

# 基于 HS-SPME-GC-MS 和 PCA 分析知母及其制品的挥发性成分

刘天琪, 江汉美\*, 田宇, 刘金敏

(湖北中医药大学药学院, 湖北省药用植物研发中心, 湖北武汉 430065)

**摘要:** 该文分析比较了知母及其制品的挥发性成分, 为知母的食用和药用提供理论指导。使用顶空固相微萃取法 (HS-SPME) 与气质联用技术 (GC-MS) 相结合来分析鉴定生知母、盐知母和酒知母的挥发性成分, 用面积归一化法计算各成分的相对百分含量, 并进行主成分分析 (PCA)。由实验可知, 三种知母共鉴定出 70 种挥发性成分, 其中生知母 28 种, 盐知母 28 种, 酒知母 29 种, 三者中相对含量最高的化合物均为苯乙醇, 占比分别为 12.19%、9.64%、20.36%, 盐知母特有的柠檬烯、己酸和  $\alpha$ -松油醇具有降脂、镇痛抗炎和抗惊厥等药理作用, 3 种知母共有挥发性成分为正己醛、苯甲醇、 $\beta$ -石竹烯, 且在不同样品中含量明显不同。通过 SPSS 21.0 软件对挥发性成分及其含量进行 PCA, 结果表明盐知母挥发性成分的综合得分最高, 生知母和酒知母得分较低。知母及其制品的挥发性成分组成和含量有明显区别, 其中盐知母的得分最高。

**关键词:** 生知母; 盐知母; 酒知母; 主成分分析; 顶空固相微萃取; 气质联用技术; 挥发性成分

文章编号: 1673-9078(2022)08-266-272

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.8.1123

## Analysis of Volatile Components in *Anemarrhena asphodeloides* and Its Processed Products Based on HS-SPME-GC-MS and PCA

LIU Tianqi, JIANG Hanmei\*, TIAN Yu, LIU Jinmin

(School of Pharmacy, Hubei University of traditional Chinese Medicine, Research and Development Center of Medicinal Plant in Hubei Province, Wuhan 430065, China)

**Abstract:** To provide theoretical guidance for the edible and medicinal uses of *Anemarrhena asphodeloides*, its volatile components and processed products were analyzed and compared. The volatile components of raw, salt-processed, and wine-processed *A. asphodeloides* were analyzed and identified using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The relative percentage of each component was calculated by area normalization and principal component analysis (PCA) was performed. A total of 70 volatile components were identified from the three types of *A. asphodeloides*, including 28, 28, and 29 components in raw, salt-processed, and wine-processed *A. asphodeloides*, respectively. The compound with the highest relative content was phenethyl alcohol, accounting for 12.19%, 9.64%, and 20.36%, respectively. Only salt-processed *A. asphodeloides* contained limonene, hexanoic acid, and  $\alpha$ -terpineol, which have lipid-lowering, analgesic, anti-inflammatory and anticonvulsant effects. The volatile components common to all three products of *A. asphodeloides* were n-hexanal and benzyl alcohol  $\beta$ -caryophyllene, the levels of which differed significantly across the different samples. PCA was performed on the volatile components and their levels using SPSS 21.0. The results showed that the comprehensive score of volatile components in salt-processed *A. asphodeloides* was the highest, where as the scores of raw and wine-processed *A. asphodeloides* were lower. There were significant differences in the composition and levels of volatile components between raw *A. asphodeloides* and its products, among

引文格式:

刘天琪, 江汉美, 田宇, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 PCA 分析知母及其制品的挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2022, 38(8): 266-272, +296

LIU Tianqi, JIANG Hanmei, TIAN Yu, et al. Analysis of volatile components in *Anemarrhena asphodeloides* and its processed products based on HS-SPME-GC-MS and PCA [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(8): 266-272, +296

收稿日期: 2021-10-09

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目 (2016ACA146)

作者简介: 刘天琪(1997-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 中药及其天然药物活性成分, E-mail: 894315380@qq.com

通讯作者: 江汉美(1964-), 女, 教授, 研究方向: 中药及其天然药物活性成分, E-mail: 13807186811@qq.com

which salt-processed *A. asphodeloides* scored the highest.

