

## · 中药农业 ·

不同干燥方法对牡丹皮药材中化学成分的影响<sup>△</sup>赵秋龙<sup>1</sup>, 卞晓坤<sup>1</sup>, 钱大玮<sup>1\*</sup>, 张丽<sup>1</sup>, 陈菲菲<sup>1</sup>, 郭盛<sup>1</sup>, 严辉<sup>1</sup>, 王团结<sup>2</sup>, 赵建军<sup>3</sup>, 段金庚<sup>1</sup>

1. 南京中医药大学 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心/江苏省方剂高技术研究重点实验室/  
中药资源产业化与方剂创新药物国家地方联合工程研究中心, 江苏 南京 210023;
2. 江苏康缘药业股份有限公司, 江苏 连云港 222001;
3. 宁夏医科大学 药学院, 宁夏 银川 750004

**[摘要]** 目的: 研究不同干燥方法对牡丹皮药材化学成分的影响。方法: 采收牡丹皮新鲜药材, 分别采用3种现代不同干燥方式(热风、红外、微波)下4个不同干燥温度(40、50、60、70℃)及晒干、阴干处理, 干燥至水分合格为止; 采用超高效液相色谱-三重四级杆质谱串联法(UPLC-TQ-MS)技术, 对牡丹皮中酚及酚苷类、单萜苷类、有机酸类、黄酮类、鞣质类、苯丙素类等类型共16个成分进行含量测定。将14个干燥品的分析结果标准化处理, 进行主成分(PCA)分析。结果: 经主成分分析, 不同干燥方法处理的牡丹皮药材中化学成分含量综合评分依次为: 红外(40℃)干燥>红外(50℃)干燥>微波(60℃)干燥>红外(60℃)干燥>微波(40℃)干燥>热风(50℃)干燥>微波(50℃)干燥>热风(40℃)干燥>红外(70℃)干燥>微波(70℃)干燥>热风(60℃)干燥>热风(70℃)干燥>阴干>晒干。结论: 不同干燥方法对牡丹皮药材中各类化学成分有一定影响, 牡丹皮药材干燥方法以红外(40℃)干燥处理为宜。

**[关键词]** 牡丹皮; 干燥方法; 主成分分析; 含量变化

**[中图分类号]** R284 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2020)01-0074-07

**doi:**10.13313/j.issn.1673-4890.20190307007

**Effects of Different Drying Methods on Chemical Composition Changes of Cortex Moutan**ZHAO Qiu-long<sup>1</sup>, BIAN Xiao-kun<sup>1</sup>, QIAN Da-wei<sup>1\*</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, CHEN Fei-fei<sup>1</sup>, GUO Sheng<sup>1</sup>, YAN Hui<sup>1</sup>,  
WANG Tuan-jie<sup>2</sup>, ZHAO Jian-jun<sup>3</sup>, DUAN Jin-ao<sup>1</sup>

1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization/Jiangsu Key Laboratory for  
High Technology Research of TCM Formulae/National and Local Collaborative Engineering Center of  
Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, Nanjing University of  
Chinese Medicine, Nanjing 200023, China;
2. Kanion Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang 222001, China;
3. College of Pharmacy, Ningxia Medical University, Yinchuan 750004, China

**[Abstract]** **Objective:** The present study was designed to evaluate the effects of different drying methods on chemical composition of Cortex Moutan. **Method:** The fresh Cortex Moutan was processed with four different drying methods (40℃, 50℃, 60℃ and 70℃) under three different drying methods (hot air, infrared, microwave), shade dried and sun dried until the contented water met the requirements. UPLC-TQ/MS technology was used to determine the content of 16 components (phenolic glycosides, monoterpene glycosides, organic acids, flavonoids, tannins and phenylpropanoids) in Cortex Moutan. The principal component analysis(PCA) was made on the standardized analysis results for the 14 groups of samples processed with different drying methods. **Results:** According to the PCA results, the comprehensive scores of chemical composition Cortex Moutan processed with different methods in the order from high to low were that dried with infrared at 40℃>dried with infrared at 50℃>dried with microwave at 60℃>dried with infrared at 60℃>dried with microwave at 40℃>dried with hot air at 50℃>dried with microwave at 50℃>dried with hot air at 40℃>dried with infrared at 70℃>

<sup>△</sup> [基金项目] 国家中药标准化项目(ZYBZH-C-JS-28); 宁夏回族自治区重点研发计划(东西部科技合作)项目(2017BY079)

\* [通信作者] 钱大玮, 研究员, 研究方向: 中药产地加工和质量控制研究; Tel: (025)85811916, E-mail: qiandwnj@126.com

dried with microwave at 70 °C > dried with hot air at 60 °C > dried with hot air at 70 °C > shade dried > sun dried. **Conclusion:** According to the findings, different drying methods have certain impacts on chemical composition of Cortex Moutan. The suitable method for Cortex Moutan drying is drying with infrared at 40 °C.

