

基于HS-SPME-GC-MS和OAV分析不同干燥方式菊花脑的挥发性物质差异

吴玉珍, 王洁琼, 余海涛, 余晓玉, 郁志芳*
(南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210000)

摘要: 通过顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱 (headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 联用法对热风干燥、真空冷冻干燥、微波-热风联合干燥菊花脑挥发性物质进行定性以及定量, 明确干燥方式对菊花脑挥发性物质的影响, 并探索菊花脑的关键呈香物质。结果表明: 菊花脑中分离出140种物质, 新鲜菊花脑中检出112种物质, 热风干燥样品中检出86种物质, 微波-热风联合干燥样品中检出83种物质, 真空冷冻干燥样品中检出85种物质, 分别为萜烯类、酯类、醛类、醇类、芳香族化合物以及其他类共六大类物质。萜烯类含量最高, 分别在新鲜菊花脑中检出229 474.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 热风干燥样品中检出64 629.68 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 微波-热风联合干燥样品中检出56 469.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 真空冷冻干燥样品中检出70 832.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。与另两种干燥方式对比, 真空冷冻干燥较好地保留了挥发性物质的丰度。真空冷冻干燥菊花脑与新鲜菊花脑风味相似, 主要呈樟脑、松节油以及花草的清香。GC-MS结合气味活度值分析, 明确 β -罗勒烯、石竹烯以及反式- β -法尼烯是构成菊花脑香气的主要成分。电子鼻与GC-MS联合建立了一种菊花脑挥发性物质高效无损的检测分析方法, 可实现不同干燥方式菊花脑的区别判断。本研究结果为明确干燥后菊花脑中挥发性物质的差异及菊花脑干燥方式的选择提供一定理论依据。

关键词: 菊花脑; 干燥方式; 气相色谱-质谱; 电子鼻; 挥发性物质; 差异分析

Analysis of Volatile Components in *Chrysanthemum nankingense* Leaves Dried by Different Methods by Headspace Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Calculation of Odor Activity Value

WU Yuzhen, WANG Jieqiong, YU Haitao, YU Xiaoyu, YU Zhifang*
(College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210000, China)

Abstract: To determine the effects of drying methods on the volatile compounds and explore the key aroma compounds in *Chrysanthemum nankingense* leaves, head-space solid phase micro-extraction combined with gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was employed for quantitative and qualitative analysis of the volatile compounds in *C. nankingense* leaves dried by hot air drying, vacuum-freeze drying or microwave-hot air drying. The result showed that a total of 140 compounds belonging to six classes (terpenes, esters, aldehydes, alcohols, aromatic compounds and other substances) were identified in all samples. Of these, 112, 86, 83 and 85 were detected in fresh and dried *C. nankingense* obtained by hot air drying, microwave-hot air drying, and vacuum-freeze drying, respectively. Among these compounds, terpenes were the most abundant, with contents of 229 474.33, 64 629.68, 56 469.88 and 70 832.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in fresh, hot air dried, microwave-hot air dried, and vacuum-freeze dried samples, respectively. Compared with the other drying methods, vacuum-freeze drying gave better retention of the abundance of volatile compounds. Vacuum-freeze dried *C. nankingense* had similar flavor to fresh samples, showing camphor-like, turpentine-like, flowery and grassy aromas. GC-MS combined with odor activity values (OAVs) confirmed that β -ocimene, caryophyllene and *trans*- β -farnesene were the major aroma components. GC-MS combined with E-nose can represent an efficient nondestructive method for the detection of volatile compounds in *C. nankingense* leaves and allow the discrimination of dried *C. nankingense* obtained by different drying

收稿日期: 2022-03-28

基金项目: 江苏省现代农业重点项目 (BE2018382)

第一作者简介: 吴玉珍 (1998—) (ORCID: 0000-0002-2157-6776), 女, 硕士, 研究方向为农产加工与贮藏。

E-mail: 2020108058@njau.edu.cn

*通信作者简介: 郁志芳 (1960—) (ORCID: 0000-0003-0576-1186), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产加工与贮藏。

E-mail: yuzhifang@njau.edu.cn

methods. These results provide a theoretical basis for choosing drying methods and understanding the difference in volatiles components in dried *C. nankingense* obtained by different drying methods.

Keywords: *Chrysanthemum nankingense*; drying method; gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; volatile compounds; differential analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220328-350

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)08-0228-10

引文格式:

吴玉珍, 王洁琼, 余海涛, 等. 基于HS-SPME-GC-MS和OAV分析不同干燥方式菊花脑的挥发性物质差异[J]. 食品科学, 2023, 44(8): 228-237. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220328-350. <http://www.spkx.net.cn>

WU Yuzhen, WANG Jieqiong, YU Haitao, et al. Analysis of volatile components in *Chrysanthemum nankingense* leaves dried by different methods by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and calculation of odor activity value[J]. Food Science, 2023, 44(8): 228-237. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220328-350. <http://www.spkx.net.cn>

菊花脑 (*Chrysanthemum nankingense*) 是被子植物门菊科菊属植物, 菊花脑有大叶和小叶两种表型, 大叶者品质更佳^[1]。菊花脑为江苏南京地区特产, 菊花脑因富含多种营养物质及浓郁的菊香味而受到人们喜爱^[2], 香气是菊花脑的重要品质特征, 目前已有对菊花脑香气的研究, 分别以菊花脑的花和叶提取得到的精油为研究对象, 各检测到38种和36种物质, 通过分析得出萜烯类是主要的呈香物质, 呈樟脑、青草的气味^[3]。

国内外对于绿色叶菜的干燥已进行了相关研究, 孙晓健^[4]、田震^[5]、李美萍^[6]、Huang Baokang^[7]、胡善国^[8]等分别对各种不同的材料如香椿、葱、香菜以及茶叶等材料采取不同的干燥方式, 结果表明干燥方式使得挥发性物质的数量以及含量减少, 其中真空冷冻干燥对挥发性物质的保留效果最佳。

电子鼻通过不同传感器对不同的挥发性物质进行检测, 不同传感器对不同物质灵敏度不同, 根据传感器响应值反映样品之间的气味差异^[9]。气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 结合电子鼻对样品气味的分析检测技术已成熟, 已有研究集中在对卷心菜^[10]、干枣^[11]、黄花菜^[12]等材料的香气检测, 结果表明GC-MS联合电子鼻的检测技术可将样品的气味进行区分。香气活度值 (odor activity values, OAV) 可将GC-MS检测得到的挥发性物质含量, 与挥发性物质的感官活性阈值相结合, 这一指标可有效评估单个物质对整体香气的贡献, 同时也有利于建立关键挥发性物质与样品感官风味间的因果关系^[13]。目前鲜有文献对菊花脑挥发性物质成分OAV的分析报道。

本实验采用顶空固相微萃取 (head-space solid-phase microextraction, HS-SPME) 技术结合GC-MS技术对不同的干燥方式制成的菊花脑进行挥发性成分定性以及定量检测, 分析加工方式对于菊花脑挥发性物质成分的

影响; 并根据挥发性物质的OAV筛选组成菊花脑整体香气特征的关键呈香物质, 通过主成分分析 (principal components analysis, PCA) 与聚类分析探讨了新鲜菊花脑与干燥菊花脑之间香气成分的差异。采用偏最小二乘 (partial least squares, PLS) 法分析菊花脑中挥发性物质成分与电子鼻结果的相关性, 明确不同干燥方式下菊花脑中的挥发性物质与电子鼻传感器响应值之间的相关性, 本实验旨在为菊花脑干燥方式的选择、香气品质控制提供一定理论基础。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

菊花脑为南京八卦洲产, 采收季节为春季; 3-辛醇标准品 (纯度 $\geq 95\%$) 麦克林试剂公司。

1.2 仪器与设备

GC-MS联用仪、TriPlus300型顶空自动进样器 美国赛默飞公司; 60 μm DVB/CAR/PDMS萃取头; DHG-9030A电热恒温鼓风干燥箱 上海益恒实验仪器有限公司; WRD09S-01微波设备 南京三乐微波技术发展有限公司; Telstar冻干机 西班牙泰事达公司; PEN3型电子鼻 德国Airsense公司。

