

主成分分析法评价树莓中挥发性香气成分 气味活度值

辛秀兰, 张 强*, 赵新颖, 李舜尧, 陈 亮, 李双石, 于海龙

(北京电子科技职业学院生物工程学院, 北京 100029)

摘 要: **目的** 以气味活度值为依据, 采用主成分分析法评价树莓中典型性挥发性香气成分。**方法** 应用顶空固相微萃取技术与气相色谱-质谱联用技术分离鉴定不同树莓的挥发性香气成分, 结合气味阈值评价 16 个不同品种树莓的气味活度值, 并采用气味轮图法确定树莓的香气类型, 运用主成分分析评价树莓中不同香气成分对整体香气的贡献。**结果** Mac black 和 Bristol 主要香气成分是芳樟醇、香叶醇, 总气味活度值均低于 10, 以玫瑰香、花香和香脂香为代表香型; 其余 14 种树莓中 Reveille 总气味活度值最高, β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、芳樟醇、1-壬醛为关键性风味化合物, 香气类型以紫罗兰香为主, 以柑橘香和玫瑰花香为辅; 主成分分析表明主成分 1 贡献率为 53.98%, 主成分 2 贡献率为 46.01%, Bristol 和 Mac black 与主成分 2 呈显著负相关 ($P<0.05$), 其余 14 个品种与主成分 1 呈显著正相关 ($P<0.05$)。**结论** 芳樟醇、 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、1-壬醛对树莓香气的贡献最大, 是树莓的典型性挥发性香气成分。

关键词: 树莓; 挥发性香气成分; 气味活度值; 主成分分析法

Evaluation of the relative odor activity value of volatile aroma components in *Rubus corchorifolius* fruit by principal component analysis

XIN Xiu-Lan, ZHANG Qiang*, ZHAO Xin-Ying, LI Shun-Yao, CHEN Liang,
LI Shuang-Shi, YU Hai-Long

(College of Biotechnology, Beijing Polytechnic, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the typical volatile aroma components in *Rubus corchorifolius* by principal component analysis based on odor activity value. **Methods** The volatile aroma components of different *Rubus corchorifolius* were separated and identified by headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. The odor activity values of 16 different varieties of raspberries were evaluated combined with odor threshold. The aroma types of *Rubus corchorifolius* were determined by odor wheel chart method, and the contribution of different aroma components to the overall aroma was evaluated by principal component analysis.

基金项目: 天然产物国家标准样品研制及产品开发技术研究项目(SG030801)、北京市职业院校专业创新团队培养项目(CJGX2021-007)、北京市属高校高水平教师队伍支持计划项目(000019_2020)、北京市教育委员会科技计划一般项目(KM201810858002)

Fund: Supported by the Research on National Reference Material and Product Development of Natural Products (SG030801), the Professional Innovation Team Construction Project of Beijing Vocational College Teachers' Quality Improvement Plan (CJGX2021-007), the High-level Teachers in Beijing Municipal Colleges and Universities (000019_2020), and the Science-technology Foundation of Beijing Municipal Commission of Education (KM201810858002)

***通信作者:** 张强, 博士, 工程师, 主要研究方向为小浆果品种选育、栽培生理和产业经济。E-mail: 867959208@qq.com

***Corresponding author:** ZHANG Qiang, Ph.D, Engineer, Beijing Polytechnic, No.9, Liangshuihe 1st Street, Beijing Economic Development Zone 100029, China. E-mail: 867959208@qq.com

Results The main aroma components of Mac black and Bristol were linalool and geraniol, and the total odor activity values were lower than 10, with rose, flower and balsam as the representative aroma types. The highest total odor activity of reveille was found in the other 14 varieties of *Rubus corchorifolius*, the key flavor compounds were β -ionone, α -ionone, linalool and 1-nonaldehyde. The aroma types were mainly violet, with citrus and rose as the auxiliary. Principal component analysis showed that the contribution rate of principal component 1 (PC1) was 53.98%, and that of principal component 2 (PC2) was 46.01%. Bristol and Mac black were significantly negatively correlated with PC2 ($P<0.05$), while the other 14 varieties were significantly positively correlated with PC1 ($P<0.05$).

Conclusion Linalool, β -ionone, α -ionone and 1-nonanal contribute the most to the aroma of *Rubus corchorifolius*, and they are the typical volatile aroma components of *Rubus corchorifolius*.

KEY WORDS: *Rubus corchorifolius*; volatile aroma components; odor activity value; principal component analysis

0 引 言

树莓(*Rubus corchorifolius*)是小型落叶灌木, 蔷薇科植物^[1]。树莓果实色泽饱满艳丽, 典型性风味浓郁^[2], 含有树莓酮、水杨酸^[3]、 γ -氨基丁酸^[4]、叶酸、 β -谷甾醇等大量生物活性成分, 其中鞣花酸含量远高于其他浆果类果实, 是促进保健功效的重要因子, 增加了消费者对其的喜爱程度^[5]。

香气是芳香挥发性化合物的复杂混合物总称, 对水果的整体风味和消费者的接受度有着重要的影响^[6]。树莓的香气在世界范围内已经研究了 60 多年, 由于树莓在我国引种较晚, 对树莓香气的研究也处于起步阶段^[7]。树莓经搅拌棒吸附萃取后的挥发性成分, 确定了(Z)-己烯醇、己醛、(E)-2-己烯醛、2-庚烷酮、 δ -辛内酯、 δ -十内酯、香叶醇、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、松油烯-4-醇等 30 余种化合物^[8-9]。ANCOS 等^[10]采用顶空固相微萃取技术研究了树莓在冷藏过程中香气成分的变化, 确定树莓在保存 12 个月

