基于 Heracles NEO 超快速气相电子鼻麸炒白术炮制全过程气味变化识别研究

李亚飞[1,2]，汤璐璐[1,2]，赵明方[1,2]，唐　瑞[1,2]，方可儿[1,2]，张海瑞[1,2]，杜伟锋[1,2,3*]，葛卫红[1,2,3*]

1. 浙江中医药大学药学院，浙江 杭州　311402
2. 浙江中医药大学中药炮制技术研究中心，浙江 杭州　311401
3. 浙江中医药大学中药饮片有限公司，浙江 杭州　311401

摘　要：目的　建立麸炒白术 *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* 炮制全过程的定性判别模型，筛选出可以表征麸炒白术不同炮制程度的气味成分。**方法**　制备麸炒白术饮片，不同时间点取样进行分析。采用 Heracles NEO 超快速气相电子鼻采集气味图谱，与 Arochembase 数据库对比得到气味成分信息，结合峰面积分析气味成分的变化规律并进行化学计量学分析。**结果**　通过判别因子分析（discriminant factor analysis，DFA）、正交偏最小二乘-判别分析（orthogonal partial least squares-discriminant analysis，OPLS-DA）、层次聚类分析（hierarchical cluster analysis，HCA）等将麸炒白术炮制全过程样品成功分为 4 类：生品、炮制不及、炮制成品和炮制太过。在炮制过程中，3-甲基十五烷、十二烷基丙酸酯、正辛基环己烷、1,3-二硝基苯、8-甲基十五烷 5 个气味成分的峰面积占比较高，其中 1,3-二硝基苯在炮制全过程中峰面积呈降低趋势；3-甲基十五烷从炮制不及到炮制成品的过程中峰面积呈增加的趋势，从炮制成品到炮制太过的过程中峰面积呈降低趋势；十二烷基丙酸酯从生品到炮制不及和炮制成品到炮制太过的过程中峰面积呈降低趋势；正辛基环己烷、8-甲基十五烷从生品到炮制不及的过程中峰面积呈降低趋势，从炮制不及到炮制成品的过程中峰面积呈增加趋势，从炮制成品到炮制太过的过程中峰面积呈降低趋势，且上述 5 个气味成分的变量重要性投影值均大于 1。**结论**　Heracles NEO 超快速气相电子鼻能通过气味对麸炒白术不同炮制程度样品进行定性判别，3-甲基十五烷、十二烷基丙酸酯、正辛基环己烷、1,3-二硝基苯及 8-甲基十五烷 5 个气味成分的变化可作为麸炒白术不同炮制程度的判断依据。

关键词：麸炒白术；超快速气相电子鼻；定性判别；炮制过程；气味成分；3-甲基十五烷；十二烷基丙酸酯；正辛基环己烷；1,3-二硝基苯；8-甲基十五烷；判别因子分析；正交偏最小二乘-判别分析；层次聚类分析

中图分类号：R283.6　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2023)15 - 4812 - 11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.15.006

Identification of odor changes in whole process of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* processing based on Heracles NEO ultra-fast gas phase electronic nose

LI Ya-fei[1,2], TANG Lu-lu[1,2], ZHAO Ming-fang[1,2], TANG Rui[1,2], FANG Ke-er[1,2], ZHANG Hai-rui[1,2], DU Wei-feng[1,2,3], GE Wei-hong[1,2,3]

1. School of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311402, China
2. Research Center of TCM Processing Technology, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311401, China
3. Zhejiang Chinese Medical University Chinese Medicine Yinpian Co., Ltd., Hangzhou 311401, China

Abstract: Objective　Establish a qualitative discriminant model for the whole process of Baizhu (*Atractylodis Macrocephalae Rhizoma*, AMR) stir-fried with wheat bran (wbAMR), and screen out the odor components that can characterize the different processing degrees wbAMR. **Methods**　AMR decoction pieces with different processing time were prepared by wheat bran stir-frying method. The odor spectrum was collected by ultra-high-speed gas phase electronic nose, and the odor component information was obtained by comparing with the Arochembase database. The variation of odor components was analyzed by peak area and chemometrics analysis

收稿日期：2023-03-01

基金项目：国家重点研发计划—中药饮片质量识别关键技术研究（2018YFC1707001）；杭州市农业与社会发展科研重点项目（202204A06）；宁波市“科技创新 2025”重大专项（2020Z089）

作者简介：李亚飞（1997—），男，硕士研究生，研究方向为中药炮制及中药药理研究。Tel: 15772170377　E-mail: 949087021@qq.com

***通信作者：**杜伟锋（1984—），男，副研究员，从事中药炮制及质量控制研究。Tel: (0571)87195895　E-mail: duweifeng_200158@sohu.com

葛卫红（1969—），男，教授，从事中药药理与新产品开发研究。E-mail: geweihong@hotmail.com

was carried out. **Results** Through discriminant factor analysis (DFA), orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), hierarchical cluster analysis (HCA), etc., the whole process samples of wbAMR were successfully divided into four categories: raw products, less processed, processed products and processed too much. The peak area of 1,3-dinitrobenzene showed a decreasing trend during the whole processing process. The peak area of 3-methylpentadecane showed an increasing trend from raw products to less processed, and the peak area showed a decreasing trend from processed products to processed too much. The peak area of dodecyl propionate decreased from raw products to less processed and from processed products to processed too much. The peak area of *n*-octylcyclohexane and 8-methylpentadecane showed a decreasing trend from raw products to less processed products, an increasing trend from less processed products to processed products, and a decreasing trend from processed products to processed too much. And the variable importance projection values of the above five odor components were all greater than 1. **Conclusion** Heracles NEO ultra-fast gas phase electronic nose can qualitatively distinguish the samples of different processing degrees of wbAMR by odor. The changes of 5 odor components of 3-methylpentadecane, dodecyl propionate, *n*-octylcyclohexane, 1,3-dinitrobenzene and 8-methylpentadecane can be used as the basis for judging the different processing degrees of wbAMR.

Key words: *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* stir-fried with wheat bran; ultra-fast gas phase electronic nose; qualitative discrimination; processing; odour component; 3-methylpentadecane; dodecyl propionate; *n*-octylcyclohexane; 1,3-dinitrobenzene; 8-methylpentadecane; discriminant factor analysis; orthogonal partial least squares-discriminant analysis; hierarchical cluster analysis

白术为菊科苍术属植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz.的干燥根茎，是“浙八味”之一，素有“十方九术”之称[1]，性温，味甘苦，具有健脾益气、燥湿利水、止汗安胎之功效[2]。白术具有抗肿瘤、抗菌、抗炎、抗抑郁、降血糖、镇痛、神经保护和平衡肠道菌群的作用[3-5]。《中国药典》2020 年版一部收载了生白术和麸炒白术 2 种饮片[6]。麸炒白术较生白术具有更强的健脾益气的作用[7-8]。目前，麸炒白术饮片的质量研究主要集中在内在成分的定量分析方面[9-10]。而外观性状作为评价中药质量的常用手段，仍停留在主观描述层面，主要通过眼观、鼻闻、口尝等方式判断质量优劣，这难以控制质量且缺乏客观性。

