

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2021.09.016

枣花及枣花蜜香气成分保留指数的神经网络法研究

堵锡华, 田林, 徐艳, 李靖, 吴琼

徐州工程学院 材料与化学工程学院, 江苏 徐州 221018

摘要: 为建构枣花和枣花蜜香气成分保留指数的神经网络的结构-性质关系模型, 计算其连接性指数(mX)及电性距离矢量(M_i), 选取连接性指数的 0X , 1X , 2X , 3X , 5X_c , $^4X_{pc}$ 和电性距离矢量的 M_{14} , M_{15} , M_{21} , M_{32} 共 10 种结构参数, 作为 BP 神经网络方法的输入层变量, 枣花成分的保留指数作为输出层变量, 采用 10-4-1 的网络结构, 构建模型总的相关系数 R 为 0.988 6, 根据模型计算得到的保留指数预测值与实验值的平均相对误差为 2.34%; 同理选取连接性指数的 0X , 1X , 3X 和电性距离矢量的 M_1 , M_2 , M_{14} , M_{15} , M_{21} , M_{32} 共 9 种参数, 将它们与枣花蜜香气成分的保留指数进行神经网络法研究, 采用 9-4-1 的网络结构, 所得模型总相关系数 R 为 0.992 3, 保留指数预测值与实验值的平均相对误差为 2.07%。结果表明, $-C-$ 、 $-C=$ 、 $-C<$ 、 $=C<$ 或 $=O$ 等基团片段是影响枣花或枣花蜜香气成分保留指数大小的主要因素。

关键词: 枣花; 枣花蜜; 色谱保留指数; 分子连接性指数; 电性距离矢量; 神经网络

中图分类号: TS201.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2021)09-0142-11

Study on the Retention Index of Aroma Components of Jujube Flower and Jujube Honey with the Neural Network Method

DU Xihua, TIAN Lin, XU Yan, LI Jing, WU Qiong

School of Materials and Chemical Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou Jiangsu 221018, China

Abstract: In order to provide a theoretical basis for the development and application of jujube flower and jujube honey in the drug and food industries, the molecular connectivity indices (mX) and the electronegativity distance vectors (M_i) of aroma components of jujube flower and jujube honey were calculated to establish a neural network model of structure-property relationship for their chromatographic retention indices of aroma components. Ten configuration parameters, i. e. the connectivity indices 0X , 1X , 2X , 3X , 5X_c , and

收稿日期: 2020-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(21472071); 江苏省自然科学基金项目(BK20171168); 江苏省高校自然科学基金重大项目(18KJA430015)。

作者简介: 堵锡华, 教授, 主要从事化合物构效关系研究。

$^4X_{pc}$ and the electronegativity-distance vectors M_{14}, M_{15}, M_{21} and M_{32} , were selected, and were used as input layer variables and the retention index was used as the output layer variable. Besides, the 10-4-1 network structure was adopted and BP neural network method was used to establish a neural network model, whose total correlation coefficient R was 0.988 6. The mean relative error between the predicted values and the experimental values of retention index was 2.34%. Similarly, nine configuration parameters, i. e. the connectivity indices 0X , 1X , and 3X and the electronegativity-distance vectors $M_1, M_2, M_{14}, M_{15}, M_{21}$ and M_{32} , were selected and used in the neural network study. The 9-4-1 network structure was adopted and BP neural network method was used to establish a model to study retention index of aroma components of jujube honey. The total correlation coefficient R of the model was 0.992 3. The mean relative error between the predicted values and the experimental values of retention index was 2.07%. The results showed that the $-C-$, $-C=$, $-C<$, $=C<$ or $=O$ iso-group fragments were the main factors affecting the retention index of aroma components of jujube flower or jujube honey.

Key words: jujube flower; jujube honey; chromatographic retention index; molecular connectivity index; electrical distance vector; neural network

枣树是原产于我国的优势果树, 已有 7 000 多年栽培历史, 优良品种达 800 多种^[1], 其适应性、抗逆性和抗盐碱性等都很强, 枣果由于口感香脆、营养丰富, 而且其中的活性成分具有抗氧化、抗炎和预防癌症等功效^[2-3], 因此既有显著的经济价值和生态效益^[4], 又具有极高的保健价值, 故近年来受到国内外营养学家以及医药科研工作者越来越多的关注^[5]. 如: 李洁等人^[6]以 3 种枣为研究对象, 检测分析了糖含量及相关酶活性的变化, 取得了满意的结果; 王蓉蓉等人^[7]则对 6 种枣果活性成分的抗氧化性能进行了比较分析, 研究了抗氧化物与抗氧化能力之间的相关性, 为枣果产品的开发利用提供了理论依据. 为获得更好品质的枣果, 研究工作者将更多的工作注重于枣花的研究方面. 张瑜等人^[8]利用气质联用技术, 对沙枣花挥发油香气成分进行分析检测, 为后期相关研究打好了坚实基础; 丁嘉文等人^[9]则利用气质联用仪分别对多种方法提取的沙枣花挥发性物质进行了成分分析, 不但研究了最优的提取方法, 还研究了沙枣花挥发性主要成分. 同样, 由枣花所得的枣花蜜也具有抑菌、抗氧化及抗炎等功效^[10], 故也逐渐受到科研工作者的重视^[11], Cheng 等人^[12]对此进行了研究并取得了较好的成果.

已有的研究工作较多地集中于挥发性成分的提取、分析检测或抗氧化活性等方面^[13-17], 而对香气成分性质的研究相对较少, 特别是利用在化学^[18-19]、医学^[20-21]、食品科学^[22]、环境科学^[23-24]和建筑学^[25]等方面广泛应用的神经网络方法, 对枣花和枣花蜜挥发性成分的相关性质的研究未见有报道, 为此在前面研究^[26-28]工作的基础上, 本研究采用人工神经网络法中的 BP 算法, 对敖常伟等人^[29]检测枣花得到的 84 种挥发性香气成分、检测枣花蜜得到的 65 种香气成分化合物分子, 建立连接性指数、电性距离矢量与这些化合物的色谱保留指数之间的神经网络模型. 根据预测模型得到的保留指数值与实验值较为吻合, 故利用神经网络法对物质香气成分进行研究, 可快速获取香气成分的保留指数值, 提高定性分析检测能力, 从而为改良果品品质提供可靠的理论指导.

