

炒制对栀子饮片中鞣质含量及吸附性的影响

姚蓝¹, 孟江², 张村^{1*}, 顾雪竹¹, 于定荣¹, 麻印莲¹, 黄琪^{1,3}, 刘慧¹

(1. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700; 2. 广东药学院, 广州 510006;
3. 安徽中医药大学, 合肥 230031)

[摘要] **目的:**研究栀子炒焦、炒炭后的鞣质含量及其吸附力的变化规律,为揭示栀子饮片炒制原理提供实验依据。**方法:**比较测定栀子及炒焦、炒炭品的色素吸附力、鞣质含量、pH与电导率的变化。**结果:**栀子炒制后吸附率与鞣质含量明显上升,以炭药最高。栀子炒炭品的pH普遍高于炒焦品。栀子及其炒制品电导率没有规律性的变化。**结论:**栀子及其炒制品的吸附率及其鞣质含量的变化可以作为研究炒焦、炒炭品的指标,pH可以作为栀子焦品与炭品的区别指标。为栀子饮片炮制规范的制定提供了参考。

[关键词] 栀子; 炒制; 炮制原理; 鞣质; 吸附力

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)04-0045-04

[doi] 10.11653/syjf2014040045

Content of the Tanning and Absorption Capacity of Carbon in Different Processed Gardenia Slices

YAO Lan¹, MENG Jiang², ZHANG Cun^{1*}, GU Xue-zhu¹, YU Ding-rong¹,
MA Yin-lian¹, HUANG Qi^{1,3}, LIU Hui¹

(1. Institute of Chinese Materia, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China;
2. Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China;
3. Department of Pharmacy, Anhui University of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230031, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the variation of the *Gardenia jasminoides*, the products stir-fried into dark brown and stir-fried into carbon to provide experimental basis for revealing the stir-frying principle of gardenia slices. **Method:** The absorption capacity of carbon and the content of the tanning between the *G. jasminoides* and its processed products were compared. **Result:** The absorption capacity of carbon and the content of the tanning of *G. jasminoides* were obviously increased after processed, and the pH value of the *G. jasminoides* stir-fried into carbon was generally higher than the *G. jasminoides* stir-fried into dark brown. But the electrical conductivity of *G. jasminoides* and its processed products shows variation without law. **Conclusion:** The variation of the absorption capacity of carbon and the content of the tanning between the *G. jasminoides* and its processed products can be used as index of the research on the *G. jasminoides* and its processed products, the pH value can be used as index of distinction between the *G. jasminoides* stir-fried into dark brown and the *G. jasminoides* stir-fried into carbon. The research can provide a reference for making the processing standard of *G. jasminoides*.

[Key words] gardenia; stir-frying; processing principle; tanning; absorption capacity

栀子为茜草科植物栀子的干燥成熟果实,首载于《神农本草经》^[1],列为中品,其性寒、味苦,具有

[收稿日期] 20130720(006)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30973943,81173553)

[第一作者] 姚蓝,在读硕士生,从事中药化学、中药炮制研究, Tel:010-84018690, E-mail:376748163@qq.com

[通讯作者] *张村,研究员,博士生导师,从事中药化学、中药炮制研究, Tel:010-84018690, E-mail:zhc95@163.com

泻火除烦、清热利尿、凉血解毒的功能,能泻三焦之火,常被用作清热药。梔子常见的炮制品有炒梔子、焦梔子、梔子炭、姜梔子等,文献报道了梔子饮片炒制前后环烯醚萜类成分以及二萜色素类成分、脂溶性成分的变化^[2-4]。梔子炒焦、炒炭后止血功能增强,可能与饮片炒制前后鞣质含量和炭素吸附力的变化密切相关^[5]。因此本研究针对不同产地的梔子焦品、炭品及其生品进行了吸附力、鞣质含量、pH 的测定,并考察了他们之间电导率的关系,采用多指标综合评测的方法对梔子炒制前后的变化规律进行了初步研究。

1 仪器与试剂

UV-1800 型紫外分光光度计,AY120 型 1/10 万电子分析天平(日本岛津公司),PHS-3C 型实验室 pH 计(上海雷磁仪器厂),机械秒表(上海星钻秒表有限公司),SHA-C 型水浴恒温振荡器(江苏金坛市环宇科学仪器厂)。

