

基于GC-IMS和GC-MS技术结合化学计量法分析干燥方式对香椿挥发性成分的影响

张乐, 魏依馨, 史冠莹, 蒋鹏飞, 赵丽丽, 王继红, 张少南, 王赵改

Analysis of the Effect of Drying Methods on Volatile Components of *Toona sinensis* Based on GC-IMS and GC-MS Combined with Chemometrics

ZHANG Le, WEI Yixin, SHI Guanying, JIANG Pengfei, ZHAO Lili, WANG Jihong, ZHANG Shaonan, and WANG Zhaogai

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070120>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

HS-SPME结合GC-MS分析真空冷冻干燥香椿中挥发性成分

Analysis of Volatile Components in Vacuum Freeze-dried *Toona sinensis* by HS-SPME Combined with GC-MS

食品工业科技. 2019, 40(16): 196-200 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.16.033>

基于GC-MS与GC-IMS技术对四种柚皮精油挥发性风味物质的检测

Analysis of Volatile Flavour Components in Four Pomelo Peel Essential Oils Based on GC-MS and GC-IMS

食品工业科技. 2021, 42(15): 256-268 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090041>

基于电子鼻、气相-离子迁移谱(GC-IMS)法分析广西螺蛳粉与螺蛳鸭脚煲风味

Analysis of the Flavor of Guangxi Luosi-Noodle and Luosi-Hot-Pot by Electronic Nose and Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry (GC-IMS)

食品工业科技. 2021, 42(9): 281-288 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070197>

基于电子鼻、GC-MS和GC-IMS技术分析老香黄发酵期间的挥发性成分变化

Analysis of Volatile Components in Laoxianghuang During Fermentation by Electronic Nose, GC-MS and GC-IMS

食品工业科技. 2021, 42(12): 70-80 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020100170>

不同种源绿色型香椿特征风味的分析

Analysis of Characteristic Flavor of Green *Toona sinensis* from Different Provenances

食品工业科技. 2021, 42(3): 208-213, 229 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020050245>

电子鼻结合气相-离子迁移谱联用技术分析兰茂牛肝菌气调贮藏期间挥发性风味物质的变化

Changes in Volatile Compounds of *Lanmaoa asiatica* during Controlled Atmosphere Storage Using Electronic Nose Combined with Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy

食品工业科技. 2021, 42(21): 111-117 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021070297>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

张乐, 魏依馨, 史冠莹, 等. 基于 GC-IMS 和 GC-MS 技术结合化学计量法分析干燥方式对香椿挥发性成分的影响 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(11): 222–234. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070120

ZHANG Le, WEI Yixin, SHI Guanying, et al. Analysis of the Effect of Drying Methods on Volatile Components of *Toona sinensis* Based on GC-IMS and GC-MS Combined with Chemometrics[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(11): 222–234. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070120

· 分析检测 ·

基于 GC-IMS 和 GC-MS 技术结合化学计量法分析干燥方式对香椿挥发性成分的影响

张 乐¹, 魏依馨², 史冠莹¹, 蒋鹏飞¹, 赵丽丽¹, 王继红¹, 张少南¹, 王赵改^{1,*}

(1. 河南省农业科学院农产品加工研究中心, 河南郑州 450002;

2. 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

摘 要: 为研究干燥方式对香椿挥发性风味物质的影响, 利用气相色谱-离子迁移谱技术 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 和气相色谱-质谱联用技术 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、相对香气活性值 (relative odor activity value, ROAV) 对真空冷冻干燥、热泵干燥、热风干燥、微波真空干燥的香椿样品进行挥发性成分分析, 并进一步结合化学计量方法主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和偏最小二乘判别分析 (partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA), 探究样品间挥发性成分的差异性。结果表明, 通过 GC-IMS 检测到 78 个峰, 鉴定出 59 种化合物。通过 GC-MS 鉴定出 94 种挥发性化合物, 主要挥发性成分是硫化物、烯烃类和醛类。经过干燥后总挥发性化合物的含量显著降低。通过 ROAV 法确定了 (E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、正己醛、2-己烯醛、丁香酚等为香椿样品中关键香气化合物。PCA 和 PLS-DA 结果表明, 不同干燥方式的样品与新鲜样品有明显的分离, 彼此之间也有明显的区别。鲜样和真空冷冻干燥样品为一组, 其他 3 个干燥香椿样品为一组。根据变量投影重要性 (variable importance in projection, VIP) 得分共筛选出 10 种 (VIP>1) 标志挥发性化合物。干燥方式对香椿风味特性影响显著, 真空冷冻干燥组与鲜样最为接近, 考虑实际应用热泵干燥为香椿最适宜的脱水方式。本研究为热加工过程中风味品质控制提供一定的理论参考。

关键词: 香椿, 干燥方式, 气相色谱-离子迁移谱 (GC-IMS), 气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS), 挥发性化合物

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)11-0222-13

本文网刊:

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023070120



Analysis of the Effect of Drying Methods on Volatile Components of *Toona sinensis* Based on GC-IMS and GC-MS Combined with Chemometrics

ZHANG Le¹, WEI Yixin², SHI Guanying¹, JIANG Pengfei¹, ZHAO Lili¹, WANG Jihong¹,
ZHANG Shaonan¹, WANG Zhaogai^{1,*}

(1. Agricultural Products Processing Center, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, China;

2. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: To investigate the effect of drying methods on the volatile flavor substances of *Toona sinensis*, the volatile components of vacuum freeze-dried, heat pump-dried, hot air-dried, and microwave vacuum-dried *Toona sinensis* samples

收稿日期: 2023-07-17

基金项目: 中原科技创新领军人才项目 (234200510004); 河南省科技攻关项目 (232102110128, 232102110153); 河南省农业科学院新兴学科发展专项 (2023XK06)。

作者简介: 张乐 (1987-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: zhangle825@163.com。

* 通信作者: 王赵改 (1980-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: zgwang1999@126.com。

were analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) coupled with relative odor activity values, and the differences of volatile components among samples were further explored by combining the stoichiometric principal component analysis and partial least square discriminant analysis. The results showed that 78 peaks were detected and 59 compounds were identified by GC-IMS. 94 kinds of volatile compounds were identified by GC-MS, and the main volatile components were sulfides, olefins and aldehydes. The content of total volatile compounds was significantly reduced after drying. The key aroma compounds in *Toona sinensis* samples were identified by ROAV method, such as (E,Z)-di-1-propenyldisulfide, 2-mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene, hexanal, 2-hexenal and eugenol. The PCA and PLS-DA results showed that the samples with different drying methods were not only clearly separated from the raw samples, but also significantly different from each other. The raw samples and vacuum freeze-dried samples were grouped, and the other three dried *Toona sinensis* samples were grouped. According to the variable importance in projection score, a total of 10 (VIP>1) labeled volatile compounds were selected. The drying method had significant effect on the flavor characteristics of *Toona sinensis*, and the vacuum freeze-dried group was the closest to the raw sample, while heat pump-drying was the most suitable dehydration method for *Toona sinensis*, considering the practical application. This study provides some theoretical references for flavor quality control in the thermal processing process.

Key words: *Toona sinensis*; drying methods; gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile organic compounds

香椿(*Toona sinensis* (A. Juss.) Roem), 又名香椿头、椿树, 起源于中国, 已有两千多年的栽培历史, 分布于亚洲地区^[1-2]。由于其独特的风味和较高的营养价值, 香椿嫩芽是中国最受欢迎的木本蔬菜之一^[3]。近年来, 香椿芽已出口到许多不同的国家, 如俄罗斯、韩国、日本和马来西亚^[4]。香椿芽均价 35 元/kg, 冬季温室栽培的新鲜香椿芽价格可高达 100~200 元/kg^[5], 其重要经济价值引起了人们的广泛关注。但香椿芽不能像其他蔬菜一样全年生产供应。一般来说, 每年 3 月开始可以采摘香椿嫩芽食用, 出芽两周左右, 若不及时采收, 就会发生纤维化、木质化, 香气淡化甚至消失, 不再适宜食用^[6]。此外, 新鲜香椿嫩芽含水量达 85%~90%, 极易腐败变质, 风味散失, 严重影响其商品价值, 已成为困扰产业发展的瓶颈和亟待解决的关键问题。

干燥可以使果蔬重量减轻、体积缩小、食用方便、利于运输和长期保藏。香椿属于热敏性物料, 干燥过程对其品质影响较大, 故干燥是其加工的关键操作之一。常用的干燥方法有热风干燥、微波干燥、热泵干燥、真空冷冻干燥、红外干燥等。热风干燥是以热空气为传热介质, 热交换的同时不断带走物料表面水分, 具有操作简便、生产效率高、成本低廉等优势, 但干燥时间较长。微波真空干燥技术是在真空条件下利用微波能进行物料干燥的组合干燥技术, 微波穿透力强, 使物料内、外同时升温形成整体加热, 具有高效、低温、易控及环保等特点, 但由于微波场的空间不均匀性导致其加热不均匀。热泵干燥是利用热泵从低温热源吸收热量的原理, 因具有节能、高效、智能环保、有效地保持脱水蔬菜的品质等优势得到广泛应用^[7-8]。真空冷冻干燥是将物料冻结到共晶点温度以下, 在低压状态下通过升华除去物料中水分的一种干燥方法, 能极大地保留原有的活性物质、色泽、风味、形态, 但是干燥时间长、能耗大、设备较

贵^[7]。目前, 关于香椿干燥的研究集中在干燥特性、干燥模型^[9], 不同干燥方式下的营养品质如维生素 C、蛋白质、叶绿素, 抗氧化活性, 物理特性如复水性、微观结构等方面^[10-11]。风味是决定干燥食品可接受性的重要品质属性, 挥发性风味物质的种类和含量受干燥加工方法影响较大。干燥过程中由于复杂的物理、化学变化导致一些挥发性组分损失或新组分生成, 影响干制品风味品质^[12]。Zhai 等^[13]通过气相色谱-嗅闻测定和气相色谱-质谱法对太阳能干燥香椿和真空干燥香椿进行分析, 鉴定出了 64 种香气活性化合物, 其中 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、丁香酚和 β -紫罗兰酮是影响两种干燥香椿总香气的重要香气物质。然而, 目前关于不同干燥方式处理对香椿整体香气的影响尚未有系统研究。

