

炮制火候对饮片颜色的影响

殷放宙, 吴晓燕, 李 林, 蔡宝昌, 陆兔林*

南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023

摘要: 目的 研究饮片炮制火候与颜色值的相关性。方法 以分光测色技术为基础, 考察炮制时不同加热温度及时间对栀子、山楂颜色值的影响。结果 栀子中火与武火炒制的颜色值曲线表现出更好的规律, 明度指数(L^*)值及色差(ΔE^*)的平稳期出现在7 min后, 而色品指数(a^* 、 b^*)平稳期出现在4 min后。山楂文火炒制时的 L^* 、 a^* 、 b^* 值及 ΔE^* 平稳期均出现在5 min后; 中火炒制时 L^* 值及 ΔE^* 平稳期出现在6 min后, a^* 、 b^* 值的平稳期分别出现在5、8 min; 武火炒制时 L^* 值及 ΔE^* 平稳期出现8 min后, a^* 、 b^* 值的平稳期出现在5 min后。结论 仪器测定及肉眼观察的炮制程度变化存在一定的相关性, 测色结果可为中药炮制最佳工艺参数的确定提供参考。

关键词: 栀子; 山楂; 分光测色技术; 颜色值; 炮制

中图分类号: R283.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)16-2252-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.16.011

Influence of different heating degrees on color of Chinese materia medica pieces

YIN Fang-zhou, WU Xiao-yan, LI Lin, CAI Bao-chang, LU Tu-lin

College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

Abstract: Objective To study the relativity between the heating degree and color value of Chinese materia medica pieces. **Methods** The effects of heating temperature and time on the color value of *Gardeniae Fructus* and *Crataegi Fructus* were investigated by spectrophotometric technique. **Results** The color value curve of *Gardeniae Fructus* after processing under the mid- and high-heating showed the better rules that the stationary phase of L^* and ΔE^* appeared in 7 min and stationary phase of a^* and b^* appeared in 4 min. However, the color value curve of *Crataegi Fructus* showed the stationary phase of L^* , a^* , b^* , and ΔE^* appeared in 5 min after low-heating process. After the mid-heating process, the stationary phase of L^* and ΔE^* appeared in 6 min, stationary phase of a^* and b^* values appeared in 5 and 8 min, respectively. After the high-heating process, the stationary phase of L^* and ΔE^* appeared in 8 min and the stationary phase of a^* and b^* value appeared in 5 min. **Conclusion** There is the correlation of processing degree between the measurement results and the perusal observation, and the result of color measurement could provide the reference for confirming optimum parameters of processing technique.

Key words: *Gardeniae Fructus*; *Crataegi Fructus*; spectrophotometric technique; color value; processing

中药饮片在质量评价时往往采用的是客观量化指标及经验判别的综合方法, 目前各种分析仪器的引入, 保证了中药饮片中已知化合物的准确定量测定。但同样不容忽视的是中药饮片质量控制的整体性及外观特征等经验化指标, 而在外观特征方面, 尤以颜色判断为重要。首先中药饮片都具有各自固有的外观颜色, 在贮藏时间较久或贮藏不当时,

就会造成饮片外观颜色的变化, 同时颜色亦是中药炮制程度评价的指标之一, 因此颜色是与中药饮片内在质量相关的外观重要标志之一。

中药在炮制过程中, 常用颜色的变化来描述中药炮制的程度, 如“炒至颜色加深、深黄色、焦褐色、黄褐色……”, 而在颜色的评判指标上主要采取的是肉眼观察的方法, 这种非客观的描述常会因为

收稿日期: 2013-02-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30701108); 江苏省高校自然科学研究重大项目(13KJA360003); 江苏高校优势学科建设工程资助项目PAPD(yxk-2010); 南京中医药大学中药学一级学科开放课题(2011ZYX2-008)

作者简介: 殷放宙, 女, 博士, 高级实验师, 主要从事中药炮制工艺及质量标准研究。Tel: (025)85811513 E-mail: yfz2003@163.com

*通信作者 陆兔林 Tel: (025)85811513 E-mail: lutuling2005@126.com

网络出版时间: 2013-07-15 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20130715.1336.001.html>

实验操作的人员不同、环境不同而带来不同的结果,从而导致炮制程度在实际操作过程较难控制。因此,颜色的客观量化成为中药炮制过程中亟待解决的重要问题。目前,《中国药典》自2000年版开始将色差法收录到药品溶液颜色控制内容中,采用CIE $L^*a^*b^*$ 值对中药颜色的描述已被运用到中成药成品的检测中,亦有一些文献报道提出了采用机器视觉即测色技术对中药饮片性状客观表达的思想^[1-5]。

