

GCMSMS 法结合气味数据库分析冬虫夏草气味成分

GCMSMS-217

摘要： 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合 AOC-6000 自动进样器 SPME Arrow 进样建立了冬虫夏草中 150 种气味成分 MRM 定量方法，该方法具有高通量、高灵敏度和准确的特点。基于 150 种气味成分 MRM 方法，对不同产地冬虫夏草中气味成分、冬虫夏草正品和伪品中气味成分进行了研究比较。实验结果表明：典型冬虫夏草中共筛查出了 74 种气味成分，并对筛查出来的这些气味成分进行了定量。不同产地间的冬虫夏草中气味成分的种类是一致的，仅在含量上存在一定差异，16 种化学成分的含量差异比较明显，可作为产地鉴别的标志物进行研究。冬虫夏草正品与伪品之间气味成分存在较大的差异，33 种气味成分可作为真伪冬虫夏草鉴别的标志物进行研究。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 SPME 冬虫夏草 气味成分

中药气味是中药材质量评价的重要内容，有的中药材因其独特的气味特征而成为其质量优劣的评价指标 [1]。气味评价是评判中药质量整体性的一种手段，传统的中药材气味评价主要依赖于鉴别者的经验，主观性强，难以客观量化 [2]。近几年电子鼻技术开始应用于识别中药材的复杂气味，能在一定程度上数字化、客观化表征中药气味，但是电子鼻技术尚不能高通量、精准地对中药气味的具体组成成分进行定性定量分析，不能进一步阐述中药气味与质量优劣之间的内涵。

冬虫夏草为麦角菌科真菌冬虫夏草菌 *Cordyceps sinensis* (BerK.) Sacc. 寄生在蝙蝠蛾科昆虫幼虫上的子座和幼虫尸体的干燥复合体，是我国传统的名贵滋补药材。目前评价冬虫夏草的质量优劣等级主要通过虫体大小、颜色、气味、子座长短等指标。冬虫夏草主

要表现出一种“腥味” [3]，但这种“腥味”到底是来自于子座还是虫体，气味中含有哪些化学成分，其气味浓烈的程度与其质量优劣是否存在关联性等方面尚未见到相关研究报道。

顶空固相微萃取 (Head Space-Solid Phase Micro-extraction, HS-SPME) 是一种样品前处理技术，它对待测物集提取、富集、解吸和进样等步骤于一身，具有操作简便快速、灵敏度高、环境友好等特点。HS-SPME 技术适合分析易挥发性和半挥发性物质。本研究尝试基于 HS-SPME-GC-MS/MS 联用技术建立冬虫夏草气味成分快速分析方法，辨识冬虫夏草“腥味”中的化学成分组成，探讨不同产地之间冬虫夏草的气味差异，以为冬虫夏草的质量优劣评价提供客观数据支撑。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪
AOC-6000 自动样品处理平台

1.2 分析条件

SPME Arrow: ARR15-DVB/C-WR-120/20

老化温度: 270°C; 平衡温度: 50°C

平衡时间: 5 min; 萃取时间: 15 min

解吸时间: 2 min

色谱柱:

InertCap Pure-wax, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序: 50°C (5 min)_10°C /min_250°C (10 min)

进样口温度: 250°C

载气控制方式: 恒压控制, 83.5 KPa

进样方式: 分流进样, 分流比: 5:1

离子源温度: 200°C

接口温度: 250°C

采集模式: MRM/SCAN

■ 样品前处理

9 批次冬虫夏草采集于四川、青海、西藏等地区,6 批次冬虫夏草伪品采集于贵州和新疆等地,粉碎成细粉(过三号筛)备用,具体采样地点信息见表 1,典型的冬虫夏草和伪品见图 1。准确称取冬虫夏草粉末 0.5 g 置于 20 mL 顶空瓶中,压盖密封后上机分析。

