

• 药剂与工艺 •

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱结合 Heracles NEO 超快速气相电子鼻分析太子参不同加工品的挥发性成分

刘自强^{1,2,3}, 胡 培^{2,3}, 韩童童^{2,3}, 邵 坚^{2,3}, 马绍龙^{2,4}, 周鋈剑^{2,3}, 谌瑞林^{1,2,3*}

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004

2. 江中药业股份有限公司, 江西 南昌 330004

3. 经典名方现代中药创制全国重点实验室, 江西 南昌 330004

4. 中药矫味(掩味)和感官评价关键技术重点实验室, 江西 南昌 330004

摘要: 目的 比较阴干品、晒干品、低温烘干品、高温烘干品、略烫后晒干品这 5 种太子参 *Pseudostellariae Radix* 加工品的挥发性成分差异, 探讨略烫后晒干品与其他加工品气味差异的物质基础, 建立基于气味特征的略烫后晒干品快速识别模型。方法 基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 鉴定不同加工品的挥发性成分, 结合 AromChemBase 数据库筛选出能够代表太子参“特异气味”的成分, 凭借正交偏最小二乘-判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 比较略烫后晒干品与其他加工品气味成分的主要差异。利用 Heracles NEO 超快速气相电子鼻分析气味特征, 结合 Alpha Soft 7.2.8 分析软件尝试建立基于气味的略烫后晒干品的快速识别模型。结果 从阴干品、晒干品、低温烘干品、高温烘干品、略烫后晒干品 5 种太子参加工品中总共鉴定出 46 种挥发性成分, 分别鉴定出 40、42、42、41、29 种成分, 共有挥发性成分 16 种。庚醛、反式-2-庚烯醛、1-辛烯-3-醇、2-正戊基呋喃、3-辛烯-2-酮、2-乙酰基吡咯、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、土臭素这 9 种成分可能与太子参“特异气味”有关。略烫后晒干品相对于其他加工品, 主要的气味差异成分为 15 种, 其中土臭素、2-正戊基呋喃、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、1-辛烯-3-醇、3-辛烯-2-酮这 5 种“特异气味”成分均较低, 萘、麦芽酚、柠檬烯等香气成分均较高。主成分分析与软独立建模分析结果显示, 略烫后晒干品与其他加工品之间的气味特征差异明显, 模型验证得分接近 100。结论 不同加工品的挥发性成分存在差异。相对于直接晒干品、阴干品、烘干品, 略烫后晒干品中类似泥土、农药、霉变的“特异气味”得到明显的减轻或改善, 这为相关产品的矫臭研究提供借鉴。另外, 略烫后晒干的太子参药材还能够利用超快速气相电子鼻实现快速识别, 从而服务于实际生产。

关键词: 太子参; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱; Heracles NEO 超快速气相电子鼻; 特异气味; 中药材加工; 庚醛; 反式-2-庚烯醛; 1-辛烯-3-醇; 2-正戊基呋喃; 3-辛烯-2-酮; 2-乙酰基吡咯; 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪; 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪; 土臭素
中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)20-6874-15

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.20.005

Analysis of volatile components of different processed products of *Pseudostellariae Radix* by HS-SPME-GC-MS combined with ultra-fast gas phase electronic nose

LIU Ziqiang^{1,2,3}, HU Pei^{2,3}, HAN Tongtong^{2,3}, SHAO Jian^{2,3}, MA Shaolong^{2,4}, ZHOU Yunjian^{2,3}, CHEN Ruilin^{1,2,3}

1. Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. Jiangzhong Pharmaceutical Co., Ltd., Nanchang 330004, China

3. State Key Laboratory for the Modernization of Classical and Famous Prescriptions of Chinese Medicine, Nanchang 330004,

收稿日期: 2024-04-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(81960715); 江西省重点研发计划“揭榜挂帅”项目(20223BBG71001)

作者简介: 刘自强(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中药鉴定。E-mail: 1724141846@qq.com

*通信作者: 谌瑞林, 主任药师, 研究方向为中药资源与鉴定。E-mail: 409919538@qq.com

China

4. Key Laboratory of Key Techniques for Taste Correction (Masking) and Sensory Evaluation of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective The odor differences of five processed products of Taizishen (*Pseudostellariae Radix*, PR) were compared, including shade-dried products, sun-dried products, low-temperature dried products, high-temperature dried products and sun-dried products after slight scalding. To explore the material basis of odor difference between sun-dried products after slight scalding and other processed products. A rapid identification model of sun-dried products after slight scalding based on odor characteristics was established. **Methods** The volatile components of different processed products were identified based on headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). Combined with the AromChemBase database, the components that can represent the “specific odor” of PR were screened out. The main differences in odor components between sun-dried products after slight scalding and other processed products were compared by orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA). Using Heracles NEO ultra-fast gas phase electronic nose to analyze odor characteristics, combined with Alpha Soft 7.2.8 analysis software, a rapid identification model of slightly scalded sun-dried products based on odor characteristics was established. **Results** A total of 46 volatile components were identified from five processed products of PR, including shade-dried products, sun-dried products, low-temperature dried products, high-temperature dried products, and sun-dried products after slight scalding, and 40, 42, 42, 41, and 29 components were identified respectively, there are 16 kinds of volatile components. Heptaldehyde, *trans*-2-heptenal, 1-octen-3-ol, 2-pentylfuran, 3-octen-2-one, 2-acetylpyrrole, 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine and geosmin may be related to the “specific odor” of PR. Compared with other processed products, 15 compounds were the main odor difference components in the sun-dried products after slight blanching. Among them, the “specific odor” components such as geosmin, 2-pentylfuran, 2-isopropyl-3-methoxypyrazine, 1-octen-3-ol, and 3-octen-2-one were lower, and the aroma components such as naphthalene, methyl maltol, and limonene were higher. Principal component analysis and soft independent modeling analysis showed that there were significant differences in odor characteristics between sun-dried products after slight scalding and other processed products, and the verification score was close to 100. **Conclusion** The volatile components of different processed products are different. Compared with direct sun-dried products, shade-dried products and oven-dried products, the “specific odor” similar to soil, pesticides and mildew in sun-dried products after slight scalding was significantly reduced or improved, which provided a reference for the study of odor correction of related products. In addition, the sun-dried PR after slight scalding can also be quickly identified by ultra-fast gas phase electronic nose, thus contributing to practical production.

Key words: *Pseudostellariae Radix*; HS-SPME-GC-MS; ultra-fast gas phase electronic nose; specific odor; processing of traditional Chinese medicine; heptaldehyde; *trans*-2-heptenal; 1-octen-3-ol; 2-pentylfuran; 3-octen-2-one; 2-acetylpyrrole; 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine; 2-isopropyl-3-methoxypyrazine; geosmin

太子参为石竹科孩儿参属植物孩儿参 *Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax ex Pax et Hoffm. 的干燥块根, 具有益气健脾、生津润肺的功效^[1], 具有免疫调节^[2]、抗肿瘤^[3]、降血糖^[4]等活性。《中国药典》2020 年版规定, 太子参药材加工方式有直接晒干和略烫后晒干, 从本课题组对太子参主产地实地调查的结果来看, 略烫后晒干品与直接晒干品、阴干品、烘干品等其他市场主流加工品之间的气味差异明显, 但是, 目前针对气味差异的物质基础却少有研究。本实验利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 对包括略烫后晒干品在内的太子参不同加工品的挥发性成分进行鉴定和比较, 采用正交偏最小二

乘-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 筛选出略烫后晒干品与其他加工品之间气味差异的主要成分。另外, 凭借 Heracles NEO 超快速气相电子鼻结合数理统计方法, 建立基于气味特征的快速识别模型对略烫后晒干品进行鉴别, 以期服务于流程化、批量化、工业化的生产。

1 仪器与材料

1.1 仪器和设备

DHG-9240A 型电热鼓风干燥烘箱, 上海一恒科学仪器有限公司; Z5 型相机、MC105/2.8S 型镜头、SMZ7451 型体视显微镜, 日本尼康公司; SA402B 型粉碎机, 德国艾卡集团; Flex SEM 1000 II 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM),

日本日立集团;MSA224S-CE 型万分之一分析天平,德国赛多利斯集团;8890-7000D 型三重四极杆气质联用仪,美国安捷伦科技有限公司;PAL RTC 120 型自动顶空固相微萃取进样系统、PAL RSI 型超快速气相顶空自动进样器,瑞士思特斯分析仪器有限公司;Heracles NEO 型超快速气相电子鼻,法国阿尔法莫斯公司。

1.2 材料

太子参药材取自于福建省柘荣县太阳村太子参种植基地,种植时间 2022 年 12 月;繁殖方式为块根繁殖;种植基地坐标为经度 119.858 244,纬度 27.219 816;种源信息为柘参 1 号;种植地海拔为约 860 m;当地具有丰富种植经验的人员对种植过程进行管理。2023 年 7 月上旬达到当地传统采收期后,课题组前往种植基地对块根进行人工采挖,采挖后的块根初步抖净泥土后装入编织袋并标记,经江西中医药大学药学院吴志瑰副教授鉴定,为石竹科孩儿参属植物孩儿参 *P. heterophylla* (Miq.) Pax ex Pax et Hoffm.的新鲜块根。

2 方法与结果

2.1 样品加工

结合产地的实际情况,制定晒干、阴干、低温烘干、高温烘干、略烫后晒干 5 种加工方法。将太子参块根洗净并沥干,分别加工得到 23 批次太子参药材样品,其中直接晒干品 5 批、阴干品 3 批、低温烘干品 5 批、高温烘干品 4 批、略烫后晒干品 6 批。利用聚乙烯自封袋装袋并编号。具体加工方法和编号信息见表 1。

2.2 太子参不同加工品的性状差异

不同加工品的表面和断面特征见图 1,横断面显微特征见图 2,粉末显微特征见图 3。5 类加工品的外形没有较大的差异,而略烫后晒干品的断面以深黄色为主,其他加工品的断面为黄白色至浅黄色。从横断面的显微特征上看,略烫后晒干品的孔隙更小和更少,并且薄壁细胞边界出现了明显皱缩,说明相较于其他加工品其质地更为紧实。根据粉末显微特征,阴干品、直接晒干品、低温烘干品的淀粉粒均完整且清晰,高温烘干品的淀粉粒呈现出部分

