

不同干燥方法对当归挥发油成分的影响

唐文文¹, 李国琴², 晋小军^{2*}

(1. 铜仁职业技术学院, 贵州 铜仁 554300; 2. 甘肃农业大学, 兰州 730070)

[摘要] 目的: 考察不同干燥方法对当归挥发油成分和含量的影响。方法: 采用水蒸气蒸馏法提取挥发油, 通过晒干、阴干、40 °C 烘干和 60 °C 烘干 4 种方法干燥当归药材, 运用 GC-MS 分析当归挥发油成分。结果: 阴干和 40 °C 烘干的当归中挥发油含量最高, 分别为 1.165%, 1.074%; 不同方法干燥的当归中挥发油组分分析共鉴定出 40 种成分; 不同干燥方法的当归挥发油主要成分基本相同, 但各成分含量比例差异极大。结论: 不同干燥方法对当归挥发油含量和组分的影响显著, 当归干燥方式宜采用 40 °C 恒温烘干。

[关键词] 当归; 干燥方法; 挥发油; GC-MS; 成分分析

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)03-0009-04

[doi] 10.11653/syjf2014030009

Effects of Different Drying Methods on Volatile Oil from *Angelicae Sinensis Radix*

TANG Wen-wen¹, LI Guo-qin², JIN Xiao-jun^{2*}

(1. Tongren Polytechnic College, Tongren 554300, China;

2. Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

[收稿日期] 20130624(003)

[基金项目] 甘肃省中药材产业科技攻关项目(GYC-09-09)

[第一作者] 唐文文, 硕士, 从事药用植物资源与利用研究, Tel: 13765666267, E-mail: tangwenwen6362@163.com

[通讯作者] * 晋小军, 研究员, 从事药用植物栽培与利用研究, Tel: 13909312576, E-mail: jingxj@gsau.edu.cn

可保证地龙成分不变, 在达到适宜粉碎粒径后不易聚集, 达到了小金丸粒子设计的要求。在明确地龙粉碎参数与粉体学性质的基础上, 通过控制地龙加入顺序和振动磨机械力作用强度、方式、粉碎时间等条件, 即可确定地龙粒子的结构顺序和粒子的粒度分布。

[参考文献]

- [1] 平欲晖, 宗星星, 关志宇, 等. HPLC 测定小金丸中乌头碱的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(9): 80.
- [2] 刘文雅, 王曙东. 地龙药理作用研究进展[J]. 中国中西医结合杂志, 2013, 33(2): 282.
- [3] 杨明, 韩丽, 杨胜, 等. 基于传统丸、散剂特点的中药粒子设计技术研究[J]. 中草药, 2012, 43(1): 9.
- [4] 杨丰云, 付廷明, 郭立玮, 等. 响应面分析法优化湿法

超微粉碎地龙蛋白的提取工艺[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(10): 33.

- [5] 张瑜, 范丙义, 张大禄. 超微粉碎技术在中药加工中的应用与思考[J]. 中国药学杂志, 2002, 37(11): 801.
- [6] 陈金妹, 谈萍, 王建永. 气体吸附法表征多孔材料的比表面积及孔结构[J]. 粉末冶金工业, 2011, 21(2): 45.
- [7] 秦春风, 韩丽, 张定堃, 等. 微粉硅胶研磨改性对白芷提取物性质的影响[J]. 中国药师, 2013, 16(1): 9.
- [8] 蔡伟, 陈兴莉, 程小平, 等. 小金丸的安全性评价与合理使用[J]. 中国医院药学杂志, 2013, 33(10): 819.
- [9] 李滔, 管涛, 胡欣, 等. 小金丸不良反应报告 19 例分析[J]. 药物不良反应杂志, 2005, 7(3): 223.
- [10] 张兆旺. 中药药剂学[M]. 2 版. 北京: 中国中医药出版社, 2007: 67.

