

# 石柱单枝连“形、色、味、量”等级评价研究

冉继春,秦伟瀚,谭春斌,阳 勇,张小梅,樵星芳,吉光见稚代\*

重庆市中药研究院,重庆 400065

**摘要:**采用色度仪、电子舌技术对石柱单枝连颜色、味道特征进行数字化表征,探讨其颜色、味道、生物碱含量、外观性状间的相关性,SPSS 22.0 相关性分析显示,石柱单枝连的外观值与味道值和颜色值呈显著相关性,生物碱含量与味道、颜色之间也具有显著相关性,各味觉值之间也具有显著相关性;而颜色与味道无显著相关性。以外观、颜色、味道、生物碱含量为变量,采用 k 均值分类法将黄连聚为三类,并根据聚类结果划分为 3 个等级,通过 SIMCA 14.1 中的 PLS-DA 分析模型实现等级的有效鉴别。其中长度值是等级划分的最重要的影响因素,其次是颜色中的  $b^*$  值,在味道值中的药物苦味是最重要的影响因素,生物碱含量中巴马汀含量是最重要的影响因素。该研究实现石柱黄连的“色、味”数字化信息表达,填补石柱黄连的“色、味”数字化等级标准的空白,建立石柱单枝连基于“形、色、味、量”划分等级的标准模型,为中药材“色、味”数字化鉴别与等级划分奠定基础,为中药材整体性品质评价提供参考。

**关键词:**黄连;电子舌;色度仪;等级

中图分类号:R282.5

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2022)10-1755-09

DOI:10.16333/j.1001-6880.2022.10.014

## Study on the grade evaluation of appearance, color, taste and quantity of Coptidis Rhizoma from Shizhu

RAN Ji-chun, QIN Wei-han, TAN Chun-bin,

YANG Yong, ZHANG Xiao-mei, QIAO Xing-fang, YOSHIMITSU Michiyo\*

Chongqing Academy of Chinese Materia Medica, Chongqing 400065, China

**Abstract:** Colorimeter and electronic tongue technologies were used to digitally characterize the color and taste characteristics of Coptidis Rhizoma, and to explore the correlation between the color, taste, alkaloid content and appearance characteristics. The correlation obtained by SPSS 22.0 showed that the appearance value of Coptidis Rhizoma was significantly correlated with the taste and color, and alkaloid content was significantly correlated with the taste and color. The taste value was significantly correlated with each other, but there was no significant correlation between the color and taste. By using appearance, color, taste and alkaloid content as variables, Coptidis Rhizoma samples were clustered into three categories via the k-means classification method, and thus divided into three grades according to the clustering results. The PLS-DA analysis model by SIMCA 14.1 was used to achieve effective classification. Length is the most important factor in the classification, followed by the  $b^*$  in the color value, the B-bitterness2 in the taste is the most important factor, and the plmatine content is the most important factor. This research realized the digital information expression of color and taste of Coptidis Rhizoma, and filled the blank of the digital grade standard of color and taste of Coptidis Rhizoma. We establish a standard model for the classification of Coptidis Rhizoma based on shape, color, taste and quantity, which lays a foundation for the digital identification and classification of color and taste of Chinese medicinal materials and provides a reference for the overall quality evaluation of Chinese medicinal materials.

**Key words:** Coptidis Rhizoma; electronic tongue; colorimeter; grade

收稿日期:2022-03-14 接受日期:2022-09-22

基金项目:重庆市自然科学基金面上项目( cstc2020jcyj-msxmX0534);重庆市绩效激励引导专项(jxj120210004)

\* 通信作者 E-mail: jiguang3@163.com

黄连为毛茛科植物黄连 *Coptis chinensis* Franch.、三角叶黄连 *Coptis deltoidea* C. Y. Cheng et Hsiao 或云连 *Coptis teeta* Wall. 的干燥根茎<sup>[1]</sup>。自古以来即认为四川为黄连主产地,《名医别录》记载:“黄连生巫阳及蜀郡大山”<sup>[2]</sup>。其中,石柱黄连最为著名,在黄连行业一直具有很高的地位<sup>[3]</sup>。有研究发现石柱不同栽培片区黄连不同部位主要生物碱含量均存在差异,且4种生物碱的含量高低顺序均为:小檗碱>黄连碱>表小檗碱>巴马汀<sup>[4]</sup>。目前,中药材鉴别主要是以人工评价为主,缺乏客观性量化指标,重复性差,个体差异大,传承困难<sup>[5]</sup>,电子舌、色度仪已广泛应用于中药领域<sup>[6-9]</sup>。黄连在《中国药典》中除长度、直径有明确的数字规定外,对颜色、味道均没有可量化的具体标准。黄连在市场上流通中主要是按外观大小来定价,且外观等级标准也日趋完善<sup>[10,11]</sup>。在经验鉴别中黄连一直以“味苦、色黄”者为佳,为规范黄连市场流通方式,填补黄连在颜色、味道数字化评价方面的空白;该研究以电子舌技术表征“味苦”,电子眼表征“色黄”,挖掘