挥发性香气化合物最常用的分析技术是气相色谱-质谱联用技术, 已广泛应用于挥发性有机化合物的分离、鉴定和定量, 具有高灵敏度和良好的重现性^[14]。当与多元分析如 PCA、PLS-DA 相结合时, GC-MS 可进一步用于不同样本的分类和鉴别, 以及不同样本中潜在生物标志物的识别^[15]。然而, 将这两种技术联合应用于香椿挥发性香气特征(或潜在生物标志物)的鉴别, 目前还很少有系统的研究。GC-IMS 作为一种新型气相分离检测技术, 兼具 GC 的高分离能力和 IMS 的高分辨、高灵敏度, 另外样品几乎不需要任何前处理, 在药物检测、食品风味分析和环境保护方面^[16-18], 已有广泛应用。

基于此, 采用热风干燥、微波真空干燥、热泵干燥、真空冷冻干燥等技术对香椿进行干燥处理; 同时采用 GC-MS、GC-IMS 及 ROAV 等检测分析技术, 结合 PCA、PLS-DA 等化学计量学方法, 对香椿风味化合物分析, 研究不同干燥方式对香椿风味化合物的影响规律, 旨在探究香椿芽较合理有效的干燥方式, 减少干燥过程中风味物质损失, 为采取有效技术手段对

香椿加工过程进行风味调控、达到保香增香的目地提供基础理论依据,推进香椿产业向更深更广发展。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

香椿 品种为红油香椿,于 2022 年 4 月 3 日采自河南省农业科学院现代农业研究开发基地香椿园,陆地头茬,选取新鲜、健壮、长度 15 cm 左右的香椿嫩芽,运至实验室,储存于 4 ℃ 备用,测定其含水量质量分数为 84.14%(WB,湿基);正构烷烃(C7~C30)、2-甲基-3-庚酮 标准品, Sigma-Aldrich; 正酮 C4~C9(标准品)、氯化钠(分析纯) 国药化学试剂北京有限公司;甲醇、二氯甲烷 色谱级,德国默克公司;液氮 郑州博越商贸股份有限公司。

BGZ-146 型电热鼓风干燥箱 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司;KL-2D-6KW 型微波真空干燥设备 广州市凯棱工业用微波设备有限公司;VFD-2000A 型真空冷冻干燥机 上海比朗仪器制造有限公司;AGHD-015ELC 型空气能热泵烘干机 国信机械制造有限公司;8890A-5977B 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)、HP-5MS 石英毛细管色谱(30 m×0.25 μm×0.25 μm)、50/30 μm 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)固相微萃取头 美国安捷伦公司;FlavourSpec 气相色谱离子迁移谱联用仪 德国 G.A.S 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 干燥方法 香椿分为五组,每组 500 g,第一组,新鲜香椿未经干燥处理(RAW),用液氮冷冻新鲜的香椿芽,用磨粉机粉碎,过 60 目筛,然后装在食品级聚乙烯塑料储存袋中,在-80 ℃ 下保存待用。在参阅相关方法^[9-10,19]的基础上,经过预试验,确定香椿最终的干燥工艺条件,按表 1 的工艺和参数设置进行干燥处理,干燥至水分含量 5% 以下结束实验(图 1)。将干燥后的样品粉碎,过 60 目筛,在-80 ℃ 冰箱保存直到分析。

1.2.2 气相色谱-离子迁移色谱(GC-IMS)分析 参考张乐等^[20]的方法,精确称取 0.500 g 香椿样品于 20 mL 顶空瓶中,40 ℃ 加热孵化 10 min,孵化转速 250 r/min;顶空进样针温度 80 ℃;进样体积 200 μL,不分流模式;载气:高纯氮气(纯度 ≥ 99.999%)。GC 条件:色谱柱为 MXT-5 柱(15 m×0.53 mm,



图 1 香椿样品图

Fig.1 Photo of *T. sinensis* samples

注: A: 鲜样(RAW); B: 真空冷冻干燥(VFD); C: 热泵干燥(HPD); D: 热风干燥(HAD)E: 微波干燥(MVD)。

0.53 μm); 色谱柱温度 60 ℃; 载气: 高纯氮气(纯度 ≥ 99.999%); 载气流速程序: 初始 2.0 mL/min, 保持 2 min, 在 2~10 min 线性增至 5.0 mL/min, 在 10~20 min 线性增至 50.0 mL/min, 在 20~30 min 线性增至 100.0 mL/min。IMS 条件: 离子源为氙(6.5 keV); 正离子模式; 漂移管长度 9.8 cm; 管内线性电压 500 V/cm; 漂移管温度 45 ℃; 漂移气流速 150 mL/min (氮气纯度 ≥ 99.999%)。

使用正酮 C4~C9 作为外标计算挥发性化合物的保留指数(retention index, RI), 采用 GC-IMS Library Search 软件内置的 2014NIST 数据库和 IMS 数据库对挥发性成分定性分析。

1.2.3 气相色谱-质谱(GC-MS)分析

1.2.3.1 GC-MS 测定方法 参照 Zhang 等^[21]方法采用固相微萃取对香椿挥发性成分进行提取和定量。精确称 1.000 g 样品和 0.2 g NaCl 置于 20 mL 顶空瓶中, 加入 5 μL 2-甲基-3-庚酮内标(浓度为 248 mg/L 甲醇溶液), 同时密封小瓶。将小瓶置于恒温水浴中 40 ℃ 下平衡 15 min, 然后插入萃取头萃取 30 min 后取出, 于 GC-MS 进样口解吸 5 min, 同时开始采集保留时间和色谱峰强度等相关数据。

GC 条件为: 载气为氮气(纯度 99.99%), 恒定流

表 1 4 种干燥方式的工艺条件和参数

Table 1 Process conditions and parameters of four drying methods

干燥方式	干燥参数	干燥时间
真空冷冻干燥(VFD)	将香椿嫩芽均匀平铺放在真空冷冻干燥机的托盘中, 冷冻干燥机参数: 预冻温度设置为-50 ℃, 预冻时间为 30 min, 真空度为 0.01 kPa, 预冻完成后打开真空泵和真空计, 当真空度低于 50 Pa 时, 打开隔板控温, 智能冷冻干燥机自动升华干燥和解析干燥。	35 h
热泵干燥(HPD)	将香椿嫩芽均匀放在铺纱布的筛网上, 然后放入空气能热泵烘干机中, 设定干燥温度为 45 ℃, 湿度为 10%, 进行干燥。	10 h
热风干燥(HAD)	将香椿嫩芽均匀放在电热鼓风干燥箱中, 设定温度为 55 ℃, 进行干燥。	7 h
微波真空干燥(MVD)	将香椿嫩芽均匀放入微波真空干燥机的托盘中, 设置功率为 3000 W, 真空度-40 kPa 条件下进行干燥。	15 min

速为 1.0 mL/min。前进样温度 250 ℃, 溶剂延迟 3 min。程序升温: 初始温度 40 ℃, 保持 3 min, 以 2 ℃/min 的速度上升到 70 ℃, 保持 2 min, 以 5 ℃/min 的速度上升到 150 ℃, 保持 2 min; 以 8 ℃/min 的速率升至 230 ℃, 保持 5 min。MS 条件: 传输线温度 230 ℃, 电离方式为电子电离(EI), 离子阱温度 230 ℃, 扫描方式为全扫描, 范围 m/z 43~800。

1.2.3.2 香气化合物的定性与定量分析 采用 NIST14 数据库以及保留指数(retention index, RI)对香椿中挥发性化合物进行鉴定。保留指数: 在相同 GC-MS 检测条件下对正构烷烃标准品(C7~C30)分析, 根据各正构烷烃的保留时间计算相应的保留指数, 计算如公式(1)所示:

$$RI = 100 \times \left(n + \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} \right) \quad \text{式 (1)}$$

式中: t_x 是化合物 x 的保留时间; t_n 和 t_{n+1} 分别是碳原子数为 n 和 n+1 的正构烷烃保留时间 ($t_n < t_x < t_{n+1}$)。

以 2-甲基-3-庚酮为内标, 根据各化合物峰面积与内标进行比较来计算每种 VOC 的浓度, 计算如公式(2)所示:

$$C = \frac{A_x \times C_0 \times V}{A_0 \times m} \quad \text{式 (2)}$$

式中: C 是未知化合物含量, $\mu\text{g/g}$; A_x 是未知化合物的峰面积, $\text{mAu}\cdot\text{s}$; A_0 是内标物峰面积 $\text{mAu}\cdot\text{s}$; C_0 是加入内标物的质量浓度, $\mu\text{g}/\mu\text{L}$; V 是内标物的体积, μL ; m 是样品质量, g。

1.2.3.3 ROAV 计算 化合物浓度与阈值(水中)的比值即为 ROAV 值, $\text{ROAV} > 1$ 时, 该香气化合物对香椿香气的贡献和影响较大, $\text{ROAV} < 1$, 该化合物对总体香气无实质性贡献。计算如公式(3)所示:

$$\text{ROAV}_i = \frac{C_i}{\text{OT}_i} \quad \text{式 (3)}$$

式中: C_i 为任一组分的质量浓度 $\mu\text{g/kg}$; OT_i 为任一组分在水中的香气阈值 $\mu\text{g/kg}$ 。

1.3 数据处理

采用 SPSS 27 软件对实验数据进行方差分析 ($P < 0.05$)。GC-IMS 分析结果采用仪器自带的 LAV (Laboratory Analytical Viewer) 软件的 Gallery 插件程序构建挥发性成分的指纹图谱; Dynamic PCA plug-ins 插件程序作 PCA 分析; GC-MS 分析结果在 MetaboAnalyst 网站上进行 PLS-DA; 使用 Origin 8.5 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 香椿挥发性有机化合物 GC-IMS 分析