[责任编辑 全燕]

[Abstract] Objective: To investigate effects of different drying methods on composition and content of volatile oil from *Angelicae Sinensis Radix*. **Method:** Volatile oil was extracted by steam distillation, *Angelicae Sinensis Radix* was dried by dry in the sun, dry in the shade, stoving at 40 °C and 60 °C, chemical constituents in volatile oil were analyzed by GC-MS. **Result:** Content of volatile oil was the highest in *Angelicae Sinensis Radix* with 40 °C oven-drying (1.074%) and shade drying (1.165%); Forty compounds in volatile oil from *Angelicae Sinensis Radix* dried different methods were identified; After dried by different methods, main ingredients in volatile oil was basic the same, but the content of each component vary enormously. **Conclusion:** Different drying methods had marked influence on composition and content of volatile oil from *Angelicae Sinensis Radix*, 40 °C oven-drying should be adopted.

[Key words] *Angelicae Sinensis Radix*; drying method; volatile oil; GC-MS; component analysis

当归别名秦归、云归、西归、岷归,是甘肃省道地大宗名贵药材^[1],始载于《神农本草经》^[2],被列为可补可攻的中品药,既可扶正补养又可攻邪治病,功能补血活血、调经止痛^[3]、润肠通便^[4],主要用于治疗血虚萎黄、眩晕心悸、肠燥便秘、风湿痹痛等症^[5]。药理研究证明当归挥发油具有平喘、中枢抑制、镇痛及免疫功能调节等活性^[6],其主要成分为藁本内酯则具有抗血栓、抑制血小板聚集、抗贫血、抑制平滑肌痉挛等多种生理活性^[7-13]。当归药材传统加工多采用熏干和晒干,挥发油易溢出表面,损失较大,皮色也随之变黄,严重影响药材品质。本实验对晒干、阴干及不同温度烘干的当归药材中挥发油含量和组分进行比较分析,为当归炮制工艺的选择提供参考。

1 材料

6890GC-5973N MSD型气质联用仪(美国Agilent公司),OV1707型石英毛细管柱(0.25 mm × 60 m, 0.5 μm),MF1-A10型超纯水器(美国Millipore公司),LA-230S型电子天平(北京赛多利斯仪器公司),DHG-9626A型电热恒温鼓风干燥箱(杭州托普仪器有限公司),JJ-2型高速组织捣碎机(江苏中大机械厂)。当归[采于甘肃岷县寺沟乡白土坡村当归种植基地,经甘肃农业大学陈垣教授鉴定为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根],水为自制超纯水,所用试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 当归的干燥 挑选大小基本一致的完整当归60根,随机分成4组,分别采用4种方法(晒干、阴干、40 °C烘干和60 °C烘干)干燥处理,将同一处理样品混合、粉碎,干燥时间见表1。

2.2 挥发油的提取 按《中国药典》2010年版一部附录XD项下乙法测定^[1]。精密称取各方法干燥的当归粉100 g,加水500 mL,置于2 L大烧瓶中,连接

表1 不同干燥方法当归中挥发油含量比较(n=6)

干燥方法	干燥时间/d	挥发油颜色	挥发油提取率/%
阴干	60 d	淡黄色	1.17
晒干	45 d	淡黄色	0.89
40 °C烘干	61 h	橙黄色	1.07
60 °C烘干	36 h	棕黄色	0.54

挥发油测定器,加热至微沸并保持微沸8 h,读取挥发油体积,观察挥发油色泽,计算挥发油提取率,结果见表1。表明各方法干燥的当归中挥发油含量均达到2010年版《中国药典》要求(不低于0.4%)^[1],采用阴干和40 °C烘干的当归干燥品中挥发油含量最高,但阴干耗时较长。

2.3 挥发油成分分析

2.3.1 气相色谱条件 进样口温度250 °C,无分流,载气He,进样量1.0 μL,程序升温为初始温度40 °C保留2 min,以3 °C·min⁻¹升温至150 °C保留10 min,以4 °C·min⁻¹升温至220 °C保留8 min,以4 °C·min⁻¹升温至250 °C保留1 min。

