生的偏差, 保证结果的稳健性。

$$\text{CI} = \frac{\lambda_{\max} - n}{n - 1} \quad \text{式 (3)}$$

$$\text{CR} = \frac{\text{CI}}{\text{RI}} \quad \text{式 (4)}$$

式中,  $\text{CI}$ 、 $\text{RI}$ 、 $\text{CR}$  分别表示一致性指标、平均随

机一致性指标、一致性比例;  $\lambda_{\max}$ 、 $n$  分别表示最大特征值、指标个数。

1.2.5.3 TOPSIS 综合评价方法的建立 将老香黄核心指标的原始数据矩阵进行正向化, 所有指标类型统一转化为极大型指标, 完成指标的正向化, 然后将正向化后的矩阵进行标注化处理。

为了消除不同指标量纲的影响, 需要将正向化后的矩阵进行标准化处理, 标准化的公式如下:

假设有  $n$  个要评价的对象,  $m$  个已正向化的评价指标构成的正向化矩阵如下:

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \cdots & x_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix} \quad \text{式 (5)}$$

那么, 对其标准化的矩阵计为  $Z$ ,  $Z$  中的每一个元素:  $z_{ij} = x_{ij} / \sqrt{\sum_{i=1}^n x_{ij}^2}$

假设有  $n$  个要评价的对象,  $m$  个评价指标的标准化矩阵:

$$Z = \begin{bmatrix} z_{11} & \cdots & z_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ z_{n1} & \cdots & z_{nm} \end{bmatrix} \quad \text{式 (6)}$$

算出各指标的值与最大值的距离和最小值的距离, 最后进行计算得分并且归一化, 归一化可以让最终的得分更加清晰直观。

定义最大值:

$$Z^+ = (Z_1^+, Z_2^+, \dots, Z_m^+) \\ = (\max\{z_{11}, z_{21}, \dots, z_{n1}\}, \max\{z_{12}, z_{22}, \dots, z_{n2}\}, \dots, \max\{z_{1m}, z_{2m}, \dots, z_{nm}\})$$

定义最小值:

$$Z^- = (Z_1^-, Z_2^-, \dots, Z_m^-) \\ = (\min\{z_{11}, z_{21}, \dots, z_{n1}\}, \min\{z_{12}, z_{22}, \dots, z_{n2}\}, \dots, \min\{z_{1m}, z_{2m}, \dots, z_{nm}\})$$

定义第  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) 个评价对象与最大值的距离:

$$D_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^m \omega_j (Z_{ij}^+ - Z_{ij})^2} \quad \text{式 (7)}$$

定义第  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) 个评价对象与最小值的

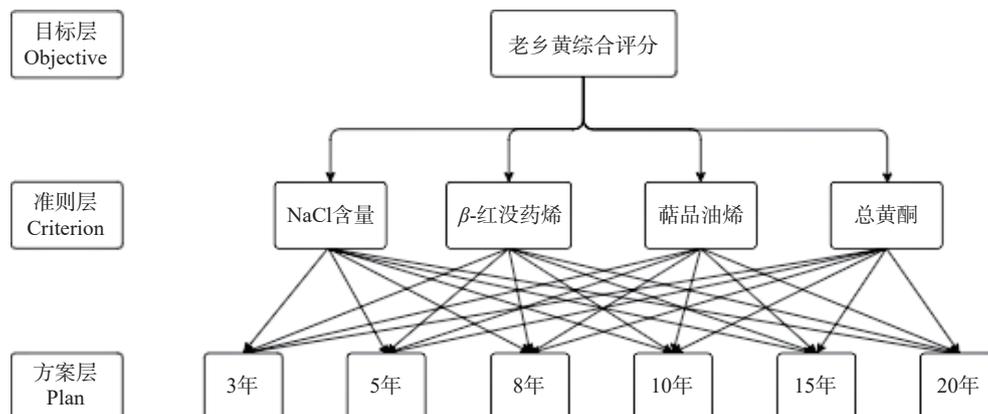


图 1 系统递阶层次结构

Fig.1 Hierarchical structure of the system

距离:

$$D_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^m \omega_j (Z_{ij} - Z_{ij}^-)^2} \quad \text{式 (8)}$$

式中,  $D_i^+$ 和 $D_i^-$ 分别表示第  $i$  个评价对象与最大值和最小值的距离;  $z_{ij}$ 表示第  $i$  个评价对象在第  $j$  个评价指标的标准化值;  $\omega_j$ 表示第  $j$  个评价指标的权重;

由此, 可以计算得出第  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ )个评价对象未归一化的得分:

$$S_i = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-} \quad \text{式 (9)}$$

显然  $0 \leq S_i \leq 1$ , 且  $S_i$ 越大 $D_i^+$ 越小, 即越接近最大值; 最后再对式(7)进行归一化处理, 得到归一化后的综合评价指数。

$$\bar{S}_i = S_i / \sum_{i=1}^n S_i \quad \text{式 (10)}$$

### 1.3 数据处理

所有指标的数据的相关性、主成分分析采用 SPSS22.0 分析软件进行; 系统递阶层次结构图采用 Gitmind 网页版制作; 层次分析及 TOPSIS 建模采用 MATLAB2016 进行。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同陈化年份老香黄挥发性物质的变化

传统上认为, 老香黄的陈化年份越久, 品质越好, 药效功能越佳。佛手果经过盐腌、晒干、炊熟、浸中药粉液、九蒸九晒后等加工工艺后, 其外部形态颜色和果实内部组织成分发生了显著变化<sup>[5]</sup>, 挥发性成分在炮制过程中发生明显的变化<sup>[7]</sup>。从图 2 可以看出, 不同陈化年份的老香黄共有相同化合物种类为 39 种, 其中陈化 3 年和 5 年的老香黄种类分别为 42 和 44, 明显少于 8 年、10 年、15 年和 20 年的 52、53、53 和 52 种, 与此同时, 色谱图中峰数也呈相同趋势, 陈化 20 年的挥发性物质峰数较多, 而共有成分的个数随着陈化年份的增加而显著减少。由此可见随着陈化年份增加, 老香黄挥发性物质种类增多。因此以挥发性物质作为不同陈化年份老香黄的评价指标。

