

基于电子舌技术的豨莶草炮制前后滋味比较

付智慧, 李淑军, 胡慧华*, 刘 鹏, 孙美玲

北京中医药大学, 北京 100102

摘要: 目的 研究豨莶草炮制前后滋味的变化, 建立生、制品豨莶草滋味判别模型。方法 通过电子舌测量 12 批生品豨莶草与 12 批炮制品豨莶草的酸、苦、涩、咸、甜味值, 利用配对 *t* 检验、主成分分析 (PCA) 和线性判别因子分析 (LDA) 等方法研究豨莶草炮制前后各味道的变化情况。结果 通过配对 *t* 检验发现豨莶草炮制后, 苦、咸味下降, 酸、涩、甜没有明显变化; 通过 PCA 可以区分生品与制品豨莶草; 通过 LDA 可以建立生品、制品味道判别模型, 并进行交叉验证, 正确率达到 100%; 通过雷达图建立了豨莶草生品与制品的滋味指纹图谱。结论 电子舌能够对中药豨莶草的酸、苦、涩、咸、甜味值进行准确的辨识, 结合统计方法, 可以从数值上体现豨莶草炮制前后滋味的改变, 并以此推测豨莶草炮制前后滋味的改变与功效的改变之间的关系。另外, 建立的生、制品判别函数模型及雷达图指纹图谱可以用于生、制品豨莶草的判别。

关键词: 电子舌; 豨莶草; 滋味; 炮制; 判别模型; 酸; 苦; 涩; 咸; 甜; 主成分分析; 线性判别因子分析; 雷达图; 指纹图谱

中图分类号: R283.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)04-0673-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.04.010

Taste comparison of unprocessed and processed *Siegesbeckiae puescens* based on electronic tongue

FU Zhi-hui, LI Shu-jun, HU Hui-hua, LIU Peng, SUN Mei-ling

Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China

Abstract: Objective To study the taste of unprocessed and processed *Siegesbeckiae puescens* (SP) and establish a taste discrimination model. **Methods** The sour, bitter, astringent, salty, and sweet values of 12 batches of unprocessed and processed SP were measured by electronic tongue using a paired *t*-test, principal component analysis (PCA), and the linear discriminant factor analysis (LDA) to study the changes of the taste of unprocessed and processed SP. **Results** The paired *t*-test showed that the bitterness and saltiness of processed SP decreased; Astringency, sweetness, and sourness did not significantly change. The PCA can distinguish unprocessed and processed SP. The model of the taste of unprocessed and processed SP was established through the LDA, and conduct cross validation; Its correct rate reached 100%. The fingerprint of taste of unprocessed and processed SP was established through radar-graph. **Conclusion** Electronic tongue can identify sour, bitter, astringent, salty, and sweet values of traditional Chinese medicine accurately. It can reflect the numerical change of taste of unprocessed and processed SP combining with statistical method. Based on it, it can be inferred that the relationship between the change of taste and clinical efficacy before and after processing of SP. Besides, the discriminant model can be used to distinguish unprocessed and processed SP.

Key words: electronic tongue; *Siegesbeckiae Puescens* Makino; taste; processing; discriminant model; sourness; bitterness; astringency; saltiness; sweetness; principal component analysis; linear discriminant factor analysis; radar-graph; fingerprint

豨莶草 *Siegesbeckiae Herba* 为菊科豨莶属 1 年生草本植物豨莶 *Siegesbeckia orientalis* L.、腺梗豨莶 *Siegesbeckia pubescens* Makino 和毛梗豨莶 *Siegesbeckia glabrescens* Makino 的干燥地上部分,

性味辛、苦, 寒, 归肝肾经, 功效是祛风湿、利关节、解毒。临床上用生豨莶草和酒蒸 (炙) 豨莶草 2 种炮制品^[1-2]。张廷模^[3]对豨莶草生熟异用总结为“生用与制用, 其药性与功效有别, 两者均可祛风湿、

收稿日期: 2016-08-24

基金项目: 国家自然科学基金项目资助 (81173550)

作者简介: 付智慧 (1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制。Tel: 13381466069 E-mail: 395344143@qq.com

*通信作者 胡慧华 (1962—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为中药炮制。Tel: 13810146733 E-mail: ahuihh@sina.com

舒筋活络,但以炮制品之辛散温通力稍强,风湿痹证、骨节疼痛或麻木拘挛者多用;治疮痈肿毒,取其清热解毒之功;治湿疹痒疮,取其除湿止痒之功,宜生用。”这说明豨薟草炮制前后功效存在一些变化^[4],孔繁瑶^[5]及邵露^[6]研究结果也证实了该结论。

中药“五味”是中药的重要性质,其与中药“四气、归经、升降浮沉、毒性”等之间存在复杂的联系,一并构成了中药的药性理论,作为临证立法、配伍组方的重要依据^[7]。其中,中药“五味”既可能是中药自身的滋味,也是中药功效的高度概括^[8]。而中药自身的滋味主要是由口尝获得。然而,因人工口尝具有主观性以及个体差异性,很难对中药的滋味得到一致的评价,这可能也是导致古代医家对中药滋味的评价存在差异的原因之一。

