

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240315003

大茴香油存放期间香气成分鉴定及稳定性研究

芦昶彤¹, 刘亚龙², 张弛², 郑凯³, 陈芝飞¹, 宁一博¹, 曹雪颖¹, 许春平^{2*}

(1. 河南中烟工业有限责任公司技术中心, 郑州 450016; 2. 郑州轻工业大学食品与生物工程学院, 郑州 450000;
3. 河南中烟工业有限责任公司许昌卷烟厂, 许昌 461000)

摘要: **目的** 探究大茴香油在不同存放时间内香气成分的变化规律。**方法** 采用称重法、嗅辨法结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对不同存放时间内(原样、30、60、90 d)大茴香油的香气成分进行定性定量检测, 通过相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)确定不同存放时间内大茴香油中特征香气成分, 利用主成分分析探究不同存放时间内大茴香油中影响香气的特征物质。**结果** 利用 GC-MS 从大茴香油中鉴定出 43 种物质, 主要成分为茴香脑、对烯丙基茴香醚、大茴香醛、茴香苷、芳樟醇。大茴香油在前 2 d 挥发速度较快, 之后保持稳定的挥发速度进行缓慢挥发, 在 90 d 内挥发的成分占原重量的 66%。大茴香油香味在 30 d 后花香、果香、甜香明显减弱, 在 60 d 时清香明显减弱, 在 90 d 时茴香、辛香为主要香气。根据香味物质的 ROAV 值绘制的热图分析发现芳樟醇、4-萜烯醇、 α -松油醇、大茴香醛、茴香脑这些物质的稳定性比较好, 并且始终对大茴香油香气起到贡献作用。主成分分析结果揭示了在不同存放时间内大茴香油中特征成分, 原样中特征成分为桉叶油醇、 α -蒎烯、月桂烯等物质, 存放 30 d 特征成分为 4-甲氧基- α -(1-甲氧基乙基)苯甲醇、间甲氧基苯丙酮等, 存放 60 d 特征成分为 4-甲氧基肉桂醛, 存放 90 d 中没有发现特征成分。**结论** 在不同存放时间内大茴香油的香气成分存在一定差异。基于 ROAV 值和主成分分析方法能够为大茴香油香气稳定性提供评价方法, 对未来大茴香油的产品深度开发和资源的利用提供一定理论参考。

关键词: 大茴香油; 稳定性; 气相色谱-质谱法; 相对气味活度值; 主成分分析

Study on the identification of aroma components and stability of anise oil during storage

LU Chang-Tong¹, LIU Ya-Long², ZHANG Chi², ZHENG Kai³, CHEN Zhi-Fei¹,
NING Yi-Bo¹, CAO Xue-Ying¹, XU Chun-Ping^{2*}

(1. Technology Center, China Tobacco Henan Industrial Co., Ltd., Zhengzhou 450016, China;
2. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China;
3. Xuchang Cigarette Factory of Henan China Tobacco Industry Co., Ltd., Xuchang 461000, China)

基金项目: 中国烟草总公司重大科技项目[110202201005(JY-05)]、河南省重大科技专项(231100310200)、河南中烟工业有限责任公司对外合作项目(2023410000340231)

Fund: Supported by the Major Science and Technology Projects of China Tobacco Corporation [110202201005(JY-05)], the Major Science and Technology Projects of Henan Province (231100310200), and the Foreign Cooperation Projects of Henan Tobacco Industry Co., Ltd. (2023410000340231)

***通信作者:** 许春平, 博士, 教授, 主要研究方向为香精香料和烟草工程研究。E-mail: xuchunping05@163.com

***Corresponding author:** XU Chun-Ping, Ph.D, Professor, College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450000, China. E-mail: xuchunping05@163.com

ABSTRACT: Objective To investigate the change rule of aroma components of anise oil in different storage periods. **Methods** Weighing and olfactory methods combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used for qualitative and quantitative analysis of the substances in anise oil at different storage times (original sample, 30, 60 and 90 d). The relative odor activity value (ROAV) was used to determine the characteristic aroma components in anise oil at different storage times, and the principal component analysis was used to investigate the characteristic substances affecting the aroma of anise oil during different storage times. **Results** The 43 kinds of substances were identified from anise oil using GC-MS, in which the main components were anethole, 4-allylanisole, anisic aldehyde, foeniculin, linalool. Anise oil exhibited a rapid volatilization rate in the first 2 days, followed by a stable and slow volatilization rate, with 66% of its weight volatilized within 90 d. After 30 d, the floral, fruity and sweet aromas of anise oil significantly weakened; the delicate fragrance noticeably diminished after 60 d; anise and pungent became the main aroma at 90 d. The ROAV value of the aroma substances and the heat map analysis based on the ROAV value found that linalool, 4-terpinenol, α -terpineol, anisic aldehyde, anethole, and anethole were found to contribute more consistently to the aroma stability of anise oil. The results of principal component analysis indicated the characteristic components in anise oil at different storage times. In the original sample, the characteristic components were eucalyptol, α -pinene, β -myrcene, etc. After 30 d, the characteristic components were erythro/threo-1-(4-methoxyphenyl)-2-methoxy-1-propanol and m-methoxy propiophenone. After 60 d, components became 4-methoxycinnamaldehyde. However, no characteristic components were found after 90 d. **Conclusion** There are certain differences in the aromatic components of anise oil stored in different storage periods. Evaluation approach can be provided for the aroma stability of anise oil based on the ROAV and principal component analysis methods, which offer theoretical references for the future in-depth development of anise oil products and resource utilization.

