

不同干燥条件下福白菊菊花茶风味品质的比较分析

卢 琪, 薛淑静, 杨 德, 王少华, 李 露*

(湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 湖北 武汉 430064)

摘要:研究干燥工艺对福白菊菊花茶风味品质的影响。本实验采用气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS) 联用技术结合电子鼻对热风干燥、真空干燥和自然干燥的菊花茶进行风味成分解析, 同时对比了3种菊花茶的色泽、活性成分含量、抗氧化能力及感官等指标, 为福白菊的精深加工提供参考。研究表明, 3种加工工艺菊花茶中共有67种挥发性成分, 真空干燥菊花茶中挥发性成分含量最高, 自然干燥菊花茶挥发性成分的种类最多。电子鼻和GC-MS主成分分析结果显示3种菊花茶气味和挥发性成分差异显著。自然干燥菊花茶总酚、总黄酮含量最高, 抗氧化能力最优, 挥发性成分丰富、均衡, 香气温和, 口感宜人, 但干燥效率低。真空干燥保持了福白菊花朵原有色泽和花香, 菊花茶氨基酸含量高, 气味浓郁, 但口感欠佳。而热风干燥严重影响干燥福白菊花的颜色、型状和花香, 对菊花茶的抗氧化成分和挥发性成分均有一定的破坏性, 但干燥效率最高。

关键词:福白菊; 干燥; 菊花茶; 品质; 风味

Comparative Analysis of Flavor Quality of Chrysanthemum Tea (*Chrysanthemum morifolium* cv. 'Fubaiju')
Processed by Different Drying Methods

LU Qi, XUE Shujing, YANG De, WANG Shaohua, LI Lu*

(Institute of Agro-products Processing and Nuclear Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences,
Wuhan 430064, China)

Abstract: In order to explore the effect of different drying methods on the flavor quality of 'Fubaiju' chrysanthemum tea, this study compared the color, bioactive ingredient contents, antioxidant capacity and sensory characteristics of chrysanthemum teas processed by hot air drying (HD), vacuum drying (VD) and nature drying (ND), and their flavor components were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and electronic nose (E-nose). A total of 67 volatiles were detected in the three chrysanthemum tea samples, of which VD sample contained the highest content of volatile components, while ND sample contained the largest number of volatile components. The odor and volatile components of the three chrysanthemum tea samples were significantly different as revealed by analyzing the E-nose and GC-MS data using principal component analyses (PCA). ND chrysanthemum tea showed the highest total phenolic and flavonoid contents and strongest antioxidant capacity, as well as abundant and well-balanced volatile components, and it had a mild aroma and pleasant mouthfeeling, but its drying efficiency was low. VD retained the original color and aroma of chrysanthemum flowers, and the tea infusion had the highest amino acid content. Although the tea infusion had a strong aroma, its mouthfeeling was undesirable. HD drying displayed the highest drying efficiency but it seriously affected the color, shape and aroma of chrysanthemum flowers, and was also destructive to volatile components and antioxidant ingredients in chrysanthemum tea.

Keywords: 'Fubaiju'chrysanthemum; drying; chrysanthemum tea; flavor; quality

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190823-249

中图分类号: TS201

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2020) 20-0249-07

收稿日期: 2019-08-23

基金项目: 湖北省技术创新专项 (2019ABA110)

第一作者简介: 卢琪 (1986—) (ORCID: 0000-0001-8156-3953), 女, 博士, 研究方向为农产品贮藏与加工。

E-mail: luqihzau@126.com.

*通信作者简介: 李露 (1962—) (ORCID: 0000-0002-3382-2110), 女, 研究员, 本科, 研究方向为农产品贮藏与加工。

E-mail: lilu2662@163.com.

引文格式：

卢琪,薛淑静,杨德,等.不同干燥条件下福白菊菊花茶风味品质的比较分析[J].食品科学,2020,41(20):249-255.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190823-249. <http://www.spkx.net.cn>

LU Qi, XUE Shujing, YANG De, et al. Comparative analysis of flavor quality of chrysanthemum tea (*Chrysanthemum morifolium* cv. 'Fubaiju') processed by different drying methods[J]. Food Science, 2020, 41(20): 249-255. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190823-249. <http://www.spkx.net.cn>

福白菊(*Chrysanthemum morifolium*)集中种植在湖北省大别山南麓的麻城市,被列为国家地理标志证明商标和国家地理标志保护产品,是湖北省的道地药材^[1],与杭白菊和贡菊一同被列为全国三大药用菊花商品^[2]。福白菊是一种药食两用资源,因其独特的风味和健康益处,常用作凉茶、饮料和调味品^[3]。福白菊富含有多种生物活性成分,包括酚酸、类黄酮、萜类、不饱和脂肪酸和多糖等^[4-6],能用于治疗头痛、流感、肝脏和眼部疾病^[6-8]。目前,福白菊的加工单一,经简单的热风干燥后作为原料出售,精深加工欠缺^[9]。

菊花茶历史悠久,风味独特,是菊花的重要加工产品,由菊花经采摘、干燥、冲泡制作成。新鲜的菊花通常含水量高,需通过干燥加工,使其水分质量分数降低至15%以下,才能方便菊花的贮藏和运输^[10]。干燥加工使植物水分含量降低的同时,亦能改变植物外观、化学成分和香气成分,从而影响其质量^[11-13]。自然风干和热风干燥是中草药行业最常用的技术,因为它们操作简单且成本低廉,但自然风干存在效率低下、卫生条件难以保障等缺点,而热风干燥也存在高能耗、破坏活性成分等弊端。真空干燥可以在低温和低氧含量下进行,这对中草药质量保护十分必要,除此之外,真空干燥工艺被证明具有较少的能耗和较高的干燥速率,这为脱水工艺提供了巨大的潜力^[12]。干燥方式的选取对菊花茶的成本、质量和风味尤为重要。国内外菊花加工的相关研究大多集中在精油的提取和挥发性成分的分析,而干燥方式对菊花茶风味和品质影响的研究相对缺乏。

