

基于 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对广藿香饮片的快速鉴别及气味指纹图谱研究

朱广飞, 王 静, 钱怡洁, 张科卫*, 陆兔林*, 毛春芹

南京中医药大学, 江苏 南京 210023

摘要: **目的** 通过 Heracles Neo 超快速气相电子鼻技术, 建立广藿香饮片快速鉴别方法, 建立专属性特征性强的广藿香饮片气味指纹图谱。 **方法** 采用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对广藿香饮片及黑龙江、四川和湖南 3 个产地的藿香饮片样品进行气味分析, 根据获取的气味色谱信息, 结合 Kovats 保留指数及 Arochembase 数据库内容, 通过建立的化学计量学模型实现广藿香饮片的快速鉴别, 通过 2 个不同极性色谱柱, 即 MXT-5 (低极性) 和 MXT-1701 (中极性), 对广藿香饮片真实气味进行气味指纹图谱的研究。 **结果** 通过主成分分析 (principal component analysis, PCA)、判别因子分析 (discriminant factor analysis, DFA)、软独立建模分析 (soft independent modeling of class analysis, SIMCA) 3 种化学计量学模型能够实现广藿香饮片的快速鉴别, 通过方法学考察得到 2 个不同极性色谱柱下专属性特征性强的广藿香饮片的气味指纹图谱。 **结论** 所建立的广藿香饮片气味指纹图谱专属性强, 可以根据所建立的气味指纹图谱对广藿香饮片进行快速鉴别, 为中药材的真伪快速鉴别及中药饮片整体性质量的评价控制提供新技术和新方法。

关键词: Heracles Neo 超快速气相电子鼻; 广藿香饮片; 快速鉴别; 气味指纹图谱; Kovats 保留指数; 主成分分析; 判别因子分析; 软独立建模分析

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)05-1320-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.05.005

Rapid identification of *Pogostemonis Herba* and its odor fingerprint based on Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose

ZHU Guang-fei, WANG Jing, QIAN Yi-jie, ZHANG Ke-wei, LU Tu-lin, MAO Chun-qin

Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

Abstract: **Objective** By Heracles Neo ultra-fast gas-phase electronic nose technology, a rapid identification method for Guanghuoxiang (*Pogostemonis Herba*, PH) was established, and the odor fingerprint of PH with strong specific characteristics was established. **Methods** Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose was used to analyze the odor of PH and Huoxiang samples from Heilongjiang, Sichuan and Hunan province. According to the obtained odor chromatographic information, combined with the Kovats retention index and the Arochembase database, the rapid identification of *Pogostemon cablin* was obtained with established chemometric model. MXT-5 (low polarity) and MXT-1701 (medium polarity) were used to analyse the odor fingerprint of *P. cablin*. **Results** A rapid identification method for *P. cablin* was achieved by three chemometric PCA (principal component analysis), DFA (discriminant factor analysis) and SIMCA (soft independent modeling of class analysis). And the specific odor fingerprints of *P. cablin* by two different polarity chromatographic columns were obtained. **Conclusion** The established *P. cablin* scented fingerprints of decoction pieces were highly specific, and could be used to quickly identify *P. cablin* scented pieces based on the established odor fingerprints, providing new ways for the rapid identification of authenticity of Chinese medicinal materials.

Key words: Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose; *Pogostemon cablin*; quick identification; odor fingerprint; Kovats retention index; principal component analysis; discriminant factor analysis; soft independent modeling of class analysis

收稿日期: 2021-08-28

基金项目: 国家重点研发专项——中药饮片质量识别关键技术研究 (2018YFC1707000)

作者简介: 朱广飞 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要从事中药炮制及中药饮片质量标准研究。

Tel: 18614981986 E-mail: 2536586207@qq.com

*通信作者: 张科卫, 博士, 副教授, 主要从事中药炮制与饮片质量研究。E-mail: kewe@njucm.edu.cn

陆兔林, 教授, 博士生导师, 主要从事中药炮制及中药饮片质量标准研究。E-mail: lutulin2005@126.com

广藿香为唇形科广藿香属植物广藿香 *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth. 的地上部分, “十大南药”之一, 是一味常见的清热解毒、调节胃肠道的中药^[1]。广藿香原产于马来西亚、菲律宾等地, 后引入我国, 主产于广东、海南等地, 具有芳香化浊、和中止呕、发表解暑等功效。现今“藿香”别名“土藿香”, 为唇形科藿香属植物藿香 *Agastache rugosa* (Fisch. et Mey.) O. Ktze 的地上部分, 据《中药大辞典》记载, 藿香原植物主要分布于东北、华东、西南、河北及陕西等地, 目前, 药材主产于四川、江苏、浙江、湖南等地, 具有祛暑解表、化湿和胃等功效^[2]。经文献考证得知明代以前本草记载之“藿香”, 均为今之广藿香 *P. cablin*。“土藿香”是在明朝末年始出现于江浙市场并载入当时的本草中, 如《本草乘雅半偈》^[3]和《滇南本草》^[4]。

