

基于 GC-IMS 气味检测辨识侧柏叶炒炭程度研究

石典花^{1,2}, 戴衍朋¹, 卢琪¹, 孙立立¹, 张学兰^{2*}, 张军^{1*}

1. 山东省中医药研究院, 山东 济南 250014

2. 山东中医药大学, 山东 济南 250355

摘要: 目的 从气味变化角度对侧柏叶炒炭程度进行辨识。方法 采用气相色谱-离子迁移谱法 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 对侧柏叶和不同炒制程度侧柏炭的气味进行检测, 采用直观、聚类、指纹图谱法对其进行比较和定性分析。结果 通过气味分析可明显区分侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭, 5-甲基糠醛、2-庚醇和 2-乙酰呋喃可作为侧柏叶炒炭的标志物。结论 侧柏叶炒炭后气味发生了明显的变化, 且与炮制程度相关, 研究结果可为辨识炭药炮制程度研究提供了一定的思路。

关键词: 侧柏叶; 炒炭; 侧柏炭; 气相色谱-离子迁移谱; 气味; 指纹图谱; 5-甲基糠醛; 2-庚醇; 2-乙酰呋喃; 炭药; 炮制

中图分类号: R283.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2021)21-6510-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.21.008

Primary study on identification of carbonizing degree of *Platycladi Cacumen* based on odor detection by GC-IMS

SHI Dian-hua^{1,2}, DAI Yan-peng¹, LU Qi¹, SUN Li-li¹, ZHANG Xue-lan², ZHANG Jun¹

1. Shandong Academy of Chinese Medicine, Jinan 250014, China

2. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China

Abstract: Objective To identify the carbonizing degree of *Platycladi Cacumen* (PC) from the perspective of odor changes. **Methods** The odor of PC and *Platycladi Cacumen Carbonisata* (PCC) of different carbonizing degree were detected by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS), which is compared and qualitatively analyzed by intuitive, clustering and fingerprinting methods. **Results** It was clearly to distinguish PC and PCC of different carbonizing degree by odor analysis. 5-Methylfurfural, 2-heptanol and 2-acetyl furan can be used as markers of moderate PCC. **Conclusion** The odor of PC changed significantly after being carbonized and it is related to processing degree. The research results can provide a certain idea for the research on identifying the processing degree of charcoal medicine.

Key words: *Platycladi Cacumen*; carbonize; *Platycladi Cacumen Carbonisata*; GC-IMS; odor; fingerprint; 5-methylfurfural; 2-heptanol; 2-acetyl furan; charcoal medicine; processing

侧柏叶为柏科侧柏属植物侧柏 *Platycladus orientalis* (L.) Franco 的枝梢及叶^[1], 是历代临床常用中药, 始载于《神农本草经》, 列为上品。侧柏叶炮制始于宋代, 炮制方法主要有炒黄、炒炭等^[2]。金元时期出现煮法, 烧灰存性的方法进一步延伸,

清代在总结前人基础上, 逐渐形成了成熟的炒炭方法并流传至今。

侧柏叶主要含黄酮类、挥发油及鞣质类等成分, 主用于清热凉血、止咳祛痰、治疗血热妄行的出血证, 炒炭后其寒凉之性减弱, 偏重于收涩止血, 主

收稿日期: 2021-05-25

基金项目: 山东省中医药高层次人才培养项目 (2021); 全国中药特色技术传承人才培养项目 (2019); 科技基础性工作专项分项目 (2014FY111100); 齐鲁医派中医学学术流派传承项目 (中药蜜制与制炭特色技术, 齐鲁道地药材炮制存性特色技术); 山东省中医药科技发展计划 (2015-173); 山东省中医药科技发展计划 (2017-130); 山东省职业教育技艺技能传承创新平台建设计划

作者简介: 石典花, 副研究员。Tel: (0531)82949800 E-mail: shidianhua81@163.com

***通信作者:** 张学兰 (1963—), 女, 教授, 博士生导师, 从事中药饮片制备技术及质量控制研究。

Tel: (0531)89628081 E-mail: zhang8832440@sina.com

张军 (1979—), 男, 副研究员, 从事中药炮制研究。Tel: (0531)82949850 E-mail: 962370075@qq.com

用于治疗热邪不盛的出血证^[3-4]。课题组通过前期市场调研及收集侧柏炭,发现目前市售炒炭饮片质量多不合格,炒炭程度大部分较《中国药典》2020 年版规定的标准要重^[5],这可能与现行药典收载炭药标准相对不完善有关^[6]。因此亟需对中药炭药类质控标准进行提升研究。

前期本课题组对侧柏炭内在质量标准进行了提升研究^[7],对不同炮制程度侧柏炭外观色泽进行了数据化处理和标准研究^[8],实际上侧柏叶炒炭后不仅外观色泽发生了较明显的变化,相应的其气味亦发生了较明显变化,最突出的是侧柏叶原有清香气炒炭后消失了,新产生了焦香气,因此,可将气味的变化用于炮制品质量的控制,由此尝试建立一种采用气味识别的方法进行侧柏炭炮制火候和质量的鉴定。

