

韩颖, 易宇文, 何莲, 等. 基于电子鼻和气质联用分析萌芽大蒜挥发性物质差异 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(5): 243–252. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050008

HAN Ying, YI Yuwen, HE Lian, et al. Analysis of the Difference of Volatile Substances in Sprouted Garlic Based on Electronic Nose and GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(5): 243–252. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023050008

· 分析检测 ·

基于电子鼻和气质联用分析萌芽大蒜 挥发性物质差异

韩 颖^{1,*}, 易 宇 文¹, 何 莲¹, 邓 静¹, 胡 金 祥¹, 吴 华 昌¹, 石 莉 芳¹, 杨 会 珍²

(1. 四川旅游学院, 四川成都 610100;

2. 四川川娃子食品有限公司, 四川眉山 620000)

摘要: 为探究萌芽期大蒜挥发性物质的差异, 采用电子鼻、捕集阱顶空-气质联用仪 (Trap head space-gas chromatography-mass spectrometry, HS-Trap-GC-MS) 结合正交偏最小二乘法判别分析 (Orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)、香气活度值、差异性热图、相关性分析分析大蒜萌芽在 0、24、48、72、96 h 挥发性物质的差异。电子鼻结合 OPLS-DA 建立预测模型其预测能力达 96.00%。GC-MS 分析表明: 含硫化合物是不同萌芽期大蒜的主要共有挥发性物质, 含硫化合物的相对含量随萌芽时间的延长而呈递减趋势, 而种类呈现出递增趋势; 二烯丙基二硫醚是样品在萌芽过程中含量降低最多的物质。二烯丙基四硫醚、烯丙硫醇是样品共有关键化合物。差异性热图分析显示: 除共有物质含量差异外, 硫化丙烯、己醛、叠氮二羧酸二叔丁酯、丙烯醇、6-甲基-2-庚炔、5-甲基噻二唑、2-亚乙基-1,3-二硫烷、2-丙-2-炔基磺酰基丙烷、2,5-二甲基噻吩、2,5-二甲基呋喃、1-戊烯-3-醇、1,3-二噻烷的缺失进一步加大了未萌芽和萌芽大蒜气味的差异。萌芽大蒜主要共有挥发性物质的种类随萌芽时间的延长呈现递增趋势。大蒜主要挥发性物质与电子鼻大多数传感器存在显著相关性。大蒜的气味强度会随萌芽时间的延长而逐步减弱。

关键词: 萌芽大蒜, 气相色谱-质谱联用法, 电子鼻, 正交偏最小二乘判别分析, 香气活度值, 差异性热图, 相关性分析

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)05-0243-10

本文网刊:

DOI: [10.13386/j.issn1002-0306.2023050008](https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023050008)



Analysis of the Difference of Volatile Substances in Sprouted Garlic Based on Electronic Nose and GC-MS

HAN Ying¹, YI Yuwen^{1,*}, HE Lian¹, DENG Jing¹, HU Jinxiang¹, WU Huachang¹, SHI Lifang¹,
YANG Huizhen²

(1. Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China;

2. Sichuan Chuanwazi Food Co., Ltd., Meishan 620000, China)

Abstract: In order to investigate the differences of volatile compounds in sprouted garlic, an electronic nose and trap headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-Trap-GC-MS) combined with orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA), aroma activity value, differential heat map, and correlation analysis were employed to analyze the differences in volatile compounds of garlic sprouts at 0, 24, 48, 72 and 96 hours. A predictive model with a prediction accuracy of 96.00% was established by combining the electronic nose with OPLS-DA. GC-MS analysis revealed that sulfur compounds were the major common volatile compounds in garlic sprouts at different sprouting stages. The

收稿日期: 2023-05-05

基金项目: 四川省高校科研创新团队建设计划 (18TD0043); 四川旅游学院科技创新团队项目 (21SCTUTG01); 四川旅游学院重点项目 (SCTUZD13);
眉山市科技局项目 (2020FN02); 2022 年国家级大学生创新创业训练计划 (202211552056)。

作者简介: 韩颖 (1981-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向: 运动与功能性食品, E-mail: 398605019@qq.com。

* 通信作者: 易宇文 (1980-), 男, 硕士, 研究员, 研究方向: 食品风味化学, E-mail: 147684620@qq.com。

relative content of sulfur compounds showed a decreasing trend with the prolongation of sprouting time, while the variety exhibited an increasing trend. Allyl disulfide was the compound that experienced the most significant decrease in content during the sprouting process. Allyl tetrasulfide and allyl mercaptan were identified as common key compounds in the samples. Differential heat map analysis demonstrated that in addition to differences in the content of common substances, the absence of propyl sulfide, hexanal, di-tert-butyl dicarbonate, propenol, 6-methyl-2-heptyne, 5-methylthiadiazole, 2-ethyl-1,3-dithiane, 2-prop-2-ynylsulfonylpropane, 2,5-dimethylthiophene, 2,5-dimethylfuran, 1-hexen-3-ol, and 1,3-dithiane further amplified the differences in odor between non-sprouted and sprouted garlic. The types of main common volatile compounds in sprouted garlic showed an increasing trend with the extension of sprouting time. There was a significant correlation between the major volatile compounds of garlic and most sensors of the electronic nose. The odor intensity of garlic gradually decreased with the prolongation of sprouting time.

Key words: sprouted garlic; gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; orthogonal partial least squares discriminant analysis; odor activity value; differential heat map; correlation analysis

大蒜是百合科葱属植物蒜(*Allium sativum* Linn.)鳞茎的统称。大蒜发源于欧洲,广泛种植于地中海及其附近区域。汉使张骞将大蒜从西域引种至中原地区,而后在我国关中地区得到广泛栽培和传播,逐步遍及全国。大蒜性温、味辛辣,具有抗氧化^[1]、抗癌^[2]、消炎杀菌^[3]等功效。目前对大蒜的研究主要集中在药用^[4]、调味品^[5]等领域。近年来也有较多研究人员研究加工方式对大蒜挥发性物质的影响^[6-8]。而对萌芽期大蒜挥发性物质的变化鲜有报道。

有研究表明植物种子在萌芽期其营养价值、挥发性物质均有变化^[9-11]。明确萌芽大蒜挥发性物质的变化,对于大蒜的食用价值具有重要意义。电子鼻是一种模拟人类生理嗅觉的智能仿生仪器,其样品前处理具有方便快捷、无损环保等优点;传感器数据结合数据模型能实现检测结果的可视化,且检测结果重现性好。但电子鼻仅能对样品的气味轮廓进行区分,无法判断差异的具体物质^[12]。捕集阱自动顶空(Trap head space)具有样品处理简单,气味物质自动萃取、富集和进样,方便快捷等特点。气相色谱质谱联用仪(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)是分离、鉴定复杂有机物的有效工具^[13]。电子鼻和GC-MS在萌芽种子整体气味轮廓及具体物质的鉴定领域有广泛应用。陆晨浩等^[14]利用GC-MS结合电子感官技术发现发芽3 d的黑麦茶香气与未发芽的差异明显。仲梦涵等^[15]利用GC-MS结合智能感官发现相较于烘烤未发芽大麦,烘烤发芽第一天大麦的风味具有明显变化。另外,正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)是一种有监督的分析方法,其通过去除变量的数据变异,将分离信息集中在一个主成分中,使模型变得简单且易于解释。

