

不同干燥方法对三七药材外观性状与内在结构及其品质的影响

刘勇¹, 徐娜², 陈骏飞³, 杨野², 肖红伟⁴, 雷咪¹, 陈美兰⁵, 刘大会^{1*}

1. 湖北中医药大学药学院, 湖北 武汉 430065

2. 昆明理工大学生命科学与技术学院, 云南 昆明 650050

3. 云南省农业科学院, 云南 昆明 650231

4. 中国农业大学工学院, 北京 100083

5. 中国中医科学院中药资源中心, 北京 100700

摘要: 目的 揭示不同初加工干燥方法(阴干、晒干、冻干及热风干燥)对三七药材外观性状和内在结构及其品质的影响规律,为筛选适宜三七产地初加工的干燥方法提供理论依据。方法 比较阴干、晒干、冻干及热风干燥对三七的干燥速率和干燥后三七药材的复水速率、外观性状、折干率、密度、灰分、醇提物和内在成分(三七素、皂苷类成分三七皂苷 R₁ 和人参皂苷 R_{g1}、R_{b1}、R_d、R_e,以及还原糖、总糖)含量的影响。结果 鲜三七采用阴干法干燥,干燥速率缓慢,耗时约 473 h,但药材外观品质较优,质地坚实,复水速率慢,且总皂苷、三七素等内在成分含量均较高。经晒干法处理后,三七药材干燥速率也较缓慢,但因干燥周期长,药材淀粉、糖分等分解较多,致使三七药材断面泛白部分明显。鲜三七采用热风干燥时,干燥速率加快,耗时大幅缩短,其中 40 ℃低温干燥时药材外观性状与阴干法具有相似性,干燥后药材质地较坚实,除三七素含量有所降低,皂苷成分与阴干法无明显差异;而 50 ℃与 60 ℃高温干燥,由于脱水速率过快导致三七药材空心不坚实,复水速率快,并导致鲜三七内容物外溢产生糖焦化现象,药材断面颜色随烘干温度升高变成棕褐色,并促使淀粉分解,总糖与还原性糖含量明显升高。冻干法干燥的药材复水速率极快,内部质地疏松多孔,质地变轻,但其皂苷成分和三七素等有效成分最高。结论 从外观性状、药效成分含量及成本等方面综合考虑,阴干法处理后的药材质地坚实,内部结构紧密,外观性状较好,且药效成分含量较高,三七药材的产地加工方法以阴干为宜;若药材加工量大,需缩短干燥加工时间,三七药材产地加工可以采用 40 ℃左右的热风干燥工艺,其干燥加工药材接近阴干法处理;若进行三七中药效成分等提取物的生产,可以适当采用冻干法进行三七干燥。

关键词: 三七; 产地加工; 干燥方法; 皂苷; 三七素; 干燥速率; 阴干; 晒干; 冻干; 热风干燥; 复水速率; 密度; 灰分; 醇提物; 三七皂苷 R₁; 人参皂苷 R_{g1}; 人参皂苷 R_{b1}; 人参皂苷 R_d; 人参皂苷 R_e; 还原糖; 总糖

中图分类号: R283.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)23-5714-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.23.011

Effects of different drying methods on appearance and internal components of *Notoginseng Radix et Rhizoma*

LIU Yong¹, XU Na², CHEN Jun-fei³, YANG Ye², XIAO Hong-wei⁴, LEI mi¹, CHEN Mei-lan⁵, LIU Da-hui¹

1. School of Pharmacy, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China

2. School of Life Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650050, China

3. Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650231, China

4. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

5. Chinese Medica Resources Center, China Academy of Chinese Medicinal Sciences, Beijing 100700, China

Abstract: Objective The effects of different drying methods (drying-in-the-shade, sun-drying, freeze-drying and hot air drying) on the appearance traits, internal structure and quality of the main roots of *Notoginseng Radix et Rhizoma* (NRR) were revealed, which

收稿日期: 2019-07-03

基金项目: 国家中药标准化项目“注射用血栓通标准化建设”(2YBLH-C-9X-09); 国家重点研发计划中医药现代化研究重点专项(2017YFC1700704); 现代农业产业技术体系建设专项资金(CARS-21)

作者简介: 刘勇(1994—),男,硕士研究生。E-mail: 664511930@qq.com

*通信作者 刘大会,博士生导师,研究员。E-mail: liudahui@hbtcm.edu.cn

provided a theoretical basis for screening the drying methods suitable for the primary processing of NRR. **Methods** In this study, the effect of four different drying methods on drying rate, rehydration rate, appearance traits, alcohol extracts and internal components (dencichine, saponin component notoginsenoside R₁ and ginsenoside Rg₁, Rb₁, Rd, Re, and reducing sugar, total sugar) of NRR were compared. **Results** Fresh NRR was dried by drying-in-the-shade method, and the drying rate was slow, which took about 473 h. However, the appearance quality of the medicinal materials was excellent with firm texture, slow rehydration rate, and high content of total saponins and dencichine. The drying rate of materials under sun drying method was also slow, and due to the long drying cycle, the starch and sugar of the medicinal materials were more decomposed, resulting in the whitening part of the medicinal materials of NRR. When fresh NRR was dried by hot air, the drying rate was faster and the time was shortened. When the temperature was 40 °C, the appearance of the medicine was not much different from that of the drying-in-the-shade method. After drying, the material was firmer, except for the content of dencichine, the content of saponin had no difference between that of drying-in-the-shade; Due to the high drying temperature at 50 °C and 60 °C, the excessive dehydration rate led to the hollowness of the NRR, and medicinal material was not solid; The rehydration rate was fast, and the content of NRR spilled out, resulting in sugar coking, and the color of the cross section of the medicinal material changed into deeper with the increase of the drying temperature, which resulted in the decomposition of starch, and the significant increase of total sugar and reducing sugar content. The lyophilized medicinal material had a very fast rehydration rate, and the internal texture was loose and porous, and the texture became light, but the saponin component and dencichine were the highest active ingredients. **Conclusion** Considering the aspects of appearance, medicinal ingredients and cost, fresh NRR dried by drying-in-the-shade method obtained solid material, compacted internal structure, good appearance and high content of medicinal ingredients. The primary processing method of NRR should be drying-in-the-shade. If the processing volume of the medicinal material is large, it needs to shorten the drying time, and the primary processing method of NRR should be hot air drying process at about 40 °C. If the high-content medicinal ingredients are the purpose, it is recommended to use freeze-drying.

