

## • 药剂与工艺 •

## 樟帮蜜麸枳壳炮制全过程“形性味质”多维全息表征变化规律分析

喻鸿敏<sup>1,2</sup>, 祝婧<sup>1,2\*</sup>, 钟凌云<sup>3</sup>, 杨明<sup>3</sup>, 万理<sup>4</sup>, 陈泣<sup>2</sup>, 陆兔林<sup>5</sup>

1. 江西中医药大学 中药资源与民族药研究中心, 江西 南昌 330004

2. 江西中医药大学药学院, 江西 南昌 330004

3. 经典名方现代中药创制全国重点实验室, 江西 南昌 330004

4. 华润江中制药集团有限责任公司, 江西 南昌 330004

5. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023

**摘要:**目的 通过对樟帮特色蜜麸枳壳 honey bran *Aurantii Fructus* 炮制全过程的“形性味质”进行多维动态关联分析, 探讨蜜麸枳壳炮制全过程的多维表征变化规律。方法 运用顶空气相色谱-质谱(headspace-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS)和HPLC等方法对饮片挥发性成分与燥、效成分进行测定分析。利用色差仪、高分辨相机、质构仪与电子鼻等智能感官技术集合主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘-判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)等方法对饮片的颜色、质地、气味等指标进行评价, 将其转变为客观量化的表征信息; 采用Pearson相关性分析结合Mantel test分析饮片“表-里”之间质量关键参数的联系。结果 最佳炒制时间点(100~125 s)饮片的色泽与传统老药工经验鉴别结果一致, 表现为 $a^* 5.05\sim 5.50$ ,  $b^* 38.01\sim 39.25$ , 质地适中(65.15~69.06 N)。炮制过程中, 挥发性成分呈阶段性演变, 其特征气味由果香、烘焙香渐变为焦香。成分定量分析显示, 炮制后燥性成分被显著削减, 而“宽中除胀”效应成分于炮制适中时含量相对较高, 印证了“减燥增效”的炮制理论。Pearson相关性分析表明, 饮片颜色、质地等外在质量与1,3,8-薄荷三烯、(+)- $\alpha$ -木兰花烯、 $\gamma$ -木兰花烯和3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮等成分含量显著相关。结论 通过对饮片“形性味质”等客观表征的综合分析, 可以初步评价蜜麸枳壳在炮制全过程中的品质变化规律, 为蜜麸枳壳饮片炮制程度的快速识别及质量控制提供了参考。

**关键词:** 枳壳; 樟帮; 炮制程度; 智能感官技术; 色泽; 质地; 气味; Pearson相关性分析; Mantel test; 减燥增效; 宽中除胀; 1,3,8-薄荷三烯; (+)- $\alpha$ -木兰花烯;  $\gamma$ -木兰花烯; 3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)06-2044-16

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.06.005

## Multidimensional holographic characterization of “appearance, nature, odor, and texture” in variation patterns during processing of Zhangbang honey bran-fried *Aurantii Fructus*

YU Hongmin<sup>1,2</sup>, ZHU Jing<sup>1,2\*</sup>, ZHONG Lingyun<sup>3</sup>, YANG Ming<sup>3</sup>, WAN Li<sup>4</sup>, CHEN Qi<sup>2</sup>, LU Tulin<sup>5</sup>

1. Research Center of Chinese Medicine Resources and Ethnic Minority Medicine, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

2. School of Pharmacy, Jiangxi University of Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

3. State Key Laboratory for the Chinese Medicine Modernization of Classical and Famous Prescriptions, Nanchang 330004, China

4. China Resources Jiangzhong Pharmaceutical Group Co., Ltd., Nanchang 330004, China

5. School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

收稿日期: 2025-09-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3504200); 国家自然科学基金资助项目(82560775); 江西省中医药标委会2023年第一批标准化项目(2023A23); 中药炮制传承创新与转化江西省重点实验室(2024SSY07091); 江西中医药大学本科生创新创业训练计划项目(202410412193X)

作者简介: 喻鸿敏, 硕士研究生, 从事中药炮制研究。E-mail: 1739173839@qq.com

\*通信作者: 祝婧, 博士, 教授, 博士生导师, 从事江西樟帮、建昌帮特色饮片质量标准及炮制机制研究。E-mail: 277836041@qq.com

**Abstract: Objective** Through multidimensional dynamic correlation analysis of the “appearance, nature, odor, and texture” during the processing of Mifuzhiqiao (honey bran-fried *Aurantii Fructus*, hbAF), the multidimensional characterization variation patterns during the processing of hbAF were explored. **Methods** Headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS) and HPLC were employed to identify and analyze the volatile components, drying ingredients and effective ingredients of Chinese herbal decoction pieces. Intelligent sensory technologies such as colorimeters, high-resolution cameras, texture analyzers, and electronic noses were combined with methods including principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) to evaluate indicators of the herbal decoction pieces, such as color, texture, and odor, and convert these indicators into objective and quantitative characterization information. Pearson correlation analysis combined with the Mantel test was used to analyze the relationships between key quality parameters of the “external characteristics-internal components” of the herbal decoction pieces. **Results** The study found that the color of the herbal decoction pieces at the optimal processing time (100—125 s) was consistent with the results of experience-based identification by traditional senior herbal processing technicians, with the color parameters showing  $a^* 5.05—5.50$ ,  $b^* 38.01—39.25$ , and a moderate texture (65.15—69.06 N). During herbal processing, volatile components undergo phased evolution, with their characteristic odors gradually changing from fruity and baking aromas to a scorched aroma. Quantitative component analysis indicates that drying ingredients are significantly reduced after processing, while the components responsible for the “regulating vital energy and eliminating flatulence” effect have relatively higher contents at the properly processing stage, which corroborate the processing theory of “reducing dryness and enhancing efficacy”. Pearson correlation analysis showed that the external quality indicators of the samples, such as color and texture, were significantly correlated with the contents of components including 1,3,8-menthatriene, (+)- $\alpha$ -magnolene,  $\gamma$ -magnolene, and 3,5,6,7,8,3',4'-heptemthoxyflavone. **Conclusion** Through the comprehensive analysis of objective characteristics such as the “appearance, nature, odor, and texture” of the samples, the law of quality changes of hbAF throughout the entire processing process can be preliminarily evaluated, which provides a reference for the rapid identification of the processing degree and quality control of hbAF.

**Key words:** *Aurantii Fructus*; Zhangbang; processing degree; intelligent sensory technologies; color; texture; odor; Pearson correlation analysis; Mantel test; reducing dryness and enhancing efficacy; regulating vital energy and eliminating flatulence; 1,3,8-menthatriene; (+)- $\alpha$ -magnolene;  $\gamma$ -magnolene; 3,5,6,7,8,3',4'-heptemthoxyflavone

枳壳为芸香科柑橘属植物酸橙 *Citrus aurantium* L.及其栽培变种的干燥未成熟果实<sup>[1]</sup>, 味苦、辛、酸, 性微寒, 归脾、胃经, 具有理气宽中、行滞消胀之功, 自古即为“破气”要药, 临床上用于脘腹胀满、食积不化、痰饮内停等症。现代研究表明, 枳壳的主要活性成分包括挥发油、黄酮类以及生物碱等<sup>[2]</sup>, 具有调节胃肠运动<sup>[3]</sup>、抗炎<sup>[4]</sup>、抗氧化<sup>[5]</sup>和抗菌<sup>[6]</sup>等多重药理作用。然生品辛燥峻烈, 易伤元气, 历代本草亦载其“炒用缓其性”之法。江西樟帮以“药不过樟树不灵”闻名, 其特色“蜜麸炒”工艺以炼蜜与麦麸为双辅料, 协同增香、减燥、和中, 形成色泽泽金黄、气味焦香、质地酥脆的蜜麸枳壳饮片。研究表明, 该法可降低挥发油含量、减缓刺激性, 并提升黄酮类成分溶出, 实现“减燥增效”之目的<sup>[7-8]</sup>。课题组前期研究发现, 以川陈皮素、桔皮素为代表的多甲氧基黄酮是枳壳的“燥性成分”, 其通过干扰水通道蛋白表达影响水液代谢<sup>[9]</sup>; 而柚皮苷、新橙皮苷等则作为效应成分, 通过调节中枢神经与消化系统中脑肠肽的平衡<sup>[10]</sup>, 发挥枳壳“宽中除胀”的作用。因此这2类成分的含量变化, 成为评价饮片优劣的关键指标之一。

然而, 樟帮特色蜜麸炒技艺长期依赖药工口传心授, 缺乏客观量化的工艺终点判断与质量标准, 导致批次间差异大, 工业化放大困难。目前国内外对枳壳的研究多集中于麸炒前后成分或药效比较<sup>[9-11]</sup>, 尚少对“蜜麸炒”这一双重辅料炮制全过程进行“形性味质”多维动态解析, 更缺少将智能感官与化学成分同时进行关联分析。随着中药智能制造兴起, 亟需以现代科学量化传统经验, 建立基于颜色、质地、气味与成分关联的多维“全息”质量评价, 为中药饮片标准化生产提供科学依据。基于此, 本研究采用色差仪、电子鼻、质构仪等现代分析技术代替传统眼观、嗅闻、手触对中药饮片的颜色、气味、质地等外在质量进行量化, 使传统的主观评价转变为客观表征。

另外, 结合顶空气相色谱-质谱 (headspace-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS)、HPLC 等分析手段进行化学成分的定性和定量旨在系统揭示炒制过程中感官属性与物质基础的协同变化<sup>[12]</sup>规律, 推动樟帮炮制技艺由“经验火候”迈向“数字火候”, 为推进炮制工艺现代化与标准化提供理论依据与实践支撑。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

CGDC-300 型电磁炒药机, 杭州海善制药设备股份有限公司; 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)标准质谱检索库; YF-1118 型高速中药粉碎机, 瑞安市永历制药机械有限公司; TY2001 型电子天平, 上海衡平仪器仪表有限公司; CP214 型万分之一电子分析天平, 美国 Ohaus 公司; SuperNose 型电子鼻, 上海瑞玢国际贸易有限公司; SMS TA.X tplus 型物性测定仪, 英国 Stable Micro Systems 公司; GZX-9076MBE 型鼓风干燥箱, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司医疗设备厂; Nikon D750 型相机, 日本尼康公司; NH300 型精密电脑色差仪, 深圳三恩驰科技有限公司; Waters e2695 型高效液相色谱仪, 美国沃特世科技有限公司。

### 1.2 药材

蜂蜜, 批号 202319, 购自上海冠生园蜂制品有限公司; 麦麸, 批号 202215, 购自江西汇中堂有限公司; 枳壳, 批号 2408006, 购自华润三九医药股份有限公司; 经江西中医药大学中药资源与民族药研究中心祝婧教授鉴定, 枳壳为芸香科柑橘属植物酸橙 *C. aurantium* L. 的干燥未成熟果实; 蜂蜜为蜜蜂科昆虫中华蜜蜂 *Apis cerana* Fabricius 或意大利蜂 *Apis mellifera* Linnaeus 所酿的蜜; 麦麸为禾本科植物小麦 *Triticum aestivum* L. 经磨粉过筛后的种皮。

### 1.3 试剂

对照品脱乙酰诺米林(批号 250123), 购于成都植标化纯生物技术有限公司; 对照品白杨素(批号 X24O6C4947)、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮(批号 P14J12L132304)、柚皮苷(批号 FO7IB206334)、新橙皮苷(批号 G10S11L123540)、甜橙黄酮(批号 J27IB221137)、桔皮素(批号 J25IB218072) 均购于

