

HS-GC-MS 与超快速气相电子鼻技术研究土（赤石脂）炒北苍术炮制过程中挥发性成分的变化

温佳文¹, 严世豪¹, 张金莲^{1*}, 石坤^{2*}, 赵蓓蓓¹, 龚文慧¹, 辛力¹, 张文¹, 金姝含¹, 王浩¹, 陈小燕¹, 薛艳华², 乐海平²

1. 江西中医药大学, 江西 南昌 330004

2. 建昌帮药业有限公司, 江西 抚州 344100

摘要: 目的 通过整合感官分析与化学组分鉴定, 解析北苍术炮制 [米泔水漂制、土 (赤石脂) 炒制] 过程中“辛燥缓-焦香增-甘味显”的气味转化规律及其物质基础。方法 采用超快速气相电子鼻 (Heracles Neo) 和顶空-气相色谱-质谱 (head space-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS) 技术, 结合相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV) 与化学计量学分析, 系统表征北苍术炮制前后挥发性成分变化。结果 超快速气相电子鼻检测结果显示, 北苍术生品及其炮制品特征香气属性与成分存在显著差异; HS-GC-MS 共鉴定 91 个挥发性成分, 其中生北苍术 74 个、米泔水漂北苍术 74 个、土炒北苍术 83 个, 3 者共有成分 64 个; 以变量重要性投影 (variable importance projection, VIP) 值 >1 且 $P < 0.05$ 为标准筛选了 23 个差异性成分, 结合 ROAV 法解析了北苍术的芳香气味可能与 β -桉叶醇、榄香醇、 γ -榄香烯、大根香叶烯 B、 β -芹子烯等物质的存在相关; 经米泔水漂制后的特异香气与 β -桉叶醇、榄香醇、大根香叶烯 B 等具有香甜、果香、花香、木香, 气味特征化合物上升有关; 再经土 (赤石脂) 辅料炒制后产生焦香气与新增的 5-甲基呋喃醛等具有焦香气味的杂环类化合物有关。结论 北苍术炮制的气味转化由挥发性成分的消长动态驱动: 米泔水漂制通过增加 β -桉叶醇等甘香成分缓释辛燥性, 土炒工艺则通过美拉德反应生成 5-甲基呋喃醛等焦香化合物增强健脾功效。

关键词: 北苍术; 米泔水漂制; 土 (赤石脂) 炒; 超快速气相电子鼻; HS-GC-MS; 相对气味活度值; 香气成分; 化学计量学; 变量重要性投影; β -桉叶醇; 榄香醇; γ -榄香烯; 大根香叶烯 B; β -芹子烯; 5-甲基呋喃醛; 美拉德反应

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)12-4250-12

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.12.009

Analysis of volatile components before and after processing fried soil-stir-baked *Atractylodes chinensis* with *Halloysitum Rubrum* using HS-GC-MS and ultra-fast gas-phase electronic nose technology

WEN Jiawen¹, YAN Shihao¹, ZHANG Jinlian¹, SHI Kun², ZHAO Beibei¹, GONG Wenhui¹, XIN Li¹, ZHANG Wen¹, JIN Shuhan¹, WANG Hao¹, CHEN Xiaoyan¹, XUE Yanhua², LE Haiping²

1. Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. Jianchangbang Pharmaceutical Co., Ltd., Fuzhou 344100, China

Abstract: Objective The aim of this study is to integrate sensory analysis and chemical component identification to analyze the odor transformation law and its material basis of “slow drying-burnt aroma enhancement-sweet taste enhancement” during the processing of Beicangzhu (*Atractylodes chinensis*, AC) (rice-washing and fried soil-stir-baked AC with *Halloysitum Rubrum*). **Methods** Ultra-fast gas-phase electronic nose (Heracles Neo) and head space-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) techniques were

收稿日期: 2024-12-31

基金项目: 樟帮中药炮制流派 (2004-5252401305); 江西省标准化项目 (2023A19); 2022 年江西省高水平本科教学团队《中成药学本科教学团队》(2252201013); 2022 年校级虚拟教研室《临床中药学虚拟教研室》(2252300109); 省重点研究室 (KP202203006); 省科技厅重点研发计划项目 (20223BBG71001); 抚州市重大技术项目攻关“揭榜挂帅”项目: 建昌帮特色饮片陈皮片 (蒸) 等 9 味的炮制规范和质量标准研究 (补充) (2004-53523927)

作者简介: 温佳文, 本科生, 从事中药炮制研究。Tel: 18827861085 E-mail: 1840794235@qq.com

***通信作者:** 张金莲, 博士, 教授, 从事中药学及中药炮制研究。Tel: (0791)87118995 E-mail: jxjzjl@163.com

石坤, 博士, 讲师, 从事中药炮制与作用机制研究。E-mail: s1062033640@163.com

employed, combined with relative odor activity value (ROAV) and chemometric analysis, to systematically characterize changes in volatile components before and after processing. **Results** The results of Heracles Neo detection revealed significant differences in the characteristic aroma attributes and components between raw AC and its processed products. HS-GC-MS identified 91 volatile compounds, including 74 in raw AC, 74 in rice-washing AC, and 83 in stir-fried AC, with 64 shared components. Using variable importance projection (VIP) > 1 and $P < 0.05$ as criteria, 23 differential components were screened. ROAV analysis revealed that the aromatic odor of AC may be associated with β -eudesmol, elemol, γ -elemene, germacrene B, and β -selinene. The distinctive aroma after water-rinsing was linked to the increase in sweet, fruity, floral, and woody compounds such as β -eudesmol, elemol, and germacrene B. The roasted aroma generated after stir-frying with *Halloysitum Rubrum* was attributed to newly formed heterocyclic compounds like 5-methylfurfural, which exhibit roasted characteristics. **Conclusion** The odor transformation during AC processing is driven by the dynamic changes in volatile components: water-rinsing technique mitigates pungency and dry nature by increasing sweet-aroma compounds like β -eudesmol, while stir-frying technique enhances spleen-strengthening effects through Maillard reaction products such as 5-methylfurfural, which contribute to the roasted aroma.

Key words: *Actractylodes chinensis* (DC.) Koidz.; rice-washing; stir-frying with *Halloysitum Rubrum*; ultra-fast gas-phase electronic nose; HS-GC-MS; relative odor activity value; aroma components; chemometrics; variable importance projection; β -eudesmol; elemol; γ -elemene; germacrene B; β -selinene; 5-methylfurfural; Maillard reaction

苍术为菊科植物茅苍术 *Actractylodes lancea* (Thunb.) DC. 或北苍术 *A. chinensis* (DC.) Koidz. (AC) 的干燥根茎, 具有燥湿健脾, 祛风散寒等功效。《本草经疏》记载苍术: “其气芳烈, 其味甘浓, 其性纯阳^[1]。”《本草纲目》^[2]《本草正义》^[3]中均明确记载苍术的气味与作用, 说明历代医家熟知并善用苍术的芳香之气。

苍术为辛燥之品, 易耗伤人体津液, 往往炮制后使用, 以缓和药性, 减少药物辛燥之性和刺激性。《建昌帮中药炮制全书》记载: “苍术生品辛温燥烈, 香气特异, 味微甘、辛、苦。漂制和炒制皆能缓和过燥之性; 土炒后具焦香气能增加健脾燥湿之功^[4]”。土炒苍术炮制时先将苍术制成米泔水漂苍术, 可降低辛燥之性, 增强补脾和中、化湿和胃之效。其祛风胜湿力强, 表里皆走, 具特异香气。土炒苍术, 专入中焦, 所用辅料赤石脂性味甘、酸、涩, 温, 具回肠胃, 收敛之力, 入药有增效作用。《本草原始》^[5]及《普济方》^[6]也分别记载了土炒苍术在处方中的应用。清宫秘方御制平安丸的处方中也使用了土炒苍术, 其处方现被国家药品监督管理局的《国家中药保护品种》收载。随着技术的发展, 超快速气相电子鼻与顶空-气相色谱-质谱 (head space-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS) 联用技术为中药气味物质基础的精准解析提供了新策略。同时, 苍术在功能性食品如健脾代茶饮、抗病毒制剂等领域的应用拓展, 进一步凸显了其现代化研究的迫切性。

