

孜然挥发性香气成分分析及感官评价

刘世君¹, 张若琳², 阚启鑫², 宋明月², 付娟¹, 陈晓丽^{1*}, 苏秋成¹

(1. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源与可再生能源研究开发重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广东广州 510640)(2. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642)

摘要: 孜然是一种呈现强烈的香甜、辛辣经典气味的香辛料。由于独特的气味特征, 其广泛应用于食品调味等方面。该研究从分子层面出发探究孜然的香气成分, 通过顶空固相微萃取技术和低温连续相变装置提取富集孜然香气物质、结合定量描述分析法、气相色谱-质谱联用仪和气相色谱嗅闻仪, 深入研究孜然的香气成分组成和特征香气成分, 揭示其独特的风味特征。研究结果表明孜然感官上呈现出明显的孜然风味和咸香风味, 通过 GC-MS 共检测有 99 种孜然挥发性成分物质, 其中以烯烃类成分含量最高。结合气相色谱嗅闻仪分析确定孜然中 18 种特征挥发性香气成分, 其中以 α -蒎烯的 OAV 值最大, 呈现出新鲜的樟脑、松脂气息; 其次 4-异丙基苯甲醛与对伞花烃为孜然风味的关键物质, 香气组成整体构成孜然的特征风味。

关键词: 孜然; 感官评价; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用仪; 气相色谱嗅闻仪; 香气物质

文章编号: 1673-9078(2024)11-358-369

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.11.1434

Volatile Aroma Composition Analysis and Sensory Evaluation of *Cuminum cyminum* L.

LIU Shijun¹, ZHANG Ruolin², KAN Qixin², SONG Mingyue², FU Juan¹, CHEN Xiaoli^{1*}, SU Qiucheng¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy and Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China) (2. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: *Cuminum cyminum* L. is a spice with a strong classic sweet and spicy flavor. Due to its unique odour characteristics, it is widely used in food flavouring and other applications. In this study, we investigated the aroma composition of *Cuminum cyminum* L. from the molecular level, and extracted and enriched the *Cuminum cyminum* L. aroma substances by headspace solid-phase microextraction and low-temperature continuous phase change device, combined with quantitative descriptive analysis, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) system, and gas chromatography (GC-MS) olfactometer, to investigate *Cuminum cyminum* L.'s aroma composition and characteristic aroma components, and reveal its unique flavour characteristics. The results showed that *Cuminum cyminum* L. exhibited significant *Cuminum cyminum* L. flavour and savoury flavour, and a total of 99 *Cuminum cyminum* L. volatile constituents were detected by

引文格式:

刘世君,张若琳,阚启鑫,等.孜然挥发性香气成分分析及感官评价[J].现代食品科技,2024,40(11):358-369.

LIU Shijun, ZHANG Ruolin, KAN Qixin, et al. Volatile aroma composition analysis and sensory evaluation of *Cuminum cyminum* L. [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(11): 358-369.

收稿日期: 2023-11-30

基金项目: 中国科学院技术支撑人才项目 (E329850301)

作者简介: 刘世君 (1990-), 男, 硕士, 实验师, 研究方向: 色谱、质谱等方面的仪器分析, E-mail: liusj@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 陈晓丽 (1978-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 核磁、分子光谱等方面的仪器技术研究和实验平台的搭建, E-mail: chenxl@ms.giec.ac.cn

GC-MS, among which the olefinic constituents had the highest content. The combined analysis with gas chromatography olfactometer, confirmed 18 characteristic volatile aroma components in *Cuminum cyminum* L., among which α -pinene had the largest OAV value, giving fresh camphor and turpentine aroma; followed by 4-isopropylbenzaldehyde and p-umbelliferol hydrocarbons as the key substances of *Cuminum cyminum* L. flavour, and the whole aroma composition constituted the characteristic flavour of *Cuminum cyminum* L..

Key words: *Cuminum cyminum* L.; sensory evaluation; headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatograph-mass spectrometer (GCMS); gas chromatograph olfactometry (GC-O); aroma substance

孜然是伞形科的一种, 又名小茴香, 一年或两年生草本植物, 果实细长, 两端狭窄, 长约 0.6 mm, 宽约 1.5 mm, 4~5 月开花, 6~7 月结果^[1-3]。“孜然”名称来自维吾尔语的音译, 因多在阿拉伯地区种植, 故又名阿拉伯茴香等。原产于地中海、中东和北非, 目前广泛分布在印度、北美、俄罗斯和中国, 其中印度是世界最大的孜然生产国^[4,5]。中国新疆、甘肃等地有悠久的种植历史。孜然种子具有强烈的特殊气味和带有甜、苦、辣, 是一种典型调味香料, 又是全球第二大调味品^[6], 人类使用孜然的文明史已经有两千多年。随着社会文明进步和人们生活水平的不断提高, 对食品的要求越来越高。孜然, 作为一种药食同源的食材, 以其卓越的药用价值, 成为了备受推崇的食品调味品^[7,8]。

孜然所具有的特殊风味、调味作用, 使其被广泛应用于食品调味等方面, 因此对孜然成分的研究具有重要意义^[6,9-11]。权美平^[12,13]综述了国内外孜然精油化学成分在不同孜然产地、品系及在不同提取工艺下的差异和研究概况。李大强等^[14]使用水蒸气蒸馏法提取了甘肃和新疆两地的孜然精油, 通过 GC-MS 检测并鉴定出甘肃孜然样品 27 个成分及新疆孜然样品 23 个成分, 其中新疆孜然精油中 2-萜烯-10-醛含量达到了 44.338%。郑福平等^[15]通过微波加热吹气吸附法萃取孜然精油, 通过 GC-MS 对所得孜然精油挥发性成分进行了分析, 检出 34 种物质, 总相对含量 95.14%, 主要成分为 4-异丙基苯甲醛 (27.05%)、4-异丙基苯甲醇 (25.14%)、 β -水芹烯 (13.34%)、 γ -松油烯 (12.45%)、对伞花烃 (12.27%) 等。刘心悦等^[16]基于低共熔溶剂法快速提取孜然精油, GC-MS 分析结果显示, 孜然精油的得率为 4.36%, 比水蒸气蒸馏法提高了 27.86%, 其主要成分 4-异丙基苯甲醛含量为 24.83%。买吐送·居买等^[17]构建了 20 批不同产地的孜然挥发油的 GC-MS 指纹图谱, 确定了 33 个共有峰, 相似度均 >0.961, 主要成分包括 4-异丙基苯甲醛、 γ -松

油烯-7-醛、 α -松油烯-7-醛、 γ -松油烯、*o*-伞花烃、桉烯、4-异丙基苯甲醇、3-*p*-孟烯-7-醛等, 其相对含量约占总含量的 99.7%。

总结发现, 前期文献报道对孜然的研究多集中在化学组成和生物活性上, 对于孜然香气成分组成的深入研究和分析较少, 而这些香气成分也可能在孜然的感官和功能特性中起关键作用^[18]。目前, 提取孜然香气物质的方法主要包括两种, 一种是通过顶空吸附, 另一种则是使用溶剂进行萃取^[19,20]。SPME 是一种集采样、萃取、浓缩和进样于一体的高效样品前处理技术, 被广泛应用于国内外, 具有灵敏快速, 操作简便等优点^[21,22]。本文将从分子层面出发, 利用 HS-SPME、GC-MS、GC-MS/O 对孜然进行感官评估和分析检测, 重点阐述其孜然香气成分的组成和特征香气成分, 揭示其独特的风味特征。

