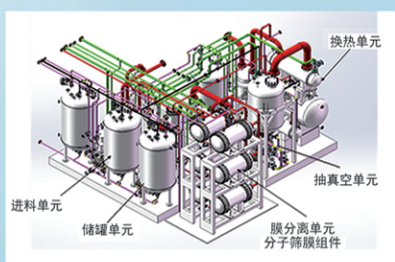




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

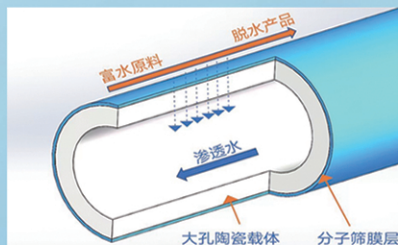


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

SAFE 结合 GC-MS/O 分离分析 29 种淡香型天然香辛料香气活性成分

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: 采用溶剂萃取结合溶剂辅助风味蒸发萃取 (SAFE), 分离富集 29 种淡香型天然香辛料的香气活性成分, 使用气相色谱质谱/嗅闻联用仪 (GC-MS/O) 进行了定性定量测定。将各类香气活性化合物的种类和含量构建相关系数矩阵网络, 建立了不同香辛料的网络可视化图。结果表明, 共检测到 244 种香气活性成分, 其含量较高的主要成分为 151 种, 包括烯烃类 31 种、醇类 20 种、酯类 13 种、酮类 18 种、醛类 13 种、酚类 10 种、含硫类 11 种、酸类 9 种、醚类 6 种、烷烃类 7 种和含氮类 4 种。芳樟醇和香兰素分别在 28、25 种淡香型香辛料中检出。香茅、桔萆、芒果和月桂叶中质量分数最高的分别为香兰素、4-异丙基苯甲醛、柠檬醛和 4-异丙基苯甲醛; 枫茅、月桂叶、豆蔻、甘牛至、草果、迷迭香、罗幌子和藏红花中醇类化合物的质量分数较高, 分别为香叶醇、 α -松油醇、桉叶油醇、芳樟醇、反式-橙花叔醇、(-)-4-萜品醇、桉叶油醇、(1 α ,2 α ,5 α)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-醇; 刺柏、圆叶当归、姜黄、甘草、迷迭香、调料九里香和菖蒲中的烯烃类化合物质量分数最高, 分别为茴香脑、大根香叶烯、 α -姜黄烯、反-菖蒲烯、 β -瑟林烯、洋芹脑和茴香脑; 蒙百里香、葫芦巴、罗幌子中主要的酚类化合物为丁香酚; 刺山柑、欧芹中主要的酯类化合物为乙酸松油酯; 芒果、香椿中的含硫类物质种类和含量最高, 分别为 3-甲硫基丙醛和 1-甲基乙基丙基二硫; 芝麻主要以 2,6-二甲基吡嗪和 4-烯丙基苯甲醚为主; 石榴和山奈的主要香气活性成分为茴香脑; 杨桃的主要香气活性成分为水杨酸甲酯。29 种淡香型香辛料分为 4 大类, 其中香椿的介中心度最高, 表明其在淡香型香辛料网络中起着核心桥梁作用。

关键词: 淡香型香辛料; 溶剂辅助风味蒸发萃取; 气相色谱-串联质谱; 气相色谱-串联质谱/嗅闻仪; 香气活性成分; 香料与香精

中图分类号: O657.63; TS264.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0135-14

Characterization of the aroma-active compounds in 29 elegant spices by SAFE combined with GC-MS/O

PU Dandan^{1,2,3}, MENG Ruixin^{1,2,3}, CAO Boya^{1,2,3}, ZHENG Ruiyi^{1,2,3},
SUN Baogu^{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 active components of 29 elegant spices were isolated, concentrated by solvent extraction combined with solvent assisted flavor evaporation extraction (SAFE), and then determined qualitatively and quantitatively via gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The correlation coefficient matrix

收稿日期: 2023-12-05; 定用日期: 2024-01-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231045

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金项目 (32122069、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, 讲师, E-mail: 18518351472@163.com。联系人: 张玉玉 (1982—), 女, 教授, E-mail: zhangyuyu@btbu.edu.cn。

network was constructed for the types and content of various aroma active compounds, and the network visualization diagram of different spices was established. The results showed that a total of 244 aroma-active compounds were detected, the main components with high concentrations were 151 including 31 olefins, 20 alcohols, 13 esters, 18 ketones, 13 aldehydes, 10 phenols, 11 sulfur-containing compounds, 9 acids, 6 ethers, 7 alkanes and 4 nitrogen-containing compounds. Linalool and vanillin were detected in 28 and 25 elegant spices, respectively. Vanillin, 4-isopropylbenzaldehyde, citral and 4-isopropylbenzaldehyde were the highest in vanillin, cumin, mango and laurel leaves, respectively. The alcohol compounds, namely geraniol, α -terpineol, cineole, linalool, nerolidol, (-)-4-terpineol, β -selinene, cineole, (1 α ,2 α ,5 α)-2-methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclic[3.1.0]hex-2-ol, in Srilanka citronella, laurel eaves, cambodian cardamun, sweet marjoram, tsao-ko, rosemary, tamarind and saffron showed higher mass fraction. The olefins in juniper, angelica sinensis, turmeric, licorice, rosemary, curry and sweet flag had the highest mass fractions, which were anethole, germacrene, α -curcumene, *trans*-calamene, β -serinene, apiole and anethole, respectively. Eugenol was the main phenolic compound in wild thyme, fenugreek and tamarind. The main ester compounds in caper and parstey were terpinyl acetate. Mango and Chinese mahogany had the highest types and content of sulfur-containing compounds, which were 3-methylthiopropionaldehyde and 1-methylethylpropyl disulfide, respectively. Sesame mainly contained 2,6-dimethylpyrazine and 4-allyl anisole. The main aroma active component of pomegranate and chennai was anisole. The main aroma active component of star fruit was methyl salicylate. The 29 elegant spices were divided into 4 categories, among which Chinese toon showed the highest centrality, indicating its core bridging role in the elegant spices network.

Key words: elegant spices; solvent-assisted flavor evaporation extraction; gas chromatography-mass spectrometer; gas chromatography-mass spectrometer/olfactory; aroma-active components; perfumes and essences

天然香辛料是具有芳香和辛香等典型风味的天然植物性原料的统称,一般采自植物的果实、种子、花、根、茎、叶、皮,也可以是整株植株。香辛料广泛应用于餐饮烹饪和食品工业中,主要起调香、调味、调色等作用,能够赋予或调整食物风味,同时还有抗菌/防腐、抗氧化、着色等功能。目前,单一香辛料的赋味和增效作用有限,通过复合配伍可显著提高食品的风味。GB/T 21725—2017 中,依据呈味特性将中国 67 种天然香辛料细分为浓香型(浓香为主,无辛辣刺激香气)、辛辣型(辛辣刺激香气特征)、淡香型(香气平和淡香、香韵温和)三大类。其中,淡香型天然香辛料包括甘牛至、调料九里香、香旱芹、杨桃、豆蔻、菖蒲、枫茅、刺柏、刺山柑、细叶芹、欧芹、罗幌子、山奈、桔茗、姜黄、葫芦巴、草果、香荚兰、迷迭香、留兰香、圆叶当归、蒙百里香、藏红花、月桂叶、甘草、石榴、香椿、芝麻和芒果共 29 种。解析不同香辛料的香气活性成分组成,对推进香辛料配伍协同作用、提高其对食品风味和品质的改善效应具有重要意义。

用于淡香型香辛料香气成分分离富集的主要方法有溶剂萃取、同时蒸馏萃取、溶剂辅助风味蒸发萃取(SAFE)、固相微萃取等方法,结合气相色谱质谱联用仪(GC-MS)和气相色谱质谱/嗅闻联用仪(GC-MS/O)可以对其进行定量定性分析。KAKOURI 等^[1]采用蒸馏萃取法结合 GC-MS 分析

