

基于电子鼻技术分析生、制九香虫药材“气”特征

张思聪, 张振秋, 李峰

(辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600)

摘要:目的 基于电子鼻技术,对九香虫生品和炮制品药材“气”特征进行分析与表征,为九香虫生品和炮制品的质量控制提供实验依据。方法 九香虫样品生品13批、炮制品14批,采用PEN3电子鼻系统,分析九香虫样品的“气”特征,并将所得数据分别进行Loadings、PCA及LDA等统计学分析。结果 在所选的10个传感器中,有5个传感器对九香虫生品及炮制品的“气”特征具有较好的响应,分别为有机硫类、芳香成分、甲烷等短链烃类、小分子氮氧化物类、醇醚醛酮类成分;其中对九香虫生品敏感性较强的为6号传感器,即甲烷等短链烃类成分;对九香虫制品敏感性较强的为9号传感器,即芳香类成分。结论 电子鼻技术可用于解析九香虫药材生制品中“气”特征;九香虫生品与制品的共性成分为有机硫化合物,可能为其功效的主要物质;九香虫生品“气”的标志性成分为甲烷等短链烃类成分,九香虫制品“气”的标志性成分为芳香类成分;为揭示九香虫生品和制品“气”的科学内涵及其药材质量控制提供了实验依据。

关键词:九香虫;九香虫炮制品;电子鼻;气;统计学分析

中图分类号:R2-03;R285.1

文献标志码:A

文章编号:1673-7717(2021)06-0145-05

Analysis of "Qi" Characteristics of Jiuxiangchong (*Aspongopus*) by Electronic Nose Technology

ZHANG Sicong, ZHANG Zhenqiu, LI Feng

(School of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, Liaoning, China)

Abstract: Objective Based on electronic nose technology, the "Qi" characteristics of raw and processed Jiuxiangchong (*Aspongopus*) were analyzed and characterized to provide experimental basis for quality control. Methods A total of 13 batches of raw Jiuxiangchong (*Aspongopus*) samples and 14 batches of processed Jiuxiangchong (*Aspongopus*) samples were analyzed by PEN3 electronic nose system, and the data was analyzed statistically by Loadings, PCA and LDA. Results Among the 10 sensors selected, 5 sensors had good response to the "Qi" characteristics of raw and processed products, namely organic sulfur, aromatic components, short-chain hydrocarbons such as methane, small molecular nitrogen oxides, alcohol ether aldehydes and ketones. Among them, sensor 6, which was sensitive to Jiuxiangchong (*Aspongopus*), was short-chain hydrocarbon components such as methane. The sensor 9, which was sensitive to Jiuxiangchong (*Aspongopus*) products, was the aromatic component. Conclusion Electronic nose technology can be used to analyze the characteristics of "Qi" of Jiuxiangchong (*Aspongopus*). The common components between Jiuxiangchong (*Aspongopus*) and its products are organic sulfur compound, which may be the main substance of its efficacy. The symbolic components of "Qi" of raw Jiuxiangchong (*Aspongopus*) are short-chain hydrocarbon components such as methane, while the symbolic components of "Qi" processed Jiuxiangchong (*Aspongopus*) are aromatic components. This study provides experimental basis for revealing the scientific connotation of "Qi" in Jiuxiangchong (*Aspongopus*) and its products and the quality control of medicinal materials.