Key words: *Notoginseng Radix et Rhizoma*; primary processing methods; drying method; saponin; dencichine; drying rate; drying in shade; sun drying; freeze-drying; hot air drying; rehydration rate; density; ash; alcohol extract; notoginsenoside R₁; ginsenoside Rg₁; ginsenoside Rb₁; ginsenoside Rd; ginsenoside Re; reducing sugar; total sugar

三七为五加科植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥根和根茎, 为我国常用大宗中药材, 主产于云南文山及其周边地区, 具有极其重要的药用价值和经济价值^[1-4]。药材初加工系指药用部位收获至形成商品药材而进行的药材初步处理和干燥等产地加工过程, 是药材生产与品质形成的重要环节^[5]。目前, 商品三七主要以栽培为主, 产地加工成为三七药材生产及质量形成的源头。三七产地加工古已有之, 是三七药材生产与品质形成的重要环节, 《本草纲目》中就有“采根暴干”的记载^[6]。《中国药典》1963 年版^[7]记录了三七“采挖, 去净泥土, 剪除细小根须及茎基, 先暴晒至半干, 再反复搓揉, 使发汗析出水分, 再晒干即得; 或晒干后置适当容器内, 加入适量蜡块, 往返振荡, 使表面光亮呈棕黑色即得”产地初加工方法和“洗净, 蒸透, 切片, 晒干”的炮制方法。

通过对文山实地调查得知三七产地初加工方法仍较为传统, 即采挖后基本不清洗, 直接采根晒干(晒或烘)或烘房烘干等干燥加工方式。采根后不清洗干燥会导致三七药材表面黏附着大量灰土, 药材卫生指标差, 并有重金属和农残超标的风险^[8]。随着人们对药材安全意识的提升, 传统的加工工艺已

无法满足人们对药材品质的需求, 因此研究三七新的干燥加工工艺成为行业迫切需要解决的技术瓶颈。近年来相关学者对三七产地初加工进行了探索研究。孟芹等^[9]在-25 °C 下进行鲜三七低温加工干燥, 研究发现其质量比传统方法好, 且三七皂苷含量比传统加工的三七约高出 27%。周国燕等^[10-12]对三七真空冷冻干燥做了较为系统的探究, 结合加工方法对药材外观性状和内在品质的影响进行综合分析, 确定了三七真空冷冻干燥的可能性, 并优化了三七冷冻干燥的加工工艺。但对三七药材进行冷冻干燥加工的探究都着重于三七主根趁鲜切片后进行冷冻干燥, 三七整根是目前三七商品销售的主要形式, 目前研究报道较少, 且多是针对一种干燥方式进行的研究, 缺乏不同干燥方式对三七药材外观性状、内在品质的系统比较研究。

综合前人对三七产地加工方法的研究, 本实验以三七主根为研究对象, 模拟生产上常用产地初加工工艺, 选择三七干燥速率、复水率和药材外观与内在成分作为定性定量评价指标, 将采收后三七进行趁鲜清洗, 然后进行通风阴干、自然晾晒、热风干燥及冷冻干燥等不同加工干燥方式处理, 观察不同干燥方法对三七药材外观和内在品质的影响, 以

期优化三七产地干燥方式,为规范三七产地初加工工艺、保障三七药材质量和临床用药安全提供理论依据。

1 仪器与材料

LC-20AB 型高效液相色谱仪,含 SPD-20A 型紫外检测器,日本岛津公司;AR223CN 型电子分析天平,美国奥豪斯仪器(上海)有限公司;SZMCTV(1/2)体式显微镜,南京宇恒仪器仪表有限公司;DGG-9123AD 电热鼓风干燥箱,上海森信实验仪器有限公司;FD-1A-50 真空冷冻干燥机,上海乔跃电子有限公司;HWS28 型水浴锅,昆山一恒仪器有限公司;KQ2200DB 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;KWS 型马弗炉,上海市崇明实验仪器厂。

对照品三七皂苷 R_1 (R_1 , 批号 110745-201318)、人参皂苷 R_{g1} (R_{g1} , 批号 110703-201128)、人参皂苷 R_{b1} (R_{b1} , 批号 110704-201424)、人参皂苷 R_e (R_e , 批号 110754-201324)、人参皂苷 R_d (R_d , 批

号 111818-201302),均购于中国食品药品检定研究院,质量分数均 $\geq 98\%$;对照品三七素,批号 B21095,质量分数 $\geq 98\%$,购于上海源叶生物科技有限公司;乙腈为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

实验用新鲜三七药材样品,于 2014 年 10 月购自云南省文山州文山市三七国际交易市场,经昆明理工大学杨野教授鉴定为五加科人参属植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的根,人工种植 3 年生药材原料。

2 方法

2.1 实验设计

选择根形完整、组织紧密、手感充实、无破损、无腐烂的新鲜三七,选择大小基本一致新鲜三七分拣出主根,混合均匀。将分拣好新鲜三七主根用清水清洗干净,摊开备用。实验分别设置通风阴干、自然晒干、热风干燥(40、50、60 $^{\circ}\text{C}$)和冷冻干燥 4 种方式 6 个处理,每组实验设置 3 个重复,具体方法见表 1。

表 1 不同干燥处理的具体方法

Table 1 Specifications of different drying methods

干燥方法	具体操作
阴干	取 5 kg 新鲜三七主根,用清水冲洗干净,装入带孔塑料筛中,放置室内通风储物架上,阴晾至足干(达到了安全含水率 10% ^[7] ,借用粮食贮藏学中安全含水量的概念,选择将药材水分含量控制在 10%左右,视为干燥完成,且《中国药典》中三七含水率一项也规定药材干燥后水分不得超过 14%)
晒干	取 5 kg 新鲜三七主根,用清水冲洗干净,装入带孔塑料筛中,白天放置室外太阳下暴晒,晚上和雨天放置四周通风的大棚内,自然晒至足干
烘干	设置 40、50、60 $^{\circ}\text{C}$ 3 个热风干燥温度。分别取 5 kg 新鲜三七主根,用清水冲洗干净,装入带孔塑料筛中,直接放入设置为 40、50、60 $^{\circ}\text{C}$ 温度 3 个电热鼓风干燥箱中,热风干燥至足干
冻干	取 2 kg 新鲜三七主根,用清水冲洗干净,直接置于真空冷冻干燥机中, -20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下冷冻干燥至足干,即为冻干三七药材。

