

不同海域不同品种坛紫菜(*Pyropia haitanensis*) 挥发性成分的比较分析*

李 微 阿曼尼萨·买买提 徐继林^① 骆其君 于珊珊 朱 鹭

(宁波大学 应用海洋生物技术教育部重点实验室 宁波 315211)

摘要 采用顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用技术,结合多变量数据分析,对不同品种、不同养殖海域、不同收割期坛紫菜的挥发性成分进行了分析研究。结果显示,栽培在 2 个海域的 2 种品种坛紫菜中,共检测到 115 种挥发性组分,其中,烃类和醛酮类物质的含量和种类占据了极大优势。主成分分析(PCA)显示,坛紫菜的挥发性组分有明显的品种和地区性差异,不同品种间的主要差异组分有 8-十七碳烯、1-十七碳烯、壬醛、2-乙烷基-6-甲基吡嗪、辛醛等成分,不同海域的主要差异组分有 8-十七碳烯、壬醛、2-乙烷基-6-甲基吡嗪、1-十七碳烯、苯乙烯等。另外,不同收获期坛紫菜挥发性成分的变化跟养殖海域有密切的关系。

关键词 坛紫菜;挥发性成分;固相微萃取-气相色谱-质谱联用;主成分分析(PCA)

中图分类号 TS254.1 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2016)05-0147-10

紫菜是一种重要的栽培海藻,我国人工养殖开始于 19 世纪 70 年代,大规模人工养殖的物种是条斑紫菜和坛紫菜。坛紫菜(*Pyropia haitanensis*)为典型的暖温带种类,是我国的特有品种(施之新等, 2006)。坛紫菜味道鲜美、营养丰富,不仅含有丰富的宏量营养素,还富含人体必需的微量元素,是当今研究开发健康食品的首选(穆凯峰等, 2011)。

除营养成分外,风味也是评定食品感官质量的重要内容,是食品能否为消费者接受的主要因素之一(姚兴存等, 2015)。目前,对于紫菜特征挥发性物质已经有了一定的研究(胡传明等, 2011),但是,栽培在不同水域、不同品种及不同收获期紫菜挥发性组分的差异性,对于紫菜栽培品种、养殖区域、采收期的选择及产品质量的控制有着重要的意义,但目前除了关于不同采收期紫菜风味物质变化的研究外(应苗苗等, 2010),还未见报道。

本研究选择申福 2 号和浙东 1 号 2 个坛紫菜品种,对在浙江洞头和浙江象山 2 个养殖区域的紫菜分

不同时期进行收获,利用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(SPME-GC-MS)对紫菜样品的挥发性组分进行测定,并利用多变量数据分析软件对不同品种、不同养殖区域、不同收获期的坛紫菜挥发性成分的差异进行详细研究,可为我国紫菜养殖业的健康发展提供参考数据。

1 材料与amp;方法

1.1 样品采集

在 2012 年 10-12 月间,在我国南方紫菜主要养殖区域的浙江洞头和浙江象山海域,选取坛紫菜 2 个代表性品种(浙东 1 号和申福 2 号)作为采集对象,分 4-5 次进行采集(表 1),淡水洗净后冷冻干燥备测。

1.2 仪器和试剂

选用日本 SHIMADZU 公司 QP2010 气相色谱-质谱(GC-MS)联用仪进行坛紫菜挥发性成分分析,选

* 国家科技支撑计划项目(2011BAD13B08)、科技部国家星火计划重大项目(2013GA701001)、浙江省重大科技专项(2012C12907-6)和宁波市海洋藻类技术创新团队项目(2011B81007)共同资助。李 微, E-mail: 727256657@qq.com

^① 通讯作者: 徐继林, 研究员, E-mail: xujilin@nbu.edu.cn

收稿日期: 2015-10-10, 收修改稿日期: 2015-12-07

择美国 Supelco 公司 60 m × 0.32 mm × 0.18 μm volcol 色谱柱分离, 选择美国 Supelco 公司 75 μm DVB/CAR/PDMC 萃取头吸附坛紫菜挥发性成分。

表 1 样品编号及采集地点、时间
Tab.1 Sample number and the collecting time and site

编号 No.	品种(采集地点) Strain and collecting site	采集时间 (年-月-日) Collecting time (Y-M-D)
sfdt-1	申福 2 号(浙江洞头) Shenfu 2, Dongtou Zhejiang	2012-10-29
sfdt-2	申福 2 号(浙江洞头) Shenfu 2, Dongtou Zhejiang	2012-11-14
sfdt-3	申福 2 号(浙江洞头) Shenfu 2, Dongtou Zhejiang	2012-11-29
sfdt-4	申福 2 号(浙江洞头) Shenfu 2, Dongtou Zhejiang	2012-12-20
zddt-1	浙东 1 号(浙江洞头) Zhedong 1, Dongtou Zhejiang	2012-10-29
zddt-2	浙东 1 号(浙江洞头) Zhedong 1, Dongtou Zhejiang	2012-11-14
zddt-3	浙东 1 号(浙江洞头) Zhedong 1, Dongtou Zhejiang	2012-11-29
zddt-4	浙东 1 号(浙江洞头) Zhedong 1, Dongtou Zhejiang	2012-12-20
zdxs-1	浙东 1 号(浙江象山) Zhedong 1, Xiangshan Zhejiang	2012-10-19
zdxs-2	浙东 1 号(浙江象山) Zhedong 1, Xiangshan Zhejiang	2012-11-01
zdxs-3	浙东 1 号(浙江象山) Zhedong 1, Xiangshan Zhejiang	2012-11-18
zdxs-4	浙东 1 号(浙江象山) Zhedong 1, Xiangshan Zhejiang	2012-12-07
zdxs-5	浙东 1 号(浙江象山) Zhedong 1, Xiangshan Zhejiang	2012-12-30

1.3 方法

1.3.1 样品预处理 在 15 ml 固相微萃取顶空样品瓶中, 加入 0.2 g 坛紫菜样品, 30℃ 下进行顶空吸附后进行 GC/MS 分析(胡传明等, 2011), 所有样品经 3 次平行测定, 结果取均值。