黄连“色、味”的数字化信息特征,并划分石柱黄连的“形、色、味、量”的数字化等级。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器与材料

TS-5000Z 电子舌(日本,INSENT 公司);传感器详细信息见表1。SA124S-CW 分析天平(德国,artorius 公司);LC-20A 型高效液相色谱仪(日本,岛津公司);色谱柱 Welch Ultimate<sup>®</sup> XB-C<sub>18</sub> (4.6 mm × 250 mm, 5 μm);KQ-500DB 超声波清洗机(中国,昆山市超声仪器公司);CM-5 分光测色计(日本,KONICA MINOLTA);TG-46K 离心机(中国,四川蜀科仪器有限公司);UPR-11-20L 优普纯水机(中国,四川优普超纯科技公司)。对照品盐酸小檗碱(批号110713-202015,中国食品药品检定研究院,纯度:85.9%);乙腈(色谱级,德国 Merck 公司),其余试剂均为分析纯;水为一级水。购买市售三个等级黄连样品,产地均为重庆市石柱县,经本院吉光见稚代研究员鉴定均为毛茛科植物黄连的干燥根茎。样品信息详见表2。

表1 TS-5000Z 电子舌传感器检测范围

Table 1 Detection range of TS-5000Z electronic tongue sensors

传感器 Sensor name	先味 Initial taste	回味 After taste
COO	苦味 Bitterness	酸性苦味回味 Aftertaste-B
ANO	药物苦味 B-bitterness2	-
BTO	盐酸盐类苦味 H-bitterness	-
AEI	涩味 Astringency	涩味回味 Aftertaste-A

表2 石柱黄连药材来源

Table 2 Sources of *Coptidis Rhizoma* Franch

一等级编号 First level No.	产地 Place of origin	二等级编号 Second level No.	产地 Place of origin	三等级编号 Third level No.	产地 Place of origin
szhl_1	黄水镇石家乡九龙村	szhl_8	黄水镇万胜坝村	szhl_16	黄水镇石家乡九龙村
szhl_2	黄水镇万胜坝村	szhl_9	枫木镇昌坪村	szhl_17	黄水镇万胜坝村
szhl_3	黄水镇万胜坝村	szhl_10	黄水镇万胜坝村	szhl_18	黄水镇万胜坝村
szhl_4	黄水镇万胜坝村	szhl_11	黄水镇万胜坝村	szhl_19	枫木镇昌坪村
szhl_5	黄水镇万胜坝村	szhl_12	枫木镇昌坪村	szhl_20	黄水镇万胜坝村
szhl_6	黄水镇万胜坝村	szhl_13	黄水镇万胜坝村	szhl_21	黄水镇万胜坝村
szhl_7	黄水镇万胜坝村	szhl_14	黄水镇万胜坝村	szhl_22	枫木镇昌坪村
		szhl_15	黄水镇万胜坝村	szhl_23	黄水镇万胜坝村

## 1.2 方法

### 1.2.1 药材前处理方法

取石柱单枝连置于烘箱 55 °C 干燥 8 h, 至含水量 < 8%, 打粉, 过 3 号药典筛, 密封保存待用。

### 1.2.2 电子舌检测方法

测试液制备: 参比唾液: 30 mmol/L 氯化钾 + 0.3 mmol/L 酒石酸; 负极清洗液: 100 mmol/L 盐酸 + 30% 乙醇; 正极清洗液: 10 mmol/L 氢氧化钾 +

100 mmol/L 氯化钾 + 30% 乙醇。

供试品制备:取黄连粉末约 0.1 g,精密称定,加入 10 mmol/L 氯化钾 100 mL,搅拌溶解,超声(40 kHz)提取 10 min,过滤,所得滤液即为待测液。

### 1.2.3 颜色检测方法

取黄连粉末约 0.2 g,精密称定,加一级水 50 mL 溶解,超声(40 kHz)提取 30 min,高速离心(8 000 r/min)10 min,取上清液 1 mL 加一级水稀释至 10 mL。采用分光测色计,液体测量,测定提取液的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值;运用程序软件 Spectra Magic Ver 2.50,测定前用一级水对仪器进行空白校准,观察光源为 D65 透过光,观察视角  $10^\circ$ ,起止波长:360 ~ 740 nm,每个样品测定 5 次后取平均值。

