

• 药剂与工艺 •

基于电子鼻和 HS-GC-MS 技术结合 STEM 聚类法分析黄芪蜜炙过程中挥发性成分的动态变化

王 艳, 钟凌云*, 叶焱蓉, 覃祖玲, 肖清蓉, 谢 秦, 赵瑞轩, 夏颖馨, 李心睿, 吴苏容
江西中医药大学, 江西 南昌 330004

摘 要: **目的** 通过比较黄芪 *Astragali Radix* 生品与黄芪不同炮制程度样品之间挥发性成分的组成和含量差异, 系统探究蜜炙过程中挥发性成分的动态变化规律, 为蜜炙黄芪的质量标准制定及炮制工艺智能化提供依据。 **方法** 采用电子鼻联合顶空进样-气相色谱-质谱 (headspace injection-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS) 技术检测黄芪蜜炙时间节点的挥发性成分, 采用峰面积归一化法测定各成分的相对质量分数, 通过 SIMCA 14.1 软件对所得样品数据进行主成分分析 (principal component analysis, PCA) 及正交偏最小二乘法-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA), 根据变量重要性投影 (variable importance projection, VIP) 值 >1 且 $P < 0.05$ 筛选得到差异性成分; 应用短时间序列表达挖掘器 (short time-series expression miner, STEM) 对黄芪蜜炙过程中挥发性成分进行分析。 **结果** 电子鼻可有效区分黄芪生品及蜜炙品, 且黄芪炮制前后气味差异较大。差异主要体现在传感器 S1、S2、S5、S6、S10、S11 ($P < 0.05$)。从黄芪生品及黄芪蜜炙过程 4 个样品中共鉴定出 37 种挥发性成分, 其中黄芪生品含 20 种, 蜜炙 15、18、21、24 min 样品分别鉴定出 27、20、17、18 种挥发性成分, 上述 5 个样品共有成分 4 种, 黄芪生品与各蜜炙品的挥发性成分存在明显差异。采用 STEM 聚类法对各黄芪样品的挥发性成分进行分析, 可将其变化趋势划分为 9 种类型, 且在 1 种趋势模型中有显著性富集, 其中正己醇、庚醛、 α -蒎烯、 α -水芹烯、2-戊基呋喃等带有特殊香气的挥发性成分随着蜜炙时间延长而降低, 这些香气可能与黄芪的豆腥味有关。 **结论** 黄芪蜜炙过程中挥发性成分类别的比例和所含物质都会随蜜炙过程的推进有所变化, 大部分挥发性成分呈现较为明显的变化, 其中正己醇、2,5-二羟基-6-甲基-4(*H*)-吡喃-4-酮、2-戊基呋喃、5-甲基糠醛等成分可作为黄芪蜜炙过程中挥发性成分的候选差异性标志物。

关键词: 黄芪; 蜜炙; 电子鼻; HS-GC-MS 技术; 挥发性成分; 短时间序列表达挖掘器; 正交偏最小二乘法-判别分析; 主成分分析; 正己醇; 庚醛; α -蒎烯; α -水芹烯; 2-戊基呋喃; 2,5-二羟基-6-甲基-4(*H*)-吡喃-4-酮; 5-甲基糠醛

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)24-8921-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.24.006

Analysis of dynamic changes of volatile components in *Astragali Radix* during honey processing based on electronic nose and HS-GC-MS technology combined with STEM clustering method

WANG Yan, ZHONG Lingyun, YE Yanrong, QIN Zuling, XIAO Qingrong, XIE Qin, ZHAO Ruixuan,
XIA Yingxin, LI Xinrui, WU Surong
Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: Objective To systematically investigate the dynamic variation law of volatile components during the honey-roasting

收稿日期: 2025-07-10

基金项目: 国家重点研发计划“中医药现代化研究”重点专项 (2023YFC3504205); 国家自然科学基金资助项目 (82360771); 特色炮制技术规律发掘——麸制 (GZY-KJS-2022-051); 江西省中医药产业科技创新联合体产业链协同攻关项目 (20224BBG72001); 江西省自然科学基金项目 (20224ACB206048); 全国老药工传承工作室 (国中医药人教函〔2024255 号]); 中药炮制技术传承创新团队 (CXTD22003); 中药炮制 (爇法) 等关键技术重点研究室 (赣中医药科教字〔2022〕8 号); 中药炮制传承创新与转化江西省重点实验室 (2024SSY07091); “樟帮”特色中药饮片炮制规范标准研究 (20223AAG02021)

作者简介: 王 艳, 硕士研究生, 从事中药炮制机制及其药效研究。Tel: 18370463697 E-mail: 806195544@qq.com

***通信作者:** 钟凌云, 博士生导师, 教授, 从事中药炮制机制及其药效研究。Tel: (0791)87118939 E-mail: ly1638163@163.com

process of Huangqi (*Astragali Radix*) by comparing the composition and content differences of volatile components between raw *Astragali Radix* and samples with different honey-roasting degrees, thereby providing a basis for formulating the quality standard of honey-roasting *Astragali Radix* and realizing the intellectualization of its processing technology. **Methods** An electronic nose combined with headspace injection-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) was used to detect the volatile components of *Astragali Radix* at different honey-roasting time points. The relative mass fractions of each component were determined by the peak area normalization method. The obtained sample data were subjected to principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) using SIMCA 14.1 software, and differential components were screened out based on the criteria of variable importance projection (VIP) > 1 and $P < 0.05$. Additionally, the short time-series expression miner (STEM) was applied to analyze the volatile components during the honey-roasting process of *Astragali Radix*. **Results** The electronic nose could effectively distinguish raw *Astragali Radix* from honey-roasting samples, and there was a significant difference in odor between *Astragali Radix* before and after processing. This difference was mainly reflected in sensors S1, S2, S5, S6, S10, and S11 ($P < 0.05$). A total of 37 volatile components were identified from raw *Astragali Radix* and four samples collected during the honey-roasting process. Specifically, the raw material contained 20 volatile components, while 27, 20, 17, and 18 volatile components were identified in the samples honey-roasting for 15, 18, 21, and 24 min, respectively. Among these five samples, four common volatile components were shared. Notably, significant differences in the volatile component profiles were observed between the raw *Astragali Radix* and the honey-roasting products. When STEM clustering was used to analyze the volatile components of *Astragali Radix*, their variation trends were categorized into nine types, with significant enrichment observed in one trend model. Among them, volatile components with special aromas, such as *n*-hexanol, heptanal, α -pinene, α -phellandrene, and 2-pentylfuran, decreased with the extension of honey-roasting time, and these aromas may be associated with the beany flavor of *Astragali Radix*. **Conclusion** During the honey-roasting process of *Astragali Radix*, both the proportion of volatile component categories and the substances contained changed as the roasting process progressed. Most volatile components showed obvious variations, among which *n*-hexanol, 2,5-dihydroxy-6-methyl-4(*H*)-pyran-4-one, 2-pentylfuran, and 5-methylfurfural could be used as candidate differential markers for volatile components during the honey-roasting of *Astragali Radix*.

