

基于“辨状论质”的川产姜黄颜色与主要化学成分含量的相关性研究

王晓宇^{1,2}, 赵军宁^{1,2}, 吴萍^{1,2}, 周丽娟³, 曾军秀¹, 郭俊霞^{1,2}, 华桦^{1,2}, 李青苗^{1,2*}

1. 四川省中医药科学院, 四川 成都 610041

2. 四川省道地药材系统开发工程技术研究中心, 四川 成都 610041

3. 四川省中医药科学院中医研究所, 四川 成都 610041

摘要:目的 对川产姜黄颜色值与主要化学成分姜黄素类成分(姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素、总姜黄素)含量之间的相关性进行研究。方法 基于“辨状论质”理论, 采用分光测色计对川产姜黄的切片与粉末颜色值进行测量, 结合药材主要化学成分的含量, 对二者进行相关性分析。结果 川产姜黄粉末的颜色值 L^* 、 b^* 、 ΔE^*_{ab} 与姜黄素类各成分含量呈现极显著的负相关关系, 相关系数均在 0.4 左右; 颜色值 a^* 与姜黄素类各成分含量呈现极显著的正相关关系, 相关系数均在 0.7 左右。结论 川产姜黄的颜色值 a^* 相较于其他值相关程度更高, 提示可通过姜黄粉末 a^* 值预测和判断川产姜黄药材品质, 从而验证“辨状论质”理论在姜黄药材鉴别中的科学性, 为建立快速鉴别姜黄品质的评价体系奠定基础。

关键词: 川产姜黄; 颜色值; 姜黄素; 去甲氧基姜黄素; 双去甲氧基姜黄素; 总姜黄素; 相关性

中图分类号: R286.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)24-5929-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.24.029

Correlation study of color of *Curcuma longa* in Sichuan and content of main composition based on theory of “distinguish quality by appearance of medicine”

WANG Xiao-yu^{1,2}, ZHAO Jun-ning^{1,2}, WU Ping^{1,2}, ZHOU Li-juan³, ZENG Jun-xiu¹, GUO Jun-xia^{1,2}, HUA Hua^{1,2}, LI Qing-miao^{1,2*}

1. Traditional Chinese Medicine Academy of Sciences in Sichuan Province, Chengdu 610041, China

2. The system development engineering technology researching center of Dao di Chinese Medicinal Materials in Sichuan Province, Chengdu 610041, China

3. The Institute of Traditional Chinese Medicine attach to Traditional Chinese Medicine Academy of Sciences in Sichuan Province Chengdu 610041, China

Abstract: Objective The research is about the correlation of the color values of *Curcuma longa* in Sichuan and the content of the main composition (curcumin, demethoxycurcumin, bisdemethoxycurcumin, and curcuminoids). **Methods** Based on the theory of “distinguish quality by the appearance of medicine”, CM-5 spectro-colorimeter was used to measure the color values of slices and powders of *C. longa* in Sichuan, and combining to the content of the main composition of these medicines to analyze the correlation between them. **Results** It showed that there was a significant negative correlation between the color values of powders of *C. longa* in Sichuan (L^* , b^* , and ΔE^*_{ab}) and the content of the main component of medicines. The correlation coefficients were all around 0.4; Meanwhile, there was a significant positive correlation between the color value a^* of *C. longa* in Sichuan and its main composition content, and the correlation coefficients were all around 0.7. **Conclusion** The color value a^* of *C. longa* powders produced in Sichuan has higher correlation than other color values. It prompted that we can predict and judge the quality of *C. longa* in Sichuan by color value a^* of *C. longa* powders, thereby verifying the scientificity of “distinguish quality by the appearance of medicine” in the identification of *C. longa*. The research can lay the foundation of establishing the evaluation system of *C. longa*, which can rapidly identify the quality of *C. longa*.

收稿日期: 2018-04-06

基金项目: 国家中药标准化项目 (ZYBZH-Y-SC-40); 四川省青年基金资助项目 (2016JQ0056); 四川省科技支撑计划 (2017SZ0191), 省公益性科研院所基本科研项目 (17-4-484); 四川省公益性科研院所基本科研项目 (2016078); 四川省中医药管理局川产道地药材品质评价及认证标准项目 (2016Z011)

作者简介: 王晓宇, 助理研究员, 主要从事中药化学成分与质量标准化研究。E-mail: wangxiaoyu926@163.com

***通信作者** 李青苗, 研究员, 研究方向为中药材优质高效生产理论与技术研究。E-mail: qingmiaoli@sina.com

Key words: *Curcuma longa* L. in Sichuan; color values; curcumin; demethoxycurcumin; bisdemethoxycurcumin; curcuminoids; correlation

