

文章编号:1000-1638(2024)04-0420-10

DOI:10.13484/j.nmgdxzbk.20240411

基于电子鼻和气相色谱技术 筛选石菖蒲的质量标志物^{*}

刘爽^{1,2},朱小玲^{2,3},孙国园^{2,3},张晶^{1,2},王行东^{1,2},董玉^{1,2}

(1. 内蒙古医科大学药学院,呼和浩特 010110;

2. 内蒙古医科大学内蒙古自治区蒙药药效物质与质量控制工程技术研究中心,呼和浩特 010110;

3. 内蒙古自治区国际蒙医医院药学部,呼和浩特 010065)

摘要:采用 PEN3 电子鼻系统分析不同批次石菖蒲挥发油气味信息,并进行雷达图分析、Loading 分析和主成分分析处理;采用气相色谱分析挥发油中主要化学成分含量,并对气味值和主要化学成分含量进行相关性分析,筛选其质量标志物。电子鼻气味分析系统结果显示,21 批石菖蒲挥发油整体气味信息主要体现在 W5S、W1W 和 W2W 上;气相色谱分析结果显示挥发油中 β -细辛醚含量最高, α -细辛醚次之;相关性分析中 β -细辛醚与 W2W 具有显著的正相关关系,因此电子鼻结合气相色谱技术可以用来评价石菖蒲药材质量, β -细辛醚可作为石菖蒲的质量标志物。

关键词:石菖蒲;电子鼻;气相色谱;挥发油;质量标志物

中图分类号:R284.1 **文献标志码:**A

石菖蒲为天南星科植物石菖蒲 *Acorus tatarinowii* Schott 的干燥根茎,具有开窍豁痰、醒神益智和化湿开胃的作用^[1]。现代研究表明,其含有挥发油、有机酸、黄酮类和萜类等多种化学成分,具有镇静、抗炎、抗菌、抗抑郁、抗癫痫等多种药理活性,临床用于神昏癫痫、健忘失眠、耳鸣耳聋、脘痞不饥、噤口下痢等症^[2]。其中挥发油是其主要化学成分,也是其药材质量评价的重要指标之一,如 α -细辛醚、 β -细辛醚、甲基丁香酚等^[3]。

电子鼻具有稳定、便携、快速、高度自动化等特点,采用 MOS 传感器阵列技术,通过模拟人的嗅觉器官对气味进行感知、分析和判断,可用于中药挥发性气味的检测^[4]。气相色谱法(Gas chromatography, GC)可利用色谱分离和检测技术对中药挥发性成分进行定性和定量分析^[5]。本研究通过电子鼻结合气相色谱技术,对石菖蒲挥发油成分和气味进行定性和定量分析,旨在对石菖蒲挥发性成分进行全面评价,为质量控制和品质评价提供实验依据。

1 材料

1.1 实验仪器

PEN3 型便携式电子鼻系统(德国 AIRSENSE Analytics 公司),该电子鼻的气体传感器阵列由

^{*} 收稿日期:2024-01-12;修回日期:2024-05-07

基金项目:国家自然科学基金项目(82060773);内蒙古自然科学基金重点项目(2019ZD16);内蒙古自治区成果转化项目(2020GG0117);内蒙古高等学校青年科技人才发展计划(NMGIRT2226);内蒙古高等学校科研平台建设项目

作者简介:刘爽(1998—),女,贵州安顺人,2021 级硕士研究生。E-mail:434958251@qq.com

通信作者:董玉(1975—),女,内蒙古呼和浩特人,教授,博士。主要从事中蒙药药效物质基础研究。
E-mail:dongyu010@126.com

10 个金属氧化物半导体传感器组成,具体信息见表 1; 7890B 型气相色谱仪(美国安捷伦公司); SARTORIUS-CAP225D 型十万分之一电子分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司); RE-5205 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂)。

表 1 PEN3 电子鼻传感器阵列性能特点

Table 1 Performance characteristics of the PEN3 electronic nose sensor array

| 阵列序号 | 传感器名称 | 性能描述 | 阵列序号 | 传感器名称 | 性能描述 |
|------|-------|---------|------|-------|------------|
| 1 | W1C | 芳香成分 | 6 | W1S | 甲烷 |
| 2 | W5S | 氮氧化物 | 7 | W1W | 硫化物 |
| 3 | W3C | 氨水、芳香成分 | 8 | W2S | 乙醇 |
| 4 | W6S | 氢气 | 9 | W2W | 芳香成分、有机硫化物 |
| 5 | W5C | 烷烃、芳香成分 | 10 | W3S | 烷烃 |

1.2 试药

石菖蒲饮片 21 批,具体产地信息见表 2,以上药材均经内蒙古医科大学李骁副教授鉴定为天南星科植物石菖蒲 *Acorus tatarinowii* Schott 的干燥根茎; 甲基丁香酚(中国药品生物制品检定所,批号:42-200301)、β-细辛醚(中国食品药品检定研究院,批号:112018-201802)、α-细辛醚(北京中科质检生物技术有限公司,批号:23081611); 0.45 μm 尼龙滤头(天津市津腾实验设备有限公司); 色谱级甲醇试剂(批号:F23N59205)。

