

基于电子鼻、电子舌技术的山楂气、味鉴别

黎量, 杨诗龙, 胥敏, 钟恋, 汪云伟, 艾莉*
(成都中医药大学药学院, 成都 611137)

[摘要] **目的:**采用电子鼻、电子舌技术客观化表达山楂气、味,并基于此进行不同产区、不同基源山楂的鉴别区分研究。**方法:**采集不同产区、不同基源的山楂样品,运用电子鼻、电子舌技术对不同山楂样品进行检测,通过主成分分析(PCA)、判别因子分析(DFA)以及统计质量控制分析(SQC)对获取的特征数据进行处理和分析。**结果:**电子鼻技术能有效区分不同产区及不同基源的山楂样品,电子舌技术能有效区分不同基源的山楂样品。**结论:**电子鼻、电子舌技术可用于不同产地及不同基源山楂的鉴别区分,其二者结合化学计量学可作为气、味鉴别的新方法。

[关键词] 山楂; 电子鼻; 电子舌; 化学计量学模型; 鉴别

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)05-0099-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015050099

Odor and Taste Discrimination of Chinese Hawthorn Based on Electronic Nose and Electronic Tongue

LI Liang, YANG Shi-long, XU Min, ZHONG Lian, WANG Yun-wei, AI Li* (Pharmacy School, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

[Abstract] **Objective:** The aim of this study was to express the odor and taste of Chinese Hawthorn objectively by using electronic nose and electronic tongue technology to, then to distinguish the samples collected from different areas and species. **Method:** The odors and taste response values of Chinese Hawthorn samples were obtained by using electronic nose and electronic tongue. The data was analyzed through principal component analysis (PCA), discriminant factor analysis (DFA) and statistical quality control (SQC) analysis. **Result:** Chinese Hawthorn samples from both different areas and species can be discriminated by electronic nose, and electronic tongue can effectively distinguish samples from different species. **Conclusion:** Electronic nose and electronic tongue can be used to distinguish Chinese Hawthorn samples from different areas and species, and in combination with chemometric models they could be applied to identify the odor and taste of Chinese Hawthorn as a new method.

[Key words] Chinese Hawthorn; electronic nose; electronic tongue; chemometric models; discrimination

山楂具有消食健胃、行气散瘀、化浊降脂的功效^[1],为临床上常用的中药之一。山楂药材主要分布在河北、山东、河南等地^[2],云南、四川等地也有少量种植。受不同生长环境的影响,包括土壤、水质和气候等方面,导致药材中化学物质组成和含量上会有所差异^[3]。

气、味是中药重要的性状特征,不同的中药也往往具有特殊的气、味;中药气味与所含化学成分相关,能直接反应药物内在本质^[4],依据气味和味道

对中药进行区分鉴别具有悠久的历史。《中国药典》对山楂气、味的描述为“气微清香,味酸、微甜”^[1],但仅为感官描述,难以客观表达。近年发展起来的电子鼻、电子舌是一种能够快速、准确检测分析混合气体、液体的技术^[5-6],现已广泛用于中药气、味的研究中^[7-11]。

本研究拟采用电子鼻、电子舌技术对山楂的气、味进行研究,依据获取的气、味特征数据,建立主成分因子数(PCA),统计质量控制分析(SQC),判别因

[收稿日期] 20140620(013)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81403105);四川省教育厅课题(13ZB0313);成都市科技惠民项目(2013)

[第一作者] 黎量,在读硕士,从事中药炮制和制剂研究,Tel:13981753256,E-mail:113127043@qq.com

[通讯作者] *艾莉,讲师,硕士,从事中药炮制与制剂研究,Tel:028-61801001,E-mail:aaili1129@foxmail.com

子分析(DFA)模型,实现对不同产地、不同基源的山楂快速准确的区分判别,为实现山楂的气、味鉴别提供思路与方法。

1 材料

1.1 药材 采集山楂样品共 15 批。经由成都中医药大学卢先明教授鉴定均为蔷薇科植物山里红 *Crataegus pinnatifida* var. *major* 或山楂 *Crataegus pinnatifida* 的干燥成熟果实,属于药典规定品种。样品信息见表 1。