气相-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)是近年来新兴的检测方法,其原理是挥发性有机物经色谱柱预分离后,由载气(氮气或空气)带入电离反应区,载气分子和样品分子在离子源的作用下发生一系列电离和离子-分子反应,使样品分子带上电荷形成分子离子。在电场驱使下,这些离子通过周期性开启的离子门进入漂移区。在与逆流的中性漂移气体分子不断碰撞过程中,由于这些离子在电场中各自迁移速率不同,使得不同的离子得到分离,从而达到分离和检测的目的。该技术在中药气味检测方面应用广泛,包括中药品种鉴别^[9-10]、生长期识别^[11-12]、干燥程度^[13]、炮制加工前后比较分析^[14-16]、储存期^[17-18]研究等。本研究将 GC-IMS 用于侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭的气味检测,将传统气味鉴别经验客观数据化,以期找出侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭间的气味差异物质,并将其作为有效判别侧柏炭炮制程度和控制其质量的新标准,研究结果可为建立侧柏炭新的质控方法提供科学依据。

1 仪器与试药

1.1 仪器

FlavourSpec[®]气相色谱-离子迁移谱联用仪,山东海能科学仪器有限公司;RH-800 型荣浩全能粉碎机,永康市荣浩工贸有限公司。

1.2 试药

5 批侧柏叶采自济南燕子山等地,见表 1,阴干过元胡筛,经山东省中医药研究院林慧彬研究员鉴定,为柏科植物侧柏 *P. orientalis* (L.) Franco 的干燥

表 1 侧柏叶及侧柏炭来源
Table 1 Source of PC and PCC

来源	编号			
	侧柏叶	炒轻侧柏炭	炒适中侧柏炭	炒重侧柏炭
济南燕子山	PC1	PCCq1	PCCs1	PCCz1
临沂费县	PC2	PCCq2	PCCs2	PCCz2
济南佛慧山	PC3	PCCq3	PCCs3	PCCz3
济南南山	PC4	PCCq4	PCCs4	PCCz4
临沂西北山	PC5	PCCq5	PCCs5	PCCz5

枝梢和叶。5 批炒适中侧柏炭为上述侧柏叶,按照确定的最佳炒炭工艺炒制^[4];5 批炒轻侧柏炭和 5 批炒重侧柏炭为上述侧柏叶按照炒轻炭和炒重炭制备工艺制备^[4]。

2 方法与结果

2.1 检测条件

色谱柱为 FS-SE-54-CB-1 (15 m×0.53 mm, 1 μm); 根据前期测定中药常规经验参数及优选确定系统条件为柱温 40 ℃;载气 N₂;离子迁移探测器温度 45 ℃;分析时间 35 min。进样体积 200 μL;孵育时间 20 min;孵育温度 80 ℃;进样针温度 85 ℃;孵化转速 500 r/min。E1 漂移气体积流量 150 mL/min;E2 气相载气体积流量:0~2 min, 2 mL/min;2~30 min, 150 mL/min。

2.2 分析软件

仪器配套分析软件包括 LAV (Laboratory Analytical Viewer)和 3 款插件以及 GC×IMS Library Search,可分别从不同角度分析样品。见表 2。

2.3 样品测定

精密称取侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭各 1 g,直接置于 20 mL 顶空进样瓶中,80 ℃孵育 20 min 后进样;每种样品平行 2 份,分别以 a、b 表示。侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭气相离子流图见图 1。

2.4 检测结果分析

2.4.1 直观分析 采用 Reporter 插件直接对比侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭挥发性有机物,结果见图 2,其中纵坐标代表气相色谱的保留时间,横坐标代表离子迁移时间。整个图背景为蓝色,横坐标 1.0 处红色竖线为 RIP 峰(反应离子峰,经归一化处理)。RIP 峰两侧的每 1 个点代表 1 种挥发性有机物。颜色代表物质的浓度,白色表示浓度较低,红色表示浓度较高,颜色越深表示浓度越大。由图 2 可见,侧柏叶和不同炒制程度侧柏炭挥发性有机物差异较

表 2 分析软件、插件及作用
Table 2 Analysis software, plug-ins and functions

软件名称	作用
AV	用于查看分析谱图，图中每 1 个点代表 1 种挥发性有机物；对其建立标准曲线后可进行定量分析
Reporter 插件	直接对比样品间的谱图差异（二维俯视图和三维谱图）
Gallery Plot 插件	用于指纹图谱对比，直观且定量地比较不同样品间挥发性有机物差异
Dynamic PCA 插件	动态主成分分析，用于将样品聚类分析及快速确定未知样品的种类
GC×IMS Library Search	应用软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库可对物质进行定性分析，用户可根据需求利用标准品自行扩充数据库

