

固相微萃取 - 气质联用技术分析全蝎氧化酸败过程中挥发性成分的变化*

左凯¹, 何旭峰^{2,3}, 黄小兰^{2,3}, 阳文武^{2,3**}, 伍蓉^{2,3}, 曹伟国^{1,4**}

(1. 重庆医科大学 中医药学院, 重庆 400016; 2. 重庆市食品药品检验检测研究院, 重庆 404047;

3. 三峡库区道地药材开发利用重庆市重点实验室, 重庆 404120; 4. 重庆中医药学院中药学院, 重庆 402760)

摘要 目的: 分析全蝎氧化酸败过程中挥发性成分的变化, 鉴定引起全蝎哈喇味的主要成分。方法: 对全蝎样品进行 50 d 的加速氧化实验, 从 0 d 开始, 每隔 10 d 进行样品感官评价, 同时利用固相微萃取 - 气质联用技术检测其挥发性成分, 共得 6 组数据。将所得挥发性成分进行计算机检索, 结果与 NIST20 数据库匹配, 鉴定其化学结构, 同时以 2 - 辛醇为内标, 计算挥发性成分的相对含量, 结合主成分分析和聚类分析筛选出全蝎哈喇味的主要成分。结果: 从全蝎中共检出醛类、酸类、呋喃类等挥发性成分 51 个, 其中 43 个为 6 组数据所共有。不同氧化阶段全蝎挥发性成分含量存在明显差异, 醛类物质含量最高, 均值为 101.33 mg · kg⁻¹, 占比 54.45%, 其次是酸类物质, 均值为 52.01 mg · kg⁻¹, 占比 27.95%。随着氧化时间的延长, 全蝎出现哈喇味, 当氧化 50 d 后, 出现重度哈喇味; 同时各类别挥发性成分含量均呈上升趋势, 其中庚醛、壬醛、正辛醛、2 - 丁基 - 2 - 辛烯醛、4 - 氧代 - 2 - 壬烯醛、己酸、2 - 正戊基呋喃含量增幅明显, 增长倍数为 4 倍 ~ 44 倍。通过主成分分析, 提取出 3 个特征值 > 1 的主成分, 其中主成分 1 的特征值为 40.451, 特征值贡献率为 79.32%, 主要影响因子为醛类、酸类、呋喃类物质。聚类分析将 6 组样品分为 4 类, 与感官评价结果一致。结论: 庚醛、壬醛、正辛醛、2 - 丁基 - 2 - 辛烯醛、4 - 氧代 - 2 - 壬烯醛、己酸、2 - 正戊基呋喃 7 个挥发性成分是全蝎产生哈喇味的主要物质; 本试验为开发简捷、精准监测全蝎氧化酸败过程提供新技术新方法, 同时为全蝎质量标准的提升提供研究基础。

关键词: 全蝎; 氧化酸败; 挥发性成分; 哈喇味; 固相微萃取 - 气相色谱串联质谱; 加速氧化试验; 主成分分析; 聚类分析

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254 - 1793(2024)11 - 1958 - 09

doi: 10.16155/j.0254 - 1793.2024 - 0162

Changes of volatile components during oxidative rancidity of Scorpion analyzed by SPME - GC - MS*

ZUO Kai¹, HE Xu - feng^{2,3}, HUANG Xiao - lan^{2,3},
YANG Wen - wu^{2,3**}, WU Rong^{2,3}, CAO Wei - guo^{1,4**}

(1. College of Traditional Chinese Medicine, Chongqing University of Medical Sciences, Chongqing 400016, China; 2. Chongqing Institute for Food and Drug Control, Chongqing 404047, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Development and Utilization of Genuine Medicinal Materials in Three Gorges Reservoir Area, Chongqing 404120, China; 4. Chongqing University of Chinese Medicine, College of Chinese Materia Medica, Chongqing 402760, China)

Abstract Objective: To analyze the variation of volatile components during oxidative rancidity of Scorpion, and

* 国家药品监督管理局药品监管科学体系建设重点项目(RS2024Z006); 重庆市药品监督管理局、重庆市科技局联合项目(渝药监[2023]24号); 三峡库区道地药材开发利用重庆市重点实验室项目(Sys20210020)

** 通信作者 阳文武 Tel:(023)58152381; E-mail:oyww2008@163.com

曹伟国 Tel:13388963327; E-mail:cwgzd2001@sohu.com

第一作者 Tel:(023)60353689; E-mail:811507243@qq.com

identify the main components resulting in the rancid flavor of Scorpion. **Methods:** Scorpion samples were subjected to accelerated oxidation experiment for 50 d, starting from 0 d, and sensory evaluation of the sample was performed every 10 d. At the same time, the volatile components were detected by solid phase microextraction GC-MS (SPME-GC-MS). Six groups of data were obtained. The volatile components obtained were searched by computer, and the results were matched with the NIST 20 database to determine the chemical structure of that. Meanwhile, the relative content of volatile components was calculated by using 2-octanol as internal standard, and the main components of Scorpion's rancid flavor were screened out through principal component analysis and cluster analysis. **Results:** A total of 51 volatile components such as aldehydes, acids and furans were detected, of which 43 were common to six groups of data. There were significant differences in the content of volatile components of Scorpions in different oxidation time periods, with aldehydes being the highest, with an average content of $101.33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, accounting for 54.45%, followed by acids, with an average content of $52.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, accounting for 27.95%. With the prolongation of the oxidation time, the Scorpion appeared to have a rancid flavor, when oxidized for 50 d, a heavy rancid flavor appeared; at the same time, the content of volatile components of all categories showed an increasing trend, among which the content of heptanal, nonanal, *n*-octanal, 2-butyl-2-octenal, 4-oxo-2-nonenal, hexanoic acid and 2-*n*-pentylfuran increased significantly, with an increase of multiples of 4 times to 44 times. Through principal component analysis, three principal components were screened out with eigenvalues above 1 value, among which the eigenvalue of principal component 1 was 40.451, and the contribution rate of that reached a 79.32%, the main influencing factors included aldehydes, acids and furans. Six groups of samples were divided into four categories by cluster analysis, which was consistent with the results of sensory evaluation. **Conclusion:** Seven volatile components, heptanal, nonanal, *n*-octanal, 2-butyl-2-octenal, 4-oxo-2-nonenal, hexanoic acid, and 2-*n*-pentylfuran, are the main substances in the production of rancid flavor of Scorpion. This experiment provides a new technology and new method for the development of simple and precise monitoring of the oxidative rancidity process of Scorpion, and to provide a research basis for the improvement of Scorpion quality standard.

