

基于多元功效成分的瓜蒌皮药材产地现代干燥加工方法研究

张黄琴, 刘培*, 钱大玮, 刘琳, 朱邵晴, 李会伟, 段金廛*

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/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/
国家中医药管理局中药资源循环利用重点实验室, 江苏 南京 210023

摘要: 目的 比较不同干燥方式对瓜蒌皮药材品质的影响, 优选出适宜的瓜蒌皮药材产地现代干燥加工方法。方法 收集安徽产新鲜瓜蒌皮, 分别采用传统与现代产地加工干燥方法 [40、50、60、70 °C 控温热风干燥, 40、50、60、70 °C 微波真空干燥 (真空度-0.08 MPa), 50、60、70 °C 中短波红外干燥, -80 °C 真空冻干干燥, 晒干, 阴干] 加工处理, 结合干燥样品外观性状, 以药效成分 (5 种黄酮类芦丁、木犀草苷、芹菜素-7-*O*-葡萄糖醛酸苷、芹菜素、橘红素, 3 种三萜类葫芦素 D、葫芦素 B、葫芦素 E)、营养滋补类成分 (2 种糖类葡萄糖、果糖, 18 种氨基酸类苯丙氨酸、*L*-亮氨酸、异亮氨酸、*L*-色氨酸、 γ -氨基丁酸、*L*-蛋氨酸、*L*-缬氨酸、脯氨酸、*L*-酪氨酸、反式-4-羟基-*L*-脯氨酸、*L*-苏氨酸、*L*-谷氨酸、*L*-谷氨酰胺、*L*-丝氨酸、*L*-天门冬酰胺、*L*-瓜氨酸、*L*-精氨酸、*L*-赖氨酸, 12 种核苷类胸腺嘧啶核苷、2'-脱氧尿苷、腺嘌呤、尿苷、腺苷、2'-脱氧肌苷、肌苷、胞嘧啶、鸟嘌呤、2'-脱氧鸟苷、胞苷、鸟苷) 共 40 种资源性化学成分的组成及含量为评价指标, 对不同干燥加工方法所得瓜蒌皮药材样品的品质进行综合评价。利用主成分分析 (PCA) 法, 优选瓜蒌皮最佳现代干燥加工方法。结果 不同干燥品中, 药效成分及营养滋补类成分含量差异较大, 其中果糖及葡萄糖质量分数分别为 9.78%~21.32%、4.46%~15.63%; 70 °C 微波真空干燥处理获得的瓜蒌皮所含黄酮类和四环三萜类成分总量最高, 40 °C 控温热风干燥处理的总量最低。通过对 14 种不同干燥方式获得的瓜蒌皮样品进行综合评价分析, 发现 70 °C 控温热风干燥、70 °C 中短波红外干燥、-80 °C 真空冻干干燥、50 °C 微波真空干燥和 60 °C 控温热风干燥方式获得的样品有效成分含量均优于传统晒干。结论 结合药材的外观性状、色泽、质地、干燥时间及功效成分含量等因素, 基于目前企业设备现状, 建议 70 °C 控温热风干燥为瓜蒌皮产地加工条件; 基于未来新型设备的发展, 70 °C 中短波红外干燥可作为瓜蒌皮产地加工的发展方向。研究结果将为瓜蒌皮药材产地加工的规范化和品质特征的形成提供借鉴。

关键词: 栝楼; 瓜蒌皮; 产地加工; 综合评价; 主成分分析; 药用类成分; 营养滋补类成分; 黄酮; 芦丁; 木犀草苷; 芹菜素-7-*O*-葡萄糖醛酸苷; 芹菜素; 橘红素; 三萜; 葫芦素 D; 葫芦素 B; 葫芦素 E; 糖类; 葡萄糖; 果糖; 氨基酸; 苯丙氨酸; *L*-亮氨酸; 异亮氨酸; *L*-色氨酸; γ -氨基丁酸; *L*-蛋氨酸; *L*-缬氨酸; *L*-脯氨酸; *L*-酪氨酸; 反式-4-羟基-*L*-脯氨酸; *L*-苏氨酸; *L*-谷氨酸; *L*-谷氨酰胺; *L*-丝氨酸; *L*-天门冬酰胺; *L*-瓜氨酸; *L*-精氨酸; *L*-赖氨酸; 核苷; 胸腺嘧啶核苷; 2'-脱氧尿苷; 腺嘌呤; 尿苷; 腺苷; 2'-脱氧肌苷; 肌苷; 胞嘧啶; 鸟嘌呤; 2'-脱氧鸟苷; 胞苷; 鸟苷; 控温热风干燥; 微波真空干燥; 中短波红外干燥; 真空冻干干燥; 晒干; 阴干

中图分类号: R283.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)04-0950-15

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.04.020

Study on modern drying processing method for *Trichosanthis Pericarpium* based on multi-bioactive constituents

ZHANG Huang-qin, LIU Pei, QIAN Da-wei, LIU Lin, ZHU Shao-qing, LI Hui-wei, DUAN Jin-ao

Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, National and Local Collaborative Engineering Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, Key Laboratory of Chinese Medicinal Resources Recycling Utilization of State Administration of Traditional Chinese Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

收稿日期: 2019-09-25

基金项目: 中央本级重大增减支项目 (2060302); 现代农业技术体系建设专项资金项目 (CARS-21); 江苏省“六大人才高峰”高层次人才 (JNHB-066); 江苏省高校“青蓝工程”项目; 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (KYCX19_1254)

作者简介: 张黄琴, 博士研究生, 研究方向为中药化学与分析。Tel: (025)85811917 E-mail: zhqlhw@126.com

*通信作者 刘培, 副教授, 研究方向为中药功效物质基础。Tel: (025)85811917 E-mail: liupe@njucm.edu.cn

段金廛, 教授, 研究方向为中药资源化学与资源循环利用。Tel: (025)85811291 E-mail: dja@njucm.edu.cn

Abstract: Objective To compare the effects of different drying methods on the quality of *Trichosanthis Pericarpium*, and screen the suitable drying methods for its modern drying processing. **Methods** The fresh *Trichosanthis Pericarpium* collected from Anhui were processed by traditional and modern drying processing methods [hot air drying (40, 50, 60, 70 °C), microwave vacuum drying (40, 50, 60, 70 °C; vacuum -0.08 MPa), short-wave infrared drying (50, 60, 70 °C), vacuum -80 °C lyophilization, traditional solar drying, shadow drying]. Combined with the appearance of the samples after drying, the composition and content of the 40 resource chemical compositions [five kinds of flavonoids (rutin, luteoloside, apigenin-7-*O*-glucuronide, apigenin, tangeretin), three kinds of triterpenoids (cucurbitacin D, cucurbitacin B, cucurbitacin E)] and nutritional nourishing ingredients [two kinds of saccharides (glucose, fructose), eighteen kinds of amino acids (phenylalanine, *L*-leucine, iso-leucine, *L*-tryptophan, γ -aminobutyric acid, *L*-methionine, *L*-valine, *L*-proline, *L*-tyrosine, *trans*-4-hydroxy-*L*-proline, *L*-threonine, *L*-glutamic acid, *L*-glutamine, *L*-serine, *L*-asparagine, *L*-citrulline, *L*-arginine, *L*-lysine), and twelve kinds of nucleosides (thymidine, 2'-deoxyuridine, adenine, uridine, adenosine, 2'-deoxyinosine, inosine, cytosine, guanine, 2'-deoxyguanosine, cytidine, guanosine)] were evaluated for comprehensively evaluating the quality of the different samples. The best modern drying method for *Trichosanthis Pericarpium* was preferred by principal component analysis. **Results** Among different dry samples, the content of medicinal ingredients and nutrient nourishing ingredients varied greatly, among which fructose and glucose content ranged from 9.78% to 21.32% and 4.46% to 15.63%, respectively. Samples of 70 °C microwave vacuum drying had the highest total amount of flavonoids and tetracyclic triterpenoids, while those of 40 °C hot air drying treatment were the lowest. Through comprehensive evaluation of 14 kinds of *Trichosanthis Pericarpium* samples obtained by different drying methods, it was found that samples of 70 °C hot air drying, 70 °C short-wave infrared drying, vacuum -80 °C lyophilization, 50 °C microwave vacuum drying and 60 °C hot air drying were better than the traditional solar drying. **Conclusion** Combined with the appearance of the medicinal properties, color, texture, drying time and functional ingredients, it was recommended that 70 °C hot air drying method was the preferred conditions for production based on the current state of the equipment of company. Based on the development of new equipment in the future, short-wave infrared 70 °C drying can be used as the development direction of *Trichosanthis Pericarpium*. The study provided reference for the standardization and quality characteristics of production of *Trichosanthis Pericarpium*.

Key words: *Trichosanthes kirilowii* Maxim.; *Trichosanthis Pericarpium*; origin processing; comprehensive evaluation; principal component analysis; medicinal ingredients; nutritional nourishing ingredients; flavonoids; rutin; luteoloside; apigenin-7-*O*-glucuronide; apigenin; tangeretin; triterpenoids; cucurbitacin D; cucurbitacin B; cucurbitacin E; saccharides; glucose; fructose; amino acids; phenylalanine; *L*-leucine; iso-leucine, *L*-tryptophan, γ -aminobutyric acid; *L*-methionine; *L*-valine; *L*-proline; *L*-tyrosine; *trans*-4-hydroxy-*L*-proline; *L*-threonine; *L*-glutamic acid; *L*-glutamine; *L*-serine; *L*-asparagine; *L*-citrulline; *L*-arginine; *L*-lysine; nucleosides; thymidine; 2'-deoxyuridine; adenine; uridine; adenosine; 2'-deoxyinosine; inosine; cytosine; guanine; 2'-deoxyguanosine; cytidine; guanosine; hot air drying; microwave vacuum drying; short-wave infrared drying; vacuum lyophilization; traditional solar drying; shadow drying

栝楼 *Trichosanthes kirilowii* Maxim. 成熟果皮经干燥加工后,即可作瓜蒌皮药用,具有清热化痰、利气宽胸的功效。瓜蒌皮在中医临床应用中涵盖了心、脑、肺等多脏器的多种疾病,药理研究证明其具有调节脂代谢、抗动脉粥样硬化、保护血管内皮细胞、抗血小板聚集、抗缺氧、抗炎、祛痰、抑菌等多种药理活性^[1-4]。

瓜蒌皮中含有糖类、氨基酸类、核苷及碱基类、蛋白质类、黄酮类、三萜类等多种类型的化合物^[5-9]。产地加工方法影响药材质量,《中国药典》2015年版记载瓜蒌皮的加工方法为“秋季采摘成熟果实,剖开,除去果瓢及种子,阴干”,但各地尚有晒干法或在50~90 °C烘干的加工方式^[10]。

