

基于 HS-GC-IMS 技术解析远志及其炮制品中挥发性有机物的差异性

党小琳¹, 杨冰月², 姬海月^{1,2}, 高静², 陈莹², 颜永刚², 张岗², 胡本祥^{1,2*}, 彭亮^{2*}

1. 陕西国际商贸学院, 陕西 西安 712046

2. 陕西中医药大学药学院/陕西省秦岭中草药应用开发工程技术研究中心/秦药研发重点实验室, 陕西 西安 712046

摘要: 目的 获得远志 *Polygala Radix* 及其炮制品中挥发性有机物的特征及其变化规律。方法 采用顶空-气相色谱-离子迁移质谱 (headspace-gas-chromatography-ion-mobility spectrometry, HS-GC-IMS) 测定远志根、远志筒、蜜远志、制远志的挥发性有机物, 构建 HS-GC-IMS 指纹图谱, VOCal 软件对检测到的成分进行定性和定量分析, 运用主成分分析 (application of principal component analysis, PCA)、偏最小二乘判别分析 (partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA) 和聚类热图对样品进行识别和差异性分析。结果 基于 HS-GC-IMS 技术从远志及其炮制品中共获得了 45 种挥发性有机物, 定性鉴别出 41 种; 构建了远志及其炮制品的 HS-GC-IMS 指纹图谱, 4 组样品的指纹图谱整体轮廓类似, 组内相对含量基本一致, 但组间相对含量差异显著; 聚类热图分析将 4 组样本聚为 2 类, 远志根单独一类, 远志筒、蜜远志和甘草炙远志聚为一类; PCA 和 PLS-DA 可将远志根、远志筒、蜜远志、制远志明显区分开来, 庚醛 M、庚醛 D 等 16 个成分可作为品种识别和区分质量的关键因子。结论 HS-GC-IMS 指纹图谱可用于识别与评价远志及其炮制品挥发性有机物的种类和差异, 为远志饮片的质量评价及临床应用提供参考。

关键词: 远志; 炮制; 顶空-气相色谱-离子迁移谱; 挥发性有机物; 庚醛 M; 庚醛 D

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)18-6363-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.18.026

Analysis of volatile compounds of raw and processing *Polygalae Radix* based on headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry

DANG Xiaolin¹, YANG Bingyue², JI Haiyue^{1,2}, GAO Jing², CHEN Ying², YAN Yonggang², ZHANG Gang², HU Benxiang^{1,2}, PENG Liang²

1. Shaanxi Institute of International Trade & Commerce, Xi'an 712046, China

2. Shaanxi Qinling Application Development and Engineering Center of Chinese Herbal Medicine, Qinyao R&D Key Laboratory, College of Pharmacy, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xi'an 712046, China

Abstract: Objective To obtain the characteristics and changing patterns of volatile compounds in raw and processing *Yuanzhi* (*Polygalae Radix*). **Methods** Headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) was used for the determination of volatile compounds in *Polygala Radix* (PT), *Polygala Cortex* (PTT), honey-stir-baked *Polygala Cortex* (PTH), and liquorice-stir-boiled *Polygala Cortex* (PTG), and the HS-GC-IMS fingerprints were constructed. VOCal software was used to analyze qualitatively and quantitatively the detected constituents, and the samples were used for the identification and differentiation analyses with the application of principal component analysis (PCA), partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA), and clustering heat maps. **Results** The HS-GC-IMS fingerprint of raw and processing *Polygalae Radix* was successfully constructed, a total of 45 volatile compounds were detected, and 41 volatile compounds were qualitatively identified. The fingerprints of the four groups were similar in overall profile, and the relative contents within the groups were close, but there were significant differences between the groups. Clustering heat map analysis clustered the samples into two clusters, PT alone, PTT, PTH, and PTG into one cluster. PCA and PLS-DA method results demonstrated obvious distinction between the PT, PTT, PTH, and PTG. Sixteen constituents, such as

收稿日期: 2024-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (82003899); 陕西省科技厅社发攻关一般项目 (2023-YBSF-036, 2024SF-YBXM-45); 陕西省教育厅一般专项 (22JK0279); 榆林市科技局项目 (YF-2021-74); 榆林市“科学家+工程师”队伍项目 (YLKG-2023-17); 陕西中医药大学“秦药”品质评价及资源开发学科创新团队项目 (2019-QN01)

作者简介: 党小琳, 硕士, 讲师, 研究方向为中药质量评价与利用。E-mail: 740011900@qq.com

*通信作者: 胡本祥, 硕士, 教授, 研究方向为中药资源评价与开发利用。E-mail: hbx800823@126.com

彭亮, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为中药资源评价与利用, 分子生药学。E-mail: ppengliang@126.com

Heptanal M and Heptanal D could be used as key factors for variety identification and quality differentiation. **Conclusion** The HS-GC-IMS fingerprint can be used to identify and evaluate the types and differences of volatile organic compounds between raw and *Polygalae Radix*, which provides scientific basis for their quality evaluation and clinical application.

