

基于电子仿生感官技术的山楂不同炮制品颜色、味道变化研究

曲珍妮^{1,2}, 吕畅^{1,2}, 毕钰^{1,2,3}, 冯金鹰⁴, 朱娟娟^{1,2}, 周巧^{1,2}, 卢琪^{1,2}, 石典花^{1,2}, 戴衍朋^{1,2*}

1. 山东省中医药研究院, 山东 济南 250014

2. 国家中医药管理局中药蜜制和制炭炮制技术与原理重点研究室, 山东 济南 250014

3. 山东中医药大学, 山东 济南 250355

4. 山东省立第三医院, 山东 济南 250031

摘要: **目的** 基于电子仿生感官技术探索山楂 *Crataegi Fructus* 生品、炒山楂、焦山楂、山楂炭炮制过程变化规律, 表征炮制过程中的颜色、味道变化与内在有机酸之间的关系, 为山楂质量控制及评价提供依据。**方法** 利用电子眼技术, 通过明度值 (L^*)、黄蓝值 (b^*)、红绿值 (a^*) 和总色度值 (E_{ab}^*) 对山楂生品及不同炮制品的颜色进行客观表征。利用电子舌技术, 采集山楂生品及不同炮制品的味觉值, 绘制雷达图, 通过建立主成分分析 (principal component analysis, PCA) 模型、偏最小二乘-判别分析 (partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA) 模型、正交偏最小二乘-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 模型来区分山楂生品及其炮制品, 并与山楂炮制过程中总有机酸进行相关性分析。**结果** 电子眼分析结果显示, 随着炮制程度的加深, 整体颜色变暗加深、红色度值先升高后降低, 黄色度值降低, E_{ab}^* 、 L^* 与 b^* 数值明显下降。电子舌分析结果显示, 随着炮制程度的加深, 酸味先增加后减小; 鲜味先减小后增加; 涩味、涩味回味减弱; 山楂炭苦味、鲜味明显增加。滴定分析结果显示, 有机酸的含量随着炮制程度的加深, 呈现先升高后降低的趋势, 其中炒山楂有机酸含量最高。通过 Pearson 相关性分析得出, 电子舌酸味、涩味、涩味回味、丰富性与电子眼 L^* 、 a^* 、 b^* 、 E_{ab}^* 均呈显著正相关 ($P < 0.01$), 苦味、鲜味、咸味与 L^* 、 a^* 、 b^* 、 E_{ab}^* 均呈显著负相关 ($P < 0.01$), 苦味回味与 a^* 呈显著负相关 ($P < 0.01$)。电子眼色度值颜色特征 PCA 降维后第 1 主成分 (FAC1) 与总有机酸含量呈显著相关性 ($P < 0.01$), 电子舌味觉响应值 PCA 降维后 FAC1、第 2 主成分 (FAC2) 均与总有机酸含量呈显著相关性 ($P < 0.01$)。**结论** 基于电子仿生感官技术, 将外观、味道特征客观化, 可对山楂生品及不同炮制品进行鉴别, 并将客观数据作为山楂质量评价依据之一。

关键词: 电子仿生感官技术; 山楂; 炮制品; 电子眼; 电子舌; 主成分分析; 偏最小二乘-判别分析; 正交偏最小二乘法-判别分析; 有机酸; Pearson 相关性分析

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)20-6929-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.20.010

Color and taste changes of different processed products of hawthorn based on electronic bionic sensory technology

QU Zhenni^{1,2}, LYU Chang^{1,2}, BI Yu^{1,2,3}, FENG Jinying⁴, ZHU Juanjuan^{1,2}, ZHOU Qiao^{1,2}, LU Qi^{1,2}, SHI Dianhua^{1,2}, DAI Yanpeng^{1,2}

1. Shandong Academy of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250014, China

2. Key Laboratory of Processing Technology and Principle of Honey and Charcoal, National Administration of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250014, China

3. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China

4. Shandong Provincial Third Hospital, Jinan 250031, China

Abstract: Objective Based on electronic bionic sensory technology, the changes of hawthorn raw products, fried hawthorn, burnt

收稿日期: 2024-04-24

基金项目: 山东省重点研发计划 (2019GSF108150); 山东省中医药科技项目 (M-2023200); 山东省中医药科技项目 (Q-2023199); 山东省中医药科技项目 (2013132); 国家中医药综合改革示范区中医药科技共建项目 (GZY-KJS-SD-2023-053); 国家中医药管理局高水平重点学科建设项目 (ZYYZDXK-2023121)

作者简介: 曲珍妮 (1992—), 女, 汉, 山东烟台人, 研究实习生, 硕士, 研究方向为中药炮制。Tel: 13820830896@163.com

*通信作者: 戴衍朋 (1981—), 男, 汉, 山东济南人, 副研究员, 硕士, 研究方向为中药炮制。Tel: daiyanpeng1027@163.com

hawthorn and hawthorn charcoal during processing were explored, and the relationship between color, taste changes and internal organic acids during processing was characterized, which provided a basis for quality control and evaluation of hawthorn. **Methods** Using electronic eye technology, the color of raw hawthorn and different processed products was objectively characterized by lightness value (L^*), yellow-blue value (b^*), red-green value (a^*) and total color value (E_{ab}^*). The electronic tongue technology was used to collect the taste values of raw hawthorn and different processed products, and the radar map was drawn. The PCA model, PLS-DA model and OPLS-DA model were established to distinguish the raw hawthorn and its processed products, and the correlation with the total organic acids in the processing of hawthorn was analyzed. **Results** The results of electronic eye analysis showed that with the deepening of the processing degree, the overall color darkened and deepened, the redness value increased first and then decreased, the yellowness value decreased, and the E_{ab}^* , L^* and b^* values decreased significantly. The results of electronic tongue analysis showed that with the deepening of the processing degree, the sour taste increased first and then decreased. The umami decreased first and then increased; astringent taste, astringent aftertaste weakened; the bitterness and umami of hawthorn charcoal increased significantly. The results of titration analysis showed that the content of organic acids increased first and then decreased with the deepening of processing, and the content of organic acids in stir-fried hawthorn was the highest. Pearson correlation analysis showed that, the sour, astringent, astringent aftertaste and richness of the electronic tongue were significantly positively correlated with the electronic eye L^* , a^* , b^* and E_{ab}^* ($P < 0.01$). The bitter, umami and salty taste were significantly negatively correlated with L^* , a^* , b^* and E_{ab}^* ($P < 0.01$), and the bitter aftertaste was significantly negatively correlated with a^* ($P < 0.01$). The first principal component FAC1 and the total organic acid content were significantly correlated ($P < 0.01$) after the principal component analysis of the color characteristics of the electronic eye color value. The first principal component FAC1 and the second principal component FAC2 were significantly correlated with the total organic acid content after the principal component analysis of the electronic tongue taste response value ($P < 0.01$). **Conclusion** Based on the electronic bionic sensory technology, the appearance and taste characteristics can be objectified, and the raw hawthorn and different processed products can be identified, and the objective data can be used as one of the basis for the quality evaluation of hawthorn.