2.2 测定项目及分析方法

2.2.1 脱水速率测定

(1) 干基含水率 (M_t): 按照公式进行计算。

$$M_t = (w_t - m_{\mp}) / m_{\mp}$$

$m_{\mp}$ 为干三七质量 (g), w_t 为 t 时刻的总质量 (g)

(2) 干燥速率: 干燥速率 (drying rate, DR) 即单位时间单位干物质所挥发的水分量。按照 Falade 等^[13]的方法,按照公式进行计算。

$$DR = (M_t - M_{t-1}) / \Delta t$$

DR 为干燥过程中在时间 t 和 $t-1$ 之间的干燥速率 [$\text{g}/(\text{g} \cdot \text{min})$]; M_t 和 M_{t-1} 分别为 t 、 $t-1$ 时刻样品的干基含水率, (g/g); Δt 为时间间隔 (h)

2.2.2 密度测定和表皮观察

(1) 密度测定: 采用 AR223CN 型美国奥豪斯电子天平加密度组件测定三七的密度,其密度测定方法是借助于阿基米德原理(浮力法)来实现。

(2) 表皮观察: 首先通过肉眼进行三七的整体观察,然后通过 SZMCTV(1/2)体式显微镜进行三七断面观察并局部放大拍照。

2.2.3 灰分和醇提物含量测定 总灰分和酸不溶性灰分含量参照《中国药典》2015 年版第一部的附录 IX K 项下方法测定^[14];浸出物含量参照《中国药典》2015 年版第一部附录 X A 项下的热浸法测定,用甲醇做溶剂^[14]。

2.2.4 皂苷类成分测定 参照《中国药典》2015 年版第一部三七项下的 HPLC 法测定皂苷类成分^[14]。

(1) 色谱条件: LC-20AB 岛津高效液相色谱仪, Intramax 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈-水, 二元梯度洗脱: 0~12 min, 19%乙腈; 12~55 min, 19~38%乙腈; 55~60 min, 38%~100%乙腈; 60~70 min, 100%乙腈; 体积流量 1.0 mL/min; 进样体积 10 μL; 检测波长 203 nm; 柱温为室温。色谱图见图 1。

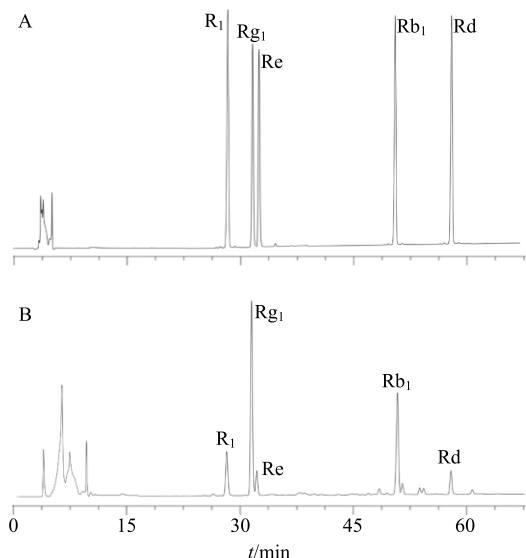


图 1 三七皂苷类成分对照品 (A) 和三七样品 (B) 的 HPLC 图

Fig. 1 HPLC chromatograms of mixed standards (A) and NRR sample (B)

(2) 供试品溶液制备: 准确称取三七样品 0.3 g 于 50 mL 具塞三角瓶中, 加甲醇 25 mL, 称定质量, 放置过夜, 超声提取 30 min, 冷却, 用甲醇补足缺失的质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液即得供试品溶液。

(3) 线性关系考察: 精密称量 R₁、R_{g1}、R_{b1}、R_d、R_e 对照品各 10 mg, 各加甲醇 5 mL 配制成 2 mg/mL 的对照品溶液, 再分别准确移取各对照品溶液 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 加入到 5 mL 量瓶中并定容至 5 mL, 配成质量浓度各为 0.08、0.16、0.24、0.32、0.40 mg/mL 的混合对照品溶液。以峰面积为纵坐标 (Y), 质量浓度为横坐标 (X), 进行线性回归, 得回归方程: R₁ $Y=6\,863\,768 X-83\,155$, $r^2=0.999\,6$, 线性范围为 0.04~0.40 mg/mL; R_{g1} $Y=5\,477\,018 X-83\,155$, $r^2=0.999\,1$, 线性范围为 0.04~0.80 mg/mL; R_{b1} $Y=5\,818\,541 X-55\,571$, $r^2=0.999\,8$, 线性范围为 0.04~0.40 mg/mL; R_d

$Y=6\,780\,168 X+23\,432$, $r^2=0.999\,3$, 线性范围为 0.04~0.32 mg/mL; R_e $Y=4\,469\,812 X+38\,204$, $r^2=0.999\,1$, 线性范围为 0.04~0.40 mg/mL。

并将样品峰面积带入回归方程计算, 即得样品中皂苷类成分含量。

2.2.5 三七素测定 参照崔秀明等^[15]和鞠政财等^[16]HPLC 方法测定三七中三七素。

(1) 色谱条件: 岛津 LC-20AB 高效液相色谱仪; XAmide 5 μm 100A 氨基酸柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为 0.2%磷酸水溶液-乙腈, 梯度洗脱: 0~10 min, 30%~24%乙腈; 10~15 min, 24%~20%乙腈; 15~16 min, 20%~30%乙腈; 体积流量 1 mL/min; 进样量 10 μL; 检测波长 213 nm。色谱图见图 2。

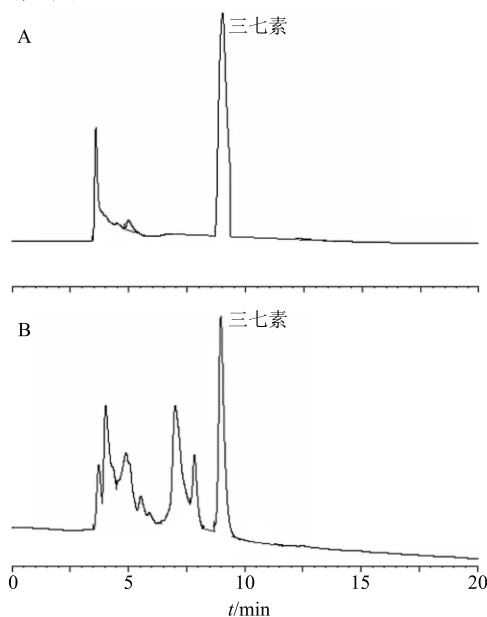


图 2 三七素对照品 (A) 和三七样品 (B) 的 HPLC 图
Fig. 2 HPLC of dencichine reference substance (A) and NRR sample (B)

