

焦苍术炮制工艺优化及其性状-成分关联性与抗氧化活性变化研究

解旺洋^{1,2,3,4}, 张 雪^{1,2,3,4}, 裴 科^{1,2,3,4}, 孟祥龙^{1,2,3,4}, 闫晓宁^{1,2,3,4}, 张朔生^{1,2,3,4*}

1. 山西中医药大学中药与食品工程学院, 山西 晋中 030619

2. 中药炮制技术传承基地(山西), 山西 晋中 030619

3. 中药炮制山西省重点实验室, 山西 晋中 030619

4. 中药材加工炮制传承与创新研究室, 山西 晋中 030619

摘要: **目的** 优化焦苍术 deep-fried *Atractylodis Rhizoma* 最佳炮制工艺, 探究其主要有效成分与气味之间的相关性并比较苍术炒焦前后的体外抗氧化活性。 **方法** 采用多指标-响应面法, 以苍术素、白术内酯 I、5-羟甲基糠醛、 β -桉叶醇和鞣质的含量以及浸出物(水浸出物和醇浸出物)得率为评价指标, 利用层次分析法(analytic hierarchy process, AHP)以及 CRITIC 法计算各指标的权重系数及综合评分, 考察炮制温度与炮制时间对于焦苍术炮制工艺的影响; 利用电子感官(电子鼻、电子舌、电子眼)辨识不同炮制程度的焦苍术, 将其响应值与内在成分进行相关性分析和逐步回归分析, 建立颜色、气味与内在成分的定量模型; 按照最佳炮制工艺炮制焦苍术, 并利用 1,1-二苯基-2-苦基肼(1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl radical, DPPH)与 2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸二铵盐[2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt, ABTS] 2 种方法评价炒焦前后苍术的抗氧化作用。 **结果** 焦苍术最佳炮制工艺为炮制温度 207 °C, 炮制时间 8 min, 有效成分含量与电子感官响应值的相关性结果分析显示, 电子鼻传感器 C10、C15 与苍术素和白术内酯 I 呈极显著正相关 ($P < 0.01$); 电子舌传感器 P1、P3 与鞣质呈极显著正相关 ($P < 0.01$), P6 与 β -桉叶醇成极显著正相关 ($P < 0.01$); 电子眼 b^* 值与白术内酯 I 呈极显著正相关 ($P < 0.01$), E_{ab}^* 值与 β -桉叶醇成极显著正相关 ($P < 0.01$)。逐步回归分析显示苍术素、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I、 β -桉叶醇、鞣质分别在 79.3%、68.4%、91.6%、96.3%、86.0% 的程度上能通过外观性状来反映。体外抗氧化结果(DPPH 与 ABTS)显示, 焦苍术抗氧化能力强于生苍术。 **结论** 所得焦苍术最佳炮制工艺和电子感官辨识与主要成分相关性准确可行, 可通过电子感官初步判断焦苍术炮制程度, 进一步构建的逐步回归方程可通过外观性状参数快速预测内在成分含量变化。此外苍术炒焦后抗氧化能力增强为多维评价焦苍术的质量提供依据。

关键词: 热分析技术; 苍术; 响应面; AHP-CRITIC 综合权重; 电子感官技术; 抗氧化; 苍术素; 白术内酯 I; 5-羟甲基糠醛; β -桉叶醇; 鞣质

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2025)22-8162-13

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.22.010

Optimization of processing technology for deep-fried *Atractylodis Rhizoma*, its property-component correlation and changes in antioxidant activity

XIE Wangyang^{1,2,3,4}, ZHANG Xue^{1,2,3,4}, PEI Ke^{1,2,3,4}, MENG Xianglong^{1,2,3,4}, YAN Xiaoning^{1,2,3,4}, ZHANG Shuosheng^{1,2,3,4}

1. College of Chinese Medicine and Food Engineering, Shanxi University of Chinese Medicine, Jinzhong 030619, China

2. Technology Heritage Base for Chinese Herbal Processing (Shanxi), Jinzhong 030619, China

3. Shanxi Key Laboratory of Chinese Herbal Processing, Jinzhong 030619, China

4. Heritage and Innovation Laboratory for Chinese Medicinal Materials Processing, Jinzhong 030619, China

Abstract: Objective Optimize the best processing technology for Jiaocangzhu (deep-fried *Atractylodis Rhizoma*, dfAR), explore the

收稿日期: 2025-07-11

基金项目: 山西省中医药科技创新项目(CZ2023041_019); 山西省平台基础与人才专项(202304051001044); 山西省教育厅 2024 年度研究生教育创新计划研究生科研创新项目(2024SJ340); 中药炮制山西省重点实验室(202404010920012); 中药炮制研究创新团队(2022TD1014); 中药材加工炮制传承与创新重点研究室(zyyyjs2024020); 太原市揭榜挂帅项目(2023048)

作者简介: 解旺洋(2000—), 男, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制现代研究。E-mail: 1123830328@qq.com

***通信作者:** 张朔生(1965—)男, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药炮制现代研究。E-mail: zhangshuosheng@aliyun.com

correlation between its main active components and odor characteristics, and investigate its antioxidant activity before and after deep-frying *in vitro*. **Methods** The effects of processing temperature and time on the quality of dfAR were investigated through multi-index-response surface method in this manuscript. The contents of atractylodin, atractylenolide I, 5-hydroxymethylfurfural, β -eucalyptol and tannin polyphenols, as well as the extraction yield (water extraction yield and alcohol extraction yield) were selected as the evaluation indicators. The analytic hierarchy process (AHP) and CRITIC method were used to calculate the weight coefficients and comprehensive scores. Electronic sensory techniques (electronic nose, electronic tongue, and electronic eye) were utilized to discriminate dfAR samples with different degrees of processing. Correlation analysis and stepwise regression analysis were performed based on the sensor response values and the content of intrinsic components to establish quantitative models between color, odor, and the key chemical constituents. The dfAR was prepared according to the optimal processing parameters, and the antioxidant activities of Cangzhu (*Atractylodis Rhizoma*, AR) before and after deep-frying were evaluated using both 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) and 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS) assays. **Results** The optimal processing parameters for dfAR were frying 8 min at 207 °C. Correlation analysis of active ingredient concentration and electronic sensory techniques revealed that electronic nose sensors C10 and C15 had extremely significant positive correlations with atractylodin and atractylenolide I ($P < 0.01$), electronic tongue sensors P1 and P3 had high significant positive correlation with tannins ($P < 0.01$), P6 had a high significant positive correlation with β -eudesmol ($P < 0.01$), electronic eye parameter b^* and E_{ab}^* value had high significant positive correlation with atractylenolide I ($P < 0.01$) and β -eudesmol ($P < 0.01$) respectively. Stepwise regression analysis indicated that the contents of atractylodin, 5-hydroxymethylfurfural, atractylenolide I, β -eudesmol, and tannins could be predicted by external characteristics with accuracies of 79.3%, 68.4%, 91.6%, 96.3%, and 86.0%, respectively. Antioxidant activity results *in vitro* (DPPH and ABTS assays) demonstrated that the antioxidant capacity of dfAR was superior to that of raw one. **Conclusion** The electronic sensory identification had good correlation with the main component content, and could be used to determine the optimal processing method for dfAR. The constructed stepwise regression equation can quickly predict the changes in the content of internal components based on the appearance characteristics parameters. Furthermore, the antioxidant capacity of dfAR was enhanced by comparing to the raw one, providing a basis for the multi-dimensional evaluation of the quality of dfAR.

Key words: thermal analysis techniques; *Atractylodis Rhizoma*; response surface methodology; AHP-CRITIC comprehensive weighting; electronic sensory techniques; antioxidant activity; atractylodin; atractylenolide I; 5-hydroxymethylfurfural; β -eucalyptol; tannin

苍术为菊科植物茅苍术 *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC.或北苍术 *A. chinensis* (DC.) Koidz.的干燥根茎,具有燥湿健脾、祛风散寒、明目的功效^[1]。苍术原名“术”,始载于《神农本草经》,被列为上品,此后在陶弘景的《本草经集注》一书中术被分为白术与苍术。苍术主要含有倍半萜类如 β -桉叶醇、苍术醇,聚乙烯炔类如苍术素、苍术素醇,以及少量酚类和糖苷类等化学成分,目前研究发现苍术具有调节胃肠运动、抗菌抗炎、促进食物消化吸收、影响肠道菌群结构等作用^[2-3]。苍术生品常用于燥湿健脾,但是其燥性过强,需炮制降低燥性,苍术历代的炮制方法主要有醋制、炒焦、蒸制、土制等^[4]。焦苍术的工艺研究目前虽已有较多文献报道,但仅以单一成分为检测指标,忽视了炮制过程中其他关键成分(如苍术素、 β -桉叶醇等)的变化,影响苍术炮制品的质量。当前对于焦苍术的质量评价多依赖于中药工作者自身经验对颜色,气味的主观判断,缺乏客观准确性。适度炮制及客观化表征是焦苍术炮制工艺研究重点,“不及则功效难求,太过

