

气相色谱—离子迁移谱技术分析干燥方式对柠檬片挥发性物质的影响

Effects of dehydration methods on the volatile components
of lemon slices with GC-IMS

蒋冰^{1,2} 丁胜华² 张达莉^{1,2}

JIANG Bing^{1,2} DING Sheng-hua² ZHANG Da-li^{1,2}

罗耀华^{1,2} 李湘^{1,2} 付复华²

LUO Yao-hua^{1,2} LI Xiang^{1,2} FU Fu-hua²

(1. 湖南大学研究生院隆平分院, 湖南 长沙 410125; 2. 湖南省农业科学院农产品加工研究所, 湖南 长沙 410125)

(1. Longping Branch Graduate School, Hunan University, Changsha, Hunan 410125, China; 2. Hunan Agricultural Product Processing Institute, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410125, China)

摘要:目的:为柠檬片干制过程的风味品质调控提供参考文献。方法:采用气相色谱—离子迁移谱(GC-IMS)技术,结合主成分分析(PCA),探究冷冻干燥(FD)、热风干燥(AD)、红外干燥(IRD)及真空干燥(VD)对柠檬片挥发性物质含量的影响。结果:鲜柠檬与FD处理、AD处理、IRD处理、VD处理的柠檬片中均检出了72种挥发性物质,在各处理的柠檬片中含量不同,对柠檬片风味产生了影响,包括20种萜烯类物质、16种酯类物质、13种醛类物质、13种醇类物质、7种酮类物质、2种酸类物质和1种呋喃类物质。与鲜柠檬相比,4种干燥方式处理后,柠檬片中标志挥发性醇类和酯类物质含量下降,醛类物质含量上升,而萜烯类物质含量较为稳定。指纹谱图结果表明IRD和AD处理的柠檬片对于丁酸乙酯、乙酸甲酯保留效果较好,糠醛和己醛含量有所上升,PCA结果表明鲜柠檬片与干制样品具有明显差异,热图聚类表明IRD与AD、VD处理效果较为相似。结论:相比其他干燥方式,IRD处理对柠檬片的标志性酯类物质的保留效果更佳,高于其他处理组11%~27%,同时标志挥发性醛类物质含量增加较多,与鲜柠檬相比增加了53%,对其风味具有积极影响。

关键词:柠檬;气相色谱—离子迁移谱;挥发性物质;主成分分析;萜烯

Abstract: **Objective:** In order to investigate the effects of freeze drying (FD), air drying (AD), infrared drying (IRD) and vacuum drying (VD) on volatile components content of lemon slices. **Methods:** Gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS) was used in this study, and the principal components analysis was performed to analyze the volatile components of lemon slices exposed to different drying methods. **Results:** 72 kinds of volatile components were detected in fresh lemon slices treated with FD, AD, IRD and VD, and their contents were different in the slices treated with FD, AD, IRD and VD, which influenced the flavor of lemon slices, including 20 terpenes, 16 esters, 13 aldehydes, 13 alcohols, 7 ketones, 2 acids and 1 furan. Comparing with fresh lemon (Control), and treating with 4 kinds of drying methods, the contents of volatile alcohols and esters decreased, the contents of aldehydes increased, while the contents of terpenes remained stable. The results of fingerprint spectra showed that IRD and AD treatments had better retention effect on ethyl butyrate and methyl acetate, and the contents of furfural and hexal increased. PCA results showed that fresh lemon slices were significantly different from dry lemon slices, and heat map clustering showed that IRD treatment was similar to AD and VD treatment. **Conclusion:** Compared with other drying methods, IRD treatment had a better retention effect on the ester volatile components of lemon slices, which is 11%~27% higher than other treatments. Meanwhile, the content of marker volatile aldehydes increased more, which is 53% higher than that of fresh lemon, which has a positive effect on the flavor of lemon slices.

基金项目:湖南省农业科技创新资金项目(编号:2021CX05);湖南省长沙市杰出创新青年培养计划(编号:KQ1905025);湖南省现代农业(水果)产业技术体系柑橘产后处理与深加工岗位项目

作者简介:蒋冰,女,湖南大学在读硕士研究生。

通信作者:丁胜华(1985—),男,湖南省农业科学院副研究员,博士。E-mail: shhding@hotmail.com

收稿日期:2022-02-28

This study will provide a reference for flavor quality control of lemon slices during drying process.

Keywords: lemon; gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS); volatile components; principal components analysis (PCA); terpene

柠檬(*Citrus limon* (L.) Burm. f.)为属芸香科柑橘属常绿小乔木,主要分布于东南亚、西欧、美国和中国等。据美国农业部统计^[1],2020 年全球柠檬产量约 840 万 t,其中鲜销量 645 万 t,进出口量达 434 万 t,加工量 186 万 t。柠檬富含维生素 C、维生素 B、核黄素和矿物质等,具有预防癌症和心血管疾病等多种非传染性疾病的功效特性^[2]。鲜柠檬水分含量较高,不易保藏。干制可以使果蔬保持低水分,防止微生物生长,降低相关酶活性,实现长期贮藏^[3]。王海鸥等^[4]研究了真空冻结冷冻干燥、冷冻干燥、热风干燥 3 种方式对柠檬片干燥特性及品质的影响,结果表明真空冻结冷冻干燥是高附加值柠檬片的首选干燥方法。杜腾飞等^[5]比较了真空远红外干燥、热风干燥和真空冷冻干燥制备柠檬片的相关品质,研究表明真空远红外干燥和真空冷冻干燥对品质保留均有良好效果。高炜等^[6]采用冷冻干燥、热风干燥、红外干燥及真空干燥对柠檬片进行干制,探究分析多酚含量及抗氧化能力,结果表明冷冻干燥处理组与热风干燥处理组柠檬游离态和总酚含量接近,柠檬中主要酚类物质是类黄酮。周琦等^[7]研究表明微波功率 1.01 kW、真空度 72.4 kPa、柠檬片厚度 4 mm 条件下能较好地保持柠檬干的内外品质。王忠合等^[8]采用超声波预处理柠檬片,研究超声辅助热风干燥的动力学,通过多指标证明超声预处理后热风干燥与空白组和热烫组相比,干燥速率增加,且能降低干燥过程维生素 C 的损失。