[**Keywords**] Cortex Moutan; drying methods; PCA; composition changes

牡丹皮为毛茛科植物牡丹 *Paeonia suffruticosa* Andr. 的干燥根皮, 性苦、辛, 微寒, 有清热凉血、活血化瘀之效<sup>[1]</sup>。现代研究表明, 牡丹皮中主要含有酚及酚苷类、单萜苷类、有机酸类、黄酮类、苯丙素类及鞣质类等化学成分<sup>[2-3]</sup>, 这些成分多具有显著的生物活性, 为牡丹皮发挥传统功效提供物质基础。牡丹皮产地传统加工方法为夏、秋二季, 选晴天, 分次采割后晒干。传统干燥方法存在干燥周期长、易受天气条件影响、干燥后药材质量不均一等弊端<sup>[4]</sup>。近年来, 基于现代干燥原理与技术的干燥方法逐渐应用于中药材产地加工过程中, 并表现为效率高、条件可控、产品质量稳定等优点<sup>[5]</sup>。

本研究拟通过分析不同干燥条件处理后牡丹皮中各类成分的含量变化规律, 优化和建立牡丹皮药材适宜的干燥方法及条件, 为牡丹皮药材的产地干燥提供依据。

## 1 材料

电热鼓风干燥机(上海一恒科学仪器有限公司); 隧道式中短波红外干燥机(江苏泰州圣泰科红外科技有限公司); 隧道式微波干燥机(南京研正微波设备厂); ACQUITY UPLC 系统(四元泵溶剂系统, 在线脱气机, 自动进样器, 二极管阵列检测器; Waters 公司); Xevo TQ 检测器(Waters 公司); MassLynx4.1 质谱工作站(Waters 公司); ML204 电子分析天平、MS105 电子分析天平(万分之一, 梅特勒-托尼多仪器有限公司); 水分测定仪(德国 Adam 公司); KQ-250E 型超声波清洗仪(昆山禾创仪器有限公司); D2012 高速台式离心机(大龙兴创实验仪器北京有限公司)。

牡丹皮新鲜药材采挖于安徽亳州谯城区谯东镇牡丹皮种植基地, 经南京中医药大学严辉副教授鉴定为毛茛科植物牡丹的新鲜根皮, 凭证标本存放于江苏省中药资源产业化过程协同创新中心。对照品: 丹皮酚原苷(批号: DPYG20161220)、牡丹皮苷 C(批号: MDGC20151211)、丹皮酚(批号: DPF20160828)、氧化芍药苷(批号: YHYG20151121)、芍药苷(批号: SYG20160108)、没食子酰芍药苷(批号:

MSYG20160601)、苯甲酰芍药苷(批号: BJYG20161011)、没食子酸(批号: MSZS20140901)、对羟基苯甲酸(批号: DQJS20141212)、没食子酸甲酯(批号: MSJZ20161013)、苯甲酸(批号: BJS20161109)、儿茶素(批号: ECS20160315)、槲皮素(批号: HPS20160618)、6-羟基香豆素(批号: QJDS20160921)、1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰葡萄糖(批号: QMTT20160811)、香草乙酮(批号: XCYT20161102)均购自南京春秋生物工程有限公司, 纯度 $\geq 98\%$ ; 甲醇(南京化学试剂有限公司)为分析纯, 乙腈(Merck)及甲酸(美国 ACS 公司)均为色谱纯, 超纯水由 Milli-Q 纯水机制备。

## 2 方法

### 2.1 干燥加工方法

取牡丹皮新鲜药材, 清洗摊晒, 待表面水分挥发干, 混合均匀, 随机分成 14 份, 每份约 1 kg, 按表 1 所示加工方法进行干燥。干燥前取适量新鲜药材, 测定其初始含水率, 干燥过程观察、称质量并计算实时含水率, 当含水率达到 13.0% 时, 停止干燥并留样。