表 1 加工方法及编号信息
Table 1 Processing method and numbering information

样品	操作方法	编号
直接晒干品 (SG)	将洗净的太子参块根置于阳光房中,充分摊开,曝晒 4~5 d 至块根干燥,搓去参须	SG1~SG5
阴干品 (YG)	将洗净的太子参块根置于通风、阴暗、干燥的室内,充分摊开,待块根干燥后搓去参须	YG1~YG3
低温烘干品 (DW)	打开鼓风干燥烘箱,温度升至 50 ℃,将洗净的太子参块根置于烘箱中,充分摊开,连续烘 22~24 h 至块根干燥,搓去参须	DW1~DW5
高温烘干品 (GW)	打开鼓风干燥烘箱,温度升至 90 ℃,将洗净的太子参块根置于烘箱中,充分摊开,连续烘 3 h 左右至块根干燥,搓去参须	GW1~GW4
略烫后晒干品 (LT)	将洗净的太子参块根置于沸水中略烫 60 s 后捞出,移置阳光房中,充分摊开,曝晒 4~5 d 至块根干燥,搓去参须	LT1~LT6

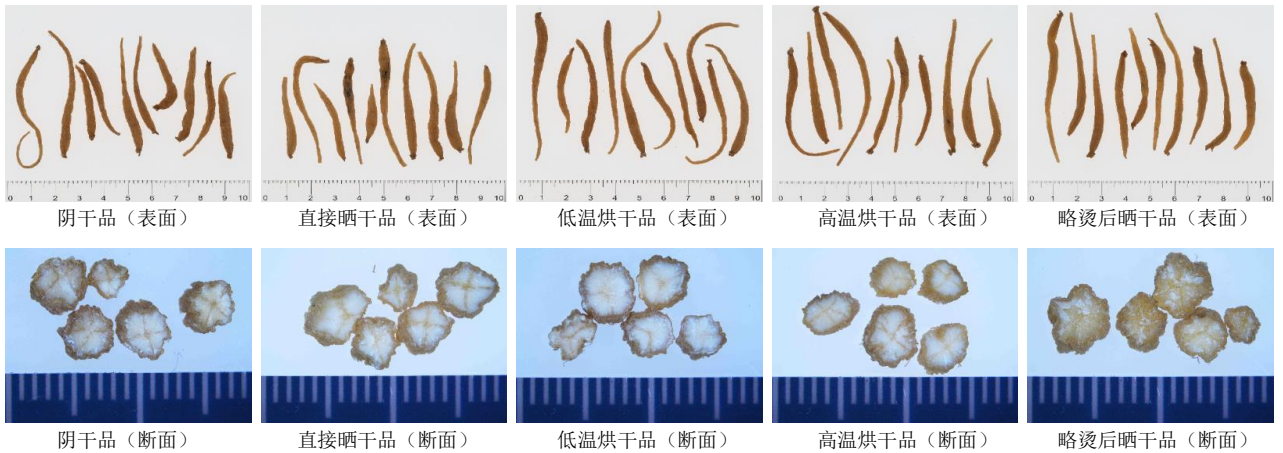


图 1 不同加工品的表面和断面特征

Fig. 1 Surface and section characteristics of different processed products

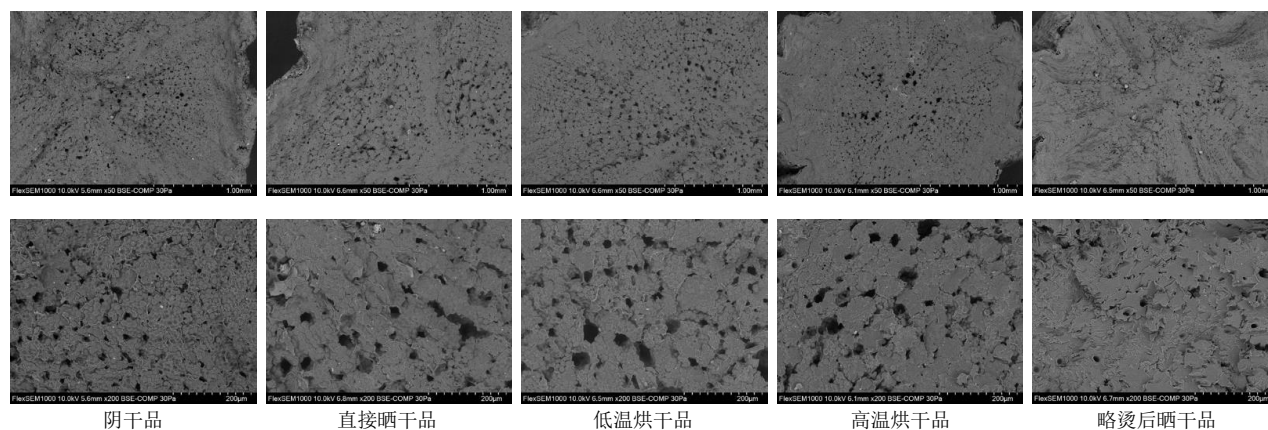


图 2 不同加工品的断面显微特征

Fig. 2 Sectional microscopic characteristics of different processed products

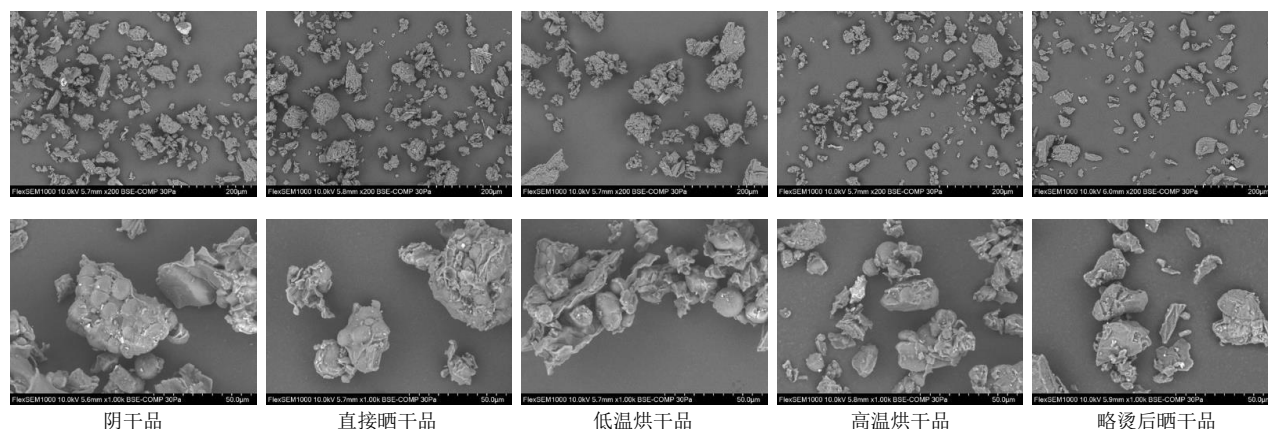


图 3 不同加工品的粉末显微特征

Fig. 3 Powder microscopic characteristics of different processed products

完整部分糊化的特征，而略烫后晒干品中几乎已不可见完整淀粉粒。

2.3 HS-SPME-GC-MS 分析

参考文献报道的方法^[5]，利用自动吸附-萃取-进样装置代替手动进样以减少误差。

2.3.1 自动进样条件 GC 循环时间 60 min；振荡器 Agitator 1；是否加热振荡器：是；加热时间 15 min；SPME Arrow 工具：SPME Arrow 1；搅拌：Heater Stirrer 1；搅拌速率 500 r/min；老化端口：SPME Arrow Cond 1；清洗站：无；提取时振荡：开启；振荡速率 500 r/min；样品瓶穿刺深度 40 mm；进样口穿刺深度 40 mm；进样口穿刺速度 100 mm/s；样品瓶穿刺速度 20 mm/s；提取温度 70 °C；样品解吸时间 2 min；纤维头老化站温度 200 °C；老化时间 5 min。

2.3.2 气相色谱条件 柱箱温度（初始值）40 °C；保持时间 3 min；后运行 60 °C；程序升温：以 5 °C/min 的速率升至 240 °C，保持 2 min；载气为高纯度氮

气；总体积流量 34 mL/min；隔垫吹扫体积流量 3 mL/min；进样方式为分流进样；分流比 30 : 1；分流体积流量 30 mL/min；色谱柱为 Agilent 19091S-433UI（30 m×250 µm×0.25 µm）柱。

2.3.3 质谱条件 离子源：EI；离子源温度 230 °C；扫描段：ALL；溶剂延迟 8 min；扫描质量范围 m/z 50~500。

2.3.4 进样分析 取过五号筛的样品粉末 0.500 g，精密称定，置于 10 mL 棕色顶空进样小瓶，按“2.3.1”“2.3.2”“2.3.3”项下条件分别设置自动进样、气相色谱、质谱条件后自动吸附-萃取-进样并检测，每个批次样品平行进样分析 3 次。

2.3.5 成分鉴定 不同加工品的总离子流图见图 4。利用 Agilent Mass Hunter Unknowns Analysis 软件对总离子流图进行解卷积处理以提高各峰的分离效果，保留各批次 3 份平行样品的共有峰，与 NIST 数据库匹配，根据匹配度、保留时间、质谱图以鉴定色谱峰的化学物质，扣除柱子流失、硅胶垫片、空

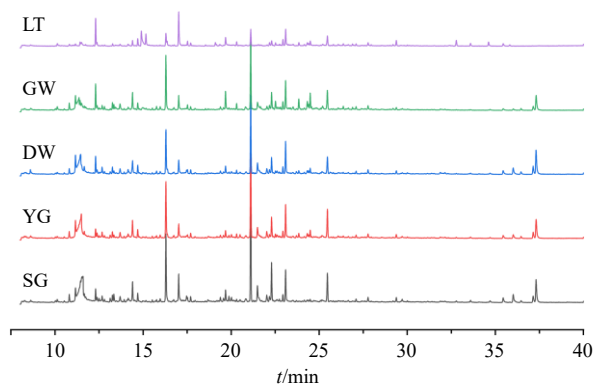


图 4 不同加工品的挥发性成分总离子流图

Fig. 4 Total ion chromatograms of volatile components of different processed products

瓶带来的成分,统计剩余成分的峰面积数据(表 2)。

成分鉴定结果显示,从阴干品、直接晒干品、低温烘干品、高温烘干品、略烫后晒干品 5 种加工品总共鉴定出 46 种挥发性成分,分别鉴定出 40、42、42、41、29 种成分,共有挥发性成分 16 种。

AromChemBase 数据库收集了超过 99 000 种挥发性化合物的名称、色谱柱保留指数等信息,并且约 2 000 种成分具有气味描述,常被应用于食品、香精香料、法医学、石化等领域中的气味识别和定性。据从事于太子参种植、加工和鉴定的相关人员的反馈,太子参药材和饮片气味特殊,为类似于农药、泥土、霉变、腥臭的“特异气味”^[6]。

