

不同生长年限滇黄精的挥发性成分及香气特征分析

王赞^{1,2}, 武波晓², 鲁斌², 苏为耿³, 胡祥⁴, 阚欢^{1,2*}, 刘云^{1,2*}

(1. 西南林业大学生命科学学院, 云南昆明 650224) (2. 云南省高校大健康类森林资源开发利用工程研究中心, 云南昆明 650224) (3. 云南省林业和草原技术推广总站, 云南昆明 650204)
(4. 云南省农业科学院热区生态农业研究所, 云南元谋 651300)

摘要: 为比较分析不同生长年限滇黄精挥发性成分及香气特征, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对滇黄精样品挥发性成分进行定性和定量分析, 结合相对气味活性值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 构建香气雷达图, 比较其挥发性香气物质差异, 并用正交偏最小二乘判别法 (Orthogonal Partial Least Squares Discrimination Analysis, OPLS-DA) 和随机森林 (Random Forest, RF) 筛选出标志差异性香气物质。结果表明, 从不同生长年限滇黄精样品中共鉴定挥发性成分 67 种, 主要包括酯类 (18.39%~63.98%) 16 种、烷烃类 (2.22%~20.85%) 15 种、醛类 (18.31%~35.45%) 9 种、烯烃类 (0.46%~2.33%) 8 种、醇类 (2.50%~6.21%) 5 种和酮类 (0.39%~1.31%) 4 种。ROAV 和香气雷达图表明 (*E,E*)-2,4-壬二烯醛、庚酸乙酯、正己醛对滇黄精香气贡献较大, 2 年生青草香较突出, 3、4、5 年生脂肪味较突出, 而 6 年生果香和花香更强烈。OPLS-DA 和 RF 结果表明 2-丁基-2-辛烯醛、己酸乙酯、辛酸乙酯、庚酸乙酯、正己醛和 (*E,E*)-2,4-壬二烯醛为标志性风味物质。该研究结果揭示了不同生长年限滇黄精的挥发性成分及香气特征差异, 为其综合开发利用提供数据支撑。

关键词: 不同生长年限; 滇黄精; 挥发性成分; 香气特征; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术

文章编号: 1673-9078(2023)07-255-267

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.7.0948

Volatiles and Aroma Characteristics of *Polygonatum kingianum* at Different Ages

WANG Yun^{1,2}, WU Boxiao², LU Bin², SU Weigeng³, HU Xiang⁴, KAN Huan^{1,2*}, LIU Yun^{1,2*}

(1. College of Life Sciences, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China) (2. Forest Resources Exploitation and Utilization Engineering Research Center for Grand Health of Yunnan Provincial Universities, Kunming 650224, China)
(3. Yunnan Province Forestry Extension Station, Kunming 650204, China)
(4. Institute of Tropical Eco-agriculture Science, Yunnan Academy of Agriculture Science, Yuanmou 651300, China)

Abstract: To compare the volatiles and aroma characteristics of *Polygonatum kingianum* at different ages, headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was used to quantitatively and qualitatively analyze the volatiles associated with *P. kingianum* samples of different age, which were identified using an aroma radar chart based on the relative odor activity values (ROAVs). Orthogonal partial least squares discrimination analysis (OPLS-DA) and random forest (RF) were then used to identify the signature aroma compounds within each sample and a total of 67 volatiles were identified, including 16 esters (18.39%~63.98%), 15 alkanes (2.22%~20.85%), nine aldehydes (18.31%~35.45%), eight olefins (0.46%~2.33%), five alcohols (2.50%~6.21%), and four ketones (0.39%~1.31%). The ROAVs and aroma radar chart indicate that (*E,E*)-2,4-nonadienal, ethyl heptanoate, and hexanal are the largest contributors

引文格式:

王赞, 武波晓, 鲁斌, 等. 不同生长年限滇黄精的挥发性成分及香气特征分析[J]. 现代食品科技, 2023, 39(7): 255-267.

WANG Yun, WU Boxiao, LU Bin, et al. Volatiles and aroma characteristics of *Polygonatum kingianum* at different ages [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(7): 255-267.

收稿日期: 2022-07-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFD1000202); 国家现代农业产业技术体系 (CARS-21-05B); 云南省科技人才与平台计划项目 (202105AD160010)

作者简介: 王赞 (1997-), 女, 硕士生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 337009868@qq.com

通讯作者: 阚欢 (1965-), 女, 教授, 研究方向: 农林食品开发利用, E-mail: 13700650213@163.com; 共同通讯作者: 刘云 (1982-), 男, 博士, 高级实验师,

研究方向: 天然产物活性评价, E-mail: liuyun0402001@163.com

to the aroma associated with *P. kingianum*; two-year-old samples have a strong grassy scent, three-, four-, and five-year-old samples are characterized by fatty aromas, and six-year-old samples have intense fruity and floral scents. The OPLS-DA and RF results show that 2-butyl-2-octenal, ethyl caproate, ethyl caprylate, ethyl heptanoate, hexanal, and (*E,E*)-2,4-nonadienal are signature aroma compounds in *P. kingianum*. In summary, this study reveals how the volatiles and aroma characteristics of *P. kingianum* vary at different ages and is expected to serve in the comprehensive development and utilization of *P. kingianum*.

Key words: different ages; *Polygonatum kingianum*; volatiles; aroma characteristics; headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry

滇黄精 (*Polygonatum kingianum*) 属百合科 (Liliaceae) 黄精属 (*Polygonatum*) 多年生草本, 又名节节高、大黄精等, 是重要的药食同源植物, 主要分布于云南、四川、贵州和广西等地^[1-3]。滇黄精因其干燥根茎入药具有增强机体免疫功能、除风湿及养阴益气等功效而被历代养生学者视为补养强壮食品^[4], 临床用于虚损寒热、病后体虚等症^[5]。现代研究表明, 滇黄精含有多糖、黄酮、皂苷、氨基酸及挥发油等成分^[6], 具有抗衰老、调节免疫力、预防抑郁、改善记忆力、抗肿瘤、抗炎、抗菌、降血糖及保护心血管系统等功效^[7,8]。

挥发性成分是反映药食同源植物特征的重要组成部分, 在临床上具有一定的药理作用^[9]。目前黄精属植物挥发性成分相关研究主要集中于加工前后成分变化及挥发油抗氧化^[10]、抑菌^[11]及抗肿瘤^[12]等药理活性研究。吴丽群等^[13]采用 SPME-GC-MS 方法对不同产地 (福建、贵州、河南) 黄精的挥发性成分种类及含量进行比较分析, 结果表明不同产地黄精挥发性成分有显著差异。王进等^[14]采用水蒸气蒸馏-气质联用法和吹扫捕集-热脱附气质联用法对黄精炮制前后的挥发性成分进行分析, 结果表明其挥发性成分在种类及含量上均呈下降趋势。吴毅等^[15]采用 HS-SPME-GC-MS 对炮制前后三种黄精中呋喃类物质进行分析, 结果显示黄精属植物的呋喃类物质含量差异显著。生黄精“闻其生味, 有刺目之感”的特点对相关产品开发有一定影响, 因此需通过原料选择、不同加工工艺等方式来提高制品品质, 但目前对滇黄精挥发性成分及其香气特征的系统性研究鲜有报道, 对其深入研究可为黄精属植物的质量控制、产品开发、炮制应用等提供参考。

因此, 本研究以累计峰面积标准化值 (Cumulative Area Normalization Value, CANV) 为评价指标选择最适萃取头, 利用 HS-SPME-GC-MS 结合相对气味活性值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 分析不同生长年限滇黄精挥发性成分及其香气特征, 并通过正交偏最小二乘判别法 (Orthogonal Partial Least Squares Discrimination Analysis, OPLS-DA) 和随机森林 (Random Forest, RF) 筛选标志差异性香气物质, 以期对滇黄精的综合品质评价及开发利用提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料

