

基于 HS-SPME-GC-MS 与感官评价的太子参特异性气味物质基础研究

冯佳敏¹, 李师瑶², 游润秋², 包晓明³, 陈心铭¹, 黄浩洲⁴, 郑川^{5,6*}, 张定堃^{1,6*}

1. 成都中医药大学药学院 西南特色中药资源国家重点实验室, 四川 成都 611137
2. 成都中医药大学药学院 2023 级中药学基地班, 四川 成都 611137
3. 岛津企业管理(中国)有限公司, 四川 成都 610023
4. 成都中医药大学中医药创新研究院/交叉学科研究院, 四川 成都 610093
5. 成都中医药大学附属医院 代谢性疾病中医药调控四川省重点实验室, 四川 成都 610072
6. 成都中医药大学天府中医药创新港 四川省经典名方二次创新开发工程研究中心, 四川 彭州 611930

摘要: 目的 通过挥发性成分分析结合志愿者感官评价, 探究构成太子参 *Pseudostellaria heterophylla* 特异性气味物质基础。方法 采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术 (headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 对 10 批太子参药材挥发性成分进行检测分析, 通过气味活度值 (odor activity value, OAV) 和化合物气味描述初步确定太子参特异性气味的物质基础。将特异性气味成分的 OAV 值与志愿者感官评价进行 Spearman 相关性分析, 以明确太子参特异性气味的物质基础。结果 研究表明, 太子参药材具有土霉味、酸味、脂肪味等特殊气味, 其中 OAV > 100 的关键物质包括己酸、2-乙基-3,5-甲基吡嗪、(E)-2-壬醛、1-辛烯-3-酮、(E,E)-2,4-壬二烯醛、2,3-丁二酮。Spearman 双变量相关性分析结果表明, 土霉味与 2-乙基-3,5-甲基吡嗪、1-辛烯-3-醇、(E)-2-壬醛呈显著正相关; 酸味与辛酸、己酸、正戊酸呈显著正相关; 脂肪味与 (E,E)-2,4-壬二烯醛、壬醛、(E)-2-十一烯醛、(E)-2-辛烯醛呈显著正相关。结论 不仅识别了太子参气味的主要贡献成分, 还明确了不同气味特征与化学成分之间的对应关系, 为太子参矫味相关研究提供了重要的数据支撑。

关键词: 太子参; HS-SPME-GC-MS; Spearman 相关性; 土霉味; 酸味; 脂肪味

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)15-5596-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.15.025

Study on specific odor substance basis of *Pseudostellariae Radix* based on HS-SPME-GC-MS and sensory evaluation

FENG Jiamin¹, LI Shiyao², YOU Runqiu², BAO Xiaoming³, CHEN Xinming¹, HUANG Haozhou⁴, ZHENG Chuan^{5,6}, ZHANG Dingkun^{1,6}

1. State Key Laboratory of Southwestern Chinese Medicine Resources, School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China
2. 2023-level Base Class of Traditional Chinese Pharmacy, School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China
3. Shimadzu (China) Co., Ltd., Chengdu 610023, China
4. Institute of Chinese Medicine Innovation/Institute of Interdisciplinary Research, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610093, China
5. TCM Regulating Metabolic Diseases Key Laboratory of Sichuan Province, Hospital of Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610072, China
6. Sichuan Provincial Engineering Research Center of Innovative Re-development of Famous Classical Formulas, Tianfu TCM Innovation Harbour, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Pengzhou 611930, China

收稿日期: 2025-01-02

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (82474090)

作者简介: 冯佳敏, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制与制剂。E-mail: 2608757042@qq.com

*通信作者: 郑川, 教授, 硕士生导师, 从事中药理论与应用研究。E-mail: zhengchuan@cducm.edu.cn

张定堃, 教授, 博士生导师, 从事中药新制剂与新技术研究。E-mail: zhangdingkun@cducm.edu.cn

Abstract: Objective To explore the basis of specific odors of Taizishen (*Pseudostellariae Radix*) by analyzing volatile components and sensory evaluation of volunteers. **Methods** The volatile components in 10 batches of *Pseudostellariae Radix* were detected and analyzed using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The odor activity value (OAV) and odor description were used to preliminarily identify the material basis of the specific odor of *Pseudostellariae Radix*. Spearman correlation analysis was performed between the OAV values of the specific odor components and the sensory evaluation results from volunteers to further determine the material basis of the specific odor of *Pseudostellariae Radix*. **Results** The study demonstrated that *Pseudostellariae Radix* possesses distinct odors, including earthy mildew, sourness, and a fatty taste. Key substances with OAV > 100 were identified as hexanoic acid, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, (*E*)-2-nonenal, 1-octen-3-one, (*E,E*)-2,4-nonadienal, and 2,3-butanedione. Spearman bivariate correlation analysis revealed that the earthy mildew smell was positively correlated with 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, 1-Octen-3-ol, and (*E*)-2-nonenal. The sour taste showed a positive correlation with octanoic acid, hexanoic acid, and pentanoic acid. The fatty taste was positively correlated with (*E,E*)-2,4-nonadienal, nonanal, (*E*)-2-undecenoic acid, and (*E*)-2-octenal. **Conclusion** This research not only identified the major components responsible for the odor of *Pseudostellariae Radix*, but also clarified the corresponding relationship between different odor characteristics and chemical components. These findings provide crucial data support for studies on taste correction of *Pseudostellariae Radix*.

