

基于 HS-GC-MS 和电子感官技术比较不同产地金银花气味和味道差异

马涵玉¹, 钱琪^{1,2,3}, 王凤霞¹, 周英森⁴, 贾振华⁴, 孙帅¹, 牛丽颖^{1,2,3*}

1. 河北中医药大学, 河北 石家庄 050091
2. 河北省中药配方颗粒技术创新中心, 河北 石家庄 050091
3. 中药材品质评价与标准化河北省工程研究中心, 河北 石家庄 050091
4. 河北省科学院, 河北 石家庄 050052

摘要: **目的** 比较河南、河北、山东产地金银花挥发性成分、气味和味道的差异, 为鉴别不同产地金银花提供参考。 **方法** 基于顶空-气相色谱-质谱法 (head space-gas chromatography-mass spectrometry, HS-GC-MS) 及电子鼻和电子舌 2 种智能感官技术对不同产地金银花药材进行测定。以变量投影重要性 (variable importance projection, VIP) > 1、 $P < 0.05$ 为标准筛选出每个产地间的差异挥发性成分。对电子鼻与 HS-GC-MS 结果进行 pearson 相关分析, 使用 SPSS25 软件建立不同产地金银花味道判别模型。 **结果** 经 HS-GC-MS 分析从金银花中共鉴定出 73 个挥发性成分。筛选出河南与河北、河南与山东、河北与山东样品间差异挥发性成分分别为 15、11、13 个, 其中己醛和丁香醛为 3 个产地的共有差异性挥发成分。电子鼻和电子舌均能较好区分不同产地的金银花样品。通过 pearson 相关分析确定了 11 种引起金银花气味差异的挥发性成分。另外, 建立的味道判别函数模型可对不同产地金银花进行准确判别。 **结论** HS-GC-MS、电子鼻和电子舌技术结合多元统计分析可较好的区分不同产地的金银花, 并阐明其挥发性成分、气味与味道的差异, 对金银花的产地鉴别和质量评价具有一定指导意义。

关键词: 金银花; 挥发性成分; 己醛; 丁香醛; 顶空-气相色谱-质谱; 电子鼻; 电子舌

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)06-2085-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.06.030

Odor and taste comparison of *Lonicerae Japonicae Flos* from different producing areas based on HS-GC-MS and electronic sensory technology

MA Hanyu¹, QIAN Qi^{1,2,3}, WANG Fengxia¹, ZHOU Yingsen⁴, JIA Zhenhua⁴, SUN Shuai¹, NIU Liying^{1,2,3}

1. Hebei University of Chinese Medicine, Shijiazhuang 050091, China
2. Hebei Traditional Chinese Medicine Formula Granule Engineering & Technology Innovate Center, Shijiazhuang 050091, China
3. Quality Evaluation & Standardization Hebei Province Engineering Research Center of Traditional Chinese Medicine, Shijiazhuang 050091, China
4. Hebei Academy of Sciences, Shijiazhuang 050052, China

Abstract: Objective To compare and analyze the volatile components, odor and taste of *Lonicerae Japonicae Flos* from Henan, Hebei and Shandong, so as to provide a reference for identifying *Lonicera Japonica Flos* from different producing areas. **Methods** The volatile components, odors and taste of *Lonicerae Japonicae Flos* of producing areas were determined based on headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS), E-nose and E-tongue. $VIP > 1$, $P < 0.05$ were used to screen out the differential volatile components between each producing area. A pearson correlation analysis was performed differences of *Lonicerae Japonicae Flos* samples from different producing areas, SPSS25 software was used to establish the taste discrimination model of *Lonicerae Japonicae Flos* from different producing areas. **Results** By HS-GC-MS analysis, a total of 73 volatile components were identified from *Lonicerae Japonicae Flos*. Fifteen, 11 and 13 volatile components were screened for differences between Henan and Hebei, Henan and Shandong, and Hebei and Shandong samples, respectively. Hexanal and Lilac aldehyde were the co-differential volatile components of the three producing areas. The E-nose and E-tongue could better distinguish the *Lonicerae Japonicae Flos* samples from different producing areas. Through pearson

收稿日期: 2023-08-09

基金项目: 河北省省级科技计划项目资助 (21372503D, 23372502D); 河北省自然科学基金项目资助 (H2022423341, H2022423335)

作者简介: 马涵玉 (1999—), 女, 硕士, 研究方向为中药分析及药效物质基础研究。Tel: 15373010705 E-mail: mahanyu2021@163.com

*通信作者: 牛丽颖 (1968—), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药分析及药效物质基础研究。

Tel/Fax: (0311)89926548 E-mail: niuliyinggy@163.com

correlation analysis, 11 volatile components were screened as the main material basis for the difference in odor production. In addition, the established taste discriminant function model can accurately identify *Lonicerae Japonicae Flos* between different producing areas. **Conclusion** HS-GC-MS, E-nose and E-tongue techniques combined with multivariate statistical analysis can better distinguish *Lonicerae Japonicae Flos* from different origins and elucidate the differences in volatile components, odor and taste, which have certain guiding significance for its origin identification and quality evaluation.