姜黄为姜科植物姜黄 *Curcuma longa* L. 的干燥根茎, 具有破血行气、通经止痛的功效^[1]。谢宗万提出“辨状论质”理论, 根据药材外观性状特点, 判断药材真伪优劣, 从而阐明其本质^[2]。姜黄传统“以质坚实、断面色金黄、气味浓厚者为佳”^[3], 感官评价强调以“颜色”作为辨别优劣的重要指标, 但传统经验鉴别描述较模糊, 缺乏客观量化标准, 应用中常受到局限。颜色的 3 要素为色调、明度、色饱和度, 3 者构成色空间。目前常用的色空间系统为国际照明委员会 (CIE) 的 L^* 、 a^* 、 b^* 色空间, 其中 a^* 代表红-绿色轴, b^* 代表黄-蓝色轴, L^* 代表明度^[4]。现今, 色度分析技术已应用于中药多个领域^[5-21], 尚无对姜黄外观颜色与内在品质的相关性研究, 本实验收集四川道地产区的姜黄药材, 采用分光测色计对姜黄“色鲜黄”的这一传统鉴别点进行表征, 测定切片、粉末的颜色值, 并结合其主要化学成分含量, 找出二者之间的关系, 使感官评价定量化、标准化, 验证“辨状论质”在姜黄药材鉴别中的科学性, 为建立快速鉴别姜黄品质的评价体系奠定基础。

1 仪器与试剂

Agilent 1200 高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司); CM-5 分光测色计 (柯尼卡美能达中国投资有限公司); XS205 型电子分析天平 (十万分之一, 瑞士 Mettler Toledo 股份有限公司); BSA224S 型电子分析天平 (万分之一, 德国 Sartorius 股份有限公司); KQ2200 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); DHG-9240 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海一恒科学仪器有限公司)。

对照品姜黄素 (批号 0823-9802) 购于中国食品药品检定研究院; 去甲氧基姜黄素 (批号 must-13080101)、双去甲氧基姜黄素 (批号 must-13080102) 均购于成都曼斯特生物制品有限公司; 以上对照品质量分数均大于 98%。色谱纯乙腈、色谱纯甲醇, 为 TEDIA 公司产品; 水为超纯水, 其他试剂均为分析纯。姜黄药材大部分来自四川姜黄道地生长区: 崇州市和乐山市犍为县。经四川省中医药科学院舒光明研究员鉴定为姜科植物姜黄 *Curcuma longa* L. 的根茎。样品来源与感官颜色描述见表 1。

表 1 样品来源与感官颜色描述

Table 1 Source and observing color of samples

编号	产地	切片颜色 (肉眼)	粉末颜色 (肉眼)	编号	产地	切片颜色 (肉眼)	粉末颜色 (肉眼)
1	崇州市	黄棕色	黄棕色	17	乐山市沐川县	黄棕色	浅黄色
2	崇州市	黄色	黄色	18	乐山市犍为县	黄色或黄棕色	浅黄色
3	乐山市犍为县	黄棕色	浅黄色	19	崇州市	黄棕色	浅黄色
4	乐山市犍为县	黄色	浅黄色	20	乐山市犍为县	黄色	浅黄色
5	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	21	乐山市犍为县	棕黄色	浅黄色
6	乐山市犍为县	黄色	黄色	22	乐山市犍为县	棕黄色	棕黄色
7	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	23	乐山市犍为县	黄棕色	浅黄色
8	乐山市沐川县	黄棕色	黄棕色	24	乐山市犍为县	黄色	浅黄色
9	乐山市犍为县	黄棕色	浅黄色	25	乐山市沐川县	黄棕色	黄棕色
10	崇州市	黄棕色或棕红色	黄棕色	26	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色
11	乐山市犍为县	黄色	浅黄色	27	崇州市	黄棕色	黄棕色
12	乐山市犍为县	黄棕色	浅黄色	28	乐山市犍为县	黄棕色	浅黄色
13	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	29	乐山市犍为县	黄棕色	浅黄色
14	乐山市犍为县	棕红色	棕红色	30	乐山市犍为县	黄棕色	浅黄色
15	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	31	乐山市犍为县	黄棕色	浅黄色
16	乐山市沐川县	黄色	浅黄色	32	乐山市犍为县	黄棕色	浅黄色

续表 1

编号	产地	切片颜色 (肉眼)	粉末颜色 (肉眼)	编号	产地	切片颜色 (肉眼)	粉末颜色 (肉眼)
33	乐山市沐川县	黄棕色	黄棕色	62	乐山市犍为县	棕红色	浅黄色
34	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	63	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色
35	乐山市犍为县	黄棕色或棕红色	黄棕色	64	成都市双流区	棕红色	黄棕色
36	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	65	成都市双流区	黄棕色	黄棕色
37	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	66	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色
38	乐山市犍为县	黄棕色或棕红色	黄棕色	67	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色
39	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	68	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色
40	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	69	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色
41	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	70	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色
42	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	71	乐山市犍为县	黄棕色或棕红色	黄棕色
43	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	72	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色
44	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	73	乐山市犍为县	棕红色	棕红色
45	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	74	成都市双流区	棕红色	棕红色
46	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	75	成都市双流区	黄棕色	黄棕色
47	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	76	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色
48	乐山市犍为县	黄棕色或棕红色	黄棕色	77	乐山市犍为县	黄棕色或棕红色	黄棕色
49	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	78	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色
50	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	79	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色
51	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	80	乐山市犍为县	棕黄色	棕红色
52	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	81	乐山市犍为县	棕黄色	棕红色
53	乐山市犍为县	黄棕色或棕红色	黄棕色	82	乐山市犍为县	棕黄色	黄棕色
54	成都市双流区	棕红色	黄棕色	83	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色
55	成都市双流区	黄棕色	黄棕色	84	乐山市犍为县	棕黄色	黄棕色
56	乐山市犍为县	棕红色	浅黄色	85	乐山市犍为县	棕黄色	黄棕色
57	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	86	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色
58	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	87	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色
59	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色	88	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色
60	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	89	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色
61	乐山市犍为县	棕红色	黄棕色	90	乐山市犍为县	黄棕色	黄棕色

