

基于响应面-电子鼻技术的燻桃仁炮制工艺优化及其品质快速评价

吴飞¹, 李月侠¹, 胡云飞², 马凯³, 李田士³, 金传山^{4*}

(1. 安徽省中医药科学院 亳州分院, 安徽 亳州 236800; 2. 亳州学院 中药与健康学院, 安徽 亳州 236800; 3. 亳州市永刚饮片厂有限公司, 安徽 亳州 236800; 4. 安徽中医药大学 药学院, 安徽 合肥 230012)

摘要: 该研究优化了燻桃仁炮制工艺, 并探索了电子鼻技术快速评价其关键品质的可行性。以燻制时间、搁置温度、搁置时间、干燥温度为考察因素, 苦杏仁苷含量、酸值及羰基值为评价指标, 采用单因素试验结合 Box-Behnken 响应面法优化工艺参数。利用电子鼻采集样品挥发性气味信息, 通过主成分分析和偏最小二乘判别分析(PLS-DA)筛选特征传感器, 建立了气味指纹与羰基值之间的定量判别模型。结果表明, 搁置温度和时间是影响羰基值的关键因素。最优炮制工艺为: 燻制 50 s, 迅速冷却至 20 °C, 搁置时间不超过 1 h, 于 65 °C 干燥。该工艺下羰基值平均为 1.7, 苦杏仁苷含量平均为 4.1%, 相对标准偏差(RSD)均小于 5%。电子鼻分析显示, 传感器 W1W、W2W、W1S 与 W5S 的响应值与羰基值显著相关; 所建立的 PLS-DA 模型交叉验证参数 $Q^2 > 0.5$, 对验证样品羰基值的预测值与实测值高度一致(平均相对误差 < 5%)。优化后的燻制工艺稳定可行, 能有效抑制油脂酸败并保障苦杏仁苷含量。基于电子鼻与化学计量学方法可实现对燻桃仁炮制过程关键劣变指标的快速、无损评价, 为饮片生产的智能化质量控制提供了新策略。

关键词: 燻桃仁; 响应面法; 电子鼻; 工艺优化; 羰基值; 苦杏仁苷; 质量控制

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)11-0001-11

Optimization of the Blanching Process of *Prunus davidiana* Seeds Using Response Surface Methodology and Their Rapid Quality Evaluation Using an Electronic Nose

WU Fei¹, LI Yue-xia¹, HU Yun-fei², MA Kai³, LI Tian-shi³, JIN Chuan-shan^{4*}

(1. Bozhou Branch, Anhui Academy of Chinese Medicine Sciences, Bozhou 236800, China; 2. School of Traditional Chinese Medicine and Health, Bozhou University, Bozhou 236800, China; 3. Bozhou Yonggang Decoction Pieces Factory Co., Ltd, Bozhou 236800, China; 4. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China)

Abstract: This study aimed to optimize the blanching process of *Prunus davidiana* seeds to inhibit lipid rancidity and explore the feasibility of using the electronic nose (E-nose) technology for their rapid quality evaluation. The blanching time, standing temperature and time, and drying temperature of the *Prunus davidiana* seeds were investigated as process parameters, and their amygdalin content, acid value, and carbonyl value were used as evaluation indices. Single-factor experiments, combined with Box-Behnken response surface methodology, were employed to optimize the process parameters. Volatile odor compound information of the samples was evaluated using an E-nose. Principal component analysis and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were used to screen characteristic sensors and establish a quantitative discriminant model for evaluating the relationship between the odor fingerprint and the carbonyl value. The results indicated that the standing temperature and time critically affected the carbonyl value. The optimal conditions of the blanching process were determined to be blanching for 50 s, rapid cooling to 20 °C, standing for no more than 1 h, and drying at 65 °C. Validation experiments revealed that after processing under these opti-

收稿日期: 2026-04-18; 修回日期: 2026-05-18

基金项目: 国家药品监督管理局中药质量研究与评价重点实验室开放课题(202501); 金传山全国老药工传承工作室(国中医药人教函[2024]255号); 安徽高校自然科学基金项目(KJ2021A1428); 安徽省职业院校现代产业学院(现代中药产业学院, 皖教秘高[2024]66号)

* 通讯作者: 金传山, 硕士, 教授, 研究方向: 中药炮制与中药饮片质量标准, E-mail: jcs4@sohu.com

mized conditions, the average carbonyl value was 1.7, and the average amygdalin content was 4.1%, with the relative standard deviations of both being less than 5%. E-nose analysis revealed that the response values of sensors W1W, W2W, W1S, and W5S significantly correlated with the carbonyl values. The established PLS-DA model exhibited a cross-validation parameter, Q^2 of >0.5 , and the predicted carbonyl values of the validation samples were highly consistent with the measured values (average relative error: $<5\%$). The optimized blanching process is stable, feasible, and effectively inhibits lipid rancidity while maintaining the amygdalin content. The combination of the E-nose technology and chemometric methods enables the rapid and non-destructive evaluation of key deterioration indicators during the processing of blanched *Prunus davidiana* seeds, and this study provides a novel strategy for intelligent quality control in the production of decoction pieces.

Key words: blanched *Prunus davidiana* seeds; response surface methodology; electronic nose; process optimization; carbonyl value; amygdalin; quality control

桃仁为蔷薇科植物桃(*Prunus persica*(L.) Batsch)或山桃(*Prunus davidiana*(Carr.) Franch.)的干燥成熟种子,具有活血祛瘀、润肠通便、止咳平喘之功效^[1]。其药用首载于东汉《神农本草经》^[2],为临床常用活血化瘀药,是桃核承气汤等经典名方的重要组成药物^[3-6]。东汉时期的《金匱玉函经》提出桃仁“去皮尖”的炮制方法,其“汤柔搯去皮”为后世沿用,并衍化为今天的“燂法”,旨在便于成分煎出,并降低毒性^[7-9]。

本课题组前期对市售 116 批桃仁药材及饮片的检测结果显示,燂制后饮片呈现不同程度的油脂酸败问题,表现为羰基值平均升幅高达 445%,部分批次甚至出现“哈喇味”并超出药典限度,严重影响饮片质量一致性^[10-11]。桃仁富含油脂(含油量 30%~60%)^[12-14],在炮制与贮藏过程中易发生酸败,生成游离脂肪酸、过氧化物及低分子醛酮等物质,严重影响药材的感官性状与内在质量^[15]。

然而,当前研究多聚焦于苦杏仁苷、脂肪酸等单一成分的含量测定或药理作用^[16-19],对炮制过程中油脂酸败的动态演变机制及其在线监控手段关注不足。酸败度的常规检测方法多为终点测定,难以及时反馈生产过程中的质量变化。因此,亟需明确燂桃仁炮制的关键工艺参数,并建立能够实时、快速响应的质量控制方法。本研究拟采用响应面法系统优化燂制工艺,识别关键参数;同时引入电子鼻仿生传感技术,探究其快速检测挥发性气味的能力及其与酸败度指标的相关性,旨在为燂桃仁饮片的规范化生产和智能化质量控制提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

