

不同干燥方式对祖师麻有效成分含量的影响

张金, 张超*

(山东中医药大学药学院, 济南 250355)

[摘要] **目的:**比较不同干燥方式对祖师麻有效成分含量的影响。**方法:**采用 HPLC 测定祖师麻甲素和伞形花内酯、紫丁香苷含量,流动相均为乙腈-0.1% 甲酸水(15:85),检测波长依次为 326,265 nm;利用 UV 测定总香豆素含量,检测波长 326 nm。通过单因素试验考察自然晒干、自然阴干、烤箱干燥、真空干燥对祖师麻中祖师麻甲素、伞形花内酯、紫丁香苷和总香豆素含量的影响。**结果:**不同干燥方式对祖师麻甲素质量分数的影响顺序为真空干燥 > 80 °C 烘干 > 40 °C 烘干 > 50 °C 烘干 > 自然阴干 > 60 °C 烘干 > 105 °C 烘干 > 自然晒干,伞形花内酯为 80 °C 烘干 > 自然阴干 > 真空干燥 > 105 °C 烘干 > 50 °C 烘干 > 60 °C 烘干 > 40 °C 烘干 > 自然晒干,紫丁香苷为 40 °C 烘干 > 自然阴干 > 自然晒干 > 真空干燥 ≈ 50 °C 烘干 > 60 °C 烘干 > 80 °C 烘干 > 105 °C 烘干,总香豆素为真空干燥 > 自然阴干 > 50 °C 烘干 > 自然晒干 > 60 °C 烘干 > 80 °C 烘干 > 40 °C 烘干 > 105 °C 烘干。**结论:**真空干燥能最大程度地保存各有效成分,其次为自然阴干和 50 °C 烘干。建议产地加工生产时采用自然阴干;若产地或饮片厂家条件允许,建议采用 35 °C 真空干燥,其次选择 50 °C 烘干。

[关键词] 祖师麻;干燥方法;祖师麻甲素;伞形花内酯;总香豆素;紫丁香苷

[中图分类号] R283.3;R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)16-0048-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014160048

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140627.0947.107.html>

[网络出版时间] 2014-06-26 10:33

Effects of Different Drying Methods on Contents of Active Components in Cortex Daphnes

ZHANG Jin, ZHANG Chao*

(School of Pharmacy, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Ji'nan 250355, China)

[Abstract] **Objective:** To compare effects of different drying methods on contents of active components in Cortex Daphnes. **Method:** HPLC was adopted to determine contents of syringin, daphnetin and umbelliferone with mobile phase of acetonitrile-0.1% formic acid (15:85) and detection wavelength at 265, 326 nm, respectively. The content of total coumarins was determined by UV at a wavelength of 326 nm. Effects of different drying methods on contents of active components in Cortex Daphnes were investigated by single factor test. **Result:** The content line of daphnetin by different drying methods was vacuum drying > oven drying at 80 °C > oven drying at 40 °C > oven drying at 50 °C > drying in the shade > oven drying at 60 °C > oven drying at 105 °C > drying in the sun, the content line of umbelliferone was oven drying at 80 °C > drying in the shade > vacuum drying > oven drying at 105 °C > oven drying at 50 °C > oven drying at 60 °C > oven drying at 40 °C > drying in the sun, the content line of syringin was oven drying at 40 °C > drying in the shade > drying in the sun > vacuum drying ≈ oven drying at 50 °C > oven drying at 60 °C > oven drying at 80 °C > oven drying at 105 °C, the content line of total coumarins was vacuum drying > drying in the shade > oven drying at 50 °C > drying in the sun > oven drying at

[收稿日期] 20131103(006)

[基金项目] 济南市高校院所自主创新科技计划项目(201102017)

[第一作者] 张金,在读博士,从事中药资源与中药质量控制研究,Tel:0531-89628081,E-mail:aazhangjin78527@126.com

[通讯作者] *张超,副教授,从事中药新制剂新技术和中药炮制研究,Tel:0531-89628590,E-mail:zhangchaotcm@126.com

60 °C > oven drying at 80 °C > oven drying at 40 °C > oven drying at 105 °C. **Conclusion:** Vacuum drying could maximally preserve active components, followed by natural drying in the shade and oven drying at 50 °C. It recommended natural drying in the shade when processing in production place; if conditions allowed in origin or pieces manufacturers, vacuum drying at 35 °C was the best method to dry Cortex Daphnes, followed by oven drying at 50 °C.