1 材料与方法

1.1 实验材料

由广东惠尔泰生物科技有限公司提供的新疆孜然种子作为实验材料, 保存在 4 °C 冰箱中冷藏。仲辛醇: 阿拉丁, 99.9%。

1.2 实验仪器

低温连续相变萃取装置, 广东省功能食品活性物重点实验室自主研发; 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; Agilent 6890A-5973B/ODP4 气质联用/嗅闻仪, 美国 Agilent 公司; CAR/PDMS/DVB, 50/30 μ m 固相微萃取萃取头, 美国 Supelco 公司; XPR10 电子天平, 瑞士 Mettler toledo 公司; FW80 中草药万能粉碎机, 浙江温岭市药材械厂; Hei-VAP Ultimate Contro 旋转蒸发仪, 德国 Heidolph 公司。

1.3 孜然感官评价

选用定量描述分析法, 在食品质量与安全专业

学生中, 挑选 5 名成员, 组成感官评价小组。为了确保评估结果准确, 请评估小组成员评估前 12 h 内不要吸烟, 饮酒和吃辛辣刺激性食物。为评估组成员提供孜然气味相关训练, 使他们认识孜然风味特性。确定孜然气味的描述词汇表为: 孜然味、香甜味、薄荷味、木质味、鲜花味、橘子味、泥土味、辛辣味、咸香味。感官评价小组成员统一按照十点标度对孜然精油进行评价, 其中文语义见表 1。

表 1 十点标度对应的中文语义

Table 1 The Chinese semantics corresponding to the ten-point standard degree

标度	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
语义	非常弱	很弱	较弱	稍弱	中等	稍强	较强	很强	非常强	特别强

1.4 孜然挥发性物质的GC-MS分析

1.4.1 前处理

将实验用孜然粒放入提式粉碎机粉碎, 密封于试剂瓶内, 储存于冰箱干燥备用。

1.4.2 孜然香气物质的提取

采用两种方式对孜然香气物质进行提取:

(1) HS-SPME: 取 40 mL 顶空瓶, 编号, 分别加入 1 g 粉碎的孜然种子, 加入 0.5 g 盐产生盐析作用, 再加入 1 μ L 仲辛醇内标, 压紧瓶盖。纤维萃取头在 GC-MS 进样口活化后插入顶空瓶萃取, 萃取温度 50 $^{\circ}$ C, 萃取 30 min。

(2) 低温连续相变法: 称取孜然粉末 140.0 g, 粉碎至一定粒度后装入低温连续相变萃取釜内密封并设置相关萃取参数, 实现低温连续相变萃取作业, 萃取时间 3 h, 萃取压力 0.5 MPa, 萃取温度 40 $^{\circ}$ C, 解析温度 50 $^{\circ}$ C, 泵流速 40 L/h。将萃取得到的孜然精油原油放入旋转蒸发器中 35 $^{\circ}$ C 旋蒸, 进行脱气, 得到孜然精油。

1.4.3 孜然香气物质的GC-MS分析条件

HS-SPME GC-MS 分析条件^[23]一: 色谱柱为 HP-5 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 载气为氦气, 柱流量为 1.0 mL/min。该程序的 GC 条件为: 进样口 280 $^{\circ}$ C, 柱温箱初始温度为 60 $^{\circ}$ C, 保持 5 min, 以 2 $^{\circ}$ C/min 的速率上升到 80 $^{\circ}$ C, 然后以 1 $^{\circ}$ C/min 的速率上升到 100 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 再以 20 $^{\circ}$ C/min 的速率上升到 290 $^{\circ}$ C, 保持 2 min。MS 条件为: 电离源为 EI; 电离能量: 70 eV; 离子源

温度 230 $^{\circ}$ C; 四极杆 150 $^{\circ}$ C; 扫描范围: 50~550 m/z 。

HS-SPME GC-MS 分析条件^[23]二: 色谱柱为 DB-WAX 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 载气为氦气, 柱流量为 1.0 mL/min。该程序的 GC 条件为: 进样口 250 $^{\circ}$ C, 柱温箱初始温度 40 $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 以 6 $^{\circ}$ C/min 的速率上升到 180 $^{\circ}$ C, 保持 5 min, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率上升到 210 $^{\circ}$ C。MS 条件为: 电离源为 EI; 电离能量: 70 eV; 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 四极杆 150 $^{\circ}$ C, 扫描范围: 50~550 m/z 。

低温连续相变 GC-MS 分析条件^[23]: 色谱柱为 DB-WAX 毛细管柱; 载气为氦气, 柱流量为 1.0 mL/min, 进样量 1.0 μ L。该程序的 GC 条件为: 进样口 240 $^{\circ}$ C, 柱温箱初始温度 40 $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 以 6 $^{\circ}$ C/min 的速率上升到 180 $^{\circ}$ C, 保持 5 min, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率上升到 210 $^{\circ}$ C。MS 条件为: 电离源为 EI; 电离能量: 70 eV; 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 四极杆 150 $^{\circ}$ C, 扫描范围: 50~550 m/z 。

1.5 孜然挥发性物质的GC-O/MS感官分析

色谱条件与 2.4.3 相同, 取经低温连续相变萃取的孜然精油 1 μ L 上 GC 检测, 得到样品中各化合物的保留时间, GC-O/MS 感官分析条件与 GCMS 分析条件保持一致。在 GC-O/MS 分析中, 嗅闻口与 MS 端的分流比例为 7:3, 嗅闻口温度为 260 $^{\circ}$ C^[24]。5 名成员分别对样品进行嗅闻描述, 记录每种气味的嗅闻时间, 并对所闻到的气味进行感官描述, 每个样品重复进行 5 次。

1.6 数据分析

定性: NIST 谱库检索, 采用 C₆~C₂₅ 正构烷烃保留指数 (Retention Index, RI) 为标准, 计算试验样品的实际保留指数, 并将其与质谱数据库中检索到的结果以及标准化合物进行比较, 结合 AMDIS 软件解卷积, 对所得化合物进行定性分析。

定量: 内标校准法; 采用 1 μ L 仲辛醇作为内标溶液, 用于计算被测组分的相对含量。

2 结果与讨论

2.1 孜然感观分析结果

通过采用定量描述分析法对孜然进行感官评价, 得出九个关键的孜然香气成分描述词 (表 2)。雷达图显示 (图 1), 在整个孜然样品中, 孜然呈现出浓郁的孜然味与咸香味, 这两种风味是该孜然中

最为显著的；其余得分比较高的风味是辛辣味与木质味，其余风味则比较平均，得分最低的是薄荷味。

表 2 孜然描述词及定义

Table 2 *Cuminum cyminum* L. descriptors and definitions

描述词	定义
孜然味	孜然芹属类植物的一种特殊香味。
木质味	类似木材、树皮、树脂和葵花籽壳的气味。
花香味	由新鲜花朵散发的香味
咸香味	类似盐香、椒盐等的气味
薄荷味	薄荷类植物散发的清香、清凉味
香甜味	由如糖类产生的香甜气味
橘子味	由柑橘、橘子散发的橙子风味
泥土味	潮湿的土壤散发的湿的、霉的气味，类似于尘土味、灰尘味。