栝楼在安徽、江苏等地种植面积广,由于苏皖地区气候潮湿,采用《中国药典》2015年版所载阴

干法处理栝楼果皮,极易霉变腐烂,瓜蒌皮仍采用传统的晒干法加工,该法对天气的依赖较大,可控性差,瓜蒌皮质量良莠不齐。随着中药材生产工业化程度的提升,热风干燥、真空干燥、微波辅助真空干燥、真空冷冻干燥、红外干燥等现代加工技术和装备运用到传统中药材生产中。目前,瓜蒌皮没有统一的质量标准,难以全面、客观地评价加工后药材的品质。

基于此,本实验从多元功效物质角度出发,采用现代干燥加工方式对安徽产栝楼果皮进行干燥加工,参考团队前期建立的研究方法^[8-9],以瓜蒌皮中的12种核苷类成分(胸腺嘧啶核苷、2'-脱氧尿苷、腺嘌呤、尿苷、腺苷、2'-脱氧肌苷、肌苷、胞嘧啶、鸟嘌呤、2'-脱氧鸟苷、胞苷、鸟苷),18种氨基酸类成分(苯丙氨酸、*L*-亮氨酸、异亮氨酸、*L*-色氨

酸、 γ -氨基丁酸、*L*-蛋氨酸、*L*-缬氨酸、*L*-脯氨酸、*L*-酪氨酸、反式-4-羟基-*L*-脯氨酸、*L*-苏氨酸、*L*-谷氨酸、*L*-谷氨酰胺、*L*-丝氨酸、*L*-天门冬酰胺、*L*-瓜氨酸、*L*-精氨酸、*L*-赖氨酸)，2 种单糖类（葡萄糖和果糖）、3 种三萜类成分（葫芦素 D、葫芦素 B、葫芦素 E）和 5 种黄酮类成分（芦丁、木犀草苷、芹菜素-7-*O*-葡萄糖醛酸苷、芹菜素、橘红素）为评价指标，利用主成分分析（PCA）法，优选瓜蒌皮最佳现代干燥加工方法，以期提高瓜蒌皮药材质量，为瓜蒌皮药材产地加工更好地与现代干燥设备结合提供参考。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Waters Acquity UPLC 系统（包括四元泵溶剂系统，在线脱气机，自动进样器，二极管阵列检测器）、Waters 2695 高效液相色谱仪 [包括 Waters 2424 蒸

发散射检测器 (ELSD)]、Empower 2 色谱工作站，Waters 公司；AB SCIEX 6500 plus 三重四级杆质谱仪，AB Sciex 公司；Milli-Q Advantage 超纯水系统，Millipore 公司；ML204、MS105 电子分析天平，梅特勒-托利多仪器有限公司；KH-500 DV 超声波清洗器，昆山禾创超声仪器有限公司；Microfuge® 22R Centrifuge 离心机，美国 Beckman Coulter 公司；控温控湿干燥机，中国农业大学研制；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；微波真空干燥机，南京研正微波设备厂；冷冻干燥机，Labconco 公司；水分测定仪，Adam 公司。

1.2 试剂

对照品信息如表 1 所示，对照品质量分数均大于 98%。甲酸铵、乙酸铵、甲酸、乙腈，均为色谱级，购自德国默克公司；乙醇，分析纯，南京化学试剂股份有限公司；超纯水为实验室自制。

表 1 对照品基本信息

Table 1 Basic information of reference substances

编号	化合物名称	批号	来源	编号	化合物名称	批号	来源
1	胸腺嘧啶核苷	1000735425	美国 Sigma 公司	24	<i>L</i> -谷氨酸	20090316	上海惠兴生化试剂有限公司
2	2'-脱氧尿苷	101144695	美国 Sigma 公司	25	<i>L</i> -谷氨酰胺	BCBC6452V	美国 Sigma 公司
3	腺嘌呤	A8626	美国 Sigma 公司	26	<i>L</i> -丝氨酸	20080219	上海惠兴生化试剂有限公司
4	尿苷	U3750	美国 Sigma 公司	27	<i>L</i> -天门冬酰胺	021M5416V	美国 Sigma 公司
5	腺苷	A9251	美国 Sigma 公司	28	<i>L</i> -瓜氨酸	BCBC7694	美国 Sigma 公司
6	2'-脱氧肌苷	L1224040	阿拉丁试剂公司	29	<i>L</i> -精氨酸	20090318	上海惠兴生化试剂有限公司
7	肌苷	086K1243	美国 Sigma 公司	30	<i>L</i> -赖氨酸	20090316	上海惠兴生化试剂有限公司
8	胞嘧啶	SLBB2312V	美国 Sigma 公司	31	葡萄糖	lw181128005	南京良纬生物科技有限公司
9	鸟嘌呤	Y09M8C30835	上海源叶生命科技有限公司	32	果糖	lw161129005	南京良纬生物科技有限公司
10	2'-脱氧鸟苷	N07A7W12580	上海源叶生命科技有限公司	33	芦丁	RU20121202A	南京春秋生物有限公司
11	胞苷	0001446223	美国 Sigma 公司	34	木犀草苷	lw16012312	南京良纬生物科技有限公司
12	鸟苷	6752	美国 Sigma 公司	35	芹菜素-7- <i>O</i> -葡萄糖醛酸苷	lw16080705	南京良纬生物科技有限公司
13	苯丙氨酸	20090316	上海惠兴生化试剂有限公司	36	芹菜素	QCS20141104	南京春秋生物有限公司
14	<i>L</i> -亮氨酸	20080216	上海惠兴生化试剂有限公司	37	葫芦素 D	lw17090809	南京良纬生物科技有限公司
15	异亮氨酸	20080219	上海惠兴生化试剂有限公司	38	葫芦素 B	lw16012602	南京良纬生物科技有限公司
16	<i>L</i> -色氨酸	20090310	上海惠兴生化试剂有限公司	39	橘红素	lw16011401	南京良纬生物科技有限公司
17	γ -氨基丁酸	BCBD3661V	美国 Sigma 公司	40	葫芦素 E	lw16101901	南京良纬生物科技有限公司
18	<i>L</i> -蛋氨酸	20090412	上海惠兴生化试剂有限公司	41	麦芽糖	MYT20160918	南京春秋生物有限公司
19	<i>L</i> -缬氨酸	20090318	上海惠兴生化试剂有限公司	42	棉子糖	lw18012902	南京良纬生物科技有限公司
20	脯氨酸	20080616	上海惠兴生化试剂有限公司	43	水苏糖	lw180309186	南京良纬生物科技有限公司
21	<i>L</i> -酪氨酸	20120204	上海源叶生命科技有限公司	44	甘露糖	GLT20151009	南京春秋生物有限公司
22	反式-4-羟基- <i>L</i> -脯氨酸	1349920V	美国 Sigma 公司	45	蔗糖	ZT20161125	南京春秋生物有限公司
23	<i>L</i> -苏氨酸	20080616	上海惠兴生化试剂有限公司				

1.3 材料及处理

1.3.1 材料 本实验新鲜栝楼果皮采自安徽省农科院瓜蒌品种选育与示范基地皖蒌 9 号种植区, 经安徽省农业科学院园艺研究所董玲研究员鉴定, 刘培博士复核为葫芦科栝楼属植物栝楼 *Trichosanthes kirilowii* Maxim. 的新鲜果皮。

1.3.2 采收 采收时间为 2018 年 12 月, 采收时选择晴天, 选取个头中等、大小一致的成熟栝楼果实, 从果蒂部将果实对半剖开, 取出种子、果瓢后, 用麻袋盛装, 在无挤压的状态下运至实验室待用。新鲜栝楼果皮用纸箱分装后放于 4 ℃ 冰箱保鲜贮藏, 尽量不要使纸箱接触冰箱壁, 以免发生腐烂变质。

1.3.3 处理 将新鲜果皮随机分为 42 份, 每份约 2 kg, 参照文献方法^[11-14]采用 14 种干燥方式对新鲜栝楼果皮进行干燥加工 (表 2), 每种干燥方式平行做 3 份样品。①控温热风干燥 (40、50、60、70 ℃): 取鲜品置于控温热风干燥机, 进行干燥加工。②微波真空干燥 (40、50、60、70 ℃, 真空度-0.08 MPa): 取鲜品置于微波真空干燥机中, 恒温干燥至目标含水量。③中短波红外干燥 (50、60、70 ℃): 取鲜品置于隧道式中短波红外干燥机中, 恒温干燥至目标含水量。④真空冻干干燥: 取鲜品-80 ℃ 预冻后, 置于干燥室, 设置板温-80 ℃, 真空度-0.08 MPa, 干燥至目标含水量。⑤晒干: 取鲜品置于室外, 每天翻动 1 次, 保证日光照射时长进行干燥, 至目标含水量。⑥阴干: 取鲜品, 放置于避光处通风自然干燥, 每天翻动 1 次, 阴干至目标含水量。以上样品在干燥过程中均采用单层平铺式, 干燥完成指标设定为水分低于 12%。

2 方法

2.1 单寡糖类成分含量测定

2.1.1 对照品溶液的制备 分别取干燥恒定质量的葡萄糖、果糖、蔗糖、甘露糖、棉子糖、水苏糖、麦芽糖对照品适量, 精密称定, 加蒸馏水制成质量浓度分别为 10.20、10.50、10.70、10.10、10.30、10.20、10.80 mg/mL 的单寡糖对照品储备液。

2.1.2 供试品溶液的制备 取干燥后的瓜蒌皮药材粉末 (40 目) 0.5 g, 精密称定, 置于具塞锥形瓶中, 加入 10 mL 蒸馏水, 称定质量。室温超声 (400 W, 40 kHz) 提取 60 min, 称定质量, 加水补足减失的质量。静置后, 精密吸取上清液 2 mL, 置 10 mL 量瓶中, 以水定容至刻度, 摇匀, 溶液经 0.22 μm 的微孔滤膜滤过, 续滤液作为供试品溶液。

表 2 瓜蒌皮不同干燥加工方法

Table 2 Different drying methods of *Trichosanthes Pericarpium* samples

编号	干燥加工方法	干燥时间
N1	控温热风干燥, 温度 40 ℃	58 h
N2	控温热风干燥, 温度 50 ℃	30 h
N3	控温热风干燥, 温度 60 ℃	27 h
N4	控温热风干燥, 温度 70 ℃	19.5 h
N5	微波真空干燥, 温度 40 ℃, 真空度-0.08 MPa	7 h
N6	微波真空干燥, 温度 50 ℃, 真空度-0.08 MPa	4.5 h
N7	微波真空干燥, 温度 60 ℃, 真空度-0.08 MPa	3 h
N8	微波真空干燥, 温度 70 ℃, 真空度-0.08 MPa	2.5 h
N9	中短波红外干燥, 温度 50 ℃	20 h
N10	中短波红外干燥, 温度 60 ℃	14 h
N11	中短波红外干燥, 温度 70 ℃	10 h
N12	真空冻干板温-80 ℃, 真空度-0.08 MPa	36 h
N13	晒干	48 h
N14	阴干	14 d