表 1 冬虫夏草样品采集信息表

样品编号	采集地	基原鉴定	海拔高度(米)	备注
yp01	四川甘孜州理塘县	冬虫夏草	4000	采收期(二期)
yp02	四川甘孜州色达县	冬虫夏草	4400	采收期(二期)
yp03	四川阿坝州壤塘县	冬虫夏草	3600	采收期(二期)
yp04	西藏那曲	冬虫夏草	5500	采收期(头期)
yp05	青海玉树州	冬虫夏草	4600	采收期(头期)
yp06	青海果洛州雪山乡	冬虫夏草	5400	采收期(头期)
yp07	青海果洛州青珍乡	冬虫夏草	4900	采收期(头期)
yp08	青海果洛州青珍乡	冬虫夏草	4900	采收期(头期)、全虫体
yp09	青海果洛州青珍乡	冬虫夏草	4900	采收期(头期)、全子座
yp10	贵州	亚香棒虫草	800	---
yp11	贵州施秉县	亚香棒虫草,白色	800	----
yp12	四川省邛崃市	古尼虫草	1600	----
yp13	四川省荷花池药材市场	冬虫夏草伪品	---	----
yp14	新疆	新疆虫草	1800	----
yp15	四川凉山州雷波县	凉山虫草	3000	----

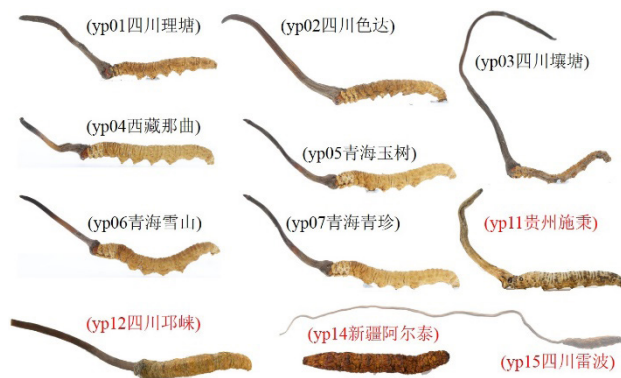


图 1 冬虫夏草及其伪品的样品照片

(图片由成都市食品药品检验研究院谭鹏提供)

■ 结果与讨论

3.1 气味成分 MRM 方法建立

正构烷烃 C9-C30 标准溶液 (10 $\mu\text{g/mL}$) 质量色谱图见图 2。

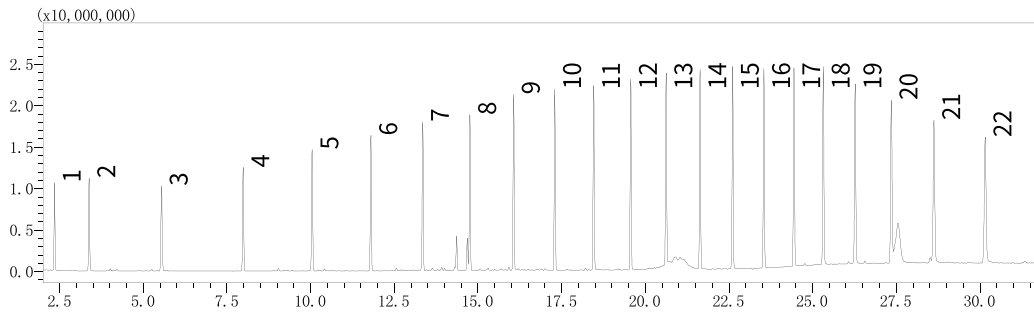


图 2 正构烷烃 (C9-C30) 质量色谱图

150 种气味成分校准曲线校正用内标物质 (4- 溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、苊 -d10) 质量色谱图见图 3, 3 种内标信息见表 2。

