智能感官联合 UPLC-QQQ-MS 技术探讨瑞香狼毒炮制前后变化及其相关性

徐媛媛，拱健婷，贾利影，丛　悦，关佳莉，张林华，韩旭阳*

首都医科大学附属北京中医医院 北京市中医药研究所，北京　100010

摘　要：目的　采用智能感官技术与超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用（UPLC-QQQ-MS）技术对瑞香狼毒 *Stellerae Chamaejasmes Radix* 醋制前后的颜色、滋味及气味（挥发性成分）及主要毒性化学成分的含量变化进行研究，探讨其相关性。**方法**　收集 25 批瑞香狼毒药材，参照《内蒙古蒙药饮片炮制规范（2020 年版）》制备醋瑞香狼毒。分别采用电子眼、电子舌、电子鼻技术，测定生、醋瑞香狼毒的色度值、滋味值及挥发性成分；通过 UPLC-QQQ-MS 技术测定主要化学成分新狼毒素 B、异新狼毒素 A、狼毒色原酮的含量；综合运用 *t* 检验（*t*-test）、非参数检验、主成分分析（principal component analysis，PCA）、正交偏最小二乘-判别分析（orthogonal partial least squares-discriminant analysis，OPLS-DA）、变量重要性投影（variable importance projection，VIP）、相关性分析等多元统计方法，筛选醋制前后瑞香狼毒的差异性指标，并分析各指标之间的相关性。**结果**　电子眼检测结果显示，与生品相比，醋制后瑞香狼毒的颜色变暗（L^*值降低）、红、黄色加深（a^*、b^*值升高）；电子舌检测结果显示，醋制后 AHS（酸味）、ANS（甜味）、SCS（苦味）、NMS（鲜味）、PKS 和 CPS（通用传感器）传感器响应值显著降低（$P<0.001$），CTS（咸味）传感器响应值显著增加（$P<0.001$），且 AHS、SCS、NMS、CTS 传感器响应值为关键滋味值差异指标（VIP＞1）；电子鼻检测共识别出 10 种挥发性成分，以 VIP＞1.0 或 $P<0.001$ 为综合指标筛选出乙酸甲酯、甲酸、乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮为关键气味差异指标。UPLC-QQQ-MS 分析结果表明，醋制后新狼毒素 B、异新狼毒素 A、狼毒色原酮 3 个同分异构体的总含量显著降低（$P<0.05$）；相关性分析显示，颜色、滋味、气味、化学成分含量之间存在一定关联，其中色度值 L^*、E_{ab}^*与新狼毒素 B、异新狼毒素 A、狼毒色原酮及总含量均存在显著相关（$P<0.05$），表明外在指标与内在活性成分存在一定的相关性；基于智能感官与 UPLC-QQQ-MS 融合数据筛选出的 19 个“色、味、气”差异指标建立 PCA 与 OPLS-DA 模型，可清晰地区分生品与醋制品。**结论**　智能感官技术能够对瑞香狼毒醋制前后的颜色、滋味及气味进行量化表征；AHS、SCS、NMS、CTS 及乙酸甲酯、甲酸、乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮可作为区分生、醋瑞香狼毒的关键感官标志物；UPLC-QQQ-MS 检测结果尽管单个化学成分含量变化方向飘移，但将 3 个化学成分含量累计后，其中 23 批炮制品均呈现出一致的下降趋势，较生品平均降低 10.95%（0.01%～56.61%，$P<0.05$），为瑞香狼毒炮制及质量控制的客观评价提供科学依据，并为提升饮片质量的稳定性与均一性提供技术支撑。

关键词：瑞香狼毒；醋制；智能感官；UPLC-QQQ-MS；相关性分析；化学计量学；电子眼；电子舌；电子鼻；新狼毒素 B；异新狼毒素 A；狼毒色原酮

中图分类号：R283.6　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2026)22 - 8884 - 14

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.22.007

Intelligent sensory technology coupled with UPLC-QQQ-MS to investigate variations and their correlations in raw and processed *Stellerae Chamaejasmes Radix*

XU Yuanyuan, GONG Jianting, JIA Liying, CONG Yue, GUAN Jiali, ZHANG Linhua, HAN Xuyang

Beijing Institute of Traditional Chinese Medicine, Beijing Hospital of Traditional Chinese Medicine, Capital Medical University Beijing 100010, China

Abstract: Objective　To investigate the variations in color, taste, odor (volatile components) and the contents of major toxic chemical constituents of Ruixianglangdu (*Stellerae Chamaejasmes Radix*, SCR) before and after vinegar-processing by combining intelligent

收稿日期：2026-07-16

基金项目：国家中医药管理局中药炮制技术传承基地建设项目（2022 年）；2024 内蒙古自治区蒙医药标准化项目（2024-MB002）

作者简介：徐媛媛，女，本科，研究实习员，研究方向为中药资源与中药炮制。E-mail: magic7846@163.com

***通信作者：**韩旭阳，女，硕士，副主任药师，研究方向为中药炮制及中药制剂。E-mail: hanxuyang@bjzhongyi.com

sensory technologies with ultra-high performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-QQQ-MS), and to explore the correlations among these parameters. **Methods** A total of 25 batches of SCR medicinal materials were collected, and vinegar-processed SCR slices were prepared in accordance with the processing specifications for *Mongolian Medicinal Slices of Inner Mongolia* (2020 Edition).The color parameters, taste response values and volatile components of raw and vinegar-processed SCR were determined by electronic eye, electronic tongue and electronic nose, respectively. The contents of major characteristic constituents, neochamaejasmin B, isoneochamaejasmin A and chamaechromone, were quantified by ultra-high performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-QQQ-MS). Multivariate statistical approaches including *t*-test, nonparametric test, principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), variable importance in projection (VIP), correlation analysis were comprehensively adopted to screen differential markers between raw and vinegar-processed SCR, and to analyze the correlations among all markers. **Results** Electronic eye analysis revealed that compared with raw samples, vinegar-processed SCR exhibited darker color with decreased L^* values and intensified red and yellow tones accompanied by elevated a^* and b^* values. Electronic tongue detection demonstrated that the response values of AHS (sourness), ANS (sweetness), SCS (bitterness) and NMS (umami) sensors were significantly reduced ($P < 0.001$), while the response value of CTS (saltiness) sensor was markedly increased ($P < 0.001$) after vinegar-processing. Moreover, the response signals of AHS, SCS, NMS and CTS sensors were identified as critical differential taste markers (VIP > 1). Electronic nose analysis identified a total of ten volatile components. Taking VIP > 1.0 or $P < 0.001$ as screening thresholds, methyl acetate, formic acid, acetic acid, isovaleraldehyde, hydroxyacetone, methyl isobutyrate and 3-hydroxy-2-butanone were screened as key differential odor markers. UPLC-QQQ-MS analysis revealed that the total contents of three isomers, neochamaejasmin B, isoneochamaejasmin A and chamaechromone, decreased significantly after vinegar-processing ($P < 0.05$). Correlation analysis revealed certain correlations among color, taste, odor and chemical component contents. Specifically, the chromaticity values of L^* and E_{ab}^* exhibited significant correlations with neochamaejasmin B, isoneochamaejasmin A, chamaechromone and total component content ($P < 0.05$), demonstrating that external sensory markers were correlated with internal bioactive constituents. PCA and OPLS-DA models were constructed based on 19 differential color, taste and odor markers screened from fused datasets of intelligent sensory evaluation and UPLC-QQQ-MS, which could clearly distinguish raw and vinegar-processed SCR samples. **Conclusion** Intelligent sensory technology enables quantitative characterization of the color, taste and odor of SCR before and after vinegar-processing. AHS, SCS, NMS, CTS, together with methyl acetate, formic acid, acetic acid, isovaleraldehyde, hydroxyacetone, methyl isobutyrate and 3-hydroxy-2-butanone, can serve as critical sensory markers for discriminating raw and vinegar-processed SCR. Although the variation trends of individual chemical constituents detected by UPLC-QQQ-MS fluctuated inconsistently, the cumulative content of the three target compounds exhibited a uniform decreasing tendency across all 23 processed batches. Compared with raw samples, the total content decreased by an average of 10.95% (0.01%—56.61%, $P < 0.05$). This study provides a scientific basis for the objective evaluation of the processing and quality control of SCR, and offers technical support for improving the stability and homogeneity of decoction pieces.

