

· 基础研究 ·

基于电子鼻和顶空气质联用技术的不同产地
北柴胡气味差异分析[△]

轩菲洋, 姜丹, 申小营, 周娜, 任广喜*, 刘春生*

北京中医药大学 中药学院, 北京 102488

[摘要] 目的: 研究不同产地柴胡气味差异及其气味形成的物质基础。方法: 利用电子鼻和顶空气相色谱-质谱法(HS-GC-MS)检测来自山西、内蒙古及黑龙江3个地区18批柴胡样品的气味及具体挥发性成分,通过偏最小二乘法-判别分析(PLS-DA)分析不同产地柴胡样品-传感器响应值-挥发性成分之间的关系。结果: 雷达图显示不同产地柴胡响应值存在差异,电子鼻的检测结果经主成分分析(PCA)后进行线性判别分析(LDA)能较好区分来自山西、内蒙古和黑龙江的柴胡样品。采用HS-GC-MS共检测出76个挥发性成分,主要包括醛类、芳香类、酮类、醇类等物质。通过SIMCA 14.0筛选变量投影重要性分析值(VIP)>1的挥发性成分,得出11种主要差异性物质,包括2-正戊基呋喃、 α -蒎烯、 β -蒎烯、庚醛、三乙胺、十一烷、对异丙基甲苯、2-正丁基呋喃、1-戊醇、己醛、2-辛酮。结论: 利用挥发性物质的相对质量分数和电子鼻感应值做PLS分析,发现造成山西省与其他地区柴胡电子鼻检测气味差异的物质基础主要是己醛、1-戊醇、2-辛酮、2-正丁基呋喃。

[关键词] 柴胡; 电子鼻; 顶空气质联用技术; 气味特征; 产地

[中图分类号] R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2022)11-2141-09

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20220331005

Odor Comparison of *Bupleurum chinense* from Different Producing Areas Based on
Electronic Nose and HS-GC-MS

XUAN Fei-yang, JIANG Dan, SHEN Xiao-ying, ZHOU Na, REN Guang-xi*, LIU Chun-sheng*

School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China

[Abstract] **Objective:** To compare the odors of *Bupleurum chinensis* samples from different producing areas and the material basis of odor formation. **Methods:** The odor and volatile components of 18 batches of *B. chinensis* samples from Shanxi, Inner Mongolia, and Heilongjiang were detected by electronic nose and head space-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS). Partial least squares (PLS) regression biplot was employed to analyze the relationship between sensor response values and volatile components of *B. chinensis* samples from different areas. **Results:** The radar map showed that the response values varied among the *B. chinensis* samples from different areas. The linear discriminant analysis (LDA) of the detection results of the electronic nose could better distinguish the samples from Shanxi, Inner Mongolia, and Heilongjiang than principal component analysis (PCA). A total of 76 volatile components were detected by HS-GC-MS, mainly including aldehydes, aromatics, ketones, and alcohols. Through SIMCA 14.0 screening of volatile components with variable importance for the projection (VIP) greater than 1, 11 major differential components were obtained, including 2-*n*-pentylfuran, α -pinene, β -pinene, heptanal, triethylamine, undecane, *p*-isopropyltoluene, 2-*n*-butylfuran, 1-pentanol, hexanal, and 2-octanone. **Conclusion:** The PLS analysis based on the relative content of volatile components and the sensing value of the electronic nose demonstrated that 2-*n*-butylfuran, 1-pentanol, hexanal, and 2-octanone were the main components causing the differences in the odor of *B. chinensis* between Shanxi and other areas.

[Keywords] *Bupleurum chinense* DC.; electronic nose; head space-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS); odor characteristics; producing areas

[△] [基金项目] 国家重点研发计划项目(2019YFC1710800)

* [通信作者] 刘春生, 教授, 研究方向: 药用植物与分子生药学; Tel: 010-84738624, E-mail: max_liucs@263.net
任广喜, 讲师, 研究方向: 药用植物与分子生药学; Tel: 010-84738624, E-mail: renguangxiabc@163.com

柴胡为伞形科植物柴胡 *Bupleurum chinense* DC. 或狭叶柴胡 *B. scorzonerifolium* Willd. 的干燥根。按性状不同, 分别习称北柴胡和南柴胡。柴胡气辛, 具有疏散退热、疏肝解郁、升阳举气等功效^[1]。柴胡作为传统解表药物, 其挥发油类化合物是其发挥解热、抗炎作用的主要成分^[2]。前人对柴胡挥发油的提取方法及不同种柴胡的挥发油差异情况进行了分析^[3-4], 但是对于不同产地北柴胡气味差异和挥发性成分综合分析, 目前尚未见报道。

电子鼻是模拟人类嗅觉系统而研制的一种气味检测仪器, 利用各个传感器对复杂气体响应不同的特点, 快速对多种气味进行识别, 客观分析与评定药材气味特征, 以气味特征为指标快速鉴别和评价药材, 因此在中药材质量评价领域得到了大量应用^[5-8]。顶空气相色谱-质谱法 (HS-GC-MS) 可对多组分混合物进行快速定性及单组分相对定量的分析, GC-MS 目前多应用于药材质量等级评价, 通过建立质量评价模型分析微量挥发性组分, 从而实现对不同品质药材挥发性物质基础的分析^[9]。电子鼻和 HS-GC-MS 分析, 将中药材的外在气味性状和挥发性物质的组成分析相结合, 能快速鉴定不同气味差异的药材, 并解析相应气味产生的物质基础^[10]。本研究采用电子鼻和 GC-MS 联用的方式对来自 3 个地区 9 个市共 18 批北柴胡药材综合分析, 从而对北柴胡产生的气味进行量化分析, 并对气味产生的具体化学成分做进一步解析, 以期柴胡气味产生的物质基础研究提供参考。

1 材料

1.1 药材

柴胡药材分别采自山西省、黑龙江省和内蒙古自治区 3 个地区 9 个市, 共 18 份样品, 经北京中医药大学刘春生教授鉴定为伞形科植物柴胡 *Bupleurum chinense* DC. 的干燥根, 样品信息见表 1。