2.1.3 色谱条件 Waters 2695 高效液相色谱仪 [包括 Waters 2424 蒸发光散射检测器 (ELSD)], Prevail Carbohydrate ES 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈-超纯水, 梯度洗脱程序: 0~7 min, 75% 乙腈; 7~17 min, 75%~55% 乙腈; 17~19 min, 55%~50% 乙腈; 19~21 min, 50%~75% 乙腈; 21~25 min, 75% 乙腈; 体积流量 1 mL/min; 柱温 30 ℃; ELSD 漂移管温度 80 ℃; 氮气体积流量 2.5 L/min; 进样量 10 μL。理论塔板数按照果糖峰计算, 不低于 5 000。色谱图见图 1。

2.2 氨基酸、核苷类成分分析测定

2.2.1 对照品溶液的制备 取干燥至恒定质量的对照品适量, 精密称定, 以甲醇、水制成混合溶剂, 二者比例为甲醇-水 (1:9), 将制得的溶剂加入到对照品中, 配制成对照品 1~30 质量浓度分别为 150.00、95.00、128.00、115.00、129.00、132.00、82.00、133.00、11.70、191.00、107.00、126.05、113.60、105.50、262.70、100.90、120.90、113.60、107.30、146.40、103.00、130.00、100.00、98.18、99.09、132.70、180.00、148.20、87.27、125.50 μg/mL 的混合对照品储备液。不同质量浓度的混合对照品溶液由混合对照品储备液稀释得到。

2.2.2 供试品溶液的配制 取干燥后的瓜蒌皮药材粉末 (40 目) 0.5 g, 精密称定, 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 精密加入 10 mL 蒸馏水, 称定质量, 静置

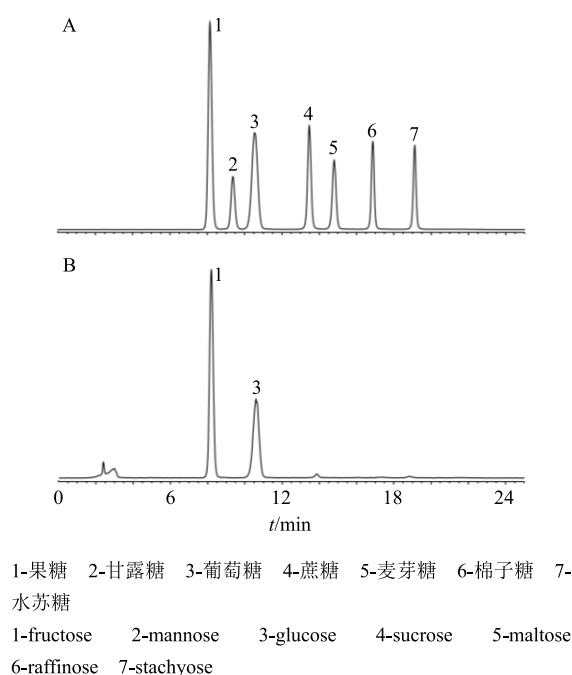


图1 混合对照品 (A) 和瓜蒌皮样品 (N4, B) 中单糖类成分的 HPLC-ELSD 图谱

Fig. 1 HPLC-ELSD chromatograms of saccharides in mixed reference substances (A) and *Trichosanthis Pericarpium* sample (N4, B)

60 min 后, 室温超声 (400 W, 40 kHz) 提取 60 min, 称定质量, 加水补足减失的质量, 摇匀, 13 000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 经 0.22 μm 的微孔滤膜滤过后, 取续滤液作为供试品溶液。

2.2.3 色谱及质谱条件 Waters Acquity UPLC 系统 (包括四元泵溶剂系统, 在线脱气机, 自动进样器, 二极管阵列检测器), AB SCIEX 6500 plus 三重四级杆质谱仪, Acquity UPLC BEH Amide 色谱柱 (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7 μm)。流动相为含 5 mmol/L 甲酸胺、5 mmol/L 乙酸胺和 0.2% 甲酸的水溶液 (A)-含 1 mmol/L 甲酸胺、1 mmol/L 乙酸胺和 0.2% 甲酸的乙腈溶液 (B), 梯度洗脱程序: 0~9 min, 10%~18% A; 9~15 min, 18%~20% A; 15~18 min, 20%~46% A; 18~19 min, 46% A; 19~20 min, 46%~10% A; 体积流量 0.4 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积 1 μL 。离子化模式: ESI $^{+}$; 检测方式: 多反应检测 (MRM); 毛细管电压 3.0 kV; 离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂气温度 550 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂气体积流量 1 000 L/h; 锥孔气体积流量 50 L/h; 碰撞气体积流量 0.15 mL/min。色谱图见图 2。核苷类和氨基酸类成分的质谱检测参数见表 3, 其中 DP 为去簇电压、CE 为碰撞能量、CXP 为碰撞室出口电压。

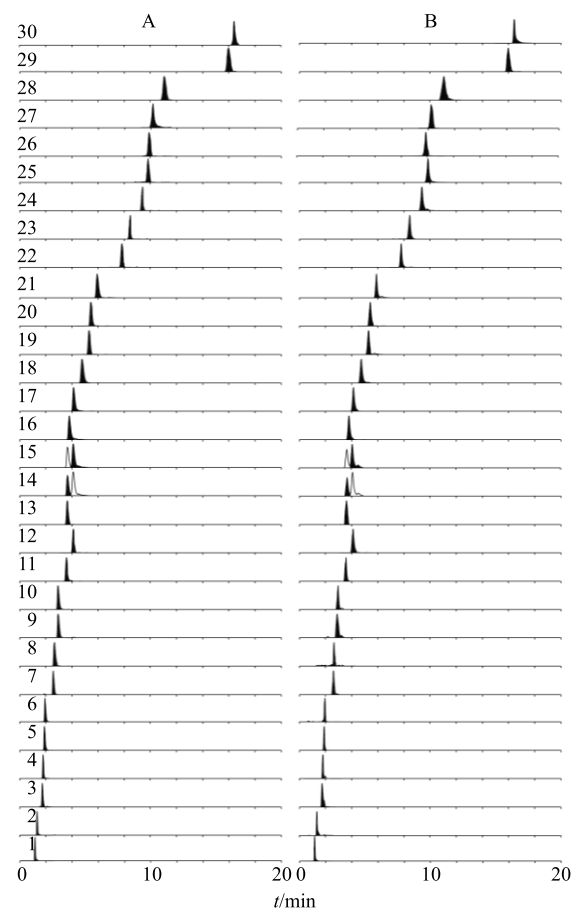


图2 混合对照品 (A) 和瓜蒌皮样品 (N4, B) 中的核苷类和氨基酸类成分的 MRM 图谱

Fig. 2 MRM chromatograms of amino acids and nucleosides in mixed reference substances (A) and *Trichosanthis Pericarpium* sample (N4, B)

2.3 黄酮类及三萜类成分分析与测定

2.3.1 对照品溶液的制备

取干燥至恒定质量的对照品适量, 精密称定, 以甲醇、水制成混合溶剂, 二者比例为甲醇-水 (9:1), 将制得的溶剂加入到对照品中, 配制成芦丁、芹菜素、葫芦素 D、葫芦

表 3 核苷类和氨基酸类成分的质谱检测参数

Table 3 Mass spectrometry parameters of amino acids and nucleosides

编号	名称	t_R/min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	DP/V	CE/V	CXP/eV
1	胸腺嘧啶核苷	1.18	243.052	110.0, 117.0, 126.9	11	13	14
2	2'-脱氧尿苷	1.35	229.040	96.0, 112.9 , 117.0	11	13	12
3	腺嘌呤	1.75	136.077	92.0 , 94.0, 109.1	1	41	40
4	尿苷	1.80	245.119	113.0 , 115.0, 171.0	21	13	12
5	腺苷	1.90	268.023	92.0, 119.1, 136.1	31	23	14
6	2'-脱氧肌苷	1.95	253.024	110.0, 118.9, 136.9	11	11	16
7	肌苷	2.62	269.017	109.9, 118.9, 137.0	16	13	16
8	胞嘧啶	2.68	112.041	52.0, 67.0, 69.0	46	23	6
9	鸟嘌呤	2.95	152.040	53.0, 109.9	111	27	12
10	2'-脱氧鸟苷	2.95	268.066	110.0, 135.0, 152.0	11	13	16
11	胞苷	3.57	244.161	93.9, 94.9, 112.0	31	15	12
12	鸟苷	4.11	284.056	110.1, 135.0, 152.0	1	17	16
13	苯丙氨酸	3.66	165.097	77.1, 103.0, 120.1	1	17	14
14	L-亮氨酸	3.67	132.069	55.1, 69.0, 86.2	11	13	10
15	异亮氨酸	4.09	132.069	55.1, 69.0, 86.2	11	13	10
16	L-色氨酸	3.80	205.089	118.1, 143.0, 146.1	26	25	16
17	γ -氨基丁酸	4.14	104.022	68.5, 69.0, 87.1	1	17	52
18	L-蛋氨酸	4.78	150.117	56.0, 61.0, 104.0	36	15	12
19	L-缬氨酸	5.31	118.125	55.0, 55.1, 72.0	1	13	8
20	脯氨酸	5.43	116.167	68.0, 68.1 , 70.0	21	37	8
21	L-酪氨酸	5.92	182.097	91.0, 123.0, 136.1	41	19	16
22	反式-4-羟基-L-脯氨酸	7.79	132.038	68.0, 86.0	71	19	10
23	L-苏氨酸	8.44	120.128	56.0, 74.0 , 102.0	16	13	8
24	L-谷氨酸	9.40	148.051	84.1 , 102.0	66	21	10
25	L-谷氨酰胺	9.82	147.072	56.0, 84.1	51	23	10
26	L-丝氨酸	9.90	105.991	60.0 , 70.0	51	15	8
27	L-天门冬酰胺	10.18	133.111	73.0, 74.0, 87.1	1	19	32
28	L-瓜氨酸	11.06	176.104	70.0 , 113.0	26	29	8
29	L-精氨酸	15.98	175.110	70.1 , 116.1	86	27	8
30	L-赖氨酸	16.44	147.110	56.1, 84.0	61	23	10

