

顶空固相微萃取-GC-MS 结合气味活度值分析土鳖虫关键腥臭气成分

马鸿雁¹, 范红¹, 刘倩¹, 李雪¹, 叶慧¹, 张定堃¹, 管咏梅², 杨明², 夏厚林^{1*} (1. 成都中医药大学药学院, 西南特色中药资源国家重点实验室, 成都 611137; 2. 江西中医药大学, 现代中药制剂教育部重点实验室, 南昌 330004)

摘要: 目的 确定土鳖虫腥臭气的主要成分, 为土鳖虫去腥除臭提供理论基础。方法 采用顶空固相微萃取-气质联用技术鉴定 10 批次的土鳖虫成分, 结合面积归一化法和化学计量法分析不同批次腥臭气物质; 采用气味活度值 (odor activity value, OAV) 评价气味成分贡献度, 确定关键腥臭气成分。结果 共鉴定出 87 种挥发性气味成分, 关键性腥臭气成分 (OAV \geq 1) 为间甲基苯酚、二甲基三硫、4-甲基苯酚、2-甲基异冰片、2-茨醇、4-甲基戊酸、异戊酸等; 修饰性腥臭气成分 (0.1<OAV<1) 为 2-氯苯酚、邻甲酚、苯酚、2-茨酮、吲哚、正辛醇、二甲基二硫等。结论 土鳖虫腥臭气成分主要为酚类、羧酸类和硫化物, 关键腥臭气成分为间甲基苯酚、二甲基三硫、4-甲基苯酚、4-甲基戊酸、异戊酸、丙酸、丁酸等物质。

关键词: 土鳖虫; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱; 腥臭气; 气味活度值

中图分类号: R284.1 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2024)01-0088-09

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.20221872

引用本文: 马鸿雁, 范红, 刘倩, 等. 顶空固相微萃取-GC-MS 结合气味活度值分析土鳖虫关键腥臭气成分[J]. 中国现代应用药学, 2024, 41(1): 88-96.

Key Components of Fishy Smell of Eupolyphaga Steleophaga by Head Space-Solid Phase Microextraction-GC-MS and Odor Activity Value

MA Hongyan¹, FAN Hong¹, LIU Qian¹, LI Xue¹, YE Hui¹, ZHANG Dingkun¹, GUAN Yongmei², YANG Ming², XIA Houlin^{1*} (1.State Key Laboratory of Southwest Chinese Medicine Resources, School of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China; 2.Key Laboratory of Modern Preparation of Traditional Chinese Medicine of Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To determine the main components of the fishy smell of the Eupolyphaga Steleophaga, and to provide a theoretical basis for deodorizing the Eupolyphaga Steleophaga. **METHODS** Head space-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry was used to identify the components of 10 batches of Eupolyphaga Steleophaga, and area normalization method and chemometrics method were used to analyze the smelly gas of different batches. Odor activity value(OAV) was used to evaluate the contribution of odor components and identify key odor components. **RESULTS** A total of 87 volatile odor components were identified, the key fishy smell compounds(OAV \geq 1) were *m*-methylphenol, dimethyltrisulfide, 4-methylphenol, 2-methyliso-borneol, 2-etzol, 4-methylvaleric acid, iso-valeric acid, etc. Modified fishy gas composition(0.1<OAV<1) were 2-chloro phenol, o-cresol, phenol, 2-camphor, indole, *n*-octyl alcohol, dimethyl disulfide and so on. **CONCLUSION** The main components of the smell of Eupolyphaga Steleophaga are phenols, acids and sulfides. The key components of smelly gas are *m*-methylphenol, dimethyl ltrisulfide, 4-methylphenol, 4-methylvalanoic acid, isovalanoic acid, propionic acid, butyric acid and so on.

KEYWORDS: Eupolyphaga Steleophaga; solid phase microextraction-GC-MS; fishy smell; odor activity value

土鳖虫为鳖蠊科昆虫地鳖 *Eupolyphaga sinensis* Walker 或冀地 *Steleophaga Plancyi* (Boleny) 的雌虫干燥体。气腥臭, 味微咸, 性寒, 归肝经。土鳖虫作为名贵的中药材, 具有通经活络、破积化淤、接骨续筋、抑制肿瘤等功效。其应用历史悠久, 用于治疗跌打损伤、筋伤骨折、血瘀

经闭、产后瘀阻腹痛、癥瘕痞块^[1-2]。现代药理学研究表明, 土鳖虫具有抗凝血、抗血栓^[3]、抗肿瘤^[4]、抗突变、调血脂、抑制血管生成^[5]等作用。

土鳖虫的活血祛瘀功效显著, 在众多理血经方中被高频使用, 如“续骨活血汤”“新伤续断汤”“接骨紫金丹”“大黄蟪虫丸”“活血止痛

作者简介: 马鸿雁, 女, 博士, 副教授 E-mail: 253557538@qq.com *通信作者: 夏厚林, 男, 博士, 教授 E-mail: xhl64@163.com

汤”“鳖甲煎丸”，土鳖虫常以汤剂、丸剂口服给药。然而，土鳖虫喜食麸皮、米糠、玉米面、碎杂粮、豆粕、杂鱼、肉及各种青草菜叶、瓜果皮、鸡、牛粪等粗料，并长期生活于阴暗、潮湿、腐殖质丰富的松土中，独特的生态习性使得土鳖虫有强烈的“腥臭气”。土鳖虫的“腥臭气”并不是腐败的臭，却极其难闻，其臭为干臭、呛鼻的味道，闻之令人干呕，难以下咽，且腥臭气久久不能散去，严重影响了患者服药的顺应性。

土鳖虫腥臭气味来源、主要包含的化学成分及其腥臭气味强度与其含量差异是否存在关联性等方面尚未见到相关研究报道。顶空固相微萃取(head space-solid phase micro-extraction, HS-SPME)是一种样品前处理技术，集提取、富集、解吸和进样等步骤于一身^[6]，具有操作简便快速，灵敏度高，避免使用有机溶剂等特点，广泛应用于食品风味分析^[7-9]、中药挥发性成分检测^[10-12]、工业水质检测^[13]等领域。本实验采用HS-SPME-GC-MS技术建立一种土鳖虫药材腥臭气成分收集-鉴定-检测的分析方法，辨识腥臭气味中的化学成分。

1 材料

1.1 材料

10批次药材采购于药店或药材市场，来源于安徽、江苏、山东、河北等地，样品由成都中医药大学药学院龙飞教授鉴定为土鳖虫 *Eupolyphaga sinensis* Walker 的干燥全体。样品信息见表1。

表1 10批次土鳖虫采集信息表

Tab. 1 Collection information table of 10 batches of *Eupolyphaga Steleophaga*

编号	采集地点	产地
S1	四川麒麟药业有限公司	安徽
S2	四川光然中药材饮片有限公司	安徽
S3	成都岷江源药业股份有限公司	安徽
S4	四川千方中药股份有限公司	江苏
S5	成都吉安康药业有限公司	江苏
S6	四川省百欣堂药业连锁有限公司	安徽
S7	四川省中药饮片有限责任公司	山东
S8	成都荷花池药材市场	河北
S9	四川宝同中药材生产有限公司	河北
S10	成都荷花池药材市场	山东

