

## • 药剂与工艺 •

## 基于 Heracles Neo 超快速气相电子鼻技术的麦芽炒制过程气味变化物质基础研究

蒋孝峰, 谢 辉\*, 陆兔林\*, 冯 飞, 陈 好, 许金国, 何 畅, 毛春芹  
南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023

**摘要:** **目的** 采用超快速气相电子鼻技术, 解析麦芽炒制过程中产生的香气成分的物质基础及其变化规律。**方法** 采用炒药机炒制得不同炮制时间的麦芽样品, 以顶空进样方式, 使用超快速气相电子鼻对麦芽炒制过程中产生的香气成分进行检测, 运用 AroChemBase 数据库得出定性结果, 再根据峰面积数据, 筛选出区分能力强的色谱峰作为传感器进行化学计量学分析。**结果** 生麦芽中固有及加热过程中产生的成分共 18 种, 包括乙醇、丙烯醛、叔丁醇、丙-2-酮、异丁醛、丁醛、2,3-丁二酮、2-甲基呋喃、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、2,3-戊二酮、己醛、3-己醇、糠醛、3-甲基丁酸乙酯、糠醇、5-甲基糠醛、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪。根据外观性状判别, 综合气味信息描述与文献研究, 推测 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛为炒制过程中“香气”产生的物质基础, 糠醛、2,3-丁二酮、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪为“焦香气”产生的物质基础。**结论** 随着麦芽炒制程度的不断增加, 气味变化呈现出一定规律性。使用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻可以快速分析麦芽炒制过程中“香气”产生可能的物质基础。

**关键词:** 麦芽; 气味; 炮制; 超快速气相电子鼻; 化学计量学; 香气; 糠醛; 糠醇; 3-甲基丁醛; 2-甲基丁醛; 2,3-丁二酮; 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)01-0041-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.01.007

## Study on material basis of odor changes in stir-frying process of *Hordei Fructus Germinatus* based on Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose technology

JIANG Xiao-feng, XIE Hui, LU Tu-lin, FENG Fei, CHEN Hao, XU Jin-guo, HE Chang, MAO Chun-qin  
College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

**Abstract: Objective** Ultra-fast gas phase electronic nose technology was used to analyze the material basis and change rules of aroma components produced in the Maiya (*Hordei Fructus Germinatus*, HFG) stir-frying process. **Methods** The HFG samples with different processing times was stir-fried by using a herbal medicine roaster. The aroma components produced in the process of HFG roasting were detected by ultrafast gas-phase electronic nose with headspace injection. AroChemBase database was used to achieve qualitative results. According to the peak area data, the chromatographic peaks with strong distinguishing ability were selected as sensors for chemometrics analysis. **Results** There were 18 components inherent in the raw HFG or generated during its heating process, including ethanol, propenal, 2-methyl-2-propanol, propan-2-one, 2-methylpropanal, butanal, butane-2,3-dione, 2-methylfuran, 3-methylbutanal, 2-methylbutanal, 2,3-pentanedione, hexanal, 3-hexanol, furfural, ethyl isovalerate, furfuryl alcohol, 5-methylfurfural, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine. According to appearance characteristics, odor information and literature researches, we speculated that 3-methylbutanal and 2-methylbutanal are the material basis of “aroma”, furfural, 2,3-butanedione and 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine

收稿日期: 2021-07-15

基金项目: 国家重点研发计划: 中药饮片质量识别关键技术研究(2018YFC1707000); 2021年江苏省研究生科研与实践创新项目(SJCX21\_0702)

作者简介: 蒋孝峰(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中药制剂技术与质量评价研究。Tel: 13196957110 E-mail: jackofoeen@163.com

\*通信作者: 谢 辉, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中药制剂技术与质量评价研究。Tel: (025)85811517 E-mail: njxh66@njucm.edu.cn

陆兔林, 教授, 博士生导师, 主要从事中药炮制及中药饮片质量标准研究。Tel: 13951636763 E-mail: ltl2021@njucm.edu.cn

are the material basis of “burnt aroma”. **Conclusion** The change of odour showed a certain regularity when the stir-frying level increasing. Using the Heracles Neo ultra-fast gas phase electronic nose can quickly analyze the material basis of the “aroma” components which produced during the HFG frying process.

**Key words:** *Hordei Fructus Germinatus*; odor; processing; ultra-fast gas phase electronic nose; chemometrics; aroma; furfural; furfuryl alcohol; 3-methylbutanal; 2-methylbutanal; 2,3-butanedione; 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine

麦芽为禾本科大麦属植物大麦 *Hordeum vulgare* L.的成熟果实经发芽干燥的炮制加工品,其味甘,性平,归脾、胃经<sup>[1]</sup>。《中国药典》2020年版收录了生麦芽、炒麦芽和焦麦芽 3 种饮片<sup>[2]</sup>。生麦芽健脾和胃、疏肝行气,用于脾虚食少、乳汁郁积;炒麦芽行气消食回乳,用于食积不消、妇女断乳;焦麦芽消食化滞,用于食积不消、脘腹胀痛。麦芽饮片的炮制采用了清炒法,主要以颜色和气味为评判指标,对炒麦芽、焦麦芽的气味描述分别为“有香气”“有焦香气”。古有“炒香醒脾”的说法,认为“焦能消食、香能醒脾,脾胃相表里,脾运则胃纳佳”<sup>[3]</sup>,有学者对此进行了研究<sup>[4-6]</sup>,提出了在生品中含量较多的消化酶并非麦芽起到消食作用的关键因素的观点。种种迹象表明<sup>[7-11]</sup>,麦芽炒制过程中产生的“香气”“焦香气”成分可能与消食作用的增强相关。电子鼻,又称人工嗅觉系统,近年来,该技术在中药领域的引入使中药饮片气味判别客观化成为可能<sup>[12-13]</sup>。超快速气相电子鼻,作为一种新型的气味分析仪器,具有检测灵敏和分析时间极短等优势,可将气相所得色谱峰作为传感器,利用 2 根不同极性的气相色谱柱对气味物质进行分离,以合适的模型识别方法进行处理,实现定性或定量分析不同的气体样本,亦可将测得的气味成分定性,甚至浓度量化建模,有利于进一步深入研究中药气味物质基础<sup>[14-16]</sup>。由于《中国药典》中描述、主观鉴定的模糊性,同一规格的市售麦芽饮片存在不同批次间颜色、气味差异较大的现象。麦芽饮片的外观性状受炮制生产过程中火力、炒制时间等因素的影响。本研究经预实验确定炒制火力、时间,再按确定的条件炒制同一批次的生麦芽饮片,于不同时间点取样,采用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对不同炒制程度麦芽样品的气味信息进行分析,将传统经验鉴别转化为客观、量化的识别模式,解析麦芽炒制过程中产生的“香气”物质基础及其变化规律,为麦芽饮片质量识别提供参考。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

