

食品与饲料用化学品

SAFE-GC-MS/O 法比较 18 种浓香型天然香辛料 香气活性成分差异分析

蒲丹丹^{1,2,3}, 孟瑞馨^{1,2,3}, 曹博雅^{1,2,3}, 郑瑞仪^{1,2,3},
孙宝国^{1,3}, 张玉玉^{1,2,3*}

(1. 北京工商大学 老年营养与健康教育部重点实验室, 北京 100048; 2. 北京工商大学 中原食品实验室, 北京 100048; 3. 北京工商大学 中国商业联合会味科学重点实验室, 北京 100048)

摘要: 采用溶剂萃取法, 结合溶剂辅助蒸发 (SAFE) 装置, 分离富集了 18 种浓香型天然香辛料的挥发性香气活性成分, 使用气相色谱-质谱/嗅闻联用 (GC-MS/O) 对香气活性成分进行了定性定量分析, 依据主成分分析法分析其含量差异。结果表明, 在检测出的 192 种香气活性成分中, 烯烃类化合物种类最多, 为 46 种, 其次为醇类 39 种、酯类 29 种、酮类 22 种、醛类 20 种、酚类 13 种、烷烃 9 种、酸类 8 种、醚类 5 种、含硫化合物 1 种。18 种浓香型天然香辛料可依据主成分分析法分为 4 类: (1) 以茴香脑为主的龙蒿、八角茴香、茴香和小茴香; (2) 以反式-肉桂醛、桉叶油醇为主的阴香; (3) 以 4-烯丙基苯乙酸酯和丁香酚为主的丁香、以桉叶油醇为主的小豆蔻、以乙酸桂酯为主的大清桂、以合成右旋龙脑、百里香酚和香芹酚为主的百里香、以反式-肉桂醛和丙位依兰油烯为主的桂皮、以左旋香芹酮为主的葛缕子、以黄樟素为主的肉豆蔻和以 3-甲基苯甲酸乙酯为主的芹菜籽; (4) 以芳樟醇和香叶醇为主的芫荽籽、以芳樟醇和 4-烯丙基苯甲醚为主的甜罗勒、以乙酸芳樟酯为主的牛至、以肉豆蔻醚为主的多香果和以甲基丁香酚为主的香豆蔻。

关键词: 浓香型香辛料; 溶剂辅助蒸发; 气相色谱-质谱联用; 气相色谱-质谱/嗅闻联用; 香气活性成分; 食品化学品

中图分类号: TS264.3; O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 06-1328-17

Comparative analysis of aroma-active compounds among 18 strong fragrance natural spices by SAFE-GC-MS/O

PU Dandan^{1,2,3}, MENG Ruixin^{1,2,3}, CAO Boya^{1,2,3}, ZHENG Ruiyi^{1,2,3},
SUN Baoguo^{1,3}, ZHANG Yuyu^{1,2,3*}

(1. Key Laboratory of Geriatric Nutrition and Health, Ministry of Education, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. Food Laboratory of Zhongyuan, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 3. Key Laboratory of Flavor Science of China General Chamber of Commerce, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The volatile aroma-active components of 18 kinds of strong fragrance natural spices were isolated and concentrated by solvent-assisted flavor evaporation (SAFE) extraction, qualitatively and quantitatively analyzed through gas chromatography-mass spectrometry/olfactory (GC-MS/O) with principal component analysis conducted for assessment on their content differences. The results showed that a total of 192 volatile aroma-active components among 18 types of strong fragrance spices were detected, with 46 olefin compounds, 39 alcohols, 29 esters, 22 ketones, 20 aldehydes, 13 phenols, 9 alkanes, 8 acids, 5 ethers, and 1 sulfur compound. Based on results from principal component analysis, the 18 strong fragrances could

收稿日期: 2023-09-13; 定用日期: 2023-10-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230759

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金项目 (32122069); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (32102118); 北京高校卓越青年科学家计划项目 (BJJWZYJH01201910011025)

作者简介: 蒲丹丹 (1991—), 男, 博士, 讲师, E-mail: 18518351472@163.com。联系人: 张玉玉 (1982—), 女, 教授, E-mail: zhangyuyu@btbu.edu.cn。

be divided into four categories: (1) *cis*-Anethol was the main aroma-active compounds in tarragon, fennel, star anise, and dill. (2) *trans*-Cinnamaldehyde and 1,8-cineole were the main aroma-active compounds in Indonesia cassia. (3) 4-Allyl phenylacetate and eugenol were the main aroma-active compounds in clove. 1,8-Cineole and cinnamom acetate were the main aroma-active compounds in small cardamon and vietnamese cassia, respectively. Borneol, thymol, and carvacrol were the main aroma-active compounds in thyme. *trans*-Cinnamaldehyde and γ -muurolene were the main aroma-active compounds in Chinese cassia. L-carvone, saffrole, ethyl 3-methylbenzoate were the main aroma-active compounds in caraway, nutmeg, and celery, respectively. (4) Linalool and geraniol were the main aroma-active compounds in coriander. Linalool and 4-allylanisole were the main aroma-active compounds in sweet basil. Linalyl acetate, myristicin, and methyl eugenol were the main aroma-active compounds in oregano, pimento allspice, and greater Indian cardamom, respectively.

Key words: strong fragrance spices; solvent-assisted flavor evaporation extraction; gas chromatography-mass spectrometry; gas chromatography-mass spectrometry/olfactory; aroma-active compounds; food chemicals

天然香辛料是可直接使用的具有赋香、调香、调味功能的植物花、叶子、果实、皮、茎、根或整植株等天然植物性产品。食品在加工和烹饪过程中添加天然香辛料或其提取物能够改善食品的色香味形,同时具有抗氧化、抑菌、调节质构等功效,是食品加工领域重要的组成部分^[1-4]。GB/T 21725—2017《天然香辛料分类》中,依据呈味特性将中国 67 种天然香辛料细分为浓香型(以浓香为主呈味特性,无辛辣刺激香气)、辛辣型(以辛辣刺激性香气为主)、淡香型(香气平和淡香、香韵温和)三大类,其中浓香型天然香辛料共 18 种^[5],包括家常菜肴中使用频率较高的八角茴香、大清桂、桂皮、小茴香、肉豆蔻,还有加工类调味料或卤料中使用较多的丁香、香豆蔻、小豆蔻、百里香、芹菜籽、龙蒿、芫荽籽及葛缕子^[6-7]。

不同香型天然香辛料具有的不同香气特征,来源其香气分子的组合,明确各种天然香料的香气组成及其关键香气成分对其标准化应用以及规范化加工工艺具有重要指导意义。目前,浓香型香辛料的香气成分分析主要聚焦在精油和提取物的香气。张蓓等^[8]采用同时蒸馏萃取(SDE)结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)对芫荽籽进行了香气成分分析;刘香荣^[9]采用水蒸气蒸馏结合 GC-MS 分析了芫荽植株挥发性香气成分;王花俊等^[10-11]采用 SDE-GC-MS 分析了百里香和蒔萝的香气成分;陈志雄等^[12]采用分子蒸馏和 GC-MS 分析了丁香花蕾的香气;陈建华^[13]采用直接进样结合 GC-MS 分析了 5 种不同肉桂精油香气;郭向阳^[14]比较了微波萃取、超临界萃取以及水蒸气萃取法提取的八角茴香精油成分;曾琼瑶等^[15]采用 GC-MS 分析了芹菜籽精油;郑琳等^[16]采用醇提法结合 GC-MS 分析了甜罗勒香气;蔡炳彪等^[17]采用 GC-MS/O 对小豆蔻精油的香