上海源叶生物科技有限公司; 对照品 5-去甲川陈皮素(批号 wkq21052610), 购于四川省维克奇生物科技有限公司; 各对照品质量分数均 $\geq 98.0\%$ 。色谱分析用甲醇、乙腈均为色谱级, 购于美国 ACS 公司, 水为娃哈哈纯净水; 其余常规试剂为分析纯。

## 2 方法与结果

### 2.1 蜜麸枳壳炮制全过程样品及其粉末的制备

取定量炼蜜加水拌匀, 混合均匀后将其倒入麦麸中, 充分搅拌至均匀, 烘干, 得蜜麸。其中, 炼蜜-水为 42:100; 蜜水-麦麸为 30:100<sup>[13]</sup>。采用电磁炒药机进行样品制备, 炒药机参数设置温度 280 °C, 分别于炒制 0、25、50、75、100、125、150、175、200 s 时分别取样, 放凉后筛去蜜麸, 备用。结合企业老药工判别经验, 将 0 s 样品定为生品, 25~75 s 样品定为炮制不及, 100 s 与 125 s 样品定为炮制适中, 150~200 s 样品归为炮制太过。所有饮片样品均粉碎, 过 3 号筛, 备用。不同炒制时间点的蜜麸枳壳样品及粉末如图 1 所示。

### 2.2 基于高分辨相机与色差仪的颜色分析

**2.2.1 饮片颜色测定** 利用高分辨相机采集样品照片, 导入 Image J 软件, 提取样品红 (R)、绿 (G)、蓝 (B) 通道强度, 并利用公式将 RGB 转化为色相 (H)、饱和度 (S)、明度 (I) 颜色空间。

$$H = \begin{cases} \theta & B \leq G \\ 2\pi - \theta & B > G \end{cases}$$

$$\theta = \arccos \{ (2R - G - B) / 2[(R - G)^2 + (R - B)(G - B)]^{1/2} \}$$

$$S = 1 - 3[\min(R, G, B)] / (R + G + B)$$

$$I = (R + G + B) / 3$$

炮制不足和炮制适中的样品, 均呈现浅黄棕色的特征, 然而当炒制时间超过 100 s 时, 样品表面开始显现局部褐变现象。炮制太过样品褐变程度显著加剧, 形成明显的深棕褐色斑点。基于 RGB-HSI 模型量化分析结果(表 1) 显示, R、G、B 值随炮制时间延长呈阶段性下降趋势, 且在 100 s 处出现

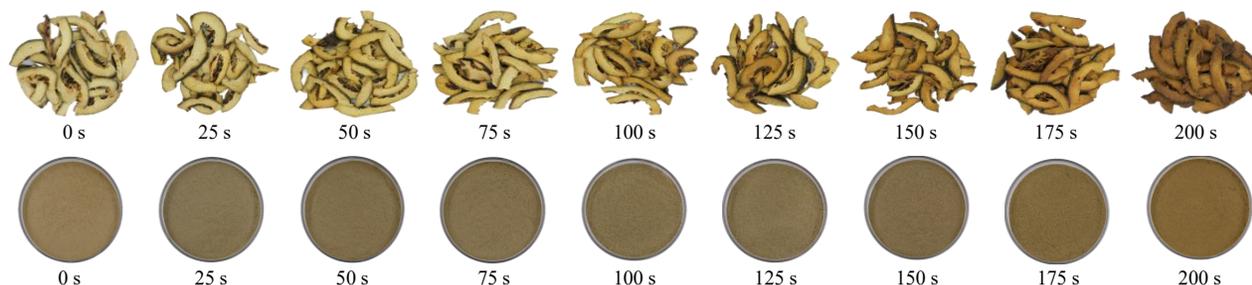


图 1 不同炒制时间点蜜麸枳壳样品及对应粉末

Fig. 1 Samples and powders of honey bran-fried *Aurantii Fructus* (hbAF) at different processing times

表1 不同炒制时间样品颜色特征 ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

Table 1 Color characteristics of samples with different processing times ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

炒制时间/s	R	G	B	H	S	I
0	161.80±1.79	143.53±1.93	92.56±2.61	1.53±0.00	0.30±0.01	132.63±2.07
25	162.39±2.48	142.11±2.97*	84.32±2.35***	1.54±0.00***	0.35±0.01***	129.60±2.58
50	162.66±0.39	138.88±0.38***	77.36±1.17***	1.54±0.00***	0.39±0.01***	126.30±0.48**
75	158.09±1.61	134.24±1.71***	71.13±1.52***	1.54±0.00***	0.41±0.00***	121.15±1.61***
100	150.32±3.48***	122.55±2.67***	60.69±2.19***	1.54±0.00***	0.45±0.01***	111.19±2.56***
125	149.34±1.08***	119.27±1.48***	56.63±1.53***	1.54±0.00***	0.48±0.01***	108.41±1.14***
150	145.11±3.06***	111.76±3.34***	51.78±2.18***	1.54±0.00***	0.50±0.01***	102.89±2.86***
175	140.91±3.40***	106.48±3.83***	48.10±1.61***	1.54±0.00***	0.51±0.01***	98.50±2.80***
200	119.63±2.56***	84.62±2.05***	42.27±0.88***	1.54±0.00***	0.49±0.00***	82.17±1.83***

与炒制 0 s 样品比较: \* $P < 0.05$  \*\* $P < 0.01$  \*\*\* $P < 0.001$ ; 表 2、4、8 同。

\* $P < 0.05$  \*\* $P < 0.01$  \*\*\* $P < 0.001$  vs fried 0 s sample; Same as tables 2, 4, 8.

显著转折点,  $H$  值基本稳定, 说明蜜麸枳壳随着炒制时间的增加, 颜色转换不大;  $S$  值与  $I$  值分别表现为增加与降低, 即随着炮制程度增长, 饮片颜色越来越深。证实饮片色泽呈现梯度加深, 且炮制过程存在明确的转折点, 即老药工判别依据得到客观量化。

**2.2.2 粉末色度值测定** 取样品, 粉碎过 3 号筛, 用色差仪平行测定 3 次。记录粉末样品颜色空间参数, 明度值 ( $L^*$ )、红绿色值 ( $a^*$ )、黄蓝色值 ( $b^*$ ), 根据公式计算总色度值 [ $E^*_{ab}$ ,  $E^*_{ab} = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ ]。

蜜麸枳壳不同炒制时间样品色度值变化见表 2, 表现为  $L^*$  值持续降低, 反映样品整体颜色加深变暗;  $E^*_{ab}$  值先升高后在炮制中期达到峰值后下降; 而  $b^*$ 、 $a^*$  在炮制后期呈现骤升。表明随着炒制时间的延长, 蜜麸枳壳颜色由明转暗, 由淡黄色向深黄色转变, 由黄绿色向深棕色转变, 说明实际测定的蜜麸枳壳过程样品外观颜色变化与传统要求一致。基于此建立的色度参考范围, 结果见表 3,  $a^*$ 、 $b^*$  在炮制适中品 ( $a^* 5.05 \sim 5.50$ ,  $b^* 38.01 \sim 39.25$ ) 与太过品之间无重叠区间, 为精准判定炮制程度及优化工艺时间段提供了客观量化的色泽判据。

表2 不同炮制程度样品粉末的色度值和饮片硬度变化 ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

Table 2 Change in hardness and colorimetric values of sample powders with different processing degrees ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

炒制时间/s	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$E^*_{ab}$	硬度/N
0	76.10±2.01	10.54±0.51	39.80±1.80	86.53±0.98	90.50±4.80
25	85.84±1.14***	4.32±0.22***	38.44±0.51	94.16±0.86***	87.34±3.62
50	85.19±3.52***	3.99±0.19***	38.07±0.50	93.39±2.98***	76.61±2.60***
75	88.13±0.78***	4.28±0.13***	37.84±0.60*	96.00±0.50***	71.88±0.84***
100	87.00±1.25***	5.33±0.20***	38.55±0.35	95.31±1.26***	67.39±1.53***
125	88.60±0.44***	5.22±0.26***	38.71±0.86	96.83±0.17***	66.82±2.46***
150	84.51±1.01***	6.37±0.38***	44.82±1.20***	95.87±0.41***	49.05±2.13***
175	76.57±0.74	14.31±0.31***	49.99±0.51***	92.55±0.44***	42.67±5.03***
200	53.83±1.51***	30.61±0.61***	55.39±1.78***	83.08±0.60**	33.98±1.34***

表3 不同炮制程度蜜麸枳壳的色度和硬度参考值范围

Table 3 Colorimetric values and hardness reference ranges for hbAF at different processing degrees

炮制程度	平均值的95%置信区间			
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	硬度/N
生品	71.11~81.10	9.29~11.80	35.33~44.27	78.58~102.42
炮制不及	84.61~88.16	4.02~4.37	37.71~38.53	73.06~84.16
炮制适中	86.53~89.07	5.05~5.50	38.01~39.25	65.15~69.06
炮制太过	82.26~61.01	8.86~25.33	46.44~53.69	36.42~47.38

### 2.3 基于质构仪的饮片质地研究

**2.3.1 检测条件** 采用物性分析仪(质构仪)和 TA/36R 探针测量不同炒制时间蜜麸枳壳的质地。测试速度为 5 mm/s, 测试前后速度为 2 mm/s, 压缩变形 30%, 2 次测定时间间隔为 2 s。每个样品测定 3 次取平均值。

**2.3.2 饮片质地检测分析** 炒制时间对蜜麸枳壳饮片质地的影响如表 2 所示。确定枳壳与不同炒制时

间蜜麸枳壳样品的质构参数后，使用 SPSS 27.0 软件，以 95%为置信水平，基于均值建立硬度参考范围，结果见表 3。结果显示，随着炒制时间的增加，枳壳的硬度呈现出明显的下降趋势，其中炮制适中硬度范围表现为 65.15~69.06 N。

为进一步验证硬度变化与炒制时间的关联性，采用 SIMCA 14.1 软件进行主成分分析（principal component analysis, PCA），结果见图 2。生品与炮制不及品距离较近，与炮制太过品显著分开，不同炒制时间点的饮片在质构特性上可区分，表明质构参数能有效表征蜜麸枳壳的炮制程度。

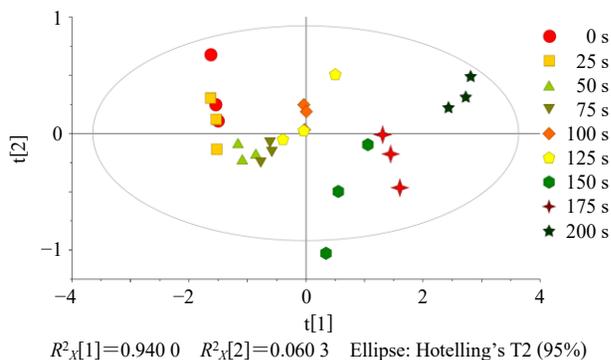


图 2 不同炒制时间点蜜麸枳壳饮片硬度 PCA 图

Fig. 2 PCA diagram of hardness for hbAF at different processing time points

## 2.4 基于电子鼻的气味分析

**2.4.1 检测条件** 取过三号筛的样品粉末 0.6 g，装入 40 mL 电子鼻专用顶空瓶，加盖密闭，室温静置。电子鼻检测参数：进样量 10 mL，体积流量 0.6 L/min 清洗时间 180 s，检测时间 120 s，各样品平行测定 5 次，取平均值。