电子舌技术(electronic tongue, ET)又被称为人工味觉识别技术或味觉传感器技术,是 20 世纪 80 年代中期发展起来的一种分析、识别单一或者复杂液体“味道”的智能仪器技术^[9-12]。其在食品领域中应用较为广泛,诸如在茶叶^[13-14]、酒类^[15-18]、饮料^[19-21]、食醋^[22-23]、食用油^[24]、蜂蜜^[25-27]、肉制品^[28-29]、乳制品^[30-31]的滋味鉴别、质量等级评价以及在食品安全与检测中^[32]等已经有了一定的应用研究基础。中药同食品一样,也是源于自然界的动植物及部分矿物,所以,基于中药在食品领域中的应用,将电子舌应用于对中药滋味的评价亦是可行的^[12,33]。

本实验利用电子舌结合配对 t 检验、主成分分析(PCA)和线性判别因子分析(LDA)等统计方法对中药豨薟草炮制前后的酸、苦、涩、咸、甜值(辛味无法测量,因为其是痛感与热感的结合而产生的^[12])进行测量分析,为从中药自身的“五味”层面探讨豨薟草炮制前、后滋味发生变化及临床应用不同^[4]的原因提供参考,并建立豨薟草炮制前后滋味的判别模型。

1 仪器与试剂

分析天平,型号 FA1104B,上海越平科学仪器有限公司;电子舌,型号 TS-5000Z,数据分析软件 Taste sensing system Ts-5000Z Analysis Application Ver 170,北京盈盛恒泰科技技术有限公司;离心机,型号 TDL-5-A,上海安亭科学仪器厂;500 mL 电热套,型号 98-1-b-B,天津市泰斯特仪器有限公司。

上海黄酒,上海金枫酒业股份有限公司;洋槐蜂蜜,北京百花蜂蜜公司;去离子水。

本实验所用豨薟草药材采购自全国 6 个省份,10 个产区,共计 12 份,药材样品信息见表 1。所有样品均由北京中医药大学胡慧华教授鉴定,并依照《中国药典》2015 年版收录的豨薟草项下薄层色谱检查方法进行检验,均为菊科植物腺梗豨薟 *Siegesbeckia pubescens* Makino 的干燥地上部分。其中,生品豨薟草为各产地的生品豨薟草药材除去杂质、粗茎枝净制而得;制品豨薟草为将蜂蜜、黄酒按 1:1 的比例,再加适量的去离子水制成蜂蜜黄酒,分成 9 份,每次 1 份。然后分别依次加入到上述各产地的生品豨薟草中,拌匀,隔水蒸 45 min,取出,太阳下晒干,再拌匀 1 份蜂蜜黄酒,又蒸 45 min,如此 9 次,干燥而得^[34-36]。

表 1 药材样品信息

Table 1 Sample information

编号	产地	商品地或采集地	药店名称
1	贵州贵阳	贵州贵阳	无
2	贵州都匀	贵州都匀	无
3	安徽	山东青岛	同仁堂
4	河北	湖南	湖南馨恒堂中药科技有限公司
5	河南	河南	睢县恒生医药超市
6	湖南	湖南	心健大药房
7	湖北	湖南	益丰大药房
8	江苏	北京	北京同仁堂连锁药店
9	广西北海	广西北海	百姓大药房
10	云南	北京	北京华严北里小区医务室
11	安徽亳州	湖南	千金大药房
12	广西南宁	广西南宁	无

2 方法与结果

2.1 TS-5000Z 电子舌介绍

TS-5000Z 电子舌采用的是多通道类脂膜传感器,它由 8 个类脂膜传感器组成,每个传感器可以测量 1 个味道,分别可以测量酸、苦、涩、咸、甜及鲜味的响应值。

这些传感器附在 2 个不同的传感器头上,每个传感器头上安装了 1 个参比电极。为了避免交叉污染,每个样品需要装成 2 份,平行放在 2 排环形样品杯中,且 1 个循环可以测量 10 个样品,每个样品测 30 s(30 s 为默认时间),然后每次测完 1 个样品,传感器需先放在 30%乙醇溶液里清洗,然后再在由酒石酸与氯化钾配制而成的标准溶液中平衡后,再去测另 1 个样品。当传感器进入到待测溶液中后,膜电势就会发生改变,样品的味值就是由样品的电

压值与含由氯化钾和酒石酸的标准溶液的电压值的差值决定的^[37]。

该电子舌根据韦伯费希纳定律将人“刚能感受到的味道”及到人“最大所能承受的味道”响应值量程分为 25 个单位,每个单位代表样品的浓度相差 20%,这 20%的浓度差异是正常人能感受到的,如果低于这个单位,正常人是感受不到他们之间差异的^[38]。人能感受到的味觉响应值范围分别为酸: -13~12;苦: 0~25;涩: 0~25;咸: -6~19;甜: 0~25。

2.2 电子舌测量条件

电子舌经活化、校正、诊断通过,确保采集得到的数据可靠、稳定,室温(25 ℃)条件下进行测定,每份样品体积为 80 mL,电子舌传感器在每个样品中的采集时间为 30 s,清洗时间为 330 s,每秒采集 1 个数据,本研究每份样品测定 4 次或者 6 次,每份样品都要测酸、苦、涩、甜、咸 5 个值,去除第 1 次循环的数据,取后 3 次或者后 5 次循环的数据的值为测量值^[12,37]。

2.3 样品溶液的制备

通过文献研究发现,电子舌所测量的中药样品溶液多为水提溶液。且也考虑到为使电子舌测量的豨莶草的味觉与临床广泛应用的水煎液味觉更接近,故本实验样品的制备亦采用水提法。方法如下:取药材 10 g 于 500 mL 烧瓶中,100 mL 水浸泡 30 min,电热套加热回流煎煮 30 min,趁热 300 目筛滤过,滤渣再加水 100 mL,回流煎煮 30 min,趁热 300 目筛滤过,合并滤液,加水定容至 200 mL;5 000 r/min 离心 10 min,取上清液,0.45 μm 微孔滤膜滤过,得含生药量 0.05 g/mL 的样品溶液^[12]。

