# 基于HS-SPME/GC-MS和电子感官技术考察柏子仁变质前后的品质变化

刘震营[1,2]，徐靓[1,2]，吴翠[1,2]，徐博[1,2]，李卓俊[1,2]，宋平平[1,2]，王慧君[1,2]，巢志茂[1,2*]
（1. 中国中医科学院 中药研究所，北京 100700；
2. 国家中药材产业技术体系贮藏与包装岗位，北京 100700）

［摘要］ **目的：**分析柏子仁在贮藏过程中经历虫蛀、酸败等变质现象前后的品质变化。**方法：**采用顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法（HS-SPME/GC-MS）及电子鼻、电子舌等电子感官技术对正常、虫蛀、氧化酸败、水解酸败4种类型的柏子仁药材进行挥发性成分、气味、滋味的测定。通过检索质谱库和人工比对鉴定挥发性成分，利用电子鼻和电子舌的传感器的响应值来确定气味和滋味，并通过多元统计分析研究样品变质前后的差异性。**结果：**柏子仁样品中共鉴定出85个化合物。与正常样品比较，水解酸败样品的挥发性成分数量减少5个，虫蛀和氧化酸败样品的挥发性成分数量分别增加1、21个，种类上以醛类和酸类成分为主。其中氧化酸败样品中正己酸、己醛、丙酸的含量较正常样品明显提高，相对质量分数分别达到了11.49%、10.21%、7.52%，成为酸败现象的关键指标。电子鼻分析认为W1W、W2W和W1S传感器对应的气味成分差异明显。电子舌分析认为变质后药材的酸味响应值普遍增大。通过多元统计分析后认为虫蛀样品在挥发性成分、气味和滋味方面与正常样品相比变化较小，而酸败后的样品变化较大，尤其是氧化酸败样品。**结论：**对于柏子仁来说，自然条件下12个月贮藏引起的氧化酸败对质量的影响最大，为了保证柏子仁质量，应该主要从防止氧化酸败方面入手。

［关键词］ 柏子仁；挥发性成分；顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法（HS-SPME/GC-MS）；电子鼻；电子舌；虫蛀；酸败

［中图分类号］ R22；R28；R914；O657 ［文献标识码］ A ［文章编号］ 1005-9903（2022）21-0129-09

［doi］ 10.13422/j.cnki.syfjx.20220158 ［增强出版附件］ 内容详见http://www.syfjxzz.com或http://cnki.net

［网络出版地址］ https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20220107.1252.001.html

［网络出版日期］ 2022-01-07 15:45

# Analysis of Quality Changes of Platycladi Semen Before and After Deterioration Based on HS-SPME/GC-MS and Electronic Sensory Technology

LIU Zhenying[1,2], XU Liang[1,2], WU Cui[1,2], XU Bo[1,2], LI Zhuojun[1,2],
SONG Pingping[1,2], WANG Huijun[1,2], CHAO Zhimao[1,2*]
(1. *Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing* 100700, *China*;
2. *Storage&Packaging Position of National Technical System of Chinese Medicinal Materials Industry, Beijing* 100700, *China*)

［**Abstract**］ **Objective:** To analyze the quality changes of Platycladi Semen before and after the deterioration of moth-eaten and rancidity during storage. **Method:** Four types samples of Platycladi Semen, including normal, moth-eaten, oxidative rancidity and hydrolytic rancidity, were determined for volatile components, odor, and taste based on headspace solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS) and electronic sensory techniques such as electronic nose and electronic

［收稿日期］ 2021-11-03

［基金项目］ 国家现代农业产业技术体系资助项目（CARS-21）；中国中医科学院科技创新工程重大攻关项目（CI2021A04512）

［第一作者］ 刘震营，在读博士，从事中药材贮藏与包装研究，E-mail：17862987069@163.com

［通信作者］ *巢志茂，研究员，从事中药材贮藏与包装研究，E-mail：chaozhimao@163.com

tongue. Volatile components were identified by searching the database and manual comparison, the odor and taste were determined by the response values of the electronic nose and electronic tongue sensors, and the difference between samples before and after deterioration was studied by multivariate statistical analysis. **Result**: A total of 85 compounds were identified in Platycladi Semen samples. Compared with the normal samples, the number of volatile compounds in samples after hydrolytic rancidity decreased by 5, the number of volatile compounds in samples after moth-eaten and oxidative rancidity increased by 1 and 21, respectively. Aldehydes and acids accounted for majority of types. Among them, the contents of *N*-hexanoic acid, hexanal and propionic acid in the samples of oxidative rancidity reached 11.49%, 10.21% and 7.52%, which became the key indicators of rancidity. There was significant variance among the odor components corresponding to W1W, W2W and W1S sensors by electronic nose analysis. It was indicated that the value of sourness in deteriorated samples generally increased by mean of electronic tongue analysis. Compared with normal samples, the moth-eaten samples had changed slightly and rancidity samples had changed significantly especially oxidative rancidity samples of volatile components, odor and taste by multivariate statistical analysis. **Conclusion**: In terms of Platycladi Semen, the oxidative rancidity caused by nature storage for 12 months has the greatest impact on the quality. Therefore, it should be mainly to prevent oxidative rancidity to ensure the quality of Platycladi Semen.

[**Keywords**] Platycladi Semen; volatile components; headspace solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS); electronic nose; electronic tongue; moth-eaten; rancidity

柏子仁具有养心安神、润肠通便、止汗的功效[1],主要含有脂类、氨基酸、皂苷、萜类和多糖等有效成分,具有镇静、抗抑郁、改善阿尔茨海默病等药理作用[2-5]。柏子仁是一味特别容易变质的中药材,在贮藏过程中极易发生虫蛀、酸败等变质现象,需要采取特定的贮存方法[6]。蛀虫啃食后仁皮出现蛀洞,仁内部则被啃食成蛀粉,失去药用价值。酸败后色泽加深,伴有刺激性气味和哈喇味。酸败分为氧化酸败和水解酸败,前者由于油脂与空气等作用发生氧化,期间会产生过氧化脂质类毒物,使药效进一步降低;后者则是油脂与水反应产生了游离脂肪酸,在高温、高湿和通风不良等情况下加速脂肪酸败[7]。

