

不同干制方式对新疆哈密大枣香气成分的影响

陈 恺, 李 琼, 周 彤, 付 冰, 李瑾瑜, 李焕荣*
(新疆农业大学食品科学与药学院, 新疆 乌鲁木齐 830052)

摘 要: 通过不同干制方式对新疆哈密大枣进行处理, 采用顶空固相微萃取联合气相色谱-质谱联用分析鉴定40 ℃干制、45 ℃干制、晒干、阴干和鲜枣的香气成分及相对含量, 探索不同干制方式对红枣香气成分的影响。结果表明: 50/30 μm DVB/CAR/PDMS纤维头对红枣香气成分的灵敏度最佳, 检出的香气成分种类和相对含量也最多, 明显优于其他纤维头。5种红枣样品中共分离出66种香气成分, 主要香气物质种类为醛类、酯类、酸类和酮类。采用主成分分析法对香气物质种类评价结果可知: 45 ℃干制处理的红枣香气品质最佳, 其次是40 ℃干制和晒干处理的红枣, 阴干处理的样品香气品质最差。

关键词: 红枣; 干制; 香气成分; 主成分分析

Effects of Drying Conditions on Aroma Compounds of Hami Jujube from Xinjiang

CHEN Kai, LI Qiong, ZHOU Tong, FU Bing, LI Jinyu, LI Huanrong*
(School of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Ürümqi 830052, China)

Abstract: The objective of the current study was to explore the effect of different drying methods on the aroma compound composition of red jujubes. Fresh Hami jujubes from Xinjiang and dried jujubes obtained by different drying methods, namely, hot air drying at 40 ℃ and 45 ℃, sun drying, and shade drying were analyzed by head-space solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for their aroma compound composition. The results showed that a 50/30 μm divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) fiber exhibited high sensitivity and selectivity in the extraction of aroma compounds. A total of 66 aroma compounds were identified from five samples, the predominant ones being aldehydes, esters, acids and ketone. Principal component analysis (PCA) was adopted to investigate the eight main aroma compounds for Chinese jujube. Jujubes dried by hot air at 45 ℃ had the best aroma quality, followed by those dried at 40 ℃ and the sun dried ones, and the aroma quality of the shade dried samples was the worst.

Key words: jujube; drying; aroma compounds; principal component analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201714024

中图分类号: TS255.42

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2017)14-0158-06

引文格式:

陈恺, 李琼, 周彤, 等. 不同干制方式对新疆哈密大枣香气成分的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 158-163.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201714024. <http://www.spkx.net.cn>

CHEN Kai, LI Qiong, ZHOU Tong, et al. Effects of drying conditions on aroma compounds of Hami jujube from Xinjiang[J]. Food Science, 2017, 38(14): 158-163. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201714024. <http://www.spkx.net.cn>

香气是人们通过嗅觉可感觉愉快、舒适气息的总称。它与水果的品质密切相关, 能反映果品的风味特征, 是评价果实风味品质的重要指标之一^[1]。虽然从营养学的角度分析, 食品香气并不具有营养性, 但是其对于食欲的推动、消化液的分泌等作用显著。食品中的香气成分如有机酸类、酯类、醇类、羰基化合物和萜类等来源并不是由食品原料本身产生, 更多的在加工过程中通

收稿日期: 2016-09-27

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金青年科学基金项目(2015211B007)

作者简介: 陈恺(1985—), 男, 实验师, 硕士, 研究方向为农产品深加工及综合利用。E-mail: 122733612@qq.com

*通信作者: 李焕荣(1965—), 女, 教授, 硕士, 研究方向为农产品深加工及综合利用。E-mail: lhrjgw@sina.com

过香料的添加或者由于食品加工工艺的改进与提高被赋予了更多可观的香气成分^[2]。

香气成分的提取研究中, 常用的提取方法^[3]有水蒸气蒸馏法、同时蒸馏萃取、顶空固相微萃取、溶剂萃取、液液萃取、超声波辅助溶剂萃取等, 各种提取方法均有优缺点, 而固相微萃取^[4]具有操作简单、功能多样、设备低廉、萃取快捷、无需溶剂、可在线、活体取样、可自

动化、可在分析系统直接脱附的优点。在顶空固相微萃取中,萃取温度和萃取纤维头的选择直接影响着纤维头吸附的香气成分组成和总含量,因此采用合适的萃取温度与纤维头可使分析结果更加准确。目前,顶空固相微萃取技术被国内外学者广泛应用于甜橙^[5]、哈密瓜^[6]、草莓^[7-8]、香蕉、芒果、红枣^[9]、杨梅^[1]和桃^[10]等水果以及相关产品的香气成分研究。

