

离体茉莉花释香过程的香气成分特征

赵国飞¹, 罗理勇^{1,2}, 常睿¹, 陈贤明¹, 曾亮^{1,2,*}

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2.西南大学茶叶研究所, 重庆 400715)

摘要: 模拟茉莉花释香过程, 采用感官评价和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法结合保留指数的方式对茉莉花释香过程中的香型和香气成分进行定性定量分析, 并通过主成分分析法分析其特征性香气物质。结果表明: 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法检测到茉莉花含有47种香气成分; 感官审评与气相色谱-质谱的Pearson分析结果, 得出47种香气物质中有27种在释香过程中含量的变化与感官审评结果香型的转变呈显著相关。对47种香气物质进行主成分分析可简化为5个主成分, 累计方差贡献率达86.00%, 第1主成分解释了49.88%的变异量, 构成了香气物质的基础; 第2主成分解释了18.67%的变异量, 对香气的调节方面具有重要贡献。本研究系统地了解茉莉花释香过程的香型变化和香气物质转变, 可为高效利用茉莉花香气物质开发对应的茉莉花食品提供基础数据和理论参考。

关键词: 茉莉花; 香气; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱; 主成分分析; 感官审评

Aroma Characteristics of Jasmine during Postharvest Release of Fragrance

ZHAO Guofei¹, LUO Liyong^{1,2}, CHANG Rui¹, CHEN Xianming¹, ZENG Liang^{1,2,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Tea Research Institute, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: A model system was set up for studying the changes in aroma components during postharvest release of jasmine fragrance. Sensory evaluation and headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with retention indices as well as principal component analysis (PCA) were used to analyze the fragrance type and the volatile components of jasmine during fragrance release. A total of 47 volatile components of jasmine were detected by GC-MS. The results of Pearson's correlation analysis showed that the changes in 27 of these volatile compounds and fragrance type displayed a high correlation based on GC-MS analysis and sensory evaluation. In addition, the 47 volatile components of jasmine could fall into 5 principal components by PCA that reflect most of the information about the sample. The total cumulative variance contribution rate was 86.00%. The first principal component formed the basis of aroma substances with a variance contribution rate of 49.88%. The second principal component, which had an important contribution to fragrance type, explained 18.67% of the total variance. This study can provide the basic data and theoretical reference for better development and utilization of high-quality foods based on natural jasmine.

Key words: jasmine; aroma; headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; principal component analysis; sensory evaluation

中图分类号: TS202

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 18-0120-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201518022

茉莉花 (*Jasminum sambac* (L.) Ait.) 是木樨科茉莉属香料植物, 多年生灌木, 属典型的气质花。我国常见的茉莉花主要是小花茉莉, 分单瓣茉莉、双瓣茉莉和复瓣茉莉, 主要分布于云南、贵州、广西、广东、福建以及印度和东南亚国家, 具有夜间释香习性, 香气优雅。茉莉花提取的浸膏等提取物, 广泛地用于日化、食品、工业等行业^[1-6]。在食品的应用中, 茉莉花

香气淡雅, 朴素自然, 其浸膏等提取物添加到饮料、酸奶等食品中不仅改善食品风味, 且安定情绪、消除神经紧张, 所以利用天然茉莉花香气物质对开发绿色食品具有重要意义^[7-10]。对于茉莉花香气物质成分探究从1899年Verley、Hesse和Muller提取茉莉花精油开始; 到20世纪, 从精油、净油中已鉴定出100多种香气物质, 包括醇、酸、烃、酯等多类化合物。郭友嘉^[11-12]、张丽

收稿日期: 2015-01-08

基金项目: 重庆市科委自然科学基金计划项目 (cstc2013jcyjA80021); 中央高校基本科研业务费专项 (XDJK2013B036)

作者简介: 赵国飞 (1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为茉莉红茶研发。E-mail: 457459496@qq.com

*通信作者: 曾亮 (1980—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为茶资源综合利用。E-mail: zengliangbaby@126.com

霞^[13]等对茉莉花释香过程中精油变化规律进行了研究,证实了只有在释香过程中才能检测到茉莉花香气的主要赋香成分;Pragadheesh^[14]、陈青^[15]、李丽华^[16]等用固相微萃取(solid-phase micro-extraction, SPME)茉莉花香气,结果表明混合纤维涂层的萃取方式可完整、大量吸收茉莉花香气物质。在对茉莉花香气物质的研究中,主要是根据香气物质的含量来判别茉莉花的香型,而对于一些微量但影响茉莉花香型的物质研究较少,没有系统的分析茉莉花释香过程中的香气变化,以及香气化合物与感官品质的相关性。本实验模拟双瓣茉莉花的释香过程,采用顶空-SPME(headspace-SPME, HS-SPME)和混合纤维涂层,二乙基苯/碳分子筛/聚二甲硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)萃取头萃取自然状态下释放的茉莉花香气物质,利用气相-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用检测和感官审评相结合的方式对茉莉花香气物质进行综合评价,并通过主成分分析(principal component analysis, PCA)与相关性分析辅助筛选、归类出差异性香气成分。本实验旨在了解茉莉花释香过程中香气物质对茉莉花香型的贡献,为更好地利用天然茉莉花香气物质开发食品提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

双瓣茉莉6 kg,均匀、完整,花朵直径1~1.5 cm,采摘于重庆北碚歇马镇农家栽培园。

CHCl₂(色谱纯) 成都市科龙化工试剂厂; C₈、C₉正构烷烃(GC,纯度99%) 上海晶纯生化科技股份有限公司; C₁₀~C₂₅正构混标烷烃(16组分)标准品 美国O2Si公司; 57330-U SPME手动进样器、50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头 美国Supelco公司。

