

• 药剂与工艺 •

熟地黄九蒸九晒过程多维度品质评价与成分动态变化研究

吴宇慧^{1,2,3,4}, 孟祥龙^{1,2,3,4*}, 张又天^{1,2,3,4}, 韩香^{1,2,3,4,5}, 李宇婷^{1,2,3,4}, 卜竹林^{1,2,3,4}, 张朔生^{1,2,3,4*}

1. 山西中医药大学中药与食品工程学院, 山西 晋中 030619
2. 中药炮制技术传承基地(山西), 山西 晋中 030619
3. 中药炮制山西省重点实验室, 山西 晋中 030619
4. 中药材加工炮制传承与创新研究室, 山西 晋中 030619
5. 澳门科技大学, 澳门 999078

摘要: 目的 建立熟地黄 *Rehmanniae Radix Praeparata* 九蒸九晒过程的客观终点判据, 量化“形-色-味”变化, 并阐明成分转化与美拉德反应的相关性。方法 采用清蒸与酒蒸 2 种工艺制备熟地黄 1~9 次蒸晒样品, 联合电子舌、电子鼻、电子眼、质谱成像和红外光谱法, 获取滋味、气味及色度参数, 解析成分的空间分布及动态变化以及特征官能团的迁移规律。结果 电子感官数据与人工感官评价结果一致, 可准确区分不同蒸晒次数的地黄样品。滋味转变以“三蒸三晒”为关键拐点, 色度值随蒸晒次数增加逐渐降低, 符合“光黑如漆, 甜如饴”的传统质量标准。气味差异标志物为丙烷类化合物。质谱成像结果显示, 随炮制程度加深, 环烯醚萜类、氨基酸类及非还原糖含量呈递减趋势, 还原糖与 5-羟甲基糠醛含量递增, 苯乙醇类呈先升后降再升趋势。红外光谱显示糖苷羟基及共轭羰基特征峰变化符合美拉德反应特征。酒蒸因有机酸催化作用, 各品质拐点较清蒸组提前 1 个蒸次完成, 但终点质量无显著差异。结论 多维度评价体系客观呈现了熟地黄九蒸九晒过程的“形-色-味”演变规律; 研究结果为熟地黄炮制终点判定提供了量化依据, 并为蒸晒类中药的质量控制提供了技术范式。

关键词: 熟地黄; 九蒸九晒; 电子舌; 电子鼻; 电子眼; 质谱成像; 红外光谱

中图分类号: R283.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2026)05-1631-16

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.05.005

Study on multidimensional quality assessment and dynamic evolution of chemical constituents during the nine-step steam-processing of *Rehmanniae Radix Praeparata*

WU Yuhui^{1,2,3,4}, MENG Xianglong^{1,2,3,4}, ZHANG Youtian^{1,2,3,4}, HAN Xiang^{1,2,3,4,5}, LI Yuting^{1,2,3,4}, BU Zhulin^{1,2,3,4}, ZHANG Shuosheng^{1,2,3,4}

1. College of Chinese Materia Medica and Food Engineering, Shanxi University of Chinese Medicine, Jinzhong 030619, China
2. Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Processing in Shanxi Province, Jinzhong 030619, China
3. Traditional Chinese Medicine Processing and Inheritance Base Shanxi University of Chinese Medicine, Jinzhong 030619, China
4. Research Laboratory of Traditional Chinese Medicine Processing, Inheritance and Innovation, Jinzhong 030619, China
5. Faculty of Chinese Medicine, Macau University of Science and Technology, Macau 999078, China

收稿日期: 2025-10-31

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(82574586); 山西省基础研究计划(202503021211210); 中医药管理局科研课题项目(2023ZY2012); 山西省中医药科技创新工程项目(CZ2023041_019); 中医药产业发展现代化支撑项目(2025zyycy01); 山西省留学人员科技活动择优资助项目(20230034); 山西省筹资金资助归国留学人员科研项目(2023-156); 太原市揭榜挂帅项目(2023048); 山西中医药大学研究生科研实践创新项目(X2025SJ034); 山西中医药大学博士科研启动基金项目(2023BK38); 山西中医药大学科技创新能力培育计划(2024PY-JL-7-02)

作者简介: 吴宇慧(2000—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制学。E-mail: wuyuhui@stu.sxtcm.edu.cn

***通信作者:** 张朔生(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药炮制现代研究。E-mail: zhangshuosheng@sxtcm.edu.cn

孟祥龙(1988—), 男, 高级实验师, 硕士生导师, 研究方向为中药炮制现代研究。E-mail: sszywzh@162.com

Abstract: Objective To establish an objective endpoint criterion for the nine cycles of steaming and sun-drying in the processing of Shudihuang (*Rehmanniae Radix Praeparata*, RRP), to quantitatively characterize the dynamic changes in “morphology, color, and taste”, and to elucidate the correlation between chemical component transformations and the Maillard reaction. **Methods** Samples subjected to one through nine cycles of conventional steaming and wine-assisted steaming were prepared. An integrated analytical approach combining electronic tongue, electronic nose, electronic eye, mass spectrometry imaging, and infrared spectroscopy was employed to obtain quantitative parameters related to taste, odor, and chromaticity. These data were used to analyze the spatial distribution and dynamic variation of chemical constituents, as well as the migration patterns of characteristic functional groups. **Results** The electronic sensory data exhibited strong concordance with the results of manual sensory evaluation and demonstrated high discriminative capability among RRP samples subjected to varying cycles of re-hydration and re-drying. A pronounced shift in taste profile was observed at the third cycle of re-hydration and re-drying, identified as the critical inflection point for sensory deterioration. Concurrently, the color value decreased progressively with increasing reprocessing cycles—a trend consistent with the traditional quality benchmark “black as lacquer, sweet as honey”, wherein darker coloration correlates with superior quality. Volatile propane-type compounds were identified as key odor discriminants across treatment groups. Mass spectrometry imaging revealed that with increasing processing intensity, the levels of iridoid compounds, amino acids, and non-reducing sugars progressively declined, whereas those of reducing sugars and 5-hydroxymethylfurfural increased steadily. In contrast, phenethyl alcohol exhibited a triphasic trend—initially increasing, subsequently decreasing, and finally rising again. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy further demonstrated characteristic shifts in absorption peaks corresponding to sugar-derived hydroxyl groups and conjugated carbonyl moieties, consistent with hallmark spectral features of the Maillard reaction. Notably, organic acids present in the wine-steaming medium exerted a catalytic effect, advancing the onset of quality inflection points by one steaming cycle relative to the clear-steaming control group; However, no statistically significant difference in final product quality was observed between the two processing modalities. **Conclusion** The proposed multi-dimensional evaluation system objectively captures the evolutionary patterns of “morphology, color, and taste” throughout the nine-cycle steaming and sun-drying process of processed RRP. These findings provide a quantitative foundation for determining the optimal processing endpoint and offer a technical framework for quality control in the production of steamed and sun-dried traditional Chinese medicines.

Key words: *Rehmanniae Radix Praeparata*; nine steamed and nine sun-dried; electronic tongue; electronic nose; electronic eye; mass spectrometry imaging; infrared spectroscopy

地黄为玄参科地黄属植物地黄 *Rehmannia glutinosa* Libosch. 的新鲜或干燥块根, 其九蒸九晒之法始载《雷公炮炙论》^[1], 《中国药典》2025年版^[2]以“黑如漆、甘如饴”为炮制终点。现行工业生产沿用清蒸与酒蒸两法, 工艺参数虽不断优化^[3], 但终点判定仍依赖经验性感官评价, 主观偏差难以避免。近年来电子感官技术已应用于中药真伪鉴别及炮制过程监控^[4-11]。本课题组前期研究^[11]发现, 在古法熟地黄九蒸九晒的炮制过程中, 炮制辅料黄酒对炮制品的质量存在显著影响, 且清蒸法与酒蒸法均以第3、4、6次蒸晒所得熟地黄的相关物质的量呈较大的波动性, 然而针对熟地黄色、香、味的系统研究尚属空白。

本研究旨在通过清蒸与酒蒸2种工艺, 联合电子舌、电子鼻、电子眼、质谱成像及红外光谱等多种技术, 同时辅以人工感官评价, 系统揭示熟地黄“九蒸九晒”过程中“形-色-味”的动态演变规律, 并重点阐明这一转变的核心化学反应——美拉德反应的具体进程与空间化学证据, 为建立客观的炮制

终点判据提供科学依据, 并为熟地黄炮制工艺的客观化、标准化提供实验依据, 并促进传统经验的现代传承。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Easytongue 型电子舌、Onose 型电子鼻、C-Eye 型电子眼, 苏州保曼精密仪器有限公司; IMSCQT-1 型成像质谱显微镜, 岛津制作所; IRAffinity-1S 型傅里叶红外光谱仪, 岛津制作所; Leica CM 1950 型样品切片机, 徕卡显微系统(上海)贸易有限公司; AX124ZH 型分析天平, 万分之一, 奥豪斯仪器(上海)有限公司; GZX-9140MBE 型电热鼓风干燥箱, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司; S668 型多功能商用蒸煮设备, 深圳梓丞商用厨具有限公司; DE-500g 型打粉机, 宿迁市达立顺科技有限公司。

1.2 药材

鲜地黄为玄参科植物地黄的新鲜块根, 经干燥后即为生地黄。本研究所用生地黄采购于山西运城市万荣县, 后经山西中医药大学中药与食品工程学

院张朔生教授鉴定,均为玄参科地黄属植物地黄 *R. glutinosa* Libosch.的新鲜或干燥块根。黄酒,批号 20240825,半甜型,山西省代县雁门金波黄酒酿造有限责任公司。

2 方法与结果

2.1 熟地黄的制备

根据《中国药典》2025年版^[2]对熟地黄炮制方法的记载,可分为清蒸法、酒炖法。

2.1.1 清蒸法 将地黄转移至蒸笼中,置于蒸锅上蒸制,先用武火蒸至锅冒白气,后转文火蒸 8 h,蒸制过程中的地黄汁存留于搪瓷罐,浓缩后冷藏保存。蒸制结束后,将地黄置于室温晾凉,平铺于瓷盘中,置于自然阳光下,晒至药材“外皮微皱、质地柔软而富有韧性,用手轻捏表面不粘手,且相互不粘连”的经验性状态,此时判定为“八成干”,此为“一蒸一晒”。取一部分留样,剩余地黄拌入浓缩的地黄汁,搅拌均匀后进行第 2 次蒸制,循环往复,直至“九蒸九晒”,所有蒸晒次数均保留部分地黄样品,备用。