1 数据处理及研究方法

1.1 枣花和枣花蜜香气成分及其保留指数

枣花和枣花蜜香气成分种类及其色谱保留指数均来源于文献[29], 其中枣花香气成分 84 种, 包括酯、烯烃、醇、酸、醚、酮及其他少量的酚、胺等种类化合物; 枣花蜜香气成分 65 种, 包括醇、酸、醛、烷烃、酮类、萜烯类、酚类、酯类及其他少量芳香烃类化合物. 枣花香气成分化合物见表 1, 枣花蜜香气成分化合物见表 2.

表 1 枣花香气成分的分子连接性指数和电性距离矢量

编号	化合物	⁰ X	¹ X	² X	³ X	⁵ X _c	⁴ X _{pc}	M ₁₄	M ₁₅	M ₂₁	M ₃₂
1	丁酸乙酯	5.438	2.965	1.555	0.759	0.144	0.083	0.399	−0.270	1.848	−2.473
2	2-甲基丁酸乙酯	6.308	3.385	2.061	1.301	0.201	0.487	0.015	−0.637	0.885	−3.382
3	异戊酸乙酯	6.308	3.321	2.403	0.880	0.177	0.280	0.023	−0.594	1.400	−2.982
4	2-丁烯酸乙酯	5.178	2.603	1.252	0.589	0.096	0.062	2.827	−0.794	4.208	−1.564
5	4-甲基-戊酸乙酯	7.015	3.821	2.738	1.231	0.350	0.372	0.699	−0.849	2.346	−2.499
6	正己酸乙酯	6.852	3.965	2.262	1.290	0.350	0.083	3.635	−0.339	3.271	−2.131
7	(E)-2-甲基-2-丁烯酸乙酯	6.101	3.020	1.692	1.030	0.156	0.357	0.032	1.092	1.107	0.897
8	3-己烯醇乙酯	6.593	3.615	1.889	0.992	0.244	0.076	7.620	−0.483	3.709	−3.453
9	庚酸乙酯	7.559	4.465	2.616	1.540	0.490	0.083	6.057	−0.349	3.675	−2.063
10	辛酸乙酯	8.266	4.965	2.969	1.790	0.615	0.083	8.774	−0.355	3.974	−2.019
11	3-甲基丁酸己酯	9.137	5.321	3.879	1.836	0.540	0.280	6.812	−0.766	3.313	−2.534
12	(Z)-3-己烯醇-2-甲基丁酸酯	8.877	5.035	3.145	1.946	0.418	0.487	11.623	−0.951	2.942	−3.382
13	(Z)-4-辛烯酸乙酯	8.007	4.615	2.604	1.443	0.442	0.083	13.976	−0.430	4.037	−2.663
14	(Z)-3-甲基丁酸-3-己烯酯	8.877	4.970	3.487	1.525	0.425	0.280	11.665	−0.830	3.433	−2.939
15	癸酸乙酯	9.681	5.965	3.676	2.290	0.865	0.083	14.747	−0.362	4.382	−1.966
16	乙酸冰片酯	9.593	5.550	5.709	5.022	2.343	4.850	3.161	1.301	1.507	−5.053
17	苯甲酸甲酯	5.703	2.977	1.858	1.195	0.395	0.254	22.100	6.174	4.540	−0.565
18	苯甲酸乙酯	6.410	3.565	2.087	1.285	0.458	0.242	22.719	6.676	4.883	−0.009
19	十一酸乙酯	10.388	6.465	4.030	2.540	0.990	0.083	17.907	−0.364	4.527	−1.949
20	γ-己内酯	5.015	3.021	2.059	1.424	0.368	0.336	1.253	−0.382	2.772	−1.685
21	月桂酸乙酯	11.095	6.965	4.383	2.790	1.115	0.083	21.145	−0.365	4.646	−1.936
22	月桂酸甲酯	10.388	6.377	4.155	2.712	1.064	0.101	20.881	−0.452	4.173	−2.560
23	水杨酸甲酯	6.073	3.118	2.009	1.309	0.424	0.368	15.938	4.404	7.672	0.749
24	水杨酸乙酯	6.780	3.705	2.238	1.399	0.477	0.356	16.347	4.806	8.082	1.484
25	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	14.150	7.358	7.007	3.148	0.859	2.381	0	−0.315	0.825	−11.506
26	十三烷酸乙酯	11.802	7.465	4.737	3.040	1.240	0.083	24.443	−0.366	4.746	−1.925
27	丙位辛内酯	6.429	4.021	2.793	1.848	0.682	0.301	5.102	−0.226	3.664	−1.442
28	丁位辛内酯	6.429	4.021	2.793	1.816	0.801	0.301	4.881	−0.330	3.917	−1.427
29	2-甲氧基苯甲酸甲酯	7.034	3.506	2.192	1.512	0.533	0.415	17.085	7.065	3.531	0.451
30	(Z)-肉桂酸乙酯	7.565	4.225	2.496	1.498	0.527	0.228	32.866	8.134	6.496	−1.890
31	丁位癸内酯	7.844	5.021	3.500	2.335	1.046	0.301	10.046	−0.268	4.597	−1.290
32	棕榈酸乙酯	13.923	8.965	5.798	3.790	1.615	0.083	34.591	−0.369	4.967	−1.903
33	茉莉酸甲酯	9.363	5.393	3.957	3.026	1.277	1.027	10.007	−0.993	8.563	−2.598
34	月桂烯	7.690	4.074	3.063	1.484	0.377	0.431	2.758	2.660	0	0
35	柠檬烯	6.983	4.009	3.368	2.335	0.977	1.009	5.320	5.421	0	0
36	α-罗勒烯	7.309	3.610	2.636	1.244	0.228	0.430	14.194	2.471	0	0
37	苯乙烯	4.671	2.608	1.615	1.035	0.335	0.179	24.414	7.576	0	0
38	4,8-二甲基-1,3,7-壬三烯	8.561	4.641	3.191	1.992	0.446	0.611	10.324	5.233	0	0
39	1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯	7.362	3.862	4.044	1.827	0.557	1.100	3.171	6.690	0	0
40	(4E, 6Z)-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯	7.309	3.610	2.636	1.244	0.228	0.430	14.194	2.471	0	0
41	2,4-二甲基苯乙烯	6.517	3.435	2.564	1.645	0.523	0.657	9.697	12.044	0	0

