

青椒香气快速气相电子鼻响应特征及GC-MS物质基础分析

杨静¹, 赵镭^{2,*}, 史波林², 支瑞聪², 汪厚银², 张璐璐², 周先礼¹, 魏屹¹, 任康³
(1.西南交通大学生命科学与工程学院, 四川 成都 610000; 2.中国标准化研究院食品与农业标准化研究所, 北京 100191;
3.成都珪一食品开发有限公司, 四川 成都 611732)

摘要: 利用Heracles I快速气相电子鼻采集我国主要产地青椒电子鼻响应信号, 运用主成分分析和显著响应信号筛选对不同产地青椒进行挥发性物质模式分类与特征分析, 结果显示, 8个产地青椒分为3类, 表现为明显有差异的六维蛛网图谱特征。进一步采用气相色谱-质谱联用仪对其物质构成进行定性定量分析, 共检测出68种化合物, 其中39个成分为8个产地3类青椒所共有。这些成分主要为烯类、醇类、酯类及少量其他化合物。烯烃和醇类化合物为主要构成物质, 占青椒挥发性物质总相对含量的89%以上, 而烯醇比则是3类青椒主要物质构成差异所在, 分别表现为顶坛青椒烯醇均衡型(烯醇比1:1)、沂蒙山青椒显著高烯低醇型(烯醇比2.5:1), 重庆、江津、金阳、洪雅、汉源、昆明高烯低醇型(烯醇比约2:1)。研究结果对青椒产地区分、香气分类与特征解析等技术研究与应用具有重要的意义。

关键词: 青椒; 电子鼻; 气相色谱-质谱; 主成分分析; 特征分析

Aroma Response Characteristic Analysis with Fast Gas Phase Electronic Nose and Volatile Components Analysis with GC-MS of Green Prickly Ash

YANG Jing¹, ZHAO Lei^{2,*}, SHI Bolin², ZHI Ruicong², WANG Houyin², ZHANG Lulu², ZHOU Xianli¹, WEI Yi¹, REN Kang³
(1. School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610000, China;
2. Sub-Institute of Food and Agricultural Standardization, China National Institute of Standardization, Beijing 100191, China;
3. Chengdu Guiyi Food Development Ltd., Chengdu 611732, China)

Abstract: Green prickly ash samples from 8 main producing areas in China were collected in this study. The response signals collected by Heracles I fast gas phase electronic nose for prickly ash were analyzed by principal component analysis (PCA) and significant response signal screening. Volatile components were detected and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The electronic nose results showed 8 samples were divided into 3 types. Each type showed a 6 dimensional cobweb map, which was obviously different from each other. A total of 68 compounds were identified in all 8 samples, 39 of which were common to these samples including olefins, alcohols, esters and small amounts of other compounds. Olefins and alcohols were the major volatile compounds among these 39 common components, accounting for more than 89% of the total amount of volatile compounds. The ratio of olefins to alcohols was the main difference among 3 types of green prickly ash. Green Prickly ash from Dintan represented type 1 with similar contents of olefins and alcohols (olefins:alcohols = 1:1), green prickly ash grown in Yimeng Mountain area represented type 2 with significantly higher content of olefins and lower content of alcohols (olefins:alcohols = 2.5:1), and the other 6 samples including green prickly ash from Chongqing, Jiangjin, Jinyang, Hongya, Kunming, and Hanyuan showed higher content of olefins and lower content of alcohols (olefins:alcohols = 2:1). These results are of great significance for geographic origin discrimination, aroma classification and characteristics analysis of Chinese green prickly ash.

Key words: Chinese green prickly ash; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); principal component analysis; characteristic analysis

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)22-0069-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201522012

收稿日期: 2015-03-13

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31171695); 质检公益性行业科研专项(201410006)

作者简介: 杨静(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为药物分析。E-mail: yjiris@yeah.net

*通信作者: 赵镭(1968—), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为感官分析技术与标准化。E-mail: zhaolei@cnis.gov.cn

花椒 (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.) 作为“八大调味品”之一, 是我国特有的、资源丰富的一种调味品和中药原料, 具有特殊麻感和浓烈香味^[1]。近几年已形成了陕西的韩城、山东的泰安、四川的金阳、茂汶、汉源, 重庆的江津等全国闻名的花椒产业基地。