U3000 高效液相色谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);UV-2600i 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司);ME204E 百万分之一电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司);lab dancer 涡旋混匀器(德国 IKA 公司);PEN3 电子鼻(德国 AirsenseAnalytics 公司);HH-G4 数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司);RE-2000A 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);GT6J6-200 可倾式夹层锅(周口制药机械厂有限公司);XTJ-200 脱皮机(烟台育才食品机械制造有限公司);GZX-914ONBE 电热鼓风干燥箱(上海博迅医疗生物仪器股份有限公司)。

苦杏仁苷对照品(批号:110820-202410)购自中国食品药品检定研究院;甲醇、正己烷、三氯醋酸、2,4-二硝基苯肼、氢氧化钾、无水乙醇、95%乙醇、乙醚、氢氧化钠、酚酞、石油醚(60~90℃)、甲苯,均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;甲醇(色谱纯)、邻苯二甲酸氢钾(基准试剂)购自默克化工技术(上海)有限公司。

桃仁药材购自康美(亳州)中药材商品交易中心,由金传山教授鉴定为蔷薇科植物山桃(*Prunus davidiana*(Carr.) Franch.)的干燥成熟种子;燂桃仁饮片由实验室自行炮制。《中国药典》(2025 版)虽将山桃与桃(*Prunus persica* L.)的种子同等列入桃仁药材来源,但山桃仁的得油率、苦杏仁苷含量显著高于桃仁^[20],故本研究以山桃仁为代表开展后续实验。

1.2 实验方法

1.2.1 单因素试验设计 称取桃仁药材 200 g/份,模拟生产实践进行燂制。

采用单因素试验法,依次考察燂制时间(50 s~25 min)、搁置温度(20~60 ℃)、搁置时间(1~5 h)、干燥温度(50~90 ℃)对燂桃仁饮片酸值、羰基值及苦杏仁苷含量等的影响。考察燂制时间时,固定搁置温度30 ℃、搁置时间2 h、干燥温度70 ℃;后续各因素考察时,其余参数均固定为前一因素的最优水平。

1.2.2 响应面法优化试验设计^[21] 应用 Design Expert 13.0 软件,选取燂制时间(A)、搁置温度(B)、搁置时间(C)、干燥温度(D)4个因素,采用 Box-Behnken 中心组合设计进行响应面试验。

1.2.3 酸败度测定^[1] 按《中国药典》(2025版)通则2303酸败度测定法及0713脂肪与脂肪油测定法进行。

$$\text{酸值} = \frac{A \times 5.61}{W} \times 1000 \quad (1)$$

$$\text{羰基值} = \frac{A \times 5}{854 \times W} \times 1000 \quad (2)$$

式(1)中,A为消耗氢氧化钠滴定液(0.1 mol/L)的体积(mL);W为供试品重量(g)。式(2)中,A为吸光度;W为油脂重量(g);854为平均摩尔吸收系数。

1.2.4 苦杏仁苷含量测定^[1] 按《中国药典》(2025版)燂桃仁“含量测定”项下方法进行:本品按干燥品计算,含苦杏仁苷不得少于1.5%。

色谱条件:色谱柱 Agilent ZORBAX SB-C₁₈(5 μm, 4.6 mm×250 mm);流动相为甲醇-水(20:80);柱温为30 ℃;体积流量:1.0 mL/min;检测波长210 nm;进样体积10 μL。在该条件下,苦杏仁苷对照品与供试品中对应色谱峰的保留时间一致,峰形对称,分离良好。

1.2.5 苦杏仁苷酶活性测定^[22] 分别取“2.1.1”中不同燂桃仁炮制品粗粉(过24目筛)0.5 g于具塞试管中,加水使其浸润,在试管口悬挂一条苦味酸钠试纸,塞紧试管口,将试管置60 ℃水浴中加热30 min,记录试纸颜色。若样品中仍残留苦杏仁苷酶,则苦杏仁苷被水解释放出的氢氰酸与苦味酸钠反应,试纸由橙黄变为砖红。以同批桃仁药材经常压沸水煮制30 min的灭活样品为对照,对样品试纸颜色由浅到深进行评分:0分表示无颜色变化,1分表示浅红色,2分表示橙红色,3分表示砖红色。

1.2.6 电子鼻检测方法^[23] 通过预实验对影响电子鼻响应的关键参数(称样量、室温平衡时间、载气流速)进行考察,确定最佳检测条件为:取样品粗粉(过24目筛)2 g,精密称定,置于10 mL顶空进样瓶中,室温(25 ℃)下平衡20 min;载气流速300 mL/min,样品气流速300 mL/min,清洗时间120 s,数据采集时间120 s,每个样品平行测定2次,取平均值进行分析。

1.2.7 数据集划分与模型验证 将单因素与响应面试验的55份样品按7:3随机分为训练集(n=38)和外部验证集1(n=17,羰基值范围2.6~17.3),训练集采用留一交叉验证;另以3份最优工艺样品为外部验证集2。模型以Q²及平均相对误差进行评价。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验结果分析

通过单因素试验,系统考察了燂制时间、搁置温度、搁置时间及干燥温度对燂桃仁关键品质指标(酸值、羰基值、苦杏仁苷含量等)的影响规律,旨在确定后续响应面优化试验的因素与水平范围。

2.1.1 燂制时间的影响 如表1所示,固定其他条件(冷却至30 ℃,搁置2 h,70 ℃干燥),考察燂制时间(50 s~25 min)对燂桃仁品质的影响。结果表明,燂制50 s即可使外种皮充分润胀并与种仁产生松动,经手工搓揉或机械去皮,种皮可完整剥离;随着燂制时间延长,羰基值呈先上升后下降的趋势,苦杏仁苷含量总体缓慢下降,而酸值变化不显著。当燂制时间超过6 min后,饮片色泽逐步加深(由浅黄变为深黄)并出现泛油现象,已不符合《中国药典》对燂桃仁饮片“表面浅黄白色”的性状要求。

从酶活性角度考察(图1),燂制时间需延长至25 min以上,苦杏仁苷酶活性方可完全丧失。然而,刘青等^[22]的研究证实,苦杏仁苷的酶促反应需水参与,因此燂桃仁饮片即使未完全杀酶,只要保持干燥状态贮存,仍可保证苦杏仁苷含量的稳定。结合临床用药实际,汤剂常规煎煮过程(约1 h)足以使残留酶失活,可保障用药安全。

此外,对燂制过程中去除的外种皮进行测定,其苦杏仁苷含量仅为0.5%,约占原药材含量的

10.6%, 进一步证实焯制的主要目的在于去除富含纤维的非药用部位, 而非单纯追求“杀酶保苷”。综合品质控制、生产效率与临床实际, 焯制时间控制在 50~90 s 范围内较为适宜。

