

电子鼻技术结合化学计量分析对汉源花椒的鉴别

刘振平, 张丹, 黄瑶

Identification for Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* by Electronic Nose Technique Combined with Stoichiometric Analysis

LIU Zhenping, ZHANG Dan, and HUANG Yao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022090289>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

汉源花椒总黄酮提取物的抗氧化及抗Hela肿瘤细胞增殖活性研究

The Study of Anti-oxidative and Anti-proliferative Activities of Total Flavonoids Extract from Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum*
食品工业科技. 2020, 41(13): 296-301,314 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.13.047>

自制电子鼻检测霉变大米

Detection of Moldy Rice by Self-made Electronic Nose

食品工业科技. 2021, 42(12): 218-224 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090092>

基于电子鼻与统计学方法的海鲈鱼新鲜度品质预测

Freshness Quality Prediction of *Latelabrax japonicas* based on Electronic Nose and Statistic Analysis
食品工业科技. 2018, 39(17): 235-239 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.17.039>

电子鼻对驼乳中牛乳掺假的快速检测

Rapid Detection of Adulteration in Camel Milk by Electronic Nose

食品工业科技. 2021, 42(11): 263-267 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020100041>

电子鼻在掺假牛肉馅识别中的应用

The application of electronic nose in adulterated minced beef identification

食品工业科技. 2017(04): 73-76 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.04.005>

电子鼻对不同品牌食醋的识别

Identification of different brands of vinegar by electronic nose

食品工业科技. 2017(09): 277-280 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.09.044>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘振平, 张丹, 黄瑶. 电子鼻技术结合化学计量分析对汉源花椒的鉴别 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(16): 306–312. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090289

LIU Zhenping, ZHANG Dan, HUANG Yao. Identification for Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* by Electronic Nose Technique Combined with Stoichiometric Analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(16): 306–312. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090289

· 分析检测 ·

电子鼻技术结合化学计量分析对 汉源花椒的鉴别

刘振平^{1,2,*}, 张丹³, 黄瑶⁴

(1.重庆安全技术职业学院, 重庆 404020;
2.四川丁点儿食品开发股份有限公司, 四川成都 611732;
3.西华大学食品与生物工程学院, 四川成都 610039;
4.四川家和原味香料有限公司, 四川广汉 618323)

摘要:采用电子鼻技术对包括汉源花椒在内的全国 6 个不同主要产地的红花椒进行 10 个传感器通道的风味成分测定和分析, 用于汉源花椒的鉴别。利用传感器响应的风味成分分布轮廓的差异对 6 个不同产地红花椒分别进行了主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)、线性判别分析(Linear Discriminate Analysis, LDA)和偏最小二乘判别分析(Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA), 并构建了汉源花椒的鉴别模型。结果表明, PCA 和 LDA 模型均能较好地将汉源花椒与其他 5 种红花椒分别区分, 在 PLS-DA 中建立了汉源花椒的“是-否”鉴别模型, 模型的预测能力参数(Q^2)和拟合优度参数(R^2)分别为 0.947 和 0.968, 交叉验证和置换模拟验证结果表明所构建模型未发生过拟合, 稳健有效。同时, 对汉源花椒掺杂 5%、10%、30% 及 50% 的其他种类红花椒样品进行了测定和分析, LDA 及 PLS-DA 鉴别模型均能将掺杂的样品与纯正的汉源花椒准确鉴别。本研究通过电子鼻技术和化学计量学的理论与方法实现了汉源花椒与其他不同产地红花椒样品的准确鉴别和汉源花椒的掺杂鉴别, 为汉源花椒的中国国家地理标志产品保护、质量控制和产地溯源提供了新的技术参考。

关键词:电子鼻技术, 汉源花椒, 模型鉴别, 线性判别分析, 偏最小二乘判别

中图分类号: TS207.7 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2023)16-0306-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022090289

本文网刊:



Identification for Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* by Electronic Nose Technique Combined with Stoichiometric Analysis

LIU Zhenping^{1,2,*}, ZHANG Dan³, HUANG Yao⁴

(1.Chongqing Vocational Institute of Safety Technology, Chongqing 404020, China;
2.Sichuang ‘DingDianEr’ Food Development Co., Ltd., Chengdu 611732, China;
3.School of Food and Biological Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;
4.Sichuan Jiahe Original Flavor Spice Co., Ltd., Guanghan 618323, China)

Abstract: The electronic nose technology with 10 sensor channels was used to determine and analyze the flavor components of red *Zanthoxylum bungeanum* from 6 different major producing areas in China, including Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum*, for the identification of Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum*. Principal Component Analysis (PCA), Linear Discriminate Analysis (LDA) and Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA) were performed on 6 *Zanthoxylums bungeanum* from different origins using the differential analysis of distribution profile of flavor components of sensor responses, and the discriminant model of Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* was established. The results showed that both PCA and LDA models could distinguish Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* from other 5 red

