

基于HS-GC-MS和电子感官技术分析石菖蒲麸炒前后挥发性成分差异

王浩¹, 张金莲¹, 乐颖娜¹, 陈小燕¹, 张文¹, 金姝含¹, 钟凌云¹, 石坤^{1*}, 李志强^{2*}

(1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004; 2. 江西省景德镇市第二人民医院, 江西 景德镇 333000)

摘要: 目的 分析石菖蒲麸炒前后挥发性成分差异。方法 采用色差仪、电子鼻识别石菖蒲麸炒前后的色度和气味信息; 顶空气相色谱-质谱法 (HS-GC-MS) 对挥发性成分进行鉴定及相对定量, 再进行主成分分析 (PCA) 和正交偏最小二乘法-判别分析 (OPLS-DA), 根据变量重要性投影值>1 的原则筛选石菖蒲炮制前后的差异成分; 运用 Pearson 相关进一步分析色度值、电子鼻传感器与挥发性差异成分之间的关联。结果 石菖蒲麸炒后 L^* 、 b^* 值降低 ($P<0.01$), a^* 值升高 ($P<0.01$); 气味差异主要体现在 S1、S2、S8、S10 传感器, 电子鼻 PCA 结果表明炮制前后气味区别明显。从中共鉴定出 45 种挥发性成分, 其中石菖蒲 36 种、麸炒石菖蒲 37 种, 并筛选出 21 种差异性成分; 相关性分析显示, 色度值参数、电子鼻传感器与差异性成分存在不同程度的相关性。结论 石菖蒲经麸炒后颜色、气味、挥发性成分发生明显变化, 其中 α -细辛醚、 β -细辛醚、 α -蒎烯、糠醛等成分可作为炮制前后的差异性标志物。

关键词: 石菖蒲; 麸炒; 美拉德反应; 挥发性成分; 电子鼻; 色度; 顶空气相色谱-质谱法 (HS-GC-MS)

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2026)04-1398-07

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.04.046

石菖蒲为天南星科植物石菖蒲 *Acorus tatarinowii* Schott 的干燥根茎, 味辛、苦, 性温, 归心、胃经, 具有化湿开胃、开窍豁痰、醒神益智的功效^[1]。《名医别录》^[2]记载石菖蒲“主治痈疮, 温肠胃”。《本草备要》^[3]记载其“去湿逐风, 除痰消积, 开胃宽中”。《滇南本草》^[4]记载石菖蒲对胃肠疾病的运用, 曰: “治九种胃气疼痛”。挥发油是石菖蒲的主要药效成分, 研究表明其对呼吸系统、消化系统、中枢神经系统、心血管系统疾病具有显著疗效, 还具有抗肿瘤、抗炎作用^[5-6]。

麦麸作为炮制辅料最早记载于《华氏中藏经》^[7], 麸炒可起到增强疗效、缓和药性以及赋色等作用^[8], 常用于炮制补脾胃、作用燥烈及有腥味的中药^[9]。石菖蒲具有特殊芳香气味, 经麸炒后呈黄棕色至深棕色, 有焦香气^[10], 化湿开胃功效增强^[10], 燥性降低^[11], 但麸炒对其挥发性成分的影响尚未明确。

色差仪能对中药饮片及其粉末的色泽信息进行数字化表征^[12]。电子鼻可以将中药气味信息数字

化, 便于定性分析^[13]。顶空-气相色谱-质谱技术 (HS-GC-MS) 无需繁琐的前处理过程, 通过称取少量样品粉末直接顶空进样, 可高灵敏度、快速地对中药挥发性成分进行定性定量分析^[14-15]。本研究运用 HS-GC-MS 探究石菖蒲炮制前后挥发性成分的变化规律, 同时借助电子鼻、色差仪分别对其炮制前后的气味特征与色度展开评价, 以期对石菖蒲及其炮制品的质量评价提供参考, 阐明增效减燥原理, 为进一步临床应用提供科学依据。

1 材料

Agilent 7890A-5975C 型气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); CP214 型万分之一电子天平 (上海奥豪斯仪器有限公司); SuperNose 型电子鼻 (上海瑞玢国际贸易有限公司); NH300 型精密电脑色差仪 (深圳三恩驰科技有限公司)。

15 批石菖蒲购自江西建昌帮药业有限公司, 经江西中医药大学中药资源教研室葛菲教授鉴定为天南星科植物石菖蒲 *Acorus Tatarinowii* Schott 的干燥根茎, 均符合 2025 年版《中国药典》石菖蒲项

收稿日期: 2025-08-26

基金项目: 国家中医药管理局 2022 年中药炮制技术传承创新项目 (GZY-KJS-2022-051); 江西省中医药标准化项目 (2025A15); 樟帮中药炮制流派 (2004-5252401305); 全国老药工传承工作室建设项目 (2001/12425014); 江西省高水平本科教学团队 (2252201013); 校虚拟教研室《临床中药学虚拟教研室》(2252300109)

作者简介: 王浩 (1998—), 男, 硕士, 从事中药炮制研究。E-mail: 2542244596@qq.com

* 通信作者: 石坤 (1994—), 男, 博士, 副教授, 从事中药炮制与药理研究。E-mail: s1062033640@163.com

李志强 (1989—), 男, 主管中药师, 从事中药调剂及医疗机构制剂研究。E-mail: 157789823@qq.com

下相关要求。样品信息见表1。

表1 石菖蒲样品信息

| 产地 | 石菖蒲编号 | 批号 | 麸炒石菖蒲编号 |
|----|-------|----------|---------|
| 江西 | S1 | 20240701 | F1 |
| 江西 | S2 | 20240702 | F2 |
| 江西 | S3 | 20240703 | F3 |
| 湖北 | S4 | 20240704 | F4 |
| 湖北 | S5 | 20240705 | F5 |
| 湖北 | S6 | 20240706 | F6 |
| 湖南 | S7 | 20240707 | F7 |
| 湖南 | S8 | 20240708 | F8 |
| 湖南 | S9 | 20240709 | F9 |
| 贵州 | S10 | 20240710 | F10 |
| 贵州 | S11 | 20240711 | F11 |
| 贵州 | S12 | 20240712 | F12 |
| 四川 | S13 | 20240713 | F13 |
| 四川 | S14 | 20240714 | F14 |
| 四川 | S15 | 20240715 | F15 |