Keywords: Scorpion; oxidative rancidity; volatile components; rancid flavor; solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; accelerated oxidation test; principal component analysis; cluster analysis

全蝎为钳蝎科东亚钳蝎 *Buthus martensii* Karsch 的干燥体,性辛,味平。具有息风镇痉、通络止痛等功效,临床多用于肝风内动、小儿惊风、半身不遂、风湿顽痹等症^[1]。全蝎是我国传统名贵药材,也是中医平肝熄风要药,临床需求量较大^[2-4]。研究表明,全蝎的主要成分为蛋白质类、核酸类和油脂类等^[5-8]。目前中药材及饮片缺乏对有效期的管理,全蝎中的油脂在贮存和运输过程中易发生氧化酸败,长时间的氧化酸败不仅会使全蝎出现令人厌恶的哈喇味,造成品质劣变,疗效下降,而且会产生危害人体健康的物质,给患者造成较大的潜在伤害^[9]。

目前关于氧化酸败的研究主要集中在植物药^[10-11]和食品领域^[12-14],有关动物药全蝎氧化酸败方面的研究未见报道。市场调研发现部分全蝎有明

显的哈喇味,已存在酸败变质现象,但限于现有标准的不完备,检测结果符合 2020 年版《中华人民共和国药典》一部标准规定,即为“合格”药品,这些“合格”的全蝎在临床应用上存在较大的安全隐患。研究发现全蝎在贮存过程中酸值、过氧化值的变化与其发生酸败进程的相关性差,存在样品已经出现明显的哈喇味时,其酸值、过氧化值甚至比正常全蝎还低的现象。因此开发和感官匹配度更高且更灵敏、便捷的检测方法是目前全蝎质量控制和保质期预测中的难题,需要进一步研究探索。为此,本研究通过加速氧化实验,使正常全蝎产生哈喇味,采用固相微萃取-气质联用技术分析全蝎氧化酸败过程中挥发性成分的变化趋势,并结合多元统计分析方法,以期鉴定出引起全蝎哈喇味的主要物质,为客观、准确地

判定全蝎酸败变质的临界点和预测其保质期提供依据,为提高全蝎的质量标准提供新思路和新方法,为改进全蝎的生产工艺提供理论依据,对控制全蝎质量稳定性和保障用药安全也具有极大的意义。

1 仪器与试剂

7000C 型气相色谱 - 质谱联用仪(安捷伦公司);50 μm 膜厚的 Divinylbenzene/Carboxen/PDMS 顶空固相微萃取头(Supelco 公司);BSC - 150 型恒温恒湿箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂);AB204 - S/A 型万分之一电子分析天平、ME215S 型十万分之一电子分析天平(梅特勒公司)。

全蝎(批号 20230701,重庆融康堂药业有限公司),经重庆市食品药品检验检测研究院一分院张德伟副主任中药师鉴定为钳蝎科动物东亚钳蝎 *Buthus martensii* Karsch 的干燥体。

对照品:正己醛(批号 23050321,纯度 99.3%)、壬醛(批号 22080654,纯度 99.9%)、苯甲醛(批号 230060058,纯度 99.9%)、反式 - 2 - 壬烯醛(批号 23110372,纯度 96.6%)、2 - 正戊基呋喃(批号 22040677,纯度 99.2%),均购自坛墨质检标准物质中心;己酸(批号 F0059731,纯度 99.0%)、庚醛(批号 E0028812,纯度 96.7%),均购自北京曼哈格生物科技有限公司;3 - 壬烯 - 2 - 酮(批号 FS1648340,纯度 96.1%)、2,4 - 癸二烯醛(批号 S121951,纯度 97.7%)、反式 - 2 - 庚烯醛(批号 S145835,纯度 95.5%)、反式 - 2 - 辛烯醛(批号 ALT804654,纯度 94.6%),均购自天津阿尔塔科技有限公司;2,4 - 壬二烯醛(批号 J131y206051,纯度 80%),购自上海源叶生物科技有限公司;3 - 辛烯 - 2 - 酮(批号 A1815140,纯度 97%),购自阿拉丁公司。

氯化钠(批号 20230101,成都市科隆化学品有限公司)为分析纯,水为纯化水。

2 方法与结果

2.1 气相色谱条件

采用 DB - Heavy WAX (50 m \times 0.25 mm \times 0.20 μm) 色谱柱,升温程序(初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,维持 5 min,以 2.5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,维持 1 min,再以 2.5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,维持 1 min,再以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,维持 5 min),载气为高纯氦气(纯度 $\geq 99.999\%$),流速为 2.0 mL $\cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 质谱条件

离子源为 EI 源,电子能量为 70 eV,离子源温度

为 300 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,全扫描范围为 m/z 10 ~ 550。

2.3 萃取条件

将顶空进样瓶置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 保温套中,60 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 30 min,500 r $\cdot \text{min}^{-1}$ 时振摇,萃取头吸附 20 min,进样口温度为 230 $^{\circ}\text{C}$,解析 5 min。

2.4 样品的加速氧化实验

正常全蝎在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下进行加速氧化实验,加速氧化周期为 10 d,包括空白组,分别为 0、10、20、30、40、50 d,样品编号为 ck、y1、y2、y3、y4、y5。6 组样品分别进行人体感官评价检测,即由专业人员嗅闻样品的气味变化情况,并记录哈喇味是否出现及程度(无、轻度、中度、重度分别标记为 0、1、2、3),结果见表 1。