果蔬风味物质主要包括挥发性物质和非挥发性物质,前者决定果蔬特征香气,并为后者合成提供前体物质^[9]。前人^{[10][17-18][11]}通过 GC-MS 分析柠檬中挥发性物质组成,发现柠檬片中萜烯类化合物占据主导地位,主要烯烃为 *D*-柠檬烯、蒎品烯、 β -蒎烯,主要醛类化合物为柠檬醛、壬醛、癸醛、己醛,主要醇类化合物为 α -松油醇、橙花醇、4-萜烯醇、芳樟醇、香叶醇,主要酯类化合物为乙酸橙花酯。此外,柠檬果皮中的挥发性物质种类多于果肉中的挥发性物质,主要香气成分源自果皮^[12]。气相-离子迁移谱(GC-IMS)技术与顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术、电子鼻(E-nose)技术相比,具有检测浓度低、响应速度快等优点,已被广泛应用于多类果蔬的检测中^[13-15]。然而,利用 GC-IMS 技术对不同干燥方式柠檬片中挥发性物质进行定性分析还鲜有报道。研究拟以尤力克柠檬为原料,采用气相-离子迁移谱(GC-IMS)结合主成分分析(PCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA),研究 4 种干燥方式对柠檬挥发

性物质的影响,以期对柠檬干制方法的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料

柠檬:尤力克,原产地四川省安岳县,选择形状规则大小均一,无伤痕和无虫眼的柠檬作为试验原料。

1.2 主要仪器与设备

精密分析天平:BSA124S 型,广州市授科仪器科技有限公司;

风味分析仪:FlavourSpec® 型,配有 Vocal 软件和 IMS、NTST 数据库,德国 G.A.S 公司;

多功能切片机:mkd-p-1600a 型,北京美科达科技公司;

冷冻干燥机:LJGJ-25C 型,北京四环福瑞科仪科技发展有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9053A 型,上海精宏实验设备有限公司;

红外烘干箱:SAK-505 型,江苏泰州圣泰科红外科技有限公司;

真空干燥箱:ZF-6050 型,上海捷呈实验仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 原料预处理 选择质量形状相近的柠檬,清洗表面杂质。采用多功能切片机将柠檬切分成 3 mm 厚度的切片,选取大小均一、厚度均匀的柠檬片,收集备用。

1.3.2 柠檬片干燥 将 4 份质量相近的柠檬片分别通过 4 种干燥方式进行干燥,终点为柠檬片质量达到恒重。干制方法参照文献^[10]^[10]进行修改。

(1) 冷冻干燥(FD):冷阱温度降至-50℃以下,物料温度降至-30℃以下,预冻 24 h,升温速率保持为 4℃/2 h,4 层冻干面积均为 0.25 m²,真空度低于 30 Pa。

(2) 热风干燥(AD):温度恒定 60℃,风速恒定 1 m/s,箱容积 400 mm×400 mm×300 mm。

(3) 红外干燥(IRD):温度恒定 60℃,风速恒定 1 m/s,加热管功率 225 W,箱容积 400 mm×400 mm×200 mm。

(4) 真空干燥(VD):温度恒定 60℃,箱容积 415 mm×370 mm×345 mm,真空度保持为 1 kPa。

收集干制柠檬片于避光密封袋中保存备用。

1.3.3 GC-IMS 分析条件 将干燥样品粉碎,称取 0.2 g 样品(鲜柠檬切片,取 2 g,含水率 90%),置于 20 mL 顶空瓶中,40℃平衡 15 min 后进样。检测条件根据文献^[13]修改如下:色谱柱 MXT-5(15 m×0.53 mm×1 μm),色谱柱温度 60℃,IMS 温度 45℃,进样针温度 65℃,载气/漂移气均为 N₂,进样体积 200 μL,分析时间 20 min。漂移气流量 150 mL/min;载气流量,0~2 min 时为 2 mL/min,2~20 min 时由 2 mL/min 逐步提升至

100 mL/min。试验重复 3 次。

1.4 数据处理

使用 GC-IMS 仪器配套 VOCal 软件查看数据的定性和分析谱图,使用软件内置的 IMS 数据库和 NIST 数据库进行物质的定性分析;使用 Reporter 插件进行二维和三维谱图的差异对比,Gallery Plot 插件用于比较挥发性有机物含量在不同样品间的差异,Dynamic PCA 插件则用于主成分分析及其图表的绘制;利用 Origin 2018 软件中的 Heat map with dendrogram 插件绘制聚类分析热图;采用 SIMCA 14.1 进行偏最小二乘判别分析(PLS-DA),PLS-DA 方法基于同时分解预测量矩阵 X 和类别矩阵 Y 提取因子,将因子依据相关性从大到小排列,最后通过交互验证确定隐变量个数,参与回归建模,是一种经典的多类别判别分析方法。

2 结果与分析

2.1 不同方式干燥柠檬片的挥发性物质定性分析

基于 GC×IMS 文库 5 种处理方式的柠檬片均被鉴定出 72 种挥发性物质(图 1),且检出成分相同,具体包括 20 种萜烯类物质、16 种酯类物质、13 种醛类物质、13 种醇类物质、7 种酮类物质、2 种酸类物质和 1 种呋喃类物质(表 1)。此外,5 个处理组样品中还检出了 12 种未被定性的挥发性物质。由图 1 可知,在保留时间为 100~600 s 时共出现了 61 个信号峰,主要包括 20 种萜烯类物质、14 种酯类物质、10 种醛类物质、9 种醇类物质、5 种酮类物质、2 种酸类物质和 1 种呋喃类物质;600~1 200 s 时出现了 9 个信号峰,主要包括 2 种酯类物质、2 种醛类物