Heracles Neo 超快速气相电子鼻,法国 Alpha

MOS 公司; FA1104N 型电子天平,上海菁海仪器有限公司; Z5 型数码相机,日本 Nikon 公司; MB23 型水分分析仪,上海奥豪斯有限公司; 小型可控温滚筒式炒药机(额定功率 1.8 kW,温控范围 0~300 °C,为企业定做款,出厂未设置型号),南京海善制药机械设备有限公司定制; DFY-300 型摇摆式高速万能粉碎机,温岭市林大机械有限公司; TM750 型红外测温仪,深圳市泰克曼电子有限公司。

### 1.2 材料

正构烷烃  $nC_6 \sim nC_{16}$ ,批号 A0142930,美国 RESTEK 有限公司;生麦芽,批号 201100341,安徽大别山中药饮片有限公司,经南京中医药大学陈建伟教授鉴定,为禾本科大麦属植物大麦 *H. vulgare* L.的成熟果实经发芽干燥的炮制加工品。

## 2 方法

### 2.1 麦芽的炮制

将炒药机温度设置为 230 °C,将锅预热的同时用红外测温仪实时监测。待其升至设置的温度时,投入净制好的生麦芽约 500 g,旋转滚筒翻炒。投料至麦芽炒制成麦芽炭过程中共选取 9 个取样点,即分别在炒制 5、10、15、20、25、30、35、40、45 min 时取出样品约 50 g ( $\pm 10$  g),包括生麦芽(S1)共得 10 份样品,编号分别为 S1~S10。炒制过程中采用红外测温仪测定样品出锅温度,通过鼻闻、耳听、手掰的方式分别对样品的气味、声音、脆度等性状进行感观评判。待样品冷却至室温,采用数码相机记录各样品图片,水分分析仪测得各取样点样品的水分信息。具体信息见图 1、2 和表 1。

### 2.2 实验流程

本研究采用顶空进样实验,为获得良好的色谱信息,固定称样量为 1 g,分别对进样量、振摇温度、振摇时间等关键影响因素进行单因素考察,以确定最佳实验条件;继以所得方法进行后续检测,以空白瓶为对照参考,每个样品平行 3 份进样。根据峰面积数据及 AroChemBase 数据库定性结果对所得气相色谱图中麦芽炒焦过程中的成分变化进行分析。采用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻自带软件 Alphasoft 11.0 软件进行化学计量学分析。



S1-生麦芽 S2~S10-炒制 5、10、15、20、25、30、35、40、45 min 麦芽样品  
S1-raw HFG S2~S10-HFG samples with stir-frying 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 min

图1 不同炒制程度的麦芽样品外观及对应粉末图

Fig. 1 Surface and powder charts of HFG samples with different frying levels

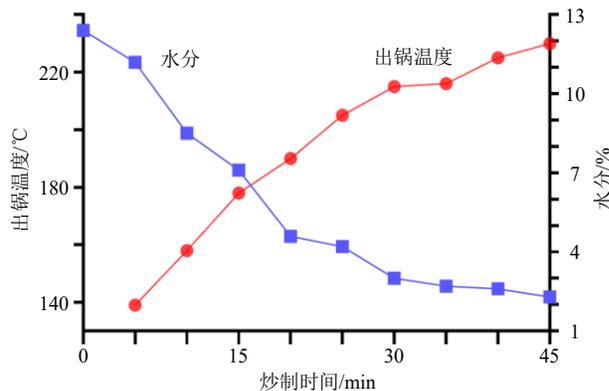


图2 麦芽炒制过程中样品出锅温度及水分含量变化

Fig. 2 Changes of temperature and moisture content when HFG taken out of pot

### 2.3 供试品的制备

将不同炮制程度的麦芽样品分别粉碎，过二号筛，密封备用。

### 2.4 方法学考察

本实验采用顶空进样，为得到良好的分析效果，对麦芽样品的进样体积、振摇时间、振摇温度等关键影响因素进行单因素考察，以确定最佳实验条件。

**2.4.1 进样体积考察** 固定振摇时间 20 min，振摇温度 60 °C，进样量水平分别设为 1.000、2.000、3.000、4.000、5.000 mL，结果表明，进样量为 4.000 mL 时色谱峰趋于饱和，因此选取 4.000 mL 作为本实验进样量。