红枣(*Zizyphus jujuba* Mill.)为鼠李科(Rhamnaceae)枣属,在中国已有4 000多年的栽培历史^[11],自2012年以来,枣果产量在干果中居第1位^[12]。据统计^[13],截止2014年新疆红枣种植面积达48.4万hm²,产量达257.5万t,除少量品种鲜食和加工成副产品外,大部分的红枣被制成干制品进行销售。在干制过程中,不同的干制温度对红枣香气成分的种类及含量均有较大影响,进而会影响红枣品质。近年来,红枣香气成分的研究已有相关报道^[11,14-18],红枣干制过程中,干制温度过高,红枣易产生焦糊味,不利于红枣特征香味的形成,而相对较低的干制温度能最大限度的减少营养成分和挥发性成分的损失,能真实地反映红枣的香气组成并保证干制品的品质。因此本实验以低温干燥的方式(自然晒干、阴干、40℃干制、45℃干制)对红枣进行干制处理,鲜枣作对照,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术,对不同干制条件的红枣香气成分进行分离鉴定,结合主成分分析对实验数据处理,旨在为红枣干制条件的优化以及以干制红枣为原材料的相关副产品研究提供理论基础。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

红枣为哈密大枣,采自新疆哈密地区火箭农场3连,脆熟全红期红枣,含水量为67.18%,总糖含量为28.16%。

1.2 仪器与设备

ITQ900型气相色谱-质谱联用仪、TriPlus RSH三合一自动进样器 美国Thermo Fisher公司;50/30 μm二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)、65 μm PDMS/DVB、85 μm CAR/PDMS纤维头 美国Supelco公司;DHG-9140A型电热恒温鼓风干燥箱 上海一恒科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

选取大小均匀一致、无病虫害和机械损伤的全红脆果,分成5份,每份2 kg。其中2份分别放置40℃和45℃烘箱中热风干制120 h和96 h,待水分含量达(25±3)%时取出冷却至室温并装入塑料袋,放置7 d使水分平衡,

含水量分别为28.33%和25.57%。1份置于室外自然晒制处理30 d,含水量为27.42%,1份置于室内阴干48 d,含水量为28.25%,1份鲜样做对照。

1.3.2 挥发性风味成分萃取^[19]

经不同处理后的红枣试样去核,迅速切成微小颗粒状,分别准确称取2 g样品,0.6 g氯化钠,置于15 mL顶空瓶中,用压盖器迅速密封顶空瓶,每组处理做3个平行,取其平均值。

色谱条件:Rts-5MS弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:起始温度50℃,保持5 min,以3℃/min升至150℃,再以10℃/min升至250℃,保持5 min;进样口温度250℃;传输线温度250℃;载气为He气,流速1 mL/min;不分流进样。

质谱条件:电子电离源;电子能量70 eV;进样口温度250℃;离子源温度230℃;传输线温度280℃;质量扫描范围35~550 u;发射电流250 μA。

自动进样器设置:萃取温度50℃,萃取时间30 min,解吸时间5 min。

1.3.3 定性定量分析

气相色谱-质谱定性数据库:质谱检测峰利用随机Xcalibur工作站NIST 2010和Wiley谱库(取匹配度70%以上,正反匹配值大于800,最大值1 000)。参考文献[20]及标准谱图对机检结果进行核对和确认,按峰面积归一化法计算各组分相对含量。

1.4 数据处理

求出特征值和相应的特征向量,当特征值的累计贡献率大于85%以上时确定研究所取主成分个数^[16],以每个主成分的方差贡献率作为权数,构造综合评价函数,计算香气得分,并作进一步分析^[21]。应用SPSS 19.0和Excel 2010进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 不同纤维头萃取枣挥发性成分比较

表1 不同纤维头对枣挥发性成分和种类的影响
Table 1 Effect of different coating fibers on the extraction of aroma compounds

| 化合物 | 50/30 μm DVB/CAR/PDMS | | 65 μm PDMS/DVB | | 85 μm CAR/PDMS | |
|------------------------|-----------------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
| | 种类 | 相对含量/% | 种类 | 相对含量/% | 种类 | 相对含量/% |
| 酸类 | 12 | 41.85 | 1 | 0.21 | 5 | 1.55 |
| 酯类 | 16 | 15.92 | 3 | 1.83 | 2 | 0.67 |
| 醇类 | 6 | 1.39 | 3 | 3.55 | 4 | 5.32 |
| 醛类 | 5 | 20.25 | 1 | 3.94 | 2 | 3.29 |
| 酮类 | 5 | 14.65 | 1 | 0.22 | 3 | 0.34 |
| 炔类 | 7 | 2.15 | 14 | 54.13 | 28 | 86.31 |
| 酚类 | 3 | 0.58 | 1 | 33.13 | 1 | 2.33 |
| 其他 | 3 | 0.77 | 1 | 2.99 | 1 | 0.18 |
| 峰面积(×10 ⁶) | 172.55 | | 9.58 | | 28.65 | |

以40℃干制红枣为样品,采用老化过后的50/30 μm DVB/CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、85 μm CAR/PDMS 3种纤维头分别对试样瓶的顶空部位进行固相微萃取结合气相色谱-质谱测定,如表1所示,在相同色谱和质谱条件下,50/30 μm DVB/CAR/PDMS纤维头的检出物质种类数最多达到57种,灵敏度最高,85 μm CAR/PDMS纤维头的检出物质种类为46种和灵敏度居中,65 μm PDMS/DVB纤维头的灵敏度最低,检出物质种类为25种,也最少。