质、4 种醇类物质和 1 种酮类物质。异松油烯、蒎品烯、 β -蒎烯、乙酸乙酯、壬醛、糠醇、3-羟基-2-丁酮等物质在迁移过程中还产生了二聚体或三聚体,其保留指数与保留时间非常接近,但迁移时间不同,新生成的二聚体质量大于单体,因此迁移时间增加^[15],生成的二聚体和三聚体信息可二次对挥发性物质定性,使定性结果更准确可靠。

2.2 不同方式干燥柠檬片挥发性物质的气相离子迁移谱图分析

从图 2 可直观看出,不同样品中的挥发性物质存在差异,如黄圈中的挥发性物质(α -松油醇)在鲜柠檬中含量较高,而在 4 种干制柠檬片中的对应的挥发性含量均降低;由于糠醛、己醛、 β -大马士酮等物质含量在图中差异较小,因此选取俯视图和差异图进一步进行差异对比。

由图 3 可知,4 种干燥方式处理后的样品中挥发性物质含量之间存在差异,且与鲜柠檬存在明显差异,如 IRD 和 AD 处理中糠醛、己醛的信号峰红色相较于其他处理颜色更深,说明此物质在 IRD 和 AD 处理后的柠檬片中含量更高;IRD 和 VD 处理中 β -大马士酮的信号峰红色相较于其他处理颜色更深,说明此物质在 IRD 和 VD 处理后的柠檬片中含量更高。

2.3 不同方式干燥柠檬片挥发性物质的指纹图谱对比

由图 4 可知,20 种萜烯类物质(A 区域)在干燥过程中含量变化相对稳定,鲜柠檬和柠檬片均具有柑橘清香,何朝飞等^[16]研究表明萜烯类物质是柑橘类水果主要的香气成分。柠檬烯、 β -蒎烯、月桂烯和异松油烯等是柑橘的主要香气成分,在 5 种样品中均有检出,说明干制不会影

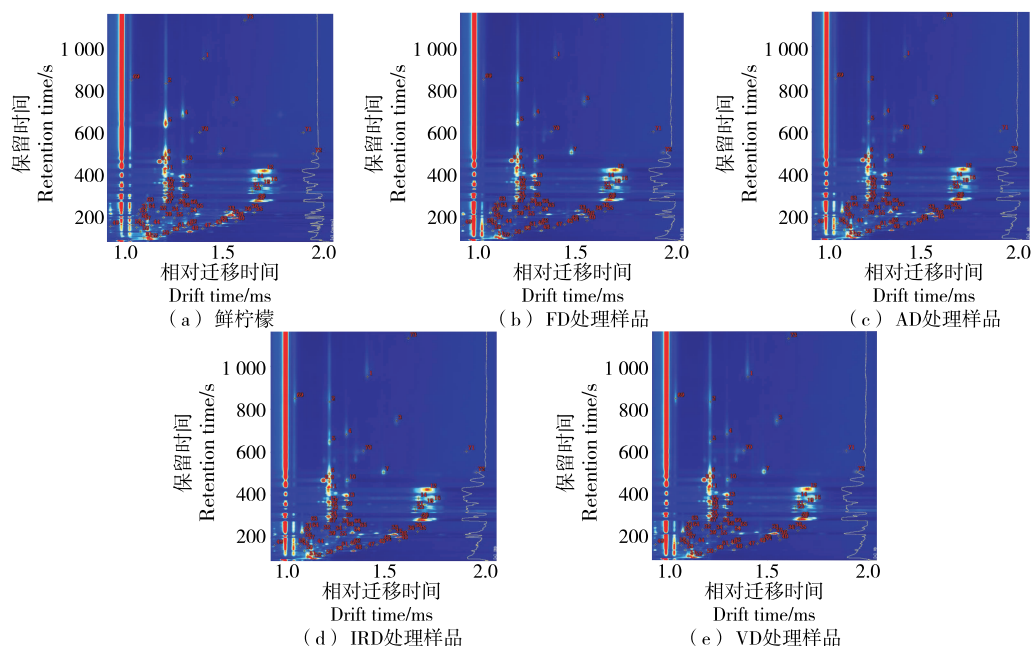


图 1 不同方式干燥柠檬片的挥发性物质离子迁移谱

Figure 1 IMS qualitative analysis of volatile components of lemon slices by different drying methods

