

基于电子鼻与多元统计分析判别三七品质

刘元林¹, 龙鸣¹, 张希³, 田晓静^{1,2*}, 柏家林^{1,2}, 宋礼⁴

(1. 西北民族大学生命科学与工程学院, 甘肃兰州 730124; 2. 西北民族大学生物医学研究中心, 中国-马来西亚国家联合实验室, 甘肃兰州 730030; 3. 云南中医药大学中药学院, 云南昆明 650500; 4. 甘南牦牛乳研究院, 甘肃合作 747000)

摘要: **目的** 基于电子鼻与多元统计分析判别三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的品质。**方法** 在优化电子鼻检测条件基础上, 对传感器响应信号进行多元统计与神经网络分析。**结果** 电子鼻检测三七较佳条件为样品量 1.5 g; 顶空生成时间 15 min; 顶空体积 250 mL; 载气体积流量 400 mL/min。多元统计表明主成分分析和典则判别分析均能区分三七主根与支根, 但后者效果优于前者; 利用三七主根和支根气味信息结合典则判别分析, 可实现对三七产地的定性判别, 其中主根气味信息的判别效果更好。多层感知器神经网络分析可以实现对三七主根、支根及产地的定量判别, 主根与支根分类准确率达 99.49%; 主根产地判别准确率为 99.49%; 支根产地判别准确率为 95.95%。**结论** 电子鼻结合多元统计与神经网络分析可以实现对三七品质的判别, 且该方法高效快速可用于实际生产。

关键词: 三七; 电子鼻; 多元统计; MLP 神经网络分析

中图分类号: R282.5

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2021)03-0700-08

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2021.03.025

Quality assessment of *Panax notoginseng* using electronic nose and multivariate statistical analysis

LIU Yuan-lin¹, LONG Ming¹, ZHANG Xi³, TIAN Xiao-jing^{1,2*}, BAI Jia-lin^{1,2}, SONG Li⁴

(1. College of Life Science and Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730124, China; 2. Biomedical Research Center, China-Malaysia National Joint Lab, Lanzhou 730030, China; 3. College of Traditional Chinese Medicine, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500; 4. Gannan Research Institute of Yak Milk, Hezuo 747000, China)

ABSTRACT: AIM To identify the quality of *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen (*P. notoginseng*) using electronic nose (E-nose) and multivariate statistical analysis. **METHODS** With the optimized detection conditions for E-nose, multivariate statistics and neural network analysis were carried out on the sensor response signals. **RESULTS** The best conditions for E-nose detection of notoginseng were identified as the follows: 1.5 g sample weight, 250 mL volume headspace generated within 15 min, with the loaded gas flowing at rate of 400 mL/min. Although multivariate statistics revealed the success of both principle component analysis and canonical discriminant analysis in distinguishing the taproot and rootlet of *P. notoginseng*. The latter worked more efficiently. Multilayer perceptron neural network realized the discrimination of notoginseng taproot and rootlet quantity, and their geographical origin, ensuring a 99.49% accuracy for classification of taproot and rootlet, and taproot geographical origin, a 95.95% accuracy of rootlet origin as well. **CONCLUSION** With the combinative use of multivariate statistics and neural network analysis, E-nose can identify the quality of *P. notoginseng*.

收稿日期: 2020-04-02

基金项目: 甘肃省自然科学基金 (18JR3RA371); 西北民族大学中央高校基本科研业务费资金资助项目 (31920190022); 教育部动物医学生物工程创新团队 (IRT_17R88); 西北民族大学“双一流”和特色发展引导专项-生物工程特色学科 (10018703, 1001070204)

作者简介: 刘元林 (1992—), 女 (苗族), 硕士生, 从事食品、农产品品质检测研究。Tel: 15101224883, E-mail: liuyuanlin163@163.com

*通信作者: 田晓静 (1982—), 女, 博士, 从事食品、农产品品质检测研究。Tel: 19993181128, E-mail: smile_tian@yeah.net

KEY WORDS: *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen (*P. notoginseng*); electronic nose (E-nose); multivariate statistics; MLP neural network analysis

五加科植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 主要生长于湿润阴凉、温差小的环境中,在我国云南、广西、四川等地均有种植,其中云南省文山州三七质量最好,是其道地产区^[1]。三七具有散瘀止血、消肿定痛、补益气血、免疫调节等药理作用^[2]。三七主根、支根和根茎的有效成分含量也存在一定差异^[3]。因此不同产地、不同部位三七价格上存在较大差异,不法商贩为获得较高利益,往往以其他产区冒充道地产地三七、以支根和根茎三七粉冒充主根三七粉。因此,鉴别不同部位、不同产地的三七特征可以为三七质量控制提供重要依据。目前用于三七产地区分的方法有傅里叶变换红外光谱^[4-5]、核磁共振指纹图谱^[6]、紫外指纹图谱技术^[7]。