1.3.2 色谱质谱条件和数据处理 根据陈皎等(2014)的色谱质谱分析方法, GC 条件: 采用不分流进样模式, 进样口温度 210℃, 载气为高纯氦气, 柱流速 1.99 ml/min, 柱前压 83.5 kPa, 柱起始温度 35℃, 保持 3.5 min, 以 3℃/min 升至 40℃, 保持 1 min, 再以 5℃/min 升至 100℃后以 10℃/min 升至 210℃, 保持 25 min。

MS 条件: 用电子轰击(Electron Impact, EI)源分

析, 电子能量为 70 eV, 离子源温度 200℃, 接口温度 210℃, 选取全程离子碎片扫描(SCAN)模式, 质量扫描范围为 45–1000, 溶剂延迟 0.6 min。

进行挥发性成分检测后, 利用 NIST 库和 WILEY 库检索, 结合相关文献(孙静等, 2011; 吴薇等, 2013)进行挥发性成分定性分析, 并依据面积归一法求得各成分百分组成后, 导入瑞典 Umetrics AB 公司生产的 SIMCA-P+12.0 分析软件进行主成分分析(PCA)和最小二乘法判别分析(OPLS-DA), 从而得到各样品间的差异信息和造成这种差异的挥发性组成标志物信息。

2 结果

通过 GC-MS 分析, 从坛紫菜中共分离出 115 种挥发性成分, 主要包括烃类、醇类和醛酮类物质。除以上三大类化合物外, 还检测到百分含量相对较高的二氯甲烷、乙酸乙酯、三氯甲烷、壬酸、吡嗪类物质等。

2.1 烃类物质

2 个品种的坛紫菜中共检测出 29 种烃类物质, 占 88%左右, 除了含量最高的 8-十七碳烯外, 己烷、苯乙烯、十一到十六烷烃、1-十五碳烯和 1-十七碳烯等均为 2 个坛紫菜品种的共有成分, 其他含量均甚少(表 2)。

2.2 醇类物质

在坛紫菜样品中共检测出醇类物质 23 种, 占 2%左右, 在 2 种坛紫菜中均检测出乙醇、1-戊烯-3-醇、异戊醇、1-己醇、1-辛烯-3-醇、(5Z)-1,5-辛二烯-3-醇、2-辛烯-1-醇、1-辛醇、苯甲醇、2,6-二甲基环己醇、反式-2-十一烯-1-醇、雪松醇等(表 3)。

2.3 醛类物质

醛酮类物质共鉴定出 39 种, 占 7%左右, 其中, 庚醛、辛醛、壬醛、癸醛、十二醛等饱和直链醛含量相对较高, 而不饱和羰类化合物主要有 2,4-戊二烯醛、2,4-庚二烯醛、2-辛烯醛、3,5-辛二烯-2-酮、苯甲醛、苯乙酮、2-壬烯醛、(E, Z)-2,6-壬二烯醛、6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮等(表 4)。

2.4 坛紫菜风味物质的差异

为了更清晰地分析 2 种坛紫菜在不同栽培海域、不同采收期风味物质的差异, 在 SIMCA-P 软件中对坛紫菜各样品和对应挥发性物质相对含量进行主成分分析, 得到各样品在第一主成分和第二主成分构成的平面上的投影得分图(图1), 图 1 中的标注点代表不

表 2 坛紫菜挥发性成分中烃类物质的百分组成
Tab.2 Percentage of hydrocarbons in the volatile components of *P. haitanensis* (%)

挥发性成分	Volatile components	sfdt-1	sfdt-2	sfdt-3	sfdt-4	zddt-1	zddt-2	zddt-3	zddt-4	zdxs-1	zdxs-2	zdxs-3	zdxs-4	zdxs-5
甲苯	Toluene	-	-	-	-	0.04	0.07	0.09	0.05	0.15	0.12	0.08	0.02	0.16
乙苯	Ethylbenzene	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04	0.08	0.04	0.01	0.09	0.07	0.04	0.01	0.07
邻二甲苯	Ortho-xylene	0.05	0.01	0.03	0.02	0.06	0.04	0.05	0.06	0.20	0.14	0.09	0.03	0.23
苯乙烯	Styrene	0.07	0.01	0.06	0.04	0.03	0.05	0.08	0.01	1.03	0.77	0.32	0.54	0.94
己烷	Hexane	0.20	0.21	0.11	0.54	0.21	0.36	0.28	0.34	0.64	0.41	0.45	0.19	0.07
辛烷	Octane	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.08	0.13	0.06	-	-	-	-	0.02
3-亚甲基庚烷	3-methylene-heptane	0.09	0.09	0.36	0.07	0.15	0.24	0.32	0.10	-	0.10	0.09	0.04	0.11
十一烷	Undecane	0.02	0.02	0.14	0.21	0.03	0.04	0.04	0.08	0.06	0.03	0.02	0.01	0.04
1-十一烯-3-炔	3-yn-1-undecene	0.06	0.02	0.22	0.05	0.02	0.03	0.08	0.05	0.01	-	0.01	0.03	0.16
十二烷	Dodecane	0.05	0.06	0.16	0.12	0.21	0.25	0.28	0.24	0.11	0.09	0.10	0.10	0.02
十三烷	Tridecane	0.16	0.21	0.26	0.42	0.43	0.58	0.91	0.46	0.15	0.12	0.19	0.34	0.15
2,4-二甲基-1-癸烯	2,4-dimethyl-1-decene	0.01	0.02	0.06	0.03	0.03	0.07	0.11	0.02	-	-	-	-	-
2,6,11-三甲基十二烷	2,6,11-trimethyl dodecyl	0.02	0.02	0.08	0.01	-	-	-	-	0.03	0.01	-	0.01	0.01
十四烷	Tetradecane	0.37	0.16	0.11	0.17	0.45	0.55	0.76	0.35	0.13	0.09	0.13	0.19	0.17
4,8-二甲基十一烷	4,8-dimethyl-undecane	-	-	-	-	0.03	0.13	0.16	0.05	0.08	0.03	0.09	0.14	0.15
2-甲基十四烷	2-methyl-tetradecane	0.03	0.05	0.08	0.07	0.05	0.13	0.12	0.13	0.05	0.05	0.07	0.08	0.06
十五烷	Pentadecane	1.48	1.37	0.84	1.19	0.61	0.79	0.81	0.87	1.61	1.33	0.99	0.99	0.97
1-十五碳烯	1-pentadecene	0.61	0.32	0.20	0.32	0.34	0.56	0.63	0.38	0.30	0.36	0.34	0.53	0.23
4-甲基十五烷	4-methyl-pentadecane	-	-	-	-	0.01	0.03	0.04	0.06	-	-	-	-	-
2-甲基十五烷	2-methyl-pentadecane	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-
3-甲基十五烷	3-methyl-pentadecane	0.01	0.02	0.02	0.01	0.04	0.15	0.07	0.11	0.07	0.06	0.08	0.04	0.03
十六烷	Hexadecane	0.19	0.21	0.22	0.34	0.12	0.27	0.11	0.21	0.49	0.29	0.41	0.35	0.28
7-十六碳烯	7-hexadecene	0.11	0.03	0.07	0.02	0.06	0.11	0.09	0.08	0.05	0.06	0.13	0.05	0.19
1-十六碳烯	1-hexadecene	0.14	0.10	0.01	0.03	0.10	0.23	0.31	0.30	0.22	0.21	0.37	0.56	0.52
2,6,10-三甲基十五烷	2,6,10-trimethyl-pentadecane	0.02	0.01	0.03	0.11	0.01	0.02	0.05	0.05	0.13	-	0.15	0.02	-
2-甲基十六烷	2-methyl-hexadecane	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.02	0.07	0.02	0.03
1-十七碳烯	1-heptadecene	6.48	6.44	5.56	5.76	3.96	4.58	4.50	4.68	4.62	5.39	5.86	5.83	5.87
8-十七碳烯	8-heptadecene	82.05	81.45	79.31	81.36	79.26	68.07	65.57	76.57	81.11	83.45	81.49	83.69	78.47
十八烷	Octadecane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.34	0.21	0.03

