

基于智能感官结合化学成分的不同产地百合药材综合质量评价

姜晓娅^{1,2,3}, 李 宁^{1,2,3}, 张泽昭^{1,2,3}, 高 乐^{1,2,3}, 田 伟^{1,2,3}, 牛丽颖^{1,2,3*}

1. 河北中医药大学, 河北 石家庄 050091
2. 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
3. 河北省中药配方颗粒技术创新中心, 河北 石家庄 050091

摘要: **目的** 建立一种结合百合外观性状(颜色、气味、味道)和内在的化学成分的检测方法,对百合药材进行整体质量的综合评价。**方法** 利用智能感官技术从视觉、嗅觉和味觉角度检测 15 批不同产地百合药材的颜色、气味和味道;同时建立 HPLC 指纹图谱和多指标含量测定,从化学成分角度比较药材之间专属成分(王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E)的含量差异。结合聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)、主成分分析(principal component analysis, PCA)、偏最小二乘法判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)等多元统计分析方法,对不同产地百合的颜色、气味、味道和指纹图谱进行分析,筛选差异性成分,并利用 Pearson 相关性分析揭示外观颜色、气味与味道和专属成分之间的相关性。**结果** 测色仪结果表明 15 批百合药材的颜色均偏亮白且较浅,且浙江和湖南百合颜色比江苏百合更加洁白。电子鼻结果分析显示,传感器 W3S、W5C、W6S、W1S,即 15 批百合药材均含有较多的烷烃类化合物和芳香类成分,但浙江百合中还含有较多的氢化物。电子舌结果显示,除了酸味,其他的味道均有响应。智能感官结果说明不同产地的百合在颜色、气味和味道均存在差异。指纹图谱中共确定了 15 个共有峰;含量测定的结果显示不同产地间百合质量存在差异,其中峰 13、峰 6(王百合苷 A)、峰 11(王百合苷 E)是不同产地百合间成分差异的主要标志性成分。相关性分析结果表明,黄蓝色度(b^*)、总色值(E^*ab)、传感器 W1S、传感器 W6S、甜味(Sweetness)、涩味(Astringency)、涩味回味(Aftertaste-A)与王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 之间存在相互关联。**结论** 智能感官技术关联化学成分研究对百合药材综合质量评价的方法可行,可用于对不同产地百合药材品质的评价,为百合的质量控制及应用提供参考。

关键词: 百合药材; 综合质量评价; 辨状论质; 智能感官技术; 高效液相色谱法; 多元统计分析; 王百合苷 C; 王百合苷 A; 2-乙酰王百合苷 A; 王百合苷 E

中图分类号: R282.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)10-3963-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.10.024

Comprehensive quality evaluation of *Lilii Bulbus* from different regions based on intelligent sensory combined with chemical composition

JIANG Xiaoya^{1,2,3}, LI Ning^{1,2,3}, ZHANG Zezhao^{1,2,3}, GAO Le^{1,2,3}, TIAN Wei^{1,2,3}, NIU Liying^{1,2,3}

1. Hebei University of Chinese Medicine, Shijiazhuang 050091, China
2. Hebei Province Engineering Research Center for Quality Evaluation & Standardization of Traditional Chinese Medicine, Shijiazhuang 050091, China
3. Hebei Traditional Chinese Medicine Formula Granule Technology Innovation Center, Shijiazhuang 050091, China

Abstract: Objective To establish a detection method that combines the appearance characteristics (color, odor, taste) and internal chemical components of Baihe (*Lilii Bulbus*) to conduct a comprehensive evaluation of the overall quality of lily medicinal materials. **Methods** Using intelligent sensory technology to detect the color, odor, and taste of 15 batches *Lilii Bulbus* from the perspectives of vision, smell, and taste. At the same time, HPLC fingerprint spectra and multi-index content determinations were established to compare the content differences of specific components (regaloside C, regaloside A, 2-acetate regaloside A and regaloside E) among medicinal

收稿日期: 2025-11-02

基金项目: 国家中医药管理局科技项目(GZY-KJS-2023-030); 河北省重点研发计划项目(中医药创新专项)(23372502D)

作者简介: 姜晓娅(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事中药质量控制方面的研究。Tel: 18833119160 E-mail: jiangxiaoya@hebcm.edu.cn

*通信作者: 牛丽颖(1968—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事中药分析及药效物质基础研究。Tel: (0311)89926548

E-mail: niuliying@hebcm.edu.cn

materials from the perspective of chemical composition. Multivariate statistical analysis methods such as hierarchical cluster analysis (HCA), principal component analysis (PCA), and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were used to analyze the color, odor, taste, and fingerprint spectra of *Lilii Bulbus* from different origins, and screen for differential components. Pearson correlation analysis was used to reveal the correlation between appearance color, odor, taste, and exclusive ingredients. **Results** The results of the colorimeter showed that the colors of the 15 batches of *Lilii Bulbus* medicinal materials were all bright white and lighter, and Zhejiang and Hunan were whiter than those of Jiangsu. The electronic nose analysis results indicated that sensors W3S, W5C, W6S, and W1S, corresponding to 15 batches of *Lilii Bulbus* medicinal materials contained relatively high levels of alkanes and aromatic compounds. However, Zhejiang *Lilii Bulbus* also exhibited elevated hydrides. Electronic tongue results revealed that all taste indicators showed obvious responses except sourness. Intelligent sensory analysis demonstrated that *Lilii Bulbus* from different regions exhibited significant differences in color, odor and taste. A total of 15 common peaks were identified in the fingerprint spectra. Content determination results indicated obvious quality differences among *Lilii Bulbus* samples from different origins. Among them, Peak 13, peak 6 (regaloside A) and peak 11 (regaloside E) were the main marker components causing compositional differences of *Lilii Bulbus* from different producing areas. The correlation analysis results indicated that yellow blue chromaticity(b^*), total color value(E^*ab), W1S, W6S, sweetness, astringency, aftertaste-A in *Lilii Bulbus* were correlated with regaloside C, regaloside A, 2-acetate regaloside A and regaloside E. **Conclusion** The method of integrating intelligent sensory technology with chemical composition research for comprehensive quality evaluation of *Lilii Bulbus* medicinal materials is feasible. It can be used to evaluate the comprehensive quality of *Lilii Bulbus* from different origins, providing reference for the quality control and application of *Lilii Bulbus*.