1.2 仪器

α -Fox3000 型气味指纹分析仪 (法国 Alpha M. O. S 公司), 由自动顶空进样仪 HS100 和主机两部分组成, 主机中安装有 12 根 MOS 传感器。12 根传感器敏感成分见表 2。

7697A HS-7890B GC-5977A MS 型顶空进样-气相色谱-质谱仪 (美国 Agilent 公司); BSA124S 型电

表 1 柴胡样品采样信息

编号	产地
JB1	山西省大同市浑源县
JB2	山西省大同市浑源县
JB3	山西省大同市广灵县
JB4	山西省朔州市平鲁区
JB5	山西省朔州市山阴县
JB6	山西省朔州市山阴县
JB7	山西省朔州市山阴县
JB8	山西省忻州市保德县
JB9	山西省忻州市保德县
JN1	山西省临汾市洪洞县
JN2	山西省临汾市洪洞县
JN3	山西省晋城市陵川县
JN4	山西省晋城市阳城县
JN5	山西省运城市稷山县
JN6	山西省运城市平陆县
HLJ1	黑龙江省大庆市花园镇
HLJ2	黑龙江省齐齐哈尔市甘南县
NM	内蒙古自治区赤峰市

表 2 电子鼻传感器敏感成分

传感器	传感器名称	敏感成分
S1	LY2/LG	氧化气体
S2	LY2/G	氨气/有机胺类、一氧化碳、甲烷
S3	LY2/AA	乙醇
S4	LY2/GH	氨气/有机胺类
S5	LY2/gCTL	硫化氢
S6	LY2/gCT	丙烷/丁烷
S7	T30/1	有机溶剂
S8	P10/1	烃类
S9	P10/2	甲烷
S10	P40/1	氟
S11	T70/2	芳香化合物
S12	PA/2	乙醇、氨气/有机胺类

子分析天平 [赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司]; FW200 型高速万能粉碎机 (北京科伟永兴仪器有限公司)。

2 方法

2.1 不同产地柴胡样品挥发性成分的电子鼻测定

精密称取药材样品粉末 (过四号筛) 0.20 g 装入 10 mL 顶空瓶中密封; 孵化箱温度 60 °C; 孵化时间 360 s; 样品振荡速度 250 r·min⁻¹; 以纯净空气为

载气,载气流速为 $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;注射体积 $2000\text{ }\mu\text{L}$;注射速度为 $2000\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$,注射针温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$;数据采集时间为 120 s ,数据采集延迟时间 600 s ,每个样品重复5次^[11]。

2.2 不同产地柴胡样品挥发性成分的HS-GC-MS测定

样品制备:将柴胡用高速万能粉碎机粉碎,过四号筛。称取柴胡粉末 1 g 迅速装入 20 mL 顶空进样瓶,加盖密封,待测。色谱条件:HP-5MS毛细管色谱柱($30\text{ m}\times 250\text{ }\mu\text{m}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$),样口温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,载气为高纯氦气(纯度 $>99.999\%$),流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱流量控制模式为恒流;升温程序:初始柱温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。后运行温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 min 。质谱条件:离子源为电子轰击离子源(EI),碰撞能量为 70 eV ,全离子扫描模式,离子源温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,四极杆温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,接口温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟 3 min 。顶空条件:孵育温度 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$,定量环/阀温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,传输线温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,GC循环时间 55 min ,孵育时间 40 min ,进样量 $1000\text{ }\mu\text{L}$ ^[12]。

2.3 数据处理

每个样品电子鼻各传感器5次测定的均值为特征值,进行主成分分析(PCA)及线性判别分析(LDA)。HS-GC-MS检测时化合物的鉴定采用NIST标准质谱图库(<https://webbook.nist.gov/chemistry/>)检索(匹配度 $>90\%$)和参考相关文献。利用峰面积归一化法进行定量。利用SIMCA 14.0软件对共有成分做偏最小二乘法-判别分析(PLS-DA)筛选变量投影重要性(VIP)值 >1 的潜在差异成分,对挑选出的不同产地差异成分及特有成分分别进行PCA;17个化合物的相对质量分数和12根传感器特征值作PLS-DA。用Unscrambler 10.4绘制双标图呈现PCA和PLS-DA两向数据表所得出的结果,分析本研究中传感器-挥发性化合物两向数据可以对试验结果的相关性进行直观比较。

3 结果与分析

3.1 不同产地柴胡电子鼻分析

3.1.1 电子鼻不同传感器对柴胡气味的响应值 分析JB1样品的电子鼻12个传感器的检测响应图(图1)。横坐标表示时间,纵坐标响应强度对应各传感器的

相对电阻变化率 $[(R_0 - R)/R_0]$ 。 R_0 为初始的电阻值, R 为随时间变化的响应电阻值。每条曲线代表一个传感器在 120 s 内的响应变化。样品采集后,各传感器响应值随着挥发性气体在传感器上富集,传感器响应值迅速增大,各个传感器响应值在不同时间点达到最大后,又逐渐下降趋于平稳。