Key words: *Stellerae Chamaejasmes Radix*; vinegar-processed; intelligent sensory technologies; UPLC-QQQ-MS; correlation analysis; chemometrics; electronic eye; electronic tongue; electronic nose; neochamaejasmin B; isoneochamaejasmin A; chamaechromone

瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* L.为瑞香科狼毒属多年生草本植物，又称断肠草、红狼毒、馒头花、绵大戟等[1-2]，为常用蒙药材之一。瑞香狼毒具有毒性，临床应用前需经炮制降低毒性后入药，常采用的炮制方法有奶制、煎膏、醋制、诃子汤制、童便制、白酒制等[3-4]。醋制法已被多地地方炮制规范收录[5-8]，但对炮制前后的系统性质量控制研究记载甚少。研究表明，瑞香狼毒中含有香豆素类、黄酮类、萜类、挥发油类、木脂素类及苯丙烯醇苷类等多种化学成分[9-12]。其中双黄酮类化合物是其主要的毒性、活性成分之一[13-15]。既往药理研究表明，瑞香狼毒具有杀菌、抗病毒、抗肿瘤、抗癫痫、调节免疫及杀虫等功效[2,16-17]。目前，对瑞香狼毒醋制前后的研究主要集中在化学成分、药理、毒理等方面[11,18-20]，对其颜色、味道、气味等感官评价研究相对匮乏。传统中药感官质量评价主要由经验丰富的老药工经眼观、鼻闻、口尝等主观经验进行判断，存在主观性强、个体差异明显等问题，容易造成中药质量不统一，影响临床疗效[21-22]。

近年来，电子眼、电子舌、电子鼻等仿生智能感官技术在中药质量评价及炮制工艺优化领域发展迅速。此类智能感官技术以仿生学原理为核心，精准模拟人类视觉、味觉、嗅觉等天然感知系统，通过集成高灵敏度传感器阵列、信号采集与处理模

块及智能分析算法，可快速捕捉中药自身的外观色泽、内在风味组分、挥发性气味等特征感官信息，并将这些传统依赖人工感知的感官信号，高效转化为可精准分析、量化计算的电信号[23-24]，从而实现传统“辨状论质”经验的数字化表征，有效克服了传统质量评价中主观性强、标准化程度低、重复性差等不足，为中药质量控制体系的数字化、精准化转型提供了重要支撑。

传统中药炮制工艺的传承与优化，离不开对“辨状论质”核心内涵的科学解读，而老药工凭借经验进行的眼观、口尝、鼻闻等主观感官评价，是传统炮制质量控制的核心手段，其科学性亟待通过客观化、定量化方法加以验证和传承。基于此，本研究以瑞香狼毒为研究对象，采用电子眼、电子舌、电子鼻智能感官技术，对其生品与醋制品的颜色、滋味及气味特征进行系统、客观的数字化表征，实现老药工传统主观感官评价指标的科学量化；同时结合超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用（UPLC-QQQ-MS）技术，精准测定瑞香狼毒炮制品中关键活性化学成分的含量变化，明确醋制工艺对其内在化学成分的调控作用。在此基础上，将智能感官获取的数字化特征数据与化学成分含量变化进行相关性分析，筛选出可有效区分瑞香狼毒生品与醋制品的感官差异性标志物，从而建立基于智能感官技术与化学计量学分析相结合的快速、准确、客观的鉴别方法，该方法可为瑞香狼毒醋制品的质量客观评价提供科学依据，并为提升饮片质量的稳定性与均一性提供技术支撑。

1 仪器与材料

1.1 仪器

IRIS 型电子眼、ASTREE 型电子舌、Heracles NEO 型超快速气相电子鼻（PAL3RSI 全自动顶空进样器），法国 Alpha MOS 公司；UPLC-MS/MS、Acquity UPLC Class Xevo TQ-S，美国 Waters 公司；XP105DR 型电子天平，梅特勒；101-0AB 型电热鼓风干燥箱、FW80 型高速万能粉碎机，天津市泰斯特仪器有限公司；SK7210LHC 型超声波清洗器，上海科导超生仪器有限公司；CL5 型大容量低速离心机，长沙高新技术产业开发区湘仪离心机仪器有限公司。

1.2 材料

6°酿造食醋，批号 20250618E，太原市宁化府益源庆醋业有限公司；0.01 mol/L 氯化钾（批号 20220401）、0.01 mol/L 盐酸（批号 28.499741），法国 Alpha MOS 公司；正构烷烃 nC$_6$～nC$_{16}$ 混合对照品，批号 A0168401，RESTEK 公司；对照品狼毒色原酮（批号 23030903，质量分数 99.56%）、新狼毒素 B（批号 24032806，质量分数 98.10%）、异新狼毒素 A（批号 24050602，质量分数 98.38%）均购于成都格利普生物科技有限公司；金标色谱乙腈（批号 226101）、甲酸（批号 2491138），美国 Fisher 公司；水为超纯水。

25 批瑞香狼毒样品分别购自内蒙古（S1～S3）、河北（S4、S5）、河南（S6、S7）、宁夏（S8～S10）、吉林（S11～S13）、辽宁（S14～S16）、西藏（S17～S19）、青海（S20～S22）、甘肃（S23～S25），经北京市中医药研究所韩旭阳副主任药师鉴定为瑞香科狼毒属多年生草本植物瑞香狼毒 *S. chamaejasme* L.的干燥根。

2 方法与结果

2.1 醋瑞香狼毒样品的制备

参照《内蒙古蒙药饮片炮制规范（2020 年版）》方法[8]，分别称取 25 批瑞香狼毒饮片 100 g，加入食醋 100 g，闷润 3 h，放置 60 ℃鼓风干燥箱内 6 h 后取出，性状符合《内蒙古蒙药饮片炮制规范（2020 年版）》要求，外表皮红褐色或深褐色，有光泽。切面黑褐色、棕褐色或深褐色，具不规则裂隙，体轻，质硬韧，有黏性。具醋酸气，味酸、微苦。取 25 批瑞香狼毒及其醋制品粉碎，过四号筛，密封保存，备用。瑞香狼毒样品 S1～S25 制备的醋瑞香狼毒样品编号分别为 C1～C25。

2.2 电子眼测定与结果

首先仪器开机稳定后，将 24 色色彩校正板置于仪器中校正镜头曝光度和焦距，使用 5 nm 光圈，D65 光源，统一采用顶部照明，单一快照模拍照，取样品粉末至于一次性培养皿中均匀铺平，记录样品色度值 L^*、a^*、b^*，重复 3 次，RSD 均小于 1%，取平均值进行分析。*Lab* 色彩模式中，L^*值为明度指数，a^*、b^*为色度指数，其中，a^*为红绿色度轴，b^*为黄蓝色度轴，$E_{ab}^*=(L^{*2}+a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$ 为总色度值[25-26]。以生瑞香狼毒样品为标准值计算各样品醋制前后的总色差值 ΔE_{ab}^*［$\Delta E_{ab}^*=(\Delta L^{*2}+\Delta a^{*2}+\Delta b^{*2})^{1/2}$，$\Delta L^*=L_{后}^*-L_{前}^*$，$\Delta a^*=a_{后}^*-a_{前}^*$，$\Delta b^*=b_{后}^*-b_{前}^*$］，结果见表 1。经 t 检验与非参数检验，瑞香狼毒醋制前后 L^*、a^*、b^*和 E_{ab}^*值均显著变化（$P<0.001$），除 S22 外 ΔL^*值整体为负值，表明瑞

表 1 瑞香狼毒样品醋制前、后粉末的色度值及其色差值 (n = 3)

Table 1 Chromaticity values and color differences of raw and vinegar-processed *Stellerae Chamaejasmes Radix* (SCR) samples (n = 3)

编号	色度值				编号	色度值				色差值
	L^*	a^*	b^*	E_{ab}^*		L^*	a^*	b^*	E_{ab}^*	ΔE_{ab}^*
S1	72.90	6.26	26.75	77.90	C1	68.43	6.82	28.77	74.54	4.94
S2	76.34	6.40	28.17	81.62	C2	72.56	6.79	28.52	78.26	3.82
S3	75.32	6.36	27.82	80.55	C3	69.72	7.15	29.76	76.14	5.98
S4	82.33	5.30	25.08	86.23	C4	74.34	6.36	28.66	79.93	8.82
S5	81.67	5.47	24.05	85.31	C5	73.01	6.57	28.54	78.66	9.82
S6	77.08	5.91	26.64	81.77	C6	73.48	6.56	29.36	79.40	4.56
S7	76.24	6.08	26.96	81.09	C7	72.48	6.64	29.56	78.56	4.61
S8	73.97	4.77	26.69	78.78	C8	71.15	5.14	27.79	76.56	3.05
S9	72.39	5.79	26.63	77.35	C9	70.25	6.39	27.59	75.74	2.42
S10	73.28	5.85	26.57	78.17	C10	69.15	6.45	27.87	74.83	4.37
S11	73.47	6.69	29.42	79.42	C11	68.28	7.41	30.61	75.19	5.37
S12	75.52	6.74	29.69	81.43	C12	70.60	7.12	29.71	76.93	4.93
S13	70.78	6.27	26.94	75.99	C13	65.43	7.43	30.01	72.37	6.28
S14	69.57	6.76	28.99	75.67	C14	66.44	7.37	30.38	73.43	3.48
S15	74.67	5.50	25.49	79.09	C15	69.04	6.20	27.32	74.51	5.96
S16	72.47	5.74	27.03	77.56	C16	68.00	6.53	28.65	74.08	4.82
S17	68.21	6.62	28.04	74.04	C17	68.12	7.09	29.39	74.53	1.43
S18	70.37	6.10	26.46	75.43	C18	69.35	6.79	28.44	75.26	2.33
S19	71.74	6.00	27.45	77.05	C19	67.95	7.06	29.11	74.25	4.28
S20	71.53	6.25	27.23	76.79	C20	68.16	7.21	29.84	74.75	4.37
S21	70.38	6.47	27.34	75.78	C21	68.18	7.02	29.69	74.69	3.27
S22	70.92	5.37	28.20	76.51	C22	71.51	5.60	29.21	77.45	1.19
S23	72.09	6.77	29.23	78.08	C23	70.07	7.16	29.88	76.51	2.16
S24	72.82	6.68	28.97	78.66	C24	71.78	6.90	29.16	77.78	1.08
S25	72.61	6.56	28.90	78.42	C25	70.26	7.04	29.56	76.55	2.49
$\bar{x} \pm s$	73.55±3.37	6.11±0.54	27.39±1.39	78.75±2.95	$\bar{x} \pm s$	69.91±2.23***	6.75±0.54***	29.10±0.86***	76.04±1.96***	4.23±2.14