表 1 感官评价结果

Tab. 1 Sensory evaluation results

编号 (No.)	加速氧化时间 (accelerated oxidation time)/d	是否出现哈喇味 (whether or not there was rancid flavor)	哈喇味程度 (rancid flavor degree)
ck	0	否(no)	无(no)
y1	10	否(no)	无(no)
y2	20	是(yes)	轻度(mildly)
y3	30	是(yes)	轻度(mildly)
y4	40	是(yes)	中度(moderately)
y5	50	是(yes)	重度(severity)

2.5 溶液的制备

2.5.1 混合对照品溶液 分别精密称取对照品正己醛(54.09 mg)、壬醛(59.27 mg)、苯甲醛(52.79 mg)、反式 - 2 - 壬烯醛(52.27 mg)、2 - 正戊基呋喃(53.72 mg)、己酸(48.83 mg)、庚醛(51.35 mg)、3 - 壬烯 - 2 - 酮(53.12 mg)、2,4 - 癸二烯醛(48.59 mg)、反式 - 2 - 庚烯醛(49.36 mg)、反式 - 2 - 辛烯醛(54.02 mg)、2,4 - 壬二烯醛(64.11 mg)、3 - 辛烯 - 2 - 酮(54.77 mg)置 50 mL 量瓶中,加丙酮溶解并稀释至刻度,摇匀,得对照品储备液;精密吸取上述各对照品储备液各 1 mL,置同一 100 mL 量瓶中,加丙酮稀释至刻度,摇匀,即得质量浓度约为 10 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合对照品溶液。

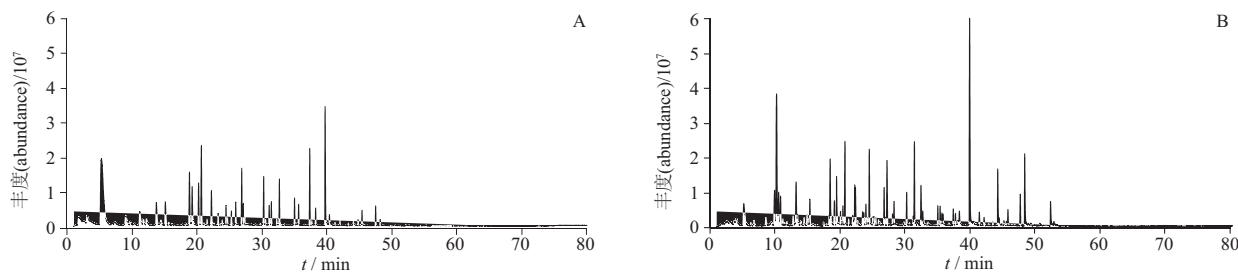
2.5.2 内标溶液 精密称取对照品 2 - 辛醇适量,加丙酮配制成 200 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的内标溶液。

2.5.3 供试品溶液 取本品粉末(过 2 号筛)约 1 g,精密称定,放入装有 2.5 g 氯化钠的 20 mL 量瓶中,精密加入内标溶液 30 μL ,再精密加入纯化水 5 mL,摇匀,密封,即得。

2.6 全蝎挥发性成分的分析与鉴定

将加速氧化实验后所得的各组样品,按“2.5.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项色谱条件、“2.2”项质谱条件和“2.3”项萃取条件进行测定,得到全蝎挥发性成分总离子流图,见图1。利用安捷伦

MassHunter Workstation Software Qualitative Analysis 对数据进行处理和分析,与 NIST 20 数据库匹配(匹配得分 >70 分),再结合相关文献进行图谱解析,完成挥发物的定性,其中 13 个成分与对照品对比确认。采用内标法分别计算各成分的相对含量,结果见表 2。



A. ck B. y5

图 1 全蝎挥发性成分总离子流图

Fig. 1 Total ion flow diagrams of volatile components of Scorpion

表 2 全蝎挥发性成分相对含量(n=2)

Tab. 2 Relative content of volatile components in Scorpion

序号 (No.)	保留时间 (retention time)/min	成分 (component)	CAS	含量(content)/(mg · kg ⁻¹)					
				ck	y1	y2	y3	y4	y5
1	3.134	戊醛(pentanal)	110-62-3	1.312 4	1.403 6	1.732 2	1.745 8	2.167 4	2.361 0
2	5.347	己醛(hexanal)	66-25-1	19.221 0	21.997 8	27.696 6	26.523 1	30.741 9	37.484 3
3	9.095	庚醛(heptaldehyde)	111-71-7	1.165 9	1.739 5	4.673 1	4.596 9	6.945 0	13.068 1
4	11.253	2-正戊基呋喃(2-pentylfuran)	3777-69-3	1.061 2	1.930 7	7.232 4	8.068 5	16.530 3	34.527 7
5	12.270	戊醇(pentanol)	71-41-0	0.357 7	0.552 9	2.607 6	2.806 3	4.854 8	6.631 7
6	13.812	辛醛(octanal)	124-13-0	2.062 4	2.524 7	7.018 3	6.610 5	10.430 8	12.760 5
7	15.184	反式-2-庚烯醛(E-2-heptenal)	18829-55-5	2.013 3	2.462 5	1.493 3	1.304 4	0.898 1	1.471 8
8	15.710	2-乙基-2-己烯醛(2-ethyl-2-hexenal)	645-62-5	0.245 0	0.305 4	1.439 8	1.597 8	4.689 9	7.644 7
9	17.299	己醇(hexyl alcohol)	111-27-3	0.060 2	0.072 7	0.315 3	0.276 3	0.644 8	0.828 5
10	18.641	2-壬酮(2-nonanone)	821-55-6	/	/	0.135 0	0.077 3	/	/
11	18.914	壬醛(nonanal)	124-19-6	4.235 0	4.319 6	10.572 3	9.890 2	11.908 3	15.325 5
12	19.325	3-辛烯-2-酮(3-octen-2-one)	1669-44-9	2.537 2	2.727 5	4.332 0	4.031 1	4.257 7	5.835 7
13	20.312	反式-2-辛烯醛(E-2-octenal)	2548-87-0	3.018 5	3.176 6	2.106 7	1.808 5	1.292 9	1.488 0
14	21.008	2-庚基呋喃(2-heptylfuran)	3777-71-7	/	/	0.160 7	0.279 3	/	/
15	22.312	1-辛烯-3-醇(1-octen-3-ol)	3391-86-4	0.543 7	0.683 9	0.966 5	0.869 0	1.734 6	3.211 0
16	22.324	1-庚醇(1-heptanol)	111-70-6	0.140 5	0.170 4	0.704 7	0.701 5	1.602 3	2.628 3
17	22.696	2-丙基-2-庚烯醛(2-propyl-2-heptenal)	34880-43-8	/	/	0.846 1	1.073 3	4.076 0	5.085 0
18	23.705	2-癸酮(2-decanone)	693-54-9	0.022 2	0.045 9	0.076 0	0.085 5	0.171 9	0.354 6
19	23.978	癸醛(decanal)	112-31-2	0.102 4	0.270 0	1.009 9	0.944 3	0.501 0	0.970 4
20	24.427	3-壬烯-2-酮(3-nonen-2-one)	14309-57-0	/	/	0.059 5	0.053 9	0.079 8	0.139 6
21	24.555	苯甲醛(benzaldehyde)	100-52-7	1.492 2	1.177 5	2.011 3	1.994 9	2.712 1	6.010 8
22	25.375	反式-2-壬烯醛(E-2-nonenal)	18829-56-6	0.952 9	1.013 4	1.907 0	1.727 5	2.398 7	3.994 5
23	25.901	2-辛基呋喃(2-octyltetrahydrofuran)	4179-38-8	/	/	0.405 9	0.398 3	0.415 5	0.548 9
24	26.982	3,5-辛二烯-2-酮(3,5-octadien-2-one)	30086-02-3	1.088 0	1.158 8	1.032 1	0.921 5	1.570 8	2.353 2
25	27.230	甲酸辛酯(octyl formate)	112-32-3	0.120 5	0.182 1	0.858 7	0.837 2	1.620 3	2.796 4
26	27.478	2-丁基-2-庚烯醛(2-butyl-2-heptenal)	73757-26-3	0.033 5	0.053 3	0.394 7	0.505 7	1.607 7	2.371 9

