

基于归类法和GC-MS的花椒精油香气特性 及关键香气物质分析

黎英^{1,2}, 赵镭², 史波林^{2*}, 张迪³, 钟葵², 周先礼¹, 汪厚银², 邹小波³, 何晓宁², 张丽涵², 项雅科², 黄帅¹
(1. 西南交通大学生命科学与工程学院, 四川成都 610031) (2. 中国标准化研究院农业食品标准化研究所, 北京 102200) (3. 江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要: 该文采用归类法 (Sorting) 进行香气感官评价, 气相色谱-质谱联用 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) 鉴定香气挥发性物质, 并通过香气活力值 (Odor Activity Value, OAV) 结合多维标度分析 (Multidimensional Scaling, MDS)、对应分析 (Correspondence Analysis, CA)、相关性分析等多元统计方法, 探究花椒精油的香气差异及其挥发性物质基础。Sorting 的结果显示, 消费者认为青花椒精油相似性较高, 其余红花椒精油香气相似, 但红花椒精油内部之间的差异也较大。且产生了 12 个香气描述词来描述这些花椒精油, 不同花椒精油的描述词间存在显著差异 ($P < 0.05$)。通过 GC-MS 在 13 种花椒精油中共鉴定出 51 种挥发性化合物, 包括烯烃类 (25 种)、醇类 (9 种)、醛类 (2 种)、酮类 (5 种)、酯类 (6 种) 和其他类 (4 种)。并计算出 26 个的香气活性物质 (OAV > 1), 各描述词与香气活性物质 OAV 值的相关性分析结果显示, 不同花椒精油的香气差异与其关键香气物质有关 ($P < 0.05$)。关键香气物质的 OAV 值差异, 是导致消费者对花椒精油香气感知差异的本质。

关键词: 归类法; 气相色谱-质谱联用; 香气活力值; 相关性分析

文章编号: 1673-9078(2025)02-309-319

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.2.0051

Analysis of Aroma Characteristics and Key Aroma Compounds of *Zanthoxylum* Essential Oils Based on Sorting and GC-MS

LI Ying^{1,2}, ZHAO Lei², SHI Bolin^{2*}, ZHANG Di³, ZHONG Kui², ZHOU Xianli¹, WANG Houyin²,
ZOU Xiaobo³, HE Xiaoning², ZHANG Lihan², XIANG Yake², HUANG Shuai¹

(1. School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)
(2. Food and Agriculture Standardization Institute, China National Institute of Standardization, Beijing 102200, China)
(3. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The differences in aroma characteristics and volatile compounds of *Zanthoxylum* essential oils were investigated through sensory aroma evaluation using sorting, aromatic volatile component identification via gas

引文格式:

黎英, 赵镭, 史波林, 等. 基于归类法和GC-MS的花椒精油香气特性及关键香气物质分析 [J]. 现代食品科技, 2025, 41(2): 309-319.

LI Ying, ZHAO Lei, SHI Bolin, et al. Analysis of aroma characteristics and key aroma compounds of *Zanthoxylum* essential oils based on sorting and GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(2): 309-319.

收稿日期: 2024-01-11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFF1104700); 国家市场监督管理总局科技计划项目 (2023MK186); 中国标准化研究院院长基金重点项目 (562023Y-10388)

作者简介: 黎英 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品感官与风味分析, E-mail: 1213428737@qq.com

通讯作者: 史波林 (1981-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 感官分析与标准化, E-mail: shibl@cnis.ac.cn

chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and several statistical analyses, including odor activity value (OAV) measurement combined with multidimensional scaling (MDS), correspondence analysis (CA), and correlation analysis. The sorting results showed that the aroma similarity of *Zanthoxylum schinifolium* essential oils was relatively high according to consumers evaluations, while *Zanthoxylum bungeanum* essential oils exhibited similar aroma but also significant internal variations. A total of 12 aroma descriptors were developed to characterize these *Zanthoxylum* essential oils. Significant differences were observed in the descriptions for different *Zanthoxylum* essential oils ($P<0.05$). GC-MS identified 51 volatile compounds across 13 types of *Zanthoxylum* essential oils, including alkenes (25 types), alcohols (nine types), aldehydes (two types), ketones (five types), esters (six types), and other compounds (four types). Furthermore, 26 active aroma compounds (OAV>1) were determined. Correlation analysis between the descriptors and the OAV values of the active aroma compounds suggested that aroma differences among the various *Zanthoxylum* essential oils were significantly related to their key aroma compounds ($P<0.05$). The differences in OAV values of key aroma compounds form the essence of the variations in consumers' perception of the aromas of *Zanthoxylum* essential oils.

Key words: sorting; gas chromatography-mass spectrometry; odor activity value; correlation analysis

花椒 (*Zanthoxylum*) 是芸香科花椒属植物, 原产于我国喜马拉雅山脉, 有着悠久的栽培历史^[1], 是我国特有的中药材和食用香辛料。花椒精油作为花椒的次生代谢产物, 是从花椒果壳中提取出来的油状液体, 具有香气浓郁、使用方便的特点, 不仅在医药、化工中是高价值原料^[2], 在食品加工中的应用也越来越受关注。目前提取花椒精油的厂家日益增多, 不同厂家提取花椒精油的原料不尽相同, 根据研究^[3]发现, 不同花椒精油的香气特点并不相同, 而花椒精油的香气特点是影响消费者购买欲的一个重要方面, 因此, 研究不同花椒精油的香气感知特征, 能为消费者购买花椒精油提供参考依据。香气感官评价的方法有定量描述分析法^[4](Quantitative Descriptive Analysis, QDA)、RDA法^[5](Ranking Descriptive Analysis, RDA)、Sorting法^[6]等。QDA是感官评价中最常用的分析方法, 但其评价周期长、步骤多、评价人员要求高^[7], 并不能很好地从消费者角度了解其对花椒精油的感知。据报道, Sorting法已被广泛应用于各类食品的感官评价, 在感官领域的价值日益突出。Cardinal等^[8]采用QDA法和Sorting法对4个加工参数下三文鱼副产品水解物气味进行感官评价, 两种方法得到的感官图谱相似。Marque等^[9]利用受过训练的评价小组和未受过训练的评价小组使用Sorting法对8种巧克力蛋白棒进行评价, 结果显示两个评价小组的结果相似。因此, 本文首次尝试使用Sorting法评价花椒精油香气特性。

花椒精油的香气特性取决于其挥发性物质的种类和含量。近年来, 不少学者利用气相色谱-质

谱联用分析花椒及其制品中的挥发性香气物质^[10], GC-MS具有操作简单、挥发性物质分析稳定性较高和准确性较好的特点^[11]。伍毅等^[12]通过GC-MS对5个产地的花椒精油挥发性成分进行分析, 发现柠檬烯、芳樟醇和胡椒酮的相对含量较高。金敬红等^[13]利用GC-MS对不同干燥方法的青花椒精油进行鉴定, 发现青花椒精油中的主要成分为烯烃类和醇类。因此, 本研究以4家公司生产的13种花椒精油为研究对象, 采用Sorting法和GC-MS, 通过OAV计算, 结合多维标度分析(Multidimensional Scaling, MDS)、对应分析(Correspondence Analysis, CA)、相关性分析等多元统计方法, 探究花椒精油香气感知的差异以及影响不同花椒精油香气差异的关键香气物质, 为花椒精油的利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

花椒精油从市面上4家公司共收集了13种, 详细信息见表1。

试剂: C1-C40系列烷烃标准品, 美国Agilent科技公司; 1-壬醇、正己烷为色谱纯, 美国Sigma化学试剂公司。

1.2 仪器与设备

7890A-5975C气相色谱质谱联用仪, HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm): 美国Agilent科技公司。

表 1 花椒精油样品信息

Table 1 Sample information of pepper essential oils

| 公司 | 编码 | 种类 | 原料省份 | 原料产地 |
|--------------------|-----|-------|------|------|
| 利和味道(青岛)食品产业股份有限公司 | LQS | 青花椒精油 | 四川 | 金阳 |
| | LHG | 红花椒精油 | 甘肃 | 天水 |
| 仲景食品股份有限公司 | ZQY | 青花椒精油 | 云南 | 混样 |
| | ZQS | 青花椒精油 | 四川 | 眉山 |
| | ZHS | 红花椒精油 | 四川 | 混样 |
| | ZHG | 红花椒精油 | 甘肃 | 武都 |
| | ZHX | 红花椒精油 | 陕西 | 混样 |
| | HQY | 青花椒精油 | 云南 | 混样 |
| 陕西宏达香料科技有限公司 | HHX | 红花椒精油 | 陕西 | 韩城 |
| | HHS | 红花椒精油 | 四川 | 混样 |
| | HHG | 红花椒精油 | 甘肃 | 混样 |
| 汉源县汉达食品厂 | DQS | 青花椒精油 | 四川 | 汉源 |
| | DHS | 红花椒精油 | 四川 | 汉源 |