表 1 山楂样品信息

Table 1 Information of Chinese Hawthorn

No.	产地	基源	No.	产地	基源
1	河北保定	山楂	9	四川内江	山楂
2	河北湛江	山楂	10	云南大理	山楂
3	河南林州	山楂	11	山东临沂	山里红
4	河南辉县	山楂	12	山东莱芜	山里红
5	河南辉县	山楂	13	山东青州	山里红
6	山东莱芜	山楂	14	河北兴隆	山里红
7	山东平邑	山楂	15	河南辉县	山里红
8	四川内江	山楂			

1.2 仪器 FOX 4000 型电子鼻(法国 Alpha Mos 公司,由传感器阵列系统、自动进样系统、空气发生器组成),电子舌(α ASTREE,法国 Alpha Mos 公司,由传感器阵列、自动进样器、专用烧杯、信号接收处理系统、数据分析软件包组成),Alpha soft 12.45 版分析软件。

2 方法和结果

2.1 电子鼻分析方法

2.1.1 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 $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,注射体积 $1500 \mu\text{L}$,注射速度 $1500 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。自动进样器参数:孵化时间 600 s,孵化温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$,冲洗时间 120 s,注射器温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$,填充速度 $500 \mu\text{L} \cdot \text{s}^{-1}$,搅动速度 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,单次搅动时间 5 s,搅动暂停时间 2 s。

2.1.2 样品测定 取山楂样品,粉碎,过 3 号筛。精密称取样品粉末 0.5 g 置 20 mL 顶空进样瓶中,顶空进样测定,每份样品重复测定 3 次。

2.2 电子舌分析方法

2.2.1 信号采集 参数为采集温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,数据采集时间 120 s,采集周期 1 s,搅动速度 $1 \text{ r} \cdot \text{s}^{-1}$,以超纯水为清洗液,每次测量样品前清洗传感器 10 s。

2.2.2 样品测定 取山楂样品,粉碎,过 3 号筛。

精密称取山楂粉末 2.0 g ,加水 80 mL ,回流提取 1 h,放冷,离心,过滤,取滤液 40 mL 加蒸馏水定容至 100 mL 。将配制好的样品置于 100 mL 仪器标配烧杯中,进行测定,每份样品重复测定 3 次。

2.3 山楂样品“气”的特征数据分析

2.3.1 电子鼻精密密度考察 电子鼻由 18 个金属传感器构成,分别为 LY2/LG, LY2/G, LY2/AA, LY2/GH, LY2/gCTL, LY2/gCT, T30/1, P10/1, P10/2, P40/1, T70/2, PA/2, P30/1, P40/2, P30/2, T40/2, T40/1, TA/2,响应曲线见图 1,横轴为测量时间,纵轴为传感器响应强度。

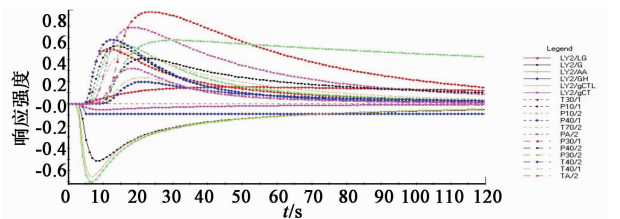


图 1 山楂某样品电子鼻传感器响应强度曲线

Fig. 1 Response curve of Chinese Hawthorn detected by E-nose

为考察仪器精密密度,重复测定同一样品 5 次;数据精密密度结果见表 2,结果显示,各传感器响应值 RSD 均 $< 3\%$,数据结果稳定,表明仪器精密密度良好。

表 2 电子鼻精密密度考察

Table 2 Degree of accuracy of electronic nose

传感器	RSD	传感器	RSD	传感器	RSD
LY2/LG	1.2	T30/1	2.1	P30/1	0.9
LY2/G	-2.8	P10/1	1.8	P40/2	1.7
LY2/AA	-2.5	P10/2	1.4	P30/2	1.9
LY2/GH	-1.7	P40/1	1.6	T40/2	2.2
LY2/gCTL	-2.5	T70/2	2.0	T40/1	2.1
LY2/gCT	-2.6	PA/2	1.3	TA/2	2.5

