

不同产地香椿抗氧化活性及挥发性成分的差异分析

王晓敏, 史冠莹, 王赵改, 张乐, 程菁菁, 蒋鹏飞, 赵丽丽, 王旭增

(河南省农科院农副产品加工研究所, 河南郑州 450008)

摘要: 测定并评价不同产地香椿抗氧化活性及挥发性成分的组成情况, 为香椿高品质产品加工及其产业化开发提供参考。采用常规理化方法测定香椿中总黄酮、总多酚、总生物碱、总皂苷、粗多糖、可溶性蛋白含量以及DPPH·清除活性、OH·清除活性, 并进行相关性主成分分析; 采用顶空固相微萃取 (SPME) 与气质联用仪 (GC-MS) 检测香椿挥发性成分, 并结合相对气味活度值 (ROAV) 分析其主体挥发性成分。结果显示, 12个产地香椿中总黄酮和总多酚含量趋势基本一致, 云南香椿含量均最高。香椿总皂苷含量与DPPH·清除率之间相关系数为0.475、总黄酮和总多酚含量与OH·清除率之间相关系数分别为0.606和0.729, 表现出一定的量效关系, 是主要抗氧化活性基础物质。12个产地香椿中共检出229种挥发性成分, 其中贵州59种、云南80种、四川73种、广西41种、湖南84种、浙江73种、山西54种、安徽69种、湖北82种、河南55种、山东52种、河北53种。各产地检出的主体挥发性成分主要为2-己烯醛、反-2-顺-6-壬二烯醛、己醛、 β -紫罗兰酮和 α -蒎烯等。各产地香椿样品中抗氧化活性及挥发性成分既有一定的相似性, 也有较大的差异, 呈现其各自独特品质及风味。

关键词: 香椿; 抗氧化活性物质; 挥发性成分; 主成分分析; 相对气味活度值

文章编号: 1673-9078(2020)07-271-281

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.7.0008

Differences in the Antioxidant Activities and Volatile Components of *Toona sinensis* from Different Regions

WANG Xiao-min, SHI Guan-ying, WANG Zhao-gai, ZHANG Le, CHENG Jing-jing, JIANG Peng-fei, ZHAO Li-li, WANG Xu-zeng

(Institute of Agricultural Products Processing, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: The antioxidant activities and volatile composition of *T. sinensis* from different production places were analyzed and evaluated, to provide a reference for processing and industrial development of high-quality *Toona sinensis* products. The contents of total flavonoids, total polyphenols, total alkaloids, total saponins, total crude polysaccharides and soluble proteins as well as DPPH free radical scavenging activity and OH· free radical scavenging activity of *T. sinensis*, were determined by routine physical and chemical methods, and correlation analysis and principal component analysis (PCA) were also performed. The volatile components of *T. sinensis* were detected by headspace solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the main volatile components were evaluated using relative odor activity value (ROAV). Results showed that the changing trend of the contents of total flavonoids and total polyphenols in *T. sinensis* from the 12 different growing places was essentially the same, with the contents in those from Yunnan being the highest. The correlation coefficient between the content of total saponins and DPPH clearance rate was 0.475, and those between the content of total flavonoids or the content total polyphenols and OH· free radical scavenging rate, were 0.606 and 0.729, respectively, exhibiting a dose-effect relationship. These compounds were mainly the fundamental substances responsible for the antioxidant activity. A total of 229 volatile compounds were detected in *T. sinensis*.

引文格式:

王晓敏, 史冠莹, 王赵改, 等. 不同产地香椿抗氧化活性及挥发性成分的差异分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(7): 271-281

WANG Xiao-min, SHI Guan-ying, WANG Zhao-gai, et al. Differences in the antioxidant activities and volatile components of *Toona sinensis* from different regions [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(7): 271-281

收稿日期: 2020-01-03

基金项目: 河南省科技创新杰出青年计划项目 (184100510010); 河南省农业科学院优秀青年科技基金项目 (2018YQ24); 河南省农业科学院杰出青年科技基金 (2019JQ06)

作者简介: 王晓敏 (1990-), 女, 助理研究员, 研究方向: 食品营养与化学

通讯作者: 王赵改 (1980-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品保鲜与加工

from the 12 different places, with 59 found in those from Guizhou, 80 found in those from Yunnan, 73 found in those from Sichuan, 41 found in those from Guangxi, 84 found in those from Hunan, 73 found in those from Zhejiang, 54 found in those from Shanxi, 69 found in those from Anhui, 82 found in those from Hubei, 55 found in those from Henan, 52 found in those from Shandong, and 53 found in those from Hebei. 2-Hexenal, (E,Z)-2,6-nonadienal, hexanal, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one and α -pinene were the main volatile compounds in the *T. sinensis* from different places. The antioxidant activity and volatile composition of the *T. sinensis* samples from different places had certain similarities and also large differences, and exhibited their own unique qualities and flavors.

Key words: *T. sinensis*; antioxidant active substances; volatile components; principal component analysis; relative odor activity value

香椿 [*Toona sinensis* (A.Juss.) Rome] 属楝科香椿属落叶乔木^[1,2], 是我国重要的特产木本风味植物资源之一, 已有 2000 多年的栽培历史^[3], 种植区域广泛, 尤以河北省、河南省、山东省和安徽省居多。香椿中含有多酚、黄酮、多糖等多种化学成分, 具有显著的抗氧化、抑菌、降血糖等生物活性^[4-6], 且风味浓郁, 深受消费者喜爱。不同的产地气候环境对香椿化学成分及风味影响较大。分析不同产地香椿的非挥发性抗氧化活性成分及挥发性风味成分的差异性组成, 将为香椿产品加工、质量控制及产业化开发应用提供理论依据。

王昌禄等^[7]对河南、湖北、陕西三地的香椿籽样品挥发油含量和化学成分进行了比较研究, 结果发现, 各主要成分含量差异明显, 香椿籽中挥发油的主要成分与产地密切相关。刘常金等^[8]对山东西牟红香椿、河南焦作红香椿、安徽太和黑油椿 3 地方香椿研究表明, 其主要挥发性风味成分噻吩类化合物、萜烯类化合物和酯类化合物的种类及相对含量均存在明显差异。王晓敏等^[9]对河南 4 个产地的香椿基本成分和风味物质进行分析测定, 结果表明, 香椿的基本成分及挥发性风味物质呈现明显的产地差异性, 且河南洛阳香椿品质较佳。

