DOI:10.13193/j.issn.1673-7717.2025.01.024

基于电子鼻和气相离子迁移谱技术分析南北柴胡气味物质差异

王世丽[1],朱娟娟[2,3],吕畅[2,3],戴衍朋[2,3],张军[2,3],石典花[2,3]
(1.山东中医药大学,山东 济南 250014;2.山东省中医药研究院,山东 济南 250014;
3.国家中医药管理局中药蜜制和制炭炮制技术与原理重点研究室,山东 济南 250014)

摘要:目的 研究南北柴胡气味物质差异。方法 应用电子鼻技术和气相色谱-离子迁移谱联用(GC-IMS)技术检测南北柴胡挥发性物质差异,采用NIST、IMS数据库对挥发性物质进行定性和定量分析;使用仪器配套的插件对南北柴胡样品进行动态主成分分析(Dynamic PCA),利用SIMCA-P 14.0软件对其进行正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA),以微生信平台对其进行聚类热图分析;对比南北柴胡指纹图谱,分析南北柴胡特征物质,筛选Student's t-test $P<0.05$且正交偏最小二乘法-判别分析模型中变量投影重要性(VIP)>1的挥发性物质为气味差异标志物。结果 南北柴胡挥发性成分具有显著差异,南柴胡辨识出4个特征物质,分别是癸醛(单体)、氧化芳樟醇、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、异戊烯醛(二聚体);北柴胡辨识出2个特征物质,分别是3-甲基丁醇(二聚体)、2-甲基丙酸。共筛选出24个气味差异标志物,这些成分可以作为区分南北柴胡的依据。结论 应用GC-IMS或电子鼻气味辨识技术能够快速鉴别南北柴胡,南柴胡败油气可能与其特征物质异戊烯醛(二聚体)及气味差异标志物癸醛、反-4-己烯醛、正辛醛、庚醛、正己醛、丙烯醛、异丁醛等醛类物质有关。

关键词:北柴胡;南柴胡;电子鼻;气相离子迁移谱;挥发性物质
中图分类号:R282.71 **文献标志码**:A **文章编号**:1673-7717(2025)01-0134-13

Analysis of Odor Substance Difference from Beichaihu(*Bupleurum Chinense*) and Nanchaihu(*B. Scorzonerifolium*) by Electronic Nose and GC-IMS

WANG Shili[1],ZHU Juanjuan[2,3],LYU Chang[2,3],DAI Yanpeng[2,3],ZHANG Jun[2,3],SHI Dianhua[2,3]
(1. Shandong University of Traditional Chinese Medicine,Jinan 250014,Shandong,China;
2. Shandong Academy of Chinese Medicine,Jinan 250014,Shandong,China;
3. Key Unit for Research of Technique and Principle of Honey-processing and Carbonizing of SATCM,Jinan 250014,Shandong,China)

Abstract:*Objective* To study the difference in odor substances between Beichaihu(*Bupleurum Chinense*) and Nanchaihu(*B. Scorzonerifolium*). *Methods* Electronic nose technology and gas chromatography-ion mobility spectroscopy(GC-IMS) were used to detect volatile substances in the Beichaihu(*Bupleurum Chinense*) and Nanchaihu(*B. Scorzonerifolium*). The NIST and IMS databases were used to qualitatively and quantitatively analyze volatile substances. Plug-ins for the instrument was used to perform the dynamic principal component analysis of Beichaihu(*Bupleurum Chinense*) and Nanchaihu(*B. Scorzonerifolium*). The SIMCA-P 14.0 software was used to perform orthogonal partial least squares-discriminant analysis of volatile substances. The microbiotic platform was used to perform cluster heatmap analysis of volatile substances. The fingerprints and the characteristic component of Beichaihu(*Bupleurum Chinense*) and Nanchaihu(*B. Scorzonerifolium*) samples were compared and analyzed. The volatile substances of students´t-test with $P<0.05$ and orthogonal partial least squares-discriminant analysis with VIP>1 were selected as markers of odor differences. *Results* There were significant differences in the volatile components of Beichaihu(*Bupleurum Chinense*) and Nanchaihu(*B. Scorzonerifolium*. Four characteristic substances were identified in Nanchaihu(*B. Scorzonerifolium*),namely decanal-M,linalool oxide,2,3-diethyl-5-methylpyrazine and 3-methyl-2-butenal-D. Two char-

基金项目:国家中医药管理局第七批全国老中医药专家学术经验继承项目(国中医药人教函〔2022〕76号);国家中医药管理局中药炮制技术传承基地建设项目(国中医药办规财函〔2022〕185号);国家中医药管理局全国中药特色技术传承人才培育项目(国中医药人教函〔2022〕96号);山东省重点研发计划项目(2017GSF19117);山东省中医药科技发展计划项目(2020M031);山东省中医药高层次人才培育项目(鲁卫中医药科教字〔2021〕6号)

作者简介:王世丽(1999-),女,山东聊城人,硕士,研究方向:中药炮制。
通讯作者:张军(1979-),男,山东济南人,研究员,学士,研究方向:中药炮制。E-mail:962370075@qq.com。
石典花(1981-),女,山东济南人,研究员,硕士研究生导师,博士,研究方向:中药炮制。E-mail:shidianhua81@163.com。

acteristic substances were identified in Beichaihu(*Bupleurum Chinense*), namely 3 - methylbutanol - D and 2 - methylpropanoic acid. A total of 24 markers of odor differences were screened, which could be used as the basis for distinguishing between Beichaihu(*Bupleurum Chinense*) and Nanchaihu(*B. Scorzonerifolium*). *Conclusion* The GC - IMS or electronic nose technology can quickly identify Beichaihu(*Bupleurum Chinense*) and Nanchaihu(*B. Scorzonerifolium*). The gas of rancid oil of Nanchaihu (*B. Scorzonerifolium*) may be related to its characteristic substance 3 - methyl - 2 - butenal - D and markers of odor differences such as decanal, (*E*) - 2 - hexenal, octanal, heptanal, hexanal, acrolein, isobutanal, et al.

Keywords: Beichaihu (*Bupleurum Chinense*); Nanchaihu (*B. Scorzonerifolium*); electronic nose; GC - IMS; volatile substances

柴胡始载于《神农本草经》,被列为上品,具有和解表里,疏肝解郁,升阳举陷,退热截疟之功效。2020 版《中华人民共和国药典》中描述柴胡为伞形科植物柴胡 *Bupleurum chinense* DC. 或狭叶柴胡 *Bupleurum scorzonerifolium* Willd. 的干燥根。按性状不同,分别习称"北柴胡"和"南柴胡"[1]。研究发现南北柴胡中所含有的挥发油、多糖、皂苷类等成分具有一定差异。如南柴胡挥发油含量比北柴胡高 2 ~ 3 倍[2],孙蓉等[3]对南北柴胡药材中柴胡总皂苷和柴胡皂苷 A 进行含量测定时,发现北柴胡中柴胡总皂苷及柴胡皂苷 A 含量均大于南柴胡。南北柴胡的药理药效作用也具有一定差别,如南柴胡的解热作用优于北柴胡,而北柴胡对肝损伤的保护作用优于南柴胡[4];南柴胡功偏于"升",能于升散中散热疏肝;北柴胡功偏于"降",能于疏降中退热泄肝[5]。南北柴胡在外观性状及气味上亦具有一定差异,药典收载为北柴胡气微香,味微苦;南柴胡具败油气[1]。

电子鼻是一种气味分析仪器,能够模拟人类嗅觉系统,具有客观性强、重现性好、不易疲劳的特点[6],现已广泛应用于中药领域,如不同产地、基原、贮藏时间中药的鉴别及质量控制等[7-10]。气相色谱 - 离子迁移谱(GC - IMS)是一种新型的气相分离检测技术,结合了气相色谱的高分离能力和离子迁移谱(IMS)的快速检测能力,在食品、工业、中药和环境检测方面有重要应用[11-15]。轩菲洋等[16]采用电子鼻和顶空气质联用技术区分不同产地(山西、内蒙古、黑龙江)柴胡,发现了 11 种主要差异性物质。王蔚昕[17]发现电子鼻技术能够区分北柴胡与柴胡地方习用品种(小叶黑柴胡、阿尔泰柴胡、三岛柴胡、海拉尔柴胡)。樊洪利等[18]建立了北柴胡与藏柴胡的顶空气相离子迁移谱指纹图谱,应用主成分分析鉴别两种基原柴胡。

南北柴胡的鉴别方法较多,韩丽新[19]依据性状、显微特征及化学成分差异对南北柴胡进行了鉴别。郭泰麟等[20]采用 HPLC - ELSD 法分别建立南北柴胡的指纹图谱,并进行真伪鉴别。薛英等[21]依据分子标记技术的原理,设计出两对特异性引物用来鉴别南北柴胡,目前尚未发现对南北柴胡气味研究及基于气味特征有效辨识南北柴胡的方法,基于此,本研究应用电子鼻气味辨识和 GC - IMS 技术探究南北柴胡挥发性气味特征成分及差异成分,建立快速鉴别南北柴胡的方法,为南北柴胡的有效鉴别提供一定的方法和思路。

1 材料

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),MXT - WAX 型色谱柱(美国 RESTEK 公司,30 m × 0.53 mm,1 μm),PEN3 电子鼻(德国 Airsense 公司),SQP 型电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司),电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司)。

