

基于电子鼻结合顶空-气相色谱-质谱法研究草果仁 3 种不同炮制品的差异

任 东¹, 姜晓娅^{1,2,3}, 雷京奇¹, 牛丽颖^{1,2,3*}

1. 河北中医药大学, 河北 石家庄 050091
2. 河北省中药配方颗粒技术创新中心, 河北 石家庄 050091
3. 中药材品质评价与标准化河北省工程研究中心, 河北 石家庄 050091

摘要: 目的 探究草果 *Tsaoko Fructus* 仁不同炮制品 (清炒草果仁、姜制草果仁和麸炒草果仁) 的气味特征和挥发性成分之间的差异与特点。方法 采用电子鼻联合顶空-气相色谱-质谱法 (headspace-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS) 对清炒草果仁、姜制草果仁和麸炒草果仁共计 30 批草果仁不同炮制品中的成分进行检测, 利用主成分分析 (principal component analysis, PCA)、Loadings 和绘制气味雷达图等方法分析电子鼻信号响应结果, 同时对 HS-GC-MS 鉴定出的化合物做正交偏最小二乘法-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA), 以筛选变量重要性投影 (variable importance projection, VIP) 值 > 1 为标准筛选潜在差异性成分。结果 电子鼻数据分析结果显示, 气味差异主要集中在传感器 W5S、W1W、W2W, 表明草果仁不同炮制品在气味特征上存在差异。HS-GC-MS 鉴定出 66 个化合物, 其中共有化合物 35 个, 进一步通过 OPLS-DA 对清炒草果仁、姜制草果仁和麸炒草果仁进行两两比较, 筛选出差异成分 25 个。根据对挥发性差异成分与气味进行的 Pearson 相关性分析, 结果显示区分草果仁 3 种不同炮制品的基础物质主要包括桉叶油醇、邻伞花烃等。据此推测, 部分醇类、萜烯类、醛类和酚类成分可能通过引起传感器 W5S、W1W、W2W 的变化, 进而实现对草果仁不同炮制品的区分。相关性热图分析结果进一步证实了这一推测。经查阅文献, 选取了水芹烯、桉叶油醇、芳樟醇、萜品油烯、 α -松油醇、柠檬醛、2,3-二氢-1*H*-茛-4-甲醛、甲基庚烯酮和月桂烯 9 种成分, 通过系统的研究和对比分析, 揭示了这 9 种成分与草果仁不同炮制品功效的关联。结论 采用多元统计分析方法, 研究草果仁 3 种不同炮制品-传感器响应值-挥发性成分之间的相关性, 探究草果仁不同炮制品挥发性成分的差异, 为草果仁不同炮制品临床应用提供新思路。

关键词: 草果仁; 炮制品; 挥发性成分; 气味特征; 电子鼻; 顶空-气相色谱-质谱法; 多元统计分析; 差异物质; 主成分分析; 正交偏最小二乘法-判别分析; Pearson 相关分析; 桉叶油醇; 邻伞花烃; 水芹烯; 芳樟醇; 萜品油烯; α -松油醇; 柠檬醛; 2,3-二氢-1*H*-茛-4-甲醛; 甲基庚烯酮; 月桂烯

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)15-5070-13

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.15.007

Research on differences of three different processed products of seeds of *Tsaoko Fructus* based on electronic nose combined with HS-GC-MS

REN Dong¹, JIANG Xiaoya^{1,2,3}, Lei Jingqi¹, NIU Liying^{1,2,3}

1. Hebei University of Chinese Medicine, Shijiazhuang 050091, China
2. Hebei Traditional Chinese Medicine Formula Granule Technology Innovate Center, Shijiazhuang 050091, China
3. Quality Evaluation & Standardization Hebei Province Engineering Research Center of Traditional Chinese Medicinal Materials, Shijiazhuang 050091, China

Abstract: Objective To explore the differences and characteristics between the odor characteristics and volatile components of different processed products of seeds of Caoguo (*Tsaoko Fructus*) [stir-fried seeds of *Tsaoko Fructus* (qcTF), ginger made seeds of *Tsaoko Fructus* (jzTF), stir fried seeds of *Tsaoko Fructus* with bran (fcTF)]. **Methods** The electronic nose combined with headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) was used to detect the components in 30 batches of different processed products

收稿日期: 2024-01-09

基金项目: 河北省省级科技计划项目 (23372502D); 河北省自然科学基金资助项目 (H2022423335); 河北省中医药管理局科研计划项目 (2024104)

作者简介: 任 东 (1999—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药分析及药效物质基础研究。Tel: 18631792829 E-mail: rendonglx1@163.com

*通信作者: 牛丽颖 (1968—), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药分析及药效物质基础研究。

Tel/Fax: (0311)89926548 E-mail: niuliyingy@163.com

from qcTF, jzTF and fcTF. Principal component analysis (PCA), loadings, and odor radar mapping were used to analyze the electronic nose signal response results, simultaneously, performing orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) on the compounds identified by HS-GC-MS to screen for potential differential components based on variable importance projection (VIP) values > 1. **Results** The analysis results of electronic nose data showed that the odor differences were mainly concentrated in sensors W5S/W1W/W2W, indicating that there were differences in the odor characteristics of seeds of *Tsaoko Fructus* from different processed products. 66 Compounds were identified by HS-GC-MS, among them there were 35 common compounds. Further, OPLS-DA was used to compare the qcTF, jzTF, and fcTF, and 25 differential components were screened. According to Pearson correlation analysis of volatile differential components and odors, the results showed that the basic substances used to distinguish the three different processed products mainly included cineole, *o*-cymene, etc. Based on this, it was speculated that some alcohols, terpenes, aldehydes, and phenols may differentiate different processed products of seeds of *Tsaoko Fructus* by causing changes in sensors W5S/W1W/W2W. The subsequent correlation heatmap analysis further confirmed this speculation. After consulting literature, a total of nine components including phellandrene, cineole, linalool, terpinene, α -terpineol, citral, 2,3-dihydro-1*H*-indene-4-formaldehyde, methyl heptenone and myrcene were selected. Through systematic research and comparative analysis, the correlation between these nine components and the efficacy of different processed products of seeds of *Tsaoko Fructus* was revealed. **Conclusion** Multiple statistical analysis was used to study the correlation between the sensor response values and volatile components of three different processed products of seeds of *Tsaoko Fructus*, and to explore the differences in volatile components of different processed products of seeds of *Tsaoko Fructus*. This provides new ideas for the clinical application of different processed products of seeds of *Tsaoko Fructus*.

Key words: *Tsaoko Fructus*; processed products; volatile components; odor characteristics; electronic nose; headspace-gas chromatography-mass spectrometry; multiple statistical analysis; differential substances; principal component analysis; orthogonal partial least squares-discriminant analysis; Pearson correlation analysis; cineole; *o*-cymene; phellandrene; linalool; terpinene; α -terpineol; citral; 2,3-dihydro-1*H*-indene-4-formaldehyde; methyl heptenone; myrcene

草果为姜科砂仁属植物草果 *Amomum tsaoko* Crevoet et Lemaire 的干燥成熟果实，有特异香气，主要化学成分为挥发油。辛，温。归脾、胃经；有燥湿温中、截疟除痰的功效，常用于寒湿内阻、脘腹胀痛、痞满呕吐、疟疾寒热、瘟疫发热等症状^[1]。根据不同病证草果可连皮或去壳用药，常以水或酒煎制成汤剂来服用，其炮制方法有炒制^[2]、姜制^[3]、麸制^[4]等，能温中止呕、消食导滞，为自古以来药食兼用的中药材大宗品种之一^[5]。在传统中药炮制过程中，草果仁经清炒、姜制和麸炒等不同炮制工艺处理后，其气味特征和药效有所改变。草果仁的气味特征与挥发性成分是其药效的重要组成部分，因此研究草果仁 3 种不同炮制品的气味特征与挥发性成分之间的差异，对于深入了解草果仁的药用价值具有重要意义。

电子鼻 (electronic nose, EN) 也称为人工嗅觉系统，主要由样品处理器、气味传感器阵列以及信号处理系统 3 部分构成^[6-7]，利用各传感器对气味的不同响应特性，能快速识别多种气味^[8-9]，这种特点使得电子鼻能够快速检测分析待测样品中的挥发性成分^[10]，已被广泛应用于食品^[11]、药品^[12]、医学诊断^[13]等领域。顶空-气相色谱-质谱法 (headspace-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS) 技

术无需进行抽提等前处理工作，通过称量少量待测样品粉末直接顶空进样，即可无损快速鉴别含挥发性成分的药材^[14]，现已广泛应用于医药^[15]、植物^[16]、化工^[17]等领域的研究。