Key words: *Polygalae Radix*; processing; headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry; volatile organic compounds; heptanal M; heptanal D

远志 *Polygalae Radix* 药材为远志科多年生草本植物远志 *Polgala tenuifolia* Willd.或卵叶远志 *P. sibirica* L.的干燥根,具有安神益智、交通心肾、祛痰、消肿等功效,为我国常用大宗及出口药材品种^[1]。中医药临床实践发现,生远志会“戟人咽喉”,《雷公炮炙论》中记载,“远志凡使,先须去心,若不去心,服之令人闷”,现代研究也证实长期服用或过量服用生远志对胃肠道有一定的毒性,并认为其主要毒性成分为皂苷^[2]。因此,远志的临床用药多为炮制品,或与其他中药材配伍使用以减少胃肠道刺激^[3]。《中国药典》2020版收录的远志产地加工方法为晒干(远志根)和抽去木心晒干(远志筒),即远志根和远志筒;饮片项下为取抽去木心者,除去杂质,略洗,润透,切段,干燥;制远志为甘草炙^[1]。已报道的远志炮制方法有去心、甘草汁炙、蜜炙、清水制、厚朴汁制等^[4],其中制远志能降低刺激性和不良反应^[5],蜜远志能增强祛痰安神作用^[6],是临床和中成药中常用的炮制品种。

远志作为可以改善认知功能的药物,已广泛用于治疗失眠、健忘、抑郁、咳嗽、心悸等疾病^[7-8]。迄今为止,已从远志中分离获得近150余种化合物,包括皂苷、吡啶、寡糖酯等^[9-12]。远志中的化合物和提取物具有广泛的药理活性,如神经保护、抗抑郁、催眠镇静、抗炎、抗病毒、抗肿瘤、抗氧化、抗衰老和抗心律失常等作用^[13-14]。远志炮制前后的化学成分研究方面,研究者采用 HPLC、UPLC、LC-MS、H-NMR 等技术证实了生远志与其炮制品的化学成分明显不同,氨基酸、有机酸、糖类、皂苷类、糖酯类等含量出现显著变化^[15-18]。同时,远志气微,味苦、微辛,嚼之有刺喉感,表明远志中含有一定量的挥发性成分,马媛等^[19]在优化远志挥发油提取工艺基础上,通过 GC-MS 技术获得了正十六烷酸、顺式十八碳烯酸等16种挥发性成分;王世晖等^[20]在 GC 建立远志挥发油指纹图谱的基础上,通过 GC-MS 分析指认了29个挥发性成分。然而,有关远志根、远志筒及其炮制前后挥发性成分的鉴定及变化仍未见相关报道。顶空气相色谱-离子迁移谱(headspace-gas-chromatogram phy-ion-mobility spectrometry, HS-GC-IMS)是一种分

离和灵敏检测挥发性芳香化合物的有效技术,具有响应快、灵敏度高、操作简便等优点,目前已广泛应用于食品质量控制、中药品质评价及产地鉴别等诸多领域^[21]。因此,本研究采用 HS-GC-IMS 对远志根、远志筒、蜜远志和制远志进行挥发性成分的定性分析和差异性识别,旨在探讨远志去心及炮制处理对其挥发性成分的影响,为市售远志饮片的快速识别及临床应用提供依据。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

FlavourSpec®气相色谱-离子迁移谱联用仪(山东海能科学仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);XS-02型多功能高速粉碎机(上海兆申科技有限公司);FA2104型十万分之一电子分析天平(上海民桥精密科学仪器有限公司)。

1.2 试剂

5批远志药材2021年4月采自陕西榆阳区,由陕西中医药大学中药鉴定教研室颜永刚教授鉴定为远志科植物远志 *P. tenuifolia* Willd.的干燥根。本实验主要考察远志根(*Polygala Radix*, PT)、远志筒(*Polygala Cortex*, PTT)、蜜远志(honey-stir-baked *Polygala Cortex*, PTH)、制远志(liquorice-stir-boiled *Polygala Cortex*, PTG)的挥发性有机物及其差异性,取远志根样品混合后等分为25份,除留样远志根5份外,其余均抽去木心(远志筒),并对远志筒进行5批蜜炙^[21]和5批甘草汁炙^[21],标本凭证保存于陕西省秦岭中草药应用开发工程技术研究中心。

2 方法

2.1 色谱条件

气相-离子迁移谱单元:色谱柱为MXT-5(15 m×0.53 mm, 1 μm),分析时间45 min,柱温60 °C,载气/漂移气N₂,IMS温度45 °C。自动顶空进样单元:孵化温度60 °C,孵化时间15 min,进样体积500 μL,进样针温度85 °C,孵化转速500 r/min。气相色谱条件:E1漂移气体积流量0~30 min, 150 mL/min; E2气相载气体积流量0~2 min, 2 mL/min; 2~10 min, 10 mL/min; 10~20 min, 100 mL/min; 20~45 min, 150 mL/min。