Key words: electronic bionic sensory technology; hawthorn; processed products; electronic eye; electronic tongue; principal component analysis; partial least squares-discriminant analysis; orthogonal partial least squares-discriminant analysis; organic acid; pearson correlation analysis

电子眼技术模拟人眼的感知, 分析复杂样品的视觉信息, 可快速准确客观量化中药的外观性状。电子舌技术利用传感器序列模拟人的味觉感受机制, 将味道转化为客观数据, 可通过数据分析对样品进行鉴别与归类。近年来, 电子仿生感官技术已广泛应用于中医药研究领域^[1], 用“颜色”“味道”对中药进行质量评价^[2-3]、真伪鉴别^[4]、产地区分^[5]、化学成分相关性研究^[6]及炮制前后区分^[7]等。山楂为蔷薇科山楂属植物山里红 *Crataegus pinnatifida* Bge. var. *major* N. E. Br.或山楂 *C. pinnatifida* Bge.的干燥成熟果实。具有消食健胃、行气散瘀、化浊调脂的功效^[8]。山楂有炒黄、炒焦、炒炭、蒸制、蜜制、醋制、酒制等多种炮制方法, 目前常用的炮制规格为生山楂、炒山楂、焦山楂、山楂炭等, 均为清炒法, 炮制程度逐步加深。通过前期调研发现不同饮片企业技术人员对山楂炮制程度的认识差异较大, 判断炮制终点主要靠主观判断, 而不同人员的“认知差异”造成市售山楂饮片炮制程度差异极大, 进一步使得山楂各规格应用“倒挂”, 影响临床疗效。

本实验通过采用电子仿生感官技术对不同炮制

程度的山楂进行分析, 客观描述山楂及炮制品颜色、味道变化, 将炮制工艺客观数据化^[9], 为中药炮制终点判断和饮片质量评价提供极大借鉴作用。

1 仪器与材料

1.1 仪器

SA-402B型电子舌, 日本 Insent 公司; VA400型电子眼, 法国 Alpha MOS 公司; CJJ78-1型磁力搅拌器, 上海梅香仪器有限公司; LC-EA6S型电陶炉, 广东顺德忠臣电器有限公司; ST80型远红外测温仪, 美国雷泰公司; FW-100型高速万能粉碎机, 北京市永光明医疗仪器有限公司; SQP型电子天平, 北京多利斯科学仪器有限公司; KQ-200VDE型三频数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; V-100型真空泵, 瑞士步琦有限公司; TDL-40B型离心机, 上海安亭科学仪器厂。

1.2 试剂与材料

氯化钾(20220401)、酒石酸(2022807)均购自天津市大茂化学试剂厂; 氢氧化钾(20190910)、盐酸(20131023)均购自国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钠标准滴定溶液(20240221)购自天津

市科密欧化学试剂有限公司；酚酞，分析纯，购自天津市科密欧化学试剂有限公司；无水乙醇，分析纯，富宇精细化工有限公司；娃哈哈纯净水，杭州娃哈哈集团有限公司。16批市售山楂样品经山东省中医药研究院石典花研究员鉴定，均为蔷薇科山楂属植物山里红 *C. pinnatiida* Bge. var. *major* N. E. Br. 的干燥成熟果实。样品信息见表1。

2 方法

2.1 样品的制备

参照《中国药典》2020年版一部项下收载的山楂炮制方法，以老药工传统经验为参考，将收集的16批生山楂（生1~16）饮片，分别制备炒山楂（炒1~16）、焦山楂（焦1~16）、山楂炭（炭1~16）饮片各16批。山楂生品及不同程度炮制品外观如图1所示。

2.2 样品处理方法

2.2.1 电子眼分析 开启 IRIS 视觉分析仪，待仪器



图1 山楂生品及不同程度炮制品

Fig. 1 Hawthorn raw products and different degrees of processed products

稳定后，使用24色色彩校正板校准仪器。照明模式设置为顶部及底部照明，单一快照模式拍照。取16批山楂及不同炮制品样品粉末适量，置于样品盘中，变换位置，拍照2次，取平均值，收集 L^* 、 a^* 、 b^* 值及总色度值 E_{ab}^* 数据。

2.2.2 电子舌分析 取16批山楂生品及不同炮制品粉末（过4号筛），样品量2.00g，置100mL具塞锥形瓶中，加入100mL去离子水，搅拌，超声30min，3000r/min离心10min，滤过，取滤液30mL，浸入电子舌分析探头，采集时间为120s，清洗时间30s，记录各传感器响应信号。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验 取同一批生山楂（生10）样品，电子眼、电子舌重复测定6次，结果显示数据稳定，各响应值的RSD均小于3.0%，表明电子眼、电子舌仪器精密度良好。

2.3.2 重复性试验 取同一批生山楂（生10）样品

编号	批号	产地	公司
1	201101	山东临沂	山东百味堂中药饮片有限公司
2	20201201	山东青州	山东建联嘉盛中药有限公司中药饮片厂
3	220608	山东青州	嘉兴东方国药饮片股份有限公司
4	210101	山东青州	山东百味堂中药饮片有限公司
5	210629	山东青州	山东省中医院
6	2112272	山东临沂	安徽普仁中药饮片有限公司
7	220201	河北安国	广东时珍制药有限公司
8	GX211204	山东临沂	广西紫云轩中药科技有限公司
9	211102	山东临沂	安徽省泽华国药饮片有限公司
10	211220	河南新乡	河南张仲景大药房股份有限公司
11	2203012	山东临沂	安徽益生源中药饮片科技有限公司
12	2201093	河北安国	四川新荷花中药饮片股份有限公司
13	21011501	山东临沂	哈尔滨市润禾中药饮片加工厂
14	220629	山东青州	江西江中中药饮片有限公司
15	A220202	山东临沂	湖北金贵中药饮片有限公司
16	2208001	山东青州	安国市聚药堂药业有限公司

5份，用电子眼、电子舌测定，结果显示数据稳定，各响应值的RSD均小于3.0%，表明重复性良好。

2.3.3 稳定性试验 取同一批生山楂（生10）样品，用电子眼、电子舌分别于0、2、4、8、12、24h检测，结果显示数据稳定，各响应值的RSD均小于3.0%，表明该方法稳定性良好。

2.4 有机酸的含量测定

供试品溶液的制备方法参照《中国药典》2020年版一部山楂项下有机酸的测定方法。用0.1mol/L氢氧化钠滴定液滴定至溶液由无色变为粉红色并保持30s不褪色，记录消耗氢氧化钠滴定液的体积，每1mL氢氧化钠滴定液相当于6.404mg枸橼酸。

3 结果与分析

3.1 电子眼对山楂生品及不同炮制品外观颜色的鉴定

16批山楂生品及不同炮制品的色度值见表2。在电子眼收集的色泽数据中， L^* 表示明度， a^* 表示绿

色到红色, b^* 表示蓝色到黄色, $E_{ab}^*=(L^{*2}+a^{*2}+b^{*2})^{1/2}$, 且数值越大, 颜色越浅。结果显示, E_{ab}^* 、 L^* 与 b^* 通道数值下降明显, 且随着炮制程度的加深, E_{ab}^* 、 L^* 与 b^* 数值越来越低, 符合炮制过程中山楂颜

色不断加深的特征, a^* 通道下降程度有限, 即随着炮制程度的不断加深, 整体上明度变暗、红色度值先升高后降低, 黄色度值降低, 颜色变深, 与肉眼观察结果相符。

表 2 电子眼测定山楂及其炮制品色度值

Table 2 Determination of color value of hawthorn and its processed products by electronic eye