1.2 仪器与设备

2010型GC-MS联用仪 日本岛津公司; PWC 124分析天平 上海京工实业有限公司; 150 mL顶空萃取瓶 上海安谱科学仪器有限公司; 审评盘(23×23×3) cm 力夫评茶器具有限公司。

1.3 方法

1.3.1 取样

拟茉莉花释香整个过程,实验样品于17:00采摘,采摘后摊放在通风良好的实验台,室温35℃,堆高30 cm,花堆内温度40℃左右,0.5 h翻拌一次,经2 h摊放后开始取样,取样时间与对应的样品编号见表1。1~8号样品取样时间间隔1 h,9~16号样品由于茉莉花香气物质基本释放完,取样时间间隔2 h;其中0.5 kg用于香气成分分析,5.5 kg用于感官审评,感官审评和SPME同步取样。

表1 具体取样时间与样品编号

Table 1 Sampling time points and the numbering of samples

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8
取样时间	19:00	20:00	21:00	22:00	23:00	0:00	1:00	2:00
样品编号	9	10	11	12	13	14	15	16
取样时间	3:00	5:00	7:00	9:00	11:00	13:00	15:00	17:00

1.3.2 HS-SPME条件

称取茉莉花样品5 g,放入150 mL的顶空萃取瓶中,封盖,平衡5 min,常温条件下萃取吸附30 min后,立即于GC-MS联用仪230℃进样口解吸。

1.3.3 GC-MS条件

GC条件: DB-5ms毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 分流比1:9; 载气He(99.999%); 柱流量1 mL/min; 压力50.5 kPa; 进样口温度230℃; 升温条件: 40℃保持3 min,以6℃/min升温至100℃,保持2 min,以2℃/min升温至120℃,保持2 min,以6℃/min升温至180℃,保持2 min,以10℃/min升温至230℃,保持2 min。

MS条件: 电子电离源; 离子源温度230℃; 全扫描; 电子能量70 eV; 质量扫描范围m/z 40~400。

1.3.4 定性与定量

定性方法: 将各色谱峰对应的质谱图与NIST 05、NIST 05s标准谱库比对,结合保留指数对色谱峰进行定性分析。通过van den Dool等^[17]定义的保留指数方式测定挥发性物质的保留指数,并在NIST标准参考数据库(NIST Chemistry WebBook)内对其进行相应的保留指数检索与比较定性的化合物。

定量方法: GC-MS联用检测得到的各组分采用峰面积归一法来确定各组分的相对含量。

1.3.5 感官评价

为真实反映茉莉花的香气特点和便于感官人员准确审评茉莉花香气,整个审评工作在标准感官审评室^[18-20]中开展。称取30 g茉莉花置于审评盘,感官评价小组(10人)对其释放度、色泽和香型进行评语审评,对整体样品进行计分审评^[21-22],分值范围为1~10,1分表示最差,10分表示最好,最终去掉一个最高分和一个最低分,剩余评价人员的平均分得出每个茉莉花香气品质总得分。

1.4 统计分析

采用IBM SPSS Statistics 20.0进行PCA^[23]、相关性分析。

2 结果与分析

2.1 感官评价

茉莉花属于典型的气质花,未释放时茉莉青香微淡,花瓣紧卷,呈椭圆型;养到花开,香气物质大量合成释放,香气浓郁,茉莉花香显著;到释放末期,花朵

萎焉,花瓣色泽由白色变成紫色,茉莉花香低,闷青草气重。

感官评价小组对茉莉花释香过程中的释放度、色泽和香型的综合评审结果,见表2。样品1(摊放2 h)花瓣紧卷,呈茉莉青香;样品3(摊放4 h)花瓣开始外翻,形成叠瓦状,色泽雪白发亮,新鲜茉莉花香显著;样品5(摊放6 h)茉莉花形如碗状,色泽雪白具有光泽,此时茉莉花吐香最强,香气浓郁、新鲜的茉莉花香夹杂果香、蜜香,且该过程持续6 h左右,即样品5~10中茉莉花香型、外形、色泽呈现最佳状态;样品11(摊放14 h)随着香气物质的挥发,水分散失,茉莉花生机减退,花瓣逐渐失去光泽,外层花瓣起皱,茉莉花香气浓度减弱;样品13(摊放18 h)花瓣继续失水,形如鸡皮,花瓣边缘微紫,茉莉花香低;样品15(摊放22 h)花瓣萎焉,失水过多而无生机,大部分变成了紫色,茉莉花香低淡,具有青草放久后的闷气。

表2 茉莉花感官评价表
Table 2 Sensory evaluation of jasmine

编号	释放度	颜色	香气类型	得分
1	花瓣紧卷	洁白	青香	8.5
2	花瓣松弛	洁白	新鲜茉莉青香	8.7
3	第1片花瓣外翻	雪白、光泽	茉莉花香明显	8.9
4	露出空心,形成小口	雪白、发亮	新鲜的茉莉花香	9.2
5	形如碗状	雪白、发亮	新鲜优雅的茉莉甜香	9.5
6	完全展开	雪白、发亮	新鲜的茉莉蜜香	9.5
7	完全展开	雪白、发亮	新鲜的茉莉蜜香	9.3
8	完全展开	雪白	新鲜的茉莉花香	9.1
9	完全展开	洁白	茉莉花香减弱	9.1
10	生机减弱	白色	香气浓度减弱、鲜灵度弱	8.8
11	外层花瓣起皱	白色、失去光泽	丧失鲜灵度、花香弱	8.6
12	花瓣萎缩	暗白色、失去光泽	花香弱	8.2
13	形如鸡皮	花瓣边缘微紫	花香弱	8.1
14	变紫	泛紫	花香弱	7.9
15	萎焉	紫变	闷青草气、低淡花香	7.5
16	无生机	紫变	闷青草气、低淡花香	7.2