则气味反失”^[5]。

热分析技术可在一定的空气气氛下实现程序升温,准确记录物质的理化性质与温度、时间的关系^[6]。热分析技术主要包括热重分析法(thermogravimetric analysis, TG)、微商热重分析法(derivative thermogravimetry analysis, DTG)以及差热分析法(differential thermal analysis, DTA)。近年来这项技术逐步应用于中药炮制以及鉴定领域,如酒黄芩的产地鉴别^[7]、小米炒党参、焦山楂的工艺研究^[8-9]等,本实验通过 TG 以及 DTG 模拟苍术炒焦过程,确定其适宜炮制的温度范围。

层次分析法(analytic hierarchy process, AHP)是一种主观赋权法,能够根据所选指标的重要程度进行赋权,CRITIC 法是一种客观赋权法,可以避免人为因素带来的误差,因此根据 2 种方法形成的综合权重对焦苍术进行单因素实验,再结合响应面以苍术素、 β -桉叶醇、白术内酯 I、5-羟甲基糠醛、浸出物含量为综合指标优选焦苍术炮制的最佳炮制工艺,为焦苍术的炮制规范化生产提供理论支撑。电

子感官技术是一种用于评判色泽、气味与滋味的仿生感官技术,现如今已运用到中药的产地鉴别^[10]、中药不同炮制品及不同炮制程度的鉴定^[11]等方面。本实验通过运用电子感官技术对焦苍术炮制过程中的气味滋味变化进行量化统计并采用双变量相关法与其内在的 5 种有效成分之间进行相关性分析,为实现焦苍术“辨状论质”理论提供实验支撑。

1 仪器与材料

1.1 仪器

STA449-F5 型热重-差热同步热分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;AX124ZH 型电子天平,奥豪斯仪器(常州)有限公司;CYJ-600 型多功能炒药机,投料量 ≥ 200 g,瑞控智能科技霸州有限公司;Spectrophotometer 型紫外可见分光光度计,上海美谱达仪器有限公司;Agilent 1260 型高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司;c-Nose 型电子鼻、Easytongue 型电子舌、c-Eye 型电子眼,上海保圣实业发展有限公司。

1.2 药材与试剂

苍术饮片,批号 220701,产地内蒙古,购自山西元和堂中药有限公司,由山西中医药大学张朔生教授鉴定,其基原为菊科苍术属植物北苍术 *A. chinensis* (DC.) Koidz. 的干燥根茎。对照品苍术素(批号 19724-S250302)、 β -桉叶醇(批号 14293),质量分数均 $>98\%$,上海诗丹德标准技术服务有限公司;对照品 5-羟甲基糠醛(批号 M18IS215282);没食子酸(批号 16715),质量分数均 $>98\%$,上海源叶生物科技有限公司;对照品白术内酯 I,批号 WP23070706,质量分数 $>98\%$,四川省维克奇生物科技有限公司;2,2-联苯基-1-苦基肼基(1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl radical, DPPH,批号 C17099572);2,2'-联氮-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐[2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt, ABTS,批号 C14565258],质量分数均 $>98\%$,上海麦克林生化科技股份有限公司;甲醇,色谱纯,天津市彪仕奇科技发展有限公司;磷酸,色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

2 方法与结果

2.1 苍术生品及不同提取部位样品热分析研究

2.1.1 苍术生品粉末的制备 称取苍术饮片 200 g,粉碎,过三号筛,弃去未过筛粉末即得苍术生品粉末,备用。

2.1.2 苍术甲醇浸出物的制备 取“2.1.1”项下制

备的苍术生品粉末约 30 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中,按照固液比 1:20 (g/mL),加入 90%甲醇后密塞,精密称定,超声(功率 250 W、频率 40 kHz)处理 45 min,用 90%甲醇补足减失的质量,摇匀,滤过,得滤液。减压浓缩,烘干,研磨,过筛,即得苍术甲醇浸出物。

2.1.3 苍术正丁醇部位样品的制备 取苍术饮片约 20 g,精密称定,加入 10 倍量水浸泡 1 h,水蒸气蒸馏法提取挥发油,并将蒸馏液浓缩,将浓缩液置于分液漏斗中,先用氯仿(与药液比为 1:3)进行萃取,至萃取液接近无色,再用水饱和的正丁醇(正丁醇与药液体积比为 1:3)进行萃取,至萃取液接近无色为止,合并萃取液并旋蒸至干,得到正丁醇萃取部位。

2.1.4 苍术挥发油的制备 参照《中国药典》2025 年版挥发油提取方法中的甲法提取。取苍术生品粉末约 50 g,精密称定,置于圆底烧瓶中,加入 10 倍量水,加热回流提取至挥发油含量不再增加,冷却后用 EP 管收集挥发油,即得。

2.1.5 苍术鞣质样品的制备 取苍术生品粉末约 20 g,精密称定,加入 10 倍量 70%乙醇浸提 2 次,提取液浓缩至原体积的四分之一,加明胶使其在提取液中的浓度达到 4%,分离沉淀物,用 50%丙酮溶解,减压干燥,即得苍术鞣质样品。

2.1.6 热解特性分析 以模拟空气($N_2:O_2=4:1$)为载气,体积流量 60 mL/min,升温速率 10 $^{\circ}C/min$,每个样品的用量均为 (20 ± 5) mg,由室温升至 600 $^{\circ}C$ 。分别取苍术粉末、甲醇浸出物、正丁醇部位、挥发油以及对照品在模拟空气条件下对其进行热解特性研究,每组样品重复测定 3 次。结果如图 1 和表 1 所示。153.1~254.4 $^{\circ}C$ 为苍术正丁醇部位的主要热解阶段,热失重率为 34.73%,DTG 曲线中,在 201.4 $^{\circ}C$ 时,出现强度为 6.01%/min 的热失重速率峰极值(DTG_{max});119.6~247.8 $^{\circ}C$ 为苍术挥发油的主要热解阶段,热失重为 85.03%,DTG 曲线中,在 206.6 $^{\circ}C$ 时,出现强度为 16.75%/min 的 DTG_{max};173.8~252.3 $^{\circ}C$ 为苍术鞣质的主要热解阶段,热失重为 22.05%,DTG 曲线在 199.3 $^{\circ}C$ 时,出现强度为 5.66%/min 的 DTG_{max}。苍术生品粉末的主要热解阶段在 174.9~244.5 $^{\circ}C$,涵盖了而正丁醇部位、挥发油以及苍术鞣质的主要热解温度区间。可得出此范围的热失重主要是由于上述成分的热解所致。苍术炮制的主要目的是为了降低其燥性,而苍术的燥

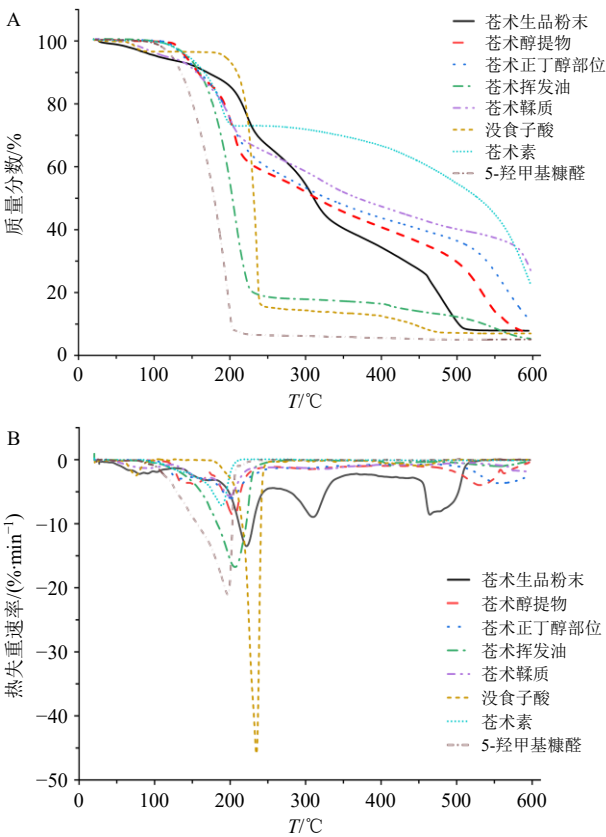


图 1 苍术生品及其主要有效成分的 TG (A) 及 DTG (B) 曲线

Fig. 1 TG (A) and DTG (B) curves of raw *Atractylodis Rhizoma* and its primary active components

表 1 苍术生品及其主要成分的热解特性参数
 Table 1 Thermal pyrolysis characteristic parameters of raw *Atractylodis Rhizoma* and its main components