广藿香和藿香均含有挥发性成分, 广藿香中含有的挥发性成分主要有广藿香醇、广藿香酮等^[5]。藿香中含有的挥发性成分与其产地有关, 例如东北产藿香含有的挥发性成分主要为百里香酮含量大于 70%, 典型的香气成分是芳樟醇^[6], 四川产藿香含有的挥发性成分主要为异胡薄荷酮、胡薄荷酮和异薄荷酮, 占其挥发油总含量的 73.55%, 其余成分主要为烯类、醇类、酮类等^[7], 江苏产藿香含有的挥发性成分主要为甲基胡椒酚、茴香醛、茴香脑等^[8]。

广藿香属于芳香类中药, 能散发出浓郁的芳香气味。芳香类中药又称“香药”, 自古被用于瘟疫的预防。新型冠状病毒肺炎 (corona virus disease 2019, COVID-19) 属于中医“疫病”范畴^[9], 广藿香在中医药防治 COVID-19 中也起到重要作用。经调查发现收集的预防 COVID-19 的中药处方 107 首, 涉及中药 112 味中, 广藿香出现的频率大于 20%^[10]。因此保证广藿香饮片的质量和用药安全具有重要意义。查证历版《中国药典》后发现, 《中国药典》1977 年版之前历版药典以“藿香”之名收载, 实为“广藿香”, 而后各版药典均仅收载广藿香。这表明, 传统正品藿香应为广藿香, 而非藿香, 而二者在形态特性、性味上又有些相似^[11-13], 制成中药饮片后更加难以区分。

查阅文献发现, 目前大都采用 GC、GC-MS、HPLC 等方法对广藿香及藿香进行研究, 主要涉及其中所含有成分的种类及含量测定方面, 兼有对其液相指纹图谱、气相指纹图谱的研究^[8,14-18]。由于这些技术都不具有模拟人类鼻子的识别功能, 因此在

对挥发性成分进行研究时具有一定的局限性。电子鼻技术通过转化传感器电信号的变化而获取实验样品中挥发性成分的整体信息, 将这些信息与经过训练后建立的数据库的信息加以比较, 利用数据分析方法开展判断识别, 从而达到模拟鼻子感官分析的效果, 在分析挥发性样品时具有分析速度快、灵敏度高的优点。Heracles Neo 超快速气相电子鼻作为一种新型的气味分析仪器, 其原理为利用气相色谱技术对采集到的样品气味进行分离分析, 根据样品不同芳香成分的响应值, 通过色谱技术构建出气味指纹图谱, 以达到通过气味的差别鉴定出目标样品的目的。传统电子鼻通过样品对于不同传感器的灵敏程度来确定样品可能含有的化合物。Heracles Neo 超快速气相电子鼻则具有双色谱柱, 双氢火焰离子化检测器 (flame ionization detector, FID) 的特点, 可将得到的色谱图中不同色谱峰通过正构烷烃的校准, 将保留时间转化为 Kovats 保留指数后, 通过仪器自带的 AroChemBase 数据库对比进行气体定性、定量分析, 所得到的气味指纹图谱能更全面、更特征性的定义样品^[19-28]。本实验以广藿香与藿香的气味差异作为切入点, 期望通过 Heracles Neo 超快速气相电子鼻技术, 实现从气味上快速鉴别广藿香饮片以达到保证其临床疗效的目的。

1 仪器与材料

Heracles Neo 超快速气相电子鼻, PALRSI 全自动顶空进样器, MXT-5 (低极性, 交联 5%二苯基/95%二甲基聚硅氧烷) 和 MXT-1701 (中极性, 交联 14%氰丙基苯/86%二甲基聚硅氧烷) 金属毛细管柱 (10 m×0.18 mm×0.4 μm), 法国 Alpha MOS 公司; 正构烷烃 $nC_6 \sim nC_{16}$ 混合对照品, 美国 Restek 公司, 批号 A10142930。广东产广藿香饮片 (yp1~yp15) 共 15 批, 市面采购湖南藿香饮片 (hn1~hn10) 10 批, 黑龙江野生藿香饮片 (hlj1~hlj3) 3 批, 四川藿香饮片 (sc1~sc10) 10 批。经南京中医药大学药学院陈建伟教授鉴定, 15 批广东产广藿香饮片为唇形科植物广藿香 *P. cablin* (Blanco) Benth. 干燥地上部分。黑龙江、湖南和四川藿香饮片均为唇形科藿香属植物藿香 *A. rugosa* (Fisch. et Mey.) O. Ktze 的干燥地上部分。

2 方法与结果

2.1 供试品制备

将不同批次广藿香饮片和不同产地的藿香饮片分别打粉, 过 2 号筛备用。

2.2 进样方法单因素考察

取广藿香饮片 yp1 供试品, 采用顶空进样, 固定称样量 1.0 g 条件下, 分别对进样量、振摇温度以及振摇时间进行单因素考察。

2.2.1 进样量试验 精密称取广藿香饮片 yp1 供试品 1 g, 振摇时间 20 min, 振摇温度 40 °C。分别考察 1000、2000、3000、4000、5000 μL 进行分析。结果发现, 从进样 1000 μL 开始, 就出现了 13 个色谱峰, 且随着进样量的增大, 这 13 个色谱峰的响应值均变大, 但未有新的色谱峰产生。在进样量为 4000 μL 时, 13 个色谱峰的峰面积、峰高、分离度与 5000 μL 进样量时色谱峰信息相差不大, 因此选取了 4000 μL 作为本实验进样量。