技术比较了甘牛至不同部位的精油成分,发现 4-萜品烯、4-萜烯醇、 γ -松油烯、香芹酚是含量最高的成分。张倩^[2]对香旱芹的精油成分进行了 GC-MS 分析,发现在主要含有的百里香酚、 γ -松油烯、*p*-伞花烃 3 种成分中,百里香酚相对含量达到 60.36%。熊庆等^[3]对藏菖蒲精油解析发现,菖蒲酮(7.34%,相对含量,下同)、 β -细辛醚(5.30%)、 β -菖蒲烯(5.12%)、顺式-甲基异丁香油酚(4.89%)的相对含量较高。张俊浩等^[4]研究发现,树龄越老的刺柏木的精油其主要成分罗汉柏烯、雪松醇、花刺柏烯等含量也越高。曾琼瑶等^[5]采用亚临界萃取和水蒸气蒸馏萃取两种萃取方法比较了欧芹籽精油差异,发现肉豆蔻醚(23%~25%)、 α -蒎烯(13%~14%)、芹菜脑(16%~17%)相对含量较高。陈建华等^[6]采用 GC-MS 分析了桔茗(孜然)精油中的主要成分是桔茗醛,其次为两种萜烯醛异构体、 γ -萜品烯、 β -蒎烯、对聚伞花烃,这 6 种主要成分相对总含量为 91.19%。李晋杰等^[7]总结了姜黄精油中的主要成分为芳姜黄酮、 α -姜黄酮、 β -姜黄酮、 α -姜黄烯、 α -姜烯、 β -倍半水芹烯等。胡智慧等^[8]采用 SAFE 结合 GC-MS/O 对新鲜草果中的香气活性成分进行了分析,结果发现,1,8-桉叶素(6256.14 mg/kg)含量最高,其次为香叶醛(2649.98 mg/kg)、(+)- α -蒎烯(1860.79 mg/kg)和反-2-癸烯醛(1697.22 mg/kg)。徐士琪等^[9]对于干制草果的主要成分进行了分析,结果发现,主要

成分为 1,8-桉叶素 (7117.55 mg/kg)、反-2-癸烯醛 (3915.71 mg/kg) 和香叶醛 (2314.60 mg/kg)。丁靖垲等^[10]对酶法处理香荚兰获得的精油进行了成分分析, 结果发现, 其主要成分为苯甲醛 (39.22%) 和香兰素 (18.95%)。饶长全等^[11]采用水蒸气蒸馏法制备了迷迭香精油, 经 GC-MS 分析发现, 其主要成分为樟脑 (18.01%)、醋酸异龙脑酯 (15.84%)、1,8-桉叶素 (11.47%) 和石竹烯 (10.23%) 等。万红才等^[12]采用气相色谱法分析了留兰香中的主要成分为香芹酮和柠檬烯。YANG 等^[13]采用顶空萃取 (HS) 和 SAFE 结合 GC-MS/O 分析了香椿中的香气活性成分, 发现(*E,E*)-双-(1-丙烯基)二硫化物在生和熟的香椿中占主导地位, 此外, 己醛、(*Z*)-3-己烯醛、(*E*)-2-己烯醛和(*Z*)-3-己烯-1-醇贡献青香; 硫化氢、硫化丙烯贡献辛香和蒜香。MUNAFO 等^[14]采用 SAFE 结合 GC-MS/O 分析了不同品种芒果中的香气活性成分, 发现呋喃酮、异戊烯基硫醇、 β -大马酮、丙位辛内酯对芒果风味有重要贡献。目前, 对淡香型香辛料研究较少, 主要聚焦于部分香辛料的精油提取和挥发性成分分析, 仅对几种香辛料的关键香气物质进行了鉴定。

SAFE 条件温和, 在高真空条件下分离香气成分有利于难挥发组分的富集; 通过液氮冷冻, 能够有效地捕捉易挥发组分, 因而具有风味提取成分与原样风味品质相似度高度的特点^[15]; 所得萃取物香气特征相似度逼真, 且热敏性成分保留率高。SAFE 与 GC-MS/O 相结合可实现香气活性成分的有效鉴定。在前期研究中, 本团队采用 SAFE-GC-MS/O 对 18 种浓香型和 20 种辛香型天然香辛料的香气活性成分进行了系列研究^[16-17]。

本文拟采用溶剂萃取结合 SAFE 萃取分离富集 29 种淡香型天然香辛料的香气成分, 结合 GC-MS、GC-MS/O 对其香气活性成分进行定性分析, 并对其含量进行定量测定, 比较不同淡香型香辛料的关键活性成分组分和含量差异, 并解析其主要成分, 旨在为淡香型天然香辛料的品质鉴定、加工工艺以及应用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

干制香辛料样品甘牛至, 山东乐陵 (均为产地, 下同); 调料九里香, 山东青岛; 刺柏, 山东枣庄; 新鲜香椿, 山东临沂; 香早芹, 上海; 菖蒲, 湖北十堰; 枫茅, 马来西亚; 刺山柑, 新疆伊犁; 欧芹, 江苏溧阳; 罗幌子, 越南; 桔茗, 广东广州; 甘草、姜黄, 甘肃张掖; 葫芦巴, 河南安阳; 圆叶当归、草果, 云南怒江; 香荚兰, 马达加

斯加; 留兰香, 土耳其; 蒙百里香, 内蒙古鄂尔多斯; 藏红花, 西藏拉萨; 山奈、豆蔻、芝麻、月桂叶、芒果, 广西玉林; 细叶芹, 意大利; 迷迭香、石榴, 江苏连云港; 杨桃, 中国台湾台南。

二氯甲烷, 色谱纯, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; 1,2-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; 2-甲基-3-庚酮 (质量分数99%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; $C_6\sim C_{30}$ 正构烷烃混合物标准品 (质量分数 $\geq 99.7\%$), 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 氦气 (体积分数99.999%), 北京双泉天缘工业气体有限公司; 甲硫醇、3-羟基-2-丁酮、二甲基二硫、丁酸、3-甲基丁酸、3-甲硫基丙醛、烯丙基甲基二硫醚、苯甲醛、二甲基三硫、桉烯、左旋- β -蒎烯、1-辛烯-3-醇、甲基庚烯酮、 β -蒎烯、月桂烯、1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-环己烯、邻-异丙基苯、桉叶油醇、(+)-柠檬烯、苯乙醛、呋喃酮、罗勒烯、 γ -松油烯、对甲酚、二烯丙基二硫、3-甲基苯酚、2-吡咯烷酮、1,3,3-三甲基-二环[2.2.1]庚-2-酮、芳樟醇、苯乙醇、甲基麦芽酚、别罗勒烯、香茅醛、合成右旋龙脑、愈创木酚、4-萜烯醇、(-)-4-萜品醇、水杨酸甲酯、 α -松油醇、4-烯丙基苯甲醚、(+)-二氢香芹酮、乙酸异冰片酯、香茅醇、橙花醇、5-甲基-2-(1-甲基亚乙基)环己酮、4-异丙基苯甲醛、左旋香芹酮、香芹酮、香芹醇、D-香芹酮、对甲氧基苯甲醚、乙酸芳樟酯、苯乙酸、柠檬醛、(*Z*)-3-苯基丙烯醛、反式肉桂醛、香叶醇、4-甲氧基苯甲醇、黄樟素、茴香脑、吡啶、麝香草酚、香芹酚, 色谱级, 北京百灵威科技有限公司; 3,4-二甲基-6-乙基苯酚、乙酸松油酯、丁香酚、丙位壬内酯、苯丙酸、4-异丙基苯甲醛、肉桂酸甲酯、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、反式-肉桂酸甲酯、反-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯、茉莉酮、甲基丁香酚、香兰素、 β -石竹烯、香叶基丙酮、*o*-丁子香酚、异丁香酚甲醚、肉桂酸乙酯、反式肉桂酸乙酯、(*E*)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基苯酚)、 β -红没药烯、肉豆蔻醚、反式-橙花叔醇、 γ -细辛醚、乙酸丁香酚酯、甲氧基肉桂酸乙酯、对甲氧基肉桂酸乙酯, 色谱级, 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; (*Z*)-柠檬醛 (质量分数97.1%), 北京易思信息科技有限公司。

Trace 1310 型气相色谱-质谱联用仪 (配置三合一自动进样器), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; TT-403 型电子分析天平, 北京天林恒泰科技有限公司; 溶剂辅助挥发性香气蒸发装置, 莘县京兴玻璃器皿有限公司; BF2000 型氮吹仪, 北京八方世纪科技有限公司; EYELAN-1100 旋转蒸发

仪, 东京理化器械株式会社; XDS5 型复合涡轮分子泵, 英国 Edwards 公司; KH-500 DE 型超声波清洗器, 昆山禾创超声仪器有限公司; FDV 型超低温粉碎机, 中国台湾佑崎机械有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

