

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

余亦婷¹, 赵乙萌¹, 袁曦¹, 曹丽娟², 李西文³, 陆兔林¹, 严国俊^{1*}

1. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023

2. 盛实百草药业有限公司, 天津 300301

3. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700

摘要:目的 建立以气味特征为指标的黄芪药材品质评价方法。方法 采用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻技术, 获取黄芪药材气味色谱信息, 进行主成分分析 (principal component analysis, PCA)、判别因子分析 (discriminant factor analysis, DFA)、聚类分析 (cluster analysis, CA), 对不同产地、生长年限及采收期黄芪药材进行品质评价。结果 产地为山西南坪村、生长年限为 4 年、采收期为秋季的黄芪药材综合评分最高。结论 Heracles Neo 超快速气相电子鼻能够快速、准确地区分不同来源的黄芪药材, 能用于黄芪的品质评价, 对黄芪药材质量标志物 (quality marker, Q-Marker) 的确立提供参考。

关键词: 黄芪; 超快速气相电子鼻; 生长年限; 采收期; 质量标志物; 正己醛

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)05-1328-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.05.006

Quality evaluation of *Astragali Radix* from different origins, growth years and harvesting periods by Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose

YU Yi-ting¹, ZHAO Yi-meng¹, YUAN Xi¹, CAO Li-juan², LI Xi-wen³, LU Tu-lin¹, YAN Guo-jun¹

1. School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

2. Shengshibai Herbal Medicine Co., Ltd., Tianjin 300301, China

3. Institute of Chinese Materia Medica China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

Abstract: Objective To establish the quality evaluation method of Huangqi (*Astragali Radix*) based on odor characteristics. **Methods** Using Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose to obtain odor chromatographic information of *Astragali Radix*, and then using principal component analysis (PCA), discrimination factor analysis (DFA) and cluster analysis (CA) to conduct quality evaluation of *Astragali Radix* from different origins, growth years and harvesting periods. **Results** Comprehensive score of *Astragali Radix* Nanping Village, Shanxi Province, growing for 4 years, and harvesting in autumn was the highest. **Conclusion** Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose can quickly and accurately distinguish *Astragali Radix* from different sources. This method could be used for quality evaluation of *Astragali Radix*, and referred for the establishment of quality markers (Q-Marker) of *Astragali Radix*.

Key words: *Astragali Radix*; ultra-fast gas phase electronic nose; growth year; harvest time; quality marker; *n*-hexylaldehyde

黄芪 *Astragali Radix* 为豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao 或膜荚黄芪 *A. membranaceus* (Fisch.) Bge. 的干燥根^[1]。作为常用传统中药之一, 黄芪味甘、性平, 有明显的“豆腥”

气味特征, 具有补气固表、利尿托毒、排脓、敛疮生肌等功效。黄芪主产于山西、甘肃、内蒙古等地, 受生态环境等影响, 不同产地间黄芪质量存在着差异, 同时, 生长年限、采收期对黄芪药材的质量也具有较大的影响。

收稿日期: 2021-08-09

基金项目: 国家重点研发计划资助 (2019YFC1710603); 国家自然科学基金项目 (81773910, 82074004); 江苏高校“青蓝工程”项目 (2020); 2020年江苏省研究生科技创新计划 (KYCX20_1612)

作者简介: 余亦婷 (1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制学。Tel: 18851692216 E-mail: 745889164@qq.com

*通信作者: 严国俊, 教授, 主要从事中药饮片及制剂品质传递过程及评价方法研究。Tel: (025)85811524 E-mail: yanguojun@njucm.edu.cn

“药性”是中药功能属性的重要体现,药性和气味具有直接的关联,“闻以辨质”是评价中药品质的传统手段之一。以电子鼻等为代表的嗅觉仿生手段可对药物的气味特征进行客观、量化地表征,嗅觉仿生模型能够对中药的“真实五味”进行表征和界定^[2]。药材气味与所含化学成分具有直接关系,能直接反映药物内在本质,是中药材外在质量表现与内在物质基础的关联点^[3]。通过中药气味特征的识别,再结合药效和药动学从分子、细胞、组织、器官、机体多个层面研究^[4],寻找与“药性”相关的质量标志物(quality marker, Q-Marker)^[5],对于有明显气味特征的中药质量评价具有积极意义。

电子鼻是一种模拟嗅觉的仪器,通过使用一组嵌入式气体传感器来检测和识别复杂的气味。当传感器阵列受到气味刺激影响时,产生气味指纹,该气味指纹是传感器阵列的响应,代表每个样本的电子指纹特征^[6]。其具有实时信息处理的特点,在医药卫生^[7-9]、农业和食品^[10-12]、公安^[13]和环境监测^[14-15]等领域得到了广泛的应用。作为一种机器嗅觉系统,电子鼻能够“嗅”出中药材的全部气味,然后建立气味提取中药挥发性成分信息的指纹图谱^[16],从而达到对不同中药材的鉴别和中药材真伪验证的目的^[17]。

Heracles Neo 超快速气相电子鼻作为一种新型的气味分析仪器,具有检测灵敏和分析时间极短等优势,可将气相所得色谱峰作为传感器,其替代了传统传感器型电子鼻中有限的传感信号,可以得出更多的化合物信号,同时将保留时间换算成 Kovats 保留指数,经正构烷烃校准后,通过 AroChemBase 数据库进行定性分析,得出可能化合物及相对应的感官描述信息,有利于进一步深入研究其性质^[18]。同时,可以此为基础进行化学计量学分析,建立聚类分析(cluster analysis)、主成分分析(principal component analysis, PCA)、判别因子分析(discriminant factor analysis, DFA)等模型,达到对药材品质评价的目的。张淑娟等^[19]运用网络药理学和指纹图谱研究方法,从生物信息及化学角度 2 个方面对黄芪的潜在 Q-Marker 进行预测分析,初步预测非挥发性成分黄芪甲苷、毛蕊异黄酮葡萄糖苷、芒柄花苷是黄芪潜在的 Q-Marker。本研究采用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对不同产地、生长年限及采收期的黄芪药材进行气味分析,以建立气味特征为指标的快速、高效黄芪药材品质评价方法,