表 2 21 批石菖蒲药材具体产地信息及挥发油得率表

Table 2 The specific origin information and volatile oil yield of 21 batches of *Acorus calamus* herbs

| 编号 | 批号 | 产地 | 挥发油得率/ % | 编号 | 批号 | 产地 | 挥发油得率/ % |
|----|--------------|------|-------------|----|-------------|------|-------------|
| 1 | 2020092005 | 安徽岳西 | 2.2 | 12 | 20200924011 | 湖北随州 | 2.1 |
| 2 | 202009240010 | 四川乐山 | 2.3 | 13 | 20200925018 | 江西吉安 | 2.2 |
| 3 | 20200924009 | 湖北十堰 | 2.1 | 14 | 20200923007 | 江西信丰 | 2.4 |
| 4 | 20200101144 | 内蒙古 | 2.5 | 15 | 20200923007 | 安徽金寨 | 1.9 |
| 5 | 20200910001 | 四川泸州 | 2.3 | 16 | 20200920006 | 江西赣州 | 2.0 |
| 6 | 20200924013 | 四川南允 | 2.2 | 17 | 20200923008 | 江西乐平 | 1.9 |
| 7 | 20200924013 | 湖北玉峰 | 2.2 | 18 | 20200925017 | 安徽霍山 | 1.9 |
| 8 | 20200924014 | 湖北宜都 | 2.4 | 19 | 20200920003 | 四川大足 | 2.2 |
| 9 | 20200925020 | 湖北黄冈 | 2.1 | 20 | 20200924015 | 四川广元 | 2.4 |
| 10 | 20200924016 | 四川宜宾 | 2.0 | 21 | 20200924012 | 江西新余 | 2.1 |
| 11 | 202009200002 | 湖北荆州 | 1.9 | | | | |

2 方法与结果

2.1 石菖蒲挥发油的提取

参照《中国药典》2020 年版通则“2204”挥发油测定甲法进行提取,称取石菖蒲药材 100 g,粉碎过孔径 4.00 mm 筛,加入 800 mL 蒸馏水(8 倍水体积),浸泡 1.5 h,连接挥发油测定器与冷凝管,缓缓加热至沸腾,并保持微沸 8.5 h 至测定器中油量不再增加,停止加热,放置 15 min 以上,收集挥发油,

得浅黄色挥发油,具体产地信息及得率信息如表 2 所示,4℃低温密封备用。

2.2 电子鼻测定石菖蒲挥发油的气味信息

2.2.1 供试品的制备

精密称取石菖蒲挥发油 2 μL,置于 10 mL 顶空进样瓶中,旋紧瓶盖密封,针式采集气味数据信息,每份样品平行制作 3 份。

2.2.2 检测条件

进样量为 2 μL,进气流速 400 mL/min,样品室温放置时间为 5 min,传感器自清洗时间为 50 s,分析采样时间为 100 s,平行测定 3 次。

2.2.3 方法学考察

连续测定同一样品 6 次,记录传感器数据,进行精密度考察。考察结果显示电子鼻 10 根传感器的响应值 RSD 均小于 2%,表明仪器的精密度良好。同时进行电子鼻响应分析,绘制响应曲线。样品的响应强度曲线见图 1。如图 1 所示,在进样初期(0~6 s),相对电阻率较低,但随着挥发性气体成分在各传感器表面的持续聚集,相对电阻率逐渐增加,而后趋于平缓,90 s 后达到相对稳定的状态,试验选择 93~95 s 稳态时刻的数据进行分析。

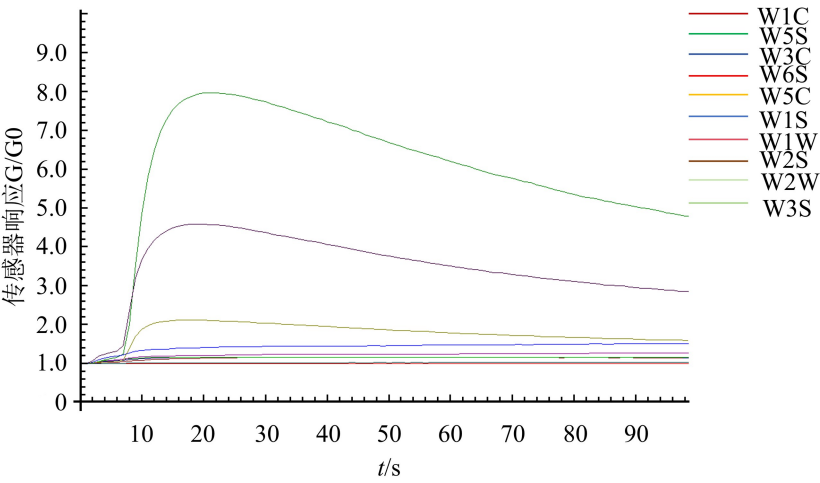


图 1 石菖蒲挥发油电子鼻传感器的响应强度曲线

Fig.1 Electronic nose sensor response intensity curve of *Acorus calamus* volatile oil

