

基于电子鼻技术的国产血竭与进口血竭快速鉴别研究

刘 杰 杨瑶珺 王文伟 雷诚世 李 梦 吕晓娜 戴 待

(北京中医药大学中药学院,北京,100102)

摘要 目的:鉴别进口血竭与国产血竭。方法:通过电子鼻检测国产血竭和进口血竭气味在传感器上的响应值,并采用判别因子(Discriminant Factorial Analysis,DFA)进行分析。结果:进口血竭和国产血竭气味差异明显。结论:电子鼻技术对进口血竭和国产血竭气味的判别与传统经验鉴别一致,电子鼻技术结合数学模型可以作为中药质量快速鉴别的方法。

关键词 进口血竭;国产血竭;电子鼻;快速鉴别

Quick Identification of Resina Draconis and Sandguis Draconis with Electronic Nose

Liu Jie, Yang Yaojun, Wang Wenwei, Lei Chenshi, Li Meng, Lyu Xiaona, Dai dai

(School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China)

Abstract Objective: To identify Resina Draconis and Sandguis Draconis with electronic nose. **Methods:** Detecting the maximum response of electronic nose sensors on Resina Draconis and Sandguis Draconis using the DFA model. **Results:** The odor difference between the two medications is significant. **Conclusion:** Electronic nose can be used to quickly identify Resina Draconis from Sandguis Draconis.

Key Words Resina Draconis; Sandguis Draconis; Electronic Nose; Quick Identification

中图分类号:R282.5;R-331 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1673-7202.2015.04.028

血竭是珍贵的中药传统品种,其性味甘、温、咸、平,兼有活血化瘀、止血补血的功效。古代主要用于治疗跌打损伤、金枪等症,内科亦用之^[1]。现代临床用血竭主要分两种:进口血竭(麒麟竭)和国产血竭(龙血竭)^[2]。据2010版《中华人民共和国药典》规定,进口血竭为棕榈科植物麒麟竭(*Daemonorops draco* Bl)果实渗出的树脂经加工制成^[3]。主产于印度尼西亚、马来西亚等地。国产血竭为百合科植物剑叶龙血树[*Dracaena cochinchinensis*. (Lour.) S. C. Chen]的含脂木材经提取得到的树脂^[4],主产于我国广西、云南等地^[5]。

经市场调查发现,进口血竭与国产血竭价格相差很大,进口血竭一般为2000~4000元/kg,国产血竭一般为200~400元/kg。在利益的驱使下,部分不法商贩在进口血竭中掺入松香、达玛树脂等物质,或直接将国产血竭作为进口血竭出售^[6]。由于进口血竭和国产血竭二者外观颜色气味相似,依靠传统的经验鉴别很难将二者区分开^[7]。

电子鼻(Electronic Nose)也称气味指纹分析仪,是20世纪90年代在材料科学和传感技术的基础上发展起来的分析、识别和检测复杂嗅味和挥发性成分的仪器,具有类似鼻子的功能^[8],在饮料^[9-11]、酒类^[12-14]、食品^[15-18]、环境监测^[19-21]、临床^[22-23]等领域得到了广泛应用。中药材感官评价是中药鉴定

的重要内容,但经验和主观性太强,难以客观化和标准化界定,有学者认为,电子鼻有望弥补这方面的不足,将广泛用于中药鉴定研究领域^[24-25]。

1 资料与方法

1.1 一般资料

1.1.1 仪器 FOX 3000 电子鼻(法国 Alpha. M. O. S. 公司);BS-124S 电子分析天平;FW-135 粉碎机。

1.1.2 样品 收集国产血竭药材14批、进口国产血竭8批,采集地为河北安国药材市场、安徽亳州药材市场、河南、哈尔滨、香港、新加坡等地。经北京中医药大学杨瑶珺教授鉴定均为正品血竭。制备进口血竭样品8份,国产血竭样品14份,随后,所有样品制成粉末,过4号筛。样品见表1。

1.2 方法

1.2.1 气味测定方法 以电子鼻对进口血竭和国产血竭样品的气味进行测定,分析记录样品的数值曲线。每个样品测定3次,以平均值计。电子鼻测定条件:称样量0.05 g,孵化温度45℃,孵化时间10 min,进样量1500 μL。

1.2.2 数据分析方法 数据采用判别因子分析法(DFA)进行分析。DFA是构建模型、并识别未知试样的一种算法。DFA是通过数学变换,能够使同类组群数据间的差异尽可能缩小,而不同类组群数据