2.2.2 振摇温度试验 精密称取广藿香饮片 yp1 供试品 1 g, 振摇时间 20 min, 进样体积 4000 μL 。振摇温度分别考察 40、50、60、70 °C 进行分析, 随着温度的升高色谱峰响应值逐渐变大, 考虑到广藿香属于芳香性中药, 在低温条件下更贴近真实环境, 仪器操作说明中 50 °C 以下为低温, 低温条件下 50 °C 时色谱峰响应最大, 因此最终选取 50 °C 作为本实验振摇温度。

2.2.3 振摇时间试验 精密称取广藿香饮片 yp1 供试品 1 g, 振摇温度 50 °C, 进样体积 4000 μL 。振摇时间分别考察了 10、15、20、25、30 min 进行分析。随着振摇时间的延长, 在 20 min 后色谱峰无明显变化, 表明广藿香气味在 20 min 后趋于饱和和稳定。最终选取 20 min 作为本实验振摇时间。

2.3 实验参数确定及进样

将 15 批广藿香饮片及不同产地的藿香饮片供试品按照“2.2”项下考察得到的最佳实验参数进行测定, 每批平行 3 份, 以正构烷烃 $n\text{C}_6 \sim n\text{C}_{16}$ 混合对照品进行校准。具体试验参数具体实验参数为样品瓶 20 mL; 样品量 1 g; 进样量 4000 μL ; 振摇温度 50 °C; 振摇时间 20 min; 进样速度 125 $\mu\text{L}/\text{s}$; 进样持续时间 37 s; 进样口温度 200 °C; 捕集阱初始温度 40 °C; 捕集阱分流速率 10 mL/min; 捕集持续时间 42 s; 捕集阱最终温度 240 °C; 柱温初始温度 50 °C; 程序升温: 以 1 °C/s 至 80 °C, 以 3 °C/s 至 250 °C, 保持 21 s; 采集时间 110 s; FID 增益 12。

2.4 广藿香饮片气味指纹图谱研究

2.4.1 指纹图谱的建立与分析 按照“2.3”项确定的测定参数, 通过 Heracles Neo 超快速气相色谱电子鼻对 15 批广藿香饮片进行检测, 将得到的图谱信

息导入 Origin 2018 函数绘图软件中获得 2 根不同极性色谱柱 MXT-5 (低极性) 和 MXT-1701 (中极性) 的气味指纹图谱, 结果见图 1、2。结果表明, 采用 Heracles Neo 超快速气相色谱电子鼻技术, 从广藿香饮片的气味指纹中检测到 13 个共有峰, 其中, 70 s 前所出的色谱峰峰面积比较小, 70 s 后所出的色谱峰峰面积比较大, 其中 9 号色谱峰面积最大。

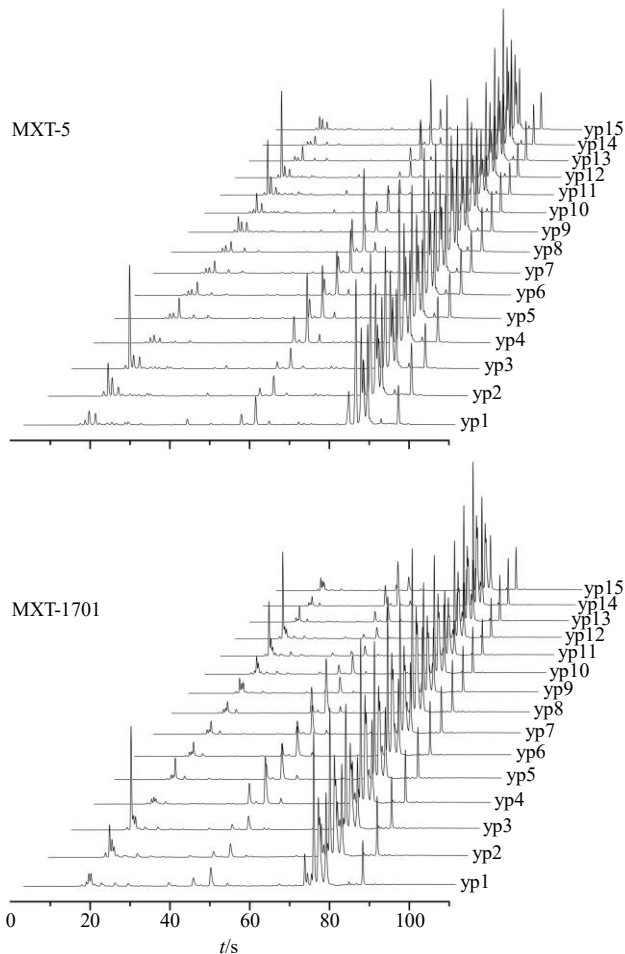


图 1 15 批广藿香饮片 (yp1~yp15) 的 Heracles Neo 气味指纹图谱

Fig. 1 Odor chromatogram of Heracles Neo of 15 batches of *P. cablin* (yp1—yp15)

2.4.2 精密度试验 取广藿香饮片 yp1 供试品, 精密称取 6 份样品, 各 1.0 g, 按照“2.3”项下确定的最佳实验参数进行测定, 测得 13 个共有峰。记录各色谱峰峰面积及保留时间, 结果显示 13 个共有峰的峰面积 RSD 值为 2.79%~4.83%, 均小于 5.00%; 13 个共有峰保留时间 RSD 值为 0.01%~0.21%, 均小于 3.00%; 表明仪器的精密度良好。