### 1.2.4 生物碱测定方法

色谱条件:流动相为乙腈-0.05 mol/L 磷酸二氢

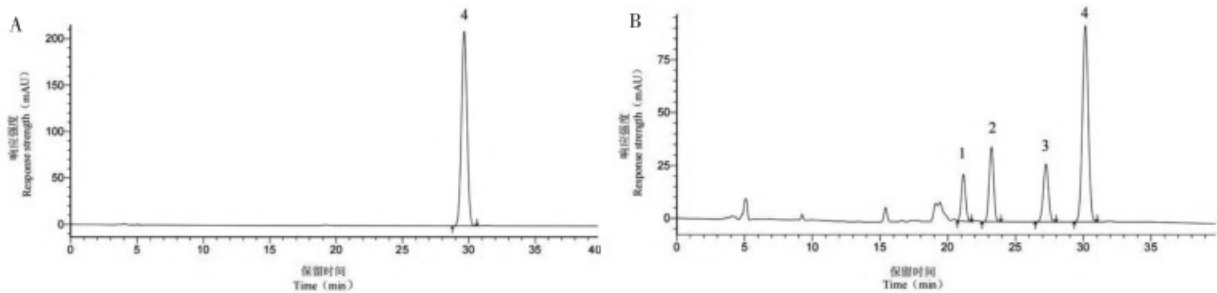


图 1 盐酸小檗碱(A)和黄连药材(B)的 HPLC 图

Fig. 1 HPLC chromatograms of berberine (A) and Coptidis Rhizoma sample (B)

注:1. 表小檗碱;2. 黄连碱;3. 巴马汀;4. 小檗碱。Note:1. Epiberberine;2. Coptisine;3. Palmatine;4. Berberine。

### 1.2.5 外观测定

称取石柱单枝连药材约 50 g,计算单个重量值;每批药材随机抽取 30 个单枝连,用游标卡尺测定其长度、直径,即得外观性状值。

### 1.3 数据处理

利用 SPSS 软件进行 Pearson 双变量相关性分析和 k 平均值聚类分析;采用 SIMCA 软件进行 PLS-DA 偏最小二乘法判别分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 石柱单枝连味道、颜色、生物碱与外观检测结果分析

黄连水提取液在 ANO、BTO 两个传感器的响应值大,且均在无味点以上,从检测结果可知药材味觉中的苦味值很大,其中药物苦味最大,盐酸盐类苦味次之。AE1、C00 传感器响应值均在无味点以下,说明黄连的酸性苦味和涩味传感器响应值比基准液更

钾溶液(50:50)(每 100 mL 中加十二烷基硫酸钠 0.4 g,再以磷酸调节 pH 值为 4.0),流速为 0.6 mL/min,检测波长为 345 nm,柱温为 35  $^\circ\text{C}$ ,进样量为 10  $\mu\text{L}$ 。

对照品溶液的制备:精密称取盐酸小檗碱对照品适量加甲醇溶解,配制为 90.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的溶液。

供试品溶液的制备:取黄连粉末约 0.2 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入甲醇-盐酸(100:1)的混合溶液 50 mL,密塞,称定质量,超声处理(功率 250 W,频率 40 kHz)30 min,放冷,再次称定重量,用甲醇补足减失的质量,摇匀,离心,取上清液用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤,精密量取续滤液 2 mL,置 10 mL 量瓶中,加甲醇至刻度,摇匀、过滤,即得。盐酸小檗碱和黄连药材的 HPLC 图见图 1。

小,但是黄连溶液对 C00、AE1 传感器刺激有响应值,可以一定程度反映黄连在这两个感应器的味觉值,其响应值为负数,传感器刺激越大,响应值的绝对值越大(见表 3)。采用国际照明委员会(CIE)颜色系统<sup>[12]</sup>,黄连颜色检测结果显示(见表 3), $L^*$ 、 $b^*$  两个色度方向均为正值;而  $a^*$  值为负值,表示黄连水提取液颜色为黄绿色,且颜色鲜明。石柱黄连内生物碱中盐酸小檗碱含量最高(见表 4),三个等级石柱黄连的味道、颜色、生物碱含量和外观性状有所差异,其中,外观性状中的长度值差异最大,三个等级药材在外观值上呈递减分布,而味道、颜色、生物碱含量呈均匀分布。药材仅仅按照外观大小来划分等级来定价、流通并不能满足现实药材的实际需求,将药材按味道、颜色、生物碱含量、外观值重新划分等级,给黄连市场流通提供新的参考。