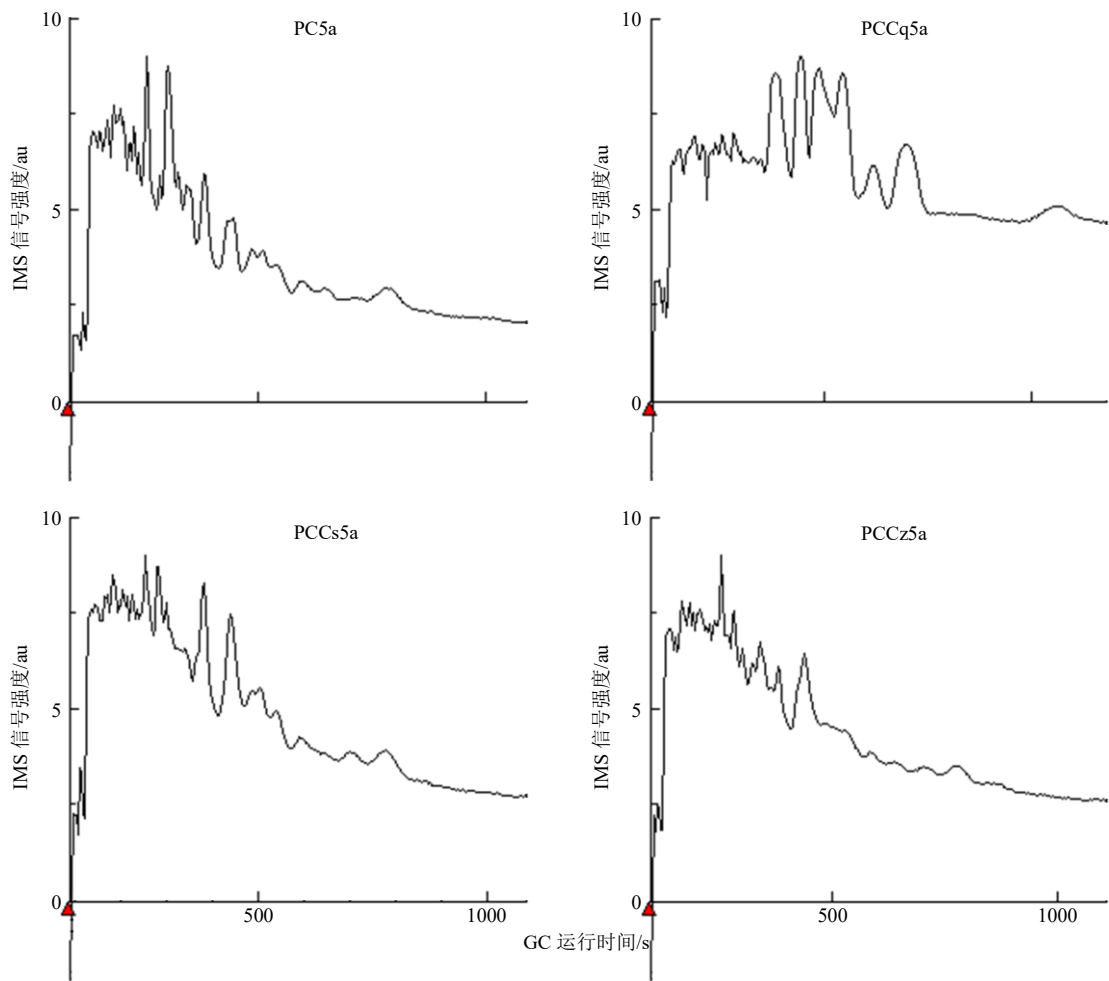


图 1 侧柏叶 (PC5a) 及不同炒制程度侧柏炭 (PCCq5a、PCCs5a、PCCz5a) 的 GC-IMS 图
Fig. 1 GC-IMS chromatogram of PC (PC5a) and PCC of different processing degree (PCCq5a, PCCs5a, PCCz5a)

明显。为更加明显比较不同样品的差异，选取生品谱图作为参比，其他样品谱图扣减参比。如二者挥发性有机物一致，则扣减后为白色，红色则代表该物质浓度高于参比，蓝色代表该物质浓度低于参比。结果见图 3，与生品相比，不同炒制程度侧柏炭挥发性有机物差异很明显。

2.4.2 聚类分析 选取所有峰进行主成分分析 (principal component analysis, PCA)，结果见图 4。

其中绿色点代表侧柏叶，红色点为炒轻炭，蓝色点为炒适中炭，黄色点为炒重炭，可以看出，生品、炒轻炭可非常明显的与炒适中炭、炒重炭区分开；同时可看出炒适中炭和炒重炭之间存在的差异要比与生品和炒轻炭之间的差异小。

