

# 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

郑郁清, 彭嘉玉, 郭静英, 商杰, 郑鹏, 白婷婷, 平欲晖\*, 张金莲\*

江西中医药大学, 江西 南昌 330004

**摘要:**目的 探究谷糠、麦麸、蜜糠和蜜麸特征风味成分及差异性风味成分。方法 利用顶空-气相色谱-质谱法 (headspace-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS) 对谷糠、麦麸、蜜糠和蜜麸样品进行检测, 运用相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV) 分析其关键香气成分, 并结合多元统计分析 & 关键风味成分 (ROAV > 1), 对 4 种不同辅料挥发性成分中的差异性风味成分进行比较分析。结果 从谷糠、麦麸、蜜糠和蜜麸中分别鉴定出 19 种、12 种、24 种、26 种挥发性成分。ROAV 法确定了谷糠、麦麸、蜜糠、蜜麸风味贡献最大的成分分别为癸醛 (柑橘香、青草味)、2-正戊基呋喃 (青草味、熟谷味)、癸醛、5-甲基呋喃醛 (甜香、焦糖气味)。差异性风味成分分析结果显示, 庚醛、正辛醛、癸醛、壬醛、 $\gamma$ -松油烯可作为区分糠类辅料和麸类辅料的风味成分。谷糠、麦麸经蜜制为蜜糠、蜜麸后其原有的清香、果香、花香减弱, 增加了引发食欲的焦糖香、烘烤香。结论 “蜜香气” “焦香味” 可能与美拉德反应及糖降解反应生成的 5-甲基呋喃醛、 $\gamma$ -丁内酯等醛类产物有关, “焦麸气” 的香气来源与美拉德反应生成的 2,5-二甲基吡嗪等吡嗪类成分密切相关。研究客观地评价 4 种不同辅料的风味成分, 为糠类、麸类辅料炮制饮片提供科学内涵的理论依据。

**关键词:** 谷糠; 蜜糠; 麦麸; 蜜麸; HS-GC-MS; 相对气味活度值; 挥发性成分; 癸醛; 2-正戊基呋喃; 5-甲基呋喃醛; 庚醛; 正辛醛; 壬醛;  $\gamma$ -松油烯;  $\gamma$ -丁内酯; 2,5-二甲基吡嗪

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)13-4361-12

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.13.009

## HS-GC-MS combined with relative odor activity value method to analyze flavor components of four excipients: chaff, bran, honey chaff and honey bran

ZHENG Yuqing, PENG Jiayu, GUO Jingying, SHANG Jie, ZHENG Peng, BAI Tingting, PING Yuhui, ZHANG Jinlian

Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

**Abstract: Objective** In order to explore the characteristics and different flavor components of chaff, bran, honey bran and honey chaff. **Methods** Headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) was used to analyze the sample powders of the four adjuvant materials. The relative odor activity value (ROAV) was used to clarify the key aroma components. Multivariate statistics, combined with the key flavor components (ROAV > 1) were used to analyze and compare the different components in the volatile components of the four adjuvant materials. **Results** The results showed that 19, 12, 24 and 26 volatile components were identified from chaff, bran, honey chaff and honey bran, separately. The ROAV method determined that the components with the greatest contribution to the flavor of chaff, bran, honey chaff and honey bran were decyl aldehyde (citrus aroma, grassy flavor), 2-pentylfuran (grassy flavor, cooked grain flavor), decyl aldehyde, and 5-methylfurfural (sweet aroma, caramel flavor). The results of differential flavor component analysis showed heptaldehyde, *n*-octanal, decyl aldehyd, nonanal and  $\gamma$ -terpinene can be used as flavor components to distinguish chaff and bran. The fragrance, fruity and floral aroma are weakened after chaff and bran were processed into honey chaff

收稿日期: 2023-11-20

**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); 江西省中医药标委会 2021 年第二批标准化项目 (2021B01); 江西省中医药标委会 2021 年第二批标准化项目 (2021B02); 江西省中医药标委会 2023 年第一批标准化项目 (2023A19); 国家自然科学基金 (82060724); 大学生创新创业训练计划项目 (202310412027); 大学生创新创业训练计划项目 (S202310412061); 大学生创新创业训练计划项目 (202210412288); 江西中医药大学首批科技创新团队 (CXTD22003)

**作者简介:** 郑郁清, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制。E-mail: 1137105612@qq.com

\***通信作者:** 平欲晖, 硕士, 副教授, 从事药物成分及质量控制研究。E-mail: pingyh@163.com

张金莲, 教授, 博士生导师, 主要从事中药学及中药炮制学教学研究。Tel: (0791)87118995 E-mail: jxjzjl@163.com

and honey bran, while the caramel aroma and baking aroma that arouse appetite were increased. **Conclusion** “Honey aroma” and “scorched aroma” may be related to aldehyde products such as 5-methylfuran aldehyde and  $\gamma$ -butyrolactone generated by Maillard reaction and sugar degradation reaction, and the aroma source of “scorche chaff aroma” is closely related to pyrazine components such as 2,5-dimethylpyrazine generated by Maillard reaction. This study scientifically and objectively evaluates the flavor components of the four adjuvant materials, which provides the theoretical basis of scientific connotation for the preparation of decoction pieces with chaff and bran excipients.

**Key words:** chaff; honey chaff; bran; honey bran; HS-GC-MS; relative odor activity value; volatile components; decyl aldehyde; 2-N-pentyl furan; 5-methylfuran aldehyde; heptylaldehyde; N-octanal; nonaldehyde;  $\gamma$ -terpinene;  $\gamma$ -butyrolactone; 2,5-dimethylpyrazine

麦麸为禾本科植物小麦的种皮，性平，味甘、淡，具有和中益脾的功效<sup>[1]</sup>。明代陈嘉谟在《本草蒙荃》中记载“麸制抑酷性，勿伤上膈”，这是首次对麸炒的目的及原理进行详细的描述。《医宗粹言》载：“（枳壳）消食去积滞用麸炒，不尔气刚，恐伤元气”。说明历代医家认为麦麸与药物共制能缓和燥性，矫正药物不良气味等<sup>[2]</sup>。谷糠为稻谷的外壳，又称糠、砉糠、稻谷壳、糠头、占谷糠等，性温，入脾胃经，具健脾祛湿作用<sup>[3]</sup>。宋代《圣惠方》中记载：“用粘谷糠炒香，去糠为末”；《本草纲目》云“丹家言糠火炼物，力倍于常”。建帮药界以谷糠制药，历史悠久，且南方麦少稻谷多，所以建帮药界多用蜜糠炒药。无麦时，也多用谷糠代替。《建昌帮炮制全书》记载谷糠与药共制可添香赋色、增强疗效、缓和药性等<sup>[4]</sup>。

蜜糠与蜜麸为谷糠、麦麸分别与蜂蜜共制后的产物，以双重辅料对药物进行炮制可综合其二者之功，具有良好的添香赋色、健脾等作用。蜜糠为江西建昌帮所独有的特色炮制辅料，其应用记载于《建昌帮中药炮制全书》<sup>[4]</sup>一书中，多用于炒炙山药、甘草、白术、白芍、黄芪等，目的是添香赋色、从而达到健胃和中，减少某些药物的刺激性和不良反应。有研究表明以蜜糠为辅料炮制的药物，不仅色泽更黄更亮，而且气味芳香<sup>[5-6]</sup>。

蜜麸作为樟帮和建昌帮独具特色的炮制辅料，多用于升麻、白术、枳壳、苍术、僵蚕等的炮制，其炮制目的与蜜糠相同<sup>[7]</sup>。赵清等<sup>[8]</sup>采用 CIELAB 颜色分析法分析僵蚕及其炮制品的实际视觉描述，蜜麸炒僵蚕的外表颜色金黄且带有焦香气味，得出其外观及气味能减低患者对僵蚕的抵抗心理的结论。目前对 4 种不同辅料炮制原理的研究多集中辅料吸附药材中所含油脂，从而减少药物燥性等<sup>[9-10]</sup>，而对固体辅料炮制矫臭、矫味及辅料本身的挥发性成分、特征香气等研究未见报道。

顶空气相色谱-质谱法（headspace gas

chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS）采用顶空进样的方式对样品进行分析，可快速鉴定样品中挥发性成分，而挥发性成分的气味及其贡献度与其感觉阈值和含量具有紧密联系。相对气味活度值（relative odor activity value, ROAV）是一种通过阈值确定风味贡献程度的指标，可将主观特征的气味量化，ROAV 值越大，对气味的贡献越大<sup>[11]</sup>。故本实验利用 HS-GC-MS 技术对谷糠、麦麸、蜜糠、蜜麸的挥发性成分进行分析，在此基础上采用多元统计等方法比较 4 种不同辅料之间挥发性成分的差异，筛选 4 种不同辅料的挥发性差异成分。并结合 4 种不同辅料所含关键性和修饰性风味成分，找寻其差异性风味成分，探讨 4 种不同辅料的香气特征，为探究 4 种不同辅料在炮制应用研究提供依据。