1.2 仪器

6890N-G5795B型气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司); 57330-U型手动固相微萃取装置和

50/30 μm DVB/CARonPDMS萃取纤维头(美国Supelco公司); BT125D型分析天平(德国Sartorius公司)。

2 方法

2.1 HS-SPME 条件

分别取10批次的土鳖虫打粉，过2号筛备用。取上述粗粉各0.1 g置于20 mL顶空瓶中，用带有50/30 μm DVB/CARonPDMS萃取纤维头的手动进样器插入瓶内，在150 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡10 min，再萃取15 min，取出立即插入气相色谱仪进样口(温度230 $^{\circ}\text{C}$)，解析3 min。

2.2 GC-MS 条件

HP-5MS石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度280 $^{\circ}\text{C}$; 载气He(99.999%)，流速1.2 mL \cdot min⁻¹，恒线性流速，不分流、高压250 kPa进样1 min; 采用程序升温，初始温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min，以30 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min⁻¹升温至150 $^{\circ}\text{C}$ ，再以10 $^{\circ}\text{C}\cdot$ min⁻¹升温至240 $^{\circ}\text{C}$ 保持1 min。

2.3 质谱条件

离子源EI源; 离子源温度200 $^{\circ}\text{C}$ ，正离子多反应监控扫描(MRM)模式; 四级杆温度180 $^{\circ}\text{C}$; 电子能量70 eV; 检测器电压+0.3 kV，调谐电压+0.1 kV; 接口温度250 $^{\circ}\text{C}$; 质荷比(m/z)45~450。

2.4 数据获取

挥发性物质定性分析方法: 按照上述测定方法及条件对土鳖虫样品进行HS-SPME-GC-MS分析，经过仪器分析后得到的谱图与质谱数据库(national institute of standards and technology, NIST)进行比对，并结合待测物质保留时间进行定性，参考各种化合物的保留时间，相似度>80%的化合物被认定，反之则否定。目标化合物的定性根据定性定量离子对确认，目标化合物的定量由岛津TQ8050再解析软件内置约150种化合物的标准曲线结合内标物质的实测峰面积确认。

3 结果

3.1 土鳖虫挥发性成分分析

典型的土鳖虫7号样品(S7)MRM监测总离子流图(total ion chromatogram, TIC)见图1。采用峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量，并通过NIST质谱数据库对所出峰的质谱图进行检索，鉴定各组分。分析结果显示土鳖虫的挥发性成分其中多不饱和脂肪酸被脂肪氧合酶(lipoxygenase, LOX)氧化，生成脂氢过氧化物，

而后再进一步被脂氢过氧化物裂解酶 (hydroperoxide lyase, HPL) 分解成醛类、醇类、酮类、酸类等小分子挥发性化合物^[14-15]。此次检测出 87 种挥发性成分, 包含 4 种酯、9 种酮、7 种醛、13 种酸、5 种烯烃、7 种苯、14 种醇、13 种

酚、7 种杂环及 8 种其他成分, 测定结果见表 2。

3.2 土鳖虫气味活度值 (odor activity value, OAV) 分析

大量研究表明每种气味成分的感官察觉阈值不一样, 气味成分占比并不能直接表征贡献程

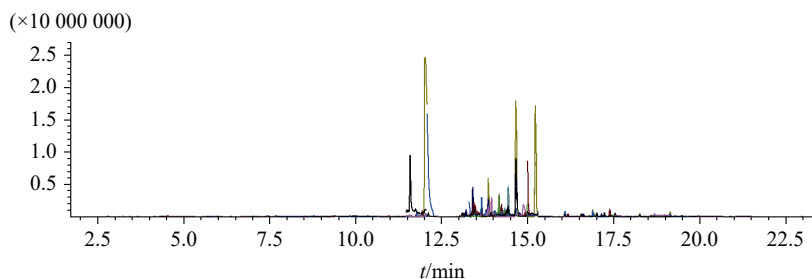


图 1 HS-SPME-GC-MS 分析土鳖虫 (S7) 挥发性成分总离子流图

Fig. 1 Total ion current diagram of volatile components of Eupolyphaga Steleophaga(S7) analyzed by HS-SPME-GC-MS

表 2 土鳖虫挥发性成分相对百分含量 ($\bar{x} \pm s, n=10$)

Tab. 2 Relative percentage content of volatile components in Eupolyphaga Steleophaga($\bar{x} \pm s, n=10$)