本实验采用热风干燥、自然干燥和真空干燥3种具有代表性的干燥方式加工福白菊,并将干燥样品进一步冲泡得到菊花茶。对比3种菊花茶的外观、色泽、成分和抗氧化性,并通过气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)联用技术结合电子鼻对菊花茶风味成分进行解析,采用主成分分析3种菊花茶的风味特征,结合感官评价结果,综合评价干燥方式对菊花茶品质和风味的影响,以期为福白菊以后规模化的精深加工提供参考,同时为药食两用类资源加工提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

福白菊于2018年11月收获于湖北麻城。标准品:

甲苯、 α -蒎烯、 β -月桂烯、3-蒈烯、 γ -松油烯、异松油烯、 α -葎草烯、 β -榄香烯、 β -石竹烯、 α -石竹烯、别香橙烯、 β -古芸烯、大根香叶烯、 α -芹子烯、4-萜烯醇、 α -松油醇、香茅醇、香芹酮、藏红花醛、正构烷烃(C₆~C₂₅) (均为色谱纯) 美国Sigma-Aldrich公司; 福林-酚试剂、抗坏血酸、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)、1,3,5-三(2-吡啶基)-2,4,6-三嗪(1,3,5-triazine,2,4,6-tri-4-pyridinyl, TPTZ)、芦丁、没食子酸、茚三酮 上海源叶生物科技有限公司; 其他分析纯试剂均购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

PEN3电子鼻 德国Airsense公司; 6890N-5975B GC-MS仪 美国Agilent公司; DVB/CAR/PDMS萃取头(50/30 μm)、手动固相微萃取进样器 美国Supelco公司; Multiskan GO酶标仪 美国Thermo Fisher公司; DHG-9140热风干燥机 上海一恒科学仪器有限公司; DZF-6050真空干燥箱 上海诺顶仪器设备有限公司; CR-400色差仪 日本Minolta Camera公司。

1.3 方法

1.3.1 福白菊干燥

热风干燥:首先用热蒸汽杀青菊花12 s,再进行热风干燥:空气流量1.5 m/s;温度100 °C;时间5 h。真空干燥:压力0.1 Pa;温度55 °C;时间15 h。自然干燥:自然通风条件下室内干燥20 d,平均室温22 °C。热风干燥、真空干燥和自然干燥得到的福白菊含水量分别为12.57%、12.07%和13.22%。

1.3.2 菊花茶制备

按干菊花与沸水1:50的质量比冲泡菊花茶,沸水冲泡5 min,冷却至室温,过滤^[14]。

1.3.3 GC-MS分析

10 mL菊花茶置于40 mL螺口样品瓶中,添加50 μL环己酮作为内标(0.945 mg/mL),再加入3.8 g NaCl,于40 °C水浴锅中加热平衡15 min后,采用DVB/CAR/PDMS 50/30 μm(二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷)萃取头,顶空吸附40 min。萃取完成后,立即将萃取头插入GC进样口,解吸5 min^[15]。

GC条件:J & W H P - 5石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),起始柱温40 °C,保持3 min,然后以3 °C/min的速率升温至160 °C,保持

2 min, 再以8 °C/min的速率温度升至220 °C, 保持3 min。进样口温度250 °C, He流量1.2 mL/min, 不分流模式。

MS条件: 电离温度230 °C; 电子能量70 eV; 四极杆温度150 °C; 质谱扫描范围 m/z 35~400, 电子电离源。

1.3.4 挥发性成分分析

通过GC-MS检测, 将挥发性成分的质谱与Wiley 7.0和NIST 05的MS数据库进行比较, 列出匹配度大于80%的成分, 通过相同色谱条件下正链烷烃($C_6 \sim C_{25}$)标准品的质谱信息以及各组分的保留指数, 鉴定挥发性成分。采用环己酮作为内标, 对挥发性成分进行半定量。保留指数的计算公式如下^[16]:

$$RI = 100 \times n + \frac{100 \times (t_i - t_n)}{t_{n+1} - t_n}$$

式中: RI为保留指数; n 为碳原子数; t_n 为碳原子数为 n 的正构烷烃保留时间; t_{n+1} 为碳原子数为 $n+1$ 的正构烷烃保留时间; t_i 为样品*i*的保留时间。

1.3.5 电子鼻分析

PEN 3便携式电子鼻联接10种金属氧化物半导体传感器, 这些金属氧化物半导体传感器对食品和饮料中挥发物具有交叉敏感性^[17]。各感应器响应特定挥发物为: W1C对芳香族、甲苯敏感; W5S对N氮氧化物敏感; W3C对氨类和芳香成分敏感; W6S对氢化物有选择性; W5C对短链烷烃和芳香族敏感; W1S对甲基类敏感; W1W对硫化物和萜烯敏感; W2S对醇类、醛酮类敏感; W2W对芳香成分、有机硫化物敏感; W3S对长链烷烃类敏感。将10 mL菊花茶放入40 mL顶空瓶中, 30 °C条件下平衡30 min。插入Luer-lock针, 以300 mL/min的流速吸收小瓶中聚集的气体。传感器在180 s内以1 次/s的采集速率测量^[18-19]。

1.3.6 总酚与总黄酮测定

采用Folin-Ciocalteu法检测菊花茶中的总酚含量, 结果用每毫升菊花茶中没食子酸当量表示(μg/mL)^[20]。采用NaNO₂-AlCl₃-NaOH法检测菊花茶中的总黄酮含量, 结果用每毫升菊花茶中芦丁当量表示(μg/mL)^[21]。

1.3.7 抗氧化能力

DPPH自由基清除能力^[20]: 取280 μL DPPH-乙醇溶液(65 μmol/L)与20 μL抗坏血酸(100~500 μmol/L)或菊花茶在96孔板中混合, 放置30 min后于517 nm波长处酶标仪读数。抗氧化结果以每毫升菊花茶中抗坏血酸当量表示(μmol/mL)。

