

## 基于电子鼻和电子舌技术分析紫菀药材的气味特征

王蓉<sup>1,2</sup>, 郭伟娜<sup>1,2</sup>, 刘倩倩<sup>3</sup>, 夏成凯<sup>1,2\*</sup>

(1. 亳州职业技术学院药学院, 安徽亳州 236800; 2. 安徽省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 230031)

**摘要:**目的 基于电子鼻和电子舌技术分析紫菀药材的气味特征。方法 通过电子鼻和电子舌检测出样品的响应值和味觉值, 利用主成分分析法、线性判别分析、Loading 等分析法对数据进行分析。结果 电子鼻能把不同药用部位区分开。电子舌结果显示, 安国紫菀鲜味大于亳州, 而苦味、甜味、涩味、丰富度更小; 无硫紫菀鲜味大于有硫紫菀, 而苦味、涩味、甜味更小, 丰富度相似; 亳州紫菀根甜味大于根茎, 而苦味更小; 根占比越大甜味、苦味、涩味越大; 根茎占比越大, 丰富度越大, 根和根茎都含有鲜味。结论 电子鼻、电子舌能快速、客观、简便地区分不同产地、加工方法、部位紫菀的气味特征, 为该药材规格鉴别提供新手段。

**关键词:**紫菀; 气味特征; 电子鼻; 电子舌

中图分类号: R282.5

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2022)05-1693-05

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2022.05.060

紫菀为菊科紫菀 *Aster tataricus* L. f. 属植物紫菀的干燥根和根茎, 其性温, 味辛、苦<sup>[1]</sup>, 有止咳、祛痰、抗菌、消炎、抗肿瘤等功效, 主要治疗支气管哮喘、肺结核和咯血等, 民间用于毒蛇咬伤和呼吸系统感染<sup>[2-3]</sup>。野生紫菀质量较差, 一般不作为药用, 故市场上均为人工栽培。紫菀的主要栽培产区有安徽亳州、河北安国, 市场调查显示, 亳州药材市场货源大多是从周边乡镇购进。另外, 紫菀商品规格与药用部位、干燥方法以及是否熏硫有关。

电子鼻是一种根据仿生学原理模拟人类嗅觉系统的人工智能电子仪器, 能识别简单与复杂气味, 主要由气敏传感器阵列、信号预处理单元、模式识别单元组成, 可对样品整体气味特征进行检测识别及分析。电子舌能将酸味、甜味、苦味、咸味、鲜味等基本味觉指标进行定量地分析, 所得到的结果反映了样品的整体信息, 又可称作指纹数据<sup>[4-8]</sup>。目前, 上述2种技术广泛应用于食品和农业检测、环境监测、有特殊气味疾病的检测等方面<sup>[9-10]</sup>, 在中药方面主要用于质量监测、产地鉴别、采收期判定、炮制工艺评价、中成药及其中间品质量评价监控、掩味效果评价、安慰剂效果评价<sup>[11]</sup>, 即在中药种植、采收、加工、贮藏、鉴别、炮制、制剂等方面<sup>[12]</sup>有着很大的价值, 具有稳定、快速、准确、测量方便、不耗材、不耗时等优点<sup>[13]</sup>, 弥补了其他鉴别方法样品处理复杂、耗材耗时等不足。因此,

本实验在市场调查基础上, 采用电子鼻、电子舌对不同加工方法、产地、药用部位紫菀进行气味识别研究, 以期为该药材规格鉴别提供快速、客观、简便的识别手段。

### 1 材料

1.1 仪器 电子鼻系统 PEN3 (德国 Airsense 公司); SA402B 味觉分析系统 (日本 Insent 公司)。

1.2 药材 紫菀原植物采挖于亳州周边乡镇和安国, 经安徽中医药大学方成武教授鉴定为正品, 除去泥土, 洗净, 清除母根和杂质, 将根和根茎分开, 烘干, 称定质量, 打粉, 过4号筛, 用于不同产地、部位及其比例分析; 不同规格药材购于亳州药材市场, 打粉, 过4号筛, 共15批, 编号1~15, 具体信息见表1。再按照药材根与根茎不同比例混合, 编号16~26。