续表 1											
编号	化合物	⁰ X	¹ X	² X	³ X	⁵ X _c	⁴ X _{pc}	M ₁₄	M ₁₅	M ₂₁	M ₃₂
42	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	7.594	3.797	2.616	1.169	0.246	0.310	17.263	2.696	0	0
43	β-可巴烯	10.422	6.731	6.811	5.990	4.330	4.018	4.781	5.990	0	0
44	β-法尼烯	10.475	5.651	4.272	2.338	0.664	0.697	8.469	9.162	0	0
45	广藿香烯	10.690	6.690	6.937	6.378	3.466	5.448	6.038	13.263	0	0
46	(E)-α-香柠檬烯	8.520	4.775	3.409	2.513	1.178	0.819	12.304	20.968	6.271	−0.668
47	吉玛烯	10.422	6.109	5.053	3.266	1.255	1.349	15.368	8.870	0	0
48	α-法尼烯	10.638	5.641	4.259	2.319	0.618	0.729	9.791	10.823	0	0
49	葑澄茄烯	10.585	6.416	5.852	4.498	2.650	2.360	9.386	15.535	0	0
50	α-姜黄烯	10.378	5.793	4.671	2.799	1.063	1.052	24.807	11.659	0	0
51	黏蒿三烯	7.146	3.461	3.205	1.324	0.401	0.917	5.329	0.236	0	0
52	去氢白菖烯	10.378	6.197	5.461	3.888	2.174	1.924	14.338	17.532	0	0
53	(E)-3-己烯-1-醇	4.723	2.673	1.392	0.698	0.171	0	10.904	0	3.693	0
54	叶醇	4.723	2.673	1.392	0.698	0.171	0	10.904	0	3.693	0
55	异辛醇	6.560	3.879	2.967	1.440	0.470	0.289	7.443	−0.542	4.389	−0.030
56	芳樟醇	7.723	3.971	3.381	1.643	0.349	0.825	3.847	2.169	3.955	0.112
57	2-茨醇	7.723	4.664	5.126	4.748	1.952	4.800	3.346	1.405	3.058	−0.748
58	苯甲醇	4.541	2.581	1.644	1.025	0.332	0.189	24.970	4.675	3.288	0.723
59	豆蔻醇	10.640	7.023	4.613	3.012	1.256	0	32.432	0	5.199	0
60	橙花叔醇	11.215	6.022	4.971	2.674	0.718	1.114	9.040	7.807	4.451	0.232
61	乙酸	2.356	0.928	0.519	0	0	0	0	0	0	−13.760
62	4-甲基-3-戊烯酸	5.140	2.478	1.879	0.685	0.175	0.241	−0.269	0.802	2.803	−10.774
63	正己酸	5.184	2.988	1.851	0.994	0.232	0.046	3.210	−0.871	3.697	−9.375
64	正辛酸	6.598	3.988	2.558	1.494	0.497	0.046	8.195	−0.979	4.654	−9.299
65	壬酸	7.305	4.488	2.912	1.744	0.622	0.046	11.063	−1.009	4.965	−9.283
66	月桂酸	9.427	5.988	3.972	2.494	0.997	0.046	20.428	−1.061	5.572	−9.263
67	肉豆蔻酸	10.841	6.988	4.679	2.994	1.247	0.046	27.038	−1.081	5.825	−9.259
68	棕榈酸	12.255	7.988	5.386	3.494	1.497	0.046	33.815	−1.095	6.011	−9.258
69	苯甲醚	4.795	2.523	1.517	0.979	0.316	0.147	24.634	3.270	0	0
70	2-甲基苯甲醚	5.718	2.940	1.970	1.314	0.386	0.411	18.274	5.779	0	0
71	对甲苯甲醚	5.718	2.934	2.017	1.257	0.438	0.339	16.287	6.331	0	0
72	四氢-2,2,6-三甲基-6-乙烯基-3-吡喃酮	8.015	4.266	4.052	2.440	0.840	1.700	1.115	0.024	2.578	0.209
73	3,5-二甲基-2,4,4,6-环庚三烯-1-酮	6.218	3.270	2.512	1.336	0.436	0.420	9.942	5.467	7.992	1.647
74	2-甲基-环丁酮	3.900	2.332	1.906	1.373	0.059	0.573	0.976	−0.540	2.416	0.018
75	茉莉酮	7.891	4.622	3.266	2.303	0.750	0.777	11.484	4.602	3.874	5.393
76	邻氨基苯乙酮	5.795	3.070	2.143	1.340	0.405	0.474	16.173	5.244	3.293	−0.472
77	(Z)-四氢-6-(2-戊烯基)-2H-吡喃-2-酮	7.584	4.671	3.120	2.007	0.866	0.286	15.851	−0.979	4.800	−1.829
78	N-苯基-N-乙基-p-异丙基苯甲酰胺	12.336	7.100	5.162	3.454	1.357	1.330	47.064	18.198	9.130	2.223
79	甲氧基苯基肼	6.189	3.181	2.018	1.323	0.450	0.301	18.194	12.153	3.269	0.466
80	萘	5.619	3.405	2.347	1.659	0.757	0.385	39.873	18.169	0	0
81	3-氰基吡啶	4.204	2.234	1.354	0.791	0.230	0.123	11.234	−4.761	0	0
82	3,4-二甲氧基甲苯	7.049	3.463	2.358	1.539	0.597	0.477	8.892	9.374	0	0
83	2-甲氧基-4-甲基苯酚	6.088	3.074	2.175	1.335	0.501	0.429	8.194	6.519	4.466	1.887
84	苯酚	3.834	2.134	1.336	0.756	0.242	0.086	22.703	0.077	6.051	0.049

表 2 枣花蜜香气成分的分子连接性指数和电性距离矢量

编号	化合物	0X	1X	3X	M_1	M_2	M_{14}	M_{15}	M_{21}	M_{32}
1	3-甲基-3-丁烯-1-醇	4.069	2.023	0.539	2.884	1.337	0.171	0.081	1.619	0.050
2	3-甲基-2-丁烯-1-醇	4.232	2.013	0.500	1.393	3.158	−0.278	1.675	2.112	0.252
3	(E)-3-己烯-1-醇	4.723	2.673	0.698	0	3.433	10.904	0	3.693	0
4	(Z)- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇	8.132	4.411	2.534	5.388	16.464	2.456	−0.253	1.347	−0.156
5	异辛醇	6.560	3.955	1.802	0.214	8.088	4.671	1.020	4.187	0.288
6	芳樟醇	7.723	3.971	1.643	3.826	17.377	3.847	2.169	3.955	0.112
7	3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	7.301	3.658	1.373	4.692	18.261	6.317	0.299	3.933	0.016
8	薄荷脑	7.878	4.790	2.987	2.805	4.954	3.075	0.722	2.884	−0.630
9	α -松油醇	7.723	4.379	2.637	2.623	6.544	6.103	6.684	2.335	0.432
10	苯甲醇	4.541	2.581	1.025	0	0	24.970	4.675	3.288	0.723
11	苯乙醇	5.248	3.081	1.243	0	0	27.915	6.480	3.949	0.390
12	2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇	8.041	4.028	1.497	4.191	18.877	9.833	0	8.704	0
13	2,6-二甲基-1,7-辛二烯-3,6-二醇	7.878	4.083	1.933	6.007	13.671	1.408	−1.351	5.003	−4.826
14	β -桉叶醇	11.052	6.729	5.163	5.255	12.455	8.392	3.039	2.397	0.465
15	乙酸	2.356	0.928	0	0	0	0	0	0	−13.760
16	正丁酸	3.770	1.988	0.464	0	1.816	0.261	−0.552	1.778	−9.689
17	正己酸	5.184	2.988	0.994	0	3.479	3.210	−0.871	3.697	−9.375
18	正庚酸	5.891	3.488	1.244	0	3.890	5.543	−0.936	4.247	−9.326
19	正辛酸	6.598	3.988	1.494	0	4.173	8.195	−0.979	4.654	−9.299
20	壬酸	7.305	4.488	1.744	0	4.376	11.063	−1.009	4.965	−9.283
21	正癸酸	8.012	4.988	1.994	0	4.528	14.082	−1.031	5.211	−9.273
22	苯甲酸	4.742	2.588	1.021	0	0	21.162	4.424	6.900	−5.797
23	月桂酸	9.427	5.988	2.494	0	4.736	20.428	−1.061	5.572	−9.263
24	苯乙酸	5.449	3.046	1.198	0	0	24.135	2.974	5.416	−10.640
25	肉豆蔻酸	10.841	6.988	2.994	0	4.871	27.038	−1.081	5.825	−9.259
26	棕榈酸	12.255	7.988	3.494	0	4.965	33.815	−1.095	6.011	−9.258
27	正庚醛	5.521	3.351	1.176	0	4.016	6.585	0	9.311	0
28	正辛醛	6.228	3.851	1.426	0	4.273	9.355	0	9.692	0
29	壬醛	6.935	4.351	1.676	0	4.457	12.316	0	9.982	0
30	糠醛	3.626	1.920	0.659	0	0	10.301	1.715	8.875	0.459
31	癸醛	7.643	4.851	1.926	0	4.595	15.411	0	10.210	0
32	丁香醛	7.404	3.627	1.638	0.142	1.930	3.071	10.982	11.307	5.217
33	苯乙醛	5.080	2.908	1.162	0	0	24.562	4.001	9.104	0.475
34	2-甲基-3-苯基丙醛	6.657	3.819	1.633	0	2.587	27.614	2.987	10.667	−1.488
35	4-异丙基-1,3-二烯甲醛	5.872	3.057	0.797	1.833	4.847	17.056	−2.010	8.812	−0.101
36	肉桂醛	5.527	3.102	1.167	0	0	32.860	8.837	9.266	0.325
37	正十四烷	10.485	6.914	2.957	0.046	9.985	30.831	0	0	0
38	十六烷	11.899	7.914	3.457	0.035	10.115	37.789	0	0	0

续表 2

编号	化合物	⁰ X	¹ X	³ X	M ₁	M ₂	M ₁₄	M ₁₅	M ₂₁	M ₃₂
39	十七烷	12.607	8.414	3.707	0.030	10.166	41.295	0	0	0
40	正十九烷	14.021	9.414	4.207	0.024	10.251	48.352	0	0	0
41	环十二烷	8.485	6.000	3.000	0	0	39.892	0	0	0
42	正二十一烷	15.435	10.414	4.707	0.020	10.317	55.453	0	0	0
43	正二十三烷	16.849	11.414	5.207	0.016	10.371	62.590	0	0	0
44	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	7.101	3.693	1.967	2.877	3.321	0.356	1.712	6.583	3.196
45	间甲基苯乙酮	6.218	3.276	1.425	0.199	5.227	14.040	8.415	4.068	−0.709
46	大马土酮	9.425	5.037	2.632	3.708	11.731	10.604	7.422	6.014	6.696
47	香叶基丙酮	9.891	5.305	2.081	2.094	9.111	6.821	6.834	3.265	−3.412
48	2-羟基-3,5,5-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	7.471	3.839	2.177	2.893	0.837	0	0.205	1.370	7.385
49	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	6.724	3.295	1.062	3.713	16.864	12.373	1.413	0	0
50	石竹烯	10.475	6.338	4.568	5.137	13.231	7.303	9.425	0	0
51	正癸烯	7.234	4.524	1.762	0.163	15.430	14.217	0	0	0
52	氧化石竹烯	10.883	6.778	5.357	5.484	11.934	5.002	4.282	0	0
53	愈创木酚	5.165	2.663	1.085	0	1.416	17.402	3.532	4.559	1.646
54	苯酚	3.834	2.134	0.756	0	0	22.703	0.077	6.051	0.049
55	4-甲基苯酚	4.757	2.545	1.034	0	3.961	14.846	2.828	6.081	0.210
56	丁香酚	7.079	3.744	1.624	0.225	11.309	9.818	8.523	4.737	1.871
57	水杨酸甲酯	6.073	3.118	1.309	0	0.783	15.938	4.404	7.672	0.749
58	邻苯二甲酸二异丁酯	11.097	5.925	2.052	3.995	2.715	16.451	8.117	7.279	−0.650
59	间异丙基甲苯	6.887	3.765	1.709	2.454	8.763	16.830	8.055	0	0
60	(2R, 4R)-2-(2-甲基-1-丙烯基)-4-甲基四氢呋喃	7.055	3.949	1.749	1.976	7.337	1.990	1.123	0	0
61	2-乙酰基呋喃	4.549	2.349	0.868	0	1.078	9.410	1.839	2.702	−0.423
62	甲氧基苯基肼	6.189	3.174	1.279	0	1.831	14.718	8.548	3.131	0.417
63	1-甲基-4-(1-甲基丙基)苯	7.594	4.303	2.259	1.195	11.292	18.847	9.003	0	0
64	萘	5.619	3.405	1.659	0	0	39.873	18.169	0	0
65	3-氰基吡啶	4.204	2.234	0.791	0	0	11.234	−4.761	0	0