在草果挥发性成分研究方面，国内外学者主要关注于挥发油成分，他们通过对不同产地^[18]、不同品系^[19]、不同提取方法^[20]以及草果全株不同部位^[21]进行挥发油的提取，并比较分析其化学成分^[22]。张映萍等^[23]通过研究怒江州泸水市不同果型草果果粉，发现其主要特征性挥发成分为醛类和醇类物质；吴桂苹等^[24]采用顶空固相微萃取法，发现云南怒江草果果实、果穗、叶及茎秆等不同部位的挥发性风味物质主要由醛类、醇类、萜烯类和酯类化合物组成；和俊才等^[25]利用 GC-MS 检测草果酱中的香气成分，其主要成分为醇类和烯类化合物。

不同的炮制方法导致草果仁气味和化学成分的变化，因此对其进行系统的研究具有重要意义。首先，本实验利用电子鼻对草果仁 3 种不同炮制品样品的气味进行测定，获得草果仁不同炮制品的气味特征，为后续的研究奠定基础。其次，结合 HS-GC-MS 对草果仁 3 种不同炮制品样品进行平行测定^[6]，以期找到草果仁 3 种不同炮制品产生气味的具体化学物质，进一步探讨其在气味形成过程中的作用机

制。通过电子鼻和 HS-GC-MS 的联合应用, 本实验旨在揭示草果仁不同炮制品之间气味特征和化学成分的差异, 并进一步探讨传感器反应机制与这些化学物质之间的关联, 以深入了解这些炮制品之间的区别。相较于单一的采用 HS-GC-MS 法, 联合应用将有助于更全面地了解草果仁不同炮制品之间的区别, 为其在临床中的应用提供依据。

1 仪器与材料

PEN3 型电子鼻系统, 配备 10 个气味传感器, 德国 AIRSENSE 公司; GC-2030 型气相色谱-质谱联用仪, 包括 AOC-6000 进样系统, 日本岛津公司; TQ8050 NX 型气相色谱-质谱联用系统, 日本岛津

公司; BSA224S-CW 型万分之一、CPA225D 型十万分之一电子分析天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; JN118C1 型电陶炉, 中山市斯梵莱电器有限公司。

10 批草果仁, 由神威药业有限公司提供, 生姜、麦麸均购于市场, 经河北省食品药品医疗器械检验研究院主任中药师段吉平鉴定, 草果仁为姜科砂仁属植物草果 *A. tsaoko* Crevost et Lemaire 的干燥成熟种仁, 生姜为姜科姜属植物姜 *Zingiber officinale* Rosc. 的新鲜根茎, 麦麸为禾本科小麦属 1 年生或越年生草本植物小麦 *Triticum aestivum* L. 种子的最外层表皮。样品信息详见表 1。

表 1 草果仁 3 种不同炮制品样品信息

Table 1 Sample information of three different processed products of seeds of *Tsaoko Fructus*

样品批号	样品类型	样品编号	样品类型	样品编号	样品类型	样品编号
CGR230321	清炒草果仁	CGR321Q	姜制草果仁	CGR321J	麸炒草果仁	CGR321F
CGR230322	清炒草果仁	CGR322Q	姜制草果仁	CGR322J	麸炒草果仁	CGR322F
CGR230323	清炒草果仁	CGR323Q	姜制草果仁	CGR323J	麸炒草果仁	CGR323F
CGR230324	清炒草果仁	CGR324Q	姜制草果仁	CGR324J	麸炒草果仁	CGR324F
CGR230325	清炒草果仁	CGR325Q	姜制草果仁	CGR325J	麸炒草果仁	CGR325F
CGR230311	清炒草果仁	CGR311Q	姜制草果仁	CGR311J	麸炒草果仁	CGR311F
CGR230312	清炒草果仁	CGR312Q	姜制草果仁	CGR312J	麸炒草果仁	CGR312F
CGR230313	清炒草果仁	CGR313Q	姜制草果仁	CGR313J	麸炒草果仁	CGR313F
CGR230314	清炒草果仁	CGR314Q	姜制草果仁	CGR314J	麸炒草果仁	CGR314F
CGR230315	清炒草果仁	CGR315Q	姜制草果仁	CGR315J	麸炒草果仁	CGR315F

2 方法

2.1 样品制备

参考《中国药典》2020 年版一部^[1]“草果”项下饮片炮制的相关规定, 草果仁, 即清炒草果(净草果仁), 取草果, 照清炒法(通则 0213)炒至焦黄色并微鼓起, 去壳, 取仁。用时捣碎。

分别参考《中国药典》2020 年版一部^[1]和《江苏省中药饮片炮制规范》2002 年版^[4]中“姜制草果仁”和“麸炒草果仁”的相关炮制规定, 姜制草果仁和麸炒草果仁均取净草果仁为原料进行炮制。具体炮制过程如下: 取净草果仁 100 g, 照姜汁灸法炒干, 即加入 10 g 姜汁(将生姜切片后于研钵中研磨, 滤过即得姜汁)闷润 2 h 后, 140 °C 炒制 3 min, 得姜制草果仁。取 10 g 生麸皮撒入锅中, 加热待冒烟时, 加入 100 g 净草果仁, 140 °C 拌炒至表面棕黑色, 微有焦斑, 取出, 筛去麸屑, 得麸炒草果仁。将炮制好的 3 种不同草果仁炮制品, 晾凉后分别用

粉碎机打成细粉, 过 3 号筛备用。

2.2 电子鼻检测分析

使用 PEN3 型电子鼻系统对草果仁 3 种不同炮制品进行气味分析。PEN3 型电子鼻配备 10 个气味传感器(W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W、W3S), 根据每个传感器对不同类型的化学物质敏感, 从而确定所测定样品的主要挥发性特征气味。每个传感器的响应特性详见表 2^[6]。分别精密称定清炒草果仁、姜制草果仁和麸炒草果仁供试品粉末各 30.0 mg, 置于 100 mL 烧杯中, 药材粉末均匀铺于烧杯底部, 采用双层封口膜进行密封, 室温静置 30 min, 上机测试。采样间隔 1 s, 清洗 120 s, 零点调整 10 s, 预采样 5 s, 测试 200 s, 载气体积流量 300 mL/min, 进样体积流量 300 mL/min。每批草果仁粉末称量 3 份, 平行测定 3 次。

数据分析: 根据电子鼻测定所得数据, 为了减少测定误差, 提高数据的准确性和可靠性, 按照每

表2 不同类型电子鼻传感器响应特点

Table 2 Response characteristics of different types of electronic nose sensors

传感器名称	响应特点
W1C	芳香型化合物、苯类
W5S	灵敏度大, 对氮氧化物很灵敏
W3C	氨类、芳香成分
W6S	主要对氢化物有选择性
W5C	烷烃芳香类
W1S	对甲烷等短链烷烃灵敏
W1W	萜烯类、无机硫化物灵敏
W2S	对醇类、醛酮类灵敏
W2W	芳香成分、有机硫化物灵敏
W3S	对长链烷烃灵敏

组均选取第 197、198、199 秒的数据, 并取 3 次测定结果的平均值进行后续分析。

2.3 HS-GC-MS 检测

分别取清炒草果仁、姜制草果仁和麸炒草果仁供试品粉末各 30.0 mg, 精密称定, 置于 20 mL 顶空瓶中, 压盖密封。每个样品中分别称取 1.5 g 混合, 作为质量控制 (quality control, QC) 样品。在测试过程中每 4 小时 (每间隔 6 针) 穿插 1 针 QC 样品。

2.3.1 顶空条件 样品孵化温度 120 °C, 孵化时间 30 min, 进样量 1 000 μ L。

2.3.2 GC 条件 色谱柱为 SH-I-5SiI MS 柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 载气 He; 进样口温度 230 °C; 载气控制方式: 恒压 83.5 kPa; 进样方式: 分流进样, 分流比 50 : 1。色谱分离采用程序升温模式, 初始温度 60 °C, 保持 1 min, 以 4 °C/min 升至 90 °C 并保持 2 min, 以 4 °C/min 升至 100 °C 并保持 2 min, 以 4 °C/min 升至 104 °C 并保持 2 min, 再以 4 °C/min 升至 135 °C 并保持 2 min, 最后以 4 °C/min 升至 180 °C 并保持 2 min。

2.3.3 MS 条件 电子轰击离子源 (EI), 离子源温度 200 °C; 电子碰撞能量 70 eV; 接口温度 250 °C; 溶剂延迟时间 2 min; 检测器电压 (相对于调谐结果) 1.3 kV; 采集时间 3~41 min; 采集方式: Q3 Scan; 扫描范围 m/z 50~600。

2.3.4 数据分析 采用标准质谱数据库 (NIST20, NIST20s) 检索和人工解析相结合, 对各组分进行定性, 保留匹配指数 (similarity index, SI) \geq 80% 的挥发性成分。使用 MSDIAL 4.9.2 软件进行数据预处理, 通过做正交偏最小二乘法-判别分析 (orthogonal

partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 筛选变量重要性投影 (variable importance projection, VIP) 值 > 1 的潜在差异成分, 结合 NIST20, NIST20s 数据库进行差异化合物鉴定^[27]。