同时通过气味与药性的关联,为黄芪药材的挥发性 Q-Marker 的确定提供参考。

1 材料与仪器

正构烷烃 $nC_6 \sim nC_{16}$ 混合对照品, RESTEK 公司。Heracles Neo 超快速气相电子鼻、PALRSI 全自动顶空进样器, Alpha MOS 公司; DFY-400 高速中药粉碎机, 江苏益勇仪器设备有限公司。

黄芪药材经南京中医药大学中药鉴定学教研室周婧副教授鉴定为蒙古黄芪 *A. membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao 的干燥根。22 批黄芪药材信息见表 1。

2 方法

2.1 供试品制备

取不同批次的黄芪药材进行打粉,过 4 号筛,密封备用。

2.2 单因素试验考察

本研究为顶空进样实验,由于黄芪无挥发油,为使样品具有良好的分析效果,得到较好的色谱信息,本研究在超快速气相电子鼻检测固定称样量为 1.0 g 条件下,分别对样品的进样量、孵化温度以及孵化时间进行了单因素考察。

2.2.1 进样量考察 称取黄芪样品 1.0 g,孵化温度 60 °C,孵化时间 20 min,分别以不同进样量(1000、2000、3000、4000、5000 μL)进行分析。结果随着进样量增加,样品峰面积相应增大,最终选取 5000 μL 为本研究的最终进样量。

2.2.2 孵化温度考察 称取黄芪样品 1.0 g,孵化时间 20 min,进样体积 5000 μL ,分别在不同孵化温度(45、50、55、60、65、75 °C)下进行分析。结果显示 60 °C 时色谱峰峰形良好,若继续升高温度,不利于基于其真实气味的分析,易对结果造成影响,因此,选取 60 °C 作为本实验孵化温度。

2.2.3 孵化时间考察 称取黄芪样品 1.0 g,孵化温度 60 °C,进样体积 5000 μL ,分别在不同孵化时间(5、10、15、20、25、30 min)进行分析。结果显示 20 min 时色谱峰趋于饱和,因此选取 20 min 作为本实验孵化时间。

2.3 Heracles Neo 超快速气相电子鼻实验条件

通过单因素试验考察,建立黄芪药材的 Heracles Neo 超快速气相电子鼻方法(表 2),对样品进行分析。

2.4 方法学考察

2.4.1 精密度考察 按“2.1”项下方法制备 1 批供试品粉末,分别装于 6 个电子鼻专用顶空进样瓶中,

表 1 22批黄芪药材信息

Table 1 Sources of 22 batches of *Astragali Radix*

批号	产地	生长年限/年	采收时间	采收期
S1	山西五寨县南坪村	2	3月下旬	春季
S2	山西五寨县南坪村	2	4月上旬	春季
S3	山西五寨县南坪村	2	4月中旬	春季
S4	山西五寨县南坪村	4	9月下旬	秋季
S5	山西五寨县南坪村	4	10月上旬	秋季
S6	山西五寨县南坪村	4	10月中旬	秋季
S7	山西五寨县南坪村	4	3月上旬	春季
S8	山西五寨县南坪村	4	4月上旬	春季
S9	山西五寨县南坪村	4	4月中旬	春季
S10	甘肃岷县梅川村	4	9月下旬	秋季
S11	甘肃岷县梅川村	4	10月上旬	秋季
S12	甘肃岷县梅川村	4	10月中旬	秋季
S13	甘肃岷县梅川村	4	10月下旬	秋季
S14	甘肃民乐县新天乐村	2	3月下旬	春季
S15	甘肃民乐县新天乐村	2	4月上旬	春季
S16	甘肃民乐县新天乐村	2	4月中旬	春季
S17	甘肃岷县包家族村	3	3月下旬	春季
S18	甘肃岷县包家族村	3	4月上旬	春季
S19	甘肃岷县包家族村	3	4月中旬	春季
S20	甘肃渭源县哈地窝村	3	9月下旬	秋季
S21	甘肃渭源县哈地窝村	3	10月上旬	秋季
S22	甘肃渭源县哈地窝村	3	10月中旬	秋季

表 2 Heracles Neo 超快速气相色谱电子鼻实验参数

Table 2 Experimental parameters of Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose

参数	顶空分析	参数	顶空分析
样品瓶	20 mL	捕集阱初始温度	40 °C
样品量	1.0 g	捕集阱分流速度	10 mL·min ⁻¹
进样量	5000 μL	捕集持续时间	50 s
孵化温度	60 °C	捕集阱最终温度	240 °C
孵化时间	20 min	柱温初始温度	50 °C (2 s)
进样速度	125 μL·s ⁻¹	柱温的程序升温方式	0.5 °C·s ⁻¹ 至 90 °C, 以 4 °C·s ⁻¹ 至 250 °C, 保持 15 s
进样口温度	200 °C	采集时间	137 s

每份称取 1 g, 精密称量, 用隔垫密封, 放置在自动进样器上, 按“2.3”项下方法进样分析, 测定特征峰的峰面积。结果表明, 2~6 号特征峰的峰面积 RSD 分别为 1.5%、1.8%、2.2%、2.4%、3.1%, 表明仪器精密度良好。