2.4.3 指纹图谱分析 因挥发性有机物峰太多，难以找到差异和规律，故框选挥发性有机物峰形成指纹图谱进行对比 (Gallery Plot 插件)。结果见图 5。

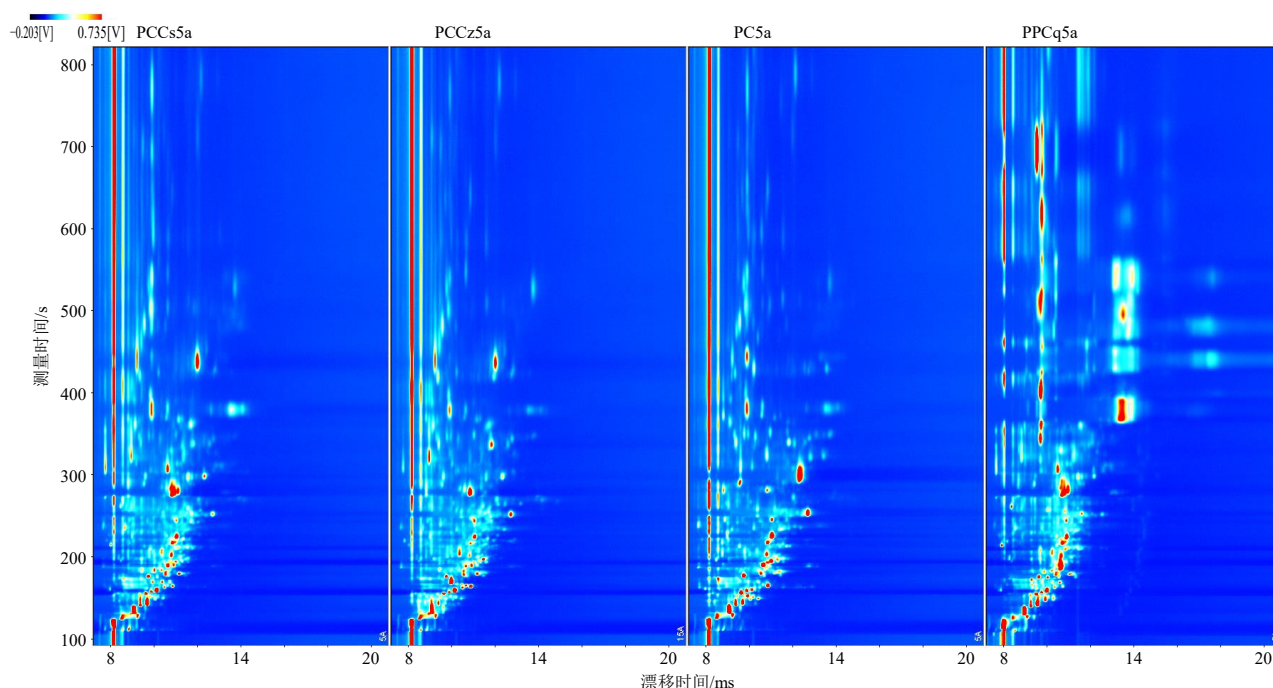


图 2 侧柏叶 (PC5a) 及不同炒制程度侧柏炭 (PCCq5a、PCCs5a、PCCz5a) 的挥发性有机物直接对比图

Fig. 2 Direct comparison chart of volatile organic compounds of PC (PC5a) and PCC (PCCq5a, PCCs5a, PCCz5a) of different processing degree

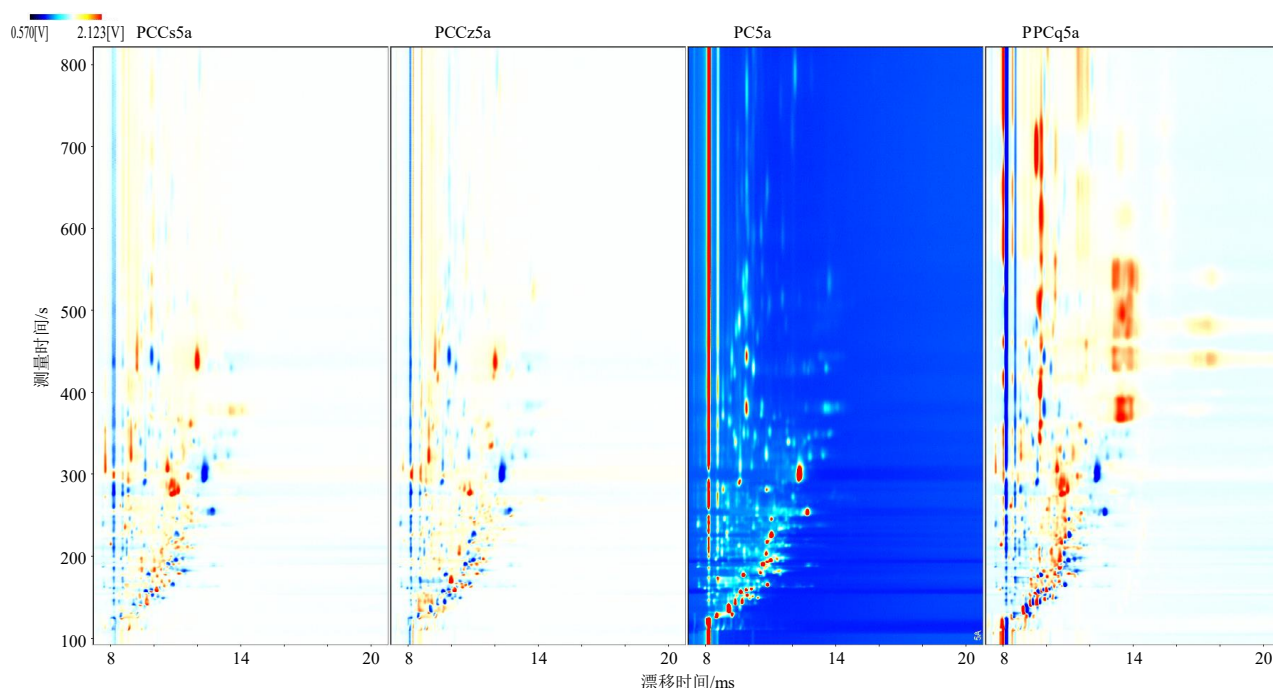


图 3 以侧柏叶 (PC5a) 作参比扣减的不同炒制程度侧柏炭 (PCCq5a、PCCs5a、PCCz5a) 差异图

Fig. 3 Difference diagram of PCC (PC5a) of different processing degree using PC (PCCq5a, PCCs5a, PCCz5a) as reference deduction

其中图中每行代表 1 个侧柏叶或侧柏炭中选取的全部信号峰, 每列代表同一挥发性有机物在侧柏叶和不同炮制程度侧柏炭中的信号峰, 从图中可以看出侧柏叶和不同炒制程度侧柏炭的完整挥发物信息以

