

# 基于气味指纹图谱的玛咖品质快速鉴定方法

党艳婷<sup>1</sup>, 苑 鹏<sup>1</sup>, 夏 凯<sup>1</sup>, 韩晓峰<sup>1</sup>, 刘士伟<sup>1</sup>, 赵可心<sup>1</sup>, 周文萱<sup>1</sup>, 温 霖<sup>2,\*</sup>, 李爱民<sup>3</sup>, 段胜林<sup>1,\*</sup>

(1. 中国食品发酵工业研究院, 北京 100015; 2. 新时代健康产业(集团)有限公司, 北京 102206;

3. 江南大学生物工程学院, 糖化学与生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘 要:** 以玛咖为研究对象, 通过高效液相色谱和电子鼻分别测定24个产区36个玛咖样品中芥子油苷的总含量和气味传感器的响应值原始数据。基于玛咖样品中芥子油苷的总含量和传感器响应值的相关性分析结果, 采用软独立建模分析(soft independent modeling class analogy, SIMCA)算法建立玛咖品质快速鉴定模型。结果表明: T30/1、P30/1、P30/2三根传感器与芥子油苷含量之间存在显著相关性, 根据3根传感器建立的SIMCA模型可以将不同玛咖样品分为3个等级: 一等品(芥子油苷含量 $\geq 10$  mg/g)、二等品( $5$  mg/g $\leq$ 芥子油苷含量 $< 10$  mg/g)、三等品(芥子油苷含量 $< 5$  mg/g)。运用电子鼻气味检测数据结合SIMCA模型可以快速鉴别玛咖的等级, 还可推测出所测样品中芥子油苷的含量区间。

**关键词:** 玛咖; 芥子油苷; 品质; 电子鼻; 气味指纹图谱; 软独立建模分析

## Rapid Identification of Maca Quality Based on Odor Fingerprint

DANG Yanting<sup>1</sup>, YUAN Peng<sup>1</sup>, XIA Kai<sup>1</sup>, HAN Xiaofeng<sup>1</sup>, LIU Shiwei<sup>1</sup>, ZHAO Kexin<sup>1</sup>, ZHOU Wenxuan<sup>1</sup>,

WEN Lin<sup>2,\*</sup>, LI Aimin<sup>3</sup>, DUAN Shenglin<sup>1,\*</sup>

(1. China National Research Institute of Food & Fermentation Industries, Beijing 100015, China;

2. New Era Health Industry (Group) Co. Ltd., Beijing 102206, China; 3. Key Laboratory of Carbohydrate Chemistry and Biotechnology, Ministry of Education, School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** This work focused on 36 maca samples collected from 24 producing regions. Headspace odors from maca samples were collected and analyzed by an electronic nose (E-nose) and total glucosinolate content was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). The correlation between glucosinolate contents and E-nose responses was analyzed by SPSS 22.0 statistical analysis software in an effort to build a model to rapidly identify maca quality using a soft independent modeling of class analogy (SIMCA) algorithm. The results showed a significant correlation between three sensors, T30/1, P30/1 and P30/2, and glucosinolates level. According to the resulting SIMCA models, the samples could be divided into three grades: grade 1 (glucosinolates content  $\geq 10$  mg/g), grade 2 ( $5$  mg/g  $\leq$  glucosinolates content  $< 10$  mg/g), and grade 3 (glucosinolates content  $< 5$  mg/g). The SIMCA models based on electronic nose data could allow rapid grading of maca quality according to its glucosinolates content.

**Keywords:** maca; glucosinolate; quality; electronic nose; odor fingerprint; soft independent modeling of class analogy (SIMCA)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201806045

中图分类号: TS202.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2018)06-0291-07

引文格式:

党艳婷, 苑鹏, 夏凯, 等. 基于气味指纹图谱的玛咖品质快速鉴定方法[J]. 食品科学, 2018, 39(6): 291-297. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201806045. <http://www.spkx.net.cn>

DANG Yanting, YUAN Peng, XIA Kai, et al. Rapid identification of maca quality based on odor fingerprint[J]. Food Science, 2018, 39(6): 291-297. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201806045. <http://www.spkx.net.cn>

玛咖 (*Lepidium meyenii*) 又称玛卡、马卡、MACA, 为十字花科 (Brassicaceae) 独行菜属

(*Lepidium*) 1 a生或2 a生草本植物, 原产于秘鲁中部基宁及帕斯科附近3 500 m以上的安第斯山区, 为当地常

收稿日期: 2017-04-17

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0401303); 北京市科技重大专项(D171100001917003)

第一作者简介: 党艳婷(1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能食品。E-mail: 13163001801@163.com

\*通信作者简介: 温霖(1969—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为生物技术。E-mail: wenlin1519@163.com

段胜林(1968—), 男, 教授级高级工程师, 硕士, 研究方向为功能食品。E-mail: dslbeijing@163.com

用蔬菜<sup>[1-6]</sup>。玛咖具有很高的营养价值，具有抗疲劳、增强免疫力、提高生育力、抗炎症、抗癌、抗氧化、抗病毒、降血压、缓解抑郁和治疗女性更年期综合征等多种功效<sup>[2,4,6-12]</sup>。

自2011年卫生部将玛咖粉列为新资源食品以来，国内玛咖行业发展迅速，产量不断攀升，但是市场上玛咖的质量和价格参差不齐，掺假现象严重，而且国内尚无玛咖及相关产品的行业和国家标准，因此探索一种快速鉴别玛咖品质和等级的方法势在必行，据此可为消费者提供玛咖的品质保障，可有效控制玛咖市场规范化运行，促进玛咖产业的良性发展。

