

HS-SPME-GC-MS 结合 PLS-DA 分析三种 姜科植物果实挥发性香气成分

张映萍,何江斌,黄梅,高鹏慧,杨毅,和俊才,吴莲张*

怒江绿色香料产业研究院,泸水 673299

摘要:为了探明草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科香料植物果实的挥发性香气成分,提高其果实的综合利用率。本研究以怒江州本地草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科香料植物果实为原料,采用顶空固相微萃取气质联用(headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)法比较分析了草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科香料植物果实的挥发性香气成分,并基于三种姜科植物果实挥发性香气成分的相对含量,建立偏最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)模型,筛选关键挥发性香气成分。结果发现,三种姜科植物果实的挥发性香气成分种类及相对含量存在明显差异,共鉴定出88种挥发性香气成分,其中共有挥发性香气成分6种,分别为桉叶油醇、芳樟醇、 α -松油醇、1R- α -蒎烯、 α -水芹烯、罗勒烯。草果中主要有桉叶油醇、反式-2-癸烯醛、4-丙基苯甲醛、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、 α -松油醇等挥发性香气成分,艳山姜中主要以右旋樟脑、桉叶油醇、 β -蒎烯、莰烯等挥发性香气成分为主,草豆蔻中相对含量较高的挥发性香气成分主要有右旋樟脑、桉叶油醇、芳樟醇、 β -石竹烯、石竹烯、 α -松油醇等。通过建立PLS-DA模型,从草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科植物果实中挑选出VIP值>1的关键挥发性香气成分共计21种,主要包括为桉叶油醇、芳樟醇、右旋樟脑、 β -蒎烯、石竹烯等挥发性香气成分。研究结果可为草果、艳山姜、草豆蔻中挥发性香气成分的功能性、药用价值挖掘方面,及与风味相关的产品开发利用提供理论支持。

关键词:HS-SPME-GC-MS;草果;艳山姜;草豆蔻;挥发性香气成分

中图分类号:O657.63

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2024)9-1368-10

DOI:10.16333/j.1001-6880.2024.8.010

Analysis of volatile aroma compounds in fruits of three Zingiberaceae plants by HS-SPME-GC-MS coupled with PLS-DA

ZHANG Ying-ping, HE Jiang-bin, HUANG Mei, GAO Peng-hui, YANG Yi, HE Jun-cai, WU Lian-zhang*

Nujiang GreenSpice Industry Research Institute, Lushui 673299, China

Abstract: In order to explore the volatile aroma components of *Amomum tsao-ko*, *Alpinia zerumbet* and *Alpinia katsumadai* fruits, and improve the comprehensive utilization rate of their fruits. The fruits of three Zingiberaceae plants in Nujiang Prefecture were used as raw materials in this study. Headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) method was used to compare and analyze the volatile aroma components of *A. tsao-ko*, *Al. zerumbet* and *Al. katsumadai*. Based on the relative content of volatile aroma components in the fruits of three Zingiberaceae plants, a partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) model was established to screen the key volatile aroma components. The results showed that there were significant differences in the types and relative contents of volatile aroma components in the fruits of three Zingiberaceae plants. A total of 88 volatile aroma components were identified, including six volatile aroma components, namely eucalyptol, linalool, α -terpineol, 1R- α -pinene, α -phellandrene and ocimene. The main volatile aroma components in *A. tsao-ko* are eucalyptol, trans-2-decenal, 4-propylbenzaldehyde, (Z)-3,7-dimethyl-2,6-octadienal, α -terpineol and so on. The main volatile aroma components in *Al. zerumbet* are dextro-camphor, eucalyptol, β -pinene, camphene and so on. The main vola-

tile aroma components in *Al. katsumadai* are dextro-camphor, eucalyptol, linalool, β -caryophyllene, caryophyllene, α -terpineol and so on. Through the establishment of PLS-DA model, a total of 21 key volatile aroma components with VIP value > 1 were selected from the fruits of three Zingiberaceae plants, including eucalyptol, linalool, dextrocumphor, β -pinene, caryophyllene and other volatile aroma components. The results of this study can provide theoretical support for the functional and medicinal value mining of volatile aroma components in *A. tsao-ko*, *Al. zerumbet* and *Al. katsumadai*, and the development and utilization of flavor-related products.

Key words: HS-SPEM-GC-MS; *Amomum tsao-ko*; *Alpinia zerumbet*; *Alpinia katsumadai*; volatile aroma compounds

草果(*Amomum tsao-ko* Crevost et Lemaire)又名草果仁、草果子,属姜科豆蔻属多年生草本植物^[1]。草果主要分布于我国云南、广西、贵州等省区,以及越南、老挝等地区^[2]。云南省草果种植面积占全国的90%以上,其中怒江是云南省重要草果产区之一,草果种植面积占全省种植面积的一半以上^[3],截至目前,怒江州草果种植面积稳定在111.45万亩,挂果面积52万亩。怒江州地处横断山脉纵谷地带,地势走向为北高南低,受地势影响,气温垂直变化显著,呈显著的立体气候。怒江州独特的自然条件和地理环境十分适宜草果生长,也造就了特色香料及药用植物资源的多样性^[4]。除草果以外,还有艳山姜^[5]、草豆蔻等多种姜科香料植物。但目前,艳山姜、草豆蔻两种姜科香料植物的种植还不具规模,多以野外生长为主,两种成熟果实的挥发性香气成分与草果有何异同还尚未可知。

