

# 春黄菊干花特征香气成分鉴定及 香气协同作用变化评估

徐志强<sup>1</sup>, 熊文<sup>2\*</sup>, 冯俊俏<sup>3</sup>, 牛云蔚<sup>4</sup>

(1.烟草化学安徽省重点实验室,安徽合肥 230088)(2.云南中烟工业有限责任公司,云南昆明 650231)(3.焦甜香生物科技有限公司,安徽芜湖 241000)(4.上海应用技术大学香料香精化妆品学部,上海 201418)

**摘要:** 该研究以春黄菊干花为研究对象,对其香气化合物及其香气物质间的香气协同作用进行研究。采用顶空固相微萃取(HS-SPME)技术、气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)以及气相色谱-嗅闻技术(GC-O),从中共鉴定出53种挥发性香气成分,其中酯类13种,醛类6种,醇类8种,酮类2种,烯烃类11种等。样品中(E)- $\beta$ -金合欢烯(6.06 mg/L),乙酸(4.61 mg/L),甜没药烯萜醇氧化物B(1.12 mg/L)的含量较高。结合气GC-O和OAV,得到关键香气化合物(OAV>1.00)18种,其中戊酸、癸酸乙酯具有较高数值,可能是主要特征香气化合物。电子鼻提供风味指纹图谱,根据感官分析,选择辛酸乙酯、癸酸乙酯等4种酯和乙酸、戊酸2种酸运用S型曲线法探究得出,乙酸与辛酸乙酯发生协同作用( $R=0.48$ ),与癸酸乙酯发生加成作用( $R=0.97$ );而戊酸与癸酸乙酯发生加成作用( $R=0.80$ )。

**关键词:** 春黄菊; GC-MS; GC-O; 香气强度; 相互作用

文章编号: 1673-9078(2023)01-291-299

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.1.0102

## Identification of Characteristic Aroma Components and Evaluation of the Synergism Among Aromas in Dried Flowers of *Anthemideae*

XU Zhiqiang<sup>1</sup>, XIONG Wen<sup>2\*</sup>, FENG Junqiao<sup>3</sup>, NIU Yunwei<sup>4</sup>

(1.Anhui Provincial Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Hefei 230088, China) (2.China Tobacco Yunnan Industrial Co. Ltd, Kunming 650231, China) (3.Sweet Aroma Biotechnology Co. Ltd., Wuhu 241000, China) (4.School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** In this study, the dried flowers of *Anthemideae* were used as the research object. The aroma compounds and the synergies among the aroma substances were studied. Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-smelling apparatus (GC-O) were used, and a total of 53 volatile aroma compounds were identified, including 13 esters, 6 aldehydes, 8 alcohols, 2 ketones, and 11 olefins. (E)- $\beta$ -Acacia (6.06 mg/L), acetic acid (4.61 mg/L), and bisabolol oxide B (1.12 mg/L) has higher contents in the samples. Through GC-O and OAV analyses, 18 key aroma compounds (OAV>1.00) were obtained, among which valerate, ethyl decanoate and acetic acid had higher values, thus might be the main characteristic aroma compounds. The electronic nose was used to provide the flavor fingerprint. According to the sensory analysis, four esters including ethyl octanoate and ethyl decanoate, along with two kinds of acids, acetic acid and valeric acid, were selected for further examination by the s-curve method. Acetic acid and ethyl capric acid exhibited a synergistic effect ( $R=0.48$ ), whilst additive effects were found between acetic acid and ethyl capric acid ( $R=0.97$ ), and between valeric acid and ethyl decanoate ( $R=0.80$ ).

**Key words:** Anthemideae; GC-MS; GC-O; aroma intensity; interaction

引文格式:

徐志强,熊文,冯俊俏,等.春黄菊干花特征香气成分鉴定及香气协同作用变化评估[J].现代食品科技,2023,39(1):291-299

XU Zhiqiang, XIONG Wen, FENG Junqiao, et al. Identification of characteristic aroma components and evaluation of the synergism among aromas in dried flowers of *Anthemideae* [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(1): 291-299

收稿日期: 2022-01-27

基金项目: 安徽中烟工业有限责任公司烟草化学安徽省重点实验室开放课题(2021309);上海市优秀学术带头人项目(21XD1423800)

作者简介: 徐志强(1974-),男,硕士,高级工程师,研究方向:烟草及烟用香料, E-mail: 783577002@qq.com

通讯作者: 熊文(1970-),男,硕士,高级工程师,研究方向:卷烟产品配方, E-mail: ldxwen@126.com

春黄菊是菊科草本植物,原产于欧洲中部,现我国的西北、东北、西南等地均有种植<sup>[1]</sup>。春黄菊有三种不同产地的品种,包括德国春黄菊、罗马春黄菊、摩洛哥春黄菊。根据产地的不同,不同的春黄菊中化学成分含量有很大差异,其中,德国春黄菊中挥发油含量要高于罗马春黄菊,罗马春黄菊中挥发油主要成分为当归酸和惕各酸的脂肪族酯,而德国春黄菊油主要成分为没药醇及其氧化物。罗马洋甘菊具有抗氧化、抗高血压、抗菌、抗炎、催奶等作用<sup>[2-5]</sup>,其挥发油对抑郁症、牙周炎有较好的效果<sup>[6,7]</sup>。而德国春黄菊在欧洲用得较广,被称为欧洲的万灵药。它具有杀菌和杀真菌、催眠,助消化,缓解关节肿痛等作用<sup>[8,9]</sup>。

目前,对春黄菊干花的生物特性、药学性能的研究较多,关于春黄菊干花和精油香气成分的报道相对较少,且多集中于罗马春黄菊精油挥发性成分组成分析<sup>[10,11]</sup>,而对于德国春黄菊的挥发性成分研究基本没有。李斌等<sup>[12]</sup>采用 GC-MS 技术,分析洋甘菊花精油成分,主要含有母菊萹,母菊素,反式- $\beta$ -法尼烯, $\alpha$ -甜没药萹醇及其氧化物,双环吉马烯,香芹酮等。韩松林<sup>[13]</sup>采用 GC 测定,以红没药醇为对照品,测定洋甘菊花精油含红没药醇衍生物(红没药醇氧化物,红没药醇氧化物 A,红没药醇氧化物 B,红没药醇)质量分数约 0.01%~0.04%。

