

基于颜色变化的麸炒山药质量标准及炮制工艺探究

甄臻¹, 王杨^{1#}, 魏海峰¹, 崔伟亮², 李慧芬^{1,3*}, 张学兰^{1*}

(1. 山东中医药大学, 山东 济南 250355; 2. 山东省食品药品检验研究院, 山东 济南 250101; 3. 中药制药共性技术国家重点实验室, 山东 临沂 276005)

摘要: 目的 基于颜色变化探究麸炒山药质量标准及炮制工艺。方法 利用色差仪测定生山药及不同炮制程度的麸炒山药饮片外观色度值 L^* 、 a^* 、 b^* 值 (L^* 为亮度, a^* 为红绿色度值, b^* 为黄蓝色度值), 求其色度值双侧 90% 参考范围, 并采用主成分分析对色度值进行聚类分析, 结合 SPSS 21.0 软件, 建立 L^* 、 a^* 、 b^* 与 T (炮制温度)、 t (炮制时间) 的非标准化典则判别函数式。利用红外光谱技术分析生山药、不同炮制程度麸炒山药中相关化学基团的变化。**结果** 麸炒山药炮制适用品色度值范围是 $47.20 \leq E^*ab < 48.71$, 基于色度值的炮制工艺参数非标准化典则判别函数式分别为 $L^* = -0.014T + 0.57t + 50.517$ 、 $a^* = 0.295t + 0.025$; $b^* = 0.023T + 1.845$ 。山药麸炒后, 红外共轭效应增强。**结论** 色差仪可以实现不同炮制程度麸炒山药饮片外观颜色的客观化评判, 基于色度值建立的非标准化典则判别函数式可为中药炮制工艺的规范化提供科学依据。

关键词: 山药; 麸炒; 颜色变化; 炮制工艺; 质量标准

中图分类号: R283

文献标志码: B

文章编号: 1001-1528(2021)03-0816-04

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2021.03.049

山药为薯蓣科植物薯蓣 *Dioscorea opposita* Thunb. 的干燥根茎, 性味甘平, 归于脾、肺、肾经, 具有补脾养胃、生津益肺、补肾涩精的功效^[1]。麸炒后增强了益气养阴、补脾健胃、益肾固精的功效^[2]。2020年版《中国药典》虽然对生山药、麸炒山药的外观颜色进行了规定, 但作为感官评测, 主观性强, 缺乏客观量化指标, 仅凭饮片外观颜色来掌握炮制程度、评判其质量, 难以有效保障饮片质量的均一性^[3]。根据国际照明委员会色空间的色彩模型原理, 色差仪可对物体的颜色数据进行坐标式量化^[4-5]。利用色差仪对中药生、制饮片及其粉末进行颜色的客观化评价, 以期丰富中药饮片质量评价体系, 为优化中药最佳炮制工艺提供参考^[6-10]。傅立叶变换红外光谱技术因测定快速、简便且精确度较高, 在中药饮片质量评价领域的应用也日益广泛^[11-16]。本实验采用色差仪测定不同炮制程度麸炒山药的色度值, 计算生山药及不同炮制程度麸炒山药的色度值范围, 基于色度值建立炮制工艺的非标准化典则判别函数式, 同时, 利用红外光谱技术分析生山药、不同炮制程度麸炒山药中相关化学基团的变化, 以期对麸炒山药饮片质量评价和炮制工艺的规范化、客观化提供依据。

1 材料

CM-600d1 色差仪 (杭州柯盛行仪器有限公司)、MK-

30 炒药机 (江阴市祝唐明科机械厂)、WQF-510A 型傅里叶变换红外光谱仪 (北京瑞利分析仪器有限公司)。

山药饮片购自山东百味堂中药饮片有限公司, 批号 20190601。经山东中医药大学中药鉴定教研室李峰教授鉴定为薯蓣科植物薯蓣 *Dioscorea opposita* Thunb. 的干燥根茎切制的厚片。

2 方法与结果

2.1 不同炮制程度麸炒山药样品的制备 据 2020 年版《中国药典》(一部) 中对麸炒山药饮片炮制方法及成品性状的相关规定^[1], 取 4 份生山药饮片, 每份 100 g。另取 4 份麦麸, 每份 15 g, 调整炒药机转速为 30 r/min, 采用不同温度 ($T/^\circ\text{C}$) 和时间 (t/min), 以麸炒法制备麸炒山药不及品、适用品和炒过品。炮制条件及成品性状见表 1, 代表性饮片见图 1。

