DOI:10.13193/j.issn.1673-7717.2025.05.014

韭菜子不同炮制品特异性气味的GC-IMS比较

周芃,郭小红,李杰,陈娟,赵迪加,吴文辉
(重庆市中医院,重庆 400021)

摘要:目的 对比分析韭菜子生品、酒炙品、盐炙品、醋炙品、清炒品、盐酒共炙品以及蒸熟品等不同炮制方法下特异性气味的差异,建立一种可从气味上区分韭菜子不同炮制品的方法,并为进一步研究韭菜子的炮制化学转化提供参考。方法 采用气相色谱—离子迁移质谱(Gas chromatography-ion migration mass spectrometry,GC-IMS)技术对韭菜子不同炮制品的挥发性有机物进行检测,并结合VOCal、Reporter、Gallery Plot、Dynamic PCA等软件对GC-IMS谱图进行差异分析、指纹分析、动态主成分分析、相似度分析以及差异物质的定性分析。结果 GC-IMS图谱的差异分析显示不同炮制方法下的韭菜子特异性气味成分存在显著差异,明确定性的差异物有54种。其中,香叶醇(Geraniol)、乙酰甲醇(1-hydroxy-2-propanone)、正戊醇(1-pentanol)、2-甲基丙醇(2-Methylpropanol)、烯丙基硫醚(diallyl sulfide)、3-甲基-3-丁烯-1-醇(Methyl-3-but-3-en-1-ol)、乙醇(Ethanol)、丙酸(Propanoic acid)、2-乙酰呋喃(2-acetylfuran)、2,5-二甲基呋喃(2,5-Dimethylfuran)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、二烯丙基二硫M(Diallyl disulfide M)、正戊基呋喃(2-Pentylfuran)、己酸M(Hexanoic acid M)、己酸乙酯(Ethyl hexanoate)可作为韭菜子生品的特异性气味的特征挥发物质;2-羟基丙酸乙酯(ethyl 2-hydroxypropanoate)和β-罗勒烯(beta-Ocimene)可作为酒炙或盐酒共炙等辅料为酒的韭菜子炮制品的特异性气味的特征挥发物质;戊醛(pentanal)可作为醋炙韭菜子的特异性气味的特征挥发物质;呋喃甲醇(Furfuryl alcohol)、3-羟基-2-丁酮(3-hydroxy-2-butanone)、丁内酯(Butyrolactone)和芳樟醇(Linalool)可作为蒸熟韭菜子的特异性气味的特征挥发物质;辛醇(Octanol)可作为清炒韭菜子的特异性气味的特征挥发物质。PCA结果显示各组样品分离度良好,且具有相同辅料的样品相似度更大。结论 韭菜子经不同方法炮制后其特异性气味成分存在明显差异,GC-IMS技术可作为一种区别韭菜子不同炮制品特异性气味的方法,并为进一步研究韭菜子的炮制转化提供参考。

关键词:韭菜子;炮制;气相色谱—离子迁移质谱;特异性气味
中图分类号:R284.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-7717(2025)05-0061-09

Comparison of Specific Odors of Different Processed Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi) by GC-IMS

ZHOU Peng,GUO Xiaohong,LI Jie,CHEN Juan,ZHAO Dijia,WU Wenhui
(Chongqing Traditional Chinese Medicine Hospital,Chongqing 400021,China)

Abstract:*Objective* To compare and analyze the differences of the special odors of Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi) under different processing methods,such as raw products,stir-fried products with wine,stir-fried products with salt,stir-fried products with vinegar,stir-fried products with nothing,stir-fried products with salt and wine,steamed products. And to establish a method for distinguishing different processed products of Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi) from their odors to provide a reference for further study of chemical transformation of Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi). *Methods* GC-IMS technology was used to detect volatile organic compounds in different processed products of Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi) through the instrument combined with VOCal and plug-in Reporter,Gallery Plot and Dynamic PCA analysis from different angles including differential analysis,fingerprint analysis,dynamic principal component analysis,similarity analysis and qualitative analysis of differential substances. *Result* The difference analysis of GC-IMS showed that there were significant differences in the specific odor components of Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi) under different processing methods. About 54 compounds had been identified. Among them,geraniol,1-hydroxy-2-propanone,1-pentanol,2-methylpropanol,diallyl sulfide,Methyl-3-but-3-en-1-ol,ehanol,propanoic acid,2-acetylfuran,5-dimethylfuran,ethyl acetate,diallyl disulfide M,2-pentylfuran,hexanoic acid M and ethyl hexanoate can be used as the characteristic volatiles of the special odors of raw products. Ethyl 2-hydroxypropanoate and beta-Ocimene can be used as the characteristic volatiles of the special odors of Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi) processed with wine or salt and wine;pentanal can be used as the characteristic volatiles of the special odors of stir-fried products with vinegar;3-hydroxy-2-butanone,butyrolactone and linalool could be used as the characteristic volatiles of steamed Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi),and octanol could be used as the characteristic volatiles of stir-fried products with nothing. The PCA results showed that the separation of the samples was good,and the similarity of the samples with the same excipients was greater. *Conclusion* There are obvious differences in the specific odor components of Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi) processed by different methods. GC-IMS technology can be used

基金项目:国家中医药管理局中药炮制技术传承基地建设项目(国中医药科技中药便函〔2022〕59号);重庆市自然科学基金项目(CSTC2018JCYJAX0017);重庆市卫健委"十三五"市级中医药重点学科项目(渝中医〔2018〕43号)
作者简介:周芃(1985-),男,重庆人,主管药师,学士,研究方向:药剂学。
通讯作者:吴文辉(1986-),男,四川绵阳人,副主任中药师,博士,研究方向:中药炮制原理。E-mail:cqwuwenhui@126.com。

as a method to distinguish the specific odor of different processed products of Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi). It also provides reference for further study on the processing and transformation of Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi).

Keywords:Jiucaizi(Semen Allii Tuberosi);processing;HS - GC - IMS;specific odorsJiucaizi(Semen Allii Tuberosi);processing;HS - GC - IMS;specific odors

韭菜子是我国原产蔬菜韭菜 *Allium tuberosum* Rottl. exSpreng. 的干燥成熟种子,其味辛、甘,性温,归肝经、肾经,具有温补肝肾、壮阳固精的功能[1]。一直以来,韭菜子都被誉为中国古代民间"四大壮阳药"之一,为增强其临床疗效,历代医家有盐炙、酒浸、熬、酒浸曝干微炒、炒、醋煮炒香、汤浸、枣酒制、酒浸炒、焙、酒煮、蒸熟炒用和醋炒等多种炮制方法的应用,认为:炒后性温气香,温胃止呕,对胃寒呕吐具有一定疗效;酒炙能增强韭菜子温肾助阳作用;盐炙引药入肾经等[2]。

