

## 4 种根茎类中药材在简易库和冷藏库中的理化指标分析

吴翠<sup>1</sup>, 马玉翠<sup>1</sup>, 洪专<sup>2</sup>, 晋文慧<sup>2</sup>, 徐靛<sup>1</sup>, 巢志茂<sup>1\*</sup>

(1. 中国中医科学院 中药研究所, 北京 100700; 2. 国家海洋局 第三海洋研究所, 福建 厦门 361005)

**[摘要]** 目的:探究何首乌、白芷、三七、三七粉 4 种根茎类中药材在 2 种贮藏条件下外观及化学成分随贮藏时间的变化规律。方法:这 4 种中药材分别置于简易库和冷藏库中贮藏 27 或 33 个月。日光下观察药材的色泽。烘干法测定水分。高效液相色谱法测定化学成分的含量。结果:随着贮藏时间的延长,简易库和冷藏库中何首乌的色泽均逐渐加深,5-羟甲基糠醛的含量呈波动升高趋势;简易库中何首乌的二苯乙烯苷含量呈波动下降趋势,结合蒽醌含量呈波动升高趋势;冷藏库中二苯乙烯苷含量呈波动升高趋势,结合蒽醌含量变化不明显。两库中,白芷的色泽均逐渐加深,欧前胡素含量均未见明显变化;三七和三七粉的色泽,人参皂苷 R<sub>g1</sub>, R<sub>b1</sub> 及三七皂苷 R<sub>1</sub> 的含量均未见明显变化。结论:何首乌经 33 个月,白芷、三七、三七粉经 27 个月的贮藏,无论是简易库还是冷藏库,尽管发生了色泽和化学成分含量的轻度变化,但均在合格药材的质量标准范围内。

**[关键词]** 何首乌; 白芷; 三七粉; 贮藏; 5-羟甲基糠醛; 质量标准

**[中图分类号]** R284.1; R22; R2-03; R931.4; R243 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)08-0060-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfx.20180808

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180123.1556.029.html>

**[网络出版时间]** 2018-01-24 15:42

### Analysis on Physicochemical Indexes of Four Kinds of Rhizome Chinese Medicinal Herbs Stored in Simple and Cool Warehouses

WU Cui<sup>1</sup>, MA Yu-cui<sup>1</sup>, HONG Zhuan<sup>2</sup>, JIN Wen-hui<sup>2</sup>, XU Liang<sup>1</sup>, CHAO Zhi-mao<sup>1\*</sup>

(1. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China;

2. The Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China)

**[Abstract]** **Objective:** To explore the change rules of color and chemical components of four kinds of rhizome Chinese medicinal herbs [Polygoni Multiflori Radix (PMR), Angelicae Dahuricae Radix (ADR), Notoginseng Radix et Rhizom, powder of Notoginseng Radix et Rhizoma] under two kinds of storage conditions. **Method:** These Chinese medicinal herbs were stored in simple warehouse and cool warehouse for 27 or 33 months. Their color was then observed under the sunlight. Their water content was determined based on the drying method. The contents of chemical components were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) method. **Result:** With the increase of storage time, the color was deepened gradually and the content of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) was increased in a wavy way for PMR stored in simple warehouse and cool warehouse. The content of stilbene glycoside was decreased and the content of combined anthraquinones was increased in a wavy way for PMR stored in simple warehouse. The content of stilbene glycoside was increased in a wavy way and the content of combined anthraquinones had no significant change for PMR stored in cool warehouse. The color deepened gradually and the content of imperatorin had no significant change for ADR stored in both simple warehouse and cool warehouse. The contents of ginsenosides R<sub>g1</sub> and R<sub>b1</sub> and notoginsenoside R<sub>1</sub> as well as

