

· 中药工业 ·

不同干燥方法的当归药材中指标成分含量测定[△]

李旭, 李成义*, 强正泽, 何军刚, 祝健鸿, 李波, 李硕, 王燕, 郑贵森

甘肃中医药大学药学院, 甘肃 兰州 730000

[摘要] 目的: 以阿魏酸、绿原酸、洋川芎内酯 A、正丁基苯酞、Z-藁本内酯的含量为评价指标, 确定适宜当归的干燥方法。方法: 采用 HPLC 测定不同干燥处理后当归药材中 5 个指标成分的含量。结果: 当归不同干燥品的指标成分含量存在差异, 热泵干燥后的当归药材指标成分含量较高。结论: 可考虑将热泵干燥技术应用于当归药材的干燥。

[关键词] 当归; 干燥方法; 指标成分; 含量测定

[中图分类号] R931.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2019)08-1110-04

doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20181203006

Determination of Index Components in Angelica Sinensis Radix by Different Drying Methods

LI Xu, LI Cheng-yi*, QIANG Zheng-ze, HE Jun-gang, ZHU Jian-hong, LI Bo, LI Shuo, WANG Yan, ZHENG Gui-sen

School of Pharmacy, Gansu University of Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China

[Abstract] **Objective:** To determine the suitable drying method of Angelica Sinensis Radix, chlorogenic acid, ferulic acid, senkyunolide A, 3-n-Butylphthalide, and Z-Ligustilide was used as evaluation index. **Methods:** Determination of five index components in Angelica Sinensis Radix by different drying methods using High-Performance Liquid Chromatography. **Results:** There are differences in the content of index components among different drying products of Angelica sinensis, and the content of index components of Angelica sinensis Radix by heat pump drying method was higher. **Conclusion:** Heat pump drying technology could be considered to be the drying method of Angelica sinensis.

[Keywords] Angelica Sinensis Radix; drying methods; index components; content determination

当归为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根, 味甘、辛, 性温, 归肝、心、脾经, 具有补血活血、调经止痛、润肠通便的功效^[1]。当归所含化学成分复杂, 主要有苯酞类、有机酸、多糖等^[2-3]。其药理作用广泛, 表现在对呼吸、循环、免疫、神经等多个系统的作用, 如当归中的成分阿魏酸具有抗血小板凝集、抗血栓形成、保护心肌等作用, 苯酞类成分具有抗肿瘤活性、镇痛、解痉、降压、抗炎等作用^[4-8]。因此, 本研究通过 HPLC 同时测定当归中有机酸(绿原酸、阿魏酸)和苯酞类物质(洋川芎内酯 A、正丁基苯酞、Z-藁本内酯)的含量, 对不同干燥处理后的当归药材进行分析比较, 以为现代干燥方法的应用提供科学依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

101 型电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司); 热泵干燥设备(天士力中天药业); CEM SAM-255 微波干燥箱(美国 CEM 公司); DAF-6020 型真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); Agilent 1100 高效液相色谱仪(G13158 DAD 检测器, 美国 Agilent 公司); KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); FW177 型中草药粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司); CAV214C 型电子天平(美国奥豪斯公司); BT25S 型 1/100 000 电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司); Milli-Q Century 超纯水机(德国默克公司)。

[△] [基金项目] 甘肃省重点研发计划项目(18YF1FA085)

* [通信作者] 李成义, 教授, 研究方向: 中药品种与质量研究; Tel: (0931)8765390, E-mail: gslchengyi@163.com

1.2 材料

阿魏酸(批号:110753-201718,纯度 $\geq 99.6\%$)、绿原酸(批号:110773-201012,纯度 $\geq 99.3\%$)均购自中国食品药品检定研究院;洋川芎内酯A(批号:62006-39-7,纯度 $\geq 98\%$)、正丁基苯酞(批号:6066-49-5,纯度 $\geq 98\%$)、Z-藁本内酯(批号:4431-01-0,纯度 $\geq 98\%$)均购自北京北纳创联生物技术有限公司;乙酸(分析纯,烟台市双双化工有限公司,批号:20140103);甲醇(分析纯,批号:20171101)、甲醇(色谱纯,批号:20171215)、乙腈(色谱纯,批号:20180118)均购自天津市大茂化学试剂厂。

当归新鲜样品采自甘肃岷县同一样地,经甘肃中医药大学药学院李成义教授鉴定,为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的根。将采集的新鲜当归根随机分为14份,做不同的干燥处理,得到的干燥药材粉碎后过50目筛,样品信息见表1。