样品	燃烧热解阶段	热失重率/%	DTG _{max} / (%·min ⁻¹)
苍术粉末	干燥失水阶段 室温~127.7 °C	5.65	1.81
	主要热解阶段 174.9~244.5 °C	24.14	9.67
	244.5~342.0 °C	24.93	6.88
苍术醇提取物	干燥失水阶段 室温~175.2 °C	13.76	3.85
	主要热解阶段 175.2~255.4 °C	29.76	8.94
苍术正丁醇部分	干燥失水阶段 室温~153.1 °C	8.33	2.98
	主要热解阶段 153.1~254.4 °C	34.73	6.01
苍术挥发油成分	主要热解阶段 119.6~247.8 °C	85.03	16.75
苍术鞣质	干燥失水阶段 室温~127.0 °C	6.10	1.32
	主要热解阶段 173.8~252.3 °C	22.05	5.66
苍术素	主要热解阶段 116.0~203.1 °C	27.91	7.15
没食子酸	主要热解阶段 178.9~248.6 °C	84.53	45.94
5-羟甲基糠醛	主要热解阶段 106.1~214.4 °C	97.27	21.07

性主要存在于挥发油中^[12]，故将挥发油 DTG_{max} 作为炮制温度的起始温度。故推测苍术炒焦的最佳温

度范围是 206.6~244.5 °C。

2.2 有效成分的含量测定

2.2.1 对照品溶液的制备 分别称取苍术素、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I、β-桉叶醇适量，精密称定，置于 5 mL 量瓶中，用甲醇稀释至刻度，配制成质量浓度分别为苍术素 0.34 mg/mL、5-羟甲基糠醛 0.96 mg/mL、白术内酯 I 0.48 mg/mL、β-桉叶醇 0.16 mg/mL 的混合对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液的制备 取苍术饮片以及炮制后的苍术饮片各 10 g，粉碎后过三号筛。取粉末约 1 g，精密称定，置锥形瓶中，精密加入 25.00 mL 甲醇，密塞，称定质量，超声处理 30 min，再次称定，用甲醇补足减失的质量，摇匀，12 000 r/min 离心（离心半径 6.5 cm）15 min，取上清液，0.45 μm 微孔滤膜滤过，取续滤液，即得。

2.2.3 色谱条件 色谱柱为 Xselect CSHTM C₁₈ 柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）；流动相为乙腈-0.1%磷酸水溶液，梯度洗脱：0~5 min，5%~10%乙腈；5~40 min，10%~70%乙腈；40~41 min，70%~75%乙腈；41~45 min，75%乙腈；45~55 min，75%~5%乙腈；柱温 30 °C；进样体积 10 μL；检测波长 208 nm。混合对照品溶液及供试品溶液的 HPLC 图见图 2。

2.2.4 线性关系考察 吸取混合对照品溶液适量，将其分别稀释 2、10、20、40、100 倍，按照“2.2.3”项下色谱条件进行测定，以对照品质量浓度为横坐标（X），峰面积为纵坐标（Y），绘制标准曲线，进行线性回归，得回归方程：苍术素 $Y=0.001\ 0\ X+0.002\ 3$ ， $r=0.999$ ，线性范围 8.5~340.0 μg/mL；5-羟甲基糠醛 $Y=0.001\ 2\ X+0.000\ 8$ ， $r=0.999$ ，线性范围 9.6~960.0 μg/mL；白术内酯 I $Y=0.001\ 8\ X-0.000\ 2$ ， $r=0.999$ ，线性范围 4.8~480.0 μg/mL；β-桉叶醇 $Y=0.004\ 1\ X+0.004\ 7$ ， $r=0.998$ ，线性范围 16.0~160.0 μg/mL。将上述 100 倍稀释的混合对照品溶液以倍比稀释，分别进样分析，以信噪比为 3：1 时各成分的质量浓度为检测限，信噪比为 10：1 时各成分的质量浓度为定量限，结果苍术素、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I、β-桉叶醇的检测限分别为 1.70、2.50、1.28、2.14 μg/mL，定量限分别为 5.67、7.52、3.89、6.57 μg/mL。

2.2.5 精密度试验 取“2.2.1”项下混合对照品溶液，按照“2.2.3”项下色谱条件连续进样测定 6 次，计算得苍术素、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I 及 β-桉

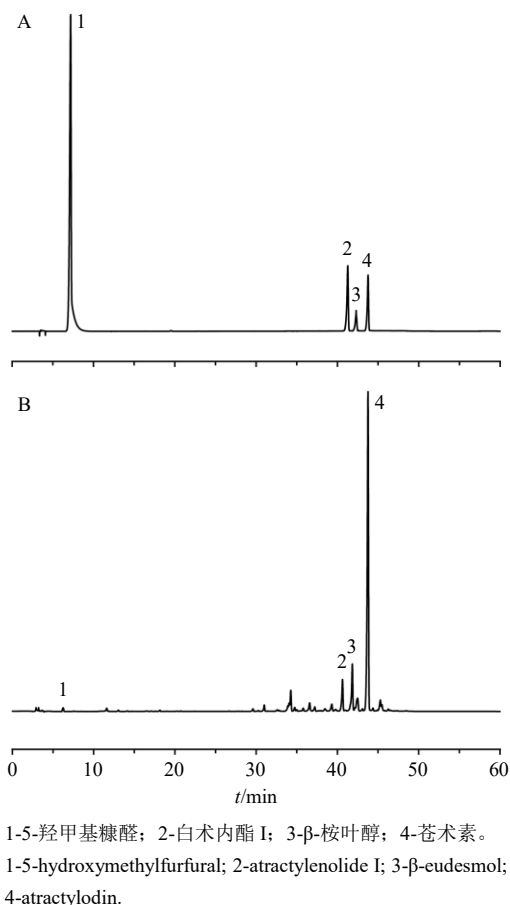


图 2 混合对照品溶液 (A) 和样品溶液 (B) 的 HPLC 图
Fig. 2 HPLC chromatograms of mixed references solution (A) and sample solution (B)

叶醇峰面积的 RSD 值分别为 0.11%、0.45%、1.01%、1.43%。

2.2.6 稳定性试验 取苍术饮片, 按照“2.2.2”项下方法制备供试品溶液, 按照“2.2.3”项下色谱条件分别在制备后 0、2、4、6、12 h 进样测定, 计算得苍术素、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I 及 β-桉叶醇峰面积的 RSD 值分别为 1.98%、0.39%、2.21%、2.32%。

2.2.7 重复性试验 取苍术饮片粉末 6 份, 精密称定, 按照“2.2.2”项下方法制备成供试品溶液, 依照“2.2.3”项下色谱条件进样测定, 计算得苍术素、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I 及 β-桉叶醇质量分数的 RSD 值分别为 1.51%、0.99%、1.60%、1.55%。

2.2.8 加样回收率试验 取“2.2.2”项下苍术饮片粉末 6 份, 精密称定, 分别置于锥形瓶中, 分别按照饮片中各成分 100% 水平精密加入苍术素、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I 及 β-桉叶醇对照品适量, 按照“2.2.3”项下色谱条件进样测定, 测得苍术素、5-羟

甲基糠醛、白术内酯 I 及 β-桉叶醇的平均加样回收率分别为 96.21%、104.70%、97.34%、103.05%, RSD 分别为 1.63%、1.63%、1.73%、1.89%。

2.3 鞣质含量测定

2.3.1 标准曲线的建立 参照《中国药典》2025 年版四部方法制备, 取没食子酸对照品适量, 精密称定, 置 100 mL 棕色量瓶中, 加水溶解并稀释至刻度, 精密量取 5 mL, 置 50 mL 棕色量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 即得 (含没食子酸 0.05 mg/mL); 精密量取对照品溶液 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL, 分别置 25 mL 棕色量瓶中, 各加入磷钼钨酸试液 1 mL, 再分别加水 11、10、9、8、7 mL, 用 29% 碳酸钠溶液稀释至刻度, 摇匀, 放置 30 min, 按照紫外-可见分光光度法, 在 760 nm 波长处测定吸光度 (A) 值, 以 A 值为纵坐标 (Y), 质量浓度为横坐标 (X), 绘制标准曲线, 进行线性回归, 得线性回归方程 $Y=82.760X+0.0254$, $r=0.999$, 结果表明没食子酸在 0.002~0.010 mg/mL 线性关系良好。

2.3.2 供试品溶液的制备^[13] 取各批次焦苍术饮片适量, 粉碎过三号筛, 称取粉末约 0.5 g, 精密称定, 置于 250 mL 棕色量瓶中, 加入 150 mL 蒸馏水静置过夜, 超声 (功率 250 W、频率 40 kHz) 处理 10 min 后加入蒸馏水将其稀释至刻度, 摇匀, 滤过, 弃去初滤液, 精密吸取续滤液 20.00 mL, 置于 100 mL 棕色量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度线, 摇匀, 备用。

2.3.3 总酚含量测定 参照《中国药典》2025 年版四部总酚测定方法。

2.3.4 不被吸附的多酚含量测定 参照《中国药典》2025 年版四部不被吸附的多酚含量测定方法。

2.3.5 鞣质含量的计算 按照下列公式计算鞣质含量 (鞣质含量 = 总酚含量 - 不被吸附多酚含量)。

2.4 苍术浸出物的制备

参照《中国药典》2025 年版中水溶性浸出物测定法中的热浸法与醇溶性浸出物测定法制备, 取苍术粉末 2 g, 精密称定, 置于 100 mL 的锥形瓶中, 精密加水 50 mL, 密塞, 称定质量, 静置 1 h 后, 连接回流冷凝管, 加热至沸腾, 并保持微沸 1 h。放冷后, 取下锥形瓶, 密塞, 再称定质量, 用水补足减失的质量, 摇匀, 用干燥滤器滤过, 精密量取滤液 25 mL, 置于已干燥至恒定质量的蒸发皿中, 在水浴上蒸干后, 于 105 °C 干燥 3 h, 置于干燥器中冷却 30 min, 迅速精密称定质量; 醇溶性浸出物制备方法相同 (以乙醇代替水为溶剂)。

