

- on Chinese traditional medicine processing using superfine communication [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2002, 37 (11): 801-802.
- [3] Cheng L, Wu Y P. Micrometer Chinese materia media and its preparation technique [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33 (10): 865-868.
- [4] Li S M, Su B, Wang S M, et al. Determination dissolubility rate of Yuanhu Zhitong Tablets [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1998, 20 (11): 7-8.
- [5] Xu L G, Yan C K, Wei L B. Study on dissolution rate of Fufang Danshen Tablets *in vitro* [J]. *Chin J Hosp Pharm* (中国医院药学杂志), 1995, 15 (9): 408-410.

不同保藏方法对高温下杏仁中生育酚稳定性的影响

倪世美¹, 李成文², 王若兰³, 孙美侠³

(1. 浙江中医学院, 浙江 杭州 310053; 2. 河南中医学院, 河南 郑州 450008; 3. 河南工业大学, 河南 郑州 450052)

杏仁富含脂肪, 高温环境下药材容易劣变^[1], 杏仁中所含生育酚(主要是 α -生育酚、 γ -生育酚和 δ -生育酚)的稳定性直接影响杏仁饮片的品质^[2]。生育酚的稳定性顺序为: α -生育酚 $>$ γ -生育酚 $>$ δ -生育酚, 抗氧化作用则相反^[3]。本实验采用加速陈化方法, 观察高温环境下常规包装、真空包装和可食用膜包装保藏方法对杏仁饮片中3种生育酚稳定性影响与保护作用, 为寻找保藏杏仁有效方法提供依据。

1 材料与仪器

杏仁购于郑州大成药材行, 脱去种皮, 加麦麸炒至微黄; 大豆分离蛋白由吉林不二蛋白有限公司生产, 水分4.9%, 粗蛋白89.8%, 水溶氮素93.2%, pH 6.96, 凝胶值33 g, 一般菌2 000个/g, 大肠菌阴性; α -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚对照品由Sigma公司提供; 其他试剂均为分析纯。

CLASS—VP型高效液相色谱仪(日本岛津公司); AY—120型电子天平(日本岛津公司); ZK—82B型电热真空干燥箱(上海实验仪器厂有限公司); SHZ—DⅢ型循环水式真空泵(巩义市英峪予华仪器厂)。

2 方法与结果

2.1 模拟夏季高温环境: 根据夏季温度变化, 确定36℃为本实验高温环境。

2.2 加速陈化法: 将采用棉布袋包装(简称常规包装)、真空包装(聚乙烯袋包装, 真空度为0.09 MPa)和可食膜包装(涂膜方法^[4])的杏仁饮片放入电热恒温培养箱中, 温度控制在36℃, 保存90 d, 每30 d测1次杏仁中水分、杏仁油的过氧化值和生育酚。

2.3 杏仁中水分的测定: 参照GB 5497-85 105℃恒重法。

2.4 生育酚的HPLC测定

2.4.1 色谱条件^[5]: 色谱柱: 硅胶柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m); 流动相: 正己烷-异丙醚(90:10); 柱温: 40℃; 体积流量: 1.0 mL/min; 激发波长: 325 nm; 检测波长: 298 nm; 检测器: RF—10AXL 荧光检测器。

2.4.2 标准曲线的制备: 精确配制一定质量浓度的生育酚对照品溶液, 准确吸取2.5、5、7.5、10、15 μ L, 分别注入液相色谱仪, 测定。以进样量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 见表1。

表1 生育酚的标准方程

Table 1 Standard equation of tocophero

生育酚	回归方程	相关系数	线性范围/ μ g
α -生育酚	$Y=125.5 X-5.98$	0.998 6	0.005~0.030
γ -生育酚	$Y=128.9 X-25.31$	0.999 9	0.076~0.460
δ -生育酚	$Y=49.43 X+19.43$	0.999 8	0.025~0.150

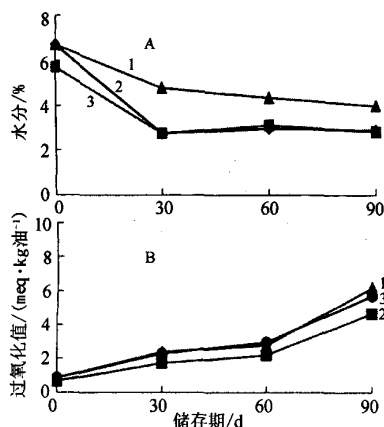
2.4.3 样品测定: 精确称取杏仁油2 g, 置于10 mL量瓶中, 用正己烷配得样品液。精密吸取样品液5 μ L, 注入高效液相色谱仪, 记录数据, 根据标准曲线计算 α -生育酚、 γ -生育酚和 δ -生育酚的质量分数。

2.5 过氧化值测定: 采用硫代硫酸钠滴定法^[6]。

2.6 杏仁中水分和过氧化值的变化: 高温环境下杏仁在储存期间水分和过氧化值的变化见图1。杏仁水分随着储存时间延长而下降, 不同包装方法下降程度也不相同。真空包装法水分降幅最低, 常规包装和可食用膜包装法降低速度均比较快, 且差别不大。杏仁中脂肪过氧化值随储存时间的延长而逐步升高。不同包装方法的杏仁过氧化值升高的速度和幅度不同。真空包装法包装的杏仁过氧化值略微高于常规包装法, 高于涂膜包装法, 储藏结束时分别为

