

• 药剂与工艺 •

基于 Heracles NEO 超快速气相电子鼻对枳壳麸炒前后气味差异标志物的快速识别研究

梅茜¹, 许金国¹, 苏联麟^{1,2}, 毛春芹^{1,2}, 陆兔林^{1,2*}, 房方^{1*}

1. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023

2. 国家中医药管理局中药炮制技术传承基地, 江苏 南京 210023

摘要: 目的 基于 Heracles NEO 超快速气相电子鼻对枳壳 *Aurantii Fructus* 饮片麸炒前后气味差异标志物进行快速识别研究, 拟建立一种基于气味的有效快速识别生、麸炒枳壳饮片的方法。方法 通过建立生、麸炒枳壳饮片 Heracles NEO 超快速气相电子鼻检测方法, 结合 Arochembase 数据库, 采用主成分分析、判别因子分析方法对生、麸炒枳壳饮片气味色谱峰进行数据处理和分析。结果 建立了生、麸炒枳壳饮片超快速气相电子鼻分析方法, 通过对生、麸炒枳壳饮片气味指纹图谱分析, 匹配出 11 个气味特征成分, 推测 *D*-柠檬烯、 β -月桂烯、 γ -松油烯为生、麸炒枳壳饮片气味差异标志物。结论 Heracles NEO 超快速气相电子鼻可较好地快速识别生、麸炒枳壳饮片气味特征成分, 可应用于饮片生产过程的质量在线监测, 为饮片不同炮制品的快速识别及质量控制提供新思路和新方法。

关键词: 枳壳; 麸炒; Heracles NEO 超快速气相电子鼻; 气味差异标志物; *D*-柠檬烯; β -月桂烯; γ -松油烯

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)16-5165-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.16.005

Rapid identification of odor difference markers before and after bran-fried *Aurantii Fructus* based on Heracles NEO ultra-fast gas phase electronic noseMEI Xi¹, XU Jin-guo¹, SU Lian-lin^{1,2}, MAO Chun-qin^{1,2}, LU Tu-lin^{1,2}, FANG Fang¹

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

2. Traditional Chinese Medicine Processing Technology Inheritance Base of State Administration of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

Abstract: Objective Based on Heracles NEO ultra-fast gas chromatography electronic nose, the rapid identification of odor difference markers of raw and bran-fried Zhiqiao (*Aurantii Fructus*) decoction pieces (RAF and BAF) was studied, and an effective and rapid identification method based on odor was proposed. **Methods** Through the establishment of Heracles NEO ultra-fast gas phase electronic nose detection method for RAF and BAF, combined with the Arochembase database, principal component analysis and discriminant factor analysis were used to process and analyze the odor chromatographic peaks of RAF and BAF. **Results** A rapid gas phase electronic nose analysis method for RAF and BAF was established. Through the analysis of the odor fingerprints of RAF and BAF, 11 odor characteristic components were matched. It was preliminarily speculated that *D*-limonene, β -myrcene and γ -terpinene may be the odor difference markers of RAF and BAF. **Conclusion** Heracles NEO ultra-fast gas phase electronic nose can better and quickly identify the odor characteristic components of RAF and BAF, and can be applied to the online quality monitoring of Chinese medicine processing, providing new ideas and methods for the rapid identification and quality control of different processed decoction pieces.

收稿日期: 2023-01-11

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1707000)

作者简介: 梅茜, 助理实验师, 研究方向为中药炮制及饮片标准化研究。E-mail: meixi2021@njucm.edu.cn

*通信作者: 陆兔林, 教授, 博士生导师, 主要从事中药炮制及饮片标准化研究。E-mail: ltl2021@njucm.edu.cn

房方, 教授, 主要从事有机化学研究。E-mail: 300487@njucm.edu.cn

Key words: *Aurantii Fructus*; stir-frying with bran; Heracles NEO ultra-fast gas phase electronic nose; odor difference markers; *D*-limonene; β -myrcene; γ -terpinene

枳壳为芸香科柑橘属植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其栽培变种的干燥未成熟果实, 性微寒, 味苦、辛、酸, 归脾、胃经; 具有理气宽中、行滞消胀的功效^[1], 其主产于江西、四川、湖南、湖北、贵州等地^[2], 以江西枳壳的质量为最佳, 是江西省四大“道地药材”之一^[3]。枳壳的化学成分主要有黄酮类、挥发油类、香豆素类、生物碱类、多糖、三萜和其他微量成分^[4-5]。枳壳的炮制方法有麸炒、酒炒、醋炒、蜜水炒等, 目前《中国药典》2020 年版只收载枳壳、麸炒枳壳。枳壳生用辛燥作用较强, 偏于行气宽中除胀; 经麸炒后可缓和其峻烈之性, 偏于理气健胃消食。枳壳经麸炒后, 临床应用发生了改变, 可见, 对中药饮片不同炮制品的准确区分对临床科学合理用药至关重要^[6]。

