

浙贝母无硫化产地加工工艺的比较

程斌^{1,2*}, 杨雄志¹

(1. 浙江医药高等专科学校, 浙江 宁波 315100; 2. 浙江中医药大学, 杭州 310053)

[摘要] **目的:**比较在4种无硫化产地加工条件下,浙贝母的产品外观及内在质量,为筛选出技术先进、适合推广的浙贝母产地加工工艺提供参考。**方法:**以成品外观、含水量、贝母素甲和贝母素乙含量为指标,比较贝壳粉吸附、生切烘干、冷冻干燥、微波干燥4种产地加工工艺对浙贝母外观和质量的影响。采用HPLC-ELSD测定贝母素甲和贝母素乙含量,流动相乙腈-水-二乙胺(70:30:0.03),流速 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,漂移管温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,载气流速 $2.2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。**结果:**各工艺条件下成品外观差异较大,以冷冻干燥品为最佳;含水量均符合2010年版《中国药典》规定。贝母素甲和贝母素乙含量测定的线性范围分别为 $0.925\sim 4.625, 0.94\sim 4.7\text{ }\mu\text{g}$;贝母素甲和贝母素乙总量的平均回收率 98.58% 。各工艺条件下贝母素甲和贝母素乙总量存在一定差异,冷冻干燥品中含量最高,微波干燥品和生切烘干制品次之,贝壳粉吸附制品含量最低。**结论:**浙贝母质量应从源头上注重产地加工的安全性,建议可采用微波干燥代替传统的产地加工方法。

[关键词] 浙贝母; 产地加工法; 微波干燥; 贝母素甲; 贝母素乙

[中图分类号] R282.4;R284.1;R282.71 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)22-0012-04

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2014220012

Comparison Among Different Processing Technologies in Producing Areas of *Fritillariae Thunbergii* Bulbus Without Vulcanization

CHENG Bin^{1,2*}, YANG Xiong-zhi¹

(1. Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo 315100, China;

2. Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, China)

[Abstract] **Objective:** To compare product appearance and internal quality of *Fritillariae Thunbergii* Bulbus under four different origin processing technologies without vulcanization, in order to provide experimental evidence for selecting a origin processing technology which is advanced and suitable for promotion. **Method:** Taking product appearance, moisture content, peimine and peiminine content as indicators, effects of four different origin processing technologies on product appearance and internal quality of *Fritillariae Thunbergii* Bulbus were compared, including shell powder drying, sliced drying, freeze drying and microwave drying. HPLC-ELSD was adopted to determine contents of peimine and peiminine with mobile phase of acetonitrile-water-diethylamine (70:30:0.03), flow rate of $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, drift tube temperature of $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ and carrier gas flow rate of $2.2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. **Result:** Product appearance was quite different under various process conditions, freeze drying product was the best; moisture content conformed standards in the 2010 edition of <Chinese Pharmacopoeia>. Linear ranges of peimine and peiminine were $0.925\sim 4.625\text{ }\mu\text{g}$ and $0.94\sim 4.7\text{ }\mu\text{g}$; average recovery of total content of peimine and peiminine was 98.58% with RSD of 1.3% . Total content of peimine and peiminine had some differences under various process conditions, freeze drying product was the highest, microwave drying and sliced drying followed, shell powder drying product was the lowest. **Conclusion:** Quality of *Fritillariae Thunbergii* Bulbus should focus on security of origin processing technology, microwave drying process can be instead of

[收稿日期] 20140412(007)

[基金项目] 浙江省教育厅科研项目(Y201226174);高等学校访问工程师校企合作项目(FW2012004);校级科研课题(ZPCSR2010002)

[通讯作者] *程斌,硕士,讲师,从事中药化学成分及质量研究,Tel:0574-88223013,E-mail:44418972@qq.com

traditional origin processing technologies.

