

不同产地草果气味特征成分的快速分析

胡蒙蒙, 赵蓉, 洪玉冰, 吴静宜, 李志杰, 赵子康, 张雅琼, 赵毅, 车彦云*
(云南中医药大学药学院, 云南省药食同源饮品工程研究中心, 云南昆明 650500)

摘要: 为快速找出不同产地草果气味特征成分, 采用气相电子鼻技术结合化学计量学模型对不同产地草果气味差异化合物进行了分析, 结合京都基因与基因组百科全书 (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes, KEGG) 通路对其主要香气化合物进行代谢途径分析。相对气味活度值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 计算结果表明, 影响草果气味的关键化合物是 4-乙基-2-甲氧基苯酚、3-甲基-2,4-壬烷二酮、反式-2,4-癸二烯醛 ($1 \leq \text{ROAV} \leq 100$), 首次发现 4-乙基-2-甲氧基苯酚 (ROAV=100) 是云南红河、西双版纳草果气味的最大贡献者, 3-甲基-2,4-壬烷二酮 (ROAV=100) 是其他地区草果气味的最大贡献者。建立的主成分分析 (PCA) 模型的识别指数为 89, 判别因子分析 (DFA) 模型的判别因子累计区分指数为 87.02%, 可以有效辨别草果的产地来源。KEGG 通路分析结果 ($P < 0.05$) 表明单萜生物合成途径以及柠檬烯降解途径可能有利于草果香气的形成。实验建立的超快速气相电子鼻技术结合化学计量学模型的方法可以为药食两用资源草果的产地溯源鉴别提供有益参考。

关键词: 草果; 化学计量学模型; 单萜生物合成途径; 超快速气相电子鼻; 快速鉴别
文章编号: 1673-9078(2025)08-246-256 **DOI:** 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.8.0737

Rapid Analysis of Odor Characteristic Components of *Amomum tsao-ko* from Different Origins

HU Mengmeng, ZHAO Rong, HONG Yubing, WU Jingyi, LI Zhijie, ZHAO Zikang,
ZHANG Yaqiong, ZHAO Yi, CHE Yanyun*

(Engineering Research Center for Homology of Medicine and Food Beverage of Yunnan Province, School of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China)

Abstract: In order to quickly find out the odor characteristic components of *Amomum tsao-ko* from different origins, their differential odor compounds were analyzed by gas-phase electronic nose technology combined with chemometric model, and the metabolic pathways of the main aroma compounds were analyzed by combining with the Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes, KEGG) pathway. The results of relative odor activity value (ROAV) showed that 4-ethyl-2-methoxyphenol, 3-methylnonane-2,4-dione and (2E,4E)-deca-2,4-dienal ($1 \leq \text{ROAV} \leq 100$) were the key compounds affecting the odor of *Amomum tsao-ko*. For the first time 4-ethyl-2-methoxyphenol (ROAV=100) was found to be the greatest contributor to the odor of *Amomum tsao-ko* in Honghe and Xishuangbanna, Yunnan Province, whilst 3-methylnonane-2,4-dione (ROAV=100) was the greatest contributor to the odor of *Amomum tsao-ko* in other

引文格式:
胡蒙蒙,赵蓉,洪玉冰,等.不同产地草果气味特征成分的快速分析[J].现代食品科技,2025,41(8):246-256.
HU Mengmeng, ZHAO Rong, HONG Yubing, et al. Rapid analysis of odor characteristic components of *Amomum tsao-ko* from different origins [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(8): 246-256.

收稿日期: 2024-05-28
基金项目: 兴滇英才支持计划项目 (20220273); 云南省匡海学专家工作站 (202305AF150029)
作者简介: 胡蒙蒙 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 健康产品开发, E-mail: meng_hu7@163.com
通讯作者: 车彦云 (1985-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 健康产品开发, E-mail: checpcu@163.com

regions. The identification index of the established principal component analysis (PCA) model was 89, and the cumulative discrimination index of the discriminant factor analysis (DFA) model was 87.02%, which could effectively distinguish the origins of *Amomum tsao-ko*. The results of KEGG pathway analysis ($P<0.05$) showed that the monoterpene biosynthesis pathway and limonene degradation pathway may be beneficial to the aroma formation of *Amomum tsao-ko*. The experimental method of ultra-fast gas-phase electronic nose technology combined with chemometric model can provide a useful reference for the traceability and identification of the origin of *Amomum tsao-ko* as a medicine and food dual-use fruit.

Key words: *Amomum tsao-ko*; chemometric model; monoterpene biosynthesis pathway; ultra-fast gas-phase electronic nose; rapid identification

草果是姜科豆蔻属多年生草本植物草果 (*Amomum tsao-ko* Crevost & Lemarie) 的干燥成熟果实, 主要分布于中国西南部和越南北部等温暖潮湿地区^[1,2]。草果药用历史悠久, 多以干燥果实入药, 具有燥湿温中, 截疟除痰的功效^[3]。草果作为我国传统的药食同源植物, 又因其具有特有的辛辣风味, 通常被用作烹饪中的天然香料^[4]。

草果中富含多种生物活性成分, 包括挥发油、酚类、黄酮类、二苯基庚烷类和双环壬烷类等, 其中挥发油的含量尤为丰富^[5-7]。现代药理学研究表明了草果挥发油的多种生物活性, 包括调节胃肠功能、抗菌、抗炎和抗氧化等作用^[8]。大量研究表明挥发性成分和气味特征在食品、药食同源资源产地鉴别中具有重要意义^[9-12]。然而, 传统的气味评价方法依赖于感官评价, 受限于评价者的专业背景、嗅觉灵敏度和疲劳程度等因素, 使得气味属性的客观量化变得复杂^[13]。近年来, 利用人的嗅觉、味觉、视觉等仿生智能传感技术^[14-16], 能以科学客观的方法对食品及药食同源资源的感官特性进行评价、分析和解释, 为药食同源资源开发提供了一种重要的科学化、智能化的鉴别方法。Heracles 超快速气相电子鼻, 作为一种模拟哺乳动物嗅觉系统的人工嗅觉感受器, 已被广泛应用于复杂气味和高挥发性成分的分析^[17-19]。该技术结合了气相色谱 (GC) 的分离能力和电子鼻的快速检测特性, 具备快速、操作简便、成本低、高灵敏度和高分辨率等显著优势^[20], 此外, 其检测结果还具有客观性、可重复性和可视化等特点^[21], 可以为食品和药食同源资源的产地鉴别提供一种快速、高效的技术。