--: 未检出, -: Not detected

表3 坛紫菜挥发性成分中醇类物质的百分组成

Tab.3 Percentage of alcohols in the volatile components of *P. haitanensis* (%)

挥发性成分	Volatile components	sfdt-1	sfdt-2	sfdt-3	sfdt-4	zddt-1	zddt-2	zddt-3	zddt-4	zdxs-1	zdxs-2	zdxs-3	zdxs-4	zdxs-5
乙醇	Ethanol	0.04	0.26	0.11	0.20	0.04	0.07	0.09	0.11	0.04	-	0.03	0.07	0.01
1-戊烯-3-醇	1-Penten-3-ol	0.05	0.10	0.17	0.05	0.10	0.12	0.42	0.10	0.04	0.03	0.03	0.03	0.09
异戊醇	Isoamylalcohol	0.02	0.01	0.08	0.01	0.07	0.05	0.03	0.04	0.08	0.06	0.05	0.02	0.17
2-甲基-1-丁醇	2-methyl-1-butanol	-	-	-	-	0.05	0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.01	-	0.25
1-戊醇	1-pentanol	-	-	-	-	0.01	0.04	0.02	0.01	0.03	-	-	-	0.08
2-戊烯-1-醇	2-pentene-1-ol	0.03	0.01	0.08	0.02	0.03	0.02	0.12	0.10	0.02	-	-	-	0.03
1-己醇	1-Hexanol	0.06	0.05	0.39	0.05	0.08	0.08	0.04	0.06	0.22	0.14	0.09	0.05	0.24
1-庚醇	1-heptanol	0.03	0.01	0.04	0.03	0.02	0.05	0.04	0.03	0.05	0.04	0.02	0.01	0.07
1-辛烯-3-醇	1-octene-3-ol	0.16	0.20	0.69	0.19	0.25	0.34	0.54	0.24	0.22	0.16	0.10	0.09	0.20
(5Z)-1,5-辛二烯-3-醇	(5Z)-Octa-1,5-dien-3-ol	0.05	0.08	0.33	0.10	0.08	0.10	0.53	0.12	0.08	0.07	0.04	0.05	0.13
3,5-辛二烯-2-醇	3,5-octadiene-2-ol	-	-	-	-	0.05	0.05	0.06	0.09	0.03	0.01	0.05	0.01	-
1-辛醇	1-octanol	0.09	0.13	0.10	0.15	-	-	-	-	0.13	0.09	0.20	0.22	0.26
2-辛烯-1-醇	2-octene-1-ol	0.13	0.11	0.32	0.09	0.09	0.05	0.03	0.07	0.03	0.07	0.07	0.09	0.13
苯甲醇	Benzyl alcohol	0.23	0.14	0.26	0.28	0.29	0.32	0.22	0.26	0.37	0.32	0.23	0.41	0.51
6-十一醇	6-undecanol	0.04	0.08	0.02	0.02	0.02	0.06	0.05	0.06	-	-	-	-	0.03
2,6-二甲基环己醇	2,6-dimethyl-cyclohexanol	0.14	0.25	0.24	0.10	0.19	0.39	0.52	0.24	0.08	0.06	0.03	0.12	0.17
反式-2-十一烯-1-醇	Trans-2-undecene-1-ol	0.07	0.02	0.02	0.12	0.09	0.17	0.24	0.11	0.08	0.06	0.08	0.11	0.08
苯乙醇	Benzeneethanol	0.05	0.05	0.05	0.07	0.07	0.01	0.02	0.05	-	-	-	-	-
薄荷醇	Menthol	0.04	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	0.03
β 葑醇	β -fenchol	-	-	-	-	0.05	0.04	0.04	0.06	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
1-十五醇	1-pentadecanol	0.05	0.18	0.13	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-十二醇	1-dodecyl alcohol	0.07	0.09	0.06	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	0.12
雪松醇	Cedrol	0.23	0.23	0.28	0.30	0.09	0.07	0.05	0.08	0.19	0.16	0.14	0.18	0.21

