

doi: 10.12452/j.fxcxb.250331252

基于GC-IMS鉴别白术麸炒前后挥发性成分的差异

丁珊丽^{1,2}, 邱明鸣¹, 曹园^{1,2*}, 潘林梅³

(1. 南京中医药大学附属医院, 江苏省中医院, 江苏省中医创新制剂工程研究中心, 江苏省中药特色制剂融合创新中心, 江苏 南京 210029; 2. 南京中医药大学 第一临床医学院, 江苏 南京 210029; 3. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023)

摘要: 通过气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)测定安徽亳州产白术和麸炒白术, 以及不同产地白术的挥发性成分, 运用VOCal软件对挥发性化合物进行定性分析, 建立GC-IMS指纹图谱, 结合主成分分析及偏最小二乘判别分析研究挥发性成分的差异性, 并以VIP>1筛选差异标记物。从白术、麸炒白术中获得143种挥发性化合物, 鉴别出其中114种; GC-IMS指纹图谱显示, 白术和麸炒白术的挥发性成分组成相似, 但含量差异明显; 不同产地白术挥发性成分的种类和含量差异显著。化学计量学分析将安徽亳州产一年生白术、二年生白术、麸炒白术分为3类; 根据VIP>1筛选出苯甲醛、乳酸乙酯等挥发性成分, 可作为区分三者的关键成分; 不同产地白术聚类不明显, 根据VIP>1筛选出 β -侧柏烯(M)、3-戊烯-2-酮(M)等挥发性成分, 可作为区分不同产地的关键成分。研究结果可为白术质量评价及临床应用提供参考。

关键词: 气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS); 白术; 化学计量学分析; 挥发性成分

中图分类号: O657.63; R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)12-2486-11

Identification of Different Volatile Components in Fresh and Processed *Atractylodes Macrocephala* Rhizoma Based on GC-IMS

DING Shan-li^{1,2}, QIU Ming-ming¹, CAO Yuan^{1,2*}, PAN Lin-mei³

(1. Jiangsu Integration Innovation Centre for Specialty Chinese Medicine Preparations, Jiangsu Engineering Research Centre for Innovative Chinese Medicine Preparations, Jiangsu Province Hospital of Chinese Medicine, Affiliated Hospital of Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210029, China; 2. First Clinical Medical College of Nanjing University of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210029, China; 3. School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China)

Abstract: A method was established to rapidly identify the volatile components and to compare the differences in volatile components between *Atractylodes macrocephala* and processed *Atractylodes Macrocephala* Rhizoma from Bozhou, Anhui Province, as well as those from different origins. The volatile compositions of *Atractylodes macrocephala* from Bozhou, Anhui Province, and *Atractylodes macrocephala* from different origins were determined by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS), the volatile compounds were qualitatively analyzed by using the VOCal software, and the fingerprints of the volatile compositions were established by GC-IMS. The differences in volatile compositions were analyzed by combining the principal component analysis and the least-squares discrimination analysis and the screening of the difference markers with VIP>1. A total of 143 volatile compounds were obtained from fresh and processed *Atractylodes Macrocephala*, and 114 of them were identified. The results of GC-IMS fingerprinting showed that the differences in the types of volatile constituents between *Atractylodes macrocephala* and processed *Atractylodes Macrocephala* Rhizoma were relatively small but the differences in the contents were obvious. The differences in the types and contents of volatiles of *Atractylodes macrocephala* in different origins were significant. Chemometric analysis classified *Atractylodes macrocephala* and processed *Atractylodes Macrocephala* Rhizoma from Bozhou, Anhui Province, into three categories. The volatile components such as benzaldehyde and ethyl lactate were screened according to VIP>1, which can be used as the key components to distinguish the three. The clustering of *Atractylodes macrocephala* from different origins was not obvious,

收稿日期: 2025-03-31; 修回日期: 2025-05-08

基金项目: 南京市医疗机构中药传统制剂研究(NJCC-ZJ-202305)

* 通讯作者: 曹园, 博士, 研究员, 研究方向: 中药药效物质基础与质量标准研究, E-mail: caoy2002@126.com

网络首发时间: 2025-10-24

and the volatile components such as β -thujene (M) and 3-penten-2-one (M) were screened according to VIP>1, which could be used as the key components to distinguish the different origins. The research results can offer reference for the quality evaluation and clinical application of *Atractylodes macrocephala*.

Key words: gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); *Atractylodes macrocephala*; chemometrics analysis; volatile components

白术为菊科植物白术(*Atractylodes macrocephala* Koidz.)的干燥根茎,具有健脾益气、燥湿利水、止汗、安胎等功效,适用于脾虚食少、腹胀泄泻、痰饮眩悸、水肿、自汗、胎动不安等症^[1]。该药始载于《神农本草经》,列为上品^[2],在我国已有上千年药用历史,有“十方九术”之说。现代药理研究表明,白术主要含有挥发油、内酯类、多糖类、苷类等成分,具有抗炎、抗肿瘤和调节胃肠功能的作用^[3-4]。麸皮^[5],味甘性淡,具有缓和燥性、健脾和中、益气的功效,适用于含有挥发油、药性较为峻烈的药材,正如张仲岩在《修事指南》中提出的“麸皮制去燥烈而和胃”。相关研究表明,经麸炒之后的白术,燥性降低,健脾和胃之功增强^[6]。

此外,白术作为大宗药材,需求量极大,在我国广泛栽培,其中浙江为白术的传统道地产区,为“浙八味”之一;但近年浙江白术产量大幅缩减,目前安徽亳州和河南,以及河北安国为白术主产区,山西、湖南、湖北等地亦有栽培。但因地理环境、气候条件、土壤性质和生产方式等因素的影响,不同产地白术的性状、化学成分均存在明显差异,浙白术多不施肥,体型瘦长似蛙形,而安徽亳州等地大水大肥的生产栽培使得药材性状气味发生了显著的变化。研究发现白术内酯类成分在浙江、河北地区的含量较高,有机酸类成分如绿原酸、新绿原酸等在安徽产地的含量较高^[7]。说明不同产地栽培的白术,化学成分种类和含量各有不同。

目前多采用超高效液相色谱(UPLC)、高效液相色谱(HPLC)、超高效液相色谱-飞行时间质谱联用(UPLC-TOF-MS)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)等技术研究白术的化学成分,UPLC和HPLC对低沸点、挥发性成分的分析存在局限,GC-MS可以实现挥发性成分的检测,但在对样品进行富集浓缩时,成分可能发生变化^[8-9]。气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)是一种用于挥发性化合物分离与检测的分析技术,具有高效、灵敏、便捷的特点,广泛应用于食品安全、环境监测、医药和防爆等领域。与其他检测技术相比,GC-IMS不仅可检测痕量挥发性成分,并可在较短的时间内获得分析结果,其二维光谱、差异图谱和指纹图谱可直观地呈现挥发性成分的差异^[10-11]。基于此,本实验通过GC-IMS对安徽亳州的白术和麸炒白术,以及不同产地的白术进行全面表征,结合主成分分析(PCA)、偏最小二乘判别分析(PLS-DA)筛选差异成分,旨在分析白术经麸炒后挥发性成分的变化以及不同产地白术挥发性成分的差异,为其质量评价和临床用药提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