本实验以 10 种不同产地草果为研究对象, 采用 Heracles 超快速气相色谱电子鼻技术结合化学计量学模型建立一种快速、高效鉴别草果产地的方法, 并采用 KEGG 通路分析探讨了草果主要香气挥发性化合物的代谢途径。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Heracles Neo 超快速气相电子鼻, 法国 Alpha MOS 公司; CN-LQC10002 型电子天平, 昆山优科维特电子科技有限公司; DFY-1000C 型摇摆式高速粉碎机, 温岭市大机械有限公司。

A0161707 批次正构烷烃 $nC6\sim nC16$ 混合对照品, 美国 Restek 公司。

1.2 药材

10 种不同产地草果干燥成熟果实, 2023 年 10 月收集于四川、贵州、广西、云南等地, 经云南中医药大学中药学院赵毅正高级工程师鉴定为姜科豆蔻属植物草果 (*Amomum tsao-ko* Crevost et Lemaire) 的干燥成熟果实。草果样品具体信息见表 1。

表 1 不同产地草果信息

Table 1 Information of *Amomum tsao-ko* from different producing areas

样品编号	样品产地
S1	四川南充
S2	贵州水城
S3	贵州镇宁
S4	广西南宁
S5	广西桂林
S6	云南红河
S7	云南文山
S8	云南德宏
S9	云南怒江
S10	云南西双版纳

1.3 实验方法

1.3.1 供试品制备

采用摇摆式高速粉碎机将干燥草果粉碎成质地均匀的精细粉末；将粉碎后的草果果实粉末过 3 号筛，密封袋内，待测备用。

1.3.2 单因素考察

1.3.2.1 孵化温度

精确称取草果样品粉末（样品 S1）1.0 g，在固定孵化时间 20 min、进样体积 5 000 μ L 的条件下，通过改变孵化温度（40、50、60 $^{\circ}$ C），以评估不同孵化温度对草果气味色谱峰总峰面积的影响。

1.3.2.2 孵化时间

精密称取草果样品粉末（样品 S1）1.0 g，在固定孵化温度为 60 $^{\circ}$ C，进样体积为 5 000 μ L 条件下，通过改变孵化时间（10、20、30 min），以评估不同孵化时间对草果气味色谱峰总峰面积的影响。

1.3.2.3 进样体积

精密称取草果样品粉末（样品 S1）1.0 g，在固定孵化温度为 60 $^{\circ}$ C，孵化时间为 20 min 条件下，通过改变进样体积（1 000、3 000、5 000 μ L），以评估不同进样体积对草果气味色谱峰总峰面积的影响。

1.3.3 Heraclese参数设置及实验条件

在单因素试验的基础上，检测不同产地草果的 Heracles NEO 型超快速气相电子鼻顶空、进样、捕集阱、柱温、检测器的具体参数及实验条件见表 2。

1.3.4 样品的测定分析

精密称取 1.0 g 草果样品粉末，置于 20 mL 专用顶空瓶中，密封，设置 5 个平行样品，将准备好的样品置于全自动顶空进样器装置上，待分析。

1.3.5 方法学考察

精密称取草果样品（样品 S1）粉末 1.0 g，置于顶空瓶中并密封，根据“1.3.3”项下规定的条件进行检测分析，考察样品稳定性，平行 6 次，考察精密度。按照“1.3.1”项下的方法，制备 6 份草果（样品 S1）供试品粉末。随后，利用“1.3.3”项下的条件对每份供试品进行检测分析，考察实验的重复性。取草果样品（S1）粉末 1.0 g，分别在 0、4、8、12、16、24 h 的时间点，依据“1.3.3”项下的条件进行检测分析。在色谱柱 MXT-5 检测出的色谱峰中，选择峰面积最大的 4 个色谱峰作为参照峰，分别标记为峰 1、峰 2、峰 3 和峰 4，计算其峰面积和保留

时间的相对标准偏差（RSD）值。

1.3.6 挥发性化合物分析方法

利用相对气味活度值（ROAV）方法^[22]，对草果中的挥发性成分进行评估，确定它们对草果气味的贡献程度。若 ROAV 值为 100，则表示该化合物对样品气味的贡献最大； $ROAV \geq 1$ 表示该化合物对样品气味起关键作用； $0.1 \leq ROAV \leq 1$ 表示该化合物对样品的气味起修饰作用。通过这种方法，可以量化比较不同化合物对草果整体气味的贡献，从而深入理解其香气组成。

1.3.7 KEGG通路分析

为了明确草果主要的香气化合物可能的代谢途径，使用 MBRole 2.0 (<http://csbg.cnib.csic.es/mbrole2/>) 进行通路分析^[23]。将样品中的化合物与在线 KEGG 数据库 (<http://www.kegg.jp/kegg/>) 中的已知化合物进行匹配^[24]。

表 2 样品的Heracles NEO实验条件
Table 2 Heracles NEO experimental conditions of the sample

条件	参数	数值
顶空	瓶子规格/mL	20
	样品量/g	1.0
	孵化温度/ $^{\circ}$ C	60
	孵化时间/min	20
进样	进样体积/ μ L	5 000
	进样速度/(μ L/s)	250
	进样口温度/ $^{\circ}$ C	200
	进样持续时间/s	25
捕集阱	初始温度/ $^{\circ}$ C	30
	分流流速/(mL/min)	5
	捕集持续时间/s	30
	最终温度/ $^{\circ}$ C	240
柱温	初始温度/ $^{\circ}$ C保持时间/s	40(30)
	程序升温/($^{\circ}$ C/s)	1.5 $^{\circ}$ C/s 升温至 110 $^{\circ}$ C (保持 0 s)
	保持时间/s	0.5 $^{\circ}$ C/s 升温至 140 $^{\circ}$ C (保持 0 s)
		1.5 $^{\circ}$ C/s 升温至 250 $^{\circ}$ C (保持 10 s)
检测器	采集时间/s	220
	检测器温度/ $^{\circ}$ C	260
	FID 增益	12

1.4 数据分析

使用 Origin 2023 软件将电子鼻分析数据进行可视化处理，绘制成草果气味指纹图谱。利用正

构烷烃标准溶液，通过 AlphaSoft V 2021 数据处理软件，将样品的保留时间转换为保留指数。结合 AroChemBase 数据库，实现对样品中挥发性化合物的定性分析。此外，采用 Excel 作为数据处理工具，对挥发性化合物进行相对气味活度值的计算。同时，利用 AlphaSoft V 2021 软件，进行 PCA 分析和 DFA 分析。