气相色谱-质谱联用技术(GC-MS),应用于医学、物理学,气相色谱的流动相为惰性气体,其主要原理为气-固色谱法中以表面积大且具有一定活性的吸附剂作为固定相,当多组分的混合样品进入色谱柱后,由于吸附剂对每个组分的吸附力不同,从而达到分离各组分的功效。气相色谱-嗅闻技术(GC-O)是将嗅觉和仪器检测结合起来的分析技术,将经过前处理的样品注入到连有气味检测仪的色谱柱中,通过 FID 或 MS 检测器检测样品的化学组成,获得样品的化学组成和气味特征信息。

实验通过 GC-MS 分析鉴定了德国春黄菊干花中的挥发性香气成分,并结合 GC-O 香气强度法研究了对春黄菊整体香气贡献较大的香气物质为(E)- $\beta$ -金合欢烯、乙酸和甜没药萹醇氧化物 B,确定了关键香气成分戊酸和癸酸乙酯,结论为春黄菊的应用提供理论依据,进一步提升春黄菊相关食品的生产应用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

春黄菊样品产地,安徽省宣城市杨柳镇;2-辛醇、乙醇、正构烷烃(C7~C30),Sigma-Aldrich 西格马奥德里奇(上海)贸易有限公司。

### 1.2 仪器与设备

GC7890-MS5973 气-质联用仪,美国 Agilent 公司;固相微萃取纤维涂层(50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS),美国 Supelco 公司;ODP-2 嗅闻仪,德国 Gerstel 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品准备

称取 1 g 包含春黄菊干花的花柄和花瓣的样品加入试剂瓶中,再用移液器吸取 100  $\mu\text{L}$  内标 2-辛醇(内标,40 mg/L)。

#### 1.3.2 顶空固相微萃取(HS-SPME)

将萃取头在 250  $^{\circ}\text{C}$  老化 20 min,以确保其在吸附之前没有残留物。将 1 g 春黄菊和 100  $\mu\text{L}$  2-辛醇(40 mg/L,内标)放于 20 mL 顶空瓶中。然后,将顶空瓶置于 50  $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴锅中。将萃取头置于样品的顶部空间吸附 30 min(距离样品表面上方约 1 cm),结束后,插入 GC-MS 进样口,解析 5 min,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分析。

#### 1.3.3 GC-MS 分析

GC 条件:DB-5 非极性色谱柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ );载气流速:2 mL/min;载气:氦气;升温程序:维持 6 min 的初始温度 40  $^{\circ}\text{C}$ ,以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 100  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 230  $^{\circ}\text{C}$ ,维持 20 min;进样口温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;进样方式:不分流。

MS 条件:电子轰击能量:70 eV;采用 EI 电离源;离子源温度:230  $^{\circ}\text{C}$ ;四极杆温度:150  $^{\circ}\text{C}$ ;接口温度:250  $^{\circ}\text{C}$ ;全扫描范围:30~350  $m/z$ 。

#### 1.3.4 GC-O

GC-O 在配备有嗅觉检测端口 Gerstel ODP 2 的 Agilent 7890 气相色谱(GC)上进行。GC 流出物在氢离子火焰检测器(FID)和嗅闻口之间以 1:1 的比例分开。载气(氢气)的流速为 2 mL/min。柱箱温度从 40  $^{\circ}\text{C}$ (6 min),3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 100  $^{\circ}\text{C}$ ,然后以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 230  $^{\circ}\text{C}$ (20 min),喷射器和 FID 温度分别设定在 250  $^{\circ}\text{C}$  和 280  $^{\circ}\text{C}$ 。潮湿空气以 50 mL/min 的速度进入嗅闻口,为专业的嗅闻小组成员提供舒适感。

由来自上海应用技术大学香料香精化妆品学部的 3 名的专业人员,感知并记录香气化合物的保留时间、香气强度以及香气描述。实验运用“时间强度法”以 0~10 分的十分制来评定香气强度:“0”表示无;“2”表示香气强度较弱;“4”表示香气强度弱;“5”表示香气强度中等;“7”表示香气强度强;“9”表示香气强度非常强。每人嗅闻 3 次,最后记录的香气强度采用嗅闻人员的平均值。

### 1.3.5 香气活力值 (OAV)

对各香气物质定量后, 根据参考文献<sup>[14]</sup>中的气味阈值, 计算 OAV, 见公式 (1)。

$$OAV = \frac{C}{OT} \quad (1)$$

式中:

$C$ ——香气化合物的浓度;

$OT$ ——香气阈值<sup>[15]</sup>。

利用 OAV 值评估挥发性化合物对春黄菊样品风味特征的重要性, 当  $OAV \geq 1$  时, 则该组分被认为对整体香气有重要贡献。

### 1.3.6 S 曲线法

利用 Origin 软件, 根据 S 曲线方程 (公式 2) 进行拟合。当嗅觉检测概率为 0.5 时, 对应的是待测组分的检测阈值<sup>[16-22]</sup>。二元混合物的理论检测概率使用 Feller 加合模型, 如香气化合物 A 和香气化合物组成的二元混合物, 混合后的理论检测概率根据 Feller 加合公式 (公式 3) 计算得到, 当实验阈值与理论阈值的比值  $R > 1$  时, 则表现出掩盖作用; 当  $R = 1$  时, 则为折中作用, 当  $I > R > 0.5$  时, 则为加成作用; 当  $R \leq 0.5$  时, 则为协同作用。

$$P = \frac{1}{1 + e^{-\frac{x-t}{D}}} \quad (2)$$

$$P(AB) = P(A) + P(B) - P(A) \times P(B) \quad (3)$$

式中:

$P$ ——嗅觉检测概率;

$t$ ——待测组分的嗅觉阈值;

$x$ ——待测组分的浓度对数值;

$P$ ——校正后的嗅觉检测概率;

$D$ ——每种待测组分的参数特征, 即函数的陡度。

$P(AB)$ ——检测混合物的理论嗅觉检测概率;

$P(A)$ ——香气化合物 A 的嗅觉检测概率;

$P(B)$ ——香气化合物 B 的嗅觉检测概率。

### 1.3.7 电子鼻

采用配备 MXT-5 (10 mm×0.18 mm×0.4 μm, 美国) MXT-1701 (10 mm×0.18 mm×0.4 μm, Restek, 美国) 色谱柱的 Alpha M.O.S HERACLES II 电子鼻 (AlphaMO, 法国) 直接将称量好的混合样品进行静态顶空分析。