南北柴胡样品信息见表 1,经山东省中医药研究院林慧彬研究员鉴定分别为伞形科植物柴胡 *Bupleurum Chinense* DC. 和狭叶柴胡 *Bupleurum scorzonerifolium* Willd. 的干燥根。由于目前柴胡品种较为混乱,尤其是市售北柴胡基原混杂,柴胡是济南市十大道地药材之一,本实验所用北柴胡样品为山东百味堂中药饮片有限公司不同种植基地、不同生产批次的北柴胡,能够保障北柴胡基原准确;南柴胡为黑龙江省道地药材,本实验所选南柴胡样品购自黑龙江林甸县大山中草药种植基地和亳州药材市场,产地均为黑龙江,因此本实验是基于道地性和基原准确选择的南北柴胡样品。

表 1 样品信息

样品名称	基原	来源
BC1	北柴胡	山东百味堂中药饮片有限公司
BC2	北柴胡	山东百味堂中药饮片有限公司
BC3	北柴胡	山东百味堂中药饮片有限公司
NC1	南柴胡	林甸县大山中草药种植农民合作社
NC2	南柴胡	林甸县大山中草药种植农民合作社
NC3	南柴胡	亳州药材市场

2 方法与结果

2.1 电子鼻检测

2.1.1 样品处理 取 2.0 g 南北柴胡粉末(过 40 目筛),精密称定,置于 20 mL 顶空瓶中加盖密封,于 50 ℃水浴加热 10 min 后开始检测,每个样品平行测定 3 次。

2.1.2 进样与测试 采样针插入到顶空样品瓶中,同时插入一个连接活性炭过滤器的针头,位置比采样针深 2 cm,以保证样品瓶中的压力平衡[22]。电子鼻检测器由 10 个金属氧化传感器组成,各传感器检测的物质信息见表 2。参数设置:采样间隔 1 s,冲洗时间 60 s,归零时间 5 s,预采样时间 5 s,测量时间 120 s,腔室流量 400 mL/min,初始注射流量 400 mL/min。

2.1.3 电子鼻数据处理 由于检测时电子鼻传感器响应值在 117 ~ 119 s 时更稳定,因此取电子鼻检测的 10 个传感器第 117 ~ 119 s 的响应信号值用仪器自带软件 Winmuster 进行主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA),并应用 SIMCA - P 14.0 软件进行正交偏最小二乘法 - 判别分析(OPLS - DA),分析南北柴胡特征气味的差异,并分析各个传感器对南北柴胡样品区分的贡献度,筛选出对区分南北柴胡贡献度大的传感器,分析

这些传感器对应的化合物种类。

表 2 传感器名称及性能描述

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分,苯类
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	氨水,对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	烷烃芳香成分
6	W1S	对甲烷等短链烷烃灵敏
7	W1W	对无机硫化物灵敏
8	W2S	对醇醚醛酮类灵敏
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏,长链烷烃类

2.1.4 电子鼻检测结果分析 电子鼻不同传感器对南北柴胡气味的响应值。应用电子鼻技术辨识南北柴胡样品的气味特征,见插页XIX图 1(A、B),横坐标为时间,纵坐标为传感器响应值,每条曲线代表一个传感器在 120 s 内的响应变化。样品采集后,随着挥发性气体在传感器上富集,传感器响应值迅速增大,各个传感器响应值在达到最大值后逐渐下降最终趋于平稳[16]。响应值平稳时(如 117 s)南北柴胡各传感器的响应雷达图,见插页XIX图 1(C、D),从各传感器响应值信号图可以看出南柴胡最高响应值高于北柴胡,且南北柴胡各传感器达到最大值时及平稳时信号值均不同。从各传感器响应值雷达图可以看出南北柴胡的气味差异主要体现在传感器 W1S、W2S、W2W 响应值上。

南北柴胡电子鼻检测数据的主成分分析。对南北柴胡的气味特征物质做主成分分析,见插页XIX图 2。结果显示第一主成分(PC1)的方差贡献率为 76.01%,第二主成分(PC2)的方差贡献率为 21.15%,PC1 和 PC2 的累计贡献率高达 97.16%,说明第一和第二主成分包含了数据的大部分信息。结果表明南北柴胡气味特征具有显著性差异,利用电子鼻气味辨识技术的主成分分析可以有效区分南北柴胡。

南北柴胡电子鼻检测数据的线性判别分析。对南北柴胡的气味特征做线性判别分析,结果见插页XX图 3。LDA 是一种有监督的数据降维方法,能够缩小组内差异,扩大组间差异。结果显示 LD1 和 LD2 方差贡献度分别为 96.37%、0.45%,累计方差贡献度为 96.82%,能够较好地反映南北柴胡的气味信息。红色点为南柴胡,蓝色点为北柴胡,每个点代表一次检测的样品,结果表明南北柴胡各自聚集,电子鼻气味辨识技术的线性判别分析能够有效区分南北柴胡。

南北柴胡电子鼻检测数据的正交偏最小二乘法-判别分析及差异物质分析。对南北柴胡气味检测数据进行 OPLS-DA 分析,见插页XX图 4A。为验证模型的有效性,对该模型进行 $n=200$ 的置换检验,见插页XX图 4B,结果显示该模型未过拟合。该模型 $R^2Y=0.972$、$Q^2=0.81$,表明模型的可解释度与预测能力良好。结果显示南柴胡分布于第一、四象限,北柴胡分布于第二、三象限,南北柴胡气味特征具有显著性差异,电子鼻气味辨识技术 OPLS-DA 能够根据气味差异区分南北柴胡。

根据变量投影重要性(VIP)>1 筛选差异贡献度较大的传感器,结果见插页XX图 4C。筛选出 2 种传感器,分别是 W1S、W2S,W1S 传感器对甲烷等短链烷烃敏感;W2S 传感器对醇醚醛酮类灵敏。使用电子鼻仪器自带软件对南北柴胡样品检测结果做 Loading 分析,见插页XX图 4D,结果显示传感器 W1S 对南北柴胡区分的贡献率最大,其次是 W2S,说明南北柴胡气味特征差异主要与短链烷烃、醇醚醛酮类化合物相关[23]。

2.2 气相离子迁移谱检测

2.2.1 样品处理 取 1.0 g 南北柴胡粉末(过 40 目筛),精密称定,置 20 mL 具塞顶空瓶中,80 ℃孵育 15 min 后进样,每个样品平行测定 3 次。

2.2.2 GC-IMS 检测条件 系统条件为柱温 60 ℃;载气为 N_2;离子迁移探测器温度 45 ℃;分析时间 30 min。进样体积 100 μL;孵育时间 15 min;孵育温度 80 ℃;进样针温度 85 ℃;孵化转速 500 r/min。E1 漂移气体积流量为 150 mL/min;E2 气相载气体积流量:0~2 min,2 mL/min;2~5 min,2~10 mL/min;5~25 min,10~100 mL/min;25~30 min,100 mL/min。

2.2.3 GC-IMS 分析软件 FlavourSpec® 气相色谱-离子迁移谱联用仪配套的分析软件包括 VOCal 和三款插件(Reporter 插件、Gallery Plot 插件、Dynamic PCA 插件),可以分别从不同角度进行样品分析[24],软件及插件的应用信息见表 3。

表 3 软件及插件的应用信息

软件及插件名称	应用
VOCal	用于查看分析谱图和数据的定性定量,应用软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库可对物质进行定性分析,图中每一个点代表一种挥发性有机物,对其建立标准曲线后可进行定量分析
Reporter 插件	直接对比样品之间的谱图差异(三维谱图、二维俯视图和差异谱图)
Gallery Plot 插件	指纹图谱对比,直观且定量地比较不同样品之间的挥发性有机物差异
Dynamic PCA 插件	动态主成分分析,用于将样品聚类分析,以及快速确定未知样品的种类

2.2.4 GC-IMS 数据处理 将南北柴胡样品 GC-IMS 检测数据,应用软件内置的 NIST、IMS 数据库对物质进行定性和定量分析;利用仪器配套的插件,分析南北柴胡之间的谱图差异,并对比分析南北柴胡挥发性有机物的指纹图谱;对南北柴胡挥发性有机物进行动态主成分分析(Dynamic PCA)、聚类热图分析及正交偏最小二乘法-判别分析;分析南北柴胡特征成分,筛选 Student's t-test $P<0.05$ 且正交偏最小二乘法-判别分析模型中 VIP>1 的挥发性物质为气味差异标志物。

2.2.5 南北柴胡 GC-IMS 检测结果分析 直接对比南北柴胡挥发性有机物差异。使用仪器配套 Reporter 插件对南北柴胡样品的 GC-IMS 谱图进行分析,结果见插页XXI图 5。图为蓝色背景,纵坐标代表气相色谱的保留时间,横坐标代表离子迁移时间。横坐标 1.0 处红色竖线为 RIP 峰即反应离子峰,RIP 峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物。颜色代表有机物的浓度,白色表示浓度较低,红色表示浓度较高,颜色越深表示浓度越大。结果可以看出,不同柴胡样品中的挥发性有机

物存在差异。为了更加明显地对比这种差异,采用差异对比模式:选取其中一个样品的谱图作为参比,其他样品的谱图扣减参比。如果二者挥发性有机物一致,则扣减后的背景为白色,而红色代表该物质的浓度高于参比,蓝色代表该物质的浓度低于参比,结果见插页 XXI 图 6。从插页 XXI 图 6 可以更加明显地看出,南北柴胡样品中的挥发性有机物存在明显差异。

聚类分析。利用 Dynamic PCA 插件对南北柴胡样品所有峰进行动态主成分分析,结果见插页 XXII 图 7。该图可以直观显示不同样品间的差异,样品之间距离近代表差异小,距离远则代表差异明显。由插页 XXII 图 7 可以看出,南北柴胡各自聚集,区分明显,说明这两种柴胡的区分效果较好,南北柴胡挥发性有机物存在明显差异。