1.2 结构参数计算及多元回归分析

采用 Chem3D 9.0 三维分子结构演示软件, 绘制文献[29]列出的枣花 84 种和枣花蜜 65 种香气成分分子的结构图, 然后应用 MATLAB 数学分析建模计算软件, 以文献[30-31]的方法编程程序, 分别计算了 84 种枣花香气成分分子、65 种枣花蜜香气成分分子的连接性指数及电性距离矢量两大类分子结构参数, 去掉每种结构参数值中大部分分子为 0 的数组, 用 MINITAB 质量统计分析软件以及 SPSS 统计分析运算软件, 对结构参数进行变量分析, 优化筛选了连接性指数中⁰X,¹X,²X,³X,⁵X_c,⁴X_{pc} 和电性距离矢量中**M**₁₄,**M**₁₅,**M**₂₁ 和**M**₃₂ 共 10 种参数, 与枣花香气成分色谱保留指数相关性相对最优, 得到的多元线性回归模型为:

$$RI = 213.258\ ^0X - 1019.329\ ^1X + 380.759\ ^2X + 1\ 208.545^3X - 344.990\ ^5X_c - 799.676\ ^4X_{pc} +$$
$$13.123\mathbf{M}_{14} - 15.692\mathbf{M}_{15} + 61.290\mathbf{M}_{21} - 37.899\mathbf{M}_{32} + 1\ 373.581$$

(1)

$n=84$

$R=0.819$

$R^2=0.670$

$R^2_{adj}=0.625$

$S=228.692$

$F=14.820$

式中： $n, R, R^2, R^2_{adj}, S, F$ 分别为分子总样本数、模型相关系数、决定系数、调整的可决系数、方程的标准误差、Fischer 检验值。

同理，针对文献[29]中列出的 65 种枣花蜜香气成分色谱保留指数，优化筛选了连接性指数中 $^0X, ^1X, ^3X$ 和电性距离矢量中 $\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \mathbf{M}_{14}, \mathbf{M}_{15}, \mathbf{M}_{21}$ 和 $\mathbf{M}_{32}$ 共 9 种参数，得到多元线性回归方程为：

$$RI=667.295\ ^0X-1136.018\ ^1X+443.295\ ^3X-60.257\mathbf{M}_1-20.835\mathbf{M}_2+23.035\mathbf{M}_{14}-31.194\mathbf{M}_{15}+19.772\mathbf{M}_{21}-58.588\mathbf{M}_{32}+710.595$$

(2)

$n=65$

$R=0.836$

$R^2=0.699$

$R^2_{adj}=0.649$

$S=237.572$

$F=14.161$

将枣花及枣花蜜的分子结构参数分别列入表 1 和表 2 中。从(1)式和(2)式可以看到，这两个多元回归模型的相关系数均不到 0.9，相关性不是特别理想，为此需要进一步采用神经网络方法进行分析研究。

2 神经网络预测模型的建构

为提高多元回归模型(1)和模型(2)预测枣花和枣花蜜香气成分色谱保留指数的能力，这里应用 MATLAB 软件中的神经网络法进一步进行研究。神经网络法的三层结构中，主要是隐含层变量的选择，按照许祿^[32]及 Andrea 等人^[33]的建议规则综合分析，隐含层变量(Y)计算式为

$$2.2 > n/M \geq 1.4$$

(3)

式中： n 为总的样本数， M 为权重，其计算公式为

$$M=(S_i+1)Y+(H+1)S_o$$

(4)

式中： S_i, Y, S_o 分别为神经网络的输入层变量、隐含层变量和输出层变量。将枣花香气成分的连接性指数和电性距离矢量共 10 个参数作为输入层变量，相应分子色谱保留指数作为输出层变量，根据(3)式和(4)式，隐含层变量 Y 取 4，故对枣花香气成分色谱保留指数预测的神经网络结构采用 10-4-1 方式，为防止建模过程中的过拟合现象，将 84 个枣花香气成分分子分为 3 组：第 1 组为训练集组(以每 5 个分子为 1 组，取其中第 1,2,4 个分子)、第 2 组为测试集组(每 5 个分子组中的第 5 个分子)、第 3 组为验证集组(每 5 个分子组中的第 3 个分子)，用 MATLAB 软件中神经网络计算软件进行计算分析，得到了预测枣花香气成分色谱保留指数模型的总相关系数 $r_t=0.988\ 6$ ，3 个集组的相关系数分别为：训练集组的相关系数 $r_1=0.987\ 7$ 、测试集组的相关系数 $r_2=0.981\ 8$ 、验证集组的相关系数 $r_3=0.994\ 4$ 。这里明显可以看出，模型总相关系数相比多元回归方法得到了明显的提升，达到了 0.99 左右的优级相关性，而且 3 个集组的相关系数与模型总相关系数较为接近，说明模型的稳定性相对较好，利用该神经网络模型预测的枣花香气成分的色谱保留指数与实验值的吻合度较为理想，两者的平均相对误差为 2.34%，而利用方程(1)预测枣花挥发性成分保留指数的误差为 10.26%，故神经网络法明显优于多元回归法结果，将枣花香气成分保留指数的预测值与实验值列于表 3 中，预测值与实验值的关系见图 1。