收稿日期: 2022-09-27

基金项目: 重庆市万州区博士“直通车”科研项目 (wzstc-20220131)。

作者简介/通信作者*: 刘振平 (1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品安全检测与质量控制, E-mail: nping305@126.com。

Zanthoxylum bungeanum, respectively. The "Yes or No" discrimination model of Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* was established with PLS-DA. The prediction ability parameter (Q^2) and goodness of fit parameter (R^2) of the model were 0.947 and 0.968, respectively. The results of cross validation and permutation showed that the identification model did not overfitting, and the identification model was robust and effective. At the same time, Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* doped other kinds of red *Zanthoxylum bungeanum* samples with 5%, 10%, 30% and 50% were determined and analyzed. LDA and PLS-DA identification models could accurately identify the doped samples from pure Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum*. In this study, by means of electronic nose technology and stoichiometry theory and method, other red *Zanthoxylum bungeanum* from different origins and adulterated Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* was accurately identified with pure Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum*, which provided a new technical reference for the protection of China National Geographic Indication Products, quality control and origin tracing of Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum*.

Key words: electronic nose technology; Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum*; model identification; linear discriminant analysis; partial least squares discriminant analysis

花椒(*Zanthoxylum bungeanum*)是芸香科 *Rutaceae* 花椒属 *Zanthoxylum* L.植物的果实,其干燥成熟的果皮是重要的药食两用植物资源^[1]。在食品调味领域,花椒是川菜特色麻味的主要来源,具有增香增色、掩盖异味、防腐保鲜、促进食欲等作用^[2]。在医药领域,花椒有降血脂、抗氧化、抑菌抗虫、抗肿瘤细胞增殖等广泛的药理学功能^[3]。我国花椒的栽培面积和产量均位于全球首位,全国除东北、内蒙古等地外均有种植,资源丰富^[4]。汉源花椒色泽丹红、粒大油重、芳香浓郁、醇麻爽口,深受消费者青睐,位居全国花椒之冠^[5],是中国国家地理标志产品。唐元和年间(806年~820年)至清光绪二十七年(1901年)汉源花椒被列为贡品,因此汉源花椒也被称为“贡椒”^[6]。近年来,汉源花椒以其优良品质享誉全国,名扬海外,表现出了巨大的经济效益和文化价值。但由于利益驱使,不法分子以劣质花椒冒充汉源花椒或者将劣质花椒掺入汉源花椒高价销售,扰乱花椒市场秩序,损害消费者利益。因此,建立简便有效的汉源花椒鉴别方法具有重要意义。

风味成分与食品质量之间存在一定的对应关系,基于风味物质的食品质量检测技术发展迅速^[7]。风味是花椒质量的重要评价指标,通过对花椒风味成分的分析能够较全面地揭示其质量信息^[8]。目前,用于食品风味分析或鉴别主要有感官法^[9]、气相色谱与质谱联用法^[10]、气相离子迁移谱法^[11]及电子鼻法^[12]等。感官法主要依靠分析人员对食品风味的感知并结合经验做出判断,简便快捷,但受主观因素影响大;气相色谱与质谱联用法和气相离子迁移谱法设备昂贵、操作繁琐;基于电子鼻技术对食品风味成分分析用于食品类别区分具有简便、快速、准确的优势,已被广泛应用食品的无损检测^[13]。

吴莉莉等^[14]运用自制电子鼻装置进行了不同花椒品种风味成分分析,结合化学计量学方法实现了对花椒品种的高识别率鉴别,张正武等^[15]利用电子鼻 PEN3.5 系统实现了对陇南 34 个花椒品种准确鉴别,辛松林等^[16]通过电子鼻技术对市售花椒油商品进行了准确鉴别,这些研究表明通过电子鼻技术测定和分析风味成分能够实现对花椒及其产品的类别区

分。电子鼻检测技术已趋于成熟,设备体积小,便于携带,且自带分析软件,对于样品的分析可在几分钟内完成,操作简便,可实现现场快速检测,但针对汉源花椒的鉴别研究未见报道。

本研究利用电子鼻技术对包括汉源花椒在内的全国 6 个不同主要产地的红花椒进行 10 个传感器通道的挥发性成分测定,并对数据分别进行了主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)、线性判别分析(Linear Discriminate Analysis, LDA)和偏最小二乘判别分析(Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA),构建汉源花椒的鉴别模型,为汉源花椒的中国国家地理标志产品保护及质量评价提供新的技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

四川汉源花椒及与汉源花椒外观颜色、颗粒大小类似,从表面难以区分且常用于冒充或掺假的不同产地的红花椒,包括四川康定红花椒、四川盐源红花椒、山东莱芜红花椒、四川丹巴红花椒、甘肃临夏红花椒,由四川家和原味香料有限公司和四川丁点儿食品开发股份有限公司提供,均能保证产地来源准确。