表3 石柱单枝连味道与颜色检测结果

Table 3 The electronic tongue test results and color value of Coptidis Rhizoma

编号 No.	药物苦味 B-bitterness <sup>2</sup>	酸性苦 味回味 Aftertaste-B	涩味回味 Aftertaste-A	盐酸盐类苦味 H-bitterness	酸性苦味 Bitterness	涩味 Astringency	$L^*$ $L^*$	$a^*$ $a^*$	$b^*$ $b^*$
味道基准液 Taste control	0	0	0	0	0	0	-	-	-
颜色标样 Color control	-	-	-	-	-	-	100	0	0
szhl_1	23.69	-5.94	-0.32	14.67	-5.62	-4.73	97.045	-10.245	39.460
szhl_2	21.01	-8.08	0.08	14.13	-6.58	-4.02	97.670	-10.905	40.665
szhl_3	23.62	-5.91	-0.30	13.30	-5.49	-4.71	97.445	-10.785	41.310
szhl_4	22.21	-7.98	0.06	15.06	-6.53	-4.01	97.540	-10.770	43.115
szhl_5	24.16	-6.26	-0.37	13.46	-5.74	-4.76	97.385	-11.600	46.815
szhl_6	26.07	-6.09	-0.03	17.29	-4.60	-4.02	97.435	-11.105	44.230
szhl_7	27.33	-10.45	-0.03	20.24	-9.19	-4.23	97.165	-10.925	43.665
szhl_8	25.82	-10.77	0.03	15.74	-9.35	-4.22	96.895	-11.740	51.605
szhl_9	22.91	-9.46	0.02	14.61	-7.63	-4.31	97.825	-10.970	42.775
szhl_10	22.33	-10.18	0.02	14.74	-8.43	-4.29	96.880	-10.935	45.310
szhl_11	23.22	-9.24	0.03	13.55	-8.08	-4.12	97.160	-11.765	48.130
szhl_12	24.12	-9.01	-0.03	19.48	-7.72	-4.32	96.800	-11.295	44.195
szhl_13	21.24	-7.91	-0.04	19.75	-6.26	-4.06	97.420	-11.010	44.510
szhl_14	24.26	-9.45	0.07	17.71	-7.83	-4.12	96.930	-10.650	43.245
szhl_15	25.26	-10.57	0.01	16.06	-9.27	-4.25	97.300	-10.810	41.830
szhl_16	24.57	-9.31	0.02	14.90	-8.20	-4.26	97.840	-9.865	39.465
szhl_17	24.72	-10.06	-0.01	18.09	-8.44	-4.25	97.905	-10.955	42.885
szhl_18	23.24	-9.30	0.06	16.50	-7.57	-4.11	97.25	-11.855	51.475
szhl_19	25.76	-6.16	-0.03	18.16	-4.73	-4.09	97.715	-11.145	43.935
szhl_20	24.63	-9.24	0.02	15.22	-7.59	-4.24	97.123	-10.905	44.650
szhl_21	23.58	-9.87	0.02	14.22	-8.53	-4.23	97.345	-11.805	49.590
szhl_22	24.27	-9.10	0.02	14.46	-8.05	-4.23	98.095	-11.295	44.415
szhl_23	26.86	-10.45	0.03	18.20	-8.89	-4.04	97.875	-10.910	44.065
最大值 Maximum	27.33	-5.91	0.08	20.24	-4.60	-4.01	98.095	-9.865	51.605
最小值 Minimum	21.01	-10.77	-0.37	13.30	-9.35	-4.76	96.800	-11.855	39.460
平均值 Average	24.125 2	-8.730 0	-0.029 1	16.067 0	-7.405 2	-4.244 3	97.393 2	-11.054 1	44.406 1
SD	1.623 0	1.625 8	0.124 1	2.127 8	1.435 6	0.217 0	0.368 7	0.484 6	3.284 1

表4 石柱单枝连外观性状及生物碱检测结果

Table 4 Appearance and alkaloid test results of Coptidis Rhizoma

编号 No.	盐酸小檗碱 Berberine (%)	巴马汀 Palmatine (%)	黄连碱 Coptisine (%)	表小檗碱 Epiberberine (%)	重量 Weight (g)	长度 Length (mm)	直径 Diameter (mm)
szhl_1	5.816 4	1.502 4	1.765 4	0.939 9	1.876	57.436 0	8.228 0
szhl_2	6.208 2	1.609 1	1.924 8	1.073 1	1.561	53.194 7	6.840 3
szhl_3	5.741 4	1.543 4	1.882 1	1.093 0	1.440	55.377 0	7.556 0
szhl_4	7.815 7	2.035 9	2.325 3	1.421 8	1.639	55.626 7	8.190 7

续表 4 (Continued Tab. 4)

