

西洋参须固体饮料酶解法制备过程中 挥发性成分的变化研究

李亚杰^{1,2}, 郭盛源^{1,2}, 张卓^{2,3*}, 胡一晨¹, 秦培友², 任贵兴^{1,2,3*}

(1. 成都大学农业农村部杂粮加工重点实验室, 成都 610106; 2. 中国农业科学院作物科学研究所, 北京 100081; 3. 山西大学生命科学学院, 太原 030006)

摘要: **目的** 研究西洋参须固体饮料在制备过程中挥发性成分的变化, 解析西洋参须固体饮料的风味品质。**方法** 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法对西洋参须不同酶解加工阶段的挥发性成分进行检测, 利用主成分分析法分析不同加工阶段的挥发性成分特征差异。**结果** 从西洋参须不同酶解产物中共检测出 97 种挥发性物质, 主要是萜烯类、醇类、醛酮类、烷烃类、酯类、酚酸类、芳香族及杂环类化合物, 酶解处理降低了大部分挥发性物质的含量, 相对含量较大的挥发性成分有芳樟醇、柠檬烯、己酸、桉烯、(IS, 8 α)-十氢-1, 4 β -二甲基-7 β -异丙烯基-1-萘酚、 β -石竹烯、 β -红没药烯、十四烷、庚酸、橙花叔醇, 通过主成分分析可以显著区分不同酶解样品。**结论** 不同酶解处理后样品挥发性物质存在显著差异, 为西洋参须固体饮料的风味品质调控提供支撑。

关键词: 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 西洋参须; 酶解

Study on the changes of volatile components during the enzymatic preparation of *Panax quinquefolium* beard solid beverage

LI Ya-Jie^{1,2}, GUO Sheng-Yuan^{1,2}, ZHANG Zhuo^{2,3*}, HU Yi-Chen¹, QIN Pei-You², REN Gui-Xing^{1,2,3*}

(1. Key Laboratory of Minor Cereal Processing, Ministry Agriculture and Rural Affairs, Chengdu University, Chengdu 610106, China; 2. Institute of Crop Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 3. College of Life Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

ABSTRACT: Objective To study the changes of volatile components in the preparation of *Panax quinquefolium* beard solid beverage, and analyze the flavor quality of *Panax quinquefolium* beard solid beverage. **Method** The volatile components of *Panax quinquefolium* in different enzymatic hydrolysis processing stages were detected by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, and the characteristics of volatile components in different processing stages were analyzed by principal component analysis. **Results** A total of 97 kinds of volatile substances were detected from different enzymolysis products of *Panax quinquefolium*, mainly terpenes, alcohols, aldehydes and ketones, alkanes, esters, phenolic acids, aromatics and heterocyclic compounds. Enzymatic treatment reduced the content of most volatile substances, and the volatile components with relatively high content were

基金项目: 吉林省重大科技专项(20200504001YY)

Fund: Supported by the Major Science and Technology Project of Jilin Province (20200504001YY)

*通信作者: 张卓, 博士, 主要研究方向为天然产物化学结构修饰及活性评价。E-mail: 151859925@qq.com

任贵兴, 博士, 研究员, 主要研究方向为杂粮营养与功能。E-mail: renguixing@cdu.edu.cn

*Corresponding author: ZHANG Zhuo, Ph.D, College of Life Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China, E-mail: 151859925@qq.com
REN Gui-Xing, Ph.D, Professor, Chengdu University, Chengdu 610106, China. E-mail: renguixing@cdu.edu.cn

linalool, limonene, caproic acid, sabinene, (1S, 8 α)-decahydro-1,4 α β -dimethyl-7 β -isopropenyl-1-naphthol, β -caryophyllene, β -red myrrhene, tetradecane, heptanic acid, nerolidol could be clearly distinguished from different enzymolysis samples by principal component analysis. **Conclusion** There are significant differences in the volatile substances of samples treated with different enzymes, which provides support for flavor and quality control of *Panax quinquefolium*.

KEY WORDS: headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; *Panax quinquefolium* beard; enzymolysis

0 引言

西洋参(*Panax quinquefolium* L.), 又称花旗参, 为五加科人参属植物, 具有很高的营养价值和经济价值^[1]。西洋参原产于美国和加拿大等地区, 20 世纪 80 年代引入中国, 现主要种植在我国东北、华北、华中等地区。西洋参含有多种营养功能物质, 如皂苷、多糖、蛋白质等^[2], 具有抗肿瘤、抗疲劳、增强免疫等药理活性^[3-5]。近年来, 随着人们保健意识的不断增加, 西洋参及其加工制品的市场需求也逐渐增加。西洋参须是西洋参的地下部分, 也含有丰富的多糖等功效成分, 但目前对于西洋参须的利用率不高, 造成了资源的浪费。

西洋参具有抗疲劳功效, 同样地, 西洋参须也具有此功效, 如能将其加工成抗疲劳饮料, 则可为相关人群提供健康膳食新选择。当前, 有关西洋参饮料的研究开展较多, 但多数产品是以添加西洋参水提取物或醇提取物为功效成分, 并加入香精等成分调配制成, 导致其整体风味不佳, 健康效果差别较大^[6-8]。近年来, 酶解技术在饮料制备工艺上得到了较多的应用, 该技术既可实现营养和功能物质的保留, 还能增强最终产品的风味, 已在谷物饮料中得到了应用^[9]。目前还未有关于西洋参须饮料制备的报道, 同时西洋参酶解饮料的研究较少, 具有一定的研究价值。

已有研究证实, 酶解可促进醛类和酮类等挥发性物质的分解和释放^[10], 丰富产品的风味, 改善口感。食品的挥发性物质决定了其香气特征, 可对食品特征风味的形成产生至关重要的作用, 进而影响消费者对食品接受程度。顶空固相微萃取(headspace-solid phase microextraction, HS-SPME)技术是一种自动便捷、快速高效的样品预处理方法, 具有不需有机溶剂、安全环保等优点^[11]。近年来, HS-SPME-气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)已广泛地应用于食品和药品中挥发性成分的分析^[12-13]。