50/30 μm DVB/CAR/PDMS纤维头对酸类、酯类、醇类、醛类、酮类等香气成分的萃取效果在种类和灵敏度上,明显优于其他两种纤维头,65 μm PDMS/DVB和85 μm CAR/PDMS纤维头对烷烃类萃取效果较好,而对其他香气成分的萃取效果一般。由此,后续实验的香气成分采集选用50/30 μm DVB/CAR/PDMS纤维头进行固相微萃取。

2.2 红枣香气成分测定

表2 哈密大枣鲜样和干制样品的香气成分

Table 2 Aroma compounds identified in fresh and dried jujube samples

| 序号 | 香气成分 | 化学式 | 相对含量/% | | | | |
|-----------|-------------------------|--|--------|-------|-------|------|-------|
| | | | 40℃干制 | 45℃干制 | 晒干 | 鲜枣 | 阴干 |
| 酸类 | | | | | | | |
| 1 | 乙酸 | C ₂ H ₄ O ₂ | 20.10 | 21.62 | 25.00 | — | 26.00 |
| 2 | 丙酸 | C ₃ H ₆ O ₂ | 0.20 | 0.14 | — | — | — |
| 3 | 异丁酸 | C ₄ H ₈ O ₂ | 0.10 | 0.09 | 0.04 | 0.05 | 0.13 |
| 4 | 乙酸酐 | C ₄ H ₆ O ₃ | 0.19 | 0.14 | — | — | 0.12 |
| 5 | 己酸 | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 4.84 | 5.78 | 3.72 | 1.93 | 7.31 |
| 6 | n-癸酸 | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 3.87 | 4.57 | 4.77 | 7.00 | 6.53 |
| 7 | 月桂酸 | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 4.89 | 3.04 | 4.43 | 8.87 | 6.84 |
| 8 | (E)-9-十四烯酸 | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 0.41 | 0.39 | — | 1.22 | 1.81 |
| 9 | 肉豆蔻酸 | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 3.25 | 2.98 | 2.20 | 3.71 | 2.43 |
| 10 | 棕榈酸 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 2.09 | 2.31 | 0.09 | — | — |
| 11 | 棕榈油酸 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 1.42 | 1.92 | — | 0.69 | — |
| 12 | 十五烷酸 | C ₁₅ H ₃₀ O ₂ | 0.50 | 0.55 | 0.46 | 1.11 | 0.87 |
| 酯类 | | | | | | | |
| 13 | 乙酸乙酯 | C ₄ H ₈ O ₂ | 0.43 | 0.15 | 0.31 | 0.62 | 0.58 |
| 14 | 异戊酸甲酯 | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 0.06 | 0.05 | — | — | — |
| 15 | 戊酸乙酯 | C ₇ H ₁₄ O ₂ | 0.20 | 0.15 | 0.28 | 0.42 | 0.36 |
| 16 | 己酸甲酯 | C ₇ H ₁₄ O ₂ | 0.71 | 0.86 | 0.46 | — | 0.31 |
| 17 | 己酸乙酯 | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 2.87 | 3.58 | 2.04 | 1.23 | 1.65 |
| 18 | 甲氧基乙酸戊酯 | C ₈ H ₁₆ O ₃ | 0.13 | 0.04 | 0.06 | — | — |
| 19 | 苯甲酸乙酯 | C ₉ H ₁₀ O ₂ | 0.25 | 0.20 | 0.37 | 0.74 | 0.37 |
| 20 | 庚酸乙酯 | C ₉ H ₁₈ O ₂ | 0.08 | 0.04 | 0.14 | — | 0.12 |
| 21 | 辛酸乙酯 | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 0.30 | 0.32 | 0.14 | 0.16 | — |
| 22 | 癸酸甲酯 | C ₁₁ H ₂₂ O ₂ | 2.89 | 3.45 | 1.72 | 1.03 | — |
| 23 | 癸酸乙酯 | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 2.73 | 3.02 | 1.89 | 4.57 | 1.32 |
| 24 | 月桂酸乙酯 | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 1.36 | 2.63 | 0.89 | 3.15 | 1.42 |
| 25 | 肉豆蔻酸乙酯 | C ₁₆ H ₃₀ O ₂ | 1.24 | 1.06 | 0.98 | 1.90 | 1.38 |
| 26 | 邻苯二甲酸二丁酯 | C ₁₆ H ₂₄ O ₄ | 0.33 | 0.07 | 0.13 | 0.56 | 0.17 |
| 27 | (Z)-7-十六烯酸甲酯 | C ₁₇ H ₃₂ O ₂ | 0.85 | 0.92 | 0.09 | 0.25 | 0.23 |
| 28 | 9-十六碳烯酸乙酯 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 1.49 | 1.80 | 1.32 | 0.43 | — |
| 29 | 2'-己基-[1,1'-双丙基]-2-辛酸甲酯 | C ₂₁ H ₃₈ O ₂ | — | 0.09 | 0.06 | — | — |
| 醇类 | | | | | | | |
| 30 | 异丁醇 | C ₄ H ₁₀ O | 0.38 | — | 0.33 | — | 0.15 |