本研究以不同萌芽期的大蒜为研究对象,采用电子鼻、HS-Trap-GC-MS技术结合OPLS-DA、香气活度值、差异性热图、相关性分析识别不同萌芽期大蒜整体气味轮廓,鉴定萌芽大蒜挥发性物质,分析萌芽大蒜主要挥发性物质及差异,探究萌芽大蒜关键香气化合物,旨在比较不同萌芽时间的大蒜挥发性物

质的异同,探明不同萌芽时间大蒜挥发性物质的变化规律,为萌芽大蒜在食品、医药领域的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

原料 紫皮大蒜(产地:四川雅安),于2022年10月1日购于龙泉驿永辉超市。

FOX 4000 电子鼻 Alpha MOS 公司; Clarus 680 气相色谱仪、Elite-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 色谱柱、Clarus SQ8T 质谱仪、HST40 捕集阱顶空进样器 美国珀金埃尔默; HSP-BE 恒温恒湿培养箱 力辰科技。

1.2 实验方法

1.2.1 大蒜萌发条件与样品处理 将大蒜去皮,然后测量长度,选择长度一致的大蒜进行萌芽实验。将大蒜用纱布包裹放入恒温恒湿培养箱(22±2 °C, 湿度75%±2%, 无光照)萌芽^[16-17]0、24、48、72、96 h。萌芽结束的样品放入5 °C的冰箱冷藏室,分别编号为A(参照,不萌芽)、B、C、D、E,分组进行检测(不检测的样品置于冰箱冷冻室冷冻,避免大蒜在酶的作用下继续发生生化反应)。

1.2.2 电子鼻检测方法 准确称取剁碎的大蒜1.0 g,装入电子鼻专用瓶密封,待测。样品孵化条件:50 °C 孵化5 min; 进样量: 500 μL; 进样速度 500 μL/s; 分析时间: 120 s; 检测器清洁时间 180 s; 取传感器在120 s时的稳定值作为检测结果进行分析。每个样品平行检测30次,取10次稳定值(主成分分析的集中程度)作为检测数据,进行分析。

1.2.3 GC-MS 检测方法 准确称取4.0 g,装入GC-MS专用顶空瓶,放入自动进样器,待测。每个样品各装5瓶,检测5次。

萃取温度50 °C,进样针55 °C,传输线60 °C,萃取20 min;干吹2 min,解析0.1 min,加压/释压2 min;捕集阱保持4 min;捕集阱循环2次。

GC 条件:载气(氮气 99.999%)流速 1 mL/min,分流比 15:1。进样口温度: 250 °C; 升温程序: 40 °C, 保留 2 min, 以 2 °C/min 升温至 170 °C, 保留 5 min,

以 10 °C/min 升温至 250 °C, 保留 1 min。

MS 条件: EI 离子源, 电子轰击能量为 70 eV, 离子源温度 230 °C; 全扫描; 质量扫描范围: 45~450 m/z; 扫描延迟 66 s。

定性分析: 挥发性成分的定性以检索 NIST 2011 谱库, 选取正反匹配均大于 700, 同时与文献值进行比对和结合人工解析质谱图进行确定。

检测结果有效性选择: 每个样品检测 5 次, 仅取 3 次及以上能检测到的物质, 作为有效结果进行数据分析。

定量分析: 峰面积归一化法, 计算相对百分含量。

1.2.4 关键香气化合物分析 参考刘登勇等^[18] 的方法计算香气活性值(Odor activity value, OAV):

$$OAV = \frac{C}{T} \quad \text{式 (1)}$$

式中: C—挥发性物质的相对含量(%); T—该挥发性物质的气味阈值(μg/kg)。

参照刘登勇等^[18] 的研究结果规定 OAV 最大的香气化合物其相对香气活性值(Relative odor activity value, ROAV)为 100, 其他挥发性物质的 ROAV 计算如下:

$$ROAV_i \approx \frac{C_i}{C_{max}} \times \frac{T_{max}}{T_i} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

式中: C_i —挥发性物质的相对含量(%); T_i —该挥发性物质的气味阈值(μg/kg); T_{max} —OAV 最大的化合物的阈值(μg/kg); C_{max} —OAV 最大的化合物的相对含量(%)。

一般认为 $ROAV \geq 1$ 的化合物对样品整体气味有重要贡献, 是关键化合物; $0.1 \leq ROAV < 1$ 的化合物为修饰性物质; $ROAV < 0.1$ 的化合物对样品整体风味无贡献, 是潜在性气味化合物^[19]。

1.3 数据处理

电子鼻雷达图、差异性热图、相关性分析、数据归一化处理及制图采用 Origin 2021。SIMCA 14.1 软件进行电子鼻 OPLS-DA、计算预测变量重要性投影(Variable importance in projection, VIP)。SPSS 25 计算化合物平均值及标准偏差($\bar{x} \pm s$)。

2 结果与分析

2.1 萌芽前后大蒜长度的变化

表 1 是大蒜萌芽前后蒜体长度变化结果。表中可以看出蒜体增加的长度随萌芽时间的延长而增加, 其中萌芽 48~72 h 是跃变时间段, 其增长率从 5.92% 跃变为 12.80%。从蒜体萌芽后长度的标准偏差来看, 在同一萌芽时间段内的大蒜增加的长度变化很小。这说明在相同条件下大蒜的萌芽程度相似。

2.2 电子鼻分析结果

图 1 是以电子鼻传感器平均值制作的雷达图, 图中可以看出样品分成 3 组: A、B; C; D、E。A 和

表 1 萌芽前后大蒜长度变化

Table 1 Changes in garlic length before and after sprouted

编号	萌芽时间 (h)	初始长度 (mm)	增加的长度 (mm)	萌芽后长度 (mm)	增长率 (%)
A	0	25.32±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	25.32±0.00 ^e	0.00±0.00 ^e
B	24	25.32±0.00 ^a	0.55±0.01 ^d	25.87±0.01 ^d	2.17±0.00 ^d
C	48	25.32±0.00 ^a	1.50±0.03 ^c	26.82±0.03 ^c	5.92±0.00 ^c
D	72	25.32±0.00 ^a	3.24±0.02 ^b	28.56±0.02 ^b	12.80±0.00 ^b
E	96	25.32±0.00 ^a	4.43±0.01 ^a	29.75±0.01 ^a	17.50±0.00 ^a