### 1.3.8 感官分析

样品的评估使用九分制 (0=无, 9=极强)。首先, 小组成员收集春黄菊的描述性术语; 其次, 小组成员讨论不同的感官属性标准, 并选择了有关春黄菊的五种香韵描述词 (花香、青香、药香、木香和果香) 找到 10 名相关专业的研究生进行进一步的定量描述分析, 由实

验人员在旁记录结果并确定各个香韵的香气强度标准。

### 1.3.9 数据分析

采用 Microsoft Excel 2016 版本进行原始数据处理, Origin 2021 进行分析及作图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 春黄菊香气成分的定性定量分析

参照李爱萍等<sup>[23]</sup>的研究方法用气相-质谱仪对抗白菊花水的香气成分进行分析。对春黄菊进行了 GC-MS 与 GC-O 分析, 通过质谱、RI 值、香气特征对其进行了鉴定, 一共检测出 53 种挥发性香气成分, 其中酯类 13 种, 醛类 6 种, 醇类 8 种, 酸类 6 种, 酮类 2 种, 烯炔类 11 种, 其它类 7 种。表 1 为通过 GC-MS 与 GC-O 分析获得的香气化合物的浓度、香气特征。由表 1 可知, 主要香气化合物是 (E)-β-金合欢烯 (6.06 mg/L), 乙酸 (4.61 mg/L), 甜没药烯萜醇氧化物 B (1.12 mg/L) 和癸酸乙酯 (0.75 mg/L)。

香气化合物的含量不是评价其在样品中贡献的唯一标准, 往往还要参考它们的香气阈值。根据 Guth 获得的结果, OAV 大于 1 的香气化合物被认为有助于样品的香气。根据 HS-SPME-GC-MS 的定性、定量结果, 并用查找到的对应阈值计算其 OAV 值, 由表 2 可知, 计算出有 18 种香气化合物 OAV > 1.00, 其中酯类 8 种、酸类 6 种、醛类 2 种、醇类 1 种、醚类 1 种。8 种酯类化合物分别为癸酸乙酯、癸酸甲酯、苯甲酸甲酯、己酸乙酯、月桂酸乙酯、辛酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、壬酸乙酯, 酯类化合物虽然数量最多, 但是其浓度却占 12.00%, 是春黄菊中第三大种类的物质, 其中癸酸乙酯 OAV 值最大 (622.43), 表现为果香、脂蜡香、甜香; 6 种酸类化合物分别为戊酸、乙酸、己酸、异戊酸、2-甲基丁酸、丙酸, 值得注意的是, 酸类化合物虽然只有 6 种化合物, 但其浓度却占 29.77%, 是酯类化合物含量的两倍, 是春黄菊中第二大种类的物质, 其中戊酸 OAV 值最大 (1 096.01), 表现为酸臭味, 其他酸类的 OAV 值也都大于 5, 对春黄菊香气有很大贡献; 2 种醛类化合物分别为苯甲醛、壬醛, 它们主要贡献于青香、脂蜡香、花果香; 醇类化合物是桉叶油醇, 表现为药草香; 醚类化合物是玫瑰醚, 表现为花香。徐晓俞<sup>[24]</sup>等对抗白菊花水香气成分进行分析, 实验数据得到的酯类、烯炔类、酮类相对含量较高, 而本次实验中鉴定出酸类成分比较高, 推测可能是因为本次实验的研究对象是干花, 与空气接触时间较长。当然, 这些成分的共同作用构成了春黄菊干花的浓郁香气<sup>[25]</sup>。

戊酸、癸酸乙酯、乙酸的 OAV 在样品中大于 150, 因此被认为是春黄菊中主要的香气化合物, 其中戊酸

是样品中 OAV 值最高的香气化合物,对春黄菊的酸香有很大贡献。有 7 种化合物的 OAV 值在 10~150 之间,如癸酸甲酯、苯甲酸甲酯、己酸乙酯、己酸。它们主要贡献于果香、甜香、花香、酒香和酸香,可能促进春黄菊整体香气的和谐。比如钱海峰<sup>[26]</sup>实验中菊花样品的己酸乙酯含量略低于本实验,所以春黄菊样品的果香尤为突出;郭双<sup>[27]</sup>对四种菊花进行分析,其中所有样品的(E)- $\beta$ -金合欢烯均远低于本实验春黄菊

样品的含量,因(E)- $\beta$ -金合欢烯的香气描述为药草香、木香和甜香,所以本实验样品在药草香、木香和甜香中均有体现;其中苯甲酸甲酯含量为 0.06 mg/L,香气强度为 4.98,不被认为是重要的香气化合物,但是由于其极低的阈值,导致 OAV 值较高,对春黄菊的香气有很大贡献。本实验数据显示春黄菊样品中芳樟醇的含量略高于薛建<sup>[28]</sup>对野扇花的香气分析实验的数据,所以样品在花香的感官中非常明显。

