

## 基于智能感官和近红外光谱技术结合化学计量学的酒当归炮制程度快速辨识研究

丁羽<sup>1</sup>, 戴慧莲<sup>1</sup>, 姜德利<sup>1</sup>, 李昱<sup>1</sup>, 苏联麟<sup>1,2\*</sup>, 季德<sup>1,2</sup>, 陆兔林<sup>1,2</sup>, 李林<sup>1,2\*</sup>

1. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023

2. 国家教育部中药炮制规范化及标准化教育部工程研究中心, 江苏 南京 210023

**摘要:** **目的** 构建酒当归不同炮制程度快速辨识模型, 为酒当归饮片智能化生产奠定基础。**方法** 采用测色仪提取炮制过程的颜色特征值, 利用超快速气相电子鼻获取气味信息, 借助近红外光谱仪获取近红外光谱 (near infrared spectroscopy, NIRS) 信息, 通过化学计量学分析对数据进行处理分析, 建立不同炮制程度酒当归快速辨识模型。**结果** 基于色度值结合主成分分析 (principal component analysis, PCA)、基于气味信息结合判别因子分析 (discriminant factor analysis, DFA) 和正交偏最小二乘-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)、基于 NIRS 信息结合 OPLS-DA 建立的辨识模型均能够准确辨识 4 类不同炮制程度的酒当归样品。共鉴定出 22 种气味成分, 发现  $\alpha$ -蒎烯、癸酸甲酯、 $\beta$ -蒎烯、2-甲基呋喃、十二内酯、丁酸辛酯、环己甲酸乙酯、肉桂酸异丙酯、柠檬烯、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 10 个气味成分作为引起当归炮制过程产生差异性的挥发性物质。**结论** 基于智能感官技术及 NIRS 技术实现了对不同炮制程度酒当归的快速准确辨识, 为酒当归及其他中药饮片的炮制程度的快速识别及质量控制提供参考。

**关键词:** 酒当归; 炮制程度; 色度值; 超快速气相电子鼻; 近红外光谱; 化学计量学; 气味差异物质; 快速辨识

**中图分类号:** R283.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2025)01-0068-11

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.01.008

## Research on rapid discrimination of different processing degrees of *Angelicae Sinensis Radix* with yellow rice wine based on intelligent sense and near-infrared technology combined with chemometrics

DING Yu<sup>1</sup>, DAI Huilian<sup>1</sup>, JIANG Deli<sup>1</sup>, LI Yu<sup>1</sup>, SU Lianlin<sup>1,2</sup>, JI De<sup>1,2</sup>, LU Tulin<sup>1,2</sup>, LI Lin<sup>1,2</sup>

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

2. Engineering Center of State Ministry of Education for Standardization of Chinese Medicine Processing, Nanjing 210023, China

**Abstract: Objective** A rapid discrimination model for accurately distinguishing the different processing degrees of Danggui (*Angelicae Sinensis Radix*, ASR) with yellow rice wine was established, which laid a foundation for the intelligent production of ASR.

**Methods** The colorimetric values were extracted by the colorimeter, the odor information was obtained by the ultra fast gas phase electronic nose, the near infrared spectroscopy (NIRS) information was obtained by the near infrared spectrometer, and the data were processed and analyzed by chemometrics, so as to establish a fast discrimination model for different processing degrees of ASR.

**Results** The discrimination model based on colorimetric values combined with principal component analysis (PCA), odor information combined with discriminant factor analysis (DFA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), and spectral information combined with OPLS-DA can all classify samples into four categories. A total of 22 odor components were identified in this study, and ten odor components, including  $\alpha$ -pinene, methyl decanoate,  $\beta$ -pinene, 2-methylfuran,  $\delta$ -dodecalactone, octyl butanoate, ethyl cyclohexanecarboxylate, isopropyl cinnamate, limonene, 2-isobutyl-3-methoxypyrazine were selected as volatile substances that caused differences in the processing of ASR. **Conclusion** Based on intelligent sensory technology and NIRS technology, this study successfully achieved the rapid and accurate distinction of the different processing degrees of ASR with yellow

收稿日期: 2024-09-02

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFC3504200)

作者简介: 丁羽 (2000—), 硕士研究生, 研究方向为中药学。E-mail: 473920338@qq.com

\*通信作者: 李林, 教授, 主要从事中药炮制及中药饮片质量标准研究。E-mail: lilin\_med@163.com

苏联麟, 副教授, 主要从事中药炮制及中药饮片质量标准研究。E-mail: sl2020@njucm.edu.cn

rice wine, providing a reference for the rapid identification and quality control of the processing degrees of ASR with yellow rice wine and other traditional Chinese medicine decoction pieces.

**Key words:** *Angelicae Sinensis Radix* processed with yellow rice wine; processing degree; color values; ultra fast gas phase electronic nose; near infrared spectroscopy; chemometrics; odor differential markers; rapid discrimination

当归是伞形科当归属植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根<sup>[1]</sup>, 属于药食同源的中药材, 始载于《神农本草经》, 为血家之圣药, 素有“十方九归”的美誉。传统中医认为当归有补血活血、调经止痛、润燥滑肠之功效, 常用于治疗血虚萎黄、眩晕心悸、月经不调、经闭痛经、虚寒腹痛、肠燥便难、风湿痹痛、跌扑损伤等病症, 是临床最常用中药之一<sup>[2]</sup>。当归用药历史悠久, 其炮制方法主要有净制、切制、酒制、土炒、油炒或制炭等, 其中酒制是目前最常用的方法, 也是《中国药典》2020年版规定的炮制方法。炮制过程中饮片炮制程度判断不明, 会导致饮片炮制不及或炮制过度, 影响饮片质量。目前, 当归饮片的研究主要集中在内在成分定量研究<sup>[3-4]</sup>。传统的酒当归属饮片评价标准主要依靠饮片的外观、气味、口感等经验性指标, 多数以“切面深黄色或浅棕黄色, 略有焦斑。香气浓郁、并略有酒香气”作为炮制适中的评判指标<sup>[1]</sup>。现今酒当归属饮片外观性状的评判主要依靠检测员的感官评价, 该评判过程带有一定主观性, 缺乏客观准确性。因此, 为确保中药质量和临床安全, 亟须建立一套快速、灵敏、无损的饮片质量评价方法, 使得中药饮片的质量评价更为准确可靠, 促使中药炮制过程向更高效、精准、可持续发展的方向, 为中医药现代化提供理论和实践支撑。

在现代中药饮片炮制过程的质量控制研究中, 运用智能感官分析技术及近红外光谱 (near infrared spectroscopy, NIRS) 等技术评判饮片的质量已成为一种趋势, 它能够将在中药饮片的外观性状指标进行客观量化, 为这一领域的发展提供科学支撑<sup>[5-6]</sup>。通过现代传感技术及光谱技术来评估饮片的质量特性, 实现经验评价的客观量化, 使得中药从业者对于中药饮片可以做到外观“认得清”, 质量“辨得准”。基于  $L^*a^*b^*$  颜色模型的分光测色仪, 通过将样品表面颜色转换为色彩参数, 可实现饮片颜色的客观量化。 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  分别代表颜色的亮度、红绿色方向、黄蓝色方向, 该技术可基于外观颜色上的差异对饮片进行快速定性鉴别<sup>[7]</sup>。超快速气相电子鼻 (ultra-fast gas phase electronic nose) 通过结合气相色谱技术和先进的传感器阵列来检测和分析复杂

