

基于分光测色计、GC-IMS 技术结合化学计量学的瑞香狼毒醋制前后颜色 气味差异研究

拱健婷¹, 徐媛媛¹, 关佳莉¹, 丛悦¹, 张林华¹, 王佳煜², 贾利影¹, 韩旭阳^{1*}

1. 首都医科大学附属北京中医医院 北京市中医药研究所/国家中医药管理局中药炮制技术传承基地, 北京 100010

2. 北京中医药大学中药学院, 北京 102488

摘要: 目的 探索瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* 醋制前、后颜色与气味差异, 为瑞香狼毒及其醋制品质量评价提供科学依据。方法 以生、醋瑞香狼毒为研究对象, 采用分光测色计测定色度值, 采用气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 测定挥发性有机物, 结合 *t* 检验、相似度评价、主成分分析 (principal component analysis, PCA)、层次聚类分析 (hierarchical cluster analysis, HCA)、正交偏最小二乘-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)、变量重要性投影 (variable importance projection, VIP) 等多元统计方法, 系统地比较瑞香狼毒醋制前、后颜色与气味的差异。结果 醋制后瑞香狼毒明亮度值 (L^*) 与总色度值 (E^*) 显著降低 ($P < 0.01$), 红绿色度值 (a^*) 与黄蓝色度值 (b^*) 明显增加 ($P < 0.05, 0.01$), 颜色由浅黄向红褐色转变。GC-IMS 共鉴定出 51 种挥发性有机物, 包括醛类、醇类、酯类、酮类等, 其中酸类成分相对含量由 15.65% 升至 50.51%, 酯类由 5.38% 增至 6.18%, 而醇类、醛类、芳香烃等显著减少 ($P < 0.01$)。多元统计分析表明, 瑞香狼毒醋制前、后存在显著差异, PCA、HCA、OPLS-DA 均可将生品与醋制品分为 2 类, VIP 分析筛选出乙酸、异硫氰酸烯丙酯、1-羟基-2-丙酮、3-羟基-2-丁酮、正戊醛、丁苯等 8 个标志性差异成分。结论 瑞香狼毒醋制后颜色与气味差异显著, 分光测色计与 GC-IMS 结合化学计量学方法可客观量化其变化特征, 为建立瑞香狼毒醋制品质量标准及临床精准用药提供数据支持。

关键词: 瑞香狼毒; 炮制; 醋; 气相色谱-离子迁移谱; 色度; 气味; 挥发性有机物; 标志性差异成分; 化学计量学; 主成分分析; 层次聚类分析; 正交偏最小二乘-判别分析; 变量重要性投影; 乙酸; 异硫氰酸烯丙酯; 1-羟基-2-丙酮; 3-羟基-2-丁酮; 正戊醛; 丁苯

中图分类号: R283.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2025)11-3854-14

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.11.008

Research on color and odor differences of *Stellera chamaejasme* before and after vinegar processing based on spectrophotometer, GC-IMS technology in combination with chemometrics

GONG Jianting¹, XU Yuanyuan¹, GUAN Jiali¹, CONG Yue¹, ZHANG Linhua¹, WANG Jiayu², JIA Liying¹, HAN Xuyang¹

1. Beijing Institute of Chinese Medicine/Traditional Chinese Medicine Processing Technology Inheritance Base of National Administration of Traditional Chinese Medicine, Beijing Hospital of Traditional Chinese Medicine, Capital Medical University, Beijing 100010, China

2. School of Chinese Pharmacy, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China

Abstract: Objective To explore the differences in color and odor of *Stellera chamaejasme* (SC) before and after vinegar processing, and provide a scientific foundation for the quality assessment of SC and its vinegar-processed products. **Methods** Using raw and vinegar-processed SC as the research objects, the chromaticity values were measured with a spectrophotometer, and the volatile organic compounds were determined by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS). The differences in color and odor of SC before and after vinegar processing were systematically compared through multiple statistical approaches, including the *t*-test,

收稿日期: 2024-12-09

基金项目: 2024 年度蒙医药标准化研究项目 (2024-MB002); 国家中医药管理局中药炮制技术传承基地建设项目 (2022 年)

作者简介: 拱健婷, 助理研究员, 研究方向为中药品质评价。E-mail: gongxiaolele@126.com

*通信作者: 韩旭阳, 副主任药师, 主要从事中药炮制与中药制剂研究。E-mail: rubyhxy@163.com

similarity evaluation, principal component analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA), orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), and variable importance projection (VIP) analysis. **Results** After vinegar processing, the lightness value (L^*) and total chromaticity value (E^*) of SC significantly decreased ($P < 0.01$), while the red-green value (a^*) and yellow-blue value (b^*) significantly increased ($P < 0.05, 0.01$, respectively), and the color transformed from light yellow to reddish-brown. A total of 51 volatile organic compounds were identified by GC-IMS, including aldehydes, alcohols, esters, ketones, etc. The relative content of acid components rose from 15.65% to 50.51%, and the content of esters increased from 5.38% to 6.18%, while alcohols, aldehydes, aromatic hydrocarbons, etc. significantly decreased ($P < 0.01$). Multivariate statistical analyses demonstrated that there were significant differences between raw and vinegar-processed SC. Both PCA, HCA, and OPLS-DA could classify raw and vinegar-processed SC into two categories. VIP analysis screened out eight differential marker components, namely acetic acid, allyl isothiocyanate, 1-hydroxy-2-acetone, 3-hydroxy-2-butanone, *n*-pentanal, butylbenzene, etc. **Conclusion** There are remarkable differences in color and odor between raw and vinegar-processed SC. The combination of spectrophotometer and GC-IMS with chemometrics methods can objectively quantify its changing characteristics, offering data support for establishing the quality standards of vinegar-processed SC and precise clinical medication.

Key words: *Stellera chamaejasme*; processing; vinegar; gas chromatography-ion mobility spectrometry; chrominance; odor; volatile components; differential marker; chemometrics; principal component analysis; hierarchical cluster analysis; orthogonal partial least squares-discriminant analysis; variable importance projection; acetic acid; allyl isothiocyanate; 1-hydroxy-2-acetone; 3-hydroxy-2-butanone; *n*-pentanal; butylbenzene

瑞香狼毒为瑞香科狼毒属植物瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* L. 的干燥根, 又名红狼毒、断肠草、达楞-图如、热甲巴等^[1-2]。瑞香狼毒临床药用历史悠久, 始载于《神农本草经》, 将其列为下品, 其味辛、苦, 性平, 有毒, 具有逐水祛痰、破积杀虫的功效; 此外, 多部民族医药典籍, 如《回药本草》《回回药方》《晶珠本草》《蒙药正典》等亦对瑞香狼毒的药用价值有明确记载^[3-5]。近年来, 文献报道瑞香狼毒主要含有香豆素类、黄酮类、二萜类、挥发油类、木脂素类活性成分^[6], 药理研究表明, 其在抗肿瘤、抗艾滋病毒、免疫调节、抗菌及抗癫痫等方面效果显著^[7-11], 临床上主要用于治疗肿瘤、结核病及皮肤病^[2]。瑞香狼毒是一种有毒中药, 李时珍在《本草纲目》中指出, 瑞香狼毒“有大毒, 观其名, 知其毒矣”, 患者内服过量常出现消化道不良反应, 甚则神志异常, 并有导致死亡的案例^[12], 因此临床应用中需经炮制以降低毒性。为降低其毒性, 瑞香狼毒的炮制方法多样, 包括醋制、诃子汤制、奶制、童便制、白酒制、煎膏、羊肉制及黄母牛溲制等^[13], 以醋制为主, 醋瑞香狼毒已被内蒙古、宁夏、重庆等多地现代炮制规范收载^[3,12,14], 因此瑞香狼毒及其炮制品的准确鉴别对临床精准用药至关重要。然而关于瑞香狼毒醋制前、后变化差异研究多聚焦于药理活性及毒性作用^[3,14-16], 而对其醋制前、后颜色与气味的变化鲜有报道。传统的中药颜色和气味评价主要通过“眼观、鼻闻、口尝”进行判断, 主观因素较大, 缺乏客观、量化的指标。

随着科技的进步, 智能感官系统和分析技术的应用使得中药性状特征的感观评价得以定量化、标准化。目前, 分光测色计被广泛应用于中药颜色的测定, 通过色度空间系统 L^* (明亮度)、 a^* (红绿色度)、 b^* (黄蓝色度) 对颜色进行客观描述, 实现了颜色性状分析的数字化、客观化。同时, 气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 作为一种新兴检测挥发性化合物的有效技术, 以其响应迅速、灵敏度高及操作简便等优点, 在中药炮制、真伪鉴别、产地追溯、基原鉴定及生长长期区分等方面展现出广泛的应用前景^[17-21]。

本研究拟采用分光测色计采集瑞香狼毒饮片粉末的色度值, 分析瑞香狼毒醋制前、后的颜色变化; 以挥发性物质为切入点, 采用 GC-IMS 技术对瑞香狼毒及其醋制品的挥发性有机物进行定性和多元统计分析, 揭示醋制对瑞香狼毒气味的影响, 为瑞香狼毒炮制机制及质量标准建立提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

3nh YS60 型台式分光测色计, 深圳市三恩时科技有限公司; FlavourSpec® 型气相离子迁移谱, 德国 G.A.S. 公司; CTC-PAL 3 型静态顶空自动进样装置, 瑞士 CTC Analytics AG 公司; EX225ZH/AD 型十万分之一电子天平, 美国 Ohaus 公司; FW-80 型高速万能粉碎机, 天津泰斯特仪器有限公司。

1.2 试药

10 批瑞香狼毒样品分别购自内蒙古 (RX1~

RX4)、河南(RX5~RX7)、河北(RX8~RX10), 经北京市中医药研究所韩旭阳副主任药师鉴定, 为瑞香科狼毒属植物瑞香狼毒 *S. chamaejasme* L. 的干燥根; 醋瑞香狼毒由实验室自制。