2.3.2 质谱条件 色谱-质谱接口温度280 °C,离子源温度230 °C,离子化方程式EI⁺,电子能量70 eV,扫描范围m/z 30~500。

利用NIST03标准谱库进行检索。经GC-MS分析,得当归挥发油成分总离子图,见图1,采用面积归一化计算各组分的相对含量,结果见表2。

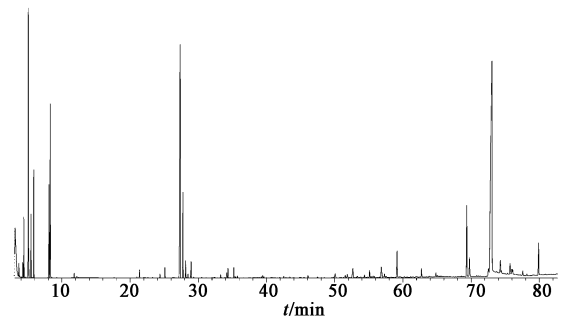


图1 当归挥发油成分总离子

表2 不同方法当归干燥品种挥发油成分比较($n=3$)

No.	t_R /min	化合物名称	分子式	挥发油质量分数/%			
				阴干	晒干	40℃烘干	60℃烘干
1	8.108	丁醛	C ₄ H ₈ O	2.421	2.369	4.428	4.122
2	8.279	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	7.947	2.68	1.375	7.672
3	11.798	乙缩醛	C ₆ H ₁₄ O ₂	0.038	0.004	0.009	0.144
4	11.865	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	0.815	0.030	0	0.548
5	21.382	(1 <i>R</i>)-(+) - α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.182	0.286	0.106	0.274
6	22.783	2-甲氧基-1,3-二氧戊环	C ₄ H ₈ O ₃	0	0.117	0.02	7.447
7	25.072	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0	0	0.073	0
8	25.096	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0	0.119	0	0.204
9	25.121	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0.045	0	0	0.156
10	27.087	4-辛酮	C ₈ H ₁₆ O	0	0.021	0.100	0
11	27.331	双戊烯	C ₁₀ H ₁₆	0	3.034	2.376	15.27
12	27.733	<i>D</i> -柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	2.964	7.430	3.421	1.770
13	28.110	间异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	0.005	0.001	0.059	0.202
14	28.141	4-异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	0	0.035	0	0.672
15	28.451	g-terpinene	C ₁₀ H ₁₆	0.161	0.002	0.096	0
16	28.476	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0	0.261	0	0.071
17	33.262	别罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0.056	0.282	0.200	0.073
18	35.204	正戊基苯	C ₁₁ H ₁₆	0.365	0.631	0.416	0.386
19	38.523	异佛尔酮	C ₉ H ₁₄ O	0	0.024	0.057	0.091
20	42.529	二正戊基酮	C ₁₁ H ₂₂ O	0.055	0.147	0.288	0.095
21	43.430	苯并噻唑	C ₇ H ₅ NS	0.055	0.050	0.091	0.067
22	50.061	B-柏木烯	C ₁₅ H ₂₄	0.189	0.564	0.611	0.182
23	51.549	4-乙烯基愈疮木酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.525	2.180	1.842	0.200
24	51.845	(<i>E</i>)- β -金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.111	0.728	0.725	0.129
25	53.306	2,4,5-三甲基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O	0.127	0.246	0.569	0.215
26	54.384	花柏烯	C ₁₅ H ₂₄	0.073	0.188	0.463	0.071
27	55.121	3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳-四烯	C ₁₅ H ₂₄	0.183	0.864	1.062	0.255
28	55.620	花生四烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	0.069	0.081	0.386	0.118
29	56.826	(+) -花侧柏烯	C ₁₅ H ₂₂	0.701	3.336	1.494	1.062
30	57.301	(+) - α -长叶蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	0.066	0.349	0.56	0.068
31	57.532	罗汉柏烯	C ₁₅ H ₂₄	0.086	0.139	3.999	0.073
32	59.274	1,4-环己二烯-1,2-羧酸酐	C ₈ H ₆ O ₃	0.971	2.694	1.533	2.515
33	63.810	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	0	0.138	1.085	1.222
34	69.369	3-亚丁基-1(3 <i>H</i>)-异苯并呋喃酮	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	14.32	14.17	18.58	15.88
35	70.702	2,6-二叔丁基苯醌	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	0	3.262	0.407	0.951
36	73.235	藁本内酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	49.89	40.01	30.95	19.92
37	73.260	苯氧乙酸烯丙酯	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	0	0.662	0.445	0.315
38	75.835	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	6.654	5.228	4.299	2.271
39	79.884	亚油酸	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	2.367	0.476	5.409	6.078
40	79.915	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0	0	3.807	3.992
总计				91.44	92.84	91.34	94.78