### 2 方法

#### 2.1 电子鼻

2.1.1 传感器信号分析 电子鼻传感器对应的敏感成分见表2。以采样时间为横坐标, 响应信号值 (G/G0) 为纵坐标, 得到10条不同颜色曲线, 代表10根传感器在100 s内的响应值变化, 见图1。

2.1.2 精密度试验 将同一样品重复测定5次, 数据稳定, 各传感器响应值 RSD 均小于3%, 表明仪器精密度良好。

收稿日期: 2021-01-05

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金 (KJ2019A1177, KJ2020A1015); 安徽省教育厅技术技能大师工作室 (2020dsgzs24)

作者简介: 王蓉 (1982—), 女, 硕士, 实验师, 研究方向为中药质量分析。Tel: 13856878003, E-mail: wrong4538@163.com

\* 通信作者: 夏成凯 (1982—), 男, 硕士, 教授, 研究方向为中药及中药制剂分析。Tel: 13225679777, E-mail: 65005441@qq.com

网络出版日期: 2021-06-17

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1368.R.20210617.1514.002.html>

表1 样品信息

编号/性质	采挖或购买地	干燥方法	有无硫	药用部位
1	亳州涡阳义门	烘干	无	根
2	亳州涡阳义门	烘干	无	根茎
3	亳州十九里马寨(套种桃树)	烘干	无	根
4	亳州十九里马寨(套种桃树)	烘干	无	根茎
5	亳州十九里马寨(无套种)	烘干	无	根
6	亳州十九里马寨(无套种)	烘干	无	根茎
7	亳州谯东铜关	烘干	无	根
8	亳州谯东铜关	烘干	无	根茎
9	亳州谯东怀楼	烘干	无	根
10	亳州谯东怀楼	烘干	无	根茎
11	安国	烘干	无	根
12	安国	烘干	无	根茎
13	康美中药材市场	炕干	无	根·根茎
14-1	康美中药材市场	晒干	无	根
14-2	康美中药材市场	晒干	无	根·根茎
15-1	康美中药材市场	晒干	有	根·根茎
15-2	康美中药材市场	晒干	有	根
16	100%根	-	无	根
17	90%根+10%根茎	-	无	根·根茎
18	80%根+20%根茎	-	无	根·根茎
19	70%根+30%根茎	-	无	根·根茎
20	60%根+40%根茎	-	无	根·根茎
21	50%根+50%根茎	-	无	根·根茎
22	40%根+60%根茎	-	无	根·根茎
23	30%根+70%根茎	-	无	根·根茎
24	20%根+80%根茎	-	无	根·根茎
25	10%根+90%根茎	-	无	根·根茎
26	100%根茎	-	无	根茎

表2 电子鼻传感器对应的敏感成分

序号	传感器	敏感成分
1	W1C	芳香成分、苯类
2	W5S	氮氧化物
3	W3C	氨水、芳香成分
4	W6S	氢气
5	W5C	烷烃芳香成分
6	W1S	短链烷烃类
7	W1W	无机硫化物
8	W2S	醇类
9	W2W	芳香成分,有机硫化物
10	W3S	长链烷烃类

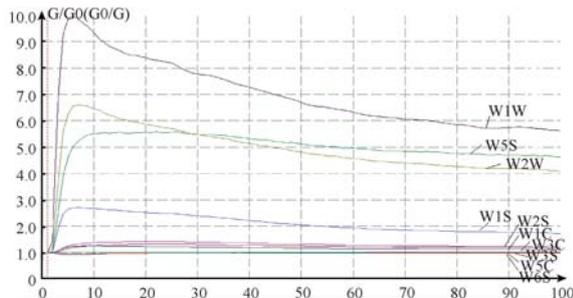


图1 电子鼻传感器响应强度曲线

各3g, 置于一次性塑料杯中, 用保鲜膜进行封闭, 即得。

2.1.4 测定方法 参考文献 [14] 报道, 采用直接顶空吸气流法, 将进样针头插入含样品粉末的杯中, 以电子鼻系统测定的平稳的响应值为指标, 对进样量、体积流量进行考察。最终确定, 测定方法为采样时间 100 s/组; 传感器冲洗时间 120 s; 传感器平衡时间 20 s; 待测样品准备时间 5 s; 体积流量 300 mL/min。

