

菊苣主要挥发性香气成分分析

Analysis of main volatile aroma components of chicory

张凤梅^{1,2} 普 阮² 吴丽君² 蒋 薇^{1,2} 唐石云^{1,2}

ZHANG Feng-mei^{1,2} PU Ruan² WU Li-jun² JIANG Wei^{1,2} TANG Shi-yun^{1,2}

(1. 云南省烟草化学重点实验室, 云南 昆明 650231; 2. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南 昆明 650231)

(1. Yunnan Key Laboratory of Tobacco Chemistry, Kunming, Yunnan 650231, China;

2. R&D Center of China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650231, China)

摘要:目的: 开发利用菊苣提取物。方法: 采用顶空—固相微萃取—气相色谱质谱联用(HS-SPME-GC/MS)分析菊苣提取物中的挥发性化学成分, 通过挥发性成分含量/感官阈值即香气活力值分析其中的主要挥发性香气成分。结果: 样品中共检测到 78 个挥发性成分, 相对含量>1%的挥发性成分顺序为丙二醇>5-羟甲基糠醛>乙酸>1,2-丙二醇-二甲酸酯>甲酸>1,2-丙烷二醇-2-乙酸酯; 分析了 24 种香气成分的香气活力值, 香气活力值>1 的主要挥发性香气成分顺序为乙酸>异丁酸甲酯>肉桂酸乙酯>甲酸>甲基环戊烯醇酮>2,4-二叔丁基苯酚>5-甲基糠醛>丙二醇。结论: 菊苣提取物中主要的挥发性成分为丙二醇、5-羟甲基糠醛、乙酸、1,2-丙二醇-二甲酸酯、甲酸、1,2-丙烷二醇-2-乙酸酯, 主要的挥发性香气成分为乙酸、异丁酸甲酯、肉桂酸乙酯、甲酸、甲基环戊烯醇酮、2,4-二叔丁基苯酚、5-甲基糠醛、丙二醇。

关键词: 菊苣提取物; HS-SPME-GC/MS; 挥发性; 香气成分; 香气活力值

Abstract: Objective: To study the main volatile aroma components in chicory extracts. **Methods:** The volatile components in chicory extracts were analyzed by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS), the content of volatile components was analyzed by semi quantitative method, and the main volatile aroma components were analyzed by volatile component content/sensory threshold value (odor activity value, OAV). **Results:** A total of 78 volatile components were detected in the sample. The

基金项目: 云南省高层次人才项目(编号: YNWR-QNBJ-2020-123); 云南中烟科技计划资助重点项目(编号: 2021JC03); 云南中烟青年科技托举人才项目(编号: 滇烟工人[2021]293号)

作者简介: 张凤梅, 女, 云南中烟工业有限责任公司副研究员, 博士。

通信作者: 唐石云(1984—), 男, 云南中烟工业有限责任公司助理研究员, 博士。E-mail: tshiyun@126.com

收稿日期: 2022-06-23 **改回日期:** 2023-01-13

sequence of volatile components with relative content >1% was propylene glycol > 5-hydroxymethylfurfural > acetic acid > 1,2-propanediol dicarboxylate > formic acid > 1,2-propanediol 2-acetate; The aroma activity values of 24 aroma components were analyzed. The main volatile aroma components with OAV greater than 1 were acetic acid > methyl isobutyrate > ethyl cinnamate > formic acid > methyl cyclopentanone > 2,4-di-tert-butylphenol > 5-methylfurfural > propylene glycol. **Conclusion:** The main volatile components in chicory extract were propylene glycol, 5-hydroxymethylfurfural, acetic acid, 1,2-propanediol dicarboxylate, formic acid, 1,2-propanediol 2-acetate, and the main volatile aroma components are acetic acid, methyl isobutyrate, ethyl cinnamate, formic acid, methyl cyclopentanone, 2,4-di-tert-butylphenol, 5-methylfurfural, propylene glycol.

Keywords: chicory extract; HS-SPME-GC/MS; volatility; aroma components; odor activity value

菊苣(*Cichorium intybus* L.)是菊科菊苣属灌木丛生的多年生草本植物,为药食两用植物^[1]。菊苣的叶子可调制生菜,根部含有芳香族物质及菊糖,在饮料、保健品、茶、咖啡、中药、食品中应用广泛^[2]。菊苣价格低廉和风味特殊,早在 19 世纪初就被当作咖啡的廉价替代品,烘烤后研磨制成的天然菊苣成了咖啡因不耐受人群相对健康的选择。由于烘烤后的菊苣提取物具有类似焦糖或咖啡的焦香,还可用于卷烟和香精中,起到谐调烟香和提高吸味的效果^[3]。