后, 主要的香气成分是 α -紫罗兰酮(27%)、石竹烯(67%)等。前人的研究表明树莓的香气成分复杂, 种类繁多且含量差异较大, 这些因素导致了不同树莓的不同风味。

食品香气的感官刺激分为嗅觉和味觉, 人们对不同水果的兴趣主要取决于其挥发性香气, 即对其气味活度的评价^[11]。MARSILI 等^[12]通过对葡萄酒气味活度值(odor activity value,

OAV)的分析, 确定了 6 个表现最好的菌株作为工业发酵剂的良好候选菌株。ANJA 等^[13]通过气味活度值研究商业面包酵母对面包香气的影响, 发现 2,3-丁二醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基丁醛、己醛这 4 种香气成分是面包香气的重要来源。

本研究采用顶空固相微萃取(headspace solid phase microextraction, HS-SPME)与气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)相结合的方法, 在香气成分含量的基础上评价气味活度值, 采用主成分分析法(principal component analysis, PCA)确定不同品种树莓的特征挥发性香气成分, 旨在比较尚未被广泛研究树莓种质资源的香气成分、含量及气味活度值。这些品种包括中国本地品种和其他国家的一些品种, 以便改善树莓水果的品质, 为今后的育种工作及产品加工提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 树莓来源

2019 年对 16 个树莓品种果实中挥发性香气成分的组成和浓度进行了评估, 详见表 1。树莓种子资源由中国林业科学院提供, 由河南洛阳德泽农林科技开发有限公司有机种植基地引种, 树莓定植 3 年, 采摘时间为 6~9 月, 新鲜的树莓果实在收获后立即被送到实验室, 并在-18~-24 ℃ 的低温冰箱中保存, 备用。

表 1 树莓品种
Table 1 Raspberry varieties

编号	品种	编号	品种	编号	品种	编号	品种
1	Roline	5	Heritage	9	Autumn bliss	13	Canby
2	Autumn please	6	Royalty	10	Autumn britten	14	Reveille
3	Ferdo	7	Nova	11	Gold summt	15	Shawnee
4	Euro red	8	Prelude	12	Bristol	16	Mac black

注: 表中数字代表树莓品种的抽样顺序。

1.1.2 试剂与仪器

氯化钠(分析纯,天津市华东试剂厂)。

7890A/5975C 气相-质谱联用仪、DB-5MS 色谱柱(30 m×250 μ m, 0.25 μ m)(美国 Agilent 公司); ZKSY-6 恒温智能水浴锅(郑州长城科工贸有限公司)。

1.2 香气成分顶空固相微萃取

取一定量树莓冻果,放入研钵中磨碎,精确称量 10 g 树莓果浆放置于带有硅隔膜密封的 50 mL 的聚四氟乙烯小瓶中,并加入 4.5 g 氯化钠以促进挥发性化合物的释放。将带有样品的 50 mL 聚四氟乙烯小瓶放置于 45 $^{\circ}$ C 水浴环境中,保温 30 min,然后插入顶空固相微萃取针,将二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)固相萃取纤维暴露于顶空,距离样品 2.5 cm,并在 50 $^{\circ}$ C 下吸附 30 min。吸附后回收萃取头,并迅速插入气相进样口,推出萃取头,解析 5 min。

1.3 气相质谱条件

色谱柱 DB-5MS (30 m×250 μ m, 0.25 μ m), 高纯氦气作为载气,流速为 1 mL/min,进样口温度为 250 $^{\circ}$ C。升温程序为 40 $^{\circ}$ C,保温 2 min,5 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C,保温 2 min,然后 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 250 $^{\circ}$ C,保温 1 min,在 70 eV 离子源(electron impact, EI)电子轰击下记录质谱。质谱四极杆温度和离子源的温度分别为 150 $^{\circ}$ C 和 230 $^{\circ}$ C。输送线温度为 280 $^{\circ}$ C。质谱扫描范围为 35~625 amu。质谱扫描图谱与数据库(NIST08.L)对比,气相色谱峰面积归一化定量计算出各香气成分样品中的相对含量。本研究只分析匹配度大于 60%的组分。

1.4 气味活度评价

参考 SWIEGERS 等^[14]的方法, OAV 值为树莓果肉中发现的每种挥发性化合物相对浓度与水中气味感觉阈值(odor threshold, OT)的比值。

1.5 数据分析

主成分分析将整体数据分解为得分和负荷,得分与样本(即本研究中的不同树莓品种)相关,负荷与变量(即本研究中的挥发性香气成分)相关。在主成分分析中,新的变量(主成分)是从样本的数据矩阵中构造出来的。PC1 是包含最大可能信息量的轴,PC2 垂直于 PC1,PC1 的 2 个主要目的是减少变量数和消除冗余。主成分分析是描述数据集中主要趋势和检测可能的异常值的有效技术。

2 结果与分析

2.1 树莓挥发性香气成分含量分析

如表 2 所示,16 种树莓共鉴定出具有香味的 45 种香气成分,共同含有 1 种香气成分为 2-庚醇,根据化学结构将

香气成分分为 6 类,其中醇类 13 种、酮类 10 种、萜烯类 7 种、醛类 6 种、酯类 4 种和其他类 5 种,变异系数分别为 0.46、0.72、1.16、0.97、2.72、1.28。45 种香气成分中有 10 种香气成分变异系数(coefficient of variations, CVs)超过 100%,变异系数最高的 4 种香气成分依次为(-)- α -松油醇、松油烯-4-醇、丙醛、 β -蒎烯,18 种香气成分变异系数介于 50%与 100%之间,说明 16 种树莓香气成分种类与含量差异较大。