Key words: *Lonicera Japonica Flos*; volatile component; hexanal; syringal; head space-gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; electronic tongue

金银花又称忍冬藤花, 甘, 寒, 为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb. 的干燥花蕾或带初开的花^[1]。金银花在全国各省都有分布, 但主要集中于河北、河南、山东等地^[2]。不同产地物候条件下采收的金银花质量存在显著差异, 其挥发性成分的种类受气候、土壤等条件的影响^[3-4], 而多种挥发性成分作用是使金银花拥有“清香”气和“味淡、微苦”^[1]性质的关键因素之一, 挥发性成分的差异会引起气味和味道的变化, 故对不同产地金银花的气味和味道进行量化分析对金银花的产地鉴别有重要意义。目前对不同产地金银花的研究多集中于其所含化学成分种类和含量的测定^[5], 而明确不同产地间感官特征和化学成分的差异可为金银花的产地区分提供新的思路与策略。

因此本研究采用 HS-GC-MS、电子鼻和电子舌技术对不同产地金银花的挥发性成分、气味和味道及进行研究。通过与质谱库进行比对鉴定挥发性成分, 通过电子鼻和电子舌传感器的响应值来确定气味和味道, 并结合主成分分析 (principal component analysis, PCA) 及正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA) 进行分析, 寻找河北、河南、山东产地金银花挥发性成分、气味和味道的差异, 以期对金银花的产地鉴别及质量评价提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

TQ8050 NX 型气相色谱-质谱联用系统 (日本岛津公司); PEN3 型电子鼻系统 (德国 AIRSENSE 公司); SA402B 型电子舌系统 (日本 Insent 公司); BSA224S-CW 型电子分析天平 (北京赛多利斯有限公司); KQ-250 型超声波清洗器 (江苏昆山市超声仪器有限公司); TDZ5-WS 型低速离心机湘仪实验仪器开发公司 (湖南湘仪实验仪器开发有限公司); 纯化水来自 UPR-II-20L 净水系统 (四川纯技术公司)。

1.2 材料

41 批金银花样品取自于河南、山东、河北, 详

细信息见表 1, 经河北省药品医疗器械检验研究院段吉平中药师鉴定为忍冬科植物忍冬 *L. japonica* Thunb. 的干燥花蕾或带初开的花。

2 方法与结果

2.1 HS-GC-MS 分析

2.1.1 样品前处理 金银花样本粉碎, 过 40 目筛, 称取 1.0 g 于 20 mL 螺口顶空瓶中, 聚四氟乙烯隔垫密封。进样方式: 顶空进样; 样品加热温度 80 °C; 加热时间 15 min; 进样量 1 000 μ L。

2.1.2 气相色谱条件 色谱柱: SH-I-5 Sil MS 型毛细管色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 进样口 250 °C; 载气氦气; 载气控制方式: 恒线速度控制, 83.5 kPa; 分流比 9:1; 程序升温初始 40 °C, 维持 2 min, 5 °C/min 升至 220 °C, 维持 1 min。

2.1.3 质谱条件 离子源温度 200 °C; 接口温度 250 °C; 电离方式为电子轰击电离源 (EI), 溶剂延迟时间 2 min; 检测器电压: 相对于调谐结果, 0.3 kV; 采集时间: 3~39 min; 采集方式: Q3 Scan; 扫描范围 m/z 50~600。使用质谱库 (NIST20) 检索, 并进行人工比对和解析, 结合相似度和保留时间确定化合物。

2.1.4 数据处理 HS-GC-MS 检测结果的鉴定采用 NIST20 标准质谱图库检索 (相似度 $\geq$ 85%) 并结合参考相关文献。使用 MSDIAL ver.4.80 软件进行峰的解卷积和峰面积的归一化。利用 SIMCA 14.0 软件对共有成分做 OPLS-DA 分析筛选变量投影重要性 (variable importance projection, VIP) 值 >1 的潜在差异成分。

2.2 电子鼻分析

采用直接顶空进样法进行测定。称取金银花供试品粉末 1.0 g, 置于 100 mL 烧杯中, 使药材粉末平铺于烧杯底部, 双层封口膜封口, 室温静置 30 min, 上机测试。采样间隔 1 s, 清洗 60 s, 零点调整 10 s, 预采样 5 s, 测试 120 s, 进样体积流量 300 mL/min。每批金银花称量 3 份, 平行测定 3 次, 取平均值进行数据分析。电子鼻各传感器详细信息见表 2。