Key words: *Lilii Bulbus*; comprehensive quality evaluation; quality evaluation through morphological identification; intelligent sensory technology; HPLC; multivariate statistical analysis; regaloside C; regaloside A; 2-acetate regaloside A; regaloside E

百合为百合科植物卷丹 *Lilium lancifolium* Thunb.、百合 *L. brownii* F. E. Brown var. *viridulum* Baker 或细叶百合 *L. pumilum* DC.的干燥肉质鳞叶,具有养阴润肺、清心安神等功效^[1]。现代药理表明,百合具有免疫调节、抗肿瘤、抗抑郁、抗氧化、降血糖及抑菌等作用^[2-3]。百合种质资源丰富,是我国卫生部首批颁发的药食两用植物之一^[4],应用前景广泛,值得深入研究。但历年版《中国药典》及各省市中药材标准中仅是传统的性状鉴别,且并未收录百合专属性成分作为质量控制指标。近期的文献报道大多是关于不同前处理^[5-7]或对百合的传统质量研究^[8-9],亦或是对百合的传统感官评价^[10],并没有结合百合的外观性状和内在化学成分的综合质量评价。因此,建立质量标准的综合评价体系可以拓宽百合药源途径,促进百合资源的可持续开发利用。

基于辨状论质的传统理念,在中药的各项特性中,外观、气味、味道作为重要的特征属性被广泛用于中药的质量评价中^[11]。随着现代分析技术的不断更新,对于颜色、气味、味道的判断从人工的主观感受逐步向数字化、可视化迈进^[2-13],许多仿生模型被应用到中药品质评价,其中应用较多的有电子眼、电子鼻、电子舌技术。电子眼属于一种视觉分析仪,通过模拟人眼对样品的视觉感知,实现对饮片的鉴定,具有简单快速、无需预处理的特点^[14]。

电子鼻是一种根据仿生学原理模拟人类嗅觉系统的人工智能电子产品,由气敏传感器阵列、信号预处理单元、模式识别单元组成,可对样品整体气味特征进行检测识别及分析。电子舌能将酸味、甜味、苦味、咸味、鲜味,这五味指标进行定量分析,结果可反映样品的整体味道信息,亦称指纹数据^[15-19]。智能感官技术实现了颜色、气味的客观化表达,使外观和气味成为可量化的指标,更加精确地揭示中药饮片性状特征的变化和主要质控指标成分之间的联系,可用于中药质量控制^[20-22]。

由于历史变迁,气候环境以及地理位置等因素,我国形成了以浙江、湖南、甘肃兰州、江苏等为主体的百合种植基地和生产区域,为全国“四大百合产区”^[23-24]。浙江主产卷丹百合,基原为卷丹 *L. lancifolium* Thunb.,且产量最大^[25],为百合药材的主要来源,百合 *L. brownii* F. E. Brown var. *viridulum* Baker 其药材统称为“龙牙百合”。湖南为现今百合药材的主产区和道地产区,江苏也主要种植龙牙百合,但湖南百合品质最佳^[25]。甘肃兰州主产食用百合^[26],并未纳入《中国药典》2025年版,故本实验选取3个主产区15批百合药材,利用智能感官技术和高效液相色谱色谱法建立百合整体质量品质评价方法,以量化颜色、气味、味道信息和定性、定量百合专属成分为百合的质量控制提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

YS6010 型台式分光测色仪 (广东三恩时智能科技有限公司), 色度值分别为亮度 (L^*)、红绿色度 (a^*)、黄蓝色度 (b^*)、总色值 (E^*ab); PEN3 型电子鼻系统 (德国 Airsense 公司), 包括对芳香成分灵敏 (W1C)、对氮氧化合物灵敏 (W5S)、对氨类和芳香成分灵敏 (W3C)、对氢化物有选择性 (W6S)、对烷烃芳香类成分灵敏 (W5C)、对甲烷等短链烷烃类灵敏 (W1S)、对无机硫化物灵敏 (W1W)、对醇、醚、醛、酮类灵敏 (W2S)、对芳香成分和有机硫化物灵敏 (W2W)、对长链烷烃灵敏 (W3S) 10 个传感器; SA402B 型电子舌系统 (日本 Insent 公司), 包括酸味传感器 (CAO), 酸味 (sourness)、咸味传感器 (CTO), 咸味 (saltiness)、苦味传感器 (COO), 苦味 (bitterness), 苦味回味 (aftertaste-B)、涩味传感器 (AE1), 涩味 (astringency), 涩味回味 (aftertaste-A)、鲜味传感器 (AAE), 鲜味 (umami), 鲜味丰富度 (richness)、甜味传感器 (GL1), 甜味 (sweetness); Waters e2695 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 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 (湖南湘仪实验仪器开发有限公司)。

1.2 材料

百合药材来自湖南、浙江、江苏 3 个主产地共 15 批, 经河北省医疗器械检验研究院段吉平主任药师鉴定为百合科植物卷丹 *L. lancifolium* Thunb.、百合 *L. brownii* F. E. Brown var. *viridulum* Baker 的干燥肉质鳞叶。不同产地的百合样品信息见表 1。王百合苷 A (批号 PS012247)、王百合苷 C (批号 PS012325)、王百合苷 E (批号 PSD240315-05)、2-乙酰王百合苷 A (批号 PS012220), 质量分数均 $\geq 98\%$, 均购自成都普思生物科技股份有限公司; 乙腈、磷酸为色谱纯, 水为超纯水; 其余试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 智能感官检测

2.1.1 样品的制备 取各批百合药材进行粉碎, 过二号筛后, 备用。

2.1.2 测色仪对百合的外观分析 开机稳定后, 校正镜头曝光度和焦距, 取“2.1.1”项样品测量。

表 1 不同产地百合药材样品信息

Table 1 Information of *Lilii Bulbus* samples from different

regions			
样品编号	代号	产地	基原
S1	湖南1	湖南	百合
S2	湖南2	湖南	百合
S3	湖南3	湖南	百合
S4	湖南4	湖南	百合
S5	湖南5	湖南	百合
S6	浙江1	浙江	卷丹
S7	浙江2	浙江	卷丹
S8	浙江3	浙江	卷丹
S9	浙江4	浙江	卷丹
S10	浙江5	浙江	卷丹
S11	江苏1	江苏	百合
S12	江苏2	江苏	百合
S13	江苏3	江苏	百合
S14	江苏4	江苏	百合
S15	江苏5	江苏	百合

测色仪测定参数: 标准光源 D65; 观察者角度 10° ; 样品类型反射; 反射口径 25.4mm; 测量模式 SCI。记录样品 L^* 、 a^* 、 b^* 值, 计算 E^*ab ^[20]。 $E^*ab = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$, E^*ab 值越大, 颜色越浅。

2.1.3 电子鼻对百合的气味分析 精密称取“2.1.1”项百合药材各 2 g, 置于 100 mL 烧杯, 用双层封口膜密封, 静置 20 min。

电子鼻测定参数: 采用顶空吸气法测定, 以平稳的响应值为指标, 进样体积 300 mL/min, 清洗时间 80 s, 采样间隔 1 s, 零点微调时间 10 s, 预采样时间 5 s, 采集时间 120 s/组。为了减少测定误差, 按照每组均选取第 117、118、119 s 的数据。每批样品重复测定 3 次, 取 3 次测定结果的平均值进行数据分析。