2 方法

2.1 定量测定^[22]

2.1.1 色谱条件 Agilent Zorbax Eclipse 色谱柱 C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈-4%冰醋酸溶液 (45:55), 体积流量 1 mL/min, 柱温 30 °C, 进样量 10 μL, 检测波长 430 nm。在此色谱条件下, 对照品和样品中 3 种姜黄素类成分的分离良好, 色谱图见图 1。

2.1.2 对照品溶液的制备 分别取姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素 3 个对照品适量, 精密称定, 置 20 mL 量瓶中, 加甲醇溶解并定容至刻度, 摇匀, 制成含姜黄素 310.5 μg/mL、去甲氧基

姜黄素 102.3 μg/mL、双去甲氧基姜黄素 103.6 μg/mL 的溶液作为对照品储备液。

2.1.3 供试品溶液的制备 取姜黄药材 0.2 g (60 目), 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 加入甲醇 50 mL, 称定质量, 超声处理 (功率 250 W, 频率 40 kHz) 45 min, 放冷, 再称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摇匀, 取上清液用微孔滤膜 (0.45 μm) 滤过, 即得。

2.1.4 线性关系考察 将“2.1.2”项下制备的对照品储备液制得系列质量浓度的对照品溶液, 按“2.1.1”项下色谱条件测定, 分别以姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素的峰面积为纵坐标,

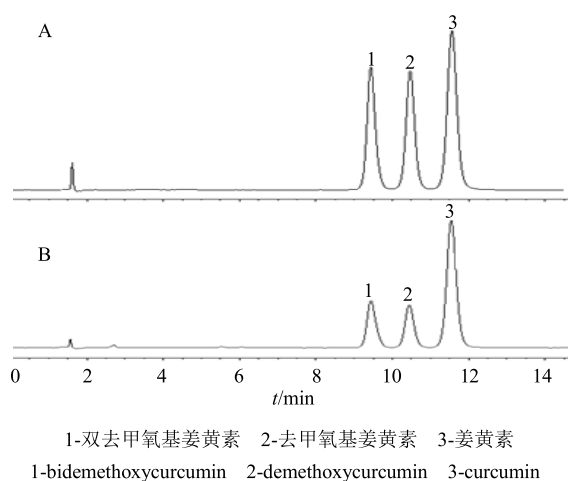


图 1 对照品 (A) 和姜黄样品 (B) HPLC 图

Fig. 1 HPLC map of reference substance (A) and sample of *Curcuma longa* (B)

以对照品质量浓度为横坐标, 绘制标准曲线, 得到姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素的回归方程分别为 $Y=4\,528.4X-4.508\,6$, $r=0.999\,8$; $Y=5\,538.8X-1.075$, $r=0.999\,9$; $Y=5\,534.5X-1.914\,5$, $r=0.999\,9$; 线性范围分别为 $0.005\,1\sim1.602\,0$ 、 $0.002\,6\sim0.613\,0$ 、 $0.002\,7\sim0.621\,0\,\mu\text{g}$, 结果表明 3 种姜黄素类化合物在线性范围内呈现良好的线性关系。

2.1.5 精密度试验 精密吸取上述混合对照品溶液 $10\,\mu\text{L}$, 连续进样 6 次, 按“2.1.1”项下色谱条件测定, 姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素峰面积的 RSD 分别为 1.3%、1.7%、1.9%, 结果表明分析方法精密度良好。

2.1.6 重复性试验 取同一批姜黄样品 (1 号) $0.2\,\text{g}$, 精密称定, 各取 6 份, 按“2.1.1”“2.1.3”项下的方法测定, 姜黄样品中姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素质量分数的 RSD 分别为 1.4%、0.9%、1.9%, 结果表明分析方法重复性良好。

2.1.7 稳定性试验 分别精密吸取“2.1.3”项制备的同一姜黄供试品溶液 (1 号) $10\,\mu\text{L}$, 分别在 0、2、4、6、8、12、18、24 h 按“2.1.1”项下色谱条件测定, 姜黄样品中姜黄素、去甲氧基姜黄、双去甲氧基姜黄素的峰面积 RSD 分别为 0.8%、1.4%、2.0%, 结果表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.1.8 加样回收率试验 取已测定的姜黄样品 $0.1\,\text{g}$, 精密称定, 分别取 9 份, 分 3 组, 每组 3 份, 每组分别加入样品中各成分含有量的 80%、100%、120% 的对照品, 按“2.1.3”项下的方法制备供试品

溶液并测定, 计算加样回收率, 姜黄样品中 3 种成分的平均加样回收率分别为 98.26%、99.80%、101.38%, RSD 分别为 1.4%、1.6%、0.9%, 表明该分析方法准确性良好。