气味是传统中药经验鉴别的重要特征之一, 枳壳经麸炒后, 气味由“清香”转向“略有焦香气”, 但此描述较为主观、模糊。随着仿生技术的不断发展, 电子鼻技术已广泛应用于食品^[7-8]、农业^[9]、医药^[10-12]、环境科学^[13]等领域。Heracles NEO 超快速气相电子鼻技术基于顶空气相原理, 具有使用寿命长、信号稳定、重复性好、分析时间短等优点^[6]。

本研究基于 Heracles NEO 超快速气相电子鼻技术结合 Arochembase 数据库比对分析, 采用气味指纹图谱、多变量统计分析方法对枳壳麸炒前后气味差异标志物进行快速识别, 以期从气味上快速鉴别生、麸炒枳壳饮片, 为生、麸炒枳壳饮片的质量控制提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Heracles NEO 型超快速气相电子鼻、PAL RSI 型全自动顶空进样器、MXT-5 非极性毛细管柱、MXT-1701 中极性毛细管柱, 法国 Alpha MOS 公司; GA-380N 型低噪音空气泵, 北京中兴汇利科技发展有限公司; GH-380N 型高纯氢气发生器, 北京中兴汇利科技发展有限公司; FA1104N 型电子分析天平, 上海菁海仪器有限公司; BO-400Y 型多功能粉碎机, 中国永康铂欧五金厂。

1.2 材料

12 批枳壳样品购于甘肃中天药业有限责任公司, 具体样品批次信息见表 1, 经南京中医药大学

表 1 枳壳样品来源信息

Table 1 Sample source information of *Aurantii Fructus*

编号	产地	编号	产地	编号	产地
S1	江西赣州	S5	江西	S9	浙江衢州
S2	江西乐平	S6	重庆荣昌	S10	浙江
S3	江西新干	S7	四川	S11	湖南沅陵
S4	江西丰城	S8	四川	S12	湖南

药学院陈建伟教授鉴定, 确定样品来源为芸香科植物酸橙 *C. aurantium* L. 的干燥未成熟果实。

正构烷烃 $nC_6 \sim nC_{16}$ 混合对照品, 美国 Restek 公司, 批号 A10142930; α -蒎烯对照品, 批号 110897-202204, 质量分数 98.4%, 购自中国食品药品检验研究院; *D*-柠檬烯对照品 (CAS 号 7705-14-8, 质量分数 95%)、 β -月桂烯对照品 (CAS 号 123-35-3, 质量分数 $\geq 90\%$) 购自上海源叶生物科技有限公司。

2 方法与结果

2.1 生、麸炒枳壳的炮制

将 12 批枳壳药材, 按照《中国药典》2020 年版一部枳壳项下收载的枳壳、麸炒枳壳饮片炮制方法, 分别对应炮制成生枳壳饮片 12 批 (编号 R1~R12)、麸炒枳壳饮片 12 批 (编号 F1~F12), 供实验研究用。

2.2 对照品溶液的制备

分别精密量取 *D*-柠檬烯对照品、 α -蒎烯对照品、 β -月桂烯对照品各 1 μ L, 置 20 mL 顶空进样瓶中, 分别精密加入 20 μ L 正构烷烃 $nC_6 \sim nC_{16}$ 混合标准品溶液, 密封, 即得对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备

取各批次生、麸炒枳壳样品, 经打粉后过二号筛, 密封冷藏备用。分析时, 称取样品粉末 1.0 g 至 20 mL 顶空瓶中, 以铝制硅胶垫的顶空瓶盖进行钳口密封, 备用。

2.4 生、麸炒枳壳气味检测方法的建立

为获得良好的分离分析效果, 需要对检测条件进行优化, 寻找最佳检测条件。选取编号为 F12 供试品粉末作为样品, 对孵化温度、孵化时间、样品用量、进样量等关键影响因素进行单因素考察。

2.4.1 孵化温度考察 精密称定 F12 样品 0.5 g, 在孵化时间 20 min, 进样量 3000 μ L 的条件下, 考察孵化温度 60、65、70、75、80 $^{\circ}$ C, 每个水平平行测

定 3 次。对所得色谱图信息进行分析,发现在 75 ℃ 时,所得色谱峰的信息较丰富,且各色谱峰峰形良好、稳定。因此,选择孵化温度为 75 ℃。在孵化温度从 60 ℃ 升至 80 ℃ 的过程中,50~60 s 处色谱峰增高较为明显,孵化温度为 75 ℃ 时,平均增幅高于 20%。