**2.4.2 气味采集与分析** 采用 Origin 2021 软件对生枳壳与炮制全过程样品的平均响应值进行分析，绘制气味信息雷达图，结果见图 3。14 根传感器

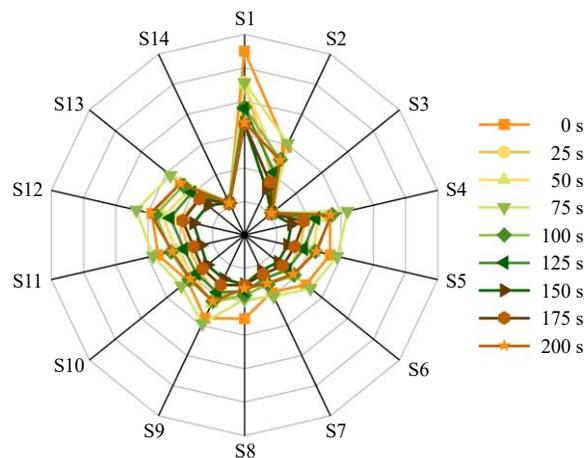


图 3 不同炒制时间点蜜麸枳壳气味响应值变化

Fig. 3 Changes in odor response values for hbAF at different processing time points

(S1~S14) 对各样品气味响应不同，各样品的差异主要体现在传感器 S1、S2、S4、S5、S9、S12，即芳香族化合物类、低分子胺类、萜类、酯类、氢气类、硫化物等成分，其中 S1 变化显著且响应值较大，其余传感器响应值较小。为进一步比较蜜麸枳壳不同炮制品之间的气味差异变化，对主要差异传感器的响应值进行比较，结果见表 4。其中，传感器 S1 的响应变化最为显著，且响应值较大，说明其芳香族化合物类物质成分含量较高，可能是导致样品气味差异的物质基础。在炮制过程的最佳炒制时间点 100~125 s 中，S1、S2、S4、S5、S9、S12 6 个传感器的响应值与前、后炒制时间点的差异大于 0.1。据此推测，炮制过程中，芳香族化合物、氮氧化合物、低分子胺类、萜类、酯类、氢气类、硫化物等成分可视为主要差异物质。

## 2.5 基于 HS-GC-MS 的挥发性成分检测

**2.5.1 检测条件** 精密称取 2.0 g 样品，置于顶空瓶内，密封后依次置于样品盘上，每个炒制时间点取

表 4 不同炮制程度样品粉末的电子鼻差异传感器响应值 ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

Table 4 Electronic nose differential sensor response values of sample powders with different processing degrees ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

炒制时间/s	S1	S2	S4	S5	S9	S12
0	2.25±0.29	0.96±0.15	0.83±0.15	0.83±0.12***	0.88±0.10***	0.94±0.18
25	1.78±0.08	0.46±0.04***	0.43±0.06	0.37±0.04	0.49±0.02	0.51±0.09
50	1.75±0.22	0.66±0.02	0.65±0.09	0.56±0.04	0.64±0.04	0.76±0.10
75	1.78±0.06	1.02±0.27	1.10±0.42	0.94±0.24	0.97±0.20	1.18±0.38
100	1.41±0.36*	0.75±0.02	0.86±0.02	0.60±0.06	0.60±0.04*	0.88±0.07
125	1.39±0.15*	0.54±0.03**	0.61±0.03	0.42±0.03**	0.45±0.02***	0.65±0.09
150	1.17±0.34**	0.26±0.05***	0.23±0.02**	0.17±0.03***	0.23±0.05***	0.29±0.05**
175	1.16±0.38**	0.38±0.14***	0.42±0.16	0.28±0.11***	0.33±0.11***	0.46±0.12*
200	1.18±0.41**	0.74±0.04	0.84±0.05	0.62±0.05	0.60±0.02	0.96±0.05

3个平行。根据顶空进样条件(样品瓶加热温度 120 °C;平衡时间 10 min;定量环温度 130 °C;进样时间 0.5 min;传输线温度 140 °C;压力平衡时间 0.5 min)进行分析。采用 HP-5 MS 弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度设置 220 °C,载气为高纯度氦气。采用程序升温:初始温度 50 °C,以 4 °C/min 升至 90 °C,保持 1 min;以 10 °C/min 升至 120 °C,保持 1 min;以 3 °C/min 升至 160 °C,保持 1 min;以 30 °C/min 升至 220 °C,保持 1 min;以 15 °C/min 升至 250 °C。柱前压为 52.76 kPa (7.652 2 psi),柱体积流量为 1.0 mL/min,分流比 30:1。离子源为电子轰击离子源,电子碰撞能量 70 eV,离子源温度 230 °C,四级杆温度 150 °C,采集方式为全扫描模式,扫描范围  $m/z$  40~450。

**2.5.2 挥发性成分分析** 利用 HS-GC-MS 的检测方法对生枳壳与蜜麸枳壳不同炒制时间点样品的挥发性成分进行分析,得到枳壳及其炮制品的总离子流图,结果见图 4。将各样品图谱导入 Data Analysis 2013 软件,通过 NIST 20.L 标准谱库进行比对检索,建立成分鉴定数据库,系统表征枳壳及其炮制过程中挥发性成分的变化规律。设定匹配度≥80%为筛选标准,鉴定结果见表 5,共鉴定出 108 种挥发性成分,其中包括 32 种各炮制阶段共有成分。分析发现,蜜麸枳壳不同炮制程度样品挥发性成分主要由 3 种含氧杂环类、12 种醇类、10 种醛类、4 种酮类、1 种烷烃类、62 种烯烃类、4 种芳香类、12 种酯类 8 种类别组成。其中醇类、烯烃类、酯类、含氧杂

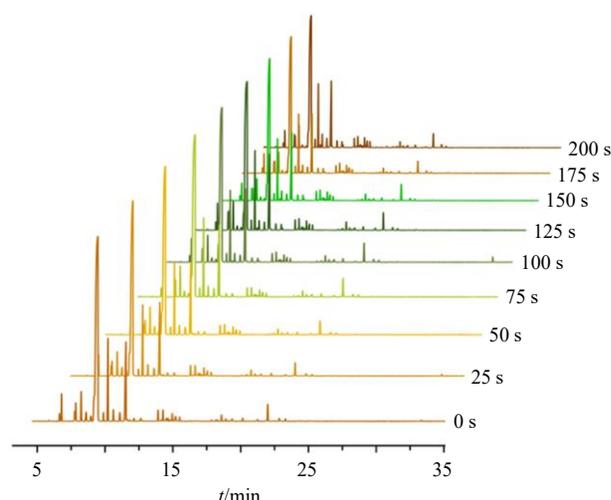


图 4 枳壳及其炮制品的总离子流图

Fig. 4 Total ion current chromatograms for *Aurantii Fructus* and its processed products

环类是主要存在差异的成分,表现为醇类、酯类等化合物的相对含量在炮制后增加,烯烃类相对百分含量降低,含氧杂环类在最佳炒制时间段 100~125 s 后基本消失。

为进一步寻找不同炮制程度蜜麸炒枳壳样品间的挥发性差异成分,以枳壳生品与不同炮制程度样品 108 个气味色谱峰面积的为变量,采用 SIMCA 14.1 软件建立正交偏最小二乘法-判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)模型,同时为避免模型出现过度拟合,而影响分析结果的准确性,进行 200 次置换试验,结果如图 5 所示。模型参数为  $R^2_X=0.85$ 、 $R^2_Y=0.994$  和  $Q^2=0.987$ ,表明所建模型可靠,未出现过度拟合现象,可用于挥发性差异成分的筛选。

通过变量重要性投影(variable importance projection, VIP)值筛选( $VIP>1$ ,  $P<0.05$ ),共鉴定出 15 种关键差异性成分,筛选结果见表 6,包括烯烃类、醛类、醇类、芳香类和酯类化合物,这与电子鼻检测结果大体一致。采用 Upset 图分析 15 种差异性成分在炮制过程中的变化规律,结果见图 6-A,发现炮制后新增了 4 种成分;同时有 4 种成分在炮制后消失,其中 1 种成分在炒制时间达到 100 s 时消失。对各差异性成分含量进行热图分析,进一步显示糠醛、2-呋喃甲醇、1,3,8-薄荷三烯和香茅醛等成分的含量随炮制程度发生显著改变,结果如图 6-B 所示。这些成分的动态变化,可能是导致不同炮制程度样品气味差异的关键因素,特别是  $\gamma$ -木兰花烯的消失与糠醛等成分的含量变化,为蜜麸枳壳炮制终点的判断提供了科学依据。

**2.5.3 关键风味化合物分析** 挥发性成分的含量并非衡量样品气味特征的唯一标准。因此,采用相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV)定量评价各挥发性成分对整体香气的贡献程度<sup>[14-15]</sup>。通常选择阈值较低但相对含量较高的风味物质,即对样品贡献最大的风味物质,定义为  $ROAV_{max}=100$ 。其他物质按照以下公式计算。

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

$C_A$  为挥发性成分的相对质量分数,  $T_A$  为挥发性成分的气味阈值,  $C_{max}$  为对枳壳的气味贡献最大成分的相对质量分数,  $T_{max}$  为对枳壳的气味贡献最大成分的气味阈值

通过文献检索获得各成分的感觉阈值<sup>[16]</sup>,结果见表 7。依据 ROAV 评价标准,确定  $ROAV \geq 1$  的成分为关键风味化合物,  $0.1 \leq ROAV < 1$  的成分对

表5 枳壳生品与不同炮制程度蜜麸枳壳中挥发性成分的分布情况

Table 5 Specific distribution of volatile components in *Aurantii Fructus* and hbAF with different processing degrees

