

# 基于 OAV 和 GC-O-MS 法鉴定香椿中的关键香气成分

赵丽丽, 史冠莹, 蒋鹏飞, 张乐, 王旭增, 王赵改\*

(河南省农业科学院农副产品加工研究中心, 河南郑州 450000)

**摘要:** 采用固相微萃取 (Solid-Phase Microextraction, SPME) 与溶剂辅助风味蒸发 (Solvent-Assisted Flavor Evaporative, SAFE) 法结合香气活性值 (Odor Activity Value, OAV) 和气相色谱-嗅闻-质谱联用技术 (Gas Chromatography-Olfactory-Mass Spectrometry, GC-O-MS) 分析鉴定新鲜香椿中关键香气成分。结果显示, 采用两种萃取方法共鉴定出 90 种挥发性化合物, 主要包括含硫类 12 种, 醛类 11 种, 萜烯类 34 种, 酮类 2 种, 醇类 4 种, 酯类 4 种, 酚类 1 种, 酸类 1 种, 烷烃类 15 种, 环烷烃类 4 种, 其他类 2 种。经 OAV 值计算, 共确定出 (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、2-甲基环硫乙烷、己醛、3-甲基-正丁醛、反-2-己烯醛、反-2-辛烯醛等 9 种香气成分; 经 GC-O-MS 分析, 共鉴定出 (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、2-甲基环硫乙烷、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、己醛、反-2-己烯醛等 7 种香气活性物质。综合 OAV 和 GC-O-MS 分析, 最终确认 (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、2-甲基环硫乙烷、己醛、反-2-己烯醛为新鲜香椿的关键香气成分。

**关键词:** 香椿; 香气; 固相微萃取; 溶剂辅助风味蒸发; 香气活性值; 气相色谱-嗅闻-质谱

文章编号: 1673-9078(2022)11-264-275

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.11.0039

## Identification of the Key Aroma Components in *Toona sinensis* Using Odor Activity Value and Gas Chromatography-olfactometry-mass Spectrometry

ZHAO Lili, SHI Guanying, JIANG Pengfei, ZHANG Le, WANG Xuzeng, WANG Zhaogai\*

(Agricultural Products Processing Center, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:** The key aroma components in fresh *Toona sinensis* were analyzed and identified using solid-phase microextraction and solvent assisted flavor evaporation, in combination with odor activity value (OAV) and gas chromatography olfactory mass spectrometry (GC-O-MS). The two extraction methods identified 90 volatile compounds, including 12 sulfur compounds, 11 aldehydes, 34 terpenes, 2 ketones, 4 alcohols, 4 esters, 1 phenol, 1 acid, 15 alkanes, 4 cycloalkanes, and 2 other compounds. Through OAV calculation, nine aroma active components were identified, including (*E,E*)-, (*E,Z*)-, and (*Z,Z*)-bis(1-propenyl) disulfide, *trans*-2-mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene, methyl-thiirane, hexanal, 3-methyl-butanal, (*E*)-2-hexanal, and (*E*)-2-octenal. Seven aroma active compounds were identified using GC-O-MS, including (*E,E*)-, (*E,Z*)-, and (*Z,Z*)-bis(1-propenyl) disulfide, *trans*-2-mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene, methyl-thiirane, hexanal, and (*E*)-2-hexanal. The OAV and GC-O-MS analyses confirmed that (*E,E*)-, (*E,Z*)-, and (*Z,Z*)-bis(1-propenyl) disulfide, *trans*-2-mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene, methyl-thiirane, hexanal, and (*E*)-2-hexanal were the key aroma components in fresh *Toona sinensis*.

**Key words:** *Toona sinensis*; aroma; solid phase microextraction; solvent assisted flavor evaporation; odor activity value; gas chromatography-olfactory-mass spectrometry

引文格式:

赵丽丽,史冠莹,蒋鹏飞,等.基于 OAV 和 GC-O-MS 法鉴定香椿中的关键香气成分[J].现代食品科技,2022,38(11):264-275

ZHAO Lili, SHI Guanying, JIANG Pengfei, et al. Identification of the key aroma components in *Toona sinensis* using odor activity value and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(11): 264-275

收稿日期: 2022-01-12

基金项目: 科技部科技伙伴计划资助项目 (KY202002007); 河南省农业科学院新兴学科发展专项 (2020XK08; 2021XK01; 2022XK01); 河南省农业科学院优秀青年科技基金项目 (2020YQ37); 河南省科技攻关项目 (212102110018); 河南省农业科学院自主创新专项 (2022ZC59)

作者简介: 赵丽丽 (1993-), 女, 助理研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: 805801390@qq.com

通讯作者: 王赵改 (1980-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: zgwang1999@126.com

香椿[*Toona sinensis* (A. Juss.) Roem], 又名香椿头、椿树、椿芽等, 为楝科香椿属落叶乔木, 起源于中国, 已有 2 300 多年的栽培历史<sup>[1]</sup>, 自然分布于亚洲地区, 是我国特有的集食用、药用、材用和观赏价值于一身的木本风味植物资源之一<sup>[2]</sup>。香椿种植区域广泛, 在我国 28 个省市自治区均有分布和种植, 栽培面积逐年扩大, 产量和产值稳步提升。目前, 我国香椿现有栽培面积 200 余万亩, 年产椿芽 10 余万 t, 年产椿木约  $6.0 \times 10^5 \text{ m}^3$ , 年产值超 100 亿元, 已发展成我国“富民工程”的现代特色农业。香椿嫩芽不仅富含人体所必需的氨基酸、蛋白质、维生素和微量元素等多种营养成分<sup>[3]</sup>, 食用价值极高, 且富含黄酮、皂苷、生物碱等多种生物活性成分, 具有一定的药用价值<sup>[4,5]</sup>。此外, 香椿嫩芽香气浓郁, 口味独特, 深受广大消费者喜爱, 同时也是影响消费者对产品选择的最关键因素。香椿的芳香成分对于杀菌驱虫<sup>[6]</sup>、香精调配、香椿产地及品种鉴定<sup>[7]</sup>等均有重要意义。因此, 对香椿香气的研究显得尤为重要。

目前香椿中鉴定出的挥发性物质有 200 多种, 包括含硫类、醛类、萜烯类、醇类、酮类、酯类、酚类、酸类及烃类等<sup>[7]</sup>。然而, 香椿中香气存在易散失、热敏性、易被破坏等不稳定现象<sup>[8,9]</sup>, 在提取过程中易发生氧化、聚合、缩合、基团转移等反应, 故适当的香气物质提取技术对于香气分析显得尤为重要。固相微萃取 (Solid-phase Microextraction, SPME) 作为一种集采样、萃取、浓缩、进样于一体的样品前处理技术, 无需使用有机溶剂, 能够尽可能地减少香气物质的损失, 较为真实地反映样品的香气组成<sup>[10]</sup>。溶剂辅助风味蒸发 (Solvent-assisted Flavor Evaporation, SAFE) 是一种在低温高真空及液氮冷凝条件下, 将萃取物中挥发性成分蒸发分离出的方法, 其能够减少样品中热敏性挥发性成分的损失, 更好的保留样品原有的自然、逼真的香味<sup>[11]</sup>。杨梦云等<sup>[12]</sup>采用 SAFE 法提取新鲜野韭菜花精油, 能够有效减少热敏性成分甲基硫代亚磺酸甲酯、甲基硫代磺酸甲酯的分解, 更好的保持新鲜野韭菜花的原有香气成分。陈海涛等<sup>[13]</sup>采用 SAFE 法提取并鉴定新鲜大蒜和炸蒜油中的关键性风味成分, 全面对比分析了新鲜大蒜和炸蒜油的挥发性风味成分差异。SPME 和 SAFE 两种方法均能够在较低的温度下实现香气成分的萃取, 避免高温造成热敏性香气物质的损失。然而, SAFE 法在提取香气成分后要进行浓缩和脱水, 浓缩过程较长, 会使低沸点、高挥发性香气成分有所损失, 从而使检测到的香气成分种类和含量降低, 造成 SAFE 在精确定量方面有一定的局限性<sup>[14]</sup>。而 SPME 法则是依据相似相容原理, 根据萃