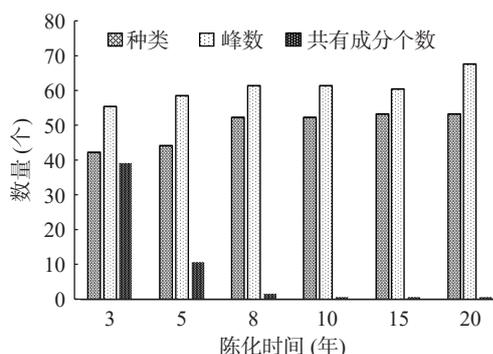


图 2 不同陈化年份老香黄挥发性物质数量变化

Fig.2 Numbers of common components of volatile compounds of Laoxianghuang during aging years

表 1 可以看出, 萜烯类物质是老香黄主要挥发性物质, 其相对含量在 76.24%~95.10%, 随陈化年份增加, 其种类和含量增多, 陈化 5 年的老香黄萜烯类物质相对含量比陈化 3 年增加 10.19%, 陈化 10 年比陈化 8 年的增加了 5.01%。在这些萜烯类物质中, 柠檬烯、伞花烃、 $\gamma$ -松油烯、萜品油烯和  $\beta$ -红没药烯的含量较高, 相对含量均大于 1%, 是老香黄陈化过程中变化显著并且相对稳定存在的挥发性物质(表 2), 同时也是组成老香黄柑橘香、清香的主要挥发性物质, 并且也是赋予老香黄功效的主要萜烯类物质。如柠檬烯呈柠檬味芳香, 具有抑菌、抗炎、抗肿瘤及抗氧化等作用<sup>[27]</sup>, 是佛手鲜果主要的特征挥发性物质<sup>[28]</sup>。老香黄经多年陈化, 柠檬烯含量最高, 并且随着陈化年份的延长而增多, 特别是陈化 5 年后, 柠檬烯相对含量明显升高。与陈化 3 年相比, 陈化 20 年的老香黄中的柠檬烯相对含量高 37.19%。

表 1 不同陈化年份老香黄挥发性化合物种类和相对含量  
Table 1 Types and relative contents of volatile components of Laoxianghuang in different aging years

化合物		3	5	8	10	15	20
萜烯	种类(个)	6	7	7	7	7	7
	相对含量(%)	76.24	84.01	85.21	89.48	91.46	95.10
醇类	种类(个)	8	8	9	9	9	9
	相对含量(%)	19.40	13.44	11.85	7.99	7	2.82
醛类	种类(个)	3	3	2	2	2	2
	相对含量(%)	1.21	0.53	0.10	0.10	0.07	0.02
酚类	种类(个)	3	2	3	3	3	3
	相对含量(%)	0.21	0.09	1.04	0.68	0.21	0.26
酮类	种类(个)	2	2	4	4	4	3
	相对含量(%)	0.26	0.34	0.20	0.33	0.23	0.08
醚类	种类(个)	1	1	1	1	1	1
	相对含量(%)	0.55	0.08	0.1	0.01	0.01	0.01
酯类	种类(个)	0	1	3	3	3	3
	相对含量(%)	0	0.01	0.27	0.26	0.10	0.07

伞花烃, 即对异丙基甲苯, 呈胡萝卜样气味, 具有祛痰、止咳和平喘的功能<sup>[29]</sup>;  $\beta$ -红没药烯, 呈木香、柑橘香、花香、果香等气味, 具有抗氧消炎作用;  $\gamma$ -松油烯具有木香、柠檬香气, 在短期腌制中无规律性变化<sup>[7]</sup>, 但在多年陈化过程中发生了显著规律性变化。由表 2 可知, 在陈化过程中,  $\gamma$ -松油烯的相对含量随着陈化时间的延长而逐渐增多。陈化 8 年和陈化 15 年是  $\gamma$ -松油烯变化较大的年份, 陈化 8 年比陈化 5 年增加了 12.44%, 而陈化 15 年比陈化 10 年增加了 24.17%, 由此可见,  $\gamma$ -松油烯是老香黄陈化过程中相对含量和变化均为显著的成分。

萜品油烯, 呈松木香气味, 具有抗菌、抗炎、止痛、提高免疫力等功能, 是另一种重要的挥发性物质。从表 2 中可以看出, 在陈化过程中, 萜品油烯的相对含量呈现先下降再上升的变化趋势, 陈化 10 年时降到最低, 与陈化三年的老香黄相比, 下降了 57.5%, 而在陈化 20 年时, 萜品油烯的相对含量显著

表 2 不同陈化年份老香黄主要挥发性成分的变化  
Table 2 Changes of main volatile components of Laoxianghuang in different aging years

指标	陈化时间(年)					
	3	5	8	10	15	20
柠檬烯	33.64±2.56 <sup>a</sup>	38.56±3.12 <sup>b</sup>	39.00±2.78 <sup>c</sup>	39.85±1.59 <sup>c</sup>	43.49±3.22 <sup>d</sup>	46.15±2.87 <sup>e</sup>
$\gamma$ -松油烯	17.11±1.25 <sup>a</sup>	18.73±2.23 <sup>b</sup>	21.06±2.12 <sup>c</sup>	21.64±2.56 <sup>c</sup>	26.87±2.48 <sup>d</sup>	15.21±1.55 <sup>e</sup>
伞花烃	13.23±0.26 <sup>a</sup>	11.2±0.41 <sup>b</sup>	5.9±0.22 <sup>c</sup>	5.59±0.34 <sup>c</sup>	5.21±0.28 <sup>c</sup>	2.74±0.12 <sup>d</sup>
蒎品油烯	5.58±0.12 <sup>a</sup>	4.14±0.08 <sup>b</sup>	3.17±0.09 <sup>c</sup>	2.37±0.08 <sup>d</sup>	3.13±0.11 <sup>e</sup>	5.48±0.13 <sup>f</sup>
$\beta$ -红没药烯	1.65±0.22 <sup>a</sup>	4.14±0.15 <sup>b</sup>	4.25±0.28 <sup>b</sup>	5.28±0.33 <sup>c</sup>	3.68±0.36 <sup>d</sup>	14.46±0.56 <sup>e</sup>
罗勒烯	0.09±0.01 <sup>a</sup>	0.1±0.02	0.51±0.01 <sup>b</sup>	0.63±0.03 <sup>b</sup>	0.77±0.03 <sup>b</sup>	1.24±0.08 <sup>c</sup>
侧柏烯	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	0.01 <sup>b</sup>	0.01 <sup>b</sup>	0.01 <sup>b</sup>
$\alpha$ -水芹烯	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	0.04 <sup>b</sup>	0.05 <sup>b</sup>	0.05 <sup>b</sup>	0.10 <sup>c</sup>
$\alpha$ -松油醇	13.15±1.65 <sup>a</sup>	10.22±2.13 <sup>b</sup>	7.75±1.52 <sup>c</sup>	5.14±1.12 <sup>d</sup>	4.54±0.59 <sup>d</sup>	3.71±0.85 <sup>e</sup>