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

吸取花椒精油 10 μL , 加入 40 μL 内标(内标为 0.041 35 g/mL 的 1-壬醇, 溶剂为正己烷), 再用正己烷定容至 1 mL 后涡旋混匀后, 过 0.45 μm 的微孔滤膜, 待 GC-MS 分析。

1.3.2 GC-MS测定

GC 条件: 进样口的温度设置为 250 $^{\circ}\text{C}$, 色谱柱为 HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 柱温设置为 65 $^{\circ}\text{C}$, 进样量 1 μL , 采用分流 20:1 进样; 吹扫流量为 1.5 mL/min。具体程序的升温条件: 65 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min 后以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 90 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 105 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min。

MS 条件: 检测器温度设置为 230 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$; 质量范围为 35~500 u, 溶剂延迟 5 min。

1.3.3 定性定量方法

定性方法: 采用 NIST14 谱库检索(保留匹配度大于 80% 的鉴定结果), 并与参考文献中相关化合物的保留指数^[14](Retention Index, RI) 进行对比分

析, 保留相差 30 以内^[3]的化合物。化合物保留指数计算如公式(1)所示:

$$RI=100\times\left[n+\frac{t'_r(x)-t'_r(n)}{t'_r(n+1)-t'_r(n)}\right] \quad (1)$$

式中:

RI ——保留指数;

n ——碳数;

$t'_r(x)$ ——保留在碳数 n 和 $n+1$ 正构烷烃之间目标化合物保留时间;

$t'_r(n)$ ——碳数是 n 的正构烷烃的保留时间;

$t'_r(n+1)$ ——碳数是 $n+1$ 的正构烷烃的保留时间。

定量方法: 采用内标法定量, 通过内标物的峰面积与青花椒精油中各组分的峰面积比值, 按照公式(2)进行计算:

$$m_i = \frac{A_i}{A_s} \times m_s \quad (2)$$

式中:

m_i ——待测组分 i 的含量, mg/L;

A_i ——目标化合物的峰面积;

A_s ——内标物的峰面积;

m_s ——内标物的浓度, mg/L。

1.3.4 OAV分析

OAV 值反映了不同化合物对样品香气贡献的大小^[15], 是各物质的浓度与嗅觉阈值(水中)的比值计算而得, 具体公式如(3)所示:

$$OAV_i = \frac{m_i}{OT_i} \quad (3)$$

式中:

OAV_i ——成分 i 的香气活性值;

m_i ——化合物 i 在样品中的含量, mg/L;

OT_i ——成分 i 的香气阈值, mg/kg。

1.3.5 感官评价

从北京地区的居民和当地大学生中招募 60 名未经过感官培训的消费者, 男女比例 1:2, 年龄在 18~45 岁之间, 所有消费者嗅觉能力正常, 对花椒精油没有强烈嗜好性及排斥感, 且不存在过敏现象, 要求消费者在实验当日禁止吸烟、喷洒香水或使用有香味的化妆品。在正式实验开始前, 所有消费者被告知实验流程并自愿签署了知情同意书, 但对实验目的并不知情, 随即对消费者培训 Sorting 法实验流程(如图 1)。正式开始时, 将 13 个样品按照随机的顺序摆放在桌面上, 消费者嗅闻所有花椒精

油（无先后顺序要求），感知花椒精油的香气，根据香气的相似性，将香气相似的花椒精油分为一组，至少分为2组，最多可以分为12组。分类结束后，要求消费者用对最能代表每组花椒精油香气特点的一个或多个词语进行描述。

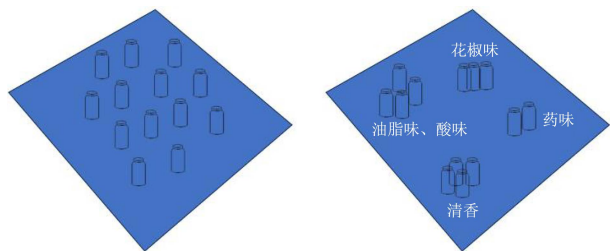


图1 Sorting 实验示意图

Fig.1 Schematic diagram of Sorting experiment

1.4 数据分析

对 Sorting 法的数据进行 MDS 分析，利用 XLSTAT-3DPlot 对 MDS 三维坐标点绘制三维图；对描述词的数据以频次表示，并进行对应分析；对 GC-MS 测得的挥发性物质含量进行 OAV 计算，并绘制聚类热图；采用相关性分析探究描述词（频次）与香气活性物质之间的关系。所有表格用 Excel 制作，MDS 分析和对应分析用 XLSTAT 2019 处理，柱状图和相关性热图用 Origin 2021 绘制，相关性系数用 IBM SPSS Statistics 24 计算，聚类热图在微生物平台制作。

2 结果与讨论

2.1 感官分析结果

多维标度分析（MDS）作为 Sorting 法数据处理中最常用的方法，通过寻找一个低维空间来研究样品之间的关系，空间中不同的点代表不同的样品，点的空间分布即代表样品间的相似分布。通过对花椒精油香气的 Sorting 数据进行多维标度分析，可以以直观的空间图来展示不同花椒精油香气的相似关系。将 60 名消费者的 Sorting 数据通过 XLSTAT 进行 MDS 处理，产生了应力值为 0.172 的三维结构，一般来说，应力值低于 0.2 表示拟合效果良好。将 MDS 中得到的三维坐标点通过 XLSTAT-3DPlot 绘制成三维结构图，并将各点坐标进行 k-均值分类，分出的 2 个类别以不同颜色反映在三维图中，结果如图 2 所示。很明显，对于花椒精油的香气，消费者能有较好的区

分。五种青花花椒精油在空间位置上距离较近，被 k-均值聚类归为一类，说明大部分消费者认为它们的香气相似；其余的红花椒精油虽然能与青花花椒精油有较好的区分，但从图 2 的空间位置来看，红花椒精油彼此之间的香气并不全是相似的，ZHX 和 HHX 两者与其余红花椒精油距离较远，这两者被多数消费者认为是同类型香气，大多数消费者认为 DHS 是一种独特的香气，与其他花椒精油相距较远，这些花椒精油在空间中如此分布的原因必然与消费者感知到的香气特征有关。这与王娟等^[3]的研究中青花椒精油和红花椒精油香气特点具有明显差异的结果相似。

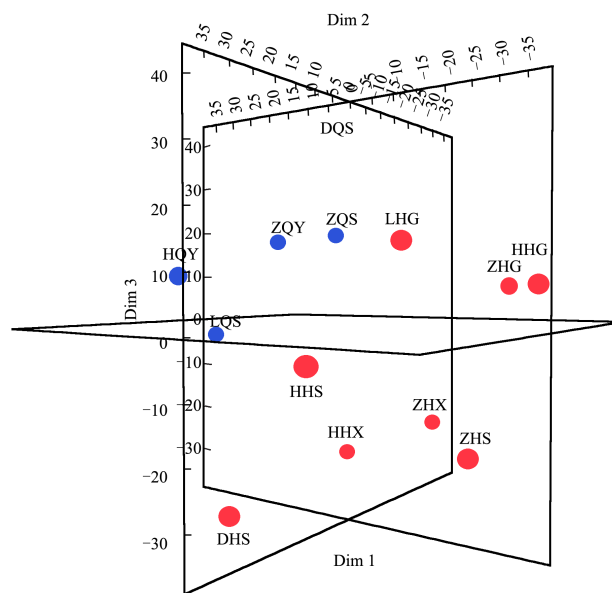


图2 MDS 结果三维图

Fig.2 3D plot of MDS results

因此，在分类过程结束后，要求消费者对每个组别赋予一个或多个词语来代表每个组别的香气特点。对描述词进行同义词合并删减后，在至少一个样品中出现次数超过 3 次的描述词将被保留，一共产生了 12 个词来描述这些花椒精油的香气，分别是花椒味、青草味、清香、薄荷味、油脂味、柠檬味、柑橘味、甜香、木香、药味、松香、异味。其中异味包含酸味、酸臭味、臭味等负面词语。统计这 12 个描述词在不同花椒精油中出现的频次，并进行卡方检验，结果显示不同的描述词在花椒精油间存在显著差异 ($P < 0.05$)，因此可以对这些描述词进行对应分析。对应分析与主成分分析方法类似，可以将数据的列联表进行可视化，投射到正交维度上，来展示属性之间、样品之间以及属性和样品之

