

## 4 讨论

由于超声作用引起的机械震荡和空化效应产生的微射流会促进提取剂固体表面扩散以及多糖分子从固体主体流向液相主体,从而提高了液相体积的效能,这种方法不仅不会改变有效成分的结构,还缩短了提取时间,提高了提取效率,节省了能源,已经得到广泛的应用。本研究是在超声辅助的基础上采用热水提取法,通过正交试验对水溶性茯苓多糖的提取工艺进行了优化,得到了最佳提取工艺。但是经过优化后的工艺提取率仍然很低,经查阅的文献上报道运用微波,酶法等方法提取水溶性茯苓多糖的得率也不高,制约了茯苓溶性多糖的进一步研究、应用和工业化生产,因此考虑利用其他提取方法来获得更高的提取率。

从HPSEC-MALLS-RI图谱分析显示茯苓多糖含有2种组分,依次称为组分A、组分B,组分A的 $M_w$ 为 $4.671 \times 10^6 (\pm 1.003\%)$ 且占总量的12.3%,而组分B的 $M_w$ 为 $6.144 \times 10^4 (\pm 2.466\%)$ ,含量较高,占总量的87.7%,两组分的分子量分布宽度( $M_w/M_n$ )皆 $<2$ ,说明其均一性良好。

## REFERENCES

- [1] LI J, HAN X H, LI Z H, et al. Isolation and determination of pachyman in *Poria cocos*(Schw.) wolf [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2000, 17(1):49-50.
- [2] WHO Expert Committee on Biological Standardization. Recommendations to assure the quality, safety and efficacy of group A meningococcal conjugate vaccines [S]. WHO Tech Rep Ser, 2011, 962: 115-171.
- [3] WHO Expert Committee on Biological Standardization. Recommendations to assure the quality, safety and efficacy of pneumococcal conjugate vaccines[S]. WHO Tech Rep Ser, 2013, 977: 91-153.
- [4] WHO. WHO position paper on Haemophilus influenzae type b conjugate vaccines [J]. Wkly Epidemiol Rec, 2006, 81(47): 445-452.
- [5] 左渠. 激光散射原理及在分子科学中的应用[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1994: 48, 229.
- [6] 耿艳. 简析多角度激光散射仪的原理及应用[J]. 科技创新与应用, 2013, (13): 52.
- [7] ZHONG X W, HUANG Q Q, XI T F. Determination of molecular weight and molecular weight distribution of chitosan by mals in conjunction with refractive index detector [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2006, 26(9): 1258-1260.
- [8] 张兆旺, 孙秀梅. 中药水提醇沉淀法应用中注意的问题[J]. 山东中医药大学学报, 1995, 19(6):421-422.
- [9] LIN R, ZHANG F D, HUANG B F, et al. Extraction process of sweet potato polysaccharide by ultrasonic [J]. Sub Agri Res(亚热带农业研究), 2005, 1(4): 66-68.
- [10] LIU S L, HUANG L D, GUO L Q, et al. Orthogonal design for optimization of ultrasonic extracting procedure for total saponins from Dioscoreae Nipponicae Rhizoma [J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药学), 2011, 28(2): 136-139.
- [11] YANG Y J, JIANG R Z, CHEN Y H, et al. Determination of sugars in heteropoly saccharide by phenol-sulfuric acid method [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2005(6):706-708.
- [12] LEE J H, HAN J A, LIM S T. Effect of pH on aqueous structure of maize starches analyzed by HPSEC-MALLS-RI system [J]. Food Hydrocoll, 2009, 23(7): 1935-1939.

收稿日期: 2016-01-28

## 不同年份、不同产地西红花药材的质量研究

任红<sup>1,3</sup>, 姚建标<sup>2</sup>, 金辉辉<sup>2</sup>, 王如伟<sup>1,2\*</sup> (1.浙江中医药大学药学院, 杭州 310053; 2.浙江康恩贝制药股份有限公司, 杭州 310051; 3.浙江现代中药与天然药物研究院有限公司, 杭州 310051)

**摘要:**目的 通过对不同年份、不同产地的西红花药材进行质量分析,评价储藏年份以及产地对药材质量的影响。方法 收集不同年份、不同产地的西红花药材,对其进行质量考察,主要包括药材鉴定和含量测定。结果 随着储存年份的延长,西红花药材有不同程度的褪色情况,且西红花总苷含量呈降低趋势;比较不同产地的西红花药材,结果发现,建德、上海产的西红花药材西红花总苷含量 $>10\%$ ,国外的西红花药材部分批次没有达到药典要求。结论 随着保存年份的增加,西红花药材的外观性状以及西红花苷含量会有较大改变,采取特殊的保存措施能抑制其含量的降低;且不同产地的西红花药材中西红花苷含量也不同,国产药材西红花苷含量较高,可能与加工和保存方法有关。