编号 No.	盐酸小檗碱 Berberine (%)	巴马汀 Palmatine (%)	黄连碱 Coptisine (%)	表小檗碱 Epiberberine (%)	重量 Weight (g)	长度 Length (mm)	直径 Diameter (mm)
szhl_5	5.886 4	1.680 6	1.863 0	1.073 8	1.470	58.498 7	7.587 3
szhl_6	6.543 4	1.581 5	1.943 9	1.054 4	1.501	57.173 3	7.808 7
szhl_7	5.808 3	1.567 8	1.724 0	0.860 3	1.438	56.761 3	6.978 3
szhl_8	8.105 1	2.061 3	2.508 7	1.395 8	1.008	54.999 3	6.404 3
szhl_9	6.592 9	1.739 0	2.141 2	1.257 9	1.098	47.219 8	7.347 3
szhl_10	7.746 6	2.000 9	2.355 4	1.276 9	1.042	50.415 0	7.135 3
szhl_11	6.353 6	1.729 1	2.022 8	1.080 5	0.770	48.026 0	6.120 0
szhl_12	6.129 4	1.737 6	1.936 4	0.950 0	0.971	51.921 7	6.421 7
szhl_13	8.049 3	1.892 3	2.551 4	1.441 7	0.915	50.664 0	6.418 0
szhl_14	6.301 4	1.703 5	1.864 5	0.831 2	0.762	51.064 0	5.509 0
szhl_15	6.259 1	1.559 0	1.954 5	0.955 2	1.044	46.787 0	5.973 3
szhl_16	6.686 6	1.657 3	2.262 7	1.081 3	0.698	38.088 0	6.288 7
szhl_17	6.046 0	1.556 3	1.914 6	1.048 0	0.448	32.494 3	5.154 0
szhl_18	7.691 7	1.929 9	2.455 3	1.338 5	0.646	44.972 0	7.050 7
szhl_19	6.532 6	1.603 4	2.135 8	1.098 3	0.568	36.640 7	6.784 3
szhl_20	6.105 3	1.619 0	1.860 7	0.895 7	0.557	35.132 0	5.158 0
szhl_21	7.198 3	1.916 1	2.326 0	1.219 5	0.576	44.412 7	5.816 7
szhl_22	6.347 4	1.742 9	2.021 5	1.068 3	0.530	38.813 0	5.599 3
szhl_23	6.779 2	1.509 7	2.134 8	1.114 3	0.534	37.720 7	4.554 0
最大值 Maximum	8.105 1	2.061 3	2.551 4	1.441 7	1.876	58.498 7	8.228 0
最小值 Minimum	5.741 4	1.502 4	1.724 0	0.831 2	0.448	32.494 3	4.554 0
平均值 Average	6.641 1	1.716 4	2.081 5	1.111 7	1.004	47.975 6	6.561 9
SD	0.752 6	0.174 3	0.243 7	0.175 9	0.426 4	8.073 2	0.994 6

## 2.2 石柱单枝连味道、颜色、生物碱、外观的相关性分析

采用 SPSS 22.0 对石柱单枝连味道、颜色、生物碱含量、外观性状数据进行相关性分析,由表 5 的相关性结果可知,石柱单枝连的外观值与味道值呈显著相关性。其中重量、直径与酸性苦味、酸性苦味回味呈显著正相关,而直径与这两个味觉值相关性更为显著;重量、长度、直径与涩味回味值均呈显著负相关,说明石柱单枝连外观性状值越大涩味回味值越小;重量、直径值越大,酸性苦味、酸性苦味回味味觉感应越强。石柱单枝连生物碱含量与味道、颜色之间存在显著相关性。巴马汀、表小檗碱含量与药物苦味呈显著负相关;盐酸小檗碱含量与涩味、涩味回味呈显著正相关。说明巴马汀、表小檗碱含量越高药物苦味越淡;盐酸小檗碱含量越高,涩味、涩味回味越浓。 $a^*$  与巴马汀含量呈显著负相关; $b^*$  与盐

酸小檗碱、巴马汀、黄连碱、表小檗碱含量均呈显著正相关。说明黄连水提取液颜色越黄,生物碱含量越高,颜色越绿,巴马汀含量越少。各味觉值之间也具有显著相关性,酸性苦味回味与涩味回味呈显著负相关;与酸性苦味显著正相关,涩味回味与酸性苦味显著负相关,与涩味显著正相关,盐酸盐类苦味与涩味显著正相关。石柱单枝连亮度值  $L^*$  与长度值呈显著负相关,而颜色与味道并无显著相关性。各相关系数及显著水平详见表 5。

## 2.3 石柱单枝连聚类分析

采用 SPSS 22.0 分析软件,将 23 批单枝连的外观值、颜色值、味道值、生物碱含量值作为聚类指标,进行 k-中心聚类分析,在参考其他标准<sup>[10,11]</sup>,以及市场需求和该批药材外观等级的基础上,将本批样品分为三类,其中 26% 为一类(6 个),39% 为二类(9 个),35% 为三类(8 个),最终聚类结果见(见表

