



饶文霞,张敏,林菁,等.白及真空冻干法与烘干法工艺条件优化对比[J].黑龙江农业科学,2019(4):81-84.

白及真空冻干法与烘干法工艺条件优化对比

饶文霞¹,张敏²,林菁²,张开元¹,周康²,尹鸿翔²

(1.成都中医药大学药学院,四川成都611137;2.成都中医药大学民族医药学院,四川成都611137)

摘要:为考察白及饮片最佳干燥工艺,并与其他中药饮片干燥工艺的现代研究提供借鉴。采用变温电阻检测法测定白及共晶点;通过测量白及饮片在蒸制切片和生切片、厚度0.1和0.2 cm、烘干和真空冻干等8种工艺条件组合下的白及多糖含量及特性黏数,进一步测定饮片折干率,绘制折干率曲线,优选最佳因素,同时进行感官品质对比,确定出白及饮片的最佳干燥工艺。结果表明:白及饮片共晶点为 -11.6°C ;真空冻干法优化条件为0.2 cm生切片, -25°C 预冻2 h后采用真空冻干(-45°C 0.28 MPa)4 h,该饮片色泽洁白,片形平整,断面特征完好,感官品质最佳,适用于处方饮片;烘干法优化条件为0.2 cm蒸制切片, 60°C 恒温烘干2 h,该饮片虽然感官品质较差,但是多糖含量和特性黏数最高,适用于药厂投料。本文首次报道了白及共晶点,并确定了白及饮片两种干燥模式的最佳工艺条件,为《中国药典》白及标准的进一步完善,提供了重要的参考数据。

关键词:白及;真空冻干法;烘干法;共晶点;白及多糖;特性黏数

白及为兰科植物白及[*Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f.]的干燥块茎,具有收敛止血、消肿生肌的功效,用于咯血、吐血、外伤出血、疮痈肿毒、皮肤皲裂,已有2 000多年药用历史,主产贵州、四川、湖北、安徽、河南、浙江、陕西等地^[1-3]。不仅药用价值高,而且极具观赏价值,是我国现代医药工业和化妆品工业的重要原材料^[4]。在白及的质量标准控制方面,《中华人民共和国药典》2015年版I部对白及的质量控制仅有性状和薄层色谱鉴别,没有对白及中活性相关指标成分进行定量检测,目前国内外研究一般仅测定多糖含量1项来评价白及质量^[5-6]。《中国药典》对白及饮片干燥工艺记载为:洗净,润透,切薄片,晒干。该方法简单、模糊、无标准规程。而中药饮片的干燥方法对饮片内在和外在质量有着不同程度的影响,在炮制工艺的规范化研究中,必须对饮片的干燥工艺进行研究和规范干燥工艺参数^[7-8],而有关中药饮片现代干燥工艺的研究文献报道甚少。本文针对白及饮片干燥工艺存在的问题,结合现代干燥技

术手段,参考前人的研究工作基础,通过对比蒸制切片和生切片、切片厚度0.1和0.2 cm、烘干和真空冻干等不同工艺条件下的折干率、白及多糖含量、特性黏数等多项指标,优选白及饮片干燥工艺,得出白及饮片干燥的规范化工艺参数。该研究提升了白及饮片的干燥工艺技术水平,为《中国药典》白及标准的进一步完善,提供了重要的参考数据,也为中药饮片现代化干燥工艺的研究提供研究方法和思路。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 药材 白及,2017年1月采购于湖北省蕲春县白及种植基地,经成都中医药大学尹鸿翔副教授鉴定为白及[*Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f.]的块茎。

1.1.2 仪器与设备 DFA-100A手提式高速万能粉碎机(温岭市林大机械有限公司);BSA124S电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司);LABCONCO真空冷冻干燥机;WK-16小型切片机(山东青州市精诚医药装备制造有限公司);101-3-BS电热恒温鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械有限公司);TDZ5-WS台式低速离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司);DZKW-4电子恒温水浴锅(北京中兴伟业仪器有限公司);SB-5200D超声波清洗机(宁波新艺超声设备有限公司);RE-2000A旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);