表 1 牡丹皮药材不同干燥方法样品信息

样品编号	干燥条件	样品编号	干燥条件
1	热风 40 °C 干燥	8	红外 70 °C 干燥
2	热风 50 °C 干燥	9	微波 40 °C 干燥
3	热风 60 °C 干燥	10	微波 50 °C 干燥
4	热风 70 °C 干燥	11	微波 60 °C 干燥
5	红外 40 °C 干燥	12	微波 70 °C 干燥
6	红外 50 °C 干燥	13	阴干
7	红外 60 °C 干燥	14	晒干

### 2.2 色谱及质谱条件

色谱分析条件: Waters Acquity UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm); 以 0.1% 甲酸水溶液(A)和乙腈(B)为流动相, 梯度洗脱(0 ~ 5 min, 95% ~ 90% A; 5 ~ 7 min, 90% ~ 75% A; 7 ~ 10 min, 75% ~ 50% A; 10 ~ 15 min, 50% ~ 5% A); 流速:

0.4 mL·min<sup>-1</sup>; 柱温: 35 °C; 进样量: 3 μL。进样前以流动相初始条件平衡 5 min。

质谱检测条件: ESI 源; 扫描方式 ESI<sup>+</sup>、ESI<sup>-</sup> 模式; 多反应监测(MRM); 毛细管电压: 3 kV, 锥孔电压: 20 V, 萃取电压: 3 V, 离子源温度: 150 °C, 脱溶剂气温度: 400 °C; 锥孔气流量: 50 L·h<sup>-1</sup>; 辅助气流: 0.15 mL·min<sup>-1</sup>; 各种成分的质谱参数见表 2。

### 2.3 对照品溶液的制备

分别精密称取丹皮酚原苷、牡丹皮苷 C、丹皮酚、氧化芍药苷、芍药苷、没食子酰芍药苷、苯甲酰芍药苷、没食子酸、对羟基苯甲酸、没食子酸甲酯、苯甲酸、儿茶素、槲皮素、6-羟基香豆素、1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰葡萄糖、香草乙酮对照品适量, 以甲醇溶解并定容制成各对照品储备液。精密量取各对照品储备液适量, 置于同一量瓶中, 制成混合对照品溶液, 其中各成分的质量浓度分别为 72.4、63.6、129.4、95.6、121.4、100.7、110.6、122.2、125.7、179.4、121.5、109.1、91.6、120.3、99.40、100.0 μg·mL<sup>-1</sup>。并将上述混合对照品溶液用甲醇稀释成不同浓度的混合工作液。

### 2.4 供试品溶液的制备

取牡丹皮药材粉末(过 4 号筛)约 1 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 mL, 称定质量, 超声处理(功率 250 W, 频率 33 kHz)45 min, 放至室温, 称定质量, 用甲醇补足减失质量, 摇匀,

13 000 r·min<sup>-1</sup> (离心半径 4.6 cm) 离心 10 min, 取上清液, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 即得。

### 2.5 方法学考察

**2.5.1 线性关系考察与检测下限、定量下限测定** 精密量取 2.3 项下混合对照品工作液 3 μL, 按 2.2 项下的分析条件进行测定。以被测化合物质量浓度  $X$  为横坐标, 相应峰面积  $Y$  为纵坐标, 进行线性回归, 并按信噪比(S/N)为 10 和 3 分别计算被测成分的定量下限(LOQ)和检测下限(LOD)。结果见表 3, 各成分线性良好,  $r$  均在 0.990 0 以上。

