

· 理工研究 ·

温度对艾草不同部位药性影响的太赫兹光谱分析

孙树祥^{1,2,3}, 梅红樱^{1,2,4*}, 刘真¹, 郑新艳^{1,2}, 孙东雪¹, 司仪寒¹

(1. 黄淮学院 电子信息学院, 河南 驻马店 463000; 2. 河南省智慧照明重点实验室, 河南 驻马店 463000;
3. 电子科技大学重庆微电子产业技术研究院, 重庆 401331;
4. 信息功能材料结构与器件安徽普通高校重点实验室, 安徽 阜阳 236037)

摘要:艾草具有抑菌、抗虫、抗病毒等巨大的应用价值,同一株艾草的入药部位不同,药性是有差异的。不同的加热温度也一定程度上影响中药成分的提取,稍不注意就会严重影响中草药的实际药效。太赫兹时域光谱技术作为未来无损检测的新技术,成为近年来药物检测领域的研究热点。本文以河南省驻马店市泌阳县地区艾草为研究对象,利用自行搭建的太赫兹时域光谱系统,测量了艾草不同部位和不同煎煮温度下的太赫兹光谱。利用相关模型提取了艾草的太赫兹频谱、透射率和吸收系数等参数,以此分析艾草药性。本工作为艾草在生活中的具体应用方法奠定数据基础,促进艾草从传统用法到科学用法的转变。

关键词:太赫兹时域光谱;艾草;温度;部位

中图分类号:O434.3 文献标识码:A 文章编号:2095-8978(2023)02-0101-05

DOI:10.16593/j.cnki.41-1433/s.2023.02.015

艾草作为“草中钻石”具有抑菌、抗虫、抗病毒等巨大的应用价值,正所谓“小艾草,大功效”,对中医药的发展起了重要作用^[1-2]。但是,人们对它的认知往往仅存于表面,靠古书记载或者民间流传,如使用时需要水煮、燃烧等各种方法才能最大可能发挥出药性等,缺乏现代科学原理的阐述^[3]。自新冠病毒爆发以来,人们对中草药的关注和应用更是上了一个阶层,因此对中草药的质量提供科学判定是非常有必要的^[4]。

现代的中药成分检测技术主要有两大类^[5]:第一类是传统鉴别方法,如基原鉴定、性状鉴定、显微鉴定等;第二类是现代鉴定方法,主要有理化鉴定和色谱鉴定两种,理化鉴定的原理是利用中药材中含有的某些化学成分的物理或化学反应来鉴定中药材的真伪。这些鉴别方法资料不够完善,成本偏高,且需要专业人才操作。

物质被太赫兹脉冲辐照,在相互作用的过程中,表现出强烈的吸收和色散特性,具有指纹谱性,可以用来鉴别物质的种类。因此,太赫兹时域光谱技术作为一种无损检测手段,被广泛地应用于食品药品安全检查领域。燕芳^[6]等借助透射式的太赫兹时域光谱、DFT 模型等技术对中草药甘草中的甘草酸、甘草次酸以及甘草苷等主要成分进行了光谱研究,完成了物质的定性分析工作。刘燕德^[5]等采用太赫兹光谱技术研究了四种常见的贝母,并建立了多种分类模型,对贝母的种类进行了实践应用,识别率高达 97.49% 以上,为把控中药材的质量提供了一种新的手段。殷明^[7]等研究了黄酮类化合物在太赫兹波段的吸收光谱,并结合深度学习模型定量地分析了不同浓度含量的黄酮类物质,表明太赫兹时域光谱技术在中草药检测方面具有重要的应用价值。彭滢^[8]等结合太赫兹技术和密度泛函理论,对松油醇含量的变化进行检测,精确地分析出不同生长年限和纯度的艾绒。

综上,太赫兹时域光谱技术是现代中草药成分鉴定方法中最有前景的定性定量探测方法之一。同一株艾草的入药部位不同,药性是有差异的,不同的加热温度也一定程度上影响中药成分的提取,稍不注意就会