芥子油苷是一种仅在十字花科植物中发现的次生代谢产物<sup>[13]</sup>，为玛咖的主要活性成分之一，其含量的高低是评价玛咖质量优劣的重要指标。玛咖中的芥子油苷主要有苜基芥子油苷和间甲氧基苜基芥子油苷2种，二者的总含量占玛咖中总芥子油苷含量的90%。目前玛咖中芥子油苷含量测定主要采用高效液相色谱法<sup>[14-15]</sup>或者液相色谱与质谱联用法<sup>[16]</sup>，虽然能够精确检测芥子油苷的含量，但预处理过程复杂，检测周期长，检测成本高，在玛咖生产加工企业中以及市场检测中难以实现大批量、低成本、快速高效的品质控制。

电子鼻是一种模拟人的嗅觉来分析、识别、检测复杂臭味和挥发性成分的仪器，主要由气味取样操作器、气体传感器阵列和信号处理系统3种功能器件组成<sup>[17-18]</sup>。在传感器阵列中，每个传感器对被测气体都有不同的敏感度，其瞬态响应信息经信号处理系统分析提取后以响应强度值（对应于相对电阻变化率）输出<sup>[19]</sup>。由于其前处理简单、检测周期短、可以分析整体气味信息等优点，电子鼻在饮料、食品、酒类等的鉴别、分级、质控等方面应用广泛<sup>[20-22]</sup>。

本研究将在国内外率先通过统计学手段找到芥子油苷含量与电子鼻传感器之间的相关性，建立一种运用气味指纹图谱结合软独立建模分析（soft independent modeling class analogy, SIMCA）快速鉴别玛咖品质和等级的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

样品均为实地采收的新鲜玛咖块根，分别来自四川省西昌市、云南省大理市、昆明市、丽江市、香格里拉市等地的24个国内玛咖主要种植区，所检测玛咖品系包含黑色、紫色、黄色3种，采收日期为2016年4月。样品编号及产地如表1所示。

Table 1 Information about maca samples tested in this study					
样品编号	样品名称	产地	颜色	芥子油苷含量/(mg/g干粉)	等级
1	YLJR-3Y	云南省丽江市玉龙县汝寒坪村	黄色	14.47	一等品
2	YXJN-3Y	云南省香格里拉市建塘镇纳帕村	黄色	11.92	一等品
3	YLJR-2P	云南省丽江市玉龙县汝寒坪村	紫色	11.89	一等品
4	YXWBL-3Y	云南省香格里拉市维西县保和镇腊八底村	黄色	9.37	二等品
5	YLJT-5P	云南省丽江市玉龙县太安村	紫色	9.30	二等品
6	YLYG-2P	云南省丽江市玉龙县天红村	紫色	7.55	二等品
7	YXHH-1P	云南省香格里拉市虎跳峡镇红旗村	紫色	7.05	二等品
8	YXWPM-3Y	云南省香格里拉市维西县攀天阁乡美乐村	黄色	5.33	二等品
9	SXHMB-1B	四川省西昌市满银沟镇柏杉村	黑色	4.61	三等品
10	YLNPP-1B	云南省丽江市宁蒗县跑马坪乡跑马坪村	黑色	4.12	三等品
11	SXHLE-2P	四川省西昌市拉马镇二村	紫色	3.82	三等品
12	YXWBH-2P	云南省香格里拉市维西县保和镇独独哭村	紫色	3.81	三等品
13	YXHH-3B	云南省香格里拉市虎跳峡镇红旗村	黑色	3.80	三等品
14	SXHLZ-4Y	四川省西昌市拉马镇拉马竹村	黄色	3.72	三等品
15	SXHLE-3Y	四川省西昌市拉马镇二村	黄色	3.56	三等品
16	YLNPP-2P	云南省丽江市宁蒗县跑马坪乡跑马坪村	紫色	3.47	三等品
17	YLNPP-3Y	云南省丽江市宁蒗县跑马坪乡跑马坪村	黄色	3.07	三等品
18	YXHC-2P	云南省香格里拉市虎跳峡镇层冷村	紫色	2.77	三等品
19	YXWBL-1B	云南省香格里拉市维西县保和镇腊八底村	黑色	2.68	三等品
20	YKLML-2P	云南省昆明市禄劝县马鹿乡罗格卧村	紫色	2.58	三等品
21	SXHQL-1B	四川省西昌市铅锌镇撒嘎六社	黑色	2.52	三等品
22	SXHMB-3Y	四川省西昌市满银沟镇柏杉村	黄色	2.45	三等品
23	YKLMA-1B	云南省昆明市禄劝县马鹿乡阿大彩村	黑色	1.95	三等品
24	SXHMB-2P	四川省西昌市满银沟镇柏杉村	紫色	1.94	三等品
25	SXHLL-5P	四川省西昌市拉马镇拉马枝村	紫色	1.76	三等品
26	XINS-1P	新时代健康产业（集团）有限公司基地	紫色	1.56	三等品
27	YKLML-1B	云南省昆明市禄劝县马鹿乡罗格卧村	黑色	1.37	三等品
28	YXWPM-2P	云南省香格里拉市维西县攀天阁乡美乐村	紫色	11.48	一等品
29	YXJS-1B	云南省香格里拉市建塘镇尼史村	黑色	8.14	二等品
30	YDHCC-3P	云南省大理市鹤庆县草海镇马场村	紫色	6.37	二等品
31	YLYSR-3Y	云南省丽江市玉龙县石鼓镇仁义村	黄色	6.46	二等品
32	YLNXP-3Y	云南省丽江市宁蒗县新营盘乡大坪子村	黄色	4.63	三等品
33	YDJJB-1B	云南省大理市剑川县金华镇北坡村	黑色	4.27	三等品
34	YXWBH-3Y	云南省香格里拉市维西县保和镇独独哭村	黄色	3.91	三等品
35	YDHCH-5Y	云南省大理市鹤庆县草海镇黑泥哨村	黄色	3.35	三等品
36	YKLMA-2P	云南省昆明市禄劝县马鹿乡阿大彩村	紫色	1.63	三等品