## 1 材料

7890A 型气相色谱-5975C 型质谱联用仪，美国 Agilent 公司，配置化学工作站积分器和美国国家科学技术研究院（NIST）20.L 标准质谱检索库；CP214 型万分之一电子分析天平，美国 Ohaus 公司。收集各地市售或中药饮片厂所用的麦麸和谷糠，经江西中医药大学中药鉴定教研室邓可众教授鉴定，分别为禾本科小麦属植物小麦 *Triticum aestivum* L. 的种皮、禾本科植物稻 *Oryza sativa* L. 的成熟颖果果皮，样品信息见表 1。

## 2 方法

### 2.1 净谷糠与净麦麸的制备

分别将谷糠和麦麸用二号筛筛去杂质，即得净谷糠与净麦麸。

### 2.2 炼蜜<sup>[4]</sup>

将蜂蜜加热至满锅内出现均匀淡黄色细气泡，待蜜呈棕褐色时，手捻无白丝时，取出，备用。

### 2.3 蜜糠的制备<sup>[4]</sup>

将定量的炼蜜和沸水倒入容器内，搅拌溶化，制成蜜水溶液。用文火将锅烧热，倒入净谷糠，淋入蜜水溶液，迅速拌匀，不断翻炒，炒至谷糠表皮

表1 辅料样品信息

Table 1 Adjuvant material sample information

| 样品编号 | 批号     | 样品编号 | 批号       | 产地    |
|------|--------|------|----------|-------|
| K1   | 221201 | MK1  | 23102801 | 江西宜春  |
| K2   | 221202 | MK2  | 23102802 | 江西宜春  |
| K3   | 221203 | MK3  | 23102803 | 江西宜春  |
| K4   | 221001 | MK4  | 23102804 | 江西南城  |
| K5   | 221002 | MK5  | 23102805 | 江西南城  |
| K6   | 221003 | MK6  | 23102806 | 江西南城  |
| K7   | 230401 | MK7  | 23102807 | 江西景德镇 |
| K8   | 230402 | MK8  | 23102808 | 江西景德镇 |
| K9   | 230403 | MK9  | 23102809 | 江西景德镇 |
| K10  | 210901 | MK10 | 23102810 | 重庆    |
| K11  | 210902 | MK11 | 23102811 | 重庆    |
| K12  | 210903 | MK12 | 23102812 | 重庆    |
| F1   | 230901 | MF1  | 23102901 | 河北石家庄 |
| F2   | 230902 | MF2  | 23102902 | 河北石家庄 |
| F3   | 230903 | MF3  | 23102903 | 河北石家庄 |
| F4   | 230904 | MF4  | 23102904 | 河南焦作  |
| F5   | 230905 | MF5  | 23102905 | 河南焦作  |
| F6   | 230906 | MF6  | 23102906 | 河南焦作  |
| F7   | 230907 | MF7  | 23102907 | 江苏徐州  |
| F8   | 230908 | MF8  | 23102908 | 江苏徐州  |
| F9   | 230909 | MF9  | 23102909 | 江苏徐州  |
| F10  | 230910 | MF10 | 23102910 | 山东潍坊  |
| F11  | 230911 | MF11 | 23102911 | 山东潍坊  |
| F12  | 230912 | MF12 | 23102912 | 山东潍坊  |

K1~K12为辅料谷糠；F1~F12为辅料麦麸；MK1~MK12为辅料蜜糠；MF1~MF12为辅料蜜麸。

K1—K12 is chaff; F1—F12 is bran; MK1—MK12 is honey chaff; MF1—MF12 is honey bran.

光亮，色泽加深，微黏手，取出摊凉，即得蜜糠。每100千克净谷糠，用炼蜜20 kg，沸水4 kg。

## 2.4 蜜麸的制备<sup>[4]</sup>

将定量的炼蜜和沸水倒入容器内，搅拌溶化，即为蜜水溶液。用文火将锅烧热，倒入净麸，淋入蜜水溶液，迅速拌匀，不断翻炒，炒至麦麸手捏不成团，微黏手为度，取出摊凉，即为蜜麸。每100 kg净麦麸，用炼蜜15 kg，沸水3 kg。

## 2.5 HS-GC-MS 检测条件

**2.5.1 顶空进样条件** 分别精密称取谷糠、蜜糠、麦麸、蜜麸粉末（过三号筛）各1.0 g于20 mL顶空瓶中，密封后放于样品盘中，根据顶空进样条件（样品瓶加热温度110 °C，定量环温度120 °C，传

输线温度130 °C，样品瓶的平衡时间10 min）进行分析。

**2.5.2 GC 条件** HP-5 石英毛细管色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm），进样口温度260 °C，传输线温度250 °C，载气为氦气，溶剂延迟3.0 min，体积流量为10 mL/min，分流比10:1，顶空进样。程序升温（起始温度50 °C，以5 °C/min升至140 °C，再以10 °C/min升至240 °C）。

**2.5.3 MS 条件** 电子轰击离子源（EI），电子碰撞能量70 eV，离子源温度230 °C，四级杆温度150 °C，加速电压34.6 V，倍增器电压1.388 kV，分辨率2 500，扫描范围m/z 50~650，扫描数4.45次/s。

## 2.6 数据处理

**2.6.1 挥发性成分分析** 将生成的各样品图谱导入Data Analysis 2013版软件，通过NIST 20.L数据库进行比对确定化合物，选取匹配度>90%的成分，导出成分鉴定结果。

**2.6.2 统计分析** 将HS-GC-MS检测谷糠、蜜糠、麦麸、蜜麸所得挥发性成分数据导入SIMCA 14.1软件，进行主成分分析（principal component analysis, PCA）和正交偏最小二乘法-判别分析（orthogonal partial least squares method-discriminant analysis, OPLS-DA）分析。

**2.6.3 关键风味化合物分析<sup>[12]</sup>** 利用ROAV法辨识各样品关键风味化合物，其大小可以反映各物质对样品风味的贡献。ROAV≥1的挥发性化合物是关键气味化合物，0.1≤ROAV<1的化合物对各样品气味具有修饰作用。按以下公式计算ROAV值。

$$ROAV \approx 100 \times C_A T_{\max} / C_{\max} T_A$$

$C_{\max}$ 是含量最高成分的相对含量，对总体风味的贡献最大； $T_{\max}$ 是相应的气味阈值（μg·kg<sup>-1</sup>）； $C_A$ 为待测成分相对含量； $T_A$ 为待测成分气味阈值（μg·kg<sup>-1</sup>）

## 3 结果与分析

### 3.1 挥发性成分分析

采用HS-GC-MS法对谷糠、麦麸、蜜糠、蜜麸的挥发性成分进行分析，得总离子流图，结果见图1。通过与NIST 20.L数据库进行比对检索，使用峰面积归一化法计算各化合物的相对含量，结果见表2。共鉴定得到44种挥发性成分，其中谷糠19种、麦麸12种、蜜糠24种、蜜麸26种。4者的共有成分5种，包括醛类2种（苯甲醛、苯乙醛）、烯炔类2种[对伞花烃、(+)-柠檬烯]、其他类1种（2-正戊