铁离子还原能力(ferric ion reducing antioxidant power, FRAP)^[22]: 乙酸盐缓冲液(300 mmol/L, pH 3.6)、TPTZ溶液(10 mmol/L溶解在40 mmol/L HCl中)和FeCl₃·6H₂O溶液(20 mmol/L)以10:1:1(V/V)的比例混合, 制备ferric-TPTZ溶液。将20 μL菊花茶或抗坏血酸(100~600 μmol/L)与280 μL ferric-TPTZ试剂混

合, 并在室温下放置30 min, 然后采用酶标仪在593 nm波长处测量吸光度。FRAP值以每毫升菊花茶中抗坏血酸当量表示(μmol/mL)。

2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), ABTS)阳离子自由基清除能力^[21]: ABTS(7 mmol/L)和过硫酸钾(2.4 mmol/L)等体积的混合, 黑暗条件下室温保持12 h, 以产生稳定的氧化态。采用0.1 mol/L磷酸缓冲液按1:50的体积比稀释上述混合液得到ABTS工作溶液, 使其在734 nm波长处的吸光度约0.70±0.05。将10 μL菊花茶或Trolox(100~800 μmol/L)与200 μL的ABTS溶液混合, 在室温下保持6 min, 通过酶标仪在734 nm波长处读取吸光度。菊花茶清除ABTS阳离子自由基能力以每毫升菊花茶Trolox当量表示(μmol/mL)。

1.3.8 游离氨基酸含量测定

采用茚三酮显色法检测菊花茶中游离氨基酸含量^[23]。2 mL茚三酮中加入2 mL磷酸盐缓冲液(pH 8), 再加入1.2 mL菊花茶或甘氨酸标准品(0~0.8 mg/mL)作为对照。将上述混合液在沸水中煮沸15 min, 冷却至室温, 于620 nm波长下比色。菊花茶中总游离氨基酸含量以每毫升样品中甘氨酸当量表示(μg/mL)。

1.3.9 色度分析

采用色差仪对菊花茶的色泽进行分析, 将100 mL菊花茶置于样品池中, 用标准白板校准L*、a*、b*读数后进行测量。L*值表示样品亮度, 范围从0(黑色)到100(白色); a*值代表红绿色, 正值为红色, 负值为绿色; b*值代表黄蓝色, 正值为红色, 负值为蓝色。

1.3.10 感官评定

表1 干制福白菊的感官评分标准
Table 1 Criteria for sensory evaluation of dried 'Fubaiju' chrysanthemum flowers

感官指标	评判标准	得分
花色	色泽均匀, 淡黄色, 有光泽	7~9
	色泽均匀, 深黄色, 光泽弱, 枯黄状	4~6
	色泽不均匀, 黄褐色, 光泽差, 焦黄状	1~3
花型	花朵完整, 花瓣舒展, 无黏连	7~9
	花朵较完整, 花瓣卷曲, 少量黏连	4~6
	花朵不完整, 花瓣卷曲, 大部分黏连	1~3
花香	香味浓郁, 无异味	7~9
	香味较淡, 有轻微异味	4~6
	香味复杂, 异味明显	1~3
脆性	花瓣韧性好, 不掉落	7~9
	花瓣轻微脆裂, 较少掉落	4~6
	花瓣极脆, 易掉落	1~3

干制福白菊的感官评定^[24]: 由20名经培训过的感官评价成员(10名男性, 10名女性, 20~50岁)按表1评分标准对干燥后的福白菊进行感官评定。评价干制福白菊的外形、色泽、花香等感官品质。

福白菊菊花茶感官评定^[24-25]: 由20名经培训过的感官评价成员(10名男性, 10名女性, 20~50岁)按表2评分标准对1.3.2节冲泡的菊花茶进行感官评定。评价茶水汤色、滋味等感官品质。

表2 福白菊菊花茶的感官评分标准

Table 2 Criteria for sensory evaluation of 'Fubaiju' chrysanthemum tea infusion

感官指标	评判标准	得分
汤色	黄绿-金黄色, 清澈通透	7~9
	淡褐-黄褐色, 稍有浑浊, 次透亮	4~6
	深褐色, 浑浊、暗淡	1~3
口感	醇和, 宜人, 有回甘, 无异味	7~9
	味道淡薄, 略有苦涩, 无异味	4~6
	苦涩, 口感差, 有异味	1~3
香味	淡雅清香, 沁人心脾, 持久, 无异味	7~9
	香味淡薄, 几乎无芳香气味, 不持久	4~6
	香味复杂, 刺鼻, 异味明显	1~3

1.4 统计分析

所有实验重复3次, 实验数据用 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用Duncan分析对比样本间差异显著性(IBM SPSS Statistics 20.0), $P < 0.05$, 差异显著。采用XLSTAT 2014进行主成分分析(principal components analysis, PCA)。

2 结果与分析

2.1 菊花茶基本参数对比

菊花中的主要成分为植物甾醇、萜类、有机酸、黄酮等, 此外还富含挥发油和必需氨基酸、微量元素等成分, 其中挥发油和黄酮是菊花清热解毒、散风降压的主要成分^[26]。色素和多酚类物质是构成茶叶汤色的主要物质^[27], 色素类物质包括叶绿素、叶黄素、胡萝卜素等, 多酚类物质含儿茶素、花青素、黄酮、黄酮醇等。菊花茶色泽浅黄透亮, 茶汤颜色的主要由黄酮类物质构成。表3对比了3种菊花茶的外观、色泽、活性成分及抗氧化能力。研究表明, 绿茶中黄酮类物质的含量与 L^* 值负相关^[28], 本研究也得到相似结果(相关系数-0.974)。热风干燥菊花茶的 L^* 值最低, 最透亮, 除与黄酮类成分的减少有关, 也可能是由于热风干燥的高温杀青减少了菊花茶中杂质和可溶性固体物含量。茶汤中的单一成分会对茶汤的颜色造成显著影响, 例如绿茶中杨梅素苷的含量与茶汤的 a^* 、 b^* 值显著负相关^[29]。本研究中热风干燥菊花茶 a^* 值最低而 b^* 值最高, 自然干燥菊花茶的 a^* 值最高, 真空干燥菊花茶 b^* 值最低, a^* 、 b^* 值均与总黄酮或总酚含量存在相关性, 推测可能与不同加工方式中菊花茶的单个或多个黄酮组成有关, 具体成分有待详细研究。

