

## 绿茶口味香瓜子的香气成分研究

赵升达<sup>1</sup>, 李源栋<sup>1</sup>, 胡群<sup>1</sup>, 邱杰斐<sup>2</sup>, 党立志<sup>1</sup>, 刘秀明<sup>1</sup>, 焦俊<sup>2</sup>, 段焰青<sup>1\*</sup>

(1. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南昆明 650202; 2. 红云红河烟草(集团)有限责任公司, 云南昆明 650202)

**摘要** [目的]初步探讨绿茶味香瓜子成分。[方法]采用SDE/GC-MS法分析绿茶味香瓜子挥发性香气成分,使用内标法计算各成分相对含量,结合保留指数定性确定绿茶味香瓜子成分。[结果]绿茶味香瓜子中共分析鉴定出85种,其中果壳中69种,果仁中62种,二者相同成分45种,不同成分40种。果壳和果仁中相同的化学成分有乙基麦芽酚、环己酮、苯乙醛、茶香酮等物质,是构成绿茶味香瓜子香气的基础成分。绿茶香瓜子果壳主要香型物质为肉豆蔻酸(44.13 μg/g)、白菖蒲油萜(4.02 μg/g)、(Z)-香芹醇(2.16 μg/g)等。果仁主要香型物质为(E,E)-2,4-癸二烯醛(19.25 μg/g)、己醛(6.47 μg/g)、(E,Z)-2,4-癸二烯醛(6.13 μg/g)、茶香酮(5.62 μg/g)和香兰素(3.35 μg/g)等。这几类物质在果壳和果仁中含量相差较大,是构成香气差异的主要成分。[结论]该研究为开发绿茶味香瓜子的价值提供数据支持。

**关键词** 绿茶味香瓜子; 香气成分; SDE/GC-MS; 保留指数; 挥发性物质

**中图分类号** TS 255.6 **文献标识码** A

**文章编号** 0517-6611(2019)04-0194-04

**doi**: 10.3969/j.issn.0517-6611.2019.04.053



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

### Study on Volatile Flavor Components of Sunflower with Green Tea Taste

ZHAO Sheng-kui, LI Yuan-dong, HU Qun et al (Technology Center, China Tobacco Yunnan Industrial Co., Ltd., Kunming, Yunnan 650202)

**Abstract** [Objective] The research aimed to initially explore the composition of sunflower with green tea taste. [Method] SDE/GC-MS was adopted to analyze volatile flavor components of sunflower with green tea taste, and the internal standard method was used to calculate the relative content of each component. The composition of sunflower with green tea taste were determined qualitatively in combination with the retention index. [Result] A total of 85 species of sunflower with green tea taste, including 69 species in the fruit shell and 62 species in the nuts. The same components were 45 kinds and 40 different components. The same chemical components in the shell and nuts were ethyl maltol, cyclohexanone, phenylacetaldehyde, tea ketone and other substances, which were the basic components of sunflower with green tea taste. The main flavor substances of shells from sunflower with green tea taste were myristic acid (44.13 μg/g), calamus oil (4.02 μg/g), (Z)-carveol (2.16 μg/g) and the like. The main aroma substances of the nuts were (E,E)-2,4-decadienal (19.25 μg/g), hexanal (6.47 μg/g), (E,Z)-2,4-decadiene aldehyde (6.13 μg/g), tea ketone (5.62 μg/g) and vanillin (3.35 μg/g). These kinds of substances had a large difference in the content of the shell and the nuts, and were the main components that constitute the difference in aroma. [Conclusion] The study provides data support for the development of sunflower with green tea taste.