同理，将枣花蜜香气成分的 9 个参数作为输入层变量，相应分子色谱保留指数作为输出层变量，根据(3)式和(4)式，隐含层变量 Y 可取 3 或 4，经分析比较，当 Y 取 4 时，所得的结果更好，故对枣花蜜香气成分色谱保留指数预测的神经网络结构采用 9-4-1 方式，这样得到了预测枣花蜜香气成分色谱保留指数模型的总相关系数 $r_t=0.992\ 3$ ，3 个集组的相关系数分别为：训练集组的相关系数 $r_1=0.991\ 2$ 、测试集组的相关系数 $r_2=0.996\ 7$ 、验证集组的相关系数 $r_3=0.992\ 2$ ，模型的各相关系数均大于 0.99 的优级相关，利用该神经网络模型预测的枣花蜜香气成分的色谱保留指数与实验值的吻合度更为理想，两者的平均相对误差为 2.07%，将枣花蜜香气成分保留指数的预测值与实验值列于表 4 中，预测值与实验值的关系见图 2。

表 3 枣花香气成分色谱保留指数的预测

编号	实验值	预测值	误差	编号	实验值	预测值	误差	编号	实验值	预测值	误差
1	1 051	1 024	−2.58	29	2 102	1 958	−6.84	57	1 727	1 743	0.93
2	1 064	1 073	0.86	30	2 171	2 095	−3.52	58	1 909	1 922	0.67
3	1 080	1 066	−1.26	31	2 247	2 220	−1.21	59	1 976	1 993	0.84
4	1 179	1 196	1.40	32	2 264	2 235	−1.30	60	2 052	2 098	2.24
5	1 202	1 193	−0.76	33	2 377	2 401	0.99	61	1 478	1 485	0.50
6	1 245	1 232	−1.01	34	1 174	1 173	−0.13	62	1 629	1 610	−1.15
7	1 252	1 251	−0.11	35	1 216	1 247	2.53	63	1 869	1 856	−0.71
8	1 330	1 340	0.78	36	1 263	1 384	9.57	64	2 078	2 072	−0.31
9	1 340	1 320	−1.46	37	1 279	1 256	−1.77	65	2 189	2 181	−0.39
10	1 445	1 413	−2.20	38	1 317	1 314	−0.22	66	2 507	2 532	0.98
11	1 454	1 486	2.18	39	1 387	1 373	−1.03	67	2 759	2 761	0.07
12	1 485	1 446	−2.65	40	1 411	1 384	−1.92	68	2 964	2 951	−0.45
13	1 489	1 485	−0.26	41	1 460	1 479	1.29	69	1 366	1 396	2.22
14	1 499	1 576	5.12	42	1 464	1 363	−6.90	70	1 432	1 389	−3.03
15	1 599	1 615	1.00	43	1 619	1 743	7.67	71	1 461	1 503	2.86
16	1 605	1 743	8.61	44	1 676	1 712	2.15	72	1 493	1 609	7.76
17	1 655	1 781	7.61	45	1 699	1 743	2.60	73	1 792	1 712	−4.49
18	1 697	1 802	6.21	46	1 735	1 726	−0.50	74	1 883	1 842	−2.19
19	1 716	1 724	0.49	47	1 740	1 671	−3.95	75	1 981	1 965	−0.79
20	1 745	1 871	7.20	48	1 761	1 749	−0.71	76	2 274	2 152	−5.38
21	1 804	1 836	1.79	49	1 783	1 743	−2.25	77	2 316	2 277	−1.71
22	1 813	1 768	−2.48	50	1 795	1 701	−5.26	78	1 468	1 470	0.15
23	1 816	1 804	−0.66	51	1 799	1 780	−1.06	79	1 754	1 862	6.13
24	1 850	1 858	0.41	52	1 865	1 742	−6.58	80	1 785	1 664	−6.80
25	1 892	1 890	−0.12	53	1 396	1 394	−0.14	81	1 789	1 779	−0.59
26	1 922	1 947	1.31	54	1 401	1 394	−0.49	82	1 829	1 819	−0.54
27	1 961	1 988	1.35	55	1 498	1 449	−3.27	83	1 992	2 037	2.23
28	2 018	2 014	−0.19	56	1 556	1 540	−1.05	84	2 044	2 069	1.20