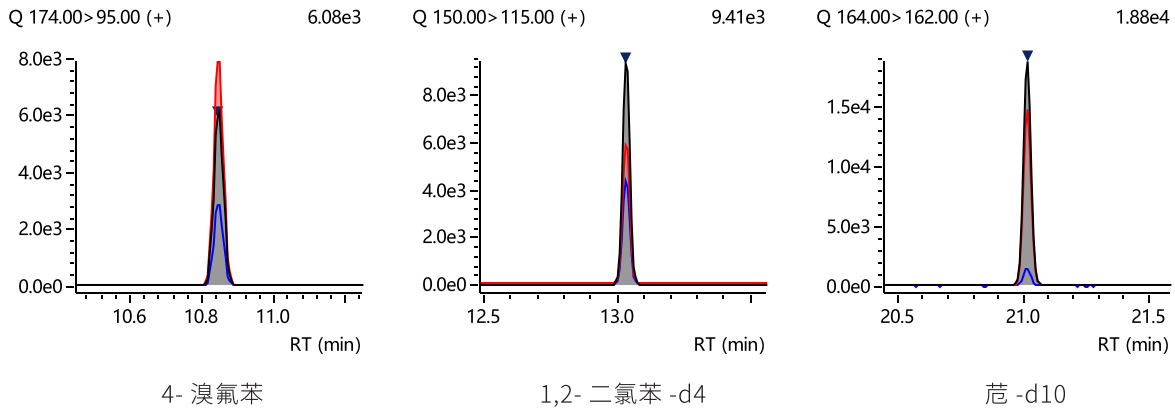


图 3 标准曲线校正用 3 种内标 MRM 图

表 2 内标物质信息表

序号	名称	保留时间 /min	定量离子对	CE
1	4- 溴氟苯	10.846	174.0 > 95.0	15
2	1,2- 二氯苯 -d4	13.032	150.0 > 115.0	15
3	苊 -d10	21.014	164.0 > 162.0	15

气味物质数据库结合正构烷烃数据及内标数据, 无需 150 种气味物质标准品, 自动生成 150 种气味物质的 MRM 定量方法。

3.2 冬虫夏草气味成分 MRM 测试结果

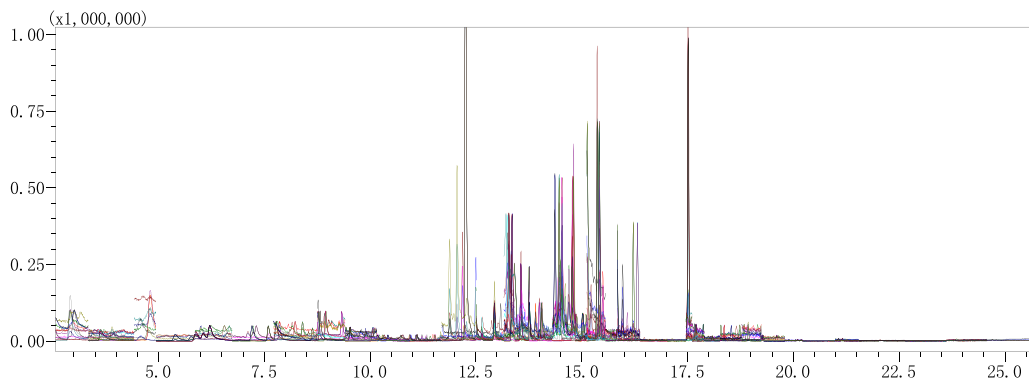


图 4 典型冬虫夏草供试品气味成分 MRM 图

分析结果显示, 典型的冬虫夏草中共计筛查出 74 种气味成分, 按化合物结构可分为 12 类, 包括: 酯类、酮类、醛类、烯类、酚类、酸类、醇类、硫醚类、吡嗪类、炔类、含氮杂环类、含氧杂环类等, 表明冬虫夏草的“腥味”至少由 74 种气味成分组成, 其表现出来的不是单体气味, 而是复合气味。典型冬虫夏草 5 号供试品 MRM 图见图 4, 筛查出的部分气味成分 MRM 图见图 5, 15 个冬虫夏草样品气味成分测定结果详见表 3。

表 3 15 个冬虫夏草样品气味筛查与定量分析结果 (ng/g)