表 1 焯制时间对焯桃仁品质的影响 ($\bar{X} \pm s, n=3$)

Table 1 Effect of blanching time on the quality of blanched *Prunus davidiana* seeds ($\bar{X} \pm s, n=3$)

Sample number	Blanching time	Degree of sourness		Content of amygdalin/%	Enzyme activity (qualitative rating)	Color
		Acid value	Carbonyl value			
Original medicinal herbs	0 s	0.5±0.01	0.8±0.01	4.7±0.06	/	Surface yellow brown
Y1	50 s	0.6±0.01	7.0±0.09	4.1±0.05	/	Surface yellow white
Y2	70 s	0.5±0.01	8.1±0.08	4.0±0.06	/	Surface yellow white
Y3	90 s	0.5±0.01	8.5±0.10	3.9±0.05	/	Surface yellow white
Y4	2 min	0.5±0.01	8.3±0.08	3.9±0.04	3	Surface yellow white
Y5	4 min	0.6±0.01	7.3±0.07	3.9±0.04	3	Surface light yellow
Y6	6 min	0.5±0.01	7.0±0.07	3.7±0.04	3	Surface light yellow
Y7	8 min	0.4±0.01	6.5±0.07	3.8±0.09	2	Surface yellow
Y8	10 min	0.6±0.01	5.9±0.06	3.9±0.08	2	Surface yellow, slight oil bleeding
Y9	15 min	0.5±0.01	5.3±0.06	3.8±0.07	2	Surface yellow, slight oil bleeding
Y10	20 min	0.5±0.01	4.9±0.06	3.8±0.07	1	Surface yellow, oil bleeding
Y11	25 min	0.5±0.01	4.5±0.07	3.6±0.07	0	Surface yellow, oil bleeding

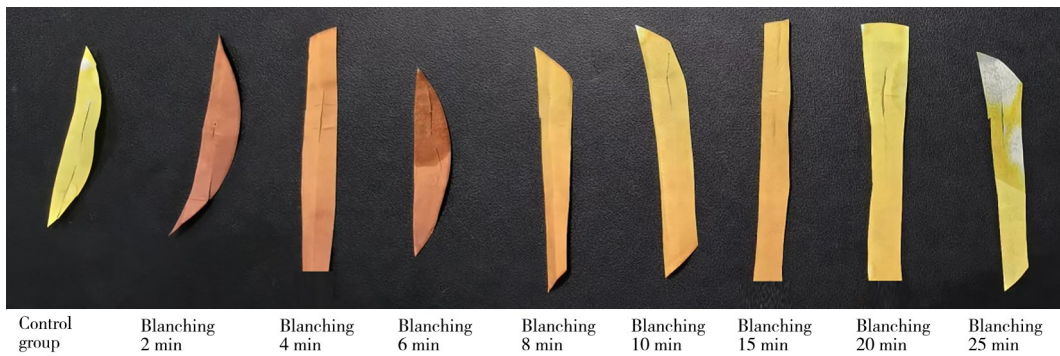


图 1 焯制时间对焯桃仁苦杏仁苷酶活性的影响

Fig. 1 Effect of blanching time on the activity of amygdalinase in blanched *Prunus davidiana* seeds

2.1.2 搁置温度的影响 焯制 50 s 后, 于不同温度下搁置 2 h, 再经 70 °C 干燥, 结果见表 2。搁置温度对羰基值影响极为显著, 随着温度从 20 °C 升至 60 °C, 羰基值由 1.3 急剧增加至 25.3, 表明高温搁置会极大加速油脂的氧化酸败。同时, 苦杏仁苷含量随搁置温度升高呈下降趋势, 酸值略有升高。鉴于实际生产车间温度存在季节性波动, 为控制品质劣变, 建议将焯制后的桃仁迅速冷却至环境温度 (20~40 °C) 范围内搁置。

表 2 搁置温度对焯桃仁品质的影响 ($\bar{X} \pm s, n=3$)

Table 2 Effect of storage temperature on the quality of blanched *Prunus davidiana* seeds ($\bar{X} \pm s, n=3$)

Sample number	Storage temperature/°C	Acid value	Carbonyl value	Content of amygdalin/%
Y12	20	0.4±0.01	5.8±0.11	3.8±0.06
Y13	30	0.4±0.01	8.2±0.14	3.6±0.05
Y14	40	0.5±0.01	11.0±0.12	3.5±0.06
Y15	50	0.6±0.01	14.1±0.15	3.2±0.04
Y16	60	0.6±0.01	17.3±0.23	2.6±0.04

2.1.3 搁置时间的影响 在焯制 50 s、30 °C 条件下, 考察不同搁置时间的影响 (表 3)。结果表明, 搁置时间的延长同样会导致羰基值显著上升和苦杏仁苷含量降低。结合生产批次衔接与设备运行效率, 建议将湿料搁置时间控制在 1~3 h 内。

表 3 搁置时间对焯桃仁品质的影响 ($\bar{X} \pm s, n=3$)

Table 3 Effect of storage time on the quality of blanched *Prunus davidiana* seeds ($\bar{X} \pm s, n=3$)

Sample number	Storage duration/h	Acid value	Carbonyl value	Content of amygdalin/%
Y17	1	0.6±0.01	4.5±0.05	4.0±0.07
Y18	2	0.6±0.01	7.9±0.08	3.7±0.07
Y19	3	0.4±0.01	10.1±0.09	3.6±0.06
Y20	4	0.4±0.01	11.2±0.11	3.3±0.05
Y21	5	0.4±0.01	13.5±0.14	3.1±0.06

2.1.4 干燥温度的影响 焐制并搁置后，于不同温度下干燥，结果发现干燥温度升高，尤其是超过 70 ℃后，羰基值明显上升，苦杏仁苷含量轻微下降。为保证干燥效率同时避免过度氧化，干燥温度选择 60~80 ℃范围较为合理。

2.2 响应面法工艺优化结果

在单因素试验基础上，采用 Box-Behnken 设计进行响应面优化(表4)，以羰基值和苦杏仁苷含量为主要响应值，探究各因素间的交互作用并建立预测模型。

表4 响应面设计因素与水平
Table 4 Factors and levels for response surface design

Levels	Factor			
	A (Blanching time/s)	B (Storage temperature/℃)	C (Storage duration/h)	D (Drying temperature/℃)
-1	50	20	1	60
0	70	30	2	70
1	90	40	3	80