序号	名称	保留时间/min	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	平均值
1	乙酸乙酯	2.104	0.084	0.057	0.073	0.041	0.072	0.058	0.013	0.047	0.039	0.026	0.051±0.02
2	2,3-丁二酮	2.807	0.054	0.049	0.073	0.090	0.238	0.066	0.055	0.072	0.164	0.188	0.105±0.06
3	α -蒎烯	3.438	0.143	0.027	0.080	0.080	0.075	0.057	0.055	0.073	0.195	0.024	0.081±0.05
4	甲苯	3.673	0.022	0.030	0.026	0.035	0.041	0.042	0.052	0.044	0.088	0.034	0.041±0.02
5	二甲基二硫	4.286	0.081	0.035	0.081	0.106	0.091	0.049	0.021	0.137	0.143	0.019	0.076±0.04
6	β -蒎烯	5.125	0.046	0.005	0.012	0.013	0.008	0.018	0.010	0.022	0.049	0.005	0.019±0.02
7	乙基苯	5.647	0.014	0.011	0.013	0.020	0.014	0.015	0.011	0.014	0.045	0.009	0.016±0.01
8	4-甲基-3-戊烯-2-酮	5.716	-	0.041	0.186	-	-	-	0.002	-	0.430	-	0.066±0.17
9	对二甲苯	5.833	0.015	0.015	0.016	0.026	0.017	0.020	0.013	0.017	0.058	0.011	0.021±0.01
10	间二甲苯	5.985	0.035	0.036	0.044	0.050	0.035	0.044	0.029	0.042	0.135	0.021	0.047±0.03
11	邻二甲苯	7.012	0.021	0.023	0.024	0.036	0.023	0.030	0.021	0.026	0.078	0.016	0.030±0.02
12	2-庚酮	7.053	0.073	0.053	0.042	0.110	0.118	0.051	0.026	0.065	0.297	0.066	0.090±0.07
13	双戊烯	7.433	0.132	0.110	0.088	0.120	0.094	0.136	0.184	0.521	0.410	0.068	0.186±0.14
14	苯乙炔	8.645	0.058	0.044	0.052	0.069	0.057	0.070	0.027	0.054	0.166	0.052	0.065±0.04
15	2-甲基吡嗪	8.778	0.550	0.366	0.450	0.593	0.793	0.356	0.348	0.464	0.931	0.394	0.525±0.19
16	仲辛酮	9.306	0.014	0.013	0.010	0.029	0.028	0.010	0.009	0.016	0.034	0.017	0.018±0.01
17	正辛醛	9.393	0.050	0.078	0.068	0.140	-	0.107	0.050	0.069	0.328	0.247	0.114±0.09
18	(E)-2-庚烯醛	10.102	-	0.029	0.046	0.066	0.098	0.086	0.041	0.061	0.334	0.209	0.097±0.09
19	2-乙基吡嗪	10.148	0.040	0.017	0.024	0.034	0.112	0.018	0.025	0.048	0.058	0.019	0.040±0.03
20	2-苯基-1-丙烯	10.150	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	-	-	0.001	0.001±0.00
21	二甲基三硫	10.954	0.229	0.205	0.453	0.474	0.412	0.283	0.150	0.605	0.272	0.137	0.322±0.15
22	2-壬酮	11.223	0.019	0.011	0.013	0.022	0.023	0.014	0.008	0.027	0.049	0.020	0.021±0.01
23	5-乙基-2-甲基-吡啶	11.555	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.018	0.009	0.005±0.00
24	1,2,4,5-四甲苯	11.925	-	0.002	-	-	0.006	-	-	0.005	-	0.006	0.002±0.00
25	1,4-二氯苯	12.039	0.003	0.003	0.003	0.005	0.003	0.004	0.004	0.003	0.014	0.004	0.005±0.00
26	乙酸	12.401	46.295	53.467	53.240	49.187	61.468	55.884	58.020	70.269	54.074	52.583	55.448±6.36
27	2-乙基己醇	12.822	0.023	0.024	0.023	0.028	0.014	0.030	0.011	0.014	0.038	0.011	0.022±0.01
28	癸醛	12.976	0.004	0.004	0.002	0.008	0.007	0.004	0.003	0.004	0.008	0.003	0.004±0.00
29	2-蒎酮	13.149	0.040	0.036	0.016	0.065	0.017	0.038	0.062	0.054	0.143	0.045	0.052±0.03
30	苯甲醛	13.203	1.823	1.290	1.392	2.158	1.719	2.596	1.019	2.142	2.561	1.760	1.846±0.50
31	2-壬基醇	13.425	0.035	0.102	0.028	0.276	0.048	0.018	0.038	0.025	-	-	0.057±0.08
32	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	13.202	0.002	-	0.001	0.004	0.005	0.004	0.003	0.002	0.011	0.026	0.006±0.01
33	丙酸	13.403	3.796	5.647	5.657	4.789	3.345	4.071	5.006	5.948	3.814	5.377	4.745±0.88
34	芳樟醇	13.655	0.283	0.124	0.127	0.256	0.137	0.735	0.179	0.562	0.906	0.290	0.360±0.26
35	正辛醇	13.794	0.033	-	0.034	-	0.037	0.035	0.026	0.062	0.087	0.076	0.039±0.02
36	异丁酸	13.850	5.691	8.286	6.679	7.092	5.076	5.382	6.354	9.508	6.041	8.591	6.870±1.41

续表 2

序号	名称	保留时间/min	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	平均值
37	异佛尔酮	14.234	0.024	0.025	0.016	0.037	0.013	0.050	0.017	0.050	0.056	0.036	0.032±0.01
38	2-甲基异冰片	14.428	0.007	—	0.004	0.034	—	0.009	0.005	0.014	—	0.022	0.009±0.01
39	丁酸	14.656	19.795	21.771	24.046	24.448	18.740	20.287	23.109	—	17.401	20.774	19.037±2.26
40	苯乙醛	14.875	0.084	0.042	0.019	0.073	0.107	0.061	0.049	0.071	0.175	0.050	0.073±0.04
41	薄荷脑	14.610	0.001	0.110	0.004	0.011	—	0.004	0.005	0.010	0.011	—	0.016±0.03
42	苯乙酮	14.988	0.228	0.159	0.252	0.248	0.207	0.183	0.158	0.230	0.401	0.259	0.232±0.07
43	马鞭烯醇	14.955	0.014	0.005	0.003	—	—	—	0.006	—	0.032	—	0.006±0.01
44	水杨醛	15.347	0.024	0.016	0.009	0.025	—	0.016	0.017	—	0.103	0.224	0.043±0.07
45	α -松油醇	15.641	0.018	0.033	0.010	0.047	0.005	0.042	0.024	0.049	0.028	0.015	0.027±0.01
46	(<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯醛	15.680	—	0.002	—	—	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.001±0.00
47	2-茨醇	15.710	0.037	0.041	0.025	0.149	0.008	0.057	0.035	0.063	0.032	0.016	0.046±0.04
48	马鞭草烯醇	15.764	0.006	0.011	0.003	0.021	0.001	—	0.005	0.007	0.008	—	0.006±0.01
49	萘	16.170	0.044	0.029	0.034	0.037	0.022	0.034	0.029	0.033	0.082	0.026	0.037±0.02
50	水杨酸甲酯	16.616	0.033	0.024	0.020	0.031	0.021	0.047	0.026	0.028	0.074	0.043	0.035±0.02
51	4-甲基戊酸	16.887	0.967	0.845	0.579	0.875	0.332	0.546	0.917	1.268	0.568	1.726	0.862±0.38
52	己酸	17.381	1.611	3.094	1.501	4.020	3.162	1.773	1.415	3.315	2.719	3.866	2.648±0.95
53	2-氯苯酚	17.436	0.009	0.003	0.006	—	0.030	0.004	0.003	0.005	—	—	0.006±0.01
54	香叶醇	17.597	0.026	0.021	—	0.036	0.011	0.024	—	0.029	—	—	0.015±0.01
55	2-甲基萘	17.533	0.027	0.017	0.016	0.019	—	0.022	0.017	0.017	0.047	0.016	0.020±0.01
56	愈创木酚	17.545	2.662	0.419	0.977	0.405	0.087	0.706	0.250	0.393	0.429	0.139	0.647±0.72
57	α -紫罗酮	17.553	0.005	—	—	—	—	0.003	0.004	0.005	—	0.002	0.002±0.00
58	十一醇	17.603	—	0.003	0.002	0.007	—	0.004	0.003	0.004	0.005	—	0.003±0.00
59	苯甲醇	17.727	0.016	0.011	0.008	0.014	0.016	0.054	0.010	0.039	0.143	0.011	0.032±0.04
60	1-甲基萘	17.950	0.019	0.013	0.012	0.014	0.007	0.017	0.012	0.011	0.034	0.011	0.015±0.01
61	苯乙醇	18.145	0.289	0.309	0.376	0.459	0.074	0.121	0.138	0.439	0.115	0.286	0.261±0.13
62	丙位辛内酯	18.235	0.053	0.072	0.063	0.095	0.075	0.046	0.044	0.080	0.085	0.086	0.070±0.02
63	抗氧化剂264	18.254	0.616	0.305	0.437	0.588	0.568	0.304	0.315	0.557	0.396	0.248	0.434±0.13
64	庚酸	18.604	0.042	0.061	0.036	0.086	0.037	0.039	0.036	0.060	0.063	0.067	0.053±0.02
65	苯并噻唑	18.687	0.019	0.018	0.010	0.018	0.009	0.014	0.013	0.015	0.032	0.016	0.016±0.01
66	邻甲酚	19.120	0.508	0.068	0.069	0.062	0.030	0.245	0.024	0.049	0.222	0.021	0.130±0.15
67	苯酚	19.138	8.167	1.350	1.411	1.218	1.342	3.140	0.912	1.338	2.627	0.932	2.244±2.09
68	甲基丁香酚	19.287	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003	0.005	0.002	0.002±0.00
69	4-乙基-2-甲氧基苯酚	19.465	0.665	0.066	0.106	0.043	0.006	0.142	0.034	0.046	0.079	0.018	0.120±0.19
70	辛酸	19.768	0.029	0.032	0.020	0.048	0.019	0.024	0.016	0.025	0.045	0.033	0.029±0.01
71	4-甲基苯酚	19.958	2.471	0.330	0.323	0.278	0.498	0.794	0.206	0.331	0.867	0.173	0.627±0.65
72	间甲基苯酚	20.041	0.536	0.086	0.071	0.078	0.018	0.290	0.037	0.057	0.295	0.019	0.149±0.16
73	2,3-二甲酚	20.642	0.116	0.012	0.010	0.012	0.001	0.047	0.003	0.006	0.052	0.063	0.032±0.04
74	丙位癸内酯	20.703	0.006	0.003	0.002	0.003	—	0.003	0.006	0.006	0.029	0.035	0.009±0.01
75	壬酸	20.873	0.019	0.024	0.022	0.037	0.017	0.021	0.020	0.031	0.043	0.049	0.028±0.01
76	丁香酚	20.890	0.040	0.005	0.005	0.003	—	0.009	0.003	0.004	0.015	0.023	0.011±0.01
77	4-乙基苯酚	20.922	0.789	0.089	0.049	0.070	0.110	0.297	0.022	0.043	0.400	0.094	0.196±0.23
78	己内酰胺	21.012	0.017	0.015	0.017	0.022	0.012	0.016	0.015	0.018	0.026	0.015	0.017±0.00
79	4-丙基苯酚	21.821	—	—	—	0.007	—	0.033	—	—	0.047	0.014	0.010±0.02
80	正癸酸	21.926	0.014	0.017	0.015	0.019	0.010	0.019	0.013	0.016	0.033	0.021	0.018±0.01
81	吡啶	23.525	0.044	—	0.043	—	0.058	—	0.031	0.051	—	0.011	0.024±0.02
82	香豆素	23.624	0.013	—	0.001	0.002	0.001	0.007	0.001	0.006	0.006	0.003	0.004±0.00
83	月桂酸	23.905	0.006	0.007	0.007	0.007	0.006	0.009	0.005	0.007	0.014	0.010	0.008±0.00
84	3-甲基吡啶	23.961	0.044	0.012	0.013	—	0.016	0.010	0.017	0.020	0.019	—	0.015±0.01
85	香兰素	24.550	0.007	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.001	0.002	0.004	0.001	0.003±0.00
86	苯乙酸	24.592	0.112	0.175	0.260	0.264	0.081	0.088	0.094	0.122	0.113	0.154	0.146±0.06
87	肉桂酸	27.570	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	—	0.002	0.001	—	0.001±0.00

