

中药气味的化学成分检测及物质基础研究进展

张三妹, 吴梅, 吴飞*, 冯怡*

上海中医药大学 中药现代制剂技术教育部工程研究中心, 上海 201203

摘要: 气味是中药的重要感官指标, 与中药品质及药效作用直接相关。一些常用中药具有特殊的气味, 也是其鉴别和品质评价的重要指标。从化学物质基础角度来说, 挥发性化学成分的种类和含量差异, 导致了不同中药气味的异同。研究中药气味的化学物质基础对中药的综合质量控制、临床应用辅助、科学内涵解释等中药现代研究具有重大意义, 而目前阶段对中药气味的研究, 主要集中在挥发油的成分、制剂工艺和药理作用方面, 以及使用感官分析设备对中药气味进行现代表征和区分, 而对中药气味的分类和化学物质基础尚未有较为系统的总结和介绍。本文从中药气味检测技术、气味的感官分类、气味的化学物质基础和中药制剂生产过程中气味的变化规律等方面对此主题进行综述, 并对其研究方向进行展望。

关键词: 中药气味; 化学物质基础; 感官评价; 检测技术

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2023)2-0332-10

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2023.2.017

Research progress on chemical composition detection and substance basis of odor of traditional Chinese medicine

ZHANG San-mei¹, WU Mei, WU Fei*, FENG Yi*

Engineering Research Center of Modern Preparation Technology of Traditional Chinese Medicine, Ministry of Education, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

Abstract: The odor of traditional Chinese medicine (TCM) is an important sensory function directly related to the quality and efficacy of TCM. Special odor is also an important indicator for the identification and quality evaluation of TCM. From the perspective of chemical basis, volatile ingredients are different and Chinese medicine odor different. Studying the chemical substance basis of TCM odor is of great significance to the modern research of TCM, such as comprehensive quality control, clinical application assistance and scientific connotation interpretation of traditional Chinese medicine. At present, the research on TCM odor mainly focuses on the composition, preparation technology and pharmacological function of volatile oil, as well as the modern characterization and differentiation of TCM odor by using sensory analysis equipment. However, there is no systematic summary and introduction on the classification of TCM odor and the basis of chemical substances. This paper summarizes this topic from the aspects of odor detection technology, sensory classification of odor, chemical material basis of odor and variation law of odor during the production of TCM preparations, and looks forward to its research direction.

Key words: traditional Chinese medicine odor; chemical material basis; sensory evaluation; determination technology

气味是中药的重要感官指标, 自古以来作为中药品质的鉴定指标之一, 用于鉴定中药的真伪、优劣^[1]。含有挥发性成分的中药材, 大都具有特殊的气味, 其气味常以气香、气臭、气酸、气腥、气特异等来形容, 描述气味程度一般为味浓、气微、气无(即

无臭无香)等^[2]。檀香的芳香气、安息香的愉快香气等称之为气香; 有大蒜样恶臭气的阿魏, 有特异臭气的雄黄称之为气臭; 还有高比例有机酸的中药, 除了味道酸外, 常呈现气酸, 有乌梅、山茱萸和山楂; 气腥香如地龙、山羊角、虎骨、豹骨; 秦艽、防风、西红花等气味难以具体形容, 往往用“气特异”来形容; 贝母、重楼、白前、板蓝根等的气味很淡属气微; 莱菔子、牡蛎、珍珠、自然铜、花蕊石嗅之无味属气无或无臭^[3]。

收稿日期: 2022-03-24

接受日期: 2022-06-17

基金项目: 上海市卫健委科研基金(201940296, 202140347)

* 通信作者 Tel: 86-21-51322431; E-mail: wufei_shutcm@126.com,

fyi_shutcm@163.com

与味道一样,中药气味的呈现和感知乃至发挥药效也是具有化学物质基础的。植物芳香气味通常由数十类挥发性成分组成^[4],包括烃类、醇类、醛类、酮类等多类化学成分,常见的代表性挥发性成分有苧烯、芳樟醇、柠檬醛、薄荷酮、百里香酚、薄荷醇、7-反式茴香脑、乙酸香叶酯、肉桂酸等。中药气味的变化,也与化学成分的变化直接相关,进而影响临床疗效^[5]。随着近年来,感官分析技术在食品行业应用的持续进步,用于中药气味研究的技术手段也持续增多,对中药气味的分析和内涵阐述也成为中药现代研究的热点^[6]。本文从中药气味的检测方法、化学物质基础研究进展等角度对此内容进行系统性综述。

1 中药气味的定性和定量检测技术

与食品行业的风味物质的研究类似,中药气味的检测和鉴定主要包括成分分离和结构鉴定2个基本模块:成分提取和分离,技术手段主要包括固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)、顶空取样(headspace sampling, HS)、溶剂辅助风味蒸发(solvent assisted flavor evaporation, SAFE)、气相色谱嗅闻技术(gas chromatography and olfactometry, GC-O)、超临界流体萃取(super critical fluid extraction, SFE)等;成分的鉴定技术包括气相色谱(gas chromatography, GC)、气相色谱与质谱(mass spectrometry, MS)、红外光谱(infrared spectrophotometry, IR)、离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS)、电子感官设备(电子鼻)等联用技术,以及液相色谱-质谱联用技术(liquid chromatography mass spectrometry, LC-MS)等。

1.1 气相色谱及联用技术

中药的气味呈味物质一般都具有挥发性,所以气相色谱技术是首选的检测分离技术。但为了揭示更多更具体的气味物质,增加鉴定的准确度,实际应用时,常用二维气相色谱(GC×GC)、气相色谱-质谱(GC-MS)等联用技术分析。

1.1.1 气相色谱-质谱联用(GC-MS)

GC-MS技术可以高效实现色谱分离、质谱鉴定的任务。Tan等^[7]运用气相色谱-三重四极杆质谱联用技术(GC-QQQ-MS/MS),在冬虫夏草中筛查出了按化学结构可分为13类的81种挥发性成分,表明冬虫夏草的“腥气”可能是由多种挥发性成分贡献出来的复合气味,并进一步对冬虫夏草中挥发性成分的气味强度分析,发现丙位辛内酯、癸醛、正己