续表2

| 序号 | 香气成分 | 化学式 | 相对含量/% | | | | |
|-----------|---|--|--------|-------|------|-------|------|
| | | | 40℃干制 | 45℃干制 | 晒干 | 鲜枣 | 阴干 |
| 31 | 3-甲基丁烯-2-醇 | C ₅ H ₁₀ O | 0.53 | 0.64 | 1.05 | — | 1.18 |
| 32 | 3-甲基-2-丁醇 | C ₅ H ₁₂ O | 0.10 | 0.12 | — | — | 0.33 |
| 33 | 2-己炔-1-醇 | C ₆ H ₁₀ O | — | — | — | 0.07 | — |
| 34 | 苯甲醇 | C ₇ H ₈ O | 0.27 | 0.13 | 0.43 | 2.12 | 1.83 |
| 35 | 2-辛炔-1-醇 | C ₈ H ₁₄ O | — | — | — | 0.70 | — |
| 36 | 辛醇 | C ₈ H ₁₈ O | — | — | — | — | 0.15 |
| 37 | 2-壬醇 | C ₉ H ₂₀ O | — | — | — | 2.73 | 0.51 |
| 38 | (E)-2-己烯-1-醇 | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.07 | 0.07 | 0.03 | 0.05 | 0.08 |
| 39 | 柏木醇 | C ₁₅ H ₂₆ O | 0.03 | 0.10 | 0.23 | 0.57 | 0.70 |
| 醛类 | | | | | | | |
| 33 | 丙酮醛 | C ₃ H ₄ O ₂ | 1.88 | 2.07 | 2.21 | — | 3.19 |
| 34 | 3-羟基-正丁醛 | C ₄ H ₈ O ₂ | — | — | 0.20 | — | 0.08 |
| 35 | 糠醛 | C ₅ H ₄ O ₂ | 0.24 | 0.09 | — | — | 0.22 |
| 36 | 3-甲基-丁醛 | C ₅ H ₁₀ O | 1.65 | 1.87 | — | 0.66 | 0.34 |
| 37 | 戊醛 | C ₅ H ₁₀ O | — | — | 1.15 | — | — |
| 38 | (E)-2-己烯醛 | C ₆ H ₁₀ O | — | — | 1.89 | 9.18 | 1.05 |
| 39 | 己醛 | C ₆ H ₁₂ O | 1.46 | 1.78 | 3.23 | 8.46 | 0.45 |
| 40 | 2-甲基-2-己烯醛 | C ₇ H ₁₂ O | — | — | 0.39 | 0.82 | 0.41 |
| 41 | 庚醛 | C ₇ H ₁₄ O | — | — | 2.53 | 0.58 | 0.30 |
| 42 | 苯甲醛 | C ₇ H ₆ O | 15.02 | 14.58 | 4.34 | 4.63 | 5.80 |
| 酮类 | | | | | | | |
| 43 | 3-羟基-2-丁酮 | C ₄ H ₈ O ₂ | 13.99 | 11.42 | 8.48 | 4.60 | 9.40 |
| 44 | 反-3-戊烯-2-酮 | C ₅ H ₈ O | 0.19 | 0.25 | — | — | 0.19 |
| 45 | 5-甲基-2-己酮 | C ₇ H ₁₄ O | 0.07 | — | 0.37 | 0.14 | 0.11 |
| 46 | 2-壬酮 | C ₉ H ₁₈ O | — | — | 0.11 | 0.10 | — |
| 47 | 3-羟甲基-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-酮 | C ₁₁ H ₁₈ O ₂ | — | 0.03 | 0.14 | — | — |
| 48 | 5,6,7,7a-四氢-4,4,7a-三甲基,(R)-2-(4H)-苯并呋喃酮 | C ₁₁ H ₁₆ O ₂ | — | — | 0.16 | — | — |
| 49 | 4'-叔丁基-2',6'-二甲基-苯丁酮 | C ₁₆ H ₂₀ O | 0.33 | 0.07 | — | — | 0.17 |
| 50 | 7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸-6,9-二烯-2,8-二酮 | C ₁₇ H ₂₈ O ₃ | 0.07 | 0.08 | 0.10 | 0.32 | 0.20 |
| 烃类 | | | | | | | |
| 51 | 1,3,5-环庚三烯 | C ₇ H ₈ | — | — | — | 0.57 | 0.03 |
| 52 | 1,3-二甲苯 | C ₈ H ₁₀ | — | 0.18 | 0.21 | 0.27 | 0.28 |
| 53 | 萘 | C ₁₀ H ₈ | 0.16 | 0.19 | 1.14 | 7.04 | 0.57 |
| 54 | 1-甲基萘 | C ₁₁ H ₁₀ | 1.08 | 1.09 | 5.67 | 11.01 | 2.48 |
| 55 | 2-甲基萘 | C ₁₁ H ₁₀ | 0.12 | 0.15 | — | 0.43 | 0.17 |
| 56 | γ-衣兰油烯 | C ₁₅ H ₂₄ | 0.16 | 0.05 | 0.15 | — | 0.33 |
| 57 | α-衣兰油烯 | C ₁₅ H ₂₄ | 0.17 | 0.05 | 0.26 | — | 0.20 |
| 58 | 二去氢菖蒲烯 | C ₁₅ H ₂₀ | 0.22 | 0.07 | 0.18 | — | 0.30 |
| 59 | 正十九烷 | C ₁₉ H ₄₀ | 0.24 | — | 0.13 | 1.13 | 0.12 |
| 酚类 | | | | | | | |
| 60 | 2-(1,1-二甲基-2-乙基)-3,6-二甲基-苯酚 | C ₁₃ H ₁₈ O | 0.31 | — | — | — | — |
| 61 | 3,5-二叔丁基苯酚 | C ₁₄ H ₂₂ O | 0.20 | 0.02 | 0.03 | 0.14 | 0.06 |
| 62 | 2,6-二(1,1-二甲基)-4-(1-丙酰)苯酚 | C ₁₇ H ₂₆ O ₂ | 0.07 | — | 0.07 | 0.08 | 0.22 |
| 其他 | | | | | | | |
| 64 | 氨基甲酰胺 | CH ₃ N ₂ O | 0.09 | — | — | — | 0.03 |
| 65 | 4'-特丁基-2',6'-二甲基丁酰苯 | C ₁₆ H ₂₄ O | 0.46 | — | 0.28 | — | — |
| 66 | 6,7-二甲氧基-2,2-二甲基-2H-1-苯并吡喃 | C ₁₃ H ₁₆ O ₃ | 0.23 | 0.18 | 0.85 | — | 1.31 |