(2) 供试品溶液制备: 精密称定三七样品粉末 0.50 g, 按固液比 1:20 加入超纯水, 连续超声提取 2 次, 每次 15 min, 3 500 r/min 离心 15 min, 收集 2 次离心所得上清液, 定容至 25 mL 量瓶中, 混匀, 即得。

(3) 线性关系考察: 精密称取适量的三七素对照品, 用 5 mol/L 的盐酸配成质量浓度为 0.5 mg/mL 的三七素对照品溶液, 并用 0.5 mol/L 的盐酸稀释成原质量浓度的 1/25、1/10、1/5、1/2、1 倍, 测定峰面积。以峰面积积分值为纵坐标 (Y), 检测样品量为横坐标 (X), 进行线性回归, 得回归方程为 $Y=$

$1 \times 10^6 X + 5\ 032.4$, $r^2 = 0.999\ 7$, 线性范围为 $0.200 \sim 5.000\ \mu\text{g}$ 。

将样品峰面积带入回归方程计算, 即得样品中三七素含量。

2.2.6 还原糖、总糖测定 采用 3,5-二硝基水杨酸法测定三七中还原糖含量^[17]。采用硫酸-萘酮比色法测定三七中总糖含量^[17]。

2.3 统计方法

采用 SPSS 19.0 和 Excel 进行数据整理分析。

3 结果与分析

3.1 不同干燥方法对三七药材脱水速率、复水速率的影响

阴干干燥过程中, 三七药材干燥速率呈持续下降趋势 (图 3-A), 且下降速率较为平缓。将其脱水规律进行数据拟合, 干燥曲线符合指数模型 ($r^2 = 0.988$, 表 2), 计算可知, 药材达到安全含水率 (10%) 的时间为 473.24 h; 干燥速率曲线表明, 阴干处理的干燥阶段需经过一个较长的恒速期, 而其预热期 (表面水分蒸发期) 和干燥降速阶段则是明显较短 (图 3-B)。阴干三七药材复水速率呈持续上升趋势 (图 4-A), 且上升速率较为平缓, 其达到稳定时所需复水时间最长; 将其复水规律进行数据拟合, 复水曲线符合对数模型 ($r^2 = 0.979$, 表 3), 计算可知, 药材复水时间为 109.50 h; 复水速率曲线表明, 阴干干燥的三七药材内部结构紧密, 质地坚实, 外部水分不易进入, 药材后期贮藏运输过程中不易产生吸潮霉变现象。

晒干干燥过程中, 三七药材干燥速率与阴干干燥过程相似, 呈持续下降趋势 (图 3-A), 且下降速率较为平缓; 将其脱水规律进行数据拟合, 干燥曲线符合指数模型 ($r^2 = 0.926$, 表 2); 计算可知, 药

材达到安全含水率 (10%) 的时间为 453.74 h, 较阴干干燥缩短 4.12%; 干燥速率曲线表明, 晒干处理的干燥阶段需经过一个较长的恒速期, 而其预热期 (表面水分蒸发期) 和干燥降速阶段则是明显较短 (图 3-B)。晒干三七药材复水速率呈持续上升趋势 (图 4-A), 且上升速率较为平缓; 将其复水规律进行数据拟合, 复水曲线符合对数模型 ($r^2 = 0.969$, 表 3), 计算可知, 药材复水时间为 125.90 h, 较阴干复水时间增加了 14.98%; 复水速率曲线表明, 晒干干燥的三七药材内部结构紧密, 质地坚实, 外部水分不易浸入。

40 °C 热风烘干干燥过程中, 三七药材失、复水变化规律与阴干、晒干干燥有明显区别。其干燥速率在 0~50 h 区间是大幅度快速下降, 50~100 h 区间下降速度变缓, 100 h 以后趋于平稳 (图 3-A); 将其脱水规律进行数据拟合, 干燥曲线符合对数模型 ($r^2 = 0.980$, 表 2); 计算可知, 药材达到安全含水率 (10%) 的时间为 151.96 h, 不到传统整根晒干处理的 1/2。

干燥速率曲线表明, 40 °C 烘干三七的干燥阶段主要表现为降速期, 有 2 段较短恒速期, 几乎没有预热期 (图 3-B)。40 °C 烘干三七药材复水速率呈持续上升趋势 (图 3-A), 上升速率较晒干处理剧烈, 将其复水规律进行数据拟合, 复水曲线符合 3 次函数模型 ($r^2 = 0.999$, 表 3), 计算可知, 药材复水时间为 113.64 h, 较晒干处理时间缩短了 9.74%, 但与阴干处理差异不大; 复水速率曲线表明, 40 °C 烘干的三七药材虽然木质部与韧皮部出现了分离现象, 但内部结构整体仍较紧密, 质地坚实, 外部水分不易浸入, 故复水时间与阴干处理无明显差异。

50 °C 烘干干燥过程中, 三七药材失、复水变化

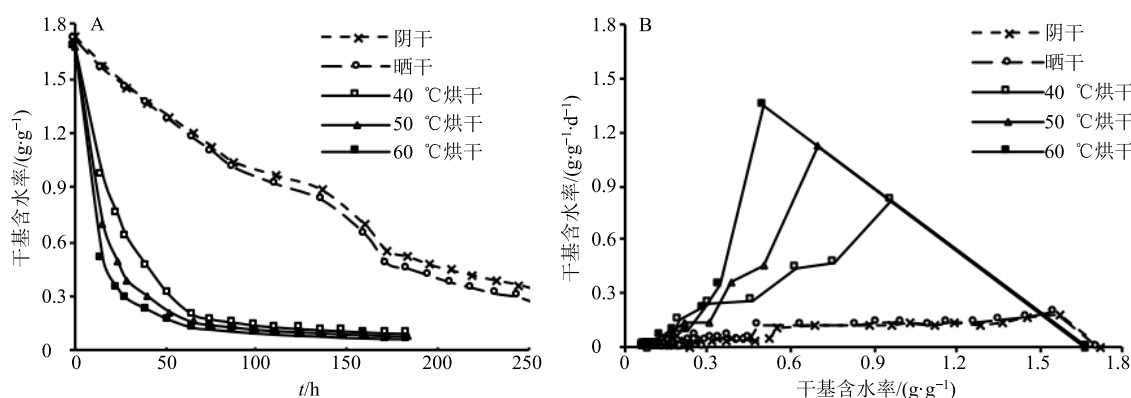


图 3 不同干燥方法下三七药材的干燥曲线 (A) 和干燥速率曲线 (B)