收稿日期:2018-09-13

基金项目:国家自然科学基金项目(81573545,81001606);四川省崇州市现代农业创新驱动试点区(2015-CX00-00004-ZF);四川省教育厅项目(15ZB0102)。

第一作者简介:饶文霞(1994-),女,在读硕士,从事生药学研究。E-mail:1192884154@qq.com。

通讯作者:尹鸿翔(1979-),男,博士,副教授,从事中药及民族药资源可持续利用及质量评价研究。E-mail: hongxiangy@126.com。

V-1100D 型可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);常数毛细管粘度计(上海申谊玻璃制品有限公司);VC60B⁺ 数字兆欧表(西安北成电子有限责任公司);UT320A 迷你型单通道热电偶测温仪(优利德科技有限公司)。

1.1.3 试剂 硫酸(分析纯,四川西陇化工有限公司)、苯酚(分析纯,成都市科龙化工试剂厂)、无水乙醇(分析纯,成都市科隆化学制品有限公司)。5%苯酚溶液的配制:精密称取苯酚0.500 73 g,加纯化水稀释,完全溶解后,定容至100 mL,保存于棕色试剂瓶中,储存备用。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 2017 年 4 月于成都中医药大学将采集的白及药材洗净去根,通过测量白及饮片在蒸制切片和生切片、厚度 0.1 和 0.2 cm、烘干和真空冻干等 8 种工艺条件组合下的白及多糖含量及特性黏数,进一步测定饮片折干率,绘制折干率曲线,优选最佳因素,同时进行感官品质对比,确定出白及饮片的最佳干燥工艺。

1.2.2 测定项目及方法 白及多糖含量:白及 5 g 加入 50 mL 水,浸泡 90 min,90 ℃ 提取 90 min,重复 1 次,合并提取液浓缩至每毫升含原药材 1 g,调整醇浓度至 75%,静置 24 h,过滤,即得白及多糖^[9]。

精密称取 105 ℃ 干燥至恒重的 D-无水葡萄糖对照品 0.010 9 g,蒸馏水溶解后,定容至 10 mL,配置对照品溶液。

精密量取上述对照品溶液 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6 mL 于 10 mL 容量瓶中,分别加入 1 mL 5%苯酚溶液,5 mL 浓硫酸振摇,静置 30 min。加纯化水定容至 10 mL,冷却。在 490 nm 波长下测定吸光度,并绘制标准曲线。以葡萄糖的量($X, \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)为横坐标,吸光度(Y)为纵坐标,得回归方程 $Y = 42.679X + 0.0144 (R^2 = 0.9950)$,表明葡萄糖质量浓度在 4~16 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 吸光度呈良好的线性关系,即制备得到标准曲线。

参考赵宁方法学考察^[7],精密度、稳定性、重复性、加样回收率等各项指标均符合要求。

分别精密称取 8 个组下白及粗多糖 0.01 g,加纯化水溶解,定容于 10 mL 容量瓶中。吸取 1 mL 于 10 mL 容量瓶中,加入 1 mL 5%苯酚溶液,5 mL 浓硫酸,振摇,静置 30 min。加纯化水定容,冷却。采用紫外分光光度法^[11]在 490 nm

处测吸光度,计算粗多糖含量。

特性黏数:按 2015 年版《中国药典》附录 IV 乌氏毛细管粘度计测定法进行^[1]。

根据乌氏粘度计测量法,计算特性黏数的公式为:

特性黏数 $[\eta] = \ln \eta_r / c(1)$

式中, η_r 为 T/T_0 , T 为样品, c 为供试品溶液的浓度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