序号	生山楂				炒山楂				焦山楂				山楂炭			
	L^*	a^*	b^*	E_{ab}^*												
1	72.44	6.51	34.32	80.43	63.01	7.61	30.26	70.31	39.02	5.80	10.07	40.72	31.42	3.61	-0.27	31.63
2	69.72	6.83	33.29	77.56	61.70	9.02	31.44	69.83	50.99	7.66	19.80	55.23	32.90	4.72	1.58	33.27
3	79.78	6.35	32.83	86.50	63.73	7.93	30.38	71.04	43.65	7.57	12.54	46.04	32.15	3.90	0.51	32.38
4	70.87	7.21	35.80	79.72	64.43	7.81	32.55	72.61	41.05	7.68	11.30	43.26	31.90	4.13	0.57	32.17
5	77.22	10.02	32.60	84.41	65.66	9.58	32.12	73.72	46.12	7.29	16.08	49.38	30.96	3.71	-0.88	31.19
6	76.69	8.91	35.67	85.05	69.19	8.47	34.26	77.67	47.01	8.56	15.95	50.37	33.28	6.22	2.40	33.94
7	77.97	7.23	34.39	85.52	65.54	8.59	32.79	73.79	47.80	8.52	16.27	51.20	32.95	4.49	1.10	33.27
8	77.76	7.93	33.50	85.04	70.76	8.48	33.94	78.93	43.95	8.23	14.44	46.99	32.14	3.66	0.14	32.35
9	78.49	7.97	31.41	84.92	62.41	8.52	28.58	69.17	45.47	6.00	14.86	48.21	33.28	6.30	2.41	33.96
10	76.60	9.49	35.38	84.91	72.73	11.15	34.47	81.25	42.40	9.03	13.88	45.52	33.58	6.25	2.58	34.25
11	73.56	7.32	35.29	81.91	61.88	7.78	30.45	69.40	42.73	8.18	13.89	45.67	31.16	4.13	-0.34	31.44
12	75.43	7.49	34.58	83.31	63.80	8.10	29.66	70.82	39.97	6.42	9.71	41.63	33.25	5.81	1.95	33.81
13	79.75	6.21	36.19	87.80	67.85	8.04	33.91	76.28	47.84	8.48	16.06	51.17	33.84	6.19	2.67	34.50
14	68.36	7.81	33.86	76.69	60.37	8.94	30.53	68.24	42.55	8.17	12.47	45.08	32.76	4.54	1.16	33.09
15	76.26	10.27	32.47	83.52	64.48	9.71	32.16	72.70	44.44	7.79	13.98	47.24	32.51	4.74	1.41	32.88
16	81.88	7.78	30.49	87.72	66.29	8.76	30.86	73.64	41.01	8.51	10.50	43.18	31.16	3.98	-0.29	31.41
平均值	75.80	7.83	33.88	83.44	65.24	8.66	31.77	73.09	44.12	7.74	13.86	46.93	32.45	4.77	1.04	32.85

利用 Origin 2019 软件构建山楂生品与不同炮制品色度值的三维图 (图 2), 由图 2 可知, 山楂生品及不同炮制品在颜色上存在较大差异, 可明显区分, 通过电子眼技术可实现山楂生品及不同炮制程度样品的定性鉴别。山楂生品及不同炮制品颜色编码的

雷达图 (图 3) 显示的数值为颜色编码, 相同颜色经过的范围为该样品颜色编码范围, 且峰值越高, 表明该颜色编码占比越大。

由图 3 可以看出, 山楂生品及不同炮制品在颜色上差异明显, 山楂生品的颜色编码范围为 2 965~4 041, 炒山楂的颜色编码范围为 2 692~3 512, 焦山楂的颜色编码范围为 1 604~2 422, 山楂炭的颜色编码范围为 1 076~1 621。山楂生品在颜色编码 3 511、炒山楂在颜色编码 2 966、焦山楂在颜色编码 1 893、山楂炭在 1 348 上占比较大, 与其他颜色差异很大, 且随着炮制程度的加深, 粉末颜色逐渐加深, 由粉红变成黑棕色, 其不同的颜色编码可作为山楂及不同炮制品颜色判别依据, 山楂生品及不同程度炮制品颜色编码见表 3。

3.2 电子舌对山楂生品及不同炮制品味道的判别

3.2.1 不同批次山楂生品及炮制品的电子舌检测与分析 本实验数据是以基准液为标准^[10]的绝对输出值, 根据各传感器的响应值, 采用 Origin 2019 软件建立山楂生品及不同炮制品味觉信息的雷达图

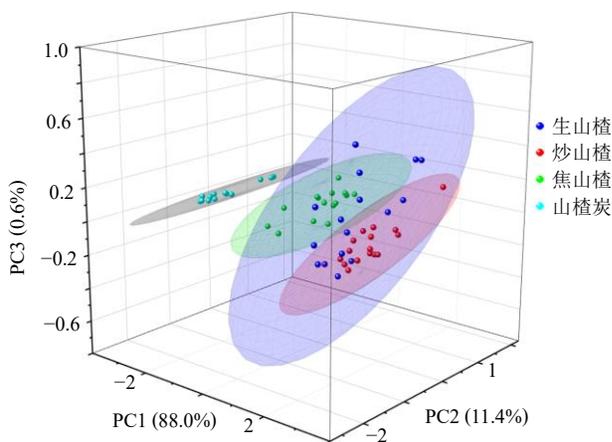


图 2 山楂生品及其不同炮制品色度值三维图

Fig. 2 Three-dimensional diagram of chromaticity values of raw hawthorn and its different processed products

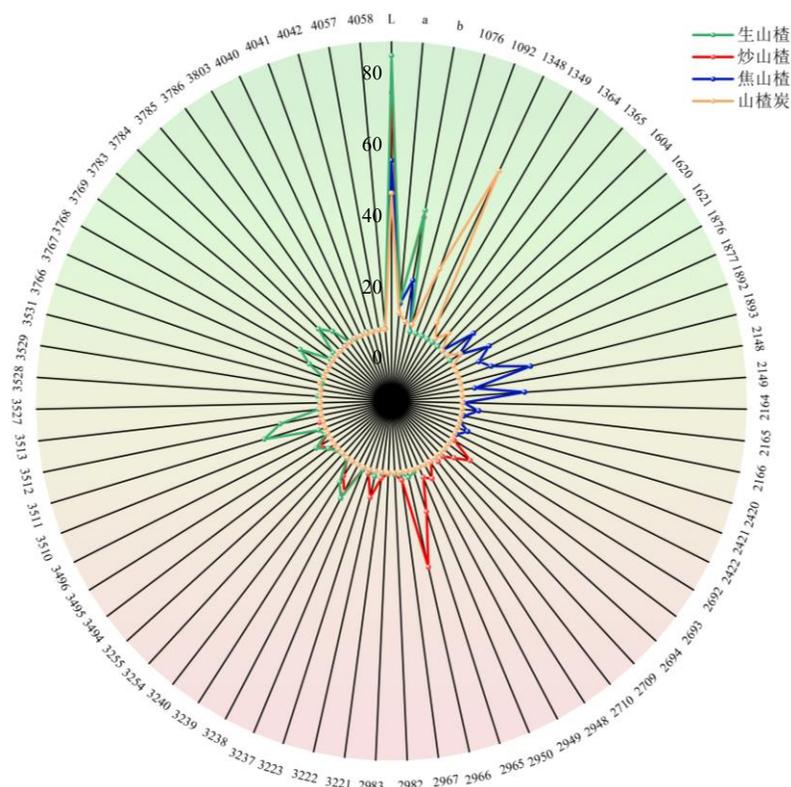


图 3 山楂生品及不同炮制品颜色编码雷达图

Fig. 3 Color coded radar map of hawthorn raw products and different processed products

