

## 莳萝籽香气成分研究\*

作者

哈尔滨商业大学食品工程学院, 哈尔滨 150076

..... 陆占国 李伟 封丹

作者简介

陆占国 (1954-), 男, 工学博士, 教授。

Email: luzhg@hrbcu.edu.cn

摘要

采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱分析莳萝籽粉末香气成分。萃取柱为 CAR/ PDMS 时共检测出 16 种挥发性成分, 解析出占总挥发性成分的 99.272% 的 13 种物质, 主要成分是 D-蒎烯和 D-香芹酮, 相对含量分别为 50.483% 和 41.139%; 萃取柱为 DVB/ CAR/ PDMS 时共检测出 19 个成分, 解析出占总挥发性成分的 98.791% 的 13 种物质, 主要成分是 D-香芹酮和 D-蒎烯, 相对含量分别为 72.927% 和 17.116%。

关键词

莳萝籽 顶空固相微萃取 气相色谱-质谱法

### Analysis of Volatile Chemical Components of Dill Seeds

LU Zhanguo LI Wei FENG Dan

(School of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract Volatile Components of dill (*Anethum graveolens* L.) powder were extracted and analyzed by head space-solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). 16 Components were detected and 13 compounds (99.272% of total) were identified, D-limonene (50.416%) and D-carvone (41.139%) were the main compounds when the CAR/ PDMS column was used. 19 Components were detected and 13 compounds (98.791% of total) were identified, D-carvone (72.927%) and D-limonene (17.116%) were the main compounds when the DVB/ CAR/ PDMS column was used.

Key words dill seed HS-SPME GC-MS

莳萝为伞形科植物, 学名 *Anethum graveolens* L., 英文名为 Dill, 亦称土茴香, 又音译为刁草。原产于地中海沿海地区, 以亚热带和温带地区种植较多, 在我国东北、西北、华南也有分布<sup>[1]</sup>。莳萝籽可作为调味料, 还大量用于印度咖喱调料, 也是火腿、香肠等肉类食品制作中不可缺少的调味料; 还可以萃取芳香精油用于调配食用香精<sup>[2]</sup>; 以及还有温胃健脾、助消化止腹痛、增加食欲、有助母乳分泌、治疗口臭等功效<sup>[3]</sup>。

关于莳萝籽挥发油化学成分的研究国外已有一些报道。例如, 土耳其学者 Kosar<sup>[4]</sup> 和 Kurkcuoğlu 等人<sup>[5]</sup> 均用水蒸汽蒸馏和微波-水蒸汽蒸馏方法提取了土耳其产莳萝籽挥发油, 获得精油的主要成分为香芹

酮, 其含量分别为 45.7% ~ 69.3% 和 40.4% ~ 53.9%。印度的 Singh 等人<sup>[6]</sup> 研究了水蒸汽蒸馏物和丙酮萃取物的成分, 水蒸汽蒸馏获得的精油主要成分为香芹酮 (55.2%), 但是, 丙酮萃取物主要成分为莳萝脑 (43.2%)。国内方面, 金育忠等人<sup>[7]</sup> 用水蒸汽蒸馏法提取甘肃产莳萝籽得精油的主要成分是香芹酮 (40.37%)、蒎烯 (12.64%)。除此之外, 报道很少。

另外, 由于气味对人及动物的中枢神经影响很大, 不同的气味或可以使人旷神怡, 也可以使人呕吐中毒, 因此, 近年, 国外利用植物芳香气息即芳香疗法改善和治疗人的精神、心理甚至老年疾病非常盛行, 解明芳香植物释放的香气成分以及香气成分对人大脑影响的研究也非常深入<sup>[8]</sup>。本研究采用顶空固相微萃取 (HS-SPME: Head Space Solid Phase Microextraction) 方法富集莳萝籽粉碎时释放的香气成分, 然后, 用 GC-MS 分析富集的香气成

\*基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目 (B200510)

收稿日期: 2008-09-21; 修回日期: 2008-10-27

分,比较了使用两种萃取柱所萃取的成分差异,解明了蒴萝籽被粉碎时所释放的芳香气息成分,为蒴萝籽香气的有效利用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

蒴萝籽(*Anethum graveolens* L.)为哈尔滨市售(产地广西),经哈尔滨商业大学药学院金哲雄教授鉴定。手动 SPME 进样器;CAR/PDMS(Carboxen/ Polydimethylsiloxane)萃取柱(1 cm,75 μm)(Supelco);DVB(Divinylbenzen)/CAR(Carboxen)/PDMS(Polydimethylsiloxane)(2 cm,50/30 μm)(Supelco)。GC6890N/MS5973N 型气相色谱/质谱联用仪(Agilent)。SE-54 毛细管色谱柱(30 m ×0.25 mm ×0.4 μm)。