宁化府散打醋, 太原市宁化府益源庆醋业有限公司; 2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮和 2-壬酮均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

2 方法与结果

2.1 醋瑞香狼毒样品的制备

依据《内蒙古蒙药饮片炮制规范》(2020 年版) 要求, 采用浸制法炮制醋瑞香狼毒^[22], 具体操作如下: 分别取生瑞香狼毒 RX1~RX10 与食用醋按 1:1 质量比例混合, 待样品浸泡闷润至透心后取出, 置于 60 °C 鼓风干燥箱中干燥, 即得醋制品, 对应编号分别为 CRX1~CRX10。样品粉碎, 过三号筛, 备用。瑞香狼毒醋制前、后样品及其粉末见图 1。

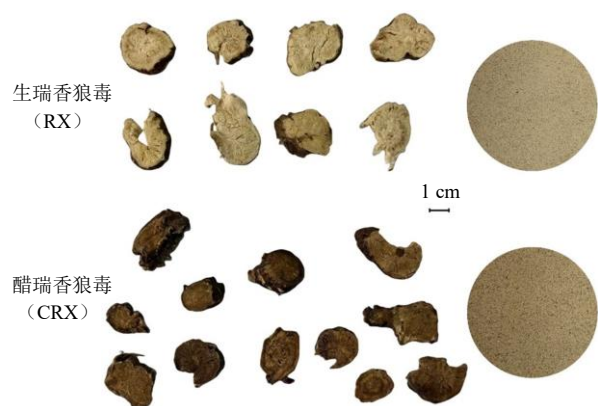


图 1 生、醋瑞香狼毒饮片及粉末外观

Fig. 1 Appearance and powder images of raw and vinegar-processed *Stellera chamaejasme*

2.2 数据处理方法

通过 SPSS 26.0 统计学软件进行 t 检验、单因素方差分析、非参数检验、多重比较; 利用 VOCal 软件内置的 GC 保留指数 (NIST 2020) 数据库和 IMS 迁移时间数据库检索和比对实现目标物定性分析; 通过 VOCal 数据处理软件中的 Reporter、Gallery Plot 插件分别生成三维谱图、指纹图谱; 使用 Origin pro 2021、SIMCA-P 13.0 软件进行主成分分析 (principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)、变量重要性投影 (variable importance projection, VIP) 分析并绘图。

2.3 瑞香狼毒醋制前、后颜色定量研究

2.3.1 色度值测定

应用分光测色仪对样品的颜色进行测定, 仪器开机稳定后进行黑白校正, 设定光源 D65, 光源标准观察角度 10°, 测量口径 4 mm, 测量波长 360~780 nm, 采用 SCE 反射光模式进行测定。取适量样品粉末放入检测皿中, 使其能将通光口完全覆盖, 记录色度值 L^* 、 a^* 、 b^* , 重复 3 次, 取平均值。

2.3.2 方法学考察

(1) 精密度试验: 取 CRX10 样品粉末, 装入测色皿中, 使其能够将通光口完全覆盖, 按照“2.3.1”项下方法连续进样测定 6 次, 记录色度值 L^* 、 a^* 、 b^* , 结果三者 RSD 分别为 0.01%、0.18%、0.05%, 表明该仪器精密度良好。

(2) 稳定性试验: 取 CRX10 样品粉末, 装入测色皿中, 使其能够将通光口完全覆盖, 分别于放置 0、1、2、3、4、5、6 h 后按照“2.3.1”项下方法进样测定, 记录色度值 L^* 、 a^* 、 b^* , 结果三者 RSD 分别为 0.05%、0.42%、0.32%, 表明样品粉末在 6 h 内稳定性良好。

(3) 重复性试验: 取 CRX10 样品粉末 6 份, 装入测色皿中, 使其能够将通光口完全覆盖, 按照“2.3.1”项下方法进样测定, 记录色度值 L^* 、 a^* 、 b^* , 结果三者 RSD 分别为 0.55%、2.25%、1.58%, 表明该方法重复性良好。

2.3.3 瑞香狼毒醋制前、后色度值差异分析 取生、醋瑞香狼毒样品粉末进行检测, 获得生品色度值 L^* 、 a^* 、 b^* , 醋制品色度值 L_c^* 、 a_c^* 、 b_c^* ; 根据公式 $E^* = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 、 $E_c^* = (L_c^{*2} + a_c^{*2} + b_c^{*2})^{1/2}$ 计算各样品的总色度值 E^* 、 E_c^* ; 以醋制前样品为参照, 依据公式 $\Delta L^* = L_c^* - L^*$ 、 $\Delta a^* = a_c^* - a^*$ 、 $\Delta b^* = b_c^* - b^*$ 、 $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$ 计算各样品醋制前、后的色差值 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 和总色差值 ΔE^* , 结果见表 1。瑞香狼毒醋制前、后 ΔE^* 为 1.57~6.04, 均值为 3.15, 有报道指出 $3.5 < \Delta E < 5$ 时颜色差异才明显可见^[23], 而部分样品的 ΔE^* 值低于该阈值, 表明部分生、醋瑞香狼毒间的色差值较小, 肉眼难以准确区分二者颜色差异。将生瑞香狼毒、醋瑞香狼毒测得的色度值导入 SPSS 26.0 软件, 计算生、醋瑞香狼毒双侧 95% 参考值范围分别为 L^* (71.04~76.90)、 a^* (2.83~3.77)、 b^* (16.01~17.32); L_c^* (68.99~74.00)、 a_c^* (3.75~4.54)、 b_c^* (17.21~18.06)。经 t 检验发现, 醋制后 L^* 、 E^* 均显著下降 ($P < 0.01$), E^* 均值从 75.91 下降到 73.76, L^* 均值从 73.97 下降到 71.50, 表明瑞香狼毒醋制后明亮度下

表 1 瑞香狼毒样品醋制前、后粉末的色度值及其色差值

Table 1 Chromaticity values and its color difference values of powder of *S. chamaejasme* samples before and after processing

样品 序号	生瑞香狼毒色度值				醋瑞香狼毒色度值				色差值			
	L^*	a^*	b^*	E^*	L^*_c	a^*_c	b^*_c	E^*_c	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
1	75.47	2.90	15.74	77.15	74.87	3.29	17.47	76.95	-0.60	0.39	1.73	1.87
2	72.19	3.31	16.39	74.10	71.66	4.20	17.69	73.93	-0.53	0.89	1.30	1.66
3	74.97	3.07	17.64	77.08	74.00	3.65	16.27	75.86	-0.97	0.58	-1.37	1.78
4	69.32	4.42	16.18	71.32	68.71	4.79	17.82	71.15	-0.61	0.37	1.64	1.79
5	74.74	3.10	17.44	76.81	73.82	4.12	18.20	76.14	-0.92	1.02	0.76	1.57
6	76.41	3.04	16.30	78.19	72.16	4.20	17.77	74.43	-4.25	1.16	1.47	4.64
7	68.18	4.11	18.51	70.77	66.43	4.90	17.86	68.96	-1.75	0.79	-0.65	2.03
8	80.28	2.30	16.27	81.94	74.76	3.62	18.34	77.06	-5.52	1.32	2.07	6.04
9	78.71	2.81	16.57	80.49	73.33	3.87	17.82	75.56	-5.38	1.06	1.25	5.62
10	69.41	3.97	15.59	71.25	65.22	4.79	17.10	67.59	-4.19	0.82	1.51	4.53
$\bar{x} \pm s$	73.97 $\pm$	3.30 $\pm$	16.66 $\pm$	75.91 $\pm$	71.50 $\pm$	4.14 $\pm$	17.63 $\pm$	73.76 $\pm$	-2.47 $\pm$	0.84 $\pm$	1.47 $\pm$	3.15 $\pm$
	4.10	0.66	0.92	3.93	3.50**	0.55**	0.59*	3.38**	2.10	0.32	0.39	1.82

与生瑞香狼毒比较: * $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ 。* $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ vs raw *Stellera chamaejasme*.

降, 颜色加深; a^* ($P < 0.01$)、 b^* ($P < 0.05$) 则显著上升, a^* 均值从 3.30 上升至 4.14, 表明瑞香狼毒醋制后红色加深, b^* 均值从 16.66 上升至 17.63, 但 Δb^* 正负均有且数值不大, 表明瑞香狼毒醋制前、后在黄蓝轴上颜色变化不大。以上结果表明, 醋制对瑞香狼毒外观颜色有显著影响。饮片及粉末外观见图 1。

2.4 瑞香狼毒醋制前、后挥发性成分差异研究

2.4.1 GC-IMS 检测方法 精密称取样品粉末 0.4 g 或辅料醋 (C) 0.4 mL, 置于 20 mL 顶空瓶中。自动顶空进样器中设置孵化温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 孵化时间 15 min, 进样体积 200 μL , 不分流进样, 孵化转速 500 r/min, 进样针温度 85 $^{\circ}\text{C}$ 。GC-IMS 中 MXT-WAX 毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.53 mm, 1.0 μm) 温度 60 $^{\circ}\text{C}$; 以高纯 N_2 (体积分数 $\geq 99.999\%$) 作为载气, 程序升压: 0~2 min, 2.0 mL/min; 2~10 min, 2.0~10.0 mL/min; 10~20 min, 10.0~100.0 mL/min; 20~25 min, 100.0~150.0 mL/min; 25~30 min, 150.0 mL/min; 进样口温度 80 $^{\circ}\text{C}$; 电离源为氘源 (^3H); 迁移管长度 98 mm; 电场强度 500 V/cm; 迁移管温度 45 $^{\circ}\text{C}$; 漂移气为高纯 N_2 ; 体积流量 150.0 mL/min; 正离子模式。

2.4.2 GC-IMS 分析 基于 GC-IMS 法采集到样品挥发性有机物信息, 生成三维谱图 (图 2) 和指纹图谱 (图 3)。其中三维谱图的 X 、 Y 、 Z 轴分别代表离子迁移时间、气相色谱保留时间和峰强度, 指纹图谱中同 1 列为 1 个样品检出的挥发性有机物组成