本实验针对中药炮制过程中的颜色变化这一关键问题,选择炒法的代表药物栀子和山楂,通过实验观察2味药物在炒制过程不同时间点上颜色值的变化,为中药饮片炮制的合理控制提供借鉴。

1 仪器与材料

CM3600A 分光测色仪(日本柯尼卡美能达有限公司);多功能红外炉(广东美的生活电器制造有限公司);PMPLUS 型红外测温仪(美国Raytek公司)。

栀子、山楂均购自安徽丰原铜陵中药饮片有限公司,经南京中医药大学陆兔林教授鉴定为茜草科植物栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis 及蔷薇科植物山楂 *Crataegus pinnatifida* Bunge 的干燥成熟果实。

2 方法与结果

2.1 不同火力的栀子及山楂的炮制

2.1.1 栀子的炮制 取净栀子置电炒锅内,文火炒制,约(120±5)℃,分别炒制1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 min,分别记为文火炒栀子1、2……15。取净栀子置电炒锅内,中火炒制,约(170±5)℃,同上操作,分别记为中火炒栀子1、2……15。取净栀子置电炒锅内,武火炒制,约(200±5)℃,同上操作,分别记为武火炒栀子1、2……15。

2.1.2 山楂的炮制 取净山楂置电炒锅内,文火炒制,约(120±5)℃,分别炒制1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15 min,分别记为文火炒山楂1、2……15。取净山楂置电炒锅内,中火炒制,约(170±5)℃,同上操作,分别记为中火炒山楂1、2……15。取净山楂置电炒锅内,武火炒制,约(200±5)℃,同上操作,分别记为武火炒山楂1、2……15。

2.2 样品的颜色测定

2.2.1 测定条件 光源为脉冲氙灯,照明系统为包含镜面反射(specular component included, SCI)及排除镜面反射(specular component excluded, SCE),

标准观察角度8°,测量口直径3 mm,测量波长范围为360~740 nm,仪器间的标准偏差($\Delta E^*_{a^*b^*}$)为0.15。以 L^* 、 a^* 、 b^* 进行颜色量化, L^* 代表明度,黑在底端,白在顶端; a^* 轴与 b^* 轴表示颜色对立维, a^* 轴的正方向代表红色的变化,负方向代表绿色的变化; b^* 轴正方向代表黄色的变化,负方向代表蓝色的变化。以校正的白板值(98.84、-0.29、0.23)为标准值,计算方法为 $\Delta E^*_{a^*b^*}=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$,式中 ΔE^* 为供试品与标准值的色差; ΔL^* 为供试品与标准值的明度指数之差, Δa^* 、 Δb^* 为供试品与标准值的色品指数之差。

2.2.2 测色试验方法学考察 精密度及稳定性试验:取栀子样品1份连续测定颜色值考察仪器精密度;取栀子样品1份每隔1 h测定1次,共测定7 h数据,考察样品数据的稳定性,结果见表1。

表1 颜色值的精密度及稳定性

Table 1 Results of precision and stability test of color values

指标	精密度		稳定性	
	平均颜色值	RSD / %	平均颜色值	RSD / %
L^*	51.50	0.20	51.55	0.61
a^*	16.23	0.28	16.14	0.43
b^*	44.38	0.18	44.49	0.60
ΔE^*	66.80	0.21	66.93	0.32

2.2.3 SCI颜色值与SCE颜色值的差别 仪器检测时,提供了SCI与SCE 2种测量模式。SCI测量模式下,镜面反射光与漫反射光将同时测定,而在SCE测量模式下,镜面反射光被排除在外只测定漫反射光。前者测出的值与观测者肉眼观察的物体颜色相当,而后者与物体整体客观颜色相当,与物体表面条件无关。实验过程中对栀子文火炒制的不同时间点样品测定了SCI值与SCE值,进行比较,结果表明2种测量模式下,SCI与SCE测量值相近,具体结果见表2。因此,本实验考察不同火候炒制样品的颜色值只以SCI模式测定的结果进行分析。

2.2.4 测色结果 采用分光测色仪对各样品进行测定,栀子及山楂不同火力每个炮制时间点的样品各取5份进行测定,以均数作为最终的测定结果。具体的结果见图1、2。

从图1可以看出,栀子用不同火力炒制时,在炒制前3 min, L^* 值非常相近,在炒制4 min时能明显区分不同火力对 L^* 值的影响,此时 $L^*_{\text{文火}} > L^*_{\text{中火}} > L^*_{\text{武火}}$,文火炒制时 L^* 值在4~7 min出现相对平稳