2 方法与结果

2.1 麸炒石菖蒲制备 将炒制容器预热，均匀撒入麦麸即刻产生白烟时，立刻投入石菖蒲片，于200℃炒制6min，炒至石菖蒲表面呈现黄色，并且散发出焦香气时，取出，筛去麦麸，放凉。每100kg石菖蒲使用15kg麦麸，麦麸的用量、炒制温度和时间为中试的炮制条件。

2.2 石菖蒲炮制前后色度值测定 取石菖蒲粉末、麸炒石菖蒲粉末适量，分别装填于粉末测试盒内，将粉末厚度调整至2mm左右并均匀压平，采用色差仪对各批样品进样测定，重复10次，记录色度参数 a^* （红绿色度）、 b^* （黄蓝色度）、 L^* （明度），并计算总色度值 E^*ab ，公式为 $E^*ab = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ ，见表2。结果表明，麸炒石菖蒲 a^* 值升高， L^* 、 b^* 、 E^*ab 值均降低，表明石菖蒲经麸炒后明度变低，黄色度值降低，红色度值升高，整体色泽表现为加深，颜色变化与各地炮规中所记载的一致，饮片及粉末外观见图1。



注：A为石菖蒲，B为麸炒石菖蒲。

图1 石菖蒲及麸炒石菖蒲饮片及粉末外观

2.3 石菖蒲及麸炒石菖蒲气味分析

2.3.1 电子鼻检测条件 取石菖蒲和麸炒石菖蒲饮片适量，粉碎后过3号筛，分别精密称取0.5g粉末，装入电子鼻专用顶空瓶，密封，待测。检测条件为清洗时间180s，进气体积流量600mL/min，进样体积10mL，检测时间120s。平行测定3次，电子鼻传感器特性描述见表3。

表2 石菖蒲及麸炒石菖蒲的色度测定 ($\bar{x} \pm s$, $n=10$)

| 样品 | L^* | a^* | b^* | E^*ab |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|
| S1 | 47.986±0.389 | 7.861±0.072 | 23.253±0.192 | 53.900±0.128 |
| S2 | 48.369±0.910 | 7.956±0.199 | 23.190±0.372 | 54.228±0.996 |
| S3 | 47.842±0.412 | 7.888±0.058 | 23.112±0.183 | 53.715±0.445 |
| S4 | 42.339±0.379 | 7.535±0.054 | 22.295±0.123 | 48.440±0.372 |
| S5 | 42.485±0.188 | 7.607±0.039 | 22.535±0.082 | 48.690±0.189 |
| S6 | 43.224±0.472 | 7.747±0.025 | 22.826±0.166 | 49.491±0.477 |
| S7 | 43.601±0.290 | 7.689±0.060 | 22.498±0.158 | 49.662±0.310 |
| S8 | 43.335±0.537 | 7.805±0.025 | 22.683±0.179 | 49.532±0.549 |
| S9 | 43.129±0.369 | 7.714±0.045 | 22.604±0.112 | 49.301±0.346 |
| S10 | 43.743±0.433 | 7.994±0.095 | 22.865±0.169 | 50.002±0.433 |
| S11 | 43.628±0.348 | 8.276±0.046 | 23.171±0.113 | 50.088±0.339 |
| S12 | 43.214±0.450 | 8.501±0.071 | 23.292±0.153 | 49.822±0.437 |
| S13 | 41.782±0.334 | 8.500±0.076 | 23.013±0.105 | 48.452±0.318 |
| S14 | 41.291±0.343 | 8.682±0.072 | 22.933±0.176 | 48.024±0.365 |
| S15 | 40.744±0.247 | 8.874±0.045 | 22.734±0.151 | 47.494±0.277 |
| F1 | 38.385±0.126 | 21.937±0.599 | 20.268±0.476 | 48.641±0.153 |
| F2 | 37.876±0.267 | 22.459±0.362 | 18.843±0.523 | 47.898±0.570 |
| F3 | 37.888±0.230 | 20.103±0.238 | 19.537±0.463 | 47.133±0.327 |
| F4 | 37.882±0.131 | 18.007±0.290 | 20.210±0.313 | 46.561±0.155 |
| F5 | 36.649±0.252 | 18.416±0.353 | 17.495±0.442 | 44.592±0.521 |
| F6 | 36.734±0.272 | 19.398±0.319 | 17.506±0.512 | 45.081±0.548 |
| F7 | 37.878±0.177 | 21.210±0.255 | 19.198±0.456 | 47.469±0.327 |
| F8 | 38.246±0.144 | 20.907±0.309 | 20.177±0.398 | 48.008±0.204 |
| F9 | 37.352±0.312 | 21.22±0.338 | 17.991±0.477 | 46.575±0.555 |
| F10 | 36.302±0.241 | 19.363±0.366 | 16.201±0.400 | 44.220±0.427 |
| F11 | 37.534±0.276 | 21.740±0.276 | 17.863±0.491 | 46.912±0.432 |
| F12 | 36.679±0.245 | 20.704±0.398 | 16.551±0.399 | 45.255±0.522 |
| F13 | 36.302±0.241 | 17.398±0.350 | 18.977±0.413 | 45.231±0.253 |
| F14 | 37.450±0.168 | 18.341±0.181 | 19.318±0.363 | 45.958±0.303 |
| F15 | 36.678±0.368 | 20.067±0.368 | 16.635±0.470 | 44.999±0.519 |