表 1 春黄菊干花香气成分、含量及 OAV

Table 1 Aroma components, content and OAV of dried Chamomile

序号	分类	物质	RI	鉴定方法	质量浓度/ (mg/L)	文献阈值/ (mg/L) <sup>a</sup>	OAV	香气 强度 <sup>d</sup>	香气描述
1		乙酸乙酯	614	MS, RI, Aroma	0.49	3.60	<1	0.64	青香, 果香
2		2-甲基丁酸乙酯	846	MS, RI, Aroma	0.06	0.01	5.64	4.68	甜香, 青苹果果香
3		己酸乙酯	996	MS, RI, Aroma	0.10	0.00	33.73	7.93	甜香, 菠萝样果香
4		月桂酸乙酯	1 581	MS, RI, Aroma	0.03	0.00	16.56	5.87	甜香, 脂蜡香, 花香, 肥皂香
5		苯甲酸甲酯	1 106	MS, RI, Aroma	0.06	0.00	39.08	4.98	花香, 果香
6		辛酸甲酯	1 120	MS, RI, Aroma	0.02	0.20	<1	0.60	甜橙样果香, 药草香
7	酯类	壬酸乙酯	1 294	MS, RI, Aroma	0.04	0.01	3.66	3.57	玫瑰脂蜡气, 朗姆样香气, 热带水果香
8		癸酸甲酯	226.04	MS, RI, Aroma	0.29	0.00	67.67	7.83	油脂气, 花香, 果香, 酒香
9		苯甲酸乙酯	1 153.1	MS, RI, Aroma	0.04	0.05	<1	0.71	樟脑样香气
10		苯乙酸甲酯	1 177	MS, RI, Aroma	0.06	Unknown <sup>b</sup>		0.82	蜂蜜样香气, 花香
11		辛酸乙酯	1 193	MS, RI, Aroma	0.07	0.01	7.49	6.09	果香, 酒香
12		癸酸乙酯	1 391	MS, RI, Aroma	0.75	0.00	622.43	9.64	甜香, 脂蜡香, 果香, 白兰地香气
13		D-泛酰内酯	-	MS, RI, Aroma	0.04	2.20	<1	0.12	棉花糖样香气
14		苯乙醛	1 042	MS, RI, Aroma	0.02	0.20	<1	0.57	蜂蜜可可样香气
15		壬醛	1 107	MS, RI, Aroma	0.05	0.02	2.33	2.17	玫瑰样香气, 柑橘果香
16	醛类	糠醛	831	MS, RI, Aroma	0.02	0.25	<1	0.62	烘焙面包香
17		苯甲醛	970	MS, RI, Aroma	0.16	0.10	1.65	3.71	杏仁、樱桃样香气
18		癸醛	1 201	MS, RI, Aroma	0.03	0.06	<1	0.60	甜香, 脂蜡香, 柑橘果香, 花香
19		对茴香醛	1 252	MS, RI, Aroma	0.03	0.14	<1	0.51	甜香, 粉香, 花香、山楂果香、膏香
20		反式-橙花叔醇	1 539	MS, RI, Aroma	0.19	1.00	<1	0.79	花香, 青香, 柑橘果香, 木香, 脂蜡香
21		桉叶油醇	1 027	MS, RI, Aroma	0.30	0.09	3.30	4.15	樟脑样药草香
22		6-甲基-2-庚醇	-	MS, RI, Aroma	0.00	0.04	<1	0.37	柑橘果香, 脂蜡香
23	醇类	2,3-丁二醇	779	MS, RI, Aroma	0.08	Unknown <sup>b</sup>		0.96	果香, 奶香
24		芳樟醇	1 089	MS, RI, Aroma	0.02	6.00	<1	0.74	柑橘果香, 花香, 玫瑰木香, 青香
25		苯乙醇	1 114	MS, RI, Aroma	0.02	0.05	<1	2.57	玫瑰香
26		樟脑	1 142	MS, RI, Aroma	0.02	0.49	<1	0.40	樟脑样香气
27		桉油烯醇	1 577	MS, RI, Aroma	0.30	Unknown <sup>b</sup>		3.14	泥土样气息, 药草香, 果香
28		乙酸	606	MS, RI, Aroma	4.61	0.03	184.42	7.89	酸香
29		丙酸	710	MS, RI, Aroma	0.01	0.01	1.53	5.67	酸奶香
30	酸类	戊酸	926	MS, RI, Aroma	0.18	0.00	1 096.01	8.34	酸臭味
31		异戊酸	838	MS, RI, Aroma	0.20	0.01	14.57	5.55	酸奶酪样香气
32		2-甲基丁酸	843	MS, RI, Aroma	0.12	0.02	5.82	4.12	干酪样香气
33		己酸	1 022	MS, RI, Aroma	0.08	0.01	15.94	6.89	乳酪样香气

续表 1

序号	分类	物质	RI	鉴定方法	质量浓度/ (mg/L)	文献阈值/ (mg/L) <sup>a</sup>	OAV	香气 强度 <sup>d</sup>	香气描述
34	酮类	甲基庚烯酮	985.3	MS,RI,Aroma	0.06	0.30	<1	0.62	柠檬草、苹果样果香
35		仲辛酮	993	MS,RI,Aroma	0.04	0.23	<1	0.71	药草香
36		2-蒎烯	943	MS,RI,Aroma	0.03	0.10	<1	0.61	樟脑样香气
37		(+)-柠檬烯	-	MS,RI,Aroma	0.02	55.00	<1	0.28	甜香, 柑橘果香
38		$\gamma$ -松油烯	1 062	MS,RI,Aroma	0.03	7.90	<1	0.55	油脂气, 木香, 热带水果香, 药草香
39		蒎品油烯	1 086	MS,RI,Aroma	0.01	0.20	<1	0.48	木香, 甜香, 松树样香气, 柑橘果香
40		$\beta$ -榄香烯	1 393	MS,RI,Aroma	0.51	Unknown <sup>b</sup>		5.43	甜香
41	烯烃	石竹烯	1 428	MS,RI,Aroma	0.10	11.00	<1	0.40	蜜甜香, 木香, 辛香, 丁香样香气
42		(E)- $\beta$ -金合欢烯	1 447	MS,RI,Aroma	6.06	Unknown <sup>b</sup>		9.08	木香, 柑橘果香, 药草香, 甜香
43		去氢白菖烯	1 566	MS,RI,Aroma	0.13	Unknown <sup>b</sup>		1.76	药草香, 辛香
44		香树烯	1 461	MS,RI,Aroma	0.11	Unknown <sup>b</sup>		1.69	木香
45		( $\pm$ )- $\alpha$ -姜黄烯	1 475	MS,RI,Aroma	0.33	Unknown <sup>b</sup>		3.18	药草香, 辛香
46		$\delta$ -杜松烯	1 538	MS,RI,Aroma	0.10	Unknown <sup>b</sup>		1.61	百里香样药草香, 木香
47		2-乙酰基吡咯	1 060	MS,RI,Aroma	0.10	2.00	<1	3.17	面包样香气
48		玫瑰醚	1 108	MS,RI,Aroma	0.03	0.00	147.07	4.47	玫瑰、天竺葵样花香
49		乙缩醛二乙醇	726	MS,RI,Aroma	0.03	0.04	<1	0.61	坚果香, 蔬菜香
50	其他	4-甲基愈创木酚	1 207	MS,RI,Aroma	0.05	1.49	<1	0.34	丁香, 药草香
51		丁香酚	1 356	MS,RI,Aroma	0.05	0.20	<1	0.63	甜香, 辛香, 丁香样香气, 木香
52		甜没药烯蒎醇 氧化物 B	1 656	MS,RI	1.12	Unknown <sup>b</sup>		2.85	-
53		7-甲氧基香豆素	-	MS,RI,Aroma	0.02	0.04	<1	0.34	膏香, 糖果样甜香

注: RI 为 DB-5 色谱柱中保留指数; <sup>a</sup>TH Literature, 文献中的阈值<sup>[14]</sup>; <sup>b</sup>Unknown, 未知阈值; “-”为不存在; <sup>d</sup>通过 GC-O 评估香气强度。