间数据变化情况，直观地比较属性与样品之间的差异。图3为本实验中描述词的列联表数据进行对应分析可视化的结果，从对应分析的结果可以看出，F1和F2能够解释总变量的78.21%，代表绝大部分样品的信息。对应分析结果从侧面解释了图2中各样品空间排布的原因，第一维度对总方差贡献率为54.62%，青花椒精油在第一维度上与花椒味、清香、青草味、油脂味等的相关性较高；HHX和ZHX在第一维度上与异味、松香、柠檬味的相关性较高，这两种花椒精油在图2中的空间排布也较为相近。第二维度对总方差的贡献率为23.59%，柑橘味和柠檬味在第二维度负半轴上与DHS和HHS的相关性较高，异味、药味和松香在第二维度正半轴上与LHG、ZHX和HHX相关性较高。

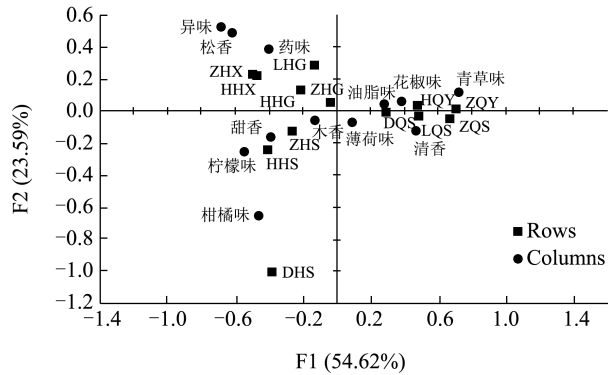


图3 对应分析结果图

Fig.3 Corresponding analysis results

2.2 花椒精油香气成分的定性与定量

采用 GC-MS 初步分析造成花椒精油香气感官

差异的挥发性物质，通过 NIST14.0 数据库检索（匹配度 $\geq 80\%$ ），初步判定目标化合物，再通过对比计算所得 RI 值与文献中的 RI 值来进一步确定目标化合物，最后采用内标法进行定量分析，结果如表 2 所示。13 种花椒精油共鉴定出 51 种挥发性物质，包含 25 个烯烃类、9 个醇类、2 个醛类、5 个酮类、6 个酯类和 4 个其他类，图 4a 清楚地显示了花椒精油的挥发性物质种类数量之间的差别，青花椒精油的挥发性物质种类比红花椒精油更少；青红花椒精油的烯烃类物质种类明显多于其他化合物；青花椒精油的酯类物质种类比红花椒精油的少。图 4b 可以清楚地比较各花椒精油挥发性物质的含量差别，青花椒精油挥发性物质的含量普遍高于红花椒精油，青花椒精油的醇类物质（4 916.70~8 083.99 mg/L）含量最高，烯烃类（2 362.09~5 405.78 mg/L）次之；红花椒精油的烯烃类物质（2 052.52~9 749.54 mg/L）含量最高，醇类（934.94~2 539.50 mg/L）、酯类（131.31~3 950.26 mg/L）次之。花椒精油中共有化合物含量较高的挥发性物质有柠檬烯、芳樟醇、月桂烯、桉烯、乙酸芳樟酯、桉叶油醇等，这与董天宇等^[16]报道的青花椒和红花椒中关键香气活性物质为芳樟醇、月桂烯、桉叶油醇、柠檬烯、桉烯以及 Niu 等^[17]报道的对不同品种花椒油的香气特征起重要作用的化合物为月桂烯、芳樟醇等研究结果相似。对于 5 种青花椒精油，挥发性物质的种类和含量具有一定差异；对于 8 种红花椒精油，也是如此，这应当与花椒精油原料的产地、不同公司提取工艺等因素有关。