	yp01	yp02	yp03	yp04	yp5	yp06	yp07	yp08	yp09	yp10	yp11	yp12	yp13	yp14	yp15
酯类															
乙酸乙酯	—	0.120	0.150	0.237	—	0.220	—	—	—	0.960	1.154	1.194	1.107	1.349	0.873
甲基丙烯酸甲酯	0.071	—	—	0.072	0.037	—	—	—	—	0.082	—	—	0.037	—	—
丙二醇甲醚醋酸酯	0.073	0.019	0.023	0.097	0.039	0.361	0.120	0.392	0.102	0.069	0.133	0.090	0.079	0.093	0.155
乙酸己酯	0.010	0.019	0.021	0.001	0.015	0.137	0.057	0.002	0.070	—	—	—	—	—	—
水杨酸甲酯	0.032	0.031	0.030	0.027	0.030	0.031	0.030	0.016	0.046	0.007	0.015	0.011	0.011	0.013	0.019
丙位辛内酯	0.644	0.079	0.080	0.473	1.128	6.083	2.526	0.416	1.094	0.127	0.207	0.178	0.271	0.167	0.712
酮类															
2,3- 丁二酮	1.456	1.566	1.579	1.474	1.196	0.823	1.177	2.441	1.247	—	0.969	—	—	—	—
4- 甲基 -3 戊烯 -2- 酮	0.016	0.014	0.017	0.016	0.015	0.018	0.020	0.072	0.024	—	0.015	—	—	—	0.057
2- 庚酮	0.220	0.129	0.155	0.202	—	—	—	0.309	0.011	0.043	0.068	0.075	—	0.095	—
仲辛酮	0.425	0.304	0.354	0.453	0.573	1.152	0.627	0.538	0.515	—	0.082	0.077	0.100	0.082	0.373
2- 壬酮	1.147	0.345	0.361	0.469	—	—	1.599	0.365	0.820	0.069	—	—	0.147	0.095	0.387
2- 苡酮	0.615	0.272	0.409	0.377	0.414	—	0.319	0.110	0.684	0.014	0.038	0.030	0.031	0.023	0.043
异佛尔酮	0.136	0.120	0.127	0.151	0.127	0.161	0.201	0.272	0.225	0.005	—	0.007	0.008	0.007	—
甲基壬基甲酮	4.750	—	—	1.198	—	1.968	0.943	—	—	—	—	—	—	—	—
苯乙酮	0.489	0.554	0.558	0.518	0.436	0.451	0.433	0.270	0.722	0.762	1.412	1.100	1.436	1.356	2.476
二苯甲酮	0.001	0.019	0.006	0.012	0.001	0.006	0.004	0.007	0.014	-0.007	-0.001	-0.001	-0.003	-0.002	—
醛类															
正辛醛	16.415	15.112	15.976	15.626	33.616	150.93	43.006	12.207	29.379	4.867	9.888	9.727	15.293	8.290	37.595
(E)-2- 庚烯醛	2.339	—	2.561	1.843	3.279	4.792	2.820	—	14.528	—	1.207	0.950	1.482	0.962	4.968
癸醛	0.895	1.244	—	0.490	0.783	3.747	1.334	0.630	2.270	0.251	0.427	0.412	0.530	0.332	1.018
苯甲醛	4.398	2.750	3.377	4.278	3.296	3.127	3.135	2.183	4.676	0.444	0.874	0.638	0.755	0.659	2.823
反式 -2- 壬醛	0.269	—	—	0.151	0.220	0.317	—	—	0.697	0.132	0.169	0.155	0.170	0.165	0.843
苯乙醛	2.715	0.811	2.066	3.116	2.328	2.958	3.147	2.879	2.900	0.354	0.560	0.261	0.227	0.245	0.260
反式 -2- 癸烯醛	1.359	—	1.347	0.834	0.961	—	0.849	—	1.365	—	—	0.269	0.286	0.355	0.369
2- 羟基苯甲醛	0.064	0.079	—	—	0.047	—	0.057	—	0.132	—	—	—	—	—	0.047
(E,E)-2,4- 壬二烯醛	—	—	0.083	0.046	0.075	0.097	0.061	0.033	0.192	0.025	0.032	0.031	0.030	0.034	0.102
香兰素	0.027	0.038	0.024	0.018	0.020	0.019	0.019	0.017	0.023	—	—	—	—	—	—