1.3 方法

1.3.1 原料预处理

南京产菊花脑采摘后, 于2 h内运到实验室, 清洗晾干后弃发黄、萎蔫、病虫害的叶片, 选取大小一致的叶片, 除去叶柄后进行加工。

1.3.2 样品制备

鲜样采用液氮冷冻后于一20 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存, 待后续测定相应指标。

样品制备方法参考田震^[5]、Li Kaixuan^[14]的方法并略作改动。热风干燥：样品平铺于60℃恒温鼓风干燥箱中干燥至含水率为5.5%。真空冷冻干燥：预冻6 h，温度-20℃，冷阱温度-85℃，真空度10 Pa，干燥24 h至含水率为6.8%。微波-热风联合干燥：采用3段式隧道微波干燥，3段功率分别为2 kW-3 kW-2 kW，转换点含水率为40%；再置于60℃烘箱中烘干至含水率为6.1%。

1.3.3 挥发性物质的萃取

萃取方法参考田震^[5]、Ma Chunhua^[15]的方法并作改动。干制品研磨成粉后，精确称取0.5 g样品置于20 mL顶空瓶中，加入10 μL稀释10 000倍的内标物3-辛醇。样品孵化5 min，孵化温度为50℃，香气萃取时间为45 min，萃取头伸入顶空瓶深度为40 mm。进样口温度为250℃，进样针在进样口老化30 min。

1.3.4 挥发性物质组分的解析

萃取程序参考田震^[5]、汤依娜^[16]的方法并稍作改动。GC条件：升温程序为初温40℃，以5℃/min的速率升到136℃，保留3 min；随后以1℃/min的速率升到140℃，保留6 min；再以10℃/min的速率升到240℃，保留1 min。载气为纯氮气（纯度>99.999%），流速为1 mL/min，不分流模式。

MS条件：离子源温度为300℃，电子电离源，传输线温度250℃，电子能70 eV，灯丝电流150 μA，扫描范围选择全扫模式，扫描范围为33~500 u。

1.3.5 定性定量方法

根据得出的总离子流图，利用仪器自带的NIST和Wiley两个标准谱库自动检索各色谱峰的质谱信息，选择相似度达到90%以上的结构物质，对照标准质谱图和文献核对确认，采用峰面积归一化法计算各组分相对含量，并通过内标物3-辛醇对其他物质进行定量^[17]。

1.3.6 OAV的计算

查阅文献得到不同物质在水中的阈值，再根据定量物质含量计算各物质的OAV，计算公式如下：

$$OAV = \frac{C_i}{T_i}$$

式中： C_i 为该物质的含量/(μg/kg)； T_i 为该物质在水中的阈值/(μg/kg)。当 $OAV \geq 1$ 时，说明该物质对菊花脑的香气具有较大的贡献^[18]。

1.3.7 电子鼻

PEN3电子鼻共有10个传感器，每个传感器的性能描述列在表1^[19]。准确称取样品0.5 g于20 mL顶空瓶中，压盖密封，常温静置20 min后测定。载气流速150 mL/min，进样针清洗时间为120 s，样品采集时间为180 s，频率为1次/s^[20]。设置14次平行实验。

表1 PEN3电子鼻传感器阵列及其性能描述

| 序号 | 传感器名称 | 性能描述 |
|----|-------|-----------------|
| 1 | W1C | 对芳香型化合物敏感 |
| 2 | W5S | 对氮氧化物敏感 |
| 3 | W3C | 对氨类、芳香族化合物敏感 |
| 4 | W6S | 对氢类物质敏感 |
| 5 | W5C | 对烷烃、芳香族化合物敏感 |
| 6 | W1S | 对甲基类敏感 |
| 7 | W1W | 对无机硫化物、萜烯类敏感 |
| 8 | W2S | 对醇类、部分芳香族化合物敏感 |
| 9 | W2W | 对芳香族化合物、有机硫化物敏感 |
| 10 | W3S | 对烷烃敏感 |

1.4 数据处理与分析

使用SPSS 17.0统计软件进行方差分析，以 $P < 0.05$ ，差异显著；通过Microsoft Excel作表格以及Origin 2021作图，PLS相关性通过The Unscrambler X分析绘图。

2 结果与分析

2.1 新鲜与热风干燥、微波-热风联合干燥、真空冷冻干燥菊花脑气味分析

分别以雷达图和PCA法对3种干燥菊花脑气味进行了分析。图1结果显示，干燥后的菊花脑在10种传感器上响应值不同，与新鲜样品比较，各干燥方式均会降低气味在各传感器上的响应值，3种干燥方式中真空冷冻干燥的W5S、W1W两个传感器响应值比另两种方式响应值高。这两个传感器分别对氮氧化物和萜类物质响应灵敏，传感器阵列特征响应雷达图的差异在一定程度上反映菊花脑各物质之间的差异。

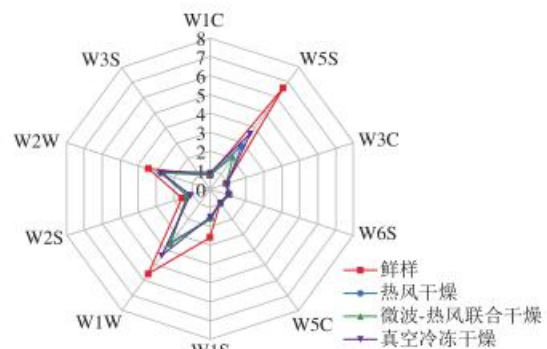


图1 鲜样、热风干燥、微波-热风联合干燥、真空冷冻干燥电子鼻传感器响应雷达图

Fig. 1 Radar map of fresh, hot-air dried, microwave-hot-air dried and vacuum-freeze dried *C. nankingense*

PCA对主要的挥发性成分进行降维处理，将主要的信息用几个不相关的PC代表，分析中PC累计贡献率越大，表明PC能较好地反映各个指标的信息^[19]。图2结果显

示, PC1和PC2的总贡献率达95.6%, 表明其分析结果保留了样品原始数据的大部分信息。可以在PCA模型中看出, PC1和PC2将菊花脑的挥发性成分作为主要特征, 鲜样PC1和PC2得分均较高, 处于第1象限; 加工干燥后的菊花脑PC1得分均低于鲜样, 且与PC1呈负相关; 真空冷冻干燥菊花脑PC2得分比较高, 分布在第2象限; 热风干燥与微波-热风联合干燥二者均分布在第3象限, 二者在坐标图上距离接近, 说明二者的PC比较相似, 与PC2呈负相关; 各个样品分布在不同的区域, 表明热风干燥、微波-热风联合干燥、真空冷冻干燥和新鲜菊花脑中的挥发性成分气味信息具有明显差异, 因此可以通过PC1将鲜样与干燥后的菊花脑区分开, 利用PC2将干制样品之间区分开。结果还显示, 传感器W1W、W5S、W2W传感器倾向于鲜样, 这与雷达图分析得到的结果一致。载荷图结果显示, W3S、W1S和W2S传感器对PC1贡献值较大; W1W、W5S、W2W对于PC2的贡献值较大, 可以通过用特征传感器将不同干燥方式菊花脑区分开, 说明电子鼻可以准确地将其区分。

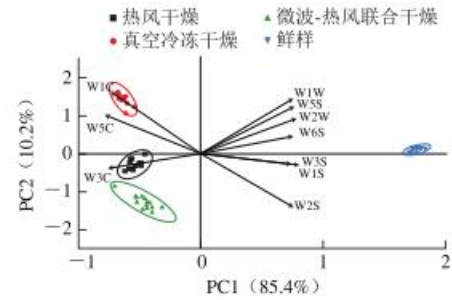


图2 鲜样、热风干燥、微波-热风联合干燥、真空冷冻干燥电子鼻数据PCA图

Fig. 2 Biplot of PCA of E-nose data of fresh, hot-air dried, microwave-hot-air dried and vacuum-freeze dried *C. nankingense*

2.2 HS-SPME-GC-MS分析

由表2可知, 共鉴定出140种物质, 其中有56种成分为共有成分。检测到的140种挥发性物质中包括醛类19种、醇类37种、酯类15种、酮类5种、萜烯类45种、芳香族化合物11种以及其他类物质8种。如图3以及表2