FlavourSpec[®]气相离子迁移谱(德国 GAS 公司); CTC-PAL 静态顶空自动进样装置(瑞士 CTC Analytics AG 公司); MXT-WAX 毛细管色谱柱(美国 Restek 公司); AUW220D 电子分析天平(日本 Shimadzu 公司)。

1.2 样 品

14 组白术样品来自浙江金华、安徽亳州等地,详细信息见表 1,经江苏省中医院中药制剂研发中心曹园研究员鉴定,为菊科植物白术(*Atractylodes macrocephala* Koidz.)的干燥根茎。

1.3 样品处理

取白术、麸炒白术样品,粉碎过 4 号筛,备用。精密称

表 1 样品信息
Table 1 Sample information

No.	Name	Region	Age
1AB1	白术	安徽亳州	一年
1AB2	白术	安徽亳州	一年
2AM	白术	安徽明光	二年
2HZ	白术	河南周口	二年
2SC	白术	山西长治	二年
2AB	白术	安徽亳州	二年
2ZP	白术	浙江磐安	二年
2ZJ	白术	浙江金华	二年
CB1	麸炒白术	安徽亳州	二年
CB2	麸炒白术	安徽亳州	二年
CB3	麸炒白术	安徽亳州	二年
CB4	麸炒白术	安徽亳州	二年
CB5	麸炒白术	安徽亳州	二年
CB6	麸炒白术	安徽亳州	二年

CB1-CB6 were prepared by 2AB using the parallel roasting method (General Rules for Processing 0213) as specified in the 2020 edition of the Pharmacopoeia of the People's Republic of China (CB1~CB6 由 2AB, 按照 2020 年版《中华人民共和国药典》麸炒法(炮制通则 0213)平行炒炙)

取上述样品 0.5 g 于 20 mL 顶空瓶中, 加入 20 μL 100 mg/kg 的辛醇(内标), 80 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 15 min 后进样 200 μL , 每个样品平行测定 3 次。

1.4 色谱条件

顶空进样条件: 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 $^{\circ}\text{C}$ 。气相色谱条件: 柱温 60 $^{\circ}\text{C}$; 载气为 N_2 (纯度 $\geq 99.999\%$); 载气流速: 0~2 min, 2 mL/min; 2~10 min, 2~10 mL/min; 10~20 min, 10~100 mL/min; 20~50 min, 100 mL/min; 进样口温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 。IMS 条件: 电离源为氙源(^3H); 迁移管长度 53 mm; 电场强度 500 V/cm; 迁移管温度 45 $^{\circ}\text{C}$; 漂移气为高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$), 流速 150 mL/min。

1.5 数据分析

利用 VOCal 软件、NIST 数据库、IMS 数据库进行定性分析, 结合 Reporter 插件、Gallery Plot 插件等分别生成挥发性成分的二维谱图、差异谱图、指纹谱图, 进行差异对比分析; 通过 SIMCA14.1 进行 PCA 和 PLS-DA 分析, 计算 VIP 值, 筛选差异标志物; 使用 Excel 2019 统计数据。

2 结果与讨论

2.1 GC-IMS 图谱分析

本实验通过 VOCal 软件中 Reporter 插件, 生成同一产地(安徽亳州)白术和麸炒白术挥发性化合物的二维俯视图和不同产地白术的二维俯视图(图 1、图 2)。由图可知, 样品信号主要聚集在保留时间 100~1 500 s 及漂移时间 1.0~1.75 ms 区间内, 图中颜色表示化合物的信号强度, 信号强度高呈红色, 信号强度低呈蓝色, 颜色越深, 强度越大。

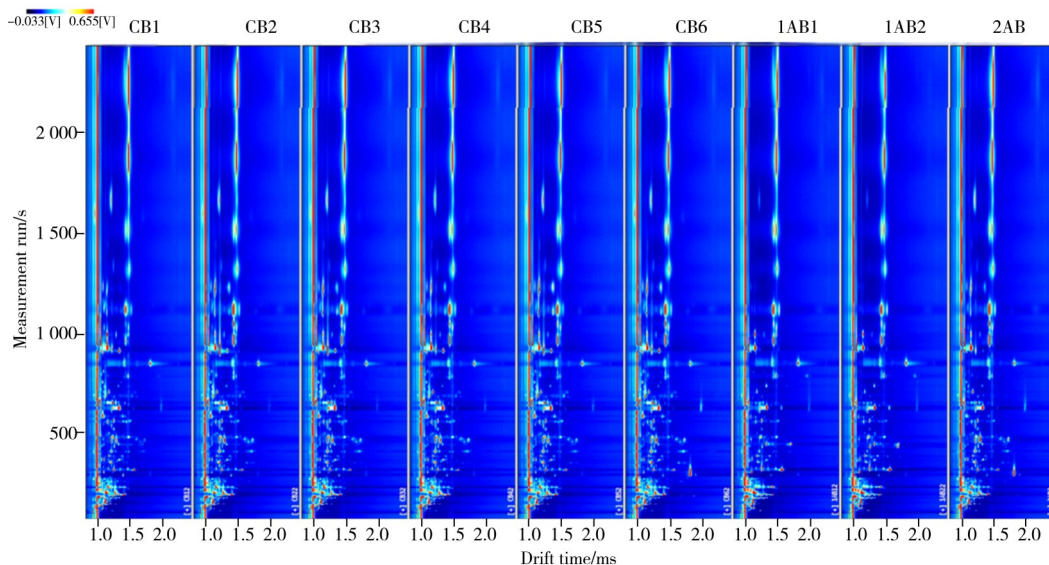


图1 白术和麸炒白术挥发性成分的GC-IMS二维俯视图

Fig. 1 Two-dimensional top view of fresh and bran-processed *Atractylodis macrocephalae* Rhizoma by GC-IMS

为更直观地比较同一产地白术、麸炒白术挥发性成分差异和不同产地白术挥发性成分差异, 采用差异对比模式, 分别以 CB1 样品和 2ZP 样品为参比, 将其他样品扣减参比样品获得其挥发性成分差异图谱(见图 3、4), 若挥发性成分相同, 则扣减为白色背景, 红色表示该物质的含量高于参比, 蓝色表示该物质的含量低于参比, 颜色越深表示差异性越大^[12-13]。从图 3 可以看出, 麸炒白术挥发性成分含量>二年生白术>一年白术生; 此外, 6 批麸炒白术之间挥发性成分亦有差异, 图形区域 A 中 5 批麸炒白术的挥发性成分含量明显高于参比样品。从图 4 可以看出, 不同产地白术的挥发性成分差异显著, 与浙江磐安样品相比, 每个产地均有部分含量增高或降低。