2.2 GC-MS香气成分分析

采用SPME萃取茉莉花的挥发性物质,经GC-MS检测、保留指数鉴定共得到48个挥发性物,香气成分47个,其中碳氢化合物14种、醛类1种、醇类7种、酮类2种、酯类22种、吡咯1种;另一个是CO₂,茉莉花呼吸作用产物,不作为香气物质;香气成分及其组成比例,见表3、4。芳烃类、醇类和酯类是茉莉花香型的主要组成成分,本研究中的茉莉花样品中这三类物质相对含量占总香气物质比例的变化区间为78.21%~97.51%。芳烃类香气物质变化总趋势为先升高后降低;醇类香气物质相对含量先降低后升高;酯类香气物质是种类最多的一类香气物质,达到了22种,也是茉莉花香型的主要贡献源;酯类香气物质与醇类香气物质的变化呈相反趋势,先升高后降低。芳烃类、醇类香气物质相对含量

在样品5(摊放6 h)中均达到极值(芳烃类39.43%,醇类9.71%),酯类在之后的样品6(摊放7 h)中达到极值51.31%,且在释放末期样品中相对含量与释放初期差别较大。

表3 香气物质组成比例
Table 3 The proportions of aroma compounds

样品编号	芳烃类	醇类	酯类	芳烃、醇、酯类总相对含量/%
1	31.51	30.29	34.46	96.26
2	37.19	16.75	40.53	94.47
3	35.09	13.17	49.25	97.51
4	36.52	11.55	47.16	95.23
5	39.43	9.71	46.70	95.84
6	33.54	11.28	51.31	96.13
7	36.27	12.05	49.01	97.33
8	36.01	12.00	46.35	94.36
9	31.51	15.24	49.33	96.08
10	29.11	16.21	49.61	94.93
11	27.53	18.00	48.68	94.21
12	31.72	20.80	35.70	88.22
13	26.02	19.41	41.34	86.77
14	31.98	18.63	34.15	84.76
15	29.65	22.36	34.39	86.40
16	30.74	23.95	23.52	78.21

根据茉莉花香气物质相对含量的几何变化特点,结合王日伟等^[24]的研究将本研究中茉莉花释香过程中香气物质相对含量的变化综合概括为如下4种类型:

单方向变化型:在茉莉花释香过程中,这类香气物质含量呈单方向增加或者减少趋势。其中丁酸顺-3-己烯酯、(一)-异丁香烯等相对含量逐渐降低;邻氨基苯甲酸甲酯相对含量等逐渐升高,到开花末期达到最大。

高-低-高型:这类香气物质在释放初期相对含量较高,随着释放的进行,其相对含量逐渐降低,在样品5中香气物质相对含量降到了最低点;之后随着释放的进行,其相对含量又开始升高,且末期样品中相对含量与释放初期有较大差别。代表物质有:香叶烯、 α -依兰油烯、顺-3-己烯醇乙酸酯、芳樟醇等。

低-高-低型:这类香气物质相对含量与上述高-低-高型香气物质的变化呈相反的变化趋势,同样在样品5中这类香气物质相对含量升高到最大;之后开始降低,降低后样品中相对含量也与初期差别较大。代表物质有:柠檬烯、 α -法呢烯、吲哚、苯甲酸甲酯、乙酸苯酯、水杨酸甲酯、大牛儿烯D、(E)- β -罗勒烯、顺-3-己烯醇苯甲酸酯等。

特征型:这部分是出现在茉莉花释香过程中呈复杂变化的香气物质。 β -榄香烯、(一)- α -葑烯、茄油烯、苯甲醇等在释放初期相对含量较高,在一定时间段后消失;(Z)-3-己烯醇-2-甲基丁酸酯、(Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯、 α -罗勒烯、橙花乙酸酯、榄香烯等在释放