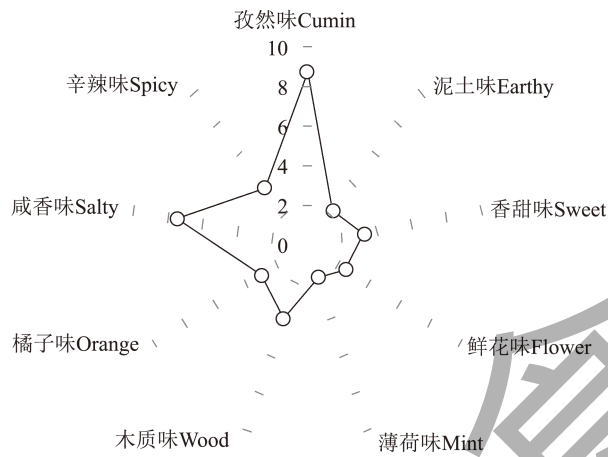


图 1 孜然感官香气评分图

Fig.1 *Cuminum cyminum* L. sensory aroma score map

2.2 孜然挥发性物质的GC-MS分析结果

同前期文献报道检测出 27^[14]、32^[15]、34^[16]、33^[17]个峰相比，本研究共有 99 种孜然挥发性物质被检测出来，其中烯烃、醇类、醛类、酮类、酯类、酚类、烷烃类、呋喃类、酸类和其他类，详见表 3。在孜然的挥发性成分物质组成中，烯烃类和醛类物质占据了最为显著的地位，其中相对含量最高的物质是 1,4-对-孟二烯-7-醛。相对含量在 1% 以上的物质有 10 种，分别为 1,4-对-孟二烯-7-醛 (18.62%)、 β -蒎烯 (18.0%)、 β -侧柏烯 (16.92%)、4-异丙基苯甲醛 (14.40%)、 γ -萜品烯 (8.05%)、 γ -松油烯 (6.11%)、对伞花烃 (3.47%)、 α -蒎烯 (3.35%)、1,3-环辛二烯, 5-溴- (1.90%)、桉烯 (1.32%)。该结果与前期文献报道的孜然精油主要成分含量分布有一定的差异，主要体现在 β -蒎烯及 β -侧柏烯含量较高，前期文献中含量最高的成分

多数为 4-异丙基苯甲醛，也有 1,4-对-孟二烯-7-醛含量最高的报道^[12,13]。推测产生这些差异的原因可能是孜然产地及其挥发性物质提取方式的不同，但在孜然挥发性成分的所有研究中，4-异丙基苯甲醛均是含量前五的主要化合物，其对孜然风味具有突出贡献。此外，孜然的主要生物活性化合物包括 4-异丙基苯甲醛、 β -月桂烯、 α -和 β -蒎烯等，这些挥发性物质可能是孜然具有众多药理活性的原因^[25,26]。

2.2.1 HS-SPME GC-MS使用HP-5柱的测试结果

通过顶空吸附萃取法，在 HP-5 色谱柱上对孜然挥发性经过定性定量分析 (见图 2)，孜然中检测出了 40 种具有挥发性的化学成分，分为烯烃类 (25 种)、醇类 (5 种)、醛类 (4 种)、酮类 (4 种) 与其他类 (1 种)。其中烯烃类成分占据了最高比例，达到了 63%，而醇类物质、醛类物质和酮类物质则分别占据了 13%、10% 和 10%。

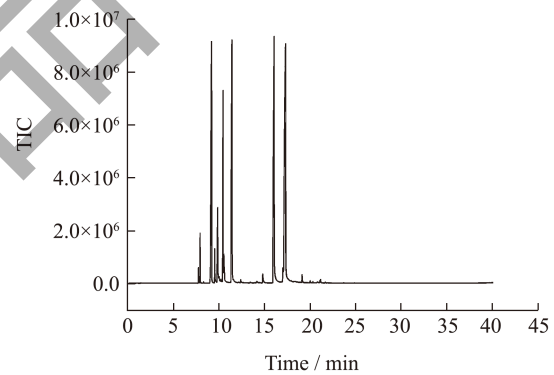


图 2 HS-SPME GCMS 使用 HP-5 总离子流图

Fig.2 HS-SPME GCMS total ion current using HP-5 column

烯类物质以 β -蒎烯、 γ -松油烯、对伞花烃、 α -蒎烯、4-萜烯、伪柠檬烯为主，这些物质的含量均在 100 $\mu\text{g/g}$ 以上。5 种醇类物质分别是 (4-异丙基-1,4-环己二烯-1-基) 甲醇、桉叶油醇、4-萜烯醇、胡萝卜醇、松香芹醇，这些物质含量均不高，低于 100 $\mu\text{g/g}$ 。4 种醛类物质为 1,4-对-孟二烯-7-醛、4-异丙基苯甲醛、4-异丙基环己-1,3-二烯甲醛、3-萜烯-10-醛，其中 1,4-对-孟二烯-7-醛含量最高，达到 4 881.11 $\mu\text{g/g}$ ，其次是 4-异丙基苯甲醛，含量达到 3 774.82 $\mu\text{g/g}$ 。4 种酮类物质分别为胡薄荷酮、1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基) 乙酮、2-环己烯-1-酮, 4-(1-甲基乙基)-、松香芹酮，这些物质含量均低于 100 $\mu\text{g/g}$ 。

表 3 孜然中挥发性香气成分鉴定

Table 3 Identification of volatile aroma components in *Cuminum cyminum* L.

序号	DB-WAX		HP-5		英文名称	中文名	分子式	含量/($\mu\text{g/g}$)	类型	定性方式
	RT	RI	RT	RI						
1	9.15	1 012	—	—	Bornylene	2- 莰烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	3.15 ± 1.07	烯烃	RI, NIST
2	—	—	7.89	926	α -Thujene	α - 侧柏烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	72.15 ± 10.66	烯烃	RI, NIST
3	9.20	1 014	—	—	unknown1	—	—	7.45 ± 3.45	其它	RI, NIST
4	9.25	1 016	8.04	932	α -Pinene	α - 蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	877.73 ± 285.78	烯烃	RI, NIST
5	10.12	1 050	—	—	Fenchene	小茴香烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	15.98 ± 7.96	烯烃	RI, NIST
6	10.33	1 058	8.42	946	Camphene	莰烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	48.94 ± 23.56	烯烃	RI, NIST
7	—	—	10.57	1 028	<i>o</i> -Cymene	对伞花烃	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	908.34 ± 101.73	烯烃	RI, NIST
8	—	—	10.65	1 031	Pseudolimonene	伪柠檬烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	114.42 ± 11.17	烯烃	RI, NIST
9	—	—	10.68	1 032	Eucalyptol	桉叶油醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	62.40 ± 4.43	醇类	RI, NIST
10	—	—	11.54	1 065	γ -Terpinene	γ - 松油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$1 601.82 \pm 163.47$	烯烃	RI, NIST
11	11.59	1 107	9.37	982	β -Pinene	β - 蒎烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$4 720.75 \pm 1 367.09$	烯烃	RI, NIST
12	11.74	1 113	—	—	Sabinene	桉烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	344.94 ± 72.9	烯烃	RI, NIST
13	12.19	1 130	—	—	Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethyl)-(R)-	对薄荷烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	32.4 ± 9.46	烯烃	RI, NIST
14	12.42	1 139	—	—	3-Carene	3- 萜烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	9.17 ± 2.75	烯烃	RI, NIST
15	12.53	1 143	—	—	1,3-Cyclooctadiene,5-bromo-	1,3- 环辛二烯,5- 溴-	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}$	497.02 ± 149.73	其它	RI, NIST
16	12.74	1 151	9.61	991	β -Myrcene	β - 月桂烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	77.21 ± 28.5	烯烃	RI, NIST
17	12.87	1 156	—	—	α -Phellandrene	α - 水芹烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	110.99 ± 49.7	烯烃	RI, NIST
18	13.21	1 169	10.29	1 017	(+)-4-Carene	4- 萜烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	238.58 ± 89.1	烯烃	RI, NIST
19	—	—	13.44	1 140	Pinocarveol	松香芹醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	6.03 ± 0.63	醇类	RI, NIST
20	—	—	13.62	1 147	Cyclohexene,3-methyl-6-(1-methylethyl)-(3R-trans)-	(IR)-(+)- 反式 - 异柠檬烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.44 ± 0.03	烯烃	RI, NIST
21	—	—	14.02	1 163	Pinocarvone	松香芹酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	2.63 ± 0.31	酮类	RI, NIST
22	13.71	1 188	—	—	Limonene	柠檬烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	234.50 ± 73.23	烯烃	RI, NIST
23	13.97	1 198	—	—	β -Thujene	β - 侧柏烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$4 433.67 \pm 1 288.06$	烯烃	RI, NIST
24	—	—	14.36	1 177	3,6-Octadienal,3,7-dimethyl-	3,6- 辛二烯醛, 3,7- 二甲基	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	$0.630 7 \pm 0.03$	烯烃	RI, NIST
25	15.07	1 242	—	—	γ -Terpinene	γ - 萜品烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$2 108.81 \pm 626.51$	烯烃	RI, NIST
26	15.54	1 261	—	—	m-Cymene	P- 伞花烃	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	5.67 ± 1.94	烯烃	RI, NIST