表1(续)

序号 (No.)	保留时间 (retention time)/min	成分 (component)	CAS	含量(content)/(mg · kg ⁻¹)					
				ck	y1	y2	y3	y4	y5
27	28.439	2-戊基-2-环戊烯-1-酮(2-pentyl-2-cyclopenten-1-one)	25564-22-1	0.057 2	0.077 1	0.444 1	0.402 5	0.661 4	1.717 9
28	30.358	反式-2-癸烯醛(<i>E</i> -2-decenal)	3913-81-3	2.358 8	2.910 0	5.305 9	5.010 9	5.151 3	6.021 0
29	30.653	6-十一烷(6-hydroxyundecane)	23708-56-7	0.215 5	0.267 2	0.316 5	0.497 7	0.374 3	/
30	31.614	2-丁基-2-辛烯醛(2-butyl-2-octenal)	13019-16-4	1.125 3	1.401 3	9.539 3	10.514 5	29.512 2	49.010 6
31	32.362	γ-己内酯(γ-caprolactone)	695-06-7	0.019 6	0.038 6	0.373 8	0.387 0	0.573 0	1.204 8
32	32.366	异戊酸(isovaleric acid)	503-74-2	0.066 4	0.093 7	0.192 0	0.146 8	/	/
33	32.769	2,4-壬二烯醛(2,4-nonadienal)	6750-03-4	2.513 6	2.780 5	2.446 4	2.113 3	2.191 9	1.706 0
34	35.101	2-十一烯醛(2-undecenal)	53448-07-0	1.490 1	1.549 0	3.284 1	2.822 7	2.699 0	3.024 7
35	35.289	戊酸(valeric acid)	109-52-4	0.051 1	0.091 6	1.284 3	1.174 8	1.490 8	3.876 6
36	35.721	反式-2,4-癸二醛(<i>E</i> -2,4-decanedialdehyde)	25152-83-4	0.583 8	0.414 6	0.246 9	0.183 7	0.165 1	0.286 3
37	36.669	丙位庚内酯(γ-heptalactone)	105-21-5	/	/	0.224 1	0.228 1	0.518 2	0.902 4
38	37.439	2,4-癸二烯醛(2,4-decadienal)	2363-88-4	4.675 4	4.556 6	3.307 6	2.260 3	0.861 3	1.091 2
39	37.755	1-氧杂螺[4.5]癸-2-酮(1-oxaspiro[4.5]decan-2-one)	699-61-6	0.200 3	0.244 5	1.729 1	1.868 2	3.179 6	5.116 4
40	39.836	己酸(hexanoic acid)	142-62-1	5.024 4	8.059 0	28.347 8	27.990 6	55.028 1	94.022 6
41	40.468	苯甲醇(benzyl alcohol)	100-51-6	0.096 1	0.092 2	0.292 7	0.067 9	/	/
42	41.327	丙位辛内酯(γ-octalactone)	104-50-7	0.167 6	0.176 8	1.286 2	1.304 8	2.379 7	4.019 4
43	42.079	对二氧基苯(1,4-diethoxybenzene)	28593-13-7	0.215 7	0.259 3	1.377 2	1.372 8	1.932 5	2.874 8
44	44.135	庚酸(heptanoic acid)	111-14-8	0.209 5	0.213 1	4.242 7	4.022 1	8.172 9	14.351 3
45	45.109	2-甲基-3-戊烯酸(2-methyl-3-pentenoic acid)	253-610-6	0.057 2	0.077 1	0.444 1	0.402 5	0.661 4	1.717 9
46	45.463	4,5-环氧- <i>E</i> -2-癸烯醛(4,5-epoxy- <i>E</i> -2-decenal)	134454-31-2	0.655 4	0.836 6	1.145 8	0.942 9	0.577 5	0.858 3
47	45.681	丙位壬内酯(γ-nonanolactone)	104-61-0	0.072 6	0.085 7	1.132 2	1.207 8	2.175 2	4.011 5
48	47.583	4-氧代-2-壬烯醛(4-oxo-2-nonenal)	103560-62-9	0.801 8	1.101 7	6.644 4	6.091 4	9.389 1	13.910 6
49	48.250	辛酸(octanoic acid)	124-07-2	0.392 3	0.411 6	4.920 3	4.702 7	9.488 2	15.399 3
50	52.181	壬酸(nonanoic acid)	112-05-0	0.075 6	0.097 7	2.254 5	2.174 0	4.442 4	7.334 2
51	52.677	2-辛烯酸(2-octenoic acid)	1871-67-6	/	/	0.440 5	0.366 8	0.392 4	1.011 9