韭菜子及其所属的葱属植物均有一股强烈的辛辣性气味。现代研究证明:韭菜子含有大量挥发油,且大多为二硫、三硫化物、醛类、醇类以及酮类化合物,是其主要的药效物质之一,也是其辛辣性气味来源[3]。有学者发现,诸如韭菜子类的葱属植物挥发油会因产地、部位、生长周期、提取方法、分析方法的不同,呈现明显的差异[4]。而炮制方法的不同是否对韭菜子挥发油或辛辣气味有影响尚待系统研究。

气相 - 离子迁移谱技术(Gas chromatography - ion migration mass spectrometry,GC - IMS)是衡量挥发性有机气体的快速可靠分析手段,较电子鼻,气相色谱法(Gas chromatography,GC)嗅闻分析,气相色谱 - 质谱联用仪(Gas chromatography - Mass spectrometer,GC - MS)等中药领域常用挥发性成分检测技术更加快速、更加灵敏[5]。目前,该技术正在中药基原[6]、产地[7]、种植周期[8]及炮制加工[9]等领域中广泛应用。因此,本文采用该项技术对不同炮制条件下韭菜子特异性气味成分差异进行系统分析,为进一步研究韭菜子的炮制化学转化提供参考。

1 仪器与试药

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);New Classic MF MS205DU 万分之一电子天平(瑞士梅特勒 - 托利多公司),SL - 100 型小型高速万能粉碎机(浙江省永康市松青五金厂)。

1.2 试药 韭菜子购于重庆桐君阁股份有限公司(批号:20200706),经重庆市中医研究院制剂研究所杨敏主任中药师鉴定为百合科植物韭菜 *Allium tuberosum* Rottl. 的种子,韭菜子不同炮制样品按照《中华人民共和国药典》2020 年版"四部"0213 炮制通则炮制。详细信息见表 1。

表 1 韭菜籽样品与炮制信息

编号	名称	炮制方法
P1	生品	取原药材,除去杂质
P2	酒炙	取净韭菜子,用适量黄酒拌匀,闷润,待酒被吸尽后,置炒制容器内,用文火炒干。韭菜子每 100 kg 用黄酒 10 kg
P3	盐炙	取净韭菜子,用盐水拌匀,待盐水被吸尽后,置炒制容器内,用文火炒干。韭菜子每 100 kg 用食盐 2 kg
P4	醋炙	取净韭菜子,用适量米醋拌匀,闷润,待米醋被吸尽后,置炒制容器内,用文火炒干。韭菜子每 100 kg 用米醋 20 kg
P5	清炒	取净韭菜子,置炒制容器内,用文火加热炒至有香气,取出,放凉
P6	盐酒共炙	取净韭菜子,用适量黄酒和盐水拌匀,闷润,待盐酒水被吸尽后,置炒制容器内,用文火炒干。韭菜子每 100 kg 用黄酒 10 kg,食盐 2 kg
P7	蒸熟	取净韭菜子,加适量清水拌匀,润透,置蒸制容器内,蒸熟,干燥

2 方法

2.1 检测条件 气相色谱条件[10-11]: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 ~ 20 min,2 ~ 100 mL/min;20 ~ 30 min,100 mL/min。

离子迁移谱条件[12-13]:色谱柱为 FS - SE - 54 - CB - 1(15 m × 0.53 mm,1 μm),分析时间 30 min,柱温 60 ℃,载气/漂移气 N2,IMS 温度 45 ℃。自动顶空进样单元:孵化温度 80 ℃,孵化时间 20 min,进样体积 500 μL,进样针温度 85 ℃,孵化转速 500 r/min。

2.2 样品制备 精密称取 1 g 韭菜籽粉末(过 5 号筛),直接置于 20 mL 顶空进样瓶中,80 ℃孵育 20 min 后按"2.1"项方法进行测定,每个样品平行 3 次。

2.3 数据处理分析 使用仪器自带的分析软件 VOCal 及其内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对特征气味物质进行定性分析;运用 Reporter 插件直接对比样品之间的谱图差异,并且采用 Gallery Plot 插件进行指纹图谱对比,直观且定量地比较不同样品之间的挥发性物质差异;采用 Dynamic PCA 进行主成分分析(PCA)。

3 结果与分析

3.1 GC - IMS 谱图分析 使用 Reporter 插件生成不同炮制方法下韭菜子挥发性化合物的 GC - IMS 二维俯视图,可直观对比韭菜子不同炮制方法下样品的挥发性物质差异。蓝色为背景,离子迁移时间为横坐标,气相色谱的保留时间为纵坐标。横坐标 1.0 处红色竖线为 RIP 峰,其 1.0 处红色竖线为经归一化处理后的反应离子峰(RIP 峰),RIP 峰两侧的每 1 个点代表 1 种挥发性有机物,颜色示意有机物浓度,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。可看出,韭菜子经不同方法炮制后挥发性有机物发生了变化。结果见插页Ⅻ图 1。

为更加明显比较不同样品图谱的差异,进一步采用差异对比模式,选取净制品谱图为参比,其他谱图依次对参比进行扣除,与参比浓度一样则扣减为白色背景,高于参比浓度则为红色且红色越深则超出越多,低于参比浓度则为蓝色且低得越多蓝色越深。可看出,不同炮制方法下韭菜子挥发性有机物含量存在明显差异,特别是酒炙、盐炙、醋炙、盐酒共炙、蒸熟较净制挥发性有机物增加明显。结果见插页ⅩⅢ图 2。

3.2 Dynamic PCA 主成分及最邻近分析 为进一步确定不同炮制方法韭菜子样品是否有交集。将 GC - IMS 所测不同方法炮制韭菜子样品数据导入 Dynamic PCA 插件进行动态主成分和最邻近分析。可见,不同炮制方法下韭菜子各样品分类良好,说明存在差异,且各炮制方法对韭菜子的影响不同。结果见插页ⅩⅨ图 3、插页ⅩⅨ图 4。

3.3 韭菜籽不同炮制品的 GC - IMS 指纹图谱分析 为更加全面分析不同炮制样品间挥发性有机物的组分差异,采用 Galleryplot 插件提取 GC - IMS 谱图中全部待分析峰形成指纹图谱,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,每个样品平行测定 3 次。同理,红色越深则代表该物质浓度越高,反之则浓度越低。从韭菜籽及其炮制品中共分析检测出 100 种具有差异的特异性气味成分,通过软件内置的 NIST 2014 和 IMS 数据库鉴定出了 54 个化合物。结果见插页ⅩⅩ图 5。