烯类															
2- 蒎烯	0.410	0.285	0.466	0.365	0.453	0.401	0.389	0.464	0.136	—	0.069	0.063	0.064	—	0.069
beta- 蒎烯	0.724	0.585	0.855	0.646	0.805	0.645	0.552	0.004	0.249	—	0.043	—	0.042	0.031	0.046
柠檬烯	3.739	3.981	4.889	4.395	4.569	4.439	4.454	2.270	4.370	0.127	0.228	0.174	0.236	0.186	0.337
苯乙烯	1.317	0.850	2.453	0.928	1.037	0.986	0.878	0.550	0.448	0.078	0.144	0.089	0.131	0.125	0.173
2- 苯基 -1- 丙烯	0.014	—	0.017	0.023	—	0.007	0.011	—	0.013	—	—	—	—	—	—
酚类															
愈创木酚	0.057	0.051	0.022	0.051	0.056	0.062	0.063	0.029	0.128	0.002	0.013	0.011	0.008	0.013	0.038
邻甲酚	0.215	0.107	0.129	0.273	0.220	0.388	0.342	0.140	0.642	0.103	0.202	0.162	0.235	0.151	0.350
苯酚	0.307	0.313	0.439	0.231	0.308	0.327	0.280	0.175	0.349	0.313	0.567	0.271	0.354	0.356	0.496
4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚	0.015	0.007	0.005	0.008	0.012	0.011	0.018	0.006	0.031	—	—	—	—	—	—
4- 甲基苯酚	0.046	0.028	0.044	0.007	0.040	0.065	0.061	0.028	0.061	—	—	—	0.007	—	—
间甲基苯酚	0.051	0.033	0.060	0.032	0.052	0.106	0.072	0.032	0.042	0.016	0.029	0.026	0.029	—	0.069
4- 乙基苯酚	0.013	0.005	—	0.008	0.009	0.008	0.015	0.008	0.030	—	0.004	0.004	0.002	0.003	0.003
酸类															
乙酸	58.041	37.410	42.233	63.193	35.517	74.839	66.346	91.689	52.002	52.722	64.291	60.346	62.149	62.423	73.839
丙酸	20.694	12.197	18.609	25.363	17.911	29.424	25.202	23.680	20.670	18.037	22.639	22.010	22.630	21.430	26.961
异丁酸	7.823	2.457	5.060	8.239	4.554	8.989	7.567	11.012	9.286	3.765	6.579	5.019	5.861	5.757	8.089
丁酸	16.632	4.673	11.546	16.166	10.586	13.686	15.081	15.228	18.788	7.865	13.245	10.801	12.062	12.178	19.214
异戊酸	12.670	2.364	5.969	21.037	12.162	18.920	17.471	15.948	15.866	7.433	15.230	13.016	14.628	13.273	16.031
正戊酸	13.899	2.850	6.500	16.293	19.886	34.787	25.423	10.407	20.532	18.332	28.217	28.086	33.562	25.386	45.958
己酸	25.600	2.831	5.684	29.571	45.003	96.214	62.898	26.886	45.767	43.561	36.705	47.668	59.997	31.866	72.064
庚酸	2.116	0.796	1.289	1.497	2.103	18.480	6.682	2.708	3.770	2.654	1.856	2.255	2.836	1.548	3.555
壬酸	0.862	0.414	0.448	0.459	0.739	4.249	1.742	1.253	1.883	0.904	0.593	0.663	0.789	0.459	1.776
正癸酸	0.506	0.486	0.472	0.438	0.513	0.641	0.442	0.352	0.612	0.364	0.469	0.417	0.409	0.374	0.411
醇类															
桉叶油醇	2.261	1.056	2.339	0.886	1.397	0.889	0.984	1.318	0.504	—	—	—	—	—	—
2- 乙基己醇	0.020	—	0.067	0.064	0.094	—	0.172	0.093	4.329	4.505	8.067	9.044	8.916	8.888	50.577
2- 壬基醇	0.127	—	—	0.122	0.113	—	0.147	—	0.187	0.025	0.064	—	—	—	—
芳樟醇	1.792	2.495	2.920	1.137	1.150	1.392	1.337	0.763	2.258	0.136	0.393	0.254	0.195	0.304	0.785
正辛醇	0.679	0.761	0.434	0.379	1.452	7.043	2.138	0.921	3.068	0.217	0.505	0.578	0.800	0.448	2.234
薄荷脑	9.302	11.273	10.409	5.045	8.286	3.960	1.784	1.090	6.910	0.173	0.170	—	0.130	0.138	0.216
马鞭烯醇	0.078	2.788	0.779	0.105	0.075	0.294	0.095	—	0.138	—	—	—	—	—	—
α- 松油醇	0.173	0.191	0.142	0.107	0.144	0.105	0.122	0.506	0.319	0.011	0.018	0.127	0.125	0.015	0.056
2- 茨醇	1.414	2.058	0.016	0.628	1.015	0.546	1.005	0.039	0.046	0.040	0.070	0.050	0.053	0.058	0.089
香叶醇	0.094	0.103	0.091	0.069	0.066	0.036	—	0.037	0.220	—	0.045	0.038	0.059	0.040	—
苯甲醇	0.387	0.698	0.549	0.771	0.671	1.009	0.879	0.403	1.882	0.108	0.200	0.139	0.136	0.145	0.303
苯乙醇	0.383	0.268	0.222	0.427	0.466	0.353	0.468	0.178	1.981	0.084	0.124	0.089	0.066	0.096	0.154

