

基于电子鼻、电子舌技术的白术药材等级鉴别研究*

梅桂林^{1,2}, 陈娜^{1,2}, 姚洁^{1,2}, 方成武³

(1 亳州职业技术学院, 安徽 亳州 236800; 2 安徽中医药科学院亳州中医药研究所, 安徽 亳州 236800; 3 安徽中医药大学, 安徽 合肥 230012)

摘要: 利用电子鼻、电子舌技术对不同等级白术药材进行鉴别研究。应用 Loading 分析法对电子鼻传感器区分样品的能力进行分析, 应用主成分分析(PCA)、线性判别分析法(LDA)分析不同等级白术药材电子鼻信号值, 单因素方差分析电子舌获取的甜味值。结果显示电子鼻 LDA 与 PCA 分析均可有效区分不同等级白术样品; 电子舌能够客观测定不同等级白术药材“味”的变化参数, 三个等级白术药材的甜味有差异。

关键词: 白术; 电子鼻; 电子舌; 主成分分析; 线性判别分析; Loading 分析; 方差分析

中图分类号: R282.71

文献标志码: A

文章编号: 1001-9677(2020)21-0076-04

Study on the Classification of Baizhu Based on Electronic Nose and Electronic Tongue*

MEI Gui-lin^{1,2}, CHEN Na^{1,2}, YAO Jie^{1,2}, FANG Cheng-wu³

(1 Bozhou Vocational and Technical College, Anhui Bozhou 236800; 2 Bozhou Institute of Chinese Medicine, Anhui Academy of Chinese Medicine, Anhui Bozhou 236800; 3 Anhui University of Chinese Medicine, Anhui Hefei 230012, China)

Abstract: Electronic nose and electronic tongue were used to identify *Atractylodes macrocephala* from different grades. The ability of electronic nose sensor to distinguish samples was analyzed by using the method of loading analysis, the signal value of electronic nose of different grades of *Atractylodes macrocephala* was analyzed by principal component analysis (PCA), linear discriminant analysis (LDA), and the sweetness value of electronic tongue was analyzed by single factor variance method. The results showed that LDA and PCA analysis could effectively distinguish the samples of different grades of *Atractylodes macrocephala*, electronic tongue could objectively determine the change parameters of “taste” of different grades of *Atractylodes macrocephala*, and the sweetness of three grades of *Atractylodes macrocephala* was different.

Key words: *Atractylodes macrocephala*; electronic nose; electronic tongue; principal component analysis; linear discriminant analysis; Loading analysis; variance analysis

白术为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根茎, 为常用大宗中药, 始载于《神农本草经》, 被列为上品^[1]。白术性温、味甘, 入脾、胃二经, 具有健脾益气、燥湿利水、固表止汗、安胎之功效^[2]。

传统的经验鉴别比较注重白术药材的重量大小, 以此作为划分等级、评价质量、指导定价的主要指标之一, 《七十六种药材商品规格等级》将白术按照重量分级, 目前市场也将白术按重量大小进行分级定档, 因此影响白术药材质量的评定标准除产地、加工方式、种植年限以外, 还有等级大小等因素。目前已有学者利用电子鼻、电子舌技术对不同产地, 不同加工方式, 不同生长年限中药材进行鉴别研究^[3-6]; 但利用电子鼻技

术对白术药材等级的鉴别研究以及利用电子舌对不同等级白术药材“味”的研究尚未见报道。

电子鼻、电子舌能模拟人体的嗅觉和味觉, 其工作原理与人的嗅觉形成相似: 气味分子通过进样系统被人工嗅觉系统中的传感器阵列吸附而产生信号, 生成的信号经各种计算方法加工处理并传输, 最后将处理的信号经模式识别系统做出判断。仿生感官技术可快速准确地检测分析混合气体、液体, 现已广泛用于食品、环境监测、疾病诊断及中药气、味的研究中^[7-11]。本文运用电子鼻、电子舌技术对不同等级白术药材进行气味检测, 应用 Loading 分析法、主成分分析法 (principal component analysis, PCA)、线性判别分析法 (linear discriminant

* 基金项目: 基于仿生嗅觉系统的白术药材及饮片规格等级研究 (项目编号: BYK1708); 安徽省重大科技专项项目 (项目编号: 16030801113); 2019 年医疗服务与保障能力提升补助资金 (中医药事业传承与发展部分) “全国中药资源普查项目” (财社[2019]39 号)。