Keywords: Jiuxiangchong (*Aspongopus*); processed Jiuxiangchong (*Aspongopus*) products; electronic nose; Qi; statistical analysis

九香虫为传统中药,始载于《本草纲目》,为昆虫纲半翅目蝽科九香虫 *Aspongopus chinensis* Dallas 的干燥体。具有理气止痛、温中助阳的功效;用于胃寒胀痛,肝胃气痛,肾虚阳痿,腰膝酸痛^[1]。九香虫分布广泛,除东北、西北外,我国大部分地区均有分布,自然资源十分丰富^[2]。九香虫道地产区云南与贵州等地,人们更是将其作为餐桌上的美食,可见九香虫除具

有药用价值外,还有较高的食用价值^[3-4]。九香虫在受到外界刺激下会排泄出臭气,又称“臭屁虫”^[5],因此,服用时多需经过炮制(多为炒制)矫味后使用(尤其是在使用时多以香油炒制)。有报道称^[6]活体九香虫气味成分大多数是烷烃类、烯类和醛类化合物;炮制九香虫气味成分则多数是脂肪酸、酯类等化合物。由此可见炮制使得九香虫生、制品的气味存在差异性。

对于中药材的气味判定,传统鉴别方法中多以人的感官进行判断,主观性较强。而“电子鼻”即人工嗅觉系统^[7],则是模拟人类嗅觉器官开发出的人工智能产品,其由多个具有不同性质的传感器组合成传感器阵列,根据传感器阵列对一种气味的响应构成了响应谱,以适宜的模型识别分析方法对其响应谱进

基金项目:国家药典委员会药品标准制修订-完善饮片标准(2018Z006)

作者简介:张思聪(1996-),女,辽宁抚顺人,硕士研究生,研究方向:动物药品品质评价。

通讯作者:李峰(1963-),女,天津人,教授,博士研究生导师,博士,研究方向:动物药品品质评价及药效物质。E-mail: zhanglijiaiyi@163.com。

行处理^[8],以得到反映待测物质的较全面、完整的气味特征信息。其优势在于弥补了人类感官描述的主观性、模糊性、不够精确等缺陷,特别是在中药材基源鉴别、中药材及炮制品质量控制、药材物质寻找等方面得到了广泛应用^[9-17]。

鉴于此本实验采用 PEN3 电子鼻系统,依据九香虫生品和制品的特殊性气味,选择与其相关的 10 种传感器分别对其进行测定;通过比较各传感器响应信号的变化曲线、每个时间点的信号值及星型雷达图,解析生、制九香虫药材气的本质;同时采用传感器区别贡献率分析法(Loadings)、主成分分析法(PCA)和线性判别法(LDA),探讨生、制九香虫药材“气”的本质与差异,以期为揭示九香虫生品和制品“气”的科学内涵及其药材质量控制提供实验依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

PEN3 电子鼻系统(德国 AIRSENSE) 10 种传感器信息详见表 1。

表 1 传感器性能描述

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分,苯类
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物很灵敏
3	W3C	氨水,对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氨气有选择性
5	W5C	烷烃芳香成分
6	W1S	对甲烷等短链烷烃灵敏
7	W1W	对有机硫化物灵敏
8	W2S	对醇醛酮类灵敏
9	W2W	芳香成分,对无机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏,长链烷烃类灵敏

1.2 实验材料 27 批九香虫药材生制品样品,分别为 2020 版《中华人民共和国药典》委员会提供及安国药材市场收集,经辽宁中医药大学李峰教授鉴定为昆虫纲半翅目蝽科九香虫 *Aspongopus chinensis* Dallas 的干燥体,详见表 2。

2 实验方法

2.1 供试品制备 分别称取样品 2g 置于 120mL 样品杯中,双层保鲜膜封口,于室温下静置 10min 后,备用。

2.2 进样方法 采用直接顶空吸气法,按照设定的仪器参数电子鼻进行测定。

2.3 实验条件 采样时间为 1 s/组;传感器自清洗时间为 8 s;传感器归零时间为 5 s;样品准备时间为 5 s;进样流量为 400 mL/min;分析采样时间为 100 s。