气成分进行了分析;根据文献^[18-23]已报道的天然香料及其精油香气成分分析结果,其中萜类化合物是主要香气成分,且对香气整体构成有重要作用。当前,浓香型香辛料研究的种类较少,香气构成与特色分析主要集中在精油萃取,且大多采用相对百分含量进行定量分析,而对香料本身的香气组成还缺乏深入研究,全面分析浓香型香辛料的香气成分构成及差异分析对推进香辛料标准化和产业升级具有重要意义。

目前,常用于香辛料及其加工制品的香气分离方法有固相微萃取法、顶空萃取法、溶剂萃取法、溶剂辅助风味蒸发法、同时蒸馏萃取法等^[3-6]。其中,固相微萃取法操作简单快捷,环保无溶剂,使用范围最广;同时蒸馏萃取法需要长时间蒸煮,易引入过多副产物,使用较少;溶剂辅助风味蒸发(SAFE)法需要大量的溶剂对香气成分进行分离和富集,操作繁琐费时,但分离萃取条件温和,在高真空和超低温冷冻富集的条件下可有效分离非挥发组分,高效捕捉挥发性香气化合物,减少热敏性挥发性成分的损失,具有较高的风味保真度。

本研究拟采用溶剂萃取法结合溶剂辅助风味蒸发(SAFE)法萃取分离富集 18 种浓香型天然香辛料的挥发性香气成分,结合 GC-MS、气相色谱-质谱/嗅闻联用(GC-MS/O)对浓香型香辛料中的香气活性成分进行定性定量分析,旨在为浓香型天然香辛料的加工利用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

八角茴香,广西藤县(均为产地,下同);桂皮,广西岑溪;大清桂,广东广宁;香豆蔻,广西南宁;丁香,海南万宁;甜罗勒,上海廊下;小豆蔻,印

度;小茴香,河北东湖镇;阴香,广东广州;芹菜籽,四川成都;龙蒿,山东德州;芫荽籽,山东店埠镇;葛缕子、多香果,山东乐陵;肉豆蔻,云南西双版纳;牛至,浙江杭州;百里香,甘肃兰州;蒔萝,甘肃武威。其中,牛至、龙蒿、百里香、甜罗勒为新鲜香辛料,其他为干制香辛料。

二氯甲烷,色谱纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司北京分公司;邻二氯苯、邻甲基苯乙酮、2-辛醇、4-环戊烯-1,3-二酮,分析纯,默克化工技术(上海)有限公司;C₆~C₃₀正链烷烃混合物标准(质量分数≥99.7%),西格玛奥德里奇(无锡)生化科技有限公司;氦气(体积分数99.999%),北京双泉天缘工业气体有限公司;乙酸、丁酸、3-甲基丁酸、对甲酚、芳樟醇、水杨酸甲酯、4-烯丙基苯甲醚、对甲氧基苯甲醛、乙酸芳樟酯、茴香脑、丁香酚、香兰素、β-石竹烯、肉桂酸乙酯、乙酸丁香酚酯、桉烯、β-蒎烯、愈创木酚、(-)-4-萜品醇、黄樟素、百里香酚、香芹酚、反式-肉桂酸甲酯、甲基丁香酚,分析纯,北京百灵威科技有限公司;肉豆蔻醚、反式-橙花叔醇、月桂烯、(+)-柠檬烯、γ-松油烯、香芹酮、香叶醇、3-甲硫基丙醛、双戊烯、4-萜烯醇、反式-肉桂醛、苯丙酸、α-蒎烯、苯甲醛、桉叶油醇、罗勒烯、香茅醇、左旋香芹酮、柠檬醛、β-红没药烯、甲基麦芽酚、合成右旋龙脑、甲酸冰片酯、苯乙酸、(Z)-3-苯基丙烯醛、乙酸松油酯、反式-肉桂酸乙酯、β-蒎烯、甲基庚烯酮、丙位壬内酯,分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;γ-癸内酯、橙花醇、苯甲醛、水芹烯、4-异丙基苯甲醇、对甲氧基苯基丙酮、异丁香酚、(+)-二氢香芹酮、异丁香酚甲醚、对甲氧基肉桂酸乙酯、苯甲醇、苯乙醇、别罗勒烯、4-异丙基苯甲醛、邻-异丙基苯、香芹醇、3-甲基苯酚、红没药醇、苯乙醛、α-松油醇、2-吡咯烷酮,分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;(Z)-柠檬醛(质量分数97.1%)、(E)-柠檬醛(质量分数95.9%),北京易思信息科技有限公司。

1.2 仪器与设备

Trace 1310 GC-MS 气相色谱-质谱联用仪(配置三合一自动进样器),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;TT-403 电子分析天平,北京天林恒泰科技有限公司;溶剂辅助风味蒸发(SAFE)装置,莘县京兴玻璃器皿有限公司;BF2000 氮吹仪,北京八方世纪科技有限公司;EYELAN-1100 旋转蒸发器,东京理化器械株式会社;XDS5 复合涡轮分子泵,英国 Edwards 公司;KH-500 DE 超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;FDV 超低温粉碎机,中国台湾佑崎机械有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

新鲜的牛至、龙蒿、百里香、甜罗勒经液氮冷冻后用超低温粉碎机快速粉碎成泥,于-20℃下保存待用。八角茴香、多香果、大清桂、桂皮、阴香、小茴香、肉豆蔻、丁香、香豆蔻、小豆蔻、芹菜籽、芫荽籽、葛缕子、蒔萝经粉碎机粉碎后得到香辛料粉末待用。

1.3.2 SAFE 法超低温提取挥发性风味成分

将香辛料粉末样品(20.00 g)和二氯甲烷溶剂(80 mL)装入锥形烧瓶(250 mL)中进行超声萃取15 min(500 W, 10℃),离心后收集有机相,重复萃取3次收集有机相。使用SAFE装置对提取溶剂的挥发性组分进行分离,实验参数如下^[24]:萃取循环水和蒸馏瓶温度为(40±1)℃;将收集瓶浸泡在液氮中;复合涡轮分子泵真空度为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ Pa。SAFE装置分离样品经无水硫酸钠干燥后,用旋转蒸发器浓缩至3~4 mL后经氮吹仪浓缩至1 mL,待GC-MS和GC-MS/O分析。所有样品分析重复3次。

1.3.3 GC-MS 表征

GC条件:色谱柱为TG-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。进样口温度250℃,升温程序为初始温度40℃,以3℃/min升温至100℃,以1.5℃/min升温至125℃,以1℃/min升温至170℃,保持1 min,以5℃/min升温至230℃;载气(He, 99.999%)流速1.2 mL/min,分流比30:1,进样量1.0 μL。

MS条件:电子轰击离子源(EI);电子能量70 eV;离子源温度230℃;传输线温度230℃;接口温度250℃;质量扫描范围:35~350 m/Z;扫描模式为全扫描。

1.3.4 GC-MS/O 表征

挑选3名评价人员进行GC-MS/O实验,记录在嗅闻过程中所闻到的气味特征,将2位及以上评价人员都闻到的化合物记录下来^[24]。将浓缩样品用二氯甲烷稀释9倍,再次嗅闻,将2位及以上的评价人员都嗅闻到的香气化合物记录下来,得到稀释因子(FD)为9的香气化合物^[25]。