2.4.3 重复性试验 取广藿香饮片 yp1 供试品 6 份, 分别打粉过 2 号筛, 每份供试品各精密称取 1.0 g,

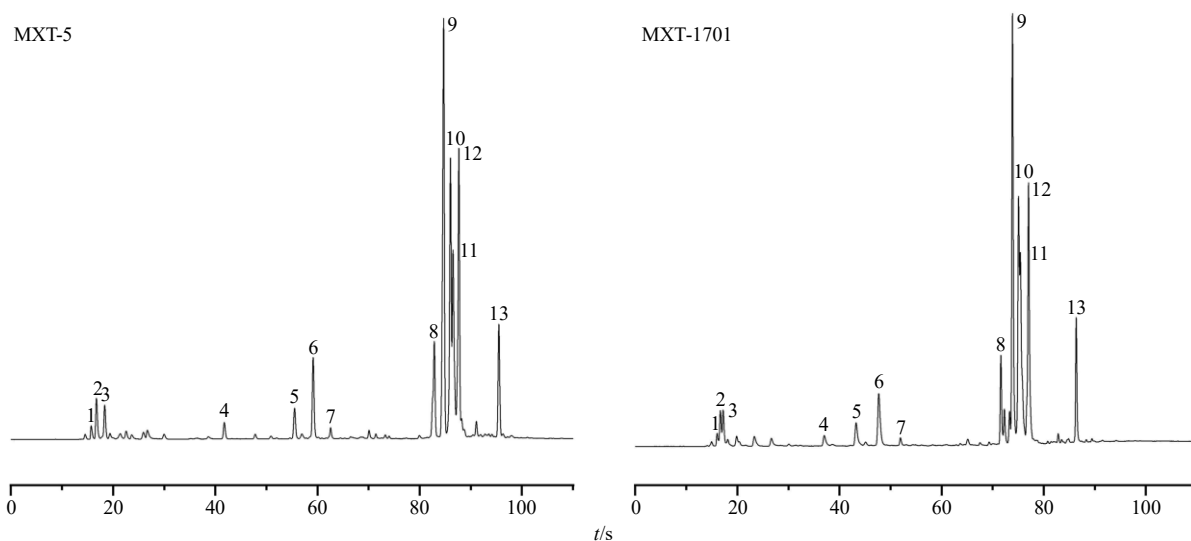


图 2 广藿香饮片 Heracles Neo 气味指纹图谱共有模式

Fig. 2 Common mode of odor fingerprint of Heracles Neo of *P. cablin*

按照“2.3”项下确定的最佳试验参数进行测定，测得 13 个共有峰。记录各色谱峰峰面积及保留时间，结果显示 13 个共有峰的峰面积 RSD 值为 3.18%~4.97%，均小于 5.00%；13 个共有峰保留时间 RSD 值为 0.02%~0.13%，均小于 3.00%；表明本实验的重复性良好。

2.4.4 稳定性试验 取同一广藿香饮片 yp1 供试品，分别于 0、2、4、6、8、10、12 h 时精密称取 1 g，按照“2.3”项下确定的最佳试验参数进行测定，测得 13 个共有峰，记录各色谱峰峰面积及保留时间，结果显示 13 个共有峰的峰面积 RSD 值为

2.48%~4.80%，均小于 5.00%；13 个共有峰保留时间 RSD 值为 0.03~0.16%，均小于 3.00%；表明该方法的稳定性良好。

2.5 广藿香饮片气味分析研究

通过与正构烷烃 $nC_6 \sim nC_{16}$ 混合对照品的保留时间相比对，将“2.4”项下测得的广藿香饮片中的 13 个共有峰保留时间 (t_R) 转换成 Kovats 保留指数 (RI) 后，经 AroChemBase 数据库导出比对结果，结果见表 1。图 2 及表 1 结果表明，广藿香中所含的化合物主要为烯烃和烷烃，其中峰面积最大的 9 号峰可能为 β -石竹烯。

表 1 广藿香饮片中可能化合物及感官描述信息

Table 1 Possible compounds and sensory description information in *P. cablin*

峰号	MXT-5			MXT-1701			可能化合物	感官描述信息
	t_R	RI	峰面积	t_R	RI	峰面积		
1	15.72	465	5 783.51~22 709.99	16.03	548	5 668.54~24 206.56	氯乙烷	辛辣的
2	16.73	488	8 558.12~31 464.71	16.67	565	6 976.58~30 661.89	丙醛	坚果的、辛辣的
3	18.35	526	7 445.01~29 537.01	17.21	580	9 742.11~37 562.55	过氯乙烯	淡味的、甜的
4	41.76	802	5 396.57~8 125.38	37.06	890	5 470.39~8 528.85	正己醛	鱼腥、新鲜、甜
5	55.49	948	10 549.04~30 353.13	43.17	958	13 248.14~34 284.04	左旋- α -蒎烯	草药的、树脂、松脂
6	59.15	993	48 065.62~101 670.41	47.61	1011	48 909.44~106 991.29	1,3,5-三甲苯	芳香族、草药的
7	62.56	1044	5 745.07~13 207.19	51.90	1071	5 552.80~12 220.73	右旋萜二烯	薄荷味、橙皮味
8	82.77	1432	45 807.94~77 118.88	71.57	1436	35 413.67~62 523.98	tetradecane,7-methyl	—
9	84.57	1476	168 983.98~245 381.05	73.81	1489	170 352.62~253 294.36	β -石竹烯	霉味、辣、甜的
10	85.89	1508	117 392.95~162 701.88	75.01	1519	112 782.85~146 524.13	正十五烷	烷烃、绿色（轻度）
11	86.40	1512	87 176.39~132 835.53	75.33	1527	112 456.99~165 153.63	α -芹子烯	琥珀、橙、胡椒
12	87.53	1550	99 032.96~130 873.66	76.91	1568	119 282.43~144 425.25	壬基环己烷	—
13	95.31	1751	51 252.32~66 986.19	86.19	1807	54 489.58~71 817.50	十四酸甲酯	肥的、油腻的