续表 3

序号	DB-WAX		HP-5		英文名称	中文名	分子式	含量(μg/g)	类型	定性方式
	RT	RI	RT	RI						
27	15.64	1 265	—	—	Cyclohexene,3-methyl-6-(1-methylethylidene)-	异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	35.15 ± 3.81	烯烃	RI, NIST
28	15.71	1 268	—	—	2-Octanone	仲辛酮	C ₈ H ₁₆ O	51.15 ± 23.14	酮类	RI, NIST
29	15.79	1 271	12.16	1 089	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	萜品油烯	C ₁₀ H ₁₆	2.33 ± 0.69	烯烃	RI, NIST
30	—	—	17.02	1 289	4-Isopropylcyclohexa-1,3-dienecarbaldehyde	4-异丙基环己-1,3-二烯甲醛	C ₁₀ H ₁₄ O	9.25 ± 11.67	醛类	RI, NIST
31	18.42	1 382	—	—	2,6-Dimethyl-2-trans-6-octadiene	2,6-二甲基-2-反式-6-辛二烯	C ₁₀ H ₁₈	2.47 ± 0.46	烯烃	RI, NIST
32	18.76	1 397	9.95	1 004	2-Octanol	仲辛醇	C ₈ H ₁₈ O	819.00 ± 0.00	内标	RI, NIST
33	—	—	19.02	1 379	3-Carene-10-al	3-萜烯-10-醛	C ₁₀ H ₁₄ O	1.46 ± 0.17	醛类	RI, NIST
34	19.03	1 409	—	—	Acetic acid	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	25.95 ± 3.89	酸类	RI, NIST
35	—	—	19.18	1 386	β-Gurjenerene	β-古芸烯	C ₁₅ H ₂₄	6.33 ± 0.54	烯烃	RI, NIST
36	19.27	1 420	—	—	Benzene,1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)苯	C ₁₀ H ₁₂	10.66 ± 3.71	烷烃	RI, NIST
37	19.40	1 426	—	—	1,3,8-p-Menthatriene	1,3,8-对薄荷三烯	C ₁₀ H ₁₄	4.26 ± 1.22	烯烃	RI, NIST
38	19.60	1 435	—	—	3-Furaldehyde	3-糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	7.56 ± 2.47	醛类	RI, NIST
39	19.81	1 445	—	—	trans-Sabinene hydrate	反式水合桉烯	C ₁₀ H ₁₈ O	10.09 ± 0.6	烯烃	RI, NIST
40	—	—	20.09	1 429	α-Cedrene	α-柏木烯	C ₁₅ H ₂₄	2.68 ± 0.24	烯烃	RI, NIST
41	20.47	1 475	—	—	Farnesol	金合欢醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1.37 ± 0.15	醇类	RI, NIST
42	20.55	1 479	—	—	α-Campholenal	龙脑烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	1.73 ± 0.62	醛类	RI, NIST
43	—	—	20.70	1 458	(E)-β-Farnesene	β-金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	14.11 ± 2.93	烯烃	RI, NIST
44	20.86	1 493	19.11	1 383	3-Isopropyl-6,8a-dimethyl-1,2,4,5,8,8a-hexahydroazulene	胡萝卜-4,8-二烯	C ₁₅ H ₂₄	65.78 ± 19.98	烯烃	RI, NIST
45	20.99	1 499	14.14	1 168	Ethانونe, 1-(1,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-	1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮	C ₁₀ H ₁₆ O	14.25 ± 2.81	酮类	RI, NIST
46	21.07	1 503	—	—	1-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 4-(1-methylethyl)-	水茴香醛	C ₁₀ H ₁₆ O	28.33 ± 7.28	醛类	RI, NIST
47	—	—	21.11	1 478	1-Methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl)cyclohexa-1,3-diene	γ-姜黄烯	C ₁₅ H ₂₄	16.02 ± 2.84	烯烃	RI, NIST
48	—	—	21.63	1 503	(1S,2E,6E,10R)-3,7,11,11-Tetramethylbicyclo[8.1.0]undeca-2,6-diene	二环大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	3.10 ± 0.52	烯烃	RI, NIST
49	—	—	21.67	1 505	δ-Guaiene	α-布藜烯	C ₁₅ H ₂₄	1.88 ± 0.57	烯烃	RI, NIST
50	21.38	1 518	—	—	Linalool	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	9.77 ± 3.23	醇类	RI, NIST
51	21.63	1 530	12.40	1 098	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, cis-	顺式柠檬烯水合物	C ₁₀ H ₁₈ O	29.74 ± 4.04	烯烃	RI, NIST
52	21.73	1 535	—	—	unknown2	—	—	1.89 ± 0.59	其它	RI, NIST

