

文章编号:1008-1534(2021)05-0414-09

基于电子鼻、电子舌技术的姜厚朴炮制机理探讨

荆文光,张 权,程显隆,石 佳,马双成,魏 锋

(中国食品药品检定研究院,北京 100050)

摘 要:为了从气、味角度阐述姜制厚朴刺激性降低的炮制内涵,采用电子舌、电子鼻分别对 15 份厚朴药材、15 份净厚朴、15 份姜厚朴进行炮制前后味觉和气味定量测定,分别利用配对样品 t 检验和主成分分析的方法解析炮制前后厚朴味觉和气味的变化。结果显示,味觉中只有涩味在炮制后降低,具有显著差异($P < 0.05$),而电子舌的涩味传感器是对涩味物质引起的味道进行响应,在低浓度下感知为刺激性回味,说明厚朴姜制后刺激性降低;同时厚朴姜制后电子鼻氮氧化物和硫化物传感器的测定值降低,说明此类挥发性成分减少,亦可导致厚朴刺激性降低。研究结果表明电子舌、电子鼻可用于厚朴炮制机理的研究,厚朴“不以姜制,则戟人喉舌”具有一定的科学性。

关键词:中药炮制学;炮制机理;电子鼻;电子舌;厚朴;刺激性

中图分类号:R283 文献标识码:A DOI: 10.7535/hbgykj.2021yx05010

Discussion on the processing mechanism of ginger *Magnoliae officinalis* cortex based on electronic nose and tongue technology

JING Wenguang, ZHANG Quan, CHENG Xianlong, SHI Jia, MA Shuangcheng, WEI Feng

(National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

Abstract: In order to explore the processing mechanism connotation of the decreased irritation of ginger *Magnoliae officinalis* cortex, the combination of electronic nose and electronic tongue technology was used to quantitatively determine the taste and odor of 15 batches of *Magnoliae officinalis* cortex materials, 15 batches of *Magnoliae officinalis* cortex and 15 batches of ginger *Magnoliae officinalis* cortex before and after processing. The paired sample t test and principal component analysis were carried out to analyze and compare the taste and odor changes of *Magnoliae officinalis* cortex before and after processing. The results show that only the astringency in the taste is reduced after ginger processing, with significant difference ($P < 0.05$); while the astringency sensor of the electronic tongue responds to the taste caused by astringent substances, and it is perceived as pungent aftertaste at low concentrations, indicating that the irritation is reduced after ginger processing. At the same time, the measured values of nitrogen oxide and sulfide sensors in electronic nose also decrease after processing, which implies the decrease of volatile components can reduce the irritation of *Magnoliae officinalis* cortex. The results indicate that the electronic tongue and nose can be used to investigate the mechanism of *Magnoliae officinalis* cortex and "Without ginger processing, the mouthpiece

收稿日期:2021-01-24;修回日期:2021-07-06;责任编辑:王海云

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1711500);国家中药标准化项目(ZYBZH-Y-ZY-45)

第一作者简介:荆文光(1984—),男,河北唐山人,副研究员,博士,主要从事中药质量标准方面的研究。

通讯作者:魏 锋研究员。E-mail:weifeng@nifdc.org.cn

荆文光,张权,程显隆,等.基于电子鼻、电子舌技术的姜厚朴炮制机理探讨[J].河北工业科技,2021,38(5):414-422.

JING Wenguang, ZHANG Quan, CHENG Xianlong, et al. Discussion on the processing mechanism of ginger *Magnoliae officinalis* cortex based on electronic nose and tongue technology[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2021, 38(5): 414-422.

will be thorny" has certain scientific rationality.

Keywords: science of processing Chinese materia medica; processing mechanism; electronic nose; electronic tongue; *Magnoliae officinalis* cortex; irritation

厚朴来源于木兰科植物厚朴 *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils. 或凹叶厚朴 *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils. var *biloba* Rehd. et Wils. 的干燥干皮、枝皮和根皮,其主要分布在湖北、四川、福建、陕西、广西、江西等地^[1-2]。厚朴为治疗脘腹胀满的常用中药,生厚朴的辛香燥烈之性有损胃阴之虞,故中医临床上一般不用生厚朴,而是以不同的方法炮制成姜厚朴应用^[3]。宋·寇宗著《重刊·本草衍义》(以下简称《衍义》)中有,厚朴:“不以姜制,则戟人喉舌。”古人认为厚朴有油,味苦,不以姜制则戟人喉舌。除此之外,还有学者对厚朴姜制目的进行考辨,认为《衍义》虽有不以姜制则戟人喉舌之说,但这与历代医药经验及后世对厚朴姜制的用意并不相符,且经过考证《本草图经》中记载的厚朴并非现代所使用的厚朴,而为今之樟科润楠属红楠的树皮,主要成分与现代厚朴并不相同,而《衍义》可能以《本草图经》为蓝本,依据红楠的性味得出上述姜制的说法^[4]。现代认为,姜汁炙厚朴可消除其对咽喉的刺激性,并能增强温中和胃的功能。钟凌云等^[5]从急性毒性及对家兔眼睛、豚鼠皮肤刺激性的角度,开展厚朴炮制前后的毒性及刺激性作用研究,结果证明厚朴没有毒性,但具有一定的刺激性作用,该作用通过姜制后可以缓和。对于厚朴的刺激性成分,有人认为并非是其挥发油,因为姜制厚朴中挥发油的含量并未减少,化学组成基本无变化。因此,对于厚朴姜制可降低其刺激性的机理尚需进一步研究。