2.4.2 重复性考察 按“2.1”项下方法平行制备 6 批供试品粉末, 分别装于 6 个电子鼻专用顶空进样瓶中, 每份称取 1 g, 精密称量, 用隔垫密封, 放置在自动进样器上, 按“2.3”项下方法进样分析, 测定特征峰的峰面积。结果表明, 2~6 号特征峰的峰

面积 RSD 分别为 2.3%、2.6%、1.8%、2.4%、2.7%, 表明该方法重复性良好。

2.4.3 稳定性考察 按“2.1”项下方法制备 1 批供试品粉末, 分别在 0、2、4、8、12、24 h 装入 6 个电子鼻专用顶空进样瓶中, 每份称取 1 g, 精密称量用隔垫密封, 放置在自动进样器上, 按“2.3”项下方法进样分析, 测定特征峰的峰面积。结果表明, 2~6 号特征峰的峰面积 RSD 分别为 1.2%、3.1%、3.5%、3.3%、2.7%, 表明供试品粉末在制备后 24 h 内稳定性良好。

3 结果与分析

3.1 气味特征指纹图谱分析

3.1.1 气味特征指纹图谱 Heracles Neo 超快速气相色谱电子鼻系统采用 2 根不同极性的色谱柱 MXT-5 和 MXT-1701, 分别长 10 m, 柱径 18 μm。MXT-5 为非极性色谱柱, MXT-1701 为弱极性色谱柱, 升温速度达 10 °C/s; 检测器为 2 个氢火焰检测器, 一次注射进样, 双柱同时分析, 谱图同时呈现 2 根色谱柱的分离结果。通过 Heracles Neo 超快速气相色谱电子鼻对不同产地、不同生长年限及采收期黄芪药材进行气味分析, 将 22 批黄芪药材气相色谱图导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”2012 版进行色谱峰匹配, 得到黄芪药材指纹图谱, 见图 1。对获得的指纹图谱进行处理后共标定并确认 8 个共有峰, 见图 2。

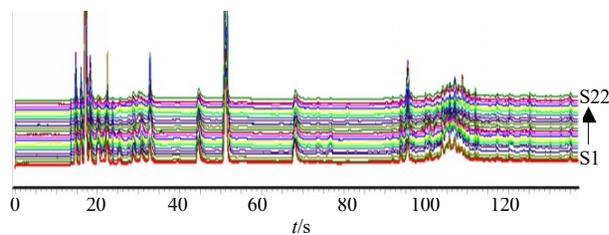


图 1 22 批黄芪药材气味特征指纹图谱

Fig. 1 Odor chromatographic fingerprints of 22 batches of *Astragali Radix*

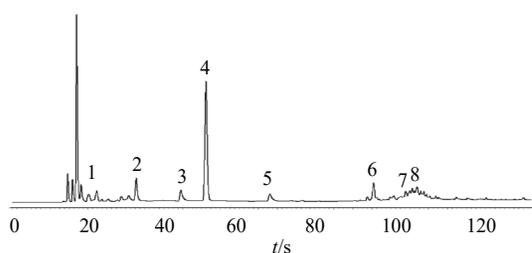


图 2 22 批黄芪药材气味特征对照图谱

Fig. 2 Odor chromatographic reference of 22 batches of *Astragali Radix*

3.1.2 相似度评价 将 22 批黄芪药材气相色谱图导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”2012 版, 利用中位数法, 以 S1 号样品色谱图为参照谱图, 采用多点校正后进行自动匹配, 生成对照谱图, 以此作为黄芪药材的对照指纹图谱(图 2), 进行相似度评价, 结果见表 3。22 批黄芪药材气味特征指纹图谱相似度均高于 0.844, 相似度总体上良好。

表 3 22 批黄芪药材气味特征相似度

Table 3 Odor similarity of 22 batches of *Astragali Radix*

批次	相似度	批次	相似度
S1	0.914	S12	0.983
S2	0.890	S13	0.979
S3	0.847	S14	0.964
S4	0.973	S15	0.987
S5	0.993	S16	0.970
S6	0.958	S17	0.844
S7	0.960	S18	0.855
S8	0.975	S19	0.877
S9	0.982	S20	0.874
S10	0.991	S21	0.909
S11	0.971	S22	0.951

3.2 基于整体图谱的 PCA 及 DFA 分析

3.2.1 PCA PCA 是一种多元统计方法, 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 分析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^[20-22]。在经过超快速气相电子鼻检测得到不同批次黄芪药材的色谱峰面积以及峰数量后, 筛选出区分能力强 (discrimination power > 0.900) 且峰面积较大 (range > 1000)、分离效果较好的色谱峰作为传感器^[23], 进行 PCA 分析。

将 22 批药材按照产地分为 5 组, 分别为山西南坪村、甘肃梅川村、甘肃新天乐村、甘肃包家族村、甘肃哈地窝村; 按照生长年限分为 3 组, 分别为 2、3、4 年; 按照采收期分为 2 组, 分别为春季、秋季。不同产地、生长年限及采收期下的黄芪药材气味特征 PCA 分析结果见图 3。横、纵坐标分别表示 PCA 转换得到的第 1 主成分 (PC1) 和第 2 主成分 (PC2) 的贡献率。一般情况下, 总体贡献率超 70%~85% 的方法即可使用。图 3 中 PC1 的方差贡献率为 87.538%, PC2 的方差贡献率为 6.525%, 二者累积方差贡献率为 94.063%, 能够较好地反映所测样品中气味信息。从图 3-A 可知, 山西南坪村的黄芪药材跨度最大, 甘肃梅川村药材间隔较大, 而甘肃新天乐村、包家族村、哈地窝村的药材间隔较小, 提示药材气味特征与产地有较大的关系。从图 3-B 可知, 2 年、3 年、4 年生黄芪药材气味之间间隔较大, 提示药材气味特征与生长年限有较大的关系。从图 3-C 可知, 春季与秋季采收的药材无明显区分。