表3 电子鼻传感器阵列及特性描述

| 传感器 | 化合物类型 | 传感器 | 化合物类别 |
|-----|------------|-----|----------|
| S1 | 芳香族化合物类 | S8 | 胺类 |
| S2 | 氮氧化物,低分子胺类 | S9 | 氢气类 |
| S3 | 硫化物类 | S10 | 呋喃类 |
| S4 | 有机酸酯和萜类 | S11 | 挥发性有机化合物 |
| S5 | 萜类,酯类 | S12 | 硫化物 |
| S6 | 甾醇类,三萜类 | S13 | 乙烯 |
| S7 | 脂肪烃含氧衍生物类 | S14 | 内酯类,吡嗪类 |

2.3.2 主成分分析(PCA) 将电子鼻各传感器采集的石菖蒲和麸炒石菖蒲气味信息通过PCA进行分析，提取主要特征，累计方差贡献率为91.21%，表明涵盖样品绝大部分气味信息。通过

平面坐标从总体上对样品进行分析,结果见图2,可知石菖蒲和麸炒石菖蒲可被有效区分,说明石菖蒲麸炒后气味特征发生改变。

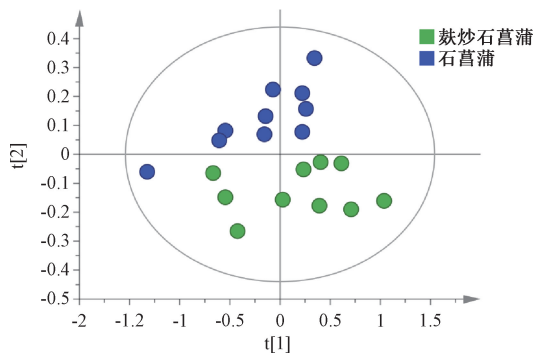


图2 电子鼻响应值的PCA散点图

2.3.3 电子鼻传感器响应值分析 将电子鼻采集的石菖蒲和麸炒石菖蒲的传感器数据导入 Origin Pro 2021 软件,并绘制气味信息雷达图,见图3。石菖蒲和麸炒石菖蒲的气味雷达图存在明显差异,表明两者气味存在区别,石菖蒲麸炒后的气味特征

变化可通过 S1、S2、S4、S5、S7~S12 共 10 个传感器响应值体现。对比分析表明,与石菖蒲生品比较,麸炒石菖蒲的 S1、S2、S10 传感器响应值明显升高 ($P<0.05$), S8 传感器响应值明显降低 ($P<0.05$),见表4。推测生石菖蒲中胺类成分含量较高,麸炒石菖蒲中芳香族化合物、氮氧化合物、呋喃类化合物含量较高。

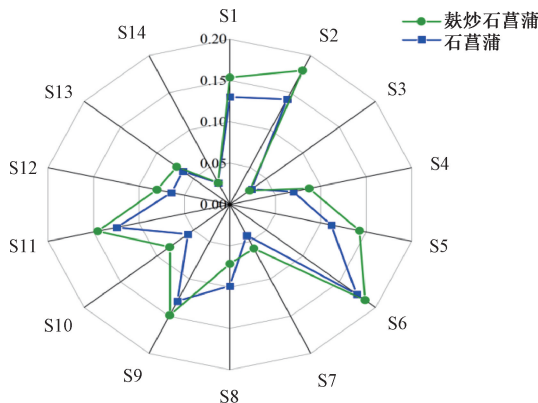


图3 电子鼻传感器响应值雷达图

表4 石菖蒲及麸炒石菖蒲差异传感器响应值比较 ($\bar{x}\pm s, n=10$)

| 样品 | S1 | S2 | S4 | S5 | S7 |
|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|--------------|
| 石菖蒲 | 0.130±0.021 ^a | 0.141±0.041 ^a | 0.070±0.025 | 0.111±0.035 | 0.042±0.013 |
| 麸炒石菖蒲 | 0.154±0.022 ^b | 0.180±0.039 ^b | 0.087±0.038 | 0.143±0.034 | 0.059±0.024 |
| 样品 | S8 | S9 | S10 | S11 | S12 |
| 石菖蒲 | 0.099±0.026 ^a | 0.130±0.042 | 0.058±0.022 ^a | 0.125±0.035 | 0.064±0.020 |
| 麸炒石菖蒲 | 0.072±0.016 ^b | 0.149±0.044 | 0.082±0.026 ^b | 0.146±0.031 | 0.080±0.0033 |

注:同列不同小写字母表示差异具有统计学意义 ($P<0.05$)。

2.4 石菖蒲炮制前后挥发性成分分析

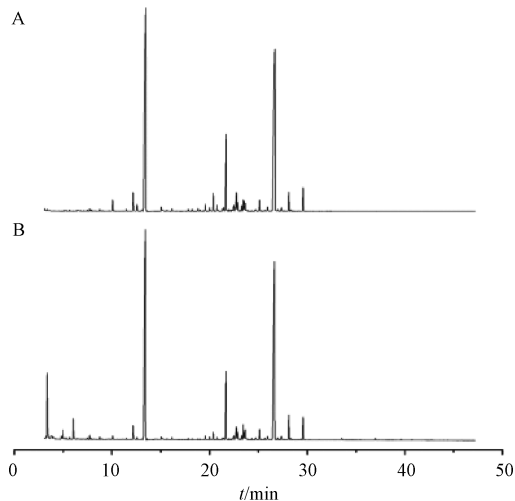
2.4.1 顶空进样条件 取各批次石菖蒲和麸炒石菖蒲饮片适量,粉碎后过3号筛,精密称取0.5g粉末,置于20mL顶空进样瓶中,密封后依次放于样品盘中,样品瓶加热温度110℃,定量环温度120℃,传输线温度130℃,样品瓶平衡时间16min。