2.4.2 孵化时间考察 精密称定 F12 样品 0.5 g,在孵化温度 75 ℃,进样量 3000 μL 的条件下,考察孵化时间 5、10、15、20、25 min,每个水平平行测定 3 次。对所得色谱图信息进行分析,发现随着孵化时间的延长,色谱峰的峰面积逐渐增大。当孵化时间达到 10 min 时,各色谱峰趋于饱和和稳定,因此选择孵化时间为 10 min。在孵化时间从 5 min 增加到 25 min 的过程中,当孵化时间为 10 min 及更长时,在 50~60 s 处色谱峰峰面积增幅均高达 500%。

2.4.3 样品用量考察 在孵化温度 75 ℃,孵化时间 10 min,进样量 3000 μL 的条件下,考察样品用量 0.7、0.8、0.9、1.0、1.1 g,每个水平平行测定 3 次。结果分析表明,当样品用量为 1.0 g 时,所得色谱图信息良好,因此,选择样品用量为 1.0 g。

2.4.4 进样量考察 精密称定 F12 样品 1.0 g,在孵化温度 75 ℃,孵化时间 10 min 的条件下,考察进样量 1000、2000、3000、4000、5000 μL,每个水平平行测定 3 次。对所得色谱图信息进行分析,发现当进样量达到 4000 μL 后,色谱峰稳定,表明其气味基本趋于饱和,因此,选择进样量为 4000 μL。

2.4.5 检测条件的确定 通过单因素实验的考察,确定生、麸炒枳壳的 Heracles NEO 检测条件为:样品瓶 20 mL;称样量 1.0 g;孵化温度 75 ℃,孵化时间 10 min,孵化炉转速 500 r/min,捕集阱初始温度 40 ℃,捕集阱最终温度 250 ℃,捕集阱分流速率 10 mL/min,捕集持续时间 26 s,进样口温度 200 ℃,检测器温度 260 ℃;进样量 4000 μL,进样体积流量 125 μL/s,进样持续时间 21 s,柱温的初始温度 50 ℃,柱温程序升温方式 4.0 ℃/s 至 90 ℃、1.0 ℃/s 至 160 ℃、0.2 ℃/s 至 165 ℃,保持 5 s、2.0 ℃/s 至 225 ℃、4.0 ℃/s 至 250 ℃,保持 30 s;采集时间 150 s;FID 增益 12。

2.5 方法学考察

2.5.1 精密度试验 按“2.3”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,每份称取 1.0 g,精密称定,用隔垫密封,放置在自动进样器上,进样分析。结果(表 2)表明,11 个

表 2 精密度、重复性、稳定性考察结果 ($n = 6$)

Table 2 Method validation of precision, repeatability and stability of eleven identified components ($n = 6$)

峰号	精密度 RSD/%		重复性 RSD/%		稳定性 RSD/%	
	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	0.19	3.8	0.12	4.7	0.25	2.3
2	0.23	2.7	0.12	2.0	0.23	3.8
3	0.24	3.2	0.17	2.8	0.26	4.1
4	0.28	4.0	0.20	3.3	0.26	4.3
5	0.38	4.4	0.35	2.7	0.33	3.0
6	0.38	4.0	0.24	3.8	0.30	3.8
7	0.34	3.7	0.20	3.3	0.30	3.5
8	0.32	1.5	0.19	2.6	0.44	3.2
9	0.31	2.4	0.17	2.3	0.30	4.7
10	0.30	1.3	0.17	4.7	0.28	4.9
11	0.29	1.6	0.16	2.6	0.30	3.2

色谱峰的保留时间和峰面积的 RSD 最大值分别为 0.38%、4.4%,表明仪器精密度良好。

2.5.2 重复性试验 按“2.3”项下方法平行制备 6 批供试品粉末,装于 6 个进样瓶中,每份称取 1.0 g,精密称定,进样分析。结果(表 2)表明,11 个色谱峰的保留时间和峰面积的 RSD 最大值分别为 0.35%、4.7%,表明方法重复性较好。

2.5.3 稳定性试验 按“2.3”项下方法制备 1 批供试品粉末,分别于 0、2、4、8、12、24 h 进样分析。结果(表 2)表明,11 个色谱峰的保留时间和峰面积的 RSD 最大值分别为 0.44%、4.9%,表明样品在 24 h 内稳定性良好。

2.6 超快速气相电子鼻检测结果分析

按“2.4.5”项下的检测条件对生、麸炒枳壳饮片各批次样品进行分析,建立气味指纹图谱。将校正混合物正构烷烃 $nC_6 \sim nC_{16}$ 及对照品置顶空瓶中,以与样品相同的孵育和分析条件进行分析,将生、麸炒枳壳饮片色谱峰的保留时间转化为 Kovats 保留指数,参照 AroChemBase 数据库对样品中的挥发性成分进行定性分析^[6,14],比较生、麸炒枳壳饮片气味成分变化。以 Alpha Soft 17.0(法国 Toulouse 公司)软件对各样品气味指纹图谱进行多元统计分析,比较各样品差异,寻找差异性气味标志化合物。

