

不同前处理方法提取墨红花香成分的对比研究

王 辉¹, 喻文娟², 奉树成^{1*}¹上海植物园/上海城市植物资源开发应用工程技术中心, 上海 200231; ²上海交通大学 分析测试中心, 上海 200240

摘要:墨红是已开发的既可食用又可香料用的芳香月季的典型代表。本研究以墨红为实验材料, 采用几种方法提取和分析其鲜花香气成分, 以探索适合芳香月季的香气前处理方法。结果显示三种方法共检出 138 种成分, 固相微萃取 (SPME) 检出 68 种, 占 92.58%, 成分主要分布色谱峰的前、中段; 搅拌子吸附萃取脱附 (SBSE-TD) 技术检出 80 种, 占 92.51%, 成分在色谱峰的前中后段都有; 吹扫捕集-脱附 (P&T-TD) 技术检出 97 种, 占 79.22%, 色谱峰的覆盖范围和 SBSE-TD 差不多, 峰密度更高, 无香和杂质成分也比较多。三种方法检出醇类化合物成分相对含量都是最高的, 主要香气类型为花香。三种分析方法各具特点, 从便捷性, 资源筛选和开发的角度来看, SBSE-TD 法更具优势。

关键词:墨红; 香气成分; 提取; 分析; 前处理

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2020) Suppl-0105-11

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2020.S.016

Comparative study on extraction of the flower aroma components of 'Crimson Glory' by different pretreatment methods

WANG Hui¹, YU Wen-juan², FENG Shu-cheng^{1*}

¹Shanghai Botanical Garden/Shanghai Engineering Research Center of Sustainable Plant Innovation, Shanghai 200231, China;

²Instrumental Analysis Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

Abstract: 'Crimson Glory' is a typical representative of the aromatic rose that has been developed for both edible and perfumery. In this study, 'Crimson Glory' was used as experimental material to extract and analyze the aroma components of fresh flower by several methods in order to explore the aroma pretreatment method suitable for aromatic rose. The results showed that 138 components were total detected by the three methods. Sixty-eight components (92.58%) were detected by solid phase microextraction (SPME), the main components of which were distributed in the front and middle of the chromatographic peak, and the efficiency of detecting the aroma active components was high. eighty species (92.51%) were detected by stir bar sorptive extraction-thermal desorption (SBSE-TD), and the components were found in the front, middle and back of the chromatographic peak, and the efficiency of detecting active aroma components was also high. Ninety-seven components (79.22%) were detected by purge and trap-thermal desorption (P&T-TD). The coverage range of chromatographic peaks was about the same as that of SBSE-TD, the density of chromatographic peaks was higher than that of SBSE-TD, but the efficiency of detecting active aroma components was lower and there were more aroma free and impurity components. From the categories of compounds detected, the three methods are similar, and the relative content of alcohols is the highest, and the main aroma type is flower fragrance. The three analysis methods have their own characteristics, and SBSE-TD method has more advantages from the point of view of convenience, resource screening and development.

Key words: Crimson Glory; aroma components; extraction; analysis; pretreatment

墨红 (*Rosa* 'Crimson Glory'), 又名朱墨双辉, 1935 年德国 Cordes 培育, 属于杂交茶香月季 (hybrid tea roses)。该品种多花、勤花, 色泽浓艳, 香味浓郁,

曾获 1936 年英国 NRS 奖, 是芳香月季典型代表。墨红除了用于园林绿化, 还被开发用于制作花茶、花酱等食品原料, 以及提取浸膏、净油用作香料。

获取植物香气成分的方法有很多种, 水蒸气蒸馏法、溶剂萃取法、同时蒸馏萃取法等提取技术都可以获得产物, 进而分析香气。玫瑰的香气一般都是

收稿日期: 2019-11-22 接受日期: 2020-04-27

基金项目: 上海市科学技术委员会项目 (18DZ2283500)

* 通信作者 Tel: 86-21-54363368; E-mail fsc0512@shbg.org

采用水蒸气蒸馏法或溶剂浸提萃取的方法将香气成分提取出来再进行分析。这些方法往往需要的植物材料比较多,需要复杂的物理和化学提取过程,而且不同方法获取的成分具有选择性,可能不足以反应植物本体香气。近年随着技术的发展,不少香气分析前处理技术发展起来。如固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)技术、搅拌子吸附萃取(stir bar sorptive extraction, SBSE)、吹扫捕集-脱附(purge and trap-thermal desorption, P&T-TD)技术、直接热脱附(direct thermal desorption, DTD)技术等,这些方法都具有一个共同的特点,简单直接,无需溶剂,只需将香气吸附到有特殊涂层或填料的介质上,再进行脱附进样分析即可。目前,这些技术被应用于食品、酒水、饮料中香料香精香味和风味物质的分析方面^[1-7]比较多。关于植物香气的研究也有一些应用,大部分用于茶、咖啡、水果、芳香植物等^[8-12]经济类作物。关于月季本体香气的研究有一些报道,叶灵军^[13]采用动态顶空套袋方法采集现代月季品种的香气成分,并用 TCT-GC/MS(热脱附-气相色谱/质谱联用)技术分析主要香气成分。晏慧君^[14]以月季资源月月粉、大马士革蔷薇和百叶蔷薇为材料,采用顶空固相微萃取技术,比较分析了其盛开花瓣和雄蕊香气成分差异。Sun^[15]采用顶空固相微萃取技术分析了玫瑰花瓣香气,分析了与相关开花基因表达的关系。Karami^[16]采用顶空法分析大马士革玫瑰花瓣香气成分。采用不同的前处理方法提取和分析一种月季花的花香成分鲜有报道,不同的前处理方法在实际操作中各有利弊,需要进行对比分析。

本研究以墨红(*Rosa* 'Crimon Glory')为实验材料,采用不同方法提取和分析墨红花香气成分,一方面探索适合月季香气成分分析的方法,另一方面深度挖掘芳香月季的典型代表墨红的香气成分,为芳香月季的开发应用提供借鉴。

1 实验部分

1.1 实验材料

月季'墨红'(*Rosa* 'Crimon Glory')新鲜花朵采自上海植物园植物资源圃。取样时间为盛花期上午 8:00 ~ 9:00。

1.2 仪器与试剂

Gilan 空气采样泵(Gilair plus 数据型)、德国 Markes TD100-xr 热脱附系统、Agilent7890B/7000D GC-MS 联用仪、DB-wax 色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)、cosmos Tenax TA(60/80)目不锈钢热解

析管、Cosmos 玻璃空吸附管、SPME 萃取头(PDMS/DVB/CAR)(美国 Supelco 公司)、500 mL 气体洗瓶、正构烷烃(C10 ~ C30)/(C6 ~ C19)混合标样(1 000 mg/L)、萘-d8 标准品(1 000 mg/L)。

1.3 实验方法

1.3.1 固相微萃取(SPME)技术提取香气成分

取采摘的鲜花花瓣,称重后放入 15 mL 顶空瓶,加内标萘-d8 标准品(1 000 mg/L 原液用纯水稀释 10 倍)0.1 μg,放入 SPME 自动进样器。采用 SPME(PDMS/DVB/CAR)萃取头,40 °C 平衡 15 min,后吸附 30 min。

直接将萃取头插入进样口,于 260 °C 解析 4 min,解析的挥发物进 GC-MS 分析。

1.3.2 搅拌子吸附萃取-脱附(SBSE-TD)技术提取香气成分

取鲜花花瓣,称重,放入密闭的容器(自封袋)中。将搅拌子放到花瓣(约 0.5g)中间,密闭容器,静态吸附 1 h。取吸附香气的搅拌子,置于保存瓶中,一周内完成测样。

采用热脱附进样。热脱附系统为德国 Markes TD100-xr 热脱附仪。进样前用微量注射器加入 1 μg 内标萘-d8 标准品(1 000 mg/L)到装有搅拌子的玻璃脱附管中,两端立即加盖 PTFE 小型分析帽防止气体挥发,测试时换金属帽,整体放入 TD100 系统,经脱附的挥发物进 GC-MS 分析。

热脱附各参数设定:TDS 参数:初始温度为 40 °C 保持 0.5 min,快速升温至 250 °C,保持 10 min。不分流进样,传输线温为 280 °C;CIS 参数:初始温度为 10 °C,以最大速率升温至 300 °C,保持 5 min。采用溶剂排空模式分流,分流比为 5:1,传输线温为 280 °C。

1.3.3 吹扫捕集-脱附(P&T-TD)技术提取香气成分

取鲜花花瓣,称重,放入密闭的容器(气体洗瓶)中,气体洗瓶有一个进口和一个出口,出口末端连接空气采样泵,以 350 mL/min 的速度抽取空气,使气流通过整个气体洗瓶,气流携带花瓣中挥发性香气化合物一起通过连接到出口的装有 Tenax TA 填料的热解析管吸附香气。如此吹扫捕集,动态吸附 1 h,将吸附有香气的脱附管卸下,两端加盖黄铜帽保存待测。

采用热脱附进样。热脱附系统为德国 Markes TD100-xr 热脱附仪。进样前用微量注射器加入 1

μg 内标萘-d8 标准品(1 000 mg/L)到脱附管中,两端立即加盖 PTFE 小型分析帽防止气体挥发,测试时换金属帽,整体放入 TD100 系统,经脱附的挥发物进 GC-MS 分析。

热脱附各参数设定:TDS 参数:初始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 0.5 min,快速升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。不分流进样,传输线温为 280 $^{\circ}\text{C}$;CIS 参数:初始温度为 10 $^{\circ}\text{C}$,以最大速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。采用溶剂排空模式分流,分流比为 5:1,传输线温为 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.4 GC-MS 分析

采用 Agilent7890B/7000D GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司)分析香气成分。

色谱柱采用 DB-wax 柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm)。色谱条件:进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,不分流,载气 He,柱流量 1 mL/min,升温程序为起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,后以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱电离方式为 EI,电子能量 70 eV,载气 He,传输线温 280 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟 3 min,扫描范围 20 ~ 400 amu。Nist14 库检索成分。

1.3.5 定性和定量分析

定性方法:采用质谱定性结合保留指数定性。质谱定性即对待测成分质谱图分子离子峰和碎片离

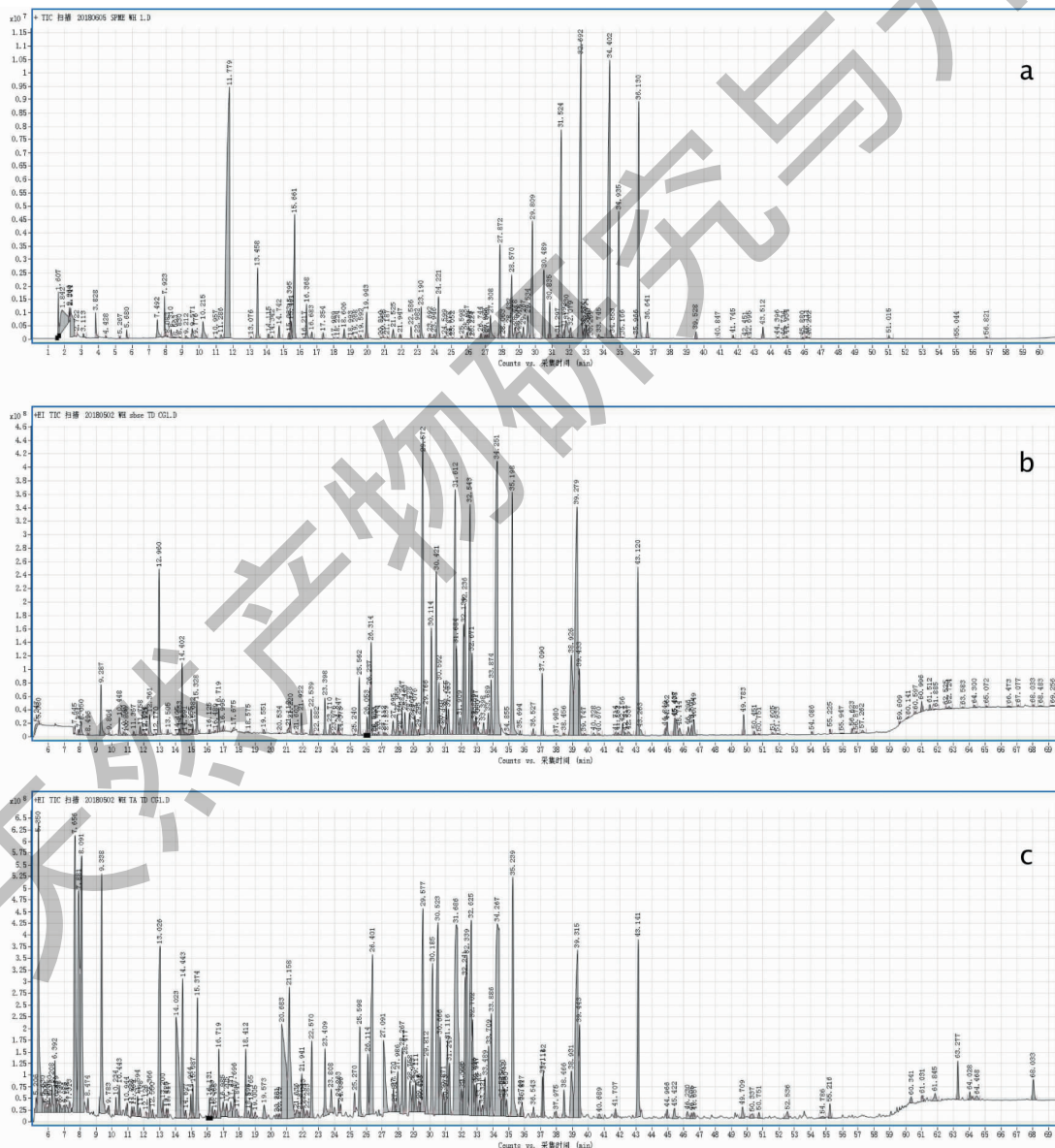


图 1 SPME(a)、SBSE-TD(b)、P&T-TD(c) 结合 GC/MS 提取分析墨红花香成分总离子流图对比

Fig. 1 Comparison of total ion flow diagram for extraction and analysis of flower aroma components of

'Crimson Glory' by SPME(a), SBSE-TD(b), P&T-TD(c) combined with GC/ MS

子峰与 NIST 数据库中标标准品质谱图分子离子峰和碎片离子峰比对,一般说来,匹配度越高,准确度越高。保留指数定性即根据计算得到的保留指数的排列顺序,以及与相关文献中保留指数比较从而确定化合物的方法。保留指数的计算公式如下:

$$RI = 100n + 100(t_i - t_n) / (t_{n+1} - t_n)$$

其中, t_i 为目标化合物的保留时间; t_n 和 t_{n+1} 为目标化合物(i)流出前后正构烷烃的保留时间。

定量方法:采用面积归一化法和内标法定量。内标定量是根据各化合物峰面积与内标(萘-d8)峰面积之比定量,以内标的加入量换算成各化合物的绝对挥发浓度。公式如下:各组分的含量($\mu\text{g/g}$) =

$[(\text{各组分的峰面积}/\text{内标的峰面积}) \times \text{内标浓度} (\mu\text{g}/\mu\text{L}) \times \text{内标体积} (\mu\text{L})] / \text{样品量} (\text{g})$ 。

2 结果与分析

2.1 三种方法提取墨红花香总成分对比分析

三种前处理方法检出成分见表 1,质谱离子流图见图 1。三种方法共检出 138 种成分。SPME 检出的成分主要分布色谱峰的前、中段;SBSE-TD 检出成分在色谱峰的前中后段都有;P&T-TD 检出色谱峰的覆盖范围和 SBSE-TD 差不多,比 SBSE-TD 的峰密度更高。P&T-TD 检出的成分中微量成分居多,有些疑似杂质成分,如甲苯、乙苯、对二甲苯,且含量较高。

表 1 SPME、SBSE-TD、P&T-TD 结合 GC/MS 提取分析墨红花香成分及含量

Table 1 Flower aroma components and content of 'Crimson Glory' extracted and analysed by SPME, SBSE-TD, P&T-TD combined with GC/MS

序号 No.	t_R	RI	成分 Component	SPME		SBSE-TD		P&T-TD	
				相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)
1	3.113	928	乙醇 Ethanol	0.07 ± 0.01	0.02 ± 0.00	-	-	-	-
2	4.428	1 020	α -蒎烯 α -Pinene	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.00	-	-	-	-
3	5.267	1 063	莰烯 Camphene	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.00	-	-	-	-
4	5.35	1 000	甲苯 Toluene	-	-	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00	2.68 ± 0.35	1.41 ± 0.06
5	6.208	1 031	乙酸异丁酯 Isobutyl acetate	-	-	-	-	0.16 ± 0.08	0.08 ± 0.03
6	6.392	1 038	己醛 Hexanal	0.12 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.31 ± 0.05	0.16 ± 0.01
7	6.638	1 047	2-甲基-癸烷 Decane, 2-methyl-	-	-	-	-	0.08 ± 0.04	0.04 ± 0.01
8	7.114	1 065	丁基环己烷 Cyclohexane, butyl-	-	-	-	-	0.08 ± 0.03	0.04 ± 0.01
9	7.656	1 086	乙苯 Ethylbenzene	-	-	0.07 ± 0.00	0.01 ± 0.00	3.22 ± 0.28	1.71 ± 0.07
10	8.091	1 102	对二甲苯 <i>p</i> -Xylene	-	-	0.06 ± 0.00	0.01 ± 0.00	3.28 ± 0.32	1.74 ± 0.09
11	9.287	1 136	β -月桂烯 β -Myrcene	-	-	1.08 ± 0.3	0.2 ± 0.1	-	-
12	9.338	1 137	1,3-二甲基苯 Benzene, 1,3-dimethyl-	-	-	-	-	2.51 ± 0.15	1.34 ± 0.07
13	9.712	1 148	2-甲基-1-丁醇 1-Butanol, 2-methyl-	-	-	-	-	0.04 ± 0.03	0.02 ± 0.01
14	9.804	1 151	β -蒎烯 β -Pinene	0.55 ± 0.09	0.14 ± 0.03	0.08 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-	-
15	10.234	1 163	2-己烯醛 2-Hexenal, (<i>E</i>)-	-	-	-	-	0.15 ± 0.03	0.09 ± 0.02
16	10.443	1 169	柠檬烯 <i>D</i> -Limonene	0.37 ± 0.1	0.09 ± 0.02	0.38 ± 0.1	0.07 ± 0.00	0.32 ± 0.04	0.17 ± 0.03
17	10.719	1 177	β -水芹烯 β -Phellandrene	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01
18	10.863	1 181	1-乙基-3-甲基苯 Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	-	-	-	-	0.15 ± 0.01	0.08 ± 0.00
19	11.369	1 196	十二烷 Dodecane	-	-	0.05 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0.02
20	11.594	1 202	苯乙烯 Styrene	0.05 ± 0.04	0.01 ± 0.01	-	-	0.12 ± 0.02	0.07 ± 0.01
21	11.758	1 246	顺式- β -罗勒烯 <i>cis</i> - β -Ocimene	0.71 ± 0.01	0.18 ± 0.02	-	-	0.1 ± 0.02	0.06 ± 0.01
22	11.758	1 206	反式- β -罗勒烯 <i>trans</i> - β -Ocimene	0.32 ± 0.00	0.08 ± 0.01	0.22 ± 0.1	0.04 ± 0.00	-	-
23	12.126	1 215	γ -蒎烯 γ -Terpinene	-	-	0.04 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.00

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	t_R	RI	成分 Component	SPME		SBSE-TD		P&T-TD	
				相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)
24	12.366	1 221	3-蒎烯 3-Carene	-	-	0.5 \pm 0.2	0.09 \pm 0.00	0.23 \pm 0.04	0.13 \pm 0.03
25	12.55	1 226	环己酮 Cyclohexanone	-	-	-	-	0.07 \pm 0.00	0.04 \pm 0.00
26	12.765	1 231	对伞花烃 <i>p</i> -Cymene	-	-	0.02 \pm 0.00	0 \pm 0.00	0.02 \pm 0.00	0.01 \pm 0.00
27	13.026	1 236	乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	16.31 \pm 0.4	4.05 \pm 0.51	2.88 \pm 0.3	0.51 \pm 0.1	2.61 \pm 0.03	1.4 \pm 0.13
28	13.2	1 242	2-辛酮 2-Octanone	-	-	-	-	0.13 \pm 0.01	0.07 \pm 0.00
29	13.425	1 247	辛醛 Octanal	-	-	-	-	0.06 \pm 0.00	0.03 \pm 0.00
30	13.517	1 250	α -蒎品烯 α -Terpinolene	-	-	-	-	0.09 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01
31	14.443	1 273	3-乙酸叶醇酯 <i>cis</i> -3-Hexenyl acetate	1.55 \pm 0.16	0.39 \pm 0.08	0.74 \pm 0.5	0.12 \pm 0.1	1.44 \pm 0.05	0.78 \pm 0.09
32	14.627	1 277	苯甲醚 Anisole	-	-	-	-	0.07 \pm 0.01	0.04 \pm 0.00
33	14.944	1 285	甲基庚烯酮 5-Hepten-2-one, 6-methyl-	0.06 \pm 0.01	0.01 \pm 0.00	-	-	0.18 \pm 0.02	0.1 \pm 0.00
34	15.087	1 289	2-乙酸叶醇酯 <i>trans</i> -2-Hexenyl acetate	0.11 \pm 0.01	0.03 \pm 0.00	0.15 \pm 0.00	0.03 \pm 0.00	0.32 \pm 0.05	0.17 \pm 0.04
35	15.374	1 296	1-己醇 1-Hexanol	3.4 \pm 0.21	0.84 \pm 0.13	0.58 \pm 0.00	0.1 \pm 0.00	1.36 \pm 0.04	0.73 \pm 0.09
36	15.89	1 308	2-乙基-1,4-二甲基苯 Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	-	-	-	-	0.02 \pm 0.01	0.01 \pm 0.00
37	16.131	1 314	顺式玫瑰醚 <i>cis</i> -Rose oxide	0.32 \pm 0.06	0.08 \pm 0.03	0.06 \pm 0.00	0.01 \pm 0.00	0.17 \pm 0.02	0.09 \pm 0.01
38	16.299	1 318	3-己醇 3-Hexen-1-ol, (<i>Z</i>)-	-	-	-	-	0.09 \pm 0.01	0.05 \pm 0.00
39	16.468	1 322	1-乙基-3,5-二甲基苯 Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	-	-	-	-	0.06 \pm 0.03	0.03 \pm 0.01
40	16.719	1 328	α -甲基甲苯 α -Methoxytoluene	1.07 \pm 0.12	0.26 \pm 0.02	0.34 \pm 0.1	0.06 \pm 0.00	0.7 \pm 0.00	0.37 \pm 0.04
41	16.995	1 335	别罗勒烯 Neo-allo-ocimene	-	-	0.13 \pm 0.1	0.02 \pm 0.00	-	-
42	17.205	1 340	2-己醇 2-Hexen-1-ol, (<i>E</i>)-	-	-	-	-	0.16 \pm 0.03	0.09 \pm 0.02
43	17.696	1 351	壬醛 Nonanal	-	-	0.06 \pm 0.00	0.01 \pm 0.00	0.28 \pm 0.1	0.14 \pm 0.05
44	17.849	1 355	玫瑰呋喃 Rosefuran	0.19 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01	-	-	0.08 \pm 0.03	0.04 \pm 0.02
45		1 411	紫苏烯 Perillene	0.16 \pm 0.02	0.04 \pm 0.01	-	-	-	-
46	18.412	1 368	2-辛醇 2-Octanol	0.05 \pm 0.01	0.01 \pm 0.00	-	-	0.54 \pm 0.01	0.29 \pm 0.02
47	19.573	1 396	十四烷 Tetradecane	-	-	-	-	0.17 \pm 0.02	0.09 \pm 0.01
48	21.158	1 434	2-乙基己醇 1-Hexanol, 2-ethyl-	-	-	0.09 \pm 0.00	0.02 \pm 0.00	2.06 \pm 0.38	1.08 \pm 0.1
49	21.22	1 436	α -萜澄茄油烯 α -Cubebene	0.3 \pm 0.02	0.07 \pm 0.01	0.4 \pm 0.1	0.07 \pm 0.00	-	-
50	21.636	1 446	α -愈创木烯 α -Guaiene	0.03 \pm 0.00	0.01 \pm 0.00	-	-	0.11 \pm 0.03	0.06 \pm 0.01
51	21.813	1 450	2-蒎酮 (+)-2-Bornanone	-	-	-	-	0.04 \pm 0.02	0.02 \pm 0.01
52	21.941	1 453	榄香烯异构体 Elemene isomer	-	-	0.5 \pm 0.1	0.09 \pm 0.00	0.39 \pm 0.02	0.21 \pm 0.02
53	22.043	1 455	癸醛 Decanal	-	-	-	-	0.08 \pm 0.01	0.04 \pm 0.00
54		1 466	橙花醇氧化物 Nerol oxide	0.03 \pm 0.02	0.01 \pm 0.00	-	-	-	-
55	22.171	1 459	依兰烯 Ylangene	0.03 \pm 0.02	0.01 \pm 0.01	0.05 \pm 0.00	0.01 \pm 0.00	-	-
56		1 474	香茅醛 Citronellal	0.05 \pm 0.03	0.01 \pm 0.01	-	-	-	-
57	22.57	1 468	α -古巴烯 α -copaene	0.68 \pm 0.02	0.17 \pm 0.02	0.84 \pm 0.3	0.15 \pm 0.1	0.74 \pm 0.03	0.39 \pm 0.03
58	23.409	1 488	芳樟醇 Linalool	0.71 \pm 0.02	0.18 \pm 0.02	0.63 \pm 0.1	0.11 \pm 0.00	0.81 \pm 0.1	0.44 \pm 0.1
59	23.808	1 498	十五烷 Pentadecane	0.02 \pm 0.01	0.01 \pm 0.00	0.32 \pm 0.1	0.06 \pm 0.00	0.29 \pm 0.02	0.15 \pm 0.02
60	23.976	1 502	α -古芸烯 α -Gurjunene	-	-	0.16 \pm 0.1	0.03 \pm 0.00	-	-

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	t_R	RI	成分 Component	SPME		SBSE-TD		P&T-TD	
				相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)
61		1 500	樟脑 Camphor	0.07 ± 0.02	0.02 ± 0.00	-	-	-	-
62		1 508	苯甲醛 Benzaldehyde	0.26 ± 0.02	0.07 ± 0.01	-	-	-	-
63	24.263	1 509	β -蒎烯 β -Cubebene	-	-	-	-	0.13 ± 0.02	0.07 ± 0.02
64	25.27	1 534	α -雪松烯 α -Cedrene	-	-	-	-	0.2 ± 0.01	0.11 ± 0.02
65	25.383	1 537	β -古巴烯 β -copaene	0.12 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.31 ± 0.1	0.06 ± 0.00	0.07 ± 0.02	0.04 ± 0.01
66	24.375	1 512	异香叶醛 Isogeranial	0.11 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-	-
67	25.598	1 542	β -依兰烯 β -ylangene	-	-	1.59 ± 0.3	0.29 ± 0.1	1.02 ± 0.03	0.55 ± 0.07
68	26.114	1 555	β -榄香烯 β -Elemene	-	-	0.41 ± 0.1	0.07 ± 0.00	0.49 ± 0.02	0.26 ± 0.01
69	26.401	1 562	β -石竹烯 β -Caryophyllene	1.45 ± 0.06	0.36 ± 0.04	3.32 ± 1	0.61 ± 0.2	2.48 ± 0.1	1.33 ± 0.1
70	27.817	1 597	十六烷 Hexadecane	-	-	-	-	0.06 ± 0.04	0.03 ± 0.02
71	26.503	1 565	γ -芹子烯 γ -Selinene	-	-	0.06 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-	-
72	26.774	1 571	香橙烯 (+)-Aromadendrene	0.07 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-	-
73	27.695	1 594	杜松二烯 Cadina-3,5-diene	-	-	0.42 ± 0.1	0.08 ± 0.00	-	-
74	-	1 638	δ -杜松烯 δ -Cadinene	0.18 ± 0.04	0.04 ± 0.01	-	-	-	-
75	28.129	1 605	别香橙烯 Allo-aromadendrene	-	-	0.12 ± 0.00	0.02 ± 0.00	-	-
76	28.267	1 609	β -柠檬醛 β -Citral	2.08 ± 0.25	0.52 ± 0.12	0.46 ± 0.1	0.08 ± 0.00	0.87 ± 0.17	0.48 ± 0.12
77	28.477	1 614	香茅醇乙酸酯 Citronellol acetate	0.83 ± 0.02	0.21 ± 0.02	0.46 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.67 ± 0.12	0.37 ± 0.09
78	28.758	1 621	γ -依兰烯 γ -Muuroleone	-	-	0.74 ± 0.2	0.13 ± 0.00	0.49 ± 0.07	0.27 ± 0.06
79	28.943	1 626	α -石竹烯 α -Caryophyllene	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.35 ± 0.1	0.06 ± 0.00	0.3 ± 0.03	0.16 ± 0.03
80	29.111	1 631	依兰油二烯 cis-Muurolo-4(15),5-diene	0.1 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.59 ± 0.1	0.11 ± 0.00	0.35 ± 0.03	0.19 ± 0.04
81		1 672	喇叭烯 Ledene	0.07 ± 0.00	0.02 ± 0.00	-	-	-	-
82	29.316	1 636	香叶酸甲酯 Geranic acid methyl ester	0.36 ± 0.05	0.09 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.15 ± 0.03	0.08 ± 0.02
83	29.418	1 638	乙酸苯甲酯 Acetic acid, phenylmethyl ester	-	-	-	-	0.23 ± 0.1	0.13 ± 0.06
84	29.577	1 643	萘-D8 Naphthalene-D8	0.89 ± 0.06	0.22 ± 0.01	7.53 ± 0.5	1.34 ± 0.00	2.39 ± 0.15	1.27 ± 0.08
85	29.812	1 649	γ -杜松烯 γ -Cadinene	2.43 ± 0.03	0.6 ± 0.06	0.83 ± 0.2	0.15 ± 0.00	0.56 ± 0.00	0.3 ± 0.03
86	30.185	1 658	α -柠檬醛 α -Citral	3.32 ± 0.4	0.83 ± 0.17	1.81 ± 0.5	0.32 ± 0.1	2.15 ± 0.26	1.17 ± 0.24
87	30.523	1 667	大根香叶烯 D Germacrene D	2 ± 0.08	0.49 ± 0.04	4.6 ± 0.8	0.83 ± 0.2	3.1 ± 0.07	1.66 ± 0.17
88		1 690	茨醇 endo-Borneol	0.33 ± 0.1	0.08 ± 0.02	-	-	-	-
89	31.116	1 682	α -依兰烯 α -Muuroleone	0.54 ± 0.1	0.13 ± 0.02	1.36 ± 0.2	0.25 ± 0.1	0.71 ± 0.03	0.38 ± 0.03
90	31.686	1 697	香茅醇 Citronellol	8.05 ± 0.56	1.97 ± 0.07	6.35 ± 0.3	1.13 ± 0.00	5.41 ± 0.76	2.89 ± 0.48
91	31.684	1697	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	0.77 ± 0.06	0.19 ± 0.03	1.77 ± 0.1	0.31 ± 0.00	-	-
92	32.098	1 708	γ -异香叶醇 γ -Isogeraniol	0.29 ± 0.03	0.07 ± 0.02	-	-	0.33 ± 0.13	0.18 ± 0.08
93	31.909	1 703	2-丁氧基乙氧基乙醇 Ethanol,1-(2-butoxyethoxy)-	-	-	0.35 ± 0.00	0.06 ± 0.00	-	-
94	32.139	1 709	α -法尼烯 α -Farnesene	-	-	2.43 ± 0.3	0.43 ± 0.00	-	-
95	32.236	1 712	β -杜松烯 β -Cadinene	0.42 ± 0.14	0.1 ± 0.03	3.35 ± 0.4	0.6 ± 0.1	-	-
96	32.625	1 722	橙花醇 Nerol	13.07 ± 0.59	3.22 ± 0.26	4.71 ± 0.5	0.84 ± 0.1	4.42 ± 0.81	2.42 ± 0.65
97	32.671	1 724	乙酸苯乙酯 Acetic acid,2-phenylethyl ester	-	-	1.51 ± 0.00	0.27 ± 0.00	-	-

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	t_R	RI	成分 Component	SPME		SBSE-TD		P&T-TD	
				相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)
98	32.846	1728	异香叶醇 Isogeraniol	0.64 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.52 ± 0.00	0.07 ± 0.00	0.79 ± 0.14	0.43 ± 0.11
99	33.142	1736	α -蒎澄茄油烯 α -Cubenene	-	-	0.25 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.28 ± 0.08	0.15 ± 0.05
100	33.489	1746	α -杜松烯 α -Cadinene	-	-	0.36 ± 0.1	0.06 ± 0.00	0.4 ± 0.02	0.21 ± 0.02
101	33.709	1752	3,5-二甲氧基苯 3,5-Dimethoxytoluene	0.13 ± 0.05	0.03 ± 0.02	0.34 ± 0.00	0.06 ± 0.00	0.51 ± 0.11	0.27 ± 0.03
102	33.886	1756	苯甲醇 Benzyl alcohol	3.52 ± 0.22	0.87 ± 0.04	0.89 ± 0.3	0.15 ± 0.00	1.68 ± 0.44	0.93 ± 0.31
103	34.267	1767	香叶醇 Geraniol	12.43 ± 0.12	3.08 ± 0.33	9.38 ± 1	1.66 ± 0.2	6.91 ± 0.82	3.76 ± 0.8
104	34.528	1774	反式-去氢白菖烯 <i>trans</i> -Calamenene	0.16 ± 0.1	0.04 ± 0.02	-	-	0.38 ± 0.07	0.2 ± 0.04
105	34.712	1779	依兰醛 Ylangenal	-	-	-	-	0.15 ± 0.1	0.07 ± 0.05
106	35.239	1793	苯乙醇 Phenylethyl Alcohol	8.14 ± 0.8	1.99 ± 0.05	4.53 ± 1	0.79 ± 0.1	4.05 ± 0.64	2.21 ± 0.55
107	35.694	1806	十八碳烯 E-7-Octadecene	-	-	0.08 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-	-
108	37.09	1845	二叔丁基对甲酚 Butylated Hydroxytoluene	-	-	0.59 ± 0.4	0.1 ± 0.1	-	-
109	37.111	1846	丁羟甲苯 Butylated Hydroxytoluene	-	-	-	-	0.69 ± 0.27	0.39 ± 0.17
110	37.162	1847	α -二去氢菖蒲烯 α -Calacorene	-	-	-	-	0.18 ± 0.13	0.09 ± 0.06
111	37.975	1870	苯酚 Phenol	-	-	-	-	0.07 ± 0.00	0.04 ± 0.00
112	38.466	1884	β -二去氢菖蒲烯 β -Calacorene	-	-	-	-	0.23 ± 0.03	0.12 ± 0.01
113	38.931	1897	十九烷 Nonadecane	-	-	3.39 ± 0.00	0.6 ± 0.00	1.36 ± 0.33	0.75 ± 0.24
114	39.315	1908	1-十九烯 1-Nonadecene	0.6 ± 0.23	0.14 ± 0.04	9.73 ± 0.7	1.73 ± 0.2	4.63 ± 0.65	2.52 ± 0.58
115	39.433	1912	甲基丁香酚 Methyl Eugenol	0.77 ± 0.66	0.17 ± 0.13	1.16 ± 0.4	0.21 ± 0.1	-	-
116	39.959	1928	丹参酮 Salvial-4(14)-en-1-one	-	-	-	-	0.03 ± 0.02	0.02 ± 0.01
117	42.568	2005	惕各酸苄酯 Benzyl tiglate	-	-	-	-	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.01
118	43.141	2023	1,3,5-三甲氧基苯 Benzene,1,3,5-trimethoxy-	0.49 ± 0.16	0.11 ± 0.03	3.04 ± 0.4	0.54 ± 0.00	2.09 ± 0.01	1.12 ± 0.11
119			榄香醇 Elemol	0.1 ± 0.02	0.03 ± 0.01	-	-	-	-
120	44.966	2080	T-杜松醇 T-Cadinol	-	-	0.27 ± 0.00	0.05 ± 0.00	0.17 ± 0.05	0.09 ± 0.04
121	45.422	2094	T-依兰醇 T-Muurolol	-	-	0.42 ± 0.1	0.08 ± 0.00	0.27 ± 0.07	0.15 ± 0.05
122	45.498	2096	21 烷烃 Heneicosane	0.05 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.33 ± 0.2	0.06 ± 0.00	-	-
123			γ -桉叶油醇 γ -Eudesmol	0.12 ± 0.05	0.03 ± 0.01	-	-	-	-
124	46.23	2120	卡达烯 Cadalene	-	-	-	-	0.14 ± 0.02	0.08 ± 0.02
125			α -桉叶油醇 α -Eudesmol	0.05 ± 0.01	0.01 ± 0.00	-	-	-	-
126	46.505	2129	β -桉叶油醇 β -Eudesmol	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.00	-	-	0.1 ± 0.02	0.05 ± 0.02
127	46.657	2134	α -杜松醇 α -Cadinol	0.05 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.3 ± 0.1	0.05 ± 0.00	0.12 ± 0.03	0.07 ± 0.02
128	49.783	2237	邻苯二甲酸二乙酯 Diethyl Phthalate	-	-	0.21 ± 0.1	0.04 ± 0.00	-	-
129	50.451	2259	金合欢醇 Farnesol	-	-	0.09 ± 0.00	0.02 ± 0.00	-	-
130	50.751	2269	吲哚 Indole	-	-	-	-	0.06 ± 0.02	0.03 ± 0.01
131	55.225	2426	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	-	-	0.09 ± 0.00	0.02 ± 0.00	-	-
132	56.009	2454	香茅醇油酸酯 Citronellyl oleate	-	-	-	-	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01
133	56.617	2476	苯甲酸苄酯 Benzyl benzoate	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.09 ± 0.00	0.02 ± 0.00	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01
134	56.878	2486	苯甲酸松油酯 <i>trans</i> - β -Terpinyl benzoate	-	-	0.03 ± 0.00	0.01 ± 0.00	-	-

续表 1 (Continued Tab. 1)

序号 No.	t_R	RI	成分 Component	SPME		SBSE-TD		P&T-TD	
				相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)
135	57.262	2 499	二十五烷烃 Pentacosane	-	-	0.07 \pm 0.00	0.01 \pm 0.00	-	-
136	60.996	2 700	二十七烷烃 Heptacosane	-	-	0.14 \pm 0.00	0.02 \pm 0.00	-	-
137	63.277	2 843	别香橙烯氧化物 Alloaromadendrene oxide	-	-	-	-	0.27 \pm 0.04	0.15 \pm 0.01
138	68.033		邻苯二甲酸二异辛酯 Diisooctyl phthalate	-	-	-	-	0.25 \pm 0.03	0.14 \pm 0.02

注：“-”表示痕量或未检出。

Note:“-” means trace or undetected.

2.2 三种方法分析墨红花香成分种类及含量

三种方法分析墨红花香成分种类及含量见表 2。从检出成分的数量和含量上来看,SPME 法检出的成分数量最少,有 68 种,但检出成分的相对含量高,有 92.58%;SBSE-TD 检出成分的数量居中,有 80 种,相对含量和 SPME 差不多,为 92.51%,绝对含量也比较接近。P&T-TD 检出成分数量最多,有 97 种,总量也最高,但相对含量低,仅有 79.22%。

从几种方法检出化合物的类别来看,三种方法检出醇类成分相对含量都是最高的,SPME 占到一半以上,SBSE-TD 和 P&T-TD 差不多,各占 29.11%、29.31%。几种方法检出萜烯类种类都是最多的,其相对含量上,SBSE-TD 和 P&T-TD 都是排列仅次于醇类的化合物类别。SPME 法检出的酯类成分含

量排列第二,其次是萜烯类。SBSE-TD 相对含量位于萜烯类之后的是脂肪烃,其次是酯类;P&T-TD 的芳香烃含量较高,仅次于萜烯类,而后是脂肪烃和酯类。

萜烯类、芳香烃和脂肪烃都属于烃类,一般认为后二者不具香气或者具有杂气且较弱。萜烯类由于性质不够稳定,一般很少用于香精的调配,部分用于配制精油^[17]。醇类和酯类是调香中用到的关键成分。由此可见,P&T-TD 法虽检出成分种类多,但对香气贡献不大的芳香烃和脂肪烃类成分也较高;相对来说 SPME 对活性香气成分的检出效率高,但检出的香气成分种类少,由色谱图可以看出,不能反映完整的香气组成;SBSE-TD 可以检出较高的醇类和酯类,香气成分的类别也比较丰富,可以较好反应香气组成。

表 2 三种方法分析墨红花香成分种类及含量比较

Table 2 Comparison of three methods for the analysis of the composition and content of flower aroma components of ‘Crimson Glory’

化合物类别 Compound category	成分数量 Number of components	SPME		成分数量 Number of components	SBSE-TD		成分数量 Number of components	P&T-TD	
		相对百分 含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)		相对百分 含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)		相对百分 含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)
萜烯类 Terpens	24	10.85	2.69	31	25.63	4.62	27	13.59	7.29
芳香烃 Aromatic Hydrocarbons	1	0.05	0.01	5	0.22	0.04	10	12.11	6.43
脂肪烃 Aliphatic Hydrocarbons	3	0.67	0.16	7	14.06	2.49	7	6.67	3.62
酯 Esters	7	19.96	4.97	11	8.02	1.43	11	5.94	3.21
醛 Aldehydes	6	5.94	1.49	5	2.41	0.43	8	4.05	2.18
酮 Katones	2	0.13	0.03	0	0	0	5	0.45	0.25
醚和氧化物 Ethers and oxides	6	2.23	0.54	4	3.78	0.67	7	3.89	2.08
醇 Alcohols	17	51.1	12.59	14	29.11	5.13	18	29.31	15.88
酚 Phenols	1	0.76	0.43	2	1.75	0.31	2	0.76	0.43
其他 Others	0	0	0	0	0	0	1	0.06	0.03
内标(萘 d8) Internal standard (Naphthalene-D8)	1	0.89	0.22	1	7.53	1.34	1	2.39	1.27
合计 Total	68	92.58	23.13	80	92.51	16.46	97	79.22	42.67

2.3 三种方法分析墨红花主要成分及香气对比

相对百分含量大于 1% 的香气成分进行分析, 根据香气类型可以归为几类, 见表 3。

SPME 法检出的主要香气成分主要体现的香气类型依次为花香、果香、青香、木香、辛香; SBSE-TD 依次为花香、无香、木香、辛香、果香; P&T-TD 依次为花香、杂气、无香、果香、辛香、木香。SPME 法检出的花香成分中含量最高的成分是橙花醇, 主要是一种清新的柑橘花香, 其次是香叶醇, 香茅醇, 典型的玫瑰花香; 苯乙醇, 苯甲醇, 为玫瑰蜜甜香和甜花香; 乙酸己酯果香成分含量比较高, 己醇的青香; SB-

SE 花香成分中含量最高的成分是香叶醇, 其次是香茅醇, 橙花醇, 苯乙醇; 较多的萜烯类成分, 如大根香叶烯, β -杜松烯体现木香, β -石竹烯体现辛香, 1,3,5-三甲氧基苯体现酚类的辛香; 含量较高的 1-十九烯和十九烷不具有香气。P&T-TD 花香成分中含量最高的为香叶醇, 其次是香茅醇, 橙花醇, 苯乙醇; 大根香叶烯、 β -石竹烯、1,3,5-三甲氧基苯的含量也较高, 分别体现木香和辛香; 也有较高的十九烯和十九烷含量。除此之外, 较高苯系物, 体现杂气。总体来说, 根据对主要香气成分的检出情况, P&T-TD 和 SBSE-TD 比较相似。

表 3 三种方法分析墨红主要花香成分及香气类型对比

Table 3 Comparison of three methods for the analysis of the main flower aroma components and aroma type of 'Crimson Glory'

化合物 Compound		SPME		SBSE-TD		P&T-TD	
名称 Name	香气 Aroma	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)
1-己醇 1-Hexanol	草香	3.4	0.84	0.58	0.1	1.36	0.73
3-乙酸叶醇酯 cis-3-Hexenyl Acetate	青香	1.55	0.39	0.74	0.12	1.44	0.78
青香成分 Green orodor components		4.95	1.23	1.32	0.22	2.8	1.51
α -法尼烯 α -Farnesene	木香	0	0	2.43	0.43	0	0
β -杜松烯 β -Cadinene	木香	0	0	3.35	0.6	0	0
γ -杜松烯 γ -Cadinene	木香	2.43	0.6	0.83	0.15	0.56	0.3
大根香叶烯 D Germacrene D	木香	2	0.49	4.6	0.83	3.1	1.66
木香成分 Woody orodor components		4.43	1.09	11.21	2.01	3.66	1.96
香茅醇 Citronellol	花香	8.05	1.97	6.35	1.13	5.41	2.89
乙酸香叶酯 Geranyl acetate	花香	0	0	1.77	0.31	0	0
橙花醇 Nerol	花香	13.07	3.22	4.71	0.84	4.42	2.42
乙酸苯乙酯 Acetic acid, 2-phenylethyl ester	花香	0	0	1.51	0.27	0	0
苯甲醇 Benzyl alcohol	花香	3.52	0.87	0.89	0.15	1.68	0.93
香叶醇 Geraniol	花香	12.43	3.08	9.38	1.66	6.91	3.76
苯乙醇 Phenylethyl Alcohol	花香	8.14	1.99	4.53	0.79	4.05	2.21
花香成分 Floral orodor components		45.21	11.13	29.14	5.15	22.47	12.21
乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	果香	16.31	4.05	2.88	0.51	2.61	1.4
α -甲氧基苯 α -Methoxytoluene	果香	1.07	0.26	0.34	0.06	0.7	0.37
2-乙基己醇 1-Hexanol, 2-ethyl-	柑橘香	0	0	0.09	0.02	2.06	1.08
β -柠檬醛 β -Citral	柑橘香	3.32	0.83	0.46	0.08	0.87	0.48
α -柠檬醛 α -Citral	柑橘香	2.08	0.52	1.81	0.32	2.15	1.17
果香成分 Fruity orodor components		22.78	5.66	5.58	0.99	8.39	4.5
β -月桂烯 β -Myrcene	辛香	0	0	1.08	0.2	0	0
β -石竹烯 β -Caryophyllene	辛香	1.45	0.36	3.32	0.61	2.48	1.33

续表 3 (Continued Tab. 3)

化合物 Compound		SPME		SBSE-TD		P&T-TD	
名称 Name	香气 Aroma	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)	相对百分含量 Relative content (%)	含量 Content ($\mu\text{g/g}$ FW)
甲基丁香酚 Methyl Eugenol	辛香	0.77	0.17	1.16	0.21	0	0
1,3,5-三甲氧基苯 Benzene, 1,3,5-trimethoxy-	辛香	0.49	0.11	3.04	0.54	2.09	1.12
辛香成分 Spicy odor components		2.71	0.64	8.6	1.56	4.57	2.45
甲苯 Toluene	甜味,油漆、涂料香气	0	0	0.02	0.01	2.68	1.41
乙苯 Ethylbenzene	甜味,汽油味	0	0	0.07	0.01	3.22	1.71
对二甲苯 <i>p</i> -Xylene	无/塑料,天竺葵香气	0	0	0.06	0.01	3.28	1.74
1,3-二甲苯 Benzene, 1,3-dimethyl-	塑料气	0	0	0	0	2.51	1.34
杂气成分 Miscellaneous gas components		0	0	0.15	0.03	11.69	6.2
β -依兰烯 β -ylangene	无	0.03	0.01	1.59	0.29	1.02	0.55
依兰油二烯 cis-Muurola-4(15),5-diene	无	0	0	1.36	0.25	0	0
十九烷 Nonadecane	无	0	0	3.39	0.6	1.36	0.75
1-十九烯 1-Nonadecene	无	0.6	0.14	9.73	1.73	4.63	2.52
无香成分 Unscented components		0.63	0.15	16.07	2.87	7.01	3.82
合计 Total		80.71	19.9	72.07	12.83	60.59	32.65

3 讨论

本研究采用 SPME、SBSE-TD、P&T-TD 结合 GC-MS 几种方法分析墨红花香成分。几种方法都可以用来捕集鲜花香气,在应用中,几种香气提取和分析方法各有特点。SPME 方法比较简单,时效性强,香气损失小,对易挥发的香气成分捕捉能力强^[18],整个吸附过程在自然条件下,能够更真实还原嗅觉过程,这种方法应用比较广泛,不过香气采集后无法被保存。SBSE 原理和 SPME 相似,靠萃取针或萃取棒上的涂层进行吸附,只是 SBSE 涂层更厚,吸附能力更强,能够降低样品分析的检测限,有效提取痕量和超痕量挥发物,操作上更为简单高效,且香气可以保存,但会有涂层磨损和选择性吸附的问题^[19-21]。P&T-TD 技术有持续吹扫和捕集的过程,能收集到的香气成分更多,且香气可以保存,被吸附到吸附管后可以保留 1-2 周后测样,这种方法在大气中 VOCs 的测定方面有广泛应用^[22-23]。但吹扫和捕集的过程有些复杂,需要特制的密闭容器盛放样品。

从本研究用几种方法分析同一种样品来看,SPME 检出成分偏前中段轻型分子,但对活性香气成分检出效率相比是最高的。SBSE-TD 检出的成分可覆盖色谱峰的前中后段,检出香气成分的效率也较高。本研究中 P&T-TD 捕集到的香气成分的种类

是最多的,范围也最广但无香和杂质成分也较多。总体来看,SBSE 和 P&T-TD 的检测结果更为接近。几种方法检出化合物的类别都是醇类占到最高,香叶醇,香茅醇,橙花醇,苯乙醇几种醇类,主要体现的香气类型为花香。

几种方法各有优劣,分析结果有不同点,也有相似处,应用中要根据实际情况加以选择。从便捷和采取香气可保存,以及香气覆盖范围相对全面,芳香月季资源筛选和开发的角度来看,SBSE-TD 法有更多优势。

参考文献

- 1 Jetti RR, Yang E, Kurnianta A, et al. Quantification of selected aroma-active compounds in strawberries by headspace solid-phase microextraction gas chromatography and correlation with sensory descriptive analysis [J]. *J Food Sci*, 2007, 72 (7): S487-496.
- 2 Li HH, Hu XM, Li AJ, et al. Comparative analysis of volatile components in Gujingong liquor by headspace solid-phase microextraction and stir bar sorptive extraction [J]. *Food Sci (食品科学)*, 2017, 38(4): 155-164.
- 3 Zou BY, Xiong Y. Stir bar sorptive extraction and its application in food analysis [J]. *Sci Technol Cereals Oils Foods (粮油食品科技)*, 2011, 19(3): 58-61.

- 4 Zhou Q, Qian Y, Qian MC. Analysis of volatile phenols in alcoholic beverage by ethylene glycol-polydimethylsiloxane based stir bar sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2015, 1390:22-27.
- 5 He LL. Study on volatile compounds analysis of bayberry juice and relationship with aroma quality [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology (上海应用技术学院), 2015.
- 6 Wang H, Yao L. Comparative analysis of components obtained from rose petals by direct thermal desorption and water distillation[J]. J Shanghai Jiaotong Univ; Agr Sci (上海交通大学学报:农科版) 2013, 31(1):46-51.
- 7 Zhang YB, Miao CQ, Cui JJ. Comparative analysis of volatile oil from lotus leaves by purge and trap-thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry[J]. Acta Chim Sin (化学学报), 2009, 67:2368-2374.
- 8 Chen HX. Characteristic aroma components of Biluochun tea [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology (上海应用技术学院), 2016.
- 9 Shi LT, Jiang HY, Zhang JY, et al. Progress on components and detection technology of tea aroma[J]. Sci Technol Food Ind (食品工业科技), 2018, 39(12):347-351.
- 10 Zhou B, Ren HT, Qin TF. Effect of two extraction methods on aromatic constituents of coffee arabica in Yunnan Province [J]. Mod Food Sci Technol (现代食品科技), 2013, 29:1716-1720.
- 11 Wang CZ, Zhang YM, Xu YT, et al. Optimization of extracting conditions for apple aroma by SPME-GC/MS[J]. Shandong Agr Sci (山东农业科学), 2012, 44(7):116-120.
- 12 Du XF, Kurnianta A, McDaniel M, et al. Flavour profiling of 'Marion' and thornless blackberries by instrumental and sensory analysis[J]. Food Chem, 2010, 121:1080-1088.
- 13 Ye LJ, Zhang L, Zhang QX. Studies of aromatic constituents on modern roses[J]. North Hort (北方园艺), 2008(9):93-95.
- 14 Yan HJ, Wang J, Chen Min, et al. The analysis of scent compounds from *Rosa chinensis* 'Pallida', *R. damascene* and *R. centifolia* by GC/MA[J]. J Yunnan Agr Univ; Nat Sci (云南农业大学学报:自科版), 2017, 32(1):78-82.
- 15 Sun YR, Wang WL, Zhao LY, et al. Changes in volatile organic compounds and differential expression of aroma-related genes during flowering of *Rosa rugosa* 'Shanxian' [J]. Hort Environ Biotechnol, 2019, 60:741-751.
- 16 Karami A, Khosh-Khui M, Salehi H, et al. Headspace analysis of floral scent from two distinct genotypes of Iranian Damask rose (*Rosa damascena* Mill.) [J]. J Essent Oil Bear Pl, 2013, 16:489-498.
- 17 Wang DF, Wang XP. Daily Essence Preparation Manual (日用香精调配手册) [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2002:699.
- 18 Burin VM, Marchand S, de Revel G, et al. Development and validation of method for heterocyclic compounds in wine: optimization of HS-SPME conditions applying a response surface methodology[J]. Talanta, 2013, 117:87-93.
- 19 Yu CH, Yao ZM, Hu B. Preparation of polydimethylsiloxane/beta-cyclodextrin/divinylbenzene coated 'dumbbell-shaped' stir bar and its application to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles compounds in lake water and soil by high performance liquid chromatography[J]. Anal Chim Acta, 2009, 641(1-2):75-82.
- 20 Guerrero ED, Marín RN, Mejías RC, et al. Optimisation of stir bar sorptive extraction applied to the determination of volatile compounds in vinegars[J]. J Chromatogr A, 2006, 1104(1):47-53.
- 21 Niu YW, Zhou X, Xiao ZB, et al. The effect of extraction methods on the aroma components of cherry wine[J]. J Chin Inst Food Sci Tech (中国食品学报), 2016, 16(12):247-254.
- 22 Chen YX, You J, Chen SL, et al. Analysis of volatile organic compounds in domestic sewage by purge & trap, thermal desorption and GC-MS[J]. J Instrument Anal (分析测试学报) 2000(1):26-29.
- 23 Cao LH, Xu XP, Wang JL, et al. Evaluation of uncertainty in determination of seven kinds of BTEXs in automobile interior decoration materials by bag sampling-thermodesorption-gas chromatography/mass spectrometry[J]. Metrol Meas Technol (计量与测试技术), 2015, 42(3):1-3.