表2 新鲜、热风干燥、真空冷冻干燥、微波-热风联合干燥菊花脑GC-MS分析结果

Table 2 Identification of the major volatile components in fresh, hot air dried, vacuum freeze dried and microwave-hot-air dried *C. nankingense*

| 编号 | 香气成分 | 保留时间/min | 相对定量/% | | | | 绝对定量/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | | | |
|-----|---------------------------------|----------|--------|-------|--------|-----------|----------------------------------|--------|--------|-----------|
| | | | 鲜样 | 热风干燥 | 真空冷冻干燥 | 微波-热风联合干燥 | 鲜样 | 热风干燥 | 真空冷冻干燥 | 微波-热风联合干燥 |
| C1 | 异戊醛 | 3.287 | — | 0.11 | 0.03 | — | — | 90.18 | 25.54 | — |
| C2 | 2-甲基丁醛 | 3.377 | 0.01 | 0.13 | 0.05 | 0.02 | 37.88 | 101.32 | 50.25 | 11.89 |
| C3 | 己醛 | 5.453 | 0.74 | 0.1 | 0.2 | 0.01 | 2 213.38 | 80.4 | 186.51 | 7.36 |
| C4 | 2-己烯醛 | 6.65 | 1.52 | 0.04 | 0.92 | 0.01 | 4228 | 35.47 | 861.84 | 7.25 |
| C5 | 2-甲基-4-戊烯醛 | 7.036 | 0.05 | — | — | — | 154.41 | — | — | — |
| C6 | (E,E)-2,4-己二烯醛 | 8.146 | — | 0.01 | 0.05 | 0.002 | 378.83 | 8.11 | 44.29 | 1.34 |
| C7 | 苯甲醛 | 9.651 | 0.07 | 0.04 | 0.05 | 0.01 | 190.38 | 34.18 | 44.99 | 8.89 |
| C8 | (E,E)-2,4-庚二烯醛 | 11.083 | 0.13 | 0.06 | 0.08 | 0.11 | 386.5 | 50.34 | 80.92 | 80.04 |
| C9 | 苯乙醛 | 12.059 | 0.13 | 0.18 | 0.14 | 0.05 | 359.15 | 147.19 | 140.15 | 35.94 |
| C10 | 2,5-二羟基苯甲醛 | 13.595 | 0.01 | — | — | — | 35.51 | — | — | — |
| C11 | (Z)-9-十八碳烯醛 | 15.463 | — | 0.01 | 0.04 | 0.01 | — | 6.63 | 12.7 | 9.11 |
| C12 | (E,E)-2,4-壬二烯醛 | 17.106 | 0.04 | — | — | — | 118.07 | — | — | — |
| C13 | 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醛 | 17.294 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 60.93 | 8.53 | 6.95 | 8.49 |
| C14 | 3,4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛 | 17.989 | — | 0.009 | 0.008 | 0.009 | — | 7.41 | 6.84 | 6.95 |
| C15 | 2-异丙烯基-5-甲基十六烷基-4-烯醛 | 18.559 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 65.54 | 19.54 | 15.42 | 12.97 |
| C16 | (E,Z,Z)-2,4,7-十三碳三烯醛 | 19.199 | 0.001 | — | — | — | 4.48 | — | — | — |
| C17 | 2-甲基-3-甲基- α -亚甲基-环戊二烯乙醛 | 21.969 | 0.05 | — | — | — | 98.01 | — | — | — |
| C18 | (Z,E)-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯醛 | 29.153 | 0.005 | 0.38 | 0.26 | 0.91 | 13.86 | 307.57 | 276.55 | 642.67 |
| C19 | 13-甲基十四醛 | 37.292 | 0.04 | — | — | — | 114.48 | — | — | — |
| C20 | 环丁烷甲醇 | 3.561 | 0.09 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 270.27 | 29.31 | 49.38 | 19.34 |
| C21 | 环丁基-1-烯基甲醇 | 4.594 | 0.03 | — | — | — | 87.90 | — | — | — |
| C22 | 2-(E)-戊烯-1-醇 | 4.839 | 0.03 | 0.004 | 0.03 | 0.002 | 93.04 | 3.05 | 24.83 | 1.16 |
| C23 | 2-己炔-1-醇 | 6.469 | 0.02 | 0.002 | 0.01 | — | 52.88 | 1.72 | 12.62 | — |
| C24 | 3-甲基环戊醇 | 7.904 | — | 0.03 | 0.02 | 0.02 | — | 20.66 | 22.94 | 12.68 |
| C25 | 二氢香芹醇 | 9.46 | 0.01 | — | — | — | 30.83 | — | — | — |
| C26 | 乙酸-4-己烯-1-醇 | 10.879 | 0.05 | — | — | — | 155.82 | — | — | — |
| C27 | 5-辛烯-2-醇 | 12.278 | — | 0.01 | 0.02 | 0.02 | — | 11.39 | 14.21 | 12.39 |
| C28 | 反式-2-2-丙炔氧基-环己醇 | 12.472 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 52.61 | 5.73 | 11.38 | 15.24 |
| C29 | 顺式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己醇 | 12.901 | 0.01 | — | — | — | 38.63 | — | — | — |
| C30 | 1-乙炔基-1-环辛醇 | 13.049 | 0.02 | — | — | — | 45.9 | — | — | — |
| C31 | 芳樟醇 | 13.733 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 29.66 | 10.02 | 13.88 | 13.89 |