2.3 气相色谱法测定石菖蒲挥发油

2.3.1 气相色谱条件

色谱柱:HP-5 石英毛细管柱(30 m×0.32 mm,0.25 μm);柱温箱程序升温条件见表 3;载气为高纯氮气,体积流量 20 mL/min;助燃气为氢气,体积流量 40 mL/min;氢火焰离子化检测器温度 280℃,进样口温度 280℃,分流比 10:1,进样量为 1 μL。

表 3 柱温箱程序升温条件

Table 3 Programmed temperature rise conditions for column oven

| 速率/(℃/min) | 温度值/℃ | 保持时间/min | 运行时间/min |
|------------|-------|----------|----------|
| 0 | 80 | 10 | 10.0 |
| 25 | 140 | 3 | 15.4 |
| 5 | 150 | 3 | 20.4 |
| 5 | 170 | 1 | 25.4 |

2.3.2 供试品溶液的制备

分别精密量取“2.1”项下提取出的挥发油 0.05 mL 置于 10 mL 容量瓶中,加甲醇溶液溶解并定容到刻度,摇匀,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,即得。

2.3.3 对照品溶液的制备

分别精密称定甲基丁香酚、β-细辛醚和 α-细辛醚对照品适量,加甲醇配成质量浓度分别为 0.0016 mg/mL、6.0000 mg/mL 和 0.2090 mg/mL 对照品溶液,摇匀,经 0.45 μm 微孔滤膜过滤,即得。

2.3.4 线性关系考察

分别精密吸取“2.3.3”项下的对照品溶液适量,进行梯度稀释,分别精密吸取不同浓度的 6 个对照品溶液各 1 μL,注入气相色谱仪,按“2.3.1”项下色谱条件进行测定。以对照品溶液的进样量($x, \mu\text{g}$)为横坐标,以峰面积(y)为纵坐标,绘制标准曲线,进行线性回归。线性关系结果见表 4。

表 4 石菖蒲对照品的线性关系结果

| Table 4 Linear relationship results of control samples of <i>Acorus calamus</i> | | | |
|---|--------------------|--------|---------------------|
| 成分 | 回归方程 | r | 线性范围/ μg |
| 甲基丁香酚 | $y=383445x-35.981$ | 0.9998 | 0.002~0.020 |
| β-细辛醚 | $y=918.25x-57.81$ | 0.9998 | 0.600~6.000 |
| α-细辛醚 | $y=2272.3x-5.4214$ | 0.9997 | 0.021~0.210 |

2.3.5 精密度试验

取“2.1”项下制备的石菖蒲挥发油,按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,并按上述色谱条件连续进样 6 次,每次 1 μL,测定各成分峰面积。结果甲基丁香酚、β-细辛醚和 α-细辛醚峰面积的 RSD 分别为 1.66%、0.99%和 0.73%,表明仪器精密度良好。

2.3.6 稳定性试验

取“2.1”项下制备的石菖蒲挥发油,按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,分别于 0、2、4、8、12、24 h 内进样分析,进样 1 μL,测定各成分峰面积。结果甲基丁香酚、β-细辛醚和 α-细辛醚峰面积的 RSD 分别为 1.40%、0.65%和 0.95%,表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.3.7 重复性试验

取“2.1”项下制备的石菖蒲挥发油,按“2.3.2”项下方法平行制备供试品溶液 6 份,分别进样 1 μL,测得甲基丁香酚、β-细辛醚和 α-细辛醚的平均含量分别为 0.000084%、0.7897%、0.0613%,RSD 分别为 1.89%、0.86%和 0.67%。结果表明该方法重复性良好。

2.3.8 加样回收率试验

称取已知甲基丁香酚、β-细辛醚和 α-细辛醚含量的石菖蒲药材约 50 g,共 6 份,按“2.1”项下方法制备石菖蒲挥发油,各取挥发油 0.25 mL 置 100 mL 容量瓶中,加甲醇溶解并定容至刻度,摇匀。精密量取该溶液 1 mL 和混合对照品溶液 2.5 mL(含甲基丁香酚 0.000034 mg/mL、β-细辛醚 0.46 mg/mL、α-细辛醚 0.036 mg/mL)置 10 mL 容量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,即得加样回收率试验的供试品溶液。按“2.3.1”项下色谱条件进行测定,计算回收率及其 RSD 值。结果见表 5。