[**Key words**] *Fritillariae Thunbergii Bulbus*; origin processing technologies; microwave drying; peimine; peiminine

浙贝母具清热散结、化痰止咳的功效,是浙江道地药材“浙八味”之一,主产地在宁波鄞州和浙江磐安等地区。由于浙贝母鳞茎表皮保水作用较强,不易干燥,长时间保存会发霉变质,因此在采挖出土后必须对其进行适当产地加工处理,采用一定方法干燥。目前,浙贝母均为农户自发种植和加工,加工方法尚未完全统一且技术较为落后,大多数农户还是采用传统或硫磺熏蒸的加工方法,影响了浙贝母使用的安全性且质量不易控制,致使其使用和出口受到限制^[1-3]。本实验以成品外观、含水量、贝母素甲和贝母素乙含量为评价指标,比较了贝壳粉吸、生切烘干、冷冻干燥、微波干燥4种无硫化产地加工工艺,为研究易于推广且适合大规模生产的浙贝母产地加工方法提供实验依据。

1 材料

1100系列液相色谱仪(美国安捷伦公司, Alltech2000型蒸发光散射检测器), Milli-Q型超纯水制备机(美国密理博公司), FA2104B型电子天平(上海精密科学仪器有限公司), DHG-9146A型电热恒温鼓风干燥箱(上海苏达实验仪器有限公司), Alpha 1-2 LD plus型冷冻干燥机(德国 Christ公司), WBA-10型实验室微波干燥灭菌机(贵阳新奇微波工业有限责任公司)。

浙贝母药材均采自浙江宁波鄞州区章水镇,经浙江医药高等专科学校杨雄志教授鉴定为百合科植物浙贝母 *Fritillaria thunbergii* 的新鲜鳞茎;贝母素甲、贝母素乙对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为110750-201110,110751-201111),乙腈为色谱纯,水为自制超纯净水,其他试剂均为分析纯。

2 方法及结果

2.1 样品的加工 将浙贝母新鲜鳞茎除杂洗净,分别采用贝壳粉吸、生切烘干、冷冻干燥、微波干燥4种不同干燥方法进行加工处理。

2.1.1 贝壳粉吸 取鲜贝母挑选去芯,洗净,撞击除去外皮,拌入煨过的贝壳灰吸去浆汁,每100 kg贝母加贝壳灰4 kg,放置过夜,次日摊晒,连晒3~4 d,堆2~3 d,晒至干,即得。

2.1.2 生切烘干 取鲜贝母挑选去芯,洗净,机器切片,厚约2~3 mm,置电热恒温鼓风干燥箱中于85℃连续干燥10 h,即得。

2.1.3 冷冻干燥 取鲜贝母挑选去芯,洗净,预冻-40℃过夜,置冷冻干燥机中,挂瓶干燥,2.4 Pa干燥30 h^[4-5],即得。

2.1.4 微波干燥 取鲜贝母挑选去芯,洗净,置微波干燥灭菌机中,功率2.0 kW,微波频率2 450 MHz,设定温度80℃,干燥5 h^[6-7],即得。

2.2 外观及水分测定 取2.1项下各浙贝母加工品,观察样品的外观形态,依据2010年版《中国药典》一部附录IX H水分测定法中第一法(烘干法)项下要求测定每个样品的含水量。精密称定样品质量,将样品平铺于干燥至恒重的扁形称瓶中,打开瓶盖于100~105℃干燥5 h,将瓶盖盖好,移置干燥器中,冷却30 min,称定质量,于100~105℃干燥1 h,冷却,称定质量,至连续2次称重的差异不超过5 mg为止。根据减失的质量计算样品含水量^[8],结果见表1。

2.3 贝母素甲、贝母素乙的含量测定 浙贝母中主要有效成分为生物碱类,而生物碱类成分主要以贝母素甲和贝母素乙为主。由于贝母素甲、贝母素乙属于异甾体生物碱,缺少发色团,采用常见的紫外吸收检测器不能很好地检测,根据2010年版《中国药典》(一部)“浙贝母”质量标准中含量测定方法,采用HPLC-ELSD同时测定浙贝母样品中贝母素甲、贝母素乙含量。