新鲜滇黄精均于 2021 年 12 月采自云南省普洱市澜沧县糯扎渡镇, 为人工种植的云南省审定良种, 按东南西北方向采样, 每年份滇黄精挑选长势接近的植株 20 株, 从 20 株里随机选择三株作为同一年份滇黄精的样品, 取材部位为新鲜根茎, 经云南林木品种审定委员会鉴定为滇黄精根茎。根据黄精属植物根茎一般每年伸长生长 1 节的特点^[16], 将采集的滇黄精划分为 2 年生 (PK-2)、3 年生 (PK-3)、4 年生 (PK-4)、5 年生 (PK-5)、6 年生 (PK-6)。

1.2 主要仪器设备

JHF-100A 型高速多功能粉碎机, 昆明铁申商贸有限公司; RCH-1000 型加热磁力搅拌器, 东京理化器械株式会社; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头、75 μm CAR/PDMS 萃取头、100 μm PDMS 萃取头, 美国 Supelco 公司; 7890A-5975B 气质联用仪, 美国 Agilent 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品预处理

新鲜滇黄精根茎去净泥土及须根, 控干水分, 切薄片后自然阴干。依据《中国药典》2020 年版 (四部) 中通则 0832 水分测定法 (第四法) 对阴干薄片含水量进行测定^[17], 样品水分达 8% 时即可^[5,18], 将薄片粉碎过 40 目筛, 同一年份滇黄精样品混合备用。

1.3.2 HS-SPME 的萃取头选择

CANV 常用于判断萃取头的灵敏度, 相同条件下 CANV 越大, 则该萃取头的灵敏度越高^[19]。计算公式如下:

$$AV_K = \frac{A_{K(PDMS)} + A_{K(CAR/PDMS)} + A_{K(DVB/CAR/PDMS)}}{3} \quad (1)$$

$$NA_{K(X)} = \frac{A_{K(X)}}{AV_K} \quad (2)$$

$$CA_{(X)} = \sum_{n=1}^K NA_{n(X)} \quad (3)$$

式中:

$A_{K(X)}$ ——3种萃取头萃取挥发性成分K的峰面积绝对值;

X ——PDMS、CAR/PDMS或DVB/CAR/PDMS型萃取头;

AV_K ——3种萃取头萃取到K的峰面积平均值;

$NA_{K(X)}$ ——3种萃取头萃取到K的峰面积标准化值;

$CA_{(X)}$ ——萃取头萃取到化合物1~K的CANV。

1.3.3 不同生长年限滇黄精挥发性成分的测定

1.3.3.1 顶空固相微萃取

滇黄精粉末0.5 g置于顶空瓶中,60℃平衡25 min,将萃取头(使用前按产品说明书完成老化)插入样品瓶内,萃取20 min,取出后随即插入250℃进口处解析5 min完成进样。

1.3.3.2 GC-MS 条件

GC 条件: HP-5 MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气为He, 流速1.0 mL/min; 进样口温度250℃, 不分流进样模式; 升温程序为40℃(3 min), 以5℃/min升至200℃(3 min)。

MS 条件: EI 离子源, 电子能量70 eV; 离子源温度230℃, 四极杆温度150℃, 传输线温度280℃, 质量扫描范围为35~500 m/z; 无溶剂延迟。

1.3.3.3 化合物定性方法

通过NIST14标准谱库对HS-SPME-GC-MS检测得到的化合物进行定性, 选择匹配度大于80的结果, 利用面积归一化法计算各组分相对含量。

1.3.4 不同生长年限滇黄精香气特征分析

参考Zhu等^[20]、Lan等^[21]的方法并略作修改。根据1.3.3得到的结果, 参照“化合物嗅觉阈值汇编(原书第二版)”得到挥发性风味化合物的气味阈值^[22]按公式计算其ROAV, 将对样品风味贡献最大的挥发性风味化合物定义为 $ROAV_{max}=100$, $ROAV \geq 1$ 的化合物为所测样品的关键香气贡献物质^[20]; 结合各香气物质的香气特征及ROAV, 将同一类香气的物质ROAV相加并绘制香气雷达图。计算公式如下:

$$OAV_i = \frac{C_i}{T_i} \quad (4)$$

$$ROAV = \frac{OAV_i}{OAV_m} \times 100 \quad (5)$$

式中:

C_i ——挥发性风味化合物i的相对含量, %;

T_i ——i在水中的气味阈值, mg/kg;

OAV_i ——i的气味活性值;

OAV_m ——所有挥发性风味化合物中的最大气味活性值。

1.3.5 标志差异性香气物质筛选

参考Zhang等^[23]的方法并略作修改。运用SIMCA-P 14.1软件建立OPLS-DA模型, 以变异权重

参数值(Variable Importance in Projection, VIP)为依据对关键香气贡献物质进行排序; 借助在线网站(<https://cloud.oebiotech.cn>)进行RF分析, 以基尼指数(Gini)为重要性排序依据。应用线性函数归一化法分别对VIP和Gini进行归一化处理, 并计算其平均值, 以 $VIP > 1$ 且平均值 > 0.5 为标志差异性香气物质筛选标准。计算方式如下:

$$X_{(Vnom)} = \frac{X_V - V_{min}}{V_{max} - V_{min}} \quad (6)$$

$$X_{(Gnom)} = \frac{X_G - G_{min}}{G_{max} - G_{min}} \quad (7)$$

$$X_A = [X_{(Vnom)} + X_{(Gnom)}] / 2 \quad (8)$$

式中:

X ——某关键香气贡献物质;

$X_{(Vnom)}$ ——VIP经归一化处理后的数值;

X_V ——X原始VIP;

V_{max} 和 V_{min} ——VIP排序中最大值和最小值;

$X_{(Gnom)}$ ——Gini经归一化处理后的数值;

X_G ——X的原始Gini;

G_{max} 和 G_{min} ——Gini排序中最大值和最小值;

X_A —— $X_{(Vnom)}$ 和 $X_{(Gnom)}$ 的平均值。

1.3.6 数据处理

采用Microsoft Excel 2016、IBM SPSS Statistics 26软件进行处理数据, 利用GraphPad Prism 8进行萃取头CANV图绘制; 采用Origin 2022绘制总离子流图及PCA分析; 用R软件进行热图绘制等。

2 结果与讨论

2.1 HS-SPME 的萃取头选择

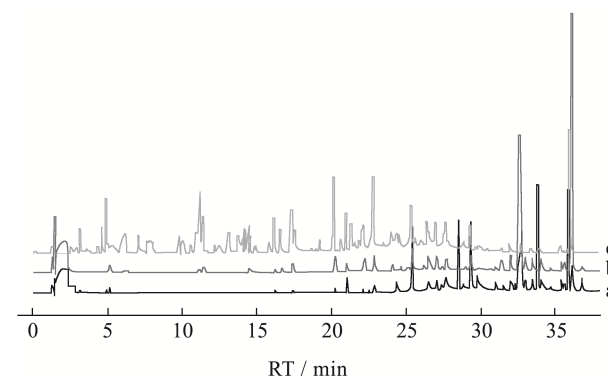


图1 不同型号萃取头的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of different types extraction heads

注: a 为 100 μm PDMS; b 为 75 μm CAR/PDMS; c 为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS。