2.4 样品的质量浓度考察

取表 1 中 1 号生品豨莶草药材,按“2.3”项下方法制备药液,按表 2 设计对药液进行稀释、编号和检验。本实验每份样品测量 6 次循环,第 1 次循环的数据舍去,取后 5 次循环的数据,见表 3。由表 3 可知,药液质量浓度在 7.5~10.0 g/L 时,酸、苦、涩、咸、甜的响应值随质量浓度的增大升、降趋势相同,且 5 次测量的数值的 RSD 均小于 5%。为减小误差,本实验取最大质量浓度 10.0 g/L 为样品测试质量浓度。

2.5 样品的稳定性考察

取表 1 中 1 号生品豨莶草药材,按“2.3”项下方法制备药液,按“2.4”项下 6 号样品的方法进行

表 2 样品稀释结果

Table 2 Results of sample dilution

编号	取药液量/mL	总量/mL	生药量/(g·L ⁻¹)
1	18.0	120	7.5
2	19.2	120	8.0
3	20.4	120	8.5
4	21.6	120	9.0
5	22.8	120	9.5
6	24.0	120	10.0

表 3 样品质量浓度考察结果

Table 3 Results of sample concentration

编号	味道	响应值					RSD/%	
		1	2	3	4	5		均值
1	酸	-38.01	-37.98	-38.04	-38.07	-38.09	-38.04	1.20
	苦	10.97	10.92	10.96	11.01	11.12	11.00	0.69
	涩	2.40	2.45	2.47	2.40	2.45	2.43	1.32
	咸	3.71	3.75	3.72	3.65	3.69	3.70	1.00
	甜	14.01	14.53	14.16	13.59	13.78	14.01	2.58
2	酸	-38.09	-38.17	-38.15	-37.99	-38.09	-38.10	0.18
	苦	11.04	11.10	11.13	11.18	11.29	11.15	0.84
	涩	2.38	2.37	2.40	2.39	2.41	2.39	0.66
	咸	4.03	4.01	3.98	3.97	3.99	4.00	0.60
	甜	13.81	13.79	13.76	13.82	13.80	13.80	0.17
3	酸	-38.11	-38.15	-38.12	-38.17	-38.20	-38.15	0.10
	苦	11.23	11.28	11.21	11.20	11.10	11.20	0.59
	涩	2.51	2.40	2.39	2.35	2.25	2.38	3.94
	咸	4.34	4.33	4.31	4.34	4.37	4.34	0.50
	甜	13.77	13.78	13.75	13.73	13.71	13.75	0.21
4	酸	-38.32	-38.30	-38.34	-38.32	-38.33	-38.32	0.04
	苦	11.42	11.47	11.40	11.43	11.42	11.43	0.23
	涩	2.32	2.41	2.37	2.29	2.34	2.35	1.97
	咸	4.38	4.39	4.35	4.36	4.37	4.37	0.36
	甜	13.59	13.57	13.55	13.52	13.57	13.56	0.20
5	酸	-38.35	-38.40	-38.34	-38.39	-38.22	-38.34	0.19
	苦	11.47	11.49	11.54	11.53	11.45	11.50	0.33
	涩	2.25	2.36	2.32	2.33	2.41	2.33	2.51
	咸	5.10	5.02	5.09	5.03	5.02	5.05	0.78
	甜	13.28	13.35	13.24	13.19	13.28	13.27	0.44
6	酸	-38.53	-38.42	-38.32	-38.21	-38.30	-38.36	0.32
	苦	11.69	11.63	11.65	11.55	11.54	11.61	0.56
	涩	2.18	2.23	2.44	2.32	2.35	2.30	4.46
	咸	5.18	5.29	5.36	5.09	5.05	5.19	2.52
	甜	13.13	13.08	13.25	13.55	13.01	13.20	1.61

稀释, 制成质量浓度为 10.0 mg/mL 的药液。按照“2.2”项下的测量条件, 分别在 0、1、2、3、4 h 对样品进行测定, 测定结果见表 4。结果显示在 4 h 内各味道的测量值的 RSD 均小于 5%, 表明样品稳定性良好。

2.6 电子舌的稳定性考察

取表 1 中编号 1~10 号的 10 批生品豨莶草, 按“2.3”项下方法制备药液, 然后稀释制成 10 份质量浓度为 10.0 mg/mL 的药液, 按“2.2”项下的测量条件对样品进行测量。取后 5 次循环数据, 见表 5。

表 4 样品的稳定性考察
Table 4 Stability of samples

时间/h	酸	苦	涩	咸	甜
0	-37.33	12.24	1.90	4.80	12.04
1	-36.66	12.33	2.05	4.67	11.91
2	-35.48	12.20	2.05	4.66	11.90
3	-34.49	11.99	2.03	4.71	11.85
4	-33.98	11.83	1.99	4.83	11.79
均值	-35.59	12.12	2.00	4.73	11.90
RSD/%	3.54	1.49	2.99	1.48	0.67