**关键词:** 不同年份; 不同产地; 西红花总苷

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2016)11-1405-04

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2016.11.012

作者简介: 任红,女,硕士 Tel: 13575711633  
(0571)87774668 E-mail: wangrw@conbagroup.com

E-mail: 563631415@qq.com

通信作者: 王如伟,男,博士,职教授级高工

Tel:

# Quality Study on Croci Stigma Collected in Different Years and Different Places

REN Hong<sup>1,3</sup>, YAO Jianbiao<sup>2</sup>, JIN Huihui<sup>2</sup>, WANG Ruwei<sup>1,2\*</sup> (1. Pharmacy College of Zhejiang Chinese Medicine University, Hangzhou 310053, China; 2. Zhejiang CONBA Pharmaceutical Co., Ltd., Hangzhou 310051, China; 3. Zhejiang Modern Traditional Chinese Medicine and Natural Medicine Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310051, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To evaluate the influence of the storage year and places of origin on the quality of medicinal materials through the quality analysis for the Croci Stigma of different years and different places. **METHODS** The Croci Stigma of different years and different places were collected to study the quality inspection, mainly including the identification and content determination of medicinal herbs. **RESULTS** As the extension of storage year, the Croci Stigma had faded in different degrees, and the total glycosides content of Croci Stigma showed a trend of decrease; Compared the Croci Stigma of different regions, the results showed that the total glycosides content of Croci Stigma made in Shanghai and Jiande were >10%, some batches of Croci Stigma abroad didn't reach the requirements of pharmacopoeia. **CONCLUSION** As the extension of storage year, the appearance of the Croci Stigma and the content of total glycosides in Croci Stigma will be a big change, while taking some special preservation measures can inhibit the decrease of its content; and the Croci Stigma glycosides content in different places are also different, domestic medicinal materials have higher glycosides content of Croci Stigma, which may be related to the processing and preservation methods.

**KEY WORDS:** different years; different places; crocins

西红花为鸢尾科植物番红花 *Crocus sativus* L. 的干燥柱头, 又称藏红花、番红花, 为中国药典 2015 年版一部所收载<sup>[1]</sup>。性味甘平; 具活血化瘀, 凉血解毒, 解郁安神之功效, 用于经闭、产后瘀阻、温毒发斑、忧郁痞闷、惊悸发狂等症<sup>[2]</sup>。西红花中主要成分为胡萝卜素及苷类等, 主要包括西红花苷-I、西红花苷-II、西红花苷-III<sup>[3]</sup>、胡萝卜素、红花苦苷、玉米黄质、原西红花素等, 其中西红花苷-I 和西红花苷-II 为其主要成分<sup>[4]</sup>。近年来, 随着对西红花化学成分和药理活性研究的深入, 发现其具有丰富的活性成分, 在治疗精神类疾病、动脉粥样硬化<sup>[5]</sup>、高血脂、高血压、糖尿病<sup>[6]</sup>、抗氧化、抗肿瘤<sup>[7]</sup>及改善记忆<sup>[8]</sup>等方面显示出潜在的药用价值<sup>[9]</sup>。西红花主产于欧洲及中亚地区, 现我国已有栽培<sup>[10]</sup>, 本实验研究了主产区建德自 1998-2012 年将近 14 年间的样本, 以及国内外代表性产区多个样本, 总体代表性强。这些样本的变化趋势, 对生产、采购高品质西红花具有极强的指导意义。结合实际测定情况, 总结出浙江产西红花的地域优势及正确的储存方式, 为西红花药材质量标准的提高及深入研究提供科学依据。

## 1 仪器与试剂

Agilent 1260 系列高效液相色谱仪, 配置 G1311B 四元泵, G4212B DAD 检测器, G1329B 自动进样器, Chemstation(Rev.C.01.05)色谱工作站(美国安捷伦公司); KQ-250DB 型超声仪(昆山市超声仪器有限公司); Sartorius BS 210S 型电子天平

(德国赛多利斯公司); R206B 型旋转蒸发仪(上海申生科技有限公司)。

西红花药材均由建德市三都西红花专业合作社提供, 符合中国药典 2015 年版(一部)西红花项下有关各项规定, 经浙江工业大学王平教授鉴定为番红花 *Crocus sativus* L. 的干燥柱头。西红花苷-I 对照品(批号: 111588-200501, 纯度: 92.4%), 西红花苷-II(批号: 11589-201103, 纯度: 92.6%)均购自中国食品药品检定研究院。色谱甲醇(Merck 公司); 二次重蒸水; 其余试剂均为分析纯。

## 2 方法<sup>[1]</sup>与结果

### 2.1 溶液的制备

**2.1.1 对照品溶液的制备** 取西红花苷-I 对照品、西红花苷-II 对照品适量, 精密称定, 加稀乙醇分别制成每 1 mL 含 30  $\mu\text{g}$  和 12  $\mu\text{g}$  的溶液, 即得。

**2.1.2 供试品溶液的制备** 取本品粉末(过 3 号筛)约 20 mg, 精密称定, 置 100 mL 棕色量瓶中, 加稀乙醇适量, 置冰浴中超声处理 20 min, 放至室温, 加稀乙醇稀释至刻度, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

### 2.2 色谱条件

色谱柱: Agilent XDB-C<sub>18</sub>(250 mm×4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ); 流动相: 甲醇-水(45:55); 等度洗脱 20 min; 流速: 1.0 mL·min<sup>-1</sup>; 柱温: 30  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样体积: 10  $\mu\text{L}$ ; 检测波长: 440 nm。按上述色谱条件, 分别精密吸取对照品溶液、供试品溶液各 10  $\mu\text{L}$ , 注入液相色谱仪。

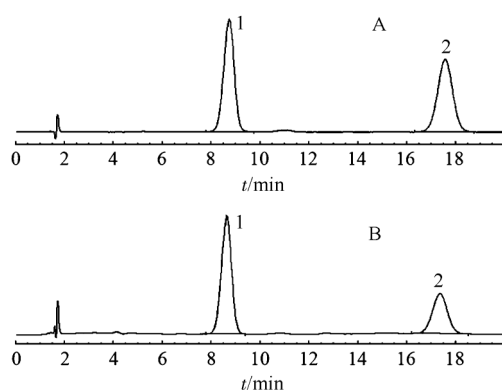


图1 高效液相色谱图

A-对照品溶液; B-供试品溶液; 1-西红花苷-I; 2-西红花苷-II。

Fig. 1 HPLC chromatograms

A-control solution; B-sample solution; 1-crocin -I; 2-crocin -II.

### 2.3 测定方法

按“2.2”项下色谱条件,分别精密吸取对照品溶液、供试品溶液各10 μL,注入液相色谱仪,测定,即得。本品按干燥品计算,含西红花苷-I ( $C_{44}H_{64}O_{24}$ ) 和西红花苷-II ( $C_{38}H_{54}O_{19}$ )的总量不得 $<10.0\%$ 。

### 2.4 不同年份样品测定

收集不同年份(1998-2012年)的建德产西红花药材进行质量分析,主要考察指标包括西红花苷含量及外观性状,结果见表1。

表1 不同年份建德产西红花质量分析( $n=11$ )

Tab. 1 The quality analysis on Croci Stigma collected in different years from Jiande( $n=11$ )

| 年份   | 西红花苷-I/% | 西红花苷-II/% | 总苷/%               | 色泽                  |
|------|----------|-----------|--------------------|---------------------|
| 1998 | 0        | 0         | 0                  | 已完全褪色 <sup>1)</sup> |
| 2000 | 0.1      | 0.06      | 0.15 <sup>1)</sup> | 已完全褪色 <sup>1)</sup> |
| 2001 | 3.06     | 1.03      | 4.09 <sup>1)</sup> | 略有褪色 <sup>1)</sup>  |
| 2003 | 2.2      | 0.72      | 2.92 <sup>1)</sup> | 略有褪色 <sup>1)</sup>  |
| 2004 | 6.08     | 2.04      | 8.12 <sup>1)</sup> | 正常                  |
| 2005 | 6.37     | 2.18      | 8.56 <sup>1)</sup> | 正常                  |
| 2006 | 9.59     | 3.13      | 12.72              | 正常                  |
| 2007 | 11.82    | 4.54      | 16.36              | 正常                  |
| 2010 | 10.98    | 3.00      | 13.98              | 正常                  |
| 2011 | 11.47    | 3.52      | 14.99              | 正常                  |
| 2012 | 16.34    | 5.09      | 21.43              | 正常                  |

注:药典标准西红花总苷含量 $\geq 10\%$ ; <sup>1)</sup>色泽异常或含量低于药典标准。

Note: The total content of crocins in pharmacopoeia criterion was  $\geq 10\%$ ;

<sup>1)</sup>colour and lustre was abnormal or content was lower than pharmacopoeia criterion.

