

成分分析

基于感官评价和电子鼻技术表征 2 种羌活挥发油气味特征及无损检测模型建立

欧阳辉发, 李林致, 吴佳颖, 胡慧玲*

(成都中医药大学药学院 西南特色中药资源国家重点实验室, 成都 611137)

摘要 **目的:**通过对羌活和宽叶羌活 2 个品种中所含的主要有效部位挥发油进行气味分析,为快速、准确鉴别 2 种羌活挥发油差异提供良好可行的方法,丰富传统评价内涵的同时,为以挥发油为主的提取物的质量评价提供参考。**方法:**采用感官评价和电子鼻技术对 2 种羌活挥发油样品进行气味分析,进一步采用主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)对获得的电子鼻数据进行分析与识别,建立 Fisher 判别和多层感知器(MLP)神经网络判别 2 种无损检测模型对样品进行品种区分。**结果:**感官评价结果表明,松脂味、清凉味和木质味是 2 种羌活挥发油的主要气味特征;变质腐竹味是影响 2 种羌活挥发油接受度与区分度的关键气味属性,且宽叶羌活挥发油中变质腐竹味气味属性比羌活挥发油的更加强烈;电子鼻结果显示,宽叶羌活挥发油中氮氧类化合物的响应值明显高于羌活挥发油,而氢化物、醇醚醛酮类化合物的响应值相较于羌活挥发油略低;Fisher 判别模型对 2 种羌活挥发油的训练集与预测集的总体判别率分别为 93.8% 和 87.5%,MLP 神经网络判别模型对 2 种羌活挥发油的训练集与预测集的总体判别率分别为 89.3% 和 91.7%。其中,MLP 模型适用于判别羌活挥发油,而 Fisher 模型更适用于判别宽叶羌活挥发油。**结论:**人工感官与智能感官结合,从主观与客观 2 个层面进行表征,可明确 2 种羌活挥发油的气味差异;建立的 Fisher 判别函数和 MLP 判别模型可快速、准确鉴别 2 种羌活挥发油,可在传统评价角度为羌活挥发油的质量控制奠定前期基础,提供新的思路和方向。

关键词:羌活;宽叶羌活;挥发油;电子鼻;感官评价;主成分分析(PCA);线性判别分析(LDA);无损检测模型

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254 - 1793(2024)11 - 1852 - 11

doi: 10.16155/j.0254 - 1793.2024 - 0016

Flavor characterization of two kinds of *Notopterygii Rhizoma* et *Radix* volatile oils based on sensory evaluation and electronic nose technology, and establishment of nondestructive detection models

OUYANG Hui - fa, LI Lin - zhi, WU Jia - ying, HU Hui - ling*

(State Key Laboratory of Southwestern Traditional Chinese Medicine Resources, College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

Abstract Objective: To conduct odor analysis of the main effective components, namely volatile oils, contained in two varieties, *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang and *Notopterygium franchetii* H. de Boiss, to provide a feasible method for promptly and accurately distinguishing between the differences in volatile oils of these two

* 通信作者 Tel:13550332778;E-mail:huhuilin@cdutcm.edu.cn

第一作者 Tel:14779594766;E-mail:2641558532@qq.com

varieties of *Notopterygii Rhizoma et Radix*. This enriches the traditional evaluation content and serves as a reference for assessing the quality of extracts predominantly governed by volatile oils. **Methods:** The flavors of two samples of *Notopterygii Rhizoma et Radix* volatile oil were analyzed using electronic nose technology and sensory evaluation. The electronic nose data obtained were subjected to analysis and identification through principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA). Additionally, two nondestructive testing models – Fisher discrimination and multilayer perceptron (MLP) neural network discrimination were established for sample differentiation. **Results:** Sensory evaluation results indicated that pine resin flavor, cool flavor and woody flavor were the primary odor characteristics of both *Notopterygii Rhizoma et Radix* volatile oils. Additionally, the key flavor attribute influencing acceptance and differentiation was identified as spoiled yuba flavor, with the *Notopterygium franchetii* H. de Boiss volatile oil exhibiting a stronger presence of this attribute than the *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang volatile oil. The electronic nose results revealed that the nitrogen oxides' response values in *Notopterygium franchetii* H. de Boiss volatile oil were significantly higher than those in *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang volatile oil. Meanwhile, the response values of hydrides, alcohol ether aldehydes, and ketones were slightly lower in *Notopterygium franchetii* H. de Boiss volatile oil compared to *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang volatile oil. The Fisher discriminant model demonstrated overall discrimination rates of 93.8% for the training set and 87.5% for the prediction set of the two volatile oils. In contrast, the MLP model achieved discrimination rates of 89.3% for the training set and 91.7% for the prediction set. Notably, the MLP model proved effective for identifying volatile oils, while the Fisher model exhibited greater suitability for discriminating volatile oils with broad-leaved characteristics. **Conclusion:** The combination of artificial senses and intelligent senses can be characterized from both subjective and objective perspectives, elucidating the flavor differences between the two kinds of *Notopterygii Rhizoma et Radix* volatile oils. The established Fisher discriminant function and MLP discriminant models can rapidly and accurately distinguish between the two kinds of *Notopterygii Rhizoma et Radix* volatiles. This lays a preliminary foundation for quality control in *Notopterygii Rhizoma et Radix* volatiles and offers new ideas and directions.

Keywords: *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang; *Notopterygium franchetii* H. de Boiss; volatile oil; electronic nose; sensory evaluation; principal component analysis (PCA); linear discriminant analysis (LDA); nondestructive testing model

羌活为伞形科植物羌活 (*Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang) 或宽叶羌活 (*Notopterygium franchetii* H. de Boiss) 的干燥根茎和根^[1], 应用历史悠久, 在临床上常与其他药物配伍使用, 用于多种疼痛病的治疗, 如头痛、身痛、腰痛等^[2]。2020年版《中华人民共和国药典》记载, 2种基原的羌活均具有解表散寒、祛风除湿、止痛的功效, 均可用于风寒感冒、头痛项强、风湿痹痛、肩背酸痛等症。但研究表明, 羌活挥发油和宽叶羌活挥发油中的主要成分 α -蒎烯与 β -蒎烯的相对含量存在明显差异^[3]; 在二甲苯致小鼠耳肿胀实验^[4]中, 羌活比宽叶羌活的体内抗炎效果更显著; 此外, 宽叶羌活还具有抗海洋污损活性^[5]。挥发油是中药羌活的主要有效成分, 具有抗