表1 麦芽样品感官描述及水分信息

Table 1 Sensation description and moisture information of HFG samples

样品	炒制时间/min	出锅温度/°C	水分/%	感官描述	气味描述	脆度	感官判别
S1	0	-	12.4	表面淡黄色、断面白色	气微	+	生品
S2	5	139	11.2	表面浅黄色、断面白色	气微	++	炒麦芽 (炮制不及)
S3	10	158	8.5	表面黄色、断面浅黄色，炒制中出现爆裂声	微香	+++	炒麦芽 (炮制不及)
S4	15	178	7.1	表面黄色、断面黄色，炒制中有爆裂声	香气	++++	炒麦芽 (炮制适中)
S5	20	190	4.6	表面棕黄色、偶有焦斑，断面棕黄色，炒制中有爆裂声	香气	++++	炒麦芽 (炮制适中)
S6	25	205	4.2	表面棕黄色、偶有焦斑，断面棕黄色，炒制中有爆裂声	焦香气	++++	炒麦芽 (炮制适中)
S7	30	215	3.0	表面深棕色、有焦斑，断面棕褐色	焦香气	++++	焦麦芽 (炮制不及)
S8	35	216	2.7	表面焦褐色、有焦斑，断面焦褐色	焦香气	++++	焦麦芽 (炮制适中)
S9	40	225	2.6	表面深褐色、断面焦褐色	焦香气	++++	焦麦芽 (炮制适中)
S10	45	230	2.3	表面及断面焦黑色	焦糊气	++++	麦芽炭

“+”的数量与麦芽的脆度成正比

the number of “+” is proportional to the crispness of HFG

**2.4.2 振摇温度考察** 固定进样量 4.000 mL, 振摇时间 20 min, 振摇温度水平分别设为 40、50、60、70、80 °C, 最终得出, 60 °C 时色谱峰峰形良好, 已适用于分析, 温度过高不利于样品真实气味分析, 易对结果造成影响, 因此选取 60 °C 作为本实验振摇温度。

**2.4.3 振摇时间考察** 固定进样量 4.000 mL, 振摇温度 60 °C, 振摇时间水平分别设为 10、15、20、25、30 min, 最终得出, 15 min 时色谱峰趋于饱和, 因此选取 15 min 作为本实验振摇时间。

### 2.5 试验参数

根据单因素考察确定的实验条件, 使用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对麦芽不同程度炮制样品进行检测分析, 具体实验参数为样品瓶 20 mL; 样品量 1 g; 进样量 4 mL; 振摇温度 60 °C; 振摇时间 15 min; 进样速度 125  $\mu$ L/s; 进样持续时间 37 s; 进样口温度 200 °C; 捕集阱初始温度 40 °C; 捕集阱分流速率 10 mL/min; 捕集持续时间 42 s; 捕集阱最终温度 240 °C; 柱温初始温度 50 °C; 程序升温: 以 0.2 °C/s 的速率升至 60 °C, 再以 1.0 °C/s 的速率升至 120 °C, 保持 10 s, 最后以 8 °C/s 的速

率升至 250 °C, 保持 20 s; 采集时间 158 s; FID 增益 12。

## 3 结果

### 3.1 麦芽炒制不同时间点样品气味成分定性分析

Heracles Neo 超快速气相色谱电子鼻弥补了传感器型电子鼻不能定性的劣势, 它能快速获取目标物的气相色谱信息, 采用正构烷烃标准溶液 ( $nC_6 \sim nC_{16}$ ) 进行校准, 将保留时间转换为 Kovats 保留指数后, 经 AroChemBase 数据库得出定性结果。

保留指数 (retention index, RI) 概念由瑞士化学家 Kováts 于 1958 年提出, 是以一系列紧密相连的正构烷烃的测定结果做尺度来反应物质在固定液上的保留行为的定性参数。将正构烷烃的保留指数定为它碳数的 100 倍。待测物质的保留指数是与待测物质具有相同调整保留值的假想正构烷烃碳数的 100 倍。以色谱图上位于待测物质两侧的相邻正构烷烃的保留值为基准, 用对数内插法求得<sup>[17-18]</sup>。

AroChemBase 数据库为 Kovats 保留指数定性库, 该库中预存上百万种由专业气味品评专家对相应化合物品评过的成分气味信息<sup>[19]</sup>。

麦芽炒焦过程气味成分汇总结果见表 2。

表 2 麦芽气味物质基础及感官描述信息 (MXT-5 柱)

Table 2 Possible compounds and sensory description information in malt powders (MXT-5 column)

成分	$t_R$ /min	RI	可能化合物	感官描述信息	成分	$t_R$ /min	RI	可能化合物	感官描述信息
1	14.90	421	乙醇	酒精、辛辣	10	30.79	660	2-甲基丁醛	坚果、麦芽、酸
2	16.17	448	丙烯醛	杏仁、樱桃、刺激性	11	35.19	694	2,3-戊二酮	焦糖、麦芽、辛辣、甜
3	17.43	475	叔丁醇	樟脑、刺激性	12	60.99	802	己醛	草药中、鱼腥、甜
4	18.73	503	丙-2-酮	水果、甜	13	63.26	810	3-己醇	医学、酒精、水果
5	20.48	543	异丁醛	麦芽、植物、辛辣	14	70.89	839	糠醛	面包、烘的、芳香、甜
6	22.51	584	丁醛	巧克力、麦芽、辛辣	15	77.09	862	3-甲基丁酸乙酯	茴香、腰果、甜
7	23.29	600	2,3-丁二酮	焦糖、辛辣、甜	16	79.39	871	糠醇	面包、焦糖、甜
8	23.96	606	2-甲基呋喃	巧克力、霉味	17	102.55	970	5-甲基糠醛	焦糖、咖啡、辣、酸
9	29.45	649	3-甲基丁醛	草药、麦芽、杏仁、酸	18	121.41	1065	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	坚果、可可、霉味、辛辣

### 3.2 麦芽炒制过程气味成分变化分析

Heracles Neo 超快速气相色谱电子鼻具有 2 根极性存在差异的色谱柱 (10 m  $\times$  180  $\mu$ m), 即 MXT-5 (低极性, 固定液膜厚 0.4  $\mu$ m) 和 MXT-1701 (中极性, 固定液膜厚 0.4  $\mu$ m), 一次注射进样, 双柱同时分析, 谱图同时呈现 2 根色谱柱的分离结果。扣去空白参考后, 麦芽炒制过程气相色谱叠加图见图 3。因 MXT-1701 柱分析效果相对较差, 故选择 MXT-5 柱的峰面积结果进行分析。麦芽炒制过程中可能

