

不同干燥加工与贮藏方法对杜仲叶药材质量变化的研究

宣志红, 寿 辉, 姚 琥, 马文华, 何红永, 陈慧浓

浙江省诸暨市中医医院, 浙江 诸暨 311800

摘 要: **目的** 研究不同干燥加工与贮藏方法对杜仲叶中主要成分量的影响。**方法** 采用 HPLC 法测定不同干燥方式、贮藏条件下杜仲叶中绿原酸、京尼平苷酸、京尼平苷的量。**结果** 新鲜杜仲叶采用烘干和微波杀青后阴干处理的杜仲叶药材京尼平苷酸和京尼平苷的量较高, 阴干和微波杀青后阴干处理的杜仲叶药材绿原酸的量较高。低温避光贮存的杜仲叶药材各成分的量下降较慢。**结论** 杜仲叶在最佳采收期进行采收后, 经微波加热杀青、干燥处理后, 对杜仲叶进行密封, 低温并避光存放, 存放时间在 1 年内其主要成分量均不会发生较大变化。

关键词: 杜仲叶; 干燥加工; 贮藏方法; 绿原酸; 京尼平苷酸; 京尼平苷

中图分类号: R283.1; R286.02 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2013)11 - 1431 - 04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.11.014

Effect of different drying and storing methods on quality control for leaves of *Eucommia ulmoides*

XUAN Zhi-hong, SHOU Hui, YAO Hu, MA Wen-hua, HE Hong-yong, CHEN Hui-nong

Zhuji Hospital of Traditional Chinese Medicine in Zhejiang Province, Zhuji 311800, China

Abstract: Objective To study the effect of different drying and storing methods on the content of main components in the leaves of *Eucommia ulmoides*. **Methods** The contents of chlorogenic acid, geniposide acid, and geniposide in the leaves of *E. ulmoides* after being treated with different drying and storing methods were determined by HPLC. **Results** The contents of geniposide acid and geniposide were higher in the fresh leaves of *E. ulmoides* and the content of chlorogenic acid was higher in the shade dried leaves of *E. ulmoides* after dried, microwave heated, and stored under low temperature. The content of main components in the leaves of *E. ulmoides* stored in darkness at low temperature decreased slowly. **Conclusion** The contents of main components in the leaves of *E. ulmoides* collected in the best harvest time remain almost the same after fixed, dried, microwave heated, sealed, stored at low temperature in darkness for one year.

Key words: leaves of *Eucommia ulmoides*; drying process; storing method; chlorogenic acid; geniposidic acid; geniposide

杜仲叶为杜仲科杜仲属植物杜仲 *Eucommia ulmoides* Oliver 的干燥叶, 具有补肾、强筋骨、清热解毒、抗菌消炎、保肝利胆及提高机体免疫力等作用^[1], 具有良好的发展前景。研究表明杜仲叶的化学成分主要有绿原酸、黄酮类和环烯醚萜类(如京尼平苷、京尼平苷酸等)化合物, 这些成分对治疗高血压、动脉硬化等心脑血管疾病均表现出一定的生物活性^[2], 其量的高低直接关系到杜仲叶的质量品质。

虽然对传统中药杜仲的加工方法有过较多的

研究报道^[3-4], 但有关杜仲叶的干燥加工与贮藏方法研究少有报道。本实验结合传统和现代技术对杜仲叶进行干燥和贮藏处理^[5-6], 比较其主要成分量的变化, 探讨杜仲叶的适宜干燥加工和贮藏方法, 尽量减少杜仲叶的有效成分在加工和贮藏过程中的损失。

1 仪器与材料

Varian 高效液相色谱仪(含 Prostar 230 三元泵、410 自动进样器、330 二极管阵列检测器、Star 6.2 色谱工作软件, 美国瓦里安公司); GM—0.33 III

收稿日期: 2013-01-04

基金项目: 浙江省中医药科学研究基金计划项目(2011ZB155); 浙江省诸暨市科技计划社会发展专项项目(2011CB9086)

