

基于气相色谱-嗅闻-质谱法和风味活度值分析 安丘大姜中关键风味活性物质

杜文瑜^{1,2}, 谭梦男^{1,2}, 刘雪梅^{1,2}, 潘少香^{1,2}, 郑晓冬^{1,2}, 于素素^{1,2}, 闫新焕^{1,2*}

(1. 中华全国供销合作总社济南果品研究所, 济南 250014; 2. 山东省果蔬贮藏加工技术创新中心, 济南 250014)

摘要: 目的 利用香气活性值和气相色谱-嗅闻-质谱法鉴定安丘大姜关键香气活性成分, 为安丘大姜的种植、质量控制及风味评价提供指导。**方法** 运用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对各挥发物进行分离鉴定, 以内标法对其进行半定量, 用气相色谱-嗅闻-质谱法(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)和风味活度值(odor activity value, OAV)进一步筛选得到关键挥发性风味物质。**结果** 通过 GC-MS 鉴定出 59 种挥发性化合物, OAV 法确定了 30 种 OAV>1 的挥发性物质, GC-O-MS 确定了 13 种挥发性物质。**结论** 综合两种方法发现安丘大姜关键挥发性风味物质为蒎烯、月桂烯、 β -蒎烯、芳樟醇、 α -松油醇、橙花叔醇、香茅醇、香茅醛、乙酸香茅酯、冰片, 为生姜风味物质鉴定提供理论支持。

关键词: 安丘大姜; 风味活性物质; 气相色谱-嗅闻-质谱法; 香气活性值

Identification of key flavor active compounds in Anqiu ginger based on gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry and odor activity value

DU Wen-Yu^{1,2}, TAN Meng-Nan^{1,2}, LIU Xue-Mei^{1,2}, PAN Shao-Xiang^{1,2},
ZHENG Xiao-Dong^{1,2}, YU Su-Su^{1,2}, YAN Xin-Huan^{1,2*}

(1. Jinan Fruit Research Institute, All China Federation of Supply and Marketing Co-operatives, Jinan 250014, China;
2. Fruit and Vegetable Storage and Processing Technology Innovation Center of Shandong Province, Jinan 250014, China)

ABSTRACT: Objective To identify the key aroma active components of Anqiu ginger by aroma activity value and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, provide guidance for the planting, quality control and flavor evaluation of Anqiu ginger. **Methods** The volatile compounds were separated and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and semi-quantified by internal standard method. The key volatile flavor compounds were further screened by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS) and odor activity value (OAV). **Results** Fifty-nine kinds of volatile compounds were identified by GC-MS, 30 kinds of volatile compounds with OAV>1 were identified by OAV method, and 13 kinds of volatile compounds were identified by GC-O-MS. **Conclusions** Based on the 2 kinds of methods, it is found that the key volatile flavor compounds of Anqiu ginger are camphene, laurene, β -pinene, linalool, α -terpineol, neroli, citronellol, citronellaldehyde, citronellyl acetate, borneol, which provides theoretical supports for the identification of ginger

基金项目: 山东省重点研发计划项目(LJNY202105)

Fund: Supported by the Key Research and Development Program of Shandong Province (LJNY202105)

*通信作者: 闫新焕, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为食品风味化学。E-mail: yanjuan1206@126.com

*Corresponding author: YAN Xin-Huan, Master, Associate Professor, Jinan Fruit Research Institute, All China Federation of Supply and Marketing Co-operatives, Jinan 250014, China. E-mail: yanjuan1206@126.com

flavor compounds.

KEY WORDS: Anqiu ginger; flavor active compounds; gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry; odor activity value

0 引言

姜是姜科草本植物^[1],其作为一种药食两用作物^[2],在山东、河南、江苏、云南等地广泛种植^[3]。姜营养丰富,除了含有碳水化合物、蛋白质、维生素等营养成分以外,还含有一些呈香物质,姜精油和姜辣素是姜风味的主要贡献物质^[4]。姜具有独特的芳香风味和辛辣口感^[5],在我国常被当作香辛料用于烹饪;随着食品行业的发展,姜也被用于制作姜汁饮料、腌姜、姜汁酸奶、姜膏、姜味饼干等^[6]。

有关生姜风味物质的研究一直以来都是风味化学工作者研究的重点。汪莉莎等^[7]采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分别从仔姜和老姜中鉴定出 63 种和 68 种挥发性有机物,仔姜与老姜的主要挥发性成分基本一致。袁观富等^[3]比较了鲜姜与干姜水溶性风味物质的差异,从鲜姜与干姜提取液中鉴定出 57 种化学成分,其中从鲜姜中鉴定出 38 种化学成分,从干姜中鉴定出 49 种化学成分,但鲜姜与干姜中主要呈香呈味成分基本相同,都是倍半萜类化合物。YU 等^[8]研究了不同干燥方式对姜中风味物质的影响,热风干燥的生姜挥发性物质含量较高,保留了最丰富的气味,表明热风干燥更适用于生姜干的生产。姜受地域差异、气候环境和生产条件的影响,其品质和风味具有一定的差异^[9]。熊运海等^[10]采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分离测定重庆竹根姜、湖南红芽姜、山东莱芜大姜 3 个不同产地生姜中挥发性成分,3 个产地生姜中共有挥发性成分有 40 个,分别占鉴定组分总数的 39.60%、39.22%、40.00%,不同产地生姜挥发油化学成分差异较大。目前关于生姜风味物质的研究仅停留在运用 GC-MS 对生姜中风味物质进行定性和定量,未明确生姜关键风味活性物质及风味物质的活度值对香气的贡献度,也未对生姜主要风味进行总结。安丘大姜作为中国国家地理标志产品,在风味物质鉴定方面却未见相关报道,因此对其进行风味活性物质研究,鉴定出关键风味活性物质是具有一定意义。