酸等成分可能是冬虫夏草散发“腥气”气味的化学物质基础。

GC-MS联用技术分析中药气味成分时,常在GC中搭配顶空进样器、SPME采样技术等。针对太子参药材在贮藏过程中散发出类似“六六六”样特异气味,用HS-GC-MS分析太子参药材中挥发性成分,通过色谱峰分区分析,初步判断太子参特异气味主要来源于挥发性成分中低沸程或中沸程成分(如甲硫醇、二甲基硫、小分子呋喃类、糠醛等),这些化合物容易散发到空气中,即混合而产生太子参的特异气味^[8]。为克服砂仁挥发性成分分析时前处理耗时、溶剂消耗大等问题,Song^[9]采用SPME技术,只需对砂仁样品进行极少的处理或根据研究目的不进行任何处理,便可对砂仁挥发性成分进行直接分析。Tian等^[10]采用HS-SPME-GC-MS分析比较丁香、肉桂及其药对的挥发性成分,发现丁香、肉桂药对的挥发性成分大部分来自于丁香,配伍后有新的挥发性成分产生,两药配伍可能具有协同增效的作用。

1.1.2 气相色谱-红外光谱联用(GC-IR)

红外光谱检测器作为一种非破坏性的检测器。由于红外检测器的灵敏度较低、红外标准谱库的谱图数量有限,多数情况需与其他技术如GC-MS、气相色谱-正交加速飞行时间质谱(GC-oa-TOF-MS)等联用。

GC-IR主要作为GC-MS的辅助手段用在复杂的天然香味样品的分析上,在异构体(光学异构体除外)成分的结构鉴别方面表现出独特的优势。Yao等^[11]运用GC-IR对GC-MS检测出来的白豆蔻挥发油2、4、13、29、32、33号峰进一步确认和综合各项分析,鉴定出具有怡人香味的是萜醇类组分(α -松油醇、4-松油醇、芳樟醇等)。Liu等^[12]用GC-FT-IR辅助GC-MS分析砂仁挥发油的成分,分离出38个谱峰并鉴定出其中34个化合物;研究发现当从质谱库检索给出的化合物列表中很难判断目标分析物时,通过红外光谱辅助能较快进行结果确证。该技术在中药挥发油分析邻域的研究提示我们,GC-IR或许可以作为确定中药关键气味化合物结构的优秀辅助手段。

1.1.3 全二维气相色谱(GC×GC)

GC×GC可以很好地解决已有分离条件下难分离痕量成分的分离问题,可分为中心切割式二维气相色谱和全二维气相色谱。与一维色谱相比,GC×

GC 具有高峰容量、高灵敏度、高分辨率、族分离和分析速度快的优点,可用于含 100 个组分以上的极端复杂样品的分析,样品越复杂,它的优势越明显。Wu 等^[13]用全二维气相色谱/飞行时间质谱(GC × GC/TOF-MS)研究莪术挥发油,并对 GC × GC 与 GC 的分离特性和 GC × GC/TOF-MS 与 GC-MS 的定性能力进行了比较。结果显示,在相同条件下,GC × GC 分离出的峰约为 GC 的 6 倍,且鉴定出匹配度大于 800 的组分约为 GC 的 5 倍。此外,GC × GC/TOF-MS 对每一个组分还可以给出三维定性信息,定性可靠性大大提高。中药气味的物质基础通常是多组分的复杂混合物,故 GC × GC 技术在此方面具有很好的应用前景。

1.1.4 气相色谱-离子迁移谱联用(GC-IMS)

离子迁移谱(IMS)最早在 1970 年以等离子体色谱的形式出现,也被称为气体电泳。IMS 装置结构简单、灵敏度高,特别适用于一些痕量挥发性有机化合物的检测。Shi 等^[14]将 GC 的高效分离与 IMS 的痕量快速检测优势相结合,采用 GC-IMS 对侧柏叶和不同炒制程度侧柏炭的气味进行检测,结果发现可以通过侧柏叶挥发性成分中的 5-甲基糠醛和 2-庚醇的相对含量来判断炒制中炭的时间节点,为中药饮片炮制程度控制提供了新思路。

1.1.5 气相色谱-电子鼻联用

本质上,气味分析的内容在于两方面:一是对整体气味的评价,二是对整体气味有贡献的关键成分的鉴定。近年来,在气味测量与评价上两种技术展示出较好的潜力:气相色谱嗅觉探测(GC-O)和电子鼻^[15](e-nose)。GC-O 是利用人的鼻子嗅闻经气相色谱柱分离后的各个馏分,以检测样品的气味组成的方法。理论上,人鼻对于气味的检测下限可达到 1×10^{-19} mol,对于气味的感知灵敏性远远高于现有的任何物理检测器。GC-O 将人鼻作为气相色谱的检测器,故检测灵敏度高,最大程度地利用气相色谱的高效分离特性,能快速有效地发现中药气味或气味的构成,并根据气味强度对气味物质的贡献进行排序。目前,用于客观性评价 GC-O 的信息并判断单一气味组分的感官贡献的检测技术,主要分为时间-强度法(time-in-tensity method)、稀释法(dilution method)和检测频率法(detection frequency method, DF)3 类。此外,香气活力值(odor activity value, OAV)作为一种表征关键香气成分的有效技术手段,能从浓度和阈值两个维度揭示香气成分对总香

气体系的贡献,在中药关键香气成分表征中得到了广泛应用^[16]。Wang 等^[17]利用 GC-MS 和 GC-O 对陈皮和九制陈皮的香气活性成分进行分析,结果显示柠檬烯、月桂烯是两者共有的关键香气成分。

人工评价、电子鼻等技术常与其他技术结合使用^[18]。Wang 等^[19]利用电子鼻结合卷积神经网络创建了一种快速且准确的山楂加工品的识别方法;Wang 等^[20]采用电子鼻对川姜黄药材粉末气味进行测定,分别测定姜黄素类成分含量及挥发油含量,对其电子鼻传感器响应值与主要化学成分含量进行相关性分析,结果发现可通过电子鼻传感器 P40/1、T30/1 的响应值快速判定川姜黄中姜黄素、总姜黄素的含量。

1.2 液相色谱及联用技术

与 GC 相比,HPLC 更为通用,适用于热敏性、难挥发或不挥发的香味物质的分离。因为该技术操作简单快捷,故常与电子鼻技术联用分析鉴定中药的关键气味。Mei 等^[21]通过 HPLC 和仿生电子鼻技术,实现了白术“气味”特征的数字量化表达,Wang 等^[20]采用 HPLC 测定姜黄素类成分的含量与电子鼻传感器响应值进行相关性分析的方法来研究川姜黄整体气味与主要化学成分的相关性。

1.3 溶剂辅助风味蒸发(SAFE)