表 5 电子舌的稳定性考察
Table 5 Stability of electronic tongue

编号	味道	响应值						RSD/%	编号	味道	响应值						RSD/%
		1	2	3	4	5	均值				1	2	3	4	5	均值	
1	酸	-37.68	-37.68	-37.68	-37.68	-37.68	-37.68	0.00	6	酸	-38.32	-39.3	-40.49	-41.34	-41.86	-40.26	3.61
	苦	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	10.80	0.00		苦	13.42	13.34	13.51	13.49	13.48	13.45	0.51
	涩	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.00		涩	0.66	0.64	0.66	0.63	0.66	0.65	2.18
	咸	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96	0.00		咸	4.86	5.16	5.28	5.43	5.45	5.24	4.60
	甜	12.80	12.80	12.80	12.80	12.80	12.80	0.00		甜	13.39	13.48	13.57	13.60	13.59	13.53	0.66
2	酸	-39.25	-39.89	-40.81	-41.07	-40.31	-40.27	1.81	7	酸	-39.75	-40.64	-41.71	-42.44	-42.96	-41.50	3.16
	苦	8.23	8.26	8.44	8.59	8.45	8.39	1.77		苦	11.37	11.32	11.72	11.66	11.72	11.56	1.70
	涩	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.14	4.03		涩	0.63	0.65	0.65	0.62	0.61	0.63	2.83
	咸	8.42	8.63	8.70	8.67	8.49	8.58	1.41		咸	3.89	3.88	4.07	4.18	4.27	4.06	4.27
	甜	13.21	13.25	13.26	13.27	13.22	13.24	0.20		甜	13.70	13.84	13.96	14.01	14.01	13.90	0.96
3	酸	-39.95	-40.74	-42.00	-43.00	-43.54	-41.85	3.59	8	酸	-39.93	-41.03	-42.19	-42.95	-43.51	-41.92	3.46
	苦	12.18	12.15	12.25	12.41	12.45	12.29	1.10		苦	9.56	9.61	9.77	9.93	9.99	9.77	1.94
	涩	0.48	0.49	0.45	0.46	0.47	0.47	3.36		涩	0.14	0.14	0.14	0.13	0.13	0.14	4.03
	咸	4.53	4.60	4.84	4.96	5.02	4.79	4.53		咸	10.89	11.06	11.11	11.10	11.07	11.05	0.81
	甜	13.08	13.17	13.25	13.28	13.31	13.22	0.70		甜	12.53	12.55	12.58	12.59	12.57	12.56	0.19
4	酸	-40.66	-41.52	-42.51	-43.07	-43.44	-42.24	2.70	9	酸	-40.44	-41.55	-42.60	-43.32	-43.97	-42.38	3.31
	苦	9.40	9.52	9.73	9.89	10.18	9.74	3.17		苦	11.92	11.91	12.23	12.22	12.29	12.11	1.52
	涩	0.53	0.51	0.48	0.49	0.52	0.51	4.10		涩	0.35	0.35	0.36	0.37	0.35	0.36	2.51
	咸	2.99	3.22	3.33	3.37	3.37	3.26	4.94		咸	6.81	6.97	7.10	7.10	7.13	7.02	1.90
	甜	13.94	14.04	14.11	14.17	14.20	14.09	0.74		甜	13.78	13.88	13.95	13.99	14.00	13.92	0.66
5	酸	-40.00	-40.87	-41.87	-42.69	-43.33	-41.75	3.22	10	酸	-40.07	-41.28	-42.38	-43.04	-43.67	-42.09	3.41
	苦	14.58	14.55	14.74	14.84	14.85	14.71	0.96		苦	9.09	9.32	9.32	9.52	9.58	9.37	2.07
	涩	1.04	0.96	0.99	1.02	1.01	1.00	3.05		涩	0.16	0.16	0.15	0.16	0.17	0.16	4.42
	咸	1.99	1.98	2.09	2.23	2.09	2.08	4.86		咸	10.14	10.28	10.32	10.31	10.26	10.26	0.70
	甜	13.89	13.99	14.08	14.11	14.11	14.04	0.68		甜	12.66	12.67	12.71	12.70	12.68	12.68	0.16

可知 10 个样品 5 次循环所有味觉响应值的 RSD 均小于 5%, 说明电子舌稳定。

2.7 传感器分辨能力分析

利用表 5 中 10 批生品豨莶草的测量值, 用电子舌自带的数据分析软件“Taste sensing system

Ts- 5000Z Analysis Application Ver 170”对电子舌的传感器做分辨能力分析, 结果见表 6。表 6 中误差平均值 (g) 指均方根, 传感器误差率 (m_1) 指同种样品的不同质量浓度对测定结果的影响, 区分能力误差率 (m_2) 指不同样品对测定结果的影响,

表 6 传感器分辨能力分析

Table 6 Resolution capability analysis of sensor

滋味	误差平均值 (g)	各味道平均值 (s_1)	样品标准偏差 (s_2)	传感器误差率 (m_1)/%	区分能力误差率 (m_2)/%
酸	0.32	38.79	1.24	0.82	25.66
苦	0.08	12.66	1.87	0.60	4.08
涩	0.04	1.73	0.28	2.60	15.87
甜	0.13	6.57	2.86	1.91	4.38
咸	0.03	12.50	0.56	0.21	4.76

误差率=测定误差平均值/样品整体偏差。若误差率为 20%指样品最大可识别为 5 组,误差率为 50%指样品最大可识别为 2 组,误差率为 100%指 $g=s_2$,不能有效识别。一般认为区分能力误差率 (m_2) \leq 50%时,传感器能有效区分样品中的味觉指标,否则判定测试数据无效。本实验对不同产地的豨莶草进行的味觉统计分析显示每个味觉指标的 m_2 均小于 50%,说明传感器对样品进行了有效地区分。