区,之后下降,8 min后又出现1个平稳期,直至11 min,12 min后又呈现一个下降趋势。中火及武火炒制时均在4~7 min呈现明显的下降,武火下降的幅度要明显大于中火,而7~8 min呈现相对平稳区,在9 min后中火与武火的 L^* 值趋势达到了重合。而 a^* 值的变化中,文火炒制在3 min后进入递减区,5~6 min出现短暂的平稳区,中火与武火炒制的

表2 不同测色模式 (SCI、SCE) 对栀子颜色值的影响
Table 2 Effects of different modes of colour (SCI and SCE) on color values of *Gardeniae Fructus*

炒制时间 / min	L^*		a^*		b^*	
	SCI	SCE	SCI	SCE	SCI	SCE
1	42.916	42.806	20.768	20.812	30.030	30.182
2	39.638	39.470	20.824	20.908	26.352	26.580
3	36.632	36.564	20.994	21.074	21.300	21.502
4	36.140	36.478	19.106	19.158	22.294	22.492
5	37.372	37.258	15.758	15.798	23.128	23.280
6	36.534	36.432	16.306	16.338	20.322	20.448
7	37.300	37.218	14.784	14.800	20.606	20.698
8	33.484	33.356	13.388	13.396	17.604	17.716
9	33.726	32.652	11.258	11.272	17.216	17.336
10	33.286	33.200	12.944	12.976	18.574	18.708
11	33.280	33.230	11.184	11.200	18.140	18.274
12	29.918	29.836	9.462	9.480	12.790	12.928
13	30.710	31.684	11.026	11.046	16.028	16.154
14	30.210	30.196	7.626	7.624	13.750	13.846
15	27.998	28.016	7.260	7.262	11.276	11.376

数据较为接近,2~4 min炒制过程中,武火下降的趋势要略大于中火,在4~5 min时进入平稳区,并在炒制6 min后武火与中火数据基本拟合在一起,说明此时中火、武火对 a^* 值的影响力较小。前3 min, b^* 值的变化趋势与 L^* 值相近,3种火力的颜色值曲线出现较好的重合,而3 min后,颜色值曲线变化趋势类似 a^* 值的变化。而文火炒制 ΔE^* 变化略呈上升趋势,中火与武火炒制的变化趋势相近,同样在4~7 min出现明显的上升趋势,而在7~8 min呈现平稳,在9 min后2种曲线基本拟合。

从图2可以看出,山楂 L^* 值文火与中火在炒制1 min与2 min出现相似,2 min后中火与文火 L^* 值曲线相分离,随着炒制时间的增大逐渐下降,文火炒制时5~7 min出现平稳期,中火的 L^* 值曲线在6~7 min与8 min后出现2次平稳期,武火 L^* 值曲线在8 min后出现平稳区。类似于 L^* 值, a^* 值在文火炒制时出现相同时间点的平稳期,而中火与武火炒制时 a^* 值均在5~7 min后出现平稳期。 b^* 值的走向不同于 L^* 值与 a^* 值,3种火力炒制下 b^* 值在2 min后即完全分离,文火炒制的在5 min后出现了平稳期,而中火与武火的平稳期分别出现在8 min后与5 min后。文火炒制时, ΔE^* 在5~8 min出现平稳期,中火炒制时, ΔE^* 分别在6~7 min及8 min后出现2次平稳期,而武火炒制在8 min出现平稳期。