Fig. 3 Drying curves (A) and drying rate curves (B) of NRR by different drying methods

表 2 不同干燥方法的三七主根的干燥曲线拟合公式

Table 2 Fitting formula of drying curve of NRR by different drying methods

处理		干燥曲线拟合公式	r^2	安全含水率 ($M_t=10\%$) 所需时间/h
脱水过程	阴干	$M_t=171.06 e^{-0.006 t}$	0.988	473.24
	晒干	$M_t=152.17 e^{-0.006 t}$	0.926	453.74
	40 ℃烘干	$M_t=1\,749.3 t^{-1.028}$	0.980	151.96
	50 ℃烘干	$M_t=751.64 t^{-0.885}$	0.987	131.76
	60 ℃烘干	$M_t=454.78 t^{-0.821}$	0.993	104.53

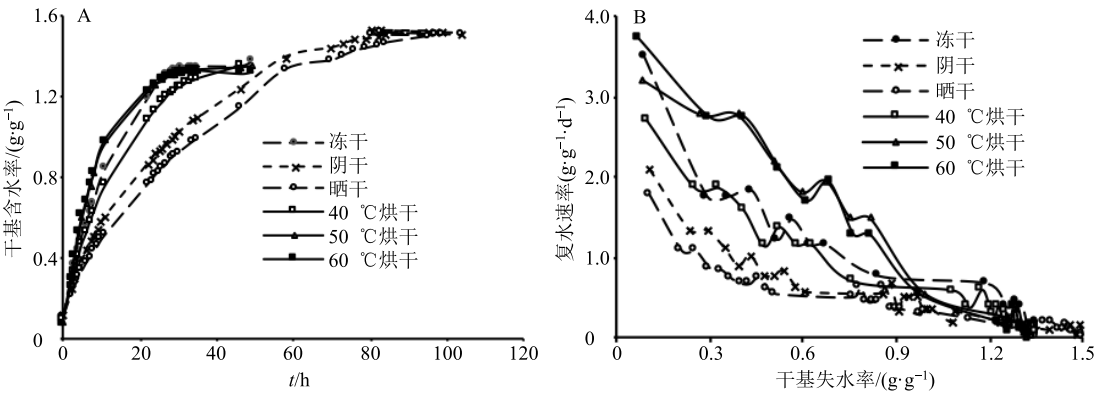


图 4 不同干燥方法下三七药材的复水曲线 (A) 和复水速率曲线 (B)

Fig. 4 Rehydration curve (A) and rehydration rate curve (B) of NRR under different drying methods

表 3 不同干燥方法的三七主根的复水曲线拟合公式

Table 3 Fitting formula of rehydration curve of NRR by different drying methods

处理		复水曲线拟合公式	r^2	复水时间 (即 $M_t=170\%$ 时) /h
复水过程	冻干	$M_t=10.724+8.775 t-0.206 t^2+0.002 t^3$	0.999	44.70
	阴干	$M_t=21.483 t^{0.440\,5}$	0.979	109.50
	晒干	$M_t=18.154 t^{0.462\,6}$	0.969	125.90
	40 ℃烘干	$M_t=11.540+7.571 t-0.168 t^2+0.001 t^3$	0.999	113.65
	50 ℃烘干	$M_t=9.705+11.196 t-0.337 t^2+0.003 t^3$	0.997	69.86
	60 ℃烘干	$M_t=11.304+10.974 t-0.327 t^2+0.003 t^3$	0.996	65.47

规律较 40 ℃烘干干燥处理更加剧烈,干燥速率在 0~50 h 区间是大幅度快速下降,50~76 h 区间下降速度变缓,76 h 以后趋于平稳(图 3-A);将其脱水规律进行数据拟合,干燥曲线符合对数模型($r^2=0.987$,表 2);计算可知,药材达到安全含水率(10%)的时间为 131.76 h;干燥速率曲线表明,50 ℃烘干三七的干燥阶段主要表现为降速期,几乎没有明显的恒速期和预热期(图 3-B)。50 ℃烘干三七药材复水速率呈持续上升趋势(图 3-A),上升速率较为传统整根干燥更加剧烈;将其复水规律进行数据拟合,复水曲线符合 3 次函数模型($r^2=0.997$,表 3);计算可知,药材复水时间为 69.86 h,较传统干燥方法缩短了 36.20%~44.51%的时间,较 40 ℃烘干处理缩短了 38.53%。复水速率曲线表明,50 ℃烘干

的三七药材内外部孔隙较大,整体结构松泡而不坚实,外部水分易进入,在后期贮藏运输过程中易吸潮霉变。

60 ℃烘干干燥过程中,干燥速率在 0~29 h 区间是大幅度快速下降,29~76 h 区间下降速度变缓,76 h 以后趋于平稳(图 3-A);将其脱水规律进行数据拟合,干燥曲线符合对数模型($r^2=0.993$,表 2);计算可知,药材达到安全含水率(10%)的时间为 104.53 h;干燥速率曲线表明,60 ℃烘干三七的干燥阶段主要表现为降速期,几乎没有明显的恒速期和预热期(图 3-B)。60 ℃烘干三七药材复水速率呈持续上升趋势(图 4-A),上升速率较为传统整根干燥更加剧烈;将其复水规律进行数据拟合,复水曲线符合 3 次函数模型($r^2=0.996$,表 3);计算可

知, 药材复水时间为 65.47 h, 较传统干燥方法缩短了 40.21%~48.00% 的时间, 较 40 °C 烘干处理时间缩短了 42.39%。复水速率曲线表明, 60 °C 烘干的三七药材整体结构更松泡而不坚实, 外部水分容易进入, 在后期贮藏运输过程中易吸潮霉变。

冷冻干燥加工过程中, 三七药材复水速率呈持续上升趋势(图 4-A), 上升速率与整根烘干干燥一样剧烈; 将其复水规律进行数据拟合, 复水曲线符合 3 次函数模型 ($r^2=0.999$, 表 3), 计算可知, 药材复水时间为 44.70 h, 复水时间最短, 较传统干燥方法耗时加近 1 倍; 复水速率曲线表明, 整根冷冻干燥三七的复水阶段前期复水速率变化最快速, 有两个较为明显的恒定期(图 3-B), 结合药材断面(图 5)可以看出, 冻干干燥的三七药材内部结构极其松泡, 外部水分易进入, 不适合药材长期贮藏。