通过指纹图谱可以看出,不同炮制方法韭菜子样品挥发性

物质既有共同区域，也有各自的特征峰区域：(1)生品韭菜子样品(P1)的挥发性物质种类特征区域与其他样品相差十分明显，主要体现在 A 框所示物质香叶醇、乙酰甲醇、正戊醇、2－甲基丙醇、丙烯基硫醚、3－甲基－3－丁烯－1－醇、乙醇、丙酸、2－乙酰呋喃、2,5 二甲基呋喃、乙酸乙酯 ethyl acetate、二烯丙基二硫 M、正戊基呋喃、己酸 M、己酸乙酯以及未知化合物 2、23、1、16、18、26、21、3 和 10 的浓度远高于各炮制样品；B 框所示物质丁醛、(E)－2－辛烯醛、苯甲醛、2－丁酮、2－庚酮、2－环己烯－1－酮、二甲基三硫醚、二甲基二硫醚、α－水芹烯以及未知化合物 28、9、37 的浓度远低于各炮制样品，可作为韭菜子生品特征性挥发物质。(2)清炒韭菜子样品(P5)与其他炮制样品区别主要体现在 C 框所示物质乙酸戊酯、二烯丙基二硫醚 D、丁酸戊酯、苯甲酸甲酯、异丁香酚、(E)－2－壬烯醛、2－乙酰基吡嗪、2－羟基－3－甲基－2－环戊烯－1－酮、顺－3－己烯醇、2－戊酮、己酸 D、2－甲酰基－5－甲基噻吩、3－甲基丁醛、3－辛酮、甲硫醇以及未知化合物 39、25、24、41、36、40、42、17、8、27、15、29、31、43、4、19 的浓度远低于其余 5 种韭菜种子炮制样品，几乎与生品韭菜子相似；D 框所示物质辛醇远高于其余所有炮制品，可作为韭菜子清炒品特征性挥发物质。(3)韭菜子酒炙样品(P2)与盐酒共炙样品(P6)具有共同的显著高于其他炮制品和生品的特征峰区域，主要体现在 E 框所示物质 2－羟基丙酸乙酯和 β－罗勒烯以及未知化合物 12、14，其中 β－罗勒烯又以酒炙品浓度最高，可分别作为韭菜子酒炙品和盐酒共炙品特征性挥发物质。(4)韭菜子蒸熟样品(P7)与其他炮制品的区别特征峰区域主要体现在 F 框所示物质糠醇、3－羟基－2－丁酮、丁内酯和芳樟醇，可作为韭菜子蒸熟品特征性挥发物质。(5)韭菜子醋炙样品与其他炮制品的区别特征峰区域主要体现在 G 框所示物质戊醛以及未知化合物 11、44、45、46，可作为韭菜子醋炙品特征性挥发物质。(6)韭菜子盐炙样品(P3)与清炒样品(P5)在 2－丙醇、乙酸、乙酸丙酯以及未知化合物 13 上表现出与清炒相似的浓度增加，且远高于其他炮制品，但在 C 框所示物质上又表现出与除清炒样品(P5)和生品(P1)外其他炮制品相似的转化作用，具体变化规律尚待进一步深入研究。

表 2 韭菜籽及其炮制品挥发性有机物定性分析结果

序号	化合物	分子式	相对分子质量	保留指数	保留时间	迁移时间	峰强度(面积)平均值($n=3$)						
							生品	酒炙	盐炙	醋炙	清炒	盐酒共	蒸
1	香叶醇	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1 250.5	704.866	1.233 74	259.02	163.55	185.12	252.96	154.91	153.11	190.02
2	1－羟基－2－丙酮	$C_3H_6O_2$	74.1	701.0	163.314	1.043 03	870.47	327.17	310.64	272.47	220.40	271.21	219.62
3	1－戊醇	$C_5H_{12}O$	88.1	768.2	191.345	1.517 24	525.15	312.26	212.91	332.09	243.81	288.10	241.29
4	2－甲基丙醇	$C_4H_{10}O$	74.1	636.2	143.893	1.364 77	902.82	420.65	109.29	302.24	111.35	278.98	233.29
5	二烯丙基硫醚	$C_6H_{10}S$	114.2	854.2	236.024	1.119 59	1 288.12	542.79	441.68	319.26	479.71	393.73	253.40
6	甲基－3－丁烯－1－醇	$C_5H_{10}O$	86.1	729.8	175.334	1.497 02	563.23	286.87	129.23	183.28	177.85	258.71	97.92
7	乙醇	C_2H_6O	46.1	466.5	97.723	1.046 16	3 727.03	1 241.11	1 475.22	1 725.20	1 466.20	929.56	1 424.24
8	丙酸	$C_3H_6O_2$	74.1	703.0	164.158	1.265 45	331.06	149.10	158.40	156.92	200.70	129.34	118.71
9	2－乙酰呋喃	$C_6H_6O_2$	110.1	908.0	270.208	1.111 37	283.25	120.17	110.63	73.29	156.56	109.00	74.58
10	2,5－二甲基呋喃	C_6H_8O	96.1	714.0	168.766	1.030 46	327.66	244.61	262.65	238.85	321.32	193.68	138.62
11	乙酸乙酯	C_4H_8O2	88.1	610.7	136.950	1.335 63	5 306.46	3 632.55	2 392.63	4 659.18	1 942.71	3 804.32	2 650.78
12	二烯丙基二硫醚	$C_6H_{10}S2$	146.3	1 071.7	452.481	1.197 26	3 298.43	2 663.70	2 636.42	2 566.05	2 647.35	2 671.31	2 597.97
13	2－戊基呋喃	$C_9H_{14}O$	138.2	994.7	344.887	1.253 19	645.01	446.58	453.19	441.20	411.74	522.74	391.42
14	己酸 M	$C_6H_{12}O_2$	116.2	994.0	344.282	1.297 51	305.52	222.33	237.68	214.98	196.80	239.20	293.01
15	己酸乙酯	$C_8H_{16}O_2$	144.2	1 002.2	354.400	1.342 76	162.28	114.74	92.73	66.47	109.38	126.36	73.74
16	2－丙酮	C_3H_6O	58.1	507.8	108.972	1.114 97	2 896.50	3 005.40	3 635.25	3 797.43	3 387.61	3 036.49	4 334.47
17	乙酸戊酯	$C_7H_{14}O_2$	130.2	913.2	274.704	1.315 00	156.47	226.18	219.36	210.21	195.27	221.80	208.03
18	二烯丙基二硫醚	$C_6H_{10}S_2$	146.3	1 073.0	454.301	1.637 63	4 951.71	6 346.13	7 692.37	6 905.25	4 634.18	6 465.93	6 298.83
19	丁酸戊酯	$C_9H_{18}O_2$	158.2	1 072.7	453.937	1.400 04	1 663.80	1 947.81	2 254.37	2022.07	1 497.89	1 968.69	1 861.56
20	苯甲酸甲酯	$C_8H_8O_2$	136.1	1 097.7	489.219	1.205 84	521.12	519.43	571.13	545.30	440.69	566.58	562.33
21	异丁香酚	$C_{10}H_{12}O_2$	164.2	1 468.5	1 012.411	1.288 54	417.23	918.60	1 350.93	1 219.21	586.51	1 000.72	955.24
22	(E)－2－壬烯醛	$C_9H_{16}O$	140.2	1 142.8	552.865	1.405 16	40.34	227.44	275.28	232.12	132.52	245.44	150.44
23	2－乙酰吡嗪	$C_6H_6N_2O$	122.1	980.2	332.368	1.537 43	36.45	437.47	603.68	439.38	312.66	507.37	419.44
24	2－羟基－3－甲基－2－环戊烯－1－酮	$C_6H_8O_2$	112.1	1 016.1	374.147	1.142 96	114.97	258.10	320.88	337.93	160.20	254.37	278.34
25	顺－3－己烯醇	$C_6H_{12}O$	100.2	890.0	255.422	1.510 44	211.29	313.39	399.52	522.39	319.65	331.01	560.45
26	2－戊酮	$C_5H_{10}O$	86.1	691.5	159.380	1.371 03	96.37	211.97	207.18	184.40	173.68	234.90	272.33
27	己酸	$C_6H_{12}O_2$	116.2	994.6	344.771	1.644 16	339.18	581.10	512.09	546.89	285.93	466.51	550.03
28	2－甲酰基－5－甲基噻吩	C_6H_6OS	126.2	1 141.3	550.787	1.170 18	382.46	1 213.67	1 347.79	1957.12	874.62	1 336.81	2 073.72
29	3－甲基丁醛	$C_5H_{10}O$	86.1	651.9	148.163	1.409 26	1 052.00	1 815.26	1 429.57	2 274.36	1 273.84	1 482.12	1 964.19
30	3－辛酮	$C_8H_{16}O$	128.2	1 002.7	355.145	1.714 40	133.04	212.16	178.87	235.68	97.55	241.37	264.17
31	甲硫醇	$C_4H_{10}OS$	106.2	984.2	335.795	1.469 98	58.52	484.22	317.40	447.39	219.32	314.78	335.26
32	丁醛	C_4H_8O	72.1	608.5	136.365	1.289 28	585.11	1 456.06	1 378.07	1 418.63	1 275.65	1 502.71	1 794.61
33	2－环己烯－1－酮	C_6H_8O	96.1	920.9	281.326	1.111 59	751.11	2 298.58	1 889.29	2 057.96	2 617.15	2 020.70	1 572.48
34	苯甲醛	C_7H_6O	106.1	959.0	314.109	1.147 04	223.23	311.99	228.07	319.17	257.07	212.13	245.55
35	α－水芹烯	$C_{10}H_{16}$	136.2	980.5	332.695	1.214 69	118.43	307.83	382.45	336.20	319.80	327.65	337.34

