

查圣华, 王俊亮, 周舒扬, 等. 基于 Heracles 超快速气相电子鼻对不同产地西洋参快速鉴别研究 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(1): 284-291. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022020218

ZHA Shenghua, WANG Junliang, ZHOU Shuyang, et al. Rapid Identification of American Ginseng Originated from Varied Places Based on Heracles Ultra-fast Gas Phase Electronic Nose[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(1): 284-291. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022020218

· 分析检测 ·

基于 Heracles 超快速气相电子鼻对不同产地西洋参快速鉴别研究

查圣华, 王俊亮, 周舒扬, 姜水红, 张 宏*

(北京同仁堂健康药业股份有限公司研发中心, 北京 100085)

摘 要:目的: 应用 Heracles 超快速气相电子鼻技术建立不同产地西洋参基于气味差异的快速、有效鉴别方法。方法: 采用 Heracles 超快速气相电子鼻对不同产地西洋参气味进行分析, 获得西洋参样品的气味色谱信息, 筛选色谱峰分离强度及区别能力强的色谱峰, 结合 Kovats 保留指数及 Arochembase 数据库内容, 对不同产地西洋参主要气味差异性化合物进行定性, 通过主要差异化合物的气味阈值和相对含量, 根据相对气味活度值 (ROAV) 分析主要差异化合物对西洋参气味的贡献程度大小, 并进行 PCA、DFA 化学计量学模型分析。结果: 通过 Heracles 超快速气相电子鼻从不同产地西洋参中筛选出丙醛、正戊醛、正己醛等 13 种主要差异化合物。通过对主要差异化合物的 ROAV 分析, 确定正己醛、丙醛、十二醛、正戊醛、2,3,5-三甲基吡嗪、丁酸甲酯、2-庚醇 7 个主要差异化合物是对西洋参气味贡献较大的气味物质, 其中正己醛是对西洋参气味贡献最大的关键气味化合物, 正己醛、正戊醛、2,3,5-三甲基吡嗪、2-庚醇在美国产西洋参中含量最高; 丙醛、丁酸甲酯在加拿大产西洋参中含量最高; 十二醛在吉林产西洋参中含量最高。建立了 PCA、DFA 化学计量模型, PCA 模型的识别指数为 88, DFA 模型的判别因子累计区分指数为 100%, 说明 PCA、DFA 模型均能较好地区分不同产地西洋参气味, 能够对西洋参样品气味进行鉴别分析。结论: Heracles 超快速气相电子鼻能够快速、有效地区别不同产地西洋参, 为西洋参产地溯源提供了新的科学依据。

关键词: 西洋参, 电子鼻, 气味差异, 快速鉴别, 不同产地

中图分类号: R282.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)01-0284-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022020218



本文网刊:

Rapid Identification of American Ginseng Originated from Varied Places Based on Heracles Ultra-fast Gas Phase Electronic Nose

ZHA Shenghua, WANG Junliang, ZHOU Shuyang, JIANG Shuihong, ZHANG Hong*

(The R & D Center of Beijing Tong Ren Tang Health-Pharmaceutical Co., Ltd., Beijing 100085, China)

Abstract: Objective: Heracles ultra-fast gas phase electronic nose was applied to establish a quick and effective differentiation method for American ginseng originated from varied places on the basis of different smell. Methods: Heracles ultra-fast gas phase electronic nose was used to analyze the smell of American ginseng originated from varied places and acquired chromatographic information of smell of sample American ginseng. The chromatographic peaks with strong separation intensity and discrimination ability were screened. Based on Kovats retention index and Arochembase database, the main odorant compounds of American ginseng from different producing areas were characterized. According to the relative odor activity value (ROAV), the contribution degree of the main difference compounds to the odor of American ginseng was analyzed by the odor threshold and relative content of the main difference compounds. PCA and DFA stoichiometry models were used for analysis. Results: Thirteen major differential compounds including propana-

收稿日期: 2022-02-25

基金项目: 北京市国资委高精尖项目。

作者简介: 查圣华 (1976-), 男, 博士, 研究方向: 中药及功能性食品开发, E-mail: shenghua_zha@trtjk.com。

* 通信作者: 张宏 (1967-), 男, 博士, 研究方向: 中药及天然产物研究开发, E-mail: 110521607@qq.com。

ldehyde, n-valyl aldehyde and n-hexanal were screened out from ginseng of different origin by Heracles ultra-fast gas-phase electronic nose. Through the ROAV analysis of the main difference compounds, it was determined that n-hexal, propionic aldehyde, dodecal, n-valyl aldehyde, 2,3,5-trimethylpyrazine, methyl butyrate, 2-heptanol were the odor substances that contributed more to the odor of American ginseng. Among them, n-hexal was the key odor compounds that contributed the most to the odor of American ginseng. The contents of n-hexal, n-valental, 2,3,5-trimethylpyrazine and 2-heptanol were the highest in American ginseng from American. The contents of propionic aldehyde and methyl butyrate were the highest in American ginseng from Canadian. The content of dodecal was the highest in American ginseng from Jilin. PCA and DFA stoichiometric models were established. The recognition index of PCA model was 88. The cumulative discrimination index of DFA model was 100%. It was indicated that both PCA and DFA models could distinguish the odors of American ginseng from different producing areas, which could identify and analyze the odors of American ginseng samples. Conclusion: Heracles ultra-fast gas-phase electronic nose can quickly and effectively distinguish ginseng from different origin. This provides a new scientific basis for tracing the origin of ginseng.