2.6.1 气味指纹图谱的建立 基于 Heracles NEO 超快速气相电子鼻检测分析结果,以 MXT-5 色谱柱采集的信号建立生、麸炒枳壳饮片样品气味指纹图谱,结果如图 1、2 所示。

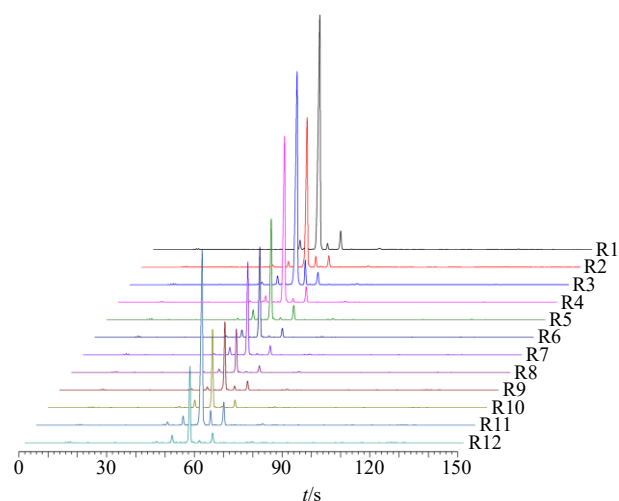


图 1 12 批枳壳饮片的气味指纹图谱

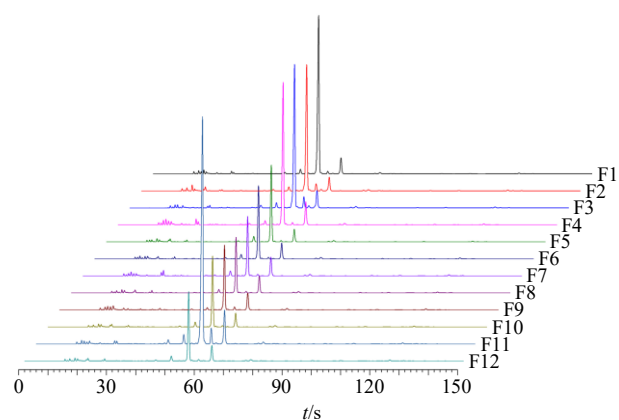
Fig. 1 Odor fingerprints of 12 batches of *Aurantii Fructus* decoction pieces

图 2 12 批麸炒枳壳饮片的气味指纹图谱

Fig. 2 Odor fingerprints of 12 batches of bran-fried *Aurantii Fructus* decoction pieces

将生枳壳饮片和麸炒枳壳饮片气味指纹图谱共有模式（由于色谱峰主要集中在前 90 s 内，故选择前 90 s 的色谱图）作镜像图，比较两者色谱峰的数目及峰面积变化规律，寻找专属性差异，可直观观察炮制前后的气味量比关系变化情况，结果见图 3。由图谱可知，在前 10~30 s 内，麸炒枳壳相比于生枳壳，色谱峰数目有增加，例如 4、6 号峰；在 50~70 s 内，麸炒枳壳相比于生枳壳，色谱峰数目几乎无变化，但色谱峰的峰高下降明显，例如 8~10 号峰；经计算发现，12 批麸炒枳壳饮片中 8 号峰（ β -月桂烯）峰高平均下降 54.5%、9 号峰（*D*-柠檬烯）平均下降 42.4%，10 号峰（ γ -松油烯）平均下降 46.1%，表明枳壳经麸炒后挥发性成分含量下降明显。与文献“经麸炒后，麦麸皮可以吸收部分挥发油，使挥发油成分降低”论述相一致^[15]。

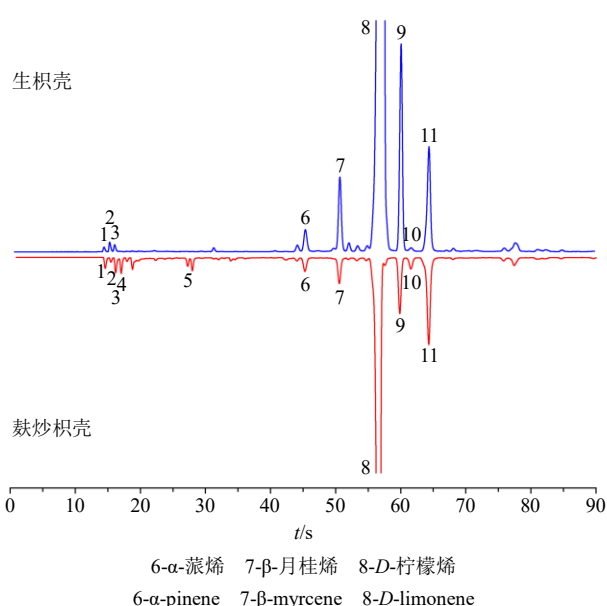


图 3 枳壳麸炒前后气味指纹图谱共有模式的镜像对比图 (前 90 s)