2.4 实验结果 将 2.1 项中的供试品,按 2.2 项中方法进样,在 2.3 项条件下进行测定,每个样品平行测定 3 次,结果见插图 XXIII 图 1~图 2。插图 XXIII 图 1~图 2 分别为 10 个传感器对不同样品“气”响应值的曲线与雷达图。由插图 XXIII 图 1 中可见,图中 5 条不同颜色的曲线分别代表响应强度较大的传感器及其响应值;插图 XXIII 图 2 中阴影部分分别表示各传感器响应值的空间分布。对九香虫生品、制品或霉变样品,所选的 10 个传感器中,仅 2、6、7、8、9 号传感器对其响应较明显;而 1、3、4、5、10 号传感器的响应均较小(其响应曲线均位于基部的直线、雷达图均位于原点);另霉变样品的响应值均较低于其他样品。

3 实验数据统计学分析

3.1 传感器贡献率分析(Loadings) 针对 5 个响应较敏感的传感器,采用 Loadings 分析法对其“贡献率”进行差异性分析,

结果详见图 3。

表 2 九香虫样品信息

样品编号	规格	批号	生产商	产地
1-1*	生品	1805310342	泰州市沪进药业有限公司	四川
1-2*		1802011	河北百草康神药业有限公司	四川
1-3*		180301681	成都康美药业有限公司	四川
1-4*		180604961	成都康美药业有限公司	四川
1-5*		180201271	成都康美药业有限公司	四川
1-6*		171101	广州市岭南中药饮片有限公司	福建
1-8* @		180331	亳州市永刚饮片厂有限公司	贵州
1-9*		1803001	江西樟树天齐堂中药饮片有限公司	河南
1-10*		1806002	江西樟树天齐堂中药饮片有限公司	河南
1-11*		1807003	江西樟树天齐堂中药饮片有限公司	河南
1-12*		1707003	江西樟树天齐堂中药饮片有限公司	河南
1-13*		1712004	江西樟树天齐堂中药饮片有限公司	河南
1-27#		18083101	河北安国市场	贵州
2-14*	炮制品	18022601	上海德大堂国药有限公司	江西
2-15*		17092606	上海德大堂国药有限公司	湖北
2-16*		1712039	四川新荷花有限公司	四川
2-17*		180724-1	上海华宇药业有限公司(S2)	贵州
2-18*		171202	上海华宇药业有限公司(S1)	四川
2-19*		180323	上海华宇药业有限公司(S1)	四川
2-20*		1503115	上海雷允上药业有限公司	黑龙江
2-21*		2018062001	上海德华国药制品有限公司	湖南
2-22*		180619	上海同济堂药业有限公司(S3)	贵州
2-23*		180601	上海同济堂药业有限公司	贵州
2-24*		180301671	成都康美药业有限公司	四川
2-25*		180604951	成都康美药业有限公司	四川
2-26*		180116	深圳华辉药业有限公司	贵州
2-28#		18083102	河北安国市场	贵州

注:*为《中华人民共和国药典》委员会提供样品;#为安国药材市场收集样品;@为样品收到时已发生霉变现象。

(1)由插图 XXIII 图 3-1 可见在九香虫生品中,对第一主成分(横坐标轴)贡献率较大的传感器为 2、6、7、8、9 号,其贡献率排序依次为 7、6、9、2、8 号传感器;对第二主成分(纵坐标轴)贡献率较大的传感器为 6、8 号,且 6 号传感器的贡献率远大于 8 号传感器;其中 6 号传感器为对第一类和第二类主成分贡献率均较高的传感器,即为九香虫生品“气”的特征传感器。

(2)由插图 XXIII 图 3-2 可见在九香虫制品中,对第一主成分(横坐标轴)贡献率较大的传感器为 2、6、7、8、9 号,其贡献率排序依次为 7、9、2、6、8 号;对第二主成分(纵坐标轴)贡献率较大传感器的为 6、8、9 号,其贡献率的排序依次为 6、9、8 号传感器;其中 9 号传感器为对第一类和第二类主成分贡献率均较高的传感器,即为九香虫制品“气”的特征传感器。

3.2 主成分聚类分析(PCA) 为分别比较九香虫生品与制品中各样品“气”的一致性,对实验所得到的数据分别进行九香虫生品与九香虫制品的主成分聚类分析,结果详见图 4。