结合图 1 和 2 可知, 3 种萃取头共检出挥发性成分 58 种, 其中 100 μm PDMS 检出 28 种, 75 μm CAR/PDMS 检出 22 种, 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 检出 28 种, 共有成分仅 3 种, 表明不同萃取头对滇黄精挥发性成分萃取能力有较大的差异; 50/30 μm

DVB/CAR/PDMS 对烃类、醛酮类和醇类化合物的灵敏度较高, 对酯类化合物的灵敏度与 100 μm PDMS 相近但低于 75 μm CAR/PDMS。从挥发性成分检出种类和数量等方面综合考虑, 选择 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头进行后续实验。

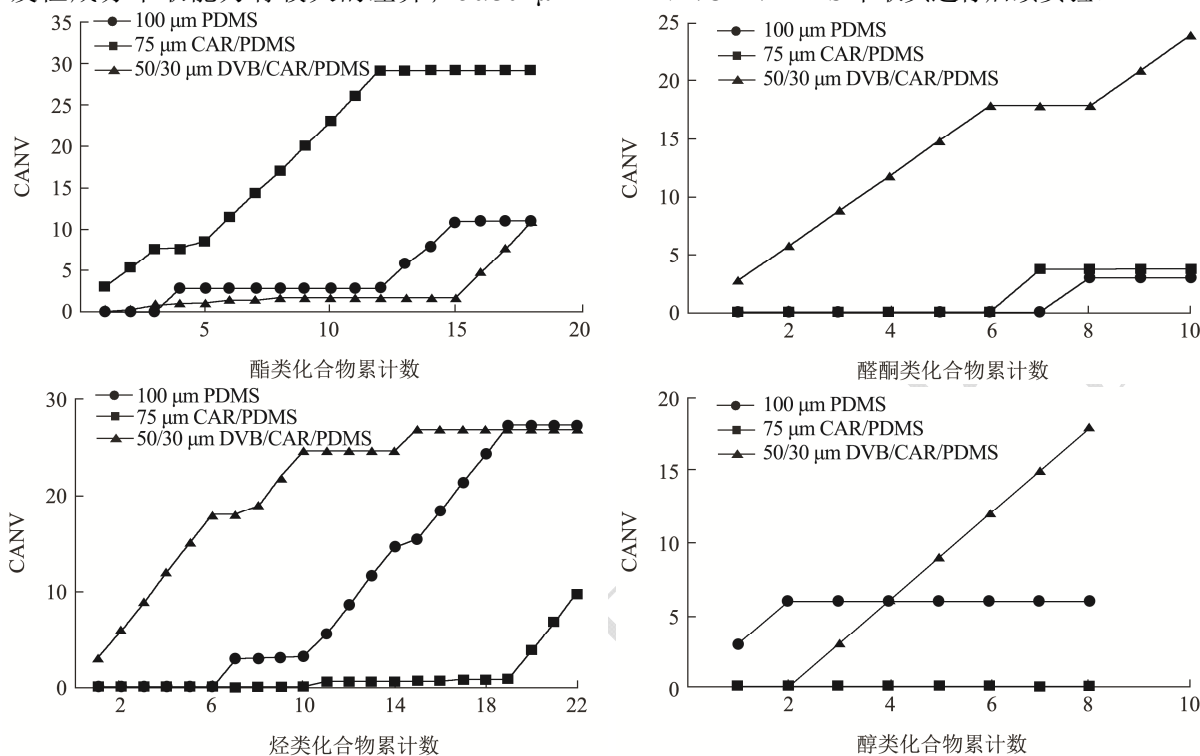


图 2 不同萃取头萃取滇黄精各类化合物 CANV 值

Fig.2 CANV values of various compounds extracted by different types extraction heads from *Polygonatum kingianum*

2.2 不同生长年限滇黄精挥发性成分的测定

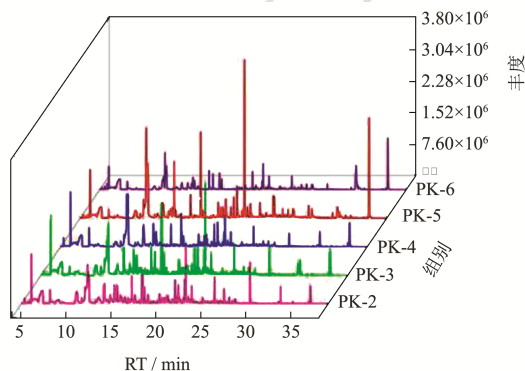


图 3 不同生长年限滇黄精挥发性成分总离子流图

Fig.3 Total ion chromatograms of volatile compounds in different growth ages of *Polygonatum kingianum*

按照 1.3.3 方法进行实验, 测得不同生长年限滇黄精样品的色谱图 (图 3), 不同样品的色谱峰在丰度、形状及峰面积上的差异说明各样品挥发性成分存在区别。表 1 显示, 滇黄精中挥发性成分共检出 67 种, 2~6 年生滇黄精中分别为 40、34、36、35、29 种, 其中共有

成分 17 种, 包括正己醛、苯甲醛、正己醇等。结合图 4a 可知, 化合物化学结构性质可分为 11 类, 包括酯类 (16 种)、烷烃类 (15 种)、醛类 (9 种)、烯烃类 (8 种)、醇类 (5 种) 和酮类 (4 种) 等, 其中 PK-2 和 PK-3 中烷烃类化合物含量 (20.85%、20.53%) 高于 PK-4、PK-5 和 PK-6 (15.04%、2.22%、5.30%), 而 PK-4、PK-5 和 PK-6 中以酯类化合物为主, 含量分别为 54.04%、58.74% 和 63.98%; 从图 4b 可看出, 随着生长年份增加, 不同生长年限滇黄精中挥发性成分种类、含量均发生变化, 其中烷烃、醛类化合物含量逐渐减少, 酯类化合物含量逐渐增加。上述情况表明, 不同生长年限滇黄精挥发性成分种类及含量均有差异。

酯类化合物呈令人愉快香气, 其形成的主要原因是醇和酸的酯化作用^[24]。随着生长年份增加, 滇黄精中酯类化合物含量占比增高。辛酸乙酯是 PK-2 和 PK-3 的主要酯类物质, 其含量分别为 6.22% 和 11.68%, PK-4 和 PK-5 中主要酯类是己酸乙酯 (24.78%、17.61%), 二者均呈现令人愉快的香气, PK-6 中则是棕榈酸乙酯, 其含量为 22.09%。

表 1 不同生长年限滇黄精挥发性成分及其相对含量

Table 1 Volatile compounds and their relative contents of *Polygonatum kingianum* in different growth ages ($n=3$)