表 1 柠檬挥发性物质定性结果[†]
Table 1 Qualitative results of volatile components in lemon

类别	化合物名称	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	迁移情况编号
萜烯类	异松油烯(M)	1 080.5	465.502	1.214 68	9
	异松油烯(D)	1 082.6	468.531	1.305 31	10
	萜品烯(M)	1 051.5	423.856	1.213 06	11
	萜品烯(D)	1 052.5	425.371	1.703 48	12
	双戊烯(M)	1 024.0	384.482	1.300 46	13
	双戊烯(D)	1 024.0	384.482	1.656 54	14
	α -萜品烯(M)	1 012.4	367.823	1.213 06	15
	α -萜品烯(D)	1 013.5	369.338	1.724 52	16
	α -水芹烯(M)	1 004.0	355.703	1.218 97	17
	α -水芹烯(D)	1 004.7	356.697	1.687 91	18
	月桂烯(M)	995.1	343.770	1.213 36	19
	月桂烯(D)	994.0	342.776	1.290 58	20
	月桂烯(T)	994.0	342.776	1.638 77	21
	β -蒎烯(M)	974.0	325.871	1.218 97	22
	β -蒎烯(D)	975.2	326.865	1.642 98	23
	茨烯	944.0	300.513	1.213 36	24
	α -蒎烯(M)	932.8	291.067	1.290 58	25
	α -蒎烯(D)	931.7	290.072	1.665 44	26
	三环烯(M)	919.9	280.128	1.217 57	27
	三环烯(D)	921.7	281.620	1.659 83	28
酯类	苯乙酸乙酯	1 231.6	682.488	1.300 86	4
	丁酸丙酯	900.5	263.721	1.270 92	29
	γ -丁内酯	865.3	242.702	1.091 62	31
	2-甲基丁酸乙酯(M)	840.3	229.707	1.240 07	34
	2-甲基丁酸乙酯(D)	841.5	230.311	1.652 41	35
	乳酸乙酯	814.1	216.108	1.534 60	37
	丁酸乙酯(D)	792.0	204.624	1.558 16	38
	丁酸乙酯(M)	791.5	204.322	1.207 08	39
	异丁酸乙酯	748.2	185.888	1.562 87	40
	丙酸乙酯(D)	705.1	168.360	1.452 13	43
	丙酸乙酯(M)	706.6	168.965	1.149 35	44
	乙酸乙酯(D)	610.0	140.860	1.335 50	48
	乙酸乙酯(M)	606.5	139.953	1.093 98	59
	乙酸甲酯	523.0	117.893	1.191 76	50
	乙酸异戊酯	875.8	248.141	1.295 14	68
	癸酸乙酯	1 543.2	1 129.861	1.606 97	73
醛类	癸醛	1 274.8	744.583	1.548 29	3
	壬醛(M)	1 109.0	506.391	1.484 97	7
	壬醛(D)	1 107.2	503.944	1.941 66	72
	(E)-2-己烯醛(M)	846.7	233.031	1.181 16	32
	(E)-2-己烯醛(D)	847.3	233.333	1.515 75	33
	异戊醛	661.5	154.459	1.399 11	47

续表 1

类别	化合物名称	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	迁移情况编号
醛类	糠醛(M)	826.9	222.756	1.083 38	53
	糠醛(D)	828.1	223.361	1.330 78	54
	己醛	790.9	204.020	1.261 27	55
	3-甲基-2-丁烯醛	777.9	197.976	1.090 45	56
	(E)-2-戊烯醛	748.2	185.888	1.104 58	57
	庚醛	899.6	262.949	1.331 85	66
	柠檬醛	1 347.8	849.275	1.048 26	69
醇类	香叶醇	1 336.8	833.463	1.219 01	2
	α -松油醇	1 207.0	647.180	1.220 87	5
	芳樟醇	1 104.2	499.576	1.216 30	6
	正己醇	865.9	243.004	1.631 20	30
	3-甲基-1-戊醇	841.5	230.311	1.595 86	36
	异戊醇	728.2	177.728	1.483 94	41
	2-甲基丁醇	748.9	186.190	1.476 87	42
	1-戊烯-3-醇	697.7	165.338	0.947 89	49
	乙醇	471.5	104.293	1.137 57	52
	糠醇(M)	867.1	243.608	1.124 62	64
	糠醇(D)	866.5	243.306	1.360 27	65
	异胡薄荷醇(M)	1 177.8	605.294	1.384 55	70
	异胡薄荷醇(D)	1 176.3	603.066	1.892 94	71
	β -大马士酮	1 419.0	951.564	1.405 04	1
	苯乙酮	1 081.5	467.017	1.187 16	8
酮类	1-戊烯-3-酮(M)	683.2	160.201	1.076 31	45
	1-戊烯-3-酮(D)	685.5	160.805	1.310 76	46
	3-羟基-2-丁酮(M)	710.3	170.476	1.057 46	58
	3-羟基-2-丁酮(D)	709.6	170.173	1.328 30	62
	2-丁酮	590.5	135.722	1.243 04	60
酸类	丙酸	663.7	155.063	1.267 90	61
	正戊酸	902.8	265.669	1.209 88	67
呋喃类	2-乙酰基呋喃	911.4	272.922	1.117 51	63

† M 表示挥发性物质单体,D 表示挥发性物质二聚体,T 表示挥发性物质三聚体。

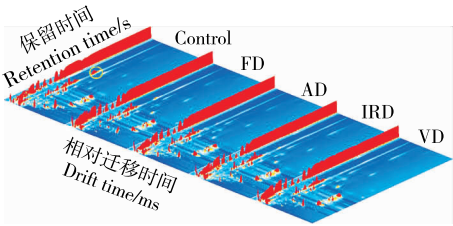
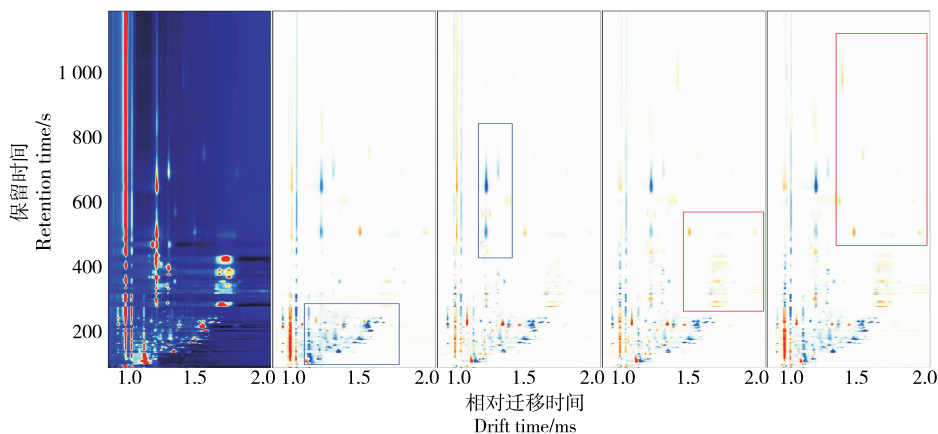


图 2 不同方式干燥柠檬片的 GC-IMS 三维谱图

Figure 2 Three dimensional GC-IMS spectra of lemon slices by different drying methods