Key words: *Astragali Radix*; honey-roasting; electronic nose; HS-GC-MS; volatile components; short time-series expression miner; orthogonal partial least squares-discriminant analysis; principal component analysis; *n*-hexanol; heptanal; α -pinene; α -phellandrene; 2-pentylfuran; 2,5-dihydroxy-6-methyl-4(*H*)-pyran-4-one; 5-methylfurfural

黄芪来源于豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongholicus* (Bge.) Hsiao 或膜荚黄芪 *A. membranaceus* (Fisch.) Bge. 的干燥根。其性微温、味甘，归肺、脾经，具有补气升阳、固表止汗、利水消肿等功效^[1]。黄芪的炮制历史可追溯至南北朝时期，宋代开始广泛应用蜜炙法，并新增盐炙、酒炙等辅料炮制方式，现代主要沿用蜜炙法^[2]。现代研究表明，黄芪中含有多种化学成分，包括黄酮类、皂苷类、多糖类和挥发油等^[3-4]。经过蜜炙炮制后，黄芪补中益气的作用得到显著增强^[5]。现代对黄芪蜜炙的研究，多以炮制前后的静态对比为主。在化学成分层面，研究发现蜜炙可引发黄芪中多种成分的变化，如蜜炙会增加黄芪中总皂苷的含量，这可能与皂苷类成分加热后发生糖键断裂有关^[6]；黄酮类成分含量则有所降低，可能是因为蜜炙品黏性较大，浸润药材表面后不易粉碎，导致溶出率受到限制^[2]。在药理作用方面，实验证实蜜炙黄芪在增强机体免疫功能、抗肿瘤、治疗胃肠疾病等方面的作用较生品更为显著^[7-9]。

然而，对于蜜炙过程中化学成分随时间、温度等参数的动态变化规律，尤其是与传统“鼻闻”主观经验判断密切相关的挥发性成分，研究仍较为匮乏，这也成为制约蜜炙黄芪工艺标准化、智能化的关键瓶颈。蜜炙过程中，黄芪自身成分与蜂蜜成分在高温下可能发生美拉德反应、氧化还原等复杂化学变化，挥发性成分动态变化正是这些反应的直接体现。因此，系统研究黄芪蜜炙过程中挥发性成分随时间的动态变化规律，精准鉴定炮制过程中的关键气味成分，不仅是推动中药炮制智能化转型的核心路径，更是强化中药饮片质量控制体系的关键环节。电子鼻作为一种仿生嗅觉传感系统，通过多通道气体传感器阵列结合自动化模式识别算法，可快速获取样品中的气味^[10]。

顶空进样-气相色谱-质谱 (headspace injection-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS) 技术可以直接检测固态物体挥发性成分，无需进行挥发油溶剂提取和分离，从而简单快速分析挥发性成分^[11]。目前，针对黄芪蜜炙过程中挥发性成分的

动态演变规律及其与气味强度变化,迄今尚未见系统研究。故本研究采用电子鼻联合 HS-GC-MS 技术,同时利用短时间序列表达挖掘器(short time-series expression miner, STEM)结合多元统计分析黄芪炮制过程中挥发性成分的变化规律,有助于进一步探究黄芪蜜炙过程中挥发性成分的动态变化规律,以期建立中药炮制智能化提供理论基础和科学依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Agilent 7890A-5975C 型气相色谱质谱联用仪,配备 Mass Hunter 质谱工作站,美国 Agilent 公司;Super Nose 型电子鼻,上海瑞粉国际贸易有限公司;SQP 型十万分之一电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

1.2 材料

黄芪饮片,批号 20240701,购自江西思创药业有限公司;蜂蜜,批号 20240801,购自湖南淳芝宝药业有限责任公司;经江西中医药大学药学院龚千锋教授鉴定,黄芪为豆科黄芪属植物膜荚黄芪 *A. membranaceus* (Fisch.) Bge. 的干燥根,蜂蜜为蜜蜂科蜜蜂属昆虫中华蜜蜂 *Apis cerana* Fabricius 所酿的蜜。

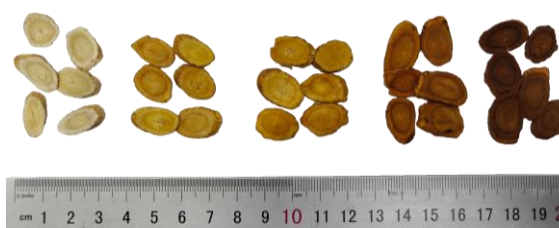
2 方法与结果

2.1 不同炮制时间蜜炙黄芪饮片的制备^[1]

取黄芪饮片 1 kg,加入稀释的炼蜜,炼蜜和水比例为 1:0.8,充分拌匀,闷润至透,于 180 °C 炒制,从 15 min 时开始每隔 3 min 采用随机取样法取样 100~200 g (对应炮制时间分别为 15、18、21、24 min),取出后放凉,即得蜜炙黄芪炮制过程饮片样品,每 100 千克黄芪,用炼蜜 25 kg。上述炒制温度、炒制时间和蜜水比均为课题组前期研究确定的最佳工艺条件,黄芪饮片及不同炮制时间蜜炙黄芪饮片外观见图 1。取上述各炮制阶段的黄芪饮片样品适量,粉碎后过 4 号筛,备用。

2.2 数据处理

以各样品 3 次重复测定的平均响应值作为特征指标开展主成分分析(principal component analysis, PCA)。根据 NIST20.L 质谱数据库检索结果(筛选匹配度≥80%的成分),结合 CAS 号及参考相关文献对挥发性成分进行鉴定,运用峰面积归一化法计算各挥发性成分的相对百分含量。利用 SIMCA 14.1 软件和 SPSS 27.0 软件对黄芪生品及其不同炮制时



从左至右分别为黄芪生品、蜜炙 15、18、21、24 min 黄芪饮片。
Left to right: raw *Astragali Radix*, honey-roasting *Astragali Radix* for 15, 18, 21, 24 min.