2 结果与分析

2.1 单因素考察结果

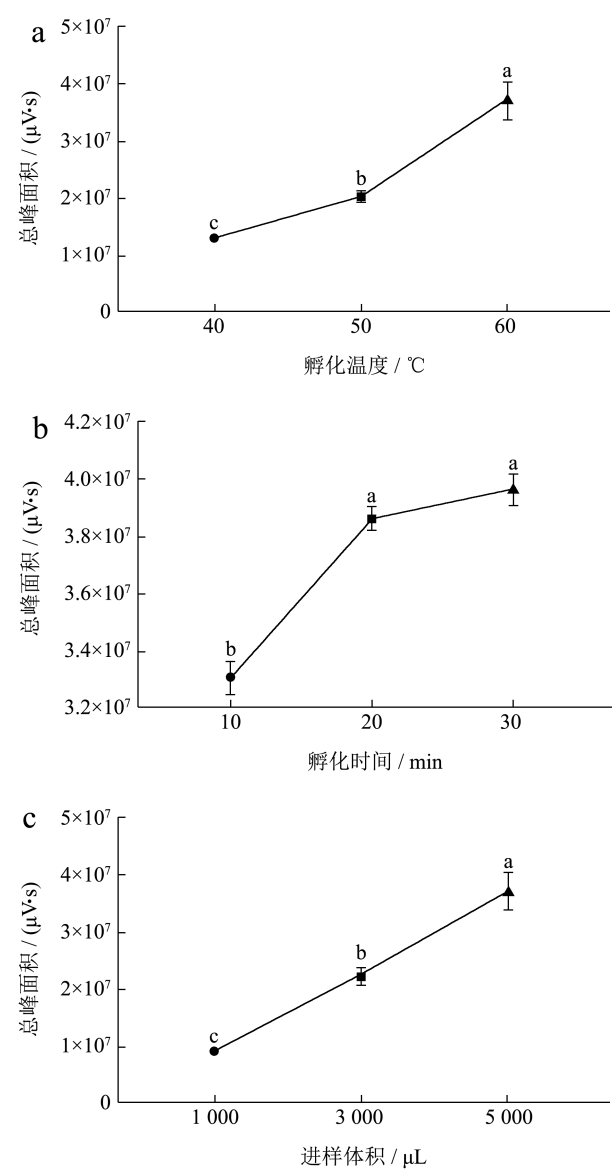


图 1 孵化温度、孵化时间、进样体积对峰面积影响
Fig.1 Effect of incubation temperature, incubation time, and injection volume on peak area

注：不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

根据 1.3.2 节的试验条件，利用电子鼻对样品进行检测分析，并计算气味色谱峰的总峰面积。结果见图 1，在孵化温度分别为 40、50、60 °C 条件下，温度越高样品气味色谱峰总峰面积越大，故采用 60 °C 作为最终实验孵化温度。在孵化时间分别为 10、20、30 min 条件下，20 min 比 10 min 条件下峰面积增加明显，但 30 min 比 20 min 的出峰峰面积增加并不显著，基于实验效率的考量，采用 20 min 作为最终实验孵化时间。在进样体积为 1 000、3 000、5 000 μL 条件下，进样体积越大样品总峰面积越大，故采用 5 000 μL 作为最终实验进样体积。

2.2 方法学考察结果

表 3 方法学考察结果						
Table 3 Methodological results						
峰号	精密性 RSD/%		重复性 RSD/%		稳定性 RSD/%	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	0.000 6	0.106 9	0.000 6	0.111 0	0.000 6	0.107 6
2	0.000 4	0.087 1	0.000 4	0.076 3	0.000 4	0.086 7
3	0.000 5	0.080 6	0.000 5	1.350 5	0.000 5	0.080 5
4	0.001 2	0.052 6	0.001 2	0.053 1	0.001 2	0.053 2

在 1.3.5 节所述的试验条件下，对方法学进行了考察，其结果汇总于表 3。参照峰的峰面积 RSD 值均低于 5.00%，保留时间的 RSD 值均低于 1.00%。结果表明所使用的仪器具有优异的精密性，所采用的方法具有良好的重复性，并且在 24 h 的时间内，供试品展现出良好的稳定性。

2.3 苹果气味指纹图谱

按照 1.3.3 实验条件及 1.3.4 实验方法，利用电子鼻对 10 种不同产地苹果样品进行的检测分析及后续数据处理，获得了在 MXT-5 色谱柱和 MXT-1701 色谱柱上的气味指纹图谱。结果如图 2、图 3 所示。

图 2、3 为 10 种不同产地苹果样品在两根色谱柱子上的原始气相色谱叠加图，观察到不同产地苹果的气味成分色谱峰在出峰时间和峰面积上均呈现出明显差异。若通过比对放大色谱图来寻找样品组间的差异，此过程较为繁琐与复杂。为了提高分析效率，故采用先统计后化学分析的方法，首先，通过 PCA 法对不同产地苹果样品的气味进行统计分

析, 识别气味上的差异。在 PCA 分析的基础上, 进一步确定差异色谱峰。随后, 利用 AroChemBase 数据库对这些差异色谱峰进行定性分析。

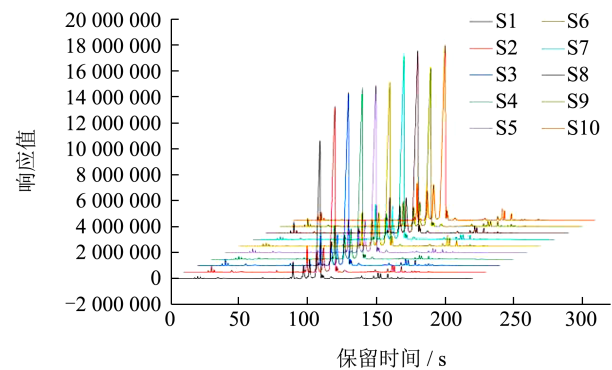


图 2 草果在 MXT-5 色谱柱上的气味指纹图谱
Fig.2 The odor fingerprint of *Amomum tsao-ko* on MXT-5 chromatographic column

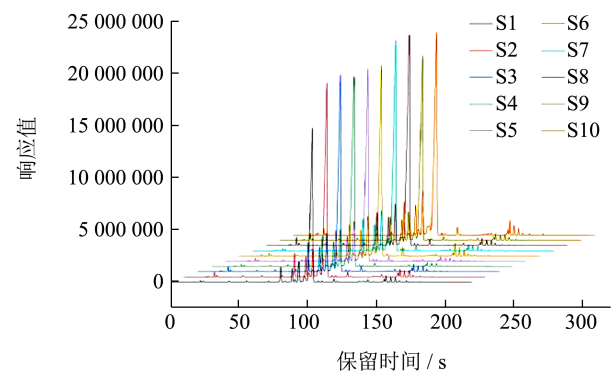


图 3 草果在 MXT-1701 色谱柱上的气味指纹图谱
Fig.3 The odor fingerprint of *Amomum tsao-ko* on MXT-1701 chromatographic column