(1)由插图 XXIV 图 4-1 可见九香虫生品中,除个别样品(如 1-1、1-6 和 1-8)外,其余各样品在图中的分布重叠或靠近,表明其“气”具有一致性或相似性。

(2)由插图 XXIV 图 4-2 可见九香虫制品中,仅个别样品(如 2-16、2-19、2-25、2-28)例外,其余各样品在图中的分布重叠或靠近,表明大多数样品的“气”具有一致性或相似性。

3.3 线性判别分析(LDA) 为进一步判断九香虫生制品中各样品“气”的“差异性”,对所测数据分别进行九香虫生品与九

香虫制品的线性判别分析,结果详见图5。

(1)由插页XXIV图5-1可见九香虫生品中,除1-8外,其余各样品在图中的分布重叠或靠近,表明其“气”的差异性小。

(2)由插页XXIV图5-2可见九香虫制品中,除2-25和2-28外,其余各样品在图中的分布重叠或靠近,表明其“气”的差异性小。

3.4 样品区分性分析模型 为寻找出九香虫生制品“气”的差异性,分别采用PCA和LDA法,对所有样品的检测数据进行“同一”分析,结果详见插页XXIV图6。

由插页XXIV图6-1、6-2可见,在PCA、LDA分析方法中,虽无法将九香虫生制品“完全”分开,但总体上,两种方法中生品与制品的重叠均较小。

4 小结与讨论

(1)从传感器响应值曲线图及雷达图可知,电子鼻对九香虫生制品“气”特征均具有明显的响应;对九香虫各样品气较敏感的传感器依次是7号、9号、2号、6号、8号传感器。即有机硫类、芳香类、小分子氮氧化物类、甲烷等短链烃类、醇醚醛酮类成分。其中成分占比最高的为7号传感器,即有机硫类成分为九香虫生制品主要共性成分。而有机硫化物具有特殊的生理活性,主要有抗癌、抗氧化、抗血栓、抗微生物等作用^[18]。这可能与九香虫的抗癌^[19-24]、抗氧化^[25-26]、抗凝血^[27]、抗菌^[28]的药理作用相关,据此也可推测有机硫化物可能是九香虫药效的物质基础。

(2)由插页XXIII图3可见对于九香虫生品6号传感器为特征传感器,即甲烷等短链烷烃类成分为其标志性成分;对于九香虫制品9号传感器为特征传感器,即芳香类成分为其标志性成分。

(3)由插页XXIV图4-1、5-1可见,九香虫生品各样品间具有一致性或相似性,仅有1-6、1-8与其他样品的差异较大。经过对“生品”各样品性状特征中的“色泽”进行观察,大多数各生品表面棕褐色或棕黑色,略有光泽,而异常较大的1-6、1-8样品中,1-6样品表面光泽性较强,为明显的泛油光,可能是因其在贮存中出现了“走油”的现象,导致其“气”的改变所致;而1-8样品,因为已发生霉变,表面已有明显的腐败变质现象,可能也是导致其检测结果异常较大的原因。

(4)由插页XXIV图4-2、5-2可见,九香虫制品各样品间也具有较好的一致性,差异较大的2-25、2-28样品,经过对“制品”各样品性状特征中的“色泽”进行比较观察,大多数炮制品表面呈棕黑色至黑色,显油润光泽,且略泛油光,而2-25、2-28样品表面均呈棕褐色,可能是由于炮制程度的不同所致,从而影响到其“气”的异常。

(5)由插页XXIV图6-1、6-2可见,在九香虫生品与制品的区分性分析模型中,二者并不能完全区分。这是因为九香虫生制品“气”的主要成分均为有机硫类成分(即两者在两类主成分贡献率中均以7号传感器的贡献率最大),九香虫炮制后仅是改变了药材“气”中的部分成分,并未改变其主要成分。这也符合九香虫炮制目的是“矫味”,而其“功能主治”不变的传统理论。

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,2020:11-12.
[2] 苗明三,孙玉信,王晓田. 中药大辞典[M]. 太原:山西科学技术出版社,2017:19.