Fig. 3 Mirror image comparison of common patterns of odor fingerprints of *Aurantii Fructus* before and after bran-frying (just for first 90 s)

2.6.2 主成分分析 (principal component analysis, PCA) PCA 是一种无监督的模式识别方法，将数据降维处理提取几个特征值较大且能反映样本信息变量的因子进行线性分类，可在多维空间直观显示样品间的差异，同时也可显示变量之间的分布^[11,16]。将超快速气相电子鼻所分离色谱峰作为影响因子，进行 PCA，结果见图 4。在 PCA 模型中，第 1 主成分 (PC1) 贡献率为 99.504%，第 2 主成分 (PC2) 贡献率为 0.196%，第 3 主成分 (PC3) 贡献率为 0.1857%，主成分累积贡献率之和达 99.8857%，能较好地对生、麸炒枳壳饮片进行区分。

2.6.3 判别因子分析 (discriminant factor analysis, DFA) DFA 是在主成分分析的基础上，根据某些准则建立判别函数，将不同组别样本的差异扩大，使同类样本间差异缩小的一种具有判别分类功能的数据模型，可以用来识别和分类未知样本^[11,17]。对生、麸炒枳壳样品的超快速气相电子鼻数据进行判别因子分析，结果如图 5 所示，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)。图中 DF1 的区分指数为 100%，说明 DFA 分析法能够更好地从气味角度区分生、麸炒枳壳样品，且二者距离较远，气味明显改变，差异较大，这也符合实际感官描述。表明气相电子鼻可以快速鉴别生、麸炒枳壳饮片，进一步验证了 PCA

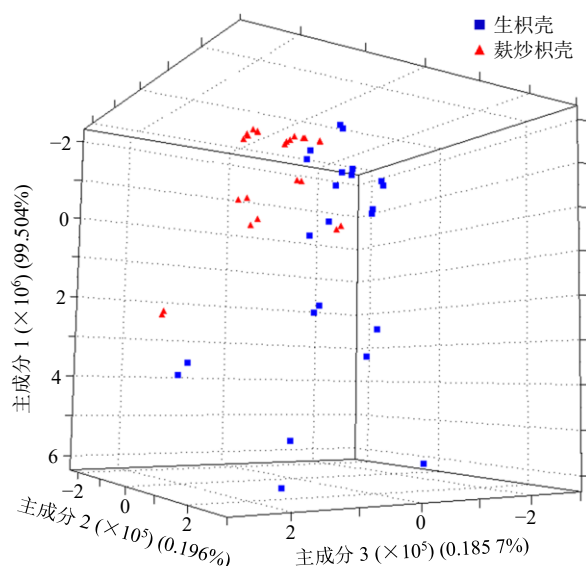


图 4 生、麸炒枳壳饮片样品 PCA

Fig. 4 PCA of raw and bran-fried *Aurantii Fructus* decoction pieces

的分析结果。

2.6.4 生、麸炒枳壳饮片气味差异标志物分析 将生、麸炒枳壳饮片在超快速气相电子鼻色谱柱上采

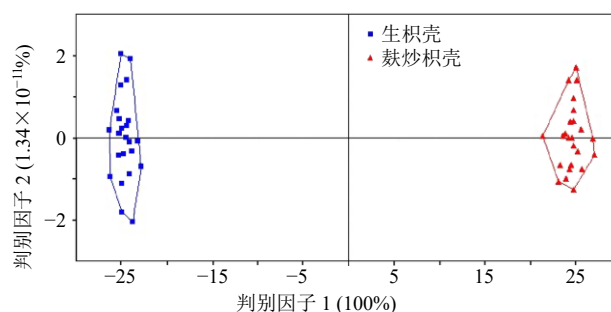


图 5 生、麸炒枳壳饮片样品 DFA 分析图

Fig. 5 DFA analysis of raw and bran-fried *Aurantii Fructus* decoction pieces

集到的色谱峰与 Arochembase 数据库进行匹配分析, 结果共鉴定出 11 个主要气味化学成分, 其中生枳壳饮片中有 9 个气味化学成分, 与麸炒枳壳相比, 缺少甲基叔丁基醚、异戊醇 2 个成分。生、麸炒枳壳中可能存在的化合物及感官描述信息见表 3。进一步分析已鉴定出的可能化合物气味信息发现, β -月桂烯、*D*-柠檬烯、 γ -松油烯、4-异丙烯基甲苯、2-壬基醇具有“桔子、橙、柠檬”的味道, 而桔子、橙、柠檬均为芸香科柑橘属植物, 果皮均含有丰富