2.6 广藿香饮片与藿香饮片气味比较研究

将收集到的藿香饮片,按“2.3”项下确定的检测参数进行检测、分析,结果见表 2、3 和图 3。

表 2 和图 3 结果表明,3 批黑龙江产藿香饮片中所含有的共有峰为 6 个,除其中的 2、7 号峰与广藿香饮片色谱图(可能为丙醛和右旋萜二烯)相同外,黑龙江产藿香饮片中未检测到与广藿香饮片相同的色谱峰。因此,通过色谱图的差异能快速地将黑龙江藿香饮片与广藿香饮片区分开来。

表 3 和图 3 结果表明,湖南产藿香饮片与四川产藿香饮片所含成分相似,四川产藿香饮片所含成

表 2 黑龙江藿香饮片中可能化合物及感官描述信息

Table 2 Possible compounds and sensory description information in Heilongjiang Huoxiang decoction pieces

峰号	MXT-5		MXT-1701		可能化合物	感官描述信息
	RT	RI	RT	RI		
2	16.75	488	16.66	565	丙醛	坚果的、辛辣的
7	62.63	1045	51.31	1063	右旋萜二烯	薄荷味、橙皮味
I	70.65	1178	63.79	1270	4-萜烯醇	发霉的、霉味
II	71.39	1191	64.71	1288	甲基辛基甲酮	植物的、橙皮味
III	72.77	1218	66.37	1270	丙酸庚酯	植物的、玫瑰味
IV	75.27	1268	68.81	1374	反式-2-癸烯醛	土的、橙皮味

表 3 湖南藿香饮片及四川藿香饮片中可能化合物及感官描述信息

Table 3 Possible compounds and sensory description information in Hunan Huoxiang decoction pieces and Sichuan Huoxiang decoction pieces

峰号	MXT-5		MXT-1701		可能化合物	感官描述信息	不同产地藿香饮片中色谱峰有无	
	RT	RI	RT	RI			湖南	四川
2	16.77	489	16.70	566	丙醛	坚果的、辛辣的	+	+
4	41.76	802	36.81	887	正己醛	鱼腥、新鲜、甜	+	-
5	55.50	948	42.88	955	左旋- α -蒎烯	草药的、树脂、松脂	+	+
a	56.90	966	44.76	976	3-乙基辛烷	-	+	+
6	59.13	993	47.36	1008	1,3,5-三甲苯	芳香族、草药的	+	+
7	62.51	1043	51.55	1066	右旋萜二烯	薄荷味、橙皮味	+	+
8	82.79	1433	71.50	1434	tetradecane, 7-methyl	-	+	+
9	84.63	1477	73.80	1489	β -石竹烯	霉味、辣、甜的	+	+
10	85.95	1510	75.02	1519	正十五烷	烷烃、绿色(轻度)	+	+
11	86.45	1514	75.34	1527	α -芹子烯	琥珀、橙、胡椒	+	+
12	87.59	1552	76.92	1568	正壬基环己烷	-	+	+
13	95.33	1751	86.21	1807	十四酸甲酯	肥的、油腻的	+	+

分仅仅比湖南产藿香饮片少了 1 个 4 号峰。这 2 个产地的藿香饮片都含有广藿香饮片所没有的 a 号峰;广藿香饮片中含有的 1 号峰与 3 号峰,这 2 个产地的藿香饮片中均未含有;同时,四川产藿香饮片还比广藿香饮片少了 1 个 4 号峰。10 批湖南产藿香饮片含共有峰 12 个;10 批四川产藿香饮片含共有峰 11 个。

从 40~70 s 间广藿香饮片色谱图中出峰峰高、峰形与湖南、四川藿香饮片出峰峰高与峰型相差较大,通过色谱图的差异可以明显区分出广藿香饮片。

2.7 广藿香饮片的快速鉴别研究

2.7.1 主成分分析(principal component analysis, PCA) PCA 是一种多元统计方法,它可以将采集的多指标进行数据转换和降维,并对降维的特征向量进行线性分类,捕捉整个数据集间的最大差异,

呈现二维图或三维图。PCA 可以在没有任何样品信息的条件下,迅速浏览所有数据,找出它们之间的相关性,建立一个合理的模型^[29]。

将通过 Heracles Neo 超快速气相电子鼻获取的不同产地的藿香饮片及广藿香饮片粉末的色谱峰面积以及峰数量,筛选出区分能力强且峰面积较大的色谱峰作为传感器,进行 PCA,结果如图 4 所示,横、纵坐标分别表示通过 PCA 转换得到的第 1 主成分(PC1)和第 2 主成分(PC2)的贡献率,PC1 与 PC2 累积贡献率为 98.395%,能够较好地反映所测样品中气味信息。