炎、解热、镇痛等药理作用^[6], 其质量差异对药效的发挥及临床应用有着较大影响。

现代研究常通过谱学技术对物质差异进行分析, 而往往忽略了对传统评价方式和指标的应用。智能感官分析技术的出现, 为客观量化物理参数提供了可能, 也为中药挥发油传统评价指标的数字化提供了技术支撑^[7]。电子鼻是一种根据仿生学原理模仿人类嗅觉系统的智能感官分析仪器, 可以准确识别与分析样品整体气味特征^[8], 满足了羌活挥发油不同品种气味差异分析的需求。人工感官分析是集心理学、生理学、统计学等学科知识发展起来的, 结合智能感官技术, 从主观与客观2个层面进行表征, 可双重验证2种羌活挥发油气味的差异性。本

文以羌活挥发油和宽叶羌活挥发油为研究对象,采用感官评价结合电子鼻技术进行气味差异分析,运用主成分分析(principal component analysis, PCA)、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)、载荷分析(Loadings)对其进行品种区分,并建立 Fisher 判别模型和多层感知器(MLP)神经网络判别模型,为快速、准确鉴别 2 种羌活挥发油提供合理的实验依据,同时从传统评价角度为羌活挥发油的质量控制研究提供前期基础。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

AIT-N1200 型电子鼻(北京艾森泰科科技有限责任公司);SQP 型万分之一电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);ZDHW-调温电热套、3 000 mL 短颈圆底烧瓶、挥发油提取器(成都市科隆化学品有限公司);DFY-500 摇摆式高速中药粉碎机(温岭市林大机械有限公司);Milli-Q 纯水仪(Reference 宝赛思科技有限公司)。

1.2 试剂

无水硫酸钠为分析纯,藿香正气口服液(批号 22050515,太极集团重庆涪陵制药厂有限公司),实验用水均为去离子水。对照品 α -蒎烯(批号 K2120251,GC 法测得纯度为 98%)、 α -紫罗酮(批号 F2102128,GC 法测得纯度为 90%)、顺-3-己烯-1-醇(批号 J1909083,GC 法测得纯度为 98%)、1-辛烯-3-醇(批号 BTZ722,GC 法测得纯度为 98%)、L-薄荷醇(批号 CKZ2040,GC 法测得纯度为 99%)、4-乙基愈创木酚(批号 H2105041,HPLC 法测得纯度为 99%)、2,6-二甲基吡嗪(批号 RH328984,GC 法测得纯度为 98%)、(E,E)-2,4-庚二烯醛(批号 143HGW,GC 法测得纯度为 90%)均购于上海化源世纪贸易有限公司。

羌活及宽叶羌活药材共 40 批,经成都中医药大学龙飞副教授鉴定,详情见表 1。

2 试验方法

2.1 挥发油的提取^[10]

样品粉碎过 40 目筛,精密称取药材粉末 100 g,置于 2 000 mL 圆底烧瓶中,加入蒸馏水 1 200 mL 与玻璃珠数粒,振荡混匀,冷浸 1 h,连接挥发油提取装置。按 2020 年版《中华人民共和国药典》四部 2204 挥发油提取方法(甲法)操作,从沸腾开始计时,连续提取约 8 h,直至挥发油不再增加为止。收集挥发油

后高速离心,取上层挥发油,加入少量无水硫酸钠,静置 24 h,取上清液,在 4 °C 保存备用。

2.2 感官评价

2.2.1 感官评价员的筛选及培训 按照 GB/T 16291.1-2012《感官分析选拔、培训与管理评价员一般导则第 1 部分:优选评价员》,对评价成员进行筛选及培训,最终选择感官识别能力好、灵敏度高、表达能力强的感官评价人员 22 人,建立感官评价小组,其中女性 16 名,男性 6 名,年龄范围在 22~26 周岁。

2.2.2 感官描述词的确定 组织 22 人评价小组,参照 GB/T 12313-1990《感官分析方法风味剖面检验》进行培训。每个评价员使用滴管吸取羌活挥发油样品,将挥发油滴到每个闻香纸底端,从闻香纸底端向前渗延 5~10 mm 即可。用镊子夹取已制备的含有羌活挥发油的闻香纸,交给每一位评价员,指导其进行如下操作:评价员将闻香纸距离鼻子几厘米轻轻挥动,通过嗅闻来评价气味,要求闻香纸应不得接触鼻、嘴或皮肤。

感官评价人员对含羌活挥发油的闻香纸多次重复进行闻香,尽可能多地描述出每个样品的感官属性,整理并综合每位感官评价人员的感官描述词,讨论、筛选并确定本实验感官分析用的描述词为松脂味、木质味、泥土味、清凉味、青草味、烤香味、烟熏味、脂肪味、中药味、变质腐竹味。

2.2.3 参比样的确定 根据 GB/T 29604-2013《感官分析建立感官特性参比样的一般导则》及文献[11-16],依据最终参比样需要涵盖的范围与发挥的作用来采集或构建备选参比样,通过量值确定,即参比样的感觉强度的标度值及与感官特性相关的特征物理量的参考值,最终确定所有描述词对应的参比样化合物,通过对比化合物阈值^[17]及评价员感官测评,确定各参比样工作浓度,见表 2。配制参比样时,根据 GB/T 16291.1-2012《感官分析选拔、培训与管理评价员一般导则第 1 部分:优选评价员》进行,原液用乙醇配制,配制后用水稀释,且乙醇含量(体积分数)不超过 2%。

2.2.4 气味感官评价^[18] 嗅闻的具体操作按照培训的方法进行,感官评价人员进行嗅闻,记录各评价人员的评价打分结果,允许多次嗅闻,评价人员可通过嗅闻咖啡豆缓解嗅觉疲劳。感官评价采用十分制,从 0~10 分,味感逐步增强,0 分表示无气味强度,5 分表示气味强度中等,10 分表示气味强度

