

基于电子鼻的中药材类别及新鲜度鉴别

刘红秀¹, 骆德汉², 姬生国¹, 李卫东^{1*}, 王 燕¹

(1. 广东药学院, 广东 广州 510006; 2. 广东工业大学信息工程学院, 广东广州 510006)

摘要 目的: 运用电子鼻 PEN3 提取中药材挥发的气味信息来建立气味指纹图谱, 以鉴别不同中药材及其同类药材的不同新鲜程度。方法: 选取广藿香药材、新鲜广藿香、薄荷药材及新鲜薄荷等 4 种中药材, 运用主成分分析法和线性判别分析法来鉴别。结果: 采用主成分分析和线性判别分析 2 种分析方法, 都能很好地区别这 4 种不同新鲜程度的药材, 识别率达到 100%。结论: 采用电子鼻系统 PEN3 能够很好地鉴别不同品种及不同新鲜程度的中药材, 具有一定的实际应用价值。

关键词 电子鼻; 中药材; 鉴别

中图分类号 R285.1

文献标志码 A

文章编号 1003-5699(2011)06-0580-04

中药材鉴别根据常用鉴别手段分为 3 个历史阶段: 经验鉴别阶段; 基原、性状、显微、理化等“四大鉴别法”阶段; 仪器分析鉴别阶段^[1]。在中药走向世界和实现现代化的新形势下, 建立合理有效的中药材质量评价体系是实现中药现代化的前提。目前, 国内外研究中药材指纹图谱的主要技术包括色谱、光谱、核磁共振、质谱、液-质联用和气-质联用等^[2-6]。现行的指纹图谱技术大多是只对单个指标成分进行控制, 不能有效地全面评价中药材整体内在质量。随着科技的发展, 国际上电子鼻的开发研制获得快速发展并进入实用阶段。电子鼻的优势在于能快速准确地对气味整体信息进行定性分析。目前, 主要应用在环境控制、医疗诊断和食品工业中^[7-9]。本研究是在前面科研成果^[10]的基础上, 进一步提出采用电子鼻技术对中药材进行不同新鲜程度识别的研究, 具有一定的实际意义和应用价值。

1 检测实验

本实验的实验样品是从广州某中药店里买回的薄荷药材和广藿香药材以及课题小组成员自己到广东药学院药圃里采摘的新鲜薄荷和广藿香。本研究采用的电子鼻系统是由德国 AIRSENSE 公司制造的 PEN3 便携式电子鼻 (Portable Electronic Nose)。

设置或记录实验参数: 实验室温度 28 ℃, 相对湿度 50%, 样品瓶容量 250 mL, 顶空生成时间 30 min, 连续采样 12 次。将 PEN3 电子鼻与电脑连接好后, 运行其配套软件 WinMuster。首先设定电子鼻的各检测参数, 如采样及清洗时间等; 然后选择保存检测结果的文件夹及路径, 并为每个待测的样品按一定规则命名, 即可开始检测。样品进气流量均设置为 400 mL, 采样时间为 60 s, 传感器漂洗时间为 180 s。

2 实验分析

“整体性”和“模糊性”是气味指纹图谱的基本属

[18] 张薇薇, 袁学华, 朱琳, 等. 岩黄连联合替比夫定治疗慢性乙型重型肝炎 40 例[J]. 陕西中医, 2010, 31(1): 20-21.
[19] 奚桂林, 姜华, 朱海, 等. 岩黄连注射液治疗病毒性肝炎的荟萃分析[J]. 中药新药与临床药理, 2009, 20(1): 78-82.
[20] 袁卫平, 洪坚善, 赵荫农, 等. 岩黄连对肝癌介入化疗栓塞后肝损害的治疗[J]. 广西医科大学学报, 2002, 19(2): 257.
[21] 王丹, 王英凯. 生脉与岩黄连治疗肝硬化的疗效比较[J]. 人参研究, 2002, 14(3): 28-29.

[22] 王阳. 岩黄连注射液配合介入疗法治疗伴有肝细胞黄疸的晚期肝癌临床观察[J]. 吉林医学, 2010, 31(13): 1737-1738.
[23] 刘世萍, 曲婷. 岩黄连注射液致过敏反应 1 例[J]. 中药新药与临床药理, 2004, 15(6): 434.