及样品之间挥发性有机物的差异。

由图 5 可见, 红框中物质为侧柏叶中含量较高; 绿色框中物质是炒轻侧柏炭中含量较高; 黄框中物质为炒适中炭中含量较高; 棕色框中物质为炒重炭

中含量较高。使用 NIST 保留指数与离子迁移谱漂移时间对挥发性有机物进行二维定性, 匹配 NIST 数据库进行物质鉴定, 结果见表 3, 其中序号与指纹

谱图中峰编号一一对应, 因离子迁移谱的特点, 对萜烯类物质的检测方面因迁移时间不一出现单体、二聚体及多聚体现象, 因此表中多次出现同一化合

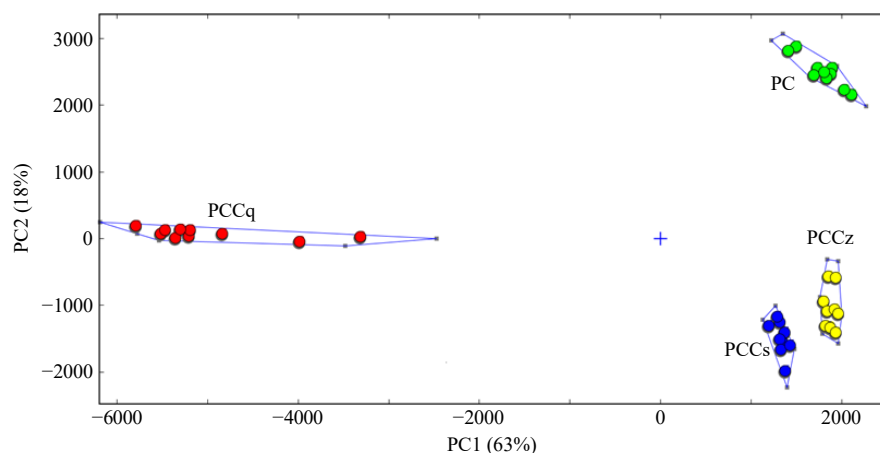


图 4 侧柏叶 (PC) 与不同炒制程度侧柏炭 (PCCq、PCCs、PCCz) 聚类分析 (动态 PCA)

Fig. 4 Cluster analysis of PC and PCC of different processing degree (PCCq, PCCs, PCCz) (dynamic PCA)

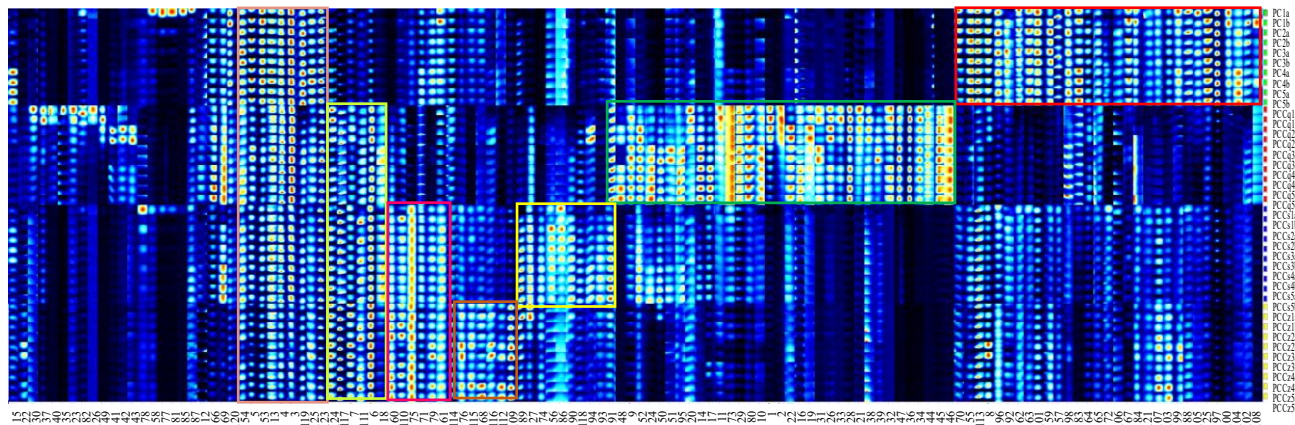


图 5 侧柏叶和不同炒制程度侧柏炭挥发性有机物指纹图谱对比

Fig. 5 Comparison of fingerprints of volatile organic compounds of PC and PCC of different processing degree

表 3 侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭中挥发性有机物辨识

Table 3 Identification of volatile organic compounds in PC and PCC of different processing degree

物质 编号	t_R/s	化合物名称	分子式	相对分 子质量	保留 指数	相对迁 移时间	基于区域内最低点的峰高均值				备注 说明
							生品	炒轻炭	炒适中炭	炒重炭	
3	135.234	丙酮 (acetone)	C_3H_6O	58.1	460.1	1.114 8	3.046	3.166	2.772	1.866	单体
6	159.319	2-丁酮 (2-butanone)	C_4H_8O	72.1	587.0	1.245 4	1.250	2.669	2.838	3.011	二聚体
8	164.741	醋酸乙酯 (ethyl acetate)	$C_4H_8O_2$	88.1	607.2	1.332 7	1.935	0.752	0.990	1.587	二聚体
15	195.139	3-戊酮 (3-pentanone)	$C_5H_{10}O$	86.1	693.4	1.355 6	0.759	0.428	0.740	0.736	二聚体
17	214.376	二甲基二硫 (dimethyl disulfide)	$C_2H_6S_2$	94.2	733.5	0.986 9	0.467	0.857	0.581	0.277	单体
18	183.789	1-羟基-2-丙酮 (1-hydroxy-2-propanone)	$C_3H_6O_2$	74.1	665.3	1.231 2	0.094	0.482	0.590	0.247	二聚体
20	243.137	丁酸 (butanoic acid)	$C_4H_8O_2$	88.1	781.6	1.384 8	0.092	0.189	0.135	0.133	二聚体
24	282.509	2,3-丁二醇 (2,3-butanediol)	$C_4H_{10}O_2$	90.1	833.1	1.366 5	0.116	0.851	0.680	0.153	单体
25	378.889	α -蒎烯 (α -pinene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	921.6	1.302 7	0.890	0.306	0.224	0.201	—
26	317.603	2-甲基丁酸 (2-methylbutanoic acid)	$C_5H_{10}O_2$	102.1	870.0	1.209 6	0.036	0.245	0.036	0.044	—
29	377.131	α -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136.2	920.3	1.668 0	0.288	0.901	0.370	0.146	—