硫醚类															
二甲基二硫醚	0.023	0.009	0.077	0.025	0.009	0.009	0.017	0.036	0.009	—	—	—	—	—	0.013
二甲基三硫醚	0.019	0.015	0.058	0.021	0.017	0.016	0.018	0.080	0.013	—	—	—	—	—	—
乙二醇单丁醚	0.434	0.635	0.570	—	0.386	0.359	0.403	0.205	0.878	0.035	—	0.068	0.064	0.061	—
乙二醇苯醚	0.037	0.019	0.026	0.027	0.024	0.026	0.026	0.026	0.101	0.024	0.033	0.027	0.029	0.027	0.037
吡嗪类															
2-甲基吡嗪	1.116	1.023	1.135	1.094	0.929	0.865	1.029	0.888	3.025	0.226	0.520	0.308	0.581	0.382	2.264
2-乙基吡嗪	0.020	0.016	0.014	0.028	0.016	0.067	0.020	0.019	0.044	0.007	0.019	0.015	0.030	0.015	0.039
2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	—	—	—	0.027	0.046	—	0.031	0.009	0.012	0.009	—	0.021	—	—	0.039
烃类															
萘	0.294	0.288	0.329	0.227	0.229	0.225	0.243	0.153	0.341	0.027	0.054	0.039	0.046	0.044	0.076
2-甲基萘	0.234	0.355	0.193	0.113	0.176	0.116	0.147	0.078	0.275	—	0.014	0.007	—	0.010	0.018
1-甲基萘	0.081	0.133	0.079	0.052	0.060	0.050	0.060	0.045	0.112	—	—	—	—	—	0.015
含氮杂环类															
5-乙基-2-甲基-吡啶	0.001	0.007	0.004	—	0.001	0.007	0.001	0.007	0.002	—	—	—	—	—	—
苯并噻唑	0.049	0.044	0.049	0.046	0.036	0.037	0.038	0.026	0.066	0.018	0.027	0.021	0.021	0.020	0.027
己内酰胺	0.697	0.456	0.724	0.552	0.484	0.569	0.556	0.856	1.628	0.459	0.527	0.517	0.547	0.509	0.556
含氧杂环类															
丙位癸内酯	0.011	0.006	0.001	0.006	0.004	0.015	0.018	—	0.036	—	—	—	—	—	—