**Key words** Sunflower with green tea taste; Flavor components; SDE/GC-MS; Retention index; Volatile components

普通瓜子添加绿茶香精香料炮制后得到绿茶口味香瓜子。瓜子壳主要含有呋喃类、醇类和胺类等物质<sup>[1]</sup>,还含有黄酮、天然色素等物质,具有一定的抗氧化性和稳定性<sup>[2]</sup>。瓜子仁中主要含有丰富的瓜子油<sup>[3]</sup>,其主要的成分为吡嗪类、醛类和呋喃类等物质<sup>[4]</sup>。除此之外,葵花籽壳中还含有黄酮、天然色素等物质,具有一定的抗氧化性和稳定性<sup>[2]</sup>,瓜子壳适合用于制作培养基<sup>[5-6]</sup>。笔者使用同时蒸馏提取技术,结合气相色谱-质谱法对葵花壳提取物的化学成分进行分析测定<sup>[7-8]</sup>,为开发绿茶味香瓜子的市场价值提供数据支持。

## 1 材料与与方法

**1.1 试验材料** 葵花子购买于云南当地, Agilent 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司), BUCHI R-215 型旋转蒸发器(瑞士 BUCHI 公司), 粉碎机(上海比朗制造有限公司), 同时蒸馏提取装置(外购), Milli-Q 型超纯水机(美国 Milli-pore 公司)等。试剂包括二氯甲烷(色谱纯)、无水硫酸钠(分析纯)、自动净化去离子超

纯水等。

## 1.2 试验方法

**1.2.1 香味成分提取。** 将绿茶口味香瓜子的瓜子壳和仁分开,准确称取香瓜子仁 50 g, 倒入 1 L 圆底烧瓶中,加入 400 mL 蒸馏水、1 mL 内标液和少许沸石,将其连接在 SDE 装置底端,用电热套加热,控制加热温度使溶液中等强度沸腾, SDE 装置右侧接盛有 50 mL 二氯甲烷圆底烧瓶,该端置于水浴锅中加热,水浴温度保持在 60 ℃,同时蒸馏萃取进行 4 h,收集二氯甲烷溶液,加入 15 g 无水硫酸钠干燥 12 h,除去水分,过滤,滤液减压浓缩至 1 mL,待 GC/MS 分析。

准确称取葵花壳 50 g, 倒入 1 L 圆底烧瓶中,加入 400 mL 蒸馏水、1 mL 内标液和少许沸石,按照绿茶口味香瓜子一样的提取方法进行 SPE 提取,待 GC/MS 分析。

## 1.2.2 GC-MS 检测。

### 1.2.2.1 仪器工作条件。

(1) 色谱条件。Rxi-5sil MS 色谱柱(60 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 载气氮气, 流量 1.0 mL/min, 进样口温度 250 ℃, 进样量 1.0 μL, 分流比 10:1。试验采用升温程序, 初始温度 60 ℃, 按 2 ℃/min 速率升温至 160 ℃, 再以 5 ℃/min 速率升温至 230 ℃, 保留 10 min。

(2) 质谱条件。电子轰击离子源(EI), 电子轰击能量为

**基金项目** 云南中烟工业有限责任公司科技项目(2018CP04); 2015 年云南省技术创新人才项目(2016HB009)。

**作者简介** 赵升达(1987—), 男, 云南宣威人, 工程师, 硕士, 从事香精香料开发研究。\* 通信作者, 研究员, 博士, 从事烟草香料开发工作。

**收稿日期** 2018-09-11

70 eV, 激活电压为 350 V, 离子源温度为 230 °C, 传输线温度为 280 °C, 扫描范围( $m/z$ ): 40~450, 质谱检索图库: Nist11。

**1.2.2.2 定量、定性方法。**采用 GC-MS 测定绿茶口味瓜子仁和瓜子壳中挥发性化学成分, 通过 Nist11 图库进行检索确定其组分, 扣除柱流失和溶剂残留, 利用内标法确定各组分的相对含量。半定量计算目标物相对含量。方法如下: 使用二氯甲烷作为溶剂, 配制 50 mg/L 萘溶液作为内标液。分别称量 50 g 的瓜子仁和瓜子壳同时蒸馏萃取, 加入 1 mL 内标液, 测得内标物和目标物的峰面积, 通过下列公式计算得到目标物相对含量。

$$C_{\text{目标}} = (C_{\text{内标}} \times A_{\text{目标}}) / (50 \times A_{\text{内标}})$$

式中,  $C_{\text{目标}}$  表示目标物浓度 ( $\mu\text{g/g}$ );  $C_{\text{内标}}$  表示内标物浓度 ( $\text{mg/L}$ );  $A_{\text{内标}}$  表示内标物峰面积;  $A_{\text{目标}}$  表示目标物峰面积。