的气味成分, 具有快速、准确、客观、可重复的特点, 其运用的捕集器自动顶空简化了样品处理流程, 实现了气味物质的自动提取、富集和进样, 操作方便快捷<sup>[8]</sup>。NIRS 技术是一种基于化学成分官能团在 NIRS 区域的吸收特性来提取样品的化学成分、物理性质等信息的技术, 具有快速、准确、无损、成本小的特点, 广泛应用于食品及药物的快速质量识别和控制, 其在珍贵中药的质量控制方面也有一定的应用<sup>[9]</sup>。

本研究通过测色仪、快速气相电子鼻及 NIRS 技术结合主成分分析 (principal component analysis, PCA)、判别因子分析 (discriminant factor analysis, DFA)、正交偏最小二乘-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 等方法, 成功建立了不同炮制程度酒当归属饮片的快速识别模型, 以期为其他中药饮片质量的快速辨识提供新思路, 为中药饮片智能化生产奠定基础。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

CM-5 型分光测色仪, 日本柯尼卡美能达有限公司; Heracles NEO 型快速气相电子鼻, PAL RSI 全自动顶空进样器配备 MXT-5 (低极性, 交联 5% 二苯基/95% 二甲基聚硅氧烷) 和 MXT-1701 (中极性, 交联 14% 氰丙基苯/86% 二甲基聚硅氧烷) 金属毛细管柱 (10 m×0.18 mm×0.4 μm), 法国 Alpha MOS 公司; AR124CN 型电子分析天平, 奥豪斯仪器上海有限公司; Thermo Fisher Antaris II 型傅里叶变换近红外光谱仪, 美国 Thermo 公司; DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; FW100 型高速粉碎机, 天津市泰斯特仪器有限公司; DYQ 型中药切药机, 瑞安市永历制药机械有限公司; MSDC-5 型自动炒货机, 常州市金坛迈斯机械有限公司。

### 1.2 材料

收集来自产地甘肃岷县的 6 个不同批次的当归属药材 (分别编号 YC2309001~YC2309006), 其质量均符合《中国药典》2020 年版标准, 经南京中医药大学刘圣金教授鉴定, 为伞形科当归属植物当归 *A. sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根; 绍兴黄酒购自绍兴

市绍一缸酒业有限公司, 酒精度为 14.0% (体积分数), 执行标准为 GB/T13662, 批号 20220601; 正构烷烃  $nC_6 \sim nC_{16}$  混合对照品, 批号 A10142930, 购自美国 Restek 有限公司。

## 2 方法与结果

### 2.1 酒当归炮制过程样品的制备

**2.1.1 生当归饮片** 参照《中国药典》2020 年版一部“当归”项下记载当归饮片炮制方法, 除去杂质, 洗净, 润透, 切薄片, 低温干燥, 备用<sup>[1]</sup>。

**2.1.2 酒当归饮片** 参照《中国药典》2020 年版一部“当归”项下记载的酒当归炮制方法, 将 6 批生当归饮片分别制备成不同炮制程度酒当归饮片。炮制过程如下: 炒药机温度设定为 120 °C, 加入已润透的生当归饮片, 炒制 28 min, 从 6 min 开始每隔 2 min 取样, 摊开晾凉, 即得 78 批酒当归炮制过程饮片样品。其中 100 kg 当归饮片, 用黄酒 10 kg,

闷润 1 h。样品信息见表 1, 当归炮制过程饮片性状变化见图 1。经老药工刘产明的鉴别, 将 78 批不同炮制程度的当归饮片样品分为 4 大类, 分别为生品、炮制不及 (炒制 6~14 min)、炮制适中 (炒制 16~20 min)、炮制太过 (炒制 22~28 min)。所有饮片样品均粉碎, 过 3 号筛, 备用。

表 1 样品信息

Table 1 Information of samples

药材批号	当归饮片			
	生品	炮制不及	炮制适中	炮制太过
YC2309001	SP1	BJ7~BJ11	SZ37~SZ39	TG55~TG58
YC2309002	SP2	BJ12~BJ16	SZ40~SZ42	TG59~TG62
YC2309003	SP3	BJ17~BJ21	SZ43~SZ45	TG63~TG66
YC2309004	SP4	BJ22~BJ26	SZ46~SZ48	TG67~TG70
YC2309005	SP5	BJ27~BJ31	SZ49~SZ51	TG71~TG74
YC2309006	SP6	BJ32~BJ36	SZ52~SZ54	TG75~TG78



图 1 当归炮制过程饮片性状变化

Fig. 1 Changes in traits of *Angelicae Sinensis Radix* during processing

### 2.2 基于测色仪的颜色分析

**2.2.1 测量条件** 使用 CM-5 测色仪, 光源 D65, 测量口径 3 mm, 测量角度 10°, 测光方式 SCE。在测定样品之前, 利用标准比色板对仪器进行校正, 校正后将样品粉末装入容器中, 厚度为 2~3 mm, 重复测量 3 次, 得到  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  3 个色度值, 总色度  $E_{ab}^* = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ , 以平均值为最终测定结果<sup>[10]</sup>。

**2.2.2 方法学验证** 颜色的测定会受到外部光线

的影响, 因此, 先对颜色测定方法的可靠性进行验证。按“2.2.1”项下方法, 通过对 SP1 样品连续测定 6 次, 各颜色值的 RSD 均小于 0.95%, 表明仪器精密度良好; 将 SP1 样品平行制备 6 份供试品粉末测定, 各颜色值的 RSD 均小于 1.69%, 表明该方法重复性良好; 将 SP1 样品分别于放置 0、2、4、8、12、24 h 测定, 各颜色值的 RSD 均小于 0.15%, 表明样品颜色值在 24 h 内稳定性良好。结果表明该方法是稳定可行的, 满足分析条件。

**2.2.3 酒当归炮制过程饮片颜色变化分析** 酒当归炮制过程饮片样品色度值变化趋势结果见表 2，颜色参数  $L^*$  值从 0~100， $L^*$  值越大说明样品颜色越明亮， $L^*$  值越小说明样品颜色越黑暗， $a^*$  由正到负表示颜色由红到绿色； $b^*$  由正到负表示颜色由黄到蓝。由表 2 可以看出，随着炮制程度的加深， $L^*$ 、 $E_{ab}^*$  总体呈下降趋势， $a^*$ 、 $b^*$  总体呈上升趋势。当炮制至 16 min 时，样品  $a^*$ 、 $b^*$  开始呈上升趋势且变化幅度较大，表明样品粉末颜色开始偏红偏黄，样品  $L^*$ 、 $E_{ab}^*$  值开始下降，样品粉末颜色开始变暗，与肉眼所见样品表面出现焦斑主观感受相符合；炮制 20 min 后，样品粉末  $L^*$ 、 $E_{ab}^*$  值开始急剧下降，此时样品炮制明暗程度发生显著的改变。结果表明，炮制前 16 min 样品颜色变化不明显，炮制 16 min 至 20 min，样品总体颜色偏红偏黄程度更大，样品符合切面深黄色或浅棕黄色的性状描述，与传统老药工经验鉴别结果一致，为炮制最适程度，炮制 20 min 后，颜色整体偏暗黑，与性状描述不符。