加粗的子离子为定量离子, 表 4 同

Most abundant product ion, with the quantification ion being bolded, same as table 4

素 E、木犀草苷、橘红素、芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷和葫芦素 B 的质量浓度分别为 13.89、0.54、1.60、0.19、5.48、2.06、0.025 7、0.70 $\mu\text{g/mL}$ 的混合对照品储备液。不同质量浓度的混合对照品溶液由混合对照品储备液稀释得到。

2.3.2 供试品溶液的制备 取干燥后的瓜蒌皮药材粉末 (40 目) 0.5 g, 精密称定, 置于 50 mL 锥形瓶中, 精密加入 10 mL 的甲醇-水 (80:20), 称定质

量。室温超声 (400 W, 40 kHz) 提取 60 min, 称定质量, 加甲醇-水 (80:20) 补足减失的质量, 摇匀, 13 000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 经 0.22 μm 的微孔滤膜滤过后, 取续滤液作为供试品溶液。

2.3.3 测定条件 Waters Acquity UPLC 系统 (包括四元泵溶剂系统, 在线脱气机, 自动进样器, 二极管阵列检测器), AB SCIEX 6500 plus 三重四级杆质谱仪, Acquity BEH C_{18} 柱 (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.7

μm); 流动相为水-甲醇, 梯度洗脱程序: 0~6 min, 10%~40%甲醇; 6~9 min, 40%~95%甲醇; 9~10 min, 95%~97%甲醇; 10~13 min, 97%甲醇; 13~14 min, 97%~10%甲醇; 体积流量 0.4 mL/min; 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积 2 μL 。质谱检测方式: 多反应检测 (MRM); 毛细管电压 5.0 kV; 脱溶剂气温度 550 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂气体积流量 1 000 L/h; 锥孔气体积流量 50 L/h; 碰撞气体积流量 0.15 mL/min。色谱图见图 3。黄酮类及三萜类成分的质谱检测参数见表 4。

3 结果

3.1 外观性状比较

不同干燥加工方法处理所得的瓜蒌皮外观性状比较见表 5。微波干燥法样品香浓焦糖气, 微酸, 外表面橙黄色至橙红色, 内表面淡黄色, 且随温度升高颜色加深, 质较脆易折断, 在加工过程中易焦化; 中短波红外干燥法加工所得样品气味淡, 外表面橙黄色至黄棕色, 内表面黄白色, 随干燥温度升高色泽加深, 易折断; 热风控温干燥法加工所得样品气味淡, 外表面橙黄色, 干燥温度较低时伴有酸

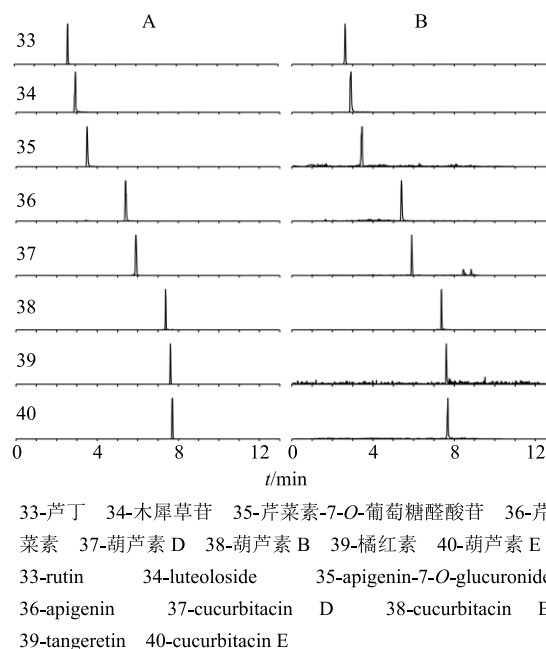


图 3 混合对照品 (A) 和瓜蒌皮样品 (N4, B) 中的黄酮类和三萜类成分的 MRM 图谱

Fig. 3 MRM chromatograms of flavonoids and triterpenoids in mixed reference substances (A) and *Trichosanthis Pericarpium* sample (N4, B)

表 4 黄酮类和三萜类成分的质谱检测参数

Table 4 Mass spectrometry parameters of flavonoids and triterpenoids

编号	名称	t_R/min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	DP/V	CE/V	CXP/eV	离子模式
33	芦丁	2.63	608.990	299.8, 300.3, 270.9	175	52	31	ESI ⁻
34	木犀草苷	2.91	447.045	284.8, 283.8, 88.9	80	36	31	ESI ⁻
35	芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷	3.49	446.913	270.8, 270.5	136	33	26	ESI ⁺
36	芹菜素	5.40	270.989	153.1, 119.1	171	49	14	ESI ⁺
37	葫芦素 D	5.91	534.148	499.1, 481.1	36	23	54	ESI ⁺
38	葫芦素 B	7.38	576.207	499.1, 481.1	66	21	22	ESI ⁺
39	橘红素	7.61	373.006	342.9, 297.0	156	45	26	ESI ⁺
40	葫芦素 E	7.70	574.123	497.1, 479.0	31	23	54	ESI ⁺

表 5 不同加工方法获得的瓜蒌皮外观性状比较

Table 5 Comparison of appearance characteristics of *Trichosanthis Pericarpium* samples obtained by different drying methods

干燥方式	色泽	气味	质地
微波干燥	外表面橙黄色至橙红色, 内表面淡黄色, 且随温度升高颜色加深	香浓焦糖气, 微酸	脆, 易折断
中短波红外干燥	外表面橙黄色至黄棕色, 内表面黄白色, 随干燥温度升高色泽加深	气味淡	易折断
热风控温干燥	外表面橙黄色	气味淡, 干燥温度较低时伴有酸味	脆度较低, 不易折断
真空冷冻法	浅黄色	气味淡	质地疏松, 粉性物质较多
晒干法	外表面呈橙红色, 内表面黄白色	气味淡, 微酸	具有一定的柔韧性, 不易折断
阴干法	外表面呈橙红色, 内表面黄白色	气味淡, 微酸	具有一定的柔韧性, 不易折断

味,脆度较低,不易折断;真空冷冻法加工样品呈浅黄色,质地疏松,粉性物质较多,气味淡;产地传统加工晒干法和阴干法所得干燥样品,外表面呈橙红色,内表面黄白色,气味淡,微酸,具有一定的柔韧性,不易折断。

3.2 方法学考察

对实验中各种检测方法均进行线性关系、精密度、稳定性、重复性及加样回收率考察。

3.2.1 线性关系、检测限(LOD)和定量限(LOQ)考察 以各对照品峰面积为纵坐标(Y),质量浓度为横坐标(X),绘制标准曲线,计算回归方程及相关系数(r^2);分别以信噪比 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 的进样质量浓度确定 LOD 和 LOQ,结果见表 6,结果表明各指标均符合定量测定要求,适于检测相应成分。

3.2.2 精密度考察 分别取“2.1.1”“2.2.1”“2.3.1”项下各混合对照品溶液,分别按“2.1.3”“2.2.3”“2.3.3”项下检测条件于第 1、2 天分别连续进样 6 次,测定各成分的峰面积,计算峰面积的 RSD,结果见表 6,说明仪器的精密度良好。

3.2.3 稳定性考察 取供试样品(N4),分别按照“2.1.2”“2.2.2”“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,分别于 0、2、4、8、12、24 h 进样检测,测定各成分峰面积,计算峰面积的 RSD 值,结果见表 6,结果表明供试品溶液稳定性良好。

3.2.4 重复性考察 取供试样品(N4),分别按照“2.1.2”“2.2.2”“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,平行 6 份,按“2.1.3”“2.2.3”“2.3.3”项下检测条件进样,测定峰面积,计算各指标成分质量分数的 RSD 值,结果见表 6,结果表明该方法具有较好的重复性。

3.2.5 加样回收率考察 取已知测定指标成分含量的瓜蒌皮样品(N4),共 9 份,精密称定,根据样品中各指标成分质量分数的 80%、100%、120%分别加入相应对照品,分别按“2.1.2”“2.2.2”“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.1.3”“2.2.3”“2.3.3”项检测条件进行测定,计算各指标成分平均加样回收率及 RSD,结果见表 6,表明方法的准确度良好。

3.3 单寡糖类成分含量测定结果

不同干燥方式瓜蒌皮中蔗糖、甘露糖、棉子糖、水苏糖、麦芽糖含量均低于检测限(检测限分别为 2.67、10.10、2.57、5.10、2.70 $\mu\text{g/mL}$)。果糖含量和葡萄糖含量存在较大差异,40、50、60 $^{\circ}\text{C}$ 控温热

风干燥加工的样品(N1、N2、N3)果糖含量(9.78%、11.61%、12.20%)小于传统晒干加工(N13, 14.68%)和阴干加工(N14, 16.09%);70 $^{\circ}\text{C}$ 控温热风干燥(N4),40、50、60、70 $^{\circ}\text{C}$ 及真空度 -0.08 MPa 微波真空干燥(N5、N6、N7、N8),60、70 $^{\circ}\text{C}$ 中短波红外干燥(N10、N11)和真空冻干(N12)瓜蒌皮中果糖含量(16.10%~21.32%)均高于传统晒干(N13)和阴干(N14)样品。控温热风干燥、微波真空干燥、中短波红外干燥和真空冷冻干燥所得瓜蒌皮中的葡萄糖含量(6.40%~15.63%)均高于传统晒干(4.65%)和阴干(4.46%)样品(表 7)。

3.4 核苷类和氨基酸类成分含量测定结果

温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 、真空度 -0.08 MPa 微波真空干燥(N6)处理的瓜蒌皮所含核苷类成分总量较高,达 948.26 $\mu\text{g/g}$ (表 8),其中胸腺嘧啶核苷、2'-脱氧尿苷、腺嘌呤、尿苷、腺苷、2'-脱氧肌苷、肌苷、胞嘧啶、鸟嘌呤、2'-脱氧鸟苷、胞苷、鸟苷质量分数分别为 42.52、7.92、42.40、401.70、329.40、0.41、6.20、3.31、1.19、16.99、67.36、28.87 $\mu\text{g/g}$ ($n=3$)。

60 $^{\circ}\text{C}$ 控温热风干燥(N3)处理的瓜蒌皮所含氨基酸类成分总量较高,达 6 546.65 $\mu\text{g/g}$ (表 8),其中苯丙氨酸、L-亮氨酸、异亮氨酸、L-色氨酸、 γ -氨基丁酸、L-蛋氨酸、L-缬氨酸、脯氨酸、L-酪氨酸、反式-4-羟基-L-脯氨酸、L-苏氨酸、L-谷氨酸、L-谷氨酰胺、L-丝氨酸、L-天门冬酰胺、L-瓜氨酸、L-精氨酸、L-赖氨酸质量分数分别为 733.30、457.70、239.40、80.63、683.30、91.69、334.50、618.60、76.80、42.03、196.80、552.40、223.60、342.60、163.10、887.10、591.40、231.70 $\mu\text{g/g}$ ($n=3$)。