目前, 对构成香椿特有品质的化学成分及挥发性成分的组成和含量随地域变化规律方面的研究尚不系统, 且品质评价方法也不够完善, 已有的研究工作仅涉及到个别成分分析及部分产地来源, 不能为香椿高品质产品加工提供指导。为了较全面系统地分析不同产地香椿资源优势, 本研究在我国华东地区 (山东、安徽、浙江)、华中地区 (湖北、湖南、河南)、华北地区 (河北、山西)、华南地区 (广西)、西南地区 (四川、云南、贵州) 的 5 个香椿主产区的 12 个省份取样, 采用常规理化方法结合主成分分析法以及 SPME-GC-MS 结合 ROAV 值分析法, 分别对香椿的内在活性成分及挥发性风味成分的地域性变化规律进行研究, 以确定不同产地香椿的品质差异及其加工适用性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

材料取样: 12 个产地香椿样品分别于 2018 年 3~4 月份采自于香椿的主要产区: 河南、安徽、山东、河北、山西等地 (见表 1), 均为陆地头茬红油香椿。每个采样地随机选取 15 株香椿树, 每株树随机选取长度为 15~20 cm 的香椿嫩芽, 快速预冷。运至实验室后将香椿切碎后加液氮研磨, 冷冻备用。

表 1 12 个不同产地香椿样品

Table 1 The origin of 12 samples of *T. sinensis*

样品	产地	采集时间
1	贵州	2018 年 3 月 07 日
2	云南	2018 年 3 月 09 日
3	四川	2018 年 3 月 15 日
4	广西	2018 年 3 月 17 日
5	湖南	2018 年 3 月 26 日
6	浙江	2018 年 3 月 26 日
7	山西	2018 年 3 月 30 日
8	安徽	2018 年 4 月 01 日
9	湖北	2018 年 4 月 02 日
10	河南	2018 年 4 月 03 日
11	山东	2018 年 4 月 10 日
12	河北	2018 年 4 月 15 日

标准品: 芦丁、人参皂苷、盐酸小檗碱、牛血清白蛋白 (BSA), 北京索莱宝生物科技有限公司; 没食子酸, 天津市光复精细化工研究所; 无水葡萄糖, 天津市化学试剂六厂三分厂; DPPH, 东京化成工业株式会社; 考马斯亮蓝 G250, 天津市登科化学试剂有限公司; 其他试剂, 均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪 (HP-5MS 毛细管色谱柱 (30 m×0.25 μ m×0.25 μ m)、配有顶空固相微萃取装置 (包括手持式手柄, 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS, 15 mL 顶空瓶), 美国安捷伦公司; Genesys 10 S 型紫外-可见分光光度计, 美国热电公司; ME204E 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有

限公司; SB-5200DTD型超声波清洗机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; QL-901型旋涡混合器, 海门市其林贝尔仪器制造有限公司。

1.3 方法

1.3.1 活性物质测定

以芦丁为标准品, 采用硝酸铝显色法^[10]测定总黄酮含量, 总黄酮含量测定标准曲线方程为 $y=1.185x-0.007$ ($R^2=0.998$); 以没食子酸为标准品, 采用福林酚试剂比色法测定总多酚含量^[11], 总多酚含量测定标准曲线方程为 $y=0.010x+0.038$ ($R^2=0.994$); 以人参皂苷为标准品, 采用香草醛-冰乙酸比色法^[12]测定总皂苷含量, 总皂苷含量标准曲线方程为 $y=3.621x+0.069$ ($R^2=0.991$); 以盐酸小檗碱为标准品, 采用分光光度法测定总生物碱含量^[13], 总生物碱含量标准曲线方程为 $y=5.687x+0.043$ ($R^2=0.992$); 以葡萄糖为标准品, 采用分光光度法测定粗多糖含量^[14], 粗多糖含量标准曲线方程为 $y=14.098x+0.005$ ($R^2=0.999$); 以牛血清白蛋白 (BSA) 为标准品, 采用考马斯亮蓝法测定可溶性蛋白含量^[15], 可溶性蛋白含量标准曲线方程为 $y=9.348x+0.136$ ($R^2=0.991$)。每个产地样品平行测定 3 次, 取平均值。

1.3.2 抗氧化能力测定

羟自由基清除率的测定, 参考张黎明等^[16]的方法, 略有修改。取不同产地香椿样品的提取液, 依次分别加入 8.0 mmol/L FeSO_4 溶液 0.3 mL, 20 mmol/L H_2O_2 溶液 0.25 mL, 3.0 mmol/L 水杨酸 1.0 mL。37 °C 水浴反应 30 min, 再流水冷却, 最后分别补蒸馏水 0.45 mL 至 3.0 mL, 在 510 nm 处测定吸光度 A。

DPPH·清除率的测定, 参考 SUN 等^[17]方法, 略有修改。取不同产地香椿样品的提取液, 加入 2×10^{-4} mol/L 的 DPPH·溶液 2.0 mL, 混合摇匀, 室温反应 30 min 后在 517 nm 处测定吸光度 A。

以上 2 种测定抗氧化能力的方法, 均以 Trolox 溶液为标准品绘制标准曲线, 抗氧化能力以每克干基质量的 Trolox 当量表示, 单位为 $\mu\text{mol TE/g}$ 。每个产地样品平行测定 3 次, 取平均值。

1.3.3 风味物质分析

1.3.3.1 顶空固相微萃取条件

称取 1.0 g 样品于 15 mL 顶空瓶里, 密封后于 40 °C 水浴中平衡 15 min, 插入 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头, 萃取 30 min 后取出萃取头, 插入 GC-MS 解析 5 min。

1.3.3.2 色谱条件

色谱柱: HP-5MS 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 μm ,

0.25 μm); 升温程序: 初温 40 °C, 保持 3 min, 以 5 °C/min 的速率升温至 150 °C, 保持 2 min, 以 8 °C/min 的速率升至 230 °C, 保持 5 min 结束; 载气 He, 进样口温度 250 °C, 无分流比, 柱流速 1 mL/min。

1.3.3.3 质谱条件

电子轰击电离(EI); 四级杆 150 °C; 离子源 230 °C; 辅助加热器 250 °C; 扫描方式为全扫描; 质量扫描范围 m/z 40~800。

1.3.3.4 定性和定量

将阈值设为 18, 采用 HS-SPME-GC-MS 联用技术进行提取、分离与鉴定, 与 NIST08.LIB 质谱库相匹配, 参考相关文献等进行人工鉴定; 将相似度大于 800 的峰作为确认, 采用峰面积归一法计算各组分的相对含量。