气相色谱-嗅闻-质谱法(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)是将气相色谱的高效分离能力与人类的嗅觉能力相结合,从复杂的混合物中选择和评价气味活性物质的一种有效分析技术^[11-13]。CHEN 等^[14]利用 GC-O-MS 对中国广东、广西和云南红糖的气味成分进行了比较和分析,共检测到 80 种气味化合物,包括 5 种醇类、9 种醛类、8 种酚类、21 种酸类、14 种酮类、5 种酯类、12 种吡嗪类及其他 6 种化合物。项攀等^[15]利用

GC-O-MS 从番茄中共鉴定出 56 种香气活性物质。物品的整体风味除受风味物质浓度影响以外,还与风味物质的阈值有关。气味阈值随不同介质的变化而变化^[16]。风味活度值(odor activity value, OAV)是通过计算挥发性物质浓度与相应介质中气味阈值的比值,其值越大,说明该物质对呈香越重要^[17]。岳翠男等^[18]通过 OAV 的计算发现,浮梁红茶中分离鉴定出的 73 种挥发性成分中有 15 种挥发性成分的 OAV 值>1,最终筛选出柠檬醛、苯甲醇等 11 种化合物为浮梁红茶的关键呈香物质。LI 等^[19]通过计算 OAV 确定了水蜜桃中 5 种主要的香气活性化合物。

本研究通过 GC-O-MS 技术分析鉴定安丘大姜中的风味物质,采用内标法定量,结合 OAV,找到关键风味活性物质,为安丘大姜的种植、质量控制及风味评价提供指导,为研究生姜香气特征化合物的产生机制和途径,以及香气与周围食物基质的相互作用提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验用新鲜、完整的安丘大姜(5.0 kg)于 2022 年秋天采收于安丘市中国生姜产业现代化示范园区。

2-辛醇、C₇-C₃₀ 正构烷烃混合物(色谱级,美国 Sigma-Aldrich 公司);氦气(纯度 99.999%,山东宏运达赭山气体有限公司)。

1.2 仪器与设备

KS-1053 打浆机(广州市祁和电器有限公司);Trace1300-ISQ 气相色谱质谱联用仪、Trace 1300-ODP3 GC-O 仪(德国 Gerstel 公司);MS204S 电子分析天平[精密度 0.0001 g,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];DVB/CAR/PDMS 萃取头(美国 Supelco 公司);TG-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Thermos 公司)。

1.3 方法

1.3.1 生姜样品预处理

将安丘大姜切块后用打浆机破碎成均匀的浆状物后用于 GC-O-MS 检测。

1.3.2 GC-MS 测定挥发性化合物

称取 5.00 g 浆状生姜样品于 20 mL 顶空瓶中,加入 20 μL 2-辛醇(50.00 μg/mL)作为内标,密封后在 40℃、振荡速度为 450 r/min 条件下孵热 5 min,将已老化的 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头(300℃下老化 1 h)插入顶空瓶,在 40℃下顶空萃取 40 min,再将萃取头插入气相色谱进样口,

热解析 5 min, 注入气相进样端。

GC 条件: 色谱柱为 TG-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。升温程序: 初始温度为 40°C, 保持 2 min, 以 5°C/min 升温速率升至 200°C, 保持 1 min, 再以 15°C/min 升温速率升至 250°C, 保持 1 min。载气(氦气)流速为 1.5 mL/min, 进样口温度为 250°C, 不分流。

MS 条件: 质谱接口温度为 250°C, 离子源温度为 250°C, 电离源为电子轰击电离源, 电离能量为 70 eV, 灯丝发射电流为 20 A, 质量扫描范围为 50~450 amu, 全扫描模式。

定性分析: 利用 NIST10 标准库自动检索各组分质谱数据, 仅对正向检索匹配度和反向检索匹配度大于 800 的化合物进行研究, 通过 C₇~C₃₀ 正构烷烃计算待测化合物保留指数(retention index, RI), RI 按式(1)计算:

$$RI=100 \times n+100 \times \frac{t_a-t_n}{t_{n+1}-t_n} \quad (1)$$

式(1)中: t_a 为样品的保留时间, min(在正构烷烃 C_n 和 C_{n+1} 之间); t_n 为正构烷烃 C_n 的保留时间, min; t_{n+1} 为正构烷烃 C_{n+1} 的保留时间, min。

定量分析: 以 2-辛醇为内标, 根据加入内标的含量从而计算样品中每一个挥发性香气物质的含量, 计算公式见式(2):

$$C_i=\frac{A_i \times c_s \times V}{A_s \times m} \times F_i \quad (2)$$

式(2)中, C_i 为该挥发性物质的含量, mg/kg; c_s 为 2-辛醇的质量浓度, μg/mL; V 为加入 2-辛醇的体积, mL; A_i 为该挥发性物质的峰面积, A_s 为 2-辛醇的峰面积; m 为称取的生姜样品质量, g; F_i 为相对校正因子, 相对校正因子为 1^[20]。

1.3.3 关键香气化合物活度值分析

通过查阅文献确定挥发性成分在水中的阈值^[21-23], 根据挥发性成分的质量浓度与阈值的比值确定 OAV 值, 依据 OAV 值的大小来判断该挥发性成分对样品整体风味的贡献度^[24-25], OAV 计算公式见式(3):

$$OAV_i=\frac{W_i}{Q_i} \quad (3)$$

式(3)中, OAV_i 表示该挥发性物质的气味活度值; W_i 表示该挥发性物质的含量, mg/kg; Q_i 表示该挥发性物质在水中的气味阈值, mg/kg。