通过对 8 组白及供试品流出时间以及溶剂流出时间的测定,计算出不同浓度下对应的相对粘度 η_r ,然后再计算出 8 组供试品的 $[\eta]$ 。

1.2.3 饮片干燥工艺条件优化 白及饮片制备工艺:基于《中国药典》要求以及生产实际,一共设计了 8 种不同的饮片制备工艺,见表 1。

表 1 8 种不同饮片制备工艺

Table 1 Preparation process of 8 different pieces

序号 No.	饮片厚度 Piece thickness	蒸制/生切 Steaming/ raw cut	烘干法/冻干法 Drying/ lyophilization
1	0.1	蒸制	烘干
2	0.1	蒸制	冻干
3	0.2	蒸制	烘干
4	0.2	蒸制	冻干
5	0.1	生切	烘干
6	0.1	生切	冻干
7	0.2	生切	烘干
8	0.2	生切	冻干

蒸制透心的时间:5 min;烘干的温度:60 ℃;真空冻干机工作参数:−45 ℃ 0.28 MPa。

Steaming time: 5 min; drying temperature: 60 ℃; vacuum freeze dryer parameters: −45 ℃ 0.28 MPa.

共晶点测定及预冻温度确定:采用曹峰等^[10]测定共晶点方法,万用表作为电阻计,热电偶作为测温元件,在低温冰箱中冷冻完成,记录电阻值和温度变化,进行 3 次平行实验,取平均值,为共晶点。预冻温度设置应低于共晶点温度 10 ℃。

折干率测定及干燥时间确定:选取完好工整的生切 0.1 和 0.2 cm 切片,蒸制,称重,为鲜重;进行真空冻干和烘干,每 1 h 称量 1 次,直至恒重,制备折干率曲线。再根据中国药典 III 部测定恒重产品折干率,以计算合格品的干燥时间。

白及饮片真空冻干和烘干品感官品质对比:对比真空冻干和烘干品饮片的色泽、形态、断面特征、可粉碎性等指标。

1.2.4 数据分析 试验数据采用 SPSS 21.0 统计软件进行单样本 t 检验。

2 结果与分析

2.1 白及共晶点

测得白及共晶点温度在 $-11.6\sim-11.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 预冻温度一般是低于物料共晶点 $5\sim10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因此预冻温度应低于 $-21.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 结合冰箱实际功率, 确定预冻温度为 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。电阻法测量共晶点过程中,白及在 2 h 达到共晶点,选择预冻时间为 2 h。

2.2 不同工艺条件下白及的多糖含量

按上述对照品溶液和供试品溶液的制备方法制备供试品溶液和对照品溶液,用 5% 苯酚-硫酸溶液显色,测定,见表 2。由统计分析结果得知,第 3 组(0.2 cm、蒸制、烘干)多糖平均质量分数最高,第 1 组(0.1 cm、蒸制、烘干)多糖平均质量分数排第 2 位,第 8 组(0.2 cm、生切、冻干)多糖平均质量分数排第 3 位(排冻干法第一),组与组之间具有统计学意义($P<0.05$),组内 RSD 值均小于 3%。

表 2 白及药材多糖质量分数(n=3)

Table 2 Polysaccharide mass fraction of bletillae rhizoma(n=3)

序号 No.	饮片厚度 Piece thickness/cm	干燥条件 Dry conditions	平均质量分数(以 无水葡萄糖计) Mass fraction (Anhydroglucose) / %	Sig.
1	0.1	蒸制、烘干	28.42	0.00
2	0.1	蒸制、冻干	22.42	
3	0.2	蒸制、烘干	31.75	
4	0.2	蒸制、冻干	22.90	
5	0.1	生切、烘干	24.04	
6	0.1	生切、冻干	26.14	
7	0.2	生切、烘干	26.23	
8	0.2	生切、冻干	26.90	

2.3 白及多糖特性黏数分析

配制白及多糖溶液浓度为 $0.002\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 测量其特性黏数,结果见表 3。由分析结果可得出,组内 RSD 值均小于 3%,第 3 组(0.2 cm、蒸制、烘干)特性黏数最高,第 8 组(生切、0.2 cm、冻干)次之,组与组之间具有统计学意义($P<0.05$)。

表 3 白及药材特性黏数(n=3)