新鲜香椿、芒果、迷迭香、石榴、杨桃经液氮冷冻后用超低温粉碎机粉碎, 得到的香辛料粉末于 -20°C 下保存待用。甘牛至、调料九里香、香旱芹、菖蒲、枫茅、刺柏、刺山柑、欧芹、罗幌子、桔茗、甘草、姜黄、葫芦巴、圆叶当归、草果、香荚兰、留兰香、蒙百里香、藏红花、山奈、豆蔻、芝麻、月桂叶、细叶芹为干制香辛料, 经超低温粉碎机粉碎后得到香辛料粉末待用。

1.2.2 SAFE 法提取挥发性风味成分

将 20 g 香辛料粉末和 80 mL 二氯甲烷装入 250 mL 锥形烧瓶中进行超声萃取 15 min (500 W, 10°C), 离心后收集有机相, 重复超声萃取 3 次收集有机相。然后使用溶剂辅助香气蒸发装置对提取溶剂的挥发性组分进行分离, 实验参数如下^[15]: 萃取循环水和蒸馏瓶温度为 $(40\pm 1)^{\circ}\text{C}$; 将收集瓶浸在液氮中; 复合涡轮分子泵真空度 ($1\times 10^{-5}\sim 1\times 10^{-6}$ Pa)。分离后的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。

1.2.3 GC-MS 测试

GC 条件: 色谱柱为 TG-5MS 毛细管柱 ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)。进样口温度 250°C , 升温程序为初始温度 40°C , 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 100°C , 以 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 125°C , 以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 170°C , 保持 1 min, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230°C 。载气 (He, 体积分数 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°C , 传输线温度 230°C , 接口温度 250°C , 质量扫描范围: 35~350 m/z ; 扫描模式为全扫描。

1.2.4 GC-MS/O 测试

挑选 3 名评价人员进行 GC-O 实验, 记录在嗅闻过程中所闻到的气味特征, 将 2 位以上评价员都闻到的化合物记录下来。将浓缩样品用色谱纯二氯甲烷稀释 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) ≥ 9 的香气化合物。

色谱条件: 色谱柱为 TG-WAX 毛细管柱 ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), 进样口温度 250°C 。升温程序: 起始温度 40°C , 保持 2.0 min, 以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 100°C , 保持 1 min, 以 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至

170°C , 保持 1 min, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230°C , 保持 5 min; 载气 (He, 体积分数 99.999%) 流速 2.0 mL/min; 进样量 1.0 μL ; 不分流进样模式, 质谱参数与 GC-MS 测试条件一致。

1.3 定性定量分析

1.3.1 定性分析

数据比对 NIST 20 数据库进行检索。化合物的定性与 MS 数据库、保留指数 (RI)、标准品比较^[18]。按式 (1) 以正构烷烃 ($\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$) 的保留时间来计算各化合物的 RI:

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

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。

1.3.2 定量分析

对于有标准品的化合物, 将每种香气活性物质配制成一定质量浓度的混标母液, 将母液按照 2 倍梯度逐步稀释, 最后在每一个梯度的混标溶液中添加与样品含量相同的内标物, 通过目标化合物与对应内标的峰面积比值和质量浓度比值建立标准曲线, 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按照式 (2) 进行定量分析, 根据化学结构接近程度挑选对应内标计算半定量浓度:

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

式中: ρ_i 为化合物 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; ρ_{is} 为内标质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; A_i 为化合物 i 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。

1.4 数据处理

采用 Xcalibur 软件对原始数据进行处理, 采用 Excel 2016 和 Origin 16.0 软件绘图。

将 29 种淡香型香辛料中各类香气活性化合物的种类和含量构建相关系数矩阵, 采用 Python 进行相关系数矩阵分析, 根据斯皮尔曼相关性计算香辛料间相关系数, 分析香辛料间的相似性。随后, 采用 Gephi 0.9.7 软件根据香辛料间相关关系矩阵构建香料关联关系网络, 建立不同香辛料的网络可视化图, 节点的颜色根据 Louvain 算法进行社区检测结果分类。