Key words: American ginseng; electronic nose; smell difference; rapid identification; varied origins

西洋参(*Panax quinquefolium* L.)为五加科人参属多年生草本植物, 又称花旗参, 洋参等, 其性凉, 味甘、微苦, 其干燥根具有补气养阴、清热生津的功效^[1-2]。中医传统认为西洋参的道地产区为美国威斯康辛州和加拿大, 而我国为引种栽培区, 如今东北、山东成为了国产西洋参的主产区^[3-4], 因不同产地西洋参药材的品质、质量及价格具有较大的差异, 市场上常出现以国产西洋参冒充进口西洋参的现象, 因此对不同产地西洋参进行快速溯源具有十分重要的意义。

对于中药材的产地溯源研究主要有形态学差异法、理化判别法、色谱法、光谱法、生物效应识别技术、质谱识别技术、电子鼻技术和 DNA 分子标记技术等^[5]。目前, 对于不同产地西洋参鉴别研究, 主要有形态学差异法、红外光谱法、理化判别法、高效液相色谱法等^[6-8], 但这些方法存在耗时长, 主观性强等缺点。西洋参中主要含有皂苷类、黄酮类、甾醇类、多糖、蛋白质、脂肪酸、核酸、挥发油、维生素、矿物质以及微量元素等化学成分^[9-10], 其中西洋参中人参皂苷是生理活性最显著的物质, 具有抗肿瘤、抗癌、降血压、降血脂、抗疲劳等多方面的药理活性^[4]。因此对西洋参中人参皂苷基于液相色谱方法鉴别研究较多, 研究表明, 不同产地, 不同批次西洋参中人参皂苷含量差异较大, 同一产地, 不同批次西洋参中人参皂苷含量差异也较大, 部分批次国产西洋参中人参皂苷含量甚至远高于进口西洋参中人参皂苷含量^[9-11], 不同产地西洋参中人参皂苷含量不具有显著产地特征。因此, 寻找一种新的, 不同产地西洋参快速、有效鉴别方法具有重要意义。

Heracles 超快速气相电子鼻是基于气相色谱原理的一种气味分析技术, 不同于传统基于传感器原理的电子鼻, Heracles 超快速气相电子鼻配有弱极性与中极性的双色谱柱, 双 FID 检测器, 可以分离出更多的化合物信号, 将筛选的色谱峰作为传感器, 通过化学计量学得到主成分分析, 判别因子分析等, 建立各种模型实现对气味物质的判别分析, 同时, 结合正构烷烃进行校准, 将保留时间换算成保留指数, 通过 AroChemBase 数据库进行定性分析^[12], 具有处理速

度快、简单、成本低等优点^[13-14]。基于气相色谱原理的超快速气相电子鼻已广泛应用于食品领域, 如牛奶^[12]、白酒^[15]、花椒油^[16]、水果蔬菜^[17-18]、水产品^[19]等的气味分析。近年来, 已有部分学者将超快速气相电子鼻技术成功运用于中药材基原鉴别^[20-21]、气味物质基础研究^[22-23]、硫熏鉴别^[24-25]以及中药炮制^[26-28]过程中的气味变化等中药研究领域, 该技术在中药领域的引入使中药饮片气味判别客观化成为可能^[29-30]。基于传统传感器原理的电子鼻有用于西洋参气味的研究, 但未见基于超快速气相电子鼻技术应用于西洋参气味的研究^[31]; 司雨等^[32]采用 HS-SPME/GC-MS 对国内外西洋参挥发性成分进行了比较研究, 发现不同产地西洋参中挥发性成分差异较大, 但未能分析不同产地西洋参中挥发性化合物特性以及挥发性化合物对西洋参气味的贡献, 也未能给出不同产地西洋参鉴别模型, 因此不能直接鉴定不同产地西洋参。

为了解决上述问题, 本研究拟利用 Heracles 超快速气相电子鼻, 根据气相色谱峰分离度及区别强的色谱峰, 筛选不同产地西洋参中主要气味差异化合物, 并对主要差异化合物的相对气味活度值(ROAV)进行分析, 并建立其主成分分析(PCA)、判别因子分析(DFA)化学计量模型, 从而实现不同产地西洋参快速鉴别分析, 为不同产地西洋参进行快速溯源鉴定提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

西洋参 北京同仁堂药店, 同仁堂健康药业股份有限公司 CNAS 实验室研究员按照中国药典方法鉴定均为五加科植物西洋参的干燥根, 西洋参具体样品信息如下表 1; nC6~nC16 正构烷烃混合标准品 11 种正构烷烃在混合标准品中浓度为 0.02%~53.27%, 美国 RESTEK 公司; 水 为超纯水。

Heracles NEO 300-G 超快速气相电子鼻 配有 Arochembase 数据库、AlphaSoft Version 2021 数据处理软件, 法国 Alpha Mos 公司; CPA225D 电子天平 德国 Sartorius 公司。

表1 西洋参样品信息

Table 1 Sample information of American ginseng

编号	产地	规格	编号	产地	规格
AM1	美国	1.0 cm片	JL1	吉林	1.0 cm片
AM2	美国	0.8 cm片	JL2	吉林	0.8 cm片
AM3	美国	0.6 cm片	JL3	吉林	0.6 cm片
AM4	美国	0.4 cm片	JL4	吉林	0.4 cm片
CA1	加拿大	1.0 cm片	未知样品1	美国	0.6 cm片
CA2	加拿大	0.8 cm片	未知样品2	吉林	0.6 cm片
CA3	加拿大	0.6 cm片	未知样品3	加拿大	0.6 cm片
CA4	加拿大	0.4 cm片	/	/	/

1.2 实验方法

1.2.1 西洋参样品制备 将不同产地西洋参片,粉碎,过 60 目筛,备用。

1.2.2 Heraclese 参数设置及实验条件 Heracles 超快速气相色谱电子鼻系统采用 MXT-5 弱极性色谱柱与 MXT-1701 中极性色谱柱同时分析,谱图同时呈现两根色谱柱的分离结果^[11]。为使样品具有良好的分析效果,得到较好的色谱信息,本研究固定称样量为 1.0 g 样品条件下,分别对样品的加热振荡时间、加热振荡温度以及进样体积进行了单因素考察,根据样品分离效果及色谱峰响应值,选取加热振荡时间为 20 min,加热振荡温度为 60 ℃,进样体积为 5 mL 作为单因素实验结果,具体分析参数如表 2 所示。