2.2 样品制备

精密称取 100 mg 远志及其炮制样品粉末（过 5 号筛），直接置于 20 mL 顶空进样瓶中，60 °C 孵育 15 min 后照“2.1”项方法进行测定。

2.3 数据分析

远志及其炮制品组内均为 5 次重复，分析谱图、定性和定量分析通过 VOCal 软件、NIST 和 IMS 数据库完成；谱图差异、指纹图谱对比等基于 Reporter 插件、Gallery Plot 插件和 Dynamic PCA 插件进行。PCA、PLS-DA 通过 SMICA 11.5 软件完成。聚类分析和热图通过可视化多变量数据聚类的网络工具 (<https://www.metaboanalyst.ca/MetaboAnalyst/docs/>)

进行可视化。

3 结果与分析

3.1 气相离子迁移谱分析

中药材的挥发性成分在炮制过程中会发生许多复杂的变化，如成分种类、含量的改变等^[22]。基于 HS-GC-IMS 分析远志根、远志筒、蜜远志和制远志中挥发性成分的差异，结果见三维图，其中 X 轴代表用于鉴定的离子漂移时间，Y 轴代表气相色谱保留时间，Z 轴代表用于定量的峰高（图 1）。可知，远志及其抽去木心（远志筒）、蜜炙和甘草汁炙处理的挥发性有机化合物类型非常相似，但信号强度略有不同。

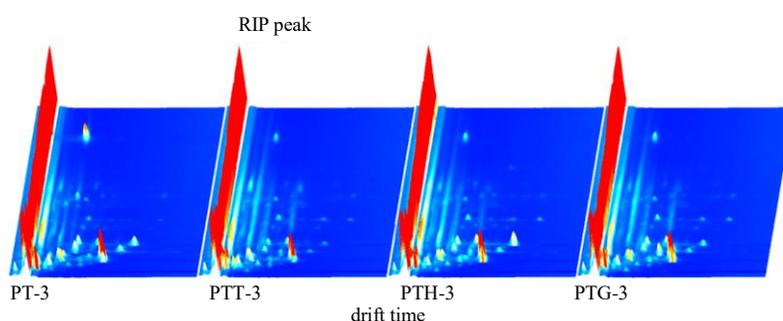


图 1 远志及其炮制品挥发性成分的 HS-GC-IMS 三维图谱

Fig. 1 HS-GC-IMS three-dimensional diagram of raw and processing *Polygalae Radix*

对离子迁移时间和反应离子峰（RIP）位置进行归一化处理后获得了远志及其炮制品的气相离子迁移谱图，RIP 右侧的每个点表示从样品中检测到的挥发性成分，横坐标示意离子迁移时间，纵坐标示意保留时间（图 2）。结果发现，大部分信号出现在 100~800 s 的保留时间和 1.00~1.75 ms 的漂移时间内。图中颜色则为各物质的信号强度，红色表示信号强度高，蓝色表示信号强度低，颜色越深，

强度越大。离子迁移谱差异图结果进一步显示了远志及其炮制品各种挥发性物质含量的差异，图中以远志根挥发性成分为参考，如果含量相同则扣除的地形图背景为白色，红色表示物质浓度高于参考物质，蓝色表示物质浓度低于参考物质（图 3）。可见与远志根相比，远志筒中大多数挥发性有机物含量有所下降，蜜炙和甘草炙处理会导致部分成分含量增高或降低。