近年来,研究人员已对中药材的变质现象进行了研究,证明酸败、虫蛀等变质现象会显著影响药材的质量。例如,虫蛀后的明党参水溶性浸出物明显减少,且虫蛀前后高效液相色谱法(HPLC)指纹图谱差异明显[8]。陈皮、川芎、白芷等中药材经虫蛀后挥发油的种类、含量、得率均发生明显改变[9-11]。不同贮藏方式的人参随着酸败程度增加,7种人参皂苷的总量下降[12]。本课题组在前期研究中发现,党参、天冬、牛膝酸败后随着色泽的加深,5-羟甲基糠醛含量均显著升高[13-15]。此外,在前期综合调研的过程中,笔者发现含油脂丰富的种子类药材如柏子仁、苦杏仁等,相较于其他种类药材更易发生虫蛀、酸败等变质现象,且前人大多针对某单一变质现象进行药材质量变化的研究,尚无对多种变质现象样品与正常样品在化学成分、风味、滋味等方面的比较。诸多研究显示,在药材化学成分、风味等方面,尤其是在药材发酵前后、加工前后的风味品质,炮制过程中气味和味道的变化规律,虫蛀、走油等变质现象发生前后的成分变化等多采用指纹图谱与电子鼻等感官技术相结合的方式进行研究[16-22]。因此,为了更好地解决柏子仁在贮藏过程中的变质问题,本研究拟采用顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法(HS-SPME/GC-MS)和电子感官技术分析柏子仁变质前后的挥发性成分、气味、滋味的变化,通过综合比较对柏子仁不同质量的样品进行评判,以期为柏子仁质量控制及品质分析提供理论依据。

## 1 材料

QP2010型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司),AOC-5000 Auto Injector型固相微萃取装置(美国Supelco公司),CP224C型1/1万电子天平[奥豪斯(上海)仪器有限公司],DFT-50A型手提式高速粉碎机(温岭市林大机械有限公司),DT5-4型低速台式离心机(北京时代北利离心机有限公司),PEN3型电子鼻系统(德国Airsense公司,电子鼻传感器信息见表1),TS-5000Z型味觉分析系统(日本Insent公司,电子舌传感器信息见表2),HWS100型恒温

恒湿培养箱(上海印溪仪器仪表有限公司)。

**表1 电子鼻传感器阵列性能**

**Table 1 Array performance of electronic nose sensor**

| No. | 传感器 | 性能描述 |
|---|---|---|
| 1 | W1C | 芳香成分,苯类灵敏 |
| 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 | 对萜烯类和无机硫化物灵敏 |
| 8 | W2S | 对醇醚醛酮类灵敏 |
| 9 | W2W | 对芳香成分,对有机硫化物灵敏 |
| 10 | W3S | 对烷烃灵敏,长链烷烃类 |

**表2 电子舌传感器阵列性能**

**Table 2 Array performance of electronic tongue sensor**

| 传感器 | 可评价的味道 | |
|---|---|---|
| | 基本味(相对值) | 回味 |
| 鲜味(AAE) | 鲜味(氨基酸等引起) | 鲜味丰富度(可持续感知的鲜味) |
| 咸味(CT0) | 咸味(食盐等无机盐引起) | 无 |
| 酸味(CA0) | 酸味(乙酸、柠檬酸等引起) | 无 |
| 苦味(C00) | 苦味(苦味物质引起) | 苦味回味(啤酒、咖啡等一般食品苦味) |
| 涩味(AE1) | 涩味(涩味物质引起) | 涩味回味(茶、红酒等呈现的涩味道) |

侧柏成熟果实于2019年10月采自山东省汶上县中小秦村,干燥,脱壳,除去种皮,收集种仁,晾干后备用,经中国中医科学院中药研究所巢志茂研究员鉴定为柏科植物侧柏*Platycladus otientalis*的干燥成熟种仁。将谷蠹*Rhizopertha dominica*收集到正常样品中,在常温贮藏库中任其啃食,当大部分柏子仁被蛀出孔洞或缺刻时,获得虫蛀样品[23]。将正常柏子仁置于温度40 ℃和相对湿度75%的恒温恒湿箱中贮藏6个月,获得水解酸败样品。将正常柏子仁置于自封袋中,于实验室的简易贮藏库[24]中贮藏12个月,获得氧化酸败样品。C1~C25正构烷烃对照品(上海安谱实验科技股份有限公司,批号110219-06),水为娃哈哈纯净水,甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1** HS-SPME/GC-MS分析

**2.1.1** 前处理 将柏子仁各样品粉碎,过20目筛,精密称取5 g于20 mL螺口顶空瓶中,聚四氟乙烯隔垫密封,60 ℃条件下平衡5 min后将经老化处理过的萃取头插入顶空瓶中萃取30 min,将萃取头拔出并迅速置于250 ℃进样口中解吸2 min,待测。

**2.1.2** GC条件 HP-INNOWax聚乙二醇石英毛细管柱(0.25 mm×30 m, 0.25 μm),进样口温度250 ℃,不分流进样,压力49.7 kPa,恒流模式氦气流量1 mL·min$^{-1}$。柱温箱升温程序为初始温度50 ℃,保持3 min;以30 ℃·min$^{-1}$的速率升至160 ℃,保持3 min;以10 ℃·min$^{-1}$速率升至230 ℃,保持2 min。

**2.1.3** MS条件 离子源温度200 ℃,传输线温度250 ℃,电离方式为电子轰击离子源(EI),电子能量70 eV,溶剂延迟时间1 min,采用全扫描模式采集信号,扫描范围*m/z* 50~400,扫描速度1 250 u·s$^{-1}$。通过MS获得的谱图,经计算机质谱库[美国国家标准与技术研究院(NIST)11,NIST11s]检索,并对未知化合物谱图进行人工比对和解析,结合相似度和保留指数(RI)进行确定。采用相同的升温程序,以C1~C25的正构烷烃为混合对照品,按公式$RI=100\times[t_{R(i)}-t_{R(n)}]/[t_{R(n+1)}-t_{R(n)}+n]$计算样品中各挥发性成分的RI,与GC-MS谱库中该挥发性成分的RI进行比对,达到对未知挥发性成分的定性。$t_{R(i)}$、$t_{R(n)}$、$t_{R(n+1)}$分别为待测未知物、含$n$及$n$+1个碳原子的正构烷烃保留时间($t_R$)。根据MS总离子流图的峰面积,采用峰面积归一化法确定各化合物的相对含量。

**2.2** 电子鼻检测 采用直接顶空吸气法测定。将进样针头插入含样品的密封样品杯中,用电子鼻进行分析。测定条件设定为采样时间1 s/组,传感器自清洗时间100 s,传感器归零时间5 s,样品准备时间5 s,进样流量200 mL·min$^{-1}$,分析采样时间120 s。