近年来,随着科学技术的进步,许多仿生模型被应用到中药药性方面的评价,其中应用较多的有电子鼻、电子舌技术。与人工评价相比,电子鼻、电子舌具有客观性、重复性、无需进行样品前处理、不疲劳、检测速度快、数据电子化、易存储、易描述的优点。这些仿生学技术的发展不仅为中药性状、气味客观化带来了表征工具,更为阐述中药炮制机理带来了新的研究方法,将中药炮制过程中的“气、味”等进行量化表达是对传统中药饮片炮制过程中的感官评价方式进行补充^[6]。黎量等^[7-8]利用电子鼻获取不同炒制时间山楂样品气味传感器响应值,发现5-HMF含量的变化与山楂炮制过程中气味变化有关,而枸橼酸含量、5-HMF含量及A420与颜色变化呈显著相关。结果认为美拉德反应和焦糖化反应

可能是山楂炮制过程的机理之一,从新的角度解释了其炒制原理。此外,以上技术在附子^[9]、黄芩^[10-11]、白术^[12]等多种中药中已经广泛使用。既然电子鼻、电子舌能够表征和识别同一品种不同炮制品之间的“气、味”差异,那么炮制品量化的“气、味”与“内在成分”变化之间的相关性则可以成为阐述炮制机理的重要参考。鉴于电子鼻和电子舌相结合同时用于厚朴药材的炮制研究尚且无相关文献报道,本文在厚朴炮制过程9种成分质量传递规律研究的基础上^[13],通过电子鼻和电子舌定量表征厚朴药材、净厚朴和姜厚朴三者的气味和味觉,通过气味的变化探讨姜制厚朴“不以姜制,则戟人喉舌”的炮制机理。

1 仪器、试剂及样品

1.1 仪器、试剂

气相色谱仪(Agilent 7890B),安捷伦科技有限公司提供;电子鼻系统PEN3,配备10个气味传感器,德国AIRSENSE公司提供;TS-5000Z味觉分析系统,配备5种基本味(酸、甜、苦、咸、鲜)和涩味的评价系统,日本INSENT公司提供;BS224S型1/10万电子分析天平,德国赛多利斯集团提供;KQ-250DB型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司提供;Sartorius BS 210 S型电子天平,德国赛多利斯集团提供;电子舌测试用液:参比溶液(人工唾液)为30 mmol/L的KCl溶液和0.3 mmol/L酒石酸;负极清洗液为100 mmol/L HCl和30%(体积分数,下同)乙醇溶液混合液;正极清洗液:100 mmol/L KCl,100 mmol/L KOH和30%乙醇溶液的混合液;以上溶剂均由国药集团化学试剂有限公司提供。水为哇哈哈纯净水,其他试剂为分析纯。

1.2 样品

15批厚朴药材,均采集自厚朴主产地,具体信息见表1。用刀将每批药材纵割平均分为3等分,并分别标记,其中1份作为药材(A);1份加工成净厚朴(B);1份加工成姜厚朴(C)。净厚朴和姜厚朴以《中华人民共和国药典》(2020年版一部)(以下简称《中国药典》)为依据,由北京华邈药业有限公司按照标准化生产工艺制备。

表 1 15 批次厚朴药材信息表

Tab.1 Information of 15 batches of Magnoliae officinalis cortex

编号	基原	采集地点(产地)	年限
1	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	四川省都江堰厚朴 GAP 基地	约 20 年
2	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	四川省都江堰厚朴 GAP 基地	约 20 年
3	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	四川省都江堰厚朴 GAP 基地	约 20 年
4	凹叶厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils. var. <i>biloba</i> Rehd. et Wils.	四川省都江堰厚朴 GAP 基地	约 18 年
5	凹叶厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils. var. <i>biloba</i> Rehd. et Wils.	四川省都江堰厚朴 GAP 基地	约 18 年
6	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	湖北省恩施市双河乡厚朴基地	约 20 年
7	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	湖北省恩施市双河乡厚朴基地	约 20 年
8	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	湖北省恩施市双河乡厚朴基地	约 20 年
9	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	湖北省恩施市双河乡厚朴基地	约 20 年
10	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	湖北省恩施市双河乡厚朴基地	约 20 年
11	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	湖北省恩施市双河乡厚朴基地	约 20 年
12	厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils.	湖北省恩施市双河乡厚朴基地	约 20 年
13	凹叶厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils. var. <i>biloba</i> Rehd. et Wils.	湖南省永州市道县洪塘瑶族乡	约 20 年
14	凹叶厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils. var. <i>biloba</i> Rehd. et Wils.	湖南省永州市道县洪塘瑶族乡	约 20 年
15	凹叶厚朴 <i>M. officinalis</i> Rehd. et Wils. var. <i>biloba</i> Rehd. et Wils.	湖南省永州市道县洪塘瑶族乡	约 20 年

2 方法与结果

2.1 厚朴药材、净厚朴、姜厚朴样品中 9 种成分的质量分数

厚朴药材、净厚朴、姜厚朴样品中 9 种成分的质量分数参见文献《基于 9 种成分测定的厚朴炮制过程质量传递规律研究》^[13] 中表 1 数据。

2.2 厚朴药材、净厚朴、姜厚朴样品电子舌味觉分析

INSENT 公司的味觉分析系统(TS-5000Z),具有广域选择特异性的人工脂膜传感器,模拟生物活体的味觉感受机理,通过检测各种味物质和人工脂

膜之间的静电作用或疏水性相互作用产生的膜电势的变化,实现对 5 种基本味(酸、甜、苦、咸、鲜)和涩味的评价,无需借助任何统计分析和建模。测试方法:分别精密称取 1 g 样品,精密移取 100 mL 去离子沸水(95~100 °C)超声 30 min,离心,取上清液 70 mL 进行测定,每份样品平行测定 4 次,取后 3 次平均值。测试用液:参比溶液(人工唾液)为 30 mmol/L 的 KCl 溶液和 0.3 mmol/L 酒石酸;负极清洗液为 100 mmol/L HCl 和 30%乙醇溶液混合液;正极清洗液为 100 mmol/L KCl,100 mmol/L KOH 和 30%乙醇溶液的混合液。结果见表 2。