2.4 主成分分析

主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA)

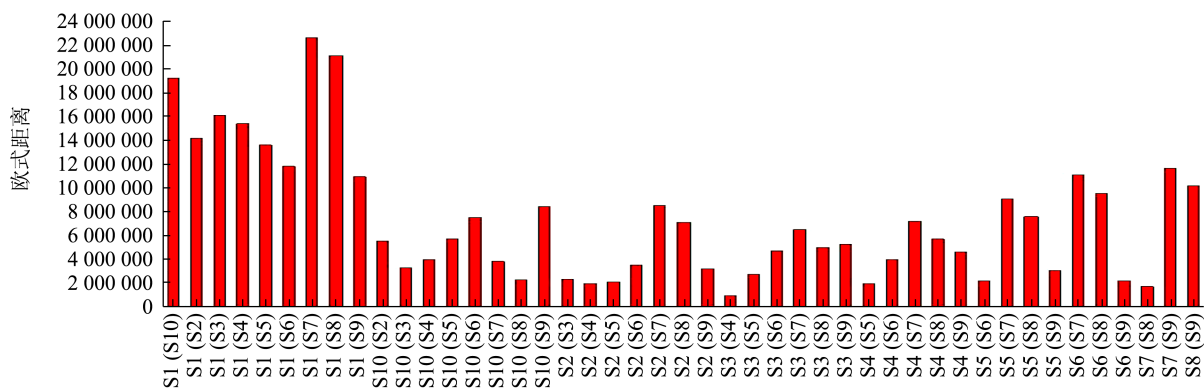


图 5 10 种不同产地草果两两样品间相对距离 (欧氏距离) 柱状图
Fig.5 Histogram of relative distance (Euclidean distance) between two samples of *Amomum tsao-ko* from 10 different habitats

是一种常用统计分析方法, 它可以将多个变量转换为少数几个主成分, 从而简化数据分析^[25]。本研究使用 PCA 算法对电子鼻采集的原始数据进行分析, 通过计算主成分识别指数 (Discrimination Index, DI) 和贡献率来识别变量。通过 PCA 分析, 可以有效地揭示不同产地草果样品气味特征的差异。第一主成分 (PC1) 与第二主成分 (PC2) 的区分贡献率之和为 99.58% (图 4), 表明这两个主成分足以解释 10 种不同产地草果样品间的绝大部分的气味差异, 验证了 PCA 模型能够非常好地反映不同产地草果样品间的气味差异。识别指数 (DI) 是一种量化指标, 用于衡量数据集或实验结果中不同样品或样本之间的区分度^[26]。DI 的数值大小直接关联于数据集中样本间的差异性。DI 值越大, 表示数据集中不同样品或样本之间的区分度越高, 即模型或实验方法的区分效果越好。草果样品在主成分分析图上的 DI 值达到 89, 进一步表明基于气味特征的差异可以有效地区分 10 种不同产地的草果样品。

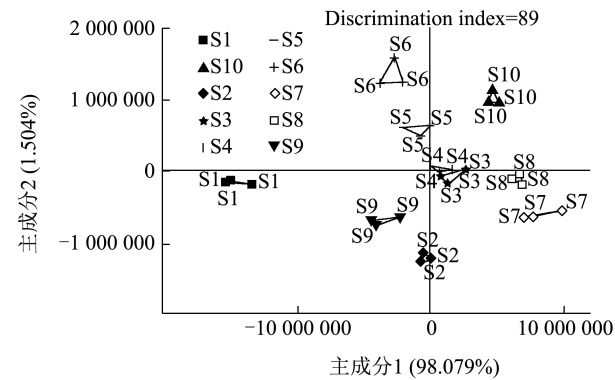


图 4 草果样品间的 PCA 分析图
Fig.4 PCA analysis diagram between *Amomum tsao-ko* samples

图 5 展示了 10 种不同产地草果在 PCA 分析中两两样品间距离柱状图，距离的远近直观反映了两两样品间气味差异的大小。距离越近则代表样品间气味差异性越小，距离越远代表样品间气味差异性越大。图中 S3 与 S4 草果样品的距离最近，表明两者之间气味差异性最小；而草果样品 S1 与 S7 距离最远，意味着 S1 与 S7 样品间气味差异性最大。