SAFE 是在低温、高真空下进行蒸馏,馏出液通过液氮冷冻收集,因此得到的产物既没有“煮熟”味,也不含有高沸点的色素成分。故 SAFE 装置常用于除去溶剂萃取所得萃取物中的含高沸点或难挥发性成分,便于气相色谱检测。中药的成分复杂,其中含有很大一部分的高沸点和难挥发性物质,因此 SAFE 在中药气味分析的样品前处理这一方面具有巨大的应用前景。Slavik 等^[22]选择用 SAFE 作为第一个温和的分离步骤以获得高纯度的洋甘菊挥发性提取物;Wang 等^[17]采用 SAFE 法结合 GC-MS 和 GC-O 对陈皮和九制陈皮中的挥发性成分进行分析,结果准确鉴定出两者共有的香气成分和其各自的关键香气成分。

2 中药气味的化学物质基础

2.1 中药气味的分类

从中药的不同分类和来源来说,辛温药大多数含有挥发油类成分,以全草或者地上部分入药的中药多具有清凉、青鲜等特殊气味,动物来源的生药多具有腥气味或者动物组织的特殊臭气,以特殊材料炮制的生药具有对应的气味。

本课题组在实验室中对常用中药饮片进行水提取、人工评价(依据和标准主要来自于3篇本课题组已发表的文献^[23-25]),根据气味种类进行分类如表1。

表1 常见中药气味的感官评价分类

Table 1 Sensory evaluation and classification of common TCM odors

| 气味 Odor | 代表中药 Typical TCM |
|---|---|
| 腥气 Fishy odor | 胆南星 <i>Arisaema Cum Bile</i> 、玄参 <i>Scrophulariae Radix</i> 、莪术 <i>Curcumae Rhizoma</i> 、桑白皮 <i>Mori Cortex</i> 、猪胆粉 <i>Fellis Pulvis</i> 、三七 <i>Notoginseng Radix et Rhizoma</i> 、黄芪 <i>Astragali Radix</i> 、淡豆豉 <i>Sojiae Semen Praeparatum</i> 、龟甲 <i>Testudinis Carapax et Plastrum</i> 、鱼腥草 <i>Houttuyniae Herba</i> 、莱菔子 <i>Raphani Semen</i> 、海螵蛸 <i>Sepiae Endoconcha</i> 、鸡内金 <i>Galli Gigerii Endothelium Corneum</i> 、白扁豆 <i>Lablab Semen Album</i> 、郁金 <i>Curcumae Radix</i> 、蝉蜕 <i>Cicadae Periostracum</i> 、地龙 <i>Pheretima</i> |
| 焦臭气味 Burnt odor | 连翘 <i>Forsythiae Fructus</i> |
| 酱香气味 Maotai flavor | 木香 <i>Aucklandiae Radix</i> |
| 油气味 Oil odor | 栀子 <i>Gardeniae Fructus</i> 、苦杏仁 <i>Armeniaca Semen Amarum</i> |
| 浓酸气味 Strong acid odor | 白芍 <i>Paeoniae Radix Alba</i> 、胡黄连 <i>Picrorhizae Rhizoma</i> 、白薇 <i>Cynanchi Atrati Radix et Rhizoma</i> 、山楂 <i>Crataegi Fructus</i> 、五味子 <i>Schisandrae Chinensis Fructus</i> 、乌梅 <i>Mume Fructus</i> |
| 青鲜气味(青椒、生马铃薯、青草) Green odor (green pepper, raw potato, green grass) | 地骨皮 <i>Lycii Cortex</i> 、细辛 <i>Asari Radix et Rhizoma</i> 、紫苏子 <i>Perillae Fructus</i> 、枳实 <i>Aurantii Fructus Immaturus</i> 、桔梗 <i>Platycodonis Radix</i> 、诃子 <i>Chebulae Fructus</i> 、槟榔 <i>Arecae Semen</i> 、芦根 <i>Phragmitis Rhizoma</i> 、山药 <i>Dioscoreae Rhizoma</i> |
| 焦糖香气 Caramel odor | 枇杷叶 <i>Eriobotryae Folium</i> 、党参 <i>Codonopsis Radix</i> 、金银花 <i>Lonicerae Japonicae Flos</i> 、地黄 <i>Rehmanniae Radix</i> 、黄连 <i>Coptidis Rhizoma</i> 、陈皮 <i>Citri Reticulatae Pericarpium</i> 、大黄 <i>Rhei Radix et Rhizoma</i> 、牛蒡子 <i>Arcitii Fructus</i> 、甘草 <i>Glycyrrhizae Radix et Rhizoma</i> |
| 芋香气味 Taro odor | 射干 <i>Belamcandae Rhizoma</i> |
| 红豆气味 Red bean odor | 淡竹叶 <i>Lophatheri Herba</i> |
| 煮玉米气味 Odor of boiled corn | 板蓝根 <i>Isatidis Radix</i> 、大青叶 <i>Isatidis Folium</i> |
| 炒花生气味 Odor of fried peanuts | 太子参 <i>Pseudostellariae Radix</i> |
| 樟脑气味 Camphor odor | 砂仁 <i>Amomi Fructus</i> 、冰片 <i>Borneolum</i> |
| 碱(苏打)气味 Alkali (soda) odor | 法半夏 <i>Pinelliae Rhizoma Praeparatum</i> 、姜半夏 <i>Pinelliae Rhizoma Praeparatum Cum Zingibere et Alumine</i> |
| 薄荷气味 Mint odor | 薄荷 <i>Menthae Haplocalycis Herba</i> |
| 菊花气味 Chrysanthemum odor | 菊花 <i>Chrysanthemi Flos</i> 、野菊花 <i>Chrysanthemi Indici Flos</i> |
| 玫瑰花气味 Rose odor | 玫瑰花 <i>Rosae Rugosae Flos</i> |
| 金银花气味 Honeysuckle odor | 金银花 <i>Lonicerae Japonicae Flos</i> |
| 椰香气味 Coconut odor | 防风 <i>Saposhnikovia Radix</i> |
| 中药特殊气味 Special odor of TCM | 天冬 <i>Asparagi Radix</i> 、钩藤 <i>Uncariae Ramulus Cum Uncis</i> 、郁金 <i>Curcumae Radix</i> 、乌药 <i>Linderae Radix</i> 、佩兰 <i>Eupatorii Herba</i> 、广藿香 <i>Pogostemonis Herba</i> 、北沙参 <i>Glehniae Radix</i> |
| 无气味 Odorless | 黄芩 <i>Scutellariae Radix</i> 、浙贝母 <i>Fritillariae Thunbergii Bulbus</i> 、天花粉 <i>Trichosanthis Radix</i> 、茯苓 <i>Poria</i> |