2.2.1 模型建立与显著性检验 通过对试验结果(表5)进行多元回归拟合，得到羰基值(Y_1)关于焐制时间(A)、搁置温度(B)、搁置时间(C)、干燥温度(D)的二次多项式回归模型： $Y_1=8.6+0.175A+2.71B+2.89C+3.59D-0.275AB-0.15AC-0.15AD+1.25BC+0.8BD+0.925CD-1.42A^2+0.154\ 2B^2-0.620\ 8C^2+0.354\ 2D^2$ 。该模型方差分析(ANOVA)结果显示(表6)，模型 F 值为 48.73， $p<0.000\ 1$ ，表明模型极显著；失拟项 $p=0.244\ 3>0.05$ ，不显著，说明模型拟合良好。 $R^2=0.979\ 9$ ，调整 $R^2=0.959\ 8$ ，表明该模型能解释 97.99%的响应值变化；预测 $R^2=0.897\ 6$ ，说明模型具有良好的预测能力。模型中一次项 B、C、D，二次项 A^2 ，以及交互项 BC、BD、CD 的 p 值均小于 0.05，影响显著，再次验证了搁置温度、搁置时间、干燥温度及其交互作用是影响羰基值的关键因素。

表5 响应面试验设计及结果
Table 5 Response surface design and experimental results

Serial number	Blanching time/s	Storage temperature/℃	Storage duration/h	Drying temperature/℃	Carbonyl value	Content of amygdalin/%
1	90	30	3	70	10.0	3.4
2	70	30	3	80	16.3	3.3
3	70	40	2	80	16.9	3.2
4	70	30	1	80	7.7	3.5
5	90	30	1	70	4.5	3.8
6	50	40	2	70	10.1	3.4
7	70	20	1	70	3.9	3.9
8	70	30	2	70	9.2	3.6
9	70	30	2	70	9.2	3.6
10	50	30	2	60	4.2	3.6
11	70	20	2	60	3.0	3.8
12	50	30	3	70	9.0	3.2
13	50	30	1	70	2.9	4.0
14	70	30	2	70	8.1	3.6
15	70	20	3	70	6.2	3.7
16	70	20	2	80	9.6	3.6
17	50	30	2	80	10.9	3.7
18	50	20	2	70	4.7	3.9
19	70	30	3	60	7.5	3.6
20	90	30	2	60	4.0	3.6
21	70	40	1	70	7.1	3.5
22	70	40	2	60	7.1	4.0
23	90	40	2	70	9.8	3.5
24	90	30	2	80	10.1	3.4
25	70	30	1	60	2.6	3.7
26	70	30	2	70	8.2	3.6
27	90	20	2	70	5.5	3.9
28	70	30	2	70	8.3	3.6
29	70	40	3	70	14.4	3.3

表6 回归方程方差分析

Table 6 Analysis of variance(ANOVA) for the regression equation

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F value	p value	Significance
Model	374. 40	14	26. 74	48. 73	<0. 000 1	**
A-Blanching time	0. 3675	1	0. 367 5	0. 669 6	0. 426 9	
B-Storage temperature	88. 02	1	88. 02	160. 39	<0. 000 1	**
C-Storage duration	100. 34	1	100. 34	182. 83	<0. 000 1	**
D-Drying temperature	154. 80	1	154. 80	282. 07	<0. 000 1	**
AB	0. 3025	1	0. 302 5	0. 551 2	0. 470 1	
AC	0. 090 0	1	0. 090 0	0. 164 0	0. 691 6	
AD	0. 090 0	1	0. 090 0	0. 164 0	0. 691 6	
BC	6. 25	1	6. 25	11. 39	0. 004 5	**
BD	2. 56	1	2. 56	4. 66	0. 048 6	**
CD	3. 42	1	3. 42	6. 24	0. 025 6	**
A ²	13. 09	1	13. 09	23. 86	0. 000 2	**
B ²	0. 154 2	1	0. 154 2	0. 280 9	0. 604 4	
C ²	2. 50	1	2. 50	4. 56	0. 051 0	
D ²	0. 813 6	1	0. 813 6	1. 48	0. 243 5	
Residual	7. 68	14	0. 548 8			
Lack of fit	6. 46	10	0. 646 3	2. 12	0. 244 3	
Pure error	1. 22	4	0. 305 0			
Cor total	382. 09	28				

** express extremely significant($P<0. 01$)

2.2.2 响应面交互作用分析 响应面图(图2)直观反映了各显著交互因素对羰基值的影响。曲面坡度越陡,表明因素间的交互作用越显著。分析发现,搁置温度(B)、搁置时间(C)与干燥温度(D)之间的交互作用(BC、BD、CD)显著($p<0. 05$),其响应面曲面较为陡峭;其中,搁置温度与搁置时间(BC)的交互作用最显著($p=0. 004 5$),表明控制焯后湿桃仁在高温下的停留时间是防止酸败的首要环节。而涉及焯制时间(A)的交互作用项(AB、AC、AD)均不显著($p>0. 05$),其响应面图在此从略。

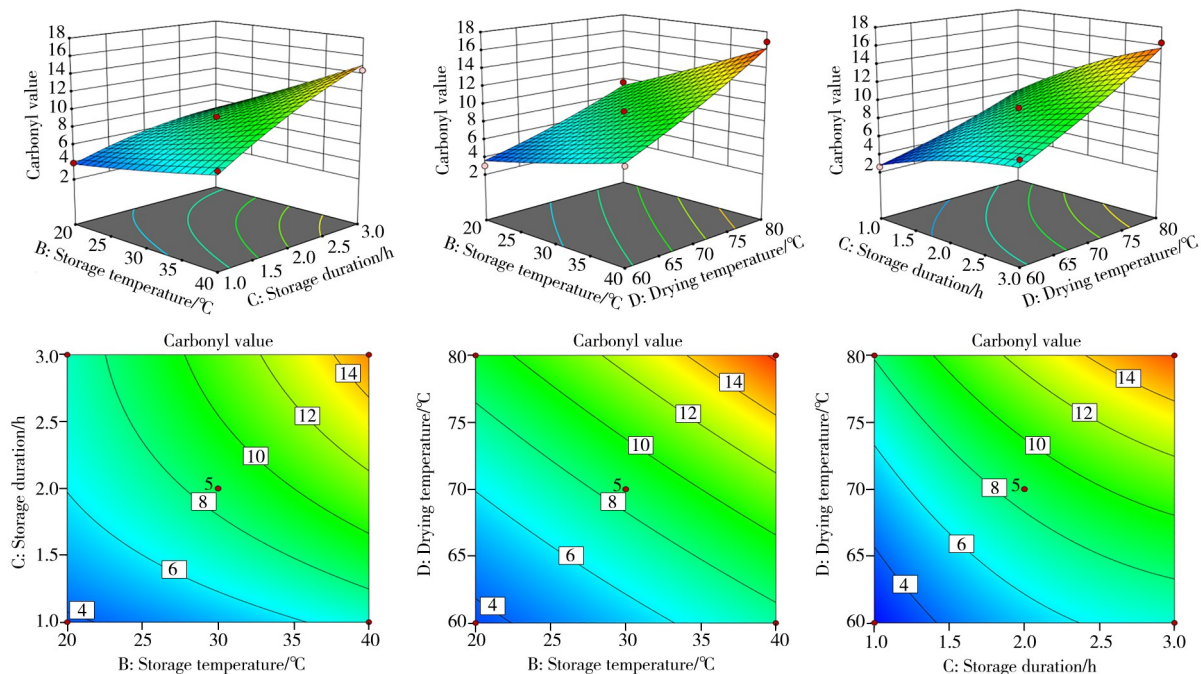


图2 显著因素交互作用对焯桃仁羰基值影响的响应面和等高线图

Fig. 2 Response surface plots and contour plots demonstrating the interactive effects of significant factors on the carbonyl value of blanched *Prunus davidiana* seeds