表 2 厚朴药材、净厚朴、姜厚朴样品电子舌味觉分析($n=3$)Tab.2 Electronic tongue taste analysis of Houpo material,cleansing Houpo and ginger Houpo ($n=3$)

组别	测试味觉							
	Sourness 酸味	Bitterness 苦味	Astringency 涩味	Aftertaste-B 苦味回味	Aftertaste-A 涩味回味	Umami 鲜味	Richness 丰富性	Saltiness 咸味
Tasteless	-13	0	0	0	0	0	0	-6
1a	-25.10	17.78	7.45	6.39	0.63	5.76	-0.26	-15.15
1b	-22.90	16.99	8.67	5.95	0.68	4.75	-0.24	-16.53
1c	-22.56	17.19	8.11	6.34	0.77	4.78	-0.22	-15.56
2a	-25.85	17.50	7.03	5.85	0.63	6.40	-0.26	-14.26
2b	-26.32	16.52	8.67	3.75	0.28	5.75	-0.26	-15.60
2c	-25.91	18.68	8.18	6.79	0.77	5.87	-0.19	-14.89
3a	-29.41	17.71	6.90	4.05	0.31	7.16	-0.31	-12.87
3b	-25.92	19.01	9.08	6.48	0.72	5.69	-0.24	-16.02
3c	-26.41	17.12	7.54	4.07	0.28	6.28	-0.3	-14.43

续表

组别	测试味觉							
	Sourness 酸味	Bitterness 苦味	Astringency 涩味	Aftertaste-B 苦味回味	Aftertaste-A 涩味回味	Umami 鲜味	Richness 丰富性	Saltiness 咸味
4a	-26.66	17.27	7.80	3.11	0.04	7.22	0	-13.81
4b	-26.29	19.86	9.08	4.06	0.02	6.46	0	-15.16
4c	-24.84	18.01	7.87	3.88	0.03	6.12	-0.07	-14.46
5a	-24.39	17.64	7.24	4.59	0.14	6.15	0.04	-14.45
5b	-23.85	18.57	8.96	4.69	0.17	5.44	0.08	-15.46
5c	-25.24	19.55	8.36	5.24	0.18	6.21	0.05	-14.48
6a	-21.98	17.47	7.41	5.50	0.22	5.42	0.05	-14.11
6b	-21.72	18.86	8.35	5.61	0.27	5.28	0.19	-15.37
6c	-23.16	17.75	7.65	4.94	0.28	5.72	0.10	-14.49
7a	-23.39	17.38	7.73	5.30	0.06	6.91	1.27	-14.63
7b	-23.03	16.90	8.91	4.85	0.08	6.51	1.43	-15.43
7c	-22.88	16.99	9.18	5.13	0.05	6.59	1.37	-15.02
8a	-26.54	18.37	8.90	5.08	-0.01	8.04	1.33	-14.04
8b	-25.85	16.50	8.38	4.56	-0.02	7.98	1.31	-14.16
8c	-26.38	17.00	9.07	4.50	-0.06	7.76	1.27	-14.12
9a	-25.72	17.14	9.36	4.77	0.13	7.66	1.27	-14.64
9b	-24.19	17.45	9.75	5.11	0.21	7.02	1.41	-15.12
9c	-27.60	17.72	9.42	4.65	0.11	8.26	1.31	-14.14
10a	-24.32	15.93	5.65	3.69	0.16	4.05	0	-15.76
10b	-26.76	16.62	7.50	3.51	0.10	4.51	-0.03	-15.88
10c	-23.04	15.37	6.85	3.83	0.11	4.09	-0.02	-15.59
11a	-24.74	12.75	5.41	3.05	0.02	5.93	0.02	-12.81
11b	-24.36	13.58	6.13	3.02	0.16	4.91	0.04	-14.93
11c	-23.91	14.51	6.03	3.08	0.10	5.27	0.05	-13.98
12a	-28.21	16.52	7.32	4.74	0.31	5.81	0.01	-14.12
12b	-27.22	15.68	8.14	3.84	0.19	4.94	0	-15.50
12c	-23.73	13.60	4.50	3.24	0.21	5.45	-0.01	-13.82
13a	-24.87	15.61	7.64	4.58	0.17	5.67	0.45	-14.77
13b	-23.55	15.28	9.25	4.36	0.22	4.70	0.47	-16.18
13c	-17.86	14.07	6.10	4.81	0.28	3.77	0.47	-15.55
14a	-25.55	15.76	7.31	4.71	0.23	6.02	0.45	-14.43
14b	-23.93	15.89	8.48	4.80	0.27	4.99	0.47	-15.87
14c	-25.17	17.31	8.25	4.63	0.21	5.48	0.45	-15.19
15a	-23.67	15.84	7.08	4.96	0.22	5.59	0.48	-14.76
15b	-22.01	15.27	8.69	3.62	0.21	4.27	0.40	-16.93
15c	-22.66	15.29	6.65	4.66	0.24	5.24	0.46	-14.81
50%-2	-5.78	5.97	7.32	0.91	0.28	0.56	-0.18	-18.45
20%-2	-3.92	5.10	8.99	0.13	-0.01	-0.35	0.14	-19.08
An-1	-5.15	7.85	12.18	1.69	-0.16	0.23	1.43	-18.11