据汉代《华佗神方》记载^[6],草果在我国已有2000年多年的栽培历史^[7],草果是一种药食同源植物,作为调味料,草果具有去除肉食腥、膻味,增加食品的香气风味的作用^[8];作为中药材,草果具有调节胃肠功能、降血糖、抗菌、抗氧化、抗肿瘤、防霉和抗炎镇痛等功效,广泛应用于食品调味料加工与中医药领域^[9-11]。挥发性香气成分是草果的重要品质指标之一,草果挥发性成分的研究引起了国内外许多学者的关注,Hu等^[12]采用GC-MS法分析检测出8种不同品种草果果实中共有的挥发性香气成分主要是 α -柠檬醛、顺式-2-癸烯醛、桉树脑、反式-2-十二烯醛、 β -柠檬醛、 α -乙基苯乙醛、反式橙花叔醇、香叶醇、 α -松油醇。Gu等^[13]采用GC-MS法分析鉴定了云南省不同产地草果的挥发性化学成分,其中主要挥发性成分有2-癸烯醛、桉油精、3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、香叶醇、1-乙基丙基苯、柠檬醛、反-2-十二烯醛、橙花叔醇等。艳山姜味辛、涩,性温,可作为香料食用,也被用作民族药用植物,具有温中燥湿、行气止痛、截疟之功效,主治心腹冷痛、胸腹胀满、消化不良、呕吐腹泻等症状。相关研究表明^[14],艳山姜中

主要含有 β -蒎烯、柠檬烯、 α -松油醇、 α -蒎烯等挥发性香气成分。草豆蔻味辛辣,性温,具有祛寒燥湿、温胃止呕的功效。既可以入药,也可作为香料,在食品烹饪和加工中普遍应用。

作为香料,草果、艳山姜、草豆蔻的挥发性香气成分有何共性和差异性还未见报道。对比分析怒江州草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科香料植物果实的挥发性香气成分,挖掘三种姜科香料植物果实中特有挥发性香气成分,可为了解草果、艳山姜、草豆蔻果实香气成分共性与差异性,为姜科香料植物资源的开发利用提供一定的参考。草果、艳山姜、草豆蔻果实挥发性成分的研究多是提取精油的进行分析,偏最小二乘判别分析是一种有监督的判别分析统计方法,建立目标对象与样品类别之间的关系模型,通过数据之间的相关性来量化样品之间的差异程度^[15]。利用HS-SPME-GC-MS结合PLS-DA分析姜科香料植物果实挥发性香气化合物的研究鲜有报道。因此,本研究采用HS-SPME-GC-MS对怒江州本地的三种姜科植物果实的挥发性香气化合物进行鉴定,并结合PLS-DA分析方法对其进行统计分析,构建香气化合物与样品之间的关系模型,再以变量投影重要度(variable importance for the projection, VIP)及谱系和聚类热图分析找到能标记差异的信号分子,从而筛选出三种姜科植物差异形成的关键香气化合物。以期为草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科香料植物果实的综合开发利用提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料

三种姜科植物果实样品于2023年9月份采集于云南省怒江州,经怒江本地长期从事草果相关香料植物种质资源收集工作的正高级农艺师杨毅老师鉴定分别为草果 *Amomum tsao-ko* Crevost et Lemaire、艳山姜 *Alpinia zerumbet* (Pers.) Burtt. et Smith、草豆蔻 *Alpinia katsumadai* Hayata 的果实。采集后三种姜科植物果实样品分别装入自封袋中,分别编号为:AT(草果)、AZ(艳山姜)、AK(草豆蔻),置于泡沫箱

中以干冰临时存放,及时送回实验室。经50℃电热鼓风干燥箱干燥至水分含量15%以下,经粉碎机粉碎后常温避光保存,待测。

1.2 仪器与设备

Sartorius BCE 分析天平(北京赛多利斯天平有限公司);DHG-9075A 烘箱(上海一恒科学仪器有限公司);ISQ GC-MS 离子阱气相色谱质谱联用仪(赛默飞世尔科技公司);CTC 三合一顶空分析瓶进样瓶(长沙恩尔办公用品有限公司);DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头(上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.3 测定方法

1.3.1 HS-SPEM 萃取

称取0.5 g 样品于20 mL 萃取瓶中放入50℃恒温水浴锅中水浴加热10 min,将预先老化过的萃取头插入萃取瓶中吸附15 min,最后将萃取头插入进样口,解析5 min。

1.3.2 GC 条件

测定草果、艳山姜、草豆蔻果实样品挥发性香气成分时GC-MS 条件参考Wu等^[16]的方法,略有修改。色谱柱型号为TG-WAXMS 气相毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯度氦气(He),流速为1.0 mL/min,以氮气作为载气,流速设为1.0 mL/min,不分流,进样口温度250℃。升温程序:起始温度为40℃,保持2 min,以3℃/min 速率升温至75℃,以1.5℃/min 速率升温至140℃,以10℃/min 升温至230℃,保持2 min,以20℃/min 速率升温至280℃,运行3 min,进样量为1.0 μL。

1.3.3 MS 条件

EI离子源电离方式,能量:70 eV,离子源温度:230℃,接口温度:280℃;扫描质量范围:25.00~450.00 m/z。

1.3.4 定性定量分析

质谱分析结果对照NIST 2014 谱库检索,进行对比定性,采用峰面积归一化法确定挥发性香气成分相对含量(即用单个成分的峰面积除以所有成分的峰面积之和,得到各成分的相对含量)。

1.4 数据分析

采用Microsoft Excel 软件计算性状数据的标准差、平均值等数据归类、分析和计算,采用SPSS 25.0 软件进行方差分析,采用Origin 2019 进行作图,采用SIMCA 14.1 进行PLS-DA 分析。

2 结果与分析

2.1 三种姜科植物果实的挥发性香气成分定性分析

采用HS-SPEM-GC-MS 对三种姜科植物果实的挥发性香气成分进行分析,结果见表1。三种姜科植物果实中共鉴定出88种挥发性香气成分,醛类13种、醇类17种、萜烯类38种、酯类6种、酮类5种、其他化合物9种,其中草果中共鉴定出31种、艳山姜中共鉴定出41种、草豆蔻中共鉴定出37种。如表1所示,草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科植物果实中的挥发性香气成分既有共性也存在差异性,其中检出草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科植物果实中共有挥发性香气成分6种,分别是桉叶油醇、芳樟醇、α-松油醇、1R-α-蒎烯、α-水芹烯、罗勒烯。特有挥发性香气成分方面,仅在草果中检出的特有挥发性香气成分以醛类和醇类化合物居多,艳山姜中检出的特有挥发性香气成分以萜烯类化合物居多,草豆蔻中检出的特有挥发性香气成分以萜烯类和醇类化合物为主。