2.1.2 酒蒸法 在地黄中加入黄酒(本研究中每 100 千克生地黄用黄酒 40 kg)搅拌均匀,闷润,使黄酒充分渗透进地黄内部。每 15 分钟翻动 1 次,直至瓷盘中黄酒被全部吸尽(约 1 h)。地黄闷润后,将地黄转移至蒸笼中,并置于蒸锅上蒸制,蒸制方法同清蒸法一样,晒至约八成干,用手轻捏不粘手,此为“一蒸一晒”。取一部分留样,剩余地黄拌入浓缩的地黄汁和适当比例的黄酒,搅拌均匀后进行第 2 次蒸制,循环往复,直至“九蒸九晒”。本研究制备了从 1~9 次蒸晒的清蒸与酒蒸熟地黄样品,所有分析均基于同一批炮制产物。为清晰起见,采用统一的样品编号系统进行编号,结果见表 1。

表 1 熟地黄样品编号

Table 1 Sample numbers of RRP

地黄	炮制方法	组别	炮制次数	编号		
熟地黄	酒蒸法	SW	一蒸一晒	SW-1		
			三蒸三晒	SW-3		
			五蒸五晒	SW-5		
			六蒸六晒	SW-6		
			七蒸七晒	SW-7		
			九蒸九晒	SW-9		
			清蒸法	CS	一蒸一晒	CS-1
					三蒸三晒	CS-3
					五蒸五晒	CS-5
			六蒸六晒	CS-6		
			七蒸七晒	CS-7		
			九蒸九晒	CS-9		

2.2 人工感官评价

2.2.1 人工感官评价标准 人工感官评价参考王仁杰等^[12]的方法,挑选 30 名无色盲和色弱、无味觉和嗅觉减退或丧失症状、经常或偶尔食熟地黄的志愿者进行品尝。不同蒸制次数的酒蒸熟地黄和不同蒸制次数的清蒸熟地黄各取 6 个样品(为聚焦于关键质变节点,因此选择了 1、3、5、7、9 次蒸晒以及关键的六蒸六晒样品进行分析),并于 5 min 内完成感官评价,2 min 休息时间用以缓解感官疲劳,其间用水漱口消除样品相互之间的影响。利用专业感官评价小组,确定熟地黄感官品质质量属性,包括色泽、切面、气味、味道 4 个属性。每个指标设定优(V1)、中(V2)、差(V3) 3 个等级,具体评价标准见表 2。

通过公式 $S_i = A_i/3 \times W_i \times 100$, 计算熟地黄的各个质量属性得分,式中 S_i 为第 i 个质量属性的得分, A_i 为第 i 个质量属性的 3 点标度得分平均值, W_i 是

表 2 熟地黄感官评价标准

Table 2 Sensory evaluation criteria for RRP

项目	等级	标准	分值标准	标度值	项目	等级	标准	分值标准	标度值
色泽 (25分)	优	颜色乌黑色,均匀,表面光泽度好,有黏性	[18, 25]	3	气味 (25分)	优	气微,微甜	[18, 25]	3
	中	颜色棕黑色,较均匀,表面光泽度较差,黏性较小	[9, 18]	2		中	气微淡	[9, 18]	2
	差	颜色棕褐色,不均匀,表面光泽暗淡,无黏性	[0, 9]	1		差	基本无气味	[0, 9]	1
切面 (25分)	优	切面呈乌黑色,有光泽,可见菊花心	[18, 25]	3	味道 (25分)	优	味甜,无涩味	[18, 25]	3
	中	切面呈棕黑色,光泽差,可见菊花心	[9, 18]	2		中	味酸,无涩味	[9, 18]	2
	差	切面呈棕褐色,无光泽,无菊花心	[0, 9]	1		差	味苦,有涩味	[0, 9]	1

第 i 个质量属性的权重值。通过层次分析法计算色泽、切面、气味、味道由专业感官评价小组评测并计算各个质量属性的得分。通过公式 $S_{\text{总}} = S_1 + S_2 +$

$S_3 + S_4$ 感官评价总分为各个质量属性的得分汇总。

2.2.2 人工感官评价分析

(1) 酒蒸熟地黄感官评价得分: 由表 3 可知,

表3 酒蒸和清蒸熟地黄得分

Table 3 Score for wine-assisted steaming and conventional steaming RRP

样品	感官评价得分				总分
	色泽	切面	气味	味道	
SW-1	8.3	8.3	16.7	8.3	41.6
SW-3	25.0	25.0	25.0	25.0	100.0
SW-5	25.0	16.7	16.7	16.7	75.1
SW-7	16.7	16.7	16.7	8.3	58.4
SW-9	16.7	16.7	16.7	8.3	58.4
CS-1	8.3	8.3	16.7	8.3	41.6
CS-3	25.0	25.0	25.0	25.0	100.0
CS-5	16.7	16.7	16.7	16.7	66.8
CS-7	16.7	16.7	16.7	8.3	58.4
CS-9	8.3	16.7	16.7	8.3	50.0

SW-3 感官评价得分最高为 100 分, 是最佳酒蒸熟地黄, 其次为 SW-5 号 (75.1 分)。SW-7、SW-9 的感官评价得分接近, 其中 SW-1 的得分最低。气味方面, 5 种炮制品的得分较为接近, 其中, SW-3 得分最高, SW-1 得分最低。色泽、切面、味道方面得分最高的同样是 SW-3, 最低的为 SW-1。

(2) 清蒸熟地黄感官评价得分: 由表 3 可知, CS-3 感官评价得分最高为 100 分, 是最佳清蒸熟地黄, 其次为 CS-5 号 (66.8 分)。CS-7、CS-9 的感官评价得分接近, 其中 CS-1 的得分最低。气味方面, 5 种炮制品的得分较为接近, 其中, CS-3 得分最高, CS-1 得分最低。色泽、切面与味道方面得分最高的同样是 CS-3, 最低的为 CS-1。

2.3 电子舌滋味分析

2.3.1 样品制备 取熟地黄 (1、3、5、7、9 次炮制品)、生地黄、鲜地黄, 置于 40 °C 干燥箱中恒温烘干 7 d, 使用打粉机粉碎、过 2 号筛, 精密称取粉末各 0.5 g 置于锥形瓶中, 加入水 25 mL 静置 30 min, 水提 1 h, 滤渣加水 25 mL, 按上述步骤重复 1 次, 合并上清液, 转移至 50 mL 离心管中, 用水稀释至刻度, 作为待测品溶液。每个样品制备 6 个平行。

2.3.2 电子舌测试参数及数据处理 连接端口, 选择所需 18 条传感器 (s1~s18), 手动清洗擦拭干净传感器, 将待测样品装入烧杯, 浸没电极底部, 测试每个样品前, 须先手动清洗传感器后再次测试。将所有数据整理导入 Excel 2016 软件, 采用 Origin 2024 软件对电子舌采集的传感器数据进行主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和单因素方差分析, 建立滋味信息雷达图。

2.3.3 基于电子舌滋味分析的 PCA 对鲜地黄、生地黄、清蒸熟地黄及酒蒸熟地黄的滋味数据进行 PCA, PC1 与 PC2 的累积方差贡献率为 94.9%。该结果表明 2 个主成分可充分表征原始数据信息。PCA 得分图显示, 鲜地黄、生地黄与炮制后的熟地黄样品, 在 PC1 轴方向上呈现显著分离, 这一分离趋势揭示, 炮制工艺对地黄滋味特征具有根本性的影响。清蒸组 (CS) 与酒蒸组 (SW) 的熟地黄样品在得分图上出现部分重叠。该现象提示 2 种炮制工艺对滋味的调控作用存在差异, 但差异程度有限 (图 1-A)。

PCA 得分图显示, 不同蒸制次数的酒蒸熟地黄样品呈现梯度分布特征。SW-1 与 SW-9 分别占据 PC1 轴的两极位置。SW-3、SW-5、SW-7 依次分布于中间区域, 且三者之间存在部分交叠。上述分布模式揭示, 滋味特征随蒸晒次数增加而发生系统性演变。该结果同时提示 3、5、7 次数蒸晒的滋味轮廓较为接近 (图 1-B)。

清蒸熟地黄样品的 PCA 得分图呈现相似规律。样品在 PC1 轴上同样呈现梯度分布趋势, CS-1 样品与 CS-9 样品之间区分显著。CS-3、CS-5、CS-7 样品于图中位置彼此接近。该分布模式与电子舌雷达图结果保持一致 (图 1-C)。

2.3.4 基于电子舌滋味分析的雷达图分析 对鲜地黄、生地黄、清蒸熟地黄和酒蒸熟地黄的滋味数据进行雷达图分析, 由图 2 可知, 酒蒸与清蒸熟地黄样品在传感器 s1、s8 的响应值均在第 3 次蒸晒达到最高, 随后趋于平稳或下降, 客观标记出“三蒸三晒”这一关键滋味拐点。该滋味拐点的形成是一个复杂的化学过程。

雷达图所示传感器响应值的显著提升, 主要归因于炮制过程中环烯醚萜苷等苦涩味物质水解后, 还原糖 (如葡萄糖、果糖) 的大量累积。同时, 不能排除环烯醚萜苷本身以及其他潜在苦涩味成分的降解, 降低了对甜味感知的掩盖效应, 从而共同形成以“甘”为主导的最终滋味轮廓。电子舌以滋味方式量化了传统经验“三蒸三晒而甘”的拐点, 为后续美拉德反应提供充足还原糖底物, 并可作为炮制终点判断的第 1 客观边界。

2.4 电子鼻气味分析

2.4.1 样品制备 取适量熟地黄 (1、3、5、7、9 次炮制品)、生地黄、鲜地黄样品, 置于电子鼻样品瓶 1/3 处, 放置烘箱加热, 温度 40 °C, 静置 40 min,