2.2 中药气味的化学成分研究

气味的呈现具有化学物质基础,如甲硫醇、二甲基硫均有霉臭气味,2-甲基呋喃具有醚样气味,糠醛具有杏仁样气味,正己醛具有特殊的刺激性气味。许多中药的香气化学成分主要集中在挥发油中,各成分均有其独特的特征香气,不同香气成分的配伍则形成了中药特有的香气特征。Zhang 等^[26]以 HS-SPME-GC-MS 方法系统地 对 18 种清热中药所含挥发性成分进行研究,结果表明:在决明子挥发油中含 量超过 50% 的二氢猕猴桃内酯带有香豆素和麝香

样气息,这可能正是决明子和蒲公英特殊气味的主要来源之一;环氧化蛇麻烯 II 有啤酒花、臭鼬的气味,可能是生地黄气味的主要贡献物质和关键特异性成分;氧化石竹烯具有甜蜜的木屑、胡萝卜的芳香,在青蒿和夏枯草会发性成分中均占有一定的比例,这也可能是两者香气的主要贡献者。具有巧克力气味的丁醛和 2-甲基呋喃、面包样香气的糠醇^[27]、浓郁杏仁香气的苯甲醛、新鲜橘子清香的圆柚酮^[4]等,虽然这些香气成分的质量分数较低,但并不意味着它们对药材特征香味的贡献一定就小。

比如绿茶中的香气成分含量极低,仅为干物质的0.005%~0.020%^[28],并且从绿茶挥发性成分鉴定出的300多种香气物质中,一些具有高香气强度值、高香气活度值的香气化合物仅占很小一部分,但对绿茶香气品质的形成和呈现起到了关键作用。

本文整理归纳了一些常见的中药气味的呈味物质研究,结果发现研究者们普遍采用GC-MS或

HPLC等物质分析技术对中药的总提取物进行成分分析,再结合分析数据和谱图与数据库进行比较,筛选出最有可能的呈香物质;为了增加精确度,往往加以电子鼻分析、香气提取物稀释分析(aroma extract dilution analysis, AEDA)、OAV分析等气味分析方法对中药关键气味进行进一步分析(见表2)。

表2 常见中药气味的化学呈味物质

Table 2 The chemistry of common Chinese medicine odor is flavor

| 中药名 TCM | 气味 Odor | 呈味化学物质 Odorant chemical | 鉴定方法和关联性分析 Identification method and correl-ation analysis | 参考文献 Ref. |
|--|------------|--|---|--------------|
| 干姜 Zingiberis Rhizoma | 特异香气 | 姜烯、 α -柠檬醛、 α -姜黄烯、 β -水芹烯、姜辣素等 | GC-MS 和 Heracles II 快速电子气味分析仪 | 29 |
| 冬虫夏草 Cordyceps | 腥气 | 丙位辛内酯、癸醛、正己酸等 | HS-SPME/GC-QQQ-MS/MS 和气味强度分析 | 7 |
| 木香 Aucklandiae Radix | 特异香气 | 含量最高的为1,4-环丁二烯 | 电子鼻技术和 LLE + SMA 算法分析 | 30 |
| 白术 Atractylodis Macrocephalae Rhizoma | 特异香气 | 白术内酯 I、白术内酯 II、白术内酯 III | HPLC 和电子鼻技术分析 | 21 |
| 茴香 Foeniculif Fructus | 特异香气 | 顺式茴香脑 | GC-MS 进行成分分析,电子鼻技术进行香气性能的测定 | 31 |
| 藿香 Pogostemonis Herba | 特异香气 | 广藿香醇、 δ -愈创木烯、 α -广藿香烯、石竹烯等 | HPLC 和 Heracles Neo 超快速气相电子鼻 | 32 |
| 鱼腥草 Houttuyniae Herba | 腥气味 | 乙酸龙脑酯、乙酸松油酯、柠烯、蒎烯、甲基壬酮等 | HS-SPME-GC-MS 和对含量靠前的成分进行香气描述分析 | 33 |
| 地龙 Pheretima | 腥气味 | 醛类(异戊醛、2-甲基丁醛、异丁醛、2-乙基己醛、己醛)和胺类(三甲胺)等 | HS-GC-MS 进行成分分析,电子鼻技术进行香气性能的测定 | 34 |
| 山楂 Crataegi Fructus | 浓酸气味 | 顺-3-己烯醇、 α -萜品醇、顺-乙酸-3-己烯酯、顺-丁酸-3-己烯酯、苯甲醇和甲酸己酯等 | GC-MS 结合质谱数据和谱图并计算含量进行香气成分的鉴定 | 35 |
| 太子参 Pseudostellariae Radix | 土腥气 | 1-辛烯-3-醇、土臭素、反-2-壬烯酸、1-甲基萘 | HS-SPME-GC-MS, 电子鼻技术 | 36 |
| 薄荷 Menthae Haplocalycis Herba | 清凉气味 | 薄荷脑、二氢香芹酮、右旋香芹酮、香芹酮 | GC-MS 结合保留指数分析 | 37 |
| 花椒 Zanthoxyli Pericarpium | 特殊气味 | β -月桂烯、(E)-2-庚烯醛、柠檬烯、 α -萜品醇、对伞花烃 | 定量描述性感官分析(QDA)和气相色谱-嗅觉/香气强度(GC-O/AI)分析 | 38 |
| 川芎 Chuanxiong Rhizoma | 浓烈香气 | 含量最高的是Z-藜本内酯,其次是川芎内酯、丁基苯酞内酯、丁基苯酞、 β -Selinene | GC-MS 结合保留指数和质谱数据分析 | 39 |
| 茶油 Tea-seed oil | 特殊气味 | 醛类、酯类、杂环类等 | GC-MS、GC-O、香气重组和遗漏研究 | 40 |
| 紫苏叶 Perillae Folium | 气清香 | 洋芹醚、2,5-二甲基-2,4-己二烯、 α -法尼烯、石竹烯、叶绿醇、草蒿脑 | GC-MS 结合质谱数据分析 | 41 |
| 姬松茸 Agaricus Blazei Murill | 特殊气味 | 苯甲醛和苯甲醇 | GC-MS 结合质谱数据分析 | 42 |