表 1 样品来源信息

Tab. 1 Informations of samples

样品 (sample)	产地 (origin)	得油率 (oil yield)/(mL · g ⁻¹)	收集时间 (collection time)	品种 (species)
1	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.0	2022.07	羌活(<i>Notopterygium incisum</i> Ting ex H. T. Chang)
2	四川阿坝(Aba, Sichuan)	0.80	2022.07	
3	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.6	2022.07	
4	四川阿坝(Aba, Sichuan)	2.6	2022.07	
5	四川阿坝(Aba, Sichuan)	2.0	2022.07	
6	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.6	2022.07	
7	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.8	2022.11	
8	四川阿坝(Aba, Sichuan)	2.1	2022.11	
9	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.5	2022.11	
10	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.9	2022.11	
11	青海海东(Haidong, Qinghai)	2.1	2023.08	
12	甘肃武威(Wuwei, Gansu)	1.6	2023.08	
13	甘肃定西(Dingxi, Gansu)	2.2	2023.08	
14	甘肃甘南(Gannan, Gansu)	2.6	2023.08	
15	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.7	2023.08	
16	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.9	2023.08	
17	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.4	2023.11	
18	甘肃武威(Wuwei, Gansu)	2.7	2023.11	
19	青海海南(Hainan, Qinghai)	1.2	2023.11	
20	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.6	2023.11	
21	四川阿坝(Aba, Sichuan)	0.90	2023.11	
22	甘肃陇南(Longnan, Gansu)	1.5	2023.11	
23	青海海南(Hainan, Qinghai)	1.3	2023.11	
24	四川阿坝(Aba, Sichuan)	0.80	2023.11	
25	四川阿坝(Aba, Sichuan)	0.90	2022.07	宽叶羌活(<i>Notopterygium franchetii</i> H. de Boiss)
26	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.6	2022.11	
27	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.3	2022.11	
28	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.7	2022.11	
29	四川阿坝(Aba, Sichuan)	2.7	2022.11	
30	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.5	2022.11	
31	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.0	2022.11	
32	青海海东(Haidong, Qinghai)	2.2	2023.08	
33	甘肃定西(Dingxi, Gansu)	1.4	2023.08	
34	甘肃陇南(Longnan, Gansu)	1.3	2023.08	
35	甘肃甘南(Gannan, Gansu)	0.70	2023.08	
36	四川阿坝(Aba, Sichuan)	1.9	2023.08	
37	青海海东(Haidong, Qinghai)	0.80	2023.08	
38	青海海南(Hainan, Qinghai)	1.3	2023.11	
39	青海海南(Hainan, Qinghai)	1.1	2023.11	
40	甘肃甘南(Gannan, Gansu)	2.5	2023.11	

表 2 感官描述分析的气味特征及参比样标准

Tab. 2 Odor characteristics and reference standards for sensory descriptive analysis

感官属性 (organoleptic attribute)	定义 (definition)	参比样 (reference sample)	浓度 (concentration)/(mg · L ⁻¹)	分值 (score)
松脂味(pine resin flavour)	松树渗出的树脂味道(the smell of resin oozing from pine trees)	α-蒎烯(α-pinene)	10	5
木质味(woody flavor)	树木具有的木头香(the woody fragrance of trees)	α-紫罗酮(α-ionone)	8	5
青草香(grassy scent)	青草或者嫩叶闻起来的味道(the smell of grass or young leaves)	顺-3-己烯-1-醇(cis-3-hexen-1-ol)	5	5
泥土香(earthy scent)	泥土翻耕后的气味(the smell of the soil after ploughing)	1-辛烯-3-醇(oct-1-en-3-ol)	8	5
清凉味(cooling sensation)	清凉的、轻的气味(cool and light fragrance)	L-薄荷醇(L-menthol)	12	5
中药味(the smell of Chinese medicine)	与中药相关的气味(aroma associated with Chinese medicine)	藿香正气口服液(Huoxiang Zhengqi oral liquid)	4 mL · L ⁻¹	5
烟熏味(smoky flavor)	烟气熏制而产生的一种独特气味(a unique smell produced by smoke fumes)	4-乙基愈创木酚(4-ethyl-2-methoxyphenol)	7	5
烤香味(roasted aroma)	烘烤时产生的香味(aroma produced when baking)	2,6-二甲基吡嗪(2,6-dimethylpyrazine)	9	5
脂肪味(fatty flavor)	令人不愉快、油腻的味道(unpleasant, greasy smell)	(E,E)-2,4-庚二烯醛 [(E,E)-2,4-heptadienal]	5	5
变质腐竹味(the smell of spoiled yuba)	难闻的变质腐竹的气味(the smell of unpleasant spoiled yuba)	变质腐竹:水(spoiled yuba: water)	1:8	5

极强,去除极端评分,计算剩余评分的平均值作为描述气味的最终得分。同时,以表3中的整体气味接受度评分细则对样品的接受度进行评分,同样去除极端评分,计算剩余评分的平均值作为最终得分。

表 3 整体气味接受度评分细则

Tab. 3 Detailed scoring criteria for overall odor acceptance

分数 (score)	评分标准 (grading criteria)
9~10	气味闻着舒适,乐意接受(the smell smells pleasant and acceptable)
7~8	气味独特,接受度良好(the smell is unique and the acceptance is good)
5~6	气味独特,不刺鼻,可以接受(the smell is unique, non-pungent, and acceptable)
3~4	气味刺鼻,闻着不适,不能接受(the smell is pungent, unpleasant, and unacceptable)
0~2	气味无法忍受(the smell is unbearable)

2.3 电子鼻的检测^[19]

取 20 μL 挥发油于 4 mL 顶空进样瓶内,密封,25 °C 下平衡 30 min,插入电子鼻探头进行检测。传感器在使用前经过校准和充分洗脱,待传感器响应信号稳定后再进行检测。检测条件:气体进样流量 300 mL · min⁻¹,传感器清洗时间 120 s,采样时间间

隔 1 s,测试时间 60 s,样品平行测定 3 次。电子鼻传感器对应的敏感成分见表 4。

表 4 电子鼻传感器及其对气味化合物的响应

Tab. 4 Electronic nose sensors and their responses to odor compounds

传感器名称 (the name of the sensor)	性能描述 (performance description)
W1C	芳烃化合物(aromatic hydrocarbons)
W5S	灵敏度高,对氮氧化物灵敏(high sensitivity, sensitive to nitrogen oxides)
W3C	芳香成分,氨类敏感(sensitive to aromatic ingredients and ammonia)
W6S	对氢气(氢化物)有选择性[selective for hydrogen (hydrides)]
W5C	烷烃芳香成分(alkane aromatic components)
W1S	对甲基类敏感(sensitive to methyl groups)
W1W	对无机硫化物敏感(sensitive to inorganic sulfides)
W2S	对醇醚醛酮类敏感(sensitive to alcohols, ethers, aldehydes and ketones)