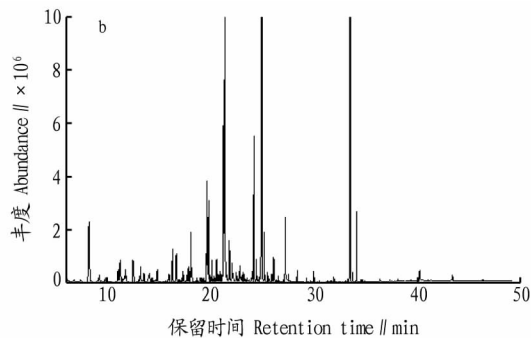
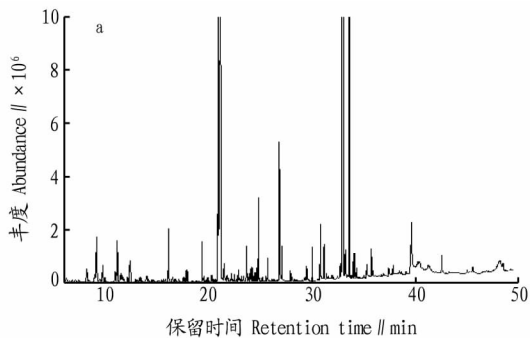


图1 绿茶香瓜子果壳(a)和果仁(b)的GC-MS总离子图

Fig.1 GC-MS TIC spectra of sunflower with green tea taste

表1 绿茶香瓜子的挥发性成分及种类

Table 1 Volatile components and types of sunflower with green tea taste

序号 No.	挥发性化合物 Volatile compound	化工词典数 据库检索 编号(CAS)	保留时间 Retention time min	保留指数 Retention index		相对含量 Relative content/ $\mu\text{g/g}$	
				计算值 Calculated value	引用值 Reference value	瓜子壳 Melon shell	瓜子仁 Melon seeds
1	己醛	66-25-1	8.25	813	802	0.70	6.47
2	甲基吡嗪	109-08-0	9.01	839	828	0.34	0.14
3	糖醛	098-1-1	9.20	845	—	2.16	0.66
4	异戊酸	503-74-2	9.55	857	863	0.22	0.10
5	糠醇	98-00-0	9.79	865	851	0.78	0.46
6	2,4-二甲基呋喃	3710-43-8	11.01	906	864	0.45	1.10
7	环己酮	108-94-1	11.20	911	864	1.67	2.09
8	3-甲硫基丙醛	3268-49-3	11.48	919	908	0.23	0.27
9	2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	11.71	926	902	0.17	1.02
10	乙基吡嗪	13925-00-3	11.83	930	906	0.08	—
11	2-环己烯-1-酮	930-68-7	12.41	946	—	1.11	2.07
12	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	13.13	968	960	0.12	—
13	苯甲醛	100-52-7	13.45	977	963	0.18	0.72
14	蘑菇醇	3391-86-4	13.87	989	982	—	0.66
15	己酸	142-62-1	14.04	994	1 012	0.45	0.79
16	2-戊基呋喃	3777-69-3	14.23	1 000	992	0.12	0.37
17	2-乙基-6-甲基吡嗪	13925-03-6	14.55	1 009	—	0.05	0.21
18	2-乙基-5-甲基吡嗪	13360-64-0	14.71	1 014	—	—	1.10
19	2-吡咯甲醛	1003-29-8	15.16	1 027	1 005	0.07	—
20	邻异丙基苯	527-84-4	15.50	1 037	1 021	0.09	—
21	间伞花烃	535-77-3	15.50	1 037	1 026	—	0.14
22	柠檬烯	5989-27-5	15.67	1 042	1 033	0.10	—
23	1,8-桉叶素	470-82-6	15.82	1 046	1 033	—	0.66

接下表

保留指数法是当前使用较普遍的定性方法。自然界中形成物质的化学键、空间结构各有不同, 同一化学式存在同分异构体、对映异构体等, 在检索图库时一个离子峰可能对应多种物质, 增加了定性工作的不确定性。该研究通过匹配度检索、辅助保留指数比对确定物质的结构, 提高了定性的准确性。