2.1.4 电子舌对百合的味道分析 精密称取“2.1.1”项百合药材各 1g, 置于锥形瓶中, 加入 100 mL 纯净水, 超声提取 30 min 后转移至 100 mL 离心管中, 4 000 r/min 离心 10 min, 取上清液于电子舌专用样品杯中上机测试。

电子舌测定参数: 测定时间 120 s, 五味传感器循环测试 4 次, 甜味传感器循环测试 5 次, 五味或者甜味均取后 3 次数据的平均值作为测试结果。使用味觉分析应用软件将电子舌检测结果转换为味觉值。

2.1.5 数据处理与结果分析 Origin 2024 软件 (OriginLab, 美国) 绘制雷达图, SIMCA14.1 (Umetrics AB, 瑞典) 绘制主成分分析 (principal component analysis, PCA)、偏最小二乘法判别分析

(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA) 等。

(1) 测色仪结果: 对 15 批百合药材的各色值数据进行雷达图(图 1-A)分析, 15 批百合药材对于 L^* 和 E^*ab 响应较高, 说明 15 批百合药材的颜色均偏亮白且较浅。对各色值进行 PCA[PC1:0.924, PC2:0.0617, Ellipse: Hotelling's T^2 (95 %)](图 1-D)分析, 江苏百合分布在第 1、4 象限, 湖南和浙江百合有重叠, 聚集在第 2、3 象限。

以 15 批百合药材各色值为因变量, 不同产地样品为自变量, 进行 PLS-DA(图 1-G)。浙江和湖南百合位于第 1、4 象限, 江苏百合在第 2、3 象限交界处。其中分析中的自变量拟合指数 (R^2_X) 为 0.989, 因变量拟合指数 (R^2_Y) 为 0.468, 模型预测指数 (Q^2) 为 0.329, 模型稳定。经过 200 次置换检验(图 1-J), Q^2 截距小于 0, 说明模型没有过拟合, 模型验证有效。PLS-DA 与 PCA 结果相近, 说明浙江和湖南百合颜色接近, 且较于江苏百合更加洁白。

(2) 电子鼻结果: 对 15 批百合药材电子鼻传感器的平均响应值进行数据分析。由雷达图(图 1-B)可知, 传感器 W3S、W5C 有较强响应, 即 15 批百合药材均含有较多的烷烃类化合物和芳香类成分。此外, 浙江百合对传感器 W6S、W1S 有响应, 说明浙江产地还含有较多的氢化物。如图 1-E 进行 PCA[PC1:0.846, PC2:0.122, Ellipse: Hotelling's T^2 (95 %)]分析。其中江苏百合集中在第 1 象限, 浙江百合集中在第 2 象限, 湖南的百合主要分布在第 3 和第 4 象限。

以 15 批不同产地的百合电子鼻传感器平均响应值作为因变量, 不同产地药材作为自变量, 进行 PLS-DA(图 1-H)。湖南百合位于第 1、2 象限, 江苏百合集中在第 3 象限, 浙江百合主要位于第 4 象限。其中分析中的自变量拟合指数 (R^2_X) 为 0.997, 因变量拟合指数 (R^2_Y) 为 0.986, 模型预测指数 (Q^2) 为 0.947, R^2 和 Q^2 超过 0.5 表示可接受模型拟合结果, 经过 200 次置换检验(图 1-K), Q^2 截距小于 0, 说明模型没有过拟合, 模型验证有效。PLS-DA 与 PCA 区分结果相近, 不同产地百合分散, 说明湖南、浙江、江苏百合气味各有所差异。

(3) 电子舌结果: 电子舌传感器对 15 批百合药材的 5 种本味和 3 种回味的滋味品质进行了检测分析, 根据味觉值, 如图 1-C, 除了酸味, 其他的味道均有响应, 这可能与百合的味道甘甜有关。为

了确定不同产地百合之间的滋味品质是否具有统计差异, 对不同产地百合各样本味觉值进行 PCA[PC1:0.809, PC2:0.126, Ellipse: Hotelling's T^2 (95 %)](图 1-F), 其中湖南和江苏百合有交集, 湖南百合位于第 1、4 象限, 浙江百合在第 2、3 象限, 江苏百合集中在第 4 象限。

以 15 个不同产地的百合电子舌 5 中本味和 3 种回味的味觉值作为因变量, 不同产地药材作为自变量, 进行 PLS-DA(图 1-I)。江苏百合位于第 1 象限, 湖南百合在第 1、4 象限, 浙江百合在第 2、3 象限, 其中分析中的 R^2_X 为 0.942, R^2_Y 为 0.68, 模型预测指数 (Q^2) 为 0.598, R^2 和 Q^2 超过 0.5 表示可接受模型拟合结果, 经过 200 次置换检验(图 1-L), Q^2 截距小于 0, 说明模型没有过拟合, 模型验证有效。结果与 PCA 接近, 说明浙江百合与江苏和湖南的味道有差异。

2.2 HPLC 指纹图谱的建立

2.2.1 色谱条件 Waters Symmetry C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5.0 μm); 流动相为乙腈 (A) -0.1% 磷酸水 (B), 梯度洗脱 (0~10 min, 6%~12% A; 10~15 min, 12%~18% A; 15~23 min, 18% A; 23~30 min, 18%~40% A, 30~35 min, 40%~70% A), 进样量为 10 μL, 体积流量为 1.0 mL/min, 柱温为 35 °C, 检测波长为 260 nm。