注: 同行不同字母表示不同年份间差异显著( $P<0.05$ ); 表3同。

增加至陈化 10 年的 2.31 倍( $P<0.05$ )。β-红没药烯, 呈木香、柑橘香、花香、果香等气味, 具有抗氧化作用。β-红没药烯相对含量经 5 年陈化后显著增多( $P<0.05$ ), 是 3 年陈化的 2.5 倍; 陈化 10 年的是陈化 3 年的 3.2 倍, 但陈化 15 年后有开始下降, 并在陈化 20 年后下降到了 2.01%。老香黄具有的去积祛风、开胃理气、化痰生津等功效与这些萜烯类物质有关, 并且随着陈化时间的延长, 功效越好<sup>[4]</sup>, 因此, 可将柠檬烯、伞花烃、 $\gamma$ -松油烯、蒎品油烯和 β-红没药烯作为代表性挥发性物质。

$\alpha$ -水芹烯是一种具有黑胡椒和薄荷似香气的物质, 在陈化 8 年后的样品中出现, 而侧柏烯在陈化 10 年后的样品中出现, 因此, 可以将这两种物质作为陈化年份较长的老香黄的特征品质物质。醇类挥发性物质具有木青气息、花香、薄荷香气、柑橘香柚香等气味, 赋予口腔清凉感<sup>[7,30]</sup>, 是佛手鲜果的主要挥发性物质<sup>[31]</sup>。在老香黄中, 醇类挥发性物质总含量排名第二, 为 2.82%~19.40%, 随着陈化年份的增加而逐渐减少(表 1)。 $\alpha$ -松油醇, 呈薄荷、茴芹气味, 在陈化过程中, 其相对含量随着陈化年份增加逐渐减少, 陈化 3 年的老香黄中  $\alpha$ -松油醇相对含量为 13.15%, 经过 5 年、15 年和 20 年陈化后,  $\alpha$ -松油醇相对含量下降了 41.06%、65.47% 和 85.63%, 变化非常明显。为

了使所选的指标更加有代表性, 选择  $\alpha$ -水芹烯、侧柏烯和  $\alpha$ -松油醇作为不同陈化年份老香黄挥发性物质的主要品质指标。综合以上分析, 筛选柠檬烯、伞花烃、 $\gamma$ -松油烯、蒎品油烯、β-红没药烯、罗勒烯、 $\alpha$ -水芹烯、侧柏烯和  $\alpha$ -松油醇为不同陈化年份老香黄的挥发性物质品质指标。

## 2.2 不同陈化年份老香黄理化及功能成分的变化

水分、总糖、NaCl 和 pH 可通过口腔的感觉进行判断, 特别是总糖、NaCl 和 pH 起着甜度感、咸度和酸度感的作用, 可以直接反映老香黄的感官变化。为了进一步考察不同陈化年份老香黄中水分、总糖、NaCl 和 pH 的变化规律, 验证能否作为主要感官指标。从表 3 中可以看出, 水分在陈化过程中呈现下降又上升的变化趋势, 在陈化 8 年后降到最低, 然后又开始上升。陈化 8 年的老香黄的水分含量比陈化 3 年的老香黄减少了 33.01%, 而陈化 20 年的老香黄比陈化 8 年增加了 41.9%。总糖和 NaCl 在老香黄的陈化过程中一直呈下降的趋势, 陈化 20 年的总糖和 NaCl 比陈化 3 年的分别下降了 16.31% 和 48.89%。由表 3 可见, 老香黄呈酸性, 在陈化过程中 pH 逐渐下降, 越来越酸, 可以作为老香黄在不同陈化过程中感官的变化指标。从化学指标的结果来看, 水分、总糖、NaCl 和 pH 在陈化过程中变化明

表 3 不同陈化年份老香黄理化及功能成分的变化  
Table 3 Changes of physicochemical and functional components of Laoxianghuang in different aging years

指标	陈化时间(年)					
	3	5	8	10	15	20
水分(%)	37.77±2.56 <sup>a</sup>	29.80±3.27 <sup>b</sup>	25.30±2.24 <sup>b</sup>	27.73±3.54 <sup>b</sup>	33.63±3.21 <sup>c</sup>	35.90±2.98 <sup>c</sup>
总糖(mg·g <sup>-1</sup> )	45.13±2.54 <sup>a</sup>	42.70±2.48 <sup>b</sup>	41.23±2.89 <sup>b</sup>	40.3±2.45 <sup>b</sup>	37.73±2.79 <sup>c</sup>	37.77±3.56 <sup>c</sup>
NaCl(%)	4.93±0.23 <sup>a</sup>	4.98±0.28 <sup>a</sup>	4.22±0.36 <sup>b</sup>	3.59±0.32 <sup>c</sup>	2.67±0.22 <sup>d</sup>	2.52±0.25 <sup>d</sup>
pH	3.05±0.15 <sup>a</sup>	3.03±0.23 <sup>a</sup>	2.97±0.18 <sup>a</sup>	2.85±0.32 <sup>a</sup>	2.83±0.22 <sup>a</sup>	2.75±0.35 <sup>a</sup>
白度	19.36±2.56 <sup>a</sup>	17.33±2.89 <sup>b</sup>	16.64±3.21 <sup>b</sup>	16.34±2.55 <sup>b</sup>	15.50±3.31 <sup>c</sup>	14.35±2.11 <sup>c</sup>
密度(g·cm <sup>-3</sup> )	1.226±0.02 <sup>a</sup>	1.188±0.08 <sup>b</sup>	1.142±0.03 <sup>b</sup>	1.091±0.05 <sup>b</sup>	0.959±0.06 <sup>c</sup>	0.881±0.07 <sup>c</sup>
总黄酮(mg·g <sup>-1</sup> )	38.88±3.26 <sup>a</sup>	44.87±3.18 <sup>b</sup>	46.33±2.56 <sup>b</sup>	55.24±2.89 <sup>c</sup>	55.68±3.12 <sup>c</sup>	55.96±2.56 <sup>c</sup>
总酚(mg·g <sup>-1</sup> )	131.39±5.68 <sup>a</sup>	170.17±5.12 <sup>b</sup>	282.78±4.18 <sup>c</sup>	269.2±4.56 <sup>d</sup>	242.19±5.12 <sup>d</sup>	216.46±3.78 <sup>e</sup>
花色苷(mg·g <sup>-1</sup> )	2.49±0.23 <sup>a</sup>	2.11±0.28 <sup>b</sup>	1.66±0.31 <sup>c</sup>	1.83±0.29 <sup>c</sup>	2.22±0.31 <sup>d</sup>	2.38±0.29 <sup>d</sup>