峰号	<i>t<sub>R</sub></i> /min	成分名	相对质量分数/%									
			0 s	25 s	50 s	75 s	100 s	125 s	150 s	175 s	200 s	
1	3.253	5 甲基吡嗪	-	-	-	-	-	-	-	-	0.027±0.002	0.094±0.001
2	3.405	8 糠醛	0.026±0.001	0.075±0.004	0.089±0.004	0.088±0.002	0.083±0.009	0.078±0.003	0.086±0.004	0.088±0.003	0.112±0.000	
3	3.829	7 2-呋喃甲醇	-	0.047±0.002	0.063±0.000	0.061±0.001	0.064±0.002	0.061±0.002	0.066±0.001	0.074±0.003	0.062±0.000	
4	4.396	3 苯乙烯	0.083±0.001	0.081±0.002	0.082±0.000	0.077±0.003	0.075±0.006	0.088±0.006	0.089±0.004	0.084±0.007	0.133±0.002	
5	4.601	2 庚醛	-	0.036±0.000	0.036±0.000	-	-	-	-	-	-	-
6	5.167	8 β-侧柏烯	-	0.475±0.004	0.505±0.005	0.567±0.004	0.476±0.000	0.555±0.011	0.435±0.002	0.500±0.003	0.423±0.006	
7	5.167	8 α-侧柏烯	0.483±0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	5.329	7 α-蒎烯	1.692±0.013	1.488±0.016	1.672±0.015	1.825±0.013	1.594±0.016	1.716±0.048	1.376±0.008	-	-	
9	5.329	7 (-)-α-蒎烯	-	-	-	-	-	-	-	1.603±0.016	1.376±0.013	
10	5.686	8 薄荷烯	0.022±0.001	0.021±0.001	0.021±0.001	0.030±0.011	0.019±0.001	0.034±0.010	0.036±0.001	0.040±0.001	0.045±0.000	
11	5.829	7 4-甲基-1-(1-甲基乙基)双环[3.1.0]己-2-烯	0.030±0.006	0.039±0.001	0.037±0.000	0.024±0.004	0.025±0.001	-	0.022±0.001	0.021±0.002	0.016±0.000	
12	6.029	7 苯甲醛	0.015±0.000	0.021±0.001	0.019±0.000	0.016±0.000	0.016±0.001	0.015±0.001	0.017±0.001	0.020±0.001	0.015±0.000	
13	6.144	0 5-甲基糠醛	-	-	-	-	-	-	0.017±0.001	0.019±0.001	0.035±0.000	
14	6.329	9 薄荷萜烯	-	-	-	1.133±0.015	1.022±0.037	1.365±0.044	1.103±0.011	1.057±0.038	1.217±0.020	
15	6.405	9 (-)-β-蒎烯	1.981±0.015	2.013±0.031	1.923±0.019	1.227±0.013	1.122±0.025	1.387±0.039	1.065±0.011	1.118±0.031	1.011±0.016	
16	6.810	6 β-月桂烯	2.276±0.010	2.064±0.019	2.337±0.018	2.554±0.019	2.283±0.040	2.388±0.056	2.126±0.011	2.169±0.039	2.254±0.011	
17	7.539	2 α-蒎品烯	0.634±0.002	0.670±0.007	0.575±0.004	0.507±0.009	0.450±0.006	0.424±0.010	0.378±0.004	0.358±0.006	0.286±0.000	
18	8.053	5 D-柠檬烯	62.492±0.050	61.540±0.242	63.206±0.279	63.379±0.335	61.347±0.164	59.722±0.604	59.556±0.113	61.013±0.402	58.285±0.094	
19	8.372	6 苯乙醛	0.049±0.001	0.056±0.002	0.051±0.001	0.049±0.001	0.048±0.001	0.042±0.001	0.049±0.001	0.047±0.001	0.028±0.000	
20	8.501	2 (E)-β-罗勒烯	0.591±0.001	0.543±0.004	-	-	-	-	-	-	-	
21	8.501	3 顺式-β-罗勒烯	-	-	0.578±0.004	0.612±0.005	0.613±0.013	0.649±0.014	0.590±0.004	0.619±0.009	0.654±0.001	
22	8.829	7 γ-蒎品烯	6.343±0.018	6.139±0.010	6.015±0.025	6.199±0.048	5.980±0.071	6.401±0.088	5.797±0.032	5.886±0.056	5.860±0.015	
23	9.239	3 乙基2-(5-甲基-5-乙炔基四氢呋喃-2-基)丙-2-基碳酸酯	-	-	-	-	-	-	0.916±0.007	0.855±0.022	1.211±0.005	
24	9.244	0 (Z)-呋喃型芳樟醇氧化物	0.903±0.003	1.001±0.011	-	-	-	0.736±0.020	-	-	-	
25	9.244	1 反式-呋喃型芳樟醇氧化物	-	-	0.793±0.013	0.807±0.016	0.761±0.016	-	-	-	-	
26	9.491	8 2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	-	-	-	-	-	-	-	-	0.034±0.002	
27	9.729	7 α-异松油烯	0.879±0.001	-	-	-	0.728±0.003	-	0.768±0.005	0.772±0.006	-	
28	9.729	7 异蒎品醇烯	-	0.924±0.010	0.825±0.007	0.770±0.013	-	-	-	-	-	
29	9.734	5 2-萜烯	-	-	-	-	-	0.734±0.016	-	-	-	
30	9.944	2 苯甲酸甲酯	-	-	-	-	-	-	-	-	0.090±0.002	
31	10.182	1 环戊烯	9.731±0.038	10.066±0.179	9.571±0.109	8.958±0.094	-	-	-	-	-	
32	10.196	6 芳樟醇	-	-	-	-	-	-	-	-	10.950±0.051	
33	10.686	9 2-甲基-6-甲基-1,7-辛二烯-3-酮	-	-	-	-	-	0.026±0.001	0.026±0.001	-	-	
34	10.801	2 1,3,8-薄荷三烯	0.299±0.002	0.382±0.004	0.338±0.002	0.352±0.010	0.440±0.003	0.570±0.006	0.650±0.008	0.614±0.015	0.052±0.002	
35	11.015	4 3-甲基环庚烯	-	-	-	-	-	-	-	-	0.035±0.002	
36	11.167	9 (3E,5E)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	-	0.081±0.002	0.081±0.002	0.067±0.001	0.073±0.001	0.079±0.003	0.074±0.000	0.079±0.004	0.710±0.005	
37	11.425	2 十氢萘[2,3-b]氧杂环丁烷	-	-	-	-	-	-	-	-	0.327±0.005	
38	11.672	6 1-氯-5-甲基己烷	-	-	-	-	-	0.104±0.001	-	0.130±0.004	0.098±0.015	
39	11.953	6 (R)-3,7-二甲基-6-辛烯醛	-	0.099±0.003	0.087±0.001	0.081±0.002	0.100±0.008	0.104±0.002	0.091±0.001	0.119±0.003	0.092±0.002	

表5 (续)

峰号	t <sub>R</sub> /min	成分名	相对质量分数/%									
			0 s	25 s	50 s	75 s	100 s	125 s	150 s	175 s	200 s	
40	11.953	6 香茅醛	0.084±0.001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	12.625	0 4-松油醇	-	-	-	-	-	0.756±0.043	0.887±0.005	0.836±0.018	-	-
42	12.858	4 对- $\alpha$ -二甲基苯乙炔	0.200±0.002	-	-	0.166±0.023	-	-	-	-	-	-
43	12.991	7 $\alpha$ -松油醇	0.735±0.002	1.020±0.014	0.935±0.018	0.677±0.108	0.901±0.016	0.967±0.020	1.081±0.003	1.146±0.029	1.071±0.197	-
44	13.129	7 1,3-环庚二烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.196±0.003
45	13.382	2 癸醛	0.234±0.001	0.243±0.003	0.214±0.004	0.205±0.002	0.238±0.001	0.236±0.004	0.261±0.000	0.242±0.007	0.231±0.007	-
46	13.548	8 辛酸乙酯	0.121±0.001	0.127±0.002	0.115±0.003	0.121±0.002	0.134±0.002	0.145±0.003	0.153±0.002	0.134±0.002	0.173±0.003	-
47	13.691	7 (-)-反式-香芹醇	-	0.691±0.008	0.616±0.012	0.507±0.009	0.572±0.007	-	-	-	-	-
48	13.696	4 (-)-顺式-香芹醇	-	-	-	-	-	0.661±0.011	0.753±0.004	0.764±0.021	0.856±0.011	-
49	13.958	4 香芹醇	-	0.700±0.008	-	-	0.656±0.024	0.732±0.012	0.826±0.007	0.947±0.022	0.914±0.007	-
50	14.253	7 D-香芹酮	-	-	-	-	-	-	-	0.348±0.008	-	-
51	14.258	4 (-)-香芹酮	0.293±0.000	0.329±0.003	0.293±0.005	0.264±0.004	0.282±0.000	0.340±0.004	0.366±0.006	-	0.465±0.009	-
52	14.991	7 紫苏醛	0.100±0.002	0.113±0.004	0.108±0.003	0.095±0.001	0.106±0.002	0.130±0.002	0.140±0.001	0.162±0.007	0.180±0.006	-
53	15.482	2 百里香酚	0.068±0.001	-	-	-	-	0.109±0.003	0.100±0.003	0.210±0.008	0.116±0.017	-
54	15.482	2 3-甲基-4-异丙基苯酚	-	0.072±0.002	0.132±0.026	0.054±0.002	0.085±0.002	-	-	-	-	-
55	15.577	3 壬酸乙酯	-	-	-	-	0.072±0.001	-	-	-	-	-
56	15.729	8 香芹酚	0.027±0.000	0.027±0.001	0.030±0.001	0.023±0.001	0.026±0.001	0.032±0.001	0.032±0.000	0.049±0.003	-	-
57	15.958	4 乙酸壬酯	-	-	-	-	-	0.048±0.002	0.024±0.000	-	-	-
58	16.029	9 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	-	-	-	-	-	-	-	0.076±0.004	0.197±0.002	-
59	16.667	9 4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙炔基)-1-(1-甲基乙基)环己烯	0.146±0.004	0.158±0.005	0.152±0.001	0.160±0.007	0.161±0.000	0.155±0.005	0.182±0.004	0.204±0.008	0.234±0.005	-
60	16.996	5 (-)- $\alpha$ -花柏烯	-	-	-	-	-	-	0.108±0.001	-	-	-
61	16.996	6 (-)- $\alpha$ -胡椒烯	-	-	0.092±0.003	0.094±0.003	0.103±0.002	-	-	-	-	-
62	17.106	0 2,6-二甲基-2,6-辛二烯	0.131±0.001	0.158±0.004	0.137±0.005	0.121±0.003	0.144±0.002	0.166±0.006	0.181±0.002	0.171±0.005	0.174±0.007	-
63	17.420	3 (+)-3-薷烯	0.490±0.002	0.548±0.012	-	-	0.545±0.005	0.610±0.021	0.622±0.005	0.545±0.015	-	-
64	17.420	5 丙酸香叶酯	-	-	-	-	-	-	-	-	0.557±0.008	-
65	17.610	8 依兰烯	0.020±0.001	0.019±0.000	0.019±0.000	0.018±0.001	0.017±0.001	0.016±0.002	0.015±0.000	0.015±0.002	0.014±0.001	-
66	17.744	1 古巴烯	0.203±0.001	0.208±0.004	0.182±0.005	0.209±0.006	0.244±0.002	0.213±0.006	0.224±0.005	0.182±0.005	0.200±0.005	-
67	17.977	5 3-薷烯	0.087±0.001	0.094±0.003	0.082±0.003	0.095±0.003	0.096±0.000	0.095±0.003	0.096±0.001	0.084±0.003	0.091±0.005	-
68	18.215	6 (-)- $\beta$ -榄香烯	0.278±0.001	0.284±0.006	0.267±0.006	0.319±0.021	0.366±0.008	0.339±0.011	0.358±0.004	0.312±0.018	0.360±0.007	-
69	18.329	8 癸酸乙酯	-	-	-	-	0.059±0.002	-	-	-	-	-
70	18.758	4 乙酸癸酯	0.059±0.001	0.064±0.003	0.058±0.004	0.058±0.002	0.068±0.001	0.072±0.003	0.075±0.002	0.073±0.005	0.071±0.003	-
71	19.015	6 石竹烯	0.277±0.001	0.295±0.007	0.254±0.008	0.293±0.011	0.335±0.004	0.307±0.010	0.319±0.005	0.250±0.007	0.286±0.005	-
72	19.306	1 顺式- $\beta$ -古巴烯	0.022±0.000	0.023±0.001	0.021±0.001	0.023±0.001	0.024±0.000	0.020±0.001	0.022±0.000	0.017±0.001	0.019±0.000	-
73	19.439	5 (-)- $\gamma$ -榄香烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.019±0.001
74	20.044	2 1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一三烯	0.081±0.002	-	-	-	-	-	0.077±0.001	-	-	-
75	20.044	2 蛇麻烯	-	0.075±0.002	0.072±0.002	0.077±0.003	0.084±0.001	0.070±0.003	-	0.067±0.003	0.075±0.004	-
76	20.153	7 顺式- $\beta$ -法呢烯	0.160±0.001	0.158±0.006	0.135±0.001	0.153±0.013	0.117±0.007	0.202±0.011	0.172±0.003	0.149±0.007	0.122±0.014	-
77	20.334	7 顺式-木兰花-4(15),5-二烯	0.018±0.001	0.016±0.002	0.017±0.001	0.017±0.001	0.014±0.003	0.011±0.001	0.012±0.000	-	0.010±0.001	-
78	20.768	0 (+)- $\alpha$ -木兰花烯	0.079±0.000	0.073±0.002	0.071±0.003	0.068±0.004	0.067±0.001	0.050±0.004	0.058±0.002	0.047±0.002	0.052±0.002	-
79	20.910	9 大根香叶烯D	1.491±0.006	1.391±0.029	1.353±0.013	1.691±0.136	1.793±0.059	1.549±0.045	1.808±0.014	1.491±0.043	1.513±0.028	-
80	21.058	5 2-亚甲基-5-(1-甲基乙炔基)-8-甲基双环[5.3.0]癸烷	0.024±0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-
81	21.058	6 $\alpha$ -芹子烯	-	-	-	0.023±0.002	0.024±0.001	-	-	-	-	-
82	21.234	7 2-异丙基-5-甲基-9-甲基双环[4.4.0]癸-1-烯	-	-	-	-	-	-	0.012±0.001	-	-	-