将南北柴胡挥发性有机物峰强度导入微生信(www.bioinformatics.com.cn)绘制其聚类热图,结果见插页 XXII 图 8,可以看出挥发性有机物在南北柴胡中的分布规律,图中红色表示高表达,蓝色表示低表达,颜色越深表示表达量越高或越低;橙色组为南柴胡,青色组为北柴胡,可以看出南北柴胡各自聚为一类,且挥发性有机物表达量具有较大差异。

南北柴胡样品中的挥发性有机物指纹图谱对比分析。为明确南北柴胡中具体哪些物质存在差异,利用 Gallery Plot 插件选取所有峰进行指纹图谱对比,见插页 XXIII 图 9。图中每一行代表一个样品中选取的全部信号峰,每一列代表同一挥发性有机物在不同样品中的信号峰。其中红框中的物质在南柴胡样品中的含量明显高于北柴胡,黄框中的物质在北柴胡样品中的含量明显高于南柴胡,从图中可以看出南北柴胡样品的完整挥发性有机物信息以及南北柴胡挥发性有机物的差异。

南北柴胡样品中的挥发性有机物定性分析。应用软件内置的 VOCal 插件和 NIST、IMS 数据库对南北柴胡中挥发性有机物进行定性分析,所有物质的保留指数和相对迁移时间数据详见表 4。

表 4 南北柴胡中挥发性有机物成分辨识

序号	t_R/s	化合物名称	分子式	相对分子质量	保留指数	相对迁移时间	备注
1	1 505.371	丙酸(propanoic acid)	$C_3H_6O_2$	74.1	1 590.4	1.114 2	
2	1 490.210	2-甲基丙酸(2-methylpropanoic acid)	$C_4H_8O_2$	88.1	1 587.1	1.149 8	
3	1 506.749	芳樟醇(linalool)	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1 590.7	1.223 1	单体
4	1 390.975	顺-4-癸烯醛[(Z)-4-decenal]	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1 564.4	1.338 3	
5	1 209.044	癸醛(decanal)	$C_{10}H_{20}O$	156.3	1 518.3	1.544 6	单体
6	1 207.666	癸醛(decanal)	$C_{10}H_{20}O$	156.3	1 517.9	2.056 6	二聚体
7	1 265.553	苯甲醛(benzaldehyde)	C_7H_6O	106.1	1 533.3	1.156 0	
8	1 111.187	冰醋酸(acetic acid)	$C_2H_4O_2$	60.1	1 490.5	1.054 5	单体
9	1 111.187	冰醋酸(acetic acid)	$C_2H_4O_2$	60.1	1 490.5	1.156 0	二聚体
10	945.953	反-2-辛烯醛[(E)-2-octenal]	$C_8H_{14}O$	126.2	1 437.6	1.335 1	单体
11	947.352	反-2-辛烯醛[(E)-2-octenal]	$C_8H_{14}O$	126.2	1 438.1	1.824 3	二聚体
12	929.859	氧化芳樟醇(linalool oxide)	$C_{10}H_{18}O_2$	170.3	1 431.9	1.254 0	
13	888.846	二甲基三硫醚(dimethyltrisulfide)	$C_2H_6S_3$	126.3	1 417.1	1.295 8	
14	1 131.595	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪(2,3-diethyl-5-methylpyrazine)	$C_9H_{14}N_2$	150.2	1 496.5	1.260 1	
15	887.188	3-辛醇(3-octanol)	$C_8H_{18}O$	130.2	1 416.5	1.778 6	
16	855.720	壬醛(nonanal)	C_9H_18O	142.2	1 404.6	1.478 6	单体
17	851.524	壬醛(nonanal)	$C_9H_{18}O$	142.2	1 403.0	1.945 9	二聚体
18	770.754	正己醇(1-hexanol)	$C_6H_{14}O$	102.2	1 370.2	1.327 9	单体
19	769.705	正己醇(1-hexanol)	$C_6H_{14}O$	102.2	1 369.7	1.638 9	二聚体
20	722.174	甜瓜醛(2,6-dimethyl-5-heptenal)	$C_9H_{16}O$	140.2	1 348.8	1.178 0	
21	710.588	庚酸乙酯(ethyl heptanoate)	$C_9H_{18}O_2$	158.2	1 343.4	1.411 8	单体
22	710.588	庚酸乙酯(ethyl heptanoate)	$C_9H_{18}O_2$	158.2	1 343.4	1.915 9	二聚体
23	686.771	反式-2-已烯-1-醇[(E)-2-heptenal]	$C_7H_{12}O$	112.2	1 332.2	1.257 0	单体
24	684.840	反式-2-已烯-1-醇[(E)-2-heptenal]	$C_7H_{12}O$	112.2	1 331.3	1.671 4	二聚体
25	655.874	2-乙基吡嗪(ethylpyrazine)	$C_6H_8N_2$	108.1	1 317.1	1.140 6	
26	646.862	萜品油烯(terpinolene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 312.5	1.204 7	
27	624.332	正辛醛(octanal)	$C_8H_{16}O$	128.2	1 300.9	1.404 4	单体
28	622.401	正辛醛(octanal)	$C_8H_{16}O$	128.2	1 299.9	1.828 4	二聚体
29	612.102	2-辛酮(octan-2-one)	$C_8H_{16}O$	128.2	1 294.3	1.335 0	单体
30	614.033	2-辛酮(2-octanone)	$C_8H_{16}O$	128.2	1 295.4	1.760 0	二聚体
31	595.366	乙酸己酯(hexyl acetate)	$C_8H_{16}O_2$	144.2	1 284.1	1.389 4	单体
32	595.366	乙酸己酯(hexyl acetate)	$C_8H_{16}O_2$	144.2	1 284.1	1.899 9	二聚体
33	563.825	正戊醇(1-pentanol)	$C_5H_{12}O$	88.1	1 263.9	1.255 9	单体
34	562.537	正戊醇(1-pentanol)	$C_5H_{12}O$	88.1	1 263.1	1.511 2	二聚体
35	529.709	2-戊基呋喃(2-pentylfuran)	$C_9H_{14}O$	138.2	1 240.9	1.253 8	
36	533.571	正己酸乙酯(ethyl hexanoate)	$C_8H_{16}O_2$	144.2	1 243.6	1.341 4	单体
37	532.927	正己酸乙酯(ethyl hexanoate)	$C_8H_{16}O_2$	144.2	1 243.1	1.801 7	二聚体

续表 4 南北柴胡中挥发性有机物成分辨识

序号	t_R/s	化合物名称	分子式	相对分子质量	保留指数	相对迁移时间	备注
38	513.616	反 -4 - 己烯醛[(E) -2 - hexenal]	$C_6H_{10}O$	98.1	1 229.5	1.182 2	单体
39	513.616	反 -4 - 己烯醛[(E) -2 - hexenal]	$C_6H_{10}O$	98.1	1 229.5	1.521 9	二聚体
40	490.504	异戊烯醛(3 - methyl -2 - butenal)	C_5H_8O	84.1	1 212.5	1.092 6	单体
41	490.828	异戊烯醛(3 - Methyl -2 - butenal)	C_5H_8O	84.1	1 212.7	1.359 5	二聚体
42	470.699	庚醛(heptanal)	$C_7H_{14}O$	114.2	1 197.3	1.329 7	单体
43	471.023	庚醛(heptanal)	$C_7H_{14}O$	114.2	1 197.5	1.693 8	二聚体
44	465.504	2 - 庚酮(heptan -2 - one)	$C_7H_{14}O$	114.2	1 193.2	1.632 3	
45	467.777	柠檬烯(limonene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 195.0	1.662 0	
46	455.764	乙酸戊酯(pentyl acetate)	$C_7H_{14}O_2$	130.2	1 184.9	1.312 9	单体
47	455.439	乙酸戊酯(pentyl acetate)	$C_7H_{14}O_2$	130.2	1 184.6	1.766 2	二聚体
48	442.128	α - 松油烯(alpha - terpinene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 172.9	1.203 7	
49	422.323	正丁醇(butan -1 - ol)	$C_4H_{10}O$	74.1	1 154.8	1.181 9	单体
50	423.622	正丁醇(butan -1 - ol)	$C_4H_{10}O$	74.1	1 156.0	1.379 3	二聚体
51	371.026	正己醛(hexanal)	$C_6H_{12}O$	100.2	1 103.7	1.564 8	
52	413.557	δ -3 - 蒈烯(delta -3 - carene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 146.5	1.680 9	
53	412.259	4 - 甲基 -2 - 戊醇(4 - methyl -2 - pentanol)	$C_6H_{14}O$	102.2	1 145.3	1.545 0	
54	396.674	β - 蒎烯(beta - pinene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 130.1	1.217 6	单体
55	364.857	2 - 己酮(hexan -2 - one)	$C_6H_{12}O$	100.2	1 097.0	1.501 3	
56	391.480	β - 蒎烯(beta - pinene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 124.9	1.642 2	二聚体
57	358.039	乙酸丁酯(butyl acetate)	$C_6H_{12}O_2$	116.2	1 088.3	1.238 5	单体
58	357.714	乙酸丁酯(butyl acetate)	$C_6H_{12}O_2$	116.2	1 087.9	1.618 4	二聚体
59	349.598	7,7 - 二甲基 -3 - 亚甲基双环[2.2.1]庚烷	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 077.3	1.215 6	
60	337.909	莰烯(camphene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 061.5	1.200 8	
61	331.301	丁酸乙酯(ethyl butanoate)	$C_6H_{12}O_2$	116.2	1 052.4	1.212 1	单体
62	330.310	丁酸乙酯(ethyl butanoate)	$C_6H_{12}O_2$	116.2	1 051.0	1.560 9	二聚体
63	320.896	α - 蒎烯(alpha - pinene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 037.6	1.217 5	单体
64	319.905	α - 蒎烯(alpha - pinene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 036.2	1.664 3	二聚体
65	319.740	α - 蒎烯(alpha - pinene)	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 035.9	1.732 7	三聚体
66	313.960	4 - 甲基 -2 - 戊酮(4 - methyl -2 - pentanone)	$C_6H_{12}O$	100.2	1 027.5	1.178 8	
67	298.105	正戊醛(pentanal)	$C_5H_{10}O$	86.1	1 003.5	1.426 1	
68	293.811	2 - 戊酮(pentan -2 - one)	$C_5H_{10}O$	86.1	996.8	1.369 4	
69	269.369	乙醇(ethanol)	C_2H_6O	46.1	943.7	1.138 4	
70	281.425	丙酸乙酯(ethyl propanoate)	$C_5H_{10}O_2$	102.1	970.6	1.453 0	
71	261.441	2 - 甲基丁醛(2 - methylbutanal)	$C_5H_{10}O$	86.1	925.4	1.400 0	
72	256.982	甲乙酮(butan -2 - one)	C_4H_8O	72.1	914.8	1.245 3	
73	250.211	乙酸乙酯(ethyl acetate)	$C_4H_8O_2$	88.1	898.4	1.338 0	
74	246.247	丁醛(butanal)	C_4H_8O	72.1	888.6	1.280 4	
75	238.155	丙烯醛(acrolein)	C_3H_4O	56.1	868.1	1.059 2	
76	232.209	乙酸甲酯(methyl acetate)	$C_3H_6O_2$	74.1	852.6	1.195 0	
77	222.630	丙醛(propanal)	C_3H_6O	58.1	826.7	1.141 4	
78	227.760	异丁醛(isobutanal)	C_4H_8O	72.1	840.7	1.113 1	单体
79	226.130	异丁醛(isobutanal)	C_4H_8O	72.1	836.3	1.282 9	二聚体
80	215.145	甲酸乙酯(ethyl formate)	$C_3H_6O_2$	74.1	805.7	1.087 1	
81	498.657	异戊醇(3 - methyl -1 - butanol)	$C_5H_{12}O$	88.1	1 218.6	1.244 8	单体
82	497.915	异戊醇(3 - methylbutanol)	$C_5H_{12}O$	88.1	1 218.0	1.491 0	二聚体