2.2.3 苦杏仁苷响应面模型分析 同时以苦杏仁苷含量(Y_2)为响应值建立二次多项式模型。方差分析显示:模型 $F=3. 18$, $p=0. 019 0$, 虽达显著水平,但 $R^2=0. 761 1$, 调整 $R^2=0. 522 1$, 预测 $R^2=-0. 376 4$ (负值表明模型预测能力逊于均值),拟合优度与预测能力均不足。除一次项B、C、D外,所有交互项

及二次项 p 值均 >0.05 ，无显著影响。相比之下，羰基值模型拟合优良($R^2=0.979\ 9$, $p<0.000\ 1$)，能够精准反映工艺参数对油脂酸败的影响。因此，本研究确定以羰基值模型作为工艺参数寻优的核心依据，旨在优先控制极易劣变的油脂氧化指标；同时，将苦杏仁苷含量作为关键质量验证指标，确保优化工艺下其含量稳定，符合药典标准(不低于 1.5%)。

2.2.4 电子鼻数据的主成分分析 为解析焠桃仁炮制过程中挥发性气味的整体变化特征，本研究使用PEN3电子鼻系统(表7)采集样品挥发性信息，采样时间为 120 s 。选取传感器响应平稳时段($110\sim 112\text{ s}$)的数据进行后续分析。如图3所示，不同炮制工艺样品的传感器响应曲线形态与强度存在明显差异，初步表明其挥发性成分谱随工艺条件改变而发生系统性变化。进一步对传感器响应数据进行主成分分析(PCA)处理，结果如图4所示。前两个主成分(PC1与PC2)累计方差贡献率达 87.1% ，能够较好地解释数据中的主要变异。在PCA得分图中，不同工艺条件的样品呈现一定程度的聚集与分离趋势，说明电子鼻所获取的“气味指纹”可有效反映炮制工艺参数对样品整体挥发性特征的影响，这为后续基于气味的快速鉴别与工艺评价提供了依据。

表7 PEN3电子鼻系统各传感器名称及特点

Table 7 Names and characteristics of the sensors used in the PEN3 electronic nose system

Array number	Sensor name	Performance characteristic
1	W1C	Sensitive to aromatic components
2	W5S	Very sensitive to nitrogen oxides
3	W3C	Sensitive to ammonia water and aromatic components
4	W6S	Selective towards hydrogen gas
5	W5C	Sensitive to alkanes and aromatic components
6	W1S	Sensitive to methane
7	W1W	Sensitive to sulfides
8	W2S	Sensitive to ethanol
9	W2W	Sensitive to aromatic components and organic sulfides
10	W3S	Sensitive to alkanes

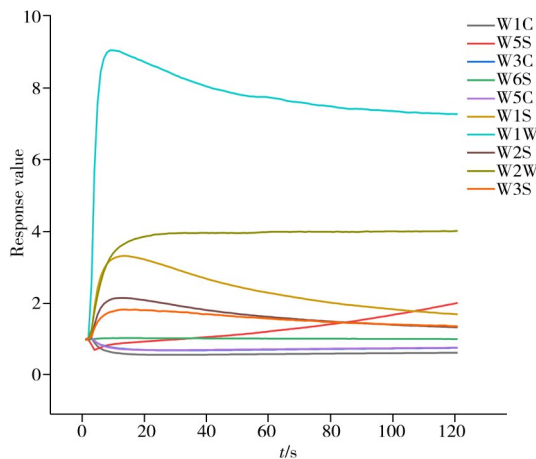


图3 不同焠桃仁样品的电子鼻传感器响应曲线

Fig. 3 Response curves of electronic nose sensors in the analysis of different blanched *Prunus davidiana* seed samples

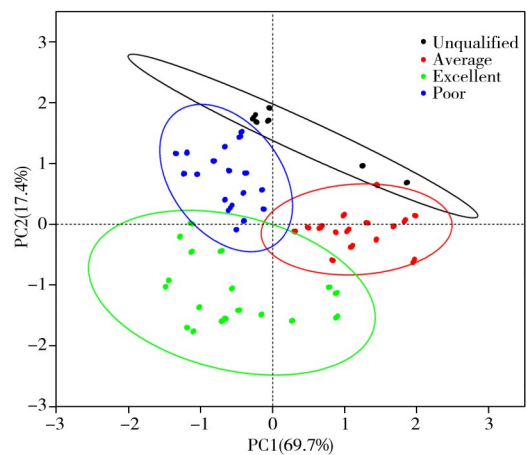


图4 不同焠桃仁样品挥发性气味的主成分分析

Fig. 4 Principal component analysis of odorous volatiles emitted from different blanched *Prunus davidiana* seed samples

2.2.5 基于偏最小二乘判别分析(PLS-DA)的特征传感器筛选与模型验证 为建立电子鼻响应信号与羰基值的定量关联，并识别关键特征传感器，采用PLS-DA构建判别模型。标准化回归系数(图5A)表明传感器W1W、W2W的响应值与羰基值呈正相关，而W1S、W5S呈负相关。进一步结合变量重要性投影(VIP)分析(图5B)，以VIP值 >1.0 为阈值，筛选出W1W、W2W、W1S、W5S作为对模型贡献最大的特征传感器，该结果与相关性热图(图6)相互印证，明确了上述4个传感器是表征油脂氧化酸败的关键气味响应单元。

以筛选出的4个特征传感器响应值为自变量，羰基值为因变量，建立PLS-DA定量模型。训练集留一交叉验证(图5C)结果显示模型 $Q^2>0.5$ ；置换检验(图5D)结果显著($p<0.05$)，表明模型稳健可靠，无过拟合现象。采用外部验证集对模型进行验证，得到预测值与实测值的平均相对误差 $<5\%$ (表8)。