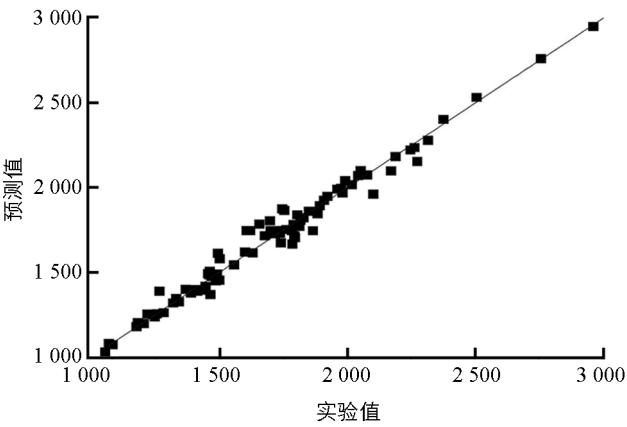


图 1 枣花色谱保留指数实验值与预测值关系

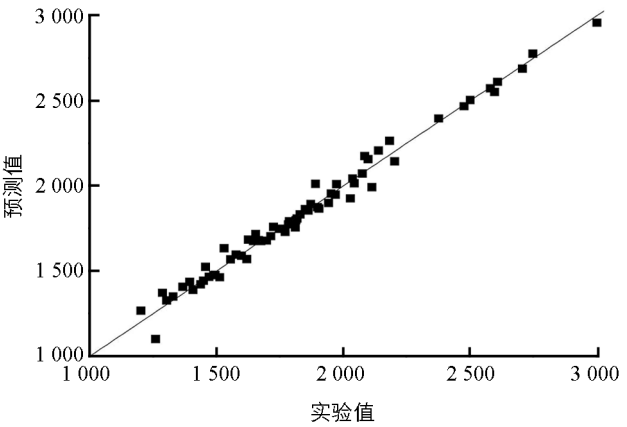


图 2 枣花蜜色谱保留指数实验值与预测值关系

表 4 枣花蜜香气成分色谱保留指数的预测

编号	实验值	预测值	误差	编号	实验值	预测值	误差	编号	实验值	预测值	误差
1	1 261	1 099	−12.89	23	2 502	2 504	0.10	45	1 812	1 754	−3.22
2	1 330	1 349	1.43	24	2 610	2 611	0.03	46	1 851	1 863	0.65
3	1 395	1 435	2.87	25	2 749	2 776	0.99	47	1 873	1 893	1.09
4	1 458	1 523	4.48	26	3 002	2 958	−1.48	48	2 045	2 014	−1.53
5	1 496	1 477	−1.28	27	1 203	1 265	5.17	49	1 450	1 441	−0.63
6	1 556	1 568	0.77	28	1 304	1 326	1.68	50	1 626	1 683	3.50
7	1 621	1 569	−3.21	29	1 408	1 387	−1.49	51	1 667	1 680	0.77
8	1 656	1 716	3.64	30	1 489	1 474	−0.99	52	2 030	1 925	−5.16
9	1 715	1 704	−0.66	31	1 514	1 462	−3.45	53	1 892	2 012	6.34
10	1 905	1 865	−2.13	32	1 578	1 595	1.05	54	2 038	2 042	0.22
11	1 943	1 898	−2.30	33	1 676	1 675	−0.08	55	2 115	1 992	−5.81
12	1 953	1 954	0.07	34	1 819	1 806	−0.70	56	2 204	2 143	−2.76
13	2 140	2 207	3.14	35	1 831	1 831	0.02	57	1 814	1 797	−0.95
14	2 377	2 395	0.76	36	2 086	2 174	4.22	58	2 581	2 572	−0.34
15	1 471	1 465	−0.39	37	1 438	1 420	−1.22	59	1 288	1 370	6.36
16	1 646	1 675	1.79	38	1 600	1 588	−0.74	60	1 368	1 406	2.78
17	1 863	1 854	−0.51	39	1 699	1 678	−1.26	61	1 531	1 633	6.64
18	1 970	1 947	−1.17	40	1 899	1 875	−1.25	62	1 749	1 747	−0.13
19	2 077	2 072	−0.23	41	1 975	2 009	1.73	63	1 772	1 728	−2.46
20	2 184	2 263	3.62	42	2 099	2 156	2.69	64	1 789	1 791	0.13
21	2 598	2 550	−1.84	43	2 708	2 687	−0.78	65	1 785	1 772	−0.73
22	2 477	2 467	−0.39	44	1 725	1 758	1.91				

3 结果与讨论

各种不同的花卉或花蜜有其自身特征的香味，这主要是花卉或花蜜含有的香气成分化合物分子种类及含量有所不同，而形成这些香味成分的种类繁多，有烷烃类、烯烃类、芳香烃类、酯类、酸类、胺类、酚类、醛类、醇类、酮类和萜烯类等等众多类型的挥发性有机物，有的种类化合物含量相对较多，有的化合物种类虽然含量极少，但对其香气具有独特的作用。枣花香气成分中，酯类化合物和烯烃类化合物含量最多，醇、酸、酮、酚和胺等成分虽然含量很少，但也对枣花独特的香味影响较大；枣花蜜的香气成分则与枣花的成分有所不同，其醇、醛和酸类化合物含量最多，烷烃、酮、酚、酯、萜烯和芳烃等成分虽然含量很少，但也对枣花蜜的风味有一定影响。而香气化合物分子性质均与其结构有密切的联系，从表 1-表 4 列出的枣花和枣花蜜香气成分的分子结构参数和保留指数可以看出，枣花和枣花蜜香气成分保留指数大小，不但与化合物种类有关，还与某种类化合物分子中所包含的取代基有关，取代基的数量、连接的位置、连接的方式以及基团之间相互影响大小，均对保留指数的大小有影响；一般而言，香气成分分子体积越大，其保留指数值也越大，故利用保留指数对挥发性成分进行定性分析，可指导对该物质具有的独特香气作出评价。

在本研究对枣花和枣花蜜建构的两个模型中，连接性指数中的⁰X,¹X,²X,³X 是 0,1,2,3 阶路径指数，⁵X_c 是簇项指数，⁴X_{pc} 是簇项/链项指数，电性距离矢量中的 **M**₁,**M**₂,**M**₁₄,**M**₁₅,**M**₂₁,**M**₃₂ 是指—C 与—C—、—C 与—C=、—C=与—C=、—C—与—C<或—C=、—C—与=O、>C=与—O 两两基团之间的相互作用。这里可以看出，影响保留指数大小的结构因素主要有—C—、—C=、—C<、=C<

或 —O 这些片段以及连接方式.正是利用能反映空间连接拓扑结构信息的连接性指数,与能反映电性结构的电性距离矢量相互结合,才可以充分反映保留指数的变化规律,由此构建的神经网络模型才具有良好的预测能力,对枣花和枣花蜜的预测模型的总相关系数能达到0.988 6和0.992 3的优级相关,相应的预测值与实验值的相对平均误差达到2.34%和2.07%.由于没有对枣花和枣花蜜香气成分保留指数进行预测的相关报道,故无法直接进行比较分析,与其他复杂化合物成分的保留指数预测建模相比较,本法建构模型的相关系数达到0.988 6以上,已属较好结果.

4 结 论

1) 优化筛选的连接性指数中 0X , 1X , 2X , 3X , 5X_c , ${}^4X_{pc}$ 和电性距离矢量中 M_1 , M_2 , M_{14} , M_{15} , M_{21} , M_{32} ,这些结构参数能充分反映枣花或枣花蜜香气成分的空间结构和电性结构信息,它们与枣花或枣花蜜香气成分的保留指数有良好的非线性相关性.

2) 神经网络法模型的预测能力明显优于多元回归分析法,所得结果更为理想.

3) 影响枣花或枣花蜜香气成分保留指数大小的主要结构因素是 —C— 、 —C= 、 —C< 、 =C< 或 =O 等基团片段.