度, 所以依据 OAV 法作为判断气味的标准更为科学^[14]。采用气味活度值对各气味成分的贡献度进行评价, 见公式 (1), 计算结果见表 3。

$$OAV = C/T \quad (1)$$

式中: C 为化合物的含量 (%); T 为嗅觉阈值, 单位 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

当 $OAV \geq 1$ 时, 定义为关键气味成分, 该成分对总体风味有直接影响; 当 $0.1 < OAV < 1$ 时, 定

表3 土鳖虫气味活度值

Tab. 3 Odor activity value of Eupolyphaga Steleophaga

名称	阈值/mg·kg ⁻¹	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	平均值
酯类												
丙位癸内酯	1	1.716	0.898	0.579	0.591	0.000	0.705	1.837	1.393	3.914	11.693	2.333
丙位辛内酯	1	11.974	16.744	14.515	16.180	18.559	9.681	10.456	15.477	9.115	22.370	14.507
水杨酸甲酯	1	4.018	2.974	2.412	2.822	2.718	5.243	3.363	2.914	4.240	5.917	3.662
乙酸乙酯	1 000	0.129	0.089	0.113	0.047	0.118	0.082	0.020	0.060	0.028	0.045	0.073
酮类												
2,3-丁二酮	10	7.785	7.123	11.144	9.963	38.174	8.895	8.336	8.971	11.883	32.788	14.506
2-庚酮	10	2.932	2.195	1.719	3.265	5.083	1.869	1.085	2.195	5.553	3.004	2.890
2-苧酮	100	0.281	0.261	0.114	0.335	0.126	0.244	0.449	0.319	0.468	0.358	0.295
2-壬酮	10	2.155	1.274	1.531	1.887	2.834	1.408	0.963	2.590	2.587	2.603	1.983
4-甲基-3-戊烯-2-酮	10	0.000	0.845	3.729	0.000	0.000	0.000	0.050	0.000	4.021	0.000	0.865
α-紫罗酮	0.1	13.285	0.000	0.000	0.000	0.000	6.654	11.607	10.129	0.000	6.304	4.798
苯乙酮	1 000	0.026	0.019	0.029	0.021	0.026	0.020	0.019	0.023	0.022	0.034	0.024
异佛尔酮	100	0.053	0.057	0.037	0.062	0.030	0.102	0.040	0.095	0.059	0.091	0.063
仲辛酮	10	3.059	2.811	2.079	4.581	6.519	1.972	1.945	2.976	3.397	4.066	3.341
醛类												
(E)-2-庚烯醛	10	0.000	14.978	23.100	24.272	48.413	37.408	21.695	25.358	67.753	94.658	35.763
(E,E)-2,4-壬二烯醛	10	0.000	0.118	0.000	0.000	0.077	0.090	0.087	0.071	0.076	0.199	0.072
苯甲醛	1 000	0.308	0.226	0.240	0.273	0.314	0.399	0.183	0.307	0.207	0.337	0.279
苯乙醛	10	3.738	1.849	0.831	2.357	5.276	2.425	2.237	2.617	3.650	2.488	2.747
癸醛	1	14.304	12.296	6.925	20.427	24.304	11.435	9.074	10.417	12.317	11.700	13.320
水杨醛	1	12.536	8.628	4.983	9.641	0.000	7.636	9.473	0.000	25.459	127.290	20.565
正辛醛	100	2.751	4.449	3.794	5.808	0.000	5.505	2.913	3.250	8.682	15.967	5.312
酸类												
4-甲基戊酸	100	23.024	20.641	13.958	15.541	8.596	12.004	22.864	25.589	6.448	46.541	19.521
苯乙酸	10	4.871	7.010	9.676	7.560	4.070	3.864	4.412	4.581	2.980	6.872	5.590
丙酸	1 000	1.532	1.899	1.886	1.484	1.493	1.521	1.806	1.770	1.045	1.951	1.639
丁酸	1 000	1.732	1.845	1.929	1.657	1.752	1.679	1.925	0.000	1.083	1.899	1.550
庚酸	10	6.758	9.627	5.930	9.824	6.507	5.855	6.095	8.033	4.987	11.606	7.522
己酸	100	5.141	8.008	4.933	7.716	8.386	5.184	4.858	7.415	4.394	9.797	6.583
壬酸	100	0.320	0.388	0.362	0.419	0.308	0.321	0.341	0.409	0.333	0.717	0.392
肉桂酸	100	0.036	0.035	0.025	0.020	0.021	0.022	0.000	0.028	0.008	0.000	0.019
辛酸	1 000	0.070	0.077	0.053	0.084	0.053	0.056	0.045	0.054	0.054	0.086	0.063
乙酸	1 000	4.269	4.645	4.600	3.797	5.110	4.498	4.891	4.842	3.168	4.846	4.467
异丁酸	1 000	5.392	8.046	6.391	5.003	5.194	4.692	6.306	7.635	2.703	9.231	6.059
月桂酸	100	0.323	0.367	0.353	0.258	0.307	0.400	0.275	0.319	0.341	0.513	0.346
正癸酸	10	1.435	1.799	1.564	1.436	1.172	1.783	1.370	1.379	1.597	2.361	1.590
烯烃												
2-苯基-1-丙烯	10	0.000	0.000	0.024	0.020	0.029	0.023	0.018	0.000	0.000	0.029	0.014
β-蒎烯	100	0.099	0.011	0.026	0.020	0.019	0.035	0.023	0.041	0.050	0.013	0.034
α-蒎烯	10	1.596	0.305	0.903	0.664	0.910	0.588	0.650	0.693	1.027	0.301	0.764
苯乙烯	100	0.063	0.049	0.056	0.055	0.066	0.069	0.031	0.049	0.084	0.063	0.059
双戊烯	1 000	0.126	0.108	0.086	0.086	0.098	0.119	0.182	0.401	0.183	0.074	0.146
苯类												
1,2,4,5-四甲苯	10	0.000	0.039	0.000	0.000	0.113	0.000	0.000	0.078	0.000	0.117	0.035
1,4-二氯苯	1 000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001
对二甲苯	1 000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.003	0.001	0.002
甲苯	2 000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003
间二甲苯	2 000	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.004	0.002	0.002
邻二甲苯	2 000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.001	0.002
乙基苯	100	0.012	0.010	0.012	0.013	0.013	0.012	0.010	0.010	0.019	0.009	0.012
醇类												
2-茨醇	1	11.541	13.006	7.851	34.615	2.856	16.406	11.512	16.644	4.714	5.622	12.477
2-甲基异冰片	0.1	26.723	0.000	16.451	98.077	0.000	30.773	18.143	46.101	0.000	95.550	33.182