另外,消费者与患者的评价也显示,直接以太子参粉末为原料的部分中成药,具有令人不适的土腥味和霉味,这类气味也常被误认为由产品变质引起。将太子参不同加工品挥发性成分的 CAS 号在该数据库中检索,然后以“土的、腥味、霉味、农药”作为关键词从结果中检索,结果(表 3)显示,有 31 种成分具有气味描述,其中庚醛(农药)、反式-2-庚烯醛(土的,农药)、1-辛烯-3-醇(土的)、2-正戊基呋喃(大豆腥味,土的)、3-辛烯-2-酮(土的)、2-乙酰基吡咯(霉味)、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪(土的,霉味)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(土的)、土臭素(土的,霉味)这 9 种成分可能为太子参“特异气味”的主要来源。

将不同批次样品的峰面积数据导入 Origin Pro2021 软件,利用 Z-score 标准分数对数据进行归一化处理,聚类方法选择平均,距离类型选择皮尔逊相关性,绘制聚类热图以呈现不同加工品挥发性成分整体特征的异同(图 5)。热图显示,5 类太子参加工品中,略烫后晒干品 LT1~LT6 单独聚为一

类,高温烘干品 GW1~GW4 单独聚为一类,低温烘干品 DW1~DW5 单独聚为一类,阴干品 YG1~YG3、直接晒干品 SG3 聚为一类,直接晒干品 SG1、SG3~SG5 聚为一类,结果说明略烫后晒干品、高温烘干品、低温烘干品之间的挥发性成分差异较大,而直接晒干品与阴干品较为相似。

2.3.6 略烫后晒干品与其他加工品的气味差异分析 为了弄清太子参略烫后晒干品与其他加工品气味差异的物质基础,利用 OPLS-DA 将该加工品与市场主流的阴干品、直接晒干品、低温烘干品、高温烘干品分别进行比较并进行置换检验,确认 4 组比较分析均未出现过拟合,将变量重要性投影(variable importance for projection, VIP)大于 1 的成分视为主要差异成分,结合表 2、3 探讨气味差异。得分散点图见图 6,置换检验图见图 7, VIP 图见图 8。

结果显示,略烫后晒干品与其他 4 种加工品的主要挥发性差异成分有 15 种,其中土臭素、2-正戊基呋喃、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、1-辛烯-3-醇、3-辛烯-2-酮为上面所检索出的“特异气味”成分。比较它们的峰面积响应平均值发现(图 9),略烫后晒干品相比于直接晒干品、阴干品、低温烘干品、高温烘干品,土臭素分别约为 0.48、0.55、0.42、0.51 倍,2-正戊基呋喃分别约为 0.11、0.12、0.10、0.12 倍,2-异丙基-3-甲氧基吡嗪分别约为 0.31、0.28、0.41、0.28 倍,1-辛烯-3-醇分别约为 0.24、0.23、0.27、0.20 倍,3-辛烯-2-酮分别约为 0.09、0.10、0.08、0.11 倍,总的来说,略烫后晒干品相较于其他 4 组加工品,这 5 种“特异气味”成分均由于沸水烫的短暂加工处理得到了较好地减轻。

除了“特异气味”成分,15 种主要差异成分中丙位己内酯、正戊基丁内酯、萘、麦芽酚、柠檬烯也具有气味特征。丙位己内酯、正戊基丁内酯这 2 种内酯类成分的气味与椰子类似,仅在略烫后晒干品中未被检测到。萘为芳香烃并且在低浓度下具有木质香气,略烫后晒干品中萘的含量,为其他加工品的 2.2~2.5 倍,推测可能是植物中的烃类成分由于主要集中于木质部而不容易挥散所致^[7]。麦芽酚具有焦糖和烘烤的香气,常作为增香剂添加到食物中^[8-9],该成分在阴干品、直接晒干品、低温烘干品中未被检测到,略烫后晒干品中该成分的含量约为高温烘干品的 4.1 倍,原因可能是药材在沸水短暂加工中发生美拉德反应^[10]。柠檬烯为单萜烯类成分,具有桔子、水果的香韵并且具有抗炎的药效^[11],

表 2 不同加工品的挥发性成分峰面积 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)
Table 2 Peak area of volatile components of different processed products ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

<i>t_R</i> / min	化合物	峰面积 (×10 ⁶)							
		YG1	YG2	YG3	SG1	SG2	SG3	SG4	SG5
8.27	庚醛	0.604±0.059	0.609±0.090	0.553±0.127	0.612±0.038	0.732±0.097	0.472±0.049	0.508±0.109	0.657±0.052
8.61	2-咪唑烷酮	2.316±0.161	2.326±0.149	2.722±0.133	2.349±0.112	3.738±0.254	1.932±0.251	2.190±0.267	2.277±0.110
10.02	反式-2-庚烯醛	0.843±0.123	0.935±0.055	0.699±0.313	1.065±0.075	1.464±0.007	0.768±0.012	0.988±0.016	1.203±0.065
10.12	苯甲醛	1.489±0.126	1.231±0.047	1.508±0.061	1.357±0.212	1.824±0.086	1.044±0.116	1.951±0.081	2.310±0.101
10.52	正庚醇	0.952±0.113	0.945±0.012	0.922±0.097	0.877±0.035	1.013±0.043	1.074±0.086	0.739±0.261	0.868±0.018
10.81	1-辛烯-3-醇	4.689±0.291	4.622±0.187	4.600±0.124	4.325±0.215	4.364±0.240	4.518±0.316	5.298±0.101	5.942±0.201
10.96	2-甲基-5-氨基-2 <i>H</i> -四氮唑	0.631±0.145	0.550±0.150	0.663±0.119	0.644±0.047	0.923±0.071	0.385±0.274	0.691±0.010	0.832±0.087
11.16	2-正戊基呋喃	12.309±1.115	12.183±0.147	12.379±0.234	10.364±0.464	13.149±0.512	11.102±0.800	8.770±0.202	10.141±0.142
11.43	3-呋喃甲基乙酸酯	—	—	—	—	—	—	—	—
11.44	己酸乙酯	—	—	—	2.325±0.096	2.803±0.546	1.840±1.652	2.983±0.330	2.784±0.254
11.66	2-乙基-2-己烯醛	1.129±0.105	0.897±0.172	1.097±0.047	0.959±0.071	1.218±0.031	1.257±0.126	1.204±0.076	1.294±0.078
12.30	柠檬烯	5.480±0.114	4.594±0.230	2.452±0.048	4.401±0.201	5.527±0.449	6.775±0.907	3.846±0.728	3.595±0.160
12.38	2-乙基己醇	—	—	—	—	—	—	—	—
12.39	5-乙基环戊烯-1-甲醛	1.114±0.287	0.932±0.167	1.142±0.076	0.856±0.052	1.117±0.046	0.795±0.071	0.794±0.136	1.030±0.035
12.50	4-乙基环己醇	0.488±0.104	0.531±0.058	0.546±0.045	0.590±0.114	0.673±0.038	0.471±0.049	0.913±0.059	0.900±0.057
12.67	3-辛烯-2-酮	3.056±0.203	3.045±0.044	3.222±0.124	2.634±0.165	3.206±0.262	2.766±0.202	2.694±0.106	3.217±0.294
12.81	苯乙醛	1.536±0.288	1.326±0.137	1.621±0.127	0.990±0.094	1.296±0.029	1.172±0.080	0.965±0.079	0.799±0.149
13.13	丙位己内酯	4.324±0.564	3.938±0.119	4.609±0.063	3.669±0.463	5.477±0.223	3.962±0.155	4.574±0.129	5.710±0.207
13.26	反式-2-辛烯醛	1.819±0.188	2.036±0.082	1.761±0.029	2.647±0.230	3.537±0.152	1.579±0.064	1.665±0.011	2.016±0.013
13.34	己酸酐	3.413±0.081	3.558±0.042	3.559±0.149	10.751±0.461	10.845±0.250	5.130±0.108	8.890±0.237	9.595±0.412
13.43	2-乙酰基吡咯	—	—	—	—	—	—	—	—
13.70	辛醇	1.328±0.090	1.387±0.121	1.391±0.012	1.161±0.381	1.392±0.095	1.516±0.063	1.321±0.035	1.468±0.050
13.92	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	1.480±0.114	1.294±0.081	1.326±0.117	1.288±0.098	1.412±0.024	1.030±0.220	2.248±0.063	2.044±0.223
14.40	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	10.415±1.014	10.777±0.118	10.368±0.478	10.372±0.244	13.097±0.783	9.600±0.508	12.919±0.526	12.491±0.260
14.69	壬醛	1.646±0.208	2.142±0.099	1.549±0.094	1.690±0.071	2.247±0.060	1.517±0.136	1.692±0.012	1.569±0.016
14.90	麦芽酚	—	—	—	—	—	—	—	—
15.76	3-壬烯-2-酮	0.894±0.074	0.892±0.068	0.445±0.038	0.560±0.098	0.690±0.118	0.825±0.066	0.832±0.089	0.911±0.115
15.97	5-乙基-6-甲基庚-3-烯-2-酮	1.073±0.079	0.877±0.147	0.852±0.055	0.918±0.054	0.848±0.070	1.055±0.034	1.224±0.038	1.233±0.093
17.02	萘	24.957±3.701	28.681±0.467	18.808±0.775	18.001±1.837	22.784±0.832	19.758±0.587	19.584±0.246	37.741±1.315
17.47	辛酸乙酯	0.857±0.112	0.756±0.029	0.747±0.036	2.309±0.048	2.507±0.019	0.846±0.125	2.768±0.016	2.437±0.037
17.52	十二烷	1.667±0.316	1.487±0.041	1.155±0.034	1.653±0.107	1.668±0.131	1.559±0.114	2.096±0.047	2.138±0.126
17.70	癸醛	0.760±0.003	1.006±0.020	0.701±0.036	0.650±0.008	1.008±0.101	0.624±0.028	0.837±0.048	0.808±0.033
19.68	反式,反式-2,4-己二烯当归酸酯	4.808±0.702	3.750±0.273	3.963±0.165	4.877±0.373	4.923±0.317	4.054±0.201	7.139±0.140	5.837±0.097
19.88	反式-2-丁基-2-庚烯醛	0.604±0.165	0.490±0.069	0.540±0.064	0.786±0.025	0.752±0.075	0.594±0.030	1.198±0.073	1.338±0.043
20.31	十三烷	1.654±0.336	1.769±0.013	1.513±0.069	1.921±0.123	1.392±0.056	1.689±0.088	1.263±0.230	1.090±0.042
21.49	1-甲氧基-4-甲基双环[2.2.2]辛烷	7.456±1.601	6.566±0.337	6.378±0.078	10.548±0.177	10.061±0.509	6.996±0.284	10.567±0.390	10.305±0.676
22.02	正戊基丁内酯	8.446±2.088	6.674±0.219	7.668±0.137	5.353±0.433	5.743±0.395	7.024±0.361	7.357±0.695	7.935±0.448
22.17	3-甲基十三烷	1.352±0.237	1.032±0.020	0.922±0.054	0.915±0.093	1.134±0.050	0.901±0.015	1.154±0.116	1.609±0.037
22.29	2-丁基-2-辛烯醛	4.090±0.736	3.052±0.088	3.633±0.092	3.545±0.201	3.632±0.202	3.445±0.171	6.841±0.484	7.308±0.242
22.52	β-人参烯	1.150±0.200	1.524±0.011	1.018±0.059	0.618±0.155	1.638±0.072	0.743±0.078	0.520±0.137	0.209±0.038
22.61	己酸己酯	1.035±0.047	0.888±0.083	0.791±0.244	—	0.446±0.066	1.227±0.080	1.114±0.049	0.806±0.193
22.94	十四烷	3.110±0.925	2.680±0.164	2.567±0.015	2.694±0.120	2.167±0.076	2.494±0.109	3.074±0.064	3.065±0.019
23.09	土臭素	28.202±4.308	20.786±0.783	24.866±0.363	15.841±0.402	17.784±0.689	23.402±1.133	25.702±1.576	24.916±0.447
27.09	3-甲基十五烷	0.827±0.180	0.700±0.047	0.599±0.007	0.603±0.032	0.796±0.090	0.611±0.037	0.756±0.063	0.719±0.082
27.77	十六烷	2.059±0.585	1.466±0.021	1.469±0.123	1.419±0.064	1.635±0.261	1.423±0.113	2.418±0.195	2.257±0.244
34.70	棕榈酸甲酯	—	—	—	0.947±0.209	0.558±0.058	0.567±0.201	1.239±0.092	0.744±0.072