表 1 金银花样品信息

Table 1 *Lonicerae Japonicae Flos* sample information

序号	编号	采集地	采收时间
1	HB1	河北省邢台市巨鹿县张村	2021-06
2	HB2	河北省邢台市巨鹿县张村	2021-06
3	HB3	河北省邢台市巨鹿县东旧城四村	2021-06
4	HB4	河北省邢台市巨鹿县高马庄	2021-06
5	HB5	河北省邢台市巨鹿县郝鲁	2021-06
6	HB6	河北省邢台市巨鹿县苏营	2021-06
7	HB7	河北省邢台市巨鹿县纪家寨	2021-06
8	HB8	河北省邢台市巨鹿县孔寨	2021-06
9	HB9	河北省邢台市巨鹿县南原庄	2021-06
10	HB10	河北省邢台市巨鹿县王六村	2021-06
11	HB11	河北省邢台市巨鹿县高邓庄	2021-06
12	HB12	河北省邢台市巨鹿县纪家寨	2021-06
13	HB13	河北省邢台市巨鹿县纪家寨	2021-06
14	HB14	河北省邢台市巨鹿县野场	2021-06
15	HB15	河北省邢台市巨鹿县大屯头三村	2021-06
16	HN1	河南省新乡市封丘县方庄	2021-05
17	HN2	河南省新乡市封丘县方庄	2021-05
18	HN3	河南省新乡市封丘县城关乡边庄	2021-05
19	HN4	河南省新乡市封丘县城关乡边庄	2021-05
20	HN5	河南省新乡市封丘县黄德镇黄德村	2021-05
21	HN6	河南省新乡市封丘县东大工村	2021-05
22	HN7	河南省新乡市封丘县前大章村	2021-05
23	HN8	河南省新乡市封丘县前大章村	2021-05
24	HN9	河南省新乡市封丘县黄德旗黄德村	2021-05
25	HN10	河南省新乡市封丘县三姓庄村	2021-05
26	HN11	河南省新乡市封丘县三姓庄村	2021-05
27	HN12	河南省新乡市封丘县李七占村	2021-05
28	HN13	河南省新乡市封丘县东大工村	2021-05
29	HN14	河南省新乡市封丘县李七占村	2021-05
30	HN15	河南省新乡市封丘县小丁庄	2021-05
31	SD1	山东省临沂市平邑县郑城镇陈家场	2021-05
32	SD2	山东省临沂市平邑县郑城镇孟围子	2021-05
33	SD3	山东省临沂市平邑县郑城镇汪家沟	2021-05
34	SD4	山东省临沂市平邑县郑城镇小北庄	2021-05
35	SD5	山东省临沂市平邑县郑城镇干河子	2021-05
36	SD6	山东省临沂市平邑县流峪镇梧桐沟	2021-05
37	SD7	山东省临沂市平邑县流峪镇古路沟	2021-05
38	SD8	山东省临沂市平邑县流峪镇青山岭	2021-05
39	SD9	山东省临沂市平邑县流峪镇南蒲芦村	2021-05
40	SD10	山东省临沂市平邑县流峪镇永盛村	2021-05
41	SD11	山东省临沂市平邑县新庄镇新庄	2021-05

表 2 电子鼻传感器阵列性能

Table 2 Array performance of electronic nose sensor

序号	传感器	性能特点
1	W1C	对芳香成分灵敏
2	W5S	对氮氧化合物灵敏
3	W3C	对氨水、芳香成分灵敏
4	W6S	对氢灵敏
5	W5C	对烷烃、芳香成分灵敏
6	W1S	对短链烷烃灵敏
7	W1W	对无机硫化物灵敏
8	W2S	对醇醚醛酮类灵敏
9	W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏
10	W3S	对长链烷烃灵敏

2.3 电子舌分析

称取金银花供试品粉末 1.0 g，置于 100 mL 锥形瓶中，加入 100 mL 纯净水，超声提取 10 min 后，转速 4 000 r/min 离心 5 min，取上清液于电子舌专用样品杯中上机测试。将原始数据在电子舌自带数据处理软件中转化为味觉值后导出进行分析。电子舌各传感器详细信息见表 3。

2.4 不同产地金银花样品的 HS-GC-MS 分析

2.4.1 总体差异分析 采用HS-GC-MS 测定 3 个产地金银花样品的挥发性成分，以 HB-1、HN-1、SD-1

表 3 电子舌传感器阵列性能

Table 3 Array performance of electronic tongue sensor

传感器	可检测的味道	
	味道	回味
鲜味 (AAE)	鲜味	丰富度
咸味 (CT0)	咸味	—
酸味 (CA0)	酸味	—
苦味 (C00)	苦味	苦味回味
涩味 (AE1)	涩味	涩味回味
甜味 (GL1)	甜味	—

样品为例,总离子流图见图 1。如图 2 进行 PCA (PC1: 0.392, PC2: 0.175), 可以看出 3 个产地的金银花样品各聚为一群, 河北和山东地区的金银花挥发性成分较相似, 与河南地区挥发性成分差异较大。从 3 个产地中共鉴定出挥发性成分 73 种 (表 4), 其中共有成分 26 个。

2.4.2 差异挥发性成分筛选 将金银花样品所有挥发性成分整合后导入 SIMCA-P 14.1 软件进行 OPLS-DA, 主成分特征值及方差贡献率见表 5。为了确定哪些挥发性成分的含量差异在区分不同产地金银花上起了重要作用, 以 $VIP > 1$ 、双尾 t 检验有统计学意义 ($P < 0.05$) 为标准筛选河南与河北、河南与山东、河北与山东的金银花的差异挥发性成分,