目前对菊苣化学成分的研究主要有高效液相色谱、手动固相微萃取—气相色谱/质谱、气相色谱—质谱等方法,何轶等^[4]采用柱色谱分离纯化,核磁、质谱、紫外、红外光谱及物理常数鉴定结构分析菊苣根中的非挥发性成分,鉴定出蒲公英萜酮、乙酸降香烯醇酯等 12 种成分;朱春胜等^[5]用高效液相色谱分析鉴定了菊苣中秦皮甲素、绿原酸等 10 个化学成分并测定了其中 5 种成分的含

量;梁宇等^[3]采用手动固相微萃取—气相色谱/质谱联用技术分析了菊苣浸膏中 12-十八碳二烯酸乙酯、香豆素等 38 种挥发性成分;周静媛等^[6]采用气相色谱—质谱联用技术分析了 3 个不同产地栽培的菊苣浸膏中 29,35,26 种挥发性化学成分。其中,高效液相色谱法主要测定菊苣的非挥发性成分。手动固相微萃取—气相色谱/质谱联用法和气质联用虽被用来测定菊苣浸膏中的挥发性成分,但由于手动操作萃取头进样过程中挥发性成分可能会有损失,以及气质联用分析未经过富集处理,导致检测到的挥发性成分偏少;而且报道的手动固相微萃取—气相色谱/质谱联用法和气质联用分析方法仅对菊苣浸膏中的挥发性成分峰面积比率或相对含量进行了分析,并未利用香气活力值对其中挥发性成分的香气贡献度进行研究。

顶空—固相微萃取—气相色谱—质谱联用技术(HS-SPME-GC/MS)兼有固相微萃取富集效果好、气相色谱分离效率高、质谱鉴定能力强等特点,可以实现样品低含量挥发性物质的定性和定量分析^[7-10]。目前采用 HS-SPME-GC/MS 技术结合香气活力值对菊苣提取物的主要挥发性香气成分进行分析方面的研究鲜见报道。针对菊苣提取物的特点,基于 HS-SPME-GC/MS 技术建立菊苣提取物中挥发性成分的分析方法,对菊苣提取物中的挥发性成分进行分析;并利用香气活力值(Odor activity value, OAV)对菊苣提取物中香气活性物质进行分析,筛选出具有香气活性的主要挥发性香气成分,为菊苣提取物的进一步开发利用提供理论依据和技术支持。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

菊苣提取物标准品:德国 Sigma 公司;

二氯甲烷:色谱纯,德国 Merck 公司;

十七烷标准品:99%,德国 Sigma 公司;

8 种固相微萃取头:白色(85 μm , Polyacrylate, Fused Silica, 0.61 mm)、红色(100 μm , Polyacrylate, Fused Silica, 0.61 mm)、淡黄色(30 μm , PDMS, Fused Silica, 0.61 mm)、粉色(65 μm , PDMS/DVB, Stable Flex, 0.68 mm)、绿色(7 μm , PDMS, Fused Silica, 0.61 mm)、灰色(50/30 μm , DVB/CAR/PDMS, StableFlex, 0.61 mm)、蓝色(65 μm , PDMS/DVB, Fused Silica, 0.61 mm)、淡蓝色(85 μm , CAR/PDMS, Stable Flex, 0.61 mm),美国 Supelco 公司;

气相色谱柱:30 m DB-WAX 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 60 m DB-WAX 色谱柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), DB-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 60 m DB-5MS 色谱柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 安捷伦科技有限公司。

1.2 仪器与设备

顶空—固相微萃取—气相色谱—串联质谱联用仪:

456 GC-TQ 型,美国 Bruker 公司;

电子天平:BT224S 型,感量 0.000 1 g,德国赛多利斯科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理 称取样品 0.3 g 置于顶空瓶中,加入 30 μL 质量浓度为 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的十七烷内标溶液(溶剂为二氯甲烷),迅速密封后,供 GC/MS 分析。不加入样品,按照同样的前处理方法,进行空白试验。

1.3.2 分析条件

(1) 顶空—固相微萃取条件:萃取温度 90 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间 20 min,解吸时间 3 min,萃取头转速 240 r/min。

(2) 气相色谱条件:色谱柱为 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);粉色固相微萃取头;进样口温度 230 $^{\circ}\text{C}$;程序升温:初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 1.3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。载气:高纯氮气,恒流模式,柱流量 1.3 mL/min;进样方式:分流进样,分流比 7:1。