图 1 黄芪生品及不同炮制时间蜜炙黄芪饮片外观

Fig. 1 Appearance of raw *Astragali Radix* and honey-roasting *Astragali Radix* decoction pieces with different processing time

间蜜炙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(One-way analysis of variance, ANOVA),筛选变量重要性投影(variable importance projection, VIP)值>1.0 且 $P<0.05$ 的差异性成分,寻找黄芪生品与不同炮制时间黄芪蜜炙品之间气味差异的相关挥发性成分,使用 STEM 在线网站软件进行趋势模型分析。

2.3 黄芪蜜炙过程中整体气味分析

2.3.1 电子鼻检测条件 分别精确称取黄芪生品及不同炮制时间黄芪蜜炙品粉末(过四号筛)0.6 g,精密称定,置于 20 mL 电子鼻样品瓶中,静置,使顶空瓶中充盈样品气体,在室温下用电子鼻检测。进气速度为 0.6 L/min 清洗时间为 180 s,检测时间为 120 s,进样量为 10 mL,平行制备 3 组样品进行测定。14 个传感器性能描述见表 1。

2.3.2 气味雷达图分析 采用 Origin Pro 2021 软件对电子鼻采集的黄芪生品及其不同炮制时间的蜜炙样品的平均响应值数据进行分析,建立气味信息雷达图,结果显示,黄芪生品及其不同炮制时间蜜

表 1 电子鼻传感器阵列及性能描述

Table 1 Sensor array of electronic nose and its performance description

传感器	化合物种类	传感器	化合物种类
S1	芳香族化合物类	S8	胺类
S2	氮氧化合物、低分子胺类	S9	氢气类
S3	硫化物类	S10	呋喃类
S4	有机酸酯和萜类	S11	挥发性有机化合物
S5	萜类、酯类	S12	硫化物
S6	甾醇类、三萜类	S13	乙烯
S7	脂肪烃含氧衍生物类	S14	内酯、吡嗪类

炙品气味均存在差异,主要体现在传感器 S1、S2、S5、S6、S10、S11 ($P<0.05$)。推测芳香族化合物类、氮氧化合物和低分子胺类、萜类和酯类、甾醇类和三萜类、呋喃类、挥发性有机化合物等相关成分可能是导致各样品气味差异的物质基础,进一步比较发现,各蜜炙样品在 S1、S2、S5、S10 和 S11 传感器上的响应值均高于生品,说明蜜炙可显著增加黄芪中挥发性成分的整体含量,可能是由于高温和辅料蜂蜜的加入,影响挥发性成分的保留与转化,结果见图 2。

2.3.3 PCA 将电子鼻 14 个传感器采集的生品黄芪及其不同炮制时间蜜炙品气味信息通过 PCA 进行关联,通过平面坐标从总体对样品进行分析,黄芪生品与其不同蜜炙时间炮制品有明显的区分,说明黄芪经蜜炙后气味特征发生了改变,结果见图 3。

2.4 HS-GC-MS 技术检测、鉴定和分析黄芪蜜炙过程中挥发性成分

2.4.1 顶空进样条件 分别精密称取黄芪生品及其不同炮制时间蜜炙品粉末,过四号筛,各 2.0 g,放

入 20 mL 顶空样品瓶中,密封后放入样品盘中,样品瓶加热温度 110 °C,定量环温度 120 °C,传输线温度 130 °C,样品瓶平衡时间 10 min,进行分析。

2.4.2 色谱条件 采用 Agilent HP-5 石英毛细管色谱柱 (0.25 mm×30 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 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。

2.4.3 质谱条件 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,全扫描模式,扫描范围 m/z 50~650,内标物为正十五烷。

2.4.4 挥发性成分鉴定 利用 HS-GC-MS 的检测方法对黄芪蜜炙过程中挥发性成分进行分析,得到黄芪及其各蜜炙品总离子流图,结果见图 4。将生成各样品图谱导入 Data Analysis 2013 软件,与 (NIST) 20.L 质谱图库比对检索,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。筛选出匹配度≥80%的化合物,并通过 CAS 号及相关文献确定各挥发性成分,结果见表 2。结果共鉴定 37 个挥发性成分,其中黄芪生品 20 个,15 min 样品 27 个,18 min 样品 20 个,21 min 样品 17 个,24 min 样品 18 个,黄芪生品及炮制过程蜜炙黄芪样品共有挥发性成分 4 种,分别为 α -蒎烯、2-戊基呋喃、柠檬烯、反式- β -罗勒烯。鉴定出的化合物可分为 10 类,包括醇类 (1 种)、芳香烃类 (6 种)、酚类 (3 种)、醛类 (3 种)、羧酸类 (2 种)、酮类 (2 种)、烯炔类 (6 种)、杂环类 (7 种)、酯类 (1 种)、其他类 (6 种)。研究中曾尝试对上述挥发性成分进行热图分析,以直观呈现成分差异特征,

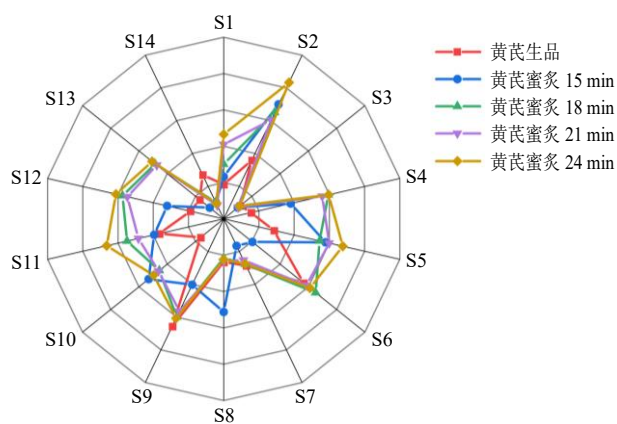


图 2 电子鼻传感器响应值雷达图

Fig. 2 Radar chart of response values for electronic nose sensors

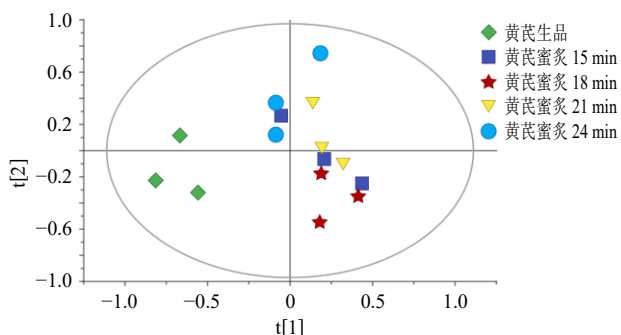


图 3 电子鼻响应值的 PCA 散点图

Fig. 3 PCA scatter plot of electronic nose response values

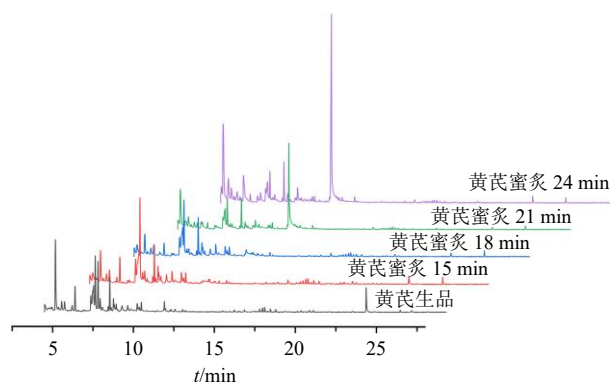


图 4 黄芪蜜炙过程挥发性成分的 HS-GC-MS 总离子流图

Fig. 4 Total ion chromatogram of volatile components in *Astragali Radix* with honey-roasting process by HS-GC-MS