2.3.2 PCA 分析 将电子鼻获取的山楂各样品传感器响应值进行 PCA 分析,结果见图 2。从 PCA 二维图中可知 PC1 与 PC2 总贡献率达到 98.349%,较好地反映了原始数据信息。15 批山楂样品分别落在 PCA 二维图中不同的 3 个区域,其中 1~7 号样品,8~10 号样品及 11~15 号样品分别聚集在不同区域。

2.3.3 SQC 分析 将电子鼻获取的山楂各样品传感器响应值进行 SQC 分析,以 1 号样品为参照建立 SQC 图模型,结果见图 3。对每个数据点而言,在气味单元内的距离表明了气味的差异^[7],不同地区及

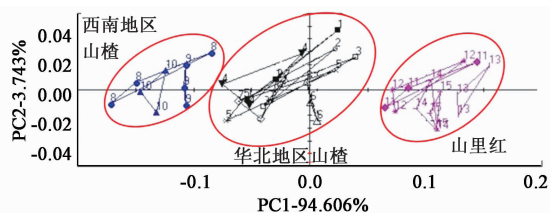


图 2 山楂样品“气”特征数据 PCA 分析
Fig. 2 PCA of Chinese Hawthorn detected by E-nose

不同基源的山楂样品存在明显的差异,这与 PCA 分析结果一致。

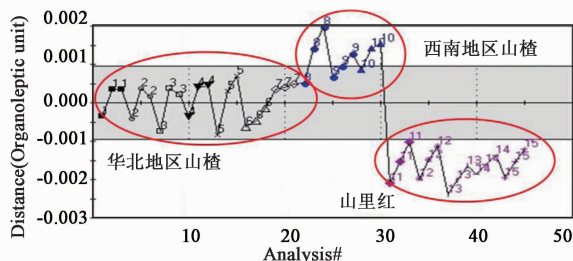


图 3 山楂样品“气”特征数据 SQC 分析
Fig. 3 SQC of Chinese Hawthorn detected by E-nose

2.4 山楂样品“味”的特征数据分析

2.4.1 电子舌精密考察 电子舌由 7 个传感器构成,分别为 ZZ, AB, BB, CA, GA, DA, JE,其响应曲线见图 4,横轴为测量时间,纵轴为传感器响应强度。

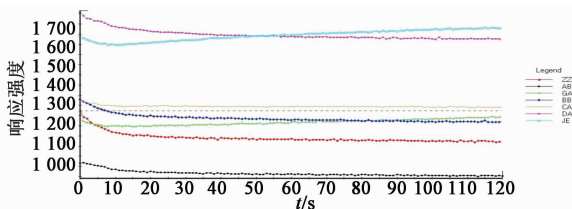


图 4 山楂某样品电子舌传感器响应强度曲线
Fig. 4 The response curve of Chinese Hawthorn detected by E-tongue

为考察仪器精密性,重复测定同一样品 5 次;数据精密性结果见表 3,结果显示,各传感器响应值 RSD 均 < 2%,数据结果稳定,表明仪器精密性良好。

表 3 电子舌精密考察

表 3 Inspection results of E-tongue precision				%	
传感器	RSD	传感器	RSD	传感器	RSD
ZZ	0.1	BB	0.5	JE	0.3
AB	0.3	CA	0.4	-	-
GA	1.4	DA	0.1	-	-

2.4.2 PCA 分析 将电子舌获取的山楂各样品传感器响应值进行 PCA 分析,结果见图 5。从 PCA 二维图中可知 PC1 与 PC2 总贡献率达到 96.954%,较好地反映了原始数据信息。15 批山楂样品分别落在 PCA 二维图中不同的 2 个区域,其中 1~10 号样品和 11~15 号样品分别聚集在不同区域。