续表 3

名称	阈值/mg·kg ⁻¹	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	平均值
2-壬基醇	1	0.019	0.057	0.015	0.110	0.028	0.009	0.022	0.011	0.000	0.000	0.027
2-乙基己醇	1	0.007	0.007	0.007	0.006	0.004	0.008	0.003	0.003	0.005	0.004	0.005
α-松油醇	100	0.149	0.281	0.083	0.293	0.046	0.319	0.206	0.343	0.110	0.140	0.197
薄荷脑	1	0.002	0.144	0.005	0.010	0.000	0.005	0.007	0.010	0.006	0.000	0.019
苯甲醇	100	0.041	0.029	0.021	0.026	0.044	0.125	0.025	0.082	0.168	0.032	0.059
苯乙醇	100	0.424	0.465	0.559	0.502	0.117	0.162	0.211	0.548	0.078	0.477	0.354
芳樟醇	10	12.871	5.952	5.987	8.810	6.865	28.927	8.657	20.994	18.966	14.827	13.286
马鞭草烯醇	100	0.038	0.069	0.018	0.093	0.009	0.000	0.029	0.035	0.023	0.000	0.031
马鞭烯醇	10	3.916	1.367	0.958	0.000	0.000	0.000	1.821	0.000	4.216	0.000	1.228
十一醇	10	0.000	0.134	0.116	0.261	0.000	0.173	0.126	0.165	0.109	0.000	0.108
香叶醇	1	3.911	3.203	0.000	3.993	1.806	3.338	0.000	3.746	0.000	0.000	2.000
正辛醇	100	0.181	0.000	0.184	0.000	0.217	0.176	0.149	0.286	0.224	0.471	0.189
酚类												
2,3-二甲酚	1	12.649	1.401	1.136	0.951	0.104	4.667	0.413	0.590	2.659	7.821	3.239
2-氯苯酚	1	1.256	0.462	0.758	0.000	4.266	0.529	0.476	0.633	0.000	0.000	0.838
4-丙基苯酚	1	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001
4-甲基苯酚	1	420.868	61.400	59.164	37.625	96.786	130.755	39.183	50.999	73.890	35.793	100.646
4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.1	1 230.221	126.916	201.298	60.070	12.185	245.729	66.427	72.922	70.140	39.489	212.540
4-乙基苯酚	100	1.035	0.118	0.064	0.068	0.154	0.356	0.030	0.048	0.245	0.139	0.226
苯酚	1	1.525	0.375	0.384	0.257	0.390	0.695	0.270	0.314	0.340	0.295	0.485
丁香酚	1	18.905	2.491	2.199	1.141	0.000	3.792	1.601	1.816	3.335	12.373	4.765
甲基丁香酚	1	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
间甲基苯酚	0.1	3 333.246	559.559	452.524	371.264	123.548	1678.951	243.465	307.897	880.614	136.389	808.746
抗氧剂264	10	10.921	5.752	7.988	7.917	10.883	5.164	6.045	8.511	3.487	5.201	7.187
邻甲酚	100	2.230	0.299	0.298	0.198	0.139	0.978	0.107	0.178	0.452	0.100	0.498
愈创木酚	1	379.169	70.403	155.267	49.848	15.786	104.537	43.398	54.898	33.655	26.375	93.334
杂环类												
2-甲基吡嗪	1	0.125	0.085	0.103	0.100	0.195	0.074	0.082	0.089	0.099	0.101	0.105
2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	0.01	30.032	0.000	19.490	40.370	73.322	51.268	40.428	20.368	71.784	406.912	75.397
2-乙基吡嗪	100	0.116	0.050	0.070	0.073	0.347	0.047	0.075	0.117	0.078	0.063	0.104
3-甲基吡嗪	1	5.253	1.452	1.562	0.000	1.979	0.997	2.117	1.998	0.997	0.000	1.636
5-乙基-2-甲基-吡啶	1	0.350	0.409	0.256	0.248	0.434	0.302	0.254	0.282	1.102	1.334	0.497
苯并噻唑	10	0.217	0.217	0.115	0.154	0.110	0.146	0.154	0.143	0.176	0.213	0.165
吡嗪	10	0.369	0.000	0.368	0.000	0.537	0.000	0.272	0.361	0.000	0.097	0.200
其他												
1-甲基萘	100	0.032	0.022	0.020	0.018	0.013	0.027	0.021	0.016	0.027	0.022	0.022
2-甲基萘	1	5.008	3.301	2.996	2.603	0.000	3.725	3.231	2.630	4.091	3.278	3.086
萘	10	0.732	0.492	0.574	0.452	0.394	0.511	0.504	0.459	0.642	0.485	0.524
己内酰胺	1	0.012	0.011	0.012	0.012	0.010	0.010	0.011	0.011	0.009	0.012	0.011
二甲基二硫	100	0.232	0.103	0.236	0.226	0.282	0.129	0.064	0.332	0.193	0.063	0.186
二甲基三硫	0.1	619.686	569.010	1 196.668	936.118	1167.291	699.568	430.738	1 332.150	352.017	425.267	772.851
香豆素	1	1.467	0.000	0.166	0.179	0.169	0.673	0.144	0.529	0.301	0.346	0.397
香兰素	1	4.290	1.748	2.038	1.607	1.529	1.501	1.020	1.363	1.284	1.043	1.742