表 2 黄芪生品及不同炮制时间蜜炙过程中挥发性成分的 HS-GC-MS 鉴定

Table 2 Identification of volatile components in raw *Astragali Radix* and its honey-roasting products with different time by HS-GC-MS

峰号	化合物类别	<i>t_R</i> /min	化合物名称	化学式	CAS 号	相对百分含量/%				
						黄芪生品	黄芪蜜炙 15 min	黄芪蜜炙 18 min	黄芪蜜炙 21 min	黄芪蜜炙 24 min
1	其他	6.41	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	556-67-2	6.77	—	—	1.03	1.06
2		10.08	2-苄基异氰化	C ₈ H ₇ N	10468-64-1	—	—	0.42	—	—
3		10.09	苯乙腈	C ₈ H ₇ N	140-29-4	—	0.27	—	0.65	0.48
4		10.53	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	541-02-6	1.00	0.42	—	—	0.75
5		16.62	(1 <i>R</i> ,3 <i>aS</i> ,5 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i>)-1,3 <i>a</i> ,4,5 <i>a</i> -tetramethyl-1,2,3,3 <i>a</i> ,5 <i>a</i> ,6,7,8-octahydrocyclopenta[c]pentalene	C ₁₅ H ₂₄	65372-78-3	0.66	0.62	0.50	—	0.19
6		17.11	(1 <i>R</i> ,3 <i>aS</i> ,5 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i>)-1,3 <i>a</i> ,5 <i>a</i> -trimethyl-4-methylenedecahydrocyclopenta[c]pentalene	C ₁₅ H ₂₄	71596-72-0	—	0.46	—	—	—
7	杂环	3.26	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1	—	—	—	8.78	11.60
8		3.58	呋喃醇（糠醇）	C ₅ H ₆ O ₂	98-00-0	—	—	—	1.41	3.89
9		5.64	5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	620-02-0	—	—	—	—	1.62
10		6.24	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	3777-69-3	9.97	10.74	8.64	4.74	3.18
11		8.03	2-乙酰基吡咯	C ₆ H ₇ NO	1072-83-9	—	—	—	2.32	2.30
12		10.18	2,3-二氢-3,5 二羟基-6-甲基-4(<i>H</i>)-吡喃-4-酮	C ₆ H ₈ O ₄	28564-83-2	—	1.13	2.64	20.06	24.70
13		19.53	二苯并呋喃	C ₁₂ H ₈ O	132-64-9	—	0.40	—	—	—
14	芳香烃	5.58	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	100-52-7	—	0.68	0.71	0.59	—
15		7.04	邻伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	0.67	—	—	—	—
16		7.04	伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	—	0.83	0.72	—	0.43
17		11.20	蒽	C ₁₀ H ₈	91-20-3	0.53	0.44	0.44	0.38	0.27
18		16.44	modephene	C ₁₅ H ₂₄	68269-87-4	0.48	0.43	0.36	—	—
19		23.56	9-亚甲基苄	C ₁₄ H ₁₀	4425-82-5	0.12	0.10	0.11	—	—
20	烯烃	4.99	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	80-56-8	3.47	3.55	2.32	1.00	0.84
21		6.55	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	99-83-2	2.34	2.28	—	—	—
22		6.69	3-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9	0.69	0.71	0.64	0.30	—
23		7.14	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	4.71	4.42	4.75	4.15	3.31
24		7.38	反式-β-罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	3779-61-1	1.60	1.97	1.65	0.96	0.78
25		16.75	β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	515-13-9	0.72	0.71	0.62	—	—
26	酚	7.86	邻甲酚	C ₇ H ₈ O	95-48-7	0.89	—	—	—	—
27		8.44	3-甲基苯酚间甲酚	C ₇ H ₈ O	108-39-4	0.38	1.00	1.27	—	0.42
28		8.45	对甲酚	C ₇ H ₈ O	106-44-5	—	—	—	0.61	—
29	醛	3.55	(<i>E</i>)-2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	6728-26-3	—	0.59	—	—	—
30		4.33	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	111-71-7	2.32	2.29	2.14	—	—
31		5.47	(<i>Z</i>)-2-heptenal	C ₇ H ₁₂ O	57266-86-1	—	0.47	—	—	—
32	羧酸	6.20	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	—	6.36	10.29	7.24	4.09
33		10.08	α-(hydroxyimino)-benzenepropanoic acid	C ₉ H ₉ NO ₃	3682-17-5	—	0.14	—	—	—
34	酮	4.15	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	110-43-0	2.26	—	—	—	—
35		8.25	3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	38284-27-4	1.70	2.23	2.06	—	—
36	醇	3.76	正己醇	C ₆ H ₁₄ O	111-27-3	14.25	5.27	7.04	2.67	—
37	酯	25.15	14-甲基十五烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	5129-60-2	—	0.67	0.72	0.46	0.31

“—” 未检出或匹配度<80%。

“—” indicates the component was not detected or its matching degree was < 80%.

但受样本量限制，未能获得理想的可视化效果，故未纳入最终分析结果。

2.4.5 挥发性成分分析 对黄芪蜜炙过程中的挥发性成分进行相对含量分析（表 3），发现醇类、其

他类、酮类成分为生品黄芪中的主要挥发物（47.98%~55.09%），其中正己醇、八甲基环四硅氧烷、2-庚酮等含量较高；其次是醛类、烯烃类、芳香烃和酚类物质，占比在 21.62%~29.74%，相对含

表 3 黄芪蜜炙过程中挥发性成分相对质量分数

样品	各化合物相对质量分数/%									
	醇类	芳香烃	酚类	其他化合物	醛类	羧酸类	酮类	烯烃类	杂环	酯类
黄芪生品	48.76	21.62	27.94	55.09	29.74	0	47.98	27.90	8.44	0
黄芪蜜炙 15 min	18.02	29.95	21.85	11.62	42.87	23.10	27.02	28.13	10.39	31.06
黄芪蜜炙 18 min	24.07	28.24	27.73	6.02	27.39	36.59	25.00	20.59	9.55	33.34
黄芪蜜炙 21 min	9.15	11.68	13.35	11.03	0	25.75	0	13.21	31.58	21.23
黄芪蜜炙 24 min	0	8.51	9.13	16.24	0	14.56	0	10.16	40.03	14.37