2.8 样品测定

取表 1 中的 12 批生品豨莶草及 12 批相对应的炮制品豨莶草药材,共计 24 份,按“2.3”项下方法制备药液,按“2.4”项下 6 号样品的方法进行稀释,然后稀释制成 24 份质量浓度为 10.0 mg/mL 的药液,按“2.2”项下条件对样品进行测量。测量结果见表 7。其中,1~10 号生品及相应炮制品的测量数据用于主成分分析 (PCA)、线性判别因子分析 (LDA) 中分类函数的建立,以及生、制品雷达图的建立,11、12 号生品及相应的炮制品的测量数据用于 LDA 中分类函数的验证。

由表 7 可知,12 批生品及相应制品豨莶草的酸味值均不在人能感知的味觉范围-13.00~12.00 内,说明豨莶草炮制前后均无酸味。但炮制前后均有苦味、涩味、咸味、甜味,其中涩味的响应值在 1.00~3.00,占人能感知的响应值区间 0.00~25.00 的一小部分,说明涩味比较微弱。

2.9 数据处理

2.9.1 配对 t 检验 利用 SPSS 17.0 软件,对表 7 中前 10 批生品及相应制品豨莶草样品味道的均值进行配对样本 t 检验,检验结果见表 8。其中,当 $P<0.05$ 时,说明差异具有统计学意义。由表 8 可知,炮制前后,酸、涩、甜味检测数值明显上升,苦、咸味检测数值明显下降。

但由于该电子舌味觉响应值 1 个单位代表样品 20% 的浓度差所引味觉差别,即是人所能感觉到味觉差别的最小单位,当低于 1 个单位时,正常人是

感觉不到它们的味觉差异。且又由于酸味本就不在人所能感受到的味觉响应值范围,所以炮制前后人真正能感受到的味觉差异是苦味、咸味降低了。

2.9.2 PCA 用 MATLAB 2015A 软件对表 7 中前 10 批生品及相应制品豨莶草样品各味道的响应值做 PCA,结果见图 1。可以看出生品、制品豨莶草被明显分为 2 类。

2.9.3 LDA 用 SPSS 17.0 分析软件对表 7 中的前 10 批生品及相应制品豨莶草样品各味道的响应值进行 LDA,并对 11、12 号生品及相应制品豨莶草样品的测量结果进行判别验证。其分类函数分别为 $Y_1=8.603 X_1-5.960 X_2+347.199 X_3+73.750 X_4+288.056 X_5-2 165.918$, $Y_2=19.435 X_1-8.837 X_2+366.707 X_3+79.216 X_4+325.480 X_5-2 307.137$, Y_1 、 Y_2 分别代表生品与制品, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 为酸、苦、涩、咸、甜的响应值。若 $Y_1>Y_2$,则属于生品,若 $Y_1<Y_2$,则属于制品。或者得到非标准化的判别函数: $Y=1.015 X_1-0.270 X_2+1.828 X_3+0.512 X_4+3.507 X_5-12.860$, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 为酸、苦、涩、咸、甜的响应值。若 $Y>0$,则属于生品,若 $Y<0$,则属于制品。

判别结果显示,其对生品、制品能进行有效的判别,判别识别率为 100%。

2.9.4 豨莶草炮制前、后特征滋味指纹图谱 对表 7 中的前 10 批生品及相应制品豨莶草样品各味道的响应值做雷达图,作为生、制品豨莶草的特征滋味指纹图谱,见图 2。可以很直观地看出豨莶草炮制前后、酸、苦、涩、甜、咸味道的变化情况。

3 讨论

通过文献研究发现,电子舌在中药研究方面的应用非常广泛,它既可以评价中药或其成分的滋味、评价不良味道药材的掩味效果,还可以判断药材的产地、基原、年份、炮制程度,以及可以鉴别粉末中药^[39]。且文献研究发现国内利用电子舌对中药的研究采用的都是法国 Alpha MOS 公司生产的 α -

表 7 12 份生品与对应炮制品豨莶草的味觉测量数据

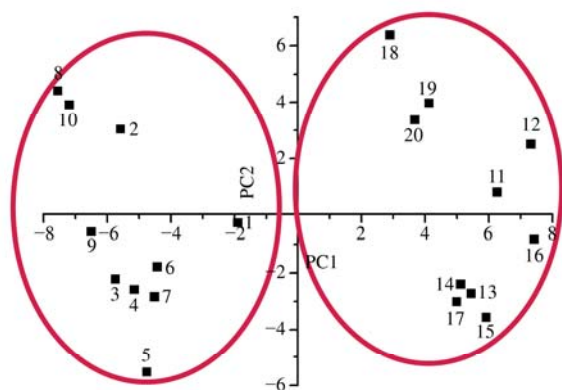
Table 7 Taste measurement data of 12 raw materials and corresponding 12 processed products of *S. puscens*