## 2.2 感官描述性分析

实验中对春黄菊进行感官评价, 并对“花香”、“果香”、“甜香”、“青香”、“酸香”、“木香”和“药草香”7个香韵指标进行综合打分, 春黄菊的感官分析结果如表 2 和图 1 所示。香韵得分最高的是花香香韵, 其次是酸香、果香香韵, 青香强度较弱, 感官分析结果与春黄菊的香气特征是一致的。花香香韵可能与酯类、醚类和醇类香气物质有关, 酸香与酸类香气物质有关。

滕云<sup>[29]</sup>测得用无溶剂微波萃取法提取野菊花精油中的桉油烯醇同本实验测得的含量相差不多, 但本实验数据显示春黄菊样品中樟脑、石竹烯这些具有药草香、木香、青香香气的化合物比潘芸芸<sup>[30]</sup>等测定四种食用菊花中的含量都略低, 且其测得的四种食用菊花中所含有的主要相同成分 1,8-桉叶油素、 $\alpha$ -蒎烯等,

这些具有药草香青、香香气的化合物本实验都没有测得, 肖作兵<sup>[31]</sup>等对 7 个厂家的菊花精油中桉叶油醇测得数据也比本实验略高。故样品在药草香的感官中不是特别突出。

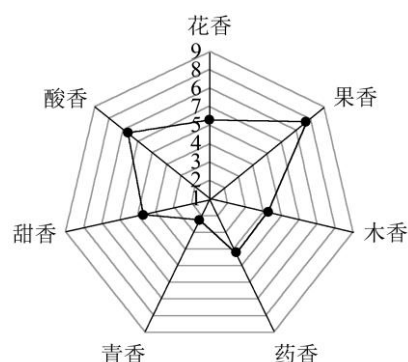


图 1 春黄菊的香气轮廓

Fig.1 The aroma profile of Chamomile

表 2 春黄菊干花感官分析结果

Table 2 Sensory analysis results of dried chamomile

	花香	果香	木香	药草香	青香	甜香	酸香
春黄菊	5.25 $\pm$ 0.20	7.75 $\pm$ 0.15	4.25 $\pm$ 0.15	4.25 $\pm$ 0.15	2.25 $\pm$ 0.43	4.75 $\pm$ 0.11	6.75 $\pm$ 0.15

除感官评价外,还对春黄菊干花样品进行了电子鼻分析,如图2所示,这两个图分别表示由两个不同极性的毛细管柱(包括MXT-5和MXT-1701)和两个FID检测到的香气化合物的轮廓。建立了春黄菊干花的风味指纹图谱,为今后的生产提供理论基础。

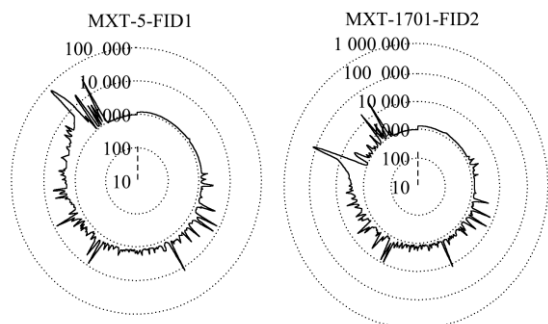


图2 春黄菊的电子鼻分析

Fig.2 Electronic nose analysis of Chamomile

### 2.3 S型曲线法

根据春黄菊香气成分中OAV和GC-O测定结果,并结合感官分析,选择己酸乙酯、苯甲酸甲酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯4种酯类香气化合物和乙酸、戊酸2种酸类香气化合物进行研究,采用S型曲线法探究不同结构香气成分之间的相互作用关系,总结春黄菊主要香韵的香气成分之间协同效应的关系。

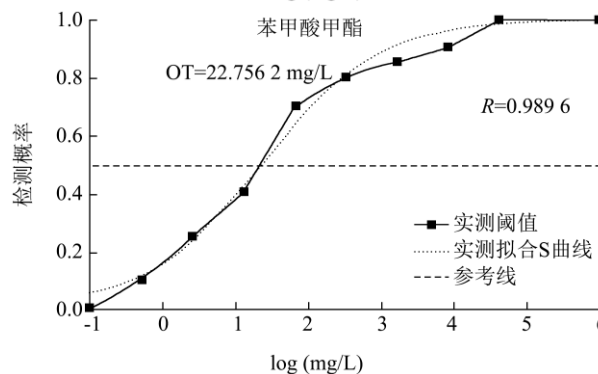
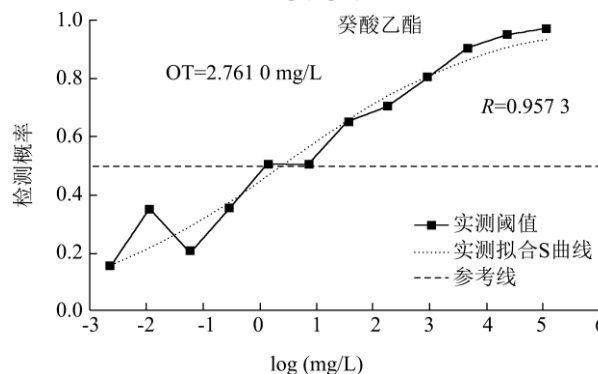
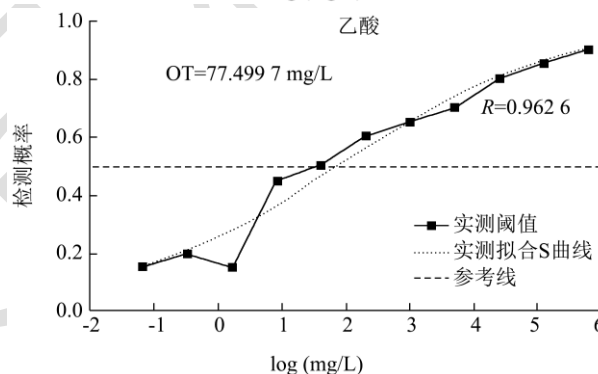
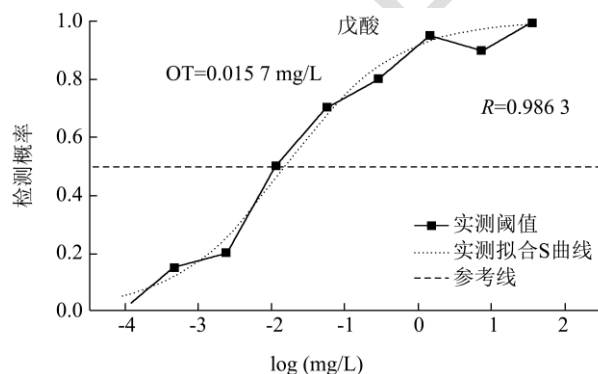
表3 酯类和酸类混合物理论阈值与实测阈值