2.4 电子鼻气味分析结果

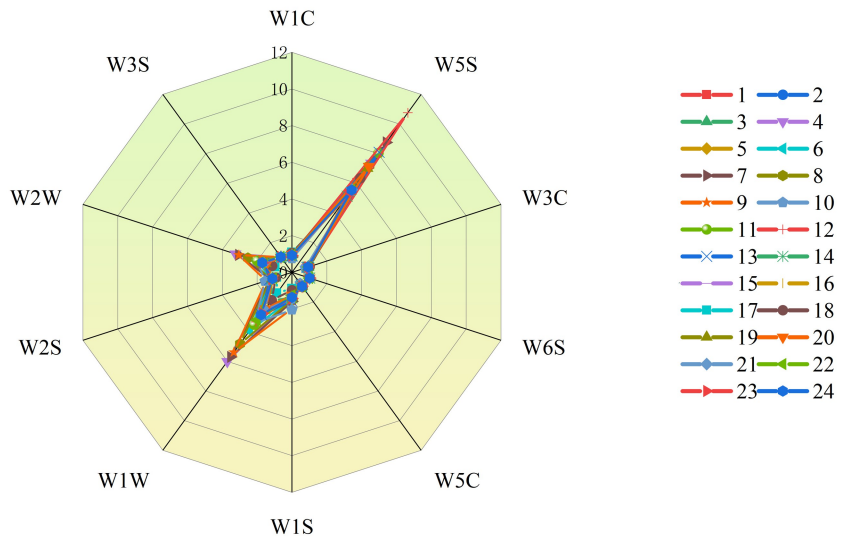
2.4.1 石菖蒲挥发油的气味组成分析

采用电子鼻技术对 21 批不同产地石菖蒲挥发油气味及 3 种主要化学成分甲基丁香酚、β-细辛醚和 α-细辛醚进行测定,结果如表 6 所示,对结果进行雷达图分析,如图 2 所示。结果表明其组成基本相同,各气味的强度不同。10 个传感器均有气味响应值,W5S 的响应最强烈,其次为 W1W 和 W2W。

表 5 石菖蒲加样回收率试验结果表

Table 5 The results of spiked recovery test of *Acorus calamus*

| 成分 | 称样量/g | 样品含量/mg | 加入量/mg | 测得量/mg | 回收率% | 平均回收率/% | RSD/% |
|-------|-------|----------|--------|----------|--------|---------|-------|
| 甲基丁香酚 | 50.06 | 0.0421 | 0.034 | 0.0749 | 96.47 | 98.48 | 2.49 |
| | 50.02 | 0.0420 | 0.034 | 0.0753 | 97.94 | | |
| | 50.02 | 0.0420 | 0.034 | 0.0753 | 97.94 | | |
| | 50.06 | 0.0421 | 0.034 | 0.0772 | 103.24 | | |
| | 50.03 | 0.0420 | 0.034 | 0.0755 | 98.53 | | |
| | 50.12 | 0.0421 | 0.034 | 0.0750 | 96.76 | | |
| β-细辛醚 | 50.06 | 395.3238 | 460 | 835.6374 | 95.72 | 96.57 | 1.03 |
| | 50.02 | 395.0079 | 460 | 837.5976 | 96.22 | | |
| | 50.02 | 395.0079 | 460 | 836.8571 | 96.05 | | |
| | 50.06 | 395.3238 | 460 | 841.5181 | 97.00 | | |
| | 50.03 | 395.0869 | 460 | 836.9006 | 96.05 | | |
| | 50.12 | 395.8766 | 460 | 848.5619 | 98.41 | | |
| α-细辛醚 | 50.06 | 30.6868 | 36 | 66.2626 | 98.82 | 100.01 | 0.94 |
| | 50.02 | 30.6623 | 36 | 66.4035 | 99.28 | | |
| | 50.02 | 30.6623 | 36 | 66.5795 | 99.77 | | |
| | 50.06 | 30.6868 | 36 | 67.0020 | 100.88 | | |
| | 50.03 | 30.6684 | 36 | 66.6851 | 100.05 | | |
| | 50.12 | 30.7297 | 36 | 67.1956 | 101.29 | | |



1~21:21 批石菖蒲挥发油样品；22:甲基丁香酚；23:β-细辛醚；24:α-细辛醚。

图 2 21 批石菖蒲挥发油和主要化学成分气味组成雷达图

Fig. 2 Radar chart of odor composition of samples of *Acorus calamus* and main chemical components