2.4 数据分析

采用电子鼻数据分析软件 Winmuster 1.6.2 进行 PCA、LDA 和 Loadings,利用 SPSS 25.0 软件建立

羌活挥发油 Fisher 判别函数和 MLP 判别模型,采用 Microsoft Excel 2020 进行雷达图的绘制,应用 Graphpad Prism 5 软件处理分析数据。

3 结果与分析

3.1 基于感官的气味分析

根据 22 人感官评价小组对 2 种羌活挥发油的快闪剖面分析和整体气味接受度评分结果,将相关性强度与整体气味接受度进行统计并分别绘制成雷达图(图 1)和柱状图(图 2)。由图 1 可知,松脂味、清凉味和木质味是 2 种羌活挥发油的主要气味特征。2 种羌活挥发油中,青草味、中药味、泥土味和木质味属性的气味强度相同,烟熏味和清凉味属性的气味强度相近,脂肪味、松脂味与烤香味属性的气味强度差异较为显著,而变质腐竹味属性的气味强度差异极其显著。根据图 2 所示,感官评价员对于 2 种羌活挥发油的接受度存在差异,羌活挥发油的整体气味接受度高于宽叶羌活挥发油。由 2 种羌活挥发油的整体气味接受度和气味属性结果可知,变质腐竹味是影响 2 种羌活挥发油气味差异的主要气味属性,不被感官评价员所接受,其气味强度越高,接受度越低,是影响 2 种羌活挥发油接受度的关键气味属性。

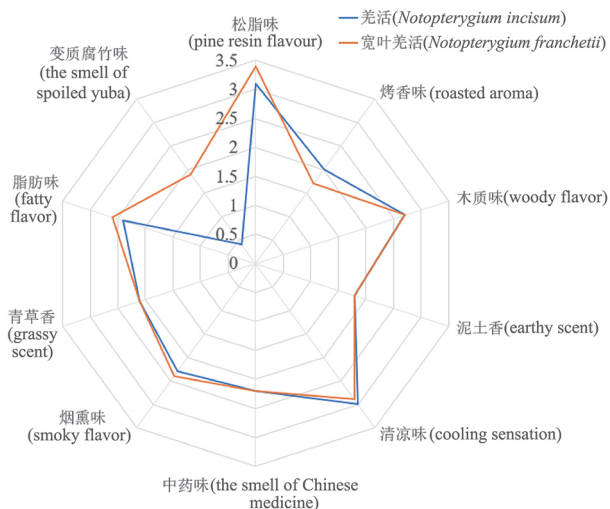


图 1 2 种羌活挥发油的感官评价雷达图

Fig. 1 Radar charts of sensory evaluation of two kinds of Notopterygii Rhizoma et Radix volatile oils

3.2 基于电子鼻的气味分析

3.2.1 电子鼻传感器对 2 种羌活挥发油气味响应强度的评价 电子鼻数据雷达图直观反映各个传感器对羌活挥发油整体气味响应强度和差异,根据 8 个

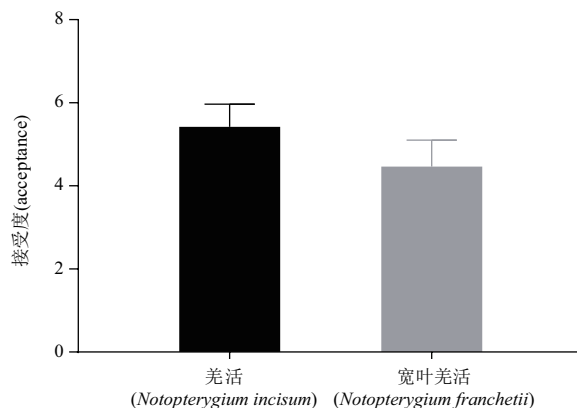


图 2 2 种羌活挥发油接受度评价结果

Fig. 2 Evaluation results of acceptance of two kinds of Notopterygii Rhizoma et Radix volatile oils

传感器 (W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S)对羌活挥发油整体气味响应强度进行分析。由图 3 可知,各样品的气味组成基本相同,只是各类气味的强度和比例略有不同。传感器 W5S、W2S、W1S 和 W6S 对 2 种羌活挥发油整体气味响应强,即氮氧化合物类、醇醚醛酮类、甲基类和氢化物类在 2 种羌活挥发油样品中含量较高且区别较大,表明电子鼻对于 2 种羌活挥发油的醇醚醛酮类、甲基类、氢化物类、氮氧化合物成分敏感。

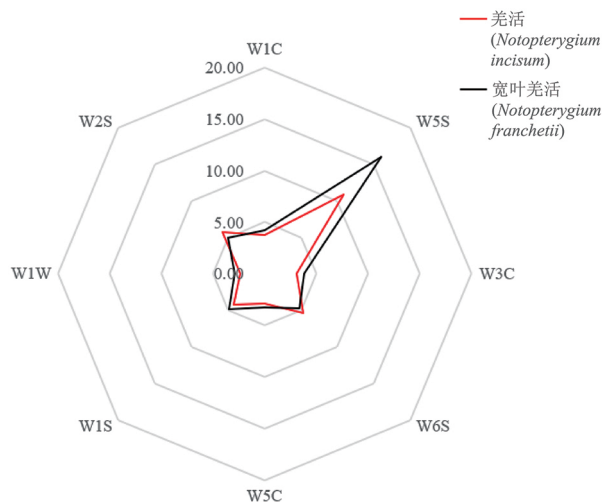


图 3 电子鼻对 2 种羌活挥发油样品的响应雷达图

Fig. 3 Radar diagram of the response of the electronic nose to two samples of Notopterygii Rhizoma et Radix volatile oils

3.2.2 PCA PCA 是 1 种无监督的线性降维技术,可以在不丢失重要信息的情况下有效地降低数据的

维数,它是对所得电子鼻数据信息进行处理,将矩阵多项复杂指标转化为几个简单的综合指标并制图分析^[20],以清晰地传达2种羌活挥发油气味差异和各自的气味特征。对40批羌活挥发油样品进行PCA,结果如图4所示,PC1、PC2的贡献率分别为87.52%、11.65%,贡献率总和99.17%,说明2个主成分可以代表羌活挥发油样品的气味成分的主要信息。从图4可以看出,2种羌活挥发油聚集在不同的区域,可以被成功区分,说明2种羌活挥发油样品成分差异显著,具有各自的气味特征。然而,2种羌活挥发油离散程度较大,各自均有再分组的趋势。文献^[21-22]调研发现,中药挥发油不仅受其药材品种影响,且药材产地、储存时间、种植季节等因素也会对中药挥发油成分造成不同程度的差异。此外,羌活与宽叶羌活按形态性状分别可分为“蚕羌”“竹节羌”与“条羌”“大头羌”,不同规格羌活挥发油主要成分虽基本一致,但其得油率、化学成分组成及含量上存在一定差异^[23-24]。由图4可知,这种趋势是在可接受范围内,2种羌活挥发油样品之间没有相互重合部分,可以互相区分。因此,采用电子鼻可以准确识别和区分2种羌活挥发油样品的整体气味。