2.2.1 确定有效的味觉指标

以参比溶液的输出为“0”,除了酸味和咸味,其他指标的无味点均为0,将大于无味点的味觉项目

作为评价对象。由于基准溶液是氯化钾与酒石酸配制而成,故基准溶液中含有少量的酸和盐,酸味和咸味的无味点分别为-13和-6(见图1)。

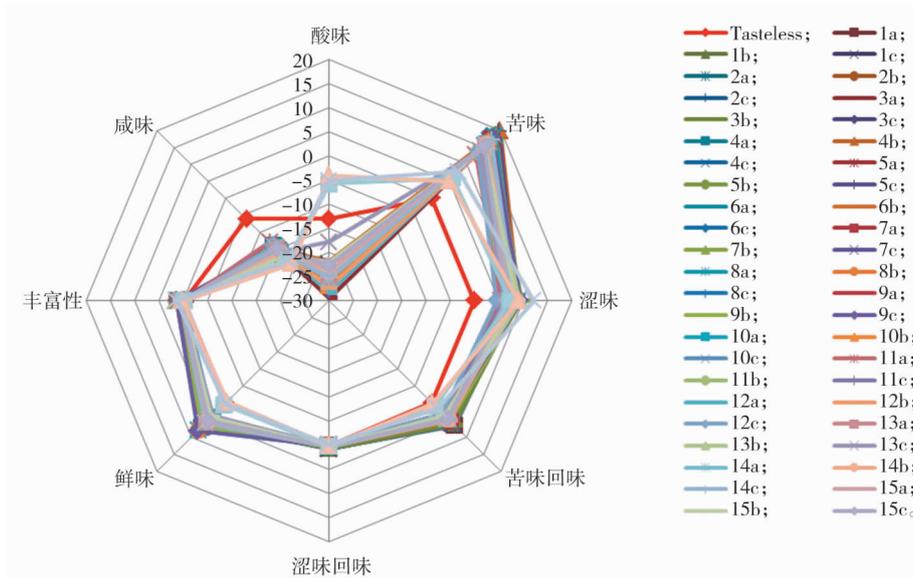


图 1 以 RefSol 参比溶液为基准的所有样品雷达图

Fig.1 Radar chart of all samples based on RefSol reference solution

从图 1 中可见,厚朴样品的酸味和咸味均在无味点以下,可见酸味和咸味不是其有效的味觉指标,其中涩味回味和丰富性的数值接近无味点,其他味

觉指标均明显高于无味点。将酸味和咸味 2 个指标去掉后制成图 2,从图中可见苦味、涩味、苦味回味、涩味回味和鲜味仍然是这批样品有效的味觉指标。

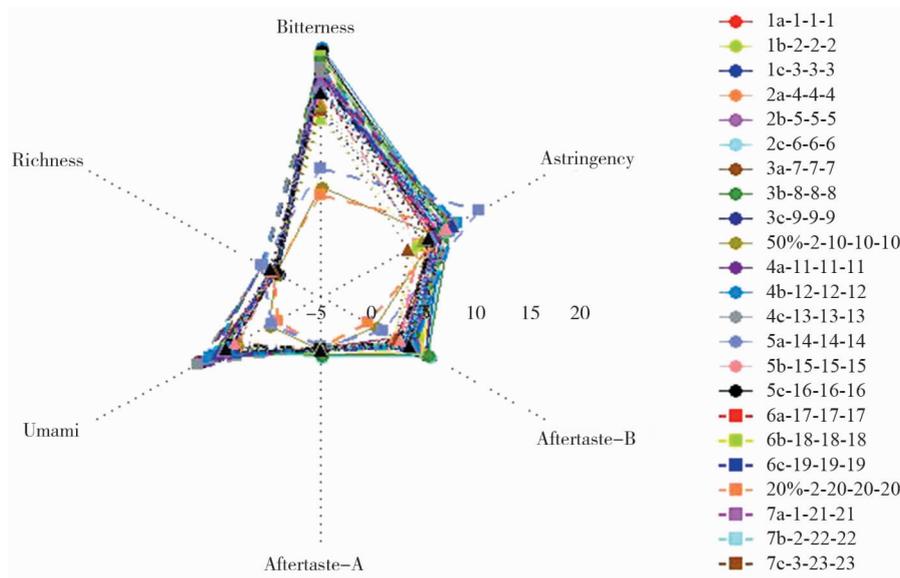


图 2 厚朴样品的有效味觉指标雷达图

Fig.2 Radar chart of effective taste indicators of Houpo samples

2.2.2 厚朴样品的味觉指标综合比较分析

将炮制前的净厚朴与炮制后的姜厚朴的苦味、涩味、苦味回味、涩味回味以及鲜味进行配对样本的 t 检验分析(见表 3)。结果显示,只有涩味在炮制前后有显著差异($P < 0.05$),而电子舌的涩味传感器对涩味物质引起的味道进行响应,在低浓度下感知为刺激性回味。根据前期实验研究,厚朴在炮制过程中 2 种生物碱(木兰花碱和木兰箭毒碱)在药材、

净厚朴、姜厚朴中的分布,均有显著性差异($P < 0.05$)。其均值比较结果,2 种生物碱含量从净厚朴到姜厚朴的炮制过程中显著下降($P < 0.05$),具有统计学意义^[12]。且在 2 种单体化合物的味觉研究中,2 种生物碱均表现出涩味回味,即具有一定的刺激性。因此结合上述实验研究,2 种主要生物碱在炮制过程中的含量降低可能导致姜厚朴的涩味降低,即厚朴姜制后刺激性降低。而郭健等^[14]研究证