电子鼻技术可以将气味成为可量化的指标,在食品工业、医疗工业、环境监测、中药质量控制等方面有着广泛应用^[8-9],如区分紫苏^[10]、人参^[11]与高良姜^[12]品种;判别当归^[13]、南五味子^[14]产地;应用于鹿茸片^[15]、藏红花^[16]、枸杞子^[17-18]品

质评估等方面。三七具有独特气味,适合于电子鼻的检测,且检测过程不需要添加任何试剂, Yang等^[19-20]运用电子鼻对三七掺假与品质鉴别进行研究;汪萌等^[21]研究表明通过气味识别法可区分不同等级云南三七。本研究采用单因素试验优化电子鼻检测条件,结合多元统计与多层感知器神经网络分析,研究运用电子鼻判别三七主根、支根及产地的可行性,以期为三七品质市场监管提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与前处理 所用三七样品于2017年11月采集云南4个不同地区,每个产地采集40~50颗。样品经干制后,分别将每个产地的主根和支根粉碎后过60目筛,密封保存于4℃冰箱待用。将样品恢复至室温后,进行电子鼻检测。信息见表1,其中罗平产三七用于电子鼻检测条件优化,丘北、个旧、沾益三七用于主根、支根及产地判别研究。

表1 样品信息

Tab. 1 Information of samples

编号	样品	简称	类型	来源	经纬度
1	丘北三七	QB	主根	文山州丘北县	E104.12°, N24.14°
2	个旧三七	GJ	主根	红河州个旧市	E102.62°, N23.31°
3	沾益三七	ZY	主根	曲靖市沾益县	E103.82°, N25.62°
4	丘北三七	QB	支根	文山州丘北县	E104.12°, N24.14°
5	个旧三七	GJ	支根	红河州个旧市	E102.62°, N23.31°
6	沾益三七	ZY	支根	曲靖市沾益县	E103.82°, N25.62°
7	罗平三七	LP	支根	曲靖市罗平县	E103.57°, N24.31°

1.2 仪器 实验采用德国Airsense公司的PEN3型便携式电子鼻进行检测,该设备包括气体传感器

阵列(表2)、模式识别系统、信号处理系统3个部分。

表2 电子鼻传感器阵列与性能特点

Tab. 2 E-nose sensor array and performance characteristics

编号	名称	性能特点	参考物质及检测限
S1	W1C	对芳香烃成分灵敏	甲苯,10 mL/L
S2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物很灵敏	二硫化物,1 mL/L
S3	W3C	对氨水,对芳香成分灵敏	苯,1 mL/L
S4	W6S	主要对氢气有选择性	氢气,0.1 mL/L
S5	W5C	对烷烃,芳香成分灵敏	丙烷,1 mL/L
S6	W1S	对甲烷灵敏	甲烷,100 mL/L
S7	W1W	对硫化物灵敏	硫化氢,1 mL/L
S8	W2S	对乙醇及部分芳香族化合物灵敏	一氧化碳,100 mL/L
S9	W2W	对芳香成分,有机硫化物灵敏	硫化物,1 mL/L
S10	W3S	对烷烃灵敏	甲烷,100 mL/L

1.3 因素水平确定 受样品量、顶空生成时间、顶空体积和载气体积流量等因素影响,顶空挥发物浓度会发生变化,从而影响传感器响应信号。本研究采用单因素实验研究样品量、顶空生成时间、顶空体积和载气体积流量4个因素对电子鼻传感器响应信号的影响,因素水平设计见表3。此外,电子鼻清洗时间设置为80 s、采样时间为90 s。样品检测过程中,每种样品均随机称取36个重复样品分析其气味信息。数据分析时,为避免样品气味信息的干扰,将电子鼻适应过程的前3个样品气味信息剔除后,提取传感器第89 s响应信号值进行分析。

表3 因素水平
Tab.3 Factors and levels

因素	水平		
	1	2	3
样品量/g	0.5	1.0	1.5
顶空生成时间/min	5	10	15
顶空体积/mL	150	250	300
载气体积流量/(mL·min ⁻¹)	200	300	400

表4 方差分析

Tab.4 Analysis of variance

因素		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
样品量	F值	49.05	11.73	30.35	1.72	1.00	18.59	6.57	44.40	18.80	12.62
	P值	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	0.182 1	0.370 2	<0.000 1	0.001 8	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1
顶空生成时间	F值	25.27	11.00	21.55	30.32	2.65	17.75	2.74	18.26	12.87	44.81
	P值	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	0.075 0	<0.000 1	0.068 4	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1
顶空体积	F值	45.14	31.87	35.80	0.34	1.53	30.70	4.65	32.56	17.70	34.06
	P值	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	0.711 0	0.221 8	<0.000 1	0.011 4	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1
载气体积流量	F值	125.69	70.66	150.32	6.29	0.14	193.86	92.11	88.46	293.18	55.52
	P值	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	0.002 3	0.868 8	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1	<0.000 1