续表 2 韭菜籽及其炮制品挥发性有机物定性分析结果

序号	化合物	分子式	相对分子质量	保留指数	保留时间	迁移时间	峰强度(面积)平均值(n=3)						
							生品	酒炙	盐炙	醋炙	清炒	盐酒共	蒸
36	二甲基三硫醚	$C_2H_6S_3$	126.3	964.8	319.149	1.304 34	26.24	110.43	178.62	123.83	142.41	170.67	138.71
37	2-庚酮	$C_7H_{14}O$	114.2	888.9	254.833	1.633 87	348.50	875.71	947.65	889.90	761.38	1 191.17	983.09
38	2-丁酮	C_4H_8O	72.1	588.6	130.927	1.242 76	1 108.35	2 262.71	2 142.13	2 053.94	2 117.93	2 279.34	3 704.50
39	二甲基二硫醚	$C_2H_6S_2$	94.2	746.2	182.199	1.141 74	32.66	57.88	132.04	92.96	127.15	122.12	138.70
40	(E)-2-辛烯醛	$C_8H_{14}O$	126.2	1 056.2	430.649	1.332 45	90.50	362.62	286.65	237.09	303.91	269.52	164.53
41	己醛	$C_6H_{12}O$	100.2	794.1	203.414	1.561 83	173.50	377.01	378.64	66.12	444.45	358.26	73.62
42	2-羟基丙酸乙酯	$C_5H_{10}O_3$	118.1	811.3	212.768	1.537 58	276.36	1 463.04	221.30	123.83	109.16	1 539.98	44.17
43	β-罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136.2	1039.0	406.408	1.245 99	65.77	395.70	136.49	221.40	175.00	211.50	144.77
44	顺式玫瑰醚	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1108.0	503.795	1.372 14	46.91	255.72	129.62	210.48	79.58	111.54	116.41
45	戊醛	$C_5H_{10}O$	86.1	701.8	163.682	1.422 46	75.07	91.98	137.15	175.34	129.00	119.37	134.41
46	3-羟基-2-丁酮	$C_4H_8O_2$	88.1	716.2	169.650	1.330 59	81.23	320.62	244.66	447.05	139.38	383.12	1 143.66
47	2,3-丁二醇	$C_4H_{10}O_2$	90.1	791.3	201.913	1.369 88	314.49	406.55	286.05	3 016.51	303.06	298.08	3 102.77
48	糠醇	$C_5H_6O_2$	98.1	880.8	250.420	1.364 91	132.18	105.89	147.63	377.69	183.26	118.62	445.60
49	丁内酯	$C_4H_6O_2$	86.1	903.5	266.335	1.301 37	9.26	72.91	106.50	133.46	86.46	94.45	166.67
50	芳樟醇	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1 089.3	477.308	1.218 59	176.76	232.33	260.37	182.87	186.73	262.54	468.88
51	2-丙醇	C_3H_8O	60.1	516.0	111.199	1.090 25	582.81	867.41	1 598.30	934.64	1 732.67	1 208.11	860.59
52	乙酸	$C_2H_4O_2$	60.1	584.3	129.783	1.153 50	292.23	722.88	923.98	735.29	991.04	782.35	466.66
53	醋酸丙酯	$C_5H_{10}O_2$	102.1	715.1	169.188	1.159 75	546.29	1 302.07	1 721.70	1 032.92	1 813.57	1 501.13	1 096.40
54	辛醇	$C_8H_{18}O$	130.2	1 055.7	429.991	1.458 55	162.65	221.67	225.30	203.31	418.75	251.20	235.55

3.4 定性鉴别分析 为直观且定量地比较不同样品之间的挥发性有机物差异,继续采用 Galleryplot 插件对指纹图谱中各物质进行定量分析,通过数据库比对,共识别差异化合物 54 种。结果见表 2、插页ⅩⅫ图 6。

由表 2、插页ⅩⅫ图 6 可知,韭菜子从生品到炮制品,各化合物峰强度(面积)均有不同程度的增加或减少,说明其相应的物质含量亦在不同程度地增加或减少,增加或减少的量与峰强度(面积)成正比。其中,香叶醇、乙酰甲醇、正戊醇 1、2-甲基丙醇、烯丙基硫醚、3-甲基-3-丁烯-1-醇、乙醇、丙酸、2-乙酰呋喃、2,5-二甲基呋喃、乙酸乙酯、二烯丙基二硫 M、正戊基呋喃、己酸 M 和己酸乙酯等物质峰强度经炮制后集体减少,减少百分比在范围 2.34% ~87.67% 不等。其余化合物,除二烯丙基二硫醚 D、丁酸戊酯、苯甲酸甲酯、己酸 D、3-辛酮、苯甲醛、己醛、2-羟基丙酸乙酯、2,3-丁二醇 1 和糠醇等 10 种化合物在各炮制品中增减不同外,均呈增加趋势,增加范围在 3.46% ~1 699.89% 不等。化合物二烯丙基二硫醚 D、丁酸戊酯、苯甲酸甲酯、己酸 D 和 3-辛酮仅在清炒品中呈略微减少趋势(6.41% ~26.68%),其余炮制品均是增加,可考虑作为 GC-IMS 鉴别分析的韭菜子清炒特征性挥发物质;苯甲醛仅在盐酒共炙中呈减少趋势,其余炮制品均是增加,可考虑作为 GC-IMS 鉴别分析的韭菜子盐酒共炙特征性挥发物质;2-羟基丙酸乙酯和糠醇则表现出相反的增减趋势,前者仅在酒炙和盐酒共炙品中表现出增加趋势,其余炮制品均是减少,后者在二者中则表现出减少,其余炮制品均是增加,可考虑作为 GC-IMS 鉴别分析的韭菜子酒炙或盐酒共炙特征性挥发物质。