色谱条件:色谱柱为TG-WAX毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度250℃。升温程序:起始温度40℃,保持2.0 min,以4℃/min升温至100℃,保持1 min,以2℃/min升温至170℃,保持1 min,以5℃/min升温至230℃,保持5 min;载气(He)流速2.0 mL/min;进样量1.0 μL;不分流进样模式。MS条件与GC-MS表征一致。

1.4 定性定量分析

1.4.1 定性分析

采用 NIST 20 质谱数据库, 与标准品比对保留指数 (RI) 和化合物香气描述进行定性分析。RI 计算方法: 以正构烷烃 (C₆~C₃₀) 的保留时间计算各化合物的保留指数, 如公式 (1) 所示:

$$RI/\% = \left(\frac{\lg t_i - \lg t_N}{\lg t_{N+1} - \lg t_N} + N \right) \times 100 \quad (1)$$

式中: RI 为待测组分的保留指数; N 为正构烷烃的碳原子个数; t_i 为待测组分的保留时间, min; t_N 为具有 N 个碳原子的正构烷烃的保留时间, min; t_{N+1} 为具有 $N+1$ 个碳原子的正构烷烃的保留时间, min。

1.4.2 定量分析

将每种香气活性物质配成一定质量浓度的混标母液, 将母液按照 2 倍逐步梯度稀释, 最后在每一个梯度的混标溶液中添加与样品质量浓度相同的内标物。通过质量浓度比与面积比建立标准曲线, 对目标物进行定量分析。对于没有标准品的部分化合物采用内标法进行定量, 根据化学结构接近程度挑选对应内标计算各化合物的质量浓度, 采用公式 (2) 计算:

$$\rho_i = \rho_{is} \times \frac{A_i}{A_{is}} \quad (2)$$

式中: ρ_i 为待测化合物的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; ρ_{is} 为内标质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; A_i 为待测化合物的色谱峰面

积; A_{is} 为内标物色谱峰面积。所有实验进行 3 次平行实验, 结果取平均值。

1.5 数据分析方法

采用 Xcalibur 软件对原始数据进行处理, 主成分分析采用 SPSS 25.0 软件进行数据处理, 采用 Origin16.0 软件绘图。

2 结果与讨论

2.1 香气活性成分种类分析

通过 GC-MS/O 分析对香气稀释因子 (FD) ≥ 9 的化合物进行了记录, 18 种浓香型香辛料共检测到 192 种香气活性成分 (FD ≥ 9) (表 1), 分析结果如图 1 所示, 其中烯烃类化合物种类最多, 为 46 种, 其次为醇类 39 种、酯类 29 种、酮类 22 种、醛类 20 种、酚类 13 种、烷烃类 9 种、酸类 8 种、醚类 5 种、含硫化合物 1 种。龙蒿的香气活性化合物种类最多 (41 种), 其次为小豆蔻 (39 种)、阴香 (36 种)、百里香 (34 种)、多香果 (33 种)、香豆蔻 (31 种)、葛缕子 (30 种), 其他 11 种香辛料中的香气活性化合物种类均 < 30 种。

2.2 香气活性成分含量分析

采用主成分分析法分析 18 种浓香型香辛料的主要香气活性成分, 分析结果见图 2, 香气化合物定性定量结果见表 1。

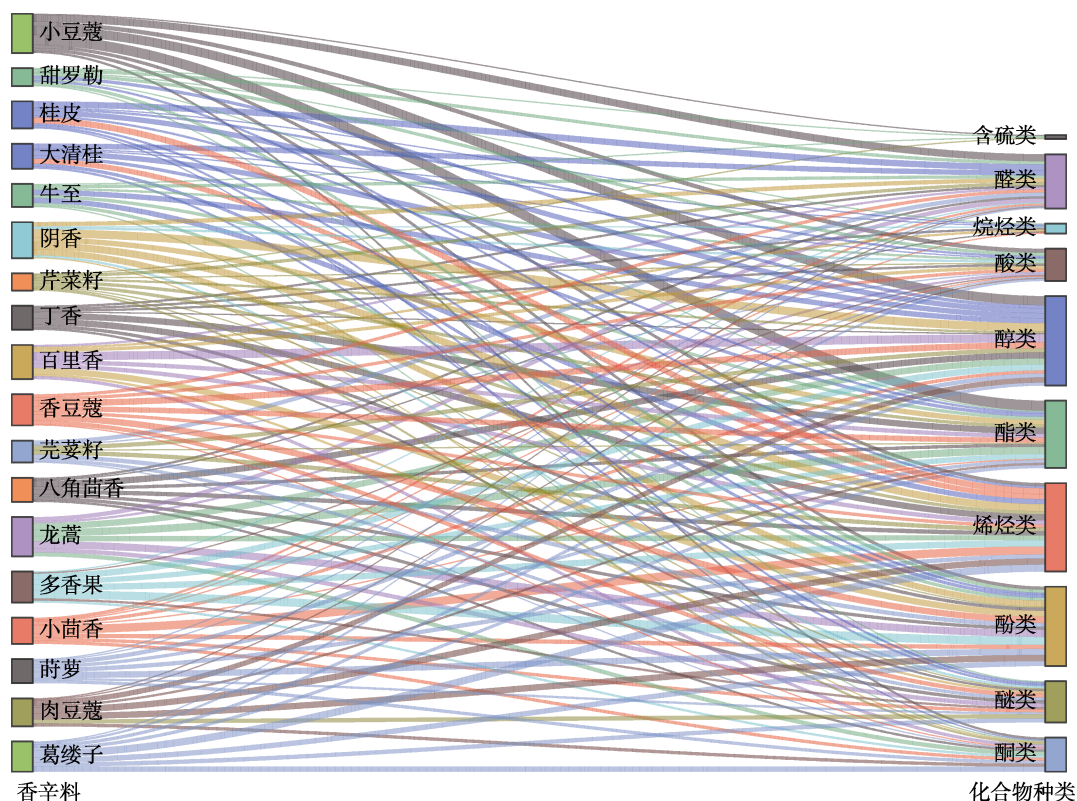


图 1 18 种浓香型香辛料中不同种类香气活性成分对比

Fig. 1 Comparison of different aroma active ingredients in eighteen strong fragrance spices