(3) 质谱条件:EI 离子源;电离能 70 eV;离子源温度 210 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度 230 $^{\circ}\text{C}$;全扫描(Full scan)监测模式,质量扫描范围 35~450;溶剂延迟 0.5 min。

1.3.3 条件优化

(1) 固相微萃取头选择:称取一定量的菊苣提取物样品,分别用白色、红色、淡黄色、粉色、绿色、灰色、蓝色、淡蓝色固相微萃取头萃取后,进行 GC/MS 分析,以总积分面积比较萃取效果,确定适宜的固相微萃取头。

(2) 萃取温度优化:称取一定量的菊苣提取物样品,分别在 40,50,60,70,80,90,100,110 $^{\circ}\text{C}$ 萃取温度下,进行 GC/MS 分析,以总积分面积比较萃取效果,确定适宜的萃取温度。

(3) 萃取时间优化:称取一定量的菊苣提取物样品,分别在 10,20,30,40,50,60 min 萃取时间下,进行 GC/MS 分析,以总积分面积比较萃取效果,确定适宜的萃取时间。

(4) 解吸时间优化:称取一定量的菊苣提取物样品,分别在 1.0,2.0,3.0,4.0,5.0,6.0 min 解吸时间下,进行 GC/MS 分析,以总积分面积比较萃取效果,确定适宜的解吸时间。

(5) 样品量优化:分别称取 0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6 g 菊苣提取物样品,在同一条件下进行 GC/MS 分析,以总积分面积比较分析效果,确定适宜的样品量。

(6) 色谱柱选择:称取一定量的菊苣提取物样品,分别在 30 m DB-WAX、60 m DB-WAX、30 m DB-5MS、60 m DB-5MS 色谱柱条件下,进行 GC/MS 分析,以总积分面积和分离时间比较分析效果,确定适宜的色谱柱。

1.3.4 数据处理

(1) 对分析结果进行归一化处理,计算各挥发性成分的相对含量。

(2) 以十七烷为内标,用内标法对各挥发性成分进行半定量分析,计算各挥发性成分的含量。

(3) 用挥发性成分的含量和阈值的比计算挥发性成分的香气活力值,筛选香气活力值大于1的成分为主要挥发性香气成分。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件及色谱分离条件

2.1.1 萃取头 取菊苣提取物样品,用0.3 g样品量、90℃萃取温度、20 min萃取时间、3.0 min解吸时间,对萃取头进行筛选,分析结果(图1)显示,采用粉色萃取头分析菊苣提取物时,挥发性化学成分的总积分面积最大,试验效果最好。因此,选择粉色的萃取头分析菊苣提取物。

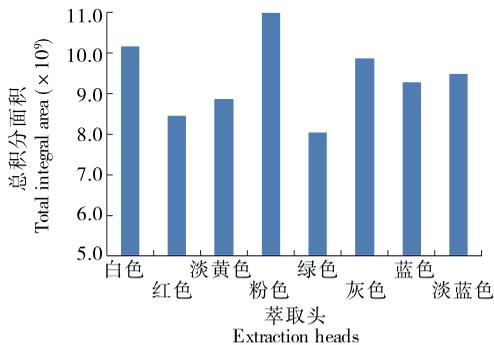


图1 不同规格萃取头对检测结果的影响
Figure 1 Effects of different extraction heads on analytical result

2.1.2 萃取温度 取菊苣提取物样品,用0.3 g样品量、粉色萃取头、20 min萃取时间、3.0 min解析时间,对萃取温度进行筛选,分析结果(图2)显示,随着萃取温度的升高,菊苣提取物中挥发性化学成分总积分面积逐渐增加,90℃后基本稳定。因此,选择90℃的萃取温度分析菊苣提取物。

2.1.3 萃取时间 选择菊苣提取物样品,用0.3 g样品量、粉色萃取头、90℃萃取温度、3.0 min解吸时间,对萃取时间进行筛选,分析结果(图3)显示,随着萃取时间的增加,菊苣提取物中挥发性化学成分总积分面积增大,