2 结果与讨论

2.1 淡香型香辛料香气活性成分种类分析

图 1 为 29 种淡香型香辛料与不同类型化合物关联结果。

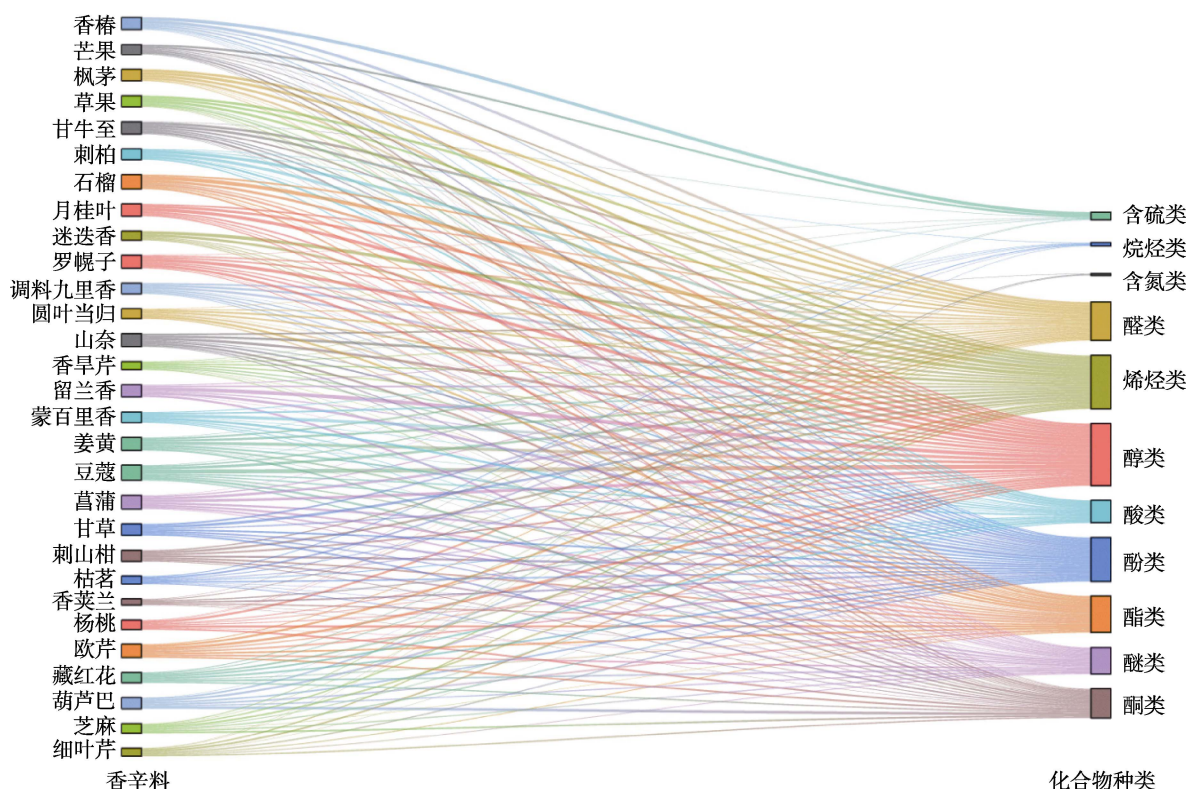


图 1 29 种淡香型香辛料中不同种类香气活性成分对比

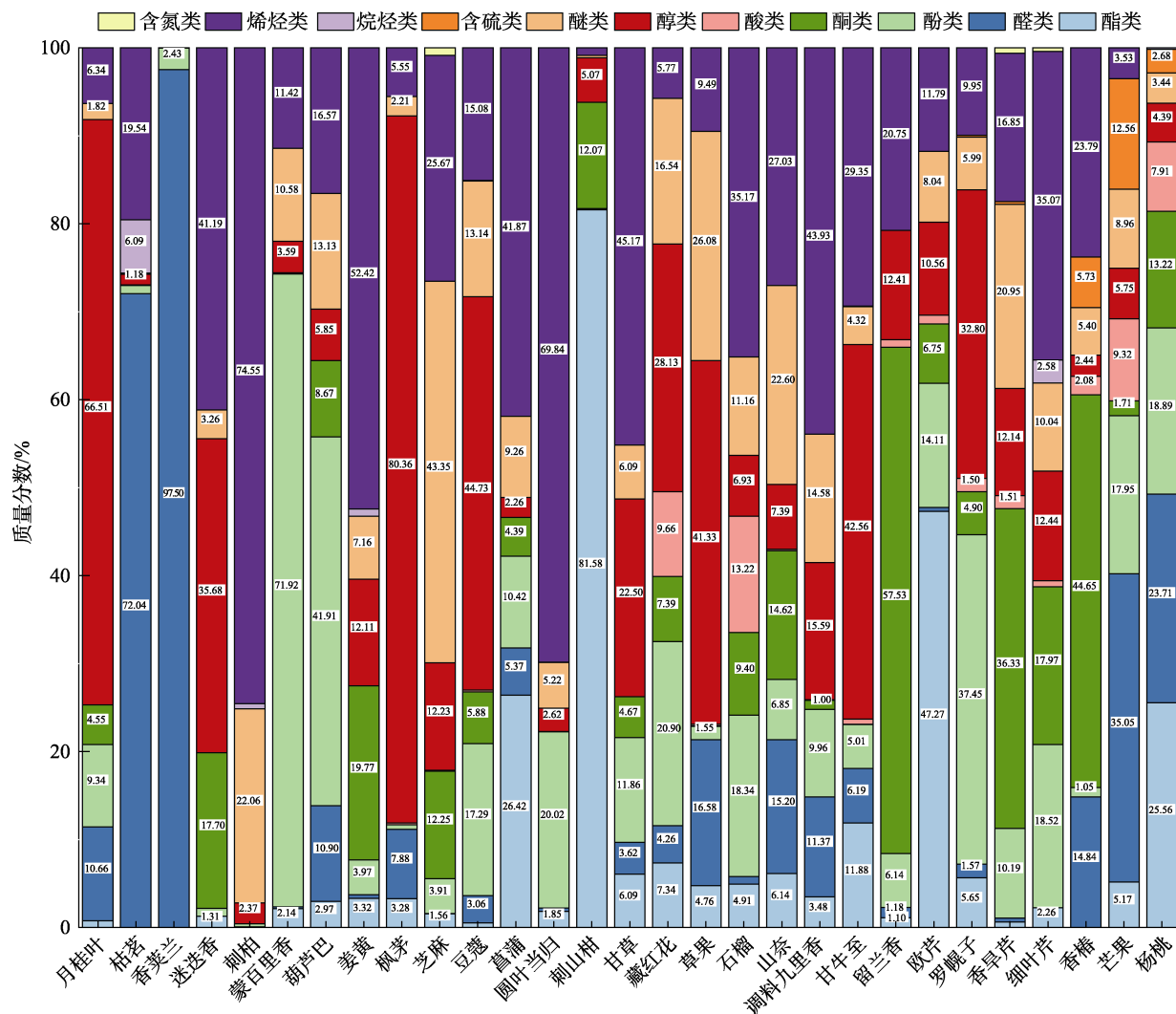
Fig. 1 Comparison of different aroma-active ingredients in 29 elegant spices

由图 1 可知, 在 29 种淡香型香辛料中, GC-MS/O 分析共检测到 11 类 244 种香气活性成分 (FD₉≥9)。其中, 含量较高的主要成分为 151 种, 烯烃类 31 种、醇类 20 种、酯类 13 种、酮类 18 种、醛类 13 种、酚类 10 种、含硫类 11 种、酸类 9 种、醚类 6 种、烷烃类 7 种、含氮类 4 种; 豆蔻的香气活性成分最多 (37 种), 其次为石榴 (35 种)、菖蒲 (33 种)、欧芹 (32 种)、罗幌子 (32 种)、山奈 (32 种)、姜黄 (31 种); 只有芳樟醇在 28 种香辛料中均被检出。

2.2 淡香型香辛料香气活性成分含量分析

图 2 为 29 种淡香型香辛料中, 每类香气活性成分的质量分数。从图 2 可以看出, 大部分淡香型香辛料中醛类、醇类、烯烃类、酚类质量分数较大, 含硫类、含氮类和其他类化合物的质量分数较低。不同香辛料的化合物含量存在较大差异, 如桔茗的烷烃类质量分数 (72.04%) 最高; 枫茅的醇类化合物质量分数 (80.36%); 蒙百里香酚类化合物质量分数 (71.92%); 芝麻的含氮类质量分数 (25.67%) 最高; 醚类化合物质量分数 (43.35%) 最高; 芒果的含硫类化合物质量分数 (35.05%) 最高; 刺柏的烯烃类化合物质量分数 (74.55%); 石榴的酸类化合物质量分数 (35.17%) 最高; 留兰香的酮类化合物质量分数 (57.53%) 最高; 刺山柑的酯类化合物质量分数 (81.58%) 最高; 香荚兰的醛类化合物质量分数 (97.5%) 最高。

醛类是 29 种淡香型香辛料中平均含量最高的一类化合物 (1271.87 mg/kg)。在 29 种淡香型香辛料中, 13 种香辛料中的醛类成分含量较高 (表 1), 其中香荚兰中醛类质量分数 (97.50%) 最大, 其次为桔茗 (72.04%) 和芒果 (35.05%)。香荚兰中的香兰素含量高达 11326.29 mg/kg, 且香兰素在 25 种香料中都含有, 是分布第三大的香气活性物质。在部分香辛料中, 香兰素与葡萄糖处于结合状态, 需发酵后葡萄糖苷被香荚兰中的内源性葡萄糖苷酶水解时才能释放出游离香兰素^[19]; 此外, 阿魏酸经香兰素合酶可以酶促生成香兰素^[20]。桔茗中 4-异丙基苯甲醛 (10231.54 mg/kg)、4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯-1-甲醛 (9710.75 mg/kg) 含量较大。4-异丙基苯甲醛又称桔茗醛, 具有茴香、孜然特征香气, 是桔茗的主要呈香化合物。月桂叶中 4-异丙基苯甲醛 (3471.25 mg/kg) 含量仅次于桔茗。对甲氧基苯甲醛具有茴香、辛香、甜香特征, 是羟基肉桂酸酯的重要衍生物之一^[21], 其在葫芦巴中含量最高 (442.03 mg/kg), 显著高于其他香辛料。枫茅中的 (*E*)-柠檬醛 (103.99 mg/kg) 含量最高, 草果中柠檬醛 (25.85 mg/kg) 含量较高。柠檬醛是重要的香料和医药原材料, 天然存在于多种香料中, 已被广泛用于食品、医药和化妆品行业, 经证实^[22], 转录因子 LcERF19 通过激活 LcTPS42 酶的表达, 从而促进柠檬醛的生物合成。其他短链脂肪醛类, 如己醛、(*E*)-2-己烯醛、(*Z*)-4-癸烯醛主要来源于植物体内不饱和脂肪酸的降解^[23]。



图中只显示质量分数 $\geq 1\%$ 化合物种类

图 2 29 种淡香型香辛料中不同类香气活性成分分布

Fig. 2 Distribution of different kinds of aroma-active ingredients in 29 elegant spices

表 1 15 种淡香型香辛料中主要醛类化合物定性定量结果

Table 1 Qualitative and quantitative results of aldehyde aroma-active compounds in 15 elegant spices

化合物	含量/(mg/kg)														
	甘牛至	调料九里香	杨桃	豆蔻	菖蒲	枫茅	山奈	桔茗	葫芦巴	草果	香茅兰	藏红花	月桂叶	甘草	芒果
香茅醛 ^A	—	—	—	—	—	29.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-甲醛 ^B	—	—	—	—	—	—	—	605.58	—	—	—	—	—	—	—
4-异丙基苯甲醛 ^B	34.42	33.16	—	3.49	—	—	—	10231.54	—	—	—	—	3471.25	1.11	—
(Z)-柠檬醛 ^A	—	—	—	—	—	55.28	—	—	—	67.55	—	—	—	—	2.23
对甲氧基苯甲醛 ^A	5.97	5.49	2.30	—	75.59	3.08	52.90	—	442.03	—	—	—	—	48.48	2.30
柠檬醛 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25.85	—	—	—	—	4.62
(Z)-3-苯基丙烯醛 ^A	—	48.71	—	—	38.51	—	62.29	—	—	0.03	—	37.76	—	—	—
(E)-柠檬醛 ^B	—	—	—	—	—	103.99	—	—	—	—	—	—	—	—	—
反式肉桂醛 ^A	2.81	—	—	65.34	—	—	—	—	—	65.20	—	—	6.54	—	—
4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯-1-甲醛 ^B	0.06	—	—	—	—	—	—	9710.75	—	—	—	—	—	—	—
异香兰素 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27.03	—	—
香兰素 ^A	0.33	0.33	—	0.68	7.39	13.48	0.89	1.56	—	9.05	11326.29	8.05	41.55	1.86	—
苯乙醛 ^A	2.79	—	2.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