义为修饰性风味成分，该气味成分对总体风味有修饰作用；当 OAV ≤ 0.1 时，定义为潜在风味成分，该成分对总体风味无显著影响。在一定范围内，OAV 值越大说明该气味成分对总体风味贡献越大^[15-16]。本实验的气味描述和阈值均来源于岛津企业管理(中国)有限公司四川分公司自建的 NIST 质谱数据库，结果见表 4。

土鳖虫中挥发性成分赋予土鳖虫独特的气味。土鳖虫的腥臭味不是一种挥发性成分作用，

是几种甚至几十种挥发性成分对人嗅觉共同作用的结果。基于气味活性阈值和挥发性成分的含量，在关键性气味成分中，有 10 种与腥臭味相关。间甲基苯酚表现出塑料、粪便气味；二甲基三硫有卷心菜味、鱼味、硫磺味；4-甲基苯酚表现为呈烟熏、草药气味；2-甲基异冰片、2-茨醇为土味、发霉味；4-甲基戊酸为腐臭味、汗水味、酸味；仲辛酮具有皂味、汽油味；2-甲基萘为腐臭味；丙酸为腐臭味、辛辣味、酱油味；丁酸具有

表 4 土鳖虫气味活度值结果

Tab. 4 Results of odor activity value of Eupolyphaga Steleophaga

分类	OAV	气味成分
关键性气味组分	$OAV \geq 1$	间甲基苯酚、二甲基三硫、4-乙基-2-甲氧基苯酚、4-甲基苯酚、愈创木酚、2-甲氧基-3-异丁基吡嗪、(E)-2-庚烯醛、2-甲基异冰片、水杨醛、4-甲基戊酸、丙位辛内酯、2,3-丁二酮癸醛、芳樟醇、2-茨醇、庚酸、抗氧剂264、己酸、异丁酸、苯乙酸、正辛醛、 α -紫罗酮、丁香酚、乙酸、水杨酸甲酯、仲辛酮、2,3-二甲酚、2-甲基萘、2-庚酮、苯乙醛、丙位癸内酯、香叶醇、2-壬酮、香兰素、丙酸、3-甲基吡啶、正癸酸、丁酸、马鞭烯醇
修饰性气味组分	$0.1 < OAV < 1$	4-甲基-3-戊烯-2-酮、2-氯苯酚、 α -蒎烯、萘、邻甲酚、5-乙基-2-甲基-吡啶、苯酚、香豆素、壬酸、苯乙醇、月桂酸、2-苄酮、苯甲醛、4-乙基苯酚、吡啶、 α -松油醇、正辛醇、二甲基二硫、苯并噻唑、双戊烯、十一醇、2-甲基吡嗪、2-乙基吡嗪
潜在性气味组分	$OAV \leq 0.1$	乙酸乙酯、辛酸、异佛尔酮、苯甲醇、苯乙炔、1,2,4,5-四甲苯、 β -蒎烯、马鞭草烯醇、2-壬基醇、苯乙酮、1-甲基萘、肉桂酸、薄荷脑、2-苯基-1-丙烯、乙基苯、己内酰胺、2-乙基己醇、乙酸仲丁酯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、4-丙基苯酚、甲基丁香酚、(E,E)-2,4-庚二烯醛、1,4-二氯苯

腐臭味、奶酪味、汗味。

在修饰性气味成分中，有 8 种与腥臭味相关。2-氯苯酚具有碘味、化学味；邻甲酚、苯酚有特殊的臭味和燃烧味；2-苄酮、吡啶有樟脑味；正辛醇表现为金属味、烧焦味、化学味；二甲基二硫表现为白菜味、洋葱味、腐烂味；苯并噻唑表现为汽油味、橡胶味。

在潜在性气味成分中，有 10 种与腥臭味相关。辛酸有奶酪味、汗味；1,2,4,5-四甲苯、1-甲基萘有甜味、腐臭味；2-苯基-1-丙烯、乙基苯显现出汽油味；甲苯具有油漆味；间二甲苯有塑料味；对二甲苯和邻二甲苯都表现为天竺葵的臭味；4-丙基苯酚有苦味、湿毛发味。

3.3 不同批次的土鳖虫成分主成分分析 (principal component analysis, PCA)

鉴于测定的样本量和挥发性成分较多，数据量较大，为了探讨能否通过挥发性成分来区分不同产地土鳖虫，采用 SIMCA 13.0 软件对不同产地土鳖虫的测定结果进行 PCA 分析。结果表明，共提取得到 2 个主成分，第 1 主成分贡献率为 36.9%，第 2 主成分贡献率为 17.8%。不同批次之间的土鳖虫主成分有一定的区分，尤其是 S1(安徽)和 S9(河北)区分明显，其他批次之间区分不明

显，结果见图 2。

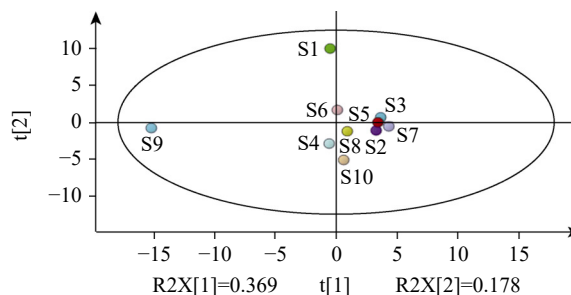


图 2 土鳖虫药材的 PCA 得分图

Fig. 2 PCA distribution of Eupolyphaga Steleophaga

3.4 土鳖虫挥发成分主成分分析

载荷散点图显示了不同挥发性化学成分对产地贡献度大小，其中贡献度较大的化学成分或许可作为辨识不同产地土鳖虫的特征性化合物，见图 3。以贡献度最大的化学成分丙酸(峰 33)为例，其在 10 个样本中的相对百分含量平均值为 4.745%，在不同产地分组中的平均含量差异较大，分别为 3.796%，5.647%，5.657%，4.789%，3.345%，4.071%，5.006%，5.948%，3.814%，5.377%。气味表现出臭味且相对百分含量排名靠前的 7 种成分为乙酸(峰 26)酸味；丁酸(峰 39)腐臭味、奶酪味、汗味；异丁酸(峰 36)腐臭味、奶酪味、黄油味；丙酸(峰 33)腐臭味、辛辣味、酱油；己酸(峰 52)汗臭味；苯酚(峰 67)特殊的臭味和燃烧味；苯甲醛(峰 30)苦杏仁味、焦糖味。这 7 种成分的相对百分含量平均值分别为 55.448%，19.037%，6.870%，4.745%，2.648%，2.244%，1.846%。结合图 3，可以看出，以关键性腥臭味成分的相对百分含量区分不同产地的土鳖虫也具有一定的参考依据。