**[收稿日期]** 20170807(014)

**[基金项目]** 国家中医药行业科研专项(201407005);现代农业产业技术体系建设专项资金资助(CARS-21)

**[第一作者]** 吴翠,在读硕士,从事中药材贮藏与包装研究,E-mail:wucuidalian@163.com

**[通信作者]** \*巢志茂,硕士,研究员,从事中药材贮藏与包装研究,E-mail:chaozhimao@163.com

the color of Notoginseng Radix et Rhizoma (NRR) and powder of Notoginseng Radix et Rhizoma showed no significant changes. **Conclusion:** The color and the contents of chemical components in PMR after 33 months and ADR, NRR and powder of NRR after 27 months storage in both simple warehouse and cool warehouse were changed slightly, but the quality of these four rhizome Chinese medicinal herbs were still controlled within the standard range.

[**Key words**] Polygoni Multiflori Radix; Angelicae Dahuricae Radix; powder of Notoginseng Radix et Rhizoma; storage; 5-hydroxymethylfurfural; quality standard

中药材的贮藏是从采收和初加工之后的重要环节。由于环境的影响,一些中药材会出现变色、虫蛀、走油、酸败、发霉、挥发等变质现象,影响其质量和临床疗效。中药材在贮藏过程中质量的变化多与化学成分的变化有关<sup>[1]</sup>。实验研究表明,随着贮藏时间的延长,贮藏了0,1,2,3,4年的山萸肉色泽由红色、黯红色、红褐色到褐色,5-羟甲基糠醛(5-HMF)的质量分数从未检测出上升到0.2928%<sup>[2]</sup>。金银花贮久色渐深,色泽从浅黄白色加深到棕褐色,绿原酸的质量分数从1.65%~1.78%下降到0.616%~0.632%<sup>[3]</sup>;贮藏12个月后绿原酸和木犀草苷的质量分数则下降了30%~40%<sup>[4]</sup>。叉蕊薯蓣霉变后新产生了4种皂苷元成分<sup>[5]</sup>。根据山萸肉的色泽和5-HMF的含量,建议贮藏期为1年<sup>[2]</sup>。根据金银花的色泽及绿原酸和木犀草苷的含量,建议贮藏期也为1年<sup>[4]</sup>。

总的来说,中药材在贮藏期间,药效物质会发生改变,要防止贮藏过程中中药材变质现象的发生,必须限定中药材的贮藏条件和期限,明确药效物质的变化规律,进而保证临床用药的安全可靠<sup>[6]</sup>。研究中药材在贮藏环节的理化性质的动态变化,对于制定一些中药材合理的贮藏期和保证中药材的质量具有重要意义。近年来,中药材的贮藏研究逐渐引起了社会的关注,2017年7月1日正式实施的《中华人民共和国中医药法》中第十七条提出“国家鼓励发展中药材现代流通体系,提高中药材包装、仓储等技术水平,建立中药材流通追溯体系”,要求发展包装、仓储等技术,确保中药材质量。2017年现代农业产业技术体系首次创建了中药材体系,设立了贮藏与包装岗位科学家,以期在贮藏与包装环节评价并保障中药材的质量。

目前,关于何首乌、白芷、三七及三七粉在贮藏过程中理化性质的动态变化尚未见报道,关于中药材贮藏的同类研究也较少。本文将何首乌、白芷、三七及三七粉分别贮藏于2种不同的仓库中,定期观察色泽、测定化学成分含量,以探究贮藏期间理化指标的动态变化,为贮藏期的制定奠定基础,为中药材