量最低的是酯类、羧酸类和杂环类（0~8.44%）。醇类、酮类、酚类、烯烃类和其他类成分随着蜜炙加热过程降低趋势，其中其他类成分在 21 min 呈回升趋势，其他 4 类成分在炮制过程中有一定回升，但在 24 min 相对含量均降至最低。醛类、芳香烃、羧酸类和酯类成分随着炮制加热过程呈现先升后降趋势，其中芳香烃和醛类成分在炮制 15 min 含量最高，羧酸类和酯类成分在炮制 18 min 含量最高，均在 24 min 含量降至最低。杂环类成分随炮制时间延长持续累积，24 min 时相对含量达峰值，成为炮制后期特征性产物。上述动态变化规律提示蜜炙过程中可能通过美拉德反应、糖苷水解等途径改变黄芪挥发性组分的组成特征^[12-13]。

2.5 黄芪蜜炙过程中挥发性成分动态变化

为直观呈现黄芪蜜炙过程中各挥发性成分的整体变化规律，参考陈林等^[14]的方法，采用 STEM 聚类法对黄芪生品以及不同蜜炙时间（15、18、21、24 min）的挥发性成分进行基于变量标准化预处理的趋势分析^[15]。结果显示，在预设的 50 种模型轮廓下，黄芪蜜炙过程中的挥发性成分划分成 9 种变化趋势，其中#20 趋势模型存在显著性富集，结果见图 5。#20 包括 5 种挥发性成分，且均呈现持续下降趋势。进一步分析表明，正己醇、庚醛、 α -蒎烯、 α -水芹烯、2-戊基呋喃这 5 种香气成分在该模型中，其含量随蜜炙时间的增加均呈显著下降趋势。从香气特征来看，正己醇具有淡青嫩枝叶气息，且微带酒香、果香与脂肪香；庚醛在低浓度时呈果子味，高浓度下则显酸败味、鱼腥味或脂肪味； α -蒎烯以木香、焦香为主要特征； α -水芹烯散发清凉果香味；2-戊基呋喃则带有豆香、泥土感、青草气

息及类似蔬菜的香韵。相关研究证实，正己醇是生黄芪的特征性挥发性成分，2-戊基呋喃则为豆腥味的关键贡献挥发物^[16-19]。结合上述 5 种成分的香气特征进一步推测，这些成分不仅可能与黄芪豆腥味有关，其自身所携带的果香、芳香等气息，也可能是生黄芪特征气味的构成。说明黄芪经蜜炙后可显著降低与豆腥气形成相关的挥发性成分含量，进而减弱豆腥气。

2.6 黄芪生品及其不同炮制时间蜜炙品的差异性成分筛选

2.6.1 PCA 由于黄芪不同炮制时间炮制品间挥发性成分种类的相对百分含量存在较大的差异，因此，为了确定各样品间的挥发性成分是造成黄芪不同炮制品气味差异的原因，所以将生黄芪及其不同炮制时间蜜炙品的所有挥发性成分数据导入 SIMCA 14.1 软件进行无监督 PCA，可得模型解释率参数 $R^2=0.932$ ，模型预测能力参数 $Q^2=0.801$ ，生黄芪所属样品聚集在一起，与蜜炙 15、18、21、24 min 样品有着明显的区分，说明炮制前后挥发性成分变化较大；同时，炮制 15 min 与 18 min 炙黄芪样品距离相近，结合挥发性成分分析发现，可能是 15 min 和 18 min 样品正处于蜜炙短时受热阶段，此时热作用强度较弱、持续时间较短，仅导致部分挥发性成分发生轻微变化，表现为少量低沸点挥发性成分的初步散失，或个别成分发生微弱的热诱导转化，尚未形成足以显著区分两者的成分差异，因此两者在样品聚集上距离较近，结果见图 6。

2.6.2 OPLS-DA 由 PCA 结果可知，黄芪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，但无法确定引起黄芪不同炮制品间气味差异的

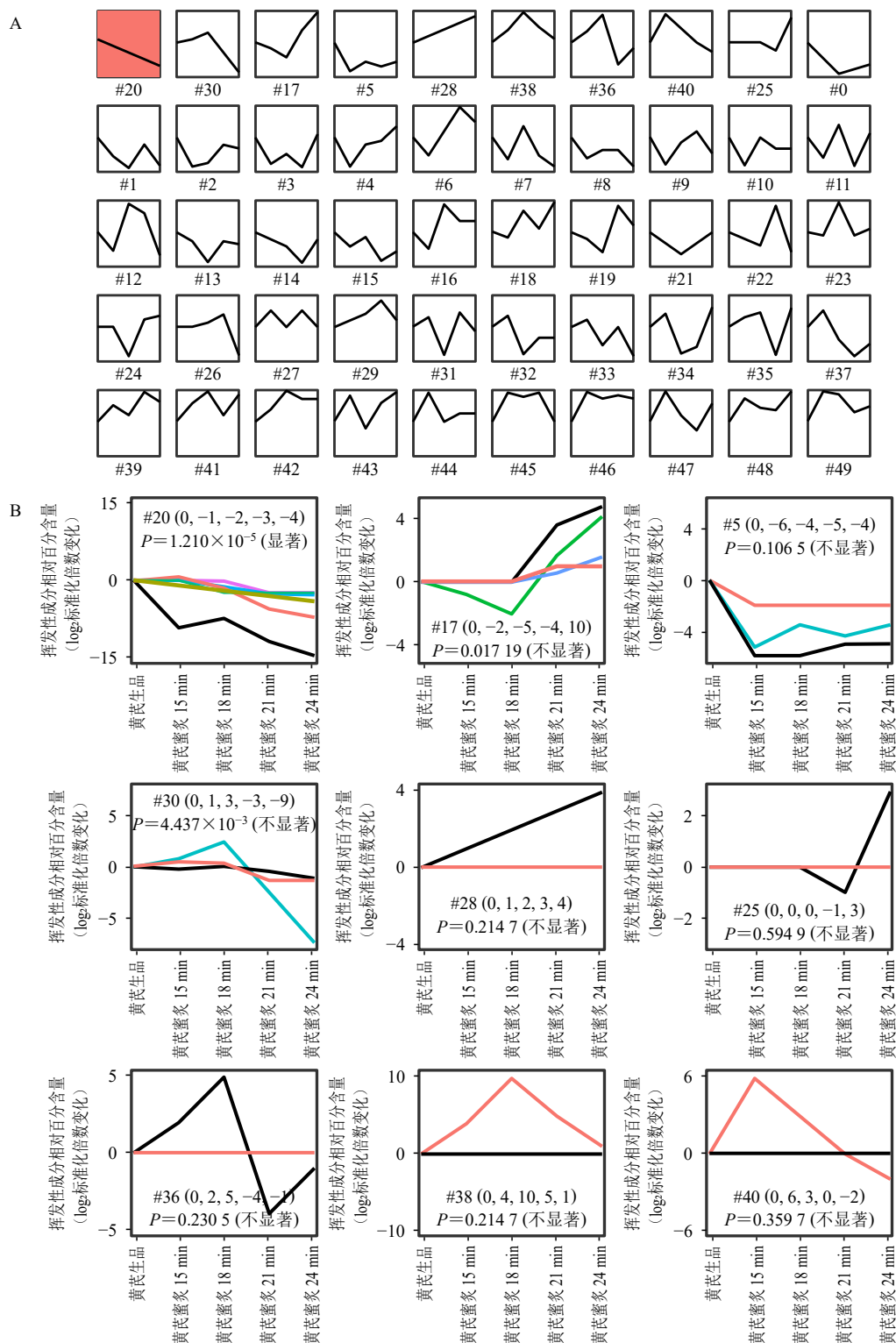


图 5 黄芪蜜炙过程中基于 STEM 聚类法的挥发性成分变化趋势

Fig. 5 Change trends of volatile components in *Astragali Radix* during honey-roasting process based on STEM clustering method