由于气候、产地等因素影响, 不同品种、产地花椒特征香气具有明显差异。这种差异导致花椒在应用和价格上有较大差别, 因此花椒香气的检测分析对花椒的质量分级、优质优价、定向应用等具有重要意义。香气分析可采用的技术通常有感官分析技术^[2]、气相色谱 (gas chromatography, GC) 技术^[3-4]、GC-质谱 (GC-mass spectrometer, GC-MS) 联用技术^[2-8]、人工嗅觉系统 (电子鼻)^[2-4,9]、气相色谱-嗅闻 (GC-olfatometry, GC-O) 技术^[2-4,10-14]和GC-MS-O技术。感官分析可直接反映人的香气感知, 对香气分类、分型、分质直观明确, 但客观、定量不足; 色谱分析对香气物质构成定性定量精确度高, 但操作较复杂, 数据分析繁琐; 电子鼻技术样品处理简单, 检测速度快、可反应挥发性成分整体模式差异, 但无法对应香气属性和成分; GC-O技术将色谱技术与感官技术相结合, 既可对香气成分定性、定量, 也可对香气类型定性, 但对嗅辨员的训练有较高要求, 实施起来较为复杂。

目前, 在青花椒香气成分检测中, 应用最为广泛的是GC-MS技术^[15-19]。罗凯等^[16]用GC-MS技术检测分析了重庆江津、四川金阳、四川洪雅、云南昭通4个产地青花椒挥发性成分, 比较了不同产地青花椒挥发油含量和组成的差异, 结果表明青花椒挥发油的组成相似度极高, 差异主要体现在挥发油成分含量不同。莫彬彬等^[17]用超临界二氧化碳法萃取九叶青花椒挥发油, 利用GC-MS技术检测分析鉴定出63个化合物, 评香师评定青花椒的挥发油香气属青香型。电子鼻技术在近几年也开始逐渐用于花椒风味特征研究, 但报道较少^[20-24]。阎红等^[24]利用电子鼻技术分析检测四川汉源地区青花椒和红花椒, 结果证明2种花椒气味存在明显差异, 结果与其感官分析结果一致。GC-O技术在花椒风味特征研究中的应用也未普遍开展。目前报道的仅见杨峥等^[25]利用GC-O技术结合芳香萃取物稀释分析法对金阳青花椒香气活性成分进行检测分析。结果表明: 在鉴定的29种化合物中, 仅13种有气味活性, 主要为单萜类化合物。

本研究旨在覆盖我国主要产地青花椒的基础上, 采用气味物质快速分类与模式建立手段——快速气相电子鼻和气味物质定性定量分析技术——GC-MS联用, 解析青花椒挥发性物质电子鼻响应特征及其物质基础, 为青花椒气味模式分类、特征描述和产地区分等技术研究与应用提供参考与借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料

本实验花椒为不同产地市售花椒, 采购自成都荷花池中药材市场, 样品详细信息见表1。

表1 实验样品信息
Table 1 Information about the sources of the examined samples

样品编号	样品信息	产地
Q-1	青花椒	重庆 (江津和酉阳混合样)
Q-2	青花椒	重庆江津
Q-3	青花椒	四川金阳
Q-4	青花椒	四川洪雅
Q-5	青花椒	四川汉源
Q-6	青花椒	贵州顶坛
Q-7	青花椒	云南昆明 (昭通及周边地区混合样)
Q-8	青花椒	山东沂蒙山

1.2 仪器与设备

Heracles I 快速气相电子鼻 法国Alpha M.O.S公司; Combi PAL多功能自动进样器 瑞士CTC公司; 7890-5795C GC-MS联用仪 美国Agilent科技公司; 20 mL顶空进样瓶 北京康林科技有限公司; 二乙基苯/碳分子筛/聚二甲硅氧烷 (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS) 2 cm 50/30 μ m萃取头、手动固相微萃取 (solid phase micextraction, SPME) 进样器 美国Supelco公司; XY-100型粉碎机 永康市松青五金厂; AL 104-1C型电子天平 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司。

1.3 方法

1.3.1 Heracles I 测定条件

1.3.1.1 样品制备

样品预处理: 样品除杂后, 40 $^{\circ}$ C恒温干燥30 min, 粉碎过40目筛。各样品分别称取0.2 g于20 mL顶空瓶中, 加盖密封待检。每个样品3个平行样。

1.3.1.2 检测参数

载气 (H_2), 流速160 mL/min; 顶空时间300 s; 顶空温度40 $^{\circ}$ C; 进样量0.5 mL; 进样速率0.5 mL/s; 柱压16 psi; 柱温60 $^{\circ}$ C, 保持1 s, 8 $^{\circ}$ C/s至250 $^{\circ}$ C, 保持90 s; 进样口温度250 $^{\circ}$ C; 氢焰离子化检测器 (hydrogen flame ionization detector, FID) 温度200 $^{\circ}$ C; FID压力35 MPa。