2.2 电子舌

2.2.1 待测样品制备 在室温下取“1.2”项下样品粉末各3g, 置于250 mL锥形瓶中, 80 mL去离子水溶解, 定容至100 mL, 超声处理30 min, 4 000 r/min离心10 min, 取上清液。

2.2.2 测定方法 传感器在3组基准液中分别清洗90、120、120 s, 平衡位置归零30 s, 达到平衡后进样测试30 s, 在另外2组基准液中再各清洗3 s, 传感器在新基准液中测试回味30 s, 循环4次, 见图2。

所有数据是以基准液(即人工唾液)为基准的绝对输出值, 测得酸味的无味点为-13、咸味的无味点为-6、其他无味点是0, 当味觉值小于无味点时, 表明没有相应的味道, 反之则有味道, 去掉第1次结果, 取后3次数据的平均值。由图2可知, 该传感器反应稳定, 有较好的重复性, 表明数据有效。

2.1.3 待测样品制备 在室温下取“1.2”项下样品粉末

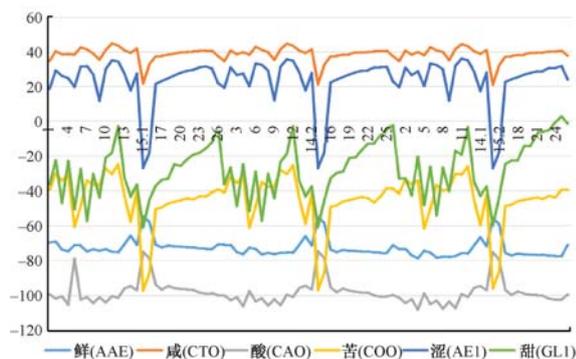


图2 原始数据后3次循环测试响应折线图

2.3 数据分析 使用电子鼻自带 WinMuster 软件中的 Loading 分析、主成分分析、线性判别法对数据进行处理。其中, Loading 分析是对传感器进行分析, 每个传感器代表着某一类的化学成分, 可分析出传感器区分样品的能力; 主成分分析是从特定方向寻找样品之间不同点的一种保持原有信息的基础上降低信息维数的算法<sup>[15]</sup>, 每个样品在主成分轴上将形成 1 个集合, 各集合之间距离表示其相互之间的相似度, 在主成分轴上的贡献率之和越接近 1, 样品原始信息包含度越大, 在此基础上结合判别率进行分析, 判别率大于 50% 表明区分效果良好, 小于 50% 表明区分度小; 线性判别法是缩小组内, 扩大组间差距, 组间距离越大, 区差异性越大, 第 1、2 主成分之和贡献率相近, 样品之间气味值区分度小。

### 3 结果

#### 3.1 不同产地紫菀气味分析

3.1.1 电子鼻 不同产地 W2W、W1W、W5S 对第 1、2 主成分值的贡献率大, 其中 W1S 对第 1 主成分贡献率大, 对第 2 主成分较小, 气味差异主要是在 W2W、W1W、W5S、W1S 上, 即氮氧化合物、短链烷烃、硫化物, 见图 3。

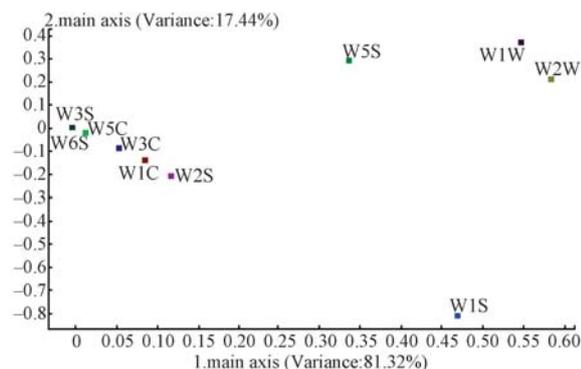


图3 不同产地紫菀 Loading 分析图

在亳州、安国产样品的主成分分析中, 第 1、2 主成分之和为 98.93%, 基本涵盖了原始信息, 见图 4。由此可知, 2 地样品组间距离大, 其中安国产者 LDA 分析对第 1 主成分贡献率大, 亳州产者 LDA 分析对第 2 主成分贡献率大。另外, 2 地无重叠部分, 表明区分度显著, 见图 5。