与生瑞香狼毒比较：***P<0.001 具有显著性（双侧）；表 2 同。

***P < 0.001 were considered statistically significant (two-tailed) *vs* raw SCR; same as table 2.

香狼毒醋制后明度降低，颜色变暗。Δa^*值整体呈正值，表明瑞香狼毒醋制后红色加深。Δb^*值整体呈正值，表明瑞香狼毒醋制后黄色加深。当 ΔE_{ab}^*为 6～12 时，其色差可被肉眼识别，当 ΔE_{ab}^*＞12 时，色差显著[27]。由表 1 可知，仅有 3 批样品的色差值＞6.0，表明大部分生、醋瑞香狼毒粉末间的色差值较小，难以用肉眼区分。

2.3 电子舌测定与结果

首先使用超纯水和 0.01 mol/L 的盐酸水溶液进行预平衡和校准。待仪器稳定后称取 25 批瑞香狼毒及其醋制品粉末，各精密称定 2.0 g，置 50 mL 离心管中，加入 45 mL 去离子水，加热超声 30 min（温度 60 ℃，功率 250 W、频率 50 kHz），5 000 r/min 离心 20 min，滤过，取滤液 25 mL 于电子舌专用样品烧杯中上机测试，采集时间 120 s，清洗时间 60 s，搅拌速度 1 r/s。为数据稳定，循环测定 7 次，后 3 次数据 7 根传感器输出值 RSD 均小于 2%，取平均值进行分析。

ASTREE 型电子舌具备 AHS（酸味）、CTS（咸味）、ANS（甜味）、SCS（苦味）、NMS（鲜味）、PKS 和 CPS（通用传感器）7 根传感器，Ag/AgCl 参比电极，48 位自动进样器，通过 Alpha Soft 软件数据采集。对瑞香狼毒醋制前后样品的电子舌响应值进行数字化，结果见表 2。将结果导入 SPSS 21.0 软

表 2 瑞香狼毒样品醋制前、后的电子舌传感器响应值 (n = 3)

Table 2 Electronic tongue sensor response values of raw and vinegar-processed SCR samples (n = 3)

编号	电子舌传感器响应值						
	AHS	PKS	CTS	NMS	CPS	ANS	SCS
S1	4 285.972	2 159.403	−394.516	3 248.356	2 923.265	3 273.316	4 630.292
S2	4 142.183	2 224.927	−737.419	3 225.968	2 794.796	3 059.136	4 492.263
S3	4 452.855	2 375.211	−557.069	3 321.965	3 096.801	3 247.622	4 802.993
S4	3 909.021	2 252.532	−1 034.100	3 323.505	2 813.836	2 938.665	4 279.950
S5	4 166.576	2 223.039	−869.753	3 370.135	3 093.968	2 996.394	4 545.002
S6	4 204.067	2 307.232	−549.035	3 413.844	3 070.628	3 232.956	4 582.326
S7	4 414.565	2 290.596	−820.152	3 388.586	3 295.538	3 218.812	4 790.150
S8	4 538.195	2 336.282	−460.745	3 388.978	3 416.089	3 295.116	4 916.272
S9	4 339.176	2 359.244	−733.119	3 468.653	3 222.713	3 280.421	4 700.436
S10	4 241.181	2 293.582	−693.383	3 391.797	3 151.080	3 149.867	4 612.611
S11	4 287.309	2 368.615	−665.670	3 521.333	3 211.882	3 138.404	4 650.189
S12	3 930.574	2 239.449	−638.233	3 325.278	2 883.028	2 932.461	4 305.913
S13	4 379.478	2 366.479	−582.312	3 458.665	3 290.060	3 176.374	4 760.730
S14	4 472.410	2 358.532	−673.632	3 525.975	3 364.868	3 313.982	4 843.521
S15	4 383.081	2 354.319	−669.557	3 500.296	3 293.925	3 275.757	4 752.216
S16	4 378.265	2 301.536	−654.040	3 518.566	3 287.344	3 261.860	4 748.221
S17	4 048.648	2 252.423	−628.332	3 410.677	2 997.404	3 087.133	4 422.294
S18	4 013.242	2 212.360	−608.231	3 365.209	2 984.038	3 023.614	4 392.212
S19	4 159.436	2 317.692	−592.541	3 464.846	3 118.660	3 098.138	4 537.295
S20	4 431.781	2 366.007	−686.054	3 360.713	3 064.323	3 307.691	4 779.675
S21	4 520.783	2 433.899	−613.985	3 420.629	3 152.148	3 396.584	4 871.416
S22	4 651.061	2 505.568	−503.197	3 485.353	3 263.960	3 511.280	5 002.245
S23	4 052.440	2 351.006	−614.275	3 455.112	3 023.534	3 035.273	4 425.105
S24	3 928.424	2 241.025	−537.848	3 356.325	2 920.432	2 934.612	4 306.116
S25	3 951.619	2 260.784	−511.442	3 375.321	2 955.918	2 934.721	4 325.570
$\bar{x} \pm s$	4 251.294± 214.557	2 310.070± 77.272	−641.156± 133.512	3 403.443± 80.393	3 107.610± 172.503	3 164.808± 157.259	4 619.001± 209.652
C1	2 252.401	1 722.268	574.351	2 488.991	2 169.065	1 733.142	3 317.621
C2	2 355.699	1 789.215	342.976	2 533.187	2 170.663	1 697.664	3 357.626
C3	2 643.081	1 757.405	417.391	2 562.106	2 198.362	1 726.786	3 386.385
C4	2 705.416	1 834.130	487.899	2 595.101	2 258.757	1 811.219	3 467.803
C5	2 687.117	1 847.272	474.140	2 597.483	2 226.823	1 799.400	3 435.738
C6	2 707.600	1 814.357	486.017	2 612.288	2 235.555	1 797.482	3 449.265
C7	2 723.570	1 857.761	285.407	2 577.746	2 226.656	1 771.164	3 450.906
C8	2 677.412	1 872.573	309.749	2 596.655	2 175.065	1 739.063	3 381.474
C9	2 667.620	1 896.342	343.521	2 609.789	2 192.943	1 732.205	3 373.542
C10	2 657.588	1 831.290	377.670	2 613.755	2 184.247	1 736.506	3 377.036
C11	2 691.934	1 893.632	437.223	2 630.267	2 199.539	1 745.499	3 387.402
C12	2 625.553	1 841.315	532.661	2 610.087	2 146.103	1 699.567	3 311.185
C13	2 626.344	1 767.822	603.677	2 611.714	2 190.996	1 728.275	3 339.022
C14	2 678.066	1 836.005	564.973	2 639.849	2 230.049	1 772.893	3 398.618
C15	2 701.072	1 875.355	483.598	2 664.867	2 220.162	1 780.564	3 412.849
C16	2 716.095	1 835.721	377.540	2 669.698	2 186.870	1 743.138	3 381.590
C17	2 662.157	1 850.947	397.320	2 662.114	2 140.059	1 688.547	3 311.824

表 2（续）

编号	电子舌传感器响应值						
	AHS	PKS	CTS	NMS	CPS	ANS	SCS
C18	2 669.182	1 847.591	427.663	2 665.681	2 167.852	1 709.207	3 332.012
C19	2 676.766	1 868.171	419.607	2 673.432	2 175.675	1 699.937	3 315.144
C20	2 690.408	1 869.784	534.521	2 688.004	2 199.473	1 744.526	3 356.565
C21	2 740.379	1 897.853	457.229	2 709.332	2 227.107	1 775.486	3 408.396
C22	2 735.294	1 848.652	441.799	2 701.065	2 214.619	1 779.547	3 396.991
C23	2 631.560	1 674.244	494.712	2 539.050	2 155.720	1 725.493	3 299.235
C24	2 697.033	1 766.551	397.407	2 590.967	2 174.549	1 709.693	3 340.976
C25	3 070.221	1 828.413	486.104	2 480.216	2 379.032	1 785.293	3 404.872
$\bar{x} \pm s$	2 667.583± 138.360***	1 828.987± 55.248***	446.206± 82.161***	2 612.938± 60.705***	2 201.838± 47.477***	1 745.229± 35.372***	3 375.763± 47.452***

件，经非参数检验，醋制后 AHS（酸味）、ANS（甜味）、SCS（苦味）、NMS（鲜味）、PKS 和 CPS（通用传感器）传感器响应值均显著降低（$P<0.001$）；CTS（咸味）显著增加（$P<0.001$）。采用 SIMCA 14.1 软件，基于电子舌响应值构建生、醋瑞香狼毒的正交偏最小二乘-判别分析（orthogonal partial least squares-discriminant analysis，OPLS-DA）模型（图 1-A），该模型累积解释能力参数 $R_X^2=0.992$，$R_Y^2=0.992$，预测能力参数 $Q^2=0.990$，均＞0.5，表明模型可解释度和预测能力良好，生、醋瑞香狼毒样品分有效区分。通过 200 次迭代置换检验评估模型可靠性（图 1-B）；$R^2=0.015\,9$，$Q^2=-0.261$，$R^2<0.5$，$Q^2<0$，表明模型拟合良好且无过拟合。变量重要性投影（variable importance projection，VIP）分析（图 1-C），表明电子舌的 AHS、CTS、SCS、NMS 传感器响应值可作为生、醋瑞香狼毒样品之间的差异性指标（VIP＞1）。