2.1.1 样品量 在顶空体积250 mL,顶空生成时间10 min、载气体积流量300 mL/min,清洗时间80 s,采样时间90 s条件下,研究三七样品量(0.5、1、1.5 g)对电子鼻传感器响应信号的影响。方差结果表明样品量对传感器S4、S5影响无统计学意义($P>0.05$),对其余8个传感器响应影响有统计学意义($P<0.01$)。典则判别分析表明成分1占92.21%,成分2占7.79%,反映出全部的原始信息,见图1。不同样品量数据点彼此有重叠,但规律性分布明显,沿成分1增大的方向,样品量逐渐增大;样品量为1.5 g时较0.5、1.0 g时的数据点更为聚集。

2.1.2 顶空生成时间 在三七样品量1.5 g,样品顶空体积250 mL、载气体积流量300 mL/min、清洗时间80 s、采样时间90 s条件下,研究顶空生成

1.4 数据处理 采用单因素方差分析研究样品量、顶空生成时间、顶空体积和载气体积流量对电子鼻传感器响应的影响,结合典则判别分析获得较佳检测条件。采用主成分分析和典则判别分析对三七主根、支根及产地进行定性分析;采用多层感知器(Multilayer Perceptron, MLP)神经网络对三七主根、支根及产地进行定量分析。方差分析、主成分分析和典则判别分析均由SAS(V8)完成;MLP分析由SPSS(V17)完成;结果由Origin8.0软件完成绘图。

2 结果与分析

2.1 电子鼻检测条件 采用单因素试验研究样品量、顶空生成时间、顶空体积和载气体积流量对电子鼻10个传感器响应信号的影响。提取传感器第89 s的响应值,利用SAS(V8)进行单因素方差分析,得到4个因素对电子鼻各个传感器响应信号的影响,见表4。采用典则判别分析对4个因素不同水平的结果进行分析,以数据点的聚集性和对样品的区分效果来确定较佳检测条件。

时间(5、10、15 min)对电子鼻传感器响应信号的影响。方差结果表明样品顶空生成时间对传感器S5、S7影响无统计学意义($P>0.05$),对其余8个传感器响应影响有统计学意义($P<0.01$) (表4)。典则判别分析表明成分1占68.80%,成分2占31.20%,反映出全部的原始信息,见图1。与样品量规律相同,沿成分1增大的方向,顶空生成时间逐渐增大,顶空生成时间15 min的数据点较5、10 min的数据点更为聚集。

2.1.3 顶空体积 在三七样品量1.5 g、顶空生成时间15 min、载气体积流量300 mL/min、清洗时间80 s、采样时间90 s条件下,研究样品顶空体积(150、250、500 mL)对电子鼻传感器响应信号的影响。方差结果表明样品顶空体积对传感器S4、S5影响无统计学意义($P>0.05$),对S7响应影响

有统计学意义 ($P < 0.05$), 对其余7个传感器响应影响有统计学意义 ($P < 0.01$) (表4)。典则判别分析表明成分1占63.74%, 成分2占36.26%, 反