3.5 黄酮类和四环三萜类成分测定结果

热风干燥加工方式对于瓜蒌皮中的有效成分损失大;微波干燥方法则较好保留了芦丁、葫芦素 E 等有效成分,且随着干燥温度的提高含量也有所提高;红外干燥加工则较好保留了芹菜素等成分;冷冻干燥与传统干燥加工方式相比提高了芦丁、木犀草苷等成分含量,但是芹菜素、葫芦素 D 等成分含量有所下降。

各干燥方法获得的瓜蒌皮所含黄酮类和四环三萜类成分含量差异较大,其中芦丁 10.62~387.10 $\mu\text{g/g}$,木犀草苷 0~63.89 $\mu\text{g/g}$,芹菜素-7-*O*-葡萄糖醛酸苷 0.05~2.16 $\mu\text{g/g}$,芹菜素 0.03~0.83 $\mu\text{g/g}$,葫芦素 D 0.20~3.92 $\mu\text{g/g}$,葫芦素 B 0.60~4.67 $\mu\text{g/g}$,橘红素 0.02~0.03 $\mu\text{g/g}$,葫芦素 E 0.03~0.16

表 6 各类成分方法学考察

Table 6 Validation of method for determination of analytes

编号	回归方程	r^2	线性范围/(ng·mL ⁻¹)	LOD/	LOQ/	精密度 RSD/%		稳定性	重复性	加样回收率/%	
				(ng·mL ⁻¹)	(ng·mL ⁻¹)	日间	日内	RSD/%	RSD/%	平均值	RSD
1	$Y=2\ 824\ 247.9 X+5\ 954\ 683.1$	0.997 8	2.50~41 670.00	0.13	0.34	2.32	3.02	3.42	2.42	101.31	2.11
2	$Y=922\ 961 X+568\ 615$	0.998 6	5.10~5 875.00	0.58	1.71	1.32	2.42	3.43	4.23	98.02	3.01
3	$Y=1\ 486\ 176.5 X+632\ 070.7$	0.996 8	2.70~11 333.33	0.11	0.34	0.92	2.23	4.01	3.92	103.30	3.07
4	$Y=864\ 935 X+584\ 181$	0.998 7	2.60~43 000.67	0.13	0.86	2.16	3.12	4.21	4.64	97.42	4.05
5	$Y=12\ 340\ 559.2 X+13\ 971\ 574.7$	0.997 1	5.30~22 949.00	0.46	2.42	2.53	3.24	3.98	3.13	104.21	3.75
6	$Y=4\ 394\ 306.8 X+3\ 947\ 119.7$	0.998 7	4.01~20 033.00	0.39	1.52	3.04	3.52	4.06	4.14	96.43	3.13
7	$Y=4\ 095\ 340.6 X+4\ 855\ 604.6$	0.998 2	5.20~41 000.00	0.84	2.91	3.43	3.32	2.94	3.54	103.20	2.95
8	$Y=439\ 258 X+879\ 574$	0.993 9	10.10~46 030.00	0.91	2.71	1.93	2.42	2.95	3.24	102.31	2.82
9	$Y=17\ 063\ 239.4 X+149\ 593.2$	0.997 4	0.70~190.00	0.02	0.04	2.82	3.02	3.12	3.32	99.43	3.21
10	$Y=14\ 470\ 625.6 X+1\ 549\ 987.5$	0.993 7	4.00~2 500.10	0.68	2.52	3.03	2.94	2.84	3.23	102.42	2.94
11	$Y=7\ 629\ 191.3 X+3\ 135\ 983.9$	0.991 1	2.00~36 667.67	0.21	0.36	2.95	3.13	3.65	3.64	103.51	3.53
12	$Y=4\ 083\ 739.7 X+7\ 735\ 801.6$	0.992 1	2.54~126 050.00	0.13	0.37	3.54	3.74	3.96	3.44	96.40	2.95
13	$Y=7\ 971\ 028.9 X+2\ 483\ 617.9$	0.999 9	6.00~51 333.33	0.51	2.02	2.95	3.03	3.32	3.54	104.48	3.41
14	$Y=4\ 223\ 984.3 X+555\ 633.9$	0.998 9	8.00~36 036.67	0.83	3.60	3.03	3.21	3.33	2.63	103.56	2.94
15	$Y=4\ 304\ 705.8 X+10\ 445.9$	0.999 6	11.00~43 006.67	0.42	1.43	4.04	3.95	4.22	3.95	102.39	3.89
16	$Y=4\ 587\ 940.9 X-483\ 834.6$	0.999 7	12.10~51 020.00	0.50	1.32	3.09	3.86	4.05	3.53	96.43	3.53
17	$Y=960\ 985 X+794\ 899$	0.997 1	8.00~102 000.00	0.30	1.04	3.91	2.94	4.02	3.84	103.49	4.04
18	$Y=1\ 828\ 288.2 X-155\ 615.5$	0.999 2	5.00~42 333.33	0.53	1.41	3.53	4.02	3.95	4.23	98.27	3.94
19	$Y=2\ 631\ 959.6 X+231\ 832.9$	0.999 8	8.10~35 333.33	0.35	1.10	3.94	3.89	3.52	3.56	104.23	4.12
20	$Y=115\ 788 X+44\ 801$	0.994 1	70.10~37 666.67	3.70	11.03	3.53	2.94	3.45	4.05	102.62	3.64
21	$Y=1\ 263\ 773.8 X+124\ 249.7$	0.999 6	30.10~35 020.00	3.01	9.70	4.03	3.52	3.89	3.51	97.41	3.52
22	$Y=1\ 557\ 660.4 X-664\ 389.7$	0.997 4	25.00~53 133.33	5.40	12.03	3.85	3.53	3.9	4.13	102.42	3.89
23	$Y=55\ 015 X-170\ 668$	0.997 8	20.20~43 033.33	0.43	1.41	3.31	2.53	2.95	3.69	101.52	3.64
24	$Y=1\ 101\ 798.4 X-441\ 695.7$	0.995 5	31.00~33 666.67	0.39	1.22	3.21	3.32	3.13	4.01	97.48	4.64
25	$Y=205\ 621.7 X-1\ 509\ 290.6$	0.993 2	19.00~39 030.00	0.73	2.02	3.53	2.95	3.34	2.95	103.54	2.95
26	$Y=441\ 570 X+48\ 517$	0.999 7	80.10~45 000.00	0.48	1.40	3.63	2.94	3.52	2.53	98.42	3.04
27	$Y=261\ 545 X-89\ 819$	0.999 4	130.00~67 000.00	1.90	6.71	2.98	3.02	3.32	3.52	102.52	4.04
28	$Y=1\ 501\ 631.2 X-976\ 172.6$	0.999 5	16.00~66 026.67	0.67	1.73	3.02	2.94	3.12	3.14	100.38	3.53
29	$Y=3\ 645\ 684 X-98\ 187$	0.998 9	136.00~35 020.00	0.97	2.74	2.79	3.1	2.93	4.02	97.22	2.99
30	$Y=506\ 624 X-224\ 402$	0.992 2	130.00~17 833.33	0.65	1.80	3.02	2.95	3.04	4.04	99.41	3.02
31	$Y=1.549 X+5.332\ 3$	0.998 3	56 370.00~902 000.00	6 500.00	13 000.00	1.83	2.43	2.16	2.31	99.89	2.94
32	$Y=1.379\ 6 X+4.274\ 6$	0.999 3	53 500.00~1 050 000.00	3 500.00	11 000.00	1.89	2.17	2.75	2.32	98.94	2.88
33	$Y=750.52 X-9\ 355.7$	0.999 0	1.39~13 890.00	0.31	0.95	2.01	2.54	2.54	2.93	100.34	2.04
34	$Y=1\ 916.3 X+3 \times 10^6$	0.994 5	5.10~510.00	0.05	0.15	1.93	2.04	2.81	2.22	99.98	2.86
35	$Y=33\ 667 X+11\ 126$	0.998 3	0.05~25.69	0.02	0.05	2.65	2.89	2.96	2.12	99.53	2.56
36	$Y=7\ 526.3 X+2\ 356.8$	0.994 9	0.54~538.90	0.09	0.27	2.93	3.31	2.54	3.02	101.40	3.02
37	$Y=3\ 296.6 X-103\ 277$	0.994 3	16.00~1 600.00	0.16	0.50	1.98	2.67	2.31	2.42	100.89	2.90
38	$Y=26\ 910 X-131\ 047$	0.999 1	1.04~700.00	0.14	0.45	2.18	2.95	2.89	2.78	99.43	2.79
39	$Y=519\ 269 X+1\ 337.6$	0.999 7	0.04~2.06	0.01	0.04	2.42	3.04	2.67	2.45	101.45	3.53
40	$Y=63\ 470 X+48\ 519$	0.995 2	0.38~187.50	0.08	0.19	1.64	2.69	2.03	2.25	99.55	2.97

化合物编号与表 1 中编号一致, 表 10 同

The compound number is the same as that in table 1, same as table 10

表 7 不同加工方法获得的瓜蒌皮中单糖类成分含量测定结果 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 7 Content of saccharides in *Trichosanthis Pericarpium* samples obtained by different drying methods ($\bar{x} \pm s, n=3$)

编号	质量分数/%		编号	质量分数/%		编号	质量分数/%		编号	质量分数/%	
	葡萄糖	果糖		葡萄糖	果糖		葡萄糖	果糖		葡萄糖	果糖
N1	8.47±0.88	9.78±1.22	N5	15.63±0.18	18.88±0.33	N9	7.74±0.24	15.14±0.21	N13	4.65±0.28	14.68±0.16
N2	9.87±0.10	11.61±0.10	N6	13.99±0.01	18.84±0.04	N10	9.46±1.83	16.81±0.81	N14	4.46±0.91	16.09±0.28
N3	9.74±1.06	12.20±0.34	N7	12.14±0.17	17.35±0.15	N11	8.87±0.56	16.10±1.06			
N4	14.55±0.27	18.59±0.34	N8	13.76±0.01	19.19±0.12	N12	6.40±0.56	21.32±0.46			

表 8 不同加工方法获得的瓜蒌皮中核苷类和氨基酸类成分含量测定结果 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 8 Content of amino acids and nucleosides in *Trichosanthis Pericarpium* samples obtained by different drying methods ($\bar{x} \pm s, n=3$)