续表 3

序号	DB-WAX		HP-5		英文名称	中文名	分子式	含量/($\mu\text{g/g}$)	类型	定性方式
	RT	RI	RT	RI						
53	21.98	1 547	—	—	Spiro[bicyclo[3.1.1]heptane-2,2'-oxirane], 6,6-dimethyl-	β -环氧蒎烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	2.68 ± 0.64	烷烃	RI, NIST
54	22.26	1 561	14.79	1 194	2-Isopropylidene-5-methylcyclohexanone	胡薄荷酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	89.66 ± 32.04	酮类	RI, NIST
55	22.49	1 572	—	—	Acetic acid, 1,7,7-trimethyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl ester	乙酸 1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-2-基酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	15.62 ± 4.55	酯类	RI, NIST
56	22.55	1 575	—	—	L- β -Pinene	L- β -蒎烯	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	3.68 ± 0.95	烯烃	RI, NIST
57	22.72	1 583	20.28	1 438	trans- α -Bergamotene	反- α -香柠檬烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	19.2 ± 4.76	烯烃	RI, NIST
58	22.80	1 587	14.41	1 179	Terpinen-4-ol	4-萜烯醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	12.9 ± 4.68	醇类	RI, NIST
59	22.96	1 595	—	—	unknown3	—	—	2.14 ± 1.68	其它	RI, NIST
60	23.12	1 603	19.99	1 424	Caryophyllene	1-石竹烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	21.66 ± 5.28	烯烃	RI, NIST
61	23.26	1 610	—	—	3,5,5,9-Tetramethyl-4a,5,6,7,8,9-hexahydro-2H-benzol[7]annulene	喜马拉雅-1,4-二烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	10.85 ± 2.61	烯烃	RI, NIST
62	—	—	23.33	1 589	unknown4	—	—	4.263 ± 5.26	其它	RI, NIST
63	23.51	1 623	—	—	Myrtenal	桃金娘烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	6.63 ± 1.79	醛类	RI, NIST
64	23.81	1 638	—	—	Fumaric acid, hexyl myrtenyl ester	富马酸己基月桂酯	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$	5.14 ± 1.61	酯类	RI, NIST
65	23.91	1 643	—	—	trans-Pinocarveol	反式- β -松香芹醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	12.41 ± 3.24	醇类	RI, NIST
66	24.16	1 656	—	—	trans- β -Bergamotene	反式- β -佛手柑烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	49.63 ± 12.63	烯烃	RI, NIST
67	24.30	1 663	20.82	1 464	2-Cyclohexen-1-one, 4-(1-methylethyl)-	2-环己烯-1-酮, 4-(1-甲基乙基)-	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	15.2 ± 1.34	酮类	RI, NIST
68	24.51	1 674	—	—	Germacrene D	大根香叶烯 D	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	6.03 ± 1.42	烯烃	RI, NIST
69	24.59	1 678	—	—	α -Terpineol	α -松油醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	18.63 ± 6.31	醇类	RI, NIST
70	25.04	1 701	21.11	1 478	γ -Curcumene	γ -姜黄烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	36.3 ± 9.48	烯烃	RI, NIST
71	25.13	1 706	20.82	1 464	Bicyclo[4.4.0]dec-1-ene, 2-isopropyl-5-methyl-9-methylene-	双环[4.4.0]癸-1-烯, 2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	19.72 ± 5.01	烯烃	RI, NIST
72	25.41	1 721	—	—	cis-Carveol	反式-香芹醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	13.25 ± 4.89	醇类	RI, NIST
73	25.53	1 727	21.89	1 516	β -Bisabolene	β -红没药烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	8.95 ± 2.61	烯烃	RI, NIST
74	25.60	1 731	—	—	unknown5	—	—	2.48 ± 1.09	其它	RI, NIST
75	25.72	1 737	—	—	α -Terpinene	α -蒎品烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	2.27 ± 1.34	烯烃	RI, NIST
76	25.77	1 740	—	—	Benzene, 1,3-diethyl-5-methyl-	3,5-二乙基甲苯	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$	2.33 ± 0.67	烷烃	RI, NIST
77	25.90	1 747	—	—	Isodaucene	异胡萝卜烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	11.13 ± 3.34	烯烃	RI, NIST
78	26.13	1 759	—	—	(Z)- γ -Bisabolene	(Z)- γ -红没药烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$	2.2 ± 1.14	烯烃	RI, NIST

续表 3

序号	DB-WAX		HP-5		英文名称	中文名	分子式	含量(μg/g)	类型	定性方式
	RT	RI	RT	RI						
79	26.20	1 763	—	—	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	C ₈ H ₈ O ₃	9.13 ± 2.85	酯类	RI, NIST
80	26.49	1 778	16.15	1 252	Benzaldehyde, 4-(1-methylethyl)-	4-异丙基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O	3 774.82 ± 1 214.28	醛类	RI, NIST
81	26.60	1 784	—	—	Propanal, 2-methyl-3-phenyl-	2-甲基-3-苯基丙醛	C ₁₀ H ₁₂ O	15.76 ± 5.53	醛类	RI, NIST
82	26.96	1 803	17.34	1 303	1,4-p-men-thadien-7-al	1,4-对-孟二烯-7-醛	C ₁₀ H ₁₄ O	4 881.11 ± 1 497.36	醛类	RI, NIST
83	27.10	1 810	—	—	Anethole	茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	14.2 ± 5.56	其它	RI, NIST
84	27.37	1 823	—	—	Benzaldehyde, 3-ethyl-	3-乙基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	2.33 ± 0.67	醛类	RI, NIST
85	27.45	1 827	—	—	Dodecanoic acid, ethyl ester	月桂酸乙酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	2.32 ± 0.43	酯类	RI, NIST
86	27.94	1 851	—	—	Benzyl alcohol	苯甲醇	C ₇ H ₈ O	9.75 ± 2.98	醇类	RI, NIST
87	28.17	1 862	—	—	unknown6	—	—	10.69 ± 3.33	其它	RI, NIST
88	29.22	1 911	—	—	Phenol,2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	2-(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯酚	C ₁₁ H ₁₆ O	2.34 ± 0.83	酚类	RI, NIST
89	29.35	1 916	—	—	2-Propenal,2-methyl-3-phenyl-	α-甲基肉桂醛	C ₁₀ H ₁₀ O	4.06 ± 1.2	醛类	RI, NIST
90	29.62	1 927	—	—	1-Butanone,1-(2-furanyl)-	2-丁酰呋喃	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.72 ± 0.34	呋喃类	RI, NIST
91	30.35	1 956	—	—	Benzaldehyde,3,4-dimethoxy-	蔡芦醛	C ₉ H ₁₀ O ₃	8.09 ± 1.43	醛类	RI, NIST
92	30.65	1 968	—	—	Phenol	苯酚	C ₆ H ₆ O	7.94 ± 2.03	酚类	RI, NIST
93	31.45	2 000	—	—	p-Hydroxyphenyl methyl carbinol	对羟基苯基甲醇	C ₈ H ₁₀ O ₂	2.67 ± 0.34	醇类	RI, NIST
94	31.54	2 004	—	—	Phenol,4-ethyl-2-methoxy-	4-乙基-2-甲氧基苯酚	C ₉ H ₁₂ O ₂	4.81 ± 2.55	酚类	RI, NIST
95	31.90	2 019	23.60	1 603	Carotol	胡萝卜醇	C ₁₃ H ₂₆ O	8.8 ± 2.61	醇类	RI, NIST
96	32.49	2 044	18.14	1 339	1,4-Cyclohexadiene-1-methanol,4-(1-methylethyl)-	(4-异丙基-1,4-环己二烯-1-基) 甲醇	C ₁₀ H ₁₆ O	74.81 ± 18.75	醇类	RI, NIST
97	32.78	2 056	—	—	Diethyl Phthalate	邻苯二甲酸二乙酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	3.5 ± 1.81	酯类	RI, NIST
98	33.07	2 068	—	—	Cyclohexanone,2-ethyl-	2-乙基环己酮	C ₈ H ₁₄ O	2.7 ± 0.78	酮类	RI, NIST
99	33.47	2 085	—	—	p-Cymen-7-ol	对异丙基苯甲醇	C ₁₀ H ₁₄ O	66.49 ± 44.13	醇类	RI, NIST
100	33.66	2 093	—	—	unknown7	—	—	12.66 ± 4.55	其它	RI, NIST