注:—,未检出。

由表2可知,鲜样和不同干制处理样品的挥发性香气成分有66种,其中酸类12种、酯类17种、醇类10种、醛类10种、酮类8种、烃类9种、酚类3种、其他成分

3种。在相同检测条件下,不同处理红枣样品挥发性香气成分的种类及相对含量呈现出一定差异性。40℃干制、45℃干制、晒干、鲜样和阴干检测的香气成分分别为57、53、54、44、55种。5种样品含有26种相同的香气组分,分别为异丁酸、己酸、*n*-癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、乙酸乙酯、己酸乙酯、苯甲酸乙酯、戊酸乙酯、癸酸乙酯、月桂酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、(Z)-7-十六烯酸甲酯、苯甲醇、柏木醇、(E)-2-己烯-1-醇、己醛、苯甲醛、3-羟基-2-丁酮、7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸-6,9-二烯-2,8-二酮、萘、1-甲基萘、3,5-二叔丁基苯酚、6,7-二甲氧基-2,2-二甲基-2H-1-苯并吡喃。和鲜枣样品相比,不同干制工艺处理的红枣含有相同的香气成分为乙酸、己酸甲酯、庚酸乙酯、3-甲基丁烯-2-醇、丙酮醛、 ζ -衣兰油烯、 α -衣兰油烯、二去氢菖蒲烯、6,7-二甲氧基-2,2-二甲基-2H-1-苯并吡喃9种。

2.3 鲜枣和不同干制处理样品香气成分的比较

鲜枣香气成分相对含量较多的酸类有己酸(1.93%)、*n*-癸酸(7.00%)、月桂酸(8.87%)、肉豆蔻酸(3.71%),干制样品中相对含量较高的乙酸和棕榈酸在鲜枣中未检出,在40℃和45℃干制和晒干处理中,棕榈酸相对含量出现明显降低。这可能是因为相对较高的温度条件下糖酵解代谢途径的相关酶失活以及长链脂肪酸的热氧化分解所致。和鲜枣相比,40℃干制、45℃干制、晒干和阴干处理的红枣,*n*-癸酸(3.87%、4.57%、4.77%、6.53%)、月桂酸(4.89%、3.04%、4.43%、6.84%)、肉豆蔻酸(3.25%、2.98%、2.22%、2.43%)和十五烷酸(0.50%、0.55%、0.46%、0.87%)相对含量均有不同程度的减少,而已酸相对含量稍有增加。晒干和阴干处理的丙酸和棕榈油酸均未检出。

鲜枣中酯类主要是癸酸乙酯(4.57%)、月桂酸乙酯(3.15%)、肉豆蔻酸乙酯(1.90%),其中癸酸乙酯具有椰子香型香气,月桂酸乙酯和肉豆蔻酸乙酯具有花果香气,对红枣的香气均有辅助作用。红枣经40℃干制、45℃干制、晒干和阴干处理后,酯类成分的种类和相对含量呈现一定的差异性,其中癸酸乙酯、月桂酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯和苯甲酸乙酯相对含量在干制后均呈现一定的减少,而已酸乙酯、癸酸甲酯和9-十六碳烯酸乙酯均有不同程度的增加。

醇类来源于氨基酸的转化以及亚麻酸等不饱和脂肪酸降解物质的氧化^[22]。鲜枣中醇类相对含量较多的有苯甲醇(2.12%)和2-壬醇(2.73%),具有蜡香、青香、奶油香、橙子香、柑橘香、果香等香气特征,醇类物质主要赋予枣果清香及清新的气味。鲜枣中醇类总相对含量较大(6.24%),而不同干制处理后,醇类总相对含量有所减少,这主要是因为醇类物质参与了酯类合成等损失以及干制过程中的合成了其他的醇类物质。