2.4 电子鼻测定与结果

称取 25 批瑞香狼毒及其醋制品粉末，各精密称定 0.5 g 及精密量取 20 μL 正构烷烃 nC$_6$～nC$_{16}$ 混合对照品溶液至电子鼻专用 20 mL 顶空进样瓶中，用铝制硅胶垫的顶空瓶盖密封上机测试，采集 110 s，进样量 5.000 mL，孵化温度 60 ℃，孵化时间 20 min，振荡速度 500，注射速度 2.500 mL/s，进样针清洗时间 120 s，进样针填充速度 500 μL/s，注射器温度 70 ℃，进样口温度 200 ℃，捕集阱捕集初始温度 40 ℃ 最终温度 240 ℃，捕集阱柱前压 57 kPa，捕集阱分流速率 10 mL/min，捕集时间 12 s，柱温梯度：1.0 ℃/s 50 ℃升温至 70 ℃、2.0 ℃/s 升温至 75 ℃保持 10 s，2.0 ℃/s 升温至 80 ℃保持 10 s，3.5 ℃/s 升温至 250 ℃保持 15 s。除对照品外每份样品平行 5 份，

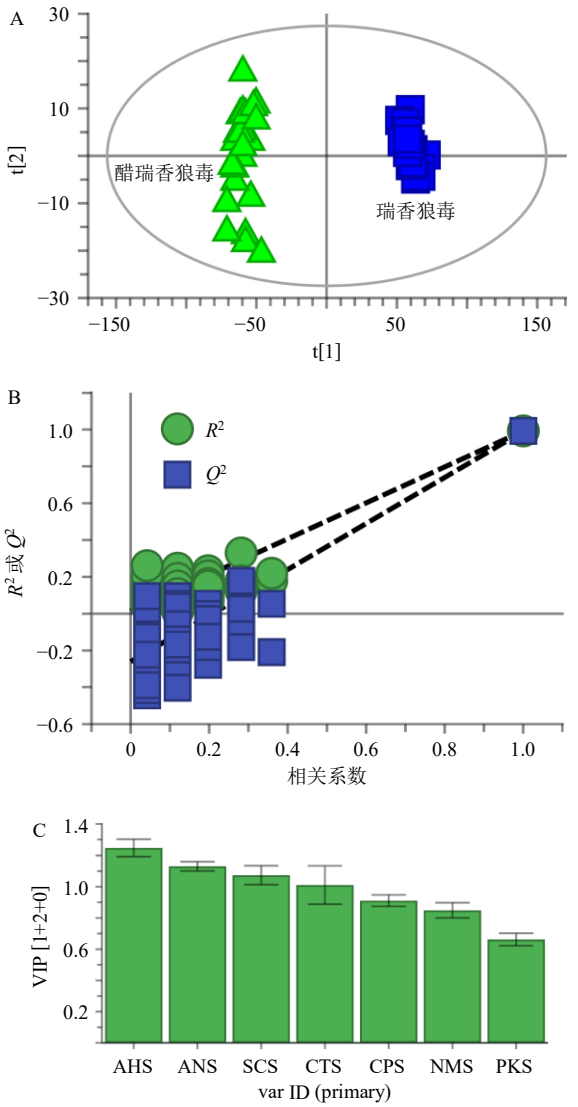


图 1 电子舌 OPLS-DA 聚类图（A）、置换验证图（200 次，B）、VIP 得分图（C）

Fig. 1 OPLS-DA score plot of electronic tongue data (A), permutation test plot (200 permutations, B), VIP score plot (C)

RSD 均小于 5%，取平均值进行分析。

Heracles NEO 型超快速气相电子鼻系统配备 2 根极性不同的色谱柱（非极性 MXT-5 柱与弱极性 MXT-1701 柱，规格均为 10 m×18 μm）及 2 个氢火焰检测器，通过 1 次进样实现双柱同时分析，同步输出 2 张色谱图。本研究选取分离效果较优的 MXT-5 色谱柱所采集的信号，建立生、醋瑞香狼毒饮片的气味指纹图谱（图 2）。结果显示，样品色谱峰主要集中在前 40 s，因此对该时间段内的色谱峰进行分析。

采用正构烷烃标准溶液（nC$_6$～nC$_{16}$）进行校准，筛选峰面积≥500，分离度较好的色谱峰，将色谱峰保留时间转化为 Kovats 保留指数，在 AroChemBase 数据库中对化合物进行定性分析，结果见表 3。生瑞香狼毒表征出 5 个气味成分，而醋瑞香狼毒表征出 9 个气味成分。其中生、醋瑞香狼毒共有气味成分有 4 个，为乙醛、丙醛、乙酸甲酯、丙烯腈；差异性成分 6 个，为甲酸、乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮。除丙醛外，生、醋瑞香狼毒的挥发性成分均具有显著性差异（P＜0.05）。采用 SIMCA 14.1 软件基于电子鼻已鉴定出的 10 种气味物质的峰面积为变量，构建生、醋瑞香狼毒的 OPLS-DA 模型（图 3-A），该模型累计解释能力参数 R_X^2＝0.964，R_Y^2＝0.955，预测能力参数 Q^2＝0.937，均＞0.5，表明模型可解释度和预测能力良好，生、醋瑞香狼毒样品有效区分。通过 200 次迭代置换检验评估模型可靠性（图 3-B）；R^2＝0.076 6，Q^2＝−0.271，R^2＜0.5，Q^2＜0，表明模型拟合良好且无过拟合。VIP 分析（图 3-C），以 VIP＞1.0 或 P＜0.001 为综合指标筛选生、醋瑞香狼毒样本之间的差

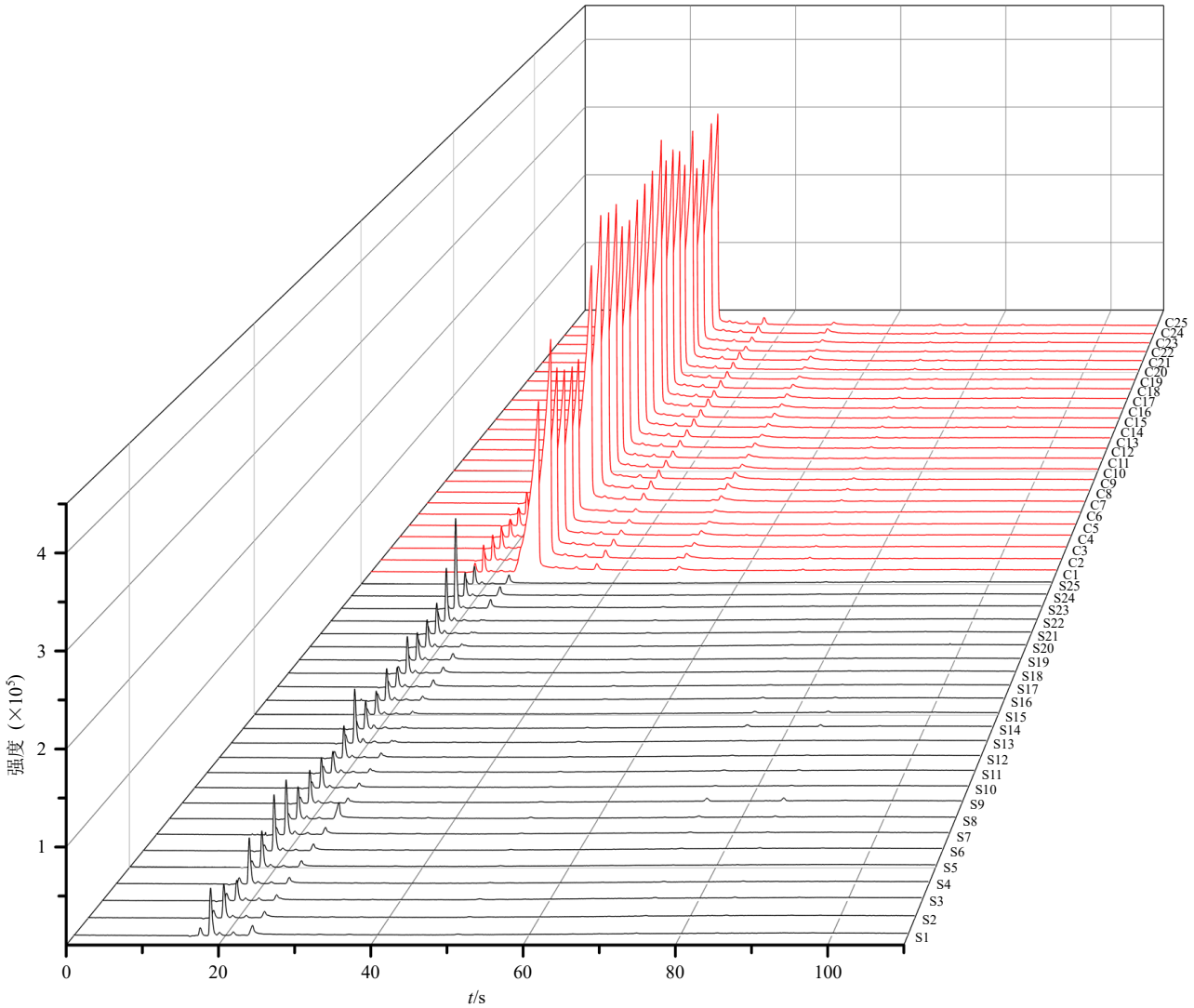


图 2　生、醋瑞香狼毒气味指纹图谱

Fig. 2　Odor fingerprints of raw and vinegar-processed SCR

表 3 瑞香狼毒样品醋制前、后样品中可能存在的化合物及感官描述

Table 3 Potential compounds and their sensory descriptions of raw and vinegar-processed SCR samples