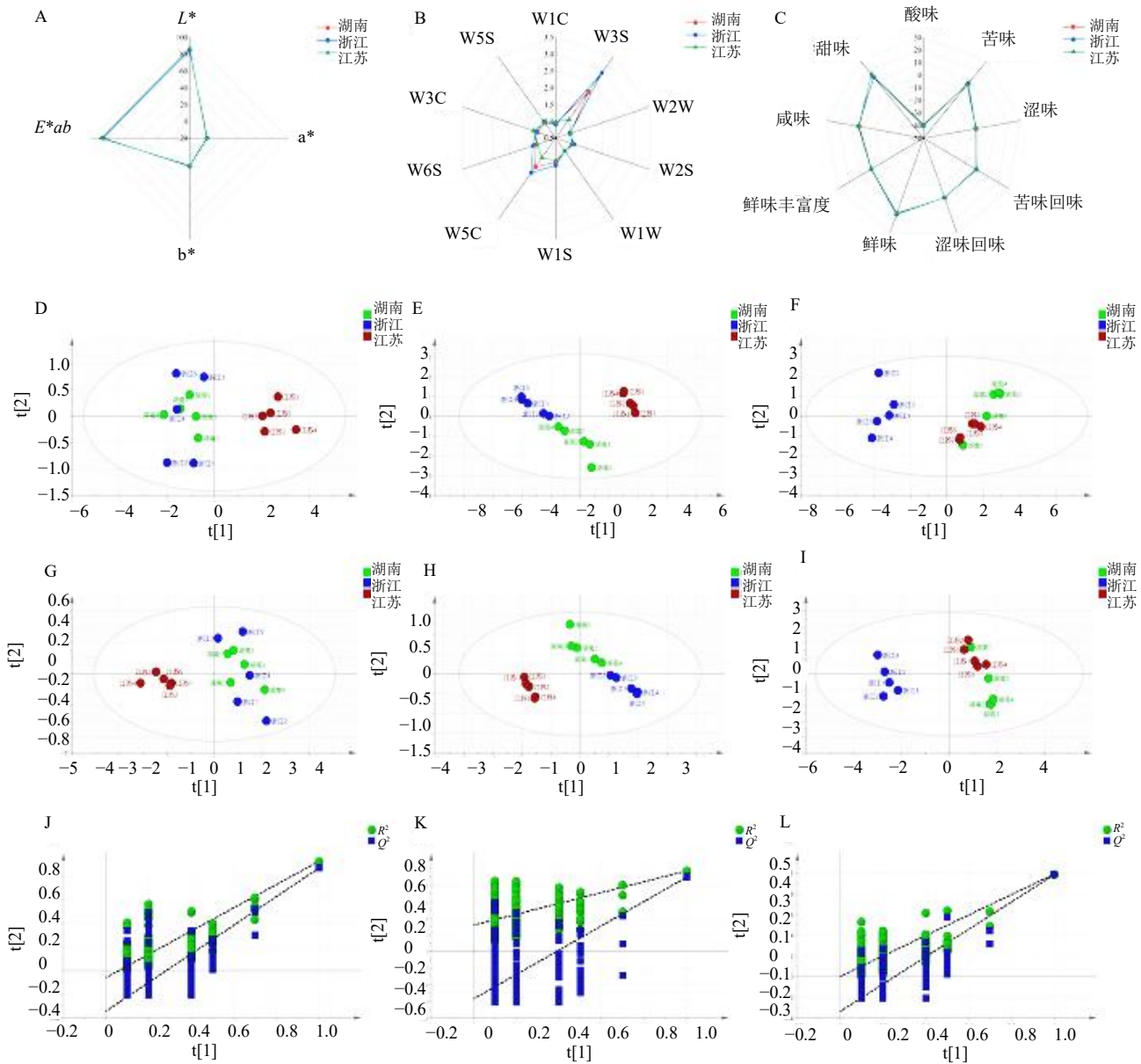
2.2.2 对照品溶液的制备 精密称定王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 对照品适量, 用 70% 甲醇溶解制成各对照品质量浓度分别为 13.08、45.2、7.14、23.3 μg/mL 的混合对照品溶液。

2.2.3 供试品溶液的制备 精密称取各批百合药材粉末 (过 4 号筛) 1 g, 加 70% 甲醇 25 mL, 超声处理 30 min, 放冷, 用 70% 甲醇补足质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

2.2.4 精密度试验 取百合药材 (S1), 按 “2.2.3” 项方法制备供试品溶液, 在 “2.2.1” 项色谱条件下重复进样 6 次, 以峰 6 (王百合苷 A) 为参照峰, 结果表明, 15 个共有峰相对保留时间的 RSD 均小于 0.19%, 相对峰面积的 RSD 均小于 3.51%。

2.2.5 重复性试验 取百合药材 (S1), 分别按 “2.2.3” 项方法分别制备 6 份供试品溶液, 在 “2.2.1” 项色谱条件进样测定, 以峰 6 (王百合苷 A) 为参照峰, 结果表明, 15 个共有峰相对保留时间的 RSD 均小于 0.29%, 相对峰面积的 RSD 均小于 3.59%。

2.2.6 稳定性试验 取百合药材 (S1), 分别按



A-测色仪色度值响应雷达图; B-电子鼻传感器响应雷达图; C-电子舌传感器响应雷达图; D-测色仪 PCA 得分图; E-电子鼻 PCA 得分图; F-电子舌 PCA 得分图; G-测色仪 PLS-DA 得分图; H-电子鼻 PLS-DA 得分图; I-电子舌 PLS-DA 得分图; J-测色仪 PLS-DA 模型置换检验结果图; K-电子鼻 PLS-DA 模型置换检验结果图; L-电子舌 PLS-DA 模型置换检验结果图。

A-Response radar chart of colorimeter chroma; B-Response radar chart of electronic nose sensor; C-Response radar chart of electronic tongue sensor; D-PCA score chart of colorimeter; E-PCA score chart of electronic nose; F-PCA score chart of electronic tongue; G-PLS-DA score chart of colorimeter; H-PLS-DA score chart of electronic nose; I-PLS-DA score chart of electronic tongue; J-PLS-DA model permutation test results chart of colorimeter; K-PLS-DA model permutation test results chart of electronic nose; L-PLS-DA model permutation test results chart of electronic tongue.

图 1 15 批百合样品智能感官技术多元统计分析图

Fig.1 Intelligent sensory technology multivariate statistical analysis charts for 15 batches of *Lilii Bulbus* samples

“2.2.3”项方法制备供试品溶液,在“2.2.1”项色谱条件下分别在供试品溶液制备后的0、4、8、12、16、24 h 进样测定,以峰6(王百合苷A)为参照峰,结果表明,15个共有峰相对保留时间的RSD均小于0.40%,相对峰面积得RSD均小于3.65%。

2.2.7 指纹图谱建立与评价 精密称取百合各样

品,按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.2.1”项下色谱条件进样测定,将所得数据以AIA格式导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012版)》,以S1样品图谱为参照,采用中位数法,经多点校正、Mark峰匹配后生成叠加特征图谱,共标定15个共有峰,结果见图2。

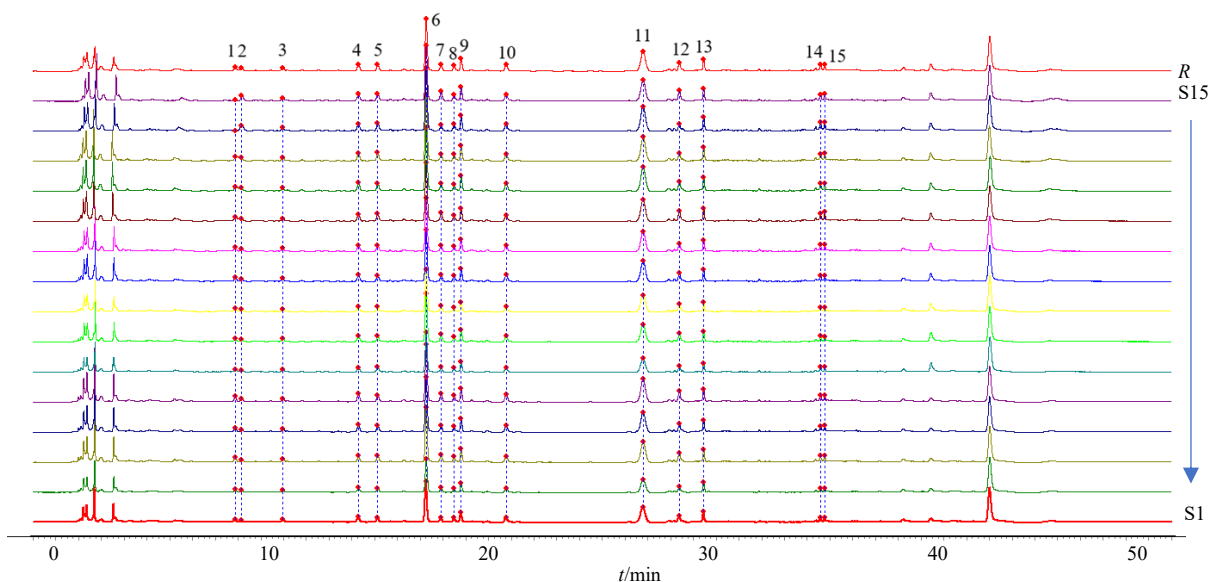


图2 15批百合样品指纹图谱叠加图谱及对照图谱 (R)