气味是中药重要的性状特征，也是传统用于推断药物性质的基本依据，随着对中药质量研究的深入，化学成分被证实为中药防病治病的物质基础，中药气味特征与所含化学成分密切相关，能直接反映其内在质量[11-15]。《中国药典》2020 年版一部“麸炒白术”项下规定，应“逸出焦香气”[6]，目前白术炮制全过程的气味研究多是依靠经验丰富的专家或者药工的感官判断，不可避免的会受到主观差异的影响，且描述比较简单，不能客观体现麸炒白术的焦香气。运用电子鼻对其气味进行定性鉴别可以避免传统经验所带来的误差。

超快速气相电子鼻（ultra-fast gas phase electronic nose）具有灵敏度高、分析时间短、高通量、实时检测等优点[16-17]。它能快速准确地检测分析混合气体、液体或固体样品，分析、识别和检测被测样品中的复杂气味和大多数挥发性成分，并给予样品中挥发性成分的整体信息，也称“指纹”数据[18-22]。因此应用电子鼻对药材气味的判别更接近传统的经验鉴别，并有利于实现中药性状气味客观化表达。目前，电子鼻技术已广泛用于多种药材的分类鉴别，如高丽参、白术、党参等[23-25]，但是鲜有将电子鼻运用到白术炮制全过程气味的研究。基于此，本研究将通过 Heracles NEO 超快速气相电子鼻采集白术炮制全过程的气味指纹图谱，并结合化学计量学分析建立白术炮制全过程的定性判别模型，通过各成分的变化规律及所占比例筛选出可用于判断白术炮制程度变化的气味成分，从“气味”维度对白术全过程质量识别进行了补充。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Heracles NEO 型超快速气相电子鼻，配备 PAL RSI 全自动顶空进样器，非极性色谱柱 MXT-5，中极性色谱柱 MXT-1701，法国 Alpha MOS 公司；ME-204E 型电子分析天平，精度 0.01 g，瑞士梅特勒托利多集团；DFT-200 型手提式高速中药粉碎机，温岭市林大机械有限公司；CGDC-750 型电磁炒药机，杭州海善制药设备股份有限公司。

1.2 试剂与药材

正构烷烃 nC_6～nC_{16} 混合对照品，批号 A10142930，购自美国 RESTEK 有限公司。5 批白术生品（J～Z）购买于山东百味堂中药饮片有限公司、河北春开制药有限公司、湖南衡岳中药饮片公司、江西江中中药有限公司和浙江中医药大学中药饮片公司用于方法建立；以及相同厂家所生产的白术饮片（Sa～Se）和麸炒白术饮片（Fa～Fe）各 5 批

用于方法验证，生品饮片与麸炒饮片一一对应，样品信息如表 1 所示。经浙江中医药大学药学院葛卫红教授鉴定，分别为菊科苍术属植物白术 *A. macrocephala* Koidz.干燥根茎的生品和炮制加工后的麸炒品。

2　方法与结果

2.1　白术炮制全过程样品的制备

将收集到的 5 批白术生品，均按浙江中医药大学中药饮片有限公司麸炒白术炮制工艺进行炮制。具体工艺：先将炒药锅预热（185 ℃），将蜜麦麸撒入热锅内，待冒烟时加入白术 30 kg 炒炙 13 min（白术-蜜麦麸 10∶1），筛去麸皮，摊凉。炮制过程中分别于第 1、2、3、4、5、6、10、11、12、13 分钟取样，每次取样量 0.5 kg 左右。

表 1　白术样品来源信息

Table 1　Sample source information of *Atractylodis Macrocephalae Rhizoma* (AMR)

样品原编号	产地	批号	生产公司	样品类型	代号	自制样品编号/来源
JZ-sp	安徽亳州	200413	江西江中中药饮片有限公司	生品	J	J1～J6、J10～J13
CK-sp	安徽	191201112	河北春开制药股份有限公司	生品	H	H1～H6、H10～H13
BWT-sp	浙江	200501	山东百味堂饮片中药有限公司	生品	S	S1～S6、S10～S13
HY-sp	浙江	19062613	湖南衡岳中药饮片有限公司	生品	N	N1～N6、N10～N13
ZZD-sp	浙江	200401	浙江中医药大学中药饮片有限公司	生品	Z	Z1～Z6、Z10～Z13
BZYP-7	浙江	190401	山东百味堂中药饮片有限公司	生品	Sa	市售
BZYP-12	四川	190501	四川康泉堂中药饮片有限公司	生品	Sb	市售
BZYP-17	浙江	190301	山东百味堂中药饮片有限公司	生品	Sc	市售
BZYP-19	安徽	201811002	陇西奇正药材有限责任公司	生品	Sd	市售
BZYP-42	安徽	190502	安顺市宝林科技中药饮片有限公司	生品	Se	市售
FCBZYP-16	浙江	190401	山东百味堂中药饮片有限公司	麸炒品	Fa	市售
FCBZYP-37	四川	190501	四川康泉堂中药饮片有限公司	麸炒品	Fb	市售
FCBZYP-36	浙江	190301	山东百味堂中药饮片有限公司	麸炒品	Fc	市售
FCBZYP-23	安徽	201811002	陇西奇正药材有限责任公司	麸炒品	Fd	市售
FCBZYP-39	安徽	190502	安顺市宝林科技中药饮片有限公司	麸炒品	Fe	市售

自制样品编号如下：以批号 200501 样品为例，分别编号为 S1～S6、S10～S13，由浙江中医药大学中药饮片有限公司质量负责人钱敏副主任中药师依据炮制后药材性状判定，以 S1～S5 作为炮制不及样品，S6 作为麸炒成品，S10～S13 作为炮制太过样品。其余 4 批样品类似处理，结果见表 1。

2.2　白术供试品的制备

取白术炮制全过程样品粉碎，过三号筛（50 目），密封保存于铝箔袋中备用。

2.3　白术气味检测方法的建立

2.3.1　孵化温度考察　精密称定样品 2.0 g，孵化时间 20 min，捕集温度 45 ℃，进样体积 5.000 mL，考察孵化温度 40、50、60、70、80 ℃。最终得出，80 ℃时色谱峰峰形良好，因此，选取 80 ℃作为本实验的孵化温度。

2.3.2　孵化时间的考察　精密称定样品 2.0 g，孵化温度 80 ℃，捕集温度 45 ℃，进样体积 5.000 mL，考察孵化时间 5、10、15、20、25 min。最终得出，20 min 时色谱峰趋于饱和，因此，选取 20 min 作为本实验的孵化时间。

2.3.3　称样量考察　进样体积 5.000 mL，孵化温度 80 ℃，孵化时间 20 min，捕集温度 45 ℃，考察样品用量 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 g。最终得出，称样量 2.0 g 后，色谱峰无明显变化，因此，选取 2.0 g 作为最优的称样量。

2.3.4　进样体积考察　精密称定样品 2.0 g，孵化温度 80 ℃，孵化时间 20 min，捕集温度 45 ℃，考察进样体积 1.000、2.000、3.000、4.000、5.000 mL。最终得出，进样体积为 5.000 mL 时，色谱峰趋于饱和，因此，选取 5.000 mL 作为本实验的进样体积。