[**Key words**] Cortex Daphnes; drying method; daphnetin; umbelliferone; total coumarins; syringin

祖师麻功效祛风湿、活血止痛,含有以祖师麻甲素和伞形花内酯为代表的小分子香豆素类成分^[1-3],该类成分易随水蒸气蒸馏;紫丁香苷亦可作为祖师麻药材及其制剂质量控制的指标^[4-6],但该成分稳定性差,易被氧化,对光、热敏感,致使不同干燥方式对祖师麻有效成分的影响较大。目前祖师麻产地采收后多采用随机自然干燥方式,但干燥方式对祖师麻有效成分的影响尚未见报道。故本实验以祖师麻甲素、伞形花内酯、总香豆素、紫丁香苷为评价指标,考察常用干燥方式对祖师麻有效成分的影响,为完善该药材采收后的加工方法提供参考。

1 材料

1100 系列高效液相色谱仪(G1312A 型二元泵, G1315B 型紫外检测器, G1316A 型柱温箱, 美国安捷伦科技公司), UV3010 型紫外分光光度计(日本日立公司), AE240 型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司), GZX-DHG 型电热恒温鼓风干燥箱(山东潍坊医疗器械厂), DZF6030 真空烘箱(南京神威制药设备有限公司)。祖师麻药材采自甘肃省陇南市康县,采集时间 2013 年 5 月下旬,经山东中医药大学周凤琴教授鉴定为瑞香科植物黄瑞香 *Daphne giraldii* Nitsche 的茎皮和根皮;祖师麻甲素、伞形花内酯和紫丁香苷对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为 110900-200405, 111739-200501, 111574-200502), 甲醇、乙腈均为色谱纯,水为高纯水,其他试剂为分析纯。

2 方法与结果

2.1 祖师麻甲素和伞形花内酯的含量测定

2.1.1 供试品溶液制备 精密称取干燥样品 0.25 g, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 mL, 称定质量, 超声处理 30 min, 冷却至室温, 用甲醇补足减少的质量, 摇匀, 即得。

2.1.2 色谱条件 Kromasil C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相乙腈-0.1% 甲酸水(15:85), 检测波长 326 nm, 流速 1.0 mL·min⁻¹。

2.2 紫丁香苷的含量测定

2.2.1 供试品溶液制备 精密称取干燥样品

0.25 g, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 70% 甲醇 50 mL, 称定质量, 超声处理 30 min, 放冷, 加 70% 甲醇补足减少的质量, 摇匀, 即得。

2.2.2 色谱条件 Kromasil C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相乙腈-0.1% 甲酸水(15:85), 检测波长 265 nm, 流速 1.0 mL·min⁻¹。

2.3 总香豆素的测定 量取 8.80 mg·L⁻¹ 祖师麻甲素对照品溶液和 **2.1.1** 项下供试品溶液适量, 于 200~700 nm 进行扫描, 结果显示二者均在 326 nm 处有特征吸收峰。取 **2.1.1** 项下供试品溶液于 326 nm 处测定吸光度, 平行测定 3 次, 计算总香豆素含量。

2.4 不同干燥方式考察 取大小均匀一致的鲜祖师麻样品 8 份, 每份 300 g, 置不锈钢托盘中, 使摊开面积和厚度尽量一致, 厚度约 3 cm, 分别采用不同方式干燥(自然晒干、自然阴干、烘箱干燥、真空干燥), 每隔 3 h 翻动 1 次, 晚上不翻动, 至祖师麻外观达到质硬而脆时停止干燥, 记录干燥时间。自然晒干为将鲜祖师麻样品置于室外自然晾晒; 自然阴干为将鲜祖师麻样品置于室内阴凉通风处自然阴干; 烘箱干燥为将鲜祖师麻样品, 分别置于烘箱内恒温 40, 50, 60, 80, 105 °C 烘干; 真空干燥为将鲜祖师麻样品置于真空干燥箱内, 于 35 °C 减压干燥, 当窗口有雾气时即打开擦干。取各干燥品 100 g 粉碎, 使通过二号筛, 备用。按 2010 年版《中国药典》一部附录 IX H 水分测定第一法测定各样品水分。取各样品 3 份, 分别按 **2.1.1**, **2.2.2**, **2.3** 项下方法测定, 按干燥品计算祖师麻甲素、伞形花内酯、紫丁香苷和总香豆素含量, 结果见表 1。

由表 1 可知, 不同干燥方式样品中祖师麻甲素质量分数排序为真空干燥 > 80 °C 烘干 > 40 °C 烘干 > 50 °C 烘干 > 自然阴干 > 60 °C 烘干 > 105 °C 烘干 > 自然晒干; 伞形花内酯质量分数排序为 80 °C 烘干 > 自然阴干 > 真空干燥 > 105 °C 烘干 > 50 °C 烘干 > 60 °C 烘干 > 40 °C 烘干 > 自然晒干; 紫丁香苷质量分数排序为 40 °C 烘干 > 自然阴干 > 自然晒干 > 真空干燥 ≈ 50 °C 烘干 > 60 °C 烘干 > 80 °C 烘