1.3.1.3 检测程序

将准备好的装有样品的顶空进样瓶放到样品盘中, 每3个平行样后加一个空白样 (空瓶, 消除对下一个样品的检测影响), 设置检测程序, 由自动进样器取样检测。

1.3.2 GC-MS

1.3.2.1 样品制备

样品预处理：样品除杂后，40℃恒温干燥30 min，粉碎过40目筛。各样品分别称取1.5 g于20 mL顶空瓶中，加盖密封待检。每个样品3个平行样。

1.3.2.2 检测参数

SPME条件：样品量1.5 g，萃取温度40℃，萃取时间20 min。

GC条件：HP-5MS毛细管色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；载气（He）；流速1.5 mL/min，不分流进样，进样口温度250℃；柱温50℃，保持2 min，3℃/min至120℃，5℃/min至220℃，保持1 min。

MS条件：接口温度280℃；离子源温度230℃；电子电离源；电子能量70 eV；质量扫描范围35~500 u。

1.3.2.3 检测程序

将萃取好的吸附头取出，迅速将针管插入GC进样口，推出纤维头热解吸15 min（使花椒挥发性成分充分解吸，不影响下一个样品的检测），同时启动GC仪采集数据。每个样品平行3次，测定结果取平均值。

1.3.2.4 定性定量

GC-MS检测结果通过Nist 08谱库检索，结合匹配度（不小于80）初步判定目标化合物，再根据计算保留指数（retention index, IR）进一步确定。采用峰面积归一化法对目标化合物进行定量分析。IR计算公式如下：

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

式中： I_x 为Kovats IR； n 为碳数； $t'_r(x)$ 为保留在碳数 n 和 $n+1$ 正构烷烃之间的目标化合物保留时间/min； $t'_r(n)$ 为碳数为 n 的正构烷烃的保留时间/min； $t'_r(n+1)$ 为碳数为 $n+1$ 的正构烷烃的保留时间/min。

1.4 数据统计

1.4.1 Heracles I 数据分析

以3次平行平均检测到的物质保留时间为有效响应点，将保留时间-峰面积（ $t-A$ ）数据集转换为保留时间-相对含量（ $t-\omega$ ）数据集，用SPSS 19.0分析软件不同产地青花椒检测数据作主成分分析分析（principal component analysis, PCA）；根据PCA聚类结果，对不同产地分类的青花椒电子鼻响应信号进行特征分析。

1.4.2 GC-MS数据分析

运用SPSS 19.0分析软件系统聚类方法对不同产地青花椒检测数据作聚类分析，对电子鼻PCA结果进行验证，结合GC-MS定性、定量结果对不同分类青花椒物质构成特征进行分析。

2 结果与分析

2.1 青花椒快速气相电子鼻响应特征分析

Heracles I 快速气相电子鼻是一种基于GC原理的挥发性成分快速检测分析技术，其同时具有电子鼻快速、

简便又有色谱物质大类区分的优点。样品经顶空处理后进样，分别进入2种极性（极性和弱极性）色谱柱进行分离，后经FID检测器检测得到色谱图。色谱信息为保留时间所对应的峰面积。因为有2根色谱柱，则在保留时间后加数字1和数字2以示区别，如12.90-1和11.09-2分别代表色谱柱1保留时间12.90 s的出峰信息，色谱柱2保留时间11.09 s的出峰信息。

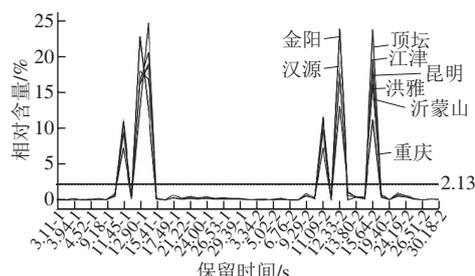


图1 青花椒保留时间-相对含量分布图
Fig.1 $t-\omega$ distribution of green prickly ash samples

以保留时间为横坐标，物质相对含量为纵坐标，作花椒电子鼻 $t-\omega$ 分布图。如图1所示，在以平均相对含量2.13%为显著响应水平时，青花椒样品共有47个有效响应点、6个显著响应点（11.45-1、12.90-1、14.04-1、11.09-2、12.33-2、15.64-2）。