间的差异尽可能扩大,以建立更好的识别的数据模型^[26]。

表 1 血竭样品表

编号	样品名	采集时间	购买地点	备注
1	芒果牌龙血竭	2013. 6	安国	国产
2	芒果牌龙血竭	2013. 6	安国	国产
3	云杉牌龙血竭	2013. 5	亳州	国产
4	云杉牌龙血竭	2013. 6	安国	国产
5	永孜堂牌龙血竭	2013. 5	亳州	国产
6	永孜堂牌龙血竭	2013. 6	安国	国产
7	余仁生牌国产血竭	2013. 7	香港	国产
8	余仁生牌国产血竭	2013. 7	香港	国产
9	国产血竭	2013. 9	新加坡	国产
10	国产血竭	2013. 9	新加坡	国产
11	德信牌国产血竭	2013. 9	新加坡	国产
12	德信牌国产血竭	2013. 9	新加坡	国产
13	潜耳牌龙血竭	2013. 7	河南	国产
14	潜耳牌龙血竭	2013. 7	河南	国产
15	印尼皇冠血竭(加工)	2013. 10	香港	进口
16	印尼皇冠血竭(加工)	2013. 10	香港	进口
17	印尼皇冠血竭	2013. 4	安国	进口
18	印尼皇冠血竭	2013. 4	安国	进口
19	印尼皇冠血竭	2013. 5	亳州	进口
20	印尼皇冠血竭	2013. 5	亳州	进口
21	进口血竭(原装)	2013. 11	哈尔滨	进口
22	进口血竭(原装)	2013. 11	哈尔滨	进口

2 结果

2.1 国产和进口血竭的 DFA 判别模型的建立 用电子鼻分别对国产和进口血竭的 22 个样品按照确定的实验条件进行检测,每份样品重复 3 次。分别建立进口血竭、国产血竭的训练集、测试集 DFA 判别模型。选取一部分国产样品与进口样品为训练集,建立 DFA 模型,用于验证未知血竭样品,建立 DFA 模型如下图 1 所示。

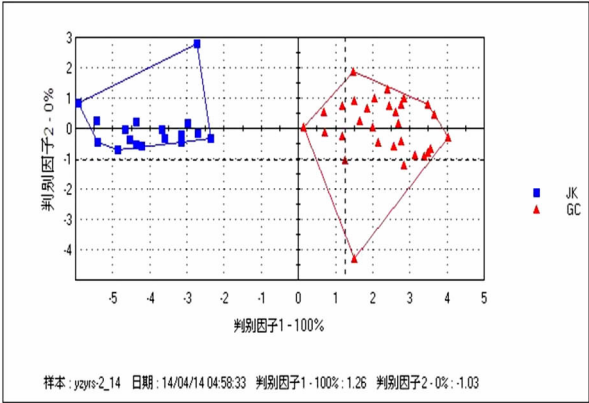


图 1 进口血竭和国产血竭训练集 DFA 模型

如图 1 所示,电子鼻将国产血竭样品与进口血竭样品分成了两个区域,红色区域为国产血竭,蓝色区域为进口血竭,两种不同的血竭样品的差别主要

表现在判别因子 1(100),进口血竭落在了 Y 轴的左侧,国产血竭落在了 Y 轴的右侧。训练得分表明所用样品均经过确认,且识别值均为 100 分。由 DFA 判别模型可基本知晓国产血竭和进口血竭在气味上有着一定的区别。训练得分如表 2 所示。