1.3.4 香气活性化合物的测定

色谱条件同 1.3.2。在气相毛细管柱末端以 1:1 的分流比分别连接质谱检测器和嗅闻仪, GC-O 传输线的温度为 240°C, 在嗅闻口通入湿润的空气。挑选感官实验人员 10 位(5男5女, 平均年龄 25 岁)进行嗅闻分析, 在嗅闻的过程中记录每个能感知到的挥发性物质的流出时间及结束时间, 并对气味进行描述。6 位以上嗅辨员都闻到的化合物选定为关键香气活性化合物。

1.4 数据处理

实验数据为平均值±标准偏差, 采用 Excel 2019 软件进行数据统计。

2 结果与分析

2.1 安丘大葱挥发性风味物质的 GC-MS 结果分析

采用 GC-MS 对安丘大葱中的挥发性有机物进行了鉴定, 如图 1、表 1 所示。共鉴定出 59 种挥发性化合物, 其中烃类化合物种类最多, 共 24 种, 主要包括姜烯、苜烯、β-蒎烯等, 黄雪松等^[26]研究中也鉴定出相应物质; 醇类 14 种, 主要包括主要有 β-桉叶醇、α-松油醇、芳樟醇等, 烃类化合物和醇类化合物占总挥发性化合物的 64.4%。汪莉莎等^[7]在对仔姜和老姜的研究中发现, 烃类化合物和醇类化合物的占比也相对较高, 这与本研究结果一致。另外还有 7 种醛类、6 种酯类、3 种酮类以及 5 种其他类物质。59 中化合物中含量最高的为烃类化合物, 含量为 1780.66 mg/kg, 醛类(148.42 mg/kg)、酯类(73.60 mg/kg)、醇类(38.20 mg/kg)、其他类(21.62 mg/kg)、酮类(12.43 mg/kg)。挥发性化合物含量的高低无法直接反映该物质对风味贡献度的大小^[27], 需结合 OAV 和 GC-O-MS 进一步分析。

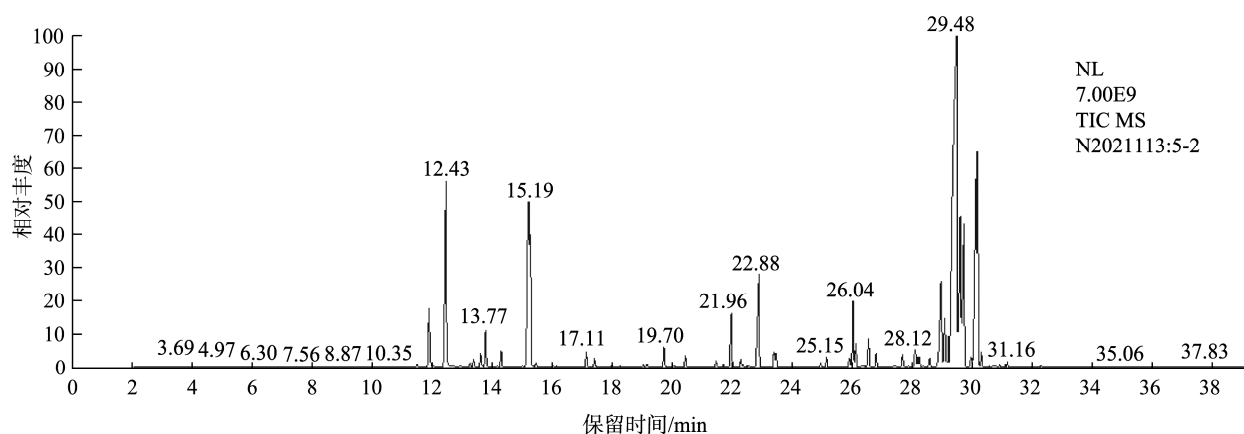


图1 安丘大葱中挥发性物质的总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile aroma compounds in Anqiu ginger

表1 安丘生姜中挥发性物质的定性定量结果
Table 1 Qualitative and quantitative analysis of volatile compounds in Anqiu ginger