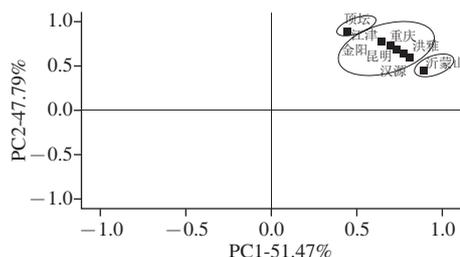


图2 青花椒PCA图
Fig.2 PCA diagram of green prickly ash samples

对8个产地青花椒作PCA分析结果如图2所示。第1主成分的方差贡献率为51.47%，第2主成分的方差贡献率为47.79%，二者累计方差贡献率为99.26%，代表了样品的绝大部分信息。根据样品的分布情况，可以将所有样品分为3类：顶坛和沂蒙山各为一类，酉阳、江津、金阳、洪雅、汉源、昭通6个产地花椒距离较近，聚为一类。

根据青花椒PCA结果对每一类青花椒样品电子鼻响应图谱特征进行分析：青花椒共有的6个显著响应点中，顶坛青花椒有4个点响应值大于10%（12.90-1、14.04-1、12.33-2、15.64-2），2个点大于20%（14.04-1、15.64-2）；沂蒙山青花椒6个点响应值均大于10%，2个点大于20%（12.90-1、12.33-2）；金阳及其他，有6个点响应值大于10%（11.45-1、12.90-1、14.04-1、11.09-2、12.33-2、15.64-2），无响应值大于20%的点。图3为具有明显有差异的六维蛛网图谱特征。

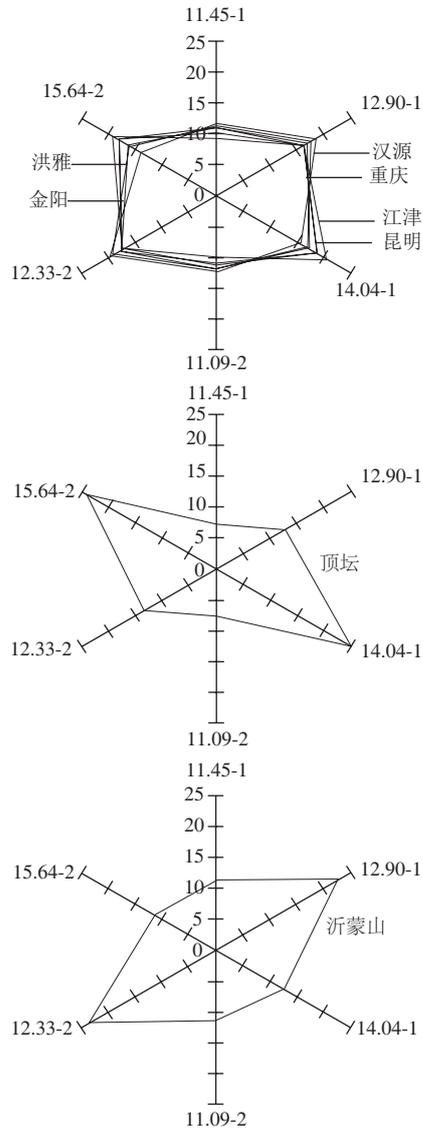


图3 青花椒双极色谱响应特征图

Fig.3 Bipolar chromatography response characteristic charts of green prickly ash samples

2.2 GC-MS定性与定量特征分析

快速气相电子鼻检测到的色谱峰代表的是一类结构的物质,无法对蛛网图谱特征作进一步详细的描述与论证。运用GC-MS技术对8个产地青花椒进行检测分析,按照快速气相电子鼻PCA分类结果,对其物质构成特征进行分析。

8个产地青花椒经定性与定量分析后,共鉴定出68个成分,39个共有成分,29个差异性成分。顶坛青花椒鉴定出60个成分,相对含量为97.67%,沂蒙山青花椒鉴定出56个成分,相对含量为97.37%,重庆、洪雅和汉源青花椒均鉴定出52个成分,相对含量分别为98.94%、98.86%、98.83%,江津、金阳和昆明青花椒均鉴定出53个成分,相对含量分别为98.93%、98.92%、98.78%,鉴定结果如表2所示。这些成分主要为烯类、醇类、酯类

及少量其他化合物。与相关文献[18]相比,本研究中鉴定出的青花椒主要挥发性成分与文献基本一致,均为芳樟醇、柠檬烯、桉烯、月桂烯等,并且基本包括了现有文献[25]中报道的金阳青花椒活性香气成分。此外,在本研究中还检测到了文献中未检测到的一些相对含量较低的挥发性成分,如伞形酮、对异丙基苯甲醛、1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯等。通过文献[16-19,25]对比可看出,不同的前处理、提取方法和工艺对提取到的花椒挥发性成分构成和含量有较大影响,本实验采取的SPME法得到的花椒挥发性成分更接近于感官嗅闻闻到的花椒挥发性成分。