峰号	*t*/s MXT-5	*t*/s MXT-1701	相关指数	分子式	可能化合物	气味描述	生品	醋制品
1	16.71	17.72	85.71	C_2H_4O	乙醛	醛基，大气；新鲜；水果；愉悦的；辛辣的	+	+
2	18.07	20.07	95.65	C_3H_6O	丙醛	可可；土的；大气；坚果的；塑料；辛辣的	+	+
3	19.32	22.01	96.96	$C_3H_6O_2$	乙酸甲酯	黑加仑；大气；芳香的；水果；愉悦的；甜的	+	+
4	21.00	24.35	97.89	C_3H_3N	丙烯腈	刺激性	+	+
5	23.43	38.63	92.40	CH_2O_2	甲酸	酸性的；辛辣的；醋	+	−
6	26.95	38.83	94.82	$C_2H_4O_2$	乙酸	醋酸；酸性的；无味的；辛辣的；尖锐的；酸味；醋	−	+
7	29.81	34.37	86.87	$C_5H_{10}O$	异戊醛	醛基；杏仁；苹果；奶酪；巧克力；油腻的；水果；新割青草的；烤的	−	+
8	30.87	48.37	95.09	$C_3H_6O_2$	羟基丙酮	焦糖；辛辣的；甜的	−	+
9	32.94	34.60	89.37	$C_5H_{10}O_2$	异丁酸甲酯	苹果；花的，植物的；水果；菠萝；甜的	−	+
10	36.28	53.21	96.17	$C_4H_8O_2$	3-羟基-2-丁酮	黄油；咖啡；奶油的；乳制品；油腻的；牛奶的；甜的；木头味	−	+

“+”表示检出成分；“−”表示未检出成分。

“+” indicates the component was detected; “−” indicates the component was not detected.

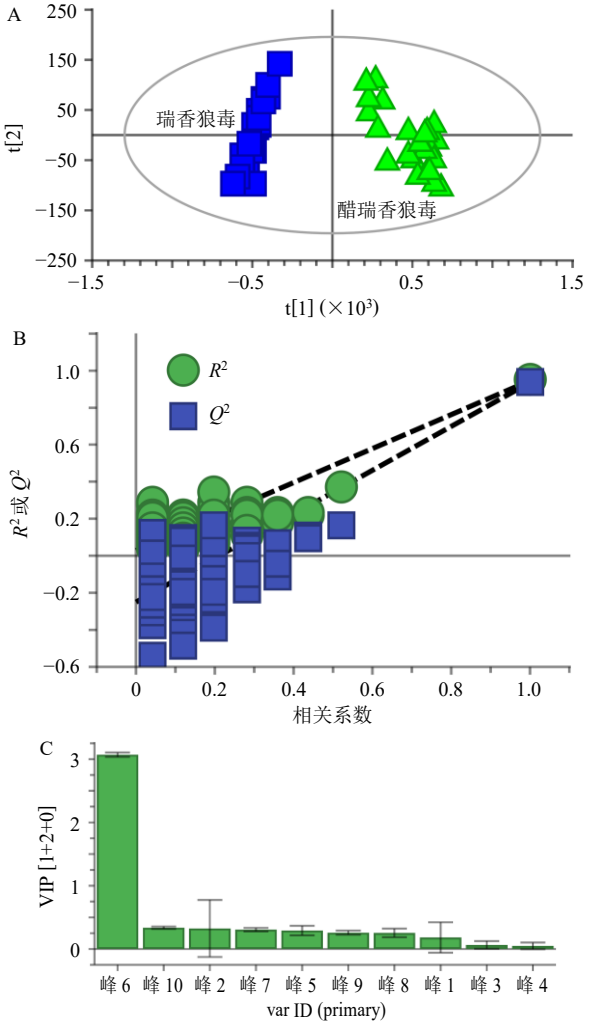


图 3 电子鼻 OPLS-DA 聚类图（A）、置换验证图（200 次，B）、VIP 得分图（C）

Fig. 3 OPLS-DA score plot of electronic nose (A), permutation test plot (200 permutations, B), VIP score plot (C)

异性指标为乙酸甲酯、甲酸、乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮。

2.5 UPLC-QQQ-MS 测定与结果

2.5.1 供试品溶液的制备 参照本课题组前期考察的提取方式[28]，分别称取 25 批瑞香狼毒（S1～S25）及其醋制品（C1～C25）粉末，每份 0.10 g，精密称定，置于 500 mL 棕色锥形瓶中，加入甲醇 400 mL，称定质量，超声（功率 250 W、频率 50 kHz）处理 90 min，放至室温后补足减失的质量，12 000 r/min 离心（离心半径 8.2 cm）10 min，取上清，甲醇稀释 1 倍，备用。

2.5.2 对照品溶液的制备 精密称取新狼毒素 B、异新狼毒素 A、狼毒色原酮对照品适量，分别加甲醇溶解，各取 1 mL 配制成混合对照品溶液，质量浓度分别为 3.33、1.83、3.33 μg/mL 备用。

2.5.3 色谱条件 采用 Acquity UPLC® BEH C_{18}（150 mm×2.1 mm，1.7 μm，美国 Waters 公司）色谱柱，流动相为 0.01%甲酸乙腈溶液（A）-0.1%甲酸水溶液（B），梯度洗脱：0～3.0 min，35%～50% A；3.0～4.5 min，50%～60% A；4.5～5.5 min，60%～100% A；5.5～7.0 min，100% A；7.0～7.1 min，100%～35% A；7.1～10.0 min，35% A；体积流量 0.3 mL/min；柱温 40 ℃；进样量 1 μL。

2.5.4 质谱条件 正离子模式下监测；电喷雾电压为 3.5 kV（ESI^+）；离子源温度为 300 ℃；氮气体积流量为 1 000 L/h；3 个化合物的质谱参数分别为新狼毒素 B 保留时间 3.33 min，母离子 *m*/*z* 543.0，子离子 *m*/*z* 153.0，锥孔电压 30 V，碰撞能量 22 eV；异新狼毒素 A 保留时间 3.78 min，母离子 *m*/*z* 543.0，

子离子 *m*/*z* 153.0，锥孔电压 30 V，碰撞能量 22 eV；狼毒色原酮保留时间 2.73 min，母离子 *m*/*z* 543.0，子离子 *m*/*z* 199.1，锥孔电压 24 V，碰撞能量 55 eV。

2.5.5　方法学考察　结果显示，新狼毒素 B 在 54～4 360 ng/mL 线性关系良好，回归方程为 Y＝1 633.24 X－2 453.32，r＝0.999 4；异新狼毒素 A 在 26～2 120 ng/mL 线性关系良好，回归方程为 Y＝1 408.67 X＋1 055.66，r＝0.998 8；狼毒色原酮在 52～4 180 ng/mL 线性关系良好，回归方程为 Y＝138.494 X－445.101，r＝0.999 3。方法学验证结果表明，该仪器精密度（RSD 分别为 1.28%、1.18%、1.93%）、方法重复性（RSD 分别为 1.42%、2.04%、2.37%）、溶液稳定性（25 h 内 RSD 分别为 2.37%、0.95%、2.68%）及加样回收率（平均值分别为 98.22%、98.66%、100.20%）考察结果均良好，符合分析要求。

2.5.6　样品测定　25 批瑞香狼毒醋制前、后新狼毒素 B、异新狼毒素 A、狼毒色原酮含量测定结果见表 4。将检测结果值导入 SPSS 21.0 软件，分析结果显示，醋制前后样品的各含量测定数据不满足正态分布假设（Kolmogorov-Smirnov 检验，P＜0.01），因此选择 Wilcoxon 符号秩检验比较醋制前后样品的各化学成分含量变化是否存在显著差异。将 3 个成分含量累计为总含量（总含量＝新狼毒素 B 含量＋异新狼毒素 A 含量＋狼毒色原酮含量）与单独含量一同分析，结果显示瑞香狼毒醋制后新狼毒素 B、异新狼毒素 A、狼毒色原酮、与总含量均显著变化

表 4　25 批瑞香狼毒醋制前、后化学成分含量测定结果 (n = 4)

Table 4　Contents of chemical components in 25 batches of raw and vinegar-processed SCR samples (n = 4)

编号	质量分数/(mg·g^{-1})				编号	质量分数/(mg·g^{-1})			
	新狼毒素B	异新狼毒素A	狼毒色原酮	总含量		新狼毒素B	异新狼毒素A	狼毒色原酮	总含量
S1	20.316	6.623	12.463	39.403	C1	28.263	8.585	16.488	53.336
S2	8.896	4.643	8.862	22.401	C2	8.374	4.591	8.426	21.391
S3	8.889	4.455	8.710	22.054	C3	8.666	4.041	9.087	21.794
S4	2.550	1.607	7.939	12.096	C4	2.691	1.779	6.651	11.122
S5	4.779	2.886	12.019	19.684	C5	4.506	2.246	9.331	16.082
S6	5.048	3.127	13.869	22.044	C6	4.643	2.562	14.599	21.804
S7	6.738	3.373	22.269	32.380	C7	2.644	1.542	9.863	14.049
S8	23.833	5.881	11.399	41.113	C8	22.855	5.972	11.085	39.912
S9	21.360	5.827	10.180	37.366	C9	18.614	5.239	9.165	33.019
S10	16.642	4.773	8.331	29.746	C10	14.197	5.065	10.372	29.634
S11	8.470	4.742	7.751	20.963	C11	8.594	4.305	7.608	20.508
S12	6.608	3.759	6.692	17.059	C12	5.933	3.562	5.932	15.426
S13	8.793	4.591	20.324	33.708	C13	7.258	4.120	12.781	24.159
S14	11.121	5.642	22.473	39.236	C14	9.875	5.129	23.770	38.774
S15	20.093	5.650	9.779	35.523	C15	19.332	5.331	10.858	35.521
S16	21.614	5.641	11.086	38.341	C16	20.652	5.757	11.202	37.611
S17	26.173	8.813	15.558	50.543	C17	21.591	6.074	11.399	39.064
S18	23.906	9.091	12.975	45.972	C18	22.586	7.208	13.335	43.129
S19	23.889	9.630	14.391	47.910	C19	20.704	6.183	11.703	38.589
S20	9.348	5.582	24.664	39.594	C20	9.479	4.792	20.724	34.995
S21	8.341	4.322	24.176	36.838	C21	8.268	4.304	24.032	36.604
S22	11.119	5.477	28.648	45.244	C22	10.202	5.598	23.128	38.929
S23	8.853	5.267	9.870	23.989	C23	9.157	4.592	9.600	23.349
S24	9.293	4.632	9.724	23.649	C24	8.158	4.393	8.783	21.334
S25	8.394	4.431	8.677	21.502	C25	7.015	4.009	9.942	20.966
$\bar{x} \pm s$	13.003± 7.291	5.219± 1.857	13.713± 6.281	31.934± 10.715	$\bar{x} \pm s$	12.170± 7.343**	4.679± 1.608**	12.395± 5.246*	29.244± 10.860**

与生瑞香狼毒比较：*P＜0.05　**P＜0.01 具有显著性（双侧）。

*P < 0.05　**P < 0.01 were considered statistically significant (two-tailed) *vs* raw SCR.