Fig. 2 Superimposed fingerprint chromatogram of 15 batches of *Lilii Bulbus* samples and control chromatogram (R)

通过与混合对照品特征图谱比对, 指认出峰4、6、10、11分别为王百合苷C、王百合苷A、2-乙酰王百合苷A、王百合苷E。结果见图3。

以生成的对照特征图谱为标准, 计算15批百合样品的相似度为0.993~1.000, 说明15批百合药材具有较高的相似性, 相似度评价结果见表2。

2.3 化学模式识别

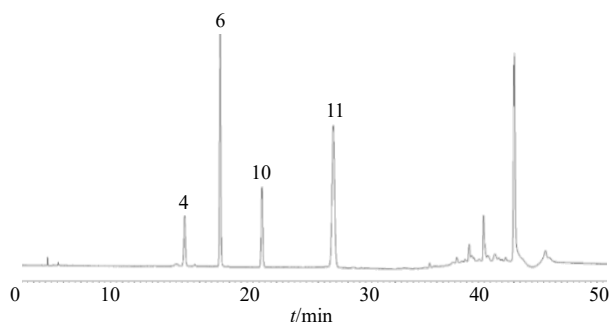
2.3.1 HCA 将15批不同产地的百合样品的15个共有峰峰面积导入SPSS25.0软件, 以组间联接平均数法, 平方欧式距离为度量标准, 进行系统聚类分析。15批百合药材质量具有差异性, 不能够将各产地聚为一类, 当类间距>1且<20时, 15批百合药材可聚

表2 15批百合样品 HPLC 特征图谱相似度评价结果
Table 2 HPLC characteristic chromatogram evaluation results of 15 batches of *Lilii Bulbus* samples

编号	相似度	编号	相似度
S1	1.000	S9	0.999
S2	0.999	S10	0.999
S3	1.000	S11	0.998
S4	0.999	S12	0.998
S5	0.999	S13	0.996
S6	0.999	S14	0.993
S7	0.999	S15	0.994
S8	0.997		

为一类, 见图4。

2.3.2 PCA 以15批百合样品指纹图谱的15个共有峰的峰面积为变量, 导入SPSS 25.0统计软件进行PCA分析。以特征值>1作为筛选标准, 得到3个主成分因子, 其累计方差贡献率为87.427% (表3), 说明这3个主成分因子可代表百合特征图谱15个共有峰的基本特征与绝大部分信息。由因子得分系数可算出3主成分的得分, 主成分的得分是相应的因子得分乘以相应的方差的算术平方根, 3个主成分的得分分别记为y1、y2、y3, 继而建立主成分综合得分模型: $Y = 10.249 / (10.249 + 1.669 + 1.196) \times y_1 + 1.669 / (10.249 + 1.669 + 1.196) \times y_2 + 1.196 / (10.249 + 1.669 + 1.196) \times y_3$, 化简得: $Y = 0.7815 \times y_1 + 0.1273 \times y_2 + 0.0912 \times y_3$ 。得分结果见表4。



4-王百合苷C; 6-王百合苷A; 10-2-乙酰王百合苷A; 11-王百合苷E。
4-regaloside C; 6-regaloside A; 10-2-acetate regaloside A; 11-regaloside E.

图3 混合对照品色谱图

Fig. 3 Chromatogram of mixed reference substances

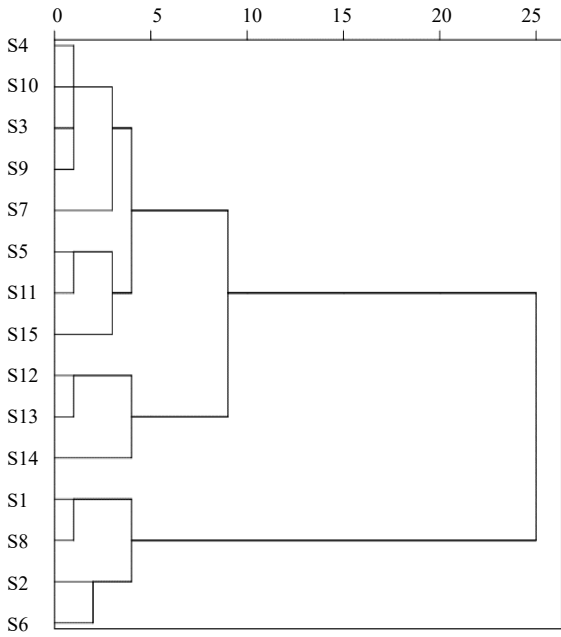


图4 15批百合样品特征图谱 HCA 树状图

Fig. 4 HCA tree diagram of characteristic spectra of 15 batches of *Lilii Bulbus* samples

表3 PCA 特征值及贡献率

Table 3 PCA eigenvalue and contribution rate

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	10.249	68.326	68.326
2	1.669	11.125	79.451
3	1.196	7.976	87.427

通过 SIMCA-14.1 对不同产地百合特征图谱 15 个共有峰峰面积进行 PCA (PC1:0.729, PC2:0.095, Ellipse: Hotelling's T² (95%)), 由图 5 可知, 江苏百合位于第 1、4 象限, 湖南和浙江百合有重叠且分布在第 2、3、4 象限。

2.3.3 PLS-DA 以 15 个批百合样品的 15 个共有峰峰面积为因变量, 不同产地样品为自变量, 进行 PLS-DA (图 6-A)。江苏百合在第 1、4 象限, 其中分析中的自变量拟合指数 (R^2_Y) 为 0.85, 因变量拟合指数 (R^2_X) 为 0.451, 模型预测指数 (Q^2) 为 0.117, 模型稳定可靠。经过 200 次置换检验 (图 6-B), Q^2 截距小于 0, 说明模型不存在过拟合, 模型验证有效。采用 VIP 值的判定方法筛选差异组分 (图 6-C),