映出全部的原始信息, 见图1。顶空体积250 mL的数据点较150 mL时更为聚集, 且数据区分性较500 mL时更佳。

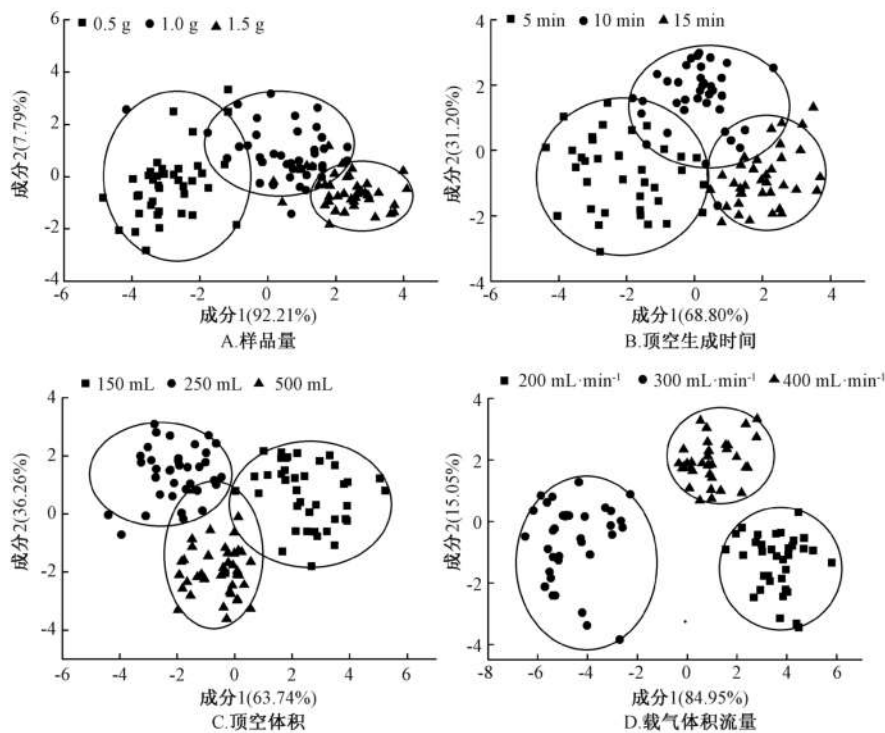


图1 单因素典则判别分析结果

Fig. 1 Results of single factor canonical discriminant analysis

2.1.4 载气体积流量 在三七样品量1.5 g、样品顶空体积250 mL、顶空生成时间15 min、清洗时间80 s、采样时间90 s条件下, 研究载气体积流量(200、300、400 mL/min)对电子鼻传感器响应信号的影响。方差结果表明载气体积流量对传感器S5影响无统计学意义 ($P > 0.05$), 对其余9个传感器响应影响有统计学意义 ($P < 0.01$) (表4)。典则判别分析表明成分1占84.95%, 主成分占15.05%, 反映出全部的原始信息, 见图1。载气体积流量为400 mL/min的数据点较200、300 mL/min的数据点更为聚集。

按表3各因素和水平设计量, 采用单因素方差分析样品量、顶空生成时间、顶空体积和载气体积流量对电子鼻10个传感器第89 s的响应信号值, 采用典则判别对4个因素不同水平样品进行分析, 以数据点的聚集性和对样品的区分效果来分别确定各较佳检测条件为样品1.5 g、顶空生成时间15 min、顶空体积250 mL、载气体积流量400 mL/min、清洗时间80 s、采样时间89 s。

2.2 三七传感器特征响应曲线 在较佳检测条件

下, 对表1中3个不同产地三七主根进行检测, 绘制传感器特征响应曲线, 见图2。前30 s传感器对三七样品中的挥发物快速响应, 之后逐渐平衡; 但不同产地三七达到平衡的时间不一样, QB、GJ和ZY达到平衡的响应信号分别为65、60、55 s。不同产地三七对响应信号强度也不同, QB最强、ZY较弱, 特别是传感器S6、S7, 其次是S2、S8、S9, 这为利用电子鼻判定三七产地提供数据支持, 为进一步对比不同产地的差异, 提取第89 s响应信号均值绘制雷达图, 见图3。响应信号强度大的QB在最外层, 其次是GJ, ZY在最里层, 利用原始信号可初步实现对不同产地三七的区分, 后续数据分析时均用提取的第89 s数据。

2.3 基于气味信息对三七品质定性判别

2.3.1 三七主根与支根定性判别 为实现三七主根与支根定性判别, 对电子鼻检测结果进行主成分分析与典则判别分析, 见图4, 前者结果表明成分1占42.26%, 成分2占32.67%, 共解释原始数据74.93%的信息。不同产地三七主根样品部分重叠, 分布于图下方, 不同产地三七支根样品也有重叠,

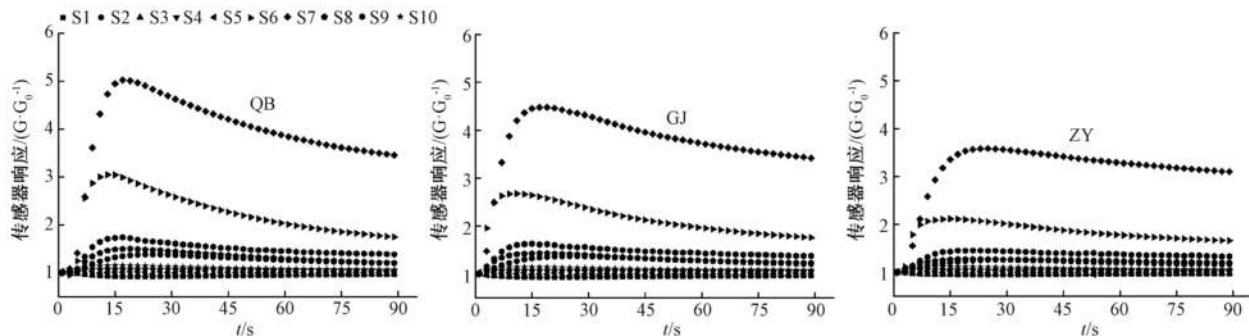


图2 不同产地三七主根电子鼻特征响应信号

Fig. 2 E-nose characteristic response for taproots of *P. notoginseng* from different growing areas