根据香气成分的百分含量确定 Mac black 与 Bristol 树莓香气成分以(+)- α -蒎烯为主,相对含量分别为 12.13%、9.04%,典型香气呈果香、木香、脂香。其余 14 个树莓品种的主要香气成分为: β -紫罗兰酮(10.46%)、2-庚醇(10.12%)、 α -紫罗兰酮(6.10%)、 α -蒎烯(3.87%)、己醛(3.86%)、芳樟醇(1.76%)、1-壬醛(1.25%)。

2.2 树莓气味活度值分析

如表 3 所示,在确定的 45 种挥发性香气成分中, OAV $\geq$ 0.1 的 12 种通常被认为是树莓的关键风味化合物^[24-25],在具有高气味活性的挥发性香气成分中,确定了 2 种醇(芳樟醇、香叶醇),3 种酮类(β -紫罗兰酮、 β -大马士酮、 α -紫罗兰酮),3 种醛类(2-己烯醛、1-壬醛、己醛),1 种烯萜类[(+)- α -蒎烯]。这 12 种香气成分兼具较高相对含量和较低香气阈值的特点。

在 16 个品种树莓中, Bristol 主要香气成分为 1-壬醛、香叶醇、芳樟醇, Mac black 主要香气成分为香叶醇、芳樟醇、己醛、(+)- α -蒎烯,其余 14 个树莓品种主要香气成分为 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、芳樟醇、1-壬醛、己醛、(+)- α -蒎烯。在 45 种香气成分中, β -紫罗兰酮的 OAV 最高,赋予树莓很容易感觉到的紫罗兰花香^[26]。表 3 中还包含 OAV<0.01(甲基庚烯醇、松油烯-4-醇、茴香脑、4-异丙基甲苯、2-壬酮、 α -律草烯)等成分,普遍认为, OAV<0.01 的组分也可能通过具有类似结构或气味成分的相乘效应来促进树莓香气^[27]。通过气味活度值分析表明,树莓中 OAV $\geq$ 0.1 的 12 种香气成分呈现树莓紫罗兰香和花香的主体香味,并以青草香和柑橘味为辅的修饰性风味,以及独特但令人愉悦的辛辣味。结合表 2 与 3,发现 2-庚醇、2-庚酮、癸醛普遍存在于树莓中且相对含量较高,但由于阈值较高,导致在分析气味活度时,这 3 种香气成分对树莓整体的贡献较小。

2.3 香气轮分析

参考 HONG 等^[28]和郑宇等^[29]的方法,本研究以气味活度值为评价指标,建立挥发性香气与香气描述的联系,提出了具有相似气味描述的气味分类方法,并依据不同品种树莓的关系,绘制树莓不同香气描述的气味活度香气轮图,如图 1(NO.1~NO.5)所示。“香气轮”提供了树莓中不同种类和香气成分的视觉图形,它由 13 个香气轴组成,分为果香、花香、薄荷香、青草香、木香、紫罗兰花香、柑橘香、樟脑香、杏仁香、玫瑰香、甜香、辛香、香脂香。

表 2 16 种树莓挥发性香气成分分析结果(%, n=3)
Table 2 Analysis results of volatile aroma components of 16 kinds of raspberries (%, n=3)