**2.3** 电子舌检测 精密称取样品5 g置于锥形瓶中,加入蒸馏水100 mL,超声处理30 min(100 W,40 kHz),3 000 r·min$^{-1}$离心5 min(离心半径8 cm),滤纸过滤,取滤液上机检测。

**2.4** 数据分析 以上实验均重复测定3次,取平均值进行数据分析。使用SIMCA 14.1软件对各数据进行多元统计分析及绘图。

**2.5** 挥发性成分分析 通过HS-SPME/GC-MS分析获得了变质前后柏子仁样品中挥发性成分的总离子流图,见增强出版附加材料,结果发现柏子仁变质前后样品中所含挥发性成分在种类和含量上存在一定差异。通过谱库检索和人工解析,鉴定出柏子仁色谱图中各色谱峰所对应化合物的名称及相对质量分数,见表3,分类信息见表4。

**表 3　柏子仁变质前后不同类型样品的 HS-SPME/GC-MS 分析**

**Table 3　HS-SPME/GC-MS analysis of different types of Platycladi Semen samples before and after deterioration**

| No. | $t_R$/min | 化合物 | 分子式 | 相对质量分数（$\bar{x}\pm s$，$n$=3）/% | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 正常样品 | 虫蛀样品 | 水解酸败样品 | 氧化酸败样品 |
| 1 | 2.245 | 丙醛 | $C_3H_6O$ | – | – | – | 2.42±0.31 |
| 2 | 3.194 | 乙醇 | $C_2H_6O$ | – | – | – | 2.66±0.15 |
| 3 | 4.470 | α-蒎烯 | $C_{10}H_{16}$ | 26.18±0.12$^a$ | 25.91±0.09$^b$ | 20.37±0.47$^c$ | 1.72±0.07$^d$ |
| 4 | 5.907 | 己醛 | $C_6H_{12}O$ | – | – | – | 10.21±0.37 |
| 5 | 6.356 | β-蒎烯 | $C_{10}H_{16}$ | 0.51±0.02 | – | – | – |
| 6 | 6.781 | 4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]己烷 | $C_{10}H_{16}$ | 1.90±0.03 | 1.49±0.02 | – | – |
| 7 | 7.615 | 3-蒈烯 | $C_{10}H_{16}$ | 12.48±0.17$^a$ | 11.46±0.08$^b$ | 9.84±0.63$^c$ | – |
| 8 | 8.130 | 1-戊烯-3-醇 | $C_5H_{10}O$ | 15.28±0.04$^a$ | 12.66±0.63$^b$ | 9.99±0.33$^c$ | 2.89±0.42$^d$ |
| 9 | 9.232 | *D*-柠檬烯 | $C_{10}H_{16}$ | 3.79±0.03$^c$ | 4.18±0.13$^b$ | 7.78±0.15$^a$ | 1.69±0.16$^d$ |
| 10 | 9.550 | β-水芹烯 | $C_{10}H_{16}$ | 7.76±0.24$^c$ | 7.97±0.24$^b$ | 8.40±0.26$^a$ | – |
| 11 | 10.965 | γ-萜品烯 | $C_{10}H_{16}$ | 1.05±0.03$^b$ | 0.90±0.05$^c$ | 1.20±0.24$^a$ | – |
| 12 | 11.304 | 正戊醇 | $C_5H_{12}O$ | – | – | – | 0.86±0.27 |
| 13 | 11.964 | *O*-伞花烃 | $C_{10}H_{14}$ | 4.01±0.14$^b$ | 3.94±0.07$^b$ | 5.76±0.13$^a$ | – |
| 14 | 12.379 | (+)-4-蒈烯 | $C_{10}H_{16}$ | 3.95±0.05$^a$ | 3.70±0.11$^{ab}$ | 3.59±0.19$^b$ | – |
| 15 | 12.593 | 3-羟基-2-丁酮 | $C_4H_8O_2$ | 1.31±0.02 | 1.50±0.09 | – | – |
| 16 | 12.780 | 辛醛 | $C_8H_{16}O$ | – | – | – | 0.46±0.03 |
| 17 | 14.087 | (*Z*)-2-庚烯醛 | $C_7H_{12}O$ | – | – | – | 1.46±0.05 |
| 18 | 15.361 | 正己醇 | $C_6H_{14}O$ | 0.28±0.02$^b$ | 0.41±0.06$^a$ | 0.49±0.06$^a$ | – |
| 19 | 16.165 | 1-羟基-2-丁酮 | $C_4H_8O_2$ | – | – | – | 0.73±0.09 |
| 20 | 16.963 | 壬醛 | $C_9H_{18}O$ | – | – | – | 1.22±0.14 |
| 21 | 17.187 | 十四烷 | $C_{14}H_{30}$ | – | 0.20±0.03 | – | – |
| 22 | 17.295 | (*E*,*E*)-2,4-己二烯醛 | $C_6H_8O$ | – | – | – | 1.54±0.21 |
| 23 | 17.470 | 3-辛烯-2-酮 | $C_8H_{14}O$ | – | – | – | 0.41±0.03 |
| 24 | 18.370 | (*E*)-2-辛烯醛 | $C_8H_{14}O$ | 0.20±0.03$^b$ | 0.19±0.03$^b$ | 0.21±0.08$^b$ | 3.64±0.50$^a$ |
| 25 | 18.689 | 4-烯丙基-甲苯 | $C_{10}H_{12}$ | 1.60±0.08$^{ab}$ | 1.41±0.06$^b$ | 1.68±0.17$^a$ | 0.19±0.08$^c$ |
| 26 | 19.332 | 乙酸 | $C_2H_4O_2$ | 0.25±0.03$^c$ | 0.40±0.04$^b$ | – | 1.05±0.02$^a$ |
| 27 | 19.440 | 1-辛烯-3-醇 | $C_8H_{16}O$ | – | – | – | 4.92±0.18 |
| 28 | 19.555 | 正庚醇 | $C_7H_{16}O$ | – | – | – | 1.44±0.07 |
| 29 | 20.983 | (*E*,*E*)-2,4-庚二烯醛 | $C_7H_{10}O$ | – | – | – | 2.62±0.11 |
| 30 | 21.248 | 癸醛 | $C_{10}H_{20}O$ | – | – | – | 0.66±0.15 |
| 31 | 21.689 | 反式-3-壬烯-2-酮 | $C_9H_{16}O$ | – | – | – | 0.27±0.04 |
| 32 | 21.929 | 7-氧杂二环[4.1.0]庚-2-酮 | $C_6H_8O_2$ | – | – | – | 0.51±0.03 |
| 33 | 22.092 | 苯甲醛 | $C_7H_6O$ | 0.21±0.02$^c$ | 0.24±0.02$^c$ | 2.21±0.20$^a$ | 1.86±0.07$^b$ |
| 34 | 22.346 | 6-十一酮 | $C_{11}H_{22}O$ | – | – | – | 0.13±0.01 |
| 35 | 22.620 | (*E*)-2-壬烯醛 | $C_9H_{16}O$ | – | – | – | 0.97±0.03 |
| 36 | 22.881 | 丙酸 | $C_3H_6O_2$ | – | – | – | 7.52±0.47 |
| 37 | 22.992 | 2,3-丁二醇 | $C_4H_{10}O_2$ | 1.56±0.23$^a$ | 1.47±0.13$^a$ | 1.63±0.14$^a$ | – |
| 38 | 23.678 | 正辛醇 | $C_8H_{18}O$ | 0.38±0.04$^b$ | 0.46±0.05$^b$ | 0.26±0.02$^b$ | 0.78±0.23$^a$ |
| 39 | 24.015 | 3,5-辛二烯-2-酮 | $C_8H_{12}O$ | – | – | 0.21±0.08 | 0.76±0.16 |
| 40 | 24.246 | 乙酸龙脑酯 | $C_{12}H_{20}O_2$ | 0.79±0.04$^b$ | 1.05±0.16$^a$ | 1.11±0.06$^a$ | 0.19±0.06$^c$ |
| 41 | 24.483 | (*R*)-4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇 | $C_{10}H_{18}O$ | 1.21±0.03 | 1.10±0.09 | 1.04±0.11 | – |
| 42 | 24.621 | (*E*,*Z*)-2,6-壬二烯醛 | $C_9H_{14}O$ | – | – | – | 0.44±0.09 |
| 43 | 24.668 | 石竹烯 | $C_{15}H_{24}$ | 0.71±0.01$^b$ | 0.87±0.05$^b$ | 1.52±0.13$^a$ | – |