序号	分类	保留时间/min	化合物名称	CAS	含量/(mg/kg)	RI		定性方法
						测定值	参考值	
1		11.88	α -蒎烯	80-56-8	51.58±1.00	955	939	MS、RI
2		12.43	玟烯	79-92-5	166.91±2.02	973	953	MS、RI
3		13.35	桉烯	3387-41-5	9.37±0.001	1003	-	MS
4		13.77	月桂烯	123-35-3	25.46±0.04	1017	992	MS、RI
5		14.26	水芹烯	99-83-2	12.20±0.009	1033	-	MS
6		14.48	3-葑烯	13466-78-9	0.56±0.003	1040	-	MS
7		14.69	α -松油烯	99-86-5	0.47±0.005	1047	1012	MS、RI
8		15.19	β -蒎烯	127-91-3	265.88±4.00	1063	981	MS、RI
9		16.10	γ -松油烯	99-85-4	0.91±0.007	1093	1074	MS、RI
10		17.11	萜品油烯	586-62-9	11.06±0.04	1128	-	MS
11		25.90	(+)-环苜蓿烯	22469-52-9	5.86±0.04	1439	-	MS
12		26.53	β -榄香烯	515-13-9	22.98±1.00	1467	-	MS
13	烃类	27.42	β -石竹烯	87-44-5	3.36±0.04	1509	1467	MS、RI
14		27.68	大根香叶烯 B	15423-57-1	12.32±0.05	1523	-	MS
15		28.12	(E)- β -金合欢烯	18794-84-8	23.53±0.05	1548	-	MS
16		28.35	α -律草烯	6753-98-6	1.01±0.02	1560	-	MS
17		28.57	(+)-香橙烯	489-39-4	7.07±0.02	1572	-	MS
18		28.97	α -姜黄烯	644-30-4	82.80±2.00	1594	1553	MS、RI
19		29.47	姜烯	495-60-3	602.55±2.00	1624	-	MS
20		29.60	α -法呢烯	502-61-4	101.96±3.00	1633	1500	MS、RI
21		29.73	β -红没药烯	495-61-4	127.64±2.00	1641	1498	MS、RI
22		30.17	β -倍半水芹烯	20307-83-9	236.25±6.00	1668	-	MS
23		30.30	A-香柠檬烯	17699-05-7	8.54±0.05	1676	-	MS
24		30.45	(-)-A-萜澄茄油烯	17699-14-8	0.39±0.004	1686	-	MS
			总量		1780.66			
1		10.65	2-庚醇	543-49-7	0.44±0.003	914	925	MS、RI
2		14.04	仲辛醇	123-96-6	0.13±0.006	1025	-	MS
3		17.39	芳樟醇	78-70-6	7.26±0.05	1138	1100	MS、RI
4		20.04	4-萜烯醇	562-74-3	1.90±0.06	1228	-	MS
5		20.43	α -松油醇	98-55-5	9.44±0.06	1241	1195	MS、RI
6		20.66	桃金娘烯醇	19894-97-4	0.82±0.004	1249	-	MS
7		21.47	香茅醇	106-22-9	4.89±0.22	1275	1233	MS、RI
8		22.28	香叶醇	106-24-1	5.73±0.04	1302	1276	MS、RI
9	醇类	22.37	反式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己-2-烯-1-醇	7212-40-0	1.51±0.04	1305	-	MS
10		23.64	2-十一醇	1653-30-1	0.17±0.01	1350	-	MS
11		30.78	榄香醇	639-99-6	2.40±0.06	1707	-	MS
12		30.93	橙花叔醇	7212-44-4	2.00±0.12	1717	-	MS
13		31.30	金合欢醇	106-28-5	0.44±0.05	1743	-	MS
14		33.44	β -桉叶醇	473-15-4	1.06±0.33	1899	1837	MS、RI
			总量		38.20			
1		14.14	正辛醛	124-13-0	1.11±0.003	1029	1105	MS、RI
2	醛类	16.00	反-2-辛烯醛	2548-87-0	1.26±0.03	1090	-	MS
3		19.14	香茅醛	106-23-0	2.68±0.05	1198	1159	MS、RI

表 1(续)

序号	分类	保留时间/min	化合物名称	CAS	含量/(mg/kg)	RI		定性方法
						测定值	参考值	
4		20.77	癸醛	112-31-2	0.51±0.01	1252	1209	MS、RI
5		21.96	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	106-26-3	50.65±2.01	1291	1183	MS、RI
6		22.51	反式-2-癸烯醛	3913-81-3	1.75±0.04	1310	-	MS
7		22.87	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	141-27-5	90.46±2.12	1323	-	MS
			总量		148.42			
1	酯类	20.91	醋酸辛酯	112-14-1	0.55±0.006	1257	1149	MS、RI
2		23.40	左旋乙酸冰片酯	5655-61-8	17.88±0.07	1342	-	MS
3		24.52	(1S)-6,6-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-2-基甲醇乙酸酯	1079-01-2	0.47±0.02	1381	-	MS
4		25.15	乙酸香茅酯	150-84-5	7.55±0.05	1405	1357	MS、RI
5		26.04	乙酸香叶酯	105-87-3	46.97±2.06	1445	1382	MS、RI
6		31.87	2,5-十八碳二炔酸甲酯	57156-91-9	0.17±0.02	1783	-	MS
			总量		73.60			
1	酮类	10.35	2-庚酮	110-43-0	0.52±0.004	905	895	MS、RI
2		13.59	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	10.92±0.07	1011	-	MS
3		35.06	莜术二酮	13657-68-6	0.98±0.006	2031	-	MS
				总量		12.43		
1	其他类	14.96	邻-异丙基苯	527-84-4	1.10±0.005	1056	-	MS
2		17.96	2-甲基异冰片	2371-42-8	1.66±0.04	1157	-	MS
3		19.02	左旋樟脑	464-48-2	1.94±0.03	1194	1139	MS、RI
4		19.70	冰片	507-70-0	15.89±1.00	1217	1162	MS、RI
5		32.89	石竹素	1139-30-6	1.03±0.22	1858	-	MS
			总量		21.62			

注: MS: 质谱定性; RI 值来自风味数据库 <https://www.vcfonline.nl/VcfCompoundSearch.cfm> 和 <http://www.odour.org.uk/index.html>; -: 无参考值, 表 3 同。