表4 茉莉花释放香气成分表
Table 4 Aroma compounds released from jasmine

序号	保留时间/min	化合物	保留指数exp	保留指数lit	相对含量/%																
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
X ₁	1.45	carbon dioxide 二氧化碳	<800	/	0.59	0.48	0.25	0.25	0.38	0.35	0.28	0.34	0.46	0.43	0.62	0.51	0.50	0.49	0.61	0.72	
X ₂	1.64	ethyl alcohol 乙醇	<800	459	—	—	0.04	0.06	0.13	0.08	0.06	0.13	0.08	0.10	0.20	0.17	0.17	0.19	0.18	0.10	
X ₃	1.83	methyl acetate 乙酸甲酯	<800	522	—	0.01	0.05	0.05	0.06	0.1	0.11	0.07	0.11	0.08	0.15	0.30	0.23	0.4	0.37	0.84	
X ₄	2.31	ethyl acetate 乙酸乙酯	<800	612	—	—	0	0.01	0.03	0.04	0.10	0.05	0.09	0.09	0.10	0.13	0.17	0.16	0.19	0.15	
X ₅	7.37	(Z)-3-hexenol 顺-3-己烯醇	860	858	0.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.28	0.52	0.49	0.92	1.07	
X ₆	9.09	(Z)-2-pentenyl acetate (Z)-2-戊烯醇乙酸酯	920	908	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—	
X ₇	9.38	methyl (Z)-3-hexenoate 3-己烯酸甲酯	930	936	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.02	0.03	0.04	—
X ₈	10.96	6-methyl-5-hepten-2-one 甲基庚烯酮	986	985	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—
X ₉	11.05	β -myrcene 香叶烯	989	988	0.13	0.04	0.03	0.02	0.01	0.03	0.05	0.04	0.08	0.09	0.14	0.22	0.22	0.21	0.26	0.25	
X ₁₀	11.24	butyl isobutyrate 异丁酸丁酯	996	944	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	—	—	
X ₁₁	11.24	butyl butanoate 丁酸丁酯	996	994	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	—	
X ₁₂	11.52	(Z)-3-hexenyl acetate 顺-3-己烯醇乙酸酯	1006	1009	1.13	0.28	0.07	0.09	0.02	0.15	0.11	0.15	0.48	0.70	2.41	3.52	4.91	2.96	4.57	7.83	
X ₁₃	11.69	hexyl acetate 己醇乙酸酯	1012	/	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
X ₁₄	11.79	(E)-2-hexenyl acetate 乙酸反-2-己烯酯	1015	1014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.10	0.14	0.05
X ₁₅	12.18	limonene 柠檬烯	1029	1028	0.04	0.01	0.01	0.01	0.07	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.05	0.05	0.14	0.06	
X ₁₆	13.37	(E)-3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene (E)- β -罗勒烯	1035	1034	0.03	0.01	0.01	0.01	0.08	0.08	0.03	0.03	0.06	0.06	0.09	0.13	0.12	0.10	0.16	0.15	
X ₁₇	13.56	(Z)-3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene α -罗勒烯	1046	1051	0.21	0.09	—	0.52	—	—	0.32	0.22	0.62	0.76	1.48	2.48	2.61	2.56	5.50	6.73	
X ₁₈	13.81	benzyl alcohol 苯甲醇	1049	1045	0.94	0.52	0.44	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
X ₁₉	14.70	(E)-5-isopropyl-8-methylnona-6,8-dien-2-one (E)-5-异丙基-8-甲基-6,8-壬二烯-2-酮	1084	/	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.04	0.03	—	—	0.03	
X ₂₀	14.72	dihydrocarveol acetate 乙酸二氢蒎烯酯	1085	/	—	—	—	0.01	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
X ₂₁	14.96	linalool oxide I 芳樟醇氧化物 I	1085	1085	0.03	0.01	0.01	—	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
X ₂₂	15.04	linalool oxide II 芳樟醇氧化物 II	1088	/	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.06	0.04	0.06	0.05	0.08	0.16	
X ₂₃	15.33	methyl benzoate 苯甲酸甲酯	1098	1095	1.46	2.65	3.04	4.22	3.33	3.99	4.05	3.10	3.23	3.17	3.23	3.07	3.17	3.71	3.90	2.78	
X ₂₄	15.62	linalool 芳樟醇	1107	1112	29.13	16.15	12.62	11.32	9.48	11.07	11.88	11.78	15.08	16.03	17.74	20.30	18.64	17.89	21.18	22.62	
X ₂₅	16.98	(Z)-3-hexenyl isobutyrate (Z)-2-甲基丙酸-3-己烯酯	1139	1145	0.05	0.02	0.00	—	0.00	0.00	—	—	0.01	0.02	0.03	0.07	0.08	0.09	0.12	0.16	
X ₂₆	18.17	benzyl acetate 乙酸苄酯	1166	1186	22.89	29.36	40.68	35.47	36.59	40.48	35.12	37.06	36.94	35.64	30.41	16.18	19.25	12.7	14.04	6.71	
X ₂₇	18.88	(Z)-3-hexenyl butanoate 丁酸顺-3-己烯酯	1184	1184	4.02	1.66	0.32	0.07	0.06	0.07	1.74	0.18	0.13	0.15	0.12	0.00	0.09	0.08	0.07	0.01	
X ₂₈	19.32	methyl salicylate 水杨酸甲酯	1195	1191	1.78	1.63	1.42	2.10	1.44	1.50	1.53	1.39	1.15	1.49	1.12	0.68	1.20	1.02	0.94	0.30	
X ₂₉	19.82	decanal 癸醛	1207	1207	0.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
X ₃₀	20.96	(Z)-3-hexenyl-2-methylbutyrate (Z)-3-己烯醇-2-甲基丁酸酯	1228	/	0.03	0.02	0.01	0.01	—	—	0.01	0.02	0.03	0.06	0.10	0.29	0.34	0.46	0.42	0.51	
X ₃₁	21.69	(Z)-3-hexenyl isovalerate 异戊酸叶醇酯	1233	1235	—	—	—	—	—	—	—	0.01	0.04	0.04	0.05	0.11	0.12	0.26	0.21	0.21	
X ₃₂	24.97	indole 吲哚	1306	1292	1.21	1.70	1.51	3.18	2.01	2.37	2.10	2.51	2.27	2.60	1.68	2.30	1.71	1.87	1.09	—	
X ₃₃	27.02	methyl anthranilate 邻氨基苯甲酸甲酯	1344	1341	0.28	0.90	0.86	1.70	1.59	1.56	2.41	0.15	2.24	2.68	2.36	2.00	2.08	2.00	1.50	0.58	
X ₃₄	27.49	butyl benzoate 苯甲酸丁酯	1372	1376	—	—	—	0.01	0.02	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	—	—	—	—	—	
X ₃₅	28.66	neryl acetate 橙花乙酸酯	1377	1365	—	—	0.07	0.11	0.08	0.10	0.12	0.25	0.46	0.77	1.81	3.30	3.98	4.54	3.89	2.31	
X ₃₆	29.13	(Z)-3-hexenyl hexanoate 顺-3-己烯基己酸酯	1379	1376	0.13	0.06	—	—	—	—	—	—	0.02	0.07	1.65	0.31	0.42	0.50	0.41	0.24	
X ₃₇	29.40	β -elemen β -橙香烯	1384	1384	1.49	0.83	0.33	0.35	0.23	0.20	0.15	0.18	0.12	0.09	—	—	—	—	—	—	
X ₃₈	30.90	(Z)- β -caryophyllene (Z)- β -异丁香烯	1414	1416	0.47	0.62	0.44	0.43	0.23	0.16	0.19	0.01	0.10	0.08	0.04	0.06	0.05	0.07	0.06	0.08	
X ₃₉	31.20	6- <i>epi</i> - β -cubebene (6- <i>epi</i> - β -荜澄茄油烯	1429	1449	0.02	0.09	0.05	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—	
X ₄₀	31.38	α -caryophyllene α -律草烯	1429	1453	0.44	0.59	0.44	0.50	0.31	0.23	0.02	0.18	0.14	0.12	0.09	0.10	0.08	0.11	0.10	0.05	
X ₄₁	31.61	germacrene D 大牛儿烯 D	1434	/	1.82	0.18	2.25	2.48	1.49	1.10	1.54	0.84	0.62	0.91	0.30	0.31	0.03	0.11	0.27	0.29	
X ₄₂	33.99	elemene 橙香烯	1492	1494	0.54	0.84	0.01	0.01	—	0.01	0.05	0.02	0.60	0.73	0.56	0.46	0.04	0.44	0.01	—	
X ₄₃	33.28	α -muurolene α -依兰油烯	1472	/	0.64	0.54	0.70	0.06	0.06	0.73	0.74	0.65	0.63	0.53	0.41	0.53	0.44	0.53	0.51	0.44	
X ₄₄	34.53	α -farnesene α -法呢烯	1505	1508	25.17	32.88	30.43	31.54	36.18	30.53	32.7	33.36	28.18	25.38	24.19	27.11	21.97	27.51	22.4	22.42	
X ₄₅	34.83	(+)- δ -cadimene	1517	1515	0.43	0.42	0.36	0.47	0.69	0.36	0.40	0.38	0.28	0.30	0.20	0.27	0.41	0.29	0.24	0.27	
X ₄₆	35.25	1,4-cadinadiene 1,4-杜松烯	1529	1528	0.08	0.05	0.03	0.10	0.05	0.07	0.06	0.07	0.04	0.02	—	—	—	—	—	—	
X ₄₇	36.24	nerolidol 橙花叔醇	1564	1560	0.02	0.06	0.04	0.06	0.08	0.10	0.09	0.07	0.06	0.06	—	0.01	0.02	0.01	—	—	
X ₄₈	36.50	(Z)-3-hexenyl benzoate 顺-3-己烯醇苯甲酸酯	1573	1572	2.67	3.94	2.73	3.31	3.47	3.28	3.68	3.91	4.39	4.64	5.13	5.72	5.26	5.08	3.58	0.84	

