

基于电子鼻技术区分益智仁的不同炮制品

汪云伟, 杨诗龙, 钟恋, 黎量, 李欣逸, 黄勤挽*

(成都中医药大学药学院, 成都 611137)

[摘要] 目的: 利用电子鼻技术建立气味指纹图谱以区别益智仁不同炮制品。方法: 采用电子鼻技术对益智仁生品、清水炒制品、盐炙品进行检测, 获得电子鼻在传感器的响应值, 利用主成分分析、判别因子分析及统计质量控制分析等化学计量学对响应值进行数据处理。结果: 经化学计量学分析, 益智仁生品及其炮制品能明显区分开。益智仁生品与炮制品的气味差异较大, 清水炒制和盐炙益智仁气味差异较小。结论: 电子鼻技术可用于益智仁炮制品的区分, 推测益智仁气味的变化主要由加热炮制引起。

[关键词] 益智仁; 电子鼻; 清炒品; 盐炙品; 气味指纹图谱

[中图分类号] R283.4; R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)19-0012-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014190012

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140819.0925.009.html>

[网络出版时间] 2014-08-19 9:25

Identification of Different Processed Products of *Alpiniae Oxyphyllae Fructus* by Electronic Nose

WANG Yun-wei, YANG Shi-long, ZHONG Lian, LI Liang, LI Xin-yi, HUANG Qin-wan*

(College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** To establish odor fingerprint by electronic nose technology and distinguish different processed products of *Alpiniae Oxyphyllae Fructus*. **Method:** Crude, stir-frying with water and salt products of *Alpiniae Oxyphyllae Fructus* were detected by electronic nose technology, then response values were obtained by the sensors, data was analyzed by chemometrics methods, such as principal component analysis, discriminant factor analysis, statistical quality control analysis. **Result:** The crude, stir-frying with water and salt products could be distinguished from each other obviously through chemometrics analysis. Odor of the crude was quite different from its processed products, odor of stir-frying with water and salt products was similar. **Conclusion:** Electronic nose technology can be used for distinguishing processed products of *Alpiniae Oxyphyllae Fructus*, this study indicate that odor changes of *Alpiniae Oxyphyllae Fructus* mainly caused by heating up.

[Key words] *Alpiniae Oxyphyllae Fructus*; electronic nose; stir-frying with water products; stir-frying with salt products; odor fingerprint

益智具有暖肾固精缩尿、温脾止泻摄唾的功效^[1], 益智仁生品辛温而燥, 而炮制后燥性减弱。目前有关益智仁炮制前后的化学成分变化研究较多, 黄勤挽等^[2]采用 GC-MS 对益智仁盐炙前后的挥

发性成分进行比较, 发现益智仁挥发油中含有 68 种化合物, 盐益智仁挥发油中包含 49 种化合物, 提示益智仁盐炙前后挥发油成分发生了较大变化; 李文兵等^[3]对益智仁盐炙前后进行指纹图谱研究, 发现

[收稿日期] 20140226(001)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81001639); 教育部博士点新教师基金项目(20105132120002)

[第一作者] 汪云伟, 在读硕士, 从事中药炮制及中药药剂学研究, Tel:028-61801001, E-mail: willin3699@163.com

[通讯作者] *黄勤挽, 博士, 副教授, 从事中药炮制学研究, Tel:028-61800231, E-mail: 36190587@qq.com

盐炙后出现了2个新色谱峰,7个特征峰相对含量发生了变化;但目前尚缺乏一种快速区分和鉴别益智仁不同炮制品的方法。

电子鼻技术是一种用于检测分析挥发性成分的气体敏感系统,能对样品的气味特征进行整体性分析,具有检测阈值低、样品前处理相对简单等优点,已被广泛用于中药、食品及环境检测^[4-6]。《中国药典》2010年版在益智仁性状项下将其气味描述为具有特异香气,故本实验选择益智仁为研究对象,采用电子鼻技术结合化学计量学对其不同炮制品进行区分和鉴别,以实现益智仁炮制品气味特征的客观化。

1 材料

α FOX 4000型传感器阵列系统(18根金属氧化物传感器、HS-100型自动进样系统,法国Alpha MOS公司),HX-200型高速中药粉碎机(浙江省永康市溪岸五金药具厂)。益智药材于2011年12月购自海南省万宁市益智药材种植基地,经成都中医药大学中药标本中心卢先明教授鉴定为姜科植物益智 *Alpinia oxyphylla* Miq. 的干燥成熟果实;试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 炮制品的制备