2.5 各指标权重系数及综合评分的确定

2.5.1 AHP 主观权重系数的 (w_i) 计算 AHP 是一种决策分析方法, 可根据决策者经验判断各指标的相对重要程度并给与量化赋权的方法。本研究根据苍术中的主要活性成分、炮制以后的主要增量成分以及浸出率, 将各指标进行量化排序。苍术素作为《中国药典》2025 年版规定检测成分, 因此将其列为 1 级指标; β -桉叶醇作为苍术中主要的燥性成分将其列为 2 级指标; 鞣质、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I 作为炮制后可能增加的成分且鞣质、5-羟甲基糠醛的含量较多, 将其列为 3 级指标; 将白术内酯 I 列为 4 级指标, 将浸出物列为 5 级指标。顺序为苍术素> β -桉叶醇>鞣质=5-羟甲基糠醛>白术内酯 I>水浸出物得率=醇浸出物得率, 构建两两成对比较计算 w_a , 结果显示苍术素、 β -桉叶醇、鞣质、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I、水浸出物得率以及醇浸出物得率的 w_i 见表 2, 矩阵的一致性比率 (consistency ratio, CR)=0.011 (小于 0.1) 表明该矩阵具有一致性。

2.5.2 CRITIC 法计算客观权重系数 (w_j) CRITIC 法是一种通过评价指标之间的对比强度以及冲突性来得出各指标的 w_j , 通过标准差的形式来表现对比强度, 冲突性以各指标之间的相关性为基础^[14]。将测得数据带入公式 $y_i=(x_i-x_{\min})/(x_{\max}-x_{\min})$ 中, 将不同类型的数据标准化。 Y_i 表示为标准化值, x_i 表示为实际测定值, $x_{\min}$ 表示为各指标最小值, $x_{\max}$ 表示为各指标最大值。将标准化后的数据带入 SPSS AU 在线分析软件进行分析得到其相应的 w_j , 结果见表 2。

2.5.3 综合权重系数 (w) 及综合评分的确定 将 AHP 法与 CRITIC 法确定的各权重系数相结合, 计算 w , 具体公式为 $w=w_iw_j/\sum_{j=1}^nw_iw_j$, 结果见表 2, 再以 w 带入公式 $z=100\times\sum_{i=1}^nw_iw_j/\max x_i$, 计算综合评分。

表 2 各权重分析法计算的权重系数

Table 2 Weighting coefficients calculated by various weighting analysis methods

指标	w_i	w_j	w
苍术素含量	0.333 93	0.149 76	0.342 81
β -桉叶醇含量	0.218 00	0.155 94	0.233 04
鞣质含量	0.133 76	0.132 51	0.121 51
5-羟甲基糠醛含量	0.133 76	0.142 13	0.130 32
白术内酯 I 含量	0.081 09	0.136 14	0.075 68
水溶性浸出物得率	0.049 73	0.139 45	0.047 54
醇溶性浸出物得率	0.049 73	0.144 07	0.049 12

2.6 单因素考察

选取炒制温度与炒制时间为考察因素, 以综合评分作为考察指标进行单因素考察实验。

2.6.1 炒制温度对于综合评分的影响 采用 AHP-CRITIC 对不同炒制温度下苍术的指标成分及浸出物得率进行综合评分, 固定苍术的炒制时间为 6 min, 考察炒制温度为 200、210、220、230、240 $^{\circ}\text{C}$, 结果显示当炒制温度为 210 $^{\circ}\text{C}$ 时综合评分最高。结果如表 3 所示。

2.6.2 炒制时间对于综合评分的影响 采用 AHP-CRITIC 对不同炒制温度下苍术的指标成分及浸出物得率进行综合评分, 固定苍术的炒制温度为 210 $^{\circ}\text{C}$, 考察炒制时间为 2、4、6、8、10 min, 结果显示当炒制时间为 8 min 时综合评分最高。结果如表 4 所示。

2.7 三维响应面实验优化苍术炒焦炮制工艺

2.7.1 实验设计与结果 结合上述单因素的实验结果, 利用 Design Expert 13.0 软件按照中心组合 (复合) 设计 (central combination design, CCD) 原理, 以焦苍术炒制温度 (X_1) 和炒制时间 (X_2) 为考察因素, 综合评分为响应值 (Y) 进行优化实验, 确定焦苍术的最佳炮制工艺, 因素水平与实验设计及结果见表 5。得到 2 次多元式回归方程 $Y=0.7916-$

表 3 炒制温度对于综合评分的影响

Table 3 Effect of stir-frying temperature on comprehensive score

炒制温度/ $^{\circ}\text{C}$	质量分数/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)					水溶性浸出物 得率/%	醇溶性浸出物 得率/%	综合评分
	苍术素	5-羟甲基糠醛	白术内酯 I	β -桉叶醇	鞣质			
200	5.155	0.625	1.437	6.711	5.695	61.250	27.030	0.707
210	4.752	3.783	1.711	5.547	6.138	70.320	40.110	0.790
220	4.232	4.129	1.154	5.227	7.820	65.160	49.230	0.777
230	3.842	7.837	0.929	5.017	4.234	60.980	43.470	0.735
240	2.588	9.497	0.895	3.895	4.031	55.420	38.750	0.713

表 4 炒制时间对于综合评分的影响

Table 4 Effect of stir-frying time on comprehensive score

炒制时间/ min	质量分数/(mg·g ⁻¹)					水溶性浸出物	醇溶性浸出物	综合评分
	苍术素	5-羟甲基糠醛	白术内酯 I	β-桉叶醇	鞣质	得率/%	得率/%	
2	5.305	0.054	1.300	7.818	8.117	60.250	17.240	0.753
4	5.018	0.159	1.487	7.237	9.115	76.160	19.080	0.787
6	4.997	0.887	0.925	6.491	7.433	62.350	28.350	0.774
8	4.937	4.129	0.825	5.602	7.525	56.280	35.240	0.886
10	4.590	5.021	0.801	5.484	5.695	52.070	27.330	0.853

表 5 因素水平与 CCD 实验设计及结果

Table 5 Factor level, CCD experimental design and results

序号	$X_1/^\circ\text{C}$	X_2/min	质量分数/(mg·g ⁻¹)					水溶性浸出物	醇溶性浸出物	综合评分
			苍术素	5-羟甲基糠醛	白术内酯 I	β-桉叶醇	鞣质	得率/%	得率/%	
S1	224.14 (+√2)	8 (0)	1.721 2	6.629 1	0.824 4	3.247 4	3.402 2	47.250	31.040	0.652 4
S2	200 (-1)	6 (-1)	4.235 6	0.982 5	1.324 3	6.066 4	5.695 1	61.410	27.340	0.673 2
S3	210 (0)	8	4.052 7	4.003 3	1.077 6	4.430 9	7.507 1	61.250	26.210	0.774 4
S4	195.86 (-√2)	8	4.709 2	0.484 6	1.594 4	5.809 7	7.118 8	66.990	21.410	0.729 0
S5	220 (+1)	6	3.343 3	5.028 5	0.936 5	4.762 2	8.820 0	65.320	27.390	0.745 6
S6	210	5.17 (-√2)	4.130 0	3.602 8	1.120 8	5.554 1	4.252 8	64.010	29.180	0.705 5
S7	210	8	4.052 7	4.003 3	1.077 6	4.430 9	7.507 1	61.080	26.080	0.774 2
S8	210	8	4.146 3	4.005 0	1.122 5	4.482 4	7.625 6	59.350	28.430	0.784 9
S9	220	10 (+1)	2.288 3	1.947 6	0.869 8	3.744 4	8.357 7	45.430	31.070	0.633 6
S10	200	10	3.484 7	2.407 4	1.168 8	3.870 3	8.967 8	61.240	28.110	0.752 0
S11	210	8	4.089 6	4.008 4	1.128 5	3.875 2	7.801 2	62.080	29.060	0.812 8
S12	210	10.83 (+√2)	2.288 2	5.020 9	0.993 3	4.551 8	9.704 4	54.320	32.010	0.688 4
S13	210	8	4.056 6	4.101 7	1.117 4	4.377 5	7.682 4	61.330	26.640	0.783 5

$0.019\ 1\ X_1-0.006\ 9\ X_2-0.047\ 6\ X_1X_2-0.049\ 4\ X_1^2-0.046\ 1\ X_2^2$, 由表 6 方差分析可知, 模型 $P<0.000\ 1$ 表明因素与响应值有极显著的相关性, 失拟项 $P>0.05$ 说明该模型拟合度良好, 各因素对于 7 种指标