Key words: *Pseudostellariae Radix*; HS-SPME-GC-MS; spearman correlation; earthy mold odor; sourness; fatty taste

太子参为石竹科多年生草本植物孩儿参 *Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax ex Pax et Hoffm. 的干燥块根^[1]。其性平，味甘微苦，归心、脾、肺经，具有益气健脾、生津润肺、滋阴养血等功效。太子参富含多种生物活性成分，包括挥发油、多糖、环肽、生物碱、酚类化合物，以及氨基酸、脂肪酸、油脂、磷脂和微量元素等。现代药理研究表明，太子参具有心肌保护、免疫调节、抗氧化、调血脂、肠道保护等药理作用^[2]。除药用价值，太子参也是药食同源品种，广泛用于茶饮和药膳中。

太子参在市场上主要以人工栽培品为主。贵州作为太子参的核心产区，不仅在产量上位居全国首位，在品质和生态适宜性方面具有代表性^[3]。课题组通过市场调研发现太子参具有浓烈土霉味及复合异味（酸味、脂肪味等），常被误判为霉变或农残，严重制约其临床应用与患者接受度。

目前太子参气味研究多聚焦于挥发性成分鉴定，如采用 HS-GC-MS 技术识别出甲硫醇、二甲基硫及呋喃类物质为气味潜在来源^[4]；另有研究通过电子鼻结合 HS-SPME-GC-MS 推断 1-辛烯-3-醇、土臭素等成分与特异气味相关^[5]。然而，上述研究方法存在一定的局限性：其一，依赖仪器分析而忽视人体感官评价，使化学成分与气味特征之间缺乏关联，难以反映消费者真实感受；其二，聚焦单一气味属性（如土霉味），未解析酸味、脂肪味等多维气味，无法全面阐释气味的复杂性；其三，缺乏基于气味活度值的关键标志物评估，难以区分主效物质与背景干扰。

本研究拟整合志愿者感官评价、HS-SPME-GC-MS 技术及 OAV 值等多种评价方法明确太子参不良气味（土霉味、酸味、脂肪味等）对应的物质基础，为改善太子参气味特征，提高患者接受度提供科学依据。

1 材料与仪器

1.1 样品

样品信息见表 1。S1~S4 购自成都荷花池药材市场、S5~S10 采购自药房，所收集的太子参经成都中医药大学药学院许润春教授鉴定为石竹科植物孩儿参 *P. heterophylla* (Miq.) Pax ex Pax et Hoffm. 的干燥块根。

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

编号	采集地点	批号	产地
S1	成都荷花池市场	2023092301	贵州
S2	成都荷花池市场	2023092302	贵州
S3	成都荷花池市场	2023092303	贵州
S4	成都荷花池市场	2023092304	贵州
S5	成都市祺隆中药饮片有限公司	210801-03	贵州
S6	成都市百心康健大药房有限公司	221002	贵州
S7	四川秦巴本草药业有限公司	221001	贵州
S8	四川金方生物医药科技有限公司	220301	贵州
S9	成都市天晟中药材饮片有限责任公司	A230704	贵州
S10	四川省简阳市药业有限公司	22120101	贵州

1.2 试剂

内标为 4-溴氟苯（批号 310239）、1,2-二氯苯-d4（批号 314514）和 苊-d10（批号 304594）购自美国 o2si 公司。

1.3 仪器

SFE230-50-06型超临界CO₂萃取装置(海安华达石油仪器有限公司); TQ8050型三重四极杆气质联用仪(日本岛津公司); PAL加热磁力搅拌模块和PAL SPME Arrow固相微萃取进样器(思特斯分析仪器有限公司, 瑞士, 序列号: ARR15-DVB/C-WR-120/20CT, CTC); XPE26型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。志愿者伦理证明批件经成都中医药大学附属医院医学伦理委员会批准, 伦理批件号2024KL-090。

2 方法

2.1 感官评价

2.1.1 样品制备 取S1~S10号样品适量, 粉碎, 收集通过2号筛而不能通过4号筛的粉末, 即得。

2.1.2 志愿者评价 在评估太子参气味属性和强度之前, 小组成员接受了系统的培训, 并反复嗅探和讨论样品, 以确保小组成员对用于这些气味的描述的理解一致。酸味、脂肪味、土霉味最终被确定为太子参的特征描述。为保证团队成员精准识别与描述各类气味, 选定柠檬酸、土臭素、2,4-癸二烯醛醇-水溶液分别作为“酸味”“土霉味”“脂肪味”的参考化合物。制备不同浓度的上述化合物溶液, 开展气味强度排名测试, 以此检验各成员对气味强度的识别能力。经过培训和筛选后, 选择身体健康、无鼻炎、嗅觉正常、无不良嗜好的12名志愿者组成评定小组进行感官评价。在评定前4h志愿者不得抽烟饮酒, 不得食用具有强烈气味的食物, 不得使用带有气味的化妆品、香水等。本次气味评定采用10分制, 其中0~2分: 无土霉味; 2~4分: 轻微土霉味; 4~6分: 土霉味明显; 6~8分: 土霉味严重; 8~10分: 土霉味极重。称取2g样品装于3号样品袋(100mm×70mm)内, 密封2h, 由志愿者对太子参粉末气味进行评定描述, 每个样品评定结束后休息10min, 以减少残余气味的影响。待志愿者嗅觉完全恢复后, 再进行下一份样品评定^[6]。

2.2 HS-SPME-GC-MS分析

2.2.1 气相色谱条件 毛细管色谱柱采用SH-Polar Wax(60mm×0.25mm×0.25μm), 进样口温度为250℃, 进样方式为分流进样, 分流比5:1, 载气采用高纯度氦气(质量分数≥99.999%), 控制方式为恒线速度模式, 线速度为25.50cm/s, 吹扫流量设定为3.0mL/min, 色谱柱温度采用程序升温, 初始温度

为40℃, 保持5min, 以3℃/min的速度升温至250℃, 保持15min; 色谱柱平衡时间为3.0min。

2.2.2 质谱条件 离子化方式采用电子轰击电离(electron ionization, EI), 能量设定为70eV, 离子源温度保持在200℃, 质谱传输接口温度设定为250℃, 氦气作为碰撞气体。质谱采集模式采用全扫描模式, 扫描质量数范围为*m/z* 35~500。检测器电压相对于调谐结果+0.10kV, 溶剂延迟时间为1min。

2.2.3 顶空-固相微萃取条件 精密称取太子参药材粉末0.20g置于20mL惰性顶空瓶内; 加入内标准物质4-溴氟苯、1,2-二氯苯-d₄和萘-d₁₀(10μg/mL, 甲醇为溶剂)各10μL。装有样品的顶空瓶在50℃平衡5min后移至萃取装置中, SPME arrow固相萃取头通过聚四氟乙烯顶空隔垫插入顶空瓶内, 不接触样品, 在50℃下萃取吸附15min, 自动进样器抽出萃取头后迅速插入GC-MS/MS进样口, 于250℃解吸2min。固相萃取头为DVB/CWR/PDMS3种材料复合, 膜厚120μm, 长度为20mm, 固相萃取头在进样前和进样后, 于250℃条件下各老化3min^[7]。