取头的选择性吸附作用, 更易萃取出易挥发的物质, 对高沸点长链化合物的萃取效果则较差<sup>[15]</sup>。因此只有将两种方法结合, 才能够较为真实地反映出样品的实际香气组成。

香气活度值 (Odor Activity Value, OAV) 是香气化合物浓度与阈值的比值, 用于评价该成分对整体风味的贡献度, 化合物的 OAV 大于等于 1 时, 认为该化合物对整体风味有贡献作用, 值越大则贡献度越大<sup>[16]</sup>。气相色谱-嗅闻-质谱联用 (Gas Chromatography-Olfactometry-mass Spectrometry, GC-O-MS) 技术能够将色谱的分离能力、质谱的定性技术与人类鼻子的灵敏性相结合, 使研究者可对挥发性风味活性物质的香型和强度进行定性定量评价<sup>[17]</sup>, 已广泛应用于食品香气研究中<sup>[18]</sup>, 但由于主观因素, 不同的嗅闻人员因存在敏感度、身体状态等多方面差异, 导致对同一香气成分的香气描述和强度值打分存在人为误差<sup>[19]</sup>。故 OAV 和 GC-O-MS 两种方法互为补充, 能够全面对样品中的香气化合物进行鉴定。

本研究以新鲜香椿为原料, 采用 SPME 和 SAFE 两种样品前处理方法分离提取香椿中的香气成分, 使用质谱 (MS) 和保留指数 (RI) 进行定性分析, 并通过加入内标的半定量方法分析香气物质含量, 同时结合 OAV 及 GC-O-MS 法对其关键呈香成分进行分析鉴定, 以期对香椿香气的理化属性研究奠定基础, 同时为香椿香料香精产业的发展提供技术支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

红油香椿样品于 2020 年 4 月采自河南省登封市三一香椿示范基地。

C6~C30 正构烷烃 (色谱纯, 用于计算保留指数), 美国 Supelco 公司; 内标物 2-甲基-3-庚酮, 德国 DR 公司; 二氯甲烷 (色谱纯)、无水乙醚 (色谱纯)、正己烷 (色谱纯)、氯化钠 (分析纯)、无水硫酸钠 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。液氮, 郑州博越商贸股份有限公司。

### 1.2 仪器与设备

8890A-5977B 气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦公司; Sniffer 9100 型嗅觉检测器, 德国 Gerstel 公司; 高真空泵组, 北京中科科仪科技发展有限公司; 溶剂辅助风味蒸发所用玻璃仪器, 德国 Glasbläserei Bahr; SYC 型超级恒温水槽和 DF-101S 集热式磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; 顶空固相微萃取装置

(包括手持式手柄、50/30  $\mu\text{m}$  二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS) 萃取头、20 mL 带硅胶垫棕色顶空瓶), 美国安捷伦公司; YGC-24 氮吹仪, 郑州宝晶电子科技有限公司; ME204E 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; IKA A11 液氮研磨机, 艾卡(广州)仪器设备有限公司。

### 1.3 样品前处理方法

#### 1.3.1 溶剂辅助风味蒸发 (SAFE)

取新鲜香椿, 添加适量液氮, 使用液氮研磨机进行粉碎。根据前期条件优化结果, 准确称取 (30.00 $\pm$ 0.005) g 粉碎的香椿样品于 250 mL 的锥形瓶中, 加入 150 mL 二氯甲烷, 再加入 30  $\mu\text{L}$  质量浓度为 10 mg/mL 的 2-甲基-3-庚酮作为内标, 于常温条件下动态 (搅拌速率 500 r/min) 萃取 6 h, 混合物抽滤进行固液分离, 滤液转移至 SAFE 装置的滴液漏斗中。水浴和超级恒温水槽的温度均为 25  $^{\circ}\text{C}$ , 用分子扩散泵使真空系统压力保持在  $2.0\times 10^{-3}$  Pa, 将有机溶剂浸提液由滴液漏斗缓慢、均匀地滴入蒸馏瓶中。蒸发完毕后, 将接收瓶取下, 于背光处室温自然融化后, 加入无水硫酸钠干燥 12 h, 将萃取液过滤至圆底烧瓶中, 采用韦氏精馏柱浓缩至 2.0 mL 左右, 并用氮气流缓慢吹扫至总体积约 1.0 mL, 封口置于 -30  $^{\circ}\text{C}$  的冰箱中备用。

#### 1.3.2 顶空固相微萃取 (HS-SPME)

取新鲜香椿, 添加适量液氮, 使用液氮研磨机进行粉碎。根据前期条件优化<sup>[20]</sup>, 准确称取 (1.00 $\pm$ 0.005) g 粉碎的香椿样品于 20 mL 带有硅胶垫的棕色顶空瓶中, 加入质量浓度为 0.25 mg/mL 的 2-甲基-3-庚酮 5  $\mu\text{L}$  作为内标, 密封后于 40  $^{\circ}\text{C}$  水浴中平衡 15 min, 插入 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 萃取头, 萃取头距离样品约 1 cm, 萃取 30 min 后取出萃取头, 插入 GC-MS 进样口解吸 5 min, 同时开始采集保留时间和色谱峰强度等相关数据。

### 1.4 GC-O-MS 分析条件

#### 1.4.1 GC 条件

HP-5MS 石英毛细管色谱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ), 5190-4048 超高惰性脱活 SPME 玻璃称管, 5183-4711 分流/不分流通用玻璃称管; 载气 He (纯度 $>$ 99.999%), 柱流速 1.8 mL/min; 进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 程序升温: 初温 40  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min, 以 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 70  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min; 以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 150  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 2 min; 以 8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升至 230  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 5 min 结束。SPME 采取顶空进样方式, 无分流比; SAFE 采用液体进样方式, 进样量 1  $\mu\text{L}$ , 无分流比。

#### 1.4.2 质谱条件

穿梭线温度 230  $^{\circ}\text{C}$ , 电离方式为电子电离 (EI), 离子阱温度 230  $^{\circ}\text{C}$ , 扫描方式全扫描, 扫描范围  $m/z$  43~800。检索图库: NIST 17.0。SAFE 溶剂延迟时间从 5 min 开始至 7 min 结束, SPME 无溶剂延迟, 调谐文件为标准调谐。

#### 1.4.3 嗅闻条件

样品经 GC 分离后分别进入质谱检测器和嗅闻检测器, 分流比为 1:1; 嗅闻口的温度为 150  $^{\circ}\text{C}$ , 湿空气以氮气 (99.99%) 作为辅助气体注入嗅探口, 以防止评估者的鼻粘膜干燥, 减轻嗅觉疲劳, 保持嗅觉灵敏度。