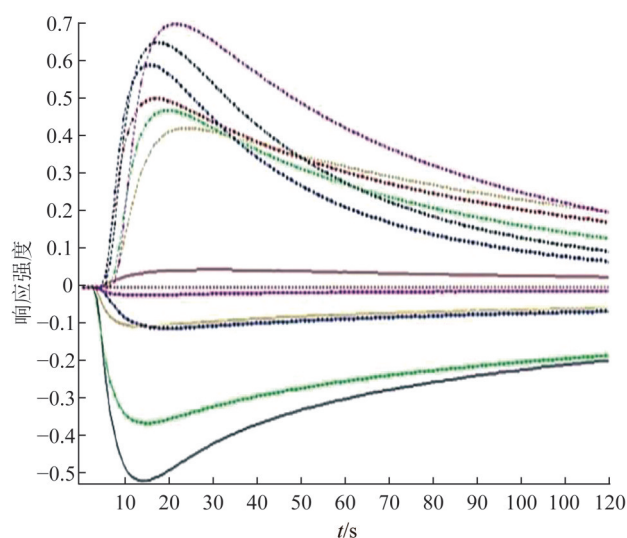


图1 电子鼻12个传感器对柴胡样品(JB1)的响应曲线

3.1.2 不同产地柴胡样品电子鼻特征气味差异分析 选取数据采集 120 s 内传感器最大响应值,绘制柴胡样品的电子鼻特征气味的雷达指纹图(图2)。12根传感器对样品挥发性成分的响应不同,其差异主要体现在S7~S12 6根传感器上。S7~S12对甲烷、氟、芳香类、乙醇、氨气、有机胺类较敏感,推测不同产地柴胡气味差异主要表现在烃类、芳香类、胺类等挥发性物质的差异。

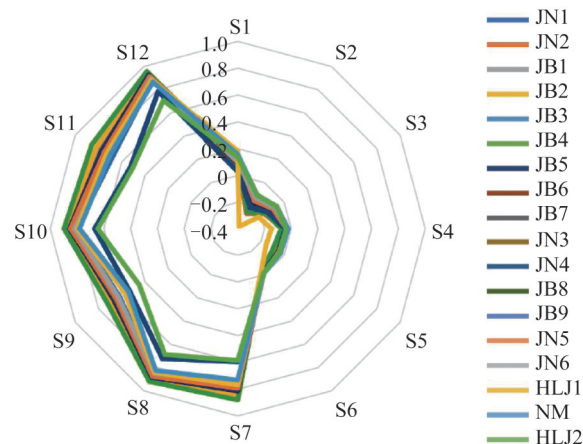


图2 18批柴胡样品各电子鼻传感器响应值的雷达图

3.1.3 不同产地柴胡电子鼻监测数据的PCA 对不同产地柴胡的气味采用PCA, 由图3可知, 主成分1 (PC1) 由S7、S11、S8、S12、S10、S9、S1组成, 方差贡献率为51.01%, PC2由S4、S5、S2、S3、S6组成, 方差贡献率为36.84%, PC1和PC2的累积贡献率达87.85%, 说明2个主成分包含了原始数据的多数信息。还可以看出不同地区之间, 山西省和内蒙古自治区的柴胡样本气味更接近, 与黑龙江省样本气味差异较大; 在山西省内, 晋南气味多样性较晋北丰富; 在黑龙江省内, 采自大庆的样本与采自齐齐哈尔的样本气味差异性较大。利用电子鼻数据的PCA仍不能将不同产地柴胡进行区分。

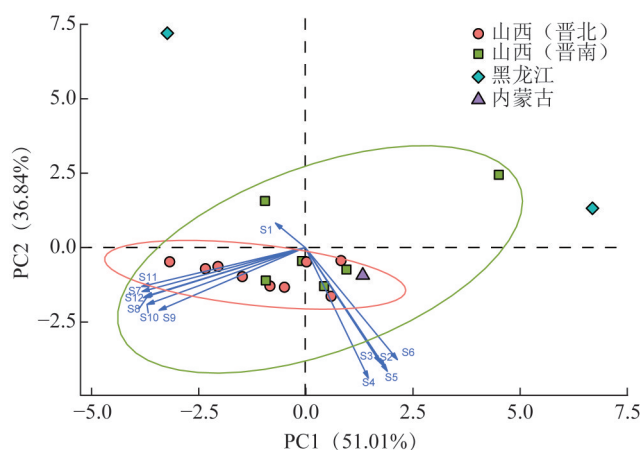


图3 不同区域柴胡电子鼻数据的PCA

3.1.4 不同产地柴胡电子鼻监测数据的LDA LDA是模式识别的经典算法, 其主要过程是对检测样本赋值, 并将分类后的样本信息投射到一维象限中, 使得投影后组内方差最小, 组间方差最大^[13]。本研究中, 对电子鼻传感器感应到的挥发性物质的响应信号做进一步处理, 通过缩小组内方差, 扩大组间方差, 更直观反映不同组之间的差异。结果见图4, 判别式LD1和LD2的方差区分度分别是79.51%和

20.42%, 总方差区分度达99.93%, 可以较好地反映不同样品的气味信息。不同产地样品之间区分明显, 晋南和晋北柴胡气味相近但也存在一定差异, 黑龙江省柴胡和内蒙古柴胡的气味与山西柴胡有明显差异。因此可以得出, 晋北、晋南、内蒙古和黑龙江的柴胡样品电子鼻数据LDA相较于PCA, 区分效果更好。

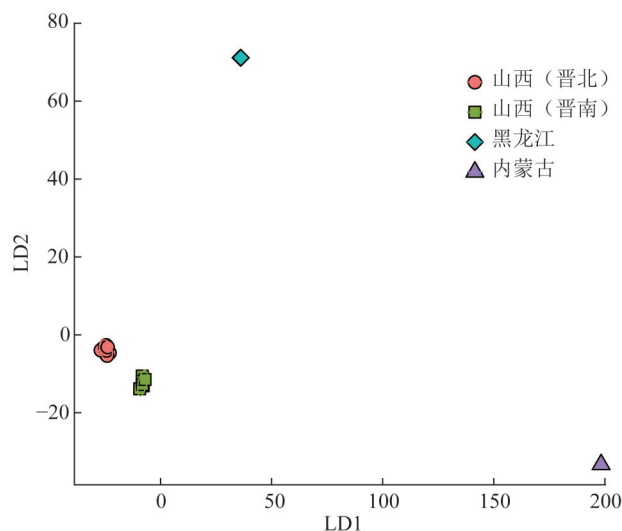


图4 不同区域柴胡电子鼻响应值的LDA

3.2 不同产地柴胡样品的GC-MS分析

3.2.1 不同区域柴胡样品的GC-MS分析总体差异分析 采用HS-GC-MS对采自3个地区18个产地的柴胡样品的挥发性成分进行分析, 利用Nist库进行定性分析 (匹配度达到90%以上), 共鉴别出76个成分 (表3), 其中烷烃类6个、烯烃类15个、醇类14个、醛类16个、酮类7个、酯类9个、芳香类7个、胺类及羧酸各1个。采用面积归一化法, 根据不同化合物峰面积计算相对质量分数, 对不同区域内的柴胡样品进行了分析, 并绘制了堆积图 (图5), 不同产地柴胡样品之间醛类、醇类、芳香类、胺类等化合物相对质量分数差异明显。