注：保留指数exp.测定值；保留指数lit.相关保留指数；/未相匹配的保留指数与无相对应的CAS号；0.含量极低；—未检测到该物质。

初期样品中未检测到，释放中期出现；异丁酸丁酯、丁酸丁酯、乙酸反-2-己烯酯、苯甲酸丁酯、异戊酸叶醇酯、甲基庚烯酮等出现在花释放初期和末期样品中。

2.3 GC-MS与感官审评相关性分析

通过对感官审评得分与芳烃类、醇类、酯类、47种香气成分相对含量进行Pearson分析，得出感官审评得分

与芳烃类相对含量相关系数为0.604*, 呈显著正相关, 与醇类相对含量相关系数为-0.764**, 呈极显著负相关, 与酯类相对含量相关性系数为0.877**, 呈极显著正相关。GC-MS与感官审评相关性分析得出47种香气物质中有27种香气物质与感官审评结果呈显著相关, 其中22种香气物质呈极显著相关, 部分香气物质相对含量与感官审评得分相关性见表5。

综合感官评价与香气成分结果(表2、4), 辅助Pearson分析结果(表5), GC-MS分析得到了47种香气物质相对含量在释放过程中发生变化, 形成不同香气物质比例的组合; 这种比例组合通过嗅觉神经呈现出不同的感官品质, 形成茉莉花释放过程中样品不同的香型^[25]; 且27种香气物质相对含量在释放过程中的变化与其感官性质的转变呈显著相关。

表5 呈味物质表现香型及其相对含量与感官审评得分的相关性
Table 5 Volatile components responsible for fragrance descriptions as well as correlations between their contents and sensory evaluation score

序号	化合物	香气描述	相关性
X ₅	顺-3-己烯醇	具有强烈的青草香气和新茶叶气息	-0.914**
X ₆	(Z)-2-戊烯醇乙酸酯		-0.282
X ₇	3-己烯酸甲酯		-0.594*
X ₈	甲基庚烯酮		-0.436
X ₉	香叶烯	具有甜橘味和脂香气	-0.934**
X ₁₂	顺-3-己烯醇乙酸酯	强烈的青香	-0.917**
X ₁₆	(E)- β -罗勒烯		-0.720**
X ₂₃	苯甲酸甲酯	有强烈的花香和果香香气, 有依兰和晚香玉似的香韵	0.226
X ₂₄	芳樟醇	甜嫩新鲜的花香, 似铃兰香气	-0.747**
X ₂₆	乙酸苜酯	具有蜂蜜般甜味并稍带麝香香气	0.941**
X ₂₇	丁酸顺-3-己烯酯	呈新鲜水果的青香香气, 微带奶油似的芳香	-0.086
X ₃₀	(Z)-3-己烯醇-2-甲基丁酸酯	呈青香、果香、强烈未成熟苹果似的香气和黑胡椒似的香味	-0.925**
X ₃₂	吡嗪	重青苦气味	0.723**
X ₃₃	邻氨基苯甲酸甲酯	具有甜橙花的香气	0.136
X ₃₄	苯甲酸丁酯	有清甜柔和带涩的花香、膏香, 极淡龙涎香气, 木香、辛香底蕴, 香气淡薄而留长	0.637**
X ₃₅	橙花乙酸酯	呈橙花和玫瑰香气及蜂蜜和覆盆子甜香味	-0.794**
X ₄₄	α -法呢烯		0.791**
X ₄₆	1,4-杜松烯		0.728**
X ₄₇	橙花叔醇	具木香、花木香和水果百合香韵	0.880**