KEY WORDS: anise oil; stability; gas chromatography-mass spectrometry; relative odor activity value; principal component analysis

0 引言

随着人们对天然香料产品的关注和市场需求量的日益增加,天然香料大茴香油具有独特的香气特性,因此已成为研究和应用的热点。大茴香油因含有多种有益成分而被广泛应用于食品^[1-5]、医药^[6-9]、化妆品^[10]等行业。这些成分不仅能够赋予大茴香油浓郁的茴香气味,还具有抑菌、抗炎镇痛等药物作用^[11-14]。然而,在实际应用中,随着大茴香油使用时间的延长,其化学成分可能会发生变化,进而影响香气导致其品质降低。因此,了解大茴香油中成分的稳定性和变化对于保证其品质和应用至关重要。

目前关于大茴香的研究集中在成分组成及提取和药物作用方面^[15-19],对于大茴香油稳定性的相关报道较少,为了更加全面地了解大茴香油稳定性,本研究通过称重法、嗅辨法结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对不同存放时间内大茴香油的物质进行定性定量分析,通过相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)确定不同存放时间内大茴香油

中特征香气成分,利用主成分分析探究不同存放时间内大茴香油中的特征物质,为大茴香油稳定性提供评价方法,旨在揭示大茴香油在不同的时间内其化学成分动态变化规律,探寻大茴香油内不同成分对其香味的贡献程度,为大茴香油品质控制提供理论依据,对大茴香油在食品、香料、医药等领域的品质保证和应用开发具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大茴香油(河南中烟提供)。

二氯甲烷、乙酸苯酯(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司);氦气(浓度 99.999%,河南科益气体股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

7890b-5977A 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司); MJ-22DT 型超声波清洗机(长沙明杰仪器有限公司); ATY124 电子天平(精度 0.0001 g,德国赛多利斯公司);

DB-5 色谱柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm, 美国 Agilent 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 称重法

称量约 1.0 g 大茴香油加入到 20 mL 玻璃瓶载体中进行敞口放置。将此方法制备的样品放置在一般温度、湿度及通风的环境中, 前 3 d 每隔 1 d 进行称量, 随后每隔 3 d 称量 1 次玻璃瓶的重量。

1.3.2 嗅辨法

选取 5 名专业调香的相关人员, 然后将添加了上述样品的玻璃瓶置于相同温度、湿度和通风的环境下, 每隔一段时间对其进行嗅辨。

1.3.3 气相色谱-质谱法分析条件

(1) 样品前处理

首先配制质量浓度为 0.0886 mg/mL 的二氯甲烷-乙酸苯酯内标溶液。取 1 g 香料样品于烧杯中加入二氯甲烷-乙酸苯酯溶液进行溶解, 后转移至 5 mL 容量瓶中, 加入二氯甲烷-乙酸苯酯溶液定容至 5 mL, 超声萃取 15 min, 然后过 0.45 μm 有机膜后进行 GC-MS 分析。

(2) 色谱质谱条件

色谱条件: 色谱柱为 DB-5 色谱柱(30 m×0.32 mm, 0.25 μm); 载气: 氦气; 载气流量为: 1 mL/min; 进样口温度: 280℃; 分流比: 5:1; 进样量: 1 μL; 升温程序为: 起始温度 50℃, 以 3℃/min 升至 280℃。

质谱条件: 离子源为电子轰击(electron impact, EI); 传输线温度: 280℃; 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 230℃; 四极杆温度: 150℃; 采集模式: 扫描; 质量扫描范围: 35~550 amu。

1.3.4 ROAV 值的计算

通过对原料中物质的 ROAV 值进行计算来评估其对香气的贡献度。将样品香气贡献最大组分的 ROAV 值设置为 100, 即 $ROAV_{\max}=100$ 。根据公式(1)计算其他挥发性香气成分的 ROAV 值:

$$ROAV_i = \frac{C_i \%}{C_{\max} \%} \times \frac{T_{\max}}{T_i} \times 100 \quad (1)$$

式中: T_i 、 $T_{\max}$ 分别为各挥发性香味物质相应的阈值和贡献最大组分对应的阈值(μg/kg); $C_i\%$ 、 $C_{\max}\%$ 分别为各挥发性香味物质的相对百分比含量和贡献最大组分的相对百分比含量。

所有组分 $ROAV \leq 100$, 而且 ROAV 值越大的组分对样品总体香味的贡献也就越大。本研究将 $ROAV \geq 1$ 的组分认定为所分析样品的关键香气物质, $0.1 \leq ROAV < 1$ 的组分对样品的总体香味具有重要的修饰作用^[20-21]。

1.4 数据处理

数据处理采用 Excel 2021 软件, 作图采用 Origin 2021 软件, 利用 SPSS 22 软件进行主成分分析。

2 结果与分析

2.1 大茴香油的挥发曲线和留香时间

图 1 所示为大茴香油在 90 d 内的挥发曲线, 代表挥发不同时间下香原料的重量百分比。随着时间的变化, 大茴香油由快速挥发逐渐变成缓慢挥发。在前 2 d 大茴香油挥发速度较快, 挥发了 37% 的重量, 在之后的时间内保持稳定的缓慢挥发速度, 在第 90 d 时大茴香油挥发了 66% 的重量。

通过嗅辨法对大茴香油进行嗅辨分析得到的结果与称重法结果一致, 大茴香油在前 2 d 时间内保持浓郁的大茴香味, 在 2 d 之后香味开始减弱, 但也能明显感觉到大茴香味, 在 90 d 时仍能感觉到大茴香味。

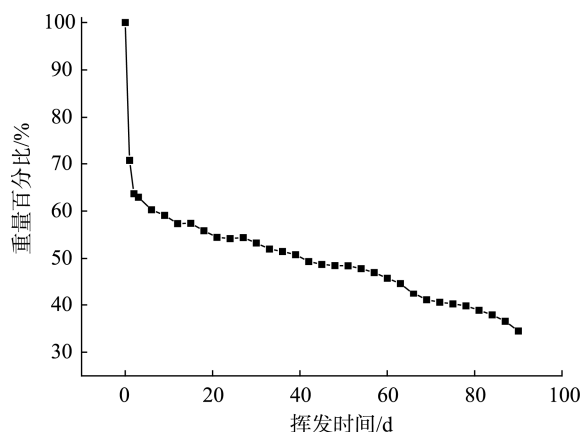


图1 大茴香油挥发曲线

Fig.1 Volatilization curve of anise oil

2.2 大茴香油挥发性物质在存放过程中变化趋势分析

由表 1 大茴香油 GC-MS 分析结果可知, 在大茴香油原样中鉴定出醇类、烷烃类、醛类、醚类、酯类、酮类、其他类共 43 种物质。其中醇类鉴定出 14 种物质, 烷烃类鉴定出 15 种物质, 醛类鉴定出 2 种物质, 醚类鉴定出 3 种物质, 酯类鉴定出 3 种物质, 酮类鉴定出 3 种物质, 其他类鉴定出 3 种物质。其中大茴香油中主要物质为大茴香脑、对烯丙基茴香醚、大茴香醛、茴香苷、芳樟醇, 它们分别在大茴香油占 68.84%、5.84%、4.74%、2.84%、2.64%, 其中茴香脑含量最高, 超过一半。