表 2 (续)

<i>t_R</i> / min	化合物	峰面积 (×10 ⁶)							
		DW1	DW2	DW3	DW4	DW5	GW1	GW2	GW3
8.27	庚醛	—	0.494±0.117	0.488±0.088	0.391±0.165	0.574±0.043	0.448±0.058	0.397±0.137	—
8.61	2-咪唑烷酮	5.665±0.310	6.259±0.175	6.331±0.359	6.548±0.245	6.540±0.354	1.852±0.165	0.729±0.321	2.153±0.074
10.02	反式-2-庚烯醛	0.741±0.150	0.675±0.046	0.776±0.094	0.775±0.050	0.773±0.030	1.073±0.078	0.962±0.055	1.018±0.051
10.12	苯甲醛	1.334±0.228	1.311±0.184	1.404±0.320	1.687±0.126	1.774±0.076	2.736±0.331	2.513±0.440	2.901±0.210
10.52	正庚醇	0.668±0.002	0.845±0.035	0.880±0.021	0.923±0.090	0.860±0.052	1.044±0.058	0.946±0.040	0.894±0.046
10.81	1-辛烯-3-醇	3.770±0.186	3.787±0.069	3.810±0.145	4.779±0.298	5.164±0.035	5.766±0.153	5.590±0.229	5.527±0.200
10.96	2-甲基-5-氨基-2 <i>H</i> -四氮唑	0.546±0.027	0.574±0.015	—	—	0.529±0.007	—	0.326±0.223	—
11.16	2-正戊基呋喃	12.993±0.268	14.286±0.322	13.755±0.340	13.095±0.866	13.803±0.193	12.122±0.089	10.824±0.241	10.726±0.797
11.43	3-呋喃甲基乙酸酯	—	—	—	—	—	6.823±0.143	7.375±0.814	6.570±0.487
11.44	己酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—	—
11.66	2-乙基-2-己烯醛	1.475±0.047	1.620±0.084	1.447±0.024	1.912±0.218	2.093±0.135	0.836±0.062	0.663±0.112	0.617±0.119
12.30	柠檬烯	3.615±0.399	4.159±0.855	5.347±1.107	2.627±0.380	4.484±0.360	14.923±0.768	12.173±0.878	8.583±2.059
12.38	2-乙基己醇	0.973±0.063	1.018±0.287	1.099±0.038	1.257±0.093	1.339±0.029	1.122±0.105	1.374±0.027	1.278±0.087
12.39	5-乙基环戊烯-1-甲醛	—	—	—	—	—	—	—	—
12.50	4-乙基环己醇	—	0.311±0.011	0.255±0.096	0.300±0.058	0.372±0.001	0.596±0.129	0.557±0.030	0.592±0.023
12.67	3-辛烯-2-酮	3.196±0.226	3.573±0.134	3.587±0.087	3.878±0.257	4.180±0.063	2.650±0.043	2.246±0.064	2.396±0.204
12.81	苯乙醛	1.895±0.055	1.493±0.848	2.071±0.177	2.153±0.116	1.825±0.124	2.235±0.162	2.488±0.058	2.539±0.032
13.13	丙位己内酯	3.480±0.194	3.666±0.100	3.711±0.401	3.405±0.230	3.217±0.274	1.987±0.062	2.076±0.132	2.383±0.055
13.26	反式-2-辛烯醛	1.907±0.043	1.677±0.102	2.003±0.053	1.840±0.101	1.856±0.165	2.015±0.055	1.921±0.024	2.162±0.104
13.34	己酸酐	4.034±0.208	3.457±0.245	3.805±0.195	3.584±0.204	3.964±0.187	6.728±0.283	6.576±0.315	6.545±0.468
13.43	2-乙酰基吡咯	—	—	—	1.153±0.186	1.095±0.328	2.494±0.527	3.734±0.936	2.567±0.502
13.70	辛醇	1.094±0.102	1.205±0.054	1.030±0.095	1.318±0.057	1.436±0.071	1.830±0.301	1.645±0.163	1.315±0.053
13.92	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	1.509±0.028	1.421±0.303	1.710±0.066	2.122±0.055	2.427±0.109	0.919±0.022	1.007±0.144	1.070±0.047
14.40	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	6.989±0.158	6.824±0.578	7.747±0.066	8.539±0.389	9.460±0.181	11.871±0.025	11.378±0.342	11.362±0.332
14.69	壬醛	1.387±0.031	1.521±0.043	1.497±0.104	1.241±0.063	1.251±0.037	1.382±0.047	1.306±0.047	1.375±0.103
14.90	麦芽酚	—	—	—	—	—	0.737±0.258	6.264±0.097	3.196±1.710
15.76	3-壬烯-2-酮	1.001±0.067	1.033±0.062	1.035±0.010	1.337±0.231	1.297±0.094	1.689±0.080	1.133±0.100	1.375±0.047
15.97	5-乙基-6-甲基庚-3-烯-2-酮	0.867±0.039	0.801±0.062	0.844±0.036	1.058±0.067	1.060±0.073	1.280±0.028	1.291±0.064	1.154±0.077
17.02	萘	18.376±1.265	19.328±0.647	19.095±0.603	25.528±1.025	24.721±0.829	18.475±0.704	21.365±0.593	20.611±0.115
17.47	辛酸乙酯	1.558±0.032	1.522±0.022	1.630±0.062	1.922±0.055	1.810±0.066	—	0.533±0.011	0.467±0.072
17.52	十二烷	1.590±0.026	1.673±0.152	1.732±0.085	1.674±0.241	1.771±0.135	2.715±0.230	2.718±0.099	2.153±0.160
17.70	癸醛	0.603±0.071	0.583±0.021	0.598±0.046	0.553±0.054	0.519±0.019	0.478±0.078	0.496±0.068	0.512±0.012
19.68	反式,反式-2,4-己二烯当归酸酯	4.789±0.264	5.099±0.153	5.056±0.234	6.518±0.636	6.641±0.189	13.400±0.462	16.518±0.544	13.722±0.807
19.88	反式-2-丁基-2-庚烯醛	0.480±0.004	0.269±0.041	0.370±0.033	0.542±0.070	0.567±0.043	0.431±0.183	0.456±0.099	0.368±0.013
20.31	十三烷	1.428±0.088	1.425±0.024	1.377±0.155	1.068±0.041	1.253±0.112	2.737±0.027	4.033±0.062	2.814±0.106
21.49	1-甲氧基-4-甲基双环[2.2.2]辛烷	7.022±0.213	6.700±0.401	6.683±0.088	7.632±1.321	6.977±0.436	4.936±0.126	4.743±0.356	4.743±0.341
22.02	正戊基丁内酯	5.765±0.285	5.631±0.610	5.605±0.243	6.852±0.881	5.895±0.415	3.001±0.149	2.650±0.246	2.977±0.276
22.17	3-甲基十三烷	1.130±0.056	1.113±0.048	1.195±0.087	1.386±0.096	1.400±0.097	1.369±0.135	1.207±0.059	1.230±0.063
22.29	2-丁基-2-辛烯醛	2.931±0.041	2.606±0.117	2.797±0.055	4.738±0.551	4.251±0.142	3.227±0.071	3.150±0.147	2.866±0.020
22.52	β-人参烯	0.933±0.035	0.939±0.146	1.050±0.202	0.313±0.047	0.371±0.042	0.949±0.011	1.615±0.114	2.477±0.121
22.61	己酸己酯	0.875±0.069	0.999±0.117	0.944±0.084	1.231±0.168	1.107±0.055	—	—	—
22.94	十四烷	2.809±0.077	2.540±0.132	2.310±0.029	2.443±0.177	2.389±0.054	3.344±0.065	3.167±0.046	3.180±0.099
23.09	土臭素	23.244±0.894	22.563±1.303	23.304±0.165	37.108±4.278	35.133±0.691	19.507±0.247	22.800±1.153	21.279±0.493
27.09	3-甲基十五烷	0.416±0.258	0.714±0.033	0.693±0.034	0.598±0.122	0.630±0.022	0.816±0.067	0.699±0.037	0.733±0.086
27.77	十六烷	1.495±0.217	1.530±0.248	1.484±0.193	1.120±0.079	1.175±0.040	1.497±0.197	1.829±0.189	1.509±0.141
34.70	棕榈酸甲酯	0.636±0.102	0.564±0.098	0.629±0.122	1.418±0.334	1.268±0.218	—	—	—