Table 3 Theoretical and measured thresholds for mixtures of esters and acids

序号	香气物质	实测阈值/理论阈值	效果
1	己酸乙酯+乙酸	14.68	掩盖
2	苯甲酸甲酯+乙酸	14.22	掩盖
3	辛酸乙酯+乙酸	0.48	协同
4	癸酸乙酯+乙酸	0.97	加成
5	己酸乙酯+戊酸	2.14	掩盖
6	苯甲酸甲酯+戊酸	74.17	掩盖
7	辛酸乙酯+戊酸	3.78	掩盖
8	癸酸乙酯+戊酸	0.80	加成

为了更好地深入研究果香和酸香香气成分之间的相互作用关系,根据Feller添加模型将获得的数据与计算的理论值进行比较从而评估每个酯类物质对于混合物香气的影响。通过S曲线法确定酯类和酸类物质的香气阈值(结果见图3和表3)。如表3所示,己酸乙酯和苯甲酸甲酯的香气阈值为0.47和22.76 mg/L,辛酸乙酯和癸酸乙酯的香气阈值为71.90和2.53 mg/L,乙酸和戊酸的香气阈值为63.02和0.02 mg/L。且由表格中可以看出,拟合方程的回归系数都是大于0.90,说明S型曲线拟合效果好。

测定酯类和酸类混合物的阈值按照混合物中下气化合物在春黄菊中实际浓度比例混合。从表3中可以看出,酸香和果香香气成分组合时,原有香气物质的阈值都发生了改变,即两个香气物质混合后的实测阈值和理论阈值存在偏差,结果表明这些香气物质混合时,发生了相互作用。香气物质间的相互作用通过试验阈值与理论阈值的比值判定,该比值为R,R>1,表现为掩盖作用;R=1,无作用;0.5<R<1,加成作用;R≤0.5,协同作用<sup>[32]</sup>。



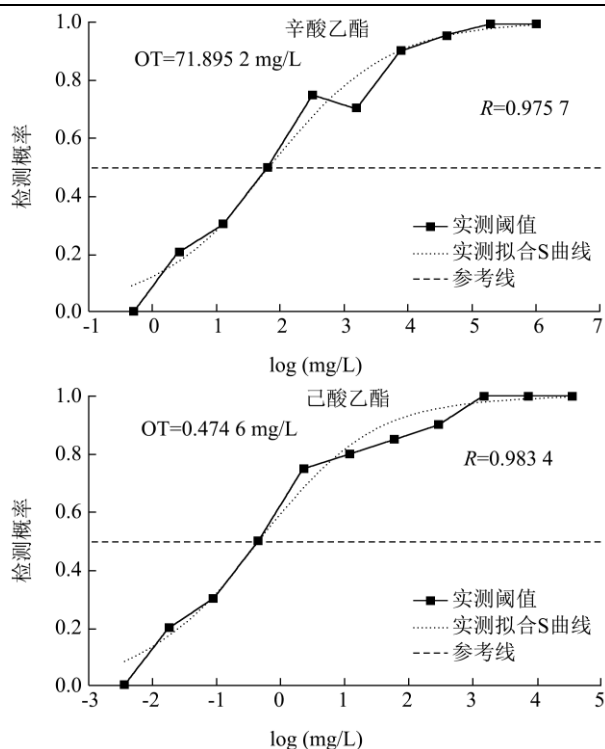
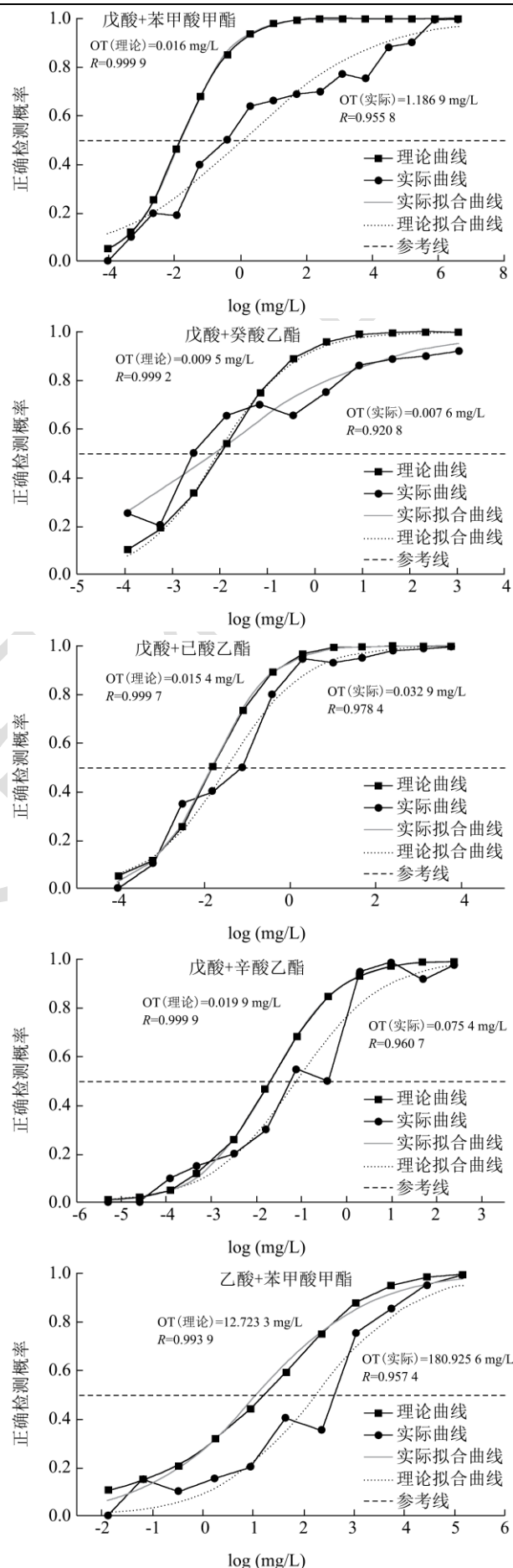