2.4.2 色谱条件 HP-5 石英毛细管色谱柱 (0.25 mm×30 m, 0.25 μm); 进样口温度 260℃; 传输线温度 280℃; 载气氦气; 溶剂延迟 3.0 min; 体积流量 1.2 mL/min; 分流比 10:1; 顶空进样。程序升温 (起始温度 50℃; 4℃/min 升至 180℃, 保持 1 min; 5℃/min 升至 210℃, 保持 1 min; 7℃/min 升至 250℃)。

2.4.3 质谱条件 电子轰击离子源 (EI); 电子碰撞能量 70 eV; 离子源温度 230℃; 四级杆温度 150℃; 全扫描模式; 扫描范围 m/z 20~550。

2.4.4 挥发性成分分析 石菖蒲及麸炒石菖蒲总离子流色谱图见图4。将所得数据导入 Data Analysis 2013 软件,根据 NIST 20. L 标准质谱图库

(匹配度≥90%) 并参考相关文献对石菖蒲麸炒前后挥发性成分进行鉴定,采用峰面积归一化法计算各成分相对百分含量,见表5。两者共鉴定出45种挥发性成分,其中石菖蒲37种,麸炒石菖蒲38种,主要为烯烃、苯丙素类化合物。



注: A 为石菖蒲, B 为麸炒石菖蒲。

图4 石菖蒲和麸炒石菖蒲总离子流图

表5 石菖蒲及麸炒石菖蒲挥发性成分 ($\bar{x} \pm s, n=15$)