2.4 数据处理

采用 SIMCA 14.1 软件 (瑞典 Umetrics AB) 进行多元统计分析 (PCA、OPLS-DA), 采用 MS-DIAL 4.9.2 软件进行数据预处理, 包括但不限于数据基线过滤、峰提取、峰对齐、保留时间校正、峰面积归一化等操作, 得到包含样品编号、峰强度、峰面积等的数据集。采用 WinMuster 软件 (德国 Airsense) 进行电子鼻响应值的 Loadings 图分析, VIP (OPLS-DA) 采用 SIMCA 14.1 软件计算, 采用 Origin 2021 软件 (美国 Origin Lab) 对数据进行绘图分析。

3 结果

3.1 电子鼻分析

3.1.1 电子鼻精密度考察 采用“2.2”项下方法对各传感器精密度进行考察, 重复测定同一样品 (样品编号 CGR314Q) 6 次, W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W、W3S 各传感器精密度考察 RSD 分别为 0.38%、2.52%、0.26%、0.51%、0.10%、1.93%、2.65%、1.10%、1.82%、0.26%, 结果表明各传感器响应值 RSD 均 $< 3.0\%$, 数据结果稳定, 表明仪器精密度良好, 满足实验测定的要求^[28]。

3.1.2 电子鼻重复性考察 采用“2.2”项下方法, 精密称量同一样品 (样品编号 CGR314Q) 6 份依次测定, W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W、W3S 各传感器重复性考察的 RSD 分别为 1.55%、1.48%、0.64%、0.58%、0.30%、2.04%、2.81%、1.90%、2.28%、0.36%, 结果表明各传感器响应值 RSD 均 $< 3.0\%$, 数据结果稳定, 表明样品测定方法的重复性良好^[28]。

3.1.3 电子鼻稳定性考察 采用“2.2”项下方法, 分别于 0、2、6、10、12 h 对同一样品 (样品编号 CGR314Q) 进行测定, W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W、W3S 各传感器重复性考察 RSD 分别为 1.57%、2.77%、0.54%、2.36%、0.21%、1.44%、2.65%、2.84%、2.64%、0.42%, 结果表明各传感器响应值 RSD 均 $< 3.0\%$, 数据结果稳定, 表明待测样品稳定性良好^[29]。

3.1.4 草果仁 3 种不同炮制品气味组成分析 对清炒草果仁、姜制草果仁和麸炒草果仁 3 种不同炮制品供试品电子鼻传感器的平均响应值进行数据分

析，建立雷达图，能够更直观地展现3种不同炮制品间的差异。由图1可知，10个传感器均有气味响应^[30]，其中，传感器W5S、W1W、W2W有明显响应，表明这3种不同炮制品中含有较多的氮氧化物、萜烯类化合物、无机硫化物、芳香类成分和有

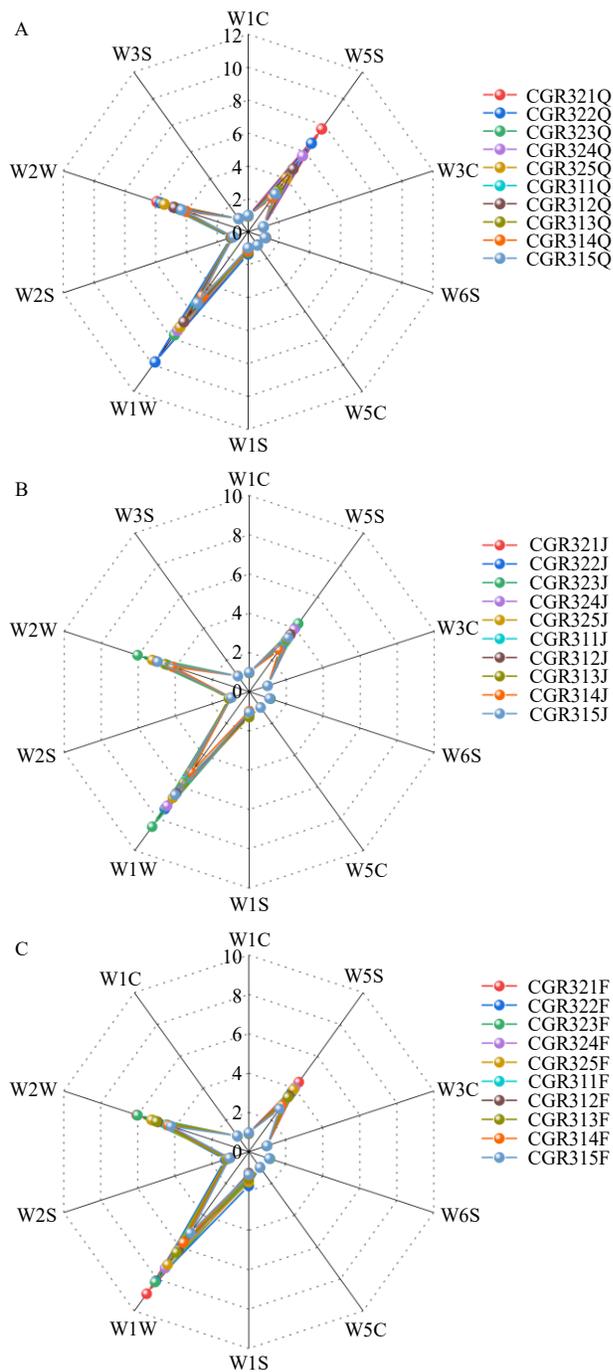


图1 清炒草果仁 (A)、姜制草果仁 (B)、麸炒草果仁 (C) 的传感器响应雷达图

Fig. 1 Radar response map of sensor for stir-fried seeds of *Tsaoko Fructus* (qcTF, A), ginger made seeds of *Tsaoko Fructus* (jzTF, B), stir fried seeds of *Tsaoko Fructus* with bran (fcTF, C)

机硫化物，推测这5类化合物为草果仁不同炮制品气味产生差异的主要因素，雷达图对草果仁不同炮制品区分的准确性较差，后续处理需继续采用统计学方法^[6]。

选取各传感器稳定值为特征值进行PCA[PC1: 0.536, PC2: 0.288, Ellipse: Hotelling's T^2 (95%)], 结果见图2。前2个主成分累积贡献率>80%，说明这2个主成分能够很好地反映样品主要气味轮廓，PCA在降维处理时，保留了主要信息^[31]。由图2可知，草果仁3种不同炮制品的聚集较为分散，可大致区分开。姜制和麸炒草果仁虽有聚集趋势但仍分别主要聚集于第2和第3象限，说明二者气味虽有相似之处，但仍有所差异。

3.1.5 Loadings 传感器区分贡献率分析 Loadings分析可对各样品中起主要作用的挥发性成分进行区分^[32]。由图3可知，传感器响应值贡献率的PC1为91.39%，PC2为8.30%，传感器响应值累积贡献率为99.69%。其中，W5S(2号传感器)对第1主成分区分贡献率最大；对第2主成分区分贡献率最大

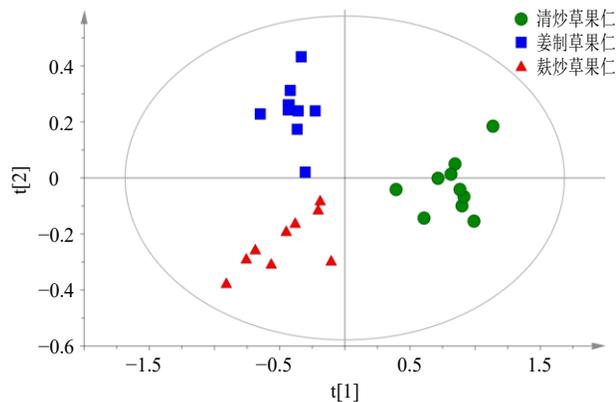


图2 PCA得分图

Fig. 2 PCA score chart

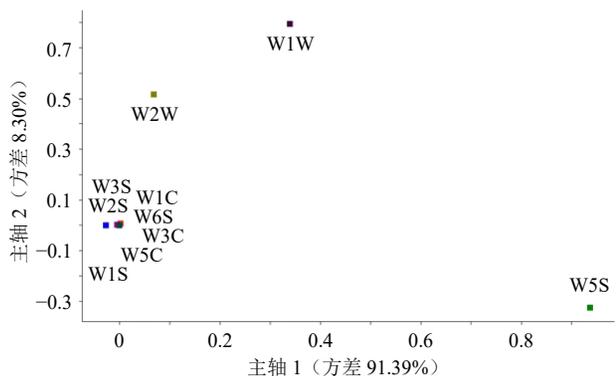


图3 Loadings 传感器区分贡献率分析

Fig. 3 Distinguished contribution rate analysis of Loadings sensor

的为 W1W (7号传感器), W2W (9号传感器) 次之。参照各传感器响应特点可知, 第1主成分主要对氮氧化合物敏感, 第2主成分主要对萜烯类成分、无机硫化物、芳香类成分和有机硫化物敏感, 此结果与“3.1.4”项中传感器响应分析结果相一致。