图3 2种酸类和4种酯类的阈值S曲线图

Fig.3 Threshold S-curves of two acids and four esters

从上面的研究内容可以看出，S型曲线法综合了香气成分的阈值、浓度等因素的相互作用，弥补了阈值法的局限性<sup>[33]</sup>。通过S曲线法和Feller添加模型得出的辛酸乙酯和乙酸混合物的实际香气阈值和理论香气阈值为71.8952和63.0202 mg/kg(见图3和表3)。辛酸乙酯和乙酸混合物的实际阈值与其理论阈值的比值为0.48。辛酸乙酯和乙酸有明显的协同作用。实验测试了关键酯类化合物和酸类化合物的八组二元混合物(图4和表3)。根据表3，八对二元混合物的实验检测概率，几乎占一半以上(62.5%)，低于Feller添加模型计算得出的理论值，由此得出这八对混合物具有掩盖效果。这些混合物是乙酸和苯甲酸甲酯，乙酸和己酸乙酯，戊酸和苯甲酸甲酯，戊酸和己酸乙酯，戊酸和辛酸乙酯。其中，朱建才<sup>[34]</sup>通过S型曲线法、OAV法、 $\sigma$ - $\tau$ 图法也发现乙酸和己酸乙酯有强烈的掩盖作用。此外，2对混合物的实验检测概率大于使用Feller添加模型计算的值，揭示了加成作用效果。这些混合物是乙酸和癸酸乙酯，戊酸和癸酸乙酯。由此可以看出，癸酸乙酯可能和酸香具有加成作用。因香气成分之间存在着复杂的协同、掩盖和加成等作用<sup>[35]</sup>，从S型曲线法的总体结果看出，果香和酸香的香气成分之间更容易表现出掩盖作用，这个结论与朱建才<sup>[34]</sup>通过S曲线、香韵主导性研究得到的结论相似，果香和酸香之间发生的掩盖作用也让春黄菊的酸香香气比较柔和，使得春黄菊整体香气丰富但又协调。



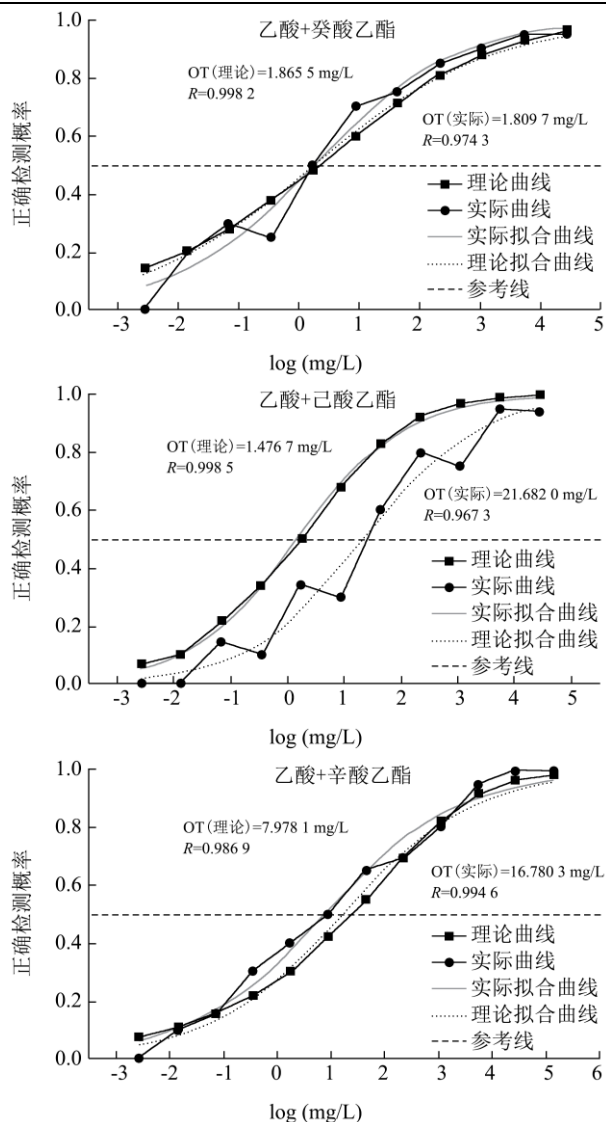


图4 S曲线法分析8组混合物质香气协同

Fig.4 S-curve method to analyze aroma synergy of 8 groups of mixed substances

### 3 结论

通过对春黄菊干花样品进行 GC-MS 与 GC-O 分析,共鉴定出 53 种挥发性物质,包括酯类(13 种)、萜烯类(11 种)、醇类(8 种)、醛类(6 种)、酸类(6 种)、酮类(2 种)和其他类(7 种),萜烯类香气物质是春黄菊样品挥发物中含量最大的化学组分(42.68%)。而通过 GC-O 和 OAV 实验得出,春黄菊样品的主要香气化合物是(E)- $\beta$ -金合欢烯(6.06 mg/L),乙酸(4.61 mg/L),甜没药烯萜醇氧化物 B(1.12 mg/L)和癸酸乙酯(0.75 mg/L)。根据 HS-SPME-GC-MS 的定性、定量结果发现, OAV>1.00 的香气化合物有 18 种,包括酯类(8 种)、酸类(6 种)、醛类(2 种)、醇类(1 种)和醚类(1 种)。

根据春黄菊香气成分中 GC-MS 和 GC-O 测定结

果,选择己酸乙酯、苯甲酸甲酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯 4 种酯类香气化合物和乙酸、戊酸 2 种酸类香气化合物进行研究,采用 S 曲线法评估了两类化合物之间的相互作用。结果表明,乙酸与苯甲酸甲酯和己酸乙酯发生掩盖作用,与辛酸乙酯发生协同作用,与癸酸乙酯发生加成作用;而戊酸除与癸酸乙酯发生加成作用外,与其他物质均发生掩盖作用。综上春黄菊在日常生活中可用于日化品、食品、酒类和烟草调香中<sup>[36]</sup>。