由图 2 大茴香油不同存放时间离子流图可以看出, 随着存放时间的延长, 大茴香油的离子流图发生变化, 在 5~15 min 时间段内, 峰数明显逐渐减少, 代表物质的挥发殆尽。大茴香油中特征成分茴香脑的出峰时间在 21.8 min 左右, 从图 2 中可以看出随着时间的变化, 其丰度明显降低。

表 1 大茴香油 GC-MS 分析结果
Table 1 GC-MS analysis results of anise oil

类别	CAS 号	中文名称	不同存放时间各物质含量/(μg/g)			
			原样	存放 30 d	存放 60 d	存放 90 d
醇类	000470-82-6	桉叶油醇	441.98±5.54	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	000078-70-6	芳樟醇	2189.30±110.83	1018.90±19.93	438.16±15.43	129.99±2.06
	000547-61-5	(-)-反式-松香芹醇	14.43±0.23	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	000562-74-3	4-萜烯醇	469.72±23.26	248.04±8.97	123.38±2.62	36.70±0.57
	000098-55-5	α-松油醇	266.51±4.65	196.47±10	151.82±4.89	146.76±3.18
	000106-24-1	香叶醇	74.73±1.62	67.50±1.22	0.00±0.00	0.00±0.00
	005349-60-0	1-(4-甲氧基苯基)-1-丙醇	60.10±2.31	77.62±1.16	69.88±1.03	65.67±0.59
	051410-48-1	1-(4-甲氧基苯基)丙烷-1,2-二醇	2056.69±49.72	2082.75±61.83	1839.14±54.36	1493.41±27.33
	000489-41-8	(-)-蓝桉醇	142.38±3.06	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	000552-02-3	(+)-绿花白千层醇	63.85±1.37	46.07±0.46	43.67±0.62	41.52±0.33
	000473-15-4	β-桉叶醇	56.06±1.12	55.61±2.72	52.62±3.10	47.99±2.78
	000481-34-5	A-毕澄茄醇	246.49±8.99	243.93±5.80	240.78±6.68	212.45±11.22
	138169-69-4	4-甲氧基-α-(1-甲氧基乙基)苯 甲醇	80.23±1.48	97.33±4.75	79.77±6.95	75.29±1.74
	004602-84-0	金合欢醇	40.49±2.21	39.36±0.58	36.92±1.82	36.00±0.52
	007785-70-8	α-蒎烯	1238.00±56.77	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
烷烯 烃类	000123-35-3	月桂烯	82.23±2.53	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	000099-83-2	α-水芹烯	400.00±18.35	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	000498-15-7	(+)-3-蒎烯	194.48±6.72	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	000586-62-9	萜品油烯	139.72±3.58	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	003856-25-5	(-)-α-蒎烯	119.02±4.41	49.12±1.37	0.00±0.00	0.00±0.00
	000515-13-9	β-榄香烯	45.49±0.76	30.63±1.27	0.00±0.00	0.00±0.00
	000118-65-0	(-)-异丁香烯	78.91±0.75	46.21±1.32	19.51±1.85	0.00±0.00
	000087-44-5	β-石竹烯	682.64±50.48	543.03±24.84	267.05±12.00	141.17±6.79
	017699-05-7	α-佛手柑烯	663.06±10.19	467.20±12.54	223.20±4.47	92.61±1.89
	028973-97-9	(E)-β-金合欢烯	103.80±7.27	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	017066-67-0	(+)-β-芹子烯	37.88±0.76	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	021747-46-6	(+)-喇叭烯	203.54±1.75	144.35±8.16	73.40±4.22	31.15±0.33
	000495-61-4	β-红没药烯	211.27±4.01	154.41±5.21	143.93±5.01	0.00±0.00
	000483-76-1	Δ-杜松烯	149.86±0.93	137.01±0.37	69.68±2.90	47.34±0.13
	000123-11-5	大茴香醛	3930.55±146.30	3859.65±193.05	3550.51±109.09	2967.97±102.10
醛类	024680-50-0	4-甲氧基肉桂醛	20.64±0.74	33.10±1.42	31.11±0.93	25.41±0.62
醚类	000140-67-0	对烯丙基茴香醚	4838.52±152.66	2187.29±162.1	447.78±17.87	35.21±1.84
	000104-46-1	茴香脑	57038.11±1547.87	52229.24±2244.82	37134.12±900.56	18737.09±1148.76
	078259-41-3	茴香苷	2354.71±124.98	2366.20±80.32	2316.70±74.07	2200.98±120.38
酯类	051117-20-5	2-甲基-(2R)-5-甲基-2-(1-甲基乙 烯基-4)-己烯-1-基丙酸酯	149.71±8.50	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	000093-58-3	安息香酸甲酯	29.93±0.25	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	000103-23-1	己二酸二(2-乙基己)酯	17.82±0.57	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
	000122-84-9	对甲氧基苯基丙酮	350.28±4.53	384.06±10.12	351.13±11.53	368.85±5.88
酮类	037951-49-8	间甲氧基苯丙酮	95.30±0.51	113.90±2.28	102.45±5.36	91.31±5.59
	015482-28-7	2-羟基-1-(4-甲氧基苯基)丙-1-酮	83.88±3.22	104.16±2.98	101.39±10.52	0.00±0.00
	000099-87-6	对异丙基甲苯	365.97±6.71	0.00±0.00	0.00±0.00	0.00±0.00
其他 类	844679-34-1	2,4-双(4-甲氧基苯基)-3,5-二甲 基四氢呋喃	869.90±10.97	975.45±41.91	899.44±15.80	838.65±67.74
	006414-32-0	2-(4-甲氧基苯基)-4-甲基-1,3- 二氧戊环	2155.64±137.36	2090.95±46.32	1669.22±35.57	827.36±11.35