贮藏的后续研究提供思路和借鉴,具有一定的创新性。

## 1 材料

**1.1 试剂和仪器** LC-20AT型高效液相色谱仪(DGU-20A5型自动脱气机,LC-20AT型泵,SPD-M20A型二极管阵列检测器,SIL-20A型自动进样器,CTO-10ASvp型柱温箱,LC-solution色谱工作站,日本岛津公司);XS105 Dual Range型1/10万电子分析天平(Mettler-Toledo仪器系统有限公司);OHAUS CP224C型1/1万电子天平[奥豪斯(上海)仪器有限公司];KQ-100E型超声波清洗器(100 W,40 kHz,昆山市超声仪器有限公司);IKA RV 10型旋转蒸发仪(北京汇海科仪科技有限公司);JWS-A5型温湿度表(北京市亚光仪器有限责任公司);DL60型冷风机(浙江高翔工贸有限公司);5P型系统压缩机[比泽尔制冷技术(中国)有限公司];5-HMF(美国Sigma-Aldrich公司,批号BCBF6127V,纯度 $\geq 99\%$ );2,3,5,4'-四羟基二苯乙烯-2-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(批号PS14012303,纯度99.99%),大黄素(批号PS11070101,纯度99.11%),大黄素甲醚(批号PS14041002,纯度98.88%),欧前胡素(批号PS101228-01,纯度98%)均购自成都普思生物科技有限公司;人参皂苷R<sub>g1</sub>,R<sub>b1</sub>,三七皂苷R<sub>1</sub>(批号分别为110703-201128,110704-201424,110745-201318,纯度分别为91.7%,93.7%,94.0%)均购自中国食品药品检定研究院;乙腈、甲醇(色谱纯)购自赛默飞世尔科技(中国)有限公司;水为娃哈哈纯净水,甲醇、乙醇、盐酸、三氯甲烷、磷酸均为分析纯。

**1.2 贮藏库与药材** 简易库为中国中医科学院中药研究所1016室隔出来的一部分,未做温湿度调节。冷藏库为具有冷风机控制的恒温仓库。将何首乌、白芷、三七及三七粉置于塑料袋中,于2014年7月11日分别贮藏于简易库和冷藏库作为0月的样品。再于2014年10月31日,2015年4月30日,2015年10月31日,2016年4月30日,2016年10月31日从库中取出样品,作为第3,9,15,21,27个

月的样品。何首乌延长贮藏到 2017 年 4 月 30 日,取出,作为其第 33 个月的样品。

何首乌、白芷、三七、三七粉 2014 年 7 月购自河北省安国市祁一堂药业有限公司,均为最新生产和收获的中药材。经中国中医科学院中药研究所巢志茂研究员鉴定,广西梧州产何首乌为蓼科植物何首乌 *Polygonum multiflorum* 的干燥块根的切片,河北安国产白芷为伞形科植物白芷 *Angelica dahurica* 的

干燥根的切片,云南文山产三七为五加科植物三七 *Panax notoginseng* 的干燥根和根茎,三七粉为五加科植物三七 *P. notoginseng* 的干燥根和根茎的极细粉。

**1.3 温度湿度** 冷藏库保持 3.5 ~ 5.0 °C 的恒温,65% ~ 75% 相对湿度的恒湿环境。简易库,每日记录温度、湿度。入库之日起的日期作为 0 月,之后的每个月记录,见表 1。

表 1 简易库温度湿度

Table 1 Temperature and humidity of simple warehouse

月数/个	温度/°C	湿度/%	月数/个	温度/°C	湿度/%	月数/个	温度/°C	湿度/%	月数/个	温度/°C	湿度/%
0	32~35	54~72	9	20~35	46~60	18	15~25	38~50	27	22~30	56~72
1	28~35	52~70	10	24~35	42~59	19	20~30	32~40	28	20~25	42~62
2	28~37	50~70	11	31~35	42~68	20	20~25	32~54	29	19~22	42~52
3	25~31	40~70	12	30~40	54~70	21	23~32	42~56	30	16~22	38~55
4	22~35	42~52	13	34~42	48~70	22	25~32	46~60	31	16~22	38~48
5	18~27	34~50	14	29~38	54~64	23	31~38	48~66	32	18~25	38~64
6	20~23	32~46	15	24~41	38~68	24	35~40	58~74	33	21~31	40~64
7	18~24	39~41	16	16~25	45~66	25	33~37	44~72			
8	22~29	30~52	17	16~22	42~60	26	30~35	44~62			