采用打米机脱壳工艺,将益智药材制备成益智仁生品,批号 s20111201;取净益智仁饮片制备3批盐炙品,每益智仁1 kg,加入食盐20 g 和水200 mL,闷润40 min,倒入预热的炒锅内,于250℃炒至表面呈褐色或棕褐色,取出晾干,批号 y20111201, y20111202, y20111203;取净益智仁饮片制备3批清水炒制品,每益智仁1 kg加水200 mL,闷润40 min,倒入预热的炒锅内,于250℃炒至盐益智仁表面呈褐色或棕褐色,取出晾干,批号 q20111201, q20111202, q20111203。取3种益智仁饮片,粉碎,过4号筛,称取各益智仁粉末样品1.0 g置于20 mL顶空瓶中进行电子鼻分析,每份样品重复操作3次。

2.2 检测条件的选择

图1为益智仁生品的原始响应曲线,检测条件优化是尽可能使样品的响应曲线处于0.3~0.8,可通过注射器温度、样品装样量、孵化温度等来调节。最终获得电子鼻参数包括分析参数(数据获取持续时间120 s,获取周期1 s,延滞时间600 s,空气流速150 mL·min⁻¹,注射体积1.5 mL,注射速度1.5 mL·s⁻¹)和自动进样器参数(孵化时间300 s,孵化温度40℃,冲洗时间120 s,注射器温度50℃,搅动速度500 r·min⁻¹)。

2.3 重复性考察

取益智仁生品、清水炒制品(3批)及盐炙品(3批)平行测定3次,计算每个传

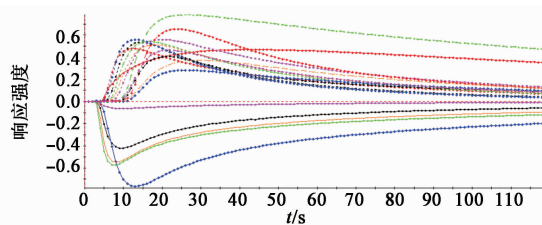


图1 益智仁生品电子鼻传感器相应强度曲线

感器响应值的RSD均<3%,表明数据稳定可靠。

2.4 不同益智仁炮制品的气味响应值分析

采用电子鼻技术分析不同益智仁炮制品,依据传感器响应输出值,建立不同炮制品“气味”指纹图谱(雷达图),以传感器名称为圆周,传感器响应值为半径,见图2,结果发现益智仁生品与清水炒制品、盐炙品的差异较大,说明益智仁经炮制后气味发生了明显变化;而清水炒制品和盐炙品差异较小,说明辅料食盐不是影响其气味变化的主要原因。

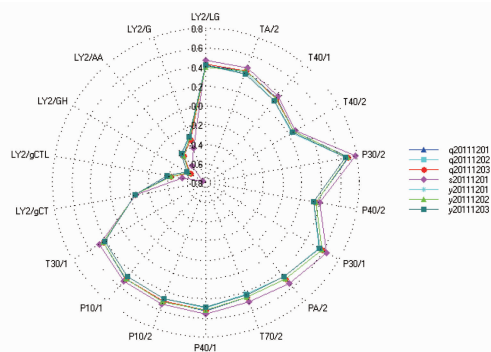


图2 不同益智仁炮制品气味雷达

2.5 主成分分析(PCA)

PCA是通过将提取的传感器多指标信息进行数据转换和降维,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在PCA分析图上显示主要的二维图^[7]。由图3可知,益智仁不同炮制品的判别指数达93,说明各炮制品在二维图上能很好地区分,其差异主要表现在信息权重95.628%的横轴上;盐炙品和清水炒制品差异较小,气味较接近,生品和各炮制品的气味差异较大。

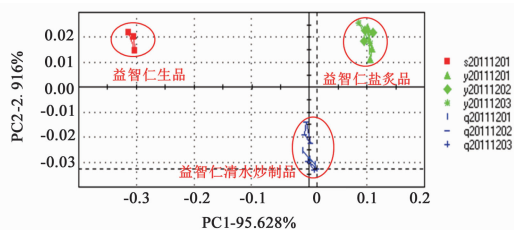


图3 益智仁不同炮制品PCA分析

2.6 判别因子分析(DFA)

根据2个或多个已知

类别的样本观测资料确定 1 个或多个线性判别函数和判别指标,然后用该判别函数依据判别指标来判定未知样本所属类别^[8]。DFA 可更好地区分样品间的差异性,但在评价样品间的相似性方面不及 PCA^[7]。益智仁不同样品的 DFA 见图 4,横坐标对应于第一判别函数,纵坐标对应于第二判别函数,第一判别函数的累积判别效率 DF1 达 83.999%,表明使用第一判别函数即可区分益智仁的 3 个炮制品。在未知样本的判别中,从 3 组样品中每组随机选取 1 个样本组成验证集,其余样本作为训练集。由二维图可知,3 个未知样本都落在相应的组别附近,判别效果良好,综合判别率 98.77%,表明该模型可用于益智仁不同炮制品的区分及未知样本的识别。

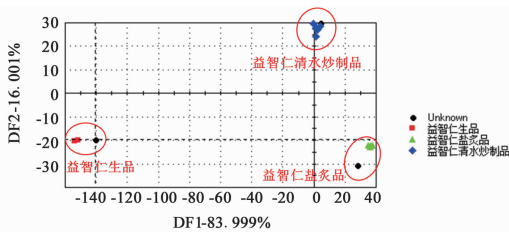


图 4 不同益智仁炮制品样品气味的 DFA 分析

2.7 统计质量控制分析(SQC) SQC 分析的数学解释是在考虑样本差异性基础上,通过计算参考样本得出接受区域和拒绝区域^[9]。以益智仁生品建立 SQC 模型,将清水炒制品和盐炙品与之比较,见图 5。结果发现只有生品处于波动范围内,其他两个炮制品均处于可波动范围之外,说明益智仁经炮制后气味发生了明显的变化,而清水炒制品和盐炙品气味较接近,提示辅料食盐不是其气味变化的主要因素,加热炮制才是导致其气味发生变化的主要原因。

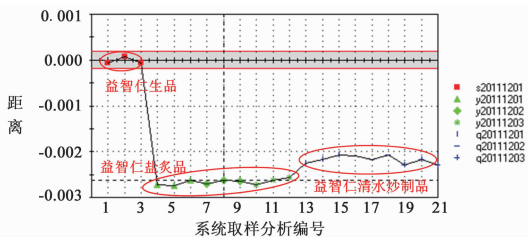


图 5 不同益智仁炮制品样品气味的 SQC 分析

3 讨论

中药的鉴别和质量控制常采用现代技术方法如 TLC, HPLC, GC, GC-MS 及 DNA 指纹图谱等,这些技术往往针对单一成分或某几个成分,如中成药板蓝根颗粒^[9]的鉴别以氨基酸作为对照品,采用 TLC 对其进行鉴别,但氨基酸并非板蓝根的特有成分;又如

人参的主要药效物质为人参总皂苷,人参(主根)一般 2%,人参须约含 5%^[1],这就导致了有些厂家利用其他材料进行投料生产。但气味是中药的固有属性,与药材所含物质成分密切相关,与其内在成分共同反应中药质量。本文采用电子鼻获取益智仁炮制品气味信息,同时结合 PCA, DFA, SQC 等化学计量学对数据结果进行分析,能够从药性层面实现益智仁及不同炮制品的区分,可能所用样本量特别是益智仁生品偏少,试验结果存在一定局限性。

中药气味研究多采用 HS-SPME, GC/MS 等方法从微观层面进行质量评价,具有其科学性。但中药“气味”的产生是多种物质的综合效应,这些产生气味的物质是否完全被检测出来?目前还无法确定。有别于中药传统鉴别与质量控制,在气味的“整体性”把握上,电子鼻显示了其独特的优越性,能对药材及饮片进行准确地区分和鉴别,但无法提供中药气味物质的化学信息。针对上述问题,应充实样本量并优化模型,完善数据库的构建;采取以传感器为主的电子鼻技术与以检测器为主的现代分析技术,如 HS-SPME、GC/MS 等结合的方法,共同控制益智仁及其饮片的质量。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:273,800.
- [2] 黄勤婉,胡昌江,李兴迎,等. 益智仁盐炙前后挥发油成分对比研究[J]. 中国药业,2008,17(5):3.
- [3] 李文兵,胡昌江,李兴华,等. 益智仁盐炙前后指纹图谱对比研究[J]. 时珍国医国药,2010,21(2):305.
- [4] Hui G H, Wu Y L, Ye D D, et al. Study of peach freshness predictive method based on electronic nose [J]. Food Control, 2012, 28(1):25.
- [5] Zampolli S, Elmi I, Ahmed F, et al. An electronic nose based on solid state sensor arrays for low-cost indoor air quality monitoring applications [J]. Sens Actuators B Chem, 2004, 101(1/2):39.
- [6] 伍世元,骆德汉,邓炳荣,等. 不同产地和采收期的中药材电子鼻鉴别研究[J]. 传感技术学报,2011,24(1):10.
- [7] 万军,周霞,黄永亮,等. 天麻配方颗粒制备中气味相关性研究[J]. 中草药,2013,44(7):825.
- [8] 邹慧琴. 基于“气”仿生嗅觉系统在中药品质整体评价中的方法学研究[D]. 北京:北京中医药大学,2013.
- [9] 蔡泳,王盛,黄孙娟,等. 基于金属氧化物传感器阵列电子鼻技术的不同采收期金樱子气味分析[J]. 中华中医药杂志,2011,26(6):1433.

[责任编辑 刘德文]