PEN3 便携式电子鼻系统(配有一组 10 个金属氧化物传感器) 德国 AIRSENSE 公司; JA5003B 型电子天平(精度 0.001 g) 上海精科仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 原料的处理 分别将不同产地的鲜红花椒样品在 40 ℃ 下干燥 24 h, 收集干燥果皮。在室温(25±2) ℃ 条件下,精密称取不同产地干燥的红花椒果皮样品 3 g 置于 20 mL 的顶空样品瓶中,加盖密封,静置 30 min, 待顶空样品瓶中富集气体达到平衡后用电子鼻检测。

1.2.2 电子鼻传感器类型和性能 本研究采用的 PEN3 便携式电子鼻系统配置的 10 个金属氧化物气体传感器,其类型和性能如表 1 所示。

1.2.3 电子鼻分析条件 在使用电子鼻检测不同产地红花椒样品时,传感器的信号响应值从 101 s 后开始趋于稳定,106 s 后响应值基本不发生变化,达到稳

表 1 电子鼻传感器类型和性能

Table 1 Types and performances of electronic nose sensors

序号	传感器名称	响应敏感的风味化合物类别
1	W1C	芳香成分、苯类
2	W5S	氮氧化合物
3	W3C	芳香类成分、氨类
4	W6S	含氢化合物
5	W5C	短链烷烃芳香类成分
6	W1S	烷烃类化合物
7	W1W	含硫的有机化合物
8	W2S	醇类、醛酮类化合物
9	W2W	含硫、含氯的有机化合物
10	W3S	脂肪族烷烃类化合物

定状态。因此,取 111 s 处采集的信号数据用于分析研究。样品的检测参数为:洗气时间 180 s, 调零时间 5 s, 样品准备时间 5 s, 采用顶空进样方法, 进样时间 120 s, 载气为干燥的空气, 流速 300 mL/min。每类样本设置 6 个平行样品, 每个样品重复检测 3 次^[15]。

1.2.4 PLS-DA 模型的建立与验证 采用 PEN3 便携式电子鼻系统自带 WinMuster 分析程序对测得的 6 个不同产地红花椒样品数据进行 PCA 和 LDA 分析。数据经 EXCEL 初步处理后, 采用 MetaboAnalyst-5.0 进行多元数据可视化分析, 应用 PLS-DA 评价样品风味成分与产地的相关性, 建立鉴别汉源花椒模型。此外, 利用变量投影重要性(Variable Importance for the Projection, VIP)值进行潜在特征类别风味成分的筛选。最后, 对掺杂不同比例其他产地红花椒的汉源花椒进行鉴别分析以验证模型的有效性。

2 结果与分析

2.1 电子鼻传感器对不同产地红花椒的响应

本研究采用的 PEN3 便携式电子鼻系统配置的

10 个金属氧化物气体传感器对 6 个不同产地红花椒样品产生信号响应, 响应情况如图 1 所示, 10 个传感器对 6 种花椒样品均有响应, 尤其 W5S、W2W、W1S、W6S 的信号响应明显, 说明 6 种不同产地红花椒风味成分中氮氧化合物、含硫和含氯的有机化合物、烷烃类化合物、含氢化合物浓度较高。

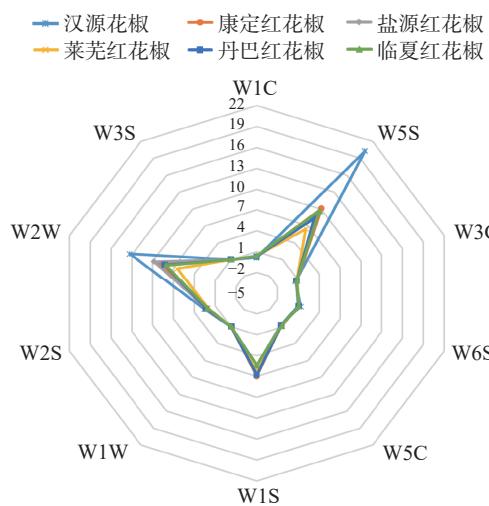


图 1 不同产地红花椒电子鼻 10 个传感器信号响应雷达图

Fig.1 The radar map of electronic nose 10 sensors signals response for red *Zanthoxylum bungeanum* from different origins

热图(Heatmap)是一种用颜色变化来反映数据信息的方式, 可将数据之间的差异直观的通过颜色深浅表示。如图 2 所示, 在不同产地红花椒电子鼻 10 个传感器信号数据热图中, 每一列代表一个样品, 每一行代表一种传感器, 每个小格代表某个样品中某种传感器检测到的数据, 红色越深代表对应样品中的对应传感器响应的风味成分浓度越高, 蓝色越深则含量越低。由此, 从图中可以看出, 汉源花椒中风味成分的 10 个传感器的响应数据与其他红花椒明显不