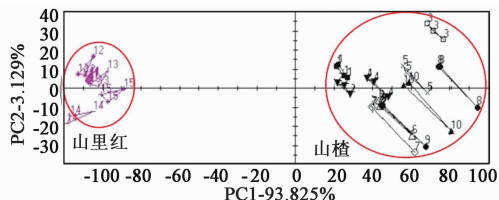


图 5 山楂样品“味”的特征数据 PCA 分析
Fig. 5 PCA of Chinese Hawthorn detected by E-tongue

2.4.3 DFA 分析 将山楂各样品的电子舌传感器响应值进行 DFA 分析,结果如图 6。从 DFA 三维图中可知 DF1, DF2, DF3 总贡献率达到 99.765%,模型效果良好。

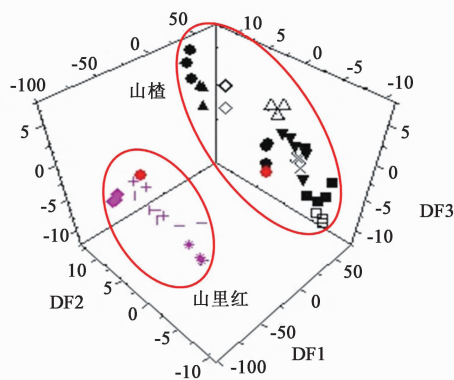


图 6 山楂样品“味”的特征数据 DFA 分析
Fig. 6 DFA of Chinese Hawthorn detected by E-tongue

依据建立的 DFA 模型,对由 2 个不同基源的山楂样品组成的未知样本验证集进行了判别。2 个未知样本都落在相应的组别中,识别率均为 100%,判别效果良好。

3 结论与讨论

通过电子鼻对 15 批次山楂样品的“气”特征数据分析可知,不同产地及不同基源的山楂之间存在差异。华北地区作为山楂主要产区,与西南地区产山楂具有明显差别,同时华北地区的山楂与山里红也能从气味特征上显著区分,这与不同生长环境、不同基源的山楂化学成分有所差异^[2-3,12]有关,其中挥发性成分的差异可能是主要原因。通过电子舌对 15 批次山楂样品的“味”特征数据分析可知,不同基源的山楂之间存在差异,建立的 PCA 和 DFA 模型

能够准确、高效地区分不同基源的山楂,但难以从味觉特征上区分出山楂的产区。本课题组将结合山楂化学成分并加大样本量的采集对电子鼻、电子舌技术用于气、味研究做进一步实验分析与验证。

中药气、味鉴别是中药性状鉴别的重要部分,因其与内在成分紧密相关,一直受到传统中药鉴别的重视。但主观性、经验性强的传统气、味鉴别方法已难以满足其现代化发展,本研究将电子鼻、电子舌技术运用于山楂气、味研究,将传统鉴别经验转化为客观数据,结合化学计量学模型初步实现对不同山楂样品的区分鉴别,为丰富和发展中药传统经验鉴别方法增添了新的思路。

[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,2010:29.
[2] 杨海龙,臧恒昌,胡甜,等. 近红外漫反射光谱法对不同产地山楂的定性鉴别和定量分析[J]. 药物分析杂志,2014,34(3):396-401.
[3] 张俐伟,付玉梅,廖群,等. 不同产地山楂指纹图谱的比较研究[J]. 江西中医学院学报,2005,17(6):49-50.
[4] 许舜军,杨柳,谢培山,等. 中药气味鉴别的研究现状与展望[J]. 中药新药与临床药理,2011,22(2):228-231.

[5] Tian S Y, D P, Chen Z X. Multifrequency Large amplitude pulse voltammetry: A novel electrochemical method for electronic tongue [J]. Sens Actuators B Chem, 2007,123(2):1049-1056.
[6] 郭霞,田森林,宁平,等. 电子鼻测定植物挥发性有机物方法研究[J]. 分析科学学报,2012,28(4):497-501.
[7] 彭华胜,程铭恩,张玲,等. 基于电子鼻技术的野生白术与栽培白术气味比较[J]. 中药材,2010,33(4):503-506.
[8] Li S, Li X R, Wang G L. Rapid discrimination of Chinese red ginseng and Korean ginseng using an electronic nose coupled with chemometrics [J]. J Pharmaceut Biomed, 2012(70):605-608.
[9] 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):825-828.
[10] 吴飞,杜瑞超,洪燕龙,等. 电子舌在鉴别中药枳实药材产地来源中的应用[J]. 中国药学杂志,2012,47(10):808-812.
[11] Kataoka M, Tokuyama E, Miyanaga Y, et al. The taste sensory evaluation of medicinal plants and Chinese medicines[J]. Int J Pharm, 2008,351(1/2):36-44.
[12] 马燕斌,曾建勋,张俊鹏,等. 紫外-可见分光光度法测定不同产地山楂果实中总黄酮含量[J]. 中国药物经济学,2013(6):24-26.

[责任编辑 顾雪竹]