## 2 方法

**2.1 外观** 从库中取出的样品,置于白色搪瓷盘中,于日光下观察。

**2.2 水分测定** 从库中取出样品,粉碎,何首乌和三七过四号筛,白芷过三号筛,按 2015 年版《中国药典》规定的烘干法<sup>[7]</sup>测定水分。

**2.3 何首乌中 5-HMF, 二苯乙烯苷和结合蒽醌的含量测定**<sup>[8-9]</sup> 取 2.2 项下样品,按照 2015 年版《中国药典》何首乌含量测定项下进行测定,计算干品中二苯乙烯苷和结合蒽醌的含量,结果见表 2。取 2.2 项下样品,参照文献[9]方法测定,计算干品中 5-HMF 的含量,计算结果见表 2。

表 2 简易库与冷藏库中何首乌的色泽、水分、二苯乙烯苷、结合蒽醌和 5-HMF 质量分数

Table 2 Color and contents of water, 2,3,5,4'-tetrahydroxystilbene-2-O-β-D-glucoside, combined anthraquinones and 5-HMF in *Polygoni Multiflori Radix* stored in simple and cool warehouses

月数/个	断面色泽		水分/%		二苯乙烯苷/mg·g <sup>-1</sup>		结合蒽醌/mg·g <sup>-1</sup>		5-HMF/μg·g <sup>-1</sup>	
	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库
0	浅黄棕	浅黄棕	9.49	9.49	26.20	26.20	1.026	1.026	3.717	3.717
3	浅黄棕	浅黄棕	6.73	11.01	20.32	19.56	1.108	1.024	7.978	7.573
9	浅黄棕	浅黄棕	3.78	6.23	23.82	25.04	0.833	1.144	9.240	10.460
15	黄棕	浅黄棕	5.90	7.38	21.64	30.12	2.265	2.114	6.783	11.270
21	褐色	黄棕	6.81	8.73	20.93	27.43	3.644	0.758	5.750	10.190
27	褐色	棕褐	7.10	11.82	22.76	27.24	5.863	1.711	9.868	7.292
33	褐色	棕褐	5.58	9.24	23.92	27.22	3.633	1.020	8.732	7.240

**2.4 白芷中欧前胡素的含量测定** 取 2.2 项下样品,按 2015 年版《中国药典》白芷含量测定项下进行测定<sup>[8]</sup>,计算干品中欧前胡素的含量,结果见

表 3。

**2.5 三七和三七粉中人参皂苷 R<sub>g1</sub>, R<sub>b1</sub> 和三七皂苷 R<sub>1</sub> 的含量测定** 取 2.2 项下样品,按 2015 年版

表 3 简易库与冷藏库中白芷的色泽、水分和欧前胡素质量分数  
Table 3 Color and contents of water and imperatorin in Angelicae Dahuricae Radix stored in simple and cool warehouses

月数 / 个	外观		水分 / %		欧前胡素 / mg·g <sup>-1</sup>	
	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库
0	黄白	黄白	10.07	10.07	1.304	1.304
3	黄白	黄白	11.41	10.63	1.220	1.274
9	黄白	黄白	6.23	7.34	0.708	0.910
15	黄褐	黄白	6.22	7.61	1.234	1.296
21	黄褐	黄白	7.24	11.01	1.003	1.536
27	黄褐	黄白	7.10	11.82	1.420	0.893

《中国药典》三七含量测定项下进行测定<sup>[8]</sup>, 计算干品中的含量, 结果见表 4, 5。

表 5 简易库与冷藏库中三七粉的水分, 人参皂苷 R<sub>g1</sub>, R<sub>b1</sub> 及三七皂苷 R<sub>1</sub> 质量分数

Table 5 Contents of water, ginsenosides R<sub>g1</sub> and R<sub>b1</sub>, and notoginsenoside R<sub>1</sub> in powder of Notoginseng Radix et Rhizoma stored in simple and cool warehouses