利用 GC-IMS 内置数据库对 5 个香椿样品中的挥发性化合物进行分析, 共检测到 78 个峰, 其中鉴定出了 59 个化合物, 如表 2 所示。部分化合物浓度高会产生二聚体、三聚体, 与单体具有相似的保留时间, 不同的漂移时间^[22](其中二聚体、三聚体也作为一个物质列于表中)包括 12 个醛类、13 个醇类、7 个酮类、1 个含硫类和 7 个酸类、4 个烯类、9 个酯类以及主要由呋喃和吡嗪组成的 6 个其他类等 59 个化合物。

表 2 香椿样品中挥发性有机物的 GC-IMS 鉴定结果

Table 2 Identification of volatile organic compounds in *T. sinensis* samples by GC-IMS

序号	中文名称	英文名称	CAS	分子式	分子量	保留指数	保留时间(s)	迁移时间(ms)
1	正丙醇	1-Propanol	71-23-8	C ₃ H ₈ O	60.1	547.2	106.890	1.114
2	2-甲基丙醇-D	2-Methylpropanol-D	78-83-1	C ₄ H ₁₀ O	74.1	640.9	154.350	1.363
3	2-甲基丙醇-M	2-Methylpropanol-M	78-83-1	C ₄ H ₁₀ O	74.1	641.9	154.875	1.172
4	1-丁醇	1-Butanol	71-36-3	C ₄ H ₁₀ O	74.1	655	162.540	1.181
5	3-甲基-2-丁醇	3-Bethyl-2-butanol	598-75-4	C ₅ H ₁₂ O	88.1	695.4	190.365	1.232
6	1,2-丙二醇	1,2-Propanediol	57-55-6	C ₃ H ₈ O ₂	76.1	737.9	227.745	1.27
7	3-甲基-3-丁烯醇	3-Methyl-3-butenol	763-32-6	C ₅ H ₁₀ O	86.1	759.6	248.220	1.296
8	2-乙基己醇	2-Ethylhexanol	104-76-7	C ₈ H ₁₈ O	130.2	1042.7	698.985	1.42
9	α -苯乙醇	α -Phenylethanol	98-85-1	C ₈ H ₁₀ O	122.2	1055	726.495	1.558
10	呋喃醇	Furaneol	3658-77-3	C ₆ H ₈ O ₃	128.1	1055.6	727.755	1.206
11	(-)-龙脑醇	(-)-Borneol	464-45-9	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1153.6	947.100	1.212
12	苯乙醇	Benzeneethanol	1960/12/8	C ₈ H ₁₀ O	122.2	1155.4	950.985	1.648
13	龙脑醇	Borneol	507-70-0	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1166.8	976.605	1.218
14	二丙基硫醚	Dipropyl sulfide	111-47-7	C ₆ H ₁₄ S	118.2	873.1	359.310	1.161
15	丁醛-D	Butanal-D	123-72-8	C ₄ H ₈ O	72.1	580.9	123.585	1.283
16	丁醛-M	Butanal-M	123-72-8	C ₄ H ₈ O	72.1	581.1	123.690	1.115
17	2-甲基丁醛	2-Methylbutanal	96-17-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	670.7	172.410	1.398
18	戊醛-M	Pentanal-M	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	699.9	193.935	1.19
19	乙缩醛	Acetal	105-57-7	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.2	725.8	216.510	1.039
20	(E)-2-戊烯醛-D	(E)-2-Pentalal-D	1576-87-0	C ₅ H ₈ O	84.1	750.3	239.40	1.351
21	(E)-2-戊烯醛-M	(E)-2-Pentalal-M	1576-87-0	C ₅ H ₈ O	84.1	764.1	252.420	1.105

续表 2

序号	中文名称	英文名称	CAS	分子式	分子量	保留指数	保留时间(s)	迁移时间(ms)
22	己醛	Hexanal	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	100.2	824.8	307.335	1.563
23	庚醛	Heptanal	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	114.2	949.5	490.875	1.337
24	5-甲基糠醛-D	5-Methylfurfural-D	620-02-0	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	964.2	522.480	1.476
25	5-甲基糠醛-M	5-Methylfurfural-M	620-02-0	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	972.7	541.170	1.123
26	(E)-2-壬烯醛	(E)-2-Nonenal	18829-56-6	C ₉ H ₁₆ O	140.2	1155.9	952.245	1.42
27	乙酸-M	Acetic acid-M	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	590.3	128.205	1.042
28	乙酸-D	Acetic acid-D	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	596.4	131.250	1.151
29	丙酸-M	Propanoic acid-M	153474-35-2	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	656.8	163.590	1.264
30	丙酸-D	Propionic acid-D	153474-35-2	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	699.4	193.515	1.273
31	丁酸	Butanoic acid	107-92-6	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	811.7	295.365	1.366
32	异戊酸	Isovaleric acid	503-74-2	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	872.1	357.945	1.499
33	己酸	Hexanoic acid	142-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	989.8	579.600	1.295
34	丁酮-M	Butanone-M	78-93-3	C ₄ H ₈ O	72.1	606.6	136.290	1.246
35	丁酮-D	Butanone-D	78-93-3	C ₄ H ₈ O	72.1	613	139.545	1.062
36	羟基丙酮	Hydroxyacetone	116-09-6	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	631.5	149.205	1.234
37	2,3-戊二酮	2,3-Pentanedione	600-14-6	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	688.3	184.800	1.311
38	3-戊酮	3-Pentanone	96-22-0	C ₅ H ₁₀ O	86.1	690.2	186.270	1.346
39	3-羟基-2-丁酮-D	3-Hydroxy-2-butanone-D	513-86-0	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	729.1	219.555	1.332
40	3-羟基-2-丁酮M	3-Hydroxy-2-butanone-M	513-86-0	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	733.1	223.230	1.061
41	乙酸乙酯-D	Ethyl acetate-D	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	616.7	141.435	1.334
42	乙酸丙酯-M	Propyl acetate-M	109-60-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	714.9	206.745	1.478
43	2-甲基丙酸乙酯	Ethyl-2-methylpropanoate	97-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	734.1	224.175	1.198
44	γ-丁内酯	γ-Butyrolactone	96-48-0	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	925.7	442.995	1.304
45	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119-36-8	C ₈ H ₈ O ₃	152.1	1201.3	1053.675	1.197
46	乙酸丙酯-T	Propyl acetate-T	109-60-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	715.3	207.060	1.166
47	乙酸乙酯-M	Ethyl acetate-M	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	623.4	144.900	1.097
48	乙酸丙酯-D	Propyl acetate-D	109-60-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	678.1	177.450	1.164
49	乙酸异丙酯	Isopropyl acetate	108-21-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	665.5	169.050	1.167
50	苯乙烯	Styrene	100-42-5	C ₈ H ₈	104.2	898	394.695	1.518
51	α-水芹烯	α-Phellandrene	99-83-2	C ₁₀ H ₁₆	136.2	989.1	578.130	1.219
52	柠檬烯	Limonene	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1030.6	671.790	1.219
53	β-罗勒烯	β-Ocimene	13877-91-3	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1045.8	705.810	1.219
54	戊烷-D	Pentanal-D	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	500.9	191.520	1.422
55	3-丁烯腈	3-Butenenitrile	109-75-1	C ₄ H ₅ N	67.1	631.7	149.310	1.127
56	2,5-二甲基呋喃	2,5-Dimethylfuran	625-86-5	C ₆ H ₈ O	96.1	699.1	193.305	1.356
57	2-乙酰吡嗪	2-Acetylpyrazine	22047-25-2	C ₆ H ₆ N ₂ O	122.1	1022.1	652.680	1.148
58	2-乙基呋喃	2-Ethylfuran	3208-16-0	C ₆ H ₈ O	96.1	725.7	216.405	1.299
59	2,4-二氯苯酚	2,4-Dichlorophenol	120-83-2	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163.0	1154.7	949.410	1.181

2.2 香椿挥发性有机化合物 GC-IMS 指纹图谱分析

为更直观且定量地比较不同干燥方式下香椿样品中的挥发性成分差异,采用 GalleryPlot 插件生成香椿挥发性化合物的指纹图谱,如图 2 所示。斑点越亮表示化合物的浓度越高,未确定性的物质以阿拉伯数字编号。A 框为所有样品共有挥发性物质的特征峰区域,有 11 种化合物,其中定性 9 种,主要为醛类化合物,包括丁醛-D、戊醛-M、乙缩醛、(E)-2-戊烯醛-M、2-甲基丁醛,含硫化合物二丙基硫醚,以及丁酮-M、正丙醇等。醛类化合物挥发性强,浓度高且阈值较低,呈现脂香、果香、叶香、清香等^[21],是香椿中重要的风味成分。B 框为鲜样中信号强度高于干燥处理组的物质,主要为醛类、醇类和其他类,如 5-甲基糠醛、己醛、2-乙基己醇、苯乙醇、龙脑醇、呋喃

醇、2-乙基呋喃、2,5-二甲基呋喃、2-乙酰吡嗪等物质。C 框为真空冷冻干燥样品信号强度显著高于其他地区的物质,如乙酸异丙酯、乙酸乙酯、庚醛、丁醛等。D 框为热泵干燥样品信号强度较高的物质有 α-水芹烯、β-罗勒烯、3-戊酮、乙酸乙酯、乙酸丙酯、γ-丁内酯等。E 框为热风 and 微波真空干燥样品信号强度较高的物质有 3-羟基-2-丁酮-M/D、2-丁酮-D、丙酸-M/D、戊醛-D、异戊酸、乙酸-D、乙酸丙酯-M、2-甲基丙酸乙酯等物质。

2.3 香椿 GC-IMS 挥发性成分主成分分析 (PCA)

PCA 是一种多变量数据分析工具,用于分析带有定量变量的多维数据集^[23]。可以直观地显示样品之间的差异,样本的距离越大,说明差异越明显。使用 Dynamic PCA 插件对不同干燥处理的香椿挥发