本研究拟以西洋参须为原料, 通过三步酶解法(纤维素酶和果胶酶、淀粉酶和麦芽糖酶、风味蛋白酶)加工制备抗疲劳饮料, 利用 HS-SPME-GC-MS 技术测定其挥发性成分, 并运用热图和主成分分析(principal component analysis, PCA)探索酶解过程中挥发性成分的变化规律, 以期为新西洋参固体饮料的开发提供理论基础。

1 材料与amp;方法

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 材料与试剂

西洋参须(辽宁抚顺)、食盐(市售)。

纤维素酶(100000 U/g)、果胶酶(100000 U/g)(宁波鼎元食品科技有限公司); α -淀粉酶(480 KNU/g)、麦芽糖酶(6400 MANU/g)、风味蛋白酶(500 LAPU/g)(诺维信投资有限公司); 重质碳酸钙、磷酸三钙(食品级, 河南万邦实业有限公司); 菜籽油(山东鲁花集团有限公司)。

1.1.2 试验仪器

FS-30C 超微粉碎机(济南飞驰机械设备有限公司); HJ-A6 恒温磁力搅拌水浴锅(常州迈科诺仪器有限公司); GYB40-10SX 高压均质机(上海东华均质机厂); IE-0486 气相色谱/质谱联用仪、Agilent 19091U-433 气相毛细管柱(美国安捷伦公司); DVB/CAR/PDMS 萃取针(美国 Supelco 公司); Agilent 19091U-433 气相毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m, 美国 Agilent 公司); BSA224S-CW 万分之一精密电子天平(德国赛多利科学仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 西洋参固体饮料的制备

以西洋参须为原料, 通过超微粉碎(重复 6 次)并过 120 目筛, 获得较细的粉末, 所得物料记为 M。以料液比 1:4 (g:mL, 下同)的料液比进行酶解, 酶解过程主要分为 3 步: (1)添加 4.5%的纤维素酶和果胶酶, 在 60 $^{\circ}$ C 下处理 2.25 h 以酶解纤维素和果胶, 破坏植物的细胞壁^[14], 经均质冻干后所得物料记为 E₁; (2)添加 5.5%的 α -淀粉酶和麦芽糖酶, 在 65 $^{\circ}$ C 下处理 2.25 h 以酶解淀粉^[9], 经均质冻干后所得物料记为 E₂; (3)添加 1%的风味蛋白酶, 在 55 $^{\circ}$ C 下酶解 1 h 去除部分苦味肽^[15], 经均质冻干后所得物料记为 E₃。3 步酶解之后, 加水调整料液比为 1:60, 按照总水量加入 0.5%菜籽油、0.1%稳定剂(碳酸钙、磷酸三钙)、0.1%食盐, 在 30 MPa 下均质 2 min, 随后在 60 MPa 下均质 2 min, 最后真空冷冻干燥, 即得到西洋参固体饮料。具体工艺流程如图 1 所示。

1.2.2 挥发性成分检测

(1)样品前处理

分别称取粉碎后的样品约 1.0 g, 置于 20 mL 固相微

萃取仪顶空瓶中, 利用 DVB/CAR/PDMS 萃取针在 60°C 顶空萃取 40 min, 取出萃取头, 插入气相色谱仪进样口进行热解析, 在 260°C 解析 20 s。

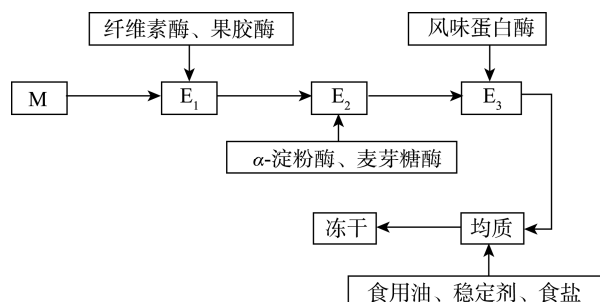


图 1 西洋参固体饮料制备工艺流程

Fig.1 Preparation process flow of *Panax quinquefolium* solid beverage

(2) GC 条件

色谱柱: Agilent 19091U-433 气相毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度为 260°C, 以氦气为载气, 流速为 1 mL/min, 程序升温: 初始温度 60°C, 保留 3 min, 以 2°C/min 的速度升温至 120°C, 而后以 10°C/min 的速度升温至 200°C, 最后以 15°C/min 的速度升温至 280°C。

(3) MS 条件

电子轰击离子源(electron impact ion source, EI), 离子源温度 230°C, 电子轰击能量 70 eV, 采集模式为全扫描, 质量扫描范围 m/z 20~600, 扫描速度 150 amu/s。

1.2.3 数据处理

总离子流图中的各峰使用 HPMSD 化学工作站进行处理, 通过 MS 解析以及与 NIST08.L 谱库进行对比, 鉴定各挥发性化学成分, 并根据峰面积归一化法计算各组分的相对含量。采用 TBtoolsv1.098689 软件对挥发性成分测定结果进行热图分析, 使用 Origin 2021 软件进行 PCA。

2 结果与分析

2.1 西洋参粉及不同酶解阶段的挥发性成分总体情况

采用 HS-SPME-GC-MS 检测西洋参须粉及其酶解过程中的挥发性成分, 鉴定出的挥发性成分见表 1。由表 1 可知共鉴定出 97 种挥发性成分, 可分为 8 大类, 包括萜烯类化合物 30 种、醇类化合物 20 种、醛酮类化合物 15 种、烷烃类化合物 10 种、酯化合物类 9 种、酚酸类化合物 8 种、芳香类化合物 3 种、杂环类 2 种。其中萜烯类化合物种类最多, 醇类化合物的相对含量最高。

表 1 不同样品挥发成分 HS-SPME-GC-MS 分析结果
Table 1 HS-SPME-GC-MS analysis results of volatile components in different samples