3.2.2 DFA DFA 是判定个体所属类别的统计分析方法，通过 2 个或多个已知类别的样本数据优化区分，使组间距离最大同时保证组内差异最小，用于定性判别。DFA 是在主成分分析的基础上，缩短组内样品间距离，增大组间差距^[24]。

将 22 批药材进行分组，分组同“3.2.1”项。不同产地、生长年限及采收期下的黄芪药材气味特征 DFA 分析结果见图 4。

横、纵坐标分别表示 DFA 转换得到的第 1 区分指数 (DF1) 和第 2 区分指数 (DF2)。图 4-A 中 DF1

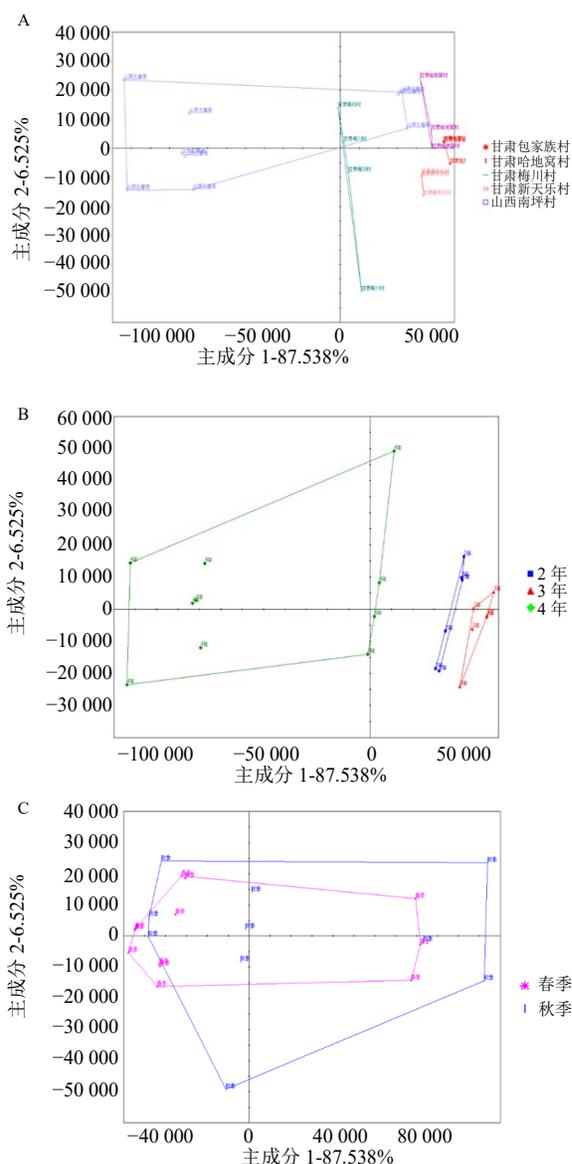


图 3 不同产地 (A)、生长年限 (B) 及采收期 (C) 黄芪药材样品 PCA 分析

Fig. 3 PCA analysis of *Astragali Radix* samples from different origins (A), different growth years (B) and different harvest time (C)

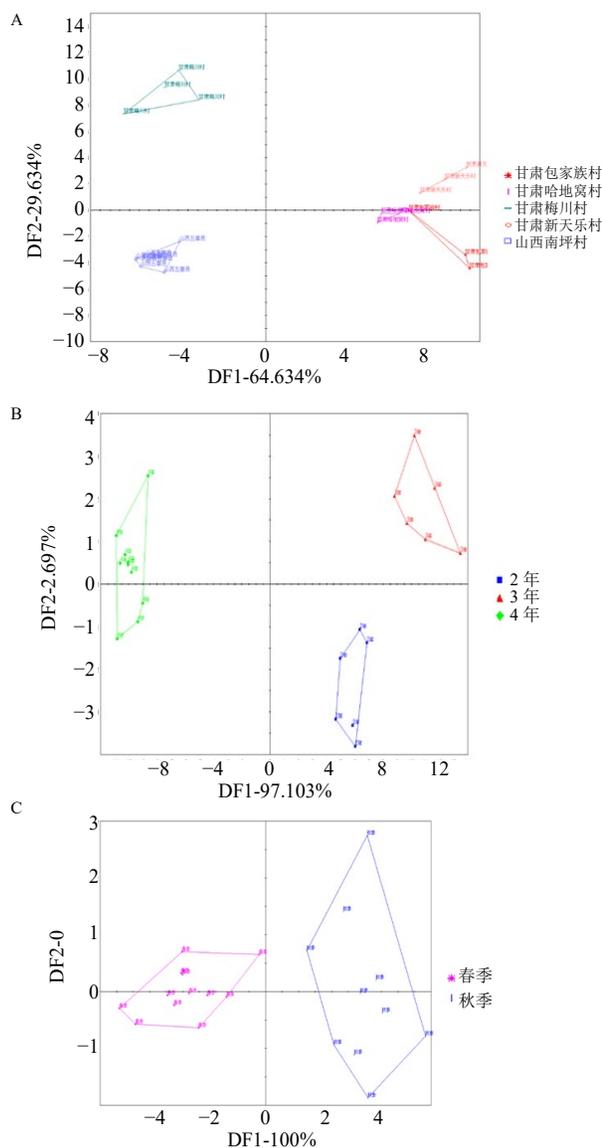


图 4 不同产地 (A)、生长年限 (B) 及采收期 (C) 黄芪药材样品 DFA 分析

Fig. 4 DFA analysis of *Astragali Radix* samples from different origins (A), different growth years (B) and different harvest time (C)