识别指数为正数说明组与组间没有交叉数据,组与组间识别信息良好,识别指数越大说明组与组之间差别越大,识别指数 70,说明超快速气相电子鼻能快速有效地鉴别出广藿香饮片。

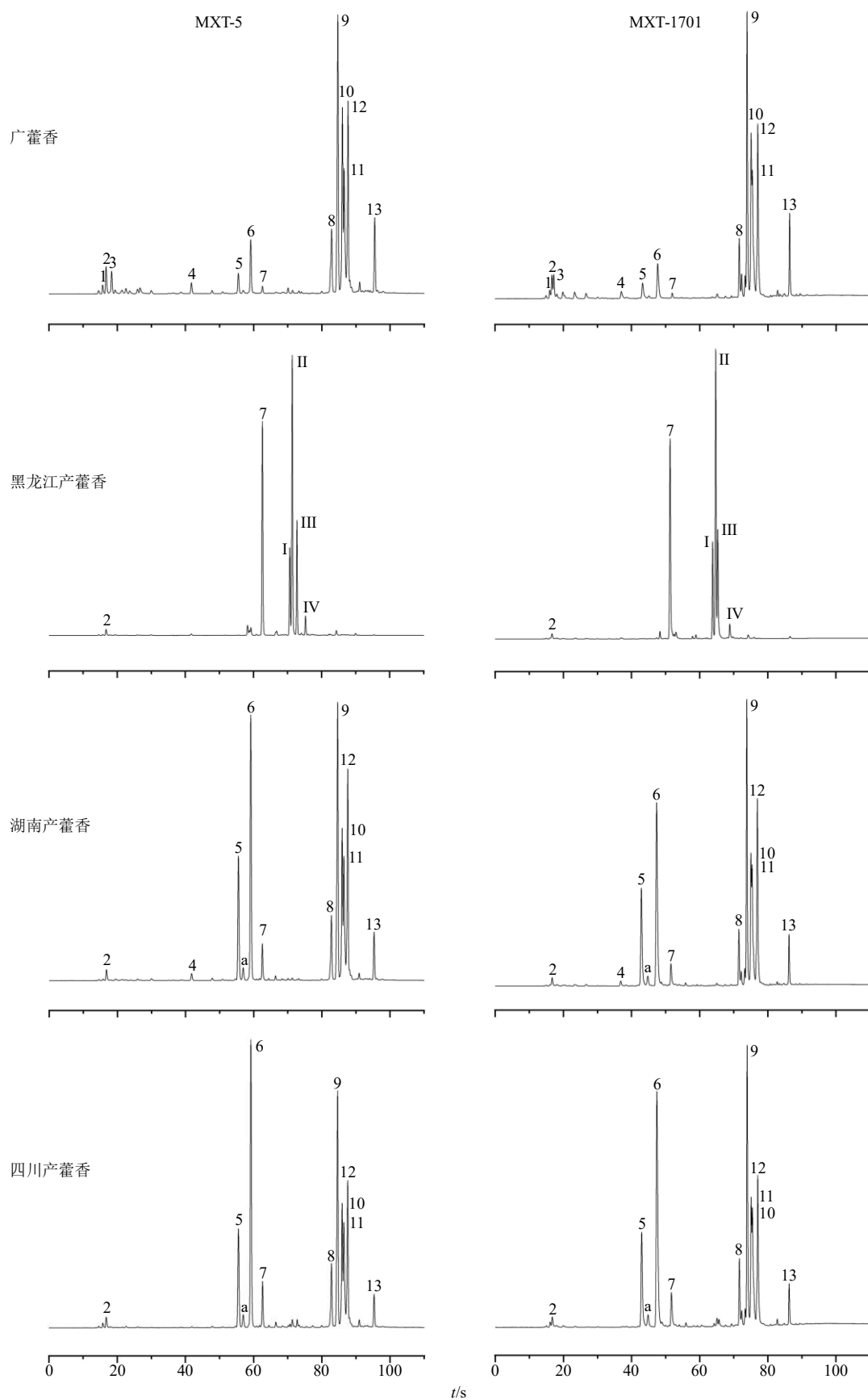


图 3 广藿香饮片及不同产地藿香饮片气味指纹图谱共有模式对比

Fig. 3 Comparison of common pattern of odor fingerprint of *P. cablin* and Huoxiang from different origins

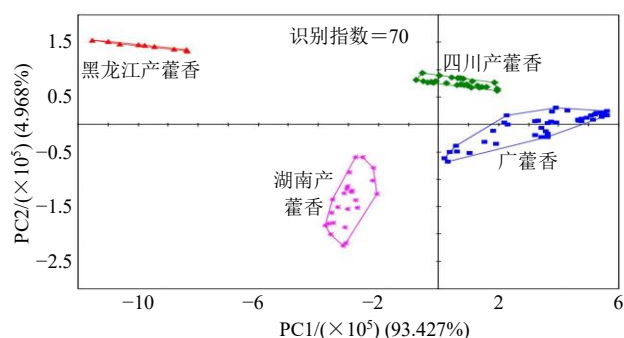


图 4 广藿香饮片及不同产地藿香饮片的 PCA 图

Fig. 4 PCA of *P. cablin* and Huoxiang from different origins

2.7.2 判别因子分析 (discriminant factor analysis, DFA) DFA 是判定个体所属类别的统计分析方法, 它通过 2 个或多个已知类别的样本数据优化区分, 使组间距离最大的同时保证组内差异最小, 用于定性判别^[30]。

