槐米中主要成分变化规律与受热温度的相关性

赵宇新
(国家药典委员会, 北京 100061)

[摘要] **目的**:分析槐米中主要化学成分与受热温度的相关性。**方法**:在 120 ~ 250 ℃每间隔 10 ℃,选择 14 个温度分别对槐米加热 30 min,得到 14 份受热样品。采用高效液相色谱法测定生槐米和这些受热样品中的芦丁和槲皮素含量。**结果**:在 120 ~ 160 ℃加热,槐米中芦丁和槲皮素含量无显著性变化,170 ~ 190 ℃之间加热,槐米中芦丁含量明显降低、槲皮素含量显著升高。190 ~ 200 ℃加热,槐米中芦丁和槲皮素含量均降低。**结论**:槐米在 170 ~ 190 ℃之间受热时,主要成分变化最为明显,而在 200 ℃以上受热时,主要成分均被破坏。

[关键词] 槐米; 主要成分; 受热温度
[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)19-0108-03

The Relationship between Change of the Main Content of Flos Sophora and Heated Temperature

ZHAO Yu-xin
(*Chinese Pharmacopeia Commission*, *Beijing* 100061, *China*)

[**Abstract**] **Objective**: To analyze the relationship between the main content of Flos Sophora and heated temperature. **Method**: 14 portions of Flos Sophora were heated from 120 ℃ to 250 ℃ for 30 min, according to internal temperature was 10 ℃, separately. The content of rutin, quercetin in the heated samples were determined by HPLC. **Result**: The content of rutin and quercetin were not change singnicantly from 120 ℃ to 160 ℃. The content of rutin was reduced significantly from 170 ℃ to 190 ℃ and the content of quercetin was increased significantly. When heated over 200 ℃, the contents of the two compounds were all reduced. **Conclusion**: When the heated temperature between 170 ℃ to 190 ℃, the content of main compounds in Flos Sophora changed significantly. When heated over 200 ℃, the main compounds were all damaged.

[**Key words**] Flos Sophora; quercetin; heated temperature

槐米为中医临床常用的凉血止血药,炒黄"破酶保苷",炒炭增强止血作用。芦丁、槲皮素和鞣质为槐米的主要有效成分,其中芦丁含量可达 16% 以上[1]。

芦丁具有维持血管抵抗力、降低其通透性、减少脆性等作用。槲皮素具有增强毛细血管壁弹性和止血作用[2]。鞣质具有收敛止血作用。传统认为,芦丁含量下降、槲皮素含量升高、鞣质含量增加是槐米炒炭止血的物质基础。以往研究显示,芦丁受热分解后可产生鞣质,且鞣质含量与制炭温度和受热时间有规律性[3]。芦丁受热后可分解成槲皮素,炒炭前后的槲皮素含量变化也有报道[4],受热温度与芦丁转化为槲皮素的规律尚未见到相关报道。我们对此进行了研究,为以后的研究提供实验数据。

1 仪器与试药

Waters 高效液相色谱仪(600 Pump, Waters 600 Controller, Waters 996 PDA Detector), Millennium^{32}色谱管理软件(美国, Waters 公司),电热鼓风干燥箱(HWX-1 型,天津市路达建筑仪器有限公司)。

芦丁对照品(批号 10080-200707)、槲皮素对照

[收稿日期] 20110801(004)
[第一作者] 赵宇新,硕士,主管技师,Tel:010-64000576,E-mail:leeraorao@163.com

品(批号 10081-9905),由中国药品生物制品检定所提供。

试剂甲醇为色谱纯(天津市四友生物医学技术有限公司产品),其余试剂均为分析纯,水为自制高纯水。槐米购自河北安国市场,经作者鉴定为豆科植物槐 *Sophora japonica* L. 的干燥花蕾。

槐米受热样品的制备:取槐米(60 ℃下恒重 6 h 后移至干燥器中冷却)15 份,每份 20 g,分别于 120,130,140,150,160,170,180,190,200,210,220,230,240,250 ℃,共 14 个温度下在恒温箱中加热 30 min,得到 14 份加热样品(编号 1# ~ 14#),取出后与 1 份槐米(样品编号 0#)在同一干燥器中放置备用。