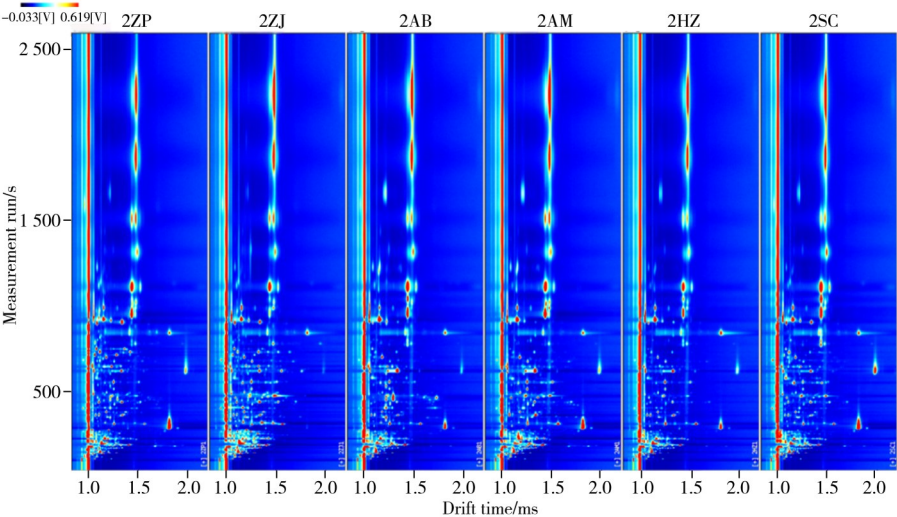


图2 不同产地白术挥发性成分的GC-IMS二维俯视图

Fig. 2 Two-dimensional top view of *Atractylodes macrocephala* from different origins by GC-IMS

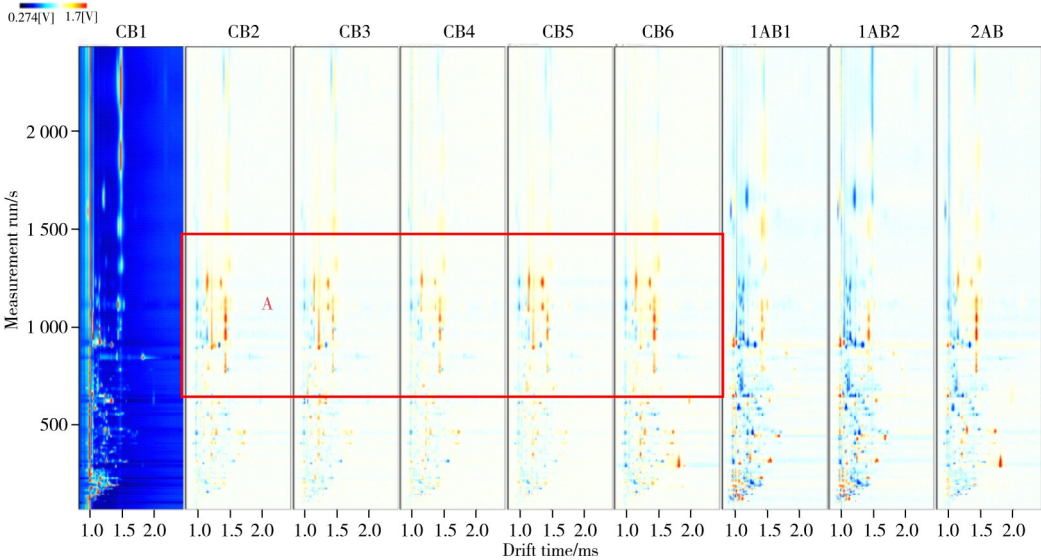


图3 白术和麸炒白术挥发性成分的差异图谱

Fig. 3 Differential spectrum in volatile components of fresh and bran-processed *Atractylodes macrocephalae* Rhizoma

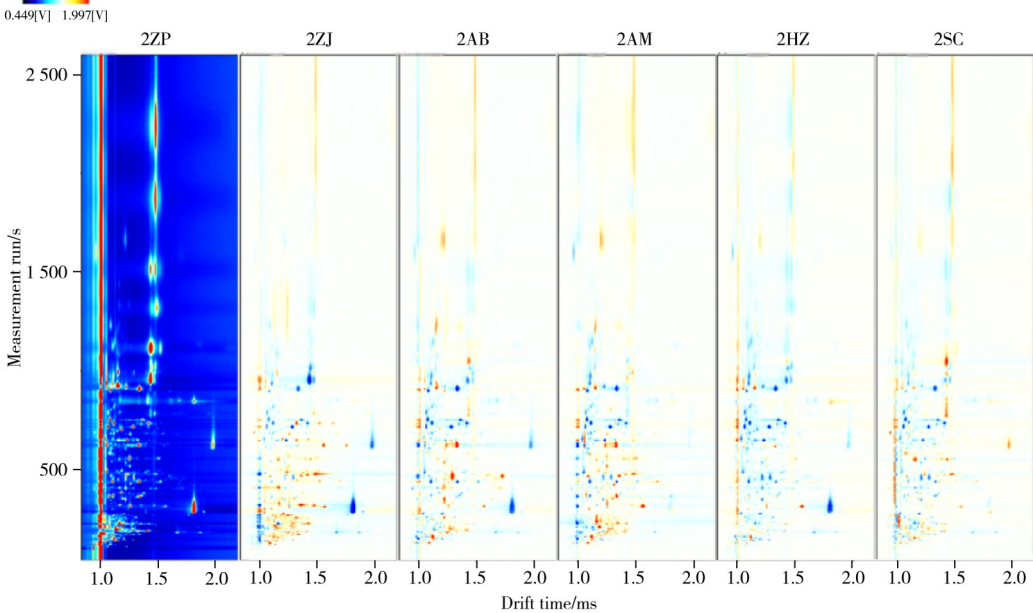


图4 不同产地白术挥发性成分的差异图谱

Fig. 4 Differential spectrum in volatile components of *Atractylodes macrocephala* from different origins

2.2 挥发性成分定性分析

利用 GC-IMS 技术, 对同一产地白术、麸炒白术和不同产地二年生白术进行了挥发性成分分析。将其分子量、保留时间以及相对漂移时间与 VOCal 软件内置的气相色谱保留指数数据库(NIST 2020)和离子迁移谱迁移时间数据库进行匹配, 共检测到 143 种挥发性成分(见表 2), 其中成功鉴别出 114 种挥发性成分, 主要包括 27 个醛类、19 个酮类、18 个醇类、18 个酯类、15 个烯类、6 个酸类、5 个吡嗪、2 个呋喃类及少量其他类化合物(如: 硫化物等)。其中 29 个挥发性成分同时具有单体和二聚体, 如(*E*)-2-丁烯醛、苯甲醛等。

表 2 白术、麸炒白术挥发性成分定性分析

Table 2 Qualitative analysis of volatile components in fresh and bran-processed *Atractylodis macrocephalae* Rhizoma