6)。三个类别聚类组成员信息详见表 7, 距离表示 每个样品与各自聚类中心的距离。

表 5 石柱单枝连各指标相关性分析

Table 5 Correlation analysis of various indicators of Coptidis Rhizoma

变量 Variable	药物苦味 B-bitterness2	酸性苦味 回味 Aftertaste-B	涩味回味 Aftertaste-A	盐酸盐类 苦味 H-bitterness	酸性苦味 Bitterness	涩味 Astringency	$L^*$ $L^*$	$a^*$ $a^*$	$b^*$ $b^*$
药物苦味 B-bitterness2	1								
酸性苦味回味 Aftertaste-B	-0.192 6	1							
涩味回味 Aftertaste-A	-0.035 2	-0.675 5**	1						
盐酸盐类苦味 H-bitterness	0.407 8	-0.206 1	0.255 9	1					
酸性苦味 Bitterness	-0.240 5	0.971 1**	-0.520 9*	-0.114 4	1				
涩味 Astringency	0.001 4	-0.386 1	0.888 5**	0.414 0*	-0.207 3	1			
$L^*$	0.024 1	0.096 9	0.102 2	-0.102 1	0.122 3	0.185 0	1		
$a^*$	0.009 3	0.146 3	-0.111 7	0.062 4	0.119 0	-0.134 9	0.195 6	1	
$b^*$	0.061 9	-0.306 1	0.215 5	-0.026 7	-0.270 2	0.190 5	-0.332 7	-0.896 1**	1
盐酸小檗碱 Berberine	-0.311 7	-0.285 8	0.455 8*	0.072 8	-0.174 2	0.478 8*	-0.118 3	-0.285 7	0.530 2**
巴马汀 Palmatine	-0.434 7*	-0.289 3	0.362 5	-0.129 0	-0.221 5	0.265 1	-0.301 7	-0.450 0*	0.635 1**
黄连碱 Coptisine	-0.327 0	-0.265 1	0.409 7	0.006 2	-0.170 1	0.406 0	0.029 3	-0.292 5	0.514 1*
表小檗碱 Epiberberine	-0.458 5*	-0.048 3	0.197 3	-0.142 5	0.033 8	0.254 7	0.128 6	-0.338 4	0.452 8*
重量 Weight	-0.202 3	0.520 7*	-0.510 1*	-0.214 6	0.453 5*	-0.380 5	-0.244 1	0.255 9	-0.349 8
长度 Length	-0.194 5	0.366 5	-0.421 1*	-0.110 2	0.305 9	-0.307 5	-0.519 4*	-0.062 1	0.016 4
直径 Diameter	-0.299 2	0.634 3**	-0.475 9*	-0.261 3	0.609 5**	-0.353 7	-0.183 9	0.092 6	-0.139 1

注: \* 在 0.05 水平(双侧)上显著相关; \*\* 在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

Note: \* Significant correlation at the 0.05 level; \*\* Significant correlation at the 0.01 level.

表 6 石柱单枝连最终聚类分析

Table 6 Cluster analysis of Coptidis Rhizoma

变量 Variable	一类 Class I	二类 Class II	三类 Class III
药物苦味 B-bitterness2	25.14	23.35	24.24
酸性苦味回味 Aftertaste-B	-9.05	-9.44	-7.69
涩味回味 Aftertaste-A	0.01	0.02	-0.11
盐酸盐类苦味 H-bitterness	16.51	16.29	15.49
酸性苦味 Bitterness	-7.65	-7.92	-6.64
涩味 Astringency	-4.19	-4.20	-4.34
$L^*$	97.758 8	97.212 2	97.322 5
$a^*$	-10.846	-11.233	-11.009
$b^*$	43.236	45.673	43.858

续表 6 (Continued Tab. 6)

变量 Variable	一类 Class I	二类 Class II	三类 Class III
盐酸小檗碱 Berberine	6.416 2	6.924 7	6.490 6
巴马汀 Palmatine	1.614 8	1.800 8	1.697 8
黄连碱 Coptisine	2.055 0	2.178 6	1.992 2
表小檗碱 Epiberberin	1.051 0	1.150 2	1.114 0
重量 Weight	0.556 0	0.869 0	1.492 0
长度 Length	36.481 5	48.386 9	56.133 4
直径 Diameter	5.589 7	6.421 3	7.449 2

表 7 石柱单枝连聚类成员信息  
Table 7 Cluster member of Coptidis Rhizoma

编号 No.	类别 Class	距离 Distance	编号 No.	类别 Class	距离 Distance	编号 No.	类别 Class	距离 Distance	编号 No.	类别 Class	距离 Distance
szhl_1	3	5.318	szhl_7	3	6.902	szhl_13	2	5.449	szhl_19	1	4.700
szhl_2	3	5.656	szhl_8	3	9.268	szhl_14	2	4.217	szhl_20	1	2.554
szhl_3	3	4.189	szhl_9	2	3.790	szhl_15	2	5.012	szhl_21	2	6.078
szhl_4	3	2.845	szhl_10	2	3.163	szhl_16	1	4.655	szhl_22	1	3.501
szhl_5	3	4.721	szhl_11	2	3.810	szhl_17	1	4.554	szhl_23	1	3.581
szhl_6	3	3.847	szhl_12	2	5.158	szhl_18	2	6.862			