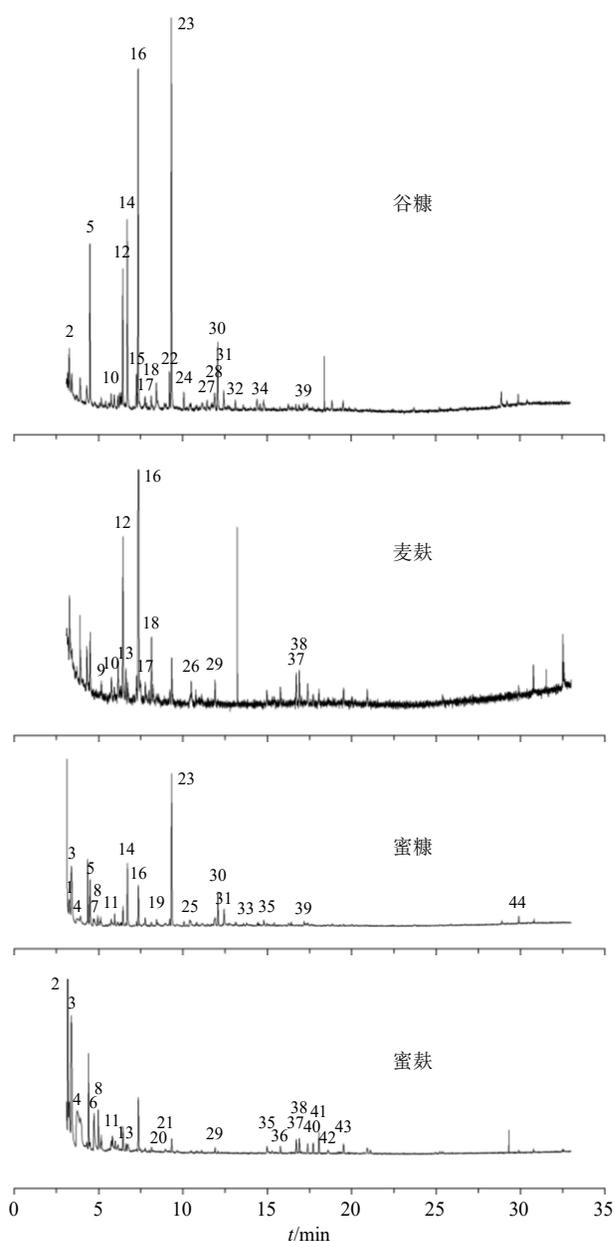


图1 谷糠、麦麸、蜜糠、蜜麸中挥发性成分的特异性成分图  
Fig. 1 TIC diagram of chaff, bran, honey chaff and honey bran volatile components

表2 谷糠、蜜糠、麦麸、蜜麸挥发性成分分析 ( $\bar{x} \pm s, n = 12$ )

Table 2 Analysis of volatile components of chaff, bran, honey chaff and honey bran ( $\bar{x} \pm s, n = 12$ )

| 峰号 | $t_R$ /<br>min | 化合物       | 分子式   | CAS 号    | 相对百分含量/%    |    |             |              | 化合物<br>类型 |
|----|----------------|-----------|---|----------|-------------|----|-------------|--------------|-----------|
|    |                |           |   |          | 谷糠          | 麦麸 | 蜜糠          | 蜜麸           |           |
| 1  | 3.25           | 2-甲基吡嗪    | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>  | 109-08-0 | ND          | ND | 2.68 ± 0.49 | ND           | 吡嗪类       |
| 2  | 3.26           | 2,3-丁二醇   | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 513-85-9 | 1.90 ± 0.15 | ND | ND          | 41.09 ± 1.82 | 醇类        |
| 3  | 3.39           | 糠醛        | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>  | 98-01-1  | ND          | ND | 9.45 ± 0.98 | 10.44 ± 0.21 | 醛类        |
| 4  | 3.73           | 糠醇        | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 98-00-0  | ND          | ND | 0.87 ± 0.37 | 7.90 ± 0.27  | 醇类        |
| 5  | 4.49           | 庚醛        | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O              | 111-71-7 | 8.24 ± 0.19 | ND | 5.79 ± 1.09 | ND           | 醛类        |
| 6  | 4.71           | 2,5-二甲基吡嗪 | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>  | 123-32-0 | ND          | ND | ND          | 2.46 ± 1.14  | 吡嗪类       |
| 7  | 4.73           | 2,6-二甲基吡嗪 | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>  | 108-50-9 | ND          | ND | 1.41 ± 0.22 | ND           | 吡嗪类       |

基呋喃)。谷糠、麦麸经蜜制为蜜糠、蜜麸后新增 5 种相同的挥发性成分，包括醛类 2 种（糠醛、5-甲基呋喃醛）、醇类 1 种（糠醇）、酯类 1 种（ $\gamma$ -丁内酯）、酚类 1 种（4-乙基-2-甲氧基苯酚）。

由表 2 可知，4 种不同辅料中挥发性成分的相对百分含量存在明显差异，谷糠中主要成分为壬醛（17.65%）、(+)-柠檬烯（15.02%），相对百分含量占比最多的是醛类，其次是烯炔类、其他类等；麸中主要成分为 (+)-柠檬烯（43.71%）、2-正戊基呋喃（8.13%），相对百分含量占比最多的是烯炔类，其次是烷炔类、其他类等；蜜糠中主要成分为壬醛（14.03%）、糠醛（9.45%），相对百分含量占比最多的是醛类，其次是烯炔类、吡嗪类等；蜜麸中主要成分为 2,3-丁二醇（41.09%）、糠醛（10.44%），相对百分含量占比最多的是醇类，其次是醛类、烯炔类等，不同辅料中挥发性成分相对含量分布见表 3。

### 3.2 多元统计学分析

**3.2.1 PCA** 将 HS-GC-MS 检测谷糠、麦麸、蜜糠、蜜麸数据导入 SIMCA 14.1 软件，进行无监督的 PCA 处理，其模型解释率参数  $R^2$ （模型对变量  $X$  的可解释性）为 86.4%；预测能力参数  $Q^2$ （模型的可预测能力）为 82.8%，二者数值均大于 80%，说明此模型较为可靠，对数据的解释与预测能力强。由图 2 可知谷糠、麦麸、蜜糠、蜜麸分别聚集在某个区域，具有明显的区分，说明麸类辅料和糠类辅料的挥发性成分有着明显的区分，且经蜜炒制后，蜜糠、蜜麸的挥发性成分与谷糠、麦麸比较具有明显的差异。

**3.2.2 OPLS-DA** 为进一步找寻不同辅料之间的差异性成分，放大组间差异，采用有监督的 OPLS-DA，构建 4 个 OPLS-DA 模型分别为麦麸与谷糠、麦麸与蜜糠、谷糠与蜜糠、蜜糠与蜜麸（图 3），其模型解释率参数  $R^2_X$  分别为 0.904、0.811、0.893、

表 2 (续)