| 编号 | t_R/min | 化合物 | 分子式 | CAS号 | 相对含量/% | |
|----|------------------|--------------------|-------------------|------------|--------------|--------------|
| | | | | | 石菖蒲 | 麸炒石菖蒲 |
| 1 | 3.195 | 2,3-丁二醇 | $C_4H_{10}O_2$ | 513-85-9 | 2.603±1.356 | — |
| 2 | 3.237 | 2-甲基吡嗪 | $C_5H_6N_2$ | 109-08-0 | — | 0.350±0.156 |
| 3 | 3.370 | 糠醛 | $C_5H_4O_2$ | 98-01-01 | 0.129±0.093 | 4.180±1.601 |
| 4 | 3.782 | 糠醇 | $C_5H_6O_2$ | 98-00-0 | — | 0.363±0.290 |
| 5 | 4.827 | 2,6-二甲基吡嗪 | $C_6H_8N_2$ | 108-50-9 | — | 0.446±0.083 |
| 6 | 5.310 | α -蒎烯 | $C_{10}H_{16}$ | 80-56-8 | 0.075±0.019 | 0.103±0.030 |
| 7 | 5.666 | 蒎烯 | $C_{10}H_{16}$ | 79-92-5 | 0.154±0.035 | 0.206±0.048 |
| 8 | 5.993 | 苯甲醛 | C_7H_6O | 100-52-7 | 0.031±0.004 | — |
| 9 | 6.059 | 5-甲基-2-糠醛 | $C_6H_6O_2$ | 620-02-0 | — | 0.986±0.387 |
| 10 | 6.379 | β -蒎烯 | $C_{10}H_{16}$ | 18172-67-3 | 0.039±0.015 | — |
| 11 | 7.485 | α -松油烯 | $C_{10}H_{16}$ | 99-86-5 | 0.043±0.016 | 0.111±0.036 |
| 12 | 7.721 | 4-异丙基甲苯 | $C_{10}H_{14}$ | 99-87-6 | 0.102±0.039 | 0.168±0.068 |
| 13 | 7.836 | (+)-柠檬烯 | $C_{10}H_{16}$ | 5989-27-5 | 0.062±0.007 | 0.079±0.009 |
| 14 | 7.926 | 桉叶油醇 | $C_{10}H_{18}O$ | 470-82-6 | 0.073±0.012 | 0.058±0.009 |
| 15 | 8.319 | 2-苯基乙醛 | C_8H_8O | 122-78-1 | 0.04±0.011 | — |
| 16 | 8.754 | γ -松油烯 | $C_{10}H_{16}$ | 99-85-4 | 0.107±0.032 | 0.085±0.041 |
| 17 | 10.071 | 4-萜烯 | $C_{10}H_{16}$ | 29050-33-7 | 0.591±0.165 | 0.394±0.063 |
| 18 | 11.479 | 左旋樟脑 | $C_{10}H_{16}O$ | 464-48-2 | 0.145±0.024 | 0.144±0.029 |
| 19 | 12.186 | 2-茨醇 | $C_{10}H_{18}O$ | 507-70-0 | 1.181±0.203 | 1.333±0.119 |
| 20 | 13.062 | α -松油醇 | $C_{10}H_{18}O$ | 98-55-5 | 0.194±0.027 | 0.190±0.034 |
| 21 | 13.448 | 草蒿脑 | $C_{10}H_{12}O$ | 140-67-0 | 28.789±5.596 | 25.173±4.720 |
| 22 | 15.074 | 茴香脑 | $C_{10}H_{12}O$ | 4180-23-8 | 0.184±0.040 | 0.196±0.035 |
| 23 | 16.161 | 顺式茴香脑 | $C_{10}H_{12}O$ | 25679-28-1 | 0.142±0.015 | — |
| 24 | 18.203 | α -长叶蒎烯 | $C_{15}H_{24}$ | 5989-08-2 | 0.13±0.017 | 0.108±0.008 |
| 25 | 18.826 | (+)-长叶环烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1137-12-8 | 0.201±0.042 | 0.197±0.035 |
| 26 | 19.037 | α -古巴烯 | $C_{15}H_{24}$ | 3856-25-5 | 0.052±0.013 | 0.040±0.005 |
| 27 | 19.569 | β -榄香烯 | $C_{15}H_{24}$ | 515-13-9 | 0.545±0.052 | 0.480±0.173 |
| 28 | 20.010 | 甲基丁香酚 | $C_{11}H_{14}O_2$ | 93-15-2 | 0.252±0.125 | 0.288±0.037 |
| 29 | 20.391 | 反式石竹烯 | $C_{15}H_{24}$ | 87-44-5 | 1.343±0.258 | 1.230±0.031 |
| 30 | 20.771 | 白菖烯 | $C_{15}H_{24}$ | 17334-55-3 | 0.442±0.126 | 0.415±0.125 |
| 31 | 20.850 | γ -榄香烯 | $C_{15}H_{24}$ | 29873-99-2 | — | 0.085±0.005 |
| 32 | 21.351 | (+)-prezizaene | $C_{15}H_{24}$ | 31145-21-8 | 0.109±0.025 | — |
| 33 | 21.702 | 顺式-甲基丁香油酚 | $C_{11}H_{14}O_2$ | 6380-24-1 | 8.211±2.354 | 6.770±2.703 |
| 34 | 22.173 | α -紫穗槐烯 | $C_{15}H_{24}$ | 483-75-0 | 0.090±0.016 | 0.089±0.024 |
| 35 | 22.294 | γ -依兰油烯 | $C_{15}H_{24}$ | 30021-74-0 | — | 0.055±0.009 |
| 36 | 22.499 | 佛术烯 | $C_{15}H_{24}$ | 10219-75-7 | 0.712±0.114 | 0.799±0.056 |
| 37 | 23.109 | (-)- α -古芸烯 | $C_{15}H_{24}$ | 489-40-7 | 0.144±0.029 | 0.149±0.015 |
| 38 | 23.297 | γ -杜松烯 | $C_{15}H_{24}$ | 39029-41-9 | 0.469±0.088 | — |
| 39 | 23.756 | isoshyobunone | $C_{15}H_{24}O$ | 21698-46-4 | — | 0.190±0.018 |
| 40 | 23.974 | α -杜松烯 | $C_{15}H_{24}$ | 24406-05-1 | — | 0.047±0.005 |
| 41 | 24.608 | 榄香素 | $C_{12}H_{16}O_3$ | 487-11-6 | 0.096±0.030 | 0.091±0.030 |
| 42 | 25.121 | γ -细辛醚 | $C_{12}H_{16}O_3$ | 5353-15-1 | 0.995±0.093 | 0.913±0.154 |
| 43 | 26.741 | β -细辛醚 | $C_{12}H_{16}O_3$ | 5273-86-9 | 42.005±4.265 | 39.831±5.576 |
| 44 | 28.124 | α -细辛醚 | $C_{12}H_{16}O_3$ | 2883-98-9 | 1.112±0.308 | 1.831±0.319 |
| 45 | 28.293 | 菖蒲螺烯酮 B | $C_{15}H_{24}O$ | 21653-33-8 | 0.242±0.132 | 0.246±0.136 |

2.4.5 主成分分析 (PCA) 将 HS-GC-MS 分析所得数据导入 SIMCA 14.1 软件, 进行无监督的 PCA 处理, 其模型解释率参数 R^2X 为 0.913, 预测能力参数 Q^2 为 0.748, 石菖蒲和麸炒石菖蒲分别聚集, 说明石菖蒲麸炒后挥发性成分与生品比较具有明显差异, 见图 5。

2.4.6 正交偏最小二乘法-判别分析 (OPLS-DA) 为得出石菖蒲和麸炒石菖蒲之间的差异性成分, 在 PCA 基础上进行有监督的 OPLS-DA 处理, 所得模型解释率参数 R^2X 为 0.742, R^2Y 为 0.992, 预测能力参数 Q^2 为 0.944, 提示该模型稳定可靠, 见图 6。200 次置换检验显示模型未过拟