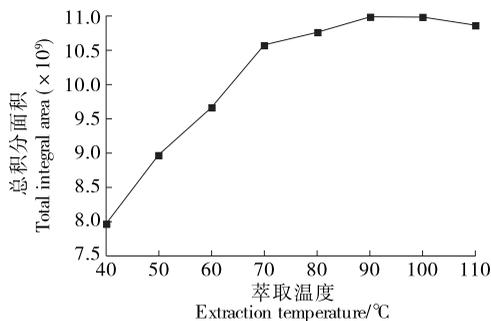


图2 萃取温度对检测结果的影响
Figure 2 Effects of extraction temperature on analytical result

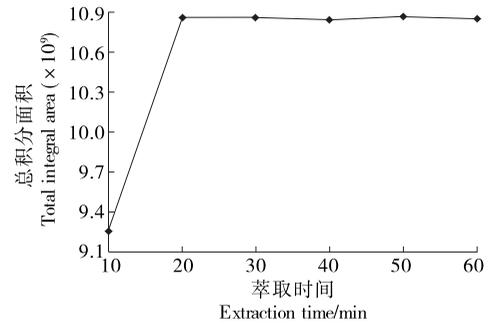


图3 萃取时间对检测结果的影响
Figure 3 Effects of extraction time on analytical result

20 min后趋于稳定。因此,选择20 min的萃取时间分析菊苣提取物。

2.1.4 解吸时间 取菊苣提取物样品,用0.3 g样品量、粉色萃取头、90℃萃取温度、20 min萃取时间,对解吸时间进行筛选,分析结果(图4)显示,随着解析时间的增加,菊苣提取物中挥发性化学成分总积分面积增大,3.0 min后达到平衡。因此,选择3.0 min的解吸时间分析菊苣提取物。

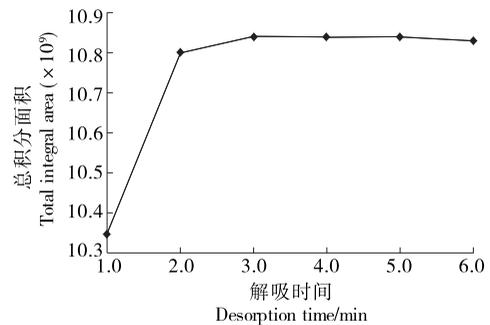


图4 解吸时间对检测结果的影响
Figure 4 Effects of desorption time on analytical result

2.1.5 样品量 取菊苣提取物样品,用粉色萃取头、90℃萃取温度、20 min萃取时间、3.0 min解吸时间,对样品量进行筛选,分析结果(图5)显示,随着样品量的增加,菊苣提取物挥发性化学成分总积分面积增大,样品量>0.3 g时趋于稳定。因此,选择0.3 g的样品量分析菊苣提取物。

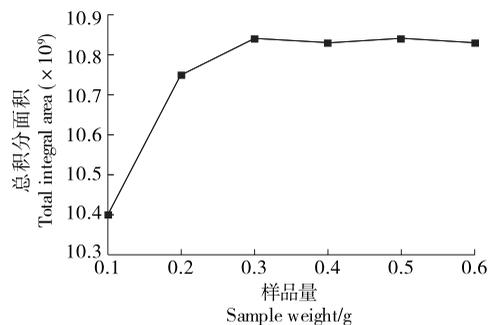


图5 样品量对检测结果的影响
Figure 5 Effects of sample weight on analytical result

2.1.6 色谱柱 选择不同长度、不同极性的色谱柱(30 m DB-WAX、60 m DB-WAX、30 m DB-5MS、60 m DB-5MS),在粉色萃取头、0.3 g 样品量、90 ℃ 萃取温度、20 min 萃取时间、3.0 min 解吸时间条件下,分析菊苣提取物样品。结果显示,选择 30 m DB-5MS 色谱柱时,菊苣

提取物分离到的挥发性化学成分数量较多,且分析样品使用的时间较短。因此,选择 DB-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)分析菊苣提取物。