表 3 生、麸炒枳壳饮片中可能存在的化合物及感官描述信息

Table 3 Possible compounds and sensory description information in raw and bran-fried *Aurantii Fructus* decoction pieces

序号	分子式	RI		可能的化合物	相关 指数	气味信息	生枳壳	麸炒枳壳
		MXT-5	MXT-1701					
1	C ₃ H ₄ O	472	555	丙烯醛	88.69	杏仁; 樱桃;	+	+
2	C ₃ H ₆ O	495	580	乙醛	97.30	可可; 土的; 大气; 坚果的; 塑料; 辛辣的;	+	+
3	C ₃ H ₆ O ₂	516	596	乙酸甲酯	89.86	黑加仑; 大气; 芳香的; 水果; 果味 (甜); 愉悦的; 甜的	+	+
4	C ₅ H ₁₂ O	538	599	甲基叔丁基醚	60.85	薄荷味; 萜烯的	-	+
5	C ₅ H ₁₂ O	743	836	异戊醇	91.94	酒精; 香油; 苦味; 燃烧; 奶酪; 酿造; 水果; 麦芽; 洋葱 (熟); 辛辣的;	-	+
6*	C ₁₀ H ₁₆	943	958	α -蒎烯	99.55	新鲜; 草药的; 松树; 树脂; 尖锐的; 萜烯的; 松脂; 温暖的	+	+
7*	C ₁₀ H ₁₆	990	1013	β -月桂烯	85.74	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	+	+
8*	C ₁₀ H ₁₆	1040	1066	<i>D</i> -柠檬烯	96.42	桔子; 水果; 薄荷味; 橙; 皮味的	+	+
9	C ₁₀ H ₁₆	1065	1094	γ -松油烯	92.91	桔子; 大气; 水果; 汽油; 草药的; 柠檬; 油腻的; 甜的; 萜烯的; 松脂; 木头味	+	+
10	C ₁₀ H ₁₂	1078	1162	4-异丙烯基甲苯	89.54	桔子; 丁香; 水果; 苯酚; 松树; 辣	+	+
11	C ₉ H ₂₀ O	1099	1196	2-壬基醇	91.01	奶酪; 桔子; 奶油的; 黄瓜; 水果; 绿色; 橙; 溶剂; 蜡色的	+	+

“RI”表示保留指数, “+”表示检出成分, “-”表示未检出成分, *表示该成分经对照品识别后确认

“RI” represents retention index, “+” indicates the detected component, “-” indicates that the component is not detected, *indicates that the component is confirmed after being identified by reference substance

的挥发油, β -月桂烯、*D*-柠檬烯和 γ -松油烯为单萜类化合物, 是挥发油的组成成分, 具有特殊香气, 且 *D*-柠檬烯主要存在于柑橘类植物中^[18]; 本研究用枳壳饮片来源于芸香科柑橘属植物, 表明已鉴定出的成分与枳壳含有的成分有较好的一致性。

在得到生、麸炒枳壳饮片气味成分信息的基础上, 为进一步分析得出气味差异标志物, 以 11 个气味成分所对应的色谱峰峰面积为变量, 采用 SIMCA 14.1 软件建立生、麸炒枳壳 OPLS-DA 模型, 分析得到 11 个成分的 VIP 值, 结果见图 6。VIP 值越大, 表明该成分对区分生、麸炒枳壳饮片的贡献越大。由图 6 可知, 对区分生、麸炒枳壳饮片贡献较大的前 3 个成分是 *D*-柠檬烯、 β -月桂烯和 γ -松油烯, 且这 3 个成分也是多数学者研究^[19-20]有报道的枳壳挥发油组成成分, 结合枳壳麸炒前后挥发性成分含量变化情况, 初步推测这 3 个成分为区分生、麸炒枳壳饮片的气味差异标志物。

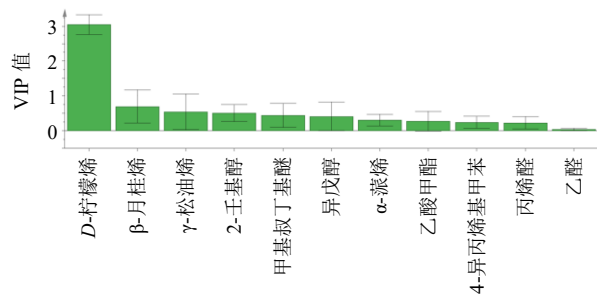


图 6 生、麸炒枳壳 OPLS-DA 模型中 11 个气味成分色谱峰的 VIP 值

Fig. 6 VIP values of 11 chromatographic peaks of odor components in OPLS-DA model of raw and bran-fried *Aurantii Fructus* decoction pieces