嗅闻分析小组由 4 名 (1 名男性和 3 名女性) 经过培训的人员组成。每位评价人员分别对样品进行嗅闻, 并记录所嗅闻到的气味特征和气味强度 (1=微弱的气味, 2=中等强度的气味, 3=强烈的气味)。被至少三名成员嗅闻到且香气强度强烈 (等于 3) 的化合物则被认为是关键呈香成分, 并通过谱库检索和保留指数 (RI) 来进行结构鉴定。

### 1.5 化合物鉴定

#### 1.5.1 定性分析

将 GC-MS 得到的质谱图与 NIST 2017 数据库的质谱图进行比较, 初步确定了匹配度 $\geq$ 60%的化合物。在相同的色谱条件下分析同源系列的正构烷烃 (C6-C30), 以计算出检测到的化合物的保留指数 (RI), 并使用同一毛细管柱将其与 NIST 2017 数据库中的 RI 进行比较。根据 Kratz 公式计算:

$$RI = 100 \times \left[ n + \frac{Rt(x) - Rt(n)}{Rt(n+1) - Rt(n)} \right] \quad (1)$$

式中:

$Rt(n)$ 和 $Rt(n+1)$ ——分别为碳数为 $n$ 和 $n+1$ 的正构烷烃的保留时间;

$Rt(x)$ ——在碳数为 $n$ 和 $n+1$ 的正构烷烃之间出峰的待鉴定化合物(x)的保留时间。

#### 1.5.2 定量分析

以 2-甲基-3-庚酮为内标物, 根据 2-甲基-3-庚酮的质量浓度与体积、挥发性风味物质的色谱峰面积与 2-甲基-3-庚酮的色谱峰面积进行比较, 按公式(2)计算挥发性风味物质相对于 2-甲基-3-庚酮的含量, 认定内标的因子为 1。

$$C = \frac{A_x \times C_0 \times V}{A_0 \times m} \quad (2)$$

式中:

$C$ ——未知化合物的含量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;

$A_x$ ——未知化合物的峰面积,  $\text{mAu}\cdot\text{s}$ ;

$A_0$ ——内标物的峰面积, mAu·s;  
 $C_0$ ——加入内标物的质量浓度,  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ;  
 $V$ ——内标物的体积,  $\mu\text{L}$ ;  
 $m$ ——测定样品的质量, g。

### 1.5.3 香气活性值 (Odor Activity Value, OAV) 计算

OAV 是指香气活性成分在样品中的浓度是其自身阈值的倍数, 即新鲜香椿中鉴定出的香气活性物质的浓度与其阈值的比值;  $\text{OAV} > 1$  的物质被认为是对新鲜香椿的香气贡献大的关键香气成分。OAV 按公式

(3) 计算:

$$\text{OAV} = \frac{C_i}{\text{OT}_i} \quad (3)$$

式中:

$C_i$ ——化合物含量;

$\text{OT}_i$ ——该化合物在水中的阈值。

### 1.6 数据处理

采用 Excel 2010 软件计算香气化合物含量, 以  $\bar{x} \pm s$  表示,  $\bar{x}$  为平均值,  $s$  为标准差; 作图采用 Origin 9.0。

## 2 结果与分析

### 2.1 香椿中挥发性成分分析

由表 1 可知, 通过 NIST 谱库检索、保留指数对比共同鉴定出 90 种挥发性成分, 其中含硫类 12 种, 醛类 11 种, 萜烯类 34 种, 酮类 2 种, 醇类 4 种, 酚类 1 种, 酸类 1 种, 酯类 4 种, 烷烃类 15 种, 环烷烃类 4 种, 其他类 2 种。其中, SAFE 法共检测到香椿中有效挥发性成分 66 种, 含硫类 5 种, 合计相对含量为  $16.53 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 醛类 4 种, 合计相对含量为  $1.22 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 萜烯类 25 种, 合计相对含量为  $41.24 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 酮类 2 种, 合计相对含量为  $0.35 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 醇类 4 种, 合计相对含量为  $6.84 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 酚类 1 种, 相对含量为  $1.27 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 酸类 1 种, 相对含量为  $0.08 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 酯类 4 种, 合计相对含量为  $4.22 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 烷烃类 15 种, 合计相对含量为  $8.29 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 环烷烃类 3 种, 合计相对含量为  $1.95 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 其他类 2

种, 合计相对含量为  $1.05 \mu\text{g}/\text{g}$ 。SPME 法共检测到香椿中有效挥发性成分 35 种, 含硫类 7 种, 合计相对含量为  $88.02 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 醛类 9 种, 合计相对含量为  $6.87 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 萜烯类 17 种, 合计相对含量为  $21.02 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 酯类 1 种, 相对含量为  $0.29 \mu\text{g}/\text{g}$ ; 环烷烃类 1 种, 相对含量为  $0.38 \mu\text{g}/\text{g}$ 。由此可见, SAFE 能够萃取到大量的萜烯类和含硫类化合物, 而 SPME 萃取到的则主要为含硫类化合物。

为了更直观地对比分析 SAFE 和 SPME 两种方法对香椿挥发性成分的萃取作用, 通过图 1 (两种方法萃取香椿中挥发性化合物的相对百分含量 (%)) 可以看出, 在 SPME 法鉴定得到的挥发性化合物中, 含硫类化合物的相对百分含量最高 (75.47%), 萜烯类化合物次之 (18.04%), 醛类化合物占 5.91%, 酯类和环烷烃类化合物仅占 0.58%。在 SAFE 法鉴定得到的化合物中, 萜烯类化合物的相对百分含量最高 (49.66%), 含硫类化合物次之 (19.90%), 酯类和环烷烃类化合物占 7.44%, 醛类化合物仅占 1.47%, 相较 SPME 新检出了酮类、醇类、酚类、酸类、烷烃类和其他类化合物, 其相对百分含量占 21.53%。对比分析发现, SPME 法能够萃取到较多易挥发的小分子物质, 而 SAFE 法则萃取出更多如酯类、酸类、烷烃类等高沸点长链化合物。因此, 将两种萃取方法结合才能更加全面地对香椿香气成分进行分析。

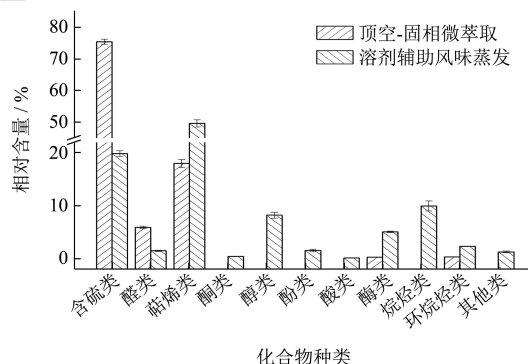


图 1 顶空固相微萃取和溶剂辅助风味蒸发法萃取香椿中挥发性化合物的相对百分含量 (%)

Fig.1 The relative percentage content of volatile components in *Toona sinensis* by SPME and SAFE method

