

气相色谱-质谱指纹图谱结合聚类分析在薄荷香精风味品质稳定性分析中的应用

陆智

(无限极(中国)有限公司, 广东广州 510665)

摘要: 为分析薄荷香精的质量稳定性, 本研究采用优化的气相色谱-质谱法分析薄荷香精中主要挥发性成分, 并使用 2-甲氧基-3-甲基吡嗪作为内标对薄荷香精中香气成分进行定量分析。计算组分含量的相对标准偏差及相似度等指标分析同一公司的 5 个不同批次薄荷香精的相似度, 并采用聚类分析法对批次间薄荷香精风味品质稳定性进行分析。5 个批次薄荷香精共有 123 种挥发性成分, 主要包括薄荷脑、大茴香脑、香芹酮、薄荷酮等。2-蒎烯、2-甲基丁酸乙酯、乙位蒎烯、桉烯等 40 种物质的相似度高于 0.99, 可用作薄荷香精的特征指纹峰。相对标准偏差分析结果表明不同批次间的样品质量会有一定的波动, 聚类分析验证了该结果。综合以上, 气相色谱-质谱指纹图谱结合聚类分析可较好的应用于薄荷香精风味品质稳定性分析。

关键词: 气相色谱-质谱; 薄荷香精; 指纹图谱; 聚类分析; 稳定性

文章编号: 1673-9078(2018)09-283-290

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.9.040

Evaluation of Flavor Quality Stability of Peppermint Essential Oils using Gas Chromatography-Mass Spectrometry Fingerprints in Combination with Cluster Analysis

LU Zhi

(Infinitus (China) Company Ltd, Guangzhou 510665, China)

Abstract: In order to evaluate the flavor quality stability of peppermint essential oils, a quantitative analysis method based on an optimized gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technique was developed using the 2-methoxy-3-methylpyrazine as internal standard. To analyze the stability of the 5 peppermint flavor samples, similarity degree and relative standard deviation were calculated and cluster analysis (CA) was conducted. One hundred and twenty three flavor components were determined. The main volatile components were menthol, anethol, carvone, menthone, and the others. The similarity degrees of 2-pinene and the other 40 components were higher than 0.99. These 40 components could be used as fingerprints of the peppermint flavors. The results of relative standard deviation and CA showed that there existed differences between the 5 peppermint flavor samples. The results indicated that GC-MS with CA could be used for the analysis of flavor quality stability of peppermint flavors.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; peppermint flavor; fingerprint; cluster analysis; stability

薄荷, 唇形科芳香作物, 其主要成分包括挥发油、黄酮和酚类等^[1,2], 具有抗菌、抗炎和抗氧化等作用^[3-5], 常以薄荷香精的形式添加到产品中。薄荷香精具有纯正的薄荷风味, 凉感强劲, 香气清新透澈, 广泛应用于牙膏、饮料、糕点、日用化妆品和烟酒等产品^[6-10]。薄荷香精是一种较为复杂的化学体系, 分为天然薄荷香精和人工合成薄荷香精。天然香精比较昂贵且不易获得, 普遍被人工合成香精代替。

为了对薄荷香精的质量以及其在加香产品中添加

收稿日期: 2018-05-15

作者简介: 陆智 (1981-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全

量等指标进行准确控制, 需要对其成分进行准确定量, 并需对批次间样品的风味品质稳定性进行分析。目前对香精质量控制主要依靠品香师的经验和简单的理化指标, 信息量少, 无法达到准确控制目的。薄荷香精中的挥发性成分是薄荷香精的主要成分, 故可用作薄荷香精质量控制的靶标物质。常用的香精中挥发性成分的检测方法有气相色谱^[11-13]、气相色谱-质谱法 (GC-MS)^[14-17]等。马永昆等^[18]人利用 GC-MS 方法检测天然苹果香精中乙酸乙酯等 11 种特征香气成分; 綦艳梅^[21]等人采用同时蒸馏萃取法结合 GC-MS 分鉴定出牛肉香精中 64 种挥发性香气成分; 刘更涛^[22]利

用 GC-MS 检测了牡丹香精中 22 种化学成分。常用的香精中挥发性成分的提取方法有顶空固相微萃取、溶剂萃取、超临界液体萃取等^[19,20]；但是这些提取方法比较耗时且样品消耗量大，现普遍探索满足于仪器分析条件的直接进样方式，简便快捷，且能更好地反映香精成分的真实情况。香精风味品质稳定性可利用挥发性成分指纹图谱的共有峰率和相似度进行评价，并可利用主成分分析和聚类分析等方法做进一步评价。