显,可作为感官分析的主要指标。

根据传统观点,老香黄随着陈化时间的延长而逐渐变黑,变黑在物理上的变化直接体现在颜色和密度的变化,因此可以选用这两个指标作为老香黄品质的主要物理指标。从表3可知,老香黄在陈化过程中白度和密度逐渐下降,发生明显的变化,陈化20年的老香黄的白度和密度比陈化3年分别下降了25.88%和28.14%,可见两者在老香黄的陈化过程中同样发生明显的变化。因此,选用密度作为老香黄物理品质的主要指标之一。

黄酮类物质<sup>[32]</sup>、多酚<sup>[33]</sup>及花色苷是佛手果主要的功能性成分之一。从表3可知,总黄酮的含量在陈化过程中发生明显的变化,随着陈化年份的延长而明显增大,陈化8年后老香黄的总黄酮比陈化3年增长了20.57%,随后老香黄的总黄酮无显著性差异。多酚类物质的含量在陈化前8年逐渐升高,陈化8年达到最高,是陈化3年的2.15倍,而8年后逐渐下降,但总多酚含量均比陈化3年的高。花色苷含量在前8年逐渐下降,下降了33.33%,随后又逐渐上升,陈化20年的比陈化8年升高了43.37%。在老香黄的腌制过程中,定期翻缸是老香黄加工过程中的必需工艺,由此可以推测在定期翻缸的过程中氧气进入缸中,微生物有可能进行有氧代谢;加工结束后,老香黄密封进行陈化,随着陈化年份增长,缸中的氧气可能会逐渐减少,微生物则进行无氧代谢。由此可以推测,老香黄在陈化过程中,由于微生物对底物的利用不同,产物也不同,从而使老香黄的功能成分在不同陈化年份中发生变化。因此,可选用黄酮类物质、多酚及花色苷作为老香黄功能成分的主要指标。

### 2.3 不同陈化年份老香黄品质的综合评价

TOPSIS法具有多准则、多决策地解决排序问题的特点,相比其他评价方法,更加有效和科学。根据前面所筛选的不同陈化年份老香黄的挥发性指标、理化指标及功能成分指标,对不同陈化年份的老香黄品质进行综合评价。根据各核心指标的权重系数,建立判断矩阵;采用层次分析法确定算术平均法、几何平均法和特征值法三个方法求权重后计算平均值保证结果的稳健性。将老香黄核心指标的原始数据矩阵进行正向化,算出各指标的值与最大值的距离和最小值的距离,最后进行计算得分并且归一化,得到归一化后的综合评价指数。

#### 2.3.1 不同陈化年份老香黄品质指标的分析

2.3.1.1 不同年份老香黄的各指标的离散程度的分析 对表2和表3中的18个指标进行品质分析,分析各个指标离散程度的大小,计算出变异系数,结果见表4。从表4可以看出,18个品质指标在不同陈化年份的老香黄中存在不同程度的差异,其中总糖和pH的变异系数分别为7%和4%,离散程度较小,不能体现不同陈化年份之间的差异性,因此,总糖和

pH不能作为核心指标。其余16个指标的变异系数较大,其中侧柏烯(110%)和 $\alpha$ -水芹烯(94%)的变异系数最大,其次是 $\beta$ -红没药烯(81%),其余的变异系数均大于10%,由此可以初步看出老香黄在不同陈化年份之间存在差异。

表4 不同陈化年份老香黄品质指标分析结果

Table 4 Analysis results of quality indexes of Laoxianghuang in different aging years

指标	平均值	标准偏差	最大值	最小值	变异系数(%)
萜品油烯	3.9783	1.32712	5.58	2.37	33
伞花烃	7.3117	4.01048	13.23	2.74	55
柠檬烯	40.115	4.32363	46.15	33.64	11
罗勒烯	0.5567	0.43505	1.24	0.09	78
$\gamma$ -松油烯	20.1033	4.09524	26.87	15.21	20
$\beta$ -红没药烯	5.5767	4.51313	14.46	1.65	81
$\alpha$ -松油醇	9.085	3.92951	13.71	4.54	43
侧柏烯	0.005	0.00548	0.01	0	110
$\alpha$ -水芹烯	0.04	0.03742	0.1	0	94
总黄酮	42.3267	15.75971	55.68	12.96	37
总酚	218.6983	58.637	282.78	131.39	27
花色苷	2.115	0.31942	2.49	1.66	15
水分	31.6883	4.86908	37.77	25.3	15
密度	1.08117	0.13504	1.226	0.881	12
白度	16.5867	1.70242	19.36	14.35	10
总糖	40.81	2.87746	45.13	37.73	7
pH	2.9133	0.12094	3.05	2.75	4
NaCl	3.8183	1.07732	4.98	2.52	28

2.3.1.2 不同陈化年份老香黄品质指标相关性的分析 综合考虑老香黄的挥发性物质指标、功能性成分指标、理化指标三个方面,本次试验总选取了18种品质指标数据进行分析,但由于指标种类较多,存在共线性问题的可能性较大,本研究采用相关性分析对指标间的关系进行分析,结果见表5。结果表明,指标与指标两两之间的171个相关系数中,有31个在 $\alpha=0.01$ 水平上有相关性,有25个在 $\alpha=0.05$ 水平上有相关性。由此可见,不同陈化年份的老香黄品质指标之间存在较强的相关性,也就是部分指标之间存在着一定程度上的信息重叠,因此需要进一步的分析,对具体的相关性指标进行分类和挑选,以建立一个准确的老香黄品质检测模型。

2.3.1.3 老香黄品质指标主成分分析 利用SPSS22.0软件对测出的老香黄品质指标进行主成分分析,其结果如表6所示,前三个主成分的累计方差贡献率已经达到96.6%,并且其特征值均大于1,表明前三个主要成分已经可以代表绝大部分的原始信息。

第一主成分的特征值为11.471,方差贡献率达到了60.372%,是起决定性作用的主成分;第二主成分的特征值是4.903,涵盖了全部指标的25.805%的信息;第三主成分的特征值为1.984,贡献了全部指标10.441%的信息。利用Kaiser标准化最大方差法进一步对主成分进行旋转处理,得到表7。