表 2 (续)

t_R / min	化合物	峰面积 ($\times 10^6$)						
		GW4	LT1	LT2	LT3	LT4	LT5	LT6
8.27	庚醛	0.342±0.141	—	—	—	—	—	—
8.61	2-咪唑烷酮	1.886±0.220	1.143±0.644	1.172±0.235	0.497±0.239	0.496±0.086	—	—
10.02	反式-2-庚烯醛	0.827±0.026	—	—	—	—	—	—
10.12	苯甲醛	3.020±0.235	2.596±0.264	2.038±0.182	2.211±0.444	2.018±0.041	2.690±0.233	2.751±0.186
10.52	正庚醇	0.931±0.071	—	—	—	—	—	—
10.81	1-辛烯-3-醇	6.300±0.083	1.178±0.085	1.098±0.019	1.175±0.101	0.922±0.082	1.448±0.147	0.993±0.357
10.96	2-甲基-5-氨基-2H-四氮唑	—	—	—	—	—	—	—
11.16	2-正戊基呋喃	10.911±0.126	1.456±0.184	1.382±0.086	1.233±0.025	1.142±0.074	1.426±0.108	1.542±0.103
11.43	3-呋喃甲基乙酸酯	10.382±0.292	4.024±0.321	3.555±0.080	3.768±0.098	3.587±0.093	4.340±0.331	4.762±0.717
11.44	己酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—
11.66	2-乙基-2-己烯醛	0.782±0.075	—	—	—	—	—	—
12.30	柠檬烯	4.976±0.679	10.175±1.317	9.593±1.110	9.265±3.454	12.268±1.861	13.185±0.695	2.452±3.263
12.38	2-乙基己醇	1.608±0.144	2.033±0.181	1.831±0.143	1.591±0.009	1.639±0.044	1.593±0.163	2.056±0.200
12.39	5-乙基环戊烯-1-甲醛	—	—	—	—	—	—	—
12.50	4-乙基环己醇	0.585±0.085	—	—	—	—	—	—
12.67	3-辛烯-2-酮	2.691±0.250	0.387±0.037	0.416±0.054	0.376±0.031	—	0.505±0.026	—
12.81	苯乙醛	2.488±0.100	1.003±0.305	0.867±0.237	0.869±0.092	0.854±0.086	0.982±0.065	0.809±0.239
13.13	丙位己内酯	1.945±0.196	—	—	—	—	—	—
13.26	反式-2-辛烯醛	1.700±0.108	0.528±0.090	0.557±0.171	0.562±0.297	0.739±0.091	0.847±0.084	0.269±0.062
13.34	己酸酐	6.191±0.393	—	—	—	—	—	—
13.43	2-乙酰基吡咯	4.401±0.301	—	—	1.192±0.122	—	1.515±0.264	—
13.70	辛醇	1.729±0.416	0.795±0.339	1.068±0.077	0.804±0.075	0.759±0.040	0.862±0.486	0.976±0.238
13.92	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	1.398±0.038	—	—	0.217±0.023	—	0.298±0.073	0.231±0.073
14.40	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	12.500±0.121	2.954±0.153	3.041±0.093	3.261±0.196	3.073±0.115	3.574±0.178	3.777±0.419
14.69	壬醛	1.186±0.062	1.357±0.124	1.486±0.089	1.392±0.099	1.156±0.073	1.576±0.079	0.993±0.290
14.90	麦芽酚	16.810±2.466	25.935±1.805	31.944±2.692	32.240±2.975	29.165±8.381	17.097±3.441	25.555±13.855
15.76	3-壬烯-2-酮	1.354±0.104	—	—	—	—	—	—
15.97	5-乙基-6-甲基庚-3-烯-2-酮	1.441±0.030	—	—	—	—	0.299±0.024	—
17.02	萘	29.452±0.810	51.411±3.495	54.361±0.664	48.383±0.942	48.596±0.316	49.360±0.452	60.940±2.422
17.47	辛酸乙酯	—	—	—	—	—	—	—
17.52	十二烷	2.649±0.041	2.628±0.224	2.566±0.115	2.070±0.276	2.176±0.129	2.802±0.145	3.346±1.048
17.70	癸醛	0.478±0.048	0.537±0.046	0.572±0.047	0.512±0.037	0.405±0.053	0.478±0.022	0.533±0.165
19.68	反式,反式-2,4-己二烯当归酸酯	20.970±0.651	5.882±0.340	5.809±0.480	6.226±0.096	5.685±0.315	6.140±0.187	6.520±0.900
19.88	反式-2-丁基-2-庚烯醛	0.671±0.011	—	—	—	—	—	—
20.31	十三烷	1.850±0.087	1.815±0.178	—	1.786±0.179	2.550±0.055	3.089±0.091	0.898±0.603
21.49	1-甲氧基-4-甲基双环[2.2.2]辛烷	4.007±0.377	—	—	—	—	—	—
22.02	正戊基丁内酯	2.343±0.097	—	—	—	—	—	—
22.17	3-甲基十三烷	1.231±0.154	1.233±0.048	1.205±0.063	1.077±0.017	0.927±0.087	1.191±0.090	1.740±0.324
22.29	2-丁基-2-辛烯醛	4.934±0.045	0.372±0.071	0.373±0.037	0.769±0.067	0.494±0.053	1.106±0.067	0.421±0.273
22.52	β -人参烯	—	0.212±0.070	0.298±0.046	0.690±0.035	1.193±0.065	1.953±0.048	—
22.61	己酸己酯	—	—	—	—	—	—	—
22.94	十四烷	2.821±0.019	2.767±0.134	2.793±0.076	2.393±0.047	2.502±0.131	3.051±0.105	2.567±0.231
23.09	土臭素	29.976±1.090	9.956±0.684	10.352±0.176	11.436±0.311	11.478±0.356	13.681±0.597	14.022±1.386
27.09	3-甲基十五烷	0.535±0.058	0.557±0.071	0.637±0.046	0.491±0.012	0.499±0.006	0.713±0.041	0.520±0.093
27.77	十六烷	1.662±0.044	1.650±0.188	1.261±0.100	1.313±0.086	1.216±0.088	1.505±0.056	1.192±0.189
34.70	棕榈酸甲酯	—	—	—	—	—	—	—

“—”表示未检测出。

“—” means that the components have not been detected.

表 3 AromChemBase 数据库检索出的气味成分
Table 3 Odor components retrieved from AromChemBase database

化合物	CAS	数据库给出的感官描述	识别阈值/(μg·kg ⁻¹)
庚醛	111-71-7	桔子、油腻的、鱼干、新鲜、水果、新割的青草、重的、油腻的、臭氧、农药、辛辣、腻子、腐臭、烟熏味、溶剂	—
反式-2-庚烯醛	18829-55-5	杏仁、土的、油腻的、新鲜、水果、草、新割青草的、蘑菇、洋葱、农药、塑料、辛辣的、肥皂、含硫的、牛油、蔬菜、醋	—
苯甲醛	100-52-7	杏仁、苦味、苦杏仁、焦糖、樱桃、水果、油、尖锐的、强烈的、甜的、木头味	1 900.000
1-辛烯-3-醇	3391-86-4	胡萝卜、脏的、积满灰尘的、土的、油腻的、水果、真菌、大蒜、草、新割青草的、草本植物的、蘑菇、油腻、香水、橡胶、辣、甜的	30.000
2-正戊基呋喃	3777-69-3	大豆腥味、黄油、土的、水果、新割青草、青豆、金属、辛辣、甜的、蔬菜	—
己酸乙酯	123-66-0	茴香、苹果、香蕉、浆果、水果、果味、菠萝、新割青草、草莓、甜、未熟的、蜡烛、酒焦糖	270.000
2-乙基-2-己烯醛	645-62-5	尖锐的	—
柠檬烯	5989-27-5	桔子、水果、薄荷味、橙、皮味的	—
2-乙基己醇	104-76-7	桔子、花的、植物的、新鲜、淡、油腻的、新割青草的、玫瑰、甜的、不愉快	—
3-辛烯-2-酮	1669-44-9	压碎的臭虫、土的、油腻的、新割青草的、干草、蘑菇、坚果、辣、甜的、未熟的	250.000
苯乙醛	122-78-1	可可、花的、植物的、草、新割青草、山楂、蜂蜜、风信子、玫瑰、甜的	30.000
丙位己内酯	695-06-7	椰子、香豆素、甜的、烟草、蚕豆	—
反式-2-辛烯醛	2548-87-0	牛蒡、烧焦的、油腻的、水果、新割青草的、蘑菇、坚果的、酸的、甜的、牛油、蜡烛味	—
2-乙酰基吡咯	1072-83-9	茴香、面包、焦糖、樱桃、草本植物的、甘草、霉味、坚果的、甜的、核桃	—
辛醇	111-87-5	醛基、面包(烤)、烧过的火柴、化学、油腻的、花的、植物的、新鲜、新割青草的、草本植物的、金属、蘑菇、橙、玫瑰、含硫的、蜡烛味	28 000.000
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	13360-65-1	烧焦的、可可、土的、霉味、坚果的、土豆、辛辣的、烤	—
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	25773-40-4	大豆腥味、甜椒、干燥、土的、草、新割青草的、豌豆	0.013
麦芽酚	118-71-8	烘烤的、烤熟的、焦糖	20 000.000
壬醛	124-19-6	醛基、氯气、桔子、油腻的、花的、植物的、新鲜、水果、气态的、肉汁、新割青草的、薰衣草、甜瓜、橙、橘皮、鸢尾草、皮味的、略刺鼻、玫瑰、甜的、牛油、蜡烛	130.000
3-壬烯-2-酮	14309-57-0	水果	—
萘	91-20-3	芳香的、芳烃味、樟脑、独特的、干燥、腻、药的、樟脑的、油腻的、辛辣的、焦油	—
辛酸乙酯	106-32-1	茴香、苹果、烘焙果味、油腻的、发酵的、酿造的、花的、植物的、新鲜、水果、新割青草的、茂密的、薄荷脑的、肥皂、甜的、蜡烛味、葡萄酒	—
十二烷	112-40-3	烷烃、杂醇	—
癸醛	112-31-2	醛基、烧焦的、桔子、油腻的、花的、植物的、新割青草的、草本植物的、柠檬、橙、橘皮、肥皂、炖菜、甜的、牛油、蜡烛味	130.000
十三烷	629-50-5	烷烃、桔子、水果、杂醇、烃	—
正戊基丁内酯	104-61-0	椰子、奶油的、水果、油腻的、桃子、强烈的、甜的、蜡烛味、木头味	30.000
己酸己酯	6378-65-0	苹果、新鲜、水果、新割青草的、桃子、西梅味、蔬菜	—
十四烷	629-59-4	烃类、杂醇、草本(轻度)、甜的	—
土臭素	19700-21-1	甜菜、土的、新鲜、霉味	0.047
十六烷	544-76-3	水果、杂醇、甜的、无味的、烷烃	—
棕榈酸甲酯	112-39-0	模糊的、头晕的、油腻的、鸢尾草、甜的、蜡烛	—