本研究拟采用 GC-MS 结合内标法分析薄荷香精中主要挥发性成分，通过组分含量的相对标准偏差及相似度等指标评价 5 个不同批次薄荷香精的一致性，进一步结合聚类分析方法对薄荷香精批次间品质稳定性进行分析，以为薄荷香精的质量控制提供便捷、直观的分析方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

邻二氯苯、癸醇、十二醇、2-甲氧基-3-甲基吡嗪，色谱纯，购自 Sigma 公司；甲醇、丙酮均为色谱纯，购自上海安谱实验科技股份有限公司。

安捷伦 7890B-5977B 气相色谱-质谱仪（配有 EI 源，自动进样装置），美国 Agilent 公司；漩涡振荡器（VORTEX-5），海门市其林贝尔仪器制造有限公司；分析天平（FA2014），上海良平仪器仪表有限公司等。

1.2 样品及前处理

同一公司的 5 个不同批次的薄荷香精由某香精公司提供。

称取薄荷香精 1 mL 于进样小瓶，直接进样，供 GC-MS 分析。

1.3 色谱和质谱条件

色谱柱：HP-Innowax 极性色谱柱：60 m×0.25 mm×0.25 μm；载气为氦气，纯度≥99.999%；流速：0.8 mL/min。进样口温度：250 °C；进样体积：0.2 μL。

质谱条件：电子轰击离子源；电子能量 70 eV；离子源温度：230 °C；质量扫描范围：50~550 u。检测方式：全扫描和 SIM 碎片扫描。

本研究对升温程序进行了优化，对比 6 个气相色谱升温程序的分析效果，以化合物解析数量为指标确定最优升温程序。

升温程序 (1)：40 °C，6 min；3 °C/min 至 100 °C；5 °C/min 至 230 °C，保持 20 min。分流比：20:1。

升温程序 (2)：40 °C，6 min；3 °C/min 至 100 °C；3 °C/min 至 230 °C，保持 5 min。分流比：50:1。

升温程序 (3)：40 °C，6 min；5 °C/min 至 100 °C；3 °C/min 至 230 °C，保持 10 min。分流比：20:1。

升温程序 (4)：40 °C，6 min；5 °C/min 至 100 °C；3 °C/min 至 230 °C。分流比：10:1。

升温程序 (5)：40 °C，6 min；3 °C/min 至 100 °C；5 °C/min 至 230 °C，保持 20 min。分流比：30:1。

升温程序 (6)：40 °C，6 min；3 °C/min 至 100 °C；5 °C/min 至 230 °C，保持 20 min。分流比：20:1。

1.4 定性和定量分析

将 C5-C24 的正构烷烃标样进入 GC-MS 分析，计算检测物质的保留指数 (RI)。利用质谱图，比对数据库 (NIST/WILEY) 中的标准谱图，采用匹配度大于 80% 的鉴定结果，并与文献中的 RI 值进行比对，进而确定该物质。

本研究采用内标法进行定量分析，选择对比四个物质：邻二氯苯、癸醇、十二醇、2-甲氧基-3-甲基吡嗪，确定最终内标物质。

1.5 相似度和相对标准偏差

相似度可反映指纹图谱之间的相似程度，可用于样品的甄别^[23]。本研究采用夹角余弦法^[24]计算 5 个薄荷香精香气指纹图谱间的相似度。

本研究采用 Excel 计算 5 个薄荷香精挥发性物质含量间的相对标准偏差 (RSD%)。

1.6 聚类分析

聚类分析可用于衡量不同图谱间的相似性，以及把数据源分类到不同的簇中^[25]。本研究采用 SPSS 软件中的 Ward 法结合平方 Euclidean 距离对 5 个薄荷香精进行聚类分析。

2 结果与讨论

2.1 升温程序优化

实验结果表明，6 个升温程序条件下薄荷香精中的挥发性物质均得到较好的分离，峰形差异不明显。6 个升温程序分别分离得到 148 个、84 个、116 个、104 个、101 个和 153 个出峰。通过解析化合物数量多少的对比，选择 40 °C，6 min；3 °C/min 至 100 °C；5 °C/min 至 230 °C，保持 20 min，分流比：20:1 作为色谱升温程序，色谱图见图 1。