表4 15批百合样品的主成分因子得分

Table 4 Principal component factor score of 15 batches of *Lilii Bulbus* samples

样品编号	因子1	因子2	因子3	主成分1得分y1	主成分2得分y2	主成分3得分y3	Y
S1	-0.970	-0.102	-0.267	-3.105	-0.132	-0.292	-2.427
S2	-1.978	-0.137	-0.222	-6.332	-0.177	-0.243	-4.949
S3	0.227	0.900	0.480	0.725	1.163	0.525	0.567
S4	0.260	0.262	-0.318	0.831	0.338	-0.348	0.650
S5	0.777	1.724	0.847	2.489	2.227	0.926	1.945
S6	-1.462	-0.833	-0.249	-4.681	-1.077	-0.272	-3.659
S7	-0.420	0.261	0.569	-1.343	0.338	0.623	-1.050
S8	-1.266	0.030	0.193	-4.054	0.039	0.211	-3.168
S9	0.185	0.602	-0.001	0.593	0.777	-0.001	0.464
S10	-0.021	0.274	-0.088	-0.067	0.353	-0.096	-0.052
S11	0.780	0.440	0.872	2.497	0.568	0.953	1.951
S12	1.090	0.425	-0.984	3.489	0.549	-1.076	2.727
S13	0.868	0.016	-2.671	2.779	0.020	-2.921	2.172
S14	1.136	-2.669	-0.043	3.636	-3.448	-0.047	2.842
S15	0.795	-1.192	1.881	2.544	-1.539	2.057	1.988

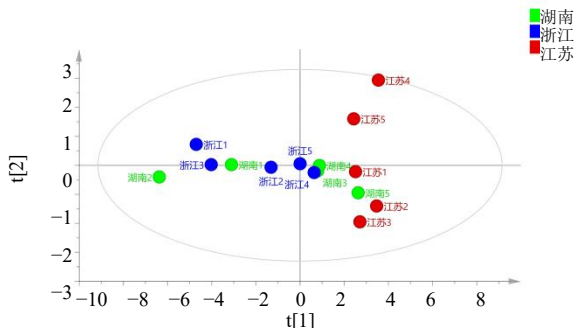


图5 15批百合样品特征图谱峰面积的 PCA 得分图

Fig. 5 PCA score plot of 15 batches of *Lilii Bulbus* characteristic chromatogram peak area

以 $VIP > 1.0$ 作为标准筛, 选出对模型上分类贡献较大的 3 个变量, VIP 大小排序依次为 13 号峰 ($VIP = 2.144 15$) > 6 号峰 (王百合苷 A, $VIP = 1.618 02$) > 11 号峰 (王百合苷 E, $VIP = 1.614 24$), 这 3 个成分是引起不同产地百合间成分差异的主要标志性成分。

2.3.4 多元统计分析总结 HCA、PCA 和 PLS-DA 结果一致, 表明湖南、浙江和江苏 3 个产地的百合质量存在差异, 为进一步研究不同产地百合的质量差异, 进行百合专属性成分的定量分析。

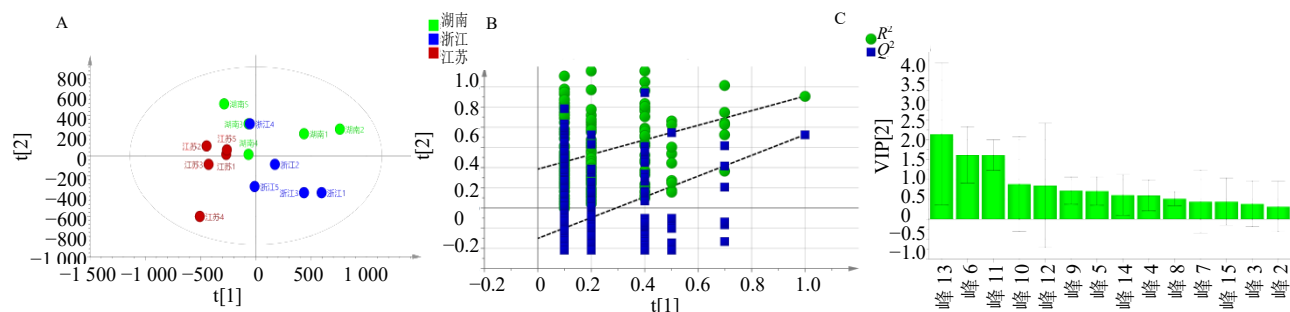


图 6 15 批百合特征图谱共有峰峰面积的 PLS-DA 的得分 (A)、置换检验 (B)、VIP 值 (C) 图

Fig. 6 PLS-DA score (A), replacement test (B), VIP value (C) diagram of 15 batches of *Lilii Bulbus* characteristic chromatogram peak area

2.4 HPLC 百合的含量测定

2.4.1 色谱条件 同“2.2.1”项。

2.4.2 对照品溶液的制备 同“2.2.2”项。

2.4.3 供试品溶液的制备 同“2.2.3”项。

2.4.4 线性关系考察 精密称取王百合苷 C、王百合苷

A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 对照品适量, 制备含有 4 种化合物的标准储备溶液, 用 70% 甲醇稀释成 5 个质量浓度系列的对照品溶液, 按“2.2.1”项下色谱条件测定。以对照品质量浓度为横坐标 (X), 峰面积为纵坐标 (Y), 绘制标准曲线, 结果见表 5。

表 5 线性关系

Table 5 Linear relationships

成分	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回归方程	r
王百合苷 C	1.31~26.16	$Y=4.79\times 10^6 X+2.46\times 10^3$	0.999 6
王百合苷 A	4.50~90.40	$Y=5.31\times 10^6 X+1.09\times 10^3$	0.999 5
2-乙酰王百合苷 A	7.14~142.80	$Y=1.46\times 10^6 X-8.78\times 10^2$	0.999 7
王百合苷 E	2.33~46.60	$Y=1.38\times 10^7 X-2.72\times 10^3$	1.000 0

2.4.5 精密度试验 取混合对照品溶液, 按“2.2.1”项下色谱条件连续进样测定 6 次, 计算得到王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 相对峰面积的 RSD 分别为 0.77%、0.73%、0.53%、0.39%。

2.4.6 重复性试验 取同一批 (S1) 百合粉末适量, 按“2.2.3”项下方法平行制备 6 份供试品溶液, 进样测定, 计算上述王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 的质量分数分别为 0.24、1.46、0.92、0.49 mg/g, RSD 分别为 1.70%、2.41%、2.29%、2.76%。

2.4.7 稳定性试验 取供试品溶液 (S1), 分别于制备后 0、2、4、8、16、24 h 进样测定, 计算得到王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 相对峰面积的 RSD 分别为 2.66%、0.57%、1.81%、1.28%。

2.4.8 加样回收率试验 取同一批 (S1) 百合粉末 9 份, 每份约 0.5 g, 按样品中成分含量 50%、100%、150% 的比例加入各对照品, 按“2.2.3”项下方法制备供试品溶液, 进样测定, 计算得到王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 的平