2.2 样品色度值的测定

2.2.1 测定条件 照明光源为脉冲氙灯 (含 UV 滤镜), 测量波长范围为 400~700 nm, 测量口径为 1 mm×3 mm, 测量时间约 1 s, 仪器误差小于 $\Delta E^*ab0.2$, 光谱反射率重复性标准偏差小于 0.1%, 色度值重复性标准偏差值小于 $\Delta AE^*ab0.04$ 。

收稿日期: 2020-02-20

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1707002); 国家自然科学基金项目 (81503251); 山东省中医药科技发展计划项目 (2019-0023); 2019 年山东省研究生教育质量提升计划项目 (SDYJG19142)

作者简介: 甄臻 (1996—), 女, 硕士生, 从事中药新药研发与炮制原理研究。E-mail: zz961018@126.com

#共同第一作者: 王杨 (1996—), 女, 硕士生, 从事中药新药研发与炮制原理研究。E-mail: wangyang961125@163.com

***通信作者:** 李慧芬 (1979—), 女, 副教授, 从事中药新药研发与炮制原理研究。E-mail: lhfen007@126.com

张学兰 (1963—), 女, 教授, 从事中药炮制研究。E-mail: zhang8832440@sina.com

表1 麸炒山药炮制条件及成品性状

编号	炮制规格	炮制条件	成品性状
1	生山药	—	切面白色或黄白色,质坚脆,粉性,气微、微淡、微酸
2	麸炒山药炮制不及品	95℃,炒制1 min	切面淡白色,略有香气
3	麸炒山药炮制适制品1	102℃,炒制3 min	切面黄白色,偶见焦斑,略有焦香气
4	麸炒山药炮制适制品2	105℃,炒制2 min	切面微黄色,偶见焦斑,略有焦香气
5	麸炒山药炮制较过品	110℃,炒制5 min	切面黄褐色,多有焦斑,味微苦



1. 生山药 2. 麸炒山药炮制不及品 3. 麸炒山药炮制适制品1
4. 麸炒山药炮制适制品2 5. 麸炒山药炮制较过品

图1 生山药及不同炮制程度麸炒山药代表性饮片性状

表2 生山药及不同炮制程度麸炒山药色度值测定结果 ($\bar{x} \pm s, n=10$)

炮制规格	切面颜色	L*	a*	b*	E* ab
生山药	白色或黄白色	50.48±1.25	0.05±0.81	1.90±0.26	50.52±1.26
麸炒山药炮制不及品	淡白色	48.68±1.00	0.15±0.06	3.29±0.85	40.80±0.99
麸炒山药炮制适制品1	黄白色	48.20±0.77	0.25±0.19	4.54±0.65	48.42±0.81
麸炒山药炮制适制品2	微黄色	47.47±0.57	0.33±0.25	5.09±0.49	47.74±0.59
麸炒山药炮制较过品	黄褐色	45.90±0.27	1.54±0.19	4.18±0.24	46.11±0.28

注: $E^* ab = (L^2 + a^2 + b^2)^{1/2}$ 。

由表2可知,随着炮制程度加深,麸炒山药饮片切面亮度数值L*逐渐降低,表明山药麸炒后切面颜色变暗;红-绿色度值a*逐渐增大,表明炮制程度加深,麸炒山药切面颜色变红;黄-蓝色度值b*值先增大后减小,适制品的b*值较大,生品、炮制不及品或炮制较过品数值均较

2.2.2 方法学考察

2.2.2.1 精密密度试验 取1片生山药饮片平铺于色差仪测试口处,在“2.2.1”项条件下进行样品颜色测定,连续测定10次,记录L*、a*、b*值,RSD均小于3.0%,表明仪器精密密度良好。

2.2.2.2 重复性试验 取10片生山药饮片平铺于色差仪测试口处,在“2.2.1”项条件下进行样品颜色测定,记录L*、a*、b*值,结果RSD均小于3.0%,表明仪器重复性良好。