6.15、5.67、4.65 meq/kg。可见,储存期间,真空包装法的杏仁氧化程度高于常规包装和涂膜包装法。

2.7 生育酚的变化



1-真空包装 2-可食用膜包装 3-常规包装
1-vacuum pack 2-edible film pack 3-normal pack

图1 杏仁中水分(A)和过氧化值(B)的变化

Fig. 1 Changes of moisture content (A) and peroxidating value (B) in almonds' oil

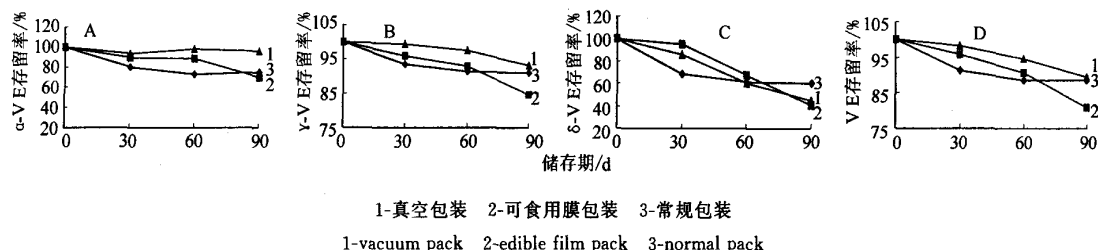


图2 α-生育酚(A)、γ-生育酚(B)、δ-生育酚(C)和生育酚(D)的变化

Fig. 2 Changes of α-tocopherol (A), γ-tocopherol (B), δ-tocopherol (C), and tocopherol (D)

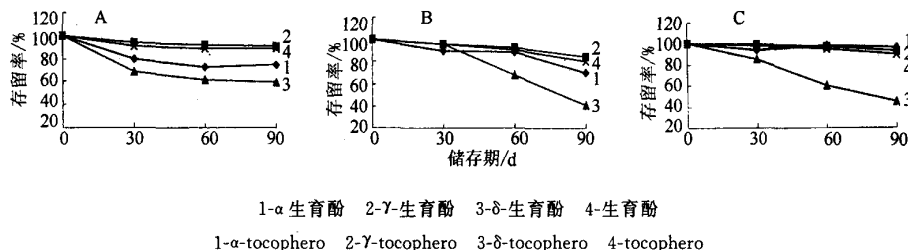


图3 常规包装(A)、可食用膜包装(B)和真空包装(C)的影响

Fig. 3 Effects of normal pack (A), edible film pack (B), and vacuum pack (C)

3 讨论

杏仁“泛油”后脂肪的量及其物理性质发生变化,起主要治疗作用的苦杏仁苷的量也明显降低^[7]。杏仁在高温环境下发生“走油”的机制之一是脂肪氧化酸败,而杏仁中生育酚的稳定对脂肪酸败起着重要的作用^[2]。因此寻找适宜的保藏方法,保持杏仁中生育酚抗氧化作用的稳定对于防止或减缓脂肪氧化酸败保证杏仁药材品质及用药安全至关重要。

本研究结果表明,高温环境下,杏仁中生育酚变

2.7.1 不同包装方法对生育酚的影响:高温环境下,杏仁脂肪中α-生育酚、γ-生育酚、δ-生育酚和总生育酚在储存期间的变化见图2。生育酚的存留率是指样品中生育酚的质量分数占其原始质量分数的比值,原始样品中生育酚的存留率为100%。图2表明生育酚随着储存期延长而逐渐下降,3种包装法的生育酚变化趋势明显不同。真空包装与可食用膜包装法包装的杏仁中各类型生育酚下降的速度是随着储存期的延长而逐渐增加。常规包装法则恰恰相反,各类型生育酚下降的速度随着储存期延长而逐渐减少。

2.7.2 同一包装方法对生育酚的影响:高温环境下,常规包装、可食用膜包装和真空包装法包装的杏仁中生育酚在储存期间的变化。见图3。表明高温环境下同一种包装方法中,不同类型生育酚表现出的稳定性也各不相同,γ-生育酚、α-生育酚和δ-生育酚的存留率下降速度依次加快,其稳定性为:γ-生育酚>α-生育酚>δ-生育酚。

化与脂肪的氧化酸败程度密切相关。脂肪氧化是自由基反应,起初有一个诱导期,聚积自由基以诱发链锁反应,而生育酚的抗氧化作用主要表现在诱导期^[8]。

比较3种保藏方法,保藏初期常规包装法包装的杏仁氧化酸败速度最快,诱导期保持时间最短,生育酚消耗速度随着诱导期的结束而减少。可食用膜包装和真空包装方法由于氧化比较低,脂肪氧化一直处于诱导期,生育酚的消耗随着脂肪进一步氧化