近年来, 对苍术挥发性成分的研究多集中于挥发油的提取^[7], 但提取过程涉及加热, 容易导致药

片原有气味的散失, 难以科学地表征中药的原始气味特征。此外, 现有研究多聚焦单一炮制工艺对特定成分的影响, 缺乏对多工序炮制及其气味转化机制的系统性解析。尽管 HS-GC-MS 技术已用于苍术挥发性成分鉴定, 但感官评价与化学成分关联分析不足, 气味差异的关键标志物筛选及传统药性理论的科学阐释仍存在空白。因此, 综合超快速气相电子鼻的全局气味识别与 HS-GC-MS 的精准成分分析, 结合相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV) 法量化气味贡献, 有望完整揭示苍术炮制过程中的气味转化规律及其物质基础, 弥补现有研究在方法集成与药性关联层面的不足。因此, 阐明炮制对苍术内在挥发性成分的影响, 更有利于解释苍术炮制过程中的气味变化及药效作用差异。

电子鼻和 HS-GC-MS 联用技术是当前气味分析的重要方法。HS-GC-MS 通过顶空进样对样品进行分析, 能够快速识别样品中的挥发性成分, 而这些成分的气味与其感觉阈值和含量密切相关。Heracles Neo 超快速气相电子鼻基于顶空气相原理, 利用双色谱柱全面、快速地捕捉样品的气味特征, 较为客观地反映整体挥发性气味特征^[8]。该仪器提供多种数据分析模型, 通过已知样品的数据可建立标准, 实现对未知样品的快速识别, 最早应用于食品领域^[9], 目前在中药领域已有应用, 包括识别不同基原^[10]、不同炮制品^[11]和不同产地。ROAV 是一种通过阈值来量化风味贡献的指标, ROAV 值越大, 表明其对气味的贡献越大^[12], 从而确定样品的关键香气和修饰香气成分, 更科学地解释中药的

气味特征。本研究采用 HS-GC-MS 和 Heracles Neo 超快速气相电子鼻, 结合 ROAV 法对北苍术不同炮制品的气味差异进行定性和定量分析, 旨在探讨北苍术炮制过程中气味变化的物质基础, 对于科学地阐明其炮制机制具有重要意义。

1 仪器与材料

1.1 仪器

7890A 型气相色谱-5975C 型质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; Heracles Neo 型超快速气相电子鼻, 法国阿尔法莫斯公司。CP214 型万分之一电子天平, 美国 OHAUS 公司; 111B 型二两装高速中药粉碎机, 瑞安市永历制药机械有限公司。

1.2 药材

10 批北苍术饮片来源于江西省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, 均为菊科苍术属植物北苍术 *A. chinensis* (DC.) Koidz. 的干燥根茎, 经检测均符合《中国药典》2020 年版苍术项下的规定。米泔水漂北苍术、土(赤石脂)炒北苍术, 按照《建昌帮中药炮制全书》相应的规定加工炮制。样品信息见表 1。

表 1 北苍术及其炮制品的样品信息

Table 1 Sample information of AC and its processed products

生北苍术		米泔水漂北苍术		土炒北苍术		产地
编号	批号	编号	批号	编号	批号	
S1	22101201M	P1	22101201M	Z1	22101201M	内蒙古乌兰浩特
S2	22101202M	P2	22101202M	Z2	22101202M	内蒙古乌兰浩特
S3	22101203M	P3	22101203M	Z3	22101203M	内蒙古乌兰浩特
S4	22101204M	P4	22101204M	Z4	22101204M	内蒙古赤峰
S5	22101205M	P5	22101205M	Z5	22101205M	内蒙古赤峰
S6	22101206M	P6	22101206M	Z6	22101206M	内蒙古赤峰
S7	22101207M	P7	22101207M	Z7	22101207M	河北承德
S8	22101208M	P8	22101208M	Z8	22101208M	河北承德
S9	22101209M	P9	22101209M	Z9	22101209M	河北承德
S10	22101210M	P10	22101210M	Z10	22101210M	河北承德

2 方法与结果

2.1 北苍术不同炮制品的制备

2.1.1 生北苍术 取北苍术饮片适量, 粉碎后过 40 目筛, 密封避光保存备用。

2.1.2 米泔水漂北苍术 取生北苍术饮片适量, 加入 10 倍量米泔水(糯米粉与清水按 2:100 混匀, 静置 15 min 后取上层悬浊液), 室温(25±2)℃浸漂 24 h, 间隔 1 h 搅拌 3~5 次, 捞出后以清水冲洗 3 次至表面无米泔残留。再以 10 倍量清水 2 次浸漂

6 h, 同法搅拌, 捞出冲洗后, 干燥, 粉碎后过 40 目筛, 剔除灰屑, 密封备用^[13]。

2.1.3 土炒北苍术 取生赤石脂 30 kg, 置预热的炒药机中翻炒至赤石脂呈流动状, 投入 100 kg 米泔水漂北苍术饮片, 连续翻炒至饮片表面均匀挂土色, 迅速筛去多余赤石脂, 摊凉至室温, 粉碎后过 40 目筛, 密封防潮保存。

2.2 超快速气相电子鼻检测

精密称取生北苍术及其炮制品粉末 1.0 g, 加盖密封, 每个样品平行 3 次。色谱柱为 MXT-1701 中极性色谱柱和 MXT-5 弱极性色谱柱; 进样量 3 500 μL; 注射体积流量 125 μL/s; 进样口温度 200 ℃; 进样口压力 10 kPa; 捕集阱捕集温度 40 ℃; 柱温初始温度 50 ℃; 程序升温: 以 1 ℃/s 的速率升温至 80 ℃, 再以 3 ℃/s 的速率升温至 250 ℃, 保持 21 s; 采集时间 110 s; 数据采集周期 0.01 s。

2.3 HS-GC-MS 检测

2.3.1 顶空进样条件 精密称取各批次生北苍术、米泔水漂北苍术、土炒北苍术粉末 1.0 g, 装入 20 mL 顶空瓶中, 加盖密封, 待测。根据顶空进样条件(样品瓶加热温度为 110 ℃, 定量环温度为 120 ℃, 传输线温度为 130 ℃, 样品瓶平衡时间为 10 min) 进样测定, 平行测定 3 次。

2.3.2 色谱条件 色谱柱为 DB-1701 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 程序升温: 起始柱温 50 ℃, 维持 2 min; 以 10 ℃/min 升温至 120 ℃, 以 2.5 ℃/min 升温至 170 ℃, 以 10 ℃/min 升温至 240 ℃, 维持 3 min; 体积流量 1 mL/min; 进样口温度 280 ℃; 分流比 10:1; 进样量 1 μL; 载气为高纯氦气(99.99%); 溶剂延迟时间 3 min。

2.3.3 质谱条件 电子轰击离子源(EI), 电子碰撞能量 70 eV, 接口温度 280 ℃, 离子源温度 230 ℃, 采集方式为全扫描模式(full scan), 扫描范围 *m/z* 20~680。

2.4 ROAV 计算

采用文献中的方法^[14], 利用 ROAV 法评价各挥发性成分对样品气味的贡献程度, 并确定各样品的关键香气成分。定义 ROAV=100 的挥发性成分对样品气味的贡献程度最大, 其他挥发性成分的 ROAV 值计算公式如下。

$$ROAV = 100 \times T_{\max} / T \times C / C_{\max}$$

C 代表某挥发性成分的相对百分含量, *T* 为该挥发性成分的感觉阈值(μg/kg), *C_{max}* 表示对样品气味贡献最大的挥发性

成分的相对百分含量, T_{max} 为该成分的感觉阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

所有挥发性成分的 ROAV 值均不超过 100, 且 ROAV 值越大, 表示其对样品气味的影响越显著。ROAV ≥ 1 的成分被认为是样品的关键香气成分, 而 $0.1 \leq \text{ROAV} < 1.0$ 的成分则起到修饰气味的作用。