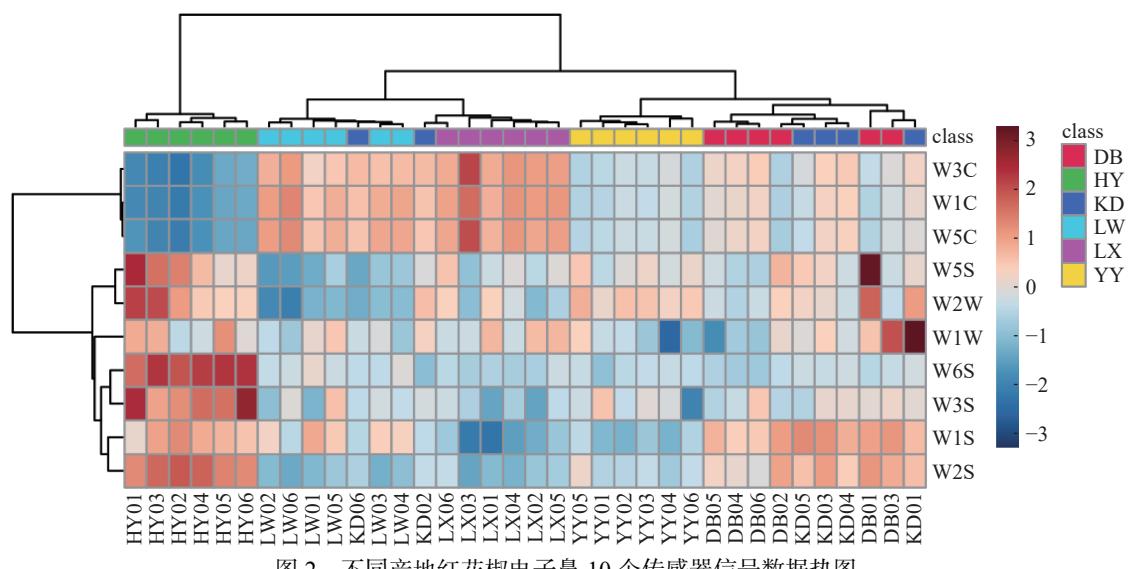


图 2 不同产地红花椒电子鼻 10 个传感器信号数据热图

Fig.2 Heat map of electronic nose 10 sensor signals data of red *Zanthoxylum bungeanum* from different origins

注: HY-汉源花椒、KD-康定红花椒、YY-盐源红花椒、LW-莱芜红花椒、DB-丹巴红花椒、LX-临夏红花椒。

同, 即汉源花椒中的风味成分与其他 5 个不同产地红花椒中风味成分有明显差异, 这是建立有效的汉源花椒鉴别模型的重要基础。

2.2 主成分分析

主成分分析(PCA)是一种常用的有效的多维数据降维分析方法, 利用 PCA 可将原始众多的特征变量线性变换为低维新特征变量(即几个综合因子), 保留了原有特征的主要信息, 有利于数据的直观分析^[17]。图 3 是不同产地红花椒的 PCA 结果, 从图中可以看出, 降维后的新特征变量第一主成分和第二主成分累计贡献率高达 97.47%, 代表了样品的主要特征信息。图 4 是 PCA 中电子鼻传感器对不同产地红花椒风味成分响应的载荷图, 它反映的是不同位置分布的传感器对 PCA 图中分布的不同产地红花椒响应信号的相对强弱, 相对位置越近响应越强, 相对位置越远响应越弱, 例如传感器 W5S 和 W2W 对汉源花椒的信号响应相对较强, 说明它们敏感的风味化合物分布相对集中在汉源花椒中。同时也可以看出传感器 W5S 对第一主成分贡献率最大, 传感器 W2W 对第二主成分贡献率最大, 说明这两个传感器的响应数据对于在 PCA 分析中实现汉源花椒与其他产地红花椒的有效区分发挥了重要作用。从图 3 可以看出, 6 个不同产地红花椒均分布于不同区域, 康定红

花椒与丹巴红花椒有少部分重叠, 这可能与两种红花椒产地距离较近有关, 汉源花椒特征明显, 与其他 5 种红花椒距离较远, 说明汉源花椒具有明显的风味特性, 电子鼻技术根据这些风味特性差异能够将汉源花椒与其他 5 个产地红花椒区分。另外, 由于 PCA 属于无监督的分类方法, 仅简单地利用变量数据进行分析, 不考虑样本类别输出, 在图 3 中也可以看出汉源花椒样品间的离散明显, 为得到更好的结果, 还需要对数据进行进一步分析。

2.3 线性判别分析

对电子鼻 10 个传感器类型测得的 6 个不同产地红花椒数据进行线性判别分析(LDA)。LDA 是一种有监督的降维且有类别输出的分析技术, 其目标是使降维后的数据类内方差最小, 类间方差最大, 即对数据在低维度上进行投影, 投影后同一个类别数据的投影点尽可能接近, 而不同类别的数据中心之间的距离尽可能的大。图 5 是电子鼻对不同产地红花椒挥发性成分的 LDA 图, 从图中可以看出, 第一主成分和第二主成分总的区分贡献率为 87.67%, 这两个主成分也基本代表了样品的主要特征信息, 汉源花椒所处区域独立于其他 5 种红花椒, 表明 LDA 能够较好地将汉源花椒与其他红花椒区分, 同时, 汉源花椒平行样品间的离散度较小, 类别特征显著。由上可知, 本研究构建的基于电子鼻技术的 LDA 模型能够实现对汉源花椒的准确鉴别。