第一作者: 梅桂林(1985-), 女, 助教, 硕士, 研究方向: 中药资源与质量控制。

通讯作者: 方成武(1961-), 男, 教授, 研究生导师, 研究方向: 中药资源与质量控制。

analysis, LDA) 及单因素方差分析对获取的实验数据进行分析, 为白术药材的质量评价提供参考依据。

1 仪器与材料

1.1 药材

课题组于 2019 年 10 月在亳州白术种植基地采挖了 8 批次两年生白术药材, 经安徽中医药大学方成武教授鉴定为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz.。收集的白术进行统一加工, 加工后的药材按照《七十六种药材商品规格标准》标准划分为一等品, 二等品, 三等品三个等级。

1.2 仪器

PEN3 电子鼻系统, 德国 AIRSENSE 公司; SA-402B 味觉分析系统(电子舌), 日本; HH-6 数显恒温水浴锅, 常州国宇仪器有限公司; DV215CD 奥豪斯电子天平, 美国; Direct-Q 5UV 超纯水机; 高速粉碎机, 浙江省五金药具厂。

2 方法与结果

2.1 电子鼻分析方法

2.1.1 分析参数

检测参数: 室温 25 ℃, 吸气速度 300 mL · min⁻¹, 数据获取持续时间 120 s, 清洗时间 100 s。

2.1.2 样品检测

将白术药材打粉, 过 80 目筛, 精密称取 2 g 白术粉末, 置于同规格顶空进样瓶内, 测量时用电子鼻进样针针头插入进样瓶中固定位置, 进行样品气味信号采集。

2.2 电子舌分析方法

2.2.1 实验准备

采集温度 25 ℃, 基准液(30 mM KCl+0.3 mM 酒石酸); 正极清洗液: 7.46 g KCl+500 mL, 蒸馏水+300 mL, 乙醇+0.56 g KOH, 混合后定容至 1 L; 负极清洗液: 500 mL 蒸馏水+300 mL, 乙醇+8.3 mL HCl, 混合后定容至 1 L; 设置样品测试循环 4 次, 每次测量样品前清洗传感器 10 s。

2.2.2 样品检测

白术药材打粉过 80 目筛, 精密称取白术粉末 5 g, 放置于 250 mL 容量锥形瓶中, 加入超纯水 100 mL, 水浴锅中加热 30 min, 水温 60 ℃, 将加热后的白术粉末混悬液置于离心管中, 4000 rpm 离心 10 min, 冷却至室温, 取上清液 20 mL 置于特定容器内进行测定。传感器在 3 组基准液中分别清洗 90 s、120 s、120 s, 平衡位置归零 30 s, 达到平衡后进样测试 30 s, 在另外两组基准液中再清洗 3 s, 传感器在新的基准液中测试回味 30 s。循环测试 4 次。

2.3 白术药材样品气味的特征分析

2.3.1 电子鼻精密度考察

PEN3 型电子鼻所特有的 10 根金属传感器, 编号分别为: W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W、W3S。这 10 根传感器对不同的化学物质敏感或具有选择性, 具体信息见表 1。电子鼻输出的检测信号是 10 条不同颜色曲线, 横坐标为采样时间, 纵坐标为信号响应值, 标示出 10 根传感器在 120 s 内的信号变化, 见图 1。为考察仪器精密度, 取同一样品重复测定 6 次, 得出的数据精密度结果见表 1, 各传感器响应值 RSD<2.0%, 说明仪器精密度良好。

表 1 传感器敏感成分信息及 RSD 结果

Table 1 Sensor sensitive component information and RSD results

阵列号	传感器名称	敏感成分	RSD/%
1	W1C	芳香成分	0.08
2	W5S	氮氧化合物	0.98
3	W3C	氨水、芳香成分	1.11
4	W6S	对氢气有选择性	1.19
5	W5C	烷烃、芳香成分	1.03
6	W1S	甲烷	0.91
7	W1W	含硫氧化合物	1.45
8	W2S	乙醇	0.95
9	W2W	芳香成分、有机硫化物	1.90
10	W3S	烷烃类	1.35