表 5 不同陈化年份老香黄品质指标的相关性分析

Table 5 Correlation analysis of quality indexes of Laoxianghuang in different aging years

指标	萜品油烯	伞花烃	柠檬烯	罗勒烯	$\gamma$ -松油烯	$\beta$ -红没药烯	$\alpha$ -松油醇	侧柏烯	$\alpha$ -水芹烯	总黄酮	总酚	花色苷	水分	密度	白度	总糖	pH	NaCl
萜品油烯	1																	
伞花烃	0.336	1																
柠檬烯	-0.108	-0.888*	1															
罗勒烯	-0.02	-0.937**	0.915*	1														
$\gamma$ -松油烯	-0.786	-0.23	0.151	0.022	1													
$\beta$ -红没药烯	0.333	-0.697	0.783	0.835*	-0.479	1												
$\alpha$ -松油醇	0.405	0.964**	-0.920**	-0.908*	-0.338	-0.646	1											
侧柏烯	-0.263	-0.764	0.772	0.814*	0.304	0.541	-0.878**	1										
$\alpha$ -水芹烯	-0.02	-0.939**	0.883*	0.993**	-0.047	0.859*	-0.892*	0.781	1									
总黄酮	-0.808	0.215	-0.357	-0.467	0.820*	-0.803	-0.852*	-0.102	-0.496	1								
总酚	-0.781	-0.784	0.49	0.526	0.53	0.188	-0.73	0.447	0.551	0.317	1							
花色苷	0.818*	0.297	0.017	0.045	-0.394	0.191	0.229	0.097	-0.012	-0.524	-0.792	1						
水分	0.794	0.217	0.035	0.125	-0.354	0.202	0.17	0.165	0.071	-0.522	-0.709	0.983**	1					
密度	-0.014	0.865*	-0.957**	-0.958**	-0.128	-0.772	0.892*	-0.845*	-0.918**	0.413	-0.401	-0.197	-0.252	1				
白度	0.219	0.942**	-0.986**	-0.922**	-0.174	-0.775	0.955**	-0.766	-0.905*	0.302	-0.617	0.138	0.11	0.924**	1			
总糖	0.301	0.928**	-0.964**	-0.906*	-0.371	-0.635	0.970**	-0.841*	-0.867*	0.146	-0.632	0.095	0.046	0.943**	0.967**	1		
pH	0.149	0.913*	-0.910*	-0.964**	-0.152	-0.752	0.950**	-0.936**	-0.946**	0.306	-0.529	-0.047	-0.119	0.955**	0.913*	0.931**	1	
NaCl	0.145	0.892*	-0.906*	-0.946**	-0.286	-0.652	0.926**	-0.907*	-0.906*	0.242	-0.517	-0.1	-0.183	0.973**	0.892*	0.953**	0.971**	1

注: \*表示在0.05水平相关性显著( $P < 0.05$ ); \*\*表示在0.01水平相关性显著( $P < 0.01$ )。

表 6 主成分分析

Table 6 Principal component analysis

成分	主成分分析		
	特征值	方差贡献率(%)	累积方差贡献率(%)
1	11.471	60.372	60.372
2	4.903	25.805	86.177
3	1.984	10.441	96.619

表 7 主成分旋转成分矩阵

Table 7 Principal component rotation component matrix

品质指标	1	2	3
萜品油烯	0.14	0.674	-0.712
伞花烃	0.918	0.367	0.033
柠檬烯	-0.951	-0.078	-0.099
罗勒烯	-0.965	-0.066	-0.21
$\gamma$ -松油烯	-0.218	-0.14	0.954
$\beta$ -红没药烯	-0.73	-0.052	-0.674
$\alpha$ -松油醇	0.952	0.28	-0.103
侧柏烯	-0.9	0.065	0.185
$\alpha$ -水芹烯	-0.933	-0.143	-0.279
总黄酮	0.297	-0.28	0.904
总酚	-0.527	-0.752	0.314
花色苷	-0.063	0.954	-0.277
水分	-0.129	0.951	-0.246
密度	0.985	-0.121	0.087
白度	0.942	0.236	0.091
总糖	0.97	0.124	-0.128
pH	0.985	0.038	0.045
NaCl含量	0.989	-0.07	-0.084

第一主成分就综合了伞花烃、柠檬烯、罗勒烯、 $\beta$ -红没药烯、 $\alpha$ -松油醇、侧柏烯、 $\alpha$ -水芹烯、密度、白度、总糖含量、pH 和 NaCl 含量十二个指标的信息。

根据表 4, 上述十二个指标的变异系数分别为: 55%、11%、78%、81%、50%、110%、94%、12%、10%、7%、4%、28%。由表 5 可知, 十二个指标中大部分俩俩之间都有显著或极显著的相关性。因为 NaCl 是人在品尝老香黄时最敏感的指标之一, 即为老香黄的重要指标, 因此, 综合变异系数、相关性和指标重要性, 选择  $\beta$ -红没药烯和 NaCl 含量代表第一主成分, 上述两个代表指标变异系数大于 10%, 且两个代表指标之间没有显著的相关性, 而与其他指标有较好的相关性。

第二主成分主要综合了萜品油烯、总酚含量、花色苷、水分含量和亮度, 5 个指标的变异系数依次为: 33%、27%、15%、10%、8%。其中萜品油烯变异系数最高, 说明不同年份老香黄之间的萜品油烯含量差异越大, 选用萜品油烯作为第二主成分的代表指标更有意义。

第三主成分主要综合了  $\gamma$ -松油烯和总黄酮的信息。 $\gamma$ -松油烯的变异系数为 20%, 总黄酮的变异系数为 37%, 两者具有显著的相关性。而由于黄酮类物质是大部分植物里面含有的功效成分, 对人体具有很好的功能作用; 在老香黄中, 总黄酮含量随着陈化年份的延长而增加, 可说明老香黄陈化年份越长功能效果越好, 并且总黄酮的变异系数比  $\gamma$ -松油烯大, 说明不同年份之间的总黄酮含量差异较大, 具有很好的离散性, 因此, 综合考虑后第三主成分的代表指标为总黄酮含量。根据以上分析结果, 本研究最终选定了 4 项老香黄品质评价核心指标, 即  $\beta$ -红没药烯、NaCl 含量、萜品油烯和总黄酮含量。