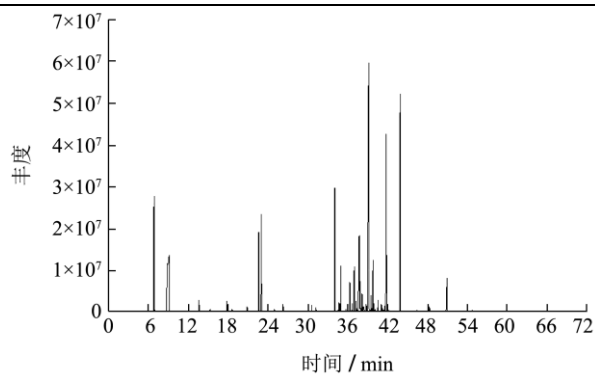


图1 最优升温程序条件下的薄荷香精油谱图

Fig.1 Chromatogram of peppermint flavor under optimal temperature program

2.2 内标的选择

本实验选择对比四个内标物质：邻二氯苯、癸醇、十二醇、2-甲氧基-3-甲基吡嗪。结果表明，2-甲氧基-3-甲基吡嗪出峰位置为 30.96 min 左右，与薄荷香精油成分出峰位置无重叠，且响应丰度良好，用作内标，

其色谱图见图 2。

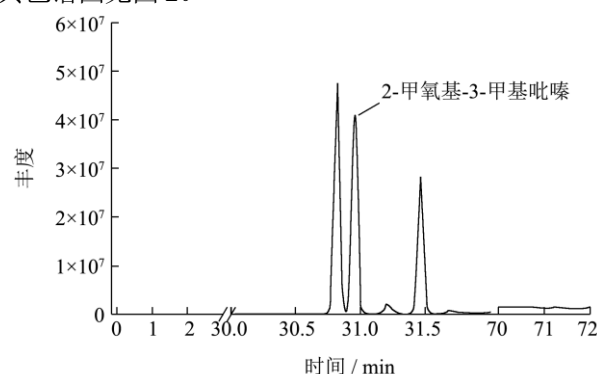


图2 内标 2-甲氧基-3-甲基吡嗪色谱谱图

Fig.2 Chromatogram of 2- methoxy -3- methylpyrazine used as internal standard

2.3 薄荷香精成分分析结果

采用优化好的色谱升温程序对薄荷香精成分进行分析，并对 5 个薄荷香精的挥发性成分进行定量分析，分析结果见表 1。

表 1 5 个薄荷香精样品共同挥发性成分及含量

Table 1 Volatile compounds in the 5 peppermint flavors

峰号	保留时间/min	化合物	含量/($\mu\text{g/mL}$)					RSD %	COS θ
			1	2	3	4	5		
1	5.5467	庚烷	2.1	1.9	1.6	1.6	2.3	15.224	0.761
2	5.5696	乙醛	12.2	13.5	20.0	16.8	16.6	19.205	0.733
3	6.2849	异丁醛	3.2	3.3	3.1	3.1	3.2	2.505	0.585
4	8.8756	2,4-己二烯醛	4.7	3.7	5.2	4.4	4.7	11.810	0.578
5	9.3232	2-丁酮	4.7	4.5	5.0	4.4	4.7	4.810	0.589
6	10.147	乳酸	4.5	4.7	6.0	4.7	4.5	13.426	0.606
7	10.3515	乙醇	305.2	160.3	290.3	60.6	60.4	67.881	0.968
8	13.9297	2-蒎烯	11365.9	10994.4	13080.7	12245.1	12448.9	7.005	1.000
9	14.1957	α -侧柏烯	205.2	204.6	250.1	214.0	227.3	8.651	0.990
10	15.58	2-甲基丁酸乙酯	1799.6	1822.2	4332.9	1959.2	3604.8	43.820	1.000
11	18.1528	乙位蒎烯	9482.1	9274.0	12165.0	10041.0	9937.5	11.335	1.000
12	18.8937	桉烯	2283.7	2249.8	2925.1	4685.1	2435.7	35.159	1.000
13	20.2986	3-萜烯	101.1	148.6	199.6	166.1	172.1	23.155	0.953
14	21.1668	月桂烯	3841.2	3868.4	5508.4	4142.0	4178.5	15.984	1.000
15	21.3826	p-苌烯	137.9	132.3	169.5	145.9	146.1	9.688	0.948
16	21.7836	3-乙基甲苯(间甲乙苯)	11.5	11.6	12.3	8.0	8.3	19.697	0.611
17	21.9169	甲位松油烯	640.9	630.1	852.3	669.8	700.4	12.897	0.997
18	23.0192	柠檬烯	54367.7	51816.2	35.3	55025.1	57481.4	56.047	0.837
19	23.0337	甲位葑烯	26730.8	2606.1	26048.9	32050.2	11474.6	62.020	1.000
20	23.427	桉叶油素	64406.5	66780.8	20776.1	66975.3	115937.1	50.292	1.000
21	23.8158	对薄荷三烯	84.4	79.1	99.8	84.1	89.3	8.971	0.835
22	25.2878	GAMMA-蒎品烯,松油烯	3230.9	3206.7	1366.8	3418.0	3496.5	30.234	1.000