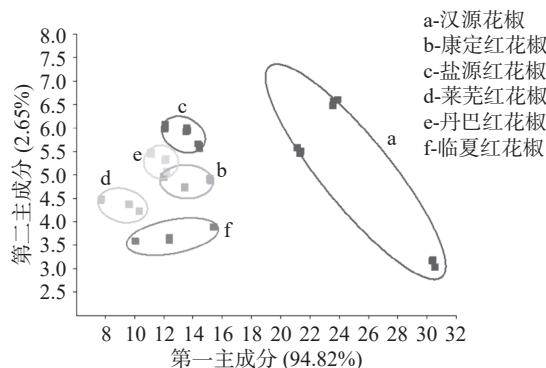


图 3 电子鼻传感器对不同产地红花椒响应数据的 PCA 得分图

Fig.3 PCA score plot of electronic nose sensors response data of red *Zanthoxylum bungeanum* from different origins

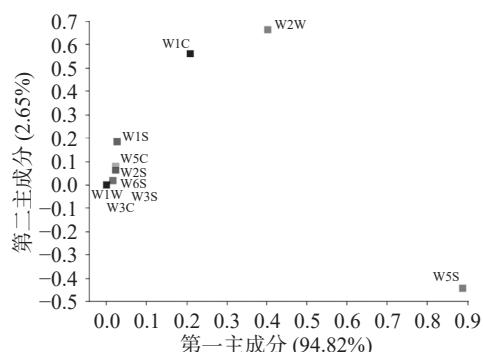


图 4 电子鼻传感器对不同产地红花椒响应的载荷图

Fig.4 Loading diagram of electronic nose sensors response for red *Zanthoxylum bungeanum* from different origins

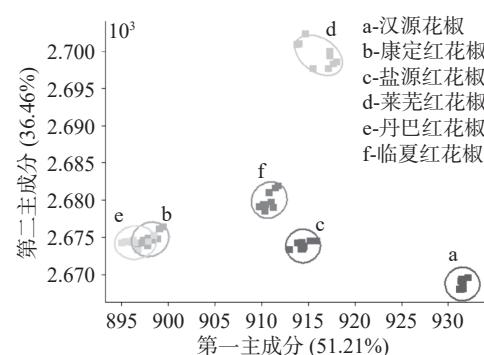


图 5 电子鼻传感器对不同产地红花椒响应的 LDA 图

Fig.5 LDA diagram of electronic nose sensors response to red *Zanthoxylum bungeanum* from different origins

2.4 PLS-DA “是-否”鉴别模型构建

为了建立更直观、更简便的汉源花椒鉴别模型, 我们引入了偏最小二乘判别分析(PLS-DA)的理论与方法对基于电子鼻技术测得的不同产地红花椒数据进行深入分析与挖掘。PLS-DA 是一种有监督的降维判别分析方法, 其数学原理是将变量数据与分类信息划分为两组数据集, 通过投影与判别计算, 借助分组信息挖掘组间差异进而将每一组样本区分。本研究在进行分析前, 首先将样品数据分为汉源花椒和其他产地红花椒两类以便建立更直观的汉源花椒“是-否”鉴别模型, 其次对数据进行了指数转换归一化和 Auto Scaling 标准化, 以消除或减少背景造成的

干扰以及与实验原始数据的必要偏差。图 6 为汉源花椒 PLS-DA 鉴别模型的二维得分图, 从图中可以看出汉源花椒与其他红花椒所在的区域均相对独立, 说明汉源花椒与其他产地红花椒的特征差异非常明显, 以此为依据能够较好的将汉源花椒与其他产地红花椒分开, 实现汉源花椒的有效鉴别。

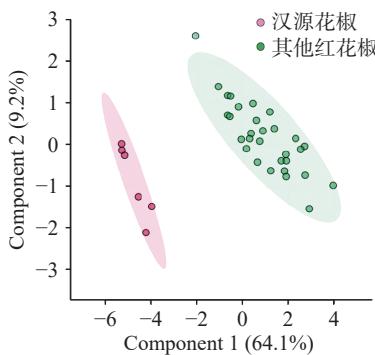


图 6 汉源花椒与其他产地红花椒鉴别 PLS-DA 得分图

Fig.6 PLS-DA score diagram for Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* identification from other geographical origin