3 讨论

中药饮片经炮制后, 其色、气、味多会发生改变, 真伪优劣的判断多依靠老药工的经验来判断, 具有主观性强、传承难度大的缺点^[21]。随着科学技术的发展, 目前电子眼、电子鼻、电子舌等新型仿生感官技术已逐步应用于中药饮片质量控制方面, 将传统经验鉴别进行了客观化表达。

枳壳为芸香科柑橘属植物的未成熟果实, 众所周知, 芸香科柑橘属植物所结果实的果皮中含有挥发油, 大多数具有清香的气味, 且枳壳经麸炒后气味发生变化, 转变为“略有焦香气”。本研究基于 Heracles NEO 超快速气相电子鼻建立了生、麸炒枳壳饮片气味快速检测方法, 测定了生、麸炒枳壳饮片气味指纹图谱, 指认了 11 个气味化学成分, 其中

甲基叔丁基醚和异戊醇为麸炒枳壳饮片中新增成分; 结合 OPLS-DA 模型中的 VIP 值及成分变化情况, 推测 *D*-柠檬烯、 β -月桂烯和 γ -松油烯为生、麸炒枳壳气味差异标志物。

枳壳经麸炒后, 其燥性得到缓和, 偏于理气健胃消食, 生熟异治, 更好地满足临床治疗需求。挥发油是枳壳“宽中除胀”的主要活性成分, 枳壳经麸炒后, 对胃肠道的刺激作用减弱, 其含有的成分对胃排空、肠蠕动具有明显的促进作用, 能抑制胃肠平滑肌收缩^[22-23], 还具有抗炎、抑菌、抗氧化、抗肿瘤等药理作用^[20,24-27]。有学者研究发现麸炒的过程中辅料麦麸能与共炒的饮片发生化学变化^[28], 存在相互吸附作用^[29]。本研究发现, 枳壳经麸炒后有成分的新增, 已初步鉴定出的甲基叔丁基醚和异戊醇推测可能是麦麸与枳壳在高温炒制过程中发生复杂的化学反应产生的新成分, 也有可能是麦麸中的挥发性成分吸附至枳壳。枳壳和麦麸在炒制过程中挥发性成分的组成及含量变化是麸炒枳壳性味及功效发生变化的基础, 还需要进一步深入研究麸炒过程中成分变化的规律, 同时结合药效学研究, 阐明研究麸炒枳壳的炮制机理。

与传统 GC-MS 联用技术方法相比, 超快速气相电子鼻采用双色谱柱同时进样分析, 通过 Kovats 保留指数对气味成分进行定性分析, 具有分析时间短、灵敏度高、样品用量少、无需对样品进行预处理等优点。但基于其检测原理, 仪器使用时对环境要求较高, 使用过程中要保证环境的稳定; 且匹配数据库 AroChemBase 也具有一定局限性, 国外在研发仪器时多是针对某一类物质如烃类、醇类^[30], 定性分析出来的气味成分专属性、特征性较弱, 难以满足气味复杂的中药的需求。但超快速电子鼻作为新兴现代仿生技术, 可实现中药饮片的快速检测, 有望应用于中药饮片生产过程的在线检测, 可极大促进中药饮片产业的发展。

本研究中生、麸炒枳壳鉴别出的气味成分数量有限, 后续研究可结合 GC-MS、HS-SPME-GC-MS 等多种检测手段, 从定性定量角度更加全面分析枳壳麸炒前后各类成分变化情况, 以期研究枳壳麸炒机理及枳壳饮片生产质量在线监测提供参考。

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: 246.
- [2] 吴啟南, 朱华. 中药鉴定学 [M]. 第 2 版. 北京: 中国