种类	保留时间/min	名称	分子式	相对含量/%			
				M	E ₁	E ₂	E ₃
萜烯类	4.234	α -侧柏烯	C ₁₅ H ₂₄	-	0.46±0.01	-	-
	5.795	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	2.15±0.02	5.99±0.25	4.84±0.00	1.20±0.02
	6.393	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0.65±0.01	1.60±0.01	3.59±0.12	0.42±0.01
	7.609	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	5.76±0.06	13.63±0.84	24.37±0.55	3.46±0.10
	8.911	α -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	-	0.37±0.01	0.78±0.02	-
	10.246	萜品油烯	C ₁₀ H ₁₆	-	0.31±0.02	0.40±0.02	-
	23.91	榄香烯异构体	C ₁₅ H ₂₄	0.25±0.01	-	0.07±0.02	0.13±0.01
	24.16	(-)- α -萜澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	0.58±0.00
	25.639	(-)- α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.12±0.01	0.05±0.01	0.11±0.01	0.28±0.02
	26.099	巴伦西亚橘烯	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	0.58±0.01
	27.723	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.08±0.01	-	-	0.23±0.01
	28.644	β -衣兰烯	C ₁₅ H ₂₄	0.41±0.00	0.06±0.01	0.15±0.02	0.34±0.01
	29.039	白菖烯	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	0.86±0.04
	29.222	β -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	2.41±0.09	0.41±0.03	0.92±0.06	1.84±0.04
	29.374	β -萜澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.22±0.02	0.05±0.01	0.13±0.02	0.30±0.01
	29.788	β -瑟林烯	C ₁₅ H ₂₄	0.04±0.01	-	-	-
	30.367	(-)- α -新丁香三环烯	C ₁₅ H ₂₄	0.10±0.01	0.05±0.00	0.08±0.01	0.75±0.01
	31.07	β -可巴烯	C ₁₅ H ₂₄	0.14±0.01	-	0.10±0.01	0.15±0.01
	31.465	α -律草烯	C ₁₅ H ₂₄	0.90±0.04	0.15±0.01	0.35±0.00	0.93±0.05
	31.721	(Z)- β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	1.01±0.04	0.63±0.03	1.31±0.00	10.07±0.29
	33.273	吉马烯-D	C ₁₅ H ₂₄	1.62±0.08	0.22±0.01	0.55±0.02	1.01±0.06
	33.503	β -广霍香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.07±0.00	-	-	0.09±0.01
	33.832	(Z)- α -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	-	-	-	0.29±0.02
	34.009	(-)- γ -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.18±0.02	-	-	-

表1(续)

种类	保留时间/min	名称	分子式	相对含量/%				
				M	E ₁	E ₂	E ₃	
萜烯类	34.008	β -红没药烯	C ₁₅ H ₂₄	0.11±0.01	0.05±0.01	0.18±0.01	1.65±0.05	
	34.312	γ -衣兰油烯	C ₁₅ H ₂₄	0.28±0.02	-	-	0.36±0.03	
	34.976	雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	0.11±0.01	0.05±0.01	0.12±0.00	0.74±0.01	
	37.264	金合欢烯环氧化物	C ₁₄ H ₂₂ O	-	-	-	0.23±0.01	
	38.763	β -愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.06±0.01	0.40±0.03	
	39.283	1-氧化双环外雪松烯	C ₁₅ H ₂₄ O	-	-	-	0.20±0.01	
	11.311	2-乙基己醇	C ₈ H ₁₈ O	0.21±0.01	0.10±0.01	0.51±0.02	0.20±0.00	
	12.567	顺式 1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.12±0.00	0.20±0.01	-	-	
	14.855	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	65.63±0.73	61.23±1.27	31.71±0.18	35.46±1.05	
	15.125	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	0.26±0.01	0.21±0.01	0.45±0.02	0.30±0.01	
醇类	16.552	1,5-己二烯-3-醇	C ₈ H ₁₀ O	0.27±0.01	0.16±0.01	0.39±0.01	-	
	17.637	马鞭烯醇	C ₁₀ H ₁₄ O	0.25±0.02	0.12±0.01	0.33±0.02	0.20±0.01	
	18.314	丙三醇	C ₃ H ₈ O ₃	0.63±0.00	1.25±0.06	1.90±0.05	0.66±0.03	
	19.465	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	0.16±0.00	0.13±0.01	0.17±0.00	0.85±0.02	
	21.326	桃金娘烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	-	-	-	0.43±0.01	
	36.363	葎澄茄醇	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.32±0.02	
	37.047	蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.16±0.01	
	37.343	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.06±0.01	0.03±0.01	0.07±0.02	1.14±0.05	
	37.882	(-)-蓝桉醇	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.79±0.03	
	37.922	桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	0.11±0.01	0.02±0.01	0.05±0.01	0.88±0.03	
	38.303	Epi- γ -桉叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.11±0.01	
	38.507	α -桉叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.37±0.01	
	38.862	(-)-葎澄茄醇	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.19±0.01	
	38.967	沉香螺醇	C ₁₅ H ₂₆ O	-	-	-	0.26±0.02	
	43.609	人参炔醇	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	0.08±0.00	0.08±0.01	0.19±0.02	2.00±0.10	
	44.905	人参环炔醇	C ₁₇ H ₂₄ O ₂	-	-	-	0.16±0.02	
	醛酮类	9.03	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	0.80±0.02	0.77±0.01	1.43±0.08	2.68±0.02
		14.178	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1.02±0.03	0.73±0.04	1.37±0.04	0.79±0.04
		15.421	(-)- α -侧柏酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.40±0.01	0.51±0.02	0.28±0.01	0.17±0.01
		16.611	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	-	-	-	0.28±0.02
17.177		香茅醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0.19±0.00	0.14±0.01	0.09±0.01	0.07±0.01	
20.017		癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.53±0.03	0.58±0.04	1.05±0.03	0.28±0.01	
20.622		香桃木醛	C ₁₀ H ₁₄ O	0.22±0.02	0.17±0.02	-	-	
23.528		马兜铃酮	C ₁₀ H ₁₄ O	-	-	0.11±0.00	0.10±0.00	
24.876		(E)-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0.17±0.02	0.11±0.01	0.25±0.02	0.04±0.01	
28.44		顺式-肉桂醛	C ₉ H ₈ O	0.24±0.01	0.16±0.01	0.23±0.01	0.06±0.01	
29.985		桃醛	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	-	-	-	0.34±0.01	
34.871		香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	0.05±0.00	0.05±0.00	0.07±0.02	0.18±0.01	
35.982		1,13-十四二烯-3-酮	C ₁₄ H ₂₄ O	-	-	0.04±0.00	0.06±0.01	
36.271		2-丁基-5-甲基-3-(2-甲基丙-2-烯基)环己酮	-	0.07±0.01	0.06±0.01	0.11±0.01	0.13±0.02	
烷烃类		36.738	香兰素	C ₈ H ₈ O ₃	0.28±0.01	0.21±0.01	0.48±0.01	0.26±0.01
	19.136	2,4,6-三甲基癸烷	C ₁₃ H ₂₈	-	-	0.16±0.01	0.05±0.01	
	20.563	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	0.14±0.01	0.09±0.01	0.48±0.01	0.44±0.01	
	24.666	3-甲基十三烷	C ₁₄ H ₃₀	0.20±0.01	0.18±0.01	0.42±0.00	0.19±0.01	
	26.474	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.84±0.03	0.40±0.03	1.08±0.06	1.15±0.04	
	29.525	壬基环戊烷	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-	0.03±0.00	0.08±0.02	-	
	32.306	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	0.47±0.02	0.06±0.01	0.17±0.01	0.27±0.02	
	35.272	3-甲基十五烷	C ₁₆ H ₃₄	0.14±0.00	0.10±0.01	0.21±0.01	0.38±0.01	
	36.074	正十六烷	C ₁₆ H ₃₄	0.20±0.01	0.09±0.01	0.19±0.00	0.30±0.00	
	42.643	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	0.07±0.01	-	-	-	
	43.399	二十二烷	C ₂₂ H ₄₆	0.04±0.00	-	-	-	