表 6 方差分析

Table 6 Analysis of variance

误差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	0.040 5	5	0.008 1	30.56	0.000 1
X_1	0.002 9	1	0.002 9	11.05	0.012 7
X_2	0.000 4	1	0.000 4	1.44	0.269 4
X_1X_2	0.009 1	1	0.009 1	34.19	0.000 6
X_1^2	0.017 0	1	0.017 0	64.09	0.000 1
X_2^2	0.014 8	1	0.014 8	55.81	0.000 1
失拟项	0.000 6	3	0.000 2	0.60	0.647 8
残差	0.001 9	7	0.000 3		
纯误差	0.001 3	4	0.000 3		
总差	0.042 4	12			
R^2	0.956 2				
R_{adj}^2	0.924 9				

的影响顺序为炒制温度>炒制时间, 因素交互作用 X_1X_2 极显著 ($P<0.01$), 2 次项 X_1^2 、 X_2^2 均有极显著性 ($P<0.01$)。

2.7.2 工艺优化及验证 利用 Design Expert 13.0 软件绘制炮制因素与综合评分的三维响应面图与等高线图, 结果见图 3。优化得出焦苍术的炮制工艺为炒制温度 207.12 $^\circ\text{C}$, 炒制时间 7.96 min; 结合实际操作, 调整炮制工艺参数为炒制温度 207 $^\circ\text{C}$, 炒制时间 8 min。按照最佳炮制工艺进行 3 批验证, 结果见表 7。与模型预测综合评分 (0.829 0) 偏差较小 ($\text{RSD}=1.90\%$)。

2.8 电子感官的相关性分析

2.8.1 苍术炮制品的整体气味测定 取上述响应面得到的不同炮制程度的焦苍术饮片, 称定饮片 3 g 置于顶空进样瓶中, 加盖密封检测^[15]。每组平行制备 3 份, 重复测定 3 次, 取平均值。其中数据采集时间 60 s, 清洗时间 120 s, 传感器阵列信息如表 8 所示。

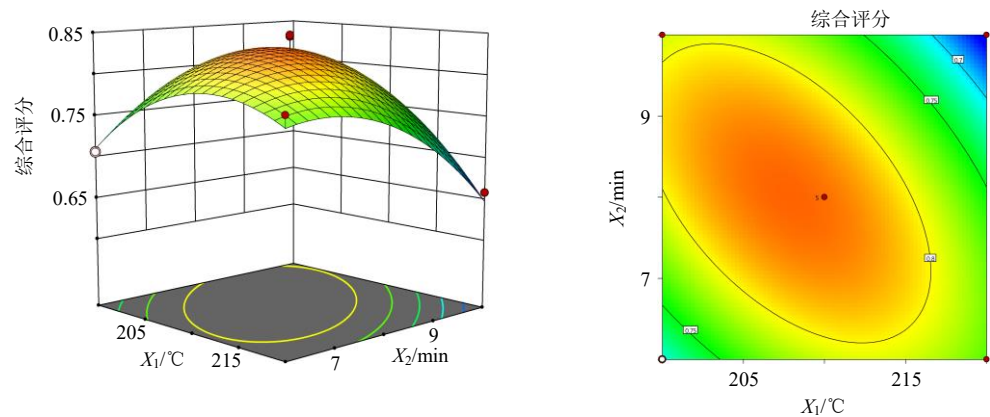


图 3 各因素对于综合评分影响的三维响应面图及等高线图

Fig. 3 Three-dimensional response surface plots and contour plots illustrating effects of various factors on comprehensive score

表 7 工艺验证结果

Table 7 Results of process validation

炒制时间/ min	质量分数/(mg·g ⁻¹)					水溶性浸出物 得率/%	醇溶性浸出物 得率/%	综合评分
	苍术素	5-羟甲基糠醛	白术内酯 I	β-桉叶醇	鞣质			
1	4.222 0	3.921 0	1.225 7	4.350 8	7.528 6	61.250.0	28.420 0	0.797 8
2	4.186 5	3.963 0	1.212 4	4.246 9	7.529 3	60.040.0	27.360 0	0.797 3
3	4.201 1	3.906 0	1.224 1	4.257 6	7.476 2	62.270 0	28.600 0	0.800 1

表 8 CNose-18 电子鼻传感器主要对应物质

Table 8 Main response substances of CNose-18 electronic nose sensor

传感器	主要相应物质	传感器	主要相应物质	传感器	主要相应物质
C1	丙烷、烟雾等	C7	短链烷烃类、可燃性气体等	C13	短链烷烃类
C2	含碳类物质	C8	液化气	C14	甲烷，燃气，烟雾等
C3	氢气	C9	烷烃，醇类、酮类等	C15	含碳类化合物、醇类、醛类
C4	硫化物	C10	氢气、含氢气体类	C16	硫化氢
C5	含氮类物质	C11	烷烃、一氧化碳等	C17	氨气
C6	醛酮类	C12	液化气，甲烷类	C18	甲苯、丙酮、乙醇等

2.8.2 成分与气味的相关性分析 采用 SPSS Statistics 27 及 Chiplot 在线分析软件对“2.7”项下各炮制样品的成分含量(表 5)及气味值变化趋势图做相关性分析,结果见表 9 和图 4。结果显示,苍术素与 C1、C8 以及 C15 呈显著正相关($P<0.05$),与 C10 呈极显著正相关($P<0.01$);5-羟甲基糠醛与 C1、C7 呈显著负相关($P<0.05$);白术内酯 I 与 C1、C2、C8 以及 C16 呈显著正相关($P<0.05$),与 C10、C15 呈极显著正相关($P<0.01$);β-桉叶醇与 C1、C2、C7~C10、C16 呈显著正相关($P<0.05$),与 C15 呈极显著正相关($P<0.01$);鞣质与传感器 C4、C5、C11、C12、C17 呈显著负相关($P<0.05$)。

2.8.3 苍术炮制品整体味道的测定 取焦苍术不同炮制程度饮片粉末 1 g,置于 100 mL 的锥形瓶中加入 50 mL 的去离子水,超声 30 min 后,4 500 r/min

离心(离心半径 6.5 cm)10 min,取滤液 30 mL^[16],浸入电子舌分析探头,采集时间 120 s,清洗时间 30 s,记录各传感器的信号值。

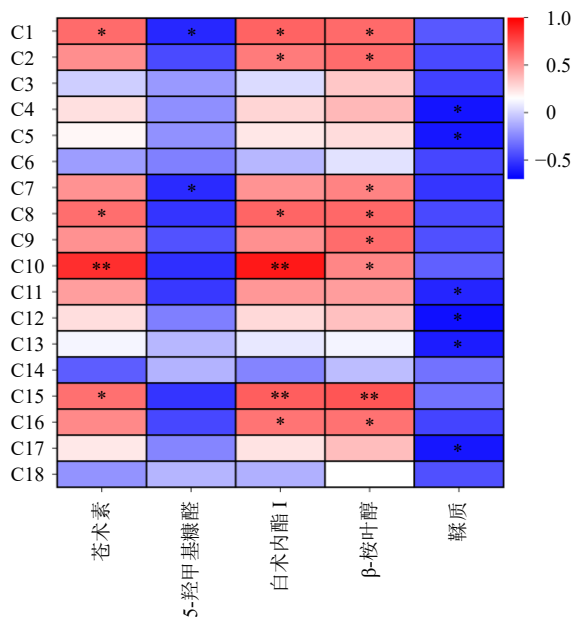
2.8.4 成分与味道的相关性分析 采用 SPSS Statistics 27 软件对“2.7”项下各炮制样品的成分含量及味道值变化趋势图做相关性分析,结果见表 10 和图 5。结果显示,苍术素与 P3、P5 呈显著负相关($P<0.05$),5-羟甲基糠醛与 P4 呈显著正相关($P<0.05$),β-桉叶醇与 P6 呈极显著正相关($P<0.01$),鞣质与 P1、P3 呈极显著正相关($P<0.01$),与 P5 呈显著正相关($P<0.05$)。

2.8.5 苍术炮制品整体色度值的测定 取焦苍术不同炮制程度的饮片,置于样品盘中,待仪器稳定后,拍照收集 L^* (亮度)、 a^* (红绿色度)、 b^* (黄蓝色度)值及总色度 E_{ab}^* 值。

表 9 不同炮制程度焦苍术在电子鼻 18 根传感器上的最大响应值

Table 9 Maximum response values of 18 electronic nose sensors to differently processed deep-fried *Atractylodis Rhizoma*