续表 1

编号	中文名 ^①	RI 文献值 ^② / 定性		含量/(mg/kg)																	
		计算值	方法 ^③	丁香	八角茴香	小豆蔻	小茴香	大清桂	牛至	龙蒿	百里香	阴香	多香果	肉豆蔻	芹菜籽	芫荽籽	葛缕子	茴蓂	香豆蔻	桂皮	甜罗勒
24	α -萜澄茄烯 B	1352/1439	F	810.27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82.64	—	—
25	α -律草烯 B	1454/1448	F	—	—	—	—	—	50.33	—	6.06	—	—	9.28	—	—	—	—	—	—	—
26	顺式- β -法尼烯 A	1446/1450	F	—	—	—	—	—	—	—	—	401.68	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	(E)- β -金合欢烯 A	1459/1455	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22.04	—	—	—	—	—
28	丙位依兰油烯 D	1477/1470	F	—	—	—	—	88.17	—	—	15.72	—	—	—	—	—	—	—	—	11238.32	—
29	大根香叶烯 D	1481/1473	F	—	—	—	184.42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	β -蒎烯 B	1488/1477	F	—	—	82.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.10	—	—	—	—
31	(1S,2E,6E,10R)-3,7,11,11-四甲基双环[8.1.0]十一烷-2,6-二烯 D	1495/1489	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.68
32	[S-(R,S)]-5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-甲基-1,3-环己二烯 A	1493/1492	F	—	—	—	28.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	(+)-吲哚烯 B	1493/1492	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	132.50
34	去氢白萜烯 C	1496/1492	F	0.28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	(R)- γ -杜松烯 B	1511/1507	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73.09
36	α -榄香烯 B	1510/1508	F	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	法呢烯 A	1509/1511	F	284.55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	β -红没药烯 D	1506/1512	E	—	—	—	—	—	7.36	78.85	—	—	—	—	—	—	1.80	—	—	—	—
39	δ -杜松烯 B	1523/1523	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	α -杜松烯 D	1538/1535	F	—	—	—	—	—	0.33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
41	α -白萜考烯 C	1543/1538	F	—	—	—	—	—	—	—	1.38	33.28	—	—	—	—	—	—	—	—	14.17
42	β -白萜考烯 C	1547/1561	F	—	—	—	—	—	—	—	0.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
43	(3E,7E)-4,8,12-三甲基-三苯甲基-1,3,7,11-四烯 A	1572/1577	F	—	—	53.48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	石竹素 B	1581/1571	F	9.02	—	—	—	10.95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	茴蓂油脑 C	1622/1621	F	—	—	—	—	—	34.27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	T-衣兰油烯 B	1640/1636	F	—	—	—	—	8.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
总含量				1569.22	17.45	159.36	15140.34	182.48	20.54	96.17	88.87	117.30	1074.03	61849.48	11.48	144.04	50955.35	1956.76	91.95	17371.59	23.19

续表 1

编号	中文名 ^①	RI 文献值 ^② / 定性		含量/(mg/kg)																	
		计算值	方法 ^③	丁香	八角茴香	小豆蔻	小茴香	大青桂	牛至	龙蒿	百里香	阴香	多香果	肉豆蔻	芹菜籽	芫荽籽	葛缕子	苜蓿	香豆蔻	桂皮	甜罗勒
醇类																					
1	桉叶油醇 C	1031/1031	E	—	4.46	30186.40	—	0.92	—	39.51	69.67	310.63	—	—	109.68	—	—	251.83	—	11.94	—
2	苯甲醇 C	1037/1033	E	—	—	—	—	—	4.82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	(1 α ,2 α ,5 α)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环 [3.1.0]己-2-醇 B	1070/1065	F	—	—	—	59.05	—	3.87	—	—	—	223.65	—	—	12.08	—	78.07	—	—	—
4	(E)-氧化芳樟醇 B	1097/1086	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.60
5	芳樟醇 A	1101/1101	E	63.95	64.58	126.77	168.60	22.91	71.95	33.10	132.55	30.52	593.18	42.44	1.02	44494.41	62.05	52.98	150.55	109.30	393.96
6	苯乙醇 C	1113/1102	E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.48
7	顺式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己醇 B	1132/1104	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	796.81	—	—
8	[1S-(1 α ,3 α ,5 α)]-6,6-二甲基-2-亚甲基二环 [3.1.1]-3-庚醇 B	1129/1125	F	—	—	—	—	—	1.21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	合成右旋龙脑 B	1171/1164	E	—	—	40.10	—	—	—	—	2561.67	62.72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	4-萜烯醇 D	1179/1175	E	—	—	—	—	—	—	—	46.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	(-)-4-萜品醇 D	1175/1182	E	—	13.78	1607.55	—	—	31.69	—	—	163.60	852.64	286.30	—	—	—	509.35	297.55	—	—
12	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇 C	1187/1183	F	—	—	—	—	—	—	0.17	0.36	—	0.27	—	—	—	—	—	4.13	—	—
13	α -松油醇 D	1189/1193	E	—	—	—	—	—	40.82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	(1 α ,2 α ,5 β)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-环己醇 B	1195/1200	F	—	—	—	—	—	—	1.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	L- α -松油醇 D	1187/1204	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	324.57	—	—
16	反式-3-甲基-6-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇 B	756/1205	F	—	—	—	—	—	—	—	—	5.46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	1,3,3-三甲基-2-氧杂环[2.2.2]辛烷-6-醇 B	1227/1209	F	—	—	21.96	—	—	—	—	—	23.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	顺式-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇 D	1229/1216	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.67	—	—	—	—	—	—	—

续表 1

编号	中文名 ^①	RI 文献值 ^② / 定性 计算值 方法 ^③	含量/(mg/kg)																		
			丁香	八角茴香	小豆蔻	小茴香	大清桂	牛至	龙蒿	百里香	阴香	多香果	肉豆蔻	芹菜籽	芜荬籽	葛缕子	耐萝	香豆蔻	桂皮	甜罗勒	
20	反式-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯 A	1382/1388 E	—	—	—	—	—	—	—	—	569.73	17.52	—	—	—	—	—	—	—	—	
21	香豆素 C	1432/1427 F	—	—	—	16.85	—	0.57	—	209.44	—	—	—	—	—	—	594.58	1.05	—	—	
22	乙酸桂酯 C	1446/1450 F	—	—	—	106.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
23	肉桂酸乙酯 C	1451.5/1455 E	1.84	9.64	0.07	5.35	2.22	1.90	54.28	13.14	—	690.40	79.19	1.14	3.37	—	5.49	2.85	—	5.68	
24	γ -癸内酯 B	1468/1463 E	—	—	—	—	—	—	2.43	—	—	—	—	—	—	—	8.22	—	—	—	
25	反式-肉桂酸乙酯 C	1463/1464 E	—	—	—	—	—	—	—	—	2.91	—	—	—	—	—	4.42	1.97	—	4.37	
26	二氢猕猴桃内酯 B	1486/1485 F	—	—	—	—	—	—	19.72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
27	乙酸丁香酚酯 C	—/1581 E	196.57	0.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
28	新蛇床内酯 B	1735/1712 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.38	—	—	—	—	—	—	
29	对甲氧基肉桂酸乙酯 C	1785/1800 E	—	—	—	—	—	—	106.80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.55	
总含量			87191.47	15.32	4153.93	5.35	125.37	324.72	211.83	61.22	355.58	18652.11	96.71	17.92	3.37	15.60	8.97	1083.86	5.42	5.68	
酮类																					
1	甲基庚烯酮 A	986/985 E	—	—	3.06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.45	—	—	—	
2	2-吡咯烷酮 B	1077/1077 E	—	—	—	—	0.33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	1,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-酮 B	1096/1088 E	—	—	—	5357.82	—	—	2.27	—	—	—	—	—	—	—	—	317.67	—	—	
4	左旋樟脑 D	1142/1140 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5	(+)-二氢香芹酮 D	1200/1202 E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13.02	—	
6	左旋香芹酮 D	1243/1238 E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82.25	320021.91	—	—	
7	香芹酮 B	1242/1238 E	—	10.75	—	4883.54	—	—	134.88	1.42	12.99	—	130.50	1.84	—	—	—	2.30	—	—	
8	5,6-二氢-6-丙基-2H-吡喃-2-酮 B	1267/1265 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.35	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	对甲氧基苯基丙酮 C	1384/1384 E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.06	—	—	
10	对甲氧基苯丙酮 C	—/1442 F	—	—	—	12.03	—	—	1.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	间甲氧基苯丙酮 C	1414/1443 F	—	—	—	3.61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
12	4-(4-甲氧苯基)-2-丁酮 C	1462/1460 F	—	—	—	—	—	0.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
13	反式-5-己基-2-己基-2-(3H)-呋喃酮 B	—/1465 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	43.81	—	—	—	—	—	—	—	