亚甲基蓝、没食子酸对照品、干酪素、液溴、钨酸钠、钼酸钠、磷酸、盐酸等试剂均为分析纯,稀甘油、蒸馏水(实验室自制)。pH = 7 的磷酸缓冲溶液(实验室自制)。

梔子药材购于安徽、江西、湖南、湖北等地,经张村研究员鉴定为茜草科植物梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的干燥成熟果实。分别委托安徽沪谯中药饮片有限公司、江西天齐堂饮片有限公司以及武汉中医医院中医药研究基地依法炮制为生梔子、焦梔子、梔子炭,其余江西金溪和湖南浏阳饮片样品为本实验室依法炮制而得。供试饮片样品见表 1。

表 1 梔子饮品产地

No.	生梔子	焦梔子	梔子炭	采购地	样品制备
HQ-1	S-1	J-1	T-1	安徽亳州	委托加工
HQ-2	S-2	J-2	T-2		(安徽沪谯)
ZS-1	S-3	J-3	T-3	江西樟树	委托加工
ZS-2	S-4	J-4	T-4		(江西天齐堂)
HP-1	S-5	J-5	T-5	湖北黄陂	委托加工
HP-2	S-6	J-6	T-6		(武汉中医医院)
WH-1	S-7	J-7	T-7	湖北武汉	委托加工
WH-2	S-8	J-8	T-8		(武汉中医医院)
JX-1	S-9	J-9	T-9	江西金溪	实验室自制
JX-2	S-10	J-10	T-10		
LY-1	S-11	J-11	T-11	湖南浏阳	实验室自制
LY-2	S-12	J-12	T-12		

2 方法和结果

2.1 梔子饮片制备^[6] 生梔子:取原药材,除去杂

质,碾碎。

焦梔子:取梔子碎块置锅内,用武火加热炒至焦黄色,取出放凉。

梔子炭:取梔子碎块置锅内,用武火加热炒至表面黑褐色,喷淋清水,灭尽火星,取出晾干。

2.2 鞣质含量测定^[7]

2.2.1 没食子酸标准曲线绘制 取没食子酸约 50 mg,精密称定,置 100 mL 的棕色量瓶中,加水溶解并稀释至刻度;精密量取 10 mL,置 100 mL 棕色量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,得 0.051 1 g·L⁻¹ 的没食子酸对照品溶液。精密量取对照品溶液 0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL, 分别置于 25 mL 棕色量瓶中,各加入磷钼钨酸溶液 1 mL,再分别加水 12, 11.9, 11.5, 11, 10, 9, 8, 7 mL,用 29% 碳酸钠溶液稀释至刻度,摇匀,放置 30 min,在 760 nm 处测定吸光度,以没食子酸浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,计算回归方程为 $Y = 118.41X + 0.0206$ ($r = 0.9999$),表明没食子酸溶液在 0.2046 ~ 10.23 mg·L⁻¹ 呈良好的线性关系。

2.2.2 供试品溶液的制备 取各产地的梔子生品及其焦、炭炮制品,粉碎,分别过 80 目筛和 100 目筛,取 80 目下,100 目上的样品粉末约 1 g,精密称定,置 100 mL 棕色量瓶中,加 80 mL 水放置过夜,超声处理 10 min,放冷,用水稀释至刻度,摇匀,滤过,弃去初滤液,精密量取续滤液 40 mL,置 100 mL 棕色量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,即得供试液。

2.2.3 样品鞣质测定 总酚:精密量取各批不同炮制品的供试品溶液 2 mL,置 25 mL 棕色量瓶中,照标准曲线的制备项下的方法,自“加入磷钼钨酸溶液 1 mL”起,加水 10 mL,依法测定吸光度,从标准曲线中读出供试品溶液中没食子酸的量(mg),计算,即得