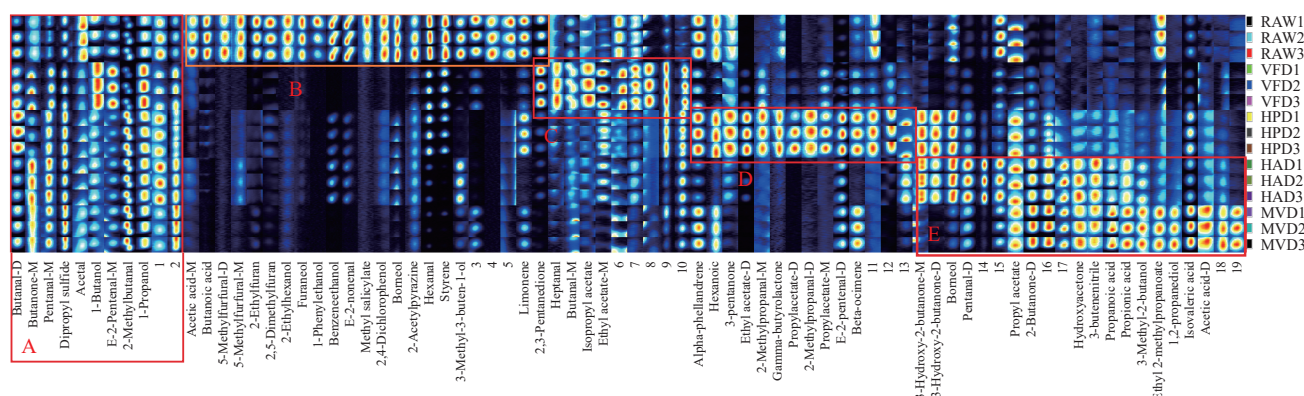


图 2 不同干燥方式香椿挥发性有机化合物指纹图谱

Fig.2 Fingerprints of volatile organic compounds in *T. sinensis* with different drying methods

性物质(信号峰体积)进行 PCA 和数据可视化处理,如图 3 所示。PC1、PC2、PC3 的方差贡献率分别为 40%、24% 和 22%,各样品间均有一定的距离,根据 PC1 分值可以很好地把 5 个香椿样品分为 2 组,鲜样和真空冷冻干燥样品为一组,表明它们的挥发性化合物比较相似,其他 3 个干燥香椿样品为一组。

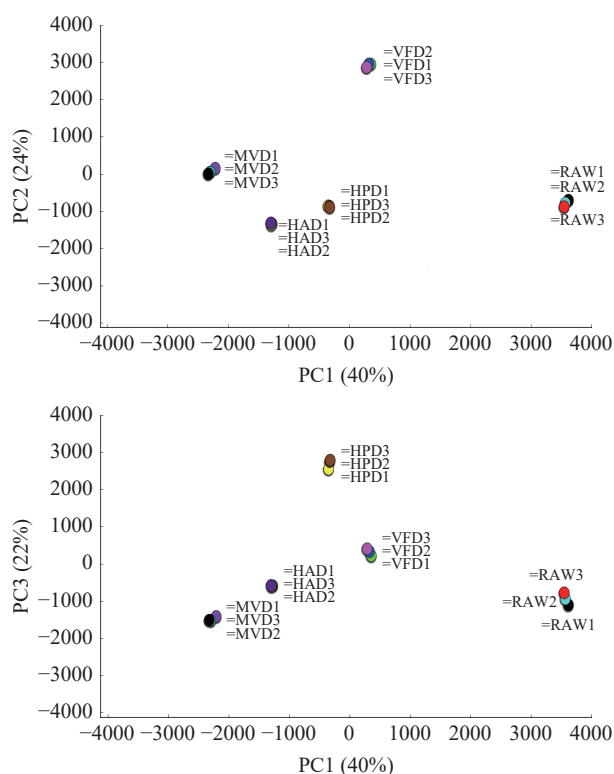


图 3 不同干燥方式香椿样品挥发性化合物的 PCA 图

Fig.3 PCA plots of volatile compounds in *T. sinensis* with different drying methods

2.4 香椿挥发性成分 GC-MS 分析

不同干燥方式香椿挥发性物质的 GC-MS 结果见表 3,在鲜样和经过热风干燥、微波真空干燥、热泵干燥、真空冷冻干燥的香椿中共鉴定出 94 种挥发性化合物,主要为 C 链介于 C6~C18 之间的化合物。

挥发性化合物可分为 7 个化学类别(图 4A),包括 50 种烯烃类、17 种含硫类、11 种醛类、4 种醇类、4 种酯类、2 种酮类,还有一个由呋喃、吡嗪、酚

类等组成的 6 种其他物质。很明显,烯烃类和硫化物是所有检测到的挥发性化合物中的两个主要成分。由图 4B 可以看出鲜样和各干燥方式下均为烯烃类、含硫类、醛类含量占比较高。与鲜样相比干燥后含硫类化合物占比明显降低,其中经微波真空干燥的样品保留率最低。烯烃类化合物则在干燥后样品占比升高,其中微波真空干燥样品升高最为明显,真空冷冻干燥则升高不明显。经过干燥处理后总挥发性化合物的含量明显降低(图 4C),可能是干燥过程中发生了复杂的物理、化学变化所导致,如部分水溶性物质和低沸点物质在干燥过程随着水分的蒸发发生损失以及美拉德反应、氨基酸分解、脂肪氧化、不同分子之间相互作用、大分子的降解反应等化学反应有关^[24]。比较挥发性化合物含量,可以看出几种热干燥(热泵干燥、热风干燥、微波真空干燥)的挥发性化合物含量无明显差异。

研究表明含硫类化合物是香椿主要的特征香气成分^[13,25-26]。鲜样中含硫化合物占比为 58.21%,经过真空冷冻干燥、热泵干燥、热风干燥、微波真空干燥后含硫类化合物占比分别为 30.12%、28.26%、25.51%、10.45%,经过干燥处理后表现出明显的损失(图 4B)。含硫化合物的损失是由于其热稳定性差,在较高温度下发生转化或聚合。据报道,双-(1-丙烯)二硫化物可以在 85 °C 重排成 2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩,然后进一步降解为 3,4-二甲基噻吩或 3,4-二甲基-2-噻吩基二硫化物^[27]。鉴定出来的含硫化合物主要有 3,4-二甲基-噻吩、2,5-二甲基-噻吩、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、(E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物、顺式-2-乙基-3-甲基噻吩、(E,E)-二-1-丙烯基三硫化物、3,4-二甲基噻吩-2-硫醇、甲基-环硫乙烷等。研究发现,香椿风味前体物质 γ -谷氨酰-丙烯基-半胱氨酸、 γ -谷氨酰-丙烯基-巯代甘氨酸等通过酶促反应,生成谷氨酸和丙烯基硫醇、氨和乙醛酸的中间物;丙烯基硫醇在一定条件下转化为二丙烯基二硫醚,形成香椿特征风味物质^[28-29]。

烯烃类化合物是香椿挥发性成分中种类最多的物质(在鲜样和经真空冷冻干燥、热泵干燥、热风干燥、微波真空干燥后分别含有 30、27、37、34、36

表 3 不同干燥方式下香椿香气成分 GC-MS 分析结果

Table 3 GC-MS analysis results of volatile compounds of *T. sinensis* under different drying methods