表3 18批柴胡中挥发性成分的相对质量分数

类别	化合物名称	JB1	JB2	JB3	JB4	JB5	JB6	JB7	JB8	JB9	JN1	JN2	JN3	JN4	JN5	JN6	HLJ1	HLJ2	NM
烷烃类	十三烷	0.02	0.02	0.02	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.15	0.15	0.04	0.09	4.92	0.04	0.84	0.07	0.28
	二十四烷	0.02	0.01	0.01	0.17	0.35	1.03	0.09	0.14	0.48	0.06	0.03	0.08	0.03	0.02	0.13	0.03	0.06	0.05
	癸烷	0.05	0.03	0.03	0.07	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.12	0.16	0.04	0.04	0.03	0.04	0.10	0.03	0.02
	辛烷	1.66	0.50	0.46	1.51	0.69	0.52	0.51	0.70	0.69	0.51	0.29	0.46	0.40	0.52	0.85	0.14	0.15	0.09
	十一烷 (C5)	0.31	1.15	4.06	0.45	0.38	0.79	0.83	0.25	0.61	9.33	21.90	0.35	16.04	11.36	0.53	46.04	2.37	0.04

续表 3

类别	化合物名称	JB1	JB2	JB3	JB4	JB5	JB6	JB7	JB8	JB9	JN1	JN2	JN3	JN4	JN5	JN6	HLJ1	HLJ2	NM
芳香类	2,5-二甲氧基对聚伞花素 (C6)	0.15	0.62	1.77	0.16	0.07	0.46	0.26	0.19	0.16	1.67	0.40	1.77	2.42	0.46	0.03	0.28	2.11	0
	对异丙基甲苯 (C7)	0.41	0.50	4.34	1.99	0.87	1.16	0.92	1.58	1.01	11.19	7.68	2.55	6.87	2.44	0.33	14.34	65.26	0
	1-甲基-4-(1-丙烯-1-基)-苯 (C8)	0.03	0.04	0.08	0.13	0.15	0.17	0.13	0.23	0.18	0.37	0.49	0.21	0.48	0.11	0.04	0.26	0.13	0
	2-正戊基呋喃 (C9)	0.02	0	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0	0	13.79
	4-甲基苯酚 (C10)	0.03	0.06	0.05	0.11	0.12	0.16	0.21	0.10	0.09	0.24	0.38	0.19	0.15	0.09	0.09	0.04	0.04	0
	2-正丁基呋喃 (C11)	2.53	3.80	5.57	2.31	3.21	3.80	4.54	3.49	3.11	4.42	5.06	5.08	2.87	3.76	3.53	3.30	0.96	0.04
烯炔类	3,5-二甲基苯酚	0.04	0.06	0.04	0.10	0.09	0.05	0.09	0.10	0.07	0.24	0.21	0.13	0.10	0.10	0.10	0.03	0.03	0.02
	苯酚	0.16	0.28	0.20	0.21	0.27	0.19	0.31	0.36	0.42	0.59	0.92	0.49	0.57	0.22	0.25	0.08	0.08	0.01
	α -蒎烯 (C14)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.06	0.40	0.10	0.02	0.01	0.11	0.08	0.03	0.04	0.04	0.02	0.47	0.52	1.74
	苧烯	0	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04	0	0	0.07	0.06	0.02	0.01	0.01	0	0.06	0.03	0.32
	β -蒎烯 (C16)	0	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0.02	0.01	0.02	0	0	0	0	0	1.69
	γ -松油烯	0	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.14	0.09	0.04	0.24	0.02	0.01	0.30	4.65	0.01
	癸醛-2-烯	0.01	0.01	0	0.03	0.08	0.02	0.02	0.04	0.07	0.04	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03
	长叶烯	0.05	0.01	0.17	0.05	0.02	0.04	0.05	0.01	0.01	0.14	0.09	0.49	0.11	0.02	0.01	0.07	0.07	0.04
	柠檬烯	0	0	0	0.01	0	0.01	0.01	0	0	0.05	0.02	0.01	0	0	0.01	0	0	1.26
	环庚三烯	0.10	0.28	0.10	0.17	0.31	0.36	0.40	0.15	0.10	1.68	3.34	0.38	0.90	0.50	0.09	0.29	0.11	0.02
	水芹烯	0	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.15	0.07	0.03	0.08	0.03	0.02	0.85	1.31	0.01
	α -古云烯	4.15	9.96	6.47	0.12	0.02	0.06	0.05	0.01	0.02	0.18	0.13	3.28	0.16	0.13	0.01	0.06	0.04	0.11
	Z-石竹烯	0.04	0.11	0.08	0.06	0.02	0.05	0.05	0.01	0.02	0.17	0.13	0.37	0.03	0.02	0.02	0.02	0.17	0.03
	α -毕澄茄油烯	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.08	0.08	0.84	0.02	0.01	0.01	0.01	0.24	0.06
	6,9-愈创木二烯	0.21	0.38	0.37	0.05	0.03	0.06	0.04	0.01	0.02	6.18	1.35	0.25	0.23	0.47	0.02	0.21	0.09	0.01
	α -松油烯	0.02	0.03	0.02	0.08	0.03	0.05	0.05	0.03	0.04	0.62	0.37	0.17	0.13	0.06	0.04	0.16	0.19	0.01
	(1S,4E,9R)-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-[7.2.0]十一碳-4-烯	0.02	0.05	0.02	0.09	0.03	0.07	0.11	0.01	0.01	0.43	0.20	0.34	0.18	0.04	0.02	0.12	0.18	0.05
醇类	龙脑	0.04	0.04	0.03	0.17	0.32	0.22	0.32	0.12	0.11	0.61	0.52	0.19	0.19	0.32	0.19	0.12	0.10	0.11
	1-癸醇	0.22	0.06	0.09	0.07	0.14	0.14	0.09	0.18	0.24	0.21	0.12	0.07	0.10	0.13	0.26	0.68	0.03	0.10
	1-十一醇	0.24	0.08	0.09	0.30	0.20	0.25	0.24	0.15	0.18	0.17	0.05	0.17	0.14	0.21	0.69	0.38	0.07	0.05
	桃金娘醇	0.03	0.03	0.03	0.13	0.07	0.07	0.09	0.04	0.06	0.50	0.50	0.13	0.14	0.05	0.02	0.34	0.14	0.05
	1-辛醇	0.28	0.16	0.11	0.17	0.43	0.19	0.21	0.29	0.28	0.14	0.16	0.09	0.17	0.23	0.31	0.04	0.04	0.07
	正己醇	2.13	2.95	1.42	0.95	1.49	3.13	2.22	0.34	0.43	0.34	0.59	1.72	1.39	1.76	1.15	0.65	0.53	0.03
	1-庚醇	0.14	0.11	0.11	0.10	0.21	0.17	0.18	0.15	0.14	0.08	0.23	0.09	0.21	0.15	0.16	0.08	0.03	0.04
	1-辛烯-3-醇	1.87	1.74	0.81	0.76	1.18	1.38	1.22	0.89	0.75	0.46	0.66	0.86	1.02	1.34	1.84	0.29	0.30	0.03
	2-甲基-3-戊醇	0.21	0.24	0.26	0.19	0.35	0.29	0.38	0.28	0.34	0.15	0.24	0.44	0.27	0.38	0.34	0.06	0.06	0.02
	6-苧烯醇	0.04	0.05	0.11	0.19	0.29	0.33	0.65	0.04	0.04	0.45	0.62	0.07	0.21	0.06	0.03	0.10	0.06	0.02
	2-乙基己醇	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0	0.02
	1-十二烷醇	0.03	0.02	0.01	0.06	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.08	0.05	0.04	0.03	0.02	0.05	0.43	0.01	0.04
	香芹醇	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.04	0.03	0.02	0.02	0.16	0.06	0.02	0.03	0.01	0.01	0.13	0.03	0.03
	1-戊醇 (C42)	7.83	9.84	6.73	3.79	6.99	7.02	7.68	6.39	4.67	1.25	2.82	6.83	5.12	6.72	8.57	2.01	1.96	0.04
醛类	己醛 (C43)	67.03	58.88	58.47	78.17	71.15	67.37	65.72	72.58	73.37	42.46	30.87	60.40	48.69	50.82	64.90	19.33	13.98	53.30
	2-庚烯醛	0.29	0.39	0.16	0.05	0.15	0.14	0.09	0.12	0.14	0.05	0.09	0.07	0.07	0.09	0.11	0.07	0.01	0.03
	壬醛	1.56	0.86	0.71	0.70	1.77	0.80	0.84	1.57	1.83	0.54	0.73	0.54	0.84	0.96	1.03	0.48	0.28	0.43