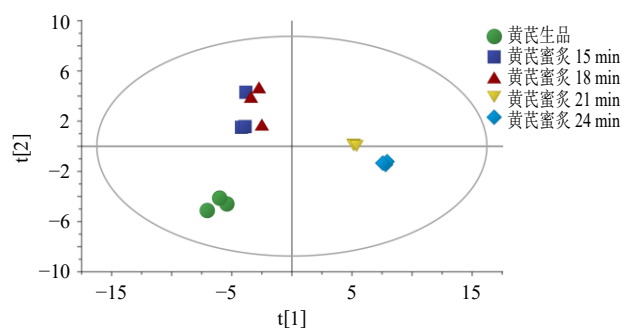


图 6 黄芪不同炮制时间 PCA 得分图

Fig. 6 PCA score plot of *Astragali Radix* at different processing time

相关挥发性成分。因此，在 PCA 基础上，进行有监督的 OPLS-DA，可得模型解释率参数 $R^2=0.977$ 和 $R^2=0.989$ ，模型预测能力参数 $Q^2=0.951$ 。生黄芪、15 min 和 18、21、24 min 蜜炙样品分别聚集在各自的区域，且呈现明显的 4 类，说明黄芪炮制前后，其挥发性成分发生明显的改变，不同炮制时间对其挥发性成分的影响具有差异性，结果见图 7。通过对黄芪生品及其不同炮制时间蜜炙样品的挥发性成分进行 OPLS-DA 模型 200 次交叉置换检验， R^2 、 Q^2 右侧数值高于左侧，且 Q^2 与纵坐标轴的交点为负值，表明模型不存在过拟合且质量稳定良好，结果见图 8。

2.6.3 差异性成分筛选 为明确黄芪蜜炙过程中挥发性成分的阶段性特征，采用 OPLS-DA 模型消除组内变异干扰，筛选 $VIP>1.0$ 且 $P<0.05$ 的关键差异性成分，由于黄芪生品与 4 个不同蜜炙时间点的样品之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，对黄芪生品及各蜜炙时间点样品，采用“前后两两对比”的方式进行差异性成分筛选，以此探究黄芪蜜炙过程中与气味差异相关的挥发性成分动态变化，结果见表 4。

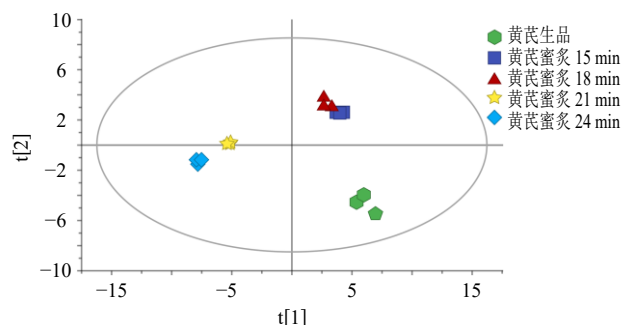


图 7 黄芪不同炮制时间 OPLS-DA 得分图

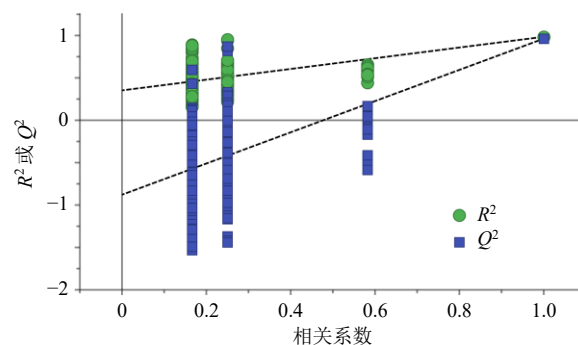
Fig. 7 OPLS-DA score plot of *Astragali Radix* at different processing time

图 8 黄芪不同炮制时间 OPLS-DA 模型置换检验

Fig. 8 Permutation test of OPLS-DA model for *Astragali Radix* at different processing time

黄芪生品与蜜炙 15 min 样品间存在 3 个差异性成分，其中 1 个成分呈上升趋势，2 个成分呈下降趋势；蜜炙 15 min 样品与 18 min 样品间存在 9 个差异性成分，其中 1 个成分呈上升趋势，8 个成分呈下降趋势；蜜炙 18 min 样品与 21 min 样品间存在 6 个差异性成分，其中 3 个成分呈上升趋势，3 个成分呈下降趋势；蜜炙 21 min 样品与 24 min 样品间存在 9 个差异性成分，其中 5 个成分呈上升趋势，4 个成分呈下降趋势。

从炮制各阶段前后两两对比结果中发现，生品到炮制 15 min 阶段，酮类与醇类成分呈现显著差异，且 VIP 值均 >1.5 ，结合蜜炙初期热作用特征推测，该阶段温度上升可能促进了黄芪中萜类、酚类前体物质的氧化与转化，使酮类、醇类成为此阶段标志性差异成分；炮制 15~18 min 阶段，多数挥发性成分呈下降趋势，其中烯炔类与醛类成分降幅尤为突出，提示此阶段可能为蜜炙过程中挥发性成分的主要散失期，与该时段炮制温度持续升高导致低沸点成分挥发密切相关；炮制 18~21 min 阶段，杂环类成分成为核心变化组分，如糠醛、2-戊基呋喃的含量波动显著，表明该阶段热作用已启动黄芪基质与蜂蜜中糖、氨基酸的初步相互作用，推动了杂环类成分的生成；炮制 21~24 min 阶段，杂环类成分的动态变化仍占主导，且检测到美拉德反应特征终产物 5-甲基糠醛，标志着蜜炙过程中美拉德反应进入关键成熟期。

在整个炮制过程中，美拉德反应关键中间体 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮于炮制 15 min 时出现，且在 18~24 min 内呈持续累积趋势，这一动态特征不仅印证了蜜炙过程中美拉德反应的连续性与渐进性，更提示炮制 15 min 可能为美拉德反应的启动节点，其后续累积过程则为 5-甲基