-: 未检出, -: Not detected

表 4 坛紫菜挥发性成分中醛酮类物质的百分组成
Tab.4 Percentage of aldehydes and ketones in the volatile components of *P. haitanensis* (%)

挥发性成分	Volatiles components	sfdt-1	sfdt-2	sfdt-3	sfdt-4	zddt-1	zddt-2	zddt-3	zddt-4	zdxs-1	zdxs-2	zdxs-3	zdxs-4	zdxs-5
丙醛	Propionaldehyde	0.07	0.13	0.10	0.17	0.17	0.27	0.22	0.17	0.08	0.11	0.07	0.10	0.13
2,3-丁二酮	2,3-butanedione	0.06	0.14	0.09	0.08	0.12	0.22	0.16	0.14	-	-	-	-	-
3-甲基戊醛	3-methyl-pentanal	-	-	-	-	-	-	-	-	0.11	-	0.11	-	-
3-甲基丁醛	3-methylbutyraldehyde	0.01	0.05	0.04	0.05	0.05	0.12	0.10	0.09	-	0.22	-	-	0.01
2-甲基丁醛	2-methylbutyraldehyde	-	-	-	-	0.04	0.01	0.15	0.03	0.02	0.08	0.01	-	-
2-丁烯醛	2-crotonaldehyde	0.04	0.10	0.12	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-戊烯-3-酮	1-pentene-3-one	0.03	0.03	0.13	0.08	0.06	0.06	0.07	0.09	-	-	-	-	0.01
3, 3-二甲基-2-丁酮	3,3-dimethyl-2-butanone	-	-	-	-	0.05	0.04	0.06	0.07	-	-	-	-	-
2-甲基庚醛	2-methyl heptaldehyde	0.01	0.03	0.08	0.04	0.03	0.08	0.05	0.04	-	-	-	-	-
2-甲基-2-丁烯醛	2-methyl-2-butenal	0.01	0.02	0.02	0.05	0.04	0.02	0.19	0.02	-	-	-	-	-
2-戊烯醛	2-pentenal	0.04	0.04	0.09	0.03	0.09	0.06	0.18	0.05	-	-	-	-	-
2,4-戊二烯醛	2,4-pentadienal	0.24	0.33	0.37	0.36	0.57	0.73	0.96	0.62	0.70	0.57	0.41	0.24	0.81
2-己烯醛	2-hexenal	0.04	0.03	0.10	0.03	0.04	0.12	0.20	0.04	0.05	0.05	0.05	0.03	0.10
庚醛	Heptaldehyde	0.12	0.15	0.17	0.19	0.03	0.27	0.47	0.15	0.25	0.24	0.21	0.18	0.47
4-庚烯醛	4-heptenal	0.01	0.04	0.05	0.01	0.03	0.02	0.11	0.02	-	-	-	-	-
2-甲基-3-辛酮	2-methyl-octanone	0.03	0.04	0.08	0.02	0.06	0.08	0.11	0.06	0.05	0.03	0.01	-	0.02
6-甲基-5-庚烯-2-酮	6-methyl-hept-5-en-2-one	0.07	0.07	0.03	0.07	0.10	0.20	0.22	0.19	0.12	-	0.04	0.04	0.07
辛醛	Octanal	0.24	0.33	0.42	0.28	0.80	1.06	1.27	0.80	0.34	0.20	0.48	0.27	0.55
苯甲醛	Benzaldehyde	0.51	0.45	0.70	0.40	0.62	1.10	1.09	0.53	0.20	0.47	0.66	-	0.92
2,4-庚二烯醛	2,4-heptadienal	0.06	0.06	0.21	0.03	0.04	0.12	0.36	0.11	0.04	0.04	0.03	0.04	0.16
2-辛烯醛	2-octene aldehyde	0.17	0.11	0.30	0.11	0.21	0.27	0.44	0.26	0.25	0.12	0.11	0.07	0.24
3,5-辛二烯-2-酮	3,5-octadiene-2-one	0.23	0.15	0.14	0.16	0.13	0.31	0.46	0.48	0.35	0.22	0.23	0.27	0.24
壬醛	Nonanal	1.12	1.45	1.70	1.62	3.79	4.93	5.74	3.06	-	0.78	1.92	1.23	1.69
苯乙醛	Phenylacetaldehyde	0.01	0.01	0.01	0.05	0.08	0.04	0.01	0.01	-	0.10	0.11	0.07	0.06
苯乙酮	Acetophenone	0.08	0.08	0.13	0.09	0.13	0.13	0.17	0.14	0.14	0.09	0.10	0.05	0.11
2-壬烯醛	2-nonenal	0.13	0.11	0.16	0.14	0.15	0.29	0.29	0.13	0.06	0.05	0.10	0.05	0.11
反式-2-顺式-6-壬二烯醛	Trans-2-cis-6 nonadienal	0.09	0.05	0.14	0.05	0.10	0.19	0.37	0.12	0.04	0.03	0.04	0.03	0.08
癸醛	Decanal	0.33	0.29	0.33	0.44	0.48	0.97	0.62	0.64	0.55	0.30	0.47	0.31	0.49
2-癸烯醛	2-decenal	0.04	0.02	0.03	0.05	0.02	0.19	0.06	0.01	0.03	0.01	0.02	-	0.07
十一醛	Undecanal	0.07	0.04	0.02	0.10	0.05	0.18	0.08	0.11	0.08	0.05	0.07	0.05	0.09
十二醛	Dodecanal	0.23	0.31	0.53	0.35	0.19	0.48	0.19	0.21	0.15	0.13	0.19	0.21	0.21
6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	6,10-dimethyl-undec-5,9-diene-2-one	0.19	0.12	0.14	0.21	0.26	0.39	0.14	0.22	0.03	0.08	0.11	0.08	0.07
α 紫罗兰酮	α -ionone	-	-	-	-	0.03	0.03	0.18	0.01	-	-	-	-	-
3-十三酮	3-tridecanone	0.06	0.06	0.01	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
十三醛	Tridecanal	0.02	-	-	-	0.03	0.04	0.07	0.01	0.11	0.03	0.03	0.03	0.03
反式 β 紫罗兰酮	Trans- β -ionone	-	-	-	-	0.10	0.15	0.28	0.18	-	-	-	-	-
2-呋喃甲醛	2-furaldehyde	-	-	-	-	0.01	0.02	0.06	0.01	-	-	0.01	-	-
5-甲基-2(3H)-呋喃酮	5-methyl-2(3H)-furanone	0.03	0.04	0.05	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5-甲基-2(5H)-呋喃酮	5-methyl-2(5H)-furanone	-	-	-	-	0.02	0.07	0.19	0.02	-	-	-	-	-