2.3.5　捕集温度考察　精密称定样品 2.0 g，孵化温度 80 ℃，孵化时间 20 min，进样体积 5.000 mL，考察捕集温度 35、40、45、50、55 ℃。最终得出，捕集温度为 55 ℃时，色谱峰数目无明显变化，峰面积趋于饱和，峰形良好，因此，选取 55 ℃作为本实验的捕集温度。

2.4　电子鼻检测参数确定

进行单因素考察后，最终确定 Heracles NEO 超快速气相电子鼻的检测条件为样品用量 2.0 g，孵化温度 80 ℃，孵化时间 20 min，进样体积 5.000 mL，

捕集温度 55 ℃。电子鼻检测参数如表 2 所示。

对通过单因素考察而确定的检测方法进行精密度、重复性和稳定性考察，以 MXT-5 柱中峰面积最大的 4 个色谱峰作为参照峰，分别为峰 16、19、22、26，计算 4 个参照峰峰面积和保留时间的 RSD 值。

表 2 电子鼻检测参数

Table 2 Electronic nose experimental parameters

条件	参数	条件	参数
样品瓶	20 mL	捕集阱初始温度	55 ℃
样品量	2.0 g	捕集阱分流速率	10 mL·min^{-1}
进样体积	5.000 mL	捕集持续时间	50 s
孵化温度	80 ℃	捕集阱最终温度	20 ℃
孵化时间	20 min	柱温初始炉温	50 ℃
注射速度	125 μL·s^{-1}	柱温的程序升温方式	3.0 ℃·s^{-1} 至 170 ℃，1.5 ℃·s^{-1} 至 250 ℃，保持 25 s
注射持续时间	45 s	采集时间	120 s
进样口温度	200 ℃	FID 增益	12
进样口压力	57 kPa	/	/

“/”表示无该信息

“/” indicates no such information

2.5 方法学考察

2.5.1 精密度考察 取同一供试品粉末（批号 200413）2.0 g，置 20 mL 顶空进样瓶中，加盖密封，置自动进样器上，连续进样 6 次，按“2.4”项下方法检测分析。4 个色谱峰的峰面积 RSD 值分别为 3.63%、2.87%、4.16%、3.62%，均小于 5.00%，保留时间 RSD 值分别为 0.10%、0.12%、0.13%、0.18%，均小于 1.00%，表明仪器精密度良好。

2.5.2 重复性考察 取同一批样品（批号 200413），按“2.2”项下方法制备 6 份供试品粉末，分别精密称定粉末 2.0 g，置 20 mL 顶空进样瓶中，加盖密封，置自动进样器上，按“2.4”项下方法检测分析。4 个色谱峰的峰面积 RSD 值分别为 4.00%、4.80%、3.41%、3.29%，均小于 5.00%，保留时间 RSD 值分别为 0.09%、0.10%、0.11%、0.11%，均小于 1.00%，表明该方法重复性良好。

2.5.3 稳定性考察 取同一供试品粉末（批号 200413）2.0 g，置 20 mL 顶空进样瓶中，加盖密封，置自动进样器上。分别于 0、2、4、8、12、24 h，按“2.4”项下方法检测分析。4 个色谱峰的峰面积 RSD 值分别为 2.09%、3.80%、4.02%、4.31%，均小于 5.00%，保留时间 RSD 值分别为 0.17%、0.20%、0.21%、0.30%，均小于 1.00%，表明供试品粉末在制备后 24 h 内稳定性良好。

2.6 白术电子鼻检测

取 2.0 g 样品放入 20 mL 样品瓶中，加盖密封，按“2.4”项下 Heracles NEO 最佳检测条件，平行制备 2 个样品，每个样品重复测定 2 次。

2.7 数据分析

电子鼻信息的采集是通过记录 MXT-5 柱子上的气味色谱图。采用正构烷烃标准溶液（nC_6～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。同时，运用 DFA 的统计方法对数据进行处理，将自制的炮制全过程饮片作为预测模型，将收集到的市售白术饮片与麸炒白术饮片各 5 批作为预测集，输入数据模型中进行预测。并结合化学计量学分析筛选出麸炒白术炮制程度变化的指标成分。

2.8 白术炮制过程气味变化分析

作为一种新型的快速气味分析仪，Heracles NEO 超快速气相电子鼻可以模仿人类的嗅觉，提供挥发性成分的感官信息。将白术炮制全过程样品的气相 MXT-5 色谱叠加图及炮制前后镜像图对比（图 1、2），结合 Arochembase 数据库信息，得到定性分析结果

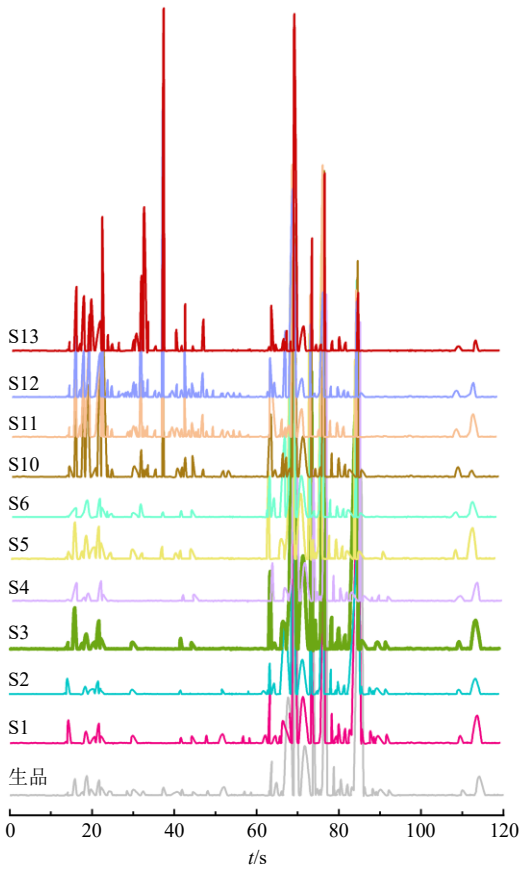
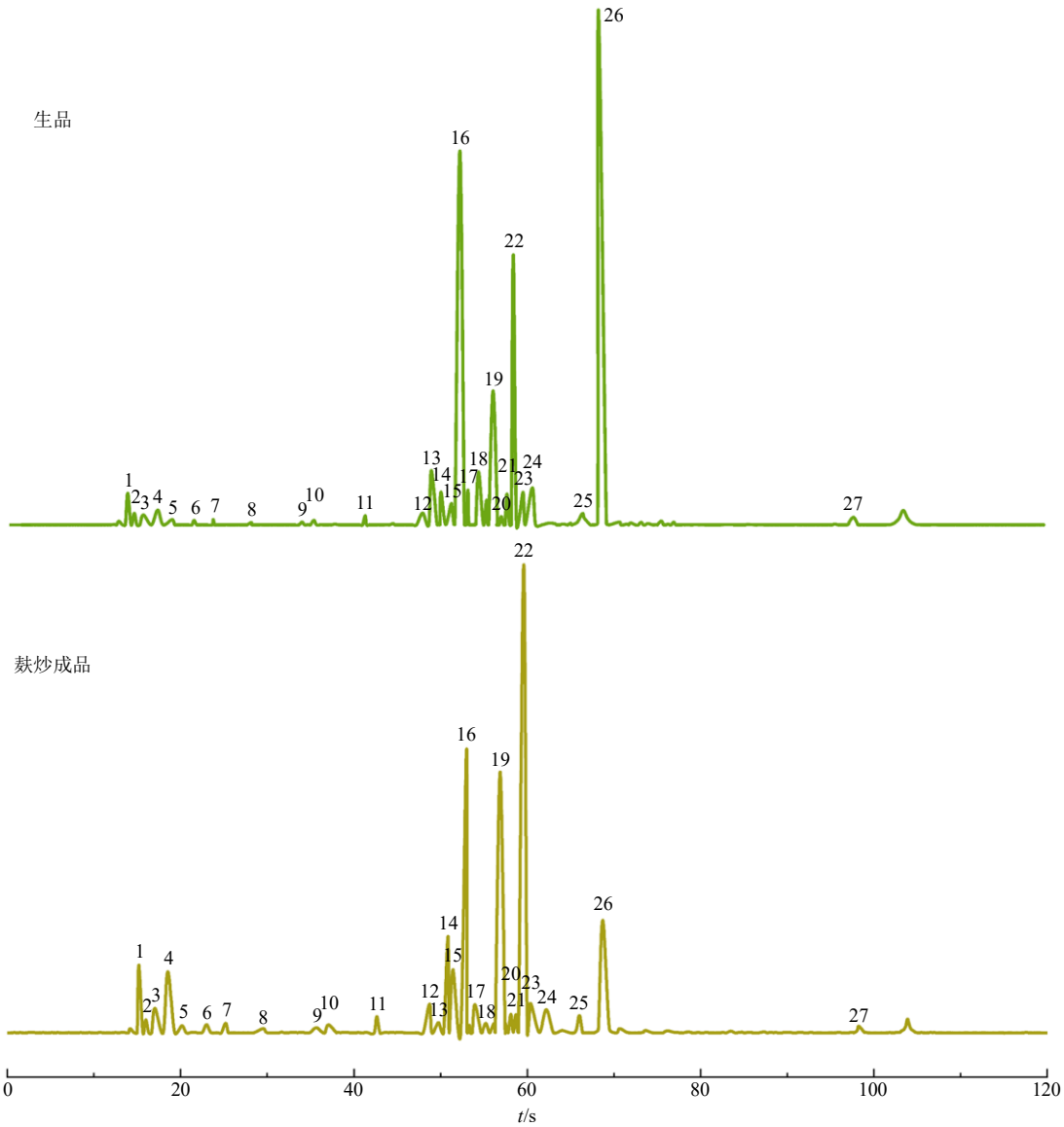