编号	药材	味道	响应值				编号	药材	味道	响应值				编号	药材	味道	响应值			
			1	2	3	均值				1	2	3	均值				1	2	3	均值
1	生品	酸	-37.72	-36.54	-35.55	-36.60	5	生品	酸	-40.44	-40.33	-40.36	-40.38	9	生品	酸	-40.65	-40.67	-40.78	-40.70
		苦	12.20	12.07	11.86	12.04			苦	15.90	15.93	15.84	15.89			苦	13.21	13.33	13.15	13.36
		涩	2.08	2.08	2.06	2.07			涩	2.24	2.26	2.26	2.25			涩	1.58	1.62	1.60	1.57
		咸	5.01	5.00	5.05	5.02			咸	2.22	2.21	2.27	2.23			咸	7.01	7.18	7.29	6.82
	制品	甜	12.30	12.29	12.24	12.28	甜	13.49	13.55	13.53	13.52	甜	13.37	13.40	13.38	12.99				
		酸	-29.02	-29.10	-29.12	-29.08	制品	酸	-30.07	-30.09	-30.15	-30.10	制品	酸	-29.95	-30.09	-30.15	-30.06		
		苦	9.76	9.72	9.62	9.70	苦	13.48	13.56	13.41	13.48	苦	8.75	8.73	8.64	8.71				
		涩	2.51	2.37	2.31	2.40	涩	2.32	2.41	2.24	2.32	涩	1.75	1.71	1.60	1.69				
2	生品	咸	2.52	2.56	2.57	2.83	咸	-0.26	-0.25	-0.24	-0.25	咸	5.88	6.07	6.28	6.08				
		甜	12.74	12.55	12.65	12.65	甜	13.61	13.60	13.58	13.60	甜	12.51	12.62	12.70	12.61				
		酸	-39.81	-39.57	-38.89	-39.42	6	生品	酸	-38.75	-38.86	-38.96	-38.86	10	生品	酸	-40.26	-40.35	-40.45	-40.35
		苦	9.65	9.69	9.63	9.66	苦		14.67	14.68	14.47	14.61	苦	10.60		10.40	10.44	10.48		
	涩	1.35	1.37	1.46	1.39	涩	1.92		1.93	1.87	1.91	涩	1.48	1.36		1.42	1.42			
	咸	8.68	8.75	8.77	8.73	咸	5.21		5.35	5.58	5.38	咸	10.32	10.41		10.51	10.41			
	制品	甜	12.75	12.75	12.7	12.73	甜	12.97	13.03	13.01	13.00	甜	12.16	12.16	12.09	12.14				
		酸	-27.49	-27.6	-27.66	-27.58	制品	酸	-27.65	-27.70	-27.74	-27.70	制品	酸	-30.53	-30.48	-30.51	-30.51		
苦		8.97	8.91	8.86	8.91	苦	12.96	12.87	12.70	12.84	苦	9.38	9.39	9.57	9.45					
涩		1.94	1.86	1.80	1.87	涩	2.43	2.40	2.32	2.38	涩	1.55	1.65	1.67	1.62					
3	生品	咸	3.53	3.53	3.73	3.60	咸	1.74	1.77	1.75	1.75	咸	6.01	5.91	5.91	5.94				
		甜	12.72	12.73	12.90	12.78	甜	13.08	13.03	13.02	13.04	甜	12.98	12.90	13.02	12.97				
		酸	-40.54	-40.66	-40.77	-40.66	7	生品	酸	-39.97	-39.98	-40.00	-39.98	11	生品	酸	-39.69	-40.37	-41.63	-40.56
		苦	13.52	13.48	13.44	13.48	苦		12.64	12.86	12.62	12.71	苦	12.81		13.79	13.64	13.41		
	涩	1.77	1.73	1.71	1.74	涩	1.82		1.81	1.79	1.81	涩	1.69	1.60		1.64	1.64			
	咸	4.65	4.89	5.07	4.87	咸	3.45		3.58	3.80	3.61	咸	4.92	4.79		4.83	4.85			
	制品	甜	12.67	12.73	12.71	12.70	甜	13.33	13.42	13.41	13.39	甜	12.52	12.77	12.86	12.72				
		酸	-31.01	-30.97	-31.06	-31.01	制品	酸	-31.39	-31.38	-31.61	-31.46	制品	酸	-31.01	-31.03	-30.88	-30.98		
苦		10.85	10.83	10.81	10.83	苦	11.21	11.17	11.16	11.18	苦	11.13	10.73	10.32	10.73					
涩		2.72	2.62	2.51	2.62	涩	2.61	2.54	2.43	2.53	涩	2.72	2.59	2.50	2.60					
4	生品	咸	-0.26	-0.24	-0.24	-0.25	咸	-0.24	-0.23	-0.25	-0.24	咸	-0.24	-0.22	-0.23	-0.23				
		甜	13.73	13.46	13.51	13.57	甜	13.80	13.72	13.75	13.76	甜	13.46	13.27	13.67	13.46				
		酸	-41.21	-41.07	-40.79	-41.02	8	生品	酸	-40.24	-40.36	-40.46	-40.35	12	生品	酸	-41.15	-40.38	-40.66	-40.73
		苦	10.88	10.94	10.90	10.91	苦		10.92	10.89	10.88	10.90	苦	13.46		13.26	13.37	13.36		
	涩	1.73	1.75	1.65	1.71	涩	1.24		1.29	1.31	1.28	涩	1.67	1.43		1.59	1.59			
	咸	3.27	3.39	3.50	3.39	咸	11.10		11.19	11.27	11.19	咸	6.51	6.99		7.03	6.84			
	制品	甜	13.54	13.59	13.59	13.57	甜	12.04	12.04	11.99	12.02	甜	13.03	13.11	12.64	12.93				
		酸	-31.17	-31.25	-31.24	-31.22	制品	酸	-29.76	-29.81	-29.93	-29.83	制品	酸	-30.38	-30.01	-29.91	-30.10		
苦		10.76	10.71	10.68	10.72	苦	9.97	9.94	9.88	9.93	苦	8.49	8.77	9.10	8.79					
涩		2.49	2.40	2.32	2.40	涩	1.60	1.59	1.53	1.57	涩	1.61	1.58	1.71	1.63					
		咸	0.15	0.16	0.15	0.15	咸	9.29	9.43	9.53	9.42	咸	6.13	5.99	5.91	6.01				
		甜	13.75	13.65	13.70	13.70	甜	12.35	12.39	12.44	12.39	甜	12.57	12.37	12.78	12.57				