注(note):“/”表示未检出(means not detected)

由表2可知,在全蝎加速氧化试验过程中,共分离鉴定出51个挥发性成分,其中醛类21个,酸类7个,酮类7个,醇类6个,酯类5个,呋喃类4个,其他类1个。在不同的氧化阶段,挥发性成分数量有所变化,ck、y1阶段检测到44个成分,y2、y3阶段检测到51个,y4、y5阶段分别为47个和46个。各组挥发性成分总含量存在显著差异,整体呈上升趋势,y5组(403.362 mg · kg⁻¹)是ck组(62.911 mg · kg⁻¹)的6.4倍。

醛类为整个氧化阶段数量和含量最高的挥发性成分,平均含量为101.333 mg · kg⁻¹,占总挥发性成分的54.45%。随着氧化时间的延长,总含量呈现上升趋势,由50.059 mg · kg⁻¹增至185.945 mg ·

kg⁻¹,而占比却由79.57%降至46.10%,表现为下降趋势,这是因为醛类成分的增幅较其他类别成分的增幅小造成的。醛类成分中含量较高且变化明显的有正己醛、2-丁基-2-辛烯醛、壬醛、庚醛、4-氧代-2-壬烯醛、正辛醛、2-乙基-2-己烯醛、2-丙基-2-庚烯醛,相对含量分别为19.221 ~ 37.484、1.125 ~ 49.011、4.235 ~ 15.325、1.166 ~ 13.068、0.802 ~ 13.911、2.062 ~ 12.761、0.245 ~ 7.645和0.000 ~ 5.085 mg · kg⁻¹,其中正己醛本底值较高;2-丁基-2-辛烯醛增幅最明显,在ck组仅为1.125 mg · kg⁻¹,当感官评价结果为轻度哈喇味时为9.539 mg · kg⁻¹,增长了8.5倍,当出现重度哈喇味时为49.011 mg · kg⁻¹,增长了43.6倍,这表明

此成分可能是全蝎产生哈喇味的主要成分之一。

酸类是挥发性成分中含量第二的物质,平均含量为 $52.009 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占总挥发性成分的 27.95%。在 ck 组酸类成分含量为 $5.819 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 随着氧化时间的延长,在 y5 组含量增至 $135.996 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 提高了 23.4 倍,占比由 9.25% 升至 33.72%, 是受氧化影响最明显的成分类别。其中己酸、辛酸、庚酸和壬酸是变化较大的酸类成分,分别为 $5.024 \sim 94.023$ 、 $0.392 \sim 15.399$ 、 $0.210 \sim 14.351$ 和 $0.076 \sim 7.334 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 从含量变化可以看出,己酸虽然含量最高,但因本底值较大,增幅为 18.7 倍,而辛酸、庚酸和壬酸增幅达 39.3 倍、68.3 倍和 96.5 倍,是受氧化实验影响更大的酸类物质。

呋喃类物质在 ck 组的含量为 $2.152 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 排名第四,而在 y5 组的含量高达 $37.433 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 增长了 17.4 倍,占比也由 3.42% 升至 9.28%, 成为挥发性成分中含量第三的成分类别。其中 2-正戊基呋喃的含量由 $1.061 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 升至 $34.528 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 增幅约 32.5 倍,是受氧化影响最大的呋喃类成分。

酮类物质的含量为 $2.874 \sim 14.882 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 增长了 5.2 倍,但占比却由 4.57% 降至 3.69%, 其中 1-氧杂螺[4.5]癸-2-酮的含量由 $0.200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 增至 $5.116 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 增加了 25.6 倍。酯类成分在 ck 组的含量仅为 $0.380 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最后逐渐增加至 $12.935 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 影响最大的为丙位辛内酯和丙位壬内酯。醇类成分在 ck 组的占比为 2.25%, 随后略有上升,在 y5 组的占比为 3.30%, 其中含量最高和增长最多的物质均为戊醇。各类化合物占比分

析结果见图 2。

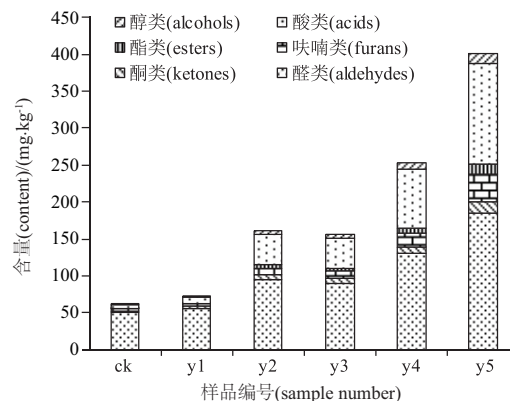


图 2 不同加速氧化时间全蝎中挥发性成分的相对含量

Fig. 2 Relative contents of volatile components in Scorpions at different time of accelerated oxidation

3 挥发性成分相对含量的多元统计分析

3.1 不同加速氧化时间全蝎中挥发性成分的主成分分析

利用 SPSS. 20 对全蝎中 51 个挥发性成分进行主成分分析,以特征值 > 1 为标准得到主成分特征值及贡献率,得出影响全蝎氧化酸败的主要挥发性成分,结果如表 3 所述,提取出 3 个特征值 > 1 的主成分,其中主成分 1 的特征值为 40.451,贡献率为 79.316%, 主要影响因子为:己酸、庚酸、辛酸、庚醛、正辛醛、壬醛、2-丁基-2-辛烯醛、4-氧代-2-壬烯醛、甲酸辛酯、丙位壬内酯、丙位辛内酯、2-正戊基呋喃、戊醇,可能跟这些物质含量高、变化大有关;主成分 2 的主要影响因子为 4,5-环氧-E-2-癸烯醛、2-壬酮、2-庚基呋喃。