续表2

| 编号 | 香气成分 | 保留时间/min | 相对定量/% | | | | 绝对定量/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | | | |
|-----|---------------------------------|----------|--------|-------|--------|-----------|----------------------------------|----------|-----------|-----------|
| | | | 鲜样 | 热风干燥 | 真空冷冻干燥 | 微波-热风联合干燥 | 鲜样 | 热风干燥 | 真空冷冻干燥 | 微波-热风联合干燥 |
| C32 | 3-癸炔-2-醇 | 13.84 | — | 0.02 | 0.02 | 0.01 | — | 15.43 | 20.35 | 7.97 |
| C33 | 2,4-二甲基-环己醇 | 14.078 | 0.01 | — | — | — | 36.5 | — | — | — |
| C34 | 香芹醇 | 15.302 | 0.04 | — | — | — | 134.26 | — | — | — |
| C35 | 2-戊二烯-1-醇 | 15.49 | 0.01 | — | — | — | 41.05 | — | — | — |
| C36 | 双环[3.1.0]4-甲基-1-(1-甲基乙基)-己-3-醇 | 15.802 | — | 0.002 | 0.01 | 0.01 | 6.69 | 1.51 | 9.45 | 10.04 |
| C37 | 双环[2.2.1]庚烷-2-醇 | 15.946 | — | 0.12 | 0.14 | 0.02 | — | 98.36 | 129 | 13.17 |
| C38 | 松油烯-4-醇 | 16.191 | 0.009 | — | — | — | 21.19 | — | — | — |
| C39 | 1,2,6,6-四甲基-1,3-环己二酮-1-甲醇 | 16.634 | 0.007 | — | — | — | 20.54 | — | — | — |
| C40 | 2,4-十二二烯醇 | 17.103 | — | 0.02 | 0.02 | 0.004 | — | 11.17 | 15.05 | 2.59 |
| C41 | 2,6-二甲基-2,6-辛二烯-8-醇 | 17.2 | — | 0.02 | — | — | — | 15.71 | — | — |
| C42 | 甲基-间甲基苯基甲醇 | 17.392 | — | 0.05 | 0.03 | 0.04 | — | 37.66 | 30.44 | 28.97 |
| C43 | 香叶醇 | 18.073 | — | — | 0.02 | 0.02 | — | — | 15.12 | 14.25 |
| C44 | 3-环十六烷基-1-烯基-2-烯醇 | 18.706 | 0.01 | — | — | — | 35.86 | — | — | — |
| C45 | 雪松烯二醇 | 21.748 | 0.01 | — | — | — | 19.5 | — | — | — |
| C46 | (E)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇 | 31.064 | 0.08 | 0.09 | 0.11 | 0.12 | 240.32 | 72.78 | 104.19 | 83.72 |
| C47 | 藿香醇 | 33.536 | 0.08 | 0.25 | 0.23 | 0.03 | 246.71 | 200.52 | 152.71 | 23.15 |
| C48 | 反式长叶松香芹醇 | 34.237 | — | 0.22 | 0.14 | 0.13 | — | 182.48 | 118.73 | 151.4 |
| C49 | 刺柏烯醇 | 34.565 | 0.009 | 0.01 | 0.02 | 0.005 | 27.22 | 11.31 | 12.78 | 6.01 |
| C50 | 石竹-3(15),7(14)-丁烯-6-醇 | 35.092 | 0.03 | — | — | — | 97.38 | — | — | — |
| C51 | 杜松醇 | 35.263 | 0.02 | — | — | — | 62.25 | — | — | — |
| C52 | 大根香叶三烯-1-醇 | 36.54 | 0.08 | 0.33 | 0.12 | 0.29 | 260.4 | 270.95 | 103.98 | 203.71 |
| C53 | T-四醇 | 37.292 | 0.005 | — | — | — | 14.29 | — | — | — |
| C54 | 1-七醇 | 39.586 | 0.003 | — | — | — | 10.5 | — | — | — |
| C55 | 菲澄茄醇 | 32.278 | 0.06 | 0.08 | 0.05 | 0.09 | 245.25 | 62.42 | 36.62 | 63.22 |
| C56 | 叶醇 | 43.043 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 66.56 | 25.09 | 11.54 | 25.61 |
| C57 | 4-乙基苯甲酸-环己基酯 | 7.693 | 0.01 | — | — | — | 21.7 | — | — | — |
| C58 | 乙基葫芦巴内酯 | 11.664 | — | 0.02 | 0.08 | 0.002 | — | 13.88 | 75.43 | 2.17 |
| C59 | 反式乙酸菊酯 | 17.579 | 0.04 | 0.006 | 0.05 | 0.008 | 115.5 | 5.13 | 46.12 | 5.8 |
| C60 | 顺式-3-己烯基异戊酸酯 | 17.65 | — | 0.11 | 0.41 | 0.34 | — | 90.85 | 385.83 | 237.61 |
| C61 | 戊酸-4-己烯酯 | 17.667 | 1.25 | — | — | — | 3 621.94 | — | — | — |
| C62 | 正戊酸己酯 | 17.821 | — | 0.02 | 0.03 | 0.02 | — | 16.34 | 27.07 | 14.68 |
| C63 | 3-甲基丁酸己酯 | 17.827 | 0.04 | — | — | — | 105.36 | — | — | — |
| C64 | 邻异丙基甲基氨基甲酸酯 | 29.411 | 0.22 | 0.22 | 0.26 | 0.19 | 613.93 | 182.31 | 281.61 | 141.93 |
| C65 | 10,12-三己酸甲酯 | 34.314 | 0.04 | 0.19 | — | 0.12 | 97.03 | 152.23 | — | 151.02 |
| C66 | 2,5-十八碳烯酸甲酯 | 35.373 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 42.1 | 28.23 | 20.51 | 17.41 |
| C67 | 7-甲基-Z-十四烯-1-醇-乙酸酯 | 36.997 | 0.003 | — | — | — | 7.58 | — | — | — |
| C68 | 邻苯二甲酸-4-甲基异丁酯 | 39.964 | 9.96 | 12 | 16.42 | 12.37 | 30 320.67 | 9 859.58 | 15 473.69 | 8 655.49 |
| C69 | 水杨酸三甲基环己酯 | 40.35 | 0.04 | 0.008 | 0.02 | 0.02 | 101.32 | 6.42 | 17.61 | 10.98 |
| C70 | 邻苯二甲酸二丁酯 | 40.575 | 0.07 | 0.04 | 0.06 | 0.08 | 205.32 | 35.08 | 63.4 | 56.69 |
| C71 | 水杨酸甲酯 | 16.513 | 0.26 | 0.04 | 0.06 | 0.008 | 2 754.95 | 33.74 | 54.64 | 5.32 |
| C72 | 4-亚环己基-3,3-二乙基-2-戊酮 | 9.155 | 0.002 | — | — | — | 9.25 | — | — | — |
| C73 | 6-甲基-5-庚烯-2-酮 | 10.279 | 0.69 | 0.33 | 0.73 | 0.74 | 2 171.17 | 269.58 | 666.7 | 523.48 |
| C74 | (E,E)-3,5-辛二烯-2-酮 | 12.784 | 0.05 | 0.18 | 0.22 | 0.26 | 161.33 | 147.87 | 207 | 185.44 |
| C75 | 侧柏酮 | 13.994 | 0.02 | 0.02 | 0.06 | 0.02 | 66.26 | 14.86 | 57.27 | 11.29 |
| C76 | d-马鞭草烯酮 | 14.434 | 0.007 | — | — | — | 17.66 | — | — | — |
| C77 | α -蒎烯 | 8.897 | 0.03 | 0.02 | 0.009 | 0.02 | 69.7 | 11.7 | 10.48 | 12.79 |
| C78 | 蒎烯 | 9.367 | — | 0.06 | 0.02 | 0.006 | — | 51.92 | 22.46 | 5.21 |
| C79 | β -蒎烯 | 10.453 | 0.21 | 0.1 | 0.03 | 0.13 | 700.78 | 81.51 | 33.58 | 91.7 |
| C80 | 1,5-己二烯-3-炔 | 10.815 | — | 0.03 | 0.04 | 0.02 | — | 19.29 | 38.95 | 10.7 |
| C81 | 伞花烃 | 11.54 | 0.16 | 0.14 | 0.12 | 0.006 | 447.54 | 117.08 | 111.20 | 4.08 |
| C82 | 5-异丙烯基-1-甲基-1-环己烯 | 11.697 | 0.009 | — | — | — | 23.15 | — | — | — |
| C83 | (Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯 | 11.831 | 0.17 | — | — | — | 492.17 | — | — | — |
| C84 | 2,5-二甲基-2,4-己二烯 | 11.902 | — | 0.03 | 0.04 | 0.02 | — | 20.29 | 37.34 | 11.44 |
| C85 | β -罗勒烯 | 12.157 | 0.03 | 0.08 | 0.06 | 0.07 | 82.97 | 61.01 | 55.01 | 48.29 |
| C86 | 顺式-2,6-二甲基-2,6-辛二烯 | 12.297 | 0.05 | — | — | — | 162.4 | — | — | — |