表 5 (续)

峰号	t <sub>R</sub> /min	成分名	相对质量分数/%								
			0 s	25 s	50 s	75 s	100 s	125 s	150 s	175 s	200 s
83	21.239 4	香根酮	-	0.017±0.001	0.018±0.001	0.017±0.001	0.015±0.000	-	-	0.010±0.001	-
84	21.382 3	(+)- $\gamma$ -愈创木烯	0.095±0.001	-	-	0.104±0.010	0.097±0.003	0.072±0.004	-	-	-
85	21.382 3	双环大根香叶烯	-	0.082±0.001	-	-	-	-	-	-	-
86	21.382 4	香树烯	-	-	0.085±0.001	-	-	-	0.019±0.001	-	-
87	21.387 0	3,6,6,9-四甲基-1,4,4a,5,7,9a-六氢苯[7]环烷	-	-	-	-	-	-	0.088±0.002	0.077±0.002	0.083±0.003
88	21.510 9	$\alpha$ -木兰花烯	0.049±0.000	0.046±0.001	0.043±0.001	0.041±0.002	0.043±0.001	0.032±0.002	0.038±0.001	0.032±0.001	0.035±0.002
89	21.658 4	佛术烯	-	-	-	-	0.043±0.001	-	-	-	-
90	21.658 6	8-异丙烯基-1,5-二甲基环癸-1,5-二烯	-	-	-	-	-	-	-	0.033±0.001	-
91	21.782 3	$\alpha$ -法呢烯	0.290±0.002	0.303±0.008	0.264±0.011	0.252±0.009	0.296±0.007	0.256±0.013	0.277±0.010	0.328±0.015	0.346±0.029
92	21.944 1	(-)- $\gamma$ -柏木烯	-	-	-	-	0.036±0.001	0.028±0.002	0.032±0.001	0.030±0.001	0.029±0.001
93	21.944 2	$\gamma$ -木兰花烯	0.035±0.001	0.034±0.000	0.033±0.001	0.033±0.002	-	-	-	-	-
94	22.249 0	1-异丙基-4,7-二甲基-1,2,3,5,6,8a-六氢萘	0.245±0.001	0.216±0.004	0.207±0.006	0.211±0.012	0.224±0.005	0.178±0.009	0.204±0.006	0.189±0.008	0.187±0.007
95	23.296 6	大根香叶烯B	0.091±0.002	0.062±0.001	0.082±0.001	0.105±0.016	0.074±0.003	0.057±0.004	0.070±0.004	0.080±0.003	0.074±0.007
96	23.563 2	<i>E,Z</i> - $\alpha$ -法呢烯	-	-	-	-	-	0.030±0.002	-	0.048±0.002	-
97	23.563 3	( <i>E</i> )- $\beta$ -法呢烯	0.032±0.001	-	-	-	0.031±0.002	-	0.031±0.002	-	-
98	23.563 4	$\beta$ -红没药烯	-	-	0.033±0.003	-	-	-	-	-	0.033±0.000
99	23.972 8	9,10-去氢异长叶烯	0.082±0.002	-	-	0.067±0.002	0.078±0.003	0.096±0.009	0.097±0.003	0.112±0.004	0.071±0.001
100	23.972 8	1,9-马兜铃二烯	-	0.081±0.002	0.085±0.005	-	-	-	-	-	-
101	24.148 9	1,5-二乙烯基-3-甲基-2-甲基环己烷	-	-	-	-	-	0.035±0.002	-	0.051±0.002	-
102	25.663 2	8,9-去氢环异长叶烯	-	-	-	-	0.018±0.000	-	-	-	-
103	26.453 8	15-羟基- $\alpha$ -木兰花烯	-	-	-	-	-	-	0.040±0.006	-	-
104	30.010 9	7-十五烯醛	-	-	-	-	-	0.012±0.001	-	-	0.011±0.001
105	31.625 2	十五烷酸乙酯	-	-	-	-	0.011±0.002	-	-	-	-
106	31.906 2	14-甲基十五酸甲酯	0.031±0.001	0.016±0.002	0.021±0.001	0.018±0.001	0.019±0.001	0.021±0.002	0.026±0.002	0.026±0.002	0.021±0.001
107	32.534 8	棕榈酸乙酯	0.077±0.001	0.134±0.011	0.058±0.006	0.016±0.001	0.279±0.002	0.024±0.003	-	-	-
108	33.901 6	亚油酸乙酯	-	0.029±0.007	-	-	-	-	-	-	-
合计			53	57	56	57	63	60	62	61	64

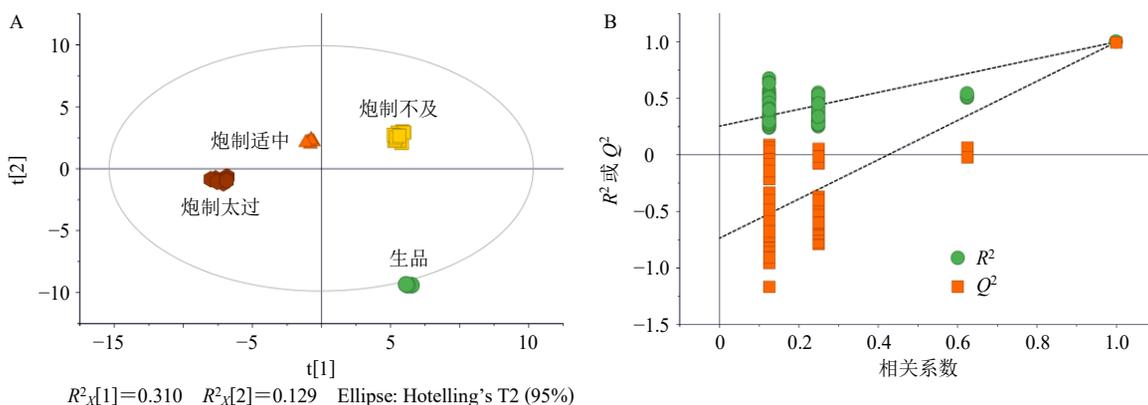


图 5 枳壳生品与不同炮制程度蜜麸枳壳样品的 OPLS-DA 得分图 (A) 和 200 次模型置换检验 (B)

Fig. 5 OPLS-DA score plot (A) and 200 model replacement tests (B) of raw *Aurantii Fructus* and hbAF samples with different processing degrees

表 6 蜜麸枳壳不同炮制程度之间的差异性成分 ( $P < 0.05$ )

Table 6 Differential components between different processing degrees for hbAF ( $P < 0.05$ )

类别	化学成分	VIP值	类别	化学成分	VIP值
烯烴类	4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙烯基)-1-(1-甲基乙基)环己烯	1.079 6	醛类	糠醛	1.209 6
	1,5,9,9-四甲基-1,4,7-环十一三烯	1.100 9		( <i>R</i> )-3,7-二甲基-6-辛烯醛	1.214 6
	(+)- $\alpha$ -木兰花烯	1.008 5		香茅醛	1.288 7
	2-亚甲基-5-(1-甲基乙烯基)-8-甲基双环[5.3.0]癸烷	1.288 7	醇类	2-呋喃甲醇	1.225 4
	$\gamma$ -木兰花烯	1.164 9	芳香类	对- $\alpha$ -二甲基苯乙烯	1.042 4
	$\beta$ -侧柏烯	1.284 9	酯类	14-甲基十五酸甲酯	1.132 8
	$\alpha$ -侧柏烯	1.288 7			
	1,3,8-薄荷三烯	1.062 3			
(3 <i>E</i> ,5 <i>E</i> )-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	1.286 6				