表 4 黄芪蜜炙过程中挥发性成分特征性物质的 VIP 值

Table 4 VIP values of characteristic substances of volatile components in *Astragali Radix* during honey-roasting process

序号	类别	特征性物质	生品 vs 蜜炙 15 min		蜜炙 15 min vs 蜜炙 18 min		蜜炙 18 min vs 蜜炙 21 min		蜜炙 21 min vs 蜜炙 24 min	
			VIP 值	变化趋势	VIP 值	变化趋势	VIP 值	变化趋势	VIP 值	变化趋势
1	杂环	2,3-二氢-3,5 二羟基-6-甲基-4(<i>H</i>)-吡喃-4-酮	—	—	1.923 7	↑	3.519 6	↑	2.590 2	↑
2		糠醛	—	—	—	—	2.499 1	↑	2.109 1	↑
3		2-戊基呋喃	—	—	—	—	1.598 7	↓	1.567 7	↓
4		呋喃醇	—	—	—	—	—	—	1.985 2	↑
5		5-甲基糠醛	—	—	—	—	—	—	1.607 0	↑
6		2-乙酰基吡咯	—	—	—	—	1.284 9	↑	—	—
7		二苯并呋喃	—	—	1.066 7	↓	—	—	—	—
8	其他类	八甲基环四硅氧烷	2.839 9	↓	—	—	—	—	—	—
9		(1 <i>R</i> ,3 <i>aS</i> ,5 <i>aS</i> ,8 <i>aR</i>)-1,3 <i>a</i> ,5 <i>a</i> -trimethyl-4-methylenedecahydrocyclopenta[<i>c</i>]pentalene	—	—	1.147 1	↓	—	—	—	—
10		2-苄基(苯甲基)异氰化	—	—	1.050 9	↓	—	—	—	—
11		苯乙腈	—	—	1.076 9	↓	—	—	—	—
12		十甲基环五硅氧烷	—	—	—	—	—	—	1.080 7	↑
13	烯烃	α -水芹烯	—	—	2.543 5	↓	—	—	—	—
14		α -蒎烯	—	—	1.807 2	↓	—	—	—	—
15		柠檬烯	—	—	—	—	—	—	1.128 8	↓
16	醛	(<i>E</i>)-2-己烯醛	—	—	1.289 1	↓	—	—	—	—
17		庚醛	—	—	—	—	1.234 0	↓	—	—
18		(<i>Z</i>)-2-heptenal	—	—	1.155 2	↓	—	—	—	—
19	酮	3,5-辛二烯-2-酮	—	—	—	—	1.161 1	↓	—	—
20		2-庚酮	1.631 5	↓	—	—	—	—	—	—
21	羧酸	己酸	—	—	—	—	—	—	2.235 1	↓
22	醇	正己醇	3.232 0	↑	—	—	—	—	2.067 2	↓

“—”表示无差异；“↑”上升；“↓”下降。

“—” indicates no significant difference; “↑” indicates an increase; “↓” indicates a decrease.

糠醛等终产物的生成提供了前体保障，进一步揭示了黄芪蜜炙“热作用-成分转化”的内在关联机制。

3 讨论

本研究采用电子鼻技术及 HS-GC-MS 对黄芪蜜炙过程中的挥发性成分进行分析，电子鼻雷达图显示，黄芪及其各蜜炙品气味差异主要体现在 S1、S2、S5、S6、S10、S11 等传感器上，说明芳香族化合物类、氮氧化合物和低分子胺类、萜类和酯类、甾醇类和三萜类、呋喃类、挥发性有机化合物可作为区分黄芪生品及其各蜜炙品的关键挥发性成分的选择，黄芪蜜炙后萜类成分如 α -蒎烯、 α -水芹烯、3-蒎烯含量出现先上升后下降趋势，同时黄芪各蜜炙品的挥发性有机化合物含量均高于黄芪生品，印证上述传感器 S5、S11 的响应值差异。

通过 HS-GC-MS 分析发现，正己醇、2-庚酮等挥发性成分主要存在于黄芪生品中，经加热处理后

其含量急剧减少，这些成分具有果香和芳香味，可能是生黄芪特征气味成分，这与徐怀德等^[16]和孙洁雯等^[17]研究结果一致。有研究表明，豆腥味的产生是醛类（己醛、庚醛等）、醇类（己醇、1-戊醇等）、酮类（2-庚酮等）、呋喃类物质（2-戊基呋喃等）等多种物质共同作用的结果，其中 2-戊基呋喃是豆腥味的关键挥发物^[18-19]。

基于 STEM 聚类分析结果，正己醇、庚醛、2-戊基呋喃等成分在蜜炙过程中随炮制时间的增加均呈现下降的趋势规律，表明经炮制后黄芪中产生豆腥味的成分含量降低；炒制 15 min 出现 2,3-二氢-3,5 二羟基-6-甲基-4(*H*)-吡喃-4-酮，该化合物是美拉德反应中极其关键的中间体^[20]，随着炒制时间延长，糠醛、糠醇、5-甲基糠醛等物质逐步生成，表明该阶段发生了美拉德反应^[21]，与此同时，饮片颜色呈现加深趋势，且伴随焦香气味的产生。基于

美拉德反应中羰基化合物与氨基化合物经缩合、环化及聚合反应生成类黑精等深色物质的特性,可推测饮片颜色的动态变化与美拉德反应的进程存在密切关联。比较各化合物相对质量分数发现酯类和杂环类挥发性成分含量较高,结合糠醛、5-甲基糠醛的含量变化,推测黄芪蜜炙 24 min 时其美拉德反应程度较大。同时炮制过程中发生的美拉德反应产生的糠醛、糠醇、2-乙酰基呋喃则被证实可调节免疫细胞活性^[5,22],这些成分的协同作用,科学解释了炙黄芪“补气固表”传统功效的物质基础。