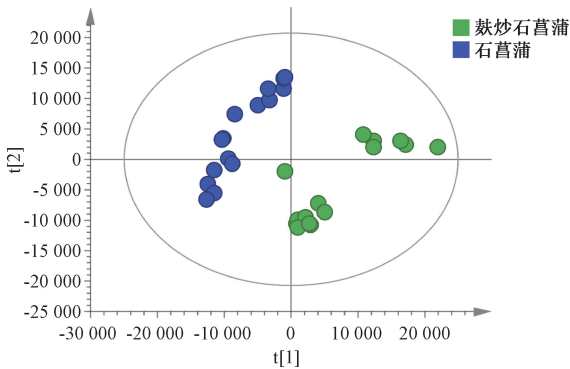


图5 石菖蒲及麸炒石菖蒲 PCA 散点图

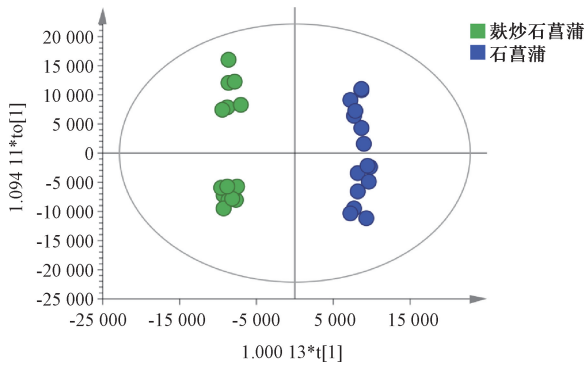


图6 石菖蒲及麸炒石菖蒲 OPLS-DA 散点图

合, 见图7。根据变量重要性投影 (VIP) 值>1 的规则筛选, 发现石菖蒲和麸炒石菖蒲之间存在 21 种差异性挥发性成分, 见表6。

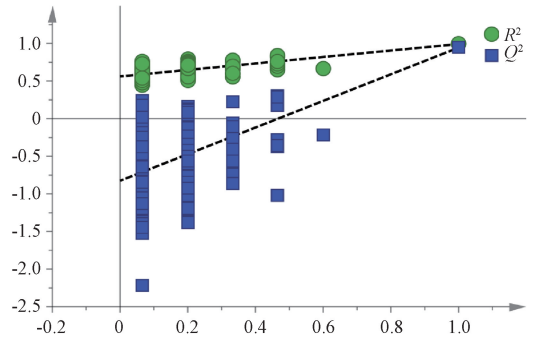


图7 石菖蒲及麸炒石菖蒲 OPLS-DA 模型的置换检验

2.5 色度值、电子鼻传感器与差异成分相关性分析 采用 Origin Pro 2021 软件对石菖蒲炮制前后色度值参数 (L^* 、 a^* 、 b^* 、 E^*ab)、10 个电子鼻传感器数据和 21 种差异性成分相对含量进行 Pearson 相关分析, 并绘制可视化热图, 见图7。由此可知, L^* 与 4-萜烯、草蒿脑含量呈中等正相关 ($P < 0.05$), 与 2-甲基吡嗪、茨烯 ($P < 0.01$) 糠醇、 α -蒎烯、(+)-柠檬烯、 α -细辛醚含量呈中等负相

表6 石菖蒲及麸炒石菖蒲差异性成分

| 编号 | 类别 | 名称 | 分子式 | 石菖蒲/麸炒石菖蒲 | |
|----|------|--------------------|-------------------|-----------|------|
| | | | | VIP 值 | 变化趋势 |
| 1 | 醇类 | 2,3-丁二醇 | $C_4H_{10}O_2$ | 5.84 | ↓ |
| 4 | | 糠醇 | $C_5H_6O_2$ | 2.22 | ↑ |
| 19 | | 2-茨醇 | $C_{10}H_{18}O$ | 2.69 | ↑ |
| 2 | 吡嗪类 | 2-甲基吡嗪 | $C_5H_6N_2$ | 2.75 | ↑ |
| 5 | | 2,6-二甲基吡嗪 | $C_6H_8N_2$ | 3.45 | ↑ |
| 3 | 醛类 | 糠醛 | $C_5H_4O_2$ | 10.87 | ↑ |
| 9 | | 5-甲基-2-糠醛 | $C_6H_6O_2$ | 5.79 | ↑ |
| 6 | 烯炔类 | α -蒎烯 | $C_{10}H_{16}$ | 1.12 | ↑ |
| 7 | | 茨烯 | $C_{10}H_{16}$ | 1.39 | ↑ |
| 13 | | (+)-柠檬烯 | $C_{10}H_{16}$ | 1.31 | ↑ |
| 17 | | 4-萜烯 | $C_{10}H_{16}$ | 1.71 | ↓ |
| 27 | | β -榄香烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1.58 | ↓ |
| 36 | | 佛术烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1.13 | ↑ |
| 37 | | (-)- α -古芸烯 | $C_{15}H_{24}$ | 1.02 | ↑ |
| 21 | 苯丙素类 | 草蒿脑 | $C_{10}H_{12}O$ | 1.09 | ↓ |
| 28 | | 甲基丁香酚 | $C_{11}H_{14}O_2$ | 1.13 | ↑ |
| 33 | | 顺式-甲基异丁香油酚 | $C_{11}H_{14}O_2$ | 3.94 | ↓ |
| 42 | | γ -细辛醚 | $C_{12}H_{16}O_3$ | 1.26 | ↓ |
| 43 | 芳香烃类 | β -细辛醚 | $C_{12}H_{16}O_3$ | 1.82 | ↓ |
| 44 | | α -细辛醚 | $C_{12}H_{16}O_3$ | 5.36 | ↑ |
| 12 | | 4-异丙基甲苯 | $C_{10}H_{14}$ | 1.24 | ↑ |

注: 与石菖蒲比较, ↑表示相对含量升高, ↓表示相对含量降低。

关 ($P < 0.05$); a^* 与 2-甲基吡嗪、 α -细辛醚、2-茨醇含量呈中等正相关 ($P < 0.05$), 与 4-异丙基甲苯含量呈正相关 ($P < 0.05$); b^* 与 4-萜烯含量呈中

等正相关 ($P < 0.05$); 与 2-甲基吡嗪、糠醇含量呈中等负相关 ($P < 0.05$); E^*ab 与 4-萜烯、草蒿脑含量呈中等正相关 ($P < 0.05$); 与 2-甲基吡嗪、糠

醛、2, 6-二甲基吡嗪、 α -蒎烯、5-甲基-2-糠醛、4-异丙基甲苯含量呈中等负相关 ($P < 0.05$), 与 α -细辛醚含量呈负相关 ($P < 0.05$)。