均加样回收率分别为 101.98%、102.29%、101.06%、101.60%, RSD 分别为 2.29%、1.56%、1.71%、1.48%。

2.4.9 样品测定 取 15 批百合样品粉末, 分别按“2.2.3”项方法制备供试品溶液, 按“2.2.1”项下色谱条件进行测定, 计算王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 的含量, 结果见表 6。通过结果可得, 不同产地百合化学成分含量存在明显差异。百合中 4 种专属性成分含量高低依次为王百合苷 A>2-乙酰王百合苷 A>王百合苷 E>王百合苷 C。

2.5 相关性分析

为了明确所测 4 个百合专属成分含量是否可作为指标性成分用以评价百合样品的质量, 采用 Orgin2024 对 15 批样品中王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 的总量和特征图谱的主成分因子的综合得分进行 Pearson 相关性分析, 结果表明二者的相关系数为 0.905 (在 0.01 级别, 双尾, 相关性显著), 说明所测 4 个专属性成分可以作为指标性成分对不同产地百合进行质量评价。

表 6 15 批样品 4 个专属性成分含量测定结果

Table 6 Determination results of content of four specific components in 15 batches of samples

编号	质量分数/(mg·g ⁻¹)			
	王百合苷C	王百合苷A	2-乙酰王百合苷A	王百合苷E
S1	0.17	1.13	0.70	0.38
S2	0.14	0.93	0.52	0.32
S3	0.21	1.48	0.80	0.51
S4	0.23	1.49	0.94	0.50
S5	0.27	1.58	1.12	0.58
S6	0.12	0.89	0.45	0.29
S7	0.17	1.14	0.71	0.38
S8	0.14	0.97	0.54	0.36
S9	0.18	1.14	0.75	0.42
S10	0.16	1.21	0.71	0.42
S11	0.22	1.40	0.80	0.49
S12	0.24	1.49	1.00	0.52
S13	0.22	1.53	0.87	0.52
S14	0.21	1.49	0.82	0.55
S15	0.20	1.30	0.78	0.47

为了探讨智能感官技术(测色仪、电子鼻、电子舌)结果与4个专属性成分之间的相关性,制作相关性热图(图7)。红色代表正相关,蓝色代表负相关;颜色越深,相关性越强。王百合苷C与aftertaste-A呈强正相关,与b^{*}、sweetness呈中等正相关,与a^{*}、astringency呈低相关;王百合苷A与sweetness呈中等正相关, aftertaste-A呈低正相关;2-乙酰王百合苷A与sweetness呈低正相关;王百合苷E与L^{*}、E^{*ab}、W1S、W6S呈强正相关,与saltiness呈中等正相关,与umami呈低等正相关。由此可知,百合中的b^{*}、E^{*ab}、W1S、W6S、sweetness、astringency、aftertaste-A与指标成分关系密切,可区分不同产地的百合样品。

3 讨论

传统经验是指鉴别人员通过眼看、手摸、耳闻、

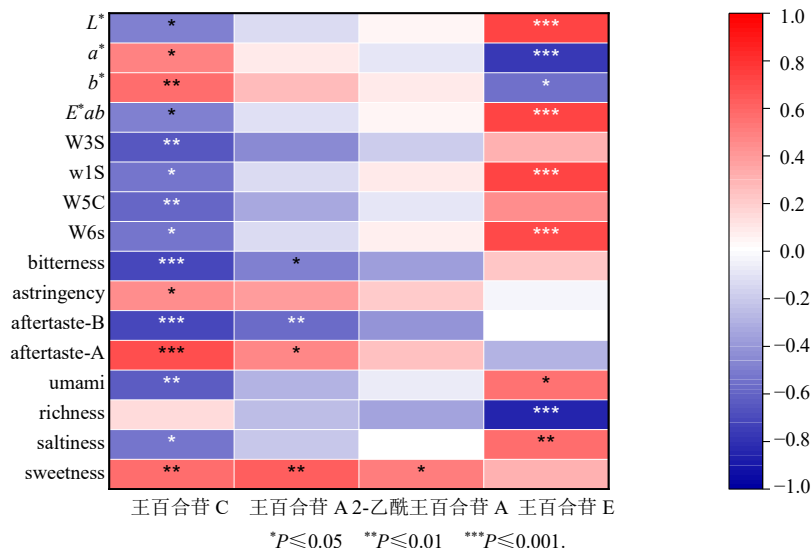


图 7 智能感官传感器与 4 个专属成分的相关性热图

Fig. 7 Heat map of intelligent sensory sensors and four specific components

口尝等方法来观察药材的外观性状如形、色、气、味等,因其具有较强的主观性、不易量化,故还需运用现代技术进一步鉴定。“辨状论质”的现代研究主要是将药材的外观性状特征和内在化学成分相结合,通过一些电子感官等现代仪器把药材的性状数字量化,再选择药效物质,对性状和药效指标进行相关性分析,为建立药材品质评价体系奠定基础^[27-29]。另中药成分复杂,不可片面的通过单一成分来评价其质量,而多专属成分含量测定对于中药材品质评价和质量控制的整体性具有说服力和客观性^[30]。

本研究基于“辨状论质”理论,对 15 批百合

药材的外观性状和内在化学成分进行综合品质评价。通过智能感官技术对百合样品的颜色、气味、味道进行了数字化表征,测色仪数据分析雷达图显示,15 批百合药材对于 L^{*}和 E^{*ab} 响应较高,说明 15 批百合药材的颜色均偏亮白且较浅,且符合不管是唐代古籍《新修本草》^[31]中记载:“一种…根粗,花白,宜入药用”;还是现代《全国中草药汇编》^[32]中关于“肉厚、质硬、色白者为佳。”中的相关描述。进一步的 PCA 和 PLS-DA 分析结果相近,说明湖南和浙江百合外观颜色接近,且相较于江苏百合更加洁白。电子鼻结果显示,气味差异主要体现在传感器 W3S、W5C 有较强响应,即 15 批百合药材均

含有较多的烷烃类和芳香类成分。此外,浙江百合对传感器 W6S、W1S 有响应,说明浙江产地还含有较多的氢化物。PLS-DA 与 PCA 结果一致,不同产地百合分散。PLS-DA 与 PCA 结果一致,不同产地百合分散,各产地百合味道存在差异。电子舌数据雷达图显示,除了酸味,其他的味道均有响应。其中苦味可能与《中国药典》2025 年版^[1]中记载的“味微苦”有关,甜味与百合性味与归经中的“甘”有关;鲜味与百合水提后的游离氨基酸有关^[33]。PLS-DA 与 PCA 结果接近,说明浙江百合与江苏和湖南的味道有差异。由智能感官结果得出,各地百合的颜色、气味和味道均存在差异性,可通过智能感官技术区分不同产地的百合。