1.2.3 样品的测定分析 样品在 Heracles 超快速气相色谱电子鼻上进行测定分析,每个样品做 3 个平行样,准确吸取 1.0 g 西洋参样品于 20 mL 的电子鼻专用顶空瓶中,使用 PTFE 隔垫密封,将准备好的样品置于自动进样器装置上,待分析。

1.2.4 挥发性化合物 ROAV 分析方法 参考刘登勇等^[33]提出的相对气味活度值法(ROAV)分析不同产地西洋参中主要差异化合物对西洋参气味贡献大小,首先定义对西洋参样品整体气味贡献最大的物质:ROAV_s=100,则对其他挥发性化合物 ROAV 计算公式如下:ROAV_i≈100×(C%_i/C%_s)×(T_s/T_i),式中:C%_i和 T_i分别为各挥发性化合物的相对百分含量和

嗅觉阈值;C%_s和 T_s分别为对样品整体风味贡献最大挥发性化合物的相对百分含量和嗅觉阈值。按上式计算,所有组分的 ROAV≤100,本方法认为 1≤ROAV≤100 的化合物为关键风味化合物,0.1≤ROAV<1 的化合物对样品的总体风味具有重要的修饰作用。

1.3 数据处理

使用 Heracles 电子鼻自带的 AlphaSoft V2021 数据处理软件进行主成分分析(PCA)和判别因子分析(DFA),其作图分析的点为取 3 个平行样的平均值作图。采用正构烷烃标准溶液(nC6~nC16)进行校准,运用 AlphaSoft V2021 数据处理软件,根据保留指数计算公式($RI^{RT}=100Z+100[RT_{R(x)}-RT_{R(z)}]/[RT_{R(z+1)}-RT_{R(z)}]$),式中:RT_{R(x)}、RT_{R(z)}、RT_{R(z+1)}分别代表目标化合物 X 及碳数为 Z, Z+1 正构烷烃的保留时间;Z 和 Z+1 分别为目标化合物 X 流出前后的正构烷烃所含碳原子的数目。自动将色谱峰保留时间转化为保留指数(RI)。然后利用保留指数,通过 AroChemBase 数据库对主要差异气味化合物进行定性分析;指纹图谱运用 Origin 2018 分析作图。

2 结果与分析

2.1 西洋参气味指纹图谱

按照 1.2.2 实验条件及 1.2.3 实验方法,通过 Heracles 超快速气相电子鼻对不同产地西洋参样品进行检测分析,共得到 12 个批次西洋参气相色谱图,将图谱信息导入 Origin 2018 函数绘图软件中获得 2 根不同极性色谱柱 MXT-5(低极性)和 MXT-1701(中极性)的气味指纹图谱,结果见图 1。

由图 1 西洋参气味指纹图谱可以看出,不同产地西洋参色谱信息有明显差异,为快速筛选出样品中含量差异较大且对风味贡献程度大的成分,可利用 PCA 统计找出样品组间气味差异所在,确定差异性色谱峰,再通过 Arochembase 数据库进行物质定性找出差异挥发性气味物质。

2.2 主成分分析(PCA)

PCA 是一种多元统计方法,可以将采集的多指标进行数据转换和降维,并对降维的特征向量进行线

表2 Heraclese 分析参数

Table 2 Analysis parameters of Heraclese

序号	参数	优化条件	序号	参数	优化条件
1	样品量	1.0 g	10	捕集阱初始温度	50 ℃
2	样品瓶体积	20 mL	11	捕集阱分流速率	10 mL/min
3	加热振荡时间	20 min	12	捕集持续时间	50 s
4	加热振荡温度	60 ℃	13	捕集阱最终温度	240 ℃
5	孵化炉转速	500 r/min	14	柱温初始温度	50 ℃
6	进样体积	5000 μL	15	柱温的程序升温方式	1.5 ℃/s至100 ℃, 1.0 ℃/s至250 ℃保持40 s
7	进样速度	125 μL/s	16	采集时间	253 s
8	进样口温度	200 ℃	17	检测器温度	260 ℃
9	进样持续时间	45 s	18	FID增益	12