表 3 主成分的特征值及方差贡献率

Tab. 3 Eigenvalues and variance contribution rate of principal components

主成分 (principal component)	特征值 (eigenvalue)	方差贡献率 (variance contribution)/%	累积方差贡献率 (cumulative variance contribution)/%
1	40.451	79.32	79.32
2	6.753	13.24	92.56
3	2.735	5.36	97.92

3.2 不同加速氧化时间全蝎中挥发性成分的聚类分析

为了更好地量化全蝎酸败的程度及等级分类,利用 Origin 21 软件对不同处理方式下 51 个挥发性

成分进行聚类分析,不同颜色代表含量不同,其中蓝色最高,红色最低。结果如图 3 所示,通过横坐标可以明显地看到 6 组样品被分为 4 组,其中 ck 和 y1 为第 1 组,y2 和 y3 聚为第 2 组,y4、y5 分别为 1 组,其

结果和前文中感官评价结果一致,ck 和 y1 表现为无哈喇味,y2 和 y3 轻度哈喇味,y4 中度哈喇味,y5 重度哈喇味,通过不同组别颜色也可以明显看到,影响

聚类的主要因子为庚醛、壬醛、正辛醛、2 - 丁基 - 2 - 辛烯醛、4 - 氧代 - 2 - 壬烯醛、己酸、2 - 正戊基呋喃等酸、醛的含量,与主成分分析结果一致。

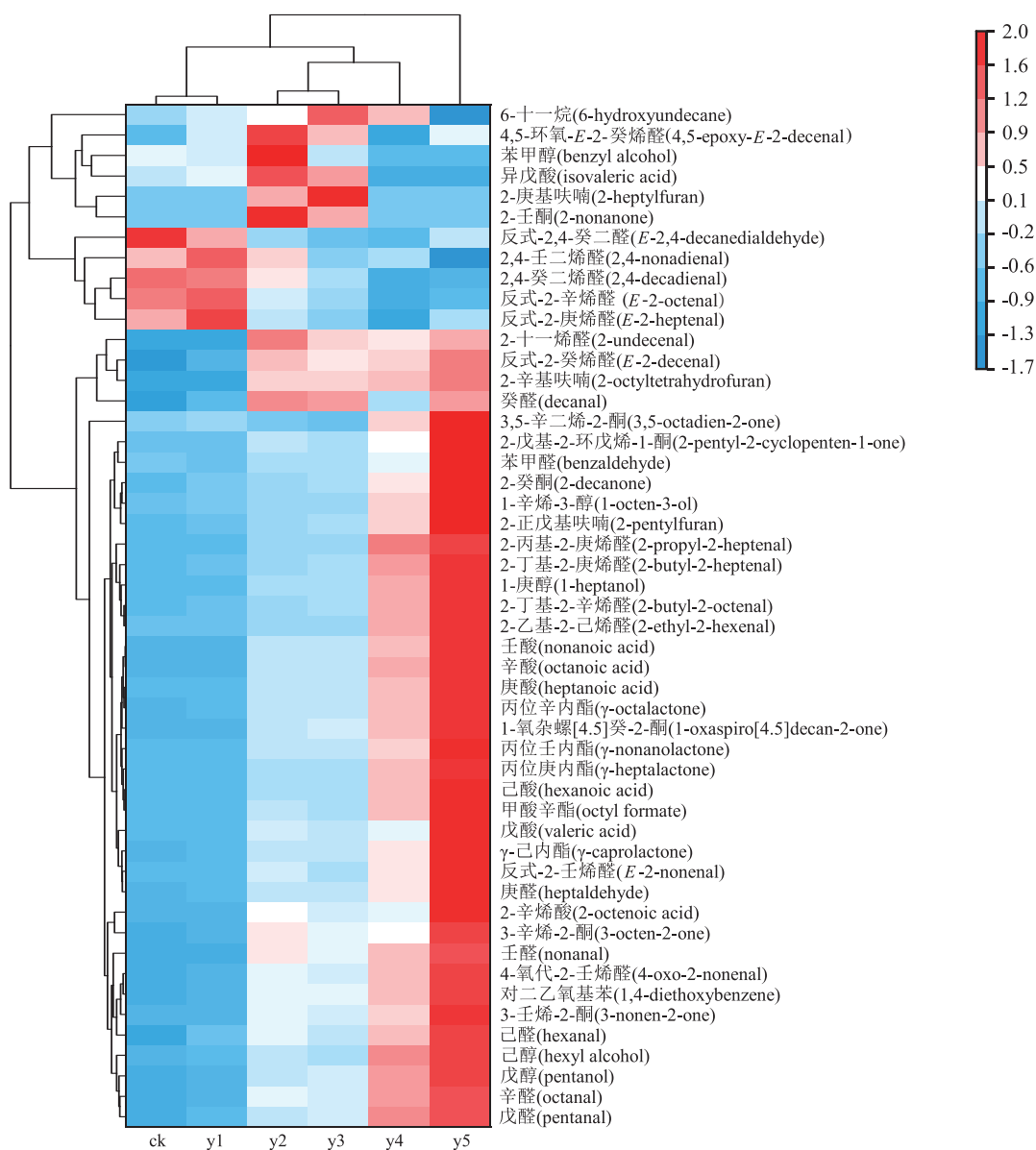


图3 不同加速氧化时间全蝎中挥发性成分的聚类分析

Fig. 3 Cluster analysis of volatile components in Scorpions with different accelerated oxidation time

4 讨论与结论

全蝎富含油脂,暴露在空气中易发生氧化现象,其机理可能是油脂在分子态氧的作用下发生化学反应,从而产生氢过氧化物。氢过氧化物作为脂类自动氧化的主要初期产物并不稳定,经过许多复杂的分裂和相互作用后产生大量的小分子物质,如醛、酸、酮、酯等,醛类和酸类等化合物被广泛认为与脂