编号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)											
	胸腺嘧啶核苷	2'-脱氧尿苷	腺嘌呤	尿苷	腺苷	2'-脱氧肌苷	肌苷	胞嘧啶				
N1	44.64±3.46	10.85±1.88	132.03±5.29	75.86±7.15	0.85±0.65	10.12±0.08	0.39±0.05	114.49±16.87				
N2	43.91±4.12	8.58±1.60	149.19±12.94	88.07±3.22	0.71±0.15	9.63±0.52	1.01±0.80	108.44±10.21				
N3	54.02±5.63	10.73±6.65	68.40±87.01	138.42±17.98	2.74±1.74	6.75±3.40	0.90±1.13	33.81±7.28				
N4	108.09±73.62	24.09±13.33	107.90±67.03	427.63±28.66	44.73±32.91	7.66±5.34	2.69±1.90	64.82±6.35				
N5	45.06±3.10	9.14±1.51	81.81±2.41	261.20±18.81	236.84±3.41	0.54±0.09	2.31±0.04	4.83±3.27				
N6	42.52±12.91	7.92±1.58	42.40±7.58	401.70±131.33	329.40±97.82	0.41±0.26	6.20±1.71	3.31±0.29				
N7	26.58±1.07	6.83±0.38	51.34±2.68	150.44±8.13	189.11±47.24	0.37±0.11	2.04±0.26	8.15±1.32				
N8	13.89±2.53	6.80±0.67	31.43±1.39	164.19±65.01	183.91±48.42	0.16±0.02	3.61±0.52	1.67±0.12				
N9	7.61±0.04	5.73±0.03	14.02±0.07	19.77±0.15	0.21±0.01	0.24±0.18	0.04±0.03	nd				
N10	28.89±15.14	7.51±0.93	34.60±14.49	103.04±59.06	0.23±0.08	3.75±1.02	0.21±0.16	3.66±3.05				
N11	98.57±27.10	16.42±1.23	69.80±7.89	346.19±45.89	74.92±15.06	6.17±2.68	2.08±2.56	9.59±13.56				
N12	27.57±9.54	8.48±2.66	23.04±6.95	161.45±79.03	24.65±14.19	3.74±0.37	3.22±0.52	3.00±1.22				
N13	41.75±16.33	8.51±2.67	48.47±18.16	98.15±39.44	0.28±0.05	11.37±8.26	0.07±0.01	33.65±8.00				
N14	51.44±2.61	7.45±0.65	113.82±8.04	162.23±9.97	12.12±8.62	10.33±2.29	1.55±0.11	38.08±3.27				

编号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)							
	鸟嘌呤	2'-脱氧鸟苷	胞苷	鸟苷	苯丙氨酸	L-亮氨酸	异亮氨酸	L-色氨酸
N1	54.68±10.87	43.81±5.59	63.14±2.50	0.79±0.24	501.21±5.75	247.87±34.27	129.56±9.46	102.07±6.40
N2	47.11±2.52	46.13±4.21	34.40±3.32	0.79±0.03	673.79±73.77	322.03±29.88	161.39±11.35	118.73±5.38
N3	11.60±5.58	52.71±17.42	34.00±8.08	1.44±0.41	733.30±16.70	457.70±23.65	239.40±24.96	80.63±18.66
N4	27.54±5.32	63.67±12.32	45.40±2.84	11.05±2.75	710.25±58.99	486.02±31.77	270.99±159.40	63.25±4.08
N5	4.73±0.47	20.69±1.23	59.29±5.54	23.80±0.13	444.93±15.78	189.33±4.82	122.40±3.15	74.86±4.50
N6	1.19±0.41	16.99±5.72	67.36±4.58	28.87±11.72	425.74±15.97	198.35±71.86	136.79±33.21	66.73±26.10
N7	3.04±2.94	14.95±0.70	33.52±2.97	15.65±2.26	193.96±23.12	78.33±5.70	80.59±2.96	44.15±2.46
N8	nd	8.21±0.12	62.06±8.01	11.35±3.18	178.98±61.21	80.59±30.38	90.15±9.49	27.18±1.33
N9	nd	5.03±0.03	nd	0.43±0.00	14.34±0.29	16.88±0.57	52.81±0.26	3.41±0.11
N10	6.25±4.50	26.26±5.15	37.11±5.91	0.48±0.03	302.28±24.49	176.32±12.91	125.46±31.53	30.53±8.03
N11	10.78±5.24	48.81±1.57	76.26±12.51	12.65±1.04	570.32±74.48	371.73±47.89	197.67±23.87	56.77±5.13
N12	3.46±0.89	19.10±8.18	22.01±5.74	3.66±1.84	850.80±42.07	408.65±29.39	257.91±19.41	74.05±1.26
N13	30.10±13.57	35.55±6.27	46.13±6.63	0.48±0.03	575.65±37.38	341.23±18.83	181.07±32.70	44.94±2.59
N14	18.29±11.55	43.48±2.53	64.09±3.76	5.74±2.37	531.16±38.31	221.35±11.82	118.77±5.20	70.25±7.21

续表 8

编号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)													
	γ -氨基丁酸	L-蛋氨酸	L-缬氨酸	脯氨酸	L-酪氨酸	反式-4-羟基-L-脯氨酸	L-苏氨酸	L-谷氨酸						
N1	398.01±45.08	45.21±6.98	140.78±15.69	224.77±29.79	52.82±9.17	40.84±1.61	67.90±2.03	216.55±4.71						
N2	443.01±33.07	54.63±3.78	180.50±21.72	263.14±35.80	58.41±2.87	39.83±0.43	92.06±13.01	181.76±2.45						
N3	683.30±52.04	91.69±11.71	334.50±4.01	618.60±35.81	76.80±2.36	42.03±2.97	196.80±24.42	552.40±5.88						
N4	599.20±24.98	85.54±5.45	351.87±24.24	954.81±65.25	78.87±4.28	45.59±1.06	214.00±13.07	364.99±21.91						
N5	371.62±9.23	29.31±3.88	117.91±4.34	169.03±4.36	36.66±9.62	39.36±0.16	73.59±9.11	61.65±4.09						
N6	877.78±39.93	24.81±4.04	191.73±71.31	409.69±14.90	50.76±15.31	41.96±0.74	140.40±5.98	305.04±15.85						
N7	241.68±20.76	14.92±0.42	60.53±5.83	109.52±9.45	23.02±3.96	45.37±1.90	43.34±2.24	56.17±7.59						
N8	337.11±14.19	14.07±3.43	73.86±2.31	177.38±84.97	25.03±5.25	42.48±1.92	59.83±8.86	101.01±49.24						
N9	11.00±0.22	8.34±0.03	20.63±0.16	25.58±0.25	11.34±0.01	38.03±1.59	21.92±0.82	22.80±3.80						
N10	273.37±17.78	44.04±2.60	126.97±75.20	173.28±10.70	40.90±2.82	41.23±1.58	90.34±4.33	127.69±7.52						
N11	510.23±67.58	81.00±10.69	256.41±2.46	490.82±55.15	85.39±11.68	40.50±0.73	164.04±13.21	250.75±33.36						
N12	730.81±44.75	130.72±81.58	306.59±17.24	343.81±20.79	119.95±75.14	42.10±0.99	202.90±11.48	103.11±8.21						
N13	568.26±25.70	51.09±23.34	222.98±11.19	281.79±14.38	56.56±21.73	44.48±0.96	149.19±7.80	452.47±24.96						
N14	315.74±20.18	30.29±3.00	131.64±1.99	172.43±9.81	36.88±2.44	41.72±0.81	74.10±4.73	97.12±3.91						

编号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)							
	L-谷氨酰胺	L-丝氨酸	L-天门冬酰胺	L-瓜氨酸	L-精氨酸	L-赖氨酸	总核苷	总氨基酸
N1	59.00±8.79	79.65±25.45	78.65±14.70	478.4±74.92	154.64±23.47	123.14±23.56	551.65±17.98	3 141.08±425.59
N2	96.27±15.49	102.41±23.48	66.36±8.20	524.38±77.18	382.66±54.08	123.25±23.49	537.97±32.78	3 884.61±430.93
N3	223.60±26.38	342.60±40.82	163.08±15.11	887.10±51.50	591.40±81.41	231.70±28.78	415.52±52.11	6 546.65±86.82
N4	283.16±10.63	315.62±19.15	193.92±10.55	478.62±34.05	478.28±35.32	162.38±89.83	935.28±6.25	6 137.38±124.69
N5	297.56±5.21	80.92±12.04	84.14±15.09	485.28±54.66	273.34±21.54	81.71±6.00	750.23±20.87	3 033.60±130.38
N6	697.34±27.52	238.48±60.13	139.89±27.59	799.07±30.36	484.93±14.82	113.02±11.63	948.26±295.09	5 342.50±188.33
N7	147.24±15.37	50.66±9.36	63.46±2.57	227.03±77.05	95.24±8.35	38.46±5.84	502.02±55.18	1 613.68±164.64
N8	214.47±13.38	143.80±18.09	68.66±8.00	506.33±18.07	204.96±62.35	45.24±23.40	487.29±13.96	2 391.14±135.86
N9	17.56±1.19	6.54±1.10	54.42±3.49	2.81±0.25	26.99±21.34	828.62±32.06	53.09±0.17	1 184.02±350.10
N10	152.72±11.47	140.69±62.51	105.23±36.76	703.47±46.35	272.60±18.70	103.91±55.55	251.99±22.36	3 031.04±193.36
N11	411.55±56.00	264.01±32.57	178.85±17.88	411.78±58.97	579.34±70.05	273.08±35.15	772.23±9.85	5 194.25±26.00
N12	631.97±33.77	302.05±13.39	196.01±83.52	908.27±46.72	556.45±34.58	379.87±25.95	303.37±26.75	6 546.01±337.41
N13	191.05±10.19	184.79±95.71	117.20±33.76	705.75±27.02	401.05±13.76	259.75±12.58	354.52±14.33	4 829.32±224.95
N14	120.39±18.28	73.16±14.44	73.35±7.37	419.24±30.81	281.73±9.94	130.06±5.64	528.62±34.96	2 939.38±132.68

“nd” 未检测到, 表 9 同

“nd” not detected, same as table 9

$\mu\text{g/g}$ 。微波真空干燥(温度 70 $^{\circ}\text{C}$, 真空度 -0.08 MPa)处理获得的瓜蒌皮所含黄酮类和四环三萜类成分总量最高, 40 $^{\circ}\text{C}$ 控温热风干燥处理的总量最低(表 9)。

3.6 PCA 法评价结果

为综合评价不同干燥加工方法所得瓜蒌皮药材的成分差异, 对已测定的糖类、核苷类、氨基酸类、黄酮类和三萜类共 40 个指标成分进行了 PCA。前 7 个主成分的特征值贡献率分别为 37.332%、