3.2 不同干燥方法对三七药材外观性状的影响

冷冻干燥加工的三七药材最大程度的保持了鲜三七的原有色泽性状, 药材表皮呈黄白色, 收缩均匀; 药材气味较浓, 苦味明显; 药材内部质地松泡多孔, 易折断和粉碎; 断面为淡黄色或黄绿色, 无光泽, 菊花芯消失, 与传统记载三七性状差异明显。阴干干燥和晒干干燥 2 种处理下的三七药材外观差异较小, 表皮呈灰褐色或棕绿色, 轻微皱缩; 气微, 有清香气, 味苦回甜; 药材内部质地坚实, 难折断, 敲碎后药材木质部与韧皮部连接紧密; 断面颜色为灰绿色或黄绿色, 有光泽, 皮部有细小的棕色树脂道斑点, 芯部显明显放射状纹理, 与传统描述的三七药材性状完全相符, 外观品质较优, 堪称“铁皮铜骨”; 而且阴干处理较晒干处理的表皮和断面色泽要更绿、质地更紧实, 晒干处理因药材干燥周期长, 白昼高温暴晒, 入夜后温度下降, 药材堆捂等原因, 导致药材回潮, 内部淀粉与糖分等严重分解, 致使断面泛白部分明显。

烘干处理三七药材表面呈灰黄色或灰褐色, 尤其在 60 °C 高温烘干时, 致使糖状物质的流出而使其呈黑棕色, 亦或是三七中的还原糖在高温的作用下诱发美拉德反应生成棕色物质所致; 烘干处理会导致三七药材外皮皱缩严重, 且烘干温度越高, 表皮皱缩越严重, 三七焦甜味越明显; 40 °C 烘干时三七药材断面就会产生较大裂缝, 并导致木质部与韧皮部分离, 随着烘干温度的升高, 50 °C 和 60 °C 高温烘干处理会导致三七药材内容物从断面口溢出, 附着于药材表面, 使其颜色变深, 呈现棕褐色, 而

内部出现空心, 放射状纹理和菊花芯特征, 表明烘干温度过高会造成三七药材内部质地不坚实, 加重松泡程度; 40 °C 烘干处理三七药材断面呈绿色, 50 °C 烘干处理则为黄绿色或黄褐色, 60 °C 烘干处理因高温而呈现出棕褐色, 如图 5 所示。

3.3 不同干燥方法对三七药材折干率、密度、灰分和醇提物的影响

阴干处理三七药材折干率较晒干和不同温度烘干处理有显著提高, 提高幅度在 10% 以上; 而冻干处理三七药材折干率则较晒干和不同温度烘干处理有小幅降低, 晒干和烘干处理间差异不明显。阴干和晒干处理三七药材的密度最大(均在 1.30 g/cm³ 以上), 不同温度烘干处理三七药材的密度均较阴干、晒干处理有显著降低, 不同温度烘干处理间差异不大, 而冻干处理的密度则是同各处理相比大幅降低, 降低幅度达 35.20%~39.10%。

冻干处理三七药材总灰分最高, 低温抑制了鲜药材的呼吸作用, 减缓了内部淀粉与糖分的分解, 晒干和 60 °C 烘干处理三七药材总灰分较低, 高温加剧了鲜药材的呼吸强度, 促使药材加速内部营养物质的分解。阴干处理酸不溶性灰分最低, 但不同处理间差异不显著。阴干和晒干处理三七药材醇提物含量较高, 分别为 25.45% 和 24.64%, 其他处理下的醇提物含量较阴干和晒干处理明显大幅度降低, 且三七药材醇提物含量随烘干温度升高呈逐步降低趋势(表 4)。

3.4 不同干燥方法对三七药材内在成分的影响

同传统晒干处理相比, 冻干处理三七药材中单体皂苷 R_1 、 R_{g1} 、 R_e 和 $R_1+R_{g1}+R_{b1}$ 总和均有不同程度提高, 单体皂苷 R_{b1} 变化不大, 单体皂苷 R_d 略有降低; 阴干处理三七药材中单体皂苷 R_1 、 R_d 和 $R_1+R_{g1}+R_{b1}$ 总和有小幅度增加, 其他单体皂苷变化不大; 40 °C 烘干处理三七药材中 R_1 、 R_{b1} 含量降低, R_e 和 R_d 有所提高, 其他单体皂苷变化不大; 50 °C 烘干处理三七药材中 R_{g1} 含量降低, R_{b1} 、 R_d 和 $R_1+R_{g1}+R_{b1}$ 总和显著提高, 其他单体皂苷变化不大; 而 60 °C 烘干处理三七药材中各种单体皂苷和 $R_1+R_{g1}+R_{b1}$ 总和均有所降低。不同干燥温度处理间相比, 除单体皂苷和 R_1 外, 50 °C 处理各种单体皂苷和 $R_1+R_{g1}+R_{b1}$ 总和均最高, 其次是 40 °C 烘干处理(表 5)。

如表 6 所示, 三七药材中三七素含量以冻干和阴干处理的含量最高, 均在 0.80% 以上, 分别较传



图 5 不同干燥方法的三七药材外观性状

Fig. 5 Appearances of NRR under different drying methods

表 4 不同干燥方法的三七药材干燥时间、折干率、密度、灰分和醇提取物含量

Table 4 Drying time, drying rate, density, ash content and alcohol extract content of NRR under different drying methods

处理	折干率/%	密度/(g·cm ⁻³)	总灰分/%	酸不溶性灰分/%	醇提取物/%
冻干	39.16±0.10 ^b	0.81±0.09 ^c	4.56±0.10 ^a	0.14±0.06 ^a	21.30±0.41 ^b
阴干	45.89±2.33 ^a	1.30±0.02 ^a	4.35±0.26 ^{ab}	0.11±0.02 ^a	25.45±0.38 ^a
晒干	40.62±1.59 ^b	1.33±0.01 ^a	3.82±0.01 ^c	0.13±0.02 ^a	24.64±0.23 ^a
40 °C 烘干	40.96±0.41 ^b	1.25±0.01 ^b	4.25±0.07 ^b	0.12±0.06 ^a	20.04±0.35 ^b
50 °C 烘干	40.66±0.09 ^b	1.25±0.01 ^b	4.20±0.13 ^b	0.12±0.02 ^a	17.96±0.36 ^c
60 °C 烘干	40.07±0.71 ^b	1.27±0.01 ^b	3.98±0.29 ^{bc}	0.14±0.05 ^a	17.71±0.12 ^c