[3] 宋立人. 中华本草:第9册(第25卷)[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:173-174.
[4] 徐国钧. 中国药材学[M]. 北京:中国医药科技出版社,1996:1790.
[5] 程超寰,杜汉阳. 本草药名汇考[M]. 上海:上海古籍出版社,2004:11.
[6] 张成江,江艳,陈儒嘉. 固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析九香虫气味成分[J]. 遵义医学院学报,2018,41(6):751-757.
[7] 海铮,王俊. 电子鼻信号特征提取与传感器优化的研究[J]. 传感技术学报,2006,19(3):606-609.
[8] 刘勇,林辉,闫永红,等. 电子鼻技术及应用研究进展[J]. 传感器世界,2011,17(11):62-66.
[9] 冷晓红,陈海燕,郭鸿雁. 电子鼻技术在中药领域的应用[J]. 西北药学杂志,2019,34(3):426-428.
[10] 潘玉成,宋莉莉,叶乃兴,等. 电子鼻技术及其在茶叶中的应用研究[J]. 食品与机械,2016,32(9):213-218.
[11] 于慧春,王俊. 电子鼻技术在茶叶品质检测中的应用研究[J]. 传感技术学报,2008,21(5):748-752.
[12] 叶耀辉,张博文,郑红梅,等. 顶空进样GC-MS分析柴胡不同炮制品的挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(18):11-14.
[13] BERNARDO M S, GONÇALVES M, LAPA N, et al. Determination of aromatic compounds in eluates of pyrolysis solid residues using HS-GC-MS and DLLME-GC-MS[J]. Talanta, 2009, 80(1):104-108.
[14] 张依欣,龚千锋,何雁,等. 姜制香薷的炮制工艺优选及其挥发性成分的HS-GC-MS分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(14):162-167.
[15] 费程浩,戴辉,苏杭,等. 电子鼻技术的研究进展及其在中药行业中的应用[J]. 世界中医药,2019,14(2):257-262.
[16] 杨诗龙,吴娜,袁星,等. 中药“气味”鉴别的现状与思考[J]. 世界科学技术-中医药现代化,2014,16(9):1876-1879.
[17] 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):228-230.
[18] 孙桂菊,李群. 护理营养学[M]. 南京:东南大学出版社,2013:81.
[19] 潘大理. 九香虫治愈血管瘤4例[J]. 中医杂志,1987,28(11):40.
[20] 杨勤建,雷良蔚,潘希雄,等. 中药复方香龙散(含药血清)诱导人胃癌细胞凋亡的研究[J]. 湖北中医学院学报,1999(1):43-44.
[21] 侯晓晖,孙廷,李晓飞. 九香虫三氯甲烷浸提物对两种癌细胞增殖和周期的影响[J]. 中成药,2012,34(12):2278-2281.
[22] 侯晓晖,孙廷,李晓飞. 九香虫粗提物对SGC-7901和HepG2细胞增殖及细胞周期的影响[J]. 时珍国医国药,2013,24(1):108-109.
[23] 檀军,郭建军,魏超,等. 九香虫水淋巴对胃癌SGC-7901细胞体外增殖的抑制作用[J]. 山地农业生物学报,2013,32(2):119-122.
[24] 于声,段斯亮,李海叶,等. 九香虫水提液对两种癌细胞的作用研究[J]. 广西师范大学学报(自然科学版),2015,33(1):104-108.
[25] 任启俊,刘宝康,戚一曼,等. 九香虫醇提物对大鼠运动能力及骨骼肌抗氧化酶系的影响[J]. 西北农业学报,2013,22(12):170-173.
[26] 高颖晖,周万红,窦鹏,等. 九香虫醇提物对运动大鼠骨骼肌抗氧化酶活性及其基因表达水平的影响[J]. 生物技术通报,2015,31(12):146-149.
[27] 高源,陈建伟,李鹏,等. 九香虫抗凝血作用的研究[J]. 现代中药研究与实践,2010,24(3):34.
[28] 李尚伟,赵柏松,杜娟. 九香虫抗菌肽CeAMPI的分离纯化和抗菌活性检测[J]. 昆虫学报,2015,58(6):610.