续表 2 (Continued Tab. 2)

| 中药名 TCM | 气味 Odor | 呈味化学物质 Odorant chemical | 鉴定方法和关联性分析 Identification method and correl-ation analysis | 参考文献 Ref. |
|-------------------------------------|------------|---|--|--------------|
| 川姜黄 Curcumae Longae Rhizoma | 特殊气味 | 姜黄素 | 电子鼻进行气味测定, HPLC 进行成分含量测定 | 20 |
| 陈皮 Citri Reticulatae Pericarpium | 特异香气 | 糠醛、环己酮、庚醛、1-丁醇、己醛、2-己醇 | GC-IMS 结合质谱数据分析 | 43 |
| 灵芝 Ganoderma | 特殊气味 | 1-辛烯-3-醇 | HS-SPME-GC-MS 结合质谱数据分析 | 44 |
| 菊花 Chrysanthemi Flos | 特异香气 | α -蒎烯、桉烯、 β -月桂烯、对伞花烃、樟脑、异龙脑、香芹酮、龙脑等 | GC-MS、GC-O 进行成分分析鉴定, 对香气成分进行 PCA 分析 | 45 |
| 黄芪 Astragali Radix | 特殊气味 | 正己醛、苯甲醛、1-戊醇、3-辛烯-2-酮、丁香酚、槲香素、2-丁基呋喃等 | SPME-GC-MS 结合保留指数分析 | 46 |
| 金银花 Lonicerae Japonicae Flos | 特异香气 | 棕榈酸、亚油酸、二十九烷、十四酸甲酯 | HS-SPME, SAFE, 通过 AEDA 检测具有最大风味稀释因素的关键气味 | 47 |
| 亳白芷 Angelicae Dahuricae Radix | 杏仁味 | α -gurjunene、prenol, 和 α -copaene | GC-O-MS 进行成分分析, AEDA 结合 OAV 进行气味分析 | 48 |
| 麦芽 Hordei Fructus Germinatus | 特殊气味 | 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛 | 超快速气相电子鼻技术结合保留指数进行分析 | 27 |
| 何首乌 Polygoni Multiflori Radix | 特异香气 | 糠醛、5-甲基-2-咪唑甲醇等 | HS-GC-MS, 比较前后气味和化学成分变化分析香味物质 | 49 |

根据现有中药挥发性成分的化学物质基础研究,可以得到一些基本规律:(1)除了在具有腥气味药材三七中存在的异植物醇外,其他小分子醇类绝大多数为中药的特异香气的呈味物质;(2)低级醛的气味刺激性较强,如地龙腥气味中的主要化学物质都为 C_8 以下的醛类,而高级醛的气味较低级醛刺激性弱,且有些能给人带来愉悦感,如在桂枝挥发油的 5 种主要化学成分中,80% 都是芳香醛类;(3)酸类的规律与醛类恰恰相反,低分子的链状脂肪族酸类大多数呈愉悦性香味,而高分子且官能团较多的酸气味通常较刺激。如乙酸、丙酸、柠檬酸等 C_8 以下的有机酸在乌梅中的含量较高,总体气味清香宜人;而 2-溴十六烷酸却鱼腥草腥味的主要呈味物质之一;(4)除了化合物种类的不同外,同一类别的化合物由于化学物质空间结构的不同,所呈现出来的气味也大不相同。如顺式茴香脑是茴香的主要呈香物质,香气特异,而反式茴香脑却在败酱草挥发油中的含量较高。

中药气味化学物质的研究也为中药药理方面的研究指明了方向。如桂枝中的反式肉桂醛可用来抑菌并抑制生物膜的形成,且与抗生素同用后具有协

同作用^[50];茴香中顺式茴香脑可以通过诱发细胞凋亡、自噬和氧化应激以及通过调节多种信号通路来治疗口腔癌,还可以用来减轻肠道屏障破坏和肠道炎症^[51]。萜类化合物中分子量较小的单萜和倍半萜多为具有特殊香气的油状液滴,具有挥发性,是许多中药特异香气的主要呈味物质,其药理作用也十分广泛,如菊花和蔓荆子中气味物质的 α -和 β -蒎烯具有胃保护、抗焦虑、细胞保护、抗惊厥和神经保护等作用^[52];棕榈酸不仅是多种中药的重要气味物质,还是一种参与许多疾病发展的细胞内信号分子,不仅具有抑制内质网(endoplasmic reticulum, ER) 应激、防止胰岛素信号通路衰减以提高 β 细胞存活率来治疗 2 型糖尿病^[53] 的能力,并且其在代谢综合征、心血管疾病、癌症、神经退行性疾病和炎症等五种病理状况发展中均起着良好的调节作用^[54]。

2.3 生产过程中中药气味的变化

在中药材采收、干燥、炮制等加工过程中,以及饮片的提取、浓缩、干燥等制剂过程中,随着气味呈味物质的量值传递规律,导致中药气味发生变化。

中药炮制过程中,随着化学反应会伴随气味的变化。传统认为何首乌有明显的“生”味,久闻会产

生一定的刺激性,炮制后“生”味消失,散发出令人愉悦的香甜味,故其“生”味可能与炮制过程中显著减少或消失的成分有关。Zhang 等^[49]通过 HS-GC-MS 技术对何首乌及其炮制品的挥发性成分进行了研究,定性定量结果表明,2-甲基-2-丁烯醛、糠醛、甲基麦芽酚、糠醇等显著增加的成分可能是炆何首乌、制何首乌“香味”的物质基础。进一步分析发现,糠醛、5-甲基-2-呋喃甲醇等香味成分在炆何首乌中的含量高于制何首乌,是炆何首乌中的优势“香味”成分。

在中药炒制、炒焦等炮制过程中,焦香气味的产生与美拉德反应相关。Zhang 等^[55]对山楂的炮制品焦山楂进行了研究,经 HS-SPME-GC-MS 分析发现,在山楂炒焦过程产生的焦香气味中,有 2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、5-羟甲基糠醛、糠醛 4 种美拉德反应产物;含量较高的 5-羟甲基糠醛,为焦香气味的主要贡献成分。Wang 等^[56]采用 GC-MS 来比较中药饮片炮制过程中产生的焦香健脾的醛类化学物质 3-甲基和 2-甲基丁醛的含量变化,结果显示麦麸炒制薏苡仁饮片中的 3-甲基和 2-甲基丁醛的含量是清炒薏苡仁饮片的两倍。而麸炒薏苡仁外表面刮层焦黄物质中醛类物质比麸炒薏苡仁饮片中高近 4 倍,进一步说明产生的焦香味的 2 个美拉德反应产物(3-甲基和 2-甲基丁醛)在炮制过程中吸附在药物的外表面,醛类含量的变化可以作为薏苡仁麸炒炮制过程的定量监控指标。