作者简介: 宣志红(1970—), 男, 副主任中医师, 研究方向为天然药物。Tel: 13819596883 E-mail: xuanhanfei@163.com

网络出版时间: 2013-04-22 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20130422.0927.012.html>

津腾隔膜真空泵(天津市津腾实验设备有限公司); DHG—9240A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); KQ3200DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Sartorius BP 211D 电子天平(北京赛多利斯天平有限公司); 611UV 超纯水仪(赛多利斯); DJ—10A 型倾斜式粉碎机。

杜仲叶样品于 2011 年 7 月上旬采集,采集地为浙江省诸暨市同山镇,样品经浙江省中医药研究院浦锦宝副研究员鉴定为杜仲科杜仲属植物杜仲 *Eucommia ulmoides* Oliver 的新鲜叶。绿原酸对照品(批号 110753-200612,中国药品生物制品检定所);京尼平苷酸(批号 20091106,质量分数>98.0%)、京尼平苷(批号 20091210,质量分数>98.0%),成都科曼思特生物科技有限公司;色谱纯甲醇(德国默克公司);超纯水,其余试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 HPLC 分析^[7]与定量测定

2.1.1 色谱条件 Hypersil BDS C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm),以甲醇-水-冰醋酸(20:80:1.5)为流动相,检测波长 237 nm,柱温 30 ℃,体积流量 1.0 mL/min。

2.1.2 对照品溶液制备 精密称取京尼平苷酸、绿原酸及京尼平苷适量,置棕色量瓶中,加 50%甲醇制成含京尼平苷酸 95.52 μg/mL、绿原酸 236.88 μg/mL 和京尼平苷 38.16 μg/mL 的混合对照品溶液,稀释后备用。

2.1.3 供试品溶液制备 称取杜仲叶粉末(过 50 目筛)0.5 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,加入 50%甲醇溶液 50 mL,称定后超声处理 40 min,冷却至室温,用 50%甲醇补足减失的质量,摇匀,滤过,取续滤液用 0.45 μm 微孔滤膜滤过,即得。

2.1.4 标准曲线的制备 精密称取绿原酸 5.922 mg、京尼平苷酸 2.388 mg、京尼平苷 0.954 mg,置于 25 mL 量瓶中,用甲醇溶解并定容至刻度,得到含京尼平苷酸 95.52 μg/mL、绿原酸 236.88 μg/mL、京尼平苷 38.16 μg/mL 的混合对照品溶液,稀释后备用。按上述色谱条件,分别精密吸取稀释后对照品溶液 10 μL,注入液相色谱仪,测定峰面积,并以峰面积积分值为纵坐标(*Y*),进样质量浓度为横坐标(*X*)进行线性回归,得回归方程:京尼平苷酸 $Y=80\,514\,X-144\,400$, $r=0.999\,9$;绿原酸 $Y=91\,486\,X-399\,830$, $r=0.999\,9$;京尼平苷 $Y=88\,270\,X-83\,638$, $r=0.999\,8$;结果表明,京尼平苷酸在

7.96~95.52 μg/mL,绿原酸在 19.74~236.88 μg/mL,京尼平苷在 3.18~38.16 μg/mL 与峰面积均呈良好的线性关系。

2.1.5 定量测定 按上述色谱条件,精密吸取混合对照品溶液与供试品溶液各 10 μL,注入液相色谱仪,测定峰面积,计算样品中京尼平苷酸、绿原酸、京尼平苷的量,各样品平行测定 3 次。

2.2 样品的干燥加工研究

将采收的杜仲叶样品分成 9 组,每组 200 g,分别依传统干燥方法(置阳光下与阴凉处晾晒),置烘箱(60、80、100、120 ℃)内烘干,设不同功率(600、800、1 000 W)于微波炉内进行微波加热处理 5 min 后,阴处晾至轻折即断。各组样品干燥后进行杜仲叶中主要指标成分京尼平苷酸、绿原酸和京尼平苷的测定,结果见表 1。

表 1 不同干燥方法对杜仲叶主要成分影响 ($n=3$)

Table 1 Effect of different drying methods on main components in leaves of *E. ulmoides* ($n=3$)

干燥方式	质量分数 / %		
	京尼平苷酸	绿原酸	京尼平苷
阴干(阴凉处晾干)	2.512	2.149	0.065
自然晒干(阳光下晒干)	2.583	1.971	0.069
60 ℃烘箱干燥	2.761	1.853	0.075
80 ℃烘箱干燥	2.788	1.792	0.079
100 ℃烘箱干燥	2.863	1.813	0.081
120 ℃烘箱干燥	2.760	1.852	0.084
600 W 微波杀青 5 min,	2.942	2.082	0.082
阴干			
800 W 微波杀青 5 min,	2.873	2.120	0.086
阴干			
1 000 W 微波杀青 5 min,	2.840	1.870	0.071
阴干			

在 9 种处理方式中,阴干和晒干属于较低温度处理,60~120 ℃烘箱干燥和微波杀青均属于热处理方法。以京尼平苷酸和京尼平苷为指标,经过热处理以后,杜仲叶中的京尼平苷酸和京尼平苷的量明显提高,加热处理可能加速了环烯醚萜类物质的形成,其中 600 W 微波处理 5 min 后,京尼平苷酸的量较阴凉处晾干时增加了 17.11%,800 W 微波处理 5 min 后,京尼平苷的量较阴凉处晾干时增加了 32.30%。以绿原酸为指标,由于绿原酸遇热易被破坏,经过不同温度烘箱干燥以后,杜仲叶中绿原酸

的量出现了一定程度的下降,其中 80 ℃烘箱干燥较阴凉处晾干时下降了 16.61%,微波处理后,杜仲叶中绿原酸量的下降程度不一,其中 800 W 微波 5 min 后与阴凉处晾干时绿原酸的量相差无几,1 000 W 微波干燥时由于功率稍大,绿原酸的量较阴凉处晾干时下降 12.80%。杜仲叶在采收后,进行 800 W 微波杀青 5 min,阴干处理是一种相对较好的干燥加工方法。

2.3 样品不同贮藏方式研究

选用最佳干燥方法加工杜仲叶样品,并分成 4 组,每组 200 g,分别在 4~10 ℃避光、4~10 ℃不避光、室温避光、室温不避光 4 种条件下存放。于 0、1、3、6、9、12、18 个月分别进行杜仲叶中主要指标成分京尼平苷酸、绿原酸和京尼平苷的测定,结果见表 2。

在室温条件下,随着存放时间的延长,杜仲叶中京尼平苷酸、绿原酸和京尼平苷均出现了不同程度的下降。放置 18 个月,在室温避光条件下,京尼平苷酸的量下降了 5.67%、绿原酸的量下降了 10.69%、京尼平苷的量下降了 17.45%;在室温不避光条件下,京尼平苷酸的量下降了 6.29%、绿原酸的量下降了 12.76%、京尼平苷的量下降了 18.61%。

在低温条件下,随着存放时间的延长,杜仲叶中京尼平苷酸、绿原酸和京尼平苷也都出现了不同程度的下降。放置 18 个月,在低温避光条件下,京尼平苷酸的量下降了 4.25%、绿原酸的量下降了 6.40%、京尼平苷的量下降了 11.63%;在低温不避光条件下,京尼平苷酸的量下降了 4.46%、绿原酸的量下降了 8.80%、京尼平苷的量下降了 13.96%。结果显示,杜仲叶存放时宜密封、低温并进行避光。

表 2 不同贮藏方式对杜仲叶主要成分影响 (n=3)

Table 2 Effect of different storing methods on main components in leaves of *E. ulmoides* (n=3)