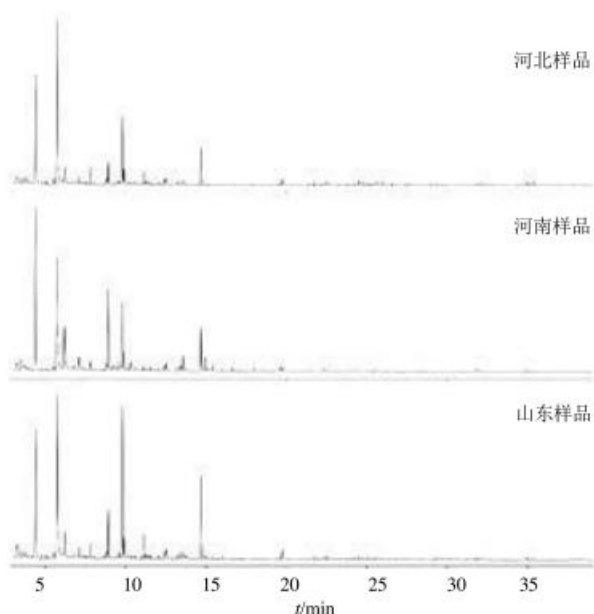


图 1 金银花挥发性成分总离子流图

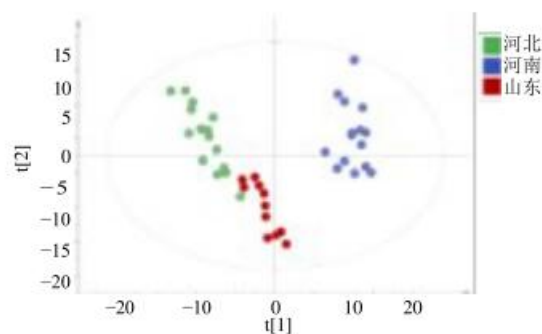
Fig. 1 Total ion flow diagram of volatile components of *Lonicerae Japonicae Flos*

图 2 不同产地金银花 PCA 得分图

Fig. 2 PCA score plot of *Lonicerae Japonicae Flos* from different producing areas

对每个 OPLS-DA 模型进行了 200 次置换检验, 结果说明各模型稳定性及预测能力较好, 具有显著统计学意义, 见图 3 和表 5。

从河南与河北已鉴定的共有成分中筛选出符合标准的成分 15 个, 分别为 6-甲基-1-庚醇、(E)-2-戊烯醛、己醛、戊酸甲酯、4-己烯-1-醇乙酸酯、1-己醇、庚醛、己酸甲酯、苯甲醛、辛醛、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮、1-辛醇、壬醛、丁香醛 (异构体)、萘; 从河南与山东已鉴定的共有成分中筛选出符合标准的成分 11 个, 分别为 2-乙基-1-戊醇、己醛、(E)-2-己烯醛、4-己烯-1-醇乙酸酯、1-己醇、庚醛、苯甲醛、2-戊基呋喃、辛醛、壬醛、丁香醛 (异构体); 从河北与山东已鉴定的共有成分中筛选出符合标准的成分 13 个, 分别为 2-乙基-1-戊醇、6-甲基-1-庚醇、(E)-2-戊烯醛、1-戊醇、己醛、戊酸甲酯、(E)-2-己烯醛、己酸甲酯、(E)-2-庚醛、2-戊基呋喃、(E,E)-2, 4-庚二烯醛、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮、丁香醛。差异性挥发成分详细信息见表 6。其中 3 个产地中含量均有显著差异的共有差异性挥发成分有 2 个, 为己醛和丁香醛 (异构体)。

2.5 电子鼻结果

对不同产地金银花各样本电子鼻传感器响应值进行数据分析。如图 4-A 进行 PCA (PC1: 0.644, PC2: 0.159) 分析, 河北金银花可与山东和河南的区分开, 山东和河南大致可分开, 但是有重叠部分, 说明河北金银花的气味与山东与河南的不同, 而山东与河南金银花的气味有相似之处。由雷达图 (图 4-B) 可知, 传感器 W5S、W1S、W1W、W2W 有明显响应, 即来自这 3 个产地的金银花中含有较多的氮化合物、短链烷烃、无机硫化物、芳香成分和

表 4 不同产地金银花挥发性成分鉴定结果

Table 4 Results of volatile components of *Lonicerae Japonicae Flos* from different producing areas