续表2

| 编号 | 香气成分 | 保留时间/min | 相对定量/% | | | | 绝对定量/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | | | |
|------|------------------------------------|----------|--------|-------|--------|-----------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | 鲜样 | 热风干燥 | 真空冷冻干燥 | 微波-热风联合干燥 | 鲜样 | 热风干燥 | 真空冷冻干燥 | 微波-热风联合干燥 |
| C87 | 蒎晶油烯 | 13.377 | 0.04 | — | — | — | 106.29 | — | — | — |
| C88 | 十二烷 | 16.691 | — | 0.03 | 0.02 | 0.02 | — | 19.59 | 14.57 | 15.83 |
| C89 | 1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯 | 17.207 | 0.006 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 18.26 | 12.05 | 12.58 | 8.71 |
| C90 | 3,7-二甲基-2,6-丁二烯 | 18.569 | 0.02 | — | — | — | 70.03 | — | — | — |
| C91 | 1,5,6,7-四甲基双环[3.2.0]庚-2,6-二烯 | 18.968 | 0.08 | 0.02 | 0.04 | 0.05 | 241.62 | 15.31 | 33.83 | 31.89 |
| C92 | 双环[4.4.1]-十一碳-1,3,5,7,9-戊烯 | 19.474 | — | 0.03 | 0.11 | 0.11 | — | 27.13 | 97.22 | 76.98 |
| C93 | 檀香烯 | 20.269 | 0.06 | — | — | — | 171.3 | — | — | — |
| C94 | 巴伦西亚橘烯 | 20.339 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 51.14 | 10.71 | 10.5 | 7.79 |
| C95 | 双环[8.1.0]-十一二烯 | 20.581 | 2.25 | 0.35 | 0.67 | 0.29 | 10 325.2 | 273.43 | 664.24 | 203.22 |
| C96 | α -葑烯茄油烯 | 21.054 | 0.24 | — | — | — | 732.5 | — | — | — |
| C97 | 叶烯 | 21.366 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.05 | 88.77 | 42.12 | 30.31 | 34.36 |
| C98 | 依兰烯 | 21.869 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 132.43 | 32.24 | 36.64 | 22.48 |
| C99 | β -榄香烯 | 22.291 | 3.82 | 4.57 | 4.1 | 3.99 | 11 294.68 | 3 674.35 | 3 926.28 | 2 812.81 |
| C100 | 柏木烯 | 23.16 | 0.01 | — | — | — | 44.13 | — | — | — |
| C101 | 石竹烯 | 23.83 | 9.23 | 16.27 | 13.42 | 16.35 | 32 800.9 | 13 207.65 | 12 078.3 | 11 741.32 |
| C102 | 5-葛马曲烯 | 24.924 | 0.14 | 0.16 | 0.09 | 0.11 | 381.54 | 132.05 | 79.95 | 74.84 |
| C103 | 反式- β -法尼烯 | 25.108 | 36.02 | 27.32 | 35.21 | 33.16 | 100 709 | 21 813.5 | 40 107.92 | 23 858.66 |
| C104 | 蛇麻烯 | 25.591 | 0.02 | — | — | — | 66.95 | — | — | — |
| C105 | β -龙脑烯 | 25.645 | — | 0.08 | 0.07 | 0.33 | — | 62.77 | 54.89 | 226.77 |
| C106 | 别香橙烯 | 25.755 | 0.07 | — | — | — | 242.32 | — | — | — |
| C107 | 衣兰油烯 | 26.359 | 0.21 | 0.006 | 0.2 | 0.02 | 600.72 | 4.53 | 245.18 | 13.24 |
| C108 | β -古巴烯 | 26.624 | 17.4 | 22.92 | 8.89 | 16.5 | 50 255.86 | 18 476.88 | 8 417.36 | 11 551.44 |
| C109 | 大根香叶烯 | 26.996 | — | 4.45 | 3.36 | 4.15 | — | 3 697.01 | 2 822.3 | 2 932.16 |
| C110 | γ -紫苏烯 | 28.757 | 0.29 | 1.28 | — | 1.34 | 847.15 | 1 047.28 | — | 1 005.06 |
| C111 | 3-(1,5-二甲基-4-己烯)环己烯 | 29.142 | 1.91 | 0.09 | 0.41 | 0.44 | 5 791.84 | 71.23 | 460.88 | 310.27 |
| C112 | 葑烯茄油烯 | 29.602 | 0.1 | — | — | — | 302.12 | — | — | — |
| C113 | α -紫苏烯 | 29.833 | 0.25 | 0.26 | 0.2 | 0.23 | 681.69 | 211.97 | 206.41 | 164.04 |
| C114 | 9-甲氧基竹烯 | 30.041 | 0.03 | — | — | — | 33.16 | — | — | — |
| C115 | 14-羟基石竹烯 | 32.617 | 0.18 | 0.31 | 0.23 | 0.45 | 801.9 | 259.26 | 197.63 | 314.35 |
| C116 | 氧化石竹烯 | 32.66 | 0.29 | 0.31 | 0.2 | 0.3 | 873.52 | 248.91 | 191.26 | 212.04 |
| C117 | 环氧异戊二烯 | 33.214 | 1.16 | 0.14 | 0.07 | 0.1 | 3 533.76 | 111.69 | 56.63 | 69.05 |
| C118 | (E)-1-甲基-4-(6-甲基庚-5-烯-2-亚叶基)环己-1-烯 | 33.465 | 1.85 | 0.78 | 0.63 | 0.81 | 5 139.28 | 627.58 | 677.65 | 570.56 |
| C119 | β -胡萝卜烯 | 36.805 | — | 0.01 | 0.01 | 0.02 | — | 10.89 | 13.11 | 11.71 |
| C120 | 樟脑烯 | 9.319 | 0.22 | — | — | — | 633.81 | — | — | — |
| C121 | 樟脑 | 15.222 | 0.17 | 0.22 | 0.09 | 0.02 | 523.75 | 176.75 | 88.21 | 16.09 |
| C122 | 对异丙基苯酚 | 16.557 | — | 0.05 | 0.09 | 0.05 | — | 43.43 | 86.78 | 34.02 |
| C123 | 1-乙基-2,4,5-三甲基苯 | 16.915 | 0.01 | — | — | — | 43.91 | — | — | — |
| C124 | 2-乙基-6-甲基苯酚 | 17.395 | 0.01 | — | — | — | 30.48 | — | — | — |
| C125 | 1,3,5-三甲基-2-乙基苯 | 18.149 | 0.03 | — | — | — | 126.25 | — | — | — |
| C126 | β -乌头酮 | 23.16 | 0.006 | — | — | — | 22.54 | — | — | — |
| C127 | 异芳香烃氧化物(1) | 30.387 | 0.09 | 0.19 | 0.15 | 0.18 | 281.07 | 147.2 | 159.44 | 127 |
| C128 | 2-甲基-萘 | 19.484 | 0.28 | — | — | — | 820.12 | — | — | — |
| C129 | 1-甲基-萘 | 19.937 | 0.21 | — | — | — | 599.64 | — | — | — |
| C130 | 1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,3,5,6,8a-六氢萘 | 28.945 | 1 | 0.33 | 0.62 | 0.47 | 3 286.92 | 273.22 | 600.32 | 353.12 |
| C131 | 2-丁基四氢呋喃 | 7.646 | — | — | 0.02 | — | — | — | 16.42 | — |
| C132 | 香叶酰乙烯基醚 | 18.079 | 0.01 | — | — | — | 29.42 | — | — | — |
| C133 | 冰片 | 15.956 | 0.19 | — | — | — | 2 063.54 | — | — | — |
| C134 | 1-亚甲基-1-氢-萘 | 16.352 | 0.08 | 0.08 | 0.11 | 0.09 | 215.94 | 64.08 | 107.23 | 63.46 |
| C135 | 斯氏呋喃 | 30.216 | 0.03 | — | — | — | 86.72 | — | — | — |
| C136 | 菲 | 38.573 | — | 0.024 | 0.04 | 0.03 | — | 18.47 | 35 | 20.67 |
| C137 | 3-Epi-雪松醇-甲基醚 | 39.156 | 0.006 | — | — | — | 25.79 | — | — | — |
| C138 | 芳樟醇氧化物 | 13.371 | — | 0.07 | 0.05 | 0.04 | — | 53.41 | 49.1 | 19.37 |
| C139 | 水菖蒲烯环氧化物 | 31.111 | 0.05 | — | — | — | 169.88 | — | — | — |
| C140 | 顺式-Z- α -没药烯环氧化物 | 35.847 | — | 0.04 | 0.05 | 0.03 | — | 30.66 | 41.08 | 21.68 |

注：—,未检出。

所示,干燥方式使得菊花脑的挥发性成分产生不同程度损失,从挥发性物质的数目变化分析,3种干燥方式之间挥发性物质数目有所差异,种类变化主要体现在萜烯类、酯类以及芳香族化合物上;热风干燥制得的菊花脑挥发性物质数目最多,为86种,微波-热风联合干燥制得的菊花脑挥发性物质数目最少,为83种,真空冷冻干燥制得的样品含85种挥发性物质。从挥发物物质含量变化分析,真空冷冻干燥检测出的挥发物含量明显高于另两种干燥方式,真空冷冻干燥较好地减少了挥发性物质含量损失,比另两种干燥方式更有效地保留了新鲜菊花脑中挥发性物质含量。从表3可以看出,萜烯类含量最高,分别在新鲜菊花脑中检出229 474.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$,热风干燥样品含64 629.68 $\mu\text{g}/\text{kg}$,微波-热风联合干燥样品含56 469.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$,真空冷冻干燥样品含70 832.87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

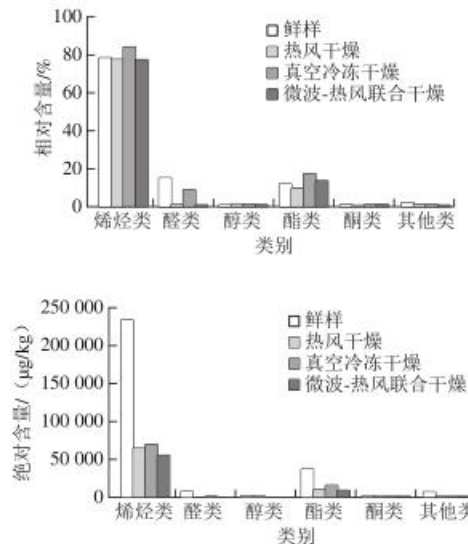


图3 新鲜、热风干燥、真空冷冻干燥、微波-热风联合干燥菊花脑各类型挥发性物质分析结果

Fig. 3 Content of each chemical class of volatile components in fresh, hot air dried, vacuum freeze dried and microwave-hot-air dried *C. nankingense*