表1(续)

种类	保留时间/min	名称	分子式	相对含量/%			
				M	E ₁	E ₂	E ₃
	19.754	磷酸三乙酯	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	0.05±0.00	-	-	0.28±0.02
	20.313	丙烯酸异辛酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	0.17±0.00	0.12±0.01	0.41±0.03	0.54±0.01
	22.036	乙酸芳樟酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1.36±0.07	0.65±0.02	0.43±0.01	1.01±0.03
酯类	38.001	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇 二异丁酸酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	0.04±0.00	0.02±0.01	0.04±0.01	-
	41.781	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.11±0.01	0.08±0.01	0.09±0.00	0.27±0.01
	42.367	十六酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.05±0.01	0.02±0.01	-	0.03±0.00
	43.353	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.07±0.02	0.04±0.01	0.07±0.01	0.22±0.01
	43.767	油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.05±0.01	0.02±0.01	-	-
	43.800	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0.03±0.00	0.01±0.00	-	0.03±0.00
	13.724	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	3.24±0.16	1.77±0.08	5.80±0.28	3.63±0.03
	18.715	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.81±0.05	1.12±0.57	3.61±0.11	1.39±0.02
	20.267	山梨酸	C ₆ H ₈ O ₂	-	0.46±0.02	0.59±0.01	-
	24.436	辛酸	C ₂₁ H ₄₄ O ₇	0.38±0.02	0.57±0.01	1.06±0.02	0.95±0.01
酚酸类	30.130	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.13±0.01	0.33±0.02	0.79±0.05	0.18±0.01
	32.162	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.15±0.01	0.09±0.01	0.16±0.00	0.36±0.02
	37.862	2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	0.07±0.00	0.06±0.01	0.15±0.02	-
	38.421	(1S,8aα)-十氢-1,4aβ-二甲基 -7β-异丙烯基-1-萘酚	C ₁₅ H ₂₆ O	0.05±0.00	0.04±0.01	0.08±0.01	1.86±0.10
	25.297	1-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	0.07±0.01	0.05±0.01	0.12±0.01	0.14±0.02
芳香族 化合物	34.868	1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基 -1-(1-甲基乙基)萘	C ₁₅ H ₂₄	0.37±0.00	0.11±0.01	0.20±0.01	0.82±0.01
	35.910	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	0.11±0.02	0.05±0.01	0.05±0.00	0.05±0.01
杂环类	6.860	2-正戊基咪喃	C ₉ H ₁₄ O	-	-	-	0.25±0.01
	15.921	2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪	C ₉ H ₁₄ N ₂ O	-	-	-	0.19±0.01

注: -表示未检测出。

在西洋参须粉(M)中共检测出 69 种挥发性成分,可分为 7 大类。其中,醇类共 11 种占 67.78%,萜烯类化合物共 20 种占 16.61%,酚酸类共 7 种占 4.83%,醛酮类共 11 种占 3.97%,烷烃类共 8 种占 2.1%,酯类共 9 种占 1.97%,芳香族化合物共 3 种占 0.55%。在这 69 种化合物中, β -萜林烯、(-)- γ -榄香烯、二十一烷、二十二烷是 M 特有的挥发性成分,在不同酶解阶段(E₁-E₃)均未发现。焦玉凤^[6]、司雨等^[7]对国内外吉林、加拿大、美国西洋参测定挥发性化合物,发现柠檬烯、壬醛、 β -萜澄茄油烯、(Z)- β -金合欢烯、 β -广霍香烯、 β -红没药烯、桉油烯醇与本研究结果一致,除柠檬酸、壬醛外,本研究的相对含量较少,另外 CUI 等^[18]在西洋参根中检测出十三烷、十四烷、十五烷、正十六烷、橙花叔醇、桉油烯醇、棕榈酸甲酯、二十一烷、亚油酸甲酯、二十二烷、亚油酸乙酯等化合物。孟祥颖等^[19]发现西洋参花蕾中倍半萜类化合物含量较多,其中 β -金合欢烯的含量占总挥发油的 48.67%,同时林红强等^[20]研究也发现林下栽培西洋参和园地栽培西洋参挥发性成分均以倍半萜类化合物为主,其中(Z)-金合欢烯的含量最高。由此可知,不同品种、产地、年限的西洋参的不同部位挥发性成分存在一定的差别。