的区分指数为 64.634%，DF2 的区分指数为 29.634%，二者累积区分指数为 94.268%，说明 DFA 分析法能够更好地区分对不同批次黄芪药材的差异。图 4-B 中 DF1 的区分指数为 97.103%，DF2 的区分指数为 2.697%，二者累积区分指数为 100%，说明 DFA 分析法能够更好地区分对不同批次黄芪药材的差异。图 4-C 中 DF1 的区分指数为 100%，DF2 的区分指数为 0，二者累积区分指数为 100%，说明 DFA 分析法能够更好地区分对不同批次黄芪药材的差异。从图 4-A 可以看出山西南坪村、甘肃

新天乐村、甘肃包家族村、甘肃哈地窝村距离相差较大，甘肃梅川村与之距离也较大，可见药材产地不同，其气味差异较大。由图 4-B 可知，生长年限不同，气味差异也较大。由图 4-C 可知，采收期与气味特征具有一定的联系。由此可见，不同产地、生长年限黄芪药材可通过超快速气相电子鼻进行快速鉴别，而且区分效果较好，所得趋势及结果与 PCA 基本相同，使 PCA 结果得到进一步验证。

3.3 共有峰分析

以不同批次的黄芪药材气味特征指纹图谱的 8 个共有峰的峰面积为特征，得到 22×8 阶原始数据矩阵，运用 SPSS 24.0 分析软件对其进行聚类分析和 PCA。

3.3.1 聚类分析 采用组间连接法，以欧式平方距离为测度，Z 标准化，对样品进行聚类分析，结果见图 5。当组间距离为 10，22 个黄芪药材样品总共可以聚为 2 类，批号为 S4、S5、S6、S7、S8、S9（山西省南坪村 4 年生）为 1 类，其余批号聚为 1 类。

3.3.2 PCA 对于黄芪药材共有峰峰面积 Z 标准化处理后，计算相关系数矩阵、主成分特征值、累积贡献率等。

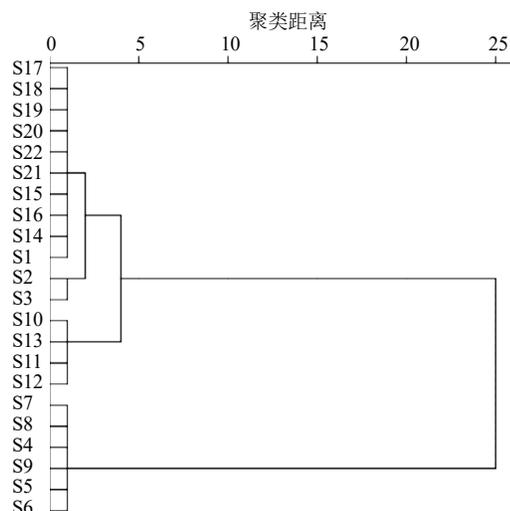


图 5 22 批黄芪药材指纹图谱的聚类分析树状图

Fig. 5 Hierarchical cluster analysis of 22 batches of *Astragalus Radix*

(1) 相关性分析：相关系数矩阵见表 4。色谱峰 1 与色谱峰 5 具有较大的正相关性；色谱峰 2 与色谱法 3、4、6、7、8 具有较大的正相关性。

表 4 相关系数矩阵

Table 4 Matrix of correlation coefficients

峰号	相关系数							
	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6	峰 7	峰 8
1	1.000	0.355	0.607	0.336	0.762	-0.262	0.540	0.391
2	0.355	1.000	0.919	0.988	0.618	0.395	0.746	0.801
3	0.607	0.919	1.000	0.891	0.850	0.252	0.837	0.786
4	0.336	0.988	0.891	1.000	0.575	0.349	0.752	0.785
5	0.762	0.618	0.850	0.575	1.000	0.100	0.756	0.632
6	-0.262	0.395	0.252	0.349	0.100	1.000	0.149	0.253
7	0.540	0.746	0.837	0.752	0.756	0.149	1.000	0.910
8	0.391	0.801	0.786	0.785	0.632	0.253	0.910	1.000

(2) 特征值、方差贡献率：相关系数的特征值和方差贡献率见表 5。以特征值 >1 为提取标准，得到前 2 个主成分的累积方差贡献率为 85.095% > 85%，故选取前 2 个主成分即可进行评价，代表了黄芪药材中 8 个成分量的 85.095% 的信息量，具有很好的代表性，足以评价黄芪药材的品质。

根据因子荷载矩阵，推测影响黄芪药材气味差异的并不是单一成分，而是多成分的协同作用的结果。从表 6 和图 6 可以看出，第 1 主成分的信息主要来自于色谱峰 1、2、3、4、5、7、8；第 2 主成分的信息主要来自色谱峰 6。

3.4 不同产地黄芪药材的综合评价

用 2 个主成分对黄芪药材进行综合评价，将得到的特征向量与标准化后的数据相乘，得到主成分表达式，再以每个主成分所对应的特征值占提取主成分的特征值之和的比例作为权重得到了主成分综合模型，根据主成分综合模型计算 22 批黄芪药材的主成分得分及综合得分，见表 7。在表 7 的基础上，按照不同产地、生长年限及采收期对综合评分进行分类、平均，得到平均得分，见表 8。

综合得分越高，表明质量越好。从表 7 可知，综合排名前 3 的药材批次为 S4、S5、S6。从表 8 可

表 5 特征值和方差贡献率

Table 5 Characteristic value and variance contribution rate

峰号	初始特征值			提取载荷平方和		
	总计	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%	总计	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	5.368	67.100	67.100	5.368	67.100	67.100
2	1.440	17.995	85.095	1.440	17.995	85.095
3	0.557	6.960	92.055			
4	0.387	4.839	96.894			
5	0.157	1.958	98.852			
6	0.069	0.863	99.715			
7	0.021	0.264	99.979			
8	0.002	0.021	100			