采用HS-SPEM-GC-MS 法对三种姜科植物果实的挥发性香气成分进行检测分析,用峰面积归一化法计算各组分相对含量,由表1可知,草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科植物果实中检出的6种共有挥发性香气成分的相对含量存在一定差异,其中草果中桉叶油醇相对含量为53.19%,显著高于艳山姜和草豆蔻;草豆蔻中芳樟醇相对含量显著较高,为11.52%,草果、艳山姜中分别为0.50%和1.33%;三种姜科植物果实中α-松油醇相对含量差异显著,依次是草豆蔻>草果>艳山姜;1R-α-蒎烯相对含量由高到低依次是艳山姜>草豆蔻>草果;草果中α-水芹烯相对含量为0.45%,罗勒烯相对含量为0.05%,均略低于艳山姜和草豆蔻。如表1显示,草果中相对含量较高的挥发性香气成分主要有桉叶油醇、反式-2-癸烯醛、4-丙基苯甲醛、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、α-松油醇、乙酸香叶酯。Yang等^[17]的研究中报道,草果中的主要挥发性成分包括桉叶油醇、柠檬醛、α-蒎烯、樟脑、α-松油醇、香叶醇、橙花叔醇等,与本研究结果相类似,而其中有几种化合物略有不同,其原因可能与草果的产地来源有关。艳山姜中相对含量较高的挥发性香气成分主要有右旋樟脑、桉叶油醇、β-蒎烯、莰烯。草豆蔻中相对含量较高的挥发性香气成分主要有右旋樟脑、桉叶油醇、芳樟醇、β-石竹烯、石竹烯、α-松油醇。与草果不同,

艳山姜和草豆蔻中右旋樟脑的相对含量明显较高,其次才是桉叶油醇。樟脑气味清香,具有通关窍、利滞气、辟秽浊、杀虫止痒、消肿止痛的功效,多提自植物樟的枝、干、叶及根部,可用作中药材入药或制成樟脑丸祛味杀虫,用途广泛^[18]。艳山姜和草豆蔻的

主要挥发性成分多以萜烯类物质为主,而众所周知萜烯类化合物一般都具有抗菌、消炎、镇痛、止咳、抗氧化等作用,还能改善呼吸系统、改善肠道健康、改善皮肤健康、改善免疫力、改善情绪,对人体健康有很多益处^[19]。

表1 三种姜科植物果实的挥发性香气成分及相对含量

Table 1 Volatile aroma components and their relative contents in fruits of three Zingiberaceae plants

分类 Class	编号 Number	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	CAS	匹配度 Match degree	相对含量 Relative content(%)		
						AT	AZ	AK
醛类 Aldehydes	A1	正庚醛 Heptanal	C ₇ H ₁₆ O	111-71-7	833	0.10 ± 0.03 ^a	—	—
	A2	反-2-辛烯醛 2-Octenal,(E)-	C ₈ H ₁₄ O	2548-87-0	849	0.47 ± 0.15 ^a	—	—
	A3	香茅醛 6-Octenal,3,7-dimethyl-(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-,(Z)-	C ₁₀ H ₁₈ O	106-23-0	894	0.09 ± 0.02 ^a	—	—
	A4	反式-2-癸烯醛 2-Decenal,(E)-	C ₁₀ H ₁₈ O	106-26-3	920	7.29 ± 3.25 ^a	—	—
	A5	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-,(E)-	C ₁₀ H ₁₈ O	3913-81-3	860	12.90 ± 4.64 ^a	—	—
	A6	4-丙基苯甲醛 Benzaldehyde,4-propyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	141-27-5	901	6.22 ± 2.81 ^a	—	—
	A7	4-丙基苯甲醛 Benzaldehyde,α-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂ O	28785-06-0	821	7.78 ± 2.30 ^a	—	—
	A8	2-苯基丁醛 Benzeneacetaldehyde,α-ethyl-	C ₁₀ H ₁₂ O	2439-43-2	804	0.61 ± 0.37 ^a	—	—
	A9	α-甲基肉桂醛 2-Propenal,2-methyl-3-phenyl-	C ₁₀ H ₁₀ O	101-39-3	860	1.74 ± 0.29 ^a	—	—
	A10	反-2-十二烯醛 2-Dodecenal,(E)-	C ₁₂ H ₂₂ O	20407-84-5	839	0.08 ± 0.03 ^a	—	—
	A11	橙花醛 2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-,(E)-	C ₁₀ H ₁₆ O	141-27-5	920	—	0.12 ± 0.02 ^a	—
	A12	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	100-52-7	949	—	—	0.23 ± 0.06 ^a
醇类 Alcohols	A13	桃金娘烯醛 Myrtenal	C ₁₀ H ₁₄ O	564-94-3	905	—	—	0.27 ± 0.05 ^a
	B1	桉叶油醇 Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	470-82-6	942	53.19 ± 12.74 ^a	13.03 ± 0.53 ^b	14.49 ± 1.12 ^b
	B2	辛醇 1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	826	0.07 ± 0.03 ^a	—	—
	B3	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	860	0.50 ± 0.11 ^b	1.33 ± 0.26 ^b	11.52 ± 1.01 ^a
	B4	顺式-4-(异丙基)-1-甲基环己-2-烯-1-醇 2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-,trans-	C ₁₀ H ₁₈ O	29803-81-4	839	0.10 ± 0.02 ^a	—	—
	B5	马鞭烯醇 Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol,4,6,6-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	473-67-6	832	0.21 ± 0.08 ^a	—	—
	B6	4-萜烯醇 4-Carvomenthol	C ₁₀ H ₁₈ O	562-74-3	872	0.60 ± 0.05 ^a	—	—
	B7	α-松油醇 α-Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	98-55-5	914	3.21 ± 0.22 ^b	1.59 ± 0.26 ^c	4.91 ± 0.49 ^a
B8	2,4-癸二烯-1-醇 2,4-Decadien-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	14507-02-9	815	0.17 ± 0.04 ^a	—	—	—