续表 1

编号	中文名 ^①	RI 文献值 ^② / 定性		含量/(mg/kg)																		
		计算值	方法 ^③	丁香	八角茴香	小豆蔻	小茴香	大茴桂	牛至	龙蒿	百里香	阴香	多香果	肉豆蔻	芹菜籽	芫荽籽	葛缕子	苜蓿	香豆蔻	桂皮	甜罗勒	
14	5,6-二氢-6-戊基-2H-吡喃-2-酮 D	1477/1477	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	381.16	—
15	(4R,5R)-rel-5-己基-4-甲基二氢呋喃-2(3H)-酮 B	1533/1530	F	—	—	—	—	—	—	—	11.99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	反式-八氢-1-亚甲基-4(1H)-奥酮 B	—/1541	F	—	—	—	—	—	—	11.55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	8-乙酰氧基糠基丙酮 B	1571/1570	F	—	—	240.79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	(Z)- α -雪松酮 D	1717/1632	F	—	—	—	—	—	—	54.41	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	3-丁基苯并呋喃-1(3H)-酮 B	1658/1641	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—
20	(6S)-2-甲基-6-(4-甲基苯基)-2-庚烯-4-酮 C	1664/1658	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	247.47	—	—	—	—	—	—
21	2-甲基-6-(4-亚甲基环己-2-烯-1(-)(E)- α -雪松酮-基)庚-2-烯-4-酮 B	1695/1697	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.27	—	—	391.02	—	—	—	—	—	—
22	2-甲基-6-亚甲基-2-环己烯-1-基-6-2-庚烯-4-酮 D	1701/1712	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12.85	—	—	—	—	—	—
总含量				—	11.89	243.85	5373.45	—	0.50	138.69	67.39	12.99	16.34	181.58	2.06	82.25	320675.69	323.03	13.02	381.16	—	—
醛类																						
1	苯甲醛 C	962/957	E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.72	—	—	—	14.25	—
2	苯乙醛 C	1045/1040	E	—	—	—	—	18.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	苯丙醛 C	1163/1160	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	3-甲氧基-苯甲醛 A	1176/1183	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	反-4-癸醛 A	1197/1195	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	4-异丙基苯甲醛 D	1240/1237	E	—	—	—	—	—	—	3.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	(Z)-柠檬醛 A	1240/1245	E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	对甲氧基苯甲醛 C	1277/1248	E	517.88	80.23	—	47.92	—	47.40	—	—	—	2.68	34.10	0.85	—	—	—	—	—	—	—
9	柠檬醛 A	1267/1265	E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14.83	—	—	—	—	—

续表 1

编号	中文名 ^①	RI 文献值 ^② / 定性 计算值 方法 ^③		含量/(mg/kg)																	
		1596/1592	F	丁香	八角茴香	小豆蔻	小茴香	大茴香	牛至	龙蒿	百里香	阴香	多香果	肉豆蔻	芹菜籽	芫荽籽	葛缕子	苜蓿	香豆蔻	桂皮	甜罗勒
13	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚 C	22381.19	121.38	5.12	1.55.76	5.57	4.48	185.99	8526.79	35.39	2753.62	2533.33	2.29	20.06	1505.55	178.04	3099.01	103.09	279.69		
总含量																					
烷烃类																					
1	邻-异丙基苯 C	1022/1023	E	—	—	1804.68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2-甲氧基-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-苯 C	1244/1244	F	—	—	—	—	186.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	1-(3-甲基-2-丁烯氧基)-4-(1-丙基)苯 B	1684/1665	F	—	2.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	(1 <i>R</i> ,8 <i>aS</i>)-1,2,3,7,8,8 <i>a</i> -六氢化-1,6-二甲基-4-(1-甲基)-萘 B	1501/1499	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1864.54
5	1-异丙烯-4,7-二甲基-1,2,3,5,6,8 <i>a</i> -己基萘并萘 B	1520/1520	F	—	—	—	—	32.96	—	—	131.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	1,2,3,4,6,8 <i>a</i> -六氢-1-异丙基-4,7-二甲基萘 D	1528/1525	F	15223.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	1,6-二甲基-4-丙基-2-基萘 C	1674/1663	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.08
8	(1 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,4 <i>aS</i>)-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,5-六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 D	1458/1473	F	302.13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	(1 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-4-亚甲基-1-[(<i>R</i>)-6-甲基庚-5-烯-2-基]双环[3.1.0]己烷 D	1459/1478	F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.10
总含量																					
酸类																					
1	乙酸 A	646/<700	E	12.12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	丁酸 A	790/773	E	—	—	—	—	—	—	8.24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	3-甲基丁酸 A	875/840	E	0.51	—	1.69	16.70	0.46	—	9.28	0.44	—	—	—	—	—	—	—	—	2.79	0.61
4	苯乙酸 C	1262/1260	E	—	—	3.93	—	—	2.62	3.03	2.64	2.62	—	—	—	—	—	—	—	—	—
总含量																					
15223.50 2.37 — 1804.68 32.96 — 317.69 3.08 — 1864.54 4.10																					

续表 1

编号	中文名 ^①	RI 文献值 ^② / 定性 计算值 方法 ^③	含量/(mg/kg)																	
			丁香	八角茴香	小豆蔻	小茴香	大茴香	牛至	龙蒿	百里香	阴香	多香果	肉豆蔻	芹菜籽	芫荽籽	葛缕子	苜蓿	香豆蔻	桂皮	甜罗勒
5	苯丙酸 C	1363/1360 E	—	—	1.49	—	—	1.48	1.25	1.50	1.15	—	—	3.29	1.16	—	—	1970.06	20.45	1.15
6	2-[(1R,4R)-4-羟基-4-甲基环己-2-烯基]丙-2-基乙酸 B	1457/1454 F	—	—	55.45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	月桂酸 A	1562/1571 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25.09	56.80	—	—	—	—	—	—	—
8	肉豆蔻酸 A	1765/1779 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.10	—	—
总含量			12.62	—	62.56	16.70	0.46	4.10	21.80	4.58	3.77	25.09	56.80	3.29	1.16	7.64	0.61	1978.66	21.55	2.80
醚类																				
1	4-烯丙基苯甲醚 C	1196/1198 E	53.70	24.18	—	11373.95	5.01	—	174.92	1.87	75.11	1249.62	546.52	0.83	113.42	797.58	20.01	484.13	319.96	354.50
2	茴香脑 C	1289.3/1286 E	129.64	795.96	—	16079.80	—	—	191.90	246.26	181.94	1193.02	444.49	—	96.67	33.52	1933.22	833.25	165.61	—
3	异丁香酚甲醚 C	1482/1454 E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33.46	—	—
4	肉豆蔻醚 C	1520/1517 E	—	34.38	—	1.03	2.31	—	57.23	—	—	7722.23	100.21	—	36.87	76.24	—	—	—	—
5	檀香素 C	1556/1554 F	—	—	—	—	—	—	4.47	—	—	—	302.75	—	—	25.77	—	625.90	—	—
总含量			183.34	854.52	—	27454.78	7.32	—	428.52	248.12	257.05	8915.25	1393.97	0.83	246.96	933.12	1953.23	1976.73	485.57	354.50
含硫类																				
1	3-甲基丙醛 A	907/905 E	—	—	0.77	—	—	0.64	—	—	—	—	—	—	1.08	—	—	—	—	0.72
总含量			—	—	0.77	—	—	0.64	—	—	—	—	—	—	1.08	—	—	—	—	0.72