表 2 国产血竭与进口血竭的训练得分

样本名	识别组	经过验证的	识别值
1 - 1	GC	确认	100
1 - 2	GC	确认	100
1 - 3	GC	确认	100
2 - 1	GC	确认	100
2 - 2	GC	确认	100
2 - 3	GC	确认	100
3 - 1	GC	确认	100
3 - 3	GC	确认	100
4 - 1	GC	确认	100
7 - 1	GC	确认	100
7 - 2	GC	确认	100
7 - 3	GC	确认	100
8 - 1	GC	确认	100
8 - 2	GC	确认	100
8 - 3	GC	确认	100
9 - 1	GC	确认	100
10 - 1	GC	确认	100
10 - 2	GC	确认	100
10 - 3	GC	确认	100
11 - 1	GC	确认	100
11 - 2	GC	确认	100
11 - 3	GC	确认	100
12 - 1	GC	确认	100
12 - 2	GC	确认	100
12 - 3	GC	确认	100
13 - 1	GC	确认	100
13 - 2	GC	确认	100
13 - 3	GC	确认	100
14 - 1	GC	确认	100
14 - 2	GC	确认	100
15 - 1	JK	确认	100
15 - 2	JK	确认	100
15 - 3	JK	确认	100
16 - 1	JK	确认	100
16 - 2	JK	确认	100
16 - 3	JK	确认	100
18 - 1	JK	确认	100
18 - 2	JK	确认	100
18 - 3	JK	确认	100
20 - 1	JK	确认	100
20 - 2	JK	确认	100
20 - 3	JK	确认	100
21 - 1	JK	确认	100
21 - 2	JK	确认	100
21 - 3	JK	确认	100
22 - 1	JK	确认	100
22 - 2	JK	确认	100
22 - 3	JK	确认	100

2.2 用测试集对判别模型进行评价 结果如图 2。蓝色区域为进口血竭,红色区域为国产血竭,黑点则表示未知样品。图中可以看出,未知国产血竭样品落在 Y 轴的右侧,未知进口血竭样品落在 Y 轴的左侧,分别属于各自的区域,这表明 DFA 模型有一定的判别能力。未知得分如表 3 所示。

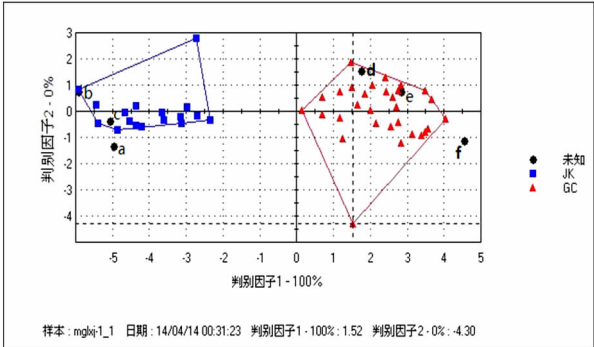


图 2 进口血竭与国产血竭验证

表 3 不同品牌血竭样品 DFA 模型的未知得分表

编号	样本名	识别组	经过验证的	识别值
a	17-1	JK	确认	96.6
b	19-1	JK	确认	100
c	19-2	JK	确认	99.7
d	2-1	GC	确认	96.1
e	5-1	GC	确认	100
f	5-3	GC	确认	94.6

从上表可以看出,用以测试的 6 组数据中,经过验证所有组的识别值均大于 90%,表明 DFA 模型对本课题所得的血竭样品的预测结果正确率较高。从识别组来看,绝大部分数据组给出了正确的识别,说明 DFA 模型在判别国产血竭和进口血竭中具有一定的应用意义。

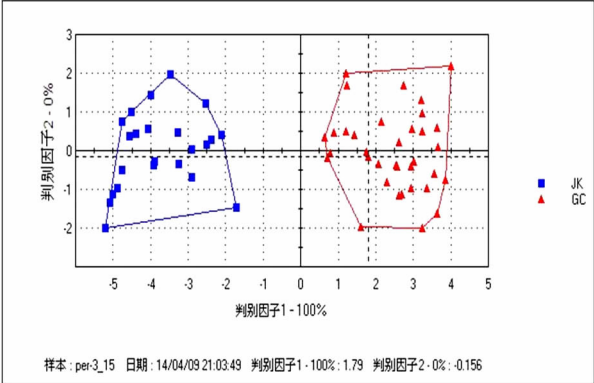


图 3 国产血竭和进口血竭 DFA 模型建立

2.3 对每份样品的每根传感器最大响应值建库,进行 DFA 建模 DFA 判别结果如图 3。结果表明:DFA 判别模型能够很好的区分国产血竭和进口血竭样品,对进口血竭与国产血竭的鉴别具有一定的研

究意义。

3 讨论

综上所述,电子鼻技术在一定程度上可以快速鉴别开进口血竭与国产血竭,但本课题的实验只进行了部分样品的初步摸索,由于客观条件的局限性没有收集到足够多的样本,实验中并没有完全包括所有品种的血竭,因此不同品种血竭间电子鼻的气味识别仍需在收集大量样本后再进一步研究。建议结合二者化学成分等进行进一步分析讨论。

参考文献

[1]李枫,张蓓蕾.活血圣药—血竭研究综述[J].上海医药,1998,19(8):33-34.