转下页

接上页

23	25.5891	反式乙位罗勒烯	109.4	106.9	114.3	113.9	125.6	6.282	0.884
24	25.71	3-辛酮	66.5	64.2	82.0	63.8	73.1	11.026	0.728
25	26.562	对伞花烃	4977.8	4967.8	5358.0	5323.9	5336.8	3.876	1.000
26	26.9083	2-甲基丁酸-2-甲基丁酯	50.4	44.0	61.4	55.4	52.5	12.132	0.571
27	27.0941	4-萹烯	351.5	335.9	344.4	373.7	397.3	6.892	0.986
28	27.3931	正辛醛	44.6	42.0	52.8	56.0	50.9	11.749	0.529
29	27.6284	戊酸-2-甲基丁酯	54.3	51.8	53.6	49.6	53.7	3.627	0.565
30	29.129	3-甲基环己酮	144.2	139.5	179.1	156.5	152.6	9.947	0.915
31	29.8711	正己醇	49.9	52.4	76.7	55.0	60.7	18.140	0.567
32	30.799	己酸烯丙酯	2915.1	2891.1	3868.2	3077.2	3139.3	12.580	1.000
33	31.1596	叶醇	95.2	108.9	119.9	116.1	114.7	8.679	0.826
34	31.4377	3-辛醇	1694.4	1649.2	2146.0	1756.9	1786.1	10.912	0.999
35	31.6829	壬醛	26.7	27.1	40.0	30.7	30.6	17.333	0.345
36	33.3374	2,4-二甲基苯乙烯	114.7	111.0	123.7	117.1	122.3	4.494	0.826
37	33.3693	顺式氧化芳樟醇	90.7	96.5	108.7	119.3	108.1	10.706	0.783
38	33.4562	异戊酸己酯	279.9	277.9	142.2	97.1	115.8	48.957	0.872
39	33.6377	(-)-A-萹澄茄油烯	141.0	140.5	83.9	176.8	154.8	24.627	0.844
40	34.063	顺式水合桉烯	518.8	490.7	613.7	534.5	551.0	8.484	0.990
41	34.373	薄荷酮	50514.9	49169.4	71048.8	53665.4	58726.3	15.650	1.000
42	34.4595	醋酸辛酯	94.7	85.5	90.3	81.0	82.0	6.647	0.698
43	34.6403	丙位榄香烯	1768.0	1506.6	1591.4	1428.0	1478.8	8.569	0.999
44	34.7468	2-乙基己醇	306.2	262.6	381.4	336.5	307.4	13.730	0.970
45	34.8031	甲位古巴烯	53.9	1974.4	252.9	13.8	21.7	183.532	0.163
46	34.8711	异戊酸叶醇酯	925.1	898.9	1135.9	995.6	1020.8	9.350	0.997
47	34.9447	薄荷呔喃	5230.4	5731.3	6656.6	4908.7	5639.9	11.722	1.000
48	35.2339	杜松-3,5-二烯	105.2	94.1	159.9	153.3	102.6	25.219	0.801
49	35.3636	1,3-二氯苯	421.0	325.8	344.1	308.7	319.7	13.076	0.973
50	35.54	异薄荷酮	18311.7	19006.1	20075.1	18013.6	18654.8	4.241	1.000
51	36.0397	乙位波旁烯	1189.2	1180.9	1380.5	1150.0	1158.3	7.896	0.998
52	36.2026	乙酸异薄荷酯	757.7	766.4	362.4	316.3	311.5	47.226	0.980
53	36.3512	甲位-古芸烯	568.3	21.5	52.8	20.4	21.1	176.620	0.126
54	36.5432	芳樟醇	10250.3	9925.5	13354.1	10647.9	10825.1	12.375	1.000
55	36.7197	反式水合桉烯	121.3	145.8	142.5	136.2	138.0	6.909	0.840
56	36.8477	1-辛醇	349.4	341.0	401.9	335.4	378.9	7.799	0.974
57	36.9225	乙酸芳樟酯	2788.8	2830.0	8091.7	3748.1	3658.9	52.288	1.000
58	37.2467	乙酸薄荷酯	18732.6	18018.6	24740.0	19379.2	19701.7	13.249	1.000
59	37.5183	异胡薄荷醇	9949.3	6586.5	5453.7	9082.7	4535.7	32.628	1.000
60	37.6507	乙位古巴烯	1262.9	1527.0	1612.9	1647.3	1498.8	9.986	0.998
61	37.9977	1,2-丙二醇	47726.1	47520.2	61754.2	59734.7	48063.6	13.491	1.000
62	38.0845	BETA-环柠檬醛	134.8	173.4	158.4	144.3	156.5	9.575	0.859
63	38.0986	乙位榄香烯	94.3	122.7	100.8	120.4	124.4	12.374	0.759
64	38.1543	新薄荷醇	4548.2	4211.8	4463.1	4084.9	4376.8	4.334	1.000
65	38.4078	石竹烯	8313.9	3675.0	3376.1	4376.3	7079.6	41.082	1.000