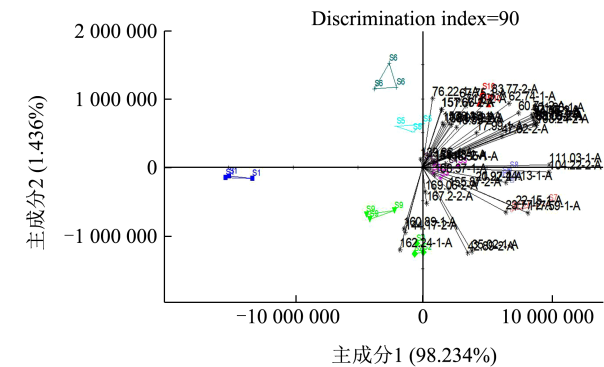


表 4 苹果主要差异挥发性化合物定性分析与定量分析结果

Table 4 Qualitative and quantitative analysis results of main volatile compounds in <i>Anomum tsao-ko</i>																
序 号	MXT- 5 保留 时间 /s	MXT- 1701 保 留时间 /s	分子式	化合物名称	CAS	挥发性化合物含量 (峰面积平均值 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$)										含量差异
						S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	
1	380	449	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	甲酸甲酯	107-31-3	24 388	46 529	51 131	29 971	30 348	60 365	38 176	70 995	65 481	101 282	$\text{S10}>\text{S8}>\text{S9}>\text{S6}>\text{S3}>\text{S2}>\text{S7}>\text{S5}>\text{S4}>\text{S1}$
2	415	568	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	乙醇	64-17-5	65 053	194 053	212 230	87 272	117 337	104 410	94 417	359 468	279 746	252 017	$\text{S8}>\text{S9}>\text{S10}>\text{S3}>\text{S2}>\text{S5}>\text{S6}>\text{S7}>\text{S4}>\text{S1}$
3	445	602	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	丙烯醛	107-02-8	47 604	80 641	79 266	63 825	60 667	63 558	82 264	98 094	83 437	74 546	$\text{S8}>\text{S9}>\text{S7}>\text{S2}>\text{S3}>\text{S10}>\text{S4}>\text{S6}>\text{S5}>\text{S1}$
4	616	724	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	异丁醇	78-83-1	75 466	117 310	111 473	101 050	93 609	56 117	113 906	119 703	117 801	66 037	$\text{S7}>\text{S9}>\text{S2}>\text{S7}>\text{S3}>\text{S4}>\text{S5}>\text{S1}>\text{S10}>\text{S6}>\text{S8}>\text{S1}$
5	668	751	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$	三(羟甲基)氨基甲烷	77-86-1	6 374	14 569	13 624	10 247	9 564	13 645	13 345	15 928	14 536	13 551	$\text{S8}>\text{S2}>\text{S9}>\text{S6}>\text{S3}>\text{S10}>\text{S7}>\text{S4}>\text{S5}>\text{S1}$
6	773	826	$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$	2-甲基噻吩	554-14-3	17 976	21 571	28 299	24 273	27 015	31 718	29 063	30 269	24 166	35 495	$\text{S10}>\text{S6}>\text{S8}>\text{S7}>\text{S3}>\text{S5}>\text{S4}>\text{S9}>\text{S2}>\text{S1}$
7	802	895	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	正己醛	66-25-1	43 912	76 579	82 524	66 695	70 122	173 665	83 319	96 995	63 007	108 572	$\text{S6}>\text{S10}>\text{S8}>\text{S7}>\text{S3}>\text{S2}>\text{S5}>\text{S4}>\text{S9}>\text{S1}$
8	858	—	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	反式-2-己烯醛	6728-26-3	9 922	15 853	18 827	12 596	13 371	68 915	16 794	24 326	11 279	27 170	$\text{S6}>\text{S10}>\text{S8}>\text{S3}>\text{S7}>\text{S2}>\text{S5}>\text{S4}>\text{S9}>\text{S1}$
9	933	978	C_9H_{12}	异丙基苯	98-82-8	66 140	108 740	136 620	141 367	138 232	140 875	152 668	158 682	107 675	162 573	$\text{S10}>\text{S8}>\text{S7}>\text{S4}>\text{S6}>\text{S5}>\text{S3}>\text{S2}>\text{S9}>\text{S1}$
10	943	957	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	左旋- α -蒎烯	7785-26-4	1 002 819	1 523 805	1 887 920	1 960 451	1 921 008	1 967 163	2 063 855	2 140 378	1 556 223	2 221 665	$\text{S10}>\text{S8}>\text{S7}>\text{S6}>\text{S4}>\text{S5}>\text{S3}>\text{S9}>\text{S2}>\text{S1}$
11	991	1 013	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	左旋- β -蒎烯	18172-67-3	1 040 590	1 580 905	1 939 302	1 921 183	1 932 940	2 067 815	2 166 160	2 252 585	1 555 719	2 481 923	$\text{S10}>\text{S8}>\text{S7}>\text{S6}>\text{S3}>\text{S5}>\text{S4}>\text{S2}>\text{S9}>\text{S1}$
12	1 016	1 044	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	仲丁基苯	135-98-8	1 565 837	2 435 169	3 207 827	3 178 585	3 334 789	3 392 223	3 632 457	3 669 359	2 324 031	3 977 549	$\text{S10}>\text{S8}>\text{S7}>\text{S6}>\text{S5}>\text{S3}>\text{S4}>\text{S2}>\text{S9}>\text{S1}$
13	1 058	1 105	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	γ -松油烯	99-85-4	27 785 310	39 163 444	40 375 418	39 653 267	38 082 639	36 454 746	45 508 688	44 275 044	36 505 225	4 2396 662	$\text{S7}>\text{S8}>\text{S10}>\text{S3}>\text{S4}>\text{S2}>\text{S5}>\text{S6}>\text{S9}>\text{S1}$
14	1 101	1 130	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	顺式十氢化萘	493-01-6	196 230	253 193	264 584	235 864	244 689	203 273	308 023	274 209	251 058	248 461	$\text{S7}>\text{S8}>\text{S3}>\text{S2}>\text{S9}>\text{S10}>\text{S5}>\text{S4}>\text{S6}>\text{S1}$
15	1 206	1 319	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	癸醛	112-31-2	167 531	191 713	174 658	124 861	121 433	181 086	144 299	165 948	169 322	210 332	$\text{S10}>\text{S2}>\text{S6}>\text{S3}>\text{S9}>\text{S1}>\text{S8}>\text{S7}>\text{S4}>\text{S5}$
16	1 255	1 394	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	3-甲基-2,4-壬烷二酮	113486-29-6	141 890	185 953	168 813	94 155	88 157	166 902	139 531	166 113	161 211	224 503	$\text{S10}>\text{S2}>\text{S3}>\text{S6}>\text{S8}>\text{S9}>\text{S1}>\text{S7}>\text{S4}>\text{S5}$
17	1 273	1 402	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	左旋香芹酮	6485-40-1	291 102	356 789	357 422	194 743	190 937	576 315	265 322	358 096	292 663	661 314	$\text{S10}>\text{S6}>\text{S8}>\text{S3}>\text{S2}>\text{S9}>\text{S1}>\text{S7}>\text{S4}>\text{S5}$
18	1 283	1 427	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	220 950	279 289	263 911	144 595	138 042	378 189	218 310	264 364	246 045	443 269	$\text{S10}>\text{S6}>\text{S2}>\text{S8}>\text{S3}>\text{S9}>\text{S1}>\text{S7}>\text{S4}>\text{S5}$
19	1 314	1 455	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	反式-2,4-癸二烯	25152-84-5	208 169	271 099	256 404	144 799	138 268	271 298	191 981	245 063	249 084	294 209	$\text{S10}>\text{S6}>\text{S2}>\text{S3}>\text{S8}>\text{S9}>\text{S1}>\text{S7}>\text{S4}>\text{S5}$
20	1 334	1 495	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$	p-menthadienhydroperoxide	77026-83-6	23 146	34 959	46 134	9 408	12 230	36 381	27 616	30 604	49 867	29 122	$\text{S9}>\text{S3}>\text{S6}>\text{S2}>\text{S8}>\text{S10}>\text{S7}>\text{S1}>\text{S5}>\text{S4}$
21	1 387	1 478	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$	3-十二酮	1534-27-6	33 631	57 225	79 067	17 998	14 475	78 628	42 055	68 607	88 378	53 360	$\text{S9}>\text{S3}>\text{S6}>\text{S8}>\text{S2}>\text{S10}>\text{S7}>\text{S1}>\text{S4}>\text{S5}$
22	1 475	1 611	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	β -紫罗酮	79-77-6	22 672	28 058	25 927	16 661	14 437	35 759	22 837	26 906	24 662	51 222	$\text{S10}>\text{S6}>\text{S2}>\text{S8}>\text{S3}>\text{S9}>\text{S7}>\text{S1}>\text{S4}>\text{S5}$