含有的气味成分峰面积变化汇总见表 3。

结合图 2、3 及表 2、3 可知, 本研究解析出麦芽中固有及炒制过程中新生成的成分共 18 种。因 S6 样品开始产生焦香气, 且外观性状符合炒麦芽描述, 表明炒香过程近乎完成, 故定义炒制 5~25 min 为“炒香过程”, 炒制 25~45 min 为“炒焦过程”。生麦芽中固有乙醇、丙烯醛、叔丁醇及己醛 4 种气味成分; 丙-2-酮、异丁醛、2,3-丁二酮、2-甲基呋喃、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛及 2,3-戊二酮 7 种成分为

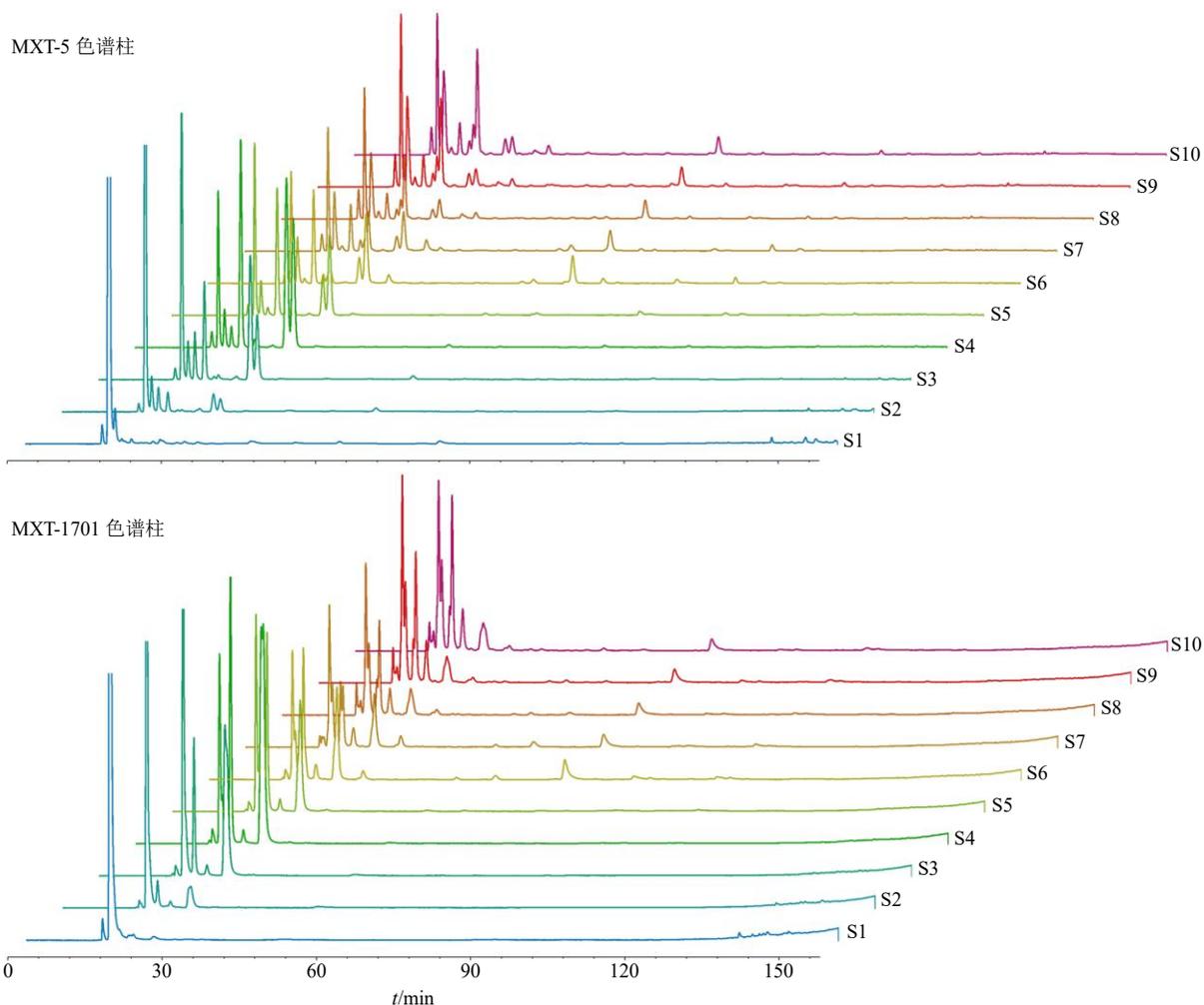


图3 不同炒制时间麦芽粉末色谱图

Fig. 3 Chromatograms of malt powders in different frying levels

麦芽炒香过程中新产生的气味成分；麦芽炒焦过程产生了丁醛、3-己醇、糠醛、3-甲基丁酸乙酯、糠醇、5-甲基呋喃醛及2-乙基-3,6-二甲基吡嗪共7种气味成分。丙烯醛在生麦芽中峰面积较大，在炒制过程呈显著降低趋势，至S4样品（15 min）峰面积降为样品S1的1/15，后趋于稳定。己醛作为一种腥味物质存在于金银花<sup>[16]</sup>、黄芪<sup>[20]</sup>、水蛭<sup>[21]</sup>、蕲蛇<sup>[22]</sup>等中药中，贯穿于麦芽加热过程始终，峰面积无较大变化。3-甲基丁醛与2-甲基丁醛已被证实存在于麸炒白术、山药与薏苡仁<sup>[23-24]</sup>中，具有宜人的坚果风味，且气味阈值较低，亦受食品研究领域关注，是赋予奶酪坚果风味的关键香气物质<sup>[25]</sup>。二者均于S1样品（5 min）中产生，峰面积均在S4样品（15 min）中达到极大值，为刚产生时的9倍以上，后呈降低趋势，在炒焦后维持较低水平。