表2 青花椒定性定量结果

Table 2 Qualitative and quantitative results of green prickly ash samples

名称	相对含量/%							
	顶坛	沂蒙山	重庆	江津	金阳	洪雅	汉源	昆明
α -侧柏烯	3.22	8.85	6.47	4.74	6.14	5.49	6.37	4.25
桉烯	9.10	17.47	14.13	13.41	15.93	15.87	14.73	14.00
β -月桂烯	5.07	6.97	7.42	7.10	7.31	7.69	7.57	7.12
柠檬烯	12.23	24.67	19.30	19.58	20.54	21.10	20.88	18.66
γ -松油烯	1.70	2.82	2.32	2.02	2.17	1.82	2.41	1.49
顺- β -松油醇	2.56	1.61	1.01	1.33	1.09	1.05	1.31	0.85
萜品油烯	1.27	1.33	1.41	1.29	1.19	1.13	1.58	0.97
芳樟醇	40.99	23.05	30.98	35.15	29.55	29.92	28.65	34.94
别罗勒烯	0.29	0.18	0.41	0.34	0.26	0.32	0.31	0.26
伞形酮	0.16	0.10	0.16	0.16	0.12	0.13	0.12	0.12
4-松油醇	0.93	0.90	0.18	0.62	0.28	0.20	0.80	0.15
α -萜品醇	0.65	0.35	0.41	0.52	0.36	0.42	0.37	0.39
桃金娘烯醛	0.40	0.29	0.39	0.42	0.36	0.30	0.36	0.33
对异丙基苯甲醛	0.11	0.03	0.05	0.06	0.06	0.05	0.05	0.10
乙酸芳樟酯	4.41	1.36	1.99	1.52	2.06	2.06	1.85	1.85
乙酸冰片酯	0.25	0.09	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.07
十三烷	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05
甘香烯	0.08	0.04	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.09
1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯	0.14	0.09	0.32	0.21	0.22	0.24	0.21	0.36
共有成分	0.18	0.05	0.06	0.03	0.03	0.04	0.05	0.04
乙酸松油酯	0.11	0.07	0.11	0.10	0.09	0.09	0.10	0.13
α -萜烯烯	0.23	0.08	0.10	0.08	0.10	0.10	0.12	0.10
乙酸橙花酯	0.32	0.10	0.16	0.13	0.15	0.15	0.16	0.16
乙酸香叶酯	0.13	0.08	0.09	0.09	0.08	0.08	0.08	0.10
α -古巴烯	0.47	0.03	0.40	0.44	0.45	0.47	0.49	0.59
十四烷	0.06	0.03	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.09
长叶烯	0.25	0.14	0.30	0.29	0.26	0.26	0.25	0.36
β -澄茄油烯	0.08	0.03	0.11	0.08	0.07	0.07	0.07	0.09
香树烯	0.41	0.14	0.26	0.23	0.24	0.22	0.23	0.35
2-甲基十四烷	0.99	0.69	0.98	1.04	0.89	0.89	0.86	1.08
α -葎草烯	0.49	0.34	0.74	0.62	0.70	0.73	0.61	1.11
大茴香叶烯D	0.36	0.49	0.75	0.62	0.56	0.60	0.64	0.83
α -衣兰油烯	0.24	0.22	0.26	0.22	0.20	0.19	0.22	0.27
γ -杜松烯	0.35	0.20	0.42	0.38	0.33	0.31	0.37	0.40
δ -杜松烯	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04
4-杜松二烯	0.05	0.04	0.09	0.08	0.07	0.07	0.07	0.09
α -杜松烯	0.08	0.03	0.04	0.04	0.06	0.05	0.06	0.08
十六碳烯	0.23	0.08	0.08	0.12	0.15	0.14	0.17	0.19
十六烷	0.11	0.06	0.02	0.03	0.04	0.04	0.06	0.05
2-甲基十六烷								