表 3 山楂生品及不同程度炮制品颜色编码范围

Table 3 Color coding range of hawthorn raw products and different degrees of processed products

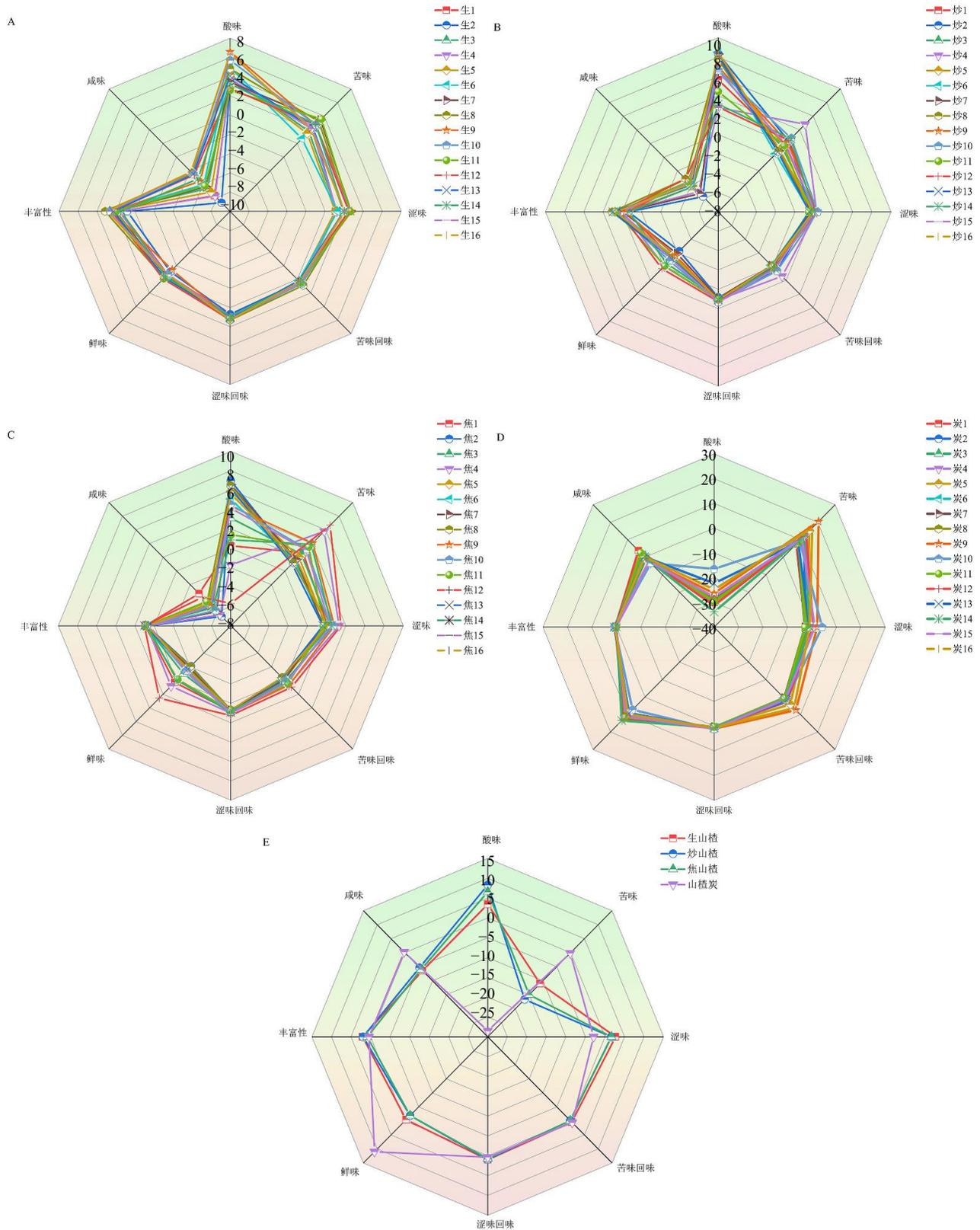
样品	颜色编码范围	颜色范围	主要颜色编码	主要颜色
生山楂	2 965~4 041		3 511	
炒山楂	2 692~3 512		2 966	
焦山楂	1 604~2 422		1 893	
山楂炭	1 076~1 621		1 348	

(图 4)。图 4-A 显示, 不同批次生山楂酸味、苦味和咸味差异较大, 少量批次咸味值低于-6, 表明不具有咸味响应, 其余味觉差异较小, 生山楂 SZ9 酸味值最高, SZ1 的苦味值最高。图 4-B~D 显示, 炮制后所有批次样品均具有咸味值响应, 且咸味响应值增加, 酸味响应值先增加后减少, 苦味值、鲜味值随着炮制程度的加深而增大, 不同批次炒山楂、焦山楂的酸味值差异较大, SZ4 的炒山楂、焦山楂的苦味响应值均较高。图 4-E 显示, 山楂炭的味觉变化较显著, 山楂炭的酸味大幅度降低, 苦味增加, 涩味减小, 鲜味、咸味增加。炒山楂的酸味值最高, 焦山楂、山楂炭的酸味值逐渐减小, 苦味逐渐增加。且随着炮制程度的增加, 酸味呈现出先增加后减小的趋势。不同炮制程度的山楂饮片的苦味回味、涩味回味以及丰富性变化不大。

3.2.2 山楂饮片炮制前后味道变化比较

(1) 主成分分析 (principal component analysis, PCA) 及偏最小二乘-判别分析 (partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA): 采用 SIMCA 14.1 软件将生山楂、炒山楂、焦山楂、山楂炭 4 组样品的味觉值进行 PCA, 结果见图 5-A, 其中山楂炭与其他 3 类可区分, 生山楂、炒山楂、焦山楂不能各聚为一类, 3 类样品有很大程度的重叠。

生山楂及其不同炮制品的 PLS-DA 结果见图 5-B, PLS-DA 为有监督模式识别方法, 可区分组间差异, R^2 和 Q^2 为该模型评价指标, 分别代表其可解释度和预测能力^[12]。 $R^2=0.989$ 、 $Q^2=0.844$, 表明该模型的可解释度与预测能力良好, 焦山楂与山楂炭各自聚为一类, 可明显区分, 而生山楂与炒山楂不能各聚为一类, 有很大程度的重叠。

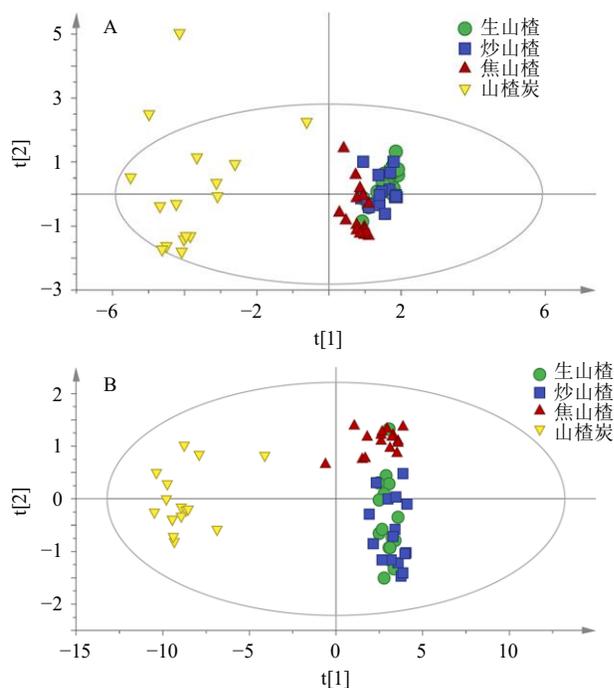


A-生山楂味觉信息雷达图；B-炒山楂味觉信息雷达图；C-焦山楂味觉信息雷达图；D-山楂炭味觉信息雷达图；E-山楂生品及不同炮制品味觉信息雷达图。

A-raw hawthorn taste information radar map; B-fried hawthorn taste information radar map; C-coke hawthorn taste information radar map; D-hawthorn charcoal taste information radar map; E-hawthorn raw products and different processed products taste information radar map.