表1 当归样品信息

样品编号	干燥方法	含水量/%	干燥时长
S1	40℃烘干	4.90	42.5 h
S2	50℃烘干	4.25	27 h
S3	60℃烘干	4.95	13 h
S4	70℃烘干	4.65	9 h
S5	40℃减压干燥	4.85	180 h
S6	40℃热泵干燥	8.30	60 h
S7	50℃热泵干燥	7.20	43 h
S8	60℃热泵干燥	7.00	31 h
S9	晒干	6.55	39 d
S10	60℃微波干燥	6.90	13 d
S11	70℃微波干燥	5.90	13 d
S12	80℃微波干燥	11.40	13 d
S13	柴火熏干	5.00	10 d
S14	阴干	7.25	53 d

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱柱为TC-C₁₈(2)色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为乙腈(A)-1%乙酸水溶液(B),梯

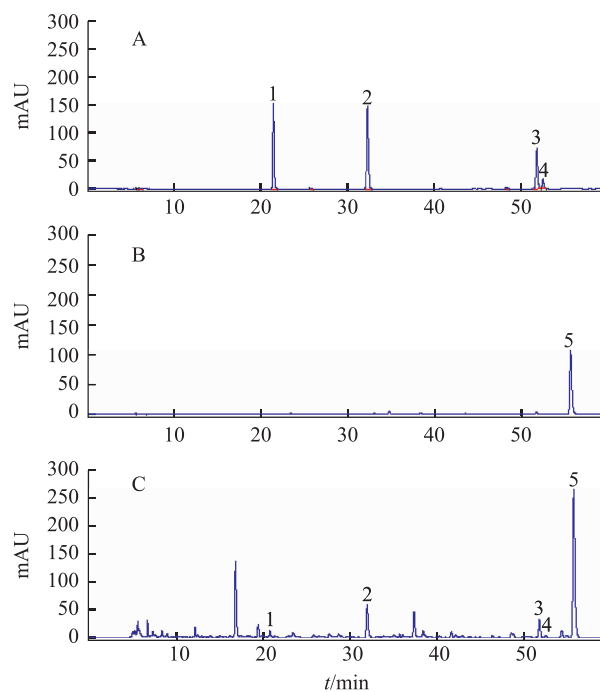
度洗脱(0~25 min, 5%~25% A; 25~40 min, 25%~55% A; 40~60 min, 55%~80% A),流速0.6 mL·min⁻¹,检测波长280 nm,柱温30℃,进样量10 μL^[9]。

2.2 对照品溶液的制备

精密称定适量的阿魏酸、绿原酸、洋川芎内酯A、正丁基苯酞于10 mL容量瓶中,甲醇溶解并定容,配制成质量浓度为0.21、0.25、0.14、0.06 mg·mL⁻¹的混合对照品溶液;取Z-藁本内酯对照品适量,精密称定,甲醇溶解并定容,配制成质量浓度为3.05 mg·mL⁻¹的Z-藁本内酯对照品溶液。对照品溶液色谱图见图1。

2.3 供试品溶液的制备

取当归药材粉末1.0 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中,加入20 mL 50%甲醇,精密称定。超声提取40 min后冷却,再以50%甲醇补足减失的质量,摇匀,静置。取上清液过0.45 μm微孔滤膜,即为供试品溶液。供试品溶液色谱图见图1。



注: A. 混合对照品溶液; B. Z-藁本内酯对照品溶液; C. 供试品溶液; 1. 绿原酸; 2. 阿魏酸; 3. 洋川芎内酯A; 4. 正丁基苯酞; 5. Z-藁本内酯。

图1 对照品和供试品溶液色谱图

2.4 方法学考察

2.4.1 线性范围考察

精密吸取混合对照品溶液

0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、1.0、2.0、3.0 mL 于 5 mL 容量瓶中, 甲醇定容, 摇匀。精密吸取 Z-藜本内酯对照品溶液 0.1、0.2、0.3、0.5、1.0、2.0、3.0 mL 于 5 mL 容量瓶中, 甲醇定容, 摇匀。按 2.1 项下色谱条件测定。以 5 个成分的质量浓度为横坐标(X), 峰面积为纵坐标(Y), 得回归方程, 见表 2。

表 2 5 个成分的回归方程、相关系数及线性范围

对照品	回归方程	r	线性范围/ $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$
绿原酸	$Y = 4307X - 11.360$	0.999 9	0.005 040 ~ 0.252 0
阿魏酸	$Y = 14\ 158X - 2.060$	0.999 9	0.004 220 ~ 0.211 0
洋川芎内酯 A	$Y = 17\ 165X + 0.670$	0.999 9	0.002 800 ~ 0.140 0
正丁基苯酞	$Y = 3874X - 0.470$	0.999 8	0.003 864 ~ 0.064 4
Z-藜本内酯	$Y = 4950X - 101.400$	0.999 9	0.060 920 ~ 3.046 0