续表 3

类别	化合物名称	JB1	JB2	JB3	JB4	JB5	JB6	JB7	JB8	JB9	JN1	JN2	JN3	JN4	JN5	JN6	HLJ1	HLJ2	NM
酮类	辛醛 (C46)	0.02	0.03	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.03	0.04	0.09	0.05	0.04	0.06	0.02	0.01	0	0	0.56
	庚醛 (C47)	0.07	0.06	0	0.28	0.18	0.21	0.28	0.08	0.16	0.08	0.01	0.12	0.34	0.01	0.14	0	0.02	10.87
	苯甲醛	0.07	0.26	0.06	0	0.09	0.07	0.09	0.04	0	0	0.01	0	0	0.06	0	0.11	0	0
	反-2-十一烯醛	0.10	0	0	0.03	0.09	0.09	0.02	0.05	0.01	0.04	0.03	0.02	0.04	0.08	0.27	0.05	0.01	0.04
	2-辛烯醛	0.28	0.17	0.12	0.07	0.15	0.13	0.08	0.13	0.21	0.02	0.02	0.03	0.07	0.07	0.10	0.05	0.01	0.04
	癸醛	0.18	0.17	0.15	0.19	0.23	0.19	0.24	0.21	0.32	0.23	0.34	0.13	0.23	0.16	0.17	0.58	0.08	0.11
	糠醛	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0	0	0.01	0	0.01	0	0.01	0.01	0	0	0.01
	反-2-壬烯醛	0.13	0.08	0.09	0.06	0.13	0.10	0.08	0.12	0.15	0.27	0.15	0.09	0.05	0.06	0.08	0.16	0.03	0.06
	桃金娘烯醛	0.25	0.16	0.16	0.25	0.36	0.21	0.24	0.42	0.40	0.23	0.55	0.14	0.32	0.28	0.32	0.14	0.08	0.05
	(2E,4E)-癸二烯醛	0.01	0.03	0.05	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.05	0.05	0.10	0.04	0.01	0.02	0.03	0.01	0.03
	苯乙醛	0.03	0.19	0.02	0.01	0.05	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
	4-壬酮	0.22	0.14	0.21	0.04	0.14	0.26	0.38	0.16	0.16	0.57	1.02	0.87	1.26	1.21	0.33	1.70	0.37	0.81
	2-壬酮	0.15	0.13	0.16	0.16	0.20	0.21	0.25	0.16	0.25	0.26	0.72	0.25	0.40	0.37	0.30	0.22	0.10	0.02
	马鞭草酮	0.03	0.02	0.02	0.10	0.06	0.12	0.15	0.01	0.01	0.19	0.12	0.02	0.02	0.02	0.02	0.10	0.04	0.03
	3-己酮	0.33	0.85	0.94	0.36	1.05	0.76	1.18	1.09	1.31	0.25	0.79	1.39	0.94	1.04	1.00	0.24	0.19	0.12
	2-辛酮 (C63)	2.40	1.87	2.46	3.11	3.33	3.98	4.86	3.88	3.58	2.43	2.46	4.63	3.54	4.31	5.98	0.89	0.93	0.13
	羟基丙酮	0.03	1.81	0.83	0.08	1.36	1.07	1.46	0.91	0.64	0.38	1.82	1.72	0.65	1.02	1.85	0.37	0.64	0.07