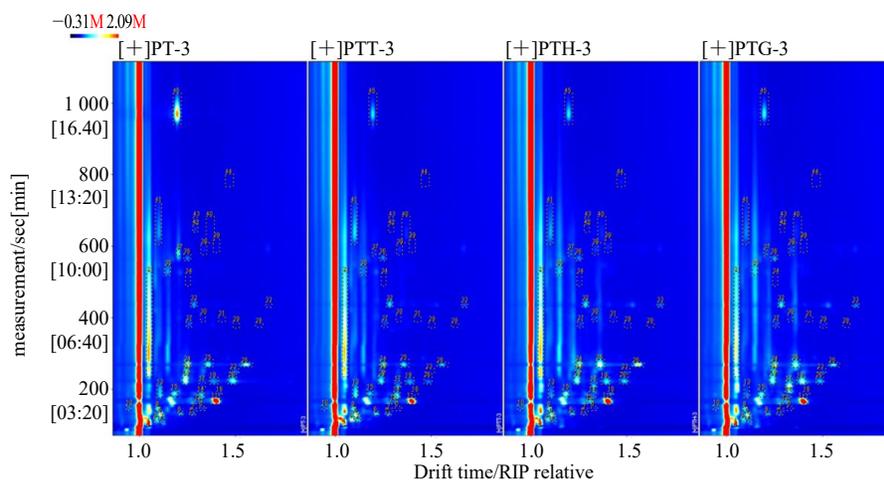


图 2 远志及其炮制品气象离子迁移图

Fig. 2 HS-GC-IMS diagram plots of raw and processing *Polygalae Radix*

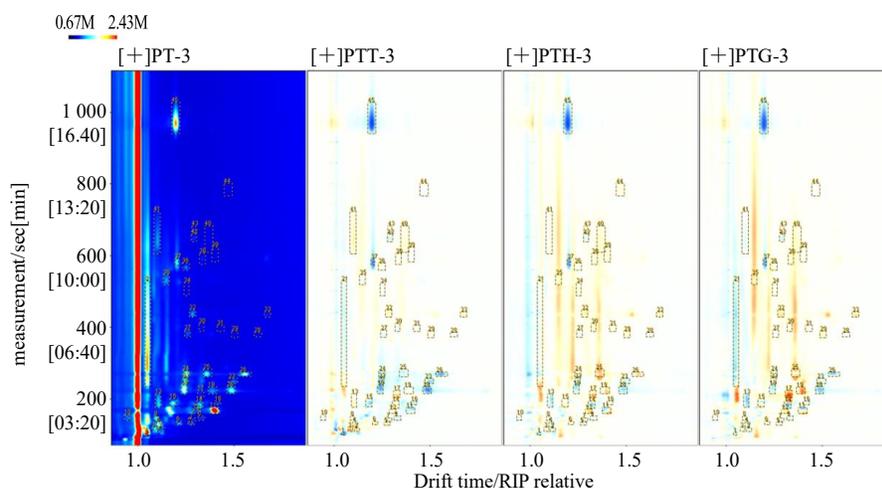


图3 远志及其炮制品气相色谱离子迁移谱差异图

Fig. 3 Difference HS-GC-IMS diagram plots of raw and processing *Polygalae Radix*

3.2 定性鉴别分析

气相离子迁移谱分析从远志根、远志筒、蜜远志和制远志中共检测出 45 种挥发性有机物,进一步与 NIST 数据库和 IMS 数据库比对后,鉴定了醇类、醛类等 42 种挥发性有机物,见表 1。其中,以醛类挥发性成分数目最多,达 15 种;醇类和酯类次之,均为 7 种;呋喃类、吡咯类、硫化物和单萜类挥发性成分各仅有 1 种。

3.3 远志及其炮制品的 HS-GC-IMS 指纹图谱

基于 HS-GC-IMS 获得的挥发性有机物响应特征构建了远志及其炮制品的 HS-GC-IMS 指纹图谱,见图 4。图中从上往下所在行为 PT1-5、PTT1-5、PTH1-5 和 PTG1-5 中所有挥发性有机物的信号峰,每一列则示意同一挥发性有机物在远志及其炮制品中的信号峰,颜色示意响应浓度。由图 4 可知,4 组样品的指纹图谱整体轮廓类似,各组内 5 个重复样本间的相对含量基本一致,但组间相对含量差异显著。

进一步分析发现,远志根中 1-戊烯-3-醇、2-庚酮 D、水杨酸甲酯、1,4-二氧己环 M、1,4-二氧己环 D、1,8-桉叶素和 4 号化合物的含量较高,可作为远志根区别于远志筒、蜜远志、制远志的特征性成分;远志筒以正丁醛 D、2-甲基丙烯醛、2-乙酰基吡咯、溴丙酮、丙烯腈和 2-甲基丁酸丁酯含量占优,远高于远志根、蜜远志和制远志,可作为其特征性成分;3-羟基-2-丁酮和异戊醇 D 则是甘草炙远志区别于其余三者的特征性成分;值得注意的是,蜜远志中的特征性成分除 2 号未知化合物外,均属于醛类,分别为庚醛 D、辛醛、壬醛、(E)-2-庚烯醛、庚醛 M。

3.4 主成分分析 (application of principal component analysis, PCA)

PCA 是一种基于多元统计的分析方法,通过降低维度或将多个指标转化为少量综合指标,以提取特征并揭示变量之间的关系,且转换后的得分信息还可开展进一步的判别分析^[23]。基于远志及其炮制品中 45 个挥发性有机物的峰体积导入 SIMCA-P19.0 软件进行主成分分析,发现前 3 个主成分的累计贡献率达到 86.5%,可较好反映远志炮制前后挥发性成分的联系。由 PCA 得分图可见,远志根、远志筒、蜜远志和制远志组内的 5 批次重复样较为集中,不同组间则能够全部区分开来(图 5)。

3.5 偏最小二乘法 - 判别分析 (partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)

PLS-DA 是通过 PLS 提取样本的主成分作为新变量建立训练样本自变量和分类变量之间的回归模型,可用于样品的区分^[24]。结果表明,OPLS-DA 模型的累积解释能力参数 R^2_X 和 R^2_Y 分别为 0.866 和 0.979,预测能力参数 (Q^2) 为 0.968,均大于 0.5,表明建立的模型稳定可靠。PLS-DA 得分图结果与 PCA 得分图一致,远志根、远志筒、蜜远志和制远志可以很好的分为 4 类(图 6)。在 0.95 的置信区间内,变量权重值 (variable important in projection, VIP) > 1.0 的 X 变量为重要变量。因此,可根据模型中的 VIP 进行排序,由图可知庚醛 M、庚醛 D 等 16 个 VIP 值大于 1 (图 7)。因此,上述 16 个成分可作为远志及其炮制品识别和区分质量的关键因子。