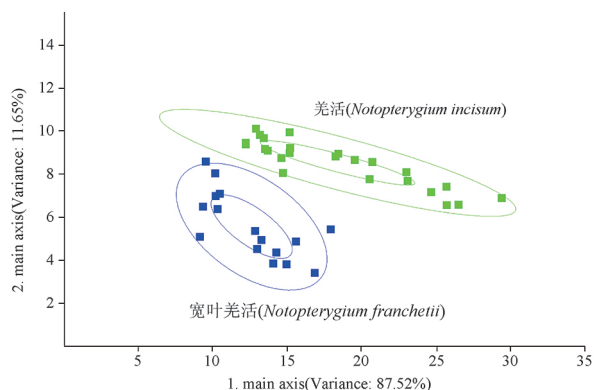


图4 2个品种羌活挥发油样品的PCA分析图

Fig. 4 PCA analysis of two varieties of *Notopterygii Rhizoma et Radix* volatile oil samples

在PCA的基础上,运用Loadings分析反映不同传感器对羌活挥发油气味的作用大小,通过传感器在负荷加载分析图中的位置来判断其对样本挥发性气味贡献率的大小,从而进一步考察羌活挥发油气味差异的来源。结果显示,在2种羌活挥发油样品中,W5S、W1S、W6S和W2S这4个传感器起主要作用,传感器W5S在横坐标方向距离原点最远,即氮氧

化合物类化合物对区别2种羌活挥发油样品整体气味的贡献最大,而醇、醛酮类、甲基类和氢化物类化合物为主要的的气味差异贡献成分,见图5,这与电子鼻雷达图的结果相一致。

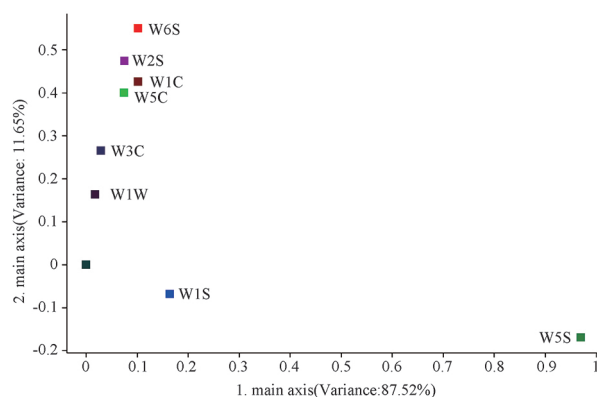


图5 2个品种羌活挥发油样品的载荷分析图

Fig. 5 Loading analysis of two varieties of *Notopterygii Rhizoma et Radix* volatile oil samples

3.2.3 LDA LDA是另一种常用的数据分类和降维方法,可以基本保留样品的全部信息,让气体相近的样品距离靠近,性质不同的样品尽可能分开^[25]。采用电子鼻结合LDA对2种羌活挥发油样品进行区分,累计方差的大小反映了LDA的可靠性,一般要求累计方差百分比达到70%以上^[26]。图6是2种羌活挥发油的LDA图,2个主成分贡献率之和为82.35%,反映了羌活挥发油的绝大部分信息。图6中2种羌活挥发油样品分布于各自区域,无重合区域,能将2种羌活挥发油气味信息完全区分。因此,基于电子鼻技术的LDA可以准确鉴别和区分2种羌活挥发油。

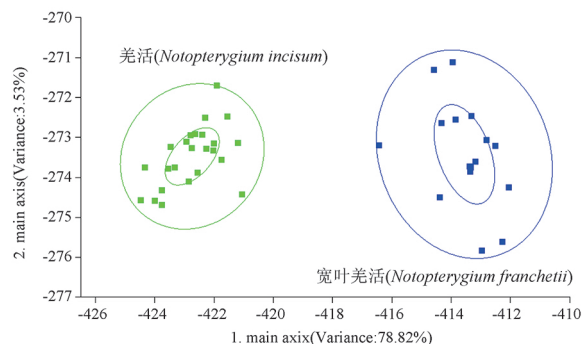


图6 2个品种羌活挥发油样品的LDA图

Fig. 6 LDA analysis of two varieties of *Notopterygii Rhizoma et Radix* volatile oil samples

3.3 基于 Fisher 函数建立羌活挥发油品种判别模型

Fisher 判别可以将高维空间的自变量组合投影到维度较低的空间,然后在低维空间再进行分类^[27]。本文利用电子鼻响应值对 2 种羌活挥发油建立 Fisher 函数判别模型,用数字 1 代表羌活挥发油,数字 2 代表宽叶羌活挥发油,从所有样本中随机选取 19 个羌活挥发油样品和 13 个宽叶羌活挥发油样品数据作为建模集,用余下的 8 个挥发油样品(包括 5 个羌活挥发油和 3 个宽叶羌活挥发油)作为验证集。将较平稳的第 57~59 s 电子鼻数据的平均值输入 SPSS 25.0 软件,建立 Fisher 函数判别模型。

建立的 Fisher 判别函数:

$$Y_1 = -410.644 + 129.298R_1 + 6.832R_2 - 510.627R_3 + 290.680R_4 - 86.154R_5 - 35.200R_6 + 1023.236R_7 - 318.564R_8$$

$$Y_2 = -174.750 + 69.219R_1 + 1.660R_2 - 306.792R_3 + 126.371R_4 - 45.468R_5 - 4.887R_6 + 605.545R_7 - 137.895R_8$$

式中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 分别代表电子鼻 W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W 和 W2S 的响应值。

由表 5 可知:Fisher 判别函数对羌活挥发油的训练集和测试集的准确率分别为 94.7% 和 80.0%,对宽叶羌活挥发油的训练集和测试集的准确率分别为 92.3% 和 100%,具有很好的判别效果;该模型训练集总体判别率为 93.8%,测试集总体判别率为 87.5%,可以将 2 种羌活挥发油进行准确区分,具有较好的判别效果。因此,利用电子鼻结合 Fisher 判别模型对区分羌活挥发油的气味具有实际应用意义。