通过对不同年份西红花质量分析,结果显示:

未作特殊保存的西红花药材,随着保存年份的延长,外观性状已发生较大改变,主要表现为

原先的暗红色变为浅红色甚至红色完全褪去,且褪色后的西红花未有特殊刺激性气味。

西红花的暗红色与其西红花苷含量呈正相关,随着颜色的褪去,西红花苷含量呈显著下降趋势。

建德产西红花在采用密闭或冷库保存等措施后,6~7年左右的西红花药材外观性状无显著差异,且总西红花苷含量仍能达到10%以上,符合现行药典标准要求。

不同年份药材西红花苷含量也存在一定波动,如2007年产生的西红花苷含量显著高于2010,2011年产药材;2012年产药材西红花总苷含量超过了20%。

### 2.5 不同产地样品测定

本研究对建德、上海、西班牙、伊朗和美国等产地的西红花药材进行质量分析,结果见表2。

表2 不同产地西红花质量分析( $n=5$ )

Tab. 2 The quality analysis of Croci Stigma collected in different places ( $n=5$ )

| 产地  | 年份   | 西红花苷-I/% | 西红花苷-II/% | 总苷/%               | 色泽 |
|-----|------|----------|-----------|--------------------|----|
| 建德  | 2007 | 11.82    | 4.54      | 16.36              | 正常 |
|     | 2010 | 10.98    | 3         | 13.98              | 正常 |
|     | 2011 | 11.47    | 3.52      | 14.99              | 正常 |
| 上海  | 2007 | 12.54    | 4.11      | 16.65              | 正常 |
|     | 2010 | 10.01    | 3.35      | 13.36              | 正常 |
|     | 2011 | 10.88    | 3.76      | 14.64              | 正常 |
| 伊朗  | 2007 | 9.08     | 2.54      | 11.62              | 正常 |
|     | 2010 | 5.48     | 1.19      | 6.67 <sup>1)</sup> | 正常 |
|     | 2011 | 9.37     | 2.71      | 12.08              | 正常 |
| 西班牙 | 2007 | 2.56     | 0.62      | 3.18 <sup>1)</sup> | 正常 |
|     | 2010 | 10.26    | 3.29      | 13.55              | 正常 |
|     | 2011 | 9.48     | 2.79      | 12.26              | 正常 |
| 美国  | 2007 | 1.16     | 0.68      | 1.84 <sup>1)</sup> | 正常 |
|     | 2010 | 8.22     | 1.96      | 10.18              | 正常 |
|     | 2011 | 9.98     | 1.79      | 11.77              | 正常 |

注:药典标准西红花总苷含量 $\geq 10\%$ ; <sup>1)</sup>色泽异常或含量低于药典标准。

Note: The total content of crocins in pharmacopoeia criterion was  $\geq 10\%$ ;

<sup>1)</sup>colour and lustre was abnormal or content was lower than pharmacopoeia criterion.

从不同产地的样品比较情况看,结果相差较大,建德、上海产西红花中西红花总苷含量相对较高,而伊朗、西班牙、美国产西红花中西红花总苷含量相对较低,且均有不符合药典标准的样品,可能是由于不同产地样品之间的加工以及保存方式差异所导致。

### 3 讨论

实验结果表明,我国西红花产区浙江建德及上海所产西红花中主要有效成分均符合中国药典2015年版规定,西红花总苷含量不少于10%;5个产地西红花中西红花苷-I、西红花苷-II与总苷含量均存在显著差异,建德产西红花中西红花总苷含量较高,美国西红花总苷含量相对较低。本实验同时收集了1998—2012年间建德产西红花样品,结果显示,不同年份西红花总苷含量存在波动,西红花总苷含量随着年限延长总体呈降低趋势。

不同产地中,国产西红花中有效成分含量较高。可能是由于不同产地样品之间的加工以及保存方式差异所导致。不同干燥方式可能对西红花苷含量有一定影响,前期试验研究发现,冻干药材总西红花苷含量较烘干药材高,可见干燥温度对药材有效成分含量有一定影响。