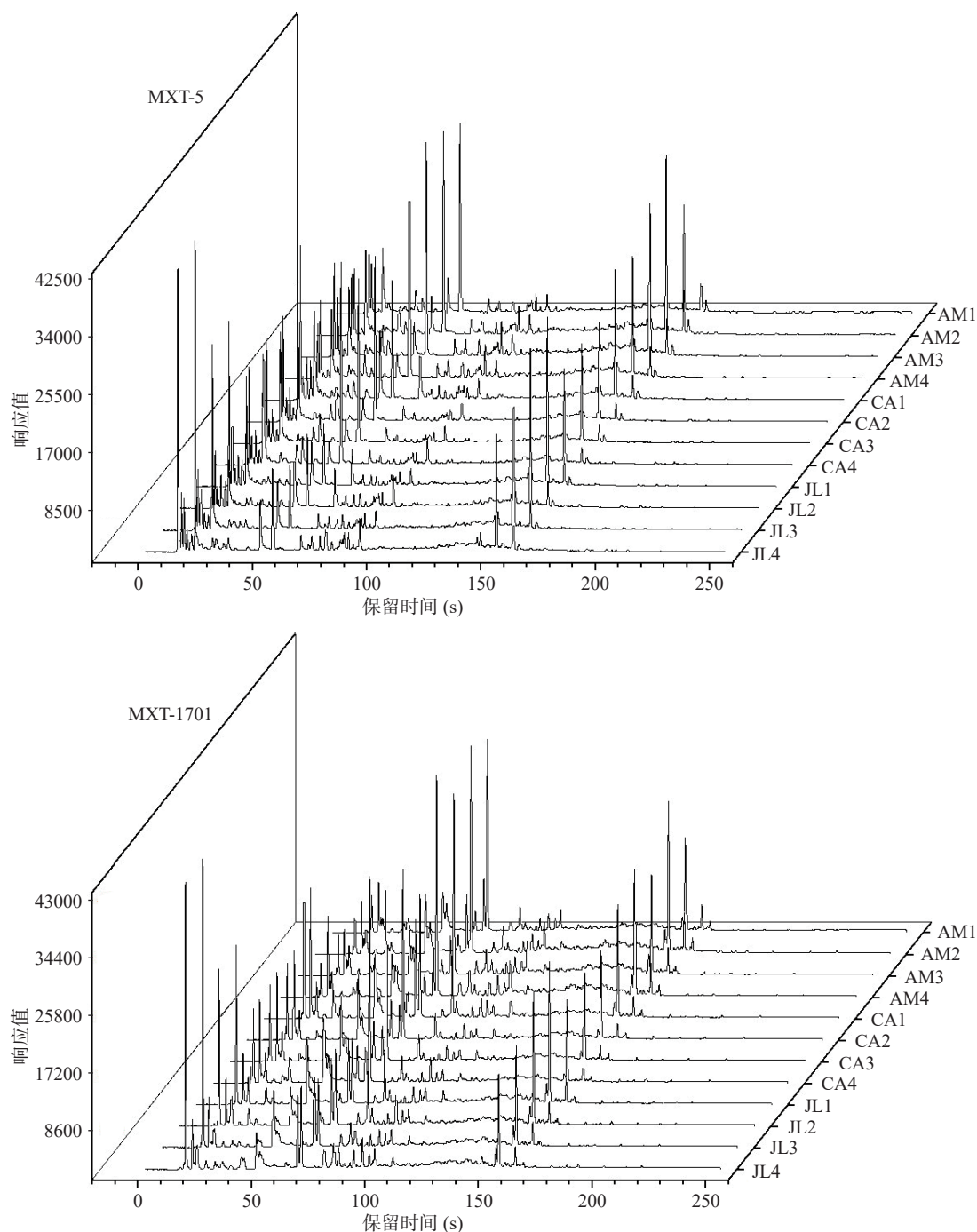


图 1 西洋参气味指纹图谱

Fig.1 Odor chromatogram of Heracles of American ginseng

性分类,捕捉整个数据集间的最大差异,呈现二维图或三维图。PCA 分析可以在没有任何样品信息的条件下,迅速浏览所有数据,找出它们之间的相关性,建立一个合理的模型^[34]。在经过超快速气相电子鼻检测得到不同批次西洋参样品的色谱峰面积以及峰数量后,筛选色谱峰区分能力 ≥ 0.900 ,峰面积 ≥ 200 ,分离效果较好的色谱峰作为传感器,即为主要成分,进行 PCA 分析,若样品的挥发组分及含量相似度越高,则在 PCA 上会处于较为接近的位置,差异的大小可以从不同样品间的距离大小衡量。

由图 2 可知,主成分 1 与主成分 2 贡献率之和达到 91.389%,因此主成分 1 与主成分 2 可以很好地

代表样品的实际情况。同时,识别指数(discrimination index, DI)是用来表征样品之间区分度大小的一种判断方法^[35-36]。DI 值的有效区间是 80 至 100,且数值越大则表明数据的效果越佳^[37-38]。本研究中识别指数为 88,因此不同产地西洋参区分为有效区分,且区分效果较好。如表 3 所示,美国产西洋参与吉林产西洋参距离最大,说明其美国产西洋参与吉林产西洋参气味差异较大;美国产品西洋参与加拿大产西洋参距离最小说明其气味比较接近。因此建立的 PCA 模型能区分不同产地西洋参。

2.3 主要差异化合物定性及含量对比分析

在 PCA 分析的基础上,利用 Arochembase 数据

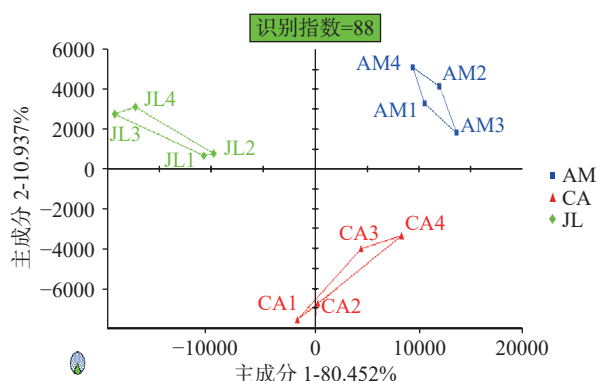


图2 西洋参 PCA 分析

Fig.2 PCA analysis of American ginseng

表3 样品间的距离

Table 3 Distance between samples

序号	样品组	对照组	距离
1	AM	CA	12490.54
2	AM	JL	25784.03
3	CA	JL	18640.72

库对筛选的主要化合物进行定性分析。表4中列出了主要差异化合物在 MXT-5 和 MXT-1701 两根色谱柱条件下,按照出峰时间排序后将出峰时间转化的保留指数,利用 Arochembase 数据库进行检索,确定了主要差异化合物名称、化合物气味描述及挥发性化合物含量,由于仪器的检测器是氢离子火焰检测器,为质量型检测器,物质含量的高低则表现在峰面积大小上,因此通过峰面积大小对样品含量进行分析^[12]。

由表4可知,从不同产地西洋参中筛选出醛、酯、酮、醇、吡嗪、烷烃六个类别,共计13种挥发性化合物,包括4种醛类化合物,丙醛、正戊醛、正己醛、十二醛;3种酯类化合物,甲酸甲酯、丁酸甲酯、辛酸正丁酯;2种酮类化合物,丙酮、异丙酮;1种醇类化合物,2-庚醇;1种吡嗪类化合物,2,3,5-三甲基吡嗪和2种烷烃化合物,1-苯基辛烷、5-甲基十五烷。