编码	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	CV			
醇类	2-庚醇	A1	17.45 ^a	2.00 ^b	1.76 ^a	5.03 ^a	20.84 ^d	15.79 ^c	4.26 ^a	21.15 ^b	14.50 ^d	4.94 ^c	9.12 ^a	7.97 ^c	0.87 ^a	14.29 ^a	18.42 ^b	3.45 ^a	0.72	
	1-己醇	A2	-	-	-	-	2.63 ^b	3.96 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.29		
	DL-甲基庚烯醇	A3	-	0.96 ^a	-	-	-	2.22 ^b	1.22 ^a	-	-	-	-	-	2.79 ^a	1.65 ^a	-	0.15		
	芳樟醇	A4	-	1.84 ^c	0.33 ^a	0.54 ^a	-	0.81 ^a	2.41 ^b	0.53 ^a	0.66 ^a	0.28 ^b	-	5.57 ^a	1.67 ^b	1.28 ^a	-	5.20 ^c	1.03	
	松油烯-4-醇	A5	-	0.26 ^d	0.29 ^a	0.15 ^a	-	0.64 ^c	0.51 ^d	0.15 ^a	-	0.08 ^a	0.17 ^a	1.93 ^d	0.71 ^c	0.63 ^a	0.17 ^a	3.98 ^d	1.46	
	(+)-新薄荷醇	A6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.23 ^a	-	
	(-)- α -松油醇	A7	-	-	-	-	-	0.18 ^a	0.17 ^a	0.72 ^a	-	-	-	-	1.06 ^d	0.45 ^c	-	6.48 ^a	1.63	
	DL-薄荷脑	A8	-	-	-	-	-	0.40 ^a	0.18 ^a	0.18 ^a	-	-	-	-	0.76 ^a	0.19 ^a	-	-	0.71	
	苯甲醇	A9	-	-	1.13 ^a	0.18 ^a	-	-	0.50 ^c	0.04 ^a	-	-	-	0.87 ^a	-	-	-	-	0.73	
	橙花醇	A10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.14 ^a	-	-	1.07 ^b	1.09		
	香叶醇	A11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.88 ^a	-	-	0.96 ^a	0.46		
	2-乙基-1-己醇	A12	2.23 ^a	-	2.19 ^a	1.09 ^a	3.52 ^c	-	4.43 ^a	-	-	-	-	-	3.86 ^c	5.83 ^b	3.74 ^c	-	0.44	
	正辛醇	A13	-	-	-	-	-	0.72 ^b	0.31 ^a	-	-	-	0.45 ^a	1.58 ^c	-	-	-	-	0.74	
总计	19.68	5.06	5.70	6.99	24.36	20.05	19.08	24.76	15.20	5.30	9.29	18.81	13.30	25.37	22.33	21.37	0.46	0.46		
酮类	2-庚酮	K1	1.06 ^a	0.82 ^d	-	-	0.82 ^b	-	0.41 ^a	1.14 ^d	1.32 ^c	0.29 ^a	-	-	-	-	-	-	0.45	
	苯乙酮	K2	-	-	0.21 ^a	0.19 ^a	0.79 ^c	-	0.35 ^a	0.14 ^a	0.29 ^a	0.34 ^a	1.95 ^c	0.34 ^a	-	1.07 ^d	-	1.00		
	2-壬酮	K3	-	-	-	-	-	-	0.49 ^b	0.21 ^c	0.31 ^a	-	0.52 ^a	1.03 ^d	-	-	-	0.62		
	β -紫罗兰酮	K4	15.61 ^a	0.56 ^a	11.66 ^a	0.85 ^a	5.53 ^c	1.92 ^d	6.28 ^a	11.58 ^c	19.38 ^d	16.10 ^d	16.30 ^d	-	15.69 ^d	23.17 ^b	1.85 ^b	-	0.72	
	β -大马氏酮	K5	-	-	-	-	-	-	0.18 ^a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	α -紫罗兰酮	K6	5.10 ^a	4.93 ^b	5.76 ^a	0.45 ^a	5.75 ^b	2.33 ^b	3.65 ^b	4.17 ^c	3.77 ^c	9.47 ^a	20.34 ^d	-	5.20 ^a	-	8.40 ^b	-	0.80	
	香芹酮	K7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21 ^a	-	-	
	2-茨酮	K8	-	-	-	-	0.34 ^b	-	-	-	-	-	-	-	0.27 ^a	-	0.43 ^c	-	0.23	
	甲基庚烯酮	K9	-	-	-	-	-	-	0.50 ^a	0.52 ^b	-	-	-	-	-	0.45 ^b	-	-	0.07	
	香叶基丙酮	K10	-	-	-	-	0.14 ^a	0.18 ^b	0.26 ^c	0.21 ^c	-	-	-	0.76 ^b	0.73 ^c	0.29 ^c	-	0.72		
	总计	21.77	6.31	17.63	1.49	13.37	4.43	11.45	17.29	24.79	27.54	38.88	0.86	22.95	24.35	12.04	0.21	0.72	0.72	
	醛类	2-己烯醛	D1	-	-	-	-	-	-	14.53 ^a	11.08 ^a	10.45 ^a	-	-	-	-	-	-	0.18	-
		1-壬醛	D2	1.10 ^a	0.42 ^c	0.55 ^a	0.67 ^a	0.88 ^b	1.63 ^b	-	1.59 ^a	0.56 ^a	0.38 ^a	-	2.91 ^b	3.21 ^c	-	1.05 ^c	-	0.76
己醛		D3	-	-	-	2.16 ^a	-	1.90 ^a	5.05 ^b	-	-	12.87 ^d	4.69 ^c	2.79 ^d	3.21 ^c	1.76 ^c	3.31 ^b	0.86 ^a	0.89	
苯甲醛		D4	2.93 ^a	-	-	5.11 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.38	
癸醛		D5	-	0.06 ^a	-	0.10 ^c	0.31 ^a	0.45 ^b	0.59 ^c	0.58 ^c	-	-	-	1.14 ^c	0.63 ^b	0.59 ^a	0.34 ^d	0.64 ^c	0.60	
丙醛		D6	2.93 ^a	-	-	-	-	-	0.46 ^a	-	-	-	0.24 ^a	0.67 ^b	0.14 ^a	-	0.11 ^a	1.43	0.97	
总计	6.96	0.48	0.55	8.04	1.19	3.98	5.64	2.63	15.09	24.33	15.14	7.08	7.72	2.49	4.70	1.61	0.97	0.97		

表 2(续)

编码	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	C·V
乙酸叶醇酯	E1	-	-	-	-	-	-	-	2.70 ^c	-	-	-	-	-	-	-	-
乙酸乙酯	E2	-	45.69 ^b	-	-	-	-	-	-	8.67 ^e	4.96 ^c	-	-	-	-	-	1.14
苯甲酸甲酯	E3	-	-	0.87 ^a	-	-	-	0.18 ^a	0.54 ^b	-	-	1.04 ^d	-	-	-	-	0.58
苯甲酸乙酯	E4	-	0.39 ^a	-	-	-	-	-	0.76 ^c	-	-	-	-	0.70 ^c	0.37 ^b	-	0.45
总计	0.00	46.08	0.25	0.87	0.00	0.00	0.00	0.18	4.00	8.67	4.96	1.04	0.00	0.70	0.37	0.00	2.72
月桂烯	T1	-	-	-	-	1.67 ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(+)- α -蒎烯	T2	1.38 ^b	3.32 ^d	-	1.16 ^b	12.64 ^b	-	1.04 ^b	0.66 ^a	1.57 ^e	2.40 ^d	9.04 ^b	-	3.57 ^c	1.21 ^c	12.13 ^a	1.14
β -蒎烯	T3	-	-	-	-	0.16 ^b	-	-	-	-	-	-	2.58 ^a	-	-	0.32 ^a	1.33
松油烯	T4	-	0.27 ^d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.56 ^a	0.49
γ -松油烯	T5	-	0.09 ^c	-	-	0.16 ^a	-	0.14 ^b	-	-	-	0.38 ^a	-	-	-	0.88 ^a	0.99
α -律草烯	T6	-	-	-	0.21 ^b	-	-	-	-	-	1.47 ^b	-	0.39 ^c	-	0.12 ^a	-	1.14
1-石竹烯	T7	-	-	0.55 ^c	-	0.76 ^b	-	-	-	-	-	-	1.83 ^c	-	1.09 ^a	-	0.53
总计	1.38	3.68	0.55	0.13	2.13	14.63	0.00	1.18	0.66	1.57	3.87	9.42	4.80	3.57	2.42	13.89	1.16
2-氢-1,1,6-三甲基萜	F1	-	-	0.12 ^b	0.08 ^a	-	0.82 ^a	-	-	-	-	-	-	-	0.48 ^a	-	0.93
香芹酚	F2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18 ^a	-	-	-	-	-	-
茴香脑	F3	-	-	-	-	-	-	0.13 ^b	-	-	-	-	0.43 ^b	-	-	0.11 ^a	0.80
樟脑	F4	-	-	-	-	0.17 ^b	-	-	-	-	-	0.93 ^a	0.25 ^a	-	-	-	0.93
4-异丙基甲苯	F5	-	-	-	-	-	-	0.23 ^b	-	-	-	-	-	-	0.31 ^b	-	0.21
总计	0.00	0.00	0.00	0.12	0.08	0.17	0.82	0.36	0.00	0.00	0.18	0.93	0.68	0.00	0.79	0.11	1.28

