

HS-SPME-GC-TOF-MS分析云南怒江草果不同部位的挥发性风味物质

吴桂苹¹, 段君宇^{1,2}, 朱科学¹, 谷凤林^{1,*}, 秦晓威¹, 郝朝运¹, 杨毅³

(1. 中国热带农业科学院 香料饮料研究所, 海南 万宁 571533; 2. 云南农业大学, 云南 普洱 650000;
3. 怒江绿色香料产业研究院, 云南 泸水 673200)

摘要: 利用顶空固相微萃取法萃取云南怒江草果果实、果穗、叶及茎秆等不同部位的挥发性风味物质, 采用气相色谱-飞行时间质谱仪对其挥发性风味物质的含量及组成进行定性分析。结果表明, 草果果实、果穗、叶及茎秆等部位中分别鉴定出 66、76、70、44 种挥发性风味物质, 主要由醛类、醇类、萜烯类和酯类化合物组成。其中, 果实中 (E)-3, 7-二甲基-2, 6-辛二烯醛相对含量最高 (24.503 %), 果穗中 β -蒎烯含量最高 (22.344 %), 叶片中桉叶油醇含量最高 (27.348 %), 茎秆中桉叶油醇含量最高 (42.203 %)。在果实中, 挥发性风味化合物以醛类为主, 其含量为 44.133 %, 其次是烯类 (20.356 %)、酯类 (19.064 %) 和醇类 (15.224 %); 在果穗中, 挥发性风味化合物以烯类为主, 其含量达到 83.266 %, 其次是醇类 (10.302 %); 在叶片中以醇类为主, 其含量为 39.407 %, 其次是烯类 (22.143 %)、醛类 (17.204 %) 和酮类 (10.076 %); 在茎秆中以醇类化合物为主, 其含量为 62.698 %, 其次是烯类化合物 (32.396 %)。草果不同部位的挥发性风味物质存在较大差异, 可为后期草果的开发利用提供参考依据。

关键词: 顶空固相微萃取; 草果; 不同部位; 挥发性风味物质; 气相色谱-飞行时间质谱法

Analysis of Volatile Flavor Compounds in Different Parts of *Amomum tsaoko* from Nujiang of Yunnan Province by HS-SPME-GC-TOF-MS

WU Gui-ping¹, DUAN Jun-yu^{1,2}, ZHU Ke-xue¹, GU Feng-lin^{1,*}, QIN Xiao-wei¹, HAO Chao-yun¹, YANG Yi³

(1. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning 571533, Hainan, China; 2. Yunnan Agricultural University, Pu'er 650000, Yunnan, China; 3. Nujiang Green Spice Industry Research Institute, Lushui 673200, Yunnan, China)

Abstract: Headspace solid-phase microextraction was used to extract volatile flavor substances from different parts of *Amomum tsaoko* in nujiang of Yunnan province, such as fruit, ear, leaf and stem, etc. The content and composition of volatile flavor substances were analyzed by gas chromatography-time of flight mass spectrometer (GC-TOF-MS). The results showed that 66, 76, 70 and 44 kinds of volatile flavor substances were identified in the fruit, ear, leaf and stem, mainly composed of aldehydes, alcohols, terpenes and esters. Among them, the relative content of (E)-3, 7-dimethyl-2, 6-octadienal was the highest (24.503 %) in fruits, the content of β -pinene was the highest (22.344 %) in ears, the content of eucalyptol was the highest (27.348 %) in leaves, and the content of eucalyptol was the highest (42.203 %) in stems. In the fruits, the volatile flavor compounds were mainly aldehydes with the content of 44.133 %, followed by aldehydes (20.356 %), esters (19.064 %) and alcohols (15.224 %). In the ear, the volatile flavor compounds were mainly alkenes, and their relative content reached 83.266 %, followed by alcohols (10.302 %). The majority of leaves were alcohols (39.407 %), followed by alkenes (22.143 %), aldehydes (17.204 %) and ketones (10.076 %). The content of alcohol compounds in the stem was 62.698 %, followed by alkenes (32.396 %). These results would provide ref-

基金项目: 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金 (1630142019013)

作者简介: 吴桂苹 (1981—), 女 (汉), 硕士, 研究方向: 调味品加工与风味化学。

* 通信作者: 谷凤林 (1976—), 男, 研究员, 研究方向: 食品风味化学。

erence for later development and utilization of *Amomum tsaoko*.

Key words: headspace solid-phase microextraction; *Amomum tsaoko*; different parts; volatile flavor compounds; gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry

引文格式:

吴桂苹,段君宇,朱科学,等. HS-SPME-GC-TOF-MS 分析云南怒江草果不同部位的挥发性风味物质[J].食品研究与开发,2020,41(18):169-176,218

WU Guiping, DUAN Junyu, ZHU Kexue, et al. Analysis of Volatile Flavor Compounds in Different Parts of *Amomum tsaoko* from Nujiang of Yunnan Province by HS-SPME-GC-TOF-MS[J]. Food Research and Development, 2020, 41(18): 169-176, 218