**2.5.2 精密度试验** 取中浓度混合对照品工作液, 按 2.2 项下色谱条件下连续进样 6 次以测定待测成分的峰面积, 各指标成分峰面积的 RSD 值评价仪器精密度, 结果见表 4。

**2.5.3 重复性试验** 取 1 号样品 6 份, 按 2.4 项下方法制备供试品溶液, 分别进样分析, 以各指标峰面积的 RSD 值评价重复性, 结果见表 4。

**2.5.4 稳定性试验** 取 1 号样品, 按 2.4 项下方法制备供试品溶液, 分别于制备后 0、2、4、8、12、24 h 进样测定, 以样品中各指标成分峰面积计算 RSD, 结果见表 4。

**2.5.5 加样回收率试验** 取 0.5 g 已知含量的 1 号样品 6 份, 每份精密称定, 加入与样品中各成分含量相近的各对照品, 按 2.4 项下方法制备供试品溶液并按上述条件测定, 计算平均回收率和 RSD 值。结果见表 4。

表 2 牡丹皮中各成分 MRM 参数

成分编号	指标成分	$t_R$ /min	相对分子质量	离子化方式	多反应监测扫描	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
A	丹皮酚原苷	7.32	460	ES <sup>-</sup>	459.3 > 165.1	38	32
B	牡丹皮苷 C	8.92	600	ES <sup>-</sup>	599.4 > 137.0	48	42
C	丹皮酚	10.64	166	ES <sup>+</sup>	167.1 > 121.1	30	20
D	氧化芍药苷	6.67	496	ES <sup>+</sup>	495.3 > 137.0	52	28
E	芍药苷	7.57	480	ES <sup>-</sup>	479.3 > 121.0	36	28
F	没食子酰芍药苷	8.10	632	ES <sup>-</sup>	631.3 > 613.3	58	24
G	苯甲酰芍药苷	8.72	584	ES <sup>+</sup>	583.3 > 553.2	40	10
H	没食子酸	2.09	170	ES <sup>-</sup>	169.0 > 125.0	36	14
I	对羟基苯甲酸	5.06	138	ES <sup>+</sup>	137.0 > 93.0	26	12
J	没食子酸甲酯	6.37	184	ES <sup>-</sup>	183.0 > 124.0	40	20
K	苯甲酸	8.41	122	ES <sup>-</sup>	123.0 > 79.0	26	10
L	儿茶素	6.73	308	ES <sup>-</sup>	309.2 > 202.9	32	20
M	槲皮素	9.28	302	ES <sup>-</sup>	301.2 > 151.0	42	24
N	6-羟基香豆素	7.27	162	ES <sup>-</sup>	163.0 > 107.1	36	18
O	五没食子酰葡萄糖	8.01	941	ES <sup>-</sup>	939.4 > 769.2	66	32
P	香草乙酮	7.84	166	ES <sup>-</sup>	167.1 > 125.1	24	8

表3 各成分回归方程、线性范围、检测下限与定量下限

化合物	回归方程	<i>r</i>	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	LOD/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	LOQ/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
丹皮酚原苷	$Y=3.265X+0.0436$	0.9997	0.2896~72.39	0.0744	0.2480
牡丹皮苷 C	$Y=5.015X+0.1940$	0.9982	0.1908~63.56	0.0459	0.1529
丹皮酚	$Y=1.138X+0.1460$	0.9984	0.1294~129.4	0.0118	0.0395
氧化芍药苷	$Y=0.264X-0.0005$	0.9999	0.9556~47.78	0.0053	0.0175
芍药苷	$Y=6.869X+0.5580$	0.9975	0.1214~60.72	0.0296	0.0987
没食子酰芍药苷	$Y=9.375X+0.6890$	0.9970	0.3021~50.36	0.0580	0.1933
苯甲酰芍药苷	$Y=0.098X+0.0080$	0.9962	0.4424~55.28	0.0915	0.3051
没食子酸	$Y=9.238X+1.1510$	0.9981	0.3666~61.08	0.0497	0.1658
对羟基苯甲酸	$Y=0.497X+0.0360$	0.9961	0.2514~62.86	0.0378	0.1259
没食子酸甲酯	$Y=65.444X+0.3920$	0.9996	0.7164~56.69	0.1748	0.5828
苯甲酸	$Y=55.99X-4.5820$	0.9990	0.6075~60.75	0.1527	0.5091
儿茶素	$Y=4.438X+0.1380$	0.9996	0.2182~54.53	0.0336	0.1120
槲皮素	$Y=38.634X+0.5220$	0.9988	0.3664~91.56	0.0747	0.2490
6-羟基香豆素	$Y=89.82X+8.5480$	0.9979	0.3609~60.17	0.0586	0.1952
1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰葡萄糖	$Y=2.475X-0.05470$	0.9999	0.9944~49.72	0.1534	0.5113
香草乙酮	$Y=8.305X-0.6160$	0.9974	0.0100~50.00	0.0012	0.0040

表4 各成分方法学考察

化合物	RSD/% ( <i>n</i> =6)			加样回收率( <i>n</i> =6)	
	精密度	稳定性	重复性	均值/%	RSD/%
丹皮酚原苷	1.20	0.17	1.80	95.20	3.60
牡丹皮苷 C	1.10	0.54	2.00	99.70	4.20
丹皮酚	0.56	1.50	1.90	101.60	2.00
氧化芍药苷	1.50	0.07	1.70	97.70	1.10
芍药苷	1.20	0.48	1.40	98.80	2.40
没食子酰芍药苷	2.00	1.90	1.90	96.70	3.70
苯甲酰芍药苷	1.50	1.10	1.60	100.30	3.50
没食子酸	1.80	1.00	1.40	98.80	2.40
对羟基苯甲酸	1.50	0.18	1.60	99.30	3.60
没食子酸甲酯	1.40	1.50	2.10	98.60	1.70
苯甲酸	1.30	0.62	0.61	98.20	4.10
儿茶素	1.60	0.08	1.50	99.00	1.30
槲皮素	0.63	1.40	2.40	95.50	2.80
6-羟基香豆素	0.74	1.80	0.76	98.60	4.40
1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰葡萄糖	0.62	0.84	1.70	97.20	2.20
香草乙酮	1.40	0.15	1.20	98.90	1.90