响柠檬片的主要香气组分^[17],其主要香气成分由基因型决定,与品种相关^[18]。试验选用原料均为尤力克柠檬,各

处理后的柠檬片香气成分一致,离子迁移图(图 1)也验证了这点。在干燥处理后,柠檬中的主要醇类物质和酯类物质,包括 α -松油醇、芳樟醇、正己醇、3-甲基-1-戊醇、异戊醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊烯-3-醇、乙醇和苯乙酸乙酯、丁酸丙酯、2-甲基丁酸乙酯、丁酸乙酯、乳酸乙酯、异丁酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯(B 区域),其含量较鲜柠檬均下降。与其他 2 种干燥方式相比,IRD 和 AD 处理更好地保留了丁酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯等物质,这可能是由于冷冻干燥和真空干燥处理均在低真空环境进行干燥,导致酯类物质逸出。丁酸乙酯和丙酸乙酯具有甜果香味,乙酸甲酯具有香料气味,说明 IRD 和 AD 处理可保留鲜柠檬中果香味挥发性物质。挥发性醇主要是由



红色代表该物质在此样品中含量比对照组高,如图中红色方框区域;蓝色代表该物质在此样品中含量比对照组低,如图中蓝色方框区域;颜色越深,说明含量差异越大

图3 不同方式干燥柠檬片的 GC-IMS 差异图

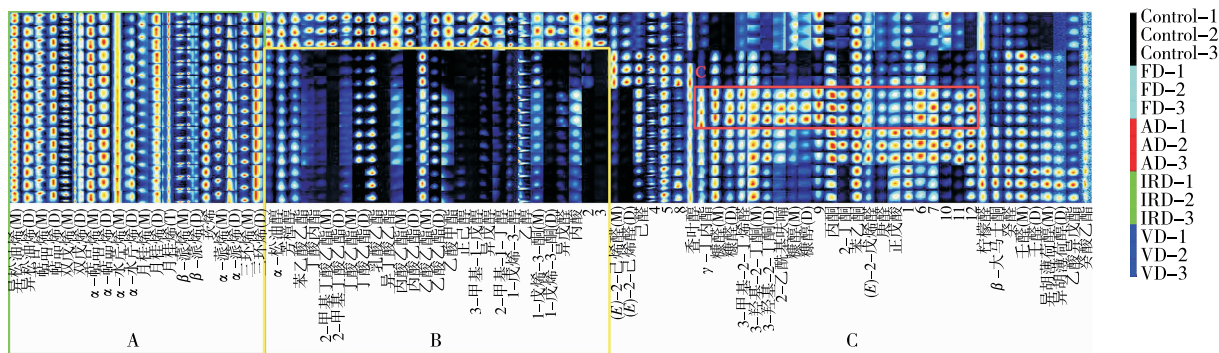
Figure 3 Two dimensional GC-IMS spectra of lemon slices by different drying methods

乙醇脱氢酶的作用产生,在高温条件下相关酶钝化或失活,而造成醇类物质的损失^[9]。 α -松油醇是柠檬烯的降解产物,超过一定含量就会产生腐败味^[19],鲜柠檬中 α -松油醇含量较高,4种干燥方式均显著降低了其含量,说明干制能抑制柠檬腐败味的产生,达到贮藏的目的。与鲜柠檬相比,FD处理后 *E*-2-己烯醛、己醛、香叶醇等物质含量上升,香叶醇呈玫瑰和天竺葵香味,是柑橘水果重要的香气成分;AD处理后 γ -丁内酯、糠醛、3-甲基-2-丁烯醛、3-羟基-2-丁酮、2-乙酰基呋喃、糠醇等物质含量上升(C区域),2-乙酰基呋喃和糠醇呈现甜的焦糖风味^[19],热风干燥后的柠檬片呈现烤制风味;IRD处理后苯乙酮、*E*-2-戊烯醛、庚醛、戊酸等物质含量上升,苯乙酮、糠醛、己醛呈烤制香味,说明IRD柠檬片与鲜柠檬相比,烤制香味更为浓郁,可能与红外加热有关;VD处理后柠檬醛、 β -大马士酮、癸醛、壬醛、异胡薄荷醇、乙酸异戊酯、癸酸乙酯等物质含量上升,柠檬醛是柠檬香气的主要成分,说明VD

可保留部分鲜柠檬香气成分。己醛、癸醛是鉴定橙皮油的一个标准,在5种样品中均检出^[16]。除FD处理外,其余3种干燥后的柠檬片均为橙色,这是因为在加热过程中,水分大量损失,柠檬表皮皱缩,美拉德反应使柠檬颜色由黄变橙^[20]。鲜柠檬挥发性物质以萜烯类、酯类和醇类为主,干制后的柠檬片挥发性物质以萜烯类、醛类为主。

2.4 不同方式干燥柠檬片挥发性物质的主成分分析

如图5所示,PC1和PC2分别为53.6%和19.4%,总和为73%,能够解释样品的总体变异^[21]。鲜柠檬单独位于第一象限,不同方式干燥柠檬片均位于第二、三象限,AD和IRD处理与鲜柠檬距离较近,可能是因为热风处理相较其他方式对鲜柠檬中的丁酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸等物质保留率较高;AD处理与IRD处理、VD处理较为相似,而与FD处理差异较大,这是由于前3种方式均采用了60℃热加工处理,经热干燥处理的样品风味较为接近。通过计算每两个样本之间的欧几里得距离,得到不



A为不同方式干燥柠檬片挥发性萜烯类物质;B为干燥处理后柠檬片含量下降的挥发性物质;C为AD处理后柠檬片含量上升的挥发性物质;每一列代表同一挥发性物质在不同样品中的信号峰,红色越深,含量越高,数字编号的是未鉴别的峰

图4 不同方式干燥柠檬片挥发性物质的 Gallery 指纹谱图

Figure 4 Gallery fingerprint of volatile components of lemon slices by different drying methods