2.3 挥发性成分的定性和定量

通过将气味成分的保留时间和保留指数与NIST23质谱库和标准烷烃(C₇~C₃₀)进行比较来识别挥发性成分^[7]。

采用内标法定量分析太子参中挥发性成分, 通过计算3个内标的相对响应因子(relative response factor, RRF)确定RRF值为1。采用岛津TQ8050再分析软件内置的Smart香气数据库中的504条复合标准曲线进行定量比较。

根据公式(1)和(2)计算挥发性成分的定量^[8], 根据(3)计算OAV值。

$$RRF = \frac{C_0 \times A_i}{C_i \times A_0} \quad (1)$$

$$C_i = \frac{C_0 \times V_0 \times A_i}{RRF \times A_0 \times m} \quad (2)$$

RRF为相对响应因子, C_i 表示未知挥发性组分质量分数(μg/kg), C_0 表示内标质量浓度, V_0 为内标注入量(μL), A_i 表示未知挥发性成分的峰面积, A_0 表示内标峰面积, m 表示样品的称定质量

$$OAV = \frac{C_i}{OT_i} \quad (3)$$

C_i 表示香气化合物的质量分数; OT_i 是香气成分的气味阈值

2.4 数据处理

使用 Origin 2024、CNSknowall (<https://www.cnsknowall.com/#/HomePage>)和 ChiPlot(<https://www.chiplot.online/>),对实验数据进行处理、分析以及图形绘制。

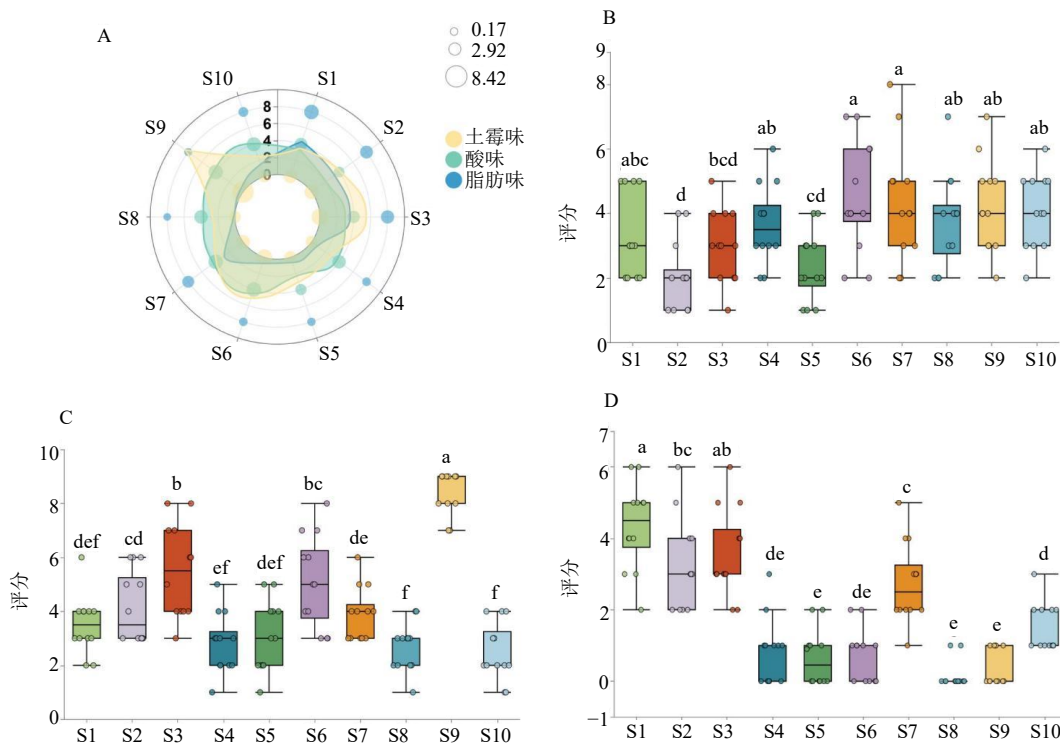
3 结果与分析

3.1 太子参气味的感官评价结果

志愿者对太子参样品 S1~S10 进行感官描述和评定。结果表明,土霉味、酸味和脂肪味是构成太子参独特气味特征的关键因素。具体而言,土霉味评分范围较广,为 2.50~8.42。其中,样品 S9 的土霉味的感官评分 (8.42±0.79) 显著高于其他样

品,而 S10 的评分最低 (2.50±1.09)。酸味的评分相对较集中,样品 S6 的评分 (4.50±1.73) 最高,而样品 S2 的评分 (2.08±1.08) 最低。脂肪味的评分普遍较低,S1 最高 (4.33±1.23),S8 最低 (0.17±0.39)。在酸味和脂肪味方面,10 批样品间未表现出明显的显著性差异,但样品 S6 的酸味和样品 S1 的脂肪味较为显著,见图 1。

通过志愿感官评价结果可知,10 批太子参的整体气味构成基本一致,但个别批次气味特征较为突出。感官评价主要基于样品中的挥发性化合物,能够对气味进行描述和初步鉴别。然而,具体气味来源于哪些化合物,仍需进一步明确。



A-10 批太子参土霉味、酸味、脂肪味志愿者气味评价; B~D-为太子参酸味、土霉味、脂肪味气味评价,不同字母表示差异显著性, $P < 0.05$ 。
A-odor evaluation of 10 batches of *Pseudostellariae Radix* volunteers with soil musty, sour and fatty taste; B—D-there are the significant difference charts for odor evaluation of sour, soil musty, and fatty flavors of *Pseudostellariae Radix*. Different letters indicate significant differences, $P < 0.05$.