对广藿香饮片及 3 个不同产地的藿香饮片进行 DFA, 结果如图 5 所示, 横、纵坐标分别为通过 DFA 转换得到的判别因子 1 和判别因子 2, 且判别因子 1 和判别因子 2 累积区分指数为 99.638%, 说明通过 DFA 法可以有效地区分出广藿香饮片且区分效果良好, 所得趋势及结果与 PCA 相同, 使 PCA 结果得到进一步验证。

2.7.3 软独立建模分析 (soft independent modeling of class analysis, SIMCA) SIMCA 是一种定性分析手段, 用于简单的判别, 能够给出好与坏或者合格与不合格的分析结果, 并通过逐个验证样本的交叉有效性来计算识别百分比^[31]。以广藿香饮片为参照对 3 类不同产地的藿香饮片进行 SIMCA, 结果如图 6 所示。由图 6 可以看出, 湖南、四川和黑龙江产藿香饮片均在参照区域外, 说明 SIMCA 为有效模型, 能对广藿香饮片与不同产地的藿香饮片进行准确的区分, 可以用来快速识别广藿香饮片。

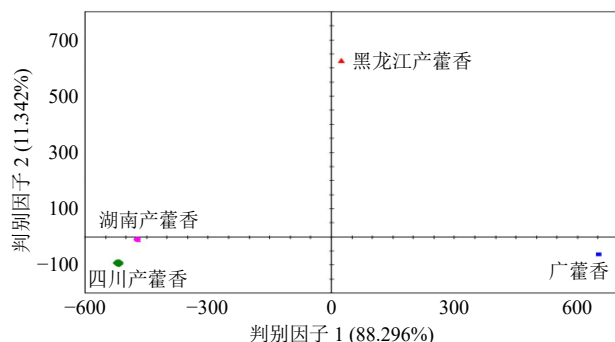


图 5 广藿香饮片及不同产地藿香饮片的 DFA 图

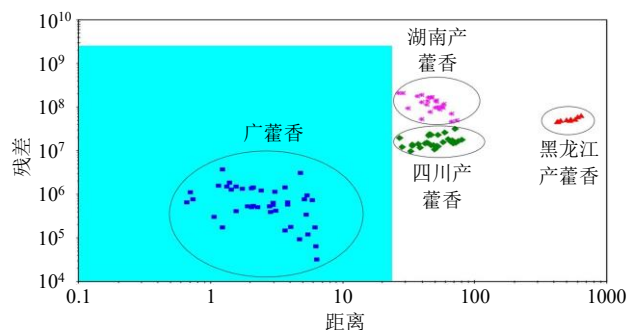
Fig. 5 DFA of *P. cablin* and Huoxiang from different origins

图 6 广藿香饮片及不同产地藿香饮片的 SIMCA

Fig. 6 SIMCA of *P. cablin* and Huoxiang from different origins

3 讨论

通过 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对 15 批广藿香饮片及 10 批湖南藿香饮片、10 批四川藿香饮片、3 批黑龙江藿香饮片进行气味分析, 通过对比气味图谱发现 3 个产地的藿香饮片与广藿香饮片存在较大差异, 可以通过气味指纹图谱对广藿香饮片有一个较好的鉴别, 因此对 15 批广藿香饮片且通过方法学考查所得到的 2 个不同极性色谱柱下的广藿香饮片的气味指纹图谱, 共 13 个共有峰, 可作为广藿香饮片从气味上特征性定义的依据, 且通过 AroChemBase 数据库对广藿香饮片气味指纹图谱中的 13 个特征峰进行了定性分析, 较为全面的表述了广藿香饮片的真实气味及气味成分组成, 为广藿香饮片质量的分析与控制提供了新方向。

此外, 基于 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对 15 批广藿香饮片及 3 个不同产地的藿香饮片进行气味分析所得到的气味信息, 通过 PCA、DFA、SIMCA 3 种统计分析, 均能实现对广藿香饮片与黑龙江、湖南和四川 3 地的藿香饮片的快速识别, 且 3 种模型起到了相互验证的作用。综上所述, Heracles Neo 超快速气相电子鼻可以作为快速鉴别广藿香饮片区别于藿香饮片的有效方法, 且通过其特有的双色谱柱对广藿香饮片的气味指纹图谱进行研究, 可以对其质量进行整体特征性评价, 为芳香性中药饮片的质量控制提供新思路。

目前, Heracles Neo 超快速气相电子鼻主要在食品领域应用比较广泛^[19,24,30,32], 对于含有挥发性成分或具有强烈气味的中药饮片辨识中也有应用^[29,31], 对于气味不强烈或挥发性成分含量较低的中药饮片则应用性不强。因此, 使用该技术进行研究时, 可以通过结合 GC/MS、HPLC/MS 等技术, 更全面地反映所研究样品的信息。