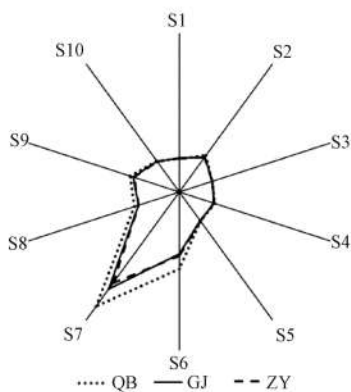


图3 不同产地三七主根电子鼻特征响应信号雷达图

Fig. 3 Radar map of E-nose characteristic response signals for taproots of *P. notoginseng* from different growing areas

分布于图上方,成分2大于0的区域为三七支根样品,成分2小于0的区域为三七主根样品,故依据成分2可区分主根与支根,见图4。典则判别分析结果表明成分1占93.77%,成分2占3.77%,共解释了原始变量97.54%的信息。不同产地三七

主根样品部分重叠性较强,分布于图左侧,不同产地三七支根样品分布于图右侧,成分1大于0的区域为三七支根样品,成分1小于0的区域为三七主根样品,故依据成分1也可将主根与支根区分开,见图4。2种分析方法中主根与支根区分明显,相较于主成分分析结果,典则判别分析结果数据的聚集性更强,更容易进行区分。

2.3.2 三七产地定性判别 为区分不同三七产地,分别对3个产地的三七主根、支根进行典则判别分析,见图5。不同产地主根典则判别分析结果表明成分1占67.83%,成分2占32.17%,反映出全部的原始信息。沿成分1逐渐变大的方向,呈现ZY、GJ、QB分布的趋势,3个产地区分效果明显。不同产地支根典则判别分析结果表明成分1占81.80%,成分2占18.20%,反映出全部的原始信息。3个产地区虽能实现区分,但产地与产地之间距离较近,没有主根区分效果好,因此电子鼻检测可实现三七产地溯源,三七主根、支根在产地判断上均具有可行性。

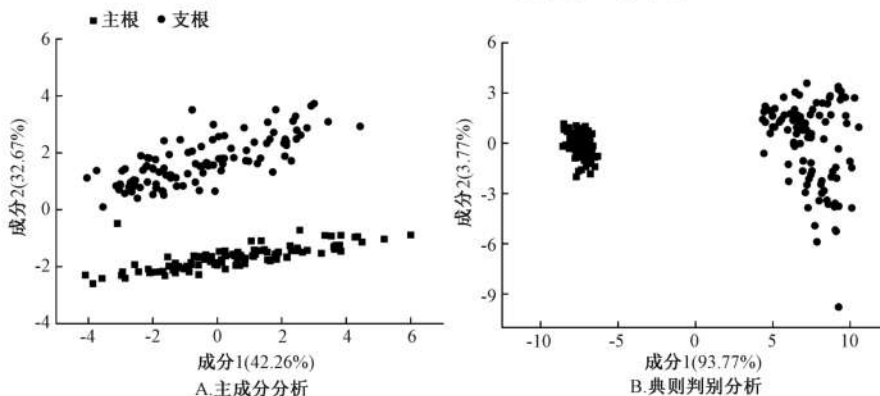


图4 三七主根与支根判别结果

Fig. 4 Discriminant results of taproot and rootlet of *P. notoginseng*

2.4 三七品质定量判别分析 MLP是一种前向结构的人工神经网络,由多个节点层组成,每一层全

连接到下一层,在每一层中有一些神经元与加权连接有关,这些神经元的数量取决于模型的输入和输

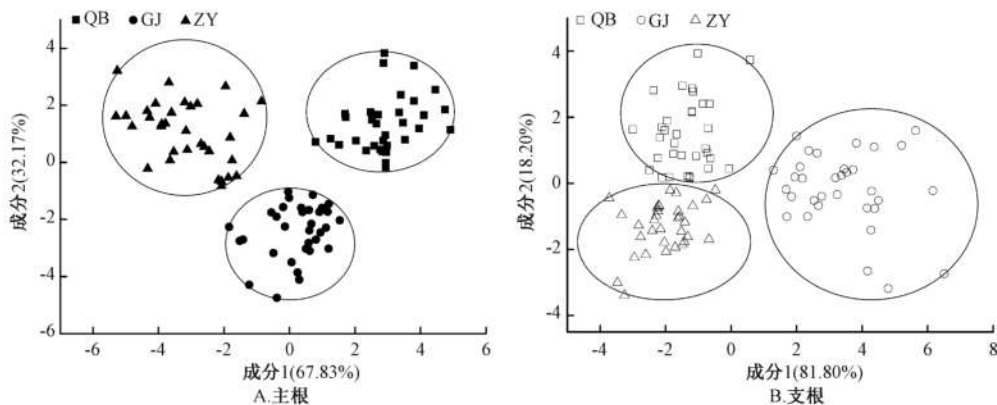


图5 不同产地三七典则判别分析结果

Fig. 5 Canonical discriminant analysis results for *P. notoginseng* from different growing areas