保留时间 (min)	化合物	分子式	LRI	RAW	VFD	HPD	HAD	MVD	定性方法
含硫									
1.464	二甲基硫醚	C ₂ H ₆ S		—	—	0.213±0	0.564±0.038	0.576±0.04	MS,RI
2.841	甲基-环硫乙烷	C ₃ H ₆ S	681/606	0.227±0.086	1.918±0.971	1.979±0.076	0.801±0.086	0.696±0.091	MS
5.440	2,3-二氢-5-甲基-噻吩	C ₅ H ₈ S	791	0.173±0.072	—	—	—	—	MS
10.571	2,5-二甲基-噻吩	C ₆ H ₈ S	904/905	9.541±0.893	0.888±0.068	0.908±0.018	0.857±0.064	0.163±0.011	MS,RI
11.412	1,1'-硫代双-1-丙烯	C ₆ H ₁₀ S	917/904	0.136±0.021	—	—	—	—	MS,RI
13.562	1-(乙硫基)-2-甲基-1-丙烯	C ₆ H ₁₂ S	952	0.061±0	—	0.042±0.012	0.098±0.023	0.058±0.006	MS
16.493	顺式-2-乙基-3-甲基噻吩	C ₇ H ₁₄ S	998	0.108±0.08	—	—	—	—	MS
24.419	(E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物	C ₆ H ₁₀ S ₂	1116/1124	12.468±1.222	0.459±0.098	0.411±0.059	1.19±0.047	0.129±0.058	MS,RI
24.776	3,4-二甲基-噻吩	C ₆ H ₈ S	904/908	5.969±0.821	0.398±0.036	0.428±0.033	0.634±0.046	0.086±0.052	MS,RI
26.296	(Z)丙-1-烯-1-基-丙二酸酯	C ₆ H ₁₀ S ₂	1162/1159	1.09±0.045	—	—	—	—	MS,RI
26.713	2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩	C ₆ H ₁₀ S ₂	1172/1149	10.733±1.127	0.437±0.082	0.4±0.096	0.972±0.083	0.143±0.064	MS,RI
27.29	3,4-二甲基噻吩-2-硫醇	C ₆ H ₈ S ₂	1184/1193	0.718±0.103	—	0.03±0.001	—	—	MS,RI
27.418	1-(2-噻吩基)-1-丁酮	C ₈ H ₁₀ OS	1187	0.549±0.083	—	—	—	—	MS
32.591	(E,E)-二-1-丙烯基三硫化物	C ₆ H ₁₀ S ₃	1341/1348	1.615±0.336	—	—	—	—	MS,RI
39.948	1-(1-(丙-1-烯-1-基硫代)丙基)-2-丙基二硫化物	C ₉ H ₁₈ S ₃	1599/1592	0.249±0.129	—	—	—	—	MS,RI
41.512	(E)-1-丙烯基3,4-二甲基-2-噻吩基二硫化物	C ₉ H ₁₂ S ₃	1671/1671	0.48±0.034	—	—	—	—	MS,RI
43.016	薄荷硫化物	C ₁₅ H ₂₄ S	1749/1743	—	0.13±0.046	0.118±0.041	0.05±0.001	—	MS,RI
醇类									
4.871	(Z)-2-戊烯-1-醇	C ₅ H ₁₀ O	769/769	0.058±0.011	0.233±0.071	0.024±0.008	—	—	MS,RI
8.193	(Z)-3-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	852/851	—	0.373±0.069	0.021±0.004	—	—	MS,RI
23.468	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1100/1099	—	0.072±0.033	—	—	—	MS,RI
41.028	α-杜松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	1648/1649	—	—	0.04±0.009	—	—	MS,RI
醛类									
2.45	3-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	647/646	—	—	—	0.363±0.059	0.279±0.027	MS,RI
2.569	2-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	657/656	—	—	—	0.233±0.039	0.181±0.008	MS,RI
4.030	2-甲基-2-丁烯醛	C ₅ H ₈ O	734/737	—	—	0.083±0.011	0.046±0.011	0.096±0.009	MS,RI
5.729	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	801/800	4.918±0.308	1.611±0.041	0.224±0.049	0.06±0.008	—	MS,RI
7.938	2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	849/848	5.811±0.291	3.54±0.197	0.332±0.072	0.041±0.009	—	MS,RI
13.817	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	956/956	0.144±0.073	0.068±0	0.029±0	0.056±0.011	—	MS,RI
19.492	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	1042/1042	—	—	0.033±0.005	0.057±0.013	—	MS,RI
23.731	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	1106/1105	0.107±0.014	0.101±0.044	0.04±0.01	0.035±0.004	—	MS,RI
28.7	β-环柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	1220/1220	0.181±0	—	—	—	—	MS,RI
29.236	间苯二甲醛	C ₈ H ₆ O ₂	1236	0.122±0.031	—	—	—	—	MS
42.633	(Z,E)-2,6-金合欢醛	C ₁₅ H ₂₄ O	1727/1727	0.117±0.013	—	—	—	—	MS,RI
酮类									
27.673	壬-3,5-二烯-2-酮	C ₉ H ₁₄ O	1193	0.197±0.075	—	—	—	—	MS
34.384	cis-茉莉酮	C ₁₁ H ₁₆ O	1400/1400	0.151±0.044	—	—	—	—	MS,RI
烯类									
12.143	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	929/928	0.693±0.059	0.094±0.022	0.074±0.035	—	0.073±0.024	MS,RI
18.319	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	1025	0.093±0	—	—	—	—	MS
32.609	δ-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	1339/1339	—	—	0.175±0.043	n.d.	0.137±0.024	MS,RI
33.492	(+)-环苜蓿烯	C ₁₅ H ₂₄	1370/1368	0.1±0.01	—	—	—	—	MS,RI
33.602	依兰烯	C ₁₅ H ₂₄	1374/1374	0.213±0	0.059±0	0.085±0.026	0.05±0.012	0.073±0.007	MS,RI
33.730	古巴烯	C ₁₅ H ₂₄	1378/1378	—	0.078±0.048	0.219±0.05	0.288±0.035	0.464±0.112	MS,RI
33.730	α-葑烯茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	1378/1380	0.983±0.082	0.082±0	0.111±0.028	0.153±0.015	0.107±0.019	MS,RI
33.866	β-人参烯	C ₁₅ H ₂₄	1383/1383	0.25±0.02	—	—	—	—	MS,RI
34.002	β-波旁烯	C ₁₅ H ₂₄	1387/1386	0.26±0.02	—	0.036±0.013	—	—	MS,RI
34.205	(-)-β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	1394/1394	0.077±0.001	0.103±0	0.141±0.037	0.291±0.045	0.507±0.019	MS,RI
34.630	(Z)-β-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	1409/1408	5.218±0.034	—	0.064±0.004	0.129±0.016	0.091±0.005	MS,RI
34.970	反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	1422/1418	1.734±0.794	0.496±0.031	1.51±0.035	1.733±0.201	1.465±0.316	MS,RI

续表 3

保留时间 (min)	化合物	分子式	LRI	RAW	VFD	HPD	HAD	MVD	定性方法
35.200	β -古尔均烯	C ₁₅ H ₂₄	1431/1430	—	—	0.098±0.008	0.085±0.01	0.106±0.011	MS,RI
35.378	α -香柠檬素	C ₁₅ H ₂₄	1437/1438	—	—	—	0.059±0.005	0.074±0.006	MS,RI
35.471	α -愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	1441/1439	0.524±0.012	0.061±0	0.183±0.068	0.162±0.023	—	MS,RI
35.599	瓜亚-6,9-二烯	C ₁₅ H ₂₄	1445/1450	0.65±0.082	—	0.124±0.035	0.157±0.021	0.102±0.018	MS,RI
35.676	迪纳-3,5-二烯	C ₁₅ H ₂₄	1448/1458	—	—	—	—	0.052±0.006	MS,RI
35.760	α -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	1451/1469	0.66±0.041	—	—	—	0.179±0	MS,RI
35.829	表地带烯	C ₁₅ H ₂₄	1476/1495	—	—	0.129±0.038	—	—	MS,RI
35.888	葎草烯	C ₁₅ H ₂₄	1456/1456	1.272±0.192	0.129±0.092	0.386±0.081	0.402±0.061	0.497±0.019	MS,RI
36.074	香橙烯	C ₁₅ H ₂₄	1463/1440	0.224±0.018	0.09±0	0.096±0.028	0.168±0.023	0.132±0.025	MS,RI
36.083	带状烯	C ₁₅ H ₂₄	1463	—	0.082±0	0.118±0.025	0.105±0.009	0.212±0.044	MS
36.329	桉叶三烯	C ₁₅ H ₂₂	1472/1477	0.105±0	—	—	—	—	MS,RI
36.457	香附子烯	C ₁₅ H ₂₄	1477/1415	0.207±0.007	—	—	—	—	MS,RI
36.483	(-)-g-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	1519/1485	—	0.271±0.164	0.97±0.048	0.647±0.008	1.102±0.083	MS,RI
36.533	γ -姜黄烯	C ₁₅ H ₂₄	1480/1479	0.229±0.023	—	—	—	—	MS,RI
36.644	大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	1484/1480	—	0.102±0.031	0.523±0.094	0.399±0.063	0.788±0.062	MS,RI
36.652	α -姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	1484/1484	0.141±0.004	—	—	—	—	MS,RI
36.797	β -蛇床烯	C ₁₅ H ₂₄	1490/1489	0.99±0.06	0.42±0.022	1.099±0.19	1.041±0.153	1.335±0.077	MS,RI
37.051	γ -芹子烯	C ₁₅ H ₂₄	1499/1509	0.897±0.096	0.55±0.011	1.377±0.032	1.369±0.021	1.858±0.024	MS,RI
37.366	α -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	1510/1509	—	0.177±0.05	0.69±0.016	0.816±0.012	1.364±0.089	MS,RI
37.502	β -姜黄烯	C ₁₅ H ₂₄	1515/1512	0.115±0.014	—	0.052±0.012	0.075±0.011	0.068±0.009	MS,RI
37.612	γ -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	1519/1513	0.12±0.013	0.134±0.073	0.546±0.087	0.306±0.051	0.642±0.069	MS,RI
37.731	(-)- α -人参烯	C ₁₅ H ₂₄	1523/1527	—	0.066±0	0.101±0.019	0.104±0.017	0.138±0.018	MS,RI
37.892	菖蒲烯	C ₁₅ H ₂₂	1528/1529	0.426±0.019	0.483±0.024	—	—	—	MS,RI
37.893	d-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	1528/1528	—	—	1.346±0.032	0.944±0.109	1.694±0.078	MS,RI
38.182	葎澄茄油烯	C ₁₅ H ₂₄	1538/1537	—	0.067±0.019	0.117±0.021	0.104±0.013	0.183±0.027	MS,RI
38.284	异喇叭烯	C ₁₅ H ₂₄	1446/1373	—	—	0.079±0.013	0.068±0.013	—	MS,RI
38.343	α -杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	1544/1544	—	0.085±0.037	0.328±0.047	0.185±0.03	0.378±0.043	MS,RI
38.351	β -马榄烯	C ₁₅ H ₂₄	1494/1414	0.094±0.021	0.069±0.019	0.242±0.041	0.08±0.014	0.16±0.009	MS,RI
38.513	α -白菖考烯	C ₁₅ H ₂₀	1550/1542	0.227±0.052	0.32±0.042	0.62±0.015	0.5±0.053	0.599±0.079	MS,RI
38.938	大根香叶烯	C ₁₅ H ₂₄	1565/1562	—	—	0.088±0.027	0.089±0.015	0.072±0.009	MS,RI
39.107	β -白菖考烯	C ₁₅ H ₂₀	1570/1563	0.053±0	—	0.083±0.021	0.039±0.006	0.053±0.007	MS,RI
40.493	α -卡拉曼烯	C ₁₅ H ₂₂	1624/1512	—	—	0.054±0.015	—	—	MS,RI
40.611	9-甲基S-八氢菲	C ₁₅ H ₂₀	1629	—	0.064±0.025	0.107±0.035	0.091±0.007	0.103±0.012	MS
41.342	(+)-戊烯	C ₁₅ H ₂₄	1663/1500	—	0.049±0	0.084±0.002	—	0.053±0.005	MS,RI
41.758	卡达烯	C ₁₅ H ₁₈	1682/1679	0.218±0.019	0.123±0.041	0.098±0.003	0.143±0.015	0.163±0.006	MS,RI
43.695	1,4-二甲基-7-(1-甲基乙基)- 甘菊环烃	C ₁₅ H ₁₈	1786/1790	0.175±0.048	0.05±0	0.073±0.033	0.033±0.004	0.035±0.009	MS,RI
44.987	8,9-脱氢-环异龙胆烯	C ₁₅ H ₂₂	1867	—	—	—	0.02±0.001	—	MS
45.972	9,10-脱氢-异长叶烯	C ₁₅ H ₂₂	1934	2.231±0.29	0.044±0.015	—	0.098±0.02	0.048±0	MS
酯类									
44.655	(2E,6E)-乙酸金合欢酯	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	1846/1844	0.241±0.03	0.05±0.015	0.049±0.014	0.057±0.006	0.047±0.007	MS,RI
45.097	邻苯二甲酸己-3-基异丁酯	C ₁₈ H ₂₆ O ₄	1874	—	0.032±0.024	—	—	0.059±0.026	MS
45.896	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1929/1928	—	—	0.024±0.006	—	—	MS,RI
46.456	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	1969/1969	—	0.061±0	—	—	0.055±0.032	MS,RI
其他									
4.259	2-甲基呋喃	C ₅ H ₆ O	745/599	0.149±0.075	—	—	0.032±0.009	—	MS,RI
13.171	3-乙基-1H吡咯	C ₆ H ₉ N	945	—	—	—	—	0.04±0.005	MS
22.227	2,6-二乙基-吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	1090/1078	—	—	0.04±0.001	—	—	MS,RI
25.336	苜蓿腈	C ₈ H ₇ N	1141/1141	0.158±0.009	0.063±0	—	—	—	MS,RI
31.445	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	1300	—	0.047±0.021	—	—	—	MS
33.186	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1359/1359	0.14±0.005	0.138±0.005	0.051±0.009	0.072±0.005	—	MS,RI