**续表 3**

| No. | $t_R$/min | 化合物 | 分子式 | 相对质量分数（$\bar{x}\pm s$，$n$=3）/% | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 正常样品 | 虫蛀样品 | 水解酸败样品 | 氧化酸败样品 |
| 44 | 24.743 | (*E*,*E*)-2,4-辛二烯醛 | $C_8H_{12}O$ | – | – | – | 0.25±0.03 |
| 45 | 25.222 | (*S*)-4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇 | $C_{10}H_{18}O$ | 3.27±0.02$^c$ | 3.95±0.12$^b$ | 4.30±0.29$^a$ | 0.46±0.01$^d$ |
| 46 | 25.556 | (−)-罗汉柏烯 | $C_{15}H_{24}$ | 0.20±0.00$^c$ | 0.27±0.04$^b$ | 0.45±0.03$^a$ | – |
| 47 | 26.125 | (−)-反式-蒎烷 | $C_{10}H_{18}$ | 0.29±0.03 | 0.16±0.01 | – | – |
| 48 | 26.328 | 2-十二烷酮 | $C_{12}H_{24}O$ | – | – | – | 0.14±0.03 |
| 49 | 26.543 | 丁酸 | $C_4H_8O_2$ | – | – | – | 1.45±0.02 |
| 50 | 26.724 | 对甲氧基苯酚 | $C_7H_8O_2$ | – | – | – | 0.48±0.13 |
| 51 | 26.818 | 反式-2-癸烯醛 | $C_{10}H_{18}O$ | – | – | – | 0.94±0.21 |
| 52 | 27.433 | 葎草烯 | $C_{15}H_{24}$ | 0.47±0.02$^c$ | 0.55±0.03$^b$ | 0.91±0.01$^a$ | – |
| 53 | 27.485 | 2-甲基戊酸酐 | $C_{12}H_{22}O_3$ | – | – | – | 1.45±0.11 |
| 54 | 27.625 | 正壬醇 | $C_9H_{20}O$ | 0.28±0.01$^a$ | 0.22±0.03$^b$ | – | – |
| 55 | 27.881 | 草蒿脑 | $C_{10}H_{12}O$ | 0.14±0.02$^d$ | 0.46±0.08$^b$ | 0.48±0.07$^a$ | 0.39±0.03$^c$ |
| 56 | 28.749 | α,α,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇乙酸酯 | $C_{12}H_{20}O_2$ | 2.43±0.07$^c$ | 2.86±0.20$^a$ | 2.76±0.24$^b$ | 0.22±0.01$^d$ |
| 57 | 28.928 | α-松油醇 | $C_{10}H_{18}O$ | 0.74±0.11$^d$ | 0.86±0.13$^c$ | 1.04±0.16$^b$ | 1.35±0.08$^a$ |
| 58 | 29.652 | 3-甲基-6-异丙基-2环己烯-1-酮 | $C_{10}H_{16}O$ | 0.18±0.03$^c$ | 0.21±0.09$^b$ | 0.25±0.02$^a$ | – |
| 59 | 29.739 | 反式-薄荷基-2,8-二烯-1-醇 | $C_{10}H_{16}O$ | 0.09±0.02 | 0.10±0.04 | – | – |
| 60 | 29.991 | (−)-香芹酮 | $C_{10}H_{16}O$ | 0.20±0.04 | 0.22±0.02 | 0.21±0.03 | – |
| 61 | 30.179 | 萘 | $C_{10}H_8$ | – | 0.20±0.06 | – | – |
| 62 | 30.654 | 戊酸 | $C_5H_{10}O_2$ | – | – | 0.80±0.07 | 1.73±0.18 |
| 63 | 30.855 | 2-十一烯醛 | $C_{11}H_{20}O$ | – | – | 0.15±0.02 | 0.51±0.06 |
| 64 | 30.918 | 3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇 | $C_{10}H_{16}O$ | 0.07±0.02 | 0.13±0.01 | 0.13±0.08 | – |
| 65 | 31.091 | (*E*)-4-氧代己-2-烯醛 | $C_6H_8O_2$ | – | – | – | 1.77±0.04 |
| 66 | 32.289 | 2-甲基环丙烷羧酸 | $C_5H_8O_2$ | – | – | – | 0.20±0.01 |
| 67 | 32.949 | (*E*,*E*)-2,4-癸二烯醛 | $C_{10}H_{16}O$ | – | – | – | 0.32±0.10 |
| 68 | 33.589 | 茴香脑 | $C_{10}H_{12}O$ | 0.71±0.02$^b$ | 1.37±0.18$^a$ | 1.41±0.17$^a$ | 0.83±0.07$^b$ |
| 69 | 33.813 | 4-氧代-2-壬醛 | $C_9H_{14}O_2$ | – | – | – | 0.56±0.16 |
| 70 | 34.361 | α,α-4-三甲基苯甲醇 | $C_{10}H_{14}O$ | 0.27±0.08$^b$ | 0.33±0.07$^b$ | 0.91±0.05$^a$ | – |
| 71 | 34.552 | 正己酸 | $C_6H_{12}O_2$ | 0.89±0.04$^c$ | 1.49±0.11$^b$ | – | 11.49±0.39$^a$ |
| 72 | 34.846 | 2-甲氧基苯酚 | $C_7H_8O_2$ | 0.31±0.07$^a$ | 0.22±0.08$^{ab}$ | 0.12±0.03$^b$ | – |
| 73 | 35.458 | 2-戊烯酸 | $C_5H_8O_2$ | – | – | – | 0.57±0.16 |
| 74 | 36.550 | 5-丁基二氢-2(3H)-呋喃酮 | $C_8H_{14}O_2$ | – | – | – | 0.23±0.05 |
| 75 | 38.153 | 庚酸 | $C_7H_{14}O_2$ | – | – | – | 1.86±0.16 |
| 76 | 38.594 | 5-氧代己酸甲酯 | $C_7H_{12}O_3$ | – | – | – | 0.26±0.07 |
| 77 | 39.429 | 1,2-庚二醇 | $C_7H_{16}O_2$ | – | – | – | 0.18±0.10 |
| 78 | 40.291 | 二氢 5-戊基-2(3H)-呋喃酮 | $C_9H_{16}O_2$ | – | – | – | 0.27±0.02 |
| 79 | 41.879 | 辛酸 | $C_8H_{16}O_2$ | – | – | – | 2.47±0.13 |
| 80 | 43.338 | 雪松醇 | $C_{15}H_{26}O$ | 0.60±0.12$^b$ | 0.84±0.13$^a$ | 0.93±0.05$^a$ | 0.35±0.03$^c$ |
| 81 | 45.234 | 壬酸 | $C_9H_{18}O_2$ | – | – | – | 1.05±0.01 |
| 82 | 45.612 | 2-辛烯酸 | $C_8H_{14}O_2$ | – | – | – | 0.15±0.23 |
| 83 | 47.248 | 正癸酸 | $C_{10}H_{20}O_2$ | – | – | – | 0.11±0.01 |
| 84 | 49.452 | 苯甲酸 | $C_7H_6O_2$ | – | – | – | 0.12±0.03 |
| 85 | 47.848 | 甘油 | $C_3H_8O_3$ | 0.06±0.01$^c$ | 0.37±0.06$^b$ | 1.83±0.12$^a$ | – |