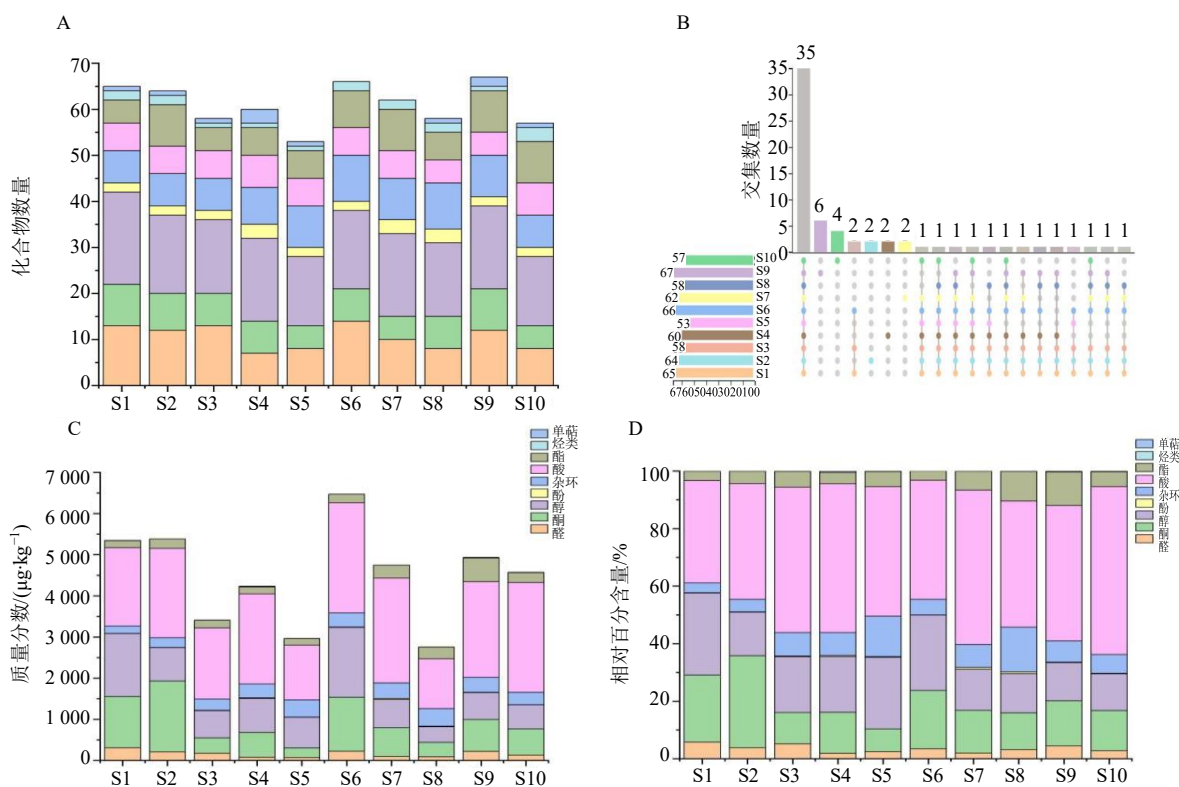
图 1 太子参感官评价

Fig. 1 Sensory evaluation of *Pseudostellariae Radix*

3.2 太子参气味的 HS-SPME-GC-MS 分析结果

3.2.1 太子参挥发性有机物特征 在 10 批太子参样品中,共检测出 99 种挥发性成分,其中醇、醛和酯类化合物是最主要的成分类别。具体而言,在 99 种成分中,有 30 种醇类 (30.30%)、17 种醛类 (17.17%)、13 种酯类 (13.13%)、11 种酮类 (11.11%)、10 种杂环类 (10.10%)、7 种酸类 (7.07%)、4 种酚

类 (4.04%)、4 种烃类 (4.04%) 以及 3 种单萜类 (3.03%)。其中,样品 S9 化合物种类最多,共检测出 67 种,而样品 S5 成分种类最少 (图 2-A、B)。在所有太子参样品中共检测出 35 种共有挥发性成分,其中 7 种醇类、7 种杂环类、5 种酸类、5 种醛类、5 种酮类、4 种酯类、1 种酚类和 1 种烃类。太子参气味含量最高的前 10 种成分包括己酸、3-羟基-



A-挥发性有机物数量; B-各种挥发性有机物 Up Set 图; C-挥发性有机物的浓度; D-各种挥发性有机物的相对百分含量。
A-quantity of volatile organic compounds; B-up set map of various volatile organic compounds; C-concentration of volatile organic compounds; D-relative percentage of volatile organic compounds.

图 2 采用 HS-SPME-GC-MS 对 10 批太子参中挥发性化合物进行鉴定

Fig. 2 HS-SPME-GC-MS was used to identify volatile compounds in 10 batches of *Pseudostellariae Radix*

2-丁酮、正己醇、3-甲基-2-(5H)-咪喃酮、 γ -内酯、2-乙酰基吡咯、2,3-丁二醇异构体-2、正戊酸、正己醛、辛酸。

对 10 批太子参的挥发性成分进行了分析 (图 2-C), 样品 S6 挥发性有机物含量最高, 而样品 S8 的含量最低, 这表明样品 S6 可能具有比样品 S8 更强的气味特性。挥发性有机物总量为 $2\ 755.21\sim 6\ 470.84\ \mu\text{g}/\text{kg}$, 其中酸类成分含量最高, 占总挥发性有机物的 $35.57\%\sim 58.35\%$ 。其气味通常被描述为腐臭味、酸味、汗臭味等难闻气味。其中, 己酸、正戊酸含量较高。醇类作为太子参中第 2 大的气味成分, 主要由脂肪的氧化分解或糖基物质的还原产生^[9], 占挥发性有机物的 $12.74\%\sim 8.52\%$ 。在所有醇类中, 只有正己醇、1-辛烯-3-醇、辛醇、(E)-2-辛烯-1-醇、苯甲醇、苯乙醇存在于所有太子参样品中, 其中正己醇含量最高 ($136.62\sim 429.98\ \mu\text{g}/\text{kg}$)。1-辛烯-3-醇是花生四烯酸的降解产物, 具有强烈的蘑菇味, 可能对太子参的土霉味有重要修饰作用^[10]。此外,