2.2 实际样品分析结果

菊苣提取物中挥发性化学成分分析结果见表 1。样

表 1 样品中挥发性香气成分分析结果

Table 1 Contents of aroma components in sample

| 保留时间/min | 化合物 | 相对含量/% | 含量/(μg · g ⁻¹) | 保留时间/min | 化合物 | 相对含量/% | 含量/(μg · g ⁻¹) |
|----------|-----------------------------|--------|----------------------------|----------|-------------------------|--------|----------------------------|
| 3.33 | 甲酸 | 1.222 | 8.466 | 32.63 | 1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己醇 | 0.005 | 0.035 |
| 3.69 | 乙酸 | 2.769 | 19.187 | 33.69 | N-甲基戊酰胺 | 0.038 | 0.262 |
| 6.04 | 丙二醇 | 81.611 | 565.555 | 34.68 | 4-甲基-2-氧代-3-环己烯-1-羧酸甲酯 | 0.014 | 0.100 |
| 6.96 | 2-丙-2-基氧基丙-1-醇 | 0.653 | 4.522 | 36.00 | 5-羟甲基糠醛 | 6.710 | 46.503 |
| 7.46 | 1,2-丙二醇-二甲酸酯 | 2.233 | 15.472 | 36.54 | 1,2-二甲基环辛烯 | 0.015 | 0.103 |
| 7.68 | 面包酮 | 0.017 | 0.120 | 36.93 | (E)-9-十四碳烯-1-醇乙酸酯 | 0.007 | 0.048 |
| 8.55 | 糠醛 | 0.936 | 6.489 | 38.30 | 1-(2-噻吩基)-1,2-丙二酮 | 0.057 | 0.393 |
| 9.41 | 糠醇 | 0.015 | 0.107 | 39.15 | 2,5-二羟基苯乙酮 | 0.046 | 0.321 |
| 11.33 | 1,2-丙烷二醇-2-乙酸酯 | 1.012 | 7.015 | 41.24 | 1-乙酰氧基-对-薄荷-3-酮 | 0.007 | 0.048 |
| 12.15 | 2-乙基丁酸烯丙酯 | 0.001 | 0.009 | 41.49 | 4-羟基-3-甲基苯乙酮 | 0.004 | 0.024 |
| 12.30 | 2-乙酰呋喃 | 0.278 | 1.925 | 41.71 | 5-乙酰甲基-2-糠醛 | 0.039 | 0.268 |
| 12.66 | 2,6-二甲基吡嗪 | 0.009 | 0.066 | 42.68 | 5-乙酰氧基二氢-5-甲基-2(3H)-呋喃酮 | 0.143 | 0.992 |
| 13.74 | 2,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-甲醇 | 0.086 | 0.598 | 42.90 | 4-羟基-2-戊烯酸 | 0.106 | 0.736 |
| 14.00 | 5-甲基-2(5H)-呋喃酮 | 0.060 | 0.416 | 43.24 | 3-甲基-2,4-戊二酮 | 0.035 | 0.243 |
| 15.34 | 4-甲基-2-十五基-1,3-二氧戊环 | 0.005 | 0.031 | 43.66 | 4-甲基-3-己醇乙酸酯 | 0.161 | 1.116 |
| 15.52 | 3-甲基乙酸-2-丁醇 | 0.008 | 0.058 | 44.65 | 甲色酮 | 0.016 | 0.113 |
| 15.84 | 5-甲基糠醛 | 0.356 | 2.470 | 46.90 | 肉桂酸甲酯 | 0.010 | 0.070 |
| 16.59 | 2,3-环氧己醇 | 0.059 | 0.407 | 48.03 | 甲基丁香酚 | 0.001 | 0.008 |
| 16.78 | 2-羟基-3,3-二甲基丁酸 | 0.058 | 0.402 | 52.21 | 肉桂酸乙酯 | 0.004 | 0.026 |
| 18.99 | 2,3,5-三甲基吡嗪 | 0.007 | 0.045 | 53.55 | 2,3,6-三甲基-7-辛烯-3-醇 | 0.014 | 0.099 |
| 19.33 | 2-丙酰基呋喃 | 0.010 | 0.071 | 54.53 | 9-十八烯-12-炔酸甲酯 | 0.004 | 0.026 |
| 19.68 | 2-吡咯甲醛 | 0.014 | 0.096 | 54.70 | 2,4-二叔丁基苯酚 | 0.179 | 1.243 |
| 19.96 | 异丁酸甲酯 | 0.029 | 0.204 | 55.35 | 乙酸丙酸乙酯丙二醇缩酮 | 0.013 | 0.087 |
| 20.31 | 甲瓦龙酸内酯 | 0.011 | 0.074 | 55.69 | 1-甲基-5-(1-吡啶基羰基)-吡啶 | 0.016 | 0.110 |
| 20.51 | 甲基环戊烯醇酮 | 0.032 | 0.220 | 56.65 | 8-甲氧基香豆素 | 0.004 | 0.026 |
| 20.81 | 1,2-丙二醇二乙酸酯 | 0.015 | 0.103 | 57.65 | 4-乙基-2-戊烷-1,3-二氧戊环 | 0.016 | 0.114 |
| 21.32 | 5-甲基-2-乙酰基呋喃 | 0.016 | 0.110 | 58.67 | 2,4-二甲基-1,3-二氧杂环己烷 | 0.019 | 0.129 |
| 21.47 | 氢化安息香 | 0.003 | 0.019 | 66.07 | 2,6-二甲基十七烷 | 0.006 | 0.040 |
| 23.13 | 4-氧代戊酸 | 0.188 | 1.303 | 69.09 | 肉豆蔻酸 | 0.004 | 0.030 |
| 23.66 | 2-乙酰基吡咯 | 0.048 | 0.331 | 73.43 | 6,10-二甲基-2-十一烷酮 | 0.002 | 0.012 |
| 24.50 | R(+)-6-甲基-3-异丙基四氢-2H-吡喃-2-酮 | 0.045 | 0.314 | 77.66 | 棕榈酸甲酯 | 0.010 | 0.072 |
| 24.73 | 2,5-二甲酰呋喃 | 0.029 | 0.198 | 79.24 | 棕榈酸 | 0.052 | 0.360 |
| 25.13 | 3-乙氧基-1-丙醇 | 0.017 | 0.116 | 80.98 | 棕榈酸乙酯 | 0.046 | 0.317 |
| 25.59 | 6-甲氧基-2-己醇 | 0.131 | 0.906 | 85.47 | 甲基反亚油酸甲酯 | 0.011 | 0.075 |
| 26.63 | 2,2,4-三甲基-1,3-二氧杂戊烷 | 0.070 | 0.483 | 87.10 | 9,15-十八碳二烯酸甲酯 | 0.002 | 0.017 |
| 28.38 | N-甲基-2-吡咯甲醛 | 0.040 | 0.276 | 88.51 | 亚油酸乙酯 | 0.039 | 0.267 |
| 28.67 | 2-甲基-5-丙酰呋喃 | 0.003 | 0.018 | 88.85 | 反油酸乙酯 | 0.022 | 0.151 |
| 30.53 | 庚-2,4-二烯酸甲酯 | 0.003 | 0.020 | 93.01 | 2-单棕榈酸甘油 | 0.006 | 0.044 |
| 31.38 | 胡椒酚 | 0.007 | 0.047 | | | | |
| 31.89 | 1,1-二甲基-2-辛基-环丁烷 | 0.013 | 0.093 | | | | |