表1 香椿中挥发性成分组成及含量

Table 1 The relative contents of volatile components in *Toona sinensis*

序号	中文名称	英文名称	CAS 编号	MS	RI		鉴定方式	相对含量/( $\mu\text{g/g}$ )	
					计算值	参考值		SAFE	SPME
含硫类								16.53	88.02
1	2-甲基环硫乙烷	Thiirane, methyl-	001072-43-1	80.00	627	606	MS/RI	-	1.34 $\pm$ 0.07
2	顺/反-2-甲基-3-四氢呋喃硫醇	<i>cis/trans</i> -2-Methyl-3-tetrahydro-furanthiol	1000357-16-8	78.00	648	-	MS	15.64 $\pm$ 0.86	-
3	2,4-二甲基噻吩	2,4-Dimethyl-thiophene	000638-00-6	76.00	877	863	MS/RI	-	0.49 $\pm$ 0.19
4	2,5-二甲基噻吩	2,5-Dimethyl-thiophene	000638-02-8	91.00	905	905	MS/RI	-	51.8 $\pm$ 5.47
5	3,4-二甲基噻吩	3,4-Dimethyl-thiophene	000632-15-5	70.00	908	905	MS/RI	0.22 $\pm$ 0.01	-
6	反-2-乙基-3-甲基噻吩烷	<i>trans</i> -2-Ethyl-3-methylthiophane	061568-36-3	87.00	1 004	-	MS	0.43 $\pm$ 0.06	-
7	1-(1-丙烯-1-基硫代)-丁烷	Sulfide, butyl propenyl	024298-51-9	83.00	1 091	-	MS	0.06 $\pm$ 0	-
8	( <i>E,Z</i> )-二丙烯基二硫醚	( <i>E,Z</i> )-Bis(1-propenyl) disulfide	121609-82-3	96.00	1 125	1 124	MS/RI	-	8.90 $\pm$ 0.34
9	( <i>E,E</i> )-二丙烯基二硫醚	( <i>E,E</i> )-Bis(1-propenyl) disulfide	023838-23-5	95.00	1 130	1 129	MS/RI	-	3.13 $\pm$ 0.09
10	( <i>Z,Z</i> )-二丙烯基二硫醚	( <i>Z,Z</i> )-Bis(1-propenyl) disulfide	023838-22-4	98.00	1 121	1 120	MS/RI	-	12.85 $\pm$ 0.25
11	反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩	<i>trans</i> -2-Mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene	1000322-30-1	83.00	1 135	1 127	MS/RI	-	9.51 $\pm$ 0.35
12	亚硫酸十四烷基丁酯	Sulfurous acid, butyl tetradecyl ester	1000309-18-1	83.00	1 573	-	MS	0.18 $\pm$ 0.01	-
醛类								1.22	6.87
13	3-甲基-正丁醛	3-Methyl-butanal	000590-86-3	91.00	650	649	MS/RI	-	0.22 $\pm$ 0.00
14	己醛	Hexanal	000066-25-1	86.00	801	800	MS/RI	-	2.69 $\pm$ 0.15
15	2-己烯醛	2-Hexenal	000505-57-7	90.00	852	853	MS/RI	-	0.89 $\pm$ 0.09
16	反-2-己烯醛	( <i>E</i> )-2-Hexenal	006728-26-3	93.00	852	853	MS/RI	0.98 $\pm$ 0.1	-
17	苯甲醛	Benzaldehyde	000100-52-7	91.00	965	966	MS/RI	0.12 $\pm$ 0.02	1.26 $\pm$ 0.01
18	( <i>E,E</i> )-2,4-庚二烯醛	( <i>E,E</i> )-2,4-Heptadienal	004313-03-5	87.00	1 016	1 011	MS/RI	0.05 $\pm$ 0.01	0.48 $\pm$ 0.03
19	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	000122-78-1	81.00	1 050	1 049	MS/RI	0.07 $\pm$ 0.01	-
20	反-2-辛烯醛	( <i>E</i> )-2-Octenal	002548-87-0	80.00	1 063	1 063	MS/RI	-	0.17 $\pm$ 0.01
21	2-甲基苯甲醛	2-Methyl-benzaldehyde	000529-20-4	96.00	1 072	1 068	MS/RI	-	0.28 $\pm$ 0.01
22	3,5-二甲基苯甲醛	3,5-Dimethyl-benzaldehyde	005779-95-3	83.00	1 182	1 169	MS/RI	-	0.53 $\pm$ 0.01
23	间苯二甲醛	Isophthalaldehyde	000626-19-7	81.00	1 240	-	MS	-	0.35 $\pm$ 0.03

续表 1

序号	中文名称	英文名称	CAS 编号	MS	RI		鉴定方式	相对含量/( $\mu\text{g/g}$ )	
					计算值	参考值		SAFE	SPME
萜烯类								41.24	21.02
24	苯乙烯	Styrene	000100-42-5	96.00	895	890	MS/RI	0.69 $\pm$ 0.12	0.88 $\pm$ 0.02
25	$\alpha$ -蒎烯	$\alpha$ -Pinene	000080-56-8	81.00	936	936	MS/RI	0.24 $\pm$ 0.05	-
26	3-乙基-1,4-己二烯	3-Ethyl-1,4-hexadiene	002080-89-9	90.00	1 000	-	MS	0.37 $\pm$ 0	-
27	<i>D</i> -柠檬烯	<i>D</i> -Limonene	005989-27-5	70.00	1 034	1 030	MS/RI	0.09 $\pm$ 0	-
28	$\delta$ -榄香烯	$\delta$ -Elemene	020307-84-0	99.00	1 344	1 339	MS/RI	2.1 $\pm$ 0.21	-
29	$\alpha$ -葑烯	$\alpha$ -Cubebene	017699-14-8	90.00	1 356	1 349	MS/RI	0.37 $\pm$ 0.04	-
30	依兰烯	Ylangene	014912-44-8	98.00	1 381	1 374	MS/RI	0.37 $\pm$ 0.04	-
31	古巴烯	Copaene	003856-25-5	98.00	1 386	1 380	MS/RI	0.76 $\pm$ 0.11	0.26 $\pm$ 0.02
32	$\beta$ -波旁烯	$\beta$ -Bourbonene	005208-59-3	95.00	1 397	1 386	MS/RI	0.3 $\pm$ 0.02	-
33	$\beta$ -榄香烯	$\beta$ -Elemene	000515-13-9	90.00	1 402	1 394	MS/RI	5.2 $\pm$ 0.83	-
34	(-)-异丁香烯	(-)-Isocaryophyllene	000118-65-0	93.00	1 422	1 408	MS/RI	0.51 $\pm$ 0.08	8.85 $\pm$ 0.46
35	石竹烯	Caryophyllene	000087-44-5	99.00	1 438	1 426	MS/RI	10.36 $\pm$ 1.56	2.33 $\pm$ 0.13
36	<i>g</i> -榄香烯	<i>g</i> -Elemene	029873-99-2	97.00	1 446	1 435	MS/RI	4.48 $\pm$ 0.79	-
37	$\alpha$ -愈创木烯	$\alpha$ -Guaiene	003691-12-1	99.00	1 452	1 439	MS/RI	1.49 $\pm$ 0.26	0.85 $\pm$ 0.02
38	6,9-愈创木二烯	Guaia-6,9-diene	036577-33-0	99.00	1 458	1 450	MS/RI	1.12 $\pm$ 0.11	-
39	右旋大根香叶烯 <i>D</i>	(-)-Germacrene- <i>D</i>	317819-80-0	94.00	1 461	1 451	MS/RI	0.3 $\pm$ 0	0.25 $\pm$ 0.02
40	$\epsilon$ -摩勒烯	$\epsilon$ -Muurolene	030021-46-6	93.00	1 465	1 459	MS/RI	-	0.57 $\pm$ 0.02
41	蛇麻烯	Humulene	006753-98-6	97.00	1 471	1 477	MS/RI	2.16 $\pm$ 0.34	2.10 $\pm$ 0.12
42	$\alpha$ -姜黄烯	$\alpha$ -Curcumene	000644-30-4	94.00	1 492	1 484	MS/RI	-	0.53 $\pm$ 0.03
43	<i>g</i> -依兰油烯	<i>g</i> -Muurolene	030021-74-0	92.00	1 490	1 485	MS/RI	0.46 $\pm$ 0.03	0.59 $\pm$ 0.04
44	$\beta$ -瑟林烯	$\beta$ -Selinene	017066-67-0	99.00	1 502	1 502	MS/RI	0.42 $\pm$ 0.02	-
45	佛术烯	Eremophilene	010219-75-7	95.00	1 502	1 502	MS/RI	-	0.97 $\pm$ 0.07
46	左旋大根香叶烯 <i>D</i>	Germacrene <i>D</i>	023986-74-5	99.00	1 496	1 503	MS/RI	2.34 $\pm$ 0.22	-
47	$\alpha$ -法呢烯	$\alpha$ -Farnesene	000502-61-4	91.00	1 513	1 508	MS/RI	4.21 $\pm$ 0.66	-
48	$\gamma$ -杜松烯	$\gamma$ -Cadinene	039029-41-9	99.00	1 530	1 524	MS/RI	0.95 $\pm$ 0.23	-
49	反-葛蒲烯	<i>trans</i> -Calamenene	073209-42-4	94.00	1 539	1 529	MS/RI	-	0.59 $\pm$ 0.03
50	<i>g</i> -蛇床烯	<i>g</i> -Selinene	000515-17-3	91.00	1 511	1 532	MS/RI	-	1.09 $\pm$ 0.07