表3 不同干燥方式菊花脑特征香气成分数量及含量分析

Table 3 Number and content of characteristic aroma components in *C. nankingense* dried by different drying methods

| 物质种类 | 鲜样 | | 热风干燥 | | 真空冷冻干燥 | | 微波-热风联合干燥 | |
|--------|-----|------------------------------------|------|------------------------------------|--------|------------------------------------|-----------|------------------------------------|
| | 个数 | 含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 个数 | 含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 个数 | 含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 个数 | 含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) |
| 萜烯类 | 37 | 229 474.33 | 32 | 64 629.68 | 31 | 70 832.87 | 32 | 56 469.88 |
| 酯类 | 12 | 38 007.4 | 11 | 104 23.79 | 10 | 16 445.91 | 11 | 9 299.1 |
| 醛类 | 16 | 8 459.41 | 13 | 896.87 | 13 | 1 752.95 | 11 | 832.9 |
| 醇类 | 28 | 2 444.01 | 20 | 1 087.27 | 20 | 909.2 | 19 | 708.51 |
| 酮类 | 5 | 2 425.67 | 3 | 432.31 | 3 | 930.97 | 3 | 720.21 |
| 芳香族化合物 | 8 | 5 016.58 | 3 | 335.12 | 4 | 738.52 | 3 | 407.82 |
| 其他类 | 6 | 2 785.64 | 4 | 295.35 | 4 | 356.85 | 4 | 231.51 |
| 总计 | 112 | 288 613.04 | 86 | 78 100.39 | 85 | 91 967.27 | 83 | 68 669.93 |

萜烯类物质占菊花脑挥发性物质总量的77%~85%,主要来源于异戊二烯途径^[20],菊花脑中检出的萜烯类物质主要以石竹烯、反式- β -法尼烯、 β -罗勒烯为主,石竹烯呈辛香、木香、柑橘香、樟脑香以及温和的丁香香气,反式- β -法尼烯呈柑橘味, β -罗勒烯呈草香、花香并伴有橙花油气息,某些萜烯类物质对于样品的气味具有重要的作用^[19]。石竹烯、法尼烯以及 β -罗勒烯等是萜烯类中占比较大的物质,文献报道萜类物质是构成新鲜以及干燥菊花脑气味的基础^[21],且不同加工方式间含量差异明显,推测对于区分不同干燥样品具有不可忽视的作用。微波热风联合干燥样品中萜烯类含量最低,这与香葱加工后的结论一致,研究发现对香葱加工之后,热风干燥与微波-热风联合干燥比较后发现,微波辅助干燥的样品中物质含量降低,可能是由于微波干燥会改变物料内部的温度及蒸汽压,蒸汽压会上升,此条件有利于风味前体物质糖与氨基酸发生美拉德反应,蒸汽向外转移并诱发香气成分汽化,最终导致风味物质的变化^[5]。

酯类物质占挥发性物质总量的9%~18%,主要来源于氨基酸以及脂肪酸的代谢^[22],含量最高的是邻苯二甲酸-4-甲基异丁酯以及水杨酸甲酯,具有冬青油香以及薄荷味^[23],真空冷冻干燥中的酯类化合物含量高于另外两种干燥方式。

醛类物质占挥发性物质总量的0.5%~15%,主要来源于氨基酸以及脂肪酸的代谢^[23],含量较高的主要有己醛、2-己烯醛、苯甲醛、苯乙醛,己醛具有青香、叶香、水果香、木香^[24],2-己烯醛具有强烈的果香、青香、蔬菜样香^[25],苯甲醛有强烈的苦杏仁的特殊香气^[26],苯乙醛强烈的果香、青香、蔬菜样香^[27],苯乙醛有粗糙的青香,有甜水果风味^[28],真空冷冻干燥样品中醛类化合物占比较高。

醇类化合物主要为萜类化合物、苯丙氨酸和脂肪酸代谢产物^[22],醇类物质主要以大根香叶三烯-1-醇、双环[2.2.1]庚烷-2-醇和藿香醇为主,各干燥样品中,热风干燥样品中醇类含量最高。各干燥样品中挥发性风味化合物的不同可能是由于其中酶的失活以及香气前体物质损失程度存在差异^[29]。

酮类、芳香族化合物以及其他类物质含量均较低,共占比2%~4%,芳香族化合物主要以萜为主,真空冷冻干燥样品中含量最高;酮类物质主要以(*E,E*)-3,5-辛二烯-2-酮为主,联合干燥样品中含量最高。

2.3 菊花脑特征香气分析

若OAV大于0.1时,能一定程度上增加整体香气及协调性,OAV大于1表明该挥发性成分能被感官感知,对样品的整体气味做出了贡献^[27]。由表4可见,醛

类OAV大于1的物质有9种；醇类OAV大于0.1的物质共有5种，OAV大于1的物质共有4种；酯类OAV大于0.1的物质共有2种，OAV大于1的物质共有1种；萜烯类OAV大于0.1的物质共有14种，OAV大于1的物质共13种；萜类物质如石竹烯（210~600 μg/kg）、β-罗勒烯（1 400~2 100 μg/kg）、反式-β-法尼烯（200~1 000 μg/kg）等物质OAV得分较高。文献报道菊花脑中的主要呈香物质为萜类物质^[1]，结合本研究中的菊花脑样品挥发性物质对应的OAV进一步分析，表明菊花脑整体的香味呈松节油、草香以及樟脑的清香，主要归因于石竹烯、反式-β-法尼烯以及β-罗勒烯。

表4 不同干燥方式菊花脑特征香气成分OAV分析
Table 4 OAV analysis of *C. nankingense* dried by different drying methods

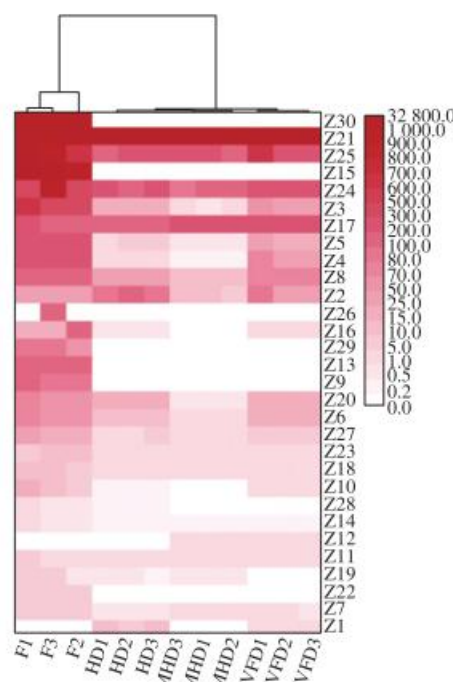
| 编号 | 香气成分 | 香味阈值/ (μg/kg) | OAV | | | | 气味描述 ^注 |
|-----|-------------------|------------------|----------|----------|----------|-----------|--------------------------|
| | | | 鲜样 | 热风干燥 | 真空冷冻干燥 | 微波-热风联合干燥 | |
| Z1 | 异戊醛 | 9 | — | 10.02 | 2.84 | — | — |
| Z2 | 2-甲基丁醛 | 1 | 37.87 | 101.32 | 50.24 | 11.89 | 咖啡味 |
| Z3 | 己醛 | 4.5 | 491.86 | 17.87 | 41.45 | 1.64 | 青草、叶香、水果香、木香 |
| Z4 | 2-己烯醛 | 17 | 248.71 | 2.09 | 50.7 | 0.43 | 强烈的果香、青草、蔬菜样香气 |
| Z5 | (E,E)-2,4-己二烯醛 | 1.6 | 236.77 | 5.07 | 27.68 | 0.84 | — |
| Z6 | 苯甲醛 | 3 | 63.46 | 11.39 | 15 | 2.96 | 有强烈的苦杏仁的特殊香气 |
| Z7 | (E,E)-2,4-庚二烯醛 | 56 | 6.9 | 0.9 | 1.45 | 1.43 | — |
| Z8 | 苯乙醛 | 3 | 119.72 | 49.06 | 46.72 | 11.98 | 粗糙的青香，有甜水果风味 |
| Z9 | (E,E)-2,4-壬二烯醛 | 1.06 | 111.39 | — | — | — | 花果香、油脂香 |
| Z10 | 2-(E)-戊烯-1-醇 | 8 | 11.63 | 0.38 | 3.1 | 0.15 | — |
| Z11 | 芳樟醇 | 6 | 4.94 | 1.67 | 2.31 | 2.32 | 具有令人愉快的花香香气 |
| Z12 | 香叶醇 | 6.6 | — | — | 2.29 | 2.16 | 玫瑰木样，甜 |
| Z13 | 杜松醇 | 0.58 | 107.33 | — | — | — | — |
| Z14 | 叶醇 | 70 | 0.95 | 0.36 | 0.17 | 0.347 | 绿叶的青香香气，稀释后具有特殊的药草香和树叶气味 |
| Z15 | 3-甲基丁酸己酯 | 0.1 | 1 053.39 | — | — | — | — |
| Z16 | 水杨酸甲酯 | 40 | 68.87 | 0.84 | 1.37 | 0.13 | 特殊的冬青香气，味甜 |
| Z17 | (E,E)-3,5-辛二烯-2-酮 | 0.87 | 185.44 | 169.97 | 237.93 | 213.15 | — |
| Z18 | α-蒎烯 | 6 | 11.62 | 1.95 | 1.75 | 2.13 | 松节油的气味 |
| Z19 | β-蒎烯 | 140 | 5.01 | 0.58 | 0.24 | 0.66 | 特有的松节油香味，干燥木材和树脂气味 |
| Z20 | 伞花烃 | 7.2 | 62.16 | 16.26 | 15.44 | 0.57 | 柠檬似香气，带油脂气息 |
| Z21 | β-罗勒烯 | 0.034 | 2 440.29 | 1 794.41 | 1 617.94 | 1 420.29 | 草香，花香并伴有橙花油气息 |
| Z22 | 蒈烯 | 13.74 | 7.74 | — | — | — | — |
| Z23 | 巴伦西亚烯 | 4.756 | 10.750 | 2.250 | 2.210 | 1.640 | 柑橘香、木香 |
| Z24 | 石竹烯 | 55 | 596.38 | 240.14 | 219.61 | 213.48 | 辛香、木香、柑橘香、樟脑香以及温和的丁香香气 |
| Z25 | 反式-β-法尼烯 | 107 | 941.21 | 203.86 | 374.84 | 222.98 | 柑橘味 |
| Z26 | 蛇麻烯 | 1.2 | 55.79 | — | — | — | — |
| Z27 | 氧化石竹烯 | 40 | 21.84 | — | — | — | — |
| Z28 | 樟脑 | 460 | 1.14 | 0.38 | 0.19 | 0.04 | 樟木的气味 |
| Z29 | 2-甲基-萘 | 10 | 82.01 | — | — | — | — |
| Z30 | 1-甲基-萘 | 0.02 | 2 998.2 | — | — | — | — |
| Z31 | 芳樟醇氧化物 | 320 | — | 0.17 | 0.15 | 0.06 | 强的木香、花香、藜香和青香气，还带有清凉香气 |
| Z32 | 蒎烯 | 186 | — | 0.28 | 0.12 | 0.03 | 樟脑的气味 |