同干燥方式处理的柠檬样品的最近邻—欧氏距离图(见图 6)。结果表明,5 种样品之间可明显区分,IRD 处理和 AD 处理距离最近,相似度最高,因为两种干燥方式处理后的柠檬片中己醛、糠醛及部分未鉴别物质含量均有增加,与指纹谱图和 PCA 结果一致。

2.5 不同方式干燥柠檬片挥发性物质的 PLS-DA 分析

经 PLS-DA 分析,模型的 $R^2 X=0.952$ 、 $R^2 Y=0.973$ 、 $Q^2=0.912$, $R^2 X$ 越接近 1 表明模型越稳定, $Q^2>0.5$ 表明预测率较高。图 7 是 PLS-DA 置换结果(置换验证次

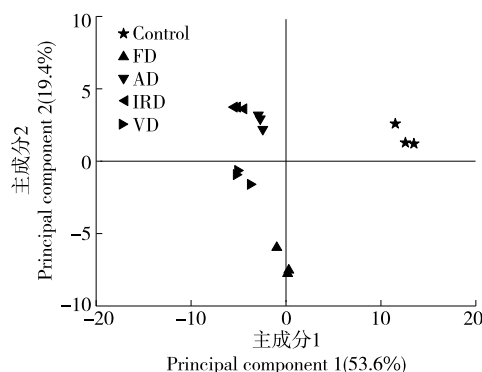


图 5 不同方式干燥柠檬片挥发性物质的主成分分析
Figure 5 PCA of volatile components of lemon slices by different drying methods

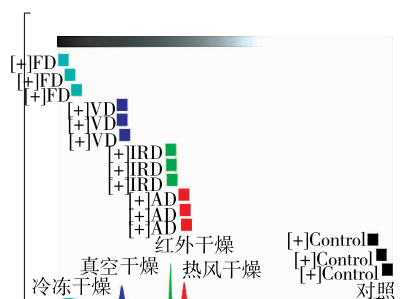


图 6 不同方式干燥柠檬片指纹图谱的相似度分析
Figure 6 Similarity analysis of fingerprint of lemon slices by different drying methods

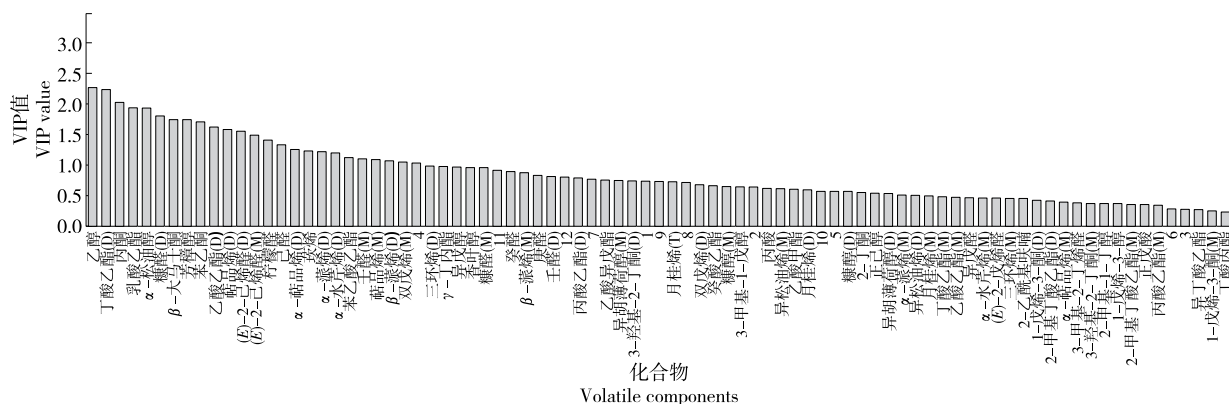


图 8 不同方式干燥柠檬片挥发性物质的 VIP 值分布
Figure 8 VIP distribution of volatile components of lemon slices by different drying methods

数 200 次), 右侧是 PLS-DA 原始值, 左侧为 PLS-DA 模拟值, 左侧的 R^2 和 Q^2 均比右侧低, 且 R^2 和 Q^2 的回归斜率大于 1, Q^2 的回归线截距为负值, 说明该模型稳定性良好, 具有较好的预测能力^[22-23]。

通过 GC-IMS 指纹图谱, 将不同干燥方式柠檬样品中的 72 种挥发性物质基于 PLS-DA 模型中的变量投影重要性(VIP)将每个变量的贡献进行量化, 筛选 VIP 值 >1 的挥发性物质作为潜在的特征性物质。如图 8 所示, 柠檬干燥过程中共有 23 种可鉴定特征挥发性物质(VIP >1), 包括乙醇、丁酸乙酯(D)、乳酸乙酯、 α -松油醇、糠醛(D)、 β -大马士酮、芳樟醇、苯乙酮、乙酸乙酯(D)、萜品烯(D)、E-2-乙 烯醛(M)、E-2-乙 烯醛(D)、柠檬醛、己醛、 α -萜品烯(D)、苧烯、 α -蒎烯(D)、 α -水芹烯(D)、苯乙酸乙酯、壬醛(M)、萜品烯(M)、 β -蒎烯(D)、双戊烯(M)。

通过模型筛选, 依据 VIP 值 >1 的 23 种挥发性物质的峰值强度绘制聚类热图, 如图 9 所示, 每个处理组 3 个平行都聚为一类, 平行性良好, 处理间可较好区分; IRD 处理和 VD 处理聚为第 I 类, AD 处理和 IRD、VD 处理聚为第 II 类, FD 处理和其他 3 种处理聚为第 III 类, 鲜柠檬与 4 种柠檬片聚为第 IV 类, 说明鲜柠檬与 4 种柠檬片差异最大。利用 GC-IMS 从柠檬中共检出 20 种萜烯类物质