注: 表中数据为树莓挥发性香气成分相对百分含量(%)的平均值。-表示该成分未检出。上标字母 a、b、c、d、e 分别代表相对标准偏差小于 5%、5%~15%、15%~25%、25%~50%、大于 50%。

表 3 16 种树莓挥发性香气成分的气味活度值
Table 3 OAVs of the volatile aroma components of 16 kinds of raspberries

编码	阈值/($\mu\text{g/kg}$)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
A1	410 ^[15]	0.04	<0.01	<0.01	0.01	0.05	0.04	0.01	0.05	0.04	0.01	0.02	0.02	0.00	0.03	0.04	0.01
A2	2500 ^[15]	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	2000 ^[16]	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01
A4	10 ^[17]	-	0.30	0.05	0.09	-	0.13	0.39	0.09	0.11	0.05	-	0.90	0.27	0.21	-	0.84
A5	1290 ^[18]	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
A6	3000 ^[19]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01
A7	330 ^[19]	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	0.02
A8	800 ^[19]	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-
A9	10000 ^[19]	-	-	<0.01	<0.01	-	-	-	<0.01	-	-	-	<0.01	-	<0.01	-	-
A10	300 ^[19]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	<0.01

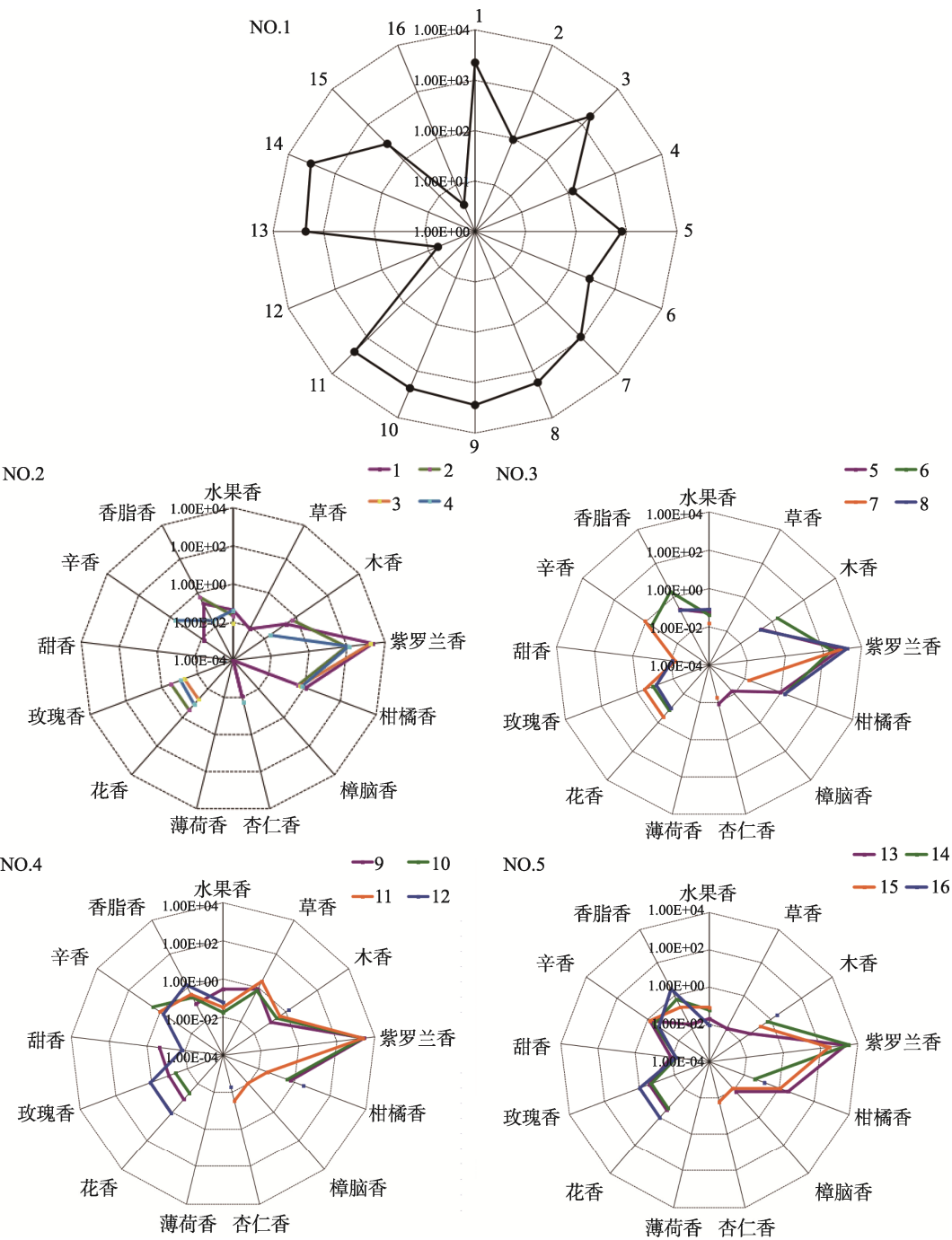
表 3(续)