品中检出 78 种挥发性化学成分,相对含量最高的成分为丙二醇,应该为该提取物的溶剂。样品中含量较高的成分为 5-羟甲基糠醛、乙酸、1,2-丙二醇-二甲酸酯、甲酸、1,2-丙烷二醇-2-乙酸酯。

2.3 样品测定

按香气活力值从大到小排列,香气活力值大于 1 的主要挥发性香气成分分别为乙酸、异丁酸甲酯、肉桂酸乙

酯、甲酸、甲基环戊烯醇酮、2,4-二叔丁基苯酚、5-甲基糠醛、丙二醇,该 8 种物质对菊苣提取物香气起到了真正贡献,详见表 2。其中乙酸和甲酸具有酸味,异丁酸甲酯具有苹果、菠萝似果香及杏子似甜味,肉桂酸乙酯具有甜橙和葡萄的香气,甲基环戊烯醇酮具有咖啡似的焦糖样愉快香气和枫槭样甜美香气,5-甲基糠醛具有焦糖味、辛香、坚果香气,丙二醇具有细微甜味。

表 2 样品中主要挥发性香气成分分析

Table 2 Detection results of main volatile aroma components in samples

| 化合物 | 阈值 ^[11] /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | 香气活力值 | 化合物 | 阈值 ^[11] /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) | 香气活力值 |
|-------------|---|-----------|-----------|---|-------|
| 乙酸 | 0.013 | 1 475.948 | 羟基丙酮 | 80 | 0.186 |
| 异丁酸甲酯 | 0.008 | 25.516 | 棕榈酸乙酯 | 2 | 0.159 |
| 肉桂酸乙酯 | 0.001 45 | 17.824 | 2-乙酰呋喃 | 15.025 2 | 0.128 |
| 甲酸 | 0.98 | 8.639 | 2,6-二甲基吡嗪 | 0.718 | 0.092 |
| 甲基环戊烯醇酮 | 0.026 | 8.447 | 5-羟甲基糠醛 | 1 000 | 0.047 |
| 2,4-二叔丁基苯酚 | 0.5 | 2.485 | 棕榈酸甲酯 | 2 | 0.036 |
| 5-甲基糠醛 | 1.11 | 2.225 | 棕榈酸 | 10 | 0.036 |
| 丙二醇 | 340 | 1.663 | 糠醇 | 4.500 5 | 0.024 |
| 糠醛 | 9.562 | 0.679 | 甲基丁香酚 | 0.775 | 0.010 |
| 亚油酸乙酯 | 0.45 | 0.594 | 2-乙酰基吡咯 | 58.585 25 | 0.006 |
| 肉桂酸甲酯 | 0.12 | 0.583 | 肉豆蔻酸 | 10 | 0.003 |
| 2,3,5-三甲基吡嗪 | 0.19 | 0.237 | 2-吡咯甲醛 | 65 | 0.001 |