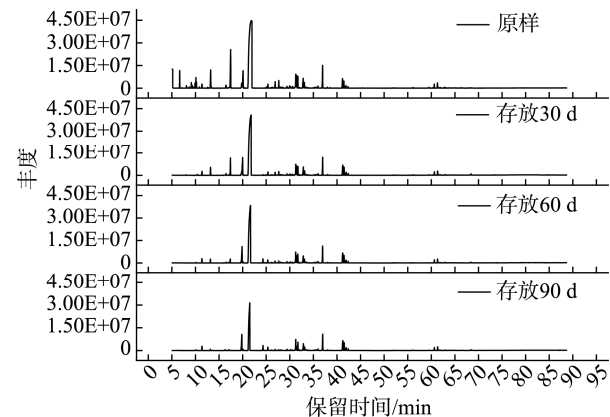


图2 大茴香油不同存放时间离子流图
Fig.2 Ion current diagram of fennel oil at different storage time

由表 1 和图 3 可知, 大茴香油原样中物质含量为 82853.78 $\mu\text{g/g}$, 其中醚类物质为主要物质, 含量为 64231.33 $\mu\text{g/g}$, 占比为 77.52%。醚类物质占比为 5.00%、醇类物质占比为 7.49%、酯类物质占比为 0.24%、酮类物质占比为 0.64%、烷烯烃类物质占比为 5.25%、其他类物质占比为 4.09%。随着存放时间的延长, 各类物质都表现出降低的趋势, 其中以醚类物质降低最多。

醚类物质是大茴香油中含量最高的物质, 在存放期间内含量呈现出下降的趋势, 含量从最初的 64231.33 $\mu\text{g/g}$ 降低到最后的 20973.28 $\mu\text{g/g}$ 。醚类物质中茴香脑含量占比最高, 茴香脑带有茴香、辛香、甘草香^[22], 赋予大茴香油浓郁的茴香、辛香, 致使大茴香油在 90 d 后仍然能闻到茴香、辛香。其次含量较高的为对烯丙基茴香醚, 在存放 60 d 后减少 90.75%, 烯丙基茴香醚具有草香和青草香气, 随着对烯丙基茴香醚的含量降低, 在 60 d 后大茴香油中的青草香气明显减弱。

醛类物质在大茴香油中含量为 3951.19 $\mu\text{g/g}$, 醛类物质在 90 d 时含量降低了 957.81 $\mu\text{g/g}$ 。其中以大茴香醛为主要物质, 大茴香醛具有茴香、辛香、香草香气^[23]。由于大茴香

醛较稳定, 在 90 d 时大茴香醛含量为 2967.97 $\mu\text{g/g}$, 因此大茴香油还能闻到茴香、辛香、青香。

醇类物质在大茴香油中含量为 6202.95 $\mu\text{g/g}$, 醇类物质含量在 90 d 时减少了 3917.17 $\mu\text{g/g}$, 在 90 d 时含量为 2285.78 $\mu\text{g/g}$ 。在醇类物质中以芳樟醇含量最高, 芳樟醇具有花香、柑橘香味^[24]。给大茴香油赋予浓郁的花香, 在 30 d 后大茴香油中芳樟醇的含量降低, 大茴香油中的花香明显减弱。在 60 d 后几乎闻不到花香。醇类物质中还包含桉叶油醇, 提供清凉香的香味和樟脑的香味^[25], 4-萜烯醇提供花香、辛香味, α -松油醇提供花香、辛香、樟脑香^[26]。其中桉叶油醇挥发性较强, 在 30 d 时已检测不到, 4-萜烯醇和 α -松油醇仍能检测到。

烷烯烃类物质在大茴香油含量为 4349.87 $\mu\text{g/g}$, 在 30 d 内含量下降速度较快, 30 d 后挥发速度变缓, 90 d 内共减少 4037.60 $\mu\text{g/g}$, 在 90 d 时仅剩 312.27 $\mu\text{g/g}$ 。其中以 α -蒎烯含量最高, α -蒎烯具有清甜果香和松木香^[27-28]。 α -蒎烯具有强烈的挥发性, 在 30 d 内挥发殆尽, 因此在 30 d 后大茴香油中的果香、甜香减弱。

酯类物质和酮类物质在大茴香油中含量较低, 并且这些物质对大茴香油香味贡献较低。

2.3 大茴香油存放期间挥发性物质 ROAV 分析

通过分析大茴香油中物质的含量不能确定在不同存放时间内大茴香油中关键和特征性香味物质的变化情况, 故采用 ROAV 值对大茴香油中关键挥发性物质进行筛选。当 ROAV 值越大时, 代表对香气贡献越大。选取 $\text{ROAV} \geq 1$ 的组分为关键香气物质, 选取 $0.1 \leq \text{ROAV} < 1$ 的组分为对香气具有重要修饰作用的物质。

根据表 1 大茴香油 GC-MS 分析结果, 结合能检索到的 15 种物质的香气阈值, 计算其 ROAV 值, 结果见表 2。其中在原样中 ROAV 值大于 1 的有桉叶油醇、芳樟醇、4-萜烯醇、 α -松油醇、 α -蒎烯、月桂烯、大茴香醛、茴香脑, 即这些物质对大茴香油的香气具有贡献, 其中茴香脑的贡献

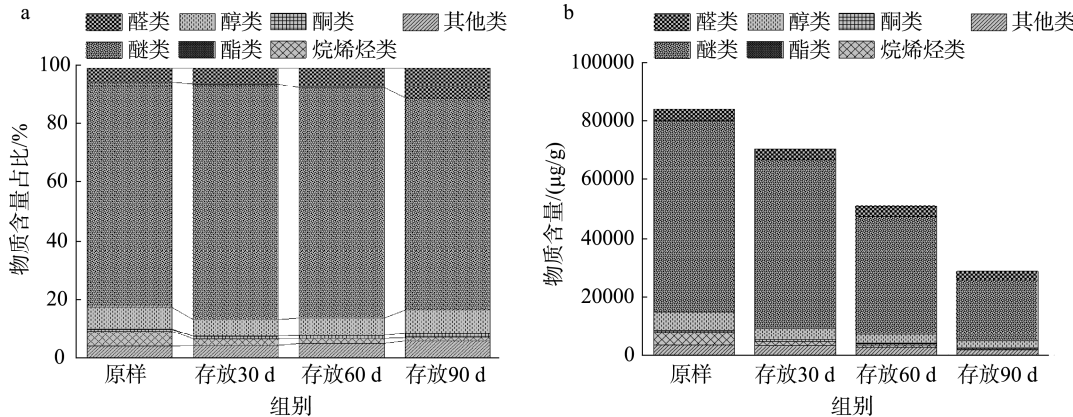


图3 不同存放时间大茴香油中各物质含量占比(a)和含量(b)
Fig.3 Content ratio (a) and content (b) of each substance in fennel oil at different storage time