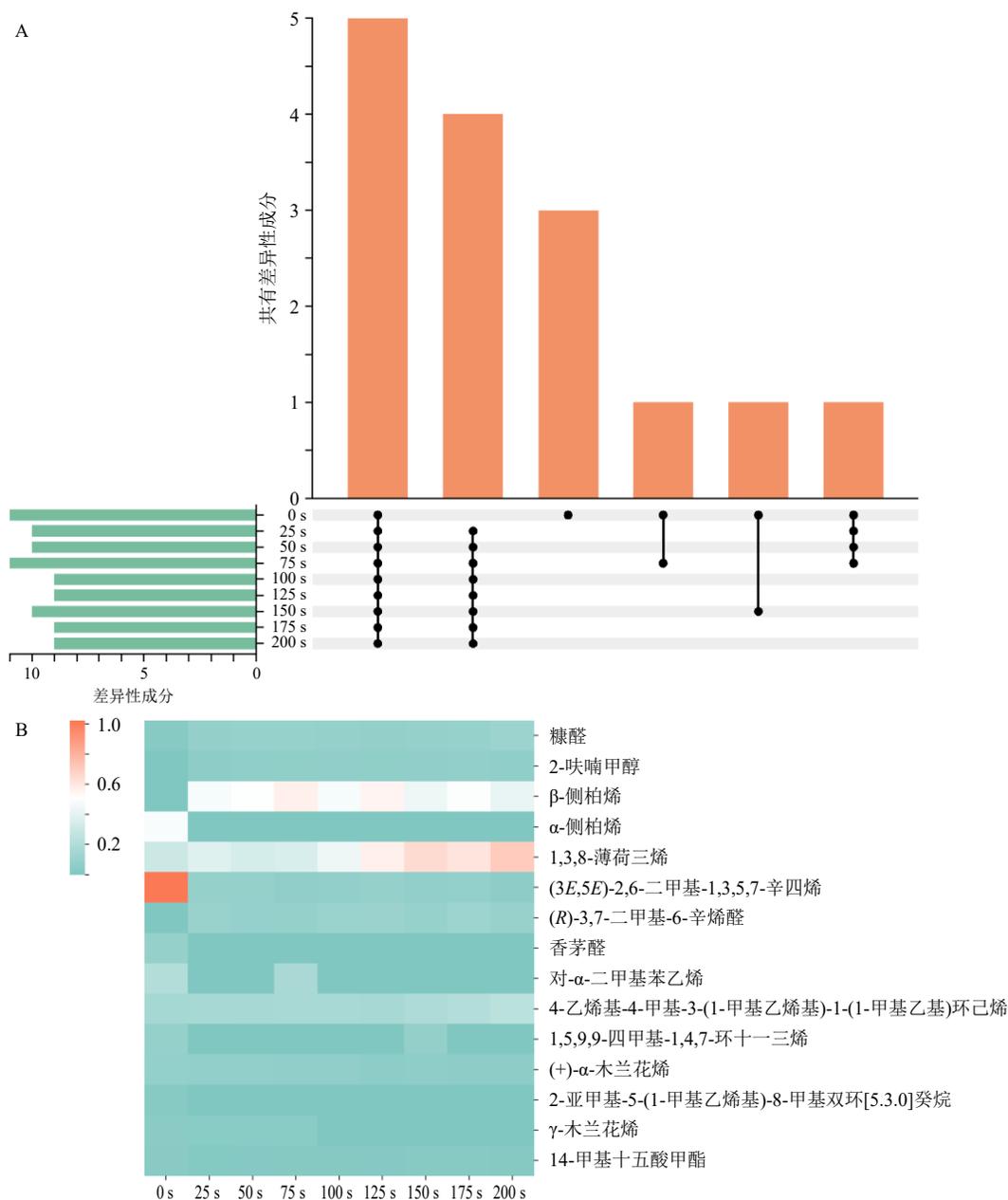


图 6 蜜麸枳壳炮制过程差异性成分变化的 Upset 图 (A) 和含量热图 (B)

Fig. 6 Upset plot (A) and heatmap for content (B) of differential component changes during processing for hbAF

表7 不同炮制程度样品中差异性成分的感觉阈值和 ROAV

Table 7 Sensory thresholds and ROAV of differential components in samples at different processing degrees

类别	化合物	感觉阈值/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	ROAV值								
			0 s	25 s	50 s	75 s	100 s	125 s	150 s	175 s	200 s
醇类	2-呋喃甲醇	4 500.0	0	0.005	0.007	0.007	0.009	0.012	0.014	0.015	0.015
醛类	糠醛	3 000.0	0.004	0.014	0.015	0.015	0.018	0.022	0.028	0.027	0.040
	(R)-3,7-二甲基-6-辛烯醛	30.0	0	1.889	1.465	1.420	2.208	2.959	2.949	3.654	3.262
	香茅醛	5.2	7.229	0	0	0	0	0	0	0	0
芳香类	对- $\alpha$ -二甲基苯乙烯	2 660.0	0.034	0	0	0.033	0	0	0	0	0
烯炔类	1,3,8-薄荷三烯	15.0	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

饮片气味具有修饰作用<sup>[17]</sup>。生枳壳中有香茅醛、1,3,8-薄荷三烯 2 种关键气味成分，以及糠醛、对- $\alpha$ -二甲基苯乙烯 2 种修饰性气味成分，这形成了生枳壳的气味特征。相关研究表明，香茅醛<sup>[18]</sup>具有柑橘、水果般的气味，其他关键性风味成分<sup>[19]</sup>以果香、花香、柑橘等气味为主，说明枳壳的整体气味特征呈现柑橘味和果香。饮片经蜜麸炒制之后，生品中的关键气味成分香茅醛消失，同时生成了 2-呋喃甲醇、(R)-3,7-二甲基-6-辛烯醛 2 种气味化合物。其中，2-呋喃甲醇<sup>[20]</sup>被描述为具有焦糖味、面包香和烘焙气味，(R)-3,7-二甲基-6-辛烯醛则以柠檬、香茅和玫瑰等气味为主。说明蜜麸枳壳的整体香气特征以柑橘、清香及焦糖香为主，并伴有烤面包香和烤香味等。2-呋喃甲醇、糠醛、(R)-3,7-二甲基-6-辛烯醛等成分在 100~125 s 开始显著增加，结合电子鼻结果显示醛类、醇类等为主要响应化合物，可以推断这些成分可能是导致蜜麸枳壳于最佳炒制时间点 100~125 s 期间气味发生显著变化的原因。

## 2.6 基于 HPLC 的燥、效成分检测

**2.6.1 对照品溶液的制备** 分别精密称取各对照品适量，加甲醇溶解并定容至 2 mL 量瓶中，配制成含甜橙黄酮 518.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、5-去甲川陈皮素 515.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、桔皮素 805.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、白杨素 503.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮 521.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合对照品溶液，新橙皮苷 5.300 mg/mL、柚皮苷 8.300 mg/mL 与脱乙酰诺米林 4.645 mg/mL 的单一对照品溶液。

**2.6.2 供试品溶液的制备** 称取不同炮制程度蜜麸枳壳饮片粉末各 1.0 g，精密称定，置于具塞锥形瓶中，加入 10 mL 甲醇，称定质量，加热回流 1.5 h，冷却后用甲醇补足减失的质量，摇匀后滤过，取滤液 2 mL，于 12 000 r/min、离心半径 10 cm 条件下离心 10 min，取上清液，过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜，即

得供试品溶液。

**2.6.3 色谱条件** 仪器为 Waters e2695 型高效液相色谱仪；色谱柱为 Eclipse Plus C<sub>18</sub> 柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ )；流动相为 0.1%磷酸水溶液-乙腈，梯度洗脱：0~30 min, 20%~40%乙腈；30~40 min, 40%~50%乙腈；40~50 min, 50%~80%乙腈；50~60 min, 80%~100%乙腈；60~62 min, 100%~20%乙腈；62~75 min, 20%乙腈；柱温 30  $^{\circ}\text{C}$ ；进样量 10  $\mu\text{L}$ ；体积流量 1.0 mL/min；检测波长为 330、210 nm。

**2.6.4 线性关系考察** 精密吸取“2.6.1”项下对照品适量，甜橙黄酮、白杨素、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮、桔皮素、5-去甲川陈皮素的混合对照品与柚皮苷、新橙皮苷、脱乙酰诺米林的单一对照品溶液均按 1、2、4、8、16、32、160 倍，稀释成不同质量浓度的对照品溶液，按照“2.6.3”项下色谱条件测定各成分峰面积。以对照品质量浓度为横坐标 ( $X$ )，峰面积为纵坐标 ( $Y$ )，绘制标准曲线，计算线性回归方程，结果分别为柚皮苷  $Y=3\ 091.0 X+3\ 167.5$ ,  $R^2=0.999\ 56$ ，线性范围 51.88~8 300.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮  $Y=28\ 283.0 X+24\ 394.0$ ,  $R^2=0.999\ 98$ ，线性范围 3.25~521.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；5-去甲川陈皮素  $Y=25\ 367.0 X-4\ 042.0$ ,  $R^2=0.999\ 97$ ，线性范围 3.22~515.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；脱乙酰诺米林  $Y=5\ 566.0 X-28\ 461.0$ ,  $R^2=0.999\ 64$ ，线性范围 2.90~464.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；新橙皮苷  $Y=3\ 187.0 X+3\ 163.0$ ,  $R^2=0.999\ 56$ ，线性范围 33.13~5 300.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；甜橙黄酮  $Y=40\ 011.0 X+46\ 671.0$ ,  $R^2=0.999\ 98$ ，线性范围 3.24~518.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；白杨素  $Y=22\ 312.0 X-10\ 124.0$ ,  $R^2=0.999\ 97$ ，线性范围 3.14~503.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；桔皮素  $Y=40\ 169.0 X+175\ 720.0$ ,  $R^2=0.999\ 86$ ，线性范围 5.03~805.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

**2.6.5 精密度试验** 取“2.6.2”项下制备的供试品

溶液,按照“2.6.3”项下色谱条件重复进样6次,测得柚皮苷、新橙皮苷、甜橙黄酮、白杨素、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮、桔皮素、5-去甲川陈皮素、脱乙酰诺米林峰面积的RSD分别为0.44%、0.42%、0.86%、0.60%、0.51%、0.41%、1.12%、0.42%,结果表明该仪器精密度良好。

**2.6.6 稳定性试验** 取枳壳生品,按照“2.6.2”项下方法制备供试品溶液,分别于配制后0、2、4、6、12、24h进样测定,按照“2.6.3”项下色谱条件重复进样6次,测得柚皮苷、新橙皮苷、甜橙黄酮、白杨素、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮、桔皮素、5-去甲川陈皮素、脱乙酰诺米林峰面积的RSD分别为1.96%、1.59%、1.50%、1.80%、2.01%、1.05%、2.72%、1.68%,结果表明供试品溶液在24h内稳定性良好。

**2.6.7 重复性试验** 取枳壳生品,共6份,按照“2.6.2”项下方法制备供试品溶液,按照“2.6.3”项下色谱条件分别进样测定,测得柚皮苷、新橙皮苷、甜橙黄酮、白杨素、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮、桔皮素、5-去甲川陈皮素、脱乙酰诺米林质量分数的RSD分别为1.64%、2.01%、2.42%、2.42%、2.08%、1.82%、2.19%、2.96%,结果表明该方法重复性良好。

**2.6.8 加样回收率试验** 取“2.6.2”项下制备的供试品溶液6份,精密称定,分别加入对照品柚皮苷0.985mg、新橙皮苷0.920mg、甜橙黄酮0.350mg、白杨素0.140mg、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮0.085mg、桔皮素0.070mg、5-去甲川陈皮素0.135mg、脱乙酰诺米林0.185mg,按照“2.6.2”项下方法制备供试品溶液,按照“2.6.3”项下色谱条件进行测定,结果柚皮苷、新橙皮苷、甜橙黄酮、白杨素、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮、桔皮素、5-去甲川陈皮

素、脱乙酰诺米林的平均加样回收率分别为97.42%、105.68%、104.29%、104.85%、97.02%、99.50%、103.54%、102.90%,RSD分别为0.93%、0.80%、0.56%、1.08%、0.58%、0.53%、0.47%、1.29%。

**2.6.9 燥、效成分含量分析** 基于《中国药典》2025年版<sup>[1]</sup>与课题组前期研究结果<sup>[9-10]</sup>,选定桔皮素和白杨素作为枳壳燥性成分检测;柚皮苷、新橙皮苷、脱乙酰诺米林、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮作为效应成分检测;5-去甲川陈皮素和甜橙黄酮因其即为燥性成分又是效应成分,作为燥-效成分检测。蜜麸枳壳炮制全过程的各成分含量变化见表8,混合对照品及不同炮制程度蜜麸枳壳样品(S1~S9:炒制0~200s蜜麸枳壳样品,S10为混合对照品)的色谱图见图7。结果显示,随着炒制时间的延长,效应成分和燥-效成分的含量总体呈现“先降后升再降”的趋势,其中白杨素在炮制品中的含量均低于生品,且柚皮苷和新橙皮苷炮制适制品的含量高于生品。这些含量变化趋势共同表明,蜜麸枳壳的燥性在炮制后得到有效缓和,且活性提升,进一步印证了蜜麸炒炮制“减燥增效”的炮制理念。