### 参考文献

- [1] 黄善松,董振山,杨龙彦,等.基于超临界萃取春黄菊油的挥发性成分分析研究[J].中国食品添加剂,2020,31(12):57-62
- [2] Silva F V, Dias F, Costa G, et al. Chamomile reveals to be a potent galactagogue: The unexpected effect [J]. The Journal of Maternal-Fetal & Neonatal Medicine, 2018, 31(1): 116-118
- [3] Batista A L, Lins R D, De Souza Coelho R, et al. Clinical efficacy analysis of the mouth rinsing with pomegranate and chamomile plant ex-tracts in the gingival bleeding reduction [J]. Complementary Therapies in Clinical Practice, 2013, 20(1): 93-98
- [4] Zhao J P, Khan S I, Wang M, et al. Octulosonic acid derivatives from Roman chamomile (*Chamaemelum nobile*) with activities against inflammation and metabolic disorder [J]. Journal of Natural Products, 2014, 77(3): 509-515
- [5] Kazemian H, Ghafourian S, Sadeghifard N, et al. *In vivo* antibacterial and wound healing activities of Roman chamomile (*Chamaemelum nobile*) [J]. Infect Disord Drug Targets, 2018, 18(1): 41-45
- [6] Kong Y Y, Wang T, Wang R, et al. Inhalation of Roman chamomile essential oil attenuates depressive-like behaviors in Wistar Kyoto rats [J]. Science China Life Sciences, 2017, 60(6): 647-655
- [7] Hans V M, Grover H S, Deswal H, et al. Antimicrobial efficacy of various essential oils at varying concentrations against periopathogen porphyromonasgingivalis [J]. Dentistry Section, 2016, 10(9): 16-19
- [8] Vahid Afagh H, Saadatmand S, Riahi H, et al. Effects of leached spent mushroom compost (LSMC) on the yield, essential oil composition and antioxidant compounds of German chamomile (*Matricaria inodora* L.) [J]. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2018, 21(6): 1436-1449
- [9] Salehi A, Gholamhoseini M, Ataei R, et al. Effects of zeolite, bio- and organic fertilizers application on German chamomile yield and essential oil composition [J]. Journal of Essential



- Oil Bearing Plants, 2018, 21(1): 116-130
- [10] 赵一帆,张东,杨立新,等.HS-SPME-GC-MS 测定洋甘菊不同部位挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2018,24(2): 69-73
- [11] 付春雪,武冬梅,王文强,等.不同产地罗马洋甘菊挥发油 GC-MS 分析[J].安徽农业科学,2018,46(21):172-174
- [12] 李斌,周围.MassWorksTM 与气相色谱-质谱联用分析洋甘菊精油成分[J].质谱学报,2011,32(4):241-245
- [13] 韩松林.新疆两种洋甘菊质量评价[D].乌鲁木齐:新疆医科大学,2013
- [14] Gemert L J V. Compilations of odour threshold values in air, water and other media [J]. Boelens Aroma Chemical Information Service, 2003, 2(2): 171-181
- [15] Cliff M, Stanich K, Trujillo J M, et al. Determination and prediction of odor thresholds for odor active volatiles in a neutral apple juice matrix [J]. Food Quality, 2011, 34(3): 177-186
- [16] Cometto-Muñiz J E, Cain W S, Abraham M H, et al. Concentration- detection functions for the odor of homologous n-acetate esters [J]. Physiology & Behavior, 2008, 95(5): 658-667.
- [17] Miyazawa T, Gallagher M, Preti G, Wise P M. The impact of subthreshold carboxylic acids on the odor intensity of suprathreshold flavor compounds [J]. Chemosensory Perception, 2008, 1(3): 163-167
- [18] J E C-M, Abraham M H. Olfactory detectability of homologous n-alkylbenzenes as reflected by concentration-detection functions in humans [J]. Neuroscience, 2009, 161(1): 236-248
- [19] Cometto-muñiz J E, Abraham M H. Olfactory psychometric functions for homologous 2-ketones [J]. Behavioural Brain Research, 2009, 201(1): 207-215
- [20] Miyazawa T, Gallagher M, Preti G, et al. Odor detection of mixtures of homologous carboxylic acids and coffee aroma compounds by humans [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57(21): 9895-9901
- [21] Miyazawa T, Gallagher M, Preti G, et al. Psychometric functions for ternary odor mixtures and their unmixed components [J]. Chemical Senses, 2009, 34(9): 753-761
- [22] Cometto-muñiz J E, Abraham M H. Odor detection by humans of lineal aliphatic aldehydes and helional as gauged by dose-response functions [J]. Chemical Senses, 2010, 35(4): 289-299
- [23] 李爱萍,徐晓俞,陈峥,等.不同加工工艺与收集时段对‘大马士革’玫瑰花水香气成分的影响[J].中国农业科学,2017,50(4):720-731
- [24] 徐晓俞,李爱萍,李程勋,等.杭白菊花水香气成分分析[J].热带农业科学,2019,39(4):81-87
- [25] 陈志星,杨敏,赵娅红,等.SPME-GC/MS 联合分析法测定食用菊花花朵挥发性成分研究[J].食品研究与开发,2020,41(17):161-165
- [26] 纪莹,钱海峰,周惠明.固相微萃取与气-质联用分析菊花曲奇饼干的香气成分[J].食品与生物技术学报,2005,24(3): 87-93
- [27] 郭双,刘华,罗昌,等.4 个芳香菊品种花、叶香气成分的 HS-SPME/GC-MS 分析[J].江苏农业科学,2020,48(24): 198-207
- [28] 薛建,敬洪霞,孙清,等.野扇花香气成分初步分析[J].贵州农业科学,2019,47(12):111-114
- [29] 滕云.无溶剂微波萃取法提取野菊花精油及化学成分分析[J].食品科技,2021,46(7):208-214
- [30] 潘芸芸,冉聪,刘琼,等.四种食用菊花主要成分分析[J].食品工业科技,2019,40(12):248-253
- [31] 肖作兵,范彬彬,牛云蔚,等.菊花精油中特征风味物质的分析[J].中国食品学报,2018,18(3):299-305
- [32] 牛云蔚,朱全,肖作兵.茅台酒香气组成及关键香气成分间的协同作用[J].中国食品学报,2021,21(10):215-226
- [33] 肖作兵,朱建才,牛云蔚,等.香气成分的协同作用研究进展[J].食品科学技术学报,2018,36(4):1-7
- [34] 朱建才.花果类香气成分协同作用研究[D].无锡:江南大学, 2019
- [35] 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
- [36] Vahid Afagh H, Saadatmand S, Riahi H, et al. Effects of leached spent mushroom compost (LSMC) on the yield, essential oil composition and antioxidant compounds of German chamomile (*Matricaria recutita* L.) [J]. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 2018, 21(6): 1436-1449