美拉德反应是近年来食品与中药研究领域的热点之一，2,3-丁二酮、糠醛、糠醇、5-甲基糠醛、2-

甲基呋喃均为美拉德反应的中间产物。在S6样品（25 min）中，出现了糠醛成分，随后呈递减趋势；2-甲基呋喃出现于S5样品（20 min）中，峰面积呈递增趋势直至炭化；糠醇成分出现于炒制S8（35 min）样品中，炭化后峰面积降低。

文献研究<sup>[26]</sup>结果表明，糠醛在加氢还原过程中会产生糠醇、1,2-戊二醇、2-甲基呋喃等产物，提示，炒制过程中存在还原反应，进而使糠醛部分转变为2-甲基呋喃和糠醇。5-甲基糠醛是香水、抗肿瘤药物、农药等的重要中间体<sup>[27]</sup>，其峰面积变化趋势与糠醛相似。2,3-丁二酮是构成咖啡、奶油香味的重要物质<sup>[28]</sup>，于炒制10 min时产生，在炒香及炒焦过程中峰面积持续增大，炭化后稍有降低。除此之外，2-乙基-3,6-二甲基吡嗪具有典型的巧克力、焙烤、坚果香气且风味阈值极低，安全无毒，氨基丙酮与2,3-戊二酮为其合成的关键前体物质<sup>[29]</sup>。其产生于炒制过程后期，峰面积偏低，但因其阈值极低，故亦可

表3 麦芽粉末中可能化合物峰面积汇总 (MXT-5 柱)  
Table 3 Peak area of possible compounds in malt powders (MXT-5 column)

峰号	峰面积									
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	8 288.63	2 736.83	5 048.83	6 811.33	5 055.30	4 427.50	7 644.83	12 617.63	14 440.13	12 856.13
2	1 020 981.97	225 482.30	121 539.40	68 047.63	73 289.03	46 793.93	50 568.97	56 934.90	71 469.60	58 392.35
3	23 824.67	15 302.87	17 823.27	16 968.90	16 851.50	23 173.40	33 923.50	39 574.87	54 582.20	54 352.42
4	—	12 214.13	22 365.87	10 341.90	4 302.07	3 393.47	3 706.93	4 343.80	5 408.73	4 414.51
5	—	10 289.00	51 508.53	110 159.37	67 491.93	49 775.60	24 607.17	13 956.93	17 248.17	18 006.89
6	—	—	—	—	—	5 042.33	6 011.70	5 112.27	7 282.60	7 771.45
7	—	—	3 026.87	6 364.80	4 490.53	4 070.17	5 815.70	10 011.30	16 280.77	16 018.71
8	—	—	—	—	1 769.20	6 789.90	23 917.83	37 911.93	53 184.57	62 569.59
9	—	13 126.57	89 411.60	123 750.77	29 031.03	20 710.57	12 204.23	9 463.20	12 576.93	15 103.42
10	—	10 203.90	49 132.00	98 659.13	61 236.07	53 995.40	29 861.67	15 320.43	14 787.33	14 958.60
11	—	—	—	—	2 345.73	6 977.63	9 688.63	5 438.27	3 605.30	4 868.82
12	2 081.93	3 233.70	3 120.60	2 472.23	1 820.50	1 763.47	1 903.43	1 665.97	1 873.07	1 545.43
13	—	—	—	—	—	3 814.00	7 396.83	1 981.47	—	—
14	—	—	—	—	—	22 425.50	17 772.63	16 255.20	17 073.87	15 070.20
15	—	—	—	—	—	4 038.60	1 639.33	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	2 106.63	2 945.83	1 550.07
17	—	—	—	—	—	4 054.50	4 053.53	1 606.85	2 882.73	2 595.02
18	—	—	—	—	—	—	—	1 109.19	1 709.10	1 558.73

“—” 峰面积<1000 或未检出

“—” peak area < 1000 or not detected

能为“焦香气”产生的关键成分。

### 3.3 化学计量学分析

在经过超快速气相电子鼻检测得到麦芽加热过程中各时间点的色谱峰面积及峰数量后, 筛选出区分能力强 (discrimination power > 0.800) 的色谱峰作为传感器, 进行主成分分析 (principal component analysis, PCA)、判别因子分析 (discriminant factor analysis, DFA)、统计质量控制分析 (statistical quality control analysis, SQCA)。

**3.3.1 PCA** PCA 是一种以最大方差为原则, 将实验数据进行降维处理, 提取几个特征值较大且能反映样本信息变量的因子进行线性分类, 从而得到具有不同气味区域和簇的描述性图表的非监督识别分析方法<sup>[16]</sup>, 根据传感器数据, 对不同炒制时间的麦芽样品进行 PCA, 结果见图 4。结果显示, PCA 识别指数为 97, 主成分 1 与主成分 2 的累计贡献率 98.288%, 能够较好地反映所测样品原始数据中大部分的气味信息。样品点之间的距离反应为样品间存在的特征差异程度, 由图 4 可见, S2 与 S1 样品

点距离较远, “炒香过程” (S2~S6) 样品点在图中分布较为分散, “炒焦过程” (S6~S10) 样品点除 S6 外均在图中集中分布于第 4 象限。说明在麦芽炒制过程初始 (5 min), 气味即发生了较为显著的变化; 在“炒香过程”中, 气味变化亦较为明显; 在“炒焦过程”中, 气味变化趋于稳定, 样品间的气味信息趋于相似。

**3.3.2 DFA** DFA 法是一种判定个体所属类别的统计方法, 它在 PCA 的基础上, 使不同类组群数据间差异尽可能扩大, 而使同类组群数据间差异尽可能缩小, 从而建立更好识别的数据模型, 更好地体现出样品的差异性<sup>[30]</sup>。根据图 5 信息显示, DF1 的贡献度为 51.139%, DF2 的贡献度为 28.882%, 二者累积贡献度为 80.021%, 说明麦芽炒制过程中的各样品可通过超快速气相电子鼻进行快速鉴别。该模型区分效果良好, 所得趋势及结果与 PCA 分析基本相同, 使 PCA 结果得到进一步验证。