## 2 结果与分析

**2.1 绿茶香瓜子的分析与鉴定** 通过气相质谱联用仪测定, 葵花壳的色谱图见图1, 根据各物质离子峰对应的质谱图在图库中匹配检索。试验使用萘(瓜子仁和瓜子壳中不含萘)作为内标物, 结合保留指数<sup>[9]</sup>定性确定其结构, 对比文献值定性确定葵花壳挥发性成分见表1。

续表 1

序号 No.	挥发性化合物 Volatile compound	化工词典数 据库检索 编号(CAS)	保留时间 Retention time min	保留指数 Retention index		相对含量 Relative content// $\mu\text{g/g}$	
				计算值 Calculated value	引用值 Reference value	瓜子壳 Melon shell	瓜子仁 Melon seeds
24	苯甲醇	100-51-6	15.85	1 047	1 036	0.12	—
25	苯乙醛	122-78-1	16.15	1 056	1 047	1.49	2.00
26	(E)-2-辛烯醛	2548-87-0	16.51	1 067	1 063	0.14	2.07
27	2-乙酰基吡咯	1072-83-9	16.80	1 075	1 060	0.10	0.19
28	(Z)-氧化芳樟醇	5989-33-3	17.03	1 082	1 077	—	0.26
29	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	13360-65-1	17.15	1 086	1 082	—	0.76
30	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	13925-07-0	17.45	1 094	1 086	—	0.11
31	对异丙烯基甲苯	1195-32-0	17.67	1 101	1 092	0.18	—
32	芳樟醇	78-70-6	17.87	1 107	1 101	0.31	2.29
33	壬醛	124-19-6	17.99	1 111	1 104	0.31	—
34	苯乙醇	060-12-8	18.45	1 125	1 107	0.07	—
35	樟脑烯醛	4501-58-0	18.88	1 139	1 106	0.08	0.25
36	茶香酮	1125-21-9	19.39	1 155	1 142	0.92	5.62
37	松香芹醇	5947-36-4	19.47	1 157	1 135	0.08	—
38	(E)-马鞭草烯醇	473-67-6	19.56	1 160	1 149	—	3.63
39	乙酸苜酯	140-11-4	19.89	1 170	1 163	0.12	—
40	1,3-环庚二烯	4054-38-0	20.32	1 184	—	0.22	0.28
41	(E)-2-壬烯醛	18829-56-6	19.77	1 167	1 159	—	0.22
42	乙酸苜酯	140-11-4	19.88	1 170	1163	—	1.01
43	松香芹酮	30460-92-5	20.10	1 177	—	—	0.40
44	辛酸	124-07-2	20.39	1 186	1 185	0.03	—
45	龙脑	507-70-0	20.43	1 187	1 169	0.09	0.40
46	异松坎酮	15358-88-0	20.56	1 191	1 173	0.05	0.30
47	4-松油醇	562-74-3	20.65	1 194	1 180	0.08	0.44
48	对伞花烃-8-醇	1197-01-9	20.79	1 198	1 186	0.10	0.55
49	乙基麦芽酚	04940-11-8	21.17	1 211	—	20.69	26.51
50	马鞭草烯酮	80-57-9	21.54	1 224	1 209	0.48	3.19
51	(Z)-香芹醇	1197-06-4	21.79	1 232	1 232	0.26	1.12
52	香叶醇	106-24-1	22.51	1 256	1 258	0.18	1.09
53	茴香醛	123-11-5	22.87	1 268	1 262	0.32	0.41
54	壬酸	112-05-0	23.04	1 274	1 276	0.15	0.13
55	2-苯基-2-丁烯醛	4411-89-6	23.19	1 279	1 220	—	0.22
56	(E)-肉桂醛	14371-10-9	23.39	1 286	1 267	0.17	—
57	对盖-1,3-二烯-7-醇	1413-55-4	23.64	1 294	—	—	0.19
58	大茴香脑	104-46-1	23.70	1 296	1 293	0.85	0.41
59	(E,Z)-2,4-癸二烯醛	25152-83-4	23.84	1 301	1317	—	6.13
60	枯茗醇	536-60-7	23.88	1 303	1 295	0.10	—
61	吡嗪	120-72-9	24.05	1 309	1 293	0.34	1.00
62	紫苏醇	536-59-4	24.13	1 312	1 301	—	0.24
63	茶螺烷	36431-72-8	24.22	1 315	1 300	0.30	—
64	4-乙烯基愈创木酚	7786-61-0	24.41	1 322	1 323	0.13	0.63
65	(E,E)-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	24.52	1 326	1 317	0.20	19.25
66	对盖-1,4-二烯-7-醇	22539-72-6	24.91	1 340	—	0.10	0.28
67	丁香酚	97-53-0	25.54	1 363	1 364	0.11	0.33
68	$\gamma$ -壬内酯	104-61-0	25.72	1 369	1 368	0.60	1.33
69	$\beta$ -大马酮	23696-85-7	26.30	1 369	1 368	0.60	—
70	(Z)-茉莉酮	488-10-8	26.68	1 390	1 389	0.05	0.16
71	香兰素	121-33-5	26.85	1 404	1 410	0.05	3.35
72	白菖蒲油萜	17334-55-3	27.92	1 411	1 401	4.02	0.40
73	乙基香兰素	121-32-4	28.31	1 452	1 479	0.22	—
74	去氢 $\beta$ -紫罗兰酮	1203-08-3	28.82	1 487	1 480	—	0.15
75	$\delta$ -癸内酯	705-86-2	29.24	1 467	—	0.07	0.08
76	$\beta$ -没药烯	495-61-4	29.59	1 504	1 481	0.06	0.08
77	橙花叔醇	7212-44-4	30.04	1 518	1 509	0.07	—
78	苯甲酸叶醇酯	25152-85-6	31.17	1 537	1 556	0.62	—
79	匙叶桉油烯醇	6750-60-3	31.59	1 583	1 571	0.87	—
80	二氢茉莉酮酸甲酯	24851-98-7	33.06	1 600	1578	0.11	2.46
81	肉豆蔻酸	544-63-8	34.31	1 664	—	44.13	—
82	十五酸	1002-84-2	37.41	1 720	1 773	0.17	—
83	棕榈酸甲酯	112-39-0	38.68	1 865	1 855	0.19	—
84	棕榈酸	1957/10/3	39.64	1 925	1 924	0.06	0.69
85	油酸	112-80-1	43.25	1 970	1 959	3.55	—