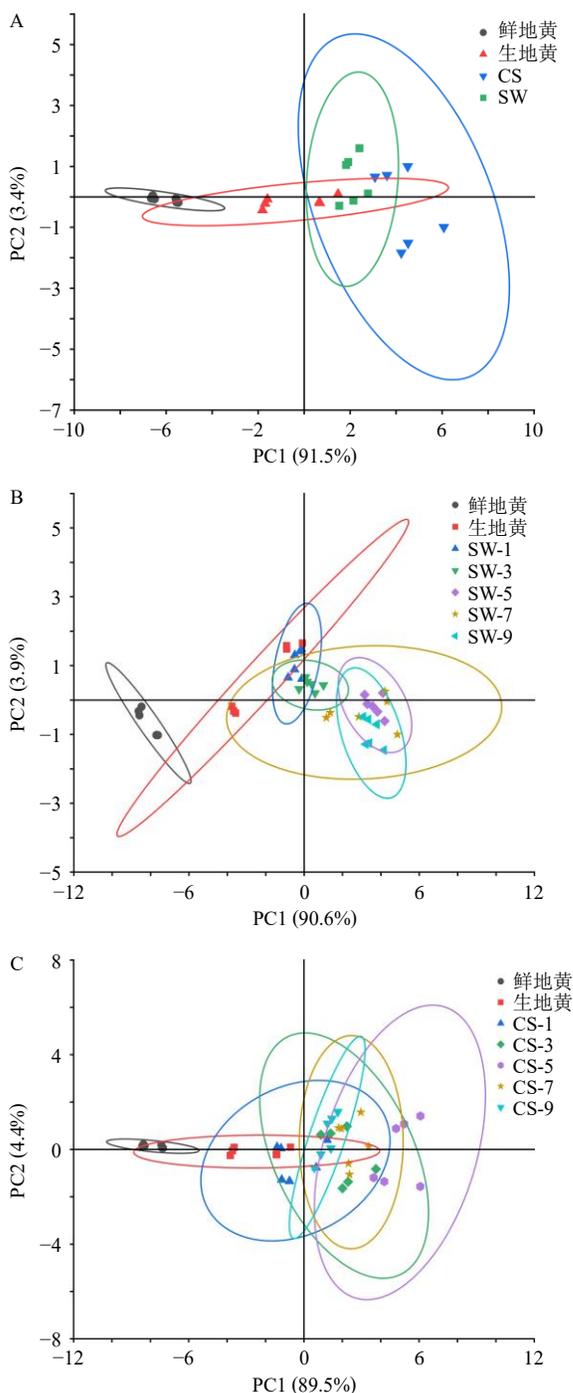


图1 地黄及其炮制品 (A)、不同蒸制次数酒蒸熟地黄 (B)、不同蒸制次数清蒸熟地黄 (C) 的电子舌滋味分析 PCA 图

Fig. 1 Electronic tongue taste analysis PCA diagrams of RRP and its processed products (A), RRP steamed multiple times (B), and RRP boiled multiple times (C)

以使顶空挥发性成分达到平衡，使顶空瓶中充盈样品气体。该静置时间是基于预实验中观察不同时间点（30、40、50、60 min）传感器总响应信号趋于稳定平台期而确定的。

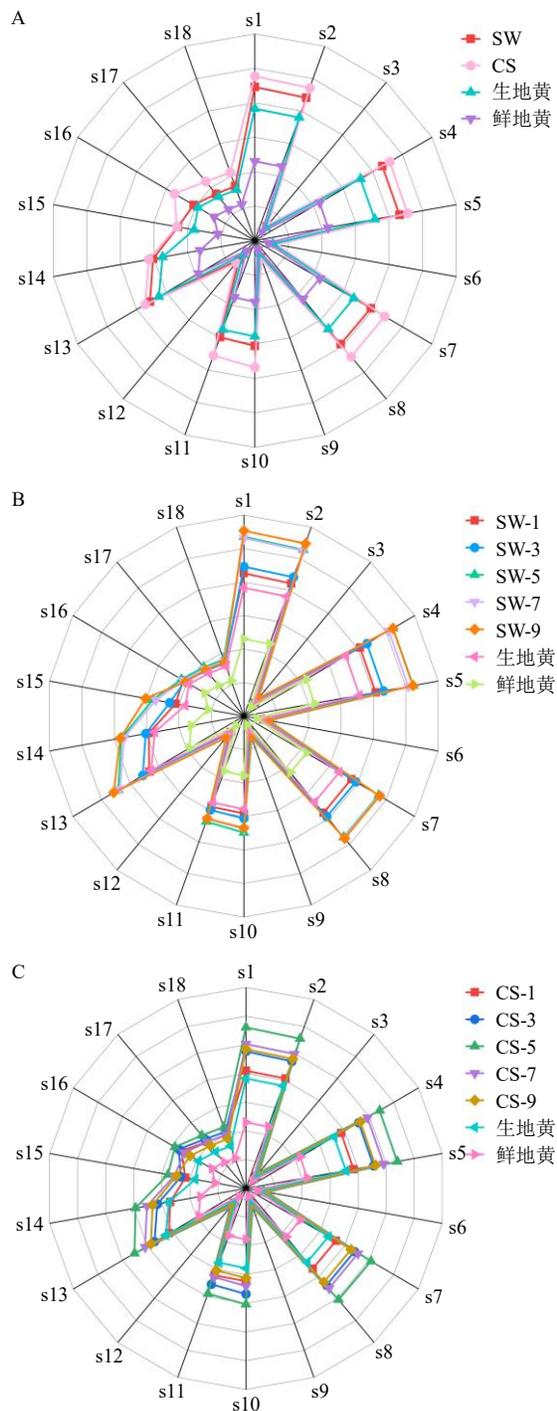


图2 地黄及其炮制品 (A)、不同蒸制次数酒蒸熟地黄 (B)、不同蒸制次数清蒸熟地黄 (C) 的电子舌滋味分析雷达图

Fig. 2 Electronic tongue taste analysis radar charts of RRP and its processed products (A), RRP steamed multiple times (B), and RRP boiled multiple times (C)

2.4.2 电子鼻测试参数设置及数据处理 采用直接顶空吸气法，选择所需 18 条传感器 (P1~P18)，设置电子鼻的工作参数 (清洗时间 120 s，采样时间 60 s，气体体积流量 1 L/min)，待仪器运行稳定后，在

室温条件下直接将进样针头插入装有地黄样品的 10 mL 顶空进样瓶中, 进行气味数据的采集, 每个样品均做 6 个重复。将所有数据整理导入 Excel 2016 软件, 采用 Origin 2024 软件对电子鼻采集的传感器数据进行 PCA 和气味传感器响应值分析, 建立气味信息雷达图。

2.4.3 基于电子鼻气味分析的 PCA 由图 3 可知, 鲜地黄、生地黄与熟地黄样品间能够实现清晰区分, 酒蒸与清蒸熟地黄样品在 PC2 轴上呈现分离趋势, 该分离模式揭示 2 种炮制工艺赋予样品不同的气味特征 (图 3-A)。酒蒸与清蒸地黄的不同蒸制次数样品在气味上同样呈现沿 PC1 轴的递进式变化。与电子舌结果相比, 电子鼻对酒蒸样品的区分能力更强。各蒸次样品在得分图上分布更为离散 (图 3-B、C)。

2.4.4 基于电子鼻气味分析的雷达图分析 对鲜地黄、生地黄、清蒸熟地黄和酒蒸熟地黄的气味数据进行雷达图分析, 由图 4 以及表 4 可知, P1 (丙烷类/烟雾) 响应值由 1.34 (生品) 升至 1.50 (三蒸三晒, $P < 0.01$)。酒蒸组因黄酒引入乙酸及微量乙醇, 在同等蒸次下 P1 信号强度平均高出清蒸组 8.7%, 且五蒸五晒即可达到清蒸六蒸六晒的响应值, 证实辅料可加速气味成熟。六蒸六晒后, P11 (短链烷烃) 与 P14 (醇酮类) 响应值同步提升, 形成“焦甜-微酒香”复合气味轮廓, 与人工感官“气微香转焦香”描述一致。电子鼻以丙烷类峰值参数为特点客观锁定气味拐点, 为炮制终点判断提供嗅觉层面的量化边界。

2.5 电子眼色度分析

2.5.1 样品制备 取酒蒸、清蒸熟地黄 (1、3、5、7、9 次炮制品)、生地黄、鲜地黄样品, 备用。

2.5.2 电子眼测试参数设置及数据处理 开机, 待仪器稳定后, 连接设备, 将样品放置于样品板中进行测定, 记录 L^* 、 a^* 和 b^* 色度值, L^* 值越大表示样品颜色亮度越高, a^* 值越小表示颜色越偏向于绿色, b^* 值越大表示颜色越偏向于黄色, 通过公式 $E_{ab}^* = (a^{*2} + b^{*2} + L^{*2})^{1/2}$ 计算各样品的总色度值 (E_{ab}^*)。每份样品重复测定 6 次。

将所得 L^* 、 a^* 和 b^* 色度值数据导入 Excel 2016 软件, 根据公式 $E_{ab}^* = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 计算得到 E_{ab}^* , 采用 Origin 2024 软件对电子眼采集的数据进行颜色和 PCA。其中 L^* 表示明度, a^* 表示绿色到红色, b^* 表示蓝色到黄色, 且数值越大, 颜色越浅。

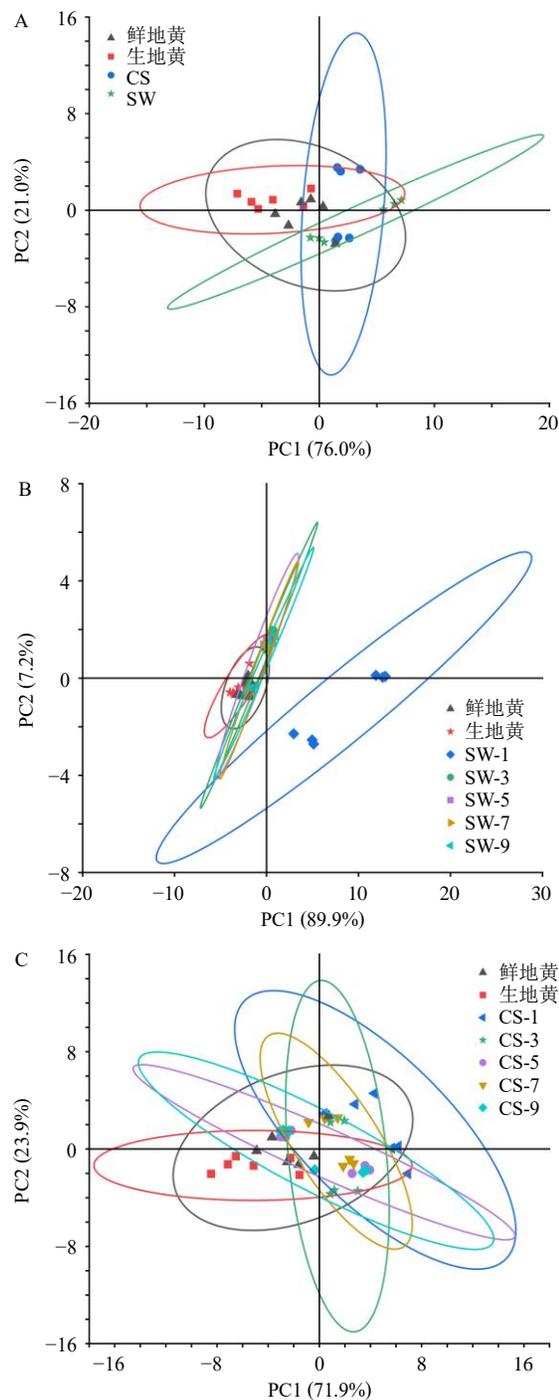


图 3 地黄及其炮制品 (A)、不同蒸制次数酒蒸熟地黄 (B)、不同蒸制次数清蒸熟地黄 (C) 的电子鼻气味分析 PCA 图

Fig. 3 Electronic nose odor analysis PCA diagrams of RRP and its processed products (A), RRP steamed multiple times (B), and RRP boiled multiple times (C)

2.5.3 基于电子眼色度分析的 PCA 对鲜地黄、生地黄、清蒸熟地黄以及酒蒸熟地黄的颜色数据进行 PCA, 由图 5 可知, 电子眼色度数据的 PCA 显示出与滋味、气味分析相似的规律。图 5-A 中, 样品根