序号	最大响应值																	
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18
S1	3.646 0	2.417 0	1.008 6	2.145 5	2.145 5	2.393 1	1.400 6	1.718 5	2.861 2	1.122 9	1.575 6	1.938 6	1.489 3	3.092 4	2.398 3	2.140 3	2.400 7	2.543 1
S2	2.282 0	1.768 6	1.006 6	1.611 2	1.666 7	1.942 2	1.234 0	1.412 7	2.000 1	1.082 8	1.271 5	1.460 7	1.295 5	2.514 1	1.818 4	1.573 8	1.778 1	2.074 7
S3	1.823 7	1.508 8	1.006 1	1.562 3	1.764 1	2.297 6	1.207 6	1.332 7	1.659 8	1.071 9	1.248 2	1.442 8	1.377 6	3.188 1	1.574 9	1.415 5	1.727 8	2.362 1
S4	1.823 7	1.508 8	1.006 1	1.562 3	1.764 1	2.297 6	1.207 6	1.332 7	1.659 8	1.071 9	1.248 2	1.442 8	1.377 6	3.188 1	1.574 9	1.415 5	1.727 8	2.362 1
S5	1.026 6	1.069 5	1.000 7	1.129 4	1.354 7	1.895 0	1.117 6	1.159 8	1.084 5	1.045 7	1.056 8	1.109 1	1.265 5	2.687 9	1.151 0	1.000 0	1.260 6	2.009 5
S6	2.034 0	1.653 7	1.008 6	1.659 5	1.837 4	2.362 2	1.216 4	1.384 4	1.879 2	1.071 4	1.300 3	1.613 1	1.442 5	3.313 1	1.602 6	1.550 6	1.992 0	2.608 4
S7	1.582 7	1.290 1	1.000 4	1.361 3	1.534 3	1.886 4	1.191 3	1.320 8	1.475 8	1.081 8	1.234 1	1.364 7	1.408 3	2.408 2	1.287 7	1.308 7	1.516 5	1.966 2
S8	1.318 9	1.181 9	1.000 2	1.201 0	1.386 8	1.739 5	1.127 8	1.199 0	1.230 3	1.071 2	1.095 8	1.192 8	1.294 7	2.190 9	1.194 0	1.198 1	1.391 1	1.817 4
S9	1.304 0	1.163 6	0.999 8	1.102 5	1.237 2	1.546 2	1.104 2	1.161 1	1.201 2	1.074 6	1.059 1	1.065 1	1.192 9	1.949 7	1.184 0	1.120 1	1.194 3	1.586 6
S10	1.427 2	1.299 4	1.002 6	1.235 1	1.401 9	1.736 7	1.123 5	1.212 1	1.337 4	1.057 2	1.158 6	1.239 2	1.293 5	2.157 2	1.302 2	1.334 3	1.489 2	1.809 3
S11	1.750 4	1.498 8	1.006 3	1.404 6	1.511 1	1.923 3	1.177 0	1.297 0	1.660 9	1.055 4	1.184 2	1.310 5	1.300 2	2.611 3	1.515 0	1.326 1	1.617 8	2.129 9
S12	1.058 6	1.052 7	1.002 4	1.093 6	1.337 9	1.944 1	1.118 1	1.158 4	1.091 3	1.039 8	1.073 5	1.085 1	1.268 1	2.820 9	1.121 0	0.993 6	1.219 1	2.005 7
S13	1.194 3	1.242 6	1.008 5	1.650 5	2.055 3	2.925 6	1.135 9	1.196 6	1.279 9	1.049 2	1.217 7	1.578 4	1.547 3	4.084 0	1.135 2	1.263 2	1.975 2	3.124 8



* $P < 0.05$ ** $P < 0.01$; 图 5、6 同。
* $P < 0.05$ ** $P < 0.01$; Same as figures 5 and 6.

图 4 指标成分与气味值热图

Fig. 4 Heatmap of index components and odor values

2.8.6 成分与色度值的相关性分析 同理对各炮制样品的指标成分含量及色度值的变化趋势图做相关性分析,结果见表 10 和图 6。结果显示,白术内酯 I 与 L^* 值、 E_{ab} 值呈显著正相关 ($P < 0.05$),与 b^* 值呈极显著正相关 ($P < 0.01$); β -桉叶醇与 L^* 值、 b^* 值呈显著正相关 ($P < 0.05$),与 E_{ab} 值呈极显著正相关 ($P < 0.01$); 鞣质与 a^* 值呈显著正相关 ($P < 0.05$)。

2.9 焦苍术外观性状与内在成分的逐步回归分析

为了进一步明确焦苍术的外观性状与内在成分的线性关系,进一步以电子鼻、电子舌以及电子眼的响应值为自变量,成分含量为因变量,利用 SPSS Statistics 27 软件对各变量进行共线性检验,将膨胀因子 (VIF) > 10 的变量进行剔除,进行逐步回归分析,其中回归 R^2 代表拟合优度且当 $R^2 > 0.4$ 时表示回归拟合效果显著。由表 11 可知,5 种成分的 R^2 均 > 0.6 ,其中苍术素、5-羟甲基糠醛、白术内酯 I、 β -桉叶醇、鞣质分别在 79.3%、68.4%、91.6%、96.3%、86.0% 的程度上能通过外观性状来反映。逐步回归方差分析与回归方程拟合参数见表 12、13,5 种成分均具有统计学意义 ($P < 0.05$),表明通过色度值、电子鼻、电子舌响应值结合回归方程 (表 14),可预测苍术中 5 种成分的含量,可在一定程度上初步评价苍术品质。

2.10 苍术及焦苍术抗氧化能力的检测

2.10.1 挥发油成分的抗氧化能力检测

(1) ABTS 清除率测定: 参考文献方法^[17]稍加改动,分别移取 7 mmol/L ABTS 溶液与 2.45 mmol/L 过硫酸钾溶液各 10 mL 混匀,避光静置 12~16 h,制得 ABTS 工作液。使用前用 95%乙醇稀释使其吸光度达到 0.70 ± 0.02 。取 0.4 mL 挥发油溶液,用 95%乙醇将其稀释为原来的 1、2、4、8、16 倍,挥发油溶液与 ABTS 工作液按体积比 1:1 混合避光反应 10 min 后于 734 nm 下测定其吸光度值为 A_1 。上述方法中用 95%乙醇与上述挥发油溶液等体积混合测

表 10 不同炮制程度焦苍术在电子舌传感器 (P1~P6)、电子眼的最大响应值

Table 10 Maximum response values of differently processed deep-fried *Atractylodis Rhizoma* measured by electronic tongue sensors (P1—P6) and electronic eyes

序号	最大响应值						L^*	a^*	b^*	E_{ab}^*
	P1	P2	P3	P4	P5	P6				
S1	0.514 5	0.465 9	0.509 6	0.310 3	0.388 8	0.331 0	58.912 5	-3.347 5	39.340 8	71.147 7
S2	0.534 3	0.485 6	0.506 2	0.327 5	0.395 8	0.337 8	65.093 3	-2.330 8	42.047 0	77.736 3
S3	0.539 4	0.469 7	0.540 6	0.326 7	0.403 8	0.265 7	63.836 1	-2.456 0	42.086 1	76.558 8
S4	0.529 0	0.474 5	0.535 5	0.348 4	0.394 0	0.322 2	69.630 3	-5.992 6	41.035 0	81.240 0
S5	0.546 5	0.466 9	0.559 4	0.355 5	0.414 8	0.319 9	53.451 3	-2.537 1	34.407 3	63.695 7
S6	0.533 6	0.468 8	0.537 8	0.340 1	0.391 5	0.312 2	61.063 8	-5.211 8	36.550 8	71.813 5
S7	0.533 0	0.465 9	0.536 4	0.338 5	0.392 2	0.311 5	51.037 3	-2.987 7	34.545 5	61.844 6
S8	0.536 3	0.465 8	0.537 3	0.336 6	0.393 4	0.310 8	50.336 6	-3.342 3	32.429 1	60.073 4
S9	0.549 3	0.476 7	0.558 3	0.370 6	0.413 0	0.335 2	57.779 3	-2.657 3	34.414 5	67.370 7
S10	0.549 5	0.472 7	0.556 2	0.368 4	0.413 2	0.331 4	51.330 8	-2.485 5	31.402 3	60.322 4
S11	0.553 7	0.471 6	0.562 3	0.353 1	0.422 4	0.314 4	57.103 0	-0.744 6	37.982 1	68.626 5
S12	0.556 9	0.473 0	0.569 1	0.360 9	0.419 8	0.305 4	40.147 8	-5.652 0	17.151 5	44.207 6
S13	0.532 1	0.437 7	0.527 8	0.352 1	0.399 2	0.287 8	41.511 0	-5.908 5	18.437 3	45.922 5