表4 主要差异化合物定性分析

Table 4 Qualitative analysis of major differential compounds

序号	MXT-5 RI	MXT-1701 RI	化合物名称	气味描述	挥发性有机物含量 (峰面积 $\mu\text{V}\cdot\text{s}$, $\bar{x}\pm\text{s}$)			含量差异
					1(AM组)	2(CA组)	3(JL组)	
1	413.26	489.36	甲酸甲酯	水果味、李子味	1779 $\pm$ 105	7098 $\pm$ 310	14919 $\pm$ 1302	3>2>1
2	443.90	554.35	丙醛	辛辣味, 坚果味	4463 $\pm$ 96	8468 $\pm$ 189	4064 $\pm$ 85	2>1>3
3	470.85	577.52	丙酮	苹果、梨, 甜味	5293 $\pm$ 150	2103 $\pm$ 80	2734 $\pm$ 90	1>3>2
4	504.63	596.50	异丙酮	愉悦的气味、木头味	394 $\pm$ 20	2932 $\pm$ 102	2062 $\pm$ 89	2>3>1
5	700.84	779.78	正戊醛	新割青草的气味, 草本植物气味, 水果味	3034 $\pm$ 155	2068 $\pm$ 130	1708 $\pm$ 92	1>2>3
6	715.46	789.46	丁酸甲酯	新割青草的气味, 苹果味, 甜味	1619 $\pm$ 88	2842 $\pm$ 116	513 $\pm$ 60	2>1>3
7	802.55	893.68	正己醛	新割青草的气味, 草本植物气味, 甜味	18715 $\pm$ 997	15303 $\pm$ 1098	6652 $\pm$ 350	1>2>3
8	903.73	1013.92	2-庚醇	新割青草的气味、辛辣味	636 $\pm$ 40	344 $\pm$ 25	477 $\pm$ 35	1>3>2
9	1006.19	1098.91	2,3,5-三甲基吡嗪	新割青草的气味, 坚果味	2324 $\pm$ 122	1027 $\pm$ 56	1313 $\pm$ 77	1>3>2
10	1399.17	1441.51	辛酸正丁酯	新割青草的气味, 油腻的气味	1207 $\pm$ 78	684 $\pm$ 59	1183 $\pm$ 89	1>3>2
11	1411.45	1490.20	十二醛	新割青草的气味, 草本植物气味, 油腻的气味	1244 $\pm$ 112	767 $\pm$ 77	1563 $\pm$ 149	3>1>2
12	1485.56	1521.76	1-苯基辛烷	/	376 $\pm$ 30	305 $\pm$ 22	808 $\pm$ 34	3>1>2
13	1523.27	1558.76	5-甲基十五烷	/	3128 $\pm$ 80	1940 $\pm$ 61	2548 $\pm$ 84	1>3>2

13种主要差异挥发性化合物在不同产地西洋参样品中均含有,但其含量差异明显。其中丙酮、正戊醛、正己醛、2-庚醇、2,3,5-三甲基吡嗪、辛酸正丁酯、5-甲基十五烷7种气味化合物在美国产西洋参中含量较高;甲酸甲酯、十二醛、1-苯基辛烷3种气味化合物在吉林产西洋参中含量较高;丙醛、异丙酮、丁酸甲酯3种气味化合物在加拿大产西洋参中含量较高。通过PCA分析筛选出的13种主要差异化合物在不同产地西洋参中含量差异明显,由于不同挥发性香气的香味阈值差异很大,对人体感官的嗅觉刺激差别也很大,挥发性风味化合物对食品风味的贡献是由物质的浓度与感觉阈值共同决定的^[39],因此筛选的主要挥发性化合物对西洋参气味的影响,不仅与挥发性化合物含量有关,还与挥发性化合物的嗅觉阈值有关,因此需要根据相对气味活度值(ROAV)对筛选的主要差异化合物进行分析,从而确定主要差异化合物对西洋参气味的贡献程度大小。

2.4 主要差异化合物 ROAV 分析

为确定关键风味化合物对西洋参气味的贡献程度大小,按照1.2.4方法对筛选的主要差异化合物进行ROAV分析,化合物的相对含量为面积归一法计算得到,嗅觉阈值为Arochembase数据库中对检索确定化合物嗅觉阈值的说明。13种主要差异化合物中,正己醛相对含量最高,而嗅觉阈值较低,因此定义正己醛ROAV为100,其它主要差异化合物ROAV分析结果如下表5。

参考刘登勇等^[33]提出的ROAV分析方法,本方法认为 $1\leq\text{ROAV}\leq 100$ 的化合物为西洋参关键风味化合物, $0.1\leq\text{ROAV}<1$ 的化合物对西洋参样品的总体风味具有重要的修饰作用。如表5所示,ROAV ≥ 1 的关键风味化合物有7种,由大到小分别为:正己醛、丙醛、十二醛、正戊醛、2,3,5-三甲基吡嗪、丁酸甲酯和2-庚醇; $0.1\leq\text{ROAV}<1$ 的化合物有1种为辛酸正丁酯,对西洋参风味有重要修饰作用。

表 5 主要差异化合物 ROAV 分析

Table 5 Analysis of ROAV of main difference compounds

序号	化合物名称	相对含量(%)	嗅觉阈值(mg/m ³)	ROAV
1	甲酸甲酯	1.74	180	0.00
2	丙醛	4.29	0.04	23.68
3	丙酮	5.14	48	0.02
4	异丙酮	0.38	27.6	0.00
5	正戊醛	2.94	0.08	8.11
6	丁酸甲酯	1.57	0.08	4.32
7	正己醛	18.11	0.04	100
8	2-庚醇	1.56	0.10	3.44
9	2,3,5-三甲基吡嗪	2.24	0.08	6.19
10	辛酸正丁酯	1.16	0.5	0.51
11	十二醛	1.21	0.02	13.31
12	1-苯基辛烷	0.36	2.9	0.03