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)。

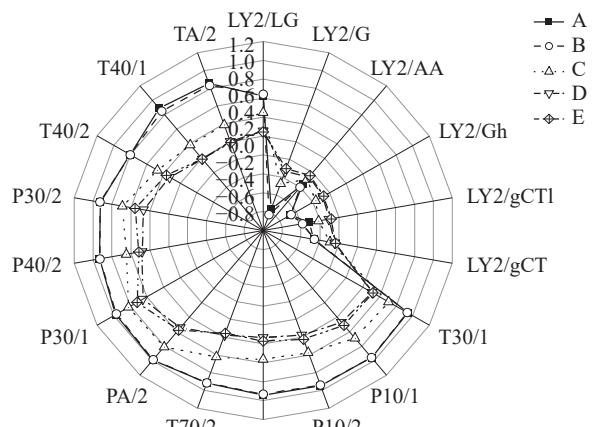


图 1 电子鼻分析雷达图

Fig.1 Electronic nose radar chart

B 样品在气味上相似度高, 且在大多数传感器响应值明显高于 C、E 和 D。有研究表明电子鼻传感器响应值越高, 说明其气味越浓郁^[20]。D 和 E 样品在气味上相似度高, 其在大多数传感器上的响应值较 A、B、C 的样品低。这说明随着发芽时间延长, 其气味越寡淡。

图 2A 是样品经电子鼻检测结合 OPLS-DA 模型分析的散点图。图中可以看出, 电子鼻检测 A、B 样品的结果投影在二维坐标中的数据点互相交叉, 说明 A、B 样品极为相似。C 样品分布在 A、B 与 D、E 样品之间, 说明萌芽 48 h 的样品 C 与 A、B 和 D、E 样品差异明显。D、E 样品分布在二、三象限, 说明 72 h 和 96 h 的样品在气味上有差异。5 个样品除 A、B 外, 其他 3 个样品均相对独立的分布在二维图中的二、三象限, 这说明 A、B 相似度高, C、D、E 差异明显。样品在二维图中的分布既能说明样品之间的相似度, 也能说明电子鼻能有效区分样品且重复性好。5 个样品自变量拟合指数 $R^2X=0.999$, 因变量拟合指数 $R^2Y=0.971$; 模型预测指数 $Q^2=0.960$, 其预测能力为 96.000%。一般认为自变量和因变量拟合指数大于 0.5 即可接受^[21]。

图 2B 是判别模型经过 200 次(最大 999)置换检验的结果。图中, R^2 为 0.991, 截距为 -0.003, Q^2 为 0.985, 截距为 -0.358, 这说明模型拟合效果好, 模型验证有效。一般认为截距小于 0 时, 统计模型拟合效果好, 没有过拟合^[22]。

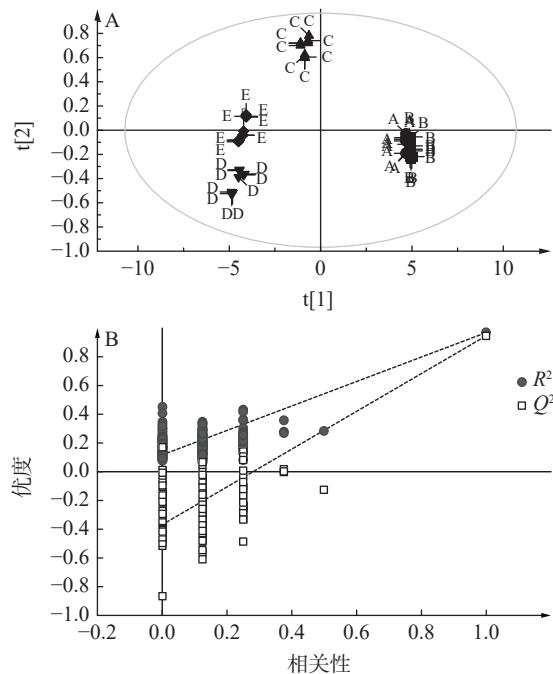


图2 电子鼻 OPLS-DA 分析(A)、模型交叉验证结果(B)
Fig.2 Results of electronic nose OPLS-DA analysis (A) and model cross validation (B)

2.3 GC-MS 结果

为从化合物角度探究萌芽大蒜挥发性物质的差异,实验对不同萌芽时间的大蒜进行GC-MS分析,定性及定量检测结果见表2,分类见表3。A、B、C、D、E 5个样品分别检测出 17、41、40、39、39 种挥发性物质,共 65 种,包括含硫化合物 31 种、醛类物质 13 种、醇类 8 种,其他 13 种,未萌芽的样品仅检测到含硫化合物和醛类物质;5 个样品相对含量分别为 95.36%、96.93%、94.89%、94.28%、95.37%,以含硫化合物为主。5 个样品共有物质 12 种(11 种含硫化合物+1 种醛类物质):烯丙硫醇、烯丙基甲基硫醚、二甲基二硫醚、二烯丙基硫醚、3,4-二甲基噻吩、丙基烯丙基硫醚、烯丙基甲基二硫醚、2,3-二甲基噻吩、二甲基三硫、二烯丙基二硫醚、二烯丙基四硫醚、(E)-丁-2-烯醛。这些被检测到的物质、种类、含量及共有物质的差异,初步反映了未萌芽和萌芽大蒜挥发性物质的差异。

由表3可知,含硫类化合物是大蒜的主要挥发性物质,其整体相对含量随萌芽时间的延长而呈下降趋势,其种类则呈递增趋势。醛类物质含量低、种类

表2 萌芽大蒜挥发性物质分析
Table 2 Analysis of volatile substances in sprouted garlic

序号	保留时间 (min)	化合物	CAS	相对含量(%)				
				A	B	C	D	E
含硫化合物								
1	2.216	羰基硫	463-58-1					0.01±0.00
2	2.326	甲硫醇	74-93-1				0.09±0.00	
3	2.333	二硫乙烷	6251-26-9			0.09±0.00		0.11±0.00
4	2.529	二甲基硫	75-18-3					0.41±0.01
5	3.142	烯丙硫醇	870-23-5	0.08±0.00	0.17±0.00	2.55±0.04	1.10±0.00	1.01±0.03
6	3.163	硫化丙烯	1072-43-1			1.5±0.01	0.61±0.02	0.57±0.02
7	4.085	烯丙基甲基硫醚	10152-76-8	2.58±0.04	5.48±0.06	2.86±0.05	7.27±0.41	9.41±0.15
8	5.085	二甲基二硫醚	624-92-0	2.93±0.06	0.27±0.00	0.54±0.01	1.00±0.01	1.29±0.05
9	8.368	(甲硫基)丙酮	14109-72-9			0.05±0.00		
10	9.006	二烯丙基硫醚	592-88-1	18.87±0.58	14.2±0.25	15.58±0.29	15.71±0.48	15.24±0.82
11	9.535	3,4-二甲基噻吩	632-15-5	0.11±0.00	0.04±0.00	0.05±0.00	0.04±0.00	0.03±0.00
12	9.69	丙基烯丙基硫醚	33922-70-2	0.03±0.00	0.14±0.00	0.35±0.01	0.25±0.01	0.39±0.01
13	9.906	2,4-二甲基噻吩	638-00-6		0.06±0.00	0.22±0.01	0.08±0.00	0.10±0.00
14	10.382	环己硫醚	286-28-2		0.15±0.00	0.43±0.00	0.35±0.00	
15	10.549	2-丙-2-炔基磺酰基丙烷	14272-25-4		0.41±0.01	1.02±0.02		0.43±0.00
16	11.007	1-丙-1-烯基磺酰基丙-1-烯	33922-80-4		0.25±0.00	0.62±0.01	0.64±0.01	0.74±0.01
17	11.09	3-甲氧基噻吩	17573-92-1				0.42±0.01	0.31±0.00
18	11.187	2,5-二甲基噻吩	638-02-8		0.85±0.01	1.97±0.06	0.84±0.02	0.76±0.03
19	11.883	烯丙基甲基二硫醚	2179-58-0	3.38±0.08	4.78±0.07	5.20±0.10	7.05±0.18	9.49±0.30
20	12.654	甲基丙烯基二硫醚	5905-47-5	3.03±0.06		0.91±0.01	1.72±0.05	1.23±0.08
21	12.751	甲基丙基二硫醚	2179-60-4	0.21±0.00	0.14±0.00			
22	13.176	1,3-二噻烷	505-23-7		1.33±0.02	2.33±0.05	3.98±0.03	3.98±0.16
23	14.077	5-甲基噻二唑	50406-54-7		0.88±0.01	5.05±0.07	1.76±0.03	1.81±0.06
24	14.532	2,3-二甲基噻吩	632-16-6	0.07±0.00	0.05±0.00	0.19±0.00	0.09±0.00	0.09±0.00
25	14.928	二甲基三硫	3658-80-8	0.09±0.00	0.07±0.00	0.26±0.00	0.59±0.01	0.44±0.02
26	22.863	二烯丙基二硫醚	2179-57-9	49.03±1.04	38.13±0.27	20.28±0.23	18.17±0.46	19.44±0.22
27	23.68	2-亚乙基-1,3-二硫烷	51102-62-6		4.44±0.08	5.06±0.10	5.79±0.08	4.51±0.18
28	24.227	二烯丙基四硫醚	2444-49-7	13.64±0.63	18.9±0.22	14.93±0.25	15.16±0.48	15.61±0.34