22.869%、13.284%、6.666%、4.769%、4.082%、3.522%, 累积贡献率达 92.524%, 能够较客观地反映各类型成分, 故选取前 7 个主成分进行分析。各指标成分载荷见表 10, 其绝对值大于 0.5 者表明主成分与指标相关性较高, 正负号表明正相关与负相关。如主成分 1 与葫芦素 D、胸腺嘧啶核苷、2'-脱氧尿苷、尿苷、2'-脱氧肌苷、2'-脱氧鸟苷、苯丙氨酸、L-亮氨酸、异亮氨酸、 γ -氨基丁酸等呈正相关。

表 9 不同加工方法获得的瓜蒌皮中黄酮类和四环三萜类成分含量测定结果 ($\bar{x} \pm s, n=3$)Table 9 Content of flavonoids and triterpenoids in *Trichosanthis Pericarpium* samples obtained by different drying methods ($\bar{x} \pm s, n=3$)

编号	质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)									
	芦丁		木犀草苷		芹菜素-7- <i>O</i> -葡萄糖醛酸苷	芹菜素	葫芦素 D	葫芦素 B	橘红素 ($\times 10^{-2}$)	葫芦素 E ($\times 10^{-2}$)
N1	10.62 $\pm$	0.60	nd		1.62 $\pm$ 0.48	0.73 $\pm$ 0.06	3.57 $\pm$ 0.55	2.79 $\pm$ 0.39	3.57 $\pm$ 0.28	6.97 $\pm$ 3.90
N2	42.73 $\pm$	2.81	nd		1.03 $\pm$ 0.34	0.69 $\pm$ 0.10	2.94 $\pm$ 0.34	0.77 $\pm$ 0.07	3.16 $\pm$ 0.33	3.64 $\pm$ 0.91
N3	41.27 $\pm$	2.63	nd		0.36 $\pm$ 0.32	0.64 $\pm$ 0.08	1.86 $\pm$ 0.44	0.60 $\pm$ 0.16	2.79 $\pm$ 0.24	3.98 $\pm$ 1.28
N4	32.49 $\pm$	5.22	5.13 $\pm$	3.75	0.32 $\pm$ 0.28	0.37 $\pm$ 0.08	3.53 $\pm$ 0.59	2.23 $\pm$ 0.23	3.03 $\pm$ 0.36	10.85 $\pm$ 3.03
N5	108.70 $\pm$ 25.91	4.92 $\pm$	1.17		0.35 $\pm$ 0.20	0.37 $\pm$ 0.05	1.04 $\pm$ 0.95	2.20 $\pm$ 0.25	2.74 $\pm$ 0.24	7.72 $\pm$ 3.26
N6	170.80 $\pm$ 55.32	28.79 $\pm$ 24.43			0.44 $\pm$ 0.25	0.17 $\pm$ 0.01	0.26 $\pm$ 0.13	2.62 $\pm$ 0.51	2.94 $\pm$ 0.09	15.63 $\pm$ 6.23
N7	175.30 $\pm$	4.36	45.29 $\pm$	13.47	2.16 $\pm$ 1.96	0.27 $\pm$ 0.08	1.37 $\pm$ 0.03	2.79 $\pm$ 0.45	3.14 $\pm$ 0.23	11.67 $\pm$ 3.53
N8	387.10 $\pm$ 30.85	63.89 $\pm$ 40.74			0.31 $\pm$ 0.16	0.08 $\pm$ 0.04	0.20 $\pm$ 0.17	3.08 $\pm$ 0.10	2.90 $\pm$ 0.09	10.40 $\pm$ 2.72
N9	65.49 $\pm$	1.71	1.93 $\pm$	1.93	0.05 $\pm$ 0.04	0.83 $\pm$ 0.32	0.89 $\pm$ 0.62	0.81 $\pm$ 0.02	2.70 $\pm$ 0.22	4.73 $\pm$ 4.21
N10	18.33 $\pm$	1.01	1.26 $\pm$	1.78	0.31 $\pm$ 0.16	0.69 $\pm$ 0.07	1.57 $\pm$ 0.39	1.48 $\pm$ 0.26	2.76 $\pm$ 0.01	3.37 $\pm$ 1.21
N11	36.42 $\pm$	6.22	3.43 $\pm$	2.67	2.13 $\pm$ 1.68	0.48 $\pm$ 0.04	3.92 $\pm$ 0.95	4.67 $\pm$ 0.16	3.09 $\pm$ 0.12	15.42 $\pm$ 1.81
N12	146.80 $\pm$ 19.31	16.30 $\pm$ 17.57			0.35 $\pm$ 0.17	0.03 $\pm$ 0.01	1.23 $\pm$ 0.14	1.97 $\pm$ 0.34	2.27 $\pm$ 0.29	3.75 $\pm$ 1.70
N13	29.14 $\pm$ 12.37	2.55 $\pm$	3.61		0.25 $\pm$ 0.03	0.57 $\pm$ 0.07	2.22 $\pm$ 0.76	2.61 $\pm$ 0.22	2.80 $\pm$ 0.05	7.66 $\pm$ 2.82
N14	60.64 $\pm$	8.49	7.24 $\pm$	5.12	0.32 $\pm$ 0.02	0.70 $\pm$ 0.05	1.68 $\pm$ 1.05	1.33 $\pm$ 0.08	2.38 $\pm$ 0.08	3.73 $\pm$ 1.07

表 10 各类成分因子载荷矩阵

Table 10 Component matrix of target compounds

编号	主成分							编号	主成分						
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7		PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
1	0.786	-0.016	0.409	0.310	-0.182	-0.178	-0.115	21	0.877	0.105	-0.249	0.028	0.253	0.039	0.294
2	0.740	0.006	0.328	0.385	-0.316	-0.036	0.017	22	0.337	0.305	0.150	-0.075	-0.351	0.679	-0.161
3	0.368	-0.533	0.571	-0.384	-0.075	-0.220	0.040	23	0.926	0.243	-0.263	0.068	-0.066	0.056	-0.001
4	0.504	0.644	0.358	0.184	-0.168	-0.300	-0.134	24	0.724	-0.037	-0.039	-0.069	-0.267	0.168	-0.313
5	-0.259	0.827	0.357	-0.162	0.006	-0.218	-0.076	25	0.433	0.784	-0.159	-0.027	0.254	-0.212	0.121
6	0.565	-0.663	0.135	-0.201	-0.030	0.128	-0.101	26	0.853	0.373	-0.257	0.088	-0.021	0.118	-0.063
7	0.126	0.896	0.155	-0.213	0.007	-0.182	0.074	27	0.855	0.343	-0.245	0.286	0.045	0.011	0.035
8	0.359	-0.661	0.423	-0.391	-0.105	0.025	0.189	28	0.605	0.264	-0.380	-0.427	0.331	0.118	-0.248
9	0.375	-0.690	0.419	-0.324	-0.037	0.075	0.143	29	0.881	0.281	-0.205	-0.040	0.094	-0.112	-0.041
10	0.805	-0.440	0.266	0.005	-0.155	-0.024	-0.169	30	-0.175	-0.218	-0.550	0.495	-0.207	-0.236	0.387
11	0.254	0.282	0.675	-0.100	0.306	-0.101	-0.383	31	0.162	-0.458	-0.296	0.196	0.481	0.119	-0.535
12	-0.070	0.793	0.414	-0.040	-0.035	-0.369	-0.097	32	0.277	-0.370	0.258	0.473	0.644	0.035	-0.044
13	0.909	-0.088	-0.138	-0.284	0.106	-0.061	0.136	33	-0.430	0.711	0.031	-0.250	-0.002	0.289	0.139
14	0.978	-0.101	-0.118	-0.042	-0.050	0.023	0.050	34	-0.422	0.688	0.182	-0.186	-0.038	0.459	0.090
15	0.954	0.061	-0.232	0.011	-0.054	0.070	0.104	35	0.058	-0.076	0.683	0.230	0.342	0.225	0.316
16	0.550	-0.263	0.297	-0.597	0.222	-0.240	0.213	36	-0.101	-0.895	-0.006	0.148	-0.083	-0.223	-0.240
17	0.771	0.460	-0.083	-0.301	0.080	-0.046	-0.016	37	0.621	-0.554	0.441	0.279	0.017	0.056	0.148
18	0.848	-0.019	-0.364	0.079	0.195	0.096	0.266	38	0.133	0.453	0.592	0.397	0.306	0.231	0.079
19	0.971	0.093	-0.195	0.009	-0.076	0.033	0.022	39	0.052	-0.225	0.795	0.039	-0.018	0.178	0.119
20	0.869	0.173	0.064	0.143	-0.358	0.005	-0.076	40	0.105	0.662	0.615	0.310	-0.086	0.012	0.008

根据各类成分因子载荷及 7 个主成分的特征值贡献率, 计算不同干燥加工方法所得瓜蒌皮药材各类成分含量综合评分(F), 结果见表 11。F 值越大, 表明就所测 40 种资源性化学成分而言, 该样品质量越好。F 值由高到底依次为 70 °C 控温热风干燥(N4) > 70 °C 中短波红外干燥(N11) > 真空-80 °C

冻干(N12) > 50 °C 微波真空干燥(N6) > 60 °C 控温热风干燥(N3) > 晒干(N13) > 40 °C 控温热风干燥(N1) > 50 °C 控温热风干燥(N2) > 40 °C 微波真空干燥(N5) > 阴干(N14) > 70 °C 微波真空干燥(N8) > 60 °C 中短波红外干燥(N10) > 60 °C 微波真空干燥(N7) > 50 °C 中短波红外干燥(N9)。

表 11 不同干燥加工方法所得瓜蒌皮药材各类成分含量综合评分结果

Table 11 Comprehensive scoring results of various component content of *Trichosanthis Pericarpium* samples obtained by different drying methods

样品	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F
N1	1.687	-13.889	7.950	-0.734	2.420	0.661	0.564	-1.377
N2	3.344	-11.779	2.429	-4.626	-0.723	-1.005	1.861	-1.441
N3	17.376	-3.293	-6.391	-1.054	-0.617	0.456	-1.274	4.759
N4	24.947	1.572	3.039	1.999	-4.146	0.201	-0.064	10.018
N5	-8.274	4.758	1.893	-0.954	0.610	-2.978	-0.388	-1.919
N6	1.343	18.574	2.022	-2.044	-0.015	-2.004	-0.825	4.770
N7	-17.703	5.257	5.244	0.426	-0.580	2.473	0.836	-4.579
N8	-17.528	11.746	1.581	-1.497	-0.247	2.326	-0.138	-3.669
N9	-27.620	-7.289	-6.302	4.006	-2.234	-1.590	1.327	-12.673
N10	-7.024	-5.756	-4.535	1.828	2.297	0.676	-2.603	-4.374
N11	15.334	3.018	5.902	5.837	2.122	-0.668	0.532	7.680
N12	13.079	7.498	-10.480	-0.766	2.456	0.589	2.591	5.386
N13	5.539	-3.843	-2.281	-0.558	-1.334	1.921	-0.776	0.836
N14	-4.500	-6.574	-0.070	-1.862	-0.007	-1.058	-1.642	-3.418