表 6 石菖蒲挥发油气味信息表

Table 6 Volatile oil odor information of *Acorus calamus*

| 编号 | W1C | W5S | W3C | W6S | W5C | W1S | W1W | W2S | W2W | W3S |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 0.870 | 6.045 | 0.868 | 1.021 | 0.867 | 1.547 | 2.965 | 1.294 | 1.653 | 1.038 |
| 2 | 0.983 | 5.574 | 0.970 | 0.998 | 0.970 | 1.177 | 2.750 | 1.051 | 1.545 | 1.005 |
| 3 | 0.958 | 5.464 | 0.946 | 1.002 | 0.947 | 1.252 | 2.880 | 1.092 | 1.561 | 1.007 |
| 4 | 0.882 | 7.363 | 0.867 | 1.008 | 0.860 | 1.358 | 6.007 | 1.134 | 3.241 | 1.012 |
| 5 | 0.899 | 4.996 | 0.895 | 1.003 | 0.891 | 1.510 | 2.626 | 1.251 | 1.519 | 1.022 |
| 6 | 0.891 | 5.637 | 0.879 | 1.004 | 0.880 | 1.421 | 3.938 | 1.190 | 1.997 | 1.010 |
| 7 | 0.841 | 8.758 | 0.831 | 1.008 | 0.828 | 1.593 | 5.701 | 1.251 | 3.061 | 1.006 |
| 8 | 0.866 | 7.198 | 0.855 | 1.006 | 0.854 | 1.507 | 4.820 | 1.221 | 2.529 | 1.008 |
| 9 | 0.760 | 8.045 | 0.769 | 1.024 | 0.769 | 1.985 | 5.394 | 1.486 | 3.049 | 1.028 |
| 10 | 0.756 | 5.787 | 0.767 | 1.013 | 0.767 | 2.040 | 3.431 | 1.548 | 1.997 | 1.017 |
| 11 | 1.006 | 8.044 | 0.982 | 1.002 | 0.976 | 1.133 | 3.527 | 1.002 | 1.994 | 1.012 |
| 12 | 0.965 | 10.76 | 0.935 | 1.009 | 0.923 | 1.293 | 3.343 | 1.098 | 1.901 | 1.010 |
| 13 | 0.880 | 8.091 | 0.863 | 1.011 | 0.850 | 1.577 | 2.839 | 1.276 | 1.610 | 1.014 |
| 14 | 0.938 | 5.137 | 0.917 | 1.017 | 0.907 | 1.383 | 1.893 | 1.178 | 1.229 | 1.024 |
| 15 | 0.942 | 7.060 | 0.929 | 1.022 | 0.926 | 1.376 | 2.469 | 1.181 | 1.428 | 1.057 |
| 16 | 0.954 | 6.420 | 0.933 | 1.007 | 0.925 | 1.308 | 2.242 | 1.117 | 1.355 | 1.020 |
| 17 | 1.091 | 5.440 | 1.036 | 0.999 | 1.017 | 0.882 | 1.389 | 0.865 | 0.955 | 1.039 |
| 18 | 1.062 | 6.343 | 1.016 | 0.979 | 1.000 | 0.975 | 1.884 | 0.924 | 1.132 | 1.016 |
| 19 | 0.955 | 7.009 | 0.931 | 1.007 | 0.921 | 1.330 | 2.557 | 1.132 | 1.511 | 1.023 |
| 20 | 0.977 | 7.145 | 0.949 | 1.006 | 0.938 | 1.251 | 2.460 | 1.086 | 1.457 | 1.024 |
| 21 | 0.915 | 5.570 | 0.920 | 1.018 | 0.930 | 1.414 | 2.547 | 1.152 | 1.617 | 1.028 |
| 22 | 0.952 | 5.578 | 0.944 | 1.013 | 0.950 | 1.253 | 3.226 | 1.058 | 1.803 | 1.038 |
| 23 | 0.917 | 5.261 | 0.919 | 1.018 | 0.930 | 1.425 | 2.751 | 1.160 | 1.669 | 1.039 |
| 24 | 0.928 | 5.544 | 0.927 | 1.016 | 0.937 | 1.362 | 2.862 | 1.122 | 1.703 | 1.035 |

注:1~21 为 21 批石菖蒲挥发油;22 为 甲基丁香酚;23 为 β -细辛醚;24 为 α -细辛醚。

2.4.2 Loading 分析

载荷 Loading 分析可以分析出不同传感器区分样品的能力。判别因子 1 的贡献度为 70.86%，判别因子 2 的贡献度为 26.53%，二者累计贡献度为 97.39%，如图 3 所示。第一主成分方向，W5S 传感器区分贡献率最高，其次是 W1W 传感器和 W2W 传感器；第二主成分方向 W1W 传感器区分贡献率最高，其次是 W2W 传感器和 W1S 传感器。此结果与气味组成分析结果一致，因此选择 W5S、W1W 和 W2W 传感器所属的敏感度物质类型进行后续分析研究。

2.4.3 主成分分析(Principal component analysis,PCA)

检测 21 批不同产地石菖蒲挥发油样品及主要化学成分,对电子鼻 10 个传感器响应值进行 PCA 分析。PCA1 和 PCA2 的方差贡献率分别为 62.6%和 20.4%，累积方差贡献率为 83%(>80%)，