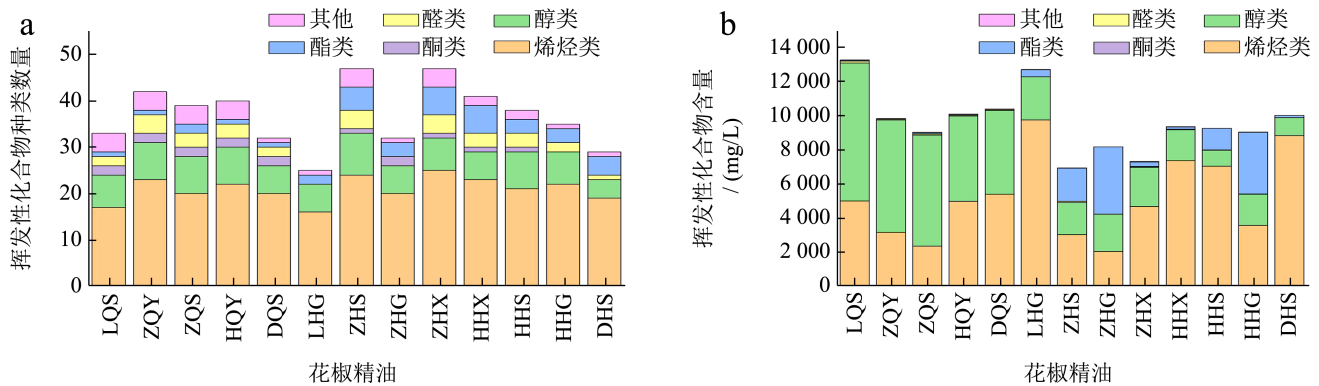


图4 挥发性化合物种类和含量结果

Fig.4 Results of types and content of volatile compounds

表 2 GC-MS定性定量结果

Table 2 Qualitative and quantitative results of GC-MS

| 序 号 | 保留时 间/min | 化合物 名称 | 化学式 | RI/计算 RI | 含量/(mg/L) | | | | | | | | | | | | | 文献 |
|--------|--------------|---|--|-----------|--------------|----------------|------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|------|
| | | | | | LQS | ZQY | ZQS | HQY | DQS | LHG | ZHS | ZHG | ZHX | HHX | HHS | HHG | DHS | |
| 1 | 5.617 | 2-侧柏烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 911/914 | 13.69±0.5 | 5.5±0.26 | 5.93±0.02 | 13.28±0.55 | 19.32±0.72 | 74.55±7.18 | 1.42±0.07 | 16.48±0.09 | 19.47±0.2 | 45.03±1.73 | 1.08±0.02 | 29.28±1.35 | 0.84±0.07 | [18] |
| 2 | 5.783 | α-蒎烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 917/923 | 42.46±0.47 | 19.23±0.58 | 20.22±0.13 | 60.6±2.04 | 76.76±2.53 | 58.17±5.68 | 4.73±0.2 | 8.53±0.09 | 130.63±1.67 | 261.03±11.26 | 11.11±0.42 | 24.52±0.96 | 10.5±0.25 | [18] |
| 3 | 6.119 | 莰烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 933/941 | 0.92±0.09 | 0.56±0.01 | 0.43±0.06 | 1.07±0.1 | 1.34±0.09 | 2.05±0.15 | 1±0.16 | — | 3.5±0.04 | 5.49±0.03 | 1.85±0.04 | 0.77±0.09 | 1.62±0.12 | [18] |
| 4 | 6.670 | 桉烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 961/970 | 2.054±0.1049 | 860.1±19.83 | 768.01±25.87 | 1775.75±76.14 | 2.049±0.0837 | 1.675±0.19605 | 87.26±3.79 | 244.94±1.12 | 542.53±17.28 | 915.44±54.14 | 39.81±1.65 | 491.13±25.13 | 37.59±0.93 | [18] |
| 5 | 6.772 | β-蒎烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 964/975 | 53.03±2.22 | 26.14±0.5 | 25.77±0.26 | 48.11±0.89 | 64.64±1.68 | 49.85±5.57 | 4.98±0.08 | 8.64±0.24 | 20.29±0.13 | 31.28±1.03 | 6.86±0.2 | 16.15±0.63 | 6.52±0.24 | [18] |
| 6 | 7.013 | 月桂烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 981/988 | 340.19±9.99 | 215.31±6.35 | 162.93±2.68 | 332.9±15.84 | 427.19±12 | 1.9817±134.63 | 381.35±13.3 | 204.4±1.29 | 1043.99±28.47 | 1884.68±194.24 | 1523.49±66.83 | 387.18±19.26 | 2.13312±57.49 | [18] |
| 7 | 7.451 | 水芹烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 1007/1006 | 6.23±0.63 | 1.76±0.1 | 3.34±0.04 | 17.36±0.21 | 19.39±0.42 | 5.43±0.53 | 1.04±0.01 | 1.37±0.17 | 44.67±0.57 | 131.78±1.82 | 1.63±0.34 | 3.37±0.05 | 3.24±0.37 | [19] |
| 8 | 7.810 | α-蒎品烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 1017/1016 | 2.74±0.17 | 0.76±0.13 | 1.39±0.29 | 1.44±0.06 | 34.26±0.82 | 5.31±0.58 | 0.41±0.02 | 1.58±0.14 | 3.99±0 | 8.67±0.09 | — | 2.44±0.09 | 1.97±0.04 | [19] |
| 9 | 8.050 | p-伞花烃 | C ₁₀ H ₁₆ | 1026/1023 | 1.69±0.21 | 3.19±0.06 | 2.96±0.03 | 3.93±0.16 | 11.7±0.26 | 9.3±0.75 | 1.22±0.21 | 2.14±0.01 | 27.05±0.37 | 15.77±0.55 | 1.5±0.01 | 13.37±0.56 | — | [19] |
| 10 | 8.216 | 柠檬烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 1044/1028 | 2.283±0.4439 | 1.698±0.28 | 1.187±0.08±33.02 | 2.545±0.51±62 | 2.552±0.28±79.47 | 6.573±0.96±78.66 | 2.258±0.17±89.69 | 1.425±0.09±10.99 | 2.139±0.53±67.49 | 2.963±0.31±310.37 | 5.148±0.07±216.82 | 2.504±0.62±85.82 | 5.886±0.13±117.04 | [19] |
| 11 | 8.296 | 桉叶油醇 | C ₁₀ H ₁₆ O | 1046/1030 | 3.13±1.29 | 14.42±0.29 | 18.84±0.08 | 92.54±0.42 | 7.78±0.19 | 1932.27±278.96 | 77.75±0.46 | 229.71±1.15 | 837.71±20.62 | 727.86±73.62 | 149.55±7.83 | 386.92±15.23 | 84.41±1.44 | [19] |
| 12 | 8.387 | (1R)-(+)-α-蒎烯 | C ₁₀ H ₁₆ | -/1033 | — | 3.38±0.02 | 2.6±0.1 | 3.8±0.04 | — | 9.87±1.12 | 48.15±1.12 | 41.25±0.37 | 352.38±7.69 | 642.94±62.51 | 128.11±6.85 | 44.36±1.9 | 329.73±6.74 | [20] |
| 13 | 8.746 | 罗勒烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 1039/1043 | 21.04±2.27 | 14.74±0.47 | 10.34±0.39 | 32.06±0 | 33.12±0.63 | 61.48±5.15 | 48.59±2.37 | 26.61±0.11 | 128.94±3.53 | 279.22±20.28 | 117.55±5.61 | 22.14±1.13 | 416.29±9.17 | [18] |
| 14 | 9.190 | γ-松油烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 1060/1055 | 6.3±0.33 | 2.07±0.06 | 3.9±0.11 | 3.37±0.13 | 53.03±0.8 | 11.36±0.75 | 1.02±0.3 | 5.92±0.1 | 9.58±0.26 | 20.57±0.2 | — | 7.38±0.29 | 2.95±0.19 | [19] |
| 15 | 9.516 | 水合松烯 | C ₁₀ H ₁₈ O | 1060/1065 | 39.21±2.76 | 36.06±1.67 | 42.76±0.56 | 35.03±0.47 | 7.88±0.05 | 10.02±1.05 | 6.01±0.16 | 14.73±0.02 | 56.64±1.2 | 54.11±1.08 | 0.95±0.11 | 12.63±0.95 | — | [20] |
| 16 | 9.724 | 芳樟醇 氧化物 | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 1074/1071 | 1.67±0.47 | 8.21±1.15 | 5.4±0.24 | 2.18±0.17 | 0.84±0.01 | 0.98±0.01 | 9.18±0.34 | 0.81±0.03 | 1.18±0.04 | 1.02±0.47 | 3.44±0.18 | 1.85±0.33 | — | [21] |
| 17 | 10.350 | 萜品油烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 1093/1088 | 8±0.86 | 10.63±0.34 | 8.07±0.11 | 8.37±0.07 | 24.25±0.5 | 11.35±0.96 | 11.79±0.02 | 6.28±0.05 | 15.07±0.3 | 27.76±0.46 | 5.64±0.24 | 6.49±0.38 | 13.63±0.45 | [19] |
| 18 | 10.965 | 芳樟醇 | C ₁₀ H ₁₈ O | 1104/1104 | 8051.7±2232 | 6534.94±1390.8 | 6.438±98±61.91 | 4861.4±7.42 | 4745.85±139.44 | 284.11±28.31 | 1713.24±37.89 | 969.7±6.54 | 390.3±14.65 | 303.33±3.53 | 752.65±38.48 | 590.09±27.1 | 897.64±20.75 | [22] |
| 19 | 11.211 | (-)-α-侧柏酮 | C ₁₀ H ₁₈ O | 1105/1108 | 77.89±7.61 | 26.03±3.66 | 47.61±3 | 40.19±2.11 | 42.47±1.35 | — | 7.2±0.64 | — | — | 1.97±0.43 | 2.42±0.11 | — | 1.79±0.02 | [23] |
| 20 | 11.650 | 萜柏酮 | C ₁₀ H ₁₈ O | 1112/1116 | 38.34±3.71 | 11.89±0.97 | 22.01±1.98 | 17.93±0.98 | 4±0.66 | — | 3.64±0.33 | — | 1.54±0.1 | 1.11±0.29 | — | — | — | [24] |
| 21 | 11.757 | 反式-1-甲基 -4-(1,1-甲基乙 烯基)环己 -2-烯-1-醇 | C ₁₀ H ₁₆ O | 1115/1118 | — | — | — | — | — | — | 10.86±0.44 | — | 2.45±0.05 | — | 4.43±0.16 | 1.15±0.19 | — | [25] |
| 22 | 12.452 | 对薄荷 -1,3,8-三烯 | C ₁₀ H ₁₄ | -/1131 | — | 2.61±0.38 | 0.87±0.15 | — | — | 1.7±0.03 | 11.54±1.08 | — | 3.95±0.23 | — | 8.52±0.31 | 3.28±0.35 | — | [26] |
| 23 | 12.618 | 柠檬烯环 氧化物 | C ₁₀ H ₁₆ O | 1125/1134 | — | 0.7±0.17 | — | 0.63±0.15 | 2.13±0.37 | 0.78±0.11 | 3.46±1.14 | — | 1.59±0.03 | 1.37±0.28 | 5.82±0.21 | 1.36±0.39 | — | [26] |
| 24 | 13.362 | (3R)-3,7-二 甲基-6-辛 烯-2-醇 | C ₁₀ H ₁₈ O | -/1148 | 1.61±0.42 | 0.83±0.37 | 0.86±0.09 | 2.64±0.04 | 2.12±0.05 | — | — | 0.99±0.25 | 7.72±0.26 | 8.91±1.2 | — | — | — | [27] |
| 25 | 14.822 | 4-萜烯醇 | C ₁₂ H ₁₆ O ₂ | 1177/1175 | 11.47±2.37 | 15.08±0.53 | 16.02±2.38 | 12.03±0.02 | 118.74±2.91 | 5.66±0.41 | 15.03±2.15 | 27.72±0.23 | 54.38±0.69 | 35.77±4.42 | 10.37±0.82 | 23.2±1.14 | 10.23±0.39 | [19] |
| 26 | 15.362 | 4-萜丙基环 己-2-烯- 1-醇 | C ₉ H ₁₄ O | 1184/1185 | — | 6.82±1.34 | 3.86±1.12 | 3.25±0.21 | — | — | 8.79±2.74 | — | 20.51±1.12 | 5.95±1.08 | 5.2±0.41 | 5.13±0.85 | — | [27] |
| 27 | 15.597 | α-松油醇 | C ₁₀ H ₁₈ O | 1190/1190 | 12.15±0.22 | 16.37±1.32 | 15.25±0.52 | 24.45±0.34 | 44.66±1.56 | 1.69±0.21 | 13.51±0.73 | 11.38±0.26 | 127.35±4.91 | 66.82±2.98 | 6.14±0.78 | 8.92±1.28 | 65.66±1.42 | [19] |