硫酸酯酶、葡聚糖凝胶（均为分析纯） 美国Sigma公司；醋酸钠、甲醇、醋酸（均为分析纯） 北京化工厂。

1.2 仪器与设备

LC-20AT型高效液相色谱仪 日本岛津公司；FOX4000型电子鼻（带18根MOS传感器配HS-100型自动进样器、AG2301型高纯空气发生器、Alpha Soft12.45版软件） 法国Alpha MOS公司；20 mL顶空瓶 上海安谱实验科技股份有限公司；PL203型分析天平 梅特勒-托利多仪器有限公司；DQ-103/104型台式方形中药切片机 温岭市林大机械有限公司；DHG-9145A型电热鼓风干燥箱 上海一恒科技有限公司；BJ-500A型高速多功能粉碎机 德清拜杰电器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 玛咖粉的制备

样品先去除须根和顶部,用清水冲洗干净,再用去离子水冲洗3次;切成2 mm的薄片,42℃鼓风干燥至含水量为6%~9%,粉碎并过60目筛,收集样品,用自封袋封存备用。

#### 1.3.2 芥子油苷的提取<sup>[17]</sup>

称取1.3.1节制备好的粉末200.0 mg至50 mL离心管,加入15 mL 80%甲醇溶液,84℃水浴30 min,迅速冷却至0℃,4 000 r/min离心10 min;取上清液2 mL缓慢加入已制备好的葡聚糖离子交换柱中,封存30 min待柱子平衡,排干上清液;分2次加入2 mL 0.02 mol/L醋酸钠溶液,2次均排干;加入75  $\mu$ L硫酸酯酶溶液至离子交换微柱,室温反应16 h;分别用0.5 mL去离子水冲洗离子交换柱3次,收集洗脱液,过0.45  $\mu$ m滤膜待测,每个样品重复测定3次。

#### 1.3.3 色谱条件

色谱柱: Waters C<sub>18</sub>柱(3.9 mm×150 mm, 5  $\mu$ m);流动相: A为水, B为乙腈;流速1.0 mL/min;柱温30℃;紫外检测器检测波长229 nm;进样量10  $\mu$ L。

#### 1.3.4 标准曲线的制作

用苯甲基硫代葡萄糖苷作标准对照品。称取10 mg苯甲基硫代葡萄糖苷溶解于5 mL水中,得到20 mg/mL的苯甲基硫代葡萄糖苷标准液,分别吸取上述标准液0.1、0.5、2.5、5 mL,定容至10 mL,制备质量浓度为0.2、1、5、10 mg/mL的标准液,经液相色谱测定,以峰面积为纵坐标(y),以苯甲基硫代葡萄糖苷质量浓度为横坐标(x),作出标准曲线,得线性回归方程 $y=265\ 653x-3\ 216$ ,  $R^2$ 为1,在0~10 mg/mL质量浓度范围内呈良好的线性关系。

#### 1.3.5 电子鼻顶空进样及检测条件

准确称取(1.500±0.001) g制备好的玛咖粉末至20 mL顶空瓶中,每个样品3个平行,置于样品盘中待测。仪器参数:采集时间120 s;数据采集延迟时间1 080 s;进样量4 000  $\mu$ L;进样速率1 000  $\mu$ L/s。自动进样仪参数:孵化时间120 s;孵化温度50℃;注射器温度60℃。

### 1.4 数据处理

采用SPSS 22.0软件对芥子油苷含量与传感器响应值进行Pearson相关性分析,找到显著相关的传感器;用训练集样品电子鼻气味分析数据建立SIMCA模型,并用测试集样品对建立好的模型进行可行性验证。

## 2 结果与分析

### 2.1 玛咖中芥子油苷的高效液相色谱检测结果

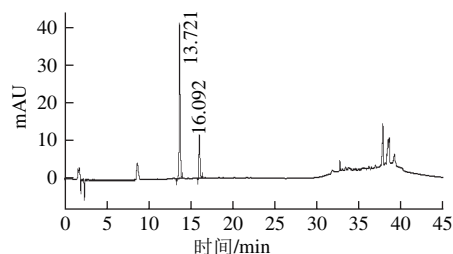


图1 苄基芥子油苷高效液相色谱图

Fig. 1 HPLC chromatogram of benzyl glucosinolate

如图1所示,各色谱峰之间分离效果良好,无交叉现象,通过查阅文献[23]可知,13.721 min和16.092 min处为2种玛咖芥子油苷。其中,13.721 min处为苄基芥子油苷,16.092 min处为间甲氧基苄基芥子油苷,本研究中芥子油苷的含量为这2种苄基芥子油苷之和。