E₁ 中检测出 64 种挥发性物质,包括醇类共 11 种占 63.53%,萜烯类化合物共 16 种占 24.08%,酚酸类共 8 种占 4.44%,醛酮类共 11 种占 3.49%,烷烃类共 7 种占 0.95%,酯类共 8 种占 0.96%,芳香族化合物共 3 种占 0.21%。 α -侧柏烯是 E₁ 特有的挥发性成分。

E₂ 检测出 64 种挥发性成分,醇类共 10 种占 35.77%,萜烯类化合物共 18 种占 38.11%,酚酸类共 8 种占 12.24%,醛酮类共 12 种占 5.51%,烷烃类共 8 种占 2.79%,酯类共 5 种占 1.04%,芳香族化合物共 3 种占 0.55%。

E₃ 中检测出 82 种挥发性成分,醇类共 18 种占 44.48%,萜烯类化合物共 25 种占 27.09%,酚酸类 6 种占 8.37%,醛酮类共 14 种占 5.44%,烷烃类共 7 种占 2.78%,酯类共 7 种占 2.38%,芳香族化合物共 3 种占 1.01%,杂环类化合物共 2 种占 0.44%。2-正戊基咪喃、2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪、6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮、桃金娘烯醇、巴伦西亚橘烯、(-)- α -萜澄茄油烯、白昌烯、桃醛、(Z)- α -红没药烯、萜澄茄烯、金合欢烯环氧化物、(-)-蓝桉醇、Epi- γ -桉叶醇、 α -桉叶醇、(-)-萜澄茄醇、沉香螺醇、1-氧化二环外雪松烯、人参环氧烯醇为 E₃ 特有挥发性成分。

2.2 酶解对西洋参须粉挥发性物质及气味特性的影响

从图 2 中可以看出, E_1 处理后, 除萜烯类化合物含量增加外(主要是柠檬烯含量的增加), 其余 6 类化合物相对含量均呈降低的趋势, 表明此步酶解会导致西洋参须粉中大部分挥发性物质的损失; E_2 处理后, 除醇类化合物有所减少外(主要是芳樟醇含量降低), 其余 6 类化合物含量均呈上升趋势。芳樟醇具备醇和烯烃类化合物的特性, 容易被还原为烃类化合物, 其含量的降低可能是由于酶解处理促进了内部挥发性物质的释放。风味蛋白酶处理降低了萜烯类、酚酸类、醛酮类化合物含量, 提高了醇类、芳香族化合物、酯类化合物的含量, 而烷烃类化合物较上一步酶解无明显变化。此外, 杂环类化合物 2-正戊基呋喃和 2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪的产生, 可能是美拉德反应的结果^[21]。

醇类化合物是西洋参须酶解前后相对含量最多的挥发性物质, 其中芳樟醇的含量最多。该化合物是一种广泛应用于化妆品和家用产品中的香料, 具有花香味, 且有抗抑郁、抑菌、神经保护等作用^[22-24]。人参环氧炔醇是 E_3 中的产生的挥发性成分, 具有抗肿瘤作用^[25]。萜烯类化合物是西洋参须粉中种类最多的化合物, 主要包括桉烯、柠檬烯、 β -石竹烯、(Z)- β -金合欢烯等。其中, 柠檬烯的相对含量经前两步酶解后呈增加趋势, 但在 E_3 阶段开始降低。柠檬烯可赋予产品柠檬香气, 具有抑菌、抗氧化、抗肿瘤等药理活性^[26-27]。酶解处理增加了桉烯的相对含量, 随着酶解的进行, 含量逐渐降低, 最后低于原料中的含量, 桉烯是一种天然双环单萜类化合物, 被广泛应用于调味品、香水添加剂、化学品、高级生物燃料等方面具有灭害虫、消炎、抑制微生物生长等活性^[28]; 酶解虽然损失了部分 β -石竹烯, 但酶解过程呈增加的趋势, E_3 中 β -石竹烯含量为 1.84%, 相比原料的 2.41% 还是保留了大部分, β -石竹烯是一种天然双环单萜化合物, 被广泛应用于香料和食品中, 具有消炎、抗氧化、抗癌等作用^[29]。酚酸类化合物作为次生代谢产物, 广泛的应用于多种植物中, 己酸是主要的酚酸类化合物, 其含量在第二次酶解时最高为 5.80%, 在 E_3 中含量有所降低, 但相对于原料来说是增加的, 己酸作为食品香料应用在食品添加剂中, 具有抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的效果^[30]。醛类物质主要来源于原料中脂肪酸的氧化和蛋白质的 Strecker 降解反应, 酮类物质一般来源于脂肪氧化降解和氨基酸降解, 辛醛是主要的醛酮类物质, 其含量呈增加趋势, 在 E_3 中含量达到 2.68%, 是原料的 3.4 倍, 具有很强的水果香味, 具有较好的抑菌活性^[31]。烷烃类化合物主要是碳数 1~26 的脂肪烃化合物, 在产品的挥发性成分占比较少, 其中十四烷是相对含量较多的烷烃类化合物, 酶解处理显著增加了十四烷的含量; 酯类化合物是醇与羧基和氨基酸发生酯化反应的产物, 乙酸芳樟酯是主

要的酯类化合物, 酶解处理过程增加了其含量, 赋予产品花香、甜味和柠檬味, 具有抗炎、预防高血压相关的缺血性损伤等活性^[32-33]。本研究共检测出 3 种芳香族化合物, 也对饮料的风味产生了一定的影响, 分别是 1-甲基苯、1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)萘、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 酶解处理增加了 1-甲基苯、1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)萘的含量, E_3 中含量是 M 中的 2 倍, 相反 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚含量减少了一半, 而且 3 步酶解的含量相同。杂环类化合物是美拉德反应的结果, 只有风味蛋白酶处理后才产生了此类化合物, 分别是 2-正戊基呋喃和 2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪, 呋喃、吡嗪类化合物来源于氨基酸的分解以及与还原糖之间的美拉德反应, 2-正戊基呋喃具有类似火腿的香气, 2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪具有坚果香气^[21,34]。