续表 2

序号	保留时间 (min)	化合物	CAS	相对含量(%)				
				A	B	C	D	E
29	26.999	2-硫三环(3.3.1.1(3.7))癸烷	281-25-4		0.09±0.00	0.17±0.00	0.12±0.00	0.13±0.00
30	28.788	1,3,6,7-四甲基-2-噻-双环[3.2.0]庚-3-烯-6,7-二羧酸	34002-18-1		0.07±0.00		0.16±0.00	
31	29.78	3-乙烯基-4H-1,2-二噻英	62488-53-3		0.19±0.00			
		醛类						
1	2.445	丙醛	123-38-6	0.60±0.00				
2	3.443	(E)-丁-2-烯醛	15798-64-8	0.23±0.00	0.10±0.00	0.21±0.00	0.08±0.00	0.28±0.01
3	3.622	2-甲基丁醛	96-17-3	0.24±0.00	0.03±0.00		0.04±0.00	0.09±0.00
4	3.844	正丁醛	123-72-8	0.24±0.00				
5	6.316	5-己烯醛	764-59-0		0.15±0.00	0.12±0.00	0.07±0.00	0.08±0.00
6	6.695	己醛	66-25-1		1.36±0.00	3.05±0.06	3.23±0.13	2.06±0.08
7	7.399	2-乙基丁烯醛	19780-25-7					0.07±0.00
8	8.301	2-乙烯基-2-丁烯醛	20521-42-0			0.01±0.00		
9	8.56	4-庚烯醛	62238-34-0		0.01±0.00		0.06±0.00	0.08±0.00
10	8.864	反式-2-己烯醛	6728-26-3		0.01±0.00	0.01±0.00		
11	16.486	1-甲基环己-3-烯-1-甲醛	931-96-4			0.03±0.00		
12	17.596	2-乙基-2-己烯醛	645-62-5		0.12±0.00	0.55±0.01	0.33±0.01	0.44±0.01
13	21.377	反-2-十一烯醛	53448-07-0			0.02±0.00		
		醇类						
1	2.425	1-甲基环丙烷甲醇	2746-14-7		0.20±0.01	0.52±0.01	0.32±0.01	
2	2.621	1-戊烯-3-醇	616-25-1		1.41±0.01	2.91±0.05		
3	2.629	丙烯醇	107-18-6					2.42±0.01
4	3.922	反-2-戊醇	1576-96-1			0.01±0.00		
5	3.947	1,3-环戊二醇	16326-98-0					0.03±0.00
6	3.967	1,4-戊二烯-3-醇	922-65-6				0.03±0.00	
7	8.543	4-庚炔-2-醇	19781-81-8			0.09±0.00		
8	11.703	2-亚甲基环己烷-1-醇	4065-80-9				0.02±0.00	
		其他						
1	2.312	甲膦	593-54-4		0.04±0.00			
2	2.613	叠氮二羧酸二叔丁酯	16466-61-8				2.86±0.10	
3	3.021	3-甲基呋喃	930-27-8		0.45±0.01			
4	4.247	2,5-二甲基呋喃	625-86-5		1.19±0.03	4.47±0.04	1.87±0.06	1.18±0.05
5	4.406	2,4-二甲基呋喃	3710-43-8		0.28±0.00		0.55±0.02	0.47±0.00
6	5.924	5-己烯-2-酮	109-49-9		0.43±0.01	0.59±0.01	0.62±0.01	0.48±0.01
7	12.366	6-辛-2-酮	35194-31-1			0.03±0.00	0.03±0.00	0.05±0.00
8	16.702	2-正戊基呋喃	3777-69-3					0.10±0.00
9	3.918	氧化环戊烯	285-67-6		0.03±0.00			
10	5.678	双环[3.2.0]庚-2,6-二烯	2422-86-8		0.01±0.00			
11	5.331	6-甲基-2-庚炔	51065-64-6				1.18±0.02	
12	11.616	反-2,2-二甲基-3-己烯	3123-93-1		0.01±0.00	0.06±0.00		
13	19.143	D-柠檬烯	5989-27-5		0.01±0.00			

表 3 萌芽大蒜挥发性物质种类及相对含量

Table 3 Types and relative content of volatile substances in sprouted garlic

化合物	A		B		C		D		E	
	种类	相对含量(%)								
含硫化合物	13	94.05	23	91.09	24	82.21	24	82.99	25	87.54
醛类	4	1.31	7	1.78	8	4	6	3.81	7	3.1
醇类	0	0	2	1.61	4	3.53	3	0.37	2	2.45
其他	0	0	9	2.45	4	5.15	6	7.11	5	2.28
合计	17	95.36	41	96.93	40	94.89	39	94.28	39	95.37

不多, 其相对含量和种类均随萌芽时间的延长而呈递增趋势。A 样品未检测到醇类物质, 但在 B、C、D、

E 中均检测醇类物质, 其相对含量和种类变化趋势大致随萌芽时间的延长而呈递增关系(D 样品的含量除

外)。A 样品未检测到其他类物质,B、C、D、E 均有其他类物质被检测到,其相对含量呈现出先增加后降低的趋势,物质种类呈递减趋势。

由表 2、表 3 可知,大蒜主要挥发性物质是含硫类化合物。大蒜的辛辣刺激味主要源于二烯丙基二硫醚,二烯丙基硫醚,二烯丙基三硫醚,二烯丙基四硫醚、烯丙硫醇等含硫化合物。这些物质是大蒜组织受到破坏时蒜氨酸在蒜氨酸酶的作用下生成了次磺酸和大蒜素等物质,这些物质进一步分解成了硫醚类物质^[23-24]。大蒜素的分解转化如图 3^[23-24]:

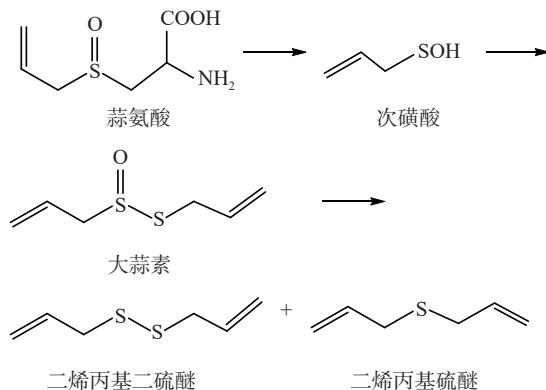


Fig.3 Decomposition and transformation of allicin

二烯丙基二硫醚、二烯丙基硫醚(蒜香)、二烯丙基四硫醚、烯丙基甲基二硫醚、二甲基二硫醚、烯丙基甲基硫醚是萌芽大蒜的主要共有挥发性物质,均属于链状含硫化合物,是样品中含量较高(>2.50%)的物质。二烯丙基二硫醚是大蒜素降解的主要产物^[25],具有辛辣刺激的大蒜气味,具有抑制镰孢菌生长和孢子萌发能力和预防心血管疾病、抗肿瘤及抗氧化等多种生理活性功能^[26-28];A、B、C、D、E 相对含量分别为 49.03%、38.13%、20.28%、18.17%、19.44%,其含量随着萌芽时间的延长而呈下降趋势,其可能是烯丙基硫醚类化合物中不稳定的 C-S 键断裂,形成丙烯基自由基和烷硫基。二烯丙基二硫醚是样品在萌芽过程中含量降低最多的物质。陈玲^[29]的研究表明新鲜大蒜中二烯丙基二硫醚的降低是黑蒜刺激性气味降低的主要原因。二烯丙基硫醚是一种具有汽油味和生蒜味的物质,具有治疗多种类型的癌症和神经系统疾病的功效^[30];它的形成与二烯丙基二硫醚的形成类似;5 个样品的相对含量随萌芽时间的延长呈下降趋势,分别为 18.87%、14.20%、15.58%、15.71%、15.24%。由此可推测萌芽大蒜的辛辣味和生蒜味可能不及未萌芽大蒜浓郁。二烯丙基四硫醚具有独特的生理活性功能^[31],其含量先上升后下降,在 24 h 时含量最高(18.90%)。烯丙基甲基二硫醚具有韭菜味和蒜香味,其含量随着萌芽时间的延长而呈递增趋势(3.30%→10.00%)。烯丙基甲基硫醚具有洋葱味,其含量随萌芽时间的延长总体呈递增(2.50%→10.00%)趋势(C 样品除外)。烯丙硫醇在 C、D、E 样品中含

量较高(>1.00%)。二甲基二硫醚的相对含量在 A、D、E 中含量较高(>1.00%)。主要共有含硫类物质含量大多随萌芽时间的延长而降低,仅有少数含量增加。

萌芽大蒜非共有主要挥发性物质(大多>1%),2,5-二甲基噻吩、2-亚乙基-1,3-二硫烷、1,3-二噻烷、5-甲基噻二唑、己醛(>1.30%,呈青草香和苹果香)、2,5-二甲基呋喃是 A 样品中未检测到的物质,而在其他样品中均检出,其含量大多随萌芽时间的延长呈递增趋势,这些含硫的物质可能是由其他含硫化合物分解转化而来。甲基丙烯基二硫醚是 B 样品未检测到的物质,其含量大致呈递减趋势。1-戊烯-3-醇是具有青草气息的物质,仅在 B、C 样品中检测到。6-甲基-2-庚炔(1.18%)、叠氮二羧酸二叔丁酯(2.86%),这两种物质均在样品 D 中检测到,而在其他样品中均未检测到。丙烯醇(2.42%)是具有淡臭味的物质,本研究仅在 E 样品中检测到。非共有物质的相对含量大体呈现先升后降的趋势。

2.4 萌发大蒜挥发性成分的 ROAV 分析

在 GC-MS 分析中,仅仅依据某种物质的含量高低来判断其对样品整体气味的贡献是有局限的。香气阈值是描述某种化合物能被人嗅到的该物质的最低浓度。本研究利用 ROAV 值来表征不同萌芽时间的大蒜的关键性气味物质。样品中二烯丙基四硫醚的含量尽管不是最高,但其气味阈值最低,所以其 ROAV 值最大。表 4 是依据能查阅到阈值的化合物结合公式(2)计算的 ROAV 值。表中可以看出不同萌芽期的大蒜共有关键化合物为 2 种(二烯丙基四硫醚、烯丙硫醇),烯丙硫醇是一种具有烤葱香味的物质,在大蒜萌芽 48 h 后的样品中 ROAV 值均大于 10,其对样品整体贡献大。二烯丙基二硫醚具有蒜香是未萌芽和萌芽 24 h 样品的关键化合物。二烯丙基硫醚具有生蒜香,是未萌芽大蒜的关键化合物。从关键化合物来看,随着萌芽时间的延长大蒜的烤葱香气在逐步增加,而大蒜辛辣刺激性气味在逐步减弱。

2.5 大蒜主要挥发性物质差异分析

依据表 4 的分类,选取每类中含量大于 1% 的物质进行差异性热图分析,其结果见图 4。由图 4 中各种物质的丰度可知,二烯丙基二硫醚、二烯丙基硫醚、二烯丙基四硫醚、烯丙基甲基二硫醚、烯丙基甲基硫醚是样品的主要共有挥发性物质。1,3-二噻烷、2,5-二甲基呋喃、2-亚乙基-1,3-二硫烷、己醛是 B、C、D、E 样品共有主要挥发性物质。5-甲基噻二唑、硫化丙烯是 C、D、E 样品共有主要挥发性物质。硫化丙烯、己醛、叠氮二羧酸二叔丁酯、丙烯醇、6-甲基-2-庚炔、5-甲基噻二唑、2-亚乙基-1,3-二硫烷、2-丙-2-炔基碘酰基丙烷、2,5-二甲基噻吩、2,5-二甲基呋喃、1-戊烯-3-醇、1,3-二噻烷的缺失是 A 与 B、C、D、E 的差异的进一步体现。6-甲基-2-庚炔、叠氮二羧酸二叔丁酯是 D 样品独有的主要物质。丙烯醇是 E 样品独有主要物质。