2.5 数据处理

根据美国国家标准与技术研究院 (NIST) 20.L 质谱数据库的检索结果 (匹配度 $\geq 90\%$ 的成分), 结合 CAS 号和相关文献对挥发性成分进行鉴定, 并采用峰面积归一化法计算其相对百分含量。利用 SIMCA-P14.1 和 SPSS 21.0 软件, 对北苍术不同炮制品的挥发性成分进行正交偏最小二乘法-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 和单因素方差分析 (ANOVA), 筛选出变量重要性投影 (variable importance projection, VIP) 值 > 1 且 $P < 0.05$ 的显著差异成分。然后结合 ROAV 法评估这些差异性成分对不同炮制品气味的贡献, 分析造成北苍术炮制品气味差异的物质基础。

2.6 北苍术不同炮制品的整体气味分析

2.6.1 气味雷达图分析 将得到的图谱信息导入 Origin 2021 软件, 得到电子鼻气味指纹图谱, 结果见图 1。由于该仪器的检测器是氢离子火焰检测器, 为质量型检测器, 峰面积能体现物质含量的高低。色谱峰通过与正构烷烃 $n\text{C}_6 \sim n\text{C}_{16}$ 混合对照品的保留时间比对, 保留时间 (t_R) 转换成保留指数 (retention index, RI) 后, 经 AroChemBase 数据库

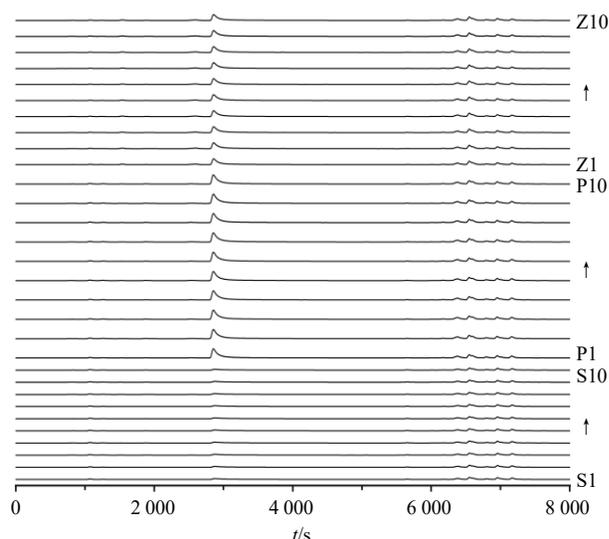


图 1 北苍术不同炮制品的超快速气相电子鼻指纹图谱
Fig. 1 Ultra-fast gas-phase electronic nose fingerprint profiles of different processed products of AC

定性。北苍术不同炮制品的色谱峰面积存在明显差异, 可见北苍术不同炮制品香气成分的含量差异明显, 筛选出判别能力大于 0.850, 峰面积大于 1000, 且 $P < 0.05$ 的色谱峰, 形成对应的峰面积雷达图, 发现辛辣、甜味、水果、花香、木香和烧焦味为主要差异风味, 结果见图 2。

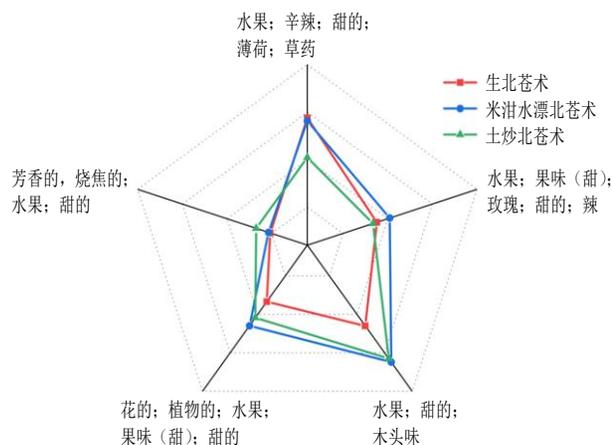


图 2 基于超快速气相电子鼻数据的北苍术不同炮制品主要差异成分气味峰面积雷达图

Fig. 2 Radar chart of odor peak area of main differential components of different processed products of AC based on ultra-fast gas-phase electronic nose data

2.6.2 主成分分析 (principal component analysis, PCA) PC1 和 PC2 方差贡献率分别为 48.1% 和 34.7%, 累积方差贡献率为 82.8%, 表明 PC1 和 PC2 能较好地反映北苍术各样品的整体气味信息, 结果见图 3。在 PCA 图中, 北苍术及其炮制品分别位于 3 个不同象限内, 且相互无交叉, 表明炮制前后气味差异较大, 可有效区分北苍术及不同炮制品。

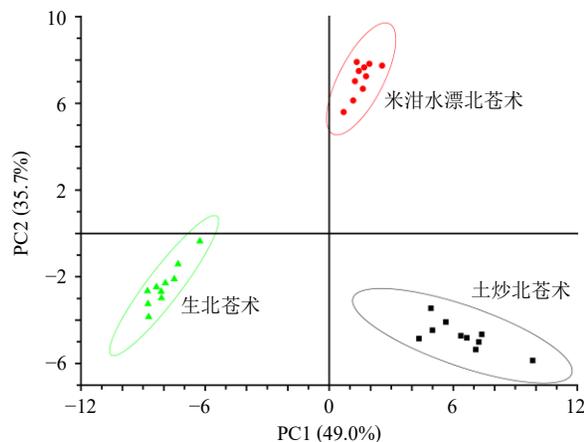


图 3 基于超快速气相电子鼻数据的北苍术不同炮制品 PCA 得分图

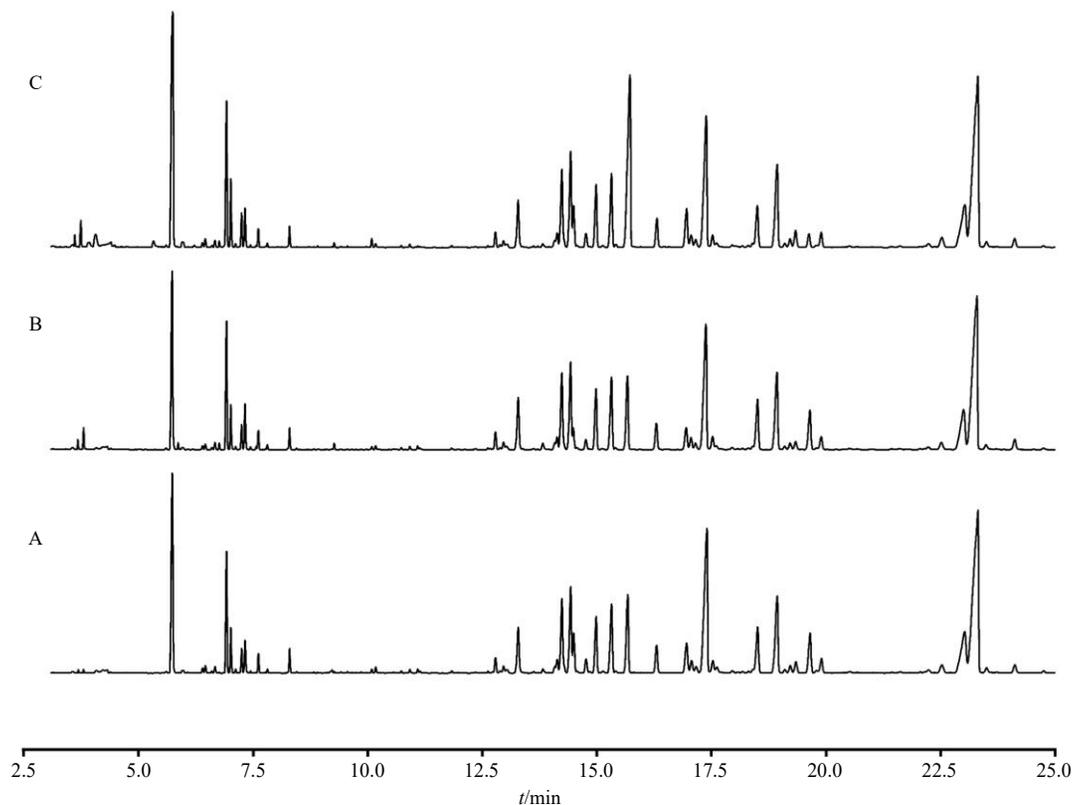
Fig. 3 PCA score plot of different processed products of AC based on ultra-fast gas-phase electronic nose data

2.7 北苍术不同炮制品的挥发性成分分析

利用 HS-GC-MS 的检测方法对北苍术、米泔水漂北苍术、土炒北苍术样品的挥发性成分进行分析, 得到北苍术及其炮制品的总离子流图, 结果见图 4。

将生成的各样品图谱导入 DataAnalysis 软件, 经 NIST20.L 质谱数据库进行比对检索, 采用峰面

积归一化法计算各挥发性成分的相对百分含量, 得到成分鉴定结果, 北苍术生品及其炮制品检出成分均为 10 批次, 以样品中至少 6 个批次中有检出进行确定, 且大部分成分为至少 8 批中检出, 结果见表 2。结果共鉴定 91 个挥发性成分, 其中生北苍术 74 个、米泔水漂北苍术 74 个、土炒北苍术 83 个, 3 者共有成分 64 个。



A-生北苍术; B-米泔水漂北苍术; C-土炒北苍术。

A-raw AC; B-rice water-soaked AC; C-fried soil-stir-baked AC with *Halloystium Rubrum*.