南北柴胡挥发性有机物差异分析　将同一基原 3 个批次柴胡样品重复测定 3 次所得峰强度取平均值,分别筛选出南北柴胡中峰强度差异较大的化合物为特征物质,其中峰强度较弱物质规定测定峰强度的平均值 <50,且峰强度较强物质规定为两者间峰强度倍数 >5。南柴胡共辨识出 4 种特征物质,包括癸醛(单体)(南 250,北 23)、氧化芳樟醇(南 162,北 18)、2,3 - 二乙基 -5 - 甲基吡嗪(南 306,北 22)、异戊烯醛(二聚体)(南 141,北 23);北柴胡辨识出 2 种特征物质,分别是 3 - 甲基丁醇(二聚体)(南 30,北 175)、2 - 甲基丙酸(南 24,北 149)。

将同批次柴胡样品重复测定 3 次所得峰强度取平均值,得到南北柴胡挥发性有机物的峰强度信息,见表 5。将其导入 SIMCA - P 14.0 软件,进行正交偏最小二乘法 - 判别分析,见插页 XXⅢ 图 10A,结果表明南北柴胡挥发性有机物具有显著性差模异。对型进行置换检验 Permutation(n =200),见插页 XXⅢ

表 5 南北柴胡差异挥发性有机物峰强度信息

编号	化合物	峰强度						VIP	*P* 值
		北柴胡 1	北柴胡 2	北柴胡 3	北柴胡 4	北柴胡 5	北柴胡 6		
1	芳樟醇(单体)	20	20	33	57	62	58	<1	–
2	顺 –4 – 癸烯醛	20	13	21	60	51	51	<1	–
3	癸醛(单体)	29	21	18	270	236	245	1.138	0.000
4	癸醛(二聚体)	13	14	14	47	40	45	<1	–
5	反 –2 – 辛烯醛(单体)	126	79	86	297	248	259	<1	–
6	反 –2 – 辛烯醛(二聚体)	15	16	12	39	41	47	<1	–
7	氧化芳樟醇	23	16	15	152	169	164	<1	–
8	二甲基三硫醚	129	102	115	277	238	253	<1	–
9	2,3 – 二乙基 –5 – 甲基吡嗪	34	16	16	291	315	311	1.278	0.000
10	3 – 辛醇	17	14	17	54	46	53	<1	–
11	壬醛(单体)	115	126	112	223	168	186	<1	–
12	壬醛(二聚体)	15	14	14	25	20	23	<1	–
13	正己醇(二聚体)	263	250	136	475	479	475	1.198	0.023
14	庚酸乙酯(单体)	121	119	107	210	268	239	<1	–
15	庚酸乙酯(二聚体)	13	17	14	29	56	48	<1	–
16	反式 –2 – 已烯 –1 – 醇(单体)	352	233	266	631	548	589	1.299	0.002
17	反式 –2 – 已烯 –1 – 醇(二聚体)	94	44	61	386	355	387	1.330	0.000
18	2 – 乙基吡嗪	27	34	34	162	112	94	<1	–
19	萜品油烯	107	43	60	169	126	148	<1	–
20	正辛醛(单体)	349	235	250	522	444	469	1.028	0.009
21	反 –4 – 己烯醛(单体)	360	201	253	576	464	512	1.130	0.012
22	正辛醛(二聚体)	128	67	69	515	450	505	1.510	0.000
23	Unknown12	42	41	65	326	355	373	1.316	0.000
24	2 – 辛酮(二聚体)	36	31	36	109	81	88	<1	–
25	乙酸己酯(二聚体)	14	22	17	39	27	39	<1	–
26	反 –4 – 己烯醛(二聚体)	176	67	106	550	480	483	1.476	0.001
27	异戊烯醛(二聚体)	27	17	24	145	133	146	<1	–
28	Unknown5	50	25	31	177	145	167	<1	–
29	Unknown9	20	13	16	81	81	73	<1	–
30	乙酸己酯(单体)	97	143	114	223	139	169	<1	–
31	苯甲醛	39	63	51	117	93	101	<1	–
32	正己酸乙酯(二聚体)	1056	944	959	1151	1335	1246	1.178	0.016
33	异戊烯醛(单体)	144	90	118	307	235	258	<1	–
34	庚醛(二聚体)	884	673	660	1200	1187	1217	1.601	0.022
35	δ –3 – 蒈烯	715	450	790	884	1351	1149	1.530	0.049
36	4 – 甲基 –2 – 戊醇	429	232	325	749	695	732	1.482	0.003
37	荚烯	871	475	805	1384	1394	1447	1.945	0.027
38	丙酸乙酯	781	530	1349	1515	2142	1943	2.217	0.032
39	Unknown6	203	157	178	532	470	495	1.345	0.000
40	Unknown7	345	251	414	788	737	815	1.573	0.001
41	甲乙酮	1540	1053	940	1896	1325	1627	1.277	>0.05
42	正己醇(单体)	620	580	443	724	660	677	<1	–
43	乙酸戊酯(二聚体)	291	334	590	709	527	602	<1	–
44	甜瓜醛	117	101	155	132	112	127	<1	–
45	丙酸	153	124	174	146	164	150	<1	–
46	正己醛	1302	1421	1240	1687	1494	1600	1.146	0.024
47	庚醛(单体)	368	349	367	423	345	373	<1	–
48	α – 松油烯	364	208	316	346	369	394	<1	–
49	7,7 – 二甲基 –3 – 亚甲基双环[2.2.1]庚烷	1068	703	877	1285	1152	1130	<1	>0.05
50	乙酸戊酯(单体)	354	329	411	463	316	359	<1	–
51	甲酸乙酯	559	345	426	838	711	823	1.355	0.009
52	α – 蒎烯(二聚体)	343	244	297	445	328	323	<1	–
53	丁酸乙酯(单聚体)	183	148	185	272	240	262	<1	–