40种挥发性化学成分中有6种物质的相对含量超过了1%，分别为1,4-对-孟二烯-7-醛(18.62%)、 β -蒎烯(18.01%)、4-异丙基苯甲醛(14.40%)、 γ -松油烯(6.11%)、对伞花烃(3.47%)、 α -蒎烯(3.35%)。

2.2.2 HS-SPME GC-MS使用DB-WAX柱的测试结果

通过顶空吸附萃取法，在DB-WAX色谱柱上对孜然挥发性经过定性定量分析(见图3)，孜然中检测出了82种具有挥发性的化学成分，分为烯烃、醇类、醛类、酮类、酯类、烷烃类、呋喃类、酸类、酚、苯和其他八大类。其中烯烃类占比最高，达到41%，13%为醇类化合物，12%为醛类化合物，6%为酮类化合物，6%为酯类化合物，4%为烷烃化合物，酚类物质占3%，酚类物质占4%，酸类物质占1%，其余类占10%。

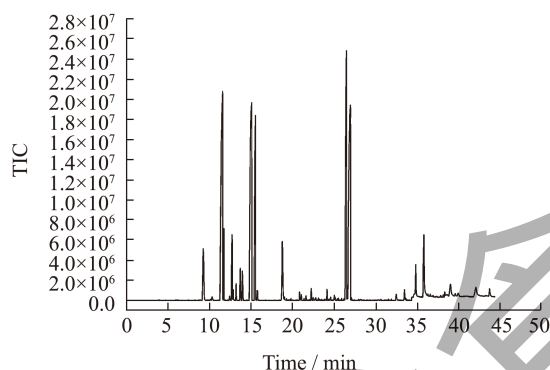


图3 HS-SPME GCMS 使用 DB-WAX 总离子流图

Fig.3 HS-SPME GCMS total ion current using DB-WAX column

烯类物质以 β -蒎烯、 β -侧柏烯、 γ -蒎品烯、 α -蒎烯、桉烯、D-柠檬烯、4-萜烯、 α -水芹烯为主，这些物质的含量均大于100 $\mu\text{g/g}$ 。11种醇类物质分别为(4-异丙基-1,4-环己二烯-1-基)甲醇、对异丙基苯甲醇、 α -松油醇、反式-香芹醇、4-萜烯醇、反式-松香芹醇、芳樟醇、苯甲醇、对羟苯基甲基甲醇、胡萝卜醇、合欢醇，醇类物质含量均不到100 $\mu\text{g/g}$ 。10种醛类物质分别是4-异丙基苯甲醛、1,4-对-薄荷二烯-7-醛、水茴香醛、2-甲基-3-苯基丙醛、藜芦醛、3-糠醛、桃金娘烯醛、 α -甲基肉桂醛、龙脑烯醛、3-乙基苯甲醛，其中1,4-对-孟二烯-7-醛含量最高，达到4881.11 $\mu\text{g/g}$ ，其次为4-异丙基苯甲醛，含量达到3774.82 $\mu\text{g/g}$ 。5种酮类物质包括有仲辛酮、胡薄荷酮、2-环己烯-1-酮、4-(1-

甲基乙基)-、1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮、2-乙基环己酮，含量不高。5种酯类物质含量皆较低，分别为乙酸1,7,7-三甲基双环[2.2.1]庚-2-基酯、富马酸己基月桂酯、水杨酸甲酯、邻苯二甲酸二乙酯与月桂酸乙酯，含量较低。1种酸类物质为乙酸。3种酚类物质为2-(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯酚、苯酚与4-乙基-2-甲氧基苯酚。3种烷烃类物质为1-甲基-4-(1-甲基乙基)苯、 β -环氧蒎烷与3,5-二乙基甲苯。一种呋喃类物质为2-丁酰呋喃。

82种具有挥发性的化学成分中有8种相对含量大于1%，分别为1,4-对-孟二烯-7-醛(18.62%)、 β -蒎烯(18.01%)、 β -侧柏烯(16.92%)、4-异丙基苯甲醛(14.40%)、 γ -蒎品烯(8.05%)、 α -蒎烯(3.35%)、1,3-环辛二烯，5-溴-(1.90%)、桉烯(1.32%)。

2.2.3 低温连续相变GC-MS使用DB-WAX测试结果

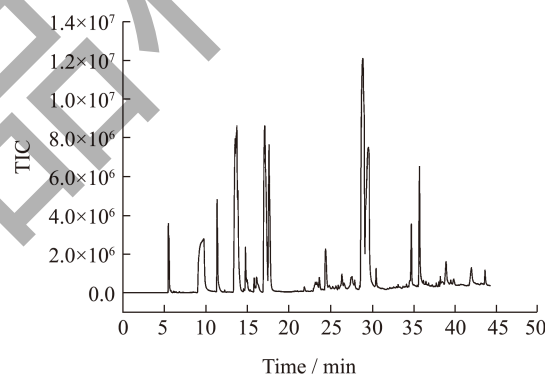


图4 低温连续相变 GC-MS 使用 DB-WAX 总离子流图

Fig.4 Low temperature continuous phase transition GCMS total ion current using DB-WAX column

通过低温连续相变法提取孜然精油，在DB-WAX色谱柱上对其挥发性成分进行定性定量分析的结果如下(见图4)：在孜然精油中鉴定出73种挥发性化学成分，共有36种烯烃、17种醇类、6种酮类、6种酯类、4种醛类、2种苯类、1种酚类、1种酸类、1种烷类以及2种其他类别。其中烯烃类占比最高，达到47%，醇类物质占22%，酮类物质占11%，酯类物质占8%，酚类物质占8%，醛类物质占5%，苯类、酚类、酸类、烷类物质各占1%，而其余1%的成分则属于其他类别。

烯类物质以 β -蒎烯、 γ -松油烯、(1R)-2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-2-烯、对伞花烃、双环[3.1.0]己烷、4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)、 β -月

桂烯为主, 这些物质的相对含量均在 1% 以上。醇类物质中以 α -2-丙烯基苯甲醇、4-(1-甲基乙基)1,4-环己二烯-1-甲醇为主, 这些物质的相对含量均在 1% 以上。6 种酮类物质分别为 5-(2,3-二甲基三环[2.2.1.2,6]庚-3-基)戊-2-酮、9-氧杂-双环[3.3.1]壬-3,6-迪恩-2-酮、3-氧杂双环[3.3.0]辛烷-2-酮、6-亚甲基-7-甲基-、4-羟基-3-甲基苯乙酮、4-甲酰基-2-甲氧基环庚三烯酮、(R)-(-)-4,4a,5,6,7,8-六氢-4a-甲基-2(3H)-萘酮, 这些物质含量均不高。6 种酯类物质分别为苯丙酸- β -羟基-甲基酯、4-(1-甲基乙基)-乙酸苯甲醇酯、2-甲基丁酸胸腺酯、双环[2.1.1]己烷-5-羧酸, 5-甲氧基-3-亚甲基-, 甲酯、2-(1,4,4-三甲基环己-2-烯-1-基)乙基对甲苯磺酸酯、对甲氧基肉桂酸乙酯, 这些物质中相对含量在 1% 以上的物质只有双环[2.1.1]己烷-5-羧酸, 5-甲氧基-3-亚甲基-, 甲酯。4 种醛类物质分别为 3-对薄荷烯-7-醛、4-(1-甲基乙基)1-环己烯-1-甲醛、2-甲基-3-苯基丙醛、4-(1-甲基乙基)苯甲醛, 其中 2-甲基-3-苯基丙醛与 2-甲基-3-苯基丙醛含量较高, 相对含量大于 1%。另有苯类物质 2 种为 1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯与 (1R,3aS,4aS,8aS)-1,4,4,6-四甲基-1,2,3,3a,4,4a,7,8-八氢环戊[1,4]环丁烷[1,2]苯, 酚类物质 1 种为 2-甲基-5-(1-甲基乙基)苯酚, 烷类物质 1 种为十七烷, 酚类物质 1 种为 2-甲基-5-(1-甲基乙基)苯酚, 其余类物质 2 种为吡嗪, 2,5-二甲基-3-丙基与 N,N-二乙基 1,4-苯二胺。