不被吸附的多酚:精密量取供试品溶液 25 mL,加至已盛有干酪素 0.6 g 的 100 mL 具塞锥形瓶中,密塞,置 30 ℃ 水浴中保温 1 h,时时振摇,取出,放冷,摇匀,滤过,弃去初滤液,精密量取续滤液 2 mL,置 25 mL 棕色瓶中,照标准曲线的制备项下的方法,自“加入磷钼钨酸溶液 1 mL”起,加水 10 mL,依法测定吸光度,根据标准曲线计算(鞣质含量 = 总酚量 - 不被吸附多酚量),即得。结果见表 2。

2.3 炭素吸附力的测定^[8] 依据“木质活性炭试验方法亚甲基吸附值的测定”《中华人民共和国国家标准 GB/T12496.10-1999》^[9]之方法,测定生梔子及其炒制品的吸附力。

表2 各产地栀子生片及其焦、炭片鞣质含量和炭素吸附力比较($\bar{x} \pm s, n=2$)mg·g⁻¹

No.	鞣质含量			吸附力		
	生栀子	焦栀子	栀子炭	生栀子	焦栀子	栀子炭
HQ-1	0.843 ± 0.021	1.248 ± 0.002	1.562 ± 0.022	6.74 ± 0.03	7.04 ± 0.08	7.34 ± 0.13
HQ-2	0.841 ± 0.033	1.245 ± 0.009	1.561 ± 0.018	6.72 ± 0.07	7.06 ± 0.10	7.33 ± 0.05
ZS-1	0.847 ± 0.012	1.190 ± 0.024	1.218 ± 0.019	6.98 ± 0.09	7.35 ± 0.03	7.46 ± 0.04
ZS-2	0.844 ± 0.016	1.191 ± 0.017	1.221 ± 0.037	6.97 ± 0.05	7.35 ± 0.08	7.47 ± 0.03
HP-1	0.749 ± 0.003	1.186 ± 0.010	1.312 ± 0.027	7.21 ± 0.02	7.39 ± 0.03	7.6 ± 0.05
HP-2	0.747 ± 0.011	1.186 ± 0.023	1.313 ± 0.007	7.23 ± 0.03	7.40 ± 0.01	7.58 ± 0.09
WH-1	0.813 ± 0.018	0.937 ± 0.016	1.341 ± 0.006	6.98 ± 0.03	7.36 ± 0.02	7.61 ± 0.02
WH-2	0.812 ± 0.012	0.939 ± 0.022	1.339 ± 0.011	6.99 ± 0.04	7.38 ± 0.05	7.64 ± 0.05
JX-1	0.938 ± 0.011	0.969 ± 0.004	1.528 ± 0.008	6.98 ± 0.03	7.26 ± 0.03	7.34 ± 0.01
JX-2	0.935 ± 0.007	0.970 ± 0.013	1.523 ± 0.031	6.98 ± 0.01	7.27 ± 0.01	7.33 ± 0.02
LY-1	0.750 ± 0.009	1.125 ± 0.007	1.406 ± 0.011	6.97 ± 0.05	7.40 ± 0.02	7.54 ± 0.01
LY-2	0.733 ± 0.026	1.128 ± 0.019	1.407 ± 0.007	6.96 ± 0.02	7.42 ± 0.03	7.55 ± 0.03
均值	0.821 ± 0.069	1.11 ± 0.121	1.394 ± 0.125	6.98 ± 0.15	7.31 ± 0.13	7.48 ± 0.12

2.3.1 亚甲基蓝标准曲线的绘制 取亚甲基蓝约0.16 g,精密称定,加 pH 7 的缓冲液溶解转移至 100 mL 量瓶中,以亚甲基蓝干燥品(含水量 2.38%)计得到浓度为 1.585 g·L⁻¹的溶液,精密移取 1.5 mL 至 100 mL 量瓶中,加 pH = 7 的缓冲溶液稀释至刻度,制成 0.023 78 g·L⁻¹的亚甲基蓝标准溶液,备用。精密移取亚甲基蓝标准溶液 0,0.5,1,2,3,4,5 mL,分别置于 25 mL 量瓶中,加 pH 为 7 的磷酸盐缓冲溶液稀释至刻度,摇匀。以第一份溶液为空白,在 665 nm 处测定吸光度,以吸光度(A)为纵坐标,亚甲基蓝含量为横坐标,绘制标准曲线,计算回归方程为 $Y = 3.950 6X + 0.008 5$,亚甲基蓝在 0 ~ 0.118 9 mg ($r = 0.999 5$)呈良好的线性关系。