## 2.6 样品测定

取不同干燥方法处理的样品及一份鲜品适量, 制备供试品溶液, 按 2.2 项下色谱条件进样测定。每个样品平行 3 次, 以均值作为测定结果, 见表 5。

## 3 结果与分析

### 3.1 主成分分析(PCA)

为综合评价不同干燥方法对牡丹皮化学成分的

影响, 以 1~14 号干燥品各类成分含量组成  $14 \times 16$  矩阵, 采用 SPSS 22.0 对矩阵进行主成分分析(PCA)。

前 4 个主成分的特征值均大于或接近 1, 见表 6, 说明前 4 个因子在反映牡丹皮不同干燥品的内在质量起着主导作用, 4 个主成分的累计贡献率达 82.844%, 能够较客观地反映牡丹皮不同干燥品的内在质量, 故选取 4 个主成分进行分析。

牡丹皮苷 C、芍药苷、没食子酰芍药苷、苯甲酰芍药苷、儿茶素、6-羟基香豆素、1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰葡萄糖在 PC1 上有较高载荷, 见表 7, 说明 PC1 主要反映了这些物质的信息; 同理, PC2 主要反应了丹皮酚、氧化芍药苷、没食子酸甲酯、苯甲酸、香草乙酮等成分的信息; PC3 主要反应了对羟基苯甲酸、槲皮素的信息; PC4 主要反应了丹皮酚原苷、没食子酸的信息。即前 4 个主成分基本包含了所测牡丹皮 16 个成分的信息。

采用 4 个主成分对牡丹皮不同干燥方法进行评价。以各主成分因子得分与方差贡献率乘积之和相加, 得出各牡丹皮干燥品各类成分总因子得分值  $F$ , 其综合评价函数为:  $F=0.34261F_1+0.23477F_2+0.14322F_3+0.10784F_4$ 。

按综合评价函数计算出不同干燥品的综合得分( $F$ ), 见表 8。由综合得分可知, 红外 40 °C 干燥得分最高, 红外 50 °C 次之。

表5 不同干燥方法牡丹皮样品中各成分的质量分数( $n=3$ )mg·g<sup>-1</sup>

样品编号	丹皮酚原苷	牡丹皮苷 C	丹皮酚	氧化芍药苷	芍药苷	没食子酰芍药苷	苯甲酰芍药苷	没食子酸
1	0.408	1.808	20.610	0.120	4.002	1.585	1.706	2.028
2	0.462	1.829	20.640	0.126	4.180	1.800	1.711	1.812
3	0.334	2.124	21.610	0.123	4.161	1.711	1.719	1.372
4	0.336	2.070	18.130	0.120	4.057	1.618	1.719	1.565
5	0.359	2.463	19.940	0.128	4.647	1.913	1.821	1.662
6	0.389	2.101	23.290	0.135	4.211	1.851	1.736	1.755
7	0.377	2.077	23.470	0.132	4.483	1.765	1.724	1.843
8	0.334	1.955	19.790	0.121	4.184	1.616	1.723	1.815
9	0.416	1.944	21.840	0.122	4.108	1.712	1.718	1.925
10	0.336	1.999	21.220	0.122	4.242	1.757	1.721	1.763
11	0.335	2.107	22.280	0.153	4.454	1.750	1.730	1.469
12	0.335	1.846	22.550	0.120	4.059	1.752	1.698	1.233
13	0.342	2.005	20.170	0.122	4.359	1.694	1.721	1.291
14	0.337	2.337	19.563	0.123	4.123	1.711	1.723	1.664
15	0.547	3.122	34.24	0.243	6.487	2.708	2.741	2.476

  