而逐渐加速。在保藏后期,真空包装杏仁的氧化程度高于可食用膜包装法,其生育酚消耗的速度也高于涂膜包装的杏仁。而同一包装方法杏仁中生育酚的稳定性依次为: γ -生育酚 $>\alpha$ -生育酚 $>\delta$ -生育酚。这主要是因各自的抗氧化能力以及在杏仁油中的量不同所决定的。

可食用膜包装保藏方法保持杏仁中生育酚的稳定性优于其他两种方法,而保护生育酚的稳定性又可防止或减轻脂肪氧化酸败,以控制或减轻杏仁“走油”,以延缓杏仁药材品质劣变,并能减少污染,保证用药安全。建议杏仁饮片采用可食用膜包装后进入流通销售领域,尤其是夏季高温季节。

References:

- [1] Li C W, Wang R L, Li D R, et al. Study on the stability of almonds with different storage technology under accelerated storage conditions [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2004, 29 (8): 16-17.
- [2] Sun M X, Li C W, Wang R L. Effects of vitamin E on the quality of almonds under accelerated storage conditions [J]. *J Zhengzhou Inst Tech* (郑州工程学院学报), 2004, 25 (4): 55-57.
- [3] Wang J Y, Zhu S G, Xu C F. *Biochemistry* (生物化学) [M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [4] Wang R L, Bian K, Xu S Y. Study on preventing fat deterioration in nuts coated with edible film from vegetable proteins [J]. *J Zhengzhou Inst Tech* (郑州工程学院学报), 2002, 23 (3): 19-22.
- [5] Li G H, Guo L Y. Determination of tocopherol content in seed oils of different refining degrees with high pressure liquid chromatography [J]. *J Zhengzhou Inst Tech* (郑州工程学院学报), 1994, 15 (2): 34-39.
- [6] Zheng T S, Gong Y S. *Biochemistry Laboratory Handbook of Grain and Food* (粮食与食品生化实验指导) [M]. Zhengzhou: Henan Medical University Press, 1996.
- [7] Luo Q. The change of effective basis in oil over-flowed almonds [J]. *J Chin Med Pharmacol* (中医药学报), 2002, 30 (3): 32-33.
- [8] Zhao G X. The function of vitamin E oil antioxidant [J]. *Heilongjiang Agric Sci* (黑龙江农业科学), 2003, (1): 45-48.

近红外光谱法测定六味地黄丸中丹皮酚

宋丽丽¹, 徐晓杰², 范丙义¹, 张启明¹, 杨晨华¹, 相秉仁²

(1. 河南大学, 河南 开封 475001; 2. 中国药科大学 分析测试中心, 江苏 南京 210009)

六味地黄丸是临床常用的滋补肝肾之阴的代表方剂,由熟地黄、山茱萸、山药、丹皮、茯苓、泽泻6味药组成,具有调节肾功能、保持肝脏、降血压、抗衰老、抗肿瘤、免疫调节等多种药理作用。牡丹皮为毛茛科植物牡丹的干燥根皮,是六味地黄方的主要药材之一,其主要有效成分丹皮酚是六味地黄丸质量标准规定的一项重要检测指标。丹皮酚的测定报道有分光光度法、HPLC法、差示光谱法、毛细管气相色谱法、一阶导数光谱法等。近年来迅速发展的近红外(near infrared, NIR)光谱分析技术在农业、烟草、石油化工、医药等各个领域得到了广泛的应用。NIR光谱分析的最大特点是对样品无破坏性、操作简便、分析迅速、测量信号可以远距离传输和分析,特别是与计算机技术和光纤技术相结合,采用NIR透射、散射、漫反射法可直接对样品进行分析^[1~3]。本实验采用近红外光谱法对六味地黄丸中丹皮酚进行测定,旨在探索六味地黄丸生产过程中的在线、无损定量检测途径,结果较为满意。

1 材料与仪器

1.1 仪器与试剂: HP 1090 高效液相色谱仪, 岛津 SPD-10A 紫外检测器, 乙醇(分析纯), 甲醇(色谱纯), 水(乐百氏纯净水)。Bruker MPA 近红外光谱仪(带旋转积分球、光纤), 旋转积分球, 波数 12 000~4 000 cm^{-1} , 间隔 4 cm^{-1} , 每次测量为 64 次。牡丹皮、山茱萸、山药、熟地黄、茯苓、泽泻、淀粉由河大制药厂提供, 六味地黄丸模拟样品自制。

1.2 训练集样本的制备: 采用 $L_{25}(5^6)$ 正交设计表按处方 70%~130% 配制六味地黄丸混合粉末样本, 得 25 个训练集样本(2-X1~25), 混合均匀, 待测。

1.3 预示集样本的制备: 采用 $L_{18}(3^6)$ 正交设计表按处方 80%~120% 配制六味地黄丸混合粉末样本, 得 17 个预示集(2-Y1~18), 混合均匀, 待测。

2 六味地黄丸模拟样品中丹皮酚的 HPLC 测定

2.1 色谱条件^[4]: 汉邦公司 C_{18} 柱(150 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-水(70:30); 检测波长: