

# 红油香椿嫩芽不同生长期和空间部位挥发性成分分析

杨 慧<sup>1</sup>, 王赵改<sup>1\*</sup>, 王晓敏<sup>1</sup>, 史冠莹<sup>1</sup>, 张 乐<sup>1</sup>, 梁万平<sup>2</sup>

(1.河南省农业科学院农副产品加工研究中心, 河南 郑州 450002;

2.驻马店市农业科学院资源环境研究所, 河南 驻马店 463000)

**摘 要:**以红油香椿幼嫩组织为研究对象,利用顶空固相微萃取及气相色谱-质谱联用技术分别对不同生长期、空间部位各香气成分种类和相对含量进行测定。结果表明:香椿生长期 I 共检测到挥发性化合物成分35种、生长期 II 17种、生长期 III 22种、生长期 IV 15种、生长期 V 12种、生长期 VI 16种;随着香椿嫩芽的不断生长,羰基类、含硫类、醇类整体均呈先上升后下降的趋势,烯类整体呈先下降后上升趋势,烃类、其他类均逐渐下降。红油香椿嫩芽上部共检测出挥发性香气成分26种、中部19种、下部12种,其中含硫类化合物相对含量分别达72.15%、88.33%和88.59%,构成香椿的主要香气成分。根据不同空间部位香椿特征香气成分2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩相对含量推测,中部为香椿香气释放的关键部位。

**关键词:**红油香椿;生长期;部位;挥发性成分;顶空固相微萃取

## Analysis of Volatile Components of *Toona sinensis* Buds at Different Growth Stages and Its Different Parts

YANG Hui<sup>1</sup>, WANG Zhaogai<sup>1\*</sup>, WANG Xiaomin<sup>1</sup>, SHI Guanying<sup>1</sup>, ZHANG Le<sup>1</sup>, LIANG Wanping<sup>2</sup>

(1. Agricultural Products Processing Center, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China;

2. Institute of Resources and Environment, Zhumadian City of Agricultural Sciences, Zhumadian 463000, China)

**Abstract:** The volatile components in *Toona sinensis* buds at different growth stages and its different parts were analyzed by headspace solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results obtained were as follows: (1) there were 35 components identified at stage I, 17 at stage II, 22 at stage III, 15 at stage IV, 12 at stage V and 16 at stage VI. With the growth of *T. sinensis*, the relative contents of carbonyls, sulfur, alcohols were increased at first and then decreased, while vinyl showed just the opposite trend. Hydrocarbons and the other compounds were gradually decreased; and (2) 26 components were found to be present in the upper part, 19 in the middle part, and 12 in the lower part of buds with sulfur-containing compounds comprising 72.15%, 88.33% and 88.59% of the total volatiles, respectively, which were confirmed as the main aroma components of *T. sinensis*. The middle part was suggested as the main releasing part according to the relative content of the characteristic aroma component 2-mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene.

**Key words:** *Toona sinensis*; growth stage; part; aroma components; headspace solid-phase microextraction

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622021

中图分类号: TS255.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 22-0142-07

引文格式:

杨慧, 王赵改, 王晓敏, 等. 红油香椿嫩芽不同生长期和空间部位挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2016, 37(22): 142-148.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622021. <http://www.spkx.net.cn>

YANG Hui, WANG Zhaogai, WANG Xiaomin, et al. Analysis of volatile components of *Toona sinensis* buds at different growth stages and its different parts[J]. Food Science, 2016, 37(22): 142-148. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201622021. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-05-12

基金项目: 河南省财政预算项目(豫财预(2016)79号; 20148410);

中央财政农业技术推广补助资金项目(豫财农(2014)315号)

作者简介: 杨慧(1986—), 女, 助理研究员, 硕士, 主要从事农产品保鲜与加工研究。E-mail: yanghui1222@163.com

\*通信作者: 王赵改(1980—), 女, 副研究员, 博士, 主要从事农产品保鲜与加工研究。E-mail: zgwang1999@126.com

香椿 (*Toona sinensis* (A. Juss.) Roem) 集材、菜、药为一体<sup>[1]</sup>, 是我国特有的传统木本蔬菜。目前对香椿研究多集中在品种选育<sup>[2]</sup>、栽培繁殖<sup>[3]</sup>、贮藏保鲜<sup>[4-5]</sup>、活性成分分析<sup>[6-10]</sup>等方面, 然而香椿因其独特的香味而得名, 浓郁的风味是香椿重要的品质特性, 同时也决定了其食用价值和商业价值<sup>[11]</sup>。因此, 了解红油香椿嫩芽生长过程中香气成分及相对含量的变化, 探讨释放香气的主要空间部位, 对研究红油香椿香气形成、转化及释放机制等具有重要意义。

近年来, 顶空固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME) 法以其萃取效率高、重复性好、无干扰等优点<sup>[12]</sup>, 代替了传统的有机试剂等方法<sup>[13-15]</sup>, 广泛应用于新鲜水果、蔬菜、酒类等香气成分检测中<sup>[16-19]</sup>。李丹<sup>[20]</sup>、李聚英<sup>[21]</sup>、Mu Ruimin<sup>[22]</sup>等已将此技术成功应用于香椿嫩芽挥发性成分的萃取, 但也仅限于处理方式、萃取条件等对香气方面的影响研究。香椿香气与生长期密切相关, 即使同一生长期, 幼嫩组织不同空间部位香气成分也存在差异, 因此了解不同生长期、空间部位香气成分的变化是研究香椿香气形成、释放机制等的基础。项目组前期对有效营养成分等在香椿幼嫩组织内的空间积累分布及抗氧化活性进行测定<sup>[23]</sup>, 但未对红油香椿嫩芽不同生长期及空间部位香气成分进行分析研究, 且鲜见相关报道。

基于此, 本研究以红油香椿幼嫩组织为研究对象, 利用SPME联合气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 对红油香椿嫩芽不同生长期、空间部位的香气成分进行分析、检测并鉴定, 旨在明确红油香椿嫩芽在生长过程中香气成分的变化规律及释放香气的关键部位, 为研究红油香椿香气的形成、释放机理提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

香椿品种为红油香椿, 于2015年4月14日采自河南省登封市三一香椿示范基地。将香椿按嫩芽长度分为6个生长期: 生长期I (5 cm左右)、生长期II (10 cm左右)、生长期III (15 cm左右)、生长期IV (20 cm左右)、生长期V (25 cm左右)、生长期VI (30 cm左右)。同时选取新鲜、同盆、无病虫害、带有6个分支、长度为15~20 cm的香椿嫩芽, 将其中最下面的2支作为下部 (取嫩芽下部长度约5~7 cm), 中间2支作为中部 (取嫩芽中部长度约5~7 cm), 最上面2支作为上部 (取嫩芽上部长度约5~7 cm)。

### 1.2 仪器与设备

7890A-5975C GC-MS联用仪、HP-5MS毛细管色谱柱 (30 m×0.25 μm, 0.25 μm)、顶空SPME装置 (包括手持式手柄、75 μm碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (carboxen/polydimethylsiloxane, CAR/PDMS) 萃取头)、40 mL顶空瓶 美国安捷伦公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 顶空SPME

取新鲜红油香椿切碎研磨, 称取1.0 g于40 mL带有硅胶垫的棕色顶空瓶中, 密封后于40 °C水浴平衡15 min, 采用75 μm CAR/PDMS萃取头在40 °C水浴条件下顶空萃取30 min, 萃取头离样品上层约1 cm, 取出萃取头迅速插入GC进样口中, 解吸5 min<sup>[24]</sup>, 同时开始采集数据。

#### 1.3.2 GC-MS分析条件

GC条件: HP-5MS石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气He; 进样口温度250 °C; 进样量1 μL; 无分流比; 柱流速1 mL/min; 程序升温: 初温40 °C, 保持3 min, 以5 °C/min速率升温至150 °C, 保持2 min, 以8 °C/min速率升至220 °C, 保持5 min结束。

MS条件: 穿梭线温度250 °C; 电子电离源; 离子阱温度230 °C; 扫描方式为全扫描; 质量扫描范围  $m/z$  40~800; 检索图库为NIST 08.LIB。

#### 1.3.3 香气的感官测定

参考徐谨等<sup>[25]</sup>方法。取6个生长期的红油香椿嫩芽各10株, 分别放到环境条件一致的房间, 经过10~20 min对红油香椿嫩芽进行感官鉴定。将香气浓度划分为5个等级, 分别为0、0.5、1.0、1.5和2.0。等级越高, 表示香椿香气浓度越大。根据红油香椿生长过程中的嗅觉感官评定不同生长期的香气浓度并确定浓度指数。

### 1.4 数据处理

用标准图谱进行检索分析、定性; 将相似度大于800的峰作为确认, 用峰面积归一化法计算各组分的相对含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 红油香椿不同生长期香气成分的比较

如图1所示, 将阈值设为18, 经GC-MS分析检测、并参考资料、文献进行人工鉴定, 分析红油香椿幼嫩组织不同生长期 (I~VI) 各挥发性化合物如表1所示, 香椿生长期I的挥发性化合物成分有35种、生长期II 17种、生长期III 22种、生长期IV 15种、生长期V 12种、生长期VI 16种。香椿挥发性组分种类随生长期的不同发生着变化, 整体呈下降的趋势, 其中生长期I挥发性组分最为复杂。

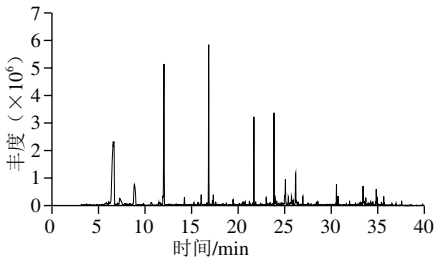
由表1可知, 不同生长期 (I~VI) 相同组分共有6种, 其中相对含量较高的有2-己烯醛 (16%~32%)、2,4-二甲基噻吩 (20%~33%)、(一)-异石竹烯 (6%~26%) 和2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩 (4%~21%), 4个组分相对含量之和均占各生长期所有组分的50%以上。可见不同生长期的红油香椿嫩芽香气基准物质具有一定的相似性, 此与徐元芳等<sup>[26]</sup>研究不同生长期的荸荠杨梅果实挥发油成分结果相似。尽管不

表 1 红油香椿不同生长期香气成分及其相对含量变化  
Table 1 Changes in the composition of volatile compounds during different growth stages of *Toona sinensis* buds

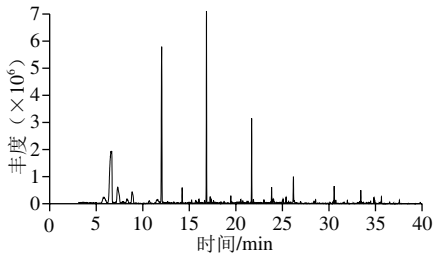
峰号	保留时间/min	化合物	分子式	匹配度	相对含量/%					
					生长期 I	生长期 II	生长期 III	生长期 IV	生长期 V	生长期 VI
1	7.284	2-hexenal 2-己烯醛	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	889	16.83	31.54	28.98	28.79	28.22	24.28
2	8.857	thiophene, 2,4-dimethyl- 2,4-二甲基噻吩	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	933	19.77	23.61	24.46	32.66	30.58	23.82
3	9.771	bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, $\pi$ - 2,6,6-三甲基-双环[3.1.1]庚-2-烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	934	—	—	—	—	4.00	—
4	9.814	$\pi$ -pinene $\pi$ -蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	935	—	—	—	—	—	3.50
5	10.455	1-(1-propenylthio) propane 二丙烯硫醚	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S	854	—	—	—	1.13	—	2.37
6	10.674	benzaldehyde 苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	883	1.84	—	2.06	—	2.64	2.23
7	11.479	hexanoic acid, 1-cyclopentylethyl ester	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	834	—	—	—	1.04	—	—
8	11.605	hexanoic acid 己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	801	—	—	—	—	—	2.17
9	14.975	1-nonen-4-ol 1-壬烯-4-醇	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	834	—	—	—	—	—	0.79
10	15.244	nonanal 壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	841	0.65	1.80	1.03	1.09	1.61	0.73
11	16.035	2-mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene 2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	853	5.26	10.00	12.66	20.02	4.01	3.75
12	17.599	naphthalene 萘	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	812	—	—	0.98	—	—	—
13	18.733	1-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl- 2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-甲醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	852	—	—	—	—	0.74	0.54
14	20.747	bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene 双环[4.4.1]十一-1,3,5,7,9-戊烯	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	834	—	—	—	—	0.81	—
15	20.748	naphthalene, 1-methyl- 1-甲基萘	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	815	0.66	—	—	0.39	0.63	—
16	20.832	1,8-naphthyridine, 2,4,7-trimethyl- 2,4,7-三甲基-1,8-萘啶	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	854	—	—	—	3.68	—	—
17	21.215	naphthalene, 2-methyl- 2-甲基萘	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	818	1.64	2.70	0.75	0.50	—	—
18	23.020	copaene 古巴烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	920	1.65	1.25	—	—	—	1.50
19	23.163	(-)- $\alpha$ -neoclovene (—)- $\alpha$ -新丁香三环烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	838	—	—	0.59	—	—	—
20	23.429	cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)- 1-乙烯基-1-甲基-2,4-重(1-异丙烯基)-环己烷	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	836	0.59	—	—	—	—	—
21	23.855	(-)-isocaryophyllene (—)-异石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	946	12.25	8.06	11.71	6.50	21.25	25.22
22	24.623	azulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)- $\alpha$ -愈创木烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	841	0.60	—	0.87	—	—	—
23	24.749	(-)-aristolene (—)-马兜铃烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	813	0.85	—	0.87	—	—	—
24	24.989	g-gurjunene g-古芸烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	870	—	—	2.88	—	1.30	1.35
25	24.999	1H-benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene-, (4aS-cis)-(4aS-cis)- 2,4a,5,6,7,8,9,9a-八氢-3,5,5-三甲基-9-亚甲基-1H-苯丙环庚烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	887	—	1.88	—	—	—	—
26	25.002	(+)-aromadendrene 香橙烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	868	2.65	—	—	—	—	—
27	25.078	humulen-(v1) 蛇麻烯-(v1)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	887	7.49	2.92	2.28	2.69	4.45	6.29
28	25.395	2-pentanone, 4-cyclohexylidene-3,3-diethyl- 4-亚环己基-3,3-二乙基-2-戊酮	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	833	2.64	3.91	1.47	0.456	—	—
29	25.586	1H-cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1a $\pi$ 4 $\pi$ 4a $\pi$ 7b $\pi$ )]- $\alpha$ -古芸烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	876	0.90	—	—	—	—	—
30	25.732	benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl- 姜黄烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	914	2.28	—	—	—	—	0.57
31	25.907	naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethenyl)-, [4aR-(4a $\pi$ 7 $\pi$ 8 $\pi$ )]- $\beta$ -芹子烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	895	1.45	0.99	1.81	—	—	0.91
32	26.269	$\alpha$ -cadinene $\alpha$ -葑澄茄油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	865	1.50	—	0.83	—	—	—
33	26.277	epiglobulol 表蓝桉醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	825	—	2.28	—	—	—	—
34	26.456	$\alpha$ -himachalene $\alpha$ -雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	868	1.35	—	—	—	—	—
35	26.954	(+)-calamenene (十)-去氢白菖烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	829	2.41	1.49	1.17	—	—	—
36	27.560	$\pi$ -calacorene $\pi$ -二去氢菖蒲烯	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	883	0.60	—	—	—	—	—
37	27.826	1-oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)- 5,5-二甲基-4-(3-甲基-1,3-丁二烯基)-1-氧杂[2.5]辛烷	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	824	0.61	—	1.03	—	—	—
38	28.399	2s,6s-2,6,8,8-tetramethyltricyclo[5.2.2.0(1,6)]undecan-2-ol 2s,6s-2,6,8,8-四甲基三环[5.2.2.0(1,6)]十一-2-醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	872	0.75	1.36	—	—	—	—
39	30.739	6-isopropyl-1,4-dimethylnaphthalene 6-异丙基-1,4-二甲基萘	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub>	889	1.76	1.64	0.77	—	—	—
40	32.612	andrographolide 穿心莲内酯	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	889	3.88	2.56	1.60	0.34	—	—
41	33.031	methyl, 10,12-pentacosadiynoate 10,12-二十五烷二炔酸甲酯	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	884	0.46	—	0.75	—	—	—
42	33.184	dehydronerolidol 脱氢橙花叔醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	839	0.52	—	—	—	—	—
43	33.605	1,6,10,14-hexadecatetraen-3-ol, 3,7,11,15-tetramethyl- 3,7,11,15-四甲基-1,6,10,14-十六碳四烯-3-醇	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	890	0.81	—	—	—	—	—
44	33.716	cycloisolongifolene, 8,9-dehydro- 8,9-脱氢-三环异长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	846	1.47	—	—	—	—	—
45	33.973	7-tetracyclo[6.2.1.0(3,8)0(3,9)]undecan-4,4,11,11-tetramethyl- 4,4,11,11-四甲基-7-四环[6.2.1.0(3,8)0(3,9)]十一醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	836	0.35	—	—	—	—	—
46	34.040	phthalic acid, isobutyl 2-pentyl ester 邻苯二甲酸-异丁基-2-戊酯	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	862	—	—	—	0.28	—	—
47	34.235	4,4-dimethyl-3-(3-methylbut-3-enylidene)-2-methylenebicyclo[4.1.0]heptane 4,4-二甲基-3-(3-甲基丁烯-3-烯基)-2-亚甲基双环[4.1.0]庚烷	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	830	1.06	—	—	—	—	—
48	34.790	aromadendrene oxide-(2) 香橙烯氧化物-(2)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	873	0.66	—	0.43	—	—	—
49	34.915	bicyclo[4.4.0]dec-6-en-9 $\pi$ ol, 1,7-dimethyl-4 $\pi$ -isopropenyl- 1,7-二甲基-4-异丙烯基-二环[4.4.0]-6-烯-9-醇	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	823	2.05	1.98	—	0.41	—	—
50	36.952	alloaromadendrene oxide-(1) 香橙烯氧化物-(1)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	868	0.34	—	—	—	—	—

注：—,未检出，下同。

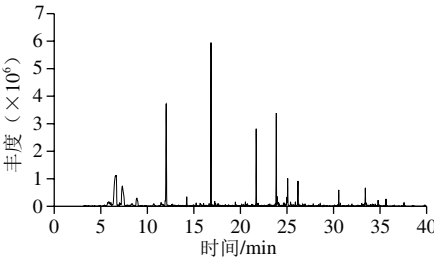
同生长期含有相同组分,但每个组分的相对含量存在差异,且变化趋势也不同。其中2-己烯醛、2,4-二甲基噻吩、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩相对含量均随着生长期呈先升高后降低的趋势,2-己烯醛在生长期Ⅱ相对含量达到最高,为31.54%,含硫化合物包括2,4-二甲基噻吩、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩相对含量均在生长期Ⅳ达到最高,分别为32.66%和20.02%;(一)-异石竹烯整体呈上升趋势,并在生长期Ⅵ相对含量达到最高,为25.22%,蛇麻烯-(v1)整体呈先下降后上升趋势,相对含量生长期Ⅰ时最高,为7.49%。



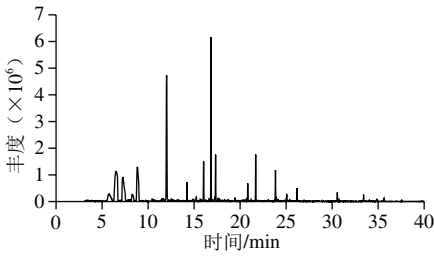
A.生长期Ⅰ



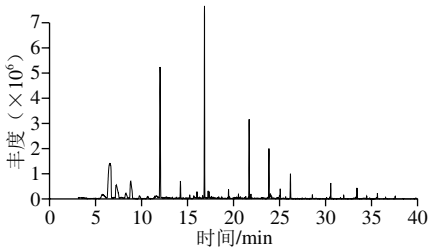
B.生长期Ⅱ



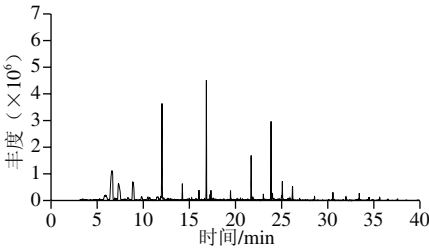
C.生长期Ⅲ



D.生长期Ⅳ



E.生长期Ⅴ



F.生长期Ⅵ

图1 红油香椿不同生长期挥发性成分的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of volatile compounds of *Toona sinensis* bud at different growth stages

表2 红油香椿不同生长期香气成分分类

Table 2 Classification of volatile compounds in *Toona sinensis* buds at different growth stages

类别	指标	生长期					
		I	II	III	IV	V	VI
羰基类	组分数	4	3	4	3	4	4
	相对含量/%	21.95	37.25	33.53	30.34	33.21	27.79
含硫类	组分数	2	2	2	3	2	3
	相对含量/%	25.03	33.62	37.12	53.81	34.59	29.94
烯类	组分数	15	6	9	2	5	7
	相对含量/%	38.08	16.60	23.03	9.20	31.82	39.35
醇类	组分数	4	2	0	0	0	1
	相对含量/%	2.44	3.64	0	0	0	0.79
烃类	组分数	5	2	4	2	1	0
	相对含量/%	5.74	4.35	3.53	0.89	0.63	0
其他类	组分数	5	2	3	5	0	1
	相对含量/%	7.40	4.55	2.78	5.77	0	2.17

将香椿挥发性化合物分为羰基类(醛类和酮类)、含硫类、烯类、醇类、烃类、其他类(包括酯、酸等)共6类,6个生长期各化合物的组分及相对含量变化如表2所示。随着香椿嫩芽的生长,羰基类、含硫类、醇类整体均呈先上升后下降的趋势,烯类整体呈先下降后上升趋势,烃类、其他类均逐渐下降。在整个生长期羰基类、含硫类、烯类相对含量均较高,生长期Ⅰ和生长期Ⅵ烯类相对含量最高,分别为38.09%和39.35%,生长期Ⅱ羰基类相对含量最高,为37.25%,其余生长期均是含硫类化合物,特别是生长期Ⅳ含硫类化合物相对含量高达53.81%。



2.2 红油香椿不同幼嫩组织部位香气成分鉴定结果

如图2所示,将阈值设为18,对红油香椿幼嫩组织不同空间部位(上、中、下)挥发性成分进行鉴定分析,如表3所示。红油香椿上部含香气成分26种,中部19种,下部12种。可见,香椿幼嫩组织各空间部位香气成分不同,其中以上部检测的香气最为复杂。由表3可知,3部位含有5种共有物质,分别为2-己烯醛、2,4-二甲基噻吩、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、1-丙基咪唑-2-硫酮、4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯,但每种物质在各部位的相对含量存在差异。其中2,4-二甲基噻吩在上部中的相对含量为55.68%,中部为42.29%,下部为56.89%;2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢

噻吩在上部中相对含量为15.57%,中部为44.20%,下部为29.16%;1-丙基咪唑-2-硫酮在上、中、下部位分别为0.90%、1.84%、2.54%。这3种含硫类化合物相对含量总和分别为72.15%、88.33%和88.59%,构成香椿的主要香气成分。

将红油香椿香气成分划分为羰基类(醛类、酮类)、含硫类、烯类、醇类、烃类、其他类(包括烯类氧化物、酯类等)6类,3部位中同类化合物的相对含量及组分存在差异。由表4可知,同类化合物在不同空间部位的相对含量存在差异。上、中、下3部位相对含量最高的均为含硫类化合物,相对含量总和分别为72.15%、88.33%和88.59%,其次上部和中部分别含量较高的为烯类,分别为12.21%和8.23%,下部位为羰基类化合物,相对含量达7.95%。

表3 红油香椿不同空间部位香气成分及其相对含量变化  
Table 3 Changes in the composition of volatile compounds in different parts of *Toona sinensis* buds

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	匹配度	相对含量/%		
					上部	中部	下部
1	7.335	2-hexenal 2-己烯醛	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	922	2.47	0.35	5.91
2	8.256	thiophene, 2,4-dimethyl- 2,4-二甲基噻吩	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	881	55.68	42.29	56.89
3	10.656	benzaldehyde 苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	896	—	—	0.61
4	15.249	nonanal 壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	817	0.36	—	0.48
5	15.927	2-mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene 2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	881	15.57	44.20	29.16
6	16.995	allyl dithiopropanoate 二硫代丙烯酸丙酯	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	830	1.53	—	—
7	18.734	1-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl- α-环柠檬醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	844	—	0.40	0.71
8	19.369	1-propylimidazole-2-thione 1-丙基咪唑-2-硫酮	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S	821	0.90	1.84	2.54
9	20.750	bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaene 双环[4.4.1]十一-1,3,5,7,9-五烯	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	838	0.16	—	0.21
10	22.901	ylangene 依兰烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	868	—	0.11	—
11	23.075	cyclobuta[1,2:3,4]dicyclopentene, decahydro-3a-methyl-6-methylene-1-(1-methylethyl)- β-波旁烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	869	—	0.47	—
12	23.847	bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-[1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	949	5.04	4.04	2.25
13	24.173	caryophyllene 石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	880	0.40	—	—
14	24.621	azulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)- [1S-(1π4π7π)-α-愈创木烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	935	—	0.58	0.23
15	24.746	(-)-aristolene (—)-马兜铃烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	854	—	0.40	—
16	24.749	1H-cycloprop[e]azulene, 1a,2,3,4,4a,5,6,7b-octahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1aπ4π4aπ7bπ)-α-古芸烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	859	0.63	0.24	—
17	24.911	seychellene 塞舌尔烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	887	—	0.30	—
18	24.916	spiro[5.5]undec-2-ene, 3,7,7-trimethyl-11-methylene- (—)-花柏烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	824	0.31	—	—
19	25.034	1,4,7-cycloundecatriene, 1,5,9,9-tetramethyl-, Z,Z,Z- Z,Z,Z-1,5,9,9-四甲基-1,4,7-石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	889	1.61	—	—
20	25.076	longifolene-(V4) 长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	874	—	1.35	0.77
21	25.076	humulen-(v1) 蛇麻烯-(v1)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	890	1.71	—	—
22	25.395	2-pentanone,4-cyclohexylidene-3,3-diethyl- 4-亚环己基-3,3-二乙基-2-戊酮	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	849	3.5	0.46	—
23	25.577	2-isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene 4a,8-二甲基-2-异丙烯基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	897	0.48	—	—
24	25.732	benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl- 姜黄烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	806	0.29	0.26	—
25	25.905	naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethenyl)-, [4aR-(4aπ7π8aπ)-β-芹子烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	925	0.93	0.38	—
26	25.839	3-buten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)- β-紫罗酮	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	823	—	0.19	0.24
27	26.301	isolongifolan-8-ol 合金欢醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	877	1.01	—	—
28	26.681	naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, 1π4aπ8aπ-α-萘澄茄烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	863	—	0.10	—
29	27.56	calacorene 白菖考烯	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	812	0.36	—	—
30	28.401	1,3a-ethano(1H)inden-4-ol, octahydro-2,2,4,7a-tetramethyl- 八氢-2,2,4,7a-四甲基-1,3a-乙醇胺(1H)茛-4-醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	807	1.57	0.26	—
31	33.488	ledene oxide-(II) 喇叭烯氧化物-(II)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	881	0.27	—	—
32	33.608	farnesyl acetate 乙酸法尼酯	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	872	0.49	—	—
33	33.713	cycloisolongifolene, 8,9-dehydro- 8,9-脱氢-三环异长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	844	0.29	—	—
34	34.235	chamaecynone	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O	866	—	—	—
35	34.235	4,4-dimethyl-3-(3-methylbut-3-enylidene)-2-methylenebicyclo[4.1.0]heptane 4,4-二甲基-3-(3-甲基丁烯-3-enylidene)-2-甲基烯双环[4.1.0]庚烷	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	878	0.39	—	—
36	34.840	andrographolide 穿心莲内酯	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	896	2.78	—	—
37	34.916	bicyclo[4.4.0]dec-6-en-9π ol, 1,7-dimethyl-4π isopropenyl- 乙酸-1,7-二甲基-4-异丙烯基-二环[4.4.0]-6-烯-9-酯	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	849	2.51	—	—

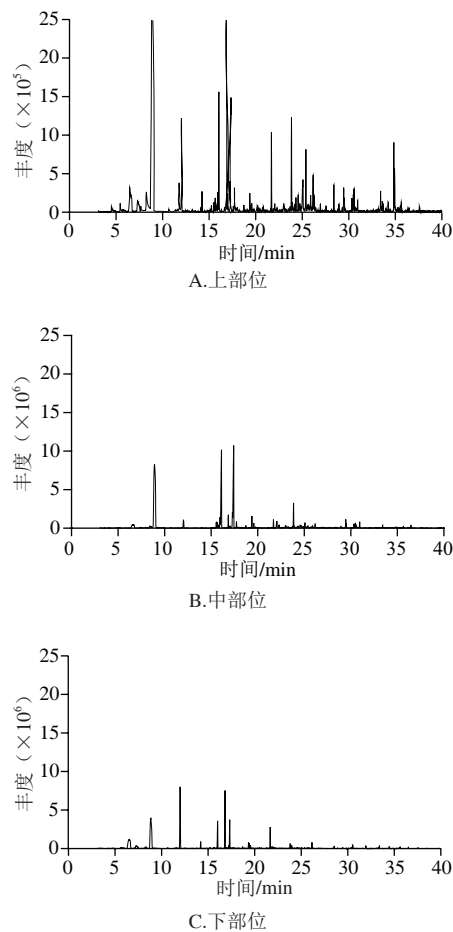


图2 红油香椿不同空间部位挥发性成分的总离子流图  
Fig. 2 Total ion chromatograms of volatile compounds in different parts of *Toona sinensis* buds

表4 红油香椿不同空间部位香气成分分类  
Table 4 Classification of volatile compounds in different parts of *Toona sinensis* buds

类别	指标	上部	中部	下部
羰基类	组分数	3	4	5
	相对含量/%	6.33	1.40	7.95
含硫类	组分数	3	3	3
	相对含量/%	72.15	88.33	88.59
烯类	组分数	12	11	4
	相对含量/%	12.21	8.23	3.46
醇类	组分数	2	1	0
	相对含量/%	2.58	0.26	0
烃类	组分数	1	0	0
	相对含量/%	0.39	0	0
其他类	组分数	5	0	0
	相对含量/%	6.05	0	0

2.3 红油香椿嫩芽挥发性香气的感官评定结果

如表5所示,红油香椿嫩芽在生长期 I 已释放出其特有的香气,并在生长期 III 和生长期 IV 时香椿特征香气浓度指数最大,随着生长期的延长,香气逐渐变淡。此与 GC-MS 检测的香椿特征香气物质相对含量变化趋势(表1)相一致。

表5 红油香椿嫩芽不同生长期的挥发性香气感官评定结果及浓度指数  
Table 5 Results of sensory evaluation for aroma quality and aroma concentration indexes of *Toona sinensis* buds at different growth stages

生长期	感官评定结果	浓度指数
I	香椿味较淡	0.5
II	清新的香椿味	1.5
III	浓郁的香椿味	2.0
IV	浓郁的香椿味	2.0
V	略有香椿味	0.5
VI	基本无香椿味	0

3 讨论

各类香气成分相对含量随着香椿嫩芽的生长发生变化,生长期 I、VI 相对含量最高物质种类为烯类,生长期 II 为羰基类,生长期 III、IV、V 均为含硫类。GC-嗅闻实验表明<sup>[11]</sup>,含硫类化合物往往具有较低的感知阈值和较强的气味强度,呈现一种刺激性味道,存在于许多代表性的食物中,如加热的韭菜<sup>[27]</sup>、大蒜<sup>[28]</sup>、洋葱<sup>[29]</sup>等,对香椿特征香气起着决定性作用,并验证了香椿的特征香气成分为 *cis/trans*-2-巯基-2,3-二氢-3,4-二甲基噻吩。本实验结果表明,2-巯基-2,3-二氢-3,4-二甲基噻吩在整个生长期呈先上升后下降趋势,并在生长期 IV 相对含量达到最高,为 20.02%。推测随着香椿嫩芽的生长,特征香气物质逐渐累积,并在香椿嫩芽长至 15~20 cm 时最高,此时香椿特征气味最浓郁,此也与感官评定结果相吻合。推测随着香椿嫩芽的继续生长(嫩芽长度≥25 cm),香椿特征香气变淡,推测特征物质发生降解、转移或转化。

GC-MS 检测结果表明,红油香椿嫩芽 3 部位(上、中、下)相对含量最高的物质均为含硫类化合物,但相对含量不同,分别为 72.15%、88.33% 和 88.59%。同一香气成分在不同空间部位相对含量存在差异,这与张莹<sup>[30]</sup>、苑兆和<sup>[31]</sup>等对文心兰、石榴不同部位香气的研究结果类似。红油香椿关键物质 2-巯基-2,3-二氢-3,4-二甲基噻吩上、中、下 3 部位的相对含量分别达 15.57%、44.20% 和 29.16%,可见中部相对含量高于下部和上部,推测为特征香气释放的关键部位。但主要是从叶部还是嫩茎中释放出来,有待进一步分析鉴定。

此外,构成香椿香气的另一重要物质 2,4-二甲基噻吩在 3 部位(上、中、下)相对含量达到最高,分别达 55.68%、42.29% 和 56.89%。该物质与张杰<sup>[11]</sup>检测的 2,5-二甲基噻吩、3,4-二甲基噻吩不同,但可看出三者互为同分异构体,推测同 2,5-二甲基噻吩、3,4-二甲基噻吩一样,均是由 2-巯基-2,3-二氢-3,4-二甲基噻吩不稳定失去一个 H<sub>2</sub>S 分子生成的,气味同样呈洋葱、硫磺味。此外,除了含硫类,萜烯类、醛类、醇类等类似草味、花香、水果香的味道也起到关键性作用<sup>[32-33]</sup>,调和了刺激性味道<sup>[24]</sup>,故而香椿呈现出一种复杂的味道。

本研究采用顶空SPME技术对香椿不同生长期、空间部位的挥发性香气成分进行了分析、鉴定,明确了红油香椿嫩芽不同生长期和空间部位的香气组成和相对含量。然而香气的形成及释放的机理比较复杂,香椿特征香气物质生物合成途径及其积累和释放模式及这些是否与相关酶活性存在相关性,还有待进一步系统研究。

#### 4 结 论

对红油香椿嫩芽不同生长期和空间部位挥发性香气进行分析鉴定,明确了各生长期、空间部位的主要挥发性成分物质为含硫类,且当香椿嫩芽长至生长期III和IV(即嫩芽长度15~20 cm)时,香椿特征香气最浓郁。不同空间部位挥发性成分分析显示,关键物质2-巯基-2,3-二氢-3,4-二甲基噻吩在中部相对含量高于下部和上部,推测为特征香气释放的关键部位。

#### 参考文献:

- [1] 王赵改,陈丽娟,张乐,等.不同采收期红油香椿营养成分和抗氧化活性分析[J].食品科学,2015,36(4):158-163. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201504030.
- [2] 唐强,李志辉,吴际友,等.毛红椿无性系扦插繁殖试验研究[J].中南林业科技大学学报,2015,35(1):67-70.
- [3] 刘永红,李曼,卢杰,等.无公害香椿的日光温室栽培技术[J].陕西农业科学,2015,61(6):123-124. DOI:10.3969/j.issn.0488-5368.2015.06.038.
- [4] 王赵改,杨慧,朱广成.减压处理对香椿贮藏品质的影响研究[J].华北农学报,2013,28(6):181-185. DOI:10.7668/hbxb.2013.06.031.
- [5] 朱永清,袁怀瑜,高佳,等.不同商品包装材料对红香椿MAP保鲜效果的影响[J].西南农业学报,2014,27(4):1695-1699. DOI:10.3969/j.issn.1001-4829.2014.04.070.
- [6] HSEU Y C, CHANG W H, CHEN C S, et al. Antioxidant activities of *Toona sinensis* leaves extracts using different antioxidant models[J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(1): 105-114. DOI:10.1016/j.fct.2007.07.003.
- [7] 王成,张京芳,张颜,等.不同生长期香椿抗氧化作用及多酚氧化酶同工酶分析[J].食品科学,2013,34(17):10-14. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201317003.
- [8] WANG K J, YANG C R, ZHANG Y J. Phenolic antioxidants from Chinese toon (fresh young leaves and shoots of *Toona sinensis*)[J]. Food Chemistry, 2007, 101(1): 365-371. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.01.044.
- [9] HSIEH T J, LIU T Z, CHIA Y C, et al. Protective effect of methyl gallate from *Toona sinensis* (Meliaceae) against hydrogen peroxide-induced oxidative stress and DNA damage in MDCK cells[J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42(5): 843-850. DOI:10.1016/j.fct.2004.01.008.
- [10] YANG H L, CHANG W H, CHIA Y C, et al. *Toona sinensis* extracts induces apoptosis via reactive oxygen species in human promyelocytic leukemia cells[J]. Food and Chemical Toxicology, 2006, 44(12): 1978-1988. DOI:10.1016/j.fct.2006.06.027.
- [11] 张杰.香椿挥发性成分的分析及其呈香机理的研究[D].天津:天津科技大学,2013:6.
- [12] STEFFEN A, PAWLISZYN J. Analysis of flavor volatiles using headspace solid-phase micro extraction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44(8): 2187-2193. DOI:10.1021/jf950727k.
- [13] 陈丛瑾,黄克斌,李姣娟,等.不同方法提取香椿芽挥发油的比较研究[J].分析实验室,2009,28(1):30-35. DOI:10.3969/j.issn.1000-0720.2009.01.008.
- [14] 李贵军,汪帆.香椿嫩叶挥发油化学成分的GC-MS分析[J].安徽化工,2014(3):85-88. DOI:10.3969/j.issn.1008-553X.2014.03.034.
- [15] 吴艳霞.香椿茎挥发油化学成分分析[J].农业科技通讯,2013(5):147-148. DOI:10.3969/j.issn.1000-6400.2013.05.053.
- [16] ONG B T, NAZIMAH S, TAN C P, et al. Analysis of volatile compounds in five jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* L.) cultivars using solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC-TOFMS)[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21(5): 416-422. DOI:10.1016/j.jfca.2008.03.002.
- [17] RIU-AUMATELL M, CASTELLARI M, LOPEZ-TAMAMES E, et al. Characterisation of volatile compounds of fruit juices and nectars by HS/SPME and GC/MS[J]. Food Chemistry, 2004, 87(4): 627-637. DOI:10.1016/j.foodchem.2003.12.033.
- [18] BARRA A, BALDOVINI N, LOISEAU A M, et al. Chemical analysis of French beans (*Phaseolus vulgaris* L.) by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation/extraction (SDE)[J]. Food Chemistry, 2007, 101(3): 1279-1284. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.12.027.
- [19] WANG L F, LEE J Y, CHUNG J O, et al. Discrimination of teas with different degrees of fermentation by SPME-GC analysis of the characteristic volatile flavour compounds[J]. Food Chemistry, 2008, 109(1): 196-206. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.12.054.
- [20] 李丹,周子衿,钱晓,等.不同采摘期及不同解冻方式对香椿香气含量的影响[J].中国食物与营养,2012,18(2):34-36. DOI:10.3969/j.issn.1006-9577.2012.02.009.
- [21] 李聚英,王军,戴蕴青,等.香椿特征香气组分及其在贮藏中变化的研究[J].北京林业大学学报,2011,33(3):127-131.
- [22] MU Ruimin, WANG Xiangrong, LIU Sixiu, et al. Rapid determination of volatile compounds in *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem by MAE-HS-SPME followed by GC-MS[J]. Chromatographia, 2007, 65(7): 463-467. DOI:10.1365/s10337-007-0183-0.
- [23] 王赵改,杨慧,陈丽娟,等.红油香椿嫩芽不同部位理化指标及其体外抗氧化活性[J].食品与生物技术学报,2015,34(6):646-652. DOI:10.3969/j.issn.1673-1689.2015.06.019.
- [24] 刘常金,张杰,周争艳,等.GC-MS分析比较3个特产香椿品种的挥发性成分[J].食品科学,2013,24(20):261-267.
- [25] 徐瑾,李莹莹,郑成淑,等.菊花不同花期及花序不同部位香气成分和挥发研究[J].西北植物学报,2012,32(4):722-730. DOI:10.3969/j.issn.1000-4025.2012.04.014.
- [26] 徐元芬,刘信平,张驰.GC-MS分析不同生长期荸荠杨梅果实挥发油化学成分[J].食品科学,2016,37(2):87-91. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602015.
- [27] WANG S, YANG S, REN L, et al. Determination of organophosphorus pesticides in leeks (*Allium porrum* L.) by GC-FPD[J]. Chromatographia, 2009, 69(1): 79-84. DOI:10.1365/s10337-008-0816-y.
- [28] KYUNG K H. Thermal generation and antimicrobial activity of unusual heterocyclic sulfur compounds in garlic[J]. Food Science and Biotechnology, 2008, 17(5): 1032-1037.
- [29] EADY C C, KAMOI T, KATO M, et al. Silencing onion lachrymatory factor synthase causes a significant change in the sulfur secondary metabolite profile[J]. Plant Physiology, 2008, 147(4): 2096-2106. DOI:10.1104/pp.108.123273.
- [30] 张莹,李辛雷,王雁,等.文心兰不同花期及花朵不同部位香气成分的变化[J].中国农业科学,2011,44(1):110-117. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2011.01.013.
- [31] 苑兆和,尹燕雷,李自峰.石榴果实香气物质的研究[J].林业科学,2008,44(1):65-69. DOI:10.11707/j.1001-7488.20080111.
- [32] CULLER L, SAN-JUAN F, CACHO J. Characterisation of aroma active compounds of Spanish saffron by gas chromatography-olfactometry: quantitative evaluation of the most relevant aromatic compounds[J]. Food Chemistry, 2011, 127(4): 1866-1871. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.02.015.
- [33] HGAND T, ROUSEFF R L. Identification of aroma active compounds in orange essence oil using gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 998(1): 201-211. DOI:10.1016/S0021-9673(03)00524-7.