1.3.3.5 基于 ROAV 法对主体挥发性风味物质的分析

参考刘登勇等^[18]的方法, 计算各成分的 ROAV 值, 据此确定主体挥发性成分。计算公式如下:

$$\text{ROAV}_i \approx (C_i/C_{\max} \times T_{\max}/T_i) \times 100$$

式中, ROAV_i 为组分 i 的相对气味活度值; C_i 为组分 i 的相对百分含量; T_i 为组分 i 在水中的香味阈值; $C_{\max}$ 与 $T_{\max}$ 为对样品总体风味贡献最大的组分的相对百分含量和香味阈值。

1.4 数据处理

采用 SPSS statistics 19 软件进行数据方差分析、Spearman 相关性分析、主成分分析, 数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示, $p < 0.05$ 为差异显著。采用 excel 进行作图。

2 结果与分析

2.1 各产地香椿样品非挥发性抗氧化活性物质分析

2.1.1 抗氧化活性物质含量分析

由表 2 可以看出, 不同产地香椿黄酮含量差异显著, 云南香椿总黄酮含量最高, 达 1.20 g/100 g, 其次为浙江、湖南、贵州、广西等地产香椿, 远高于其他产地, 山西香椿含量最低, 为 0.26 g/100 g; 在总多酚方面, 云南香椿含量最高, 为 4.86 g/100 g, 与其他产地差异显著 ($p < 0.05$), 其次为贵州、浙江、广西、湖南等地产香椿, 山西香椿含量最低, 为 1.00 g/100 g; 在总生物碱方面, 浙江香椿含量最高, 为 1.15 g/100 g, 与其他产地差异显著 ($p < 0.05$), 其次为贵州、广西、河北等地产香椿, 安徽、山西两地香椿含量最低; 在总皂苷方面, 广西、湖北香椿含量较高, 分别为 1.42、1.37 g/100 g, 其次为湖南、云南、河北等地产香椿, 浙江、山西、四川三地香椿含量最低, 分别为 0.52、

0.57和0.58 g/100 g; 在粗多糖方面, 河北、广西两地香椿含量较高, 无显著差异 ($p>0.05$), 与其他产地差异较明显, 安徽香椿含量最低, 为2.09 g/100 g, 其次为湖北、浙江、山西等地产香椿; 在可溶性蛋白方面, 四川、广西香椿含量较高, 无显著差异 ($p>0.05$), 其他产地含量差别不大, 山西、浙江两地香椿含量最低。

总体来说, 各产地香椿样品中总黄酮和总多酚的

含量趋势基本一致, 且南部省份含量较高, 其中云南香椿含量均最高; 广西香椿样品中总黄酮、总多酚、总生物碱、总皂苷、粗多糖、可溶性蛋白含量都很高, 与其他产地相比具有明显优势, 浙江、贵州两地香椿样品中总黄酮、总多酚、总生物碱含量很高, 但总皂苷、粗多糖、可溶性蛋白含量却比较低; 山西香椿样品各指标含量都很低。

表2 不同产地香椿活性物质含量比较

Table 2 Bioactive substances of *T. sinensis* from different growing areas

产地	总黄酮/(g/100 g)	总多酚/(g/100 g)	总皂苷/(g/100 g)	总生物碱/(g/100 g)	粗多糖/(g/100 g)	可溶性蛋白/(g/100 g)
贵州	0.91±0.00 ^c	3.27±0.01 ^b	0.85±0.05 ^{cd}	0.94±0.01 ^b	3.49±0.05 ^{bcd}	0.15±0.00 ^c
云南	1.20±0.01 ^a	4.86±0.18 ^a	0.93±0.09 ^c	0.66±0.02 ^e	2.66±0.14 ^{bcd}	0.14±0.00 ^c
四川	0.69±0.00 ^e	2.34±0.01 ^d	0.58±0.03 ^{de}	0.69±0.05 ^e	3.74±0.00 ^{bcd}	0.17±0.00 ^a
广西	0.85±0.02 ^d	2.70±0.12 ^c	1.42±0.09 ^a	0.85±0.02 ^c	4.33±0.12 ^{ab}	0.16±0.01 ^{ab}
湖南	0.97±0.00 ^{bc}	2.13±0.00 ^d	1.06±0.03 ^{bc}	0.72±0.04 ^{de}	2.38±0.02 ^e	0.15±0.00 ^{bc}
浙江	1.04±0.09 ^b	2.97±0.08 ^{bc}	0.52±0.02 ^e	1.15±0.01 ^a	2.15±0.10 ^{cde}	0.11±0.00 ^d
山西	0.26±0.00 ^j	1.00±0.05 ^f	0.57±0.00 ^{de}	0.53±0.00 ^f	2.48±0.15 ^{de}	0.11±0.00 ^d
安徽	0.41±0.05 ^h	1.46±0.05 ^e	0.87±0.01 ^{cd}	0.52±0.01 ^f	2.09±0.09 ^{de}	0.15±0.00 ^{bc}
湖北	0.56±0.01 ^f	1.61±0.02 ^e	1.37±0.09 ^{ab}	0.71±0.01 ^{de}	2.14±0.09 ^{cde}	0.15±0.00 ^{bc}
河南	0.47±0.00 ^{gh}	1.66±0.01 ^e	0.77±0.08 ^{cde}	0.65±0.02 ^e	3.21±0.15 ^{bcd}	0.15±0.00 ^c
山东	0.35±0.01 ⁱ	1.37±0.17 ^e	0.79±0.22 ^{cde}	0.77±0.01 ^{cd}	3.85±0.17 ^{bc}	0.15±0.01 ^c
河北	0.50±0.00 ^{fg}	2.14±0.02 ^d	0.92±0.02 ^c	0.82±0.00 ^c	5.67±0.26 ^a	0.15±0.00 ^{bc}