表 2 酒当归饮片炮制过程样品色度值测定 ( $\bar{x} \pm s, n = 6$ )  
Table 2 Determination of color value during processing of *Angelicae Sinensis Radix* slices with yellow rice wine ( $\bar{x} \pm s, n = 6$ )

样品	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$E_{ab}^*$
生品	61.36±1.79	6.03±0.44	27.28±0.30	67.42±1.59
炒制 6 min	59.59±2.08	6.20±0.46	25.31±0.73	65.05±1.74
炒制 8 min	62.43±3.07	5.85±0.57	25.27±0.59	67.62±2.79
炒制 10 min	63.08±2.10	5.82±0.41	25.25±0.57	68.21±1.85
炒制 12 min	64.14±2.27	5.53±0.49	24.93±0.67	69.04±2.12
炒制 14 min	66.45±1.76	5.54±0.39	25.08±0.46	71.24±1.60
炒制 16 min	63.28±0.37	8.06±0.40	29.90±0.51	70.51±0.41
炒制 18 min	60.95±0.41	9.92±0.33	30.46±0.28	68.86±0.36
炒制 20 min	60.42±1.06	11.20±0.63	31.94±0.70	69.26±0.81
炒制 22 min	48.82±3.59	14.60±0.67	33.23±1.40	60.86±3.45
炒制 24 min	50.87±3.75	14.07±0.76	33.33±1.25	62.45±3.43
炒制 26 min	47.90±2.73	14.11±0.33	31.73±1.06	59.18±2.70
炒制 28 min	37.11±2.71	12.86±0.73	28.34±1.15	48.46±2.55

**2.2.4 基于颜色 PCA 区分不同炮制程度酒当归饮片** PCA 是一种降维统计方法，能将多个指标转换为几个主成分，并保留了数据集中对方差贡献最大的特征<sup>[11]</sup>。前期，老药工根据经验将当归样品分为生品、炮制不及、炮制适中、炮制太过 4 大类，把 78 个样品信息导入 SIMCA 14.0 软件中，以  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  作为因变量，不同炮制程度（生品、炮制不及、炮制适中、炮制太过）作为自变量进行 PCA，结果

如图 2 所示。PCA 模型中的  $Q^2$  为 0.999 (大于 0.5)， $Q^2$  反映 PCA 模型的预测能力， $Q^2$  越大，表明所建立的模型越稳定可靠<sup>[12]</sup>。根据图 2 结果可知，4 类不同炮制程度的样品可互相区分开，且相同炮制程度的样品基本能够聚为一类，生品与炮制不及样品比较集中，可能原因是由于生品和轻微炮制的样品色泽较为接近。由此可知所构建的 PCA 模型，能够将不同炮制程度的酒当归饮片进行区分，直观体现不同炮制程度的酒当归饮片样品颜色的差异，表明本研究建立的颜色测定方法对于酒当归饮片的炮制程度评价具有可行性。

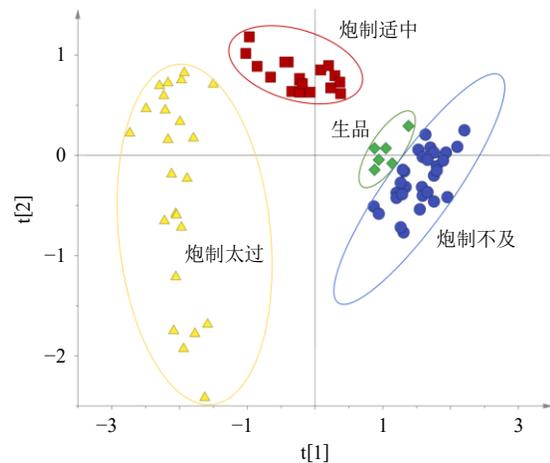


图 2 不同炮制程度酒当归饮片样品颜色 PCA 图  
Fig. 2 Color PCA score chart of different processing degrees of *Angelicae Sinensis Radix* slices with yellow rice wine samples

**2.2.5 不同炮制程度当归饮片颜色参考范围的建立** 虽然该模型能够识别出不同炮制程度的酒当归饮片样品，但无法对这些样品之间的颜色差异进行量化，因此，通过计算其颜色值参考范围来量化它们的颜色差异。以 90% 为置信水平，选择平均值建立 4 类炮制程度酒当归饮片的颜色参考范围，结果见表 3。

斯皮尔曼 (Spearman) 秩检验是一种非参数检

表 3 不同炮制程度酒当归饮片样品颜色值参考范围  
Table 3 Reference ranges of color values of different processing degrees of *Angelicae Sinensis Radix* slices with yellow rice wine samples

炮制程度	颜色值参考范围		
	$L^*$	$a^*$	$b^*$
生品	58.413~64.301	5.297~6.759	26.790~27.767
炮制不及	58.004~68.270	4.964~6.609	24.206~26.132
炮制适中	59.193~63.904	7.968~11.848	29.102~32.432
炮制太过	35.920~56.427	12.448~15.376	27.786~35.533

验方法,用于评估变量之间的单调关系。为了验证所建立的颜色参考范围的合理性,选择非参数检验分析4种炮制程度酒当归饮片样品的分组与色度值之间是否存在相关性。结果显示 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 斯皮尔曼秩检验的 $P$ 值均 $<0.01$ ,表明4类不同炮制程度酒当归饮片样品的分组与色度值间具有相关性,所建立的颜色参考范围能够用于区分不同炮制程度的酒当归。

综上,根据颜色参考范围结合炮制过程色泽变化分析及颜色化学计量学分析,可用来初步辨识不同炮制程度酒当归饮片样品。

### 2.3 基于超快速气相色谱电子鼻的气味分析

**2.3.1 气味测定方法的建立** 为保证获取样品最佳响应信号,保证分析方法的稳定可行,通过对称样量(0.3、0.6、0.9、1.2、1.5 g)、孵化温度(45、55、65、75 °C)、孵化时间(10、20、30 min)、进样量(1.000、2.000、3.000、4.000、5.000 mL)4个条件进行考察,以确定酒当归饮片样品气味分析的最佳条件。结果表明样品用量、孵化温度、孵化时间、进样量分别设置为0.9 g、75 °C、10 min、4.000 mL时达到最佳分析结果。故超快速气相色谱电子鼻的测定条件为将0.9 g样品粉末置于20 mL的顶空瓶中,在75 °C条件下孵化10 min。设置自动进样针吸取气体的体积为4.000 mL,载气以1 mL/min

的恒定流量循环,进样口温度200 °C,进样体积流量125  $\mu\text{L/s}$ ,持续时间37 s,捕集阱初始温度40 °C,分流体积流量10 mL/min,捕集时间42 s,柱温初始为50 °C,初始温度线2 s。程序升温:以3.0 °C/s升至170 °C,以1.5 °C/s升至250 °C并保持15 s,总采集时间110 s。