3.1.6 关键传感器响应分析 关键传感器的花瓣图能够反映传感器对草果仁3种不同炮制品样品的响应强弱(图4)。对于 W5S 的反应, 清炒高于姜制和麸炒; 对于 W1W 的反应, 清炒>麸炒>姜制; 对于 W2W 的反应, 麸炒>姜制>清炒; 即清炒草果仁中, 氮氧化合物、萜烯类成分和无机硫化物含量较高, 姜制和麸炒草果仁中, 芳香类成分和有机硫化物含量较高^[33]。

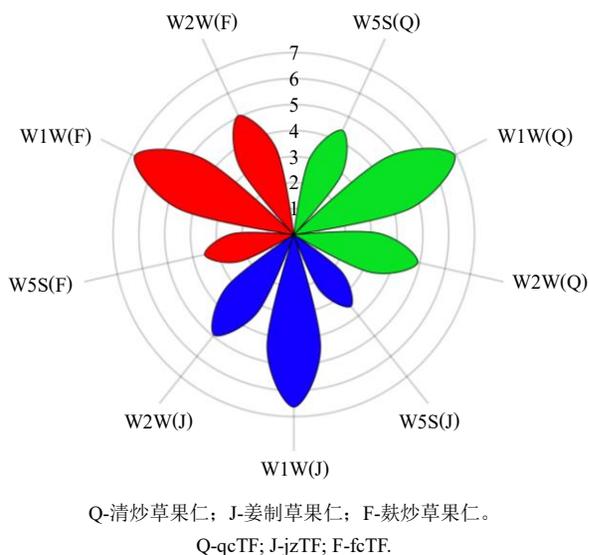


图4 不同传感器花瓣响应图
Fig. 4 Petal response diagram of different sensors

3.2 HS-GC-MS 分析

3.2.1 整体差异分析 将 HS-GC-MS 所测数据进行 PCA [PC1: 0.462, PC2: 0.235, Ellipse: Hotelling's T^2 (95%)], 结果见图5, 由图5可知草果仁3种不同炮制品样品和 QC 样品各自聚为一类, QC 样品聚集在一起, 表明仪器稳定性良好^[34]。清炒草果仁聚集于第4象限, QC 样品聚集于第1象限, 姜制草果仁主要聚集于第3象限, 麸炒草果仁主要聚集于第2象限。其中, 姜制草果仁和麸炒草果仁挥发性成分较为相近, 二者与清炒草果仁的挥发性成分差异较大。从3种不同炮制品中鉴定出挥发性成分共计66个(图6和表3), 共有成分计35个。

3.2.2 挥发性成分差异筛选 将草果仁3种不同炮制品样品, 所有挥发性成分整合后进行 OPLS-DA

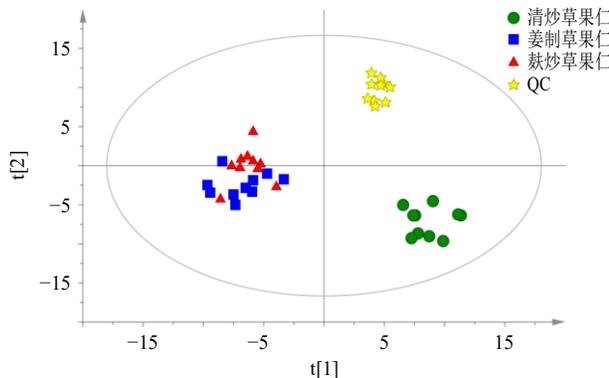


图5 草果仁3种不同炮制品的PCA得分图
Fig. 5 PCA score chart of three kinds of different processed products of seeds of *Tsako Fructus*

(图7), 以 VIP>1, 双尾 t 检验有统计学意义 ($P<0.05$) 为标准, 筛选清炒与姜制、清炒与麸炒、姜制与麸炒草果仁之间挥发性差异成分, 同时对每个 OPLS-DA 模型进行 200 次置换检验, 结果见图8, 置换后, 右侧的 R^2 和 Q^2 值高于原来左侧点, Q^2 截距<0, 说明各模型没有过拟合, 可用于草果仁3种不同炮制品的判别分析^[35]。

各 VIP 值见表4。从清炒草果仁与姜制草果仁中筛选出符合标准的成分15个, 分别为邻伞花烃、桉叶油醇、桉烯、反,反-2,4-癸二烯醛、乙酸橙花酯、侧柏烯、正辛醛、(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇 3-甲基丁酸酯、柠檬醛、2-苄基丁二酸、 γ -松油烯、2-丁基呋喃、正庚醛、4-烯丙基苯酚、反式-2-癸烯醛; 从清炒草果仁与麸炒草果仁中筛选出符合标准的成分17个, 分别为桉叶油醇、邻伞花烃、桉烯、反,反-2,4-癸二烯醛、侧柏烯、正辛醛、柠檬醛、2-苄基丁二酸、 γ -松油烯、 α -甲基肉桂醛、对正丙基苯甲醛、2-丁基呋喃、反式-2-癸烯醛、2-萜烯、甲基肉桂醛、橙花醇、乙酸橙花酯; 从姜制草果仁与麸炒草果仁中筛选出符合标准的成分9个, 分别为桉叶油醇、 α -甲基肉桂醛、 α -松油醇、对正丙基苯甲醛、2-甲基-3-苯基丙醛、乙酸橙花酯、2,3-二氢-1*H*-茛-4-甲醛、4-萜烯醇、(Z)-3,7-二甲基辛-2,6-二烯醛。

3.2.3 挥发性差异成分与气味关联分析 为研究草果仁3种不同炮制品, 产生气味的化学成分和电子鼻传感器之间的内在联系, 且电子鼻数据前期经雷达图和 Loadings 分析, 气味差异主要体现在 W5S、W1W、W2W 这3个传感器, 对25种挥发性差异成分和这3个传感器的数据做基于 Pearson 简单相关性分析, 即 PLS 双标图^[6](图9)。同时对 PLS 分析模型进行 200 次置换检验(图10), 置换后右侧的

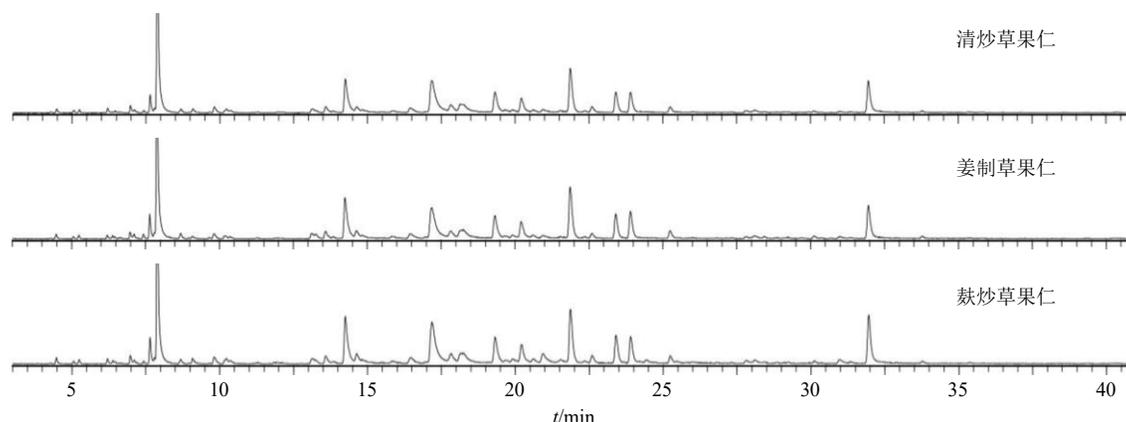


图6 草果仁3种不同炮制品挥发性成分总离子流图

Fig. 6 Total ion chromatograms of volatile components in three different processed products of seeds of *Tsaoko Fructus*

表3 草果仁3种不同炮制品挥发性成分鉴定结果

Table 3 Identification results of volatile components in three different processed products of seeds of *Tsaoko Fructus*