烃类和单萜类化合物含量最低, 其中 β -蒎烯含量最低, 仅存在于样品 S2。

各样品中挥发物的相对含量也有所不同, 见图 2-D, 表明各样品中挥发性有机物的丰度也存在差异。太子参样品中酸类相对含量最高, 有 5 种共有成分, 样品 S10 酸类相对含量最高。在所有太子参样品中至少有 15 种醇类, 样品 S1 的相对含量和数量最高, 而样品 S10 最少。与其他样品相比, 样品 S2 酮类相对含量最高, 为 32.01% 。样品 S9 酯类相对含量最高, 为 11.71% 。醛类、酚类、杂环、单萜类、烃类的相对含量均低于上述化合物。样品 S8 中杂环类物质的相对含量为 15.51% , 在所有样品中排名第一。同样, 与其他样品相比, 样品 S7 中酚类的含量最高。此外, 样品 S2、S6、S7 未检测出单萜类化合物。这些结果的差异可能与每个样品感知到的不同香气密切相关。

3.2.2 关键挥发性物质评价 “嗅味阈值”是指人类嗅觉能够感知到物质的最低浓度或稀释倍数。在

一定条件下,嗅觉阈值越低,浓度越高,意味着气味越容易被感知,对整体气味贡献越显著。本研究采用气味活度值(odor activity value, OAV)来分析各种化合物对太子参气味的总体贡献^[11]。OAV是一种衡量化合物气味强度的指标,它通过比较化合物在样品中的实际浓度与其嗅味阈值来计算得出。研究发现,太子参样品中共鉴定出34种OAV>1的成分,见表2。这些化合物大部分具有土霉味、蘑菇味、酸味、腐败味、脂肪味、油味等,表明这些物质对太子参的整体气味有重要贡献。在这些化合

物中,OAV>100的化合物有6种,包括己酸、2-乙基-3,5-甲基吡嗪、(E)-2-壬醛、1-辛烯-3-酮、(E,E)-2,4-壬二烯醛、2,3-丁二酮,它们被认为是太子参的关键气味成分。其中己酸(OAV 798.23~1 698.77)在大多数太子参样品中OAV>1 000,是太子参的关键气味成分之一,其主要表现为汗味和酸味等。吡嗪类化合物不仅来源于所熟知的美拉德反应,还可由蛋白质、氨基酸加热分解以及微生物代谢等途径产生^[12]。这些吡嗪类化合物多呈焦香味、泥土味和坚果味,主要由芽孢杆菌类微生物发酵代谢合成。

表2 太子参挥发性化合物OAV值

Table 2 OAV of volatile compounds of *Pseudostellariae Radix*

编号	化合物	气味	气味阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	OAV值									
				S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	己酸	汗酸味	1.42	1 282.76	1 450.89	1 157.98	1 406.62	872.71	1 698.77	1 661.48	798.23	1 534.65	1 652.74
2	2-乙基-3,5-甲基吡嗪	土味	0.01	780.35	884.46	780.59	738.83	715.15	1 153.31	775.41	500.32	2 484.20	806.57
3	(E)-2-壬醛	黄瓜, 青草味	0.01	1 232.68	837.30	1 159.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1 663.67	0.00
4	1-辛烯-3-酮	蘑菇味	0.01	693.84	235.11	416.04	288.58	0.00	447.24	0.00	389.50	383.37	0.00
5	(E,E)-2,4-壬二烯醛	脂肪, 青草味	0.03	619.82	375.19	276.28	157.83	113.96	442.30	170.68	0.00	163.31	169.76
6	2,3-丁二酮	黄油	0.05	583.21	645.59	100.12	153.07	41.23	296.49	117.30	54.29	196.29	117.21
7	壬醛	脂肪, 柑橘, 青草味	0.49	70.07	65.01	84.91	41.94	52.17	88.67	61.70	28.95	39.61	53.46
8	丁香酚	丁香	0.08	26.03	36.79	51.79	0.00	0.00	38.33	277.47	74.68	0.00	0.00
9	丙位壬内酯	椰子, 桃子味	0.65	41.37	49.74	45.75	51.44	44.33	55.59	49.27	38.15	62.08	51.05
10	1-辛烯-3-醇	蘑菇味	0.47	49.10	41.07	48.63	29.40	24.89	48.73	25.54	23.76	105.57	31.76
11	正戊酸	汗酸味	1.75	28.50	31.32	27.32	28.98	18.48	36.88	38.86	12.61	31.37	36.77
12	(E)-2-辛烯醛	青草, 坚果, 脂肪味	0.48	90.07	43.53	22.73	12.40	12.45	38.65	15.28	7.45	16.25	25.32
13	辛酸	汗, 奶酪味	2.25	4.11	7.45	6.17	10.72	9.43	22.70	28.66	18.98	22.15	26.74
14	苯乙醛	山楂, 蜂蜜, 甜味	0.10	64.08	0.00	29.10	0.00	0.00	27.51	0.00	0.00	0.00	0.00
15	3-羟基-2-丁酮	黄油、奶油味	65.85	17.78	24.99	5.15	8.73	3.29	19.12	10.36	5.14	10.90	9.26
16	丁酸	腐臭, 奶酪, 甜味	4.07	2.87	6.10	1.24	5.24	6.86	31.47	10.59	0.73	8.17	10.40
17	β -紫罗酮	紫罗兰, 花	0.01	83.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	十一醛	油, 辛辣, 甜味	0.07	0.00	21.02	25.48	0.00	0.00	33.55	0.00	0.00	2.11	0.00
19	(E)-3-辛烯-2-酮	坚果味	1.19	10.87	8.16	7.72	4.84	2.30	7.95	3.62	4.17	9.24	4.57
20	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	丁香, 咖喱味	0.42	0.00	0.00	0.00	6.98	6.97	0.00	8.15	17.73	9.77	5.36
21	2-正戊基呋喃	青草, 黄油味	3.08	9.63	3.83	3.46	1.28	0.66	3.36	1.36	2.55	8.22	1.57
22	辛醇	金属味	3.78	5.05	2.79	3.60	2.18	1.57	3.43	2.21	1.57	4.65	2.29
23	异戊醇	烧焦味	1.55	2.09	2.01	2.07	0.00	0.00	2.85	2.26	3.15	7.60	0.00
24	正己醛	草, 脂肪味	51.44	1.46	3.39	2.42	0.67	0.48	3.51	1.18	2.21	3.48	1.82
25	2-己烯醛	苹果, 草味	0.71	4.27	4.94	0.00	0.00	0.00	3.10	1.12	3.00	3.54	0.00
26	异丁酸	腐臭, 黄油, 奶酪味	3.31	2.10	2.14	2.87	0.78	3.20	3.24	2.61	0.00	0.00	2.93
27	γ -己内酯	香豆素、甜味	73.59	1.90	2.04	2.01	1.64	1.02	2.05	1.72	0.82	2.10	1.92
28	2,3,5-三甲基吡嗪	土豆味	13.38	1.37	1.49	1.34	1.47	1.49	2.00	1.50	1.27	2.91	1.41
29	(E)-2-癸烯醛	脂肪味	0.39	5.14	2.84	2.56	0.00	1.02	3.40	0.00	0.00	0.00	0.00
30	2-乙基-5-甲基吡嗪	水果, 甜味	3.30	0.85	1.09	1.05	0.90	0.96	1.53	1.11	1.13	2.85	0.91
31	正己醇	树脂, 花, 青草味	162.23	0.87	1.34	1.01	0.86	0.84	1.19	1.04	1.03	2.65	1.17
32	苯乙醇	玫瑰, 丁香	3.03	0.89	0.99	1.02	1.70	1.12	1.45	0.99	1.31	1.11	0.92
33	(E)-2-十一烯醛	脂肪, 青草味	1.33	4.60	1.55	2.39	0.00	0.00	1.99	0.00	0.00	0.00	0.00
34	苯甲醛	杏仁, 焦糖味	17.94	1.20	0.95	1.15	0.73	0.63	1.14	0.67	1.12	1.86	0.95