除了炒制,传统的炮制方法还有酒制,药材经酒制后也会产生独特的气味且增强某个药效。如当归,通过酒洗、酒浸、酒炙等不同方法炮制的酒当归产生的挥发性特异气味都有差异,Lin 等^[57]利用 GC-IMS 对不同浓度酒洗当归及不同方法炮制当归样品挥发性成分进行检测并比较成分变化,GC-IMS 指纹图谱显示不同浓度酒洗当归的挥发性成分存在差异:2-辛醇、E-2-庚醛、丙酮、2-戊酮和 5-甲基-2-呋喃甲醇等可作为酒洗当归的特征挥发物质;醋酸乙酯、3-甲基-1-戊醇、2-己醇和 2-甲基丁酸乙酯等可作为酒浸当归的特征风味物质;糠醛二聚体、3-甲基丁醇和苯甲醛等可作为酒炙当归的特征挥发性物质。

在制剂过程中,中药气味的变化也呈现一定规律。Li 等^[58]在中药临方制剂的工艺规律研究中,基于特征图谱与 3 种挥发性成分量值传递关系的结合,考察薄荷挥发性成分在临方制剂各涉热环节中的变化规律。结果表明,在提取和浓缩环节中的挥

发性成分较粉碎环节的损失率高,且存在部分成分峰的缺失以及新增成分峰。此外,在制剂干燥环节,以川芎茶调方为模型处方,比较了薄荷以生粉入药用于制备颗粒或丸剂时其挥发性成分的变化情况,结果为丸剂优于颗粒剂。该研究明确了影响薄荷挥发性成分保留率的关键在于提取和浓缩环节,同时发现制剂的包裹作用可减少薄荷生粉挥发性成分的损失。Cai 等^[59]测定了 3 种不同煎煮方法和 5 个不同时间得到的砂仁汤液中挥发油含率和浸膏得率,结果表明,随着煎煮时间的延长,汤液中挥发油的含量显著下降,气味散失。

当然,除了挥发、降解、氧化等物理化学变化导致中药气味的散失之外,针对一些刺激性、不良的气味,为改善最终制剂产品的口感和临床依从性,在制剂过程中会使用包合、包裹等制剂手段对中药气味进行处理。Li 等^[60]采用饱和水溶液法制备薄荷油 β 环糊精包合物,包合能有效去除原有少量影响其气味的松油主要成分(α -精萜烯、 β -萜萜烯)和樟油特征性成分(β -水芹烯、D-柠檬烯),并保留三种主要有效成分(薄荷醇、薄荷酮、异薄荷酮),使其气味清纯,口感更好。Wang 等^[61]通过优选工艺参数,制备薄荷-荆芥穗挥发油羟丙基-芥穗环糊精包合物,改善口感,为后续的制剂工艺奠定基础。

3 中药气味的研究展望

与活跃的食品领域呈味物质研究相比,目前中药的气味研究不够深入和系统,研究主要聚焦于挥发油的化学成分、制剂工艺和药理作用等方面,以及使用感官分析设备对中药气味进行现代表征和区分,并以谱效、谱味研究探索化学成分与其药效之间的相关性,而中药气味的化学组成及其掩盖(中药掩味方向)与模拟(中药安慰剂方向)等应用方向缺乏足够的基础研究的支持。

作为中药气味代表性成分的挥发油在防治心血管疾病、抗菌、抗肿瘤、抗高脂血症等^[62,63]方面均取得了不错的成绩;中药气味以挥发油的形式发挥药效,故对中药气味整体质量控制和药理作用也逐步重视,现常将中药挥发油制备成鼻用微乳气雾剂、香薰剂等经鼻给药制剂,缓解失眠、焦虑等症状。结合研究趋势和相关领域的技术进步,中药气味的研究可能会在以下方面取得进一步的进展。

3.1 智能感官传感器应用背景下

智能感官设备在中药感官评价方面的应用是近些年的研究热点,以新型的仿生材料获得稳定、重现

性好、可量化的感官信息,承载着研究者们对于中药感官信息标准化的期待。电子鼻近年来被较多地应用于中药气味的感官评价,目前电子鼻的发展趋势一方面在于开发新型、耐用的仿生材料,另一方面在于优化软件和数据算法。

目前研究和应用较多的气敏传感器主要是:测量吸附气体后表面电阻变化的金属氧化物半导体传感器 MOS^[64]、测量阻抗变化的导电聚合物气敏传感器 CP^[65]和测量振荡频率变化的石英石晶体微天平 QCM^[66]三种类型。MOS 虽然具有价格便宜、易实现大批量生产、稳定性好等优点,但是其选择性不高。作为目前世界上产量最大、应用最广泛的一类气敏传感器,MOS 可以通过纳米技术及掺杂来提高其敏感度和选择性,这或许可以让智能感官设备更上一层楼。

电子鼻定性分析所用的算法有:最近邻法(nearest neighbor, NN)、判别函数法(discriminate analysis, DA)、主成分分析法(principal component analysis, PCA)、人工神经网络(artificial neural network, ANN)、概率神经网络(probabilistic neural network, PNN)、学习向量量化(learning vector quantization, LVQ)、自组织映射(self-organizing map, SOM)等,其中 PCA 和 ANN 应用最广泛。与定性识别相比,定量分析不仅精度不高,而且能采用的方法也不多,目前采用较多的有传统的多元线性回归(multivariable linear regression, MLR)、主成分回归(principle component regression, PCR)、偏最小二乘(partial least squares, PLS)三种线性回归方法和人工神经网络(ANN),期待未来会有更多精确度高的定量分析方法以供选择。

3.2 食品行业的气味检测技术进展与借鉴

随着食品行业的技术进步,食品的气味成分分析、药理作用研究逐步深入,中药作为类似的行业完全可以借鉴相关的技术手段和研究成果。食品行业对于气味的检测、评价技术一直领先于中药行业,所以食品行业的此方面技术进展和趋势对于中药气味的研究具有良好的指示意义和借鉴价值。目前对于食品的气味检测方法以顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(HS-SPME-GC-MS)为主,行业技术着力探索重现或模拟原始食品的香味以及分析不良气味成分的应用可行性。鉴于中药主要来源于植物药,气味具有更加复杂的特点,因此在研究中药气味的化学成分时,研究者可以将食品行业的气味检测技术与中药的特点结合起来探索,药食同源的品种或将是