Category	No.	Compound	CAS No.	Formula	M_w	RI	t_R/s	t_D/ms
醛类	1	苯甲醛 D	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	1 499.2	993.612	1.478 41
	2	苯甲醛 M	C100527	C ₇ H ₆ O	106.1	1 498.4	991.520	1.152 76
	3	3-甲基硫基丙醛	C3268493	C ₄ H ₈ OS	104.2	1 459.7	903.724	1.086 97
	4	壬醛 M	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 400.9	785.019	1.473 82
	5	壬醛 D	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 401.0	785.159	1.948 85
	6	(<i>E</i>)-2-庚烯醛 M	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	1 339.4	679.523	1.260 80
	7	(<i>E</i>)-2-庚烯醛 D	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	1 339.4	679.459	1.673 62
	8	(<i>E</i>)-2-己烯醛 M	C6728263	C ₆ H ₁₀ O	98.1	1 226.8	497.587	1.184 23
	9	(<i>E</i>)-2-己烯醛 D	C6728263	C ₆ H ₁₀ O	98.1	1 226.8	497.587	1.519 31
	10	3-甲基-2-丁烯醛 M	C107868	C ₅ H ₈ O	84.1	1 207.0	468.375	1.093 90
	11	3-甲基-2-丁烯醛 D	C107868	C ₅ H ₈ O	84.1	1 207.2	468.673	1.362 39
	12	庚醛 D	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 188.8	443.044	1.699 15
	13	庚醛 M	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	1 189.7	444.236	1.329 98
	14	反-2-甲基-2-戊烯醛	C14250965	C ₆ H ₁₀ O	98.1	1 166.3	410.264	1.166 81
	15	正己醛 D	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 092.9	315.200	1.566 07
	16	正己醛 M	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 090.8	312.816	1.261 70
	17	(<i>E</i>)-2-丁烯醛 M	C123739	C ₄ H ₆ O	70.1	1 055.5	278.689	1.037 07
	18	(<i>E</i>)-2-丁烯醛 D	C123739	C ₄ H ₆ O	70.1	1 055.0	278.201	1.203 13
	19	丙醛	C123386	C ₃ H ₆ O	58.1	792.3	141.595	1.147 02
	20	2-甲基丙醛	C78842	C ₄ H ₈ O	72.1	806.3	145.542	1.285 61
	21	3-甲基丁醛	C590863	C ₅ H ₁₀ O	86.1	934.4	190.794	1.409 56
	22	正戊醛	C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	996.0	229.774	1.425 35
	23	(<i>E</i>)-2-甲基-2-丁烯醛	C497030	C ₅ H ₈ O	84.1	1 105.4	329.737	1.094 39
	24	丁醛	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	897.4	174.220	1.286 55
	25	反式-2, 4-癸二烯醛	C25152845	C ₁₀ H ₁₆ O	152.2	1 846.4	2 283.632	1.414 72
	26	(<i>E</i> , <i>E</i>)-2, 4-己二烯醛	C142836	C ₆ H ₈ O	96.1	1 419.7	821.072	1.115 96
	27	正辛醛	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 311.4	636.477	1.403 52
酮类	28	2-甲基-2-庚烯-6-酮	C110930	C ₈ H ₁₄ O	126.2	1 354.7	704.277	1.182 33
	29	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	C2758181	C ₆ H ₈ O	96.1	1 513.8	1 028.987	1.111 61
	30	2-甲基-2-环戊烯-1-酮 D	C1120736	C ₆ H ₈ O	96.1	1 374.5	737.642	1.421 62
	31	2-甲基-2-环戊烯-1-酮 M	C1120736	C ₆ H ₈ O	96.1	1 372.8	734.733	1.116 00
	32	羟基丙酮 M	C116096	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	1 320.7	650.388	1.037 65
	33	羟基丙酮 D	C116096	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	1 320.4	649.914	1.232 52
	34	3-羟基-2-丁酮 D	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	1 303.2	624.314	1.335 51
	35	3-羟基-2-丁酮 M	C513860	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	1 302.9	623.840	1.055 82
	36	2-辛酮	C111137	C ₈ H ₁₆ O	128.2	1 302.5	623.258	1.763 99
	37	环戊酮	C120923	C ₅ H ₈ O	84.1	1 188.4	442.448	1.106 63
	38	3, 5, 5-三甲基环己-2-烯酮	C78591	C ₉ H ₁₄ O	138.2	1 622.5	1 335.212	1.252 50
	39	丙酮	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	820.1	149.571	1.118 20
	40	2-丁酮	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	922.6	184.174	1.251 68
	41	2, 3-丁二酮	C431038	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	989.7	225.116	1.164 84
	42	1-戊烯-3-酮 D	C1629589	C ₅ H ₈ O	84.1	1 034.9	260.656	1.312 58
	43	1-戊烯-3-酮 M	C1629589	C ₅ H ₈ O	84.1	1 035.7	261.323	1.075 80
	44	4-壬酮	C4485090	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 344.6	687.810	1.346 51
	45	3-戊烯-2-酮	C625332	C ₅ H ₈ O	84.1	1 134.9	366.462	1.340 56
	46	3-戊酮	C96220	C ₅ H ₁₀ O	86.1	997.3	230.733	1.354 25
醇类	47	正己醇 M	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	1 372.9	734.924	1.328 07
	48	正己醇 D	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	1 373.4	735.703	1.637 87
	49	1-戊醇 D	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	1 265.7	560.509	1.508 35
	50	1-戊醇 M	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	1 265.4	560.000	1.253 50

(续表2)