注: 数据表示为平均值±标准差, 不同的字母表示差异显著 ($p<0.05$), 下同。

2.1.2 抗氧化能力分析

表3 不同产地香椿抗氧化能力比较

Table 3 Antioxidant ability of *T. sinensis* from different growing areas

产地	DPPH·清除率 (μmol TE/g 干基)	OH·清除率 (μmol TE/g 干基)
贵州	10.63±0.02 ^a	625.00±70.71 ^c
云南	0.36±0.28 ^f	1800.00±35.36 ^a
四川	1.06±0.06 ^e	65.00±26.52 ^h
广西	10.54±0.00 ^a	234.38±39.78 ^g
湖南	8.96±0.25 ^c	476.88±9.72 ^d
浙江	1.55±0.05 ^d	987.50±88.39 ^b
山西	10.07±0.05 ^b	427.50±3.54 ^{de}
安徽	10.30±0.12 ^{ab}	247.50±24.75 ^{fg}
湖北	10.75±0.01 ^a	339.38±7.96 ^{ef}
河南	0.82±0.04 ^{ef}	906.25±17.68 ^b
山东	0.84±0.06 ^e	247.50±3.54 ^{fg}
河北	0.62±0.01 ^{ef}	290.63±57.45 ^{fg}

注: 数据表示为平均值±标准差, 不同的字母表示差异显著 ($p<0.05$)。

由表3看出, 湖北、贵州、广西、安徽四地香椿样品对 DPPH·清除率较高, 分别为 10.75、10.63、10.54

和 10.30 μmol TE/g 干基, 且无显著性差异 ($p>0.05$), 其次为山西、湖南两地香椿样品, 均远高于其他产地样品, 云南香椿样品对 DPPH·清除率最低, 仅为 0.36 μmol TE/g 干基; 但在 OH·清除率方面, 云南香椿样品最高, 为 1800.00 μmol TE/g 干基, 远高于其他产地样品, 且差异显著 ($p<0.05$), 其次为浙江、河南两地香椿样品, 分别为 987.50 和 906.25 μmol TE/g 干基, 与其他产地样品差异显著 ($p<0.05$), 四川香椿样品对 OH·清除率最低, 仅为 65.00 μmol TE/g 干基。

2.1.3 各指标相关性分析

由表4相关性分析可知, DPPH·清除率与总皂苷含量呈显著正相关 ($p<0.05$), 与其他测定物质均无相关性; 而OH·清除率与总黄酮、总多酚含量呈显著正相关 ($p<0.05$), 与总生物碱含量呈正相关, 但相关性并不显著。由此可得出, 香椿样品中总皂苷含量与 DPPH·清除率之间、总黄酮和总多酚含量与OH·清除率之间可能具备一定的量效关系, 是主要抗氧化活性物质, 而其他测定物质则无显著贡献。由相关性分析结果可推测, 香椿样品抗氧化活性物质来源较复杂, 除总皂苷、总黄酮、总多酚外, 有机酸、维生素等其他活性物质也可能通过直接淬灭或抑制自由基、提供质子或电子等方式共同发挥抗氧化效应。

表4 香椿样品活性物质含量与抗氧化能力相关性分析

Table 4 Correlation coefficient between bioactive substances and antioxidant capacity

活性物质	DPPH·清除率	OH·清除率
总黄酮	-0.095	0.606**
总多酚	-0.265	0.729**
总皂苷	0.475*	-0.142
总生物碱	-0.192	0.129
粗多糖	-0.346	-0.32
可溶性蛋白	-0.034	-0.34

注: *表示在 0.05 水平上(双侧)显著相关; **表示在 0.01 水平上(双侧)显著相关。

2.1.4 各指标主成分分析

由表5可知,前3个主成分的特征值大于1,方差贡献率累计达到78.155%,可代表原始数据的大部分信息。第一主成分的方差贡献率为35.586%,主要综合了总黄酮、总多酚及OH·清除率的信息,并呈正相关关系;第二主成分的方差贡献率为23.186%,主要综合了可溶性蛋白及总皂苷的信息,并呈正相关关系;第三主成分的方差贡献率为19.384%,主要综合了DPPH·清除率、粗多糖及总皂苷的信息,DPPH·清除率与粗多糖呈负相关,与总皂苷呈正相关,与相关性分析结果一致。

表5 成分载荷矩阵

Table 5 Component matrix

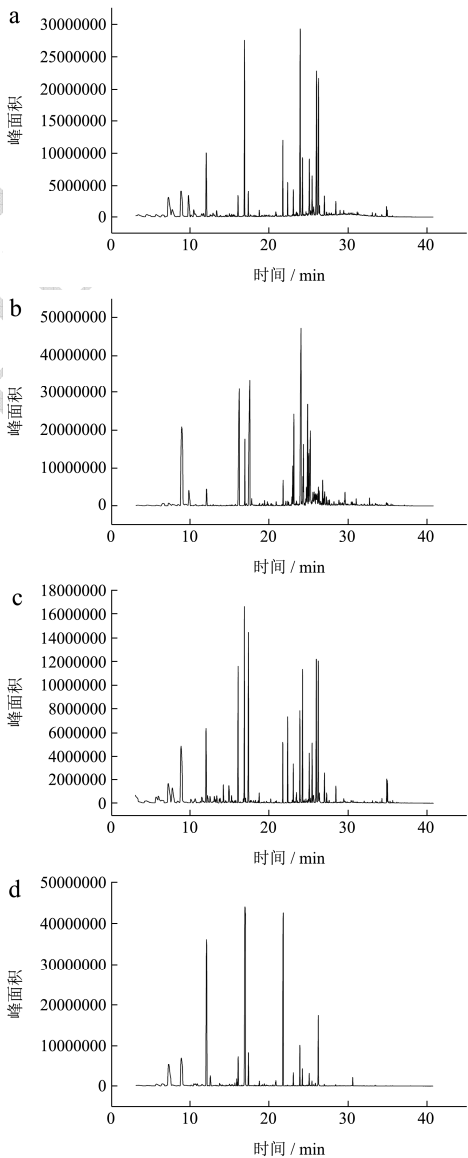
指标	因子权重		
	1	2	3
总黄酮	0.887	0.265	0.260
总多酚	0.918	0.261	0.080
总皂苷	-0.123	0.738	0.521
总生物碱	0.557	0.163	-0.212
粗多糖	-0.107	0.580	-0.698
可溶性蛋白	-0.148	0.844	-0.106
DPPH·清除率	-0.410	0.119	0.802
OH·清除率	0.831	-0.287	0.141
特征值	2.847	1.855	1.551
方差贡献率/%	35.586	23.186	19.384
累计方差贡献率/%	35.586	58.771	78.155