2.3.2 不同陈化年份老香黄核心指标权重系数的确定 采用多层次分析法对老香黄的不同核心指标进

行分析,以老香黄综合评分为目标层,以 $\beta$ -红没药烯、NaCl含量、萜品油烯和总黄酮含量为准则层,3年、5年、8年、10年、15年、20年六个年份的老香黄品质为方案层,建立系统递阶层次结构。从1~9分为九个标度来比较核心指标之间的重要程度,核心指标的重要性比例由具有老香黄研究及食用经验的专家进行填写,最终得到结果如表8的判断矩阵所示。

表8 判断矩阵

Table 8 Judgment matrix of Laoxianghuang core indicators

核心指标	NaCl	$\beta$ -红没药烯	萜品油烯	总黄酮
NaCl	1	2	3	5
$\beta$ -红没药烯	1/2	1	3	7
萜品油烯	1/3	1/3	1	5
总黄酮	1/5	1/7	1/5	1

根据式(1)计算得到一致性指标  $CI=0.0707$ , 依据式(2)计算得到一致性比例  $CR=0.0794$ 。因为  $CR<0.10$ , 所以上述判断矩阵一致性校验通过。

为了保证结果的稳健性,分别采用算术平均法、几何平均法和特征值法求出了权重,然后计算权重系数的平均值(见表9),这样避免了单一方法产生的偏差,得出的结论更全面、更有效。从表9中可知,核心指标的权重系数从大到小依次为 NaCl 含量、 $\beta$ -红没药烯、萜品油烯、总黄酮。

表9 老香黄核心指标的权重系数

Table 9 Weighted coefficient of core indicators of Laoxianghuang

核心指标	算术平均法	几何平均法	特征值法	平均值
NaCl	0.4404	0.4434	0.4456	0.4431
$\beta$ -红没药烯	0.3348	0.341	0.3377	0.3378
萜品油烯	0.1691	0.1636	0.1637	0.1655
总黄酮	0.0557	0.0521	0.053	0.0536

2.3.3 带权重的综合评价法的建立 根据具有老香黄研究及食用经验专家的意见,把 $\beta$ -红没药烯、NaCl含量、萜品油烯和总黄酮含量四大核心分为极大型、区间型、极小型和极大型。其中NaCl含量的区间上限为4%区间下限为0.2%。同时对核心指标进行正向化,结果见表10。在表10的基础上对正向化的评价指标进行标准化处理,消除不同指标量纲对结果的影响,建立核心指标的正向标准化矩阵,结果见表11。

然后根据式(5)、(6)算出各指标的值分别与最大值和最小值的距离,根据式(7)算出未归一化的得分,最后再对得分进行归一化处理,得出归一化的综合评价指数,最终的评分结果见表12。从表12中可以看到,老香黄的陈化年份越长,综合得分越高,由此可见,该评价方法可以有效地对不同陈化年份的老香黄进行区分。

表10 核心指标正向化矩阵

Table 10 Positive matrix of core indicators

陈化时间(年)	NaCl	$\beta$ -红没药烯	萜品油烯	总黄酮
3	0.0561	1.92	0	43.75
5	0	4.59	1.44	50.12
8	0.7009	4.68	2.34	52.79
10	1.0000	5.65	3.16	60.25
15	1.0000	4.52	2.39	60.78
20	1.0000	14.98	0.03	20.18

表11 核心指标正向标准化矩阵

Table 11 Positive standardized matrix of core indicators

陈化时间(年)	NaCl	$\beta$ -红没药烯	萜品油烯	总黄酮
3	0.0300	0.1068	0	0.3579
5	0	0.2552	0.2987	0.4100
8	0.3750	0.2602	0.4853	0.4318
10	0.5349	0.3142	0.6554	0.4929
15	0.5349	0.2513	0.4957	0.4972
20	0.5349	0.8330	0.0062	0.1651

表12 不同陈化年份老香黄的综合得分及排名

Table 12 Comprehensive score and ranking of Laoxianghuang in different aging years

陈化时间(年)	综合得分	排名
3	0.015	6
5	0.0789	5
8	0.1887	4
10	0.2156	3
15	0.2319	2
20	0.2696	1

## 2.4 模型的验证

为了进一步验证本综合评价模型的适用性及正确性,从不同的老香黄生产厂家分别取不同批次不同年份的老香黄,通过测定老香黄的 $\beta$ -红没药烯、NaCl含量、萜品油烯和总黄酮含量,然后根据以上步骤进行评分,结果见表13。从表13可以看出,四个批次的不同老香黄的综合得分均出现随着陈化年份增加而增加的趋势,说明该方法可以很好地对不同陈化年份的老香黄进行评价,可对老香黄的不同年份进行判断。

## 3 结论

老香黄在不同年份的陈化过程中挥发性物质、理化特性、功能成分发生明显的变化。随着陈化年份的延长,老香黄的挥发性物质种类增多,萜烯类物质含量增长明显,其中柠檬烯、伞花烃、 $\gamma$ -松油烯、萜品油烯和 $\beta$ -红没药烯的含量较高,相对含量均大于1%,是老香黄陈化过程中变化显著并且相对稳定存在的挥发性物质。水分含量随着年份延长减少后又增多;总糖、NaCl和pH在老香黄的陈化过程中持续下降;白度和密度逐渐下降,发生明显的变化,陈化20年的老香黄的白度和密度比陈化3年的分别下降了25.88%和28.14%,可以作为老香黄在不同陈化过程中感官的变化指标及物理品质指标。总黄酮和总酚的含量逐渐增多,在陈化8年后不明显,而花色

表 13 不同来源及不同批次老香黄的综合评分

Table 13 Comprehensive score of Laoxianghuang from different sources and batches

陈化时间(年)	不同来源老香黄							
	批次一		批次二		批次三		批次四	
	综合得分	排名	综合得分	排名	综合得分	排名	综合得分	排名
3	0.0338	6	0.0328	6	0.0281	6	0.0285	6
5	0.0893	5	0.0902	5	0.0925	5	0.0902	5
8	0.1918	4	0.1887	4	0.1876	4	0.1848	4
10	0.2005	3	0.2023	3	0.2039	3	0.2104	3
15	0.2282	2	0.2282	2	0.2286	2	0.2314	2
20	0.2563	1	0.2578	1	0.2593	1	0.2547	1

苷的含量在前 8 年的陈化过程中逐渐下降(陈化 8 年比陈化 3 年下降 33.33%), 随后又逐渐上升。因此, 可选用黄酮类物质、多酚及花色苷作为老香黄功能成分的主要指标。