情况, 同 1 行为同 1 挥发性有机物在不同样品中的信号峰情况, 信号峰颜色代表挥发性有机物的浓度, 颜色越深表示浓度越大, 白色表示浓度较低, 红色表示浓度较高^[24]。可以看出, 生、醋瑞香狼毒样品在挥发性有机物种类、含量上有差异。根据 GC-IMS 分析结果, 从生、醋瑞香狼毒中共检测出 73 种挥发性有机物, 进一步与 NIST 数据库和 IMS 数据库比对后, 共计鉴定出 51 种成分, 包括 12 种醛类、10 种醇类、9 种酯类、8 种酮类、5 种杂环化合物、3 种酸类、2 种芳香烃类及 2 种硫醚类成分, 具体成分见表 2。

2.4.3 瑞香狼毒生品、醋制品挥发性成分相似度及差异分析 分别以瑞香狼毒生品、醋制品的平均图谱作为参照进行余弦相似度分析, 计算 10 批生瑞香狼毒 (RX1~RX10)、醋瑞香狼毒 (CRX1~CRX10) 指纹图谱的相似度。结果显示, 10 批生瑞香狼毒 (RX1~RX10) 的相似度为 0.89、0.90、0.93、0.95、0.92、0.95、0.92、0.93、0.92、0.95, 10 批醋瑞香狼毒 (CRX1~CRX10) 的相似度为 0.89、0.99、0.94、0.96、0.98、0.99、0.96、0.97、0.98、0.94, 相似度均大于 0.88, 表明不同批次瑞香狼毒生品批间差异较小, 且醋制后样品批间质量也较稳定。以生品平均图谱为参照, 10 批醋瑞香狼毒 (CRX1~CRX10) 与其相似度分别为 0.38、0.39、0.34、0.40、0.37、0.38、0.41、0.32、0.36、0.39, 表明瑞香狼毒醋制前、后挥发性有机物差异性较大。

将瑞香狼毒生品、醋制品的峰面积导入 SPSS

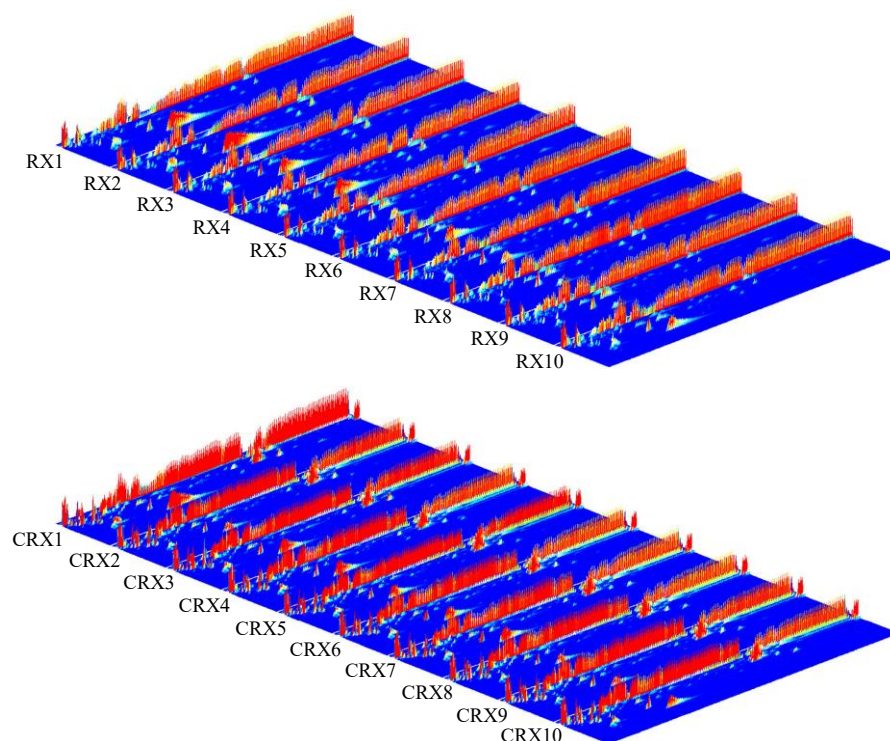


图 2 生瑞香狼毒 (RX1~RX10) 和醋瑞香狼毒 (CRX1~CRX10) 样品挥发性有机物 GC-IMS 三维谱图

Fig. 2 3D GC-IMS chromatograms of volatile components in raw *S. chamaejasme* (RX1—RX10) and vinegar-processed *S. chamaejasme* (CRX1—CRX10)

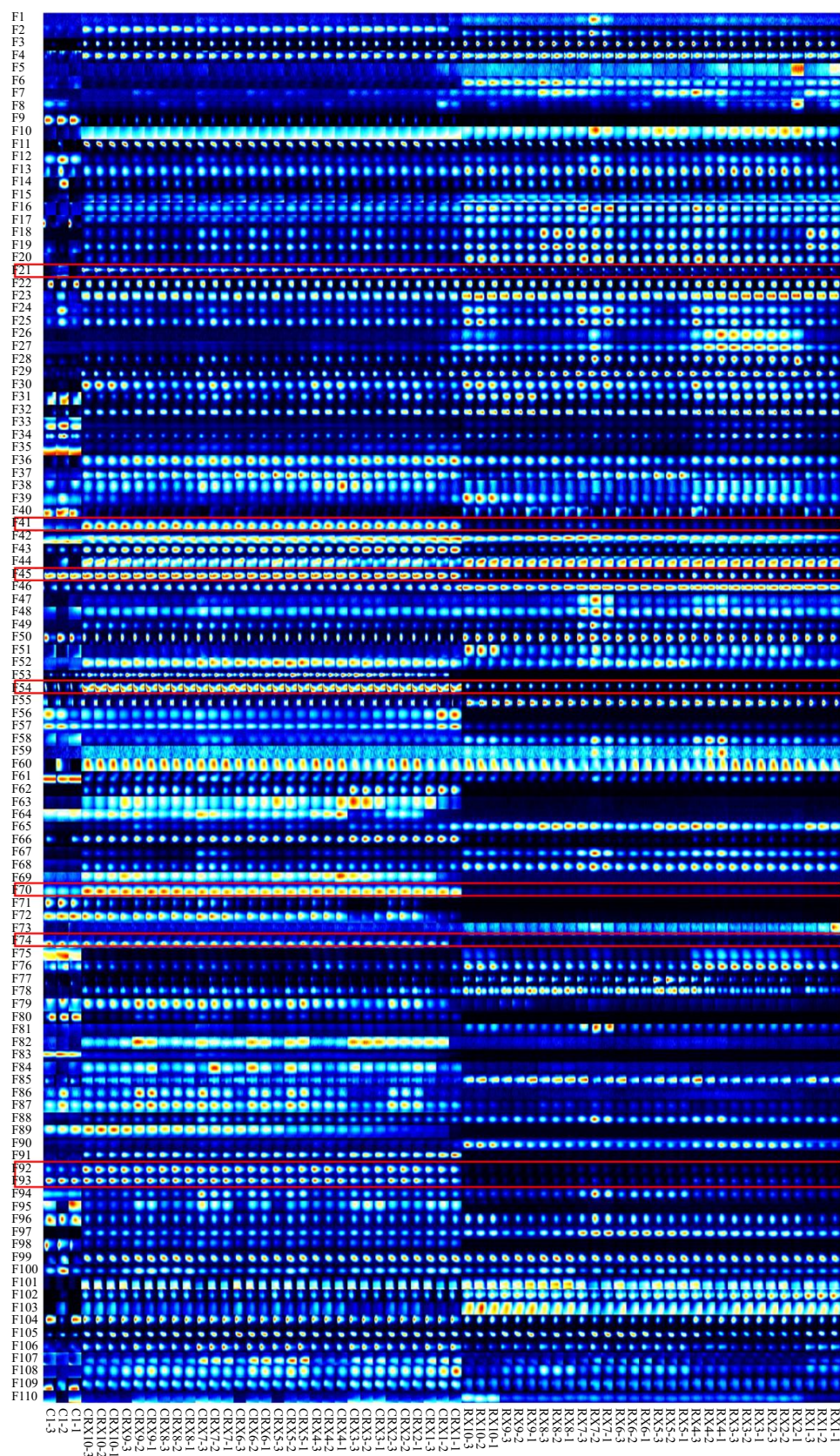
26.0 软件进行 t 检验, 结果见表 2。结果表明, 瑞香狼毒经醋制后, 色谱峰的变化较为明显, 除 2,6-二甲基-5-庚烯醛 (M)、2-甲基-1-丙醇 (D)、乙酸丁酯 (D)、醋酸乙酯 (M) 外, 瑞香狼毒醋制品各色谱峰的峰面积与生品间的差异均具有统计学意义 ($P < 0.01$)。依据化合物结构分类并计算出各类物质相对含量, 结果如表 3 所示, 发现主要挥发性有机物为酸类、醇类、醛类、酮类等, 经 t 检验, 生、醋瑞香狼毒各类挥发性有机物相对含量差异极显著 ($P < 0.01$)。瑞香狼毒生品以醛、酮、酸、醇 4 类为主, 分别为 22.75%、15.87%、15.65%、13.37%; 醋制品以酸、酮、醛、酯 4 类为主, 其中酸类物质相对含量高达 50.51%, 其余分别为 11.47%、12.06%、4.37%。瑞香狼毒经醋制后, 除酸类、酯类成分相对含量升高外, 醇、芳香烃等成分的相对含量均有所下降。此外, 在生瑞香狼毒样品中挥发性有机物相对含量排前 5 位的分别为乙酸、烯丙基硫醚、1-己醛、3-羟基-2-丁酮、1-戊醇; 醋瑞香狼毒样品中挥发性有机物相对含量排前 5 位的分别为 2-甲基丙酸、乙酸、3-羟基-2-丁酮、1-己醛、烯丙基硫醚。以上结果表明, 硫醚、醛、醇、酸、酮类成分是瑞香狼毒的重要挥发性成分, 且在瑞香狼毒醋制前、