续表1(Continued Tab. 1)

分类 Class	编号 Number	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	CAS	匹配度 Match degree	相对含量 Relative content (%)		
						AT	AZ	AK
醇类 Alcohols	B9	1-苯基环丙基甲醇 1-phenylcyclopropanemethanol	C ₁₀ H ₁₂ O	31729-66-5	833	0.06 ± 0.01 ^a	—	—
	B10	4-萜品醇 L-4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	20126-76-5	935	—	2.61 ± 0.37 ^b	3.79 ± 0.45 ^a
	B11	石竹素 Caryophyllene oxide	C ₁₅ H ₂₄ O	1139-30-6	908	—	0.13 ± 0.02 ^b	0.19 ± 0.02 ^a
	B12	γ-桉叶醇 γ-Eudesmol	C ₁₅ H ₂₆ O	1209-71-8	925	—	0.26 ± 0.06 ^a	—
	B13	T-杜松醇 T-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	5937-11-1	917	—	0.51 ± 0.10 ^a	—
	B14	2-庚醇 2-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	543-49-7	908	—	—	1.90 ± 0.48 ^a
	B15	桃金娘烯醇 Myrtenol	C ₁₀ H ₁₆ O	515-00-4	866	—	—	0.13 ± 0.02 ^a
	B16	4-苯基-2-丁醇 4-Phenyl-2-butanol	C ₁₀ H ₁₄ O	2344-70-9	819	—	—	1.10 ± 0.08 ^a
萜烯类 Terpenes	B17	反式-橙花叔醇 Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	40716-66-3	907	—	—	0.17 ± 0.03 ^a
	C1	1R-α-蒎烯 1R-α-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	7785-70-8	926	0.15 ± 0.09 ^c	5.41 ± 1.02 ^a	2.89 ± 1.09 ^b
	C2	β-蒎烯 β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	127-91-3	920	0.18 ± 0.03 ^b	9.32 ± 1.20 ^a	—
	C3	α-水芹烯 α-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	99-83-2	818	0.45 ± 0.08 ^b	1.14 ± 0.50 ^a	1.00 ± 0.71 ^a
	C4	罗勒烯 1,3,6-Octatriene,3,7-dimethyl-, (Z)-	C ₁₀ H ₁₆	3338-55-4	848	0.05 ± 0.01 ^c	2.63 ± 1.06 ^a	1.54 ± 1.28 ^{ab}
	C5	香橙烯 Aromadendrene	C ₁₅ H ₂₄	109119-91-7	871	0.19 ± 0.06 ^a	—	—
	C6	三环萜 Tricyclene	C ₁₀ H ₁₆	508-32-7	918	—	0.23 ± 0.07 ^a	—
	C7	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	79-92-5	957	—	6.73 ± 0.68 ^a	3.32 ± 0.94 ^b
	C8	左旋-β-蒎烯 L-β-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	18172-67-3	912	—	3.35 ± 0.81 ^a	2.72 ± 0.34 ^a
	C9	萜品油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	925	—	0.14 ± 0.01 ^a	—
	C10	γ-萜品烯 γ-Terpinen	C ₁₀ H ₁₆	99-85-4	921	—	0.73 ± 0.19 ^a	—
	C11	2-蒈烯 2-Carene	C ₁₀ H ₁₆	554-61-0	899	—	0.43 ± 0.13 ^a	—
	C12	右旋樟脑 D-Camphor	C ₁₀ H ₁₆ O	464-49-3	958	—	21.95 ± 2.83 ^a	18.24 ± 2.07 ^b
	C13	α-荜澄茄油烯 α-Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	17699-14-8	929	—	0.87 ± 0.10 ^a	—
	C14	依兰烯 Ylangene	C ₁₅ H ₂₄	14912-44-8	930	—	0.14 ± 0.02 ^a	—
	C15	α-蒎烯 Copaene	C ₁₅ H ₂₄	3856-25-5	901	—	1.81 ± 0.10 ^a	0.94 ± 0.06 ^b
	C16	β-榄香烯 β-Elemen	C ₁₅ H ₂₄	515-13-9	899	—	2.03 ± 0.10 ^a	—
	C17	α-古芸烯 α-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	489-40-7	929	—	0.45 ± 0.02 ^a	—
	C18	β-石竹烯 Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	87-44-5	945	—	4.35 ± 0.41 ^b	8.74 ± 0.26 ^a
	C19	荜澄茄烯 Cubebene	C ₁₅ H ₂₄	13744-15-5	899	—	0.23 ± 0.03 ^a	—
	C20	α-律草烯 α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	6753-98-6	936	—	5.25 ± 0.63 ^a	—
	C21	香树烯 Alloaromadendren	C ₁₅ H ₂₄	25246-27-9	923	—	1.88 ± 0.13 ^a	—
	C22	β-杜松烯 β-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	523-47-7	900	—	0.27 ± 0.03 ^a	—
	C23	γ-木罗烯 γ-murolene	C ₁₅ H ₂₄	30021-74-0	924	—	1.11 ± 0.09 ^a	—
	C24	β-瑟林烯 β-selinene	C ₁₅ H ₂₄	17066-67-0	912	—	0.37 ± 0.03 ^a	—
	C25	γ-古芸烯 γ-Gurjunene	C ₁₅ H ₂₄	22567-17-5	889	—	1.11 ± 0.07 ^a	—
	C26	α-木罗烯 α-Murolene	C ₁₅ H ₂₄	31983-22-9	925	—	1.83 ± 0.19 ^a	—
	C27	金合欢烯 α-Farnesene	C ₁₅ H ₂₄	502-61-4	938	—	0.22 ± 0.02 ^a	—
	C28	γ-杜松烯 γ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	39029-41-9	926	—	2.91 ± 0.35 ^a	—
	C29	榄香素 Elemol	C ₁₅ H ₂₆ O	639-99-6	942	—	1.07 ± 0.70 ^a	—

续表1(Continued Tab. 1)