基于电子鼻技术分析生、制九香虫药材“气”特征

(正文见 145 - 147 页)

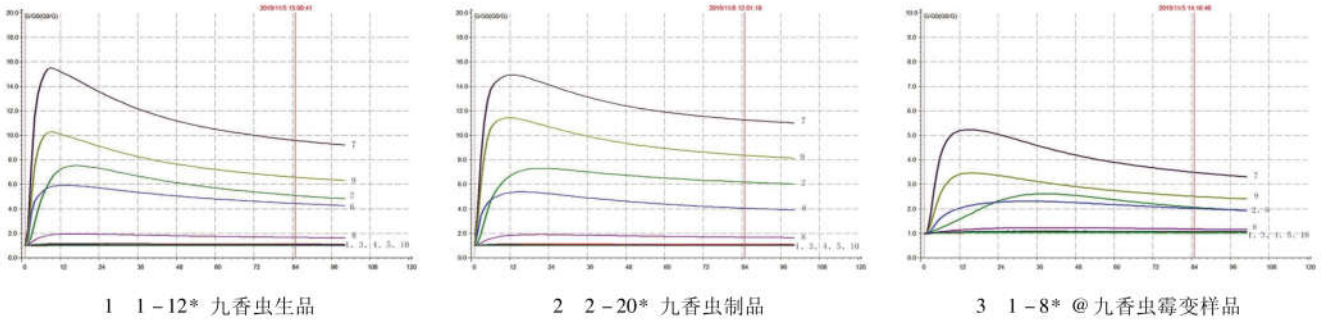


图1 各传感器对九香虫样品“气”响应值曲线图

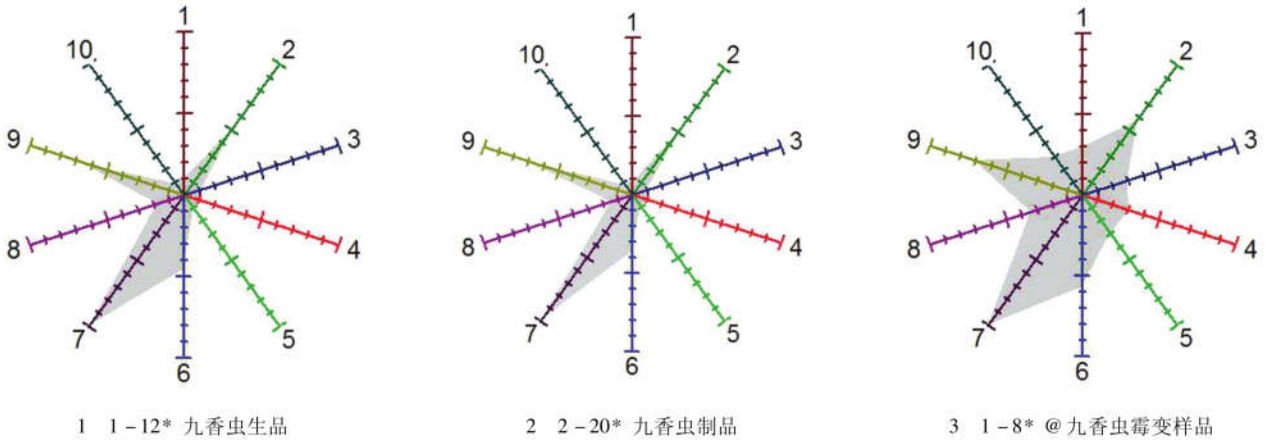


图2 各传感器对九香虫样品“气”响应值雷达图