| 峰号 | tr/<br>min | 化合物   | 分子式  | CAS 号      | 相对百分含量/%   |            |            |           | 化合物<br>类型 |
|----|------------|---|--|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
|    |            |   |  |            | 谷糠         | 麦麸         | 蜜糠         | 蜜麸        |           |
| 8  | 4.98       | γ-丁内酯   | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 96-48-0    | ND         | ND         | 1.15±0.20  | 2.29±0.11 | 酯类        |
| 9  | 5.17       | α-蒎烯  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 80-56-8    | ND         | 1.10±0.23  | ND         | ND        | 烯烃类       |
| 10 | 5.76       | 苯甲醛   | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                | 100-52-7   | 0.98±0.20  | 1.18±0.18  | 0.98±0.21  | 0.68±0.07 | 醛类        |
| 11 | 5.82       | 5-甲基咪喃醛   | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 620-02-0   | ND         | ND         | 0.53±0.12  | 1.29±0.07 | 醛类        |
| 12 | 6.44       | 2-正戊基咪喃   | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O               | 3777-69-3  | 6.35±0.22  | 8.13±0.79  | 2.24±0.43  | 1.29±0.10 | 其他类       |
| 13 | 6.62       | 正癸烷   | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>                | 124-18-5   | ND         | 1.72±0.48  | ND         | 0.50±0.07 | 烷烃类       |
| 14 | 6.71       | 正辛醛   | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O               | 124-13-0   | 8.80±0.27  | ND         | 6.60±1.35  | ND        | 醛类        |
| 15 | 7.26       | 对伞花烃  | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>                | 99-87-6    | 1.64±0.11  | 1.39±0.16  | 0.55±0.12  | 0.15±0.05 | 烯烃类       |
| 16 | 7.36       | (+)-柠檬烯   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 5989-27-5  | 15.02±0.11 | 43.71±2.29 | 3.86±0.82  | 2.90±0.13 | 烯烃类       |
| 17 | 7.76       | 苯乙醛   | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O                | 122-78-1   | 0.85±0.07  | 1.17±0.19  | 1.06±0.23  | 0.27±0.08 | 醛类        |
| 18 | 8.13       | γ-松油烯   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 99-85-4    | 0.91±0.07  | 3.13±0.20  | ND         | 0.36±0.04 | 烯烃类       |
| 19 | 8.44       | 辛醇  | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O               | 111-87-5   | ND         | ND         | 0.79±0.20  | ND        | 醇类        |
| 20 | 8.69       | 3-乙基-2,5-甲基吡嗪   | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>  | 13360-65-1 | ND         | ND         | ND         | 0.09±0.02 | 吡嗪类       |
| 21 | 8.95       | 愈创木酚  | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 90-05-1    | ND         | ND         | ND         | 0.31±0.13 | 酚类        |
| 22 | 9.21       | 1,3,3-三甲基三环[2.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]庚烷  | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                | 488-97-1   | 1.76±0.14  | ND         | ND         | ND        | 烯烃类       |
| 23 | 9.32       | 壬醛  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O               | 124-19-6   | 17.65±0.42 | ND         | 14.03±3.05 | 0.76±0.05 | 醛类        |
| 24 | 10.07      | 4-乙酰基-1-甲基-环己烯  | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O               | 6090-09-1  | 1.03±0.11  | ND         | ND         | ND        | 烯烃类       |
| 25 | 10.41      | 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮   | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>   | 28564-83-2 | ND         | ND         | 0.94±0.20  | ND        | 其他类       |
| 26 | 10.49      | 邻苯二甲醚   | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 91-16-7    | ND         | 1.05±0.29  | ND         | ND        | 醚类        |
| 27 | 11.45      | 萘   | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>                 | 91-20-3    | 0.60±0.06  | ND         | 0.25±0.09  | ND        | 其他类       |
| 28 | 11.89      | 草蒿脑   | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O              | 140-67-0   | 1.39±0.13  | ND         | ND         | ND        | 醚类        |
| 29 | 11.91      | 十二烷   | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>                | 112-40-3   | ND         | 1.24±0.27  | ND         | 0.22±0.03 | 烷烃类       |
| 30 | 12.08      | 癸醛  | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O              | 112-31-2   | 3.29±0.08  | ND         | 3.20±0.70  | ND        | 醛类        |
| 31 | 12.43      | 1,7,7-三甲基-2-亚甲基双环[2.2.1]庚烷  | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>                | 27538-47-2 | 1.13±0.07  | ND         | 2.40±0.56  | ND        | 烯烃类       |
| 32 | 13.12      | 左旋香芹酮   | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 6485-40-1  | 0.57±0.07  | ND         | 0.41±0.16  | ND        | 酮类        |
| 33 | 13.79      | 壬酸  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>  | 112-05-0   | ND         | ND         | 0.55±0.23  | ND        | 酸类        |
| 34 | 14.59      | 十三烷   | C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>                | 629-50-5   | 0.35±0.05  | ND         | ND         | ND        | 烷烃类       |
| 35 | 14.98      | 4-乙烯基-2-甲氧基苯酚   | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 7786-61-0  | ND         | ND         | 0.30±0.08  | 0.60±0.05 | 酚类        |
| 36 | 15.77      | (1 <i>R</i> ,3 <i>aS</i> ,5 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i> )-ethyl-cyclopenta[ <i>c</i> ]pentalene,<br>1,2,3,3 <i>a</i> ,4,5,5 <i>a</i> ,6-octahydro-1,4,4,5 <i>a</i> -tetram | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 74284-57-4 | ND         | ND         | ND         | 0.44±0.03 | 其他类       |
| 37 | 16.72      | modephene   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 68269-87-4 | ND         | 1.99±0.11  | ND         | 0.80±0.02 | 烯烃类       |
| 38 | 16.89      | berkheyaradulene  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 65372-78-3 | ND         | 1.91±0.10  | ND         | 0.88±0.02 | 烯烃类       |
| 39 | 17.18      | 十四烷   | C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>                | 629-59-4   | 0.39±0.03  | ND         | 0.42±0.11  | ND        | 烷烃类       |
| 40 | 17.72      | β-石竹烯   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 87-44-5    | ND         | ND         | ND         | 0.65±0.01 | 烯烃类       |
| 41 | 18.06      | 大根香叶烯 B   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 15423-57-1 | ND         | ND         | ND         | 1.10±0.03 | 烯烃类       |
| 42 | 18.59      | 石竹烯   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 6753-98-6  | ND         | ND         | ND         | 0.30±0.07 | 烯烃类       |
| 43 | 19.52      | β-瑟林烯   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>                | 17066-67-0 | ND         | ND         | ND         | 0.67±0.05 | 烯烃类       |
| 44 | 29.91      | 7,9-二叔丁基-1-氧杂螺[4.5]癸-6,9-二烯-<br>2,8-二酮  | C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> | 82304-66-3 | ND         | ND         | 0.53±0.13  | ND        | 酮类        |

ND 表示未检出。

ND is indicated as not detected.

表3 不同辅料中挥发性成分种类及相对含量 ( $\bar{x} \pm s, n = 12$ )Table 3 Types and relative content of volatile components in different adjuvant materials ( $\bar{x} \pm s, n = 12$ )

| 辅料 | 相对含量/% |       |       |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|    | 醇类     | 醛类    | 烯烃类   | 其他类  | 吡嗪类  | 酯类   | 烷烃类  | 醚类   | 酮类   | 酚类   | 酸类   |
| 谷糠 | 1.90   | 39.81 | 21.49 | 6.95 | 0.00 | 0.00 | 0.74 | 1.39 | 0.57 | 0.00 | 0.00 |
| 麦麸 | 0.00   | 2.35  | 53.23 | 8.13 | 0.00 | 0.00 | 2.96 | 1.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 蜜糠 | 1.66   | 41.64 | 6.81  | 3.43 | 4.09 | 1.15 | 0.42 | 0.00 | 0.94 | 0.30 | 0.55 |
| 蜜麸 | 48.99  | 13.44 | 7.81  | 1.73 | 2.55 | 2.29 | 0.72 | 0.00 | 0.00 | 0.91 | 0.00 |

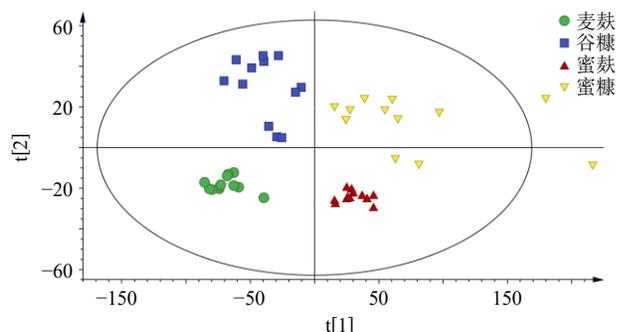


图2 不同辅料挥发性成分的PCA图

Fig. 2 PCA diagrams of volatile components of different adjuvant materials

0.954,  $R^2_Y$ 分别为0.990、0.994、0.994、0.993, 模型预测能力参数  $Q^2$  分别为0.927、0.965、0.949、0.959, 其中4个模型的  $R^2_X$ 、 $R^2_Y$ 、 $Q^2$  均大于0.8, 说明所构建的模型稳定可靠<sup>[13]</sup>。对4个OPLS-DA模型分别进行置换检验, 置换检验次数为200次, 左侧随机产生的  $R^2$ 、 $Q^2$  均小于右侧,  $Q^2$  于Y轴的截距均为负值, 说明4个模型均准确可靠, 未发生过拟合。进一步通过计算变量投影重要度 (variable importance for the projection, VIP) 预测值衡量各化学成分对各组样本分类判别的影响强度和解释能力, 从而筛选差异性化合物 (选取VIP>1的化合物为差异性化合物)。

由表4可知, 其中谷糠与麦麸存在17种差异化合物, 麦麸与蜜麸存在15种差异化合物, 谷糠与蜜糠存在19种差异化合物, 蜜糠与蜜麸存在23种差异化合物。

### 3.3 关键香气成分确认

通过文献记载, 对谷糠、麦麸、蜜糠、蜜麸的检测出来的挥发性成分进行分析, 结合ROAV法分析不同挥发性成分对4种不同辅料的贡献程度, 结果见表5。其中ROAV值越大对样品总体风味的贡献也就越大, 认为  $ROAV \geq 1$  的组分为样品中的关键风味化合物,  $0.1 \leq ROAV < 1$  的组分为样品的总

体风味具有重要的修饰作用<sup>[14]</sup>。

谷糠中有8种化合物的ROAV值大于1, 主要以醛类为主 (庚醛、正辛醛、苯乙醛、壬醛、癸醛), 以及醚类1种 (草蒿脑), 烯烃类1种 [(+)-柠檬烯], 其他类1种 (2-正戊基呋喃), 对谷糠风味贡献最大的成分为癸醛, 该成分具有类似柑橘的水果香气及青草味<sup>[15]</sup>, 在谷糠中的占比不高 (3.20%~3.40%), 其他关键风味成分如壬醛具有清香、花香<sup>[16]</sup>, 正辛醛具有青草、柑橘味<sup>[17]</sup>, 其他关键和修饰性风味成分也主要以清香、果香、花香等气味为主, 说明谷糠的整体香气特征为柑橘香、清香以及花香等为主, 并伴有玫瑰花香、茴香。