突破点。

参考文献

- 1 Lu Y. Study on the rapid identification of traditional Chinese medicine pieces based on "odor" information analysis[D]. Chengdu: Chengdu University of Traditional Chinese Medicine(成都中医药大学), 2017.
- 2 Zhao HP, et al. Discussion on Chinese aromatic medicinals based on theory of "use qi(Fragrance) to play a role"[J]. Acta Chin Med, 2021, 62:743-747.
- 3 Chen XX, et al. Identification of Chinese herbal medicine by shape, color, smell and flavor[J]. J Tianjin Univ Tradit Chin Med(天津中医药大学学报), 2014, 33:132-133.
- 4 Miao Q, et al. Research progress in chemical constituents and harmful substances in aromatic plants[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2013, 44:1062-1068.
- 5 Yu F, et al. Analysis on change rule and mechanism in physical and chemical properties of Chinese herbal medicines during drying[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2021, 52:2144-2153.
- 6 Zhang TY, et al. Research progress on measurement of sensory indexes related to pharmacodynamics of traditional Chinese medicine[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2021, 52:594-602.
- 7 Tan P, et al. Establishment and application of identification method for fishy odor of cordyceps based on HS-SPME/GC-QQQ-MS/MS[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2021, 27:100-111.
- 8 Qian W, et al. Analysis of characteristic odor components of radix pseudostellariae by HSGC-MS[J]. Res Pract Chin Med(现代中药研究与实践), 2010, 24:25-27.
- 9 Song JY. Analysis of volatile components in *Amomum villosum* by solid phase microextraction two dimensional gas chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry[D]. Guiyang: Guizhou Minzu University(贵州民族大学), 2021.
- 10 Tian Y, et al. HS-SPME-GC-MS combining for analyzing the changes in volatile components of cloves, cinnamon and their drug pairs[J]. Chin Hosp Pharm J(中国医院药学杂志), 2021, 41:912-916.
- 11 Yao FY, et al. Determination of the chemical constituents of the volatile oil from *Amonun krauanh Pirre ex gagnepd* by GC-MS and GC-IR[J]. Lishizhen Med Mater Med Res(时珍国医国药), 2007, 140:1148-1149.
- 12 Liu MX, et al. Combination of GC-MS and GC-FTIR for analysis of essential oils of *Amomi Fructus*[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 1997, 28:202-204.
- 13 Wu JF, et al. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry to anal-

- ysis of zedoary volatile oil[J]. Chem J Chin Univ(高等学校化学学报),2004,25:1432-1437.
- 14 Shi DH, et al. Primary study on identification of carbonizing degree of Platycladi Cacumen based on odor detection by GC-IMS[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2021,52:6510-6517.
- 15 SonM, et al. Bioelectronic nose: an emerging tool for odor standardization[J]. Trends Biotechnol,2017,35:301-307.
- 16 Chen ZF, et al. Progress in the application of odor activity values in the characterization of key arom components in foods[J]. Food Sci(食品科学),2018,39:329-335.
- 17 Wang RF, et al. Volatile aroma analysis of tangerine peel[J]. Fine Chem(精细化工),2022,39:321-329.
- 18 Baldwin EA, et al. Electronic noses and tongues: applications for the food and pharmaceutical industries[J]. Sensors(Basel),2011,11:4744-4766.
- 19 Wang TS, et al. An e-nose and convolution neural network based recognition method for processed products of Crataegi Fructus[J]. Comb Chem High Throughput Screen,2021,24:921-932.
- 20 Wang XY, et al. Preliminary study on the correlation between overall odor and main chemical compositions of Sichuan *Curcuma longa* based on electronic nose technique[J]. J Chin Med Mater(中药材),2019,42:2850-2855.
- 21 Mei GL, et al. Correlation between the odor of *Atractylodes macrocephala* and lactones based on electronic nose technology[J]. J West Anhui Univ(皖西学院学报),2020,36:81-85.
- 22 Slavik B, et al. Isolation of sesquiterpenoids from *Matricaria chamomilla* by means of solvent assisted flavor evaporation and centrifugal partition chromatography[J]. Anal Bioanal Chem,2021,413:4387-4396.
- 23 Wu F, et al. Study on taste-modifying of Kang'erling granules[J]. Chin New Drug J(中国新药杂志),2014,23:701-705.
- 24 Wu F. The odor classification of common prepared slices of Chinese crude drugs in traditional Chinese medicine decoction[C]. Guilin: Chinese Traditional Medicine Preparation Conference(中国中药制剂大会),2016.
- 25 Guo N, et al. Quality standard of Huoling Shengji Granules placebo[J]. Chin New Drug J(中国新药杂志),2021,30:1421-1427.
- 26 Zhang XX, et al. Characteristics analysis for volatile compounds of 18 heat-clearing herbs[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志),2019,25:111-119.
- 27 Jiang XX, et al. Study on material basis of odor changes in stir-frying process of Hordei Fructus Germinatus based on Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose technology[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2022,53:41-50.
- 28 You QS, et al. Research progress of aroma components in green tea with different aroma types and their influencing factors[J]. China Tea(中国茶叶),2022,44:7-18.
- 29 Dong YY, et al. Applicability of odor analyzer based on study of processed giner products and GC-MS validation[J]. China J Chin Mater Med(中国杂志),2022,47:6633-6640.
- 30 Xu ZZ, et al. Qualitative identification of Aucklandiae Radix with LLE + SMA classification models based on electronic nose[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2019,50:6114-6119.
- 31 Guo XY. Study on chemical composition perfume property and activities of star anise oil[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology(浙江工业大学),2013.
- 32 Zhu GF, et al. Rapid identification of *Pogostemonis herba* and its odor fingerprint based on heracles neo ultra-fast gas phase electronic nose[J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药),2022,53:1320-1327.
- 33 Chen JM, et al. Comparative analysis of aroma volatile components of *Houttuynia cordata* under pretreatment methods of room temperature and liquid nitrogen temperature by HS-SPME-GC-MS[J]. Storage Proc(保鲜与加工),2021,21:107-112.
- 34 Liu XM, et al. Study on material basis and processing principle of fishy smell of *Pheretima aspergillum* by electronic nose and HS-GC-MS[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志),2020,26:154-161.
- 35 Tian TT, et al. Effect of different extraction method on the identification of aromatic components of hawthorn juice[J]. Sci Technol Food Ind(食品工业科技),2014,35:153-156.
- 36 Huang TH. Odor recognition and material basis of *Pseudostellariae Radix* based on electronic nose technology[D]. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine(北京中医药大学),2020.
- 37 Tian HF, et al. Different methods of extracting the chemical composition of Scotland mint essential oil comparison[J]. J Beijing Univ Agr(北京农学院学报),2010,25:9-11.
- 38 Ni RJ, et al. Characterization of key odorants in fried red and green Huajiao (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim. and *Zanthoxylum schinifolium* Sieb. et Zucc.) oils[J]. Food Chem,2022,377:131984.
- 39 Yan XM, et al. Qualitation of *Chuanxiong Rhizome* essential oil and determination of 3-butylidene-phthalide and ligustilide by GC-MS[J]. J PharmSci,2021,30:434-445.
- 40 Jia X, et al. Unraveling of the aroma-active compounds in virgin camellia oil (*Camellia oleifera* Abel) using gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry, aroma recombination, and omission studies[J]. J Agr Food Chem,2021,69:9043-9055.