2 试验方法

2.1 色谱条件

Kromasil C_{18}色谱柱(4.6 mm × 250 mm,5 μm);甲醇-水-冰醋酸(65∶35∶1)为流动相,检测波长 254 nm,流速 0.8 mL·min^{-1},柱温 35 ℃,理论塔板数不低于 2 100。

2.2 对照品溶液制备

2.2.1 芦丁对照品溶液的制备 取芦丁对照品适量,精密称定,加甲醇溶解并定容至 10 mL 量瓶中,得到含芦丁 0.086 4 g·L^{-1}对照品溶液。

2.2.2 槲皮素对照品溶液的制备 取槲皮素对照品适量,精密称定,加甲醇溶解并定容至 10 mL 量瓶中,得到含槲皮素0.106 4g·L^{-1}的对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备 取各样品(过 4 号筛)0.2 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,准确加入甲醇 50 mL,称定重量,超声 30 min,放冷,再称定重量,补足减失重量,摇匀,滤过,弃去初滤液,取续滤液过微孔滤膜(0.45 μm),即得。

2.4 线性关系考察

2.4.1 芦丁线性关系考察 精密称取芦丁对照品适量,加甲醇配制成每 1 mL 含0.086 4 mg 的对照品溶液,进样 2,4,6,8,10 μL,每个体积进样 3 次。以进样量(μg)为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,并计算回归方程。芦丁的标准曲线为 $Y = 2.4 \times 10^7 X - 1.1 \times 10^4$ ($r = 0.999\ 9$),说明芦丁在 0.17 ~ 0.86 μg 呈线性关系。

2.4.2 槲皮素线性关系考察 精密称取槲皮素对照品适量,加甲醇配制成每 1 mL 含0.106 8 mg 的对照品溶液,进样 2,4,6,8,10 μL,每个体积进样 3 次。以进样量(μg)为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线,并计算回归方程。槲皮素的标准曲线为 $Y = 4.8 \times 10^6 X - 6.9 \times 10^3$ ($r = 0.999\ 9$),说明槲皮素的进样量在 0.21 ~ 1.07 μg 呈线性关系。

2.5 方法学考察

2.5.1 精密度试验 取 0#样品,照 **2.3** 项下的方法制备供试品溶液,连续进样 6 次,记录芦丁和槲皮素的峰面积,计算 RSD 分别为 0.48% 和 0.62%,表明仪器的精密度良好。

2.5.2 稳定性试验 取 0#样品,照 **2.3** 项下的方法制备供试品溶液分别在 0,2,4,8,12,24 h 进样,记录芦丁和槲皮素的峰面积,计算 RSD 分别为 0.62% 和 0.78%,表明两种对照品溶液在 24 h 内稳定。

2.5.3 重复性试验 取 0#样品,照 **2.3** 项下的方法制备供试品溶液,照 **2.1** 项下的方法测定,记录芦丁和槲皮素的峰面积,计算含量分别为 20.2% 和 0.35%,RSD 分别为 0.92% 和 1.30%,表明样品的制备方法稳定。

2.5.4 加样回收率试验 精密称取已知含量的样品 6 份,精密加入适量的芦丁及槲皮素,按同样的方法制备供试品液,在上述同样色谱条件下,进行色谱分析,测定芦丁和槲皮素的含量,计算回收率,芦丁和槲皮素的平均回收率分别为 101.1%,97.5%,RSD 分别为 1.42%,1.56%。