**Key words:** raw *Anemarrhena asphodeloides*; salt-processed *Anemarrhena asphodeloides*; wine-processed *Anemarrhena asphodeloides*; principal component analysis; headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile components

知母为百合科植物知母 (*Anemarrhena asphodeloides* Bge.) 的干燥根茎, 别名: 兔子油草、大芦水、妈妈草、羊胡子根、地参等, 主要产于河北、山西、山东、陕西、甘肃、内蒙古等地。始载于《神农本草经》, 其性苦、甘, 寒, 归肺、胃、肾经, 具有清热泻火, 滋阴润燥之功效, 临床用于外感热病, 高热烦渴, 肺热燥咳, 骨蒸潮热, 内热消渴, 肠燥便秘等症<sup>[1]</sup>。现代研究表明, 知母含有大量的皂苷类、双苯吡酮类、生物碱类和挥发油类等成分<sup>[2]</sup>, 主要具有抗肿瘤作用、改善老年性痴呆症状、降糖、降脂、抗动脉粥样硬化、抗凝血作用、抗炎和改善骨质疏松症状等作用<sup>[3]</sup>。知母属于药食同源类药材, 常用于药膳, 制成汤类, 如红枣知母汤、牡蛎知母莲子汤、知母乌鸡汤; 制成酒类, 如酸枣知母酒、黄柏知母酒, 具有广泛的应用前景, 汤类多为盐制, 酒类多为酒制, 且临床上使用的中药知母也多为盐知母和酒知母<sup>[4]</sup>。挥发性成分是广泛存在于植物中的一类化学成分, 多数成分在临床上具有一定的药理作用, 但目前国内仅发表少量关于单一的知母药材挥发性成分分析的文献<sup>[5,6]</sup>, 没有关于加入辅料后知母挥发性成分的对比分析。

固相微萃取 (SPME) 技术作为一项新颖的样品前处理与富集技术, 适合易挥发性化合物的检出, 且具有操作简单、携带方便、操作费用低廉等优点, 被广泛应用于食品挥发性成分分析中<sup>[7]</sup>。主成分分析法 (PCA) 可通过对数据降维、变量提取与压缩、确定分类和聚类, 从复杂的数据中提取有意义的信息<sup>[8,9]</sup>。所以本次研究利用 HS-SPME-GC-MS 和 PCA 对知母及其两种制品, 盐知母和酒知母的挥发性成分来进行分析比较, 讨论盐和酒两种辅料对于知母挥发性成分的影响, 旨在从挥发性成分的角度为知母的食用和药用提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

知母药材 (批号: 20201117) 购于武汉强康大药房, 经湖北中医药大学药教研室鉴定为百合科植物知母 (*Anemarrhena asphodeloides* Bge.) 的干燥根茎。取知母片, 照盐水炙法炒干, 为盐知母; 取知母片, 加黄酒拌匀, 闷润炒干, 为酒知母。

### 1.2 仪器

手动固相微萃取 (SPME) 进样装置, 德国 IKA 公司; Agilent6890/5973 型气相-质谱-计算机联用仪, 美国 Hewlett-Packard 公司; 顶空瓶 (规格 15 mL); 65  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯 (PDMS/DVB) 萃取纤维头, 美国 Supelco 公司; ALC-210.2 型电子天平, 北京赛多利斯天平有限公司  $d=0.01\text{ g}$ 。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 顶空固相微萃取条件

取知母样品 0.6 g, 置于 15 mL 顶空瓶中, 插入装有 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB 萃取纤维头的手动进样器, 在 80  $^{\circ}\text{C}$  下平衡 10 min 后, 再压缩手柄伸出萃取头萃取 30 min, 取出, 立即插入气相色谱仪进样口 (温度 230  $^{\circ}\text{C}$ ) 解析 3 min。知母制品实验条件同上。