续表 2

| 序 号 | 保留时 间/min | 化合物 名称 | 化学式 | RI/计算RI | 含量/(mg/L) | | | | | | | | | | | | | 文献 |
|--|--------------|--------------------|-------------------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|---------------|------|
| | | | | | LQS | ZQY | ZQS | HQY | DQS | LHG | ZHS | ZHG | ZHX | HHX | HHS | HHG | DHS | |
| 6,6'-二甲 基-双 环[3.1.1]庚 -2-烯-2-甲醛 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 28 | 15.961 | | $C_{10}H_{16}O$ | 1197/1197 | 7.38 ± 0.97 | 5.38 ± 0.42 | 6.95 ± 0.31 | 6.87 ± 0.15 | 7.61 ± 1.12 | — | — | 0.45 ± 0.01 | — | — | 2.56 ± 0.55 | — | [28] | |
| 29 | 16.897 | 醋酸辛酯 | $C_{10}H_{20}O_2$ | 1213/1210 | — | — | — | — | — | — | 13.03 ± 1.96 | 9.63 ± 0.53 | — | — | — | — | [29] | |
| 30 | 17.400 | 顺-香茅醇 | $C_{10}H_{16}O$ | 1220/1217 | 2.28 ± 0.09 | 2.41 ± 0.1 | 13.16 ± 0.27 | 4.05 ± 0.26 | — | 314.79 ± 31.41 | 32.39 ± 0.48 | 937.95 ± 5.67 | 892.72 ± 37.53 | 671.81 ± 13.18 | 7.72 ± 0.43 | 815.34 ± 36.8 | [26] | |
| 31 | 19.074 | 左旋香茅酮 | $C_{10}H_{16}O$ | -/1239 | — | 1.92 ± 0.06 | — | — | — | — | 45.55 ± 0.22 | — | 3.03 ± 0.89 | — | 10.39 ± 0.34 | 1.61 ± 1.24 | — | |
| 32 | 20.026 | 乙酸芳樟酯 | $C_{12}H_{20}O_2$ | 1253/1252 | 48.99 ± 3.31 | 12.29 ± 0.51 | 56.53 ± 1.56 | 35.52 ± 0.85 | 5.41 ± 2.86 | 407.46 ± 41.05 | 1.87619 ± 37.6 | 3825.48 ± 43.78 | 116.16 ± 4.33 | 32.29 ± 1.29 | 1.24071 ± 63.65 | 3547.22 ± 131.66 | 107.79 ± 2.06 | [30] |
| 33 | 27.129 | 乙酸松油酯 | $C_{12}H_{20}O_2$ | 1367/1356 | — | — | 1.02 ± 0.03 | — | — | 4.44 ± 0.4 | 58.17 ± 1.08 | 119.56 ± 0.9 | 110.74 ± 4.35 | 74.33 ± 0.69 | 20.66 ± 0.77 | 72.92 ± 3.35 | 5.47 ± 0.03 | [19] |
| 34 | 27.461 | 乙醚香茅酯 | $C_{12}H_{22}O_2$ | 1356/1361 | — | — | — | — | — | — | 0.32 ± 0.03 | — | 15.65 ± 1.83 | 12.49 ± 0.42 | — | — | — | [28] |
| 35 | 28.092 | 乙醚橙花酯 | $C_{12}H_{20}O_2$ | 1365/1387 | — | — | — | — | — | — | 1.58 ± 0.06 | 5.22 ± 0.23 | 1.95 ± 0.91 | 1.4 ± 0.06 | — | 3.74 ± 0.3 | 5.57 ± 0.37 | [31] |
| 36 | 28.531 | (-)- α -可巴烯 | $C_{13}H_{24}$ | 1376/1378 | — | — | — | — | — | — | 2.07 ± 0.25 | — | 1.07 ± 0.05 | — | — | — | — | [19] |
| 37 | 29.103 | 乙醚香叶酯 | $C_{12}H_{20}O_2$ | 1398/1387 | — | — | — | — | — | — | 3.78 ± 0.04 | — | 8.5 ± 0.32 | 4.15 ± 0.85 | 0.95 ± 0.09 | — | 12.48 ± 0.22 | [19] |
| 38 | 29.386 | β -榄香烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1389/1392 | — | 49.43 ± 0.86 | 1.14 ± 0.05 | 3.09 ± 0.19 | 1.54 ± 0.06 | — | 2.59 ± 0.13 | 0.72 ± 0.07 | 35.18 ± 1.69 | 24.52 ± 0.26 | 0.65 ± 0.05 | — | 0.67 ± 0.18 | [19] |
| 39 | 29.836 | 十四烷 | $C_{14}H_{30}$ | -/1399 | 2.61 ± 0.34 | 2.52 ± 0.08 | 2.1 ± 0.31 | 1.31 ± 0.05 | — | — | 1.67 ± 0.18 | — | 0.83 ± 0.05 | — | — | — | — | [19] |
| 40 | 30.579 | β -石竹烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1417/1418 | 35.84 ± 2.7 | 49.93 ± 0.8 | 33.05 ± 1.39 | 28.76 ± 0.79 | 10.86 ± 0.15 | — | 15.45 ± 0.62 | 9.8 ± 0.07 | 57.95 ± 2.51 | 35.91 ± 0.54 | 5.41 ± 0.41 | 4.26 ± 0.28 | 3.14 ± 0.11 | [19] |
| 41 | 31.970 | α -石竹烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1452/1454 | 12.94 ± 1 | 13.11 ± 0.46 | 12.81 ± 0.63 | 14.25 ± 0.36 | 4.18 ± 0.14 | — | 8.59 ± 0.49 | 12.24 ± 0.25 | 9.89 ± 0.23 | 6.06 ± 0.56 | 2.32 ± 0.19 | 4.7 ± 0.59 | 1.08 ± 0.03 | [32] |
| 42 | 33.023 | 大根香叶烯 D | $C_{15}H_{24}$ | 1480/1481 | 63.02 ± 5.07 | 87.24 ± 1.93 | 56.54 ± 2.85 | 40.07 ± 0.76 | 17.3 ± 0.2 | — | 73.13 ± 2.06 | 15.19 ± 0.36 | 29.13 ± 1.42 | 20.03 ± 2.11 | 25.52 ± 1.13 | 4.38 ± 0.47 | 19.57 ± 0.53 | [19] |
| 43 | 33.189 | α -芹子烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1494/1485 | — | 14.86 ± 0.43 | — | 3.05 ± 0.17 | 0.64 ± 0.02 | — | — | — | 0.71 ± 0.15 | 0.68 ± 0.01 | — | — | — | [31] |
| 44 | 33.564 | (+)-双环大 根香叶烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1495/1495 | 17.66 ± 1.19 | 43.54 ± 1.07 | 14.91 ± 0.42 | 13.35 ± 0.06 | 6.15 ± 0.21 | — | 13.08 ± 0.4 | 2.19 ± 0.01 | 9.36 ± 0 | 6.85 ± 0.81 | 4.91 ± 0.35 | 0.55 ± 0.11 | 5.91 ± 0.22 | [19] |
| 45 | 33.708 | 十五烷 | $C_{15}H_{32}$ | -/1499 | 4.21 ± 0.33 | 4.27 ± 0.02 | 2.95 ± 0.12 | 1.24 ± 0 | — | — | 6.15 ± 0.2 | — | 3.11 ± 0.09 | 2.47 ± 0.2 | 1.14 ± 0.1 | — | 0.77 ± 0.01 | — |
| 46 | 34.157 | γ -杜松烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1511/1514 | — | 0.58 ± 0.01 | — | 0.84 ± 0.09 | — | — | 21.93 ± 1.17 | 3.33 ± 0.05 | 5.78 ± 0.3 | 5.13 ± 0.61 | 3.27 ± 0.23 | 1.73 ± 0.31 | — | [19] |
| 47 | 34.473 | (+)- δ -杜松烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1519/1524 | — | — | — | — | — | — | 22.11 ± 0.57 | 2.33 ± 0.1 | 8.1 ± 0.43 | 7.6 ± 0.31 | 4.14 ± 0.4 | 2.96 ± 0.31 | 4.88 ± 0.17 | [19] |
| 48 | 35.714 | 反式-橙花 叔醇 | $C_{15}H_{24}$ | 1562/1565 | — | 1.28 ± 0.05 | 0.75 ± 0.07 | 5.91 ± 0.74 | 0.82 ± 0.01 | — | 11.81 ± 1.12 | — | — | — | 0.65 ± 0.01 | — | — | [32] |
| 49 | 36.120 | 桉油烯醇 | $C_{15}H_{22}O$ | 1571/1579 | 1.58 ± 0.12 | 3.85 ± 0.15 | 1.74 ± 0.36 | 0.9 ± 0.01 | — | — | 12.6 ± 0.4 | — | — | — | — | — | — | [19] |
| 50 | 36.719 | 十六烷 | $C_{16}H_{34}$ | -/1599 | 4.61 ± 0.34 | 4.53 ± 0.02 | 4.04 ± 0.29 | 1.13 ± 0.02 | — | — | 2.01 ± 0.19 | — | 1.42 ± 0.07 | — | — | — | — | — |
| 4,6'-二甲 基-2-癸 基苯乙酮 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 51 | 38.639 | | $C_{10}H_{12}O_4$ | -/1673 | — | — | — | — | — | — | — | — | 14 ± 0.76 | — | — | — | — | — |