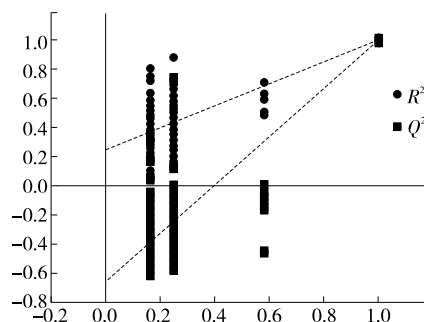


图 7 不同方式干燥柠檬片挥发性物质的 PLS-DA 拟合曲线
Figure 7 PLS-DA simulation of volatile components of lemon slices by different drying methods

(表 1),经 PLS-DA,8 种萜烯类物质是标志性挥发化合物,包括萜品烯(D)、 α -萜品烯(D)、茨烯、 α -蒎烯(D)、 α -水芹烯(D)、萜品烯(M)、 β -蒎烯(D)、双戊烯(D),经过 4 种干燥处理,柠檬片中萜烯类物质均有增加(表 2),萜烯类物质是植物精油的主要成分,具有抑菌效果^[15],说明干制可达到贮藏柠檬的目的;利用 GC-IMS 从柠檬中共检出 16 种酯类物质(表 1),经 PLS-DA,4 种酯类物质是标志性挥发化合物,包括丁酸乙酯(D)、乳酸乙酯、乙酸乙酯(D)、苯乙酸乙酯,经过 4 种干燥处理,柠檬片中酯类物质均有减少(表 2),但 IRD 和 AD 处理对于酯类物质保留效果较好,与指纹谱图(图 4)结果一致;利用 GC-IMS 从柠檬中共检出 13 种醛类物质(表 1),经 PLS-DA,6 种醛类物质是标志性挥发化合物,包括糠醛(D)、E-2-乙醛(M)、E-2-乙醛(D)、柠檬醛、己醛、壬醛(D),醛类物质对柠檬香气有贡献作用,总醛含量决定柠檬香气质量^[24],柠檬醛为呈味物质,糠醛、己醛、壬醛等醛类物质对柠檬片香气具有贡献作用,经过 4 种干燥处理,柠檬片中醛类

物质均有增加(表 2),4 种柠檬片的香气品质均得到提升,其中糠醛和己醛呈烤制香味,在 IRD 和 AD 处理中含量增加较多,说明这两种方式干制的柠檬片具有更明显的烤制香味;利用 GC-IMS 从柠檬中共检出 13 种醇类物质(表 1),经 PLS-DA,3 种醇类物质是标志性挥发化合物,包括乙醇、 α -松油醇、芳樟醇,经过 4 种干燥处理,柠檬片中醇类物质均有减少(表 2),但 IRD 处理可保留更多的醇类物质,可能是由于真空环境会造成醇类物质损失,且热风干燥强度较大时也会造成醇类物质损失;利用 GC-IMS 从柠檬中共检出 7 种酮类物质(表 1),经 PLS-DA,2 种酮类物质是标志性挥发化合物,包括 β -大马士酮、苯乙酮,经过 IRD 和 VD 处理后两种酮类物质均增加(表 2), β -大马士酮和苯乙酮均呈现花香味,说明 IRD 和 VD 处理赋予了柠檬片更浓郁的花香味。与前面结果有所不同的是,热图显示 IRD 与 VD 处理较为相近,但前两种处理效果仍与 AD 处理接近,说明 3 种处理方式存在共通之处,可能是由于使用了同一干燥温度。

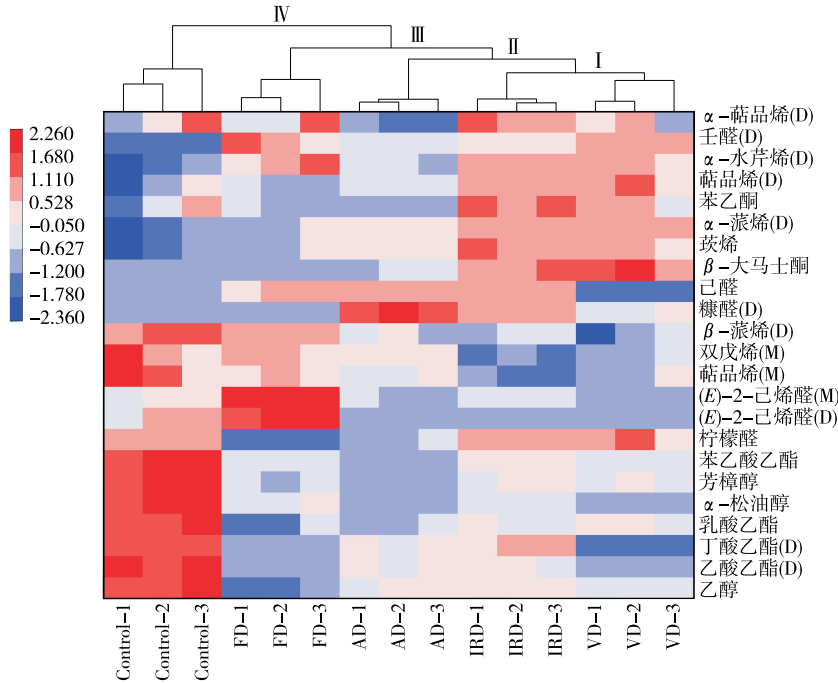


图 9 不同方式干燥柠檬片挥发性物质的聚类热图

Figure 9 Clustering heatmap of volatile components of lemon slices by different drying methods

表 2 柠檬中标志挥发性成分峰值强度[†]

Table 2 Peak intensities of volatile marker component in lemon mV

类别	对照	FD	AD	IRD	VD
萜烯类	46 079±3 124 ^e	48 005±2 196 ^c	47 697±610 ^d	49 615±674 ^a	49 228±1 721 ^b
酯类	18 299±631 ^a	5 251±1 421 ^e	8 151±543 ^c	10 307±593 ^b	7 016±624 ^d
醛类	4 320±416 ^e	6 805±596 ^a	6 129±365 ^c	6 616±186 ^b	5 520±477 ^d
醇类	32 189±1 721 ^a	16 311±771 ^e	17 816±570 ^d	20 660±534 ^b	17 845±618 ^c
酮类	6 927±742 ^c	6 853±204 ^d	6 806±194 ^e	8 900±345 ^a	8 624±658 ^b