#### 1.3.2 GC-MS 色谱与质谱条件

GC 条件: 色谱条件 HP-5MS 石英毛细管柱 (30  $\text{m}\times 0.25\text{ mm}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ); 升温程序: 从 50  $^{\circ}\text{C}$  开始, 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 230  $^{\circ}\text{C}$ ; 载气: 高纯度 He (99.99%), 柱流速: 0.80  $\text{mL}/\text{min}$ , 进样口温度: 230  $^{\circ}\text{C}$ ; 不分流进样。

MS 条件: EI 源; 离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ , 电离电压 70 eV; 四级杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$ ; 扫描质量范围 35~550  $m/z$ 。

#### 1.3.3 数据处理

采用峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量, 并通过 NIST08 质谱数据库对所出峰的质谱图进行检索, 以鉴定各组分。通过 SPSS 21.0 软件对知母及其制品的挥发性成分及其含量进行 PCA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 挥发性成分分析

依照上述条件对知母及其制品的挥发性成分进行 GC-MS 分析, 分别得到总离子流图 (见图 1~3)。分析可知, 在知母中鉴定出了 28 种成分, 占挥发性成分总量的 78.63%, 其中主要为醇类化合物, 占知母总挥发性成分的 22.76%。在知母中占挥发性成分含量最高的为苯乙醇, 占挥发性成分的 12.19%, 其次主要为冰片 (9.53%)、己酸 (5.53%)、苯甲醇 (5.53%) 等。

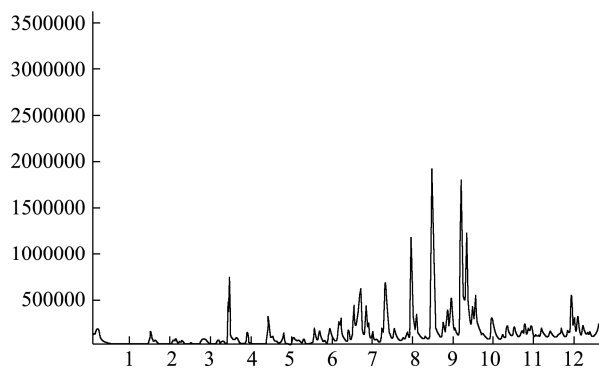


图1 生知母挥发性成分总离子流图

Fig.1 Total ion flow diagram of volatile components of

*Anemarrhena asphodeloides*

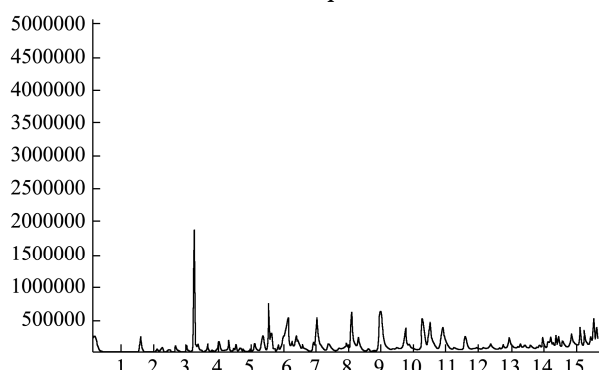


图2 盐知母挥发性成分总离子流图

Fig.2 Total ion flow diagram of volatile components of

*Anemarrhena asphodeloides*

在盐知母中鉴定出了 28 种成分,占挥发性成分总量的 89.49%, 其中主要为醇类化合物, 占盐知母总挥发性成分的 28.85%。盐知母中挥发性成分含量最高的苯乙醇, 占挥发性成分 9.64%, 其次主要为正己醛 (8.33%)、己酸 (7.80%)、苯甲醇 (6.01%) 等。

在酒知母中鉴定出了 29 种成分,占挥发性成分总量的 78.4%, 其中主要为醇类化合物, 占酒知母总挥发性成分的 38.71%。酒知母中挥发性成分含量最高的为苯乙醇, 占挥发性成分 20.36%, 其次主要为反-2-壬烯-1-醇 (5.75%)、己酸 (5.38%)、苯甲醇 (4.91%) 等。具体信息见表 1。