分类 Class	编号 Number	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	CAS	匹配度 Match degree	相对含量 Relative content (%)		
						AT	AZ	AK
萜烯类 Terpenes	C30	(E)-β-罗勒烯 E-β-Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	3779-61-1	931	-	-	0.41 ± 0.38 ^a
	C31	蒈品烯 Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	99-85-4	921	-	-	0.72 ± 0.42 ^a
	C32	茴香脑 Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O	104-46-1	944	-	-	1.57 ± 0.56 ^a
	C33	α-香柠檬烯 α-Bergamotene	C ₁₅ H ₂₄	17699-05-7	943	-	-	1.52 ± 0.21 ^a
	C34	马兜铃烯 (-)-Aristolene	C ₁₅ H ₂₄	6831-16-9	886	-	-	0.26 ± 0.05 ^a
	C35	石竹烯 α-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	6753-98-6	934	-	-	6.63 ± 0.05 ^a
	C36	(E)-β-金合欢烯 (E)-β-farnesene	C ₁₅ H ₂₄	28973-97-9	889	-	-	0.33 ± 0.06 ^a
	C37	β-瑟林烯 β-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	17066-67-0	909	-	-	0.45 ± 0.05 ^a
	C38	Δ-杜松烯 δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₄	483-76-1	929	-	-	0.26 ± 0.02 ^a
酯类 Esters	D1	乙酸香叶酯 Geranyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	16409-44-2	938	2.41 ± 0.71 ^a	-	-
	D2	(2E)-2-癸烯-1-基乙酸酯 (E)-2-Decenyl acetate	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	2497-23-6	881	0.36 ± 0.07 ^a	-	-
	D3	菊酯 D Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	23986-74-5	921	-	1.17 ± 0.05 ^a	-
	D4	甲基-2-羟基-3-甲基丁酯 2-Hydroxy-3-methylbutyric acid methyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₃	17417-00-4	806	-	-	0.15 ± 0.04 ^a
	D5	乙酸茴香酯 Fenchyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	13851-11-1	936	-	-	0.68 ± 0.44 ^a
	D6	肉桂酸甲酯 Methyl trans-cinnamate	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	1754-62-7	929	-	-	1.21 ± 0.22 ^a
酮类 Ketones	E1	6-甲基-5-庚烯-2-酮 5-Hepten-2-one, 6-methyl-	C ₈ H ₁₄ O	110-93-0	889	0.14 ± 0.08 ^a	-	-
	E2	马苄烯酮 Berbenone	C ₁₀ H ₁₄ O	80-57-9	811	0.07 ± 0.01 ^a	-	-
	E3	4-苯基-2-丁酮 2-Butanone, 4-phenyl-	C ₁₀ H ₁₂ O	2550-26-7	905	-	0.32 ± 0.04 ^a	-
	E4	葑酮 Fenchone	C ₁₀ H ₁₆ O	1195-79-5	913	-	-	4.74 ± 0.26 ^a
	E5	苄基丙酮 2-Butanone, 4-phenyl-	C ₁₀ H ₁₂ O	2550-26-7	924	-	-	1.34 ± 0.03 ^a
其他化合物 Other compounds	F1	邻异丙基甲苯 o-Cymene	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	937	0.14 ± 0.04 ^b	-	0.42 ± 0.07 ^a
	F2	2-正-己基呋喃 Furan, 2-hexyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	3777-70-6	873	0.34 ± 0.08 ^a	-	-
	F3	2-辛基呋喃 2-n-Octylfuran	C ₁₂ H ₂₀ O	4179-38-8	801	0.12 ± 0.05 ^a	-	-
	F4	十二甲基环六硅氧烷 Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	540-97-6	968	-	0.34 ± 0.08 ^a	-
	F5	γ-榄香烯 (-)-γ-Elemene 1,2,4a,5,6,8a-六氢-1-异丙基-4,7-二甲基萘	C ₁₅ H ₂₄	3242-08-8	935	-	0.26 ± 0.03 ^a	-
	F6	1,2,4a,5,6,8a-Hexahydro-1-isopropyl-4,7-dimethylnaphthalene	C ₁₅ H ₂₄	483-75-0	902	-	0.34 ± 0.01 ^a	-
	F7	辛酸 Octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	124-07-2	847	-	-	0.22 ± 0.05 ^a
	F8	十二甲基环六硅氧烷 Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	540-97-6	967	-	-	0.34 ± 0.05 ^a
	F9	十四甲基环七硅氧烷 Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-	C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇	107-50-6	820	-	-	0.66 ± 0.03 ^a

注:表中AT、AZ、AK,分别代表草果、艳山姜、草豆蔻果实样品(下同)。同行不同上标小写字母,表示不同组别间存在显著性差异($P < 0.05$)。

Note: In the table, AT, AZ and AK represent the fruits samples of *A. tsao-ko*, *Al. zerumbet* and *Al. katsumadai* (the same below). Different superscript lowercase letters in same row indicated that there were significant differences between different groups ($P < 0.05$).

2.2 三种姜科植物果实的挥发性香气成分种类分析

由表2可知,三种姜科植物果实中的挥发性香气成分主要是醛类、醇类、萜烯类、酯类、酮类、其他类化合物。其中草果中的挥发性香气成分以醛类和醇类为主,艳山姜、草豆蔻中的挥发性香气成分以萜烯类和醇类为主,草果果实中醛类化合物相对含量明显较高,为37.28%,艳山姜、草豆蔻中萜烯类化合物相对含量较高,分别为77.96%、51.54%,醇类化合物为三种姜科植物果实的主要挥发性化合物,草果相对含量58.11%、艳山姜相对含量19.46%、

草豆蔻相对含量38.20%。由表2可知,草果中检出的挥发性香气成分有10种醛类、9种醇类、5种萜烯类、2种酯类、2种酮类、3种其他类化合物;艳山姜中检出的挥发性香气成分有1种醛类、8种醇类、27种萜烯类、1种酯类、1种酮类、3种其他类化合物;草豆蔻中检出的挥发性香气成分有2种醛类、9种醇类、17种萜烯类、3种酯类、4种酮类、3种其他类化合物。由此可知,三种姜科植物果实中的挥发性香气成分种类无明显差异,但其各类化合物数量存在一定差异,其中草果中醛类和醇类化合物数量较多,艳山姜、草豆蔻中萜烯类化合物数量较多。