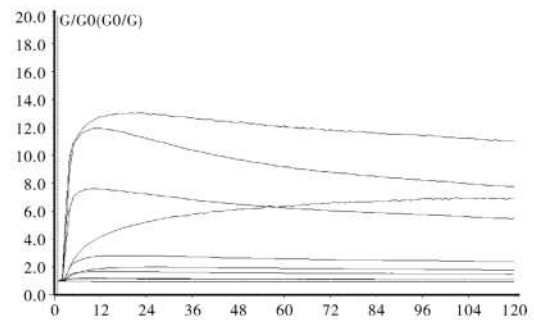


图 1 白术样品电子鼻信号曲线

Fig. 1 Electronic nose signal curve of *Atractylodes macrocephala*

2.3.2 传感器分析

Loading 分析是针对电子鼻传感器的分析, 可以计算出 10 根传感器的敏感成分信息以及区分样品的能力。利用 Loading 分析法对白术药材样品电子信号进行分析, 结果见图 2。可见 7 号传感器(W1W)与 9 号传感器(W2W)对第一主成分贡献率最大, 2 号传感器(W5S)对第二主成分贡献率最大。结合上表 1 信息可知, 7 号传感器对硫化物敏感, 9 号传感器对芳香类成分、有机硫化物敏感, 2 号传感器 W5S 对氮氧化合物敏感, 由此可知白术药材挥发性成分中可能含有有机硫化物及氮氧化合物类成分。

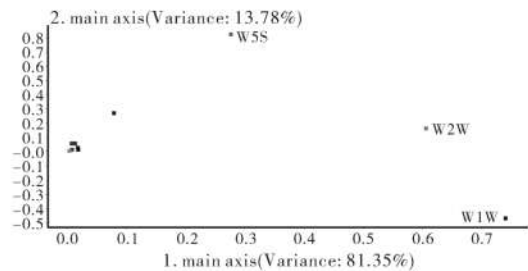


图 2 白术样品传感器贡献率分析图

Fig. 2 Contribution rate analysis of Baizhu sample sensor

2.3.3 PCA 分析

主成分分析(PCA)是将数据降维, 分为第一主成分贡献率(PC1)与第二主成分贡献率(PC2), 通过二者的总贡献率反映原始数据信息, 从而分析电子鼻技术对样品的识别能力。将三个等级白术药材样品传感器响应值进行 PCA 分析, 结果见图 3, 区分度见表 2。PC1 与 PC2 总贡献率达到 95.126%, 其中主要差异体现在第一主成分, 贡献率达到 81.346%。由表 2 可知三

个等级白术可以有效区分,其中一等品和二等品在气味上更加接近,一等品与三等品之差异最大。

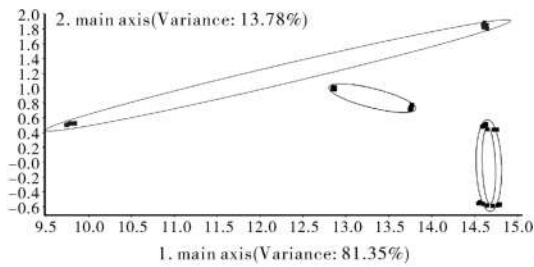


图3 不同等级白术药材 PCA 分析

Fig. 3 PCA analysis and discrimination results of different grades of *Atractylodes macrocephala*

表2 不同等级白术药材区分度

Table 2 Differentiation of different grades of *Atractylodes macrocephala*

样品等级	一等品	二等品	三等品
一等品		0.222	0.912
二等品	0.222		0.519
三等品	0.912	0.519	

2.3.4 LDA 分析

利用线性判别分析(LDA)是缩小组内差距,扩大组间差距,组间距离越大说明差异性越大,若第一主成分贡献率和第二主成分之和的贡献率相近,说明样品之间气味值区分度小。

由图4可见,白术样品三个等级的 LDA 分析中,第一主成分贡献率达到 95.586%,第二主成分贡献率 4.3075%,总区分率 99.894%,说明三个等级白术药材在气味上能很好地区分开,其中一等品与二等品相似度更高,与三等品的相差较大。