①A、B、C、D 分别表示定量参考内标物分别为 2-辛醇、4-环戊烯-1,3-二酮、1,2-邻二氯苯、4-甲基苯乙酮; ②文献 RI 来源于 NIST20 数据库; ③E、F 表示定性方法为 MS/RI/S/O 和 MS/RI/O, MS 为 NIST20 质谱匹配定性, RI 为保留指数定性, S 为标准品定性, O 为嗅闻香气特征定性; “—”代表未检出。

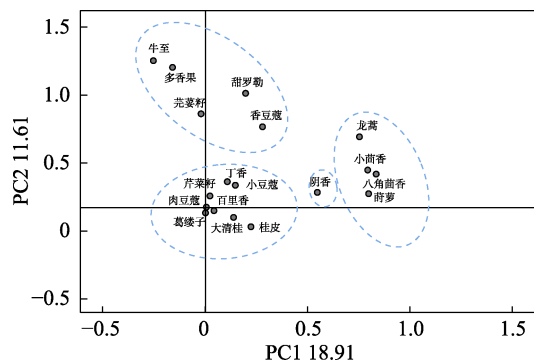


图 2 18 种浓香型香辛料主成分分析结果

Fig. 2 Principal component analysis results of eighteen strong fragrance spices

由图 2 可见, 18 种浓香型香辛料的主要香气活性成分分为四类: 龙蒿、小茴香、八角茴香和荜萝; 阴香; 小豆蔻、丁香、大清桂、桂皮、百里香、葛缕子、芹菜籽、肉豆蔻; 牛至、多香果、芫荽籽、甜罗勒、香豆蔻。

2.2.1 烯烃类化合物含量分析

烯烃类化合物是 18 种浓香型香辛料中种类最多的化合物共 46 种, 然而不同香辛料中共有的成分较少。 α -古巴烯在 6 种香辛料中均有检测到; 罗勒烯、 γ -松油烯、黄樟素 (4-烯丙基-1,2-亚甲基二氧基苯)、 β -石竹烯分别在 5 种香辛料中共有; 榄香素 (归属在醚类化合物) 在 4 种香辛料中共有; 桉烯、月桂烯、(+)-柠檬烯、 γ -榄香烯、 α -律草烯、丙位依兰油烯、 β -红没药烯、 α -白菖考烯均在 3 种香辛料中共有, 而其他 32 种烯烃类香气活性成分仅为 1~2 种香辛料种共有。

肉豆蔻的总烯烃含量最高 (61849.48 mg/kg), 其次为葛缕子 (50955.35 mg/kg)、桂皮 (17371.59 mg/kg) 和小茴香 (15140.34 mg/kg)。肉豆蔻中的黄樟素含量最高 (61671.35 mg/kg)。葛缕子香料中的 α -蒎烯 (23285.64 mg/kg) 和 (+)-柠檬烯 (19786.60 mg/kg) 含量较高。桂皮中的丙位依兰油烯 (11238.32 mg/kg) 和 α -古巴烯 (5796.59 mg/kg) 含量较高。小茴香中的双戊烯 (10496.53 mg/kg) 含量较高。

2.2.2 醇类化合物含量分析

18 种浓香型香辛料中共检出 39 种醇类化合物, 其中醇类化合物主要为不饱和烯醇类和芳香醇类物质, 具有典型的玫瑰花香、梔子花香、甜香, 如芳樟醇、橙花醇、反式-橙花叔醇、香茅醇、柠檬烯二醇、苯乙醇和苯甲醇等, 而饱和醇种类较少。香辛料中的许多烯醇类物质均属于单萜类化合物, 链状无环类化合物如香叶醇、芳樟醇, 单环类化合物如 (-)-4-萜品醇, 均由植物体内二磷酸香叶酯经萜类合成酶生物合成^[26-27]。其中, 芳樟醇具有花香、木香、

甜香等特征, 在所有的浓香型香料中均存在, 含量范围在 1.02~44494.41 mg/kg, 在芫荽籽中含量最高, 芹菜籽中含量最低。桉叶油醇具有桉树、草本、樟脑、迷迭香等香气特征, 在 9 种香辛料中含有, 含量在 0.92~30186.40 mg/kg, 其中小豆蔻中含量最高 (30186.41 mg/kg), 其次是阴香 (310.63 mg/kg)、荜萝 (251.83 mg/kg)、芫荽籽 (109.68 mg/kg)、百里香 (69.67 mg/kg)。(-)-4-萜品醇具有土腥、发霉、鱼腥的香气特征, 在 8 种香辛料中均含有, 其含量范围为 13.78~1607.55 mg/kg。小豆蔻中含量 (1607.55 mg/kg) 最高, 其次为多香果 (852.64 mg/kg)、香豆蔻 (509.35 mg/kg)、桂皮 (297.55 mg/kg)。此外, 在香辛料中含量较多的醇类香气活性成分还有反式-橙花叔醇 (具有花香、青香、甜香、柑橘特征)、(1 α ,2 α ,5 α)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-醇 (清香、薄荷、青草)、合成右旋龙脑 (又名冰片, 中药、藿香正气水)、香叶醇 (花香、玫瑰色、果香)、(-)-4-萜品醇 (土腥、霉香)。

2.2.3 酯类化合物含量分析

18 种浓香型香辛料中共检测到 29 种酯类化合物, 其中以乙酸酯和肉桂酸酯类最多, 主要来源于植物体内的酸和醇类化合物的酯化反应^[28]。内酯类化合物主要来源于酶促反应, 如: 香豆素呈香草、甜香、奶香, 在 5 种香辛料中均有检出, 含量范围为 0.57 (龙蒿)~594.58 (香豆蔻) mg/kg, 主要由苯丙氨酸通过苯基脱氧酶转化而来^[29]。肉桂酸乙酯在香辛料中的分布最广, 在 15 种香辛料中都有检测到, 含量范围为 0.07 (小豆蔻)~690.40 (多香果) mg/kg, 具有典型的水果香、浆果香、甜香, 也是许多水果、香料中的关键香气成分。具有热带水果甜香的反式-肉桂酸甲酯和反式-肉桂酸乙酯, 其含量范围分别为 0.23 (多香果)~29.14 (小豆蔻) mg/kg 和 1.97 (荜萝)~4.42 (葛缕子) mg/kg。在所有酯类化合物中, 丁香中 4-烯丙基苯乙酸酯含量最高 (86047.19 mg/kg) 具有甜香、果香、青香, 其次为多香果中乙酸芳樟酯 (17343.37 mg/kg) 具有花香、甜香、柠檬、木香、青香特征。小豆蔻中的酯类物质含量最多, 为 10 种, 龙蒿含有 7 种, 丁香含有 6 种, 香豆蔻、多香果、阴香均含有 5 种, 百里香含有 4 种, 其他香辛料中酯类化合物仅含 1~3 种。

2.2.4 醛类化合物含量分析

18 种浓香型香辛料中醛类化合物分布最广的香气活性物质是香兰素 (3-甲氧基-4-羟基苯甲醛), 它具有香草、奶香和甜香特征, 在 13 种香辛料中都存在。在桂皮中的含量最高 (8.43 mg/kg), 其次为芹菜籽 (2.47 mg/kg)、大清桂 (2.30 mg/kg)、丁香 (1.43 mg/kg)、小豆蔻 (1.19 mg/kg)、阴香 (1.02 mg/kg)、