对于该成分，略烫后晒干品与高温烘干品相比没有明显的差异，但分别为阴干品、直接晒干品、低温烘干品的 2.3、2.0、2.3 倍。

综合以上分析，略烫后晒干品较其他市场主流加工品，土臭素、2-正戊基呋喃、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、1-辛烯-3-醇、3-辛烯-2-酮这 5 种“特异气味”成分得到了较好地祛除或降低，丙位己内酯、正戊基丁内酯这 2 种内酯类成分未被检测到，萘、柠檬烯、麦芽酚这些具有芳香特性的挥发性成分得到了提升或保留。

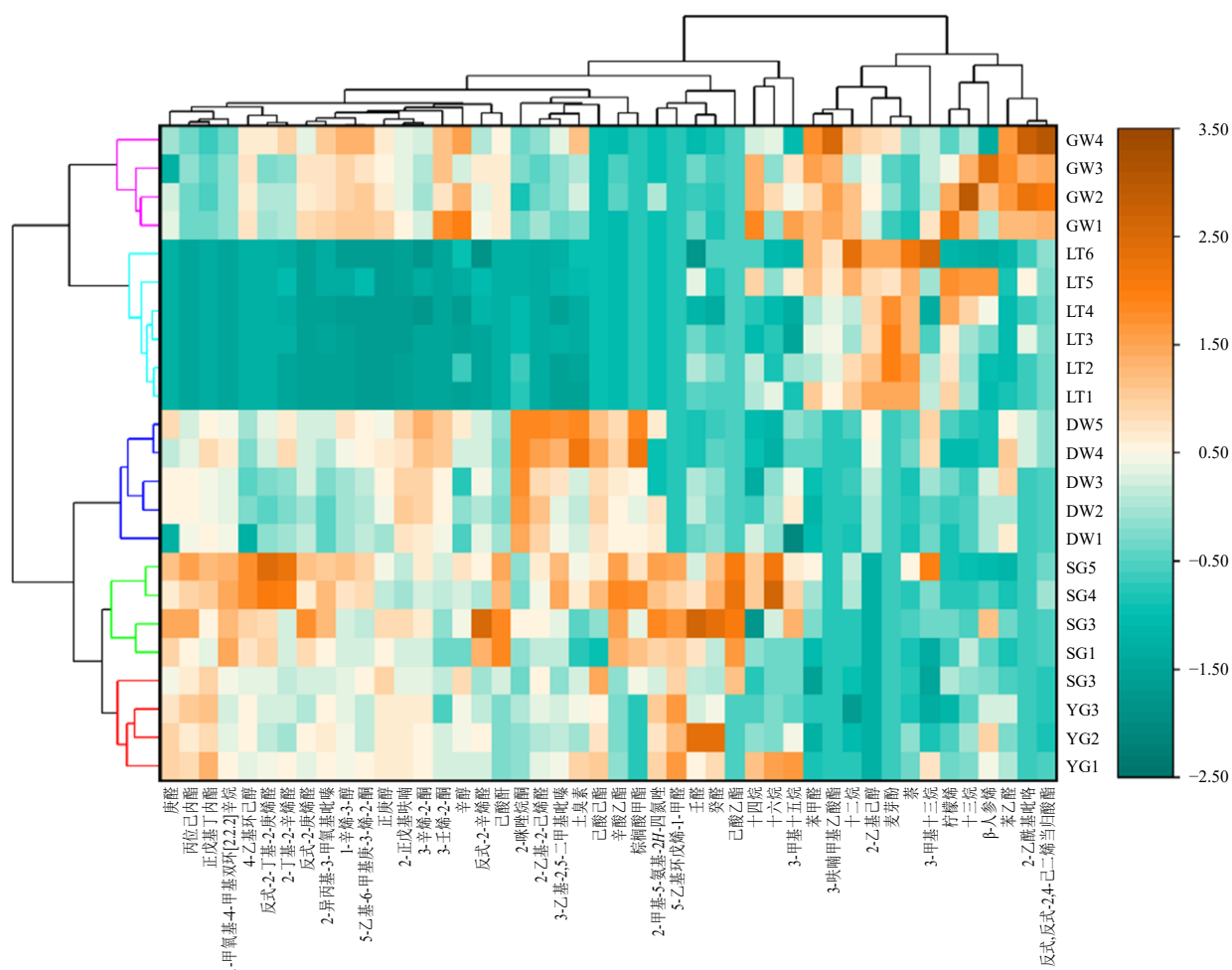


图 5 不同加工品的气味成分聚类分析热图

Fig. 5 Cluster heatmap analysis of odor components in different processed products

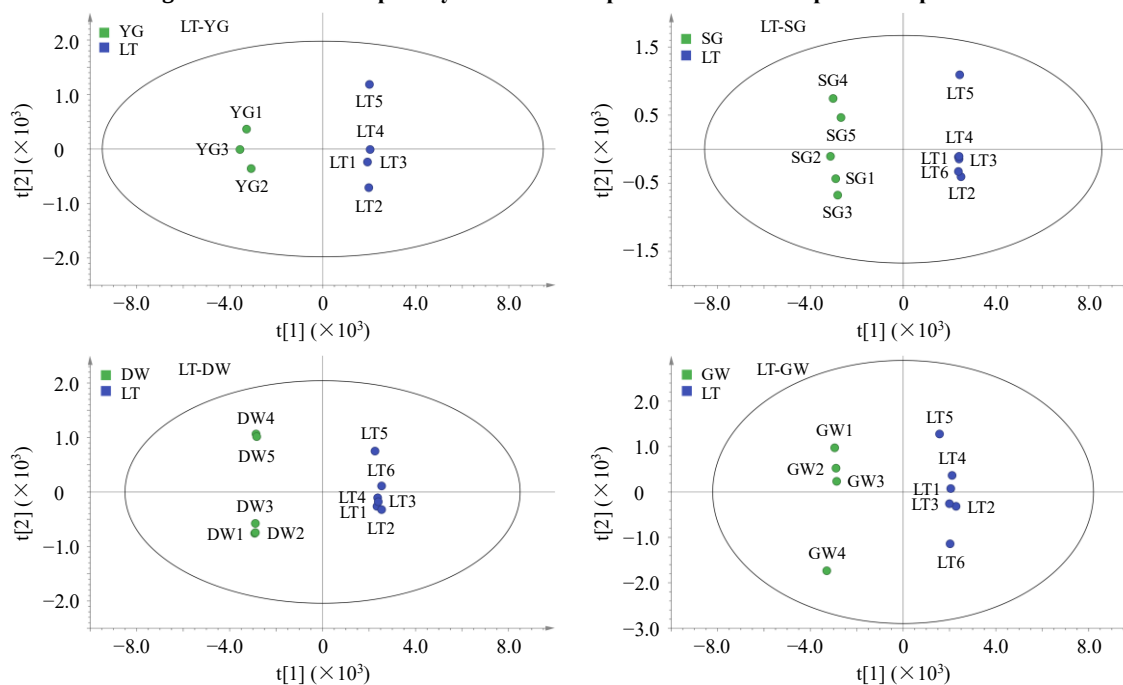


图 6 略烫后晒干品与其他加工品的 OPLS-DA 得分散点图

Fig. 6 Score scatter diagram of OPLS-DA of sun-dried products after slight scalding and other processed products

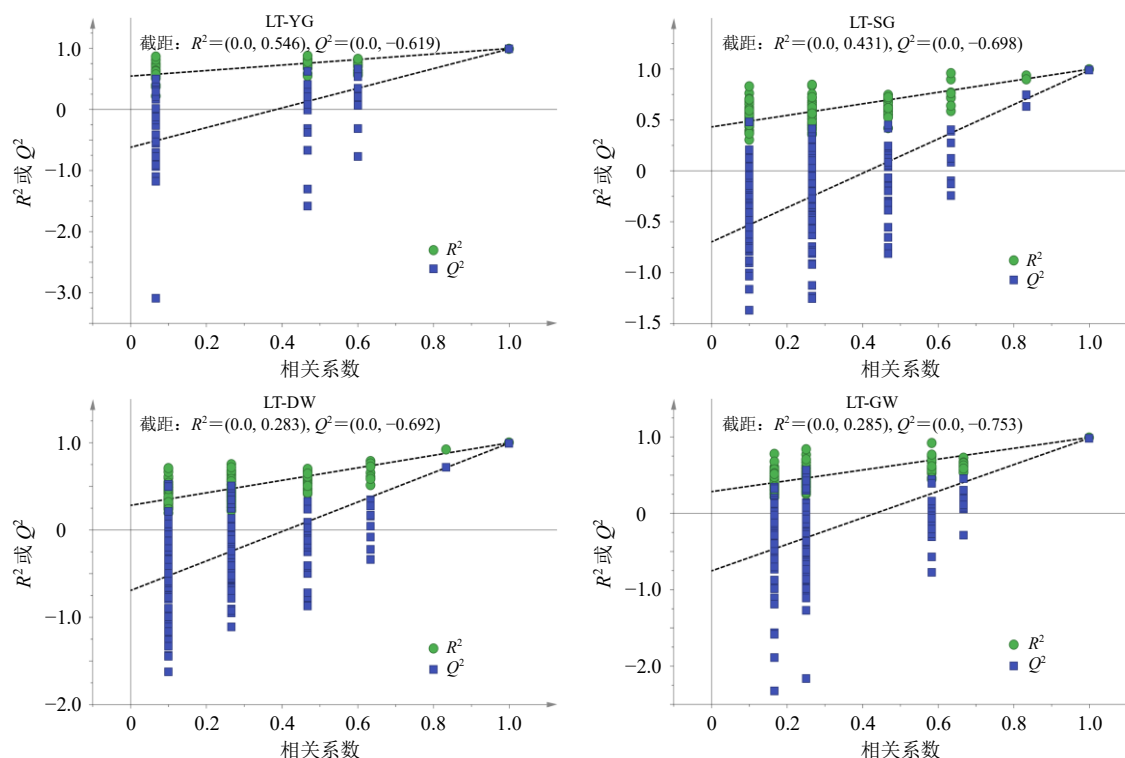


图 7 略烫后晒干品与其他加工品的置换检验图

Fig. 7 Permutation test diagram of sun-dried products after slight scalding and other processed products