差异显著性检验为 LSD 法, 同列数值后不同字母 a~d 表示不同处理间差异达到 5% 显著水平, 下同

The difference significance test is the LSD method. Different values a to d after the same column value indicate that the difference between different treatments reaches 5% significant level, same as below

表 5 不同干燥方法的三七皂苷类成分含量

Table 5 Content of saponins of NRR by different drying methods

处理	质量分数/%					
	R ₁	R _{g1}	R _{b1}	R _e	R _d	R ₁ +R _{g1} +R _{b1}
冻干	1.02±0.15 ^a	5.23±0.13 ^a	2.78±0.04 ^b	0.46±0.16 ^a	0.42±0.03 ^b	9.02±0.32 ^a
阴干	0.96±0.30 ^a	4.76±0.02 ^b	3.04±0.14 ^a	0.39±0.00 ^a	0.58±0.03 ^a	8.76±0.46 ^{ab}
晒干	0.95±0.11 ^a	4.76±0.00 ^b	2.78±0.00 ^b	0.42±0.03 ^a	0.45±0.14 ^{ab}	8.48±0.03 ^b
40 °C 烘干	0.92±0.00 ^a	4.79±0.00 ^b	2.69±0.08 ^b	0.48±0.00 ^a	0.54±0.06 ^a	8.40±0.33 ^b
50 °C 烘干	0.95±0.16 ^a	4.55±0.25 ^c	3.06±0.16 ^a	0.41±0.05 ^a	0.69±0.09 ^a	8.56±0.23 ^{ab}
60 °C 烘干	0.85±0.18 ^a	4.55±0.06 ^c	2.42±0.33 ^b	0.44±0.02 ^a	0.50±0.13 ^{ab}	7.83±0.23 ^c

统晒干处理提高了 12.68%~14.08%; 而各烘干处理三七药材中三七素含量较晒干处理均有不同程度的降低, 且随着烘干温度的升高, 降幅越大 (最多下降了 38.03%)。上述结果也表明, 三七中三七素成分对干燥温度比较敏感, 干燥温度越高三七素成分损失越大。三七药材中总黄酮含量以冻干、阴干、

晒干处理较高, 而烘干各温度处理含量普遍较低, 且随着烘干温度的升高亦呈现逐步下降的趋势。三七药材中的还原性糖和总糖以烘干处理较高 (除冻干处理还原性糖略高外), 阴干、晒干和冻干处理相对低, 说明采用烘干处理可以提高三七药材中糖分含量 (表 6)。

表 6 不同干燥方法的三七药材中三七素、总黄酮、糖分及总糖成分含量

Table 6 Content of dencichine, total flavonoids, sugars and total sugars of NRR by different drying methods

处理	三七素/%	总黄酮/%	还原性糖/%	总糖/%
冻干	0.81 ± 0.02 ^a	0.08 ± 0.00 ^a	11.32 ± 0.66 ^a	49.55 ± 0.08 ^e
阴干	0.80 ± 0.01 ^a	0.07 ± 0.02 ^a	9.05 ± 0.47 ^c	55.23 ± 0.04 ^c
晒干	0.71 ± 0.02 ^b	0.07 ± 0.04 ^a	9.45 ± 0.16 ^{bc}	47.89 ± 0.05 ^f
40 °C 烘干	0.66 ± 0.01 ^c	0.06 ± 0.00 ^a	10.21 ± 0.69 ^{ab}	60.46 ± 0.09 ^b
50 °C 烘干	0.51 ± 0.02 ^d	0.05 ± 0.00 ^a	11.38 ± 0.55 ^a	62.00 ± 0.34 ^a
60 °C 烘干	0.44 ± 0.02 ^e	0.04 ± 0.00 ^a	10.91 ± 1.09 ^{ab}	52.68 ± 0.05 ^d

4 讨论

三七块根脱水干燥分为外控干燥阶段和内控干燥阶段两部分。在外控干燥阶段,主要排除的是块根表皮部的自由水分,块根内部的水分扩散速率低于表面水分所汽化的速率,所以干燥速率逐步下降;这一阶段提高干燥环境的温度,能够使块根表皮水分的蒸发速率快速增大,进而内部水分向外部扩散的速率也随之变快。在内控干燥阶段,水分的汽化面从块根表皮逐渐转移到内部深处,使水分的迁移路径加长;这一阶段主要由鲜三七内部结构决定,因此,改变外部环境及温度,对其干燥速率影响不大^[18]。三七主根复水也可分为外控和内控 2 个阶段。外控阶段主要由外部水分压力控制,为三七表面的迅速吸水阶段,此时复水速率较大;当表层水分饱和后便进入内控阶段,水分由表层向内部扩散,扩散路径变长,内在阻力增加,使得复水速率减小。在这 2 个过程中,三七内部结构越紧实、孔隙越均匀,其复水越慢,且达到饱和的时间越长,复水速率变化幅度越小;而三七内部越松泡,孔隙越大越多,其水分含量越易达到饱和,复水速率变化幅度也就越大。因而复水速率取决于三七内部结构松泡程度、孔隙度及质地坚实程度。本研究中新鲜三七药材冻干、烘干处理,由于仅改善了外部环境干燥条件,其较传统阴干、晒干处理缩短了脱水时间,但急速干燥导致药材表皮皱缩、开裂,内部木质部出现空心,韧皮部与木质部剥离等现象,且因为加工后药材松泡,不坚实,其复水速率较快,外部水分易进入,在后期贮藏运输过程中易吸潮霉变。

中药材传统质地评价以“体重、坚实、松泡”等定性描述为主,而缺乏无损和定量检测的方法,故本实验创新性地采用复水速率这一指标对药材质地进行间接的评价,以期丰富传统药材质地的评价指标。结合上述讨论部分,阴干、晒干与 40 °C 烘

干的样品药材质地坚实,孔隙较少或无,松泡程度低,水分不易浸入,故复水速率慢,复水时间长;若药材结构松泡,孔隙较多,水分极易浸入,故复水速率快,而且经加工后的药材在长期贮藏的过程中,极易吸水受潮,导致药材霉变,说明该种加工方法不利于药材的贮藏。