编 码	阈 值/(μg/kg)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
A11	10 ^[20]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25	-	-	-	0.13
A12	26000 ^[21]	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	-
A13	3000 ^[19]	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	-
K1	650 ^[15]	<0.01	<0.01	-	-	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	-	-	-	-
K2	70 ^[16]	-	-	<0.01	<0.01	0.01	-	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.03	0.01	-	-	0.02	-
K3	190 ^[15]	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	-	-	-
K4	0.007 ^[19]	2230.00	80.00	1665.71	121.43	790.00	274.29	897.14	1654.29	2768.57	2300.00	2328.57	-	2241.43	3310.00	264.29	-
K5	0.002 ^[19]	-	-	-	-	-	-	-	90.00	-	-	-	-	-	-	-	-
K6	0.4 ^[16]	12.75	12.33	14.40	1.13	14.38	5.83	9.13	10.43	9.43	23.68	50.85	-	13.00	-	21.00	-
K7	50 ^[16]	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	<0.01	<0.01
K8	1150 ^[19]	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-
K9	1000 ^[19]	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	-	-	<0.01	0.01	<0.01	-
K10	60 ^[19]	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	-	-	-	0.01	0.01	<0.01	-
D1	17 ^[16]	-	-	-	-	-	-	-	-	0.85	0.65	0.61	-	-	-	-	-
D2	1 ^[19]	1.10	0.42	0.55	0.67	0.88	1.63	-	1.59	0.56	0.38	-	2.91	3.21	-	1.05	-
D3	4.5 ^[19]	-	-	-	0.48	-	0.42	1.12	-	-	2.86	1.04	0.62	0.71	0.39	0.74	0.19
D4	350 ^[19]	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-
D5	100 ^[19]	-	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	-	-	-	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.01
D6	400 ^[19]	0.01	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01
E1	12.1 ^[19]	-	-	-	-	-	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-	-	-
E2	5000 ^[19]	-	9.14	-	-	-	-	-	-	-	1.73	0.99	-	-	-	-	-
E3	28 ^[22]	-	-	-	0.03	-	-	-	0.01	0.02	-	-	0.04	-	-	-	-
E4	60 ^[16]	-	0.01	<0.01	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-	0.01	0.01	-
T1	42 ^[23]	-	-	-	-	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T2	6 ^[19]	0.23	0.55	-	0.02	0.19	2.11	-	0.17	0.11	0.26	0.40	1.51	-	0.60	0.20	2.52
T3	140 ^[19]	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	<0.01
T4	2650 ^[19]	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01
T5	2140 ^[19]	-	<0.01	-	-	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-	0.00	-	-	-	<0.01
T6	160 ^[19]	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	0.01	-	<0.01	-	<0.01	-
T7	160 ^[19]	-	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	0.01	-
F1	20 ^[19]	-	-	-	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	-	-	-	-	-	-	<0.01	-
F2	0.1 ^[16]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	-
F3	50 ^[19]	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	<0.01	-	-	<0.01
F4	450000 ^[16]	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	-	-	-
F5	13.3 ^[16]	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	<0.01	-

注: -表示该成分未检出。

在图 1 NO.1 中, 以 16 个树莓样本作为变量绘制了雷达图。可以看出, 1、3、5、7、8、9、10、11、13、14 等品种具有丰富的香气。Reveille 总气味活度值最高, Golden Summt、Canby、Autumn Brittren 次之, Mac black 与 Bristol 的总气味活度值在<10 区域内, 气味活度较低, 且与其余

14 种树莓差异较大。图 1 (NO.2~NO.5)显示, 16 个品种中除了 Mac black 和 Bristol 由玫瑰香、花香和香脂香组成外, 其余 14 个树莓品种都显示出高紫罗兰香的特征, 典型的柑橘和玫瑰花香感官描述, 并带有轻微の木香、青草香和薄荷味。



注: NO.1: 16 种树莓总气味活度值香气轮图; NO.2~NO.5: 不同品种树莓气味描述的香气轮状图。1 为 Roline; 2 为 Autumn please; 3 为 Ferdo; 4 为 Euro red; 5 为 Heritage; 6 为 Royalty; 7 为 Nova; 8 为 Prelude; 9 为 Autumn bliss; 10 为 Autumn britten; 11 为 Gold summt; 12 为 Bristol; 13 为 Canby; 14 为 Reveille; 15 为 Shawnee; 16 为 Mac black。

图 1 16 种树莓不同气味描述的 OAV 香气轮状图
Fig.1 OAVs aroma wheel diagrams described by different odors of 16 kinds of raspberries

2.4 主成分分析

主成分分析是一种多变量数据分析技术,用于降维和显示 45 种挥发性香气成分与树莓样品之间的关系^[30]。图 2 结果表明:主成分 1 (PC1)与主成分 2 (PC2)解释了 99.99%总数据的可变性。

第一主成分解释了 53.98%数据的总变异性,与 2-庚醇、松油烯-4-醇、(-)- α 松油醇、DL-薄荷脑、 β -紫罗兰酮、癸醛、丙醛、乙酸乙酯呈显著正相关。第二主成分解释了 46.01%数据的总变异性,与 DL-甲基庚烯醇、 α -紫罗兰酮、(+)- α -蒎烯、 α -律草烯呈显著负相关,与 2-氢-1,1,6-三甲基萘、2-庚酮、香叶基丙酮、乙酸乙酯呈正相关。Bristol 和 Mac black 与主成分 2 呈显著负相关,其余 14 个品种与主成分 1 呈显著正相关($P<0.05$)(图 3)。