表 5 主要差异化合物ROAV与气味描述分析

Table 5 Analysis of the main differential compounds ROAV and odor description

序号	化合物名称	MXT-5 保留时间/s	MXT-1701 保留时间/s	相对含 量/%	气味阈值 (mg/m ³)	ROAV	气味描述
1	甲酸甲酯	18.02	16.36	0.16	2.66×10^3	0.00	水果味; 李子味
2	乙醇	20.24	21.94	0.27	1.54×10^2	0.00	酒精味; 愉快的芳香味; 强烈的刺鼻味; 微弱的甜味
3	丙烯醛	22.18	23.76	0.17	0.17	0.00	杏仁; 樱桃; 令人窒息的
4	异丁醇	34.92	42.7	0.15	2.32	0.00	麦芽; 植物; 辛辣
5	正己醛	67.68	71.52	0.44	0.04	0.02	新割的青草的香味; 草本植物气味; 甜味
6	反式-2-己烯醛	76.23	—	0.18	0.34	0.00	醛酸; 杏仁; 苹果; 苦; 樱桃; 脂肪; 果味; 草本; 绿叶; 臭虫
7	异丙基苯	88.04	83.64	0.36	0.16	0.00	芳香; 汽油; 锋利
8	左旋- α -蒎烯	89.66	80.62	5.01	1.67	0.01	新鲜的草药味; 树脂; 松脂; 松油
9	左旋- β -蒎烯	97.24	88.94	5.21	2	0.01	干草; 松树; 松脂的; 蒎烯的
10	γ -松油烯	109.42	103.74	69.83	55	0.00	柑橘; 乙醚; 果味; 汽油; 草本; 柠檬; 油性; 蒎; 松节油
11	癸醛	139.38	144.16	0.29	2.6×10^{-3}	0.23	燃烧味; 柑橘; 柠檬; 花香味; 橙; 橙皮; 绿色草木味; 脂肪味
12	3-甲基-2,4-壬烷二酮	148.28	156.34	0.44	1.05×10^{-5}	84.21	燃烧味; 水果味; 秸秆味
13	左旋香芹酮	151.58	157.6	1.50	0.03	0.10	辛辣味; 苦味; 香菜; 茴香; 薄荷; 留兰香薄荷; 甜味
14	4-乙基-2-甲氧基苯酚	153.38	160.9	0.99	2×10^{-5}	100.00	丁香; 花卉; 酚醛; 烟熏味; 香味
15	反式-2,4-癸二烯醛	158.4	164.39	0.70	1.70×10^{-4}	8.38	醛酸; 柑橘; 油炸; 脂肪味; 煎; 油性; 土豆; 刺鼻辛辣味

2.6 不同产地草果中主要差异挥发性化合物的ROAV分析

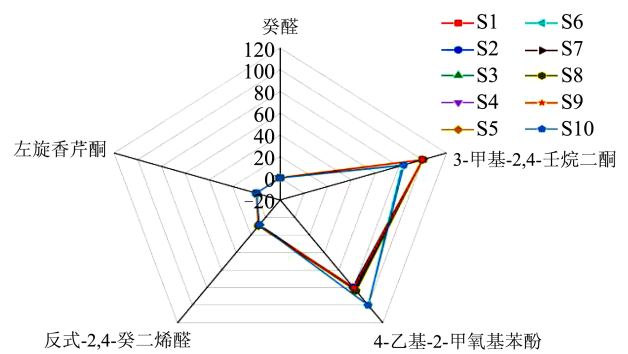


图 7 不同产地草果的 ROAV 雷达图

Fig.7 ROAV radar map of *Amomum tsao-ko* from different producing areas

挥发性化合物对食品气味的贡献不仅取决于其含量,还受到嗅觉阈值的影响^[29]。含量相同的两种化合物,同种介质中阈值越低则气味越强。对于含

量不同,阈值不同的两种物质,则可以计算其 ROAV 值,从而评估不同化合物对草果气味的具体贡献,确定其在形成草果特有气味中的重要性。在进行草果挥发性化合物的相对气味活度值 (ROAV) 分析时,采用了 1.3.6 节所述的方法。基于峰面积归一化法计算得到相对含量,以及通过 AroChemBase 数据库查询得到嗅觉阈值。表 5 为云南西双版纳草果中主要差异挥发性化合物 ROAV 与气味描述分析结果,ROAV 值位于 1 至 100 范围内的化合物有三种,分别是 4-乙基-2-甲氧基苯酚、3-甲基-2,4-壬烷二酮和反式-2,4-癸二烯醛,这些化合物对草果的气味特征起到关键作用。其中反式-2,4-癸二烯醛已经认为是云南怒江草果干果果壳的关键香气成分^[24]。ROAV 值介于 0.1 至 1 之间的两种化合物,癸醛和左旋香芹酮,对草果的气味特征起到重要的修饰作用。结合这些化合物的气味描述,得出草果的主要气味特征包括辛辣、柑橘、酚醛、刺鼻和脂肪等味道。其

中，辛辣味与《中国药典》2020 版对草果的描述“特殊香气、味辛”相吻合，而刺鼻味则与感官评价相一致^[3]。而关于新鲜草果的气味描述主要为柑橘、草药、辛辣、松树、水果、脂肪等^[30]，结合两者可知，草果鲜果和草果干果两者气味相似均有辛辣味、脂肪味等。

不同产地草果的 ROAV 分析结果有所差异（图 7），其中在云南红河、西双版纳草果中，4-乙基-2-甲氧基苯酚相对含量与嗅觉阈值的比值最大，这代表着 4-乙基-2-甲氧基苯酚是云南红河、云南西双版纳草果气味特征贡献最大的化合物。在其他产地草果中 3-甲基-2,4-壬烷二酮相对含量与嗅觉阈值的比值最大，表示该化合物为其他地区草果气味特征贡献最大的化合物。因此，这些化合物的含量及其 ROAV 值的差异可以作为区分不同产地草果的关键指标。