续表 5 南北柴胡差异挥发性有机物峰强度信息

编号	化合物	峰强度						VIP	*P* 值
		北柴胡 1	北柴胡 2	北柴胡 3	北柴胡 4	北柴胡 5	北柴胡 6		
54	α－蒎烯(三聚体)	121	99	132	175	116	103	<1	–
55	丙烯醛	1568	1364	1232	1759	1759	1747	1.377	0.020
56	正戊醛	1137	694	872	1281	927	1058	<1	–
57	Unknown3	1123	924	1023	1296	1138	1217	<1	–
58	2－戊基呋喃	565	397	601	528	408	461	<1	–
59	Unknown2	917	1095	1397	1167	1335	1284	<1	–
60	正丁醇(单体)	447	401	403	420	338	368	<1	–
61	正己酸乙酯(单体)	609	580	570	588	494	525	<1	–
62	冰醋酸(单体)	1012	981	947	1064	989	1002	<1	–
63	丁醛	2143	1629	1751	2050	1897	1861	<1	–
64	Unknown4	1122	1001	1055	1209	1185	1212	<1	–
65	正戊醇(二聚体)	697	681	689	740	728	721	<1	–
66	4－甲基－2－戊酮	1448	1555	1347	1408	1727	1649	<1	–
67	2－甲基丁醛	1868	1870	1567	1860	1582	1690	<1	–
68	丙醛	2888	2595	2815	3108	3092	3110	1.320	>0.05
69	正丁醇(二聚体)	720	703	701	726	656	680	<1	–
70	异丁醛(单体)	3416	3320	3349	3554	3558	3590	1.072	0.003
71	乙醇	1677	1670	1669	1694	1707	1720	<1	–
72	β－蒎烯(二聚体)	331	317	340	308	299	304	<1	–
73	乙酸乙酯	3286	3321	3326	3290	3308	3313	<1	–
74	异丁醛(二聚体)	1679	1940	1995	1111	1703	1665	1.165	>0.05
75	Unknown1	1769	1682	1765	1781	1548	1679	<1	–
76	Unknown10	542	525	553	456	530	488	<1	–
77	α－蒎烯(单体)	446	469	484	547	415	412	<1	–
78	1－戊醇(单体)	671	631	635	685	583	618	<1	–
79	β－蒎烯(单体)	1120	1244	955	1111	1037	1064	<1	–
80	柠檬烯	765	694	699	587	538	521	<1	–
81	乙酸丁酯(单体)	205	219	261	289	177	200	<1	–
82	2－辛酮(单体)	169	355	288	219	162	190	<1	–
83	Unknown11	424	381	385	228	157	199	1.068	0.001
84	2－庚酮	1078	1007	1088	756	616	679	1.453	0.001
85	2－己酮	1524	888	1313	1099	956	1047	<1	–
86	2－戊酮	1733	1109	1492	1161	929	1067	1.261	>0.05
87	Unknown8	982	565	935	603	479	555	1.073	>0.05
88	冰醋酸(二聚体)	1377	1615	1625	710	811	786	2.081	0.001
89	乙酸甲酯	2893	2805	3070	922	631	777	3.513	0.000
90	3－甲基丁醇(单体)	282	367	264	95	62	75	1.126	0.002
91	3－甲基丁醇(二聚体)	112	287	127	29	29	31	<1	–
92	2－甲基丙酸	104	150	192	22	28	23	<1	–
93	乙酸丁酯(二聚体)	326	440	688	368	258	300	<1	–
94	丁酸乙酯(二聚体)	441	296	767	281	647	456	<1	–
95	Unknown13	130	121	327	480	332	359	<1	–

图 10B,结果显示未过拟合。根据表 5 应用 IBM SPSS Statistics 26 对南北柴胡 OPLS－DA 模型中 VIP＞1 的挥发性有机物进行 Student's t－test,筛选 VIP＞1 且 $P<0.05$ 的挥发性有机物为气味差异标志物,共筛选出 24 种气味差异标志物,包括 7 种醛类(癸醛、反－4－己烯醛、正辛醛、庚醛、正己醛、丙烯醛、异丁醛)、4 种醇类(正己醇、反式－2－己烯－1－醇、4－甲基－2－戊醇、3－甲基丁醇)、4 种酯类(正己酸乙酯、丙酸乙酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯)、2 种烯类(荧烯、δ－3－蒈烯)、1 种酮类(2－庚酮)、1 种酸类(乙酸)、1 种生物碱类(2,3－二乙基－5－甲基吡嗪)和 4 种未知化合物。

3 讨论

本研究应用电子鼻检测技术辨识南北柴胡气味特征物质,通过 PCA、LDA 和 OPLS－DA 分析发现 3 种分析方法均能够依据气味差异区分南北柴胡,并通过分析传感器差异贡献度发现

传感器 W1S 对南北柴胡区分的贡献度最大,其次是 W2S,表示南北柴胡中甲烷等短链烷烃、醇、醚、醛、酮类物质差异较大。

利用气相离子迁移谱检测南北柴胡挥发性物质,共辨识出 82 个挥发性有机物。根据南北柴胡的指纹图谱和峰面积信息,南柴胡共辨识出 4 个特征物质,分别为癸醛(单体)、氧化芳樟醇、2,3 - 二乙基 - 5 - 甲基吡嗪、异戊烯醛(二聚体);北柴胡辨识出 2 个特征物质,分别是 3 - 甲基丁醇(二聚体)、2 - 甲基丙酸。依据 VIP > 1 且 $P < 0.05$ 筛选出 24 个气味差异标志物,主要包括醛、醇、酯、烯烃、酮类等化合物,结果表明电子鼻气味辨识和气相离子迁移谱检测结果之间存在较高的相关性,为鉴定南北柴胡提供了理论依据[25]。

通过研究发现南北柴胡气味差异标志物分别为癸醛、反 - 4 - 己烯醛、正辛醛、庚醛、正己醛、丙烯醛、异丁醛、正己醇、反式 - 2 - 已烯 - 1 - 醇、4 - 甲基 - 2 - 戊醇、3 - 甲基丁醇、正己酸乙酯、丙酸乙酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、茨烯、δ - 3 - 蒈烯、2 - 庚酮、2,3 - 二乙基 - 5 - 甲基吡嗪、乙酸和 4 种未知化合物,其中 2 - 庚酮、乙酸、乙酸甲酯、3 - 甲基丁醇、Unknown11 在北柴胡中含量显著高于南柴胡,其余 19 种化合物在南柴胡中含量均显著高于北柴胡。在实验前期我们应用气相色谱串联质谱方法分析了南北柴胡挥发油成分,发现癸醛、庚醛、正己醛在南柴胡挥发油中的峰面积占比均大于北柴胡,与本实验结果一致。据文献报道酸败油的哈喇味来源于油脂酸败时生成的具有挥发性的低分子醛、酮、脂肪酸、烃、内酯及芳香族化合物,如豆油酸败时会产生醛类物质如戊烯醛、α - 庚烯醛、α - 己烯醛等[26]。南柴胡具败油气,推测其可能与南柴胡特征物质异戊烯醛(二聚体)及南柴胡含量较高的气味差异标志物癸醛、反 - 4 - 己烯醛、正辛醛、庚醛、正己醛、丙烯醛、异丁醛等醛类物质有关。