表 6 初始因子荷载矩阵

Table 6 Component matrix

峰号	主成分 1	主成分 2
1	0.601	-0.702
2	0.920	0.275
3	0.975	-0.026
4	0.902	0.267
5	0.836	-0.343
6	0.277	0.815
7	0.913	-0.086
8	0.887	0.105

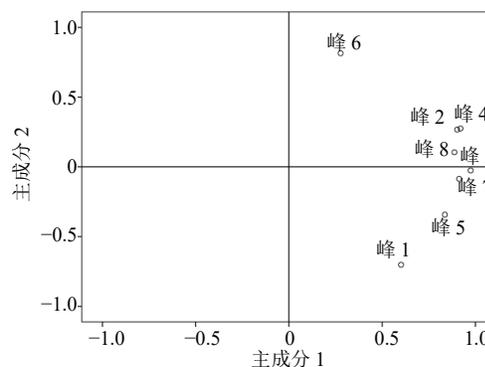


图 6 样本在 2 个主成分的平面分布图

Fig. 6 Planar distribution of samples in two principal components

表 7 主成分得分、综合得分排序

Table 7 Rank of principal component scores and comprehensive scores

批次	主成分 1 得分	主成分 2 得分	综合得分	排名	批次	主成分 1 得分	主成分 2 得分	综合得分	排名
S1	0.79	-0.90	0.43	7	S12	-0.94	0.09	-0.72	13
S2	0.70	-2.77	-0.03	9	S13	-0.23	1.01	0.03	8
S3	0.63	-3.68	-0.28	10	S14	-1.59	0.29	-1.19	15
S4	3.67	0.40	2.98	3	S15	-2.24	0.01	-1.76	20
S5	4.32	1.92	3.81	1	S16	-2.35	0.05	-1.84	21
S6	4.41	0.47	3.58	2	S17	-2.17	0.33	-1.64	18
S7	1.74	-0.30	1.31	6	S18	-2.28	0.21	-1.75	19
S8	2.42	0.14	1.94	5	S19	-2.39	-0.18	-1.92	22
S9	2.92	-0.14	2.27	4	S20	-1.61	0.58	-1.15	14
S10	-1.02	1.04	-0.58	12	S21	-2.17	1.08	-1.48	16
S11	-0.66	0.39	-0.44	11	S22	-1.97	-0.04	-1.56	17

知, 不同产地的平均得分中, 山西南坪村黄芪得分 1.78, 为最高; 不同生长年限的平均得分中, 4 年生黄芪得分 1.42, 得分最高; 不同采收期的平均得分

结果显示秋季高于春季。综合评分结果与已有黄芪药材质量评价研究相一致, 李燕敏等^[25]分析发现山西黄芪中的挥发性成分种类多于甘肃黄芪, 田文仓^[26]对

表 8 不同产地、生长年限及采收期的黄芪平均得分

Table 8 Average score of *Astragali Radix* from different origins, different growth years and different harvest time

产地	综合得分	平均得分	生长年限	综合得分	平均得分	采收期	综合得分	平均得分
山西南坪村 (S1)	0.43	1.78	2年 (S1)	0.43	-0.78	春季 (S1)	0.43	-0.37
山西南坪村 (S2)	-0.03		2年 (S2)	-0.03		春季 (S2)	-0.03	
山西南坪村 (S3)	-0.28		2年 (S3)	-0.28		春季 (S3)	-0.28	
山西南坪村 (S4)	2.98		2年 (S14)	-1.19		春季 (S7)	1.31	
山西南坪村 (S5)	3.81		2年 (S15)	-1.76		春季 (S8)	1.94	
山西南坪村 (S6)	3.58		2年 (S16)	-1.84		春季 (S9)	2.27	
山西南坪村 (S7)	1.31		3年 (S17)	-1.64	-1.58	春季 (S14)	-1.19	
山西南坪村 (S8)	1.94		3年 (S18)	-1.75		春季 (S15)	-1.76	
山西南坪村 (S9)	2.27		3年 (S19)	-1.92		春季 (S16)	-1.84	
甘肃梅川村 (S10)	-0.58	-0.43	3年 (S20)	-1.15		春季 (S17)	-1.64	
甘肃梅川村 (S11)	-0.44		3年 (S21)	-1.48		春季 (S18)	-1.75	
甘肃梅川村 (S12)	-0.72		3年 (S22)	-1.56		春季 (S19)	-1.92	
甘肃梅川村 (S13)	0.03		4年 (S4)	2.98	1.42	秋季 (S4)	2.98	0.45
甘肃新天乐村 (S14)	-1.19	-1.60	4年 (S5)	3.81		秋季 (S5)	3.81	
甘肃新天乐村 (S15)	-1.76		4年 (S6)	3.58		秋季 (S6)	3.58	
甘肃新天乐村 (S16)	-1.84		4年 (S7)	1.31		秋季 (S10)	-0.58	
甘肃包家族村 (S17)	-1.64	-1.77	4年 (S8)	1.94		秋季 (S11)	-0.44	
甘肃包家族村 (S18)	-1.75		4年 (S9)	2.27		秋季 (S12)	-0.72	
甘肃包家族村 (S19)	-1.92		4年 (S10)	-0.58		秋季 (S13)	0.03	
甘肃哈地窝村 (S20)	-1.15	-1.40	4年 (S11)	-0.44		秋季 (S20)	-1.15	
甘肃哈地窝村 (S21)	-1.48		4年 (S12)	-0.72		秋季 (S21)	-1.48	
甘肃哈地窝村 (S22)	-1.56		4年 (S13)	0.03		秋季 (S22)	-1.56	