表 5 Fisher 判别函数对 2 种羌活挥发油的判别结果

Tab. 5 Discriminant results of Fisher's discriminant function on two kinds of *Notopterygii Rhizoma et Radix volatile oils*

组别 (group)	类别 (category)	预测组别 (forecast group)		判别率 (discriminant rate)/%	总体判别率 (overall discriminant rate)/%
		1	2		
训练集 (training set)	1	18	1	94.7	93.8
	2	1	12	92.3	
测试集 (test set)	1	4	1	80.0	87.5
	2	0	3	100	

3.4 基于 MLP 判别方法建立羌活挥发油品种区分模型

MLP 也称人工神经网络,由多个节点层组成,包括输入层、1 个或多个隐藏层、输出层,为实现羌活挥发油不同品种间的判别区分,对其电子鼻响应值进行 MLP 分析^[28]。以 8 根传感器响应值为输入层,2 个品种羌活挥发油为输出层,采用 8-2-2 网络结构进行分析,即 8 个输入层神经元、2 个隐藏层神经元、2 个输出层神经元。随机抽取不同品种羌活挥发油样品的 70% 作为训练集,剩余的 30% 作为测试集。协变量的重新标度方法为标准化,激活函数为 Softmax,误差函数为交叉熵,1 层隐藏层,其单位数为 2,激活函数为双曲正切。

根据上述 MLP 模型建立羌活挥发油品种判别模型,样品的分布情况以及判别结果见表 6。MLP 模型对羌活挥发油的训练集和预测集的准确率分别为 88.2% 和 100%,对宽叶羌活挥发油的训练

集和预测集的准确率分别为 90.9% 和 80.0%,具有较好的判别效果。MLP 模型对训练集和预测集的总体判别率分别为 89.3% 和 91.7%。建模结果表明,电子鼻结合 MLP 模型能够较好地识别羌活挥发油和宽叶羌活挥发油,利用电子鼻结合 MLP 模型对 2 种羌活挥发油的区分同样具有实际应用意义。

4 总结与讨论

气味是中药挥发油品质重要标志之一,常作为鉴别中药挥发油质量优劣的重要依据,是质量控制的重要参数,在中药挥发油的规范化及在线控制中发挥着重要作用^[7]。本文采用人工感官评价与电子鼻技术,对 2 种羌活挥发油气味特征进行分析。人工感官分析结果表明:2 种羌活挥发油气味属性中除变质腐竹味外,其余气味属性强度均无显著差别,且松脂味、清凉味和木质味是 2 种羌活挥发油的主要气味特征;变质腐竹味气味属性的强弱直接影响

表 6 MLP 对 2 种羌活挥发油的判别结果

Tab. 6 Discrimination results of MLP on two kinds of *Notopterygii Rhizoma et Radix* volatile oils

组别 (group)	类别 (category)	预测组别 (forecast group)		判别率 (discriminant rate)/%	总体判别率 (overall discriminant rate)/%
		1	2		
训练集 (training set)	1	15	2	88.2	89.3
	2	1	10	90.9	
预测集 (prediction set)	1	7	0	100	91.7
	2	1	4	80.0	

感官鉴别的准确性,是 2 种羌活挥发油气味差异的关键气味属性,且宽叶羌活挥发油中的变质腐竹味气味属性比羌活挥发油的更加强。电子鼻分析结果显示:2 种羌活挥发油气味物质主要为氮氧化物、醇醚醛酮类、甲基类和氢化物类化合物,其中氮氧化物为气味差异的主要贡献成分;PCA 累计贡献率大于 99%,表明电子鼻对 2 种羌活挥发油气味差异鉴别能力较强,涵盖了样品的大部分信息;LDA 中,2 个主成分贡献率之和大于 80%,略低于 PCA,同样能较好地鉴别 2 种羌活挥发油的气味差异^[26]。感官评价与电子鼻响应雷达图、PCA 和 LDA 结果相符合,基于感官评价的电子鼻分析比单一的感官评价更客观准确。

中药羌活挥发油具有抗炎、解热、镇痛等^[6]药理作用,研究人员运用 GC-MS 等现代研究技术发现^[29-30],其主要成分有 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯等。 α -蒎烯与 β -蒎烯具有特有的松脂香与木香^[31],并且 α -蒎烯具有抗肿瘤、抗菌、改善溃疡等^[32]药理活性, β -蒎烯具有抗菌活性^[33]; γ -蒎烯气味清新柔和^[34],具有抗菌^[35]、抗氧化^[36]的作用。这与本文感官评价中松脂味、清凉味和木质味是 2 种羌活挥发油的主要气味特征的结果相一致,由此推测 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎烯可能既是中药羌活挥发油的主要药效成分,又是其关键气味活性成分。

利用 SPSS 25.0 软件建立 2 种羌活挥发油 Fisher 判别函数和 MLP 判别模型,结果表明 Fisher 判别函数和 MLP 判别模型对 2 种羌活挥发油均具有较好的判别效果,Fisher 判别函数的训练集和测试集的总体判别率分别为 93.8% 和 87.5%,MLP 判别模型的训练集和预测集的总体判别率分别为 89.3% 和 91.7%,其中,MLP 模型适用于判别羌活挥发油,而 Fisher 模型更适用于判别宽叶羌活挥发油。可以看

出,电子鼻结合 2 种判别模型均可很好地鉴别 2 种羌活挥发油,为快速、准确地分析 2 种羌活挥发油的气味差异提供了良好可行的判别模型。

本文通过对 2 种羌活挥发油的气味差异进行分析,初步明确了 2 种羌活挥发油在感官上的气味属性,通过电子鼻的智能感官技术,进一步明确了 2 种羌活挥发油的气味差异。人工感官与智能感官结合,从主观与客观 2 个层面进行表征,更加具体地体现了 2 种羌活挥发油的气味差异。基于电子鼻数据建立的 Fisher 判别函数和 MLP 判别模型,可以快速、准确地鉴别 2 种羌活挥发油,从传统评价角度为羌活挥发油的质量控制奠定前期基础,提供新的思路 and 方向,在丰富传统评价内涵的同时,为以挥发油为主的提取物的质量评价提供参考。

