

电子鼻在多基原郁金鉴定中的应用

李羿¹, 吴浩忠², 谭勇³, 刘春生^{2*}

(1. 成都医学院药学院, 成都 610083; 2. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102;
3. 石河子大学药学院, 新疆石河子 832002)

[摘要] 目的:利用电子鼻技术实现多基原郁金的快速准确鉴定。方法:以检测器响应值为指标筛选样品的检测参数和金属传感器,通过主成分分析和判别因子分析对特征数据进行统计学分析。结果:建立了多基原郁金的电子鼻检测方法,绘制了多基原郁金气味识别指纹图谱。结论:电子鼻可用于多基原郁金的鉴定,为多基原中药材的鉴定提供了新思路。

[关键词] 郁金; 电子鼻; 鉴定

[中图分类号] R282.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)01-0099-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015010099

Electronic Nose Used in Identifying for Curcumae Radix of Multiple Sources LI Yi¹, WU Hao-zhong², TAN Yong³, LIU Chun-sheng^{2*} (1. School of Pharmacy, Chengdu Medical College, Chengdu 610083, China; 2. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China; 3. College of Pharmacy, Shihezi University, Shihezi 832002, China)

[Abstract] **Objective:** To identify fastly and accurately in Curcumae Radix of multiple sources by electronic nose. **Method:** The detective parameters of the samples and metal sensors were selected by detector response values and the characteristic datum were used for statistical analysis through principal component analysis and discriminant factor analysis. **Result:** The electronic nose detection method of Curcumae Radix were established and the odor identification fingerprint of Curcumae Radix were obtained. **Conclusion:** The method was used for identifying Curcumae Radix of multiple sources by electronic nose to provide a new idea for the identification of traditional Chinese medicine of multiple sources.

[Key words] Curcumae Radix; electronic nose; identification

电子鼻(electronic nose)又称人工鼻或仿生鼻,是模拟动物嗅觉器官开发出一种高科技产品,由气味取样操作器、气敏传感器阵列和信号处理系统3种功能器件组成。它的工作原理可分为3个步骤:①气味分子与电子鼻的传感器阵列相互作用,产生信号。②对生成的信号进行预处理和传输。③将处理后的信号经模式识别系统做出判断。与传统的气味分析技术相比,电子鼻的优势在于能较全面完整地反映中药材的“整体气味特征”。目前,电子鼻已广泛应用于食品、化工、农业等领域的产品真伪鉴定和质量检测^[1],在中药领域也发挥着日益重要的作用^[2-5]。

郁金为姜科植物温郁金 *Curcuma wenyujin*、姜黄 *C. longa*、广西莪术 *C. kwangsiensis* 或蓬莪术 *C. phaeocaulis* 的干燥块根,具有活血止痛,行气解郁,清心凉血,利胆退黄的功效。目前,4种基原的郁金在市场上均有流通,由于其基原和产地不同,其所含化学成分差异导致其功效有异。《中国药典》2010年版鉴定项目中仅有郁金性状和横切面组织构造的描述,仅依靠上述特征难以实现多基原郁金的快速准确鉴定^[6]。缪菊连等^[7]通过GC指纹图谱、王丽瑶等^[8]通过紫外光谱来鉴别多基原郁金,但上述研究工作的样品预处理较为繁琐。因此,为凸显多基原郁金药材的差异,确保临床用药的安全有效,笔者

[收稿日期] 20140513(022)

[基金项目] 四川省教育厅教改项目;“西部之光”访问学者项目

[第一作者] 李羿,博士,教授,从事生药鉴定, E-mail:lychengdu@aliyun.com

[通讯作者] *刘春生,教授,博士生导师,从事生药鉴定, Tel:010-84738624, E-mail:max_liucs@263.net

探讨了电子鼻在多基原郁金快速鉴定中的应用,以期探索一条实现中药材快速准确鉴定的新途径。

1 材料

药材为当地采集或购买,经北京中医药大学刘春生教授鉴定为郁金。郁金来源,见表 1。

表 1 郁金来源

Table 1 The source of Curcumae Radix

No.	郁金产地	品种
1	浙江省瑞安	<i>Curcumae wenyujin</i>
2	四川省双流	<i>C. longa</i>
3	广西省灵山	<i>C. kwangsiensis</i>
4	四川省崇州	<i>C. phaeocaulis</i>