**3.3.3 SQCA** SQCA 是一种在考虑样品的差异性的基础上, 将未知样本映射到图表中, 通过计算参

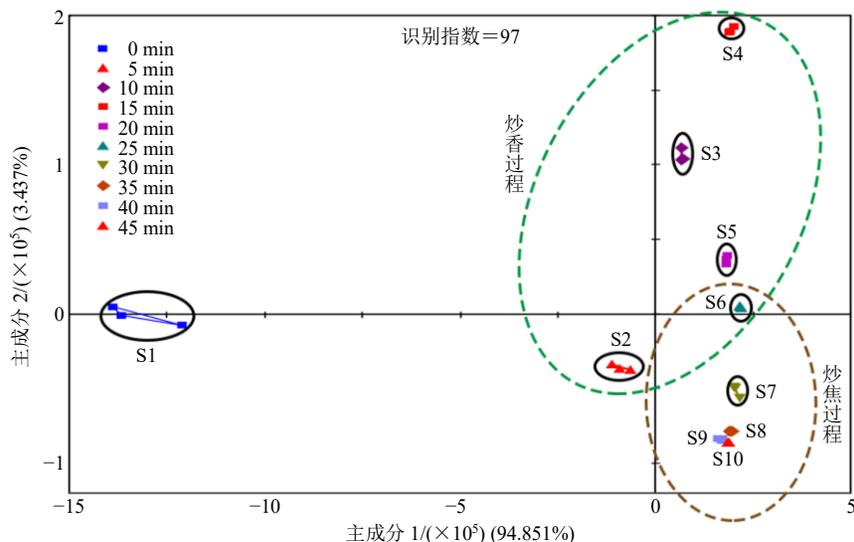


图4 PCA图

Fig. 4 PCA diagram

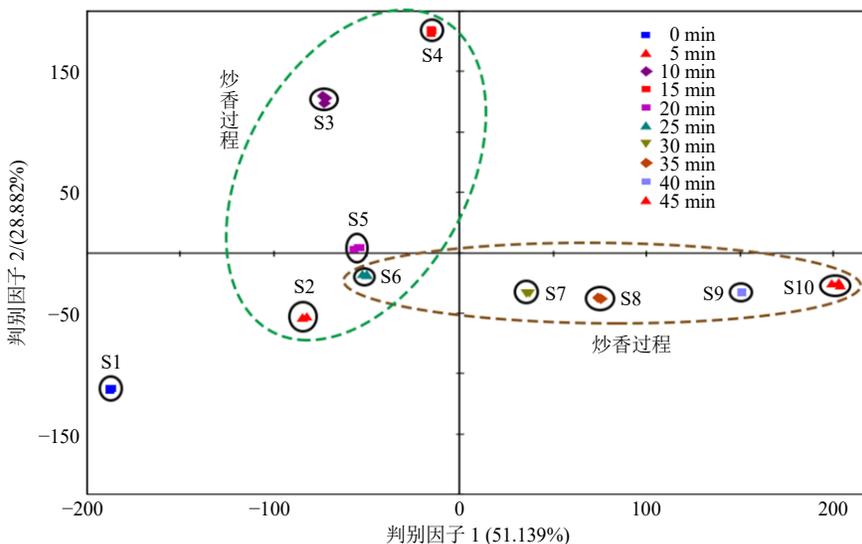


图5 DFA图

Fig. 5 DFA diagram

考样本得出接受区域和拒绝区域的方法。在 SQCA 图中，数据点的距离表明了气味的差异<sup>[31]</sup>，横坐标表示检测次数，纵坐标表示气味距离单元。以生麦芽样品 (S1) 为参照组，建立 SQCA 图模型，结果如图 6 所示。可知，以生麦芽为参照，其余样品均在区域外，且距离较远，表明麦芽在炒制过程中气味发生了明显的改变。由各取样点样品与生麦芽样品之间的距离可以看出，炒制 0~20 min，香气迅速产生，气味显著改变；待炒焦后，各取样点样品距离接近，表明在炒制过程后期，气味变化不大。

#### 4 讨论

电子鼻技术又称人工嗅觉系统，起源于 20 世纪

60 年代初，定义于 1994 年<sup>[32]</sup>，它以合适的模型识别分析方法对数据进行处理。利用不同气味物质的不同“气味指纹”信息，实现定性或定量分析不同的气体样本，按原理可分为传感器型和超快速气相电子鼻。超快速气相电子鼻的出现及应用晚于传感器型电子鼻，较早应用于食品领域<sup>[33-35]</sup>。近年来，已有部分学者将超快速气相电子鼻技术成功运用于药材基原鉴别<sup>[36]</sup>、气味物质基础研究<sup>[37-38]</sup>、硫熏鉴别<sup>[39-40]</sup>、种源区分<sup>[41]</sup>等中药研究领域。有一些学者运用传感器型电子鼻来研究中药炮制过程中的气味变化<sup>[31,42-43]</sup>，此类研究的结论多为传感器型电子鼻可明显区分不同炮制程度的样品，气味变化存在一