2.7 判别因子分析（DFA）

为深化对不同产地草果的区分，在 PCA 模型的基础上，进一步构建 DFA 模型，以缩小组内变异并实现对草果产地的快速有效鉴别。这一分析将有助于精确识别和区分不同产地的草果，为草果产地溯源鉴别提供科学依据。判别因子分析（Discriminant Factor Analysis, DFA）法是一种判定个体所属类别的统计方法^[31]，它在主成分分析的基础上把组内距离减小，组间距离增大，从而提高样本的区分度。DFA 分析在样本数据库构建完成后，对于未知样本的定性判别具有重要作用，能够确定其所属的类别，适用于产品真伪鉴定、产地识别以及未知样本的分类等多种应用场景。

在主成分分析基础上，对 10 种不同产地草果样品进行判别因子分析，分析结果如图 8 显示，判别因子 1 判别指数为 62.46%，判别因子 2 判别指数为 24.56%，不同产地草果样品组内分布集中且离散程度小，组间分布离散程度大，表明该分析方法能够有效地区分不同产地的草果样品。进一步地，将 3 种不同产地的草果未知样本的图谱信息投射到已建立的 DFA 模型中，每种未知样本均设置了两组重复。如图 8 所示，通过模型判定，3 种未知样本分别被准确归类到 S2、S6 和 S8 三个不同的产地。具体到每个未知样本，归属于 S2 产地的样本识别准确率分别为 98.9% 和 99.2%，归属于 S6 产地的样本识别准确率分别为 95.5% 和 94.2%，而归属于 S8 产地的样本识别准确率分别为 81.7% 和 97.2%。这

些结果表明，DFA 模型对于未知草果样品的判别具有较高的准确性。因此，基于 DFA 模型的分析，可以快速而准确地鉴定草果的产地，为草果的产地溯源提供了一种有效的技术手段。

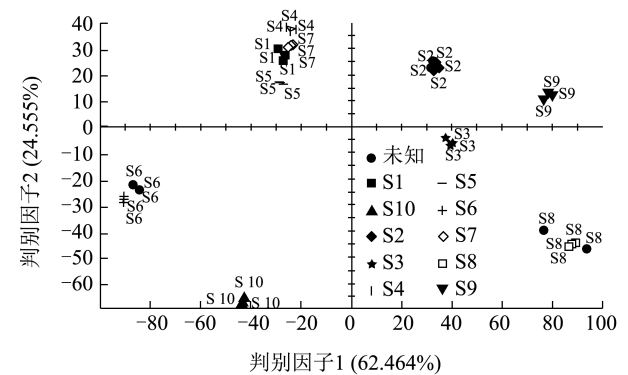


图 8 草果样品的 DFA 分析图

Fig.8 DFA analysis diagram of *Amomum tsao-ko* sample

2.8 主要香气化合物的代谢途径分析

表 6 KEGG分析结果

Table 6 KEGG analysis results			
Annotation	category	P-value	FDR correction
Monoterpenoid biosynthesis (map00902)	KEGG pathways	0.012 947 114	0.012 947 114
Limonene and pinene degradation (map00903)	KEGG pathways	0.009 655 475	0.012 947 114

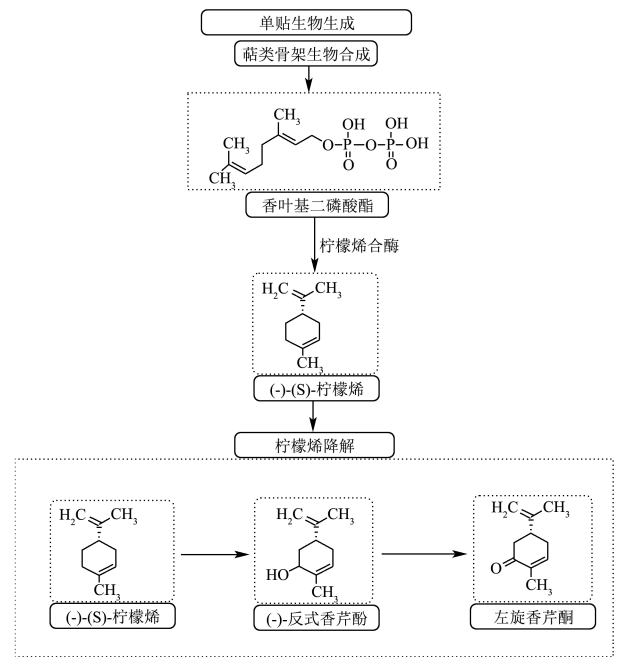


图 9 左旋香芹酮的代谢演变图

Fig.9 Metabolic evolution diagram of L(-)-Carvone

基于 KEGG 分析,进一步探索了草果主要香气化合物的代谢途径。经过分析发现,草果主要香气化合物的代谢途径可能与单萜生物合成途径($P<0.05$)以及柠檬烯降解途径($P<0.05$)有关(表6),通过将草果中主要香气化合物与在线 KEGG 数据库中的已知化合物进行比对,结合文献研究中的香叶基二磷酸酯是萜类化合物的生物合成重要前体,其可在相应合酶的酶促作用下形成各种烯烴化合物^[32,33]。结果提示对草果气味起修饰作用的左旋香芹酮可能是通过萜类骨架生物合成代谢途径由香叶基二磷酸酯在柠檬烯合酶的作用下生成(-)-(S)柠檬烯,(-)-(S)柠檬烯再经过柠檬烯降解途径生成的(图9),说明单萜生物合成途径以及柠檬烯降解途径可能有利于草果香气的形成。

3 结论

本研究采用超快速气相电子鼻技术获取了不同产地草果的气味色谱信息,筛选出酯类、醛类、醇类等22种主要差异挥发性化合物。通过计算这些主要差异挥发性化合物 ROAV 值,提示4-乙基-2-甲氧基苯酚、3-甲基-2,4-壬烷二酮、反式-2,4-癸二烯醛是草果气味特征的关键贡献者($1\leq\text{ROAV}\leq100$)。首次发现4-乙基-2-甲氧基苯酚($\text{ROAV}=100$)是云南红河、西双版纳草果气味特征的最大贡献者,3-甲基-2,4-壬烷二酮是其他地区草果气味特征的最大贡献者($\text{ROAV}=100$)。癸醛和左旋香芹酮对草果气味特征起修饰作用($0.1\leq\text{ROAV}$)。这五种化合物在不同产地草果中的含量有所差异,这为草果气味特征的地域性差异提供了化学基础。基于不同产地草果的气味特征建立的 PCA 分析模型的识别指数为89,DFA模型的判别指数为87.02%,可以有效辨别草果的产地来源。此外,对草果主要香气化合物的 KEGG 代谢途径分析表明单萜生物合成途径($P<0.05$)以及柠檬烯降解途径($P<0.05$)可能有利于草果香气的形成。因此,本研究建立了一种能够快速、高效地鉴别不同产地草果的新方法,为药食两用资源草果的产地溯源鉴别提供了参考。