Category	No.	Compound	CAS No.	Formula	M_w	RI	t_R/s	t_D/ms
	51	3-甲基-1-丁醇 D	C123513	$C_5H_{12}O$	88.1	1 214.3	478.931	1.484 40
	52	3-甲基-1-丁醇 M	C123513	$C_5H_{12}O$	88.1	1 214.6	479.401	1.244 34
	53	正丁醇 D	C71363	$C_4H_{10}O$	74.1	1 148.6	384.933	1.375 12
	54	正丁醇 M	C71363	$C_4H_{10}O$	74.1	1 148.4	384.635	1.181 85
	55	乙醇	C64175	C_2H_6O	46.1	947.9	198.639	1.133 27
	56	正丙醇 D	C71238	C_3H_8O	60.1	1 046.9	271.001	1.246 87
	57	正丙醇 M	C71238	C_3H_8O	60.1	1 047.6	271.669	1.111 75
	58	3-甲基-3-丁烯-1-醇 D	C763326	$C_5H_{10}O$	86.1	1 263.5	556.691	1.445 70
	59	3-甲基-3-丁烯-1-醇 M	C763326	$C_5H_{10}O$	86.1	1 262.6	555.226	1.166 23
	60	桉叶油醇	C470826	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1 205.1	465.561	1.729 83
	61	1-戊烯-3-醇	C616251	$C_5H_{10}O$	86.1	1 162.3	404.358	0.948 08
	62	异丁醇 M	C78831	$C_4H_{10}O$	74.1	1 098.9	322.100	1.168 63
	63	异丁醇 D	C78831	$C_4H_{10}O$	74.1	1 097.6	320.638	1.358 95
	64	异丙醇	C67630	C_3H_8O	60.1	929.9	188.243	1.218 81
酯类	65	丁酰乳酸丁酯	C7492708	$C_{11}H_{20}O_4$	216.3	1 838.2	2 239.014	1.482 59
	66	2-糠酸甲酯	C611132	$C_6H_6O_3$	126.1	1 581.6	1 210.501	1.149 23
	67	庚酸乙酯	C106309	$C_9H_{18}O_2$	158.2	1 342.6	684.586	1.406 41
	68	丙烯酸正丁酯 M	C141322	$C_7H_{12}O_2$	128.2	1 179.4	429.932	1.262 86
	69	丙烯酸正丁酯 D	C141322	$C_7H_{12}O_2$	128.2	1 179.4	429.932	1.688 74
	70	丙酸丁酯	C590012	$C_7H_{14}O_2$	130.2	1 144.2	378.973	1.286 01
	71	丙酸甲酯	C554121	$C_4H_8O_2$	88.1	929.2	187.852	1.328 64
	72	乙酸异丁酯	C110190	$C_6H_{12}O_2$	116.2	1 023.2	250.977	1.617 54
	73	2-甲基丁酸-3-甲基丁酯	C27625350	$C_{10}H_{20}O_2$	172.3	1 278.7	583.169	1.427 73
	74	异戊酸丁酯	C109193	$C_9H_{18}O_2$	158.2	1 288.1	600.207	1.390 11
	75	乙酸戊酯 D	C628637	$C_7H_{14}O_2$	130.2	1 175.5	424.039	1.764 58
	76	乙酸戊酯 M	C628637	$C_7H_{14}O_2$	130.2	1 175.7	424.274	1.313 37
	77	丁酸丁酯	C109217	$C_8H_{16}O_2$	144.2	1 225.4	495.504	1.335 67
	78	乙酸异戊酯 M	C123922	$C_7H_{14}O_2$	130.2	1 127.4	356.826	1.305 88
烯类	79	乙酸异戊酯 D	C123922	$C_7H_{14}O_2$	130.2	1 127.4	356.826	1.748 74
	80	乳酸乙酯 M	C97643	$C_5H_{10}O_3$	118.1	1 343.3	685.685	1.139 70
	81	乳酸乙酯 D	C97643	$C_5H_{10}O_3$	118.1	1 342.1	683.844	1.539 71
	82	乙酸丁酯	C123864	$C_6H_{12}O_2$	116.2	1 080.6	302.362	1.241 83
	83	β -葑澄茄烯	C13744155	$C_{15}H_{24}$	204.4	1 546.6	1 112.916	1.436 69
	84	(E)- β -金合欢烯	C18794848	$C_{15}H_{24}$	204.4	1 675.7	1 516.837	1.437 54
	85	异松油烯	C586629	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 293.3	609.764	1.223 95
	86	月桂烯 D	C123353	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 164.5	407.537	1.714 50
	87	月桂烯 M	C123353	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 164.5	407.530	1.222 78
	88	β -侧柏烯 D	C28634891	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 122.3	350.269	1.642 95
	89	β -侧柏烯 M	C28634891	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 122.9	351.040	1.219 21
	90	β -蒎烯	C127913	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 109.6	334.652	1.222 78
	91	α -侧柏烯 M	C2867052	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 030.2	256.741	1.221 09
	92	α -侧柏烯 D	C2867052	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 031.7	257.986	1.674 57
酸类	93	2, 4-二甲基苯乙炔	C1195320	$C_{10}H_{12}$	132.2	1 458.6	901.443	1.166 28
	94	萜品烯	C99854	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 252.1	537.679	1.221 13
	95	双戊烯 M	C138863	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 196.0	452.853	1.223 61
	96	双戊烯 D	C138863	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 197.3	454.686	1.659 69
	97	α -水芹烯	C99832	$C_{10}H_{16}$	136.2	1 176.8	425.970	1.219 93
	98	冰乙酸 D	C64197	$C_2H_4O_2$	60.1	1 466.3	918.269	1.156 61
	99	冰乙酸 M	C64197	$C_2H_4O_2$	60.1	1 464.7	914.607	1.052 56
	100	异戊酸 M	C503742	$C_5H_{10}O_2$	102.1	1 714.5	1 664.569	1.219 14
	101	异戊酸 D	C503742	$C_5H_{10}O_2$	102.1	1 714.7	1 665.271	1.488 84
	102	丙酸	C79094	$C_3H_6O_2$	74.1	1 550.4	1 123.160	1.105 44
	103	2-甲基丙酸	C79312	$C_4H_8O_2$	88.1	1 587.6	1 227.998	1.371 17
吡嗪类	104	2, 3-二甲基-5-乙基吡嗪	C15707343	$C_8H_{12}N_2$	136.2	1 465.2	915.779	1.229 38
	105	2-甲基吡嗪	C109080	$C_5H_6N_2$	94.1	1 277.9	581.712	1.394 39
	106	2, 3, 5-三甲基吡嗪	C14667551	$C_7H_{10}N_2$	122.2	1 403.2	789.248	1.168 97
	107	2, 5-二甲基吡嗪	C123320	$C_6H_8N_2$	108.1	1 335.2	672.871	1.116 18
	108	吡嗪	C290379	$C_4H_4N_2$	80.1	1 220.5	488.043	1.048 77
呋喃类	109	2-正戊基呋喃	C3777693	$C_9H_{14}O$	138.2	1 241.1	519.820	1.255 91
	110	2-乙基呋喃	C3208160	C_6H_8O	96.1	965.8	209.488	1.301 86

(续表 2)

Category	No.	Compound	CAS No.	Formula	M_w	RI	t_R/s	t_D/ms
其他类	111	2, 5-二甲基噻吩	C638028	C ₆ H ₈ S	112. 2	1 181. 1	432. 614	1. 071 91
	112	1, 2, 3-三甲苯	C526738	C ₉ H ₁₂	120. 2	1 363. 8	719. 399	1. 142 20
	113	烯丙基甲基二硫醚	C2179580	C ₄ H ₈ S ₂	120. 2	1 276. 8	579. 814	1. 106 96
	114	乙二醇单乙醚	C110805	C ₄ H ₁₀ O ₂	90. 1	1 255. 1	542. 526	1. 097 44
未鉴定	115	1	0	0	0	1 761. 2	1 861. 511	1. 480 08
	116	2	0	0	0	1 716. 4	1 672. 229	1. 201 03
	117	3	0	0	0	1 463. 0	910. 990	1. 341 50
	118	4	0	0	0	1 482. 4	954. 371	1. 437 94
	119	5	0	0	0	1 512. 6	1 026. 052	1. 478 41
	120	6	0	0	0	1 519. 8	1 043. 701	1. 438 32
	121	7	0	0	0	1 618. 0	1 320. 767	1. 493 75
	122	8	0	0	0	1 697. 5	1 597. 932	0. 961 10
	123	9	0	0	0	1 588. 3	1 230. 179	1. 088 95
	124	10	0	0	0	1 540. 5	1 097. 013	1. 145 86
	125	11	0	0	0	1 346. 1	690. 126	0. 951 58
	126	12	0	0	0	1 397. 5	778. 631	1. 435 41
	127	13	0	0	0	1 405. 6	793. 829	1. 068 01
	128	14	0	0	0	1 384. 6	755. 315	1. 080 52
	129	15	0	0	0	1 384. 9	755. 841	1. 364 17
	130	16	0	0	0	1 363. 9	719. 616	1. 064 93
	131	17	0	0	0	1 363. 2	718. 298	1. 282 47
	132	18	0	0	0	1 410. 7	803. 593	1. 291 66
	133	19	0	0	0	1 411. 5	805. 239	1. 131 32
	134	20	0	0	0	1 413. 4	808. 862	1. 098 64
	135	21	0	0	0	1 355. 8	706. 025	1. 101 51
	136	22	0	0	0	1 319. 7	648. 896	1. 428 18
	137	23	0	0	0	1 342. 9	685. 050	1. 090 72
	138	24	0	0	0	1 276. 4	579. 068	1. 297 25
	139	25	0	0	0	1 207. 4	468. 896	1. 603 72
	140	26	0	0	0	1 126. 1	355. 068	1. 200 54
	141	27	0	0	0	987. 7	223. 652	1. 482 72
	142	28	0	0	0	1 082. 1	303. 808	1. 101 71
	143	29	0	0	0	1 064. 9	287. 337	1. 398 72