续表 1

序号	中文名称	英文名称	CAS 编号	MS	RI		鉴定方式	相对含量/( $\mu\text{g/g}$ )	
					计算值	参考值		SAFE	SPME
51	1-甲基-4-[1,2,2-三甲基环戊基]-1,3-环己二烯	1-Methyl-4-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)cyclohexa-1,3-diene	029621-78-1	70.00	1 537	1 536	MS/RI	0.65 $\pm$ 0.07	-
52	$\alpha$ -二去氢菖蒲烯	$\alpha$ -Calacorene	021391-99-1	97.00	1 560	1 536	MS/RI	-	0.41 $\pm$ 0.01
53	3,7(11)-桉双烯	Selina-3,7(11)-diene	006813-21-4	87.00	1 548	1 542	MS/RI	0.43 $\pm$ 0.09	-
54	(4aR,8aS)-4a-甲基-1-亚甲基-7-(丙烷-2-亚基)十氢萘	(4aR,8aS)-4a-Methyl-1-methylene-7-(propan-2-ylidene)decahydronaphthalene	058893-88-2	93.00	1 554	1 544	MS/RI	0.87 $\pm$ 0.17	-
55	卡达萘	Cadalin	000483-78-3	91.00	1 695	1 674	MS/RI	-	0.22 $\pm$ 0.02
56	愈创奥	Guaiazulene	000489-84-9	91.00	1 803	1 790	MS/RI	-	0.20 $\pm$ 0.01
57	9,10-去氢异长叶烯	9,10-Dehydro-isolongifolene	1000151-67-1	91.00	1 855	-	MS	-	0.33 $\pm$ 0.01
酮类								0.35	
58	3,5-辛二烯-2-酮	3,5-Octadien-2-one	038284-27-4	74.00	1 077	1 090	MS	0.21 $\pm$ 0.04	-
59	3-乙基-4-甲基-吡咯-2,5-二酮	3-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrole-2,5-dione	020189-42-8	60.00	1 235	1 235	MS/RI	0.14 $\pm$ 0.02	-
醇类								6.84	
60	乙偶姻	Acetoin	000513-86-0	80.00	727	720	MS/RI	3.67 $\pm$ 0.48	-
61	荜澄茄醇	cubebol	023445-02-5	98.00	1 532	1 522	MS/RI	0.45 $\pm$ 0.04	-
62	异藿香烯醇	Isospathulenol	088395-46-4	87.00	1 648	1 636	MS/RI	1.06 $\pm$ 0.21	-
63	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇	3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol	004602-84-0	93.00	1 732	1 747	MS/RI	1.66 $\pm$ 0.56	-
酚类								1.27	
64	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-Di-tert-butylphenol	000096-76-4	96.00	1 516	1 519	MS/RI	1.27 $\pm$ 0.17	-
酸类								0.08	
65	己酸	Hexanoic acid	000142-62-1	86.00	997	999	MS/RI	0.08 $\pm$ 0	-
酯类								4.22	0.29
66	乙酸异戊酯	Isoamyl acetate	000123-92-2	78.00	886	876	MS/RI	0.23 $\pm$ 0.04	-
67	反,反-金合欢醇乙酸酯	<i>trans,trans</i> -Farnesyl acetate	004128-17-0	86.00	1 849	1 854	MS/RI	3.07 $\pm$ 0.36	0.29 $\pm$ 0.02
68	邻苯二甲酸二异丁酯	Diisobutyl phthalate	000084-69-5	91.00	1 881	1 873	MS/RI	0.67 $\pm$ 0.08	-
69	6-十四烷磺酸丁酯	6-Tetradecanesulfonic acid, butyl ester	1000280-27-4	91.00	1 895	-	MS	0.25 $\pm$ 0.01	-

续表 1

序号	中文名称	英文名称	CAS 编号	MS	RI		鉴定方式	相对含量/( $\mu\text{g/g}$ )	
					计算值	参考值		SAFE	SPME
烷烃类								8.29	
70	3,3-二甲基己烷	3,3-Dimethyl-hexane	000563-16-6	78.00	1 068	-	MS	0.05 $\pm$ 0.01	-
71	十一烷	Undecane	001120-21-4	96.00	1 101	1 100	MS/RI	0.45 $\pm$ 0.07	-
72	2-甲基-十一烷	2-Methyl-undecane	007045-71-8	64.00	1 166	1 164	MS/RI	0.21 $\pm$ 0.02	-
73	4-甲基-十一烷	4-Methyl-undecane	002980-69-0	87.00	1 162	1 160	MS/RI	0.12 $\pm$ 0.02	-
74	2,6-二甲基-十一烷	2,6-Dimethyl-undecane	017301-23-4	76.00	1 215	1 216	MS/RI	0.4 $\pm$ 0.06	-
75	十二烷	Dodecane	000112-40-3	94.00	1 200	1 200	MS/RI	1.24 $\pm$ 0.21	-
76	2-甲基-十二烷	2-Methyl-dodecane	001560-97-0	72.00	1 266	1 268	MS/RI	0.39 $\pm$ 0.04	-
77	4-甲基-十二烷	4-Methyl-dodecane	006117-97-1	93.00	1 261	1 259	MS/RI	0.25 $\pm$ 0.06	-
78	2,6,11-三甲基-十二烷	2,6,11-Trimethyl-dodecane	031295-56-4	87.00	1 282	1 275	MS/RI	0.56 $\pm$ 0.06	-
79	2,6,10-三甲基-十二烷	2,6,10-Trimethyl-dodecane	003891-98-3	91.00	1 377	1 382	MS/RI	0.31 $\pm$ 0.04	-
80	十三烷	Tridecane	000629-50-5	95.00	1 301	1 300	MS/RI	1.8 $\pm$ 0.31	-
81	2-甲基-十三烷	2-Methyl-tridecane	001560-96-9	62.00	1 362	1 364	MS/RI	0.52 $\pm$ 0.02	-
82	十六烷	Hexadecane	000544-76-3	96.00	1 600	1 600	MS/RI	0.65 $\pm$ 0.11	-
83	十七烷	Hentriacontane	000630-04-6	70.00	1 701	1 700	MS/RI	1.09 $\pm$ 0.05	-
84	十八烷	Octadecane	000593-45-3	91.00	1 801	1 800	MS/RI	0.25 $\pm$ 0.04	-
环烷烃类								1.95	0.38
85	甲苯	Toluene	000108-88-3	87.00	776	762	MS/RI	0.09 $\pm$ 0.02	-
86	乙基苯	Ethylbenzene	000100-41-4	74.00	865	868	MS/RI	0.41 $\pm$ 0.06	-
87	对二甲苯	<i>p</i> -Xylene	000106-42-3	94.00	873	870	MS/RI	1.45 $\pm$ 0.06	-
88	2,3-二氢-2-甲基-1H-茚	2,3-Dihydro-2-methyl-1H-Indene	001005-64-7	94.00	1 088	1 082	MS/RI	-	0.38 $\pm$ 0.02
其他类								1.05	
89	苯乙腈	Benzyl nitrile	000140-29-4	96.00	1 144	1 143	MS/RI	0.08 $\pm$ 0.01	-
90	石竹烯氧化物	Caryophyllene oxide	001139-30-6	78.00	1 605	1 593	MS/RI	0.97 $\pm$ 0.12	-