PCA 分析结果显示大体上可以把 21 批样品分成 2 大类,见图 4。

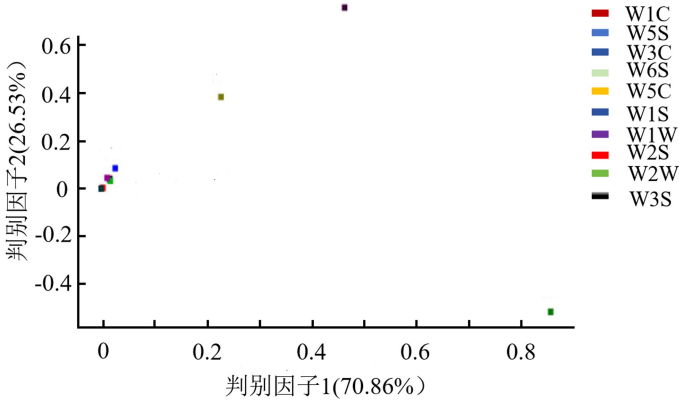


图 3 10 个电子鼻传感器的响应值 Loading 区分图

Fig. 3 Loading differentiation of response value of ten electronic nose sensors

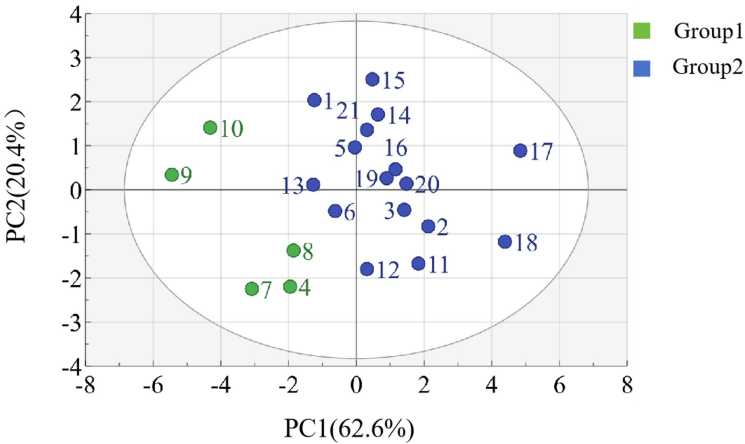


图 4 石菖蒲气味信息 PCA 图

Fig. 4 PCA diagram of odor information of *Acorus calamus*

2.5 气相色谱分析结果

2.5.1 石菖蒲挥发油含量测定

气相色谱分析 21 批不同产地石菖蒲药材所提取的挥发油中甲基丁香酚、 β -细辛醚和 α -细辛醚含量,测定结果见表 7,色谱结果如图 5 所示。含量测定结果显示,21 批石菖蒲挥发油所测的成分中 β -细辛醚含量最高, α -细辛醚次之。

2.5.2 石菖蒲挥发油化学成分 PCA 分析

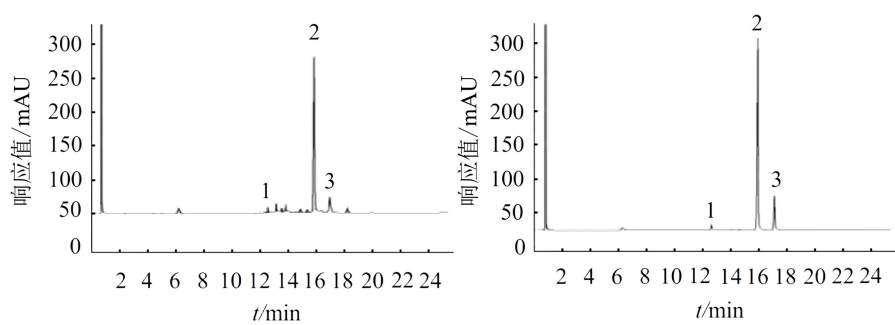
采用 SIMCA14.1 软件对 21 批不同产地石菖蒲药材所提取的挥发油中 3 种主要化学成分进行主成分分析。PCA1 和 PCA2 的方差贡献率分别为 61.9% 和 22.7%,累积方差贡献率为 84.6% ($>80\%$)。主成分分析显示,可以把 21 批样品分成 2 大类,见图 6。

2.5.3 石菖蒲挥发油化学成分与气味相关性分析

采用 SPSS 软件对石菖蒲挥发油 3 种化学成分含量与基本气味信息进行双变量相关分析,如表 8 所示,综合化学成分主成分分析结果,去掉离散值较大的数据(1、3、14、15、16、18),结果表明 β -细辛醚与 W1W、W2W 呈显著的正相关关系。

表 7 石菖蒲样品中甲基丁香酚、 α -细辛醚和 β -细辛醚的含量测定结果

| Table 7 Content determination of methyl eugenol, α -asarone and β -asarone in samples of <i>Acorus calamus</i> % | | | | | | | |
|---|--------|---------------|--------------|----|--------|---------------|--------------|
| 编号 | 甲基丁香酚 | α -细辛醚 | β -细辛醚 | 编号 | 甲基丁香酚 | α -细辛醚 | β -细辛醚 |
| 1 | 0.0003 | 0.0104 | 1.4440 | 12 | 0.0001 | 0.0298 | 0.7700 |
| 2 | 0.0002 | 0.0328 | 0.5707 | 13 | 0.0001 | 0.0112 | 0.6443 |
| 3 | 0.0002 | 0.0706 | 1.8997 | 14 | 0.0004 | 0.0590 | 1.2415 |
| 4 | 0.0002 | 0.0440 | 1.4883 | 15 | 0.0003 | 0.0300 | 1.3402 |
| 5 | 0.0003 | 0.0373 | 0.6203 | 16 | 0.0004 | 0.0927 | 1.0678 |
| 6 | 0.0004 | 0.0344 | 1.0419 | 17 | 0.0001 | 0.0192 | 0.4029 |
| 7 | 0.0001 | 0.0153 | 0.7510 | 18 | 0.0002 | 0.0201 | 1.3213 |
| 8 | 0.0002 | 0.0535 | 1.4464 | 19 | 0.0004 | 0.0258 | 0.5658 |
| 9 | 0.0001 | 0.0280 | 0.6433 | 20 | 0.0003 | 0.0325 | 0.6819 |
| 10 | 0.0002 | 0.0277 | 0.5140 | 21 | 0.0001 | 0.0176 | 0.3392 |
| 11 | 0.0001 | 0.0236 | 0.5963 | | | | |