注：—未检测到或没有气味描述。

2.4 不同干燥方式菊花脑挥发性化合物的聚类分析

为进一步确认菊花脑样本间的差异，对表4中挥发性物质进行聚类分析，结果见图4。通过聚类分析使得样

品中相似度高的物质聚在一起，样品之间的差异得以直观呈现。由图4可知，图中树状为不同的干燥样品聚类，填充的颜色深浅表示样品中的各类挥发性物质含量的高低。从聚类结果来看，主要可以分为3类，一类是新鲜菊花脑，一类是真空冷冻干燥，另外一类是热风干燥和微波-热风联合干燥。结果表明，不同干燥方式样品间挥发性物质成分存在差异，鲜样与干样间差异显著，可能是加工方式使得醛类、醇类以及酯类发生化学反应使得物质损失较多；热风干燥及微波-热风联合干燥可能是由于高温，两者在温度的作用下发生美拉德反应，产物类似，所以两者聚成一类；热风干燥和真空冷冻干燥菊花脑中OAV有部分相似，如己醛、石竹烯、(E,E)-2,4-己二烯醛和伞花烃等，表明这两种干燥方式的气味会有部分相似。2-甲基丁醛、β-罗勒烯、异戊醛等物质在热风干燥样品含量较高，可认为是热风干燥的特征香气成分；己醛、2-己烯醛、2-(E)-戊烯-1-醇、反式-β-法尼烯在热风干燥和微波-热风联合干燥样品中得分低，而在真空冷冻干燥样品中得分较高，可作为真空冷冻干燥区别其他两种样品的目标物质。



F.鲜样；HD.热风干燥；MHD.微波-热风联合干燥；VFD.真空冷冻干燥。

图4 不同干燥方式菊花脑的挥发性成分聚类分析热图

Fig. 4 Heat map obtained by cluster analysis of volatile compounds of *C. nankingense* dried by different drying methods

2.5 电子鼻与挥发性物质成分的相关性分析

为研究不同干燥方式菊花脑中检测到的具体挥发性化合物与电子鼻传感器的响应值的相关性，采用PLS法以菊花脑中检测到的140种化合物成分相对含量与电子鼻的响应值为对象，化合物的相对含量为自变量，10个传

传感器的响应值为因变量进行相关性分析^[32], 结果见图5。大小椭圆分别表示50%、100%的方差, 因变量均在此范围内。传感器W3C、W5C、W1C分布在坐标图的右侧外围, 另外7根传感器均分布在坐标图的外围左侧。传感器与挥发性化合物在图上的距离越小, 表明相关性越高。由图2可知, 传感器W1C、W1W、W5C及W3C是区分3种干燥方式的重要传感器, 主要以PCA中的PC2对3种方式进行区分。传感器W1C与C62(正戊酸己酯)相关性良好, 传感器W5C与C136(菲)相关性良好, 传感器W3C与C109(大根香叶烯)紧密关联, 传感器W1W对烯炔类物质敏感度高, 与C117(石竹烯)、C130(1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,3,5,6,8 α -六氢萘)等多种萜烯类成分相关性较好。由此可见, 引起电子鼻传感器响应值变化的物质主要是萜烯类以及酯类物质。这与GC-MS得出萜烯类及酯类是含量较高且能区分开各干燥方式的两类物质的结论一致。

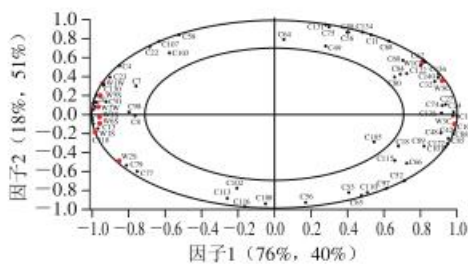


图5 挥发性成分与电子鼻传感器相关性PLS分析图

Fig. 5 PLS plot of the correlation between volatile components and sensory evaluation

3 讨论与结论

明确不同干燥方式对菊花脑挥发性物质成分的影响, 确定菊花脑的主要呈味物质。结果发现干制后的菊花脑与新鲜菊花脑在挥发性物质数量和含量上均发生了明显的变化, 不同干燥方式对菊花脑挥发性物质含量以及种类的增强或减弱作用不同。不同干燥方式对菊花脑的挥发性物质成分影响存在差异, 原因可能是不同挥发性物质在加热条件下的变化不同。高温加工方式虽然使得大部分物质含量下降, 但也能产生使干制品具有独特风味的物质, 如醇类在加热后容易氧化转化为醛类或酮类化合物; 烯炔类物质加热过程中会转化生成醛类和酮类化合物, 温度越高转化的越多。热风干燥样品中, 高温使得菊花脑叶片内风味前体物质与氨基酸发生美拉德反应, 导致其整体风味发生变化, 产生新的具有焙烤味的物质: 醛类、醇类以及酯类, 如2-甲基丁醛, 在鲜样中未能检测到但能在热风干燥以及微波-热风联合干燥样品中检出, 使得这两种干燥菊花脑比真空冷冻干燥风味

更加丰富, 呈特殊烘烤香味^[25]。真空冷冻干燥样品检出的挥发性物质含量均高于另两种方式, 可能是由于样品没有经过高温处理, 且干燥过程一直处于低温低压条件下, 这与茶叶干燥后芳香物质变化类似^[15]。真空冷冻干燥样品中2-己烯醛、苯甲醛含量较高, 前者为整体增加了甜味, 后者提供杏仁的苦味^[30], 增加了整体气味的层次感。3种干燥方式中, 醇类物质以及醛类物质均减少, 这与红枣干燥的结果一致^[23]。微波预处理后的菊花脑中挥发性物质含量低于热风干燥, 推测微波辅助处理可能会对菊花脑中的挥发性物质结构造成损失, 使得检出的物质含量偏低。