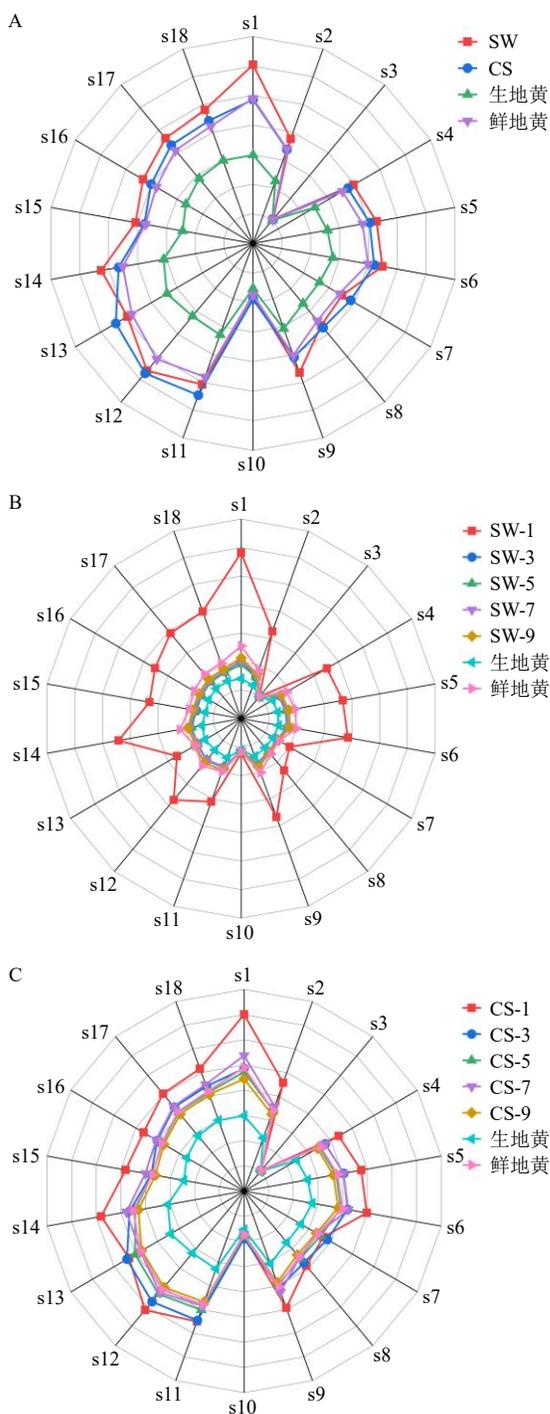


图4 地黄及其炮制品 (A)、不同蒸制次数酒蒸熟地黄 (B)、不同蒸制次数清蒸熟地黄 (C) 的电子鼻气味分析雷达图

Fig. 4 Electronic nose odor analysis radar charts of RRP and its processed products (A), RRP steamed multiple times (B), and RRP boiled multiple times (C)

据炮制程度被明显区分开。图 5-B 与图 5-C 显示, 随着炮制次数增加, 样品沿 PC1 轴呈现出连续性的右移, 直观地展现了“颜色逐渐变黑”的动态过程。酒蒸组的轨迹更为紧凑 (图 5-B), 而清蒸组的离散

表 4 电子鼻感应器性能描述

Table 4 Performance description of electronic nose sensor

传感器	性能描述	传感器	性能描述
P1	丙烷、烟雾等	P10	氢气、含氢气体类
P2	含碳类物质	P11	烷烃、一氧化碳等
P3	氢气	P12	液化气、甲烷类
P4	硫化物	P13	短链烷烃类
P5	含氮类物质	P14	甲烷、燃气、烟雾等
P6	醛酮类	P15	含碳类物质、醇类、醛类
P7	短链烷烃类、可燃性气体等	P16	硫化氢
P8	液化气	P17	氨气、胺类等
P9	烷烃、醇类、酮类等	P18	甲苯、丙酮、乙醇等

度稍大 (图 5-C)。

2.5.4 地黄样品色度分析 采用电子眼技术拍摄不同蒸制程度的酒蒸熟地黄和不同蒸制程度的清蒸熟地黄, 收集色度数据, 结果 (表 5) 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, 整体上明度变暗、红色度值先降低后升高, 黄色度值先升高后降低, 颜色变深, 符合炮制过程中地黄颜色不断加深的特征。

2.6 质谱成像分析

2.6.1 样品制备及检测条件 使用 20 mg/mL 羧甲基纤维素钠 (carboxymethylcellulose sodium, CMC) 溶液对地黄样品进行包埋, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻后制备切片, 制备生地黄、酒蒸 (SW-1、SW-3、SW-6、SW-9) 及清蒸 (CS-1、CS-3、CS-6、CS-9) 组别地黄样品切片, 切片厚度为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。在成像质谱显微镜 iMScope QT 中拍摄光学图像。选择 2,5-二羟基苯甲酸 (2,5-dihydroxybenzoic acid, DHB) 及 1,5-二氨基萘官能化的碳纳米点 (1,5-diaminonaphthalene-functionalized carbon nanodots, 1,5-DAN) 作为基质, 使用升华法将基质均匀涂覆在样品表面。分别使用 DHB 涂覆样品在正离子模式、1,5-DAN 涂覆样品在负离子模式下进行成像质谱分析。检测模式: 正、负离子模式检测范围为 m/z 100~600、600~11 000; 激光直径 2; 激光能量 68; 扫描间隔 $100\text{ }\mu\text{m}$; 检测器电压 2.4 kV。

本实验共对 3 组不同地黄样品进行分析, 根据目标化合物理论相对分子质量, 提取对应质谱图像。其中, 正离子模式使用 DHB 检测, 负离子模式使用 1,5-DAN 检测。按照目标化合物理论质荷比 (m/z) 提取质谱图像, 正离子模式使用常见 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 等加合离子形式提取, 不同化合物可

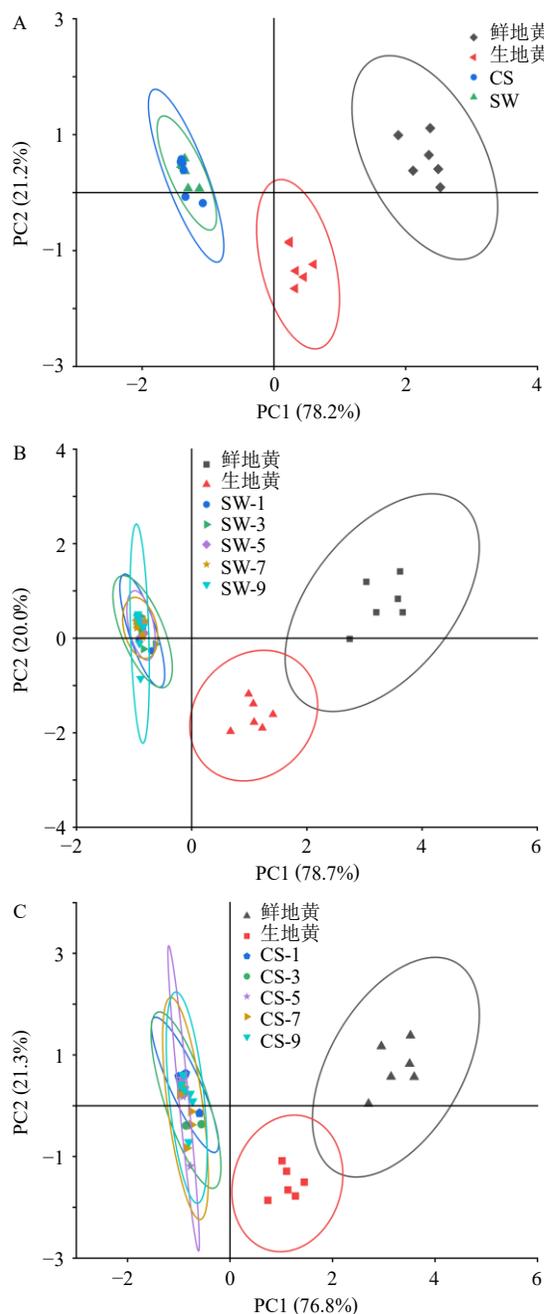


图5 地黄及其炮制品 (A)、不同蒸制次数酒蒸熟地黄 (B)、不同蒸制次数清蒸熟地黄 (C) 的电子眼色度分析 PCA 图

Fig. 5 Electronic eye colorimetric analysis PCA diagrams of RRP and its processed products (A), RRP steamed multiple times (B), and RRP boiled multiple times (C)

能在正、负离子模式可能均具有信号，需进行进一步的判断和解析。

2.6.2 环烯醚萜类成分变化 熟地黄各蒸晒次数样品的质谱结果进行分析，共指认出 71 个化合物。其中，正离子模式下共指认出 41 个化合物，其中鉴定出 3 个氨基酸类成分、7 个糖类成分、1 个紫罗兰酮

表 5 电子眼测定地黄及其炮制品色度值 ($\bar{x} \pm s, n = 6$)

Table 5 Chromaticity values of RRP and its processed products determined by electronic eyes ($\bar{x} \pm s, n = 6$)