M: monomers; D: dimers

2.3 GC-IMS 指纹图谱分析

通过 Gallery Plot 插件绘制同一产地(安徽亳州)白术、麸炒白术的挥发性化合物指纹图谱和不同产地二年生白术挥发性化合物的指纹图谱(见图 5、图 6)。每个样品制备 3 个平行样,图中每一行表示 1 个样品的全部信号峰,每一列表示同一挥发性化合物在不同样品中的信号峰,颜色深浅表示化合物含量的高低^[14]。

由图 5 可知,白术和麸炒白术的挥发性成分种类差异较小,但经麸炒后的白术大部分挥发性成分含量呈现不同程度的增加,仅有小部分挥发性成分的含量降低,如 2, 5-二甲基吡嗪、2-甲基吡嗪、2-丁酮等成分在麸炒后含量增加,而桉叶油醇、4-壬酮、 β -萜烯含量降低,其中吡嗪具有“焦香、烤可可”气味,符合麸炒后焦香味增加的特点。此外由图 5 区域 A 和区域 B 可知,一年生白术含量较高的挥发性成分较为单一,主要为醛类和醇类,具有“清香、果香、酒味”,如苯甲醛、异丙醇;二年生白术的酯类、酮类和烯类及酸类成分明显增加,但醇类含量降低,可能是因为醇类成分作为酯类成分的前体物,随着生长年限的增加转变为酯类成分。因二年生白术的挥发性成分种类更为丰富,其香味更加浓郁。

由图 6 可知,不同产地二年生白术的挥发性化合物存在明显差异。为进一步明确不同产区白术样品挥发性成分的差异,将指纹图谱细分为 A、B、C、D、E 部分。A 区域挥发性成分丙酸丁酯、羟基丙酮、3-甲硫基丙醛、2, 3-二甲基-5-乙基吡嗪、丙酸、2, 5-二甲基吡嗪、乙二醇单乙醚、2, 3, 5-三甲基吡嗪、(E, E)-2, 4-己二烯醛、环戊酮、2-甲基-2-环戊烯-1-酮、庚酸乙酯、吡嗪在 2ZP 样品中含量高,涉及醛类、吡嗪类、酮类、酸类、酯类及醚类,其中吡嗪类和酮类挥发性成分较多,具有“焦糖、花生、可可粉、刺激性”气味。B 区域挥发性成分 3-甲基-1-丁醇、(E)-2-己烯醛、(E)-2-丁烯醛、壬

(7B), 不同批次麸炒白术聚为一类、一年生白术聚为一类、两年生白术聚为一类。为防止 PLS-DA 模型拟合过度, 通过置换检验($n=200$)进行验证(图 7C), Q^2 回归线与纵轴的相交点在-0.4~-0.6 之间, 为负值, 说明未过度拟合, PLS-DA 分析结果可靠。

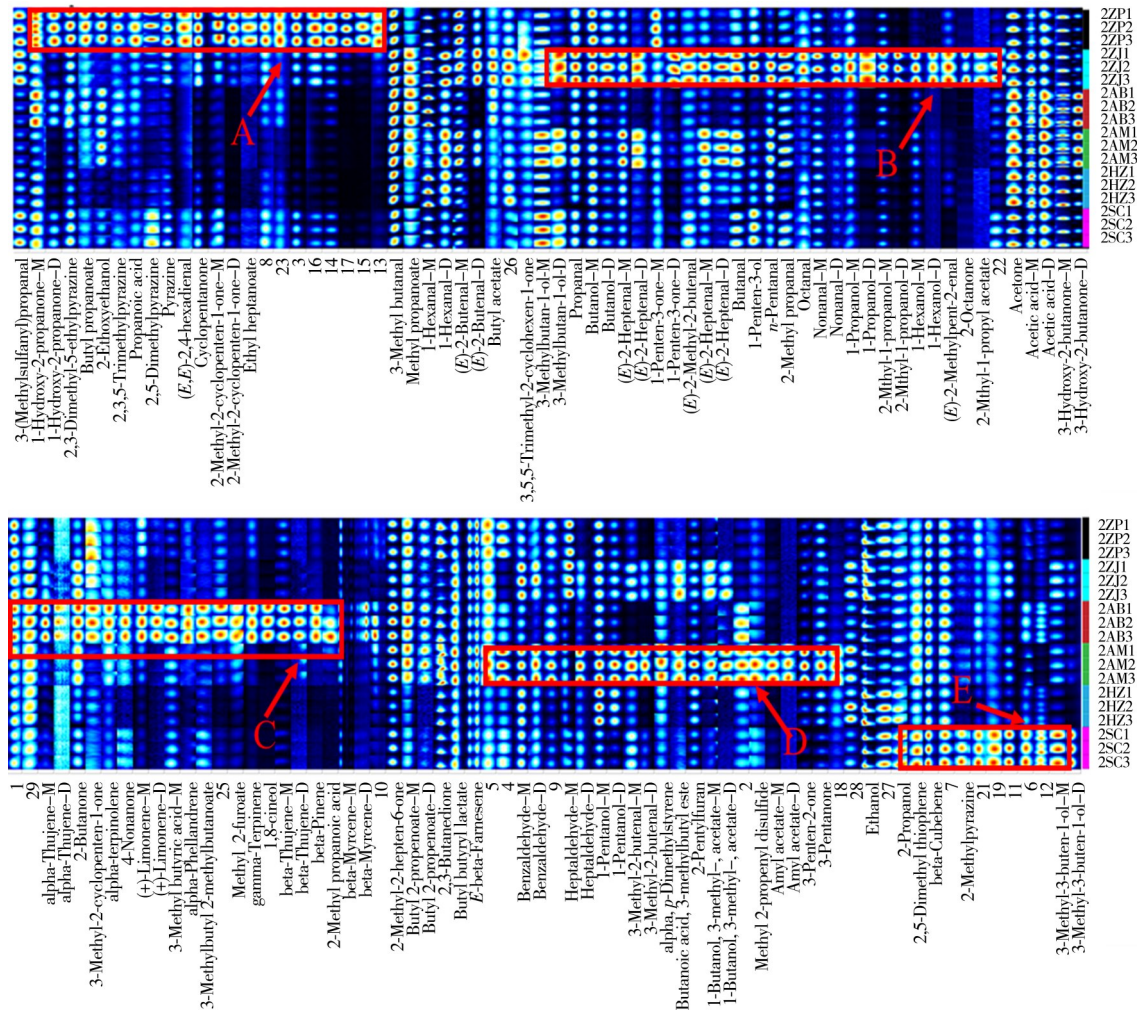


图6 不同产地白术挥发性成分的GC-IMS指纹图谱

Fig. 6 GC-IMS fingerprints of the volatile components of *Atractylodes macrocephala* from different origins

PLS-DA 模型可计算变量重要性预测值(VIP), 以 $VIP > 1$ 为筛选条件, 共筛选出 65 个差异成分, 去除 18 个未知成分, 共得 47 个差异成分, 选取前 15 个差异挥发性成分进行可视化展示(图 7D)。由图 7D 可知, 白术经麸炒后, 乳酸乙酯、2, 5-二甲基吡嗪、2-甲基吡嗪、羟基丙酮(D)明显增加, 3-羟基-2-丁酮(D)、苯甲醛、异丙醇的含量降低, 2-甲基-2-环戊烯-1-酮(M)、丙酸甲酯、2-乙基呋喃、羟基丙酮(D)在麸炒白术和二年生白术中的含量高于一年生白术; 一年生白术中苯甲醛、异丙醇、3-甲基-1-丁醇(M)的含量高于二年生白术和麸炒白术。