2.4 石柱单枝连“形、色、味、量”等级划分

将聚类结果采用 SIMCA 14.1 统计软件中 PLS-DA 模型分析,结果显示,该模型能对聚类结果进行区分,实现药材分类鉴别,且解释度较好。经统计分析得到分散点图和变量重要性因子分布图(见图 2、图 3),以及 12 个投影重要性(VIP 值)大于 0.5 的变量,其中长度、 $b^*$  值和药物苦味这 3 个变量的 VIP 值大于 1,长度的 VIP 值高达 2.759, $b^*$  值的 VIP 值为 1.374 3,药物苦味 VIP 值为 1.22。VIP 值大于

0.5 的变量取决于样品的数量集,所以在样品数量增加时这些变量影响程度也随之增大。本次样本中 VIP 值大于 0.5 的 9 个变量投影重要性的变量,按从小到大顺序依次为: $0.5 < a^* < \text{酸性苦味} < \text{盐酸小檗碱}\% < \text{盐酸盐类苦味} < \text{巴马汀}\% < \text{重量} < L^* < \text{酸性苦味回味} < \text{直径} < 1$ ,VIP 值依次为 0.606 9、0.646 7、0.652 3、0.653 0、0.657 7、0.745 9、0.813 0、0.816 5、0.909 7。说明黄连外观值中长度是等级划分最重要的影响因素,在颜色值中的  $b^*$  值是最重要的

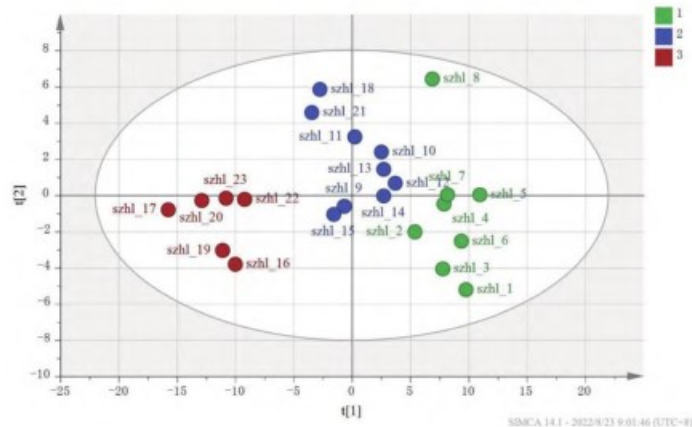


图 2 石柱单枝连 PLS-DA 分析

Fig. 2 PLS-DA analysis of Coptidis Rhizoma

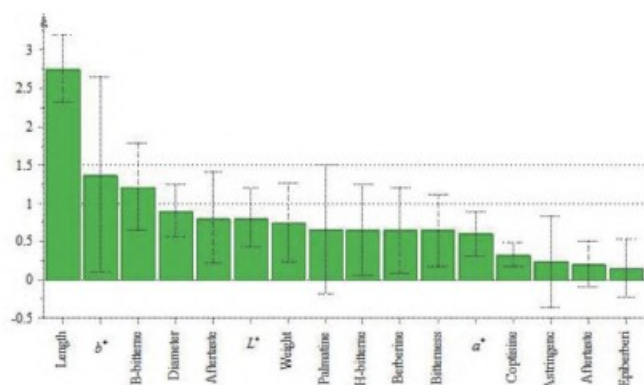


图3 石柱单枝连 PLS-DA 的 VIP 变量投影

Fig. 3 VIP variable projection of Coptidis Rhizoma PLS-DA

影响因素,在味道值中药物苦味是最重要的影响因素,在生物碱含量中巴马汀含量是最重要的影响因素。

根据 SPSS 22.0 中 k 均值聚类分析法得到最终聚类中心值(见表 6)。黄连的主要颜色表达值为黄色方向的  $b^*$  值,主要味道值为药物苦味和盐酸盐类苦味,主要外观值为长度和直径,主要生物碱含量为

盐酸小檗碱,考虑到标准的可执行性,所以去掉颜色值  $L^*$  和  $a^*$ ;味道值酸性苦味回味和酸性苦味;外观值的重量值;生物碱中巴马汀的含量,这 6 个指标的等级划分。将石柱单枝连在 PLS-DA 模型分析中余下 6 个 VIP 值大于 0.5 指标值划分为三个等级,各指标等级划分详见(见表 8)。

表 8 石柱单枝连等级划分

Table 8 The classification of Coptidis Rhizoma

级别 Level	长度 Length (mm)	$b^*$ $b^*$	药物苦味 B-bitterness2	直径 Diameter (mm)	盐酸盐类苦味 H-bitterness	盐酸小檗碱 Berberine (%)
一等级 First level	$50 \leq \text{长度} \leq 60$	$46 \leq b^*$	$25 \leq \text{味值}$	$7 \leq \text{直径} \leq 8$	$18 \leq \text{味值}$	$6.9 \leq \text{含量}$
二等级 Second level	$40 \leq \text{长度} < 50$	$43 \leq b^* < 46$	$23 \leq \text{味值} < 25$	$6 \leq \text{直径} < 7$	$14.6 \leq \text{味值} < 18$	$6.2 \leq \text{含量} < 6.9$
三等级 Third level	$30 \leq \text{长度} < 40$	$38 \leq b^* < 43$	$20 \leq \text{味值} < 23$	$3 \leq \text{直径} < 6$	$11 \leq \text{味值} < 14.6$	$5.5 \leq \text{含量} < 6.2$