2.2 安丘大葱关键香气物质的 OAV 分析

OAV 提供了基于食物基质和空气之间平衡的合理香气效能评价^[28]。一般认为 OAV 值>1 的香气化合物对物质的整体香气贡献较大, 可被认为是特征香气化合物^[29]。如表 2 所示, 在检测出的 59 种挥发性风味物质中, 有 30 种化合物的 OAV 大于 1, 包括 10 种烃类物质、12 种醇类物质、2 种醛类物质、2 种酯类物质、1 种酮类物质以及 3 种其他类物质。它们对安丘大葱的风味有贡献作用。其中 α -蒎烯、桉烯、月桂烯、(E)- β -金合欢烯、芳樟醇、 α -松油醇、香茅醇、橙花叔醇、香茅醛、癸醛、乙酸香叶酯、2-庚酮、2-甲基异冰片的 OAV 相对较大, 说明它们对安丘大葱的风味有关键性贡献作用。

通过 OAV 发现, 安丘大葱中共筛选出 11 种烃类化合物, 烃类化合物主要来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂^[30]。烯类广泛存在于植物体内, 阈值低, 具有特殊气味^[31]。 α -蒎烯、 β -蒎烯在安丘大葱中的含量较高, 主要呈现松萜、松脂的特殊香味, 陈凌霄等^[32]从高良姜中、史先振等^[33]从铜陵白姜中均检测到了这两种物质; 月桂烯、 α -松油烯、 γ -松油烯等烯类物质主要呈现柑橘和柠檬的香气。其中月桂烯(25.46±0.04) mg/kg 与(E)- β -金合欢烯(23.53±0.05) mg/kg

的含量相差不大, 但是他们的 OAV 值却相差甚远, 这说明挥发性风味物质的 OAV 不仅与物质含量有关还与阈值有关。

醇类主要由脂肪的氧化形成, 不饱和醇的阈值较低, OAV 较大, 对整体风味的贡献度较大^[34]。通过 OAV 筛选出的 12 种醇类, 其中不饱和醇类有 9 种, 按照 OAV 值大小排列分别是: 芳樟醇、香叶醇、 α -松油醇、香茅醇、橙花叔醇、桃金娘烯醇、榄香醇、金合欢醇、4-萜烯醇。其中芳樟醇、香叶醇、 α -松油醇的 OAV 值均大于 1000, 分别呈现柠檬、丁香、玫瑰的香气; 香茅醇、橙花叔醇、桃金娘烯醇 3 种醇类的 OAV 也在 100 以上, 桃金娘烯醇具有樟脑样香气, 香茅醇、橙花叔醇两种醇类呈现玫瑰的香气, 这些挥发性组分基本可以认为是安丘大葱中的重要风味物质。

醛类物质阈值一般较低, 普遍具有强烈的气味特征^[35]。本研究通过 OAV 共鉴定出 2 种醛类, 分别为香茅醛和癸醛, 二者的 OAV 值都较大, 主要呈现柠檬香、玫瑰香。

酯类化合物通常由游离脂肪酸和醇反应生成, 短链脂肪酸生成的酯主要呈现果香味、花香味^[30]。本研究通过 OAV 共鉴定出乙酸香茅酯、乙酸香叶酯两种短链脂肪酸, 两种挥发性成分均呈现玫瑰和水果的香气, 陈磊^[36]从 6 个品牌的泡姜中均检测到这两种酯类物质的存在, 这两种挥

发性成分可以认为是安丘大姜的关键风味物质。

通过 OAV 鉴定出 1 酮类物质以及 3 种其他类物质。2-庚酮在安丘大姜中的含量较低,但由于其阈值较小, OAV 值达到 520.85,说明该物质是安丘大姜中的关键风味物质。肖锦等^[37]对来凤姜中的研究发现,2-庚酮在来凤姜中含量相对较高。2-甲基异冰片的 OAV 值高达 166095.43,该物质对安丘大姜风味的贡献程度也相对较大,冰片主要呈现出松脂香、樟脑香。

2.3 安丘大姜风味活性物质的 GC-O-MS 分析

表 3 列出了由嗅闻检测到的 13 种风味活性物质,包括烃类 4 种、醇类 4 种、醛类 2 种、酮类 1 种、酯类 1 种、其

他类化合物类 1 种。但由质谱检测出的挥发性物质却有 59 种,说明大部分挥发性物质香气强度不大。从嗅闻口闻到的香气特点包括柑橘香、柠檬香、玫瑰香、松脂香、樟脑味等。

对比可知, OAV 和 GC-O-MS 两种方法共同确定的关键风味活性物质有 10 种,包括茨烯、月桂烯、 β -蒎烯、芳樟醇、 α -松油醇、橙花叔醇、香茅醇、香茅醛、乙酸香茅酯、冰片。说明两种方法在鉴定安丘大姜风味活性物质方面有一致性。两种方法鉴定结果的不同之处在于被 OAV 鉴定为风味活性物质的 α -蒎烯、桉烯、水芹烯、香叶醇等却没有在 GC-O-MS 中检测到,说明两种方法存在一定的差异性。赵玉等^[35]在对橄榄油关键香气成分的研究中也发现了类似情况。

表 2 基于 OAV 确定安丘大姜中的风味活性物质
Table 2 Flavor active compounds in Anqiu ginger identified based on OAV