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: 46-47.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006: 314-316.
- [3] 明·卢之颐撰. 冷方南, 王齐南校点. 本草乘雅半偈 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 556.
- [4] 兰茂. 滇南本草 [M]. 昆明: 云南人民出版社, 1975: 68.
- [5] 李娟, 陈盛君, 王协和, 等. 广藿香 UPLC 指纹图谱研究及基于网络药理学的广藿香潜在质量标志物预测 [J]. 中草药, 2021, 52(9): 2665-2677.
- [6] 岳金龙, 潘雪峰, 王举才. 东北藿香挥发油化学成分分析 [J]. 东北林业大学学报, 1998, 26(1): 73-75.
- [7] 林彦君, 许莉, 陈佳江, 等. 川藿香与广藿香挥发油化学成分 GC-MS 对比分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(20): 100-102.
- [8] 贾瑞芳. 苏藿香化学成分研究 [D]. 南京: 南京中医药大学, 2021.
- [9] 陈春宇, 董汉玉, 纪瑞锋, 等. 基于中医药理论的芳香类中药防治新型冠状病毒肺炎(COVID-19)的作用探讨 [J]. 中草药, 2020, 51(11): 3051-3061.
- [10] 丁霞, 李园, 李萍, 等. 基于关联规则探讨中医药防治新型冠状病毒肺炎协定处方的用药规律 [J]. 北京中医药大学学报, 2020, 43(6): 449-456.
- [11] 徐颂军, 王晓峰, 徐祥浩, 等. 药用植物广藿香的品种分类探讨 [J]. 华南师范大学学报: 自然科学版, 2003, 35(1): 82-86.
- [12] 黄冰霞. 药用植物广藿香种质资源鉴定和挥发油提取及生物活性研究 [D]. 宜春: 宜春学院, 2021.
- [13] 吴友根, 郭巧生, 郑焕强. 广藿香本草及引种历史考证的研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(20): 2114-2117.
- [14] 毕丹, 张水英, 任晋, 等. 超高效液相色谱法同时测定广藿香中 6 个成分的含量 [J]. 药物分析杂志, 2018, 38(8): 1331-1336.
- [15] 程灿, 潘超美, 吴婕, 等. 引种的印尼广藿香和肇庆广藿香不同部位挥发油气相色谱-质谱联用分析 [J]. 中药新药与临床药理, 2021, 32(4): 546-551.
- [16] 李小琪, 范燕豪, 陈阳, 等. 一测多评法同时测定广藿香中 4 种成分 [J]. 中成药, 2019, 41(8): 1884-1888.
- [17] 莫建霞, 蒋程, 张霞燕. 广藿香与土藿香的挥发油成分和显微特征比较 [J]. 中药材, 2009, 32(11): 1675-1677.
- [18] 莫建霞, 马丽. 不同采收期及不同部位藿香挥发油的 GC-MS 法研究 [J]. 中国医药工业杂志, 2011, 42(4): 268-270.
- [19] 黄彩燕, 张德权, 李欣, 等. 基于 Heracles II 快速气相电子鼻鉴别不同饲养方式滩羊肉的炖煮风味 [J]. 中国食品学报, 2021, 21(3): 341-350.
- [20] 王鑫源, 董诚明, 李曼, 等. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻的牛膝种子快速鉴别研究 [J]. 种子, 2021, 40(4): 135-138.
- [21] 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.
- [22] 黄特辉. 基于电子鼻技术的太子参气味识别及其物质基础研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2020.
- [23] 邵雅雯. 基于仿生嗅觉的中药材指纹图谱建立与鉴别方法的研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2012.
- [24] He X, Huang Y M, Górski-Horczyzak E, et al. Rapid analysis of Baijiu volatile compounds fingerprint for their aroma and regional origin authenticity assessment [J]. Food Chem, 2021, 337: 128002.
- [25] Cojocar G A, Antoce A O. Influence of glutathione and ascorbic acid treatments during vinification of Feteasca regala variety and their antioxidant effect on volatile profile [J]. Biosensors, 2019, 9(4): 140.
- [26] Chen C, Liu Z, Zhou W Y, et al. Comparison of the fermentation activities and volatile flavor profiles of Chinese rice wine fermented using an artificial starter, a traditional Jiuyao and a commercial starter [J]. Front Microbiol, 2021, 12: 716281.
- [27] Kang K M, Lee S H, Kim H Y. Quality properties of whole milk powder on chicken breast emulsion-type sausage [J]. J Anim Sci Technol, 2021, 63(2): 405-416.
- [28] Yang Y, Rong Y, Liu F, et al. Rapid characterization of the volatile profiles in Pu-erh tea by gas phase electronic nose and microchamber/thermal extractor combined with TD-GC-MS [J]. J Food Sci, 2021, 86(6): 2358-2373.
- [29] 武文奇, 毛怡宁, 李虹, 等. Heracles II 超快速气相电子鼻对金银花粉末质量的鉴别研究 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(23): 5129-5133.
- [30] 陈修红, 欧克勤, 汪厚银, 等. Heracles 快速气相电子鼻对花椒油气味指纹分析研究 [J]. 食品科技, 2016, 41(12): 256-261.
- [31] 卢一, 解达帅, 吴纯洁. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻的硫熏麦冬快速鉴别研究 [J]. 中药材, 2017, 40(5): 1070-1073.
- [32] 高雅慧, 徐良, 董亚欣, 等. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻对不同加工方式牛奶的快速鉴别 [J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 260-263.

[责任编辑 郑礼胜]