转下页

接上页

66	38.4297	4-萜品醇	715.6	726.9	802.3	697.4	713.4	5.631	0.993
67	38.4803	丙位古芸烯	9.7	12.3	9.4	12.2	12.4	13.458	0.816
68	38.4821	乙位古芸烯	6.0	5.8	5.9	5.8	5.8	1.836	0.944
69	38.6396	双环大根香叶烯	690.0	252.5	328.0	270.5	255.5	52.148	0.959
70	39.0223	新异薄荷醇	2883.6	20573.8	3186.9	25022.6	16627.4	74.260	1.000
71	39.5797	薄荷脑	111553.8	111980.0	49479.9	58669.9	40193.7	46.727	1.000
72	39.6335	壬醇	90.9	97.9	169.5	128.8	127.7	25.307	0.758
73	39.6427	马兜铃烯	19.4	28.6	23.0	26.6	28.1	15.485	0.468
74	39.8072	长叶薄荷酮	6924.8	6555.9	8460.8	6793.4	9298.8	15.862	1.000
75	39.9513	反-乙位金合欢烯	55.8	45.9	44.4	48.2	1184.3	184.211	0.356
76	40.1667	熏衣草醇	593.6	373.6	717.6	398.2	396.2	30.772	0.980
77	40.2976	二氢大茴香脑	491.5	1618.6	381.4	288.6	299.9	91.943	0.973
78	40.535	葎草烯	622.0	570.1	974.6	627.2	625.7	24.014	0.990
79	40.7241	香芹艾菊酮	33.6	173.1	82.4	33.4	30.5	86.734	0.260
80	40.8154	甲位松油醇	3199.3	399.5	6055.1	3258.3	3334.1	61.560	0.995
81	40.8901	丙位松油醇	46.1	63.9	67.5	60.6	61.3	13.653	0.429
82	40.9165	反式松香芹醇	71.5	37.4	39.5	72.9	73.8	31.913	0.372
83	41.0011	龙脑	137.9	131.3	179.1	138.4	141.8	13.063	0.823
84	41.0429	瓦伦西亚桔烯(橘烯)	271.7	155.0	142.0	109.7	106.4	42.965	0.804
85	41.2826	gamma-己内酯	5946.0	2870.8	3854.5	3045.3	2998.6	34.493	1.000
86	41.3654	丙位紫穗槐烯	252.6	895.8	1351.8	1064.8	31.7	77.438	0.599
87	41.4869	乙酸橙花酯	94.7	847.0	657.0	802.7	447.1	54.064	0.908
88	41.5573	反式-异柠檬烯	368.3	358.5	394.3	34.7	385.3	49.821	0.625
89	41.7289	甲位依兰油烯	24.4	25.0	50.4	917.7	25.8	190.018	0.123
90	41.9026	胡椒酮	3988.6	1974.9	5645.1	4397.6	4514.1	32.635	1.000
91	42.0774	紫苏醛	10039.7	17102.4	19682.6	16209.4	13856.2	23.672	1.000
92	42.1181	香芹酮	73983.3	66882.6	91305.5	46637.8	76208.9	22.914	1.000
93	42.1575	1,6-二氢香芹醇	568.3	567.4	553.8	565.6	572.2	1.229	0.986
94	42.1948	癸醇	652.5	651.4	635.8	649.4	657.0	1.229	0.990
95	42.216	乙位香茅醇	123.1	104.9	162.7	74.2	127.7	27.353	0.706
96	42.4457	丁位杜松烯	429.4	440.8	1161.8	462.1	481.7	53.331	0.982
97	42.5853	丙位杜松烯	145.2	76.9	194.1	127.8	136.4	30.799	0.745
98	42.626	乙酸香芹酯	170.5	100.7	203.7	99.6	163.5	31.105	0.780
99	42.9888	对甲基苯乙酮	21.0	20.4	235.1	26.9	29.0	141.864	0.158
100	43.0559	水杨酸甲酯	78.6	28.6	29.0	79.5	84.1	47.587	0.284
101	43.1907	橙花醇	15.5	25.3	26.8	25.3	25.6	19.558	0.536
102	43.2637	桃金娘烯醇	357.8	97.6	103.1	92.5	93.6	78.447	0.692
103	44.1487	茴香脑	49857.2	80320.2	115225.4	86780.4	57264.9	33.295	1.000
104	44.3267	对甲基苯异丙醇	28.4	69.4	110.4	75.8	80.3	40.376	0.360
105	44.3355	反式去氢白菖烯	65.0	65.4	87.6	69.2	69.2	13.116	0.474
106	44.3729	反式香芹酮氧化物	38.0	58.9	106.3	52.7	58.7	40.862	0.361
107	44.4433	反式香叶基丙酮	56.4	52.8	70.7	54.0	56.0	12.496	0.391
108	44.6862	顺式香芹醇	276.8	272.8	354.0	282.2	291.2	11.335	0.944