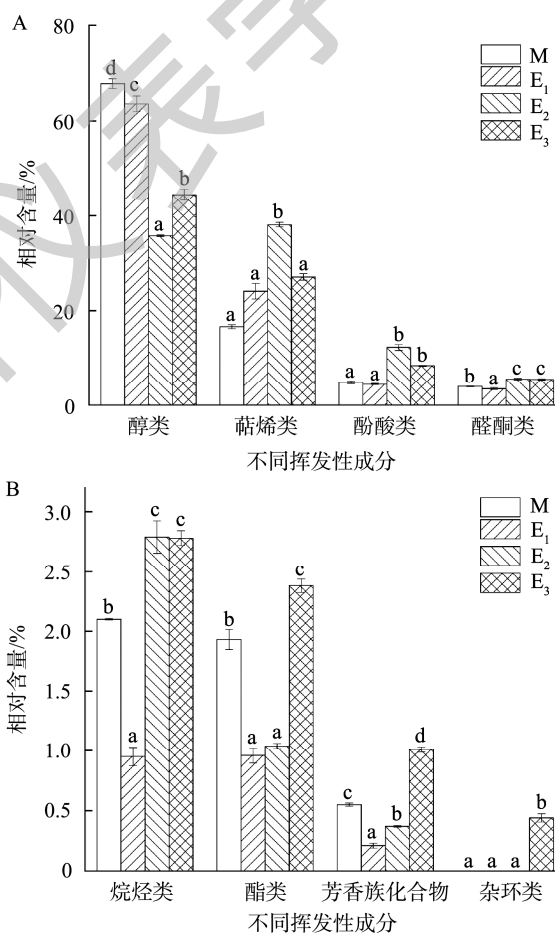


图 2 8 类挥发性成分相对含量比较
Fig.2 Relative content of eight kinds of volatile components

利用不同颜色深浅表示各挥发性化合物相对含量之间的差异, 得到挥发性成分的热图, 可更为直观地观察样品之间的挥发性成分特征差异。如图 3 所示, 红色越深, 表

明挥发性化合物的相对含量越大, 绿色越深, 相对含量越少。可直观的看出, 各酶解阶段挥发性物质存在较大的差异, 与 M 相比, E₁ 中挥发性成分的相对含量较少, 且挥发性成分种类也较少; 而在 E₂ 阶段, 大量红色图示表明淀粉酶处理促进了多种挥发性物质的释放; 同样地, E₃ 中也存在大量红色区域, 这些挥发性成分的相对含量比西洋参须粉及前两步酶解处理后的样品要高。

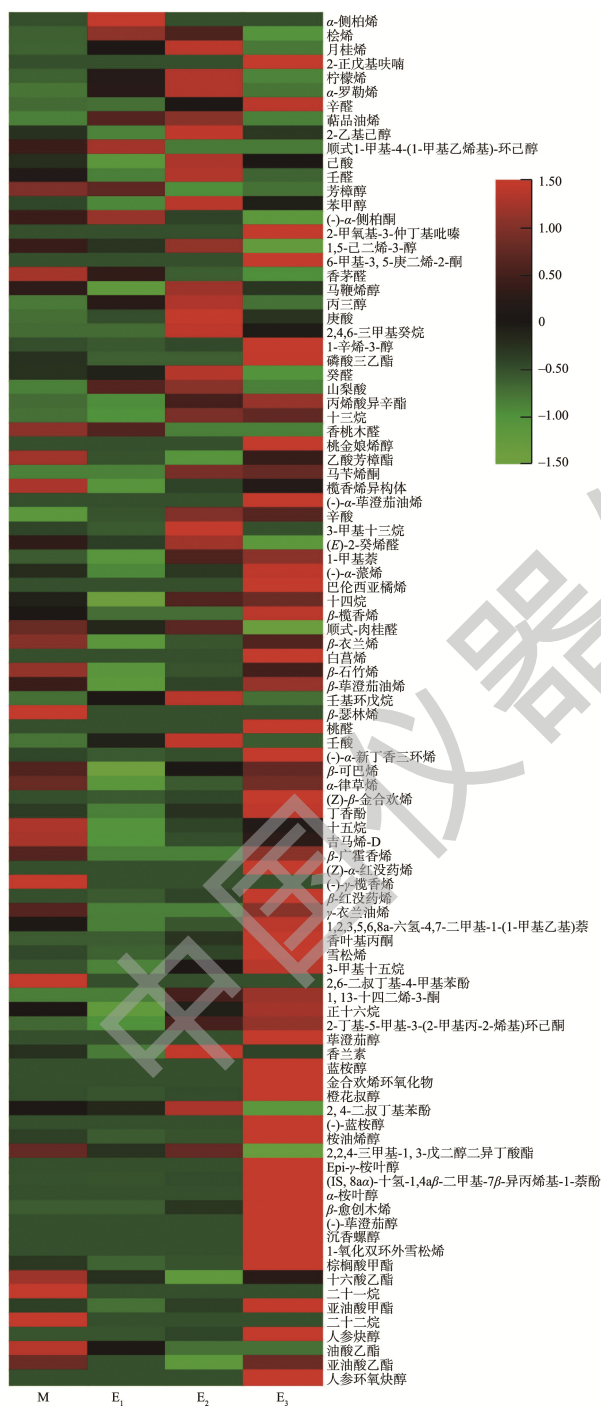


图 3 挥发性成分热图

Fig.3 Heat map of volatile components

2.3 利用主成分分析解析不同酶解阶段的风味物质特征差异

为了进一步分析不同酶解阶段样品的挥发性物质特征差异, 采用 Origin 2021 软件对西洋参须加工过程的挥发性成分进行主成分分析。如图 4 所示, PC1 的贡献值为 57.2%, PC2 的贡献值为 27.4%, 总贡献值为 84.6%, 说明这两个主成分能够反映样本的大部分信息。从图 4 中可以看出每个样品的平行结果几乎重叠, 表明气质分析的重复性好。4 组样品之间距离较远, M 和 E₁ 主要分布在第 4 象限, 且距离相对另外两个样品较近, 说明纤维素酶和果胶酶处理对西洋参饮料的挥发性成分影响较小; E₂ 主要分布在第 1 象限, PC2 的贡献值最高; E₃ 分布主要在第 2 象限, 与其他 3 个样品距离较远, 区别最明显, PC1 贡献值最大。综上所述, 从挥发性成分的 PCA 图可将不同酶解处理的西洋参固体饮料区别开。