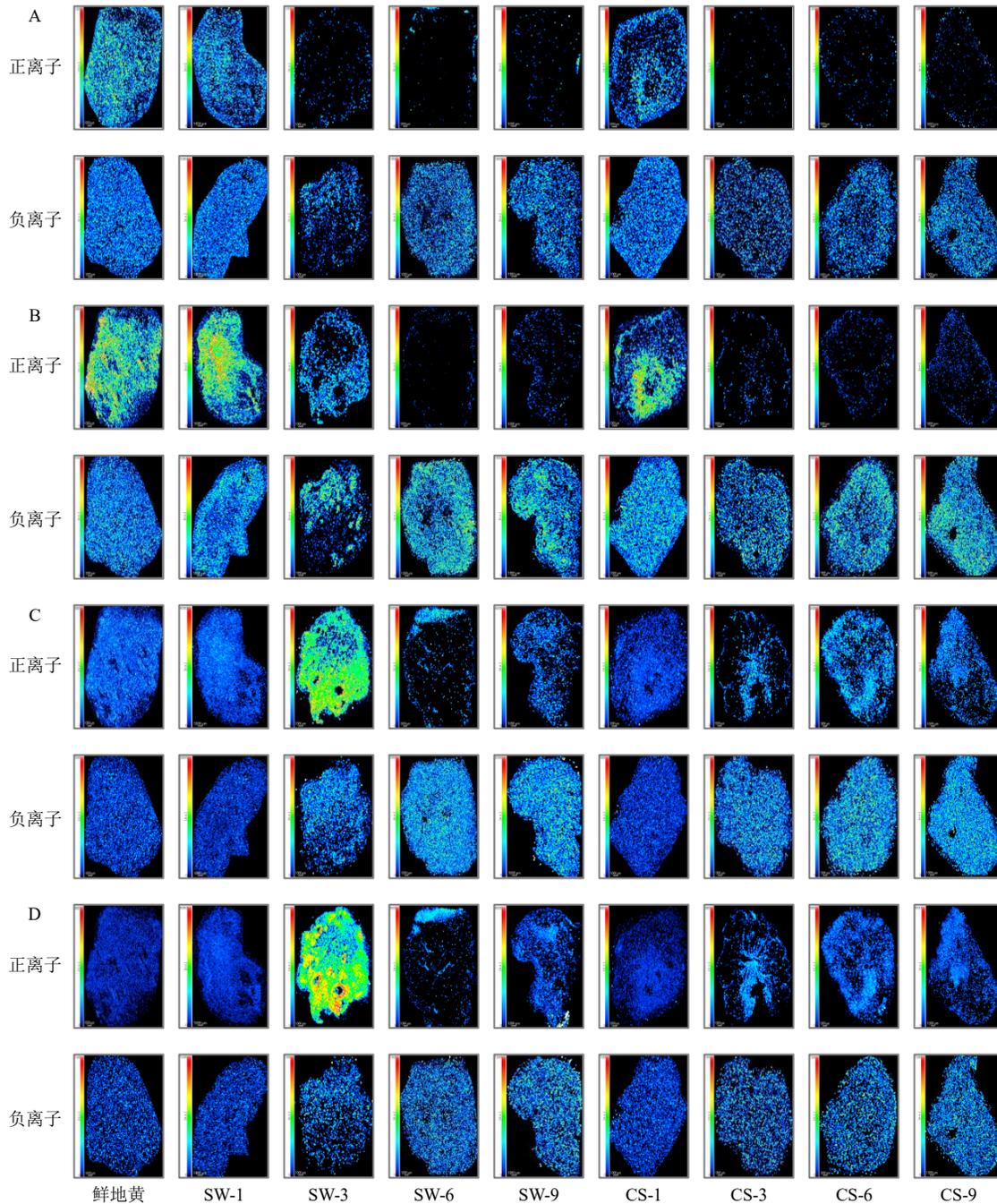
样品	L^*	a^*	b^*	E_{ab}^*
鲜地黄	56.08 ± 7.83	-11.23 ± 4.06	43.20 ± 5.16	72.13 ± 5.24
生地黄	54.31 ± 4.69	-14.97 ± 2.87	28.41 ± 2.13	63.07 ± 4.61
CS-1	11.55 ± 1.89	-8.67 ± 1.51	4.16 ± 1.31	15.73 ± 1.03
CS-3	14.71 ± 5.57	-11.71 ± 2.32	6.49 ± 2.35	19.89 ± 4.41
CS-5	11.06 ± 3.22	-11.10 ± 4.84	6.65 ± 5.35	17.02 ± 4.19
CS-7	11.50 ± 3.88	-10.46 ± 3.40	7.40 ± 3.46	17.02 ± 3.62
CS-9	15.96 ± 3.61	-10.44 ± 3.33	5.12 ± 0.45	19.75 ± 3.41
SW-1	14.51 ± 3.26	-10.26 ± 1.71	5.68 ± 1.75	18.66 ± 2.76
SW-3	15.17 ± 4.10	-10.32 ± 1.56	5.51 ± 1.61	19.16 ± 3.39
SW-5	13.47 ± 2.05	-9.49 ± 1.07	4.92 ± 1.17	17.20 ± 1.74
SW-7	13.71 ± 2.67	-9.96 ± 1.01	5.02 ± 1.18	17.67 ± 2.17
SW-9	14.04 ± 2.50	-10.96 ± 3.74	5.93 ± 4.03	18.77 ± 3.14

类成分、10 个环烯醚萜类成分、3 个核苷类成分、15 个苯乙醇类成分以及 2 个木脂素类成分。负离子模式下共指认出 69 个化合物，其中鉴定出 4 个氨基酸类成分、8 个糖类成分、5 个紫罗兰酮类成分、25 个环烯醚萜类成分、6 个核苷类成分、18 个苯乙醇类成分、1 个呋喃醛类衍生物以及 2 个木脂素类成分。

从总体上看，酒蒸与清蒸熟地黄中环烯醚萜类成分随着蒸晒次数增加成分含量逐渐减少。生品地黄中梓醇与益母草苷呈“均质高亮”模式，说明地黄内环烯醚萜苷分布无显著部位差异；维管束区域内梓醇等苦味物质前体的相对含量急剧下降（图 6-A、B 和表 6），而同一区域的还原糖（如葡萄糖、果糖）相对信号强度呈数倍增长（图 7-A）。这一成分转化过程与电子舌传感器所记录的甜味响应值达到峰值的时刻完全同步，从化学成分与感官评价 2 个维度共同证实了“三蒸三晒”是滋味由苦转甘的关键拐点。

经过第 6 次蒸晒后发现，梓醇信号进一步降低；益母草苷则几乎检测不到（图 6-A）。此时 5-HMF 在原维管束区呈网状富集（图 8-B），表明环烯醚萜苷水解产物（果糖、葡萄糖）已参与美拉德反应，推动“黑如漆”色原形成。第 9 次蒸晒样本中，环烯醚萜苷信号维持降低但不再显著下降，提示水解过程在 6 次蒸晒前已趋完成（图 6-C、D）。

综上所述，通过对比酒蒸与清蒸组环烯醚萜苷信号强度的空间分布与衰减规律，可以直观地发现，酒蒸组在三蒸三晒（SW-3）时关键环烯醚萜苷



A-益母草苷; B-梓醇; C-地黄苷 A; D-地黄苷 D。

A-ajugol; B-catalpol; C-rehmannioside A; D-rehmannioside D.

图 6 环烯醚萜类成分正、负离子模式下质谱成像变化

Fig. 6 Mass spectrometry imaging changes of iridoid components in positive and negative ion modes

(梓醇、地黄苷 A) 的信号强度已减弱至与清蒸组六蒸六晒 (CS-6) 相当的水平。这一对比说明, 酒蒸工艺使滋味转化提前 1 个蒸次完成, 且表明黄酒中的有机酸可能加速了糖苷键的水解。

2.6.3 糖类成分变化 在地黄糖类中非还原糖与还原糖的空间分布呈现出此消彼涨的关系。其中葡萄糖与果糖在生品中仅呈稀疏点状信号, 三蒸三晒后

迅速扩张至整个髓部, 信号强度显著提升, 并在六蒸六晒维持高亮, 表明糖苷键断裂释放的单糖可能直接累积, 为“甘如饴”口感提供物质基础 (图 7-A)。蔗糖与蜜二糖在生地黄中均匀分布于维管束周边, 第 3 次蒸晒开始信号急剧减弱, 第 6 次蒸晒后几乎检测不到, 说明可能低聚糖苷键在高温高湿下被优先水解, 转化为单糖 (图 7-B)。棉子糖则呈现

表 6 质谱成像荧光区域数据
Table 6 Mass spectrometry imaging fluorescence region data

样品	正离子模式下荧光强度											
	益母草苷	梓醇	地黄苷A	地黄苷D	葡萄糖/ 果糖	蜜二糖/ 蔗糖	棉子糖	精氨酸	赖氨酸	毛蕊花糖苷/ 异毛蕊花糖苷	5-HMF	
鲜地黄	85 399 245 53 403 565		758 880	440 855	133 131	175 004	792 446	73 636 320	28 321 916	208 375	-	
SW-1	33 382 887 38 138 155		330 588	1 112 992	68 954	1 169 104	330 588	40 947 189	21 273 945	451 350	-	
SW-3	11 640 735 64 254 595		75 072 459	80 358 761	55 759 633	28 989 641	75 158 149	78 364	2 009 432	20 921 080	-	
SW-6	9 328 466	9 275 851	101 714 030	7 813 785	14 083 257	65 660 876	100 349 734	24 333	3 080 603	9 312 790	-	
SW-9	3 393 600	43 104 320	63 318 895	9 091 838	29 605 268	60 495 265	59 918 842	1 041 717	556 929	11 153 748	-	
CS-1	30 223 306	35 721 877	1 519 574	421 887	454 157	9 956 488	1 518 690	54 644 217	26 335 817	23 461	-	
CS-3	6 363 793	22 836 439	97 961 750	11 858 840	14 330 030	61 810 563	86 190 385	454 444	1 909 813	5 925 433	-	
CS-6	3 192 724	54 060 545	84 904 132	16 786 805	43 186 644	78 418 870	75 570 356	71 315	2 118 331	21 260 134	-	
CS-9	1 849 668	46 122 698	55 400 601	8 945 940	33 539 328	66 050 051	52 191 547	25 198	1 114 690	15 582 640	-	

样品	负离子模式下荧光强度											
	益母草苷	梓醇	地黄苷A	地黄苷D	葡萄糖/ 果糖	蜜二糖/ 蔗糖	棉子糖	精氨酸	赖氨酸	毛蕊花糖苷/ 异毛蕊花糖苷	5-HMF	
鲜地黄	39 035 798	76 546 708	76 546 708	12 419 763	175 004	78 652 443	81 155 410	46 478 644	-	30 360	2 682 969	
SW-1	24 033 677	35 731 990	35 731 990	5 844 357	1 169 104	35 579 665	28 839 478	22 409 063	-	146 285	5 053 340	
SW-3	10 464 695	5 745 037	5 745 037	18 800 053	28 989 641	4 550 012	61 056 321	3 156 274	-	51 122 656	16 873 776	
SW-6	31 467 841	2 239 817	2 239 817	32 002 918	65 660 876	2 343 441	21 013 549	1 528 240	-	1 624 390	65 140 877	
SW-9	21 089 042	1 886 027	1 886 027	26 119 809	60 495 265	624 097	12 740 814	1 140 816	-	2 075 497	29 352 738	
CS-1	31 918 245	58 799 583	58 799 583	9 698 869	9 956 488	59 616 067	62 188 179	32 256 915	-	28 934	4 749 461	
CS-3	21 305 415	6 700 593	6 700 593	28 384 823	61 810 563	1 209 621	82 758 477	3 126 267	-	1 013 384	60 122 832	
CS-6	24 124 985	40 946	40 946	25 301 209	78 418 870	233 726	29 637 363	2 096 965	-	752 768	61 956 125	
CS-9	25 031 635	119 830	119 830	25 301 209	66 050 051	68 874	6 752 221	1 447 124	-	236 134	42 412 804	

出先升后降的趋势：一蒸一晒时因多糖解聚而短暂升高，三蒸后随聚合度进一步降低迅速下降，空间分布由皮层退缩至皮层与髓交界区，说明其可能作为中间底物被逐步消耗（图 7-C）。