注:—表示未检测到该物质;MS表示NIST14谱库定性;RI表示计算保留指数与文献保留指数对比定性。

种),除鲜样和真空冷冻干燥组外,烯烴类含量占比均 29.06%,而其他 3 种干燥处理组含量占比均达到最高。新鲜香椿组占比为 25.31%,真空冷冻干燥组 60% 以上,说明经过干燥处理后明显升高。香椿样

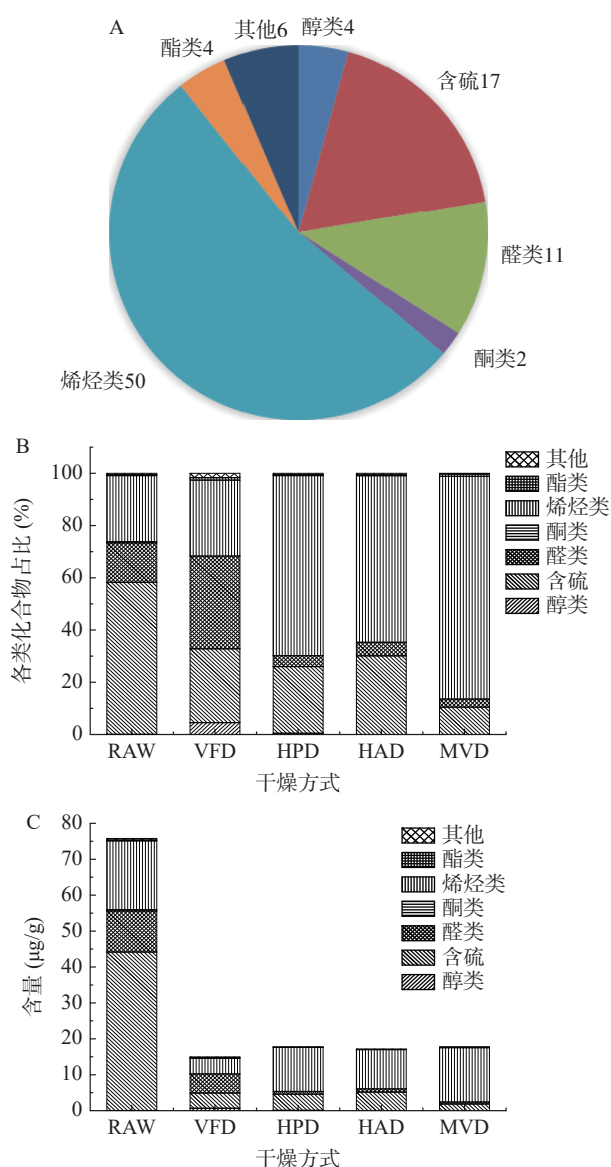


图4 不同干燥处理下香椿芽的挥发性化合物

Fig.4 Volatile compounds in *T. sinensis* with different drying methods

注: A: 化合物种类和个数; B: 各类化合物占比; C: 化合物含量。

品中烯烴类化合物主要为含有 C15 的倍半萜烯化合物, 包括 α -蒎烯、依兰烯、 β -榄香烯、反式石竹烯、 α -愈创木烯、古巴烯、(-)-异丁香烯、香橙烯、 β -蛇床烯、 β -马榄烯、 α -白菖考烯、 γ -杜松烯等。研究表明, 萜烯类大多具有酯香、花香、水果香、甜香等比较柔和的气味, 可以起到调和硫化物刺激味的作用^[30]。另外有报道, 植物抗病性可能与烯烴类化合物的存在有关, 这也正是香椿在生长过程中极少发生病害的可能原因。

醛类化合物在所有香椿样品中含量占比均排第三, 鉴定和定量出来的醛类物质主要有己醛、2-己烯醛、苯甲醛、壬醛以及 β -环柠檬醛等。经过干燥后, 除真空冷冻干燥组外, 其他样品中醛物质的含量明显降低, 分别比新鲜香椿下降了 72.24%、65.50%、79.17%。醛类物质一般是由脂质水解形成游离脂肪

酸, 然后脂肪酸经热分解形成氢过氧化物, 进一步反应形成^[31]。己醛是亚油酸在过氧化氢裂解酶体系中过氧化的常见二次产物。研究表明, n-6 多不饱和脂肪酸在 37 °C 加热可以产生己醛, 常作为脂质过氧化的量度。2-己烯醛是在氧气存在下由亚麻酸异构化而成, 是植物叶片气味的主要成分, 同时 2-己烯醛可以通过植物叶片中的乙醇脱氢酶转化为(E)-2-己烯-1-醇。己醛具有青草味、腥味, 苯甲醛具有令人愉快的坚果香气, 壬醛有鱼腥味, β -环柠檬醛具有柠檬型清香气味^[32-34]。这些均可能对香椿总体风味起加和作用。

其余挥发性化合物(醇、酯、酮等化合物)在干燥过程中的也发生了明显变化, 可能是热加工过程中转化, 与其他化合物反应或浸出到介质中的综合结果。研究表明食品物料在干燥过程中挥发性风味物质保留与干燥速率、干燥时间、干燥温度等存在密切关系, 挥发物在干燥层网络组织结构中扩散系数越小、干燥时间越短、干燥温度越低、真空条件下暴露时间越短, 越有利于挥发性风味物质保留^[12]。由于箱式热风干燥在密闭环境下湿热作用时间较长, 更易发生水解、异构、裂解等化学反应, 使挥发性成分含量低。微波真空干燥过程中产生瞬时高温, 使一些长链化合物和对温度敏感的化合物降解, 从样品中逸出。研究表明, 冷冻干燥的低温条件可能会导致酶活性下降以及代谢途径下调或破坏, 从而导致挥发性化合物显著下降。此外, 挥发性成分在真空条件下更容易因升华而损失^[35]。

2.5 ROAV 分析及关键香气化合物

挥发性风味化合物的含量并不代表其对风味的贡献, 评价其贡献还需要与每个挥发性成分的香气阈值相结合。ROAV 是挥发性化合物质量浓度与其香气阈值的比值, 用来评估挥发性化合物对样品香气的贡献。一般认为, ROAV 值越大, 说明该成分对样品整体风味的贡献越大, ROAV ≥ 1 的挥发性化合物对整体香气的贡献较大, ROAV > 10 的挥发性化合物则被确定为重要香气成分^[36], $0.1 \leq \text{ROAV} < 1$ 的成分对样品的整体风味有重要修饰作用。为了获得关于不同香气物质对香椿样品整体香气的贡献的信息, 通过查阅有关书籍^[37-38]和文献^[21,39]找到以下 25 种挥发性物质的香气阈值, 计算了香气活性值, 结果如表 4 所示。筛选出 20 种 ROAV > 1 的化合物, 其中鲜样、真空冷冻干燥、热泵干燥、热风干燥、微波真空干燥样品分别筛选 ROAV > 1 的有 14、9、9、12、7 种。鲜样中(E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物(3666998)、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩(275209)的 ROAV 最高; 其次是正己醛(491)、2-己烯醛(193)、 α -蒎烯(115)、 β -环柠檬醛(60)、丁香酚(56)。真空冷冻干燥组最高的是(E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物(134901)、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩(11206)、正己醛(161)、芳樟醇(123)、2-己烯醛