种类	NO	中文名	英文名	RT/min	CAS	相对含量/%					
						PK-2	PK-3	PK-4	PK-5	PK-6	
烷烃	C1	十二烷	Dodecane	17.47	000112-40-3	6.90±0.01	5.00±0.00	4.01±0.00	-	-	-
	C2	十三烷	Tridecane	20.27	000629-50-5	1.44±0.00	-	1.58±0.00	0.58±0.00	1.00±0.00	
	C3	十四烷	Tetradecane	22.91	000629-59-4	3.04±0.00	3.03±0.00	2.78±0.00	0.62±0.01	1.04±0.01	
	C4	十六烷	Hexadecane	22.76	000544-76-3	0.48±0.00	0.77±0.00	0.61±0.01	0.64±0.00	1.26±0.00	
	C5	十九烷	Nonadecane	34.17	000629-92-5	0.74±0.01	1.01±0.00	0.11±0.00	-	-	
	C6	二十烷	Eicosane	25.31	000112-95-8	0.42±0.00	-	-	-	-	
	C7	3-甲基癸烷	3-Methyl-decane	13.56	013151-34-3	0.96±0.00	0.82±0.00	-	-	-	
	C8	乙基-环戊烷	Nonyl-cyclopentane	24.13	002882-98-6	1.30±0.00	1.22±0.00	1.15±0.00	-	-	
	C9	3-甲基十一烷	3-Methyl-undecane	15.50	001002-43-3	1.70±0.00	1.27±0.00	-	-	-	
	C10	5-甲基十一烷	5-Methyl-undecane	14.86	001632-70-8	0.36±0.00	-	-	-	-	
	C11	3-甲基十三烷	3-Methyl-tridecane	22.15	006418-41-3	2.75±0.00	4.32±0.00	3.65±0.01	0.38±0.00	1.17±0.00	
	C12	3,5-二甲基十二烷	3,5-Dimethyl-dodecane	21.34	107770-99-0	0.75±0.01	1.01±0.00	0.41±0.00	-	-	
	C13	4-乙基-癸烷	4-Ethyl-decane	16.00	001636-44-8	-	0.82±0.00	-	-	-	
	C14	2-甲基十二烷	2-Methyl-dodecane	15.51	001560-97-0	-	1.24±0.01	-	-	-	
	C15	3-甲基十五烷	3-Methyl-pentadecane	27.08	002882-96-4	-	-	0.73±0.01	-	0.83±0.01	
烯烃	C16	苯乙烯	Styrene	7.80	000100-42-5	0.43±0.00	0.51±0.00	-	-	-	
	C17	1-十二烯	1-Dodecene	17.24	000112-41-4	0.37±0.00	-	-	-	-	
	C18	1-十四烯	1-Tetradecene	22.71	001120-36-1	0.48±0.00	-	-	-	-	
	C19	D-柠檬烯	D-limonene	12.22	005989-27-5	0.40±0.00	0.35±0.00	0.22±0.00	0.09±0.00	0.19±0.00	
	C20	(Z)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	(Z)-3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene	12.31	074752-97-9	-	0.90±0.00	-	0.6±0.00	0.28±0.00	
	C21	1-十三烯	1-Tridecene	20.05	002437-56-1	-	0.58±0.00	0.18±0.00	-	-	
	C22	1-癸烯	1-Decene	17.23	000872-05-9	-	-	0.28±0.00	-	-	
	C23	2-十四碳烯	2-Tetradecene	22.71	035953-53-8	-	-	0.46±0.00	-	-	
	C24	正戊醇	1-Pentanol	4.33	000071-41-0	0.63±0.01	-	-	-	-	
	C25	正己醇	1-Hexanol	7.15	000111-27-3	2.62±0.01	1.31±0.00	3.71±0.01	1.04±0.00	1.61±0.02	
醇类	C26	蘑菇醇	1-Octen-3-ol	10.70	003391-86-4	-	-	-	0.84±0.01	-	
	C27	苯甲醇	Benzyl alcohol	12.51	000100-51-6	2.33±0.00	4.54±0.00	-	-	0.30±0.00	
	C28	2,3-丁二醇	2,3-Butanediol	4.94	000513-85-9	0.63±0.00	-	-	0.62±0.01	1.13±0.01	

续表 1

种类	NO	中文名	英文名	RT/min	CAS	相对含量/%					
						PK-2	PK-3	PK-4	PK-5	PK-6	
醛类	C29	癸醛	Decanal	17.64	000112-31-2	3.51±0.00	3.65±0.00	2.58±0.00	0.79±0.00	3.02±0.01	
	C30	正己醛	Hexanal	5.13	000066-25-1	12.63±0.00	7.95±0.01	8.77±0.01	5.47±0.02	4.96±0.00	
	C31	苯甲醛	Benzaldehyde	10.15	000100-52-7	7.32±0.04	7.03±0.00	4.63±0.00	3.07±0.01	1.26±0.01	
	C32	(E)-2-辛烯醛	(E)-2-octenal	13.25	002548-87-0	2.31±0.01	-	-	2.23±0.01	-	
	C33	(Z)-2-庚烯醛	(Z)-2-heptenal	9.90	057266-86-1	0.62±0.00	-	-	-	-	
	C34	2-丁基-2-辛烯醛	2-Butyl-2-octenal	22.26	013019-16-4	9.06±0.01	13.45±0.00	6.66±0.01	15.85±0.07	6.51±0.01	
	C35	壬醛	Nonanal	14.64	000124-19-6	-	-	-	-	2.56±0.02	
	C36	(E,E)-2,4-壬二烯醛	(E,E)-2,4-nonadienal	17.89	005910-87-2	-	1.64±0.00	1.22±0.00	0.84±0.01	-	
	C37	(E)-2-庚烯醛	(E)-2-heptenal	9.93	018829-55-5	-	-	-	0.53±0.01	-	
	C38	庚酸乙酯	Ethyl heptanoate	14.46	000106-30-9	4.57±0.01	3.79±0.00	3.81±0.00	9.03±0.04	4.94±0.02	
酯类	C39	辛酸乙酯	Ethyl caprylate	17.41	000106-32-1	6.22±0.01	11.68±0.01	7.48±0.00	11.49±0.04	5.93±0.01	
	C40	壬酸乙酯	Ethyl nonylate	20.20	000123-29-5	1.37±0.00	1.39±0.00	2.60±0.01	1.64±0.01	2.13±0.00	
	C41	癸酸乙酯	Ethyl caprate	22.82	000110-38-3	0.59±0.01	-	0.81±0.00	0.59±0.0	1.27±0.00	
	C42	棕榈酸乙酯	Ethyl palmitate	36.11	000628-97-7	3.75±0.01	4.90±0.00	6.84±0.01	10.45±0.05	22.09±0.05	
	C43	月桂酸乙酯	Ethyl laurate	27.67	000106-33-2	0.44±0.00	0.25±0.00	0.59±0.00	0.61±0.01	1.68±0.00	
	C44	肉豆蔻酸乙酯	Ethyl myristate	32.04	000124-06-1	0.21±0.00	0.27±0.00	0.18±0.00	0.63±0.01	1.03±0.00	
	C45	己酸戊酯	Amyl hexanoate	19.97	000540-07-8	-	-	2.25±0.00	1.01±0.01	-	
	C46	亚油酸乙酯	Ethyl linoleate	32.59	000544-35-4	1.23±0.01	5.28±0.01	4.36±0.01	2.35±0.01	13.55±0.06	
	C47	己酸乙酯	Ethyl caproate	11.35	000123-66-0	-	-	24.78±0.00	17.61±0.08	10.13±0.06	
	C48	丙位己内酯	4-Hexanolide	13.60	000695-06-7	-	-	0.19±0.00	-	-	
酚类	C49	十五酸乙酯	Ethylpentadecanoate	34.08	041114-00-5	-	-	0.15±0.00	0.37±0.01	0.58±0.00	
	C50	椰子醛	Gamma-nonanolactone	21.98	000104-61-0	-	-	-	1.06±0.01	-	
	C51	油酸乙酯	Ethyl oleate	32.93	000111-62-6	-	-	-	0.39±0.02	-	
	C52	壬二酸二乙酯	Diethyl azelate	29.78	000624-17-9	-	-	-	1.51±0.01	-	
	C53	9-十六碳烯酸乙酯	Ethyl 9-hexadecenoate	35.86	054546-22-4	-	-	-	-	0.64±0.01	
	C54	对甲酚	p-Cresol	13.88	000106-44-5	3.87±0.01	3.70±0.01	1.02±0.01	2.10±0.01	4.80±0.01	
	C55	2,4-二叔丁基苯酚	2,4-Di-tert-butylphenol	25.75	000096-76-4	0.66±0.01	0.74±0.01	0.75±0.01	-	0.60±0.01	