表 8 豨莶草炮制前后各味道均值配对 *t* 检验结果

Table 8 Paired *t*-test results of all tastes means of *S. pueescens* before and after processing

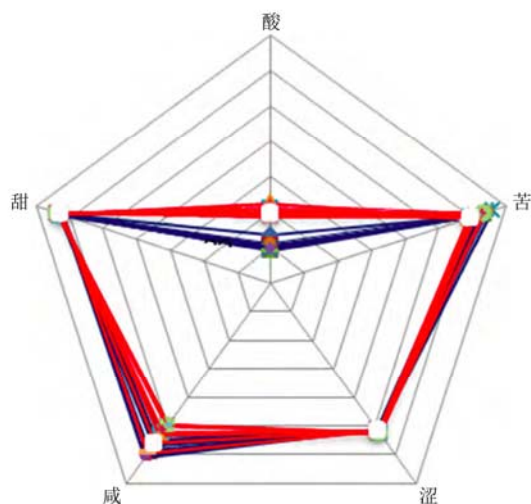
味道	生品-制品差分的均值	显著性
酸	-9.98	$P < 0.05$
苦	1.83	$P < 0.05$
涩	-0.43	$P < 0.05$
咸	3.29	$P < 0.05$
甜	-0.27	$P < 0.05$



左侧是生品豨莶草，右侧是制品豨莶草
Raw SH is the left one, while its product is the other one

图 1 10 批生品及 10 批相应的制品豨莶草样品的各味道的响应值的 PCA 图

Fig. 1 PCA diagram of response value of tastes of 10 raw materials and corresponding 10 processed products of *S. pueescens*



蓝色是生品豨莶草，红色是制品豨莶草
Raw SH is the blue one, while its product is the other one

图 2 豨莶草炮制前后的雷达图

Fig. 2 Radar graph of before and after processing

Astree 电子舌, 本实验为首次利用日本 Kiyoshi Toko 教授研发的 Insent 电子舌于中药本身滋味的研究。另外, α -Astree 电子舌结合多元统计分析, 在检测中药的滋味时, 最终只能得到 1 个滋味, 比如“苦”味或者“甜”味, 同 1 个滋味也存在程度上的差异, 比如“苦”“微苦”“极苦”; Insent 电子舌结合多元统计分析, 可以同时测出同 1 个样品所包含的“多种滋味”, 比如可以同时测 1 个样品的“酸”“苦”“涩”“咸”“甜”这几种基本味(另外, 还可以测“鲜”味, 用于食品领域)。为更全面反映中药自身的滋味, 本实验采用 Insent 电子舌。

通过研究发现豨莶草炮制前后均具有苦、涩、咸、甜味, 涩味微弱, 仅“苦”味与《中国药典》记载的豨莶草性味“苦、寒”中的“苦”味一致; 通过对豨莶草炮制前后的测量数据进行配对 *t* 检验发现, 豨莶草炮制后, 苦、咸味下降, 酸、涩、甜没有明显变化。分析苦、咸味下降的原因, 这可能跟加入的辅料蜂蜜、黄酒以及炮制过程有关系; 对于加入蜂蜜而甜味上升不明显, 推测原因可能是甜味成分用来抑制了豨莶草的“苦”之性, 而自身的味觉值却没有上升。另外, 从药性理论来讲, 苦味“能泄、能燥、能坚”, 苦味下降, 意味着“清泄、燥湿”的功效将有所降低, 对于豨莶草来讲, 从豨莶草中药自身苦味滋味的改变推测其“五味”中“苦味”的改变, 进而尝试解释了文章前言中张廷模提到的豨莶草生熟异用的原因^[3]。

最后, 鉴于 Alpha MOS 电子舌在中药研究方面已经取得的广泛应用, Insent 电子舌在中药研究方面的应用将更加广泛、全面。除了在中药炮制方面可以通过研究炮制前后的滋味变化、从“五味”方面尝试解释传统炮制理论外, 还可以建立每 1 味中药的电子舌识别模型, 用于每 1 味中药的真假优劣、产地、炮制质量、贮存时间的识别, 以及中药制剂的电子舌在线识别模型, 用于中成药的制备工艺和质量控制等。本实验将为今后电子舌在中药研究方面的应用提供参考。

志谢: 北京盈盛恒泰科技技术有限公司在电子舌方面提供的技术支持与帮助。

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
[2] 任伟光, 武拉斌, 降雪, 等. 豨莶草及其酒炙品 UPLC-Q-TOF/MS 分析 [J]. 中草药, 2014, 45(2): 181-187.