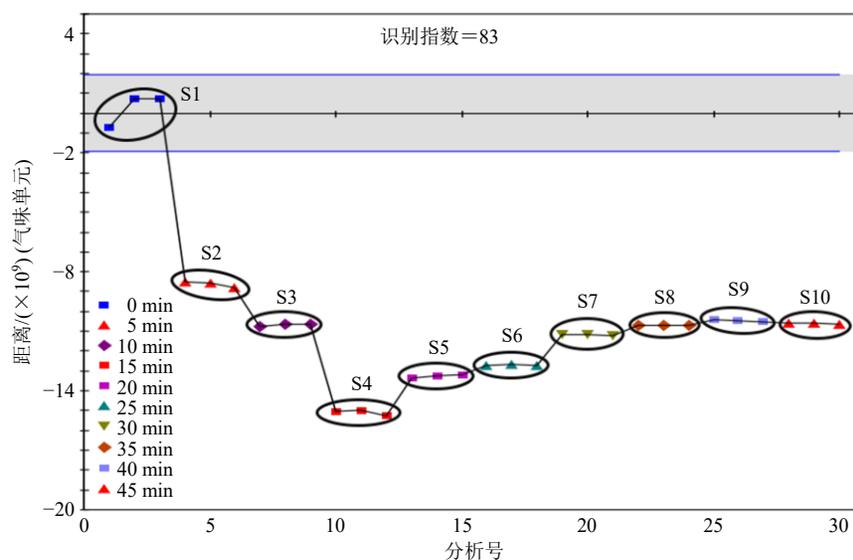


图 6 SQCA 图

Fig. 6 SQCA diagram

定规律，但由于从原理上该类型电子鼻不能对成分进行定性，所以终究不能得出究竟是何成分产生的“气味”以及气味成分具体的变化趋势。而超快速气相电子鼻则很好的弥补了这一方面的劣势，不仅如此，还具有对气味成分直接定量的应用前景。

本研究采用 Heracles Neo 超快速气相电子鼻对不同炮制程度的麦芽粉末样品的色谱数据进行采集，再对数据进行相应转化，进行 Kovats 保留指数定性及化学计量学分析。整合炒制过程中各样品的色谱数据，可以发现，样品间差异不仅仅体现为色谱峰面积的差异，更为明显的是色谱峰数量的差异，说明“气味”成分发生了显著的“量”与“质”的变化。

生麦芽中固有及加热过程中产生或消失的成分共 18 种，其中，丙烯醛为生麦芽中的标志性成分，在生品中峰面积很高，但在炒制 5 min 后峰面积急剧降低，减少为生品的 22% 左右；3-甲基丁醛、2-甲基丁醛为“炒香过程”中的标志性成分，于炒制 5 min 时产生，随后迅速增加，峰面积在炒制 15 min 时到达极大值；糠醛为“炒焦过程”中的标志性成分，糠醛在加氢还原过程中会产生糠醇、2-甲基呋喃等产物。“气味”各成分峰面积的动态变化，提示“气味”成分之间可能存在相互的转化关系。根据性状判别信息，综合气味信息描述与文献研究，推测 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛可能为麦芽炒香过程中产生的关键“香气”气味成分；糠醛、2,3-丁二酮、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪可能为麦芽炒焦过程中产生

的关键“焦香气”气味成分。

PCA 结果表明，“炒香过程”中的各样品离散程度较高，表明其气味成分差别较大，而“炒焦过程”中各样品在得分图中聚集性较好，表明其气味成分差别较小。DFA 结果表明，超快速气相电子鼻可以快速区分不同炒制程度的麦芽样品。SQCA 图较好的展示了气味信息的变化趋势。

麦芽炒制过程中，因操作者对饮片外观颜色、气味的主观性评价差异，导致对炒（焦）麦芽炒制终点的判断很难统一。本课题组曾尝试建立不同规格市售麦芽饮片的指纹图谱，但由于各厂家生产的饮片炒制程度不一、外观性状差别较大，导致多批次饮片色谱图差异较大，且与指纹图谱共有模式的相似度不佳，炒麦芽批次间的差异大于焦麦芽。质量标志性成分的选择与炮制程度的控制是麦芽饮片质量控制亟需解决的 2 大问题。本研究解析了与麦芽炮制程度密切相关的“香气”成分物质基础，以期后期通过对照品指认进一步明确“香气”成分的归属，通过对质量标志性成分制定含量范围来规范饮片的生产。

综上所述，随着麦芽炮制程度的不断增加，“气味”变化呈现出一定规律性。Heracles Neo 超快速气相电子鼻分析作为一种可以快速分析气味成分物质基础的方法，具有良好的应用前景。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