注:采集时间均为 2013 年 3 月。

电子鼻 α -FOX 3000 型气味指纹分析仪(法国 Alpha MOS 公司)。金属氧化物传感器 12 根, Sensorchamber1 为 LY 型传感器,分别为 LY2/LG, LY2/G, LY2/AA, LY2/GH, LY2/gCTL, LY2/gCT, Sensorchamber2 为 TP 型传感器,分别为 T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA/2),药典筛,电子天平(Sartorius BS 110 S)。

2 方法

2.1 样品准备和检测参数 将样品粉碎,过 2 号筛,精确称取样品 0.4 g 于 10 mL 顶空瓶中,加盖密封待检。每味郁金各取 3 个样本。电子鼻对样品气味特征采集分为 3 个流程:顶空动态平衡、自动进样和信号采集。以检测器响应值为指标,通过预实验后确定样品的检测参数,见表 2。

表 2 样品的检测参数

Table 2 Detection parameters of the samples

参数	指标	参数值
分析	载气	高纯空气
	流速/mL·min ⁻¹	150
顶空气产生	顶空时间/s	1 200
	顶空温度/℃	80
	样品振荡速度/r·min ⁻¹	150
顶空注射	注射体积/mL	2.0
获取	数据采集间隔/s	1
	数据采集时间/s	200
	吹扫时间/s	600

2.2 传感器信号分析 α -FOX 3000 型电子鼻共有 12 根传感器。检测样品时以采集时间 200 s 为横坐标,以响应强度为纵坐标,绘制每一根传感器在 200

s 内的响应值变化的曲线,见图 1。数据分析与处理时选择每个传感器的最大响应值进行分析。

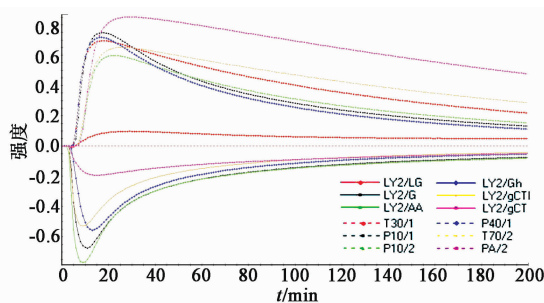


图 1 电子鼻传感器响应值变化曲线

Fig. 1 The response value curve of electronic nose sensor

2.3 多元统计学分析 将电子鼻获得的数据信息通过 SPSS 19.0 统计软件处理,Alpha Softv12 软件进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和判别因子分析(discriminatory factor analysis, DFA)。

3 结果与分析

3.1 传感器的选择与优化 根据电子鼻传感器响应值变化曲线所示,LY2/LG 响应值低,去掉不用。所得 11 根传感器响应值数据经过标准化处理,并经软件以“定性”方式自动筛选响应值,筛选出 3 根传感器 LY2/g, LY2/AA, LY2/Gh 为本实验的检测传感器。

3.2 PCA 分析结果 多基原郁金样品(温郁金、姜黄、广西莪术和蓬莪术)的顶空气试样数据簇相互能分开,各试验数据间没有重叠,表明在当前实验条件下电子鼻检测和 PCA 分析技术能够有效区分多基原郁金,见图 2。区分指数(discrimination index, DI)是顶空气味指纹技术区分这些样品程度的表征,DI 在 80~100 就表明有效的区分,本实验的 DI 为 81,表明区别有效。