表 1 远志及其炮制品中挥发性成分定性分析

Table 1 Identification of volatile compounds in raw and processing *Polygalae Radix*

类型	化合物	CAS 号	分子式	相对分子量	保留指数	<i>t_R</i> /s	迁移时间/ms	
醇类	乙醇 (ethanol)	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	491.0	101.034	1.047 68	
	1-戊烯-3-醇 (1-penten-3-ol)	C616251	C ₅ H ₁₀ O	86.1	633.2	149.743	0.945 46	
	异戊醇 M (isopentyl alcohol M)	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	761.7	228.857	1.245 42	
	异戊醇 D (isopentyl alcohol D)	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	754.6	222.947	1.389 05	
	异戊醇 T (isopentyl alcohol T)	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	755.6	223.741	1.489 14	
	1-戊醇 M (1-pentanol M)	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	785.4	249.862	1.249 92	
	1-戊醇 D (1-pentanol D)	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	782.9	247.620	1.506 59	
	醛类	正丁醛 M (butanal M)	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	586.0	131.398	1.113 39
正丁醛 D (butanal D)		C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	586.0	131.398	1.283 07	
2-甲基丙烯醛 (2-methyl-2-propenal)		C78853	C ₄ H ₆ O	70.1	588.0	132.161	1.216 92	
2-甲基丁醛 (2-methylbutanal)		C96173	C ₅ H ₁₀ O	86.1	668.1	164.936	1.401 63	
戊醛 M (pentanal M)		C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	707.4	187.106	1.185 59	
戊醛 D (pentanal D)		C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	708.9	188.191	1.421 79	
正己醛 M (hexanal M)		C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	804.7	267.882	1.254 48	
正己醛 D (hexanal D)		C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	804.4	267.597	1.359 47	
正己醛 T (hexanal T)		C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	803.5	266.797	1.558 18	
庚醛 M (heptanal M)		C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	910.7	394.691	1.330 78	
庚醛 D (heptanal D)		C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	910.5	394.424	1.431 56	
(E)-2-庚烯醛 [2-heptenal (E) M]		C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	972.6	501.528	1.252 78	
苯甲醛 (benzaldehyde)		C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	986.8	529.746	1.152 25	
辛醛 (octanal M)		C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 023.2	597.560	1.405 02	
壬醛 (n-nonanal M)		C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 109.2	780.586	1.472 88	
酮类		溴丙酮 (2-propanone)	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	522.6	110.268	1.115 47
		2-庚酮 M (2-heptanone M)	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	901.0	380.197	1.261 52
	2-庚酮 D (2-heptanone D)	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	900.0	378.772	1.624 74	
	3-羟基-2-丁酮 (3-hydroxy-2-butanone)	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	739.1	210.448	1.330 00	
呋喃类	2-戊基呋喃 (2-pentylfuran)	C3777693	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1 007.6	569.341	1.254 36	
腈类	丙烯腈 (acrylonitrile)	C107131	C ₃ H ₃ N	53.1	535.8	114.376	1.089 20	
	4-甲基噻唑 (4-methyl-thiazole)	C693958	C ₄ H ₅ NS	99.2	781.5	246.304	1.052 53	
酯类	醋酸乙酯 M (ethyl acetate M)	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	625.6	146.616	1.094 61	
	醋酸乙酯 D (ethyl acetate D)	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	624.1	146.030	1.334 49	
	己酸甲酯 M (methyl hexanoate M)	C106707	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	935.4	434.260	1.285 23	
	己酸甲酯 D (methyl hexanoate D)	C106707	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	934.7	433.139	1.670 91	
	己酸乙酯 (ethyl hexanoate)	C123660	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1 020.3	592.289	1.337 84	
	2-甲基丁酸丁酯 (butyl-2-methylbutanoate)	C15706737	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 038.2	626.005	1.376 44	
水杨酸甲酯 (methyl salicylate)	C119368	C ₈ H ₈ O ₃	152.1	1 178.4	967.714	1.194 92		
吡咯类	2-乙酰基吡咯 (2-acetylpyrrole)	C1072839	C ₆ H ₇ NO	109.1	1 043.1	635.629	1.102 58	
硫化物	二丁基硫醚 (butyl sulfide)	C544401	C ₈ H ₁₈ S	146.3	1 060.5	670.935	1.294 69	
烃类	1,4-二氧己环 M (1,4-dioxane M)	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	708.0	187.594	1.111 95	
	1,4-二氧己环 D (1,4-dioxane D)	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	701.0	182.763	1.326 93	
单萜类	1,8-桉叶素 (1,8-cineole)	C470826	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 049.1	647.595	1.290 41	
未鉴定	1	*	*	0	614.7	142.291	1.290 91	
	2	*	*	0	668.1	164.909	1.308 80	
	3	*	*	0	903.0	383.122	1.509 88	
	4	*	*	0	1 013.9	580.530	1.203 23	

M-单体; D-二聚体; *-未定性。

M-monomer; D-dimer; *-unclassified.