香椿的生物活性由其所含的功能活性物质决定。黄酮和多酚类物质被认为是植物抗氧化活性的主要物质基础,能减少自由基形成和清除自由基^[19]。黄酮类物质发挥抗氧化活性的作用机理表现为其能够通过酚

羟基与自由基反应产生稳定的半醌式自由基,从而终止自由基链式反应^[20],而多酚类物质通过清除自由基产生抗氧化作用的机制主要为氢原子转移机制和单电子转移机制^[21]。本研究通过对国内香椿主产区的 12 个省份的非挥发性抗氧化活性成分进行测定分析,表明香椿总皂苷含量与 DPPH·清除率之间、总黄酮和总多酚含量与 OH·清除率之间具备一定量效关系,是主要抗氧化活性基础物质。香椿中除了含有黄酮、多酚等物质外,还含有维生素、有机酸等其他组分,这些组分的活性以及它们在香椿功效作用中的贡献,也需要后续进行进一步研究。

2.2 各产地香椿样品挥发性成分分析

2.2.1 挥发性成分种类及含量分析



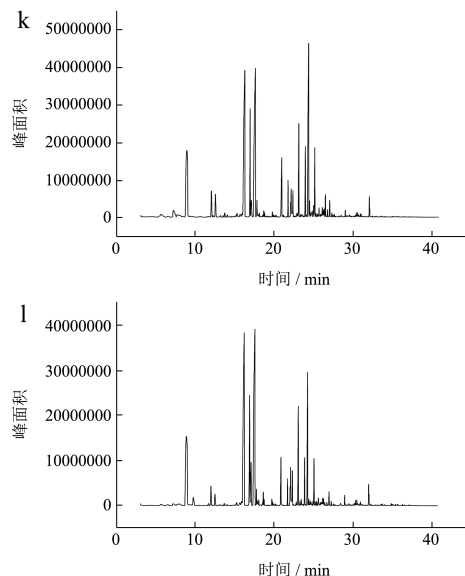
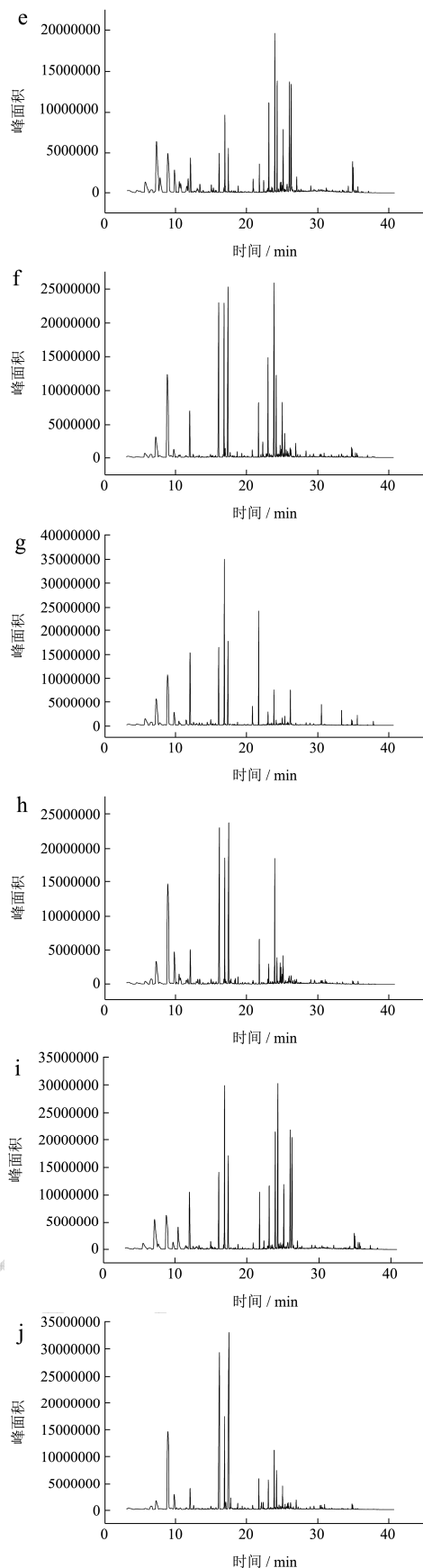


图1 不同产地香椿挥发性成分总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatograms of volatile compounds in *T. sinensis* from different growing areas

注: a: 贵州; b: 云南; c: 四川; d: 广西; e: 湖南; f: 浙江; g: 山西; h: 安徽; i: 湖北; j: 河南; k: 山东; l: 河北。

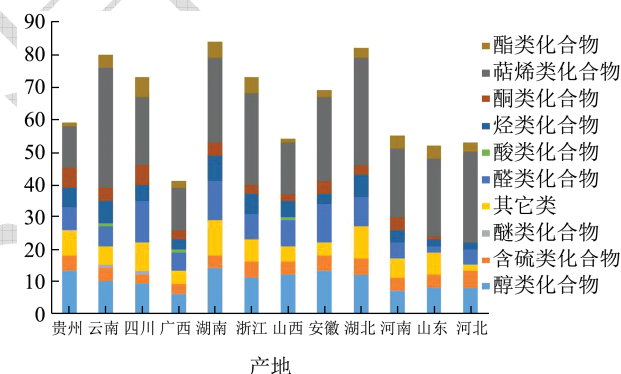


图2 不同产地香椿各类挥发性成分种类及数量

Fig.2 Types and number of volatile compounds in *T. sinensis* from different growing areas

2.2.2 主体挥发性成分分析

虽然香椿中含有多种挥发性风味成分,但只有一小部分对香椿的整体风味有重要贡献,还有一些成分对整体风味起修饰作用。通常情况下,挥发性成分对香椿特征香气的贡献由其相对含量、气味阈值共同决定,一些含量低但气味阈值也很低的化合物也可能对香椿的整体风味起重要作用。因此,本文结合各挥发性成分香味阈值,进行ROAV分析。一般认为, $ROAV \geq 1$ 的组分为所测样品的主体挥发性成分, $0.1 \leq ROAV < 1$ 的组分对所测样品的总体风味起重要修

饰作用^[22]。通过查询,共找到38种挥发性成分的香味阈值^[23-26](表7),因此,本文只对查到阈值的化合物进行分析。其中,饱和烷烃类物质由于阈值很高,几乎不产生明显嗅感;16个碳原子以上的醇类、醛类和酯类等物质在正常的食品浓度范围内也几乎没有气味^[27],故此处不作详细分析。