已有研究表明, 有些植物中总黄酮与总酚含量呈正相关, 总黄酮与总酚的含量与其抗氧化能力呈正比^[21,30],

同样的结果也在本研究体现。3种菊花茶中总黄酮与总酚含量正相关(相关系数0.905), 菊花茶中2种成分排序为: 自然干燥>真空干燥>热风干燥。菊花茶中总酚和总黄酮分别与DPPH自由基清除能力、FRAP值、ABTS阳离子自由基清除能力呈正相关(相关系数0.85~0.98)。植物在逐步失水的过程中能激发自身的防御功能, 合成更多的酚类物质来抵御干燥带来的机体损伤^[31], 自然干燥菊花茶具有最高的总黄酮和总酚含量。与总黄酮和总酚类物质不同, 游离氨基酸在真空干燥菊花茶中的含量远高于其他2种样品, 真空干燥条件温和有利于菊花氨基酸的稳定和在茶汤中分散。由1.3.1节的干燥方法可知, 自然干燥条件温和, 干燥效率最低; 真空干燥兼具温和与高效干燥, 但对设备要求高; 热风干燥, 温度高, 效率高。

表3 3种菊花茶的外观、色泽、活性成分及抗氧化能力对比

Table 3 Comparisons of the appearance, color, bioactive ingredients and antioxidant capacity of three chrysanthemum tea infusions

指标	热风干燥	自然干燥	真空干燥
外观	澄清, 淡黄绿色	澄清, 橙黄色	澄清, 黄绿色
L^*	26.66±0.04 ^a	25.24±0.01 ^c	25.45±0.02 ^b
a^*	2.67±0.01 ^c	3.66±0.02 ^b	3.40±0.02 ^b
b^*	5.33±0.05 ^c	3.46±0.01 ^c	3.55±0.02 ^b
总酚质量浓度/($\mu\text{g/mL}$)	138.23±6.84 ^c	172.84±3.05 ^a	152.92±2.02 ^b
总黄酮质量浓度/($\mu\text{g/mL}$)	69.34±6.84 ^c	125.14±3.22 ^a	108.32±4.88 ^b
DPPH自由基清除能力/($\mu\text{mol/mL}$)	464.42±5.98 ^c	576.47±5.52 ^a	510.54±6.75 ^b
FRAP值/($\mu\text{mol/mL}$)	375.24±6.29 ^c	485.99±4.21 ^a	426.68±3.87 ^b
ABTS阳离子自由基清除能力/($\mu\text{mol/mL}$)	299.25±4.67 ^c	339.47±3.54 ^a	314.58±2.89 ^b
游离氨基酸质量浓度/($\mu\text{g/mL}$)	149.72±7.42 ^c	180.54±8.45 ^a	366.94±10.12 ^b

注: 表同肩标小写字母不同表示差异显著, $P < 0.05$ 。下同。

2.2 菊花茶中挥发性成分对比

如表4所示, 3种菊花茶中共鉴定出67种挥发性成分, 包括42种烃类、2种杂环化合物、5种醇类、6种酯类、7种酮类、3种醛类和3种酚类物质。热风干燥、真空干燥和自然干燥的菊花茶中, 分别检测到24、41、48种挥发性成分, 总质量浓度(环己酮当量)分别为13 636、386 794 $\mu\text{g/L}$ 和295 483 $\mu\text{g/L}$ 。3种干燥方式福白菊菊花茶挥发性成分数量排序: 自然干燥>真空干燥>热风干燥; 挥发性成分含量排序: 真空干燥>自然干燥>热风干燥。热风干燥菊花茶的挥发性成分的数量和总含量最低, 这与热风干燥的杀青前处理及100 °C高温干燥工艺造成的挥发性成分的损失有关。自然干燥在室温下缓慢进行(20 d), 在此期间具有代谢功能的植物能够感受到水分流失的压力, 从而合成酚类次生代谢产物来防御外界压力^[32]。自然干燥过程中菊花长期保持生理代谢能力, 能够参与失水压力下次生代谢产物的合成与分解, 使得其菊花茶中挥发成分的种类最为丰富。真空干燥条件下, 植物可能具备一定的代谢功能, 但真空干燥温度不高、时间较短(15 h), 其菊花茶中的挥发性成

分含量最高，应该是最大程度保留了鲜花中的挥发成分。酚类成分仅在自然干燥的菊花样品中检测到，与温和失水条件下菊花的次生代谢产物合成有关。3种菊花茶中均含有 α -蒎烯、桧萜、 α -荜澄茄油烯、 α -石竹烯、 α -金合欢烯、大根香叶烯、 α -姜黄烯、姜烯、 β -倍半水芹烯和桉油精。已有研究表明杭白菊主要挥发成分为乙酸龙脑酯、菊油环酮、香橙烯氧化物、石竹烯氧化物、 α -蒎烯等^[33-34]，本实验中大多数数据与文献报道契合，菊油环酮尚未检出，可能与菊花茶冲泡而造成的浓度损失有关。

表4 3种菊花茶中挥发性成分对比

Table 4 Comparison of volatile compositions of three different chrysanthemum tea infusions