后其含量发生了变化。

2.4.4 PCA 为进一步明确生瑞香狼毒、醋瑞香狼毒中挥发性有机物的差异, 以挥发性有机物峰体积为数据源, 进行 PCA。以特征值 > 1 为标准, 共提取了 10 个主成分, 累积方差贡献率为 94.21%, 提示该模型预测性能良好, 可反映出 10 批瑞香狼毒生品、醋制品的整体信息, 各主成分方差贡献率见表 4。由前 2 个主成分 PC1、PC2 建立坐标系, 得到瑞香狼毒生品、醋制品的 PCA 得分图如图 4 所示。2 类样品分别位于坐标系的不同位置, 组间分离明显, 无交叉重合, 表明瑞香狼毒经醋制后气味与生品差异显著, 与指纹图谱分析结果相互印证。

2.4.5 层次聚类分析 (hierarchical cluster analysis, HCA) 对瑞香狼毒生品、醋制品中挥发性成分和类别进行 2 个维度的 HCA, 建立可视化热图, 结果见图 5。图 5 中纵坐标表示不同挥发性有机物, 横坐标表示不同类型样品, 其中红色表示峰体积显著上调, 蓝色表示峰体积显著下调。结果显示, 瑞香狼毒生品、醋制品各自聚为一类, 表明二者挥发性有机物存在差异, 与 PCA 结果一致, 表明醋制对瑞香狼毒挥发性有机物产生了影响。

生瑞香狼毒中 1-辛醛 (M)、2,6-二甲基-5-庚烯



C1-1~C1-3 代表辅料醋的 3 个重复。

C1-1—C1-3 represent three repetitions of accessory vinegar.

图 3 生、醋瑞香狼毒挥发性有机物指纹图谱

Fig. 3 Volatile components fingerprint chromatograms of raw and vinegar-processed *S. chamaejasme*

表 2 瑞香狼毒醋制前、后挥发性有机物定性分析结果

Table 2 Qualitative analysis of volatile components of raw, vinegar-processed *S. chamaejasme*

编号	类别	化合物		CAS 号	分子式	相对分子质量	保留指数	t_R/s	迁移时间/ms	峰面积		P 值
		中文名称	英文名称							RX	CRX	
F1	醛	(E)-2-庚醛 (D)	(E)-2-heptenal (D)	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	1 321.1	721.470	1.675 91	30.21	23.55	<0.01
F2	醛	(E)-2-庚醛 (M)	(E)-2-heptenal (M)	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	1 327.3	731.751	1.251 98	390.72	682.30	<0.01
F3	醛	1-己醛 (D)	1-hexanal (D)	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 086.4	387.936	1.571 01	3 283.26	2 178.24	<0.01
F4	醛	1-己醛 (M)	1-hexanal (M)	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 093.0	395.783	1.264 78	1 950.67	1 498.39	<0.01
F5	醛	1-辛醛 (D)	1-octanal (D)	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 299.2	686.483	1.822 37	29.55	20.95	<0.01
F6	醛	1-辛醛 (M)	1-octanal (M)	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 295.6	680.826	1.403 00	179.81	55.62	<0.01
F7	醛	2,6-二甲基-5-庚烯醛 (D)	2,6-dimethyl-5-heptenal (D)	C106729	C ₉ H ₁₆ O	140.2	1 382.3	829.086	1.953 86	135.93	63.50	<0.01
F8	醛	2,6-二甲基-5-庚烯醛 (M)	2,6-dimethyl-5-heptenal (M)	C106729	C ₉ H ₁₆ O	140.2	1 380.6	825.798	1.686 30	92.64	76.02	0.168
F9	醛	2-呋喃醛 (D)	2-furaldehyde (D)	C98011	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	1 449.5	965.855	1.346 55	322.88	1 507.66	<0.01
F10	醛	2-呋喃醛 (M)	2-furaldehyde (M)	C98011	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	1 449.3	965.243	1.087 87	256.12	124.54	<0.01
F11	醛	3-甲基丁醛	3-methyl butanal	C590863	C ₅ H ₁₀ O	86.1	923.8	277.533	1.407 59	879.13	1 744.86	<0.01
F12	醛	3-甲基-2-丁烯醛 (D)	3-methyl-2-butenal (D)	C107868	C ₅ H ₈ O	84.1	1 192.6	538.869	1.365 59	203.27	109.54	<0.01
F13	醛	3-甲基-2-丁烯醛 (M)	3-methyl-2-butenal (M)	C107868	C ₅ H ₈ O	84.1	1 193.7	540.271	1.088 75	399.97	288.09	<0.01
F14	醛	丙烯醛 (D)	acrolein (D)	C107028	C ₃ H ₄ O	56.1	850.1	254.659	1.063 98	316.63	206.35	<0.01
F15	醛	丙烯醛 (M)	acrolein (M)	C107028	C ₃ H ₄ O	56.1	846.2	253.566	0.988 33	609.13	391.59	<0.01
F16	醛	丁醛 (D)	butanal (D)	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	880.4	263.309	1.282 05	200.78	136.33	<0.01
F17	醛	丁醛 (M)	butanal (M)	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	875.2	261.818	1.114 71	166.61	99.19	<0.01
F18	醛	庚醛 (D)	heptanal (D)	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 172.1	509.908	1.699 05	232.61	113.63	<0.01
F19	醛	庚醛 (M)	heptanal (M)	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 174.1	513.263	1.330 51	743.72	446.58	<0.01
F20	醛	正戊醛 (D)	<i>n</i> -pentanal (D)	C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	983.2	308.394	1.431 15	556.00	197.21	<0.01
F21	醛	正戊醛 (M)	<i>n</i> -pentanal (M)	C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	984.7	309.258	1.166 54	1 432.14	2 954.98	<0.01
F22	醛	丙醛 (D)	propanal (D)	C123386	C ₃ H ₆ O	58.1	796.2	239.945	1.141 42	996.81	886.98	<0.01
F23	醛	丙醛 (M)	propanal (M)	C123386	C ₃ H ₆ O	58.1	798.1	240.442	1.047 07	284.13	190.72	<0.01
F24	醇	1-丁醇 (D)	1-butanol (D)	C71363	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 134.5	452.094	1.380 10	112.53	51.16	<0.01
F25	醇	1-丁醇 (M)	1-butanol (M)	C71363	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 136.4	454.863	1.184 06	364.99	278.80	<0.05
F26	醇	1-己醇 (D)	1-hexanol (D)	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	1 352.3	774.377	1.642 14	45.96	13.45	<0.01
F27	醇	1-己醇 (M)	1-hexanol (M)	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	1 353.2	776.002	1.328 98	460.26	137.66	<0.01
F28	醇	1-戊醇 (D)	1-pentanol (D)	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	1 258.1	625.325	1.518 50	968.32	413.52	<0.01
F29	醇	1-戊醇 (M)	1-pentanol (M)	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	1 260.9	629.335	1.256 95	1 717.81	906.29	<0.01
F30	醇	1-戊烯-3-醇	1-penten-3-ol	C616251	C ₅ H ₁₀ O	86.1	1 148.3	472.475	0.949 65	414.46	347.62	<0.01
F31	醇	1-丙醇 (D)	1-propanol (D)	C71238	C ₃ H ₈ O	60.1	1 035.1	345.820	1.253 09	680.01	400.02	<0.01
F32	醇	1-丙醇 (M)	1-propanol (M)	C71238	C ₃ H ₈ O	60.1	1 031.3	342.920	1.116 49	866.69	669.78	<0.01
F33	醇	2-甲基-1-丙醇 (D)	2-methyl-1-propanol (D)	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 089.0	390.731	1.361 27	161.34	145.00	0.079
F34	醇	2-甲基-1-丙醇 (M)	2-methyl-1-propanol (M)	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 090.9	393.146	1.176 28	305.47	253.65	<0.01
F35	醇	2-丁醇 (D)	2-butanol (D)	C78922	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 018.9	333.465	1.324 85	99.03	169.32	<0.01
F36	醇	2-丁醇 (M)	2-butanol (M)	C78922	C ₄ H ₁₀ O	74.1	1 020.3	334.546	1.145 19	225.69	245.56	<0.01
F37	醇	2-戊醇	2-pentanol	C6032297	C ₅ H ₁₂ O	88.1	1 151.8	477.787	1.205 82	535.73	826.31	<0.01
F38	醇	3-甲基-3-丁烯-1-醇 (D)	3-methyl-3-buten-1-ol (D)	C763326	C ₅ H ₁₀ O	86.1	1 257.2	624.071	1.424 40	71.62	91.32	<0.01
F39	醇	3-甲基-3-丁烯-1-醇 (M)	3-methyl-3-buten-1-ol (M)	C763326	C ₅ H ₁₀ O	86.1	1 254.3	619.860	1.172 54	125.90	53.31	<0.01
F40	醇	乙醇	ethanol	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	931.1	281.173	1.133 10	899.34	318.56	<0.01
F41	酮	1-羟基-2-丙酮 (D)	1-hydroxy-2-propanone (D)	C116096	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	1 306.4	697.775	1.229 71	107.94	545.71	<0.01
F42	酮	1-羟基-2-丙酮 (M)	1-hydroxy-2-propanone (M)	C116096	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	1 307.2	699.081	1.044 64	639.64	758.26	<0.01
F43	酮	2-丁酮 (D)	2-butanone (D)	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	910.3	272.165	1.252 36	623.97	2 183.99	<0.01
F44	酮	2-丁酮 (M)	2-butanone (M)	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	909.1	271.799	1.070 26	200.37	182.91	<0.01
F45	酮	3-羟基-2-丁酮 (D)	3-hydroxy-2-butanone (D)	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	1 294.4	679.064	1.331 00	1 869.17	7 253.82	<0.01
F46	酮	3-羟基-2-丁酮 (M)	3-hydroxy-2-butanone (M)	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	1 293.9	678.194	1.062 14	1 892.17	936.39	<0.01