注：^A代表化合物定性方式为 MS/RI/S/O (MS 为质谱图比对；RI 为保留指数计算；S 为标准品；O 为嗅闻香气描述)，定量方法为标准曲线法；^B为化合物定性方式为 MS/RI/O，定量方法为半定量法；“—”代表无数据，下同。

醇类化合物是 29 种淡香型香辛料中平均含量第二高的一类化合物 (1140.47 mg/kg), 在 29 种淡香型香辛料中有 20 种香辛料中的醇类含量较高 (表 2)。香辛料中的醇类主要为不饱和的烯醇类物质, 具有典型的玫瑰花香、栀子花香、甜香, 如芳樟醇、橙花醇、反式-橙花叔醇、香茅醇等, 其中许多烯醇类物质均属于单萜类化合物, 链状无环 (香叶醇、芳樟醇)、单环 (萜品醇) 类单萜均由植物体内二磷酸香叶酯经萜类合成酶生物合成^[24-25]。枫茅中的醇类质量分数 (80.36%) 最大, 其次为月桂叶 (66.51%)、豆蔻 (44.73%)、甘牛至 (42.56%)、草果 (41.33%)、迷迭香 (35.68%)、罗幌子 (32.80%), 藏红花 (28.13%)。枫茅中醇类含量最大是香叶醇 (1946.31 mg/kg); 月桂叶、豆蔻、罗幌子中均为 α -松油醇 (14070.98、456.49、39.24 mg/kg) 和桉叶油醇 (6499.11、502.06、52.22 mg/kg) 含量较大, 此外, 豆蔻中芳樟醇 (40.69 mg/kg) 含量也较大; 甘牛至中芳樟醇 (269.32 mg/kg) 含量较大; 草果中反式-橙花叔醇 (163.16 mg/kg)、香叶醇 (106.72 mg/kg)、桉叶油醇 (84.50 mg/kg) 含量都较大; 迷迭香中(-)-4-萜品醇 (3090.96 mg/kg) 无论相较于其他 28 种香辛料, 还是其他的 243 种香气活性成分, 其含量都较大; 藏红花中含量最高的虽然不是醇类, 但 (1 α ,2 α ,5 α)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-醇 (88.74 mg/kg)、桉叶油醇 (72.90 mg/kg)、香叶醇 (72.60 mg/kg) 含量较高。

在 29 种淡香型香辛料中, 有 20 种香辛料中的烯烃类化合物含量较高 (表 3), 其中刺柏的烯烃类化合物的质量分数最大 (74.55%), 其次为圆叶当归 (69.84%)、姜黄 (52.42%)、甘草 (45.17%)、调料九里香 (43.93%)、菖蒲 (41.87%)、迷迭香 (41.19%), 其质量分数均>40%。刺柏中茴香脑含量最大 (6961.66 mg/kg), 大根香叶烯 (1050.88 mg/kg) 含量较大; 圆叶当归中 β -石竹烯 (511.03 mg/kg) 含量最大, α -葑澄茄油烯 (502.39 mg/kg) 含量较大; 姜黄中的 α -姜黄烯 (1305.00 mg/kg) 含量最大; 甘草中的反-菖蒲烯 (435.69 mg/kg) 含量最大; 调料九里香的茴香脑 (160.75 mg/kg) 含量最大, β -瑟林烯 (124.19 mg/kg) 含量较大; 菖蒲的茴香脑 (801.68 mg/kg) 含量最大; 迷迭香的 β -瑟林烯 (1541.80 mg/kg)、洋芹脑 (1401.16 mg/kg)、 β -红没药烯 (662.19 mg/kg) 含量较大。

在 29 种淡香型香辛料中, 有 20 种香辛料中的酚类含量较高 (表 4)。酚类化合物具有青香、烟熏、木香、药香、动物臭等香气特征, 是香辛料中比较重要的一类化合物。丁香酚具有丁香、木香、甜香等特征, 在淡香型香辛料中除杨桃、菖蒲、刺山柑外均检测到; 对甲酚具有强烈的动物臭, 在

19 种香辛料中均存在; 香芹酚具有香菜、百里香特征, 在 12 种香辛料中存在, 麝香草酚在 10 种香辛料中存在。莽草酸途径和苯丙氨酸途径是植物体内碳代谢的核心 (图 3), 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、4-烯丙基苯酚等酚类物质^[26-27]。蒙百里香中酚类质量分数 (71.92%) 最大, 其次为葫芦巴 (41.91%)、罗幌子 (37.45%)。蒙百里香的丁香酚 (1174.51 mg/kg) 含量最高, 麝香草酚 (1138.91 mg/kg)、香芹酚 (494.42 mg/kg) 含量较高; 葫芦巴和罗幌子中的丁香酚 (1489.32 和 82.18 mg/kg) 含量最高。

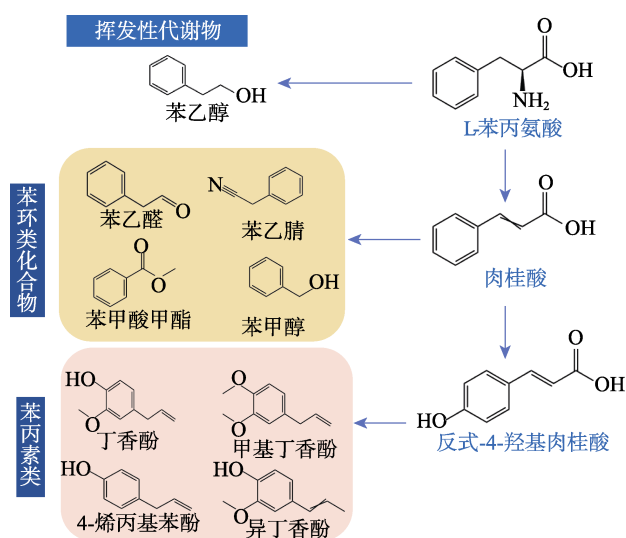


图 3 植物体内苯丙素/苯环类化合物生物合成途径^[26-27]
Fig. 3 Biosynthetic pathways of phenylpropyl/benzene ring compounds in plants^[26-27]

在 29 种淡香型香辛料中, 有 25 种香辛料中的酯类含量较高 (表 5)。淡香型香辛料中的酯类主要包括链状酯类和内酯类化合物, 其中, 内酯类化合物主要来源于植物体内的酶促酯化反应, 如香豆素呈香草、甜香、奶香, 在豆蔻 (0.57 mg/kg) 和甘牛至 (0.68 mg/kg) 中均有检出, 主要由苯丙氨酸通过苯基脱氧酶转化而来^[28]。肉桂酸乙酯在淡香型香辛料中的酯类分布最广, 在 19 种香辛料中都有检测到, 含量为 0.10~87.40 mg/kg, 具有典型的水果、浆果、甜香, 也是许多水果、香辛料中的关键香气成分。刺山柑酯类质量分数 (81.58%) 最高, 其次为欧芹 (47.27%), 刺山柑和欧芹中的乙酸松油酯含量都为最高, 分别为 1239.92 和 249.88 mg/kg。

在 29 种淡香型香辛料中, 有 23 种香辛料中的醚类含量较高 (表 6), 共检测到 6 种醚类香气活性成分, 4-烯丙基苯甲醚是各淡香型香辛料中分布最广的醚类, 在 23 种香辛料中均有检出, 其含量为 0.84~2442.32 mg/kg。肉豆蔻醚在 16 种香辛料中有检出, 其含量为 0.13~332.82 mg/kg。芝麻中的醚类质量分数最大 (43.35%), 其中, 4-烯丙基苯甲

醚 (1072.18 mg/kg) 含量最高; 蒙百里香中的肉豆蔻醚 (332.82 mg/kg) 含量最高。

在 29 种淡香型香辛料中, 共检测到 18 种酮类香气活性成分, 其中 18 种香辛料中的酮类含量较高 (表 7)。香辛料中的共有成分较少, 大多成分为各香辛料所特有。香芹酮具有清香、薄荷、木香, 是香辛料中分布最广的酮类, 在 10 种香辛料中均有分布, 其中留兰香 (318.50 mg/kg) 中香芹酮含量最高, 其次为刺山柑 (181.52 mg/kg) 和豆蔻 (131.34 mg/kg)。香椿中只检测到 3-羟基-2-丁酮 (62.06 mg/kg) 这一种酮类。