图 1 MXT-5 气味指纹图谱叠加图

Fig. 1 MXT-5 odor fingerprint overlay map



1-2-甲基丙醛　2-2-甲基戊烷　3-乙烷　4-二环戊烷　5-环己烷　6-2-乙醇　7-2-甲基乙醛　8-1,1,2,2-四氯乙烷　9-月桂烯　10-4-羟基-5-甲基-3(2*H*)-呋喃酮　11-戊酸戊酯　12-γ-壬内酯　13-3-甲替啶烷　14-1,3-二硝基苯　15-α-紫罗兰酮　16-正辛基环己烷　17-十五烷　18-α-蛇床烯　19-8-甲基十五烷　20-5-甲基十五烷　21-4-十一烷醇化物　22-3-甲基十五烷　23-十六烷　24-四氯间二甲苯　25-正癸苯　26-十二烷基丙酸酯　27-丁草胺

1-2-methylpropanal　2-2-methylpentane　3-ethane　4-dicyclopentane　5-cyclohexane　6-2-ethanol　7-methylacetaldehyde　8-1,1,2,2-tetrachloroethane　9-myrcene　10-4-hydroxy-5-methyl-3(2*H*)-furanone　11-amyl valerate　12-γ-nonalatone　13-3-meth perimidine alkane　14-1,3-dinitro-benzene　15-α-ionone　16-*N*-octylcyclohexane　17-pentadecoulde　18-α-cnidium　19-8-methylpentadecoulde　20-5-methylpentadecoulde　21-4-undecoulde alcoholate　22-3-methylpentadecoulde　23-hexadecoulde　24-tetrachlorom-xylene　25-*N*-decylbenzene　26-dodecyl propionate　27-butachlor

图 2　白术 (批号 200501) 生品与麸炒成品色谱图 (MXT-5 色谱柱)

Fig. 2　Chromatographic diagram of raw and bran fried products of AMR (batch 200501) (MXT-5 chromatographic column)

及峰面积变化情况（表 3）。白术炮制全过程样品中可能含有的气味成分峰面积变化汇总见（表 4）。S1～S6、S10～S13 为分别于第 1、2、3、4、5、6、10、11、12、13 分钟的过程取样。结合以上图表内容可知，峰 7 在生品到成品过程中均未检出该成分，峰 11 在成品中未检出该成分；峰 14 在炮制全过程中峰面积呈降低趋势；峰 18、24 从生品到炮制不及的过程中峰面积呈降低趋势；峰 2、4、10 从炮制不及到炮制成品的过程中峰面积呈增加趋势；峰 20 从炮制成品到炮制太过的过程中峰面积呈降低趋势；峰 3、27 从生品到炮制不及的过程中峰面积呈降低趋势，从炮制不及到炮制成品的过程中峰面积呈增

表 3 白术气味物质基础及感官描述信息 (MXT-5 柱)

Table 3 AMR odor material basis and sensory description information (MXT-5 column)