续表 3

物质 编号	<i>t_R</i> /s	化合物名称	分子式	相对分 子质量	保留 指数	相对迁 移时间	基于区域内最低点的峰高均值				备注 说明
36	691.112	苯乙酮 (acetophenone)	C ₈ H ₈ O	120.2	1 076.0	1.185 2	0.017	0.109	0.018	0.018	单体
37	777.192	芳樟醇 (linalool)	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 103.8	1.217 6	0.161	0.355	0.237	0.094	单体
40	610.697	柠檬烯 (limonene)	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 046.1	1.708 3	0.020	0.103	0.019	0.019	—
45	378.357	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136.2	921.2	1.728 0	0.027	0.416	0.033	0.025	—
47	612.972	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136.2	1 047.1	1.218 0	0.088	0.929	0.137	0.047	单体
51	212.500	戊醛 (pentanal)	C ₅ H ₁₀ O	86.1	729.9	1.419 9	0.224	0.288	0.229	0.147	二聚体
55	189.680	2,3-戊二酮 (2,3-pentanedione)	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	680.4	1.303 7	2.070	0.965	1.338	0.776	二聚体
57	299.743	(<i>E</i>)-2-己烯-1-醇 [(<i>E</i>)-2-hexen-1-ol]	C ₆ H ₁₂ O	100.2	852.0	1.178 6	0.690	0.138	0.262	0.287	单体
59	339.439	环己酮 (cyclohexanone)	C ₆ H ₁₀ O	98.1	889.9	1.154 5	0.466	0.061	0.175	0.305	单体
60	326.113	蛋氨酸 (methional)	C ₄ H ₈ OS	104.2	878.0	1.098 1	0.035	0.343	0.638	0.764	单体
61	362.428	2-乙酰呋喃 (2-acetylfuran)	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	909.0	1.123 7	0.254	0.213	0.313	0.275	—
62	225.547	丙酸 (propanoic acid)	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	753.6	1.356 2	0.458	0.105	0.221	0.247	单体
65	152.431	正丙醇 (1-propanol)	C ₃ H ₈ O	60.1	558.1	1.249 3	0.673	0.608	0.342	0.250	二聚体
74	438.261	5-甲基糠醛 (5-methylfurfural)	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	961.5	1.471 6	0.036	0.085	1.177	0.834	二聚体
75	441.225	5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	963.3	1.130 2	0.189	0.176	0.555	0.615	单体
76	421.558	苯甲醛 (benzaldehyde)	C ₇ H ₆ O	106.1	951.1	1.149 4	0.156	0.096	0.273	0.389	单体
77	748.523	2-壬酮 (2-nonanone)	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 095.0	1.410 0	0.078	0.081	0.037	0.023	单体
78	708.903	正辛醇 (<i>n</i> -octanol)	C ₈ H ₁₈ O	130.2	1 082.1	1.473 7	0.050	0.090	0.050	0.038	单体
79	486.816	2-乙基-6-甲基-吡嗪 (pyrazine,2-ethyl-6-methyl-)	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.2	989.1	1.174 8	0.312	0.047	0.295	0.358	单体
81	489.409	2-辛酮 (2-octanone)	C ₈ H ₁₆ O	128.2	990.5	1.335 7	0.097	0.026	0.037	0.025	单体
82	340.203	2-庚酮 (2-heptanone)	C ₇ H ₁₄ O	114.2	890.6	1.262 1	0.243	0.204	0.097	0.081	单体
85	748.523	2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 095.0	1.875 6	0.048	0.022	0.021	0.018	二聚体
93	366.241	2-庚醇	C ₇ H ₁₆ O	116.2	912.0	1.368 2	0.057	0.042	0.178	0.096	单体
95	281.336	糠醛 (furfural)	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	831.7	1.083 8	0.186	0.430	0.349	0.162	单体
96	379.952	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136.2	922.4	1.212 4	0.548	0.176	0.378	0.373	—
97	300.422	(<i>E</i>)-2-己烯-2-醇 [(<i>E</i>)-2-hexen-1-ol]	C ₆ H ₁₂ O	100.2	852.7	1.513 0	2.172	0.577	0.734	0.502	二聚体
98	324.066	正己醇 (1-hexanol)	C ₆ H ₁₄ O	102.2	876.1	1.327 2	0.325	0.228	0.117	0.074	单体
101	253.171	2-己醇 (2-hexanol)	C ₆ H ₁₄ O	102.2	796.0	1.564 3	1.477	0.203	0.684	1.007	二聚体
103	339.439	环己酮	C ₆ H ₁₀ O	98.1	889.9	1.450 0	0.457	0.071	0.309	0.624	二聚体
105	212.182	甲基异丁基酮 (methyl isobutyl ketone)	C ₆ H ₁₂ O	100.2	729.3	1.173 1	0.330	0.058	0.091	0.086	单体
108	430.427	(<i>E</i>)-2-庚醛 [2-heptenal,(<i>E</i>)-]	C ₇ H ₁₂ O	112.2	956.7	1.670 4	0.143	0.158	0.032	0.025	单体
113	125.896	乙醇 (ethanol)	C ₂ H ₆ O	46.1	376.5	1.041 9	1.942	0.851	1.751	1.818	单体
114	127.521	乙醇	C ₂ H ₆ O	46.1	393.4	1.135 0	1.150	2.254	1.143	0.945	二聚体
117	281.451	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	831.9	1.331 6	0.644	1.706	1.779	1.981	二聚体
118	363.140	2-乙酰呋喃 (2-acetylfuran)	C ₆ H ₆ O ₂	110.1	909.5	1.439 8	0.079	0.246	0.384	0.176	二聚体
119	226.417	丙酸 (propanoic acid)	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	755.0	1.106 6	2.113	1.421	1.699	1.516	二聚体
122	420.130	苯甲醛 (benzaldehyde)	C ₇ H ₆ O	106.1	950.1	1.462 6	0.039	0.073	0.262	0.247	二聚体
124	181.149	2-甲基-1-丙醇 (2-methyl-1-propanol)	C ₄ H ₁₀ O	74.1	658.2	1.373 7	0.591	0.876	0.851	1.055	二聚体
126	774.808	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 103.1	1.761 5	0.018	0.028	0.017	0.017	二聚体