内部交叉验证(Cross Validation, CV)是小样本模型常用的验证方法, 并将预测能力参数(Q^2)和拟合优度值(R^2)作为评价模型性能的指标^[18], Q^2 和 R^2 分别代表模型的预测能力和解释效果, Q^2 通过交叉验证计算, 即:

$$Q^2 = 1 - \frac{\text{PRESS}}{\sum (y - \bar{y})^2}$$

PRESS 为验证过程中所有样本的预测残差平方和。在模型质量评价中 Q^2 比 R^2 更重要, Q^2 的极限值为 1, 一般认为 $Q^2 > 0.4$ 表示所建模型是可接受的有效模型^[19]。 R^2 是 Q^2 经交叉验证前的值, 它表示模型预测值(\hat{y})与实际值(y)的适应度, 计算公式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y - \hat{y})^2}{\sum (y - \bar{y})^2}$$

随着潜在变量的增加, R^2 逐渐接近 1。本研究的交叉验证结果如图 7 所示, Q^2 和 R^2 分别为 0.947 和 0.968, 表明所构建的汉源花椒鉴别模型是有效的。

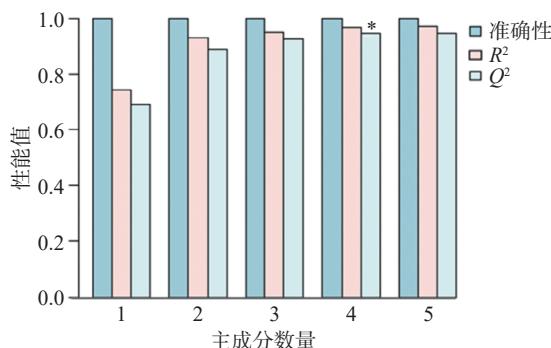


图 7 汉源花椒鉴别模型交叉验证结果

Fig.7 Results of cross verification for Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* identification model

注: *表示 Q^2 达到最大。

置换验证通过执行随机安排的样本数据, Y-data 的位置随机移位, 以不同的顺序出现^[20], 然后统计推断, 可增加模型中的样本数量, 因此特别适用于样本较少的模型^[21]。在本研究构建的汉源花椒鉴别模型使用的 MetaboAnalyst-5.0 平台中, 置换模拟验证只要能推测出“只有极少数(5%)置换模拟的 Q^2 值比当前的 Q^2 值大”即可认为是没有出现过拟合。本研究 100 次置换验证的结果如图 8 所示, 置换模拟中 Q^2 值比当前的 Q^2 值大的概率(P)均小于 0.01, 表明所构建的 PLS-DA 模型未出现过拟合, 稳健有效。

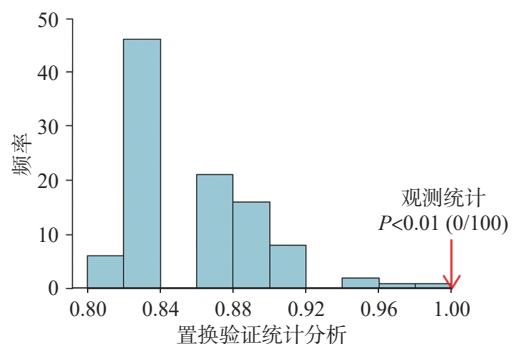


图 8 汉源花椒鉴别模型置换验证结果

Fig.8 Results of permutation verification for Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum* identification model

在 PLS-DA 模型中, 变量投影重要性(Variable Importance for the Projection, VIP)值是评估各特征变量在类群区分中贡献大小的重要参数, 主要用于揭示特征变量与聚类分析的相关性^[22]。一般情况下, VIP 值大于 1 的变量被认为是潜在特征变量, VIP 值越大的特征变量对于聚类鉴别模型有效性的贡献就越大^[23-24], 一个 X 变量 VIP 值的计算方法如下:

$$\text{VIP}_j = \sqrt{p \sum_{k=1}^h c_k^2 w_{jk}^2 / \sum_{k=1}^h c_k^2}$$

其中 VIP_j 表示第 j 个变量的 VIP 值, p 为 X 变量的数量, k 是 h 个潜变量中的第 k 个潜变量, c_k 为第 k 个潜变量的回归权值, w_{jk} 是 X 变量的权矩阵 w 的第 k 列的第 j 个元素^[21]。本研究 PLS-DA 模型的 VIP 值如图 9 所示, VIP 值大于 1 的变量分别为 W6S、W3C、W3S、W1C、W5C 和 W2S, 这些变量代表的是对相应传感器响应的风味成分, 即含氢化合物、芳香类成分及氨类、脂肪族烷烃类化合物、芳香成分及苯类、短链烷烃芳香类成分、醇类及醛酮类化合物。以上结果表明, 这几类化合物是汉源花椒与其他产地红花椒具有显著差异的重要特征变量, 在汉源花椒鉴别中发挥着关键作用。