表2 三种姜科植物果实的不同类型挥发性香气成分分类表

Table 2 The classification table for different type volatile aroma compounds in fruits of three Zingiberaceae plants

挥发性香气成分种类 Volatile aroma compounds type	相对含量 Relative content(%)			数量 Quantity(个)		
	AT	AZ	AK	AT	AZ	AK
醛类 Aldehydes	37.28	0.12	0.50	10	1	2
醇类 Alcohols	58.11	19.46	38.20	9	8	9
萜烯类 Terpenes	1.02	77.96	51.54	5	27	17
酯类 Esters	2.77	1.17	2.04	2	1	3
酮类 Ketones	0.21	0.32	6.08	2	1	3
其他化合物 Other compounds	0.60	0.94	1.64	3	3	3

2.3 三种姜科植物果实的挥发性香气成分 PLS-DA 差异性分析

2.3.1 PLS-DA 建模与模型评价

采用SIMCA 14.1软件对三种姜科植物果实各3批样品的挥发性香气成分相对含量数据进行统计分析,建立PLS-DA模型,其PLS-DA分析结果见图

1a,PCA1 贡献率为64.7%,PCA2 贡献率为26.4%,主成分贡献率之和大于80%,说明样品组内差异小,三种姜科植物果实组间实现完全分离,草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科植物果实的挥发性香气成分整体差异显著。其拟合参数为 $R^2 X = 0.931$ 、 $R^2 Y =$

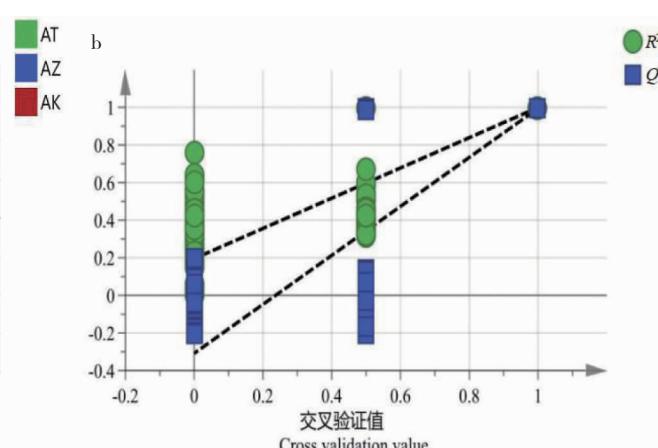
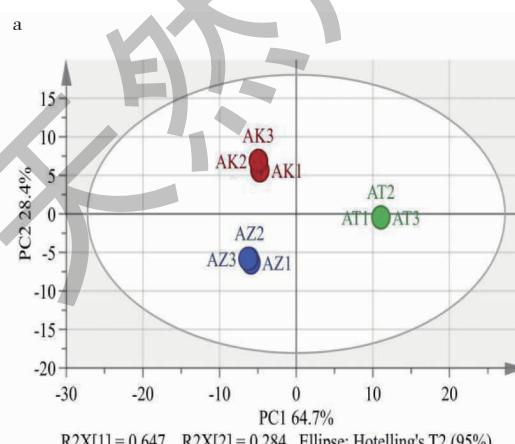


图1 三种姜科植物果实的挥发性香气成分 PLS-DA 得分图(a) 及交叉验证模型(b)

Fig. 1 PLS-DA score plot (a) and cross validation model (b) for volatile aroma compounds in fruits of three Zingiberaceae plants

$0.997, Q^2 = 0.994, Q^2 > 0.4$ 说明该模型是可接受的,稳定性良好。为考察该模型的建模效果,利用置换检验分析进行 200 次交叉验证(见图 1b),其 $R^2 = 0.239, Q^2 = -0.251, Q^2$ 负值说明所建 PLS-DA 模型可靠^[20],无过拟合的现象,可用于不同处理组的判别分析。

2.3.2 潜在差异性标志物

通过 PLS-DA 分析,每个挥发性化合物可以得出一个 VIP 值,即变量重要性投影,VIP 值大小代表该物质对于区分组间差异的贡献大小,在判别过程中,一般认为 VIP 值 > 1 表示该变量具有重要作用,VIP 值越大,贡献率越大,说明该变量在不同处理组间的差异越显著,通常 VIP > 1 为常见的差异代谢物

筛选标准^[21]。因此,在挑选关键挥发性香气化合物时,通常认为 VIP 值 > 1 的挥发性化合物为该组样品的关键挥发性香气物质。如表 3 所示,21 种挥发性香气成分的 VIP 值 $> 1, P < 0.05$,主要包括为桉叶油醇、芳樟醇、右旋樟脑、 β -蒎烯、石竹烯等挥发性香气成分,说明这些挥发性香气物质在草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科植物果实间的差异具有统计学意义,是草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科植物果实挥发性香气成分差异的关键性指标。可见,草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科植物果实的挥发性香气成分存在较多的差异性标志物,说明三种姜科植物果实的挥发性香气成分差异明显。

表 3 基于 PLS-DA 模型分析 VIP > 1 的挥发性香气成分

Table 3 Volatile aroma components with VIP > 1 in PLS-DA model analysis

序号 No.	化合物 Compound	VIP 值 VIP value
1	桉叶油醇 Eucalyptol	3.479260
2	芳樟醇 Linalool	2.580220
3	右旋樟脑 D-Camphor	2.555870
4	β -蒎烯 β -Pinene	2.368800
5	石竹烯 α -Caryophyllene	2.079700
6	反式-2-癸烯醛 2-Decenal, (E)-	1.982470
7	β -石竹烯 β -Caryophyllene	1.843440
8	α -律草烯 α -Caryophyllene	1.778620
9	葑酮 Fenchone	1.756280
10	4-丙基苯甲醛 Benzaldehyde,4-propyl-	1.554490
11	莰烯 Camphene	1.522600
12	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-, (Z)-	1.468550
13	α -松油醇 α -Terpineol	1.434660
14	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 2,6-Octadienal,3,7-dimethyl-, (E)-	1.355350
15	γ -杜松烯 γ -Cadinene	1.324100
16	1R- α -蒎烯 1R- α -Pinene	1.308080
17	4-萜品醇 L-4-Terpineol	1.116390
18	β -榄香烯 β -Elemen	1.108150
19	2-庚醇 2-Heptanol	1.095710
20	香树烯 Alloaromadendren	1.067260
21	α -木罗烯 α -Muurolene	1.050960