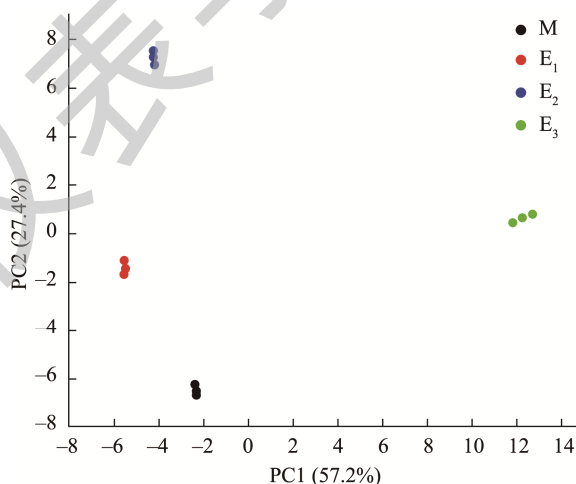


图 4 挥发性成分 PCA 得分图

Fig.4 PCA score plot of volatile components

3 结论

本研究采用 HS-SPME-GC-MS 对西洋参须固体饮料酶解制备过程中的挥发性成分进行分析, 共鉴定出 97 种挥发性成分, 其中萜烯类化合物 30 种, 醇类化合物 20 种, 醛酮类化合物 15 种, 烷烃类化合物 10 种, 酯化合物类 9 种, 酚酸类化合物 8 种, 芳香类化合物 3 种, 杂环类 2 种。α-淀粉酶和麦芽糖酶处理后, 显著降低了醇类物质(主要是芳樟醇)的含量, 增加了烷烃类物质的含量, 原因可能是芳樟醇被还原为烃类化合物。风味蛋白酶处理后可增加了酯类和芳香族化合物的含量, 同时可产生较多的挥发性物质, 其结果可从热图直观的看出。PCA 结果表明不同酶解处理后样品可明显区分开, 表明其挥发性物质存在显著差异。本研究为西洋参产品的开发及风味成分分析提供了科学依据。

参考文献

- [1] 张正海, 雷慧霞, 钱佳奇, 等. 西洋参的引种简史[J]. 人参研究, 2020, 32: 59-62.
ZHANG ZH, LEI HX, QIAN JQ, *et al.* Introduction history of *Panax quinquefolium* L. [J]. Ginseng Res, 2020, 32: 59-62.
- [2] 焦玉凤. 国内外不同产区西洋参化学成分的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
JIAO YF. Study on chemical constituents of *Panax quinquefolium* L. from different producing regions at home and abroad [D]. Changchun: Jilin University, 2021.
- [3] QU Y, WANG Z, ZHAO F, *et al.* AFM-detected apoptosis of hepatocellular carcinoma cells induced by American ginseng root water extract [J]. Micron, 2018, 104: 1-7.
- [4] SNG KS, LI G, ZHOU LY, *et al.* Ginseng extract and ginsenosides improve neurological function and promote antioxidant effects in rats with spinal cord injury: A meta-analysis and systematic review [J]. J Ginseng Res, 2022, 46(1): 11-22.
- [5] ZHOU R, HE D, XIE J, *et al.* The synergistic effects of polysaccharides and ginsenosides from American ginseng (*Panax quinquefolium* L.) ameliorating cyclophosphamide-induced intestinal immune disorders and gut barrier dysfunctions based on microbiome-metabolomics analysis [J]. Front Immunol, 2021, 12: 665901.
- [6] 蒋波, 沈海峰. 一种西洋参饮料的制备方法: 中国, CN113598293A [P]. 20211105.
JINAG B, SHEN HF. Preparation method of American ginseng beverage: China, CN113598293A [P]. 20211105.
- [7] 史清兰. 一种西洋参饮料及其制备方法: 中国, CN106551224A [P]. 20170405.
SHI QL. American ginseng beverage and its preparation method: China, CN106551224A [P]. 20170405.
- [8] 刘汶鹏, 王玉娟, 裴蕾, 等. 超声波辅助提取西洋参多糖及功能饮料的制备[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(13): 55-59.
LIU WP, WANG YJ, PEI L, *et al.* Ultrasonic assisted extraction of American ginseng polysaccharide and preparation of functional beverage [J]. Food Res Dev, 2017, 38(13): 55-59.
- [9] 钟彬林. 酶解复合谷物蛋白饮料的研制[D]. 厦门: 集美大学, 2019.
ZHONG BL. Development of enzymatic complex grain protein beverage [D]. Xiamen: Jimei University, 2019.
- [10] 刘海娜. 淀粉酶解改善马铃薯全粉加工汁液风味及其发酵乳饮料的制备[D]. 雅安: 四川农业大学, 2020.
LIU HN. Improvement of flavor of potato juice by amylase hydrolysis and preparation of fermented milk beverage [D]. Yaan: Sichuan Agricultural University, 2020.
- [11] HUANG T, SUN Y, GUO Y, *et al.* Application of HS-SPME-GC-MS combined with electronic nose technology in the odor recognition of *pseudostellariae* radix [Z]. 2022.
- [12] 安琪, 刘珏玲, 孙红, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术在食品领域的应用进展[J]. 食品工程, 2021, (4): 5.
AN Q, LIU JL, SUN H, *et al.* Recent advances in application of headspace solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry in food field [J]. Food Eng, 2021, (4): 5.
- [13] 董玉瑛, 胡梦乔, 邹学军, 等. 固相微萃取及相关联用技术应用进展[J]. 大连民族大学学报, 2018, 20: 1-7.
DONG YY, HU MQ, ZOU XJ, *et al.* Application progress of solid phase microextraction and related technologies [J]. J Dalian Minzu Univ, 2018, 20(1): 1-7.
- [14] 常伦峰, 吴菲菲, 李化强, 等. 纤维素酶的研究进展及在饮料生产中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7: 3553-3559.
CHANG LF, WU FF, LI HQ, *et al.* Research progress of cellulase and its application in the beverage industry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(9): 3553-3559.
- [15] 赵普瑛, 曾小英, 覃瑞, 等. 脱苦风味蛋白酶的研究进展[J]. 中国食物与营养, 2021, 27: 29-34.
ZHAO PY, ZENG XY, TAN R, *et al.* Research progress on flavour protease for debittering [J]. Food Nutr China, 2021, 27: 29-34.
- [16] 焦玉凤, 李平亚, 刘云鹤, 等. 国内外西洋参挥发性成分的HS-SPME/GC-MS比较[J]. 中药材, 2019, 42: 2574-2581.
JIAO YF, LI YP, LIU YH, *et al.* Comparison of volatile components of *Panax quinquefolium* at home and abroad by HS-SPME/GC-MS [J]. Chin Med Mat, 2019, 42(11): 2574-2581.
- [17] 司雨, 刘云鹤, 王钟瑶, 等. 国内外产西洋参挥发性成分的HS-SPME/GC-MS比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25: 130-138.
SI Y, LIU YH, WANG ZY, *et al.* Comparison of volatile domestic and foreign *panacis quinquefolii* radix by HS-SPME/GC-MS [J]. Chin J Exp Trad Med Form, 2019, 25(18): 130-138.
- [18] CUI S, WU J, WANG J, *et al.* Discrimination of American ginseng and Asian ginseng using electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry coupled with chemometrics [J]. J Ginseng Res, 2017, 41(1): 85-95.
- [19] 孟祥颖, 李向高, 张宏, 等. 国产西洋参花蕾中挥发油的分离与鉴定[J]. 分析化学, 2001, (5): 542-545.
MENG XY, LI XG, ZHANG H, *et al.* Isolation and identification of volatile oil from American ginseng buds [J]. Anal Chem, 2001, (5): 542-545.
- [20] 林红强, 谭静, 王涵, 等. 林下西洋山参与园地栽培西洋参的挥发性成分测定[J]. 特产研究, 2018, 40(3): 31-37.
LIN HQ, TAN J, WANG H, *et al.* Identification of volatile constituents in mountain-cultivated and garden-cultivated American ginseng [J]. Special Wild Econ Anim Plant, 2018, 40(3): 31-37.
- [21] 李开, 范誉川, 丁岚, 等. 核桃蛋白酶解过程中香气成分的动态变化[J]. 食品工业科技, 2022, 43(6): 41-49.
LI K, FAN YC, DING L, *et al.* Dynamic changes of aroma components during walnut proteolysis [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(6): 41-49.
- [22] AN Q, REN JN, LI X, *et al.* Recent updates on bioactive properties of