#### 3.1.2 电子舌 亳州(涡阳义门、十九里马寨、谯东铜

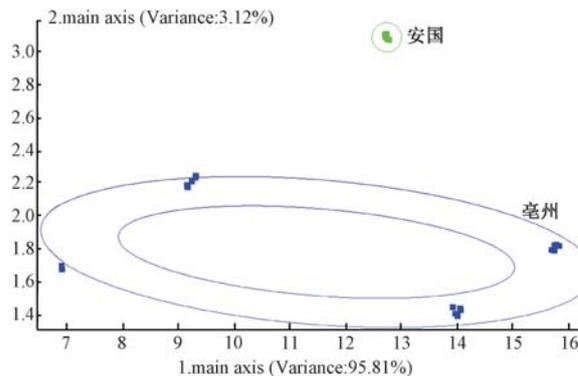


图4 不同产地紫菀主成分分析图

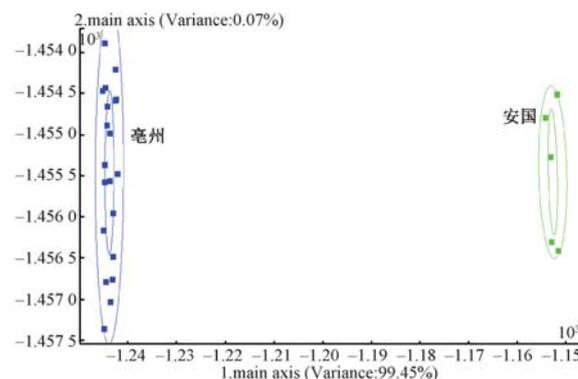


图5 不同产地紫菀 LDA 分析图

关、怀楼) 产样品根苦味与甜味比值均小于 1, 表明甜味更明显, 而其根茎两者比值均大于 1, 表明苦味更明显; 安国产样品根和根茎两者比值均大于 1, 表明苦味更明显, 见图 6。

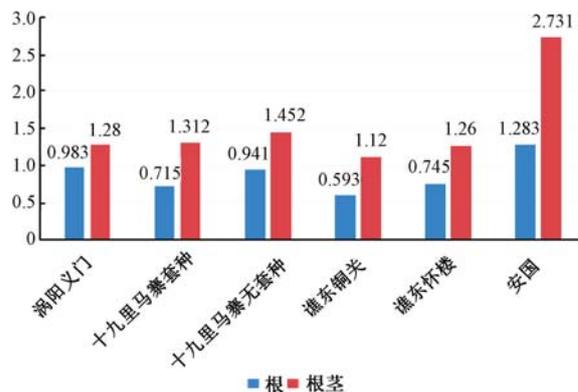


图6 不同产地紫菀根和根茎苦味与甜味比值

#### 3.2 不同加工方法紫菀气味分析

3.2.1 电子鼻 气味差异主要是在 W1S、W2W、W1W、W5S, 即氮氧化合物、短链烷烃、硫化物, 见图 7。另外, 电子鼻对短链烷烃的区分最大; 氮氧化合物、硫化物相对于不同产地样品, 第 1 主成分贡献率降低, 第 2 主成分贡献率升高。

晒干、炕干、烘干样品主成分贡献率总和为 98.05%, 基本涵盖了原始信息; 晒干、烘干样品有重叠部分, 表明两者气味更相似, 判别率为 51.7%; 能区分烘干、炕干样