贮藏时间 / 月	室温避光			室温不避光		
	京尼平苷酸 / %	绿原酸 / %	京尼平苷 / %	京尼平苷酸 / %	绿原酸 / %	京尼平苷 / %
0	2.876	2.125	0.086	2.876	2.125	0.086
1	2.841	2.074	0.084	2.831	2.071	0.082
3	2.805	2.054	0.081	2.795	2.041	0.080
6	2.785	1.994	0.078	2.786	1.982	0.077
9	2.724	1.959	0.074	2.742	1.943	0.074
12	2.718	1.937	0.073	2.711	1.915	0.072
18	2.713	1.898	0.071	2.698	1.854	0.070
贮藏时间 / 月	低温 (4~10 ℃) 避光			低温 (4~10 ℃) 不避光		
	京尼平苷酸 / %	绿原酸 / %	京尼平苷 / %	京尼平苷酸 / %	绿原酸 / %	京尼平苷 / %
0	2.876	2.125	0.086	2.876	2.125	0.086
1	2.869	2.110	0.085	2.863	2.098	0.084
3	2.831	2.100	0.082	2.839	2.089	0.082
6	2.829	2.084	0.081	2.826	2.069	0.081
9	2.796	2.069	0.078	2.792	2.051	0.077
12	2.765	2.031	0.076	2.755	2.001	0.077
18	2.754	1.989	0.076	2.748	1.938	0.074

3 讨论

从不同方式干燥处理对杜仲叶主要成分量的影响结果来看,加热处理对杜仲叶中的主要成分京尼平苷酸、绿原酸、京尼平苷量的影响程度不同。在各种处理方式中,京尼平苷酸和京尼平苷的量在经过热处理以后,均较未经热处理之前有了一定的增加,加热处理可能加速了环烯醚萜类物质的形成,

增加了该类物质在杜仲叶中的量。由于绿原酸受热易被破坏,在经过烘箱加热干燥处理后,其在杜仲叶的量出现了一定程度的下降。微波加热干燥由于受热时间相对较短,绿原酸在杜仲叶中的量下降幅度不大。而且微波加热时选择合适的功率,能较好地保持杜仲叶原有的绿色,使得药材外观与阴干时基本保持一致,有效成分得到很好地保存,杜仲叶

在最佳采收期进行采收后,进行微波加热干燥处理是一种相对较好的杜仲叶干燥加工方法,其加热效率高,使干燥时间大大缩短。

从不同贮藏方式对杜仲叶化学成分量的影响来看,存放18个月后,温度条件对京尼平苷酸量的变化有一定影响,而避光与否,对京尼平苷酸量的变化几乎没有影响;温度条件对杜仲叶中绿原酸的量有较大影响,而避光与否,对绿原酸的量也产生一定影响,避光条件下,能减缓杜仲叶中绿原酸量的下降。表明温度条件对京尼平苷量的变化也会产生一定影响,而避光与否,对京尼平苷酸量的变化影响相对较小。

综合以上分析,杜仲叶在贮藏过程中,由于京尼平苷酸、绿原酸、京尼平苷的稳定性各不相同,就使得贮藏的方式要求不同,为尽量保持杜仲叶中主要成分的量,杜仲叶在最佳采收期进行采收,经微波加热杀青、干燥处理后,对杜仲叶进行密封,

低温并避光存放,存放一年内其主要成分量均不会发生较大变化。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] 宴媛,郭丹. 杜仲叶的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中成药, 2003, 25(6): 491-492.
- [3] 狄留庆,倪美华,刘圣金. 杜仲炮制的历史沿革与现代研究进展 [J]. 南京中医药大学学报: 自然科学版, 2005, 21(6): 406-408.
- [4] 杜明华. 杜仲炮制温度的研究 [J]. 时珍国医国药, 2006, 17(7): 1227-1228.
- [5] 龚行楚,瞿海斌. 微波干燥在中药制药中的应用进展 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2011, 13(2): 374-378.
- [6] 顾宪锐,金东航,钟秀会. 生药炮制对生药化学成分与药效的影响 [J]. 畜禽业, 2006(194): 43-46.
- [7] 杜红岩,刘昌勇,李钦,等. 杜仲叶中3种主要活性成分含量的季节变化 [J]. 中南林业科技大学学报, 2011, 31(8): 6-9.