序号	成分名称	分子式	相对分子质量	tr/min	产地		
					河北	河南	山东
1	3-甲基-1-己醇	C ₇ H ₁₆ O	116	3.225	—	+	—
2	3,7-二甲基-1-辛烯	C ₁₀ H ₂₀	140	3.255	—	+	—
3	4-甲基-1-己烯	C ₇ H ₁₄	98	3.260	—	+	—
4	2-乙基-1-戊醇	C ₇ H ₁₆ O	116	3.265	+	+	+
5	3-甲基-4-亚甲基-己烷	C ₈ H ₁₆	112	3.275	—	+	—
6	2-环丙基-戊烷	C ₈ H ₁₆	112	3.280	—	—	+
7	6-甲基-1-庚醇	C ₈ H ₁₈ O	130	3.285	+	+	+
8	7-甲基-4-十一苯	C ₁₂ H ₂₄	168	3.290	—	—	+
9	吡啶	C ₅ H ₅ N	79	3.505	—	+	—
10	3,5-己二烯-2-醇	C ₆ H ₁₀ O	98	3.510	—	+	—
11	(E)-2-戊烯醛	C ₅ H ₈ O	84	3.540	+	+	+
12	3-甲基-1-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	88	3.765	—	—	+
13	(Z)-3-甲基-2-己烯	C ₇ H ₁₄	98	3.775	—	+	—
14	2,6-二甲基-3-辛烯	C ₁₀ H ₂₀	140	3.780	—	+	—
15	1-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88	3.790	+	+	+
16	3-甲基-2-己烯	C ₇ H ₁₄	98	3.795	—	+	—
17	6-甲基-1-辛烯	C ₉ H ₁₈	126	3.800	—	—	+
18	三氟乙酸庚酯	C ₉ H ₁₅ F ₃ O ₂	212	3.805	—	+	—
19	己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	4.435	+	+	+
20	六甲基环三硅氧烷	C ₇ H ₁₄	98	4.840	—	+	+
21	戊酸甲酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	5.020	+	+	+
22	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96	5.205	—	—	+
23	2-乙基-2-丁烯醛	C ₆ H ₈ O	96	5.505	—	+	—
24	2-甲基-4-戊烯醛	C ₆ H ₈ O	96	5.490	—	+	—
25	2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98	5.575	+	+	+
26	(E)-2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98	5.750	+	+	+
27	3-甲基环戊烯	C ₆ H ₁₀	82	5.790	—	+	—
28	(Z)-3-己烯-1-醇乙酸酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	5.800	—	+	—
29	4-己烯-1-醇乙酸酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	5.805	+	+	+
30	1-己醇	C ₆ H ₁₄ O	102	6.230	+	+	+
31	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114	7.145	+	+	+
32	(E,E)-2,4-己二烯醛	C ₆ H ₈ O	96	7.425	+	—	+
33	3-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122	7.620	+	—	—
34	己酸甲酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	7.835	+	+	+
35	3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	136	8.085	+	—	+
36	(E)-2-庚醛	C ₇ H ₁₂ O	112	8.840	+	—	+
37	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	106	8.940	+	+	+
38	3-乙基吡啶	C ₇ H ₇ N	105	9.230	—	+	—
39	3-甲基庚烷	C ₈ H ₁₆	112	9.475	—	+	—
40	2-癸-1-醇	C ₁₀ H ₂₀ O	156	9.610	—	—	+
41	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	128	9.710	+	—	—
42	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296	9.820	+	+	+
43	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138	9.910	+	+	+
44	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	128	10.335	+	+	+
45	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	110	10.575	—	—	+
46	乙酸己酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	10.645	—	+	+
47	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	136	11.160	+	+	+
48	(E)-3-辛烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	126	11.460	—	—	+
49	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	120	11.575	+	+	+
50	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	C ₈ H ₁₂ O	124	12.460	+	+	+
51	甲酸辛酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	12.530	+	—	—
52	1-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	130	12.535	+	+	+
53	异丁酸芳醛酯	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224	13.425	—	+	+
54	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	13.445	+	+	+

表 4 (续)

序号	成分名称	分子式	相对分子质量	tr/min	产地		
					河北	河南	山东
55	甲酸芳樟醇	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	182	13.450	—	—	+
56	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	13.595	+	+	+
57	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122	13.780	+	—	+
58	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370	14.720	+	+	+
59	丁香醛 (异构体)	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	14.965	+	+	+
60	2-辛炔-1-醇	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	15.410	—	+	—
61	蔡	C ₁₀ H ₈	128	16.040	+	+	+
62	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	170	16.605	—	+	+
63	2-丁酰呋喃	C ₈ H ₁₀ O ₂	138	18.005	—	+	—
64	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	184	19.570	—	+	—
65	十二甲基环六硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444	19.735	+	+	+
66	胡椒烯	C ₁₅ H ₂₄	204	21.715	+	—	+
67	大根香叶烯 D	C ₁₅ H ₂₄	204	21.720	—	—	+
68	依兰烯	C ₁₅ H ₂₄	204	21.725	—	—	+
69	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	22.370	+	+	—
70	α -马来烯	C ₁₅ H ₂₄	204	23.715	—	—	+
71	α -葑澄茄烯	C ₁₅ H ₂₄	204	23.720	+	—	+
72	α -姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	202	24.520	+	—	+
73	α -愈创木烯	C ₁₅ H ₂₄	204	24.780	+	—	—

“+”表示检出成分，“—”表示未检出此成分。

“+” indicates the ingredient is detected, “—” indicates the ingredient is not detected.

表 5 金银花样品多元统计分析数据

Table 5 Multivariate statistical analysis data of *Lonicerae Japonicae Flos* samples

模型	参数	河南 vs 河北	河南 vs 山东	河北 vs 山东
OPLS-DA 模型	$R^2_X(\text{cum})$	0.485	0.539	0.332
	$R^2_Y(\text{cum})$	0.231	0.210	0.271
	$Q^2(\text{cum})$	0.929	0.960	0.898
	$R^2_Y-Q^2$	0.955	0.959	0.968
200 次置换检验	Q^2	-0.553	-0.602	-0.484
	R^2	0.173	0.603	0.872