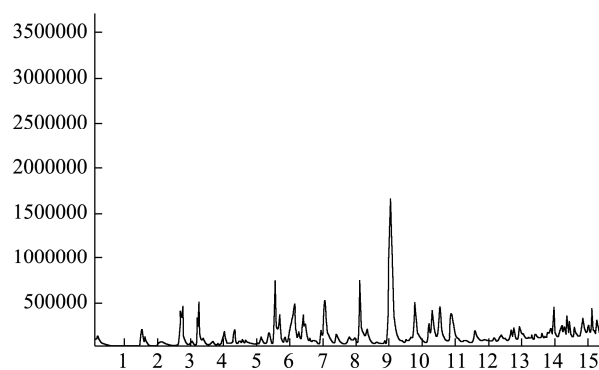


图3 酒知母挥发性成分总离子流图

Fig.3 Total ion flow diagram of volatile components of

*Anemarrhena asphodeloides*

表 1 知母及其制品的挥发性成分

Table 1 Volatile components of *Anemarrhena asphodeloides* and its processed products

峰号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对百分含量/%		
				生知母	盐知母	酒知母
1	0.21	顺-1,2-环氧环辛烷 (cis-1,2-epoxycyclooctane)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	-	2.25	-
2	1.55	1,5,9,13-十四-四烯 (1,5,9,13-tetradecatetraene)	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	-	-	0.53
3	2.72	正戊醇 (1-pentanol)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	-	-	2.12
4	2.77	反-2-戊烯 (trans-2-Pentene)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	-	-	2.02
5	3.26	正己醛 (hexanal)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	3.43	8.33	2.65
6	4.03	1,1-二甲基环戊烷 (1,1-dimethylcyclopentane)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	-	1.44	1.07
7	4.34	庚醛 (heptaldehyde)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	-	0.92	0.85
8	4.44	环己烷 (cyclohexane)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2.17	-	-
9	4.80	庚醛 (heptaldehyde)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0.54	-	-
10	5.12	(e)-2-庚烯醛 (trans-2-Heptenal)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	-	0.75	-
11	5.39	苯甲醛 (benzaldehyde)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	-	2.04	1.16
12	5.55	2,2,4,6,6-五甲基庚烷 (2,2,4,6,6-pentamethylheptane)	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-	4.08	-
13	5.57	2,2-二甲基癸烷 (2,2-dimethyldecane)	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	-	-	4.20
14	5.59	2,4-二甲基戊烷 (2,4-dimethylpentane)	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.68	-	-
15	5.63	2-正戊基呋喃 (2-pentylfuran)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	-	1.96	-
16	5.69	2-甲基-3-庚醇 (2-methylheptan-3-ol)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0.97	-	-
17	5.70	正己酸乙酯 (ethyl hexanoate)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	-	-	1.75