4 讨论

韭菜籽的外壳是非常坚硬的硬质纤维,加热炒制可使其种壳破裂,一方面可增加有效物质的溶出度,另一方面也可使质地酥脆而便于粉碎[14]。本实验中韭菜子生品经过炒制或蒸熟以后,有多达 60% 以上的有机挥发物种类峰强度(面积)和总峰强度(面积)均大幅度增加,故韭菜子古法炒用是具有一定科学道理的,也符合“逢子必炒”的中药炮制理论。其次传统中药炮制理论认为“盐味咸,咸入肾,盐炙引药入肾经,增强补肾助阳作用”“酒味辛、甘,性大热,热者益热,增强温阳祛寒作用”“醋味酸,酸入肝,引药入肝经,增强理气止痛作用”。韭菜子加入辅料盐、酒、醋炮制以后,均能在清炒的基础上进一步增加挥发性有机物的检出,此可能与盐、酒、醋的化学性质有关:一是可能使韭菜子所含挥发性有机物从与钾、钙等金属离子结合成的盐里游离出来,从而增加峰强度(面积)[15];二是可能酒[16]和醋[17]中本身含有一定量的挥发性有机物的混入,此二者均尚需进一步研究探索。

主要差异物质 Diallyl disulfide,中文名为二烯丙基二硫(大蒜素),是一种淡黄色液体,有强烈的大蒜气味,具有抗癌[18]、护肝[19-20]、抗肺纤维化[21]、降血脂[22]、抗氧化[23-24]和抗炎[25-26]等多种作用,对许多类型的肿瘤细胞表现出抗肿瘤活性,包括肺癌、胃肠道及相关癌症(食道癌、胃癌、结直肠癌)、肝细胞癌细胞系等,具体表现为可显著降低四氯化碳肝损伤小鼠肝脏指数,降低天门冬氨酸氨基转移酶(Aspartate aminotransferase,AST)、碱性磷酸酶(Alkaline phosphatase,ALP)活力,提高超氧化物歧化酶(Superoxide dismutase,SOD)活力,减少肝脏组织损伤面积、细胞坏死、炎细胞浸润等;激活乙醇/乙醛脱氢酶的活性、抑制肝脏氧化应激、调控肠-肝轴和抑制肝脏 NOD 样受体热蛋白结构域相关蛋白 3(Nod-like receptor heat Protein Domain Associated Protein 3,NLRP3)炎性小体激活,拮抗酒精诱导的小鼠肝脏炎症,并通过核因子 E2 相关因子 2(Nuclear factor E2 related factor 2,Nrf2)依赖的方式减轻酒精诱导的肝脏脂肪蓄积;介导法尼醇 X 受体(Farnesoidx receptor,FXR)-Yes 相关蛋白 1(Yes-associated protein 1,YAP1)信号交互改善肺纤维化;降低血清中总胆固醇(Total cholesterol,TC)、甘油三酯(Triglyceride,TG)和低密度脂蛋白胆固醇(Low density lipoprotein cholesterol,LDL-C)水平,激活 Kelch 样环氧氯丙烷相关蛋白 1(Kelch-like epichlorohydrin associated protein 1,Keap1)/Nrf2 通路,并上调下游蛋白相关蛋白 NAD(P)H 脱氢酶醌 1[NAD(P)H dehydrogenase quinone 1,NQO1]、谷氨酸半胱氨酸合成酶(Glutamate-cysteine synthetase,γ-GCSc)、超氧化物歧化酶 1(Superoxide dismutase 1,SOD-1)表达水平以改善肝脏氧化应激水平,减轻脂质过氧化,下调类固醇调节元件结合蛋白 1c(Steroid regulatory element-binding

protein 1c,SREBP1c)的表达,抑制肝脏 TG 及相关脂质的合成,上调肝脏细胞过氧化物酶体增殖物激活受体 α(peroxisome proliferator - activated receptor α,PPARα)蛋白表达,加快 TG 分解及脂肪酸的氧化代谢等。此外,Pentyl butanoate、3 - Octanone、Benzaldehyde 和 Hexanal 亦均是具有气味的活性有机化合物。其中,Pentyl butanoate 中文名为丁酸戊酯,是一种具有气味活性的有机化合物,已被确定为香蕉、杏和苹果中的主要风味成分之一[27];3 - Octanone,中文名 3 - 辛酮,是薰衣草型香精的调和香料,具有改善糖尿病患者冠心病风险等作用[28];Benzaldehyde,中文名苯甲醛,天然来源是苦杏仁苷,一种常见的芳香族化合物,GB2076 - 2011 规定的允许使用的食品用合成香料,具有保护广州管圆线虫感染致小鼠脑损伤等作用[29];Hexanal,中文名正己醛,是一种主要的挥发性醛,可作为肺癌诊断的潜在生物标志物等[30]。上述物质均与韭菜子炮制后气味改变有关,亦需系统深入研究。