表 4 香椿中挥发性化合物的 ROAV
Table 4 ROAV of volatile compounds in *T. sinensis*

序号	化合物	英文名称	阈值 ($\mu\text{g/kg}$) ^[21,37-39]	风味描述	ROAV				
					RAW	VFD	HPD	HAD	MVD
1	二甲基硫醚	Dimethyl sulfide	0.3	硫磺、洋葱、甜玉米、蔬菜味	—	—	708.66	1880.27	1920.41
2	2,5-二甲基-噻吩	Thiophene,2,5-dimethyl-	3000	坚果味、硫磺味	3.18	0.30	0.30	0.29	<0.1
3	(E,Z)-二-1-丙烯基二硫醚	(E,Z)-Di-1-propenyldisulfide	0.0034	烤洋葱味	3666998.10	134901.72	120901.08	349878.92	37848.36
4	3,4-二甲基-噻吩	Thiophene,3,4-dimethyl-	5000	烤洋葱味	1.19	<0.1	<0.1	0.13	<0.1
5	2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩	2-Mercapto-3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophene	0.039	硫磺, 葱味, 甜椒味	275209.05	11206.29	10248.30	24923.60	3656.47
6	(Z)-2-戊烯-1-醇	(Z)-2-Penten-1-ol	720		<0.1	<0.1	<0.1	—	—
7	叶醇	(Z)-3-Hexen-1-ol	100	新鲜的青草味、植物油味	—	3.73	0.21	—	—
8	芳樟醇	Linalool	0.58	柑橘香味、玫瑰花香	—	123.75	—	—	—
9	3-甲基丁醛	3-Methyl-butanal	1.1	巧克力味、桃子味、脂肪香	—	—	—	329.09	252.73
10	2-甲基丁醛	2-Methyl-butanal	1	咖啡坚果味、麦芽香、脂肪香	—	—	—	232.80	180.40
11	2-甲基-2-丁烯醛	2-Methyl-2-butenal	500		—	—	<0.1	<0.1	<0.1
12	正己醛	Hexanal	10	新鲜的青草香、果香	491.84	161.05	22.40	6.00	—
13	2-己烯醛	2-Hexenal	30	甜杏仁味、苹果梅子果香	193.70	117.98	11.05	1.37	—
14	苯甲醛	Benzaldehyde	350	强烈的苦杏仁味	0.41	0.19	<0.1	0.16	—
15	苯乙醛	Benzeneacetaldehyde	4	风信子甜花香、苜蓿蜜香	—	—	8.16	14.31	—
16	壬醛	Nonanal	2.8	新鲜鳶尾草味、柑橘皮脂肪香	38.37	36.04	14.41	12.36	—
17	β -环柠檬醛	β -Cyclocitral	3	药草味、烟草味、红果味	60.18	—	—	—	—
18	α -蒎烯	α -Pinene	6	樟脑清凉味、松木香	115.54	15.72	12.26	—	12.19
19	D-柠檬烯	D-Limonene	34	柑橘类甜香	2.72	—	—	—	—
20	(Z)- β -石竹烯	(Z)- β -Caryophyllene	1200	木质及辛辣的香味	4.35	—	<0.1	0.11	<0.1
21	反式石竹烯	Caryophyllene	1540	木头味、丁香香料味	1.13	0.32	0.98	1.13	0.95
22	葎草烯	Humulene	390	木香	3.26	0.33	0.99	1.03	1.27
23	香橙烯	Aromandendrene	340	木香	0.66	0.27	0.28	0.50	0.39
24	2-甲基呋喃	2-Methyl-furan	3500	淡的丙酮味、巧克力味	<0.1	—	—	<0.1	—
25	丁香酚	Eugenol	2.5	辛辣味、丁香味、木头味	55.84	55.14	20.23	28.81	—

注: —表示未检测到该物质; 风味描述来自网站<http://www.thegoodscentscompany.com/search2.html>。

(117)、丁香酚(55)。热泵干燥组 ROAV 最高的是(E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物(120901)、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩(10248)、二甲基硫醚(708)、正己醛(22)、丁香酚(20)、壬醛(14)、 α -蒎烯(12)、2-己烯醛(11)。热风干燥组 ROAV 最高的是(E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物(349878)、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩(24923)、二甲基硫醚(1880)、丁香酚(29)、正己醛(6)、苯乙醛(14)、壬醛(12)。微波真空干燥组 ROAV 最高的是(E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物(37848)、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩(3656)、二甲基硫醚(1920)、 α -蒎烯(12)。

通过对新鲜香椿和干燥组的比较发现五组样品中 ROAV 最高的均为(E,Z)-二-1-丙烯基二硫醚和2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩,并且新鲜组 ROAV 明显高于热处理组。正己醛、2-己烯醛、丁香酚在除微波真空干燥组外四个样品中 ROAV 值次之,对香椿香气具有重要贡献。芳樟醇是真空冷冻干燥组重要的化合物。本研究结果与前人的研究认为2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩和二-1-丙烯基硫化物是新鲜香椿总体香气特征的重要化合物^[25];丁香酚和 β -

紫罗兰酮是影响干燥香椿总香气的重要香气物质的结果相似^[13]。

2.6 香椿样品中挥发性化合物的 PLS-DA 分析

PLS-DA 与 PCA 均是通过降维将复杂数据直观化,但是 PLS-DA 为有监督的分析,属于模型的方法。可将高维数据可视化、判别分析和代谢变化有关的潜在代谢物。使用交叉验证评价模型的性能指标, R^2 为模型的拟合能力, Q^2 为对模型预测能力的估计,以大于 0.5 为宜,越接近 1 越好。以定性定量的 94 个化合物为 x 变量,以不同处理的香椿为 y 变量,进行 PLS-DA 建立相关模型,模型的判别效果如图 5B 所示, $R^2=0.86758$, $Q^2=0.60925$,说明该模型稳定性较好,未出现过拟合现象,具有较好的预测能力,图 5A 所示第 1 组为鲜样的样点(第 4 象限),第 2 组为真空冷冻干燥的样点(主要为第 2 象限),第 3 组为热泵干燥、热风干燥、微波真空干燥的样点(集中在第 3 象限)。

为了进一步表征不同干燥方式香椿样品挥发性化合物之间的差异,计算和检验了 PLS-DA 模型的 VIP 得分,采用“大于 1”的标准,筛选出 10 种

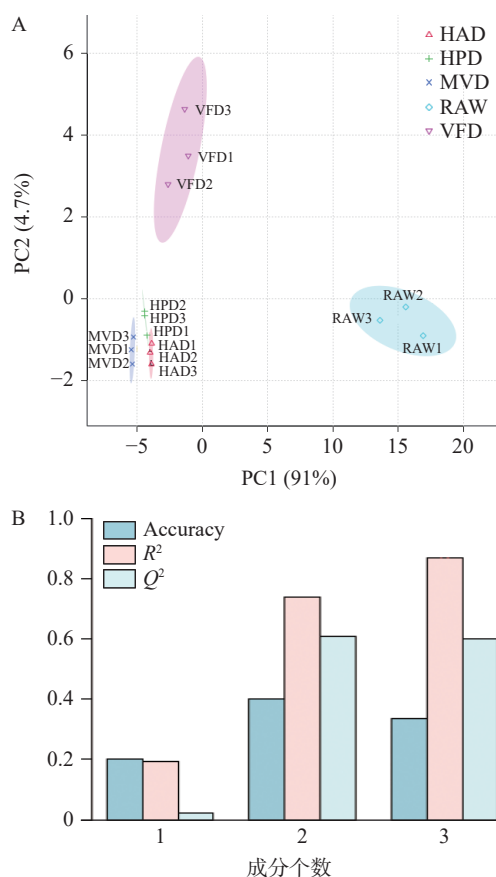


图5 PLS-DA 计分图(A)和交叉验证结果图(B)

Fig.5 PLS-DA score plots (A) and cross-validation result (B)

(VIP>1)标志有机化合物如图6所示,其中VIP值大于4的2-己烯醛和(E,Z)-二-1-丙烯基二硫醚是最重要的区别因素,2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、2,5-二甲基噻吩、正己醛、3,4-二甲基噻吩等化合物VIP值大于2贡献也比较大,(Z)- β -石竹烯、 δ -杜松烯等VIP值均大于1,为比较重要的化合物。2-己烯醛含量最高的为鲜样,其次是冷冻干燥和热泵干燥;(E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物含量最高的是鲜样; δ -杜松烯和 γ -芹子烯在微波真空干燥组含量最高。

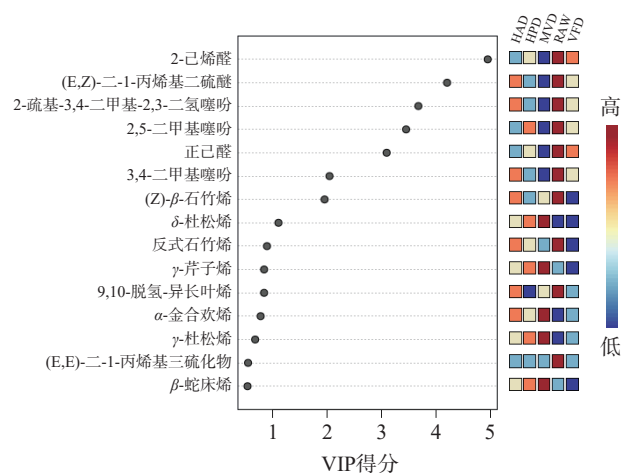


图6 变量重要性投影得分

Fig.6 VIP scores of volatile compounds

3 结论

采用 GC-IMS、GC-MS 结合化学计量学方法,对不同干燥方式下香椿的挥发性风物质进行了分析。采用 GC-IMS 在 5 组香椿样品中鉴定出 59 种化合物,鲜样中信号强度显著高于其他组的物质,主要为醛类、醇类以及其他类物质。通过 GC-MS 鉴定出 94 种挥发性化合物,香椿样品中的主要挥发性成分是硫化物、烯烃类和醛类。经过干燥后总挥发性化合物和特征香气成分硫化化合物的含量都显著降低,在真空冷冻干燥、热泵干燥样品特征含硫化物保留率相对较高。烯烃类化合物是香椿挥发性成分中种类最多的物质,且经过干燥处理后占比显著升高。通过 ROAV 法确定了(E,Z)-二-1-丙烯基二硫化物、2-巯基-3,4-二甲基-2,3-二氢噻吩、正己醛、2-己烯醛、丁香酚等为香椿样品中关键香气化合物。PCA 和 PLS-DA 结果表明,不同干燥处理的样品与新鲜样品有明显的分离,彼此之间也有明显的区别,真空冷冻干燥样品与鲜样分为一组,与鲜样最为相似,其次为热泵干燥。但真空冷冻干燥时间长、能耗大、不利于工业化生产,结合实际应用热泵干燥为香椿最适合的脱水方式。根据 VIP 得分共筛选出 10 种(VIP>1)标志挥发性化合物可作为不同干燥方式下主要的差异物质。

GC-MS 检测的主要是碳链在 C8~C20 之间的分子量且含量较高的挥发性成分,而 GC-IMS 检测出的大多为 C4~C10 之间的小分子、挥发性强且含量低的挥发性成分。GC-MS 和 GC-IMS 两种技术相结合扩大了香椿样品中挥发性成分的检测范围,在香椿风味分析中具有明显的优势。干燥方式对香椿风味特性影响显著,本研究为香椿热加工过程中风味变化规律和品质控制提供一定的理论基础和技术支撑。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] PENG W, LIU Y J, HU M B, et al. *Toona sinensis*: A comprehensive review on its traditional usages, phytochemistry, pharmacology and toxicology[J]. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 2018, 29 (1): 111–124.
- [2] 张乐, 史冠莹, 蒋鹏飞, 等. 香椿干燥特性及其特征香气化合物热降解动力学[J]. *现代食品科技*, 2023, 39(8): 257–263. [ZHANG L, SHI G Y, JIANG P F, et al. Drying characteristics of *Toona sinensis* and thermal degradation kinetics of key aroma compounds of *Toona sinensis*[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2023, 39(8): 257–263.]
- [3] 王超改, 杨慧. 香椿产业的现状及发展趋势[J]. *农产品加工*, 2013(7): 8–10. [WANG Z G, YANG H. The current situation and development trend of the *Toona sinensis* industry[J]. *Farm Products Processing*, 2013(7): 8–10.]
- [4] JIANG X X, ZHANG B B, LE M H, et al. Analysis of nutri-

ent composition and antioxidant characteristics in the tender shoots of Chinese toon picked under different conditions[J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2019, 109: 137–144.