麦麸中关键风味化合物有5种, 包括  $\alpha$ -蒎烯、对伞花烃、(+)-柠檬烯、苯乙醛、2-正戊基呋喃, 麦麸中风味贡献最大的成分为2-正戊基呋喃 (6.44%~9.12%), 被描述为具有青草味、豆味、熟谷味<sup>[18]</sup>, 其他关键风味成分有以柑橘香气为主的 (+)-柠檬烯<sup>[19]</sup>, 有着浓郁的玉簪花、玫瑰花香气的苯乙醛<sup>[20]</sup>, 以及具有香草味、松节油味的  $\alpha$ -蒎烯<sup>[19]</sup>等成分, 其他关键和修饰性风味成分也主要以柑橘香、木香等气味为主, 说明麦麸的整体香气特征以柑橘香、花香、松节油味等为主, 并伴有苦杏仁味、木香。

蜜糠中得到了以醛类化合物为主的7种关键风味成分, 分别为庚醛、5-甲基呋喃醛、正辛醛、苯乙醛、壬醛、癸醛, 其中对蜜糠风味贡献最大的成分为具有柑橘果香、青草味的癸醛 (1.86%~3.92%), 其他关键风味成分与谷糠相似, 主要以柑橘香、清香以及花香等为主, 新增了具有浓郁焦糖香及甜香的5-甲基呋喃醛<sup>[21]</sup>, 同时修饰性风味成分发生改变, 提供了焦糖香、奶香、烘烤香等风味, 说明蜜糠的整体香气特征以柑橘香、清香以及焦糖香为主, 并伴有奶香、烤面包香、烤杏仁香、炒花生香。

蜜麸中得到18种关键风味成分, 包括醇类2种 (2,3-丁二醇、糠醇), 醛类5种 (苯乙醛、苯甲醛、

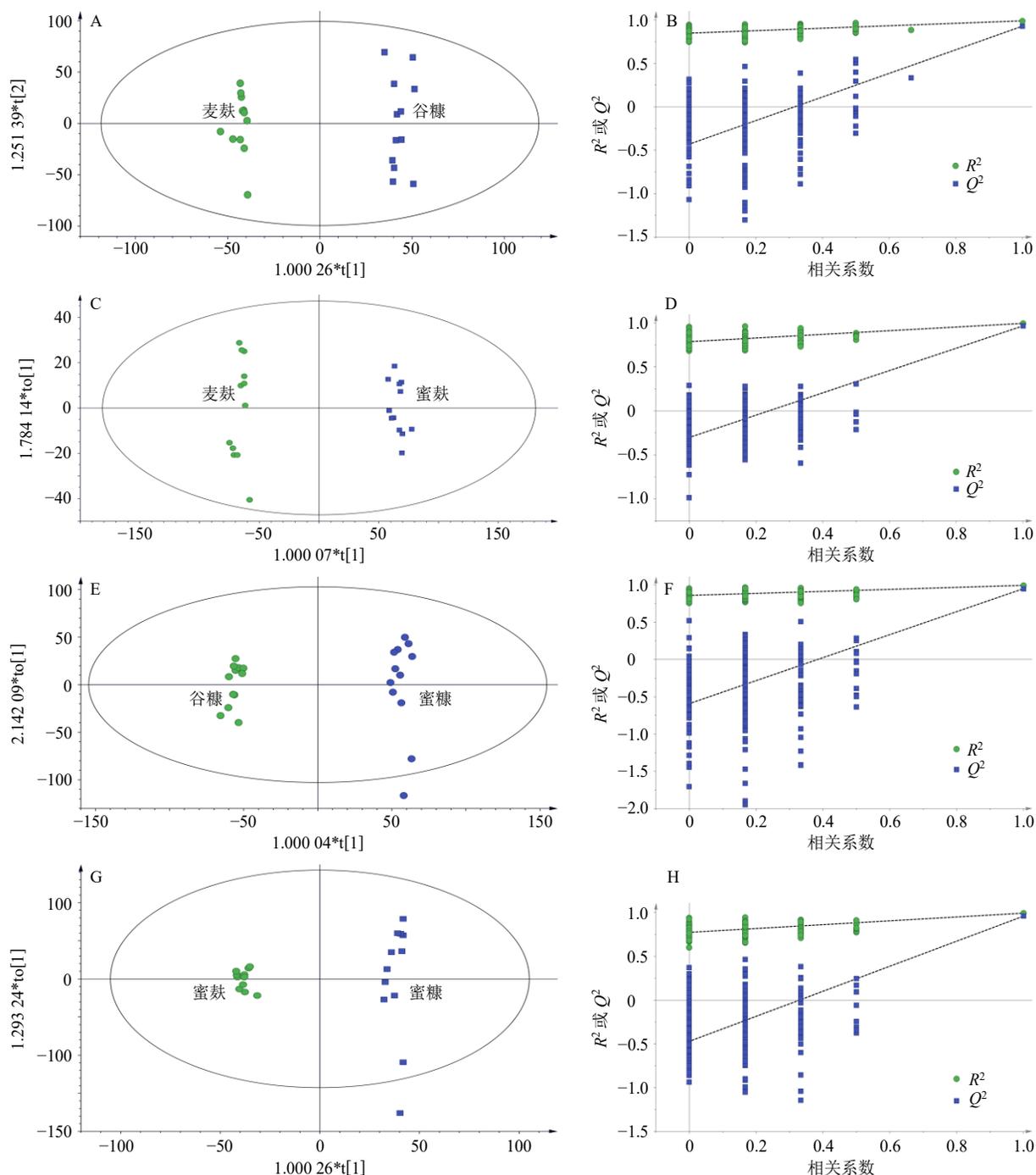


图3 麦麸与谷糠、麦麸与蜜麸、谷糠与蜜糠、蜜糠与蜜麸的 OPLS-DA 得分图 (A、C、E、G) 和置换检验图 (B、D、F、H)

Fig. 3 OPLS-DA score plot (A, C, E, G) and displacement test chart (B, D, F, H) of volatile components of bran and chaff, bran and honey bran, chaff and honey chaff, honey chaff and honey bran

糠醛、5-甲基呋喃醛、壬醛)，酯类 1 种 ( $\gamma$ -丁内酯)，酚类 1 种 (愈创木酚)，吡嗪类 2 种 (2,5-二甲基吡嗪、3-乙基-2,5-甲基吡嗪)，烯烴类 5 种 [(+)-柠檬烯、对伞花烯、 $\beta$ -石竹烯、石竹烯、 $\gamma$ -松油烯)，烷烴类 1 种 (十二烷)，其他类 1 种 (2-正戊基呋喃)。对蜜麸关键风味成分贡献最大的为 5-甲基呋喃醛 (1.16%~1.37%)，有着的浓郁焦糖香和甜香，其他

关键风味成分如壬醛、柠檬烯、苯乙醛等和麸中的风味成分一致，为蜜麸提供了花香、青草味、果香，同时新增的  $\gamma$ -丁内酯、2,3-丁二醇、3-乙基-2,5-甲基吡嗪、糠醛等关键风味成分为蜜麸提供了焦糖香气、烘烤香气、黄油香气<sup>[22]</sup>，表明蜜麸的整体香气特征以焦糖香、烘烤香、清香、花香为主，并带有果香、黄油香、熏烤味。