2.5 掺杂鉴别验证

为了验证本研究建立的汉源花椒鉴别模型的有效性, 在汉源花椒中掺入等比例混合的四川康定红花椒、四川盐源红花椒、山东莱芜红花椒、四川丹巴红

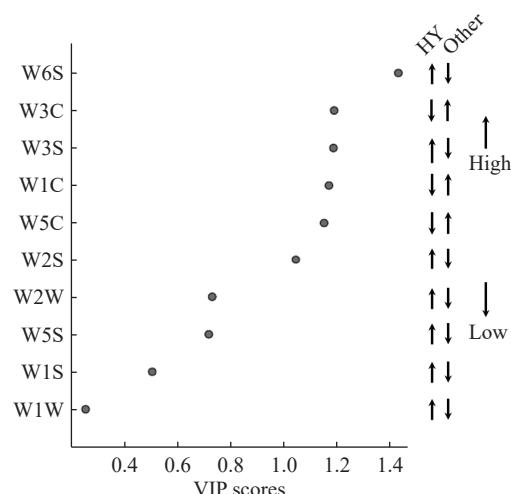


图 9 PLS-DA 鉴别模型 VIP 值

Fig.9 VIP value of PLS-DA identification model

花椒、甘肃临夏红花椒,掺杂比例分别为 5%、10%、30% 及 50%,各掺杂比例分别设置 6 个平行样品,在相同的条件下测定电子鼻响应数据,将测得数据用已建立的 LDA 和 PLS-DA 鉴别模型分析。分析结果为 24 个掺杂的汉源花椒样品均未被判定为汉源花椒,这表明本研究构建的基于电子鼻技术的 LDA 和 PLS-DA 鉴别模型能够实现对汉源花椒 5% 以上比例掺杂的准确鉴别。

3 结论

电子鼻技术在食品分析中应用广泛,设备简单,容易携带,操作简便。风味成分组成是香辛料质量的关键指标,基于电子鼻技术的风味成分分析对于香辛料的质量评价与其他种类食品相比有更明确的目标靶向性。本研究运用电子鼻技术对中国国家地理标志产品汉源花椒及其他 5 个不同产地的红花椒进行了 10 个传感器通道的风味成分测定,并采用 PCA、LDA 和 PLS-DA 的理论与方法进行分析,构建了能够将汉源花椒与其他 5 种红花椒区分的鉴别模型。同时,利用掺杂比例分别为 5%、10%、30% 及 50% 的汉源花椒样品对 LDA 和 PLS-DA 模型的有效性进行了验证,验证结果表明所构建模型能够实现对各掺杂比例的汉源花椒的准确鉴别,为汉源花椒的中国国家地理标志产品保护、质量控制和产地溯源提供了新的技术参考。另外,通过 VIP 值分析得到的对于汉源花椒鉴别具有关键作用的含氢化合物、芳香类成分及氨类、脂肪族烷烃类化合物、芳香成分及苯类、短链烷烃芳香类成分、醇类及醛酮类化合物,为后续通过靶向目标物进行红花椒产地鉴别研究奠定了基础。

参考文献

- [1] 毕君, 赵京献, 王春荣, 等. 国内外花椒研究概况[J]. 经济林研究, 2002, 1(1): 46-48. [BI J, ZHAO J X, WANG C R, et al. World research progress in bunge pricklyash (*Zanthoxylum bungeanum*)[J]. Economic Forest Researches, 2002, 1(1): 46-48.]
- [2] WEI X, YANG, B, CHEN G, et al. *Zanthoxylum* alkylamides

improve amino acid metabolism in type 2 diabetes mellitus rats[J]. Journal of Food Biochemistry, 2020, 18: e13441.

[3] 徐一鸣, 郭秀兰, 李秋霞, 等. 汉源花椒总黄酮提取物的抗氧化及抗 Hela 肿瘤细胞增殖活性研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(13): 296-301, 314. [XU Y M, GUO X L, LI Q X, et al. The Study of anti-oxidative and anti-proliferative activities of total flavonoids extract from Hanyuan *Zanthoxylum bungeanum*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(13): 296-301, 314.]

[4] 薛婷, 黄峻榕, 李宏梁. 国内外花椒副产物的研究现状及其发展趋势[J]. 中国调味品, 2013, 38(12): 106-110. [XUE T, HUANG J R, LI H L. Research progress on domestic and foreign pepper by-product[J]. China Condiment, 2013, 38(12): 106-110.]

[5] 侯维, 廉通, 彭小芮. 多举措推动县域特色农产品蓬勃发展——以汉源花椒为例[J]. 乡村振兴, 2022(1): 54-55. [HOU W, LIAN T, PENG X R. Multiple measures to promote the flourishing development of county characteristic agricultural products-taking Hanyuan prickly ash as an example[J]. Rural Vitalization, 2022(1): 54-55.]

[6] 苏悦娟. 汉源花椒地理标志产品保护和产业发展研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(8): 4944-4946. [SU Y J. Study on the protection of hanyuan Chinese pepper's products of geographical indication and its industry development[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(8): 4944-4946.]

[7] ALI M M, HASHIM N, ABD AZIZ S, et al. Principles and recent advances in electronic nose for quality inspection of agricultural and food products[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 99: 1-10.