2.4.2 不同产地白术 由 PCA(图 8A)和 PLS-DA(图 8B)得分图可知, 6 个产地二年生白术分布在不同的象限内, 说明其挥发性成分存在差异。其中 2AB 和 2AM 距离相对较近, 说明其挥发性成分较为类似; 2ZP、2SC 及 2HZ 聚集在一个象限内, 说明其挥发性成分类似; 而 2ZJ 单独聚在一个象限内且与其他象限内的样品距离远, 说明其挥发性成分与其他样品差异较大。为防止 PLS-DA 模型拟合过度, 通过置换检验($n=200$)进行验证(图 8C), Q^2 回归线与纵轴的相交点在-0.6~-1 之间, 为负值, 说明未过度拟合, PLS-DA 分析结果可靠。

根据 PLS-DA 模型计算 VIP, 以 $VIP > 1$ 为筛选条件, 共筛选出 34 个差异特征性成分, 去除 9 个未知化合物共有 25 个成分, 选取前 15 个挥发性成分进行可视化展示(图 8D)。结果表明, (E)-2-丁烯醛、异丁醇、3-甲基-1-丁醇(D)在 2ZJ 中含量高, β -侧柏烯(M)、月桂烯(M)在 2AB 中含量高, 3-戊烯-2-酮

在 2AM 中含量高。2ZP、2HZ、2SC 产区样品在可视化展示的 15 个差异成分中未有含量较高的挥发性成分，在未知化合物中，3、4 在 2ZP 中含量高，6 在 2SC 中含量高。

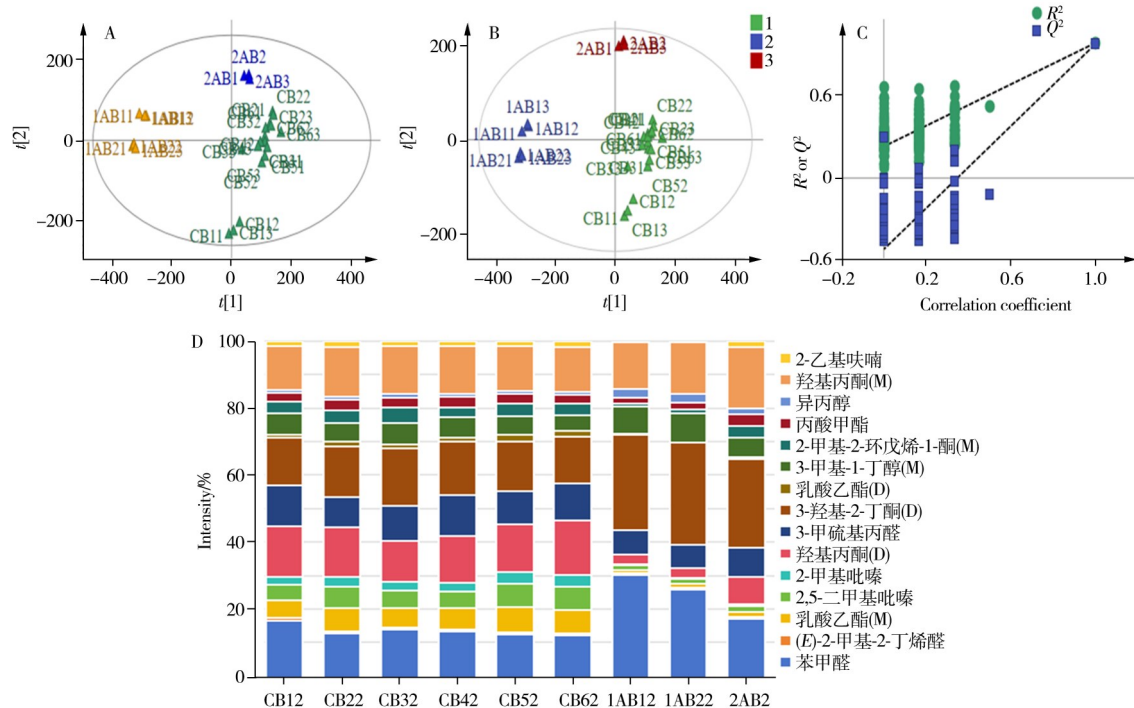


图 7 白术和麸炒白术的 PCA(A)、PLS-DA(B)、置换检验(C)、峰强度堆积图(D)

Fig. 7 PCA score chart(A), PLS-DA score chart(B), permutation test(C) and peak intensity stacked chart(D) of fresh and bran-processed *Atractylodes macrocephalae* Rhizoma

CB1-6: bran-processed *Atractylodes macrocephalae*, 1AB1-2: one-year-old *Atractylodes macrocephala*, 2AB: two-year-old *Atractylodes macrocephala* (CB1-6: 麸炒白术, 1AB1-2: 一年生白术, 2AB: 二年生白术)

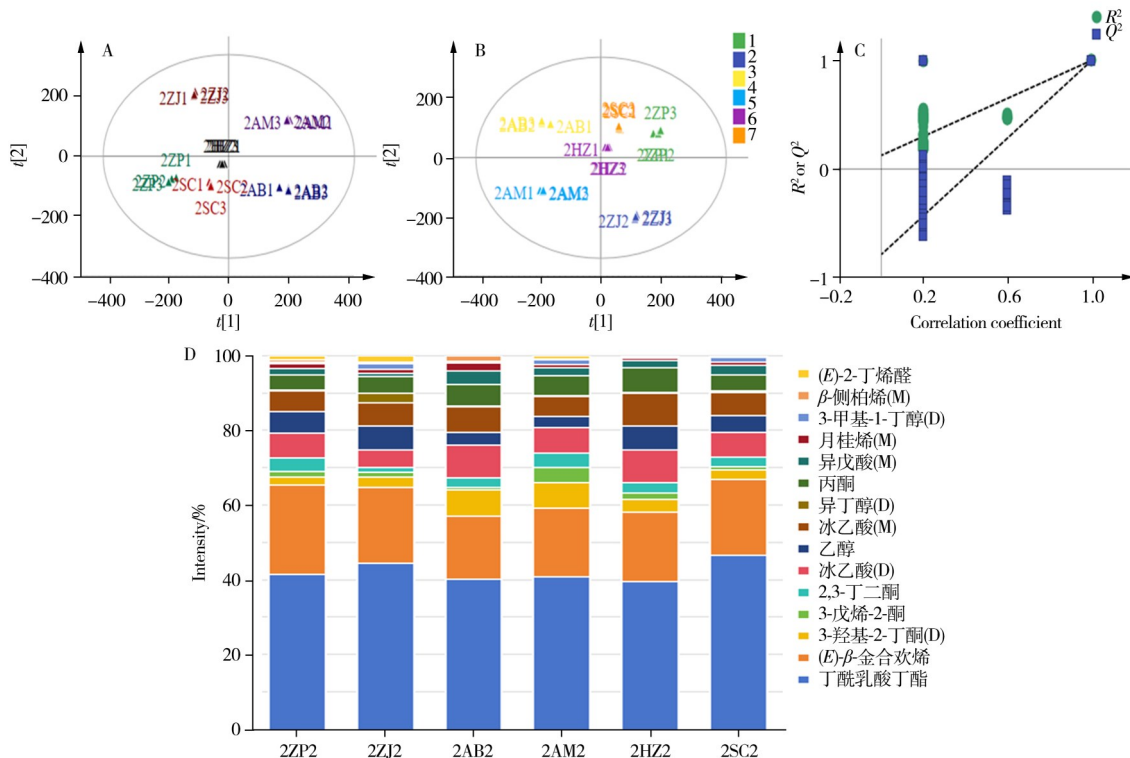


图 8 不同产地白术的 PCA(A)、PLS-DA(B)、置换检验(C)、峰强度堆积图(D)