序号	t_R /min	成分名称	分子式	CAS号	是否检出挥发性成分		
					清炒	姜制	麸炒
1	4.273	2-丁基呋喃	C ₈ H ₁₂ O	4466-24-4	+	-	+
2	4.482	正庚醛	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	+	+	+
3	5.065	侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	2867-05-2	+	+	-
4	5.246	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	80-56-8	+	+	+
5	6.207	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	3387-41-5	+	+	+
6	6.388	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	556-67-2	+	+	+
7	6.460	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	110-93-0	+	+	+
8	6.633	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	123-35-3	+	+	-
9	6.984	正辛醛	C ₈ H ₁₆ O	124-13-0	+	+	+
10	7.117	水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	99-83-2	+	+	+
11	7.428	2-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	554-61-0	-	+	+
12	7.443	α -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	99-86-5	+	-	+
13	7.646	邻伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	+	+	+
14	7.794	(+)-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	+	+	+
15	7.887	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	470-82-6	+	+	+
16	8.690	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	99-85-4	+	+	+
17	8.975	正壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-05-0	-	+	-
18	9.089	(Z)-水松烯	C ₁₀ H ₁₈ O	15537-55-0	+	+	+
19	9.818	反,反-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	25152-84-5	+	+	+
20	10.170	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	+	+	+
21	10.230	(E)-水松烯	C ₁₀ H ₁₈ O	17699-16-0	+	+	+
22	10.237	反式-4-(异丙基)-1-甲基环己-2-烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	29803-81-4	+	-	-
23	10.240	顺式-4-(异丙基)-1-甲基环己-2-烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	29803-82-5	-	+	-
24	10.356	正壬醛	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	+	+	+
25	11.855	环五聚二甲硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	541-02-6	-	-	+
26	11.965	bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol,4-methyl-1-(1-methylethyl)-, acetate,(1R,3R,4S,5S)-rel-	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	72747-24-1	-	+	-
27	11.970	萜品油烯	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	+	+	+

表3 (续)

序号	t _R /min	成分名称	分子式	CAS号	是否检出挥发性成分		
					清炒	姜制	麸炒
28	13.131	α,α-二甲基-4-亚甲基环己烷甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O	7299-42-5	+	-	+
29	13.185	异龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	124-76-5	-	-	+
30	13.266	3-异丙基-6-甲基-2-环己烯-1-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	499-74-1	+	+	-
31	13.585	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	562-74-3	+	+	+
32	13.842	α,α,4-三甲基-苯甲醇苯基氨基甲酸酯	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	7366-54-3	-	+	-
33	13.860	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	C ₁₀ H ₁₄ O	1197-01-9	+	+	-
34	14.252	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	98-55-5	+	+	+
35	15.521	2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚烷-2,3-二醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	53404-49-2	-	-	+
36	16.215	顺-9,10-十氢萘二醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	28795-95-1	-	-	+
37	16.440	(Z)-3,7-二甲基辛-2,6-二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	106-26-3	+	+	+
38	16.466	马鞭草烯醇	C ₁₀ H ₁₆ O	1820-09-3	-	+	-
39	16.986	香芹酮	C ₁₀ H ₁₆ O	499-71-8	+	+	-
40	17.178	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	106-25-2	+	+	+
41	17.827	反式-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	3913-81-3	+	+	+
42	18.130	柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	5392-40-5	+	+	+
43	18.266	(Z)-9-十四碳烯-1-醇	C ₁₄ H ₂₈ O	35153-15-2	+	-	-
44	19.312	对正丙基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O	28785-06-0	+	+	+
45	19.342	2-甲基-3-苯基丙醛	C ₁₀ H ₁₂ O	5445-77-2	+	-	-
46	19.668	2-辛基呋喃	C ₁₂ H ₂₀ O	4179-38-8	+	+	+
47	20.610	4-烯丙基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	501-92-8	-	+	+
48	20.628	4-烯丙基苯乙酸酯	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	61499-22-7	-	-	+
49	21.865	2,3-二氢-1 <i>H</i> -茛-4-甲醛	C ₁₀ H ₁₀ O	51932-70-8	+	+	+
50	22.605	甲基肉桂醛	C ₁₀ H ₁₀ O	1196-67-4	+	+	-
51	22.619	2-苯基丁二酸	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	884-33-3	+	-	-
52	23.406	α-甲基肉桂醛	C ₁₀ H ₁₀ O	101-39-3	+	+	+
53	23.901	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇 3-甲基丁酸酯	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	109-20-6	+	+	+
54	23.916	乙酸橙花酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	141-12-8	+	+	+
55	23.921	5-甲基-2-(1-甲基乙基)-4-己烯-1-醇乙酸酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	25905-14-0	+	+	+
56	25.242	乙酸[(E)-2-癸烯-1-基]酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	2497-23-6	+	+	+
57	28.112	(1 <i>R</i> ,4 <i>A</i> <i>R</i> ,8 <i>A</i> <i>S</i>)-1-异丙基-7-甲基-4-亚甲基-1,2,3,4,4 <i>A</i> ,5,6,8 <i>A</i> -八氢萘	C ₁₅ H ₂₄	30021-74-0	-	+	+
58	28.127	香榧醇	C ₁₅ H ₂₆ O	19435-97-3	+	-	+
59	29.071	cyclopentanecarboxamide,3-ethenyl-2-(3-pentenylidene)- <i>N</i> -phenyl-, [1α,2 <i>Z</i> (<i>E</i>),3α]-(9 <i>CI</i>)	C ₁₉ H ₂₃ NO	136091-23-1	+	-	+
60	29.257	1,2,4 <i>a</i> ,5,6,8 <i>a</i> -六氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基乙基)萘	C ₁₅ H ₂₄	31983-22-9	-	-	+
61	29.964	1 <i>H</i> -cyclopenta[1,3]cyclopropana[1,2]benzen-3-ol,octahydro-3,7- dimethyl-4-(1-methylethyl)-(3 <i>R</i> ,3 <i>aR</i> ,3 <i>bR</i> ,4 <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,7 <i>aR</i>)-	C ₁₅ H ₂₆ O	38230-60-3	+	+	+
62	30.107	Δ-杜松烯	C ₁₅ H ₂₄	483-76-1	+	+	-
63	30.137	4,7-二甲基-1-丙-2-基-1,2,3,5,6,8 <i>a</i> -六氢萘	C ₁₅ H ₂₄	16729-01-4	+	-	-
64	31.353	榄香醇	C ₁₅ H ₂₆ O	639-99-6	+	+	+
65	31.959	3,7,11-三甲基十二碳-1,6,10-三烯-3-基乙酸酯	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	2306-78-7	+	+	+
66	33.782	(2 <i>E</i>)-2-dodecen-1-ol,1-acetate	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	84801-16-1	+	+	+

“+”表示检出成分，“-”表示未检出此成分。

“+” indicates the ingredient is detected,“-” indicates the ingredient is not detected.

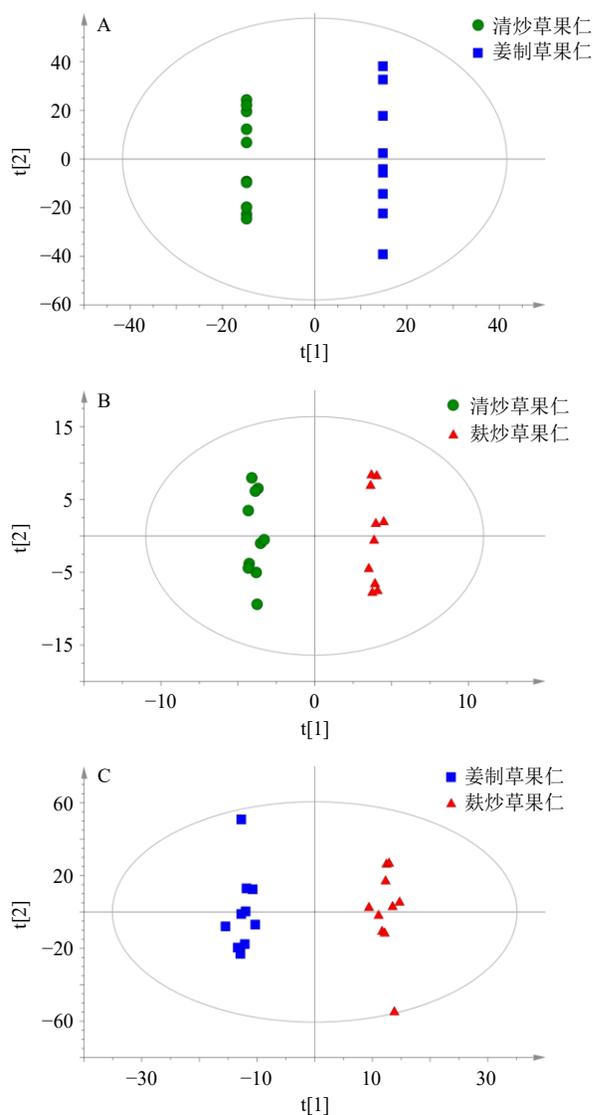


图7 清炒与姜制草果仁 (A)、清炒与麸炒草果仁 (B)、姜制与麸炒草果仁 (C) 的 OPLS-DA 得分图
 Fig. 7 OPLS-DA score charts for qcTF and jzTF (A), qcTF and fcTF (B), jzTF and fcTF (C)