- [3] 张廷模. 中药学 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2000.
- [4] 胡慧华, 付智慧. 豨莶草炮制前后临床应用比较 [A] // 2014年全国中药炮制学术年会暨中药饮片创新发展论坛及协同创新联盟会议 (会议讲义) [C]. 南京: 南京中医药大学, 2014.
- [5] 孔繁瑶. 豨莶草炮制前后化学成分变化研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2014.
- [6] 邵露. 豨莶草炮制前后质量控制方法研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2014.
- [7] 张铁军, 刘昌孝. 中药五味药性理论辨识及其化学生物学实质表征路径 [J]. 中草药, 2015, 46(1): 1-6.
- [8] 刘昌孝, 张铁军, 何新, 等. 活血化瘀中药五味药性功效的化学及生物学基础研究的思考 [J]. 中草药, 2015, 46(5): 615-624.
- [9] 张航, 赵松林, 陈卫军, 等. 电子舌传感器快速检测油茶籽油中掺杂棕榈油 [J]. 食品科学, 2013, 34(14): 218-222.
- [10] 刘瑞新, 李慧玲, 李学林, 等. 基于电子舌的穿心莲水煎液的掩味效果评价研究 [J]. 中草药, 2013, 44(16): 2240-2245.
- [11] 王燕霞, 谢一辉, 龚嘉华, 等. 电子舌在食品药品中的应用 [J]. 江西中医药大学学报, 2014, 26(2): 79-82.
- [12] 杜瑞超, 王俊杰, 吴飞, 等. 电子舌对中药滋味的区分辨识 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(2): 154-160.
- [13] 薛丹, 史波林, 赵锴, 等. 基于电子舌技术的茶叶等级分类研究 [J]. 食品科技, 2010, 35(12): 278-281.
- [14] Chang K H, Chen R L, Hsieh B C, *et al.* A hand-held electronic tongue based on fluorometry for taste assessment of tea [J]. *Biosens Bioelectron*, 2010, 26(4): 1507-1513.
- [15] 朱楠, 周凌杰, 辛松林, 等. 电子舌在不同蒸馏酒饮料区分辨识中的应用 [J]. 食品工业, 2013, 34(2): 131-134.
- [16] 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.
- [17] 牛云蔚. 樱桃酒的特征风味及品质调控研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [18] Rodriguez-Mendez M L, Apetrei C, Gay M, *et al.* Evaluation of oxygen exposure levels and polyphenolic content of red wines using an electronic panel formed by an electronic nose and an electronic tongue [J]. *Food Chem*, 2014, 155: 91-97.
- [19] 张东星, 罗之纲, 邓少平, 等. 电子舌传感器阵列及对饮料产品进行质量控制的方法: 中国, CN102053109A [P]. 2011-05-11.
- [20] 王春燕, 孙月娥. 基于电子舌技术的饮料评价 [J]. 食品工程, 2010(1): 7-8.
- [21] Qiu S, Wang J, Gao L. Qualification and quantisation of processed strawberry juice based on electronic nose and tongue [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 60(1): 115-123.
- [22] 张璟琳, 黄明泉, 孙宝国, 等. 电子舌技术在食醋口感评价中的应用 [J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(11): 220-226.
- [23] 舒静, 陈轩, 潘从道, 等. 不同品牌食醋味感特征电子舌分析 [J]. 中国调味品, 2013, 38(8): 95-98.
- [24] 张彩娃. 伏安型电子舌在食用油检测中的应用 [D]. 吉林: 东北电力大学, 2013.
- [25] 袁鹰, 常雅宁, 丁庆豹, 等. 蜂蜜醋发酵及其智舌辨识的研究 [J]. 中国调味品, 2015, 40(4): 61-64.
- [26] 张艳平. 基于伏安型电子舌的蜂蜜鉴别 [D]. 吉林: 东北电力大学, 2014.
- [27] Escriche I, Kadar M, Domenech E, *et al.* A potentiometric electronic tongue for the discrimination of honey according to the botanical origin. Comparison with traditional methodologies: Physicochemical parameters and volatile profile [J]. *J Food Eng*, 2012, 109(3): 449-456.
- [28] 董丽, 刘登勇, 谭阳, 等. 肉制品食用品质评价方法研究进展 [J]. 肉类研究, 2014, 28(4): 32-37.
- [29] 田晓静, 刘丽霞, 王俊. 电子舌技术在肉与肉制品检测中的应用 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(7): 397-400.
- [30] 谈国凤, 张根华, 沈宗根. 电子舌在乳制品质量控制中的应用 [J]. 食品科技, 2011, 36(2): 280-284.
- [31] Wei Z B, Wang J, Jin W F. Evaluation of varieties of set yogurts and their physical properties using a voltammetric electronic tongue based on various potential waveforms [J]. *Sensors Actuat B: Chem*, 2013, 177: 684-694.
- [32] Iliev B, Lindquist M, Robertsson L, *et al.* A fuzzy technique for food-and water quality assessment with an electronic tongue [J]. *Fuzzy Sets Systems*, 2006, 157(9): 1155-1168.
- [33] 龙芳, 李会军, 李萍. 新技术和新方法在中药性状与显微鉴别中的应用 [J]. 中国中药杂志, 2012, 37(8): 1076-1080.
- [34] 邵露, 王宝华, 孔繁瑶. 基于电子鼻技术的豨莶草炮制前后气味比较 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(22): 1-4.
- [35] 胡慧华. 豨莶草入药部位、炮制历史沿革的考证 [A] // 中华中医药学会第五届中药炮制分会学术会议论文集 [C]. 普宁: 中华中医药学会, 2005.
- [36] 刘丹阳, 胡慧华. 豨莶草入药部位的文献考证 [J]. 中国药房, 2007, 18(36): 2876-2877.
- [37] Woertz K, Tissen C, Kleinebudde P, *et al.* Taste sensing systems (electronic tongues) for pharmaceutical applications [J]. *Int J Pharm*, 2011, 417(1/2): 256-271.
- [38] Kobayashi Y, Habara M, Ikezaki H, *et al.* Advanced taste sensors based on artificial lipids with global selectivity to basic taste qualities and high correlation to sensory scores [J]. *Sensors*, 2010(10): 3411-3443.
- [39] 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.