（$P<0.05$），虽然新狼毒素 B、异新狼毒素 A、狼毒色原酮在部分炮制批次中较生品升高，部分批次中则降低，单个化学成分含量变化方向飘移，但将 3 个化学成分含量累计后，23 批炮制品均呈现出一致的下降趋势，较生品平均降低 10.95%（0.01%～56.61%），表明醋制对瑞香狼毒具有减毒的效果，与 Hu 等[15]和韩咏梅等[20]的研究结论一致。

2.6 统计学方法

应用 SPSS 21.0 软件进行 *t* 检验、非参数检验，应用 SIMCA 14.1 进行主成分分析（principal component analysis，PCA）、OPLS-DA、VIP 分析并绘图，应用 Origin 2021 软件相关性热图绘制。

2.7 感官性状与化学成分的融合相关性分析

将筛选出的颜色（L^*、a^*、b^*、E_{ab}^*）、滋味（AHS、CTS、NMS、SCS）、气味（乙酸甲酯、甲酸、乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮）差异指标与化学成分含量数据导入 Origin 2021 软件，进行 Sperman 相关性分析并绘制相关性热图，结果见图 4。颜色与滋味存在显著关联，L^*与 AHS、NMS、SCS 传感器响应值呈显著正相关，与 CTS 传感器响应值呈显著负相关；a^*、b^*与 AHS、NMS、SCS 传感器响应值呈显著负相关，与 CTS 传感器响应值呈显著正相关；E_{ab}^*与 AHS、SCS 传感器响应值呈显著正相关，与 CTS 传感器响应值呈显著负相关。颜色与气味存在显著关联，L^*、E_{ab}^*与甲酸呈显著正相关，与乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮呈显著负相关；a^*、b^*与乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮呈显著正相关，与甲酸呈显著负相关。滋味与气味存在显著关联，AHS、NMS、SCS 传感器响应值与乙酸甲酯、甲酸含量呈显著正相关，与乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮呈显著负相关；CTS 传感器响应值与乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮呈显著正相关，乙酸甲酯、甲酸含量呈显著负相关。

颜色与化学成分含量存在显著关联，L^*、E_{ab}^*与新狼毒素 B、异新狼毒素 A、狼毒色原酮、总含量呈显著负相关；滋味与化学成分含量存在显著关联，NMS 传感器响应值与异新狼毒素 A、狼毒色原酮、总含量呈显著正相关；气味与化学成分含量存在显著关联，乙酸甲酯与狼毒色原酮、总含量呈显著正相关。

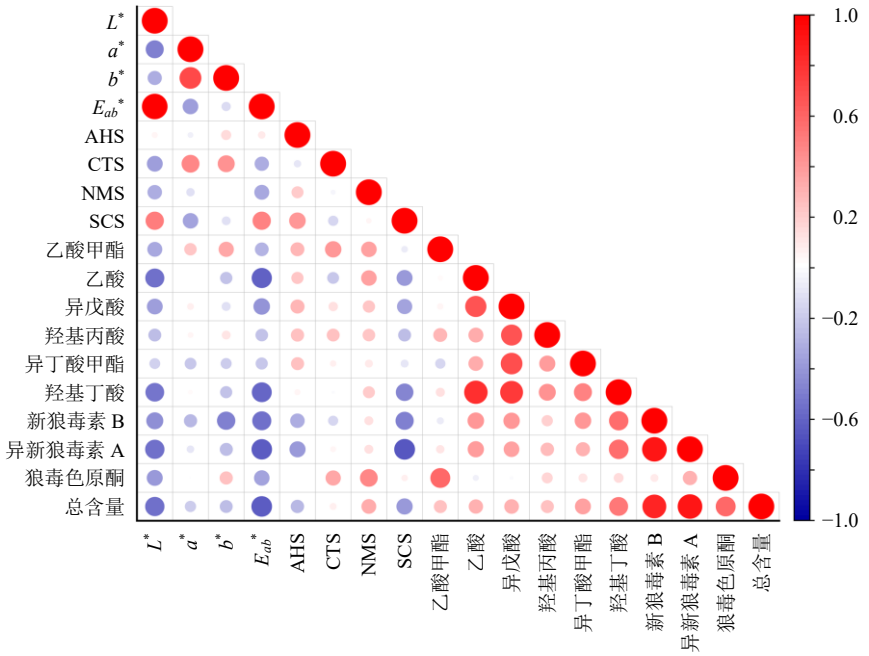


图 4 相关性分析热图

Fig. 4 Correlation heatmap

2.8 感官性状与化学成分的融合多元统计分析

2.8.1 PCA 将通过“色、味、气”及化学成分筛选出的 19 个差异指标数据进行融合并标准化处理，对其进行 PCA，结果见图 5，前 2 个主成分的累积贡献率达 93.5%，能够较好反映原始数据的信息。生、醋瑞香狼毒样品分为 2 类，说明生、醋瑞香狼毒可以通过筛选的 19 个差异指标进行区分。

2.8.2 OPLS-DA 对融合数据进行 OPLS-DA，结

果见图 6-A，该模型累积解释能力参数 R_X^2＝0.93，R_Y^2＝0.994，预测能力参数 Q^2＝0.989，均＞0.5，表明模型可解释度和预测能力良好，生、醋瑞香狼毒样品有效区分，与 PCA 结果一致，说明醋制前后瑞香狼毒的感官性状与化学成分存在差异。通过 200 次迭代置换检验评估模型可靠性，结果见图 6-B，R^2＝0.168，Q^2＝−0.468，R^2＜0.5，Q^2＜0，表明模型拟合良好且无过拟合。VIP 分析（图 6-C）结果表明，AHS、CTS、SCS、NMS、甲酸、乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮可作为生、醋瑞香狼毒样本之间的差异性指标（VIP＞1）。

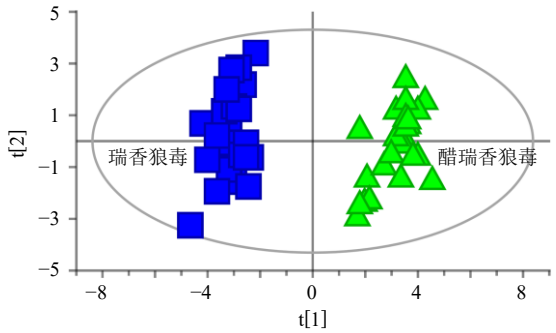


图 5　融合数据 PCA 聚类图

Fig. 5　PCA cluster plot of integrated data

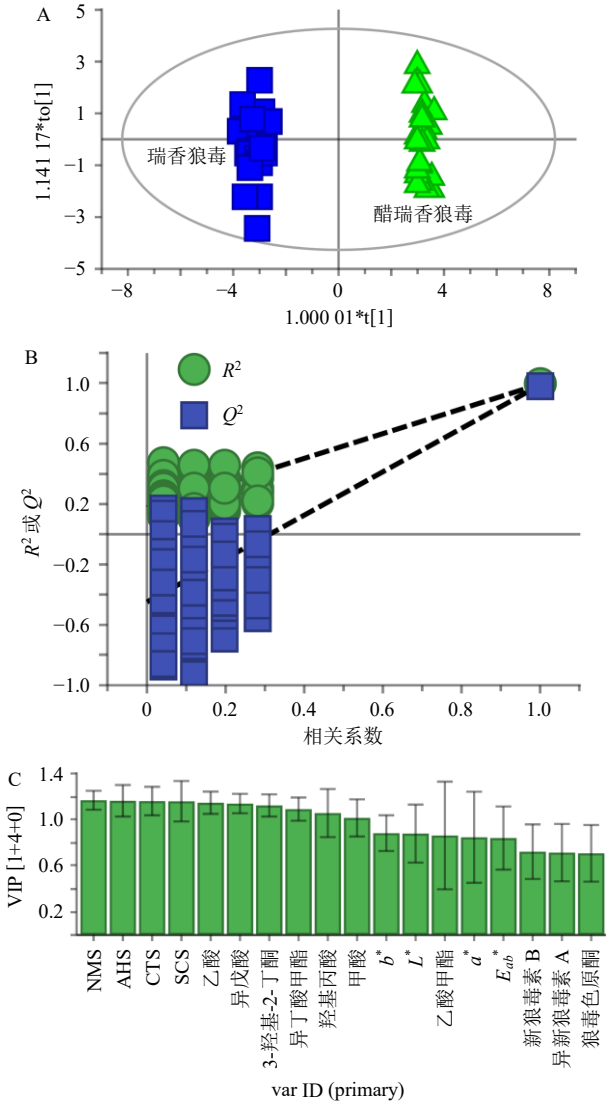


图 6　融合数据 OPLS-DA 聚类图（A）、置换验证图（200 次，B）、VIP 得分图（C）

Fig. 6　OPLS-DA score scatter plot (A), permutation test plot (200 permutations, B), VIP score plot (C) of fused datasets