香气化合物	分子式	RI	ID	质量浓度/ (μg/L)		
				热风干燥	真空干燥	自然干燥
羟类(42)				10 213	278 144	211 415
甲苯	C ₆ H ₆	778	A	nd	nd	235±20
正辛烯	C ₈ H ₁₆	812	C	nd	nd	525±45
1-丁基-2-甲基环丙烷	C ₉ H ₁₆	818	C	nd	1 156±202 ^a	184±24 ^b
三环烯	C ₉ H ₁₆	936	B	nd	489±56 ^a	238±37 ^b
α -蒎烯	C ₉ H ₁₆	949	A	3 778±479 ^a	41 174±6 879 ^a	66 059±7 864 ^a
莰烯	C ₉ H ₁₆	962	B	nd	15 132±2 445 ^a	2 355±498 ^a
β -蒈烯	C ₉ H ₁₆	992	B	nd	nd	5 645±577
桧萜	C ₉ H ₁₆	1 003	B	494±55 ^a	120 769±16 789 ^a	267±37 ^b
β -月桂烯	C ₉ H ₁₆	1 012	A	nd	8 469±998 ^a	26 151±1 720 ^a
α -蒈烯	C ₉ H ₁₆	1 023	B	nd	4 433±243 ^a	238±41 ^b
3-蒈烯	C ₉ H ₁₆	1 025	A	nd	nd	665±55
2-蒈烯	C ₉ H ₁₆	1 035	C	nd	1 228±231 ^a	nd
对伞花烃	C ₉ H ₁₆	1 045	C	nd	34 359±4 566 ^a	19 123±997 ^b
β -伞花烃	C ₉ H ₁₆	1 050	B	333±48	nd	nd
(E)-罗勒烯	C ₉ H ₁₆	1 061	B	nd	2 863±132 ^a	7 768±884 ^a
(Z)-罗勒烯	C ₉ H ₁₆	1 072	B	nd	3 710±453 ^a	3 912±323 ^a
γ -松油烯	C ₉ H ₁₆	1 080	A	nd	8 302±1 323 ^a	3 679±682 ^b
异松油烯	C ₉ H ₁₆	1 111	A	nd	593±101	nd
别罗勒烯	C ₉ H ₁₆	1 156	B	nd	1 752±234 ^a	5 161±299 ^a
檀紫三烯	C ₉ H ₁₆	1 190	C	nd	nd	3 440±465
1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯	C ₉ H ₁₆	1 369	C	nd	169±25 ^b	484±67 ^b
α -荜澄茄油烯	C ₉ H ₁₆	1 408	A	180±30 ^a	124±13 ^a	2 575±324 ^a
β -榄香烯	C ₉ H ₁₆	1 430	A	464±58	nd	nd
β -石竹烯	C ₉ H ₁₆	1 455	A	nd	3 840±576 ^b	4 999±653 ^b
α -香桂油烯	C ₉ H ₁₆	1 474	B	nd	772±108 ^a	1 954±87 ^a
α -石竹烯	C ₉ H ₁₆	1 490	A	890±95 ^a	351±54 ^a	1 203±183 ^a
α -金合欢烯	C ₉ H ₁₆	1 498	B	890±87 ^a	1 786±253 ^a	3 812±523 ^a
别香橙烯	C ₉ H ₁₆	1 506	A	200±31	nd	nd
β -金合欢烯	C ₉ H ₁₆	1 552	B	nd	1 081±119 ^a	2 486±463 ^a
β -古芸烯	C ₉ H ₁₆	1 508	A	nd	7 182±806	nd
大根香叶烯	C ₉ H ₁₆	1 520	A	711±89 ^a	4 158±741 ^a	8 886±578 ^a
α -姜黄烯	C ₉ H ₁₆	1 522	B	675±78 ^a	3 503±556 ^a	8 714±1 002 ^a
长叶蒎烯	C ₉ H ₁₆	1 524	B	nd	nd	5 553±687
雅榄蓝烯	C ₉ H ₁₆	1 531	C	nd	nd	560±43
α -芹子烯	C ₉ H ₁₆	1 532	A	183±21	nd	nd
γ -芹子烯	C ₉ H ₁₆	1 534	C	nd	nd	2 051±211
姜烯	C ₉ H ₁₆	1 537	B	601±87 ^a	7 059±845 ^a	11 584±278 ^a
γ -杜松烯	C ₉ H ₁₆	1 554	B	nd	nd	728±101
β -倍半水芹烯	C ₉ H ₁₆	1 563	B	637±86 ^a	3 208±546 ^a	10 028±982 ^a
α -甜没药烯	C ₉ H ₁₆	1 585	B	nd	nd	153±25
δ -芹子烯	C ₉ H ₁₆	1 701	C	177±29 ^a	482±65 ^a	nd

续表4

香气化合物	分子式	RI	ID	质量浓度/ (μg/L)		
				热风干燥	真空干燥	自然干燥
杂环化合物(2)				775	48 680	67 119
桉油精	C ₁₀ H ₁₆ O	1 053	B	775±69 ^a	48 680±5 732 ^b	66 651±5 768 ^b
氧化石竹烯	C ₁₀ H ₁₆ O	1 624	B	nd	nd	468±36
醇类(5)				870	23 452	2 382
β -松油醇	C ₁₀ H ₁₆ O	1 089	B	nd	1 782±296 ^a	2 060±482 ^b
茨醇	C ₁₀ H ₁₆ O	1 192	B	595±76 ^a	20 599±1 897 ^b	nd
4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	1 203	A	nd	674±53 ^a	322±39 ^b
α -松油醇	C ₁₀ H ₁₆ O	1 217	A	275±31 ^a	202±14 ^a	nd
香苇醇	C ₁₀ H ₁₆ O	1 248	A	nd	195±18	nd
酯类(6)				730	23 689	2 591
戊酸戊酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 131	B	nd	1 891±236	nd
3-甲基丁酸乙酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 135	B	nd	332±58 ^b	860±66 ^a
乙酸葡萄酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 274	C	445±80	nd	nd
异戊酸乙酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 275	C	nd	nd	1 731±187
乙酸熏衣草酯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1 318	B	285±17 ^a	21 326±1 755 ^b	nd
酮类(7)				678	12 254	9 247
莰酮	C ₁₀ H ₁₆ O	1 167	B	270±34 ^a	11 873±986 ^a	nd
马鞭酮	C ₁₀ H ₁₆ O	1 170	B	193±17	nd	nd
香芹酮	C ₁₀ H ₁₆ O	1 187	C	100±16 ^a	381±55 ^b	nd
香芦酮	C ₁₀ H ₁₆ O	1 220	A	nd	nd	2 560±490
马鞭草烯酮	C ₁₀ H ₁₆ O	1 272	B	115±21 ^a	nd	5 557±2 112 ^b
氧化香苇烯酮	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	1 287	B	nd	nd	176±11
辣薄荷烯酮	C ₁₀ H ₁₆ O	1 374	B	nd	nd	954±125
藿类(3)				370	575	1 894
α -侧柏醇	C ₁₀ H ₁₆ O	1 211	B	nd	275±31	560±87
藏红花醛	C ₁₀ H ₁₆ O	1 293	A	370±62	nd	nd
2-亚乙基-6-甲基庚烷-3,5-二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	1 427	C	nd	300±54 ^a	1 334±219 ^b
酚类(3)				0	0	835
6-乙基-3,4-二酚	C ₁₀ H ₁₆ O	1 262	C	nd	nd	227±28
3-叔丁基苯酚	C ₁₀ H ₁₆ O	1 265	C	nd	nd	352±54
2-乙基-4,5-二甲基苯酚	C ₁₀ H ₁₆ O	1 283	C	nd	nd	256±47
总量				13 636	386 794	295 483