收稿日期:2022-09-30

基金项目:国家自然科学基金(62204094);中国博士后科学基金(2021M700685);河南省科技攻关项目(232102311204, 222102310286, 232102210173);阜阳师范大学省部级科研平台开放课题(FSKFKT015D)。

作者简介:孙树祥(1990—),男,河北承德人,讲师,博士,电子科技大学重庆微电子产业技术研究院博士后,研究方向:太赫兹传感器研究。

* 通信作者:梅红樱(1990—),女,河南驻马店人,讲师,博士,研究方向:太赫兹时域光谱检测技术。E-mail: hymeihh@163.com。

严重影响中草药的实际药效,甚至关乎人们的生命。本文是基于自行搭建的太赫兹时域光谱系统,从太赫兹的频谱、透射率和吸收系数等角度对艾草的不同部位和不同烹煮温度下的药性进行分析,为艾草在生活中的具体应用方法奠定数据基础,指导艾草使用者从传统用法向精确用法转变。

1 基本原理

1.1 样品制备

在本实验中,所使用的艾草是从河南省驻马店市泌阳县田地采集,经过筛选和晒干处理,然后将艾草放置在不同温度的生活用水中,比如 25 °C、50 °C、80 °C 等,烹煮 20 min 后将艾草取出来并用鼓风机干燥箱烘干,分别摘取艾草的叶、茎、根等部位进行研磨,随后用 200 目筛子过滤。借助电子天平分别称取一定质量的艾草根、艾草沫和艾草绒,大约在 0.1~0.2 g 范围,通过压片机对粉末进行压片,压力设置为 30 MPa。样品直径约 13 mm,厚度大约为 8 mm。

1.2 实验装置

太赫兹时域光谱是一种无损光谱检测手段,由太赫兹辐射源、样品架、太赫兹探测器、位移台等部分组成,如图 1 所示。其中,飞秒激光器为整个系统的光源部分,购买于德国的 Toptica 公司,中心波长是 780 nm,重复频率是 80 MHz,脉宽 < 100 fs,功率为 120 mW。分束晶体将飞秒激光脉冲分为两束,一束作为激发脉冲,另外一束作为采样脉冲。首先,飞秒激光激发脉冲经过透镜聚焦到碲化镉材料的光电导天线上辐射出太赫兹光源,产生的太赫兹光斑直径大约是 3 mm,脉冲宽度是 0.2 ~ 2.7 THz。太赫兹脉冲经过抛物镜组准直聚焦到样品架上。其次,另外一束采样飞秒激光脉冲经过位移台、反射镜、透镜等聚焦到碲化镉晶体上,经过四分之一波片时线偏振光转化为圆偏振光,后经过渥拉斯顿棱镜,由晶体的双折射效应辐射出两束强度相等的光束进入探测器。若此时透过样品的太赫兹电场也聚焦到碲化镉晶体上采样光聚焦的相同位置处时,由于晶体的双折射效应,太赫兹电场会改变晶体极化率进而改变采样光的偏振,这样从渥拉斯顿棱镜辐射出的两束光的强度会有差别,通过锁相放大器可以将这个差值探测出来。因此,利用电光采样的原理,可以实现太赫兹脉冲的探测。系统中的太赫兹产生和探测部分封闭在有机玻璃罩中,所有实验过程中充入氮气,降低太赫兹系统中的湿度至 5% 以下,排除水汽吸收,提高信噪比。测试过程:首先是空测太赫兹信号,当作系统的背景;其次是测试不同烹煮温度、不同部位艾草的太赫兹信号。

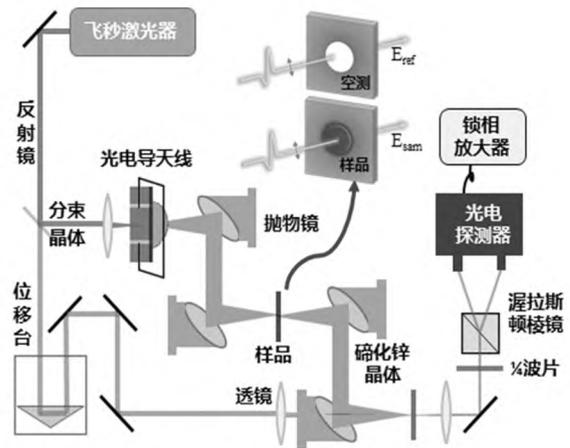


图 1 太赫兹时域光谱系统

1.3 实验方法

实验记录参考太赫兹时域信号和样本的太赫兹时域信号,利用快速傅里叶变换算法可以得到光谱。根据菲涅耳公式,从文献^[7]中可以知道,对于薄膜,太赫兹时域光谱的透射公式为:

$$T(\omega) = \frac{E_{\text{样品}}(\omega)}{E_{\text{衬底}}(\omega)} = \frac{1+n}{1+n+Z_0\sigma(\omega)d}$$

而文中艾草样本的厚度在毫米量级,远远大于薄膜的尺寸,当作块体处理。对于块体,太赫兹透射公式可以表述为:

$$T(\omega) = \frac{E_{\text{样品}}(\omega)}{E_{\text{衬底}}(\omega)} = \frac{4n}{(n+1)^2} \exp\left[-i(n-1)\frac{\omega d}{c}\right]$$

进而可以得到材料的折射率。

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \varphi(\omega)$$

运用折射率、消光系数和吸收系数之间的关系,得到材料的消光系数和吸收系数如下:

$$k(\omega) = \frac{c}{\omega d} \ln\left[\frac{4n}{T(\omega)(n+1)^2}\right]$$

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{d} \ln \left[\frac{T(\omega)(n+1)^2}{4n} \right]$$

其中, d 代表样品的厚度, c 是光速, ω 是角频率。

2 分析与讨论

本文的数据处理过程全部是通过软件 Labview 完成的,通过调入衬底和样品信号,借助编写的程序进行傅里叶变换和光学常数的计算,如图 2 所示。

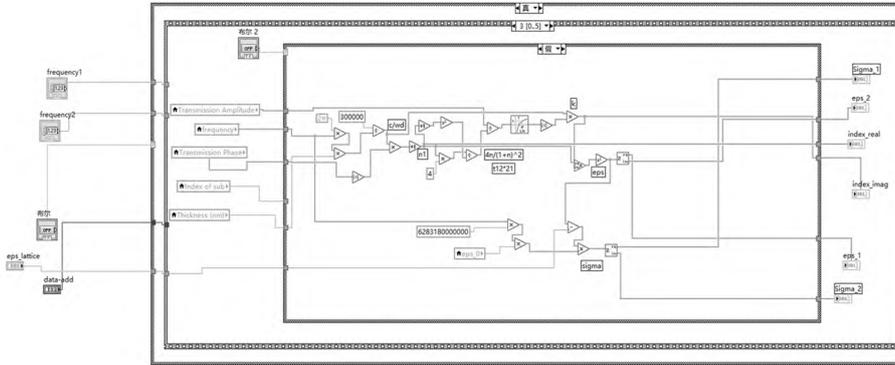


图 2 Labview 软件进行数据处理

图 3 展示的是空测状态与 80 °C 下煮煮过的艾草的太赫兹时域光谱信号,由于艾草具有比空气大的折射率,因此,一定厚度的艾草的时域信号会往后延迟,延迟的时间长度 Δt 由样品的厚度决定,其一般的计算公式是:

$$\Delta t = \frac{d(n-1)}{c}$$

其中, d 是样品的厚度, n 是样品的折射率, c 是光速。

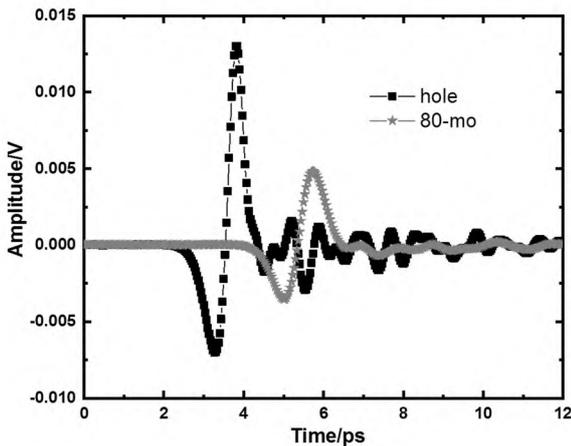


图 3 80 °C 下艾草与空测时的太赫兹时域光谱

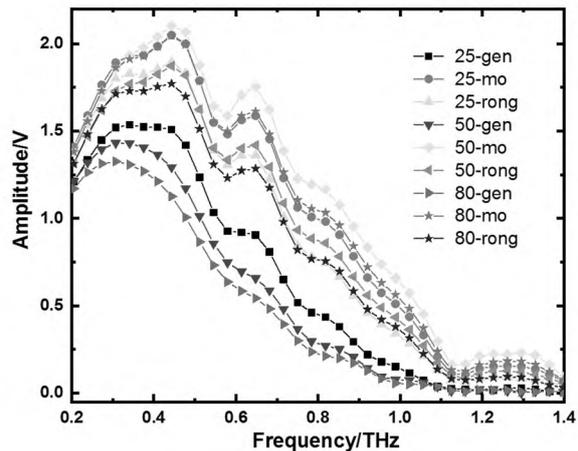


图 4 不同温度下艾草不同位置的太赫兹波段频域光谱

至今为止,艾草中的化合物已有 300 余个,当艾草与太赫兹脉冲相互作用时,各化学成分会对太赫兹波具有一定的吸收和色散,吸收的多少会不同程度地影响艾草的太赫兹脉冲幅度,因此,艾草的太赫兹透射信号比空测情况的信号弱,如图 4 所示。一般太赫兹时域信号不能够直观地观察物质的吸收,在数据处理过程中,一般将测试的信号进行傅里叶变换,得到太赫兹信号的频谱展现在图 4 中。可以看出,艾草对太赫兹系统频谱的高频部分 (>1.4 THz) 具有强烈的吸收。另外,从傅里叶变换的频谱还可以看出,针对同样的样品直径和厚度,艾草的部位不同,频谱的中心频率、吸收峰位置和强度都略有不同。通过对数据的整理和分类,来研究煮煮温度和艾草部位在太赫兹光谱下的光电特性,进而分析艾草的药效成分分布,推动艾草产业的高质量发展。

图 5 给出了艾草在 25 °C、50 °C 和 80 °C 下不同部位的太赫兹光谱。一般太赫兹幅度表示物质成分的多少,针对不同温度下的样品固定其水平位置在某一频率处,发现根部的幅值相对艾叶都较低,说明艾草的主

要成分都存在于艾叶中。

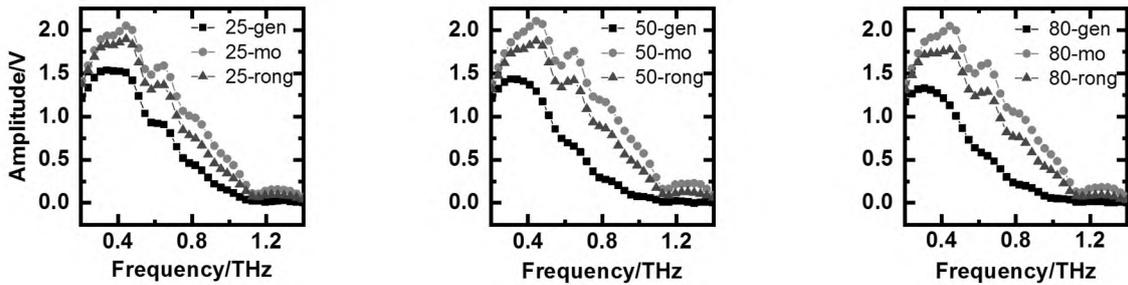


图 5 不同温度下的太赫兹光谱对比展示

如图 6 所示,对于同一根部位的原料来说,烹煮温度越高,艾草烘干后的太赫兹频谱越低。可能是高温煮过的艾草,大部分成分物质都已挥发或者他们的分子结构已经受到温度的破坏,药效成分大部分都被提取于溶液中,因此,剩余的艾草成分含量较少,太赫兹脉冲的幅度较低。在艾草成分中占主要含量的松油醇属于易挥发性物质,在 20 min 内,经过不同温度的烹煮,成分的损耗几乎类似,所以艾草的沫、绒部分太赫兹光谱幅度随温度的变化相对较小,但依然可见 80℃ 的位置比较低,物质成分损耗的多一些。