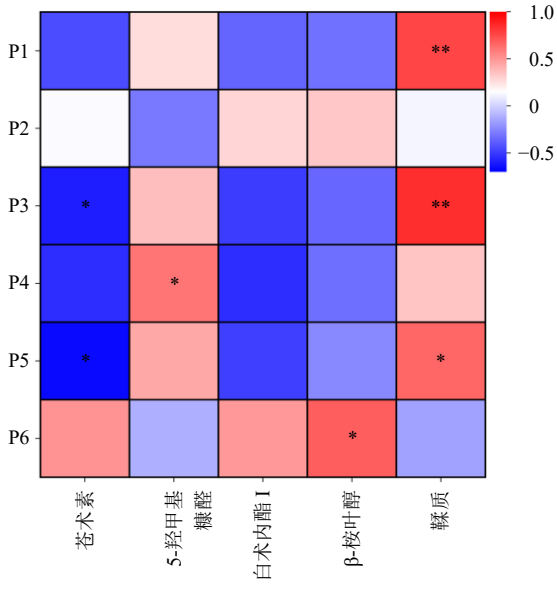


图 5 指标成分与味道值热图
Fig. 5 Heatmap of index components and taste values

定吸光度值为 A_2 , 95%乙醇与 ABTS 工作液等体积混合测定吸光度值为 A_3 , 平行测定 6 次, 结果见表 15。随着挥发油稀释倍数的增加其对于 ABTS 自由基的清除率逐渐降低, 当生苍术挥发油与焦苍术挥发油稀释倍数为 1 倍时, 对自由基的清除率分别为 $(97.440 \pm 0.784)\%$ 、 $(97.150 \pm 1.033)\%$, 当稀释倍数为 8 倍以及 16 倍时, 焦苍术挥发油的自由基清除率远远高于生苍术挥发油。

自由基清除率 = $1 - (A_1 - A_2) / A_3$

(2) DPPH 清除率测定: 参考文献方法^[17]稍加

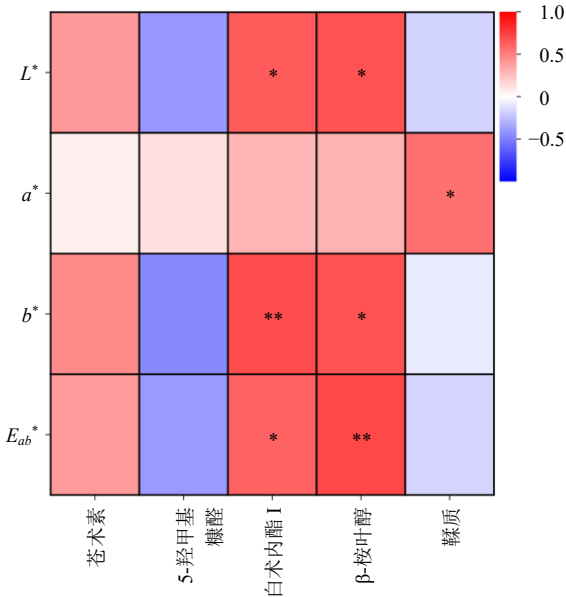


图 6 指标成分与色度值热图
Fig. 6 Heatmap of index components and colorimetric values

改动, 取不同稀释浓度的挥发油加入等体积的 0.1 mmol/L DPPH 溶液, 避光反应 30 min 后于 517 nm 处测定其吸光度值为 A_1 。上述方法中用 95%乙醇与挥发油溶液等体积混合测定吸光度值为 A_2 , 95%乙醇与 DPPH 溶液等体积混合测定吸光度值为 A_3 , 平行测定 6 次, 结果见表 15。随着挥发油稀释倍数的增加, 苍术及焦苍术挥发油对于 DPPH 自由基的清除率逐渐降低, 当稀释倍数为 1 倍时, 对于自由基的清除率为 $(100.930 \pm 1.712)\%$ 、 $(100.010 \pm 0.831)\%$,

表 11 不同炮制程度焦苍术外观性状与内在成分的回归分析结果

Table 11 Regression analysis results of appearance characteristics and internal constituents of deep-fried <i>Atractylodis Rhizoma</i> with different processing degrees				
成分	<i>R</i>	<i>R</i> ²	调整 <i>R</i> ²	标准估计的误差
苍术素	0.891	0.793	0.752	0.459 8
5-羟甲基糠醛	0.827	0.684	0.620	1.048 0
白术内酯I	0.957	0.916	0.900	0.062 6
β-桉叶醇	0.982	0.963	0.945	0.199 7
鞣质	0.927	0.860	0.813	0.785 9

表 12 不同炮制程度焦苍术外观性状与内在成分的回归方差分析

Table 12 Analysis of regression variance between appearance traits and internal constituents of deep-fried <i>Atractylodis Rhizoma</i> with different processing degrees					
成分	模型	平均和	均方	<i>F</i>	<i>P</i>
苍术素	回归	8.112	4.056	19.178	0.001
	残差	2.115	0.211		
	总计	10.227			
5-羟甲基糠醛	回归	23.734	11.867	10.803	0.003
	残差	10.985	1.098		
	总计	34.719			
白术内酯I	回归	0.429	0.215	54.717	0.000
	残差	0.039	0.004		
	总计	0.469			
β-桉叶醇	回归	8.414	2.103	52.709	0.000
	残差	0.319	0.040		
	总计	8.733			
鞣质	回归	34.111	11.370	18.409	0.000
	残差	5.559	0.618		
	总计	39.670			

当稀释倍数高于 4 倍后，焦苍术挥发油的自由基清除率远远高于生苍术挥发油。

2.10.2 水提液的抗氧化能力检测 参考文献方法^[18] 制备苍术及焦苍术的水提液，将其制备成含生药量 25 mg/mL 的提取液，并将其按梯度稀释为原来的 1、2、4、8、16 倍。

(1) ABTS 清除率测定：同理，按照上述方法进行检测，结果见表 16。

(2) DPPH 清除率测定：同理，按照上述方法进行检测，结果见表 16。随着稀释倍数的增加，苍术及焦苍术的水提液对于 ABTS 和 DPPH 的抗氧化能力均降低，且焦苍术水提液的抗氧化能力强于生苍术。

表 13 不同炮制程度焦苍术外观性状与内在成分的回归方程拟合参数

Table 13 Fitting parameters of regression equations for appearance characteristics and internal constituents of deep-fried <i>Atractylodis Rhizoma</i> with different processing degrees					
成分	模型	非标准化系数	标准化系数	<i>t</i>	<i>P</i>
苍术素	常量	-45.898		-5.707	0.000
	S10	30.607	0.706	4.810	0.001
	P2	35.780	0.421	2.869	0.017
5-羟甲基糠醛	常量	6.269		4.319	0.002
	S15	-6.119	-1.303	-4.394	0.001
	S17	3.757	0.773	2.606	0.026
白术内酯I	常量	-9.563		-8.729	0.000
	S10	8.279	0.892	9.552	0.000
	P2	3.883	0.213	2.286	0.045
β-桉叶醇	常量	-20.350		-6.063	0.000
	S15	6.726	2.856	6.627	0.000
	P6	27.543	0.647	8.084	0.000
鞣质	S1	-5.465	-4.446	-6.235	0.000
	S8	12.171	2.199	4.317	0.003
	常量	-21.975		-3.339	0.009
	<i>a</i> [*]	0.436	0.395	3.017	0.015
	P3	113.022	1.211	5.533	0.000
	P4	-88.049	-0.848	-3.894	0.004

表 14 不同炮制程度焦苍术外观性状与内在成分逐步回归方程

Table 14 Fitting of stepwise regression equations for appearance characteristics and internal constituents of deep-fried <i>Atractylodis Rhizoma</i> with different processing degrees	
成分	逐步回归方程
苍术素	$Y = -45.898 + 30.607 S10 + 35.780 P2$
5-羟甲基糠醛	$Y = 6.269 - 6.119 S15 + 3.757 S17$
白术内酯I	$Y = -9.563 + 8.279 S10 + 3.883 P2$
β-桉叶醇	$Y = -20.350 + 6.726 S15 + 27.543 P6 - 5.465 S1 + 12.171 S8$
鞣质	$Y = -21.975 + 0.436 a^* + 113.022 P3 - 88.049 P4$

3 讨论

苍术主要含有挥发油类、倍半萜类、聚乙烯炔类、有机酸类以及糖苷类等化学成分，化学成分种类众多，炮制为焦苍术后其内的挥发油成分含量降低而其他成分含量升高，如 5-羟甲基糠醛、白术内酯 I、鞣质等成分。本实验从减燥增效的整体观念出

表 15 苍术及焦苍术挥发油对 ABTS、DPPH 的自由基清除作用 ($\bar{x} \pm s, n = 6$)

Table 15 Concentration-dependent scavenging activity trends of volatile oils from *Atractylodes Rhizoma* and deep-fried *Atractylodes Rhizoma* on ABTS and DPPH free radicals ($\bar{x} \pm s, n = 6$)

样品	稀释 倍数	清除率/%	
		ABTS	DPPH
生苍术挥发油	1	97.440±0.784	100.930±1.712
	2	92.230±2.752	99.160±0.854
	4	77.860±0.403	90.940±1.466
	8	60.650±0.424	75.310±1.618
	16	52.020±2.637	56.870±2.092
焦苍术挥发油	1	97.150±1.033	100.010±0.831
	2	92.450±0.820	99.060±0.948
	4	78.820±1.042	95.620±0.685**
	8	73.860±2.762**	85.930±0.862**
	16	69.350±2.469**	64.060±2.951**

与相同稀释倍数生苍术挥发油比较: * $P < 0.05$ ** $P < 0.01$; 表 16 同。

* $P < 0.05$ ** $P < 0.01$ vs volatile oil of *Atractylodes Rhizoma* with the same dilution ratio; same as table 16.