2.1.9 样品测定 按“2.1.3”项下的方法制备供试品溶液, 分别精密吸取供试品溶液 $10\,\mu\text{L}$, 按“2.1.1”项下的色谱条件测定样品中的姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素、总姜黄素含量, 采用外标一点法计算样品中姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素的含量。

2.2 颜色值测定方法

2.2.1 供试品的制备 (1) 切片: 取姜黄样品切片 (干品), 每个样品任意选取 10 片, 备用。(2) 粉末: 取姜黄样品粉末 (60 目), 称取约 $2\,\text{g}$ 样品, 装入自制的玻璃测色皿中, 盖上测色皿盖, 备用。
2.2.2 测量方法 测量波长 $360\sim740\,\text{nm}$; 测量类型为反射测量; SCI/SCE: SCE 受光系统; 色空间为 L^* 、 a^* 、 b^* ; 测定口径 $3\,\text{mm}$; 测量波长间隔 $10\,\text{nm}$; 10° 标准观察者; 观察光源 D65 光源 (代表自然日光, 色温度 $6\,504\,\text{K}$)。

2.2.3 样品颜色值测量 按照“2.2.1”供试品制备方法制备, 按照“2.2.2”测量方法进行颜色值测定, 每个样品的切片 ($n=10$) 与粉末重复测定 3 次, 记录药材切片、粉末的颜色值 L^* 、 a^* 、 b^* , 并计算 ΔE^*_{ab} 值 ($\Delta E^*_{\text{ab}} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$), 求得平均值。

2.3 结果与分析

2.3.1 姜黄样品切片、粉末的颜色值及姜黄素类各成分 (姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素、总姜黄素) 含量的结果见表 2。 切片、粉末的颜色值 L^* 、 a^* 、 b^* 值均为正值, 表明姜黄样品颜色多偏红色和黄色, 且较鲜明; 与表 1 中肉眼观察的样品感官颜色描述 (如黄色、黄棕色、棕红色等) 基本相符。

2.3.2 姜黄粉末颜色值与主要化学成分含量的相关性分析 本实验使用 DPS 软件进行相关性分析, 选取川产姜黄中主要化学成分-姜黄素类各成分的含量与粉末颜色值 L^* 、 a^* 、 b^* 及 ΔE^*_{ab} 相关联, 以期通过颜色值来判断姜黄主要化学成分的含量, 达到快速鉴别药材品质的目的, 结果见表 3。

粉末颜色值中 L^* 、 b^* 、 ΔE^*_{ab} 值与姜黄素类各成分的含量均呈现极显著的负相关关系, a^* 值与姜黄素类各成分的含量均呈现极显著的正相关关系。