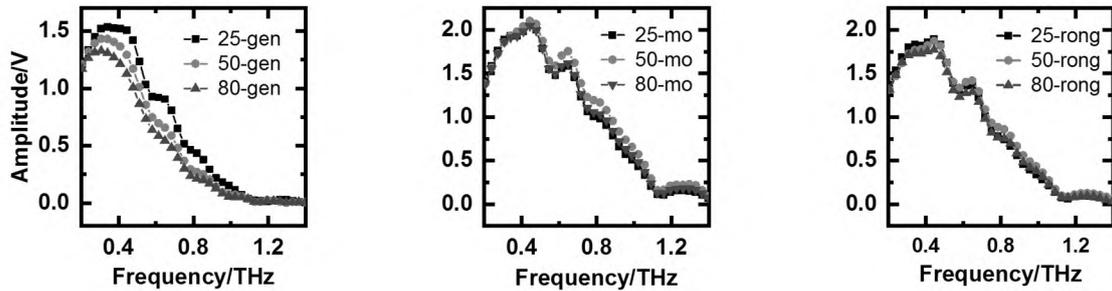


图 6 不同部位下的太赫兹光谱对比展示

为了正确地分析上述结果,现对数据做进一步的透射率处理。透射率是指物质的太赫兹频谱与小孔的太赫兹频谱的比值。在分析过程中排除了物质之外的其他测量环境的干扰,一般物质所含成分越多,太赫兹幅度越高,透射率越高,或者说物质在温度的影响下损耗的越多,太赫兹幅度越低,物质的透射率越低。图 7 为不同烹饪温度下艾草不同部位的太赫兹波段透射光谱。从图 7 中可以发现,艾草的不同部位在不同烹饪温度下的信号的透射率随着太赫兹频率的增加都在近似线性地降低。对于同一部位的艾草来说,透射率与烹饪温度呈负相关的关系,说明艾草随着烹饪温度的增加,艾草的物质成分损耗加快;对同一温度的艾草来说,根、绒、沫的透射率依次递增,说明艾草的主要成分存在于叶中,叶中含有的营养成分和有效成分强于艾草的根部位。

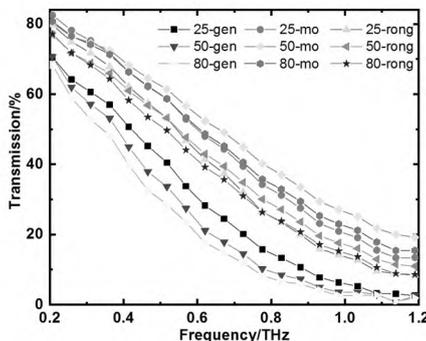


图 7 不同烹饪温度下艾草不同部位的太赫兹波段透射光谱

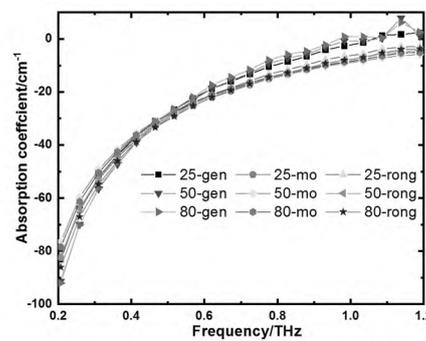


图 8 不同烹饪温度下艾草不同部位的太赫兹波段吸收系数光谱

吸收系数光谱可以用来表征物质在与太赫兹脉冲相互作用过程中光波被吸收的多少,一般吸收系数越大,物质的透射幅度越低,所含成分越少;吸收系数越小,物质的透射幅度越高,所含成分越多,但是这也要考虑物质的有效频段。对艾草不同烹饪温度和不同部位的太赫兹吸收系数进行比较,如图 8 所示。对于同一部位的艾草来说,烹饪温度越高,高频的吸收系数大,进而表明物质所含成分越少,大部分成分已经损耗;对于同一烹饪温度的艾草来说,根部的吸收系数相比较于其他部位较高,所含的有效成分较低。