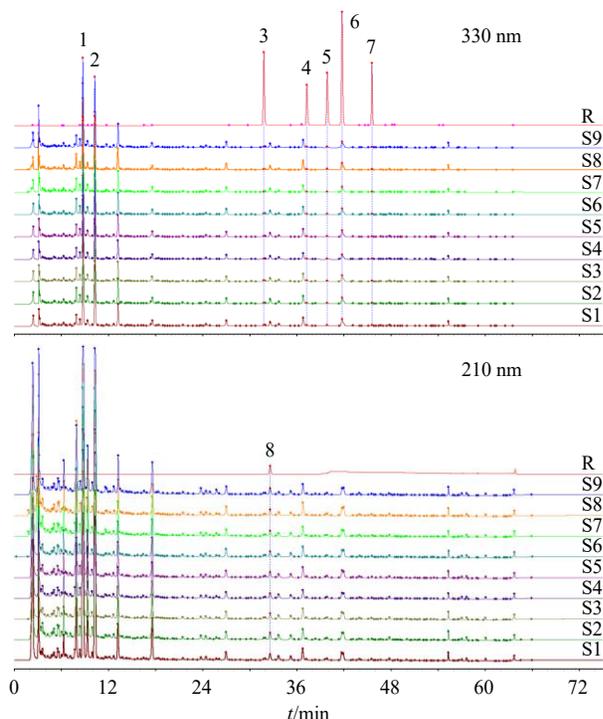
**2.7 蜜麸枳壳炮制全过程“辨状论质”的动态关联解析**

为探明蜜麸枳壳炮制过程中,饮片外观属性与其内在成分动态关联性,本研究将4个色度值及RGB、HSI统一归类为颜色指标,分别采用Mantel检验与Pearson相关性分析,系统考察炒制时间、硬度、颜色指标,与挥发性差异成分及化学成分含量之间的相关性。图8右侧为Pearson相关性热图,设定 $P < 0.05$ 为具有统计学意义;相关性强度的判定标准为 $|r| \geq 0.8$ 为强相关, $0.5 \leq |r| < 0.8$ 为中等

表8 蜜麸枳壳炮制全过程成分含量变化 ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

Table 8 Changes in content of components throughout processing of hbAF ( $\bar{x} \pm s, n = 3$ )

样品	质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )							
	柚皮苷	新橙皮苷	甜橙黄酮	脱乙酰诺米林	白杨素	3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮	桔皮素	5-去甲基川陈皮素
炒制 0 s	5 664.23±227.33	4 564.47±154.13	7.98±0.38	183.46±6.64	72.93±2.21	6.13±0.21	38.17±2.26	4.49±0.14
炒制 25 s	4 401.73±17.29***	4 396.50±16.21*	3.97±0.02***	74.14±0.24***	22.10±0.05***	6.02±0.05	25.08±0.17***	1.84±0.02***
炒制 50 s	4 832.64±79.83***	4 719.41±78.45*	4.83±0.09***	86.05±0.87***	26.94±0.47***	7.27±0.11***	30.57±0.63***	2.33±0.19***
炒制 75 s	5 103.57±62.27***	5 005.97±50.94***	5.20±0.10***	91.60±1.85***	29.03±0.33***	7.75±0.11***	34.88±0.43***	2.53±0.11***
炒制 100 s	5 694.01±74.74	5 324.41±71.88***	5.98±0.13***	101.97±1.85***	30.92±0.46***	8.50±0.15***	36.52±0.58*	2.54±0.04***
炒制 125 s	5 942.89±44.62	5 659.47±39.22***	5.72±0.05***	98.61±0.68***	29.42±0.21***	7.90±0.07***	32.90±0.29***	2.49±0.14***
炒制 150 s	4 890.46±31.05***	4 715.08±30.54*	5.32±0.04***	94.07±0.53***	30.12±0.20***	8.38±0.04***	35.33±0.30***	2.81±0.16***
炒制 175 s	4 761.68±97.17***	4 397.84±79.85*	5.46±0.08***	96.76±0.24***	27.91±0.44***	7.67±0.13***	32.43±0.66***	2.88±0.11***
炒制 200 s	5 169.34±73.77***	4 833.28±70.28***	6.58±0.13***	104.09±15.98***	33.65±0.58***	9.64±0.18***	39.56±0.59*	3.62±0.12***



1-柚皮苷; 2-新橙皮苷; 3-甜橙黄酮; 4-白杨素; 5-3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮; 6-橘皮素; 7-5-O-去甲基川陈皮素; 8-脱乙酰诺米林。  
1-naringin; 2-neohesperidin; 3-sinensetin; 4-chrysin; 5-3,5,6,7,8,3',4'-heptamethoxyflavone; 6-tangeretin; 7-5-O-demethylnobiletin; 8-deacetylnomilin.

图 7 混合对照品 (R) 及不同炮制程度蜜麸枳壳样品 (S1~S9) 的 HPLC 图

Fig. 7 HPLC of mixed reference substances (R) and hbAF samples with different processing degrees (S1—S9)

相关,  $0.3 \leq |r| < 0.5$  为弱相关; 左侧为炒制时间、饮片颜色和硬度与各成分的 Mantel 检测结果,  $|r|$  表示 Mantel 相关性强度, 连线越粗相关性越强。分析结果显示, 炒制时间、颜色和硬度与 1,3,8-薄荷三烯、(+)- $\alpha$ -木兰花烯、 $\gamma$ -木兰花烯等成分含量显著相关; 炒制时间亦与脱乙酰诺米林、甜橙黄酮、5-去甲基川陈皮素等效应成分变化显著相关。在成分间相关性方面, 1,3,8-薄荷三烯与(+)- $\alpha$ -木兰花烯、 $\gamma$ -木兰花烯呈负相关, 而与 4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙烯基)-1-(1-甲基乙基)环己烯呈正相关。此外, 燥性成分与燥-效成分呈正相关; 桔皮素和 5-去甲基川陈皮素变化趋势相似, 且与(+)- $\alpha$ -木兰花烯、 $\gamma$ -木兰花烯呈正相关。

### 3 讨论

樟帮作为我国 4 大中药炮制流派之一, 以“辅料考究、工艺繁复、药性精准”著称, 双重辅料蜜麸炒等工艺, 是其代表性炮制技术之一。与药典法麸炒枳壳所记载的炮制工艺相比, 蜜麸枳壳最大的

区别在于炒制过程中加入了辅料蜜、麸与药共制。蜂蜜甘缓益脾, 麦麸健脾和中, 可使药物受热均匀、增香添色理气健脾作用增强, 燥性缓和<sup>[21]</sup>。

本研究聚焦樟帮特色蜜麸炒工艺, 系统评价了不同炮制程度对蜜麸枳壳中药饮片综合质量的影响, 揭示了炒制时间、饮片颜色、质地和成分保留之间的内在关系。基于蜜麸枳壳炮制过程中饮片的颜色、质地、气味等传统经验鉴别要素, 系统选取了色度参数、质构特性及气味等作为关键检测指标, 并结合 HS-GC-MS 与 HPLC 对挥发性成分及化学成分的含量变化进行定量分析, 从而构建了一个结合外观性状与化学组成的多维度品质特性评价体系。该体系不仅实现了对炮制过程中饮片质量变化的客观、连续监测, 更重要的是将传统经验中“炒至深黄色、逸出焦香气、质变酥脆”等模糊判别标准转化为可量化的数据指标, 为炮制工艺的精准控制提供了依据。

在颜色测定方面, 借助高分辨相机与色差仪对其颜色特征进行客观量化处理, 通过 RGB-HSI 颜色空间与  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  色度值辨识炮制全过程蜜麸枳壳饮片外观变化, 并建立色度参考范围区分不同炮制程度样品。炮制不及品和枳壳生品颜色相近, 随着炒制时间的延长, RGB-HSI 下降,  $L^*$  值下降,  $a^*$ 、 $b^*$  在炮制后期开始上升。样品表面颜色开始加深, 向黄棕色、深棕色变化, 炮制太过品褐变程度显著加剧, 形成明显的深棕褐色斑点。这种色泽演变模式可能与炮制过程中的美拉德反应密切相关<sup>[22]</sup>, 而炒制时间作为调控美拉德反应程度的核心参数, 显著影响饮片最终色泽特征<sup>[23]</sup>。因此, 在此基础上建立了不同炮制程度蜜麸枳壳饮片的颜色参考范围, 实现了炮制过程中颜色特征的量化表征, 提升了炮制程度判别的客观性与准确性。同时采用质构仪, 对饮片质地进行量化分析并建立 PCA 模型能够显著区分不同炮制程度样品。随着炒制时间的增加, 饮片质地呈现阶段性变化, 其中炮制适中品硬度范围表现为 65.15~69.06 N。而在炮制不及的情况下, 硬度相对较高, 尚未达到理想的酥脆状态, 炮制太过时, 饮片硬度则显著降低, 质地松散易碎, 不利于后续应用。

电子鼻作为一项新兴的仿生识别技术, 其配备的 14 个传感器, 能够推断出样品气味中可能存在的化合物。枳壳中富含芳香类、烯烃类等多种成分, 具有浓郁的香气, 利用电子鼻技术并协同 HS-GC-