Fig. 8 PCA score chart(A), PLS-DA score chart(B), permutation test(C) and peak intensity stacked chart(D) of *Atractylodes macrocephala* from different origins

2ZP: Zhejiang Pan'an, 2ZJ: Zhejiang Jinhua, 2AB: Anhui Bozhou, 2AM: Anhui Mingguang, 2HZ: Henan Zhoukou, 2SC: Shanxi Changzhi (2ZP: 浙江磐安, 2ZJ: 浙江金华, 2AB: 安徽亳州, 2AM: 安徽明光, 2HZ: 河南周口, 2SC: 山西长治)

3 结 论

本实验采用GC-IMS结合化学计量学分析技术对同一产地(安徽亳州)白术和麸炒白术及不同产地白术挥发性成分进行了系统分析,共检测到143种挥发性成分,其中114种成功鉴定,包括醛类、吡嗪类、酮类、呋喃类、醇类、烯类、酯类、酸类等成分。但由于数据库的限制,仍有29种成分未能鉴定,后续可结合GC-MS等技术进一步鉴定。在已鉴定的114种挥发性成分中,醛类(占比18.88%)、酮类(占比13.29%)、醇类(占比12.59%)、酯类(占比12.59%)为主要化合物。安徽亳州产一年生白术、二年生白术、麸炒白术差异显著,筛选出2,5-二甲基吡嗪、苯甲醛、丙酸甲酯等47个挥发性成分,可作为区分三者的关键成分。6个不同产地二年生白术的挥发性成分差异较大,筛选出(*E*)-2-丁烯醛、 β -侧柏烯(*M*)及3-戊烯-2-酮等25个挥发性成分,可作为区分不同产地的关键成分。但目前收集到的样品产地来源和批次数量较少,后期需进一步增加样品的批次和来源,以提高结果的可靠性和准确度。

参考文献:

- [1] National Pharmacopoeia Committee. *Pharmacopoeia of People's Republic of China (Part I)*. Beijing: China Medical Science and Technology Press (国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部. 北京: 中国医药科技出版社), 2020: 103-104.
- [2] *Sheng Nong's Herbal Classic*. Sun X Y, Sun F J, edited. Beijing: People's Sanitary Publishing Press (神农本草经. 孙星衍, 孙冯翼, 辑校. 北京: 人民卫生出版社), 1984: 14.
- [3] Yin L Y, Si J G, Zhang H X, Zhang T, Zou Z M. *Chin. Tradit. Herb. Drugs* (尹露莹, 司金光, 张海新, 张涛, 邹忠梅. 中草药), 2025, 56(2): 408-420.
- [4] Wei Z L, Aliya A, Sun X Y, Zhao S, Xie J B, Lai C J S, Zhang Y Q. *J. Instrum. Anal.* (魏子路, 阿丽娅·阿卜杜热依木, 孙秀岩, 赵爽, 解军波, 赖长江生, 张彦青. 分析测试学报), 2023, 42(8): 952-958.
- [5] Zheng J S, Jin L S, Wang S F, Ge W H. *Chin. Arch. Tradit. Chin. Med.* (郑京胜, 金利思, 王孙富, 葛卫红. 中华中医药杂志), 2019, 34(2): 680-683.
- [6] Lu F, Zhai C M, Qu H H, Zhao Y, Wang Q G. *Chin. Arch. Tradit. Chin. Med.* (鲁放, 翟昌明, 屈会化, 赵琰, 王庆国. 中华中医药杂志), 2022, 37(2): 963-967.
- [7] Yang L, Yu Y, Kang S Y, Yan G L, Sun H, Wang X J. *Chin. Tradit. Herb. Drugs* (杨亮, 于洋, 康舒宇, 闫广利, 孙晖, 王喜军. 中草药), 2024, 55(4): 1344-1353.
- [8] Wu X Y, Zhang A R, Yang D Y, Zhu Y H, Xiao X L, Wu J Y, Xu W A, Gong Q F, Yu H. *Lishizhen Med. Mater. Med. Res.* (吴晓莹, 张安然, 杨丹阳, 朱盈徽, 肖小林, 吴静雨, 徐万爱, 龚千锋, 于欢. 时珍国医国药), 2023, 34(10): 2395-2403.
- [9] Lin X W, Fan W X, Yang Y Y, Zheng Y G, Hou F J. *J. Chin. Med. Mater.* (林相武, 樊伟旭, 杨言言, 郑玉光, 侯芳洁. 中药材), 2024, (9): 2250-2257.
- [10] Tang Y Q N, Li L, Lin L M, Li Y M, Xia B H. *China J. Chin. Mater. Med.* (汤杨黔南, 李利, 林丽美, 李亚梅, 夏伯候. 中国中药杂志), 2022, 47(14): 3798-3805.
- [11] Wang Y, Fan J L, Zhang M M, Ji W H, Wang X, Li L L. *J. Instrum. Anal.* (王燕, 范佳丽, 张敏敏, 纪文华, 王晓, 李丽丽. 分析测试学报), 2023, 42(8): 976-983.
- [12] Dang X L, Yang B Y, Ji H Y, Gao J, Chen Y, Yan Y G, Zhang G, Hu B X, Peng L. *Chin. Tradit. Herb. Drugs* (党小琳, 杨冰月, 姬海月, 高静, 陈莹, 颜永刚, 张岗, 胡本祥, 彭亮. 中草药), 2024, 55(18): 6363-6371.
- [13] Song Y J, Guo T, Li S B, Wang Y, Bao Q Y, Qiao R R, Zhang J. *Chin. J. Pharm. Anal.* (宋艺君, 郭涛, 李诗博, 王妍, 暴起永, 乔瑞瑞, 张婕. 药物分析杂志), 2023, 43(9): 1586-1596.
- [14] Wang Y D, Guo X H, Lian Y, Kang D D, Jiang G H, Yang M. *Chin. J. Mod. Appl. Pharm.* (王耀登, 郭小红, 连艳, 康点点, 蒋桂华, 杨敏. 中国现代应用药学), 2025, 42(2): 199-208.
- [15] Yan L, Song Y N, Jia Z, Liu Y P, Zhang C, Wang Y. *Chin. J. Exp. Tradit. Med. Form.* (严林, 宋亚南, 贾哲, 刘艳萍, 张村, 王云. 中国实验方剂学杂志), 2025, 31(14): 190-197.
- [16] Lin X M, Yue L D, Zhang Z L, Zhang J S, Yan M Z, Chen T. *Chin. Tradit. Herb. Drugs* (林秀敏, 岳丽丹, 张振凌, 张江山, 闫梦真, 陈甜. 中草药), 2020, 51(17): 4464-4472.

(责任编辑: 丁 岩)