36个供试品的芥子油苷含量如表1所示。供试玛咖样品中均含有芥子油苷这一特征性活性物质,但是不同样品中含量相差很大,从1.37~14.47 mg/g不等,这可能与玛咖产地、品系、日照时间、海拔、施肥、灌溉以及种植方式等因素有关<sup>[23-25]</sup>。

### 2.2 传感器的选择

以芥子油苷含量( $x_{18}$ )为自变量、电子鼻传感器的响应值( $x_1$ ~ $x_{17}$ )为因变量作相关性分析,分析结果如表2所示。通过相关性分析可知,在置信度(双侧)为0.01时, $x_{12}$ (-0.142)和 $x_{14}$ (-0.157)与 $x_{18}$ (芥子油苷含量)呈极显著的相关性;在置信度(双侧)为0.05时, $x_1$ (-0.117)、 $x_5$ (0.104)、 $x_6$ (-0.135)、 $x_7$ (-0.122)、 $x_9$ (-0.122)、 $x_{10}$ (-0.131)、 $x_{11}$ (-0.130)、 $x_{13}$ (-0.126)、 $x_{15}$ (-0.118)、 $x_{16}$ (-0.125)、 $x_{17}$ (-0.122)与 $x_{18}$ (芥子油苷含量)显著相关,经过不同传感器组合实验可知,传感器 $x_6$ (T30/1)、 $x_{12}$ (P30/1)、 $x_{14}$ (P30/2)组合效果最佳,因此,选择 $x_6$ 、 $x_{12}$ 、 $x_{14}$ 三根传感器数据进行SIMCA。由表3可知,这3根传感器都对有机化合物产生高响应,说明芥子油苷含量高的样品中有机挥发性成分的浓度较低<sup>[26]</sup>。

表3 3根传感器性能参数

Table 3 Performances of three sensors

传感器名称	性能	参考物质
T30/1	对有机化合物灵敏	有机化合物
P30/1	对可燃气体、有机化合物灵敏	碳氢化合物、燃烧产物
P30/2	对有机化合物灵敏	乙醇、燃烧产物

### 2.3 SIMCA鉴定玛咖等级

SIMCA算法是二值鉴定法,首先用训练集样本建立鉴定模型,然后利用建立好的模型对待测样品进行二值鉴定,判断该样品是否属于目标类别<sup>[27]</sup>。一般只采用“拒绝率”评价SIMCA模型的鉴定效果,拒绝率越高,

表2 芥子油苷含量与传感器响应值相关性分析  
Table 2 Correlation between glucosinolate content and sensor response values

变量	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	x9	x10	x11	x12	x13	x14	x15	x16	x17	x18
Pearson相关性	1	-0.910**	-0.885**	-0.876**	-0.876**	0.828**	0.845**	0.843**	0.844**	0.834**	0.792**	0.782**	0.844**	0.844**	0.867**	0.865**	0.873**	-0.117*
x1 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.026
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	-0.910**	1	0.998**	0.990**	0.948**	-0.817**	-0.861**	-0.874**	-0.846**	-0.824**	-0.793**	-0.771**	-0.839**	-0.809**	-0.885**	-0.888**	-0.894**	0.028
x2 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.59
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	-0.885**	0.998**	1	0.993**	0.938**	-0.803**	-0.850**	-0.867**	-0.834**	-0.808**	-0.783**	-0.760**	-0.824**	-0.789**	-0.872**	-0.871**	-0.879**	0.004
x3 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.943
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	-0.876**	0.990**	0.993**	1	0.956**	-0.836**	-0.878**	-0.893**	-0.863**	-0.843**	-0.812**	-0.789**	-0.856**	-0.820**	-0.903**	-0.901**	-0.908**	0.012
x4 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.815
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	-0.876**	0.948**	0.938**	0.956**	1	-0.870**	-0.905**	-0.901**	-0.889**	-0.884**	-0.826**	-0.809**	-0.897**	-0.879**	-0.936**	-0.956**	-0.955**	0.104*
x5 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.048
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.828**	-0.817**	-0.803**	-0.836**	-0.870**	1	0.993**	0.990**	0.997**	0.997**	0.990**	0.983**	0.997**	0.985**	0.983**	0.930**	0.960**	-0.135*
x6 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.845**	-0.861**	-0.850**	-0.878**	-0.905**	0.993**	1	0.997**	0.997**	0.991**	0.983**	0.972**	0.995**	0.970**	0.989**	0.944**	0.973**	-0.122*
x7 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.843**	-0.874**	-0.867**	-0.893**	-0.901**	0.990**	0.997**	1	0.995**	0.986**	0.983**	0.971**	0.990**	0.968**	0.987**	0.937**	0.967**	-0.095
x8 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.07
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.844**	-0.846**	-0.834**	-0.863**	-0.889**	0.997**	0.997**	0.995**	1	0.993**	0.987**	0.981**	0.996**	0.985**	0.987**	0.938**	0.967**	-0.122*
x9 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.834**	-0.824**	-0.808**	-0.843**	-0.884**	0.997**	0.991**	0.986**	0.993**	1	0.978**	0.967**	0.998**	0.983**	0.989**	0.948**	0.971**	-0.131*
x10 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.012
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.792**	-0.793**	-0.783**	-0.812**	-0.826**	0.990**	0.983**	0.983**	0.987**	0.978**	1	0.993**	0.977**	0.950**	0.955**	0.880**	0.921**	-0.130*
x11 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.013
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.782**	-0.771**	-0.760**	-0.789**	-0.809**	0.983**	0.972**	0.971**	0.981**	0.967**	0.993**	1	0.969**	0.963**	0.944**	0.867**	0.908**	-0.142**
x12 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.007
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.844**	-0.839**	-0.824**	-0.856**	-0.897**	0.997**	0.995**	0.990**	0.996**	0.998**	0.977**	0.969**	1	0.988**	0.992**	0.952**	0.976**	-0.126*
x13 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.017
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.844**	-0.809**	-0.789**	-0.820**	-0.879**	0.985**	0.979**	0.968**	0.985**	0.983**	0.959**	0.963**	0.988**	1	0.976**	0.942**	0.965**	-0.157**
x14 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.003
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.867**	-0.885**	-0.872**	-0.903**	-0.936**	0.983**	0.989**	0.987**	0.987**	0.989**	0.955**	0.944**	0.992**	0.976**	1	0.977**	0.992**	-0.118*
x15 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.025
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.865**	-0.888**	-0.871**	-0.901**	-0.956**	0.930**	0.944**	0.937**	0.938**	0.948**	0.880**	0.867**	0.952**	0.942**	0.977**	1	0.994**	-0.125*
x16 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.017
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	0.873**	-0.894**	-0.879**	-0.908**	-0.953**	0.960**	0.973**	0.967**	0.967**	0.971**	0.921**	0.908**	0.976**	0.965**	0.992**	0.994**	1	-0.122*
x17 显著性(双尾)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
Pearson相关性	-0.117*	0.028	0.004	0.012	0.104*	-0.135*	-0.122*	-0.095	-0.122*	-0.131*	-0.130*	-0.142**	-0.126*	-0.157**	-0.118*	-0.125*	-0.122*	1
x18 显著性(双尾)		0.026	0.59	0.943	0.815	0.048	0.01	0.02	0.07	0.02	0.012	0.013	0.007	0.017	0.003	0.025	0.017	0.02
样本量	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108