表 3 净厚朴与姜厚朴苦涩味配对样本 *t* 检验分析

Tab.3 *t* test analysis of bitter and astringent samples of cleansing Houpo and ginger Houpo

配对分析	平均值	标准偏差	标准误差平均值	差值的 95% 置信区间		显著性
				下限	上限	
净厚朴苦味-姜厚朴苦味	0.188 0	1.307 3	0.337 5	-0.535 9	0.911 9	0.586
净厚朴涩味-姜厚朴涩味	0.952 0	1.198 8	0.309 5	0.288 0	1.615 0	0.008*
净厚朴苦回-姜厚朴苦回	-0.105 3	1.130 4	0.291 8	-0.731 3	0.520 7	0.724
净厚朴涩回-姜厚朴涩回	0.000 0	0.182 6	0.047 1	-0.101 1	0.101 1	1.000
净厚朴鲜味-姜厚朴鲜味	-0.246 0	0.570 8	0.147 3	-0.562 1	0.070 1	0.117

实木兰花碱热稳定性较差,120 ℃ 时含量下降约 50%,而本实验姜厚朴炒制温度约为 120 ℃,厚朴中的生物碱成分由于炮制中的加热过程而含量降低,涩味下降,因此证实“不以姜制,则戟人喉舌”具有一定的科学性。

2.2.3 厚朴样品的气味指标综合比较分析

PEN3 电子鼻系统配备 10 个不同的金属氧化物传感器,组成传感器阵列,通过特定的传感器和模式识别系统快速提供被测样品的整体信息。测定采用直接顶空吸气法直接将进样针头插入含样品的密

封样品杯中进行测定。测试条件:采样时间为 1 s/组;传感器自清洗时间至少 120 s;样品准备时间为 5 s;进样流量为 400 mL/min;分析采样时间为 120 s。

将炮制前后所有样品气味变化的 10 个传感器响应值(见表 4)进行统计分析,结果显示只有 W3S 这个传感器在药材、净厚朴、姜厚朴 3 个样本组之间有显著性差异($P < 0.01$),W3S 传感器对烷烃、长链烷烃类成分灵敏,推测可能与炮制过程中厚朴或者姜汁中的一些烯烃氧化分解破坏转化成烷烃等有关。

表 4 所有厚朴样品 10 种气味传感器响应值表

Tab.4 Response value table of 10 odor sensors for all Houpo samples

类别	10 个传感器响应值									
	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
药材	0.63	16.37	0.84	1.14	0.96	3.06	14.56	1.59	18.41	0.99
药材	0.68	14.31	0.87	1.13	0.97	3.17	18.11	1.65	16.83	1.03
药材	0.59	19.89	0.80	1.93	0.93	5.19	19.20	2.50	17.29	1.27
药材	0.90	4.85	1.01	1.22	1.03	2.41	13.45	1.34	10.27	1.18
药材	0.43	38.72	0.67	1.25	0.86	5.73	20.33	2.53	22.28	0.97
药材	0.82	3.98	0.92	1.20	0.95	2.65	12.81	1.48	9.99	0.96
药材	0.43	10.46	0.67	1.42	0.84	7.59	16.83	3.28	17.39	1.03
药材	0.50	23.87	0.75	1.25	0.92	4.27	17.66	2.00	21.46	1.05
药材	0.52	22.19	0.77	1.17	0.94	4.21	17.40	1.97	21.23	1.07
药材	0.90	6.37	1.02	1.02	1.04	2.05	10.40	1.16	11.56	1.06
药材	0.52	22.12	0.77	1.35	0.93	3.90	18.21	1.96	20.51	1.08
药材	0.87	4.76	0.98	1.24	1.01	2.08	8.40	1.34	8.97	1.22
药材	0.48	29.19	0.71	1.95	0.90	6.31	23.21	2.73	22.57	1.07
药材	0.56	14.18	0.80	1.27	0.94	3.96	20.39	1.88	20.71	1.06
药材	0.46	21.07	0.72	1.44	0.90	5.69	22.90	2.52	23.13	1.14
净厚朴	0.49	28.46	0.74	1.25	0.91	5.17	17.47	2.70	22.38	1.30
净厚朴	0.68	13.70	0.87	1.18	0.97	3.78	15.30	1.99	15.17	1.24
净厚朴	0.64	17.02	0.83	1.76	0.95	4.77	18.97	2.28	16.62	1.23
净厚朴	0.90	4.32	1.01	1.18	1.02	2.92	11.00	1.55	8.16	1.36
净厚朴	0.39	12.21	0.63	1.59	0.81	8.92	16.34	4.16	16.49	1.16
净厚朴	0.80	3.14	0.91	1.21	0.94	3.42	9.34	1.84	8.41	1.12