图4 山楂生品及不同炮制品味觉信息雷达图

Fig. 4 Taste information radar chart of hawthorn raw products and different processed products



A-PCA 聚类图; B-PLS-DA 聚类图。

A-PCA cluster diagram; B-PLS-DA clustering diagram.

图5 山楂生品及不同炮制品味觉信息分析图

Fig. 5 Taste information analysis chart of hawthorn raw products and different processed products

(2) 山楂生品及不同程度炮制品正交偏最小二乘法-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA): 为进一步阐述炮制对山楂味道的影响, 采用 SIMCA 14.1 软件将不同炮制程度的山楂饮片各味觉响应值进行 OPLS-DA, 得 OPLS-DA 聚类图 (图 6-A) 和变量投影重要性 (variable importance projection, VIP) 值 (图 6-B), 对模型进行验证, 置换检验数设置 200, 得味觉置换检验图 (图 6-C), 且右边所建立模型原始值均高于左边置换检验的 Q^2 值, Q^2 回归线在 y 轴的截距为负值, 表明未产生过拟合, 可用于分析^[11]。以 VIP 统计差异图中 $VIP > 1$ 为标准, 分析山楂及炮制品味觉的差异, 结果显示, 山楂炭与焦山楂区分效果较明显, 分别可与生山楂及炒山楂分开, 而生山楂与炒山楂有很大程度重叠, 无法分开。在生山楂、炒山楂、焦山楂、山楂炭的 OPLS-DA 模型中, 以 $VIP > 1$ 为筛选标准, 结合配对 t 检验筛选差异标志物, 共筛选出 3 个差异标记滋味, 分别为酸味、咸味、鲜味, 表明在当前条件下, 电子舌检测技术和 OPLS-DA 能够对炒山楂、焦山楂、山楂炭或生山楂、焦山楂、山楂炭判别区分。

将生山楂及炒山楂各味觉响应值进行 OPLS-

DA, 得 OPLS-DA 聚类图 (图 6-D) 和 VIP 值 (图 6-E)。结果显示, 除个别批次外, 生山楂与炒山楂各聚为一类, 经过 200 次置换检验, 得生山楂及炒山楂味觉置换检验图 (图 6-F), 右边所建立模型原始值均高于左边置换检验的 Q^2 值, Q^2 回归线在 y 轴的截距为负值, 说明模型可靠, 未出现过拟合现象。以 $VIP > 1$ 为筛选标准, 结合配对 t 检验筛选差异标志物, 共筛选出 2 个差异标记滋味, 分别为酸味、咸味, 利用电子舌技术和 OPLS-DA, 可对生山楂及炒山楂进行判别区分。该结果表明, 凭借味道能区分味道差异较大的山楂炮制品, 且可以较准确的判别炮制程度。

(3) 方差分析: 采用 Origin 2019 软件分别对 4 种规格山楂的味觉值进行单因素方差分析, 通过 Fisher 检验得到表 4。在酸味中炒山楂与焦山楂、山楂炭与生山楂、炒山楂与山楂炭、焦山楂与山楂炭有显著性差异; 在苦味、涩味、咸味、鲜味、苦味回味中山楂炭与生山楂、炒山楂、焦山楂有显著性差异; 在咸味中生山楂与炒山楂具有显著性差异。