2.6.4 氨基酸类成分变化 从总体上看酒蒸与清蒸熟地黄中碱性氨基酸类成分（精氨酸、赖氨酸）随着蒸晒次数增加成分含量逐渐减少。精氨酸（图 9-A）与赖氨酸（图 9-B）等碱性氨基酸在生地黄中存在于皮层及维管束部位均呈现高亮的状态。而第 3 次蒸晒后含量大幅减少，这可能与地黄炮制后氨基酸与糖类水解产生的还原糖可发生美拉德反应，导致氨基酸进一步消耗并产生相对分子质量较低的美拉德反应产物如 5-HMF 有关（图 8-B）。第 6 次蒸晒后精氨酸仅存于皮层部位，而赖氨酸几乎检测不到；5-HMF 信号面积却扩大，形成“氨基耗尽-色素扩张”的清晰边界，这也是六蒸后颜色深度趋于饱和的原因。

综上所述，酒蒸组因黄酒中的乙酸降低 pH 值，三蒸三晒即完成大部分氨基成分的消退，比清蒸组

提前 1 个蒸次，碱性氨基酸的下降拐点发生在三蒸三晒，并与单糖激增、5-HMF 的初步升高同步，为美拉德反应提供氨基底物消耗的直接证据，亦将传统“甘如饴，黑如漆”经验定位在氨基酸-还原糖转化的节点。

2.6.5 苯乙醇类与 5-HMF 成分变化 在地黄苯乙醇类成分中，酒蒸与清蒸熟地黄中毛蕊花糖苷与异毛蕊花糖苷成分含量随着蒸晒次数呈先升后降再升趋势，由皮层散点转为维管束环状高亮（图 8-A）。在第 3 次蒸晒中成分含量达到峰值，第 6 次蒸晒其含量大幅降低。

与此同时，第 6 次蒸晒的熟地黄中 5-HMF 成分含量大量增加，并逐渐升高（图 8-B）。苯乙醇类成分变化的原因可能是所含的酯键在炮制中能发生可逆的酯化反应，使其成分含量呈现出“先升后降再升”趋势，酒蒸法更为明显，辅料黄酒具有催化作用，黄酒中的乙酸促进酯键断裂，从而加速毛蕊花糖苷降解。还有部分毛蕊花糖苷因高温导致 β-葡萄糖苷键断裂，生成苷元（羟基酚醇）和葡萄糖。

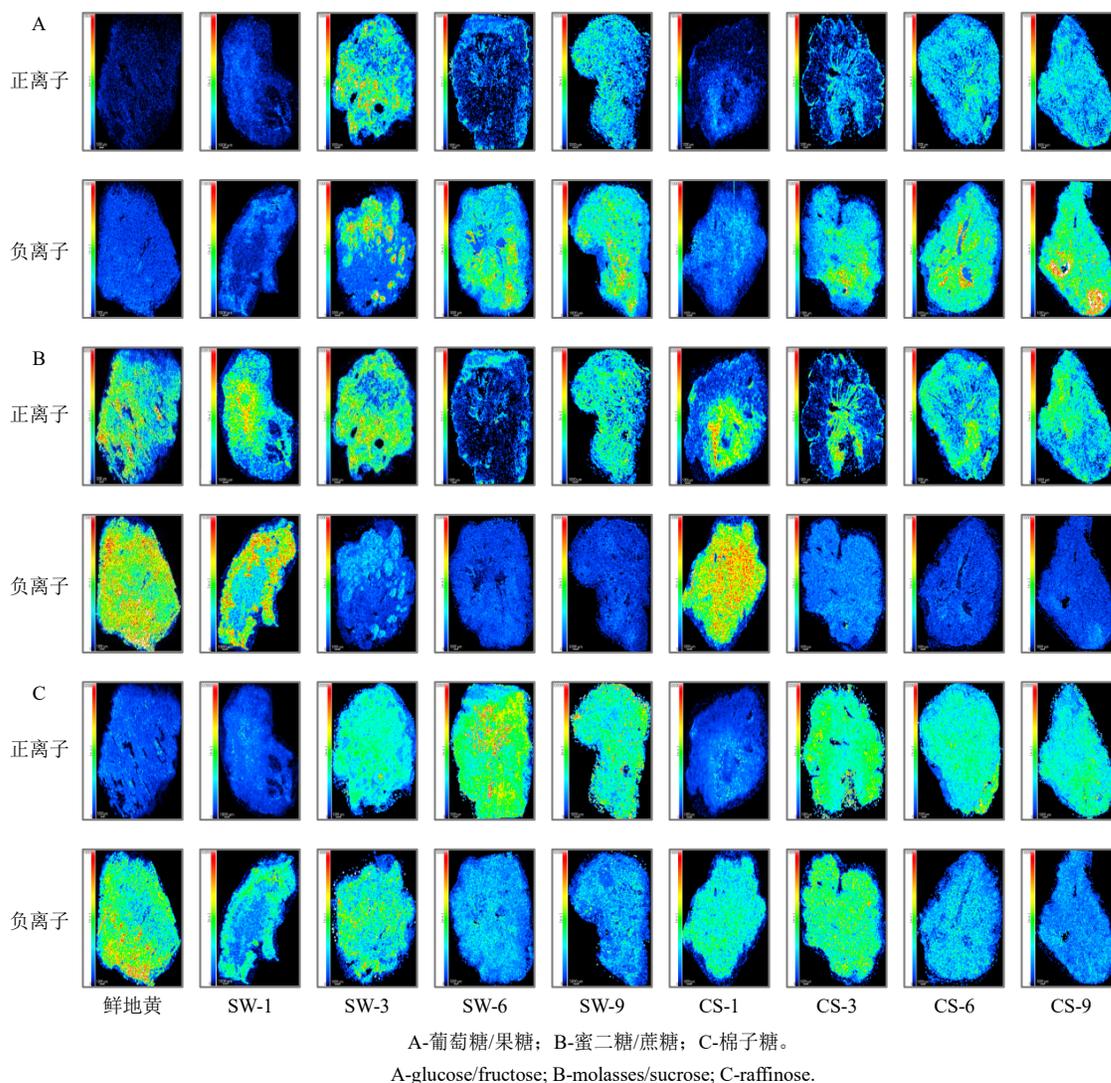


图7 糖类成分正、负离子模式下质谱成像变化

Fig. 7 Mass spectrometry imaging changes of carbohydrate components in positive and negative ion modes

间接促进 5-HMF 生成, 使 5-HMF 含量增加。

综上所述, 图 8 中呈现苯乙醇苷成分含量“先升-后降-再升”的空间轨迹, 且毛蕊花糖苷信号在第 3 次蒸晒达到峰值后下降, 恰与 5-HMF 信号在第 6 次蒸晒时的急剧上升形成鲜明对比, 与 5-HMF 网状扩张呈镜像关系, 将传统经验“黑如漆”定位到苷酯水解-还原糖释放-美拉德加速变化。

2.7 红外光谱分析

2.7.1 样品制备 熟地黄烘干后粉碎过筛, 取样品 2 mg 与 120 mg KBr 置于玛瑙研钵研磨均匀, 然后取适量研磨均匀的样品置于压片模具中, 以 1.2 MPa 压力压制 30s, 压成均匀半透明的薄片, 然后将薄片放置于红外灯下保持干燥, 以溴化钾片作为空白, 采用红外光谱仪采集样品红外光谱图。

2.7.2 红外光谱采集条件及数据处理 光谱采集范

围 4 000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 每张光谱扫描次数 16 次/s, 扫描时扣除 CO_2 和 H_2O , 室温 23~26 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 25%~35%, 每个样品平行取样 3 次, 每个压片扫描 2 次。将各样品红外原始光谱用 OMNIC 8 软件进行处理, 分别进行基线校正、平滑、归一化处理, 处理后导出数据文件用 Origin 2024 软件绘制红外光谱图并进行光谱解析。

2.7.3 结果分析 对清蒸九蒸九晒熟地黄的红外光谱进行分析, 结果(图 10)显示, 在 3 403.4、2 925.8、1 657.2、1 421.2、1 145.6、1 054.9、779.4 cm^{-1} 波数处有 7 个共有峰, 酒蒸九蒸九晒熟地黄的红外光谱在 3 390.2、2 922.1、1 613.8、1 425.1、1 145.6、1 055.1、1 026.7、775.6 cm^{-1} 波数处有 8 个共有峰。

清蒸与酒蒸熟地黄各蒸晒次数的红外吸收光谱的大致趋势相同(图 10)。清蒸与酒蒸九蒸九晒

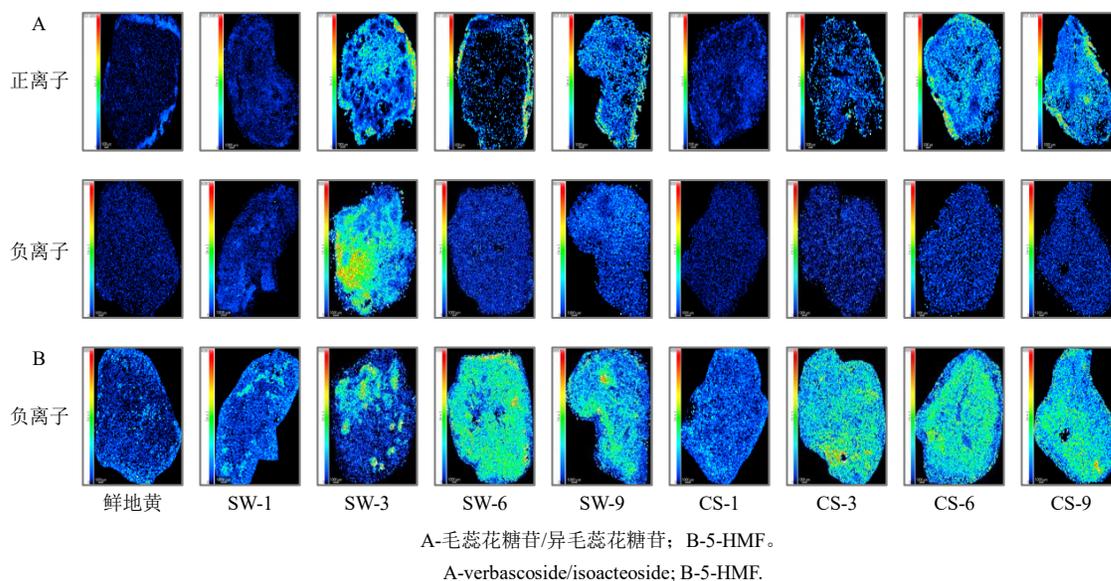


图 8 苯乙醇类成分与呋喃醛衍生物正、负离子模式下质谱成像变化

Fig. 8 mass spectrometry imaging changes of phenylethanol components and furaldehyde derivatives in positive and negative ion modes