- linalool [J]. Food Funct, 2021, 12(21): 10370–10389.
- [23] HARADA H, KASHIWADANI H, KANMURA Y, *et al.* Linalool odor-induced anxiolytic effects in mice [J]. Front Behav Neurosci, 2018, 12: 241.
- [24] MACZKA W, DUDA-MADEJ A, GRABARCZYK M, *et al.* Natural compounds in the battle against microorganisms-linalool [J]. Molecules, 2022, 27(20): 6928.
- [25] LE HT, HUYNH TN, MIN HY, *et al.* Panaxynol, a natural Hsp90 inhibitor, effectively targets both lung cancer stem and non-stem cells (vol 412, pg 297, 2018) [J]. Cancer Letters, 2018, 424: 136–136.
- [26] HAN Y, SUN Z, CHEN W. Antimicrobial susceptibility and antibacterial mechanism of limonene against *Listeria monocytogenes* [Z]. 2020.
- [27] 刘洋, 吉燕华, 雒珂昕, 等. 柠檬烯应用的研究现状[J]. 中药药理与临床, 2021, 37: 244–248.
- LIU Y, JI YH, LUO KX, *et al.* Research status of limonene application [J]. Pharmacol Clin Chin Mat, 2021, 37: 244–248.
- [28] CAO Y, ZHANG H, LIU H, *et al.* Biosynthesis and production of sabinene: current state and perspectives [J]. Appl Microbiol Biot, 2018, 102(4): 1535–44.
- [29] GYRDYMOVA YV, RUBTSOVA SA. Caryophyllene and caryophyllene oxide: A variety of chemical transformations and biological activities [J]. Chem Pap, 2022, 76(1): 1–39.
- [30] 胡光辉, 林森, 王阔鹏, 等. 正己酸对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抑制效果研究[J]. 饲料工业, 2022, 43: 39–45.
- HU GH, LIN M, WANG KP, *et al.* Inhibitory effect of N-caproic acid on escherichia coli and staphylococcus aureus [J]. Feed Ind, 2022, 43: 39–45.
- [31] 刘圣权. 柠檬醛和辛醛对指状青霉孢子萌发的影响[D]. 长沙: 湘潭大学, 2016.
- LIU SQ. Effect of citral and octanal to the germination of *Penicillium digitatum* spores [D]. Changsha: Xiangtan University, 2016.
- [32] HSIEH YS, KWON S, LEE HS, *et al.* Linalyl acetate prevents hypertension-related ischemic injury [J]. PLoS One, 2018, 13(5): e0198082.
- [33] LU YY, LU CC, HUANG CL, *et al.* Linalyl acetate ameliorates mechanical hyperalgesia through suppressing inflammation by TSLP/IL-33 signaling [J]. Neurochem Res, 2022, 47(12): 3805–3816.
- [34] 郭斐, 李如玉, 苏晓霞, 等. 建宁莲子挥发性风味化合物分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(21): 6862–6869.
- GUO F, LI RY, SU XX, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds of Jianning lotus seeds [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(21): 6862–6869.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介



李亚杰, 硕士研究生, 主要研究方向为植物蛋白饮料加工工艺及功能活性评价。
E-mail: 1825868303@qq.com



张 卓, 博士, 主要研究方向为天然产物化学结构修饰及活性评价。
E-mail: 1518599925@qq.com



任贵兴, 博士, 研究员, 主要研究方向为杂粮营养与功能。
E-mail: renguixing@cdu.edu.cn