续表

类别	10 个传感器响应值									
	W1C	W5S	W3C	W6S	W5C	W1S	W1W	W2S	W2W	W3S
净厚朴	0.45	9.02	0.69	1.50	0.86	7.56	14.28	3.43	14.63	1.18
净厚朴	0.48	25.99	0.75	1.30	0.92	5.34	17.22	2.45	21.77	1.24
净厚朴	0.50	23.70	0.76	1.17	0.93	4.93	17.17	2.32	21.41	1.22
净厚朴	0.87	5.80	1.00	1.02	1.03	2.76	8.02	1.38	10.60	1.22
净厚朴	0.90	3.68	0.99	1.25	1.01	2.16	6.05	1.39	6.08	1.32
净厚朴	0.55	20.84	0.79	1.39	0.94	4.44	18.54	2.24	20.31	1.27
净厚朴	0.47	29.89	0.71	2.20	0.89	7.16	21.46	3.28	21.05	1.29
净厚朴	0.50	18.11	0.76	1.49	0.92	5.70	21.15	2.72	21.90	1.34
净厚朴	0.47	20.16	0.73	1.47	0.91	5.78	22.05	2.70	22.41	1.28
姜厚朴	0.55	22.78	0.78	1.28	0.94	4.11	17.69	2.14	20.67	1.18
姜厚朴	0.65	15.60	0.86	1.45	0.97	3.89	15.38	2.03	16.27	1.18
姜厚朴	0.66	14.92	0.85	1.71	0.95	4.67	16.28	2.22	15.37	1.26
姜厚朴	0.90	3.46	1.01	1.15	1.02	2.84	8.96	1.49	7.38	1.32
姜厚朴	0.41	11.26	0.65	1.49	0.83	8.11	15.17	3.81	15.46	1.15
姜厚朴	0.80	3.83	0.91	1.29	0.95	3.35	13.83	1.77	10.52	1.08
姜厚朴	0.58	6.13	0.79	1.44	0.91	5.55	13.22	2.52	12.79	1.10
姜厚朴	0.57	20.23	0.82	1.21	0.96	4.05	17.51	1.89	20.70	1.11
姜厚朴	0.58	18.15	0.83	1.10	0.97	3.94	15.26	1.91	19.12	1.19
姜厚朴	0.93	3.94	1.03	0.96	1.04	2.33	5.86	1.23	7.71	1.18
姜厚朴	0.60	18.16	0.82	1.44	0.96	3.72	17.21	1.97	19.01	1.22
姜厚朴	0.87	5.08	0.98	1.17	1.01	2.11	9.29	1.35	9.04	1.27
姜厚朴	0.52	25.00	0.75	2.00	0.91	5.67	20.72	2.66	19.82	1.19
姜厚朴	0.51	17.74	0.76	1.45	0.93	5.45	21.16	2.62	21.68	1.33
姜厚朴	0.50	18.87	0.76	1.38	0.92	5.34	21.23	2.51	21.92	1.26

将所有样品测定的响应值进行主成分和因子分析(见图 3),经 KMO 和 Bartlett 检验,KMO 统计值为 0.717 > 0.5, Bartlett 检验显著性水平值为 0.000 < 0.005,表明上述指标适合做因子分析,以主成分的特征值及方差贡献率作为选择主成分的依据,共得到 3 个主成分,3 个主成分的累计贡献率达 92.087%。

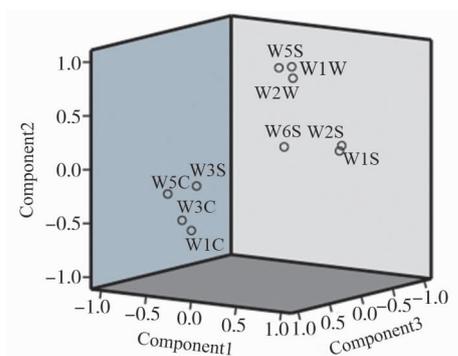


图 3 样品电子鼻响应结果因子分析载荷图

Fig.3 Load diagram of factor analysis of electronic nose response results for samples

其中,第一主成分中 W1S, W2S 这 2 种传感器因子负荷较大,表明对第一主成分中贡献大。从均值比较上看,2 个传感器的响应值排名均为净厚朴 > 姜厚朴 > 厚朴药材; W1S 对甲烷等短链烷烃灵敏, W2S 对醇醚醛酮类灵敏,由于净厚朴在加工过程中需要去除栓皮,去除栓皮后挥发性成分更容易释放,所以净厚朴和姜厚朴的气味优于厚朴药材。第二主成分中 W2W, W5S, W1W 因子负荷较大,表明对第二主成分中贡献大。从均值比较上看,3 个传感器的响应值依炮制过程而逐渐降低,厚朴药材 > 净厚朴 > 姜厚朴; 其中, W5S 传感器对氮氧化物很灵敏, W1W 对无机硫化物灵敏, W2W 对芳香成分、有机硫化物灵敏,说明炮制过程对一些氮氧化物和硫化物影响较大,炮制后其含量可能降低。这与多数含有硫化物的中药炮制结果一致,例如白芥子生品中的异硫氰酸烯丙酯含量最高,为 81.66%,是其辛辣味及刺激性的主要来源,而炒制后其含量大幅度下降仅为 6.94%,说明炒制过程对此类成分

影响较大^[15]。因此厚朴姜汁炒后刺激性减弱,可能也与厚朴挥发油中的此类成分的降解有关。而第三主成分中则主要以 W3S 因子负荷较大,对第三主成分贡献较大,从均值比较上看,3 个传感器的响应值依炮制过程而逐渐升高,即响应值姜厚朴>净厚朴≈厚朴药材;W3S 对烷烃、长链烷烃类灵敏,推测可能炮制过程有不稳定的挥发性成分损失,而相对稳定的烷烃得以保留,含量有所增加。