样品编号	对羟基苯甲酸	没食子酸甲酯	苯甲酸	儿茶素	槲皮素	6-羟基香豆素	1, 2, 3, 4, 6- 五没食子酰葡萄糖	香草乙酮
1	0.173	0.013	0.039	1.706	0.046	1.578	5.733	0.309
2	0.172	0.015	0.043	1.711	0.045	1.577	5.734	0.329
3	0.231	0.013	0.041	1.719	0.042	1.585	6.143	0.443
4	0.218	0.016	0.039	1.719	0.043	1.585	6.435	0.346
5	0.191	0.018	0.045	1.821	0.046	1.676	8.106	0.517
6	0.214	0.022	0.043	1.736	0.044	1.591	7.102	0.542
7	0.255	0.017	0.046	1.724	0.045	1.593	5.974	0.496
8	0.240	0.013	0.042	1.723	0.043	1.590	6.795	0.308
9	0.175	0.016	0.045	1.718	0.046	1.591	5.827	0.374
10	0.237	0.020	0.040	1.721	0.043	1.591	6.592	0.401
11	0.182	0.021	0.046	1.730	0.043	1.577	6.645	0.579
12	0.176	0.015	0.041	1.698	0.047	1.564	5.482	0.553
13	0.226	0.001	0.041	1.721	0.043	1.588	5.882	0.293
14	0.243	0.002	0.032	1.723	0.043	1.594	6.747	0.272
15	0.292	0.017	0.052	2.741	0.068	2.794	10.080	0.548

表6 主成分的特征值及贡献率

主成分	初始特征值及方差贡献率			旋转后的特征值及方差贡献率		
	特征值	方差 贡献率/ %	累计方差 贡献率/ %	特征值	方差 贡献率/ %	累计方差 贡献率/ %
1	6.108	38.174	38.174	5.482	34.261	34.261
2	3.699	23.120	61.295	3.756	23.477	57.738
3	2.273	14.209	75.504	2.292	14.322	72.060
4	1.174	7.340	82.844	1.725	10.784	82.844

## 4 讨论

通过分析不同干燥方法对牡丹皮中各类成分的影响发现,干燥后干燥品中酚及酚苷类成分(丹皮酚原苷、牡丹皮苷 C、丹皮酚)含量变化最大、变化范围宽。研究表明,酚类物质在植物体内的生物合成及代谢易受多酚氧化酶(PPO 酶)的影响而氧化成醌类成分<sup>[6-7]</sup>。上述酚类成分的变化可能由不同干燥条

表7 旋转变换后的因子载荷矩阵

化合物	主成分			
	1	2	3	4
丹皮酚原苷	-0.149	0.097	0.564	0.679
牡丹皮苷 C	0.846	-0.017	-0.325	-0.212
丹皮酚	-0.245	0.824	0.128	-0.035
氧化芍药苷	0.178	0.793	-0.200	-0.048
芍药苷	0.716	0.466	-0.110	-0.103
没食子酰芍药苷	0.603	0.524	0.259	-0.105
苯甲酰芍药苷	0.985	0.113	0.080	0.010
没食子酸	0.038	-0.027	0.058	0.968
对羟基苯甲酸	0.099	-0.141	-0.840	-0.041
没食子酸甲酯	0.111	0.752	0.130	0.288
苯甲酸	0.172	0.766	0.271	0.159
儿茶素	0.985	0.113	0.080	0.010
槲皮素	0.037	0.109	0.897	0.139
6-羟基香豆素	0.974	-0.057	0.105	0.089
1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰葡萄糖	0.884	0.088	-0.278	0.058
香草乙酮	0.220	0.852	0.164	-0.341

表8 不同干燥加工方法处理的牡丹皮成分含量综合评分

干燥方法	F1	F2	F3	F4	F	综合排序
红外 40 °C 干燥	3.206	-0.040	1.134	-0.182	1.232	1
红外 50 °C 干燥	0.217	1.333	-0.296	0.514	0.401	2
微波 60 °C 干燥	-0.078	1.947	-0.640	-0.716	0.261	3
红外 60 °C 干燥	-0.103	1.306	-0.618	0.667	0.255	4
微波 40 °C 干燥	-0.392	0.033	1.171	1.025	0.152	5
热风 50 °C 干燥	-0.544	-0.039	1.178	1.100	0.092	6
微波 50 °C 干燥	-0.075	0.166	-0.925	0.406	-0.076	7
热风 40 °C 干燥	-0.852	-0.857	0.964	1.263	-0.219	8
红外 70 °C 干燥	-0.089	-0.583	-1.096	0.752	-0.243	9
微波 70 °C 干燥	-1.090	0.255	1.739	-2.121	-0.293	10
热风 60 °C 干燥	-0.306	0.049	-0.813	-0.961	-0.313	11
热风 70 °C 干燥	-0.143	-1.002	-0.559	-0.131	-0.378	12
阴干	-0.134	-0.927	-0.216	-1.264	-0.431	13
晒干	0.383	-1.640	-1.024	-0.351	-0.438	14