续表 1

种类	NO	中文名	英文名	RT/min	CAS	相对含量/%				
						PK-2	PK-3	PK-4	PK-5	PK-6
酮类	C56	香叶基丙酮	Geranylacetone	24.27	003796-70-1	0.49±0.01	-	-	-	-
	C57	2-甲基-5-癸酮	2-Methyl-5-decanone	19.52	054410-89-8	-	-	0.39±0.01	-	-
	C58	6-十一酮	6-Undecanone	19.51	000927-49-1	-	-	-	0.91±0.02	-
	C59	3-壬烯-2-酮	3-Nonen-2-one	15.71	014309-57-0	-	-	-	0.41±0.01	-
萜类	C60	长叶烯	<i>D</i> -longifolene	23.15	000475-20-7	-	-	0.70±0.01	-	-
	C61	<i>DL</i> -薄荷醇	<i>DL</i> -menthol	16.69	000089-78-1	0.81±0.01	4.32±0.01	-	-	-
	C62	<i>L</i> -薄荷醇	<i>L</i> -menthol	16.68	002216-51-5	-	-	-	-	3.51±0.03
	C63	β -环柠檬醛	2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	18.08	000432-25-7	0.97±0.01	0.67±0.01	-	-	-
酸类	C64	己酸	Hexanoic acid	11.24	000142-62-1	11.35±0.04	-	-	-	-
	C65	辛酸	Octanoic acid	16.83	000124-07-2	-	0.62±0.01	-	0.42±0.01	-
含氧杂环	C66	2-戊基呋喃	2-Pentylfuran	11.07	003777-69-3	-	-	-	3.22±0.01	-
含氮杂环	C67	3-异丁基-2-甲氧基吡嗪	2-Methoxy-3-(2-methylpropyl)-pyrazine	16.92	024683-00-9	-	-	0.38±0.01	-	-

注：“-”表示未检出。



图 4 不同生长年限滇黄精挥发性成分种类差异图 (a、b) 和热图 (c)

Fig.4 Species difference plot (a, b) and heat map (c) of volatile compounds of *Polygonatum kingianum* in different growth ages

醛类物质主要呈现油脂味、青草香和果香^[24]，其含量在 PK-2 和 PK-3 中最高 (35.35%、33.72%)。癸醛、正己醛、苯甲醛和 2-丁基-2-辛烯醛在所有样品中均检测出，其中癸醛和苯甲醛在 PK-3 和 PK-2 中含量最高，已有研究证明后者是苦杏仁气味的主要来源^[25]；2-丁基-2-辛烯醛是 PK-3、PK-4、PK-4 和 PK-6 的主要醛类物质 (13.45%、6.66%、15.85%、6.51%)；PK-2 中则是正己醛，其含量为 12.63%，该物质被认为是黄

精及多花黄精的刺激气味来源之一^[14]。

醇类化合物共 5 种，包括 3 种饱和醇（正戊醇、正己醇、2,3-丁二醇）、1 种不饱和醇（蘑菇醇）和 1 种芳香醇（苯甲醇），饱和醇含量较高时会对产品风味有影响，而不饱和醇与之相反^[26]。正己醇呈水果香，其含量在 PK-4 中最高 (3.71%)，且该物质在黄精及多花黄精中均被检出^[14]。

萜类化合物共 4 种，包括 3 种单萜化合物（DL-

薄荷醇、*L*-薄荷醇、 β -环柠檬醛)和1种倍半萜化合物(长叶烯),其中*DL*-薄荷醇在PK-3中含量最高,*L*-薄荷醇仅在PK-6中被检出,二者互为异构体,前者甜味突出但薄荷味弱于后者^[27],这种差异对样品整体风味具有一定影响。

烷烃类物质的含量随生长年份增加逐渐减少,且大多数烷烃类阈值较高,对滇黄精风味影响不大^[28]。烯烃类物质中仅*D*-柠檬烯在样品中均检测出(0.09%~0.40%),可为滇黄精提供柑橘香。酚类物质中对甲酚在PK-6中含量最高(4.80%),2,4-二叔丁基苯酚仅在PK-5中未检出,前者呈强烈焦油味^[29]。

酮类物质仅微量存在于PK-2、PK-4和PK-5中,其中香叶基丙酮提供甜香且具有抗氧化性;2-甲基-5-癸酮、6-十一酮、3-壬烯-2-酮几乎不提供香气^[30]。酸类物质中己酸仅在PK-2中检出,其含量为11.35%,辛酸仅在PK-3和PK-5中检出,其含量分别为0.62%和0.42%。

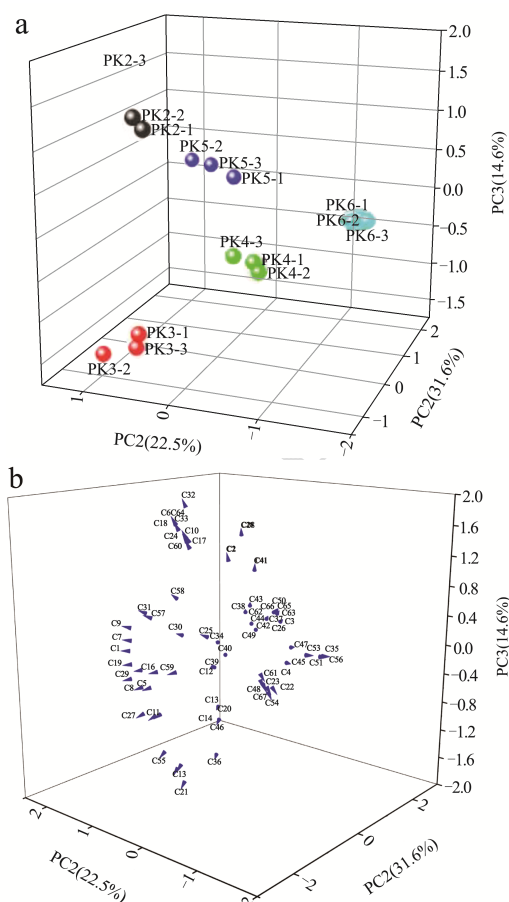


图5 不同生长年限滇黄精PCA得分图(a)与载荷图(b)

Fig.5 The PCA score plot (a) and loading plot (b) of *Polygonatum kingianum* in different growth ages

此外,3-异丁基-2-甲氧基吡嗪和2-戊基呋喃分别在PK-4和PK-5中检出,其中2-戊基呋喃提供青草香且被认为是评价黄精制品品质的指标之一^[14]。应用

PCA进行可视化聚类分析,以评估数据是否具有对样本进行分类的能力。结合图5a可知,5组样品之间没有重叠,表明生长年限对于滇黄精挥发性成分有一定影响;通过图5b可知,大部分数据点分布较分散,说明不同生长年限滇黄精中共有的挥发性成分较少,但将所有挥发性成分作为数据集噪音信息多,易导致过拟合。因此,可通过ROAV缩小数据集,OPLS-DA结合RF筛选标志性差异香气物质,以期提高不同生长年限滇黄精区分度。