相对百分含量最大的成分为乙酸(峰 26)，相

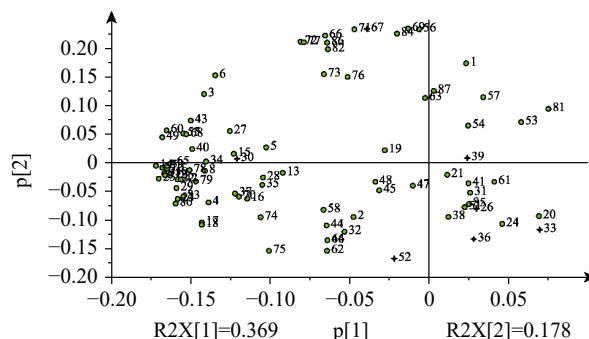


图 3 土鳖虫挥发性成分 PCA 分布图

Fig. 3 PCA distribution of volatile components in Eupolyphaga Steleophaga

对百分含量平均值为 55.448%，在区分不同产地土鳖虫也作出重要贡献，但不是最大贡献。由 PCA 分布图分析可知，丁酸 (峰 39)、2-氯苯酚 (峰 53)、香叶醇 (峰 54)、吡啶 (峰 81) 与主成分一呈高度正相关；乙酸乙酯 (峰 1)、 α -紫罗酮 (峰 57)、肉桂酸 (峰 87) 与主成分二呈高度正相关。土鳖虫 S1 批次与愈创木酚 (峰 56)、4-乙基-2-甲氧基苯酚 (峰 69)、3-甲基吡啶 (峰 84) 得分区域大致相同。

3.5 主观评价

招募 50 名评定人员，经过培训及筛选后，选择了身体健康、无鼻炎、嗅觉正常、无不良嗜好的 15 名评定员组成评定小组对本次实验进行感官评定。本次腥臭气味评定采用 5 分制，0 分：无腥臭气；(0~1] 分：略有腥臭气；(1~2] 分：腥臭气较弱；(2~3] 分：腥臭气明显；(3~4] 分：腥臭气较重；(4~5] 分：腥臭气极重。分别 10 批次的土鳖虫样品粉末各 4.0 g，装入 20 mL EP 管中，密闭 30 min 后进行评定，样品评定结束后休息

10 min 再进行下一份样品的评定。对感官评定结果进行热图分析，其中 1~15 分别代表 15 名评定员，图中蓝、白、红分别表示低、中、高丰度，丰度越高表明感官评分得分越高，结果见图 4。热图中 S2、S4、S6 得分多处于高、中丰度，S5 得分主要处于中、低丰度，结合表 5 土鳖虫中具腥臭气成分相对百分含量数据，预期的结果是 S1、

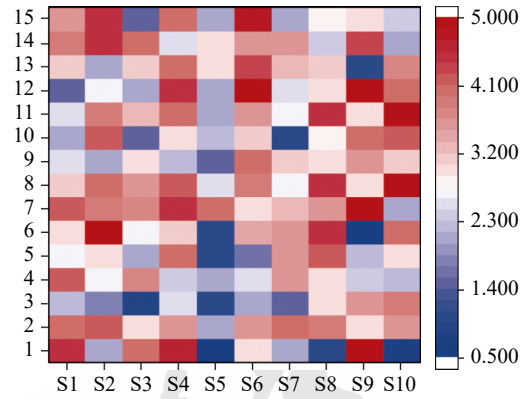


图 4 主观评定热图
Fig. 4 Subjective evaluation heat map

表 5 土鳖虫中具腥臭气成分相对百分含量

Tab. 5 Percentage data of odorous components in Eupolyphaga Steleophaga

序号	名称	保留时间/min	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	%
16	仲辛酮	9.306	0.014	0.013	0.010	0.029	0.028	0.010	0.009	0.016	0.034	0.017	
21	二甲基三硫	10.954	0.229	0.205	0.453	0.474	0.412	0.283	0.150	0.605	0.272	0.137	
33	丙酸	13.403	3.796	5.647	5.657	4.789	3.345	4.071	5.006	5.948	3.814	5.377	
38	2-甲基异冰片	14.428	0.007	-	0.004	0.034	-	0.009	0.005	0.014	-	0.022	
39	丁酸	14.656	19.795	21.771	24.046	24.448	18.74	20.287	23.109	-	17.401	20.774	
47	2-茨醇	15.710	0.037	0.041	0.025	0.149	0.008	0.057	0.035	0.063	0.032	0.016	
51	4-甲基戊酸	16.887	0.967	0.845	0.579	0.875	0.332	0.546	0.917	1.268	0.568	1.726	
55	2-甲基萘	17.533	0.027	0.017	0.016	0.019	-	0.022	0.017	0.017	0.047	0.016	
71	4-甲基苯酚	19.958	2.471	0.33	0.323	0.278	0.498	0.794	0.206	0.331	0.867	0.173	
72	间甲基苯酚	20.041	0.536	0.086	0.071	0.078	0.018	0.290	0.037	0.057	0.295	0.019	
5	二甲基二硫	4.286	0.081	0.035	0.081	0.106	0.091	0.049	0.021	0.137	0.143	0.019	
29	2-茨酮	13.149	0.040	0.036	0.016	0.065	0.017	0.038	0.062	0.054	0.143	0.045	
35	正辛醇	13.794	0.033	-	0.034	-	0.037	0.035	0.026	0.062	0.087	0.076	
53	2-氯苯酚	17.436	0.009	0.003	0.006	-	0.030	0.004	0.003	0.005	-	-	
65	苯并噻唑	18.687	0.019	0.018	0.010	0.018	0.009	0.014	0.013	0.015	0.032	0.016	
66	邻甲酚	19.120	0.508	0.068	0.069	0.062	0.030	0.245	0.024	0.049	0.222	0.021	
67	苯酚	19.138	8.167	1.350	1.411	1.218	1.342	3.140	0.912	1.338	2.627	0.932	
81	吡啶	23.525	0.044	-	0.043	-	0.058	-	0.031	0.051	-	0.011	
4	甲苯	3.673	0.022	0.030	0.026	0.035	0.041	0.042	0.052	0.044	0.088	0.034	
7	乙基苯	5.647	0.014	0.011	0.013	0.020	0.014	0.015	0.011	0.014	0.045	0.009	
9	对二甲苯	5.833	0.015	0.015	0.016	0.026	0.017	0.020	0.013	0.017	0.058	0.011	
10	间二甲苯	5.985	0.035	0.036	0.044	0.050	0.035	0.044	0.029	0.042	0.135	0.021	
11	邻二甲苯	7.012	0.021	0.023	0.024	0.036	0.023	0.030	0.021	0.026	0.078	0.016	
20	2-苯基-1-丙烯	10.150	-	-	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	-	-	0.001	
24	1,2,4,5-四甲苯	11.925	-	0.002	-	-	0.006	-	-	0.005	-	0.006	
60	1-甲基萘	17.950	0.019	0.013	0.012	0.014	0.007	0.017	0.012	0.011	0.034	0.011	
70	辛酸	19.768	0.029	0.032	0.020	0.048	0.019	0.024	0.016	0.025	0.045	0.033	
79	4-丙基苯酚	21.821	-	-	-	0.007	-	0.033	-	-	0.047	0.014	
	总和		36.935	30.627	33.010	32.879	25.158	30.120	30.738	10.214	27.114	29.553	