件下 PPO 酶活性的不同引起的。此外,丹皮酚为牡丹皮药材中最主要的成分,除微波干燥外,在其他两种现代干燥方式下,随着干燥温度升高,丹皮酚含量先升高后降低,60 °C 时达到最大,这可能由于:60 °C 以下,随着温度升高,丹皮酚含量损失时间变短,此阶段干燥时间是主要因素;60 °C 以后,随着温度升高,丹皮酚受热挥发含量降低,此阶段温度是主要因素<sup>[8]</sup>。

单萜苷类成分(氧化芍药苷、苯甲酰芍药苷、没食子酰芍药苷及芍药苷)含量变化趋势相似,红外 > 微波 > 热风,这可能由于热风干燥速率慢,物料内

部不能迅速脱水,干燥时间较长使得单萜苷类水解损失较多<sup>[9]</sup>。微波虽然干燥速率较快,但在干燥初期有一个瞬间升温的过程,此过程可能对牡丹皮中单萜苷类成分造成破坏损失。

有机酸类成分(没食子酸甲酯、苯甲酸、对羟基苯甲酸、没食子酸)中没食子酸是主要成分,含量较高,干燥温度对没食子酸含量影响较大,快速低温干燥提高了没食子酸的稳定性<sup>[10]</sup>,且 40 ~ 60 °C 没食子酸含量较高。

黄酮类成分槲皮素、儿茶素两者在晒干后含量下降最多,有研究表明光照促进了槲皮素、儿茶素这两个成分分解。1, 2, 3, 4, 6-五没食子酰葡萄糖为鞣质类成分,其在干燥后含量较鲜品均降低,这可能由于鞣质类成分对湿热较敏感,采用一般的干燥方法不能保存其主要成分,其在湿热条件下可能会降解<sup>[11]</sup>。而 6-羟基香豆素为苯丙素类,其在 3 种现代干燥方式下变化趋势相似,均随温度升高,含量先升高后降低,在温度为 50 ~ 60 °C 时含量较高,且干燥后含量均低于鲜品,晒干样品中的 6-羟基香豆素含量最高<sup>[12]</sup>。这可能由于 6-羟基香豆素为苯丙素类,具有邻羟基桂皮酸内酯结构,具有热不稳定性,干燥温度低有利于有效物质的保留<sup>[13]</sup>。

本研究分析了不同条件干燥后各样品成分含量,发现红外 40 °C 干燥综合得分最高,说明药材的综合品质最好,并且分析了不同干燥方式下牡丹皮药材中各类成分含量的变化,为后续牡丹皮药材产地干燥过程中稳定药材品质提供了支撑,也为根类药材产地加工共性技术的形成提供了有益的探索和实践。

## 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,2015:172.
- [2] 王祝举,唐力英,赫炎. 牡丹皮的化学成分和药理作用[J]. 现代药物与临床,2006,21(4):159.
- [3] 陈菲菲,钱大玮,郭盛,等. 基于 UPLC-MS 的牡丹皮药材质量评价研究[J]. 药物分析杂志,2018,38(4):609.
- [4] 朱邵晴,朱振华,郭盛,等. 不同干燥方法对薄荷药材中多元功效成分的影响与评价[J]. 中国中药杂志,2015,40(24):4860.
- [5] 朱邵晴,郭盛,钱大玮,等. 基于多元功效成分的当归药材产地现代干燥加工方法研究[J]. 中国中药杂志,2017,42(2):264.

(下转第 102 页)