表 2 (续)

编号	类别	化合物		CAS号	分子式	相对分子质量	保留指数	<i>t_R</i> /s	迁移时间/ms	峰面积		<i>P</i> 值
		中文名称	英文名称							RX	CRX	
F47	酮	2-庚酮 (D)	2-heptanone (D)	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 169.6	505.833	1.635 28	46.81	24.08	<0.01
F48	酮	2-庚酮 (M)	2-heptanone (M)	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 168.7	504.395	1.261 34	128.11	101.13	<0.01
F49	酮	2-甲基-2-庚烯-6-酮	2-methyl-2-hepten-6-one	C110930	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1 336.0	746.358	1.179 99	827.33	603.72	<0.01
F50	酮	2-丙酮	2-propanone	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	825.4	247.799	1.118 27	2 941.60	1 772.32	<0.01
F51	酮	3-庚酮	3-heptanone	C106354	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 191.3	537.230	1.603 94	90.01	32.29	<0.01
F52	酮	4-庚酮	4-heptanone	C123193	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 151.2	476.930	1.226 87	201.40	293.81	<0.01
F53	酸	2-甲基丙酸	2-methylpropanoic acid	C79312	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	1 590.4	1 329.970	1.376 98	1 794.60	40 370.46	<0.01
F54	酸	乙酸 (D)	acetic acid (D)	C64197	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	1 446.8	959.881	1.156 82	2 616.37	17 667.37	<0.01
F55	酸	乙酸 (M)	acetic acid (M)	C64197	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	1 439.8	944.772	1.059 84	4 722.18	2 806.34	<0.01
F56	酸	丙酸 (M)	propanoic acid (M)	C79094	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	1 535.2	1 173.290	1.107 06	30.62	393.07	<0.01
F57	酸	丙酸 (D)	propanoic acid (D)	C79094	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	1 536.8	1 177.570	1.267 94	302.19	802.17	<0.01
F58	酯	乙酸丁酯 (D)	acetic acid butylester (D)	C123864	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	1 068.9	372.989	1.622 99	13.53	11.81	0.080
F59	酯	乙酸丁酯 (M)	acetic acid butylester (M)	C123864	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	1 070.1	374.062	1.241 70	89.75	65.92	<0.01
F60	酯	醋酸乙酯 (D)	acetic acid ethyl ester (D)	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	888.5	265.684	1.344 91	704.11	952.33	<0.01
F61	酯	醋酸乙酯 (M)	acetic acid ethyl ester (M)	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	882.3	263.869	1.097 18	81.56	83.77	0.438
F62	酯	乙酸己酯 (D)	acetic acid hexyl ester (D)	C142927	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1 324.4	726.848	1.417 98	55.11	1 014.04	<0.01
F63	酯	乙酸己酯 (M)	acetic acid hexyl ester (M)	C142927	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	1 323.8	725.963	1.387 60	12.36	141.83	<0.01
F64	酯	乙酸庚酯	heptyl acetate	C112061	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.2	1 343.9	759.877	1.460 06	43.22	212.02	<0.01
F65	酯	丁酸己酯	hexyl butanoate	C2639636	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.3	1 382.4	829.237	1.474 68	911.38	321.34	<0.01
F66	酯	乙酸甲酯	methyl acetate	C79209	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	835.3	250.534	1.191 32	254.44	1 877.10	<0.01
F67	酯	硫代丁酸甲酯 (D)	methylthiobutyrate (D)	C2432511	C ₅ H ₁₀ OS	118.2	1 213.8	565.507	1.518 50	204.08	82.29	<0.01
F68	酯	硫代丁酸甲酯 (M)	methylthiobutyrate (M)	C2432511	C ₅ H ₁₀ OS	118.2	1 217.5	570.180	1.186 30	662.54	377.34	<0.01
F69	酯	异硫氰酸烯丙酯 (D)	allyl isothiocyanate (D)	C57067	C ₄ H ₅ NS	99.2	1 363.9	795.109	1.370 24	12.09	69.44	<0.01
F70	酯	异硫氰酸烯丙酯 (M)	allyl isothiocyanate (M)	C57067	C ₄ H ₅ NS	99.2	1 364.8	796.753	1.085 48	33.90	214.38	<0.01
F71	酯	2-羟基丙酸乙酯 (D)	ethyl 2-hydroxypropanoate (D)	C97643	C ₅ H ₁₀ O ₃	118.1	1 343.6	759.354	1.546 51	71.11	695.35	<0.01
F72	酯	2-羟基丙酸乙酯 (M)	ethyl 2-hydroxypropanoate (M)	C97643	C ₅ H ₁₀ O ₃	118.1	1 346.4	764.081	1.141 87	97.52	1 422.49	<0.01
F73	芳香烃	丁苯 (D)	butylbenzene (D)	C104518	C ₁₀ H ₁₄	134.2	1 291.6	674.734	1.556 01	54.48	38.13	<0.01
F74	芳香烃	丁苯 (M)	butylbenzene (M)	C104518	C ₁₀ H ₁₄	134.2	1 286.5	666.901	1.210 31	34.12	137.82	<0.01
F75	芳香烃	正丙苯 (D)	<i>N</i> -propylbenzene (D)	C103651	C ₉ H ₁₂	120.2	1 198.7	546.346	1.490 82	158.88	34.40	<0.01
F76	芳香烃	正丙苯 (M)	<i>N</i> -propylbenzene (M)	C103651	C ₉ H ₁₂	120.2	1 199.4	547.281	1.248 26	587.11	237.26	<0.01
F77	硫醚	烯丙基硫醚 (D)	allyl sulfide (D)	C592881	C ₆ H ₁₀ S	114.2	1 129.7	445.170	1.331 41	3 849.56	1 288.28	<0.01
F78	硫醚	烯丙基硫醚 (M)	allyl sulfide (M)	C592881	C ₆ H ₁₀ S	114.2	1 137.7	456.709	1.112 31	2 004.62	1 140.17	<0.01
F79	硫醚	二丁基硫醚	butyl sulfide	C544401	C ₈ H ₁₈ S	146.3	1 273.0	646.833	1.294 35	36.95	147.30	<0.01
F80	杂环	四氢呋喃 (D)	1,4-dioxan (D)	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	1 065.0	369.770	1.344 22	19.25	198.90	<0.01
F81	杂环	四氢呋喃 (M)	1,4-dioxan (M)	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	1 067.6	371.916	1.125 36	53.25	24.42	<0.01
F82	杂环	2,4,6-三甲吡啶 (D)	2,4,6-trimethylpyridine (D)	C108758	C ₈ H ₁₁ N	121.2	1 380.0	824.843	1.581 40	25.99	86.39	<0.01
F83	杂环	2,4,6-三甲吡啶 (M)	2,4,6-trimethylpyridine (M)	C108758	C ₈ H ₁₁ N	121.2	1 381.8	828.192	1.150 93	57.94	556.28	<0.01
F84	杂环	2-乙基呋喃 (D)	2-ethyl furan (D)	C3208160	C ₆ H ₈ O	96.1	953.0	292.323	1.302 65	17.38	71.12	<0.01
F85	杂环	2-乙基呋喃 (M)	2-ethyl furan (M)	C3208160	C ₆ H ₈ O	96.1	963.5	297.810	1.042 21	756.05	499.46	<0.01
F86	杂环	2-甲基-3-酮四氢呋喃 (D)	2-methyl-3-ketotetrahydrofuran (D)	C3188009	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	1 272.6	646.232	1.425 95	16.59	48.05	<0.01
F87	杂环	2-甲基-3-酮四氢呋喃 (M)	2-methyl-3-ketotetrahydrofuran (M)	C3188009	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	1 273.0	646.833	1.079 43	70.21	248.77	<0.01
F88	杂环	2-戊基呋喃	2-pentyl furan	C3777693	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1 229.2	585.602	1.257 49	343.13	203.20	<0.01
F89	未知	未知化合物1	unknown compound 1	—	—	—	1 601.3	1 363.300	1.323 02	94.43	1 046.11	<0.01
F90	未知	未知化合物2	unknown compound 2	—	—	—	1 324.2	726.610	0.945 65	306.51	127.76	<0.01
F91	未知	未知化合物3	unknown compound 3	—	—	—	1 325.6	728.947	1.091 98	208.24	1 218.82	<0.01
F92	未知	未知化合物4	unknown compound 4	—	—	—	1 305.3	696.035	1.284 73	167.25	1 159.64	<0.01
F93	未知	未知化合物5	unknown compound 5	—	—	—	1 293.0	676.888	1.244 71	513.01	2 154.50	<0.01

表 2 (续)

编号	类别	化合物		CAS号	分子式	相对分子质量	保留指数	t_R/s	迁移时间/ms	峰面积		P值
		中文名称	英文名称							RX	CRX	
F94	未知	未知化合物6	unknown compound 6	—	—	—	1 253.5	618.807	1.131 70	157.36	154.77	0.866
F95	未知	未知化合物7	unknown compound 7	—	—	—	1 183.7	528.122	1.307 82	18.62	180.55	<0.01
F96	未知	未知化合物8	unknown compound 8	—	—	—	1 096.9	400.793	1.096 08	108.02	98.13	0.071
F97	未知	未知化合物9	unknown compound 9	—	—	—	1 034.9	345.628	0.946 81	409.30	267.02	<0.01
F98	未知	未知化合物10	unknown compound 10	—	—	—	1 068.2	372.453	1.087 34	60.72	512.97	<0.01
F99	未知	未知化合物11	unknown compound 11	—	—	—	1 046.2	354.517	1.035 17	680.04	655.45	0.128
F100	未知	未知化合物12	unknown compound 12	—	—	—	1 045.0	353.550	1.205 39	315.96	387.22	<0.01
F101	未知	未知化合物13	unknown compound 13	—	—	—	969.4	300.973	0.982 55	627.34	500.98	<0.01
F102	未知	未知化合物14	unknown compound 14	—	—	—	896.4	268.017	1.028 47	1 144.90	501.83	<0.01
F103	未知	未知化合物15	unknown compound 15	—	—	—	913.9	273.251	0.990 11	123.16	57.55	<0.01
F104	未知	未知化合物16	unknown compound 16	—	—	—	825.4	247.799	1.154 77	790.85	1 392.15	<0.01
F105	未知	未知化合物17	unknown compound 17	—	—	—	777.2	234.974	0.964 29	1 246.04	1 486.58	<0.01
F106	未知	未知化合物18	unknown compound 18	—	—	—	769.6	232.986	1.092 46	387.50	668.13	<0.01
F107	未知	未知化合物19	unknown compound 19	—	—	—	766	232.091	1.124 50	32.19	80.31	<0.01
F108	未知	未知化合物20	unknown compound 20	—	—	—	1 247.4	610.252	1.195 36	101.36	158.26	<0.01
F109	未知	未知化合物21	unknown compound 21	—	—	—	922.2	276.759	1.330 87	685.17	974.69	<0.01
F110	未知	未知化合物22	unknown compound 22	—	—	—	1 186.9	531.954	1.292 34	64.49	59.63	0.358

M 表示单体, D 表示二聚体。

M means monomer, D means dimer.