结合表 4 中对西洋参风味起关键作用的 7 种化合物的风味描述可知,西洋参的主要风味为新割青草的气味、本草植物气味、辛辣味、甜味、坚果味、油腻的味道。参照《中国药典》2020 版^[1]中对西洋参的性味描述为甘、微苦、凉,因此西洋参的甜味描述与《中国药典》2020 版中对西洋参描述一致,而新割青草的气味、本草植物气味、辛辣味则是西洋参公认能够感知到的风味,因此通过 ROAV 方法分析的对西洋参风味具有关键作用的化合物与西洋参风味一致。由表 4 对西洋参风味起到关键作用的化合物含量分析可知,对西洋参风味起到关键作用的 7 种化合物中,ROAV 最大的化合物正己醛,其在美国产西洋参中含量最高,在加拿大产西洋参中的含量次之,在吉林产西洋参中含量最低;正戊醛、2,3,5-三甲基吡嗪、2-庚醇 3 种化合物在美国产西洋参中含量最高;丙醛、丁酸甲酯在加拿大产西洋参中含量最高;十二醛在吉林产西洋参中含量最高;对西洋参气味有修饰作用的辛酸正丁酯在美国产西洋参中含量最高。因此,对西洋参气味贡献程度较大的 7 种主要化合物和对西洋参风味有修饰作用的化合物含量高低差异是区分不同产地西洋参的关键指标。由于对西洋参气味贡献程度较大的化合物在不同产地中含量各有侧重,因此,结合筛选的主要差异化合物,在 PCA 模型的基础上,需要进一步缩小组内差异,建立其 DFA 模型,实现直接对不同产地西洋参进行快速、有效鉴别分析。

2.5 判别因子分析 (DFA)

DFA 法是一种判定个体所属类别的统计方法,它在 PCA 的基础上,使不同类组群数据间差异尽可能扩大,而使同类组群数据间差异尽可能缩小,从而建立更好识别的数据模型,更好地体现样品的差异性^[40]。利用这些恒定存在的组间差异鉴定未知样本进行归类,常用应用包含原产地溯源,原材料鉴别等。

不同产地西洋参判别因子分析如图 5 所示,由图可知,判别因子 1 判别指数为 73.943%,判别因子 2 判别指数为 26.057%,二者之和为 100%,说明

DFA 分析法相对 PCA 能够更好地区分不同产地西洋参的差异。利用 AlphaSoft Version 2021 多元统计中 DFA 分析,投影未知样品色谱信息,并对投影结果进行判定未知样品归属。本研究投影未知样品 1、未知样品 2、未知样品 3 图谱信息到建立的 DFA 模型,投影结果如图 5 中所示,对投影结果进行判定,未知样品 1~3 分别属于 AM 组、JL 组、CA 组,识别值分别为 97.2%、100%、100%,说明 DFA 对未知样品判别能力较高。因此使用建立的 DFA 模型,可以对不同产地西洋参进行快速鉴定。

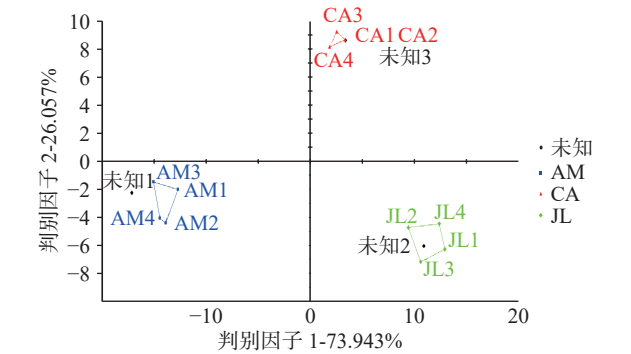


图 5 判别因子分析图
Fig.5 The graph of discriminant factor analysis

3 结论

本研究采用 Heracles 超快速气相电子鼻技术从不同产地西洋参中筛选出丙醛、正戊醛、正己醛等 13 种主要差异化合物,通过对主要差异化合物的 ROAV 分析,正己醛、丙醛、十二醛、正戊醛、2,3,5-三甲基吡嗪、丁酸甲酯、2-庚醇 7 个主要差异化合物 ROAV ≥ 1,因此是对西洋参风味起到关键作用的化合物,对西洋参气味贡献较大,其中正己醛是对西洋参气味贡献最大的关键气味化合物。正己醛、正戊醛、2,3,5-三甲基吡嗪、2-庚醇在美国产西洋参中含量最高;丙醛、丁酸甲酯在加拿大产西洋参中含量最高;十二醛在吉林产西洋参中含量最高。建立了 PCA、DFA 化学计量模型,PCA 模型的识别指数为 88,DFA 模型的判别因子累计区分指数为 100%,说明 PCA、DFA 模型均能较好地区分不同产地西洋参气味,能够对西洋参样品气味进行快速鉴别分析。因此,本研究通过 Heracles 超快速气相电子鼻技术,不仅确定了对西洋参气味贡献程度较大的挥发性气味化合物,还可以实现不同产地西洋参快速、有效鉴别及产地溯源,与通过人参皂苷鉴别、HS-SPME/GC-MS 方法鉴别不同产地西洋参挥发性成分相比,基于 Heracles 超快速气相电子鼻对不同产地西洋参快速鉴别的方法更加客观、高效、便捷、绿色,为西洋参质量控制和产地溯源提供了科学依据。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [S]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 136-137. [National Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the people's republic of China[S]. Part