表 2 不同存放时间大茴香油中挥发性物质的 ROAV
Table 2 ROAV of volatile substances in fennel oil with different storage time

化合物	阈值 /(μg/g) ^[29-34]	ROAV			
		原样	存放 30 d	存放 60 d	存放 90 d
桉叶油醇	0.0013	29.10	0.00	0.00	0.00
芳樟醇	0.0100	19.62	9.52	5.98	3.55
4-萜烯醇	0.0020	20.00	12.10	8.07	5.02
α-松油醇	0.0046	5.11	4.12	4.56	8.78
香叶醇	0.0075	0.86	0.86	0.00	0.00
金合欢醇	0.0200	0.18	0.19	0.25	0.49
α-蒎烯	0.0060	18.79	0.00	0.00	0.00
月桂烯	0.0012	6.13	0.00	0.00	0.00
α-水芹烯	0.0400	0.87	0.00	0.00	0.00
(+)-3-萜烯	0.7700	0.02	0.00	0.00	0.00
萜品油烯	0.3020	0.04	0.00	0.00	0.00
(-)-α-蒎烯	2.5400	0.00	0.00	0.00	0.00
β-石竹烯	0.0640	0.92	0.77	0.56	0.59
大茴香醛	0.0470	7.34	7.68	9.90	17.03
茴香脑	0.0500	100.00	100.00	100.00	100.00

最大,其次是桉叶油醇、4-萜烯醇、芳樟醇、α-蒎烯。香叶醇、金合欢醇、α-水芹烯、(+)-3-萜烯、萜品油烯、β-石竹烯的 ROAV 值小于 1, 这些物质对大茴香油的香气具有重要修饰的作用。在存放 30 d 时, 对大茴香油香气具有贡献作用的物质为芳樟醇、4-萜烯醇、α-松油醇、大茴香醛、茴香脑, 对香气有修饰作用的为香叶醇、金合欢醇、β-石竹烯。在存放 60 d 时, 对大茴香油香气有贡献的物质为芳樟醇、4-萜烯醇、α-松油醇、大茴香醛、茴香脑, 对香气有修饰作用的为金合欢醇、β-石竹烯。在存放 90 d 时对大茴香油香气有贡献的物质为芳樟醇、4-萜烯醇、α-松油醇、大茴香醛、茴香脑, 对香气有修饰作用的物质为金合欢醇、β-石竹烯。

图 4 是根据 15 种香味物质的 ROAV 值绘制的热图, 结果表明大茴香油原样中以桉叶油醇、芳樟醇、4-萜烯醇、α-蒎烯、大茴香醛、茴香脑为主要特征挥发性物质, 桉叶油醇呈现樟木、清凉草药的香气, 芳樟醇具有果香和花香, 4-萜烯醇呈现花香和辛香, α-蒎烯呈现油松木和薄荷的香味, 大茴香醛和茴香脑具有茴香、辛香, 这些物质共同赋予大茴香油浓郁的香气。存放 30 d 时 α-蒎烯、月桂烯、桉叶油醇这些物质不再对香气产生贡献, 在存放 60 d 和存放 90 d 时对香气起到贡献作用的物质为芳樟醇、4-萜烯醇、α-松油醇、大茴香醛、茴香脑。因此芳樟醇、4-萜烯醇、α-松油醇、大茴香醛、茴香脑这些物质的稳定性比较好, 在大茴香油存放 90 d 时间内始终对大茴香油香气起到贡献作用。

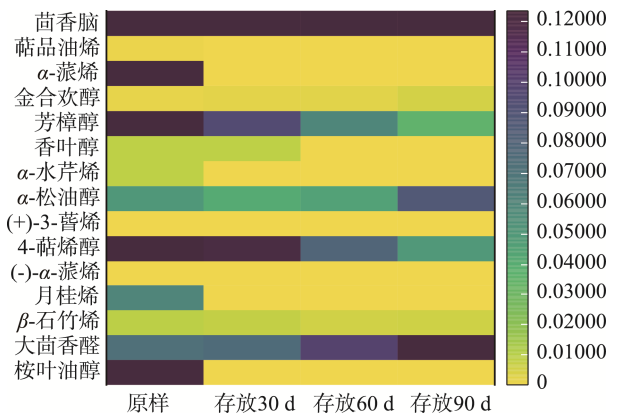


图4 不同存放时间大茴香油挥发性香味物质热图
Fig.4 Heat map of volatile aroma substances of fennel oil at different storage time

2.4 大茴香油主成分分析

为了筛选出不同存放时间的特征香气成分, 采用 SPSS 软件进行主成分分析, 主成分的特征值和方差贡献率见表 3, 主成分载荷矩阵见表 4。

表 3 主成分的特征值和方差贡献率
Table 3 Eigenvalue and variance contribution rate of principal component

主成分	特征值	方差 贡献率/%	累积 贡献率/%
PC1	29.568	68.763	68.763
PC2	9.513	22.124	90.887
PC3	1.828	4.251	95.138

表 4 主成分载荷矩阵
Table 4 Principal component load matrix

化合物名称	主成分		
	1	2	3
桉叶油醇	0.930	-0.364	-0.001
芳樟醇	0.995	0.036	0.054
(-)-反式-1-松香芹醇	0.930	-0.365	-0.001
4-萜烯醇	0.990	0.099	0.027
α-松油醇	0.983	0.010	0.154
香叶醇	0.842	0.395	0.319
1-(4-甲氧基苯基)-1-丙醇	-0.445	0.869	0.100
1-(4-甲氧基苯基)丙烷-1,2-二醇	0.736	0.644	-0.056
(-)-蓝桉醇	0.931	-0.364	-0.003
(+)-绿花白千层醇	0.977	-0.192	-0.001
β-桉叶醇	0.681	0.486	-0.264
A-毕澄茄醇	0.635	0.543	-0.381
4-甲氧基-α-(1-甲氧基乙基)苯甲醇	0.144	0.877	0.388