注: *.达到显著水平 ($P < 0.05$); **.达到极显著水平 ($P < 0.01$)。

在茉莉花释放初期样品1和样品2中, 由于存在顺-3-己烯醇、顺-3-己烯醇乙酸酯等, 茉莉花香气中夹杂着强烈的青草气息; 释放到样品3时, 顺-3-己烯醇、顺-3-己烯醇乙酸酯消失, 苯甲醇、顺-3-己烯醇苯甲酸酯^[26]、苯甲酸甲酯、吡嗪、橙花叔醇^[25-27]、乙酸苜酯^[2]、 α -法呢烯^[28]等具有强烈的花香、蜂蜜般甜味、果香香型(部分呈味物质的具体表现香型以及其相对含量与感官审评得分的相关性, 见表5)的物质相对含量升高, 这时青香消失, 茉莉甜香显著; 在样品5中, GC-MS检测结果中高-低-高型和低-高-低型香气物质相对含量分别升到最高和降到

最低, 同时丁酸顺-3-己烯酯(呈微奶油似的芳香)相对含量降低, 致使茉莉花香型转变, 油闷气降低, 鲜灵度增加, 呈现新鲜的茉莉花香和果香, 这与感官审评评价结果变化一致, 体现了GC-MS和感官审评的一致性; 在样品5之后, 高-低-高型香气物质相对含量开始升高, 低-高-低型香气物质相对含量开始降低, 微量香气物质橙花乙酸酯、苯甲酸丁酯等相对含量升高, 此时样品在茉莉花香的基础上夹杂了淡淡的玫瑰香; 在样品10之后, 1,4-杜松烯、(-)- α -萜澄茄油烯、 β -榄香烯、苯甲酸丁酯这4种物质消失, 感官评价也表现为茉莉花丧失鲜灵度, 香气低闷, 优质茉莉花茶加工也在这时起花^[29]; 样品10(第2天凌晨6时)在释放过程中是另一个转折点, 这与山西贞^[30]分析茉莉花茶香气与香气化合物相关性具有相似的观点。

释放末期, 样品12中, 顺-3-己烯醇、(E)- β -罗勒烯、顺-3-己烯醇乙酸酯这些具有青香的香气物质又开始出现, 但是这些物质在末期样品(12~16)中相对含量比释放初期样品(1~2)中的相对含量高, 在样品16中顺-3-己烯醇和顺-3-己烯醇乙酸酯的相对含量是样品1中的7~8倍, 这也是2个样品在感官品质上差异的原因, 低相对含量的顺-3-己烯醇、(E)- β -罗勒烯、顺-3-己烯醇乙酸酯具有新鲜的青草香, 而高相对含量的顺-3-己烯醇、(E)- β -罗勒烯、顺-3-己烯醇乙酸酯具有一种新鲜植物放久后闷青气。虽然释放初期和末期具有相同的主要呈味物质, 但香气物质相对含量的不同导致不同的感官结果。特殊物质(Z)-2-戊烯醇乙酸酯、3-己烯酸甲酯、甲基庚烯酮等开始出现在末期样品14、15和16中, 对这些物质的研究甚少, 可能是茉莉花释放过程中散失了大量的水分, 部分香气化合物合成受阻, 合成与感官审评得分呈负相关的香气成分, 使其香气质量下降, 感官品质上呈现香气低。

2.4 香气成分的PCA

由表4可知, 戊烯醇乙酸酯、3-己烯酸甲酯、甲基庚烯酮、异丁酸丁酯、丁酸丁酯、(E)-5-异丙基-8-甲基-6,8-壬二烯-2-酮、乙酸二氢葛缕酯只在茉莉花释放末期中一个样品中出现; 癸醛在茉莉花释放初期(即样品1)中检测到, 相对含量极低, 在其他时间段未检测到; 这部分物质变异大, 不进行PCA。

用IBM SPSS Statistics 20.0软件进行PCA, 香气物质组成16×38的矩阵, 按照剔除最小特征值的主成分中对应的最大特征向量变量的原则, 一次剔除一个变量^[31], 然后再对剩余变量进行PCA, 前5个主成分的累计方差贡献率达到86.00%(表6), 用前5个主成分进行茉莉花香气质量评价是可行的。

表6 PCA的方差贡献率

Table 6 Variance contribution rates of principal components

主成分	特征值	方差贡献率/%	累计贡献率/%
F_1	18.96	49.88	49.88
F_2	7.09	18.67	68.55
F_3	3.32	8.75	77.30
F_4	1.88	4.96	82.26
F_5	1.42	3.74	86.00

前5个主成分累计贡献86.00%，反映了原始变量的绝大部分信息。其中 F_1 主成分单独解释了49.88%的变异，在这49.88%的变异中包含了23个物质：

$$F_1=0.165 4X_2+0.200 0X_3+0.210 8X_4+0.203 9X_5+\dots-0.135 5X_{45}-0.193 4X_{46}-0.178 9X_{47}+0.022 7X_{48}$$

其中代表物质有 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_9 、 X_{12} 、 X_{14} 、 X_{15} 、 X_{16} 、 X_{17} 、 X_{21} 、 X_{25} 、 X_{26} 、 X_{28} 、 X_{30} 、 X_{31} 、 X_{35} 、 X_{38} 、 X_{39} 、 X_{40} 、 X_{41} 、 X_{44} 、 X_{46} 。