从表 1 可看出,绿茶味香瓜子中共分析鉴定出 85 种成分,其中果壳中 69 种,果仁中 62 种,二者相同成分 45 种,不同成分 40 种。果壳和果仁中相同的化学成分有乙基麦芽酚(分别为 20.69、26.51  $\mu\text{g/g}$ )、环己酮(分别为 1.67、2.09  $\mu\text{g/g}$ )、苯乙醛(分别为 1.49、2.00  $\mu\text{g/g}$ )、茶香酮(分别为 0.92、5.62  $\mu\text{g/g}$ )等物质,是构成绿茶香瓜子香气的基础成分。果壳和果仁中不同的化学成分有肉豆蔻酸(果壳中含量为 44.13  $\mu\text{g/g}$ )、(E,Z)-2,4-癸二烯醛(果仁中含量为 6.13  $\mu\text{g/g}$ )、(E)-马鞭草烯醇(果仁中含量为 3.63  $\mu\text{g/g}$ ),这

类物质是构成香气差异的主要成分。

**2.2 绿茶香瓜子壳和仁香气差异比较** 香瓜子壳和仁皮肉相连具有相同的成分,不同的香气成分主要体现在醛酮类物质、醇类物质等,具体见表 2。绿茶香瓜子果壳主要香型物质为肉豆蔻酸(44.13  $\mu\text{g/g}$ )、白菖蒲油萜(4.02  $\mu\text{g/g}$ )、(Z)-香芹醇(2.16  $\mu\text{g/g}$ )等;果仁主要香型物质为(E,E)-2,4-癸二烯醛(19.25  $\mu\text{g/g}$ )、己醛(6.47  $\mu\text{g/g}$ )、(E,Z)-2,4-癸二烯醛(6.13  $\mu\text{g/g}$ )、茶香酮(5.62  $\mu\text{g/g}$ )和香兰素(3.35  $\mu\text{g/g}$ )等。这几类物质在绿茶香瓜子果壳和果仁中含量相差较大。