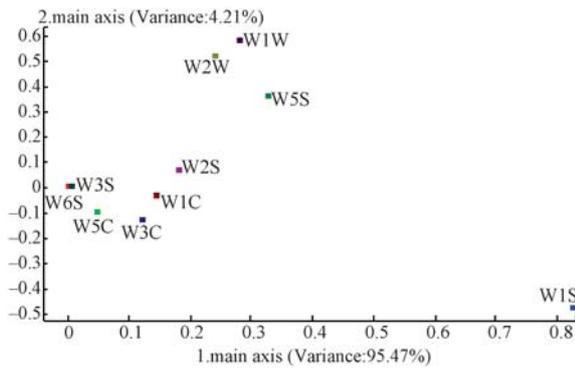


图7 不同加工方法紫菀 Loading 分析图

品的区分度较大, 判别率为 88.2%; 晒干、炕干样品之间的判别率为 52.1%, 表明能区分开, 见图 8。

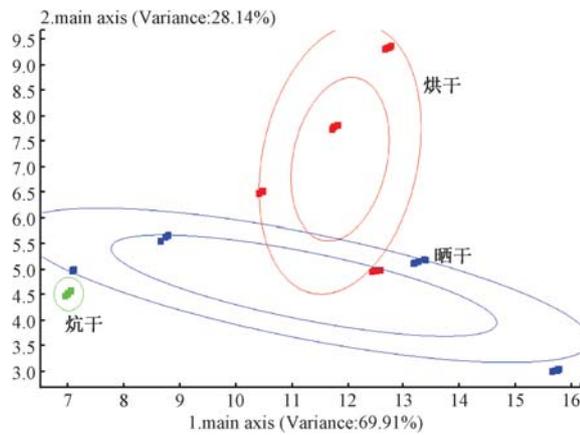


图8 不同干燥方法紫菀的主成分区分度分析图

有硫、无硫样品的第 1、2 主成分之和为 99.686%, 判别率为 15.3%; 有硫样品对第 1 主成分的贡献率大, 无硫样品对第 2 主成分的贡献率大, 但两者有重叠部分, 表明区分度低, 见图 9。再对两者进行 LDA 判别因子分析, 测得主成分总和为 99.702%, 表明区分明显, 其中有硫样品对第 1 主成分的贡献率大, 无硫样品对第 2 主成分的贡献率大, 见图 10。

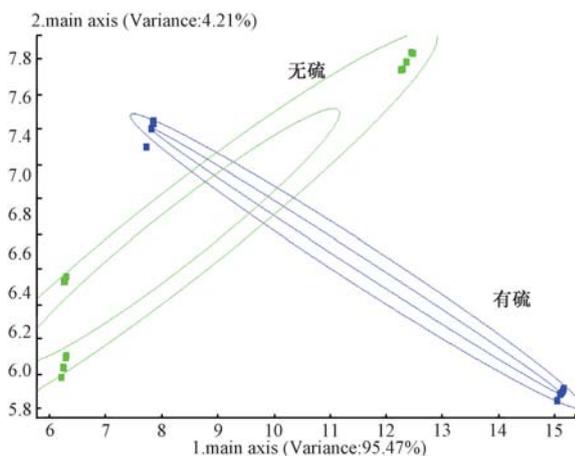


图9 有硫、无硫紫菀主成分区分度分析图

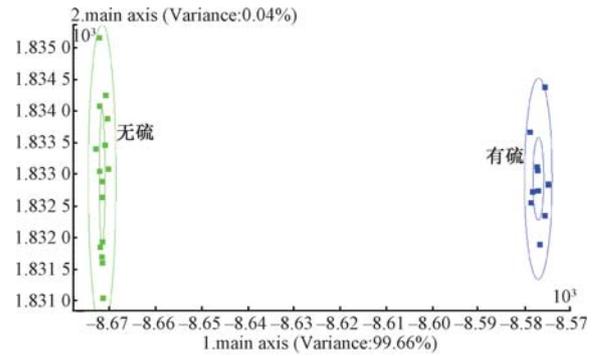


图10 有硫、无硫紫菀 LDA 分析图

3.2.2 电子舌 15-1、15-2 为有硫样品, 13、14-1、14-2 为无硫样品, 有硫样品苦、涩、甜味觉值比无硫样品大, 而鲜味的味觉值更小; 在丰富度方面, 有硫、无硫样品味觉值相似, 见图 11。由此可知, 晒干、烘干、炕干只是干燥方法的不同, 对紫菀表面气味的影响较小, 味觉值变化不明显。