结合图 3 与图 1 (NO.1)的分析表明:14 个以紫罗兰香气为主的品种的 OAV 值对树莓整体香气有显著的正贡献($P<0.05$)。芳樟醇、 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、1-壬醛对树莓香气的贡献最大,是树莓的典型性香气。

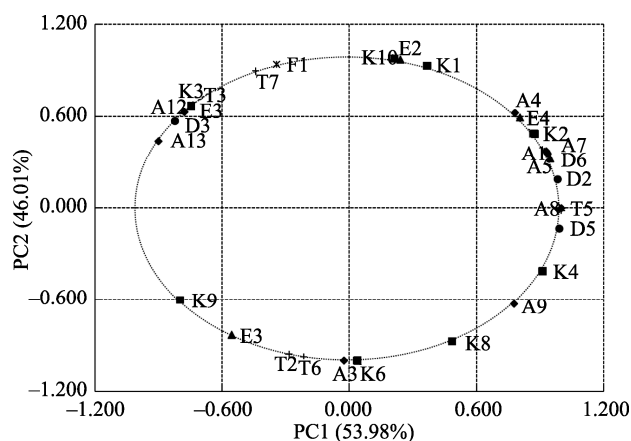


图 2 树莓香气成分主成分分析图

Fig.2 Principal component analysis of aroma components in raspberry

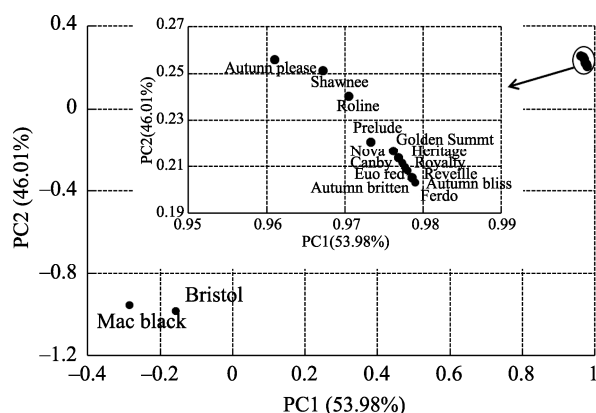


图 3 16 种树莓气味活度值主成分分析图

Fig.3 Principal component analysis of OAVs in 16 kinds of raspberries

3 结 论

近年来,对挥发性香气的研究成为食品品质分析的热门方向,但不同的检测及数据分析方法对食物中香气成分贡献次序的确定存在着较大的差异。本研究采用顶空固相微萃取技术与气相色谱-质谱联用技术,应用气味阈值计算 16 个不同品种树莓的气味活度值,并采用气味轮图法及主成分分析法评价树莓中的典型性风味化合物。通过归一化面积法确定了 β -紫罗兰酮、2-庚醇、 α -紫罗兰酮、(+)- α -蒎烯、己醛、芳樟醇、1-壬醛是百分含量超过 1% 的香气成分,并通过气味活度值及香气轮分析将 16 种树莓分为两类,一类是以芳樟醇、香叶醇为主要香气成分的 Mac black 和 Bristol,总气味活度值最低,并以玫瑰香、花香和香脂香为代表香型;其余 14 个品种树莓以 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮为主要香气成分,具有紫罗兰香的典型性特征,其中 Reville 总气味活度最高且紫罗兰香气最强烈。主成分分析表明主成分 1 与主成分 2 很好地解释了 16 种树莓 99.99% 的香气数据, β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、芳樟醇、1-壬醛是树莓的典型性香气。

综上所述,结合 16 种香气成分的百分含量、气味活度值并通过香气轮及主成分分析得出 β -紫罗兰酮、 α -紫罗兰酮、芳樟醇是树莓的典型性风味化合物。由此可见,单一的检测技术或分析方法不能准确地判断食物中的典型性香气成分,不同食物主要香气成分的确定需要更合理更全面的分析方法。本研究对 16 种树莓的香气研究和树莓的引种栽培、加工利用提供理论依据和数据支持。

参考文献

- [1] 张强,辛秀兰,杨富民,等.主成分分析法评价红树莓果醋的相对气味活度值[J].现代食品科技,2015,31(11):332-338.
- [2] ZHANG Q, XIN XL, YANG FM, et al. Evaluation of the relative odor activity value in red raspberry fruit vinegar by principal component analysis [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 31(11): 332-338.
- [3] KLESKE K, QIAN M, MARTIN RR. Aroma extract dilution analysis of CV. meeker (*Rubus idaeus* L.) red raspberries from Oregon and Washington [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(16): 5155-5161.
- [4] BOIVIN D, BLANCHETTE M, BARRETTE S, et al. Inhibition of cancer cell proliferation and suppression of TNF-induced activation of NF kappaB by edible berry juice [J]. Anticancer Res, 2007, 27(2): 937-948.
- [5] 宣景宏,孟宪军,刘春菊,等.红树莓超氧化物歧化酶(SOD)的提取工艺[J].食品研究与开发,2007,28(4):90-93.
- [6] XUAN JH, MENG XJ, LIU CJ, et al. Technology of extracting superoxide dismutase from the red raspberry [J]. Food Res Dev, 2007, 28(4): 90-93.
- [7] ORZE A, KROL DK, KOSTECKA GA, et al. Evaluation of vegetative growth and fruit chemistry of some raspberry and blackberry cultivars grown in southern Poland [J]. Acta Hort, 2016, 1133: 371-378.
- [8] QIN G, TAO S, CAO Y, et al. Evaluation of the volatile profile of 33 cultivars by HS-SPME with GC-MS [J]. Food Chem, 2012, 134(4): 2367-2382.
- [9] 吴林,张强,王颖,等.中国树莓科学研究和产业展望的回顾与展望