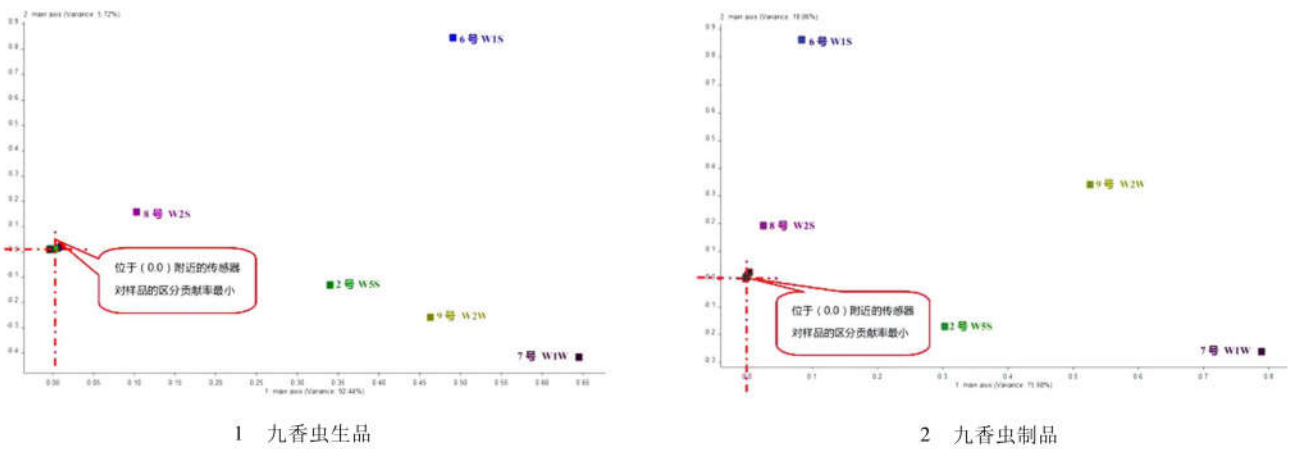


图3 各传感器对九香虫样品“气”特征贡献率的 Loadings 分析图

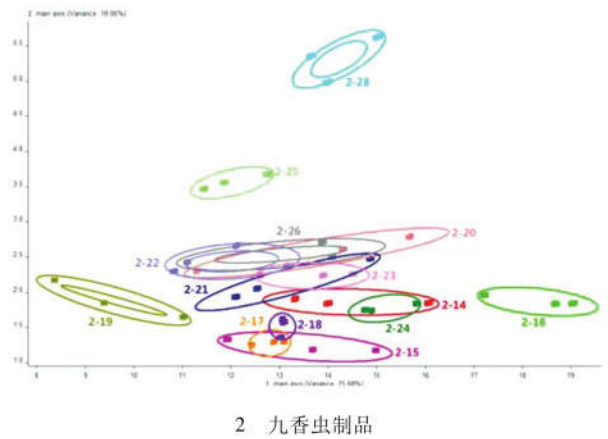
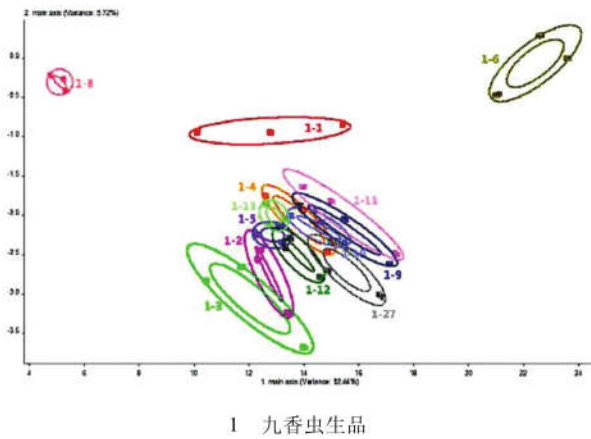