草果(*Amomum tsaoko* Crevost et Lemarie)为姜科、豆蔻属多年生常绿草本植物,是亚热带山区常绿阔叶林下生长的一种香辛料,果实具有浓郁的香辛味,被誉为“开胃之王,罂粟替代品”^[1]。云南省草果种植面积和产量均占全国的90%以上,种植总面积达11.98万hm²,其中怒江州草果的种植面积达5.44万hm²,草果已发展成怒江州的特色经济作物之一^[2]。草果药食同源,不仅是烹饪佐料的上品,而且在中药上有广泛的用途,干果温中燥湿,可治疗脘腹胀痛、痞满呕吐、疟疾寒热、瘟疫发热之疾^[3]。草果多采用就地“烟熏火烤”的方式进行干燥处理^[4],这种加工方式不仅降低了草果的风味品质,而且对环境造成一定影响。目前,国内外学者主要针对草果果实,研究报道了草果果实中挥发油的化学成分^[5-7],初步确定了草果果实中的挥发性风味物质的主要成分,比较了产区差异^[8-10]及栽培品种的挥发性成分差异^[11],初步评价了其抗氧化、抗菌等活性^[12-14]。而草果果穗、叶片、茎秆等部位经粉碎后亦存在浓郁的香辛味,目前尚未见研究报道。挥发性风味物质多使用气相色谱-质谱仪进行定性鉴定,但很多风味化合物存在同分异构体,很难将其区分开来,飞行时间质谱仪具有高灵敏度检测,能快速、高通量分析专一的化学结构信息^[15]。因此,本试验利用顶空固相微萃取法(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)萃取云南怒江州草果果实、果穗、叶及茎秆4个部位的挥发性风味物质,并用气相色谱-飞行时间质谱仪(gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, GC-TOF-MS)对其进行定性分析,为草果挥发性风味成分的开发和利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

草果果实、果穗、叶及根茎等原料:云南怒江州农

业局。

Agilent 7890B 气相色谱仪:美国安捷伦公司;Pegasus 4D 飞行时间质谱仪:美国 LECO 公司;QE-300 g 高速万能粉碎机;浙江屹立工贸有限公司;AL104 电子天平:上海梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 草果样品的预处理

将新鲜的草果果实、果穗、叶及茎秆等样品直接置于通风阴凉处风干3d,干燥后的草果样品分别用粉碎机进行粉碎,分别收集草果果实粉、果穗粉、叶粉、茎秆粉于密封袋内,待测。

1.2.2 草果样品的挥发性风味物质的顶空固相微萃取

准确称取0.50g草果样品置于20mL顶空瓶中,盖上顶空瓶盖,放入恒温加热磁力搅拌器中,在40℃下平衡15min,然后将50/30μm DVB/CAR/PDMS萃取头插入顶空瓶中,距离样品1cm处,萃取15min,待GC-TOF-MS分析。

1.2.3 草果样品挥发性风味物质的气相色谱-飞行时间质谱仪分析鉴定

GC分析条件:色谱柱为DB-WAX,30m×0.25mm×0.25μm,载气为氦气,流速为1.0mL/min;升温程序为50℃保持0.2min,以4℃/min的速率升至90℃,以2℃/min的速率升至160℃,以20℃/min的速率升至220℃,保持2min;进样口温度为250℃;解析5min;进样量1.0μL,不分流。

TOF-MS分析条件:EI离子源,电离能量,70eV,离子源温度200℃;传输线温度250℃,质量数扫描范围(m/z)35~450,采集速率10spec/s,溶剂延迟300s。通过Mainlib和replib谱库检索数据,采用峰面积归一化法计算各化合物的相对百分比含量。