传感器 S1 与 2-甲基吡嗪、2, 6-二甲基吡嗪含量呈正相关 ($P < 0.05$); 传感器 S2 与 (+)-柠檬烯含量呈正相关 ($P < 0.05$); 传感器 S5 与 (+)-柠檬烯含量呈正相关 ($P < 0.05$), 与 2-茨醇含量呈负相关 ($P < 0.05$); 传感器 S8 与糠醛、2, 6-二甲基吡嗪、5-甲基-2-糠醛含量呈中等负相关 ($P < 0.05$); 传感器 S9 与 (+)-柠檬烯含量呈中等正相关 ($P < 0.05$), 与 α -蒎烯含量呈正相关 ($P < 0.05$); 传感器 S10 与 2, 6-二甲基吡嗪、 α -蒎烯、(+)-柠檬烯含量呈正相关 ($P < 0.05$); 传感器 S11 与 (+)-柠檬烯含量呈正相关 ($P < 0.05$); 传感器 S12 与 (-)- α -古芸烯含量呈正相关 ($P < 0.05$)。据此推测 (+)-柠檬烯、 α -蒎烯等, 以及 2-甲基吡嗪、2, 6-二甲基吡嗪、糠醛、5-甲基-2-糠醛等美拉德反应产物, 共同构成了石菖蒲炮制前后颜色和气味变化的主要物质基础。

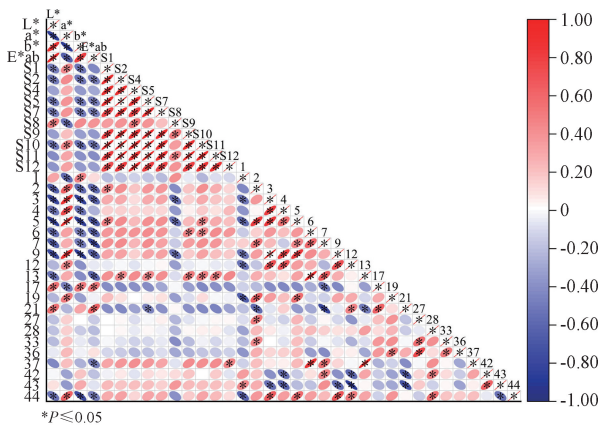


图 8 石菖蒲及麸炒石菖蒲色度值、传感器与挥发性成分的 Person 相关系数热分析图

3 讨论

麸炒能降低药物的燥性并增强疗效^[16]。《本草蒙荃》中提出“麸制抑酷性, 勿伤上膈”^[17], 石菖蒲具有一定燥性^[18], 麸炒能缓和作用, 体现制法中的“相恶为制”^[19]。 β -榄香烯、草蒿脑、顺式-甲基异丁香油酚等成分炮制后含量降低, 可能是其燥性成分。 α -细辛醚、 β -细辛醚为石菖蒲挥发油中的活性成分, 具有多种药理作用^[20], 均能拮抗肠管痉挛, 增强肠管蠕动及肠道推进功能^[6]。本研究发现, 石菖蒲麸炒后 β -细辛醚含量降低, α -细辛醚含量升高, 可能是在炮制过程中部分 β -细辛醚转化为 α -细辛醚^[21]。 α -蒎烯能加速大鼠胃和小肠的

排空, 被用作胃的保护剂^[22]。新生成的成分糠醛具有健脾活性, 有焦香味, 可促进消化, 还能与其他化学成分协同作用, 促进胃肠平滑肌收缩、消化液分泌^[23]。炮制后 α -细辛醚、 α -蒎烯和糠醛含量升高可能是麸炒石菖蒲化湿开胃功效增强的原因。

美拉德反应会在麸炒中发生, 经过羰氨反应产生的一系列化合物, 是中药材颜色、气味发生改变的重要原因^[24]。美拉德反应能够产生焦香风味成分, 具有“焦香健脾”作用^[23], 还能形成棕色甚至黑色的大分子物质类黑精, 其主要由吡嗪、呋喃、酚类等组成, 是导致褐变的主要原因^[25]。美拉德反应产物还能够增强中药的功效, 部分已被证实具有抗氧化、保肝、抗炎等作用^[26]。

性状是中药饮片质量评价的重要指标, 色差仪、电子鼻等现代技术能对饮片色泽、气味进行客观评价。色度值与美拉德反应产物呈一定程度相关性, 证实石菖蒲在麸炒炮制过程中发生了美拉德反应, 导致饮片颜色加深。由电子鼻结果可知, 石菖蒲经麸炒后气味差异主要体现在 S1、S5、S10 等传感器上, 说明芳香族化合物类、萜类、呋喃类等可以作为区分石菖蒲炮制前后关键成分。相关性分析发现, 差异性传感器气味产生的物质基础为 (+)-柠檬烯、 α -蒎烯、2-甲基吡嗪、2, 6-二甲基吡嗪、糠醛、5-甲基-2-糠醛等, 可作为区分石菖蒲炮制前后气味的主要差异化合物。石菖蒲的芳香气味主要来源于 β -细辛醚^[27], 炮制后生成的 2-甲基吡嗪具有烤面包香味, 2, 6-二甲基吡嗪有焙烤坚果香味, 糠醛有焦香味, 5-甲基-2-糠醛有焦糖气味^[28-29], 是麸炒石菖蒲焦香味的来源。美拉德反应生成的部分产物或许可考虑纳入中药材炮制品的质量评价指标体系, 从而进一步补充并完善现有的中药炮制品质量标准。