Table 3 Intrinsic viscosity of bletilla rhizoma(n=3)

序号 No.	饮片厚度 Piece thickness/cm	干燥条件 Dry conditions	T_0/s	T/s	η_r	平均特性黏数 Intrinsic viscosity/ $(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-2})$	P
1	0.1	蒸制、烘干	3.41	4.21	1.2346	105.081	0.00
2	0.1	蒸制、冻干	5.40	6.17	1.1426	66.398	
3	0.2	蒸制、烘干	3.41	4.56	1.3372	144.094	
4	0.2	蒸制、冻干	3.41	4.32	1.2669	117.988	
5	0.1	生切、烘干	5.40	6.05	1.1204	56.524	
6	0.1	生切、冻干	3.41	4.17	1.2229	100.281	
7	0.2	生切、烘干	5.40	6.81	1.2611	115.765	
8	0.2	生切、冻干	5.40	6.90	1.2778	122.195	

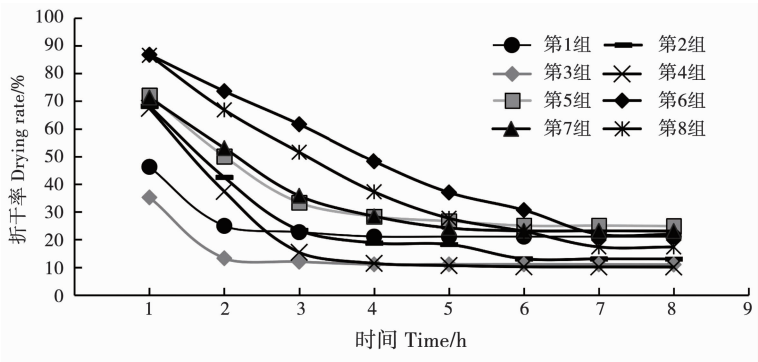


图 1 白及饮片折干率曲线

Fig. 1 Freeze-dried dryness curve of bletilla rhizoma

2.4 折干率曲线及干燥时间

根据干燥 8 h 恒重饮片折干率结果可知,第 3 组(0.2 cm、蒸制、烘干)第 2 h 折干率为 13.27%,计算含水量为 4.6%,最快达到药典折干率低于 15%的标准;第 8 组(生切、0.2 cm、冻干)第 4 h 折干率为 37.26%,计算含水量为 12.91%,达到药典含水量低于 15%的标准。由此确定了真空冻干法、烘干法的最佳工艺组合的合理干燥时间。

2.5 白及饮片外观性状比较

白及在不同的前处理方法下分别进行真空冻干和烘干干燥,经过真空冻干的饮片明显比烘干饮片洁白自然,片形平整,断面特征完好,便于从性状上判断药材真伪;烘干后的饮片由于颜色暗淡,卷曲,从性状上判断药材真伪难度更大。饮片色泽外观上,真空冻干优于烘干法,且真空冻干方法下,生切片色泽外观优于蒸制切片,商品卖相更好(图 2)。