图4 九香虫样品“气”特征的PCA主成分分析图

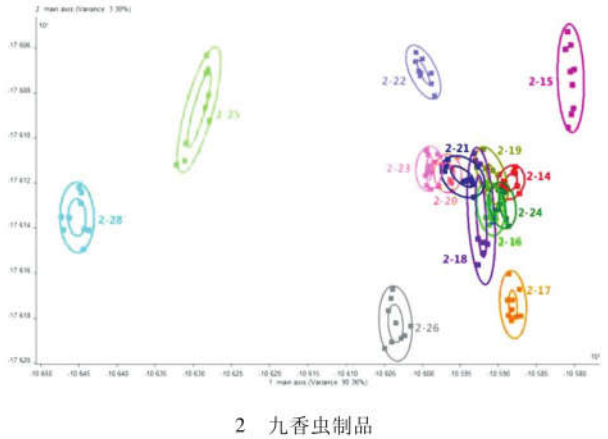
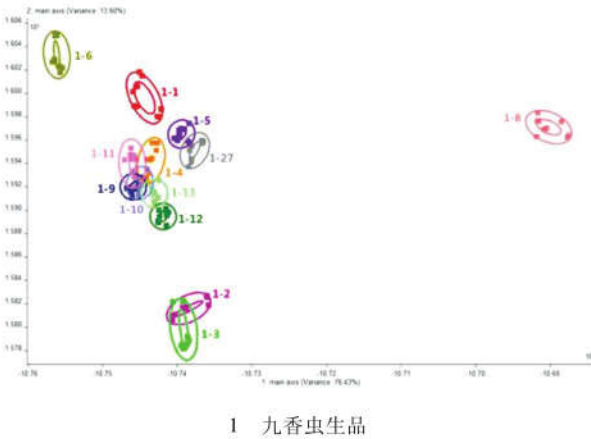


图5 九香虫样品“气”特征的LDA线性判别分析图

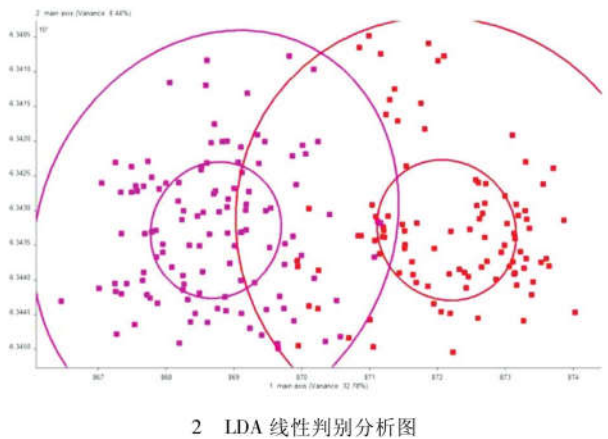
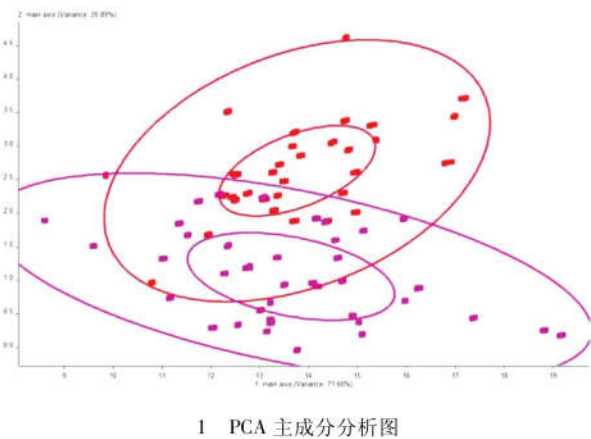


图6 九香虫生品与制品“气”特征的区别性分析模型图