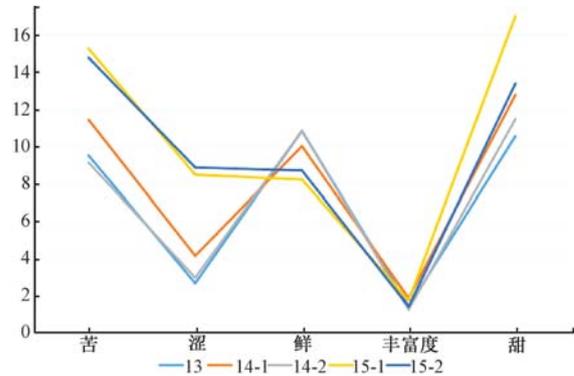


图11 不同加工方法紫菀味觉值图

3.3 不同药用部位、根和根茎及其不同比例紫菀气味分析

3.3.1 电子鼻 紫菀根和根茎第 1、2 主成分之和为 93.99%, 原始信息包含度小, 判别率低, 表明两者表面挥发性气味相似, 无法区分, 见图 12。

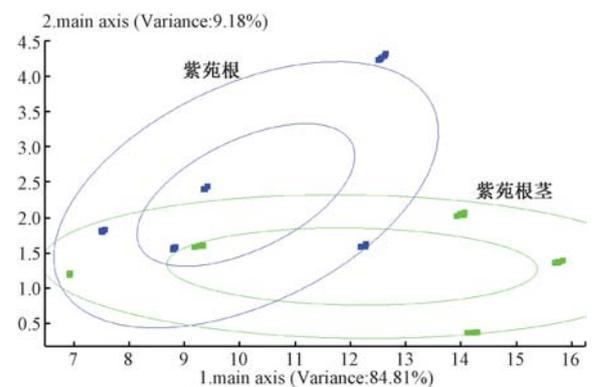


图12 不同药用部位紫菀主成分区分度分析图

通过 LDA 判别因子分析, 可知紫菀根和根茎区分度大, 前者对第 2 主成分的贡献率大, 后者对第 1 主成分的贡献率大。见图 13。另外, 16 号 (100% 根)、26 号

(100%根茎)样品区分度大,其他根和根茎比例样品区分度不明显。

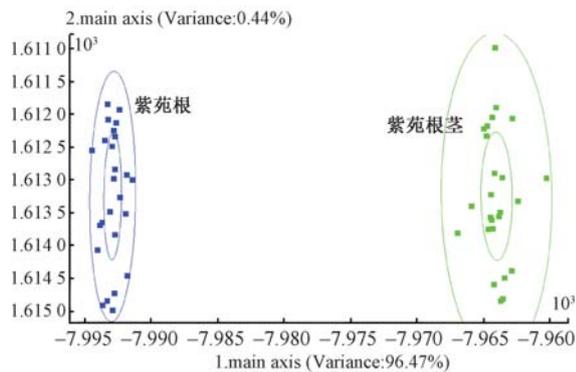


图13 不同药用部位紫苑 LDA 分析图

3.3.2 电子舌 紫苑根苦、涩、甜味的味觉值比根茎大,两者差异最大的是甜味,并且前者丰富度和鲜味的味觉值小于根茎,见图7。紫苑根占比越大,甜、苦、涩的味觉值越大;占比越小,丰富度味觉值越大;两者鲜味的味觉值无相关性,见图14。