- one. Beijing: China Pharmaceutical Science and Technology Press, 2020: 136–137.]
- [2] 张丹, 吴兰芳, 王乾, 等. 不同产地西洋参药材中 8 种人参皂苷类成分含量测定及指纹图谱研究[J]. 中药材, 2016, 39(10): 2276–2280. [ZHANG D, WU L F, WANG Q, et al. Determination and fingerprint study of eight ginsenosides in *Panax quinquefolium* L. from different habitats[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2016, 39(10): 2276–2280.]
- [3] 陈军辉. 西洋参活性成分及其指纹图谱研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2005. [CHEN J H. Studies on the active chemical compositions of *Panax quinquefolium* L. and their fingerprint[D]. Nanchang: Nanchang University, 2005.]
- [4] 尚金燕, 李桂荣, 邵明辉, 等. 西洋参的药理作用研究进展[J]. 人参研究, 2016, 28(6): 49–51. [SHANG J Y, LI G R, SHAO M H, et al. Research progress on pharmacological action of *Panax quinquefolium* L.[J]. Ginseng Research, 2016, 28(6): 49–51.]
- [5] 田志浩. 西洋参及其制剂的产地判别研究[D]. 北京: 北京中医药大学, 2014. [TIAN Z H. Study on the origin discrimination of American ginseng and its preparation[D]. Beijing: Beijing University of Traditional Chinese Medicine, 2014.]
- [6] 屈玟珊, 李林媛, 戴全宽, 等. 不同产地西洋参的色彩色差分析[J]. 广东化工, 2018, 45(5): 18–19. [QU W S, LI L N, DAI Q K, et al. Color analysis between American ginseng from different habitats by colorimeter[J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(5): 18–19.]
- [7] 马静, 芮海波. 不同产地西洋参的主要化学成分分析[J]. 西北药学杂志, 2019, 34(5): 601–604. [MA J, RUI H B. The main chemical component analysis of *Panax quinquefolium* from different habitats[J]. Northwest Pharmaceutical Journal, 2019, 34(5): 601–604.]
- [8] 黄亚伟, 王加华, 韩东海, 等. 近红外光谱测定人参与西洋参的主要皂甙总量[J]. 分析化学, 2011, 39(3): 377–381. [HUANG Y W, WANG J H, HAN D H, et al. Determination of total main ginsenosides contents in American ginseng and Chinese ginseng using near infrared spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(3): 377–381.]
- [9] QI L W, WANG C Z, YUAN C S. Ginsenosides from American ginseng: Chemical and pharmacological diversity[J]. *Phytochemistry*, 2011, 72(8): 689–699.
- [10] 张菊, 陈茹, 何鹏飞, 等. HPLC 法测定不同产地西洋参中人参皂苷 Rb1、Re、Rg1 的含量[J]. 云南中医中药杂志, 2018, 39(2): 73–74. [ZHANG J, CHEN R, HE P F, et al. Determination of ginsenoside Rb1, Re, Rg1 from different regions by HPLC[J]. Yunnan Journal of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, 2018, 39(2): 73–74.]
- [11] 焦玉凤. 国内外不同产区西洋参化学成分的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021. [JIAO Y F. Study on chemical constituents of *Panax quinquefolium* L. from different producing regions at home and abroad[D]. Changchun: Jilin University, 2021.]
- [12] 高雅慧, 徐良, 董亚欣, 等. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻对不同加工方式牛奶的快速鉴别[J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 260–263, 269. [GAO Y H, XU L, DONG Y X, et al. Rapid identification of milks treated with different processing methods based on Heracles II ultra-fast gas phase electronic nose[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(14): 260–263, 269.]
- [13] MAHDI G V, CONSTANTIN A, JESUS L, et al. Potential use of electronic noses, electronic tongues and biosensors as multi-sensor systems for spoilage examination in foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 80: 71–92.
- [14] LI Y, FEI C H, MAO C Q, et al. Physicochemical parameters combined flash GC e-nose and artificial neural network for quality and volatile characterization of vinegar with different brewing techniques[J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131658.
- [15] 张鑫, 相里加雄, 路星. Heracles II 超快速气相色谱电子鼻对白酒气味成分分析技术探讨[J]. 酿酒科技, 2014(10): 116–119. [ZHANG X, XIANG L J X, LU X. Investigation on ultra-fast GC electronic nose Heracles II for the analysis of baijiu (liquor) aroma components[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2014(10): 116–119.]
- [16] 陈修红, 欧克勤, 汪厚银, 等. Heracles 快速气相电子鼻对花椒油气味指纹分析研究[J]. 食品科技, 2016, 41(12): 256–261. [CHENG X H, OU K Q, WANG H Y, et al. Investigation of flash GC electronic nose Heracles for the analysis of odor fingerprints in pepper oil[J]. Food Science and Technology, 2016, 41(12): 256–261.]
- [17] GUO J, YUE T L, YUAN Y H, et al. Characterization of volatile and sensory profiles of apple juices to trace fruit origins and investigation of the relationship between the aroma properties and volatile constituents[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 124: 1–10.
- [18] YAO Y Z, PAN S Y, FAN G, et al. Evaluation of volatile profile of Sichuan Dongcai, a traditional salted vegetable, by SPME-GC-MS and E-nose[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 64(2): 528–535.
- [19] 余远江, 庞一扬, 袁桃静, 等. 基于电子鼻、HS-GC-IMS 和 H S-SPME-GC-MS 分析五种水产原料的风味特征[J]. 食品工业科技, 2021, 42(19): 106–117. [YU Y J, PANG Y Y, YUAN T J, et al. Study on material basis and processing principle of fishy smell of *Pheretima aspergillum* by electronic nose and HS-GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(19): 106–117.]
- [20] 罗霄, 韦志强, 俞佳, 等. Heracles II 气相电子鼻技术快速鉴别草澄茄与洋澄茄[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2018, 37(1): 34–37. [LUO X, WEI Z Q, YU J, et al. Rapid identification between *Litsea cubeba* and *Piper cubeba* by gas phase electronic nose of Heracles II[J]. Journal of Chengdu University (Natural Science Edition), 2018, 37(1): 34–37.]
- [21] 王鑫源, 董诚明, 李曼, 等. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻的牛膝种子快速鉴别研究[J]. 种子, 2021, 40(4): 135–138. [WANG X Y, DONG C M, LI M, et al. Study on rapid identification of *Achyranthes bidentata* seeds based Heracles II ultrafast gas phase electronic nose[J]. Seed, 2021, 40(4): 135–138.]
- [22] 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. [LIU X M, ZHANG C Y, LIU H M, et al. Study on material basis and processing principle of fishy smell of *Pheretima aspergillum* by electronic nose and HS-GC-MS[J]. Chi-