[8] ROMEO V, ZIINO M, GIUFFRIDA D, et al. Flavour profile of capers (*Capparis spinosa* L.) from the Eolian Archipelago by HS-SPME/GC-MS[J]. Food Chemistry, 2007, 101(3): 1272-1278.

[9] 高夏洁, 钟葵, 赵镭, 等. 不同产区花椒油的椒麻感官特性及物质组成[J]. 食品科学, 2022, 43(8): 281-287. [GAO X J, ZHONG K, ZHAO L, et al. Sensory numb taste characteristics and numb taste-active components of pepper oil produced in different areas of China[J]. Food Science, 2022, 43(8): 281-287.]

[10] 韩卓涛, 王燕, 王延云, 等. 顶空-气相色谱-质谱法分析花椒油中的挥发性成分[J]. 中国调味品, 2018, 43(6): 139-143.

[11] HAN Z T, WANG Y, WANG Y Y. Analysis of volatile components in *Zanthoxylum bungeanum* oil by headspace-gas chromatography-mass spectrometry[J]. China Condiment, 2018, 43(6): 139-143.]

[12] 肖岚, 幸勇, 唐英明, 等. 气相色谱-离子迁移谱分析不同植物油浸提的花椒油的挥发性成分[J]. 中国油脂, 2020, 45(8): 138-144. [XIAO L, XING Y, TANG Y M, et al. Volatile component analysis of Sichuan pepper oil extracted with different vegetable oils by gas chromatography-ion mobility spectroscopy[J]. China Oils and Fats, 2020, 45(8): 138-144.]

[13] 俞玥, 宋嘉慧, 鲁玉杰, 等. 食用植物油掺伪鉴别技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(13): 5153-5161. [YU Y, SONG J H, LU Y J, et al. A review of the determination methods of edible vegetable oils adulteration[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(13): 5153-5161.]

[14] 许文娟, 赵晗, 王洪涛, 等. 电子鼻在食品安全检测领域的研究进展[J]. 食品工业, 2022, 43(2): 255-260. [XU W J, ZHAO H, WANG H T, et al. Research progress of electronic nose in the field of food safety detection[J]. The Food Industry, 2022, 43(2): 255-260.]

[15] 吴莉莉, 郑丹, 郑宝周, 等. 基于电子鼻技术的花椒品种鉴别

- 方法研究[J]. 传感技术学报, 2013, 26(11): 1473–1477. [WU L, ZHENG D, ZHENG B Z, et al. Study on the identification method of *Zanthoxylum bungeanum* varieties based on electronic nose technology[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2013, 26(11): 1473–1477.]
- [15] 张正武, 王勃, 林云, 等. 基于电子鼻技术的陇南花椒品种区分[J]. 经济林研究, 2019, 37(4): 188–193. [ZHANG Z W, WANG B, LIN Y, et al. Identification of Longnan pepper cultivars based on electronic nose technology[J]. Non-wood Forest Research, 2019, 37(4): 188–193.]
- [16] 辛松林, 阎红, 彭德川. 电子鼻对市售花椒油商品的鉴别[J]. 食品工业科技, 2010, 31(9): 346–347. [XIN S L, YAN H, PENG D C. Identification of commercial Sichuan pepper oil using electronic nose[J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 31(9): 346–347.]
- [17] 苏学素, 张晓焱, 焦必宁, 等. 基于近红外光谱的脐橙产地溯源研究[J]. 农业工程学报, 2012, 28(15): 240–245. [SU X S, ZHANG X Y, JIAO B N, et al. Determination of geographical origin of navel orange by near infrared spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(15): 240–245.]
- [18] WORLEY B, POWERS R. Multivariate analysis in metabolomics[J]. Current Metabolomics, 2013, 1(1): 92–107.
- [19] WOLD S, SJOSTROM M, ERIKSSON L. PLS-regression: A basic tool of chemometrics[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2001, 58(2): 109–130.
- [20] ZIELINSKI L, DEJA S, JASICKA-MISIAK I, et al. Chemometrics as a tool of origin determination of polish monofloral and multifloral honeys[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(13): 2973–2981.
- [21] AFANADOR N L, TRAN T N, BUYDENS L M C. Use of the bootstrap and permutation methods for a more robust variable importance in the projection metric for partial least squares regression[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 768: 49–56.
- [22] WANG X R, ROGERS K M, LI Y, YANG S P, et al. Untargeted and targeted discrimination of honey collected by *apis cerana* and *apis mellifera* based on volatiles using HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(43): 12144–12152.
- [23] CHENG Z, ZHANG X, LIU X, et al. Classification of different dried vine fruit varieties in China by HS-SPME-GC-MS combined with chemometrics[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(8): 2856–2867.
- [24] LIU P, DUAN J, WANG P, et al. Biomarkers of primary dysmenorrhea and herbal formula intervention: An exploratory metabolomics study of blood plasma and urine[J]. Molecular Biosystems, 2013, 9(1): 77–87.