表 2 川产姜黄颜色值与主要化学成分测定值

Table 2 Color data of *C. longa* in Sichuan and content of main composition

编号	切片颜色值				粉末颜色值				质量分数/%			
	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	姜黄素	去甲氧基姜黄素	双去甲氧基姜黄素	总姜黄素
1	45.55	23.53	46.40	69.18	61.54	20.98	63.87	91.94	0.811	0.426	0.287	1.524
2	53.52	20.68	48.01	74.91	58.14	19.88	59.62	85.66	0.518	0.272	0.155	0.945
3	51.98	20.53	46.87	73.08	63.99	13.92	67.96	94.42	0.437	0.234	0.227	0.897
4	57.75	18.27	52.27	80.13	62.17	12.29	62.82	89.28	0.100	0.093	0.105	0.298
5	46.90	19.69	41.94	65.99	56.44	19.70	55.76	81.77	0.714	0.346	0.224	1.284
6	58.83	18.20	49.23	79.00	58.01	19.45	61.80	87.02	0.549	0.247	0.152	0.947
7	50.32	21.51	42.53	69.36	54.59	16.54	52.73	77.69	0.949	0.369	0.224	1.542
8	57.22	18.92	47.39	76.94	61.26	11.98	60.96	87.27	0.113	0.079	0.081	0.273
9	57.45	22.47	47.46	77.93	62.01	10.01	59.62	86.66	0.190	0.113	0.121	0.424
10	49.13	21.62	49.70	73.29	57.24	20.65	60.91	87.14	0.740	0.320	0.230	1.290
11	59.84	16.26	42.27	75.20	64.66	12.63	67.20	94.17	0.148	0.102	0.113	0.364
12	54.20	20.57	45.15	73.74	63.48	14.35	64.90	91.91	0.370	0.180	0.163	0.713
13	56.46	19.89	52.58	79.75	56.30	19.38	55.83	81.63	0.539	0.244	0.150	0.932
14	48.16	21.20	45.84	69.91	56.21	20.19	61.68	85.87	0.909	0.342	0.208	1.459
15	45.97	17.81	39.82	63.61	53.89	17.49	54.58	78.72	0.592	0.307	0.185	1.084
16	61.47	19.37	49.60	81.63	64.05	11.79	61.36	89.48	0.090	0.075	0.087	0.251
17	54.83	23.42	51.28	78.71	62.21	11.97	59.86	87.19	0.256	0.131	0.133	0.520
18	60.25	18.67	44.93	77.66	61.08	10.37	60.16	86.40	0.126	0.099	0.115	0.339
19	50.95	24.53	52.30	77.14	61.83	16.44	60.52	88.11	0.508	0.248	0.279	1.035
20	60.91	19.99	50.35	81.81	63.86	11.79	63.88	91.12	0.139	0.086	0.102	0.328
21	51.91	21.53	48.46	74.28	64.39	11.94	65.89	92.97	0.361	0.169	0.171	0.701
22	47.29	21.21	43.87	68.02	57.57	19.88	56.67	83.20	0.866	0.318	0.204	1.388
23	51.04	21.78	49.60	74.54	62.23	13.96	66.12	91.92	0.419	0.227	0.234	0.880
24	59.29	19.18	49.72	79.97	62.46	10.51	63.07	89.44	0.224	0.106	0.107	0.438
25	46.31	23.34	42.82	67.34	58.06	20.57	61.41	87.02	1.009	0.407	0.242	1.658
26	55.64	21.09	51.30	78.68	58.74	19.28	60.34	86.41	1.265	0.442	0.173	1.880
27	53.56	20.03	44.65	72.74	56.63	17.95	58.29	83.26	0.656	0.247	0.145	1.048
28	56.86	17.23	40.75	72.23	62.17	12.43	61.75	88.52	0.167	0.099	0.113	0.380
29	61.95	20.99	55.34	85.89	63.61	12.34	64.69	91.58	0.178	0.110	0.139	0.427
30	52.80	22.56	50.15	76.41	61.66	11.04	60.80	87.28	0.307	0.143	0.155	0.604
31	58.07	22.00	47.58	78.54	63.39	12.63	61.38	89.14	0.238	0.111	0.128	0.478
32	55.38	21.61	49.29	77.46	62.21	15.09	62.40	89.46	0.406	0.197	0.204	0.808
33	54.15	21.57	45.77	74.22	58.48	21.53	56.23	83.95	2.528	0.962	0.739	4.228
34	46.49	22.43	42.14	66.69	62.27	21.61	66.05	93.36	2.455	0.841	0.727	4.022
35	46.07	17.86	34.65	60.47	57.22	21.06	54.02	81.49	2.385	0.961	0.739	4.085
36	51.91	23.40	44.91	72.60	61.94	22.20	64.96	92.51	2.319	0.820	0.682	3.820
37	46.10	20.00	38.12	63.16	56.76	21.16	53.31	80.72	2.455	1.024	0.826	4.305
38	44.39	22.00	37.48	62.28	61.06	21.06	62.16	89.68	2.246	0.802	0.704	3.752
39	51.05	20.67	43.32	70.17	56.73	20.25	53.26	80.44	2.418	0.948	0.723	4.089
40	50.68	24.86	46.36	73.10	60.20	21.09	59.57	87.35	2.378	0.833	0.731	3.942
41	49.47	21.33	45.13	70.40	54.26	20.87	49.95	76.71	2.260	0.938	0.781	3.979
42	44.22	19.06	34.23	59.15	57.10	19.95	54.67	81.56	1.868	0.676	0.587	3.131