1.2 实验方法

1.2.1 顶空固相微萃取

将萃取柱在 250 下活化 60 min;然后置于装有 10.00 g 粉碎蒴萝籽样品(约 40 目)的萃取瓶中密封顶空萃取 60 min。萃取结束,将萃取头插入 GC-MS 进样口,解吸 5 min,进行 GC-MS 分析。进样时没有分流。

1.2.2 分析条件

GC 分析条件:进样口温度 250 ,初始温度

60 ,以 3 /min 速率升温至 150 ,再以 10 /min 速率升温到 220 ,保留 30 min。HS-SPME 时不分流。

MS 分析条件:电离方式 EI,电离电压 70 eV,离子源温度 260 ,质量扫描范围 30 ~ 600 amu。

2 结果与讨论

2.1 HS-SPME 萃取和分析结果

将蒴萝籽粉碎,粉碎后装入密封容器,分别用 CAR/PDMS 和 DVB/CAR/PDMS 两种萃取柱进行静态 HS-SPME,然后进行 GC-MS 分析得到的总离子流谱图(图 1 和图 2)。用标准质谱数据库 NIST98 进行匹配对照解析,采用峰面积归一化法计算相对百分含量。萃取柱为 CAR/PDMS 时,共检测出 16 种挥发性成分,解析出占总挥发性成分的 99.272% 的 13 种物质;萃取柱为 DVB/CAR/PDMS 时,共检测出 19 个成分,解析出占总挥发性成分的 98.791% 的 13 种物质。

从图 1 和图 2 可知,两种萃取柱获得的 GC-MS 总离子流谱图的主要成分具有相似的规律,萃取成分数仅有 3 个差异,各成分解析鉴定结果见表 1,从鉴定的成分结构来看,两种萃取柱萃取的香气成分大都是单萜类化合物。

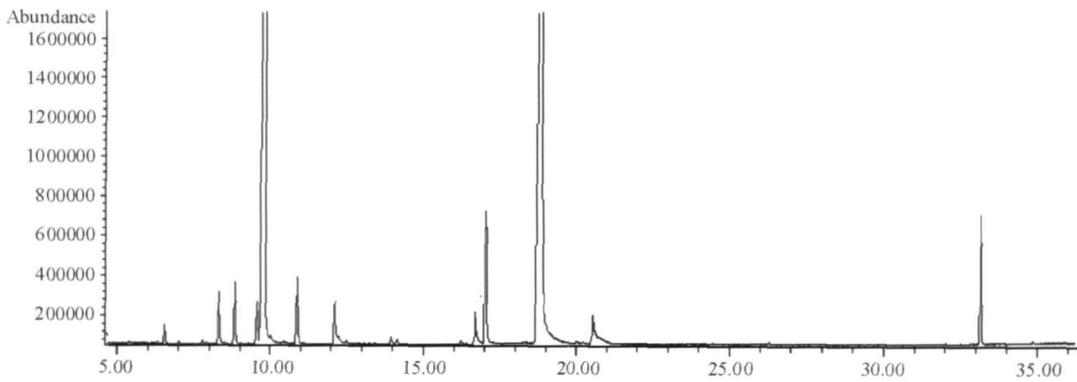


图 1 蒴萝籽顶空 SPME 的 GC-MS 总离子流图(萃取柱为 CAR/PDMS)

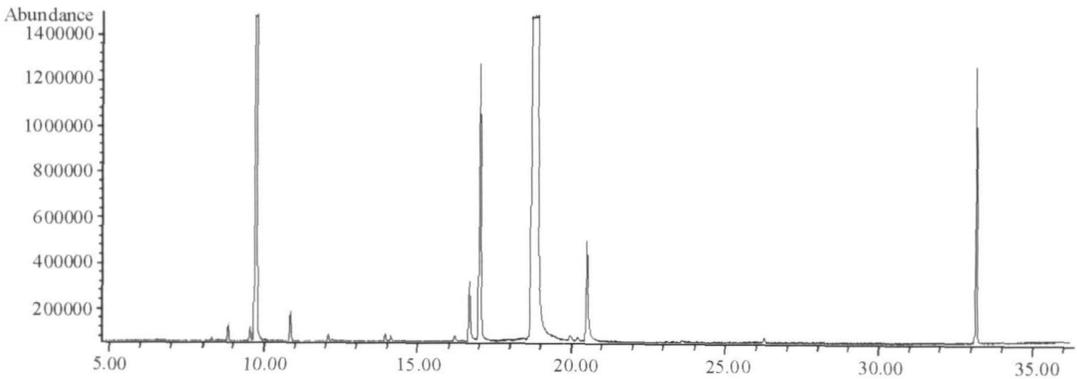


图 2 蒴萝籽顶空 SPME 的 GC-MS 总离子流图(萃取柱为 DVB/CAR/PDMS)