-: 未检出, -: Not detected

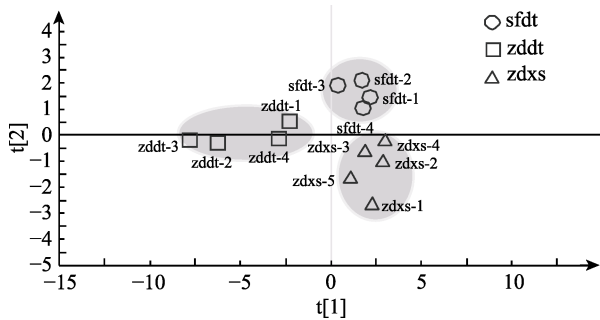


图1 坛紫菜样品挥发性成分的PCA得分

Fig.1 The PCA score plot of the volatile components in *P. haitanensis*

同收获期、不同品种的坛紫菜样品。通过分析在二维空间上物质聚类分布的PCA得分图,可以明确观察到样品间的异同(黄梅丽等,2008)。由图1可见,在第一主成分和第二主成分构成的PCA得分图上,同样在浙江洞头栽培的“浙东1号”(zddt)和“申福2号”(sfdt)紫菜样品明显分开,而同样是“浙东1号”紫菜,浙江洞头的坛紫菜样品(zddt)与浙江象山的样品(zdxs)之间也有着明显的距离,说明样品的挥发性组分有着明显的品种和地区性差别。

3 讨论

3.1 坛紫菜的挥发性组分

与其他水产动物的挥发性成分主要由醛酮类物质和醇类物质的组成不同(蔺佳良等,2014;冯倩倩等,2012),坛紫菜中烃类和醛酮类化合物占绝大多数,其中比例最大的是8-十七碳烯,相对百分含量高达65.57%–83.69%(表2),而其他关于大型海藻风味物质的研究表明,8-十七碳烯也是其他大型海藻共有的特征风味物质(伊纪峰等,2009;宋绍华等,2012)。坛紫菜醛酮类中壬醛等占很大比例,占0.78%–5.74%。

烃类主要来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂(Drumm *et al.*, 1991),有些烷烯烃类是在一定条件下裂解之后产生腥味的潜在物质(谢笔钧,2011)。甲壳类和鱼类等海产品的挥发物中都含有丰富的烷烯烃类物质,由于具有较高的阈值,因此,此类物质对于整体风味贡献小(陈皎等,2014),但8-十七碳烯在坛紫菜中相对含量高达65%以上,对坛紫菜的整体气味影响值得进一步研究。据报道,8-十七碳烯是一种化学感应物质,由生物体内的酶促反应生成,在生物体愈合过程中,可以作为生物信息素起一定作用(Pohnert *et al.*, 2002)。

一般而言,挥发性醇类表现出的气味品质较为柔和(陈婉珠等,2006)。醇类的阈值稍高,只有高含量的

醇类才会对气味产生较大的影响(Wuraenberger *et al.*, 1984),因此,紫菜样品中醇类含量较少,对紫菜气味的贡献值不大。

本研究中检测到大量饱和及不饱和的醛酮类物质。饱和直链醛一般带有辛辣刺激性气味,而气味随链长的增加逐渐减弱(Refsgaard *et al.*, 1997),这些饱和直链醛的感觉阈值很低,对紫菜特定风味的产生起着重要作用。检测到的壬醛在这些饱和直链醛中变化较大,且相对百分含量较高,会产生辛辣的刺激性气味(Widjaja *et al.*, 1996),因此,壬醛在醛酮类成分中对紫菜特定风味有着较大贡献。而不饱和醛大多有愉快的香气(Jive *et al.*, 2005),如2-己烯醛具有青草香味(阚建全,2002),苯甲醛具有令人愉快的坚果香、水果香和杏仁香,是烤花生中含有的主要单羰基化合物(曾绍东等,2010),在气味中有加和作用,而2,4-庚二烯醛被认为具有鱼腥味和金属味(宋绍华等,2012)。酮类物质阈值一般要高于其同分异构体的醛,可呈现出焦燃味、脂肪味和桉叶味(李淑荣等,2010)。另外,在2种坛紫菜中都有检出的3,5-辛二烯-2-酮,对腥味有一定的增强作用(Seik *et al.*, 1971)。

酯类化合物是由羧酸和醇经酯化而成,大多给予食品一种果香或花香味(龙斌等,2013),所以酯类对坛紫菜整体风味也做出了贡献。吡嗪类化合物是含氮的杂环化合物,是美拉德反应的中间产物(周永妍等,2015),具有强烈的香气,而且其香气散透性好,极限浓度极低,呈烤香味。此外,样品中还检测出噻唑类物质(苯并噻唑),这些物质含量虽低但在采收的样品中普遍存在,由于其气味极强,会呈现出鲜菜、烤肉或坚果等香气特征(吴薇等,2013),故也会影响紫菜的整体风味。已有研究指出,海藻是目前最丰富的卤素代谢产物的来源,很多红藻中存在挥发性卤化物(陈皎等,2014),而在本研究中,挥发性卤化物如二氯甲烷、三氯甲烷等在坛紫菜中均检测到。