29 种淡香型香辛料中, 23 种香辛料中酸类化合物含量较高 (表 8)。酸类化合物是植物体内能量代谢的重要成分^[29], 同时在风味呈现中有重要贡献。3-甲基丁酸在 19 种淡香型香辛料中均有检出, 其含量范围为 0.13~25.68 mg/kg, 藏红花中含量最高, 香荚兰中含量最低。苯丙酸在 16 种香辛料中含有, 其含量为 0.70~22.95 mg/kg。无论相较于其他 28 种香辛料, 还是其他 8 种酸类, 石榴中苯乙酸 (124.23 mg/kg) 含量都最高, 苯乙酸具有桂皮香、口水臭, 在植物体内存在苯丙氨酸解氨酶, L-苯丙氨酸通过莽草酸途径酶促合成苯乙酸。短链和长链脂肪酸通常存在于天然植物组织中, 主要来源于脂肪酸和糖类代谢^[24]。

含硫、含氮类化合物虽然普遍含量较低, 但由于其较低的阈值, 通常有较大的香气贡献。其中, 11 种淡香型香辛料中的含硫、含氮化合物含量较高 (表 9)。香椿的含硫类化合物含量最高, 为 7.96 mg/kg (质量分数 12.56%), 其次是芒果 (4.09 mg/kg)、香荚兰 (3.56 mg/kg)、香早芹 (2.70 mg/kg)、罗幌子 (0.65 mg/kg)、杨桃 (0.64 mg/kg)、甘牛至 (0.62 mg/kg) 和圆叶当归 (0.60 mg/kg), 其他香辛料中未检出含硫化合物。香椿中含有 8 种含硫类化合物, 其中 1-甲基乙基丙基二硫化物含量高达 4.29 mg/kg。芒果中检测出 5 种含硫类化合物, 包括甲硫醇、二甲基二硫、二烯丙基二硫、烯丙基甲基二硫醚、3-甲硫基丙醛, 其中 3-甲硫基丙醛含量高达 2.21 mg/kg。香早芹、罗幌子、杨桃、甘牛至、香荚兰、圆叶当归中仅检测出 3-甲硫基丙醛。调料九里香、香兰菜、芝麻、香早芹、细叶芹中检出含氮化合物。芝麻中含氮化合物的总含量最高 (23.03 mg/kg), 包括 2-甲基吡嗪 (0.71 mg/kg) 和 2,6-二甲基吡嗪 (22.32 mg/kg), 而香早芹 (1.78 mg/kg) 和细叶芹 (0.73 mg/kg) 中为呋喃。

2.3 淡香型香辛料主要香气活性成分分析

根据 29 种淡香型香辛料中香气活性成分定量结果显示, 甘牛至的主要香气活性成分为芳樟醇

(269.32 mg/kg) 和 δ -榄香烯 (94.79 mg/kg); 调料九里香为茴香脑 (160.75 mg/kg) 和 β -蒎烯 (124.19 mg/kg); 香早芹为 3-羟基-2-丁酮 (98.70 mg/kg) 和肉豆蔻醚 (59.26 mg/kg); 杨桃为水杨酸甲酯 (3.76 mg/kg)、对甲酚 (3.11 mg/kg) 和苯乙醛 (2.90 mg/kg); 豆蔻为 α -松油醇 (456.49 mg/kg)、丁香酚 (380.45 mg/kg) 和 4-烯丙基苯甲醚 (223.55 mg/kg); 菖蒲为茴香脑 (801.68 mg/kg) 和水杨酸甲酯 (507.78 mg/kg); 枫茅为香叶醇 (1946.31 mg/kg)、(E)-柠檬醛 (103.99 mg/kg) 和 β -石竹烯 (100.67 mg/kg); 刺柏为 4-烯丙基苯甲醚 (2442.32 mg/kg)、茴香脑 (6961.66 mg/kg) 和大根香叶烯 (1050.88 mg/kg); 刺山柑为乙酸松油酯 (1239.92 mg/kg); 细叶芹为罗勒烯 (57.53 mg/kg) 和甲基丁香酚 (27.74 mg/kg); 欧芹为乙酸松油酯 (249.88 mg/kg); 罗幌子为丁香酚 (82.18 mg/kg) 和桉叶油醇 (52.22 mg/kg); 山奈为茴香脑 (132.13 mg/kg)、4-烯丙基苯甲醚 (123.69 mg/kg)、左旋香芹酮 (116.40 mg/kg); 桔茗为 4-异丙基苯甲醚 (10231.54 mg/kg)、4-(1-甲基乙基)-1,4-环己二烯-1-甲醛 (9710.75 mg/kg)、 γ -松油烯 (4299.55 mg/kg) 和月桂烯 (1274.67 mg/kg); 姜黄为 α -姜黄烯 (1304.99 mg/kg)、(6S)-2-甲基-6-(4-甲基苯基)-2-庚烯-4-酮 (684.18 mg/kg) 和茴香脑 (481.32 mg/kg); 葫芦巴为丁香酚 (1489.32 mg/kg)、4-烯丙基苯甲醚 (524.62 mg/kg) 和洋芹脑 (542.87 mg/kg); 草果为肉豆蔻醚 (264.59 mg/kg)、反式-橙花叔醇 (163.16 mg/kg) 和香叶醇 (106.72 mg/kg); 香荚兰为香兰素 (11326.29 mg/kg) 和 2-甲氧基-4-甲基苯酚 (179.55 mg/kg); 迷迭香为(-)-4-萜品醇 (3090.96 mg/kg)、(+)-二氢香芹酮 (1977.07 mg/kg)、洋芹脑 (1401.16 mg/kg) 和 β -蒎烯 (1541.80 mg/kg); 留兰香为香芹酮 (318.50 mg/kg)、茴香脑 (100.04 mg/kg); 圆叶当归为 β -石竹烯 (511.03 mg/kg)、 α -萜荜澄茄油烯 (502.39 mg/kg) 和丁香酚 (271.66 mg/kg); 蒙百里香为麝香草酚 (1138.91 mg/kg)、丁香酚 (1174.51 mg/kg) 和香芹酮 (494.42 mg/kg); 藏红花为肉豆蔻醚 (104.96 mg/kg)、丁香酚 (89.99 mg/kg); 月桂叶为 α -松油醇 (14070.98 mg/kg)、桉叶油醇 (6499.11 mg/kg)、4-异丙基苯甲醚 (3471.25 mg/kg)、丁香酚 (1854.51 mg/kg)、左旋香芹酮 (1494.50 mg/kg)、茴香脑 (1240.64 mg/kg); 甘草为反-菖蒲烯 (435.69 mg/kg)、芳樟醇 (310.80 mg/kg) 和茴香脑 (142.38 mg/kg); 石榴为茴香脑 (136.07 mg/kg)、苯乙酸 (124.23 mg/kg)、4-烯丙基苯甲醚 (106.36 mg/kg) 和丁香酚 (112.42 mg/kg); 香椿为 3-羟基-2-丁酮 (62.06 mg/kg) 和 β -石竹烯 (27.92 mg/kg);

表 2 20 种淡香型辛料中主要醇类化合物定性定量结果
Table 2 Qualitative and quantitative results of alcohols aroma-active compounds in 20 elegant spices