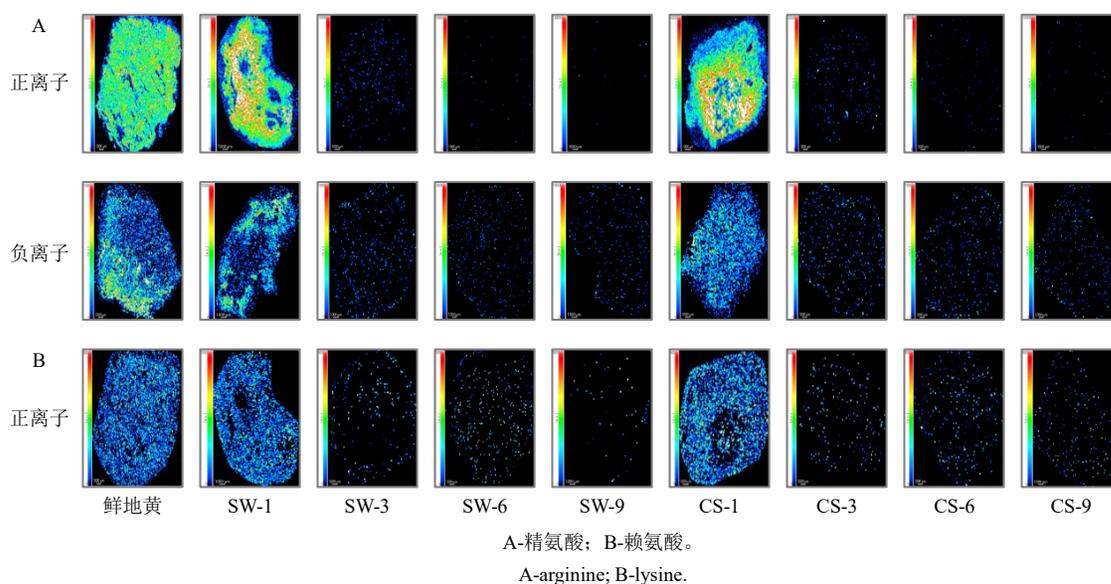


图 9 氨基酸类成分正、负离子模式下质谱成像变化

Fig. 9 Mass spectrometry imaging changes of amino acids in positive and negative ion modes

样品均出现标志美拉德反应完成的 7~8 个共有峰 (图 10-A、B)。3 403.4、3 390.2 cm^{-1} 宽峰 (O-H) 与 1 657.2、1 613.8 cm^{-1} 峰 (共轭 C=O) 位移幅度直接反映美拉德反应, 酒蒸组低波数移动 3~4 cm^{-1} 且峰宽增大, 提示黄酒加速糖蛋白反应, 提前进入类黑精生成阶段。1 055.1、1 026.7 cm^{-1} 双峰为酒蒸组独有, 对应 C-O 伸缩振动增强, 表明多糖在酸催化下迅速水解为单糖, 为后续 5-HMF 提供底物。

通过对共有峰的深入分析发现, 酒蒸组相较于清蒸组, 其 O-H 伸缩振动峰 (3 400 cm^{-1}) 向低波

数位移且宽化, 表明黄酒的加入增强了分子间氢键作用, 可能与美拉德反应进程中形成的复杂聚合物有关。更重要的是, 酒蒸组独有的 1 026 cm^{-1} 峰 (C-O 伸缩振动) 以及 C=O 峰 (1 657 cm^{-1}) 向 1 613 cm^{-1} 的明显位移, 是羰基化合物共轭体系增强和糖类在酸性环境下水解加剧的典型红外特征。这一系列变化为“黄酒中有机酸催化美拉德反应”的推论提供了直接的分子振动光谱证据。

3 讨论

熟地黄“九蒸九晒”工艺精深, 其“黑如漆、

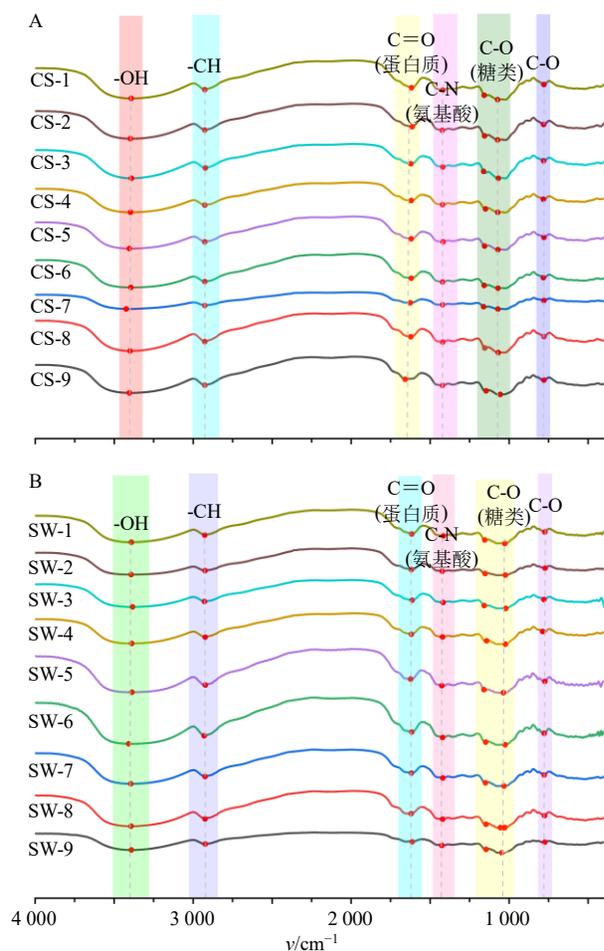


图 10 不同蒸晒次数清蒸熟地黄 (A) 和酒蒸熟地黄 (B) 的红外光谱图

Fig. 10 Infrared spectra of steamed and dried RRP (A) and steamed and fermented RRP (B) with different steaming times

甘如饴”的传统标准长期依赖经验判断，缺乏客观量化依据。本研究首次将电子感官、质谱成像与红外光谱进行系统联用，构建了一套多维度品质评价体系，不仅客观呈现了炮制过程的动态演变，更重要的是，揭示了存在多个关键品质拐点，而非单一终点，为精准炮制提供了全新的科学视角。

3.1 多技术联用揭示“动态终点”与工艺比较优势

对熟地黄“九蒸九晒”过程的深入解析表明，其品质的形成并非一蹴而就，而是遵循1个包含多个关键拐点的“动态终点”演化规律。本研究构建的多维评价体系，成功捕捉到以“三蒸三晒”为节点的滋味合格拐点及以“六蒸六晒”为标志的色泽定型拐点。相较于主要关注炮制终点的化学成分变化研究^[13-17]，或仅对单一工艺进行数字化表征的尝试^[18-20]，本研究通过多技术联用，完整描绘了炮制

过程的动态全景，实现了从“判断终点”到“解析过程”^[21-26]的深化，为工艺的精准调控提供了前所未有的洞察力。

传统感官与电子感官评价二者互补可构建“经验-数据”双轨评价模式^[22]，感官阈值用于快速筛查，电子感官参数用于精准定界。这种融合思路既保留传统精髓，又赋予现代质控以客观标尺，为蒸晒类中药炮制终点的标准化提供了可行范式。本研究结果与课题组前期研究发现相一致。同时本研究进一步锁定2个核心品质拐点：“三蒸三晒”滋味拐点与“六蒸六晒”色泽拐点。滋味拐点对应糖苷水解完全与还原糖累积达甜味阈值，色泽拐点反映美拉德反应进入平台期与类黑精大量生成。该发现将传统“九蒸九晒”经验终点转化为可量化的动态判据体系。

3.2 成分空间动态与美拉德反应机制阐明

为深入解析炮制过程中的关键化学转化节点，在完成全部样品的电子感官分析后，针对性地选取了4个具有代表性的蒸晒次数进行高内涵的质谱成像分析。其中，“一蒸一晒”（SW-1/CS-1）与“三蒸三晒”（SW-3/CS-3）分别代表炮制起点与已确定的“滋味拐点”。“九蒸九晒”（SW-9/CS-9）为传统工艺终点。特别地，增选了六蒸六晒（SW-6/CS-6）样品，是因为前述电子眼与电子鼻数据分析表明，此阶段是熟地黄色泽与气味特征定型的另1个关键拐点，推测其背后存在显著的成分空间分布变化。通过分析这4个节点，可全面覆盖九蒸九晒过程的主要质变阶段。

质谱成像技术从空间分布上，直观地证实了上述拐点的化学基础，第1个拐点为三蒸三晒是滋味合格的重要拐点，质谱成像结果显示，维管束区域内梓醇等苦味物质前体的相对含量急剧下降，而同一区域的还原糖（如葡萄糖、果糖）相对信号强度呈数倍增长。这一成分转化过程与电子舌传感器所记录的甜味响应值达到峰值的时刻完全同步，从化学成分与感官评价2个维度共同证实了“三蒸三晒”是滋味由苦转甘的关键拐点。因此，将此节点确定为特定产品的炮制终点具有充分的科学依据。

第2个拐点为六蒸六晒的色泽定型，苯乙醇苷酯键断裂释放咖啡酰基，5-HMF网状信号面积骤升；红外检测结果中1657 cm⁻¹羰基峰半高宽增，L*值变化趋于平稳，认为标志类黑精聚合进入平台，“黑如漆”被量化，此拐点标志着熟地黄外观与关键

化学转化的完成，是平衡品质、成本与效益的理想终点。

同时，红外光谱进一步佐证了该进程，炮制过程中羟基峰的位移与羰基峰的增强，符合美拉德反应中糖类脱水、羰基化合物累积的特征变化规律。然至“六蒸六晒”色泽定型点时，电子舌数据显示其滋味轮廓与“三蒸三晒”相比保持稳定或略有波动，但甜味主体特征得以维持。

3.3 酒蒸工艺的催化机制与“减次不减质”的科学内涵

本研究发现，酒蒸工艺能使所有品质拐点提前1个蒸次实现。尽管未直接测定 pH 值，但多重证据强有力地支持了“黄酒中有机酸降低微环境 pH 值从而催化关键反应”的推论。酒蒸工艺使熟地黄炮制过程中的多个品质拐点均提前1个蒸次出现，推论黄酒引入的有机酸（如乙酸、乳酸等）降低了炮

制体系的微环境 pH 值，进而发挥了催化作用。质谱成像结果显示，酒蒸组在三蒸三晒时，环烯醚萜苷（如梓醇）的水解程度即已达到清蒸组六蒸六晒的水平（图6）。

糖苷键的酸催化水解是经典的化学反应，其速率对 pH 值高度敏感。酒蒸组水解速率的显著提高，强烈提示其反应体系的 pH 值低于清蒸组。这符合美拉德反应在酸性条件下加速，生成更多共轭羰基化合物的特征。该现象与酒蒸组色泽提前加深、5-HMF 提前累积的结果完全吻合。且碱性氨基酸（如精氨酸、赖氨酸）在酒蒸组中消耗更快（图9），这与美拉德反应在弱酸环境下氨基基团质子化后反应活性改变的规律相一致。因此，推断酒蒸因黄酒的加入，降低微环境 pH 值，所有拐点提前1个蒸次完成，终点指标不变，为“减次不减质”提供数据支撑（图11）。