图 4 北苍术及其炮制品的 HS-GC-MS 总离子流图

Fig. 4 Total ion chromatograms by HS-GC-MS for AC and its processed products

通过对北苍术、米泔水漂北苍术、土炒北苍术样品的挥发性成分按照化合物类别进行分类, 结果显示, 炮制对北苍术挥发性成分的种类分布具有显著影响。与生北苍术相比, 米泔水漂北苍术中醇类成分相对含量增加, 烯炔类与醚类下降; 土炒后杂环类成分大幅上升, 而醇类与烯炔类进一步减少, 表明炮制工艺通过差异化调控成分类别, 显著改变北苍术的气味与药性特征。结果见表 3。

2.8 北苍术不同炮制品的差异性成分筛选

为了进一步寻找不同炮制方法引起北苍术不同炮制品气味差异的相关挥发性成分, 采用 SIMCA-P14.1 软件对生北苍术、米泔水漂北苍术、土炒北苍术样品的挥发性成分进行 PCA 和 OPLS-

DA, 以 VIP 值 > 1 且 $P < 0.05$ 为标准筛选北苍术不同炮制品间的差异性成分。

2.8.1 PCA 由于北苍术不同炮制品间挥发性成分种类的相对百分含量存在较大差异, 因此, 为了确定各样品间的挥发性成分是造成北苍术不同炮制品气味差异的原因, 所以将生北苍术、米泔水漂北苍术、土炒北苍术样品的所有挥发性成分数据导入 SIMCA-P14.1 软件进行无监督 PCA, 可得模型解释率参数 $R^2_X = 0.957$, 模型预测能力参数 $Q^2 = 0.899$, PC1 和 PC2 累积方差贡献率为 68.7%。土炒北苍术所属样品与生北苍术、米泔水漂北苍术样品在不同象限内有着明显的区分, 说明土炒炮制前后挥发性成分变化较大; 同时生北苍术与米泔水漂北苍术样

表2 北苍术及其炮制品挥发性成分的HS-GC-MS鉴定

Table 2 Identification of volatile components in AC and its processed products by HS-GC-MS

峰号	t _R /min	名称	分子式	CAS号	相对含量/%			化合物类别
					生北苍术	米泔水漂北苍术	土炒北苍术	
1	3.305	吡啶 (pyridine)	C ₅ H ₅ N	110-86-1	-	-	0.013	杂环类
2	3.564	正己醛 (hexanal)	C ₆ H ₁₂ O	66-25-1	0.131	0.257	0.215	醛类
3	3.634	1,2,3-丁二醇 (2,3-butanediol)	C ₄ H ₁₀ O ₂	513-85-9	0.126	2.254	2.152	醇类
4	3.703	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇 [(2R,3R)-(-)-2,3-butanediol]	C ₄ H ₁₀ O ₂	24347-58-8	-	0.856	0.545	醇类
5	3.927	2-甲基吡嗪 (2-methylpyrazine)	C ₅ H ₆ N ₂	109-08-0	-	-	0.345	杂环类
6	4.086	糠醛 (furfural)	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1	0.178	0.145	1.123	醛类
7	4.325	异戊酸 (isovaleric acid)	C ₅ H ₁₀ O ₂	503-74-2	0.156	-	-	其他类
8	5.335	2,5-二甲基吡嗪 (2,5-dimethylpyrazine)	C ₆ H ₈ N ₂	123-32-0	-	-	0.467	杂环类
9	5.604	α-侧柏烯 (α-platycladene)	C ₁₀ H ₁₆	106-24-1	0.078	0.085	0.099	烯烴类
10	5.738	蒎烯 [(1R)-(+)-α-pinene]	C ₁₀ H ₁₆	7785-70-8	7.488	7.889	8.199	烯烴类
11	5.982	苈烯 (camphene)	C ₁₀ H ₁₆	79-92-5	0.079	0.050	0.223	烯烴类
12	6.087	脱氢桔烯 [4-methylene-1-(propyl-2-yl)bicyclo[3.1.0]hex-2-ene]	C ₁₀ H ₁₄	36262-09-6	0.049	0.036	0.024	烯烴类
13	6.186	苯甲醛 (benzaldehyde)	C ₇ H ₆ O	100-52-7	-	0.068	0.056	醛类
14	6.226	5-甲基呋喃醛 (5-methylfuran aldehyde)	C ₆ H ₆ O ₂	620-02-0	-	-	0.098	杂环类
15	6.405	桉烯 (sabinene)	C ₁₀ H ₁₆	3387-41-5	0.141	0.132	0.137	烯烴类
16	6.460	β-蒎烯 (β-pinene)	C ₁₀ H ₁₆	127-91-3	0.234	0.155	-	烯烴类
17	6.604	6-甲基-5-庚烯-2-酮 (6-methyl-5-heptene-2-one)	C ₈ H ₁₄ O	110-93-0	0.058	0.088	0.046	其他类
18	6.669	β-月桂烯 (β-myrcene)	C ₁₀ H ₁₆	123-35-3	0.283	0.266	0.244	烯烴类
19	6.922	α-水芹烯 (α-phellandrene)	C ₁₀ H ₁₆	99-83-2	3.143	3.859	3.645	烯烴类
20	7.011	(1S)-(+)-3-萜烯 [(1S)-(+)-3-carene]	C ₁₀ H ₁₆	498-15-7	1.434	1.438	2.380	烯烴类
21	7.012	3-萜烯 (3-carene)	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9	1.278	1.289	1.557	烯烴类
22	7.116	α-异松油烯 (α-isoterpinene)	C ₁₀ H ₁₆	586-62-9	0.714	0.777	0.727	烯烴类
23	7.116	α-松油烯 (α-terpinene)	C ₁₀ H ₁₆	99-86-5	0.144	0.138	0.154	烯烴类
24	7.201	邻伞花烃 (o-cymene)	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	0.027	0.236	0.818	烯烴类
25	7.206	4-异丙基甲苯 (4-isopropyl toluene)	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	0.863	0.679	0.412	烯烴类
26	7.320	(+)-柠檬烯 [(+)-limonene]	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	1.313	1.915	1.317	烯烴类
27	7.440	反式-β-罗勒烯 (trans-β-basilene)	C ₁₀ H ₁₆	3779-61-1	0.077	0.089	0.079	烯烴类
28	7.569	2-苯基乙醛 (2-phenylacetaldehyde)	C ₈ H ₈ O	122-78-1	-	0.163	0.098	醛类
29	7.614	α-罗勒烯 (α-ocimene)	C ₁₀ H ₁₆	502-99-8	0.719	0.658	0.597	萜类
30	7.813	γ-萜品烯 (γ-terpinene)	C ₁₀ H ₁₆	99-85-4	0.133	0.165	0.147	萜类
31	8.131	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪 (2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine)	C ₈ H ₁₂ N ₂	13360-65-1	-	-	0.034	杂环类
32	8.445	莱诺醇 (linalool)	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	-	0.088	-	醇类
33	8.674	对薄荷-1,3,8-三烯 (1,3,8-p-menthatriene)	C ₁₀ H ₁₄	18368-95-1	0.029	0.013	-	烯烴类
34	8.828	1-甲基-4-(甲基乙基)-(E)-2-环己烯醇 [1-methyl-4-(methyl ethyl)-(E)-2-cyclohexenol]	C ₁₀ H ₁₈ O	29803-81-4	0.056	0.055	0.043	醇类
35	8.908	别罗勒烯 (berocilene)	C ₁₀ H ₁₆	7216-56-0	-	-	0.068	烯烴类
36	9.221	樟脑 (camphor)	C ₁₀ H ₁₆ O	464-49-3	0.127	0.025	0.032	醚类
37	9.420	异龙脑 (isoborneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	124-76-5	0.045	-	0.039	萜类
38	9.559	2-茨醇 (2-borneol)	C ₁₀ H ₁₈ O	507-70-0	0.079	0.058	0.053	萜类
39	9.743	4-萜烯醇 (4-terpene alcohol)	C ₁₀ H ₁₈ O	562-74-3	-	-	0.018	醇类
40	9.858	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇 [2-(4-methylphenyl)propyl-2-ol]	C ₁₀ H ₁₄ O	1197-01-9	0.056	-	0.034	醇类
41	9.967	α-萜烯醇 (α-terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	98-55-5	-	0.024	0.032	醇类
42	10.087	草蒿脑 (estragole)	C ₁₀ H ₁₂ O	140-67-0	0.132	0.101	0.386	醚类