3 结论

建立了测定菊苣提取物中挥发性成分的 HS-SPME-GC/MS 方法,在粉色固相微萃取头、0.3 g 样品量、90 °C 萃取温度、20 min 萃取时间、3 min 解吸时间条件下分析菊苣提取物中的挥发性成分,兼有固相微萃取富集效果好、气相色谱分离效率高、质谱鉴定能力强等特点。

利用优化的 HS-SPME-GC/MS 方法测定菊苣提取物样品,共检出 78 种挥发性香气成分,比手动固相微萃取—气相色谱/质谱联用法、气质联用法测定菊苣浸膏^[3,6]分析到的挥发性成分更多;其中相对含量 >1% 的主要挥发性成分为 5-羟甲基糠醛、乙酸、1,2-丙二醇-二甲酸酯、甲酸、1,2-丙烷二醇-2-乙酸酯。

在对菊苣提取物中挥发性成分含量分析的基础上,引入感官阈值,基于香气活力值 >1,筛选出菊苣提取物中对香气有贡献的 8 种主要挥发性香气成分,分别为乙酸、异丁酸甲酯、肉桂酸乙酯、甲酸、甲基环戊烯醇酮、2,4-二叔丁基苯酚、5-甲基糠醛、丙二醇,探索了菊苣提取物中的挥发性成分对菊苣香气的贡献度。后续可进一步研究筛选出的 8 种具有菊苣香气贡献的主要挥发性香气成分之间的相互作用机制,为菊苣提取物香气重组研究、菊苣香韵重组香精的调制开发及应用提供理论依据。

参考文献

- [1] 林志健,王雨,郭凡帆,等. 菊苣研究进展的 CiteSpace 知识图谱分析[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(18): 4 490-4 499.
LIN Z J, WANG Y, GUO F F, et al. Analysis of CiteSpace knowledge map for *Cichorium intybus*[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2020, 45(18): 4 490-4 499.
- [2] 常健,徐世涛,黄静,等. 不同菌株菊苣根发酵提取物的挥发性成分分析及应用[J]. 中国酿造, 2019, 38(5): 199-203.
CHANG J, XU S T, HUANG J, et al. Analysis and application of volatile components in extracts from chicory roots fermented by different strains[J]. China Brewing, 2019, 38(5): 199-203.
- [3] 梁宇,董丽. SPME-GC/MS 联用分析菊苣浸膏的挥发性成分[J]. 河南科学, 2008, 26(7): 773-776.
LIANG Y, DONG L. Analysis of volatile components in chicory concrete by SPME-GC/MS [J]. Henan Science, 2008, 26 (7): 773-776.
- [4] 何轶,郭亚健,高云艳. 菊苣根化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(3): 209-210.
HE Y, GUO Y J, GAO Y Y. Chemical constituents from the roots of chicory[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2002, 27(3): 209-210.

(下转第 231 页)