表 1 由顶空固相微萃取莳萝籽香气成分的 GC-MS 分析结果

保留时间 Retention time/ min		化合物名称 Compounds	相对含量 Relative content/ %	
CAR/ PDMS 柱	DVB/ CAR/ PDMS 柱		CAR/ PDMS 柱	DVB/ CAR/ PDMS 柱
6.566	-	- Pinene ( -蒎烯)	0.195	-
8.317	8.317	- Pinene ( -蒎烯)	0.581	0.037
8.845	8.845	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene [(E)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯]	0.732	0.199
9.570	9.563	p-Cymene (对伞花烃)	0.589	0.156
9.785	9.742	D-Limonene (D-苧烯)	50.483	17.130
10.024	-	-Ocimene ( -罗勒烯)	0.065	-
10.878	10.872	- Terpinene ( -松油烯)	0.836	0.353
12.100	12.100	1-Methyl-4-(1-methylethenyl) benzene [4-(1-甲基乙烯基) 甲苯]	0.687	0.092
12.242	-	Unknown (未知)	0.119	-
13.961	13.961	Limonene oxide (1,2-环氧苧烯)	0.098	0.094
-	14.152	Unknown (未知)	-	0.061
-	16.221	Unknown (未知)	-	0.081
16.701	16.694	Unknown (未知)	0.603	0.902
17.026	17.032	Dihydrocarvone (二氢香芹酮)	1.963	3.734
-	18.629	2-Methyl-3-phenylpropanal (2-甲基-3-苯基丙醛)	-	0.036
18.832	18.887	D-Carvone (D-香芹酮)	41.139	72.927
19.231	19.256	Unknown (未知)	0.006	0.012
-	19.980	Unknown (未知)	-	0.098
-	20.226	Unknown (未知)	-	0.056
20.539	20.527	p-Allylanisole (龙蒿脑)	0.671	1.566
-	26.282	Caryophyllene (石竹烯)	-	0.070
33.155	33.155	Apiol (芹菜脑)	1.234	2.417

由表 1 解析鉴定结果可知,萃取柱为极性 CAR/ PDMS 时富集的香气最大成分是 D-苧烯和 D-香芹酮,相对含量分别为 50.483 % 和 41.139 %; 其次为二氢香芹酮和芹菜脑,相对含量分别为 1.963 % 和 1.234 %。前二者占总挥发性成分的 91.622 %; 四个成分占总挥发成分的 94.819 %。而用双极性 DVB/ CAR/ PDMS 萃取柱进行萃取时的香气主要成分是 D-香芹酮和 D-苧烯,相对含量分别为 72.927 % 和 17.116 %; 其次为二氢香芹酮 3.731 %, 芹菜脑 2.415 %。前二者占总挥发性成分的 90.043 %, 四者占总挥发性物质的 96.189 %。由此可知,粉碎莳萝籽时散发的香气主要成分是 D-香芹酮和 D-苧烯,其次是二氢香芹酮、芹菜脑,其中, D-香芹酮和 D-苧烯对香气贡献最大。D-香芹酮也称葛缕子酮,也大量存在于葛缕子油中,属于单萜酮化合物,常用于配制薄荷香型、留兰香型香精时

增加天然气息。D-苧烯主要来源于柑橘类果实,是柑橘香气的主要成分,用途十分广泛。二氢香芹酮也存在于天然产物中,例如芹菜、薄荷的精油中都含有二氢香芹酮,也用于食品香精的调配等。芹菜脑 (1-Allyl-2,5-dimethoxy-3,4-methylenedioxybenzene) 为芳香族衍生物,在国内莳萝籽精油研究中没有报道芹菜脑的存在<sup>[7]</sup>。由此可知,在粉碎莳萝籽时散发的香气是以 D-香芹酮和 D-苧烯、二氢香芹酮、芹菜脑为主要成分的混合气味。与上述的文献比较可知,莳萝籽粉碎时散发的香气主要成分与其精油相似,只是相对含量有所不同,并且相对含量较少的成分差别较大。

另外,由上述研究结果也可知,在对一种物质香气成分进行研究时,使用不同的萃取柱进行萃取获得的成分并不完全相同。例如,用 CAR/ PDMS (下转第 7 页)

### (3) 统计质量控制分析(SQC)

SQC的数学解释是在考虑样本的差异性的基础上,通过计算参考样本得出接受区域和拒绝区域。未知样本被映射到图表中,得出结论:接受/拒绝。通过计算样本的均值、标准差得出单一的嗅觉值。对每个数据点而言,它在气味单元内的距离表明了气味的差异。