1.3 数据分析

所得数据用Excel和仪器自带软件分析,总离子

流图用 Origin8.0 绘制。

2 结果与分析

2.1 GC-TOF-MS 分析结果

草果不同部位挥发性风味物质的 GC-TOF-MS 总

离子流图如图 1 所示。

经软件自动进行解卷积和谱库匹配后,并进行手动删除色谱柱流失化合物后,分析出匹配度大于 750 的化合物共 135 种,其挥发性风味物质的组成如表 1 所示。

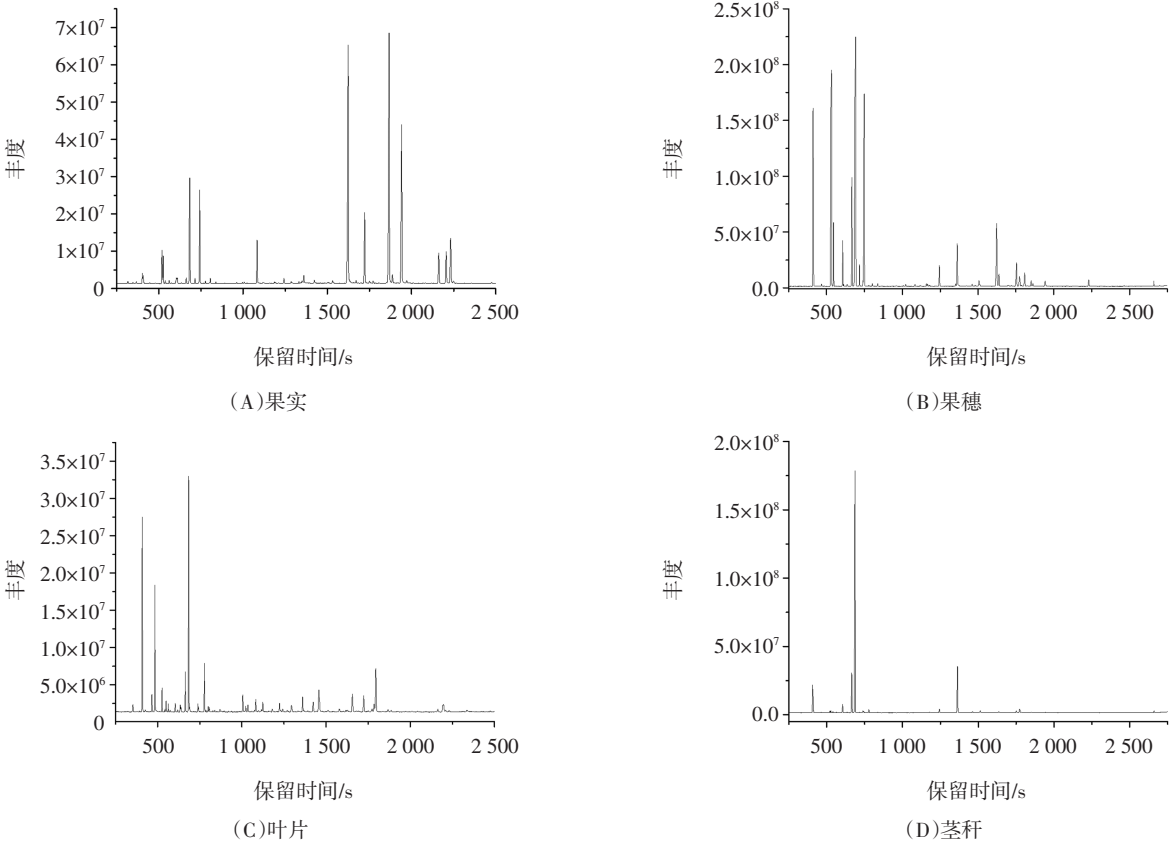


图 1 草果不同部位的挥发性风味物质的 GC-TOF-MS 总离子流图
Fig.1 The TIC of volatile flavor compounds of different parts of *Amomum tsaoko* using GC-TOF-MS

表 1 草果不同部位中挥发性风味物质的组成
Table 1 Composition of volatile flavor compounds in different parts of *Amomum tsaoko*

序号	保留时间/min	化合物名称	分类	匹配度	分子式	CAS	面积百分比/%			
							果实	果穗	叶片	茎秆
1	3.733	acetone	酮类	951	C ₃ H ₆ O	67-64-1	ND	0.075	0.889	ND
2	4.675	2-butanone	酮类	851	C ₄ H ₈ O	78-93-3	ND	0.016	ND	ND
3	5.275	cis-2-nonene	烯类	854	C ₉ H ₁₈	6434-77-1	0.078	ND	ND	ND
4	5.357	methylvinylketone	酮类	770	C ₄ H ₆ O	78-94-4	ND	0.031	ND	ND
5	5.435	furan, 2-ethyl-	杂环类	761	C ₆ H ₈ O	3208-16-0	ND	ND	0.060	ND
6	5.792	2,3-butanedione	酮类	889	C ₄ H ₆ O ₂	431-03-8	ND	ND	0.098	ND
7	5.887	pentanal	醛类	908	C ₅ H ₁₀ O	110-62-3	ND	ND	0.312	ND
8	6.110	1,5-heptadiene, 2,6-dimethyl-	烯类	852	C ₉ H ₁₆	6709-39-3	0.133	ND	ND	ND
9	6.490	butanoicacid, 2-methyl-, methylester	酯类	852	C ₆ H ₁₂ O ₂	868-57-5	ND	0.007	ND	ND
10	6.507	tricyclene	烯类	869	C ₁₀ H ₁₆	508-32-7	ND	ND	0.015	ND
11	6.712	α-pinene	烯类	912	C ₁₀ H ₁₆	80-56-8	0.060	13.316	13.760	6.779
12	7.065	3-buten-2-ol, 2-methyl-	醇类	788	C ₅ H ₁₀ O	115-18-4	ND	ND	0.079	ND
13	7.108	2-butenal, (z)-	醛类	755	C ₄ H ₆ O	15798-64-8	ND	ND	0.286	ND

续表 1 草果不同部位中挥发性风味物质的组成

Continue table 1 Composition of volatile flavor compounds in different parts of *Amomum tsaoko*

序号	保留时间/min	化合物名称	分类	匹配度	分子式	CAS	面积百分比/%			
							果实	果穗	叶片	茎秆
14	7.593	bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-3-methylene-, (1R)-	烷烃类	880	C ₁₀ H ₁₆	5794-3-6	ND	0.024	ND	ND
15	7.688	camphene	烯类	789	C ₁₀ H ₁₆	79-92-5	0.013	0.243	1.146	0.176
16	7.970	hexanal	醛类	843	C ₆ H ₁₂ O	66-25-1	0.040	0.043	10.139	ND
17	8.650	beta-pinene	烯类	914	C ₁₀ H ₁₆	127-91-3	2.957	22.344	1.699	0.544
18	8.963	bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	烯类	866	C ₁₀ H ₁₆	3387-41-5	0.137	5.853	0.228	0.109
19	9.070	beta-phellandrene	烯类	855	C ₁₀ H ₁₆	555-10-2	ND	ND	ND	0.091
20	9.165	2,4(10)-thujadiene	烯类	878	C ₁₀ H ₁₄	36262-09-6	ND	ND	1.196	ND
21	9.572	1-decene	烯类	889	C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	ND	ND	0.177	ND
22	9.577	1-nonene	烯类	879	C ₉ H ₁₈	124-11-8	0.041	ND	ND	ND
23	10.067	myrcene	烯类	792	C ₁₀ H ₁₆	123-35-3	0.287	6.849	1.089	6.961
24	10.175	α-phellandrene	烯类	866	C ₁₀ H ₁₆	99-83-2	0.066	0.088	ND	0.092
25	10.308	acetic acid, pentylester	酯类	898	C ₇ H ₁₄ O ₂	628-63-7	ND	ND	0.499	ND
26	10.557	cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	烯类	838	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	0.034	ND	ND	ND
27	10.560	2-heptanone	酮类	880	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	ND	0.110	1.935	ND
28	10.627	heptanal	醛类	833	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	ND	ND	0.140	ND
29	10.587	γ-terpinene	烯类	847	C ₁₀ H ₁₆	99-85-4	ND	0.133	ND	0.229
30	10.647	pyridine	杂环类	860	C ₅ H ₅ N	110-86-1	ND	ND	0.115	ND
31	11.057	cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (S)-	烯类	913	C ₁₀ H ₁₆	5989-54-8	0.319	10.940	2.297	14.366
32	11.388	eucalyptol	醇类	902	C ₁₀ H ₁₈ O	470-82-6	10.955	2.941	27.348	42.203
33	11.493	bicyclo[3.2.1]oct-2-ene, 3-methyl-4-methylene-	烯类	818	C ₁₀ H ₁₄	49826-53-1	ND	ND	0.035	ND
34	11.510	2-hexenal, (E)-	醛类	906	C ₆ H ₁₀ O	6728-26-3	ND	ND	0.092	ND
35	11.842	furan, 2-pentyl-	杂环类	807	C ₉ H ₁₄ O	3777-69-3	ND	ND	0.106	ND
36	11.918	trans-β-ocimene	烯类	898	C ₁₀ H ₁₆	3779-61-1	0.268	1.565	ND	ND
37	11.923	(1S)-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	烯类	838	C ₁₀ H ₁₆	7785-26-4	ND	ND	0.037	0.140
38	12.317	1-pentanol	醇类	888	C ₅ H ₁₂ O	71-41-0	ND	0.032	0.851	0.268
39	12.382	1,3,6-octatriene, 3,7-dimethyl-, (Z)-	烯类	911	C ₁₀ H ₁₆	3338-55-4	3.887	ND	ND	ND
40	12.385	α-Ocimene/α-罗勒烯	烯类	889	C ₁₀ H ₁₆	13877-91-3	ND	ND	ND	0.195
41	12.478	1,3,7-octatriene, 3,7-dimethyl-	烯类	862	C ₁₀ H ₁₆	502-99-8	ND	12.850	0.228	ND
42	12.487	3-heptanone, 5-methyl-	酮类	868	C ₈ H ₁₆ O	541-85-5	ND	ND	ND	0.280
43	12.780	(Z)-β-ocimene	烯类	818	C ₁₀ H ₁₆	13877-91-3	0.017	0.022	ND	ND
44	12.950	o-cymene	芳香族	912	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	0.215	0.160	5.188	1.634
45	13.328	2-octanone	酮类	904	C ₈ H ₁₆ O	111-13-7	0.040	0.204	0.616	ND
46	13.428	octanal	醛类	931	C ₈ H ₁₆ O	124-13-0	0.159	0.012	0.192	0.120
47	13.792	1-octen-3-one	酮类	855	C ₈ H ₁₄ O	4312-99-6	ND	0.376	0.278	0.247
48	14.297	2-heptanol	醇类	899	C ₇ H ₁₆ O	543-49-7	0.043	0.100	ND	ND
49	14.498	2-heptenal, (E)-	醛类	912	C ₇ H ₁₂ O	18829-55-5	ND	ND	0.254	ND
50	14.783	hexane, 3-methyl-4-methylene-	烯类	783	C ₈ H ₁₆	3404-67-9	0.041	ND	ND	ND
51	14.890	5-hepten-2-one, 6-methyl-	酮类	873	C ₈ H ₁₄ O	110-93-0	ND	ND	ND	0.264
52	16.035	2,4,6-octatriene, 2,6-dimethyl-, (E, E)-	烯类	874	C ₁₀ H ₁₆	3016-19-1	0.086	0.055	ND	ND
53	16.407	3-hexen-1-ol	醇类	875	C ₆ H ₁₂ O	544-12-7	ND	ND	0.122	ND
54	16.605	2-nonanone	酮类	902	C ₉ H ₁₈ O	821-55-6	0.131	0.045	ND	0.152
55	16.757	nonanal	醛类	891	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	ND	ND	1.154	ND
56	16.792	2,4,6-octatriene, 2,6-dimethyl-, (E, Z)-	烯类	884	C ₁₀ H ₁₆	7216-56-0	ND	0.047	ND	ND
57	17.043	fenchone	酮类	883	C ₁₀ H ₁₆ O	1195-79-5	0.026	0.369	0.856	0.248
58	17.263	3-octen-2-one, (E)-	酮类	862	C ₈ H ₁₄ O	18402-82-9	ND	ND	1.351	ND

续表 1 草果不同部位中挥发性风味物质的组成

Continue table 1 Composition of volatile flavor compounds in different parts of *Amomum tsaoko*

序号	保留时间/min	化合物名称	分类	匹配度	分子式	CAS	面积百分比/%			
							果实	果穗	叶片	茎秆
59	17.908	α -campholenaldehyde	醛类	829	C ₁₀ H ₁₆ O	4501-58-0	ND	ND	0.110	ND
60	18.057	2-octenal, (E)-	醛类	926	C ₈ H ₁₄ O	2548-87-0	2.822	0.130	0.656	ND
61	18.173	bicyclo[3.2.1]oct-2-ene, 3-methyl-4-methylene-	烯类	843	C ₁₀ H ₁₄	49826-53-1	ND	0.026	ND	ND
62	18.628	2,6-dimethyl-1,3,5,7-octatetraene, E, E-	烯类	842	C ₁₀ H ₁₄	460-01-5	0.064	0.114	ND	ND
63	18.715	acetic acid	酸类	807	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	0.240	ND	0.717	ND
64	18.735	1-octen-3-ol	醇类	900	C ₈ H ₁₆ O	3391-86-4	ND	0.048	2.035	0.145
65	19.310	(-)-alpha-cubebene	烯类	824	C ₁₅ H ₂₄	17699-14-8	0.031	0.236	ND	0.152
66	19.440	cis-sabinene	醇类	871	C ₁₀ H ₁₈ O	17699-16-0	ND	0.180	ND	0.142
67	19.662	fenchylacetate	酯类	885	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	13851-11-1	ND	0.271	0.731	0.825
68	19.778	octylacetate	酯类	894	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	112-14-1	0.251	ND	ND	ND
69	19.900	(+)-citronellal	醛类	855	C ₁₀ H ₁₈ O	2385-77-5	0.041	ND	ND	ND
70	20.393	campholenal	醛类	859	C ₁₀ H ₁₆ O	4501-58-0	ND	0.042	0.922	ND
71	20.512	2-decanone	酮类	829	C ₁₀ H ₂₀ O	693-54-9	ND	ND	0.184	ND
72	20.712	copaene	烯类	819	C ₁₅ H ₂₄	3856-25-5	0.174	0.727	0.151	1.065
73	21.147	bicyclo[3.1.1]hept-2-en-6-one, 2,7,7-trimethyl-	酮类	860	C ₁₀ H ₁₄ O	473-06-3	ND	ND	0.144	ND
74	21.423	6-octenal, 7-methyl-3-methylene-	醛类	861	C ₁₀ H ₁₆ O	55050-40-3	0.220	ND	ND	ND
75	21.575	(+)-2-bornanone	酮类	887	C ₁₀ H ₁₆ O	464-49-3	ND	ND	0.849	ND
76	21.637	benzaldehyde	醛类	876	C ₇ H ₆ O	100-52-7	ND	0.021	0.256	ND
77	22.202	1-octen-3-yl-acetate	酯类	783	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	2442-10-6	0.294	ND	0.199	ND
78	22.515	(Z)-isocitral	酮类	819	C ₁₀ H ₁₆ O	72203-97-5	0.034	0.153	ND	ND
79	22.683	linalool/芳樟醇	醇类	890	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	0.362	3.733	1.161	14.860
80	22.890	cis-4-thujanol	醇类	847	C ₁₀ H ₁₈ O	15537-55-0	ND	0.081	ND	ND
81	23.208	1-octanol	醇类	776	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	0.021	ND	0.186	ND
82	23.717	3,6-octadienal, 3,7-dimethyl-	醛类	821	C ₁₀ H ₁₆ O	55722-59-3	0.143	0.090	1.312	0.120
83	24.118	(+/-)- β -copaene	烯类	850	C ₁₅ H ₂₄	18252-44-3	ND	0.014	ND	ND
84	24.282	bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, acetate, (1S-endo)-	酯类	891	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	5655-61-8	ND	ND	1.547	0.066
85	24.355	bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,3,3-trimethyl-, (1R-endo)-	醇类	894	C ₁₀ H ₁₈ O	2217-2-9	ND	0.247	0.132	0.517
86	24.707	cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-	烷烃类	847	C ₁₅ H ₂₄	110823-68-2	ND	0.083	ND	ND
87	24.983	2-octanone	酮类	769	C ₈ H ₁₆ O	111-13-7	0.033	0.040	ND	ND
88	24.987	2-undecanone	酮类	774	C ₁₁ H ₂₂ O	112-12-9	ND	0.031	ND	ND
89	25.107	caryophyllene	烯类	874	C ₁₅ H ₂₄	87-44-5	0.023	0.345	ND	0.027
90	25.207	terpinen-4-ol	醇类	876	C ₁₀ H ₁₈ O	562-74-3	0.034	0.258	0.132	1.139
91	25.535	2-decenal, (E)-	醛类	826	C ₁₀ H ₁₈ O	3913-81-3	0.200	0.055	ND	ND
92	26.310	bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-carboxaldehyde, 6,6-dimethyl-	醛类	882	C ₁₀ H ₁₄ O	564-94-3	ND	ND	0.391	ND
93	26.640	(-)-alpha-cubebene	烯类	811	C ₁₅ H ₂₄	17699-14-8	ND	0.015	ND	ND
94	27.067	2-decenal, (Z)-	烯类	928	C ₁₀ H ₁₈ O	2497-25-8	11.434	5.111	ND	0.222
95	27.275	aromandendrene	烯类	827	C ₁₅ H ₂₄	489-39-4	0.027	0.939	ND	0.528
96	27.603	(+)-cis-sabinol	醇类	865	C ₁₀ H ₁₆ O	471-16-9	ND	0.020	1.476	ND
97	27.847	6-octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate	酯类	856	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	150-84-5	0.306	0.022	ND	ND
98	28.003	5-ethenyl-5-methyloxolan-2-one	酮类	812	C ₇ H ₁₀ O ₂	1073-11-6	0.007	ND	0.133	ND
99	28.168	butanoic acid, 3-methyl-	酸类	782	C ₅ H ₁₀ O ₂	503-74-2	ND	ND	0.111	ND
100	28.372	cyclohexanemethanol, α , α -dimethyl-4-methylene-	醇类	807	C ₁₀ H ₁₈ O	7299-42-5	ND	0.371	ND	0.426
101	28.702	cis-citral	醛类	919	C ₁₀ H ₁₆ O	106-26-3	8.124	0.101	ND	ND
102	28.723	verbenol	醇类	884	C ₁₀ H ₁₆ O	473-67-6	ND	ND	0.693	ND
103	29.182	(1S,4aR,8aS)-7-methyl-1-(1-methylethyl)-4-methylidene-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydronaphthalene	烯类	850	C ₁₅ H ₂₄	6980-46-7	0.100	ND	0.087	0.624

续表 1 草果不同部位中挥发性风味物质的组成

Continue table 1 Composition of volatile flavor compounds in different parts of *Amomum tsaoko*

序号	保留时间/min	化合物名称	分类	匹配度	分子式	CAS	面积百分比/%			
							果实	果穗	叶片	茎秆
104	29.233	naphthalene, 1, 2, 4a, 5, 6, 8a-hexahydro-4, 7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-	芳香族	899	C ₁₅ H ₂₄	483-75-0	ND	1.113	ND	ND
105	29.543	α-terpineol	醇类	879	C ₁₀ H ₁₈ O	98-55-5	0.277	1.442	0.127	2.058
106	29.752	isoborneol	醇类	900	C ₁₀ H ₁₈ O	124-76-5	ND	0.218	1.460	0.415
107	29.923	bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4, 6, 6-trimethyl-	酮类	895	C ₁₀ H ₁₄ O	80-57-9	ND	ND	2.744	ND
108	30.093	germacreneD	烯类	751	C ₁₅ H ₂₄	23986-74-5	0.034	1.270	ND	ND
109	30.842	(-)-4, 9-muroladienemurolene	芳香族	765	C ₁₅ H ₂₄	31983-22-9	0.035	0.698	ND	0.312
110	31.115	2, 6-octadienal, 3, 7-dimethyl-, (E)-	醛类	928	C ₁₀ H ₁₆ O	141-27-5	24.503	0.510	0.406	0.309
111	31.448	(E)-2-decenylacetate	酯类	888	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	2497-23-6	1.389	ND	0.044	ND
112	31.743	β-cubebene	烯类	845	C ₁₅ H ₂₄	13744-15-5	ND	0.037	ND	ND
113	32.352	2, 6-octadien-1-ol, 3, 7-dimethyl-, acetate	酯类	899	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	16409-44-2	16.825	0.421	ND	0.127
114	32.858	6-octen-1-ol, 3, 7-dimethyl-, (R)-	醇类	869	C ₁₀ H ₂₀ O	1117-61-9	0.262	ND	ND	ND
115	33.508	naphthalene, 1, 2, 3, 4, 4a, 7-hexahydro-1, 6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-	芳香族	820	C ₁₅ H ₂₄	16728-99-7	ND	0.052	ND	ND
116	34.065	(±)-myrtenol	醇类	803	C ₁₀ H ₁₆ O	515-00-4	ND	0.076	0.073	ND
117	34.770	(3E, 7E)-4, 8, 12-trimethyltrideca-1, 3, 7, 11-tetraene	烯类	832	C ₁₆ H ₂₆	62235-06-7	0.047	0.125	ND	0.291
118	35.838	(+/-)-trans-calamanene	烯类	789	C ₁₅ H ₂₂	73209-42-4	ND	0.023	ND	0.053
119	36.030	2-methyl-3-phenylpropanal	醛类	781	C ₁₀ H ₁₂ O	5445-77-2	3.784	ND	0.344	ND
120	36.545	hexanoic acid/己酸	酸类	865	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	ND	ND	1.852	ND
121	36.640	2-(4-methylphenyl)propan-2-ol	醇类	829	C ₁₀ H ₁₄ O	1197-01-9	ND	ND	3.532	ND
122	36.762	geraniol	醇类	883	C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	3.069	ND	ND	ND
123	37.205	2-dodecenal, (E)-	醛类	900	C ₁₂ H ₂₂ O	20407-84-5	3.837	1.086	0.240	0.148
124	37.487	benzaldehyde, 4-propyl-	醛类	762	C ₁₀ H ₁₂ O	28785-06-0	0.237	ND	ND	ND
125	38.543	(E, Z)-2, 6-dodecadialenal	醛类	776	C ₁₂ H ₂₀ O	21662-13-5	ND	0.020	ND	ND
126	38.603	cubebol	醇类	773	C ₁₅ H ₂₆ O	23445-02-5	ND	0.074	ND	ND
127	42.505	1H-indene-4-carboxaldehyde, 2, 3-dihydro-	芳香族	851	C ₁₀ H ₁₀ O	51932-70-8	0.449	ND	ND	ND
128	44.193	2-propenal, 2-methyl-3-phenyl-	醛类	781	C ₁₀ H ₁₀ O	101-39-3	0.014	ND	ND	ND
129	44.342	cis-nerolidol	醇类	916	C ₁₅ H ₂₆ O	142-50-7	0.165	0.406	ND	0.523
130	44.562	(S)-verbenone	酮类	770	C ₁₀ H ₁₄ O	80-57-9	0.015	ND	ND	ND
131	44.930	2-tridecenal, (E)-	醛类	804	C ₁₃ H ₂₄ O	7069-41-2	0.008	ND	ND	ND
132	44.997	α-elemol	醇类	852	C ₁₅ H ₂₆ O	639-99-6	0.018	0.044	ND	ND
133	45.295	2-decyn-1-ol	醇类	776	C ₁₀ H ₁₈ O	4117-14-0	0.018	ND	ND	ND
134	46.987	beta-eudesmol	醇类	795	C ₁₅ H ₂₆ O	473-15-4	ND	0.032	ND	ND

注:ND表示未检出。

表 1 可以得出,草果果实、果穗、叶片和茎秆中分别鉴定出 66、76、70、44 种化合物,其中共有化合物 17 种,包括烯类 7 种、醛类 4 种、醇类 4 种、酮类 1 种、芳香族 1 种,其相对含量占各样品风味物质总含量的 44.457%、70.874%、57.329%、92.840%。这些共有化合物中,相对含量最高的是桉叶油醇,在草果茎秆中含量达到 42.203%,其次是(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、β-蒎烯、芳樟醇和 α-蒎烯等化合物。根据草果不同部位挥发性风味物质的组成及含量不同,将其按照化合物种类进行分类作图,如图 2 所示。

由图 2 可以看出,草果不同部位的挥发性风味化

合物存在较大差异。在果实中,挥发性风味化合物以醛类为主,其含量为 44.133%,其次是烯类(20.356%)、酯类(19.064%)和醇类(15.224%);在果穗中,挥发性风味化合物以烯类为主,其含量达到 83.266%,其次是醇类(10.302%);在叶片中以醇类为主,其含量为 39.407%,其次是烯类(22.143%)、醛类(17.204%)和酮类(10.076%);在茎秆中以醇类化合物为主,其含量为 62.698%,其次是烯类化合物(32.396%)。

为明确比较草果不同部位中的挥发性风味物质的差异,特以相对含量在 5%以上的挥发性风味化合物作图,如图 3 所示。

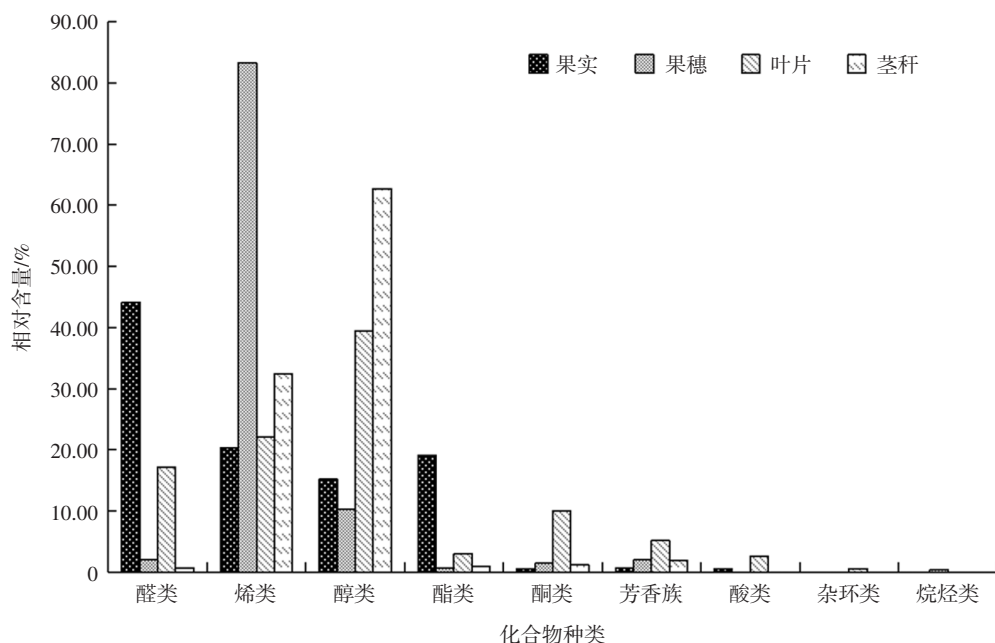


图2 草果不同部位的挥发性风味化合物种类比较

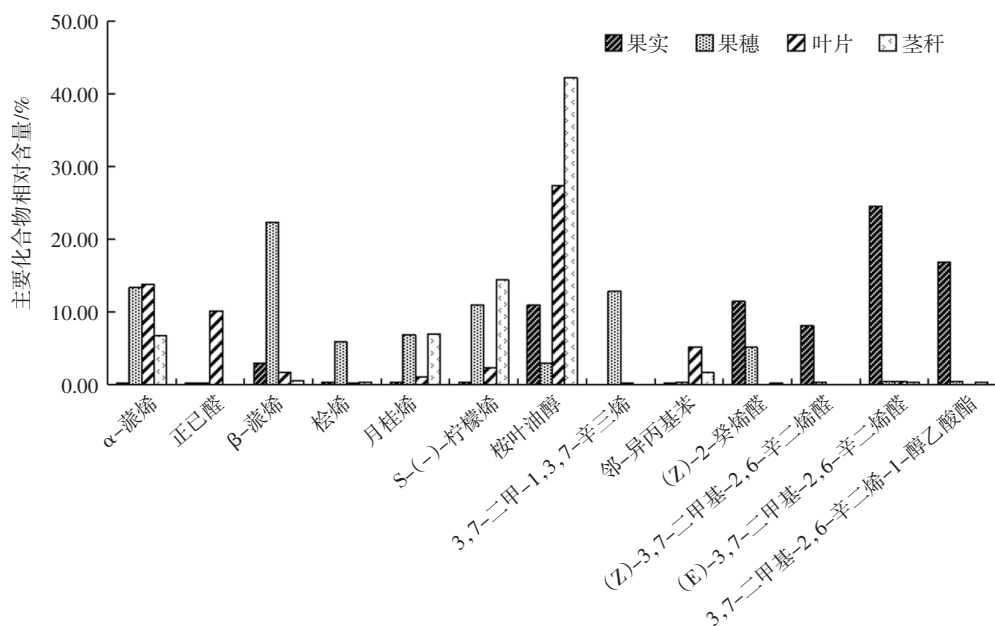
Fig.2 Comparison of volatile flavor compounds in different parts of *Amomum tsaoko*

图3 草果不同部位中主要挥发性风味物质的相对含量

Fig.3 The relative content of main volatile flavor compounds in different parts of *Amomum tsaoko*

由图3可以看出,草果不同部位的挥发性风味物质存在较大差异。果实中挥发性风味物质(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛的相对含量最高,为24.503%,其次是3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯(16.825%)、(Z)-2-癸烯醛(11.434%)、桉叶油醇(10.955%);果穗中挥发性风味物质含量最高的是β-蒎烯,相对含量为22.344%,其次是α-蒎烯

(13.316%)、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯(12.850%)、S-(-)-柠檬烯(10.940%);叶片中挥发性风味物质含量最高的是桉叶油醇,相对含量为27.348%,其次是α-蒎烯(13.760%)、正己醛(10.139%)、邻-异丙基苯(5.188%);茎秆中挥发性风味物质含量最高的是桉叶油醇,相对含量达到42.203%,其次是芳樟醇(14.860%)、S-(-)-柠檬烯(14.366%)、月桂烯(6.961%)。

2.2 草果果实和果穗中挥发性风味物质的分析

由于草果果实是密集在果穗上,对表1中的数据进行分析,果实与果穗中的风味物质相比,有45种共有风味成分,但其含量存在较大差异,如 β -蒎烯在果穗中含量最高,达到22.344%,在果实中含量为2.957%,而(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛在果实中含量最高达24.530%,但在果穗中含量仅为0.466%,桉叶油醇作为草果中的代表性风味物质在果实中含量为10.955%,在果穗中含量为2.941%。

与其他部位的风味成分相比,草果果实中独有17种风味成分,分别是2-壬烯、2,6-二甲基-庚二烯、香茅烯、蒎品油烯、(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯、2-乙基-3-甲基-1-戊烯、醋酸辛酯、(+)-香茅醛、7-甲基-3-亚甲基-6-辛烯醛、(R)-(+)- β -香茅醇、香叶醇、4-N-丙基苯甲醛、2,3-二氢-1H-茚-4-吡咯甲醛、 α -甲基肉桂醛、马苕烯酮、2-十三(碳)烯醛和2-癸炔-1-醇,其中(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯和香叶醇的含量相对最高,分别为3.887%、3.069%。

与其他部位的风味成分相比,草果果穗中独有18种风味成分,主要是2-丁酮、丁烯酮、2-甲基丁酸甲酯、(1R)-2,2-双甲基-3-亚甲基二环[2.2.1]庚烷、别罗勒烯、(+/-)- β -古巴烯、2-十一酮、(-)- α -萜澄茄油烯、(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、(-)-萜澄茄醇、(-)- α -摩勒烯、(2E,6Z)-2,6-十二碳二烯醛、萜澄茄醇、 β -桉叶醇等化合物,其中(-)- α -摩勒烯相对含量最高,为1.113%,其余独有风味成分相对含量均低于0.1%。

2.3 草果叶片和茎秆中挥发性风味物质的分析

草果叶片和茎秆中的挥发性风味物质相比,有26种共有化合物,且其相对含量亦有较大差异,如桉叶油醇虽均为两者相对含量最高的化合物,但在叶片中含量为27.348%,而在茎秆中含量高达42.203%;芳樟醇在叶片中含量为1.161%,而在茎秆中含量亦可达到14.860%;S-(-)-柠檬烯在叶片中含量为2.297%,在茎秆中含量为14.366%。

与草果果实、果穗和茎秆相比,草果叶片中独有28种风味物质,主要包括2-(4-甲基苯基)丙-2-醇(3.532%)、马苕烯酮(2.744%)、己酸(1.852%)、3-辛烯-2-酮(1.351%)、2,4(10)-thujadiene(1.196%)、壬醛(1.154%)等。草果茎秆中独有化合物4种,分别为5-甲基-3-庚酮(0.280%)、甲基庚烯酮(0.264%)、罗勒烯(0.195%)和 β -水芹烯(0.091%)。与草果茎秆相比,叶片中独有44种化合物,其中正己醛含量最高;与叶片相比,茎秆中独有18种化合物,但其含量均在0.6%以下。

3 结论

采用顶空-固相微萃取-气相色谱-飞行时间质谱仪对云南怒江草果不同部位的挥发性风味成分进行分析鉴定,共鉴定出134种挥发性风味物质,草果果实、果穗、叶及茎秆等部位中分别鉴定出66、76、70、44种风味物质。果实中挥发性风味物质(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛的相对含量最高,为24.503%,其次是3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯(16.825%)、(Z)-2-癸烯醛(11.434%)、桉叶油醇(10.955%);果穗中挥发性风味物质含量最高的是 β -蒎烯,相对含量为22.344%,其次是 α -蒎烯(13.316%)、3,7-二甲基-1,3,7-辛三烯(12.850%)、S-(-)-柠檬烯(10.940%);叶片中挥发性风味物质含量最高的是桉叶油醇,相对含量为27.348%,其次是 α -蒎烯(13.760%)、正己醛(10.139%)、邻-异丙基苯(5.188%);茎秆中挥发性风味物质含量最高的是桉叶油醇,相对含量达到42.203%,其次是芳樟醇(14.860%)、S-(-)-柠檬烯(14.366%)、月桂烯(6.961%)。

草果果实、果穗、叶片和茎秆等不同部位样品中共有化合物17种,包括烯类7种、醛类4种、醇类4种、酮类1种、芳香族1种,这些共有化合物中,相对含量最高的是桉叶油醇,在草果茎秆中含量达到42.203%,其次是(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、 β -蒎烯、芳樟醇和 α -蒎烯等化合物。草果果实中独有17种风味成分,其中(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯和香叶醇的含量相对最高,分别为3.887%、3.069%。草果果穗中独有18种风味成分,其中(-)- α -摩勒烯相对含量最高,为1.113%,其余独有风味成分相对含量均低于0.1%。草果叶片中独有28种风味物质,其中2-(4-甲基苯基)丙-2-醇(3.532%)、马苕烯酮(2.744%)、己酸(1.852%)、3-辛烯-2-酮(1.351%)、2,4(10)-thujadiene(1.196%)、壬醛(1.154%)等化合物相对含量较高。草果茎秆中独有化合物4种。草果不同部位中挥发性风味成分的存在较大差异,可针对性地提取、开发利用草果中的挥发性风味成分。

参考文献:

- [1] 鲁振坤.草果行情有望反弹[J].中国现代中药,2011,13(8):61-62
- [2] 熊建秀,杨志清.云南怒江草果产业现状及可持续发展对策[J].安徽农业科学,2017,45(10):236-237
- [3] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2010:222-223
- [4] 姜太玲,刘光华,沈绍斌,等.草果加工产业研究现状与展望[J].农

(下转第218页)