中药的活性成分大多为植物的次生代谢产物,现已阐明这些成分在植物的生长发育和抵御不良环境因素方面发挥着重要作用^[19-20],有研究表明中药材的干燥过程,对于药材自身来说可能是一个抵御干旱胁迫的过程。张榕等^[21]通过比较黄芩药材自然晒干中整体与切片两者间的药效成分含量,发现药材整体较切片更有利于保持和启动这一抗逆机制,因而更有利于提高黄芩苷的含量。焦广睿等^[22]研究发现在干燥初期由于黄芪根启动抗干旱胁迫机制,从而诱导活性成分的大量升高,并提高了药材抗氧化能力。周铜水^[23]通过探究丹参和黄芩在干燥过程中含量的变化情况,验证了植物的次生代谢产物通常是水份、温度、虫害等环境胁迫的产物,干燥过程对于新鲜采收的植物体尤其根来说,事实上就是一个干旱胁迫的过程,从而诱导相关化学成分的形成和升高。因此温度过高,干燥速度过快,但不利于皂苷、三七素等三七次生代谢产物的积累,还使皂苷类物质损失加快,淀粉加速分解为糖类物质。所以,对于传统阴干、晒干处理三七药材较高温烘干干燥处理不仅有利于干燥早期三七药材三七素、皂苷类等活性成分的积累,同时也能延缓干燥后期这些活性成分的降解速度,对于干燥过程中,干燥条件是如何影响三七次生代谢的路径这一问题,本课题组将会展开更深入的研究。本研究中冷冻干燥处理可显著缩短三七药材的干燥时间和减少三七药材有效成分损失,从而提高三七药材有效成分含量,但冷冻干燥处理后样品质地松泡、孔隙多且大,与

传统三七药材性状差异极为明显,致使药材复水速率快,吸水性极强,利用此特性,其优点利于浸提液迅速且深入地浸入药材内部,使得提取液中有效成分显著增加,但缺点为暴露于潮湿空气中极易受潮变质,故对包装和贮藏条件有特殊要求,在推广应用上具有一定的难度。

产地初加工在三七药材生产与品质形成中占有十分重要的地位,三七传统干燥方法的形成和选择常常是基于临近产地、操作简单、技术要求低、投入较少等原则,但往往因其干燥时间长、受环境影响大等问题,导致加工出的中药材质量降低。目前对于三七药材的干燥新工艺的基础研究较少,基础研究向大生产转化更是不足。因此,三七产地干燥仍然是限制三七产业快速发展的瓶颈问题之一。本文比较了文山地区使用较为普遍的传统阴干、晒干方法和新进引进的热风干燥技术与现代新开发冷冻干燥技术,发现冷冻干燥和传统晒干三七药材内在成分含量最高;结合传统要求的三七药材质地坚实及内在有效成分含量较高的原则与三七产区小微企业和合作社生产实际情况来看,目前采用传统阴干处理应为最优的三七产地初加工的方法。相信随着对于中药材的产地初加工方式多样的研究及新技术、新工艺的开发应用,对于三七药材产地干燥的方法将有进一步的创新和提升。

参考文献

- [1] 高维明,周原,任小宇.三七茎叶皂苷对异丙肾上腺素诱导大鼠急性心肌缺血的保护作用[J].现代药物与临床,2019,34(6):1615-1619.
- [2] 吴雨佳,王令充,张雯,等.生物黏附性三七总皂苷-白及多糖-海藻酸钠复合微球的制备及表征[J].中草药,2019,50(20):4896-4903.
- [3] Yang J, Dong L L, Wei G F, et al. Identification and quality analysis of *Panax notoginseng* and *Panax vietnamensis* var. *fuscidicus* through integrated DNA barcoding and HPLC [J]. *Chin Herb Med*, 2018, 10(2): 176-182.
- [4] 田会东,郭丽娜,王单单,等.三七主要活性成分作用机制的网络药理学研究[J].药物评价研究,2019,42(1):72-77.
- [5] 陈林伟,秦昆明,朱艳汇,等.中药材产地加工的研究现状及展望[J].中国中药杂志,2015,40(4):602-606.
- [6] 明·李时珍.本草纲目(校点本,第2册)[M].北京:人民卫生出版社,1982.
- [7] 中国药典[S].一部.1963.
- [8] Liu D H, Xu N, Wang L, et al. Effects of different cleaning treatments on heavy metal removal of *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen [J]. *Food Addit Contam*, 2014, 31(12): 2004-2013.
- [9] 孟芹,马克坚,刘明.冷冻真空法加工鲜三七的试验[J].炮制与养护,1997,20(5):237-238.
- [10] 周国燕,张建军,桑迎迎,等.三七真空冷冻干燥工艺研究[J].中成药,2013,35(11):2525-2528.
- [11] 周国燕,王春霞,胡晓亮,等.干燥方法对三七切片有效成分和感官特性的影响[J].食品科学,2011,32(22):1-5.
- [12] 周国燕,詹博,桑迎迎,等.不同干燥方法对三七内部结构和复水品质的影响[J].食品科学,2011,32(20):44-47.
- [13] Falade K O, Abbo E S. Air-drying and rehydration characteristics of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruits [J]. *J Food Eng*, 2007, 79(2): 724-730.
- [14] 中国药典[S].一部.2015.
- [15] 崔秀明,徐珞珊,王强,等.三七中三七素的含量测定[J].中国药理学杂志,2005,39(13):1017-1019.
- [16] 鞠政财,何纯勇,刘青,等.HILIC测定三七片中三七素的含量[J].中国中药杂志,2015,40(13):2594-2597.
- [17] 赵世杰,刘华山,董新纯.植物生理学实验指导[M].北京:中国农业科技出版社,1998.
- [18] 高明菊,冯光泉,曾鸿超,等.微波干燥对三七皂苷有效成分的影响[J].中药材,2010,33(2):198-200.
- [19] Treutter D. Significance of flavonoids in plant resistance and enhancement of their biosynthesis [J]. *Plant Biol*, 2005, 7(6): 581-591.
- [20] Pourcel L, Routaboul J M, Cheynier V, et al. Flavonoid oxidation in plants: From biochemical properties to physiological functions [J]. *Trends Plant Sci*, 2006, 12(1): 29-36.
- [21] 张榕,李焱,周铜水.晒干过程中黄芩药材黄酮类成分的动态变化[J].复旦学报:自然科学版,2010,49(5):575-581.
- [22] 焦广睿,周国军,李焱,等.阴干过程中黄芪活性成分和抗氧化能力的增长与下降趋势[J].安徽医药,2013,17(9):1473-1477.
- [23] 周铜水.丹参的主要活性成分丹酚酸B是采后干燥胁迫诱导的产物[J].中国现代中药,2013,15(3):211-218.