参考文献

- [1] 中华人民共和国药典 2020 年版. 一部[S]. 2020: 190
ChP 2020. Vol I [S]. 2020: 190
- [2] 赵文龙,其乐木格,张晶晶,等. 基于 3 种疼痛病的羌活组方用药规律多维度分析[J]. 中草药,2023,54(2):608
ZHAO WL, Qi-Le-Mu-Ge, ZHANG JJ, et al. Multidimensional analysis on medication rule of prescriptions containing *Notopterygii Rhizoma et Radix* based on three kinds of pain diseases [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2023, 54(2):608
- [3] 王维皓,杨立新. 羌活挥发性成分 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2020,26(23):153
WANG WH, YANG LX. GC-MS analysis of volatile oil of *Notopterygium inchum* and *Notopterygium franchetii* [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2020, 26(23):153
- [4] 郭慧清. 不同商品规格羌活药材的化学成分差异及谱效关系研究[D]. 北京:北京中医药大学,2019
GUO HQ. Study on the Differences in Chemical Composition and Spectral Effect Relationship of *Notopterygii Rhizoma et Radix* Medicinal Materials with Different Commercial Specifications [D]. Beijing: Beijing University of Chinese Medicine, 2019
- [5] 余春. 宽叶羌活化学成分和抗海洋污损活性研究[D]. 昆明:

- 云南中医学院,2015
- YU C. Study on the Active Chemical Composition and Anti - Marine Fouling Activity of *Notopterygium franchetii* [D]. Kunming: Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, 2015
- [6] 马丽梅,杨军丽. 羌活药材的化学成分和药理活性研究进展[J]. 中草药,2021,52(19):6111
- MA LM, YANG JL. Research progress on chemical constituents and pharmacological activities of *Notopterygium Rhizoma et Radix* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2021, 52(19):6111
- [7] 刘涛涛,代悦,于森,等. 基于智能感官分析技术的九蒸九晒大黄饮片气味表征[J]. 中国实验方剂学杂志,2022,28(20):116
- LIU TT, DAI Y, YU M, et al. Flavor characterization of *Rhei Radix et Rhizoma* processed with nine - time repeating steaming and sun - drying based on intelligent sensory technology [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2022, 28(20):116
- [8] 冯文豪,田亮玉,施钧瀚,等. 电子鼻技术应用于川贝母真伪及规格辨识的可行性分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2021,27(13):108
- FENG WH, TIAN LY, SHI JH, et al. Analysis on feasibility of electronic nose technology for identification of *Fritillariae Cirrhosae Bulbus* from authenticity and specifications [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2021, 27(13):108
- [9] 贾灿潮,李俊妮,李荣,等. 中药快速分析技术的发展及其前景[J]. 药物分析杂志,2018,38(9):1476
- JIA CC, LI JN, LI R, et al. Development and prospect of the rapid analysis technology for traditional Chinese medicine [J]. Chin J Pharm Anal, 2018, 38(9):1476
- [10] 肖草茂,陈卫,万春云. 羌活挥发油提取工艺的优化[J]. 华西药学杂志,2018,33(1):56
- XIAO CM, CHEN W, WAN CY. Optimization of the extraction process of volatile oil from *Notopterygium incisum* [J]. West China J Pharm Sci, 2018, 33(1):56
- [11] 王洪伟,索化夷,张玉,等. 感官评价和 GC - MS 结合偏最小二乘回归法分析酚类化合物对腊肉烟熏风味的贡献[J]. 食品与发酵工业,2019,45(21):244
- WANG HW, SUO HY, ZHANG Y, et al. PLSR analysis and sensory evaluation of GC - MS result of phenolic compounds contribution to smoked flavor in Chinese bacon [J]. Food Ferm Ind, 2019, 45(21):244
- [12] 肖作兵,范彬彬,牛云蔚,等. 基于 GC - MS/GC - O 结合 PCA 分析鉴定菊花精油特征香气成分[J]. 中国食品学报,2017,17(12):287
- XIAO ZB, FAN BB, NIU YW, et al. Analysis of the key aroma compounds of *Chrysanthemum* essential oils by GC - MS/GC - O coupled with PCA [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2017, 17(12):287
- [13] 荣波,蒋青香,林诗笛,等. 基于 GC - MS - O 结合 OAV 比较铁观音和白芽奇兰茶叶的香气品质[J]. 现代食品科技,2022,38(12):351
- RONG B, JIANG QX, LIN SD, et al. Comparison of the aroma qualities of Tieguan Yin and Baiyaqilan teas based on GC - MS - O and OAV [J]. Mod Food Sci Technol, 2022, 38(12):351
- [14] 游刚,牛改改,董庆亮,等. 方格星虫酶解物与 4 种糖 Maillard 反应产物的挥发性风味成分变化与感官特性相关性分析[J]. 食品科学,2019,40(18):259
- YOU G, NIU GG, DONG QL, et al. Correlation analysis of volatile flavor components and sensory characteristics of maillard reaction products derived from *Sipunculus nudus* protein hydrolysate and different saccharides [J]. Food Sci, 2019, 40(18):259
- [15] 刘笑生,杨政茂,杜闪,等. 金华火腿皮下脂肪中气味活性化合物研究[J]. 中国食品学报,2014,14(9):239
- LIU XS, YANG ZM, DU S, et al. Studies on the odor active compounds of subcutaneous fat of Jinhua ham [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2014, 14(9):239
- [16] 周东,王洪伟,张玉,等. 基于感官评价和 GC - MS 分析嗜盐芳香酵母对速成永川豆豉香气的影响[J]. 食品与发酵工业,2022,48(9):59
- ZHOU J, WANG HW, ZHANG Y, et al. Effects of halophilic aromatic yeasts on the aroma of rapid Yongchuan Douchi by sensory evaluation and GC - MS analysis [J]. Food Ferm Ind, 2022, 48(9):59
- [17] 范海默特·里奥. 化合物嗅觉阈值汇编 [M]. 第 2 版. 李智宇,王凯,冒德寿,等译. 北京:科学出版社,2018
- VAN GEMERT LJ. Compilation of Compound olfactory Thresholds [M]. 2nd ed. Translated by LI ZY, WANG K, MAO DS, et al. Beijing: Science Press, 2018
- [18] 胡哲辉,刘园,王江波,等. 3 个品种梨香气感官品质与挥发性物质关联分析[J]. 华中农业大学学报,2022,41(4):217
- HU ZH, LIU Y, WANG JB, et al. Aroma and sensory qualities and their associated volatile components of three pear cultivars [J]. J Huazhong Agric Univ, 2022, 41(4):217
- [19] 孙明朝,杨悠悠,余雅男,等. 基于气相色谱 - 静电场轨道阱高分辨质谱的四种植物精油成分分析及其抗氧化活性评价[J]. 食品工业科技,2022,43(17):338
- SUN MC, YANG YY, YU YN, et al. Composition analysis based on gas chromatography - orbitrap - mass spectrometry and evaluation of the antioxidant activity of four plants essential oils [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(17):338
- [20] 陈臣,田同辉,刘政,等. 基于感官评价、GC - IMS 和 GC - MS 的中式酸凝奶酪挥发性风味比较[J]. 食品科学,2023,44(16):228
- CHEN C, TIAN TH, LIU Z, et al. Comparative study on volatile flavor of Chinese acid - curd cheese using sensory evaluation, GC - IMS and GC - MS [J]. Food Sci, 2023, 44(16):228
- [21] 李聪,黄诗雨,陈丽华,等. 药材部位、产地及采收期对中药挥发油成分的差异性分析[J]. 中草药,2020,51(20):5395
- LI C, HUANG SY, CHEN LH, et al. Analysis on the difference of volatile oil components in traditional Chinese medicine by location, origin and harvesting time of traditional Chinese medicine