表 4(续)

化合物名称	主成分		
	1	2	3
金合欢醇	0.781	0.315	0.190
α -蒎烯	0.931	-0.363	-0.007
月桂烯	0.930	-0.365	-0.003
α -水芹烯	0.931	-0.362	-0.007
(+)-3-蒎烯	0.930	-0.363	-0.003
蒎品油烯	0.931	-0.363	-0.006
(-)- α -蒎烯	0.980	0	0.175
β -榄香烯	0.926	0.231	0.266
(-)-异丁香烯	0.976	0.208	0.017
β -石竹烯	0.926	0.351	0.095
α -佛手柑烯	0.958	0.271	0.065
(<i>E</i>)- β -金合欢烯	0.929	-0.365	-0.003
(+)- β -芹子烯	0.930	-0.364	-0.002
(+)-喇叭烯	0.957	0.273	0.054
β -红没药烯	0.826	0.422	-0.322
Δ -杜松烯	0.874	0.442	0.169
大茴香醛	0.770	0.568	-0.138
4-甲氧基肉桂醛	-0.556	0.802	-0.150
对烯丙基茴香醚	0.991	0.048	0.117
茴香脑	0.849	0.511	-0.040
茴香苷	0.437	0.398	-0.417
2-甲基-(2 <i>R</i>)-5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-基丙酸酯	0.931	-0.361	-0.009
安息香酸甲酯	0.931	-0.364	-0.002
己二酸二(2-乙基己)酯	0.930	-0.366	0.001
对甲氧基苯基丙酮	-0.320	0.533	0.764
间甲氧基苯基丙酮	-0.002	0.924	-0.075
2-羟基-1-(4-甲氧基苯基)丙-1-酮	0.449	0.739	-0.419
对异丙基甲苯	0.931	-0.364	-0.005
2,4-双(4-甲氧基苯基)-3,5-二甲基四氢呋喃	0.065	0.855	0.122
2-(4-甲氧基苯基)-4-甲基-1,3-二氧戊环	0.773	0.587	-0.154

由表 3 可知, 前 2 个成分累计贡献率达到 90.887%, 因此可以全面反映不同存放时间内 48 种香气成分的全部信息。对第 1 主成分贡献较大的香气成分有 4-蒎烯醇、芳樟醇、 α -松油醇、(+)-绿花白千层醇、(-)- α -蒎烯、(-)-异丁香烯、 α -佛手柑烯、(+)-喇叭烯、对烯丙基茴香醚等; 对第 2 主成分贡献较大的香气成分有 4-甲氧基- α -(1-甲氧基乙基)苯甲醇、间甲氧基苯基丙酮、2,4-双(4-甲氧基苯基)-3,5-二甲基四氢呋喃、1-(4-甲氧基苯基)-1-丙醇。

以第 1 主成分值为横坐标、第 2 主成分为纵坐标作散

点图如图 5 所示, 从图 5 中可以看出 4 种不同存放时间的样品分布在 3 个区域, 其中存放 30 d 和 60 d 在同一象限, 说明其香气成分及含量较为接近, 与原样和存放 90 d 距离较远, 说明与原样和 90 d 的样品香气成分及含量差异较大。结合图 5 和表 4 可知, 影响大茴香油原样的香气成分主要集中在第 1 主成分的正半轴、第 2 主成分负半轴, 如桉叶油醇、(-)-反式-1-松香芹醇、(-)-蓝桉醇、 α -蒎烯、月桂烯、 α -水芹烯、(+)-3-蒎烯、蒎品油烯、(*E*)- β -金合欢烯、(+)- β -芹子烯、2-甲基-(2*R*)-5-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-己烯-1-基丙酸酯、安息香酸甲酯、己二酸二(2-乙基己)酯、对异丙基甲苯等; 影响存放 30 d 大茴香油的香气成分主要集中在第 2 主成分的正半轴, 如 4-甲氧基- α -(1-甲氧基乙基)苯甲醇、间甲氧基苯基丙酮、2,4-双(4-甲氧基苯基)-3,5-二甲基四氢呋喃等, 影响存放 60 d 的大茴香油香气成分主要集中在第 1 主成分的负半轴, 如 4-甲氧基肉桂醛; 影响存放 90 d 的大茴香油香气成分主要集中在第 1 主成分的负半轴、第 2 主成分的负半轴, 从图表中未发现其特征香气成分。

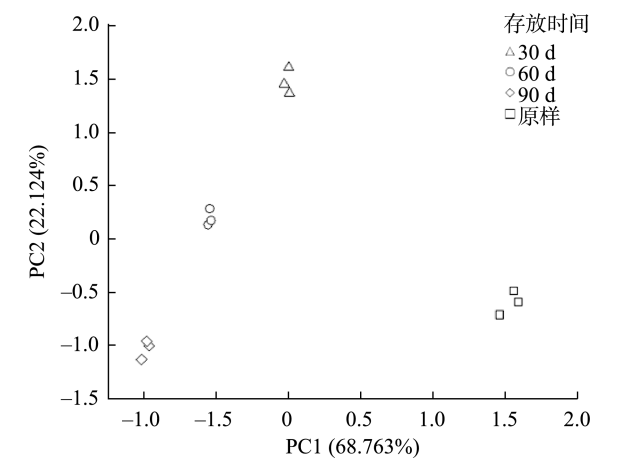


图5 不同存放时间主成分得分图

Fig.5 Principal component score chart of different storage time

3 结 论

本研究通过称重法、嗅辨法、GC-MS 结合 ROAV 值和主成分分析探究大茴香油在不同存放时间内香气成分的变化规律。结果表明: 大茴香油在 90 d 内较稳定, 共挥发了原始重量的 66%; 利用 GC-MS 从大茴香油中鉴定出 43 种物质, 其中大茴香油中主要物质为茴香脑、对烯丙基茴香醚、大茴香醛、茴香苷、芳樟醇, 它们分别在大茴香油占 68.84%、5.84%、4.74%、2.84%、2.64%; 利用 ROAV 值及其热图对香气成分进行分析, 发现桉叶油醇、芳樟醇、4-蒎烯醇、 α -松油醇、 α -蒎烯、月桂烯、大茴香醛、茴香脑对香气具有重要贡献, 其中芳樟醇、4-蒎烯醇、 α -松油醇、