序号	化合物	含量/(mg/kg)	阈值/(mg/kg)	OAV
1	α -蒎烯	51.58±1.00	0.1	515.77
2	茨烯	166.91±2.02	1.98	84.30
3	桉烯	9.37±0.001	0.037	253.21
4	月桂烯	25.46±0.04	0.0012	21215.12
5	水芹烯	12.20±0.009	0.04	304.98
6	α -松油烯	0.47±0.005	0.08	5.91
7	β -蒎烯	265.88±4.00	2.54	104.68
8	γ -松油烯	0.91±0.007	0.065	14.03
9	β -石竹烯	3.36±0.04	0.064	52.54
10	(E)- β -金合欢烯	23.53±0.05	0.087	270.47
11	2-庚醇	0.44±0.003	0.065235	6.75
12	仲辛醇	0.13±0.006	0.0078	16.86
13	芳樟醇	7.26±0.05	0.00022	33015.96
14	4-萜烯醇	1.90±0.06	0.34	5.60
15	α -松油醇	9.44±0.06	0.0046	2051.09
16	桃金娘烯醇	0.82±0.004	0.007	116.82
17	香茅醇	4.89±0.22	0.0106	461.42
18	香叶醇	5.73±0.04	0.001	5731.26
19	2-十一醇	0.17±0.01	0.0086	19.65
20	榄香醇	2.40±0.06	0.1	24.04
21	橙花叔醇	2.00±0.12	0.01	200.13
22	金合欢醇	0.44±0.05	0.02	22.01
23	香茅醛	2.68±0.05	0.006	446.59
24	癸醛	0.51±0.01	0.0001	5082.89
25	乙酸香茅酯	7.55±0.05	1	7.55
26	乙酸香叶酯	46.97±2.06	0.009	5218.96
27	2-庚酮	0.52±0.004	0.001	520.85
28	2-甲基异冰片	1.66±0.04	0.00001	166095.43
29	冰片	15.89±1.00	0.18	88.28
30	石竹素	1.03±0.22	0.41	2.51

表 3 GC-O-MS 法鉴定安丘生姜的风味活性物质
Table 3 Flavor active compounds in Anqiu ginger identified by GC-O-MS

序号	化合物	含量/(mg/kg)	香气特征	RI		鉴定方式
				测定值	参考值	
1	苾烯	166.91±2.02	樟脑味	973	953	MS、RI、O
2	月桂烯	25.46±0.04	甜橘味、香脂气	1017	992	MS、RI、O
3	β -蒎烯	265.88±4.00	树脂、松脂香气	1047	1012	MS、RI、O
4	β -红没药烯	127.64±2.00	柑橘香、香脂气	1641	1498	MS、RI、O
5	芳樟醇	7.26±0.05	柠檬香	1138	1100	MS、RI、O
6	α -松油醇	9.44±0.06	丁香香气	1241	1195	MS、RI、O
7	橙花叔醇	2.00±0.12	玫瑰香、苹果香	1717	-	MS、O
8	香茅醇	4.89±0.22	玫瑰香	1275	1233	MS、RI、O
9	正辛醛	1.11±0.003	甜橙香	1029	1105	MS、RI、O
10	香茅醛	2.68±0.05	柠檬香、玫瑰香	1198	1159	MS、RI、O
11	乙酸香茅酯	7.55±0.05	柠檬香、玫瑰香	1405	1357	MS、RI、O
12	6-甲基-5-庚烯-2-酮	10.92±0.07	果香、清香	1011	-	MS、O
13	冰片	15.89±1.00	松树香、薄荷香、樟脑味	1217	1162	MS、RI、O

3 结 论

采用 GC-MS 对安丘生姜中的挥发性化合物进行了检测分析, 依据质谱和 RI 值定性, 内标法定量, 共鉴定出烃类 24 种、醇类 14 种、醛类 7 种、酯类 6 种、酮类 3 种、其他类 5 种, 共 6 大类总计 59 种化合物。

利用 OAV 对安丘生姜挥发性风味物质筛选得到 30 种主要香气物质(OAV>1), 其中 α -蒎烯、桉烯、月桂烯、(E)- β -金合欢烯、芳樟醇、 α -松油醇、香茅醇、橙花叔醇、香茅醛、癸醛、乙酸香叶酯、2-庚酮、2-甲基异冰片的 OAV 相对较大, 对安丘生姜的风味有显著贡献。最后通过 GC-O-MS 对安丘生姜挥发性风味物质进一步筛选得到 13 种挥发性活性物质, 其中苾烯、月桂烯、 β -蒎烯、芳樟醇、 α -松油醇、橙花叔醇、香茅醇、香茅醛、乙酸香茅酯、冰片 10 种物质与 OAV 鉴定结果重合, 这 10 种挥发性成分可认为是安丘生姜中主要关键风味活性物质, 这也是首次对安丘生姜的关键风味活性物质进行鉴定。通过嗅闻可知, 安丘生姜的整体香气由柠檬香、柑橘香、松脂香、玫瑰香、樟脑香 5 种主要香韵组成, 不过, 关于安丘生姜中关键风味活性化合物和各香韵间的贡献关系仍然是未知的, 还有待接下来进一步研究。

参考文献

[1] HUANG BK, WANG GW, CHU ZY, *et al.* Effect of oven drying, microwave drying, and silica gel drying methods on the volatile components of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) by HS-SPME-GC-MS [J]. *Dry Technol*, 2012, 33(3): 248–255.

[2] ELEBIYO TC, OLORI OO, ROTIMI DE, *et al.* Chemical fingerprinting, comparative *in vitro* antioxidant properties, and biochemical effects of ginger and bitterleaf infusion [J]. *Biomed Pharmacother*, 2022, 155: 113788.

[3] 袁观富, 韦杰, 郑二丽, 等. 干姜和鲜姜水溶性风味物质的 GC-MS 研究[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(34): 12304–12306.

YUAN GF, WEI J, ZHENG ERL, *et al.* Study on water-soluble flavor material in fresh ginger and dry ginger by GC-MS [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2014, 42(34): 12304–12306.

[4] 吴贾锋, 张诚, 张晓鸣, 等. 生姜风味物质的提取和成分分析[J]. *食品与机械*, 2006, 22(3): 94–96.