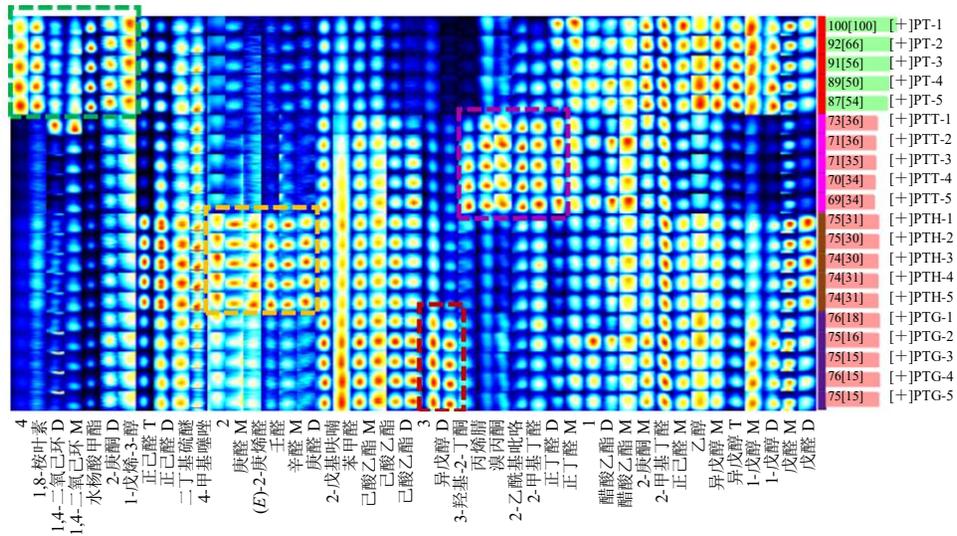


图 4 远志及其炮制品挥发性成分的指纹图谱比较

Fig. 4 Comparison of fingerprints of volatile compounds of raw and processing *Polygalae Radix*

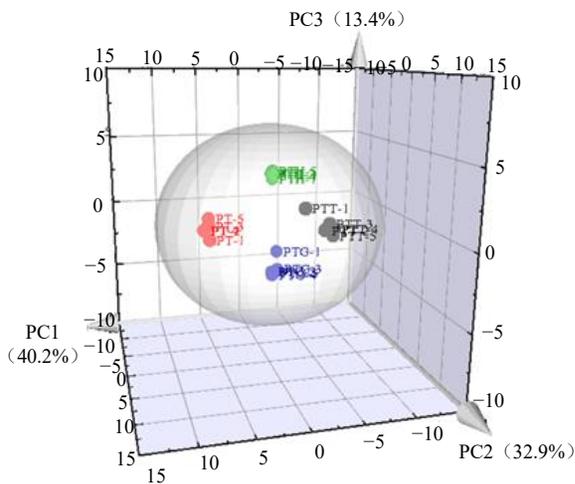


图 5 远志及其炮制品挥发性成分的 PCA 得分图

Fig. 5 PCA scores of volatile components in raw and processing *Polygalae Radix*

3.6 远志及其炮制品的聚类热图分析

利用可视化多变量数据聚类的网络平台 (<https://www.metaboanalyst.ca/MetaboAnalyst/docs/>) 对远志根、远志筒、蜜远志和甘草炙远志的挥发性有机物和品种进行 2 个维度的 HCA 可视化。由图 8 所示, 横坐标示意不同样品, 纵坐标示意挥发性成分, 其中红色表示相对含量显著上调, 蓝色表示相对含量显著下调。由图可知, 远志根样品中 2-庚酮 D、2-庚酮 M、1-戊烯-3-醇、水杨酸甲酯、1,8-桉叶素、1-戊醇 D、1-戊醇 M、异戊醇 T、异戊醇 M、乙醇和 4 号化合物显著高于其他样品; 远志筒样品中 2-

甲基丁酸丁酯、醋酸乙酯 M、2-乙酰基吡咯、丙烯腈、溴丙酮、2-甲基丙烯酸、正丁醛 D 和正丁醛 M 显著上调; 蜜远志样品中庚醛 D、庚醛 M、4-甲基噻唑、正己醛 D、辛醛 M、壬醛、(E)-2-庚烯醛和 2 号化合物明显高于其余 3 组样品; 制远志样品中己酸乙酯、苯甲醛、异戊醇 D、3-羟基-2-丁酮和 2-戊基咪唑含量为所有样品最高。同时, 4 组样品间以蜜远志和制远志聚类关系更近, 二者随后与远志筒聚为一类, 远志根则单独聚为一类, 进一步说明去木心、蜜炙和甘草汁炙对远志挥发性成分产生了影响。