转下页

接上页

109	44.9116	香叶醛丙二醇缩醛 P2	241.0	239.2	240.6	236.4	249.0	1.945	0.918
110	45.0183	苯甲醇	13.7	29.1	42.8	15.2	14.3	55.459	0.536
111	45.8175	苯乙醇	84.6	82.9	122.7	92.0	82.7	18.351	0.582
112	46.1506	甲位去二氢萜烯	11.8	12.3	34.0	29.1	16.8	48.851	0.606
113	46.3485	去氢柠檬醛	70.1	73.8	117.4	83.7	84.7	21.738	0.529
114	46.6354	茉莉酮	410.4	431.6	591.8	463.2	465.5	14.928	0.975
115	47.6974	石竹烯氧化物 P2	429.4	364.4	649.0	496.1	452.5	22.292	0.973
116	48.1328	反式橙花叔醇	37.4	43.9	82.3	53.9	63.1	31.388	0.331
117	48.4813	对甲氧基苯甲醛	2410.0	2402.5	3321.4	5174.9	5239.4	38.207	0.999
118	49.4872	绿花白千层醇	122.1	115.0	146.3	128.8	138.6	9.607	0.715
119	50.1842	斯巴醇	131.5	131.3	175.0	157.6	155.9	12.468	0.764
120	50.9901	丁香酚	3662.3	3664.8	5030.0	20.8	4113.5	58.068	0.377
121	51.0604	百里香酚(麝香草酚)	12734.0	12521.4	16538.9	17249.6	13747.9	15.088	1.000
122	53.1888	香芹酚	40.3	36.5	825.6	55.0	60.5	170.871	0.204
123	54.2563	薄荷内酯	88.7	88.4	132.9	57.8	105.5	28.979	0.469

由表 1 结果可知, 5 个薄荷香精样品具有 123 种挥发性香气成分。其中, 薄荷脑是薄荷香精中主要特征挥发性香气成分, 具有凉的、清新的、愉快的薄荷特征香气, 其它主要成分包括茴香脑、香芹酮、薄荷酮、异薄荷酮、桉叶油素、乙酸薄荷酯和 1,2-丙二醇等。其中香芹酮为留兰香型, 桉叶油素具有清凉尖刺的类似樟脑样的药草香, 薄荷酮、异薄荷酮、乙酸薄荷酯具有清凉的薄荷香气, 木香底蕴。

五个薄荷香精的 123 种挥发性物质间的相对标准偏差和相关系数如表 2 所列。其中, 2-蒎烯、2-甲基丁酸乙酯、乙位蒎烯、桉烯等 40 种物质的相似度高于 0.99, 这 40 个峰可用作薄荷香精的特征指纹峰。40 种特征指纹峰中, RSD<10%的有 9 种, 10%~20%之间的有 12 种, RSD>20%的有 19 种, 说明不同批次间的样品质量会有一定的波动。