黄芪蜜炙过程中挥发性成分的动态变化是多因素协同作用的结果,其核心机制可归纳为 3 个方面:(1) 热降解与挥发损失。生黄芪中富含的正己醇、2-庚酮等具有果香和芳香味的挥发性成分,在加热条件下因沸点较低,易通过热挥发作用流失,且高温可能引发部分成分的化学键断裂^[23],导致其含量急剧下降。这一过程直接降低了生黄芪特征气味成分,同时减少了与豆腥味相关的醛类(庚醛)、醇类(正己醇)及酮类(2-庚酮)物质,与 STEM 聚类分析中“随炮制时间延长含量降低”的结果一致。(2) 美拉德反应的逐步激活。蜜炙过程中蜂蜜中的还原糖(如葡萄糖、果糖)与黄芪中的氨基酸发生美拉德反应,是挥发性成分变化的关键驱动力^[24-25]。炒制 15 min 时检测到的 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(*H*)-吡喃-4-酮,作为美拉德反应的特征中间体,标志着反应启动;随时间延长,糠醛、5-甲基糠醛等呋喃类衍生物逐渐生成(5-甲基糠醛在 24 min 出现),表明反应进入中期阶段^[22]。该过程不仅产生了新的杂环类挥发性成分(如糠醛、2-乙酰基呋喃),还通过消耗氨基酸和还原糖,间接减少了豆腥味前体物质的生成,同时赋予炙黄芪独特的焦香气味。(3) 氧化与转化反应的参与。高温环境可能引发部分挥发性成分的氧化反应,例如醛类物质(如庚醛)可进一步氧化为相应羧酸,或通过缩合反应生成分子量更大的非挥发性物质,导致其含量下降^[26]。此外,美拉德反应生成的糠醛、糠醇等成分,其结构中的醛基、羟基具有较强的反应活性,可能通过氧化或环化反应转化为其他杂环化合物,增强了酯类和杂环类成分的占比。

本研究解析黄芪挥发性成分动态变化,筛选出正己醇、2,5-二羟基-6-甲基-4(*H*)-吡喃-4-酮、2-戊基呋喃、5-甲基糠醛等作为蜜炙程度特征标志物,监测其含量动态可构建“时间-成分-质量”模型,精准

判定炮制终点,规避传统经验判断的主观误差。同时,其动态变化规律为智能炮制设备参数优化提供依据,如基于 24 min 美拉德反应充分、活性成分积累的特征,优化温度、时间等参数,实现“成分导向”自动化生产,提升效率与质量稳定性。本研究首次以 STEM 聚类分析揭示挥发性成分随炮制时间的连续变化,突破静态比较局限,精准反映动态特征;整合热挥发、美拉德反应等多因素,突破单一反应归因,全面阐明成分变化机制,为“炮制增效”提供新思路;筛选的特征成分兼具质量控制与智能化参数设定价值,较传统方法更实用,推动炮制从“经验驱动”向“科学量化”转化。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2025: 323.
- [2] 邵长鑫,林欢欢,靳晓杰,等. 黄芪的炮制历史沿革及现代研究进展 [J]. 中草药, 2023, 54(15): 5057-5074.
- [3] Tian H Y, An L Z, Wang P W, *et al.* Review of *Astragalus membranaceus* polysaccharides: Extraction process, structural features, bioactivities and applications [J]. *Chin Herb Med*, 2025, 17(1): 56-69.
- [4] 杨娜,李英杰,周柏松,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法检测黄芪挥发油成分 [J]. 中华中医药杂志, 2018, 33(8): 3627-3630.
- [5] 赵婷婷,裴科,于子涵,等. 蜜炙对黄芪成分、药效及应用的影响研究进展 [J]. 中国医院药学杂志, 2024, 44(1): 113-122.
- [6] 刘星增. 黄芪蜜炙方法的历史沿革及效用的探讨 [J]. 中国中药杂志, 1993, 18(2): 87-89.
- [7] 杨中林,王立新,李晓毛. 炮制黄芪对免疫功能的影响 [J]. 中药材, 1990, 13(7): 26-27.
- [8] Sha X R, Xu X, Liao S Y, *et al.* Evidence of immunogenic cancer cell death induced by honey-processed *Astragalus* polysaccharides *in vitro* and *in vivo* [J]. *Exp Cell Res*, 2022, 410(1): 112948.
- [9] Wu J C, Li C Y, Bai L S, *et al.* Structural differences of polysaccharides from *Astragalus* before and after honey processing and their effects on colitis mice [J]. *Int J Biol Macromol*, 2021, 182: 815-824.
- [10] 黄得栋,何微微,晋玲,等. 基于电子鼻技术区分不同产地的南五味子 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(23): 22-26.
- [11] 邱红燕,周雪,吴林菁,等. 天麻挥发性成分的顶空气质联用分析 [J]. 时珍国医国药, 2019, 30(10): 2368-2369.
- [12] 蔡宝昌,秦昆明,吴皓,等. 中药炮制过程化学机理研

- 究 [J]. 化学进展, 2012, 24(4): 637-649.
- [13] 赵婷婷, 裴科, 于子涵, 等. 黄芪和蜜炙黄芪中糖类组分和非糖类组分的差异性研究 [J]. 中草药, 2023, 54(5): 1586-1596.
- [14] 陈林, 张应根, 陈键, 等. 乌龙茶品种鲜叶加工白茶过程中香气成分动态变化规律 [J]. 茶叶科学, 2020, 40(6): 771-781.
- [15] Ernst J, Bar-Joseph Z. STEM a tool for the analysis of short time series gene expression data [J]. *BMC Bioinformatics*, 2006, 7: 191.
- [16] 徐怀德, 周瑶, 雷霆. 鲜黄芪和干黄芪挥发性化学成分比较分析 [J]. 食品科学, 2011, 32(10): 171-174.
- [17] 孙洁雯, 李燕敏, 杨克玉, 等. 干黄芪中挥发性成分的提取与分析 [J]. 化学研究与应用, 2015, 27(9): 1361-1366.
- [18] 朱芙蓉, 徐宝才, 周辉. 大豆制品中腥味形成机理及去腥工艺研究进展 [J]. 中国粮油学报, 2023, 38(4): 150-158.
- [19] Polisel-Scopel F H, Hernández-Herrero M, Guamis B, *et al.* Sterilization and aseptic packaging of soymilk treated by ultra high pressure homogenization [J]. *Innov Food Sci Emerg Technol*, 2014, 22: 81-88.
- [20] 白冰, 何静, 杨静, 等. 美拉德反应中间体 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃-4-酮的研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(5): 326-333.
- [21] 王凯, 曲珍妮, 毕钰, 等. 中药炮制加工过程中美拉德反应的研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2025, 31(8): 268-278.
- [22] 任东, 姜晓娅, 雷京奇, 等. 基于电子鼻结合顶空-气相色谱-质谱法研究草果仁 3 种不同炮制品的差异 [J]. 中草药, 2024, 55(15): 5070-5082.
- [23] 郭日新, 于现阔, 张晓, 等. 决明子炮制过程化学研究 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(15): 3145-3149.
- [24] 温佳文, 严世豪, 张金莲, 等. 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 [J]. 中草药, 2025, 56(12): 4250-4261.
- [25] 曾颖, 陈胜, 马振刚. 蜂蜜中活性物质种类及功效 [J]. 蜜蜂杂志, 2023, 43(5): 1-5.
- [26] Wang B C, Dou S H, Wang S, *et al.* Mechanism of thermal oxidation into volatile compounds from (*E*)-4-decenal: A density functional theory study [J]. *Food Chem X*, 2024, 21: 101174.

[责任编辑 郑礼胜]