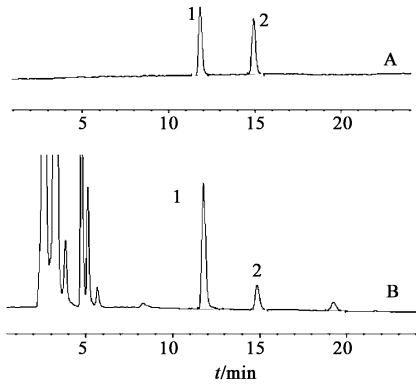
2.3.1 色谱条件 Agilent ZORBAX SB-C₁₈色谱柱(4.6 mm×250 mm,5 μm),流动相乙腈-水-二乙胺(70:30:0.03),流速0.8 mL·min⁻¹,进样量20 μL。ELSD参数为漂移管温度85℃,载气流速2.2 L·min⁻¹,见图1。

2.3.2 对照品溶液的制备 分别精密称取贝母素甲、贝母素乙对照品18.50,18.80 mg,置10 mL量瓶中,加甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,得混合对照品储备液;精密吸取该储备液1 mL至10 mL量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,即得。

2.3.3 供试品溶液的制备 精密称取样品粉末(过四号筛)约2 g,置圆底烧瓶中,加浓氨试液4 mL浸润1 h。精密加入三氯甲烷-甲醇(4:1)混合溶剂40 mL,称定质量,混匀,于80℃水浴加热回流2 h,放冷,加入混合溶剂补足减失的质量,滤过,精密量取续滤液10 mL,置蒸发皿中蒸干,残渣加甲醇溶解

表 1 各工艺条件下浙贝母样品外观及含水量 (n=3)

加工方法	外观	样品质量/g	干燥前质量/g	干燥后质量/g	含水量/%	平均值/%	RSD/%
贝壳粉吸附	灰黄	2.000	18.268	18.067	10.05	10.08	
		2.003	18.304	18.101	10.13		
		2.004	18.289	18.087	10.07		
生切烘干	浅黄	2.004	19.178	18.997	9.03	9.07	
		2.005	19.082	18.899	9.13		
		2.001	19.138	18.957	9.04		
冷冻干燥	黄白~浅白	2.002	18.610	18.436	8.69	8.75	6.95
		2.006	18.726	18.553	8.62		
		2.011	18.792	18.612	8.95		
微波干燥	浅黄~黄白	2.006	19.484	19.306	8.87	8.72	
		2.005	19.629	19.453	8.78		
		2.008	19.278	19.107	8.52		



A. 对照品; B. 供试品; 1. 贝母素甲; 2. 贝母素乙

图 1 浙贝母加工品提取液 HPLC-ELSD

并定量转移至 2 mL 量瓶中,加甲醇定容至刻度,摇匀,即得^[8]。

2.3.4 线性关系考察 精密吸取混合对照品溶液 5,10,15,20,25 μL ,按 2.3.1 项下色谱条件测定,以峰面积的对数值为纵坐标,进样量的对数值为横坐标,得贝母素甲和贝母素乙的回归方程依次为 $\lg Y = 1.573 \lg X + 2.295 (r = 0.999 8)$, $\lg Y = 1.545 \lg X + 2.269 (r = 0.999 7)$,线性范围 0.925 ~ 4.625, 0.94 ~ 4.7 μg 。

2.3.5 精密度试验 取同一样品溶液 20 μL ,按 2.3.1 项下色谱条件重复进样 6 次,计算贝母素甲和贝母素乙总含量的 RSD 0.97%,表明该方法精密度良好。

2.3.6 重复性试验 取同一样品 6 份,按 2.3.3 项下方法制备供试品溶液,按 2.3.1 项下色谱条件测定,计算贝母素甲和贝母素乙总含量的 RSD 1.8%,

表明该方法重复性良好。

2.3.7 稳定性试验 取同一份样品溶液,分别于 0,1,2,3,4,5 h 按 2.3.1 项下色谱条件测定,计算贝母素甲和贝母素乙总含量的 RSD 1.2%,表明该方法稳定性良好。

2.3.8 加样回收率试验 精密称取同一样品 6 份,各精密加入混合对照品溶液 3.6 mL,按 2.3.3 项下方法制备供试品溶液,按 2.3.1 项下色谱条件测定,计算回收率,见表 2,结果表明该方法稳定可靠。

表 2 浙贝母中贝母素甲和贝母素乙含量测定的加样回收率试验

称样量/g	样品中量/mg	测得量/mg	回收率/%	平均值/%	RSD/%
1.011 3	1.333 9	2.663 2	98.99	98.58	1.27
1.010 5	1.332 8	2.651 2	98.18		
1.006 7	1.327 8	2.619 9	96.22		
1.002 9	1.322 8	2.658 7	99.48		
1.026 1	1.353 4	2.690 1	99.54		
1.031 6	1.360 7	2.691 3	99.09		