- 41 Ma RJ. The analysis of flavor compounds and functional ingredients in fresh and pickled *Perilla* [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology (天津科技大学), 2014.
- 42 Xing ZT, et al. Analysis on the volatile flavor compounds in *Agaricus blazei* by GC-MS[J]. Chin Med Mat, 2003, 26: 789-791.
- 43 Liang TY, et al. Identification of volatile flavor substances in xinhui tangerine peel in different years based on GC-IMS technology[J]. China Condiment(中国调味品), 2020, 45: 168-173.
- 44 Chen ZJ, et al. Determination of volatile flavor compounds in *Ganoderma lucidum* by HS-SPME-GC-MS[J]. Food Res Dev(食品研究与开发), 2010, 31: 132-135.
- 45 Xiao ZB, et al. Analysis of the key aroma compounds of chrysanthemum essential oils by GC-MS/GC-O coupled with PCA[J]. J Chin Inst Food Sci Technol(中国食品学报), 2017, 17: 287-292.
- 46 Li YM, et al. Volatile compounds analysis of dried Astragali Radix from different areas by SPME-GC-MS[J]. China Brew(中国酿造), 2016, 35: 175-181.
- 47 Su K, et al. Identification of key odorants in honeysuckle by headspace-solid phase microextraction and solvent-assisted flavour evaporation with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatograph-olfactometry in combination with chemometrics[J]. PLoS One, 2020, 15: e0237881.
- 48 Li T, et al. Characterization of key aroma-active compounds in Bobaizhi (*Angelica dahurica*) before and after boiling by sensomics approach [J]. J Food Compos Anal, 2022, 105: 104247.
- 49 Zhang T, et al. Effect of Jianchangbang braising method on formation of odor of *Polygoni Multiflori Radix* based on HS-GC-MS[J]. Chin J Exp Tradit Med Form(中国实验方剂学杂志), 2022, 28: 134-141.
- 50 Wang S, et al. Trans-Cinnamaldehyde exhibits synergy with conventional antibiotic against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* [J]. Int J Mol Sci, 2021, 22: 2752.
- 51 Yi QY, et al. Anethole attenuates enterotoxigenic *Escherichia coli*-induced intestinal barrier disruption and intestinal inflammation via modification of TLR signaling and intestinal microbiota [J]. Front Microbiol, 2021, 12: 647242.
- 52 Salehi B, et al. Therapeutic potential of α - and β -pinene: amiracle gift of nature [J]. Biomolecules, 2019, 9: 738.
- 53 Palomer X, et al. Palmitic and oleic acid; the Yin and Yang of fatty acids in type 2 diabetes mellitus [J]. Trends Endocrinol Metab, 2018, 29: 178-190.
- 54 Fatima S, et al. Palmitic acid is an intracellular signaling molecule involved in disease development [J]. Cell Mol Life Sci, 2019, 76: 2547-2557.
- 55 Zhang Y. Study on the mechanism of hawthorn in the charring process and the material basis of coke smell [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University(西南交通大学), 2016.
- 56 Wang XL, et al. Determination of pyrogenic aroma aldehydes in different processed Coicis Semen by headspace GC-MS [J]. Strait Pharm J(海峡药理学), 2021, 33: 69-71.
- 57 Lin XM, et al. Using GC-IMS to compare difference of specific odor components of *Angelicae Sinensis Radix* by different yellow wine processing methods [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2020, 51: 4464-4472.
- 58 Li YP, et al. Quality value transmitting of volatile components in personalized preparations: a case study of *Menthae Haplocalycis Herba* [J]. Chin J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2021, 46: 3780-3788.
- 59 Cai L, et al. Study on the effect of different decocting methods of *Amomi Fructus* on the extract [J]. Yunnan J Tradit Chin Med Mater Med(云南中医中药杂志), 2009, 30(3): 56.
- 60 Li YX, et al. Change of ingredient and taste of pennyroyal β -cyclodextrin inclusion compound [J]. China Pharm(中国药房), 2011, 22: 4450-4451.
- 61 Wang Q, et al. Preparation of hydroxypropyl- β -cyclodextrin inclusion complex of *Menthae Herba-Schizonepetae Spica* volatile oils [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2020, 42: 3122-3128.
- 62 Gholipourkanani H, et al. *In vitro* antibacterial activity of four nano-encapsulated herbal essential oils against three bacterial fish pathogens [J]. Aquac Res, 2019, 50: 871-875.
- 63 Rezaieseresht H, et al. *Chenopodium botrys* essential oil as a source of sesquiterpenes to induce apoptosis and G1 cell cycle arrest in cervical cancer Cells [J]. Iran J Pharm Res, 2020, 19: 341-351.
- 64 Xie DC. Study on low power consumption and array of MEMS MOS gas sensor [D]. Hefei: University of Science and Technology of China(中国科学技术大学), 2021.
- 65 Xie Q. Study on the performance of phthalocyanine thin film sensor based on polymer insulating layers [D]. Changchun: Changchun University of Technology(长春工业大学), 2020.
- 66 Fauzi F, et al. Gas and humidity sensing with quartz crystal microbalance (QCM) coated with graphene-based materials-a mini review [J]. Sensor Actuat A-Phys, 2021, 330: 112837.