- [J]. 吉林农业大学学报, 2021, 43(3): 265–274.
- WU L, ZHANG Q, WANG Y, *et al.* Review and prospect of scientific research and industrial development of raspberry in China [J]. J Jilin Agric Univ, 2021, 43(3): 265–274.
- [8] SARAH MM, MALOWICKI, ROBERT, *et al.* Volatile composition in raspberry cultivars grown in the pacific northwest determined by stir bar sorptive extraction gas chromatography mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(11): 4128–4133.
- [9] MALOWICKI SM, MARTIN R, QIAN MC, *et al.* Comparison of sugar, acids, and volatile composition in raspberry bushy dwarf virus-resistant transgenic raspberries and the wild type ‘meeker’ (*Rubus idaeus* L.) [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 6648–6655.
- [10] ANCOS BD, BAEZ E, REGLERO G, *et al.* Frozen storage effects on anthocyanins and volatile compounds of raspberry fruit [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(3): 873–879.
- [11] 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): 5–8.
- HUANG ST, HANG FX, LU HQ, *et al.* Research progress on volatile aroma components of fruits [J]. Light Ind Sci Technol, 2019, 35(2): 5–8.
- [12] MARSILI R. Flavor, fragrance, and odor analysis [M]. Los Angeles: CRC Press, 2013.
- [13] ANJA NB, MIKAEL AP, ARNEBORG N, *et al.* Influence of commercial baker’s yeasts on bread aroma profiles [J]. Food Res Int, 2013, 52: 160–166.
- [14] SWIEGERS JH, BARTOWSKY EJ, HENSCHKE PA, *et al.* Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour [J]. Aust J Grape Wine Res, 2005, 11: 139–173.
- [15] SIEK TJ, ALBIN IA, SATHER LA, *et al.* Comparison of flavor thresholds of aliphatic lactones with those of fatty acids, esters, aldehydes, alcohols, and ketones [J]. J Dairy Sci, 1971, 54: 1–4.
- [16] 孙宝国, 陈海涛. 食用调香术(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- SUN BG, CHEN GT. Edible perfumery technology (3rd Ed) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2017.
- [17] AHMED EM, DENNISON RA, DOUGHERTY RH, *et al.* Flavor and odor thresholds in water of selected orange juice components [J]. J Agric Food Chem, 1978, 26: 187–191.
- [18] PADRAYUTTAWAT A, YOSHIZAWA T, TAMURA H, *et al.* Optical isomers and odor thresholds of volatile constituents in *Citrus sudachi* [J]. Food Sci Technol Res, 1997, 3: 402–408.
- [19] GEMERT VLJ. Compilations of flavour threshold values in water and other media [M]. London: Springer, 2015.
- [20] RYCHLIK M, SCHIEBERLE P, GROSCH W, *et al.* Compilation of odor thresholds, odor qualities and retention indices of key food odorants [M]. München: Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie und Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität München, 1998.
- [21] RENQVIST Y. The taste stimulus threshold for some homologous and isomer compounds [J]. Acta Physiol, 1993, 35: 827–873.
- [22] AZNAR M, LOPEZ R, CACHO, *et al.* Identification and quantification of impact odorants of aged red wines from Rioja. GC-olfactometry, quantitative GC-MS, and odor evaluation of HPLC fractions [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 2924–2929.
- [23] AHMED EM, DENNISON RA, DOUGHERTY RH, *et al.* Effect of nonvolatile orange juice components, acid, sugar, and pectin on the flavor threshold of D-limonene in water [J]. J Agric Food Chem, 2002, 26: 192–194.
- [24] JARUNRATTANASRI A, THEERAKULKAIT C, CADWALLADER KR, *et al.* Aroma components of acid-hydrolyzed vegetable protein made by partial hydrolysis of rice bran protein [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55: 3044–3050.
- [25] GROSCH W. Determination of potent odourants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values (OAVs) [J]. Flavour Frag J, 1994, 9: 147–158.
- [26] STYGER G, PRIOR B, BAUER FF, *et al.* Wine flavor and aroma [J]. J Ind Microbiol Biotechnol, 2011, 38: 1145–1159.
- [27] FRANCIS IL, NEWTON JL. Determining wine aroma from compositional data [J]. Aust J Grape Wine Res, 2005, 11: 114–126.
- [28] HONG Z, JIE Z, WANG L, *et al.* Development of a SPME-GC-MS method for the determination of volatile compounds in Shanxi aged vinegar and its analytical characterization by aroma wheel [J]. J Food Sci Technol, 2016, 53(1): 171–183.
- [29] 郑宇, 赵翠梅, 吴亚楠, 等. 山西老陈醋风味物质组成特征及风味轮分析[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2019, 37(4): 24–34.
- ZHENG Y, ZHAO CM, WU YN, *et al.* Composition of characteristic flavor components and analysis of flavor wheel for Shanxi aged vinegar [J]. J Beijing Technol Bus Univ (Nat Sci Ed), 2019, 37(4): 24–34.
- [30] GONZALEZ AM, GONZAALZ BC, CANCHO GB, *et al.* Relationships between godello white wine sensory properties and its aromatic fingerprinting obtained by GC-MS [J]. Food Chem, 2011, 129: 890–898.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



辛秀兰, 博士, 教授, 主要研究方向为小浆果资源研究及产品推广。
E-mail: xiulanxin@163.com



张强, 博士, 工程师, 主要研究方向为小浆果品种选育、栽培生理和产业经济。
E-mail: 867959208@qq.com