续表 1

峰号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对百分含量/%		
				生知母	盐知母	酒知母
18	5.96	苯甲醛 (benzaldehyde)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0.98	-	-
19	6.16	己酸 (hexanoic acid)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	-	7.80	5.38
20	6.23	2-戊基呋喃 (2-pentylfuran)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	2.26	-	-
21	6.40	柠檬烯 (limonene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	2.77	-
22	6.42	4-吡啶甲酸 (isonipicotic acid)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	0.49	-	-
23	6.43	(-)-柠檬烯[(-)-limonene]	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	-	-	3.09
24	6.56	(e)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛 (grandlureIII)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1.80	-	-
25	6.72	己酸 (hexanoic acid)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	5.53	-	-
26	6.86	双戊烯 (dipentene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	3.01	-	-
27	6.96	苯乙醛 (phenylacetaldehyde)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	-	0.85	0.79
28	7.06	苯甲醇 (benzyl alcohol)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	5.53	6.01	4.91
29	7.56	异丙基环十一烷 (Isopropylcycloundecane)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	1.02	-	-
30	7.97	壬醛 (1-honanal)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	5.05	-	-
31	8.10	反-2-壬烯-1-醇 (trans-2-Nonen-1-ol)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	-	5.77	5.75
32	8.11	3-庚炔 (3-heptyne)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	1.39	-	-
33	8.31	1-乙基-2-甲基环戊烯 (1-ethyl-2-methylcyclopentene)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	-	2.28	-
34	8.34	2-庚炔 (2-heptyne)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	-	-	1.59
35	8.49	苯乙醇 (phenethyl alcohol)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	12.19	-	-
36	8.76	2-辛炔 (2-octyne)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	0.84	-	-
37	8.88	(r)-氧化柠檬烯 (limonene 1,2-epoxide)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2.14	-	-
38	8.96	甲基环戊烯醇酮 (2-methyl-2-cyclopenten-1-one)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	3.03	-	-
39	9.04	苯乙醇 (phenethyl alcohol)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	-	9.64	20.36
40	9.21	冰片 (borneol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	9.53	-	-
41	9.50	癸醛 (decanal)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	1.54	-	-
42	9.56	alpha-松油醇[(-)-alpha-terpineol]	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	4.07	-	-
43	9.75	反式-2-壬烯醛[(2e)-2-nonenal]	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	-	2.08	-
44	9.98	(e)-(3,3-二甲基环己亚基)-乙醛 (grandlureIII)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1.60	-	-
45	10.22	丁二酸二乙酯 (diethyl succinate)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	-	-	1.26
46	10.28	合成右旋龙脑[(-)-borneol]	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	5.33	-
47	10.32	冰片[(+/-)-isoborneol]	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	-	3.57
48	10.90	α-松油醇 (α-terpineol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	-	5.17	-
49	10.91	反式-2-辛烯-1-醇 (trans-2-octen-1-ol)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	-	-	3.94
50	10.95	萘烷 (decahydronaphthalene)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1.24	-	-
51	11.59	(1r,5r)-rel-香芹醇 [(1r,5r)-2-methyl-5-prop-1-en-2-ylcyclohex-2-en-1-ol]	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	-	2.26	-
52	11.62	3-乙基-3-甲基-1-戊烯 (3-ethyl-3-methylpent-1-ene)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	-	-	1.23
53	12.67	β-石竹烯 (β-caryophyllene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	2.25	4.50	1.12
54	12.77	正己酸乙酯 (ethyl hexanoate)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	-	-	0.99
55	12.93	(e)-β-金合欢烯 (trans-β-farnesene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.90	-	-
56	12.95	十二甲基环六硅氧 (dodecamethylcyclohexasiloxane)	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>6</sub>	-	1.97	1.2
57	13.40	正十五烷 (pentadecane)	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	1.79	-	-

续表 1

峰号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对百分含量/%		
				生知母	盐知母	酒知母
58	13.69	(s)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)环己烯 [(s)- $\beta$ -bisabolene]	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.66	-	-
59	13.99	3-甲基十三烷 (3-methyltridecane)	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	-	0.82	1.62
60	14.22	3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳-四[(e,e)- $\alpha$ -farnesene]	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	1.66	-
61	14.38	2,5-二甲基十二烷 (2,5-dimethyldodecane)	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	-	0.93	-
62	14.47	3-壬炔-1-醇 (3-nonyn-1-ol)	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	-	-	0.84
63	14.87	6-壬炔酸 (6-nonynoic acid)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	-	-	1.70
64	15.03	十八烷基乙烯基醚 (vinyl octadecyl ether)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O	-	-	0.65
65	15.14	反式- $\beta$ -金合欢烯 (trans- $\beta$ -farnesene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	1.73	1.50
66	15.55	大牻牛儿烯 D (germacrene D)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	3.19	-
67	15.71	反,反-西基乙酸[(2e,6e)-farnesyl acetate]	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	-	1.35	-
68	15.90	雪松烯 (cedrene)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	-	1.61	-
69	16.18	廿二烷基三氯硅烷[trichloro(docosyl)silane]	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub> Cl <sub>3</sub> Si	-	-	0.89
70	16.59	1-二十醇 (1-eicosanol)	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	-	-	0.79

注：“-”表示成分不存在。

表 2 知母及其制品挥发性成分种类和相对质量分析

Table 2 Analysis of volatile components and relative quality of *Anemarrhena asphodeloides* and its processed products