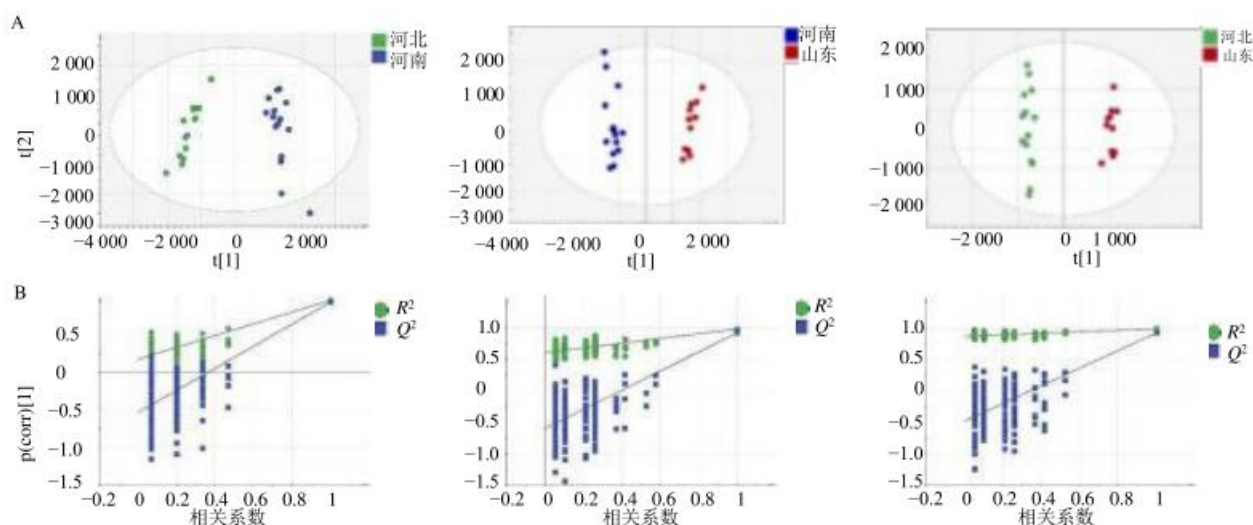


图 3 OPLS-DA 得分图 (A) 和 OPLS-DA 模型的置换检验图 (B)

Fig. 3 OPLS-DA score plot (A) and Permutation test plot of OPLS-DA model (B)

表 6 差异挥发性成分筛选结果
Table 6 Screening results of differential volatile components

成分	河南与河北		河南与山东		河北与山东	
	VIP	P	VIP	P	VIP	P
2-乙基-1-戊醇	—	—	1.152	5.482×10^{-3}	1.692	7.954×10^{-3}
6-甲基-1-庚醇	1.528	8.516×10^{-3}	—	—	3.849	5.620×10^{-7}
(E)-2-戊烯醛	1.079	7.330×10^{-5}	—	—	1.106	0.016 48
1-戊醇	—	—	—	—	1.226	1.409×10^{-4}
己醛	5.507	2.995×10^{-4}	7.616	2.430×10^{-6}	6.748	2.810×10^{-4}
戊酸甲酯	1.313	9.127×10^{-10}	—	—	2.038	3.608×10^{-8}
(E)-2-己烯醛	—	—	2.875	3.665×10^{-3}	5.679	7.417×10^{-3}
4-己烯-1-醇乙酸酯	4.512	2.575×10^{-9}	4.159	7.420×10^{-8}	—	—
1-己醇	2.346	6.373×10^{-12}	2.177	6.943×10^{-10}	—	—
庚醛	1.303	5.828×10^{-7}	1.464	1.152×10^{-7}	—	—
己酸甲酯	1.968	5.252×10^{-5}	—	—	3.220	5.942×10^{-5}
(E)-2-庚醛	—	—	—	—	1.060	8.781×10^{-4}
苯甲醛	1.152	1.581×10^{-11}	1.018	9.697×10^{-9}	—	—
2-戊基呋喃	—	—	1.959	4.224×10^{-4}	2.784	1.303×10^{-3}
辛醛	1.302	9.483×10^{-13}	1.052	9.422×10^{-8}	—	—
(E, E)-2,4-庚二烯醛	—	—	—	—	1.545	6.905×10^{-8}
(E, E)-3,5-辛二烯-2-酮	1.155	1.316×10^{-6}	—	—	1.219	2.146×10^{-3}
1-辛醇	1.179	1.840×10^{-6}	—	—	—	—
壬醛	1.305	6.805×10^{-8}	1.206	5.259×10^{-6}	—	—
丁香醛（异构体）	1.694	1.388×10^{-9}	1.360	1.096×10^{-5}	1.323	1.315×10^{-71}
萘	1.032	5.684×10^{-9}	—	—	—	—

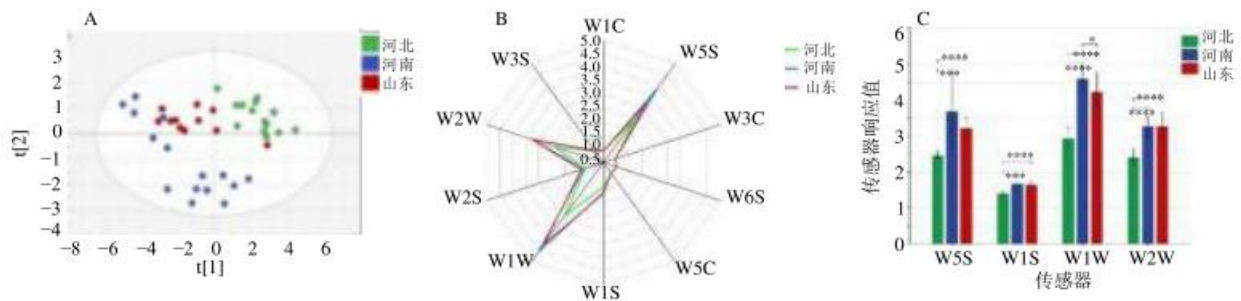
“—”表示未有明显差异。

“—” indicates no significant difference.