[1] 陆兔林, 胡昌江. 中药炮制学 [M]. 北京: 中国医药科

- 技出版社, 2014: 377-378.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 163.
- [3] 翟理祥. “焦三仙”炮制与功效关系浅析 [J]. 时珍国药研究, 1997, 8(5): 446-447.
- [4] 吴璐, 赖艳, 王莹, 等. 基于 Maillard 反应从消化功能的角度探讨麦芽“炒香醒脾”作用机制 [J]. 中华中医药学刊, 2019, 37(12): 2905-2910.
- [5] 吴璐, 杨华生, 吴维刚, 等. 从药性物质的角度研究麦芽“炒香”过程中氨基酸的含量变化规律 [J]. 中华中医药学刊, 2018, 36(5): 1084-1088.
- [6] 杨华生, 吴维刚, 谭丽霞, 等. 麦芽炒制过程中近红外在线监测模型的建立及“炒香”终点判断研究 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42(3): 478-485.
- [7] 王玉霞, 徐瑶, 夏满琼, 等. 炒焦类中药历史沿革及差异性分析 [J]. 中华中医药学刊, 2018, 36(2): 357-360.
- [8] 张峰, 穆成吉, 和秋君, 等. 探寻槟榔炒焦“焦香醒脾”的作用机制 [J]. 世界最新医学信息文摘, 2018, 18(86): 220-221.
- [9] 张峰. 焦槟榔“焦香醒脾”的机制研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2019.
- [10] 张韵. 山楂炒焦机理及其焦香气味物质基础研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- [11] 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.
- [12] Fei C, Ren C, Wang Y, *et al.* Identification of the raw and processed *Crataegi Fructus* based on the electronic nose coupled with chemometric methods [J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 1849.
- [13] Song J, Chen Q, Bi J, *et al.* GC/MS coupled with MOS e-nose and flash GC e-nose for volatile characterization of Chinese jujubes as affected by different drying methods [J]. *Food Chem*, 2020, 331: 127201.
- [14] Li Y, Fei C, Mao C, *et al.* Physicochemical parameters combined flash GC e-nose and artificial neural network for quality and volatile characterization of vinegar with different brewing techniques [J/OL]. *Food Chem*, 2022, 374: 131658.
- [15] 范润勇, 卢一, 罗霄, 等. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻技术对炮天雄气味定性分析 [J]. 中药与临床, 2018, 9(2): 7-10.
- [16] 武文奇, 毛怡宁, 李虹, 等. Heracles II 超快速气相电子鼻对金银花粉质量的鉴别研究 [J]. 中国中药杂志, 2019, 44(23): 5129-5133.
- [17] 谭鹏, 万渝平, 文永盛, 等. 保留指数原理在中药材农药残留快速筛查和定量分析中的研究进展 [J]. 中国药理学杂志, 2019, 54(20): 1637-1641.
- [18] 徐杨斌, 侯静林, 童俊, 等. 气相色谱保留指数在定性分析中的应用研究进展 [J]. 香料香精化妆品, 2017(3): 59-63.
- [19] 韦志强. 基于外观性状-内在成分-药效的山楂炮制机制研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2019.
- [20] 陈贤双, 李科, 李震宇, 等. 基于 SPME-GC-MS 结合多元统计的不同产地黄芪挥发性成分差异分析 [J]. 药学学报, 2020, 55(5): 979-986.
- [21] 范建伟, 刘武占, 李艳芳, 等. 制剂用水蛭原粉掩味前后主要腥臭异味物质的变化分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(6): 22-25.
- [22] 田连起, 乐智勇, 曹晖, 等. 基于电子鼻技术的中药蕲蛇饮片炮制矫味物质基础研究 [J]. 中医学报, 2019, 34(4): 785-789.
- [23] 孔翠萍, 刘华红, 于生, 等. 顶空 GC-MS 测定白术不同炮制品中焦香味醛类物质的含量 [J]. 海峡药学, 2014, 26(12): 90-91.
- [24] 王咏, 于广华, 李芳, 等. 中药麸炒中梅拉德反应产物的分析研究 [J]. 海峡药学, 2016, 28(6): 35-36.
- [25] 陈臣, 周文雅, 袁佳杰, 等. 3-甲基丁醛对奶酪坚果风味的贡献及其生物合成的研究进展 [J]. 食品科学, 2020, 41(7): 228-233.
- [26] 李鹏阳, 赵茜, 王延吉. 糠醛和 5-羟甲基糠醛双键加氢催化剂及催化作用研究进展 [J]. 高校化学工程学报, 2021, 35(2): 206-214.
- [27] 杨维冉, 周翼洪, 余锐, 等. 5-甲基糠醛的制备及其应用研究进展 [J]. 应用化工, 2020, 49(2): 444-448.
- [28] 相启森, 马云芳, 申瑞玲. 食品中 2,3-丁二酮形成机制和检测方法的研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(11): 208-214.
- [29] 张怀志. 重要风味化合物 2-乙基-3,5/3,6-二甲基吡嗪的微生物合成途径解析 [D]. 无锡: 江南大学, 2020.
- [30] 刘立轩, 冷晓红, 郭鸿雁, 等. 基于电子鼻技术的秦艽药材产地鉴别 [J]. 时珍国医国药, 2020, 31(3): 617-619.
- [31] 黎量, 杨诗龙, 刘玉杰, 等. 基于相关性分析的山楂炮制过程气味变化机制研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(17): 3283-3286.
- [32] 费程浩, 戴辉, 苏杭, 等. 电子鼻技术的研究进展及其在中药行业中的应用 [J]. 世界中医药, 2019, 14(2): 257-262.
- [33] 张鑫, 相里加雄, 路星. Heracles II 超快速气相色谱电子鼻对白酒气味成分分析技术探讨 [J]. 酿酒科技, 2014(10): 116-119.
- [34] 高雅慧, 邱士鸿, 朱逸浩, 等. 利用 Heracles II 超快速气相电子鼻对不同品牌 UHT 全脂牛奶的快速鉴别研究 [J]. 中国乳品工业, 2019, 47(4): 56-59.
- [35] 陈修红, 欧克勤, 汪厚银, 等. Heracles 快速气相电子鼻对花椒油气味指纹分析研究 [J]. 食品科技, 2016,

- 41(12): 256-261.
- [36] 罗霄, 韦志强, 俞佳, 等. Heracles II 气相电子鼻技术快速鉴别萆澄茄与洋澄茄 [J]. 成都大学学报: 自然科学版, 2018, 37(1): 34-37.
- [37] 刘晓梅, 张存艳, 刘红梅, 等. 基于电子鼻和 HS-GC-MS 研究地龙腥味物质基础和炮制矫味原理 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(12): 154-161.
- [38] 范润勇, 卢一, 罗霄, 等. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻技术对炮天雄气味定性分析 [J]. 中药与临床, 2018, 9(2): 7-10.
- [39] 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.
- [40] 殷珍珠, 梁玉芝, 王梦, 等. 基于超快速气相电子鼻对不同硫熏程度天麻的快速鉴别 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, doi: 10.13422/j.cnki.syfjx.20211861.
- [41] 王鑫源, 董诚明, 李曼, 等. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻的牛膝种子快速鉴别研究 [J]. 种子, 2021, 40(4): 135-138.
- [42] 毕胜, 谢若男, 金传山, 等. 基于仿生技术的制川乌炮制过程变化研究 [J]. 中草药, 2020, 51(23): 5956-5962.
- [43] 解达帅, 刘玉杰, 杨诗龙, 等. 基于“内外结合”分析马钱子的炮制火候 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(8): 1-5.

[责任编辑 郑礼胜]