F_2 主成分单独解释了变异的18.67%，包含7种香气成分： X_{18} 、 X_{23} 、 X_{24} 、 X_{27} 、 X_{32} 、 X_{33} 、 X_{47} 。

$$F_2=-0.197 2X_2+0.039 4X_3-0.094 3X_4+0.104 8X_5+\dots+0.008 6X_{45}+0.033 4X_{46}-0.151 3X_{47}-0.191 5X_{48}$$

F_3 主成分单独解释了变异的8.75%，包含2种香气成分： X_{42} 、 X_{48} 。

$$F_3=0.088 9X_2-0.179 5X_3+0.053 8X_4-0.180 6X_5+\dots-0.240 9X_{45}-0.155 9X_{46}-0.135 0X_{47}+0.406 1X_{48}$$

F_4 主成分单独解释了变异的4.96%，包含1种香气成分： X_{43} 。

$$F_4=0.159 7X_2-0.129 1X_3-0.049 6X_4+0.058 7X_5+\dots+0.097 0X_{45}+0.501 8X_{46}+0.144 8X_{47}-0.021 8X_{48}$$

F_5 主成分单独解释了变异的3.74%，包含1种香气成分： X_{37} 。

$$F_5=0.091 2X_2-0.129 4X_3+0.116 2X_4+0.017 6X_5+\dots+0.169 7X_{45}+0.208 4X_{46}+0.010 8X_{47}+0.058 3X_{48}$$

第1主成分贡献了一半的方差贡献率，从香气物质的变化与感官性质的相关性上看，23个第1主成分中有19种香气物质相对含量的变化与感官性质的转变呈极显著相关，2种呈显著相关，且顺-3-己烯醇、顺-3-己烯醇乙酸酯、水杨酸甲酯、橙花乙酸酯等变化各异，香型复杂；从相对含量上分析，第1主成分的香气物质相对含量变化为50.43%~77.05%，在样品16中相对含量最低为50.43%，在样品1~6中相对含量均在70%以上。表明第1主成分解释茉莉花香气的组成，构成了茉莉花香气物质的基础。

第2主成分包含了苯甲醇、苯甲酸甲酯、芳樟醇、丁酸顺-3-己烯酯、吲哚、邻氨基苯甲酸甲酯、橙花叔醇7种物质。在之前的研究^[15,32-35]中认为苯甲醇、苯甲酸甲酯、芳樟醇、丁酸顺-3-己烯酯、吲哚、邻氨基苯甲酸甲酯等是茉莉花香气的主要成分。芳樟醇在茉莉花和茶叶

香气物质中的相对含量都比较大，至今研究一致认为芳樟醇及其氧化物对茉莉花和茶叶的香气贡献非常大，其本身具有好闻的铃兰型香气，也可经氧化生成柠檬醛，与硫酸苷或醋酸苷作用转化成香叶醇、橙花醇等香气物质；参考研究^[9,36-37]中认为苯甲醇、芳樟醇对香气的鲜灵度有着不可忽视的影响，与香气的品质呈正相关性，且芳樟醇相对含量在茉莉花释放的过程中由样品1中29.13%降到样品5中只有9.48%，以及在乌龙茶香气的研究^[38]中橙花叔醇是乌龙茶品质好坏的一个指标，可知第2主成分在香气调节方面起重要作用。

第3、4、5主成分中榄香烯、 α -依兰油烯、顺-3-己烯醇苯甲酸酯、 β -榄香烯与感官审评得分相关性不显著，其呈味还尚未有报道，还不清楚其对香气的具体贡献。

3 结论

本研究模拟茉莉花释香的整个过程，采用SPME和混合纤维涂层DVB/CAR/PDMS萃取头萃取自然状态下茉莉花释放的香气物质。这种方式捕集到的香气组分接近于真实的香气物质成分，与感官评价闻到的香气成分具有高度的一致性。用GC-MS检测到香气物质47种，在茉莉花释放过程中每一种呈味物质的变化必然导致茉莉花感官品质的改变，其中27种物质相对含量与感官性质的转变呈显著相关；如顺-3-己烯醇、顺-3-己烯醇乙酸酯消失，茉莉花失去青草气；丁酸顺-3-己烯酯（呈微奶油似芳香）相对含量降低，香气鲜灵度增加；橙花乙酸酯出现，使香气中夹杂着玫瑰香；相同的香气物质比如顺-3-己烯醇、(E)- β -罗勒烯、顺-3-己烯醇乙酸酯在释放前和末期不同的相对含量比例导致茉莉花在释放前在感官品质上呈现的是新鲜的青香，而释放末期表现为陈旧的草气。感官品质改变的内在原因是香气物质比例的改变，说明感官品质的变化与香气物质的变化具有一致的相关关系。结合GC-MS和感官审评，说明茉莉花的每个香气物质呈现不同的香型，在释放过程中浓度变化组合成不同配比的香气物质，这些不同香气比例解释了感官品质的变异。PCA结果显示第1主成分包含23个香气物质，在相对含量和变异量都解释了一半以上的香气成分，构成了茉莉花香气物质的基础；第2主成分中对香气的调节方面具有重要贡献。

茉莉花随着开放释香的过程，其香气物质和香型都发生了相应的变化，如青香型香气物质则应取茉莉花开放初期样品开发产品，浓香型香气物质则应取开放中期样品开发产品，开放末期则不适合取样利用；还可根据不同开放时期的香气物质和香型进行配比制样用来开发含茉莉花食品。本研究系统地了解茉莉花释香过程的香型变化和香气物质转变，可为高效利用茉莉花香气物质开发对应的含茉莉花食品提供基础数据和理论参考。

参考文献:

- [1] HONGRATANAWORAKIT T. Stimulating effect of aromatherapy massage with jasmine oil[J]. *Natural Product Communications*, 2010, 5(1): 157-162.
- [2] LIM T K. Edible medicinal and non-medicinal plants[M]. Springer, 2012: 529-540.
- [3] 雷一东. 茉莉花的栽培与利用[M]. 北京: 金盾出版社, 2002: 1-4.
- [4] 刘祖生. 茶用香花栽培学[M]. 北京: 农业出版社, 1993: 34-64.
- [5] 陆宁, 宛晓春, 潘冬. 茉莉花茶香气成分与品质之间关系的初步研究[J]. *食品科学*, 2004, 25(6): 93-97.
- [6] ALRASHDI A S, SALAMA S M, ALKIYUMI S S, et al. Mechanisms of gastroprotective effects of ethanolic leaf extract of *Jasminum sambac* against hcl/ethanol-induced gastric mucosal injury in rats[J]. *Evid Based Complement Alternat Med*. doi: 10.1155/2012/786426.
- [7] 张小平, 卞海榕. 茉莉花茶酸奶的研制[J]. *四川食品与发酵*, 2004, 26(4): 55-57.
- [8] 黄丽, 翟彩麟, 苏钰钊. 茉莉花香海带状饮料加工技术研究[J]. *食品研究与开发*, 2006, 27(11): 138-141.
- [9] 熊丽娜. 我国常见食用花卉多酚组分及其生物功效研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 1-12.
- [10] 赵海雯. 茉莉花的利用价值和综合利用[J]. *现代农业科技*, 2008(22): 89-92.
- [11] 郭友嘉, 戴亮, 杨兰萍, 等. 福州小花茉莉全花期中花源质量稳定性研究 I. 精油化学成分分析[J]. *色谱*, 1993, 11(4): 191-196.
- [12] 郭友嘉, 戴亮, 杨兰萍, 等. 福州小花茉莉全花期中花源质量稳定性的研究 II. 净油和头香化学成分分析[J]. *色谱*, 1994, 12(1): 11-19.
- [13] 张丽霞, 王曰为, 李名君, 等. 不同制备方法所得茉莉花香精油的差异性研究[J]. *山东农业大学学报: 自然科学版*, 2002, 33(4): 399-402.
- [14] PRAGADHEESH V, YADAV A, CHANOTIYA C S, et al. Monitoring the emission of volatile organic compounds from flowers of *Jasminum sambac* using solid-phase micro-extraction fibers and gas chromatography with mass spectrometry detection[J]. *Natural Product Communications*, 2011, 6(9): 1333-1338.
- [15] 陈青, 姚蓉君, 张前军. 固相微萃取气质联用分析野茉莉花的香气成分[J]. *精细化工*, 2007, 24(2): 159-161.
- [16] 李丽华, 郑玲, 刘晓松. 固相微萃取气质联用分析茉莉花的香气成分[J]. *化学分析计量*, 2006, 15(2): 37-39.
- [17] van den DOOL H, DEC K P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1963, 11: 463-471.
- [18] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 23776—2009 茶叶感官审评方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [19] 施兆鹏. 茶叶审评与检验[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010: 4-17.
- [20] 童华荣. 食品感官评价[M]. 北京: 中国农业出版社, 2012: 110-115.
- [21] 刘建军. 雨水茉莉花香气成分分析及其增香措施的研究[D]. 重庆: 西南农业大学, 2004: 1-40.
- [22] 王黎明. 茉莉花(*Jasminum sambac* Ait.)释香机理研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2002: 1-40.
- [23] 张文霖. 主成分分析在SPSS中的操作应用[J]. *市场研究*, 2005(12): 31-34.
- [24] 王日为, 张丽霞, 袁立群. 释香过程中茉莉净油组成与含量变化规律研究[J]. *广州化工*, 2007, 35(5): 49-51.
- [25] 宛晓春. 茶叶生物化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 39-49.
- [26] 骆少君, 郭雯飞, 濮荷娟, 等. 茉莉花茶香气挥发油与窖次, 配花量的相关性[J]. *福建茶叶*, 1987(3): 18-21.
- [27] 游小清, 李名君, 吴小崇, 等. 春茶紫绿色鲜叶及其烘青茶的香气差异[J]. *中国茶叶*, 1992(3): 32-33.
- [28] 黄福平, 陈荣冰, 梁月荣, 等. 乌龙茶做青过程中香气组成的动态变化及其与品质的关系[J]. *茶叶科学*, 2003, 23(1): 31-37.
- [29] 施兆鹏. 茶叶加工学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1997: 230-264.
- [30] 山西贞. 茶叶香气受产地, 品种, 施肥量, 制茶法左右[J]. *茶*, 1994(1): 18-24.
- [31] 王伏虎. SPSS在社会经济分析中的应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009: 231-239.
- [32] EDRIS A E, CHIZZOLA R, FRANZ C. Isolation and characterization of the volatile aroma compounds from the concrete headspace and the absolute of *Jasminum sambac* (L.) Ait. (Oleaceae) flowers grown in egypt[J]. *European Food Research and Technology*, 2008, 226(3): 621-626.
- [33] 游陈娜, 俞诗雯. 茉莉花的香气成分研究进展[J]. *福建茶叶*, 2010(10): 20-24.
- [34] 朱金炎, 侯镜德, 冯建跃. 吸附丝法用于茉莉花茶香气的研究[J]. *江西农业大学学报*, 1992, 14(3): 284-288.
- [35] 朱亮锋, 陆碧瑶, 罗友娇. 茉莉花头香化学成分初步研究[J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 1984, 26(2): 189-194.
- [36] 陈宗懋. 中国茶叶大辞典[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 350-358.
- [37] 黄新安. 茉莉花茶和茉莉花香气分析及其形成机理的初步研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2001: 350-358.
- [38] 王登良, 郭勤, 张大春. 传统焙火工序对岭头单枞乌龙茶品质影响的研究[J]. *茶叶科学*, 2004, 24(3): 197-200.