由表6可知,各产地香椿检出的主体挥发性成分主要为萜烯类、醛类和酮类物质,其中萜烯类物质有8种,醛类物质14种,酮类物质3种,醇类物质3种,含硫类1种,烃类5种,其它类3种,酯类1种。不同产地香椿检出的主体挥发性成分种类也不同,其中贵州6种、云南5种、四川5种、广西4种、湖南5种、浙江3种、山西5种、安徽4种、湖北3种、河南1种、山东5种、河北6种。萜烯类物质多具有花香、木香和果香,对香椿风味起着重要作用。 α -蒎烯对云南、河北两个产地香椿样品的总体风味贡献最大,也是贵州、湖南、山西、安徽4个产地香椿样品的主体挥发性成分(ROAV在1.47~5.39范围内)。醛类物质具有较强挥发性,浓度高且阈值较低,是香椿中的重要风味化合物。反-2-,顺-6-壬二烯醛对贵州、四川和湖北三个产地香椿样品的总体风味贡献最大,也是湖南、浙江、山西、安徽4个产地香椿样品的主体挥发性成分(ROAV在41.26~100范围内),赋予了香椿青香气味;己醛、2-己烯醛分别对广西和山东产地香椿样品的总体风味贡献最大,同时也是贵州、云南、湖南、山西、湖北等地香椿的主体香气成分,赋予了香椿青香、水果香和脂肪香。多种醛类物质可能在香椿风味的呈现中起加和作用^[28],即使痕量存在,醛类物质也能与其它挥发性成分重叠产生风味效应。一般认为,酮类物质感觉阈值较高,对气味贡献不太大。但 β -紫罗兰酮由于感觉阈值极低,对香椿的风味贡献很大,尤其对湖南、浙江、山西、安徽及河南五个产地的香椿总体风味贡献最大。而Zhai Xiaoting等^[29]通过分子感官科学,对太阳能干燥和真空干燥香椿的关键香气化合物进行表征,发现2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、丁子香酚和 β -

紫罗兰酮为关键香气成分,本研究与该研究部分结果较为一致。

另外,李聚英等^[30]采用HS-SPME结合GC-O与GC-O-MS技术确定香椿特征香气物质属于含硫化合物。Wenxi Yang等^[31]结合仪器感官分析技术发现生、熟香椿中主要挥发性风味物质均为(E,E)-双(1-丙烯基)二硫化物。李楠^[32]采用GC-O结合GC-MS技术鉴定出香椿特殊挥发性成分是丙烯基二硫醚,而丙烯基二硫醚在经过高温加热后会转化成2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩。然而,本研究并未检测到丙烯基二硫醚,只检测到具有葱蒜类特殊刺激性气味的烯丙基硫醚类物质,两者之间仅在双键位置不同。不同研究结果间有所差异,可能与香椿的品种、产地及样品处理方法等有关。

3 结论

3.1 各产地香椿样品中的抗氧化活性物质及挥发性成分呈现明显的产地差异性。云南香椿样品在总黄酮及总多酚含量方面具有明显优势,其次是广西香椿样品,其总黄酮、总多酚、总生物碱、总皂苷、粗多糖和可溶性蛋白含量也都较高。相关性分析显示,香椿样品中总皂苷含量与DPPH·清除率之间、总黄酮和总多酚含量与OH·清除率之间可能具备一定的量效关系,是主要抗氧化活性基础物质。挥发性成分的ROAV值显示,各产地香椿样品检出的主体挥发性成分有较大差异,主要为萜烯类、醛类和酮类物质,其中, α -蒎烯、反-2-,顺-6-壬二烯醛、己醛、2-己烯醛和 β -紫罗兰酮等成分对不同产地香椿风味差异贡献较大。

3.2 各产地香椿样品的抗氧化活性物质及挥发性成分既有一定的相似性,也表现出较大的差异,可能受气候、土壤等生长栽培条件影响,导致其营养及感官风味有所不同。因此,应针对不同地区消费者的口味喜好,选择合适的产地香椿做原料,加工成适合当地消费者口味的高品质产品。

表 6 不同产地香椿挥发性物质的阈值、ROAV 及气味描述

Table 6 Threshold, ROAV and odour discription of volatile flavour compounds in *T. sinensis* from different growing areas

化合物	阈值/(μg/kg)	ROAV												气味描述
		贵州	云南	四川	广西	湖南	浙江	山西	安徽	湖北	河南	山东	河北	
(E)-2-辛烯-1-醇	20.00	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	脂香、果香
3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	1.00	-	-	-	-	0.36	-	-	-	0.68	-	-	-	花香、果香、柑橘香
(Z)-3-己烯-1-醇	910.00	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	强烈的、青香、叶香
二烯丙基二硫醚	4.30	0.21	0.93	0.09	-	-	0.03	0.25	0.04	0.08	0.03	16.27	3.64	强烈的、洋葱、大蒜、芥末香气
2-甲基呋喃	3500.00	-	-	-	-	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-	淡的硫化物样、肉香
2-戊基呋喃	6.00	-	-	-	-	0.67	-	-	0.21	0.22	-	-	-	豆香、麦芽味
石竹烯氧化物	22.00	-	-	0.01	0.21	-	-	-	-	0.01	-	-	-	木香、辛辣味
(E)-2-己烯醛	17.00	-	-	-	-	0.02	-	0.02	-	0.02	-	-	14.42	青草香、苹果香
(E)-2-辛烯醛	3.00	-	6.49	0.51	-	0.20	-	-	0.13	0.17	-	-	-	脂肪味、肉香味
(E,E)-2,4-庚二烯醛	30.00	-	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	难闻的青草香
(Z)-2-壬烯醛	0.08	-	-	7.93	-	-	-	-	6.01	-	-	-	-	瓜味、青香味
2-癸烯醛	100.00	-	-	0.01	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	青香、花香
2-己烯醛	30.00	1.81	6.41	0.64	80.03	1.25	0.43	1.06	0.43	1.11	0.15	100.00	-	青草香、水果香
2-甲基-2-丁烯醛	500.00	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	0.15	青香、水果香、坚果香
β-环柠檬醛	3.00	1.02	10.14	0.59	27.75	0.27	0.20	0.21	0.25	0.27	0.21	-	-	薄荷味
苯甲醛	350.00	-	-	-	-	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	强烈的、甜杏仁味
苯乙醛	4.00	1.32	-	-	-	0.52	0.14	0.23	0.29	0.35	-	-	-	风信子香气
反-2-,顺-6-壬二烯醛	0.01	100.00	-	100.00	-	81.58	41.26	41.29	66.86	100.00	-	-	-	青香味
癸醛	0.10	-	-	5.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	脂肪味、青草味
己醛	2.40	2.94	19.49	2.29	100.00	4.11	1.36	4.08	0.85	3.42	0.28	-	79.40	青草香、脂肪香
壬醛	1.00	-	-	-	47.34	-	-	-	-	-	-	-	-	柑橘、脂肪香
4-异丙基甲苯	0.50	-	-	-	-	-	-	-	0.21	-	-	-	-	芳香味
十二烷	2040.00	-	-	-	0.01	<0.01	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-
十四烷	1000.00	-	-	-	-	<0.01	-	<0.01	-	-	-	-	-	蜡香
正十五烷	348.49	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	蜡香
萘	3.00	0.47	-	-	-	-	-	-	0.14	-	0.07	-	-	樟脑丸味
(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	100.00	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	花香、果香
6-甲基-5-庚烯-2-酮	50.00	-	0.61	-	-	-	-	-	-	-	-	2.29	-	脂香、柑橘香