表 4 大蒜香气成分 ROAV 分析
Table 4 ROAV analysis of garlic aroma components

序号	中文名称	阈值(μg/kg)	A	B	C	D	E	气味特征
1	二烯丙基四硫醚	0.0000086	100	100	100	100	100	青葱香 ^[32]
2	烯丙硫醇	0.000005	1.01	1.55	29.38	12.48	11.13	烤葱香 ^[33]
3	二烯丙基二硫醚	0.0013	2.38	1.33	0.9	0.79	0.82	生蒜辛辣味 ^[6]
4	二烯丙基硫醚	0.001	1.19	0.65	0.9	0.89	0.84	生蒜味 ^[6]
5	烯丙基甲基硫醚	0.0005	0.33	0.5	0.33	0.82	0.87	洋葱味、硫磺味 ^[34]
6	二甲基二硫醚	0.0084	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.01	烤肉香 ^[34]
7	2-甲基丁醛	0.001	0.02	<0.01		<0.01	<0.01	果香 ^[35]
8	正丁醛	0.0022	0.01					香瓜、绿麦芽味 ^[36]
9	1-戊烯-3-醇	0.01		0.01	0.02			果香 ^[37]
10	甲硫醇	0.001				0.01		洋葱香 ^[38]
11	甲硫醚	0.001					0.02	难闻的气味 ^[39]
12	反-2-戊醇	0.0892			<0.01			
13	2-正戊基呋喃	0.019					<0.01	青香和泥土香 ^[34]
14	D-柠檬烯	0.045		<0.01				柠檬香 ^[40]
15	反-2-十一烯醛	0.044			<0.01			香橙味、树脂味 ^[41]
16	二甲基三硫	0.014	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	韭菜花、腥臭 ^[6]
17	5-己烯醛	0.027		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
18	己醛	0.23		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	果香 ^[34]
19	4-庚烯醛	0.0042		<0.01		<0.01	<0.01	油脂味、青草味 ^[42]
20	反式-2-己烯醛	0.0031		<0.01	<0.01			青草味 ^[43]
21	2,5-二甲基呋喃	1000		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
22	羰基硫	0.14					<0.01	
23	丙烯醇	5					<0.01	肉清香, 淡臭 ^[6]
24	丙醛	0.35		<0.01				

注: 所有阈值文件数据均来自文献^[44]。

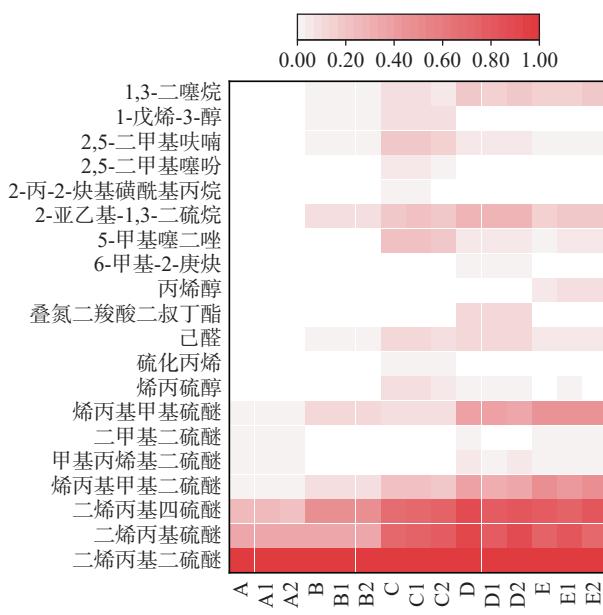


图 4 不同萌芽期大蒜主要挥发性物质差异性热图

Fig.4 Heat map of the differences in the main volatile substances of garlic at different germination stages

注: 色泽越深表示含量越高, 反之则低。

纵观整个差异性热图, A、B 相似度高, 与 C、D、E 差异明显, 这与电子鼻检测结果结合 OPLS-DA 散点图中分析的结果一致。GC-MS 分析与电子鼻分析结果具有一致性。

2.6 大蒜主要挥发性物质与电子鼻传感器相关性分析

图 5 是利用 Origin 2021 结合 Correlation Plot 插

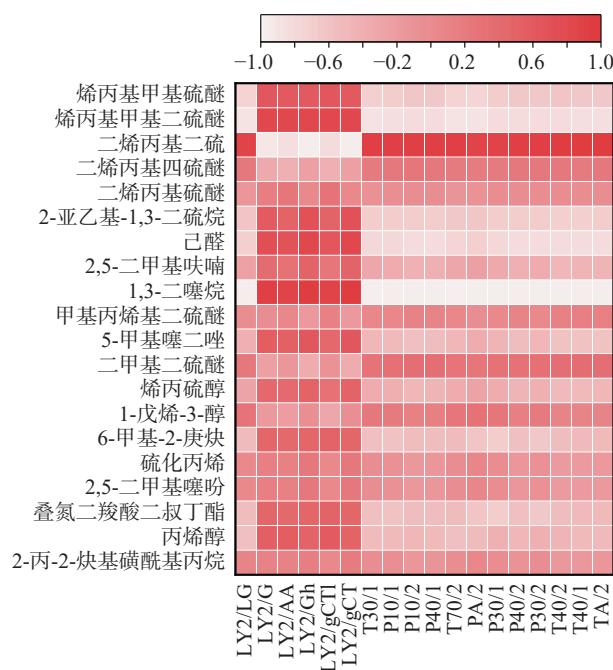


图 5 大蒜主要挥发性物质与电子鼻相关性分析

Fig.5 Correlation analysis between the main volatile compounds in garlic and electronic nose

注: 颜色越深表示正相关性越强; 颜色越浅表示负相关性越强。

件绘制的大蒜主要挥发性物质的相对含量与电子鼻传感器相关性热图。图中可以看出烯丙基甲基硫醚、丙基甲基二硫醚、二烯丙基二硫醚、2-亚乙基-1,3-二硫烷、己醛、1,3-二噻烷与 LY2/LG、T30/1、P10/1、P10/2、P40/1、T70/2、PA/2、P30/1、P40/2、P30/2、T40/2、T40/1、TA/2 呈极显著($P<0.01$)负相关;而丙基甲基二硫醚、己醛、1,3-二噻烷与 LY2/G、LY2/AA、LY2/Gh、LY2/gCT1、LY2/gCT 呈极显著($P<0.01$)正相关。二烯丙基二硫醚与 LY2/LG、T30/1、P10/1、P10/2、P40/1、T70/2、PA/2、P30/1、P40/2、P30/2、T40/2、T40/1、TA/2 呈极显著正($P<0.01$)相关。5-甲基噻二唑、二甲基二硫醚、烯丙硫醇、1-戊烯-3-醇、6-甲基-2-庚炔、叠氮二羧酸二叔丁酯、丙烯醇与绝大多数传感器存在显著($P<0.01$)正或负相关。甲基丙烯基二硫醚、硫化丙烯、2,5-二甲基噻吩、2-丙-2-炔基磺酰基丙烷与传感器的相关性不显著。由此可见大蒜的主要挥发性物质与电子鼻大多数传感器存在相关性,电子鼻能够有效区分不同萌芽期的大蒜。