参考文献

[1] 高学敏. 中药学[M]. 北京:中国中医药出版社, 2002:532 - 533
[2] 钟凌云. 中药炮制学[M]. 5 版. 北京: 中国中医药出版社, 2021: 238 - 239.
[3] 王雯萱, 葛发欢, 张湘东. 韭菜子挥发油的 GC - MS 分析[J]. 中药材, 2015, 38(6): 1223 - 1224.
[4] 赵日虹,刘习平,周昭丽,等. 韭菜子化学成分、药理作用及质量标志物(Q - Marker)的预测分析[J]. 中药药理与临床,2023,39(11):121 - 128.
[5] ZHU H, ZHU D Z, SUN J M. Application of GC - IMS coupled with chemometric analysis for the classification and authentication of geographical indication agricultural products and food[J]. Front Nutr, 2023, 10: 1247695.
[6] QIAO Y N, CHEN Q Q, BI J F, et al. Investigation of the volatile profile of red jujube by using GC - IMS, multivariate data analysis, and descriptive sensory analysis[J]. Foods, 2022, 11(3): 421.
[7] DUAN H, ZHOU Y X, WANG D D, et al. Differences in volatile organic compounds in *Rhizoma gastrodiae* (Tian Ma) of different origins determined by HS - GC - IMS[J]. Molecules, 2023, 28(13): 4883.
[8] DUAN H, ZHOU S Q, GUO J H, et al. HS - GC - IMS analysis of volatile organic compounds in different varieties and harvesting times of *Rhizoma gastrodiae* (Tian Ma) in Yunnan Province[J]. Molecules, 2023, 28(18): 6705.
[9] YU X Y, CHEN X C, LI Y T, et al. Effect of drying methods on volatile compounds of *Citrus reticulata* ponkan and Chachi peels as characterized by GC - MS and GC - IMS[J]. Foods, 2022, 11(17): 2662.
[10] 冯靖雯, 郭小红, 张砚, 等. 不同花期闹羊花中挥发性成分的 GC - IMS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(10): 85 - 92.
[11] WANG M, LI X, DING H Y, et al. Comparison of the volatile organic compounds in *Citrus reticulata* 'Chachi' peel with different drying methods using E - nose, GC - IMS and HS - SPME - GC - MS[J]. Front Plant Sci, 2023, 14: 1169321.
[12] 宋艺君, 郭涛, 高阳丽, 等. GC - IMS 法比较黄精不同炮制品特征气味物质差异[J]. 中国药学杂志, 2022, 57(16): 1329 - 1336.
[13] MA L K, LUO Y Y, CHEN B L, et al. Determination of characteristic volatile component fingerprint of *Peucedanum praeruptorum* dunn at different harvest periods based on HS - GC - IMS[J]. J AOAC Int, 2023, 106(2): 445 - 456.
[14] 吴文辉, 刘霞, 郭小红, 等. 加热炒制对韭菜子出膏率、粉碎率及 6 种核苷类物质含量动态影响的研究[J]. 现代中药研究与实践, 2021, 35(3): 47 - 50.
[15] WANG P P, KAN Q X, YANG L X, et al. Characterization of the key aroma compounds in soy sauce by gas chromatography - mass spectrometry - olfactometry, headspace - gas chromatography - ion mobility spectrometry, odor activity value, and aroma recombination and omission analysis[J]. Food Chem, 2023, 419: 135995.
[16] YU H Y, LI Q W, GUO W, et al. Dynamic analysis of volatile metabolites and microbial community and their correlations during the fermentation process of traditional *Huangjiu* (Chinese rice wine) produced around Winter Solstice[J]. Food Chem X, 2023, 18: 100620.
[17] SUN D D, LI W X, LUO L X. Deciphering the brewing process of Cantonese - style rice vinegar: main flavors, key physicochemical factors, and important microorganisms[J]. Food Res Int, 2023, 171: 113068.
[18] MITRA S, DAS R, EMRAN T B, et al. Diallyl disulfide: a bioactive garlic compound with anticancer potential[J]. Front Pharmacol, 2022, 13: 943967.
[19] 黎晶晶, 余天, 袁娟丽, 等. 大蒜素分解产物二烯丙基二硫对小鼠急性肝损伤的保护作用[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(5): 308 - 316.
[20] 刘诗旋. 二烯丙基二硫通过调控"肠 - 肝轴"和维持肝细胞脂肪代谢稳态减轻酒精性肝病[D]. 济南:山东大学,2023.
[21] 窦佳艺. 二烯丙基二硫介导 FXR——YAP1 信号交互改善肺纤维化的研究[D]. 延吉: 延边大学, 2022.
[22] 王琼. 二烯丙基二硫对高脂血症大鼠的降血脂效果和机制研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
[23] HERRERA - CALDERON O, CHACALTANA - RAMOS L J, HUAYANCA - GUTIÉRREZ I C, et al. Chemical constituents, *in vitro* antioxidant activity and in silico study on NADPH oxidase of *Allium sativum* L. (garlic) essential oil[J]. Antioxidants, 2021, 10(11): 1844.
[24] WONGMANEEPRATIP W, JOM K N, VANGNAI K. Inhibitory effects of dietary antioxidants on the formation of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled pork[J]. Asian - Australas J Anim Sci, 2019, 32(8): 1205 - 1210.
[25] ZHANG H X, SHANG C, TIAN Z, et al. Diallyl Disulfide Suppresses Inflammatory and Oxidative Machineries following Carrageenan Injection - Induced Paw Edema in Mice[J]. Mediators Inflamm, 2020, 2020: 8508906.
[26] GAO W Q, WANG W, LIU G, et al. Allicin attenuated chronic social defeat stress induced depressive - like behaviors through suppression of NLRP3 inflammasome[J]. Metab Brain Dis, 2019, 34(1): 319 - 329.
[27] WU X Y, FAUCONNIER M L, BI J F. Characterization and discrimination of apples by flash GC E - nose: geographical regions and botanical origins studies in China[J]. Foods, 2022, 11(11): 1631.
[28] SHEN M, XIE Q Y, ZHANG R Z, et al. Metabolite - assisted models improve risk prediction of coronary heart disease in patients with diabetes[J]. Front Pharmacol, 2023, 14: 1175021.
[29] CHEN K Y, CHENG C J, CHEN Y J, et al. Protective effect of benzaldehyde combined with albendazole against brain injury induced by *Angiostrongylus cantonensis* infection in mice[J]. Int J Antimicrob Agents, 2023, 62(5): 106963.
[30] AZORÍN C, LÓPEZ - JUAN A L, APARISI F, et al. Determination of hexanal and heptanal in saliva samples by an adapted magnetic headspace adsorptive microextraction for diagnosis of lung cancer[J]. Anal Chim Acta, 2023, 1271: 341435.