注：–.未被检测到；同一行相对质量分数不同字母表示差异具有统计学意义（$P$<0.05）

**表4 柏子仁变质前后不同类型样品的挥发性成分的主要结构分类**

**Table 4 Main structure classification of volatile components of different types of Platycladi Semen samples before and after deterioration**

| 化合物种类 | 正常样品 | | 虫蛀样品 | | 氧化酸败样品 | | 水解酸败样品 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 数量/个 | 相对质量分数/% | 数量/个 | 相对质量分数/% | 数量/个 | 相对质量分数/% | 数量/个 | 相对质量分数/% |
| 醇类 | 13 | 33.33 | 13 | 32.50 | 10 | 16.67 | 11 | 32.35 |
| 醛类 | 2 | 5.13 | 2 | 5.00 | 18 | 30.00 | 3 | 8.82 |
| 酸类 | 2 | 5.13 | 2 | 5.00 | 13 | 21.67 | 1 | 2.94 |
| 酯类 | 2 | 5.13 | 2 | 5.00 | 3 | 5.00 | 2 | 5.88 |
| 酮类 | 3 | 7.69 | 3 | 7.50 | 9 | 15.00 | 3 | 8.82 |
| 烯烃类 | 12 | 30.77 | 11 | 27.50 | 2 | 3.33 | 11 | 32.35 |
| 烷烃类 | 2 | 5.13 | 3 | 7.50 | 0 | 0.00 | 0 | 0.00 |

由表3可知，柏子仁所有样品共鉴定出85个化学成分，其中从正常样品、虫蛀样品、氧化酸败样品、水解酸败样品中分别鉴定出了39、40、60、34个化合物，分别占总数的45.88%、47.06%、70.59%、40.00%。与正常样品比较，虫蛀样品、水解酸败样品、氧化酸败样品中新检测出的化合物数量分别为2、3、44个。氧化酸败后新产生了大量的醛类和酸类化合物，含量较高的有正己酸、己醛和丙酸，含量较低的有辛酸、庚酸和(*E*)-4-氧代己-2-烯醛、戊酸、(*E*,*E*)-2,4-己二烯醛、2-甲基戊酸酐、壬酸；一些萜烯类化合物的含量明显下降，如α-蒎烯、β-蒎烯、葎草烯、3-蒈烯、β-水芹烯、γ-萜品烯、(+)-4-蒈烯、石竹烯、(−)-罗汉柏烯。水解酸败样品中新检测出了戊酸、2-十一烯醛和3,5-辛二烯-2-酮，正己酸、乙酸、正壬醇、β-蒎烯等成分的含量明显降低。虫蛀样品仅新检测出十四烷和萘2个化合物。由表4可知，正常、虫蛀和水解酸败3种柏子仁的主要挥发性成分为萜烯类、醇类和烷烃类，且虫蛀后和水解酸败后的含量较正常样品变化不大。氧化酸败样品的主要挥发性成分类型为醛类、酸类、醇类和酮类，且醛类、酸类、酮类化合物的数目和含量均明显高于正常样品，而醇类、萜烯类和烷烃类成分的含量则明显低于正常样品。