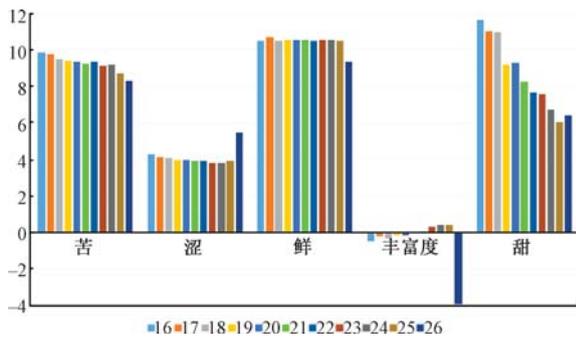


图14 不同比例紫苑味觉值

#### 4 讨论

本研究发现不同产地的紫苑受各产地气候、温度、土壤、栽培方法等的影响,表面气味不同,电子鼻和电子舌技术对不同产地的紫苑区分显著。对不同加工方法的紫苑的气和味的检测,有硫紫苑和无硫紫苑差异性明显。烘干、晒干、炕干区分度不大。不同药用部位的鉴别主要是性状鉴别。电子鼻技术对不同药用部位根和根茎及其不同比例区分度不明显。通过电子舌技术显示紫苑根偏甜,紫苑根茎偏苦。当单独使用电子鼻技术或者电子舌系统技术不能够区分时,使用电子鼻与电子舌融合技术,能提高检测的区分率。嗅觉味觉技术的气味融合方法在实现中药材品质鉴别中效果更佳。

目前对中药材的鉴别方法主要是性状鉴别和显微鉴别。性状鉴别和显微鉴别适用于鉴别中药材的真伪,而对于不同产地、不同加工方法等的鉴别有一定的局限。TLC、HPLC、GC、GC-MS等现代技术应用虽然比较广泛,但是

样品前处理复杂,以上方法通常是对样品的单一成分或一类成分进行定性定量的研究。电子鼻和电子舌技术样品前处理和分析过程简单、分析速度快、对样品气和味是整体信息的研究。因此,电子鼻和电子舌技术实现了气味的客观性表达,使气和味成为可以量化的指标,以期为中药材的鉴别提供了新思路和新方法。

#### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 342.
- [2] 牛倩, 孙鹏, 张慢慢, 等. 中药紫苑的化学成分研究进展[J]. 安徽农学通报, 2016, 22(13): 30-31.
- [3] 范玲, 王鑫, 朱晓静, 等. 紫苑化学成分及药理作用研究进展[J]. 吉林中医药, 2019, 39(2): 269-273.
- [4] 曹煌, 张铁军, 张静雅, 等. 基于电子鼻和电子舌技术的辛味中药气-味的表征研究[J]. 中草药, 2016, 47(11): 1962-1967.
- [5] 陆晨浩, 王曦如, 仲梦涵, 等. 基于GC-MS和电子感官技术分析发芽对黑麦茶风味的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(10): 192-197.
- [6] 邓龙, 刘雄飞, 刘贤标, 等. GC-MS-O结合电子鼻对橄榄油挥发性成分的分析与鉴别[J]. 中国食品学报, 2019(5): 276-286.
- [7] 拱健婷, 赵丽莹, 徐东, 等. 基于电子鼻气味指纹图谱与XGBoost算法鉴别姜黄属中药[J]. 中国中药杂志, 2019(24): 5375-5381.
- [8] 李佳慧, 陈欣, 邹慧琴, 等. 电子鼻联合支持向量机建立苦杏仁不同炮制品及走油程度快速判别模型[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(10): 2389-2394.
- [9] 张冬月, 吴浩善, 李思雨, 等. 电子鼻技术鉴别通关藤真伪及其道地性[J]. 中成药, 2018, 40(10): 2228-2233.
- [10] 周福, 连梨梨, 张劲松, 等. 基于电子鼻的社区获得性肺炎常见病位间的气味图谱特征识别[J]. 中华中医药杂志, 2019(12): 5954-5956.
- [11] 黄得栋, 何微微, 晋玲, 等. 基于电子鼻技术区分不同产地的南五味子[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(23): 22-26.
- [12] 付智慧, 李淑军, 刘鹏, 等. 电子舌在中药研究中的应用现状及前景展望[J]. 中成药, 2016, 38(11): 2454-2457.
- [13] 朱涛, 张云, 岳显可, 等. 在法定标准中谨慎扩大部分中药来源的可行性研究[J]. 中国现代应用药学, 2019, 36(1): 90-93.
- [14] 黄勤挽, 范润勇, 陈晓玉, 等. 基于味觉指纹技术的中药附子10种炮制品快速辨别研究[J]. 时珍国医国药, 2017, 28(2): 369-373.
- [15] 夏成凯, 宋芊芊, 方成武. 基于电子鼻技术区分不同产地的牡丹皮药材[J]. 中国现代应用药学, 2019, 36(21): 2633-2637.