大茴香醛、茴香脑香气稳定性比较好,在存放期间始终对香气具有重要贡献;主成分分析结果揭示了在不同存放时间内大茴香油中特征成分,影响大茴香油原样的特征香气物质为桉叶油醇、(-)-反式-1-松香芹醇、(-)-蓝桉醇、 α -蒎烯、月桂烯、 α -水芹烯、(+)-3-蒎烯、蒎品油烯、(E)- β -金合欢烯、(+)- β -芹子烯。影响存放 30 d 大茴香油的特征香气物质为 4-甲氧基- α -(1-甲氧基乙基)苯甲醇、间甲氧基苯丙酮、2,4-双(4-甲氧基苯基)-3,5-二甲基四氢呋喃;影响存放 60 d 的大茴香油的特征香气物质为 4-甲氧基肉桂醛,没有发现影响存放 90 d 的大茴香油的特征香气物质。本研究的结果阐明了大茴香油经过不同时间挥发后其中挥发物质的组成和含量的变化规律,为大茴香油稳定性提供了评价方法,对未来大茴香油的产品深度开发和资源的利用提供了一定理论参考。

参考文献

- [1] 孙灵霞, 赵改名, 李苗云, 等. 八角茴香添加量对卤鸡腿挥发性风味的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(11): 324-331.
SUN LX, ZHAO GM, LI MY, *et al.* Effects of various amounts of star anise (*Illicium verum*) on the volatile compounds in marinated chicken drumsticks [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, 31(11): 324-331.
- [2] 杨蓉蓉. 八角茴香提取物对风干鲈鱼中生物胺的抑制效应及风味品质的影响研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2018.
YANG RR. Effect of star anise extract on biogenic amines formation and volatile flavor quality of dry-cured perch [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2018.
- [3] SUN W, SHAHRAJABIAN MH, CHENG Q. Anise (*Pimpinella anisum* L.), a dominant spice and traditional medicinal herb for both food and medicinal purposes [J]. Cogent Biol, 2019, 5(1): 1673688.
- [4] GÜLDEN G, İBRAHİM EH. Use of aniseed cold-pressed by-product as a food ingredient in muffin formulation [J]. LWT-Food Sci Technol, 2021, 148: 111722.
- [5] MILO M, BRANISLAV Š, BOJANA D, *et al.* Fennel (*Foeniculum vulgare*) essential oil and supercritical fluid extracts as novel antioxidants and antimicrobial agents in beef burger processing [J]. Food Biosci, 2023, 56: 103283.
- [6] 张建武, 何晓莹. 八角茴香中挥发油含量测定[J]. 广东化工, 2017, 44(12): 136-137.
ZHANG JW, HE XY. Measuring of volatile oil in star anise [J]. Guangdong Chem Ind, 2017, 44(12): 136-137.
- [7] 王琴, 蒋林, 温其标. 八角茴香的研究进展[J]. 中国调味品, 2005, (5): 18-22.
WANG Q, JIANG L, WEN QB. Advances in studies on *Illicium verum* [J]. China Cond, 2005, (5): 18-22.
- [8] CHAI X, HUANG X, ZHANG T, *et al.* Comparative study of E-nose, GC-MS, and GC-IMS to distinguish star anise essential oil extracted using different extraction methods [J]. Separations, 2023, 10(4): 256.
- [9] LUÍS Â, SOUSA S, WACKERLIG J, *et al.* Star anise (*Illicium verum* Hook. f.) essential oil: Antioxidant properties and antibacterial activity against *Acinetobacter baumannii* [J]. Flavour Frag J, 2019, 34(4): 260-270.
- [10] SHARAFAN M, JAFERNIK K, EKIERT H, *et al.* *Illicium verum* (star anise) and *trans*-anethole as valuable raw materials for medicinal and cosmetic applications [J]. Molecules, 2022, 27(3): 650.
- [11] MARWA K, BEN AR, SOPHIA L, *et al.* Chemical diversity of wild fennel essential oils (*Foeniculum vulgare* Mill.): A source of antimicrobial and antioxidant activities [J]. South Afric J Bot, 2023, 153: 136-146.
- [12] ZHANG YP, YAN KL, QIN ZY, *et al.* Cross-linked gluten/zein nanofibers via Maillard reaction with the loading of star anise essential oil/ β -cyclodextrin inclusions for food-active packaging [J]. Food Packag Shelf, 2022, 34: 100950.
- [13] ZHAO FY, HUANG JL, QI JJ, *et al.* Proteomic analysis of antifungal mechanism of star anise essential oil against *Aspergillus niger* and its application potential in prolonging bread shelf life [J]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 169: 114023.
- [14] SHI Y, CHEN GJ, CHEN KW, *et al.* Assessment of fresh star anise (*Illicium verum* Hook.f.) drying methods for influencing drying characteristics, color, flavor, volatile oil and shikimic acid [J]. Food Chem, 2021, 342: 128359.
- [15] 于彩云, 穆阿丽, 杨在宾, 等. 水蒸气蒸馏法提取八角茴香油工艺参数的研究[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(12): 63-68.
YU CY, MU AL, YANG ZB, *et al.* The process parameters of extracting star anise oil by steam distillation [J]. J Cere Oils Ass, 2018, 33(12): 63-68.
- [16] 屈云萍, 刘铁军, 王娇, 等. 不同储存时间下八角茴香提取挥发油研究[J]. 中成药, 2019, 41(1): 217-220.
QU YP, LIU TJ, WANG J, *et al.* Study on the extraction of volatile oil from star anise under different storage time [J]. Chin Tradit Pat Med, 2019, 41(1): 217-220.
- [17] 谢志新, 陈琳琳, 张文州, 等. 八角茴香挥发油超声辅助提取及抗氧化性研究[J]. 中国调味品, 2018, 43(4): 124-128.
XIE ZX, CHEN LL, ZHANG WZ, *et al.* The ultrasonic-assisted extraction technology and antioxidation of star anise volatile oil [J]. China Cond, 2018, 43(4): 124-128.
- [18] 段敏, 王崇川, 朱德强, 等. 八角茴香活性成分的研究进展[J]. 齐鲁工业大学学报, 2023, 37(3): 31-36.
DUAN M, WANG CC, ZHU DQ, *et al.* Research advances on the active ingredients of *Illicium verum* [J]. J Qilu Univ Technol, 2023, 37(3): 31-36.
- [19] 张丽, 王玉真, 高爽, 等. 香辛料精油提取工艺、抑菌活性及开发应用的研究进展[J]. 中国调味品, 2019, 44(12): 162-166.
ZHANG L, WANG YZ, GAO S, *et al.* Research progress on extraction technology, antibacterial activity, development and application of essential oils from spices [J]. China Cond, 2019, 44(12): 162-166.
- [20] 吴斌, 黄东梅, 邢文婷, 等. 不同黄金百香果品种果肉挥发性成分分析[J]. 中国果树, 2023, (9): 57-64, 143.
WU B, HUANG DM, XING WT, *et al.* Analysis of volatile components in sarcocarp of different varieties of yellow passion fruit [J]. China Fruits, 2023, (9): 57-64, 143.
- [21] 张浩, 易宇文, 张振宇, 等. 基于固相微萃取-气相色谱-质谱法结合相对气味活度值分析影响牦牛肉风味的关键化合物[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(15): 195-205.
ZHANG H, YI YW, ZHANG ZY, *et al.* Analysis the key compounds affecting the flavor of yak meat based on solid-phase microextraction-gas