**2.3.2 方法学验证** 取SP1样品粉末连续测定6次,考察方法精密度;取同批样品,同法将SP1样品制备6份供试品粉末,考察方法重复性;将SP1供试品粉末,分别于制备后0、2、4、8、12、24 h测定,考察方法稳定性。以各特征峰的保留时间及峰面积的RSD为考察指标进行评价。方法学考察结果显示,精密度、重复性、稳定性的各特征峰保留时间均小于0.15%,峰面积RSD均小于5.0%,表明建立的方法稳定、可行。

**2.3.3 酒当归炮制过程气味成分的鉴定** 将78批当归饮片样品按“2.3.1”项下最终试验参数进样测定,前期研究发现中极性柱MXT-1701分离效果不佳,以低极性柱MXT-5色谱柱为主,将色谱信息导入Origin 2022函数绘图软件,绘制不同炮制程度酒当归饮片气味指纹图谱,结果见图3。可见,当归饮片在20~100 s展现出丰富的气味特征信息。不同炮制程度酒当归饮片样品之间气味响应强度有所差异,气味成分随着炮制程度的加深也会呈现相应

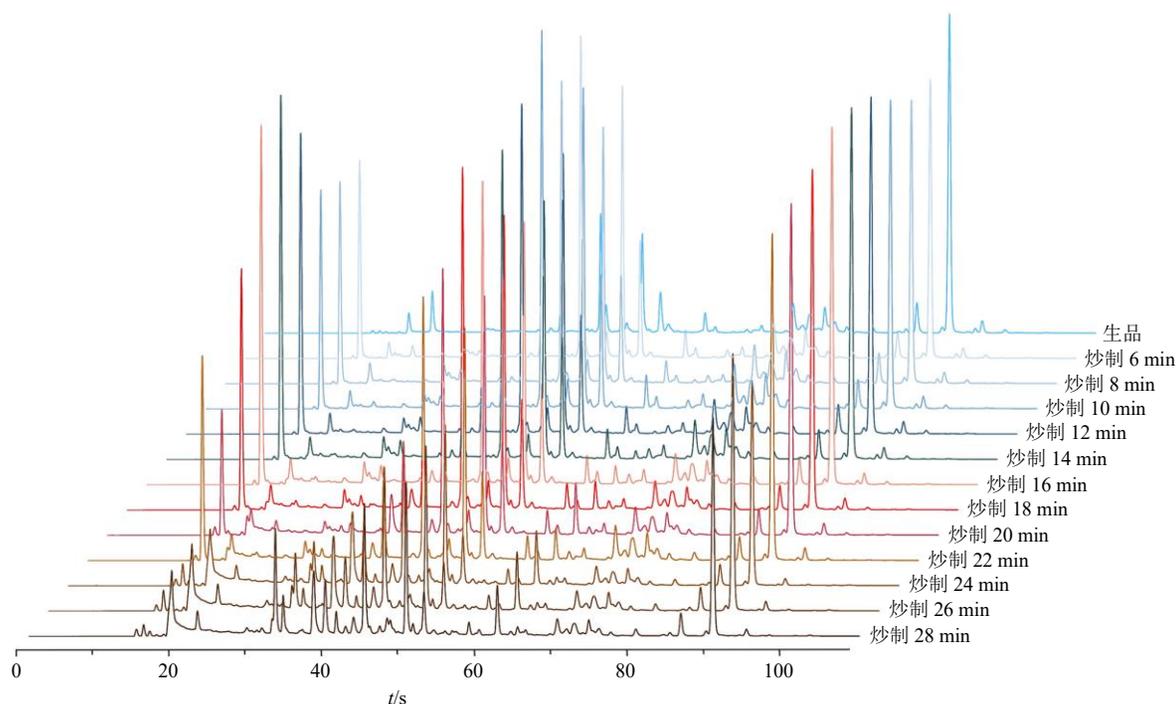


图3 不同炮制程度酒当归饮片样品的气味指纹图谱

Fig. 3 Odor fingerprint of different processing degrees of *Angelicae Sinensis Radix* slices with yellow rice wine

的动态调整, 展现不同的气味特征。

采用正构烷烃混合对照品 ( $nC_6 \sim nC_{16}$ ) 对色谱峰进行校准, 将各色谱峰保留时间 ( $t_R$ ) 转换成 Kovats 相对保留指数 (Kovats relative retention index, RI), 在查阅相应文献报道<sup>[13-15]</sup>及经 AroChemBase 数据库对比, 对可能的化合物进行评估, 共指认鉴定出 22 个挥发性成分, 结果见表 4。当醛类和酮类等含有羰基的化合物与氨基化合物发生反应时, 会经过一系列复杂步骤, 包括缩合、环化、氧化和还原等, 最终生成具有特定气味的化合物, 包括醛类、

酮类、醇类、呋喃和吡啶等<sup>[16-17]</sup>, 该反应称为美拉德反应。酒当归在炮制过程中产生的挥发性物质的变化可能与美拉德反应有关。炮制过程中鉴定出的成分包含烯烃 4 种、醇类 2 种、酯类 9 种、醛类 2 种、酮类 2 种、呋喃 1 种、吡嗪 2 种, 均为挥发性物质。22 个化合物主要分为 6 种不同的主观感知类别, 大部分化合物被感知为“甜的”“辛辣的”, 少数感知为“苦的”“苦味”“酒精”“葡萄酒”, 与《中国药典》2020 年版当归项下“味甘、辛、微苦”“略有酒香气”的感官描述相一致。

表 4 不同炮制程度酒当归中可能存在的气味化合物及感官信息描述

Table 4 Potential odor compounds and sensory information description of different processing degrees of *Angelicae Sinensis* Radix slices with yellow rice wine

峰号	分子式	MXT-5 RI	MXT-1701 RI	可能存在化合物	相关指数	气味信息
1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	549	580	丙醛	96.59	乙醛、辛辣的
2	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	598	636	2-甲基呋喃	93.73	丙酮、燃烧、甜
3	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	736	867	3-甲基-1-丁醇	76.38	酒精、香油、苦味、燃烧、辛辣的、水果
4	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	780	912	3-己醇	75.55	酒精、大气
5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	813	872	醋酸丁酯	84.19	香蕉、苦味、愉悦的、菠萝
6	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	834	976	糠醛	81.84	杏仁、烘的、苯甲醛、芳香的、甜的
7	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	953	948	$\alpha$ -蒎烯	88.02	樟脑、甜的
8	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	997	979	$\beta$ -蒎烯	89.36	干燥、甜的、木香、松脂
9	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	1 040	1 081	柠檬烯	91.50	桔子、水果、橙、皮味的
10	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	1 090	1 145	2-乙基-5,6-二甲基吡嗪	99.10	燃烧、爆米花
11	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1 137	1 186	环己甲酸乙酯	98.01	奶酪、水果、葡萄酒
12	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	1 177	1 237	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	73.76	甜椒、辣、胡椒
13	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	1 278	1 354	己酸戊酯	90.72	苹果、肥的、梨、甜的
14	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	1 300	1 382	丙酸辛酯	74.89	植物的、甜的、水果、果味
15	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	1 338	1 422	癸酸甲酯	97.47	植物的、水果、油腻的、葡萄酒
16	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	1 398	1 446	丁酸辛酯	84.75	奶油的、水果、油腻的、新鲜
17	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	1 464	1 521	$\beta$ -石竹烯	89.57	水果、甜的、辣
18	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	1 482	1 638	$\beta$ -紫罗酮	77.52	干燥的、甜的、紫罗兰、水果
19	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1 527	1 644	肉桂酸异丙酯	76.14	香油
20	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	1 548	1 669	壬酸戊酯	91.74	杏树、植物的
21	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	1 722	1 923	十二内酯	87.79	椰子、甜的、油腻的、新鲜、水果、桃子
22	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	1 789	2 005	香柏酮	97.85	香蕉、桔子、水果、辣