根据指标的重要性, 以柠檬烯、伞花烃、 $\gamma$ -松油烯、蒎品油烯、 $\beta$ -红没药烯、罗勒烯、 $\alpha$ -水芹烯、侧柏烯、 $\alpha$ -松油醇、总糖、NaCl、pH、白度、密度、黄酮类物质、多酚及花色苷为品质指标。通过指标之间的相关性、差异性进行品质分析, 去掉存在信息重叠的指标, 然后进行主成分分析, 筛选出品质评价的核心指标, 通过层次分析法确定核心指标的权重, 采用 TOPSIS 法建立老香黄品质综合评价得分。TOPSIS 综合评价法显示, 老香黄陈化年份越长, 综合得分越高。该评价方法可为老香黄陈化年份的判断提供了依据和标准, 但是无法揭示老香黄陈化越久功效越好的机理。陈化过程中老香黄的品质变化和机理有待进一步的研究。

#### 参考文献

- [1] 郭舒臣, 郑玉忠, 郭瑞, 等. 不同年份老香黄定量分析及其化学模式识别研究[J]. 分析测试学报, 2021, 40(1): 10-18. [GUO S C, ZHENG Y Z, GUO R, et al. Quantitative analysis and chemical pattern recognition of Lao-Xiang-Huang preserved in different years[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(1): 10-18.]
- [2] 郑玉忠, 郭守军, 杨永利, 等. 药食凉果老香黄制作工艺的研究[J]. 农产品加工(学刊), 2014(1): 44-45, 48. [ZHENG Y Z, GUO S J, YANG Y L, et al. Production process of preserved fruits Laoxianghuang[J]. Academic Periodical of Fam Products Processing, 2014(1): 44-45, 48.]
- [3] 林婉玲, 侯小桢, 王锦旭, 等. 老香黄果糕配方的优化[J]. 现代食品科技, 2022, 38(3): 219-227. [LIN W L, HOU X Z, WANG J X, et al. Optimization of processing formula of Laoxianghuang fruit cake[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(3): 219-227.]
- [4] 刘志聪, 张振霞, 赖宣, 等. 潮州老香黄的 HPLC 指纹图谱研究及指标成分测定[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2017, 19(8): 1370-1374. [LIU Z C, ZHANG Z X, LAI X, et al. Analysis on HPLC fingerprints and index content determination of Lao-Xiang-Huang of Chaozhou[J]. World Science and Technology/Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, 2017, 19(8): 1370-1374.]
- [5] 张林杰. 广佛手炮制前后成分及药效变化研究[D]. 广州: 广州中医药大学, 2016. [ZHANG L J. Study on the chemical com-

position change and pharmacodynamic change before and after processing of Fructus Citri Sarcodactylis[D]. Guangzhou: Guangzhou University of Chinese Medicine, 2016.]

- [6] 戈子龙, 张泽金, 周爱梅, 等. 基于高通量测序与培养方法分析新鲜佛手与老香黄中的细菌多样性[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(3): 250-256. [GE Z L, ZHANG J Z, ZHOU A M, et al. Analysis of bacteria diversity in fresh fingered citron and Laoxianghuang based on high throughput sequencing and culture methodology[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(3): 250-256.]
- [7] 陈小爱, 蔡惠钿, 刘静宜, 等. GC-MS 和 GC-IMS 技术分析老香黄发酵期间的挥发性成分变化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 70-80. [CHEN X A, CAI H T, LIU J Y, et al. Analysis of volatile components in Laoxianghuang during fermentation by electronic nose, GC-MS and GC-IMS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(12): 70-80.]
- [8] 王颖. 基于 TOPSIS 法的多元质量特性优化方法研究[D]. 天津: 天津大学, 2007. [WANG Y. Research on optimization methodology for multiple quality characteristics based on TOPSIS method [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.]
- [9] 严玉晶, 崔婷, 丁青, 等. 熵权 TOPSIS 法结合多指标成分综合评价金钱草药材的质量[J]. 中国药房, 2020, 31(23): 2870-2876. [YAN Y J, CUI T, DING Q, et al. Comprehensive quality evaluation of *Lysimachia christinae* based on the entropy weight TOPSIS method combined with multiple indicator components[J]. China Pharmacy, 2020, 31(23): 2870-2876.]
- [10] 冯敬骞, 李姜言, 宋剑锋, 等. 不同产地衢枳壳药材质量的熵权 TOPSIS 法综合评价[J]. 中国药房, 2021, 32(11): 1312-1318. [FENG J Q, LI J Y, SONG J F, et al. Comprehensive evaluation of *Citrus paradisi* from different producing areas by entropy weight TOPSIS method[J]. China Pharmacy, 2021, 32(11): 1312-1318.]
- [11] 曾昭君, 洪婉敏, 钟如帆, 等. 基于浸出物和特征图谱的熵权 TOPSIS 法综合评价仙鹤草药材质量[J]. 中国药房, 2020, 31(24): 3013-3019. [ZENG Z J, HONG W M, ZHONG R F, et al. Comprehensive quality evaluation of *Agrimonia pilosa* with entropy weight TOPSIS method based on extract and characteristic spectrum[J]. China Pharmacy, 2020, 31(24): 3013-3019.]
- [12] 李运, 张霏, 徐福荣, 等. 多指标决策分析 TOPSIS 对三七的质量评价研究[J]. 中草药, 2017, 48(22): 4764-4771. [LI Y, ZHANG J, XU F R, et al. Multiple attribute decision making analysis TOPSIS on quality evaluation study of *Panax notoginseng*[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2017, 48(22): 4764-4771.]
- [13] 马天翔, 顾志荣, 许爱霞, 等. 基于 OPLS 结合熵权 TOPSIS 法对不同产地锁阳的鉴别与综合质量评价[J]. 中草药, 2020, 51(12): 3284-3291. [MA T X, GU Z R, XU A X, et al. Identification and comprehensive quality evaluation of *Cynomorium songar-*