表 3 GC-IMS 测定的各类挥发性有机物相对含量

Table 3 Relative amount of various volatile components measured by GC-IMS

样品	醛/%	醇/%	酮/%	酸/%	酯/%	芳香烃/%	硫醚/%	杂环/%	未知/%
RX1	26.08	13.15	16.89	12.95	5.56	1.53	5.98	2.36	15.51
RX2	22.23	15.84	18.25	14.20	5.70	2.01	5.60	1.93	14.23
RX3	21.56	15.03	17.33	16.58	5.84	1.94	6.38	1.91	13.43
RX4	20.80	14.42	17.43	15.85	5.90	1.77	8.87	2.25	12.70
RX5	22.06	11.07	14.95	14.99	4.86	0.81	16.05	2.17	13.05
RX6	22.28	12.24	16.16	15.93	4.98	0.98	10.88	2.16	14.39
RX7	23.15	13.42	18.36	14.16	5.70	1.16	8.25	2.46	13.34
RX8	24.55	12.37	13.28	16.15	5.21	1.10	11.18	2.53	13.62
RX9	22.33	12.80	12.23	17.34	4.73	1.02	13.38	2.39	13.79
RX10	22.49	13.37	13.77	18.30	5.32	1.60	9.77	2.33	13.05
$\bar{x} \pm s$	22.75 $\pm$ 1.52	13.37 $\pm$ 1.41	15.87 $\pm$ 2.18	15.65 $\pm$ 1.60	5.38 $\pm$ 0.42	1.39 $\pm$ 0.43	9.63 $\pm$ 3.36	2.25 $\pm$ 0.21	13.71 $\pm$ 0.82
CRX1	12.60	5.32	14.56	43.68	6.64	0.41	2.35	1.32	13.12
CRX2	11.82	4.74	11.99	49.20	6.50	0.41	2.71	1.61	11.03
CRX3	10.42	3.83	11.12	55.96	5.51	0.31	1.34	1.36	10.15
CRX4	10.71	4.58	11.38	53.58	5.69	0.44	2.10	1.49	10.03
CRX5	11.06	4.03	11.42	53.05	5.70	0.30	1.94	1.55	10.94
CRX6	11.66	4.20	11.76	50.54	6.09	0.32	2.23	1.69	11.52
CRX7	11.51	4.81	11.90	48.51	7.25	0.37	2.35	1.87	11.42
CRX8	11.66	3.95	12.71	49.18	6.05	0.35	2.31	1.60	12.19
CRX9	11.55	3.96	11.72	51.09	6.07	0.32	2.00	1.69	11.60
CRX10	11.69	4.27	12.02	50.28	6.28	0.44	1.82	1.63	11.57
$\bar{x} \pm s$	11.47 $\pm$ 0.61**	4.37 $\pm$ 0.48**	12.06 $\pm$ 0.98**	50.51 $\pm$ 3.34**	6.18 $\pm$ 0.52**	0.37 $\pm$ 0.05**	2.12 $\pm$ 0.37**	1.58 $\pm$ 0.16**	11.36 $\pm$ 0.91**

与生瑞香狼毒比较: * $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ 。* $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ vs raw *Stellera chamaejasme*.

表 4 主成分特征值及方差贡献率
Table 4 Characteristic values and contribution rates of principal components

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
PC1	65.96	59.97	59.97
PC2	10.76	9.78	69.75
PC3	8.31	7.56	77.30
PC4	5.80	5.28	82.58
PC5	3.99	3.62	86.20
PC6	2.33	2.12	88.32
PC7	2.11	1.92	90.24
PC8	1.62	1.47	91.71
PC9	1.54	1.40	93.11
PC10	1.21	1.10	94.21

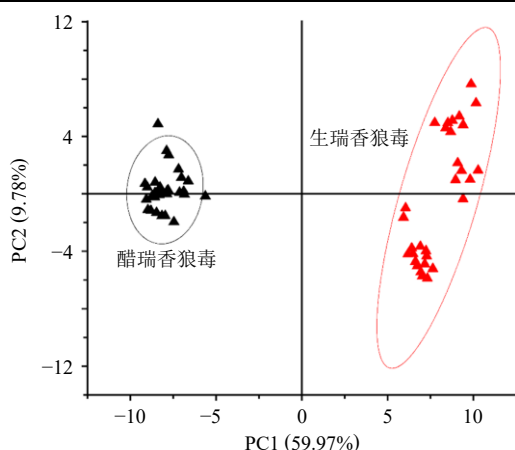


图 4 瑞香狼毒生品、醋制品挥发性有机物 PCA 得分散点图
Fig. 4 PCA scoring scatter plot of raw, vinegar-processed *S. chamaejasme*

醛 (D)、2-呋喃醛 (M)、庚醛 (D)、正戊醛 (D)、1-丁醇 (D)、1-己醇 (D、M)、1-戊醇 (D)、3-甲基-3-丁烯-1-醇 (M)、乙醇、3-羟基-2-丁酮 (M)、3-庚酮、丁酸己酯、硫代丁酸甲酯 (D)、正丙苯 (D、M)、烯丙基硫醚 (D)、四氢呋喃 (M) 及未知化合物 2、14、15 峰体积明显高于醋瑞香狼毒样品；醋制品中 1-羟基-2-丙酮 (D)、2-甲基丙酸、乙酸 (D)、丙酸 (M)、乙酸己酯 (D、M)、乙酸甲酯、异硫氰酸烯丙酯 (D、M)、2-羟基丙酸乙酯 (D、M)、四氢呋喃 (D)、2,4,6-三甲基吡啶 (M) 及未知化合物 1、3、4、7、10 均显著高于生品。

2.4.6 OPLS-DA 为筛选瑞香狼毒醋制前、后的主要标志性差异成分，将生品、醋制品挥发性有机物峰体积导入 SIMCA 14.1 软件，进行 OPLS-DA，以 $VIP > 1.2$ 、 $P < 0.05$ 为指标作为区分生品、醋制品的标志性差异成分^[25]。所建立的瑞香狼毒生品、醋制

品的 OPLS-DA 模型具有良好的拟合参数，其中自变量累积解释能力参数 R^2_X 为 0.724，因变量累积解释能力参数 R^2_Y 为 0.997，预测能力参数 Q^2 为 0.993，均大于 0.5，表明所建模型具有较强的解释率和预测率。二维分布散点图 (图 6) 清晰地展示了样品在模型中的分布情况，生品、醋制品呈现明显的分类聚集现象。由图 7 可知，以 $VIP > 1.2$ 、 $P < 0.05$ 为标准共筛选出 8 个成分，分别为乙酸 (D)、异硫氰酸烯丙酯 (M)、未知化合物 4、1-羟基-2-丙酮 (D)、3-羟基-2-丁酮 (D)、正戊醛 (M)、未知化合物 5、丁苯 (M)。以上成分在醋制品中峰体积显著增高，可作为区分瑞香狼毒是否经过醋制的潜在标志性差异成分。

进一步对标志性差异成分在生品、醋制品、辅料醋中的峰体积进行多重比较 (表 5)，结果显示正戊醛 (M)、乙酸 (D)、异硫氰酸烯丙酯 (M)、1-羟基-2-丙酮 (D)、未知化合物 4 在醋制品中的峰体积最高，且差异具有统计学意义 ($P < 0.05$)，未知化合物 5、3-羟基-2-丁酮 (D)、丁苯 (M) 在辅料醋中峰体积最高，但与醋制品接近，由此可推测化合物峰体积的增加与辅料醋的加入及其他成分的转化有关。对标志性差异成分气味进行分析，乙酸 (酸味、刺激性气味)、异硫氰酸烯丙酯 (刺鼻气味)、1-羟基-2-丙酮 (坚果味、苦味)、3-羟基-2-丁酮 (黄油味、草味)、正戊醛 (发酵味、酸奶味)、丁苯 (芳香气味) 均具有特殊气味，且乙酸、3-羟基-2-丁酮、正戊醛等物质阈值较低，对醋制品气味的形成具有重要作用。

3 讨论

中药炮制是提升中药质量、确保疗效的关键步骤。瑞香狼毒的炮制目的，一是减毒，生瑞香狼毒作为有毒药材，公元 618—1911 年期间，包含其的方剂中，约 20% 采用醋制炮制方法处理生药材以减毒，现代多项急性毒性试验研究也表明瑞香狼毒醋制品的半数致死量 (median lethal dose, LD_{50}) 高于生品，醋制可显著降低其毒性^[12,26]；二是增强其疗效，胡爽^[27]报道瑞香狼毒经醋制后镇痛、抗惊厥作用优于生品。此外，炮制对中药质量的影响还直观体现在其外在物理特性颜色与气味上，而传统炮制饮片质量控制主要依赖于饮片外观、断面颜色以及气味、口尝描述，这种主观鉴定方法容易引起较大误差。本研究将瑞香狼毒生品、醋制品颜色气味数字化、客观化，所得结果比传统主观评价更准确、