2.3 不同生长年限滇黄精香气特征分析

按照1.3.4方法进行计算,选取ROAV>1的关键香气物质进行分析,结果如表2所示。由表2可知,正己醛对PK-2整体风味贡献最大,(*E,E*)-2,4-壬二烯醛对PK-3、PK-4和PK-5整体风味贡献最大,庚酸乙酯对PK-6整体风味贡献最大;滇黄精的关键香气贡献物质为17种,不同生长年限滇黄精中分别有10、9、10、14、11种,其中癸醛(ROAV: 3.13~46.32)、正己醛(ROAV: 9.70~100)、庚酸乙酯(ROAV: 12.16~100)、对甲酚(ROAV: 2.14~47.34)为不同滇黄精样品的有关键香气物质且ROAV相对较高;关键香气贡献物质的风味属性共8种,分别为壬醛贡献的花香,癸酸乙酯贡献的甜香,癸醛、庚酸乙酯、辛酸乙酯和己酸乙酯贡献的果香,正己醇、正己醛、 β -环柠檬醛、2-戊基呋喃贡献的青草香,(*E*)-2-辛烯醛、2-丁基-2-辛烯醛、椰子醛和(*E,E*)-2,4-壬二烯醛贡献的脂肪味,对甲酚贡献的焦油味,蘑菇醇贡献的泥土味及*L*-薄荷醇贡献的薄荷香气。滇黄精样品整体风味间的差异可能是香气贡献最大的关键香气物质、有关键香气物质及各物质的风味属性共同影响的结果。

将同类风味属性的关键香气贡献物质ROAV相加并构建香气雷达图(图6),结合表2中化合物的气味描述及图6可知,青草香在PK-2中香气程度最高,PK-6、PK-5和PK-4较低,PK-3中最低,其ROAV分别为131.32、49.21、21.85、19.81、12.49,这主要与正己醛在不同样品中含量的差异有关;花香在PK-6中香气程度最高,其ROAV为89.51,与壬醛仅在PK-6中检出有关;甜香按香气强弱依次为PK-6、PK-2、PK-5、PK-4、PK-3,其ROAV依次为9.77、4.67、1.4、1.33、0,该差异主要由癸酸乙酯在不同生长年限滇黄精中含量不同导致的;果香在PK-6中香气程度最高,在PK-2、PK-5、PK-4中较低,在PK-3中最低,其ROAV分别为228.46、154.3、108.73、67.29、23.27;对甲酚贡献的焦油味在PK-6中香气程度最高,其次是PK-2、PK-5、PK-3,PK-4中最低,其ROAV分别

为 47.34、39.28、6.41、5.78、2.14；PK-5 中脂肪味最强，其次是 PK-3，PK-4、PK-2、PK-6 较弱，其 ROAV 依次为 119.58、104.1、102.73、48.41、12.52；*L*-薄荷醇和蘑菇醇的 ROAV 值为 1.35 和 6.67，分别是 PK-6

和 PK-5 的关键香气贡献物质。因此，对不同滇黄精样品的香气特征可描述为：PK-2 主要以果香、青草香、脂肪味为主，PK-3、PK-4、PK-5 主要以脂肪味、果香、青草为主，PK-6 以果香、花香、青草香为主。

表 2 不同生长年限滇黄精关键香气贡献物质的 ROAV

Table 2 The ROAV values of key aroma contributing substances of *Polygonatum kingianum* in different growth ages

序号	挥发性成分	气味阈值 (mg/kg)	香气描述	ROAV				
				PK-2	PK-3	PK-4	PK-5	PK-6
1	正己醇 (1-Hexanol)	0.005 6	青草香	18.52	1.43	5.43	2.21	11.06
2	癸醛 (Decanal)	0.003	果香	46.32	7.42	7.05	3.13	38.72
3	正己醛 (Hexanal)	0.005	青草香	100	9.70	14.38	13.03	38.15
4	(<i>E</i>)-2-辛烯醛 ((<i>E</i>)-2-octenal)	0.003	脂肪味	30.48	-	-	8.85	-
5	β -环柠檬醛 (2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde)	0.003	青草香	12.80	1.36	-	-	-
6	2-丁基-2-辛烯醛 (2-Butyl-2-octenal)	0.02	脂肪味	17.93	4.10	2.73	9.43	12.52
7	壬醛 (Nonanal)	0.001 1	花香	-	-	-	-	89.51
8	(<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯醛 ((<i>E,E</i>)-2,4-nonadienal)	0.000 1	脂肪味	-	100	100	100	-
9	庚酸乙酯 (Ethyl heptanoate)	0.001 9	果香	95.22	12.16	16.44	56.58	100
10	辛酸乙酯 (Ethyl caprylate)	0.019 3	果香	12.76	3.69	3.18	7.09	11.82
11	癸酸乙酯 (Ethyl caprate)	0.005	甜香	4.67	-	1.33	1.40	9.77
12	己酸乙酯 (Ethyl caproate)	0.005	果香	-	-	40.62	41.93	77.92
13	对甲酚 (<i>p</i> -Cresol)	0.003 9	焦油味	39.28	5.78	2.14	6.41	47.34
14	2-戊基呋喃 (2-Pentylfuran)	0.005 8	青草香	-	-	-	6.61	-
15	蘑菇醇 (1-Octen-3-ol)	0.001 5	泥土味	-	-	-	6.67	-
16	<i>L</i> -薄荷醇 (<i>L</i> -menthol)	0.1	薄荷香气	-	-	-	-	1.35
17	椰子醛 (Gamma-nonanolactone)	0.009 7	脂肪味	-	-	-	1.30	-

注：关键香气贡献物质的香气描述依据 <http://www.thegoodscentscompany.com/> 网站查询所得。

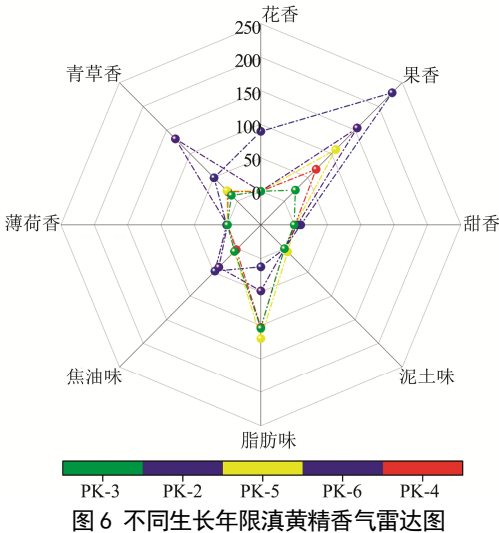


图 6 不同生长年限滇黄精香气雷达图

Fig.6 The aroma rader plots of *Polygonatum kingianum* in different growth ages

2.4 标志差异性香气物质筛选

OPLS-DA 可通过正交化排除与研究无关的数据，有利于筛选不同生长年限滇黄精的差异性香气物

质^[31]。按照 1.3.5 的方法对表 2 中关键香气贡献物质的 HS-SPME-GC-MS 数据进行处理。由图 7a 可知，所有样品均在 95% Hotelling T2 置信区间，表明模型可靠，可用于样品间的区分，OPLS-DA 模型参数：R2X=0.988，R2Y=0.965，Q2=0.849，满足 R2X-R2Y <0.3 且 Q2>0.5，表明该模型预测能力较强；不同生长年限滇黄精呈现一定分类聚集现象，说明样品间存在明显差异；进一步采用置换检验方法 ($n=200$) 进行验证，结果如图 7b 所示，得到 R2=0.228，Q2=-0.943，满足 Q2 与 y 轴截距小于零，表明该模型未过拟合且稳定性较好，可用于后续标志差异性香气物质的筛选。VIP 值如表 3 所示，其排序依次为己酸乙酯、2-丁基-2-辛烯醛、(*E,E*)-2,4-壬二烯醛和辛酸乙酯等。

RF 是生成多个决策树并给予其一定分类规则后，以投票方式决定样本的输出结果，是常用的特征选择方法^[32]。图 8 中以基尼指数大小为依据对 17 种关键香气贡献物质的重要性进行排序，基尼指数越大则重要性越高^[23]，因此重要性化合物依次为 2-丁基-2-辛烯醛、辛酸乙酯、癸醛和庚酸乙酯等。