表 3 花椒精油香气活性物质的阈值及香气描述
Table 3 Threshold and aroma description of aroma active ingredients in pepper essential oil

| 化合物 | 香气物质 | 化学式 | 水中阈值/ (mg/kg) | 香气描述 |
|-----|--------------------|--|------------------|-------------|
| O1 | α -蒎烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.041 0 | 松木香、青香、鲜香 |
| O2 | 桉烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.980 0 | 木香、辛辣 |
| O3 | β -蒎烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.140 0 | 松节油、树脂香 |
| O4 | 月桂烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.004 9 | 柑橘、热带水果香、胡椒 |
| O5 | 水芹烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.040 0 | 黑胡椒香、薄荷香 |
| O6 | α -蒎品烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.085 0 | 柑橘、柠檬香 |
| O7 | ρ -伞花炔 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.005 0 | 潮湿发霉的抹布味 |
| O8 | 柠檬烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.034 0 | 柠檬味 |
| O9 | 桉叶油醇 | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.004 6 | 草本、植物 |
| O10 | 罗勒烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.034 0 | 青香、甜香 |
| O11 | γ -松油烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 1.000 0 | 木香、草药 |
| O12 | 芳樟醇氧化物 | C ₁₀ H ₁₈ O ₂ | 0.100 0 | 花香、青香、木香 |
| O13 | 蒎品油烯 | C ₁₀ H ₁₆ | 0.200 0 | 松木树脂、较温和的木香 |
| O14 | 芳樟醇 | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.050 0 | 木香、清香、甜香 |
| O15 | (-)- α -侧柏酮 | C ₁₀ H ₁₈ O | 0.360 0 | 薄荷气味 |
| O16 | 4-蒎烯醇 | C ₁₂ H ₁₆ O ₃ | 1.200 0 | 胡椒香、木香 |
| O17 | α -松油醇 | C ₁₀ H ₁₈ O | 1.200 0 | 木香 |
| O18 | 醋酸辛酯 | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 0.047 0 | 花香、果香、木香 |
| O19 | 顺-香芹醇 | C ₁₀ H ₁₆ O | 0.250 0 | 留兰香味 |
| O20 | 左旋香芹酮 | C ₁₀ H ₁₄ O | 0.007 0 | 薄荷、甘草 |
| O21 | 乙酸芳樟酯 | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 1.000 0 | 木香、麻 |
| O22 | 乙酸松油酯 | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 2.500 0 | 甜香、柠檬香、薰衣草香 |
| O23 | 乙酸香茅酯 | C ₁₂ H ₂₂ O ₂ | 1.000 0 | 玫瑰香 |
| O24 | β -石竹烯 | C ₁₅ H ₂₄ | 1.540 0 | 辛香、柑橘香、樟脑香 |
| O25 | α -石竹烯 | C ₁₅ H ₂₄ | 0.160 0 | 木香、花香、辛香 |
| O26 | 反式-橙花叔醇 | C ₁₅ H ₂₄ | 0.250 0 | 青香、木香 |

2.3 OAV分析结果

为了进一步确定花椒精油中对香气贡献较大的物质，通过查阅化合物嗅觉阈值汇编^[33]确定 26 种香气物质在水中的嗅觉阈值，通过查阅相关文献^[3,16,34]确定其香气描述（如表 3），并计算出 OAV 值（表 4），OAV 值 > 1 的化合物为香气活性物质。热图能将大量数据进行简单的聚合，以一种渐变色带将结果展现出来^[35]，本研究将 OAV 值的数据通

过热图进行可视化处理，颜色由蓝色到红色代表化合物 OAV 值从低到高，结果如图 5 所示。青花椒精油中 OAV 值在 10 000 以上的化合物有 O4 月桂烯、O8 柠檬烯和 O14 芳樟醇，红花椒精油中除了 O4、O8、O14 外，还有 O9 桉叶油醇。由图 5 分析可知，不同花椒精油样品中香气活性物质的 OAV 值差异较大，O4 月桂烯、O8 柠檬烯和 O14 芳樟醇这三种物质的 OAV 值最大，在多数花椒精油中的 OAV ≥ 10 000，其中以 DHS 样品的月桂烯 OAV 值最大，月桂烯具有柑橘、热带水果的气味，根据 CA 图中的结果，DHS 的柑橘味和柠檬味等词语在消费者描述花椒精油的香气时高频次地出现，说明消费者对于月桂烯在 DHS 中的香气感知就是柑橘味和柠檬味。O9 桉叶油醇的香气描述为草本、植物气味，在红花椒精油中 LHG、ZHX、HHX 中的 OAV 值显著高于其余花椒精油，对应地，这三种花椒精油的药味和松香两个描述词出现的频次远高于其余花椒精油，说明消费者感知桉叶油醇时，以药香和松香为主。O1 α -蒎烯和 O10 罗勒烯等香气物质在大部分花椒精油样品中同样具有较高的 OAV 值，OAV 介于 1 000~10 000 之间，这些物质同样在花椒精油整体香气中发挥了较大的贡献作用。其余化合物 OAV 值在大部分花椒精油样品中 1 < OAV < 1 000 中，对于大部分花椒精油样品香气表征同样具有重要贡献作用。

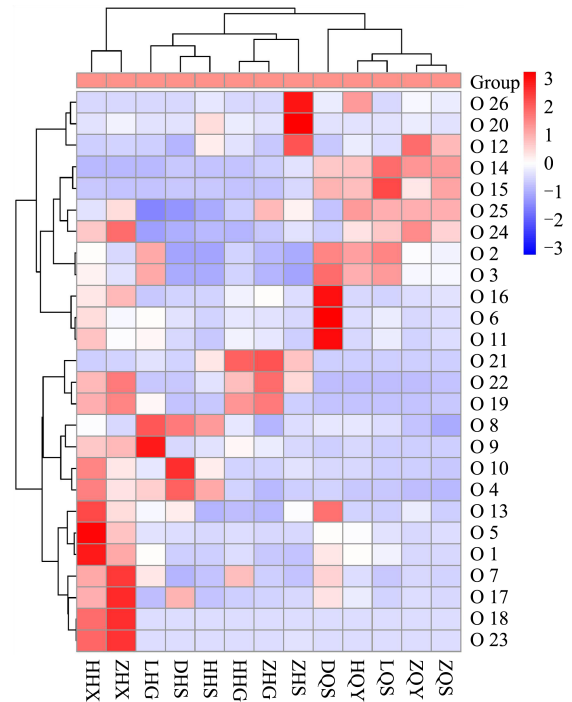


图 5 花椒精油香气活性物质 OAV 值聚类热图
Fig.5 Heat map of clustering OAV values of aroma active substances in pepper essential oil