对于内在化学成分的研究,通过 HPLC 建立 15 批百合药材的特征图谱,确定 15 个共有峰,指出 4 个成分,分别是王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E,并进行了含量测定,该方法稳定可靠且具有良好的重复性。HCA 和 PCA 结果显示不同产地百合药材质量具有差异性;由 PLS-DA 结果得出,13 号峰(未指认)、王百合苷 A、王百合苷 E 是造成不同产地百合药材质量差异的主要差异指标。4 个专属性成分王百合苷 C、王百合苷 A、2-乙酰王百合苷 A、王百合苷 E 的总量和特征图谱的主成分因子的综合得分的相关性显著,故 4 个专属性成分可以作为指标性成分对不同产地百合进行质量评价。Pearson 相关性结果由相关性热图可知,化学成分与智能感官中的多个传感器相关,其中王百合苷 C 与 *aftertaste-A*、*b*^{*}、*sweetness*、*a*^{*}、*astringency* 呈正相关;王百合苷 A 与 *sweetness*、*aftertaste-A* 有相关性;2-乙酰王百合苷 A 与 *sweetness* 呈正相关;王百合苷 E 与 *L*^{*}、*E*^{*}*ab*、W1S、W6S、*saltness*、*umami* 呈正相关。说明百合药材中化学成分的含量高低可影响性状的变化。综上,所建立的智能感官结合化学成分的综合评价方法可对不同产地的百合进行质量评价,为其品质筛选和质量控制提供参考。

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. 2025: 137.
- [2] 孙佳宁, 连希希, 孙伶俐, 等. 百合主要成分及药理作用研究进展 [J]. 中国野生植物资源, 2022, 41(7): 45-50.
- [3] 何丹, 张海潮, 李世慧, 等. 百合化学成分、药理作用

- 及质量标志物的预测分析 [J]. 中华中医药学刊, 2022, 40(12): 205-212.
- [4] 杨莉萍, 郭旭东, 姬捷, 等. 百合色泽变化机制及控制的研究进展 [J]. 中草药, 2023, 54(6): 1978-1985.
- [5] 黄莉, 杨磊, 金凯, 等. AHP-CRITIC 综合加权联用响应面法的蜜百合炮制工艺优选及颜色相关性分析 [J]. 中草药, 2024, 55(18): 6174-6185.
- [6] 毛耀杰, 晋小军, 刘鑫钰, 等. 不同干燥方法对兰州百合质量的影响 [J]. 中华中医药学刊, 2024, 42(4): 200-203.
- [7] 颜月玲, 李芷瑶, 文有青, 等. 不同贮藏温度下鲜百合关键质量属性研究及保质期预测 [J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(15): 83-92.
- [8] 丁青, 邓淙友, 梁月仪, 等. 百合药材质量评价研究 [J]. 中药材, 2022, 45(1): 158-161.
- [9] 顾安娜, 王亚茹, 商云霞, 等. 鲜百合的质量控制研究 [J]. 上海中医药杂志, 2021, 55(1): 78-89.
- [10] 徐丽, 朱田田, 晋玲, 等. 基于感官评价和化学计量学的兰州百合品质分析 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(18): 219-227.
- [11] 温英丽, 罗茵, 许淑清, 等. 不同类型电子鼻在中药质量评价研究中的应用 [J]. 中国现代中药, 2021, 23(12): 2201-2208.
- [12] 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.
- [13] 田卉玄, 杨瑞琦, 邹慧琴, 等. 电子鼻与 HS-GC-MS 技术快速鉴别肉豆蔻霉变过程中气味变化及其物质基础 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(22): 5853-5860.
- [14] 冯绘敏, 侯一哲, 黄天赐, 等. 电子传感技术在中药材及农产品分析领域的应用研究进展 [J]. 分析测试技术与仪器, 2020, 26(4): 239-248.
- [15] 曹煌, 张铁军, 张静雅, 等. 基于电子鼻和电子舌技术的辛味中药气-味的表征研究 [J]. 中草药, 2016, 47(11): 1962-1967.
- [16] 陆晨浩, 王曦如, 仲梦涵, 等. 基于 GC-MS 和电子感官技术分析发芽对黑麦茶风味的影响 [J]. 食品科学, 2020, 41(10): 192-197.
- [17] 邓龙, 刘雄飞, 刘贤标, 等. GC-MS-O 结合电子鼻对橄榄油挥发性成分的分析与鉴别 [J]. 中国食品学报, 2019, 19(5): 276-286.
- [18] 田华咏. 中国民族药炮制集成 [M]. 北京: 中医古籍出版社, 2000: 326-327.
- [19] 迟玉广, 李中阳, 黄爱华, 等. 不同炮制方法对草果中挥发性成分的影响 [J]. 安徽农业科学, 2021, 49(6): 175-177.
- [20] 王蓉, 郭伟娜, 刘倩倩, 等. 基于电子鼻和电子舌技术分析紫菀药材的气味特征 [J]. 中成药, 2022, 44(5):

- 1693-1697.
- [21] 李建军, 常筱沛, 马静潇, 等. 电子眼、电子鼻和电子舌鉴别不同品种、不同产地生地黄 [J]. 中成药, 2022, 44(11): 3549-3554.
- [22] 梅桂林, 陈娜, 姚洁, 等. 基于电子鼻、电子舌技术的白术药材等级鉴别研究 [J]. 广州化工, 2020, 48(21): 76-78.
- [23] 王昌华, 舒抒, 银福军, 等. 百合道地药材源流考 [J]. 时珍国医国药, 2020, 31(11): 2738-2740.
- [24] 张明心. 药材资料汇编 [M]. 北京: 中国商业出版社, 1999: 324.
- [25] 徐国钧. 中国药材学 (上册) [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1996: 637.
- [26] 甘肃省中药材标准 [S]. 兰州. 2020: 60-70.
- [27] 耿华, 王烨燃. 中药“辨状论质”理论溯源与展望 [J]. 中华医史杂志, 2022, 52(5): 270-275.
- [28] 肖玉洁, 赵祥升, 魏建和. 中药“辨状论质”理论的发展与应用 [J]. 药学前沿, 2024, 28(9): 155-169.
- [29] 李佳园, 魏晓嘉, 万国慧, 等. “辨状论质”的历史沿革与现代研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(6): 189-196.
- [30] 吴杭莎, 杜伟锋, 吕悦, 等. 感官技术在中药饮片质量识别中的研究进展 [J]. 中华中医药杂志, 2023, 38(4): 1702-1705.
- [31] 苏敬. 新修本草 [M]. 胡方林, 整理. 太原: 山西科学技术出版社, 2013: 56.
- [32] 王国强. 《全国中草药汇编》 [M]. 第3版 北京: 人民卫生出版社, 2014: 78.
- [33] 徐瑾, 叶爱英, 丁敬敏. 百合中氨基酸组成测定与营养功能分析 [J]. 氨基酸和生物资源, 2011, 33(3): 18-20.

[责任编辑 时圣明]