2.4 聚类分析

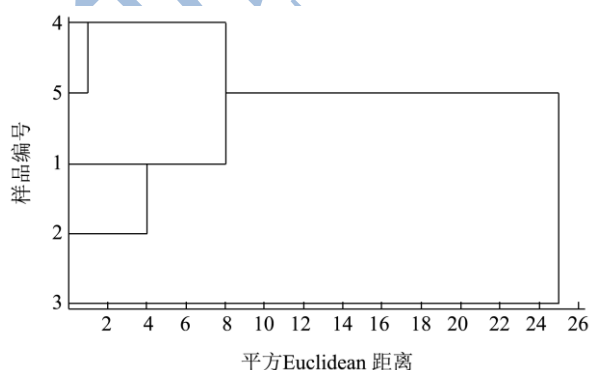


图 3 5 个薄荷香精样品的系统聚类分析树状图

Fig.3 Dendrogram of cluster analysis for the 5 peppermint flavors

本研究采用聚类分析对 5 个薄荷香精样品的挥发性风味成分进行分析, 从而对比 5 个薄荷香精样品间的相似性和差异性, 结果见图 3。

系统聚类分析树状图中横坐标表示临界值, 即平方 Euclidean 距离 (E 值), 临界值越小, 则表明相似度越高; 纵坐标为样品名。在图 3 中可知, 当 E 值为 1 时, 样品 4 和样品 5 就已经表现出了较高的相似度, 说明样品 4 和样品 5 之间存在相同的质量品质; 当 E 值为 4 时, 样品 1 和样品 2 相似度较高, 品质相同, 同时区别于样品 4 和样品 5 的品质; 当 E 值为 8 时, 样品 1 和样品 4 表现出相似度; 当 E 值为 25 时, 样品 3 和样品 5 才表现出相似性, 证明 3 号样品与其他四个样品相似度最差, 即品质差异度最高。

3 结论

本研究用优化的 GC-MS 方法分析薄荷香精中主要挥发性香气物质, 结果显示: 所分析的 5 个同公司不同批次的薄荷香精样品, 其共同成分有 123 种; 其中, 薄荷脑、大茴香脑、香芹酮、薄荷酮为主要香气物质。相似度分析得到 2-蒎烯等 40 种物质可用作薄荷香精的特征指纹峰。相对标准偏差分析结合聚类分析表明不同批次间的样品质量会有一定的波动。本研究采用的 GC-MS 结合聚类分析方法可以对薄荷香精的品质稳定性可以进行有效且明显的区分控制。

参考文献

[1] Soković M D, Vukojević J, Marin P D, et al. Chemical composition of essential oils of Thymus and Mentha species and their antifungal activities [J]. Molecules, 2009, 14(1):