峰号	t_R/s	RI	分子式	样品（峰面积）				可能存在的化合物名称	气味信息
				生品	不及	成品	太过		
1	15.83	515	C_4H_8O	+	+	↓*	↑*	2-甲基丙醛	醛基；烘焙马铃薯；燃烧；植物的；新鲜；水果；绿色；麦芽；辛辣的；尖锐的；辣；烤的
2	17.72	564	C_6H_{14}	+	+	↑*		2-甲基戊烷	/
3	18.72	590	C_6H_{14}	+	↓*	↑*	+	乙烷	烷烃；大气；汽油；煤油
4	21.79	656	C_6H_{12}	+	+	↑*	+	二环戊烷	汽油
5	22.23	665	C_6H_{12}	+	↓*	↑*	↓*	环己烷	氯仿
6	30.06	803	$C_6H_{14}O$	+	+	+	+	2-乙醇	香油；大气；水果；天竺葵；柠檬；金属；霉味；塑料；愉悦的；树脂；肥皂；辣；甜的；木头味
7	35.34	889	$C_7H_{14}O$	−	−	−	+	2-甲基乙醛	桔子；绿色；薄荷味；辣；萜烯的；松脂；木头味
8	37.37	922	$C_2H_2Cl_4$	+	+	+	↑*	1,1,2,2-四氯乙烷	氯仿；辛辣的；甜的
9	41.92	998	$C_{10}H_{16}$	+	↓*	↑*	↓*	月桂烯	香油；大气；水果；天竺葵；柠檬；金属；霉味；塑料；愉悦的；树脂；肥皂；辣；甜的；木头味
10	44.48	1043	$C_5H_6O_3$	+	+	↑*	+	4-羟基-5-甲基-3(2*H*)-呋喃酮	香油；糖果；焦糖；棉花糖；甜的
11	52.08	1173	$C_{10}H_{20}O_2$	+	↓*	−	+	戊酸戊酯	水果
12	63.74	1365	$C_9H_{16}O_2$	+	+	↑*	↓*	γ-壬内酯	椰子；奶油的；水果；油腻的；桃子；强烈的；甜的；蜡色的；木头味
13	64.84	1382	$C_{14}H_{30}$	+	+	↑*	↓*	3-甲替啶烷	/
14	67.55	1425	$C_6H_4N_2O_4$	+	↓*	↓*	↓*	1,3-二硝基苯	/
15	68.47	1439	$C_{13}H_{20}O$	+	↓*	+	↓*	α-紫罗兰酮	香油；雪松；植物的；水果；鸠尾草；甜的；热带；紫罗兰；温暖的；木头味
16	69.42	1454	$C_{14}H_{28}$	+	↓*	↑*	↓*	正辛基环己烷	/
17	71.70	1490	$C_{15}H_{32}$	+	↓*	+	↓*	十五烷	烷烃；杂醇；绿色（轻度）
18	72.72	1506	$C_{15}H_{24}$	+	↓*	+	+	α-蛇床烯	琥珀；橙；胡椒
19	73.86	1524	$C_{16}H_{34}$	+	↓*	↑*	↓*	8-甲基十五烷	/
20	74.75	1538	$C_{16}H_{34}$	+	+	+	↓*	5-甲基十五烷	/
21	75.99	1557	$C_{11}H_{20}O_2$	+	↓*	+	↓*	4-十一烷醇化物	/
22	76.96	1573	$C_{16}H_{34}$	+	+	↑*	↓*	3-甲基十五烷	/
23	78.79	1602	$C_{16}H_{34}$	+	↓*	+	↓*	十六烷	烷烃；水果；杂醇；无味的；甜的
24	80.46	1628	$C_8H_6Cl_4$	+	↓*	+	+	四氯间二甲苯	/
25	82.04	1653	$C_{16}H_{26}$	+	↓*	↑*	↓*	正癸苯	/
26	85.38	1706	$C_{15}H_{30}O_2$	+	↓*	+	↓*	十二烷基丙酸酯	植物的；水果；葡萄酒
27	110.05	2095	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	+	↓*	↑*	+	丁草胺	模糊的；甜的

“RI”表示保留指数；“+”表示检出成分，“−”表示未检出成分；“↑*”表示与上一炮制程度相比，峰面积显著增加，“↓*”表示与上一炮制程度相比，峰面积显著降低；“/”表示未识别出气味信息

“RI” represents retention index; “+” indicates the detected component, “−” indicates that the component is not detected; “↑*” indicates that the peak area is significantly increased compared with the previous processing degree, “↓*” indicates that the peak area is significantly reduced compared with the previous processing degree; “/” indicates that the odor information is not identified

表 4　白术中色谱峰峰面积 (MXT-5 柱)

Table 4　Chromatographic peak areain AMR (MXT-5 column)

峰号	峰面积										
	生品	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S10	S11	S12	S13
1	33 011.24	26 563.44	33 487.58	44 758.91	33 419.42	38 037.52	20 369.24	–	121 690.86	141 567.24	112 783.66
2	6 760.99	–	–	6 514.97	6 647.64	7 968.68	11 063.60	–	73 744.72	85 603.29	96 183.24
3	38 884.65	13 646.74	16 190.44	16 457.26	14 166.24	23 973.94	38 040.40	–	–	37 460.73	49 650.76
4	30 302.42	22 704.51	27 478.57	30 382.43	36 508.21	33 433.73	41 812.06	131 997.39	98 394.58	80 894.10	52 710.90
5	15 976.72	8 391.84	11 997.04	11 364.65	11 801.93	16 375.77	20 908.24	176 410.86	155 186.39	180 629.36	235 682.58
6	11 569.49	8 971.70	9 942.84	7 562.44	13 459.59	9 837.33	9 514.16	11 244.34	13 196.64	27 425.33	19 276.16
7	–	–	–	–	–	–	–	–	8 384.70	11 996.39	8 279.06
8	15 766.82	–	–	–	–	12 595.05	10 992.36	112 001.26	291 393.74	565 551.88	602 496.87
9	11 803.54	6 582.72	7 889.07	11 552.64	11 058.52	8 634.05	13 725.39	10 384.76	9 380.06	13 088.03	8 971.52
10	7 059.75	8 312.96	–	7 197.80	12 188.59	10 219.05	15 707.91	22 838.59	16 998.61	25 182.75	8 338.92
11	16 824.44	10 722.54	10 421.77	–	–	–	–	6 696.37	8 610.11	6 945.18	–
12	67 938.90	67 058.16	65 768.88	83 750.52	69 489.82	90 246.74	91 492.33	67 299.16	81 375.51	72 298.87	79 494.99
13	25 760.24	8 583.49	22 924.86	6 689.13	–	–	42 825.82	7 508.76	–	26 602.65	11 388.42
14	193 729.72	16 398.33	152 796.85	18 997.56	12 787.44	12 143.33	183 286.86	21 139.21	11 093.83	121 957.06	35 115.96
15	138 084.77	34 375.48	40 155.68	64 347.39	40 808.83	35 350.20	59 977.45	9 519.80	13 537.02	22 767.02	16 723.37
16	663 589.06	349 546.08	504 980.36	402 722.19	469 864.13	318 798.28	639 098.67	295 927.82	326 102.15	383 969.61	592 901.62
17	99 457.30	53 240.76	73 792.41	100 597.14	70 024.79	67 511.31	92 355.53	43 817.84	33 414.29	34 476.87	43 102.23
18	39 267.08	17 997.92	17 733.38	26 540.20	18 158.41	16 606.24	17 552.04	6 723.42	–	–	–
19	300 107.72	151 890.32	211 139.31	299 237.92	239 996.58	233 826.44	324 798.82	177 594.88	170 276.34	134 166.55	197 763.83
20	13 253.00	–	–	31 175.93	17 184.35	19 678.47	14 169.87	8 997.79	–	7 297.57	10 737.90
21	22 548.78	12 622.37	16 408.03	17 683.20	16 345.58	13 704.39	15 824.65	10 853.57	9 199.42	8 804.45	10 998.46
22	451 183.54	275 271.76	454 409.33	422 020.19	561 298.81	336 621.73	635 174.31	329 191.14	325 255.30	193 456.16	312 276.15
23	57 648.35	34 170.34	52 789.08	34 290.68	46 555.46	23 979.31	39 008.69	25 409.58	19 742.59	19 840.07	17 055.11
24	32 225.45	22 026.44	26 185.57	22 665.53	23 345.22	20 314.88	24 116.88	20 117.01	17 228.84	18 986.69	24 368.03
25	21 647.08	16 822.11	19 025.67	15 215.65	16 082.16	13 339.12	18 987.49	13 689.47	12 278.54	12 728.09	14 958.00
26	657 401.58	319 449.01	648 548.20	324 328.99	510 585.20	206 896.00	531 524.57	232 602.34	175 875.83	176 184.95	102 161.11
27	10 694.84	8 446.25	9 833.84	8 123.31	9 308.83	9 238.78	11 055.00	10 656.43	9 589.38	11 953.22	8 038.90