[2]石聪,于浩飞,胡炜彦,等.进口血竭与国内血竭的研究对比[J].现代生物医学进展,2011,23(11):4790-4792,4777.

[3]国家药典委员会.中华人民共和国药典 2010 年版第一部[S].北京:化学工业出版社,2010:133-134.

[4]龚文君.中药血竭的质量控制研究[D].无锡:江南大学,2008.

[5]孙胜利.中药国产血竭的质量控制研究[D].上海:第二军医大学,2002.

[6]胡双丰.血竭药材真伪鉴别[J].中南药学,2008,6:766-767.

[7]王洋.龙血竭化学成分研究及人工诱导龙血竭与野生龙血竭化学成分的比较研究[D].昆明:昆明医学院,2011.

[8]杜瑞超,冯怡,徐德生,等.电子鼻技术及其在中药行业中的应用前景[J].中国实验方剂学杂志,2013,19(5):348-351.

[9]鲁小利,海铮,王俊.可乐饮料的电子鼻检测研究[J].浙江大学学报:农业与生命科学版,2006,32(6):677-682.

[10]乔艳霞,李志西,Niamat Ullah,等.食醋陈化期电子鼻的监测研究[J].现代食品科技,2014,30(7):298-305.

[11]赵洁,于海燕.电子鼻与电子舌在饮料品质评价中的应用[J].上海应用技术学院学报:自然科学版,2014,14(2):113-117.

[12]戴鑫,于海燕,肖作兵.电子鼻和电子舌在饮料酒分析中的应用近况[J].食品与发酵工业,2012,38(8):114-118.

[13]周海涛,殷勇,于慧春.劲酒电子鼻鉴别分析中传感器阵列优化方法研究[J].传感技术学报,2009,22(2):175-178.

[14]周亦斌.基于电子鼻的西红柿与黄酒的检测与评价研究[D].杭州:浙江大学,2005.

[15]李芳,孙静,黄沁怡,等.禽肉风味指纹和识别模型的建立[J].中国食品学报,2014,14(2):255-260.

[16]郭美娟,柴春祥,鲁晓翔,等.南美白对虾鲜度的气味检测技术研究[J].浙江农业学报,2014,26(1):20-25.

[17]程超,周志,汪兴平.电子鼻在食品科学中的应用[J].湖北民族学院学报:自然科学版,2014,32(1):5-11,23.

[18]柴春祥,杜利农,范建伟,等.电子鼻检测猪肉新鲜度的研究[J].食品科学,2008,29(9):444-447.

[19]吝涛.环境检测电子鼻与电子舌分析仪器设计[D].杭州:浙江大学,2007.

[20]方向生,施汉昌,何苗,等.电子鼻在环境监测中的应用与进展[J].环境科学与技术,2011,34(10):112-117,122.

[21]张勇,刘君华,吴浩扬,等.基于遗传神经网络的电子鼻在大气环境气体模式识别中的应用[J].仪器仪表学报,2001,22(3):225-226.

好,Rf 较适合。通过对照药材和西帕依固龈液比较,发现西帕依固龈液的主要斑点在药材中均可以找到,说明西帕依固龈液和药材的主要化学成分一致,西帕依固龈液漱口剂达到了将药材中的主要化学成分转移到制剂中的目的。

采用福林酚试剂法测定西帕依固龈液中总多酚的含量,反应原理为酚类化合物在碱性条件下可将钨钼酸还原,生成蓝色的化合物,颜色的深浅与酚含量呈正相关。没食子酸为没食子药材中主要酚类成分之一,选取没食子酸为对照品,采用福林酚试剂法测定总多酚含量,为有效控制西帕依固龈液的质量提供较为简便的检测方法。

采用 Shim-pack PREP 色谱柱,流动相为甲醇-1% 磷酸,流速 1 mL/min,检测波长为 273 nm,柱温为 25 ℃,并采用梯度洗脱程序进行含量测定,10 个批次的西帕依固龈液中没食子酸平均含量为 2.99 mg/mL,与其他成分分离度较良好。

彭燕^[17]等报道采用差示分光光度法测定西帕依固龈液中没食子酸的含量。秦贻强^[18]等报道采用反相高效液相色谱法进行没食子酸含量测定。本研究逐一对西帕依固龈液进行定性、定量分析,所采用的方法简单、快速、准确,通过对没食子酸的定性和定量分析,实现对西帕依固龈液中主要成份的监控,再配合总多酚含量的测定,从而建立西帕依固龈液的质量标准,为有效评价西帕依固龈液成品质量提供依据,同时有利于企业生产过程中的质量控制。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准维吾尔药分册[S]. 乌鲁木齐:新疆科技卫生出版社,1999:123.
- [2] 孙媛元. 西帕依固龈液对口腔白色念珠菌体外溶血活性研究[J]. 中国卫生产业,2014(9):27-28.
- [3] 王向,庞晓燕. 西帕依固龈液辅助治疗牙周炎疗效观察[J]. 山西医药志,2013,42(21):1284-1285.