R^2 和 Q^2 值高于原来左侧点, Q^2 截距 < 0 , 说明各模型没有过拟合。3 个传感器双尾 t 检验的 P 值分别为 0.027、0.000 3、0.000 1, 均 < 0.05 , 说明该模型有统计学意义。

电子鼻传感器与各挥发性成分在图上的距离越短, 其相关性就越大^[6]。W5S 与邻伞花烃 (7')、桉叶油醇 (8') 和正辛醛 (5') 呈正相关; W1W 与 2-甲基-3-苯基丙醛 (18')、橙花醇 (14')、 α -松油醇 (12') 和对正丙基苯甲醛 (17') 呈正相关; W2W 与 4-萜烯醇 (11')、4-烯丙基苯酚 (19') 和 α -松油醇 (12') 呈正相关。表明区分草果仁 3 种不同炮制品的物质基础是桉叶油醇、邻伞花烃、正辛醛、2-甲基-3-苯

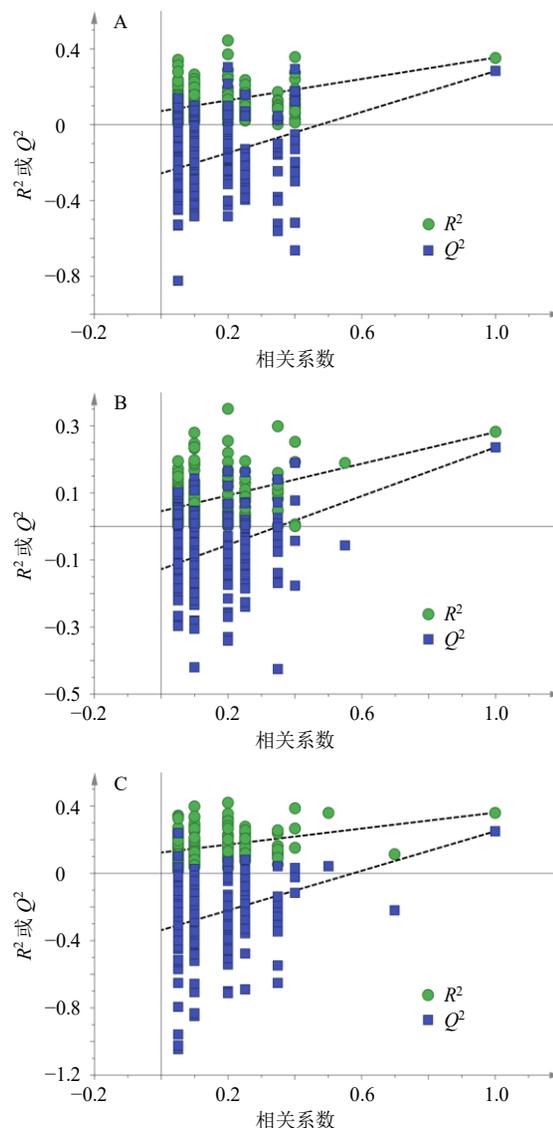


图8 清炒与姜制草果仁 (A)、清炒与麸炒草果仁 (B)、姜制与麸炒草果仁 (C) 的 OPLS-DA 模型置换检验结果图
 Fig. 8 Result charts of OPLS-DA model replacement test for qcTF and jzTF (A), qcTF and fcTF (B), jzTF and fcTF (C)

基丙醛、橙花醇、 α -松油醇、对正丙基苯甲醛、4-萜烯醇和 4-烯丙基苯酚 9 种成分。因此推测部分醇类、萜烯类、醛类和酚类成分可通过引起传感器 W5S、W1W、W2W 变化, 从而达到区分草果仁不同炮制品的目的^[6]。

3.2.4 相关性热图分析 为了探讨挥发性差异成分与电子鼻传感器之间的相关性, 制作相关性热图(图 11)^[36]。红色代表正相关, 蓝色代表负相关; 颜色越深, 相关性越强^[37]。正辛醛 (5') 与 W5S 呈正相关; α -松油醇 (12')、橙花醇 (14')、对正丙基苯甲醛 (17')、4-烯丙基苯酚 (19')、(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇 3-甲基丁酸酯 (24') 和乙酸橙花酯 (25')

表 4 挥发性差异成分筛选的 VIP 值

Table 4 Screened VIP values of volatile differential components

序号	成分名称	VIP 值			序号	成分名称	VIP 值		
		清炒与姜制	清炒与麸炒	姜制与麸炒			清炒与姜制	清炒与麸炒	姜制与麸炒
1'	2-丁基呋喃	1.143	1.309	-	14'	橙花醇	-	1.179	-
2'	正庚醛	1.064	-	-	15'	反式-2-癸烯醛	1.018	1.267	-
3'	侧柏烯	1.995	2.101	-	16'	柠檬醛	1.235	1.795	-
4'	桉烯	2.593	2.798	-	17'	对正丙基苯甲醛	-	1.312	1.603
5'	正辛醛	1.763	1.984	-	18'	2-甲基-3-苯基丙醛	-	-	1.424
6'	2-萜烯	-	1.204	-	19'	4-烯丙基苯酚	1.033	-	-
7'	邻伞花烃	4.183	4.050	-	20'	2,3-二氢-1 <i>H</i> -茛-4-甲醛	-	-	1.241
8'	桉叶油醇	3.303	6.333	5.545	21'	甲基肉桂醛	-	1.195	-
9'	γ -松油烯	1.206	1.535	-	22'	2-苄基丁二酸	1.214	1.706	-
10'	反,反-2,4-癸二烯醛	2.163	2.612	-	23'	α -甲基肉桂醛	-	1.435	3.171
11'	4-萜烯醇	-	-	1.167	24'	(<i>E</i>)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇 3-甲基丁酸酯	1.681	-	-
12'	α -松油醇	-	-	2.272	25'	乙酸橙花酯	2.129	1.078	1.394
13'	(<i>Z</i>)-3,7-二甲基辛-2,6-二烯醛	-	-	1.018					

“-”表示未检测出。

“-” means not detected.

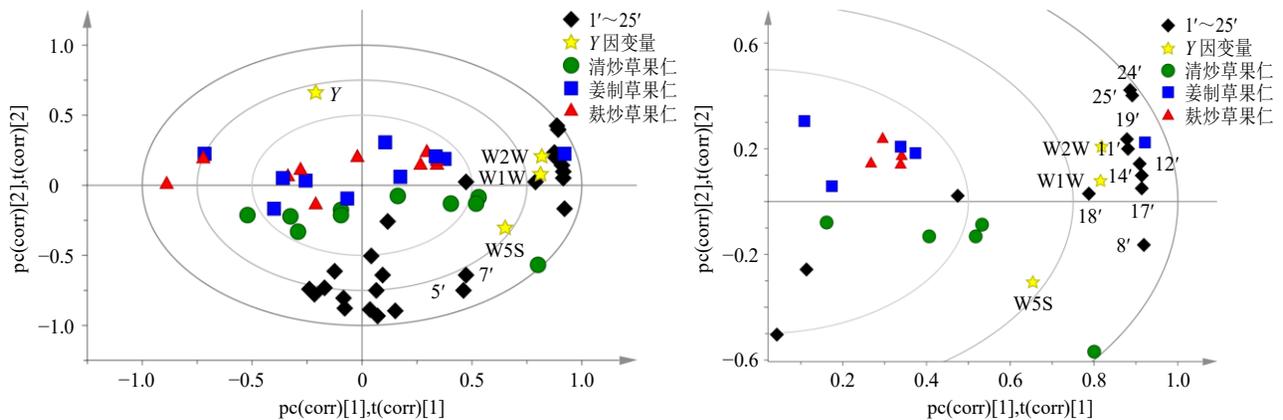


图 9 挥发性差异成分-电子鼻传感器的 Biplot 图及其 Biplot 局部图

Fig. 9 Biplot plot and Biplot local plot of volatile differential components-electronic nose sensor