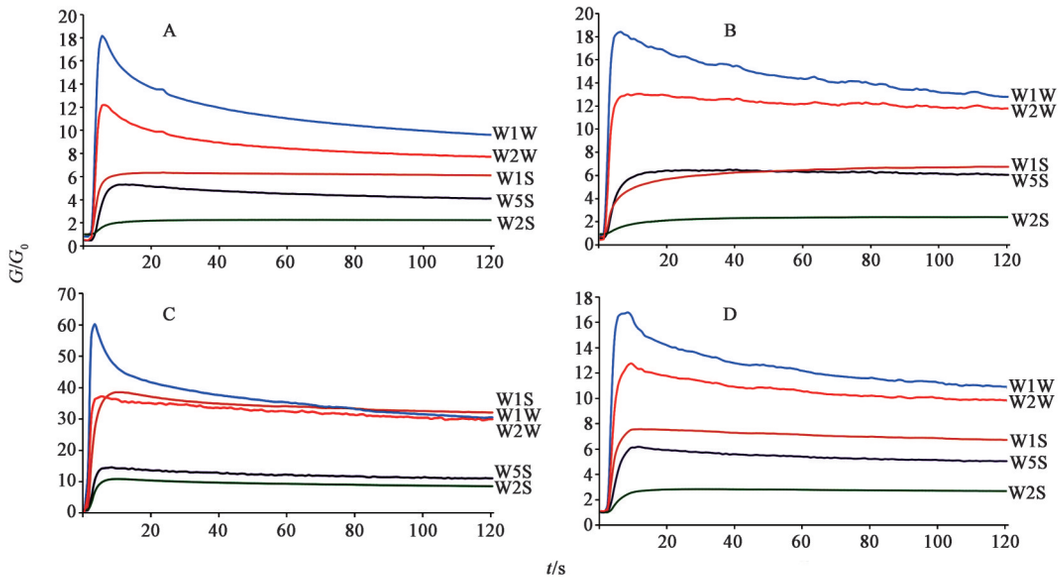
**2.6** 电子鼻对变质前后气味的分析

**2.6.1** 电子鼻传感器响应曲线 电子鼻所测数值为$G/G_0$，$G$为样品通过各传感器的电阻值，$G_0$为基准气体通过各传感器的电阻值。若$G/G_0<1$，说明样品在该传感器上几乎无响应，故对$G/G_0>1$的数据进行多元统计分析。通过电子鼻传感器分析获得的柏子仁变质前后样品的响应曲线见图1，结果发现所有样品在经W1W和W2W传感器测试时出现先上升再下降后逐渐平缓的趋势，酸败后的样品经过W1S传感器时出现与W1W相似的趋势，正常及酸败后的样品经过W5S传感器后同样显示与W1W相似的趋势，但下降趋势微弱，氧化酸败样品经过W2S传感器后同样是先升高再微弱下降最终平缓，其他传感器在所有样品经过后均显示先升高后平缓的趋势。然而，变质前后及不同变质现象样品之间在峰值、下降时间和幅度方面差别较为明显。

**2.6.2** 数据的多元统计分析 对柏子仁变质前后各样品经过传感器后的响应值进行数据分析，主成分分析(PCA)结果见图2a，主成分(PC)1和PC2的贡献率分别为99.10%和0.77%，累积贡献率达99.87%，说明该数据能够较好地反映各样品的整体信息。正常样品与酸败类样品之间区分明显，但与虫蛀样品有部分重叠。图2b中每个点代表1个载荷，载荷的绝对值越大，对PC的影响就越大。这种影响通过载荷所代表的点到原点之间的距离来体现，离原点距离越远，对PC的贡献率越大。结果发现对芳香性成分敏感的3号传感器对PC1和PC2贡献率最大，说明柏子仁变质前后的样品在该传感器上的差异最大，这主要是因为样品氧化酸败后醛酸类成分的明显增加。由图2c可知，氧化酸败样品受1、3~6号等传感器影响较大，这些传感器对芳香类及烷烃类成分较为敏感，其他样品受9号传感器影响较大。

**2.7** 电子舌对变质前后滋味的分析

**2.7.1** 电子舌传感器响应值分析 通过电子舌传感器分析获得的柏子仁变质前后样品的响应值，各样品响应的雷达图见图3，响应值见表5。以参比溶液的输出为味觉零点，由于参比溶液中含有少量酸和盐，故酸味和咸味的零点分别为−13和−6，其他味觉零点均为0。部分味觉的回味值表示其残留和持久性。由图3和表5可知，柏子仁样品的酸




注：A. 正常样品；B. 虫蛀样品；C. 氧化酸败样品；D. 水解酸败样品（图 2-图 4 同）

**图 1　柏子仁变质前后不同类型样品的电子鼻响应曲线**

**Fig. 1　Response curves of electronic nose for different types of Platycladi Semen samples before and after deterioration**

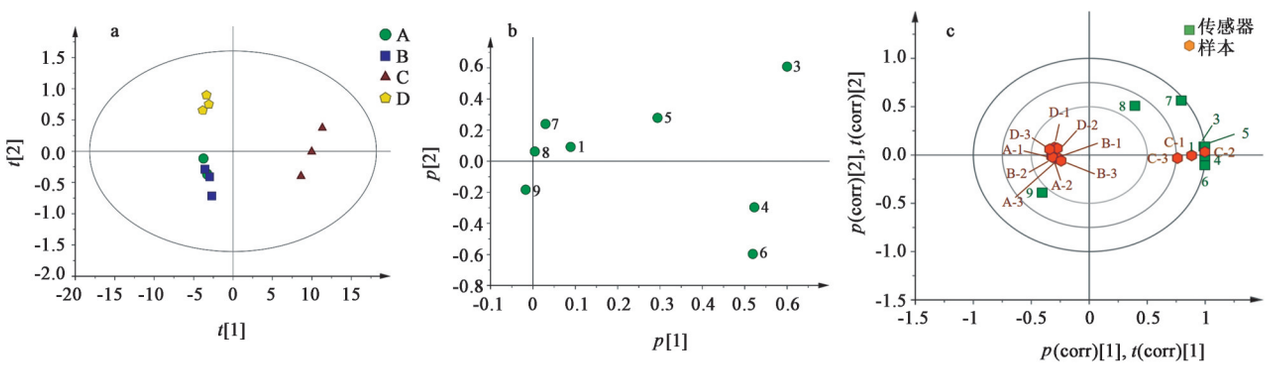



**图 2　柏子仁变质前后样品电子鼻分析的 PCA 得分（a）、载荷（b）和 Biplot（c）**

**Fig. 2　PCA (a), Loadings (b) and Biplot (c) of electronic nose for Platycladi Semen samples before and after deterioration**

味和咸味值均在无味点以下，其他指标则均是柏子仁的有效味觉指标。与正常样品比较，虫蛀样品的苦味、涩味、涩味回味增加，氧化酸败样品的苦味回味、涩味、涩味回味、鲜味回味增加，水解酸败样品的苦味回味和涩味回味增加。对于低于味觉零点的酸味和咸味，从数值上可见变质后样品的酸味均高于正常样品，尤其是氧化酸败和水解酸败后的样品。

**2.7.2**　PCA　将变质前后样品的味觉传感器响应值作为变量，构建判别模型，进行 PCA 处理，见图 4a，PC1 和 PC2 的贡献率分别为 68.20% 和 30.00%，累积贡献率达 98.20%，说明该数据能够较好地反映各样品的整体信息。与电子鼻分析结果相似，正常样品与酸败类样品之间区分明显，与虫蛀样品有部分重叠。由图 4b 可知，苦味值对 PC1 贡献率最大，其次为鲜味和涩味；涩味值对 PC2 贡献率最大，其次为