类别	生知母		盐知母		酒知母	
	数量/个	相对质量分数/%	数量/个	相对质量分数/%	数量/个	相对质量分数/%
烯类	5	10.96	7	17.74	5	8.37
醇类	4	22.76	5	28.85	7	38.71
醛类	7	14.94	6	14.97	4	5.45
烷类	5	6.90	6	11.49	5	8.98
酸类	2	6.02	2	9.15	2	7.08
炔类	2	2.23	0	0	1	1.59
其他	3	14.82	2	7.29	5	8.22
合计	28	78.63	28	89.49	29	78.40

## 2.2 挥发性成分种类和相对质量分析

从表 2 中可以看到知母及其制品中挥发性成分主要是烯类、醇类、醛类。三者的共有挥发性成分有 3 种，分别为正己醛、苯甲醇、 $\beta$ -石竹烯，共有成分分别占知母、盐知母和酒知母挥发性成分总量的 11.21%、18.84%、8.68%，说明生品与制品的主要挥发性成分含量和种类具有较大的差异。知母生品中，醇类化合物占知母挥发性成分的 22.76%，经炮制后，盐知母中醇类成分提高到 28.85%，酒知母中醇类成分高达 38.71%，这可能是由于烯类成分经过氧化反应转变成醇类成分造成的，且知母制品的香气较生品浓，结合它们的香气特征可知醇类成分赋予了知母的特征香气<sup>[10]</sup>，说明生知母与知母制品的挥发性成分已有所不同。

## 2.3 挥发性成分主成分分析

由表 1 可见，3 种剂型的挥发性成分含量数据离散，通过 SPSS 21.0 软件对知母及其制品的 70 种挥发性成分及其含量进行 PCA，得特征值和贡献率见表 3，各成分的主成分特征向量及载荷矩阵见表 4。由表 3 和表 4 可知，第一主成分的贡献率为 63.101%，主要反映的是烷类、酸类、炔类化合物 3 类成分的变异信息，且第一主成分与烷类和酸类化合物呈正相关关系，与炔类化合物呈负相关关系；第二主成分的贡献率为 36.899%，与醛类化合物呈正相关关系，与醇类化合物呈负相关关系，两个主成分的累计贡献率达到 100.000%，能反映样品的整体信息。以 F1 和 F2 两个新的综合指标来代替原来的 7 类成分所表达的信息，进行综合评价，得到综合得分值及排序见表 5，3 种知

母的挥发性成分经过主成分分析表现出了明显的差异,第一主成分得分最高的是盐知母,第二主成分得分最高的是生知母,综合评分中盐知母得分最高,其次为生知母和酒知母。

表3 主成分的特征值及其贡献率

Table 3 Eigenvalues and contribution rate of principal components

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	4.417	63.101	63.101
2	2.583	36.899	100.000

表4 主成分的特征向量和载荷矩阵

Table 4 Eigenvector and load matrix of principal components

成分	第一主成分		第二主成分	
	特征向量	特征载荷	特征向量	特征载荷
烯类	0.377	0.793	0.379	0.609
醇类	0.117	0.246	-0.604	-0.969
醛类	0.067	0.142	0.616	0.990
烷类	0.474	0.996	-0.053	-0.085
酸类	0.475	0.999	0.028	0.045
炔类	-0.473	-0.995	-0.063	-0.101
其他	-0.406	-0.853	0.325	0.522

表5 主成分综合得分

Table 5 Comprehensive scores of principal components

项目	F1	F2	F	排序
生知母	3.330	2.474	5.804	2
盐知母	8.531	0.138	8.669	1
酒知母	5.292	-9.171	-3.879	3