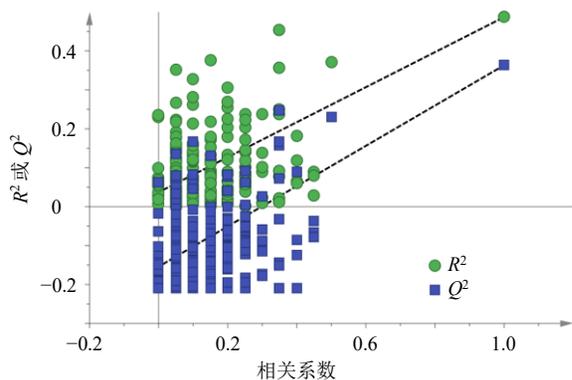


图 10 PLS 模型置换检验结果图

Fig. 10 PLS model permutation test result graph

与 W1W 呈正相关; 4-萜烯醇 (11')、 α -松油醇 (12')、橙花醇 (14')、对正丙基苯甲醛 (17')、4-烯丙基苯酚 (19')、(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇 3-甲基丁酸酯 (24') 和乙酸橙花酯 (25') 与 W2W 呈正相关^[38]。因此推测部分醇类、萜烯类、醛类、酯类和酚类成分与草果仁 3 种不同炮制品的区分密切相关, 此结果与“3.2.3”项中挥发性差异成分与气味关联分析结果相一致。

3.2.5 挥发性成分与功效关联分析 经查阅文献, 在草果仁 3 种不同炮制品中选取水芹烯、桉叶油醇、芳樟醇、萜品油烯、 α -松油醇、柠檬醛、2,3-二氢-1*H*-

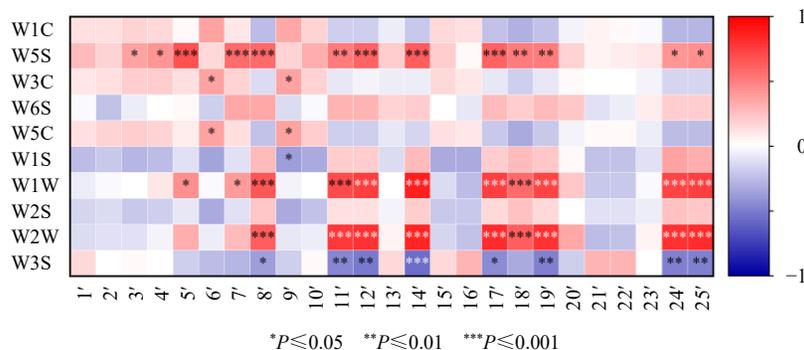


图 11 挥发性物质与气味差异性热图

Fig. 11 Heat map of volatile substances and odor differences

茛-4-甲醛、甲基庚烯酮和月桂烯 9 种成分，依据其峰面积归一化后的数值，将成分与 3 种不同炮制品之间进行关联（即某 1 成分在某种炮制品中所占峰面积相当于占总峰面积的比例），结果见表 5，探究这 9 种成分与草果仁 3 种不同炮制品功效和气味间的关联。水芹烯具有抗菌抗炎的生物活性^[21]；桉叶油醇能够抑制由乙醇、吡啶美辛等引起的胃溃疡形成^[39]，同时具有治疗呼吸道感染、抗病毒、解表和镇静等作用^[21]；萜品油烯具有抗癌、抗氧化、镇痛和抗炎等活性^[21]；柠檬醛具有祛痰平喘作用^[40]。

由表 5 可知，草果仁 3 种不同炮制品中，水芹烯、桉叶油醇、萜品油烯和柠檬醛 4 种成分的数值排序为清炒>姜制>麸炒，故推测清炒草果仁的抗菌抗炎、解表镇静、祛痰平喘以及对胃溃疡和呼吸道的治疗作用较姜制和麸炒草果仁显著；芳樟醇具有调血脂、镇痛、抗炎抗菌和抗癌等作用； α -

松油醇具有抗菌和镇静的作用^[19]。由表 5 可知，草果仁 3 种不同炮制品中，芳樟醇、 α -松油醇和 2,3-二氢-1*H*-茛-4-甲醛 3 种成分的数值排序为姜制>清炒>麸炒，故推测姜制草果仁的降血脂、镇痛和抗癌的作用比清炒和麸炒草果仁显著；月桂烯具有辛香和胡椒的香味^[41]，由表 5 可知，甲基庚烯酮和月桂烯数值排序为清炒>麸炒>姜制，综上推测姜炙和麸炒后草果仁的辛燥之性有所缓和，且推测麸炒草果仁健脾作用亦有所增强^[42]。

4 讨论

根据电子鼻数据处理结果，草果仁 3 种不同炮制品在气味特征上存在明显差异，且气味差异主要体现在 W5S、W1W、W2W 这 3 个传感器。结合 HS-GC-MS 分析，可对清炒草果仁、姜制草果仁和麸炒草果仁中的挥发性化学成分进行初步鉴定。实验数据显示，3 种不同炮制品中气味和挥发性成分有所区别，可能与草果仁在炮制过程中，其挥发性成分比例发生了改变有关，这与迟玉广等^[43]研究不同炮制方法对草果中挥发性成分的影响结果相印证，说明不同炮制方法对草果仁中主要挥发性成分存在一定影响。芳樟醇因外界环境的变化，会与香叶醇发生相互转换，如香叶醇可转化为芳樟醇，芳樟醇可转化为 α -松油醇^[41]。根据文献记载，香叶醇在姜制后较桉叶油醇和 α -松油醇的含量明显提高^[43]，推测是在炮制过程中与芳樟醇的转化所致，此结果与本实验结果亦相印证。2,3-二氢-1*H*-茛-4-甲醛可能由萜烯随着温度的增加，发生氧化反应脱氢而成^[41]。推测由于姜炙过程中，草果仁经液体闷润，再加热挥干液体^[43]，导致挥发油的损失相较麸炒有所降低，而姜制和麸炒草果仁均是在清炒草果仁的基础上炮制而成，故麸炒草果仁中 2,3-二氢-1*H*-茛-4-甲醛的数值为三者里最低。甲基庚烯酮具有“烤”和

表 5 挥发性成分峰面积归一化后数值与不同炮制品间的关联计算结果

Table 5 Correlation calculation results between normalized value of peak area of volatile components and different processed products

成分	相对百分含量/%		
	清炒草果仁	姜制草果仁	麸炒草果仁
水芹烯	36.21	32.01	31.78
桉叶油醇	39.15	32.71	28.14
芳樟醇	33.86	34.04	32.10
萜品油烯	35.73	33.17	31.10
α -松油醇	33.31	34.52	32.17
柠檬醛	37.76	31.69	30.55
2,3-二氢-1 <i>H</i> -茛-4-甲醛	33.51	33.87	32.62
甲基庚烯酮	38.12	30.72	31.16
月桂烯	35.83	32.05	32.12

“烧焦”气味^[36],推测因姜汁和麦麸的加入导致姜制和麸炒草果仁中的焦香气味较清炒草果仁有所降低,又因姜炙过程中,液体对草果仁闷润包裹,导致姜制草果仁中甲基庚烯酮的数值为三者里最低。

《本草蒙筌》记载:“麦麸皮制抑醋性勿伤上膈。”即中药经麸炒,化合物成分比例发生改变,易挥发性成分的含量降低,药物的偏性和刺激性从而减少,使临床作用更加缓和,减少副作用的发生^[44]。本实验所得结果与古人的炮制意图相印证,麸炒和姜制草果仁经炮制之后其辛燥之性有所缓和。李雪莲^[45]提出中药麸炒炮制中产生的焦香味物质与 Maillard 反应有关。Maillard 反应是发生在氨基和羰基间的酶褐变现象,其产物还包括还原酮、醛和杂环化合物等^[46],结合邓波等^[47]实验结果对比确定, α,α -二甲基-4-亚甲基环己烷甲醇和 2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚烷-2,3-二醇可能是美拉德反应生成的中间体,其具体反应机制尚不明确。根据 Maillard 反应的特点,进一步推测麸炒草果仁中的焦香气味强于姜制草果仁,此推测与甲基庚烯酮的数值结果相一致。根据甲基庚烯酮和 2,3-二氢-1H-茛-4-甲醛的数值结果及 Maillard 反应,提示草果仁的炮制时间不宜过长,避免造成麸炒草果仁的焦香气降低甚至消失,根据文献结合本实验,建议将草果仁的麸炒时间设定为 3 min,武火最佳^[43]。考虑到姜汁对草果仁闷润包裹的影响以及香叶醇与芳樟醇的转化,因此姜制过程中火候和时间的把控至关重要,建议将草果仁的姜制时间设定为 3 min,文火最佳^[43]。

本研究揭示了草果仁 3 种不同炮制品的气味特征和挥发性成分之间的差异与特点,同时结合文献对清炒草果仁、姜制草果仁和麸炒草果仁的功效及炮制过程中的火候和时间进行总结归纳,为草果仁 3 种不同炮制品的临床应用及炮制工艺提供参考。未来的研究可以进一步探究炮制过程中草果仁的化学变化机制,同时结合药效学研究,进一步明确草果仁 3 种不同炮制品的药效物质基础,为草果仁的应用和开发提供更多的科学支持。

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: 249.
[2] 冯志刚, 高云龙, 鲁清滨. 几种中药炮制工艺改进概述 [J]. 实用中医药杂志, 2005, 21(9): 572.
[3] 鲁文慧, 尼亚孜艾力, 崔兰冲, 等. 草果姜制工艺的多指标综合评分-正交试验优选 [J]. 时珍国医国药, 2018,

29(6): 1358-1360.