3 结语

借助自行搭建的太赫兹时域光谱系统,以本地采集的艾草为研究对象,无损检测了艾草不同部位及不同烹煮温度下的光学特性,在这一过程中排除了栽培技术、加工炮制、储藏等多个因素的影响,保留了物质完整的分子结构。实验结果表明,艾草不同部位及不同烹煮温度下的频域谱、透射光谱、吸收光谱等,具有明显差异,意味着太赫兹时域光谱技术可以方便快捷地来评估艾草药性情况,为艾草的广泛推广与应用提供实验基础。

参考文献:

- [1] 薛贵民,赵晨光,薛金凤,等.艾草种子的化学成分研究[J].中草药,2022,53(9):2605-2601.
- [2] 陈文东.艾草抑菌抗炎作用研究[J].井冈山大学学报(自然科学版),2021,42(4):69-63.
- [3] 刘畅.宋代艾草的应用:以社会生活为面向的思考[J].唐山师范学院学报,2021,43(5):76-81.
- [4] Chen Min,Wen ShanShan,Wang Rui, et al. Advanced Development of Supercritical Fluid Chromatography in Herbal Medicine Analysis [J]. Molecules, 2022, 27(13): 4159-4159.
- [5] 刘燕德,徐振,胡军,等.基于太赫兹光谱技术的贝母品种鉴别方法研究[J].光谱学与光谱分析,2021,41(11):3357-3362.
- [6] 燕芳,张俊林,刘成毫,等.基于太赫兹辐射的甘草主成分光谱分析[J].红外技术,2021,43(3):279-283.
- [7] 殷明,王建林,黄浩亮,等.基于太赫兹时域光谱技术的黄酮类化合物研究[J].光谱学与光谱分析,2020,40(12):3919-3924.
- [8] Y. Shao, D. Zhu, Y. Wang, et al., Moxa Wool in Different Purities and Different Growing Years Measured by Terahertz Spectroscopy [J]. Plant Phenomics, 2022,2022: 9815143.
- [9] 刘泉澄,张祺,李桂琳,等.2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪的太赫兹光谱特性[J].光学学报,2021,41(14):1430002.

(编辑:严佩峰)

Study on Medicinal Components of Artemisia Argyi Based on Terahertz Time—Domain Spectroscopy

SUN Shuxiang^{1,2,3}, MEI Hongying^{1,2,4*}, LIU Zhen¹,
ZHENG Xinyan^{1,2}, SUN Dongxue¹, SI Yihan¹

(1. School of Electronics and Information, Huanghuai University, Zhumadian 463000, China;

2. Henan Provincial Key Laboratory of Smart Lighting, Zhumadian 463000, China;

3. Chongqing Institute of Microelectronics Industry Technology, UESTC, Chongqing 401331, China;

4. Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Informatics of Anhui Educational Institutions, Fuyang 236037, China)

Abstract: Artemisia argyi has great application value benefits from the excellent features such as antibacterial, insect resistance, antiviral and so on. Different parts of the artemisia argyi always exhibit distinct medicinal properties. The heating temperature also affects the extraction of the medicinal components in artemisia argyi to a certain extent. A little mistake will seriously affect the actual effectiveness of Chinese herbs. Terahertz time—domain spectroscopy (THz—TDS) is a non—destructive testing technology. It has become a research hotspot in the drug detection field in recent several years. In this paper, the artemisia argyi from Biyang county, Zhumadian, Henan is obtained as research object. The terahertz spectra of the artemisia argyi for the different parts and cooking temperatures including the stem, root, and leaf are investigated. The terahertz frequency spectra, transmittance, and absorption coefficient are extracted, and then explore the medicinal properties. This work provides database support for the using of the artemisia argyi in people's life, promotes the transition from traditional method to scientific method.

Keywords: terahertz time—domain spectroscopy; artemisia argyi; temperature; parts