注: F1: 第一主成分得分; F2: 第二主成分得分。

## 2.4 挥发性成分讨论分析

本次实验共鉴定出知母及其制品中 70 种挥发性成分,其中从生知母中鉴定出 28 个成分,从盐知母中鉴定出 28 个成分,从酒知母中鉴定出 29 个成分,三者的共有挥发性成分有 3 种,分别为正己醛、苯甲醇、 $\beta$ -石竹烯,说明生品与制品的主要挥发性成分含量和种类具有较大的差异,这种差异使制知母的性味和疗效发生了改变<sup>[11]</sup>。含量较高的正己醛是一些传统中药材抗炎作用的物质基础,具有一定的抑菌作用<sup>[12,13]</sup>,知母经盐制后引药下行,可发挥滋肾阴、退虚热功效<sup>[14]</sup>,如牡蛎知母莲子汤便可治疗心烦意乱和口舌干燥的症状;苯甲醇是知母的主要香气来源<sup>[15]</sup>,盐制后香气增加,与该成分含量增加有关; $\beta$ -石竹烯具有强大的抗炎活性,并且具有神经保护作用,对改善老年性痴呆症状有一定的效果<sup>[16]</sup>。盐制后生成的己酸可以降低胆固醇,具有抑制动脉粥样硬化的作用<sup>[17]</sup>;柠檬烯

能够降脂,具有促胃肠动力作用<sup>[18]</sup>;  $\alpha$ -松油醇具有抗氧化、抗癌、抗惊厥和镇静等方面的作用<sup>[19]</sup>,这三种化合物均为精油的香气组成成分<sup>[20]</sup>,对盐知母香气贡献较大。实验结果表明,三种知母中相对含量最高的化合物均为苯乙醇,但含量有所区别,苯乙醇是一种芳香高级醇,因其具有柔和、愉快而持久的香气,广泛存在于各种食品中<sup>[21]</sup>,也是知母香气的重要来源,其中酒知母的苯乙醇含量最高,酒作为知母常见的制法,可引药上行,加强清上焦热、止咳等作用,如酸枣知母酒可安神催眠,滋阴补血,因此,今后很有必要继续讨论盐和酒两种辅料对于知母的挥发性成分的影响,为知母制作药膳提供理论指导。

## 3 结论

通过 PCA 结果可知,盐知母挥发性成分的综合得分最高,生知母和酒知母得分较低。因此,本实验采用 HS-SPME-GC-MS 技术和 PCA 对知母及其制品的挥发性成分进行分析鉴定,结果表明盐知母的综合评价最高,这也为《中国药典》收录盐知母作为制品这一规定提供了支持,为知母的日常食用和临床应用提供了一定的科学依据,发挥出药食同源最大的作用。

## 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 176
- [2] 翁丽丽, 陈丽, 宿莹, 等. 知母化学成分和药理作用[J]. 吉林中医药, 2018, 38(1): 90-92
- [3] 孙兴欢, 张宇伟, 黄雪峰. 知母的化学成分和药效研究进展[J]. 海峡药学, 2015, 27(3): 6-12
- [4] 范顺明, 张春玲, 王佳琪, 等. 知母炮制的现代研究进展[J]. 中药材, 2020, 43(2): 510-516