2.2.4 厚朴样品挥发油气相色谱分析

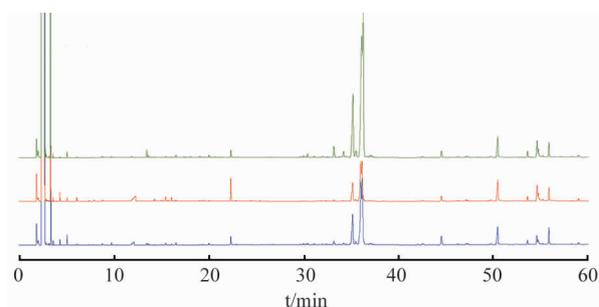
厚朴中挥发油主要含醇、酮、酯及烯等成分,用 GC-MS 对部分成分进行了鉴定,结果显示桉叶油及其异构体 α -桉叶油醇、 β -桉叶油醇是厚朴的主要挥发性成分^[16],而根据前期研究结果, β -桉叶油醇在厚朴药材和炮制过程中含量变化并不明显,因此本实验同时对厚朴药材、净厚朴和姜厚朴进行气相色谱指纹差异分析。取 13 号样品,按照《中国药典》通则要求,分别提取药材(13a)、净厚朴(13b)、姜厚朴(13c)的挥发油,按以下测试条件进行 GC 图采集:HP-5 石英毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.32 μ m);程序升温:初始温度为 50 $^{\circ}$ C,保持 5 min,以 4 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C,保持 10 min,再以 5 $^{\circ}$ C 升至 220 $^{\circ}$ C,保持 10 min。进样口温度为 240 $^{\circ}$ C,载气为氦气;载气流速为 1 mL/min,进样 0.5 μ L,分流比为 20:1。

根据图 4 a)显示,厚朴药材在加工成净厚朴后 GC 图差异不大,但是部分在低沸点取部分色谱峰明显较厚朴药材强度高,由于净厚朴为厚朴药材去粗皮、除杂的过程,除去粗皮的厚朴低沸点的挥发性成分更容易被提取。而图 4 b)显示,姜厚朴较净厚朴比较,由于炒制过程温度较高,低沸点的成分散失较多,两者图谱差异较大,由于挥发油本身具有刺激性,姜制后挥发油的降低亦可能是厚朴炮制后刺激性降低的原因。

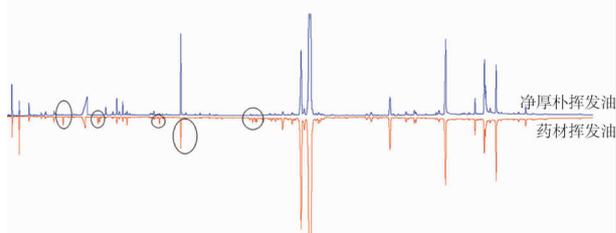
3 结 语

本文通过电子鼻测定分析得出,厚朴炮制后氮氧化物和硫化物等挥发性成分减少,利用电子舌技术证实了姜厚朴炮制后涩味降低,表明“不以姜制,则戟人喉舌”具有一定的科学性。

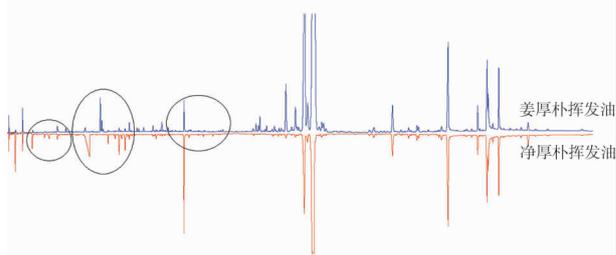
1)厚朴所含挥发油,通过刺激嗅觉、味觉感受器,或刺激局部黏膜,能反射性地增加消化腺分泌,这也是厚朴下气除满的重要功效。但传统认为,生厚朴药力较为峻烈,其味辛辣,对咽喉有刺激性,即古籍中记载的“戟人喉舌”,故一般不生用,而姜制后刺激性降低,并能增强宽中和胃的功效。研究结



a) 厚朴药材、净厚朴和姜厚朴GC比较图



b) 药材与净厚朴挥发油GC比较图



c) 净厚朴与姜厚朴挥发油GC比较图

图 4 厚朴药材、净厚朴和姜厚朴 GC 图的比较

Fig.4 Comparison of GC chromatographs of Houpo material, cleansing Houpo and ginger Houpo processing

果表明,厚朴中的主要化学成分包括厚朴酚类、木脂素、生物碱类、挥发油类成分,其中厚朴酚、和厚朴酚、辣薄荷基厚朴酚在加工过程中含量变化不明显,说明厚朴采用姜汁炮制可能有利于活性成分的溶出,一定程度上可能具有增效的作用,姜厚朴炮制有一定的科学性^[13,17]。

2)由于厚朴含有挥发油,而挥发油也常常被视为刺激性的成分,本实验前期在测定挥发油的总量时发现,其油量并不多,并且测定的操作繁琐、耗时较长,故选用了 β -桉叶醇作为挥发油的典型成分来研究质量传递规律,但是炮制过程中对其他挥发性成分也有影响,这些挥发性成分的变化也有可能导致厚朴刺激性的降低。

3)从味觉的角度出发,生物碱类成分大多具有苦味,厚朴中主要含有木兰花碱和木兰箭毒碱,其可能成为厚朴涩味(刺激性)成分的主要来源;而从质量传递规律的角度分析,生物碱类成分的含量从药材到姜厚朴的生产过程中的下降佐证了姜制后其涩味降低,为厚朴“不以姜制,则戟人喉舌”提供了重要

的数据支撑。

厚朴生物碱类成分多样,除木兰花碱和木兰箭毒碱外,还存在巴婆碱、罗默碱、鹅掌楸尼定碱、番荔枝碱等多种异喹啉类生物碱,这些生物碱是否具有刺激性或毒性尚需深入研究。下一步可通过提取分离等方法对生物碱类成分进行纯化富集,以富集后的生物碱部位进行模型动物刺激性验证实验,并结合总生物碱炮制后的含量变化进一步阐述其姜制原理。