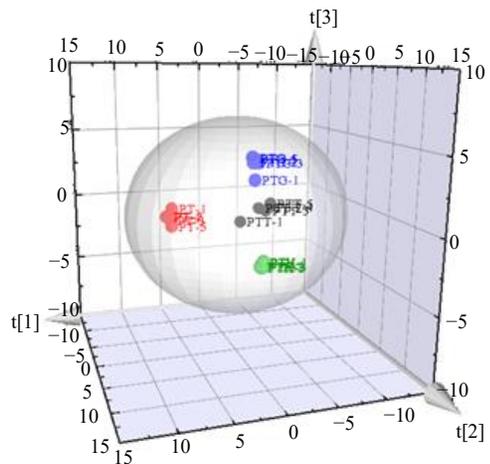


图 6 远志及其炮制品挥发性成分的 PLS-DA 得分图

Fig. 6 PLS-DA scores of volatile components in raw and processing *Polygalae Radix*

类是主要化合物,对远志整体气味的影响最大,与黄精^[28]、桃^[29]等的相关研究具有一定的相似性。

本研究表明,远志、远志筒、蜜远志和制远志的气相色谱离子迁移谱和 HS-GC-IMS 指纹图谱存在直观的认识差异,根据特征挥发性成分即可判别远志及其炮制品。其中,1-戊烯-3-醇、2-庚酮 D、水杨酸甲酯、1,4-二氧己环 M、1,4-二氧己环 D、1,8-桉叶素和 4 号化合物为远志根的特征性成分;正丁醛 D、2-甲基丙烯醛、2-乙酰基吡咯、溴丙酮、丙烯腈和 2-甲基丁酸丁酯为远志筒的特征性成分;3-羟基-2-丁酮和异戊醇 D 是制远志的特征性成分;而蜜远志中的特征性成分除 2 号化合物外,均属于醛类。可见,远志及其不同炮制品在挥发性成分的特征指纹方面有明显区别,证实了炮制不仅影响远志的非挥发性成分^[30],还对其挥发性成分产生影响。本研究表明远志根中酮类和醇类成分含量较高,可能是远志味辛的主要物质基础。抽去木心后,远志筒中正丁醛 D、2-甲基丙烯醛等含量占优,推测原因可能是这些挥发性有机物在远志根的空间分布上具有组织特异性,远志木心中该类成分含量较低。甘草汁炙后远志中醇类等刺激性成分显著降低,可能与制远志刺激性和不良反应降低有关^[7]。蜜炙远志具有不同于其他远志炮制品的芳香味,分析原因可能与炼蜜引入成分的组成与远志根、远志筒和制远志有所不同,尤其是醛类成分含量增加,是蜜远志芳香味的主要物质^[31]。

同时,聚类热图将 4 组样品分为 2 类,其中远志根单独一类,远志筒、蜜远志和制远志聚为一类,组内样品重复性良好。PCA 和 PLS-DA 也能很好的将远志根、远志筒、蜜远志、制远志区分开来,并表明庚醛 M、庚醛 D 等 16 个成分可作为品种识别和质量评价的关键因子。本实验通过 HS-GC-IMS 技术结合聚类热图、化学模式识别分析比较了远志及其炮制前后挥发性成分的差异,可为远志饮片的快速辨识提供理论和技术支撑,也可为远志饮片的质量评价及临床应用提供参考。

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: 163.
[2] 刘贤武. 蜜炙远志降低胃粘膜损伤的机理研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2008.
[3] 高慧, 黄雯, 熊之琦, 等. 远志的炮制研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(23): 209-218.