1:甲基丁香酚; 2: β -细辛醚; 3: α -细辛醚。

图 5 石菖蒲样品(A)和对照品(B)气相色谱图谱

Fig. 5 Gas chromat gram profiles of samples (A) and control samples (B) of *Acorus calamus*

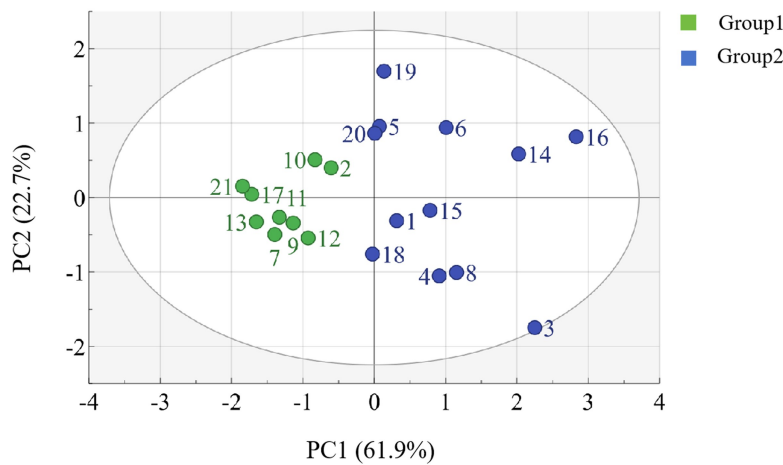


图 6 石菖蒲挥发油 PCA 分析

Fig. 6 PCA analysis of volatile oils of *Acorus calamus*

表 8 部分传感器数值与石菖蒲化学成分含量的相关系数

| Table 8 Correlation analysis between some sensor values and chemical composition content of <i>Acorus calamus</i> | | | | | | | |
|---|--------|---------------|--------------|-------|--------|---------------|--------------|
| 传感器名称 | 甲基丁香酚 | α -细辛醚 | β -细辛醚 | 传感器名称 | 甲基丁香酚 | α -细辛醚 | β -细辛醚 |
| W1C | 0.015 | -0.129 | -0.247 | W1S | -0.040 | 0.022 | 0.060 |
| W5S | -0.423 | -0.133 | 0.218 | W1W | -0.149 | 0.346 | 0.688** |
| W3C | 0.021 | -0.127 | -0.285 | W2S | 0.013 | 0.042 | 0.054 |
| W6S | -0.306 | -0.210 | -0.096 | W2W | -0.211 | 0.299 | 0.627* |
| W5C | 0.027 | -0.115 | -0.293 | W3S | -0.052 | -0.302 | -0.529* |

注：* 表示 $P<0.05$ ，** 表示 $P<0.01$ 。

3 讨论

在中药饮片及其挥发油的各项特性中，“气味”作为重要的特征属性可用于其质量评价^[6-7]。本实验采用电子鼻气味分析系统对石菖蒲挥发油芳香性成分进行定性分析，同时结合气相色谱技术对石菖蒲挥发油化学成分中甲基丁香酚、 β -细辛醚和 α -细辛醚进行定量分析。

石菖蒲味苦，微辛，气芳香，具有开窍豁痰、醒神益智、化湿开胃之功效，中医认为苦味能泄能燥，有清热燥湿、泻火解毒等作用，辛能散能开、能通能行，《素问·脏气法时论》说：“辛以润之，开腠理，致津液，通气也”^[8-9]。《药品化义》中指出：“香能通气，能主散，能醒脾阴，能透心气，能和合五脏”。刘林^[10]认为芳香类药物具有升散走窜之性，善于疏畅气机、宣化湿浊。而这些功效特征，恰与辛味“能行、能散”的作用相符，因此历代医家常将“辛”“香”并提，以示其药性特征^[11]。周炜炜等^[12]研究发现，挥发油成分进入鼻腔后能激活纤毛中特定的嗅觉受体，触发一系列信号通路，从而产生“气味辛香”的药效，因此推测挥发油成分是辛香类中药辛味药性表达的物质基础。