参考文献/References:

- [1] 荆文光,张权,邓哲,等.指纹图谱、多成分定量与化学计量学相结合的厚朴药材质量评价[J].中国中药杂志,2019,44(5):975-982.
JING Wenguang, ZHANG Quan, DENG Zhe, et al. Quality evaluation of *Magnoliae officinalis* Cortex based on combinative method of fingerprint, quantitative analysis of multicomponents and chemometrics [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2019, 44(5): 975-982.
- [2] POIVRE M, DUEZ P. Biological activity and toxicity of the Chinese herb *Magnolia officinalis* Rehd. & E. Wilson (Houpo) and its constituents[J]. Journal of Zhejiang University (Science B), 2017, 18(3): 194-214.
- [3] 荆文光,邓哲,孙晓波,等.姜厚朴饮片标准汤剂研究[J].中草药,2019,50(1):83-89.
JING Wenguang, DENG Zhe, SUN Xiaobo, et al. Research on standard decoction of ginger juice *Magnoliae officinalis* Cortex [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2019, 50(1): 83-89.
- [4] 张成元,徐勤凤.厚朴姜制目的考辨[J].中药材,2000,23(5):293-294.
ZHANG Chengyuan, XU Qinfeng. Textual research on the purpose of magnolia ginger [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2000, 23(5): 293-294.
- [5] 钟凌云,兰智慧,祝婧,等.姜制前后厚朴毒性及刺激性作用研究[J].中成药,2013,35(8):1782-1785.
- [6] 李文敏,吴纯洁,艾莉,等.基于电子鼻、电子舌技术实现中药性味客观化表达的展望[J].中成药,2009,31(2):282-284.
- [7] 黎量,杨诗龙,刘玉杰,等.基于相关性分析的山楂炮制过程气味变化机制研究[J].中国中药杂志,2014,39(17):3283-3286.
LI Liang, YANG Shilong, LIU Yujie, et al. Preliminary study of odor change mechanism in *Crataegi Fructus* stir-fried process based on correlation analysis [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2014, 39(17): 3283-3286.
- [8] 黎量,杨诗龙,胥敏,等.基于颜色及成分动态变化的山楂炮制机理初探[J].中成药,2015,37(7):1530-1533.
LI Liang, YANG Shilong, XU Min, et al. Preliminary study on the mechanism of *Crataegi Fructus* stir-fried based on the changes of color and chemical components [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2015, 37(7): 1530-1533.
- [9] 汪云伟.基于化学成分及气味的附子(黑顺片)产地加工炮制过程研究[D].成都:成都中医药大学,2015.
WANG Yunwei. Research on the Process of Fuzi (Heishunpian) Based on Chemical Composition Change and Related Characters [D]. Chengdu: Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, 2015.
- [10] 柴冲冲,曹妍,毛民,等.基于电子舌技术评价黄芩酒炙前后滋味变化及其在黄芩饮片鉴别中的应用研究[J].中国中药杂志,2020,45(11):2552-2559.
CHAI Chongchong, CAO Yan, MAO Min, et al. Evaluation of taste changes of *Scutellariae Radix* before and after wine-frying based on electronic tongue technology and its application in identification of *Scutellariae Radix* pieces [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2020, 45(11): 2552-2559.
- [11] 曾燕,郭兰萍,王继永,等.基于电子舌技术的不同来源黄芩药材味觉信息分析及味觉信息与主要化学成分的相关性研究[J].中国现代中药,2015,17(11):1139-1147.
ZENG Yan, GUO Lanping, WANG Jiyong, et al. Study on taste information of different *Scutellaria baicalensis* georgi and correlation between taste information and main chemical compositions based on technology of electronic-tongue [J]. Modern Chinese Medicine, 2015, 17(11): 1139-1147.
- [12] 梅桂林,陈娜,姚洁,等.基于电子鼻、电子舌技术的白术药材等级鉴别研究[J].广州化工,2020,48(21):76-78.
MEI Guilin, CHEN Na, YAO Jie, et al. Study on the classification of Baizhu based on electronic nose and electronic tongue [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(21): 76-78.
- [13] 张权,荆文光,程显隆,等.基于9种成分测定的厚朴炮制过程质量传递规律研究[J].中草药,2020,51(3):647-652.
ZHANG Quan, JING Wenguang, CHENG Xianlong, et al. Study on quality transfer law of *Magnoliae officinalis* Cortex in processing based on nine components determination [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2020, 51(3): 647-652.
- [14] 郭健,晏仁义,杨滨,等.炮制对厚朴主要化学成分的影响[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(15):117-120.
GUO Jian, YAN Renyi, YANG Bin, et al. Impact of processing on chemical composition in cortex *Magnoliae officinalis* [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2012, 18(15): 117-120.
- [15] 刘强,张璐,易延遼,等.炒制对白芥子挥发油成分的影响[J].中成药,2007,29(10):1473-1475.
- [16] 娄方明,李群芳,邱维维.5种不同产地厚朴挥发油化学成分的GC-MS分析[J].安徽农业科学,2011,39(7):3934-3937.
LOU Fangming, LI Qunfang, QIU Weiwei. Analysis on the essential oil of *Magnolia officinalis* Rehd. et Wils. in five different habitats by GC-MS [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(7): 3934-3937.
- [17] LUO Hanyan, WU Hongwei, YU Xiankuo, et al. A review of the phytochemistry and pharmacological activities of *Magnoliae officinalis* Cortex [J]. Journal of Ethnopharmacology, 2019, 236: 412-442.