- 医药科技出版社, 2018: 221.
- [3] 陈欢, 高萌, 罗小泉, 等. 不同产地枳壳药材中 12 种有效成分的主成分分析和判别分析 [J]. 中草药, 2019, 50(14): 3433-3437.
- [4] 杨婷, 黄莹莹, 方杨冰, 等. 基于 AHP-熵权法结合正交试验设计优选岭南特色饮片制枳壳的发酵工艺及发酵前后成分对比研究 [J]. 中草药, 2022, 53(20): 6443-6450.
- [5] Qiao R F, Zhou L F, Zhong M Y, *et al.* Spectrum-effect relationship between UHPLC-Q-TOF/MS fingerprint and promoting gastrointestinal motility activity of *Fructus Aurantii* based on multivariate statistical analysis [J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, 279: 114366.
- [6] 李昱, 宫静雯, 费程浩, 等. 快速气相电子鼻结合人工神经网络对 3 种五味子饮片快速识别及气味差异标志物研究 [J]. 中草药, 2022, 53(5): 1303-1312.
- [7] Xin R, Liu X H, Wei C Y, *et al.* E-nose and GC-MS reveal a difference in the volatile profiles of white- and red-fleshed peach fruit [J]. *Sensors (Basel)*, 2018, 18(3): 765.
- [8] Song J X, Chen Q Q, Bi J F, *et al.* GC/MS coupled with MOS E-nose and flash GC E-nose for volatile characterization of Chinese jujubes as affected by different drying methods [J]. *Food Chem*, 2020, 331: 127201.
- [9] Zhou C L, Mi L, Hu X Y, *et al.* Evaluation of three pumpkin species: Correlation with physicochemical, antioxidant properties and classification using SPME-GC-MS and E-nose methods [J]. *J Food Sci Technol*, 2017, 54(10): 3118-3131.
- [10] Gashimova E, Osipova A, Temerdashev A, *et al.* Exhaled breath analysis using GC-MS and an electronic nose for lung cancer diagnostics [J]. *Anal Methods*, 2021, 13(40): 4793-4804.
- [11] 张玖捌, 张伟, 费程浩, 等. 基于 Heracles NEO 超快速气相电子鼻的疏熏白芍快速鉴别研究 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(14): 3781-3787.
- [12] 李铭轩, 秦宇雯, 李昱, 等. 基于 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对不同基原郁金饮片的快速识别及差异标志物研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(6): 1518-1525.
- [13] Moufid M, Hofmann M, El Bari N, *et al.* Wastewater monitoring by means of e-nose, VE-tongue, TD-GC-MS, and SPME-GC-MS [J]. *Talanta*, 2021, 221: 121450.
- [14] 秦宇雯, 费程浩, 苏联麟, 等. 基于 Heracles NEO 超快速气相色谱电子鼻对温郁金醋制前后气味差异标志物的快速识别研究 [J]. 中草药, 2022, 53(5): 1313-1319.
- [15] 蒋以号, 杨先玉, 张庆华, 等. 枳壳樟帮法炮制前后挥发油的 GC-MS 分析 [J]. 中药材, 2010, 33(8): 1233-1236.
- [16] 汤杨黔南, 李利, 林丽美, 等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱法评价金银花和山银花风味性物质的差异 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(14): 3798-3805.
- [17] Yimenu S M, Kim J Y, Kim B S. Prediction of egg freshness during storage using electronic nose [J]. *Poult Sci*, 2017, 96(10): 3733-3746.
- [18] 刘洋, 吉燕华, 雒珂昕, 等. 柠檬烯应用的研究现状 [J]. 中药药理与临床, 2021, 37(5): 244-248.
- [19] 刘清茹, 谭伟民, 文诗泳, 等. 枳壳药材挥发油的 GC-MS 指纹图谱研究 [J]. 中国药房, 2018, 29(4): 461-465.
- [20] 王慧, 钟国跃, 张寿文, 等. 枳壳化学成分、药理作用的研究进展及其质量标志物的预测分析 [J]. 中华中医药学刊, 2022, 40(9): 184-192.
- [21] 薛蓉, 戴衍朋, 王彬, 等. 中药饮片质量控制标准研究与展望 [J]. 中国食品药品监管, 2022(11): 32-41.
- [22] 郑莹, 王帅, 孟宪生, 等. 中药枳壳挥发油成分气相色谱-质谱联用分析和促进胃肠动力药效研究 [J]. 时珍国医国药, 2015, 26(3): 516-518.
- [23] 祝婧, 黄艺, 袁恩, 等. “宽中除胀”功效关联的樟帮蜜麸枳壳饮片质量标志物(Q-marker)成分库预测分析 [J]. 中草药, 2019, 50(19): 4713-4728.
- [24] 江宝瑞, 丁宏, 王跃, 等. 枳壳的药理研究进展 [J]. 云南中医中药杂志, 2022, 43(6): 70-75.
- [25] 李陈雪, 杨玉赫, 冷德生, 等. 枳壳化学成分及药理作用研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2019, 21(2): 158-161.
- [26] 张智敏, 聂莼, 李亚梅, 等. 枳壳挥发油中柠檬烯含量与麸炒炮制及抑菌活性的关系 [J]. 亚太传统医药, 2019, 15(6): 30-33.
- [27] 罗析昶, 李培, 何兵, 等. 气相色谱-一测多评法同时测定佛手挥发油中 6 种成分的含量 [J]. 中国药房, 2021, 32(16): 1995-2001.
- [28] 王凡一, 高如汐, 郑威, 等. HS-GC-MS 结合保留指数法探讨白术麸炒过程中挥发性化学成分的变化规律 [J]. 中南药学, 2022, 20(12): 2877-2886.
- [29] 潘欢欢, 刘飞, 陈鸿平, 等. 白术麸炒过程中辅料蜜麸的挥发性成分动态变化研究 [J]. 药物分析杂志, 2017, 37(3): 386-392.
- [30] 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.

[责任编辑 郑礼胜]