2.4 Heracles NEO 超快速气相电子鼻分析

2.4.1 自动进样条件 孵化器 10 min; 孵化温度 50 °C; 开始搅拌 2 s; 停止搅拌 30 s; 清洗时间 90 s; 注射器温度 55 °C; 填充速度 500 $\mu\text{L/s}$ 。

2.4.2 检测条件 色谱柱为 MXT-1701 中极性色谱柱和 MXT-5 弱极性色谱柱; 进样量 3 000 μL ; 注射体积流量 125 $\mu\text{L/s}$; 进样口温度 200 °C; 进样口压力 10 kPa; 捕集阱捕集温度 40 °C; 柱温初始温度 50 °C; 程序升温: 以 1 °C/s 的速率升温至 80 °C, 再以 3 °C/s 的速率升温至 250 °C, 保持 21 s; 采集时间 110 s; 数据采集周期 0.01 s。

2.4.3 进样分析 取过五号筛的样品粉末 0.500 g, 精密称定, 置于顶空进样瓶中, 按“2.4.1”“2.4.2”项下条件分别设置自动进样、检测条件后分析, 每个批次样品平行分析 3 次。

2.4.4 主成分分析 (principal component analysis, PCA) 输出弱极性柱与中极性柱的 Heracles NEO 超快速气相色谱图 (图 10), 利用 Alpha Soft 7.2.8 软件自动对齐色谱峰, 筛选出判别能力大于 0.850 的特征峰, 总共得到 15 组可用于比较分析的色谱峰, 将峰面积数据分别视作不同传感器的响应值, 进行归一化处理, 对 23 批次样品进行 PCA。结果 (图 11) 显示, PCA1 与 PCA2 之和大于 80%, 直接

晒干品、阴干品、低温烘干品 3 组加工品的距离较近, 略烫后晒干品单独位于一个象限并且与其余 4 组加工品的距离均较远, 这与本课题组产地调研所得出的“略烫后晒干品与其他加工品的气味具有明显差异”的结论契合。

2.4.5 软独立建模分析 为了能够凭借气味差异实现略烫加工品的快速鉴别以服务于生产实践, 采用 Alpha Soft 7.2.8 软件自带的软独立建模分析工具对 23 批次太子参不同加工品进行分析, 将略烫后晒干品作为参照物, 初步建立一种用于快速识别这类加工品的模型 (图 12)。结果显示, 略烫后晒干品与其他 4 组加工品能够完全分开, 直接晒干品、阴干品、低温烘干品、高温烘干品均落在参照区间外, 交叉验证得分接近 100, 表明该模型有效, 即通过 Heracles NEO 超快速气相电子鼻能够实现这类加工品与其余市场主流加工品的快速区分。

3 讨论

查阅文献发现, 虽然不少学者对红外干燥、变温烘干、微波干燥等多种太子参加工方式进行了研究^[12-14], 但从课题组对太子参主产地 (福建、贵州、河北) 的实际调查结果来看, 目前太子参主产区常见的加工方式仍然以直接晒干、直接烘干、阴干为主, 晒干为经济、直接、普遍、传统的加工方式,

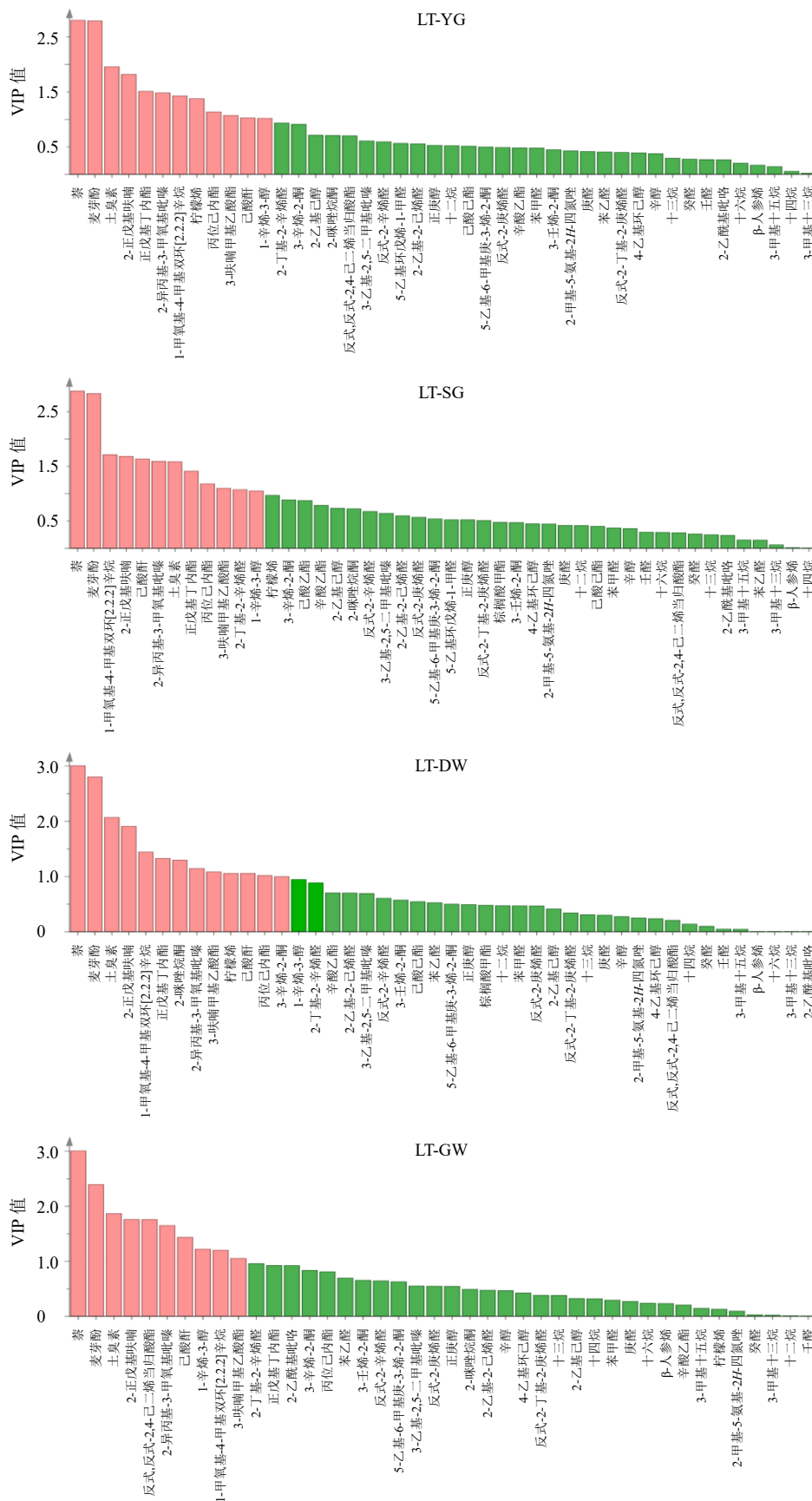


图 8 略烫后晒干品与其他加工品的 VIP 图

Fig. 8 VIP diagram of sun-dried products after slight scalding and other processed products

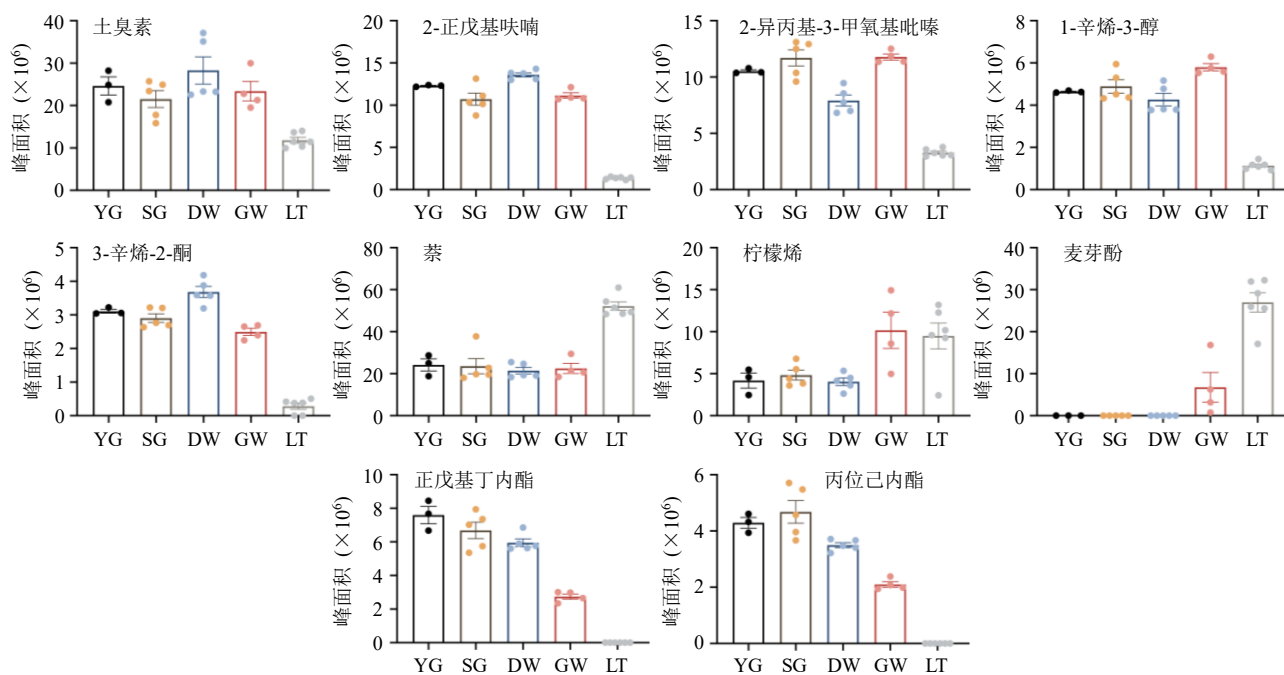


图 9 略烫后晒干品与其他加工品的挥发性成分主要差异

Fig. 9 Main differences of volatile components between sun-dried products after slight scalding and other processed product