[4] 宋金菊, 钟凌云, 薛晓, 等. 炆远志炮制工艺优化及其成分与色泽相关性分析 [J]. 中成药, 2023, 45(12): 4085-4090.
[5] Cui Y L, Zhao X, Tang Y Q, et al. Comparative study on the chemical components and gastrointestinal function on rats of the raw product and licorice-simmered product of *Polygala tenuifolia* [J]. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2021, 2021: 8855536.
[6] 王瑞, 吴桐, 刘悦, 等. 远志和蜜远志对小鼠胃肠的急性毒性作用 [J]. 中国中医药现代远程教育, 2018, 16(8): 88-90.
[7] Zhao X, Cui Y L, Wu P, et al. *Polygalae Radix*: A review of its traditional uses, phytochemistry, pharmacology, toxicology, and pharmacokinetics [J]. *Fitoterapia*, 2020, 147: 104759.
[8] 王娣, 张红, 孟雪, 等. 基于文献计量学的远志研究现状与热点分析 [J]. 药物评价研究, 2023, 46(5): 1141-1149.
[9] Zhang L, Yong Y Y, Deng L, et al. Therapeutic potential of *Polygala* saponins in neurological diseases [J]. *Phytomedicine*, 2023, 108: 154483.
[10] Zhang Y C, Tian J Z, Ni J N, et al. *Polygala tenuifolia* and *Acorus tatarinowii* in the treatment of Alzheimer's disease: A systematic review and meta-analysis [J]. *Front Pharmacol*, 2023, 14: 1268000.
[11] 罗瑶, 杨冰月, 净易尧, 等. 顶空-气相色谱-离子迁移谱技术结合化学模式识别分析远志属 6 种药用植物的挥发性成分种类和差异 [J]. 中草药, 2024, 55(13): 4535-4544.
[12] Hao K X, Shen C Y, Jiang J G. Sedative and hypnotic effects of *Polygala tenuifolia* Willd. saponins on insomnia mice and their targets [J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 323: 117618.
[13] Li Y Y, Wu H R, Liu M X, et al. Polysaccharide from *Polygala tenuifolia* alleviates cognitive decline in Alzheimer's disease mice by alleviating A β damage and targeting the ERK pathway [J]. *J Ethnopharmacol*, 2024, 321: 117564.
[14] Garg A, Agrawal R, Deshmukh R. Pharmacology of *Polygala tenuifolia* and its significance in traditional Chinese medicine [J]. *Pharmacol Res Mod Chin Med*, 2024, 10: 100341.
[15] 丁平平, 易斌, 陈华师, 等. 基于化学成分变化对炆远志“减毒”效应研究 [J]. 广东药科大学学报, 2022, 38(4): 45-51.
[16] 高慧, 熊晓莉, 张青, 等. 基于 UPLC-LTQ-Orbitrap MS 技术分析远志炮制前后成分变化 [J]. 中药新药与临床药理, 2021, 32(12): 1845-1854.

- [17] 曲丛丛, 吴鹏, 张学兰, 等. HPLC-TOF/MS 法研究远志炮制过程中寡糖酯和皂苷类成分的转化机制 [J]. 中药材, 2018, 41(3): 576-580.
- [18] 薛英, 李晓伟, 李震宇, 等. 采用 UPLC/Q-TOF MS 与 NMR 代谢组学技术研究生长年限对远志药材质量的影响 [J]. 药学学报, 2015, 50(3): 340-347.
- [19] 马媛, 张琳, 丁越佳, 等. 远志挥发油成分提取工艺及 GC-MS 分析 [J]. 中国科技论文在线精品论文, 2017, 10(5): 557-561.
- [20] 王世晖, 苏琪辉, 邓凡莹, 等. 一测多评结合指纹图谱分析远志挥发油物质的变化规律 [J]. 药物分析杂志, 2023, 43(6): 1044-1052.
- [21] Wang S Q, Chen H T, Sun B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. *Food Chem*, 2020, 315: 126158.
- [22] 刘主洁, 林彤, 侯惠婵, 等. 气相离子迁移谱与气相色谱区分广陈皮和陈皮的比较研究 [J]. 药物分析杂志, 2022, 42(9): 1554-1560.
- [23] Rajput R S, Patley S, Choudhary B, *et al.* Assessment and comparison of soil quality using principal components analysis (PCA) & expert opinion (EO) methods in different rice-based cropping systems in Alfisol [J]. *Int J Environ Clim Change*, 2023, 13(12): 869-887.
- [24] Garcia-Larsen V, Morton V, Norat T, *et al.* Dietary patterns derived from principal component analysis (PCA) and risk of colorectal cancer: A systematic review and Meta-analysis [J]. *Eur J Clin Nutr*, 2019, 73(3): 366-386.
- [25] Zhao N N, Liu Z Q, Fan M L, *et al.* A feasible processing-omics strategy for comprehensive evaluation of mechanisms of chemical transformation in processing *Polygalae Radix* [J]. *Chin J Anal Chem*, 2021, 49(12): 81-90.
- [26] 张琳, 杨冰月, 王晶, 等. 不同产地野生远志中 5 种主要成分的含量测定及质量分析 [J]. 中草药, 2020, 51(6): 1609-1616.
- [27] 彭亮, 杨冰月, 程虎印, 等. 不同干燥方法对远志筒及根中主要化学成分的影响 [J]. 中草药, 2018, 49(21): 5010-5017.
- [28] Song Y J, Guo T, Liu S J, *et al.* Identification of *Polygonati Rhizoma* in three species and from different producing areas of each species using HS-GC-IMS [J]. *LWT*, 2022, 172: 114142.
- [29] Leng P, Hu H W, Cui A H, *et al.* HS-GC-IMS with PCA to analyze volatile flavor compounds of honey peach packaged with different preservation methods during storage [J]. *LWT*, 2021, 149: 111963.
- [30] Luo Y, Hu B X, Ji H Y, *et al.* Comprehensive evaluation of chemical constituents and antioxidant activity between crude and processed *Polygalae Radix* based on UPLC-Q-TOF-MS/MS combined with multivariate statistical analysis [J]. *Heliyon*, 2024, 10(6): e27622.
- [31] 顾凡, 陶亮, 代佳和, 等. HS-GC-IMS 结合化学计量学分析 6 种野生蜂蜜的挥发性风味成分 [J]. 中国食品学报, 2023, 23(11): 320-331.

[责任编辑 时圣明]