月数 / 个	水分		人参皂苷 R <sub>g1</sub>		人参皂苷 R <sub>b1</sub>		三七皂苷 R <sub>1</sub>		3 种皂苷成分总和	
	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库
0	10.07	10.07	5.52	5.52	3.79	3.79	1.20	1.20	10.51	10.51
3	6.67	7.31	5.11	5.44	3.84	3.88	1.22	1.27	10.17	10.59
9	6.81	6.62	4.01	5.30	5.54	3.74	1.47	1.23	11.02	10.23
15	6.68	5.58	3.98	3.75	3.06	3.68	1.33	1.02	8.37	8.44
21	7.60	8.14	4.33	4.32	4.07	3.70	1.26	1.01	9.65	9.04
27	7.78	7.64	4.47	4.44	3.96	3.59	1.15	1.00	9.57	9.03

表 4 简易库与冷藏库中三七的水分, 人参皂苷 R<sub>g1</sub>, R<sub>b1</sub> 及三七皂苷 R<sub>1</sub> 质量分数

Table 4 Contents of ginsenosides R<sub>g1</sub> and R<sub>b1</sub> and notoginsenoside R<sub>1</sub> in Notoginseng Radix et Rhizoma stored in simple and cool warehouses

月数 / 个	人参皂苷 R <sub>g1</sub>		人参皂苷 R <sub>b1</sub>		三七皂苷 R <sub>1</sub>		总和	
	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库	简易库	冷藏库
0	4.96	4.96	3.41	3.41	1.08	1.08	9.45	9.45
3	3.52	5.12	3.70	3.49	0.815	1.59	8.03	10.20
9	3.91	6.09	5.16	3.67	0.46	0.85	9.53	10.61
15	5.27	2.92	3.77	3.51	1.48	0.60	10.52	7.03
21	5.34	3.92	3.69	3.45	1.14	0.82	10.17	8.19
27	4.53	4.11	3.30	3.62	0.97	0.80	8.79	8.52

### 3 结果与分析

**3.1 两库温度湿度的比较** 表 1 的结果显示, 在从 2014 年 7 月 11 日开始到 2017 年 4 月 30 日的 33 个月中, 冷藏库保持了恒温恒湿的状态, 温度较低, 为 3.5 ~ 5.0 °C, 湿度较高, 维持在湿度 65% ~ 75%。简易库经过了 3 个夏天, 3 个冬天, 温度的最高值为 42 °C, 最低值为 15 °C。湿度的最高值为 74%, 最低值为 30%。

**3.2 外观** 表 2 的结果显示, 何首乌 0 月时断面呈浅黄棕色, 在简易库贮藏到 15 个月时加深为黄棕色, 24 ~ 33 个月时加深为褐色; 在冷藏库中贮藏到 24 个月时加深为黄棕色, 27 ~ 33 个月加深为棕褐色。白芷 0 月时为黄白色, 在简易库中贮藏到第 15 个月时加深为黄褐色; 在冷藏库中未见色泽的明显变化。三七和三七粉始终呈灰黄色, 在贮藏过程中未见变化。

**3.3 水分** 何首乌在简易库中的水分一直在 10% 以下, 符合 2015 年版《中国药典》10% 的规定; 在冷

藏库中的第 3 和 27 个月时分别为 11.01% 和 11.82%, 高于 2015 年版《中国药典》规定, 其他月份符合 2015 年版《中国药典》规定; 冷藏库中的水分含量均高于同期简易库中的含量。白芷在两库中的水分略有波动, 均符合 2015 年版《中国药典》14% 的规定。三七粉在两库中的水分略有波动, 均符合 2015 年版《中国药典》14% 的规定。