表 4 不同辅料之间的差异性成分

Table 4 Differential composition of different adjuvant materials

| 成分                         | VIP 值     |           |           |           | 成分  | VIP 值     |           |           |           |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                            | 麦麸与<br>谷糠 | 麦麸与<br>蜜麸 | 谷糠与<br>蜜糠 | 蜜糠与<br>蜜麸 |   | 麦麸与<br>谷糠 | 麦麸与<br>蜜麸 | 谷糠与<br>蜜糠 | 蜜糠与<br>蜜麸 |
| 2-甲基吡嗪                     | -         | -         | 1.18      | 1.02      | 4-乙酰基-1-甲基-环己烯                            | 1.52      | -         | 1.13      | -         |
| 2,3-丁二醇                    | 1.52      | 1.13      | 1.18      | 1.04      | 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮           | -         | -         | 1.03      | 1.21      |
| 糠醛                         | -         | 1.14      | 1.32      | -         | 萘   | 1.47      | -         | 1.10      | -         |
| 糠醇                         | -         | 1.12      | -         | 1.61      | 草蒿脑                                       | 1.71      | -         | 1.06      | -         |
| 庚醛                         | 1.66      | -         | -         | 1.87      | 十二烷                                       | 1.68      | -         | -         | 1.01      |
| 2,6-二甲基吡嗪                  | -         | -         | 1.50      | 1.20      | 癸醛  | 1.71      | -         | -         | 1.84      |
| γ-丁内酯                      | -         | 1.02      | 1.22      | 1.15      | 1,7,7-三甲基-2-亚甲基双环[2.2.1]庚烷                | 1.16      | -         | 1.08      | 1.45      |
| α-蒎烯                       | 1.46      | -         | -         | -         | 左旋香芹酮                                     | 1.34      | -         | -         | -         |
| 5-甲基呋喃醛                    | -         | 1.13      | 1.26      | 1.03      | 十三烷                                       | 1.46      | -         | 1.08      | -         |
| 2-正戊基呋喃                    | -         | 1.02      | 1.10      | -         | 4-乙烯基-2-甲氧基苯酚                             | -         | 1.07      | 1.16      | -         |
| 正癸烷                        | -         | -         | -         | 1.03      | cyclopenta[c]pentalene,1,2,3,3a,4,5,5a,6- | -         | 1.06      | -         | 1.46      |
| 正辛醛                        | 1.69      | -         | -         | 1.51      | octahydro-1,4,4,5a-tetramethyl-,(1R,3aS,  |           |           |           |           |
| 对伞花烃                       | -         | 1.04      | 1.09      | -         | 5aS,8aR)-                                 |           |           |           |           |
| (+)-柠檬烯                    | 1.68      | -         | 1.10      | -         | modephene                                 | -         | 1.05      | -         | -         |
| 苯乙醛                        | -         | 1.02      | -         | 1.50      | berkheyaradulene                          | -         | -         | -         | 1.13      |
| γ-松油烯                      | 1.64      | 1.02      | 1.10      | 1.57      | 十四烷                                       | 1.06      | -         | -         | -         |
| 辛醇                         | -         | -         | 1.07      | 1.89      | β-石竹烯                                     | -         | 1.03      | -         | 1.04      |
| 3-乙基-2,5-甲基吡嗪              | -         | -         | -         | 1.00      | 大根香叶烯 B                                   | -         | 1.02      | -         | 1.04      |
| 1,3,3-三甲基三环[2.2.1.0.2,6]庚烷 | 1.58      | -         | 1.10      | -         | 石竹烯                                       | -         | -         | -         | 1.16      |
| 壬醛                         | 1.72      | -         | -         | 1.87      | β-瑟林烯                                     | -         | 1.07      | -         | -         |

“-”表示该成分在该组别中无差异性。

“-” indicates that the component did not differ in this group.

为进一步分析 4 种不同辅料的差异性风味成分，将 4 种不同辅料之间筛选出来的差异性成分与其关键性及修饰性风味成分取交集，找寻其差异性风味成分。将谷糠与麦麸的挥发性成分进行比较分析，共得到 9 种具有差异性的风味成分（图 4-A），分别为 (+)-柠檬烯、庚醛、草蒿脑、左旋香芹酮、正辛醛、α-蒎烯、γ-松油烯、壬醛、癸醛。麦麸中的关键风味成分 (+)-柠檬烯贡献的柑橘香较谷糠强，蒎烯、γ-松油烯为麸提供了松节油味、木香等独特风味；谷糠中风味偏于青草味、花香、茴香香气，源于麦麸中不含有的正辛醛、庚醛、壬醛等关键风味成分。

将蜜麸与蜜糠的挥发性成分进行比较分析，共得到 15 种具有差异性的风味成分（图 4-B），分别为糠醇、2-甲基吡嗪、庚醛、石竹烯、5-甲基呋喃醛、β-石竹烯、正辛醛、γ-松油烯、苯乙醛、十二烷、癸醛、2,3-丁二醇、γ-丁内酯、3-乙基-2,5-甲基吡嗪、

壬醛。其中 5 种成分与糠麸的差异性风味成分相同，说明谷糠、麦麸经蜜制后其风味成分发生改变的同时也保留了其部分原有的风味成分。上述风味成分的香气贡献使蜜麸中焦糖味、黄油香气更加浓郁，并带有炒花生香气、木香等烘烤香味，蜜糠以果香、花香、青草味为主，伴有甜香、焦糖味等。

将谷糠与蜜糠的挥发性成分进行比较分析，共得到 7 种具有差异性的风味成分（图 4-C），分别为 5-甲基呋喃醛、(+)-柠檬烯、2-正戊基呋喃、γ-丁内酯、草蒿脑、对伞花烃、2-甲基吡嗪。具有果香、清香、茴香香气的 2-正戊基呋喃、(+)-柠檬烯、草蒿脑、对伞花烃风味成分在蜜制后相对含量减少甚至消失，增加了具有焦糖香、甜香、奶香等风味的 5-甲基呋喃醛、γ-丁内酯等成分，使得谷糠经过蜜制后，原本的果香、清香等风味明显减弱，但增加了焦糖香、甜香。

表5 谷糠、麦麸、蜜糠、蜜麸挥发性成分香气阈值和 ROAV 值

Table 5 Aroma threshold and ROAV value of chaff, bran, honey chaff and honey bran volatile components

| 化合物类型 | 化合物           | 感觉阈值/<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 气味描述            | ROAV 值    |        |        |           |          |
|-------|---------------|---|-----------------|-----------|--------|--------|-----------|----------|
|       |               |   |                 | 谷糠        | 麦麸     | 蜜糠     | 蜜麸        |          |
| 醇类    | 2,3-丁二醇       | 4 500   | 奶香, 黄油香气        | 0.00      | —      | —      | 100.00    |          |
|       | 糠醇            | 4 500   | 焦糖味, 面包香, 咖啡味   | —         | —      | 0.00   | 19.23     |          |
|       | 辛醇            | 110   | 柑橘, 花香, 甜草药香    | —         | —      | 0.05   | —         |          |
| 醛类    | 糠醛            | 3 000   | 焦糖              | —         | —      | 0.02   | 38.11     |          |
|       | 庚醛            | 3   | 水果香味            | 10.93     | —      | 13.76  | —         |          |
|       | 苯甲醛           | 350   | 苦杏仁味            | 0.02      | 0.26   | 0.02   | 326.67    |          |
|       | 5-甲基呋喃醛       | 0.5   | 甜香, 焦糖气味        | —         | —      | 7.56   | 28 255.05 |          |
|       | 正辛醛           | 0.7   | 青草, 柑橘味         | 71.23     | —      | 67.20  | —         |          |
|       | 苯乙醛           | 4   | 花香              | 1.20      | 22.75  | 1.89   | 739.23    |          |
|       | 壬醛            | 1   | 花香, 青草味         | 100.00    | —      | 100.00 | 8 323.19  |          |
|       | 癸醛            | 0.1   | 柑橘香, 青草味        | 186.40    | —      | 228.08 | —         |          |
|       | 酯类            | $\gamma$ -丁内酯                                 | 10              | 奶香, 焦糖味   | —      | —      | 0.82      | 2 507.91 |
|       | 酚类            | 愈创木酚  | 0.84            | 熏烤味香气, 甜味 | —      | —      | —         | 4 041.65 |
| 酮类    | 左旋香芹酮         | 25  | 花香              | 0.13      | —      | 0.12   | —         |          |
| 酸类    | 壬酸            | 3 000   | 清香味, 油脂香味       | —         | —      | 0.00   | —         |          |
| 醚类    | 草蒿脑           | 7.5   | 茴香香气            | 1.05      | —      | —      | —         |          |
| 吡嗪类   | 2,5-二甲基吡嗪     | 1 800   | 炒花生, 巧克力, 奶油    | —         | —      | —      | 14.97     |          |
|       | 2,6-二甲基吡嗪     | 200   | 可可味, 焙烤坚果味, 咖啡味 | —         | —      | 0.05   | —         |          |
|       | 2-甲基吡嗪        | 60  | 烤面包香、烤杏仁香、炒花生香  | —         | —      | 0.32   | —         |          |
|       | 3-乙基-2,5-甲基吡嗪 | 8.6   | 炒花生香气, 巧克力烤香味   | —         | —      | —      | 114.61    |          |
| 烯炔类   | $\alpha$ -蒎烯  | 6   | 香草味, 松节油味       | —         | 14.26  | —      | —         |          |
|       | 对伞花烃          | 11.4  | 柑橘香, 木香         | 0.82      | 9.48   | 0.34   | 144.10    |          |
|       | (+)-柠檬烯       | 34  | 柑橘香             | 2.50      | 100.00 | 0.81   | 934.10    |          |
|       | $\beta$ -石竹烯  | 64  | 果香味, 木香         | —         | —      | —      | 111.23    |          |
|       | 石竹烯           | 160   | 木香, 青草味         | —         | —      | —      | 20.53     |          |
|       | $\gamma$ -松油烯 | 1 000   | 柑橘香和木香          | 0.01      | 0.24   | —      | 3.94      |          |
| 烷烃类   | 十二烷           | 2 040   | 爆米花样气味          | —         | 0.05   | —      | 1.18      |          |
|       | 十三烷           | 2 140   | 烷烃味             | 0.00      | —      | —      | —         |          |
|       | 十四烷           | 1 000   | 烷烃味             | 0.00      | —      | 0.00   | —         |          |
| 其他类   | 2-正戊基呋喃       | 6   | 青草味, 豆味, 熟谷味    | 6.00      | 105.40 | 2.66   | 2 354.59  |          |
|       | 萘             | 60  | 樟脑味             | 0.06      | —      | 0.03   | —         |          |

“—”表示该物质未检出, 无法计算 ROAV。阈值参考文献<sup>[20,23-25]</sup>。

“—” indicates that the substance was not detected and the ROAV could not be calculated. Threshold references<sup>[20,23-25]</sup>.