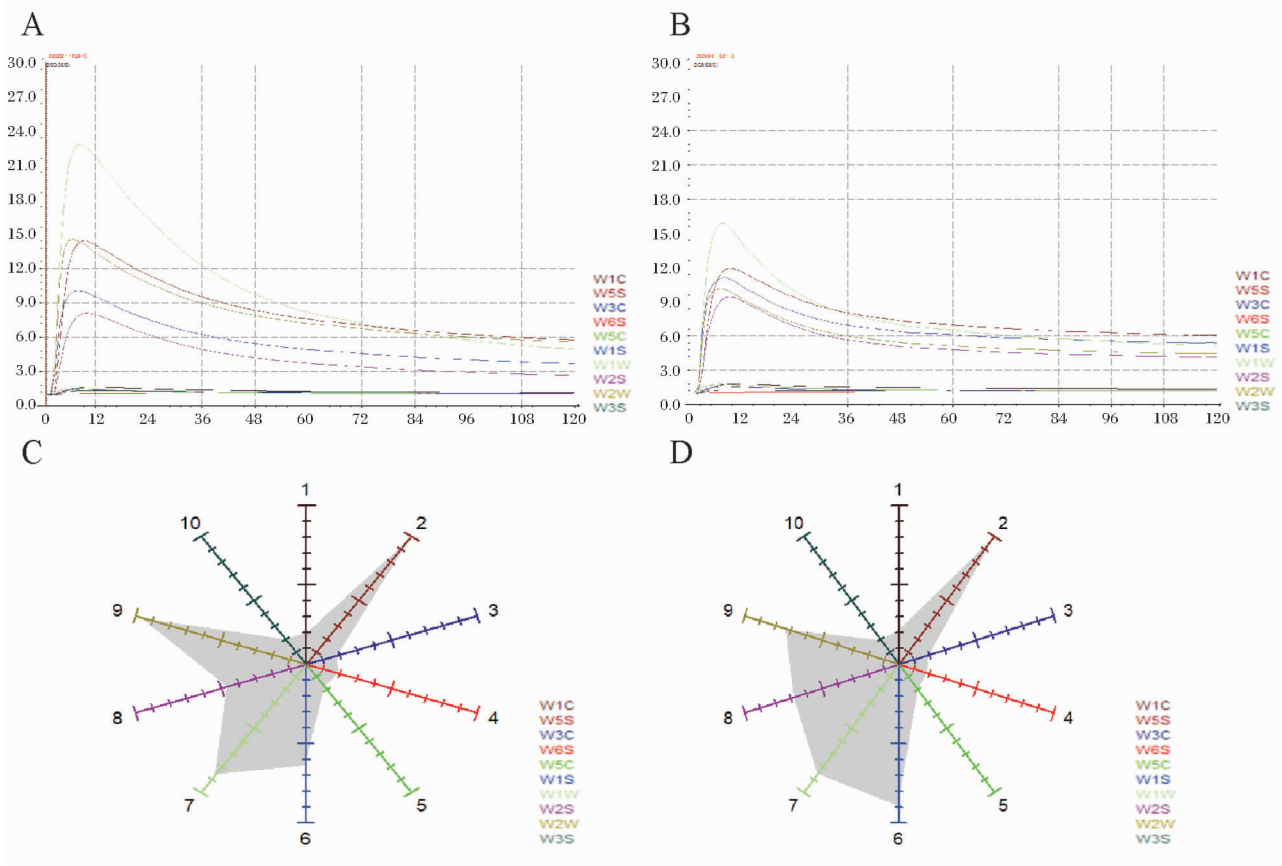
南北柴胡为药典收载的两种基原,其化学成分、药理药效、外观性状及气味均具有一定差异,本研究首次利用电子鼻气味辨识技术和气相色谱 - 离子迁移谱联用技术检测南北柴胡中挥发性物质,探究南北柴胡挥发性气味特征成分及差异物质;建立了两种快速鉴别南北柴胡的方法,为提升南北柴胡基原鉴别方法提供参考。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2020:293.
[2] 吴潍. 南北五味子、南北柴胡、南北五加皮的区别[J]. 中国乡村医药, 2012, 19(1): 44 - 45.
[3] 孙蓉, 王丽, 任海勇, 等. 基原对柴胡急性毒性和皂苷类物质含量影响的实验研究[J]. 中国药物警戒, 2009, 6(12): 705 - 708.
[4] 李廷利,都晓伟,赵景和,等. 南北柴胡药理作用的比较研究——解热和保肝作用的实验研究[J]. 中医药学报,1992(3):34 - 37.
[5] 周燕燕, 郭禅英, 蔡彩敏. 北柴胡、南柴胡及藏柴胡的鉴别分析[J]. 海峡药学, 2019, 31(11): 59 - 62.
[6] 杨文玺, 刘亚令, 魏胜利, 等. 电子鼻在中药材质量评价中应用的研究进展[J]. 北方药学, 2013, 10(7): 70 - 71.
[7] 王俊斐, 张露平, 张运民, 等. 基于电子鼻技术鉴别不同产地半夏药材[J]. 现代中药研究与实践, 2021, 35(1): 1 - 3, 8.
[8] 李羿, 吴浩忠, 谭勇, 等. 电子鼻在多基原郁金鉴定中的应用[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(1): 99 - 101.
[9] 邹慧琴, 李硕, 邢姝, 等. 电子鼻技术结合 MLP 网络对不同贮藏时间西洋参的鉴别研究[J]. 中华中医药学刊, 2013, 31(7): 1683 - 1685, 1744.
[10] 吴鑫雨, 邱丽媛, 王又迪, 等. 基于智能感官与多源信息融合技术的香附炮制程度快速辨识方法研究[J]. 中草药, 2023, 54(21): 7007 - 7016.
[11] WANG S, CHEN H, SUN B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography - ion mobility spectrometry (GC - IMS)[J]. Food Chem, 2020, 315: 126158.
[12] 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.
[13] 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.
[14] 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.
[15] 邓静, 罗晶晶, 朱开宪, 等. 基于电子鼻和气相色谱 - 离子迁移谱法分析不同等级俄色绿茶香气物质差异[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(1): 236 - 243.
[16] 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.
[17] 王蔚昕. 中药的电子鼻鉴别方法研究[D]. 北京: 北京中医药大学, 2009.
[18] 樊洪利, 刘亚雄, 乔莉, 等. 基于顶空 - 气相色谱 - 离子迁移谱的北柴胡与藏柴胡鉴别[J]. 广州中医药大学学报, 2022, 39(2): 417 - 421.
[19] 韩丽新. 银柴胡、北柴胡及南柴胡的鉴别分析[J]. 首都食品与医药, 2019, 26(1): 168.
[20] 郭泰麟, 李丹丹, 张慧. 南北柴胡 HPLC - ELSD 指纹图谱的研究[J]. 中国民族民间医药, 2020, 29(6): 19 - 24.
[21] 薛英, 李晓伟, 邢婕, 等. 柴胡与狭叶柴胡的特异性引物 PCR 鉴别方法[J]. 时珍国医国药, 2015, 26(2): 370 - 372.
[22] 杨尚威, 刘传菊, 汤尚文, 等. 基于气相离子迁移谱和电子鼻技术分析核桃挥发性风味物质[J]. 中国油脂, 2021, 46(12): 127 - 135.
[23] 解云, 陈邵德罡, 蔡文超, 等. 基于电子鼻和电子舌技术对不同品种红枣香气和滋味的差异分析[J]. 中国酿造, 2022, 41(12): 178 - 182.
[24] 石典花, 戴衍朋, 卢琪, 等. 基于 GC - IMS 气味检测辨识侧柏叶炒炭程度研究[J]. 中草药, 2021, 52(21): 6510 - 6517.
[25] WEN R X, KONG B H, YIN X Y, et al. Characterisation of flavour profile of beef jerky inoculated with different autochthonous lactic acid bacteria using electronic nose and gas chromatography - ion mobility spectrometry[J]. Meat Sci, 2022, 183: 108658.
[26] 刘兰英, 毛秀云. 食用油的气味[J]. 粮食加工, 1992(4): 27 - 29.

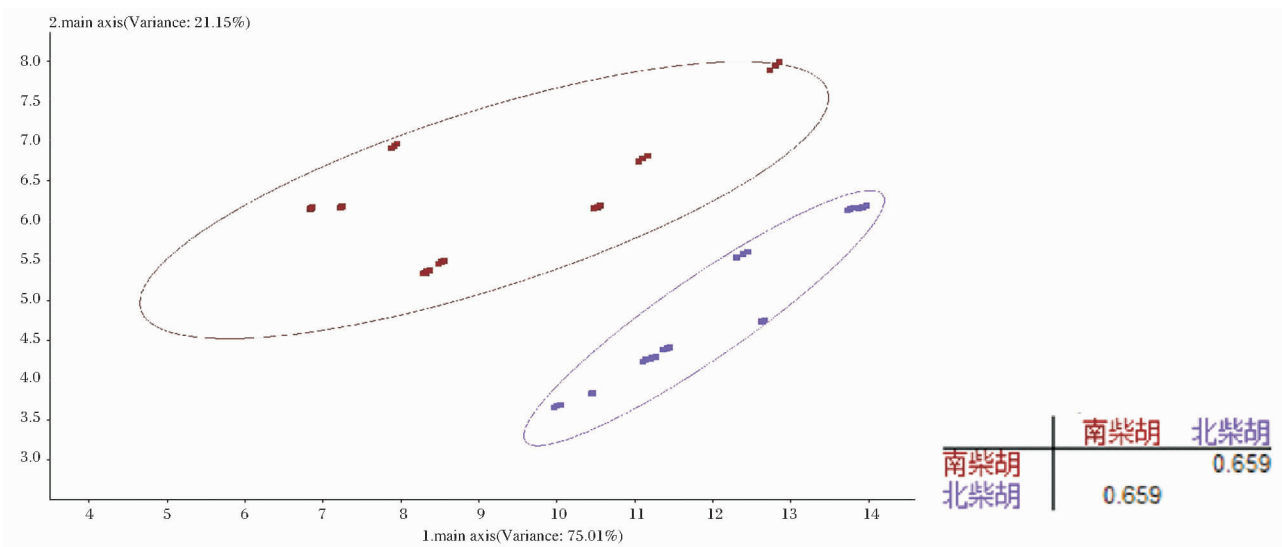
基于电子鼻和气相离子迁移谱技术分析南北柴胡气味物质差异

(正文见 134 – 141 页)