续表2

名称	相对含量/%							
	顶坛	沂蒙山	重庆	江津	金阳	洪雅	汉源	昆明
乙酸	0.46	0.17	0.33	—	0.25	—	—	—
α -水芹烯	0.45	—	1.24	0.82	0.88	0.78	1.01	0.60
α -松油烯	1.19	—	—	—	—	—	—	—
罗勒烯	1.28	—	1.78	1.62	1.56	1.71	1.56	1.63
侧柏酮	1.39	1.05	1.02	—	1.16	0.92	1.18	1.17
普林醇C	—	—	0.19	—	—	—	—	—
香茅醛	0.20	—	0.21	0.19	0.18	0.19	0.18	0.18
环氧芳樟醇	0.18	0.07	—	—	—	—	—	—
苯乙酸甲酯	—	—	0.08	—	0.08	0.07	—	—
新异侧柏醇	0.29	0.09	0.14	0.11	0.06	0.12	—	—
橙花醇	0.11	—	0.07	0.06	0.04	0.05	0.07	0.07
香芹酮	0.32	0.06	—	—	—	0.04	0.05	0.05
胡椒酮	—	0.14	0.23	0.22	0.22	0.26	0.84	0.26
水芹醛	—	—	0.03	—	—	—	—	—
紫苏醛	0.07	0.04	—	—	—	—	—	—
十一醛	—	—	—	0.10	0.09	—	—	0.10
乙酸桃金娘烯酯	0.08	0.09	—	—	—	—	—	—
十四碳烯	—	—	—	—	—	—	—	0.03
β -榄香烯	—	0.50	—	—	—	—	—	—
异丁香烯	—	—	—	0.04	—	—	1.34	—
β -石竹烯	2.24	1.28	1.36	2.29	1.98	2.10	—	2.43
γ -衣兰油烯	0.04	—	0.06	0.06	0.04	0.04	0.05	0.05
α -芹子烯	0.10	0.30	—	—	—	—	—	—
大根香叶烯B	0.07	0.07	—	—	—	—	—	—
榄香醇	0.05	0.02	—	—	—	—	—	—
橙花叔醇	0.08	0.26	—	0.02	—	—	0.04	—
石竹素	0.16	0.03	—	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02
蛇麻烯氧化物II	0.07	0.02	—	—	—	—	—	—
十七碳烯	0.09	0.03	—	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03

2.2.1 GC-MS检测聚类分析

采用系统聚类方法对青花椒挥发性物质GC-MS检测的定量数据进行聚类分析, 设定距离为10时, 8个产地的青花椒聚为3类。其中顶坛和沂蒙山各为一类, 重庆、江津、金阳、洪雅、汉源、昆明6个产地青花椒聚为一类, 如图4所示。聚类分析的结果与电子鼻检测PCA分析, 样品分类的结果一致。

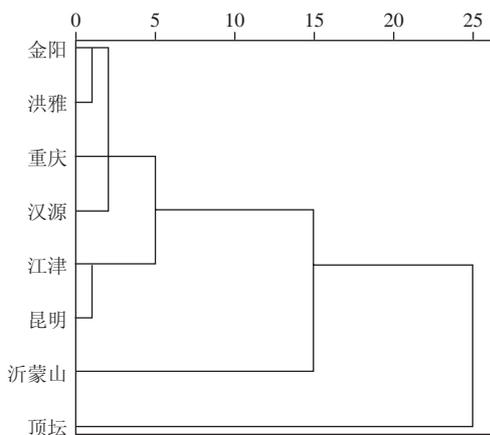


图4 青花椒GC-MS聚类分析图

Fig.4 Clustering analysis of green prickly ash samples detected by GC-MS

2.2.2 GC-MS定性差异分析

对分成3类的样品, 进一步进行定性差异和定量特征分析。筛选第3类6个产地中4个或4个产地以上共有的成分为第3类所有成分, 根据8个产地青花椒电子鼻PCA结果对3个类别青花椒物质构成进行分析, 结果如图5所示。在GC-MS定性的29个差异性成分中, 有5个3类共有成分: 侧柏酮、新异侧柏醇、 β -石竹烯、石竹素和十七碳烯。第1类顶坛青花椒的特有成分为 α -松油烯, 第2类沂蒙山青花椒的特有成分为 β -榄香烯, 第3类青花椒因产地较多, 无特有成分检出。第1类顶坛与第2类沂蒙山青花椒的共有成分有乙酸、环氧芳樟醇、香芹酮、紫苏醛、乙酸桃金娘烯酯、 α -芹子烯、大根香叶烯B、榄香醇、橙花叔醇、蛇麻烯氧化物II 10种化合物, 第1类顶坛与第3类青花椒的共有成分有 α -水芹烯、罗勒烯、香茅醛、橙花醇、 γ -衣兰油烯5种化合物。第2类沂蒙山青花椒与第3类青花椒的共有成分仅胡椒酮一个化合物。