物,经筛选侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭中共辨识出 36 种挥发性化合物。红色框(生品)、绿色框(炒轻炭)、黄色框(炒适中炭)及棕色框(炒重炭)中化合物编号见表 4。

表 4 侧柏叶和不同炒制程度侧柏炭的特征物质编号

Table 4 Characteristic substance number of PC and PCC of different processing degree

样品	特征物质编号	合计
侧柏叶	70, 55, 113, 8, 96, 92, 62, 63, 101, 59, 57, 98, 83, 64, 65, 72, 106, 67, 84, 121, 107, 103, 99, 88, 105, 25, 97, 100, 104, 102, 108	31
炒轻炭	91, 48, 9, 52, 24, 50, 51, 95, 20, 14, 17, 11, 73, 29, 80, 10, 1, 2, 22, 16, 19, 31, 26, 33, 28, 21, 38, 39, 32, 47, 36, 34, 44~46	35
炒适中炭	89, 27, 74, 56, 86, 90, 118, 94, 93	9
炒重炭	76, 115, 68, 116, 112, 109	6

结合表 3 和表 4 中数据,辨识出侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭特征物质,其中生品辨识出醋酸乙酯、 α -蒎烯、2,3-戊二酮、(E)-2-己烯-1-醇、环己酮、丙酸、正丙醇、正己醇、2-己醇、甲基异丁基酮、(E)-2-庚醛、乙醇等 12 种特征物质,炒轻炭辨识出二甲基二硫、丁酸、2,3-丁二醇、2-甲基丁酸、 α -蒎烯、苯乙酮、柠檬烯、戊醛、糠醛等 9 种特征物质,炒适中炭共辨识出 5-甲基糠醛、2-庚醇和 2-乙酰呋喃 3 种特征物质,而炒重炭仅辨识出苯甲醛 1 种特征物质,这些特征物质中仅生品和炒轻炭中有 1 种物质重复出现了。由此可采用这些特征物质作为判别侧柏叶及不同炒制程度的指标。

3 小结与讨论

3.1 气味检测可有效区分侧柏叶和不同炒制程度侧柏炭

使用 FlavourSpec®风味分析仪,在无需真空且无需样品前处理前提下,可快速检测侧柏叶及不同炒制程度侧柏炭的挥发性有机物,操作相对方便快捷。从检测结果看,侧柏叶,炒轻炭,炒适中炭和炒重炭中挥发性成分区分较为明显,其中,侧柏叶、炒轻炭可以非常明显的与炒适中和炒重炭区分开;同时还可以看出炒适中炭和炒重炭之间的差异要比与侧柏叶生品,炒轻炭的差异小一些。究其原因认为侧柏叶中含有挥发性成分较多,炒轻炭为其加热炮制的初级阶段,因此侧柏叶生品和炒轻炭中挥发性物质存在一定关联性,这一点在后续特征物质辨

识中亦有所表现,两者中均辨识出 α -蒎烯。而炒适中炭和炒重炭后其所含挥发性成分发生了较明显变化,出现了炭药特有的焦香气味,因此炒适中炭和炒重炭间差异较小。

3.2 气味检测在饮片炮制及质量控制方面的探讨

本研究采用 GC-IMS 联用的方式,试图寻找一种控制中药饮片炮制程度的新思路。通过对侧柏叶和不同炒制程度侧柏炭挥发性有机物的检测发现,炒适中炭时明显出现了 9 种化合物,但鉴于目前数据库不健全,仅辨识出 3 种:5-甲基糠醛、2-庚醇和 2-乙酰呋喃,从检测定量数值来看,5-甲基糠醛和 2-庚醇在炒适中炭中含量相对更高,因此当采用气味检测时,明显出现上述 2 种物质时,可判为炒适中炭,因此采用该方法可有效判断侧柏炭的质量。