表2 (续)

峰号	<i>t_R</i> /min	名称	分子式	CAS号	相对含量/%			化合物类别
					生北苍术	米泔水漂北苍术	土炒北苍术	
43	10.171 7	顺式-桉萜醇 [(<i>Z</i>)-sabinol]	C ₁₀ H ₁₆ O	3310-02-9	—	—	0.087	醇类
44	10.261 2	(<i>E</i>)-莎宾醇 [(<i>E</i>)-sabinol]	C ₁₀ H ₁₈ O	16721-39-4	0.022	0.024	—	醇类
45	10.534 9	(<i>E</i>)-1-甲氧基-3,7-二甲基-2,6-辛二烯 [(<i>E</i>)-1-methoxy-3,7-dimethyl-2,6-octadiene]	C ₁₁ H ₂₀ O	2565-82-4	0.015	0.010	—	烯烴类
46	10.617 8	莱诺醇 (citronellol)	C ₁₀ H ₂₀ O	106-22-9	0.061	0.078	0.034	醇类
47	10.639 4	香芹酚甲醚 [benzene,2-methoxy-1-methyl-4-(1-methylethyl)-]	C ₁₁ H ₁₆ O	6379-73-3	0.073	0.053	0.047	醚类
48	11.047 2	卡伏他奈酮 (carvotanacetone)	C ₁₀ H ₁₆ O	499-71-8	—	—	0.016	其他类
49	11.087 2	香叶醇 (geraniol)	C ₁₀ H ₁₈ O	106-24-1	0.154	0.285	0.047	醇类
50	11.833 3	乙酸龙脑酯 (bornylacetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	76-49-3	0.113	0.075	0.112	酯类
51	12.116 9	5-异丙基-2-甲基苯酚 [phenol,2-methyl-5-(1-methylethyl)-]	C ₁₀ H ₁₄ O	499-75-2	—	—	0.013	醇类
52	12.450 4	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 (2-methoxy-4-vinylphenol)	C ₉ H ₁₀ O ₂	7786-61-0	0.022	—	—	萜类
53	12.619 4	香叶酸甲酯 (<i>trans</i> -geranicacidmethylester)	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	1189-09-9	0.041	0.033	0.038	酯类
54	12.788 6	环戊[c]戊烯 (silphiperfol-5-ene)	C ₁₅ H ₂₄	138752-24-6	0.693	0.672	0.517	烯烴类
55	12.962 7	β-马榄烯 (β-maleinene)	C ₁₅ H ₂₄	489-29-2	0.455	0.331	0.255	烯烴类
56	13.022 4	香橙烯 (aromandendrene)	C ₁₅ H ₂₄	489-39-4	0.188	0.143	0.176	烯烴类
57	13.281 2	硅烯 (silphinene)	C ₁₅ H ₂₄	74284-57-4	3.411	2.721	2.086	烯烴类
58	13.619 6	乙酸橙花酯 (neryl acetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	141-12-8	0.078	—	0.069	酯类
59	13.947 9	α-衣兰烯 (α-ylangene)	C ₁₅ H ₂₄	14912-44-8	0.053	0.034	0.055	烯烴类
60	14.236 5	莫德芬 (modephene)	C ₁₅ H ₂₄	68269-87-4	5.196	4.506	3.707	烯烴类
61	14.425 5	berkheyaradulene	C ₁₅ H ₂₄	65372-78-3	5.434	5.133	4.773	烯烴类
62	14.559 9	(1 <i>S</i> ,4 <i>aR</i> ,7 <i>R</i>)-1,4 <i>a</i> -dimethyl-7-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,5,6,7-octahydronaphthalene	C ₁₅ H ₂₄	52026-55-8	4.278	3.094	2.667	烯烴类
63	14.564 9	β-芹子烯 (β-apigenine)	C ₁₅ H ₂₄	17066-67-0	3.189	2.466	1.973	烯烴类
64	14.759 0	莎草烯 (cyperene)	C ₁₅ H ₂₄	2387-78-2	0.334	0.203	0.208	烯烴类
65	15.311 1	石竹烯 (caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	87-44-5	4.756	5.599	3.194	烯烴类
66	15.405 7	γ-榄香烯 (γ-elemene)	C ₁₅ H ₂₄	29873-99-2	4.045	4.011	9.541	烯烴类
67	15.410 6	大根香叶烯B (germacrene B)	C ₁₅ H ₂₄	15423-57-1	2.273	2.907	0.667	烯烴类
68	16.301 3	α-石竹烯 (humulene)	C ₁₅ H ₂₄	6753-98-6	1.611	1.348	1.148	烯烴类
69	16.569 8	(1 <i>S</i> ,4 <i>S</i> ,4 <i>aR</i>)-1-isopropyl-4-methyl-7-methylene-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,5,6,7-octahydronaphthalene	C ₁₅ H ₂₄	157477-72-0	0.036	0.027	0.041	烯烴类
70	16.928 2	4 <i>a</i> ,8-dimethyl-2-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,5,6,7-octahydronaphthalene	C ₁₅ H ₂₄	103827-22-1	0.677	0.488	0.581	烯烴类
71	17.032 5	γ-姜黄烯 (γ-curcumene)	C ₁₅ H ₂₄	451-55-8	0.812	0.987	1.012	烯烴类
72	17.132 2	α-姜黄烯 (α-curcumene)	C ₁₅ H ₂₂	644-30-4	0.312	0.308	0.381	烯烴类
73	17.520 1	姜烯 (zingiberene)	C ₁₅ H ₂₄	495-60-3	0.471	0.456	0.362	烯烴类
74	17.947 9	δ-杜松烯 (δ-juniper)	C ₁₅ H ₂₄	483-76-1	0.161	0.157	—	萜类
75	18.057 5	β-姜黄素 (β-curcumin)	C ₁₅ H ₂₄	28976-67-2	0.079	0.081	0.122	烯烴类
76	18.176 8	γ-卡丁烯 (γ-cadinene)	C ₁₅ H ₂₄	39029-41-9	0.144	0.151	0.133	烯烴类
77	18.400 7	巴伦西亚橘烯 (valencene)	C ₁₅ H ₂₄	4630-07-3	3.012	3.811	2.035	烯烴类
78	18.480 5	β-倍半水芹烯 (β-sesquiterpene)	C ₁₅ H ₂₄	20307-83-9	1.181	1.833	1.167	烯烴类
79	19.087 3	3,7(11)-硒二烯 [selina-3,7(11)-diene]	C ₁₅ H ₂₄	6813-21-4	0.151	0.149	0.142	烯烴类
80	19.336 3	榄香醇 (elemol)	C ₁₅ H ₂₆ O	639-99-6	1.512	2.945	2.144	醇类
81	19.893 4	1 <i>H</i> -cyclopropa[a]naphthalene,1 <i>a</i> ,2,6,7,7 <i>a</i> ,7 <i>b</i> -hexahydro-1,1,7,7 <i>a</i> -tetramethyl-,[1 <i>aR</i> -(1 <i>aα</i> ,7 <i>aα</i> ,7 <i>aα</i> ,7 <i>bα</i>)]-	C ₁₅ H ₂₂	34143-96-9	—	—	0.321	烯烴类