续表 2

编号	切片颜色值				粉末颜色值				质量分数/%			
	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	姜黄素	去甲氧基姜黄素	双去甲氧基姜黄素	总姜黄素
43	48.99	20.59	43.05	68.49	54.16	19.71	49.93	76.29	2.608	1.073	0.816	4.497
44	48.23	22.69	44.44	69.49	59.98	22.40	60.82	88.34	2.414	0.906	0.747	4.068
45	53.95	20.78	46.61	74.39	56.95	17.97	56.75	82.41	0.316	0.178	0.245	0.738
46	42.86	19.33	36.32	59.52	60.96	16.35	61.82	88.42	0.421	0.228	0.262	0.911
47	49.27	15.76	32.82	61.37	56.78	15.55	57.81	82.55	0.229	0.138	0.203	0.570
48	51.29	23.12	41.84	70.28	60.51	14.71	60.36	86.78	0.302	0.178	0.217	0.697
49	48.38	15.43	38.14	63.68	52.96	19.74	54.49	78.60	0.501	0.192	0.167	0.860
50	42.69	13.43	30.61	54.57	52.37	18.98	52.13	76.43	0.572	0.277	0.228	1.077
51	53.28	19.37	43.05	71.40	58.87	16.57	60.40	86.02	0.268	0.156	0.229	0.653
52	46.24	19.78	39.88	64.29	63.91	14.17	62.85	90.75	0.332	0.183	0.230	0.746
53	51.92	20.02	48.25	73.87	56.46	18.36	58.42	83.41	1.393	0.413	0.433	2.239
54	54.20	22.18	44.11	73.62	61.69	21.24	66.69	93.31	2.336	0.763	0.636	3.735
55	57.27	20.83	48.05	77.85	59.96	17.70	60.41	86.95	0.285	0.171	0.242	0.697
56	49.84	20.55	38.98	66.70	61.51	17.35	60.78	88.24	0.357	0.223	0.272	0.852
57	50.42	16.37	34.16	63.41	60.01	15.66	59.91	86.25	0.201	0.126	0.184	0.510
58	49.63	23.48	43.91	70.46	62.41	12.88	60.91	88.16	0.234	0.145	0.179	0.558
59	55.35	16.02	40.76	70.81	56.18	20.95	59.80	84.76	0.413	0.177	0.153	0.743
60	41.38	20.14	36.09	58.54	56.86	20.36	56.17	82.51	0.573	0.278	0.233	1.084
61	46.36	19.72	40.73	64.82	58.24	16.79	59.67	85.10	0.260	0.156	0.235	0.651
62	46.51	20.49	39.35	64.55	63.65	12.57	62.62	90.18	0.235	0.140	0.172	0.547
63	47.98	18.96	39.95	65.47	57.14	20.78	56.59	83.07	2.221	0.863	0.689	3.772
64	49.72	21.84	41.58	68.57	59.84	21.82	61.53	88.62	2.409	0.845	0.743	3.998
65	53.83	21.00	43.85	72.67	61.03	17.11	60.58	87.69	0.319	0.190	0.266	0.775
66	45.42	21.34	37.27	62.58	64.02	16.24	63.38	91.56	0.319	0.207	0.249	0.775
67	48.37	17.09	37.81	63.79	60.14	16.69	58.09	85.27	0.236	0.154	0.229	0.619
68	48.79	19.93	40.37	66.58	61.46	15.94	61.27	88.25	0.358	0.254	0.231	0.843
69	49.31	14.19	37.50	63.62	54.33	20.03	54.18	79.40	0.577	0.237	0.193	1.007
70	42.64	18.67	34.16	57.89	58.04	20.45	62.04	87.44	0.639	0.293	0.254	1.187
71	48.29	18.33	37.99	64.25	58.47	17.97	62.95	87.79	0.260	0.160	0.236	0.655
72	43.45	22.20	40.89	63.74	63.91	15.22	63.40	91.33	0.331	0.195	0.232	0.758
73	55.88	23.47	49.13	78.08	55.72	21.67	54.63	81.05	2.418	0.923	0.719	4.061
74	48.33	21.09	43.15	68.22	62.35	21.05	66.33	93.50	2.218	0.783	0.699	3.700
75	53.21	16.48	32.09	64.43	53.37	20.24	54.04	78.65	1.256	0.685	0.654	2.595
76	53.34	17.54	34.50	66.12	55.03	17.44	49.30	75.92	1.787	0.825	0.642	3.255
77	50.74	14.82	29.65	60.79	56.92	18.07	58.04	83.33	2.526	1.041	0.808	4.374
78	57.00	15.29	36.87	70.03	56.79	19.36	56.54	82.56	1.653	0.537	0.570	2.760
79	49.81	16.31	31.63	61.57	57.11	19.22	57.62	83.43	1.249	0.428	0.542	2.219
80	49.74	16.54	30.49	60.84	56.11	20.90	56.63	82.45	1.717	0.529	0.567	2.812
81	49.71	16.23	30.30	60.77	56.70	20.86	55.38	81.99	1.822	0.571	0.647	3.040
82	59.01	14.58	35.20	70.37	57.53	19.94	60.44	85.83	1.665	0.531	0.584	2.780
83	52.42	13.79	27.80	62.60	56.61	21.04	54.88	81.63	2.409	1.012	0.791	4.212
84	59.15	14.23	36.28	71.14	56.12	19.08	54.76	80.71	1.489	0.554	0.613	2.656
85	52.42	13.79	27.80	61.03	55.76	19.42	54.08	80.07	2.212	0.955	0.784	3.951
86	56.73	18.83	35.38	69.96	57.61	20.23	57.27	83.76	2.164	0.900	0.663	3.727
87	45.55	23.53	46.40	69.18	61.54	20.98	63.87	91.94	0.811	0.426	0.287	1.524
88	53.52	20.68	48.01	74.91	58.14	19.88	59.62	85.66	0.518	0.272	0.155	0.945
89	51.98	20.53	46.87	73.08	63.99	13.92	67.96	94.42	0.437	0.234	0.227	0.897
90	57.75	18.27	52.27	80.13	62.17	12.29	62.82	89.28	0.100	0.093	0.105	0.298

表 3 相关性分析统计结果

Table 3 Correlation analysis result

相关系数	L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
姜黄素	-0.45**	0.73**	-0.42**	-0.36**
去甲氧基姜黄素	-0.49**	0.69**	-0.39**	-0.39**
双去甲氧基姜黄素	-0.46**	0.69**	-0.36**	-0.35**
总姜黄素	-0.47**	0.70**	-0.36**	-0.36**

** $P < 0.01$, 极显著** $P < 0.01$, significant extremely

表明 L^* 值越小, b^* 值越小, ΔE^*_{ab} 值越小, 姜黄素类各成分的含量越高。 a^* 值越大, 姜黄素类各成分的含量越高。由表 3 可见, 红绿值 a^* 与姜黄素类各成分含量的相关系数相较于其他颜色值更大, 均在 0.7 左右, 表明 a^* 值与姜黄素类各成分含量的相关程度更高。因此本实验最终选择颜色值 a^* 与姜黄素类各成分的含量建立回归方程。