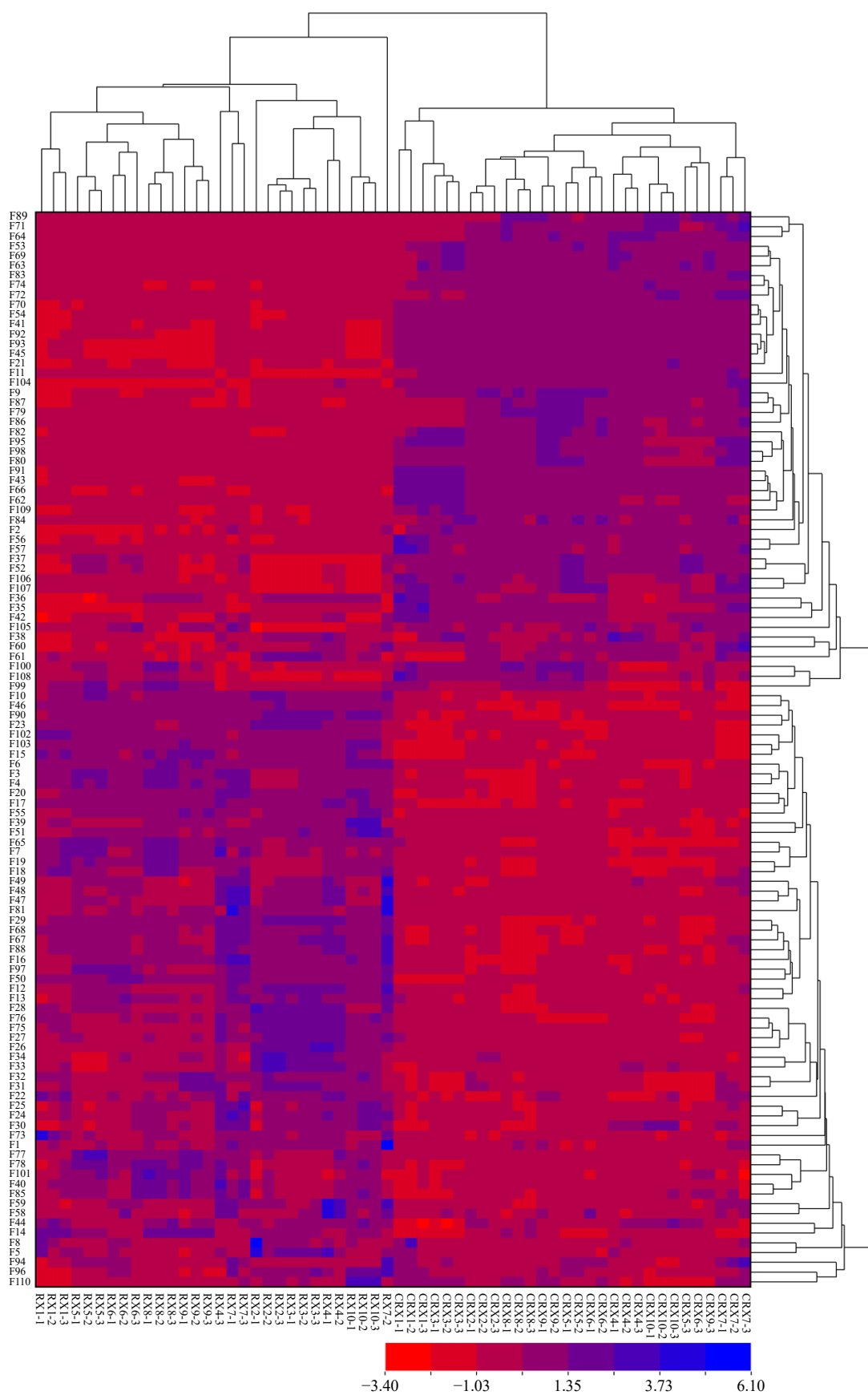


图 5 HCA 热图

Fig. 5 Heatmap of HCA

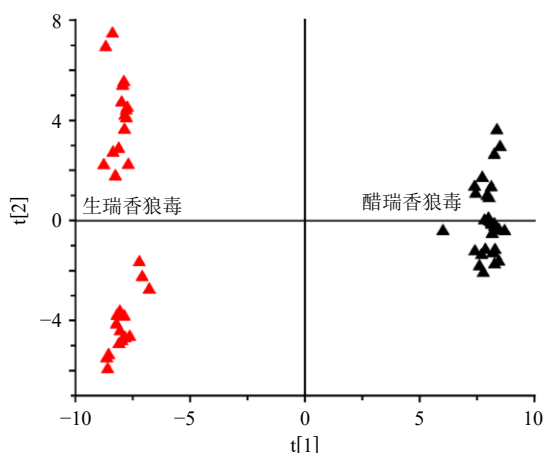


图 6 瑞香狼毒生品、醋制品 OPLS-DA 模型样品分布散点图

Fig. 6 OPLS-DA scatter plot of raw, vinegar-processed *S. chamaejasme*

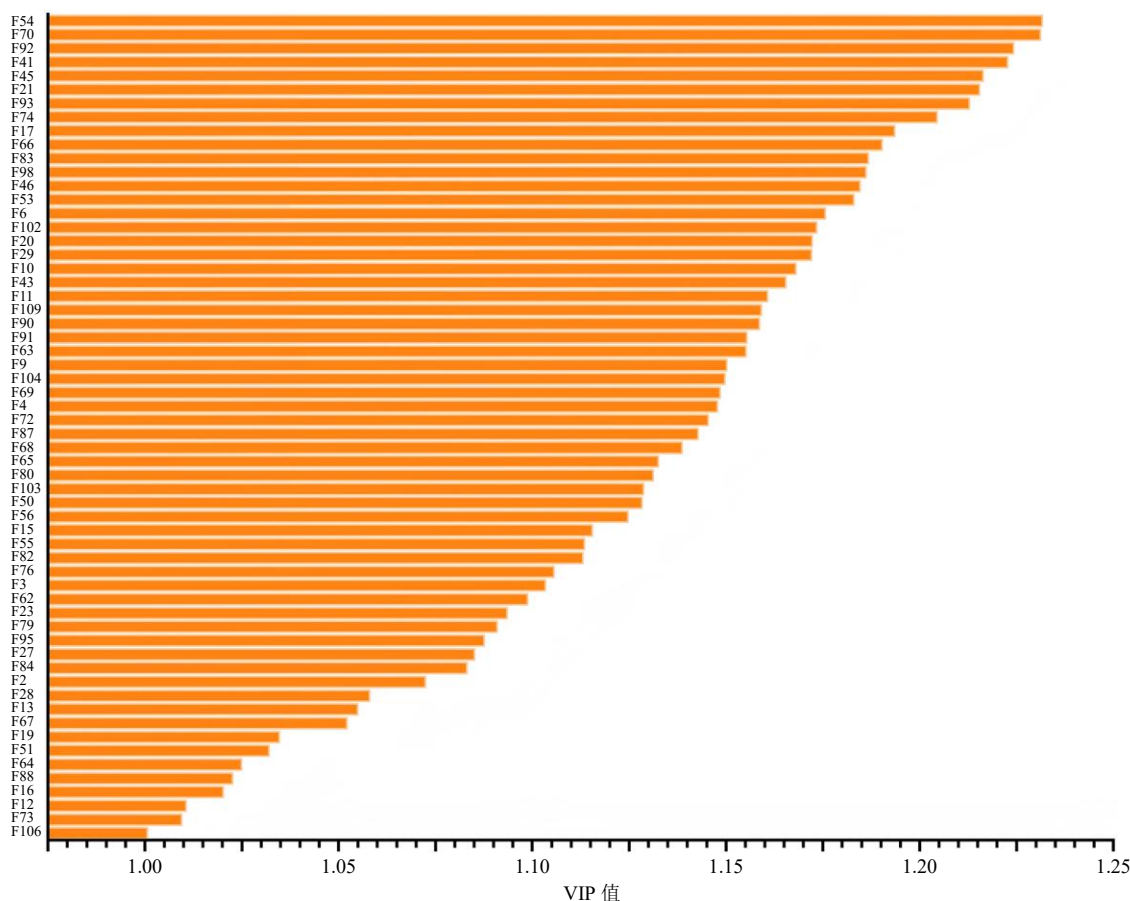


图 7 瑞香狼毒生品、醋制品挥发性有机物的 VIP 值 (截选 VIP 值>1 进行展示)

Fig. 7 Importance differences of variables in raw and vinegar-processed *S. chamaejasme* samples (VIP values > 1 are selected for display)

本研究首次将 GC-IMS 技术应用于瑞香狼毒醋制研究,其揭示了醋制后瑞香狼毒中酸类(如乙酸、2-甲基丙酸)和酯类成分显著增加,而醇类、醛类

客观,为建立客观量化的瑞香狼毒饮片质量标准提供了参考,有助于避免传统主观评价引起的误差。

本研究结果显示,醋制后瑞香狼毒颜色显著加深(L^* 降低, a^* 、 b^* 升高),与《内蒙古蒙药饮片炮制规范》(2020 年版)中生瑞香狼毒“外皮灰棕色、红棕色或浅棕色,切面皮部类白色,木部棕黄色或棕褐色”及醋瑞香狼毒“外皮红褐色或深褐色,切面黑褐色、棕褐色或深褐色”的描述一致。这一现象可能与醋制过程中辅料醋的引入及加热引发的美拉德反应有关。美拉德反应是一种非酶褐变反应,主要发生在氨基化合物(如蛋白质、氨基酸)和羰基化合物(如还原糖、醛、酮)之间,生成类黑素等有色产物^[28-29],进而导致颜色由浅黄向红褐转变。颜色参数的量化不仅验证了传统经验鉴别的科学性,也为醋制工艺优化提供了客观依据。