表 16 苍术及焦苍术水提液对 ABTS、DPPH 的自由基清除作用 ($\bar{x} \pm s, n = 6$)

Table 16 Concentration-dependent scavenging activity trends of water extract from *Atractylodes Rhizoma* and deep-fried *Atractylodes Rhizoma* on ABTS and DPPH free radicals ($\bar{x} \pm s, n = 6$)

样品	稀释 倍数	清除率/%	
		ABTS	DPPH
生苍术水提液	1	71.990±2.773	41.010±3.320
	2	62.310±2.176	33.540±1.093
	4	39.820±2.005	26.490±1.055
	8	28.440±1.576	16.950±2.280
	16	15.880±1.006	14.870±0.605
焦苍术水提液	1	102.230±1.033**	73.870±1.804*
	2	98.640±0.752**	65.030±1.172*
	4	92.210±1.431*	54.710±2.002*
	8	80.660±1.637*	37.650±1.657*
	16	57.120±1.782*	31.310±0.084*

发, 选取主要药效及增量成分(苍术素、白术内酯 I、5-羟甲基糠醛、鞣质)以及苍术主要的燥性成分(β -桉叶醇)^[19-20]作为焦苍术炮制工艺的评价指标, 对于焦苍术炮制工艺的优化以及内在质量的控制具有重大意义。

实验基于热分析技术从苍术饮片、浸出物以及主要有效成分着手, 对其热解特性曲线进行分析,

初步确定其炒制温度范围; 采用单因素与 AHP-CRITIC 进行综合评分, 使得评价结果更为合理, 同时选用响应面法对焦苍术的炮制工艺进行优化, 预测模型拟合好($P < 0.01$, 失拟项 > 0.05), 各因素对于 7 种指标的影响顺序为炒制温度 $>$ 炒制时间, 优化工艺得到的焦苍术质量稳定, 最终确定焦苍术的最佳炒制温度与时间为 207 °C、8 min。

“辨状论质”是中药质量评价的一种传统理念, 它强调通过观察中药饮片的外观性状(颜色、形状、大小以及气味)来判断其质量的优劣^[21], 炮制品的色泽气味是判断中药质量以及炮制程度的古代智慧, 而以人作为评判主体易受到主观经验的限制, 现代研究通过电子感官技术将中药材的内在化学成分与外观性状相关联^[22-24], 本实验基于电子感官技术(电子鼻、电子舌、电子眼), 分析不同炮制程度焦苍术的气、味、色差异同时进行数字化定量表征得到焦苍术的气、味、色的信息数据, 并与苍术的有效成分进行相关性分析, 相关性结果分析发现 β -桉叶醇与 L^* 呈显著正相关, 表明随着炮制程度的增加样品中的燥性成分降低且颜色逐渐呈现焦黄色, 焦褐色, 这一变化规律与传统焦苍术的炮制理论符合。此外在针对气味响应值, 色度值与内在成分的相关性研究中, 证实了凭借外观性状判断内在质量具有一定的合理性, 进一步构建了逐步回归模型, 能够快速预测内在成分的含量, 为焦苍术规模化生产中的在线质量控制监测提供有力支撑。

苍术具有抗肿瘤、抗氧化、抗炎抑菌等作用。本实验采用 DPPH 与 ABTS 2 种方法评价苍术炒焦前后抗氧化活性, 结果发现焦苍术的抗氧化活性强于生苍术; 笔者认为可能是由于苍术挥发油中的烯类成分在加热过程中转变为醛类成分^[25]从而导致焦苍术挥发油的抗氧化能力强于生苍术挥发油; 水提液则可能由于苍术在炮制过程中多糖降解为还原性单糖有关^[26]。由本研究可知电子感官技术能够在“辨证论质”的角度下, 将外观性状数字化, 并与内在成分相结合, 使得基于外观性状判断焦苍术饮片质量客观化, 同时通过抗氧化反应初步研究了苍术炒焦后的药效变化, 后续将进一步探讨焦苍术炮制过程中药性, 药效的变化。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2025: 173.
- [2] 余学成, 杨青松, 黄鹏, 等. 苍术、白术及其药对醇提

- 物对 UC 小鼠肠黏膜损伤的药效对比研究 [J]. 药物评价研究, 2025, 48(5): 1134-1144.
- [3] Jun X, Fu P, Lei Y, *et al.* Pharmacological effects of medicinal components of *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. [J]. *Chin Med*, 2018, 13(1): 59.
- [4] 陈祥胜, 梁冯, 陈海霞, 等. 炮制对苍术药理活性及化学成分影响研究进展 [J]. 中华中医药学刊, 2024, 42(12): 70-75.
- [5] 明·陈嘉谟. 本草蒙筌 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2021: 212.
- [6] 吕辰子, 张晓燕, 苏晓娟, 等. 基于热分析技术及综合评价的栀子炭炮制工艺研究 [J]. 中草药, 2019, 50(21): 5253-5259.
- [7] 张晴, 王云, 贾哲, 等. 基于热分析技术、指纹图谱及含量测定的不同产地酒黄芩质量评价 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(19): 170-179.
- [8] 郭福贵, 兰子君, 张月, 等. 基于 AHP-CRITIC 权重分析法和热分析技术的小米炒党参炮制工艺研究 [J]. 中华中医药学刊, 2023, 41(12): 211-217.
- [9] 苏晓娟, 宁晨旭, 刘晓琴, 等. 焦山楂炮制工艺及其改善胃动力障碍小鼠症状的研究 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2023, 25(3): 1168-1176.
- [10] 马涵玉, 钱琪, 王凤霞, 等. 基于 HS-GC-MS 和电子感官技术比较不同产地金银花气味和味道差异 [J]. 中草药, 2024, 55(6): 2085-2093.
- [11] 彭嘉玉, 黄玉珍, 温佳文, 等. 基于 HS-GC-MS 和电子感官技术分析白芍不同炮制品的颜色、气味变化 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(20): 141-150.
- [12] 瞿领航, 涂济源, 曹国胜, 等. 基于燥胜则干和燥性伤阴理论的苍术燥性效应研究 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(13): 2705-2712.
- [13] 陈祥胜, 祝香芝, 刘艳菊, 等. 焦苍术鞣质“固肠止泻”药理药效研究 [J]. 中华中医药学刊, 2021, 39(12): 92-96.
- [14] 黄莉, 杨磊, 金凯, 等. AHP-CRITIC 综合加权联用响应面法的蜜百合炮制工艺优选及颜色相关性分析 [J]. 中草药, 2024, 55(18): 6174-6185.
- [15] 魏丽红, 常福瑞, 闫爽, 等. 防风气味与化学成分相关性研究 [J]. 中成药, 2024, 46(1): 324-329.
- [16] 曲珍妮, 吕畅, 毕钰, 等. 基于电子仿生感官技术的山楂不同炮制品颜色、味道变化研究 [J]. 中草药, 2024, 55(20): 6929-6939.
- [17] 胡美变, 高奎旭, 王瑶, 等. 基于糖谱法的半夏及其炮制品多糖结构特征分析及水/酶解前后抗氧化活性评价 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(11): 192-201.
- [18] 孙正霄, 肖顺丽, 刘陆, 等. 枸杞咀嚼片免疫调节及抗氧化活性分析 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(8): 46-53.
- [19] 姚丁, 柯畅, 于松洋, 等. 苍术燥性的研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(19): 292-298.
- [20] 瞿领航, 曹国胜, 涂济源, 等. 基于灰色关联度与正交偏最小二乘法分析的苍术挥发油燥性谱效关系研究 [J]. 中草药, 2019, 50(1): 150-156.
- [21] 刘佳怡, 尹海波, 王丹, 等. 基于“辨状论质”理论的龙胆性状与质量相关性研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(12): 2088-2101.
- [22] 张陈了一, 李阳阳, 李明星, 等. 党参炮制工艺优化及颜色与其内在关键质量属性相关性研究 [J]. 中草药, 2024, 55(23): 8023-8034.
- [23] 陈鹏, 肖晓燕, 梅茜, 等. 基于仿生技术对薏苡仁麸炒过程中色泽气味变化研究 [J]. 中草药, 2022, 53(14): 4285-4297.
- [24] 杨静容, 陈亚楠, 肖春萍, 等. 响应面法优化盐关黄柏炮制工艺及其成分与色度相关性分析 [J]. 中草药, 2024, 55(15): 5093-5103.
- [25] 温佳文, 严世豪, 张金莲, 等. HS-GC-MS 与超快速气相电子鼻技术研究土 (赤石脂) 炒北苍术炮制过程中挥发性成分的变化 [J]. 中草药, 2025, 56(12): 4250-4261.
- [26] Wang J Q, Hu S Z, Nie S P, *et al.* Reviews on mechanisms of *in vitro* antioxidant activity of polysaccharides [J]. *Oxid Med Cell Longev*, 2016, 2016: 5692852.

[责任编辑 郑礼胜]