参考文献

- [1] 梁淼,张祉敏,吴雅健,等.辛香料草果的研究及精油应用进展[J].食品工业科技,2023,44(2):427-435.
- [2] YAN S, LIU Y B, ZHAO W, et al. Chemical markers of a rare honey from the traditional spice plant *Amomum tsao-ko* Crevost et Lemarié, via integrated GC-MS and LC-MS approaches [J]. Food Research International, 2023, 172: 113234.
- [3] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[M]一部.北京:中国医药科技出版社,2020.
- [4] IMRAN S, BIBI Y, YANG L E, et al. Health-promoting compounds in *Amomum villosum* Lour and *Amomum tsao-ko*: Fruit essential oil exhibiting great potential for human health [J]. Heliyon, 2024, 10(5): e27492.
- [5] 李志君,万红焱,顾丽莉,等.草果多酚物质提取及LC-MS/MS分析[J].食品工业科技,2017,38(8):294-299.
- [6] YANG S Y, XUE Y F, CHEN D J, et al. *Amomum tsao-ko* Crevost Lemarié: a comprehensive review on traditional uses, botany, phytochemistry, and pharmacology [J]. Phytochemistry Reviews, 2022, 21(5): 1-3.
- [7] 尚明越,王嘉乐,代国娜,等.草果化学成分、药理作用、临床应用研究进展及质量标志物预测分析[J].中草药,2022,53(10):3251-3268.
- [8] 张雪研,舒娟,范江平,等.草果挥发油的化学成分、生物活性及应用研究进展[J].食品与发酵科技,2023,59(5):81-86.
- [9] CHEONG M W, ZHU D P, SNG J T, et al. Haracterisation of calamansi (*Citrus microcarpa*). Part II: Volatiles, physicochemical properties and non-volatiles in the juice [J]. Food Chemistry, 2012, 134(2): 696-703.
- [10] HUANG J F, YAN T Y, YANG J F, et al. Aroma components analysis and origin differentiation of black tea based on ATD-GC-MS and E-nose [J]. Horticulturae, 2023, 9(8): 885.
- [11] 甘爽,陈志丹,商虎,等.基于气相离子迁移谱技术的不同产地乌龙茶挥发性物质分析[J].食品与生物技术学报,2022,41(9):68-77.
- [12] 孙海燕,郝丹青,李新生,等.不同品种及产地鲜天麻挥发性物质差异性分析[J].食品与机械,2022,38(4):58-64.
- [13] 李亚飞,汤璐璐,赵明方,等.基于Heracles NEO超快速气相电子鼻麸炒白术炮制全过程气味变化识别研究[J].中草药,2023,54(15):4812-4822.
- [14] 王铁龙,许凌云,杨冠山,等.智能感官分析技术在食品风味中的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2023,14(8):37-43.
- [15] 李丽,蒋景龙,胡佳乐,等.HS-SPME-GC-MS与ROAV相结合的4种柑橘果皮精油关键香气物质分析[J].现代食品科技,2024,40(5):221-230.
- [16] 管照奕珠,方芳,王耀耀,等.电子鼻技术结合化学计量学快速鉴别掺假茶籽油[J].食品与机械,2023,39(6):31-36,179.
- [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] 蒋孝峰,谢辉,陆兔林,等.基于Heracles Neo超快速气相电子鼻技术的麦芽炒制过程气味变化物质基础研究[J].中草药,2022,53(1):41-50.
- [19] PENG L, WANG X, HE M L, et al. Discrimination and screening of volatile metabolites in *Atractylodes rhizoma* from different varieties using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry, and ultra-fast gas chromatography electronic nose [J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1725: 464931.
- [20] 张玉涵,蒋云聪,魏占姣,等.基于超快速气相电子鼻构建不同品种花椒和花椒提取物指纹图谱库及应用研究[J].中国食品添加剂,2022,33(9):226-233.
- [21] CHEN P, FU R, SHI Y B, et al. Optimizing BP neural network algorithm for *Pericarpium Citri Reticulatae* (Chenpi) origin traceability based on computer vision and ultra-fast gas-phase electronic nose data fusion [J]. *Food Chemistry*, 2024, 442: 138408.
- [22] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].食品科学,2008,7:370-374.
- [23] DENG X J, HUANG G H, TU Q, et al. Evolution analysis of flavor-active compounds during artificial fermentation of Pu-erh tea [J]. *Food Chemistry*, 2021, 357: 129783.
- [24] LI Y D, WU T, DENG X J, et al. Characteristic aroma compounds in naturally withered and combined withered γ -aminobutyric acid white tea revealed by HS-SPME-GC-MS and relative odor activity value [J]. *LWT*, 2023, 176: 114467.
- [25] DONG W J, ZHAO J P, HU R S, et al. Differentiation of Chinese robusta coffees according to species, using a combined electronic nose and tongue, with the aid of chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2017, 229: 743-751.
- [26] LI Q, YU X Z, XU L R, et al. Novel method for the producing area identification of Zhongning Goji berries by electronic nose [J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1113-1119.
- [27] 徐士琪,白佳伟,杨文熙,等.干草果中的关键香气成分分析[J].精细化工,2019,36(9):1857-1862,1873.
- [28] 张天磊,吉训志,庞永青,等.云南怒江不同海拔地区草果挥发性物质成分鉴定与分析[J].热带农业科学,2022,42(2):84-90.
- [29] 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.
- [30] ZHANG Z M, GUAN W, LIANG M, et al. Characterization of the key odorants in fresh *Amomum tsao-ko* Crevost et Lemaire fruit by gas chromatography-olfactometry, quantitative analysis and aromareconstitution [J]. *LWT*, 2023, 185: 115154.
- [31] 陈修红,欧克勤,汪厚银,等.Heracles快速气相电子鼻对花椒油气味指纹分析研究[J].食品科技,2016,41(12):256-261.
- [32] WANG D M, YOSHIMURA T, KUBOTA K, et al. Analysis of glycosidically bound aroma precursors in tea leaves. 1. Qualitative and quantitative analyses of glycosides with aglycons as aroma compounds [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(11): 5411-5418.
- [33] MA C Y, GAO C, LI Y D, et al. The characteristic aroma compounds of GABA sun-dried green tea and raw Pu-erh tea determined by headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry and relative odor activity value [J]. *Foods*, 2023, 12(24): 4512.