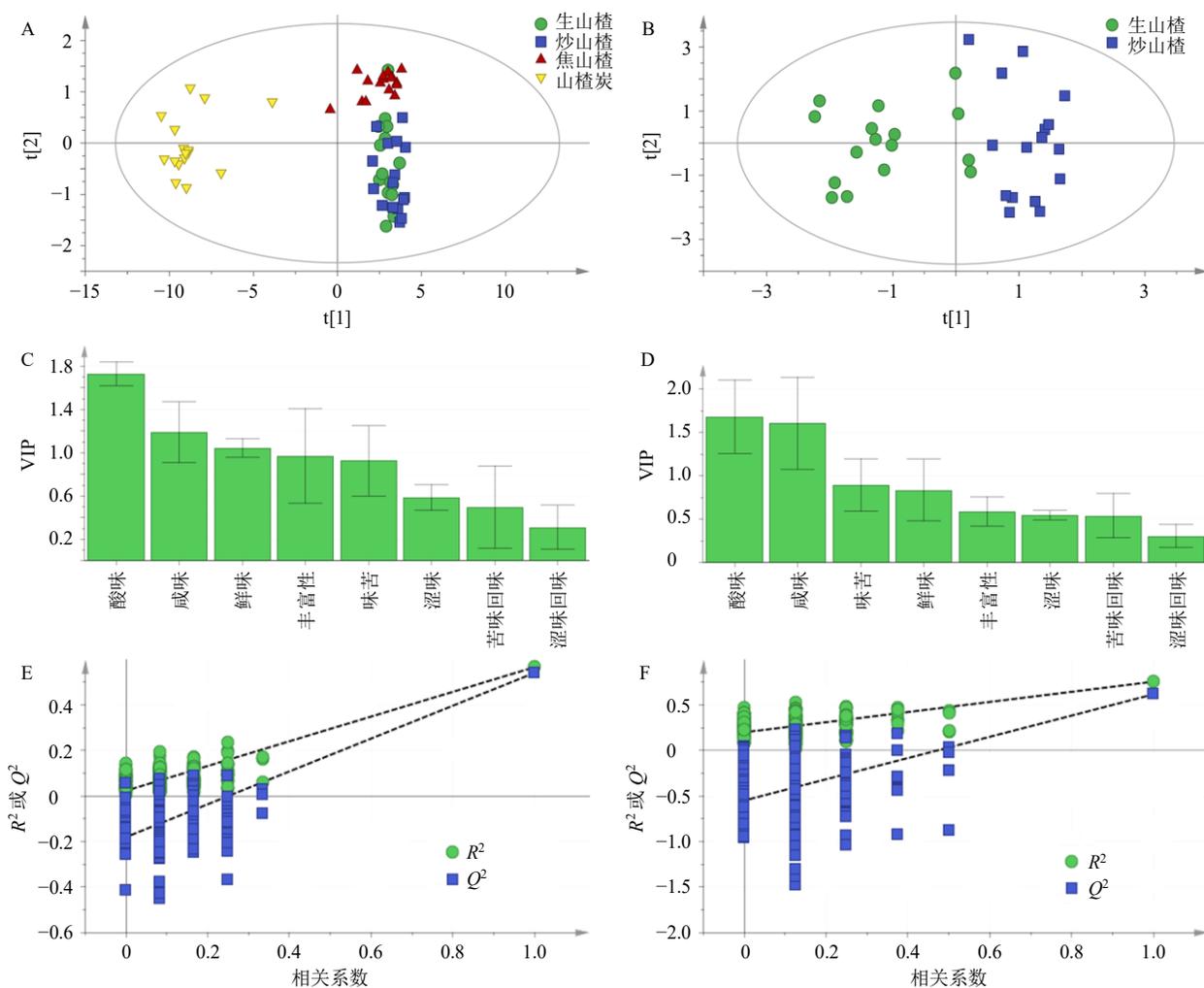
3.3 总有机酸的含量

取 16 批次山楂生品及不同炮制品, 按照《中国药典》2020 年版要求, 测定总有机酸的含量。结果显示, 有机酸的含量随着炮制程度的加深, 呈现先升高后降低的趋势, 此结果与电子舌分析中酸味变化趋势一致, 其中炒山楂的有机酸含量最高, 符合炒山楂“消食化积”的功效, 炮制至焦山楂时呈下降趋势, 符合焦山楂炮制“酸性减弱, 消食止泻”的功效^[13]。焦山楂到山楂炭这一炮制过程, 总有机酸含量大幅下降, 山楂炭中的有机酸破坏殆尽, 总有机酸含量测定结果见表 5。

3.4 色泽、味道变化与有机酸 Pearson 相关性分析

3.4.1 “色泽”与“味道”的相关性分析 运用 SPSS 23.0 统计软件将电子眼色度值与电子舌味觉值进行相关性分析, 并用 Origin 2019 软件绘制相关性分析热图, 结果见图 7。由图 7 可知, 酸味、涩味、涩味回味、丰富性与 L^* 、 a^* 、 b^* 、 E_{ab}^* 均呈显著正相关 ($P < 0.01$), 苦味、鲜味、咸味与 L^* 、 a^* 、 b^* 、 E_{ab}^* 均呈显著负相关 ($P < 0.01$), 苦味回味与 a^* 呈显著负相关 ($P < 0.01$)。

3.4.2 “色泽”与有机酸的相关性分析 运用 SPSS 23.0 统计软件将电子眼色度值与有机酸的含量变化进行相关性分析。取 3 批 (第 5~7 批) 山楂生品及不同炮制品电子眼数据, 通过 PCA 进行降维处理,



A-OPLS-DA 聚类图; B-生山楂与炒山楂 OPLS-DA 聚类图; C-各味觉 VIP 值; D-生山楂与炒山楂各味觉 VIP 值; E-味觉置换检验图; F-生山楂与炒山楂味觉置换检验图。

A-OPLS-DA clustering diagram; D-raw Hawthorn and fried Hawthorn OPLS-DA clustering diagram; C-VIP value of each taste; D-raw Hawthorn and fried Hawthorn taste VIP value; E-taste replacement test chart; F-raw Hawthorn and fried Hawthorn taste replacement test chart.

图 6 山楂生品及不同炮制品 OPLS-DA 图

Fig. 6 OPLS-DA diagram of hawthorn raw products and different processed products

计算步骤经标准化处理、计算标准化的协方差矩阵及特征向量，得主成分的贡献率及累积贡献率。结果显示，第 1 主成分 (FAC1, 91.653%) 与第 2 主成分 (FAC2, 7.842%)，累积贡献率达 99.495%，认为 FAC1 与 FAC2 能够反映山楂“色泽”数据。其中 FAC1 中占比较大的色度值分别为 b^* 、 E_{ab}^* 、 L^* ，FAC2 中占比较大的色度值为 a^* 。3 批山楂生品及不同炮制品颜色特征 PCA 降维后数据见表 6。运用 SPSS 23.0 统计软件将 FAC1、FAC2 与有机酸含量进行相关性分析，Pearson 相关性数据显示，电子眼 FAC1 与有机酸含量呈显著性相关性 ($P < 0.01$)，FAC2 与有机酸的相关性不显著，结果见表 7。

3.4.3 “味道”与有机酸的相关性分析 运用 SPSS 23.0 统计软件将电子舌味觉值与有机酸的含量变化

进行相关性分析。取 3 批 (第 5~7 批) 山楂生品及不同炮制程度样品电子舌数据，通过 PCA 进行降维处理，计算步骤经标准化处理、计算标准化的协方差矩阵及特征向量，得主成分的贡献率及累积贡献率。得 FAC1 (81.358%) 与 FAC2 (9.529%)，累积贡献率达 90.887%，认为 FAC1 与 FAC2 能够反映山楂“味道”数据。其中 FAC1 中占比较大的味觉响应值依次为酸味、鲜味及苦味，FAC2 中占比较大的味觉响应值依次为丰富性及苦味回味。3 批山楂生品及不同炮制程度样品味觉特征 PCA 降维后数据见表 8。运用 SPSS 23.0 统计软件将 FAC1、FAC2 与有机酸含量进行相关性分析，Pearson 相关性数据显示，电子舌 FAC1、FAC2 与有机酸含量呈显著性相关性 ($P < 0.01$)，其中 FAC1 与有机酸的相关系数达

表4 单因素方差分析结果

Table 4 Results of one-way analysis of variance

项目	样品配对	t 值	P 值	Sig	项目	样品配对	t 值	P 值	Sig
酸味	炒山楂-生山楂	1.954 37	0.055 320	0	涩味回味	炒山楂-生山楂	-0.026 14	0.979 23	0
	焦山楂-生山楂	-0.986 20	0.327 990	0		焦山楂-生山楂	-3.339 95	0.001 44	1
	焦山楂-炒山楂	-2.940 58	0.004 650	1		焦山楂-炒山楂	-3.313 81	0.001 56	1
	山楂炭-生山楂	-31.115 24	1.014 83×10 ⁻³⁸	1		山楂炭-生山楂	-6.078 71	9.07×10 ⁻⁸	1
	山楂炭-炒山楂	-33.069 61	3.199 81×10 ⁻⁴⁰	1		山楂炭-炒山楂	-6.052 58	1.00×10 ⁻⁷	1
	山楂炭-焦山楂	-30.129 04	6.251 62×10 ⁻³⁸	1		山楂炭-焦山楂	-2.738 76	0.008 11	1
苦味	炒山楂-生山楂	-0.718 50	0.475 24	0	鲜味	炒山楂-生山楂	-1.400 77	0.166 43	0
	焦山楂-生山楂	0.634 37	0.528 25	0		焦山楂-生山楂	-0.938 62	0.351 69	0
	焦山楂-炒山楂	1.352 87	0.181 17	0		焦山楂-炒山楂	0.462 14	0.645 65	0
	山楂炭-生山楂	12.058 68	1.12×10 ⁻¹⁷	1		山楂炭-生山楂	32.000 00	1.97×10 ⁻³⁹	1
	山楂炭-炒山楂	12.777 18	9.06×10 ⁻¹⁹	1		山楂炭-炒山楂	33.400 00	1.72×10 ⁻⁴⁰	1
	山楂炭-焦山楂	11.424 31	1.09×10 ⁻¹⁶	1		山楂炭-焦山楂	33.000 00	3.81×10 ⁻⁴⁰	1
涩味	炒山楂-生山楂	-0.062 78	0.950 15	0	丰富性	炒山楂-生山楂	0.009 45	0.992 49	0
	焦山楂-生山楂	0.871 51	0.386 95	0		焦山楂-生山楂	-9.311 43	2.96×10 ⁻¹³	1
	焦山楂-炒山楂	0.934 29	0.353 90	0		焦山楂-炒山楂	-9.320 88	2.86×10 ⁻¹³	1
	山楂炭-生山楂	-6.799 05	5.50×10 ⁻⁹	1		山楂炭-生山楂	-12.055 16	1.13×10 ⁻¹⁷	1
	山楂炭-炒山楂	-6.736 27	7.04×10 ⁻⁹	1		山楂炭-炒山楂	-12.064 61	1.10×10 ⁻¹⁷	1
	山楂炭-焦山楂	-7.670 56	1.79×10 ⁻¹⁰	1		山楂炭-焦山楂	-2.743 74	0.008 00	1
苦味回味	炒山楂-生山楂	-0.531 32	0.597 16	0	咸味	炒山楂-生山楂	3.658 35	0.000 537	1
	焦山楂-生山楂	-1.101 34	0.275 15	0		焦山楂-生山楂	1.602 19	0.114 370	0
	焦山楂-炒山楂	-0.570 02	0.570 80	0		焦山楂-炒山楂	-2.056 15	0.044 130	1
	山楂炭-生山楂	4.384 11	4.77×10 ⁻⁵	1		山楂炭-生山楂	12.105 65	9.478 55×10 ⁻¹⁸	1
	山楂炭-炒山楂	4.915 43	7.20×10 ⁻⁶	1		山楂炭-炒山楂	8.447 30	8.488 04×10 ⁻¹²	1
	山楂炭-焦山楂	5.485 45	8.72×10 ⁻⁷	1		山楂炭-焦山楂	-2.743 74	0.008 00	1