肪氧化酸败气味的产生密切相关^[9]。本研究通过分析全蝎氧化酸败过程中挥发性成分的变化,初步筛选出己酸、庚酸、辛酸、壬酸、正己醛、正辛醛、庚醛、壬醛、2 - 丁基 - 2 - 辛烯醛、4 - 氧代 - 2 - 壬烯醛、甲酸辛酯、丙位壬内酯、丙位辛内酯、2 - 正戊基呋喃、戊醇、3 - 辛烯 - 2 - 酮、1 - 氧杂螺[4.5]癸 - 2 - 酮等 17 个与其氧化酸败进程呈正相关性良好的化

合物,但这 17 个挥发性成分是否都与全蝎气味变化呈正相关性尚需要进一步分析。在关于香气研究的报道中,一些醛类化合物在低浓度时呈现出香味,如庚醛豆奶香味、正己醛清香味、正辛醛和壬醛水果香气;但同一风味物质在不同浓度时风味也存在差异,当超过一定的阈值时,可能对人体产生不良反应,高浓度的正己醛刺鼻青草味、壬醛烟熏味、庚醛油脂和鱼腥味^[15]。低浓度的醛类物质赋予了正常全蝎一定的香气或微腥味,但当其浓度增长到一定程度后,会使全蝎产生不良气味。正己醛虽然含量较高,但其本底值也大,在全蝎产生哈喇味的过程中变化速率较小,不适合作为客观评价全蝎氧化酸败产生哈喇味的指标。庚醛、壬醛、正辛醛、2-丁基-2-辛烯醛、4-氧代-2-壬烯醛不仅气味阈值较低,且含量较高,变化速率较大,适合作为客观评价全蝎氧化酸败产生哈喇味的指标。另外酸类化合物如己酸、庚酸、辛酸、壬酸等由于气味阈值较高,只有在高浓度时才具有刺激性的脂肪气息,因此推测含量较高的己酸与全蝎氧化酸败产生哈喇味息息相关;酯类化合物通常具有芳香、香味或水果味,醇类化合物大多具有植物香味且气味柔和,酮类化合物多具有果香和药香,因此甲酸辛酯、丙位壬内酯、丙位辛内酯、戊醇、3-辛烯-2-酮、1-氧杂螺[4.5]癸-2-酮不适合作为客观评价全蝎氧化酸败产生哈喇味的指标;2-正戊基呋喃具有金属味和青豆味,考虑到其在全蝎氧化过程中增长了 33 倍,且气味阈值较低,故认为可能是产生全蝎哈喇味的主要因子之一^[16]。结合文献^[15-16]报道和各类挥发性成分的气味特征、气味阈值、含量大小及变化分析,认为庚醛、壬醛、正辛醛、2-丁基-2-辛烯醛、4-氧代-2-壬烯醛、己酸、2-正戊基呋喃等 7 个挥发性成分是全蝎哈喇味的主要贡献物质,可作为监控全蝎贮存过程中质量劣变的关键指标。

本研究同时开展了 40 °C 条件下的加速氧化试验,并进行人体感官评价检测和挥发性物质分析,结果见图 4 和表 4。由图 4 可知,庚醛、壬醛、正辛醛、2-丁基-2-辛烯醛、4-氧代-2-壬烯醛、己酸、2-正戊基呋喃 7 个物质与全蝎氧化进程呈良好正相关,这进一步说明,这 7 个物质与全蝎哈喇味的产生密切相关。

同时,本研究采用正己醛、壬醛、苯甲醛、反式-2-壬烯醛、己酸、庚醛、3-壬烯-2-酮、

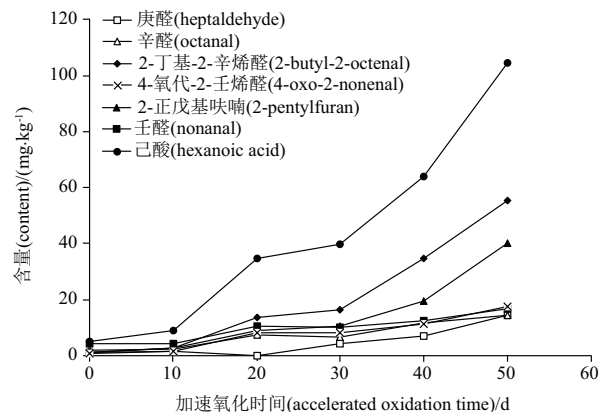


图 4 40 °C 条件下全蝎氧化酸败过程中 7 个挥发性物质的相对含量
Fig. 4 Relative contents of seven volatile substances during oxidative rancidity of whole Scorpions at 40 °C

表 4 40 °C 条件下全蝎感官评价结果
Tab. 4 Sensory evaluation results at 40 °C

加速氧化时间 (accelerated oxidation time)/d	是否出现哈喇味 (whether or not there was rancid flavor)	哈喇味程度 (rancid flavor degree)
0	否 (no)	无 (no)
10	否 (no)	无 (no)
20	是 (yes)	轻度 (mildly)
30	是 (yes)	轻度 (mildly)
40	是 (yes)	中度 (moderately)
50	是 (yes)	重度 (severity)

2-正戊基呋喃、2,4-癸二烯醛、反式-2-庚烯醛、反式-2-辛烯醛、2,4-壬二烯醛、3-辛烯-2-酮的对照品,对其定性结果进行了验证,结果其保留时间和质谱图均一致。

研究表明,温度是影响氧化反应的关键因子之一^[17-18],低温可有效抑制全蝎氧化酸败的进程,为了更好地保存全蝎的品质,建议将 2020 年版《中华人民共和国药典》一部全蝎标准【贮藏】项下的“置干燥处,防蛀”,改为“置阴凉干燥处,密封保存,防蛀”。