实验前期还考察了西红花在强光、高温、高湿条件下的性状及有效成分的变化情况,结果显示,无论在强光、高温还是高湿条件下,西红花苷-I、西红花苷-II含量都会随着放置时间的增加而显著下降,西红花苷-I的趋势更为明显。建议西红花药材贮存在阴凉、干燥处,避光、密闭保存。

本实验通过比较不同产地及不同年份的西红花药材中有效成分含量及外观性状,结合前期试验研究,筛选出国产西红花药材的质量优势,并得出了西红花的适宜贮藏条件,为西红花的质量提高及深入研究提供参考。

### REFERENCES

- [1] 中国药典.一部[S].2015:129.
- [2] YAO J B, JIN H H, HE H H, et al. Study on specific chromatograms of *Crocus sativus* and authenticity identification [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2015, 46(9): 1378-1380.
- [3] ZHAN F, LI C, HAN Y P. Optimization of extraction of crocin from *Crocus Sativus* L. by orthogonal regression design [J]. *Chin J Mod Appl Pharm*(中国现代应用药学), 2011, 28(8): 729-731.
- [4] QIAN Y, XU J F, ZHU C, et al. Determination of crocus I and crocus II in saffron [J]. *Food Safe Qual Detec Technol*(食品安全质量检测学报), 2015, 6(7): 2822-2826.
- [5] CAI H L, LIU Y H, LIU N N. Effects of crocetin on serum lipid and expression of LOX-1 in atherosclerosis rats [J]. *China J Mod Med*(中国现代医学杂志), 2011, 13(10): 3-5.
- [6] ZHU F P, LV W Q, ZHANG Q L, et al. Comparison of the active component contents in *crocus sativus* and their correlation with site condition [J]. *Zhejiang JITCWM*(中国中西医结合杂志), 2015, 25(4): 345-349.
- [7] LIU H L, FENG J Y, WANG Z S, et al. Preparative separation of crocins with high color value from gardenia fruits [J]. *Chin J Mod Appl Pharm*(中国现代应用药学), 2013, 30(12): 1315.
- [8] ZHANG X Y, YU J, ZHANG X J, et al. Effect of crocin-I on learning, memory, and expression of SIRT1 in hippocampus of rats under acute hypoxia [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2013, 44(10): 1314-1317.
- [9] WANG P, TONG Y P, TAO L X, et al. Research progress on chemical constituents of *Crocus sativus* and their pharmacological activities [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药), 2014, 45(20): 3015-3023.
- [10] 杨丹丹, 张家鑫, 吴小鹏, 等. 西红花药理作用的研究进展 [J]. *中国民族民间医药*, 2011, 20(13): 45-46.

收稿日期: 2016-04-16

## 中药小通草质量控制的探索性研究

张纯, 金小燕, 陈叶青, 俞秀, 李建国, 金佩芬<sup>\*</sup>(嘉兴市食品药品检验检测院, 浙江 嘉兴 314001)

**摘要:**目的 通过对中药小通草现行质量标准检验及探索性研究,探索新的质量控制方法并提出相关建议。**方法** 在现行国家质量标准检验基础上,开展了薄层鉴别,总灰分测定和砷、汞含量测定3个探索性试验。**结果** 小通草薄层鉴别结果与2015版药典现行标准检验结果相一致;掺杂增重后的小通草总灰分(13.92%~28.42%)显著高于正品小通草的总灰分(1.72%~2.98%);建立了原子荧光光谱法测定小通草中砷、汞含量的方法。该法对砷、汞的最低检出限分别为0.015 5 ng·mL<sup>-1</sup>和0.009 4 ng·mL<sup>-1</sup>,加样回收率( $n=9$ )分别为102.3%和103.7%。**结论** 薄层鉴别法适用于小通草正伪品的鉴别,可作为现行质量标准方法的补充之一;通过总灰分测定能够鉴别掺杂小通草;砷、汞含量测定方法的建立可为保障小通草安全性提供参考。

**关键词:** 小通草; 质量控制; 探索性研究; 薄层鉴别; 总灰分测定; 砷; 汞

**作者简介:** 张纯,女,硕士,主管药师 Tel: 18767317691 E-mail: zhangchun\_0324@163.com <sup>\*</sup>通信作者: 金佩芬,女,主任中药师 Tel: (0573)83388070 E-mail: 505269416@qq.com