- [4] 常瑾. 西帕依固龈液应用于单纯性牙龈炎与牙周炎的临床疗效与菌斑抑制情况分析[J]. 现代妇女(医学前沿),2014(5):32-32,19.
- [5] 李文媚,李映芳. 生理盐水与西帕依固龈液在门诊口腔护理中的应用[J]. 齐鲁护理杂志,2014,20(7):93-94.
- [6] 张静,孙莲莲. 西帕依固龈液在胃肠减压患者口腔护理中的应用[J]. 包头医学,2012,36(2):115-116.
- [7] 李婷,吴佩玲,闫亮,等. 含漱西帕依固龈液与 1% 双氧水对减少牙体治疗中细菌性气雾的临床研究[J]. 新疆医科大学学报,2010,33(4):459-460,462.
- [8] 木巴拉克·伊明江,布海里且木·阿里,曾灿丽,等. 维药没食子水提液的稳定性研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(11):53-58.
- [9] H. Hapidin, H. Abdullah, I. N. Soelaiman. The potential role of quercus infectoria gall extract on osteoblast function and bone metabolism[J]. Open Journal of Endocrine and Metabolic Diseases,2012,2(4):82-88.
- [10] 常占瑛,马桂芝,高晓黎,等. HPLC 法测定新疆不同产地石榴皮中没食子酸的含量[J]. 新疆医科大学学报,2009,32(11):1552-1553,1556.
- [11] 李洁,张雪佳,李柯翔,等. HPLC 测定维药睡莲华中没食子酸和烟花苷含量[J]. 中国中医药信息杂志,2014,21(8):92-94.
- [12] 刘起中,张可可. HPLC 法测定五倍子中没食子酸的含量[J]. 中草药,2002,33(5):427.
- [13] 任源,堵年生. HPLC 测定没食子中没食子酸的含量[J]. 华西药杂志,2005,20(1):71-72.
- [14] 司马义江·阿布都热西提,阿依努尔·阿木提. 高效液相色谱法测定维吾尔药制剂西帕依固龈液中没食子酸含量[J]. 中国药业,2012,21(21):27-28.
- [15] 马美范,王新明. 福林法测定啤酒多酚含量的研究[J]. 食品研究与开发,2013,34(5):93-96.
- [16] 马久太,单娜,卢新义等. HPLC 法测定冠心舒通胶囊中没食子酸的含量[J]. 世界中医药,2011,6(4):354-355.
- [17] 彭燕,苗爱东,王本富,等. 差示分光光度法测定西帕依固龈液中没食子酸的含量[J]. 中成药,2008,30(5):13-14.
- [18] 秦贻强,蔡小玲,龚勋,等. 西帕依固龈液中总鞣质和没食子酸的含量测定[J]. 中国医药科学,2012,2(5):97-98.

(2014-09-15 收稿 责任编辑:张文婷)

(上接第 585 页)

- [22] 陈星. 呼吸检测电子鼻及其在肺癌诊断应用中的研究[D]. 杭州:浙江大学,2008.
- [23] 郑哲洲. 基于电子鼻和证素辨证的 2 型糖尿病患者病证结合气味图谱研究[D]. 福建中医药大学,2014.
- [24] 邹慧琴,韩玉,邢姝,等. 电子鼻技术及其在中药领域中的应用[J]. 世界科学技术-中医药现代化,2012,14(6):2120-2125.

- [25] 杨瑶珺,张媛. 电子鼻鉴定技术在中药领域应用的展望[A]. 中国商品学会中药商品专业委员会. 第三届中国中药商品学术年会暨首届中药葛根国际产业发展研讨会论文集[C]. 中国商品学会中药商品专业委员会,2012:6.
- [26] 孙晓非. DFA 技术与应用研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2004.

(2014-07-19 收稿 责任编辑:张文婷)