- chromatography-mass spectrometry combined with relative odor activity value [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(15): 195–205.
- [22] 田梦云, 谢定源, 任婧楠, 等. 固相微萃取条件优化及扣肉风味物质分析[J]. *食品科技*, 2019, 44(8): 304–310.
- TIAN MY, XIE DY, REN JN, *et al.* Optimization of solid phase microextraction conditions and analysis of flavor compounds [J]. *Food Sci Technol*, 2019, 44(8): 304–310.
- [23] 张文静. 德州扒鸡挥发性香成分分析[D]. 北京: 北京工商大学, 2009.
- ZHANG WJ. Analysis on flavoring volatiles in Dezhou braised chicken [D]. Beijing: Beijing Technology and Business University, 2009.
- [24] 梁钻好, 黄宁, 马晓飞, 等. 混合乳酸菌发酵对臭鳊鱼风味特征的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(8): 226–233.
- LIANG ZH, HUANG N, MA XF, *et al.* Effect of mixed lactic acid bacteria fermentation on flavor characteristics of stinky mandarin fish [J]. *Food Ferment Ind*, 2024, 50(8): 226–233.
- [25] 李锦. 花椒及花椒籽风味油的制取及品质研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2020.
- LI J. Study on preparation and quality of *Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum bungeanum* seed flavor oil [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2020.
- [26] 孔丽洁, 冯作山, 白羽嘉, 等. 响应面优化冷冻杏果低温压榨出汁率、理化指标及挥发性成分分析[J]. *现代食品科技*, 2023, 39(4): 196–205.
- KONG LJ, FENG ZS, BAI YJ, *et al.* Optimization of the juice yield of frozen apricot by response surface methodology and analysis of its physiochemical indicators and volatile components [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2023, 39(4): 196–205.
- [27] 孙海澜, 裴龙英, 陈瑶, 等. 基于电子鼻和顶空气相色谱-离子迁移谱分析不同干燥方式对羊肚菌挥发性化合物的影响[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(7): 261–269.
- SUN HL, PEI LY, CHEN Y, *et al.* Analysis the effects of different drying methods on the volatile compounds in *Morchella esculenta* based on electronic nose and headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2024, 45(7): 261–269.
- [28] 王莹莹. 超声/微波辅助浸泡对辣椒调味油脂基本品质及风味成分的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- WANG YY. Effect of ultrasonic/microwave-assisted maceration on the basic quality and volatile components of *Capsicum annuum* L. flavored oils [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.
- [29] 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.
- DONG TY, QI N, LIU RJ, *et al.* Comparative analysis of key flavor substances of green and red pepper [J]. *Fine Chem*, 2023, 40(4): 869–877.
- [30] 陈小爱, 蔡惠钿, 刘静宜, 等. 基于电子鼻、GC-MS 和 GC-IMS 技术分析老香黄发酵期间的挥发性成分变化[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(12): 70–80.
- CHEN XAI, CAI HD, LIU JY, *et al.* Analysis of volatile components in Laoxianghuang during fermentation by electronic nose, GC-MS and GC-IMS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(12): 70–80.
- [31] 张宇, 彭子芯, 严雨寒, 等. 花椒油和藤椒油加速氧化过程中风味品质变化[J]. *中国油脂*, 2024, 49(2): 33–41.
- ZHANG Y, PENG ZX, YAN YH, *et al.* Changes of flavor quality of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. oil and *Zanthoxylum armatum* DC. oil during accelerated oxidation [J]. *China Oils Fats*, 2024, 49(2): 33–41.
- [32] 张玲, 赵英良, 桑应华, 等. “大柳叶”旱烟特征致香成分研究[J]. *云南民族大学学报(自然科学版)*, 2023, 32(6): 695–700.
- ZHANG L, ZHAO YL, SANG YH, *et al.* Study on characteristic aroma of sun-cured tobacco *Nicotiana tabacum* ‘Daliuye’ [J]. *Yunnan Univ Nat (Nat Sci Ed)*, 2023, 32(6): 695–700.
- [33] 王梦琪, 朱荫, 张悦, 等. 茶叶挥发性成分中关键呈香成分研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(23): 341–349.
- WANG MQ, ZHU Y, ZHANG Y, *et al.* A review of recent research on key aroma compounds in tea [J]. *Food Sci*, 2019, 40(23): 341–349.
- [34] 李多佳, 负建民, 姚博, 等. 不同加热处理对浆水挥发性成分变化的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(2): 115–121.
- LI DJ, YUAN JM, YAO B, *et al.* Effects of different heating treatments on the changes of volatile components in Jiangshui [J]. *Food Ferment Ind*, 2017, 43(2): 115–121.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介



芦昶彤, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为香精香料和烟草化学。
E-mail: luchangtongfly@163.com



许春平, 博士, 教授, 主要研究方向为香精香料和烟草工程研究。
E-mail: xuchunping05@163.com