表 2 (续)

峰号	t_R /min	名称	分子式	CAS号	相对含量/%			化合物类别
					生北苍术	米泔水漂北苍术	土炒北苍术	
82	20.505	3 石竹素 (caryophylleneoxide)	$C_{15}H_{24}O$	1139-30-6	0.094	0.097	0.111	烯烴类
83	21.012	9 愈创醇 (guaialol)	$C_{15}H_{26}O$	489-86-1	0.051	0.049	0.051	醇类
84	21.420	7 葎草烯环氧化物II (humulene epoxide II)	$C_{15}H_{24}O$	19888-34-7	-	-	0.058	烯烴类
85	21.609	9 表立方醇 [(+)-epicubenol]	$C_{15}H_{26}O$	19912-67-5	0.154	0.156	0.136	萜类
86	22.236	8 γ -桉叶醇 (γ -cinole)	$C_{15}H_{26}O$	1209-71-8	0.987	0.849	0.778	醇类
87	22.525	4 琼脂螺醇 (agarospirol)	$C_{15}H_{26}O$	001460-73-7	4.701	5.539	5.024	醇类
88	23.003	0 β -桉叶醇 (β -cinole)	$C_{15}H_{26}O$	473-15-4	10.129	11.415	9.565	醇类
89	23.201	9 苍术酮 (atractylone)	$C_{15}H_{20}O$	6989-21-5	8.626	6.577	4.946	萜类
90	24.112	4 红没药醇 (dragosantol)	$C_{15}H_{26}O$	515-69-5	0.487	0.641	0.432	醇类
91	24.744	4 苍术素 (atractylodin)	$C_{13}H_{10}O$	55290-63-6	4.144	5.181	3.291	萜类

“-”表示未检出或匹配度<90%的成分。

“-” means components that have not been detected or whose matching degree is less than 90%.

表 3 北苍术不同炮制品挥发性成分的种类及相对含量

Table 3 Types and relative percent contents of volatile components in different processed products of AC

化合物类别	相对含量/%		
	生北苍术	米泔水漂北苍术	土炒北苍术
醇类	18.351	25.172	21.972
醚类	0.318	0.181	0.461
醛类	0.306	0.568	1.487
萜类	14.085	12.953	9.201
烯烴类	60.239	55.751	47.282
杂环类	0.000	0.000	0.961
酯类	0.226	0.117	0.214
其他类	1.031	2.956	3.633

品距离相近,但有所区分,说明两者挥发性成分存在一定的差异,结果见图5。

2.8.2 OPLS-DA 由PCA结果可知,北苍术不同炮制品间由于所属的挥发性成分使其存在一定的区分,但无法确定引起北苍术不同炮制品间气味差异的相关挥发性成分。因此,在PCA基础上,进行有

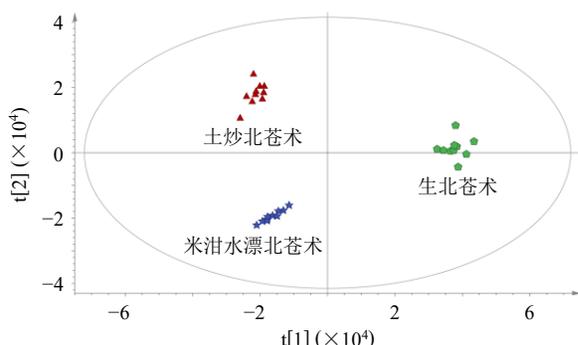


图 5 基于挥发性成分的北苍术不同炮制品 PCA 得分图
Fig. 5 PCA score plot of different processed products of AC based on volatile components

监督的OPLS-DA,可得模型解释率参数 $R^2_X=0.837$ 和 $R^2_Y=0.984$,模型预测能力参数 $Q^2=0.979$ 。生北苍术、米泔水漂北苍术、土炒北苍术样品分别聚集在各自的区域,且呈现明显的3类,结果见图6。

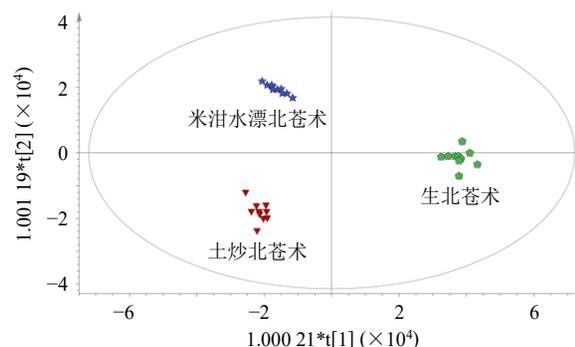


图 6 基于挥发性成分的北苍术不同炮制品 OPLS-DA 得分图

Fig. 6 OPLS-DA score plot of different processed products of AC based on volatile components

利用SIMCA-P14.1软件中的聚类分析,依据各组分的相对百分含量对样本进行聚类,在聚类分析结果中可以看出北苍术不同炮制品各组样品也被分为3类,结果见图7。以上结果表明北苍术炮制前后,其挥发性成分发生明显的改变,且不同炮制方法对其挥发性成分的影响具有差异性。通过对生北苍术、米泔水漂北苍术、土炒北苍术样品的挥发性成分进行OPLS-DA模型200次交叉置换检验,发现 $Q^2=-0.331$ (负值表明该模型稳定有效),具有显著的统计学意义,结果见图8。

2.8.3 差异性成分筛选 由于北苍术不同炮制品间存在挥发性成分差异,为了减少组内无关变量对结果的干扰,采用OPLS-DA模型对北苍术不同炮制

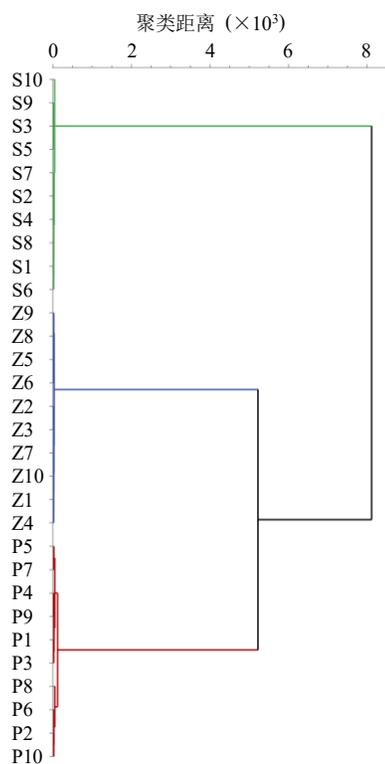


图7 基于挥发性成分的北苍术不同炮制品 HCA 聚类图

Fig. 7 HCA cluster plot of different processed products of AC based on volatile components

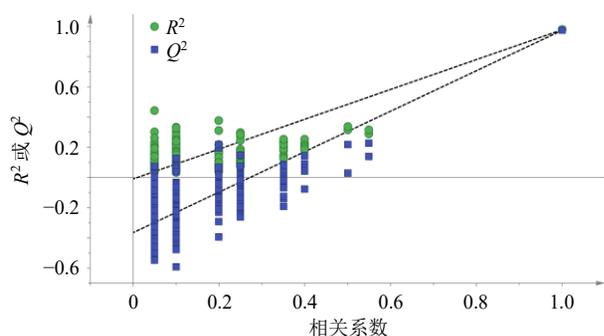


图8 基于挥发性成分的北苍术不同炮制品 OPLS-DA 模型置换检验

Fig. 8 OPLS-DA model permutation test of different processed products of AC based on volatile components

品间的挥发性成分进行分析，以 VIP 值 > 1 且 $P < 0.05$ 为标准，筛选北苍术炮制过程中的差异性成分，以此寻找北苍术炮制过程中气味差异的相关挥发性成分，结果见表 4。结果显示，醇类、烯烃类、杂环类是北苍术不同炮制品间差异性成分的主要化合物类别。杂环类化合物是北苍术经土炒炮制之后产生的，醇类和萜类成分经过米泔水漂制后含量上升，土炒之后下降，可能与该类成分热不稳定的特性有关^[15]。烯烃类和其余大部分化合物在两道炮制工序中均显示出下降的趋势； β -倍半水芹烯、石竹烯、