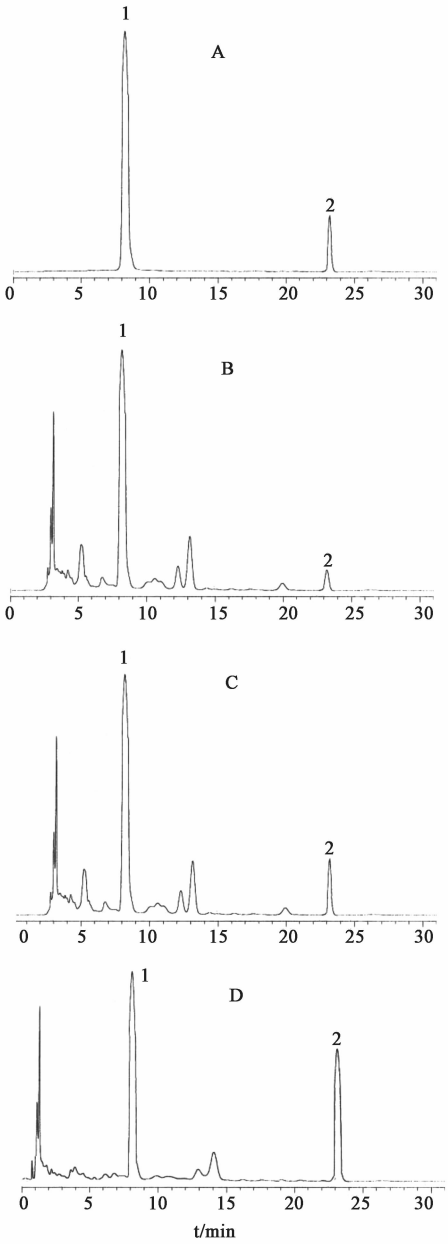
2.6 测定法

取 0# ~ 14#样品,照 **2.3** 项下的方法制备供试品溶液,分别精密吸取对照品溶液与供试品液 10 μL,照 **2.1** 项下的方法测定,即得。测定结果见图 1,2。

3 结果与讨论

采用恒温烘箱,选择 120 ~ 250 ℃,间隔 10 ℃,对槐米进行加热,得到一系列的加热样品,采用 HPLC 测定这些加热样品中的芦丁和槲皮素含量。如图 2 所示,槐花在不同的温度下受热 30 min,其芦丁含量在 60 ~ 160 ℃未有显著变化,在 170 ~ 200 ℃,芦丁的含量明显降低;而槲皮素含量在 170 ℃之后缓慢增加,至 200 ℃左右增至最高值,220 ℃以后又降至较低水平。槐米炒黄用文火,温度低于 150 ℃,在此温度下,可破坏与芦丁共存的酶,而对芦丁含量无显著性影响,起到“破酶保苷”的作用;而炒炭用 180 ~ 190 ℃,既节约能源,又可以起到“炒炭存效”的作用。

文献报道[3],200 ℃的时候,对芦丁加热 30 min,样品中的鞣质含量可达 17.34%,而在 200 ℃以



A. 芦丁和槲皮素对照品；B. 0#样品；C. 7#样品
D. 9#样品；1. 芦丁色谱峰；2. 槲皮素色谱峰

图 1　对照品及供试品的 HPLC

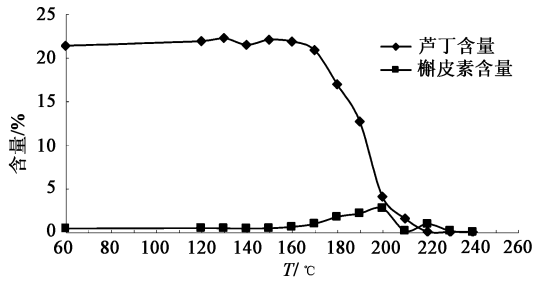


图 2　槐米加热 30min 样品中芦丁和槲皮素的含量变化

后，随着温度升高，鞣质含量迅速下降。并推测鞣质含量增加可能与芦丁分解成槲皮素，然后槲皮素缩合有关。

槐米的主要成分是芦丁，在 170 ~ 190 ℃，芦丁含量显著降低，槲皮素和鞣质含量显著升高，是否因为芦丁分解后分解成槲皮素，而槲皮素与黄烷-3-醇的结构相似，鞣质含量升高是否与部分槲皮素进一步缩合成鞣质相关。由于槐米中含有多种成分，干扰因素较多，如果能对芦丁单体进行同样的实验，考察同样条件下，芦丁分解与加热温度的相关性，以及芦丁分解后的成分变化，则为槐米的炮制机理研究提供了进一步研究的实验数据。

[参考文献]

[1]　中国药典. 一部[S]. 2010, 333.
[2]　李军, 贾天柱. 槐米炒炭的意义及其止血物质探析[J]. 辽宁中医杂志, 1996, 23(3): 134.
[3]　原思通, 邓浩博, 覃文红, 等. 槐米制炭温度与鞣质含量关系之探讨[J]. 河南中医, 1984(1): 43.
[4]　郭戎, 丁安伟, 张永, 等. 炮制对槐米中槲皮素含量的影响[J]. 中国中药杂志, 1996, 21(7): 406.

[责任编辑　蔡仲德]