3 结论

实验以萌芽大蒜为研究对象,通过电子鼻和GC-MS分析,结合OPLS-DA、差异性热图等方法对萌芽大蒜整体气味轮廓进行识别和鉴定具体挥发性物质。电子鼻雷达图及OPLS-DA分析表明不同萌芽时间大蒜的差异明显,大蒜的气味强度会随萌芽时间的延长而逐步减弱。GC-MS检测表明不同萌芽时间的大蒜分别鉴定出17、41、40、39和39种,共计65种挥发性物质,差异明显;相对含量分别为95.36%、96.93%、94.89%、94.28%、95.37%;含硫化合物是不同萌芽时间样品的主要挥发物质;含硫化合物的相对含量随萌芽时间延长而呈递减趋势,而种类呈现出递增趋势;二烯丙基四硫醚、烯丙硫醇是样品共有关键性化合物。差异性热图分析显示硫化丙烯、己醛、叠氮二羧酸二叔丁酯、丙烯醇、6-甲基-2-庚炔、5-甲基噻二唑、2-亚乙基-1,3-二硫烷、2-丙-2-炔基磺酰基丙烷、2,5-二甲基噻吩、2,5-二甲基呋喃、1-戊烯-3-醇、1,3-二噻烷的缺失进一步加大了未萌芽和萌芽大蒜气味的差异;大蒜主要挥发性物质与电子鼻大多数传感器存在显著正相关性或负相关。

造成萌芽大蒜和未萌芽大蒜气味差异的原因以及生理活性是否有差异,本文未作进一步探讨。课题组会在随后的研究中将其列入研究的重点,以阐明大蒜萌芽过程变化的机理,为其应用提供参考。

参考文献

- [1] FRATIANNI, F, COZZOLINO, et al. Phenolic constituents, antioxidant, antimicrobial and anti-proliferative activities of different endemic Italian varieties of garlic (*Allium sativum* L.) [J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 21: 240–248.
- [2] LANZOTTI V, SCALA F, BONANOMI G. Compounds from *Allium* species with cytotoxic and antimicrobial activity [J]. *Phytochemistry Reviews*, 2014, 13(4): 769–791.
- [3] HARRIS J C, COTTRELL S, PLUMMER S, et al. Antimicrobial properties of *Allium sativum* (garlic) [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 57(3): 282–286.
- [4] BANERJEE S K, MUKHERJEE P K, MAULIK S K. Garlic as an antioxidant: The good, the bad and the ugly [J]. *Phytotherapy Research*, 2003, 17: 97–106.
- [5] 汤薇,时培宁,王颖,等.风味黑大蒜快速发酵工艺研究[J].*中国调味品*,2019,44(10):101–104. [TANG W, SHI P N, WANG Y, et al. Rapid fermentation process of flavored black garlic [J]. *Chinese Condiments*, 2019, 44(10): 101–104.]
- [6] 陈海涛,李萌,孙杰,等.新鲜大蒜与炸蒜油挥发性风味物质的对比分析[J].精细化工,2018,35(8):1355–1362. [CHEN H T, LI M, SUN J, et al. Comparative analysis of volatile flavor compounds in fresh garlic and fried garlic oil [J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(8): 1355–1362.]
- [7] 刘皓月,李萌,朱庆珍,等.3种萃取方法炸蒜油特征风味的比较分析[J].食品科学,2020,41(12):180–187. [LIU H Y, LI M, ZHU Q Z, et al. Comparative analysis of the characteristic flavor of fried garlic oil by three extraction methods [J]. *Food Science*, 2020, 41(12): 180–187.]
- [8] 范波,蔡燚,王鹏,等.加热方式对大蒜挥发性物质的影响[J].*中国调味品*,2022,47(3):72–77. [FAN B, CAI Y, WANG P, et al. The impact of heating methods on volatile compounds in garlic [J]. *Chinese Condiments*, 2022, 47(3): 72–77.]
- [9] SUÁREZ-ESTRELLA D, CARDONE G, BURATTI S, et al. Sprouting as a pre-processing for producing quinoa-enriched bread [J]. *Journal of Cereal Science*, 2020, 96: 103111.
- [10] MENDOZA-SANCHEZ M, GUEVARA-GONZALEZ R G, CASTANO-TOSTADO E, et al. Effect of chemical stress on germination of cv Dalia bean (*Phaseolus vulgaris* L.) as an alternative to increase antioxidant and nutraceutical compounds in sprouts [J]. *Food Chemistry*, 2016, 212(1): 128–137.
- [11] AL-NUMAIR K S, AHMED S, AL-ASSAF A H, et al. Hydrochloric acid extractable minerals and phytate and polyphenols contents of sprouted faba and white bean cultivars [J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(4): 997–1002.
- [12] 易宇文,何莲,邓静,等.基于电子鼻和气质联用识别不同工艺的俄色茶[J].食品工业科技,2023,44(18):361–370. [YI Y W, HE L, DENG J, et al. Differentiating Russian colored tea from different processes based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Industry Technology*, 2023, 44(18): 361–370.]
- [13] 易宇文,胡金祥,杨进军,等.基于电子鼻和气质联用分析郫县豆瓣对鱼香调味汁的风味贡献[J].食品与发酵工业,2019,45(7):276–283. [YI Y W, HU J X, YANG J J, et al. Analysis of the flavor contribution of Pixian Douban to fish flavored sauce based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(7): 276–283.]
- [14] 陆晨浩,王曦如,仲梦涵,等.基于GC-MS和电子感官技术分析发芽对黑麦茶风味的影响[J].食品科学,2020,41(10):192–197. [LU C H, WANG X R, ZHONG M H, et al. Analysis of the impact of sprouting on the flavor of rye tea based on GC-MS and electronic sensory technology [J]. *Food Science*, 2020, 41(10): 192–197.]
- [15] 仲梦涵,陆晨浩,王曦如,等.烘烤和发芽对大麦挥发性风味