- nese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2020, 26(12): 154–161.]
- [23] 范润勇, 卢一, 罗霄, 等. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻技术对炮天雄气味定性分析[J]. 中药与临床, 2018, 9(2): 7–10. [FAN R Y, LU Y, LUO X, et al. Qualitative analysis of processed Tianxiong odor based on Heracles II ultra-fast gas chromatography electronic nose technology[J]. Pharmacy and Clinics of Chinese Materia Medica, 2018, 9(2): 7–10.]
- [24] 卢一, 解达帅, 吴纯洁. 基于 Heracles II 超快速气相电子鼻的硫熏麦冬快速鉴别研究[J]. 中药材, 2017, 40(5): 1070–1073. [LU Y, XIE D S, WU C J. Studies on rapid identification of sulfur-fumigated *Ophiopogonis* Radix by Heracles II ultra-fast gas phase electronic nose[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2017, 40(5): 1070–1073.]
- [25] 殷珍珍, 梁玉芝, 王梦, 等. 基于超快速气相电子鼻对不同硫熏程度天麻的快速鉴别[J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(13): 167–172. [YIN Z Z, LIANG Y Z, WANG M, et al. Rapid identification of gastrodiae rhizoma with different sulfur fumigation levels based on ultra-fast gas phase electronic nose[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2022, 28(13): 167–172.]
- [26] 毕胜, 谢若男, 金传山, 等. 基于仿生技术的制川乌炮制过程变化研究[J]. 中草药, 2020, 51(23): 5956–5962. [BI S, XIE R N, JING C S, et al. Changes of processing process of *Aconiti Radix Cocta* based on bionic technology[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2020, 51(23): 5956–5962.]
- [27] 解达帅, 刘玉杰, 杨诗龙, 等. 基于“内外结合”分析马钱子的炮制火候[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(8): 1–5. [XIE D S, LIU Y J, YANG S L, et al. Processing degree of *Strychni Semen* based on combination of inside and outside analysis[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2016, 22(8): 1–5.]
- [28] 黎量, 杨诗龙, 刘玉杰, 等. 基于相关性分析的山楂炮制过程气味变化机制研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(17): 3283–3286. [LI L, YANG S L, LIU Y J, et al. Preliminary study of odor change mechanism in *Crataegi Fructus* stir-fried process based on correlation analysis[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2014, 39(17): 3283–3286.]
- [29] FEI C, REN C, WANG Y, et al. Identification of the raw and processed *Crataegi fructus* based on the electronic nose coupled with chemometric methods[J]. *Sci Rep*, 2021, 11(1): 1849.]
- [30] SONG J, CHEN Q, BI J, et al. GC/MS coupled with MOS enose and flash GC e-nose for volatile characterization of Chinese jujubes as affected by different drying methods[J]. *Food Chem*, 2020, 331: 127201.]
- [31] 田程, 刘春生, 吴浩忠, 等. 中药人参与西洋参饮片的电子鼻检测方法及识别模式[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(8): 1165–1168. [TIAN C, LIU C S, WU H Z, et al. Detection method and pattern recognition of ginseng and American ginseng pieces by electronic nose[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2012, 37(8): 1165–1168.]
- [32] 司雨, 刘云鹤, 王钟瑶, 等. 国内外产西洋参挥发性成分的 HS-SPME/GC-MS 比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(18): 130–138. [SI Y, LIU Y H, WANG Z Y, et al. Comparison of volatile oil of domestic and foreign *Panax quinquefolii* Radix by HS-SPME/GC-MS[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2019, 25(18): 130–138.]
- [33] 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(7): 370–374. [LIU D Y, ZHOU G H, XU X L. “ROAV” method: A new method for determining key odor compounds of Rugao ham[J]. Food Science, 2008(7): 370–374.]
- [34] 武文奇, 毛怡宁, 李虹, 等. Heracles II 超快速气相电子鼻对金银花粉质量的鉴别研究[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(23): 5129–5133. [WU W Q, MAO Y N, LI H, et al. Identification of honeysuckle powder quality by Heracles II ultra-fast gas phase electronic nose[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(23): 5129–5133.]
- [35] LI Q, YU X Z, XU L R, et al. Novel method for the producing area identification of Zhongning Goji berries by electronic nose[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1113–1119.]
- [36] GORJI-CHAKESPARI A, NIKBAKHT A M, SEFIDKON F, et al. Classification of essential oil composition in *Rosa damascena* Mill. genotypes using an electronic nose[J]. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 2017, 4: 27–34.]
- [37] DONG W J, ZHAP J P, HU R S, et al. Differentiation of Chinese robusta coffees according to species, using a combined electronic nose and tongue, with the aid of chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2017, 229: 743–751.]
- [38] SAEVELS S, LAMMERTYN J, BERNA A Z, et al. An electronic nose and a mass spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2004, 31: 9–19.]
- [39] VILANOVA M, CAMPOB E, ESCUDERO A, et al. Volatile composition and sensory properties of *Vitis vinifera* red cultivars from north west Spain: Correlation between sensory and instrumental analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 720: 104–111.]
- [40] 刘立轩, 冷晓红, 郭鸿雁, 等. 基于电子鼻技术的秦艽药材产地鉴别[J]. 时珍国医国药, 2020, 31(3): 617–619. [LIU L X, LENG X H, GUO H Y, et al. Origin identification of *Gentiana macrophylla* based on electronic nose technology[J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica, 2020, 31(3): 617–619.]