表 4 北苍术不同炮制品间的差异性成分
Table 4 Differential components among different processed products of AC

化合物类别	中文名称	相对含量/%			VIP 值	P值
		生北苍术	米泔水漂北苍术	土炒北苍术		
醇类	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	-	0.856	0.545	2.086	0.009
	榄香醇	1.512	2.945	2.144	3.805	0.028
	β -桉叶醇	10.129	11.415	9.565	1.306	0.002
	香叶醇	0.154	0.285	0.047	1.195	0.011
醚类	草蒿脑	0.132	0.101	0.386	2.187	0.046
醛类	糠醛	0.178	0.145	1.123	2.905	0.041
萜类	苍术素	4.144	5.181	3.291	1.617	0.004
烯烃类	莫德菲内	5.196	4.506	3.707	3.067	0.000
	β -倍半水芹烯	1.181	1.833	1.167	1.448	0.048
	硅烯	3.411	2.721	2.086	3.764	0.000
	α -异咪烯	5.434	5.133	4.773	4.015	0.001
	石竹烯	4.756	5.599	3.194	2.967	0.000
	γ -榄香烯	4.045	4.011	9.541	3.160	0.001
	大根香叶烯B	2.273	2.907	0.667	3.219	0.001
	α -石竹烯	1.611	1.348	1.148	3.143	0.000
	α -姜黄烯	0.312	0.308	0.381	1.452	0.042
	β -芹子烯	3.189	2.466	1.973	3.444	0.024
	别罗勒烯	-	-	0.068	1.008	0.000
	巴伦西亚橘烯	3.012	3.811	2.035	2.865	0.020
杂环类	2,5-二甲基吡嗪	-	-	0.467	1.956	0.032
	5-甲基呋喃醛	-	-	0.098	1.069	0.023
酮类	苍术酮	8.626	6.577	4.946	4.015	0.008

巴伦西亚橘烯在米泔水漂后含量上升； γ -榄香烯、糠醛、草蒿脑在土炒后含量上升；上述成分的变化可能是导致北苍术不同炮制品气味差异的原因。

2.9 北苍术不同炮制品气味差异的物质基础分析

虽然在北苍术不同炮制品中筛选了多种挥发性成分，但并不是所有的挥发性成分都是北苍术不同炮制品气味差异的物质基础。因此，利用 ROAV 法明确各挥发性成分对北苍术不同炮制品整体气味的贡献程度，进而确定北苍术炮制气味差异的关键香气成分。通过查询书籍^[16]及相关文献报道^[17-19]获得了差异性成分的感觉阈值，由于 β -桉叶醇的含量最高和阈值低，对样品的气味贡献程度最大，故定义 β -桉叶醇 $ROAV_{max} = 100$ ，其余差异性成分的 ROAV 值，结果见表 5。可见，北苍术及其炮制品的气味特征与电子鼻感官描述数据结果相一致。

ROAV 分析表明， β -桉叶醇 ($ROAV = 100.000$)、榄香醇 (21.326 \rightarrow 32.005)、 γ -榄香烯 (9.984 \rightarrow 24.924)、

表5 北苍术不同炮制品中差异性成分的感觉阈值和 ROAV 值

Table 5 Sensory thresholds and ROAV values of differential components in different processed products of AC

化合物类别	中文名称	感觉阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	气味特征	ROAV值		
				生北苍术	米泔水漂北苍术	土炒北苍术
醇类	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	95.0	水果香	0.000	0.079	0.060
	榄香醇	0.7	香甜, 焦香	21.326	36.862	32.005
	β -桉叶醇	1.0	木质香、樟脑香	100.000	100.000	100.000
	香叶醇	10.0	果香、玫瑰花香	0.152	0.250	0.049
醚类	草蒿脑	7.5	香甜、辛辣味	0.174	0.118	0.538
醛类	糠醛	3 000.0	焦糖味	0.000	0.003	0.010
萜类	苍术素	-	-	-	-	-
烯炔类	莫德菲内	-	-	-	-	-
	β -倍半水芹烯	36.0	草药味, 水果香	0.324	0.446	0.339
	硅烯	-	-	-	-	-
	α -异咪烯	-	-	-	-	-
	石竹烯	160.0	辛香、柑橘香、樟脑香	0.293	0.307	0.209
	γ -榄香烯	4.0	辛香、茴香	9.984	8.786	24.924
	大根香叶烯B	1.8	木质香、药草薄荷香	12.468	14.150	3.872
	α -石竹烯	160.0	木香、辛香	0.099	0.074	0.075
	α -姜黄烯	-	辛香、生姜	-	-	-
	β -芹子烯	1.0	辛香胡椒香、清凉感	31.485	21.606	20.617
	别罗勒烯	34.0	草香、花香并伴有橙花油香气	0.000	0.000	0.021
	巴伦西亚橘烯	105.0	花香、柑橘香	0.283	0.318	0.203
	杂环类	2,5-二甲基吡嗪	1 800.0	烤坚果味	0.000	0.000
5-甲基呋喃醛		0.5	焦糖甜香、烘焙香	0.000	0.000	2.048
酮类	苍术酮	-	-	-	-	-

“-”表示文献和书籍中并未记载感觉阈值。

“-” means that the sensory threshold is not recorded in literature and books.

大根香叶烯 B (12.468→3.872) 及 β -芹子烯 (31.485→20.617) 是土炒苍术芳香气味的关键贡献成分^[20-22], 其含量及 ROAV 值的变化直接影响炮制品的气味特征。

米泔水漂制后, β -桉叶醇的相对含量和榄香醇的 ROVA 值显著上升, 赋予饮片甜香和果香, 与 β -桉叶醇木香特性及榄香醇甜香特征相关; 土炒工艺使 γ -榄香烯 ROAV 值提升 151.5%, 同时新增 5-甲基呋喃醛 (ROAV=2.048) 等焦香成分, 与赤石脂共炒产生的美拉德反应产物共同贡献焦香特征^[23]。

3 讨论

电子鼻与 HS-GC-MS 数据表明, 超快速气相电子鼻通过气味雷达图筛选的“焦香、果香”等感官属性, 与 HS-GC-MS 中 ROAV \geq 1 的杂环类 5-甲基呋喃醛及醇类成分 β -桉叶醇、香叶醇等含量变化呈显著正相关。这一结果验证了超快速气相电子鼻在快速区分炮制样品中的有效性, 同时 HS-GC-MS 精

准解析了气味差异的化学基础, 两类技术的联用从感官与化学双维度提升了该研究的科学性。

《本草崇原》载“苍术始甘, 辛味特胜^[24]”现代科学研究表明, 苍术的主要香气为辛辣、果香, 甜味^[25], 其辛味成分(如 α -石竹烯、 β -芹子烯)与“辛润”理论密切相关^[26]。辛味可发散行气、布散津液, 但过量则易耗伤阴液, 导致出汗、眩晕等副作用。本研究显示, 炮制工艺通过显著降低辛味成分含量(米泔水漂制后 α -石竹烯下降 16.33%、 β -芹子烯下降 22.67%, 土炒后进一步下降至下降 28.74%和下降 38.13%)削弱其燥烈之性, 符合“辛润”理论中“护养阴液”的药性转化规律^[27]; 五味理论认为“甘入脾”, 甘味可补脾缓急、固护津液。

米泔水漂制后, β -桉叶醇(木香, ROAV=100.000)、榄香醇(香甜, ROAV=21.326→36.862)及香叶醇(ROAV=0.152→0.250)等甘香成分含量显著上升, 既增强芳香气味, 又通过“健脾筑堤”

功能协同降低辛味副作用, 维持水液代谢平衡, 印证了《素问》“甘补脾土”的现代内涵^[28]; 土炒工艺经美拉德反应生成 5-甲基呋喃醛 (ROAV=2.048) 等焦香化合物, 其“焦香醒脾”特性与传统理论一致。此类杂环类成分不仅能改善感官特性, 还通过激活脾脏功能强化健脾燥湿之效^[29]。