“–”表示峰面积＜1000 或未检出

“–” indicates the peak area < 1000 or not detected

加趋势；峰 15、17、21、23、26 从生品到炮制不及和炮制成品到炮制太过的过程中峰面积均呈降低趋势；峰 12、13、22 从炮制不及到炮制成品的过程中峰面积呈增加趋势，从炮制成品到炮制太过的过程中峰面积呈降低趋势；峰 5、9、16、19、25 从生品到炮制不及和炮制成品到炮制太过的过程中峰面积均呈降低趋势，从炮制不及到炮制成品的过程中峰面积呈增加趋势，其中峰 9 月桂烯具有甜香脂气味，初步推测为白术炮制过程中的焦香气味来源；峰 1、8 从炮制成品到炮制太过的过程中，峰面积呈增加趋势，其中峰 1 中醛基具有焦味[27]，初步推测为焦味主要来源，后期还需实验验证。

2.9　化学计量学分析

2.9.1　判别因子分析（discriminant factor analysis，DFA）　DFA 是一种在主成分分析基础上扩大组间差异、减少组内差异的方法。本研究采用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻自带软件 Alphasoft 11.0 软件进行化学计量学分析。对白术生品及其麸炒品进行 DFA 分析，结果见图 3，白术生品及炮制不及、炮制成品和炮制太过样品能明显分为 4 个区域，生

品白术集中在第 4 象限，炮制不及样品集中在第 1、4 象限，麸炒成品集中在第 1 象限，炮制太过样品集中在第 3 象限，按照逆时针顺序进行依次分布，符合炮制变化趋势。从图中可知，判别因子 1（DF1）的贡献度为 91.911%，判别因子 2（DF2）的贡献度为 6.413%，二者累积贡献度为 98.324%，表明 Heracles NEO 超快速气相电子鼻技术可以快速鉴别白术炮制全过程样品，且区分效果显著。

2.9.2 DFA 模型预测 在 DFA 模型的基础上，将用于方法验证的生品白术饮片与麸炒白术饮片各 5 批作为预测集，采用“2.9.1”项下建立的 DFA 模型对此 10 批样品（Sa～Se、Fa～Fe）进行预测，预测图见图 4，2 批生品白术饮片（Sb、Se）落入 DFA 模型的生品范围内，3 批生品白术饮片（Sa、Sc、Sd）落入未知区域，2 批麸炒白术饮片（Fa、Fb）落入 DFA 模型的炮制不及范围内以及 3 批麸炒白术饮片（Fc、Fd、Fe）落入 DFA 模型的炮制成品范围内。

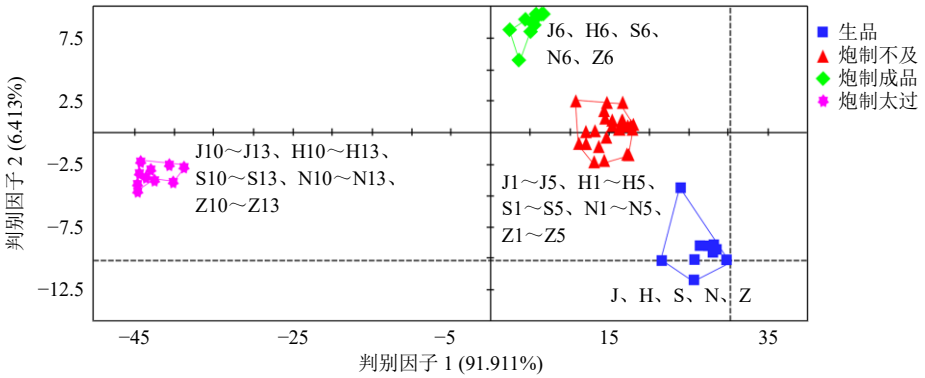


图 3 4 类不同炮制程度白术样品 DFA 图

Fig. 3 DFA of four different processed degree AMR samples

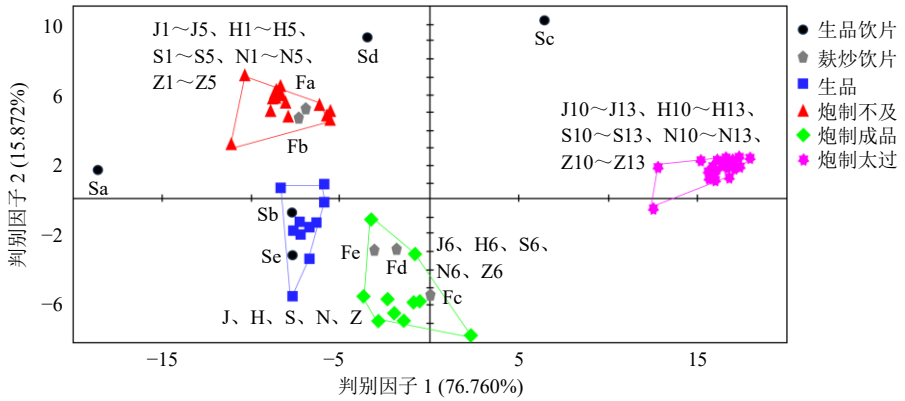


图 4 市售白术样品预测图

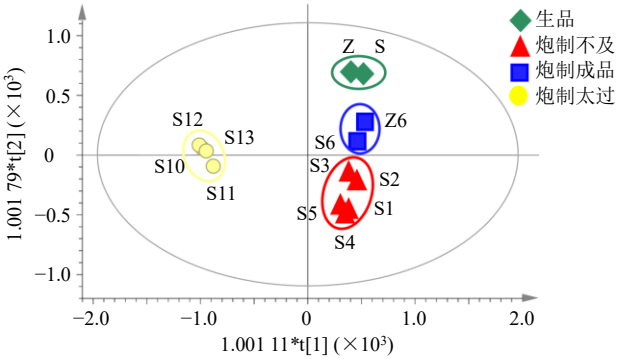
Fig. 4 Prediction diagram of commercial AMR samples

虽然 2 批麸炒白术饮片未落入炮制成品范围内，但是可以和生品明显区分开，预测出是炮制后样品，说明建模较好。分析 2 批麸炒白术饮片未落入对应范围的原因，可能是由于饮片购买自不同饮片公司，炮制工艺不同，对麸炒成品的判断不同，或者是样品在贮藏和运输过程中气味发生略微变化所致。

2.9.3 正交偏最小二乘-判别分析（orthogonal partial least squares-discriminant analysis，OPLS-DA） OPLS-DA 为偏最小二乘-判别分析（partial least squares- discriminant analysis，PLS-DA）的扩展。相比于 PLS-DA，该方法可以在不降低模型预测能力的前提下，有效减少模型的复杂性和增强模型的解释能力，从而最大程度诠释组间差异[26]。

以生品白术与麸炒白术的 27 个气味色谱峰峰面积为变量，采用 SIMCA 14.1 软件进行 OPLS-DA。结果显示，模型解释率（R_Y^2）为 0.967，模型预测率（Q^2）为 0.573，均大于 0.5，表明模型具有良好的解释率和可靠性。不同样品点之间的距离反应不同样品间存在特异性差异的程度，生品白术与炮制成品均位于第 1 象限，炮制不及样品位于第 4 象限，炮制太过样品位于第 2 象限与第 3 象限，表明生品