牛至 (0.92 mg/kg), 在其他 6 种香辛料中含量 \leq 0.60 mg/kg。在部分香辛料中, 香兰素与葡萄糖处于结合状态, 发酵后葡萄糖苷被香荚兰中的内源性葡萄糖苷酶水解时可释放出游离香兰素^[30]; 阿魏酸经香兰素合酶可酶促生成香兰素^[31]。4-异丙基苯甲醛 (枯茗醛), 具有茴香、孜然特征香气, 在桂皮中含量 (16.39 mg/kg) 最高。反式-肉桂醛具有典型桂皮香气, 在桂皮 (15847.08 mg/kg) 中含量最高, 阴香 (320.44 mg/kg) 和 大清桂 (86.73 mg/kg) 中含量较高, 该结果与桂皮精油中含量趋势一致, 即反式-肉桂醛含量最高^[13]。对甲氧基苯甲醛具有茴香、甜香、辛香特征, 是羟基肉桂酸酯的重要衍生物之一^[32], 是 7 种浓香型香辛料中分布较广的醛类化合物, 在丁香 (517.88 mg/kg)、八角茴香 (80.23 mg/kg)、小茴香 (47.92 mg/kg)、牛至 (47.40 mg/kg)、肉豆蔻 (34.10 mg/kg)、多果香 (2.68 mg/kg) 中含量较高, 显著高于芹菜籽中的含量 (0.85 mg/kg)。链状脂肪醛如反-4-癸醛、十二醛、十四醛, 主要以青香、脂肪香为主, 主要来源于植物体内不饱和脂肪酸的降解。小豆蔻的醛类物质种类最多, 为 7 种, 其次为桂皮 (6 种) 和 大清桂 (5 种), 阴香、龙蒿、芫荽籽 (4 种), 其他香辛料中的醛类较少。反式-肉桂醛 (15847.08 mg/kg) 是桂皮中含量最高, 也是醛类物质中含量最高的成分, 主要来源于肉桂植物体内苯丙氨酸解氨酶将苯丙氨酸转化成肉桂酸后, 再还原成反式-肉桂醛^[33]。

2.3.5 酚类化合物含量分析

在 18 种浓香型香辛料中共检测到 13 种酚类香气活性成分, 其中丁香酚在 17 种香辛料中均有检出, 甲基丁香酚在 13 种香辛料中有检出, 还有香芹酚 (12 种)、对甲酚 (12 种)、百里香酚 (9 种)、愈创木酚 (4 种)、4-烯丙基苯酚 (4 种), 而其他酚类化合物在 18 种浓香型香辛料中检出频率较低 (小于 3 种)。丁香中的丁香酚含量最高 (22317.00 mg/kg), 其次是肉豆蔻 (2198.49 mg/kg) 和多果香 (696.19 mg/kg)。香豆蔻中的甲基丁香酚含量最高 (3038.71 mg/kg), 其次为多果香 (1076.93 mg/kg), 显著高于其他香辛料。百里香中的香芹酚 (6026.26 mg/kg) 和百里香酚 (2393.88 mg/kg) 含量最高, 显著高于其他类香辛料, 该结果与文献^[10]报道的一致。对甲酚具有动物、毛发臭, 在 12 种香辛料中均含有, 其中丁香中的含量最高 (60.22 mg/kg)。草莽酸途径和苯丙氨酸途径是植物体内碳代谢的核心, 进而通过丁香酚合成酶等酶促反应合成丁香酚、异丁香酚、甲基丁香酚等酚类物质^[33]。

2.3.6 酸类化合物含量分析

酸类化合物是植物体内能量代谢的重要成分^[34],

同时在风味呈现中有重要贡献。在 18 种浓香型香辛料中共检出 8 种酸类香气活性成分, 其中 3-甲基丁酸具有汗臭香, 在 11 种香料中均有分布, 含量范围为 0.44 (百里香)~16.70 (小茴香) mg/kg; 苯丙酸具有桂皮、口水臭, 在 10 种香料中均有分布, 含量范围为 1.15 (甜罗勒、阴香)~1970.06 (香豆蔻) mg/kg, 桂皮 (20.45 mg/kg) 中含量也很高; 肉豆蔻酸仅在香豆蔻 (8.10 mg/kg) 香料中检测到; 月桂酸在肉豆蔻 (56.80 mg/kg) 中含量最高。短链和长链脂肪酸通常天然存在于植物组织中, 主要来源于脂肪酸和糖类代谢^[35]。苯丙酸来源于植物体内苯丙氨酸的酶促反应途径和苯乙烯生物转化途径^[36]。

2.3.7 酮类化合物含量分析

18 种浓香型香辛料中共检测到 22 种酮类香气活性成分, 香辛料中的共有成分较少, 大多成分均为各香辛料所特有, 其中龙蒿 (4 种)、小茴香 (4 种) 和葛缕子 (5 种) 的酮类物质种类较多。香芹酮具有清香、薄荷、木香, 在 8 种香辛料中都存在, 含量范围为 1.42 (百里香)~4883.54 mg/kg (小茴香), 其他酮类化合物在多种香辛料中分布较少, 葛缕子中的左旋香芹酮含量最高 (320021.91 mg/kg)。

2.3.8 醚类化合物含量分析

18 种浓香型香辛料中, 共检测到 5 种醚类香气活性物质, 4-烯丙基苯甲醚具有典型的茴香、草本、青香, 是香辛料中的重要成分, 在小茴香 (11373.95 mg/kg) 中含量最高, 多果香 (1249.62 mg/kg) 中含量次之; 小茴香中的茴香脑也是所有香辛料中含量最高 (16079.80 mg/kg), 该结果与文献报道的一致^[37], 蒈萝 (1933.22 mg/kg) 与多果香 (1193.02 mg/kg) 的茴香脑含量仅次于小茴香。龙蒿中含量最高的为茴香脑 (191.90 mg/kg)。

综合以上分析, 龙蒿的香气活性化合物种类最多 (41 种), 其次为小豆蔻 (39 种)、阴香 (36 种)、百里香 (34 种)、多果香 (33 种)、香豆蔻 (31 种)、葛缕子 (30 种), 其他 11 种香料中的香气活性化合物种类均 < 30 种。根据不同香辛料中的化合物的种类和含量, 将浓香型香辛料分为四类: (1) 龙蒿、小茴香、八角茴香和蒈萝。以茴香脑为主, 含量分别为龙蒿 (191.90 mg/kg)、八角茴香 (795.96 mg/kg)、蒈萝 (1933.22 mg/kg)、小茴香 (16079.80 mg/kg)。(2) 阴香单独一类, 以反式-肉桂醛 (320.44 mg/kg) 和桉叶油醇 (310.63 mg/kg) 为主。(3) 小豆蔻、丁香、大清桂、桂皮、百里香、葛缕子、芹菜籽、肉豆蔻, 其中丁香以 4-烯丙基苯乙酸酯 (86047.19 mg/kg) 和丁香酚 (22317.00 mg/kg) 为主, 小豆蔻以桉叶油醇 (30186.40 mg/kg) 为主, 大清桂以乙酸桂酯 (106.30 mg/kg) 为主, 百里香以合成右旋龙脑