	2-庚酮	0.05	0.02	0	0.09	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	6.04	8.36	0.09	0.02	0.01	0.06	0.01	0.31	2.95
	己酸甲酯	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01	0.05	0.02	0.01	0.02	0.06	0.04	0.03	0.03	0.02	0.01	0.07	0.08	0.28
酯类	庚酸甲酯	0.08	0.12	1.21	0.08	0.11	0.19	0.81	0.03	0.04	0.10	0.14	0.34	0.11	0.12	0.06	0.6	0.05	0.01
	己酸戊酯	0.40	0.08	0.07	0.26	0.23	0.20	0.22	0.12	0.18	0.09	0.05	0.07	0.07	0.16	0.24	0.02	0.03	0.01
	乙酸十八酯	0.04	0.02	0.02	0.11	0.09	0.09	0.07	0.03	0.06	0.19	0.12	0.04	0.31	0.05	0.05	0.21	0.03	0.16
	壬酸乙酯 (C70)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0	0
	戊酸甲酯	0.06	0.09	0.11	0.06	0.04	0.10	0.07	0.02	0.03	0.12	0.07	0.07	0.04	0.06	0.05	0.03	0.02	0.01
	丙烯酸2-乙基己酯	0.04	0.01	0.02	0.06	0.03	0.04	0.06	0.02	0.03	0.43	0.2	0.04	0.32	0.07	0.03	0.02	0.01	0.04
	正己酸乙酯 (C73)	0.05	0.07	0.05	0.11	0.04	0.29	0.12	0.06	0.22	0	0.02	0.06	0.08	0.51	0.12	0.02	0.01	0
	甲酸桃金娘烯酯	0.01	0.01	0	0.01	0.03	0.01	0.01	0	0	0.03	0.02	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0.25
胺类	三乙胺 (C75)	0.01	0.01	0	0.04	0.01	0	0.01	0	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0	9.17
羧酸类	己酸	2.76	0.03	0	0.23	0	0.04	0.06	1.52	2.13	0.55	0.28	0.16	0.04	1.46	2.72	0.01	0.01	0.03

3.2.2 不同区域柴胡样品主要差异类型挥发性物质的对比分析 所有柴胡样品的醛类化合物的共有成分有 16 种, 其中己醛的含量变化在不同产地之间差异较大, 其在晋北样品中相对质量分数 (78.17%) 是黑龙江样品 (13.98%) 的 5 倍。庚醛在内蒙古样品的相对质量分数 (10.87%) 明显高于晋南 (0.34%)、晋北 (0.28%) 和黑龙江 (0.02%) 样品, 辛醛在内蒙古样品的相对质量分数 (0.56%) 明显高于晋南 (0.09%)、晋北 (0.05%) 和黑龙江 (0)。部分醛类化合物在不同产地柴胡中相对质量分数差异显著, 可能为不同产区柴胡气味差异的依据。不同产区柴胡样品芳香类化合物共有成分 4 种, 其中 2-正戊基呋喃在内蒙古样品的相对质量分数 (13.79%) 明显高于山西和黑龙江 (0); 对异丙基

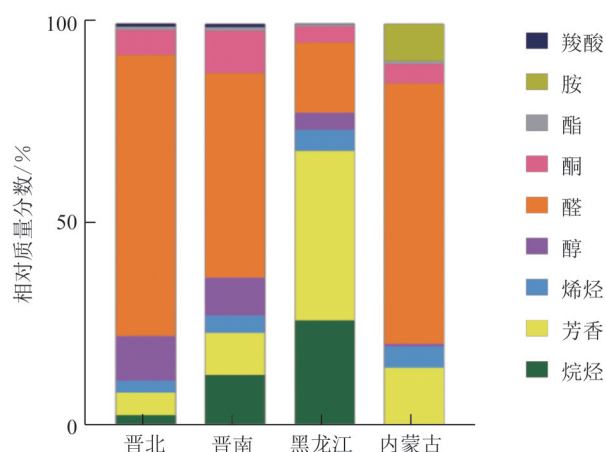


图5 不同区域柴胡各类型挥发性物质分析比较结果

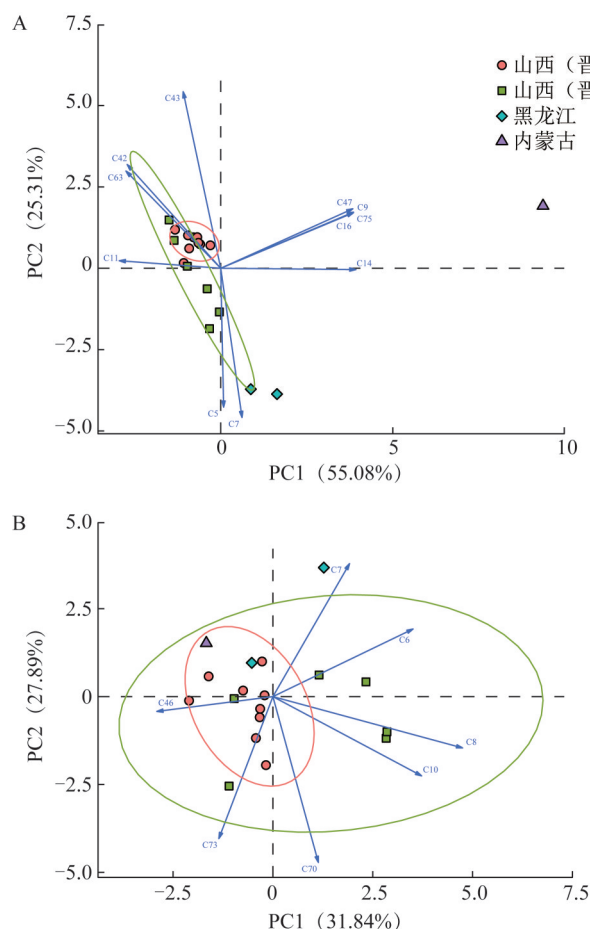
甲苯、1-甲基-4-(1-丙烯-1-基)苯、4-甲基苯酚 3 种芳香类物质是黑龙江和山西特有的芳香类化合物, 其