鲜枣的醛类主要是苯甲醛(4.63%)、(E)-2-己烯醛(9.18%)、己醛(8.46%),其中(E)-2-己烯醛含有明显的青草香气,己醛主要是由脂肪酸代谢生成的,具有苹果、橙子等水果香气,而在干制样品中(E)-2-己烯醛、己醛的相对含量降低也验证了只有鲜枣才具有浓郁的青草味特征^[23]。苯甲醛有特殊的气味,是由苯丙氨酸代谢生成,有类似于苦杏仁的芳香气味。3-甲基-丁醛主要在40℃和45℃处理中相对含量较高,有苹果香味。干制样品中均含有的丙酮醛,在鲜样中未检出,这可能由还原糖和氨基化合物在干制过程中发生的美拉德反应所产生的副产物。

各处理样品中均有相对含量较高的酮类主要是3-羟基-2-丁酮,烃类主要是1-甲基萘,其中3-羟基-2-丁酮具有令人愉快的奶香味,这和毕金峰等^[19]测定不同干燥方式下枣产品的芳香成分中酮类和烃类的结果一致。其他类香气成分如6,7-二甲氧基-2,2-二甲基-2H-1-苯并吡喃在各干制红枣样品种均有检出。而杂环类化合物由于其风味阈值较低,对红枣的香气成分也有一定的贡献。

表3 不同处理样品中红枣香气成分相对含量
Table 3 Relative contents of aroma classes in Chinese jujube

| 香气成分 | 相对含量/% | | | | |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | 40℃干制 | 45℃干制 | 晒干 | 鲜枣 | 阴干 |
| 酸类 | 41.85 | 43.52 | 40.91 | 24.58 | 52.45 |
| 酯类 | 15.92 | 18.42 | 10.89 | 15.06 | 7.92 |
| 醇类 | 1.39 | 1.06 | 2.07 | 6.24 | 4.93 |
| 醛类 | 20.25 | 20.39 | 15.94 | 24.34 | 11.84 |
| 酮类 | 14.65 | 11.85 | 9.37 | 5.16 | 10.08 |
| 烃类 | 2.15 | 1.77 | 7.73 | 20.46 | 4.48 |
| 酚类 | 0.58 | 0.02 | 0.10 | 0.23 | 0.28 |
| 其他 | 0.77 | 0.18 | 1.13 | 0.00 | 1.34 |

由表3可以看出,不同处理条件下5种样品的香气成分以酸类、酯类、醛类和酮类为主,与不同干制处理的样品相比,鲜枣样品中的酸类(24.58%)和酮类(5.16%)较少,烃类和醛类相对含量最高(20.46%、24.34%),而经过不同干制处理后,酸类和酮类的相对含量出现不同程度的增加,醛类和烃类相对含量呈现明显的降低。这与李其晔等^[24]对成熟度和干燥方法对红枣汁香气成分的测定结果与趋势相一致。其他种类香气成分随不同干制处理变化不大。

2.4 主成分分析

表4 主成分的特征值及贡献率
Table 4 Eigenvalues of the principal components and their contributions and cumulative contributions

| 主成分 | 初始特征值 | 贡献率/% | 累计贡献率/% |
|-----|-------|--------|---------|
| 1 | 4.098 | 51.227 | 51.227 |
| 2 | 2.537 | 31.713 | 82.940 |
| 3 | 1.117 | 13.958 | 96.898 |
| 4 | 0.248 | 3.102 | 100.000 |

表5 主成分特征向量和载荷

Table 5 Principal component eigenvectors and loading matrix

| 香气种类 | 第1主成分 | | 第2主成分 | | 第3主成分 | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 特征向量 | 载荷 | 特征向量 | 载荷 | 特征向量 | 载荷 |
| 醛类 | -0.188 | 0.974 | 0.162 | -0.200 | -0.105 | 0.097 |
| 其他 | 0.316 | -0.935 | 0.189 | 0.190 | -0.042 | 0.185 |
| 酯类 | -0.110 | 0.930 | -0.335 | 0.351 | 0.161 | -0.039 |
| 酸类 | 0.294 | -0.738 | -0.007 | 0.624 | 0.130 | -0.033 |
| 烃类 | 0.050 | 0.328 | 0.276 | -0.936 | 0.231 | -0.040 |
| 醇类 | 0.035 | -0.145 | -0.290 | -0.932 | 0.059 | 0.091 |
| 酮类 | 0.022 | -0.084 | -0.064 | 0.928 | 0.868 | 0.362 |
| 酚类 | -0.275 | -0.034 | -0.019 | 0.086 | 0.121 | 0.996 |

由表4可知,前3个主成分的累计贡献率达96.898%大于85%,基本能反映原变量的所有信息,完全符合主成分分析的要求。由此,选择前3个主成分作为本研究数据分析的有效成分。结合表5可知,第1主成分贡献率占总变异信息的51.227%,主要反映的是醛类、酯类、酸类和其他成分的变异信息,第2主成分占总变异信息的31.713%,主要反映的是醇类、酮类和烃类的变异信息,第3主成分占总变异信息的13.958%,主要反映酚类的变异信息。载荷值反映的是各变量与主成分之间的相关系数,第1主成分与醛类、酯类呈较高的正相关(相关系数大于0.800),与其他类香气成分呈负相关。酮类与第2主成分呈高度的正相关,醇类和烃类与之呈负相关。第3主成分与酚类呈正相关。综合分析各香气种类的作用,可以认为醛类、酯类、酸类、醇类和酮类是哈密大枣的主要香气指标。