330 nm能兼顾大部分色谱峰的检测,最终确定2.5.1项下的色谱条件。

### 3.3 饮片与标准汤剂指纹图谱的比较

茵陈标准汤剂指纹图谱中含有8个共有峰,其中7个共有峰亦为茵陈饮片指纹图谱的共有峰。通过指认,这些共有峰均为有机酸类成分,且它们之间多为同分异构体。文献报道<sup>[7]</sup>,目前从植物中发现的绿原酸类异构体主要是单咖啡酰奎宁酸类(绿原酸、隐绿原酸和新绿原酸)和二咖啡酰奎宁酸类(1,3-二咖啡酰奎宁酸、3,4-二咖啡酰奎宁酸和4,5-二咖啡酰奎宁酸);绿原酸是由咖啡酸与奎宁酸形成的酯,其分子结构中有酯键、不饱和键及多元酚3个不稳定部分,前者易发生水解,后两者易被氧化,绿原酸可通过水解和分子内酯基迁移而发生异构化;若从酯键处断裂,可产生奎宁酸和咖啡酰基的水解产物,咖啡酰基断裂后在奎宁酸上的取代位置发生重排,可产生绿原酸的同分异构体。针对茵陈饮片和汤剂两者的指纹图谱的共有峰的相对峰高差异较大这一现象,结合相关文献<sup>[8-9]</sup>,推测在煎煮过程中茵陈中的主要成分绿原酸(3号峰)和3,4-二咖啡酰奎宁酸(7号峰)可能发生了水解和异构化反应而含量降低,使得相应的异构体:新绿原酸(2号峰)、隐绿原酸(4号峰)、1,3-二咖啡酰奎宁酸(6号峰)、4,5-二咖啡酰奎宁酸(8号峰)含量增加,从而造成两者的指纹图谱出现了差异。同时,绿原酸的转移率为31.0%~62.4%,差异较大,平均转移率仅为44.5%,也可能与煎煮过程中绿原酸的水解和转化

有关。因此,今后可对茵陈中有机酸类成分煎煮过程中的分解转化规律进行研究,指导其标准汤剂制备过程中工艺参数的优选。在茵陈标准汤剂质控指标方面也可增加新绿原酸、隐绿原酸等指标成分,可更好地控制质量。

### 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,2015:239-240.
- [2] 孙远南,冯健. 茵陈蒿的化学成分与药理作用研究进展[J]. 中国现代医生,2011,49(21):12-14.
- [3] 曹锦花. 茵陈的化学成分和药理作用研究进展[J]. 沈阳药科大学学报,2013,30(6):489-494.
- [4] 陈士林,刘安,李琦,等. 中药饮片标准汤剂研究策略[J]. 中国中药杂志,2016,41(8):1367-1375.
- [5] 罗芮,喻芳君,孙洁,等. HPLC结合化学计量学的茵陈提取物指纹图谱研究[J]. 中药材,2017,40(12):2874-2878.
- [6] 欧阳文竹,尚展鹏,王文建,等. 茵陈提取物中化学成分的UHPLC-LTQ-Orbitrap快速鉴定[J]. 中国中药杂志,2017,42(3):523-530.
- [7] 罗奇志,王有至,罗佳波. 绿原酸水解产物的高效液相色谱-电喷雾串联质谱分析[J]. 药物分析杂志,2011,31(7):1345-1349.
- [8] 张倩,张加余,隋丞琳,等. HPLC-DAD-ESI-MS/MS研究金银花水提工艺中绿原酸类成分的变化规律[J]. 中国中药杂志,2012,37(23):3564-3568.
- [9] 陈芳平,李玉贤,孙德梅.  $\beta$ -环糊精对绿原酸稳定作用的研究[J]. 河南科学,1999,17(2):166-167.

(收稿日期:2019-03-15 编辑:王笑辉)

(上接第79页)

- [6] 马俊彦,杨汝德,敖利刚. 植物苯丙氨酸解氨酶的生物学研究进展[J]. 现代食品科技,2007,23(7):71.
- [7] 王曼玲,胡中立,周明全,等. 植物多酚氧化酶的研究进展[J]. 植物学报,2005,22(2):215.
- [8] 宋涛,吴亚军,赵越. 减压干燥和冷冻干燥对六味地黄生物制剂中丹皮酚和没食子酸含量的影响[J]. 中成药,2009,31(12):1948.
- [9] 吴忠旺,吴一起,王丽,等. 不同干燥方法对白芍中6种化学成分的影响与评价[J]. 天然产物研究与开发,2016,28(11):82.
- [10] 张天文,白娜仁,席图门. 高效液相色谱法(HPLC)研究不同干燥温度下阿拉坦五味丸中没食子酸含量[J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版),2008,23(6):671.
- [11] 陈立军,张琼光,黄文芳,等. 地榆鞣质类成分提取物干燥方式的筛选与优化[J]. 中药材,2014,37(12):2297.
- [12] 王梦月,贾敏如,马逾英,等. 不同入药部分及不同加工方法对白芷香豆素类成分含量的影响[J]. 中药材,2004,27(11):826.
- [13] 王彦龙. 禹白芷的干燥及其总香豆素的提取纯化[D]. 洛阳:河南科技大学,2012.

(收稿日期:2019-03-07 编辑:戴玮)