Sig=1 表明在 P<0.05 水平下, 两独立样本具有显著性差异; Sig=0 表明两独立样本无显著性差异。

Sig = 1 indicates a significant difference between the two independent samples at the P < 0.05 level; Sig = 0 indicates that there is no significant difference between the two independent samples.

表5 总有机酸含量测定结果

Table 5 Results of total organic acid content determination

序号	总有机酸/mg				序号	总有机酸/mg				序号	总有机酸/mg			
	生山楂	炒山楂	焦山楂	山楂炭		生山楂	炒山楂	焦山楂	山楂炭		生山楂	炒山楂	焦山楂	山楂炭
1	13.44	16.65	10.89	0.64	7	14.92	19.52	16.64	0.64	13	16.96	20.47	17.92	1.15
2	14.40	17.09	13.57	0.83	8	23.68	24.32	20.48	1.28	14	17.92	18.56	13.45	0.64
3	13.44	19.84	12.49	0.96	9	21.77	22.40	21.13	0.64	15	23.04	24.32	17.28	1.09
4	14.08	14.09	10.24	0.64	10	24.96	27.52	19.20	2.56	16	20.48	21.45	16.00	0.64
5	16.77	22.72	17.16	0.83	11	14.73	17.15	11.84	0.96					
6	17.60	28.03	17.93	0.83	12	15.36	19.84	9.60	0.64					

0.90 以上, 结果见表 9。

4 讨论

4.1 电子眼分析

本实验采用电子眼仿生技术, 分析山楂及不同炮制品“颜色”的变化情况, 实现数字化表征。电

子眼分析结果显示, 随着炮制程度的加深, 整体上明度变暗、颜色变深, 红色度值先升高后降低, 黄色度值降低, E_{ab}^* 、 L^* 与 b^* 数值越来越低, a^* 通道下降程度有限, 符合炮制过程中颜色不断加深的特征。山楂生品的颜色编码范围为 2 965~4 041, 炒山楂

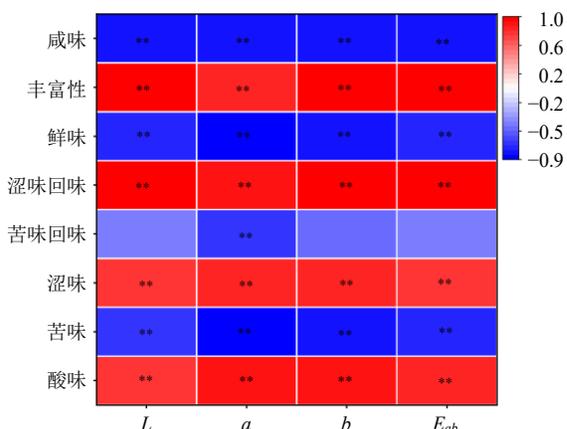


图 7 “色泽”“味道” Pearson 相关性分析热图
Fig. 7 Pearson correlation analysis of “color” and “taste” heatmap

表 6 颜色特征主成分降维
Table 6 Dimensionality reduction of color feature principal component

样品	FAC1	FAC2	样品	FAC1	FAC2
山楂生品 1	2.13	0.23	焦山楂 1	-0.80	0.24
山楂生品 2	1.98	-0.30	焦山楂 2	-0.47	0.78
山楂生品 3	1.60	-1.07	焦山楂 3	-0.42	0.73
炒山楂 1	1.43	0.41	山楂炭 1	-3.10	-0.67
炒山楂 2	1.45	-0.24	山楂炭 2	-2.27	0.34
炒山楂 3	1.23	-0.05	山楂炭 3	-2.75	-0.41

表 9 方差解释、成分矩阵及相关性分析

Table 9 Variance interpretation, component matrix and correlation analysis

主成分	方差百分比/%	味觉响应值标准分数							相关性系数 (有机酸含量)	
		酸味	苦味	涩味	苦味回味	涩味回味	鲜味	丰富性		咸味
FAC1	81.358	-0.978	0.961	-0.933	0.736	-0.892	0.967	-0.788	0.931	-0.928**
FAC2	9.529	-0.048	0.193	-0.420	0.497	0.390	0.101	0.555	0.054	-0.891**

**在置信度 (双侧) 小于 0.01 时, 具有极显著性相关性。

** has a very significant correlation when the confidence level (bilateral) is less than 0.01.

4.2 电子舌结合总有机酸含量测定分析

本实验采用电子舌技术, 分析山楂及不同炮制品“味”的变化情况, 实现数字化表征。电子舌分析结果显示, 随着炮制程度的加深, 鲜味先减小后增加, 其中山楂炭的鲜味大幅度增加。焦山楂、山楂炭的苦味依次增加, 其中山楂炭的苦味大幅度增加。山楂的酸味先增加后减小, 分析酸味变化的原因, 可能与山楂中总有机酸的含量变化有关^[14-16]。

有机酸含量测定结果显示, 随着炮制程度的加深, 有机酸含量呈现先升高后降低的趋势, 此结果

表 7 方差解释、成分矩阵及相关性分析

Table 7 Variance interpretation, component matrix and correlation analysis

主成分	方差百分比/%	颜色响应值标准分数				相关性系数 (有机酸含量)
		L*	a*	b*	Eab*	
FAC1	91.653	0.980	0.870	0.990	0.984	0.831**
FAC2	7.842	-0.185	0.493	-0.078	-0.173	0.256