作者简介: 康艳辉(1981-), 女, 硕士研究生, 助教。研究方向: 中药有效成分的药理学研究。

(收稿日期: 2011-01-19)

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60971105); 2009 年建设中医药强省资助项目(2009240)

性,指纹图谱的相似性是通过其基本属性的气味特征体现的^[11]。利用电子鼻技术构建的气味指纹图谱表征作为天然产物的中药材所含挥发性成分的气味特征,不强调中药材个体的气味绝对唯一性(个体特异性),而强调同一药材物种群体的相似性,即物种群体内的唯一性(共有特征性,同品种的气味指纹图谱应该相似而不是相同)。

3.1 传感器响应谱 一般来说,电子鼻内某一传感器*i*对气味*j*的响应为一时变信号 $V_{ij}(t)$ 。由*n*个传感器组成的阵列对气味*j*的响应是*n*维状态空间的一个矢量 V_j ,写成向量形式为 $V_j = (V_{1,j}, V_{2,j}, \dots, V_{n,j})$ 。为了有效地获取 PEN3 电子鼻系统所测量出来的实验数据(PEN3 电子鼻自动生成以 .nos 为扩展名的数据文件),采用 MATLAB7.0 软件,编写一个电子鼻数据读取的函数 function [fileinfo, channel, method, sensor-data] = read_NOS_data(path, filename), 通过建立主文件中输入相应的路径与文件名(path, filename)就可以读取该文件下的 10 个传感器的 10 列测量数据。利用类似的方法,读取不同样本进行实验所得到的数据并画出传感器的响应图^[10]。以横轴为响应时间,纵轴为各传感器在样品挥发性成分顶空气体中的电导(G)与纯净空气中的电导(G_0)的比值 G/G_0 ,可以得到广藿香药材、新鲜广藿香、薄荷药材及新

鲜薄荷等 4 种中药材样本的第 1-10 次气味指纹图谱和电子鼻各传感器的响应信号曲线变化情况图。鉴于传感器 S1、s3 和 S5 属于负向型金属氧化物传感器,其 G 与 G_0 的比值一般均小于 1,为便于比较分析,需要将程序中的这 3 个传感器的数据进行进一步处理,亦即将这 3 个传感器的响应值改为 G_0/G ^[12]。传感器 1 至传感器 10 分别用 s1 至 s10 来表示,部分代码如下:

```
s1 = 1./sensor_data(:,1);    %% s1 传感器的响应值以  $G_0/G$  表示
s2 = sensor_data(:,2);      %% s2 传感器的响应值以  $G/G_0$  表示
.....
s10 = sensor_data(:,10);    %% s10 传感器的响应值以  $G/G_0$  表示
```

这样就可以得到改进后的效果图如图 1 所示。从图中可以看出,对于广藿香药材和薄荷药材而言,各传感器在前 10s 之内,对不同样品响应区别不大;然后随着采样时间推移,响应区别逐渐明显。对于新鲜广藿香和新鲜薄荷,在 60s 的时间内响应都非常小。各传感器的响应谱是样本中挥发性成分的组成及相应的浓度不同而综合作用的结果。

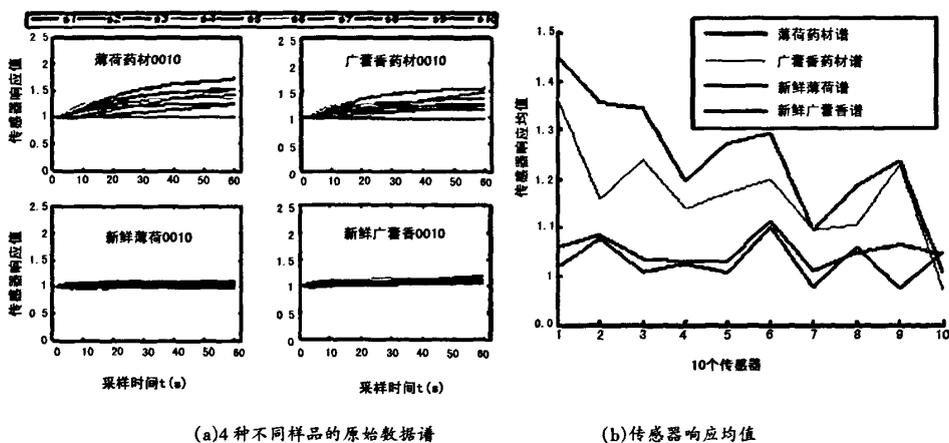


图 1 4 种不同样品的原始数据气味指纹图谱

3.2 模式识别

3.2.1 数据筛选与特征提取 通过多次的实践经验表明,实验中每种样品都连续采样 12 次的效果比较好。由于每个传感器达到稳定均需要一定的时间,前 5 次采样所得到的数据有可能还没有足够达到稳定

状态,故选用第 6 次至第 10 次采样得到的 5 个文件中 40s-50s 的 55 个数据向量(由 10 个传感器的数据构成的 10 维向量)来进行模式的建立。