不同生长年限黄芪研究发现高年限黄芪药材成分含量较高。黄芪药材不同采收期研究表明黄芪宜秋季采收^[27-28]。

不同来源的黄芪药材再按综合得分进行聚类分析，聚类结果见图 7。22 批黄芪药材分为 2 类，综合得分排前 6 的 S4、S5、S6、S7、S8、S9（山西省南坪村 4 年生）聚为 1 类，其余批号聚为 1 类，与上述聚类分析结果一致。

3.5 可能的的气味信息

根据图 1 可知，不同批次黄芪药材色谱图中的色谱峰位置基本未发生变化，说明其基于气味的定性较为类似，采用正构烷烃标准溶液（ $nC_6 \sim nC_{16}$ ）进行校准，将保留时间转换为 Kovats 保留指数后，经 AroChemBase 数据库得出定性结果。保留指数（retention index, RI）是以一系列紧密相连的正构烷烃的测定结果做尺度来反映物质在固定液上的保留行为的定性参数。将正构烷烃的 RI 定为其碳数的 100 倍，以色谱图上位于待测物质两侧的相邻正构

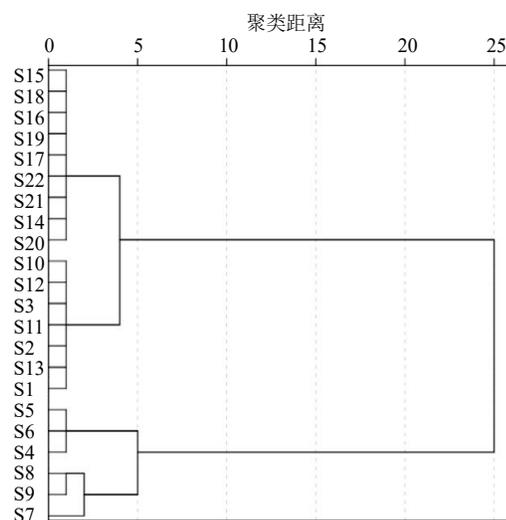


图 7 22 批黄芪药材指纹图谱主成分聚类图

Fig. 7 Hierarchical cluster analysis of principal component for 22 batches of *Astragali Radix*

烷烃的保留值为基准，用对数内插法求得^[29-30]。结合表 4 可知，峰 2、4 的相关性较大（相关系数为 0.988），

由图 2 可知, 峰 2、4 的峰面积在 8 个共有峰中排前 2, 推测其为黄芪药材气味主要成分, 根据数据库定性结果, 筛除其他相关性较小的化合物。根据表 9 可知, 黄芪药材气味中, 峰 2、4 对应的可能化合物为 1-戊烯-3-酮、正己醛, 其中正己醛的相关指数为 96.19%, 推测黄芪挥发性成分主要为正己醛。研究表明, 黄芪药材中含有 117 种挥发性成分, 其中正己醛、2-戊基呋喃、丁香酚、正己醇、1-辛烯-3-醇等挥发性成分对

黄芪的特征气味贡献较大^[25,31]。黄芪豆腥味源于其中的多不饱和脂肪酸的酶促反应物, 而黄芪主要挥发性成分正己醛含量与酶促反应物有显著正相关性, 且与黄芪的主要活性化学成分(黄芪甲苷和多糖)含量、黄芪产地和生长年限有关^[32-34]。由于气相色谱图是多个挥发性成分共同作用的结果, 故推测主要挥发性成分正己醛是导致不同产地、生长年限及采收期黄芪药材气味差异的主要因素。

表 9 黄芪中可能化合物及感官描述信息

Table 9 Possible compounds and sensory description information in *Astragalus Radix*

可能化合物	<i>t_R</i> /min	分子式	RI-MXT-5	RI-MXT-1701	气味信息
1-戊烯-3-酮	32.82	C ₅ H ₈ O	698	780	鱼腥, 水果
正己醛	51.26	C ₆ H ₁₂ O	801	886	鱼腥, 新鲜, 水果, 草, 草药的

4 讨论

生长环境和地理因素, 如纬度、海拔、地形地貌、土壤、气候、水分、矿物质分布情况等, 在中药材的生长过程中起着至关重要的作用。自然生态环境与中药资源的质量(有效成分的形成和积累)、数量密切相关, 是其生态适宜性评价的客观基础, 也是药材生产区划分的关键所在^[35]。不同产地的同种中药可能含有不同的挥发性成分, 而生长年限和采收期是中药材采收过程中 2 个关键时间指标, 3 者均是影响中药材质量的重要因素。使用电子鼻系统进行不同来源药材品质评价是一种快速、准确的方法。

采用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对不同来源黄芪药材粉末样品的色谱数据进行采集, 分析后得出, 各批次黄芪粉末的可能成分基本相同, 仅含量存在一定差别。此外, 通过 PCA、DFA, 将不同产地、不同生长年限及采收期的黄芪药材粉末进行快速区分, 得到产地为山西省南坪村, 生长年限为 4 年, 采收期为秋季的黄芪药材气味综合评分最高。所得结果与已有黄芪药材质量评价研究相一致, 表明基于样品的整体气味, 电子鼻技术可以实现中药气味信息的数字化, 为定性分析提供客观依据, 与中医基础理论“整体观念”相吻合。Heracles Neo 超快速气相电子鼻技术能够快速、准确地对黄芪药材气味特征识别并进行品质评价, 同时通过对气味信息的分析, 再结合药性、药效和药动学的深入研究, 对黄芪 Q-Marker 的确立具有重要的参考意义。