4 讨论

4.1 瓜蒌皮加工方法优选

中药材产地干燥加工不仅是一种便于药材运输和贮藏的有效手段, 更是一种赋予药材以特殊药性及品质的过程^[15-16]。由于气候、技术、资金等条件的限制, 晒干法通常作为瓜蒌皮药材传统的产地加工方式, 其干燥的中药材质量差异大、有效成分损失不一。课题组前期对当归^[13]、何首乌^[17]等中药材的加工研究表明, 不同干燥加工方式对中药材的质量有很大影响。

瓜蒌皮活性成分不明确, 药材质量难以控制, 本实验建立了瓜蒌皮中糖类、核苷类、氨基酸类、黄酮类和三萜类等多类型功效成分的定量分析方法, 通过对 14 种不同干燥方式获得的瓜蒌皮样品进行综合评价分析, 发现 70 °C 控温热风干燥、70 °C 中短波红外干燥、真空-80 °C 冻干、50 °C 微波真空干燥和 60 °C 控温热风干燥方式获得的样品综合质量均优于传统晒干。

《中国药典》2015 年版对瓜蒌皮的性状描述:

“内表面黄白色。质较脆, 易折断。具焦糖气, 味淡、微酸。”因此, 结合药材的外观性状、色泽、质地、干燥时间及功效成分含量等因素, 基于目前企业设备现状, 建议 70 °C 控温热风干燥为瓜蒌皮产地加工条件; 基于未来新型设备的发展, 70 °C 中短波红外干燥可作为瓜蒌皮产地加工的发展方向。

4.2 不同干燥加工方法对瓜蒌皮干燥适用性分析

4.2.1 微波真空干燥 多汁的果实类中药材, 一般可用 70~90 °C 的温度迅速干燥, 以免维生素类成分被大量破坏。但瓜蒌皮的干燥温度不宜超过 70 °C, 否则焦化现象严重。在所选用的控温热风、中短波红外、微波真空、真空冻干这几种干燥方式中, 尽管 70 °C 微波真空干燥处理获得的瓜蒌皮所含黄酮类和四环三萜类成分总量最高, 但由于瓜蒌皮中富含氨基酸类化学成分, 而微波干燥技术并不适于富含蛋白质类、多肽类、氨基酸类等热敏类化学成分的中药材、中药饮片及其资源性产品的

干燥加工^[18],因此该加工方式获得的瓜蒌皮药材中各类成分含量综合评分较低。另外,由于微波干燥是以微波作为热源降低药材含水量的干燥技术,微波干燥容易出现瞬间温度过高,难以控制,特别是含糖高的药材如瓜蒌皮,容易出现焦化、糖化现象。因此,结合本研究结果,推测微波干燥技术不适合应用于瓜蒌皮的干燥。

4.2.2 真空冷冻干燥 真空冷冻干燥,是将物料冻结到共晶点温度以下,在低压状态下升华除去水分的干燥方法^[19],由于干燥过程在低温真空条件下进行,能保存氨基酸、蛋白类等热敏性成分,但有研究表明,低温干燥条件下药材中一些多酚氧化酶、过氧化物酶不能被彻底灭活^[20],导致冷冻干燥的药材在贮藏过程中黄酮类等活性成分的损失,且冷冻干燥预冻和升华过程耗能大、耗时长,因此虽然在真空-80℃条件下冷冻干燥获得的瓜蒌皮药材中各类成分含量综合评分较高,但真空冻干法不是较好的瓜蒌皮干燥方法。

4.2.3 控温热风干燥 控温热风干燥操作简单,以热空气为加热介质,热量通过对流从外部传到瓜蒌皮中,由外向内加热,形成一定的温度梯度,引发水分梯度的形成,最终达到干燥的目的。控温热风干燥是目前药材干燥较常用的干燥方式,具有设备简单、操作易行的特点。热风干燥的温度是影响干燥效率及产品质量的主要因素,在干燥过程中需要控制好热风温度,避免时间过长或者温度过高造成成分的降解^[20-21]。研究表明,植物黄酮类化合物的生物合成和代谢受查耳酮合成酶、苯丙氨酸解氨酶、多酚氧化酶、过氧化物酶活性等影响^[22-24],热风干燥过程会影响相关酶系,干燥温度较低时可能会因温度适宜而提高这些酶的活性,造成黄酮类成分的损失;温度稍高则可使酶失活减少黄酮类成分的分解。本研究筛选得到70℃控温热风干燥样品各类成分含量综合评分最高,推测可能是70℃使瓜蒌皮中酶失活,对黄酮类、三萜类、氨基酸等营养类成分有很好的保留,是较好且实用的瓜蒌皮干燥方法。

4.2.4 红外干燥 红外干燥属于辐射加热,辐射热在样品内部产生,产生有效的内外传热;耗时短,生产效率高,该方法特别适用于表面积较大的物料干燥^[25]。本研究表明70℃中短波红外干燥所得瓜蒌皮药材中黄酮、三萜、氨基酸等各类成分含量综合评分较高,且耗时较短,基于未来新型设备的发展,70℃中短波红外干燥可作为瓜蒌皮产地加工

发展方向。

4.3 展望

本研究基于瓜蒌皮药材传统产地加工过程存在的不足,以及现代设施干燥加工技术的优势,对瓜蒌皮产地现代干燥加工方法进行了研究。以瓜蒌皮中含有的多类型功效成分作为指标,利用PCA法,优选出瓜蒌皮最佳现代干燥加工方法,研究结果将为瓜蒌皮药材产地加工的规范化和品质特征的形成提供借鉴。

参考文献

- [1] 卢鹏飞,施伟丽,王志国,等.瓜蒌皮的临床应用及作用机制[J].中医杂志,2013,54(16):1428-1431.
- [2] 郭琳,苗明三.瓜蒌化学、药理及临床应用探讨[J].中医学报,2014,29(193):865-868.
- [3] 邹凯杰,石壬伟,袁传顺,等.瓜蒌皮注射液对人肝微粒体CYP450酶4种亚型的影响[J].现代药物与临床,2018,33(11):2769-2775.
- [4] 赵启韬,孟冰雪,黄臻辉,等.不同品系栝楼果皮抗心梗死药效学比较研究[J].药物评价研究,2013,36(2):95-99.
- [5] Yu X K, Tang L Y, Wu H W, et al. *Trichosanthis Fructus*: botany, traditional uses, phytochemistry and pharmacology [J]. *J Ethnopharmacol*, 2018, 224: 177-194.
- [6] 和焕香,郭庆梅.瓜蒌化学成分和药理作用研究进展及质量标志物预测分析[J].中草药,2019,50(19):4808-4820.
- [7] 张黄琴,刘培,董玲,等.栝楼植物不同部位资源化利用策略与途径[J].中国现代中药,2019,21(1):57-65.
- [8] Zhang H Q, Liu P, Duan J A, et al. Comparative analysis of carbohydrates, nucleosides and amino acids in different parts of *Trichosanthes kirilowii* Maxim. by (ultra) high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry and evaporative light scattering detector methods [J]. *Molecules*, 2019, 24(7): 1-16.
- [9] Zhang H Q, Liu P, Duan J A, et al. Hierarchical extraction and simultaneous determination of flavones and triterpenes in different parts of *Trichosanthes kirilowii* Maxim. by ultra-high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2019, 167: 114-122.
- [10] 巢志茂,何波.瓜蒌的产地烘蒸加工[J].中药材,1999,22(4):185-186.
- [11] 李鹏辉,吴啟南,严辉,等.基于多元功效成分的干姜干燥方法研究[J].中草药,2018,49(18):4293-4301.

- [12] 陈翠莎, 杨丽飞, 刘莎, 等. 基于质量综合评价的积雪草干燥方法筛选研究 [J]. 中草药, 2019, 50(20): 4911-4919.
- [13] 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): 264-273.
- [14] 陈思奇, 顾苑婷, 王霖岚, 等. 刺梨不同干燥模型建立及综合品质分析 [J]. 食品科学, 2019, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20190917.1657.086.html>.
- [15] 赵润怀, 段金廛, 高振江, 等. 中药材产地加工过程传统与现代干燥技术方法的分析评价 [J]. 中国现代中药, 2013, 15(12): 1026-1035.
- [16] 段金廛, 宿树兰, 吕洁丽, 等. 药材产地加工传统经验与现代科学认识 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(24): 3151-3157.
- [17] 郭盛, 段金廛, 吴达维, 等. 干燥方法对何首乌块根中多元功效物质转化的影响 [J]. 中草药, 2014, 45(4): 498-503.
- [18] 马梅芳, 陈腾蛟. 微波干燥灭菌技术在中药领域的应用进展 [J]. 中医药导报, 2008, 14(2): 80-82.
- [19] Inada K O P, Nunes S, Martínez-Blázquez J A, *et al.* Effect of high hydrostatic pressure and drying methods on phenolic compounds profile of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel and seed [J]. *Food Chem*, 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2019.125794.
- [20] 陈强, 苗文娟, 查靖, 等. 菊花干燥技术研究进展 [J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 359-362.
- [21] Xu M Y, Tian G F, Zhao C Y, *et al.* Infrared drying as a quick preparation method for dried *Tangerine Peel* [J]. *Int J Anal Chem*, 2017, 2017: 1-11.
- [22] 王曼玲, 胡中立, 周明全, 等. 植物多酚氧化酶的研究进展 [J]. 植物学通报, 2005, 22(2): 215-222.
- [23] 段金廛, 宿树兰, 严辉, 等. 药材初加工“发汗”过程及其酶促反应与化学转化机制探讨 [J]. 中草药, 2013, 44(10): 1219-1225.
- [24] 谭亚杰, 濮宗进, 唐于平, 等. 基于 UPLC-QTRAP[®]/MS² 方法评价不同干燥方式对益母草中化学成分的影响 [J]. 中草药, 2019, 50(7): 1576-1586.
- [25] Venkitasamy C, Brandl M T, Wang B, *et al.* Drying and decontamination of raw pistachios with sequential infrared drying, tempering and hot air drying [J]. *Int J Food Microbiol*, 2017, 246: 85-91.