2.3.2 供试品溶液制备 将生栀子及不同程度的炮制品分别过 80 目和 100 目筛,取 80 目筛下,100 目筛以上的生栀子及各炮制品粉末约 0.1 g,精密称定,置 100 mL 磨口具塞锥形瓶中,精密加入 0.031 7 g·L⁻¹的亚甲基蓝溶液 25 mL,置恒温振荡器上,选择温度为 25 ℃,振荡器转速 150 r·min⁻¹,振荡 1 h,滤过,即得供试品溶液。

2.3.3 吸附力测定 以磷酸缓冲溶液为空白对照,在 665 nm 处测定吸光度,代入回归方程,计算出亚甲基蓝未被吸附的量,并根据吸附量 = 加入的已知亚甲基蓝量 - 测得的游离亚甲基蓝量,吸附力 = 吸附量/样品量,计算样品的吸附力。结果见表 2。

12 批生栀子及其炒制品的鞣质含量测定结果表明,各产地生、焦、炭栀子的鞣质含量普遍呈上升

的趋势。所有产地生栀子平均鞣质含量为 0.821 mg·g⁻¹,焦栀子为 1.11 mg·g⁻¹,较生栀子鞣质含量升高约 35%,栀子炭为 1.394 mg·g⁻¹,较生栀子鞣质含量升高约 70%。

12 批栀子及其炒制品的炭素吸附力测定结果表明,各产地生、焦、炭栀子的吸附力普遍呈上升的趋势,但炭品与焦品的吸附力相差不大,所有产地生栀子平均炭素吸附力为 6.98 mg·g⁻¹,焦栀子为 7.31 mg·g⁻¹,较生栀子吸附力升高约 4.7%,栀子炭为 7.48,较生栀子吸附力升高约 7.2%。

2.4 pH 和电导率考察

2.4.1 样品 pH 测定^[10] 取栀子各饮片样品粉末约 0.1 g,精密称定,至 100 mL 烧杯中,加 100 mL 水,超声 1 h,过滤,放至室温,分别测定 pH。以枸橼酸/磷酸二氢钠缓冲液(pH 4.0)和磷酸盐缓冲液(pH 6.86)定位,以 PHS-3C 型酸度计测得各样品的 pH(表 3)。

表3 栀子饮片的 pH 和电导率测定(n=2)

产地	pH			电导率/μs·cm ⁻¹		
	生栀子	焦栀子	栀子炭	生栀子	焦栀子	栀子炭
HQ	7.37	7.47	7.13	177	176	210
ZS	7.32	7.49	7.25	178	166	166
HP	7.36	7.24	7.10	173	198	199
WH	7.38	7.59	7.18	161	166	171
JX	7.38	7.53	7.44	174	162	174
LY	7.33	7.52	7.34	178	149	156
平均值	7.36	7.47	7.24	174	170	179

2.4.2 电导率测定 称取各样品约 0.1 g,精密称定,分别置于 100 mL 的烧杯中,加 100 mL 的去离子水,超声 1 h,滤过,放至室温,测定滤液电导率,记录(表 3)。

从结果看出,梔子炭的 pH 比炒焦品的 pH 要小,且各批不同炮制程度样品间的 pH 变化比较明显,同一饮片不同批次间的 pH 以炒焦品变化幅度较大。

电导率测定结果显示,同一批次的梔子及其不同炮制程度的炮制品的电导率有增大、降低、先降后增及先增后降 4 种情况,波动太大,没有明显的规律性,因此电导率值不能作为判断炒炭是否存性的指标。

3 讨论和总结

在测定吸附力的过程中,发现粉末粒度与吸附力密切相关。实验中考察了样品粉末过 40, 80, 100, 120 目的吸附力结果,结果发现样品粉末在 80 目以下 100 目以上的吸附力比较稳定,故确定了样品粉末的粒度范围。