注：nd：未检测到；RI：香气成分在DB-5毛细管柱上的保留指数；ID：A. 对比样品的质谱数据、出峰时间和保留指数；B. 对比基于NIST05数据库已发表的质谱数据和保留指数；C. 基于Wiley7.0和NIST 05数据库的质谱分析。同行肩标小写字母不同表示差异显著，P<0.05。

2.3 菊花茶中挥发性成分PCA

以干燥方式及香气成分为原始变量，采用XLSTAT软件进行PCA，得到2个独立的主成分（PC1=63.22%，PC2=36.78%）。本实验研究中2组主成分累计贡献率达100%，完全反映原变量信息。如图1所示，自然干燥菊花茶与PC1正相关、PC2负相关。 α -石竹烯、6-乙基-3,4-二甲酚、3-叔丁基苯酚、2-乙基-4,5-二甲基苯酚、 β -芹烯、3-蒈烯、 α -荜澄茄油烯、 β -芹烯、氧化石竹烯、正辛烯、 α -甜没药烯、长叶蒎烯、香芹酮、 γ -杜松烯、辣薄荷烯酮、马鞭草烯酮、雅榄蓝烯等与自然干燥菊花茶分布在同一区域。由此，这些挥发性成分和自然干燥菊花茶均与PC1呈正比，与PC2呈反比。真空干燥菊花茶分布在第2象限，与PC1负相关、PC2正相关。茨醇、乙酸熏衣草酯、香苇醇、 δ -芹子烯、戊酸戊酯、

2-蒈烯、香芹蒎酮、1-丁基-2-甲基环丙烷、莰酮、异松油烯和 β -古芸烯也分布在同一象限，这类化合物是真空干燥菊花茶的主要挥发性成分。热风干燥菊花茶与PC1和PC2均呈负相关，乙酸菊烯酯、藏红花醛、马鞭酮、 β -榄香烯、 α -芹子烯、 β -伞花烃和别香橙烯仅在热风干燥菊花茶中出现，是其中标记性成分。通过计算3种干燥方式得到菊花茶挥发性成分的综合得分，按序排列为：热风干燥（-11.35）<真空干燥（3.71）<自然干燥（7.64）。

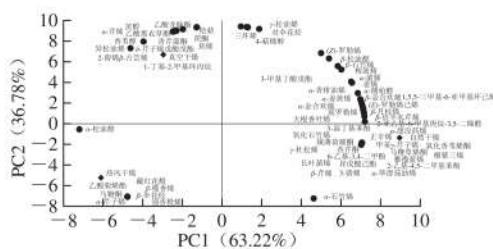


图1 不同干燥方式菊花茶挥发性成分PCA图

Fig. 1 PCA scatter plot of volatile compounds in three chrysanthemum teas

2.4 电子鼻分析

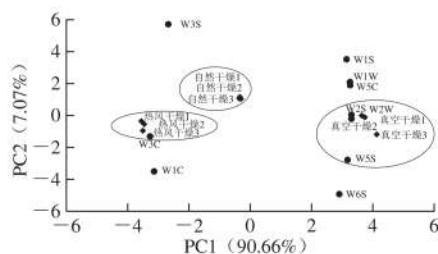


图2 不同干燥方式菊花茶电子鼻数据PCA图

Fig. 2 PCA plot of E-nose data for three chrysanthemum teas

电子鼻能够高效、快速检测和区分样品气味信号^[35]。将3种干燥方式得到的菊花茶进行电子鼻分析，以干燥方式及电子鼻传感器数值为原始变量进行主成分分析，得到2个主要成分（图2），两者对菊花茶气味的贡献率达97.73%，其中PC1贡献率为90.66%，PC2贡献率为7.07%。3种加工方式菊花茶分布在不同的象限，说明它们之间气味差距较大。与热风干燥高度相关的是电子鼻W3C传感器上的数据，代表胺类或芳香气味与热风干燥工艺有关。真空干燥与W2S、W2W和W5S传感器上的数据相关，代表酮、醛、芳香、氮氧化物的气味与真空干燥工艺有关。而自然干燥的菊花茶与电子鼻传感器数据相关性不大，没有突出的气味成分。从GC-MS数据上看，热风干燥菊花茶中 α -蒎烯含量最高，真空干燥菊花茶中碳氢化合物、酯类、醇类和酮类含量尤为突出，以桧萜、乙酸龙脑酯、茨醇和茨酮为主要挥发性成分。

自然干燥菊花茶中 α -蒎烯和桉油精含量高，但各类挥发性成分分布均衡，且挥发性成分含量少于真空干燥菊花茶，可能造成自然干燥菊花茶在电子鼻检测下没有突出代表性气味。

2.5 感官评价结果分析

表5 不同干燥条件下福白菊的感官评分

Table 5 Sensory evaluation of chrysanthemum flowers processed by different drying methods