韭菜子不同炮制品特异性气味的 GC－IMS 比较

（正文见 61－65 页）

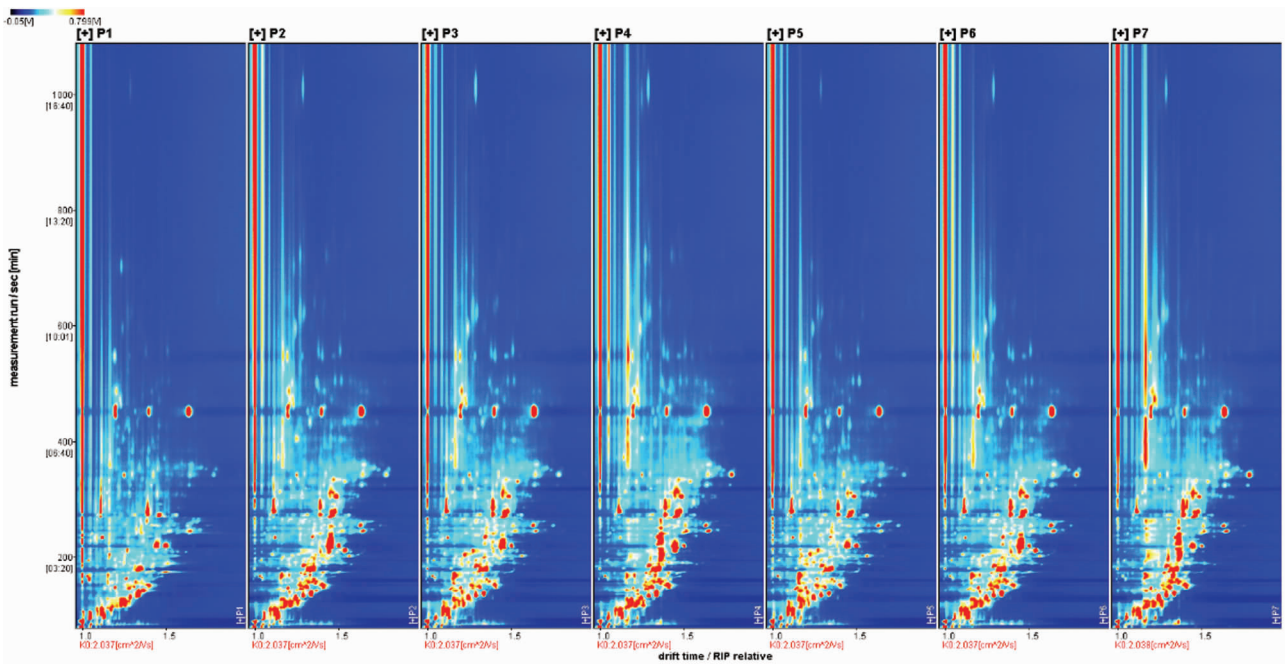


图 1　韭菜子不同炮制方法下样品气相色谱离子迁移谱谱图

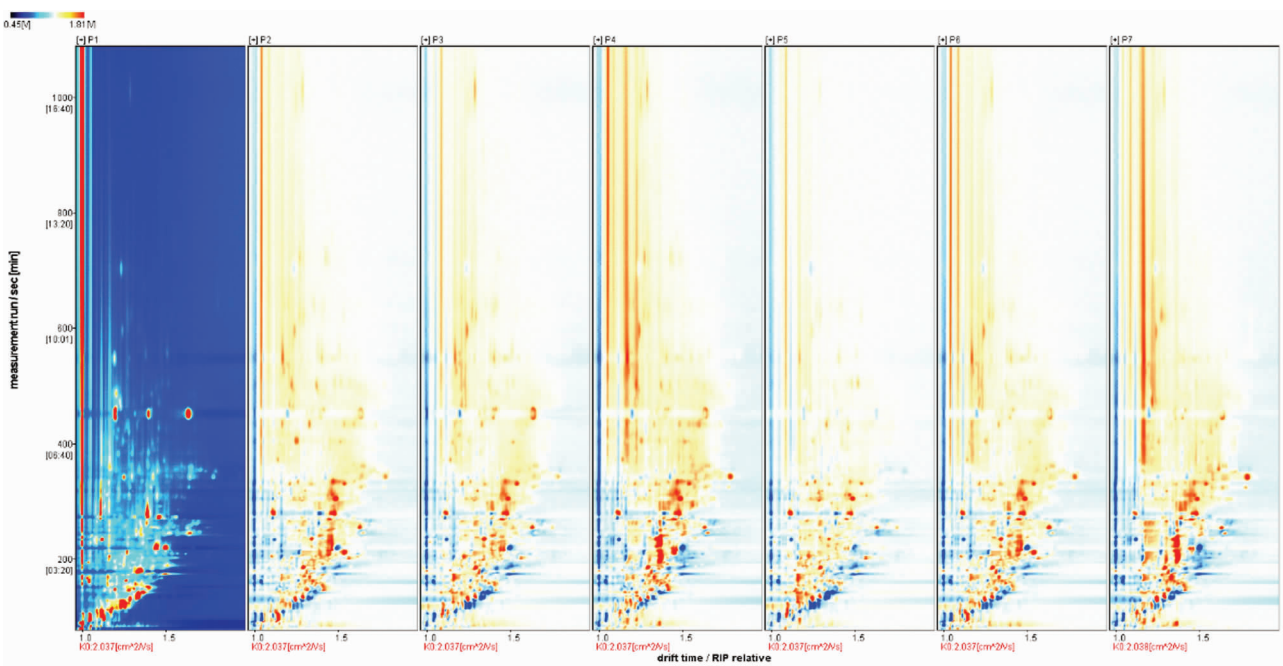


图 2　韭菜子不同炮制方法下样品气相色谱离子迁移谱差异图（以净制韭菜籽谱图为背景参照）

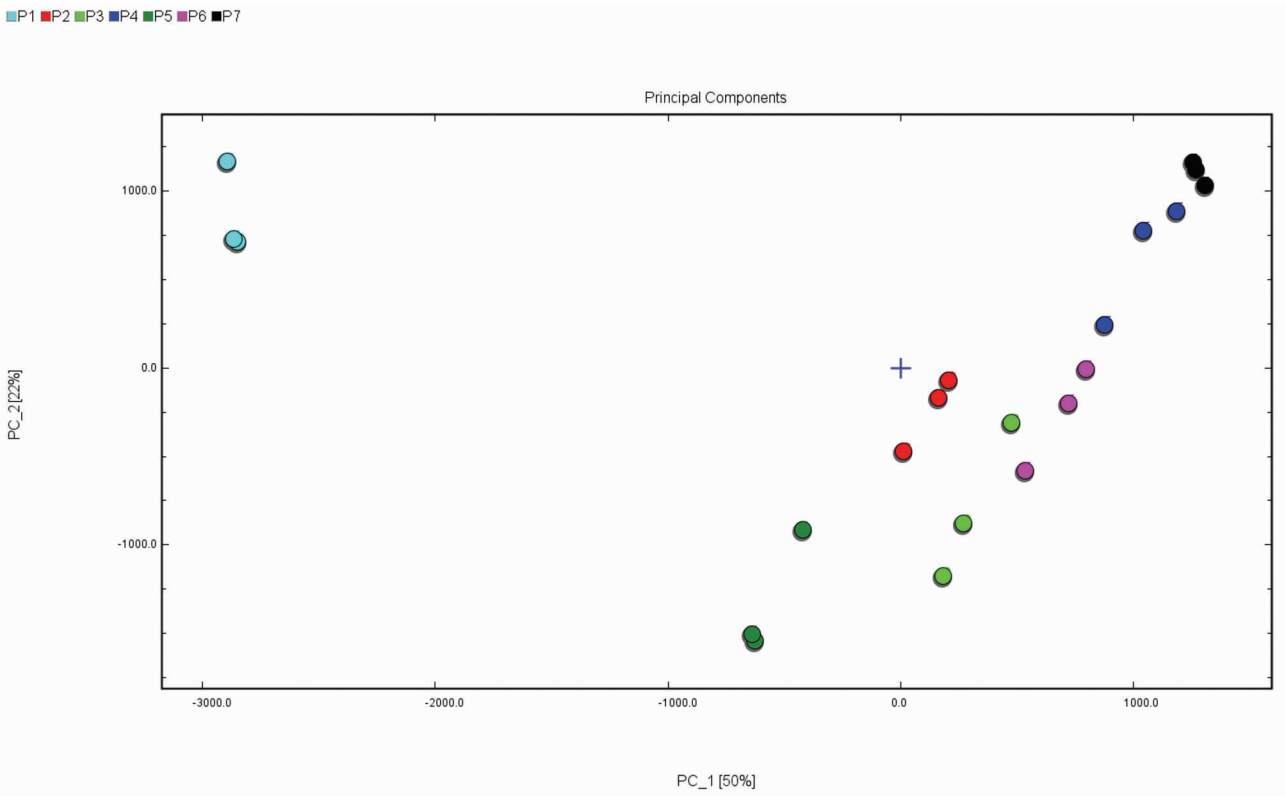