- icum in different producing areas based on OPLS combined with entropy weight TOPSIS method[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2020, 51(12): 3284-3291. ]
- [ 14 ] 张智, 党思荣, 李曼宁, 等. 基于 GRA-TOPSIS 耦合的草莓品质综合评价[J]. *东北农业大学学报*, 2021, 52(10): 47-56. [ ZHANG Z, DANG S R, LI M N, et al. Comprehensive evaluation of strawberry quality based on GRA-TOPSIS coupling[J]. *Journal of Northeast Agricultural University*, 2021, 52(10): 47-56. ]
- [ 15 ] 王玉霞, 武晓玉, 夏鹏飞, 等. 基于熵权 TOPSIS 模型对经不同方法干燥的苦水玫瑰品质的综合评价[J]. *中成药*, 2021, 43(5): 1241-1248. [ WANG Y X, WU X Y, XIA P F, et al. Entropy-based TOPSIS model for comprehensive evaluation of quality of differently dried *Rosa sertata*×*Rosa rugosa*[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2021, 43(5): 1241-1248. ]
- [ 16 ] 梁秋萍, 严学迎. 基于熵权 TOPSIS 法不同品种甜樱桃营养品质综合评价[J]. *食品研究与开发*, 2021, 42(16): 59-64. [ LIANG Q P, YAN X Y. Comprehensive evaluation of nutritional quality of different sweet cherries based on entropy-weight TOPSIS approach[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42(16): 59-64. ]
- [ 17 ] 崔梦迪, 王军, 陈丹, 等. 陕西 4 个主栽品种桑叶品质评价[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(3): 275-283. [ CUI M D, WANG J, CHEN D, et al. Quality evaluation of 4 main mulberry leaf varieties in Shaanxi[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(3): 275-283. ]
- [ 18 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.3-2016 食品安全国家标准 食品中水分的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [ National Health and Family Planning Commission of the P.R.C. GB 5009.3-2016 National standard for food safety. Determination of moisture in food[S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co., Ltd., 2016. ]
- [ 19 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.237-2016 食品安全国家标准 食品中 pH 的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [ National Health and Family Planning Commission of the P.R.C. GB 5009.3-2016 National standard for food safety. Determination of pH in food[S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co., Ltd., 2016. ]
- [ 20 ] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中华人民共和国国家标准化委员会. GB/T 10782-2021 蜜饯质量通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021. [ General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine, Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 10782-2021 General rule for the quality of preserved fruits[S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co., Ltd., 2021. ]
- [ 21 ] 周彤, 陈恺, 董卓群, 等. 基于回归分析法建立杏梅凉果感官评分方程[J]. *食品与机械*, 2017, 33(8): 183-188. [ ZHOU T, CHEN K, DONG Z Q, et al. Establishing sensory evaluation equation for apricot by regression analysis method[J]. *Food & Machinery*, 2017, 33(8): 183-188. ]
- [ 22 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.2-2016 食品安全国家标准 食品相对密度的测定[S]. [ National Health and Family Planning Commission of the P.R.C. GB 5009.3-2016 National standard for food safety. Determination of relative density in food[S]. Beijing: China Quality and Standards Publishing & Media Co., Ltd., 2016. ]
- [ 23 ] 章斌, 侯小楨, 饶强. 响应面优化佛手总黄酮超声提取及抗氧化研究[J]. *食品研究与开发*, 2012, 33(2): 27-31, 240. [ ZHANG B, HOU X Z, RAO Q. Study on extraction and optimization of bergamot flavonoids by response surface methodology and its antioxidant activity[J]. *Food Research and Development*, 2012, 33(2): 27-31, 240. ]
- [ 24 ] CHEN L Y, CHENG W C, LIANG J Y. Effect of esterification condensation on the Folin-Ciocalteu method for the quantitative measurement of total phenols[J]. *Food Chemistry*, 2015, 170: 10-15.
- [ 25 ] 林倩, 吴昊, 刘芊辰, 等. 响应面法优化福林酚法测定冬枣中总酚含量[J]. *食品工业*, 2020, 41(4): 86-90. [ LIN Q, WU H, LIU Q C, et al. Optimization of Folin-Ciocalteu method for total phenol content in winter Jujube by response surface methodology[J]. *The Food Industry*, 2020, 41(4): 86-90. ]
- [ 26 ] 焦彩凤, 俞超, 吴月燕. 响应面法优化超声波辅助提取葡萄悬浮细胞花色苷[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(1): 220-224, 229. [ JIAO C F, YU C, WU Y Y. Optimization of ultrasound-assisted extraction of anthocyanin in *Vitis vinifera* suspension cultures by response surface methodology[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(1): 220-224, 229. ]
- [ 27 ] 刘洋, 吉燕华, 雒珂昕, 等. 柠檬烯应用的研究现状[J]. *中药药理与临床*, 2021, 37(5): 244-248. [ LIU Y, JI Y H, LUO K X, et al. Research status of limonene application[J]. *Pharmacology and Clinics of Chinese Materia Medica*, 2021, 37(5): 244-248. ]
- [ 28 ] 严赞开, 赖宣, 黄玉细, 等. 佛手鲜果与腌制果挥发油成分比较研究[J]. *热带作物学报*, 2012, 33(11): 2075-2078. [ YAN Z K, LAI X, HUANG Y X, et al. A Comparative study of volatile oils between fresh fruit and preserved fruit of bergamot[J]. *Chinese Journal of Tropical Crops*, 2012, 33(11): 2075-2078. ]
- [ 29 ] 王琳琳. 松香、松节油及松脂中分子间氢转移催化反应的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2007. [ WANG L L. The catalytic process of intermolecular hydrogen transfer reaction of rosin, turpentine and pine oleoresin [D]. Nanning: Guangxi University, 2007. ]
- [ 30 ] 黄苏婷, 杭方学, 陆海勤, 等. 水果挥发性香气成分研究进展[J]. *轻工科技*, 2019, 35(2): 1-4. [ HUANG S T, HANG W X, LU X Q, et al. Review of research volatile aroma components in fruits[J]. *Light Industry Science and Technology*, 2019, 35(2): 1-4. ]
- [ 31 ] 严赞开, 严奉伟. 佛手挥发性物质在腌制过程中的变化[J]. *食品科学*, 2012, 33(2): 181-184. [ YAN Z K, YAN F W. Variations in volatile compounds in bergamot during curing[J]. *Food Science*, 2012, 33(2): 181-184. ]
- [ 32 ] 曹瑞, 郝二伟, 杜正彩, 等. 广佛手化学成分、药理作用的研究进展及质量标志物的预测分析[J/OL]. *中华中医药学刊*. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1546.r.20220210.1726.076.html>. [ CAO R, HAO E W, DU Z C, et al. Ingredients, pharmacological activities and predictive analysis of Q-markers of *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* (Noot.) Swingle[J/OL]. *Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine*. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1546.r.20220210.1726.076.html>. ]
- [ 33 ] 邓祥, 黄小梅, 吴狄. 川佛手中多酚提取工艺优化及抗氧化研究[J]. *广州化工*, 2014, 42(16): 50-53. [ DENG X, HUANG X M, WU D. Study on antioxidant activity and process optimization of extraction of polyphenols from Chuan bergamot[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014, 42(16): 50-53. ]