石菖蒲具有特殊的芳香性气味，其中挥发性成分主要分为苯丙素类和萜类化合物，其中 β -细辛醚和 α -细辛醚约占整个挥发油成分的 95%，推测挥发油是其芳香气味的主要来源^[13]，因此本文通过电子鼻对其挥发油成分进行分析，结果表明石菖蒲挥发油整体气味信息在 W5S、W1W 和 W2W 上响应明显，其中 W5S 传感器具有广谱响应性，挥发物含量越大，其响应值变化越大，苯丙素类小分子物质在挥发物中含量占比最高，其对 W5S 响应值的变化贡献率最高；而 W2W 对芳香成分灵敏，石菖蒲挥发油中的苯丙素类芳香成分占比较高，因此 W2W 传感器响应值较高。课题组前期经过气相色谱技术发现，经峰面积归一化法处理， β -细辛醚、 α -细辛醚和甲基丁香酚占挥发油总含量超过 80%，这三者是石菖蒲挥发油中含量排名前列的成分，其中含量最高的 β -细辛醚， β -细辛醚含量与 W2W 传感器数值具有显著正相关关系，因此推测石菖蒲的芳香气味主要来源于 β -细辛醚。

综上所述，通过电子鼻结合气相色谱技术，可为石菖蒲挥发油“气味-含量”的检测提供高效、客观的分析方法，为石菖蒲品质评价及质量鉴别提供一种新的参考。

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:2020 年版一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:93.

[2] 石坚宏,姬丽婷,骆启晗,等. 石菖蒲化学成分、药理作用及质量标志物预测分析研究进展[J]. 中成药,2021,43(5):1286-1290.

[3] 曾晓艳,李芳,谭朝阳,等. 石菖蒲和茴香菖蒲的生药学及 GC-MS 比较分析研究[J]. 时珍国医国药,2021,32(10):2432-2436.

[4] 李丽霞,张浩,林宇浩,等. 电子鼻结合 GC-MS 鉴别不同部位的三七粉[J]. 食品科学,2023,44(20):321-329.

[5] 张伟,黄金林. 现代分析技术在中药药效成分检测中的应用进展[J]. 化学分析计量,2023,32(9):116-120.

- [6] 吴杭莎,杜伟锋,吕悦,等. 感官技术在中药饮片质量识别中的研究进展[J]. 中华中医药杂志,2023,38(4):1702-1705.
- [7] 李涵,王艳丽,范雪花,等. 电子鼻技术应用于白及及其近似饮片快速辨识的可行性分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2023,29(13):157-165.
- [8] 彭亚倩,唐辉,韩彦琪,等. 中药五味药性理论的现代研究进展[J]. 药物评价研究,2023,46(9):2014-2023.
- [9] 孙坤坤,王加锋. 辛味药药性理论及归经应用[J]. 山东中医药大学学报,2021,45(4):458-461.
- [10] 刘林. 芳香类药物的性能及配伍应用初探[J]. 中国药业,2003,12(3):64-65.
- [11] 张森,霍海如,王朋倩,等. 辛味药性理论溯源与现代研究评述[J]. 中草药,2018,49(3):505-511.
- [12] 周炜炜,王朋倩,杨秀娟,等. 基于嗅觉受体的辛香类中药陈皮、丁香和小茴香药性表达的网络药理学研究[J]. 中草药,2020,51(24):6286-6293.
- [13] WEN J X,YANG Y,HAO J J. *Acori tatarinowii* rhizoma:A comprehensive review of its chemical composition, pharmacology, pharmacokinetics and toxicity[J]. *Frontiers in Pharmacology*,2023,14:1090526.

(责任编辑 张军)

Screening of Quality Markers of *Acorus calamus* Based on Electronic Nose and Gas Chromatographic Techniques

LIU Shuang^{1,2}, ZHU Xiaoling^{2,3}, SUN Guoyuan^{2,3},
ZHANG Jing^{1,2}, WANG Xingdong^{1,2}, DONG Yu^{1,2}

- (1. *School of Pharmacy, Inner Mongolia Medical University, Hohhot 010110, China;*
2. *Engineering Research Center for Pharmacodynamic Substances and Quality Control of Mongolian Medicines of Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010110, China;*
3. *Department of Pharmacy, Inner Mongolia Autonomous Region International Mongolian Medical Hospital, Hohhot 010065, China*)

Abstract: The PEN3 electronic nose system was used to analyze the odour information of the volatile oil of different batches of *Acorus calamus*, and the data was processed by radar chart, Loading analysis and PCA analysis. The content of chemical components in the volatile oil was analyzed by gas chromatography. The correlation analysis was carried out, and the quality markers of *Acorus calamus* were screened. The results of the electronic nose odour analysis system showed that the overall odour information of the volatile oil of 21 batches of *Acorus calamus* was mainly reflected in W5S, W1W and W2W. The results of the gas chromatography analysis showed that the content of β -asarone ether in the volatile oil was the highest, followed by α -asarone ether. The correlation relationship between β -asarone ether and W2W was significant. Therefore, the electronic nose combined with gas chromatography can be used to evaluate the quality of *Acorus calamus*, and β -asarone can be used as a quality marker for *Acorus calamus*.

Key words: *Acorus calamus*; electronic nose; gas chromatogram; volatile oil; quality marker