3 讨论与结论

挥发性香气成分是评价姜科香料植物果实的重要指标之一。本研究通过 HS-SPME-GC-MS 法分析

草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科香料植物果实的挥发性香气成分得出三种姜科植物果实的挥发性香气成分种类及相对含量存在明显差异,共鉴定出 88 种挥

发性香气成分,其中共有挥发性香气成分6种,分别为桉叶油醇、芳樟醇、 α -松油醇、1R- α -蒎烯、 α -水芹烯、罗勒烯。该研究结果可为草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科香料植物果实在食品、化妆品开发和在医药领域的综合利用提供新思路。

GC-MS分析结果显示草果中桉叶油醇相对含量明显较高,为53.19%,可见草果是桉叶油醇极佳的天然来源。桉叶油醇是一种类似樟脑气味清爽锐利的化合物,香气强烈,分子轻盈挥发速度快,具有抗菌、祛痰、消炎、提高细胞活氧化效果、修复伤口的能力,还具有驱虫作用^[22],应用价值广泛,可用于医药产品制造,香精、香料调配,食品用香料、日用品、化妆品和其他卫生用品香料的添加剂等。而草豆蔻中芳樟醇相对含量显著较高,芳樟醇是天然香精香料的原材料,有似百合或铃兰花样香气,广泛应用于日化、医药和食品领域,芳樟醇具有抗癌、抗菌、抗病毒、神经保护、抗焦虑、抗抑郁和抗应激等作用^[23],具有巨大应用价值。 α -松油醇在三种姜科植物果实中都有检出,相对含量依次是草豆蔻(4.91%)>草果(3.21%)>艳山姜(1.59%),相关研究报道, α -松油醇能有效改善高脂饮食的大鼠的营养参数,也在体外抗氧化、抗炎、抗抑郁方面表现出很好的抑制作用^[24]。在三种姜科植物果实中均含有1R- α -蒎烯,其中艳山姜中相对含量较高,为5.41%,相关研究表明, α -蒎烯具有潜在的抗炎、降血糖和降血脂活性^[25],在医学领域具有巨大的应用价值。 α -水芹烯、罗勒烯虽在三种姜科植物果实中相对含量不高,但均有一定的生物活性,具有潜在的应用价值。 α -水芹烯是一种具有独特香味的天然化合物,具有抗菌、抗炎等作用,可广泛用于食品、香料和化妆品行业。罗勒烯是一种生物活性物质,具有抗氧化、抗菌、抗癌、降血糖等作用功效,可以用于治疗多种疾病,具有广泛的医学价值。

采用HS-SPME-GC-MS法分析草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科香料植物果实的挥发性香气成分得出:三种姜科植物果实的挥发性香气成分种类及相对含量存在明显差异,共鉴定出88种挥发性香气成分,其中共有挥发性香气成分6种,分别为桉叶油醇、芳樟醇、 α -松油醇、1R- α -蒎烯、 α -水芹烯、罗勒烯;草果中主要有桉叶油醇、反式-2-癸烯醛、4-丙基苯甲醛、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、 α -松油醇等挥发性香气成分,艳山姜中主要以右旋樟脑、桉叶油醇、 β -蒎烯、莰烯等挥发性香气成分为主,草豆蔻中相对含量较高的挥发性香气成分主要有右旋樟脑、

桉叶油醇、芳樟醇、 β -石竹烯、石竹烯、 α -松油醇等;通过PLS-DA分析,从草果、艳山姜、草豆蔻三种姜科植物果实中挑选出VIP值>1的关键挥发性香气成分共计21种,主要包括为桉叶油醇、芳樟醇、右旋樟脑、 β -蒎烯、石竹烯等挥发性香气成分。该研究结果可为草果、艳山姜、草豆蔻中挥发性香气成分的功能性、药用价值挖掘方面,及与风味相关的产品开发利用提供理论支持。

参考文献

- Wu GP, Gu FL, Zhu KX, et al. Microwave solvent free extraction and GC-TOF-S analysis of volatile flavor substances from Nujiang *Amomum tsaoko* in Yunnan [J]. China Condiment (中国调味品), 2020, 45: 172-179.
- Quan MP. Research progress on the function of *Amomum tsaoko* essential oil [J]. China Condiment (中国调味品), 2016, 41: 142-145.
- Lian Q, Yang Y, Wu LZ. Problems and countermeasures of Nujiang *Amomum tsaoko* industry development [J]. Mod Agr Sci Technol(现代农业科技), 2020, 20: 234-235.
- Dong WL, Yu FQ, Tang WH, et al. Nujiang prefecture forestry pest census and hazard analysis [J]. J Southwest Forest Univ(西南林学院学报), 2007, 27: 57-60.
- Ling RM, Li P, Liu YY, et al. Chemical constituents of stem and leaf of three species of Zingiberaceae plants in Nujiang, Yunnan Province [J]. Chin J Tropical Crops(热带作物学报), 2020, 41: 793-803.
- Hua T, Sun SM. Huatuo Shenfang(华佗神方) [M]. Beijing: Chinese Ancient Books Press, 2002.
- Song QD, He SZ, A PQ, et al. Thinking and discussion on the development of the *Amomum tsaoko* industry in Nujiang Lisu autonomous prefecture [J]. Chin J Trop Agr(热带农业科学), 2023, 43: 117-122.
- Du LX, Jiang ZT, Zhou X. Rapid screening of antioxidant active components of polyphenols in spice *Amomum tsaoko* [J]. China Condiment (中国调味品), 2022, 47: 84-88.
- Zhang TT, Lu CL, Jiang JG. Antioxidant and anti-tumour evaluation of compounds identified from fruit of *Amomum tsaoko* Crevost et Lemaire [J]. J Funct Foods, 2015, 18: 423-431.
- Liao LK, Yang ST, Li RY, et al. Anti-inflammatory effect of essential oil from *Amomum tsaoko* Crevost et Lemarie [J]. J Funct Foods, 2022, 93: 105087.
- Shang MY, Wnag JL, Dai GN, et al. A review on chemical constituents, pharmacological effects, and clinical applications of Tsaoko Fructus and predictive analysis of its Q-Markers [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2022, 53: 3251-

3268.