以上结果表明, 基于电子鼻技术构建的 PLS-DA 模型可实现炮制过程中羰基值的快速、无损评估, 为燂桃仁炮制工艺的在线质量监控提供了方法学基础。

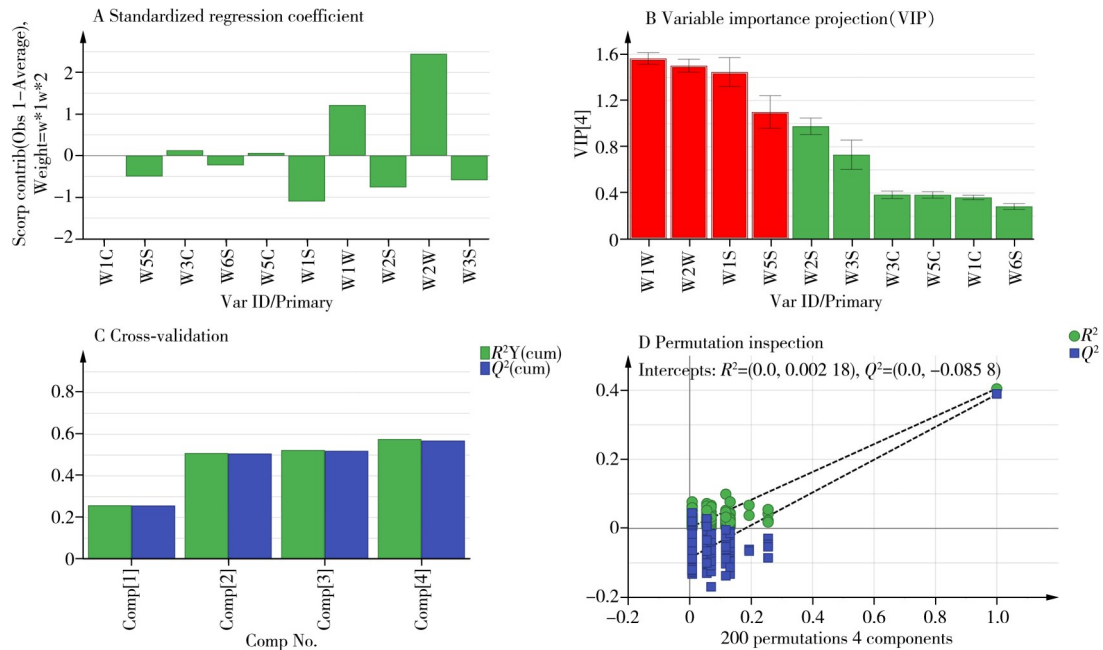


图5 基于电子鼻数据的燂桃仁偏最小二乘判别分析

Fig. 5 Partial least squares discriminant analysis of blanched *Prunus davidiana* seeds based on the electronic nose data

2.2.6 最佳工艺条件确定与验证 基于响应面模型, 预测的最佳炮制条件为: 燂制时间 50.14 s, 冷却温度 20.81 °C, 搁置时间 1.15 h, 干燥温度 66.31 °C, 在此条件下羰基值的预测值为 1.6。为便于实际操作, 将参数修正为: 燂制 50 s, 迅速冷却至 20 °C, 搁置 1 h, 于 65 °C 干燥。按此工艺制备 3 批样品进行验证, 结果 (表 9) 显示, 羰基值实测平均值为 1.7, 苦杏仁苷含量平均值为 4.1%, $RSD < 5\%$, 表明该工艺稳定、重现性好。采用 “2.2.5” 建立的 PLS-DA 模型对 3 批验证样品进行羰基值预测, 预测值分别为 1.7、1.6、1.7 (图 7), 与实测值的平均相对误差 $< 5\%$, 进一步证实了该模型在快速无损评估羰基值方面的准确性。

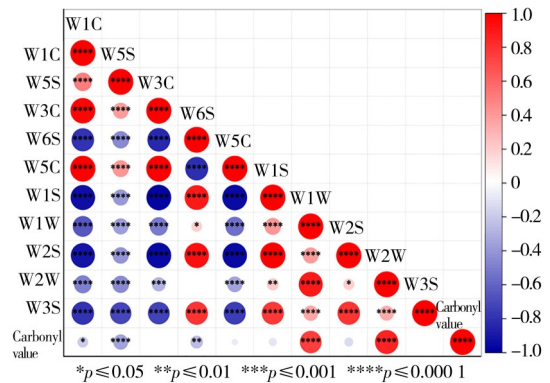


图6 电子鼻传感器响应值与羰基值的相关性热图

Fig. 6 Heatmap demonstrating the correlation between the electronic nose sensor response and the carbonyl value

表8 电子鼻 PLS-DA 模型对燂桃仁外部验证集 1 样品羰基值的预测结果

Table 8 Carbonyl values of external validation set 1 samples predicted using the electronic nose PLS-DA model

Sample number	Measured value	Predicted value	Relative error/%
Y5	7.3	7.0	2
Y6	7.0	6.8	3
Y15	14.1	13.9	1
Y19	10.1	9.8	3
Y20	11.2	10.7	4
Y21	13.5	14.0	4
Y25	8.1	7.9	2
Y26	9.2	9.5	3
Response surface 2	16.3	15.8	3
Response surface 4	7.7	7.6	1
Response surface 11	3.0	3.1	3
Response surface 16	9.6	9.3	3

(续表8)

Sample number	Measured value	Predicted value	Relative error/%
Response surface 18	4.7	4.9	4
Response surface 19	7.5	7.6	1
Response surface 21	7.1	6.8	4
Response surface 26	8.2	8.0	2
Response surface 29	14.4	15.0	4

表9 优化工艺验证结果
Table 9 Verification results of the optimized process

Batch	Carbonyl value	Content of amygdalin/%
I	1.8	4.0
II	1.7	4.1
III	1.7	4.1
RSD/%	3.3	1.4

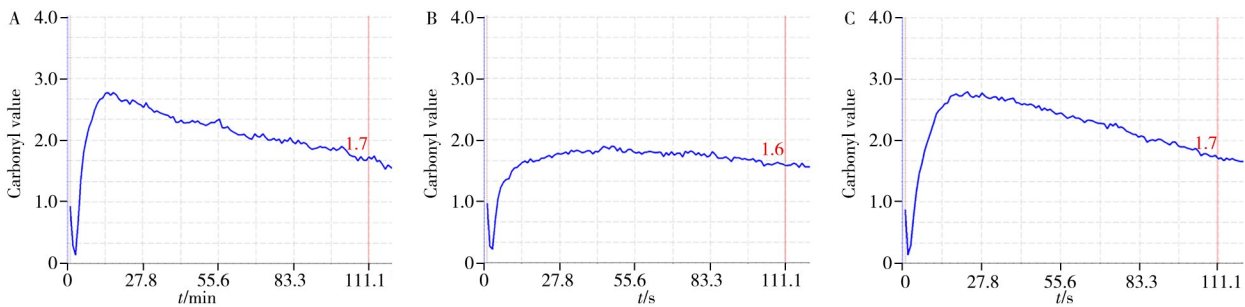


图7 PLS模型对3批验证样品羰基值的预测结果
Fig. 7 Carbonyl values of three batches of validation samples predicted using the PLS model