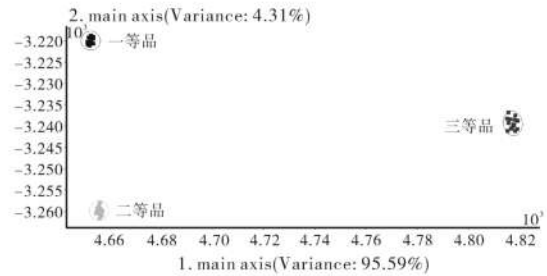


图4 白术药材三个等级样品 LDA 分析

Fig. 4 LDA analysis of three grades of *Atractylodes macrocephala*

2.4 白术样品味特征数据分析

2.4.1 电子舌精密度考察

本次实验检测白术的甜味,只用到一个甜味传感器,随机抽取一份白术样品重复测定 5 次,甜味值数据结果分别为:7.62, 7.72, 7.73, 7.69, 7.70, 传感器响应值 RSD<2%,数据结果稳定,表明仪器精密度良好。

2.4.2 白术甜味检测

将 8 批次三个等级的白术药材按照上述 2.2 项下的方法检测,得到甜味值数据见表 3,可见在同一批次中,三个等级白术药材的甜味值大小趋势为:一等品>二等品>三等品。

表3 白术药材电子舌甜味值

Table 3 Electronic tongue sweetness value of *Atractylodes macrocephala*

样品	1 组	2 组	3 组	4 组	样品	1 组	2 组	3 组	4 组
1A	9.05	9.07	9.01	8.99	5A	9.89	9.94	9.9	9.98
1B	8.36	8.4	8.4	8.35	5B	9.86	9.87	9.86	9.78
1C	7.62	7.72	7.73	7.69	5C	7.81	7.88	7.81	7.77
2A	10.16	10.18	10.19	10.12	6A	9.76	9.8	9.74	9.76
2B	9.97	10.0	10.07	10.07	6B	9.22	9.33	9.27	9.22
2C	9.19	9.18	9.19	9.1	6C	8.81	8.76	8.71	8.81
3A	8.33	8.43	8.38	8.35	7A	10.01	9.94	9.84	10.01
3B	8.01	8.04	8.05	8.02	7B	9.59	9.62	9.59	9.59
3C	7.2	7.2	7.2	7.2	7C	7.15	7.12	7.04	7.15
4A	7.16	7.2	7.15	7.14	8A	9.16	9.07	9.0	9.16
4B	7.4	7.39	7.32	7.3	8B	8.95	8.91	8.84	8.95
4C	6.45	6.45	6.41	6.43	8C	8.42	8.49	8.44	8.44

注: A 为一等品; B 为二等品; C 为三等品。

2.4.3 单因素方差分析

方差分析通过分析处理组均数之间的差别,推断试验中所代表的多个总体均数间是否存在差别。分析结果显示,方差齐性 Levene 检验显示 $P>0.05$,故可认为三个等级白术药材甜味数据方差齐性,由组间与组内均方得出 F 值为 19.824, P 为 0.000,差异有统计学意义,所以可以认为三个等级白术药材的甜味有差异。为了进一步了解三个等级间均值两两比较情况,SNK 检验显示,一等品白术药材与三等品甜味差异有统计学意义,一等品和二等品之间,二等品和三等品之间的甜味值

差异尚未达到显著性结果。

3 结论

通过电子鼻对 8 个批次白术药材样品“气”味特征数据分析可知,不同等级白术药材气味之间存在差异,其中一等品和三等品的差异明显高于相邻两个等级的差异,通过 LDA 和 PCA 可以实现白术药材等级的快速鉴定。按照传统中医理论,甘味能补,白术作为“脾脏补气健脾第一要药”^[12],可知“甜”味

(下转第 84 页)

准偏差较小,不超过规定范围 $RSD\% = 3\%$, 结果表明本方法重现性良好(见表3)。

2.3.6 加样回收试验

取同一已知含量(含量 10.8867 mg)的供试品 6 份, 每份取样量是供试品(1 g)的 50%, 分别精密加入黄芩苷对照品 6.0010 mg, 按“2.3.2”项下供试品溶液的制备方法制备溶液, 再按照上述相同的色谱条件进行含量测定, 记录色谱图, 按外标法计算黄芩苷的平均加样回收率。结果表明, 6 次同一供试品溶液中测得黄芩苷的平均回收率为 98.70%, $RSD\% = 0.2\%$, 所测得结果不超过规定的平均回收率 95% ~ 105% 范围, 表明该方法可行(见表4)。