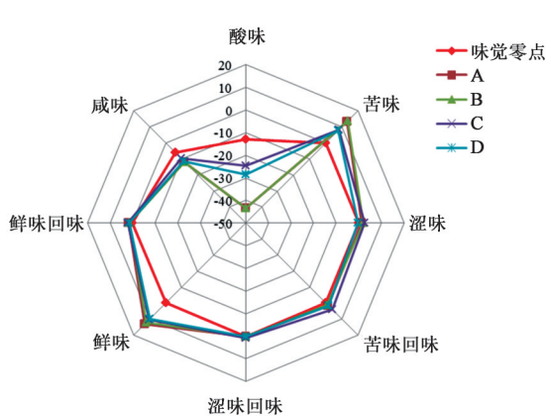



**图 3　柏子仁变质前后样品的电子舌传感器响应值雷达分析**

**Fig. 3　Radar chart of electronic tongue for different types of Platycladi Semen samples before and after deterioration**

苦味回味和鲜味回味。由图 4c 可知，氧化酸败样品受涩味回味、苦味回味、鲜味回味影响较大，正常样品和虫蛀样品受鲜味和苦味影响较大。

**表 5　柏子仁变质前后不同类型样品的电子舌响应值**（$\bar{x}\pm s$，$n$=3）

**Table 5　Response value of electronic tongue for different types of Platycladi Semen before and after deterioration**（$\bar{x}\pm s$，$n$=3）

| 样品 | 酸味 | 咸味 | 苦味 | 苦味回味 | 涩味 | 涩味回味 | 鲜味 | 鲜味回味 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 正常 | −43.57±2.63$^{c}$ | −11.66±1.28$^{a}$ | 13.32±1.45$^{a}$ | 1.42±0.36$^{b}$ | 1.25±0.73$^{ab}$ | 0.08±0.02$^{b}$ | 12.99±2.12$^{a}$ | 1.65±0.43$^{a}$ |
| 虫蛀 | −43.32±1.59$^{c}$ | −11.81±2.47$^{a}$ | 13.70±1.02$^{a}$ | 1.10±0.55$^{b}$ | 1.79±1.02$^{a}$ | 0.13±0.04$^{b}$ | 12.20±0.98$^{ab}$ | 1.54±0.27$^{a}$ |
| 氧化酸败 | −24.54±1.31$^{a}$ | −9.66±1.14$^{a}$ | 8.50±2.01$^{b}$ | 3.96±0.94$^{a}$ | 2.64±1.15$^{a}$ | 0.65±0.27$^{a}$ | 10.41±1.69$^{ab}$ | 2.06±1.51$^{a}$ |
| 水解酸败 | −28.53±0.82$^{b}$ | −11.32±0.72$^{a}$ | 7.99±2.53$^{b}$ | 1.66±0.82$^{b}$ | −0.32±0.16$^{b}$ | 0.12±0.03$^{b}$ | 9.87±0.77$^{b}$ | 1.44±0.87$^{a}$ |

注：同列数据不同字母表示差异具有统计学意义（$P$<0.05）

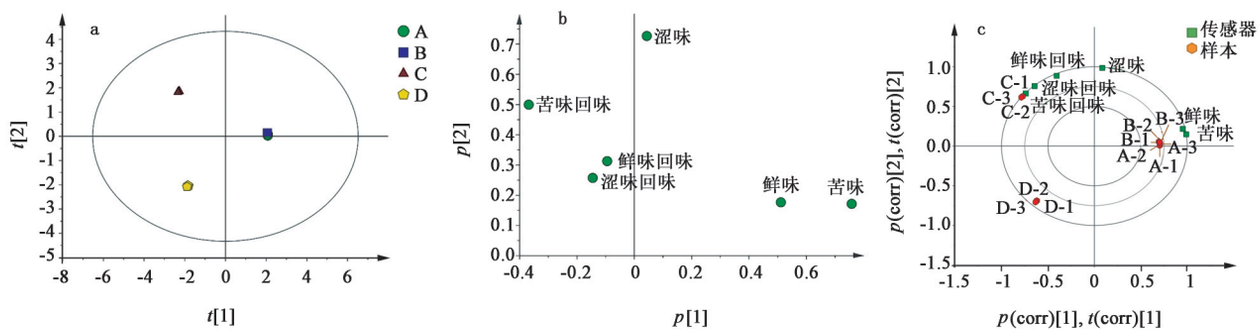



**图 4　柏子仁变质前后样品电子舌检测的 PCA 得分（a）、载荷（b）和 Biplot（c）**

**Fig. 4　PCA (a), Loadings (b) and Biplot (c) of electronic tongue for Platycladi Semen samples before and after deterioration**

## 3　讨论

柏子仁药材在贮藏过程中受温度、湿度等环境条件及自身性质的影响，极易发生虫蛀和酸败等变质现象。外在方面，变质后药材散发的气味会发生显著变化，且患者在服用时也会有不良的口感滋味。内在方面，药材变质后会导致有效成分含量发生变化，甚至导致药性的改变，这就直接影响了药材临床疗效。因此，有必要基于成分、气味、滋味指标探究柏子仁药材变质前后样品的相关变化。

气味是中药材质量优劣鉴别的一项重要指标，正常柏子仁药材可以散发出浓郁的类似松柏的芳香，虫蛀和酸败导致这些芳香气味发生了改变，形成了刺激性的气味，尤其是氧化酸败导致的刺激性气味是人们通常不能接受的哈喇味，这些气味多来源于新产生的正己酸、己醛、庚醛等醛酸类化合物。此外，酸败会导致壬醛等具有油脂气味的化合物含量显著上升，这些也是检验药材是否发生酸败的关键化合物。本研究结果与香瓜子、婴幼儿辅食营养补充品等食品类物质发生酸败产生醛类和酸类挥发性成分的结果相似[25-26]，这些醛酸类化合物的产生同时是柏子仁滋味值大幅度改变的物质基础。

滋味也是中药材质量优劣鉴别的一项重要指标。诸如中药药性理论中的五味，其中酸味能够收敛固涩，苦味具有泄和燥功效，辛味能够发散行气，甘味补益兼具调和药性，咸味软坚散结，这些滋味对于药性的改变必然导致组方和临床疗效的改变。本文研究对象柏子仁性甘味平，从挥发性成分、电子鼻和电子舌的响应值分析可以看出，虫蛀样品变化较小，酸败样品变化较大，尤其是氧化酸败样品，挥发性成分方面酸类和醛类显著增加，气味方面对芳香类成分敏感的传感器的响应值较高，滋味上鲜味、涩味等变化较小，苦味降低，但从数值上分析酸味值明显增加，这不仅导致酸败柏子仁产生刺激难闻的哈喇味，而且苦味变小减缓了柏子仁收敛固涩的作用，降低了疗效。因此，要保证柏子仁疗效，首先得保证其外在方面的气味、滋味等不发生变化。