注：“—”表示未检出。

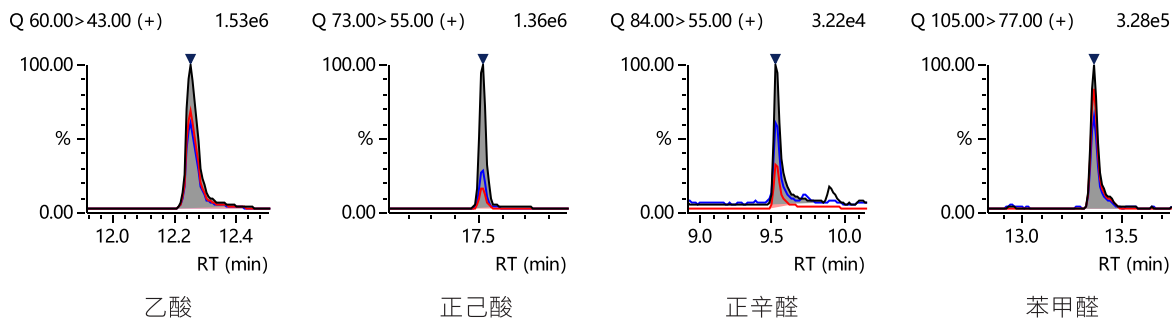


图5 冬虫夏草中气味成分(部分)MRM图

3.3 冬虫夏草质量优劣与气味组成相关性分析

就外观性状比较而言,产自西藏(那曲)和青海(玉树、果洛)的冬虫夏草虫体更大更饱满,颜色金黄,子座较短;而产自四川的冬虫夏草虫体偏小偏瘪,颜色偏黑,子座较长,因此传统经验认为前2者的质量优于后者的质量。但值得关注是这种传统经验判别的合理性是否能在气味成分的质和量上得到体现。

分析结果显示，不同产地的冬虫夏草中 74 种气味成分的含量存在一定差异。为了更直观地呈现含量差异，将产自西藏和青海的冬虫夏草 (yp04、yp05、yp06) 归为 I 类，将产自四川的冬虫夏草 (yp01、yp02、yp03) 归为 II 类，分别计算每个化合物在 I 类和 II 类冬虫夏草中含量总和；I 类中每个化合物含量除以 II 类中每个化合物含量得到含量倍数，发现产自西藏和青海地区的冬虫夏草中 74 种气味成分的含量普遍高于产自四川地区的冬虫夏草中 74 种气味成分的含量，以含量倍数差异大于 2 倍计，筛选出含量差异较大的气味成分有 16 个 [包括丙位辛内酯，正庚酸，正己酸，正辛醇，丙二醇甲醚醋酸酯，正辛醛，正壬酸，乙酸己酯，正戊酸，(E, E)-2, 4- 壬二烯醛，(E)- 壬烯醛，异戊酸，正癸醛，2- 乙基吡嗪，(E)-2- 庚烯醛，2- 辛醇；差异倍数依次为 9.57, 5.26, 5.01, 4.74, 4.32, 4.21, 3.16, 3.06, 3.05, 2.63, 2.56, 2.48, 2.35, 2.22, 2.02, 2.01]，这些化合物可能可以作为区分西藏、青海与四川产冬虫夏草的产地特征气味成分，详见图 6。