**3.4 化学成分** 随着贮藏时间的延长, 何首乌在简易库中的二苯乙烯苷含量呈波动下降趋势, 冷藏库中的含量呈波动升高趋势; 简易库中的结合蒽醌 (以大黄素和大黄素甲醚计算) 含量呈升高趋势, 冷藏库中未见明显变化; 两库中这 2 类成分的含量均符合 2015 年版《中国药典》规定。两库中何首乌的 5-HMF 含量在 0 月时最低, 随着贮藏时间的延长, 均呈波动升高趋势, 与其色泽明显加深的现象相一致。两库中白芷的欧前胡素含量随着贮藏时间的延长未见明显的变化, 除了简易库第 9 个月时的含量略低于 2015 年版《中国药典》规定的 0.080%, 其他

月份的含量均符合规定。在两库之间,在贮藏的不同时间,在三七与三七粉之间,人参皂苷  $R_{g_1}$ ,  $R_{b_1}$ , 三七皂苷  $R_1$  的含量,均保持相对稳定的水平,都符合 2015 年版《中国药典》的规定。

#### 4 讨论

两库中贮藏的何首乌,其断面色泽随着贮藏时间的延长而加深,5-HMF 的含量呈现波动升高趋势,与山萸肉随着贮藏时间延长和色泽加深的现象一致<sup>[2]</sup>。5-HMF 系美拉德反应的主要化学成分<sup>[10-11]</sup>,大枣、牛膝、五味子等中药随着色泽的加深,其含量均逐渐升高<sup>[9,12-13]</sup>。这些现象的出现,对于采用 5-HMF 控制一些变色中药材的质量具有指导意义,建议作为质量控制的限量指标。

通常情况下,何首乌等 4 类中药材是在常温库中贮藏的。根据化学成分的测定结果,这 4 类中药材基本符合 2015 年版《中国药典》的规定,可以进行常温贮藏,可以建议这 4 种中药材的贮藏期为至少 2 年时间。如果考虑到色泽的轻度加深和改变,则建议何首乌和白芷在冷藏库中贮藏。

#### [参考文献]

[1] 吴翠,于莉,巢志茂. 中药材的贮藏与化学成分的相关性研究进展[J]. 中南药学, 2015, 13(12): 1289-1291.  
[2] 于莉,吴晓毅,梁曜华,等. 山萸肉不同仓储时间与 5-羟甲基糠醛含量的相关性研究[J]. 中国中医药信息杂志, 2015, 22(6): 95-98.  
[3] 周燕,单云岗. 金银花的外观色泽变化对其绿原酸含

量的影响[J]. 中华中医药学刊, 2011, 29(5): 1156-1157.

[4] 葛朝晖,张海娟. 基于化学成分含量变化的金银花药材保质期预测[J]. 中国药房, 2017, 28(12): 1677-1680.  
[5] 刘承来,陈延镛. 发霉又蕊薯蓣中的甾体皂苷元[J]. 药学学报, 1985, 20(2): 143-145.  
[6] 刘素娟,王智磊,张鑫,等. 中药贮藏期药效物质变化研究进展[J]. 时珍国医国药, 2017, 28(4): 949-951.  
[7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 四部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 104.  
[8] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 11-12, 105-106, 175-176.  
[9] 吴翠,刘超,巢志茂. 大枣色泽与 5-羟甲基糠醛含量相关性分析[J]. 中国中医药信息杂志, 2016, 23(8): 83-86.  
[10] Fallico B, Arena E, Zappala M. Degradation of 5-hydroxymethylfurfural in honey[J]. J Food Sci, 2008, 73(9): C625-C631.  
[11] Fogliano V. The long story of the Maillard reaction: the beginning of the second century[J]. Food Funct, 2016, 7(6): 2496-2497.  
[12] 刘振丽,宋志前,王淳,等. 泛糖程度不同的牛膝中 5-羟甲基糠醛含量测定[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(3): 298-300.  
[13] 吴翠,高岳瑞,巢志茂,等. 五味子中 5-羟甲基糠醛含量与仓储和色泽的相关性[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(15): 24-27.

[责任编辑 顾雪竹]