3　讨论

电子眼研究结果显示，醋制后瑞香狼毒粉末颜色呈现“变暗、红黄色调加深”（L^*降低，a^*、b^*升高）的色度变化，与本团队前期采用分光测色计检测结果一致[29]。其 L^*值的降低可能与辅料食醋的引入有关，食醋本身为深褐色，在炮制过程中会附着在饮片上，导致药材饮片颜色加深。在中药炮制过程中随着温度、水分、pH 值等因素的改变，均会产生美拉德反应，导致药材的气味、色泽、滋味等发生改变[30]。美拉德反应是一种非酶褐变反应，生成类黑精等有色产物[30-32]。刘亮镜等[31]研究发现醋制后的白芍中 5-羟甲基糠醛（5-hydroxymethylfurfural，5-HMF）与类黑精含量明显升高，而 5-HMF 与类黑精的增加是药材产生褐变重要标志之一[32]。量化指标 ΔE_{ab}^*显示大多数样品的色差难以通过肉眼识别，说明电子眼技术可以捕捉到传统肉眼感官难以分辨的细微色度差异，实现中药颜色的客观定量评价。

电子舌分析显示，AHS、SCS、NMS、CTS 传感器响应值为醋制前后的关键滋味差异指标，其中 AHS、SCS、NMS 传感器响应值降低，而 CTS 传感器响应值升高。该现象可能与醋制加热过程中有机酸的挥发、离子交换、生物碱类成分结合成盐相关，也可能随着样品烘干脱水导致基质结构变得更致密，其有效释放到水提物中的含量发生变化致使电子舌传感器响应值发生改变[33]。与传统口尝法相比，电子舌可排除人为味觉阈值、主观偏好的干扰，实现了滋味特征的数字化、标准化检测，弥补了传统感官评价的不足。但需要注意的是电子舌传感器阵列的设计基于人工脂质膜或离子选择电极，其对复杂中药基质的混合响应常存在重叠与非线性，难以完全复现人类味觉受体的生理感知过程[34-35]。因此电子感官数据更适合作为炮制工艺一致性评价的快检工具。

基于电子鼻技术首次建立的瑞香狼毒醋制前后的气味指纹图谱，共指认出 10 个主要挥发性成分。为区分“外源残留”与“内在转化”，以 VIP＞1 或 P＞0.000 1 为筛选指标，进行双重筛选，最终筛选出乙酸甲酯、甲酸、乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮共 7 个差异显著的挥发性成分，该筛选策略可在一定程度上降低单一指标因外源干扰而被选中的概率，提高标志物反映内在差异的特异性。其中乙酸在本次鉴别中含量变化最突出，可能与醋制过程中引入大量外源性食醋（包括乙酸、维生素、乙醛、乙醇、多种氨基酸等[36-37]）有关；产生新的挥发性成分可能与药材中的醇类、黄酮类、萜类、挥发油等在加热、酸性条件下发生反应的美拉德反应、酯化反应或某些成分的热分解有关[38-39]。乙酸不仅是醋制后瑞香狼毒气味变化的关键指标，也可能是参与炮制减毒的关键成分[40]。建立的 OPLS-DA 模型可实现生品与醋制品的快速鉴别，为瑞香狼毒炮制品的气味质量控制提供了快速检测方法。

UPLC-QQQ-MS 定量结果显示，醋制后瑞香狼毒中 3 种同分异构体黄酮——新狼毒素 B、异新狼毒素 A 与狼毒色原酮的个体含量呈现批间不稳定性，部分炮制批次中较生品既有升高又有降低，未呈现单一方向的变化规律。然而，当三者的累积总量作为整体指标进行评价时，23 批醋制品均呈现出一致的下降趋势（P＜0.05），降幅范围介于 0.01%～56.61%，表明醋制后瑞香狼毒毒性降低。造成此现象的可能原因之一，瑞香狼毒药材为野生资源，无统一化的采收标准，而药材又受产地环境、气温、海拔、生长年限等多方因素影响，收集的样品间存在显著的产地间差异与批间变异，共同导致本次试验中多批次样品活性成分含量变异系数不统一。另一种可能是醋制过程中新狼毒素 B、异新狼毒素 A 与狼毒色原酮在酸性与加热的条件下可发生C环开环、脱甲基、糖苷水解、C-C 键断裂等反应，同时 3 个同分异构体之间还可产生相互转化[41-42]。该发现提示在炮制化学质量评价中，单一黄酮单体的含量变化极易受外界波动而产生错误判断，选择多成分累积总量则更具有批间稳定性，为更可靠的炮制质控指标。

结合相关性分析结果，药材外观的“色、味、气”感官评价间存在显著相关性，提示瑞香狼毒经醋制加工后颜色、气味、滋味的整体变化并非由单一指标调控，而是多感官维度指标相互耦合、共同作用的综合结果。感官数据与内在化学成分含量存在显著关联，色度值 L^*、E_{ab}^*与新狼毒素 B、异新狼毒素 A、狼毒色原酮及总含量（总含量＝新狼毒素 B 含量＋异新狼毒素 A 含量＋狼毒色原酮含量）均呈显著负相关，表明药材颜色加深可能与化学成分含量变化有关，使得采用色度值间接预测药材内在化学成分的含量成为可能，与艾青青等[43]采用分光测色仪与 HPLC 测定桑叶颜色值与黄酮类成分（芦丁、异槲皮苷及紫云英苷）含量变化之间存在相关性；左斯羽等[44]研究发现小豆品种、种皮颜色与黄酮组成及含量密切相关；邹会品等[25]在多花黄精炮制研究中和杨柳等[45]在蜜百合炮制过程的研究中均发现色度值与内在主要成分具有相关性一致。电子鼻 NMS 传感器响应值与异新狼毒素 A、狼毒色原酮及总含量呈显著正相关，挥发性乙酸甲酯与狼毒色原酮、总含量同样呈显著正相关，表明醋制过程中瑞香狼毒内在化学成分的变化由颜色、气味、滋味多维度感官指标共同调控，单一感官或单一成分无法完整阐释药材炮制前后品质演变规律。

本研究将筛选出的“色、味、气”及化学成分的 19 个差异指标进行数据融合，建立的 PCA 与 OPLS-DA 模型均能清晰区分生品与醋制品，模型的 R^2、Q^2 值均符合统计学要求，且经置换检验验证无过拟合，表明这些差异指标可作为瑞香狼毒醋制前后的特征性评价指标。本研究使智能感官技术与色谱质谱技术的结合，突破了传统瑞香狼毒质量评价仅关注化学成分的局限，建立了感官特征与化学成分结合的多维度评价体系，既实现了中药外在感官性状的客观量化，又揭示了其内在化学成分的变化规律，使中药炮制的“形质关联”得到了现代化阐释[46-47]。

本研究在瑞香狼毒醋制质量评价及相关研究方面仍存在可进一步拓展和完善的空间，包括以下 3 个方面：第一，本研究以黄酮类毒性成分为指标，开展瑞香狼毒醋制品质量评价的探索性研究，初步验证了瑞香狼毒外在感官特征与内在核心毒性成分之间存在一定的关联性。后续可进一步拓展研究范围，探索瑞香狼毒中香豆素类、萜类等多种主要毒性成分在醋制前后的含量变化、结构转化规律，以及这些成分与感官指标之间的内在关联，从而为瑞香狼毒醋制品的全面质量评价及精准质量控制提供更丰富、更全面的实验数据支撑。第二，本研

究初步探讨了瑞香狼毒醋制前后化学成分与感官特征的变化规律，进一步可结合体内外药理毒理实验，对感官指标与瑞香狼毒醋制品的药效作用、毒性效应之间的关联性进行验证。通过体外细胞实验、动物体内实验等药理毒理研究手段，明确感官指标与药效强度、毒性程度之间的内在联系，使感官评价指标能够更科学、更合理地反映瑞香狼毒醋制品的药用安全性与有效性。第三，本研究探讨了炮制对瑞香狼毒感官指标及化学成分的影响，并验证了相关性，为炮制工艺优化指明了方向。进一步我们可以优化炮制工艺关键参数（如加醋量、炮制温度、炮制时间等）为瑞香狼毒醋制工艺的标准化，提供具体、可操作的参数依据，有利于炮制工艺的规范化实施。

4 结论

本研究依托智能感官技术（电子舌、电子鼻、电子眼）与 UPLC-QQQ-MS 技术，从外在感官与内在化学成分 2 个维度，对瑞香狼毒醋制炮制前后的外观颜色、滋味特征、气味组分以及化学成分的变化规律展开系统表征与深入分析。通过多元统计分析方法结合多源数据融合技术，对检测获得的数据进行深度挖掘，筛选出电子舌的 AHS、SCS、NMS、CTS 传感器响应值为关键滋味指标，以及电子鼻识别出的乙酸甲酯、甲酸、乙酸、异戊醛、羟基丙酮、异丁酸甲酯、3-羟基-2-丁酮为关键气味指标，将上述指标确定为区分生瑞香狼毒与醋制瑞香狼毒的关键差异性标志物。在此基础上，进一步构建了生、醋瑞香狼毒判别模型，该模型可对 2 类药材进行精准区分，实现了老药工传统主观感官评价指标的科学量化。该研究成果不仅为瑞香狼毒醋制炮制工艺的规范化、标准化制定，药材全过程质量控制体系的建立以及临床安全合理用药提供了科学依据与技术支撑，同时也为其他中药炮制机理阐释、品质评价及炮制工艺优化等相关研究提供了具有参考价值的方法学思路与技术方法。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 李彪, 巩红冬, 郭淑青. 瑞香狼毒茎中黄酮提取工艺及抑菌活性研究 [J]. 甘肃高师学报, 2024, 29(2): 18-22.