表 2 绿茶香瓜子的主要挥发性成分香气差异比较

Table 2 Comparison of aroma differences of main volatile components of sunflower with green tea taste

类别 Category	化合物名称 Compound name	保留时间 Retention time//min	相对含量 Relative content// $\mu\text{g/g}$		香味 Aroma
			果壳 Shell	果仁 Nut	
醛、酮类 Aldehydes and ketones	(E,E)-2,4-癸二烯醛	24.52	0.20	19.25	鸡肉味
	己醛	8.25	0.70	6.47	刺激性气味
	(E,Z)-2,4-癸二烯醛	23.84	—	6.13	鸡肉味
	茶香酮	17.69	—	5.62	茶香
	马鞭草烯醇	21.54	—	3.19	似樟脑芹菜气味
醇类 Alcohol	2-环己烯-1-酮	12.41	1.11	2.07	—
	(E)-2-辛烯醛	16.51	0.14	2.07	肉香
	(E)-马鞭草烯醇	19.56	—	3.63	似樟脑芹菜气味
	芳樟醇	17.87	0.31	2.29	铃兰香
	(Z)-香芹醇	9.20	2.16	0.66	—
其他 Other	肉豆蔻酸	34.31	44.13	—	—
	香兰素	26.85	0.05	3.35	奶香
	白菖蒲油萜	27.92	4.02	0.40	—

### 3 结论

绿茶味香瓜子中共分析鉴定出 85 种成分,其中果壳中 69 种,果仁中 62 种,二者相同成分 45 种,不同成分 40 种。果壳和果仁中相同的化学成分有乙基麦芽酚、环己酮、苯乙醛、茶香酮等物质,是构成绿茶香瓜子香气的基础成分。绿茶香瓜子果壳主要香型物质为肉豆蔻酸(44.13  $\mu\text{g/g}$ )、白菖蒲油萜(4.02  $\mu\text{g/g}$ )、(Z)-香芹醇(2.16  $\mu\text{g/g}$ )等,果仁主要香型物质为(E,E)-2,4-癸二烯醛(19.25  $\mu\text{g/g}$ )、己醛(6.47  $\mu\text{g/g}$ )、(E,Z)-2,4-癸二烯醛(6.13  $\mu\text{g/g}$ )、茶香酮(5.62  $\mu\text{g/g}$ )和香兰素(3.35  $\mu\text{g/g}$ )等,这几类物质在果壳和果仁中相对含量相差较大,是构成香气差异的主要成分。

### 参考文献

[1] 朱萌萌,沈旭,陈江琳,等.恰恰香瓜子挥发性成分分析及入味机理探讨

[J].食品工业科技,2014,35(6):140-145.

- [2] 张海悦,张守媛.响应面优化黑葵花籽壳中黄酮的提取及抗氧化性研究[J].中国酿造,2011(9):152-155.
- [3] 王会.水酶法提取葵花籽油的研究[J].食品安全导刊,2017(30):146-147.
- [4] 周萍萍,黄健花,宋志华,等.浓香葵花籽油挥发性风味成分的鉴定[J].食品工业科技,2012,33(14):128-131.
- [5] 李淑琴.葵花子壳不同配方栽培香菇试验[J].食用菌,1992(5):21.
- [6] 李淑琴,张力军,李桂兰.葵花子壳栽培香菇初探[J].食用菌,1991(5):21-22.
- [7] 张春红,王丽,李淑荣,等.烘烤花生仁、花生粕和花生壳中挥发性物质的研究[J].食品科技,2009,34(1):32-35.
- [8] 麦雅彦,杨锡洪,连鑫,等.SDE/GC-MS 测定南美白对虾的挥发性香气成分[J].现代食品科技,2014,30(1):206-210.
- [9] 苏越,王昱仲,郭寅龙.基于准确质量测定和保留指数的 GC-MS 分析薄荷挥发性成分[J].化学学报,2009,67(6):546-554.