转下页

接上页

<i>β</i> -紫罗兰酮	0.01	-	-	86.85	-	100.00	100.00	100.00	100.00	-	100.00	-	-	温暖的、木香，似玫瑰香
(+)-柠檬烯	34.00	-	0.90	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-	花香、凉味感、柠檬特征香
<i>α</i> -蒎烯	6.00	5.39	100.00	-	-	1.64	0.51	1.47	1.81	0.75	0.80	-	100.00	松节油及树脂芳香
<i>β</i> -蒎烯	140.00	-	0.07	-	-	-	-	-	<0.01	-	<0.01	-	0.10	松节油气味
石竹烯	1540.00	0.02	0.24	0.02	0.19	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	18.23	2.28	木香、丁香
罗勒烯	34.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.47	-	新鲜花香、草香
蛇麻烯	390.00	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	-	-	-	木香
香木兰烯	340.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.34	木香
月桂烯	13.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.30	清淡的香脂味
乙酸己酯	115.00	-	-	<0.01	-	-	-	-	-	-	-	0.34	-	水果香、花香

注：气味描述来自 <http://www.thegoodscentscompany.com/search2.html>。

参考文献

- [1] Cao J J, Lv Q Q, Zhang B, et al. Structural characterization and hepatoprotective activities of polysaccharides from the leaves of *Toona sinensis* (A. Juss) Roem [J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 212: 89-101
- [2] Lin S H, Chen C K, Luo H X, et al. The combined effect of ozone treatment and polyethylene packaging on postharvest quality and biodiversity of *Toona sinensis* (A.Juss.) M. Roem [J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 154: 1-10
- [3] Peng W, Liu Y J, Hu M B, et al. *Toona sinensis*: A comprehensive review on its traditional usages, phytochemistry, pharmacology and toxicology [J]. Revista Brasileira de Farmacognosia, 2019, 29(1): 111-124
- [4] Zhang Y L, Guo Y C, Wang M M, et al. Quercetrin from *Toona sinensis* leaves induces cell cycle arrest and apoptosis via enhancement of oxidative stress in human colorectal cancer SW620 cells [J]. Oncology Reports, 2017, 38(6): 3319-3326
- [5] Yang H, Gu Q, Gao T, et al. Flavonols and derivatives of gallic acid from young leaves of *Toona sinensis* (A. Juss.) roemer and evaluation of their anti-oxidant capacity by chemical methods [J]. Pharmacognosy Magazine, 2014, 10(38): 185-190
- [6] Yu W J, Chang C C, Kuo T F, et al. *Toona sinensis* Roem leaf extracts improve antioxidant activity in the liver of rats under oxidative stress [J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, 50(6): 1860-1865
- [7] 王昌禄,高蕾,刘常金,等.不同产地香椿籽风味物质提取及成分分析[J].食品与机械,2007,23(2):83-85,125
WANG Chang-lu, GAO Lei, LIU Chang-jin, et al. Extraction and analysis of the flavor compounds from *Toona sinensis* of different origin [J]. Food & Machinery, 2007, 23(2): 83-85, 125
- [8] 刘常金,张杰,周争艳,等.GC-MS分析比较3个特产香椿品种的挥发性成分[J].食品科学,2013,34(20):261-267
LIU Chang-jin, ZHANG Jie, ZHOU Zheng-yan, et al. Comparative analysis of volatile components in three cultivars of Chinese toon (*Toona sinensis*) by GC-MS [J]. Food Science, 2013, 34(20): 261-267
- [9] 王晓敏,史冠莹,杨慧,等.河南不同产地香椿基本成分及风味物质分析[J].食品科学,2017,38(18):144-149
WANG Xiao-min, SHI Guan-ying, YANG Hui, et al. Proximate composition and flavor substances of Chinese toon (fresh young leaves and shoots of *Toona sinensis*) from different growing areas of Henan province [J]. Food Science, 2017, 38(18): 144-149
- [10] 钟尉,王岳鸿,刘红英.响应面法优化盐地碱蓬草总黄酮提取工艺研究[J].核农学报,2015,29(6):1135-1141
ZHONG Wei, WANG Yue-hong, LIU Hong-ying. Optimization of extraction process of total flavonoids from *Suaeda salsa* by response surface methodology [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2015, 29(6): 1135-1141
- [11] 深圳市计量质量检测研究院.GB/T 8313-2008.茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法[S]
Shenzhen Academy of Metrological & Quality Inspection. GB/T 8313-2008. Method for the Determination of Tea Polyphenols and Catechins [S]
- [12] 王昌禄,栾颖,陈志强,等.薄层分离-分光光度法测定楝科植物中三萜皂苷含量[J].安徽农业科学,2008,36(14):5708-5710,5712
WANG Chang-lu, LUAN Ying, CHEN Zhi-qiang, et al. Determination of triterpene saponins in melia plants by thin layer chromatography-spectrophotometry [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2008, 36(14): 5708-5710, 5712
- [13] 周先强,田丹妹,余林健,等.阔叶十大功劳总生物碱提取及小檗碱含量测定[J].湖南中医药大学学报,2015,35(6):17-20
ZHOU Xian-qiang, TIAN Dan-mei, YU Lin-jian, et al. Study of extraction for total alkaloids and the content determination of berberine in *Mahonia bealei* [J]. Journal of Hunan University of Chinese Medicine, 2015, 35(6): 17-20
- [14] 农业部.NY/T 1676-2008 食用菌中粗多糖含量的测定[S]
Ministry of Agriculture. NY/T 1676-2008 Determination of Crude Polysaccharides in Edible Fungi [S]
- [15] 焦洁.考马斯亮蓝 G-250 染色法测定苜蓿中可溶性蛋白含量[J].农业工程技术,2016,22(17):33-34
JIAO Jie. Determination of soluble protein in *Alfalfa bycoomassie* brilliant blue G-250 staining [J]. Agricultural Engineering Technology, 2016, 22(17): 33-34
- [16] 张黎明,李瑞超,郝利民,等.响应面优化玛咖叶总黄酮提取工艺及其抗氧化活性研究[J].现代食品科技,2014,30(4): 233-239
ZHANG Li-ming, LI Rui-chao, HAO Li-min, et al. Response surface methodology for optimization of extracting total flavonoids from maca leaves and antioxidant evaluation [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(4): 233-239
- [17] SUN T, HO C. Antioxidant activities of buckwheat extracts [J]. Food Chemistry, 2005, 90(4): 743-749
- [18] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].食品科学,2008,29(7):370-374