PEN3 电子鼻采用 10 个传感器来进行测量,因此全部采用的话会造成数据冗余太多,影响识别的实时

性。有关该课题的特征提取, 详见文献^[10]。通过 MATLAB7.0 程序, 可得到得到 10 个传感器分别对 4 类样本第 10 次采样的响应曲线(如图 2 所示)。

由图可知, 传感器 8, 10 的响应曲线基本不变, 对各类样品的响应差别非常小, 对不同样本的区分基本没有贡献, 去除这 2 个传感器的数据, 既能有效识别又能节约运算成本。

3.2.2 模式分析 对广藿香药材、新鲜广藿香、薄荷

药材及新鲜薄荷等 4 种中药材样品的原始特征参数进行主成分分析(PCA 分析), 前 2 个主成分的累积方差贡献率已经超过 90%, 达到 99.41%, 其中第 1 个主成分方差贡献率: 95.78%, 第 2 个主成分方差贡献率: 3.63%。根据由前 2 个主成分的分值可画出广藿香药材、新鲜广藿香、薄荷药材及新鲜薄荷等 4 种中药材的二维分布图(如图 3), 其每一个点代表一个样本。可见通过 PCA 分析就能够将所有样品 100% 鉴别。

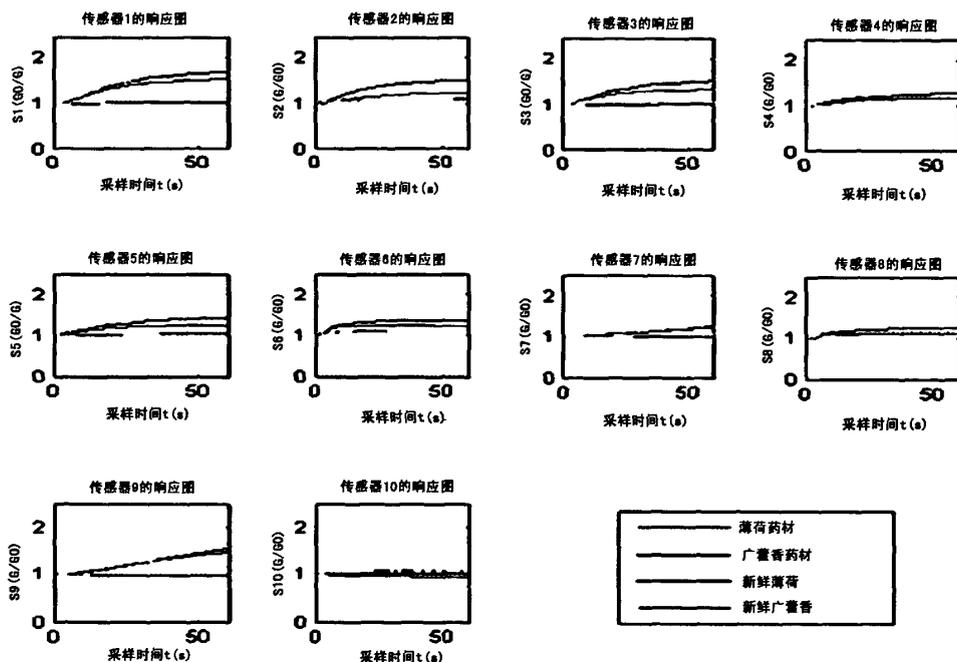


图 2 10 个传感器分别对 4 类样本第 10 次采样的响应曲线

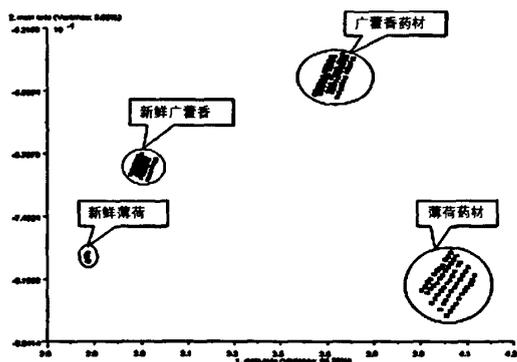


图 3 PCA 分析结果

对广藿香药材、新鲜广藿香、薄荷药材及新鲜薄荷等 4 种中药材样品的特征参数进行线性判别分析(LDA 分析), 前 2 个主成分的累积方差贡献率也超过 90%, 达到 Variance: 98.99%, 其中第 1 个 main axis 方差贡献率: 70.23%, 第 2 个 main axis 方差贡献率: 28.76%。根据由前 2 个主成分的分值可画出广藿香药材、新鲜广藿香、薄荷药材及新鲜薄荷等 4 种中药材的二维分布图(如图 4), 其每一个点代表一个样本。可见通过 LDA 分析也同样能够将所有样品 100% 鉴别。