2.3.4 基于气味成分 DFA 模型的不同炮制程度酒当归饮片的快速鉴别分析 DFA 作为一种统计学方法, 用于识别和分析多个变量之间的差异, 能最大化不同类别之间的差异, 最小化类别内部的差异<sup>[18]</sup>。该方法可更直观地区分不同炮制程度酒当归饮片样品的气味差异。结果如图 4 所示, DFA 二维模型中 (图 4-A), 横纵轴两辨别因子累积贡献度为 90.402%, DFA 三维模型 (图 4-B) 三辨别因子累积贡献度高达 99.999%。可以看出, 生品、炮制不及、

炮制适中、炮制太过酒当归饮片样品能明显分为 4 类, 分别分布在不同象限中, 说明不同炮制程度的酒当归饮片样品之间气味存在显著性差异, 并可通过 DFA 模型实现快速鉴别区分, 且区分效果显著。

2.3.5 基于气味成分 OPLS-DA 模型的气味差异物质分析 为了进一步分析确定不同炮制程度样品之间的的气味差异物, 基于鉴别出的 22 个气味成分色谱峰峰面积, 通过有监督的 OPLS-DA 模型对数据进行分析, 结果见图 5。OPLS-DA 得分图能有效地

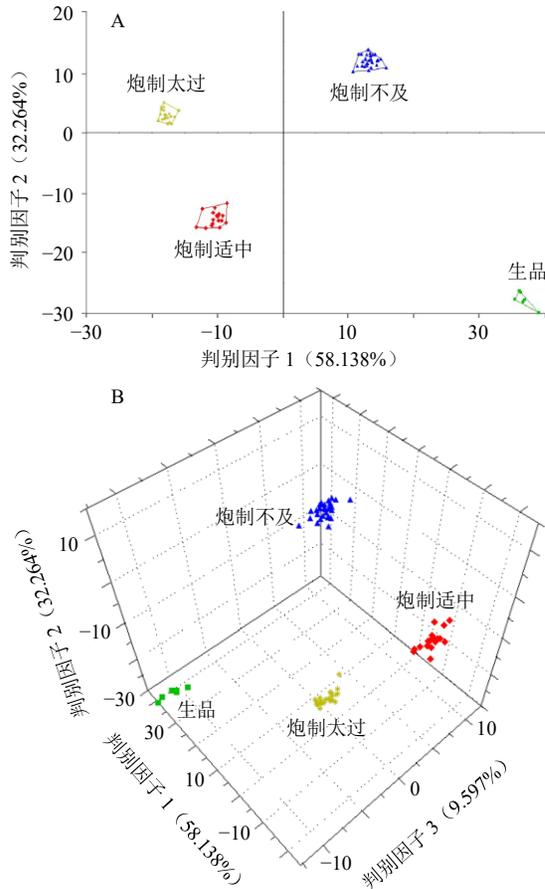


图4 不同炮制程度酒当归饮片样品气味成分的 DFA 二维模型 (A) 和三维模型 (B)

Fig. 4 DFA two-dimensional model (A) and three-dimensional model (B) of different processing degrees of *Angelicae Sinensis Radix* slices with yellow rice wine samples odor components

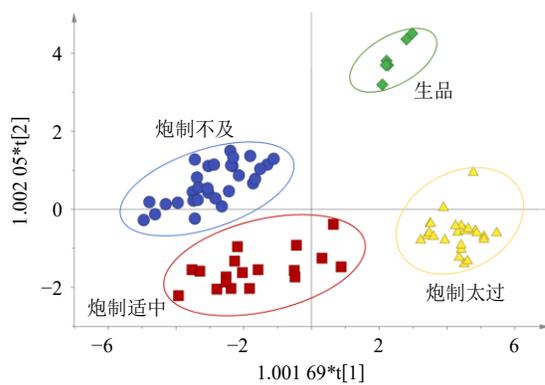


图5 不同炮制程度酒当归饮片样品气味成分的 OPLS-DA 得分图

Fig. 5 OPLS-DA score chart of different processing degrees of *Angelicae Sinensis Radix* slices with yellow rice wine samples odor components

将不同炮制程度的酒当归饮片样品区分为4个不同的区域，与 DFA 结果一致。此次建立的 OPLS-DA

模型  $R^2$ 、 $Q^2$ 、 $Q^2$  值分别为 0.896、0.859、0.794，分别表明模型具有良好的解释能力和预测能力。为了避免评估模型可能存在过拟合情况，对 OPLS-DA 模型进行 200 次置换检验，结果如图 6 所示，右侧的  $R^2$  和  $Q^2$  值高于左侧， $R^2$  和  $Q^2$  的截距值分别为 0.122 和 -0.394，表明所构建的 OPLS-DA 模型不存在过拟合现象，增强了模型的可靠性和可信度。

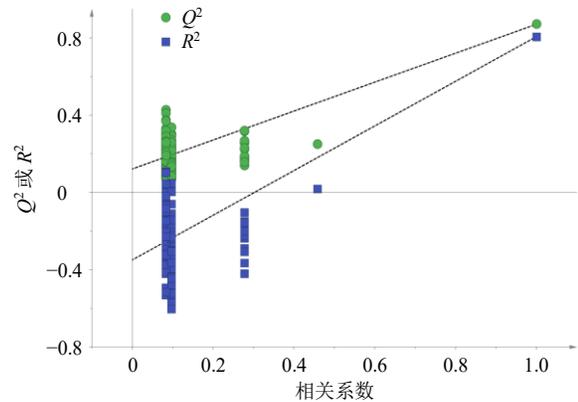


图6 OPLS-DA 模型的置换检验

Fig. 6 Permutation test of OPLS-DA model

变量重要性投影值 (variable importance in the projection, VIP) 是量化各个变量对模型分类性能贡献度的直观指标<sup>[19]</sup>。一般而言，当 VIP 值超过 1 时，认为这些变量在区分不同组别或类别时具有显著的重要性。由图 7 可以得出，VIP > 1 的共有 10 种成分，可作为区分酒当归不同炮制程度关键的气味差异物质，分别为  $\alpha$ -蒎烯、癸酸甲酯、 $\beta$ -蒎烯、2-甲基咪喃、十二内酯、丁酸辛酯、环己甲酸乙酯、肉桂酸异丙酯、柠檬烯、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪，这些成分在鉴别酒当归不同炮制程度样品中发挥着关键作用。