在孜然精油 73 种挥发性成分中, 相对含量大于 1% 的物质有 13 种, 分别为 4-异丙基苯基甲醛 (23.78%)、 α -2-丙烯基苯甲醇 (16.28%)、 β -蒎烯 (14.54%)、 γ -松油烯 (11.38%)、1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯 (6.83%)、对伞花烃 (4.2%)、(1R)-2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-2-烯 (2.34%)、双环[3.1.0]己烷, 4-亚甲基-1-(1-甲基乙基) (2.32%)、3-对薄荷烯-7-醛 (1.66%)、4-(1-甲基乙基)1,4-环己二烯-1-甲醇 (1.50%)、4-(1-甲基乙基)苯甲酸 (1.44%)、双环[2.1.1]己烷-5-羧酸, 5-甲氧基-3-亚甲基-, 甲酯 (1.39%)、 β -月桂烯 (1.11%)。

2.3 孜然GC-O/MS结果

在 GC-O/MS 分析中, 前期文献检测到的挥发

性化合物仅为 8~14 个, 鉴定出的化合物最多也仅有 11 种^[27,28]。在本研究中, 可以确定孜然中的 18 种关键呈香成分。通过查询物质的嗅觉阈值, 可以计算出该物质的香气活性值 (Odor Activity Value, OAV) 值, 被广泛认可的观点是, 那些 OAV 值超过 1 的芳香族化合物对物质的整体香气贡献显著, 因此可以被视为具有独特特征的芳香化合物。随着 OAV 值的增加, 其对香气的贡献也随之显著提升。由计算结果得出, 孜然中主要致香成分包括 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -松油烯、D-柠檬烯、 α -水芹烯、 α -松油醇、3-萜烯、对伞花烃、4-异丙基苯甲醛、茴香脑。这些被嗅闻出的物质的 OAV 值均大于 1, 因此可以认为其对孜然香气都有重要贡献。其中 α -蒎烯的 OAV 值最大, 其感官属性为新鲜的樟脑、松脂气息。含有孜然气息的物质为 4-异丙基苯甲醛与对伞花烃, 且都有较高的 OAV 值, 含辛香、刺激性味道, 详见表 4。

前期文献中, 孜然挥发性香气感官属性为草木、清凉气息, 辛辣味突出, 有花香愉悦感。主要化合物为枯茗醛 (8%~17%)、 β -蒎烯 (22%~27%)、 β -月桂烯 (1.3%~1.75%)、 ρ -花仙花烯 (23%~39%)、 γ -萜烯 (11%~27%) 和 ρ -薄荷-1,4-二烯-7-醇 (1.0%~5.5%)^[27,28]。在本研究中, 根据 GC-O/MS 嗅闻分析结果, 孜然挥发性香气整体上呈现孜然味浓厚, 咸香味突出的特点。推测感官属性的差异可能与孜然样本的差异、孜然挥发性物质的提取差异、感官评价的描述差异有关, 但总的来说, 孜然挥发性香气感官评价中均呈现出了浓厚的辛辣、孜然味。研究发现 4-异丙基苯甲醛是孜然的特征香气成分, 是孜然和辛香的味道的主要来源, 对孜然风味具有突出贡献。另外, β -蒎烯具有草木味、松木味, 是孜然中的特征香气成分, 也是构成纯天然香料的主要组成部分, 同时也是香料行业中最重要的重要的单萜烯之一, 被广泛用于合成一系列顶级香料和其他有机化合物。同时, 孜然挥发性香气中还存在少量萜类化合物, 如松油醇、月桂烯醇等。研究表明, 萜烯化合物在刺激人体激素释放和提高甲状腺素渗透方面扮演着至关重要的角色, 因为这些关键成分通常具有一定的药理效应^[29]。

表 4 孜然GC-O/MS分析
Table 4 *Cuminum cyminum* L. GC-O/MS analysis

序号	英文名	中文名	气味描述	含量	阈值/(mg/kg)	OAV
1	α -Pinene	α -蒎烯	新鲜味, 樟脑味	877.73	0.014	62 695
2	β -Pinene	β -蒎烯	草本味, 松木味	1 856.15	38.7	48
3	γ -Terpinene	γ -松油烯	草药味, 辛辣	1 601.82	1	1 602
4	Limonene	柠檬烯	柑橘味	234.5	0.034	6 897
5	α -Phellandrene	α -水芹烯	蒎烯, 柑橘酸甜味, 带有清新的绿色香气	110.99	0.04	2 775
6	γ -Terpinene	γ -蒎品烯	清爽, 柠檬香甜香	2 108.81	—	—
7	α -Terpineol	α -松油醇	松树状, 木质和树脂质, 花香味	18.63	1.2	16
8	(+)-3-Carene	3-萜烯	柑橘味	238.58	0.075	3 181
9	p-Cymene	对伞花烃	刺激性味道, 孜然味	5.67	0.005	1 134
10	1,3-Diethyl-5-methylbenzene,	3,5-二乙基甲苯	臭味	2.33	—	—
11	trans- α -Bergamotene	反- α -香柠檬烯	木质味	19.2	—	—
12	(R)-Cyclohexene,1-methyl-4-(1-methylethyl)	对薄荷烯	清香味	32.4	—	—
13	1,4-p-men-thadien-7-al	1,4-对-孟二烯-7-醛	辛辣味, 孜然味, 肉桂味	4 881.11	—	—
14	Germacrene D	大根香叶烯 D	木质味	6.03	—	—
15	4-(1-Methylethyl)-benzaldehyde	4-异丙基苯甲醛	孜然味, 辛香味	3 774.82	0.4	9437
16	p-Cymen-7-ol	对异丙基苯甲醇	辛辣味, 孜然味	66.49	—	—
17	4-(1-Methylethyl)-1,4-cyclohexadiene-1-meth	(4-异丙基-1,4-环己二烯-1-基) 甲醇	臭味	74.81	—	—
18	Anethole	茴香脑	甜香, 甘草味	14.2	0.05	284

3 结论

本研究从分子层面出发, 利用 HS-SPME、GC-MS、GC-MS/O 对孜然进行分析检测和感官评估, GC-MS 数据显示, 共有 99 种孜然香气物质被检测出来, 其中 46 种烯烃类物质、13 种醇类物质、12 种醛类物质、6 种酮类物质、5 种酯类物质、3 种酚类物质、3 种烷烃类物质、1 种呋喃类物质、1 种酸类物质和 9 种其他类物质。在孜然挥发性成分物质组成中, 烯烃类和醛类物质是最主要的成分, 而 1,4-对-孟二烯-7-醛则是相对含量最高的化合物。相对含量在 1% 以上的物质有十种, 分别为 1,4-对-孟二烯-7-醛 (18.62%)、 β -蒎烯 (18.0)、 β -侧柏烯 (16.92%)、4-异丙基苯甲醛 (14.40%)、 γ -蒎品烯 (8.05%)、 γ -松油烯 (6.11%)、对伞花烃 (3.47%)、 α -蒎烯 (3.35%)、1,3-环辛二烯、5-溴-