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: 315.
- [2] 张铁军, 白钢, 陈常青, 等. 基于“五原则”的复方中药质量标志物(Q-marker)研究路径[J]. 中草药, 2018, 49(1): 1-13.
- [3] Zhou H Y, Luo D H, Gholamhosseini H, et al. Identification of Chinese herbal medicines with electronic nose technology: Applications and challenges [J]. *Sensors (Basel)*, 2017, 17(5): E1073.
- [4] 郝敏, 陆兔林, 毛春琴, 等. 基于中药质量标志物的饮片质量控制研究[J]. 中草药, 2017, 48(9): 1699-1708.
- [5] 刘昌孝, 陈士林, 肖小河, 等. 中药质量标志物(Q-Marker): 中药产品质量控制的新概念[J]. 中草药, 2016, 47(9): 1443-1457.
- [6] Gutiérrez J, Horrillo M C. Advances in artificial olfaction: Sensors and applications [J]. *Talanta*, 2014, 124: 95-105.
- [7] Adiguzel Y, Kulah H. Breath sensors for lung cancer diagnosis [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 65: 121-138.
- [8] Pomerantz A, Blachman-Braun R, Galnares-Olalde J A, et al. The possibility of inventing new technologies in the detection of cancer by applying elements of the canine olfactory apparatus [J]. *Med Hypotheses*, 2015, 85(2): 160-172.
- [9] Westenbrink E, Arasaradnam R P, O'Connell N, et al. Development and application of a new electronic nose instrument for the detection of colorectal cancer [J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 67: 733-738.
- [10] Ghasemi-Varnamkhasti M, Aghbashlo M. Electronic nose and electronic mucosa as innovative instruments for real-time monitoring of food dryers [J]. *Trends Food Sci*

- Technol*, 2014, 38(2): 158-166.
- [11] Gliszczynska-Świgło A, Chmielewski J. Electronic nose as a tool for monitoring the authenticity of food. A review [J]. *Food Anal Methods*, 2017, 10(6): 1800-1816.
- [12] Giungato P, Laiola E, Nicolardi V. Evaluation of industrial roasting degree of coffee beans by using an electronic nose and a stepwise backward selection of predictors [J]. *Food Anal Methods*, 2017, 10(10): 3424-3433.
- [13] Visvam Devadoss Ambeth K. Human security from death defying gases using an intelligent sensor system [J]. *Sens Bio Sens Res*, 2016, 7: 107-114.
- [14] Deshmukh S, Bandyopadhyay R, Bhattacharyya N, et al. Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring: An overview [J]. *Talanta*, 2015, 144: 329-340.
- [15] Gebicki J. Application of electrochemical sensors and sensor matrixes for measurement of odorous chemical compounds [J]. *Trac Trends Anal Chem*, 2016, 77: 1-13.
- [16] 蒋孝峰, 谢辉, 陆兔林, 等. 基于 HeraclesNeo 超快速气相电子鼻技术的麦芽炒制过程气味变化物质基础研究 [J]. *中草药*, 2022, 53(1): 41-50.
- [17] 吴莉莉, 郑丹, 郑宝周, 等. 基于电子鼻技术的花椒品种鉴别方法研究 [J]. *传感技术学报*, 2013, 26(11): 1473-1477.
- [18] 范润勇, 卢一, 罗霄, 等. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻技术对炮天雄气味定性分析 [J]. *中药与临床*, 2018, 9(2): 7-10.
- [19] 张淑娟, 张育贵, 李东辉, 等. 基于网络药理学及指纹图谱的黄芪质量标志物预测 [J]. *中国中药杂志*, 2021, 46(11): 2691-2698.
- [20] 丁媛, 郑平安, 缪芳芳, 等. 电子鼻在 8 种贝类气味差异研究中的应用 [J]. *食品科学*, 2013, 34(22): 353-355.
- [21] 梁爱华, 贾洪锋, 秦文, 等. 电子鼻在方便米饭气味识别中的应用 [J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(11): 110-113, 123.
- [22] 田怀香, 李凤华, 吴艳. 电子鼻分析不同品种的桂花香气 [A] // 中国香料香精学术研讨会论文集 [C]. 杭州: 中国香料香精化妆品工业协会, 2014: 212-216.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 李燕敏, 杨克玉, 孙洁雯, 等. SPME-GC-MS 分析不同产地干黄芪中挥发性风味成分 [J]. *中国酿造*, 2016, 35(5): 175-181.
- [26] 田文仓. 不同生长年限及采收期子洲黄芪鉴别特征及其质量、产量差异分析 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2020.
- [27] 王玲玲, 杨路存, 熊丰, 等. 青海省东部不同产地和春秋蒙古黄芪化学成分差异性 [J]. *分子植物育种*, 2021, 19(10): 3441-3447.
- [28] 唐文文, 李国琴, 晋小军. 黄芪不同采收期有效成分含量比较 [J]. *北方园艺*, 2015(7): 138-141.
- [29] 谭鹏, 万渝平, 文永盛, 等. 保留指数原理在中药材农药残留快速筛查和定量分析中的研究进展 [J]. *中国药理学杂志*, 2019, 54(20): 1637-1641.
- [30] 徐杨斌, 侯静林, 童俊, 等. 气相色谱保留指数在定性分析中的应用研究进展 [J]. *香料香精化妆品*, 2017(3): 59-63.
- [31] 孙洁雯, 李燕敏, 杨克玉, 等. 干黄芪中挥发性成分的提取与分析 [J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(9): 1361-1366.
- [32] 谢道生. 黄芪药材豆腥味与品质关联性研究 [D]. 太原: 山西大学, 2010.
- [33] 孙欢欢. 正己醛介导黄芪活性成分积累及其作用机制初探 [D]. 太原: 山西医科大学, 2018.
- [34] Sun H F, Xie D S, Guo X Q, et al. Study on the relevance between beany flavor and main bioactive components in *Radix Astragali* [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(9): 5568-5573.
- [35] 张倩, 杨怀瑾, 周悦, 等. 基于传统煎药工艺的黄芪药材 HPLC 指纹图谱及化学计量学质量评价研究 [J]. *中草药*, 2021, 52(4): 1128-1134.

[责任编辑 潘明佳]