物质相对减少($P<0.01$)。酸类物质的富集(相对含量从 15.65%升至 50.51%)直接解释了醋制品“具醋酸气”的特征,与醋制辅料醋的贡献及酯化反应

表 5 瑞香狼毒生品、醋制品及辅料醋中标志性差异成分峰体积多重比较分析

Table 5 Multiple comparison analysis of peak volumes of differential markers in raw, vinegar-processed *S. chamaejasme* and vinegar

标志性差异成分	峰体积			F值	P值
	生瑞香狼毒	醋瑞香狼毒	醋		
异硫氰酸烯丙酯 (M)	33.90**	214.38	109.48*	1 207.56	<0.01
1-羟基-2-丙酮 (D)	107.94**	545.71	213.52**	1 328.76	<0.01
未知化合物4	167.25**	1 159.64	503.03**	1 814.89	<0.01
未知化合物5	513.01**	2 154.50	2 223.33	601.57	<0.01
3-羟基-2-丁酮 (D)	1 869.17**	7 253.82	7 269.27	897.96	<0.01
丁苯 (M)	34.12**	137.82	150.61	435.93	<0.01
正戊醛 (M)	1 432.14**	2 954.98	1 903.61	23.40	0.037 2
乙酸 (D)	2 616.37**	17 667.37	4 740.17**	3 510.48	<0.01

与醋瑞香狼毒比较: * $P<0.05$ ** $P<0.01$ 。

* $P<0.05$ ** $P<0.01$ vs vinegar-processed *Stellera chamaejasme*.

增强密切相关。此外,美拉德反应中间产物呋喃类、醛酮类等的生成可能进一步影响气味特征,例如 3-羟基-2-丁酮(黄油味)和正戊醛(发酵味)具有不同的气味。这些成分变化不仅反映了炮制过程中化学转化的复杂性,也为阐释“辨状论质”的科学内涵提供了分子层面的证据。

GC-IMS 技术结合了气相色谱的高效分离能力和离子迁移谱的痕量快速检测优势,与传统的 GC-MS 相比,GC-IMS 具有检测限更低、灵敏度更高、无需真空系统、样品无需复杂浓缩富集等优点^[18]。这些特点使其在中药挥发性成分分析中具有显著优势,能够快速、准确地检测和鉴定药材中的挥发性有机物。本研究利用 GC-IMS 技术结合化学计量学方法,成功筛选出 8 种标志性差异成分,为瑞香狼毒醋制品的快速鉴别提供了可靠指标。该技术尤其适用于中药炮制过程中挥发性成分的动态监测,且在九制陈皮、米泔水制苍术、栀子炭、炒槟榔中已有应用^[30-33],进一步结合代谢组学,有助于揭示中药的炮制机制。

尽管本研究通过色度分析与 GC-IMS 技术实现了颜色与气味的客观量化和差异分析,但仍存在以下局限:(1)颜色评价仅基于 L^* 、 a^* 、 b^* 参数,未能涵盖纹理、光泽等多维属性,后续可引入高光谱成像技术提升空间分辨率;(2)因药材内部化学成分的复杂性及 GC-IMS 数据库的不完善^[34]使得部分 GC-IMS 峰未能鉴定,需通过对照品比对及数据库扩充完善成分注释;(3)炮制过程的动态变化(如温度-时间梯度对成分的影响)尚未解析,需结合在线监测技术建立工艺-成分-药效关联模型。此外,课

题组正在开展瑞香狼毒香豆素类、黄酮类等非挥发性成分的炮制转化研究,以期全面阐明其“减毒增效”的化学机制。

志谢:张浩工程师、邹慧琴副研究员在实验操作及数据分析中的指导。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 (第 52 卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 397-398.

[2] 胡和珠拉, 白小红, 阿字亚, 等. 蒙药瑞香狼毒的本草考证及临床应用研究 [J]. 中国民族医药杂志, 2024, 30(2): 20-24.

[3] 周丽, 王永明, 宋玉霞, 等. 回药瑞香狼毒最佳炮制的工艺研究 [J]. 宁夏医学杂志, 2011, 33(12): 1143-1145.

[4] 帝玛尔, 丹增彭措. 晶珠本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1968: 102.

[5] 占布拉道尔吉. 蒙药正典 [M]. 呼和浩特: 内蒙古人民出版社, 1984: 260.

[6] 梁建娣, 宋三孔. 瑞香狼毒的化学成分及药理学和毒性作用研究进展 [J]. 中国药业, 2024, 33(17): 143-147.

[7] Guo F P, Long C, Xing Z F, et al. Ethanol extract of *Stellera chamaejasme* L. inhibits hepatoma cell proliferation through down-regulation of Smad4-mediated TGF- β signaling pathway [J]. *Int J Pharm*, 2017, 13: 628-635.

[8] 潘俊. 瑞香狼毒的化学成分及生物活性研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.

[9] Jiang Z H, Tanaka T, Sakamoto T, et al. Biflavanones, diterpenes, and coumarins from the roots of *Stellera chamaejasme* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(1): 137-139.

- [10] Huang Y D, Zhang J, Zhang B L, *et al.* Effects of *Stellera chamaejasme* on microvascular density and apoptosis of cancer cells in a rat bladder tumor model [J]. *Transl Androl Urol*, 2022, 11(3): 293-303.
- [11] 张义伟, 马全瑞, 刘印明, 等. 瑞香狼毒对癫痫大鼠认知功能及海马神经细胞增殖的影响 [J]. 宁夏医学杂志, 2016, 38(2): 100-102.
- [12] 潘国风, 朱晓新, 杨庆, 等. 醋制法对瑞香狼毒毒效影响的研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(10): 1455-1459.
- [13] 白小红, 包文双, 胡和珠拉, 等. 蒙药瑞香狼毒炮制对其化学成分、毒效影响概况 [J]. 沈阳药科大学学报, 2022, 39(5): 624-630.
- [14] 韩咏梅, 宋宏春. 不同炮制方法对瑞香狼毒含量和小鼠 LD₅₀ 的影响 [J]. 中国民族医药杂志, 2010, 16(2): 35-36.
- [15] 王璞, 王亚旭, 王聿成, 等. 有毒蒙药常用减毒方法研究探讨 [J]. 云南中医学院学报, 2013, 36(5): 68-70.
- [16] 周地, 刘丽颖, 周官红, 等. 瑞香狼毒的化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(1): 29-34.
- [17] 党小琳, 杨冰月, 姬海月, 等. 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 [J]. 中草药, 2024, 55(18): 6363-6371.
- [18] 李海洋, 王艳丽, 岳佑淞, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱技术的白及及伪品玉竹饮片的快速鉴别 [J]. 中草药, 2024, 55(2): 605-613.
- [19] 王燕, 范佳丽, 张敏敏, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱的不同产地西洋参挥发性成分分析 [J]. 分析测试学报, 2023, 42(8): 976-983.
- [20] 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.
- [21] Liu H, Wen J, Xu Y, *et al.* Evaluation of dynamic changes and formation regularity in volatile flavor compounds in *Citrus reticulata* 'chachi' peel at different collection periods using gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *LWT*, 2022, 171: 114126.
- [22] 内蒙古蒙药饮片炮制规范 [S]. 2020: 452-454.
- [23] Mokrzycki W S, Tatol M. Colour difference ΔE -a survey [J]. *Machine Graphics and Vision*, 2011, 20(4): 383-412.
- [24] 赵志平, 张盛源, 陈泓帆, 等. 基于 GC-IMS 和电子鼻分析牛肉腐败进程中挥发性风味物质的变化 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(11): 235-244.
- [25] 王亚男, 程立娟, 周启星. 鸢尾对石油烃污染土壤的修复以及根系代谢分析 [J]. 环境科学, 2016, 37(4): 1531-1538.
- [26] 王星, 王永明, 田妮娜. 瑞香狼毒炮制前后毒性变化作用的研究 [J]. 科技视界, 2013(35): 387-388.
- [27] 胡爽. 瑞香狼毒药材质量标准及炮制品药学研究 [D]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2011.
- [28] 宫瑞泽, 霍晓慧, 张磊, 等. 美拉德反应对中药品质的影响及调控研究进展 [J]. 中草药, 2019, 50(1): 243-251.
- [29] Meniga S, Li A, Qian S, *et al.* Research progress of Maillard reaction and its application in processing of traditional Chinese medicine [J]. *Nat Prod Commun*, 2024, 19(11): 625-651.
- [30] Fu M Q, Wang Y H, Yu Y S, *et al.* Changes of volatile substance composition during processing of nine-processed tangerine peel (Jiuzhi Chenpi) determined by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Front Nutr*, 2022, 9: 963655.
- [31] 李长庚, 李俊贤, 潘少斌, 等. 基于气相离子迁移谱的槟榔炒制过程中挥发性成分的变化研究 [J]. 山东科学, 2023, 36(6): 15-21.
- [32] 严林, 宋亚南, 贾哲, 等. HS-GC-IMS 结合化学计量学分析栀子炭炮制过程中挥发性成分的变化 [J/OL]. 中国实验方剂学杂志, (2024-10-31) [2025-02-08]. <https://doi.org/10.13422/j.cnki.syfjx.20250867>.
- [33] 王奕博, 张浩, 任培芳, 等. GC-IMS 比较米泔水制苍术炮制过程中挥发性有机物的变化 [J]. 中国现代中药, 2023, 25(12): 2576-2582.
- [34] Feng J, Zhang B, Zhang H, *et al.* Combining with *E*-nose, GC-MS, GC-IMS and chemometrics to explore volatile characteristics during the different stages of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim fruits [J]. *Food Res Int*, 2024, 195: 114964.

[责任编辑 郑礼胜]