- [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2020, 51(20):5395
- [22] 焦姣姣,王雅琪,熊优,等. 2015年版《中国药典》一部含挥发油类中药的分类及其质量影响因素分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(9):197
- JIAO JJ, WANG YQ, XIONG Y, *et al.* Classification of Chinese medicines containing volatile oil and analysis of quality influencing factors based on fist part in Chinese Pharmacopoeia 2015 edition [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2019, 25(9):197
- [23] 陈虹宇,尹显梅,陈玲,等. 不同商品等级羌活中羌活醇和异欧前胡素的含量测定[J]. 成都中医药大学学报,2016,39(1):18
- CHEN HY, YIN XM, CHEN L, *et al.* Quantitative analysis of notopteron and isoimperatorin in *Notopterygium incisum* of different specifications grade[J]. J Chengdu Univ Tradit Chin Med, 2016, 39(1):18
- [24] 沈燕,韩超,黄芙蓉,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定羌活中异欧前胡素和紫花前胡苷[J]. 药物分析杂志,2013,33(12):2088
- SHEN Y, HAN C, HUANG FZ, *et al.* Determination of isoimperatorin and nodakenin in *Notopterygium incisum* by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chin J Pharm Anal, 2013, 33(12):2088
- [25] 解云,陈邵德罡,蔡文超,等. 基于电子鼻和电子舌技术对不同品种红枣香气和滋味的差异分析[J]. 中国酿造,2022,41(12):178
- XIE Y, CHEN SDG, CAI WC, *et al.* Aroma and taste differences analysis of different varieties of jujubes based on electronic nose and electronic tongue technology [J]. Chin Brew, 2022, 41(12):178
- [26] 方芳,田孜敬,王耀耀,等. 基于电子鼻气味指纹图谱快速鉴别茶籽油[J]. 中国粮油学报,2023,38(11):211
- FANG F, TIAN ZJ, TIAN YY, *et al.* Rapid identification of different *Camellia* seed oil based on electronic nose odor fingerprint [J]. J Chin Cere Oils Assoc, 2023, 38(11):211
- [27] 王丽萍,任卫合,罗龙龙,等. 基于电子鼻气味信息区分4个品种红景天[J]. 粮食与油脂,2023,36(2):154
- WANG LP, REN WH, LUO LL, *et al.* Distinguish 4 varieties of *Rhodiola rosea* L. based on the smell information of the electronic nose[J]. Cereals Oils, 2023, 36(2):154
- [28] 张建超,张鹏,薛友林,等. 基于电子鼻表征霉心病苹果特征气味及无损检测模型建立[J]. 食品与发酵工业,2022,48(2):267
- ZHANG JC, ZHANG P, XUE YL, *et al.* Characterization of characteristic odor and establishment of nondestructive detection model of core rot apples based on electronic nose [J]. Food Fern Ind, 2022, 48(2):267
- [29] BI JP, LI P, XU XX, *et al.* Anti-rheumatoid arthritic effect of volatile components in *Notopterygium incisum* in rats via anti-inflammatory and anti-angiogenic activities [J]. Chin J Nat Med, 2018, 16(12):926
- [30] 蒋海强,张莹,容蓉. 顶空静态进样GC-MS分析羌活挥发性成分[J]. 药物分析杂志,2011,31(4):735
- JIANG HQ, ZHANG Y, RONG R. GC-MS analysis for volatile compounds in Rhizoma et Radix *Notopterygium* by headspace injection [J]. Chin J Pharm Anal, 2011, 31(4):735
- [31] 肖新生,宋子龙,谢永燕,等. 不同品种柚子皮精油成分及抗氧化与抑菌能力对比研究[J]. 天然产物研究与开发,2024,36(2):218
- XIAO XS, SONG ZL, XIE YY, *et al.* Comparison of components, antioxidant and bacteriostatic ability of different varieties of pomelo peel essential oil [J]. Nat Prod Res Dev, 2024, 36(2):218
- [32] 杨梦蝶,许秋香,叶连宝,等. α -蒎烯衍生物的合成、抗肿瘤细胞活性筛选和计算机辅助药物设计的研究[J]. 中国中药杂志,2018,43(5):1001
- YANG MD, XU QX, YE LB, *et al.* Synthesis, biological activity, computer aided drug design of α -pinene derivatives [J]. China J Chin Mater Med, 2018, 43(5):1001
- [33] 尚春雨. β -蒎烯对柑橘青霉菌的抑菌机理研究 [D]. 武汉:华中农业大学,2017
- SHANG CY. Studies about Antifungal Mechanism of β -Pinene against *Penicillium* of Citrus [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017
- [34] XIAO Z, WU Q, NIU Y, *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
- [35] SOUSA LGV, CASTRO J, CAVALEIRO C, *et al.* Synergistic effects of carvacrol, α -terpinene, γ -terpinene, p -cymene and linalool against *Gardnerella* species [J]. Sci Rep, 2022, 12(1):4417
- [36] GUO Y, BASCHIERI A, AMORATI R, *et al.* Synergic antioxidant activity of γ -terpinene with phenols and polyphenols enabled by hydroperoxyl radicals [J]. Food Chem, 2021, 345:128468

(本文于2024年1月9日收到)