有机硫化物，这 5 类化合物也是造成不同产地金银花气味产生差异的重要因素。

由图 4C 可知，河南金银花 W5S、W1S 和 W1W 传感器的响应最高，说明河南金银花中含有较多的氮氧化合物、短链烷烃和无机硫化物；山东金银花

与河南的金银花 W2W 传感器的响应强度相似，说明两者中芳香成分和有机硫化物含量相似；河北因金银花 4 个传感器的响应均最低，说明其氮氧化合物、短链烷烃、无机硫化物、芳香成分和有机硫化物含量均较少。



A-PCA 得分图，B-传感器响应雷达图，C-分组误差柱状图：* $P < 0.05$ *** $P < 0.001$ **** $P < 0.0001$ ，图 5 同。

A-PCA score plo, B-radar response maps, C-group bar plot. * $P < 0.05$ *** $P < 0.001$ **** $P < 0.0001$, same as Fig. 5.

图 4 不同产地金银花电子鼻分析

Fig. 4 E-nose analysis of *Lonicerae Japonicae Flos* of different producing areas

2.6 电子舌结果

以参比溶液的输出为味觉零点又称无味点，因参比溶液中含有少量的酸和盐，故酸味和咸味的无味点分别为-13和-6，其他无味点均为0。

如图 5-A 对不同产地金银花各样本味觉值进行 PCA (PC1: 0.468, PC2: 0.254)，3 个产地的金银花样品各聚为一组，说明电子舌可对不同产地金银花进行较好的区分且 3 个产地金银花的味道有明显区别。由雷达图 (图 5-B) 可知，3 个产地金银花均具

有明显的苦味、涩味、鲜味和甜味，这 4 种味道也是造成不同产地金银花味道产生差异的重要原因。由分组差异柱状图可知 (图 5-C)，山东金银花的苦味、涩味、鲜味较明显，河南金银花的涩味、鲜味、甜味较弱，河北金银花的苦味较弱，山东和河北金银花的甜味相当。据结果推测山东金银花各味道较明显，滋味更浓郁丰富；河北金银花苦味、涩味较低，甜味较高，更适口；河南金银花的味道整体较淡。

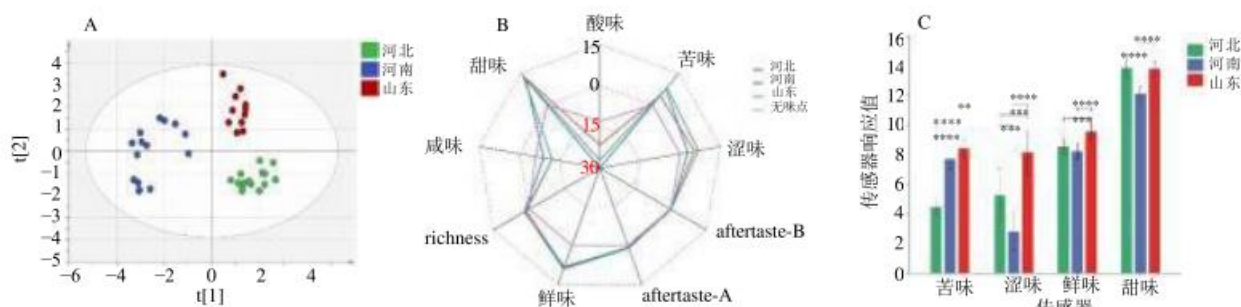


图 5 不同产地金银花电子舌分析

Fig. 5 E-tongue analysis of *Lonicerae Japonicae Flos* of different producing areas

2.7 不同产地金银花样品气味与化学成分关联分析

通过电子鼻的结果发现 W1C、W5S、W2S 和 W1W 是响应较强的传感器。为了更好地了解电子鼻传感器与差异挥发性成分之间的关系，使用筛选出的所有差异性挥发成分 (共 21 个) 与电子鼻 4 个响应较强的传感器进行 pearson 相关分析。图中红色越深，表明正相关越强，即当这些化合物的含量增加时，相应电子鼻传感器的响应更强，蓝色越深则反之。

分析结果表明，4-己烯-1-醇乙酸酯、1-己醇、苯甲醛、辛醛、1-辛醇、壬醛、丁香醛 (异构体)、萘与 W1C、W5S、W2S 和 W1W 的响应值均呈较强正相关。(E)-2-戊烯醛、1-戊醇、戊酸甲酯、乙酸甲酯、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮与 W1C、W5S、W2S 和 W1W 的响应值均呈较强负相关。结合电子鼻各传感器的属性，确定了区分 41 批金银花气味差异的物质基础主要为 1-己醇、苯甲醛、辛醛、1-辛醇、壬醛、丁香醛 (异构体)、萘、(E)-2-戊烯醛、1-戊醇、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮 (图 6)。

2.8 不同产地金银花味道判别分析

为实现对新金银花样本产地的预测，使用 SPSS25 对 35 个金银花样本建立判别模型，并对

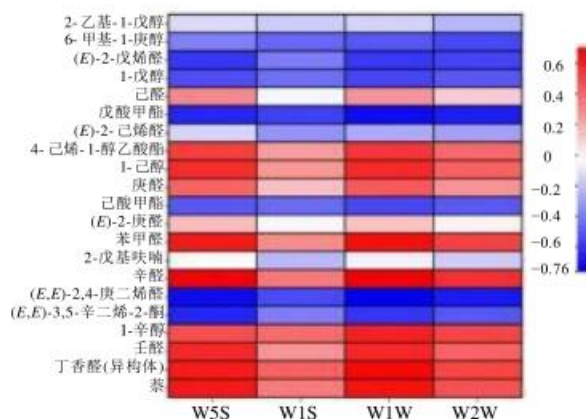


图 6 电子鼻主要响应传感器与差异挥发性成分的关联性分析

Fig. 6 Correlation analysis of main response sensors of E-nose with differential volatile components