干燥方式	花色	花型	花香	脆性	总分
热风干燥	4.36±0.52 ^b	2.65±0.47 ^b	4.39±0.33 ^b	7.36±0.66 ^a	19.76±1.98 ^b
真空干燥	7.87±0.46 ^a	5.31±0.38 ^a	8.84±0.73 ^a	6.77±0.53 ^b	28.79±2.10 ^a
自然干燥	6.72±0.55 ^a	7.46±0.68 ^a	7.01±0.49 ^a	4.68±0.46 ^b	25.87±2.18 ^{ab}

表6 不同干燥条件下福白菊菊花茶的感官评分

Table 6 Sensory evaluation of tea infusions from 'Fubaiju' chrysanthemum flowers processed by different drying methods

干燥方式	汤色	口感	香味	总分
热风干燥	7.49±0.42 ^a	6.73±0.39 ^{ab}	5.48±0.53 ^b	19.70±1.34 ^b
真空干燥	5.47±0.29 ^{ab}	5.81±0.23 ^b	7.39±0.45 ^{ab}	18.97±0.97 ^b
自然干燥	6.55±0.36 ^b	7.74±0.56 ^a	7.78±0.46 ^a	23.07±1.38 ^a

由表5可知，3种方式干燥福白菊的花色、花型、花香和脆性存在一定的差异，尤其是热风干燥和真空干燥福白菊差异显著。外形是评价茶叶品质的重要指标^[24]，干燥后福白菊的感官评分直接影响其商品性。真空干燥福白菊的感官评分最高，尤其能够保持福白菊的色泽和花香。自然干燥的福白菊花瓣舒展，能够保持福白菊原有型状，但是花瓣脆性不够，易脱落。热风干燥福白菊感官评分最低，对福白菊的颜色、型状和花香影响突出。把干燥的福白菊冲泡成菊花茶后，感官评价者更青睐自然干燥的菊花茶（表6），自然干燥的菊花茶香气温和持久，口感宜人。真空干燥菊花茶与热风干燥菊花茶的感官评分差异不明显。真空干燥菊花茶的香味浓郁，与气质和电子鼻数据一致，但其口感评分较低，可能是快速低温干燥不能平衡菊花茶呈味物质，如多酚、生物碱、氨基酸等组成，影响其口感。热风干燥导致福白菊挥发性成分损失，使得菊花茶香味评分相对欠佳。

3 结论

采用热风干燥、真空干燥和自然干燥等加工手段干燥福白菊，并冲泡成菊花茶进行品质对比分析。结果表明：1) 电子鼻和GC-MS主成分分析结果显示3种菊花茶气味和挥发性成分差异显著。2) 热风干燥效率高，但严重影响福白菊花朵的颜色、型状和花香等感官指标；热风干燥菊花茶澄清透亮，香气欠佳， α -蒎烯是其代表性挥发性成分。3) 真空干燥效率高，同时保持了福白菊花朵原有色泽和花香；真空干燥菊花茶氨基酸含量最高，香气浓郁，桧萜、乙酸龙脑酯、茨醇和茨酮为其中主要

挥发性成分，但口感欠佳。4) 自然干燥菊花茶总酚、总黄酮含量最高，抗氧化能力最优。菊花茶挥发性成分丰富、均衡， α -蒎烯和桉油精是其中主要成分，香气温和，口感宜人，但自然干燥的福白菊花朵脆性欠佳，易脱落，且干燥效率低。本研究综合对比了不同加工方式对菊花茶外观、色泽、活性成分、挥发性组分及气味的影响，结合干燥后的福白菊花朵及冲泡得到的菊花茶的感官评分，讨论每种加工方式的优劣，能够为福白菊的干燥加工提供参考。