将麦麸与蜜麸的挥发性成分进行比较分析, 共得到 10 种具有差异性的风味成分 (图 4-D), 分别为 5-甲基呋喃醛、 $\gamma$ -丁内酯、2,3-丁二醇、2-正戊基呋喃、苯乙醛、 $\gamma$ -松油烯、糠醛、 $\beta$ -石竹烯、糠醇、对伞花烃。2-正戊基呋喃、苯乙醛、 $\gamma$ -松油烯、对伞花烃为麸提供了柑橘香、花香、木香, 这 4 种风味

成分在蜜麸中相对含量明显减少, 风味贡献下降。新增的 5-甲基呋喃醛、 $\gamma$ -丁内酯、2,3-丁二醇、糠醛、糠醇等成分为蜜麸提供了焦糖香、奶香、黄油香气风味, 说明麦麸蜜制为蜜麸后, 原本的柑橘香、花香等风味减弱并显著增加焦糖香、奶香、黄油香气风味。

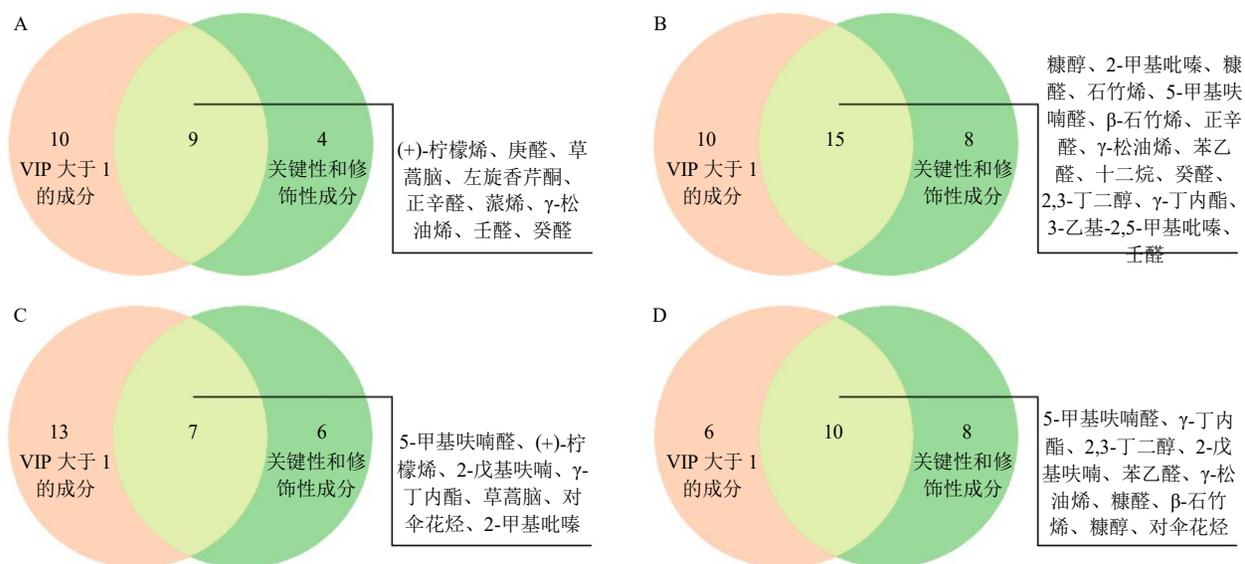


图 4 谷糠与麦麸 (A)、蜜糠与蜜麸 (B)、谷糠与蜜糠 (C)、麦麸与蜜麸 (D) 的差异性成分 (VIP>1) 和关键性及修饰性香气成分的韦恩图

Fig. 4 Venny map of differentiated components (VIP > 1) and key and modifying aroma components of chaff and bran (A), honey chaff and honey bran (B), chaff and honey chaff (C), bran and honey bran (D)

#### 4 讨论

人是通过感官系统认知中药的自然属性(滋味、气味等),而中药多味苦、气异,在服药时易产生抵触心理。炮制是制备中药饮片的传统制药技术,中药炮制辅料的加入对主药可起协调作用,不仅能起到增效减毒、减少不良反应的效果,还能改善中药的不适气味,增加患者适应性。《中国药典》2020年版收录了8个麸炒品种和1个蜜麸炒品种,对于其气味描述为“气焦香”“略有焦香气”“有焦麸气”,各地方标准中对麸炒品和蜜麸炒品的气味描述相似,多为“有香气”“气焦香”“具焦香气”。江西建昌帮和樟帮选用的炮制辅料考究,均使用蜜麸炮制饮片,记载饮片经蜜麸炒制后“有香气”,而建昌帮尤以辅料谷糠的运用独树一帜,多使用蜜糠炮制饮片,如山药、白术、甘草、黄芪等,对其气味描述均为“具蜜香气”。可见4种不同辅料之间的挥发性成分存在一定的差别,从而影响饮片的气味。其中谷糠、麦麸经蜜制为蜜糠、蜜麸后,蜜香、焦香气增加。这与文献报道一致,且饮片经蜜麸、蜜糠炒制后外观艳丽,气味香甜<sup>[25-26]</sup>,符合“相喜为制”的制则。

辅料在加热炮制的过程中可发生美拉德反应、糖降解、脂肪酸氧化等反应,产生醛类、醇类和吡嗪类等风味活性物质<sup>[27-28]</sup>,进而提升了饮片的整体香气和感官品质。美拉德反应是中药经过加热炮制

产生香气物质最主要的反应之一,通常伴随着糖降解反应,产生浓郁的焦糖香气<sup>[29]</sup>。糠醛、5-甲基呋喃醛和 $\gamma$ -丁内酯均为辅料蜜制后新增成分,其生成为辅料与蜂蜜中果糖等糖类成分发生美拉德反应所密切相关<sup>[30-31]</sup>,从而增添甜香、焦糖味,这与前人研究结果一致<sup>[32]</sup>,推测上述风味成分是“蜜香气”“有香气”的主要贡献者。有研究表明,糠醛有着一定的健脾作用<sup>[33]</sup>,说明谷糠、麦麸经蜜制为蜜糠、蜜麸后更能增强药物滋补健脾功效。同时美拉德反应可产生吡嗪类含氮化合物,潘欢欢<sup>[34]</sup>研究发现蜜麸炒白术中新增吡嗪类成分,且含量随炮制时间增高。张国琴<sup>[35]</sup>研究表明,吡嗪类成分可在麸炒苦杏仁样品中检测到,使饮片具有烘烤、焦糖等气味特征。动物类中药麸炒后增加了较多的吡嗪类物质,它们共同构成了麸炒品的主体香气之一,呈现烤香香气<sup>[36-37]</sup>。蜜麸中特有的3-乙基-2,5-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪,具有烤面包、黄油香气和炒花生烘烤样香味,因其气味强度较高且感觉阈值较低,在蜜麸的风味中有独特的贡献,可能为麸制品中“焦香气”“焦香气”的香气来源。

蜜糠与蜜麸找寻的差异性风味成分有5种与糠麸比较中的成分相同,分别为庚醛、正辛醛、癸醛、壬醛、 $\gamma$ -松油烯,表明上述风味成分可作为区分麦麸和谷糠风味的特征成分,且不受蜜制的影响。其中醛类成分为谷糠和蜜糠中所特有的风味成分,其

气味均具清香、水果味,可为饮片添香,有研究发现在添加葡萄糖或麦芽糖等糖类成分时,更有利于醛类风味成分的形成<sup>[38-39]</sup>。说明蜂蜜的加入有利于糠类辅料中脂肪酸氧化降解形成醛类风味物质,新增或增多醛类物质,这与本研究结果趋势一致。麸类辅料含有的 $\gamma$ -松油烯能有效抑制沙门氏菌且对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有一定的抑制作用<sup>[40]</sup>,说明麸(蜜麸)炒可通过抑制革兰菌减轻腹泻、腹痛等症状达到增强健脾之功。