- JIANG W H, YU J C, LIU S W, et al. Optimization and quality research of response surface technology for frozen concentration of rose grape juice[J]. Food Research and Development, 2020, 41(19): 123-131.
- [51] 丁中祥, 秦贯丰, 彭可文, 等. 悬浮结晶冷冻浓缩苹果汁的全床离心过滤[J]. 食品与机械, 2021, 37(2): 104-110.
- DING Z X, QIN G F, PENG K W, et al. Study on full-bed centrifugal filtration used for suspension freeze concentrations of apple juice[J]. Food & Machinery, 2021, 37(2): 104-110.
- [52] 罗世龙, 张中, 韩坤坤, 等. 膜分离技术在食品工业中的应用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(6): 43-45.
- LUO S L, ZHANG Z, HAN K K, et al. Research progress on the application of membrane separation technology in food industry[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2021, 49(6): 43-45.
- [53] 苏学素, 焦必宁. 膜分离技术在果汁浓缩中应用的研究进展[J]. 核农学报, 2008(5): 679-685.
- SU X S, JIAO B N. Recent advances on membrane separation technology for the concentrating fruit juices[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2008(5): 679-685.
- [54] 刘月华, 施云芬. 反渗透膜在葡萄酒酿造中的应用[J]. 酿酒, 2005(5): 99-100.
- LIU Y H, SHI Y F. Application of reverse osmosis membrane in wine brewing[J]. Liquor Making, 2005(5): 99-100.
- [55] 李正, 祁佩时, 陈兆波, 等. 移动载体膜生物反应器膜污染控制研究[J]. 中国矿业大学学报, 2008(6): 814-818.
- LI Z, QI P S, CHEN Z B, et al. Membrane fouling control in the moving carriers hybrid membrane bioreactor[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2008(6): 814-818.
- [56] 蔡铭, 吕雨晴, 侯文忠, 等. 苹果汁纳滤过程的膜污染机制及多酚截留特性[J]. 中国食品学报, 2018, 18(1): 104-112.
- CAI M, LU Y Q, HOU W Z, et al. Fouling mechanisms during nanofiltration of apple juice and rejection properties of polyphenols[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(1): 104-112.
- [57] 吴思邈, 陈建明, 王爱廉, 等. 正渗透技术浓缩苹果汁过程中反向溶质扩散的研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(24): 172-180.
- WU S M, CHEN J M, WANG A L, et al. Study of reverse solute flux in apple juice concentration by forward osmosis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(24): 172-180.
- [58] 刘婧琳, 郭玉蓉. 浓缩苹果汁酿造干型苹果酒的工艺优化[J]. 陕西农业科学, 2016, 62(7): 33-37.
- LIU J L, GUO Y R. Optimization of technology for brewing dry cider from concentrated apple juice [J]. Shaanxi Journal of Agricultural Sciences, 2016, 62(7): 33-37.
- [59] 付彩霞, 余红波, 邹涛, 等. 基于柑橘浓缩汁的醋杆菌与酵母发酵特征[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(18): 177-183.
- FU C X, YU H B, ZOU T, et al. Research on the fermentation characteristics of gluconacetobacte and zygosaccharomyces rouxii in citrus juice concentrate[J]. Food Research and Development, 2018, 39(18): 177-183.
- [60] 艾方, 胡慧磊, 彭丽桃. 发酵柑桔汁中产香酵母的筛选及生长特性研究[J]. 中国酿造, 2010(4): 67-70.
- AI F, HU H L, PENG L D. Screening and growth characteristics of aroma-producing yeast in citrus juice[J]. China Brewing, 2010(4): 67-70.
- [61] 王昕悦, 曹少军, 赵华杰, 等. 不同菌种发酵苹果浓缩汁的风味成分变化分析[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(4): 238-243.
- WANG X Y, CAO S J, ZHAO H J, et al. Analysis of flavor components of concentrated apple juice fermented by different strains[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(4): 238-243.
- (上接第 155 页)
- [5] 朱春胜, 林志健, 张冰, 等. 菊苣化学成分的 LC-MS/MS 定性分析与 HPLC 含量测定[J]. 北京中医药大学学报, 2016, 39(3): 247-251.
- ZHU C S, LIN Z J, ZHANG B, et al. Qualitative and quantitative analysis of chicory root by LC/MS and HPLC[J]. Journal of Beijing University of Traditional Chinese Medicine, 2016, 39(3): 247-251.
- [6] 周静媛, 徐世涛, 姚响, 等. 不同产地菊苣浸膏挥发性成分对比分析及其在卷烟中的应用[J]. 湖北农业科学, 2018, 57(5): 103-106.
- ZHOU J Y, XU S T, YAO X, et al. The volatile constituents analysis and comparison of chicory concrete from three habitats and its application in cigarettes[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2018, 57(5): 103-106.
- [7] 张凤梅, 刘哲, 司晓喜, 等. 玫瑰精油香味成分分析及在卷烟加香中的应用[J]. 烟草科技, 2020, 53(5): 47-56.
- ZHANG F M, LIU Z, SI X X, et al. Aroma component analysis on cigarette mainstream smoke flavored with rose essential oil [J]. Tobacco Science & Technology, 2020, 53(5): 47-56.
- [8] 陈芝飞, 蔡莉莉, 郝辉, 等. 香气活力值在食品关键香气成分表征中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(19): 329-335.
- CHEN Z F, CAI L L, HAO H, et al. Progress in the application of odor activity values in the characterization of key aroma components in foods[J]. Food Science, 2018, 39(19): 329-335.
- [9] 张强, 辛秀兰, 杨富民, 等. 主成分分析法评价红树莓果醋的相对气味活度值[J]. 现代食品科技, 2015, 31(11): 332-338.
- ZHANG Q, XIN X L, YANG F M, et al. Evaluation of the relative odor activity value in red raspberry fruit vinegar by principal component analysis[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(11): 332-338.
- [10] 高薇, 张兰威. 西藏开菲尔发酵乳中挥发性风味物质分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(3): 183-188.
- GAO W, ZHANG L W. Analysis of volatile flavor compounds in tibetan kefir milks[J]. Food Research and Development, 2020, 41(3): 183-188.
- [11] 范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 李智宇, 王凯, 冒德寿, 等. 译. 2版. 北京: 科学出版社, 2018: 1-536.
- VAN GEMERTL J. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. LI Z Y, WANG K, MAO D S, et al. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2018: 1-536.