3.2 不同样品坛紫菜挥发性成分比较

3.2.1 不同坛紫菜挥发性成分比较 对同样在浙江洞头海域栽培的申福2号和浙东1号坛紫菜挥发性成分相对含量进行同期差异比较,对烃类物质,申福2号中烃类相对含量均高于浙东1号,其中二者烃类含量最高的均为第1批次采收的坛紫菜,申福2号高达92.25%,而浙东1号的第1批次采收的坛紫菜中烃类为86.32%。对醛酮类物质,浙东1号第3批次的坛紫菜达15.32%,第2批次为13.27%,而申福2号第3批次采收的坛紫菜中醛酮类含量为6.50%,第2批次只有4.86%,明显低于浙东1号。醇类成分

2 个海域差异不大。除这三大类的其他物质, 浙东 1 号的其他挥发性组成总量均稍高于申福 2 号。

为了更明确这 2 个品种挥发性具体组成差异, 对这 2 组组分进行 OPLS-DA 分析, 可得到造成这 2 个品种坛紫菜明显区别开来的权重前 20 的挥发性组分(表 5), 浙东 1 号中 8-十七碳烯、1-十七碳烯、十五烷和雪松醇明显高于申福 2 号, 而申福 2 号中壬醛、2-乙烷基-6-甲基吡嗪、辛醛、2, 4-戊二烯醛、癸醛、十四烷、乙酸乙酯、十三烷、苯甲醛、苯甲酸甲酯、反式 β 紫罗兰酮、三甲基吡嗪、十二烷、1-十六碳烯和 3, 5-辛二烯-2-酮等明显高于浙东 1 号。由此可以看出, 相对含量最高的烃类在浙东 1 号坛紫菜中要明显高于申福 2 号, 而申福 2 号坛紫菜中的醛酮类物质也要高于浙东 1 号, 其中 8-十七碳烯和壬醛对于浙东 1 号与申福 2 号坛紫菜的风味差异起着明显的作用。

3.2.2 不同海域坛紫菜挥发性组成比较 为比较

不同栽培海域同一品种坛紫菜挥发性成分组成情况, 对采自浙江洞头和浙江象山的浙东 1 号坛紫菜进行挥发性物质总类含量分析, 对于挥发性含量最高的烃类物质, 浙江象山坛紫菜明显高于浙江洞头, 其中浙江象山第 4 批次采收的坛紫菜烃类总百分含量最高达 94.03%, 浙江洞头坛紫菜的烃类含量相对较少, 第 1 批次采收的烃类含量为 86.32%。而醛酮类含量则相反, 浙江洞头醛酮类物质相对含量较高, 第 3 批次采收的紫菜达 15.32%, 浙江象山海域最高只有 6.73%。醇类物质二者差异不大, 其他类物质相对含量象山海域要比洞头海域多。

对这 2 组组分进行 OPLS-DA 分析以更明确讨论这 2 个海域挥发性具体组成差异, 可得到造成不同海域的浙东 1 号坛紫菜明显区别开来的权重前 20 的挥发性组分(表 6), 浙江洞头坛紫菜中的壬醛、2-乙烷基-6-甲基吡嗪、辛醛、十四烷、十三烷、2,5-二甲基

表 5 两个品种坛紫菜变化差异权重前 20 种的挥发性物质

Tab.5 Top 20 volatile components that determined the differences between two strains of *P. haitanensis*

序号 No.	协方差 Covariance	相关系数 Correlation coefficient	变异权重系数 Coefficient of variation weight	挥发性化合物 Volatile components
1	-0.58	-0.73	6.13	8-十七碳烯 8-heptadecene
2	0.37	0.89	3.92	壬醛 Nonanal
3	-0.28	-0.92	2.98	1-十七碳烯 1-heptadecene
4	0.27	0.85	2.87	2-乙烷基-6-甲基吡嗪 2-ethyl-6-methyl-pyrazine
5	0.18	0.91	1.90	辛醛 Octanal
6	-0.14	-0.77	1.44	十五烷 Pentadecane
7	0.14	0.87	1.42	2,4-戊二烯醛 2,4-pentadienal
8	0.12	0.78	1.24	癸醛 Decanal
9	0.12	0.78	1.23	十四烷 Tetradecane
10	0.12	0.83	1.23	乙酸乙酯 Ethyl acetate
11	0.12	0.74	1.22	十三烷 Tridecane
12	0.10	0.62	1.09	苯甲醛 Benzaldehyde
13	-0.10	-0.97	1.05	雪松醇 Cedrol
14	0.10	0.82	1.04	苯甲酸甲酯 Methyl benzoate
15	0.09	0.88	0.97	反式 β 紫罗兰酮 Trans- β -ionone
16	0.09	0.58	0.94	未知 Unknown
17	0.09	0.86	0.92	三甲基吡嗪 Trimethyl pyrazine
18	0.08	0.89	0.88	十二烷 Dodecane
19	0.08	0.77	0.87	1-十六碳烯 1-hexadecene
20	0.08	0.66	0.84	3,5-辛二烯-2-酮 3,5-octadiene-2-one

注: “协方差或相关系数”的“+”、“-”表示不同紫菜里对应物质含量的高低, “+”表示 sfdt 物质含量比 zddt 高, “-”表示 zddt 物质比 sfdt 含量高; 而“变异权重系数”则代表不同紫菜对应物质间的含量倍数。下同

Note: Positive correlation and covariance of a volatile component in the table suggested that the relative abundance of the component in sfdt *P. haitanensis* was higher than that in zddt *P. haitanensis*, and that with negative data in sfdt *P. haitanensis* was lower than that in zddt *P. haitanensis*. The coefficient of variation weight suggested the changed fold of the corresponding volatile component in different kinds of *P. haitanensis*. Same below.