- LIU Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian. "ROAV" method: A new method for determining key odor compounds of rugao ham [J]. Food Science, 2008, 29(7): 370-374
- [19] Sultana B, Anwar F, Przybylski R. Antioxidant activity of phenolic components present in barks of *Azadirachta indica*, *Terminalia arjuna*, *Acacia nilotica*, and *Eugenia jambolana* lam trees [J]. Food Chemistry, 2007, 104(3): 1106-1114
- [20] 曹志超,顾翔,苏佩清.黄酮类化合物抗氧化及其作用机制的研究进展[J].实用临床医药杂志,2009,13(7):110-112
- CAO Zhi-chao, GU Xiang, SU Pei-jie. Research progress in antioxidation and mechanism of flavonoids [J]. Journal of Clinical Medicine in Practice, 2009, 13(7): 110-112
- [21] 符莎露,吴甜甜,吴春华,等.植物多酚的抗氧化和抗菌机理及其在食品中的应用[J].食品工业,2016,37(6):242-246
- FU Sha-lu, WU Tian-tian, WU Chun-hua, et al. Antioxidant and antibacterial mechanisms of plant polyphenols and application in food industry [J]. The Food Industry, 2016, 37(6): 242-246
- [22] 殷朝敏,范秀芝,樊喆,等.14种侧耳属食用菌干品挥发性香味成分分析[J].食品科学,2018,39(16):240-246
- YIN Chao-min, FAN Xiu-zhi, FAN Zhe, et al. Analysis of volatile flavor compounds in different *Pleurotus* species using HS-SPME-GC-MS [J]. Food Science, 2018, 39(16): 240-246
- [23] 孙宝国.食用调香术[M].第二版.北京:化学工业出版社,1994
- SUN Bao-guo. Molecular Quantitative Genetics [M]. Beijing: China Agriculture Press, 1994
- [24] L.J.Van Germert, Zeist. Complications of Odour Threshold Values in Air, Water and Other Media [M]. Edition 2003, Oliemans Punter & Parters BV, the Netherlands, 2003
- [25] 刘春泉,卓成龙,李大婧,等.速冻加工过程中慈姑挥发性风味成分分析[J].食品科学,2015,36(2):137-141
- LIU Chun-quan, ZHUO Cheng-long, LI Da-jing, et al. Analysis of volatile flavor compounds in arrowhead during freezing process [J]. Food Science, 2015, 36(2): 137-141
- [26] 石华治,王娟,刘玉平,等.潮汕牛肉丸煮制前后关键性香气成分对比分析[J].食品科学技术学报,2018,36(5):44-50
- SHI Hua-zhi, WANG Juan, LIU Yu-ping, et al. Comparative analysis of key odorants in chaoshan beef balls before and after boiling [J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 36(5): 44-50
- [27] 刘登勇,赵志南,吴金城,等.基于SPME-GC-MS分析熏制材料对熏鸡腿挥发性风味物质的影响[J].食品科学,2019,24: 220-227
- LIU Deng-yong, ZHAO Zhi-nan, WU Jin-cheng, et al. Effects of different smoked materials on volatile flavor compounds smoked chicken thighs [J]. Food Science, 2019, 24: 220-227
- [28] 丁浩宸,阮东娜,江银梅,等.高值海水鱼糜熟制后挥发性风味的分析及对比[J].食品与发酵工业,2015,41(8):163-169
- DING Hao-chen, RUAN Dong-na, JIANG Yin-mei, et al. Analysis and comparison of cooked high-value sea fish surimi volatile flavor [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(8): 163-169
- [29] 李楠.红香椿中特征性风味物质的鉴定及其在加工过程中的变化[D].天津:天津科技大学,2017
- LI Nan. Identification of *Toona sinensis* characteristic aroma and the change during the processing [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2017
- [30] Zhai X T, Granvogl M. Characterization of the key aroma compounds in two differently dried *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. by means of the molecular sensory science concept [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019
- [31] 李聚英,王军,戴蕴青,等.香椿特征香气组分及其在贮藏中变化的研究[J].北京林业大学学报,2011,33(3):127-131
- LI Ju-ying, WANG Jun, DAI Yun-qing, et al. Composition of characteristic aroma of *Toona sinensis* and its change during storage [J]. Journal of Beijing Forestry University, 2011, 33(3): 127-131
- [32] Yang W X, Cadwallader K R, Liu Y P, et al. Characterization of typical potent odorants in raw and cooked *Toona sinensis* (A. Juss.) M. Roem. by instrumental-sensory analysis techniques [J]. Food Chemistry, 2019, 282, 153-163

(上接第241页)

- [25] 周杨,张慧慧,郑建仙.响应面法优化抗麻糬老化改良剂的试验研究[J].中国食品添加剂,2013,5:142-149
- ZHOU Yang, ZHANG Hui-hui, ZHENG Jian-xian. Study on optimization of the anti-aging additives for mochi by response surface methodology [J]. China Food Additives, 2013, 5: 142-149
- [26] Peng B, Li Y, Ding S, et al. Characterization of textural, rheological, thermal, microstructural, and water mobility in wheat flour dough and bread affected by trehalose [J]. Food Chemistry, 2017, 233: 369-377