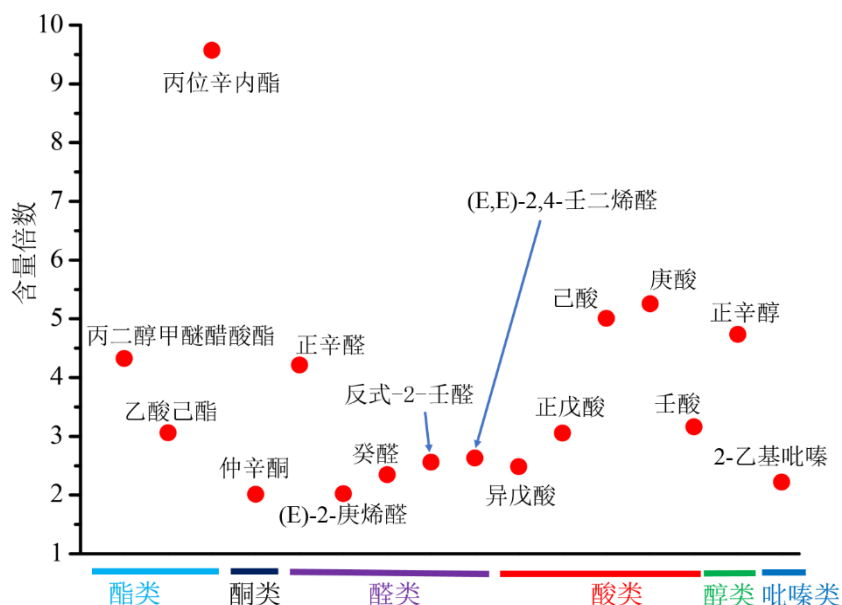


图 6 可以作为区分西藏、青海与四川产冬虫夏草产地的 16 种特征气味成分分布图

实验结果表明，不同产地的冬虫夏草在气味成分种类上没有太大的差异，这提示了产自于西藏（那曲）、青海（玉树、果洛）和四川（理塘、壤塘、色达）的冬虫夏草中气味成分具有一致性，即组成“腥味”的化学成分没有质（种类）的差异。但是不同产区的冬虫夏草中部分气味成分的含量存在较大差异，即组成“腥味”的化学成分有量（含量）的差异。

3.4 冬虫夏草虫体与子座“腥气”组成成分差异分析

比较冬虫夏草全虫体 (yp08) 和全子座 (yp09)，分析结果显示，在虫体中检测到的气味成分均能够在子座里面检测到，仅存在含量差异。相反，在子座中能被检测到而在虫体中没有被检测到的气味成分有 (E)-2-庚烯醛、反式-2-壬醛、反式-2-癸烯醛、2-羟基苯甲醛、2-苯基-1-丙烯、2-壬基醇、马鞭烯醇、丙位癸内酯等，提示这些化合物可能主要由子座产生。

3.5 冬虫夏草正品与伪品“腥气”组成差异分析

冬虫夏草正品 (yp01 ~ yp07) 和伪品 (yp10 ~ yp15) 的分析结果显示，在正品中含量显著低于伪品中含量的气味成分有 3 个，而在正品中含量显著高于伪品中含量的气味成分有 30 个，详见见表 3。上述分析结果表明，冬虫夏草正品和伪品之间气味成分存在较大的差异。

表 4 冬虫夏草正品和伪品之间气味成分比较

正品含量显著高于伪品含量的气味成分	伪品含量显著高于正品含量的气味成分
乙酸己酯 *	正辛醛
2,3- 丁二酮	苯甲醛
仲辛酮	苯乙醛
2- 壬酮	香兰素
2- 茨酮	2- 茨烯
异佛尔酮	beta- 茨烯
甲基壬基甲酮 *	柠檬烯
2- 苯基 -1- 丙烯 *	苯乙烯
4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚 *	4- 甲基苯酚
芳樟醇	桉叶油醇 *
薄荷脑	乙二醇单丁醚
马鞭烯醇 *	2- 甲基吡嗪
2- 茨醇	2- 甲基萘
二甲基二硫醚 *	1- 甲基萘 *
二甲基三硫醚 *	丙位癸内酯 *

乙酸乙酯
苯乙酮
2- 乙基己醇

注：* 代表仅在冬虫夏草正品中检测到该气味成分

■ 结论

本文基于 HS-SPME-GC -MS/MS 技术建立了冬虫夏草中 150 种气味成分快速筛查和定量分析方法，本方法具有高通量、高灵敏度和准确的特点。实验中使用 SPME Arrow 进样模式对不同产地的冬虫夏草中气味成分、冬虫夏草正品和伪品中气味成分进行分析比较。根据实验结果，典型的冬虫夏草中筛查出了 74 种气味成分，并对筛查出来的这些气味成分进行了定量分析。

分析结果初步表明，不同产地之间的冬虫夏草中气味成分的种类是一致的，仅在含量上存在一定差异。本实验筛选出 16 种气味成分在不同产地之间的冬虫夏草中存在明显的含量差异，可作为产地鉴别的标志物进行研究。另外，冬虫夏草正品与伪品之间气味成分存在较大的差异，本实验筛选出 33 种气味成分，可作为冬虫夏草真伪鉴别的标志物进行研究。

< 参考文献 >

- [1] 陈晓旭, 徐茂玲. “形、色、气、味” 鉴中药 [J]. 天津中医药大学学报, 2014, 33(03): 132.
 [2] 许舜军, 杨柳, 谢培山, 等. 中药气味鉴别的研究现状与展望 [J]. 中药新药与临床药理, 2011, 22(02): 228.
 [3] 中国药典. 一部 [S]. 2015: 115.

岛津应用云