2.4.2 精密度试验 取 S4 号样品约 1.0 g, 精密称定, 按 2.1、2.3 项下方法测定, 连续进样 6 次, 计算得 5 个成分含量的 RSD 为 0.14% ~ 1.65%, 表明仪器精密度良好。

2.4.3 稳定性试验 取 S4 号样品约 1.0 g, 精密称定, 按 2.1、2.3 项下方法测定, 分别在 0、2、4、8、12、24 h 进样检测, 计算得 5 个成分含量的 RSD 为 0.37% ~ 2.83%, 表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.4.4 重复性试验 取 S4 号样品 6 份, 每份约 1.0 g, 精密称定, 按 2.1、2.3 项下方法测定, 计算得绿原酸、阿魏酸、洋川芎内酯 A、正丁基苯酞、Z-藜本内酯的平均质量分数分别为 1.06、1.03、0.47、0.25、16.62 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD 为 1.26% ~ 2.53%, 表明方法重复性良好。

2.4.5 加样回收率试验 取 S4 号样品 6 份, 每份约 0.5 g, 精密称定, 对照品加入量与供试品中待测定成分量之比为 1:1, 按 2.1、2.3 项下方法测定, 加样回收率试验结果见表 3。由表中各成分回收率及 RSD 可以看出, 该方法准确度良好。

2.5 样品含量测定

取 14 批不同方法干燥的当归药材, 每批样品 3 份, 每份约 1.0 g, 精密称定, 按 2.3 项下方法制备供试品溶液, 2.1 项下色谱条件测定, 以干燥品计算, 测定结果见表 4。

表 3 5 个成分的加样回收率试验结果($n=6$)

成分	样品中 含量/ mg	测得量/ mg	对照品加 入量/ mg	回收率/ %	平均回收 率/%	RSD/ %
绿原酸	0.525 2	1.027 4	0.525 9	95.50	95.17	2.58
	0.525 1	1.013 5	0.525 9	92.87		
	0.525 1	1.031 6	0.525 9	96.31		
	0.525 4	1.039 1	0.525 9	97.67		
	0.524 8	1.006 1	0.525 9	91.52		
	0.524 6	1.035 3	0.525 9	97.12		
阿魏酸	0.519 3	1.009 0	0.518 0	94.54	96.91	2.44
	0.519 2	1.023 1	0.518 0	97.29		
	0.519 2	1.005 6	0.518 0	93.91		
	0.519 5	1.038 9	0.518 0	100.28		
	0.518 8	1.022 4	0.518 0	97.21		
	0.518 6	1.027 3	0.518 0	98.21		
洋川芎 内酯 A	0.241 1	0.489 4	0.249 0	99.72	100.88	1.64
	0.241 0	0.493 4	0.249 0	101.33		
	0.241 0	0.488 0	0.249 0	99.18		
	0.241 2	0.497 6	0.249 0	102.96		
	0.240 9	0.496 4	0.249 0	102.61		
	0.240 8	0.488 5	0.249 0	99.46		
正丁基 苯酞	0.126 3	0.254 5	0.125 3	102.32	101.95	2.16
	0.126 3	0.258 5	0.125 3	105.55		
	0.126 3	0.251 0	0.125 3	99.53		
	0.126 4	0.251 5	0.125 3	99.87		
	0.126 2	0.253 5	0.125 3	101.60		
	0.126 1	0.255 0	0.125 3	102.84		
Z-藜本 内酯	8.315 1	16.450 9	8.315 0	97.85	98.12	2.53
	8.313 4	16.575 8	8.315 0	99.37		
	8.313 4	16.520 4	8.315 0	98.70		
	8.318 4	16.786 7	8.315 0	101.84		
	8.308 4	16.308 3	8.315 0	96.21		
	8.305 1	16.184 2	8.315 0	94.76		

表 4 当归不同干燥品成分测定结果

样品编号	各成分质量分数 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$				
	绿原酸	阿魏酸	洋川芎 内酯 A	正丁基 苯酞	Z-藜本 内酯
S1	1.924 0	0.985 8	0.374 0	0.412 3	13.559 9
S2	1.645 6	1.016 5	0.657 6	0.403 3	16.134 3
S3	1.486 3	1.110 6	0.590 2	0.270 3	20.634 6
S4	1.050 6	1.038 0	0.482 0	0.252 4	16.623 5
S5	1.618 1	1.426 6	0.826 1	0.848 1	15.171 7
S6	0.797 2	1.340 6	0.565 7	0.347 2	18.534 8
S7	1.532 8	1.215 4	1.068 2	0.462 8	19.994 3
S8	1.910 3	1.486 9	0.838 6	0.267 8	22.270 4
S9	0.498 2	0.755 6	0.039 6	0.128 0	9.344 4
S10	1.863 9	1.414 2	0.850 4	0.273 3	19.583 7
S11	1.651 7	1.287 2	0.461 0	0.148 1	15.829 3
S12	2.788 5	1.360 4	0.518 1	0.448 3	16.261 7
S13	2.277 3	0.749 1	0.387 2	0.394 9	17.647 3
S14	0.437 3	0.968 7	0.032 6	—	11.231 1