实验中梔子的吸附率随着炮制程度加深而增加,炭药中含有碳素,比较容易吸附色素,加上炭药中的其他止血成分,都会起到吸附的效果,所以炭药的吸附率最高。鞣质是止血的主要成分之一,可以通过促进血小板黏附和聚集,降低纤溶活性而促进凝血和止血,其含量的增加可能与止血作用的增强有关,鞣质含量从大到小为炭品 > 炒焦品 > 生品。炭品的鞣质含量最高,表明其止血的效果可能是最好的,这一指标为炭药止血的作用做了有力的证据,为进一步研究打下基础。

pH 的测量中发现生品的 pH 较高,可能与生品含水量较多,容易吸收外界的物质,导致 pH 发生

变化;经过炮制后随着炮制程度的加深,pH 从炒焦到炒炭是随着炮制程度的变化而变小,梔子炭的 pH 比炒焦品的 pH 要小。

从同种炮制品的电导率测量结果来看差距较大,且同组比较不同炮制品的电导率大小也没有一定规律性,偶尔还会有异常高的数值出现。从整体上来说,电导率有逐渐上升的趋势。因此,电导率不能作为判断梔子炒炭是否存性的依据。

[参考文献]

- [1] 孙星衍. 神农本草经. 卷二[M]. 北京:人民卫生出版社,1982:79.
- [2] 张村,肖永庆,李丽,等. 梔子不同饮片环烯醚萜苷类成分比较研究[J]. 中国中药杂志,2008,33(10):1138.
- [3] 张村,肖永庆,李丽,等. 不同梔子饮片二萜色素类成分比较研究[J]. 中国中药杂志,2008,33(21):2470.
- [4] 曹玉娜,宋志前,曾林燕,等. GC-MS 分析比较梔子炒制前后脂溶性成分变化[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,18(9):126.
- [5] 于冰露. 中药炭化炮制及应用机理研究[J]. 山东生物医学工程,2001,20(1):43.
- [6] 中华人民共和国卫生部药政管理局. 全国中药炮制规范[S]. 北京:人民卫生出版社,1988:180.
- [7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:附录 62.
- [8] 王娜,卫向龙,李娟. 生地黄、生地黄炭吸附力的测定比较[J]. 中华中医药学刊,2013,31(1):41.
- [9] 中国标准出版社. 中国林业标准汇编-林产化工与林特产品卷[S]. 北京:中国标准出版社,1999:205.
- [10] 毛维伦,许腊英,郑光明,等. 炭药的炮制工艺改进及质量标准初探[J]. 湖北中医学院学报,2000,2(4):47.

[责任编辑 顾雪竹]

欢迎订阅 2014 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》由国家中医药管理局主管,中国中医科学院中药研究所和中国中西医结合学会中药专业委员会主办的学术刊物,已成为“中国中文核心期刊”;“中国学术期刊综合评价数据库来源”期刊、“中国期刊网、中国学术期刊光盘版”全文收录期刊、美国《化学文摘》统计源期刊;并被评为“中国中医药优秀期刊”及“中国学术期刊优秀期刊”。本刊创刊于 1995 年 10 月,本着提高为主,提高与普及相结合的办刊方针,主要设置:工艺与制剂、化学与分析、资源与鉴定、药物代谢、药理、毒理、临床、数据挖掘、综述、学术交流、信息等栏目,交流方剂的药效学、毒理学、药物动力学、药物化学、制剂学、质量标准、配伍研究、临床研究、学术专论以及方剂主要组成药物的研究成果与最新进展。本刊的读者对象是从事中西医药,尤其是方剂教学、科研、医疗、生产的高、中级工作者,以及中医药院校的高年级学生等。

本刊现为半月刊,16 开本,192 页,标准刊号:ISSN1005-9903;CN11-3495/R。每期定价 35 元,全年 840 元。国内外公开发行人,国内由北京市报刊发行局办理总发行,邮发代号:2-417;国外由中国国际图书贸易总公司办理发行,代号:SM4655。欢迎订阅。本刊编辑部也办理邮购。地址:北京市东直门内南小街 16 号,《中国实验方剂学杂志》编辑部,邮编:100700,联系电话:(010)84076882,电子邮件:syfjx_2010@188.com,网址:www.syfjxzz.com。