注：数据为平均值 $\pm$ 标准差 ( $n=3$ )。



## 2.2 香气成分的 OAV 分析

为了确定新鲜香椿中香气化合物对样品的香气贡献,根据定量结果和它们各自的阈值<sup>[21-23]</sup>,计算了香气活性值,所得结果见表 2。SPME 法共鉴定出 15 种 OAV 值大于 1 的香气化合物,包括含硫类 6 种(2-甲基环硫乙烷、2,5-二甲基噻吩、(E,Z)-二丙烯基二硫醚、(E,E)-二丙烯基二硫醚、(Z,Z)-二丙烯基二硫醚、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩),醛类 6 种(己醛、2-己烯醛、反-2-辛烯醛、苯甲醛、3-甲基-正丁醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛),萜烯类 3 种(石竹烯、蛇麻烯、苯乙烯)。

二丙烯基二硫醚、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、2-甲基环硫乙烷的 OAV 值最大,均大于 1 000,被认为对香椿香气具有重要贡献;其次是己醛、3-甲基-正丁醛、反-2-辛烯醛,其 OAV 值均大于 50,同样对香椿香气具有重要贡献。而 SAFE 法共鉴定出 11 种 OAV 值大于 1 的挥发性化合物,包括醛类 3 种(反-2-己烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、苯乙醛),萜烯类 5 种(石竹烯、蛇麻烯、苯乙烯、蒎烯、D-柠檬烯),酮类(3,5-辛二烯-2-酮)、酯类(乙酸异戊酯)、其他类(石竹烯氧化物)各 1 种。其中,反-2-己烯醛的 OAV 值最大、蒎烯、乙酸异戊酯、石竹烯氧化物的 OAV 值次之,均大于 30,对香椿香气具有一定的贡献。

表 2 香椿中香气活性成分

Table 2 The odor-active compounds in *Toona sinensis*

序号	中文名称	英文名称	阈值/(μg/kg)	浓度/(μg/g)		OAV	
				SAFE	SPME	SAFE	SPME
1	2-甲基环硫乙烷	Thiirane, methyl-	1.00	-	1.34±0.07	-	1 344.22
2	2,4-二甲基噻吩	2,4-Dimethyl-thiophene	3 000.00	-	0.49±0.19	-	0.16
3	2,5-二甲基噻吩	2,5-Dimethyl-thiophene	3 000.00	-	51.8±5.47	-	17.27
4	(E,Z)-二丙烯基二硫醚	(E,Z)-Bis(1-propenyl) disulfide	0.003 4	-	8.90±0.34	-	2 617 647.06
5	(E,E)-二丙烯基二硫醚	(E,E)-Bis(1-propenyl) disulfide	0.003 4	-	3.13±0.09	-	920 588.24
6	(Z,Z)-二丙烯基二硫醚	(Z,Z)-Bis(1-propenyl) disulfide	0.003 4	-	12.85±0.25	-	3 779 411.76
7	反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩	trans-2-Mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene	0.039	-	9.51±0.35	-	243 846.15
8	己醛	Hexanal	2.40	-	2.69±0.15	-	904.00
9	2-己烯醛	2-Hexenal	30.00	-	0.89±0.09	-	29.77
10	反-2-己烯醛	(E)-2-Hexenal	17	0.98±0.1	-	57.65	-
11	反-2-辛烯醛	(E)-2-Octenal	3.00	-	0.17±0.01	-	56.67
12	苯甲醛	Benzaldehyde	350.00	0.12±0.02	1.26±0.01	0.34	3.61
13	3-甲基-正丁醛	3-Methyl-butanal	0.50	-	0.22±0.00	-	434.44
14	(E,E)-2,4-庚二烯醛	(E,E)-2,4-Heptadienal	30.00	0.05±0.01	0.48±0.03	1.78	16.06
15	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	4.00	0.07±0.01	-	17.20	-
16	石竹烯	Caryophyllene	1 540.00	10.36±1.56	2.33±0.13	6.73	1.52
17	蛇麻烯	Humulene	390.00	2.16±0.34	2.10±0.12	5.54	5.38
18	苯乙烯	Styrene	120.00	0.69±0.12	0.88±0.02	5.72	7.33
19	α-蒎烯	α-Pinene	6.00	0.24±0.05	-	39.87	-
20	D-柠檬烯	D-Limonene	34.00	0.09±0	-	2.59	-
21	3,5-辛二烯-2-酮	3,5-Octadien-2-one	100.00	0.21±0.04	-	2.09	-
22	己酸	Hexanoic acid	3 000.00	0.08±0	-	0.03	-
23	乙酸异戊酯	Isoamyl acetate	5.00	0.23±0.04	-	46.95	-
24	十二烷	Dodecane	2 040.00	1.24±0.21	-	0.61	-
25	石竹烯氧化物	Caryophyllene oxide	22.00	0.97±0.12	-	43.89	-

注：“-”表示在样品中没有被鉴定出来；浓度数据为平均值±标准差（n=3）。

综合 SPME 和 SAFE 两种样品前处理方法, 共有 22 个香气成分的 OAV 值大于 1, 其中(*E,Z*)-二丙烯基二硫醚、(*E,E*)-二丙烯基二硫醚、(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、2-甲基环硫乙烷、己醛、3-甲基-正丁醛、反-2-己烯醛、反-2-辛烯醛等具有较高的 OAV 值, 其 OAV 值均大于 50, 对香椿的特征香气具有重要贡献。(*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚具有类似烤洋葱味, 其气味阈值极低, 仅为 0.003 4  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩具有煮熟洋葱的、类似香椿的气味, 其气味阈值为 0.039  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 2-甲基环硫乙烷具有硫磺、葱等刺激的气味, 其气味阈值为 1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。上述含硫物质因具有极