表 4 花椒精油香气活性物质的OAV值

| 化合物 | OAV | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| | LQS | ZQY | ZQS | HQY | DQS | LHG | ZHS | ZHG | ZHX | HHX | HHS | HHG | | |
| O1 | 1 035.6 | 468.99 | 493.16 | 1478 | 1 872.28 | 1 418.77 | 115.35 | 207.94 | 3 186.2 | 6 366.56 | 270.95 | 598.15 | | |
| O2 | 2 096.15 | 877.66 | 783.69 | 1 811.99 | 2 091.35 | 1 709.71 | 89.04 | 249.94 | 553.61 | 934.12 | 40.62 | 501.16 | | |
| O3 | 378.81 | 186.73 | 184.07 | 343.68 | 461.71 | 356.08 | 35.58 | 61.7 | 144.92 | 223.46 | 48.98 | 115.32 | | |
| O4 | 69 426.12 | 43 939.85 | 3 3251.47 | 67 939.08 | 87 182.55 | 244 524.3 | 77 826.8 | 41 713.35 | 213 058.8 | 384 627.8 | 310 917 | 79 016.69 | | |
| O5 | 155.82 | 44.09 | 83.38 | 433.97 | 484.63 | 135.73 | 25.96 | 34.3 | 1 116.67 | 3 294.45 | 40.87 | 84.22 | | |
| O6 | 32.22 | 8.95 | 16.39 | 16.9 | 403.08 | 62.43 | 4.84 | 18.56 | 46.93 | 102.03 | — | 28.66 | | |
| O7 | 337.53 | 638.72 | 592.61 | 786.81 | 2 339.4 | 1 859.31 | 244.47 | 427.9 | 5 410.25 | 3 153.31 | 300.88 | 2 674.08 | | |
| O8 | 67 167.22 | 49 943.68 | 34 914.14 | 74 877.76 | 75 066.98 | 193 351.7 | 66 416.87 | 41 941.03 | 62 927.47 | 87 156.03 | 151 413.8 | 73 665.25 | | |
| O9 | 681.25 | 3 134.61 | 4095.06 | 20 117.12 | 1 690.45 | 420 057.8 | 16 901.18 | 49 937.99 | 182 109.8 | 15 8231.1 | 32 510.06 | 84 113.93 | | |
| O10 | 618.93 | 433.5 | 304.06 | 942.94 | 974.03 | 1 808.13 | 1429.01 | 782.7 | 3 792.47 | 8 212.21 | 3 457.35 | 651.13 | | |
| O11 | 6.3 | 2.07 | 3.9 | 3.37 | 53.03 | 11.36 | 1.02 | 5.92 | 9.58 | 20.57 | — | 7.38 | | |
| O12 | 16.65 | 82.1 | 53.95 | 21.81 | 8.41 | 9.84 | 91.82 | 8.05 | 11.81 | 10.25 | 34.43 | 18.51 | | |
| O13 | 39.99 | 53.14 | 40.34 | 41.84 | 121.26 | 56.76 | 58.93 | 31.42 | 75.35 | 138.81 | 28.18 | 32.47 | | |
| O14 | 161 034.1 | 130 698.8 | 128 779.5 | 97 227.96 | 94 877.06 | 5 682.22 | 34 264.81 | 19 394.03 | 7 806.01 | 6 066.56 | 15 052.93 | 11 801.76 | | |
| O15 | 216.37 | 72.3 | 132.26 | 111.65 | 117.96 | — | 20 | — | — | 5.46 | 6.73 | — | | |
| O16 | 9.56 | 12.57 | 13.35 | 10.02 | 98.95 | 4.72 | 12.52 | 23.1 | 45.31 | 29.81 | 8.65 | 19.34 | | |
| O17 | 10.13 | 13.64 | 12.71 | 20.37 | 37.22 | 1.41 | 11.26 | 9.48 | 106.13 | 55.68 | 5.11 | 7.43 | | |
| O18 | — | — | — | — | — | — | — | — | 277.31 | 204.86 | — | — | | |
| O19 | 9.11 | 9.63 | 52.63 | 16.2 | — | 1 259.16 | 129.58 | 3 751.8 | 3 570.88 | 2 687.24 | 30.86 | 3 261.35 | | |
| O20 | — | 274.48 | — | — | — | — | 6 507.51 | — | 432.25 | — | 1 484.65 | 230.66 | | |
| O21 | 48.99 | 12.29 | 56.53 | 35.52 | 5.41 | 407.46 | 1 876.19 | 3 825.48 | 116.16 | 32.29 | 1 240.71 | 3 547.22 | | |
| O22 | — | — | <1 | — | — | 1.78 | 23.27 | 47.82 | 44.3 | 29.73 | 8.26 | 29.17 | | |
| O23 | — | — | — | — | — | — | <1 | — | 15.65 | 12.49 | — | — | | |
| O24 | 23.27 | 32.42 | 21.46 | 18.68 | 7.05 | — | 10.03 | 6.36 | 37.63 | 23.32 | 3.51 | 2.77 | | |
| O25 | 80.9 | 81.92 | 80.04 | 89.05 | 26.13 | — | 53.69 | 76.48 | 61.82 | 37.88 | 14.51 | 29.38 | | |
| O26 | — | 5.1 | 3 | 23.62 | 3.3 | — | 47.25 | — | — | — | 2.6 | — | | |

对于青花椒精油来说, DQS、ZQS 和 LQS 三者之间的 OAV 差异也较大, 这可能与三者的产地有关, 三者均为四川青花椒精油, 但分别产自四川汉源、四川眉山和四川金阳, 故而三者之间也有差异, 而 ZQY 和 HQY 两种青花椒精油是云南的混样, 但四川和云南同属西南地区, 所以在热图分类时, 这几款青花椒精油被归为一类。对于红花椒精油来说, 其 OAV 值在热图聚类时被归为一类, 但其中来自陕西的两款红花椒精油 ZHX 和 HHX 的较为相似, 剩余四川和甘肃的红花椒精油较为相似。因此花椒精油原料的种类, 产地等因素可能是导致花椒精油香气活性物质差异的原因之一。

2.4 相关性分析

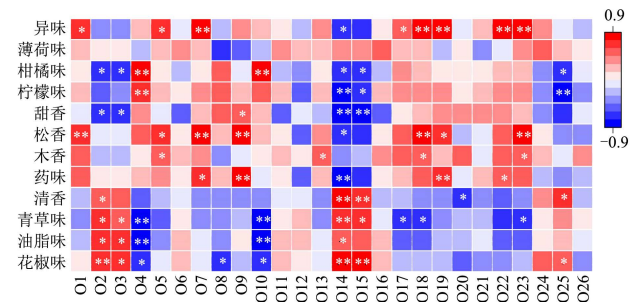


图 6 关键香气物质与描述词频次的皮尔逊相关系数矩阵热图

Fig.6 Heat map of Pearson correlation coefficient matrix between key aroma substances and descriptive word frequency

注: * 表示在 0.05 级别, 相关性显著; ** 表示在 0.01 级别, 相关性显著。

Pearson 二元相关分析是一种常用的统计方法, 它可以揭示两个变量之间的线性关系。在本研究中, 将花椒精油中香气活性物质的 OAV 值与 Sorting 中的各描述词出现的频次导入 IBM SPSS Statistics 24.0 软件, 选择双变量相关分析进行关联分析。用 Origin 2021 制作相关性热图, 结果见图 6。将对描述词有显著性影响的香气活性物质定义为影响花椒精油香气感知的关键香气物质。结合相关性分析结果分析, 花椒味、青草味、清香、油脂味是几种青花椒精油的主要香气描述, 而青花椒精油关键香气物质为桉烯、 β -蒎烯、芳樟醇和 (-)- α -侧柏酮。异味、松香、药味和木香主要是 ZHX、HHX、LHG、HHG、ZHG 的香气描述, 这几种花椒精油的关键香气物质为 α -蒎烯、水芹烯、 ρ -伞花烃、桉叶油醇、 α -松油醇、醋酸辛酯、顺-香芹醇、乙酸松油酯和乙酸香茅酯; 甜香、柠檬味、柑橘味是 HHS、ZHS 和 DHS 的香气描述, 这几种