(2561.67 mg/kg)、百里香酚 (2393.88 mg/kg) 和香芹酚 (6026.26 mg/kg) 为主, 桂皮以反式-肉桂醛 (15847.08 mg/kg) 和丙位依兰油烯 (11238.32 mg/kg) 为主, 葛缕子以左旋香芹酮 (320021.91 mg/kg) 为主, 肉豆蔻以黄樟素 (61671.35 mg/kg) 为主, 芹菜籽以 3-甲基苯甲酸乙酯 (16.39 mg/kg)、 γ -松油烯 (9.76 mg/kg) 为主; (4) 牛至、多香果、芫荽籽、甜罗勒、香豆蔻, 其中芫荽籽以芳樟醇 (44494.41 mg/kg) 和香叶醇 (1818.33 mg/kg) 为主, 牛至以乙酸芳樟酯 (322.48 mg/kg) 为主, 多香果以乙酸芳樟酯 (17343.37 mg/kg) 和肉豆蔻醚 (7722.23 mg/kg) 为主, 香豆蔻以甲基丁香酚 (3038.71 mg/kg) 为主, 甜罗勒以芳樟醇 (393.96 mg/kg) 和 4-烯丙基苯甲醚 (354.50 mg/kg) 为主。

3 结论

结合 SAFE-GC-MS 与 GC-MS/O 法, 在 18 种浓香型香辛料中, 共检测出 192 种挥发性香气活性成分, 其中烯烃类化合物种类最多, 为 46 种, 其次为醇类 39 种、酯类 29 种、酮类 22 种、醛类 20 种、酚类 13 种、炔类 9 种、酸类 8 种、醚类 5 种、含硫化合物 1 种。在 18 种浓香型香辛料中, 龙蒿、小茴香、八角茴香和茺荽的关键成分均为茴香脑, 三者的香气特征较为接近; 芫荽籽以芳樟醇和香叶醇为主, 甜罗勒以芳樟醇和 4-烯丙基苯甲醚为主; 而其他 12 种浓香型香辛料的关键香气成分在种类和含量中存在显著差异。

参考文献:

- [1] TAN C M (谭春梅). Quality evaluation of characteristic spices and their application in convenient marinade[D]. Chengdu: Chengdu University (成都大学), 2023.
- [2] LIU R J (刘芮嘉), TIAN Z L (田子龙), SUN J (孙杰), et al. Effect of different spice combinations on volatile flavor compounds in pork broth[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(7): 1488-1496.
- [3] ZHANG P C (张鹏程), YANG L P (杨林萍), JIA J L (贾濛琳), et al. Optimization of addition amount of spices for prepared tenderloin[J]. Chinese Condiment (中国调味品), 2023, 48(1): 58-63.
- [4] ZHANG Z Y (张泽宇), WANG B (王蓓), CAO Y P (曹雁平). Effect of spices on aroma quality of beef flavoring produced by thermal reaction during storage[J]. Food Science (食品科学), 2023, 44(12): 189-198.
- [5] HE Y J (何玉娟), LI S Y (李士雨). Extraction technology of natural flavor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2004, 23(9): 972-978.
- [6] XIA P P (夏萍萍). Analysis of chicken flavor taste and research on the method of adding brine[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University (武汉轻工大学), 2016.
- [7] SUN L X, CHEN J P, LI M Y, et al. Effect of star anise (*Illicium verum*) on volatile compounds of stewed chicken[J]. Journal of Process Engineering, 2014, 37(2): 131-145.
- [8] ZHANG B (张蓓), MA X H (马晓华), ZHU Z Z (朱智志), et al. Analysis of volatile components in *Coriandrum sativum* L. seeds[J]. Chinese Condiment (中国调味品), 2021, 46(2): 139-141.
- [9] LIU X R (刘向荣). Analysis of the volatile flavor components from the coriander and the study on its stability[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology (中南林业科技大学), 2013.
- [10] WANG H J (王花俊), LI X F (李小福), XU K J (许克静), et al. Analysis of volatile flavor components in *Thymus vulgaris* L. extract detected by GC-MS[J]. Chinese Condiment (中国调味品), 2020, 45(10): 135-137.
- [11] WANG H J (王花俊), WANG J (王军), CHU S D (楚首道), et al. Analysis of volatile flavor components in dill seeds[J]. Chinese Condiment (中国调味品), 2019, 44(11): 141-142.
- [12] CHEN Z X (陈志雄), LI Y X (李友霞), ZHAO S X (赵世兴), et al. Study on molecular distillation of clove bud oil and its analysis by GC-MS[J]. Flavour Fragrance Cosmetics (香料香精化妆品), 2016(2): 21-25.
- [13] CHEN J H (陈建华). Comparison of different *Cinnamon cassia* materials and GC-MS analysis of their essential oils[J]. Chinese Condiment (中国调味品), 2018, 43(12): 160-163.
- [14] GUO X Y (郭向阳). Study on chemical composition, perfume property and activity of star anise oil[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology (浙江工业大学), 2013.
- [15] ZENG Q Y (曾琼瑶), GONG R Y (龚瑞莹), YANG H L (杨海玲), et al. Analysis of essential oil from Hunan celery seeds by GC/MS combined with retention index[J]. Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology (中药新药与临床药理), 2016, 27(5): 677-680.
- [16] ZHENG L (郑琳), CHEN W (陈微), LIU Y Y (刘煜宇), et al. Study on extract technology of clouds of smoke zhuang impression of sweet basil by orthogonal design[J]. Food Research and Development (食品研究与开发), 2014, 35(12): 66-68.
- [17] CAI B B (蔡炳彪), CAI H C (蔡昊城), ZHANG J R (张建荣), et al. Analysis of the characteristic aroma components of *Elettaria cardamomum* by GC-O[J]. Flavour Fragrance Cosmetics (香料香精化妆品), 2021(2): 1-4, 8.
- [18] XUE Z Z (薛子瞻), ZHANG X B (张玄兵), WANG J (王健), et al. GC-MS analysis of aromatic components from different basil (*Ocimum basilicum*) cultivars[J]. Journal of Southern Agricultural (南方农业学报), 2016, 47(3): 449-453.
- [19] PATCHAREE P, WEERAYA K, SEUNG-KOOK P. Identification of odor-active components of agarwood essential oils from thailand by solid phase microextraction-GC/MS and GC-O[J]. Journal of Essential Oil Research, 2011, 23(4): 46-53.
- [20] CAI B B (蔡炳彪), ZHANG F M (张凤梅), WU Y Q (吴亿勤), et al. Analysis of characteristic aroma components in two kinds of coriander seed essential oils based on GC-MS and GC-O[J]. Flavour Fragrance Cosmetics (香料香精化妆品), 2021(1): 15-18.
- [21] TANG J (汤坚), YUAN S S (袁身淑), LIU Y M (刘扬岷), et al. Study on flavor of spice and its application flavor of nutmeg and mouth wash[J]. Journal of Wuxi University of Light Industry (无锡轻工大学学报), 1997, 16(4): 26-30.
- [22] AMANPOUR A, KELEBEK H, SELLI S. Aroma constituents of shade-dried aerial parts of Iranian dill (*Anethum graveolens* L.) and savory (*Satureja sahendica* Bornm.) by solvent-assisted flavor evaporation technique[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2017, 11: 1430-1439.
- [23] LU Z G (陆占国), ZHANG H T (张怀涛), SU R J (苏荣军). Study on aromatic components of celery seeds[J]. Chemical Research (化学研究), 2008, 19(2): 58-62.
- [24] PU D D, SHAN Y M. Characterization of the key aroma compounds in the fruit of *Litsea pungens* Hemsl.(LPH) by GC-MS/O, OAV, and sensory techniques[J]. Journal of Food Quality, 2021, 4: 1-9.