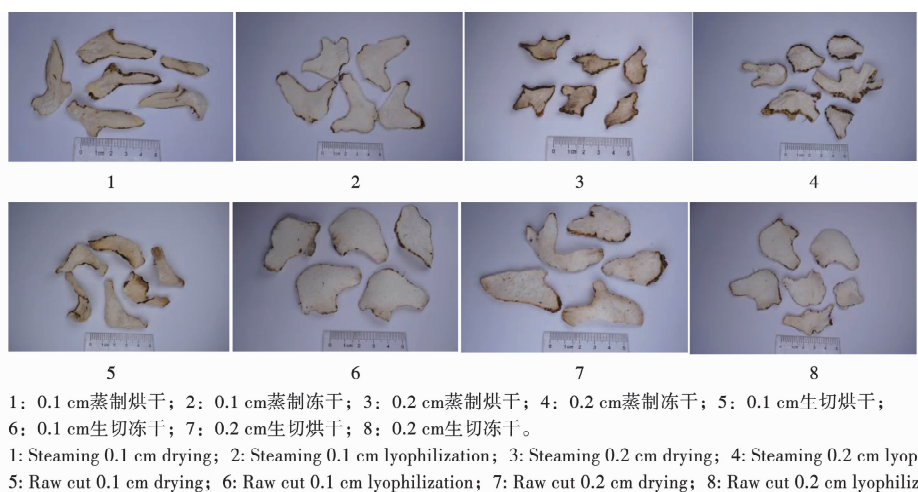


图 2 8 组白及饮片外观性状比较
Fig. 2 Comparison of sensory quality of 8 bletilla rhizoma dry samples

3 结论与讨论

共晶点是确定植物组织真空冻干条件的关键参数,一般植物体的共晶点在-15℃左右波动,但中药白及的共晶点从未有报道,本文首次测定其共晶点为-11.6℃,为白及饮片真空冻干工艺条件的确定提供了关键参数。

综上,通过对比真空冷冻干燥工艺和烘干工艺得出:烘干法优化条件为 0.2 cm 蒸制切片,60℃恒温烘干 2 h;真空冻干法优化条件为 0.2 cm 生切片,-25℃预冻 2 h 后采用真空冻干(-45℃ 0.28 MPa)4 h。药厂投料,宜采用 0.2 cm 蒸制烘干白及饮片;处方饮片,宜采用 0.2 cm 生切真空冻干饮片。生切片省去蒸制环节,节约了成本;真空冻干片无粘性,更利于中药配方颗粒的调配,更易成粉,粉质疏松洁白。真空冷冻干燥工艺和烘干工艺的对比研究将有效提升中药白及加工产业的技术水平,也为其他名贵中药材饮片的加工研究提供了借鉴,为《中国药典》白及标准的进一步完善,提供了重要的参考数据。

从第 4、5、6、7 组的数据可以知,白及多糖含量的高低与黏度并不一定呈正比关系。前人往往

采用多糖含量来标示白及黏度^[3],该方法的合理性值得商榷,白及黏性物质基础还需深入研究。

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: 103.
[2] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 8674.
[3] 曹建国. 白及胶研究概况[J]. 江西中医学院学报, 1996(3): 45-46.
[4] 李伟平, 何良艳, 丁志山. 白及的应用及资源现状[J]. 中华中医药学刊, 2012, 30(1): 158-160.
[5] 王爱民, 王永林, 郑林, 等. 白及药材中多糖的含量测定研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(21): 22-24.
[6] 魏绍云, 齐慧玲, 王继伦, 等. 苯酚-硫酸法测定白及多糖[J]. 天津化工, 2000(3): 35-36.
[7] 吴皓, 张永太. 厚朴饮片干燥工艺的考察[J]. 中药材, 2006(11): 1144-1146.
[8] 吴凤云, 邱丽莎, 崔秀明, 等. 白及品质特征影响因素研究[J]. 中国医院药学杂志, 2016(21): 1838-1844.
[9] 赵宁, 李伟泽, 张倩, 等. 白及多糖提取工艺优化[J]. 应用化工, 2015, 44(12): 2212-2215.
[10] 曹峰, 王俊凤, 亓振, 等. 电阻法测量纳豆菌生态制剂共晶点及共熔点[J]. 山东食品发酵, 2013(2): 30-32.
[11] 薛倩倩, 尹显梅, 尹鸿翔. 叠鞘石斛多糖抗氧化作用研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(12): 153-156.



孙兴荣, 卞景阳, 刘琳帅, 等. 黑柿子多酚的提取及抗氧化作用的研究[J]. 黑龙江农业科学, 2019(4): 85-89.