红花椒精油的关键香气物质为月桂烯、罗勒烯, 这与前人的结果相似^[3,16]。

3 结论

本文首先通过 Sorting 法, 发现市面上不同公司生产的花椒精油, 其香气在消费者感知上具有明显差别, 青花椒精油整体香气相似, 红花椒精油的差异较大, 且每个类别有不同的香气描述词; 通过 GC-MS 明确不同花椒精油的挥发性物质基础, 13 种花椒精油共鉴定出 51 种挥发性物质, 并发现不同花椒精油在挥发性物质的种类和含量上具有明显差异, 青花椒精油的挥发性物质种类比红花椒精油少, 但含量普遍高于红花椒精油; 再通过计算 OAV 值, 确定 OAV > 1 的 26 个香气活性物质与 Sorting 中的描述词频次进行关联性分析, 发现了对消费者感知影响较大的关键香气物质。青花椒精油关键香气物质为桉烯、 β -蒎烯、芳樟醇和 (-)- α -侧柏酮等; ZHX、HHX、LHG、HHG、ZHG 的关键香气物质为 α -蒎烯、水芹烯、 ρ -伞花烃、桉叶油醇、 α -松油醇、醋酸辛酯、顺-香芹醇、乙酸松油酯和乙酸香茅酯等; HHS、ZHS 和 DHS 的关键香气物质为月桂烯、罗勒烯等。

参考文献

- [1] ZHENG T, ZHANG Q, SU K X, et al. Transcriptome and metabolome analyses reveal the regulation of peel coloration in green, red Chinese prickly ash (*Zanthoxylum* L.) [J]. Food Chemistry: Molecular Sciences, 2020, 1(2): 100004.
- [2] 史亚濛. 花椒精油纳米乳液的制备、特性表征及其应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [3] 王娟, 杜静怡, 贾雪颖, 等. 花椒精油及其水提物的香气活性成分分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(20): 229-241.
- [4] 陈丽兰, 杨心怡, 乔明锋, 等. 基于 GC-IMS、GC-MS 和 OAV 法分析花椒粉颗粒度对花椒挥发香气成分的影响[J]. 食品工业科技, 2023, 44(8): 301-310.
- [5] 王思思. 我国不同产地红花椒挥发性物质及香气特征分析[D]. 成都: 西南交通大学, 2019.
- [6] CARTIER R, RYTZ A, LECOMTE A, et al. Sorting procedure as an alternative to quantitative descriptive analysis to obtain a product sensory map [J]. Food Quality and Preference, 2006, 17(7-8): 562-571.
- [7] 杨丽, 张英静, 王竹. FP/QDA 法在无糖酸奶感官性质分析中的比较[J]. 中国乳品工业, 2022, 50(1): 60-64.
- [8] CARDINAL M, BARON R, KOUAKOU C, et al. Comparative value of a sorting procedure and quantitative descriptive analysis to investigate the influence of processing parameters: Case study of hydrolysate production from salmon

- by-products [J]. Journal of Sensory Studies, 2014, 29(2): 159-170.
- [9] MARQUE C, MOTTA C, RICHARD T J C. Free sorting task of chocolate proteins bars: Pilot study and comparison between trained and untrained panelists [J]. Journal of Sensory Studies, 2022, 37(3): 12744.
- [10] 高露,赵镭,史波林,等.气相色谱-质谱联用结合气味活度值分析红花椒油的关键香气物质特征[J].食品与发酵工业,2023,49(22):295-301.
- [11] HE Y X, LIU Z P, QIAN M, et al. Unraveling the chemosensory characteristics of strong-aroma type Baijiu from different regions using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and descriptive sensory analysis [J]. Food Chemistry, 2020, 331: 127335.
- [12] 伍毅,李紫微,白娟,等.不同产地花椒精油化学成分分析及活性研究[J].中国食品添加剂,2023,34(7):257-264.
- [13] 金敬红,凌艺炜,姚正颖,等.不同干燥方式对青花椒精油品质的影响[J].中国野生植物资源,2022,41(12):46-50.
- [14] CHEN T Y, WANG H Y, SU W, et al. Analysis of the formation mechanism of volatile and non-volatile flavor substances in corn wine fermentation based on high-throughput sequencing and metabolomics [J]. Food Research International, 2023, 165: 112350-112350.
- [15] 谢永恒,卢绍浩,刘崇盛,等.青花椒与红花椒关键风味物质的对比分析[J].现代食品科技,2023,40(4):869-877.
- [16] 董天宇,齐楠,刘芮嘉,等.青花椒与红花椒关键风味物质的对比分析[J].精细化工,2023,40(4):869-877.
- [17] NIU W J, TIAN H L, ZHAN P, et al. The effects of pepper (*Zanthoxylum bungeanum*) from different production areas on the volatile flavor compounds of fried pepper oils based on HS-SPME-GC-MS and multivariate statistical method [J]. Molecules, 2022, 27(22): 7760.
- [18] KARTAL N, SOKMEN M, TEPE B, et al. Investigation of the antioxidant properties of *Ferula orientalis* L. using a suitable extraction procedure [J]. Food Chemistry, 2007, 100(2): 584-589.
- [19] HAZZIT M, BAALIOUAMER A, FALEIRO M L, et al. Composition of the essential oils of *Thymus* and *Origanum* species from Algeria and their antioxidant and antimicrobial activities [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(17): 6314-6321.
- [20] VUJISIC L, VUCKOVIC I, TESEVIC V, et al. Comparative examination of the essential oils of *Anthemis ruthenica* and *A.arvensis* wild-growing in Serbia [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2006, 21(3): 458-461.
- [21] RADULOVIC N, LAZAREVIC J, RISTIC N, et al. Chemotaxonomic significance of the volatiles in the genus *Stachys* (Lamiaceae): Essential oil composition of four Balkan *Stachys* species [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2007, 35(4): 196-208.
- [22] BRESSANELLO D, LIBERTO E, CORDERO C, et al. Chemometric modeling of coffee sensory notes through their chemical signatures: Potential and limits in defining an analytical tool for quality control [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(27): 7096-7109.
- [23] KUNDAKOVIC T, FOKIALAKIS N, KOVACEVIC N, et al. Essential oil composition of *Achillea lingulata* and *A.umbellata* [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2007, 22(3): 184-187.
- [24] SAROULOU V, MARIN PD, RANCIC A, et al. Composition and antimicrobial activity of the essential oil of six *Hypericum* species from Serbia [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2007, 35(3): 146-152.
- [25] SCHMIDT J M, NOLETTO J A, VOGLER B, et al. Abaco bush medicine: Chemical composition of the essential oils of four aromatic medicinal plants from Abaco Island, Bahamas [J]. Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants, 2006, 12(3): 43-65.
- [26] GKINIS, TZAKOU O, LLIPOULOU D, et al. Chemical composition and biological activity of *Nepeta parnassica* oils and isolated nepetalactones [J]. Zeitschrift fur Naturforschung. C, Journal of Biosciences, 2003, 58(9-10): 681-686.
- [27] VAGIONAS K, NGASSAOA O, RUNYORO D, et al. Chemical analysis of edible aromatic plants growing in Tanzania [J]. Food Chemistry, 2007, 105(4): 1711-1717.
- [28] ASUMING W A, BEAUCHAMP P S, DESCALZO J T, et al. Essential oil composition of four *Lomatium Raf.* species and their chemotaxonomy [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2005, 33(1): 17-26.
- [29] SAROULOU V, DORIZAS N, KYPRIOTAKIS Z, et al. Analysis of the essential oil composition of eight *Anthemis* species from Greece [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1104(1-2): 313-322.
- [30] BARANAUSKIENE R, VENSKUTONIS P R, VISKELIS P, et al. Influence of nitrogen fertilizers on the yield and composition of thyme (*Thymus vulgaris*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(26): 7751-7758.
- [31] ROUSSIS V, TSOUKATOU M, PETRAKIS P V, et al. Volatile constituents of four *Helichrysum* species growing in Greece [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2000, 28(2): 163-175.
- [32] JULIANI H R, ZYGADLO J A, SCRIVANTI R, et al. The essential oil of *Anemia tomentosa* (Savigny) Sw. var. *anthriscifolia* (Schrud.) Mickel [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2004, 19(6): 541-543.
- [33] 范海默特.化合物嗅觉阈值汇编[M].北京:科学出版社, 2018.
- [34] 高夏洁,高海燕,赵镭,等.SPME-GC-MS结合OAV分析不同产区花椒炸花椒油的关键香气物质[J].食品科学, 2022,43(4):208-214.
- [35] 刘振艳,张微,宋耀新.基于热图和聚类分析黑龙江7个产地紫苏梗中氨基酸含量及其营养评价[J].中国食品添加剂,2023,34(10):1-8.