糠类辅料主要含有具清香、花香等风味的醛类成分,其气清香,经蜜制后转焦香、甜香,整体风味柔和。麸类辅料具有焦香味、烟熏味的吡嗪类和酚类等成分,其炮制饮片多以“麸炒黑”<sup>[41]</sup>为度,进一步产生具烟熏味、焦味等成分,使得麸类辅料整体风味强烈。《建昌帮中药炮制全书》记载用糠类辅料炒炙的饮片多为山药、白芍、甘草等气味较淡的根茎类中药,而麸类辅料多用于气味浓烈的芳香类、动物类等中药的炮制<sup>[42-43]</sup>。综上分析,谷糠、麦麸经蜜制为蜜糠、蜜麸后使用更能增强药物滋补健脾功效,其中麸类辅料建议常用于炮制味浓气臭的饮片,达到矫臭矫味的目的;糠类辅料则建议常用于添香赋色,对色泽要求高的饮片进行炮制。

本实验采用HS-GC-MS技术对4种固体辅料的挥发性成分进行了比较分析,化学计量学结合相对气味活性结果表明不同辅料之间的风味有区别但又存在不同程度的相似。确定了不同辅料炒制饮片的“焦香味”“蜜香气”“焦麸气”的物质基础,可为中药饮片炮制增香矫臭研究提供参考。添加辅料炮制饮片可通过多种反应影响多种风味成分变化,进而影响饮片的气味,蜂蜜的引入可协同谷糠、麦麸发挥炮制增香矫臭的作用。后续可运用感官学、风味重组、风味缺失、代谢组学等方法深入探讨中药饮片经辅料炮制后风味物质变化规律,阐明炮制“相喜为制”的科学内涵,为中药炮制的临床使用提供合理参考。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

[1] 龚千锋. 中药炮制学 [M]. 第4版. 北京: 中国中医药出版社, 2016: 285-286.  
[2] 孟莉, 陈缤, 贾天柱. 中药麸炒古今研究概述 [J]. 中成药, 2006, 28(9): 1311-1313.  
[3] 张金莲, 曾昭君, 潘旭兰, 等. 砉糠在建昌帮中药炮制中的应用 [J]. 中草药, 2013, 44(21): 3092-3094.

[4] 上官贤. 建昌帮中药炮制全书 [M]. 南昌: 江西教育出版社, 2013: 32-34.  
[5] 王文凯, 翁萍, 张晓婷, 等. 建昌帮蜜糠炒白术炮制工艺优化 [J]. 中草药, 2015, 46(6): 857-860.  
[6] 张金莲, 谢日健, 刘艳菊, 等. 星点设计-效应面法优选蜜糠炙黄芪的炮制工艺 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(19): 14-18.  
[7] 傅琳, 祝婧, 钟凌云, 等. 特色辅料蜜麸的炮制历史沿革及研究进展 [J]. 亚太传统医药, 2021, 17(5): 182-188.  
[8] 赵清, 陈松鹤, 郝丽静, 等. 基于CIELAB颜色空间分析法和HPLC测定法对僵蚕不同炮制品的外观性状和内在质量的控制研究 [J]. 辽宁中医杂志, 2010, 37(7): 1344-1346.  
[9] 刘艳菊, 曾敏, 陈雯雯, 等. 气-质联用法分析苍术、麸炒苍术及其辅料麦麸的挥发性成分 [J]. 中国医院药学杂志, 2012, 32(11): 847-849.  
[10] 祝婧, 钟凌云, 童恒力, 等. 基于调控大鼠胃肠c-kit和SCF mRNA表达的枳壳燥性及炮制减燥机制分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(21): 14-19.  
[11] 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(Pt B): 131587.  
[12] 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.  
[13] 张涛, 邓亚玲, 陈西勇, 等. 基于HS-GC-MS考察建昌帮焯法对何首乌气味形成的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(14): 134-141.  
[14] Huang W J, Fang S M, Wang J, et al. Sensomics analysis of the effect of the withering method on the aroma components of Keemun black tea [J]. *Food Chem*, 2022, 395: 133549.  
[15] 刘浩悦, 李聪, 王颖, 等. 国内黑猪肉风味研究进展 [J]. 现代食品科技, 2023, 39(9): 337-352.  
[16] 席金忠. 馒头制作过程中风味物质的演变与调控 [D]. 无锡: 江南大学, 2022.  
[17] 徐琳. 牛里脊强化干式熟成及应用研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2022.  
[18] 袁婕俐, 金晓玲, 张峥, 等. 紫花含笑不同开花时期花被片的挥发性成分分析 [J]. 园艺学报, 2023, 50(5): 1095-1109.  
[19] Xiao Z B, Wu Q Y, Niu Y W, et al. Characterization of the key aroma compounds in five varieties of mandarins by gas chromatography-olfactometry, odor activity values, aroma recombination, and omission analysis [J]. *J Agric Food Chem*, 2017, 65(38): 8392-8401.

- [20] Di R, Kim J, Martin M N, *et al.* Enhancement of the primary flavor compound methional in potato by increasing the level of soluble methionine [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(19): 5695-5702.
- [21] 孟洋. 铁皮石斛花草茶的制备工艺及功能研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
- [22] 陆羽霜, 施政廷, 杨震南. SPME-GC-MS 结合多元统计方法探究冷萃与热萃对咖啡萃取液香气的影响 [J]. *食品工业科技*, 2023, 44(24): 79-86.
- [23] 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.
- [24] 孙宝国. 食用调香术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 25.
- [25] 赵清, 冯静, 崔桂华, 等. 中药僵蚕炮制工艺研究 [J]. *医学研究与教育*, 2011, 28(6): 66-71.
- [26] 郑郁清, 郭静英, 康爱圆, 等. 基于色度-化学成分关联的蜜糠炒白芍质量控制研究 [J]. *中草药*, 2023, 54(2): 534-543.
- [27] 陈鹏, 肖晓燕, 梅茜, 等. 基于仿生技术对薏苡仁麸炒过程中色泽气味变化研究 [J]. *中草药*, 2022, 53(14): 4285-4297.
- [28] 王硕, 王娅娅, 王俊平, 等. 热加工过程中植物源蛋白的糖基化作用研究进展 [J]. *食品科学技术学报*, 2020, 38(5): 1-9.
- [29] 高慧丰. 炼蜜炮制机理研究: 美拉德反应对炼蜜炮制及其生物活性的影响 [D]. 济南: 山东大学, 2015.
- [30] 林燕萍, 刘宝顺, 黄毅彪, 等. 焙火程度对武夷岩茶“大红袍”品质的影响 [J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(22): 49-54.
- [31] 袁桥娜. 氨基酸与还原糖对美拉德反应制备浓香菜籽油影响的研究 [D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2022.
- [32] 潘欢欢, 刘飞, 陈鸿平, 等. 白术麸炒过程中辅料蜜麸的挥发性成分动态变化研究 [J]. *药物分析杂志*, 2017, 37(3): 386-392.
- [33] 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.
- [34] 潘欢欢. 白术麸炒过程中物质基础、健脾作用和燥性变化研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2017.
- [35] 张国琴. 基于化学模式识别的中药苦杏仁化学品质研究 [D]. 天津: 天津中医药大学, 2022.
- [36] 邓雨娇, 李燕, 贺亚男, 等. 基于主客观嗅觉评价结合挥发性成分分析优选美洲大蠊去腥矫臭炮制方法 [J]. *中草药*, 2020, 51(2): 338-347.
- [37] 官伟, 韩帅, 高婷婷, 等. 麸炒白僵蚕中挥发性成分提取与分析 [J]. *时珍国医国药*, 2013, 24(10): 2399-2402.
- [38] Huang Y R, Tippmann J, Becker T. A kinetic study on the formation of 2- and 3-methylbutanal [J]. *J Food Process Eng*, 2017, 40(2): e12375.
- [39] Xia H, Chang B, Ma W. Synthesis of 3-methylbutanal by strecker reaction at unelevated temperature and in acidic systems [J]. *Chin Chem Lett*, 2006, 17(8): 1041-1044.
- [40] Xing C, Qin C Q, Li X Q, *et al.* Chemical composition and biological activities of essential oil isolated by HS-SPME and UAHD from fruits of bergamot [J]. *LWT*, 2019, 104: 38-44.
- [41] 宋·徽宗敕编. 清·程林删定. 圣济总录纂要 [M]. 影印本. 上海: 上海古籍出版社, 1991: 120.
- [42] 孙立艳, 窦志英. 桑螵蛸炮制的历史沿革考证 [J]. *药学研究*, 2022, 41(11): 726-730.
- [43] 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.

[责任编辑 郑礼胜]