注: \*\*在置信度(双测)为0.01时, 极显著相关( $P<0.01$ ); \*在置信度(双测)为0.05时, 显著相关( $P<0.05$ )。



表示非目标样品被判为目标样品的概率越小,但是目标样品的鉴别正确率仍然无法保证。因此,本研究结果验证采用拒绝率和接受率相结合的方法,拒绝率和接受率都高才是模型效果好的充分必要条件,公式如下:

$$\text{接受率}/\% = \frac{\text{正确识别目标样品集的个数}}{\text{未知样本的总个数}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{拒绝率}/\% = \frac{\text{正确识别非目标样品集的个数}}{\text{未知样本的总个数}} \times 100 \quad (2)$$

将供试品中3/4的样品作为训练集,1/4作为测试集,选择传感器x6、x12、x14进行SIMCA,得到2种模型,如图2所示。

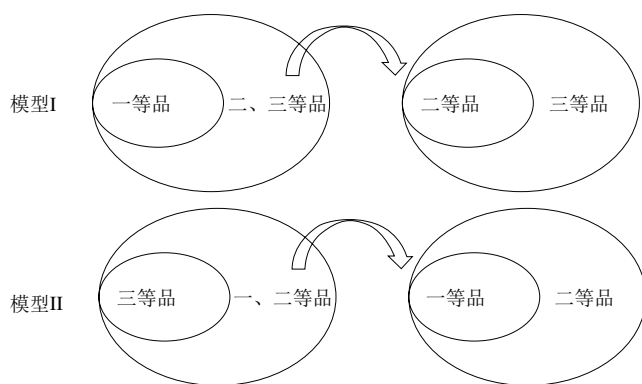


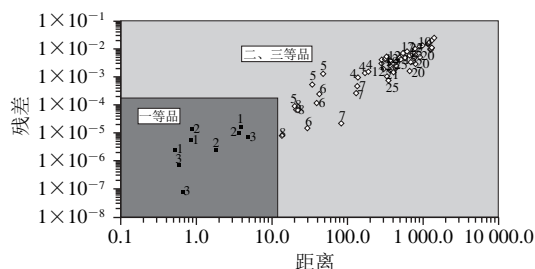
图2 软独立建模鉴定步骤示意图

Fig. 2 Schematic diagram showing soft independent modeling analysis

### 2.3.1 模型I

模型I分为两级:第1级将训练集样品划分成了2个区域:一等品区和二、三等品区,第2级是将二、三等品区划分为二等品区和三等品区。

#### 2.3.1.1 模型I第1级分析



图中标号与表1对应。图4~8同。

图3 模型I中第1级SIMCA图

Fig. 3 SIMCA of first step in model I

对27个训练集样品进行SIMCA建模分析。由图3可知,定义芥子油苷含量不小于10 mg/g的样品为目标组时,验证得分为99分,模型有效。芥子油苷含量不小于10 mg/g的样品均处于深色区域内,而芥子油苷含量小于10 mg/g的样品均处于深色区域外。若未知样品映射到深色区域内,表明其芥子油苷含量不小于10 mg/g,为一等