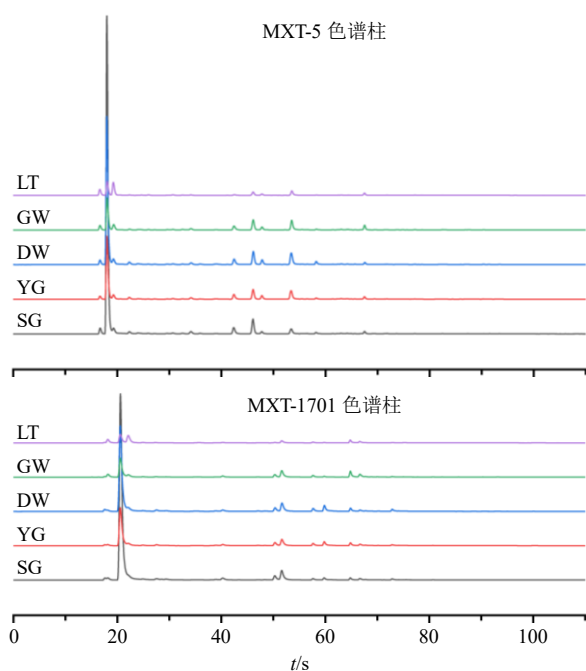


图 10 不同加工品的 Heracles NEO 超快速气相色谱图

Fig. 10 Heracles NEO ultra-fast gas chromatograms of different processed products

在阴雨天气，大型种植户和药材公司多会采用不同温度烘干的加工方式，而小型种植户多会置于室内直接阴干，而略烫后晒干品由于设备、工艺、成本等因素影响，大多由某些药材公司进行生产，因此本研究对象确定为阴干品、直接晒干品、低温（50℃）烘干品、高温（90℃）烘干品、略烫后晒

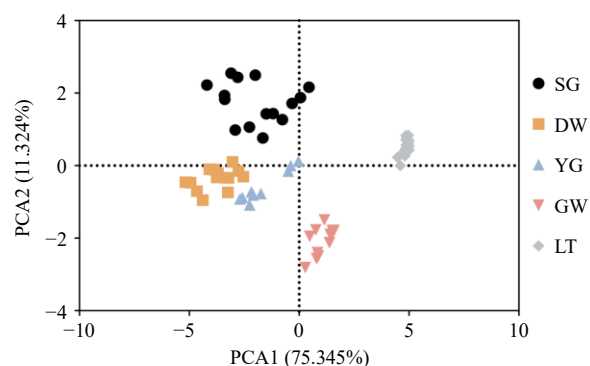


图 11 不同加工品的 Heracles NEO 超快速气相电子鼻响应的 PCA 结果

Fig. 11 PCA results of Heracles NEO ultra-fast gas phase electronic nose response of different processed products

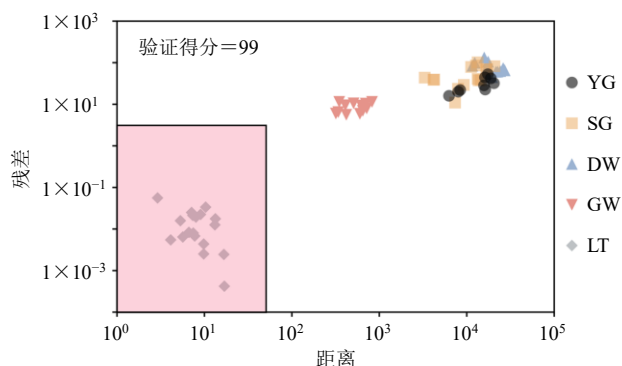


图 12 以略烫后晒干品为参照物的软独立建模分析结果

Fig. 12 Results of soft independent modeling analysis with sun-dried products after slight scalding as reference

干品。在应用 Heracles NEO 超快速气相电子鼻分析不同加工品的气味之前,对取样量(0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 g)、孵化温度(45、50、60、65 °C)、粉末粒度(过三、四、五、六号筛)这 3 个参数进行了单因素考察。考察结果显示,随着取样量和孵化温度的升高,峰数变多和峰面积变大的同时,主峰的前沿和拖尾也会变得严重,为了防止柱子超载和保证结果准确,最终将取样量确定为 0.5 g,孵化温度确定为 50 °C。另外,减小粉末粒度得到的色谱峰会增加且重复性更好,但是粒度过小的粉末在搅拌进样瓶时有污染进样口和堵塞色谱柱的风险,因此将样品确定为过五号筛粉末的同时,相应地减少了搅拌时间。

本实验对比了太子参不同加工品的性状,经沸水略烫后晒干的太子参药材的断面及粉末特征与其他加工品均有较大差异,可以为该加工品的鉴别提供参考。基于 HS-SPME-GC-MS 鉴定并比较了不同加工品的挥发性成分差异,阴干品与直接晒干品较为相似,而略烫后晒干品、高温烘干品、低温烘干品这 3 组加工品差异较大。与其他市场主流加工品相比,经略烫加工处理后晒干的药材气味得到了较好的改善,其物质基础体现在:以土臭素、2-正戊基呋喃、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、1-辛烯-3-醇、3-辛烯-2-酮为代表的“特异气味”得到了减轻,丙位己内酯、正戊基丁内酯未被检测到,而以萘、麦芽酚、柠檬烯为代表的芳香类成分得到提升或保留,这为太子参饮片以及采用太子参饮片粉末直接制剂的相关产品矫臭技术的开发提供了依据。另外,略烫后晒干品与其他市场主流加工品之间的气味差异能够通过 Heracles NEO 超快速电子鼻分析来体现而被快速识别区分,这为批量化生产提供了一种较为可靠的太子参加工品迅速鉴别的技术手段。

实验发现,略烫后晒干品较其他加工品虽然气味得到了改善,但是药材的内在质量是否发生变化还需要进一步评价。另外,挥发性成分尤其是“特异气味”成分是否具有潜在的药理或毒理活性还需要深入讨论,例如有研究显示,1-辛烯-3-醇对大脑神经细胞有一定的损伤^[15]。本实验对略烫加工品与其他加工品气味差异的物质基础进行了探讨,但挥发性成分在加工处理过程中发生变化的内在原理以及植物生长过程中的代谢机制还需要深入研究^[16]。根据软独立建模分析结果,略烫后晒干处理的太子参药材与其他加工品的差异明显,但不足之处在于

本实验研究的样本量较少,后续需要收集不同种源、不同产地、不同规格、不同加工工艺的大量太子参样本做支撑,以验证该模型的准确性^[17-19]。本实验仅关注了药材的气味差异,除了气味,不同加工品的味道、颜色、粉体流动性、可压缩性、吸湿性等也可能存在差异从而影响产品的性状与质量^[20-22],后续均需进一步研究。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 69.
- [2] 曾丽,陈赛红,甘思言,等. 太子参参须皂苷对 RAW 264.7 细胞体外免疫调节作用研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(10): 1657-1665.
- [3] Sun H W, Shi K Q, Qi K, et al. *Pseudostellaria heterophylla* extract polysaccharide H-1-2 suppresses pancreatic cancer by inhibiting hypoxia-induced AG2 [J]. *Mol Ther Oncolytics*, 2020, 17: 61-69.
- [4] Liu Y Y, Kan Y J, Huang Y T, et al. Physicochemical characteristics and antidiabetic properties of the polysaccharides from *Pseudostellaria heterophylla* [J]. *Molecules*, 2022, 27(12): 3719.
- [5] Huang T H, Sun Y, Guo Y Y, et al. Application of HS-SPME-GC-MS combined with electronic nose technology in the odor recognition of *Pseudostellariae Radix* [J]. *Nat Prod Res*, 2023, 37(14):2457-2460.
- [6] 黄特辉,张志杰,郭媛媛,等. 基于电子鼻技术的太子参产地及产地加工方法鉴别 [J]. 中国药理学杂志, 2020, 55(10): 811-816.
- [7] 陈云霞,薛晓明,史洪飞,等. 4 种樟属木材 GC-MS 化学辅助鉴别研究 [J]. 江苏农业科学, 2020, 48(8): 202-207.
- [8] 何海彤,周铭林,王邱. 高效液相色谱法检测液态奶中 6 种增香剂 [J]. 中国乳品工业, 2023,51(4): 46-51.
- [9] 李昌松,黄星宇. 德阳市卤肉制品中麦芽酚和乙基麦芽酚的使用调查 [J]. 食品工业, 2024, 45(5): 328-331.
- [10] 尹瑞旸,刘霞,郭立芸,等. 美拉德反应对啤酒风味的影响研究进展 [J]. 中国酿造, 2023, 42(12): 1-8.
- [11] 邹娅,尹善美,周子钰,等. 柠檬烯治疗胆囊炎的药效研究 [J]. 华西药学杂志, 2023, 38(2): 161-164.
- [12] 徐荣,江维克,周涛,等. 不同加工干燥方法对太子参药材品质的影响 [J]. 中药材, 2018, 41(12): 2802-2806.
- [13] 吴增光,冯果,刘文,等. 不同产地加工方法对太子参质量的影响 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43(33): 168-170.
- [14] 罗文敏,张家春,刘燕,等. 多指标综合评价法优选黔产太子参最佳初加工方法 [J]. 中药材, 2018, 41(6): 1335-1342.
- [15] 任丽圆,胡秋辉,刘建辉,等. 1-辛烯-3-醇对 HT22 细胞

- 的神经毒性 [J]. 食品科学, 2022, 43(13): 109-117.
- [16] 李晓宇, 周维成, 韦慧, 等. 微囊藻对柔细束丝藻生长及土臭素合成与释放的影响 [J]. 水生生物学报, 2023, 47(7): 1052-1059.
- [17] 朱广飞, 王静, 钱怡洁, 等. 基于 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对广藿香饮片的快速鉴别及气味指纹图谱研究 [J]. 中草药, 2022, 53(5): 1320-1327.
- [18] 余亦婷, 赵乙萌, 袁曦, 等. Heracles Neo 超快速气相电子鼻对不同产地、生长年限及采收期黄芩药材品质评价研究 [J]. 中草药, 2022, 53(5): 1328-1337.
- [19] 周伟明, 郑海, 莫小路, 等. HS-SPME-GC-MS 指纹图谱和 ATR-FTIR 结合化学计量学的化橘红鉴别研究 [J]. 中药材, 2023, 46(4): 934-939.
- [20] 邓碧莲, 吴璐, 李婷, 等. 基于逐步回归分析法的玉竹多糖吸湿因素探索及其防潮中间体片剂的研制 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(17): 212-221.
- [21] 焦昆鹏, 马丽苹, 罗磊, 等. 挤压膨化对山药全粉理化性质、加工特性和淀粉体外消化性的影响 [J]. 食品科技, 2022, 47(1): 159-165.
- [22] 朱兴龙, 陈晓妍, 周永峰, 等. 不同加工方法及干燥温度对白芷饮片品质的影响 [J]. 中草药, 2023, 54(8): 2427-2436.

[责任编辑 郑礼胜]