表6 zddt与zdxs坛紫菜变化差异权重前20种的挥发性物质
Tab.6 Top 20 volatile components that determined differences between zddt and zdxs *P. haitanensis*

序号 No.	协方差 Covariance	相关系数 Correlation coefficient	变异权重系数 Coefficient of variation weight	挥发性化合物 Volatile components
1	0.59	0.75	6.06	8-十七碳烯 8- heptadecene
2	-0.37	-0.88	3.90	壬醛 Nonanal
3	-0.31	-0.93	3.21	2-乙基-6-甲基吡嗪 2-ethyl-6-methyl-pyrazine
4	0.21	0.83	2.14	1-十七碳烯 1- heptadecene
5	0.17	0.85	1.76	苯乙烯 Styrene
6	-0.16	-0.88	1.69	辛醛 Octanal
7	-0.13	-0.88	1.33	十四烷 Tetradecane
8	-0.13	-0.82	1.33	十三烷 Tridecane
9	-0.12	-0.76	1.26	2,5-二甲基吡嗪 2,5-dimethyl pyrazine
10	0.12	0.69	1.24	十五烷 Pentadecane
11	-0.11	-0.98	1.16	三甲基吡嗪 Trimethyl pyrazine
12	-0.10	-0.54	1.05	苯甲醛 Benzaldehyde
13	-0.10	-0.79	1.00	2,6-二甲基环己醇 2,6-dimethyl-cyclohexanol
14	-0.09	-0.67	0.95	癸醛 Decanal
15	0.09	0.90	0.92	1-辛醇 1-octanol
16	-0.09	-0.89	0.92	反式 β 紫罗兰酮 Trans- β -ionone
17	-0.09	-0.96	0.90	2,3-丁二酮 2,3-butanedione
18	-0.09	-0.94	0.89	十二烷 Dodecane
19	-0.08	-0.81	0.87	6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮 6,10-dimethyl-undec-5,9-diene-2-one
20	0.08	0.77	0.87	十六烷 Hexadecane

注：“协方差或相关系数”的“+”、“-”表示不同紫菜里对应物质含量的高低，“+”表示 zdxs 物质含量比 zddt 高，“-”表示 zddt 物质比 zdxs 含量高；而“变异权重系数”则代表不同紫菜对应物质间的含量倍数

Note: Positive correlation and covariance of a volatile component in the table suggested that the relative abundance of the component in zdxs *P. haitanensis* was higher than that in zddt *P. haitanensis*, and that with negative data in zdxs *P. haitanensis* was lower than that in zddt *P. haitanensis*. The coefficient of variation weight suggested the changed fold of the corresponding volatile component in different kinds of *P. haitanensis*

吡嗪、三甲基吡嗪、苯甲醛、2,6-二甲基环己醇、癸醛、反式 β 紫罗兰酮、2,3-丁二酮、十二烷和 6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮等明显高于浙江象山，而浙江象山中 8-十七碳烯、1-十七碳烯、苯乙烯、十五烷、1-辛醇和十六烷明显高于浙江洞头。而由此可以看出，象山海域的坛紫菜烃类物质总量高于洞头海域，醛酮类物质和其他物质要低于洞头海域，其中 8-十七碳烯和壬醛占据重要位置，对于 2 个海域的坛紫菜风味差异产生重要影响。

3.2.3 坛紫菜不同收获期挥发性成分比较 对浙江洞头海域的申福 2 号和浙东 1 号以及浙江象山海域的浙东 1 号不同采收期挥发性成分种类变化进行比较，洞头海域的申福 2 号中，总醇相对百分含量随着时间的变化，先呈上升趋势，在第 3 次采收时达到最

高(3.4%)；醛酮类含量在前 3 批次缓慢增加，第 3 批次时达到最高为 6.5%；而相对的 3 批次中总烃类含量则有一定程度减少。洞头海域的浙东 1 号样品中，占绝大部分烃也呈减少趋势，在第 4 批次部分又有回升，相对百分含量比洞头海域的申福 2 号低，一水时期最大为 86.32%；而醛酮类在前 3 批次含量增加，第 3 批次最大达 15.32%；醇类变化跟醛酮类变化类似。象山海域的浙东 1 号样品中，总烃的相对百分含量总体而言略有减少，醛酮类物质则在第 4 批次达最低值 3.35%，其他采收期逐渐增加，第 5 批次达 6.73%；而醇类和其他类的物质由于相对百分含量较少，其变化趋势较不明显。

由此可见，浙江洞头海域的 2 种坛紫菜样品，其挥发性成分随采收时间的变化基本一致，烃类相对含

量从第1批次到第3批次逐渐减少,第4批次稍有回升,醛酮类则在第1批次到第3批次逐渐增加,第4批次含量减少。而浙江象山海域坛紫菜与前二者不同,烃类在第1批次到第4批次逐渐增加,三水、五水有减少。可见,不同收获期坛紫菜挥发性成分的变化跟养殖海域有着密切的关系,由于紫菜本身对环境物质有着较大的吸附能力,紫菜挥发性组分的变化就可能跟养殖海区本底物质的变化有关。所以紫菜养殖海区的选择就显得尤为重要。本研究结果表明,浙江洞头海域养殖的申福2号和浙东1号2类品种的坛紫菜醇酮类物质等感觉阈值较低的物质比象山海域养殖的坛紫菜含量更丰富,对坛紫菜的风味产生更大影响,而且随着收割期的变化,坛紫菜中的挥发性成分变化大,气味不稳定。因此,偏南海域养殖的头水坛紫菜制成的产品,风味稳定性好,更适合人们购买和食用。