本研究通过色差仪、电子鼻和 HS-GC-MS 技术对石菖蒲炮制前后颜色、气味和挥发性成分进行分析, 探究了挥发性成分与色度值、电子鼻传感器响应值的关联性, α -细辛醚、 α -蒎烯、糠醛可能是麸炒石菖蒲药效增强的关键成分, 可初步认定为特征成分。后续将通液质联用分析其非挥发性成分, 全面表征石菖蒲炮制后色泽的变化, 并通过药理实验验证麸炒石菖蒲减燥增效炮制机理, 进一步指导临床合理用药。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2025 年版一

- 部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2025.
- [2] 陶弘景. 名医别录[M]. 尚志钧, 辑校. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 23-24.
- [3] 汪 昂. 本草备要[M]. 张一昕, 点校. 北京: 人民军医出版社, 2007: 17.
- [4] 兰 茂. 滇南本草[M]. 陆 拯, 包来发, 陈明显, 校点. 北京: 中国中医药出版社, 2013: 58.
- [5] 冯 鹏, 王明露, 王宇彤, 等. 石菖蒲挥发油化学成分及药理作用研究进展[J]. 中药药理与临床, 2025, 41(6): 100-109.
- [6] 胡锦涛, 顾 健, 王志旺. 石菖蒲及其有效成分对消化系统的作用[J]. 中药药理与临床, 1999, 15(2): 17-19.
- [7] 华 佗. 华氏中藏经: 三卷[M]. 孙星衍, 校. 上海: 商务印书馆, 1956: 57.
- [8] 王凡一, 高如汐, 郑 威, 等. 麸炒法历史沿革与现代研究进展[J]. 辽宁中医药大学学报, 2023, 25(2): 94-101.
- [9] 李 璇, 刘晨曦, 李明露, 等. 加辅料炒法历史沿革及现代研究进展[J]. 中药材, 2025, 48(3): 788-794.
- [10] 河南省药品监督管理局. 河南省中药饮片炮制规范[S]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2005: 36-37.
- [11] 广东省食品药品监督管理局. 广东省中药饮片炮制规范第一册[S]. 广州: 广东科技出版社, 2011: 65-67.
- [12] 朱奎霖, 邹金莲, 邓徐丽, 等. 橘核炮制品颜色-成分相关性及其转化机制研究[J]. 中国中药杂志, 2025, 50(9): 2382-2390.
- [13] Zhou H Y, Luo D H, Gholam H H, *et al.* Identification of Chinese herbal medicines with electronic nose technology: applications and challenges[J]. *Sensors*, 2017, 17(5): 1073.
- [14] Fei C H, Xue Q Q, Li W J, *et al.* Variations in volatile flavour compounds in *Crataegi fructus* roasting revealed by e-nose and HS-GC-MS[J]. *Front Nutr*, 2023, 9: 1035623.
- [15] Gan Y, Yang T, Gu W, *et al.* Using HS-GC-MS and flash GC e-nose in combination with chemometric analysis and machine learning algorithms to identify the varieties, geographical origins and production modes of *Atractylodes lancea*[J]. *Ind Crop Prod*, 2024, 209: 117955.
- [16] 祝 婧, 钟凌云, 叶喜德, 等. 枳壳不同炮制品的燥性比较及其对功能性消化不良大鼠胃肠功能的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(22): 20-26.
- [17] 陈嘉谟. 本草蒙筌[M]. 北京: 中医古籍出版社, 2009: 14.
- [18] 王 彬, 赵梓辰, 张洪怡, 等. 中药燥性与燥性中药理论溯源与研究进展探析[J]. 成都中医药大学学报, 2025, 48(1): 67-75.
- [19] 田海红, 王瑞菊, 赵文军, 等. 徐灵胎制药论的现代研究[J]. 中国药房, 2015, 26(22): 3147-3149.
- [20] 王 浩, 高 磊, 张金莲, 等. 石菖蒲中 α -细辛醚和 β -细辛醚药理作用及机制研究进展[J]. 中国中药杂志, 2025, 50(9): 2305-2316.
- [21] 柳梦婷, 方 婧, 吴宏伟, 等. 高效液相色谱法同时检测石菖蒲中 β -细辛醚、 α -细辛醚的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(19): 75-78.
- [22] Salehi B, Upadhyay S, Erdogan O I, *et al.* Therapeutic potential of α - and β -pinene: a miracle gift of nature[J]. *Biomolecules*, 2019, 9(11): 738.
- [23] 徐 瑶. “焦三仙”炒焦增强消食导滞的“焦香气味”物质及其协同增效作用机理研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- [24] 崔小兵. 基于 Maillard 反应研究麸炒增加“焦香健脾”作用的共性物质[D]. 南京: 南京中医药大学, 2013.
- [25] 王 凯, 曲珍妮, 毕 钰, 等. 中药炮制加工过程中美拉德反应的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2025, 31(8): 268-278.
- [26] Meniga S B, Li A, Qian S, *et al.* Research progress of maillard reaction and its application in processing of traditional Chinese medicine[J]. *Nat Prod Commun*, 2024, 19(11): 1-22.
- [27] 刘 爽, 朱小玲, 孙国园, 等. 基于电子鼻和气相色谱技术筛选石菖蒲的质量标志物[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版), 2024, 55(4): 420-429.
- [28] 郑郁清, 彭嘉玉, 郭静英, 等. 顶空气相色谱-质谱法结合相对气味活度值法分析谷糠、麦麸、蜜糠、蜜麸4种辅料的风味成分[J]. 中草药, 2024, 55(13): 4361-4372.
- [29] 张兴贵, 方泗杨, 陈 蕊, 等. 青钱柳醇提浸膏挥发性香气成分及其热裂解产物的 GC-MS 分析研究[J]. 中国药科大学学报, 2024, 55(4): 493-503.