表4 加样回收试验结果
Table 4 Sample recovery test results

序号	供试品 取样量/g	对照品 量/mg	测定结果/ (mg/g)	回收 率/%	平均 值/%	RSD/%
1	0.5332		11.7312	98.8		
2	0.5401		11.7532	97.95		
3	0.5335	6.0010	11.7519	99.12	98.70	0.2
4	0.5319		11.7132	98.77		
5	0.5333		11.7469	99.06		
6	0.5349		11.7319	98.52		

2.3.7 样品含量测定

取三个不同批号的样品, 每一个批号的供试品平行取两份, 根据“2.3.2”项下的方法制备供试品溶液, 分别吸取已有的对照品和供试品各 10 μL 注入液相色谱仪中进行测定, 记录测定的图谱数据。结果显示, 三个批号的鼻通丸中黄芩苷的含量略有不同, 但是 $RSD\%$ 都较小, 表明该方法稳定, 且可行(见表5)。

(上接第78页)

是其药效主要基础成分之一, 通过电子舌对 8 批次白术药材的甜味特征数据分析可知, 三个等级的药材在“甜”味上有明显的差异, 这个差异主要体现在一等品与三等品之间。因此, 白术药材等级划分在一定程度上可以反映其内在成分的差异。仿生感官技术可作为传统经验鉴别的辅助工具加以利用。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会.《中国药典》1977年版一部[M].北京:人民卫生出版社,1978:349.
- [2] 顾观光.神农本草经[M].杨鹏举校注.北京:学苑出版社,2007:163.
- [3] 熊萧萧,王鲁峰,徐晓云,等.基于电子舌技术对不同年份的化橘红的识别[J].宁波大学学报(理工版),2012,25(3):21-24.
- [4] 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):10-13.

表5 鼻通丸含量测定结果

Table 5 Determination results of Bitong Pill

批号	取样量/g	峰面积	含量/(mg/g)	平均值	RSD/%
12012777	1.004	1422113	10.8735	10.8999	0.15
12012777	1.0037	1423121	10.9264		
12013073	1.0035	1423201	10.9575	10.8990	0.12
12013073	1.0048	1423334	10.8509		
13021254	1.0033	1422015	10.9576	10.9042	0.14
13021254	1.0042	1422400	10.8734		

3 结论

经过试验, 确立了利用高效液相测定鼻通丸中黄芩苷含量的方法。本法采用 Diamonsil C_8 (250 mm \times 4.6 mm, 5 μL) 色谱柱, 甲醇-0.4%磷酸溶液=45:55 作为流动相, 277 nm 为检测波长, 流速为 0.9 mL/min, 测定鼻通丸中黄芩苷的含量, 黄芩苷的线性关系良好, 精密性, 重现性, 稳定性试验结果良好。

参考文献

- [1] 石玉秋. 高效液相色谱法测定鼻通丸中木兰脂素含量[J]. 科技资讯, 2014(3):255-256.
- [2] 柳云鹏, 冯惠平. 波长切换 HPLC 同时测定鼻通丸中 6 种成分含量[J]. 食品与药品, 2017, 19(6):45-49.
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2010年版一部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [4] 吴仲玉, 彭连共. HPLC 法测定鼻通丸颗粒中的黄芩苷含量[J]. 海峡药学, 2014, 26(3):79-81.
- [5] 郜清. HPLC 法测定安宫牛黄丸中黄芩苷含量[J]. 安徽医药, 2012, 12(6):266-267.
- [5] 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.
- [6] 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]. 中国药理学杂志, 2012, 47(10):808-812.
- [7] 周霞, 杨诗龙, 胥敏, 等. 电子舌技术鉴别黄连及其炮制品[J]. 中成药, 2015, 37(9):1993-1997.
- [8] 黄嘉丽, 黄宝华, 卢宇靖, 等. 电子舌检测技术及其在食品领域的应用研究进展[J]. 中国调味品, 2019, 44(5):89-94.
- [9] 徐建芬, 张凤杰. 黄酒陈酿过程中香气物质、味觉特性和表面张力变化[J]. 中国酿造, 2018, 37(1):41-44.
- [10] 梁晓光, 吴飞, 王俊杰, 等. 基于现代电子舌技术的传统苦味中药黄连的苦味物质基础研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(17):3326.
- [11] 刘昌孝, 张铁军, 何新, 等. 活血化痰中药五味药性功效的化学及生物学基础研究的思考[J]. 中草药, 2015, 46(5):615.
- [12] 钟赣生. 中药学[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2016:373.