WU JF, ZHANG C, ZHANG XM, *et al.* Extraction and analysis of flavor compounds in ginger [J]. *Food Mach*, 2006, 22(3): 94–96.

[5] 赵钜阳, 苏晓文. 生姜风味物质及在食品中应用研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2021, 34(9): 28–30.

ZHAO JY, SU XW. Research progress on flavoring substances of ginger and its application in food [J]. *Cere Oils*, 2021, 34(9): 28–30.

[6] 王强伟, 王洪新. 鲜姜、姜粉和姜汁饮料中挥发性风味物质分析[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(4): 174–179.

WANG QW, WANG HX. Analysis of volatile compounds of fresh ginger, ginger powder and ginger beverage [J]. *Food Ferment Ind*, 2015, 41(4): 174–179.

[7] 汪莉莎, 陈光静, 张甫生, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术分析仔姜与老姜的挥发性成分[J]. *食品科学*, 2014, 35(10): 153–157.

WANG LS, CHEN GJ, ZHANG FS, *et al.* Analysis of volatile compounds in early and late harvested ginger by headspace-solid phase micro-extraction gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2014,

- 35(10): 153–157.
- [8] YU DX, GUO S, WANG JM, *et al.* Comparison of different drying methods on the volatile components of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) by HS-GC-MS coupled with fast GC E-nose [J]. *Foods*, 2022, 11(11): 1611.
- [9] 郭家刚, 杨松, 丁思年, 等. 基于气相离子迁移谱的不同产地生姜挥发性有机物指纹图谱分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(24): 236–241.
- GUO JG, YANG S, DING SN, *et al.* Fingerprint analysis of volatile organic compounds in ginger rhizomes from different geographical origins by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Food Sci*, 2021, 42(24): 236–241.
- [10] 熊运海, 彭小平. 不同产地生姜挥发油共有成分的气-质联用及化学计量学分析[J]. *食品科学*, 2013, 34(16): 288–292.
- XIONG YH, PENG XP. Analysis of volatile oil constituents in ginger (*Zingiber officinale* Rose) from different cultivars by GC-MS and chemometric resolution method [J]. *Food Sci*, 2013, 34(16): 288–292.
- [11] 李泽霞, 姜东明, 单凌晓, 等. GC-O-MS 对白酒中的糠味物质的研究[J]. *酿酒*, 2020, 47(1): 44–50.
- LI ZX, JIANG DM, SHAN LX, *et al.* Research on rice husk-like odor in Baijiu by GC-O-MS [J]. *Liquor Mak*, 2020, 47(1): 44–50.
- [12] 谢恬, 王丹, 马明娟, 等. OAV 和 GC-O-MS 法分析五香驴肉风味活性物质[J]. *食品科学*, 2018, 39(8): 123–128.
- XIE T, WANG D, MA MJ, *et al.* Identification of flavor-active compounds in spiced donkey meat by odor activity value (OAV) calculation and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2018, 39(8): 123–128.
- [13] 鲍薪羽, 王丽金, 宋焕禄, 等. 基于电子鼻和 GC-O-MS 技术分析牛油和羊油中香气成分的差异[J]. *中国食品学报*, 2022, 22(12): 267–281.
- BAO XY, WANG LJ, SONG HL, *et al.* The aroma difference in beef tallow and mutton tallow analyzed by GC-O-MS combined with electronic nose [J]. *J Chin Food Inst Sci Technol*, 2022, 22(12): 267–281.
- [14] CHEN E, ZHAO S, SONG H, *et al.* Analysis and comparison of aroma compounds of brown sugar in Guangdong, Guangxi and Yunnan using GC-O-MS [J]. *Molecules*, 2022, 27(18): 5878.
- [15] 项攀, 邱建华, 付瑜锋, 等. GC-O-MS 结合 OAV 表征番茄提取物关键香气成分[J]. *美食研究*, 2022, 39(3): 81–86.
- XIANG P, QIU JH, FU YF, *et al.* Characterization of key aroma compounds in tomato extract by GC-O-MS and OAV [J]. *J Res Diet Sci Cult*, 2022, 39(3): 81–86.
- [16] TIAN P, ZHAN P, TIAN H, *et al.* Analysis of volatile compound changes in fried shallot (*Allium cepa* L. var. *aggregatum*) oil at different frying temperatures by GC-MS, OAV, and multivariate analysis [J]. *Food Chem*, 2021, 345: 128748.
- [17] ZHU Y, LV HP, SHAO CY, *et al.* Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas [J]. *Food Res Int*, 2018, 108: 74–82.
- [18] 岳翠男, 秦丹丹, 李文金, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 OAV 鉴定浮梁红茶关键呈香物质[J]. *食品工业科技*. 2022, 43(9): 251–258.
- YUE CN, QIN DD, LI WJ, *et al.* Identification of key aroma components in fuliang black tea based on HS-SPME-GC-MS and OAV [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(9): 251–258.
- [19] LI Q, LI B, ZHANG R, *et al.* Flavoromics approach in critical aroma compounds exploration of peach: Correlation to origin based on OAV combined with chemometrics [J]. *Foods*, 2023, 12(4): 837.
- [20] SONG H, CADWALLADER KR. Aroma components of American country ham [J]. *J Food Sci*, 2008, 73(1): 29–35.
- [21] SCHIFFMAN SS, BENNETT JL, RAYMER JH. Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina [J]. *Agric Forest Meteorol*, 2001, 108(3): 213–240.
- [22] LO YCM, KOZIEL JA, CAI L, *et al.* Simultaneous chemical and sensory characterization of volatile organic compounds and semi-volatile organic compounds emitted from swine manure using solid phase microextraction and multidimensional gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry [J]. *J Environ Qual*, 2008, 37(2): 521–534.
- [23] MAHADEVAN K, FAEMER L. Key odor impact compounds in three yeast extract pastes [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(19): 7242–7250.
- [24] 陈芝飞, 杨靖, 马宇平, 等. 基于活性阈值的卷烟烟气中重要碱性香气成分剖析[J]. *烟草科技*, 2017, 50(3): 39–46.
- CHEN ZF, YANG J, MA YP, *et al.* Activity threshold analysis of important basic aroma components in cigarette smoke [J]. *Tob Sci Technol*, 2017, 50(3): 39–46.
- [25] HAUSCH BJ, LORJAROENPHON Y, CADWALLADER KR. Flavor chemistry of lemon-lime carbonated beverages [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(1): 112–119.
- [26] 黄雪松, 陈雅雪. GC-MS 法比较鲜姜与干姜的风味物质[J]. *中国食品学报*, 2007, 7(5): 133–138.
- HUANG XS, CHEN YX. Comparison of the flavor material between fresh and dried ginger by GC-MS [J]. *J Chin Food Inst Sci Technol*, 2007, 7(5): 133–138.
- [27] 刘笑生, 刘建斌, 刘梦雅, 等. SAFE 与 SDE 法对金华火腿皮下脂肪气味活性物质研究[J]. *食品科学技术学报*, 2014, 32(1): 40–46.
- LIU XS, LIU JB, LIU MY, *et al.* Study on odorants in subcutaneous fat of Jinhua ham by SAFE and SDE methods [J]. *J Food Sci Technol*, 2014, 32(1): 40–46.
- [28] FORERO DP, ORREGO CE, PETERSON DG, *et al.* Chemical and sensory comparison of fresh and dried lulo (*Solanum quitoense* Lam.) fruit aroma [J]. *Food Chem*, 2015, 169: 85–91.
- [29] 肖作兵, 李静, 牛云蔚, 等. GC-O/AEDA 法结合 OAV 及香气重组试验鉴定玫瑰精油中特征香气化合物[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(4): 319–324.
- XIAO ZB, LI J, NIU YW, *et al.* Characterization of the key odorants in rose oil by gas chromatography-olfactometry/aroma extract dilution