化合物	含量/(mg/kg)																			
	甘牛至	调料九里香	豆蔻	菖蒲	枫茅	刺柏	刺山柑	欧芹	罗幌子	山奈	桔茗	姜黄	葫芦巴	草果	迷迭香	蒙百里香	藏红花	月桂叶	甘草	芝麻
桉叶油醇 ^A	—	70.62	502.06	37.45	—	17.89	0.13	28.99	52.22	7.18	267.93	44.13	—	84.50	165.07	4.79	72.90	6499.11	8.87	100.19
(1 <i>a</i> ,2 <i>a</i> ,5 <i>a</i>)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己-2-醇 ^B	—	—	—	—	—	58.61	—	2.32	—	—	—	68.59	—	—	—	—	88.74	—	—	158.97
芳樟醇 ^A	269.32	43.81	40.69	1.84	—	8.62	1.91	12.21	7.49	51.30	67.79	63.95	28.48	12.62	31.11	55.83	68.00	127.77	310.80	53.11
反式-4-(异丙基)-1-甲基环己-2-烯-1-醇 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	204.63	—	—	—	—	—	—	—
4-萜烯醇 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61.75	—	—	—	—
(-)-4-萜品醇 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95.89	—	—	3090.96	—	—	1298.94	—	—
2-(4-甲基苯基)丙-2-醇 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.28	—	87.23	2.89	0.27	—	—	—	—	—	—
α -松油醇 ^A	48.24	—	456.49	—	—	—	—	11.37	39.24	—	—	66.55	0.64	—	—	—	—	14070.98	—	—
(1 <i>a</i> ,2 <i>a</i> ,5 <i>β</i>)-2-甲基-5-(1-甲基乙烷基)-环己醇 ^B	—	—	—	—	—	—	69.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α -松油醇 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	635.55	—	—	—	—	—
γ -萜品醇 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28.17	—	—
香茅醇 ^A	—	—	—	—	88.03	5.92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
橙花醇 ^A	—	—	—	—	32.94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
香叶醇 ^A	—	—	3.71	—	1946.31	—	—	3.51	—	—	—	—	—	106.72	—	—	72.60	—	—	—
柠檬烯二醇 ^B	—	—	1.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	91.22	—	—	—	—	—
反式-橙花叔醇 ^A	—	4.22	—	1.76	—	2.53	—	—	1.79	—	—	—	—	163.16	—	0.84	—	—	1.10	—
(2 <i>E</i> ,4 <i>S</i> ,7 <i>E</i>)-4-异丙基-1,7-二甲基环癸-2,7-二烯醇 ^B	—	—	—	—	—	161.95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
桉油烯醇 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	85.09	—	—
α -毕橙茄醇 ^B	—	—	0.52	—	26.21	—	—	—	0.38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合成右旋龙脑 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23.50	—	—	—	—

表 3 20 种淡香型香料中主要烯烃类化合物定性定量结果
Table 3 Qualitative and quantitative results of olefin aroma-active compounds in 20 elegant spice

化合物	含量/(mg/kg)														
	甘牛至	调料九里香	豆蔻	菖蒲	枫茅	刺柏	细叶芹	山奈	枯茗	姜黄	葫芦巴	迷迭香	留兰香	圆叶当归	蒙百里香
茴香 ^A	69.62	160.75	188.89	801.68	—	6961.66	—	132.13	—	481.32	39.01	280.00	100.04	132.82	341.18
β -细辛脑 ^B	—	—	—	—	—	—	—	1.26	—	—	—	—	—	—	49.77
茴香油 ^A	—	—	130.89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
洋芹脑 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1401.16	—	—	—
黄樟素 ^A	—	22.23	—	—	—	1.35	—	51.56	—	92.72	—	2.87	—	—	51.87
桉烯 ^A	2.66	—	—	—	—	—	0.34	—	—	—	—	475.22	—	—	1.10
左旋 β -蒎烯 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	266.54	—	—	—
月桂烯 ^A	—	—	—	—	—	226.75	—	1274.67	—	—	—	—	—	—	—
1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-环己烯 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(+)-柠檬烯 ^A	—	—	—	—	—	88.25	0.89	—	—	—	—	—	—	—	566.19
罗勒烯 ^A	—	—	—	—	—	—	57.53	—	—	—	—	4.15	2.89	—	—
γ -松油烯 ^A	43.44	—	—	—	—	—	—	4299.55	—	—	—	—	—	—	—
别罗勒烯 ^A	—	—	—	82.84	—	—	—	—	3.04	—	—	—	—	—	—
δ -榄香烯 ^B	94.79	—	—	0.21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α -蒎烯 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	—	32.12	—	98.73
β -石竹烯 ^A	—	—	—	—	100.67	—	—	—	—	—	—	—	—	511.03	74.21
γ -榄香烯 ^B	—	—	—	—	—	30.87	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α -葑烯 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	502.39	—
丙位依兰油烯 ^B	—	—	6.00	—	—	—	—	14.72	—	—	—	—	—	—	—
大根香叶烯 ^B	—	—	13.76	—	20.62	1050.88	—	—	—	—	—	—	—	—	115.03
β -葑烯 ^B	—	124.19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1541.80	—	—	—
α -姜黄烯 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1305.00	—	—	—	—	—
[S-(R,S)]-5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-2-甲基-1,3-环己二烯 ^A	—	27.58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.98
α -衣兰油烯 ^B	—	—	—	4.85	4.40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
花刺柏烯 ^B	—	—	—	—	15.20	—	—	—	—	—	—	—	—	1.38	52.95
β -红没药烯 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90.01	662.19	—	—	—
反式-香柠檬烯 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19.94	—	—	—	—	—
反-菖蒲烯 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	435.69
δ -杜松烯 ^B	—	—	—	—	—	—	—	18.64	—	—	—	—	—	—	—
β -白菖考烯 ^B	—	—	—	57.73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
石竹素 ^B	—	—	8.54	—	57.63	29.48	—	60.26	—	—	—	—	—	—	—

表 4 20 种淡香型香辛料中主要酚类化合物定性定量结果
Table 4 Qualitative and quantitative results of phenolic aroma-active compounds in 20 elegant spices

化合物	含量/(mg/kg)												
	调料九里香	杨桃	豆蔻	菖蒲	细叶芹	欧芹	罗幌子	山奈	桔岩	姜黄	葫芦巴	香莢兰	迷迭香
对甲酚 ^A	—	3.11	3.36	0.32	3.10	3.10	3.35	2.7	—	3.19	—	3.42	—
3-甲基苯酚 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
愈创木酚 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60.23	—	99.73	—
2-甲氧基-4-甲基苯酚 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	179.55	—
4-异丙基苯酚 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	231.33	—	—	—	—
麝香草酚 ^A	1.68	—	—	83.71	—	—	0.97	—	—	—	145.56	—	—
香芹酚 ^A	1.14	—	—	74.17	—	1.16	—	—	3.69	—	—	—	—
丁香酚 ^A	74.03	1.38	380.45	—	27.75	63.50	82.18	18.97	28.60	52.15	1489.32	0.16	47.10
2-甲氧基-4-乙基苯酚 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
甲基丁香酚 ^A	—	1.38	9.21	72.77	27.75	10.65	29.92	29.30	—	88.48	5.03	—	49.34

表 5 25 种淡香型香辛料中主要酯类化合物定性定量结果
Table 5 Qualitative and quantitative results of ester aroma-active compounds in 25 elegant spices

化合物	含量/(mg/kg)												
	甘草至	调料九里香	香旱芹	杨桃	豆蔻	菖蒲	枫茅	刺山柑	细叶芹	欧芹	罗幌子	山奈	姜黄
(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水杨酸甲酯 ^A	—	—	—	3.76	—	507.78	—	—	—	—	—	—	—
乙酸异冰片酯 ^A	—	—	—	—	—	—	—	2.18	—	—	—	—	—
乙酸芳樟酯 ^A	36.60	—	—	—	—	54.48	—	—	—	144.32	—	—	165.85
乙酸龙脑酯 ^B	—	21.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
[(1S,2S,4R)-1,3,3-三甲基降冰片烷-2-基]乙酸酯 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	93.38	—	—	—
乙酸松油酯 ^A	—	—	—	—	—	8.25	—	1239.92	—	249.88	—	44.52	—
反式肉桂酸甲酯 ^A	9.58	—	—	—	—	1.72	—	0.62	—	—	—	21.99	—
反-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯 ^A	—	—	—	—	—	—	85.77	—	—	—	1.66	—	23.58
肉桂酸乙酯 ^A	—	5.40	1.86	1.99	10.75	25.99	—	0.18	2.07	1.88	12.65	44.47	73.85
反式肉桂酸乙酯 ^A	40.90	—	—	—	—	—	—	—	—	3.17	—	5.07	—
新蛇床内酯 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.74	0.15	—	—
香豆素 ^A	0.68	—	—	—	0.57	—	—	—	—	—	—	—	—

表 8 23 种淡香型香辛料中主要酸类化合物定性定量结果
Table 8 Qualitative and quantitative results of acid aroma-active compounds in 23 elegant spices