图 3　不同炮制方法韭菜籽的 PCA(主成分分析)图

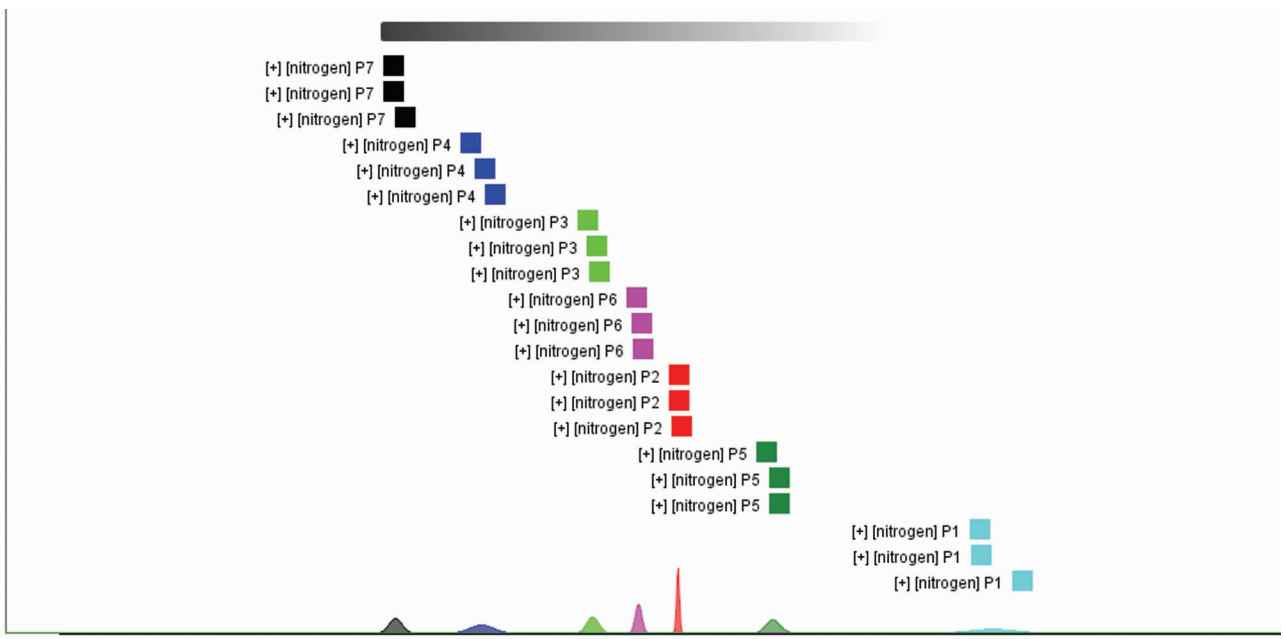
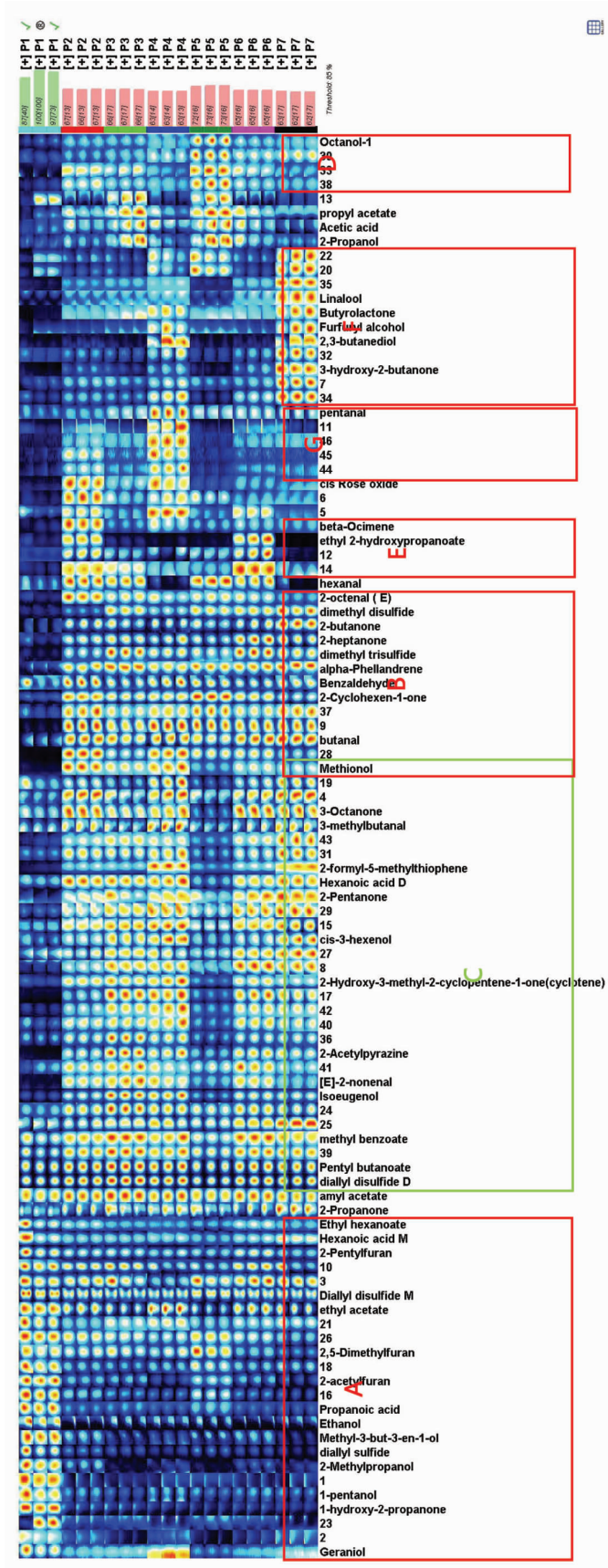


图 4　不同炮制方法韭菜籽的“最邻近”分析图



注:编号代表未能通过 NIST 和 IMS 数据库识别的化合物。

图 5 生品及 6 种炮制工艺韭菜子的挥发性物质的 Gallery Plot 图(指纹图谱)



图 6 韭菜子不同炮制方法特异性气味物质相对峰强度(面积)