一等级:单支,质坚,表面无毛须,无杂质。按外观或味道或颜色或含量计,允许 12% 石柱单枝连不符合一等级要求,但应符合二等级要求,或在二等级容许度范围之内。

二等级:单支,质坚,表面无毛须,少量杂质。按外观或味道或颜色或含量计,允许 12% 石柱单枝连不符合二等级要求,但应符合三等级要求,或在三等级容许度范围之内。

三等级:单支,质坚,表面无毛须,少量杂质。按外观或味道或颜色或含量计,允许 12% 石柱单枝连不符合三等级要求。

### 3 结论

目前中药材品质仍以化学成分作为主要评价标准,中药成分复杂,导致药效作用也是内在物质相互作用下的整体过程,因此,中药材整体性品质评价尤为重要。“色、味”代表了药材内有共同属性的物质,

对药材具有是整体性评价意义。为了完善黄连药材的鉴别与规格等级评价体系,以达到药材品质整体性评价,本研究利用现代化仿生技术,将黄连在传统鉴别中标志性特征“色黄、味极苦”用数字化方式表达,同时划分颜色、味道数字化等级,实现中药材感官描述数字化,传承优良历史经验,为中药材数字化等级划分标准、实现整体性感官鉴别数字化奠定基础。

### 参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I (中华人民共和国药典:第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020:316.
- 2 Guan KJ, Xiao PG, Wang WC, et al. Flora of China: Vol 27 (中国植物志:第二十七卷) [M]. Beijing: Science Press, 1979:595.



- 3 Guo CW, Tang JC, Ye MJ. Partial records of *Coptis chinensis* found in Sichuan local chronicles [J]. J Tradit Chin Med (中医杂志), 1959, 6: 68-69.
- 4 Si HQ, Feng HD, Zhang Z, et al. Quantitative determination of the main alkaloids from *Coptis chinensis* in Shizhu [J]. Hubei Agric Sci (湖北农业科学), 2018, 57: 118-120.
- 5 Xu MF, Wu ZS, Liu XN, et al. Quality evaluation method for Chinese medicine based on color grading [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2016, 41: 177-181.
- 6 Ran JC, Yang Y, Hua L, et al. Study on the correlation between the color and effective components of *Coptis* extracts from Sichuan and Chongqing [J]. Res Pract Chin Med (现代中药研究与实践), 2021, 35: 9-11.
- 7 Yang LP, Ni N, Hong YL, et al. Spectrum-Taste correlation analysis on the characteristics of electric tongue and chemical constituents in response to the pungent taste of *Ligusticum chuanxiong* [J]. Chin Tradit Pat Med (中成药), 2021, 43: 1805-1811.
- 8 Tian T, Peng BG, Xu J, et al. Study on correlation of chroma-ticity value with multiple indicators in *Schizonepeta tenuifolia* charcoal of different processing time [J]. Chin Pharm (中国药房), 2021, 32: 1466-1472.
- 9 Liu QR, Wang YS, Zhang ZL, et al. LF-NMR and color technology analysis of moisture changes during the processing of *Salvia miltiorrhiza* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2021, 33: 802-809.
- 10 Wang Y, Tan J, Chen DX, et al. Study on commodity specification standard and alkaloids content of *Coptis chinensis* [J]. Lishizhen Med Mater Med Res (时珍国医国药), 2020, 31: 697-701.
- 11 Ministry of Health of the People's Republic of China, State Administration of Medicine Commodity Specification. Standard for 76 kinds of medicinal materials (七十六种药材商品规格标准) [S]. 1984: 3-4.
- 12 Wang XY, Luo B, Zhang SL, et al. Study on the rationality of commodity grade classification index of *Salvia miltiorrhiza* [J]. Chin Tradit Pat Med (中成药), 2022, 44: 293-299.

(上接第 1706 页)

- 26 Zhang GW, Chen XX, Tian CY, et al. Effect of *Suaeda salsa* on Bax, Bcl-2 and Caspase-3 protein expression in pancreas of type 2 diabetic rats [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2020, 32: 1633-1651.
- 27 Wu ZQ, Yang L, Min N, et al. Effect of Qingzao Jiufei Decoction and its decomposing agent on MP infection Bax, Bcl-2, and Caspase-3 [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2018, 49: 389-395.
- 28 Pang RY, Guan MP, Zheng ZJ, et al. Effects of metformin on apoptosis induced by advanced glycation end-products and expressions of caspase-3, Bax and Bcl-2 in human dermal fibroblasts *in vitro* [J]. J South Med Univ (南方医科大学学报), 2015, 35: 898-902.