将各特征向量的标准化数据代入各主成分计算得分^[25],并以第1、2、3主成分的方差贡献率作为权数,建立综合评价得分,计算结果见表6。

表6 标准化后主成分得分

Table 6 Principal component scores after standardization

| 序号 | 样品 | 主成分得分 | | | 总得分F | 排序 |
|----|---------|-------|-------|-------|-------|----|
| | | F1 | F2 | F3 | | |
| 1 | 40 °C干制 | 0.75 | 1.30 | 1.61 | 1.05 | 2 |
| 2 | 45 °C干制 | 1.48 | 1.56 | -1.17 | 1.14 | 1 |
| 3 | 晒干 | -1.13 | -0.03 | -0.69 | -0.70 | 4 |
| 4 | 鲜枣 | 1.87 | -2.42 | 0.10 | 0.21 | 3 |
| 5 | 阴干 | -2.98 | -0.41 | 0.15 | -1.69 | 5 |

由表6可以看出,在第1、2主成分中得分最高的均为45 °C干制的红枣样品,在第3主成分中得分最高的是40 °C干制的红枣样品,综合得分可知,45 °C干制的红枣香气成分得分最高,其次是40 °C干制、鲜枣、晒干和阴干。由此可以看出,不同干制工艺的处理45 °C干制的红枣样品的香气品质最好,阴干的红枣样品品质最差。研究表明,采用45 °C热风干制的红枣可以提高香气品质。

3 讨论

果实的风味一般由多种芳香物质决定。一般来说,果实的挥发性成分主要有烃类、醇类、酯类、萜类、醛

类和杂环类化合物等。而红枣中的香气成分主要表现为酸类、酯类、醛类、酚类等,香气的种类和含量与品种、生长环境、栽培模式、气候等有很大的相关性^[16,26-28],即使是同一品种,同一产地的果实,由于处理方式、提取方法及检测方式的不同,香气成分的种类和相对含量仍会有很大的差异^[29-32],尤其对于顶空固相微萃取方法,不同的固相微萃取纤维头涂层不同也会引起检测成分和含量的不同^[7],萃取温度不仅影响着固相微萃取纤维头的吸附量,而且还对原料本身的香气成分影响显著^[2],不同的香气成分阈值也存在一定的差异性,其中烃类成分的阈值相对较高,对红枣的风味贡献不大,因此主要考虑的香味成分其他种类的贡献。对整个果实的风味而言,不能单一地由某个香气指标来评价并判定果实的风味,需要全面考虑,而主成分分析方法能提取红枣香味物质的有效信息,克服了单一风味成分的弊端或者是风味阈值评价的不足,对理解各香气成分对不同干制处理的红枣香气品质贡献有一定帮助。

本实验采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术检测分析了不同干制处理的红枣香气组分和相对含量,但对于香气成分的阈值以及不同香气种类的感官贡献尚未确定,因而红枣香气组分和相对含量应与香气的感官评价同时进行,以期能更加准确地反映不同干制处理对红枣香气品质的影响,这些工作有待于进一步研究。

4 结论

本实验采用不同纤维头对红枣样品的香气组分检测结果,50/30 μm DVB/CAR/PDMS纤维头对红枣香气成分的灵敏度最佳,检出的香气成分种类和相对含量也最多,明显优于其他纤维头。

采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱对不同红枣样品的香气成分进行检测,共分离出66种香气成分。采用主成分分析对香气成分综合评价可知,其中醛类、酯类、酸类、醇类和酮类物质载荷值较高,是影响红枣香气成分的主要因素。鲜枣的香气评分较高,这是因为鲜枣的香气成分中烃类物质的相对含量远高于其他干制处理的红枣样品,而烃类物质的香气阈值相对较高,对红枣的香气成分贡献不大,由此综合考虑,45 °C干制处理的红枣香气品质最佳,其次为40 °C干制和晒干,阴干的红枣样品香气品质最差。

参考文献:

- [1] 程焕,陈健乐,林雯雯,等. SPME-GC/MS联用测定不同品种杨梅中挥发性成分[J]. 中国食品学报, 2014, 14(9): 263-270.
- [2] 崔璨. 红枣烘焙条件探索及烘焙后特征香气感官分析[D]. 保定: 河北农业大学, 2015: 1-2.