- [5] 钟可,王文全,靳风云,等.西陵知母药材挥发性成分 GC-MS 分析[J].中华中医药学刊,2013,31(4):740-742  
ZHONG Ke, WANG Wenquan, JIN Fengyun, et al. GC-MS analysis of volatile components in *Rhizoma Anemarrhenae* of Xiling [J]. Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine, 2013, 31(4): 740-742
- [6] 陈千良,马长华,王文全,等.知母药材中挥发性成分的气相色谱-质谱分析[J].中国中药杂志,2005,21:17-19  
CHEN Qianliang, MA Changhua, WANG Wenquan, et al. Analysis of volatile components in *Anemarrhena asphodeloides* by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Traditional Chinese Medicine, 2005, 21: 17-19
- [7] 冯云子.高盐稀态酱油关键香气物质的变化规律及形成机理的研究[D].广州:华南理工大学,2015  
FENG Yunzi. Study on the change law and formation mechanism of key aroma substances in high salt dilute soy sauce [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015
- [8] 肖作兵,范彬彬,牛云蔚,等.基于 GC-MS/GC-O 结合 PCA 分析鉴定菊花精油特征香气成分[J].中国食品学报,2017,17(12):287-292  
XIAO Zuobing, FAN Binbin, NIU Yunwei, et al. Identification of characteristic aroma components of chrysanthemum essential oil based on GC-MS/GC-O combined with PCA [J]. Chinese Journal of Food, 2017, 17(12): 287-292
- [9] 程玉娇,李贵节,欧阳祝,等.基于 GC-MS/PFPD 和 PCA 分析不同品种柚汁的挥发性风味组分[J/OL].食品与发酵工业: 1-11[2021-11-14].<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028670>  
CHENG Yujiao, LI Guijie, OUYANG Zhu, et al. Analysis of volatile flavor components of different varieties of grapefruit juice based on GC-MS/PFPD and PCA [J/OL]. Food and Fermentation Industry: 1-11 [2021-11-14] <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028670>
- [10] 谈峰,胥伟,唐瑛蔓,等.藏茶设备渥堆工艺优化与品质分析[J].中国食品学报,2021,21(8):235-244  
TAN Feng, XU Wei, TANG Yingman, et al. Optimization of piling process and quality analysis of Tibetan tea equipment [J]. Chinese Journal of Food, 2021, 21(8): 235-244
- [11] 白浩东,张子东,苏慧琳,等.炮制对知母化学成分及药理作用影响的研究进展[J].中国药房,2021,32(17):2159-2163  
BAI Haodong, ZHANG Zidong, SU Huilin, et al. Research progress on the effects of processing on chemical components and pharmacological effects of *Anemarrhena asphodeloides* [J]. China Pharmacy, 2021, 32(17): 2159-2163
- [12] 谢玉芬,贾毅男,王江龙,等.葡萄柚薄荷茎叶组织风味物质的 GC-IMS 分析[J].扬州大学学报(农业与生命科学版), 2021,42(4):58-63  
XIE Yufen, JIA Yi'nan, WANG Jianglong, et al. GC-IMS analysis of flavor compounds in stem and leaf tissues of grapefruit and mint [J]. Journal of Yangzhou University (Agriculture and Life Sciences Edition), 2021, 42(4): 58-63
- [13] 高红.浑源黄芪内生细菌菌群组成及其功能研究[D].太原:山西大学,2020  
GAO Hong. Study on the composition and function of endophytic bacteria in Hunyuan *Astragalus* [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2020
- [14] 代涛,李光燕,徐茂红.知母炮制方法的历史沿革与现代研究[J].中成药,2020,42(12):3255-3258  
DAI Tao, LI Guangyan, XU Maohong. Historical evolution and modern research on processing methods of *Anemarrhena asphodeloides* [J]. Chinese Patent Medicine, 2020, 42(12): 3255-3258
- [15] 白雪菲,金刚,刘思,等.低温条件下希氏乳杆菌 Q19 苹果酸-乳酸发酵特性及其对葡萄酒香气成分的影响[J].食品科学, 2020,41(18):146-152  
BAI Xuefei, KING Kong, LIU Si, et al. Malic acid lactic acid fermentation characteristics of *Lactobacillus hiconi* Q19 under low temperature and its effect on aroma components of wine [J]. Food Science, 2020, 41(18): 146-152
- [16] 赵虹霞,邓玲,王萱,等. $\beta$ -石竹烯对小鼠脑缺血再灌注损伤作用机制的研究[J].中国临床药理学杂志,2021,37(13): 1684-1687  
ZHAO Hongxia, DENG Ling, WANG Xuan, et al. Study on the mechanism of  $\beta$ -caryophyllene on cerebral ischemia-reperfusion injury in mice [J]. Chinese Journal of Clinical Pharmacology, 2021, 37(13): 1684-1687
- [17] 魏晓庆,刘小敏,谢翔云,等.椰肉陈酿生产豉香型白酒的研究[J].食品与发酵工业,2021,47(12):210-215  
WEI Xiaqing, LIU Xiaomin, XIE Xiangyun, et al. Research on the production of soy flavor Baijiu by coconut meat aging [J]. Food and Fermentation Industry, 2021, 47(12): 210-215
- [18] 王文渊,韩立路,张芸兰,等.橘皮柠檬烯的研究与应用进展[J].精细与专用化学品,2012,20(5):46-50  
WANG Wenyan, HAN Lilu, ZHANG Yunlan, et al. Research and application progress of limonene in orange peel [J]. Fine and Special Chemicals, 2012, 20(5): 46-50

(下转第 296 页)