品;若未知样品映射到深色区域外,表明芥子油苷含量小于10 mg/g,为二、三等品。

#### 2.3.1.2 模型I第2级分析

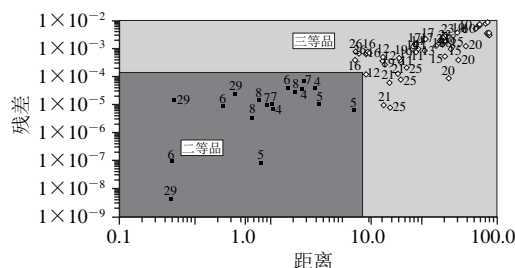


图4 模型I第2级SIMCA图

Fig. 4 SIMCA of second step in model I

对芥子油苷含量小于10 mg/g的25个训练集样品进行SIMCA。由图4可知,定义5 mg/g ≤ 芥子油苷含量 < 10 mg/g的样品为目标组时,验证得分为91分,模型有效。5 mg/g ≤ 芥子油苷含量 < 10 mg/g的样品均处于深色区域内,而芥子油苷含量小于5 mg/g的样品均处于深色区域外。若未知样品映射到深色区域内,表明其5 mg/g ≤ 芥子油苷含量 < 10 mg/g,为二等品;若未知样品映射到深色区域外,表明芥子油苷含量小于5 mg/g,为三等品。

### 2.3.2 模型II

模型II分为两级:第1级将训练集样品划分成了2个区域:三等品区和一、二等品区,第2级是将一、二等品区划分为一等品区和二等品区。

#### 2.3.2.1 模型II第1级分析

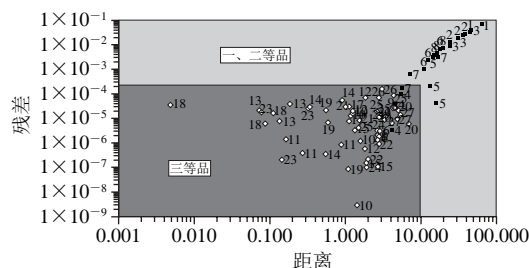


图5 模型II第1级SIMCA判别模型

Fig. 5 SIMCA of first step in model II

对27个训练集样品进行SIMCA。由图5可知,芥子油苷含量小于5 mg/g的样品均处于深色区域内,而芥子油苷含量不小于5 mg/g的样品大部分处于深色区域外,区域边界有交叉(部分一、二等品落到了三等品区),但是基本趋势和模型I相同。若未知样品映射到深色区域内,则不能确定其芥子油苷的含量,无法实现等级评定。

#### 2.3.2.2 模型II第2级分析

由图6可知,定义芥子油苷含量不小于10 mg/g的样品为目标组时,验证得分为97分,模型有效。芥子油苷含

量不小于10 mg/g的样品均处于深色区域内,而5 mg/g≤芥子油苷含量<10 mg/g的样品均处于深色区域外。若未知样品映射到深色区域外,表明5 mg/g≤芥子油苷含量<10 mg/g,为二等品;若未知样品映射到深色区域内,芥子油苷含量不小于10 mg/g,为一等品。

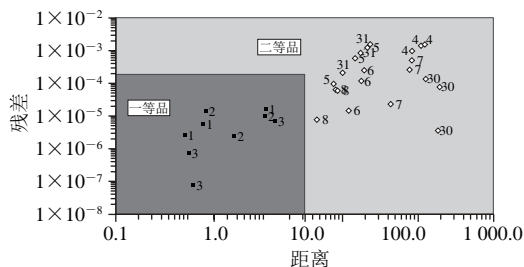


图6 模型II第2级SIMCA图

Fig. 6 SIMCA of second step in model II

### 2.3.3 2种模型的比较

模型I和模型II都为2级,都把样品分成了3个等级,鉴定原理相同。但是两者分组方式不同,鉴定顺序也不同;模型I中第1级将所有样品划分成了2个区域:一等品区和二、三等品区,第二级是对第1级中二、三等品区的放大;模型II中第1级将所有样品划分成了2个区域:三等品区和一、二等品区,第2级是对第1级中一、二等品区的放大。本研究一等品中芥子油苷的最低含量为11.89 mg/g,与二等品中芥子油苷的最高含量9.37 mg/g相差2.52 mg/g,而二等品最低含量(5.33 mg/g)和三等品最高含量(4.61 mg/g)相差仅为0.72 mg/g,因此在SIMCA一级图中一等品与二、三等品之间距离较远,有明显界限,而二等品和三等品距离很近,界限不明显,边界处略有交叉,模型I中第2级对二、三等品区域进行了放大,拉大了样品之间的距离,从而使“微小差异扩大化”,因此使用模型I作为玛咖品质等级快速鉴定的效果更好。综上所述,本研究选择模型I作为鉴定模型。

### 2.4 结果验证

将部分随机样品作为测试集,将测试样品的电子鼻测试的气味指纹图谱数据映射到模型I中,验证其正确性。

#### 2.4.1 第1级验证结果

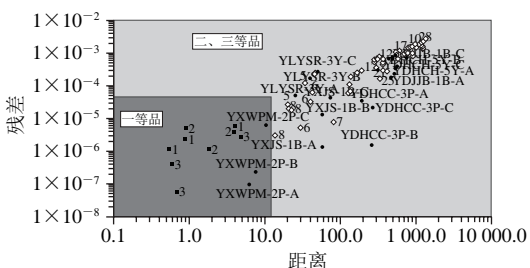


图7 第1级鉴定模型验证

Fig. 7 Validation of the first-step identification model

如图7所示,未知样品(即测试集样品)的验证结果。YXWPM-2P映射到了一等品区,一等品接受率为100%;YXJS-1B、YDHCC-3P、YLYSR-3Y、YLNXP-3Y、YDJJB-1B、YXWBH-3Y、YDHCH-5Y、YKLMA-2P均映射到了二、三等品区,一等品拒绝率为100%,表明该模型有效。