出变量的数量^[22]。为实现三七主根与支根及产地的定量判别,对电子鼻响应信号进行MLP神经网络分析。

在主根和支根判别时,以电子鼻10个传感器响应作为输入层,主根和支根两类为输出层,采用10-6-2网络结构,即输入层10个神经元、隐藏层6个神经元和输出层2个神经元;判断结果表明应用MLP可很好区分三七主根与支根,只有1个支根样品被错分为主根样品,样品分类准确率达99.49%,见表5。10-6-2网络混淆矩阵^[23]的4个基本指标准确率、精确率、灵敏度、特异度、以及AUS的平均值分别为99.49%、99.49%、99.50%、99.50%、99.50%,见表6。

在三七产地判别时,分别以主根、支根传感器响应作为输入层,采用10-6-3网络作为最终结构,即输入层10个神经元、隐藏层6个神经元和输出层3个神经元,判断结果表明应用MLP可区分三七产地,见表7。所建主根产地判别中,1个QB主根样品错分为GJ主根样品,样品分类准确率达99.49%;所建支根产地判别中,2个QB支根被错判为GJ支根,2个GJ支根样品错分为ZY支根,样品分类准确率达95.95%。10-6-3网络混淆矩阵表明主根产地判别准确率、精确率、灵敏度、特异度以及AUS的平均值分别为99.32%、98.98%、99.01%、99.50%、99.25%,见表8;支根产地判别准确率、精确率、灵敏度、特异度以及AUS的平均值分别为97.29%、95.95%、96.07%、98.00%、97.03%;综上所述,MLP神经网络分析对三七主根与支根及产地的判定准确率均在95.00%以上。结合MLP神经网络,电子鼻信号可以实现对三七主根与支根及产地的定量区分。

表5 主根和支根混淆矩阵鉴别结果

Tab. 5 Results of confusion matrix for identification of taproot and rootlet

样品	主根	支根
主根	99	0
支根	1	98
准确率/%	99.49	

表6 MLP分类10-6-2网格性能参数(%)

Tab. 6 Performance parameters of 10-6-2 grid MLP classifier (%)

样品	准确率	精确率	灵敏度	特异度	AUS
主根	99.49	100	99.00	100	99.50
支根	99.49	98.98	100	99.00	99.50
平均值	99.49	99.49	99.50	99.50	99.50

表7 产地判别混淆矩阵结果

Tab. 7 Results of confusion matrix for discrimination of growing areas

模型类别	样品	QB	GJ	ZY
主根产地判别	QB	32	1	0
	GJ	0	33	0
	ZY	0	0	33
支根产地判别	QB	31	2	0
	GJ	0	31	2
	ZY	0	0	33
主根产地判别准确率/%	99.49			
支根产地判别准确率/%	95.95			

3 结论

结合模式识别方法,电子鼻技术在中草药产地、品种、来源及加工方式判别研究中有较多应用。Wang等^[24]采用深卷积神经网络算法分析了石斛电子鼻气味信息对石斛产地进行分类,且其准确率为87.56%。结合主成分分析和判别因子分析,刘晓梅等^[25]运用电子鼻可以区分地龙及其炮制品。在姜黄属4种中药的鉴别中,利用气味指纹图谱建

表8 MLP分类10-6-3网格性能参数(%)

Tab. 8 Performance parameters of 10-6-3 grid MLP classifier (%)

模型类别	样品	准确率	精确率	灵敏度	特异度	AUS
主根产地判别	QB	98.98	96.96	100	98.50	99.25
	GJ	98.98	100	97.05	100	98.52
	ZY	100	100	100	100	100
	平均值	99.32	98.98	99.01	99.50	99.25
支根产地判别	QB	97.97	93.93	100	97.05	98.52
	GJ	95.95	93.93	93.93	96.96	95.45
	ZY	97.97	100	94.28	100	97.14
	平均值	97.29	95.95	96.07	98.00	97.03

立的XG-Boost判别模型可以快速判别其种属,训练集、测试集正判率分别达99.39%、95.65%^[26]。对不同来源的南北五味子,利用其气味指纹图谱进行判别因子分析,正确识别率可达100%^[27]。此外,电子鼻气味信息结合色度信息在厚朴产地判别中也显示了其优势,分类准确率达99.53%^[28]。

三七中挥发性呈香物质主要为萜烯类、醇类、醛类、烯炔类和烷炔类等,尤其是萜烯类发挥了重要作用^[29]。而三七的质量、产地和采摘季节等均对其内部成分有影响,外部表现为其气味的细微差异,利用气味信息评价三七综合品质具有可行性。本研究应用单因素方差分析结合典则判别分析建立了电子鼻检测三七的最佳条件为样品量1.5g、顶空生成时间15min、顶空体积250mL、载气体积流量400mL/min。结合主成分分析与典则判别分析可实现电子鼻对三七主根与支根的定性区分,典则判别分析能实现三七产地的定性区分,其中主根地区分效果比支根地区分效果好。MLP神经网络分析能实现对三七主根、支根的定量区分,准确率高达99.49%;在主根产地判别时,准确率为99.49%;在支根产地判别时,准确率为95.95%。本实验优化得到的电子鼻检测条件较理想,可实现对三七主根、支根及产地的定性、定量判别。在今后的研究中,可尝试将电子鼻气味信息应用到三七内部活性成分含量的检测中,实现其内部品质的快速、无损评价,以期为市场监管三七品质和产地判别提供新的检测方法。

参考文献:

[1] 姜亦南. 基于NIRS以及UHPLC-LTQ Orbitrap MS研究不同产地三七差异[D]. 北京: 北京中医药大学, 2019.
[2] 邢娜, 彭东辉, 张志宏, 等. 炮制对三七化学成分及药理作用影响的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(16): 210-217.

[3] 刘颖. 三七不同部位三七粉质量控制及生产贮藏工艺研究[D]. 北京: 北京中医药大学, 2018.
[4] 姜亦南, 蔺明焯, 何帅, 等. 基于红外光谱法结合SIMCA模式识别不同产地三七[J]. 中医药学报, 2019, 47(1): 54-57.
[5] Zhou Y H, Zuo Z T, Xu F R, et al. Origin identification of *Panax notoginseng* by multi-sensor information fusion strategy of infrared spectra combined with random forest[J]. *Spectrochim Acta A*, 2020, 226: 117619.
[6] 赵羽, 耿珠峰, 邓志威. 不同产地三七的¹H-NMR指纹图谱对比分析[J]. 分析实验室, 2016, 35(11): 1326-1329.
[7] 王元忠, 钟贵, 张霁, 等. 紫外指纹图谱结合化学计量学对不同产地中药三七的鉴别研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(6): 1789-1793.
[8] James D, Scott S M, Ali Z, et al. Chemical sensors for electronic nose systems[J]. *Microchimica Acta*, 2005, 149(1-2): 1-17.
[9] 费程浩, 戴辉, 苏杭, 等. 电子鼻技术的研究进展及其在中药行业中的应用[J]. 世界中医药, 2019, 14(2): 257-262.
[10] Laureati M, Buratti S, Bassoli A, et al. Discrimination and characterisation of three cultivars of *Perilla frutescens* by means of sensory descriptors and electronic nose and tongue analysis[J]. *Food Res Int*, 2010, 43(4): 959-964.
[11] Cui S Q, Wu J F, Wang J, et al. Discrimination of American ginseng and Asian ginseng using electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry coupled with chemometrics[J]. *J Ginseng Res*, 2017, 41(1): 85-95.
[12] Long Q, Li Z, Han B, et al. Discrimination of two cultivars of *Alpinia officinarum* Hance using an electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry coupled with chemometrics[J]. *Sensors*, 2019, 19(3): 572.
[13] 拱健婷, 邹慧琴, 王佳宇, 等. 基于电子鼻技术的不同产地当归快速鉴别研究[J]. 中国医药导报, 2019, 16(28): 39-43.
[14] 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.
[15] Xu G J, Liao C L, Ren X L, et al. Rapid assessment of quality of deer antler slices by using an electronic nose coupled with chemometric analysis[J]. *Rev Bras Farmacogn*, 2014, 24(6): 716-721.
[16] Kiani S, Minaei S, Ghasemi-Varnamkhasti M. A portable electronic nose as an expert system for aroma-based classification of saffron[J]. *Chemometr Intell Lab*, 2016, 156: 148-156.
[17] 崔治家, 夏鹏飞, 张启立, 等. 电子鼻技术区分不同产地不同采收时间不同处理方法的枸杞子研究[J]. 时珍国医国药, 2019, 30(9): 2163-2166.
[18] 田晓静, 龙鸣, 王俊, 等. 基于电子鼻气味信息和多元统计分析的枸杞子产地溯源研究[J]. 浙江农业学报, 2018, 30(9): 1604-1611.

- [19] Yang X D, Song J, Peng L, et al. Improving identification ability of adulterants in powdered *Panax notoginseng* using particle swarm optimization and data fusion[J]. *Infrared Phys Techn*, 2019, 103: 103101.
- [20] Yang X D, Song J, Wu X, et al. Identification of unhealthy *Panax notoginseng* from different geographical origins by means of multi-label classification[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2019, 222: 117243.
- [21] 汪 萌, 闫永红, 朱广伟, 等. 高效液相色谱法与电子鼻仿生技术在三七等级评价中的综合应用[J]. *中华中医药杂志*, 2016, 31(8): 3324-3329.
- [22] Fardin A, Esmail M G, Hekmat R, et al. Using an E-nose machine for detection the adulteration of margarine in cow ghee [J]. *J Food Process Eng*, 2018, 41(2): e12806.
- [23] Sokolova M, Lapalme G. A systematic analysis of performance measures for classification tasks [J]. *Inform Process Manag*, 2009, 45(4): 427-437.
- [24] Wang Y, Diao J W, Wang Z, et al. An optimized deep convolutional neural network for dendrobium classification based on electronic nose [J]. *Sensor Actuat A-phys*, 2020, 307: 111874.
- [25] 刘晓梅, 张存艳, 刘红梅, 等. 基于电子鼻和 HS-GC-MS 研究地龙腥味物质基础和炮制矫味原理[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2020, 26(12): 154-161.
- [26] 拱健婷, 王佳宇, 李 莉, 等. 基于电子鼻气味指纹图谱与 XGBoost 算法鉴别姜黄属中药[J]. *中国中药杂志*, 2019, 44(24): 5375-5381.
- [27] 牟倩倩, 贺敬霞, 卢 一, 等. 电子鼻结合化学计量学方法在南五味子和北五味子鉴别上的应用研究[J]. *时珍国医国药*, 2017, 28(6): 1356-1359.
- [28] Li J H, Shao Y Y, Yao Y B, et al. A novel quality evaluation method for magnolia bark using electronic nose and colorimeter data with multiple statistical algorithms[J]. *J Tradit Chin Med*, 2020, 7(2): 221-227.
- [29] 李丽明, 任 斌, 郭洁文, 等. 不同规格三七挥发性成分研究[J]. *中药材*, 2013, 36(6): 934-938.

不同产地吴茱萸质量标记物探究

张倩倩^{1,2}, 周 靖², 徐云辉², 韩妮娜³, 张志强³, 华茉莉^{2*}

(1. 复旦大学药学院, 上海 201203; 2. 中国医药工业研究总院, 上海 201203; 3. 北京康仁堂药业有限公司, 北京 101301)

摘要: 目的 探究不同产地吴茱萸 *Euodia rutaecarpa* (Juss.) Benth. 的质量标记物。方法 收集 4 个产地共计 46 批吴茱萸药材, 建立相应的 UPLC 指纹图谱分析方法。结果 46 批样品 UPLC 指纹图谱中有 31 个共有峰, 不同批样品各共有峰相对保留时间 RSD 均小于 0.8%; 结合化学计量学分析共筛选出共有峰中可能与产地相关的 13 种差异成分, 应用 UPLC-Q-TOF-MSE 技术结合 UNIFI 天然产物数据库软件分析, 以及与化学对照品色谱峰比对, 进行指认。结论 该方法准确稳定, 重复性好, 可用于吴茱萸的质量控制。

关键词: 吴茱萸; 指纹图谱; 质量标记物; UPLC-Q-TOF-MSE

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2021)03-0707-06

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2021.03.026

Quality markers of *Euodia rutaecarpa* from different growing areas

ZHANG Qian-qian^{1,2}, ZHOU Jing², XU Yun-hui², HAN Ni-na³, ZHANG Zhi-qiang³,
HUA Mo-li^{2*}

(1. School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 201203, China; 2. China State Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 201203, China; 3. Beijing Temages Pharmaceutical Co., Ltd., Beijing 101301, China)

KEY WORDS: *Euodia rutaecarpa* (Juss.) Benth.; fingerprints; quality markers; UPLC-Q-TOF-MSE

收稿日期: 2020-04-13

作者简介: 张倩倩 (1994—), 女, 硕士生, 研究方向为中药药效物质基础。Tel: 18317175541, E-mail: 17211030027@fudan.edu.cn

* 通信作者: 华茉莉 (1972—), 女, 研究员, 博士生导师, 从事中药/天然药物新药的研究与开发。E-mail: huamoli@sinopharm.com