3 讨论

本实验中对栀子与山楂的炒制温度是根据相关的经验及文献数据来设定的,所得的实验结果是在

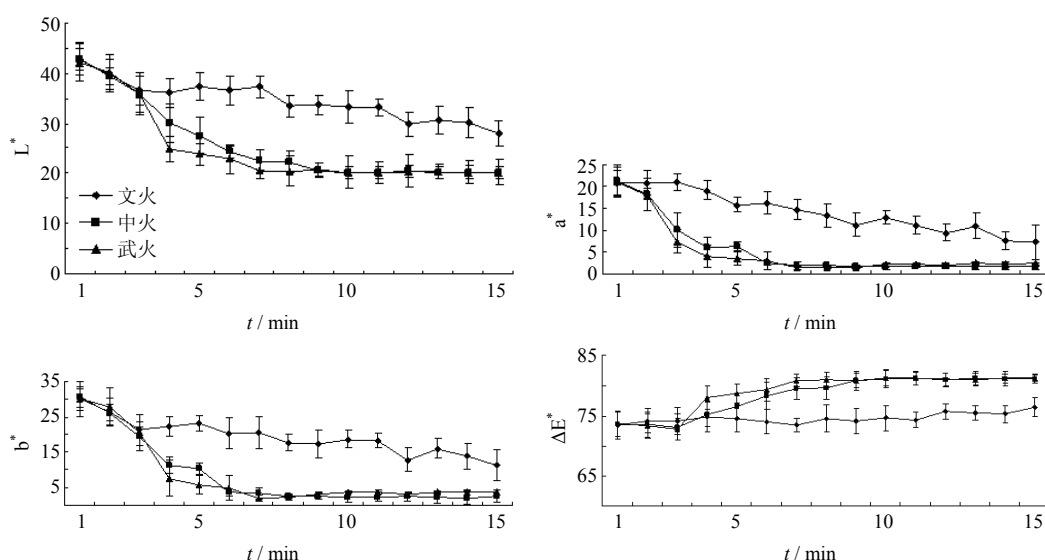


图1 栀子炒制不同时间点 L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE^* 值变化曲线图 ($n=5$)

Fig. 1 Curves of L^* , a^* , b^* , and ΔE^* values of *Gardeniae Fructus* at different frying time points ($n=5$)

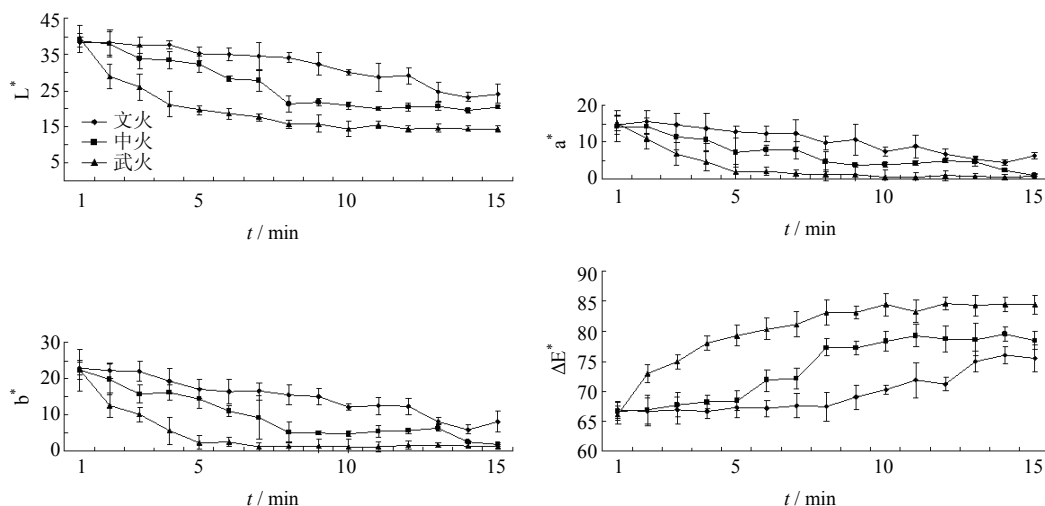


图2 山楂炒制不同时间点 L^* 、 a^* 、 b^* 、 ΔE^* 值变化曲线图 ($n=5$)

Fig. 2 Curves of L^* , a^* , b^* , and ΔE^* values of *Crataegi Fructus* at different frying time points ($n=5$)

实验室采用小试炒制的方法获得的，一次投料量为 100 g，所得结果对将来的实际大生产有一定的指导意义。

通过对不同加热时间及温度的炮制样品颜色值的分析比较，可以看出，相较于文火的颜色值曲线，梔子的中火与武火炒制的颜色值曲线表现出更好的规律， L^* 值及 ΔE^* 的平稳期出现在 7 min 后，而 a^* 、 b^* 平稳期出现在 4 min 后。结合肉眼观察，发现文火炒梔子在 5 min 后出现炮制要求所需达到的黄褐色，中火、武火炒梔子分别在 6 min 及 7 min 出现炮制要求所需达到的焦褐色及黑褐色。而山楂文火炒制时的 L^* 、 a^* 、 b^* 值及 ΔE^* 平稳期均出现在 5 min 后，中火炒制时 L^* 值及 ΔE^* 平稳期出现在 6 min 后， a^* 、 b^* 值的平稳期分别出现在 5、8 min，武火炒制时 L^* 值及 ΔE^* 平稳期出现 8 min 后， a^* 、 b^* 值的平稳期出现在 5 min。结合肉眼观察，发现文火炒山楂在 4 min 后出现炮制要求所需达到的色变深，中火、武火炒山楂分别在 6 min 及 8 min 出现炮制要求所需达到的内部黄褐色及内部焦褐色。从颜色值曲线出现的平稳期即拐点的数据与肉眼观察颜色的变化有相当的相似性，可以考虑这些拐点可以作为饮片炒制的时间参数。即将 7 min 作为梔子中火及武火炒制的时间点；炒山楂需文火炒制 5 min，焦山楂需中火炒制 6 min，山楂炭需武火炒制 8 min。