低的气味阈值, 从而呈现出极高的香气活性值, 推测对香椿典型的葱蒜、刺激味起关键贡献作用。己醛气味阈值为 2.40  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 具有绿色、青草气味; 反-2-己烯醛气味阈值为 17  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 具有果香、绿叶香气; 反-2-辛烯醛气味阈值为 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 具有水果香气。上述醛类化合物推测对香椿典型的绿色、清香味起关键贡献作用。3-甲基-正丁醛气味阈值为 0.50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 具有麦芽、黑巧克力香气。特别需要指出的是, 上述香气成分(除反-2-己烯醛)在 SAFE 提取物中并没有检测出, 而是通过 SPME 鉴定出, 这可能是由于该类化合物的高挥发性导致其在 SAFE 提取浓缩过程中损失。

表 3 GC-O-MS 嗅闻分析

Table 3 The sniffing analysis by GC-O-MS

序号	保留时间/min	中文名称	英文名称	嗅闻结果	嗅闻强度	
					SPME	SAFE
1	4.87	2-甲基环硫乙烷	Thiirane, methyl-	蒜, 辛辣味	3	
2	5.27	顺/反-2-甲基-3-四氢呋喃硫醇	<i>cis/trans</i> -2-Methyl-3-tetrahydro-furanthiol	煮熟大蒜味, 葱油味		2
3	8.97	未知 1		蒜味		1
4	10.54	己醛	Hexanal	青草香, 果香	3	
5	14.69	2-己烯醛	2-Hexenal	绿叶味, 青叶香	1	
6	14.70	反-2-己烯醛	( <i>E</i> )-2-Hexenal	果香, 绿叶香		3
7	16.55	2,5-二甲基噻吩	2,5-Dimethyl-thiophene	硫磺味, 洋葱	1	
8	17.002	3,4-二甲基噻吩	3,4-Dimethyl-thiophene	硫磺味		1
9	22.78	未知 2		刺鼻味, 汽油味, 苦芹味		3
10	24.07	未知 3		刺鼻味, 塑料味, 皮子味	3	
11	24.30	( <i>E,E</i> )-2,4-庚二烯醛	( <i>E,E</i> )-2,4-Heptadienal	蔬菜味, 苦芹	2	2.5
12	24.97	未知 4		葱味, 甜味		3
13	28.13	未知 5		花香, 甜香	1	
14	29.46	( <i>Z,Z</i> )-二丙烯基二硫醚	( <i>Z,Z</i> )-Bis(1-propenyl) disulfide	类似烤洋葱味	3	
15	29.46	( <i>E,Z</i> )-二丙烯基二硫醚	( <i>E,Z</i> )-Bis(1-propenyl) disulfide	类似烤洋葱味	3	1*
16	29.75	( <i>E,E</i> )-二丙烯基二硫醚	( <i>E,E</i> )-Bis(1-propenyl) disulfide	类似烤洋葱味	3	3*
17	30.06	反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩	<i>trans</i> -2-Mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene	烤洋葱, 类似香椿味	3	2*
18	30.99	未知 6		花香, 甜香	2	1
19	31.96	3,5-二甲基苯甲醛	3,5-Dimethyl-benzaldehyde	蔬菜, 苦味	2	2.5*
20	33.5	3-乙基-4-甲基-吡咯-2,5-二酮	3-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrole-2,5-dione	甜香		2.5
21	39.18	石竹烯	Caryophyllene	青草、果香		2
22	40.88	蛇麻烯	Humulene	芳香味	1	

注: “未知”表示香气化合物能够被人的嗅觉所感知, 但在质谱检测器上响应较低, 没有给出明显的色谱峰, 未被鉴定; “嗅闻强度”为 4 名评审员嗅闻强度值的平均值, 其中“1”表示气味强度较弱, “2”表示气味强度中等, “3”表示气味强度较强; “\*”表示在同样的时间点能够嗅闻到相同的气味, 但由于含量低未被 GC-MS 鉴定出。

### 2.3 香气成分的 GC-O-MS 嗅闻分析

香椿基质复杂, 挥发性成分众多, 彼此之间相互协调、共同呈味。其中少部分挥发性组分起主导作用,

为关键呈香成分或香气活性成分<sup>[24]</sup>。根据 GC-O-MS 嗅闻结果, 香椿的香气成分主要分为辛辣刺激味、葱味、蒜味、青草味、果香、花香等。如表 3 所示, 两种方法共嗅闻出 22 种香气成分, 其中定性出 16 种成分, 包括含硫类 8 种, 醛类 5 种, 酮类 1 种, 萜烯类 2 种。有 6 种香气成分未被鉴定出, 依次被命名为未知 1~6, 分别具有明显的蒜味、刺激味、塑料味、葱味、花香、甜香等香气特征, 这些香气成分强度值的范围为 1~3, 对香椿香气具有一定的贡献。但可能归因于相应化合物为痕量物质, 且存在 GC-O 的共流出现象, 从而导致上述 6 种香气成分未被 GC-MS 检测鉴定出来, 需要提高色谱的分离度或质谱的分辨率对该类物质做进一步定性分析。

通过 SPME 嗅闻出 14 种香气成分, 共鉴定出 11 种, 包括 6 种含硫类, 4 种醛类, 1 种萜烯类。其中, (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚 (类似烤洋葱味)、2-甲基环硫乙烷 (蒜、辛辣味)、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩 (烤洋葱、类似香椿味) 等含硫类化合物呈现出较高的气味强度值 (3), 对香椿整体风味贡献较大; 己醛 (青草香、果香) 等醛类化合物也呈现出较高的气味强度值 (3), 同样也对香椿整体风味具有较大贡献。SAFE 共嗅闻出 14 种香气成分, 却仅鉴定出 6 种, 包括 2 种含硫类, 2 种醛类, 1 种酮类, 1 种萜烯类。值得注意的是, 在 GC-O 嗅闻实验中发现有 4 个时间点, 其对应挥发物在 SAFE 提取液中含量低于 GC-MS 检测限而未被鉴定出, 但其较低的阈值可通过 GC-O 明显嗅闻到与 SPME 相同的香气, 如表 3“\*”所示。其中, (*E,E*)-二丙烯基二硫醚 (类似烤洋葱味)、反-2-己烯醛 (青草香, 果香) 呈现出最高的气味强度值 (3), (*E,E*)-2,4-庚二烯醛 (蔬菜味、苦芹味)、3,5-二甲基苯甲醛 (蔬菜、苦味)、3-乙基-4-甲基-吡咯-2,5-二酮 (甜香) 等也呈现出较高的气味强度值 (2.5)。结合 SPME 及 SAFE 两种样品前处理方法, 认为 (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、2-甲基环硫乙烷、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、己醛、反-2-己烯醛等共同对香椿特征香气具有重要贡献作用, 这与研究人员<sup>[8,25,26]</sup>对香椿的研究结果具有相似之处。

## 2.4 OAV 和 GC-O-MS 对比分析

经 OAV 值计算, 确定出 (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、2-甲基环硫乙烷、己醛、3-甲基-正丁醛、反-2-己烯醛、反-2-辛烯醛等 9 种香气成分; 经 GC-O-MS 分析, 共鉴定出 (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、2-甲基环硫乙烷、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、己醛、反-2-己烯醛

等 7 种香气活性物质。因此, 两种方法共同确定的关键香气成分有: (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、2-甲基环硫乙烷、己醛和反-2-己烯醛。