同时, 辛味成分的持续降低 (土炒后 β -芹子烯 ROAV 值下降 34.52%) 使药性趋于温和, 凸显炮制对“性-味-效”协同调控的科学性; 米泔水漂制与土炒工艺通过动态调节辛、甘、焦香成分比例, 实现了“缓辛燥-增甘补-强焦香”的定向转化。这种基于化学成分消长的药性调控策略, 为平衡临床疗效与安全性提供了理论依据, 并推动传统炮制理论向现代化应用转化。

《建昌帮中药炮制全书》所述, “漂制与土炒工艺可缓苍术燥性, 增益健脾燥湿之效”。本研究表明, 北苍术炮制后挥发性成分呈现动态消长。土炒工艺显著增加杂环类化合物如 5-甲基呋喃醛, 其焦香属性与健脾功效强化直接相关^[30]。米泔水漂制上调醇类及萜类, 协同降低辛燥成分以达“和中化湿”之效。脾脏作为免疫稳态核心器官, 通过清除衰老红细胞、储存应急氧合红细胞及髓外造血维持血液稳态, γ -榄香烯的免疫调节特性可能通过减轻脾脏氧化应激损伤、促进免疫细胞活化、抑制炎症因子释放等机制缓解脾虚相关病理状态等途径协同脾脏功能^[31-34]。北苍术炮制品中 γ -榄香烯等成分的定向富集, 为脾虚证候 (如慢性疲劳综合征、免疫性肠病) 的治疗提供了潜在干预靶点。进一步研究可聚焦于“成分-脾脏信号通路”机制解析及炮制工艺标准化, 以推动传统炮制理论的现代化转化

本研究通过整合超快速气相电子鼻与 HS-GC-MS 技术, 系统阐明了北苍术炮制过程中“辛燥缓-焦香增-甘味显”的气味转化规律及其化学机制。米泔水漂制通过上调 β -桉叶醇等甘香成分协同降低辛燥性, 而土炒工艺通过美拉德反应生成 5-甲基呋喃醛等焦香化合物强化健脾功效。炮制工艺的“性-味-效”协同调控, 为北苍术临床应用的优化提供了科学依据。

但本实验还存在如样本局限性、工艺标准化缺失、药效验证不足作用机制不明确等问题。针对上述不足, 未来研究可从以下方向展开: ①多维度扩展: 纳入不同产区及基源的苍术样本, 构建“炮制-成分-功效”关联数据库; ②机制研究深化: 结合代

谢组学与肠道菌群分析, 解析辛、甘、焦香成分的协同药效网络; ③工艺优化: 利用响应面法建立苍术炮制关键参数的动态调控模型; ④转化应用: 开发基于 γ -榄香烯的脾虚靶向制剂, 探索其在慢性炎症及免疫调节疾病中的应用潜力。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 缪希雍. 神农本草经疏 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2011: 196.
- [2] 明·李时珍. 本草纲目: 校点本 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1982: 733.
- [3] 清·张德裕辑. 程守祜, 刘娟校注. 本草正义 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2015: 78.
- [4] 上官贤. 建昌帮中药炮制全书 [M]. 南昌: 江西教育出版社, 2013: 206.
- [5] 明·李中立. 本草原始 [M]. 北京: 中医古籍出版社, 2006: 66.
- [6] 明·朱棣编. 普济方 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1960: 98.
- [7] 陈袁袁, 陈雷, 王萌, 等. 茅苍术根茎、须根挥发性成分比较 [J]. 中成药, 2024, 46(10): 3330-3337.
- [8] 李昱, 宫静雯, 费程浩, 等. 快速气相电子鼻结合人工神经网络对 3 种五味子饮片快速识别及气味差异标志物研究 [J]. 中草药, 2022, 53(5): 1303-1312.
- [9] 黄彩燕, 张德权, 李欣, 等. 基于 Heracles II 快速气相电子鼻鉴别不同饲养方式滩羊肉的炖煮风味 [J]. 中国食品学报, 2021, 21(3): 341-350.
- [10] 王涛, 赵小勤, 文阳, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 与超快速气相电子鼻的甘松不同部位快速鉴别 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2025, 31(2): 182-191.
- [11] 卢一, 解达帅, 吴纯洁. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻的硫熏麦冬快速鉴别研究 [J]. 中药材, 2017, 40(5): 1070-1073.
- [12] Su D, He J J, Zhou Y Z, *et al.* Aroma effects of key volatile compounds in Keemun black tea at different grades: HS-SPME-GC-MS, sensory evaluation, and chemometrics [J]. *Food Chem*, 2022, 373: 131587.
- [13] 徐城, 孟令邦, 卢美琪, 等. 基于 HS-GC-MS 技术探讨不同炮制方法对苍术挥发性成分的影响 [J]. 中国中药杂志, 2024, 49(16): 4427-4436.
- [14] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法 [J]. 食品科学, 2008, 29(7): 370-374.
- [15] 齐明明. 食用龙牙榉木化学成分分析与品质评价 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017.
- [16] 荷·里奥·范海默特著. 刘强, 冒德寿, 汤峨译. 化合物香味阈值汇编 [M]. 北京: 科学出版社, 2015: 277-411.

- [17] 陈磊, 毕秀芳, 焦文成, 等. 不同品牌泡姜中关键挥发性风味物质分析 [J]. 中国调味品, 2022, 47(11): 151-157.
- [18] 商杰, 彭嘉玉, 郑郁清, 等. 基于电子鼻和 HS-GC-MS 技术结合相对气味活度值分析甘草不同炮制品气味差异及其物质基础 [J]. 中国中药杂志, 2024, 49(19): 5218-5228.
- [19] 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.
- [20] 冯禹壮, 鞠艳娟, 肖春萍, 等. 不同产地加工方式对北苍术中主要挥发油成分含量的影响 [J]. 时珍国医国药, 2023, 34(3): 601-605.
- [21] 张建云, 赵艳云, 赵云生, 等. 北苍术药用和非药用部位挥发油成分分析及体外抗菌活性考察 [J]. 中国药房, 2022, 33(21): 2609-2614.
- [22] 王蝉, 向茜, 赵文燕, 等. 米泔水漂苍术炮制前后化学成分的上层液-Q-TOF-MS 分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(23): 164-173.
- [23] 戴浩民, 张灵枝, 梁轶琳, 等. 乌龙茶茶树品种制白茶的风味特征及特征组分分析 [J]. 食品科学, 2024, 45(2): 229-239.
- [24] 史伟, 孙东雪. “五味”理论源流考 [J]. 安徽中医药大学学报, 2017, 36(5):7-10.
- [25] Gan Y F, 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 Crops Prod*, 2024, 209: 117955.
- [26] 马明茹, 鲁明源. “脏气法时”生理背景下探讨“辛润肾燥”的内涵及临床意义 [J]. 山东中医杂志, 2024, 43(9): 938-943.
- [27] 张卫华, 陈钢, 刘舟. 腠理概念发微 [J]. 时珍国医国药, 2009, 20(1): 250-251.
- [28] 杨熠文, 杨柏灿. 甘草甘缓实质探究 [J]. 中医药信息, 2019, 36(6): 55-59.
- [29] 张韵, 万军, 周霞. 炒焦类中药研究现状及思路探讨 [J]. 中华中医药杂志, 2014, 29(8): 2401-2403.
- [30] 姚丁, 柯畅, 于松洋, 等. 苍术燥性的研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(19): 292-298.
- [31] Bayala B, Coulibaly A Y, Djigma F W, *et al.* Chemical composition, antioxidant, anti-inflammatory and antiproliferative activities of the essential oil of *Cymbopogon nardus*, a plant used in traditional medicine [J]. *Biomol Concepts*, 2020, 11(1): 86-96.
- [32] Nunes T A L, Costa L H, De Sousa J M S, *et al.* *Eugenia piauhiensis* Vellaff. essential oil and γ -elemene its major constituent exhibit antileishmanial activity, promoting cell membrane damage and *in vitro* immunomodulation [J]. *Chem Biol Interact*, 2021, 339: 109429.
- [33] 陈伟霞, 牛焱飞, 康研, 等. 抗肿瘤中成药注射剂研究现状 [J]. 中国老年学杂志, 2021, 41(23): 5439-5444.
- [34] Pivkin I V, Peng Z, Karniadakis G E, *et al.* Biomechanics of red blood cells in human spleen and consequences for physiology and disease [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113(28): 7804-7809.

[责任编辑 郑礼胜]