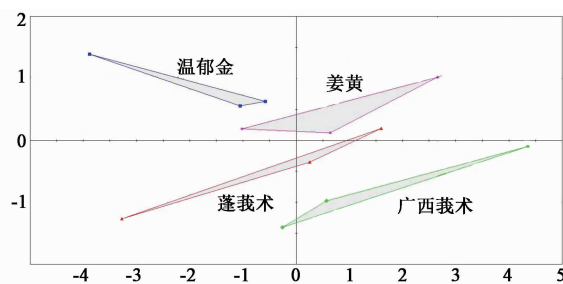


图 2 多基原郁金 PCA 识别模式

Fig. 2 The PCA recognition pattern of Curcumae Radix of multiple sources

3.3 DFA 分析结果 DFA 分析进一步表明,多基原郁金样品(温郁金、姜黄、广西莪术和蓬莪术)的

顶空气试样数据能够区分,见图 3。

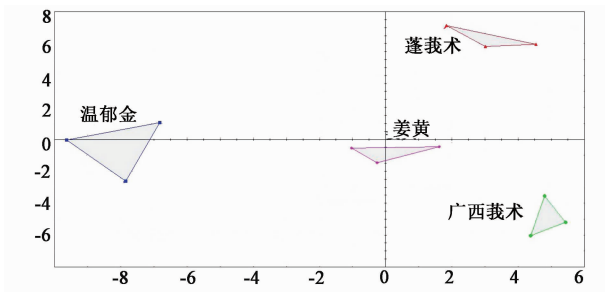


图 3 多基原郁金 DFA 识别模式

Fig. 3 The PCA recognition pattern of Curcumae Radix of multiple sources

4 讨论

气体传感器阵列的功能是把不同的气味分子在其表面的化学作用转化为可测的电信号,对电子鼻的检测效果起着关键的作用。因此,笔者对金属氧化物传感器进行了优化筛选,实现了对 4 种基原郁金样品的有效识别。

电子鼻 PCA 分析主要用于区分不同的样品,观察其相似性,一般作为 DFA 模型的预备分析。通过 PCA 可以删除过于离散的离群点,进行传感器的优化。DFA 是一种通过重新组合传感器数据来优化区分性的分类技术,目的是使组间重心距离最大的同时保证组内差异最小^[9]。

依靠传统性状及显微鉴定方法费时费力,且需要一定实验技能和经验才能实现多基原郁金的鉴定。笔者利用电子鼻对多基原郁金整体气味特征提取、分析基础上,结合 PCA, DFA 分析方法,成功地实现了多基原郁金的快速鉴定。与传统性状及显微鉴定方法相比,电子鼻无需对样品进行复杂的预处

理,且有快速、灵敏、准确、无损等优点^[10]。电子鼻检测技术的突出优势将为中药材的鉴定和检测分析提供一个新的技术方法。

[参考文献]

- [1] Peris M, Escuder-Gilabert L. A 21st century technique for food control: electronic noses [J]. *Analy Chim Acta*, 2009, 638(1): 1-15.
- [2] 邵露, 王宝华, 胡慧华, 等. 基于电子鼻技术的豨莶草炮制前后气味比较 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2013, 19(22): 1-4.
- [3] 田程, 刘春生, 吴浩忠, 等. 中药人参与西洋参饮片的电子鼻检测方法及其识别模式 [J]. *中国中药杂志*, 2012, 37(8): 1165-1168.
- [4] 陈林, 刘友平, 陈鸿平, 等. 电子鼻在川芎不同产地不同等级评价中的应用 [J]. *中药与临床*, 2013, 4(1): 7-10.
- [5] 龙芳, 李会军, 李萍. 新技术和新方法在中药性状与显微鉴别中的应用 [J]. *中国中药杂志*, 2012, 37(18): 1076-1080.
- [6] 刘婷婷, 李羿, 沈艳, 等. 4 种基原郁金的性状和显微鉴定 [J]. *成都医学院学报*, 2013, 8(4): 407-409.
- [7] 缪菊连, 黄照昌, 顾凤仙. 郁金挥发油提取工艺及不同产地挥发油量的研究 [J]. *广州化工*, 2012, 40(7): 100-101.
- [8] 王丽瑶, 王永禄. 不同基原郁金的紫外光谱鉴别 [J]. *光谱实验室*, 2012, 29(6): 3536-3538.
- [9] 黄璐琦, 胡之璧. 中药鉴定新技术新方法及其应用 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2010: 366-381.
- [10] 邹慧琴, 刘勇, 陶欧, 等. 电子鼻 MOS 传感器阵列优化及其在中药材快速鉴别中的应用 [J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(2): 161-165.

[责任编辑 邹晓翠]