由表2可知,不同方法干燥的当归中挥发油主要成分基本相同,均为藁本内酯、3-亚丁基-1(3H)-异苯并呋喃酮、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯,但各成分含量差异极大,尤其是赋予当归挥发油香味特征和主要功效的藁本内酯^[13]。4种干燥方法处理的当归中藁本内酯相对含量随干燥温度的升高呈明显递减趋势,以阴干品中最高(49.89%),晒干次之(40.01%),60℃烘干最低(19.92%)。随干燥温度的升高, β -蒎烯、月桂烯、罗勒烯、双戊烯、B-柏木烯、3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳-四烯、花柏烯以及(E)- β -金合欢烯等烯萜成分的种类和含量显著增高,表明适当升高温度可明显提高烯萜类成分的相对含量。

3 讨论

当归挥发油的组分复杂,通过对不同方法干燥的当归中挥发油组分分析共鉴定出40种成分,阴干的挥发油成分由28种组成,占挥发油总含量的91.44%,晒干当归中挥发油含有37种组分,占挥发油总量的92.84%,40℃烘干的有35种组分,占挥发油总量的91.34%,60℃烘干的有37种组分,占挥发油总量的94.78%,表明当归挥发油的组分和含量随温度的升高会发生显著变化。

研究发现伴随温度升高,二十七烷、苯氧乙酸烯丙酯等高级烷烃类,有机酸类和脂类成分种类和含量显著提高,这可能是造成藁本内酯含量显著降低的原因。特别对于碳原子数>14的脂肪酸,在烘干当归挥发油中含量和种类也显著提高,以亚油酸和亚油酸甲酯的含量尤为明显。综合考虑,当归干燥方法可采用40℃恒温烘干,该方法耗时短、挥发油含量高,可减少当归药材传统晾晒中多次翻动造成的质量耗损。

[参考文献]

[1] 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,2010:124.

- [2] 王祝举,唐力英,宋秉生,等. 当归炮制历史沿革研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(3):135.
- [3] 王玥,杜守颖,戴俊东,等. 当归、川芎配伍闪式提取工艺优选[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(17):5.
- [4] 王婕,赵建邦,宋平顺. 30批当归中阿魏酸、藁本内酯含量测定[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(16):70.
- [5] 陈芳,唐于平,陶静,等. 当归-黄芪药对不同配比的应用数据分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(15):235.
- [6] 陈江波,杨崇仁. 当归属植物的研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2004,16(4):359.
- [7] 刘琳娜,梅其炳,程建峰. 当归挥发油的研究进展[J]. 中成药,2002,24(8):621.
- [8] CHEN S W, LI J F, LI W J, et al. The effects of angelica essential oil in three murine tests of anxiety [J]. Pharmacol Biochem Be, 2004, 79(2):377.
- [9] 陈耀祖,段志兴,张惠迪,等. 岷山当归化学成份及药效的研究[J]. 兰州大学学报:自然科学版,1984,20(10):58.
- [10] Leung K, Chan K, Chan C L, et al. Quantification of ligustilides in the roots of *Angelica sinensis* and related umbelliferous medicinal plants by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2004, 1046 (1/2):101.
- [11] 路新华,梁鸿,赵玉英. 当归中藁本内酯类化合物的分离与结构鉴定[J]. 中国中药杂志,2003,28(5):423.
- [12] 李桂生,马成俊,李香玉,等. 藁本内酯的稳定性研究及异构化产物的 GC-MS 分析[J]. 中草药,2000,31(6):405.
- [13] 胡长鹰,丁霄霖. 当归中藁本内酯的提取、分离与结构鉴定[J]. 无锡轻工大学学报,2003,22(5):69.

[责任编辑 仝燕]