注: —表示含量很低。

3 讨论

本研究采用 HPLC 同时测定不同干燥方法处理后当归药材的指标成分,发现当归不同干燥品的指标成分含量存在差异性,同一成分的含量相差数倍。阿魏酸质量分数为 $0.749\ 1 \sim 1.486\ 9\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,变幅较小,均符合 2015 年版《中华人民共和国药典》规定(含阿魏酸不得少于 0.050%),其中,60℃热泵干燥品阿魏酸质量分数最高,为 $1.486\ 9\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。绿原酸以 80℃微波干燥的药材质量分数最高,为 $2.788\ 5\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。洋川芎内酯 A 以 50℃热泵干燥的药材质量分数最高,为 $1.068\ 2\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。正丁基苯酞以 40℃减压干燥的药材质量分数最高,为 $0.848\ 1\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Z-藁本内酯以 60℃热泵干燥的药材质量分数最高,为 $22.270\ 4\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

干燥方式对当归药材外观性状的影响集中在表面、断面颜色和气味 3 个方面。熏干当归表面颜色为棕褐色,其余为浅棕色。低温干燥(如:阴干、40℃烘干、40℃热泵干燥)当归断面多黄白,较高温干燥则为黄棕色,偶有焦斑,熏干当归为黄褐色。阴干、低温干燥、微波干燥、熏干当归气味较浓郁,微波干燥、较高温干燥当归有焦香味,熏干当归则为烟熏味。与传统阴干当归相比,热泵干燥和低温烘干当归性状与之最为接近,基于“辨状论质”观点,可将此两种干燥方法作为当归适宜产地加工干燥方法。

以经济可行性的角度评价不同干燥方法,阴干、晒干、熏干为自然干燥,无电能消耗,设备干燥总能耗因干燥设备参数及干燥周期的不同而不同。本研究中,烘干、微波干燥、减压干燥在实验室小设备中进行,设备输出功率低,耗电量低。热泵干燥在产地大型干燥设备中进行,设备输出功率高,耗电量高。干燥设备规格不一致,上述分析结果存在一定的局限性。从规模化、规范化加工生产的角度

分析,自然干燥难以形成规范,微波干燥、减压干燥仍处在实验室研究阶段,烘干、热泵干燥具有明显优势。

目前市场上流通的当归以阴干、晒干为主要的加工方式,干燥时间长,易受自然环境因素影响。本研究将热泵干燥应用于当归药材的产地加工,同传统阴干、晒干相比,具有一定的优势,耗时短,对指标成分的保留有一定的作用,适用于大规模干燥;同相同温度热风干燥(烘干)相比,指标成分阿魏酸、洋川芎内酯 A 和 Z-藁本内酯的含量较高。因此,可将热泵干燥作为当归药材产地加工干燥处理的新方法。

参考文献

- [1] 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,2015:133-134.
- [2] 尹辉. 当归化学成分及药理活性研究进展[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版),2015,17(1):100-101.
- [3] 宫文霞,周玉枝,李肖,等. 当归抗抑郁化学成分及药理作用研究进展[J]. 中草药,2016,47(21):3905-3911.
- [4] 孙蓉,张亚因,吕丽莉. 当归基于功效物质基础的抗脑缺血药理作用研究进展[J]. 中国药物警戒,2011,8(10):615-618.
- [5] 荔淑楠,马骏,臧凯宏,等. 当归藁本内酯抗老年痴呆作用研究进展[J]. 中国现代中药,2016,18(5):674-677.
- [6] WEI W L, ZENG R, GU C M, et al. *Angelica sinensis* in China—A review of botanical profile, ethnopharmacology, phytochemistry and chemical analysis[J]. J Ethnopharmacol, 2016, 190(1):116-141.
- [7] 张来宾,吕洁丽,陈红丽,等. 当归中苯酞类成分及其药理作用研究进展[J]. 中国中药杂志,2016,41(2):167-176.
- [8] 王立霞,王枫,陈欣,等. 阿魏酸钠的心脑血管药理作用研究进展[J]. 中草药,2019,50(3):772-777.
- [9] 李硕. 当归不同栽培品种种子与药材质量的相关性研究[D]. 成都:成都中医药大学:2015.

(收稿日期:2018-12-03 编辑:戴玮)