2.2.2.3 色度值测定 分别取生山药及不同炮制程度麸炒山药饮片各10片,平铺于色差仪测试口平整处,扫描测定其切面颜色,随机扫描10次,计算样品色度值E*ab,结果以($\bar{x} \pm s$)表示,结果见表2。

小,表明山药麸炒后切面颜色变黄,炮制较过时黄色减退。
2.2.4 参考值范围 由于数据满足多元正态分布,故参考值范围采用正态分布法。生山药及不同炮制程度麸炒山药色度值双侧90%参考范围,见表3。

表3 生山药及不同炮制程度麸炒山药色度值双侧90%参考范围

炮制规格	炮制条件	L*	a*	b*	E* ab
生山药	—	48.67~52.32	1.52~2.35	-0.04~0.23	48.71~52.37
麸炒山药炮制不及品	95℃,炒制1 min	47.54~50.23	1.65~4.32	0.06~0.25	47.58~50.25
麸炒山药炮制适制品1	102℃,炒制3 min	47.00~49.32	3.45~5.34	0.01~0.52	47.20~49.60
麸炒山药炮制适制品2	105℃,炒制2 min	46.54~48.24	4.33~5.69	0.52~1.13	46.74~48.44
麸炒山药炮制较过品	110℃,炒制5 min	45.16~46.15	3.87~4.52	1.30~1.80	45.34~46.39

由表3可知,麸炒山药炮制适制品1的L*值范围为47.00~49.32,a*值范围为3.45~5.34,b*值范围为0.01~0.52,E*ab值范围为47.20~49.60;麸炒山药炮制适制品2的L*值范围为46.54~48.24,a*值范围为4.33~5.69,b*值范围为0.52~1.13,E*ab值范围为46.74~48.44。根据生山药及不同炮制程度麸炒山药色度值的范围,结合生产实际,以E*ab值范围作为参考,确定麸炒山药炮制适制品色度值范围为47.20 ≤ E*ab < 48.71。

2.2.5 主成分分析 将色差仪测得的生山药及4批不同炮

制程度麸炒山药色度值导入SIMCA 14.1软件进行主成分分析,生山药及不同炮制程度麸炒山药样品色度值聚类情况见图2。

由图2可知,生山药及不同炮制程度的麸炒山药色度值分布在5个不同的区域,表明生山药及不同炮制程度的麸炒山药饮片外观颜色存在一定区别。2种麸炒山药炮制适制品存在明显交集,表明两类炮制适制品外观颜色差距不大,2020年版《中国药典》中规定了麸炒山药适制品的外观性状存在2种颜色是有科学道理的。生山药、麸炒山

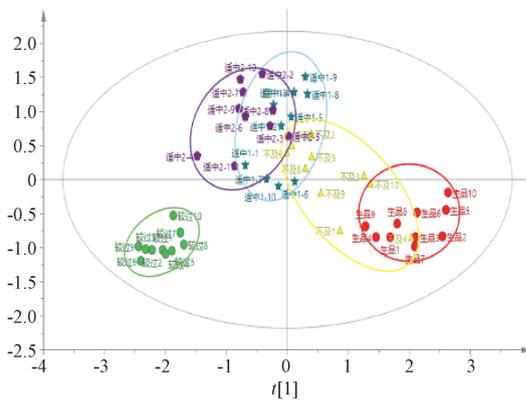


图2 生山药及不同炮制程度麸炒山药色度测定结果主成分分析图

药炮制不及品有明显交集,表明大多麸炒山药炮制不及品的切面颜色与山药生品差别不大;麸炒山药炮制不及品与麸炒山药炮制适用品1有一定的交集,表明个别的麸炒山药不及品也符合炮制要求;麸炒山药炮制较过品与其他样品分离度均较好,存在显著区别,表明麸炒山药炮制较过品的切面颜色与其他样品的区别明显。