注:加入量均为 1.342 8 mg。

2.3.9 样品测定 精密称取不同加工条件处理的样品,按 2.3.3 项下方法制备供试品溶液,按 2.3.1 项下色谱条件测定,计算样品中贝母素甲和贝母素乙的含量,结果见表 3。

由试验数据可知,制品的外观形态以冷冻干燥为佳,呈黄白~浅白色,生切烘干和微波干燥制品因加热原因颜色变为浅黄色,但均优于贝壳粉吸附制品;4 种工艺条件下各样品的含水量存在一定差异,但均符合 2010 年版《中国药典》规定;贝母素甲和

表3 不同浙贝母样品中贝母素甲和贝母素乙的含量测定

样品	称样量 /g	贝母素甲 /%	贝母素乙 /%	总质量 分数/%	平均值 /%
贝壳粉吸-1	2.022 8	0.063	0.025	0.088	0.084
贝壳粉吸-2	2.028 8	0.058	0.021	0.079	
生切烘干-1	2.039 7	0.068	0.029	0.097	0.091
生切烘干-2	2.030 2	0.061	0.024	0.085	
冷冻干燥-1	2.030 7	0.071	0.031	0.102	0.103
冷冻干燥-2	2.036 5	0.074	0.030	0.104	
微波干燥-1	2.039 1	0.066	0.028	0.094	0.096
微波干燥-2	2.033 0	0.067	0.030	0.097	

贝母素乙的总量以冷冻干燥品最高,说明此条件下可最大限度地保留贝母素甲和贝母素乙,其次为微波干燥制品和生切烘干制品,贝壳粉吸附制品中指标成分含量最低。

3 讨论

浙贝母鳞叶外皮和芯芽中贝母生物碱含量高于去皮鳞叶,贝壳粉吸附工艺中因需撞击除外皮去鲜汁,使有效成分大量流失,致使活性成分含量偏低^[9]。生切烘干处理时不易产生松泡,但由于需要切成薄片干燥,成品质地较脆易碎裂且加工处理大量样品时操作较为困难。试验结果表明冷冻干燥制品的外观形态和内在品质均为最佳,但加工时需特定的冷冻干燥设备,投入较大且干燥时间较长,不适合大批量浙贝母的产地加工。微波干燥制品的外观、贝母素甲和贝母素乙总量仅次于冷冻干燥品,且

干燥速度较快,无外来污染物残留,不仅克服了传统干燥法中浙贝母有效成分易流失、安全性低等缺点,还能最大限度地保证药材质量不受影响,对环境无污染,且微波干燥技术和设备在药品、食品加工生产中已有应用,易于控制,适合大批量浙贝母的产地加工,加工成品质量可控易于推广。

[参考文献]

- [1] 张彦南,陆兵,王康才,等. 浙贝母主产地栽培品种与生产现状调查研究[J]. 中国现代中药, 2012, 14(10):42.
- [2] 任建萍,靖涛. 关于浙贝母产地加工的几个问题[J]. 山西职工医学院学报, 2010, 20(4):55.
- [3] 李林,陶正明,郑坚. 浙贝母不同加工方法的评价[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(15):1199.
- [4] 刘涌钢,王晓芳. 草莓冷冻干燥工艺研究[J]. 食品工业, 2012, 14(3):77.
- [5] 詹丽茵. 冷冻干燥技术的中药应用研究[J]. 中国医药导报, 2008, 5(22):26.
- [6] 张立彦,芮汉明. 微波干燥食品技术[J]. 食品工业, 1999, 11(1):45.
- [7] 张薇,邹兆重,刘慧珍,等. 微波干燥丹参药材及其质量评价研究[J]. 中国中医药信息杂志, 2010, 17(12):36.
- [8] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:274,附录 52
- [9] 胡梅素,祝明. 3种不同加工浙贝母总生物碱含量的比较[J]. 中国中药杂志, 1995, 20(3):157.

[责任编辑 刘德文]