GC-IMS 是将 GC 和 IMS 两者结合的检测技术,该技术克服了 IMS 技术分离度差的局限性,并使 GC 分离后得到的化学信息更丰富。与电子鼻、GC 嗅闻分析、GC-MS 等常用挥发性成分检测技术相比,GC-IMS 具有更加快速、更加灵敏、无需前处理、运行成本低等优点^[19]。已有文献报道,GC-IMS 技术可用于食品和茶叶加工过程的气味检测和质量控制^[20-21]。基于此,认为下一步可通过与仪器生产厂家的对接,将该气相色谱-离子迁移谱联用仪与炮制设备相关联,因每一种饮片炮制前后其气味必然发生明显的变化,该变化与其挥发性物质变化相关,当炮制至最佳程度时出现的物质可以作为判断炮制程度的标准。因此,在目前由于炮制过程起烟,大部分饮片色泽不一(表皮和断面)导致没法有效实现实时外观监测的情况下,采用实时气味检测的方式可能成为有效控制饮片炮制程度,保障其质量稳定的有力措施。由此认为 GC-IMS 法一方面可用于饮片炮制程度的检测来鉴别其质量优劣,另一方面可用于炮制过程的程度把控,而要实现这两方面的应用还须进一步增加检测样本及建立相应的标准数据库。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 225.
- [2] 中医研究院中药研究所. 历代中药炮制资料辑要 (内部资料) [M]. 北京: 中医研究院中药研究所, 1973: 57, 222.
- [3] 肖永庆, 李丽. 中华医学百科全书 中药炮制学 [M]. 北京: 中国协和医科大学出版社, 2016: 150-151.

- [4] 石典花, 戴衍朋, 苏本正, 等. 侧柏叶“炒炭存性”科学内涵初探 [J]. 中草药, 2020, 51(23): 5963-5971.
- [5] 石典花, 宗珊珊, 王军, 等. 基于市售侧柏炭饮片质量问题探讨其“炒炭存性”的质控标准 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(3): 21-26.
- [6] 万军, 周霞, 吴纯洁. 中国药典中的炭药质量标准浅析 [J]. 中国医院药学杂志, 2007, 27(11): 1635-1636.
- [7] 石典花, 戴衍朋, 宗珊珊, 等. 侧柏炭饮片质控标准提升研究 [J]. 中华中医药杂志, 2019, 34(9): 4038-4042.
- [8] 石典花, 戴衍朋, 苏本正, 等. 基于一测多评和色度识别的侧柏炭内外在质控方法研究 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(24): 5996-6002.
- [9] Yuan Z Y, Qu H Y, Xie M Z, *et al.* Direct authentication of three Chinese materia Medica species of the *Lilii Bulbus* family in terms of volatile components by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Anal Methods*, 2019, 11(4): 530-536.
- [10] Lv W, Lin T, Ren Z Y, *et al.* Rapid discrimination of *Citrus reticulata* ‘Chachi’ by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry fingerprints combined with principal component analysis [J]. *Food Res Int*, 2020, 131: 108985.
- [11] 冯靖雯, 郭小红, 张砚, 等. 不同花期闹羊花中挥发性成分的 GC-IMS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(10): 85-92.
- [12] 马云, 王尧尧, 管明瑞, 等. 不同发育期忍冬花颜色与气味变化 [J]. 中成药, 2019, 41(6): 1349-1353.
- [13] 焦焕然, 张敏敏, 赵恒强, 等. 不同热风干燥方式对瓜蒌化学成分的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, <https://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20211652>.
- [14] Cao G, Shou Q Y, Li Q L, *et al.* Static headspace-multicapillary column with gas chromatography coupled to ion mobility spectrometry as a simple approach for the discrimination of crude and processed traditional Chinese medicines [J]. *J Sep Sci*, 2014, 37(21): 3090-3093.
- [15] 何佳, 叶丽华, 李静慧, 等. 采用顶空-气相色谱-离子迁移谱分析加工前后浙麦冬中的挥发性有机物 [J]. 分析仪器, 2021(1): 103-108.
- [16] 林秀敏, 岳丽丹, 张振凌, 等. GC-IMS 法比较不同方法炮制酒当归特异气味成分差异 [J]. 中草药, 2020, 51(17): 4464-4472.
- [17] 林史珍, 杜方敏, 林良静, 等. GC-IMS 技术监测加速破坏条件下苦杏仁挥发性物质变化研究 [J]. 广州中医药大学学报, 2019, 36(8): 1247-1251.
- [18] 梁天一, 杨娟, 董浩, 等. 基于 GC-IMS 技术鉴别不同年份新会陈皮中的挥发性风味物质 [J]. 中国调味品, 2020, 45(4): 168-173.
- [19] Vautz W, Franzke J, Zampolli S, *et al.* On the potential of ion mobility spectrometry coupled to GC pre-separation-A tutorial [J]. *Anal Chim Acta*, 2018, 1024: 52-64.
- [20] 金文刚, 刘俊霞, 金晶, 等. 宁强核桃馍焙烤过程中品质特性及挥发性风味物质动态变化 [J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(16): 188-195.
- [21] 郭向阳, 霍羽佳, 王本友, 等. 采用气相色谱-离子迁移谱分析黄大茶加工过程挥发性成分 [J]. 农业工程学报, 2021, 37(6): 274-281.

[责任编辑 郑礼胜]