其中, 2-乙基-3,5-甲基吡嗪的 OAV > 500, 是影响太子参气味的主要成分之一, 并在太子参气味鉴别中发挥重要作用。醛类物质是由不饱和脂肪酸氧化产生, 具有脂肪味。这些醛类主要包括中等碳链(C₆~C₉)醛、碳数更高的醛以及烯醛。中等碳链醛和碳数更高的醛主要产生脂肪味、油味、花果味; 而烯醛类主要产生坚果、脂肪、牛油和杏仁等气味。其中, (E,E)-2,4-壬二烯醛存在于大多数太子参样品中且 OAV > 100, 也是太子参气味的重要组成成分之一。酮类化合物主要来自不饱和脂肪酸的降解, 也可能通过醇类的转化或酯类的分解形成特殊的气味。其中 2,3-丁二酮和 1-辛烯-3-酮主要为蘑菇味、泥土味和奶酪味等, 可能是构成太子参气味的重要成分。酯类物质通常带有果香味, 对太子参特异性气味影响较小。

3.3 太子参气味强度特征光谱分析结果

为了直观地描述挥发性有机物在太子参中的浓度和气味贡献, 采用气味强度特征谱 (odour intensity characteristic spectrum, OICS) 结合 OAV

值, 研究对太子参气味有重要贡献的物质^[13]。以 34 种 OAV > 1 的气味化合物序列数为 X 轴, 以 OAV 值为 Y 轴, 建立了太子参的 OICS 值图, 见图 3-A。OICS 分析表明, 己酸和 2-乙基-3,5-甲基吡嗪对太子参的气味有重要贡献。但由于样品批次不同, 其含量也存在差异, 尤其是样品 S9 中的 2-乙基-3,5-甲基吡嗪含量与其他样品存在显著性差异。值得注意的是, 太子参中一些含量较高的有机物, 包括 3-羟基-2-丁酮和正己醇, 由于其气味阈值相对较高, 对 OICS 值的贡献并不显著。

3.4 主客观相关性分析

在主客观相关性分析方面, Spearman 二元相关分析是一种有力的工具, 有助于预测和解释两变量之间的线性关系, 评估它们之间的关联性质和强度。

将 10 批次太子参 OAV > 1 的化学成分通过气味描述筛选出与太子参特异性气味 (土霉味、酸味、脂肪味) 相关的化合物, 并将其与志愿者感官评分进行 Spearman 双变量相关分析, 见图 3-B。相关性

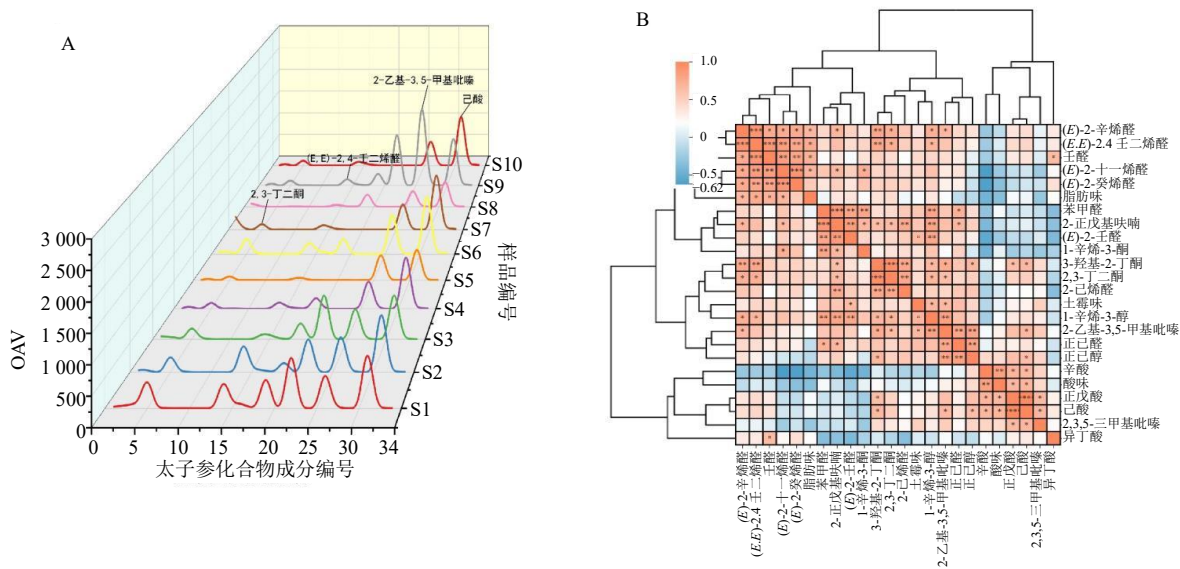


图3 太子参化合物的 OICS 图 (A) 和太子参挥发性有机物和气味感官评价之间相关性的热图 (B)