本研究利用 HS-SPME/GC-MS 测定柏子仁变质前后挥发性成分的种类和含量，利用电子鼻和电子舌等技术测定药材变质前后气味和滋味的变化，从挥发性成分、气味、滋味三方面对柏子仁变质前后的质量进行了综合比较，认为虫蛀对各指标的影响较小，水解酸败对这些指标影响亦不大，但氧化酸败对这些指标的影响最大，导致一些酸类及醛类成分含量的增加，以及对芳香成分敏感、对酸味敏感的传感器的响应值增大，苦味等味觉响应值的下降等。本研究首次对柏子仁药材多种变质现象及变质前后质量差异进行了综合分析，可为解决该药材在贮藏过程产生的虫蛀、酸败等变质问题提供理论依据。此外，鉴于柏子仁产生的多种变质现象及相应的质量变化，防止酸败应该作为首要任务，提示

在柏子仁贮藏和包装过程中一定要控制条件，从降低温度、湿度、氧气浓度等角度防止酸败的产生，探究合适的贮藏条件进而达到质量控制的目的[6,27]。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：一部[M]. 北京：中国医药科技出版社，2020：259.
[2] LIU J S, QIAO W, YANG Y, et al. Antidepressant-like effect of the ethanolic extract from Suanzaorenhehuan formula in mice models of depression [J]. J Ethnopharmacol, 2012, 141(1): 257-264.
[3] 申枢，纪思宇，李瑞海，等. 不同产地柏子仁中氨基酸成分比较分析[J]. 中国实验方剂学杂志，2014，20(9)：125-128.
[4] 李瑞海，冯琳，马欣悦，等. 脂肪油和总二萜含量与柏子仁质量的相关性分析[J]. 中国实验方剂学杂志，2015，21(12)：9-11.
[5] 索金红，牟海军，刘晓娟，等. 柏子仁甙对阿尔茨海默病模型大鼠的行为改善作用及其相关作用机制[J]. 中国比较医学杂志，2018，28(6)：84-88.
[6] 巢志茂，王建红，吴晓毅，等. 干冰贮存中药材的方法：中国，CN101670894[P]. 2010-03-17.
[7] 罗云云，朱涛，杜伟锋，等. 薏苡仁酸败度检查法和限度值的考察[J]. 中国现代应用药学，2019，36(5)：567-570.
[8] 段志富，陈建伟，李祥. 明党参虫蛀前后质量初步分析[J]. 现代中药研究与实践，2007，21(3)：43-46.
[9] 王智磊，伍清芳，刘素娟，等. GC-MS结合AMDIS及Kováts保留指数研究不同虫蛀程度陈皮挥发性成分变化规律[J]. 中华中医药杂志，2018，33(8)：3327-3331.
[10] 郑潇潇，李泞汐，余梅，等. 虫蛀川芎挥发油成分GC-MS研究[J]. 中药与临床，2017，8(3)：7-10.
[11] 郑潇潇，王潇霖，黄凤，等. 基于虫蛀对白芷有效成分的影响探讨虫蛀白芷的资源价值[J]. 中药与临床，2017，8(4)：7-9.
[12] 张诗雯，张凡，高慧，等. UPLC法分析人参在储存不当情况下对皂苷类成分的影响[J]. 亚太传统医药，2019，15(11)：57-61.
[13] 吴翠，徐靓，马玉翠，等. 党参走油与色泽、水分、5-羟甲基糠醛的相关性研究[J]. 中药材，2019，42(4)：782-784.
[14] 吴翠，马玉翠，徐靓，等. 天冬走油的相关因素分析及限量标准的制定[J]. 中国中药杂志，2019，44(1)：106-111.
[15] 刘振丽，宋志前，王淳，等. 泛糖程度不同的牛膝中5-羟甲基糠醛含量测定[J]. 中国中药杂志，2009，34(3)：298-300.
[16] 曹光昭，陈慧荣，刘玢清，等. 不同走油程度苦杏仁“电子鼻”气味与止咳药效的相关性分析[J]. 中成药，2020，42(5)：1249-1254.
[17] 洪伟峰，赵丽莹，拱健婷，等. 基于电子鼻建立不同炮制规格苦杏仁“走油”预警模型[J]. 中药材，2021，44(8)：1842-1846.
[18] 刘晓梅，张存艳，刘红梅，等. 基于电子鼻和HS-GC-MS研究地龙腥味物质基础和炮制矫味原理[J]. 中国实验方剂学杂志，2020，26(12)：154-161.
[19] 郑旭亚，孙菲菲，杜莉杰，等. 基于HS-SPME-GC-MS比较壁虎炮制前后挥发性成分变化[J]. 中国实验方剂学杂志，2022，28(15)：145-152.
[20] 蒋立文，谢艳华，李跑，等. HS-SPME/GC-MS和电子感官技术分析毛霉型豆豉发酵过程中风味品质[J]. 核农学报，2020，34(7)：1497-1506.
[21] 殷珍珍，梁玉芝，王梦，等. 基于超快速气相电子鼻对不同硫熏程度天麻的快速鉴别[J]. 中国实验方剂学杂志，2022，28(13)：167-172.
[22] 王蝉，赵文燕，向茜，等. 基于HS-GC-MS考察苍术米泔水漂制前后挥发性成分的变化[J]. 中国实验方剂学杂志，2022，28(18)：127-134.
[23] 石华乐. 包装材料、颗粒直径和水分含量对储存期间饲料品质的影响研究[D]. 北京：中国农业科学院，2015.
[24] 郝美玲，吴翠，徐博，等. 车前草和荆芥在简易库与冷藏库中的贮藏期研究[J]. 中国中医基础医学杂志，2020，26(12)：1862-1866.
[25] 付梦. 不同品牌香瓜子关键呈香化合物及哈败过程中挥发性成分分析[D]. 合肥：安徽农业大学，2018.
[26] 周宸丞. 婴幼儿辅食营养补充品中油脂酸败味标志性成分的鉴定及控制研究[D]. 南昌：南昌大学，2017.
[27] 于莉，吴晓毅，廖永红，等. 贮藏过程中影响中药材质量的相关因素分析[J]. 中南药学，2015，13(5)：547-550.

[责任编辑 刘德文]