2.3 红外光谱分析

2.3.1 光谱测定 取生山药及不同炮制程度麸炒山药样品粉末(过100目筛),与KBr以1:100的比例混合压片,由WQF-510A型FT-IR光谱仪检测。

2.3.2 测定条件 波数范围4 000~400 cm⁻¹;分辨率1 cm⁻¹;透过率重复性0.5%τ,波数准确度优于所设分辨率的1/2。

2.3.3 光谱分析 由图3可见,生山药及不同炮制程度的麸炒山药红外图谱主要有7个波段,分别为a波段(3 600~3 200 cm⁻¹)、b波段(3 000~2 800 cm⁻¹)、c波段(2 400~2 000 cm⁻¹)、d波段(1 800~1 500 cm⁻¹)、e波段(1 500~1 200 cm⁻¹)、f波段(1 300~1 000 cm⁻¹)、g波段(1 000~600 cm⁻¹)。b波段是由V_{CH₂}引起的不对称伸缩振动,炮制前后变化较小;c波段麸炒山药中出现了新的吸收峰,原因

可能为炮制后出现的物质在该波长下的吸收低于背景物质的吸收,形成了共轭;d波段由V_{C=C}引起,强度较弱,可能有共轭体系存在,导致波数处于较低波数,在麸炒山药炮制适用品2达到最低,波数为1 626 cm⁻¹,其余4种样品波数范围在1 638~1 637 cm⁻¹小范围波动,其原因可能在炮制适用品2时共轭达到最强。a波段为强宽带,主要是V_{O-H}引起;e波段是由δ_{CH}引起的面内弯曲振动;f波段可能是由醇的V_{C-O}引起;g波段主要是由不饱和碳氢键引起的键面外弯曲振动引起,这4个波段炮制前后变化较小。

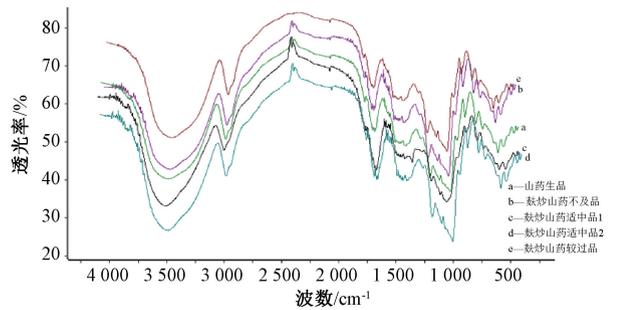


图3 生山药及不同炮制程度麸炒山药红外光谱图

2.4 非标准化典则判别函数式分析 将色差仪测得的4批不同炮制程度的麸炒山药饮片L*、a*、b*数值以及相应炮制温度T(℃)、炮制时间t(min)数据导入SPSS Statistics v21进行显著性差异分析,并将L*、a*、b*数值对T、t进行线性分析,结果见表4~6。

表4显示,自变量T、t的P值均<0.05,故颜色亮度值L*与炮制温度T、炮制时间t均存在判别意义,非标准化典则判别函数式为L* = -0.014T + 0.57t + 50.517。

表5显示,自变量T的P值>0.05,t的P值<0.05,故红-绿色度值a*与炮制时间t存在判别意义,与炮制温度T不存在判别意义,非标准化典则判别函数式为a* = 0.295t + 0.025。

表6显示,自变量T的P值<0.05,t的P值>0.05,故黄-蓝色度值b*与炮制温度T存在判别意义,与炮制时间t不存在判别意义,非标准化典则判别函数式为b* = 0.023T + 1.845。

表4 T、t对L*值相关性分析

模型	P值	非标准化系数	共线性统计量(VIF)	调整R ²	Durbin-Watson
(常量)	0.000	50.517			
1 T	0.006	-0.014	2.037	0.684	1.736
t	0.000	0.570	2.037		

表5 T、t对a*值相关性分析

模型	P值	非标准化系数	共线性统计量(VIF)	调整R ²	Durbin-Watson
(常量)	0.822	0.025			
1 T	0.471	-0.001	2.037	0.640	0.614
t	0.000	0.295	2.037		

表6 T、t对b*值相关性分析

模型	P值	非标准化系数	共线性统计量(VIF)	调整R ²	Durbin-Watson
(常量)	0.000	1.845			
1 T	0.000	0.023	2.037	0.613	1.392
t	0.826	0.020	2.037		