- 238-249
- [2] Dorman H J, Koşar M, Kahlos K, et al. Antioxidant properties and composition of aqueous extracts from *Mentha* species, hybrids, varieties, and cultivars [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2003, 51(16): 4563-4569
- [3] Kanatt S R, Chander R, Sharma A. Antioxidant potential of mint (*Menthaspicata* L.) in radiation-processed lamb meat [J]. *Food Chemistry*, 2007, 99(2): 451-458
- [4] Mimica-Duki ä N, Bozin B, Sokovi ä M, et al. Antimicrobial and antioxidant activities of three *Mentha* species essential oils [J]. *Planta Medica*, 2003, 69(5): 413-419
- [5] Gulluce M, Sahin F, Sokmen M, et al. Antimicrobial and antioxidant properties of the essential oils and methanol extract from *Menthalongifolia* L. ssp. *Longifolia* [J]. *Food Chemistry*, 2007, 103(4): 1449-1456
- [6] 刘凤华.薄荷中药应用[J].中外健康文摘,2013,18:401
LIU Feng-hua. The application of mint Chinese medicine [J]. *The Chinese and Foreign Health Abstract*, 2013, 18: 401
- [7] 温亚娟,项丽玲,苗明三.薄荷的现代应用研究[J].中医学报,2016,31(12):1963-1965
WEN Ya-juan, XIANG Li-ling, MIAO Ming-san. Modern applied research on menthe haplocalyx [J]. *Acta Chinese Medicine*, 2016, 31(12): 1963-1965
- [8] 林晨,王李平,吴凌涛,等.气相色谱-质谱联用法测定日用品及食品中 9 种凉味剂的含量[J].分析测试学报,2016,35(8): 1010-1014
LIN Chen, WANG Li-ping, WU Ling-tao, et al. Determination of nine kinds of cooling agents in daily necessities and foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(8): 1010-1014
- [9] 王二豪,赵怡,郭延垒,等.气相色谱法快速测定含薄荷产品中薄荷脑的含量[J].食品科技,2013,1:318-321
WANG Er-hao, ZHAO Yi, GUO Yan-lei, et al. Quickly determination of menthol in productions with mint by GC with FID [J]. *Food Science and Technology*, 2013, 1: 318-321
- [10] 洪慧慧.含薄荷、三七的中药牙膏对牙龈炎的疗效观察[J].中国社区医师,2016,32(10):99-101
HONG Hui-hui. The observation on the curative effect of Chinese toothpaste containing bergamot and pseudo-ginseng on gingivitis [J]. *Chinese Community Doctors*, 2016, 32(10): 99-101
- [11] 李蓉,曹慧君,李晓宁.烟用香精香料的气相色谱特征指纹图谱分类研究[J].化工时刊,2007,21(8):45-48
LI Rong, CAO Hui-jun, LI Xiao-ning. Characteristic fingerprints of gas chromatography of tobacco flavors [J]. *Chemical Industry Times*, 2007, 21(8): 45-48
- [12] 高天荣,徐锐,杨树,等.GC、GC/MS 分析香水百合香精的化学成分[J].云南师范大学学报:自然科学版,2005,25(5):55-57
GAO Tian-rong, XU Rui, YANG Shu, et al. GC, GC / MS analysis of chemical constituents of perfume lily essence [J]. *Journal of Yunnan Normal University*, 2005, 25(5): 55-57
- [13] 司辉,朱巍,李丹,等.用于烟用香精的气相色谱多标法定量分析方法[J].化学分析计量,2010,1:62-64
SI Hui, ZHU Wei, LI Dan, et al. Gas chromatography multi-standard quantitative analysis method for tobacco essence [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2010, 1: 62-64
- [14] 孙川,桂永发,许永,等.水蜜桃香精挥发成分的气相色谱/质谱分析[J].应用化工,2007,36(11):1138-1140
SUN Chuan, GUI Yong-fa, XU Yong, et al. Analysis and determination on volatile components of peach flavor by GC-MS [J]. *Applied Chemical Industry*, 2007, 36(11): 1138-1140
- [15] 王辉,赵之骏.全二维气相色谱/质谱法分离分析国产玫瑰精油成分的研究[J].香料香精化妆品,2016,4:11-16
WANG Hui, ZHAO Zhi-jun. Research on separation and analysis of components in Chinese rose essential oil by comprehensive two - dimensional gas chromatography/ mass spectrometry [J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2016, 4: 11-16
- [16] 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[J].食品科学技术学报,2015,33(3):28-34
YAO Xing-cun, QIU Chun-jiang, LAI Xiao-yan. Preparation and flavor component analysis of *Porphyra yezoensis* flavor essence [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 33(3): 28-34
- [17] 韩磊.漯河地区主要咸味香精呈香成分分析与鉴别方法的研究[D].洛阳:河南科技大学,2015
HAN Lei. Study on aroma components analysis and identification methods of the savory flavors in Luohe region [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2015
- [18] 马永昆,李祥波,蒋家奎.基于 GC-MS 和嗅闻仪联用的天然苹果香精关键香气成分分析[J].食品科学,2009,30(8):231-234
MA Yong-kun, LI Xiang-bo, JIANG Jia-kui. Determination of representative aroma components of natural apple essence by GC-MS Combined with GC-olfactory [J]. *Food Science*,

- 2009, 30(8): 231-234
- [19] Cai J, Liu B, Su Q. Comparison of simultaneous distillation extraction and solid-phase microextraction for the determination of volatile flavor components [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 930(1-2): 1-5
- [20] Snow N H, Slack GC. Head-space analysis in modern gas chromatography [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21(9-10): 608-617
- [21] 綦艳梅,孙金沅,陈海涛,等.美拉德反应制备酱牛肉香精的挥发性成分分析[J].*食品科学*,2012,33(8):199-202
QI Yan-mei, SUN Jin-yuan, CHEN Hai-tao, et al. Analysis of volatile compounds in sauced beef essence prepared by maillard reaction [J]. *Food Science*, 2012, 33(8): 199-202
- [22] 刘更涛.牡丹香精的化学成分研究[J].*中国仪器仪表*,2012, 2:41-43
LIU Geng-tao. The composition analysis of peony flavor by GC-MS [J]. *China Instrumentation*, 2012, 2: 41-43
- [23] 曲国福,陆舍铭,孟昭宇,等.GC/MS 法建立烟用香精指纹图谱研究[J].*香料香精化妆品*,2007,2:20-23
QU Guo-fu, LU She-ming, MENG Zhao-yu, et al. Study on fingerprint of tobacco flavor by GC/MS [J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2007, 2: 20-23
- [24] 聂磊,曹进,罗国安,等.中药指纹图谱相似度评价方法的比较[J].*中成药*,2005,27(3):249-252
NIE Lei, CAO Jin, LUO Guo-an, et al. Comparison of different methods for evaluating the similarity of the fingerprints of traditional Chinese medicines [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2005, 27(3): 249-252
- [25] Cariou V, Qannari E M. Statistical treatment of free sorting data by means of correspondence and cluster analyses [J]. *Food Quality and Preference*, 2018, 68: 1-11