化合物	含量/(mg/kg)																			
	甘牛至	调料九里香	香早芹	杨桃	豆蔻	枫茅	刺柏	细叶芹	欧芹	罗幌子	山奈	桔茗	姜黄	草果	香荚兰	留兰香	圆叶当归	蒙百里香	藏红花	石榴
丁酸 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.55
3-甲基丁酸 ^A	0.44	0.78	0.49	—	0.49	0.45	1.49	—	1.48	0.46	0.26	9.53	0.52	0.56	0.13	1.60	0.59	0.58	25.68	—
2-乙基己酸 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.13	—	—	—	—	—
辛酸 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.23	—
苯乙酸 ^A	2.70	—	2.62	—	2.63	2.62	—	—	2.62	2.62	—	—	—	—	—	3.03	—	—	54.88	124.23
香茅酸 ^B	—	—	—	—	—	0.58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
苯丙酸 ^A	1.25	—	1.17	1.49	1.15	1.14	—	1.14	1.48	1.58	1.15	1.66	—	1.17	—	1.14	—	—	22.95	1.15
正癸酸 ^B	—	—	—	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(E)-2-己烯酸 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.13	—	—	—	—	—

表 9 11 种淡香型香辛料中主要含硫含氮类化合物定性定量结果
Table 8 Qualitative and quantitative results of sulfur and nitrogen containing aroma-active compounds in 11 elegant spices

化合物	含量/(mg/kg)									
	甘牛至	调料九里香	香早芹	杨桃	细叶芹	罗幌子	香荚兰	圆叶当归	香椿	芝麻
甲硫醇 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.58
3,4-二甲基-2-巯基-2,3-二氢噻吩 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	0.39	—
二甲基二硫 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.45
二甲基三硫 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03	—
二烯丙基二硫 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.45
烯丙基甲基二硫醚 ^A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.39
1-(1-丙烯基硫基)丙基甲基二硫醚 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	1.90	—
3-甲硫基丙醛 ^A	0.62	—	0.92	0.64	—	0.65	0.62	0.60	0.63	2.21
1,2-二[(E)-丙-1-烯-1-基]二硫醚 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	0.09	—
1-甲基乙基丙基二硫化物 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	4.29	—
1-(乙硫基)-2-甲基-1-丙烯 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	0.59	—
吡啶 ^A	—	—	1.78	—	0.73	—	—	—	—	—
2-甲基吡嗪 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.71
2,6-二甲基吡嗪 ^B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22.32
2-吡咯烷酮 ^A	—	6.18	—	—	—	—	2.94	—	—	—

芝麻为 4-烯丙基苯甲醚（1072.18 mg/kg）和茴香脑（498.60 mg/kg）；芒果为柠檬醛（4.62 mg/kg）、对甲酚（3.13 mg/kg）、苯乙酸（2.62 mg/kg）和 3-甲硫基丙醛（2.21 mg/kg）。

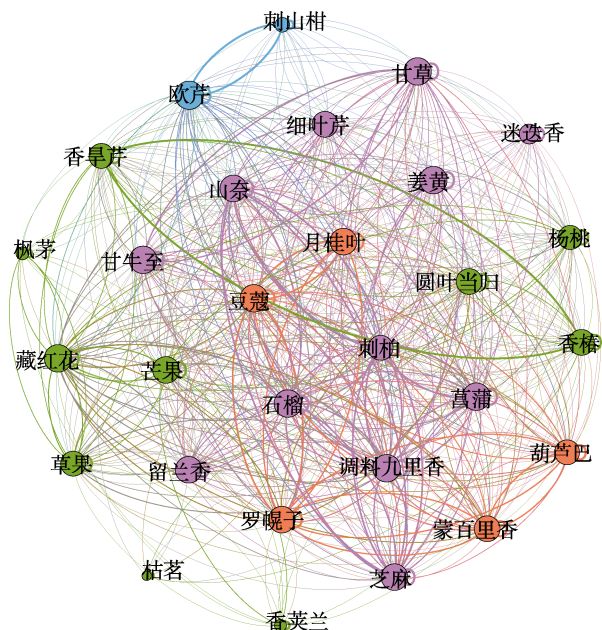
2.4 网络关系结果分析

图 4 为网络可视化图。其中节点代表香辛料种类，节点之间的连线表示香辛料间的相似性或关联程度，节点的大小代表其介中心度（一个节点与其他节点直接相连的边的数量）大小，介中心度越大表示该香辛料与其他香辛料的关联越强。在香辛料关联网络中，高介中心度的香辛料在香辛料组合和调配中起着关键的桥梁作用。

根据相关性结果与可视化分析，将 29 种淡香

型香辛料分为 4 大类：（1）香早芹、杨桃、香椿、圆叶当归、藏红花、芒果、草果、枫茅、桔茗、香荚兰；（2）甘草、细叶芹、迷迭香、姜黄、山奈、甘牛至、刺柏、石榴、菖蒲、留兰香、调料九里香、芝麻；（3）月桂叶、豆蔻、葫芦巴、蒙百里香、罗幌子；（4）欧芹、刺山柑。介中心度结果显示，香椿的中心性最高（12.24，介中心度，下同），表明香椿在淡香型香辛料网络中起着核心桥梁作用，是多种香辛料组合的关键。其次为藏红花（8.66）、甘牛至（7.09）和调料九里香（7.09），说明这些香辛料在配方中也是连接其他香辛料的重要媒介。罗幌子（5.87）和草果（6.74）的介中心度相对较高，说明它们在某些香辛料组合中起到了

网络关系分析将 29 种淡香型香辛料分为 4 大类, 香椿的介中心度最高, 表明香椿在淡香型香辛料网络中起着核心桥梁作用, 是多种香辛料组合的关键。香辛料的智能配伍与呈味和赋味关系解析是未来研究的重要方向。本研究对淡香型香辛料的加工和品质评价有参考价值, 对香辛料的标准化有推进作用。



3 结论

参考文献:

- [1] KAKOURI E, DAIFERERA D, KANAKIS C, *et al.* *Origanum majorana* essential oil-A review of its chemical profile and pesticide activity[J]. Life, 2022, 12(12): 1982.
- [2] ZHANG Q (张倩). Research on extraction and application of *Carum copticum* essential oil in packaging of chilled chicken[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology (天津科技大学), 2018.
- [3] XIONG Q (熊庆), LUO S J C (罗桑江才), YANG C Y (杨春艳), *et al.* GC/Q-TOF MS analysis of essential oil components of *Acorus calamus*[J]. Tibet Science and Technology (西藏科技), 2023, 2: 10-13.
- [4] ZHANG J H (张俊浩), YANG J G (杨继国), DU G F (杜高发), *et al.* Differences in the essential oils from different ages of *Platycladus orientalis*[J]. Modern Food Science and Technology (现代食品科技), 2017, 33(4): 96-100.
- [5] ZENG Q Y (曾琼瑶), ZHANG P L (张鹏丽), WANG C Q (王超琴), Optimization of subcritical fluid extraction process of parsley seeds essential oil and its component analysis[J]. China Food Additives (中国食品添加剂), 2023, 34(5): 249-255.
- [6] CHEN J H (陈建华), WEI M S (韦茂山), LI Z (李忠), *et al.* Study on cumin essential oil and roasted cumin essential oil[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2012, 33(7): 322-326.
- [7] LI J J (李晋杰), JIANG Z T (姜子涛), LI R (李荣). Research progress of natural spice turmeric volatile oil[J]. China Condiment (中国调味品), 2014, 39(11): 5-9.
- [8] HU Z H (胡智慧), BAI J W (白佳伟), YANG W X (杨文熙). Identification of the key odorants in fresh *Amomum tsaoko* fruit[J]. Food Science (食品科学), 2020, 41(16): 173-178.
- [9] XU S Q (徐士琪), BAI J W (白佳伟), YANG W X (杨文熙), *et al.* Analysis of the key odorants in dried *Amomum tsaoko* Crevost et Lemaire[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(9): 1857-1862.
- [10] DING J K (丁靖垲), SUN H D (孙汉董), WU Y (吴玉), *et al.* Comparative analysis of aroma components of domestic vanilla beans after different treatments[J]. Flavour Fragrance Cosmetics (香料香精化妆品), 1987(2): 37-38.
- [11] RAO C Q (饶长全), LI B Q (李双保). Rosemary essential oil composition analysis[J]. Light Industry Science and Technology (轻工科技), 2023, 39(6): 160-163.
- [12] WAN H C (万红才), LUO H L (罗洪莲), LIU X Y (刘晓艳), *et al.* Content of carvone and limonene and their antibacterial activity of *Mentha spicata* L. extract[J]. Central South Pharmacy (中南药学), 2021, 19(10): 2043-2047.