到炮制不及与炮制成品到炮制太过阶段，气味发生了显著性的变化，而生品与炮制成品的气味信息较为相似，气味变化趋于稳定。结果见图 5。



S、Z-生品　S1～S5-炮制不及　S6、Z6-炮制成品　S10～S13-炮制太过

S, Z-raw products　S1 — S5-poor processing　S6, Z6-finished products　S10—S13-excessive processing

图 5　4 类不同炮制程度白术样品 OPLS-DA 图

Fig. 5　OPLS-DA of four different processed degree AMR samples

2.9.4　变量重要性投影（variable importance projection，VIP）　VIP 值大于 1 被认为是对分类贡献较大的变量[28]。结果显示，3-甲基十五烷、1,1,2,2-四氯乙烷、十二烷基丙酸酯、正辛基环己烷、1,3-二硝基苯、环己烷、8-甲基十五烷的 VIP 值均大于 1，提示这 7 个气味成分是影响白术饮片气味的差异标志物。其中 1,1,2,2-四氯乙烷、环己烷的峰面积占比较低，因此可将 3-甲基十五烷、十二烷基丙酸酯、正辛基环己烷、1,3-二硝基苯、8-甲基十五烷作为判断麸炒白术炮制程度变化的指标成分。结果见图 6，横坐标指峰号，纵坐标指 VIP 值。

2.9.5　层次聚类分析（hierarchical cluster analysis，HCA）　对白术炮制全过程的 27 个气味色谱峰峰面积信息值进行系统聚类分析，结果显示，生品及炮制不及、炮制成品及炮制太过均能单独聚为一类。HCA 结果与 OPLS-DA 结果相符，结果见图 7。

3　讨论

本研究采用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻技术对不同炮制程度的白术粉末样品采集色谱数据，进行 Kovats 保留指数定性及化学计量学分析，建立了麸炒白术炮制全过程的定性判别模型。该模型弥补了传感器型电子鼻不能对白术成分定性的劣势，它能快速获取目标物的气相色谱信息。使用电子鼻代替人类嗅觉系统，能够将传统鉴别经验转化为客观数据，有利于气味的客观化和整体化[29]。

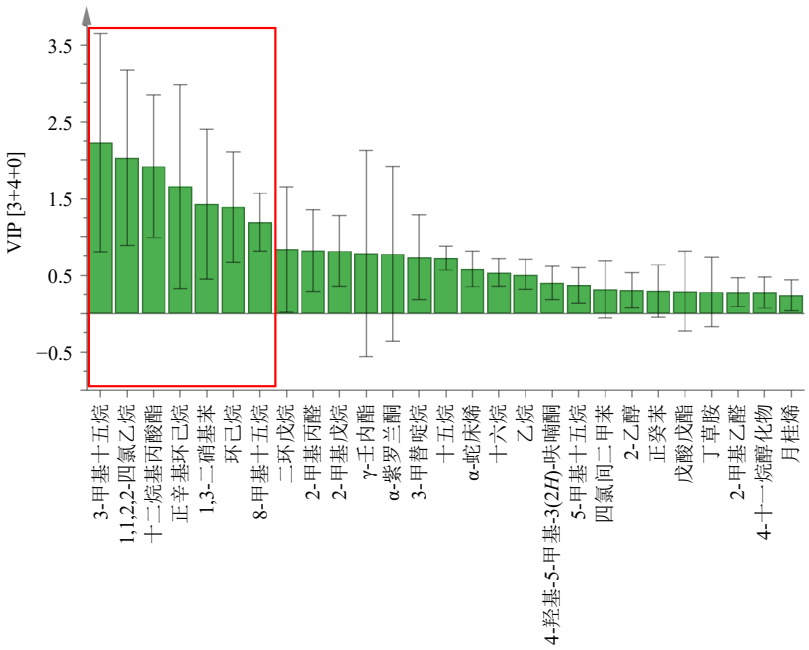


图 6　白术 27 个气味色谱峰的 VIP 值

Fig. 6　VIP value of 27 odor chromatographic peaks of AMR

Heracles Neo 超快速气相电子鼻具有 2 根极性存在差异的色谱柱（10 m×180 μm），即 MXT-5（低极性，固定液膜厚 0.4 μm）和 MXT-1701（中极性，固定液膜厚 0.4 μm），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。通过对白术炮制全过程样品的气相色谱信息进行了对比分析，结果表明 MXT-5 柱的分离效果优于 MXT-1701

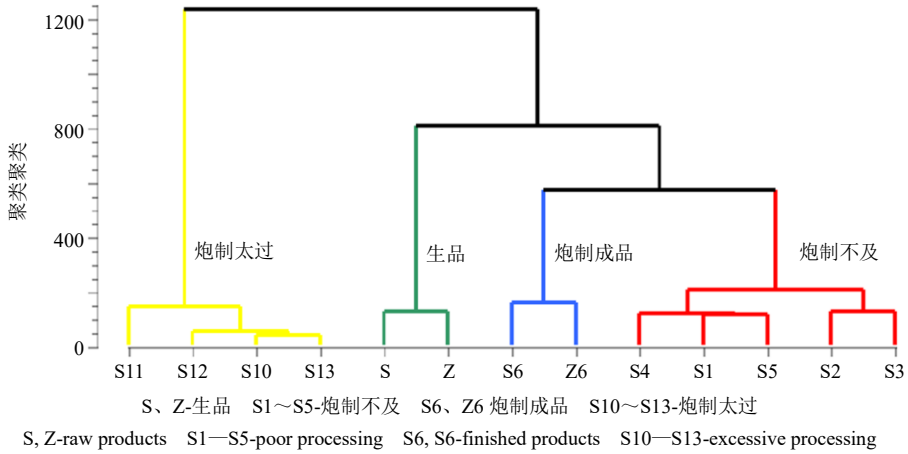


图 7 白术样品色谱信息聚类树状图

Fig. 7 Cluster tree diagram of chromatographic information of AMR samples

柱，故选择 MXT-5 柱的峰面积结果进行统计分析，推测出白术焦香气味和焦味的主要色谱峰来源。白术气味的定性分析结果表明，可能存在的化合物大多为烷烃类化合物，仅月桂烯为挥发油成分，这些化合物的感官信息主要被描述为“香油、糖果、水果、霉味、甜的、树脂”。但是并未发现苍术酮和白术内酯类成分，由此可知，电子鼻技术不能对白术化学成分进行准确的测定。

在炮制全过程中，白术焦香气味特征峰环己烷、月桂烯、γ-壬内酯、3-甲替啶烷、正辛基环己烷、8-甲基十五烷、正癸苯的峰面积呈先增加后降低的趋势，峰面积总体在炮制 6 min 时达到最大值，这提示白术的炮制时间不宜过长，时间过长会使麸炒白术的焦香气消失。此外，随着炮制时间的增加，白术焦味来源特征峰 2-甲基丙醛、1,1,2,2-四氯乙烷的峰面积在炮制太过中峰面积显著性增加，而 2-甲基丙醛吸入过多可造成中毒，且对眼睛有刺激性，1,1,2,2-四氯乙烷属于 2 类致癌物质，这也提示了白术的炮制时间不宜过长。故将白术的麸炒时间设定为 6 min 达到最佳。