SQC的作用:一是用于过程/质量控制;二是在可接受的条件下监控其变化;三是SQC是统计的监控产品质量和变化性的模型;四是需要先验知识,基于参考样本的差异性的基础上定义可接受的区域/带宽;五是所有其他的样本都简单地映射到图表中。

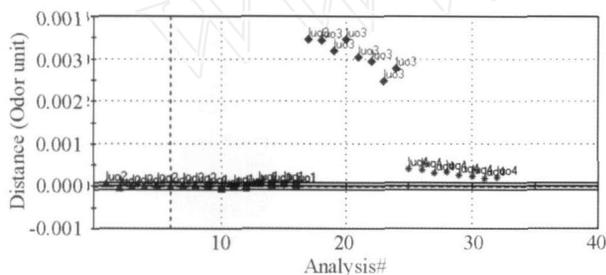


图5 1#, 2#, 3#, 4#的SQC分析结果图

以样品2#为标准样品,所有的1#样品均落在可接受区域内,表明这两个样品的差别较小,样品间的差异可以忽略。而3#和4#样品与2#的差异较大。

(上接第3页)

萃取柱进行萃取时,-蒎烯、-罗勒烯被检测出来,但是,用DVB/CAR/PDMS萃取柱时,没有检测到它们的存在。用DVB/CAR/PDMS萃取柱时,检测出来了石竹烯、2-甲基-3-苯基丙醛,但是,用CAR/PDMS萃取柱时,却没有检测出二者的存在。所以,要更全面地了解真实的香气成分,最好采用两种萃取柱以上萃取方法,运用互补的方式更为理想。

通过上述研究结果,明确了茛苳籽粉碎时释放的香气成分构成,为今后进一步研究开发茛苳籽新的用途和有效利用奠定了基础。

### 参考文献

[1] 徐昭玺. 百种调料香料类药用植物栽培[M]. 北京:中国农业出版社,2002.  
[2] 曹雁平. 食品调味技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.  
[3] Warl Mindell. Herb suppliment bible[M]. 京:株式会社ネ

### 3 结论

电子鼻在气味评价中是一种非常有发展前景的分析手段。其检测时间短、检测速度快、重复性好、不需要复杂的预处理过程、大大减少了劳动力,能够客观地给出样品间的气味区别。

本文比较了法国罗地亚公司的四种商品檀香的总体香气轮廓,电子鼻可以很好地将4个样品区分开来,3#样品与其它几个样品的差异较大,1#与2#的差别较小。与人为的感官评价相比较,电子鼻分析更加客观,同时可以很灵敏地分析样品之间的细微差别。

### 参考文献

[1] 刘德臣,郭清华. 具有檀香香气的合成香料[J]. 北京日化, 1994, 4: 16-20.  
[2] 唐月明,王俊. 电子鼻技术在食品检测中的应用[J]. 农机化分析,2006, 10: 169-171.  
[3] Supriyadi, et al. Maturity discrimination of snake fruit based on volatiles analysis using an electronic nose device equipped with a sensory array and fingerprint mass spectrometry[J]. Flavor and Fragrance Journal, 2004, 19: 44-50.  
[4] 陈章玉. 茶叶香味扫描和挥发性化学成分分析[J]. 分析化学,2005, 33(8): 1185-1187.  
[5] H. Zhang et al. Optimization of sensor array and detection of stored duration of wheat by electronic nose[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82: 403-408.  
[6] 胡桂仙. 不同储藏时间柑橘电子鼻检测研究[J]. 浙江农业学报,2006, 18(6): 458-461.

コバブリフシング,2003(Japanese).

[4] Kosar, M., Ozek, T., Goger, F., Kurkcuoglu, M., Baser, K. H. C. Comparison of microwave-assisted hydrodistillation and hydrodistillation methods for the analysis of volatile secondary metabolites[J]. Pharmaceutical Biology, 2005, 43(60): 491-495.  
[5] Kurkcuoglu, M., Sargin, N., Baser, K. H. C. Composition of volatiles obtained from spices by microdistillation[J]. Chemistry of natural compounds, 2003, 39(4): 355-357.  
[6] Singh, G., Maurya, S., Lampasona, M. P. DE., Catalan, C. Chemical constituents, antimicrobial investigations, and antioxidative potentials of *Anethum graveolens* L. essential oil and acetone extract: part 52[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(40): M208-M215.  
[7] 金育忠,石长栓,王玉洁,徐海斌,王力洁. 茛苳籽精油的成分研究[J]. 香料香精化妆品,1995,(4):9-12.  
[8] 陆占国,徐涵. 人·香气·环境[M]. 哈尔滨:黑龙江教育出版社,2007.