Fig. 3 OICS diagram of compounds of *Pseudostellariae Radix* (A) and heat maps of the correlation between volatile organic compounds and odour sensory evaluation of *Pseudostellariae Radix* (B)

分析结果表明, 土霉味与 2-乙基-3,5-甲基吡嗪 ($P < 0.05$, $R = 0.66$)、1-辛烯-3-醇 ($P < 0.05$, $R = 0.68$)、(E)-2-壬醛 ($P < 0.05$, $R = 0.65$) 呈正相关; 酸味与辛酸 ($P < 0.05$, $R = 0.83$)、己酸 ($P < 0.05$, $R = 0.68$)、正戊酸 ($P < 0.05$, $R = 0.67$) 呈正相关; 脂肪味与 (E,E)-2,4-壬二烯醛 ($P < 0.05$, $R = 0.76$)、壬醛 ($P < 0.05$,

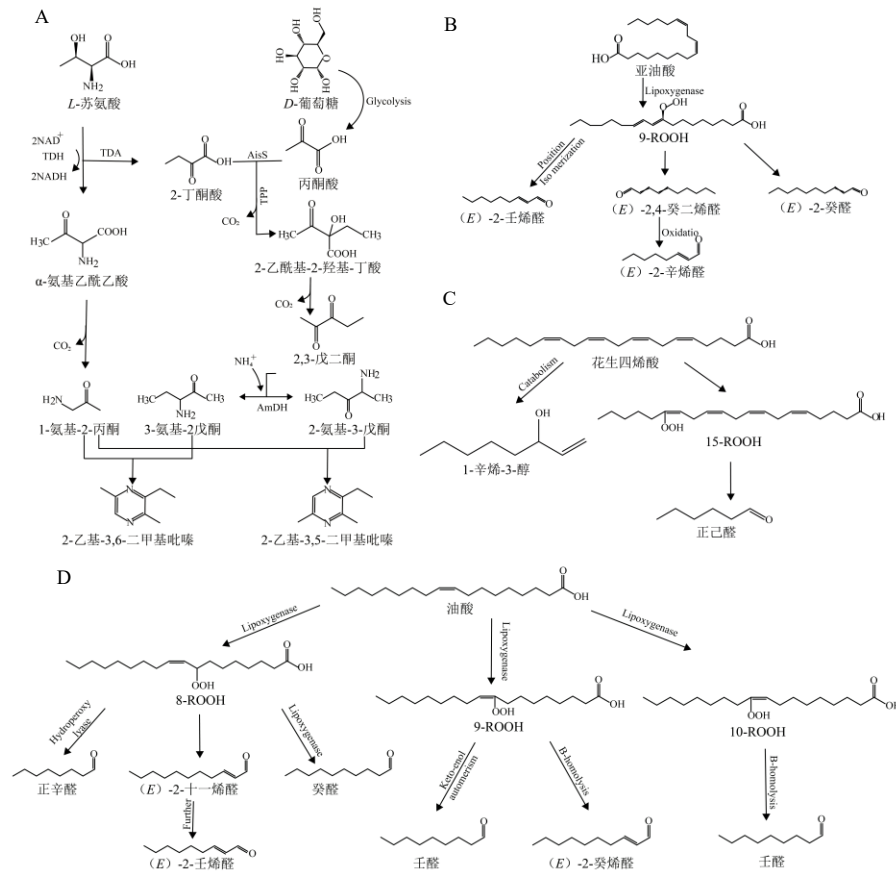
$R = 0.71$)、(E)-2-十一烯醛 ($P < 0.05$, $R = 0.69$)、(E)-2-辛烯醛 ($P < 0.05$, $R = 0.67$) 呈正相关。

3.5 太子参中关键挥发性化合物的潜在转化途径

脂肪酸的氧化分解、微生物发酵及酶促反应等过程对太子参气味形成具有重要作用。其中 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪主要通过 L-苏氨酸和 D-葡萄糖为起

始底物，*L*-苏氨酸在苏氨酸脱氢酶催化下转化为α-氨基乙酰乙酸，随后非酶促脱羧生成氨基丙酮，该中间体与 *D*-葡萄糖代谢产生的 3-氨基-2-戊酮

脱水缩合形成 2-乙基-3,6-二甲基-2,5-二氢吡嗪，最终通过非酶氧化生成 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪^[14]，见图 4-A。



A-2-乙基-3,5-甲基吡嗪生物合成途径；B~D分别为油酸、亚油酸、花生四烯酸生物代谢途径。

A-2-ethyl-3, 5-methylpyrazine biosynthetic pathway; B~D-biological metabolic pathways of oleic acid, linoleic acid and arachidonic acid, respectively.

图 4 太子参关键气味化合物潜在的生物合成和代谢途径

Fig. 4 Potential biosynthetic and metabolic pathways of key odor compounds in *Pseudostellariae Radix*

在脂肪酸氧化过程中，油酸、亚油酸和花生四烯酸通过酶促氧化和自氧化生成多种氢过氧化物。这些氢过氧化物通过均解和同解降解转化为醛、醇、酮类等化合物，进一步影响太子参的风味、营养和氧化稳定性等。单不饱和脂肪酸（如油酸）和多不饱和脂肪酸（如亚油酸）的酶促氧化和自氧化是产生各种氢过氧化物的关键步骤。这些氢过氧化物，如 8-、9-、10-或 11-ROOH，可以通过降解途径进一步转化为醛类化合物。以油酸为例，其 O-8-ROOH 的异构化反应可以生成(E)-2-十一烯醛，进而氧化形成(E)-2-壬烯醛。类似地 O-9-或 O-10-ROOH 降解可以产生壬醛^[15]。对于亚油酸，其氧化过程产生的氢过氧化物，如 9-或 13-ROOH，通过降解成醛类化合物，并进一步反应生成(E)-2-辛烯醛。