**在置信度 (双侧) 小于 0.01 时, 具有极显著性相关性。

** has a very significant correlation when the confidence level (bilateral) is less than 0.01.

表 8 味道特征主成分降维

Table 8 Dimension reduction of principal components of flavor characteristics

样品	FAC1	FAC2	样品	FAC1	FAC2
山楂生品 1	-1.74	-1.52	焦山楂 1	-0.72	0.21
山楂生品 2	-1.72	-1.51	焦山楂 2	-0.96	-0.28
山楂生品 3	-1.42	-0.82	焦山楂 3	-0.91	0.02
炒山楂 1	-1.62	-1.59	山楂炭 1	5.24	4.34
炒山楂 2	-1.85	-1.79	山楂炭 2	3.46	1.79
炒山楂 3	-1.49	-0.98	山楂炭 3	3.72	2.12

的颜色编码范围为 2 692~3 512, 焦山楂的颜色编码范围为 1 604~2 422, 山楂炭的颜色编码范围为 1 076~1 621。且山楂生品、炒山楂、焦山楂、山楂炭的色号分别在 3 511、2 966、1 893、1 348 的颜色编码占比较大, 可作为炮制程度判别依据, 为用传统经验判断山楂炮制程度提供了依据。

与电子舌技术分析一致。炒山楂的有机酸含量最高, 炮制至焦山楂时呈下降趋势, 焦山楂到山楂炭这一炮制过程, 有机酸含量大幅下降, 山楂炭中的有机酸破坏殆尽, 山楂炭味道变化较大可能与总有机酸与总黄酮大量损失有关^[17], 而生品与其他炮制品的变化相对较小^[18]。

4.3 “色泽”“味道”与有机酸相关性分析

在电子眼的颜色变化与内在总有机酸的含量变化相关性分析中, 通过 Pearson 相关性分析得出, “色泽”“味道”与有机酸含量具有相关性, 电子舌

酸味、涩味、涩味回味、丰富性与电子眼 L^* 、 a^* 、 b^* 、 E_{ab}^* 均呈显著正相关 ($P < 0.01$)，苦味、鲜味、咸味与 L^* 、 a^* 、 b^* 、 E_{ab}^* 均呈显著负相关 ($P < 0.01$)。电子眼色度值颜色特征 PCA 降维后 FAC1 与总有机酸含量呈显著相关性 ($P < 0.01$)，表明山楂炮制过程中总有机酸的变化可能直接影响外观颜色的变化。电子舌味觉响应值 PCA 降维后 FAC1、FAC2 均与总有机酸含量呈显著相关性 ($P < 0.01$)，表明山楂炮制过程中总有机酸与“味”的变化息息相关。

将电子仿生感官技术应用到中药性状客观量化分析^[19-21]，实现外部质量性能与内部物质关联，对于提高中药饮片真伪鉴别、质量控制水平等方面具有重要作用^[22-24]。

本实验采用电子仿生感官技术，表征了不同炮制程度的山楂饮片色泽、味道等变化特征，为山楂的炮制研究和饮片的质量控制提供新思路，后续将继续构建电子仿生感官技术的响应值与山楂有效成分变化数学模型，以探究山楂及不同炮制品的整体变化规律，实现利用仿生技术快速鉴别山楂炮制程度研究方法。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 白杰, 高利利, 张志勤, 等. 电子舌技术的原理及在中药领域的应用 [J]. 中南药学, 2021, 19(1): 78-84.

[2] 马文凤, 许浚, 韩彦琪, 等. 仿生技术在中药五味辨识研究中的进展与实践 [J]. 中草药, 2018, 49(5): 993-1001.

[3] 李欣欣, 张凯, 王丽霞, 等. 基于口尝和电子舌技术探讨味道检测在黑顺片质量评价中的实用价值 [J]. 中国现代中药, 2021, 23(3): 506-511.

[4] 刘芳, 解达帅, 刘红梅, 等. 电子舌技术鉴别川贝母粉及其掺伪品 [J]. 中成药, 2017, 39(9): 1977-1979.

[5] 王晓宇, 郭俊霞, 吴萍, 等. 基于电子舌技术的川芎味觉信息与主要化学成分相关性研究 [J]. 中药材, 2020, 43(1): 34-41.

[6] 陈光宇, 王祥斌, 卜宇翀, 等. UPLC-Q-TOF-MS 与电子舌分析不同产地多花酒黄精滋味特征 [J]. 中国食物与营养, 2024, 30(8): 21-25.

[7] 付智慧, 李淑军, 胡慧华, 等. 基于电子舌技术的豨莶

草炮制前后滋味比较 [J]. 中草药, 2017, 48(4): 673-680.

[8] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 33-34.

[9] 黎量, 杨诗龙, 汪云伟, 等. 电子舌分析山楂炮制过程中“味”的变化 [J]. 中成药, 2015, 37(1): 153-156.

[10] 侯亚星, 月英, 敖民, 等. 基于电子舌技术的泡囊草炮制前后味觉比较 [J]. 亚太传统医药, 2022, 18(9): 73-79.

[11] 王淑, 王信, 孙萍, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的白花蛇舌草干预结肠炎相关结肠癌小鼠血清代谢组学分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2021, 27(6): 94-104.

[12] 吴鑫雨, 邱丽媛, 王又迪, 等. 基于智能感官与多源信息融合技术的香附炮制程度快速辨识方法研究 [J]. 中草药, 2023, 54(21): 7007-7016.

[13] 张洪坤, 郭长达, 黄玉瑶, 等. 山楂炮制过程中药效物质成分的变化规律研究 [J]. 中药材, 2017, 40(4): 811-815.

[14] 蒋昊. 北山楂、南山楂和广山楂性状鉴别和有机酸成分研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2023, 25(1): 132-137.

[15] 蒋昊. HPLC 法测定山楂炮制前后 10 种有机酸成分的含量 [J]. 天津中医药, 2021, 38(7): 935-940.

[16] 夏满琼. 基于“红见黑则止”理论研究山楂炒炭止血物质基础的变化 [D]. 成都: 西南交通大学, 2019.

[17] 孙云龙. 山楂炭的炮制研究 [D]. 长春: 长春中医药大学, 2019.

[18] 荆文光, 张权, 程显隆, 等. 基于电子鼻、电子舌技术的姜厚朴炮制机理探讨 [J]. 河北工业科技, 2021, 38(5): 414-422.

[19] 陈鲁宁, 胡扬, 辛国松, 等. 菟丝子化学成分、药理作用研究进展及其质量标志物 (Q-Marker) 预测 [J]. 中草药, 2024, 55(15): 5298-5314.

[20] 刘润润, 孙爱清, 于小钧, 等. 肉豆蔻化学成分和药理作用研究进展及其质量标志物 (Q-Marker) 预测分析 [J]. 中草药, 2023, 54(14): 4682-4700.

[21] 董嘉琪, 陈金鹏, 龚苏晓, 等. 山楂的化学成分、药理作用及质量标志物 (Q-Marker) 预测 [J]. 中草药, 2021, 52(9): 2801-2818.

[22] 曹林, 刘福, 韩丽. 基于电子舌技术分析多花黄精炮制过程中“味”的变化 [J]. 中医药导报, 2023, 29(2): 50-53.

[23] 黎量. 基于“辨状论质”的山楂饮片性状客观化及质量评价研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2015.

[24] 毕胜, 谢若男, 金传山, 等. 基于仿生技术的制川乌炮制过程变化研究 [J]. 中草药, 2020, 51(23): 5956-5962.

[责任编辑 郑礼胜]