2.3.3 姜黄粉末颜色值 a^* 与主要化学成分含量建立回归方程 以 3 个姜黄素类成分 [姜黄素 (X_1)、去甲氧基姜黄素 (X_2)、双去甲氧基姜黄素 (X_3)] 的含量为自变量, a^* 值作为因变量, 得到模型 1; 以总姜黄素类成分的含量为自变量, a^* 值作为因变量, 得到模型 2, 回归分析结果见表 4~6。

从表 4 可以看出, 3 个姜黄素类成分共同作为自变量时, a^* 值有 53.7% 受这 3 个姜黄素类成分的影响; 总姜黄素类成分作为自变量时, a^* 值有 53.5% 受总姜黄素类成分的影响。从表 5 可以看出, 验证回归式显著性的 F 值分别是 36.334、110.482, Sig. 均为 $0.000\ 1 < 0.01$, 为极显著, 组成的回归式统计上均是极显著的。从表 6 可以看出, 模型 1 回归方程式是 $Y(a^* \text{ 值}) = 13.385 + 3.186 X_1 - 1.054 X_2 + 2.311 X_3$, 各回归系数 X_1 、 X_2 、 X_3 不显著, P 值分别为 0.093、0.850、0.625; 模型 2 回归方程式是 $Y(a^* \text{ 值}) = 13.241 + 2.108 X$, 回归系数 X_1 均为极显著, P 值均为 0.000 1。

以颜色值 a^* 为自变量, 分别以姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素及总姜黄素含量作为因变

表 4 以姜黄素类各成分含量作为自变量与 a^* 值回归分析
Table 4 Regression analysis result of color value a^* of *C. longa* using content of main composition as independent variable

回归分析	模型 1	模型 2
R	0.733	0.731
R^2	0.537	0.535
校正 R^2	0.723	0.728

表 5 方差分析结果

Table 5 Variance analysis result

方差分析	模型 1	模型 2
回归平方和	874.968	871.898
剩余平方和	754.539	757.610
总平方和	1 629.507	1 629.507
F	36.334	110.482
Sig.	0.000 1	0.000 1

表 6 回归系数结果

Table 6 Regression coefficient result

回归系数		未标准化系数	t	Sig.
模型 1	常数	13.385	23.876	0.000 1
	X_1	3.186	1.694	0.093 0
	X_2	-1.054	0.190	0.850 0
	X_3	2.311	0.490	0.625 0
模型 2	常数	13.241	30.159	0.000 1
	X	2.108	10.511	0.000 1

量, 得到模型 3、4、5、6, 回归分析结果见表 7~9。从表 7 可以看出, 颜色值 a^* 作为自变量时, 姜黄素含量有 53.6% 受颜色值 a^* 的影响; 去甲氧基姜黄素含量有 51.8% 受颜色值 a^* 的影响; 双去甲氧基姜黄素含量有 50.9% 受颜色值 a^* 的影响; 总姜黄素含量有 53.5% 受颜色值 a^* 的影响。从表 8 可以看出, 验证回归式显著性的 F 值分别是 110.794、103.295、99.646、110.482; Sig. 均为 $0.000\ 1 < 0.01$, 为极显著, 组成的回归式在统计上均是极显著的。从表 9 可以看出, 回归方程式分别是 $Y(\text{姜黄素}) = -1.658 + 0.155 X$; $Y(\text{去甲氧基姜黄素}) = -0.535 + 0.055 X$; $Y(\text{双去甲氧基姜黄素}) = -0.391 - 0.044 X$; $Y(\text{总姜黄素}) = -2.584 + 0.254 X$; 回归系数均为极显著, P 值均为 0.000 1。

3 讨论

目前对中药材性状鉴别的评价方法多为主观描

表 7 以 a^* 值作为自变量与姜黄素类各成分含量进行回归分析结果
Table 7 Regression analysis result of content of main composition of *C. longa* using a^* as independent variable

回归分析	模型 3	模型 4	模型 5	模型 6
R	0.732	0.718	0.714	0.731
R^2	0.536	0.518	0.509	0.535
校正 R^2	0.784	0.716	0.710	0.728

表 8 方差分析结果

Table 8 Variance analysis result

方差分析	模型 3	模型 4	模型 5	模型 6
回归平方和	39.189	4.938	3.107	104.940
剩余平方和	33.956	4.589	2.993	91.185
总平方和	73.145	9.527	6.100	196.125
<i>F</i>	110.794	103.295	99.646	110.482
Sig.	0.000 1	0.000 1	0.000 1	0.000 1

表 9 回归系数结果

Table 9 Regression coefficient result

回归系数	未标准化系数	<i>t</i>	Sig.
模型 3 常数	-1.658	6.525	0.000 1
<i>X</i>	0.155	10.526	0.000 1
模型 4 常数	-0.535	5.725	0.000 1
<i>X</i>	0.055	10.163	0.000 1
模型 5 常数	-0.391	5.179	0.000 1
<i>X</i>	-0.044	9.982	0.000 1
模型 6 常数	-2.584	6.203	0.000 1
<i>X</i>	0.254	10.511	0.000 1