- 12 Hu Y, Zhang ZX, Zhang T, et al. Analysis of volatile oil ingredients from different cultivars of the *Amomum tsaoko* by GC-MS[J]. J Wenshan Univ(文山学院学报), 2018, 31: 15-22.
- 13 Gu FL, Zhang LH, Fang YM, et al. Analysis of physical properties, essential oil content and composition of *Amomum tsaoko* from different origins of Yunnan[J]. Chin J Trop Crops(热带作物学报), 2018, 39: 1440-1446.
- 14 Wei Q, Li W, Chai GF. Research progress on Miao medicine of *Alpinia zerumbet*[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2020, 26: 206-216.
- 15 Ouyang HJ, Liu YJ, Yuan Y, et al. HS-SPME-GC-MS coupled with OPLS-DA to analyze the effects of extraction methods on volatile aroma compounds of avocado oil[J]. J South Agr(南方农业学报), 2021, 52: 779-788.
- 16 Wu GP, Duan JY, Zhu KX, et al. Analysis of volatile flavor compounds in different parts of *Amomum tsaoko* from Nujiang of Yunnan province by HS-SPME-GC-TOF-MS[J]. Food Res Dev(食品研究与开发), 2020, 41: 169-176.
- 17 Yang Q, Ru RH, Yang LY, et al. Comparative analysis of volatile oil components of *Amomum tsaoko* in different habitats [J]. Chin J Trop Agr(热带农业科学), 2022, 42: 99-102.
- 18 Xiong Y, Wu XR, Tu XM, et al. Advances in pharmaceutical research of camphor[J]. Lab Med Clin(检验医学与临床), 2009, 6: 999-1001.
- 19 Li WY. Perceptual interactions of aroma presentation and construction of odor intensity prediction model of wine terpenoids[J].

(上接第 1419 页)

- 19 Sun J, Gou J, Qin L, et al. Establishment of fingerprint, analysis of chemical pattern recognition and multi-index content determination of *Cynanchum auriculatum*[J]. J China Pharm(中国药房), 2022, 33: 673-679.
- 20 Xiao HM, Yang X, Huang XW, et al. Quality evaluation of *Schisandra propinqua* var. *sinensis* based on HPLC fingerprint and multi-component content determination [J]. Northwest Pharm J(西北药学杂志), 2022, 37: 1-7.
- 21 Xia HM, Zhang HW, Bai YX, et al. Evaluation of the quality of different batches of *Terminalia chebula* Retz. based on HPLC fingerprint technology and grey relational analysis[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2020, 37 (12): 1448-1453.
- 22 Fan YY, Luo YQ, Li GW, et al. Quality evaluation of Shegan standard decoction from different producing areas based on grey correlation analysis and TOPSIS model[J]. J Chin Med Mater(中药材), 2022, 45: 659-663.

noids[D]. Northwest A&F University(西北农林科技大学), 2023-

- 20 Feng H, Wang FQ, Zhang B, et al. Analysis of aroma components of Baimudan tea from different tea plant varieties using HS-SPME-GC-MS[J]. Mod Food Sci Technol(现代食品科技), 2021, 37: 252-264.
- 21 Liu HC, Wen J, Yu YJ, et al. Evaluation of dynamic changes and formation regularity in volatile flavor compounds in *Citrus reticulata* 'Chachi' peel at different collection periods using gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 171: 114126.
- 22 Du LX, Jiang ZT, Li R. Research progress on natural spice, essential oil of *Alpinia officinarum* Hance[J]. China Condiment(中国调味品), 2012, 37: 22-25.
- 23 Yu JM, Zhang BH, Zhong Q, et al. Study on antioxidant activity of linalool type camphor tree leaf essential oil[J/OL]. Mol Plant Breed(分子植物育种): 1-15 [2024-05-14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/46.1068.S.20231016.1305.022.html>.
- 24 Huo ZY, Li JF, Zhu SJ. Research progress on the application of terpinol[J]. Guangdong Chem Ind(广东化工), 2022, 49: 106-108.
- 25 Soares ES, Tavares SMSD, Beethoven FR, et al. Potential anti-inflammatory, hypoglycemic, and hypolipidemic activities of alpha-pinene in diabetic rats[J]. Proc Biochem, 2023, 126: 80-86.

- 23 Fang H, Xiong SQ, Yan NN, et al. Simultaneous determination of six flavonoids in *Psidium guajava* Linn. by QAMS[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2019, 31: 1559-1566.
- 24 Wang Y, Chen Y, Huang Q, et al. Simultaneous determination of 12 flavonoids in crude and wine-processed Radix Scutellariae Based on quantitative analysis of multi-components by single marker (QAMS) [J]. World Chin Med(世界中医药), 2022, 17: 1233-1239.
- 25 Sun JH, Yuan XM, Guo HW, et al. Simultaneous determination of twelve active constituents in Gushudan decoction by quantitative analysis of multi-components with single-marker [J]. J Shenyang Pharm Univ(沈阳药科大学学报), 2020, 37: 890-897.
- 26 Zuo DJ, Li CY, Yang J, et al. Quality analysis of Nymphaeae Flos based on HPLC fingerprint and QAMS[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2023, 35: 1112-1123.