DFA 定性预测结果表明，2 批麸炒白术饮片分布于炮制不及范围，推测的原因有：（1）气味略差于本研究所建立的麸炒白术气味模型；（2）药材来源于不同饮片公司，炮制工艺不同，故对麸炒成品的判断不同；（3）样品在贮藏或运输过程中气味发生略微变化，故落于模型范围外。OPLS-DA 与 HCA 均可以有效区分不同炮制程度的麸炒白术。结果显示，随着炮制时间增加，麸炒白术的气味发生了明显变化，这为辨别不同炮制时间麸炒白术提供了科学依据。此外 3-甲基十五烷等 7 个成分的 VIP 值均大于 1，且 3-甲基十五烷、十二烷基丙酸酯、正辛基环己烷、1,3-二硝基苯、8-甲基十五烷峰面积占比较高，是影响白术气味的差异标志物，结合气味变化分析结果，提示 3-甲基十五烷、十二烷基丙酸酯、正辛基环己烷、1,3-二硝基苯、8-甲基十五烷可作为判断麸炒白术炮制程度变化的指标成分。

本研究建立了白术炮制全过程的定性判别模型，通过对 5 批炮制全过程样品的气味物质峰面积分析，筛选出了 3-甲基十五烷等 5 个气味成分可用于判断不同炮制程度的白术。虽然电子鼻技术还不能对炮制特征性成分建立定量模型，但其建立的定性模型可从“气味”维度对白术炮制全过程质量识别进行补充，具有良好的应用前景。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] Li H H, Yang G. The complete chloroplast genome of *Atractylodes macrocephala* Koidz. (Asteraceae) [J]. *Mitochondrial DNA B Resour*, 2020, 5(3): 2060-2061.

[2] 陈静, 窦德强. 白术性味化学研究 [J]. 中药材, 2019, 42(7): 1702-1708.

[3] 杨颖, 魏梦昕, 伍耀业, 等. 白术多糖提取分离、化学组成和药理作用的研究进展 [J]. 中草药, 2021, 52(2): 578-584.

[4] 顾思浩, 孔维崧, 张彤, 等. 白术的化学成分与药理作用及复方临床应用进展 [J]. 中华中医药学刊, 2020, 38(1): 69-73.

[5] 贾梦鑫, 于猛, 秦玲玲, 等. 生白术多糖对洛哌丁胺诱导大鼠便秘的改善作用研究 [J]. 中草药, 2022, 53(24): 7808-7815.

[6] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 108.

[7] Ma S P, Jiang Y J, Zhang B X, *et al*. Comparison of the

modulatory effect on intestinal microbiota between raw and bran-fried *Atractylodis Rhizoma* in the rat model of spleen-deficiency syndrome [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2019, 16(17): 3183.

[8] Qu L H, Liu C L, Ke C, *et al*. *Atractylodes lancea* rhizoma attenuates DSS-induced colitis by regulating intestinal flora and metabolites [J]. *Am J Chin Med*, 2022, 50(2): 525-552.

[9] Chen X Y, Sun X F, Hua H M, *et al*. Quality evaluation of decoction pieces of *Rhizoma Atractylodis Macrocephalae* by near infrared spectroscopy coupled with chemometrics [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2019, 221: 117169.

[10] Lei L, Ke C, Xiao K Y, *et al*. Identification of different bran-fried *Atractylodis Rhizoma* and prediction of atractylodin content based on multivariate data mining combined with intelligent color recognition and near-infrared spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2021, 262: 120119.

[11] Wang X X, Xiang D L, Wang Z Y, *et al*. Label-free quantitative proteomics analysis of *Humulus scandens* (Lour.) Merr. leaves treated by an odor compound of *Periploca sepium* Bunge [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2021, 215: 112131.

[12] Zhang W J, You C X, Yang K, *et al*. Bioactivity of essential oil of *Artemisia argyi* Lévl. et Van. and its main compounds against *Lasioderma serricorne* [J]. *J Oleo Sci*, 2014, 63(8): 829-837.

[13] Yang Y H, Zhao J, Du Z Z. Unravelling the key aroma compounds in the characteristic fragrance of *Dendrobium officinale* flowers for potential industrial application [J]. *Phytochemistry*, 2022, 200: 113223.

[14] Li Y, Wang X X, Yang X, *et al*. Effect of the odour compound from *Periploca sepium* Bunge on the physiological and biochemical indices, photosynthesis and ultrastructure of the leaves of *Humulus scandens* (Lour.) Merr [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2022, 238: 113556.

[15] 费程浩, 戴辉, 苏杭, 等. 电子鼻技术的研究进展及其在中药行业中的应用 [J]. 世界中医药, 2019, 14(2): 257-262.

[16] Zhou H Y, Luo D H, GholamHosseini H, *et al*. Identification of Chinese herbal medicines with electronic nose technology: Applications and challenges [J]. *Sensors*, 2017, 17(5): 1073.

[17] 蒋孝峰, 谢辉, 陆兔林, 等. 基于 Heracles Neo 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.

[18] Shi H, Zhang M, Adhikari B. Advances of electronic nose and its application in fresh foods: A review [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2018, 58(16): 2700-2710.

[19] Ye Z Y, Liu Y, Li Q L. Recent progress in smart electronic nose technologies enabled with machine learning methods [J]. *Sensors*, 2021, 21(22): 7620.

[20] Lu L, Hu Z Q, Hu X Q, *et al*. Electronic tongue and electronic nose for food quality and safety [J]. *Food Res Int*, 2022, 162(Pt B): 112214.

[21] Chiu S W, Tang K T. Towards a chemiresistive sensor-integrated electronic nose: A review [J]. *Sensors*, 2013, 13(10): 14214-14247.

[22] Li S M, Feng L, Ge Y F, *et al*. An ensemble learning method for robot electronic nose with active perception [J]. *Sensors*, 2021, 21(11): 3941.

[23] Li S, Li X R, Wang G L, *et al*. Rapid discrimination of Chinese red ginseng and Korean ginseng using an electronic nose coupled with chemometrics [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2012, 70: 605-608.

[24] Lin H, Yan Y H, Zhao T, *et al*. Rapid discrimination of Apiaceae plants by electronic nose coupled with multivariate statistical analyses [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2013, 84: 1-4.

[25] Wang S Y, Lin Z Z, Zhang B, *et al*. Data fusion of electronic noses and electronic tongues aids in botanical origin identification on imbalanced *Codonopsis Radix* samples [J]. *Sci Rep*, 2022, 12(1): 19120.

[26] 谭昊, 聂建光, 杜艳红, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱解析红星清香型白酒风味成分特征 [J]. 酿酒科技, 2022(8): 54-58.

[27] 王小莉, 于生, 单晨啸, 等. 顶空 GC-MS 测定薏苡仁不同炮制品中焦香味醛类物质的含量 [J]. 海峡药学, 2021, 33(6): 69-71.

[28] Du Y, Fan P Z, Zou L H, *et al*. Serum metabolomics study of papillary thyroid carcinoma based on HPLC-Q-TOF-MS/MS [J]. *Front Cell Dev Biol*, 2021, 9: 593510.

[29] 陈鹏, 肖晓燕, 梅茜, 等. 基于仿生技术对薏苡仁麸炒过程中色泽气味变化研究 [J]. 中草药, 2022, 53(14): 4285-4297.

[责任编辑 郑礼胜]