中对异丙基甲苯在黑龙江齐齐哈尔的相对质量分数(65.26%)是山西(11.19%)的6倍。不同产区柴胡样品的醇类化合物共有成分14种,其中1-戊醇的相对质量分数在不同产地之间差异较大,晋北(9.84%)是黑龙江(2.00%)的5倍,且两者均远高于内蒙古(0.04%)样品。不同产区柴胡样品的胺类化合物共有成分是三乙胺,相对质量分数内蒙古样品(9.17%)远高于山西(0.04%)和黑龙江(0)样品。

为了确定哪类挥发性成分在区分不同产地柴胡上起了重要作用,利用SIMCA 14.0软件对不同产地柴胡挥发性成分进行分析,筛选出VIP>1的具有显著性差异的成分有11个。这些成分可以作为区分不同产地柴胡的依据。同时挑选出不同产地的7个特有成分,将其看作区分不同产地柴胡的关键成分。分别用显著性差异成分和特有成分的相对质量分数作PCA图(图6),在显著性差异成分的PCA图中指向性更明显(图6A),内蒙古柴胡在第一象限,2-正戊基咪喃(C9)、 α -蒎烯(C14)、 β -蒎烯(C16)、庚醛(C47)、三乙胺(C75)指向该区域;黑龙江柴胡在第四象限,十一烷(C5)、对异丙基甲苯(C7)落在该区域;晋北柴胡落在第二象限,2-正丁基咪喃(C11)、1-戊醇(C42)、己醛(C43)、2-辛酮(C63)指向该区域;晋南柴胡落在二、三象限,位于晋北柴胡和内蒙古柴胡之间,表明上述化合物在区分不同产地柴胡时起着重要作用;而利用不同产地的7个特有性成分进行PCA(图6B)可以看出,在第一象限中既存在晋南柴胡样品,也存在黑龙江柴胡样品;第二象限中既存在晋北产区柴胡样品,也存在黑龙江及内蒙古产区柴胡样品;第三象限中虽然仅为山西省柴胡样品,但晋南样品和晋北样品均存在,说明不能利用7个特异性成分的PCA对柴胡样品的产区进行分类。

3.3 不同产地柴胡样品气味与化学成分的关联分析

为研究柴胡产生气味的化学成分和电子鼻传感器之间的感应机制,对17种成分(显著差异成分、特有成分)和12根传感器的数据做PLS双标图分析(图7)。由PLS图和电子鼻载荷图可以发现,S11、S7、S8、S12、S9、S10强相关,S2、S3、S4、S5、S6强相关。在PLS双标图上电子鼻和化合物距离越近,代表其相关性越强。结合显著性差异成分PCA图,山西柴胡C11、C42、C43、C63主要和传感器



注: A. 不同区域柴胡样品中11种显著差异化合物的PCA双标; B. 不同区域柴胡样品中7种特有挥发性化合物的PCA双标。

图6 不同区域柴胡样品化合物的PCA双标

S11、S7、S8、S12、S9、S10相关,内蒙古柴胡C9、C14、C16、C47、C75主要和传感器S2、S3、S4、S5、S6相关,黑龙江柴胡C5、C7主要和传感器S1相关。结合雷达图,电子鼻响应值差异主要集中在S7~S12传感器,因此,区分18批柴胡气味差异的物质基础主要是C11(2-正丁基咪喃)、C42(1-戊醇)、C43(己醛)、C63(2-辛酮)。

4 讨论

电子鼻技术是一种敏感性高、选择性强的、绿色检测技术。近年来电子鼻技术除了在白酒^[14]、茶叶^[15]等方面应用较多外,在中药基原^[16]、产地^[17]、生长年限^[7]、采收时间^[7]及炮制方式^[18]等方面也得到了应用。而来源于伞形科柴胡属的北柴胡中含有多种挥发油类成分,是其具有镇痛、解热、抗炎等功能的物质基础^[19]。本研究利用电子鼻对采自山西、黑龙江及内蒙古自治区的柴胡样品气味进行了测定,