#### 2.4.2 第2级验证结果

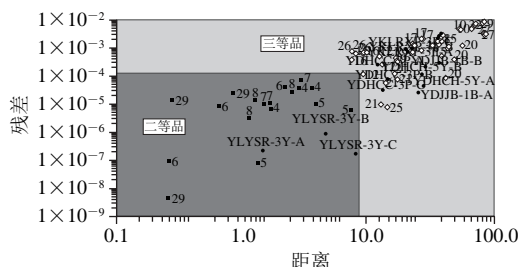
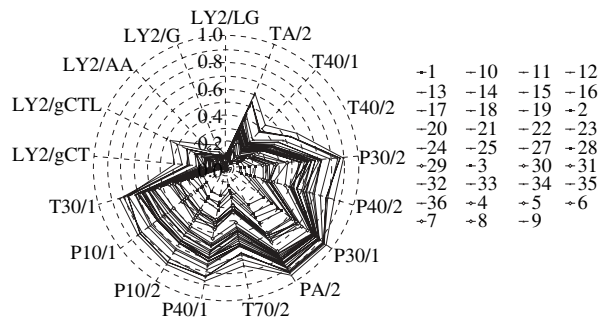


图8 第2级鉴定模型验证

Fig. 8 Validation of the second-step identification model

如图8所示,为未知样品(即测试集样品)的验证结果。YLYSR-3Y映射到了二等品区,二等品接受率为100%,三等品拒绝率为100%;YLNXP-3Y、YDJJB-1B、YXWBH-3Y、YDHCH-5Y、YKLMA-2P均映射到了三等品区,二等品拒绝率为100%,三等品接受率为100%,表明该模型有效。

### 2.5 电子鼻气味指纹图谱



1~3、28号样品为一等品;4~8、29~31号样品为二等品;9~27、32~36号样品为三等品。

图9 3个等级玛咖响应信号雷达图

Fig. 9 Radar chart for response signals of three grades of maca

由图9可知,一等品、二等品、三等品从原点向外依次分布,进一步表明芥子油苷含量和多数传感器响应值之间存在显著的相关性。

## 3 讨论

电子鼻是一种仿生学智能感官分析仪器,通过传感器阵列对试样顶空气体的感应情况来获得其整体气味信息,亦称“气味指纹图谱”<sup>[28]</sup>。气味是试样内部组成

成分的一种感官表征,在检测条件相同的情况下,试样中某一类挥发性物质含量高,那么对这一类物质敏感的传感器响应值就高,也就是说气味与物质的挥发性成分之间具有一定的关联性。汪萌等<sup>[29]</sup>研究了高效液相色谱法和电子鼻仿生技术在三七等级评价中的应用,结果表明,气味识别能将云南三七各等级进行区分并归类,提示三七气味与等级具有相关性。本实验根据这一理论基础对玛咖中芥子油苷的含量和电子鼻传感器的响应值之间的相关性进行了研究,结果表明,芥子油苷含量与电子鼻T30/1、P30/1、P30/2三根传感器之间具有显著的相关性。

本实验结合传统的芥子油苷含量测定方法,探索玛咖气味与芥子油苷含量之间的内在联系,建立了一种采用电子鼻气味指纹图谱快速鉴定玛咖品质和等级的方法。该法无需繁琐的提取处理,操作简单易行,检测周期短,成本低,可以用于企业原料控制和市场质量检测,也可以为其他样品的质量评价和等级鉴定提供参考。此外,本研究中3个等级芥子油苷含量的范围可以为玛咖标准制定提供依据。芥子油苷在产后贮藏和加工过程中会被黑芥子酶分解成异硫氰酸等刺激性气味物质<sup>[30]</sup>,加工处理方式越复杂,程序越多,越不利于芥子油苷的保留,因此,该方法能够更好地检测到芥子油苷的真实值。但是值得注意的是,粉碎会导致细胞破裂,从而使芥子油苷和黑芥子酶直接接触,也会造成芥子油苷的少量损失。若要准确测定芥子油苷的含量,还需对芥子油苷、玛咖酰胺、玛咖烯等生物活性成分之间的转化机制进行深入研究。该方法的优点是能够无损快速地确定玛咖中芥子油苷的含量区间,进而鉴定其品质。