参 考 文 献

- 龙斌,王锡昌,张凤桦,等. 川鲶挥发性风味成分和脂肪酸分析. 食品科学, 2013, 34(22): 250-256
- 冯倩倩,胡飞,李平凡. SPME-GC-MS 分析罗非鱼体中挥发性风味成分. 食品工业科技, 2012, 33(6): 67-70
- 伊纪峰,朱建一,韩晓磊,等. HS-SPME-GC/MS 联用检测红毛菜中的挥发性成分. 南京师大学报(自然科学版), 2009, 32(2): 103-107
- 孙静,黄健,侯云丹,等. 顶空固相微萃取-气质联用分析大眼金枪鱼肉的挥发性成分. 食品科学, 2011, 32(22): 230-233
- 李淑荣,王丽,张春红,等. 烘烤花生中关键香味化合物的研究. 中国农业科学, 2010, 43(15): 3199-3203
- 吴薇,陶宁萍,顾赛麒. 鱼肉特征性气味物质研究进展. 食品科学, 2013, 34(11): 381-385
- 应苗苗,施文正,刘恩玲. 不同收割期坛紫菜挥发性成分分析. 食品科学, 2010, 31(22): 421-426
- 宋绍华,裘迪红. 浒苔挥发性风味成分分析. 食品科学, 2012, 33(12): 177-180
- 陈姣,徐继林,李艳,等. 3种海洋硅藻不同培养阶段挥发性成分的比较分析. 海洋学报, 2014a, 36(8): 49-64
- 陈姣,徐继林,李艳,等. 9种海洋硅藻挥发性成分的比较分析. 生物学杂志, 2014b, 31(2): 35-40
- 陈婉珠,芮汉明,张玲. 海带腥味物质的 HS-SPME-GC-MS 分析. 食品工业科技, 2006, 27(12): 71-73
- 周永妍,李亚,余爱农. 顶空固相微萃取法萃取 Maillard 反应体系中吡嗪类化合物的条件优化. 食品科学, 2015, 36(6): 119-123
- 胡传明,徐继林,朱建一,等. 紫菜特征挥发性物质分析. 海洋科学, 2011, 35(5): 106-111
- 施之新,谢树莲,华栋. 中国淡水藻志 第十三卷: 红藻门 褐藻门. 北京: 科学出版社, 2006, 1-30
- 姚兴存,邱春江,赖小燕. 紫菜风味香精的制备及其风味成分分析. 食品科学技术学报, 2015, 33(3): 28-34
- 黄梅丽,王俊卿. 食品色香味化学. 北京: 化学工业出版社, 2008, 250-262
- 曾绍东,吴建中,欧仕益,等. 罗非鱼酶解液中的挥发性成分分析. 食品科学, 2010, 31(18): 342-346
- 谢笔钧. 食品化学(第3版). 北京: 科学出版社, 2011, 120-132
- 蔺佳良,繆芳芳,蔡江佳,等. 中华绒螯蟹不同部位挥发性物质的研究. 核农学报, 2014, 28(2): 0259-0269
- 阚建全. 食品化学. 北京: 中国农业大学出版社, 2002, 309-360
- 穆凯峰,吴永沛. 坛紫菜多糖的分离纯化及其组成分析. 中国食品学报, 2011, 11(1): 159-164
- Drumm TD, Spanier AM. Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef during storage. J Agr Food Chem, 1991, 39(2): 336-343
- Jive A, Trygg J, Gullberg J, *et al.* Extraction and GC/MS analysis of the human blood plasma metabolome. Anal Chem, 2005, 77(24): 8086-8094
- Pohnert G, Boland W. The oxylipin chemistry of attraction and defense in brown algae and diatoms. Nat Prod Rep, 2002, 19(1): 108-122
- Refsgaard HH, Haahr AM, Jensen B. Isolation and quantification of volatiles in fish by dynamic headspace sampling and mass spectrometry. J Agr Food Chem, 1997, 47(3): 1114-1118
- Seik TJ, Albin IA, Sather LA. Comparison of flavor thresholds of aliphatic lactones with those of fatty acids, esters, aldehydes, alcohol and ketones. J Dairy Sci, 1971, 54 (1): 1-4
- Widjaja R, Craske JD, Wootton M. Comparative studies on volatile components of non-fragrant and fragrant rices. J Sci Food Agr, 1996, 70(2): 151-161
- Wuraenberger M, Grosch W. Stereochemistry of the cleavage of the 10-hydroperoxide isomer linoleic acid to 1-octen-3-ol by a hydroperoxide lyase from mushrooms (*Psalliota bispora*). J Biochem Biophys Acta, 1984, 795(1): 163-165

Comparative Study of Volatile Components From Two Strains of *Pyropia haitanensis* in Different Culture Areas

LI Wei, Omannisa·Mamat, XU Jilin^①, LUO Qijun, YU Shanshan, ZHU Si

(Key Laboratory of Applied Marine Biotechnology Ministry of Education, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract Flavor is an important example of sensory evaluation of food quality. Flavor of marine algae could be affected by various factors such as the strain, aquaculture area, and the harvest time. *Pyropia haitanensis* is one of the important cultivated algae in China; however, few studies have been done on what affects its flavor. In this study, we selected two strains of *P. haitanensis*, Shenfu 2 and Zhedong 1, cultured in Dongtou and Xiangshan Counties of Zhejiang Province in China. The subjects were harvested for 4 or 5 batches, and the volatile components were analyzed by head space solid-phase micro extraction and gas chromatography coupled with mass spectrometry, as well as multivariate data analysis. Totally 115 volatile components were detected in the two strains living in different culture areas, of which the major species were hydrocarbons, aldehydes, and ketones, specifically 8-heptadecene, pentadecane, 1-heptadecene, nonanal, and octanal. Principal Component Analysis (PCA) showed a clear difference in the volatile components between two strains cultured in two areas. The strain-specific differences were shown in 8-heptadecene, 1-heptadecene, nonanal, 2-ethenyl-6-methyl pyrazine, and octanal; the area-specific differences were signified in 8-heptadecene, nonanal, 2-ethenyl-6-methyl pyrazine, 1-heptadecene, and styrene. In addition, the volatile components at different harvest time were closely correlated to the water quality. Therefore, it is important to select appropriate areas for *P. haitanensis* culture.

Key words *Pyropia haitanensis*; Volatile components; Head space solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry; Principal Component Analysis (PCA)

① Corresponding author: XU Jilin, E-mail: xujilin@nbu.edu.cn