- [4] 江苏省药品监督管理局. 江苏省中药饮片炮制规范 [S]. 南京: 江苏科学技术出版社, 2002: 268.
[5] 覃慧薇, 王元忠, 杨美权, 等. 草果的本草考证 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(6): 139-148.
[6] 刘梦楚, 邹晓红, 蓝伦礼, 等. 基于电子鼻及顶空-气质联用技术结合化学计量学区分不同产地的砂仁 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(6): 35-42.
[7] 邹慧琴, 刘勇, 陶欧, 等. 电子鼻 MOS 传感器阵列优化及其在中药材快速鉴别中的应用 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(2): 161-166.
[8] 余亦婷, 赵乙萌, 袁曦, 等. 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 [J]. 中草药, 2022, 53(5): 1328-1337.
[9] 轩菲洋, 姜丹, 申小营, 等. 基于电子鼻和顶空气质联用技术的不同产地北柴胡气味差异分析 [J]. 中国现代中药, 2022, 24(11): 2141-2149.
[10] 杨根. 近红外和电子鼻技术在黑木耳功效成分的快速测定及产地鉴别中的应用 [D]. 开封: 河南大学, 2020.
[11] Roy M, Yadav B K. Electronic nose for detection of food adulteration: A review [J]. *J Food Sci Technol*, 2022, 59(3): 846-858.
[12] Hou F G, Fan X H, Gui X J, *et al.* Development of a variety and quality evaluation method for *Amomi Fructus* using GC, electronic tongue, and electronic nose [J]. *Front Chem*, 2023, 11: 1188219.
[13] Tirzite M, Bukovskis M, Strazda G, *et al.* Detection of lung cancer with electronic nose and logistic regression analysis [J]. *J Breath Res*, 2018, 13(1): 016006.
[14] 赵莉, 孟晓伟, 李家荣, 等. 基于 HS-GC-MS 的降香真伪鉴别 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(2): 156-163.
[15] 赵璟悠, 帖楠, 龚铎. HS-GC-MS 法检测血液中的卤代烃基烷类麻醉药物 [J]. 中国法医学杂志, 2022, 37(6): 571-574.
[16] Mishyna M, Laman N, Prokhorov V, *et al.* Identification of octanal as plant growth inhibitory volatile compound released from *Heracleum sosnowskyi* fruit [J]. *Nat Prod Commun*, 2015, 10(5): 771-774.
[17] 何坚刚, 万旺军, 吴刚, 等. 顶空-气相色谱-质谱法检测易燃液体及其分类 [J]. 色谱, 2019, 37(10): 1129-1133.
[18] 杨青, 茹瑞红, 杨羚钰, 等. 不同产地草果挥发油成分的比较分析 [J]. 热带农业科学, 2022, 42(10): 99-102.
[19] 徐萍, 于梦雯, 李新华, 等. 不同品系草果挥发油成分分析 [J/OL]. 分子植物育种, (2023-09-13) [2024-01-08]. <https://link.cnki.net/urlid/46.1068.S.20230912.1246.004>.
[20] 沈华, 唐艺玲, 杜春燕, 等. 不同方法提取草果油的

- GC-MS 分析 [J]. 食品与发酵科技, 2021, 57(3): 145-151.
- [21] 杨海艳, 赵天明, 张显权, 等. 黔产草果不同部位精油化学成分分析及体外抗氧化活性评价 [J]. 食品工业科技, 2020, 41(14): 52-57.
- [22] 代敏, 彭成. 草果的化学成分及其药理作用研究进展 [J]. 中药与临床, 2011, 2(4): 55-59.
- [23] 张映萍, 徐飞, 穆明兴, 等. 7种不同果型草果果粉的理化指标及挥发性成分分析 [J]. 热带作物学报, 2024(4): 813-824.
- [24] 吴桂苹, 谷风林, 朱科学, 等. 云南怒江草果的微波无溶剂萃取及其挥发性风味物质的 GC-TOF-MS 分析 [J]. 中国调味品, 2020, 45(1): 172-179.
- [25] 和俊才, 林毅, 吴桂苹, 等. 草果酱制备工艺的响应面法优化及挥发性风味成分分析 [J]. 热带农业科学, 2022, 42(6): 88-96.
- [26] 魏丽红, 常福瑞, 闫爽, 等. 防风气味与化学成分相关性研究 [J]. 中成药, 2024, 46(1): 324-329.
- [27] 陈栋杰, 郭盛, 卢有媛, 等. 基于电子舌技术的不同产地枸杞子鉴别研究 [J]. 南京中医药大学学报, 2020, 36(5): 615-622.
- [28] 刘阿静, 王娟, 王波, 等. 基于电子鼻与多元统计分析鉴别当归产地的研究 [J]. 质量安全与检验检测, 2022, 32(1): 1-5.
- [29] 李虹, 黄晓欣, 刘勇, 等. 基于电子舌技术的生炒酸枣仁滋味比较 [J]. 中国现代中药, 2022, 24(1): 122-127.
- [30] 程磊, 修慧迪, 王文全, 等. 基于智能感官分析技术对茯苓皮五味辨识及产地鉴别的研究 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2024(4): 12-16.
- [31] 童光森, 张秀南, 高原菊, 等. 基于智能感官和气质联用评价白醋对草鱼脱腥效果 [J]. 食品科技, 2022, 47(7): 277-283.
- [32] 宋虹, 李一雪, 李然, 等. 顶空固相微萃取/气质联用技术结合电子鼻分析类干酪乳杆菌发酵豆渣饮料过程中风味特征 [J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(5): 253-262.
- [33] Li X Q, Yang Y H, Zhu Y T, et al. A novel strategy for discriminating different cultivation and screening odor and taste flavor compounds in Xinhui tangerine peel using E-nose, E-tongue, and chemometrics [J]. *Food Chem*, 2022, 384: 132519.
- [34] 赵萍, 刘俊霞, 兰阿峰, 等. 基于 UPLC-MS 非靶向代谢组学分析大鲵肉冷藏过程中代谢物的变化 [J]. 食品科学, 2022, 43(22): 267-280.
- [35] 裴科, 宁燕, 蔡皓, 等. 基于 HPLC 指纹图谱结合化学模式识别的川芎炮制前后对比研究 [J]. 中草药, 2021, 52(5): 1274-1283.
- [36] 孙亚男. 瓜蒌与草乌配伍前后瓜蒌化学成分含量及肾毒性的影响研究 [D]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2023.
- [37] Li X, Wang L. Highland barley attenuates high fat and cholesterol diet induced hyperlipidemia in mice revealed by 16S rRNA gene sequencing and untargeted metabolomics [J]. *Life Sci*, 2023, 334: 122142.
- [38] 李丹. 基于肠道菌群探讨解毒活血中药组分配伍抗动脉粥样硬化机制 [D]. 北京: 中国中医科学院, 2023.
- [39] 金宝宇, 杨斌, 王存萍, 等. 基于网络药理学及实验验证探究草果挥发油改善急性胃炎的作用机制 [J]. 西南民族大学学报: 自然科学版, 2022, 48(6): 643-652.
- [40] 杨羚钰, 黄兴粉, 盘道兴, 等. 草果挥发油的化学成分、抗菌作用及作为饲料添加剂的前景 [J]. 养殖与饲料, 2022, 21(11): 57-60.
- [41] 许倬卉, 杨绍兵, 杨天梅, 等. 不同干燥程度草果果实形态及种仁挥发油的变化规律 [J]. 中国调味品, 2021, 46(10): 21-26.
- [42] 周洁, 郭兰萍, 黄璐琦, 等. 基于道地药材标准的炮制苍术挥发油变化规律研究 [J]. 中国药学杂志, 2009, 44(8): 567-570.
- [43] 迟玉广, 李中阳, 黄爱华, 等. 不同炮制方法对草果中挥发性成分的影响 [J]. 安徽农业科学, 2021, 49(6): 175-177.
- [44] 许腊英, 田连起, 李凯, 等. GC-MS 分析南北苍术炮制前后 SFE-CO₂ 萃取物 [J]. 中药材, 2007, 30(1): 16-20.
- [45] 李雪莲. 白术麸炒过程中颜色与物质基础变化相关性研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2015.
- [46] 马传江, 王信, 辛义周, 等. 中药传统炮制理论的现代研究概述 [J]. 中草药, 2018, 49(3): 512-520.
- [47] 邓波, 王维维, 张小涛, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱/质谱联用法结合化学计量学分析白肋烟烘焙前后挥发性、半挥发性成分 [J]. 色谱, 2019, 37(12): 1373-1382.

[责任编辑 郑礼胜]