参考文献

- [1] 中华人民共和国药典 2020 年版. 一部[S]. 2020: 149
ChP 2020. Vol I [S]. 2020: 149
- [2] 吴福林,董庆海,王涵,等. 中药全蝎研究进展[J]. 辽宁中医药大学学报, 2018, 20(12): 108
WU FL, DONG QH, WANG H, et al. Research progress of Chinese Scorpio [J]. J Liaoning Univ Tradit Chin Med, 2018, 20 (12): 108

- [3] 张珂洋, 张永清, 杨春森, 等. 全蝎的炮制历史沿革、化学成分及药理作用研究进展[J]. 中国中药杂志, 2024, 49(4): 868
ZHANG KY, ZHANG YQ, YANG CM, *et al.* Research progress on processing history evolution, chemical and pharmacological action of Scorpio[J]. *China J Chin Mater Med*, 2024, 49(4): 868
- [4] 杨志欣, 汲丽丽, 刘慧, 等. 全蝎化学成分和药理作用的研究进展[J]. 中南药学, 2020, 18(9): 1523
YANG ZX, JI LL, LIU H, *et al.* Research progress the study of chemical constituents and pharmacological effects of Scorpio[J]. *Cent South Pharm*, 2020, 18(9): 1523
- [5] 王晶娟, 张贵君, 吴明侠. 全蝎蛋白药效组分对 HepG2 细胞的体外抑制作用[J]. 药物分析杂志, 2011, 31(1): 71
WANG JJ, ZHANG GJ, WU MX. Inhibitory effect of expression of the protein active composition of Scorpio on human hepatocarcinoma a cell line HepG 2 *in vitro* [J]. *Chin J Pharm Anal*, 2011, 31(1): 71
- [6] 王洪平. 全蝎中脂溶性化学成分的研究[D]. 济南: 山东中医药大学, 2010
WANG HP. Studies on the Fat - Soluble Chemical Constituents of Scorpio[D]. Jinan: Shandong University of Traditional Chinese Medicine, 2010
- [7] 王晶娟, 张贵君, 李奇豫. 全蝎蛋白药效组分的生物鉴定法研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(8): 94
WANG JJ, ZHANG GJ, LI QY. Study the bioassay method of informational active components alignment of Scorpio [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2010, 16(8): 94
- [8] 田晓然, 付廷明, 郭立玮. HPLC 同时测定全蝎不同工艺提取物中 5 种核苷类化合物含量 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(8): 13
TIAN XR, FU TM, GUO LW. HPLC simultaneous determination of five nucleoside compounds in extracts of *Buthus martensii* by different extraction technologies [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2013, 19(8): 13
- [9] 徐立荣. 食用油贮藏过程自动氧化变化规律研究[D]. 西安: 西北农林科技大学, 2017
XU LR. Study on the Changing Law of Auto - Oxidation During Storage of Edible Oils[D]. Xi'an: Northwest Sci - Tech University of Agriculture and Forestry, 2017
- [10] 刘震营, 徐靛, 吴翠, 等. 基于 HS - SPME/GC - MS 和电子感官技术考察柏子仁变质前后的品质变化[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(21): 129
LIU ZY, XU L, WU C, *et al.* Analysis of quality changes of Platycladi Semen before and after deterioration based on HS - SPME/GC - MS and electronic sensory technology [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2022, 28(21): 129
- [11] 拱健婷, 赵丽莹, 徐东, 等. 苦杏仁走油过程中外观性状、活性成分和酸败度的变化规律及其相关性分析[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(13): 3155
GONG JT, ZHAO LY, XU D, *et al.* Change pattern and correlation analysis of macroscopic characteristics, active components and rancidness degrees of Armeniacae Semen Amarum in deterioration process [J]. *China J Chin Mater Med*, 2020, 45(13): 3155
- [12] 杨媛媛, 王锐, 张有林. 贮藏条件对冷榨精炼核桃油脂氧化酸败的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(1): 159
YANG YY, WANG R, ZHANG YL. Effect of storage conditions on the oxidative rancidity of cold - pressed refined walnut oils and fats[J]. *Food Ferment Ind*, 2019, 45(1): 159
- [13] 刘志明, 类彦波, 孙清瑞, 等. 大豆调和油氧化酸败后的组分变化[J]. 农产品加工, 2019(11): 49
LIU ZM, LEI YB, SUN QR, *et al.* Components change of blended soybean oil after oxidative rancidity [J]. *Farm Prod Process*, 2019(11): 49
- [14] 李莹莹, 宋永青, 李贺楠, 等. 固相微萃取 - 气质联用技术分析湖南腊肉中哈喇味的主要成分[J]. 肉类研究, 2014, 28(7): 11
LI YY, SONG YQ, LI HN, *et al.* Analysis of main rancid compounds from cured meat products by solid phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Meat Res*, 2014, 28(7): 11
- [15] 付梦. 不同品牌香瓜子关键呈香化合物及哈败过程中挥发性成分分析[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2018
FU M. Analysis of Key Volatile Compounds in Different Brands of Aromatic Sunflower Seeds and Rancid Volatile Compounds in Roasted Sunflower Seeds[D]. Hefei: Anhui Agriculture University, 2018
- [16] 周宸丞. 婴幼儿辅食营养补充品中油脂酸败味标志性成分的鉴定及控制研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2017
ZHOU CC. Identification and Control of Oil Rancid Flavor Signature Ingredients in Baby Accessories [D]. Nanchang: Nanchang University, 2017
- [17] 程云霞. 苦杏仁贮藏过程中走油机制研究及判别模型的建立 [D]. 济南: 山东中医药大学, 2018
CHENG YX. Study on Deterioration Mechanism and Discriminant Model of Armeniacae Semen Amarum with Rancidity during Storage [D]. Jinan: Shandong University of Chinese Medicine, 2018
- [18] 张权. 不同贮藏温度对漾濞鲜核桃仁品质及末期风味劣变影响的研究[D]. 昆明: 云南农业大学, 2023
ZHANG Q. Study on the Effects of Different Storage Temperatures on the Quality and Flavor Deterioration of Yangbi Fresh Walnut Kernels [D]. Kunming: Yunnan Agriculture University, 2023

(本文于 2024 年 3 月 12 日收到)