[2] 程永鹏. 瑞香狼毒的开发治理研究 [J]. 草原与草业, 2025, 37(3): 59-62.

[3] 胡和珠拉, 白小红, 阿字亚, 等. 蒙药瑞香狼毒的本草考证及临床应用研究 [J]. 中国民族医药杂志, 2024, 30(2): 20-24.

[4] 白小红, 包文双, 胡和珠拉, 等. 蒙药瑞香狼毒炮制对其化学成分、毒效影响概况 [J]. 沈阳药科大学学报, 2022, 39(5): 624-630.

[5] 安徽省中药饮片炮制规范 [S]. 2019: 310-311.

[6] 宁夏中药饮片炮制规范 [S]. 2017: 369-370.

[7] 甘肃省中药材标准 [S]. 2020: 210-214.

[8] 内蒙古蒙药饮片炮制规范 [S]. 2020: 452-454.

[9] 赵彤阳, 耿佳姝欣, 林振华, 等. 瑞香狼毒化学成分及生物活性的研究进展 [J]. 农技服务, 2025, 42(6): 51-56.

[10] 梁建娣, 宋三孔. 瑞香狼毒的化学成分及药理学和毒性作用研究进展 [J]. 中国药业, 2024, 33(17): 143-147.

[11] 乌日尼乐, 吉木斯, 那生桑. 瑞香狼毒抗炎消肿有效部位及其作用机制研究 [J]. 中国新药杂志, 2025, 34(17): 1858-1864.

[12] 刘阳, 卢年华, 冯亭亭, 等. 瑞香狼毒中香豆素类化合物的研究进展 [J]. 河北北方学院学报 (自然科学版), 2020, 36(2): 48-51.

[13] 周瑾, 李云青, 何丹, 等. 瑞香狼毒乙酸乙酯提取物的毒性成分研究 [J]. 中南药学, 2018, 16(5):610-613.

[14] 陈俊, 杜红丽, 周瑾, 等. 高效液相色谱-二极管阵列检测器法测定瑞香狼毒 5 种黄酮类成分的含量 [J]. 第二军医大学学报, 2018, 39(11): 1235-1239.

[15] Hu W Q, Zhao X R, Liu L Y, *et al*. Comparative study between raw and different processed *Stellera chamaejasme* L. based on electronic eye, electronic nose, HPLC, and chemometrics [J]. *Phytochem Anal*, 2025, 36(7): 1974-1989.

[16] Xi R F, Nie Y W, Lu H Z, *et al*. Phytochemicals from *Stellera chamaejasme* alleviate psoriasis by modulating the immune microenvironment via the JAK2/PI3K/AKT pathway [J]. *Int Immunopharmacol*, 2025, 165: 115540.

[17] 孙婧, 成立新, 李蕴华, 等. 瑞香狼毒提取物对 3 种蔬菜枯萎病病原真菌的抑制作用 [J]. 中国农学通报, 2024, 40(19): 115-119.

[18] 潘国凤, 朱晓新, 杨庆, 等. 醋制法对瑞香狼毒毒效影响的研究 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(10): 1455-1459.

[19] 周地, 刘丽颖, 周官红, 等. 瑞香狼毒的化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(1): 29-34.

[20] 韩咏梅, 宋宏春. 不同炮制方法对瑞香狼毒含量和小鼠 LD_{50} 的影响 [J]. 中国民族医药杂志, 2010, 16(2): 35-36.

[21] 赵小勤, 许莉, 杨小艳, 等. 智能感官技术在中药领域的应用研究进展 [J]. 中国药事, 2025, 39(1): 96-104.

[22] 尚超凡, 周巧, 朱娟娟, 等. 电子感官技术在中药质量辨识及炮制的应用概况 [J]. 中草药, 2024, 55(24): 8654-8663.

[23] 姜涵, 尚超凡, 卢琪, 等. 基于电子鼻和电子舌辨识侧柏叶炒炭程度 [J]. 中成药, 2025, 47(7): 2178-2184.

[24] Tang J J, Luo M, Fei X M, *et al*. Electronic senses and UPLC-Q-TOF/MS combined with chemometrics analyses of *Cynanchum* species (Baishouwu) [J]. *Phytochem Anal*, 2025, 36(3): 592-602.

[25] 邹会品, 阳睦贤, 贾瑶, 等. 基于 GC-MS 结合色度值的生、蒸多花黄精对比研究 [J]. 药物评价研究, 2025, 48(4): 936-945.

[26] Li S S, Yang Y L, Zhang C Y, *et al*. Integrating colorimetry, chemical fingerprint, and immunological activity: A multidimensional strategy for ginseng quality control [J]. *Food Biosci*, 2026, 78: 108468.

[27] 谢翡翡, 卢晓莹, 郑蓉慧, 等. 不同炮制时间醋艾炭的色度值与 HPLC 特征图谱的相关性研究 [J]. 现代药物与临床, 2025, 40(7): 1664-1671.

[28] 徐媛媛, 丛悦, 拱健婷, 等. 蒙药醋瑞香狼毒质量标准研究 [J]. 中国药业, 2025, 34(23): 86-91.

[29] 拱健婷, 徐媛媛, 关佳莉, 等. 基于分光测色计、GC-IMS 技术结合化学计量学的瑞香狼毒醋制前后颜色气味差异研究 [J]. 中草药, 2025, 56(11): 3854-3867.

[30] 王凯, 曲珍妮, 毕钰, 等. 中药炮制加工过程中美拉德反应的研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2025, 31(8): 268-278.

[31] 刘亮镜, 徐斌, 张强. 白芍炮制过程中的美拉德反应及芍药苷的变化 [J]. 中华中医药学刊, 2020, 38(3): 74-77.

[32] 彭佩瑾, 闫媛, 安广涛, 等. 中药美拉德反应研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2024, 26(11): 121-129.

[33] Jin H J, Zhang J B, Nie X R, *et al*. Rapid discrimination of different honey-fried degrees of *Schisandra chinensis* based on E-eye, flash GC E-nose, E-tongue and multi-intelligent algorithms [J]. *Microchem J*, 2026, 222: 117200.

[34] 安子阳, 黄文, 王益, 等. 智能感官技术在特色农产品品质评价中的应用研究进展 [J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(20): 140-148.

[35] 陈鹏羽, 李少博, 王卫, 等. 电子舌作用机理及其在肉品检测中的研究进展 [J]. 食品研究与开发, 2023, 44(1): 184-190.

[36] 肖辉, 刘丽娟, 李冰宁, 等. 酿造食醋与配制食醋成分鉴别方法研究 [J]. 食品工业科技, 2016, 37(17): 308-311.

[37] 刘静静, 魏永利, 辛义周, 等. 中药醋炙增效减毒机理的现代研究进展 [J]. 药学研究, 2019, 38(8): 474-476.

[38] 刘东方. 甘遂醋制减毒存效机制研究 [D]. 南京: 南京中医药大学, 2021.

[39] Lu L H, Cui H P, He Y, *et al*. Formation of characteristic aroma and inorganic fugacious products during pyrolysis of Maillard intermediates with different reaction degrees [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2026, 195: 107660.

[40] 李娜, 王园, 饶近秋, 等. 从“醋制减毒”理论探究乳香毒性研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2025, 43(5): 164-167.

[41] Dou M, He X H, Sun Y, *et al*. Controlled acid hydrolysis and kinetics of flavone C-glycosides from troll flowers [J]. *Chin Chem Lett*, 2015, 26(2): 255-258.

[42] Zheng D, Zhang L, Zhang Q F. Isomerization of astilbin and its application for preparation of the four stereoisomers from *Rhizoma Smilacis Glabrae* [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2018, 155: 202-209.

[43] 艾青青, 艾光丽, 雷蕾, 等. 桑叶黄酮类成分与颜色值的相关性研究 [J]. 亚太传统医药, 2026, 22(3): 21-24.

[44] 左斯羽, 亓瑞阳, 余青, 等. 不同颜色小豆黄酮物质差异分析 [J]. 农业科技报, 2026, 1(12): 1-3.

[45] 杨柳, 杜伟锋, 葛卫红, 等. 蜜百合炮制过程色度值与主要成分相关性分析 [J]. 中华中医药杂志, 2023, 38(9): 4309-4314.

[46] 梁婷, 肖梦炎, 龚雨欣, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 和电子感官技术的不同产地藏红花成分差异分析 [J]. 扬州大学学报 (农业与生命科学版), 2024, 45(6): 74-80.

[47] Wang M J, Hu J Y, Hai X Y, *et al*. Quality evaluation of *Polygonatum cyrtonema* Hua based on UPLC-Q-exactive orbitrap MS and electronic sensory techniques with different numbers of steaming cycles [J]. *Foods*, 2024, 13(10): 1586.

[责任编辑 郑礼胜]