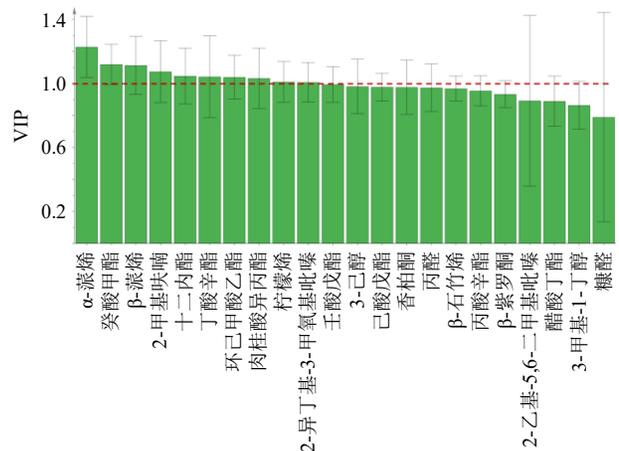


图7 VIP 图

Fig. 7 VIP chart

## 2.4 基于NIRS的光谱信息分析

**2.4.1 光谱信息采集方法** 取样品粉末平铺于石英皿中, 放置仪器上扫描, 采用积分球漫反射模式, 扫描次数为32次, 分辨率 $16\text{ cm}^{-1}$ , 波段区间为 $4\,000\sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$ , 环境条件控制在温度( $20\pm 5$ ) $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度35%或以下。扫描3次取平均值。

**2.4.2 光谱特征分析** 78批不同炮制程度酒当归饮片原始NIRS信息如图8所示。可以看出, 不同炮制程度的酒当归饮片在NIRS中主要有6个特征吸收峰, 吸收峰主要来自C-H、O-H、C-O、C-C、C=C吸收引起的, 当归中阿魏酸、洋川芎内酯I、阿魏酸松柏酯、正丁基苯酞、藁本内酯等特征活性成分均具有上述官能团; 在 $8\,250\text{ cm}^{-1}$ 左右的宽吸收峰是由C-H拉伸振动的第2泛音吸收引起的<sup>[20]</sup>, 在 $6\,900\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归因于O-H拉伸振动的第1次泛音吸收<sup>[21]</sup>, 在 $5\,600\text{ cm}^{-1}$ 左右的宽吸收峰是由C-H拉伸振动的第1次泛音吸收引起的<sup>[22]</sup>, 在

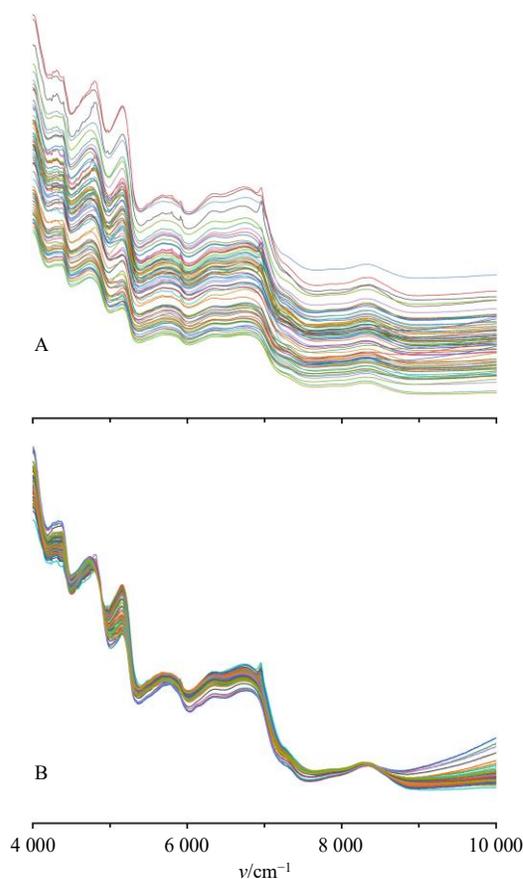


图8 不同炮制程度酒当归饮片样品的原始NIRS图(A)和SNV预处理优化后的NIRS图(B)

Fig. 8 Raw NIRS of different processing degrees of *Angelicae Sinensis Radix* slices with yellow rice wine (A) and NIRS after SNV pretreatment optimization (B)

$5\,200\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可能是由于C-O拉伸振动的第2次泛音吸收或O-H拉伸和弯曲振动的组合<sup>[23]</sup>, 在 $4\,800\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰由C-C和C=C的伸缩振动引起的<sup>[24]</sup>, 在 $4\,300\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰主要是由C-H、C-H<sub>2</sub>和C-H<sub>3</sub>的组合频率引起的<sup>[23]</sup>。

**2.4.3 光谱信息预处理** 为确保仪器背景噪音和基线漂移等因素不影响分类模型, 需要对样品的原始NIRS进行进一步的预处理, 以优化光谱信息, 提高模型构建的整体质量。对The Uncrambler X 10.4中的预处理方法进行筛选, 最终确定选用标准正态变换(standard normal variate, SNV)对原始NIRS进行预处理效果最优, 优化后的NIRS图如图8-B所示。可以发现, 经过光谱预处理后, 原先复杂的光谱变得更加清晰、简洁, 便于后续分析。由于不同炮制程度酒当归饮片样品的光谱特征较为相似, 仅吸收强度有稍许差异, 可能是与炮制过程中成分含量变化有关, 此外, 峰谱之间有严重重叠, 直接从光谱图中比较它们之间的差异较为困难, 因此, 采用化学计量学方法分析光谱数据并建立辨识模型。

**2.4.4 不同炮制程度酒当归饮片样品NIRS的OPLS-DA** 为了探究NIRS对不同炮制程度酒当归饮片样品的区分效果, 利用OPLS-DA对NIRS数据进行分析, 结果如图9所示。结果显示, 4类不同炮制程度酒当归饮片样品均能显著区分开, NIRS的OPLS-DA模型分类效果较好。模型拟合参数 $R_X^2=0.997$ ,  $Q_Y^2=0.804$ ,  $Q^2=0.766$ , 表明所建立的OPLS-

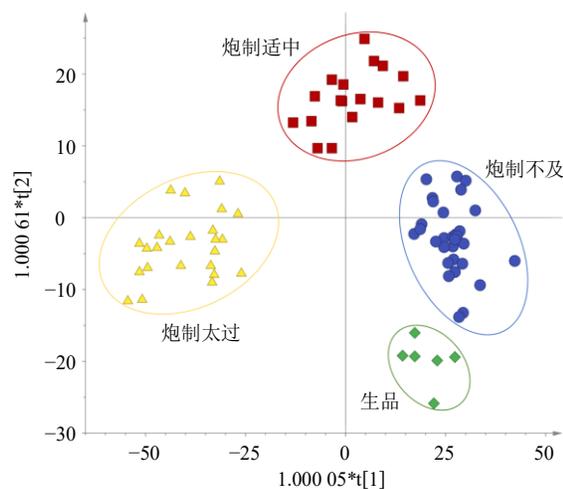


图9 不同炮制程度酒当归饮片样品NIRS的OPLS-DA得分图

Fig. 9 OPLS-DA score chart of different processing degrees of *Angelicae Sinensis Radix* slices with yellow rice wine samples NIRS