(1.90%)、桉烯 (1.32%)。

本研究采用 HS-SPME 与低温连续相变提取孜然香气物质, 尽可能避免了孜然香气成分的丢失, 以揭示其独特的风味特征。GC-O/MS 分析结合 OAV 值确定了孜然香气物质的 18 种特征挥发性香气成分, 整体上呈现孜然味浓厚, 咸香味突出的特点。孜然香气物质中 α -蒎烯的 OAV 值最大, 其感官属性为新鲜的樟脑、松脂气息。含有孜然气息的物质为 4-异丙基苯甲醛与对伞花烃, 二者有较高的 OAV 值, 其感官属性为辛香、刺激性味道, 是孜然中的特征香气成分。 β -蒎烯是合成高级树脂的优良原料, 具有草木味、松木味, 也是孜然中的特征香气成分。本文深入研究孜然的香气成分组成和特征香气成分, 为其独特风味、调味功能的研究提供了部分科学依据, 为其在食品调味方面的应用提供了科学指导。

参考文献

- [1] 易沙克江·马合穆德.中国医学百科全书编辑委员会.中国医学百科全书(维吾尔医学)[M].上海:上海科学技术出版社,2005.
- [2] IZCARA S, PERESTRELO R, MORANTE-ZARCERO S, et al. Spices volatilomic fingerprinting-a comprehensive approach to explore its authentication and bioactive properties [J]. *Molecules*, 2022, 27: 6403.
- [3] 胡林峰.孜然杀菌活性成分研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2005.
- [4] KABUTEY A, HERÁK D and MIZERA Ć. Assessment of quality and efficiency of cold-pressed oil from selected oilseeds [J]. *Foods*, 2023, 12: 3636.
- [5] KANG N, YUAN R, HUANG L, et al. Atypical nitrogen-containing flavonoid in the fruits of Cumin (*Cuminum cyminum* L.) with anti-inflammatory activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(30): 8339-8347.
- [6] BOGEGOWDA S H. Chemistry, technology, and nutraceutical functions of Cumin (*Cuminum cyminum* L.): an overview [J]. *Food Science and Nutrition*, 2013, 53: 1-10.
- [7] MAMUN, M A A, NILOFER A. Major nutritional compositions of black cumin seeds-cultivated in Bangladesh and the physicochemical characteristics of its oil [J]. *Int Food Res J*, 2018, 25: 2634-2639.
- [8] ALBAKRYI Z, KARRAR E, AHMED I A M, et al. Nutritional composition and volatile compounds of black Cumin (*Nigella sativa* L.) seed, fatty acid composition and tocopherols, polyphenols, and antioxidant activity of its essential oil [J]. *Horticulturae*, 2022, 8: 575.
- [9] 黄璐.孜然籽化学成分研究[D].苏州:苏州大学,2017.
- [10] ELYASI R, MAJDI M, KRAUSE S T, et al. Identification and functional characterization of a γ -terpinene synthase in *Nigella sativa* L (black cumin) [J]. *Phytochemistry*, 2022, 202: 113290.
- [11] GONDALIYA S B, KHATRANI T J, SONI K K, et al. Consequence on long term storage on phytochemical attributes of cumin (*Cuminum cyminum*, L.) from districts of north Gujarat, India [J]. *Industrial Crops & Products*, 2018, 111: 908-913.
- [12] 权美平.国产孜然精油化学成分分析研究进展[J].*中国调味品*,2018,43(5):178-181.
- [13] 权美平.国外孜然精油化学型分析研究进展[J].*粮食与油脂*,2020,33(3):1-3.
- [14] 李大强,张忠,毕阳,等.甘肃和新疆产区孜然精油成分的比较[J].*食品工业科技*,2012,33(11):141-143.
- [15] 郑福平,孙宝国,谢建春,等.微波加热吹气吸附法提取/气-质联机分析孜然挥发油[J].*食品科学*,2006,11:441-443.
- [16] 刘心悦,肖立平,张胜,等.低共熔溶剂提取孜然精油工艺优化、成分分析及其抗氧化活性[J].*食品科技*,2022,47(6):249-256.
- [17] 买吐送·居买,古丽阿曼·居麦,马依努尔·拜克力,等.孜然挥发油GC-MS指纹图谱的构建及主成分分析和聚类分析[J].*中国现代应用药学*,2022,39(3):370-375.
- [18] PAGES-REBULL J, PÉREZ-RÀFOLS C, SERRANO N, et al. Classification and authentication of spices and aromatic herbs by means of HPLC-UV and chemometrics [J]. *Food Bioscience*, 2023, 52: 102401.
- [19] ISHIKAWA T, TAKAYANAGI T, KITAJIMA J. Water-soluble constituents of cumin: monoterpenoid glucosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 51(11): 1471-1478.
- [20] TRIAUX Z, PETITJEAN H, MARCHIONI E, et al. Deep eutectic solvent-based headspace single-drop microextraction for the quantification of terpenes in spices [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 412: 933-948.
- [21] ELMASSRY M M, KORMOD L, LABIB R M, et al. Metabolome based volatiles mapping of roasted umbelliferous fruits aroma via HS-SPME GC/MS and peroxide levels analyses [J]. *Journal of Chromatography B*, 2018, 1099: 117-126.
- [22] LI D D, JIANG X X, ZHANG Y X, et al. Determination of volatile components in cumin by microwave-assisted PDMS/GO/DES headspace solid phase extraction combined with GC-MS [J]. *Anal Methods*, 2023, 15: 849-858.
- [23] 周国海,苗建银,刘飞,等.陈皮挥发油的低温连续相变萃取及特性分析[J].*现代食品科技*,2013,29(12):2931-2936.
- [24] 邓广牒,曹庸,聂稳,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱/嗅闻仪结合电子鼻和多元统计方法对4种柠檬的风味差异分析[J].*现代食品科技*,2022,38(11):298-307.
- [25] EBADA M E. Cuminaldehyde: A potential drug candidate [J]. *J Pharmacol Clin Res*, 2017, 2: 555585.
- [26] GHANNAY S, AOUADI K, KADRI A, et al. *In vitro* and in silico screening of anti-vibrio spp., antibiofilm, antioxidant and anti-quorum sensing activities of *Cuminum cyminum* L. volatile oil [J]. *Plants*, 2022, 11: 2236.
- [27] RAVI R, PRAKASH M and BHAT K K. Characterization of aroma active compounds of cumin (*Cuminum cyminum* L.) by GC-MS, E-nose, and sensory techniques [J]. *International Journal of Food Properties*, 2013, 16: 1048-1058.
- [28] TAHRI K, TIEBE C, BARI N E, et al. Geographical provenience differentiation and adulteration detection of cumin by means of electronic sensing systems and SPME-GC-MS in combination with different chemometric approaches [J]. *Anal. Methods*, 2016, 8: 7638.
- [29] BAN Y F, XIA T S, JING R, et al. Vitex diterpenoids: structural diversity and pharmacological activity [J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2020, 26: 1-22.