电子鼻对样品的气味信息进行客观化处理, 同时结合化学计量方法对样品整体气味进行更精准识别并得到区分。本研究运用电子鼻和HS-SPME-GC-MS技术分别从菊花脑香气轮廓及具体挥发性物质组分两方面检测加工后菊花脑的气味。电子鼻的PCA和PLS分析能将3种干燥方式菊花脑区分, 表明其样品间的气味特征存在明显差异。根据传感器响应值变化, 推测引起W5S、W1W、W2W等传感器响应值变化的挥发性物质可能对菊花脑香味贡献较大, 可能是主要的香气成分。进一步采用顶空固相微萃取结合GC-MS联用的方法对新鲜和热风干燥、真空冷冻干燥、微波-热风联合干燥菊花脑的挥发性物质检测, 共鉴定出140种物质, 其中包括56种共有成分。GC-MS测定结果结合OAV分析, 明确萜烯类物质尤为 β -罗勒烯、石竹烯以及反式 β -法尼烯为代表是构成菊花脑香气的主要成分。从干燥后菊花脑的品质考虑, 选择真空冷冻干燥加工最佳; 若考虑经济因素, 选择热风干燥加工成本比另外两种干燥方式低。本研究仅对部分干燥方式得到的菊花脑的挥发性物质成分进行了分析, 对于每种干燥方式中的各实验因素对菊花脑挥发性成分的影响未做探究, 后续的研究可进一步开展相关探索, 探索不同的实验因素对于菊花脑挥发性物质的影响, 得到最佳的菊花脑干燥方式, 为后续的菊花脑干制品工业化生产提供理论支撑以及技术指导。

参考文献:

- [1] 江苏省植物研究所编. 江苏植物志: 下册[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1982: 257.
- [2] 赵永敢. 贮藏条件和保鲜剂对菊花脑品质及生理特性影响的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2007: 1-2.
- [3] USAMI A, ONO T, MARUMOTO S, et al. Comparison of volatile compounds with characteristic odor in flower and leaves of Nojigiku (*Chrysanthemum japonense*)[J]. Journal of Oleo Science, 2013, 62(8): 631-636. DOI:10.5650/jos.62.631.
- [4] 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. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.16.033.

- [5] 田震, 徐亚元, 李大婧, 等. 基于SPME-GC-MS分析不同干燥方式对香葱挥发性成分的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(4): 232-244. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020040349.
- [6] 李美萍, 李蓉, 丁鹏霞, 等. HS-SPME条件优化并结合GC-MS分析新鲜及不同干燥方式香菜的挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2019, 40(7): 228-236; 247. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.07.039.
- [7] HUANG B K, WANG G W, CHU Z Y, et al. Effect of oven drying, microwave drying, and silica gel drying methods on the volatile components of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) by HS-SPME-GC-MS[J]. *Drying Technology*, 2012, 30(3): 248-255. DOI:10.1080/07373937.2011.634976.
- [8] 胡善国, 黄建琴, 雷攀登, 等. 不同微形干燥方式对名优祁红香气成分的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(8): 226-231. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2018.08.041.
- [9] TAN J Z, KERR W L. Determining degree of roasting in cocoa beans by artificial neural network (ANN)-based electronic nose system and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)[J]. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, 2018, 98(10): 3851-3859. DOI:10.1002/jsfa.8901.
- [10] CHEN H Z, ZHANG M, GUO Z M. Discrimination of fresh-cut broccoli freshness by volatiles using electronic nose and gas-chromatography-mass spectrometry[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2018, 148: 168-175. DOI:10.1016/j.postharvbio.2018.10.019.
- [11] 黄贵元, 赵海娟, 高阳, 等. 基于HS-SPME-GC-MS和电子鼻技术对干枣及其不同提取物挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2022, 43(10): 255-262. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210531-368.
- [12] 马尧, 郝慧慧, 张海红, 等. GC-MS结合电子鼻分析不同干燥方式对黄花菜粉挥发性物质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(6): 324-330. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210316-216.
- [13] CUEVAS-GLORY L F, SAURI-DUCH E, SOSA-MOGUEL O, et al. Characterization of odor-active compounds in mango 'Ataulfo' (*Mangifera indica* L.) fruit[J]. *Chemical Papers*, 2020, 74(11): 4025-4032. DOI:10.1007/s11696-020-01217-y.
- [14] LI K X, ZHAN P, TIAN H L, et al. Effects of drying time on the aroma of garlic (*Allium sativum* L.) seasoning powder[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2020, 36(1): 99-110. DOI:10.1002/ffj.3620.
- [15] MA C H, TAN C, LI W L, et al. Identification of the different aroma compounds between conventional and freeze dried Wuyi Rock Tea (Dangui) using headspace solid phase microextraction[J]. *Food Science and Technology Research*, 2013, 19(5): 805-811.
- [16] 汤依娜, 郭俊霞, 李青苗, 等. 基于顶空进样GC-MS技术研究不同产地加工方法对川芎挥发性成分的影响[J]. 中国中药杂志, 2022, 47(3): 676-683. DOI:10.19540/j.cnki.cjcm.20210000.300.
- [17] ZHU J C, XIAO Z B. Characterization of the key aroma compounds in peach by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements and sensory analysis[J]. *European Food Research and Technology*, 2018, 245(1): 129-141. DOI:10.1007/s00217-018-3145-x.
- [18] 马琦, 伯继芳, 冯莉, 等. GC-MS结合电子鼻分析干燥方式对杏鲍菇挥发性风味成分的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(14): 276-282. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180904-046.
- [19] 王铁儒, 郭丽, 马曼, 等. SPME-GC-MS与电子鼻结合分析不同酵母混菌发酵猕猴桃酒的挥发性香气物质[J]. 食品工业科技, 2021, 42(16): 119-128. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021010133.
- [20] 付建玉. 茶树倍半萜类物质代谢及其对虫害胁迫响应[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017: 1-2.
- [21] XIAO Z B, FAN B B, NIU Y W, et al. Characterization of odor-active compounds of various *Chrysanthemum essential oils* by gas chromatography-olfactometry, gas chromatography-mass spectrometry and their correlation with sensory attributes[J]. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in The Biomedical and Life Sciences*, 2016, 1009: 152-162. DOI:10.1016/j.jchromb.2015.12.029.
- [22] PU Y F, DING T, LV R L, et al. Effect of drying and storage on the volatile compounds of jujube fruit detected by electronic nose and GC-MS[J]. *Food Science and Technology Research*, 2018, 24(6): 1039-1047. DOI:10.3136/str.24.103.
- [23] 郭丽, 彭群华, 赵锋, 等. 不同等级新九曲红梅茶的风味化学特征[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 215-220. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200210-073.
- [24] XUE Y L, HAN H T, LIU C J, et al. Multivariate analyses of the volatile components in fresh and dried turnip (*Brassica rapa* L.) chips via HS-SPME-GC-MS[J]. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 2020, 57(9): 3390-3399. DOI:10.1007/s13197-020-04372-y.
- [25] 孔翠萍, 刘华红, 于生, 等. 顶空GC-MS测定白术不同炮制品中焦香味醛类物质的含量[J]. 海峡药学, 2014, 26(12): 90-91.
- [26] 胡梓妍, 刘伟, 何双, 等. 基于HS-SPME-GC-MS法分析3种金橘的香气挥发性成分[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 176-184. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200821-290.
- [27] 肖作兵, 李静, 牛云蔚, 等. GC-O/AEDA法结合OAV及香气重组试验鉴定玫瑰精油中特征香气化合物[J]. 中国食品学报, 2018, 18(4): 319-324. DOI:10.16429/j.1009-7848.2018.04.042.
- [28] LUO D S, CHEN J, GAO L, et al. Geographical origin identification and quality control of Chinese chrysanthemum flower teas using gas chromatography-mass spectrometry and olfactometry and electronic nose combined with principal component analysis[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2017, 52(3): 714-723. DOI:10.1111/ijfs.13326.
- [29] FREEMAN G G, WHENHAM R J. The use of synthetic (\pm)-S-1-propyl-L-cysteine sulphoxide and of alliinase preparations in studies of flavour changes resulting from processing of onion (*Allium cepa* L.)[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 26(9): 1333-1346.
- [30] 陈佳莹. 两种天然产物(小茴香精油和橙子)的风味分析[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2018: 30-32.
- [31] ZHOU T, YANG B, ZHANG H Y, et al. Identification of volatile compounds in *Chrysanthemum morifolium* by microwave distillation solid-phase microextraction coupled with GC/MS[J]. *Journal of AOAC International*, 2009, 92(3): 855-861.
- [32] 拱健婷, 李莉, 丛悦, 等. 基于电子鼻和HS-GC-MS分析温郁金源3种中药气味差异[J]. 现代中药研究与实践, 2021, 35(4): 6-10. DOI:10.13728/j.1673-6427.2021.04.002.