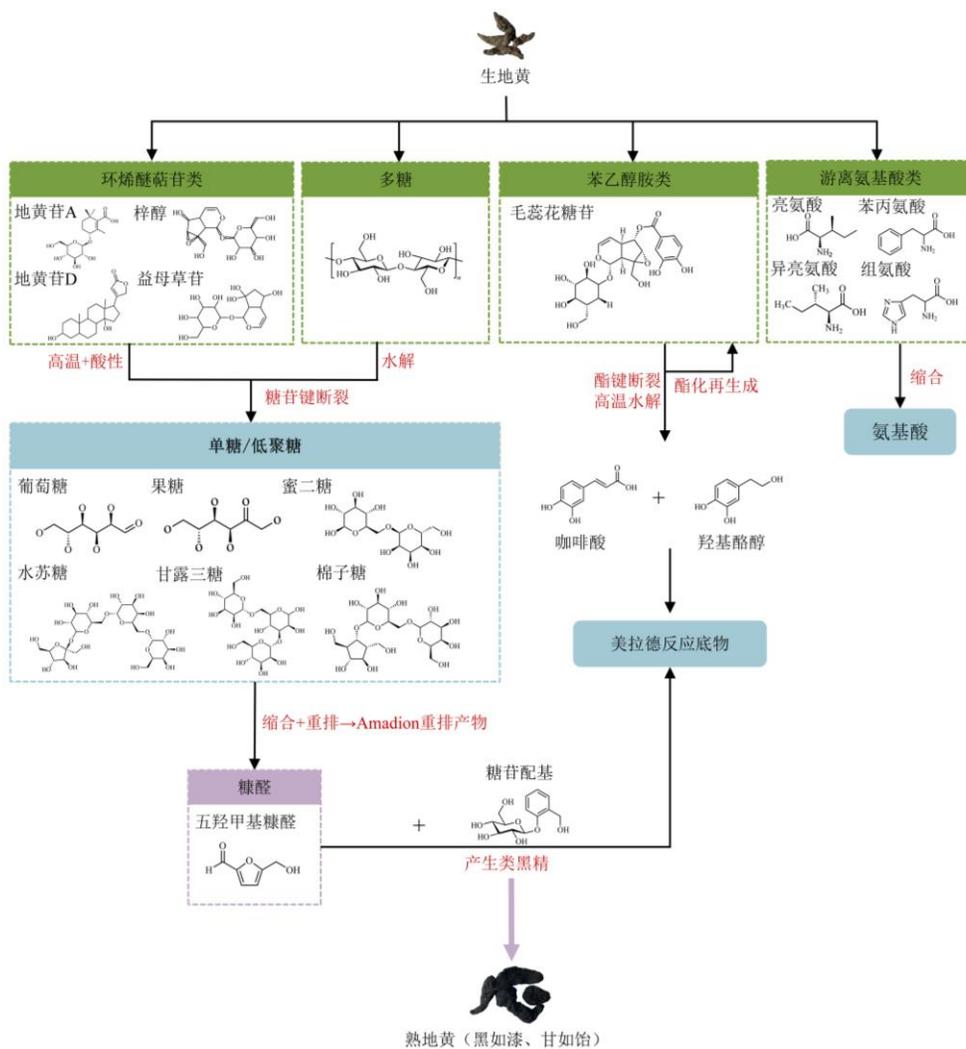


图 11 美拉德反应相关化学成分的互相转化作用图

Fig. 11 Diagram of mutual transformation of chemical components related to Maillard reaction

同时,红外光谱分析发现酒蒸组熟地黄在 1657 cm^{-1} 附近的羰基峰,向低波数位移 1614 cm^{-1} ,且峰宽增大。

3.4 与传统经验及前期研究的衔接与深化

本研究结论“三蒸三晒为拐点”与课题组前期研究,共同揭示了“九蒸九晒”过程的复杂性。差异可能源于本研究聚焦于工艺过程中的动态转折,而前期研究更侧重于最终产品的综合品质评价。二者并无矛盾,反而从不同维度深化了对炮制规律的认识。值得注意的是,前期的化学成分研究曾揭示,在第3、4、6次蒸晒时,熟地黄中相关物质的量呈现最大的波动性。这与本研究电子感官技术捕捉到的三蒸三晒“滋味”拐点及六蒸六晒“色泽”拐点高度吻合。这表明,三蒸三晒正处于化学成分发生质变的关键窗口期,是品质形成的转折点;而五蒸五晒则可能是质变后品质进入的一个稳定优质平台期。2项研究从2个不同维度,相辅相成地深化了对“九蒸九晒”科学内涵的理解。本研究建立的多维度评价体系,成功地将“经验-数据”双轨融合,为蒸晒类中药的标准化提供了可推广的技术范式。

综上,感官评价提供“滋味-气味-颜色”客观化表征的数据,质谱成像技术提供“成分-空间”支持,红外检测技术提供地黄炮制中化学成分变化的数据支撑发现,“九蒸九晒”并非一个单一的质变点,而是一个包含多个关键拐点的连续过程,这为基于不同需求的精准炮制与终点判断提供了全新的视角。三者共同锁定“甜如饴,黑如漆”的美拉德时间节点,提出不同品质需求和工艺效率的“动态终点”选择策略,为蒸晒类中药标准化提供“经验-数据”双轨质控范式。下一步将在线监测温湿度,构建环境-反应-感官模型,完善终点判据。同时需要指出的是,本研究中对晒制终点“八成干”的判断仍依赖于传统经验描述。尽管通过固定操作人员、统一判断标准及后续辅料吸收情况验证等手段,有效保证了批次内与批次间工艺的一致性,但将此关键工艺参数进行客观量化(如确定含水量范围并关联环境温湿度)将是实现炮制工艺完全标准化的重要步骤。这也将是本研究团队下一阶段重点关注和解决的核心问题。

4 结论

本研究基于多维度评价体系客观呈现了熟地黄九蒸九晒过程的“形-色-味”演变规律,其中“三蒸三晒”是滋味拐点,“六蒸六晒”为颜色拐点,同

时证实美拉德反应驱动关键成分转化。研究结果为熟地黄炮制终点判定提供了量化依据,并为蒸晒类中药的质量控制提供了技术范式。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 雷敦原. 雷公炮灸论 [M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1991: 24.
- [2] 中国药典 [S]. 一部. 2025: 133.
- [3] 张可, 单国顺, 吴昊, 等. 基于“性状-化学成分-活性评价”的地黄蒸制过程质量研究 [J]. 中药材, 2026, 49(1): 82-91.
- [4] 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.
- [5] 刘立轩, 李吉宁, 陈海燕, 等. 基于 HPLC 法及电子鼻技术的苦杏仁药材不同炮制方法研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2023, 40(4): 494-500.
- [6] 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.
- [7] 解旺洋, 张雪, 裴科, 等. 焦苍术炮制工艺优化及其性状-成分关联性与抗氧化活性变化研究 [J]. 中草药, 2025, 56(22): 8162-8174.
- [8] Wang T S, Chao Y P, Yin F Z, et al. An E-nose and convolution neural network based recognition method for processed products of *Crataegi Fructus* [J]. *Comb Chem High Throughput Screen*, 2021, 24(7): 921-932.
- [9] 李建军, 常筱沛, 马静潇, 等. 电子眼、电子鼻和电子舌鉴别不同品种、不同产地生地黄 [J]. 中成药, 2022, 44(11): 3549-3554.
- [10] 于兰兰, 位玉蝶, 李蒙恩, 等. 基于色度与粘度变化的九蒸九制地黄内外在质量的相关性分析及炮制终点研究 [J/OL]. 中华中医药学刊, (2025-05-06) [2026-02-13]. <https://link.cnki.net/urlid/21.1546.R.20250506.1343.032>.
- [11] 孟祥龙, 王勃, 胡聪, 等. 基于 HPLC-MS 及网络药理学探讨熟地黄炮制过程与美拉德反应的相关性 [J]. 中药材, 2020, 43(1): 61-70.
- [12] 王仁杰, 蔡红明, 夏海波, 等. 不同品种番茄的果实品质及感官评价 [J]. 中国果菜, 2022, 42(7): 42-50.
- [13] 姜宇. 不同炮制程度的酒炖和清蒸熟地黄性状-成分-抗氧化活性的比较研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2023.
- [14] 卢兴美, 钟凌云, 王硕, 等. 基于 UHPLC-LTQ-Orbitrap MS 分析不同炮制工艺对地黄化学成分的影响 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(2): 399-414.
- [15] 钟恋, 汪云伟, 杨诗龙, 等. 地黄酒炖过程化学成分及“味”的关系 [J]. 中成药, 2015, 37(5): 1041-1044.
- [16] 吕思霖. 基于性状、化学成分的地黄九蒸九晒炮制科学

- 性研究 [D]. 太原: 山西大学, 2021.
- [17] 任盼莹, 张威, 刘雪, 等. 基于指纹图谱和多成分定量结合化学模式识别的新疆地黄与怀地黄质量评价 [J]. 中国中药杂志, 2025, 50(16): 4630-4640.
- [18] 张定堃, 王伽伯, 杨明, 等. 中药品质整合评控实践: 附子品质综合指数 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(13): 2582-2588.
- [19] 张丽华. 基于“梓醇降解呈色”的熟地黄“黑如漆”形成机制研究 [D]. 天津: 天津中医药大学, 2023.
- [20] 田家屹, 马芳, 韩玲玉. 基于红外光谱的鲜地黄、生地黄和熟地黄成分差异分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(10): 3203-3209.
- [21] 薛澄. 基于“交联呈色-美拉德”和“糖水解”反应的熟地黄“黑如漆、甜如饴”炮制机制研究 [D]. 天津: 天津中医药大学, 2021.
- [22] 张江山, 张振凌, 陈祎甜, 等. 基于柱前衍生化法测定糖含量并结合色度值分析熟地黄传统质量标准 [J]. 中华中医药学刊, 2021, 39(7): 159-163.
- [23] 张文婷, 何佳, 郭增喜, 等. HPLC-ELSD 特征图谱分析地黄炮制过程成分变化 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(16): 3877-3882.
- [24] 解杨, 钟凌云, 薛晓, 等. 基于多指标-响应曲面法优选炆地黄炮制工艺及成分与色泽相关性分析 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(18): 4927-4937.
- [25] 徐璐, 狄瑞毅, 薛淑娟, 等. 基于“药效-化学成分群”及“质控系数”的地黄质量评价标准研究 [J]. 中国中药杂志, 2025, 50(20): 5717-5732.
- [26] 王勃, 张晓燕, 吕辰子, 等. 多指标-响应曲面法优选酒炖熟地黄最佳炮制工艺 [J]. 中草药, 2019, 50(9): 2065-2073.

[责任编辑 郑礼胜]