HB3、HB6、HN3、HN9、SD3、SD9 号金银花样品的测试结果进行判别验证。其分类函数分别为 $Y_1 = 1.940 X_1 + 2.326 X_2 + 0.676 X_3 - 6.983 X_4 + 0.894 X_5 + 5.307 X_6 + 0.459 X_7 - 41.033$ ， $Y_2 = -1.443 X_1 + 1.157 X_2 + 1.447 X_3 - 4.367 X_4 + 0.990 X_5 + 1.214 X_6 + 1.193 X_7 - 18.940$ 。判别结果显示 (表 7)，其对河北、河南、山东金银花能进行有效的判别，判别识别率为 100%。

表 7 不同产地金银花分类结果

Table 7 Classification results of different *Lonicerae Japonicae Flos* from different producing areas samples

产地	初始计数				比例/%			
	河北	河南	山东	总计	河北	河南	山东	总计
河北	13	0	0	13	100.0	0.0	0.0	100.0
河南	0	13	0	13	0.0	100.0	0.0	100.0
山东	0	0	9	9	0.0	0.0	100.0	100.0
未分组个案	2	2	2	6	33.3	33.3	33.3	100.0

3 讨论

中药材的品质与产地密切相关，金银花独特的“气”和“味”是其重要特征，对药材的辨识具有重要的参考价值，且金银花中含有的多种挥发类成分，是其具有抗菌功能的物质基础^[6]。基于此，本文尝试从挥发性成分、气味和味道多个角度结合多元统计分析，探讨不同产地的金银花的差异。

通过 HS-GC-MS 分析、OPLS-DA 和单因素方差分析筛选出己醛和丁香醛（异构体）为 3 个产地共有的差异挥发性成分，醛类一般具有青香、果香和甜香，可对总体特征风味起产生影响^[7]，而己醛和丁香醛均有怡人的果香^[8-9]。甜味属甜香、花香、果香的增强，可起到掩盖和弱化苦味的效果^[14]。因此可以通过进一步实验评估己醛和丁香醛是否可以作为评价金银花风味和质量的指标性成分。与传统的人工鼻闻和口尝的评价方式相比，电子鼻和电子舌具有重复性好、数据电子化、便于描述等优点，可以对气味和味道进行科学定量的评价^[10-11]，近年来已被应用于多种中药的研究。研究结果显示电子鼻和电子舌均能对不同产地的金银花进行良好的区分，说明产地的不同会使金银花样品风味产生较大差异。在未来，智能感官技术在中药研究方面的应用将会更加广泛和全面。

本研究采用 HS-GC-MS、电子鼻和电子舌技术结合 PCA 及 OPLS-DA 对不同产地金银花的挥发性成分、气味和味道差异进行研究，为金银花产地鉴别及质量评价提供了参考，对规范金银花市场具有一定指导意义。但对以上差异形成的具体原因，本文未深入探究，后期可对不同产地金银花间的差异与产地环境的相关性展开深入研究。

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. 2020: 293.
- [2] 李磊, 谭政委, 余永亮, 等. 金银花种质资源及品种选育研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2022, 50(17): 1-4.
- [3] 杨敏丽, 赵彦贵. 不同月份宁夏原州区金银花挥发油成分的分析比较 [J]. 宁夏大学学报: 自然科学版, 2007, 28(2): 140-146.
- [4] 刘天亮, 杨林林, 董诚明, 等. 金银花不同采收期指纹图谱及成分变化情况研究 [J]. 中药材, 2021, 44(10): 2358-2362.
- [5] 马涵玉, 钱琪, 牛丽颖. 基于文献计量学的金银花研究现状与热点分析 [J]. 药物评价研究, 2022, 45(7): 1426-1434.
- [6] 阮之阳, 王兆梅, 黎嘉嘉, 等. 金银花挥发油及残渣浸膏的抗菌活性研究 [J]. 现代食品科技, 2017, 33(10): 77-82.
- [7] Zhu Y, Lv H P, Shao C Y, *et al.* Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas [J]. *Food ResInt*, 2018, 108: 74-82.
- [8] 蔡雨静, 张振宇, 王彩玲, 等. 电子鼻、电子舌结合 SPME-GC-MS 对青海玉树牦牛肉挥发性化合物分析 [J/OL]. 食品工业科技, [2023-03-13]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022100236>.
- [9] 蒲俊杰, 刘谦, 李佳, 等. 金银花不同发育时期挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 分析 [J]. 中草药, 2022, 53(9): 2818-2824.
- [10] Pan M H, Su Y F, Liu X J, *et al.* Identification of *Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl in different harvest periods using intelligent sensory technologies, HPLC characteristic fingerprint coupled with chemometrics [J]. *Phytochem Anal*, 2022, 33(3): 490-501.
- [11] 荆文光, 赵小亮, 张权, 等. 基于电子舌和多成分定量技术的厚朴“苦味”药性物质基础研究 [J]. 中国现代中药, 2022, 24(2): 258-264.

[责任编辑 时圣明]