参考文献：

- [1] 徐雷, 谢彩香, 胡志刚, 等. 湖北道地药材福白菊产地生态适宜性数值区划研究[J]. 时珍国医国药, 2016, 27(4): 954-957. DOI:10.3969/j.issn.1008-0805.2016.04.070.
- [2] 罗光军, 陈科力. 麻城福白菊的历史文化渊源及本草考证[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(18): 3781-3784. DOI:10.3969/j.issn.0439-8114.2011.18.034.
- [3] SIDDIQI M, NUSRAT S, ALAM P, et al. Investigating the site selective binding of busulfan to human serum albumin: biophysical and molecular docking approaches[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 1414-1421. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.10.006.
- [4] ALYAFEI A, BÖHM V. *In vitro* bioaccessibility of carotenoids and vitamin E in rosehip products and tomato paste as affected by pectin contents and food processing[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(15): 3801-3809. DOI:10.1021/acs.jafc.7b05855.
- [5] XU H G, JIAO Q, YUAN F, et al. *In vitro* binding capacities and physicochemical properties of soluble fiber prepared by microfluidization pretreatment and cellulase hydrolysis of peach pomace[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 63(1): 677-684. DOI:10.1016/j.lwt.2015.03.033.
- [6] RABBANI G, BAIG M H, JAN A T, et al. Binding of erucic acid with human serum albumin using a spectroscopic and molecular docking study[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 105: 1572-1580. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.04.051.
- [7] KOPEC R, SCHICK J, TOBER K, et al. Sex differences in skin carotenoid deposition and acute UVB-induced skin damage in SKH-1 hairless mice after consumption of tangerine tomatoes[J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2016, 59(12): 2491-2501. DOI:10.1002/mnfr.201500317.
- [8] KONOPACKA D, CYBULSKA J, ZDUNEK A, et al. The combined effect of ultrasound and enzymatic treatment on the nanostructure, carotenoid retention and sensory properties of ready-to-eat carrot chips[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 85: 427-433. DOI:10.1016/j.lwt.2016.11.085.
- [9] 李健. 菊花深加工产品的开发研制[D]. 秦皇岛: 河北科技师范学院, 2015; 2-6.
- [10] GOU L, LEE J, YANG J M, et al. Inhibition of tyrosinase by fumaric acid: integration of inhibition kinetics with computational docking simulations[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 105: 1663-1669. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2016.12.013.
- [11] ZHANG J, SUN H H, ZHANG Y Z, et al. Interaction of human serum albumin with indometacin: spectroscopic and molecular modeling studies[J]. Journal of Solution Chemistry, 2012, 41(3): 422-435. DOI:10.1007/s10953-012-9809-4.
- [12] ŠVEHLÍKOVÁ V, BENNETT R, MELLON F, et al. Isolation, identification and stability of acylated derivatives of apigenin 7-O-glucoside from chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert)[J]. Phytochemistry, 2004, 65(16): 2323-2332. DOI:10.1016/j.phytochem.2004.07.011.
- [13] MAPELLI P, STINCO C, RODRIGO M, et al. Impact of thermal treatments on the bioaccessibility of phytoene and phytofluene in relation to changes in the microstructure and size of orange juice particles[J]. Journal of Functional Foods, 2018, 46: 38-47. DOI:10.1016/j.jff.2018.04.044.
- [14] LIU Y, LUO L Y, LIAO C X, et al. Effects of brewing conditions on the phytochemical composition, sensory qualities and antioxidant activity of green tea infusion: a study using response surface methodology[J]. Food Chemistry, 2018, 269: 24-34. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.06.130.
- [15] REN J N, TAI Y N, DONG M, et al. Characterisation of free and bound volatile compounds from six different varieties of citrus fruits[J]. Food Chemistry, 2015, 185: 25-32. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.03.142.
- [16] 潘葳, 刘文静, 韦航, 等. 不同品种百香果果汁营养与香气成分的比较[J]. 食品科学, 2019, 40(22): 277-286. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181218-201.
- [17] MORAN N, NOVOTNY J, CICHON M, et al. Absorption and distribution kinetics of the ^{13}C -labeled tomato carotenoid phytoene in healthy adults[J]. The Journal of Nutrition, 2016, 146(2): 368-376. DOI:10.3945/jn.115.220525.
- [18] MELENDEZ A, STINCO C, LIU C, et al. A simple HPLC method for the comprehensive analysis of *cis/trans* (*Z/E*) geometrical isomers of carotenoids for nutritional studies[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2): 1341-1350. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.10.067.
- [19] FANG D L, YANG W J, BENARD M, et al. Comparison of flavour qualities of mushrooms (*Flammulina velutipes*) packed with different packaging materials[J]. Food Chemistry, 2017, 232: 1-9. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.03.161.
- [20] LU Q, LV S Y, PENG Y, et al. Characterization of phenolics and antioxidant abilities of red navel orange "Cara Cara" harvested from five regions of China[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 21(1): 1107-1116. DOI:10.1080/10942912.2018.1485030.
- [21] WANG Q, REHMEN M, PENG D X, et al. Antioxidant capacity and α -glucosidase inhibitory activity of leaf extracts from ten ramie cultivars[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 122: 430-437. DOI:10.1016/j.indcrop.2018.06.020.
- [22] TIAN X J, LIU Y, FENG X, et al. The effects of alcohol fermentation on the extraction of antioxidant compounds and flavonoids of pomelo peel[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 89: 763-769. DOI:10.1016/j.lwt.2017.11.049.
- [23] SOQUETTA M B, STEFANELLO F S, HUERTA K, et al. Characterization of physicochemical and microbiological properties, and bioactive compounds, of flour made from the skin and bagasse of kiwi fruit (*Actinidia deliciosa*)[J]. Food Chemistry, 2016, 199: 471-478. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.12.022.
- [24] 公菲菲, 闫珂, 熊雄, 等. 杭白菊干制工艺优化及产品商品性评价[J]. 山西农业科学, 2019, 47(3): 460-465. DOI:10.3969/j.issn.1002-2481.2019.03.37.
- [25] XU Y Q, ZOU C, GAO Y, et al. Effect of the type of brewing water on the chemical composition, sensory quality and antioxidant capacity of Chinese teas[J]. Food Chemistry, 2017, 236: 142-151. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.11.110.
- [26] 叶倩. 绿茶和菊花茶饮料色泽褐变机理和控制技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008; 10-17.
- [27] LI Y C, CHEN C S, LI Y S, et al. The identification and evaluation of two different color variations of tea[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(15): 4951-4961. DOI:10.1002/jsfa.7897.
- [28] 赖凌凌, 郭雅玲. 福建绿茶色度值与茶汤呈色物质的相关性分析[J]. 热带作物学报, 2012, 33(1): 157-161. DOI:10.3969/j.issn.1000-2561.2012.01.032.
- [29] 朱博. 绿茶茶汤色的变化规律及其调控研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2009; 28-30.
- [30] LI H Y, DENG Z Y, LIU R H, et al. Characterization of phenolics, betacyanins and antioxidant activities of the seed, leaf, sprout, flower and stalk extracts of three *Amaranthus* species[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2015, 37: 75-81. DOI:10.1016/j.jfca.2014.09.003.
- [31] YUAN J, HAO L J, WU G, et al. Effects of drying methods on the phytochemicals contents and antioxidant properties of chrysanthemum flower heads harvested at two developmental stages[J]. Journal of Functional Foods, 2015, 19: 786-795. DOI:10.1016/j.jff.2015.10.008.
- [32] HOSSAIN M, BARRY C, MARTIN A, et al. Effect of drying method on the antioxidant capacity of six Lamiaceae herbs[J]. Food Chemistry, 2010, 123: 85-91. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.04.003.
- [33] 江汉美, 张锐, 卢金清, 等. HS-SPME-GC-MS联用技术分析杭白菊中挥发性化学成分[J]. 中国药房, 2013, 24(19): 1784-1786. DOI:1001-0408(2013)19-1784-03.
- [34] 韩燕. 重庆云阳杭白菊不同制备方法所得产品的成分分析[J]. 香料香精化妆品, 2017(3): 17-19. DOI:10.3969/j.issn.1000-4475.2017.03.005.
- [35] 张四喆, 贾文坤, 马洁, 等. 一种高效的冷鲜肉新鲜度检测工具: 电子鼻[J]. 分析试验室, 2019, 38(7): 878-884. DOI:10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2018.082501.