[5] 食品商务网[EB/OL]. <https://price.21food.cn>.

[6] DING S S, SU P F, WANG D C, et al. Blue and red light proportion affects growth, nutritional composition, antioxidant properties and volatile compounds of *Toona sinensis* sprout[J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2023, 173: 114400.

[7] 夏亚男, 侯丽娟, 齐晓茹, 等. 食品干燥技术与设备研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2016(4): 204–208. [XIA Y N, HOU L J, QI X R, et al. Research progress of food drying technology and equipment[J]. *Food Research and Development*, 2016(4): 204–208.]

[8] 王益强. 热泵干燥技术在脱水蔬菜加工中的应用[J]. *现代制造技术与装备*, 2016(9): 114–115. [WANG Y Q. Application of heat pump drying technology in the processing of dehydrated vegetables[J]. *Modern Manufacturing Technology and Equipment*, 2016(9): 114–115.]

[9] 任广跃, 刘军雷, 刘文超, 等. 香椿芽热泵式冷风干燥模型及干燥品质[J]. *食品科学*, 2016, 37(23): 13–19. [REN G Y, LIU J L, LIU W C, et al. Drying modelling and quality of *Toona sinensis* subjected to heat pump cold air drying[J]. *Food Science*, 2016, 37(23): 13–19.]

[10] 刘艳红, 熊张平, 季春艳, 等. 干燥方式对太和香椿芽品质的影响[J]. *食品与机械*, 2020, 36(9): 201–206. [LIU Y H, XIONG Z P, JI C Y, et al. Effect of three drying methods on the quality of Taihe *Toona sinensis* bud[J]. *Food & Machinery*, 2020, 36(9): 201–206.]

[11] 高海生, 刘秀凤, 罗彩霞, 等. 两种干燥方法对香椿芽干品品质的影响[J]. *核农学报*, 2013, 27(8): 1184–1188. [GAO H S, LIU X F, LUO C X, et al. Impacts on the quality of toon sprouts dry goods by two drying methods[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2013, 27(8): 1184–1188.]

[12] 谢煥雄, 胡志超, 王海鸥, 等. 真空冷冻干燥对柠檬挥发性风味化合物保留的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(22): 282–290. [XIE H X, HU Z C, WANG H O, et al. Effect of vacuum freeze-drying methods on retention of volatile flavor compounds of lemon[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(22): 282–290.]

[13] ZHAI X T, GRANVOGL M. Characterization of the key aroma compounds in two differently dried *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. By means of the molecular sensory science concept[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(35): 9885–9894.

[14] CHENG H, CHEN J, CHEN S, et al. Characterization of aroma-active volatiles in three Chinese bayberry (*Myrica rubra*) cultivars using GC-MS-olfactometry and an electronic nose combined with principal component analysis[J]. *Food Research International*, 2015, 72: 8–15.

[15] FENG X, WANG H, WANG Z, et al. Discrimination and characterization of the volatile organic compounds in eight kinds of huajiao with geographical indication of China using electronic nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2022, 375: 131671.

[16] YANG Y, WANG B, FU Y, et al. HS-GC-IMS with PCA to analyze volatile flavor compounds across different production stages of fermented soybean whey tofu[J]. *Food Chemistry*, 2021, 346(4): 128880.

[17] GAO L L, ZHANG L H, LIU J, et al. Analysis of the volatile flavor compounds of pomegranate seeds at different processing tem-

peratures by GC-IMS[J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2717.

[18] ALLAFCHIAN A R, MAJIDIAN Z, IELBEIGI V. A novel method for the determination of three volatile organic compounds in exhaled breath by solid-phase microextraction-ion mobility spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(3): 839–847.

[19] 孟克迪, 张国治, 王赵改, 等. 基于 GC-IMS 联用技术分析不同干燥方式对香椿挥发性成分的影响[J]. *轻工学报*, 2023, 38(3): 25–34. [MENG K D, ZHANG G Z, WANG Z G, et al. Effect of different drying methods on the volatile components of *Toona sinensis* on GC-IMS[J]. *Journal of Light Industry*, 2023, 38(3): 25–34.]

[20] 张乐, 张雅, 史冠莹, 等. GC-IMS 结合化学计量学分析 8 个产区香椿挥发性成分差异[J]. *食品科学*, 2022, 43(22): 301–308. [ZHANG L, ZHANG Y, SHI G Y, et al. Differences in volatile organic compounds of *Toona sinensis* from eight production regions analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with chemometrics[J]. *Food Science*, 2022, 43(22): 301–308.]

[21] ZHANG L, WANG Z, SHI G, et al. Effects of different thermal processing methods on nutrients and flavor of *Toona sinensis* [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 46(7): 16691.

[22] LI M Q, YANG R W, ZHANG H, et al. Development of a flavor fingerprint by HS-GC-IMS with PCA for volatile compounds of *Tricholoma matsutake* Singer[J]. *Food Chemistry*, 2019, 290: 32–39.

[23] CHEN J H, TAO L N, ZHANG T, et al. Effect of four types of thermal processing methods on the aroma profiles of acidity regulator treated tilapia muscles using E-nose, HS-SPME-GC-MS, and HSGC-IMS[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 147: 111585.

[24] GUO Y, CHEN D, DONG Y F, et al. Characteristic volatiles fingerprints and changes of volatile compounds in fresh and dried *Tricholoma matsutake* Singer by HS-GC IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. *Journal of Chromatography B*, 2018, 1099: 46–55.

[25] LIU C J, ZHANG J, ZHOU Z K, et al. Analysis of volatile compounds and identification of characteristic aroma components of *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. using GC-MS and GC-O[J]. *Food and Nutrition Sciences*, 2013, 4(3): 305–314.

[26] YANG W X, CADWALLADER K R, LIU Y P, et al. Characterization of typical potent odorants in raw and cooked *Toona sinensis* (A. Juss.) M. Roem. by instrumental-sensory analysis techniques[J]. *Food Chemistry*, 2019, 282(1): 153–163.

[27] BLOCK E, BAYER T, NAGANATHAN S, et al. *Allium* chemistry: Synthesis and sigmatropic rearrangements of alk(en)yl 1-propenyl disulfide S-oxides from cutonion and garlic[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(12): 2799–2810.

[28] LI J X, EIDMAN K, GAN X W, et al. Identification of (S, S)- γ -Glutamyl-(cis-S-1-propenyl) thioglycine, a naturally occurring norcysteine derivative, from the Chinese vegetable *Toona sinensis* [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(31): 7470–7476.

[29] 贾建颖. 香椿 γ -谷氨酰胺转氨酶的分离纯化及酶学特性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016. [JIA J Y. Purification and characterisation of a flavor-related enzyme, γ -glutamyl-transpeptidase, from *Toona sinensis* leaves[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016.]

[30] 史冠莹, 王晓敏, 赵守涣, 等. 不同产地香椿嫩芽主要营养成

- 分、活性物质及挥发性成分分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(3): 207-215, 223. [SHI G Y, WANG X M, ZHAO S H, et al. Analysis of main nutrients, active ingredients and volatile components of *Toona sinensis* buds from different regions[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(3): 207-215, 223.]
- [31] GREENBERG M J. Characterization of poultry by-product meal flavor volatiles[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1981, 29(4): 831-834.
- [32] 胡梓妍, 刘伟, 何双, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 法分析 3 种金橘的香气挥发性成分[J]. *食品科学*, 2021, 42(16): 176-184. [HU Z Y, LIU W, HE S, et al. Analysis of volatile components in three varieties of kumquat by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2021, 42(16): 176-184.]
- [33] 肖作兵, 李静, 牛云蔚, 等. GC-O/AEDA 法结合 OAV 及香气重组试验鉴定玫瑰精油中特征香气化合物[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(4): 319-324. [XIAO Z B, LI J, NIU Y W, et al. Characterization of the key odorants in rose oil by gas chromatography-olfactometry/aroma extract dilution analysis (AEDA), aroma recombination[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2018, 18(4): 319-324.]
- [34] 王晓敏, 史冠莹, 王赵改, 等. 不同产地香椿抗氧化活性及挥发性成分的差异分析[J]. *现代食品科技*, 2020, 36(7): 271-281. [WANG X M, SHI G Y, WANG Z G, et al. Differences in the antioxidant activities and volatile components of *Toona sinensis* from different regions[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(7): 271-281.]
- [35] YU D X, GUO S, WANG J M, et al. Comparison of different drying methods on the volatile components of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) by HS-GC-MS coupled with fast GC E-nose[J]. *Foods*, 2022, 11: 1611.
- [36] GUO X, SCHWAB W, HO C T, et al. Characterization of the aroma profiles of oolong tea made from three tea cultivars by both GC-MS and GC-IMS[J]. *Food Chemistry*, 2022, 376: 131933.
- [37] 里奥范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 李智宇, 王凯, 冒德寿, 等, 译. 第二版. 北京: 科学出版社, 2018. [VAN GEMERT, L. J. Compilations of odor threshold values (second enlarged and revised edition)[M]. LI Z Y, WANG K, MAO D S, et al. (translation). Beijing: The Science Publishing Company, 2018.]
- [38] 孙宝国, 陈海涛. 食用调香术(第三版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017. [SUN B G, CHEN H T. The technology of food flavoring[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2017.]
- [39] ZHAI X T, GRANVOGL M. Key odor-active compounds in raw green and red *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. and their changes during blanching[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(27): 7169-7183.