S3、S4 的气味最重，S8 的腥臭气最弱，然而实验结果并非与成分含量呈正相关，因为还与各成分的气味阈值有关，即挥发性成分的含量越高，气味阈值越低，贡献度越大，从侧面验证了用 OAV 进行分析评价比单独采用含量评价更具有科学性。

4 讨论

本实验首次采用 HS-SPME-GC-MS 技术对 10 批次土鳖虫挥发性成分进行了提取、分析和比较。由 OAV 值确定了土鳖虫共有的关键性腥臭气成分为间甲基苯酚、二甲基三硫以及羧酸类成分；修饰性腥臭气成分主要为酚类。在主观评价中，预期的结果是主观评价结果与土鳖虫的腥臭气味含量成正相关，但实际结果^[17-18]并非如此，从侧面验证了嗅觉的感知还与成分的气味阈值有关，浓度越高，阈值越低，OAV 值也就越高，机体对其感知越明显；此外，由于每个人对气味的敏感度和接受度都存在一定的差异，这也表明了理论上的客观数据与主观评价实践结果有差别。在本次实验中，以相对百分含量较高的腥臭物质以及关键性腥臭气味为筛选标准，可确定酚类和羧酸类是土鳖虫关键腥臭气味物质，为今后土鳖虫去腥矫味提供物质基础和数据支撑，为炮制矫臭效果的评价指标提供参考，使其更加有效地用于临床应用。

REFERENCES

- [1] WU F L, ZHOU B S, DONG Q H, et al. The pharmacological and pharmacological study of *Eupolyphaga* and its clinical research progress[J]. Special Wild Econ Animal Plant Res(特产研究), 2018, 40(3): 67-74.
- [2] JIANG S, DONG P P, LI H R, et al. Study on lipid-lowering mechanism of active peptide DP17 from *Eupolyphaga steleophaga* in hyperlipidemia rats[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2020, 45(21): 5265-5272.
- [3] WANG Z, CHEN X G, WU Y. Antithrombotic activity of the thrombolytic enzyme from *Eupolyphaga sinensis* Walker[J]. Chin J Lab Diagn(中国实验诊断学), 2007, 11(9): 1143-1145.
- [4] MA J B, YANG Z T. Research Progress on Anti-tumor Effects of Quaxie(Scorpion), Wugong(Centipede), Chansu(Toad venom) and Tubiechong(Ground beetle)[J]. Guid J Tradit Chin Med Pharm(中医药导报), 2021, 27(5): 65-67,72.
- [5] WANG F X, JI A G. Research progress in chemical constituents and pharmacological activities of earth-turtle[J]. Chin J Biochem Pharm(中国生化药物杂志), 2009, 30(1): 61-64.
- [6] DENG Y J, XU R C, ZENG C J, et al. Analysis on odorous

- components in different processed products of *Periplaneta americana* by HS-SPME-GC-MS[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2019, 25(24): 84-90.
- [7] GUO J J, ZHU Z Y, CHEN T, et al. Effect of *Saccharomyces cerevisiae* on the quality and volatile components of Chinese rice wine[J]. Food Sci Technol(食品科技), 2020, 45(10): 33-40.
- [8] RAFFO A, CARCEA M, CASTAGNA C, et al. Improvement of a headspace solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry method for the analysis of wheat bread volatile compounds[J]. J Chromatogr A, 2015(1406): 266-278.
- [9] XIAO Z B, DAI S P, NIU Y W, et al. Discrimination of Chinese vinegars based on headspace solid-phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry of volatile compounds and multivariate analysis[J]. J Food Sci, 2011, 76(8): C1125-C1135.
- [10] HAN M, JIANG H M. Analysis of volatile components from raw product and processed products of *Citri Reticulatae Pericarpium* by HS-SPME-GC-MS combined with stoichiometry[J]. China J Tradit Chin Med Pharm(中华中医药杂志), 2021, 36(5): 2915-2922.
- [11] GONG M, LU J Q, LIU J. Analysis of volatile components of *Platycodon grandiflorum*(Jacq.) A. DC. and its processed products by HS-SPME-GC-MS[J]. China J Tradit Chin Med Pharm(中华中医药杂志), 2020, 35(3): 1462-1465.
- [12] GONG M, LU J Q, HAN Y. Analysis of volatile components of *Schizonepeta tenuifolia* and its processed products by HS-SPME-GC-MS[J]. Mod Chin Med(中国现代中药), 2019, 21(8): 1041-1044.
- [13] ZHOU X, HUANG Y, LI X Y, et al. Determination of typical odor compounds in surface water by HS-SPME-GC/MS[J]. China Water & Wastewater(中国给水排水), 2012, 28(20): 146-148.
- [14] BI X, SAILIMUHAN·ASIMI, ZHANG M, et al. Effects of fatty acids on taste quality of cooked rice[J]. Food Sci(食品科学), 2019, 40(24): 8-14.
- [15] HUANG Y J, LIU X, HUANG C, et al. Fatty oil content differences of *Eupolyphaga sinensis* products based on lipidomics[J]. J Binzhou Med Univ(滨州医学院学报), 2022, 45(1): 29-34.
- [16] LIN J, DAI Y, GUO Y N, et al. Volatile profile analysis and quality prediction of Longjing tea (*Camellia sinensis*) by HS-SPME/GC-MS[J]. J Zhejiang Univ Sci B, 2012, 13(12): 972-980.
- [17] DENG Y J, LI Y, HE Y N, et al. Optimization of processing methods for deodorizing *Periplaneta americana* based on subjective and objective smell evaluation combined with analysis of volatile components[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2020, 51(2): 338-347.
- [18] YANG J Y, LUO L F, LUO Y F, et al. Research on freeze-drying key technology and quality evaluation of Guire2 black tea[J]. Food Ferment Ind(食品与发酵工业), 2021, 47(20): 97-104.

收稿日期: 2022-05-21

(本文责编: 李艳芳)