4 结论与展望

由上面的研究可得以下 2 个结论: 1) 由图 2 中广藿香药材、新鲜广藿香、薄荷药材及新鲜薄荷这 4 种

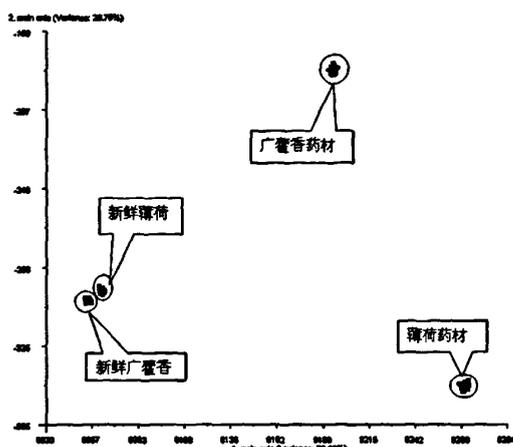


图4 LDA分析结果

不同样品的原始数据气味指纹图谱可知,药材的气味响应谱要比新鲜中药材的气味响应谱明显得多,这是由于新鲜中药材中水分的含量要远远高于药材的水分含量,其挥发出来的特征性气味的浓度也相应要低得多的缘故,说明传感器阵列的响应能很好地反映样本中挥发性成分的组成及相应的浓度不同而综合作用的结果;2)由广藿香药材、新鲜广藿香、薄荷药材及新鲜薄荷等4种中药材样品的原始特征参数分别进行主成分分析(PCA)和线性判别分析(LDA),根据由前2个主成分的得分值可画出四者的二维分布图。

由图3和图4可以得到以下结论:运用德国AIRSENSE公司制造的PEN3便携式电子鼻,能够很好地提取中药材挥发的气味信息来建立气味信息谱,达到鉴别不同类中药材及其不同新鲜度的目的,具有重要的实际应用价值。本文无论采用PCA分析还是采用LDA分析方法,都能100%区别这4种中药材。只是PCA分析的图中每类样品主要呈带状分布、集中度不是很高,但区分度比较大,而LDA分析中不同中药材样品点的分布高度集中,但新鲜广藿香与新鲜薄荷的样品点分布出现相对比较接近的一个模式识别不利因素。

本文进行的是在不同品种的中药材识别的基础上,进一步考察同一类别中药材新鲜程度不同的情况。由于不同品种的气味信息差别比较大,实时采集

的新鲜药材与原药材的气味信息差别也比较大,鉴别起来相对比较容易,所以无论采用PCA分析还是采用LDA分析方法,都能很好地区别这4种不同中药材。任何指纹标准图谱的建立都需要足够量的实验与检验才能实现,鉴于同一品种的不同地域、不同采收期的中药材样品准备比较困难,因此对于同一品种的不同地域、不同采收期的中药材指纹图谱的建立还有待今后进一步的深入研究。

参考文献:

- [1]张汉明,许铁峰,秦路平,等.中药鉴别研究的发展和现代鉴别技术介绍[J].中成药,2000,22(1):101-110.
- [2]韩凤梅,蔡敏,陈勇.中药指纹图谱技术研究现状[J].分析科学学报,2004,20(6):647-651.
- [3]谢培山.中药材制剂色谱指纹图谱(图像)鉴别[J].中成药,2000,22(6):391-395.
- [4]王天松.毛细管电泳法与中草药指纹图谱[J].中成药,2000,22(6):397-399.
- [5]杜英峰,张兰桐.现代分离分析技术在中药材研究中的应用[J].河北医科大学学报,2005,26(1):71-73.
- [6]严琳,高健,侯莉莉.中药指纹图谱的方法学研究概述[J].泸州医学院学报,2004,27(1):87-89.
- [7]庞林江.电子鼻技术在小麦陈化评定中的应用研究[D].浙江大学硕士学位论文,2005.
- [8]马婉丽.电子鼻气体防伪系统实现中的难点问题研究[D].同济大学硕士学位论文,2005.
- [9]李敏健,沈光林,伍锦鸣,等.电子鼻技术在卷烟内在品质分析中的应用[J].烟草科技,2009,1:9-13.
- [10]刘红秀,姬生国,庄家俊,等.基于仿生嗅觉的中药材鉴别的实现[J].广东药学院校报,2009,25(4):356-359.
- [11]许广桂.基于仿生嗅觉的中药材气味指纹图谱研究[D].广东工业大学硕士学位论文,2008.
- [12]邹宇华.岭南中草药分类鉴别的机器嗅觉实现方法研究[D].广东工业大学硕士学位论文,2009.

作者简介:刘红秀(1973-),女,硕士,讲师。研究方向:传感器信息获取与信息处理。

*通信作者:李卫东, Tel: 13632299756, E-mail: qdlwd26@163.com

(收稿日期:2011-01-06)