述, 无客观量化指标, 加之老药工及专家个人经验难以推广, 给基层人员进行药材鉴别带来极大困扰。本实验在继承传统中药理论的基础上, 引入分光测色计具体量化药材颜色, 并结合主要化学成分姜黄素类成分含量进行相关性研究, 结果表明, 主要化学成分含量与颜色值 L^* 、 b^* 、 ΔE^*ab 均呈现极显著的负相关关系, 与颜色值 a^* 呈现极显著的正相关关系; 且姜黄素类各成分含量主要受 a^* 值影响, 影响程度均大于 50%。因此, 可以通过姜黄粉末的颜色值 a^* 初步推测姜黄中姜黄素类各成分的含量, 判断姜黄药材的品质。提示本研究找到了一种通过具体颜色值预测药材品质的快速鉴别方法, 为构建中药感官特征的智能化鉴别平台奠定了基础, 对中药材传统鉴别及经验传承具有重要的现实意义。

在姜黄切片、粉末的颜色值测定中发现, 同一样品任取的切片, 10 个颜色值之间差异较大, RSD 值均大于 15%; 同一样品粉末 (混匀过 4 号筛), 颜色值之间差异较小, RSD 值均小于 5%。表明采用姜黄粉末得到的颜色值精密度较高; 进而选取粉末颜色值与姜黄素类各成分含量的相关关系作为本研究的实验结果。因此, 通过颜色值预测药材品质的快速鉴别方法, 应采用粉末的颜色值进行判定较为适宜。

四川作为中药姜黄的传统道地产区, 在自然环境、商品规格、化学成分含量等方面均体现出一定的道地性优势。本实验姜黄采集多集中于四川犍为、崇州等地, 其他非道地产区的药材仍需进一步扩充, 为通过颜色值初步预测姜黄药材品质的快速鉴别方法提供更多依据, 进而证明此方法应用的合理性。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] 谢宗万. 中药品种传统经验鉴别“辨状论质”论 [J]. 时珍国医国药, 1993, 5(3): 19-21.
- [3] 张贵君. 常用中药鉴定大全 [M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1997.
- [4] 尉广飞, 李 佳, 刘 谦, 等. 丹参根部颜色及其与活性成分含量的相关性研究 [J]. 山东农业科学, 2015, 47(8): 59-62.
- [5] 杨添均. 某于机器视觉技术的药材及饮片“辨色”研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2014.
- [6] 黄学思, 李文敏, 张小琳, 等. 基于色彩色差计和电子鼻的槟榔炒制火候判别及其指标量化研究 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(14): 1786-1791.
- [7] 杨晓芸. 金银花颜色气味与化学成分的相关性研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2013.
- [8] 林相龙. 中药材颜色数字化分析方法的建立及在甘草质量评价中的应用 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2010.
- [9] 王昌利, 杨景亮, 等. LGS 型色诊仪在中药质量管理方面的应用 [J]. 陕西中医学院学报, 1994, 17(2): 41-43.
- [10] 吉光见稚代, 翟显友, 罗维早, 等. 基于色度对中药材品质评价研究 (I) 黄连粉末色度与化学成分含量之间的相关性 [J]. 中药材, 2014, 37(5): 785-789.
- [11] 邹慧琴, 李 硕, 林相龙, 等. 基于色度学理论的甘草颜色数字化方法学研究 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2014, 16(12): 2682-2685.
- [12] 陈 梁, 李 丽, 肖永庆. 仿野生与人工栽培防风饮片的色彩色差分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(12): 92-94.
- [13] 王琳琳, 吴宿慧, 李寒冰. 基于颜色与抗氧化性评价金银花 [J]. 中成药, 2015, 37(8): 1770-1775.
- [14] 刘 杰, 徐 佳, 杨瑶琨, 等. 基于色度分析原理的防风有效成分含量与颜色值相关性研究 [J]. 现代中药研究与实践, 2015, 29(2): 20-25.
- [15] 熊 吟, 肖 潇, 闫永红, 等. 基于色度分析原理的金银花有效成分含量与颜色值相关性研究 [J]. 中华中医药学刊, 2013, 31(3): 667-670.
- [16] 刘红亮, 晏仁义, 郭 健, 等. 厚朴“发汗”前后药材颜色及气味差异的数值化研究 [J]. 中国中药杂志,

- 2013, 38(1): 45-48.
- [17] 赵 清, 陈松鹤, 郝丽静. 基于 CIE-Lab 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.
- [18] 殷放宙, 吴晓燕, 李 林, 等. 炮制火候对饮片颜色的影响 [J]. 中草药, 2013, 44(13): 2252-2256.
- [19] 艾 莉, 陈君程, 张继良, 等. 基于色彩色差计的川楝子炮制前后含量和颜色变化 [J]. 成都中医药大学学报, 2011, 34(4): 81-90.
- [20] 侯爽爽, 罗 翁. 金银花风热干燥过程中颜色的劣变机理 [J]. 农产品加工学刊, 2010(10): 63-65.
- [21] 张爱婷, 王一硕, 张振凌, 等. 牛膝、酒牛膝饮片色度的研究及限度标准的建立 [J]. 中医学报, 2010, 25(149): 689-690.
- [22] 曹 柳, 赵军宁, 王晓宇, 等. 不同加工方法对不同产地姜黄、郁金药材中姜黄素类成分含量的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(4): 50-56.