干 > 105 ℃ 烘干; 总香豆素质量分数排序为真空干燥 > 自然阴干 > 50 ℃ 烘干 > 自然晒干 > 60 ℃ 烘干 > 80 ℃ 烘干 > 40 ℃ 烘干 > 105 ℃ 烘干; 4 个指标成分的质量分数排序均处于前 4 位的干燥方式仅有真空干燥, 考察 4 个指标成分的质量分数排序均处于前 5 位时又增加 2 种干燥方法, 即自然阴干和 50 ℃ 烘干。不同干燥方式对总香豆素质量分数的影响最小, 其次为紫丁香苷; 但干燥方式对祖师麻甲素和伞形花内酯的影响很大, 而且两者的变化趋势不具有有一致性。自然阴干耗时最长, 其次为自然晒干, 人工干燥较自然干燥方式节省时间, 而且自然干燥含水量约 10%, 较人工干燥高。

表 1 不同干燥方式对祖师麻有效成分质量分数的影响 (n=3)

干燥方法	干燥时间 /h	干燥后水分 /%	祖师麻甲素 /mg·g ⁻¹	伞形花内酯 /mg·g ⁻¹	紫丁香苷 /mg·g ⁻¹	总香豆素 /mg·g ⁻¹
自然阴干	144	11.40	1.178	0.328	5.876	3.653
自然晒干	30	9.95	0.594	0.118	5.745	3.408
40 ℃ 烘干	12	8.17	1.303	0.126	6.792	3.101
50 ℃ 烘干	12	6.44	1.302	0.221	5.461	3.417
60 ℃ 烘干	12	5.95	0.742	0.155	5.331	3.311
80 ℃ 烘干	10	5.32	1.461	0.445	5.201	3.227
105 ℃ 烘干	8	5.10	0.712	0.223	4.368	2.961
真空干燥	8	7.06	1.719	0.259	5.461	3.672
RSD/%	-	-	35.69	47.17	12.35	7.44

注: 同一指标成分的 RSD 可判断干燥方式对指标成分影响的大小, “-”表示未计算。

3 讨论

通过对祖师麻不同干燥方式的考察, 发现真空干燥能最大程度地保存各有效成分, 其次为自然阴干和 50 ℃ 烘干, 其他干燥方式对各有效成分影响较大。自然阴干不用任何仪器设备, 最经济、最实用, 但效率最低, 建议产地加工生产时采用。人工干燥

中真空干燥和 50 ℃ 烘干均较快, 若产地或饮片厂家条件允许, 最好采用 35 ℃ 真空干燥, 其次再选择 50 ℃ 烘干。

含量测定时发现 80 ℃ 烘干样品中各有效成分含量虽降低不多, 但 HPLC 中色谱峰却与其他干燥方式样品存在较大差异, 105 ℃ 烘干的色谱峰亦差异很大。推测原因可能是高温干燥对祖师麻中有效成分影响较大, 祖师麻甲素和伞形花内酯为小分子香豆素类成分, 可随水蒸气蒸馏, 若干燥温度过高, 水蒸气蒸发过快, 可能造成 2 种小分子香豆素的损失, 80 ℃ 和 105 ℃ 烘干还可能还存在祖师麻乙素和瑞香素-8-O-葡萄糖苷等苷类成分向苷元祖师麻甲素转化^[7-8], 伞形花内酯在不同干燥方式下亦可能存在转化。

[参考文献]

- [1] 王明时, 于明, 张元君. 祖师麻化学成分的研究[J]. 中草药通讯, 1976, 7(10): 13.
- [2] 王明时, 玛莱娜·戈加泽. 祖师麻化学成分的研究(第二报)[J]. 中草药, 1980, 11(2): 49.
- [3] 苏娟. 黄瑞香活性成分的研究[D]. 上海: 第二军医大学, 2007.
- [4] 齐香君, 李楠, 单燕凤, 等. HPLC 法测定祖师麻中紫丁香苷[J]. 中草药, 2005, 36(8): 1243.
- [5] 张晓萍, 丁永辉, 李玲莉, 等. HPLC 法测定祖师麻膏药中祖师麻甲素和紫丁香苷[J]. 中成药, 2011, 33(10): 1727.
- [6] 周颖, 庞兴寿. 祖师麻注射液紫丁香苷和祖师麻甲素的含量测定[J]. 中国药业, 2010, 19(4): 25.
- [7] 位海强, 袁才英, 杨金凤, 等. 祖师麻质量标准研究[J]. 广东药学, 2004, 14(3): 1.
- [8] 杨春辉. 祖师麻提取物中三种成分的含量测定及相关经皮给药研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.

[责任编辑 刘德文]