目前，在对中药饮片炮制工艺的筛选过程中，主要是以其中与药材一致的有效成分或指标性成分作为考察对象，来确定中药饮片的炮制工艺参数，但往往在炮制后测定的有效成分的量出现下降的趋

势，这就与中药炮制增效的理论有相违背的地方，所以此方法评价中药炮制工艺是否合理一直是一个值得商榷的问题。实际上炮制方法的描述上主要是以外观性状的变化来标示中药饮片的炮制程度，其中最主要是在加工过程中的颜色变化，所以应当考虑在饮片炮制过程中引入颜色变化的参数值来参与评判炮制程度。

在测色的实验过程中，也出现以下问题：(1) 测色技术已被列入《中国药典》2010 年版的附录中，但目前主要用于颜色相对均一的固体或液体制剂，对于中药饮片及药材每批中的个药的颜色有差别，甚至个药中不同部位均有明显的差异，如何保证数据范围的可信性，这是测色技术用于饮片色泽规范化研究的难点问题，所以数据量的累积尤其重要。本实验考察了同一个火力不同时间对样品颜色数据的影响。为了保证因为生药不同颜色值差异对数据的影响，本实验在初始样品的选择上，首先以肉眼判断选择了颜色基本一致的样品进行考察，以使所确定不同加热时间点的样品颜色值不受样品本身色泽的影响，因此药物在炮制后颜色基本相近，同时对加工后炮制品多样多点的测定，解决了因炮制带来部分样品颜色差异的相关问题。在颜色的考察的基础上，结合活性成分的测定，来确定中药饮片的炮制工艺，获得最佳的工艺参数是下一步实验所需完成的工作。(2) 炒制过程中，饮片最终性状的形

所确定的拐点位置只适用本实验中所提到的温度点,即文火约 $(120\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 、中火 $(170\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 、武火约 $(200\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 。(3)山楂因其生品的果皮呈现明显的红色,而果肉呈现深黄色至浅棕色,因此在炮制的传统描述中,往往包含了表面及内部颜色的要求,由于炮制中所使用的是已切制的饮片,每片山楂的果皮厚度往往小于测量口径 3 mm,因此对外表面的测定受到了限制,实验中只测定了山楂果肉的颜色。若在建立山楂标准时,须测定果皮颜色时,则应选择山楂的顶端片,保证其一面是完整果皮,另一面为果肉。(4)在 SCI 与 SCE 的测色模式选择上,对栀子与山楂无明显光泽度的药物,此两模式下所测得的数据相近,两种测量模式均可选择测定。但对于熟地等加工过程中呈现有光泽的药物应选择 SCI 模式进行测定。

随着测色技术的应用,由此开展中药外观颜色标准的规范化研究,应是饮片质量控制的主要研究内容之一,应当强调实现颜色这一中药质量鉴别的

重要指标的客观化表达,建立各种中药的颜色量化范围,同时更应强调结合中药内在主要成分,探讨中药饮片颜色变化与其内在成分变化之间的耦合关系,从内、外两个角度控制中药的质量,为实现构建中药从经验向量化的评价模式奠定基础。

参考文献

- [1] 黎江华,吴纯洁,孙灵根,等.基于机器视觉技术实现中药性状“形色”客观化表达的展望[J].中成药,2011,33(10):1781-1784.
- [2] 黄春燕,黄勤挽,王 建,等.中药炮制“火力”与“火候”研究现状及展望[J].世界科学技术:中医药现代化,2006,8(5):73-75.
- [3] 赵 清,陈松鹤,郝丽静,等.基于 CIELAB 颜色空间分析法和 HPLC 测定法对僵蚕不同炮制品的外观性状和内在质量的控制研究[J].辽宁中医杂志,2010,37(7):1344-1346.
- [4] 陈志刚,马子静,甄健存.色差法测定灯盏花素注射剂的颜色[J].中国药房,2007,18(18):1398-1399.
- [5] 王国兰,寇晋萍,余 立,等.注射用粉针溶液颜色限度的制订[J].中国药品标准,2004,5(4):23-25.