- 影响的分析研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(7): 220–225,232.
- [18] ZHONG M H, LU C H, WANG X R, et al. Analytical research on the effects of roasting and germination on the volatile flavor of barley[J]. Food Industry Science and Technology, 2020, 41(7): 220–225,232.]
- [19] 蔡炼明, 蔡新波, 戴萍, 等. 大蒜幼苗期生长不良的症状与解决措施[J]. 现代农业科技, 2007(4): 37,41. [CAI L M, CAI X B, DAI P, et al. Symptoms and solutions for poor growth during garlic seedling stage[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2007(4): 37,41.]
- [20] 刘继林. 大蒜长势分析及单产预测研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021. [LIU J L. Analysis of garlic growth and single yield prediction research[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2021.]
- [21] 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, 344(7): 370–374. [LIU D Y, ZHOU G H, XU X L. A new method for determining key flavor compounds in food: "ROAV" method[J]. Food Science, 2008, 344(7): 370–374.]
- [22] 张秀玲, 汲润, 李凤凤, 等. 发酵工艺对蓝靛果酒功能性及香气成分的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(10): 189–198. [ZHANG X L, JI R, LI F F, et al. Effects of fermentation technology on the functionality and aroma components of indigo fruit wine[J]. Food Science, 2022, 43(10): 189–198.]
- [23] WANG S Y, ZHAO F, WU W X, et al. Comparison of volatiles in different jasmine tea grade samples using electronic nose and automatic thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry followed by multivariate statistical analysis[J]. Molecules, 2020, 25(2): 380.
- [24] YUN J, CUI CH J, ZHANG SH H, et al. Use of headspace GC/MS combined with chemometric analysis to identify the geographic origins of black tea[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 130033.
- [25] 黄浩, 余鹏辉, 赵熙, 等. 不同季节保靖黄金茶 1 号工夫红茶挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2020, 41(12): 188–196. [HUANG H, YU P H, ZHAO X, et al. HS-SPME-GC-MS analysis of volatile components of Baojing gold tea No.1 Gongfu black tea in different seasons[J]. Food Science, 2020, 41(12): 188–196.]
- [26] LANZOTTI V. The analysis of onion and garlic[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1112(1-2): 3–22.
- [27] BRODNITZ M H, PASCALE J V, DERSLICE L V. Flavor components of garlic extract[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1971, 19(2): 273–275.
- [28] DONG Y, WANG D, LI M, et al. One new pathway for *Allium* discoloration[J]. Food Chemistry, 2010, 119(2): 548–553.
- [29] VAZQUEZ-PRIETO M A, MIATELLO R M. Organosulfur compounds and cardiovascular disease[J]. Molecular Aspects of Medicine, 2010, 31(6): 540–545.
- [30] OMAR S H, AL-WABEL N A. Organosulfur compounds and possible mechanism of garlic in cancer[J]. Saudi Pharmaceutical Journal, 2010, 18: 51–58.
- [31] WU C C, SHEEN L Y, CHEN H W, et al. Effects of organosulfur compounds from garlic oil on the antioxidation system in rat liver and red blood cells[J]. Food and Chemical Toxicology, 2001, 39(6): 563–569.
- [32] 陈玲. 冻和美拉德反应对黑蒜品质的影响[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2018. [CHEN L. Effects of freezing and Maillard reaction on the quality of black garlic[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2018.]
- [33] 石玉琪. 抗氧化、抗炎和抗衰老作用天然化合物的计算机辅助筛选和功效验证[D]. 兰州: 兰州大学, 2022. [SHI Y Q. Computer-assisted screening and efficacy validation of natural compounds with antioxidant, anti-inflammatory, and anti-aging effects [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2022.]
- [34] XIAO Y S, XIONG T, PENG Z, et al. Correlation between microbiota and flavours in fermentation of Chinese Sichuan Paocai [J]. Food Research International, 2019, 114: 123–13.
- [35] 斯波. 微生物发酵形成食品风味的研究[J]. 中国调味品, 2013, 38(2): 4–5. [SI B. Study on the formation of food flavor by microbial fermentation[J]. China Condiment, 2013, 38(2): 4–5.]
- [36] 郭峰, 刘永国, 田红玉, 等. 酱中挥发性风味物质的研究进展[J]. 中国调味品, 2023, 48(2): 195–198,212. [GUO F, LIU Y G, TIAN H Y, et al. Progress in the study of volatile flavor substances in sauce[J]. China Condiment, 2023, 48(2): 195–198,212.]
- [37] 刘兵, 常远, 王瑞芳, 等. 葱属植物中挥发性风味物质研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(3): 249–257. [LIU B, CHANG Y, WANG R F, et al. Progress in the study of volatile flavor substances in *Allium* plants[J]. Food Science, 2022, 43(3): 249–257.]
- [38] 赵宇航, 尹文婷, 汪学德, 等. 微波预处理对芝麻油风味、营养和安全品质的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(9): 47–57. [ZHAO Y H, YIN W T, WANG X D, et al. The influence of microwave pre-treatment on the flavor, nutrition and safety quality of sesame oil[J]. Food Science, 2023, 44(9): 47–57.]
- [39] 龚霄, 陈廷慧, 胡小军, 等. 基于 GC-IMS 技术的百香果果啤风味分析[J]. 食品与机械, 2022, 38(11): 46–52,75. [GONG X, CHEN T H, HU X J, et al. Analysis of passion fruit beer flavor based on GC-IMS technology[J]. Food & Machinery, 2022, 38(11): 46–52,75.]
- [40] 毕婉君. 基于 ATD-GC-MS 技术的乌龙茶加工与品质挥发性成分的分析研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2022. [BI W J. Analysis of the processing and quality volatile components of Oolong tea based on ATD-GC-MS technology[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2022.]
- [41] 余昌霞, 赵妍, 陈明杰, 等. 利用不同培养料栽培的草菇子实体挥发性风味成分分析[J]. 食用菌学报, 2019, 26(2): 37–44. [YU C X, ZHAO Y, CHEN M J, et al. Analysis of volatile flavor components of straw mushroom fruit bodies cultivated with different media [J]. Edible Fungi of China, 2019, 26(2): 37–44.]
- [42] 黄艳球, 杨发明, 秦小明, 等. 不同养殖区香港牡蛎的化学组成及特征气味成分分析[J]. 食品科学, 2019, 40(14): 236–242. [HUANG Y Q, YANG F M, QIN X M, et al. Analysis of the chemical composition and characteristic odor components of Hong Kong oysters from different farming areas[J]. Food Science, 2019, 40(14): 236–242.]
- [43] 赵慧博, 邓健康, 路敏, 等. 水酶法提取核桃油过程中不同破碎方式对核桃油品质的影响[J]. 现代食品科技, 2023, 39(2): 272–279. [ZHAO H B, DENG J K, LU M, et al. Effect of different crushing methods on the quality of walnut oil extracted by enzymatic water method[J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(2): 272–279.]
- [44] 程玉娇, 李贵节, 黄林华, 等. 基于高效液相色谱-二极管阵列检测器结合气相-质谱/脉冲火焰检测器分析香橙中类黄酮和挥

发性物质[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(13): 272–280. [CHENG Y J, LI G J, HUANG L H, et al. Analysis of flavonoids and volatile compounds in oranges based on high performance liquid chromatography-diode array detector combined with gas chromatography-pulsed flame photometric detector[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(13): 272–280.]

[42] 刘玉兰, 连四超, 陈璐, 等. 不同工艺制取油莎豆油中挥发性成分和特征风味成分的分析研究[J/OL]. 中国粮油学报: 1–15 [2023-04-27]. doi: 10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.000189. [LIU Y L, LIAN S C, CHEN L, et al. Analysis of volatile components and

characteristic flavor components in sesame oil prepared by different processes[J/OL]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association: 1–15 [2023-04-27]. doi:10.20048/j.cnki.issn.1003-0174.000189.]

[43] 赵玉, 詹萍, 王鹏, 等. 猕猴桃中关键香气组分分析[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 118–124. [ZHAO Y, ZHAN P, WANG P, et al. Analysis of key aroma components in kiwi fruit[J]. Food Science, 2021, 42(16): 118–124.]

[44] LEO V H. Compilation of olfactory threshold of compounds [M]. Bejing: Science Press, 2018: 1–659.