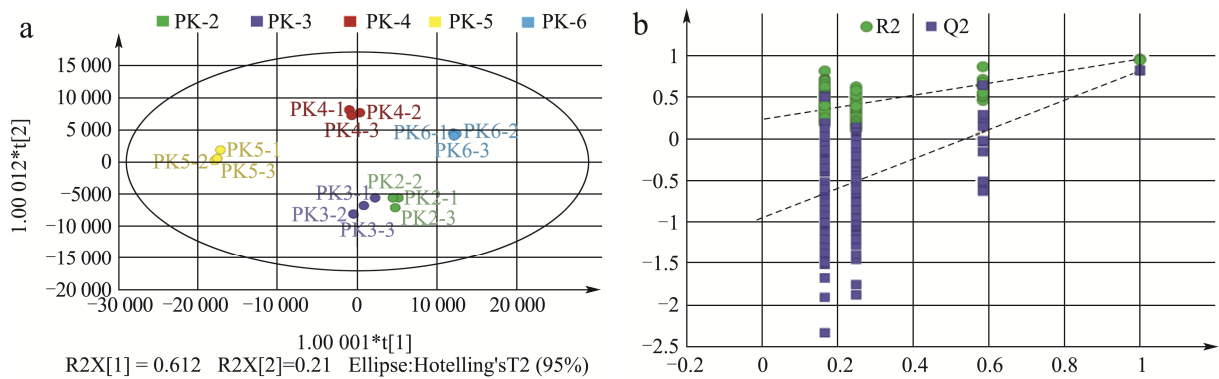


图7 不同生长年限滇黄精 OPLS-DA 得分图 (a) 和置换检验结果 (b)

Fig.7 The OPLS-DA scoring plot (a) and displacement test results (b) of *Polygonatum kingianum* in different growth ages

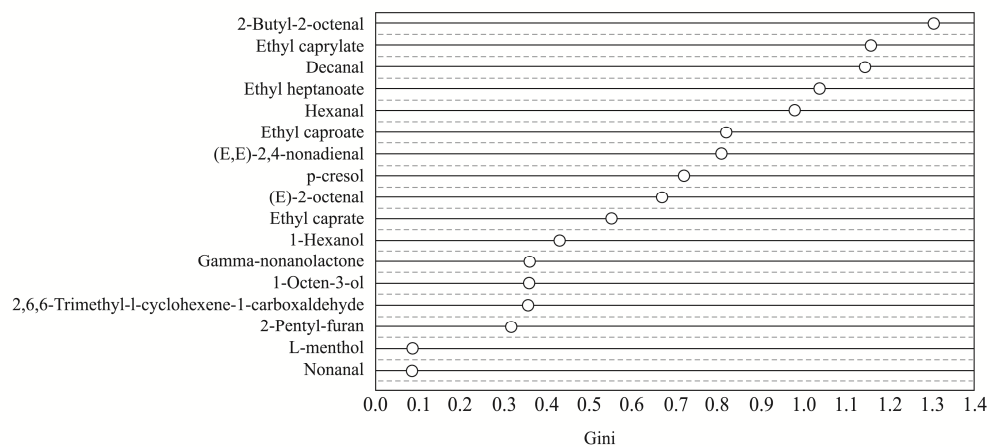


图8 随机森林中变量的基尼指数图

Fig.8 Gini index graph of variables in random forest

表3 关键香气贡献物质的VIP和Gini

Table 3 VIP and Gini of key aroma contributing substances

化合物名称	OPLS-DA	RF	平均值
	VIP	Gini	
2-丁基-2-辛烯醛 (2-Butyl-2-octenal)	1.53	1.31	0.88
己酸乙酯 (Ethyl caproate)	1.96	0.82	0.80
辛酸乙酯 (Ethyl caprylate)	1.33	1.16	0.76
庚酸乙酯 (Ethyl heptanoate)	1.18	1.04	0.67
正己醛 (Hexanal)	1.26	0.98	0.67
(E,E)-2,4-壬二烯醛 ((E,E)-2,4-nonadienal)	1.42	0.81	0.65
癸醛 (Decanal)	0.82	1.15	0.61
对甲酚 (p-cresol)	0.75	0.72	0.42
(E)-2-辛烯醛 ((E)-2-octenal)	0.66	0.67	0.38
2-戊基呋喃 (2-Pentylfuran)	0.88	0.32	0.29
癸酸乙酯 (Ethyl caprate)	0.38	0.55	0.25
椰子醛 (Gamma-nonanolactone)	0.48	0.36	0.20
蘑菇醇 (1-Octen-3-ol)	0.44	0.36	0.19
β -环柠檬醛 (2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde)	0.41	0.36	0.18
正己醇 (1-Hexanol)	0.89	0.43	0.34
L-薄荷醇 (L-menthol)	0.19	0.09	0.01
壬醛 (Nonanal)	0.17	0.09	0

由表3可知, 2-丁基-2-辛烯醛、己酸乙酯、辛酸乙酯、庚酸乙酯、正己醛和(*E,E*)-2,4-壬二烯醛满足筛选标准, 可作为不同生长年限滇黄精的标志差异性香气物质。进一步结合表1及表2分析可知, 滇黄精样品的挥发性组分和含量差异较大, 使得不同生长年限的香气特征也不尽相同, PK-2中庚酸乙酯、辛酸乙酯、正己醛及2-丁基-2-辛烯醛含量较高, 具有果香、青草香和脂肪味; PK-3中(*E,E*)-2,4-壬二烯醛含量较低, 但因其阈值较小, 反而使PK-3脂肪味更突出; PK-4和PK-5中己酸乙酯、辛酸乙酯及庚酸乙酯含量均相对较高, 表现为较强的果香, 但(*E,E*)-2,4-壬二烯醛阈值较小, 在含量较低时表现为强烈的脂肪味; PK-6中己酸乙酯、庚酸乙酯及辛酸乙酯的含量较高且其ROAV总和最高, 可能是奠定PK-6果香香味特征的物质基础, 与图6结果一致。

2.5 不同生长年限滇黄精挥发性成分及其香气特征讨论分析

滇黄精作为重要的药食两用植物, 誉有“血气双补之王”之称, 具有多种药理活性和保健功效, 具备良好的深入研发前景。本研究从不同生长年限滇黄精中共检出67种挥发性成分, 其中17种为共有成分, 包括正己醛、正己醇、庚酸乙酯和棕榈酸乙酯等; 2、3年生滇黄精中烷烃类(20.85%、20.53%)、醛类物质(35.45%、33.72%)含量最高, 4、5、6年生滇黄精中酯类物质含量最高(54.04%、58.74%、63.98%), 说明不同生长年限滇黄精的挥发性成分含量及种类具有较大差异。高茜等^[33]利用SPME-GC-MS技术检测到云南黄精中的挥发性成分30种, 与本研究共有成分仅6种, 分别为正己醛、2-戊基呋喃、壬醛、1-癸烯、十五烷、1-十四烯, 究其原因可能是两种方法所采取的萃取头种类不同。由不同滇黄精样品关键香气物质ROAV可知, 正己醛、(*E,E*)-2,4-壬二烯醛和庚酸乙酯对滇黄精整体风味贡献最大; 2年生滇黄精青草香较其他滇黄精样品较突出, 3年生、4年生及5年生滇黄精脂肪味较突出, 而6年生滇黄精以愉快香气为主, 在方文韬等^[34]研究中, 通过电子鼻技术将10个龄节黄精(产地安徽十年生多花黄精根茎)划分为8组, 除1、2、5、8、9、10各龄节单为一组外, 3和4龄节为一组, 6和7龄节为一组, 与本研究结果有差异, 这可能与样品种类及产地有关, 但同时进一步表明了生长年限对黄精属植物挥发性成分及香气特征具有一定影响。OPLS-DA和RF结果显示, 2-丁基-2-辛烯醛、己酸乙酯、辛酸乙酯、庚酸乙酯、正己醛和(*E,E*)-2,4-