2.3 讨论

2.3.1 燂桃仁炮制目标的转变：从“杀酶保苷”到高效去皮与防酸败 苦杏仁苷为桃仁的主要活性成分之一， β -葡萄糖苷酶可使其水解，不仅降低药效还会生成氢氰酸而产生毒副作用^[24-25]，故传统观点主张以燂法实现“杀酶保苷”。然而，本研究发现完全杀酶需燂制 25 min 以上，此时饮片泛油、色泽加深，苦杏仁苷含量由 4.7% 降至 3.6%，不符合《中国药典》（2025 版）性状要求。燂后干燥饮片的酶活性较低，临床汤剂煎煮（约 1 h）足以使其失活；且燂制去除的外种皮中苦杏仁苷仅占原药材的 10.6%。历代本草及历版《中国药典》所载含桃仁成方制剂多系生品投料^[26]。综上，燂桃仁炮制的核心目标应定位于高效去皮与抑制油脂酸败，而非过度追求“杀酶保苷”。

2.3.2 诱发油脂酸败的关键工艺参数 单因素与响应面分析表明，燂后湿桃仁的搁置温度与搁置时间是影响羰基值的关键因素，二者交互作用极显著($p=0.0045$)。湿热状态下，搁置温度由 20℃ 升至 60℃ 时，羰基值由 5.8 升至 17.3（增幅近 200%）；搁置时间由 1 h 延长至 5 h 时，羰基值由 4.5 升至 13.5。同时，苦杏仁苷易水解或转化为 L-苦杏仁苷^[18-19, 27]。因此，对燂后中间产品实施快速冷却并严格控制低温搁置时间是防止品质劣变的首要环节。

2.3.3 电子鼻快速评价的可行性 本研究验证了电子鼻技术用于燂桃仁炮制过程质量快速评价的可行性。PCA 结果显示不同工艺样品的“气味指纹”存在整体性差异。PLS-DA 模型则筛选出与羰基值强相关的特征传感器(W1W、W2W、W1S、W5S)，其中 W1W、W2W(对硫化物敏感)与羰基值呈正相关，提示挥发性醛、酮及硫化物是关键气味物质。模型 $Q^2>0.5$ ，对验证样品羰基值的预测平均相对误差 $<5\%$ ，表明电子鼻技术结合化学计量学可实现炮制过程中关键劣变指标的快速、无损评价，为在线质量监控提供了技术基础。

2.3.4 与文献的量化对比 与已有报道相比，本研究的核心优势在于：结合电子鼻技术，精准识别并量化了诱发油脂酸败的关键参数(搁置温度与搁置时间)^[28]，实现了炮制过程在线质量控制。关键参数对比如表 10 所示。

表 10 本研究与文献报道的燂桃仁炮制工艺关键参数对比

Table 10 Comparison of the key process parameters of blanched *Prunus davidiana* seeds between this study and literature reports

Key points of processing technology	Content of amygdalin/%	Degree of sourness (Carbonyl value)	Process characteristics and limitations	Reference
Boil in boiling water for 3 minutes → soak in cold water for 1 minute → dry at 60 °C for 4 hours	2. 1	Not reported	Failure to investigate the changes in product quality caused by the failure to dry in a timely manner (i. e. , temperature and time of storage) during the industrial production process; The content of amygdalin in the optimized process is relatively low	[11]
Boil in boiling water for 3 minutes → cool soak for about 5 minutes; dry at 80 °C	Not specified	Not specified	Failure to investigate the changes in product quality caused by the failure to dry in a timely manner (i. e. , temperature and time of storage) during the industrial production process	[15]
Boil in boiling water for 3 minutes → soak in cold water for 1 minute to remove skin → boil in boiling water for another 10 minutes → dry at 60 °C for 4 hours	2. 1~2. 6	Not reported	Emphasis is placed on the principle of “killing enzymes and preserving glycosides”. After peeling the skin, boiling in boiling water for 10 minutes is added. However, there is a lack of systematic investigation into the multiple factors involved in the cooking process, resulting in significant loss of amygdalin and affecting processing efficiency	[24]
Boil water for 50 seconds → rapidly cool to 20 °C → let it sit for ≤1 hour → dry at 65 °C	4. 1	1. 7	Based on industrialization practice, the impact of various factors on product quality was systematically examined, and key parameters (shelving temperature time) were identified; The carbonyl value of the obtained decoction pieces (1. 7) is much lower than the pharmacopoeia limit (10. 0), while ensuring a high content of amygdalin (4. 1%); Combining electronic nose to achieve online detection of the processing process	This present study

3 结 论

本研究通过响应面法成功优化了燂桃仁的炮制工艺, 确定最优参数为: 燂制 50 s, 迅速冷却至 20 °C, 搁置时间不超过 1 h, 于 65 °C 干燥。该工艺稳定可行, 能有效抑制燂桃仁炮制过程中的油脂酸败(羰基值降至 1. 7), 并保障苦杏仁苷含量(4. 1%)稳定且符合药典标准。同时, 本研究证实了基于电子鼻与化学计量学(PCA、PLS-DA)的方法可实现对燂桃仁炮制过程中关键劣变指标—羰基值的快速、无损评价, 筛选出的特征传感器(W1W、W2W、W1S、W5S)为在线质量监控提供了特异性响应单元。该研究为燂桃仁饮片的生产规范化和智能化质量控制提供了新的科学依据和技术手段。

参考文献:

- [1] Chinese Pharmacopoeia Commission. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Volume 1*. Beijing: China Medical Science Press (国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部. 北京: 中国医药科技出版社), **2025**: 298-299.
- [2] Li R, Li Z M, Zhang Y, Li M, Zhou R R, Hou J C, Tao X H. *Chin. J. Tradit. Chin. Med. Pharm.* (李冉, 李志鸣, 张艺, 李明, 周冉冉, 侯鉴宸, 陶晓华. 中华中医药杂志), **2024**, 39(8): 4425-4428.
- [3] Tao H J. *Collected Commentaries on the Materia Medica*. Beijing: People's Medical Publishing House (陶弘景. 本草经集注. 北京: 人民卫生出版社), **1994**: 472.
- [4] Jing M, Li C W, Zhang X L. *J. Chin. Med. Pharmacol.* (景鸣, 李成文, 张喜莲. 中医药学报), **2026**, 54(2): 1-5.
- [5] Huang H. *Zhang Zhongjing's 50 Medicinal Syndromes. 3rd ed.* Beijing: People's Medical Publishing House (黄煌. 张仲景 50 味药证. 3 版. 北京: 人民卫生出版社), **2008**: 277.
- [6] Deng J, Ye M Q, Peng J, Wu M H, Ma Z G, Zhang R R, Cao H, Zhang Y. *Chin. Tradit. Pat. Med.* (邓静, 叶梦倩, 彭杰, 吴孟华, 马志国, 张睿蕊, 曹晖, 张英. 中成药), **2023**, 45(11): 3713-3717.
- [7] Zhang Z J. *The Golden Chamber's Jade Letter Classic*. Shanghai: Shanghai Ancient Books Publishing House (张仲景. 金匮玉函经. 上海: 上海古籍出版社), **1996**: 204.
- [8] Zhai W M, Wen J, Xu X F, Zhang H X, Li G, Wang Y J, Jiang S L, Liu Y Q, Zhang X Y, Yang C, Li X R. *Mod. Chin. Med.* (翟为民, 文佳, 徐新房, 张海霞, 李干, 王煜杰, 姜水蓝, 刘艺淇, 张欣悦, 杨超, 李向日. 中国现代中药), **2024**, 26(6): 1048-1052.
- [9] Zheng R H, Sun D M, Duan Z W, Liu X X, Feng Y W, Wei C J, Chen X D, Li Z Y. *Nat. Prod. Res. Dev.* (郑蓉慧, 孙冬梅, 段志文, 刘晓霞, 冯涌微, 位翠杰, 陈向东, 李振雨. 天然产物研究与开发), **2024**, 36(10): 1751-1760, 1799.