注:A. 南柴胡 2;B. 北柴胡 2;C. 南柴胡 2 雷达图(117 s);D. 北柴胡 2 雷达图(117 s)。

图 1 南北柴胡样品电子鼻检测信号图与雷达图



注:黑色数字表示二者具有显著性差异。

图 2 南北柴胡电子鼻检测数据的 PCA

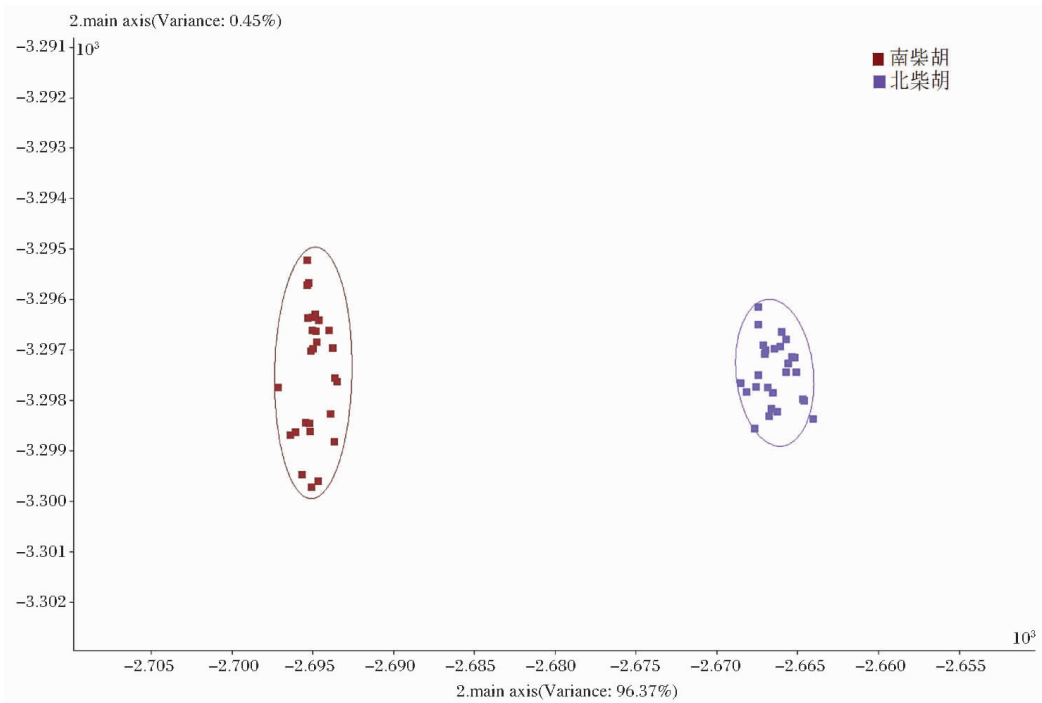
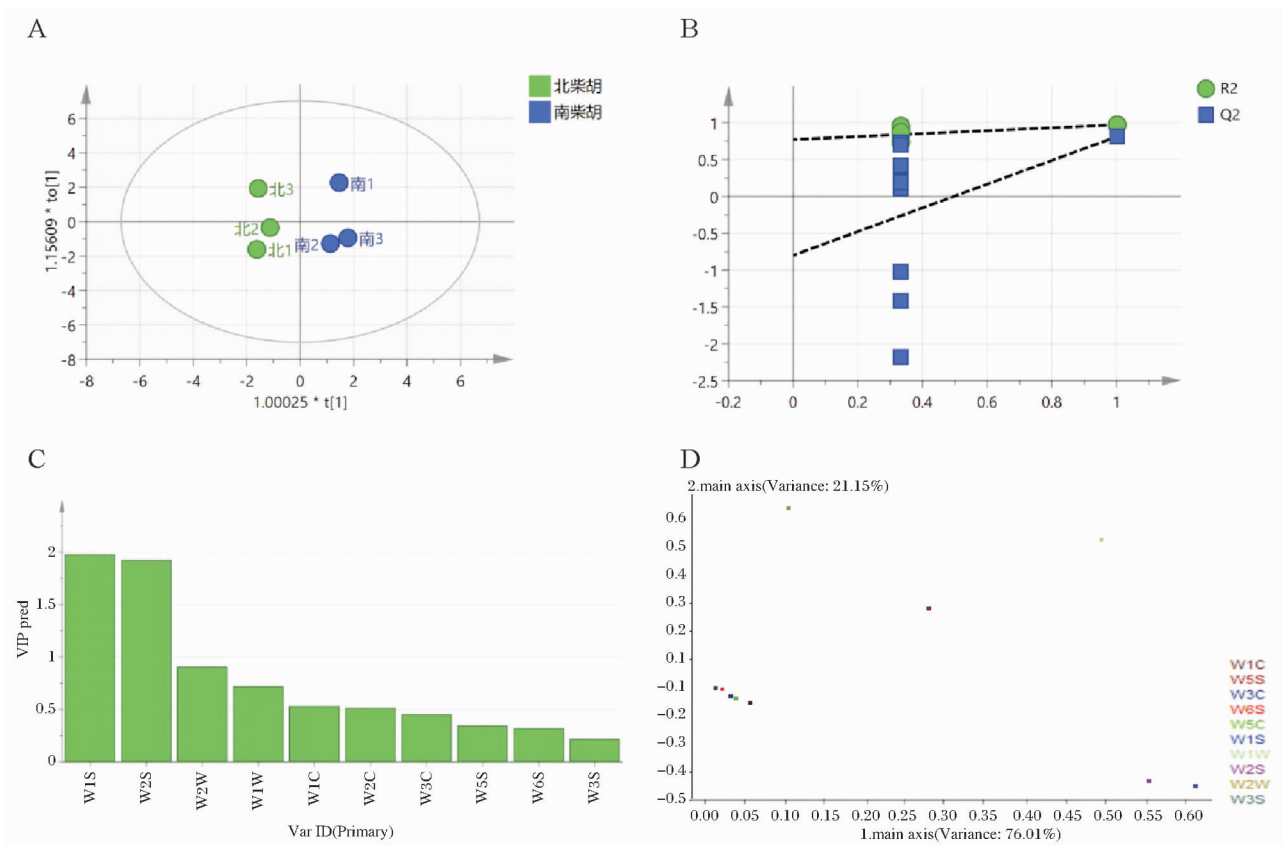


图 3 南北柴胡电子鼻检测数据的 LDA



注：A. 南北柴胡电子鼻检测数据的 OPLS－DA 分析；B. 南北柴胡电子鼻检测数据 OPLS－DA 分析模型的置换检验图；C. 南北柴胡电子鼻检测数据 OPLS－DA 分析的 VIP 值；D. 南北柴胡电子鼻检测数据的 Loading 图。