#### 参考文献:

- QUIRÓS C F, CÁRDENAS R A, HERMANN M, et al. Andean roots and tubers: ahipa, arracacha, maca and yacón[J]. IPGRI-Promoting Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops, 1997, 5(21): 175-195.
- 余龙江, 金文闻, 吴元喜, 等. 玛咖的植物学及其药理作用研究概况[J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(5): 71-74. DOI:10.3969/j.issn.1001-6880.2002.05.020.
- 余龙江, 金文闻. 国际良种-药食两用植物玛咖[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2003: 126.
- 肖培根, 刘勇, 肖伟. 玛卡-全球瞩目的保健食品[M]. 国外医药: 植物药分册, 2001, 16(6): 236-237. DOI:10.3969/j.issn.1674-5515.2001.06.002.
- 余龙江, 金文闻, 李为, 等. 南美植物玛咖的研究进展[J]. 中草药, 2003, 34(2): 7-9. DOI:10.3321/j.issn:0253-2670.2003.02.045.
- ESPARZA A E, HADZICHA A, KOFERA W, et al. Bioactive maca (*Lepidium meyenii*) alkaloids are a result of traditional Andean postharvest drying practices[J]. Phytochemistry, 2015, 116: 138-148. DOI:10.1016/j.phytochem.2015.02.030.
- 金文闻. 药食两用植物玛咖(*Lepidium meyenii*)的功效物质研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007: 36-43.
- 尹子娟, 杨成金, 尹品耀, 等. 玛咖的营养成分及功效研究进展[J]. 云南农业科技, 2012(5): 61-64. DOI:10.3969/j.issn.1000-0488.2012.05.033.
- 兰玉倩, 王玲, 张之会. 玛咖研究进展[J]. 北京农业, 2013(30): 47.
- ZHAO J, MUHAMMAD I, DUNBAR D C, et al. New alkaloids from maca (*Lepidium meyenii*)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(3): 690-693. DOI:10.1021/jf048529t.
- CICERO A F, BANDIERI E, ARLETTI R. *Lepidium meyenii* Walp. improves sexual behaviour in male rats independently from its action on spontaneous locomotor activity[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2011, 135(2/3): 225-229. DOI:10.1016/S0378-8741(01)00195-7.
- GONZALES G F, CORDOVA A, GONZALES C, et al. *Lepidium meyenii* (Maca) improved semen parameters in adult men[J]. Asian Journal of Andrology, 2012, 3(4): 301-303.
- LUO C Z, ZHANG H, ZHENG H, et al. Optimization of glucosinolates extracted from maca (*Lepidium meyenii*) by combined ultrasonic and microwave extraction with response surface methodology[J]. Advanced materials Research, 2012, 550: 1893-1899. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.550-553.1893.
- MEISSNER H, MSCISZ A, PIATKOWSKA E, et al. Peruvian maca (*Lepidium peruvianum*): (II) phytochemical profiles of four prime maca phenotypes grown in two geographically-distant locations[J]. International Journal of Biomedical Science, 2016, 12(1): 9-24.
- JING L, YING Z, QINGRUI S, et al. Effect of physical and thermal processing upon benzyl glucosinolate content in tubers of the Brassicaceae maca (*Lepidium meyenii*) using a novel rapid analytical technique[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2015, 50: 2443-2450. DOI:10.1111/ijfs.12911.
- 甘瑾, 冯颖, 张弘, 等. 三种色型玛咖芥子油苷组分及含量分析[J]. 中国农业科学, 2012, 45(7): 1365-1371. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2012.07.014.
- 聂雪梅, 刘仲明, 张水华, 等. 电子鼻及其在食品领域的应用[J]. 传感器技术, 2004, 23(10): 1-3. DOI:10.3969/j.issn.1000-9787.2004.10.001.
- PENZA M, CASSANO G, TORTORELLA F, et al. Classification of food, beverages and perfumes by WO<sub>3</sub> thin-film sensors array and pattern recognition techniques[J]. Sensors and Actuators, 2001, 73: 76-87.
- OSHITA S, SHIMA K, HARUTA T, et al. Discrimination of odors emanating from 'La France' pear by semi-conducting polymer sensors[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2000, 26: 209-216.
- AYŞEGÜL U, RECEP Ö. Efficient android electronic nose design for recognition and perception of fruit odors using Kernel Extreme Learning Machines[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2017, 5(17): 1-36. DOI:10.1016/j.chemolab.2017.05.013.
- ZHOU B, WANG J, QI J F. Identification of different wheat seeds by electronic nose[J]. International Agrophysics, 2012, 26(4): 413-418. DOI:10.2478/v10247-012-0058-y.
- AMANDA M, KUMAR M, BRUCE W Z. Discrimination of wines produced from Cabernet Sauvignon grapes treated with aqueous ethanol post-bloom using an electronic nose[J]. International Journal of Food Engineering, 2011, 4(2): 1-14. DOI:10.2202/1556-3758.1410.
- YABAR E, PEDRESCHI R, CHIRINOS R, et al. Glucosinolate content and myrosinase activity evolution in three maca (*Lepidium meyenii* Walp.) ecotypes during preharvest, harvest and postharvest drying[J]. Food Chemistry, 2011, 127(4): 1576-1583. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.02.021.
- CLÉMENT C, DIAZ G D, AVULA B, et al. Influence of colour type and previous cultivation on secondary metabolites in hypocotyls and leaves of maca (*Lepidium meyenii* Walpers)[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(5): 861-869. DOI:10.1002/jsfa.3896.
- CLÉMENT C, DIAZ D, MANRIQUE, et al. Secondary metabolites in maca as affected by hypocotyl color, cultivation history, and site[J]. Agronomy Journal, 2010, 102(2): 431-439. DOI:10.2134/ajgronj2009.0315.
- JIA Y, TIAN F C, FENG J W, et al. A PSO-SVM method for parameters and sensor array optimization in wound infection detection based on electronic nose[J]. Journal of Computers, 2012, 7(11): 2663-2670.
- 史波林, 赵镭, 支瑞聪, 等. 应用电子鼻判别西湖龙井茶香气品质[C]//第一届全国农产品产地初加工学术研讨会论文集, 2011: 107-111.
- MIRASOLI M, GOTTI R, DIFUSCO M, et al. Electronic nose and chiral-capillary electrophoresis in evaluation of the quality changes in commercial green tea leaves during a long-term storage[J]. Talanta, 2014, 7(5): 1-20. DOI:10.1016/j.talanta.2014.04.044.
- 汪萌, 闫永红, 朱广伟, 等. 高效液相色谱法与电子鼻仿生技术在三七等级评价中的综合应用[J]. 中华中医药杂志, 2016, 31(8): 3324-3329.
- DINI I, TENORE G C, DINI A, et al. Glucosinolates from maca (*Lepidium meyenii*)[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2002, 30(11): 1087-1090.