- [10] Zhou G M, Wang X, He C Z, Yu H S, Li Z, Song W, Zhang Y, Li W L. *Chin. Tradit. Herb. Drugs*(周国铭, 王玺, 何成峙, 余河水, 李正, 宋纹, 张营, 李文龙. 中草药), **2024**, 55(13): 4565-4574.
- [11] Zhang X N, Wei H Z, Lü S, Zhang D, Xiao X, Rao Y. *Chin. J. Tradit. Chin. Med. Pharm.* (张晓男, 魏惠珍, 吕尚, 张丹, 肖雄, 饶毅. 中华中医药杂志), **2020**, 35(1): 403-407.
- [12] Gao W H, Wang Y X, Sun X, Zhang R T. *Mod. Food Sci. Technol.* (高万亨, 王宇晓, 孙欣, 张仁堂. 现代食品科技), **2026**, <https://doi.org/10.13982/j.mfst.1673-9078.2026.9.0323>.
- [13] Abuzar, Sharif R H, Sharif K M, Arshad R, Haq U L, Ashraf W, Rehman A. *Food Rev. Int.*, **2024**, 40(10): 3530-3554.
- [14] Rudke M R C, Torres S M T, Zielinski F A A, Ferreira S R S. *Food Hydrocoll.*, **2024**, 153: 109991.
- [15] Lu H W, Yao F, Ye H F, Zhang W J. *Pop. Stand.* (卢红委, 姚芳, 叶红芳, 张伟金. 大众标准化), **2020**, (24): 247-248.
- [16] Zhang C C, Wang C H, Li X J, Cheng X M, Wang Y L, Qi S L, Zhang D Q, Liu P, Yue P F, Liu W. *Chin. J. Hosp. Pharm.* (张聪聪, 王长虹, 李兴佳, 程雪梅, 王永丽, 戚胜兰, 张定棋, 刘平, 岳鹏飞, 刘伟. 中国医院药学杂志), **2022**, 42(4): 347-355.
- [17] Huang X L, Wu W J, Chen H J, Fang X J, Han Y C, Mu H L, Niu B, Sun P L, Yu H Y. *J. Chin. Inst. Food Sci. Technol.* (黄欣莉, 吴伟杰, 陈杭君, 房祥军, 韩延超, 穆宏磊, 牛犇, 孙培龙, 郁海燕. 中国食品学报), **2023**, 23(4): 146-156.
- [18] Zhang K Q, Chen Y, Wang J N, Jiang H J, Xu X, Du X G, Zhang H, Yan J Z. *China J. Chin. Mater. Med.* (张克清, 陈燕, 汪佳楠, 姜慧洁, 许鑫, 杜新刚, 张慧, 颜继忠. 中国中药杂志), **2019**, 44(21): 4641-4647.
- [19] Zhang Y Y, Wei J H, Lu C S, He Z Y, Gan J Y, Feng X. *Chin. Arch. Tradit. Chin. Med.* (张妍妍, 韦建华, 卢澄生, 何泽源, 甘金月, 冯旭. 中华中医药学刊), **2022**, 40(1): 234-241.
- [20] Bian X K, Zhao Q L, Huang K D, Bu F S, Zhu Z H, Guo S, Yan H, Wang T J, Zhao J J, Qian D W, Duan J A. *Chin. J. Pharm. Anal.* (卞晓坤, 赵秋龙, 黄楷迪, 卜凡淑, 朱振华, 郭盛, 严辉, 王团结, 赵建军, 钱大玮, 段金厥. 药物分析杂志), **2020**, 40(1): 123-131.
- [21] Tang Y C, Hu Y F, Guo S B, Chen W, Zhou G F, Gong X C, Li W L. *J. Instrum. Anal.* (汤瑜晨, 胡云飞, 郭抒博, 陈伟, 周桂芳, 龚行楚, 李文龙. 分析测试学报), **2024**, 43(11): 1794-1802, 1812.
- [22] Liu Q, Xiao J C, Zhang W F, Gao Y J, Wei M, Zhan R T, Lin B S. *J. Guangzhou Univ. Tradit. Chin. Med.* (刘青, 肖炯昌, 张文芳, 高永坚, 魏梅, 詹若挺, 林碧珊. 广州中医药大学学报), **2022**, 39(11): 2639-2645.
- [23] Ren Y T, Ao R G L, Wang H H, Wang Y N, Mi Z Y, Zhang X H, Pan Z, Zhao X, Zuo T T. *J. Instrum. Anal.* (任娅婷, 敖日格乐, 王红红, 王艳楠, 秘增云, 张秀慧, 潘卓, 赵璇, 左甜甜. 分析测试学报), **2026**, 45(4): 735-744.
- [24] Ma Y H, Kou N N, Song W T, Li D, Wang S J. *Cent. South Pharm.* (马艳红, 寇娜娜, 宋婉婷, 李丹, 王淑君. 中南药学), **2023**, 21(6): 1447-1452.
- [25] Mosayyebi B, Imani M, Mohammadi L, Akbarzadeh A, Zarghami N, Edalati M, Alizadeh E, Rahmati M. *Mater. Chem. Phys.*, **2020**, 246: 122841.
- [26] Li S Z. *Compendium of Materia Medica*. Shang Z J, collated. Beijing: People's Medical Publishing House(李时珍. 本草纲目. 尚志均, 辑校. 北京: 人民卫生出版社), **1975**: 1471.
- [27] Zhang X L, Zhang Z P, Deng L H, Huang Y, Ding Q, Tian Q Q. *J. Chin. Med. Mater.* (张雪兰, 张志鹏, 邓李红, 黄瑶, 丁青, 田清清. 中药材), **2019**, 42(12): 2803-2808.
- [28] Bozhou Yonggang Decoction Pieces Factory Co., Ltd. China Patent (亳州市永刚饮片厂有限公司. 中国专利), 202210979124.3.

(责任编辑: 盛文彦)