花生四烯酸的降解过程则可以产生 1-辛烯-3-醇^[16]，见图 4-B~D。此外，太子参中的多糖、氨基酸和多肽可以通过微生物发酵过程转化为短链脂肪酸。这些生物分子作为底物，通过微生物代谢转化为脂肪酸，并通过碳链延长反应生成中长链脂肪酸，如己酸、庚酸和辛酸等^[17]。

4 讨论

本研究通过结合挥发性化合物分析、OAV 值及感官评价，构建了多维度的太子参气味特征解析方法，首次系统建立了太子参的气味特征（土霉味、酸味、脂肪味）与化学成分的对对应关系。

具体而言，本实验首次明确了太子参土霉味与 2-乙基-3,5-甲基吡嗪、1-辛烯-3-醇及(E)-2-壬醛显著相关；酸味与辛酸、己酸和正戊酸显著相关，脂肪

味与(*E, E*)-2,4-壬二烯醛、壬醛、(*E*)-2-十一烯醛和(*E*)-2-辛烯醛显著相关,为气味复杂性解析提供了新视角。通过代谢途径分析,这些化合物的生成主要依赖于微生物发酵和脂肪酸氧化,表明土壤微生物和栽培条件对气味形成有显著影响^[18]。此外,研究发现太子参中酸味与具有脂肪味气味特征化合物[(*E*)-2-十一烯醛、(*E*)-2-癸烯醛及脂肪味与具有酸味气味特征化合物(辛酸、2,3,5-三甲基吡嗪)均呈负相关,提示两者可能通过相互抑制协同调控太子参的整体气味轮廓。酸味物质可能掩盖脂肪味的感知,而脂肪味成分则可能中和酸味的刺激特性。此外,土霉味与酸味化合物(辛酸、异丁酸)呈负相关性可能是酸味抑制了霉味相关物质的挥发性。综上,太子参的酸味、脂肪味与土霉味可能通过复杂的气味网络,最终呈现混合气味特征。这一发现为定向调控太子参气味提供了新思路,例如通过加入柠檬味矫味剂以平衡脂肪味或土霉味的感知强度,从而优化其整体感官品质。

综上所述,本研究通过多维度分析方法和系统性的气味特征解析,有效识别了太子参特征气味与关键挥发性成分之间的对应关系,在太子参气味物质解析层面取得突破性进展。然而,不同产地的加工和贮藏方式也可能会影响太子参气味^[19-20],为进一步提升研究结论的普适性,未来研究还需扩展样本至不同产区及多样化加工/贮藏模式,实现太子参气味精准调控。

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]. 二部. 2020: 26-36.
- [2] 倪建成, 范永飞, 叶祖云. 太子参化学成分、药理作用和应用的研究进展 [J]. 中草药, 2023, 54(6): 1963-1977.
- [3] 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.
- [4] 钱伟, 韩乐, 刘训红, 等. 太子参药材特异气味成分的HSGC-MS分析研究 [J]. 现代中药研究与实践, 2010, 24(5): 25-27.
- [5] 黄特辉. 基于电子鼻技术的太子参气味识别及其物质基础研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2020.
- [6] 叶慧, 张定堃, 韩丽, 等. HS-SPME-GC-MS结合主观嗅觉评价研究不同批次地龙腥臭气特征性物质基础 [J]. 中成药, 2023, 45(12): 4150-4155.
- [7] Chen X M, Yang D D, Huang L, *et al.* Comparison and identification of aroma components in 21 kinds of frankincense with variety and region based on the odor intensity characteristic spectrum constructed by HS-SPME-GC-MS combined with E-nose [J]. *Food Res Int*, 2024, 195: 114942.
- [8] Jiang H, Zhang M T, Ye J J, *et al.* HS-SPME-GC-MS and OAV analyses of characteristic volatile flavour compounds in salt-baked drumstick [J]. *LWT*, 2022, 170: 114041.
- [9] 付湘晋, 许时婴, 王璋, 等. 电子鼻检测白鲢鱼腥臭味 [J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2010, 36(3): 316-321.
- [10] 耿海永. 白鲢鱼糜不良气味组分的确定及典型配料对其挥发的影响 [D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- [11] 马鸿雁, 范红, 刘倩, 等. 顶空固相微萃取-GC-MS结合气味活度值分析土鳖虫关键腥臭气成分 [J]. 中国现代应用药学, 2024, 41(1): 88-96.
- [12] 刘家欢, 孙细珍, 熊亚青, 等. 不同轮次酱香型白酒中吡嗪类化合物含量分析 [J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(3): 103-110.
- [13] 黄浩洲, 张定堃, 李梦琪, 等. 基于顶空固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱联用技术的余甘子挥发性成分分析及抗仓储害虫作用研究 [J]. 世界中医药, 2022, 17(19): 2681-2691.
- [14] Zhang H Z, Zhang L J, Yu X W, *et al.* The biosynthesis mechanism involving 2, 3-pentanedione and aminoacetone describes the production of 2-ethyl-3, 5-dimethylpyrazine and 2-ethyl-3, 6-dimethylpyrazine by *Bacillus subtilis* [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(11): 3558-3567.
- [15] Su T F, Chen Y N, Liu H H, *et al.* The biosynthesis of 1-octene-3-ol by a multifunctional fatty acid dioxygenase and hydroperoxide lyase in *Agaricus bisporus* [J]. *J Fungi*, 2022, 8(8): 827.
- [16] Al-Dalali S, Li C, Xu B C. Insight into the effect of frozen storage on the changes in volatile aldehydes and alcohols of marinated roasted beef meat: Potential mechanisms of their formation [J]. *Food Chem*, 2022, 385: 132629.
- [17] 逯雨婕. 污泥厌氧发酵产己酸的工艺过程生物强化研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2022.
- [18] 石贤明, 姜卫卫, 王正值, 等. 太子参栽培技术概况 [J]. 海峡药学, 2013, 25(11): 15-18.
- [19] 王雨晨, 张敏敏, 马文雅, 等. 基于GC-IMS比较不同干燥方式对太子参挥发性成分的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(20): 100-107.
- [20] 李文贵, 沈震亚, 李小凤. 不同年份和不同大小太子参的质量研究 [J]. 实用中西医结合临床, 2018, 18(10): 178-180.

[责任编辑 时圣明]