黑柿子多酚的提取及抗氧化作用的研究

孙兴荣, 卞景阳, 刘琳帅, 任翠梅, 杨 丽, 顾 鑫

(黑龙江省农业科学院 大庆分院, 黑龙江 大庆 163316)

摘要: 为优化黑柿子多酚的提取工艺, 并考察黑柿子多酚的抗氧化性能。以黑柿子为原料, 确定黑柿子多酚提取的最佳工艺, 并评价提取物体外抗氧化活性。在单因素试验结果的基础上, 以黑柿子多酚提取率为指标, 通过正交试验研究乙醇浓度、料液比、提取温度和提取时间 4 个因素对黑柿子多酚提取率的影响。结果表明: 在乙醇浓度 70%, 料液比 1:40, 提取温度 50 ℃, 提取时间 50 min 的条件下, 黑柿子多酚提取率可达 23.1 mg·g⁻¹。黑柿子多酚提取液对 DPPH 自由基的半清除质量浓度为 10.66 μg·mL⁻¹。表明黑柿子多酚具有较强的抗氧化作用。

关键词: 黑柿子; 多酚; 提取; 抗氧化

柿子隶属柿科(Ebenaceae)柿属(*Diospyros kaki* L.), 是多年生落叶果树。我国是柿子的原产国并且是世界上柿子的主要产区, 拥有悠久的

柿子栽培历史。柿树在山西、陕西、河南、河北、山东、云南广泛种植^[1]。柿子是一种优良的保健水果, 具有很高的药用价值和经济价值。柿子中 VC 含量较高, 传统中医认为柿果具有润肺、清热、化痰、止咳和解酒等功效, 可治疗热咳、吐血和口疮^[2]。柿子中含有的天然多酚类物质, 使其具有抗氧化、降低胆固醇、调节血糖、提高免疫力、抗癌、抗炎症等多重保健功效^[3]。

收稿日期: 2018-11-19

第一作者简介: 孙兴荣(1984-), 女, 硕士, 助理研究员, 从事作物栽培研究。E-mail: dqnkysxr@126.com。

通讯作者: 卞景阳(1980-), 男, 博士, 助理研究员, 从事作物栽培研究。E-mail: bjiy19800926@163.com。

Optimizing and Comparative of Vacuum Freeze-Drying and Drying Method of Bletillae Rhizoma Decoction Pieces

RAO Wen-xia¹, ZHAGN Min², LIN Jing², ZHANG Kai-yuan¹, ZHOU Kang², YIN Hong-xiang²

(1. College of Chinese Medicine, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China;

2. College of Ethnomedicine, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China)

Abstract: In order to investigate the best drying technology of bletillae rhizoma decoction pieces, and to provide reference for the modern research of drying technology of other traditional Chinese medicine decoction pieces. The polysaccharides content and intrinsic viscosity of bletillae rhizoma were determined in the combination of steaming and raw slices, thickness of 0.1 cm and 0.2 cm, drying and vacuum freeze-drying, and the drying rate of bletillae rhizoma was further determined, the curve of drying rate was drawn, the best factors were selected, and the sensory quality was compared to determine bletillae rhizoma and its slices. The results showed that the eutectic point of bletillae rhizoma decoction pieces was -11.6 ℃; the optimum conditions of vacuum freeze-drying were as follows 0.2 cm raw slices, pre-freezing at -25 ℃ for 2 hours and vacuum freeze-drying(-45 ℃=0.28 MPa) for 4 hours. The decoction pieces were white in color, flat in shape, well-sectioned, with the best sensory quality, and suitable for prescription slices; the optimum conditions of drying method were as follows 0.2 cm steaming slices, 60 ℃ constant temperature drying for 2 hours, although the decoction slices were clean and smooth in color. However, the sensory quality is poor, but the content of polysaccharide and intrinsic viscosity are the highest, which is suitable for pharmaceutical factory feeding. In this paper, the eutectic point of bletillae rhizoma was reported for the first time, and the optimum drying conditions of bletillae rhizoma decoction pieces were determined, which provided important reference data for the further improvement of bletillae rhizoma standard in Chinese Pharmacopoeia.

Keywords: bletillae rhizoma; vacuum freeze-drying; drying method; eutectic point; polysaccharide of bletillae rhizoma; characteristic viscosity