参考文献:

- [1] 张鹏飞,尉东峰,刘亚令,等.枣与酸枣的SSR遗传多样性研究[J].华北农学报,2015,30(2):150-155.
- [2] CHOI S H, AHN J B, KIM H J, et al. Changes in Free Amino Acid, Protein, and Flavonoid Content in Jujube (*Ziziphus Jujube*) Fruit During Eight Stages of Growth and Antioxidative and Cancer Cell Inhibitory Effects by Extracts [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(41): 10245-10255.
- [3] GOYAL R, SHARMA P L, SINGH M. Possible Attenuation of Nitric Oxide Expression in Anti-Inflammatory Effect of *Ziziphus Jujuba* in Rat [J]. Journal of Natural Medicines, 2011, 65(3-4): 514-518.
- [4] 王 德,熊仁次,吴翠云,等.枣品种选育的研究进展[J].塔里木大学学报,2016,28(3):109-118.
- [5] JI X L, HOU C Y, GAO Y G, et al. Metagenomic Analysis of Gut Microbiota Modulatory Effects of Jujube (*Ziziphus Jujuba* Mill.) Polysaccharides in a Colorectal Cancer Mouse Model [J]. Food & Function, 2020, 11(1): 163-173.
- [6] 李 洁,姚宝花,宋宇琴,等.枣不同品种和果实不同部位糖积累及相关酶活性[J].林业科学,2017,53(12):30-40.
- [7] 王蓉蓉,丁胜华,胡小松,等.不同品种枣果活性成分及抗氧化特性比较[J].中国食品学报,2017,17(9):271-277.
- [8] 张 瑜,程卫东.GC-MS分析使用不同提取工艺获得的沙枣花挥发性成分[J].现代食品科技,2018,34(7):241-250.
- [9] 丁嘉文,陈易彤,谢 晓,等.四种不同方法提取沙枣花挥发物的成分分析[J].植物科学学报,2015,33(1):116-125.
- [10] LIU J R, YE Y L, LIN T Y, et al. Effect of Floral Sources on the Antioxidant, Antimicrobial, and Anti-Inflammatory Activities of Honeys in Taiwan [J]. Food Chemistry, 2013, 139(1-4): 938-943.
- [11] 王 萌,杜 冰,曹 炜.枣花蜜和荞麦蜜中葡萄糖氧化酶的活性及热稳定性研究[J].食品工业科技,2015,36(9):83-86.
- [12] CHENG N, ZHAO H A, CHEN SN, et al. Jujube Honey Induces Apoptosis in Human Hepatocellular Carcinoma HepG2 Cell via DNA Damage, P53 Expression, and Caspase Activation [J]. Journal of Food Biochemistry, 2019, 43(11): e12998-1- e12998-13.
- [13] 郭 珍,阎 娥,戚小姣.正交试验法优选沙枣花精油提取条件[J].中国调味品,2015,40(10):34-37.
- [14] CHENG N, DU B, WANG Y, et al. Antioxidant Properties of Jujube Honey and Its Protective Effects Against Chronic Alcohol-Induced Liver Damage in Mice [J]. Food& Function, 2014, 5(5): 900-908.
- [15] 吕虹霞.沙枣花及沙枣叶挥发性成分的对比研究[J].粮食与油脂,2018,31(9):73-76.
- [16] ZHANG Y, WANG Y X, ZHAO H A, et al. Characterization of Novel Protein Component as Marker for Floral Origin of Jujube (*Ziziphus Jujuba* Mill.) Honey [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(44): 12255-

- 12263.
- [17] 丁胜华, 王蓉蓉, 吴继红, 等. 枣果实中生物活性成分与生物活性的研究进展 [J]. 现代食品科技, 2016, 32(5): 332-348, 321.
- [18] 堵锡华. 用新的路径定位指数和神经网络研究多溴联苯醚理化性质 [J]. 化工学报, 2014, 65(4): 1169-1178.
- [19] MENSAH R A, JIANG L, ASANTE-OKYERE S, et al. Comparative Evaluation of the Predictability of Neural Network Methods on the Flammability Characteristics of Extruded Polystyrene from Microscale Combustion Calorimetry [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138(5): 3055-3064.
- [20] MAHER G, WILSON N, MARSDEN A. Accelerating Cardiovascular Model Building with Convolutional Neural Networks [J]. Medical & Biological Engineering & Computing, 2019, 57(10): 2319-2335.
- [21] AHMADZADEH E, AHMADZADEH E, JAFERZADEH K, et al. Automated Single Cardiomyocyte Characterization by Nucleus Extraction from Dynamic Holographic Images Using a Fully Convolutional Neural Network [J]. Biomedical Optics Express, 2020, 11(3): 1501-1516.
- [22] 单金卉, 陈季旺, 刘 言, 等. 基于人工神经网络模型预测油炸外裹糊鱼块的丙烯酰胺含量 [J]. 食品科学, 2019, 40(16): 249-255.
- [23] 石佳超, 罗 坤, 樊建人, 等. 基于 CMAQ 与前馈神经网络的区域大气污染物浓度快速响应模型 [J]. 环境科学学报, 2018, 38(11): 4480-4489.
- [24] 肖金球, 周 翔, 潘 杨, 等. GA-BP 优化 TS 模糊神经网络水质监测与评价系统预测模型的应用——以太湖为例 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2019, 41(12): 110-119.
- [25] 吴 多, 刘来君, 张筱雨, 等. 基于曲率模态曲线变化的桥梁损伤识别 [J]. 建筑科学与工程学报, 2018, 35(2): 119-126.
- [26] 堵锡华, 王 超. 饮用水中挥发性有机物色谱保留时间的神经网络研究 [J]. 食品科学, 2018, 39(20): 315-319.
- [27] DU X H, ZHUANG W C, SHI X Q, et al. Research on Thermodynamic Properties of Polybrominated Diphenylamine by Neural Network [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2015, 28(1): 59-64.
- [28] 堵锡华, 王 超. 硝基芳烃化合物急性毒性预测的理论研究 [J]. 生态环境学报, 2017, 26(7): 1152-1156.
- [29] 敖常伟, 吕 姗, 吴香菊, 等. 枣花及枣花蜜香气成分分析 [J]. 食品科学, 2018, 39(20): 182-189.
- [30] 胡黔楠, 梁逸曾, 王亚丽, 等. 直观队列命名法的基本原理及其在矩阵与拓扑指数计算中的应用 [J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(4): 386-390.
- [31] 张 婷, 梁逸曾, 赵晨曦, 等. 基于分子结构预测气相色谱程序升温保留指数 [J]. 分析化学, 2006, 34(11): 1607-1610.
- [32] 许 禄. 化学计量学: 一些重要方法的原理及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [33] ANDREA T A, KALAYEH H. Applications of Neural Networks in Quantitative Structure-Activity Relationships of Dihydrofolate Reductase Inhibitors [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 1991, 34(9): 2824-2836.

责任编辑 潘春燕