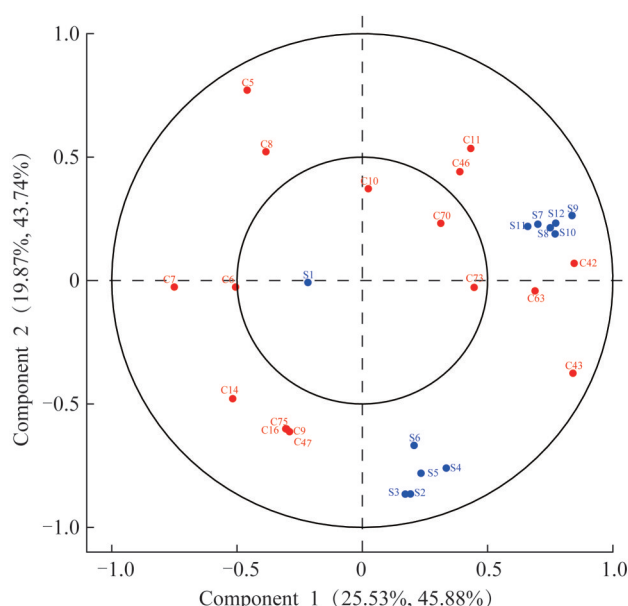


图7 18批柴胡样品中17种成分与电子鼻12个传感器相关性的双标图

并通过PCA和LDA两方式进行了分析,发现晋南柴胡在各个象限都有分布,晋北柴胡分布在一、二象限,黑龙江柴胡分布在三、四象限,内蒙古柴胡分布在第二象限,故PCA并不能很好地区分不同产地的柴胡样品。在PCA的基础上,对响应信号进行LDA,发现利用LDA可以将采自不同产地的柴胡样品进行区分。因此,对不同药材利用电子鼻进行分析时,应根据不同药材的情况选择合适的数据分析方法。利用HS-GC-MS检测不同产地柴胡样品的挥发性成分,共得到76个成分,主要包括烷烃、烯烃、醇、醛、酮、酯、芳香、胺及羧酸类成分。应用SIMCA 14.0软件对不同产地挥发性成分进行分析, VIP>1的成分共有11个,主要存在于芳香、醛、醇、胺、烯烃类等成分中,是区分不同产地柴胡的主要成分,且利用PCA对不同产地柴胡样品的HS-GC-MS数据所得的结果与利用LDA对柴胡电子鼻数据的分析结果一致。雷达图中各批柴胡样品电子鼻响应值差异主要集中在S7~S12传感器,结合PLS双标图,区分18批柴胡气味差异的物质基础主要是己醛、1-戊醇、2-辛酮、2-正丁基呋喃。18批柴胡中挥发性成分相对质量分数最高的是己醛(13.98%~78.17%)。叶耀辉等^[20]GC-MS分析柴胡不同炮制品的挥发性成分发现己醛是各炮制品共有成分中相对质量分数最高的,己醛可能是柴胡发挥药理效用重要物质基础之一。香气是柴胡的一个重要特征,可

以通过进一步实验评估正己醛是否可以作为一个评价柴胡质量的指标性成分。

本研究显示利用电子鼻可以区分不同产地的柴胡样品,并采用HS-GC-MS对不同产地柴胡样品气味电子鼻响应的物质基础,为以挥发油为主要活性成分的柴胡气味的物质基础与传感器反应之间的机制解析提供了实验依据,同时为电子鼻在柴胡质量评价上的应用提供了基础。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:293.
- [2] 薛燕. 柴胡的解热作用药效学研究[J]. 中医药学刊, 2003,21(11):1897-1959.
- [3] 施铮,陈仁寿,陈勇. 不同方法提取的柴胡挥发油化学成分比较[J]. 南京中医药大学学报, 2015, 31(6): 576-578.
- [4] 王砚,王书林. SPME-GC-MS法研究竹叶柴胡和北柴胡挥发性成分差异[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(14):104-108.
- [5] PERSAUD K, DODD G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose[J]. Nature, 1982, 299(5881):352-355.
- [6] GARDNER J W, BARTLETT P N. A brief history of electronic noses[J]. Sens Actuat B Chem, 1994, 18(1/2/3): 210-211.
- [7] 余亦婷,赵乙萌,袁曦,等. Heracles Neo超快速气相电子鼻对不同产地、生长年限及采收期黄芪药材品质评价研究[J]. 中草药, 2022, 53(5):1328-1337.
- [8] 温英丽,罗茵,许淑清,等. 不同类型电子鼻在中药质量评价研究中的应用[J]. 中国现代中药, 2021, 23(12): 2201-2208.
- [9] 张睿胤,张誉湘,章瑶,等. 顶空固相微萃取-气质联用法测定不同时期七叶一枝花中挥发性成分[J]. 中药材, 2022, 45(2):375-379.
- [10] 刘梦楚,邹晓红,蓝伦礼,等. 基于电子鼻及顶空-气质联用技术结合化学计量学区分不同产地的砂仁[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(6):35-42.
- [11] 王蔚昕. 中药的电子鼻鉴别方法研究[D]. 北京:北京中医药大学, 2009.
- [12] 杨天歌,倪诗婷,高旭华,等. HS-GC-MS法分析醋香附挥发性化学成分[J]. 中南药学, 2021, 19(5):865-869.
- [13] MORENO-GARCÍA J, RAPOSO R M, MORENO J. Biological aging status characterization of Sherry type wines using statistical and oenological criteria[J]. Food Res Int, 2013, 54(1):285-292.

- [14] 刘芳,杨康卓,张建敏,等. 基于电子鼻和气质联用技术的浓香型白酒分类[J]. 食品与发酵工业,2020,46(2):73-78.
- [15] 李大雷,翁彦如,杜丽平,等. 电子鼻和气质联用法分析普洱茶香气成分[J]. 食品与发酵工业,2019,45(3):237-245.
- [16] 李羿,吴浩忠,谭勇,等. 电子鼻在多基原郁金鉴定中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(1):99-101.
- [17] 徐珍珍,史星星. 基于电子鼻技术的LLE+SMA算法对木香的定性鉴别研究[J]. 中草药,2019,50(24):6114-6119.
- [18] LAN Z W, ZHANG Y, SUN Y, et al. A mid-level data fusion approach for evaluating the internal and external changes determined by FT-NIR, electronic nose and colorimeter in Curcumae Rhizoma processing [J]. J Pharm Biomed Anal, 2020, 188: 113387.
- [19] 周王谊,李欣欣,莫红梅,等. 两种不同挥发油含量柴胡制剂药效作用研究[J]. 中药药理与临床,2012,28(1):104-106.
- [20] 叶耀辉,张博文,郑红梅,等. 顶空进样GC-MS分析柴胡不同炮制品的挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(18):11-14.

(收稿日期: 2022-03-31 编辑: 吴美琪)