壬二烯醛可作为区分不同生长年限滇黄精的标志差异性香气物质, 目前仅有研究表明正己醛是黄精属植物的刺激性气味来源之一^[14], 因此, 为进一步验证不同生长年限滇黄精香气特征, 后续应增加感官评定实验以及香气物质调控机制的研究, 以期对滇黄精挥发性成分的研究和综合开发利用提供重要的依据。

3 结论

本研究采用HS-SPME-GC-MS技术比较分析了不同生长年限滇黄精的挥发性成分, 发现其挥发性成分含量及种类有明显差异。由关键香气物质ROAV及香气雷达图可知, 2年生滇黄精以果香为主且青草香较其他滇黄精样品较突出, 3年生、4年生及5年生滇黄精脂肪味较突出, 而6年生滇黄精以愉快的果香及花香为主。通过OPLS-DA和RF结果可知, 2-丁基-2-辛烯醛、己酸乙酯、辛酸乙酯、庚酸乙酯、正己醛和(*E,E*)-2,4-壬二烯醛是影响滇黄精呈香差异的主要原因。本研究从挥发性成分和香气特征的角度, 分析了不同生长年限滇黄精间的差异, 为滇黄精的综合开发利用及评价提供参考数据。

参考文献

- [1] 卫钰成, 杨敏敏, 施琳, 等. 滇黄精水提物联合间歇性禁食通过调节肠道菌群改善高脂饮食诱导的小鼠肥胖及肝损伤[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(13): 91-102.
- [2] 夏从龙. 云南道地药材-滇黄精[J]. 大理大学学报, 2022, 7(2): 102.
- [3] 张磊, 李彦莹, 朱新焰, 等. 三种滇黄精资源多糖及代谢相关酶活性的关系[J]. 西南农业学报, 2022, 35(5): 1095-1100.
- [4] 段宝忠, 张晓灿, 杜泽飞, 等. 滇黄精资源现状及可持续利用探讨[J]. 大理大学学报, 2017, 2(10): 10-14.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 319-320.
- [6] 陈辉, 冯珊珊, 孙彦君, 等. 3种药用黄精的化学成分及药理活性研究进展[J]. 中草药, 2015, 46(15): 2329-2338.
- [7] 张娇, 王元忠, 杨维泽, 等. 黄精属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(10): 1989-2008.
- [8] Shen F, Song Z, Xie P, et al. *Polygonatum sibiricum* polysaccharide prevents depression-like behaviors by reducing oxidative stress, inflammation, and cellular and synaptic damage [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2021, 275: 114164.
- [9] 刘天琪, 江汉美, 田宇, 等. 基于HS-SPME-GC-MS和PCA分析知母及其制品的挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2022, 38(8): 266-272, 296.

- [10] 逯莉,刘峰,介磊,等.黄精挥发油提取工艺的响应面法优化及抗氧化活性研究[J].华西药理学杂志,2020,35(6):613-616.
- [11] 叶红翠,张小平,高贵宾,等.长梗黄精挥发油的化学成分及其生物活性[J].广西植物,2009,29(3):417-419.
- [12] 余红,张小平,邓明强,等.多花黄精挥发油 GC-MS 分析及其生物活性研究[J].中国实验方剂杂志,2008,14(5):4-6.
- [13] 吴丽群,林菁,张增弟.不同产地黄精中挥发性成分分析与比较[J].药学研究,2016,35(12):693-696,711.
- [14] 王进,岳永德,汤锋,等.气质联用法对黄精炮制前后挥发性成分的分析[J].中国中药杂志,2011,36(16):2187-2191.
- [15] 吴毅,王栋,郭磊,等.三种黄精炮制前后呋喃类化学成分的变化[J].中药材,2015,38(6):1172-1176.
- [16] 潘德芳,吕杨,陈伟民,等.紫外可见分光光度法测定不同年份黄精中多糖含量[J].安徽农业科学,2011,39(10):5790, 5795.
- [17] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(四部)[M].北京:中国医药科技出版社,2020.
- [18] 秦玉川,吴德平,王丽玲,等.基于 HS-SPME-GC-MS 法分析不同干燥条件对皱环球盖菇挥发性成分的影响[J].食品科学,2022,43(24):273-280.
- [19] Tat L, Comuzzo P, Stolfo I, et al. Optimization of wine headspace analysis by solid-phase microextraction capillary gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection [J]. Food Chemistry, 2005, 93(2): 361-369.
- [20] Zhu Y F, Chen J, Chen X J, et al. Use of relative odor activity value (ROAV) to link aroma profiles to volatile compounds: application to fresh and dried eel (*Muraenesox cinereus*) [J]. International Journal of Food Properties, 2020, 23(1): 2257-2270.
- [21] Lan Y B, Xiang X F, Qian X, et al. Characterization and differentiation of key odor-active compounds of 'Beibinghong' icewine and dry wine by gas chromatography-olfactometry and aroma reconstitution [J]. Food Chemistry, 2019, 287: 186-196.
- [22] 里奥·范海默特.化合物嗅觉阈值汇编(第二版)[M].北京:科学出版社,2015.
- [23] Zhang X J, Meng L J, Lu Z M, et al. Identification of age-markers based on profiling of Baijiu volatiles over a two-year maturation period: Case study of Lu-flavor Baijiu [J]. LWT - Food Science and Technology, 2021, 141(1): 110913.
- [24] Hou J X, Liang L, Wang Y X. Volatile composition changes in navel orange at different growth stages by HS-SPME-GC-MS [J]. Food Research International, 2020, 136(5): 109333.
- [25] Li H, Meng Y, Shu C, et al. Innovative reactive distillation process for the sustainable synthesis of natural benzaldehyde [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 14114-14124.
- [26] 陈敏氢,王彬,刘建汀,等.南瓜 5 个品种果肉的挥发性成分分析[J].热带亚热带植物学报,2020,28(6):633-643.
- [27] Štejska V, Bazyleva A, Fulem M, et al. Polymorphism and thermophysical properties of L- and DL-menthol [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2019, 131: 524-543.
- [28] 綦艳梅,孙宝国,黄明泉,等.同时蒸馏萃取-气质联用分析月盛斋酱牛肉的挥发性风味成分[J].食品科学,2010,31(18): 370-374.
- [29] 蔡玥,贾利蓉,杜玫,等.广西酸笋挥发性风味物质分析[J].中国调味品,2021,46(11):142-150.
- [30] Ge L, Lin B H, Mo J G, et al. Composition and antioxidant and antibacterial activities of essential oils from three yellow camellia species [J]. Trees, 2019, 33(1): 205-212.
- [31] Kang C D, Zhang Y Y, Zhang M Y, et al. Screening of specific quantitative peptides of beef by LC-MS/MS coupled with OPLS-DA [J]. Food Chemistry, 2022, 387(12): 132932.
- [32] 唐雪平.基于化学分析与机器学习的铁观音茶叶品质评价体系[D].福建:华侨大学,2020.
- [33] 高茜,向能军,沈宏林,等.固相微萃取和同时蒸馏萃取法分析黄精的挥发性成分[J].中国高新技术企业,2008,14:129-130.
- [34] 方文韬,赵丽蓉,张虹,等.基于电子鼻技术多花黄精药材的鉴别研究[J].现代农业科技,2019,22:41-43,45.