- [3] 秦召, 吴月娇, 谷令彪, 等. 大枣香气成分研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2015(5): 63-67. DOI:10.3969/j.issn.1000-4475.2015.05.015.
- [4] 傅若农. 固相微萃取(SPME)近几年的发展[J]. 分析实验室, 2015, 34(5): 602-620. DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2015.0134.
- [5] 杨菜冬, 张晓鸣. 不同品种甜橙芳香物质的SPME分析[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(11): 162-166. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2006.11.054.
- [6] 赵光伟, 徐志红, 孔维虎, 等. 3个甜瓜品种果实香气成分的HS-SPME/GC-MS比较分析[J]. 果树学报, 2015, 32(2): 259-266. DOI:10.13925/j.cnki.gsx.20140220.
- [7] 付蕾, 刘正生, 孙鑫洋, 等. 4种纤维头对草莓香气成分的萃取效果[J]. 中国农业科学, 2010, 43(21): 4473-4481. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2010.21.017.
- [8] 张晋芬, 庞维珏, 冷平, 等. MAE-SPME联合提取GC-MS检测草莓果实中的香气成分[J]. 精细化工, 2009, 26(8): 787-792; 832. DOI:10.13550/j.jxhg.2009.08.022.
- [9] BOUDHRIOUA N, GIAMPAOLI P, BONAZZI C. Changes in aromatic components of banana during ripening and air-drying[J]. LWT-Food Science and Technology, 2003, 36(6): 633-642. DOI:10.1016/S0023-6438(03)00083-5.
- [10] 魏好程, 王贵禧, 梁丽松, 等. HS-SPME在桃果实挥发性芳香物质分析中应用研究[J]. 食品科学, 2007, 28(7): 347-351. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2007.07.081.
- [11] 闫忠心. 干制对红枣香气物质和品质的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011: 6-19.
- [12] 刘孟军, 王玖瑞, 刘平, 等. 中国枣生产与科研成就及前沿进展[J]. 园艺学报, 2015, 42(9): 1683-1698. DOI:10.16420/j.issn.0513-353x.2015-0538.
- [13] 新疆统计局. 新疆统计年鉴2014[M]. 北京: 中国数字出版社, 2015: 383-384.
- [14] 曹源, 李建伟, 李述刚, 等. 不同干燥工艺对枣挥发香气成分的影响[J]. 保鲜与加工, 2015, 15(2): 44-49. DOI:10.3969/j.issn.1009-6221.2015.02.009.
- [15] 王淑贞, 赵峰, 祝恩元, 等. 枣果实中香气成分的研究[J]. 落叶果树, 2009(6): 6-9. DOI:10.13855/j.cnki.lygs.2009.06.017.
- [16] 刘莎莎, 张宝善, 孙肖园, 等. 红枣香味物质的主成分分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(20): 72-76. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.20.006.
- [17] 邓红, 王玉珠, 史乐伟, 等. 清润红枣香气成分的分析鉴定[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(24): 201-205. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2013.24.054.
- [18] 周禹含, 毕金峰, 陈芹芹, 等. 超微粉碎对冬枣粉芳香成分的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(3): 52-58. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.03.039.
- [19] 毕金峰, 于静静, 丁媛媛, 等. 固相微萃取GC-MS法测定不同干燥方式下枣产品的芳香成分[J]. 现代食品科技, 2011, 27(3): 354-360; 365. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2011.03.008.
- [20] 闫忠心, 鲁周民, 刘坤, 等. 干制条件对红枣香气品质的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(1): 389-392. DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2011.01.063.
- [21] 王振斌, 邵淑萍, 赵帅, 等. 主成分分析在超声催陈食醋综合评定中的应用[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(6): 627-633. DOI:10.3969/j.issn.1673-1689.2015.06.014.
- [22] 王华, 李华, 刘拉平, 等. 菠萝果酒香气成分的GC-MS分析[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2005, 33(4): 143-146. DOI:10.13207/j.cnki.jnwaf.2005.04.032.
- [23] 丁胜华. 生长成熟与干制对枣果品质特性及其果胶多糖的形成规律研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014: 93-94.
- [24] 李其晔, 鲁周民, 化志秀, 等. 成熟度和干燥方法对红枣汁香气成分的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(24): 234-238. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201224049.
- [25] 崔璨, 高哲, 李喜悦, 等. 枣烘焙挥发性组分的GC-MS鉴定和主成分分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(12): 65-69; 73. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.12.005.
- [26] LI J W, DING S D, DING X L. Comparison of antioxidant capacities of extracts from five cultivars of Chinese jujube[J]. Process Biochemistry, 2005, 40(11): 3607-3613. DOI:10.1016/j.procbio.2005.03.005.
- [27] LAXMAN J, SUNIL P, KUNJ B S. Physiological responses of Indian jujube (*Ziziphus mauritiana* Lam.) fruit to storage temperature under modified atmosphere packaging[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93(8): 1940-1944. DOI:10.1002/jsfa.5995.
- [28] 朱凤妹, 李军, 高海生, 等. 金丝小枣与山西大枣中芳香性成分的研究[J]. 中国食品添加剂, 2010(3): 119-124. DOI:10.3969/j.issn.1006-2513.2010.03.021.
- [29] WANG H, LI P, SUN S H, et al. Comparison of liquid-liquid extraction, simultaneous distillation extraction, ultrasound-assisted solvent extraction, and headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile compounds in jujube extract by gas chromatography/mass spectrometry[J]. Analytical Letters, 2014, 47(4): 654-674. DOI:10.1080/00032719.2013.845899.
- [30] 李焕荣, 徐晓伟, 许淼. 干制方式对红枣部分营养成分和香气成分的影响[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 330-333. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2008.10.075.
- [31] 纵伟, 王会晓, 伍妍, 等. 不同提取方式对枣汁香气成分的影响[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(5): 60-62; 69. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2012.05.017.
- [32] HERNANDEZ F, NOGUERA-ARTIAGA L, BURLO F, et al. Physico-chemical, nutritional, and volatile composition and sensory profile of Spanish jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruits[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(8): 2682-2691. DOI:10.1002/jsfa.7386.