可见, 这两种方法在鉴定香椿关键香气化合物方面具有一致性, 即香气强度值大的成分, 其 OAV 值也较大。但两种方法也存在一定的差异性, 如 3-甲基-正丁醛虽具有高的 OAV 值, 但其气味强度值却不高; 相反, OAV 值相对较小的 (*E,E*)-2,4-庚二烯醛, 其气味强度值却较大, 这可能是由于香气成分在不同环境基质中气味阈值不同, 从而导致 OAV 值的计算结果存在偏差, 也可能是 GC-O-MS 法在衡量香气成分贡献度时由于嗅闻人员自身的原因出现问题, 从而导致两种方法结果出现矛盾。综合 OAV 和 GC-O-MS 分析, 最终确认香椿中关键香气化合物为 (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、2-甲基环硫乙烷、己醛和反-2-己烯醛。己醛和反-2-己烯醛主要贡献香椿的青草香, (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、2-甲基环硫乙烷、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩等含硫类化合物主要贡献香椿的辛辣刺激味。

## 3 结论

本研究采用 SPME 和 SAFE 两种样品前处理方法, 在新鲜香椿中共鉴定出 90 种挥发性化合物。进一步结合 OAV 和 GC-O-MS 法, 确认新鲜香椿中关键香气成分为 (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、2-甲基环硫乙烷、己醛、反-2-己烯醛。与现有文献结果一致, (*E,E*)/(*E,Z*)/(*Z,Z*)-二丙烯基二硫醚、2-甲基环硫乙烷、反-2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩等含硫类化合物主要贡献香椿的辛辣刺激味, 己醛和反-2-己烯醛主要贡献香椿的青草香, 均被认为是香椿典型的特征香气物质<sup>[8,25,26]</sup>。值得关注的是, 前期大量文献报道, 香椿含硫香气成分存在易散失、热敏性、易被破坏等不稳定现象<sup>[8,9,27]</sup>, 而本文采用的 SPME 和 SAFE 两种样品前处理方法, 均能够在较低的温度下实现香气成分的萃取, 避免了高温造成热敏性香气物质的损失, 同时又能兼顾高挥发性和高沸点低挥发性化合物的全面萃取, 更为真实地反映出新鲜香椿的实际香气组成。因此, 本研究为香椿香气的理化属性研究提供了一定的科学依据, 同时为香椿加工产品及香椿香料香精的合成奠定了基础。

## 参考文献

- [1] Peng W, Liu Y J, Hu M B, et al. *Toona sinensis*: a comprehensive review on its traditional usages, phytochemistry,

- pharmacology and toxicology [J]. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 2019, 29(1): 111-124
- [2] 陆长旬,张德纯,王德棕.香椿起源和分类地位的研究[J].*植物研究*,2001,21(2):195-199
- [3] 王晓敏,史冠莹,杨慧,等.河南不同产地香椿基本成分及风味物质分析[J].*食品科学*,2017,38(18):144-149
- [4] Zhang W, Li C, You L J, et al. Structural identification of compounds from *Toona sinensis* leaves with antioxidant and anticancer activities [J]. *Journal of Functional Foods*, 2014, 10: 427-435
- [5] Wu J G, Peng W, Yi J, et al. Chemical composition, antimicrobial activity against *Staphylococcus aureus* and a proapoptotic effect in SGC-7901 of the essential oil from *Toona sinensis* (A.Juss.) Roem. leaves [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2014, 154(1): 198-205
- [6] 周翔宇.中国香椿属的研究[D].南京:南京林业大学,2005
- [7] 赵丽丽,程菁菁,王赵改,等.基于 GC-MS 指纹图谱及化学模式识别分析河南不同产地香椿挥发性成分[J].*食品科学*, 2021,42(20):173-179
- [8] Yang W X, Cadwallader K R, Liu Y P, et al. Characterization of typical potent odorants in raw and cooked *Toona sinensis* (A. Juss.) M. Roem. by instrumental-sensory analysis techniques [J]. *Food Chemistry*, 2019, 282: 153-163
- [9] Block E, Bayer T, Naganathan S, et al. Allium chemistry: synthesis and sigmatropic rearrangements of alk(en)yl 1-propenyl disulfide S-oxides from cut onion and garlic [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 118(12): 2799-2810
- [10] Bojko B, Mirnaghi F, Pawliszyn J. Solid-phase microextraction: a multi-purpose microtechnique [J]. *Bioanalysis*, 2011, 3: 1895-1899
- [11] Engel W, Bahr W, Schieberle P. Solvent assisted flavor evaporation: a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices [J]. *European Food Research and Technology*, 1999, 209(3/4): 237-241
- [12] 杨梦云,郑福平,段艳,等.溶剂萃取/溶剂辅助风味蒸发-气相色谱/质谱联用分析野韭菜花挥发性成分[J].*食品科学*,2011, 32(20):211-216
- [13] 陈海涛,李萌,孙杰,等.新鲜大蒜与炸蒜油挥发性风味物质的对比分析[J].*精细化工*,2018,35(8):1355-1362
- [14] 何聪聪,苏柯冉,刘梦雅,等.基于 AEDA 和 OAV 值确定西瓜汁香气活性化合物的比较[J].*现代食品科技*,2014,30(7):279-285
- [15] 王娟,李娟,夏艳秋,等.酒花浸膏关键性香气成分分析[J].*食品科学*,2019,40(8):155-161
- [16] Rothe M, Thomas B. Aromastoffe des brotes [J]. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 1963, 119(4): 302-310
- [17] 谢恬,王丹,马明娟,等.OAV 和 GC-O-MS 法分析五香驴肉风味活性物质[J].*食品科学*,2018,39(8):123-128
- [18] 李超,柯润辉,王明,等.气相色谱-嗅闻仪/质谱仪检测技术在食品香气物质分析中的研究进展[J].*食品与发酵工业*,2020, 46(2):293-298
- [19] 张翼鹏,廖头根,何邦华,等.基于 GC-O、OAV 和 S 型曲线法研究西梅特征香气[J].*食品科学*,2020,41(22):271-278
- [20] 杨慧,王赵改,史冠莹,等.基于 HS-SPME 的超声波辅助提取香椿挥发性成分工艺优化[J].*天津农业科学*,2015,21(11):54-62
- [21] 孙宝国,陈海涛.食用调香术(第三版)[M].北京:化学工业出版社,2017
- [22] Gemert L J V. Compilations of Odour Threshold Values in Air, Water and Other Media (Edition 2003) [M]. Oliemans Punter & Parters BV, the Netherlands, 2006
- [23] Gemert L J V. Compilations of Flavour Threshold Values in Water and Other Media [M]. Boelens Aroma Chemical Information Service, 2003
- [24] 刘洋,刘雅芳,林智,等.白茶贡眉的香气组成与关键呈香成分分析[J].*食品科学*,2021,42(24):183-190
- [25] Liu C J, Zhang J, Zhou Z K, et al. Analysis of volatile compounds and identification of characteristic aroma components of *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. using GC-MS and GC-O [J]. *Food and Nutrition Sciences*, 2013, 4(3): 305-314
- [26] Zhai X T, Granvogl M. Key odor-active compounds in raw green and red *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. and their changes during blanching [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(27): 7169-7183
- [27] Block E, Zhao S H. Onion essential oil chemistry. Cis-and trans-2-mercapto-3,4-dimethyl 2,3-dihydrothiophene from pyrolysis of bis(1-propenyl) disulfide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1990, 31(35): 4999-5002