DA 模型的拟合度与预测能力良好。对 OPLS-DA 模型进行 200 次置换检验, 结果如图 10 所示, 左侧值均小于右侧值,  $R^2$  截距值为 0.086,  $Q^2$  截距值为 -0.264, 说明所建立的 OPLS-DA 模型是稳定可靠的。可见, 基于 NIRS 技术也能够实现对不同炮制程度酒当归饮片样品的快速辨识。

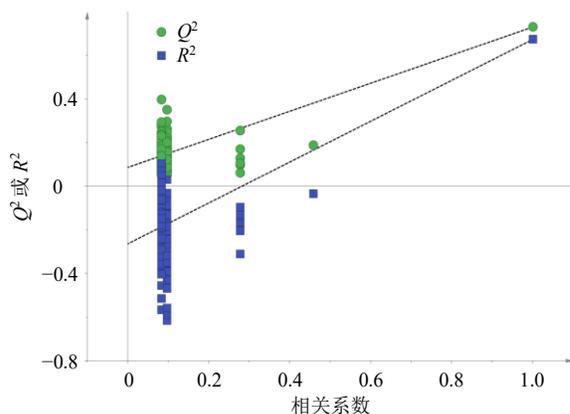


图 10 OPLS-DA 模型的置换检验

Fig. 10 Permutation test of OPLS-DA model

### 3 讨论

在本研究中, 首次从外观颜色、气味成分和 NIRS 信息上对酒当归饮片样品的不同炮制程度进行定性辨识分析, 成功建立了快速辨识 4 种不同炮制程度的酒当归饮片的方法, 使得不同炮制程度酒当归饮片的鉴别更加客观合理, 为解决炮制过程中酒当归炮制最佳程度的辨识提供了快速有效的鉴别方法。针对传统的性状外观评价的主观性强、准确性差等缺点, 难以客观评价饮片质量。测色技术能够实现中药颜色的数字表达, 逐渐发展成为中药质量控制的新方法。在颜色测定方面, 借助测色仪对其颜色特征进行客观量化处理, 通过  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  色度值并建立 PCA 模型能够显著区分不同炮制程度酒当归饮片样品, 炮制初期, 酒当归与生当归颜色相似, 随着炮制程度的加深, 明暗度  $L^*$  值下降,  $a^*$ 、 $b^*$  值上升, 样品颜色更暗更红更黄, 逐渐呈现焦黄色、焦褐色、焦黑色, 说明在炮制过程中可能发生美拉德反应, 生成棕色甚至黑色的大分子物质, 进而影响炮制过程酒当归饮片的颜色。在此基础上建立了不同炮制程度酒当归饮片的颜色范围, 实现酒当归饮片不同炮制程度颜色特征的数据化、客观化, 提高辨识的客观性和准确性。

Heracles NEO 型超快速气相电子鼻能够识别物质的复杂气味, 反映检测样品的整体气味信息, 其配备的 Arochembase 数据库能够推测样品气味中的

可能化合物, 完成样品的分析与检测时间仅持续 100 s, 具有高速度、高灵敏度的特点。当归中富含苯酞类、萜烯类、烷烃类和酚酸类等多种成分, 具有浓郁香气, 利用超快速气相电子鼻技术能够更客观评估饮片炮制过程中气味差异, 分析炮制过程中的气味变化, 基于气味信息建立的 OPLS-DA 模型能够实现对不同炮制程度饮片的快速辨识。本研究中通过超快速气相电子鼻技术成功推测识别出 22 个气味成分, 被感知为 6 个主观感知类别, 多数被感知为“甜的”“辛辣的”, 少数感知为“苦的”“苦味”“酒精”“葡萄酒”, 与《中国药典》2020 年版当归项下“味甘、辛、微苦”“略有酒香气”的感官描述相一致。生当归中固有的  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、柠檬烯、 $\beta$ -石竹烯、 $\beta$ -紫罗酮、醋酸丁酯等成分<sup>[13-15]</sup>, 随着炮制的进行, 成分含量先上升后降低, 炮制中期含量最高, 其中  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、柠檬烯变化显著, 香柏酮在炮制全过程中响应均较强, 推测其是当归的固有成分。

美拉德反应过程中会产生醛类、呋喃、吡嗪类化合物<sup>[25]</sup>, 酒炙过程中, 丙醛、2-甲基呋喃、糠醛等物质含量发生显著变化, 是美拉德反应过程产物, 推测它们是焦香气味主要来源, 但可能具有一定危害性<sup>[26]</sup>, 对人体有刺激, 故炮制程度不宜太过。醇类、酯类成分是黄酒中主要挥发性风味物质<sup>[27]</sup>, 3-甲基-1-丁醇、3-己醇、环己甲酸乙酯、癸酸甲酯均感受出“酒”的风味, 推测是炮制过程中加入黄酒后产生的变化, 随着炮制程度的加深, 其含量先增加后减低, 由于酒易挥发的特性, 随着加热时间延长, 酒香味逐渐减小, 故酒炙过程不宜过长。同时成功建立了能够区分不同炮制程度的气味成分 DFA 模型, 说明不同炮制程度的酒当归饮片之间气味有一定差异。

利用 OPLS-DA 的 VIP 分析发现  $\alpha$ -蒎烯、癸酸甲酯、 $\beta$ -蒎烯、2-甲基呋喃、十二内酯、丁酸辛酯、环己甲酸乙酯、肉桂酸异丙酯、柠檬烯、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 10 个成分可作为区分当归不同酒炙程度的气味差异物质。这说明基于智能感官技术可以实现对饮片炮制过程中不同炮制程度酒当归饮片的有效区分, 为酒当归饮片的“辨状论质”提供科学依据, 同时也为工业化智能化生产中基于外观性状的质量控制奠定基础。

中药饮片在炮制过程中内在成分变化复杂, 液相、液质联用、气质联用等技术的样品制备提取过

程繁琐, NIRS 技术是利用不同炮制程度饮片中有有机化合物在 NIRS 区域内的吸收强度不同而产生差异, 进而鉴别不同炮制程度的饮片。本研究运用 NIRS 技术, 可获得不同炮制程度酒当归饮片样品中的所有成分信息, 由于外界因素干扰以及峰谱重叠严重, 在获得原始 NIRS 信息后, 采用不同预处理方法, 筛选 SNV 对原始 NIRS 进行预处理后辨识效果更佳, 在此基础上通过建立的 NIRS OPLS-DA 模型能够对不同炮制程度酒当归饮片样品实现准确区分, 具有良好的分类性能, 同时弥补了测色及电子鼻技术无法对内在成分变化检测的不足, 具有快速、准确、简便的优势。