图 4 南北柴胡电子鼻特征气味差异分析

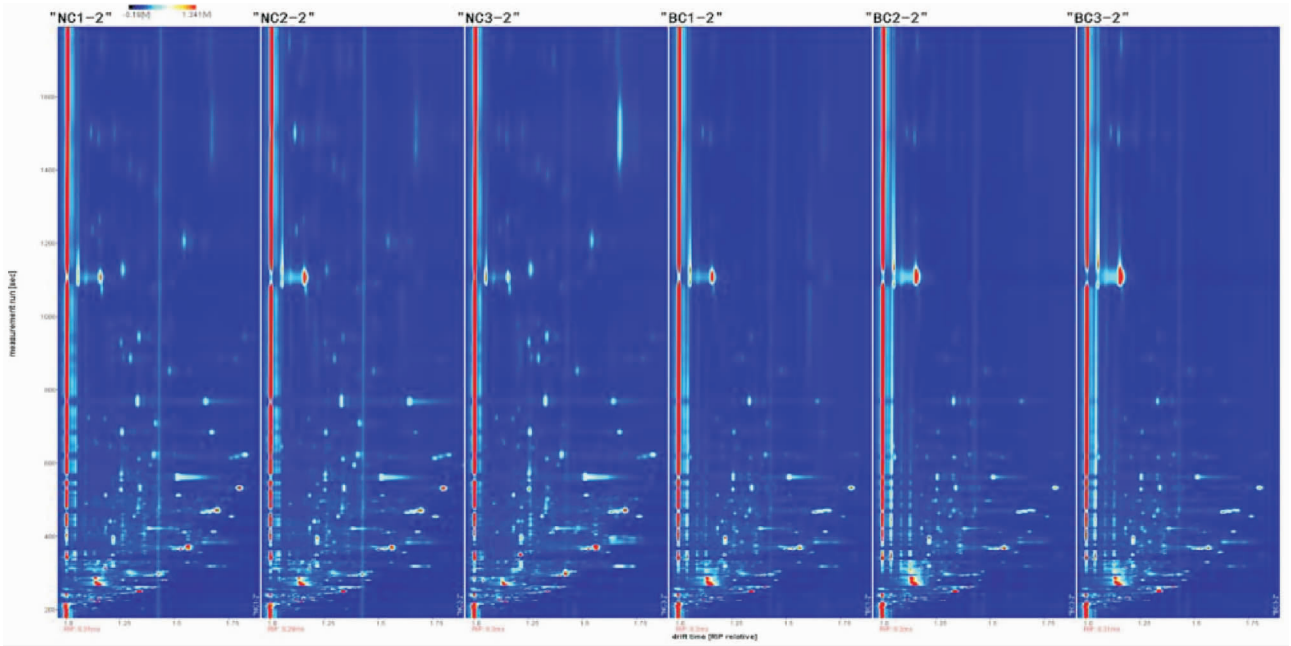


图 5　南北柴胡挥发性有机物的 GC – IMS 谱图

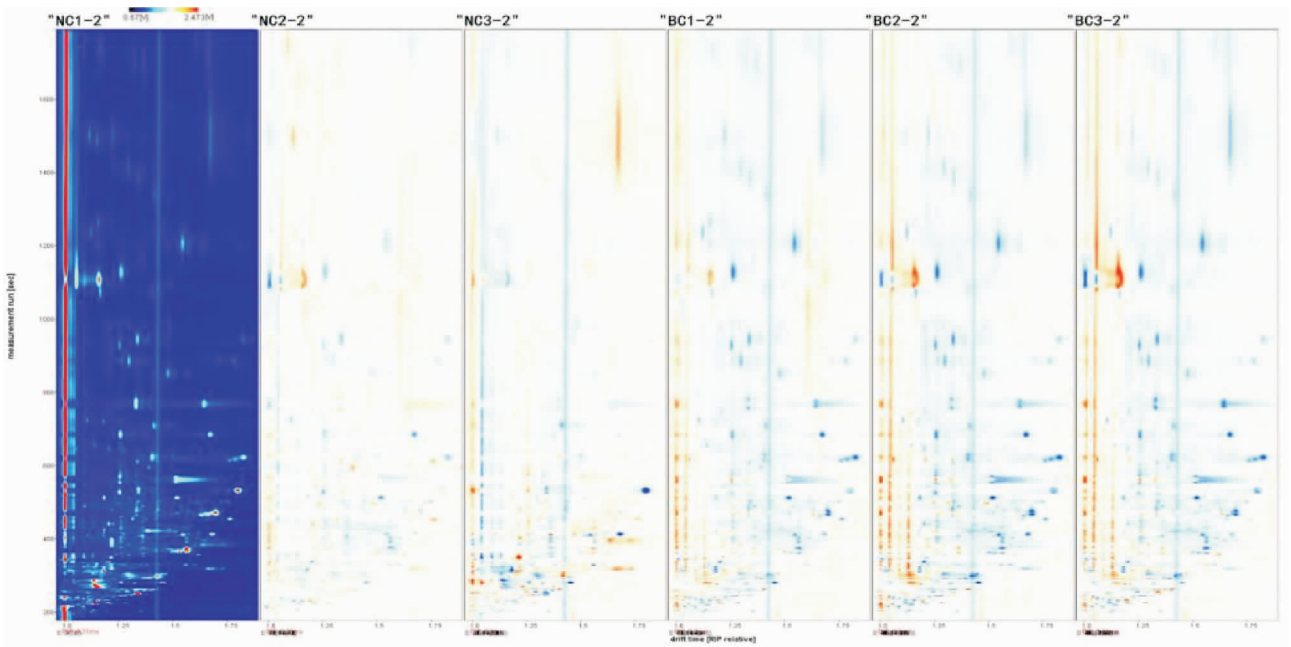


图 6　南北柴胡挥发性有机物的 GC – IMS 差异对比谱图

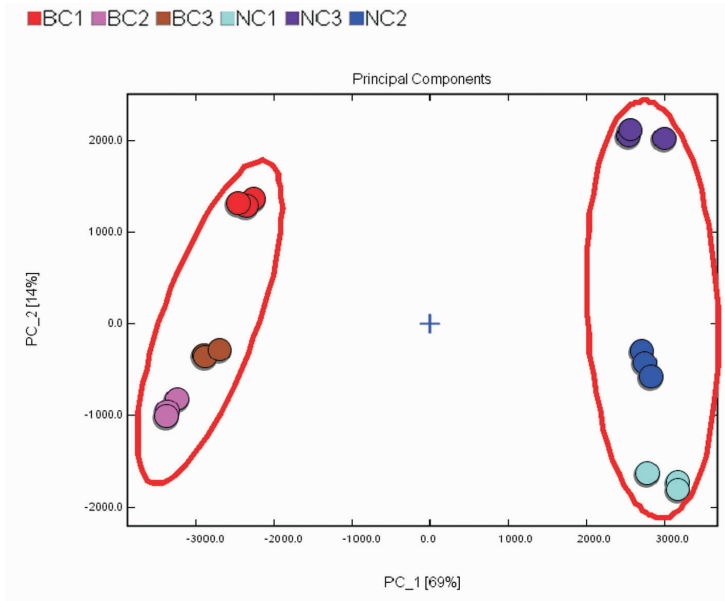


图 7 南北柴胡 GC－IMS 数据的主成分分析

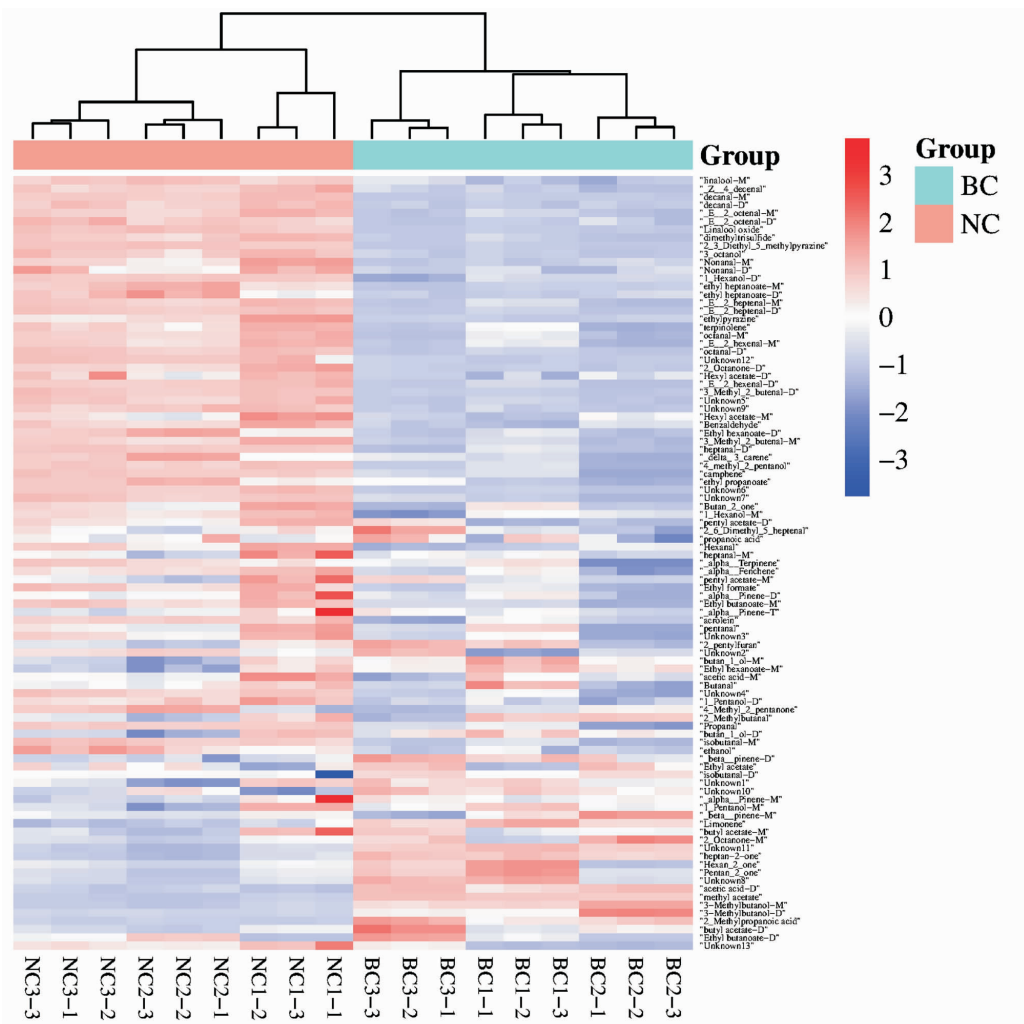


图 8 南北柴胡 GC－IMS 检测的挥发性有机物聚类热图

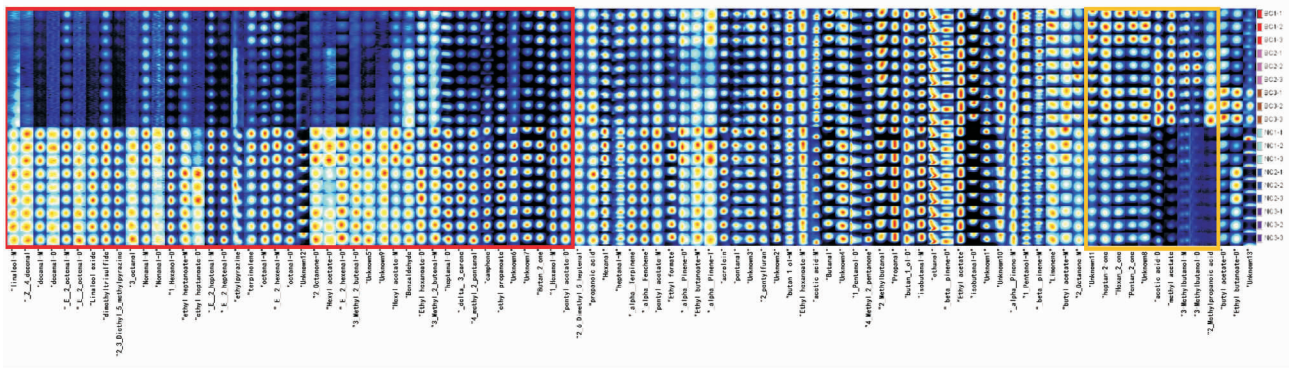


图 9　南北柴胡样品中挥发性有机物的指纹图谱

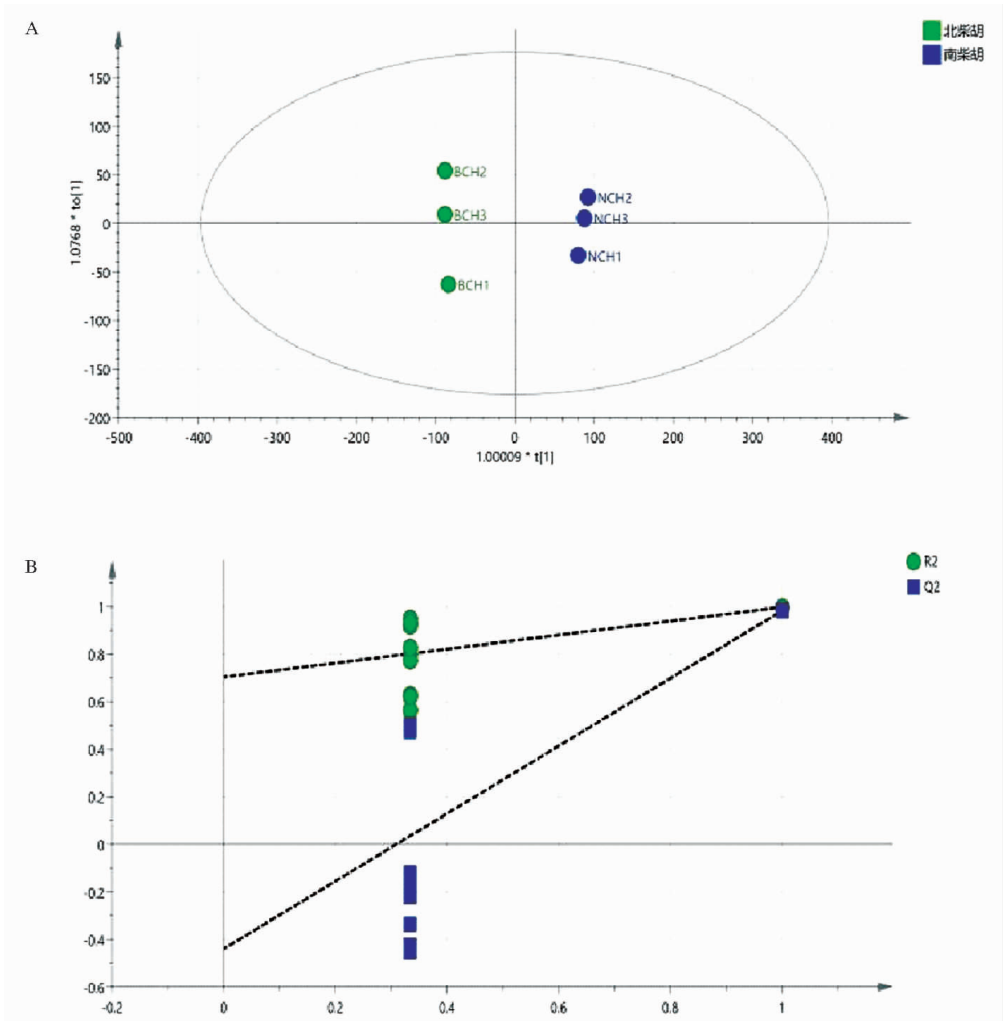


图 10　南北柴胡挥发性有机物 OPLS－DA 与 Permutation