- analysis (AEDA), aroma recombination [J]. *J Chin Food Inst Sci Technol*, 2018, 18(4): 319–324.
- [30] 王军喜, 叶俊杰, 赵文红, 等. HS-SPME-GC-MS 结合 OAV 分析酱油鸡特征风味活性物质的研究[J]. *中国调味品*, 2020, 45(9): 160–164, 177.
WANG JX, YE JJ, ZHAO WH, *et al.* Identification of characteristic flavor active component in soy sauce marinated chicken by HS-SPME-GC-MS and odor activity value (OAV) [J]. *China Cond*, 2020, 45(9): 160–164, 177.
- [31] 陈磊, 毕秀芳, 焦文成, 等. 不同品牌泡姜中关键挥发性风味物质分析[J]. *中国调味品*, 2022, 47(11): 151–172.
CHEN L, BI XF, JIAO WC, *et al.* Analysis of key volatile flavor substances in different brands of pickled ginger [J]. *China Cond*, 2022, 47(11): 151–172.
- [32] 陈凌霄, 张菀鑫, 李绍平, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用分析比较鲜/干高良姜挥发性成分[J]. *药物分析杂志*, 2017, 37(9): 1615–1620.
CHEN LX, ZHANG WX, LI SP, *et al.* Analysis of volatile components in fresh/dried *Alpinia officinarum* by HS-SPME-GC-MS [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2017, 37(9): 1615–1620.
- [33] 史先振, 王强伟, 李永仙, 等. 铜陵白姜挥发性风味成分的 SPME-GC-MS 分析[J]. *食品工业*, 2015, 36(9): 271–273.
SHI XZ, WANG QW, LI YX, *et al.* Analysis of the volatile flavor components in Tongling white ginger by SPME-GC-MS [J]. *Food Ind*, 2015, 36(9): 271–273.
- [34] 夏延斌. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
XIA YB. *Food flavor chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [35] 赵玉, 张玉环, 李建科, 等. GC-O 结合 OAV 鉴定陇南初榨橄榄油关键香气成分[J]. *食品科学*, 2022, 43(8): 184–189.
ZHAO Y, ZHANG YH, LI JK, *et al.* Identification of key aroma compounds in virgin olive oils from varieties grown in Longnan by gas chromatography-olfactometry coupled with odor activity value [J]. *Food Sci*, 2022, 43(8): 184–189.
- [36] 陈磊. 泡姜关键挥发性风味物质的鉴定及形成机理研究[D]. 成都: 西华大学, 2021.
CHEN L. Identification and formation mechanism of key volatile flavor compounds in pickled ginger [D]. Chengdu: Xihua University, 2021.
- [37] 肖锦, 艾廷阳, 万佳玮, 等. 来凤姜的抗氧化与抑菌活性及挥发性化合物研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(8): 19–28.
XIAO J, AI YY, WAN JW, *et al.* Antioxidant, antibacterial activity and volatile compounds of *Zingiber officinale* from Laifeng [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(8): 19–28.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



杜文瑜, 硕士, 初级助理工程师, 主要研究方向为风味活性成分识别与鉴定。
E-mail: 825573408@qq.com



闫新焕, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为食品风味化学。
E-mail: yanjuan1206@126.com