“辨状论质”是历代中医经过长期实践所积累的宝贵经验, 饮片的外观性状在一定程度上能够反映其内在的质量, 通过客观评价能够初步确定对饮片的质量评价<sup>[7,28]</sup>。在中药饮片炮制生产过程中, 从业工作者可通对外对饮片的外在颜色、气味及内在成分进行整体评价, 以确定饮片的最适炮制程度。颜色、气味、成分内在变化之间存在着密切的联系, 颜色和气味的变化可以作为监测炮制过程和质量评价的重要指标, 而这些变化又直接或间接地反映了中药饮片中化学成分的变化。

智能感官技术及 NIRS 技术均具有显著的时效性优势, 广泛应用于食品、医药、农业等领域, 不仅能够提供快速、准确的检测结果, 还能够实现实时监控和质量控制, 适应现代生产线对快速响应和高效检测的需求。本研究结合了测色技术、电子鼻技术和 NIRS 技术, 能够综合反应饮片的整体性变化, 3 种技术所建立的分类模型分类结果一致, 说明基于上述技术均能够对酒当归饮片炮制程度作出准确辨识, 为酒当归饮片生产过程质量评价提供可量化、客观化、全面性的评价依据。在饮片炮制过程中高温及粉尘等会给操作人员及环境带来问题, 将智能感官技术及 NIRS 技术融合到饮片生产过程状态检测, 攻克传统饮片生产检测数据处理速度慢、质量判别不精准等问题, 推动中药饮片产业向智能化、数字化方向迈进。

由本研究可知, 智能感官和 NIRS 技术能够对酒当归饮片炮制程度及质量进行准确、快速的辨识, 可为进一步研究酒当归饮片的“辨状论质”提供科学依据, 同时也为工业化智能化生产中的质量控制提供新方法新思路。后续将针对酒当归炮制过程中内在成分的变化及药效的变化进行进一步研

究, 探讨其炮制过程中化学成分转化、药性药效变化等对饮片质量的影响。

**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: 139.
- [2] 马清林, 吴国泰, 孙敏, 等. 当归补血作用研究进展 [J]. 甘肃中医药大学学报, 2019, 36(3): 93-97.
- [3] 石玉, 李梦琦, 杨诗宇, 等. 当归挥发油的化学成分和药理作用研究进展 [J]. 中国现代应用药学, 2024, 41(7): 1006-1014.
- [4] 杨白梅, 朱田田, 晋玲, 等. 当归综合利用及产业化研究进展 [J]. 中草药, 2024, 55(23): 8235-8244.
- [5] Shi Y B, He T Y, Zhong J J, *et al.* Classification and rapid non-destructive quality evaluation of different processed products of *Cyperus rotundus* based on near-infrared spectroscopy combined with deep learning [J]. *Talanta*, 2024, 268(Pt 1): 125266.
- [6] 马景余, 孙涛, 王彦荣, 等. 基于电子舌和电子眼信息融合的贝母品种快速辨识方法 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(18): 9-18.
- [7] 黄建萍, 夏泽冰, 井亚江, 等. 基于“辨状论质”理论分析不同采收期黄芩外观性状与内在质量的相关性 [J]. 中草药, 2024, 55(10): 3487-3496.
- [8] 易宇文, 何莲, 邓静, 等. 基于电子鼻和气质联用识别不同工艺的俄色茶 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(18): 361-370.
- [9] Li M X, Shi Y B, Zhang J B, *et al.* Rapid evaluation of *Ziziphi Spinosa Semen* and its adulterants based on the combination of FT-NIR and multivariate algorithms [J]. *Food Chem X*, 2023, 20: 101022.
- [10] 段浩瀚, 贾豪, 雷敬卫, 等. 基于颜色-成分关联分析比较不同产地牛膝炮制过程中质量变化的规律 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(5): 143-151.
- [11] 于洋, 李军, 李宝国. 化学计量学在中药质量控制研究中的应用 [J]. 中成药, 2018, 40(5): 1139-1142.
- [12] Lu T L, Mao C Q, Hao M, *et al.* Metabolic profiling analysis of three processed rhizomes of *Curcuma wenyujin* Y. H. Chen *et C.* Ling by ultra-performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. *Phcog Mag*, 2019, 15(60): 164.
- [13] 冯媛, 杨贵雅, 张丹, 等. 当归挥发油提取及基于 GC-MS 的成分表征 [J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(19): 2399-2404.
- [14] 赵明, 杨声, 孙永军, 等. GC-MS 测定分析当归干燥根挥发油的化学成分: 以甘肃省岷县寺沟乡扎地村产当归为例 [J]. 中国食品工业, 2021(16): 52-53.
- [15] 林秀敏, 岳丽丹, 张振凌, 等. GC-IMS 法比较不同方

- 法炮制酒当归特异气味成分差异 [J]. 中草药, 2020, 51(17): 4464-4472.
- [16] 张峰轶, 王浩文, 田浩, 等. 不同温度烫制辣椒油的风味研究 [J/OL]. 中国油脂, (2024-02-20) [2024-07-25] doi: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230686.
- [17] Zhang L Y, Chen J, Guo X F, *et al.* Microwave pretreatment effects on the aroma precursors, sensory characteristics and flavor profiles of fragrant rapeseed oil [J]. *Food Chem X*, 2024, 22: 101381.
- [18] 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.
- [19] He L L, Zhang Z F, Liu Y, *et al.* Rapid discrimination of raw and sulfur-fumigated *Smilax glabra* based on chemical profiles by UHPLC-QTOF-MS/MS coupled with multivariate statistical analysis [J]. *Food Res Int*, 2018, 108: 226-236.
- [20] Guan Y, Ye T Y, Yi Y, *et al.* Rapid quality evaluation of *Plantaginis Semen* by near infrared spectroscopy combined with chemometrics [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2022, 207: 114435.
- [21] Zhang J B, Li Y, Wang B, *et al.* Rapid evaluation of *Radix Paeoniae Alba* and its processed products by near-infrared spectroscopy combined with multivariate algorithms [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2023, 415(9): 1719-1732.
- [22] Zhan H, Fang J, Tang L Y, *et al.* Application of near-infrared spectroscopy for the rapid quality assessment of *Radix Paeoniae Rubra* [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2017, 183: 75-83.
- [23] Liu X S, Zhang S Y, Ni H F, *et al.* Near infrared system coupled chemometric algorithms for the variable selection and prediction of baicalin in three different processes [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2019, 218: 33-39.
- [24] Wu L, Su Y, Yu H R, *et al.* Rapid determination of saponins in the honey-fried processing of *Rhizoma Cimicifugae* by near infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Molecules*, 2018, 23(7): 1617.
- [25] 尹瑞昉, 刘霞, 郭立芸, 等. 美拉德反应对啤酒风味的影响研究进展 [J]. 中国酿造, 2023, 42(12): 1-8.
- [26] 肖婷, 王静, 黄学均, 等. 酱油中美拉德反应产物的研究进展 [J]. 中国调味品, 2024, 49(3): 187-192.
- [27] 马艳莉, 李素萍, 丁玉峰, 等. 新型面粉黄酒研制及挥发性风味物质研究 [J]. 食品工业, 2021, 42(12): 68-72.
- [28] 康廷国, 张慧, 李峰, 等. 论中药性状学 [J]. 中草药, 2024, 55(11): 3579-3587.

[责任编辑 郑礼胜]