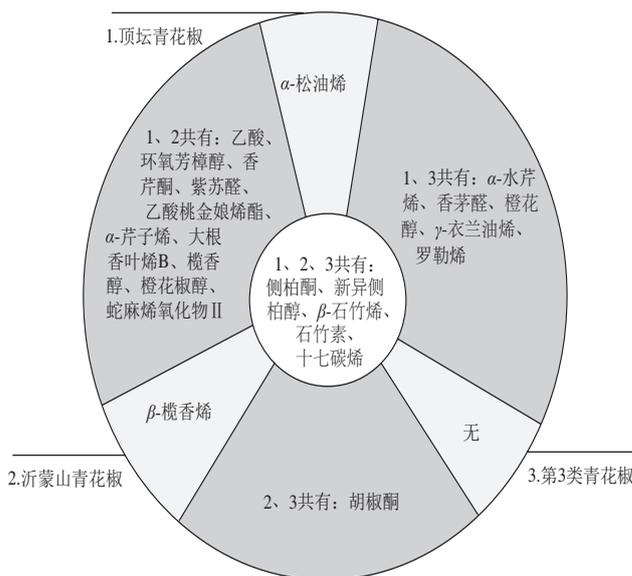


图5 青花椒挥发性成分定性差异

Fig.5 Qualitative differences of green prickly ash samples

2.2.3 GC-MS定量差异分析

根据8个产地青花椒电子鼻PCA结果对3个类别青花椒物质相对含量进行分析, 检测到的68个成分中, 烯烃和醇类在顶坛青花椒、沂蒙山青花椒和第3类花柳中分别占88.76%、93.15%和92.51%, 为青花椒挥发性成分主要构成物质, 因此可认为3类青花椒的差异主要表现为烯烃和醇类的相对含量不同, 如图6所示。第1类顶坛青花椒烯烃和醇类相对含量近似1:1, 分别为44.32%和43.27%, 表现为烯醇均衡特征; 第2类沂蒙山青花椒中烯烃相对含量是醇类相对含量约为2.5:1, 分别为68.59%、24.74%, 表现为显著高烯低醇特征; 第3类青花椒烯烃相对含量与醇类相对含量比在1.6~2.1之间, 约2:1, 烯烃相对含量

为60.98%，醇类相对含量为32.49%，也表现为高烯低醇特征。除烯烃和醇类化合物，酯类及其他成分相对含量在3类青花椒中也略有不同。顶坛青花椒酯类和其他化合物相对含量分别为5.86%和5.06%，比之其他2类青花椒较高；沂蒙山青花椒酯类和其他化合物相对含量均较低，分别为2.05%和3.82%；第3类青花椒酯类和其他化合物相对含量与沂蒙山青花椒近似，分别为2.64%和3.46%。

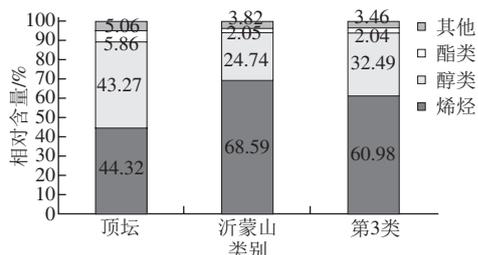


图6 青花椒挥发性成分相对含量分布

Fig.6 Distribution of volatile components of three types of green prickly ash

3 结论

本研究以我国主要产地青花椒为研究对象，采用快速气相电子鼻和GC-MS对其挥发性物质进行了气味模式分类和构成特征定性定量分析研究。8个产地青花椒根据电子鼻结果PCA分析和GC-MS定量结果系统聚类均分为3类。其中顶坛和沂蒙山各为一类，重庆、江津、金阳、洪雅、汉源、昆明6个产地花椒为一类，3类花椒表现为明显有差异的六维蛛网图谱特征。在构成上，共检测出68种挥发性化合物，其中39个成分为8个产地3类青花椒所共有。这些成分主要为烯类、醇类、酯类及少量其他化合物。烯烃和醇类化合物为主要构成物质，含量占青花椒挥发性物质总量的89%以上，而烯醇比则是3类青花椒主要物质构成差异所在，分别表现为顶坛青花椒烯醇比1:1、沂蒙山青花椒显著高烯低醇型（烯醇比2.5:1），重庆、江津、金阳、洪雅、汉源、昆明高烯低醇型（烯醇比约2:1）。本研究探索了不同产地青花椒挥发性物质构成模式，并对其模式进行了物质层面定性定量差异描述，为青花椒产地分类提供了科学依据。另一方面，研究对国内多个主产区青花椒香气做分析，扩大了样品研究的地理范围，补充了部分产地青花椒香气研究的空白。后续研究将联合GC-MS-O和感官评价香气描述分析对花椒香气分型分类和活性香气构成等进一步研究，多维度表征不同品种和特定产地花椒的香气特征，为花椒品种和产地快速分析提供更完整的科学数据和系统化的技术方法。

参考文献:

- [1] 刘雄, 阙健全, 陈宗道, 等. 花椒风味成分的提取[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(12): 62-66.
- [2] 芮汉明, 郭凯. 食品香气的综合评价技术[J]. 食品工业科技, 2008, 29(7): 277-279.
- [3] 王芙蓉, 张晓鸣, 佟建明, 等. 食品风味分析技术研究进展[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(3): 170-172.
- [4] 钱敏, 刘坚真, 白卫东, 等. 食品风味成分仪器分析技术研究进展[J]. 食品与机械, 2009, 25(4): 177-181.
- [5] CAI Xuan, MAI Rongzhang, ZOU Jingjing, et al. Analysis of aroma-active compounds in three sweet osmanthus (*Osmanthus fragrans*) cultivars by GC-olfactometry and GC-MS[J]. Journal of Zhejiang University-Science B (Biomedicine & Biotechnology), 2014, 15(7): 638-648.
- [6] 张泽煌, 林旗华, 钟秋珍. 10个品种杨梅果实香气成分的GC-MS检测及聚类分析[J]. 福建农林大学学报: 自然科学版, 2014, 43(3): 269-272.
- [7] 陈青, 高健. HS-SPME-GC-MS分析刺梨种子挥发性香气成分[J]. 中国酿造, 2014, 33(1): 141-142.
- [8] 田长平, 魏景利, 刘晓静, 等. 梨不同品种果实香气成分的GC-MS分析[J]. 果树学报, 2009, 26(3): 294-299.
- [9] 史波林, 赵福, 支瑞聪, 等. 应用电子鼻判别西湖龙井茶香气品质[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2): 302-306.
- [10] 宋焕禄. 食品风味分析技术研究进展[J]. 北京工商大学学报: 自然科学版, 2006, 24(1): 1-4.
- [11] 刘梦娅, 刘建彬, 何聪聪, 等. GC-O-MS法鉴定黑巧克力中关键香气物质[J]. 现代食品科技, 2013, 29(9): 2311-2316.
- [12] 苗爱清, 吕海鹏, 孙世利, 等. 乌龙茶香气的HS-SPME-GC-MS/GC-O研究[J]. 茶叶科学, 2010, 30(增刊1): 583-587.
- [13] 马永昆, 李祥波, 蒋家奎. 基于GC-MS和嗅闻仪联用的天然苹果香精关键香气成分分析[J]. 食品科学, 2009, 30(8): 231-234.
- [14] 何聪聪, 苏柯冉, 刘梦雅, 等. 基于AEDA和OAV值确定西瓜汁香气活性化合物的比较[J]. 现代食品科技, 2014, 30(7): 279-285.
- [15] 杨潇, 芮光伟, 蒋珍菊. 三种不同方法提取花椒挥发油中化学成分的古CIMS/AMDIS比较分析[J]. 中国调味品, 2014, 39(5): 118-121.
- [16] 罗凯, 朱琳, 阙健全, 等. 不同产地青花椒和红花椒挥发油的比较研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(18): 103-106.
- [17] 莫彬彬, 万国存, 刘毅, 等. 超临界CO₂萃取九叶青花椒和大红袍花椒挥发油的化学成分分析及香气比较[J]. 中国调味品, 2009, 34(3): 102-105.
- [18] 贾利蓉, 赵志峰, 雷绍荣, 等. 汉源青花椒挥发油的成分分析[J]. 食品与机械, 2008, 24(3): 501-801.
- [19] 谢士娟. 青花椒挥发油的成分分析及品种亲缘关系鉴定[D]. 成都: 西华大学, 2014.
- [20] 阎红, 辛松林, 彭德川. 花椒的气味指纹分析技术应用于探索[J]. 四川烹饪高等专科学校学报, 2010(2): 21-24.
- [21] 彭德川, 阎红, 辛松林. 电子鼻技术对红花椒粉感官品质的快速分析[J]. 现代食品科技, 2010, 26(9): 1018-1019.
- [22] 辛松林, 阎红, 彭德川. 电子鼻对市售花椒油商品的鉴别[J]. 食品工业科技, 2010, 31(9): 346-347.
- [23] 郑福平, 宁洪良, 郑景洲, 等. 电子鼻对花椒精油的辨别研究[J]. 北京工商大学学报: 自然科学版, 2010, 28(4): 9-15.
- [24] 阎红, 辛松林, 彭德川. 四川汉源地区青花椒和红花较的气味指纹图谱分析[J]. 中国调味品, 2010, 35(4): 89-91.
- [25] 杨峥, 公敬欣, 张玲, 等. 汉源红花椒和金阳青花椒香气活性成分研究[J]. 中国食品学报, 2014, 14(5): 226-230.