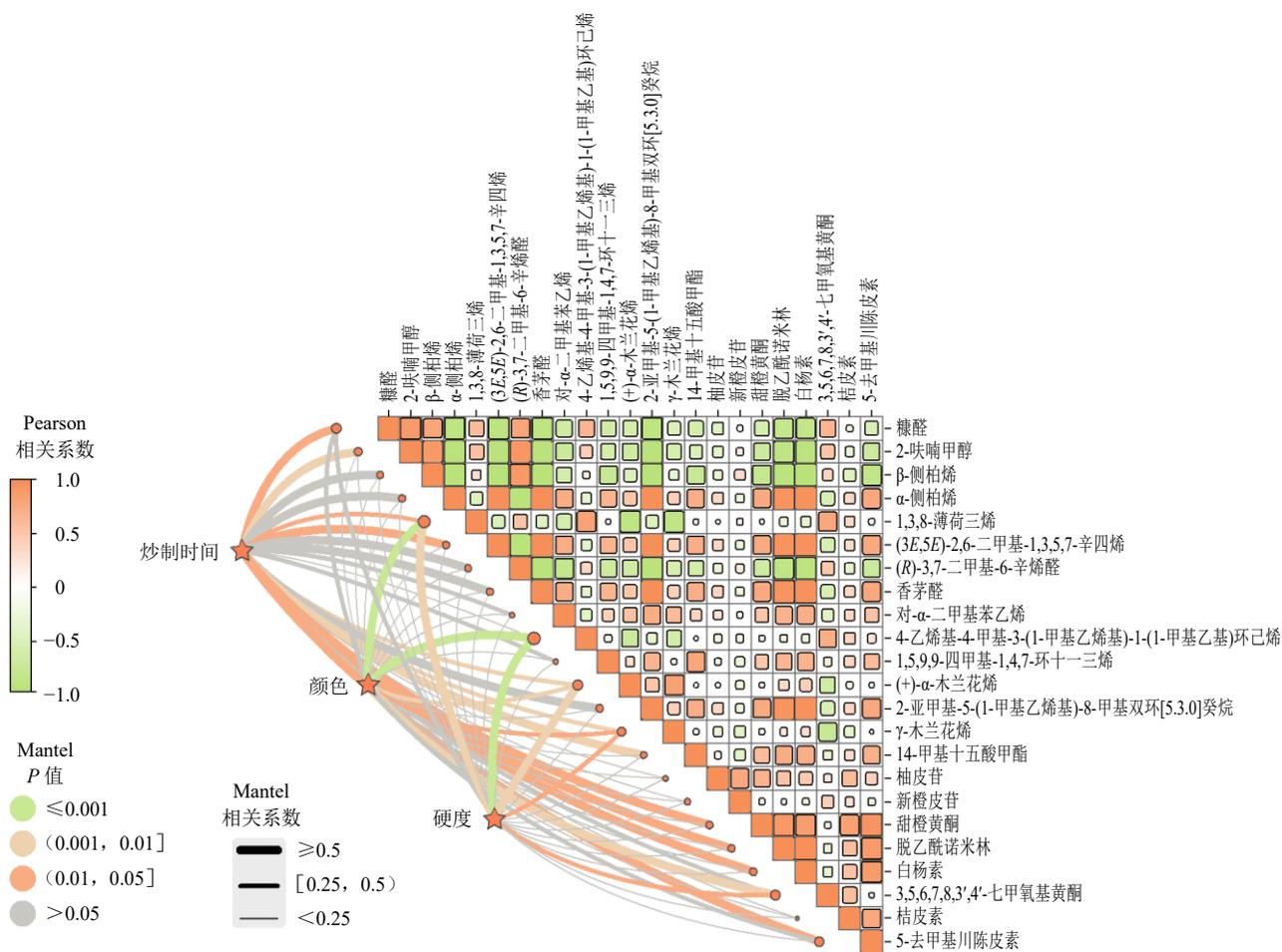


图 8 蜜麸枳壳饮片外观性状与内在成分相关性分析

Fig. 8 Analysis of correlation between appearance traits and chemical components of hbAF

MS 技术，能够更客观分析蜜麸枳壳炮制全过程中的气味差异与变化。在蜜麸枳壳炮制过程中，美拉德反应可能通过复杂的化学反应参与炮制品气味的形成与变化<sup>[24]</sup>。炮制初期蜜麸枳壳以 *D*-柠檬烯、β-月桂烯等单萜烯为主导的柑橘清香，随热处理而显著减弱。据此推测，美拉德反应与热解作用或许加速了香茅醛等果味成分分解<sup>[25]</sup>，同时生成具有焦香味的 2-呋喃甲醇等物质，印证了“清香减弱、焦香增强”的气味转化过程。电子鼻响应轨迹与上述挥发性成分变化规律相似，客观表征气味由果香向焦香的跃迁。因此，采用 2 种方法共同检测蜜麸枳壳不同炒制时间点的挥发性风味成分，能够更全面地检测到枳壳炮制品中的挥发性风味成分。

中药饮片在炮制过程中内在成分变化复杂，精准控制炮制火候与时间对于明确最佳炮制程度至关重要。本研究基于前期文献调研与实验验证<sup>[1,9]</sup>，选定柚皮苷、新橙皮苷、5-去甲基川陈皮素、脱乙酰诺米林、甜橙黄酮、3,5,6,7,8,3',4'-七甲氧基黄酮、

白杨素和桔皮素作为 HPLC 的检测指标，对蜜麸枳壳炮制全过程活性成分的变化进行监测。由于黄酮苷中糖苷键的热不稳定所致，其糖苷键在加热下很容易水解形成黄酮苷元。据此推测，持续的加热可能优先促进了部分活性成分转化，导致其含量下降。随着炒制时间延长，可能生成新的次级代谢产物<sup>[26]</sup>，这或许是造成脱乙酰诺米林等效应成分含量“先降后升”的原因。而麦麸蜜制在炮制过程中起到吸附和缓冲热力的作用，有效防止枳壳有效成分的过度分解，同时达到炮制“减燥增效”的作用，具体表现为白杨素等燥性成分经炮制后含量显著降低，而柚皮苷和新橙皮苷在炮制适中阶段达到峰值。

为系统评估炮制过程中饮片品质的动态变化，对颜色、质地以及关键燥、效成分等多项指标随时间变化的趋势进行了整体分析。结果显示，炒制时间 100~125 s 前后，各指标出现明显转折。具体而言，柚皮苷等效应成分在 125 s 后含量显著下降，而桔皮素等燥性成分则呈上升趋势；饮片硬度在

100~125 s 区间内变化趋于平缓,表明质地趋于稳定;颜色指标在 125 s 后变化速率加快,提示可能已进入过度炮制阶段。综合多项指标变化特征可知,100~125 s 区间内饮片的成分组成与物理性状达到相对平衡状态,整体品质趋于最优。因此,该时间段可作为蜜麸枳壳“适度炮制”的客观判别依据,为评价最佳炮制终点提供科学参考。

最后,本研究通过分析蜜麸枳壳饮片的颜色、质地、气味及内在成分等实验数据,建立了枳壳炮制饮片的质量评价标准,同时与传统经验质量基准保持一致。研究认为,热效应促使枳壳中原有萜烯类物质发生氧化、重组,导致挥发油组成发生显著改变,这一过程与其他研究的“炒制促使挥发油重组,降低辛燥之性”的观点一致<sup>[27]</sup>。桔皮素和 5-去甲基川陈皮素变化相似,与(+)- $\alpha$ -木兰花烯、 $\gamma$ -木兰花烯呈正相关,进一步印证了黄酮类与萜烯类在炮制中的协同变化规律。本研究通过多维度指标关联分析,不仅证实了蜜麸炒制缓和枳壳燥性的科学性,也为传统炮制理论“火候制性”提供了现代数据阐释,为推进炮制工艺质量体系标准化与智能化奠定了坚实基础。

**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: 265.
- [2] Qiao R F, Zhou L F, Zhong M Y, *et al.* Spectrum-effect relationship between UHPLC-Q-TOF/MS fingerprint and promoting gastrointestinal motility activity of *Fructus Aurantii* based on multivariate statistical analysis [J]. *J Ethnopharmacol*, 2021, 279: 114366.
- [3] Li P, Zeng S L, Duan L, *et al.* Comparison of *Aurantii Fructus Immaturus* and *Aurantii Fructus* based on multiple chromatographic analysis and chemometrics methods [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1469: 96-107.
- [4] Chen S Y, Zhou Q Y, Chen L, *et al.* The *Aurantii Fructus Immaturus* flavonoid extract alleviates inflammation and modulate gut microbiota in DSS-induced colitis mice [J]. *Front Nutr*, 2022, 9: 1013899.
- [5] Tang Q, Zhang R Y, Zhou J L, *et al.* The levels of bioactive ingredients in *Citrus aurantium* L. at different harvest periods and antioxidant effects on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced RIN-m5F cells [J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101(4): 1479-1490.
- [6] Pasiadis I N, Ntakoulas D D, Raptopoulou K, *et al.* Chemical composition of essential oils of aromatic and medicinal herbs cultivated in Greece-benefits and drawbacks [J]. *Foods*, 2021, 10(10): 2354.
- [7] 祝婧, 袁恩, 牟俊雍, 等. 基于 UPLC-Q/TOF-MS 分析江西特色炮制工艺对枳壳化学成分的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(16): 142-153.
- [8] 童恒力, 钟凌云. 蜜麸炒炮制法研究概述 [J]. 时珍国医国药, 2017, 28(7): 1725-1727.
- [9] Zhu J, Luo Y, Tong H L, *et al.* “Drying effect” of *Fructus Aurantii* components and the mechanism of action based on network pharmacology and *in vitro* pharmacodynamic validation [J]. *Front Pharmacol*, 2023, 14: 1114010.
- [10] 祝婧, 黄艺, 袁恩, 等. “宽中除胀”功效关联的樟帮蜜麸枳壳饮片质量标志物 (Q-marker) 成分库预测分析 [J]. 中草药, 2019, 50(19): 4713-4728.
- [11] 张玉, 洪挺, 肖小武, 等. 基于指纹图谱和化学计量学的枳壳不同炮制品质量标志物分析 [J]. 中药材, 2025, 48(6): 1473-1478.
- [12] Yang Y Q, Rong Y T, Liu F Q, *et al.* Rapid characterization of the volatile profiles in Pu-erh tea by gas phase electronic nose and microchamber/thermal extractor combined with TD-GC-MS [J]. *J Food Sci*, 2021, 86(6): 2358-2373.
- [13] 罗慧, 祝婧, 刘璐, 等. 变异系数法-AHP 综合加权联用星点设计-效应面法优选樟帮特色炮制辅料蜜麸制备工艺 [J]. 时珍国医国药, 2023, 34(2): 341-344.
- [14] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法 [J]. 食品科学, 2008, 29(7): 370-374.
- [15] Xie X, Nie Y J, Wang Y H, *et al.* Integration of GC-MS, ROAV, and chemometrics to characterize key differential volatile compounds in wild and cultivated blueberries from Northeast China [J]. *Lwt*, 2025, 225: 117950.
- [16] 荷·里奥·范海默特著. 刘强, 冒德寿, 汤峨译. 化合物香味阈值汇编 [M]. 北京: 科学出版社, 2015: 277-411.
- [17] Yan N N, Xu C J, Xiong S L, *et al.* Comprehensive characterization and comparison of aroma profiles of *Tricholoma Matsutake* soup during the cooking process by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. *Foods*, 2025, 14(9): 1478.
- [18] 兰韬, 陈李品, 王涛, 等. 基于 E-nose、GC-MS 和 GC-IMS 分析不同制油工艺对海南山茶油品质及风味特征的影响 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(17): 63-77.
- [19] 杨玉子, 安会敏, 陈圆, 等. 靖安白茶的风味特征及其关键物质表征 [J]. 现代食品科技, 2025, 41(11): 269-290.
- [20] 陈文波, 佟恩杰, 苏红旭, 等. 特种麦芽品质形成机理分析及分类系统构建 [J]. 中国酿造, 2023, 42(11): 22-27.
- [21] 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.

- [22] Liu Y T, Liu Y D, Hu J, *et al.* Integration of diagnostic ions, molecular network and chemometrics to illustrate the chemical mechanism of *Radix Astragali* processed with honey [J]. *J Chromatogr A*, 2023, 1709: 464381.
- [23] El Hosry L, Elias V, Chamoun V, *et al.* Maillard reaction: Mechanism, influencing parameters, advantages, disadvantages, and food industrial applications: A review [J]. *Foods*, 2025, 14(11): 1881.
- [24] Hu J X, Bi J F, Bao X, *et al.* Pectin based Maillard reaction products: Formation mechanism and fluorescence characteristics [J]. *Food Chem*, 2025, 478: 143614.
- [25] Kong X, Wu Y K, Yu W W, *et al.* Efficient synthesis of limonene in *Saccharomyces cerevisiae* using combinatorial metabolic engineering strategies [J]. *J Agric Food Chem*, 2023, 71(20): 7752-7764.
- [26] Xu H N, Zhang X M, Karangwa E, *et al.* Correlating enzymatic browning inhibition and antioxidant ability of Maillard reaction products derived from different amino acids [J]. *J Sci Food Agric*, 2017, 97(12): 4210-4218.
- [27] 陈祥胜, 梁冯, 陈海霞, 等. 炮制对苍术药理活性及化学成分影响研究进展 [J]. *中华中医药学刊*, 2024, 42(12): 70-75.

[责任编辑 郑礼胜]