[†] 同行小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

3 结论

采用气相色谱—离子迁移谱技术对比分析了鲜柠檬及 4 种干燥方式处理的柠檬片样品中挥发性物质的差异。5 种样品共检出并定性了 72 种挥发性物质,包括 20 种萜烯类物质、16 种酯类物质、13 种醛类物质、13 种醇类物质、7 种酮类物质、2 种酸类物质和 1 种呋喃类物质,其中多对成分为其单体及二聚体和三聚体,由此构建风味物质迁移指纹图谱。结果表明,标志挥发性萜烯类物质在干燥过程中较为稳定,但酯类和醇类物质含量相对下降,干燥后 4 种样品中的醛类物质有不同程度的上升;红外干燥与热风干燥和真空干燥效果的相似度较高,但红外干燥相对于其他处理方式效果较好,对标志挥发性酯类物质保留率高于其他处理组 11%~27%,同时标志挥发性醛类物质含量增加较多,与鲜柠檬相比增加了 53%,对其风味具有积极影响。

参考文献

- [1] United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service. Citrus: World Markets and Trade[EB/OL]. (2021-07-22)[2022-02-28]. <https://fas.usda.gov/report-release-announcement/citrus-world-markets-and-trade>.
- [2] RIKHOTSO Muriel Mbhoni, MAGWAZA Lembe Samukelo, TESFAY Samson Zeray, et al. Evaluating the efficacy of chitosan and CMC incorporated with moringa leaf extracts on reducing peteca spot incidence on 'Eureka' lemon[J]. Journal of Food Science and Technology, 2019, 56(11): 5 074-5 086.
- [3] ÖZCAN Mehmet Musa, GHAFOOR Kashif, AL JUHAIMI Fahad, et al. Influence of drying techniques on bioactive properties, phenolic compounds and fatty acid compositions of dried lemon and orange peel powders[J]. Journal of Food Science and Technology, 2021, 58: 147-158.
- [4] 王海鸥, 谢焕雄, 陈守江, 等. 不同干燥方式对柠檬片干燥特性及品质的影响[J]. 农业工程学报, 2017, 33(14): 292-299.
WANG Hai-ou, XIE Huan-xiong, CHEN Shou-jiang, et al. Effect of different drying methods on drying characteristics and qualities of lemon slices[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2017, 33(14): 292-299.
- [5] 杜腾飞, 赵丽娟, 王丹丹, 等. 柠檬片真空远红外干燥特性及对品质的影响[J]. 天津科技大学学报, 2019, 34(3): 22-26, 33.
DU Teng-fei, ZHAO Li-juan, WANG Dan-dan, et al. Drying characteristics and product quality of lemon slice under vacuum far-infrared drying [J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2019, 34(3): 22-26, 33.
- [6] 高伟, 张群, 王蓉蓉, 等. 干燥方式对柠檬片中游离态、结合态多酚及抗氧化特性的影响[J]. 中国食品学报, 2019, 19(6): 106-115.
GAO Wei, ZHANG Qun, WANG Rong-rong, et al. Impact of dehydration methods on the phenolic compounds and antioxidant activity of lemon slices[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(6): 106-115.
- [7] 周琦, 彭林, 陈厚荣. 响应面法优化柠檬片微波真空干燥工艺[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(4): 186-193.
ZHOU Qi, PEN Lin, CHEN Hou-rong. Optimization of microwave vacuum drying process for lemon slices by response surface methodology[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(4): 186-193.
- [8] 王忠合, 王军, 林倩仪. 超声辅助热风干燥柠檬片的动力学研究及其维生素 C 含量的变化[J]. 中国食品学报, 2020, 20(4): 187-196.
WANG Zhong-he, WANG Jun, LIN Qian-yi. Studies on kinetics of ultrasound-assisted hot air drying lemon slices and changes in vitamin C content[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(4): 187-196.
- [9] 张莉会, 廖李, 安可婧, 等. 干燥方式对果蔬风味物质影响研究进展[J]. 食品工业科技, 2018, 39(18): 315-319.
ZHANG Li-hui, LIAO Li, AN Ke-jing, et al. Research progress on influence of drying methods on flavor substance of fruits and vegetables[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(18): 315-319.
- [10] 马擎. 海南柠檬特色产品加工关键技术研发及应用[D]. 哈尔滨: 黑龙江东方学院, 2019.
MA Qin. Development and application of key technologies for processing Hainan lemon specialty products[D]. Harbin: East University of Heilongjiang, 2019.
- [11] 谢焕雄, 胡志超, 王海鸥, 等. 真空冷冻干燥对柠檬挥发性风味化合物保留的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(22): 282-290.
XIE Huan-xiong, HU Zhi-chao, WANG Hai-ou, et al. Effect of vacuum freeze-drying methods on retention of volatile flavor compounds of lemon[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(22): 282-290.
- [12] 庞雯辉, 赵希娟, 陈西, 等. 超高效液相色谱—四极杆—飞行时间高分辨质谱法快速筛查柠檬果实中的生物活性成分[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(4): 222-230, 235-237.
PANG Wen-hui, ZHAO Xi-juan, CHEN Xi, et al. Ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight high-resolution mass spectrometry method for rapid screening of bioactive compounds in lemon fruits[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(4): 222-230, 235-237.
- [13] GE Shuai, CHEN Yu-yu, DING Sheng-hua, et al. Changes in volatile flavor compounds of peppers during hot air drying process based on headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS)[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(7): 3 087-3 098.
- [14] QI He-ting, DING Sheng-hua, PAN Zhao-ping, et al. Characteristic volatile fingerprints and odor activity values in different citrus-tea by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Molecules, 2020, 25(24): 6 027.

(下转第 130 页)