3 讨论

本实验采用色差仪测定了生山药及不同炮制程度的麸炒山药饮片色度值,用软件SIMCA 14.1对色度值进行了主成分聚类分析,并以色度值双侧90%参考范围计算出各样品的色度值范围,结果发现以色度值为评价指标可有效区分生山药与炮制适中麸炒山药及炮制太过麸炒山药,麸炒山药炮制适中品色度值范围为 $47.20 \leq E^*ab < 48.71$ 。该方法应用便捷、检测时间短,具有良好的稳定性和准确度,可为麸炒山药的质量标准制定和炮制工艺规范化提供科学依据^[17]。同时,利用SPSS线性回归建立了炮制温度T、炮制时间t对色度值 L^* 、 a^* 、 b^* 的回归方程,实现了基于色度分析原理对山药最佳炮制方法的量化判别,建立了基于色度值的非标准化典则判别函数式。该方法根据中药炮制的特点,利用现代技术对传统炮制工艺客观量化的评判进行探索研究,有利于中药炮制学现代化发展,为炮制麸炒山药提供了科学依据与评价指标。

实验中发现炮制不及麸炒山药的色度值与生山药和炮制适中麸炒山药色度值均有较大的重合,不能有效区分生品与炮制不及品、炮制适中品与炮制不及品,分析原因可能是炮制不及品因炮制程度不够,一部分已经炮制合适但还有一部分偏于生品,导致炮制不及品与生品和炮制适中品均有重合部分,无法有效区分开。本实验还采用红外光谱仪对生山药饮片与4批不同炮制程度麸炒山药中的相关化学基团数据进行分析,发现山药炮制前后有化学基团的改变,但红外光谱数据所得信息有限,日后工作可以使用更加精确的检测技术,结合红外光谱信息,进行更深入的研究,建立颜色变化和化学成分的判别模式。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.

[2] 刘立轩. 炮制教学中指导学生进行麸炒山药的几点体会[J]. 海峡药学, 2015, 27(12): 272-273.

[3] 徐曼菲, 吴志生, 刘晓娜, 等. 从辨色论质谈中药质量评价方法[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(2): 177-181.

[4] 蔡宝昌, 秦昆明, 吴皓, 等. 中药炮制过程化学机理研究[J]. 化学进展, 2012, 24(4): 637-649.

[5] León K, Mery D, Pedreschi F, et al. Color measurement in $L^*a^*b^*$ units from RGB digital images[J]. *Food Res Int*, 2006, 39(10): 1084-1091.

[6] 柴冲冲, 毛民, 袁金凤, 等. 不同方法软化切制后的黄芩饮片颜色与5种黄酮类成分含量的相关性研究[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(20): 4467-4475.

[7] 侯伟龙, 窦德强. 甘草的色泽与甘草苷、甘草酸含量的相关性研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(15): 130-137.

[8] 宿莹, 侯晓琳, 刘战, 等. 基于色差原理分析黄柏有效成分含量与颜色的相关性[J]. 中药材, 2019, 42(8): 1766-1770.

[9] 梁乙川, 郭换, 刘素娟, 等. 基于颜色变化的麸炒白术最佳炮制火候的客观量化判别[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(6): 12-15.

[10] 马婷婷, 龚慕辛, 王智民, 等. 甘草色泽与有效成分含量的相关性研究[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(19): 3776-3785.

[11] 王月. 基于红外光谱与化学计量学对中药的鉴定方法研究[D]. 北京: 北京中医药大学, 2018.

[12] 刘凤霞, 刘伟, 赵芳, 等. 红外光谱在中药当归质量研究中的应用[J]. 中兽医医药杂志, 2018, 37(4): 23-26.

[13] 解育静, 张家楠, 朱冬宁, 等. 肉桂中4种成分近红外定量分析模型的建立[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(2): 119-123.

[14] 王燕, 孙国祥. 紫外联合红外光谱指纹图谱整合评价三黄片质量[J]. 大理大学学报, 2017, 2(6): 31-36.

[15] 阎姝, 夏亚飞, 杨艳, 等. 中红外光谱法评价6家企业生产的黄柏、茯苓和熟地黄配方颗粒的质量[J]. 药物评价研究, 2018, 41(11): 2005-2010.

[16] 吴喆, 张霁, 左智天, 等. 红外光谱结合化学计量学快速鉴别云南重楼不同炮制品[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(4): 1101-1106.

[17] Schweiggert U, Mix K, Schieber A, et al. An innovative process for the production of spices through immediate thermal treatment of the plant material[J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2004, 6(2): 143-153.