

生姜皮干燥工艺规范化及质量标准研究[△]

梁清光^{1*}, 赵斌², 孟江^{1#}, 张村³, 王淑美¹(1.广东药科大学中药学院, 广州 510006; 2.中山火炬职业技术学院生物医药系, 广东中山 528436; 3.中国中医科学院中药研究所, 北京 100700)

中图分类号 R283 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2017)22-3106-04

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2017.22.22

摘要 目的:优化生姜皮的干燥工艺,建立生姜皮的质量标准。方法:以含水量7%~13%为干燥程度控制标准,在50、60、70、80、90℃温度下分别对生姜皮干燥不同时间(0.5~10.0 h)后取样测定含水量,筛选各温度下的最优干燥时间;再测定各温度下最优干燥时间所得样品中6-姜辣素、8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚的含量,以此4种姜酚成分含量为指标优化生姜皮的干燥温度及干燥时间并进行验证试验;以最优工艺对10个不同产地的生姜皮进行干燥后测定其含水量、总灰分、水溶性浸出物、挥发油、6-姜辣素、8-姜酚、10-姜酚,据此建立质量标准。结果:生姜皮在50、60、70、80、90℃温度下的干燥时间分别确定为10.0、4.2、2.6、1.5、1.1 h;其中,最优干燥工艺为50℃干燥10.0 h;验证试验中,6-姜辣素、8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚含量的RSD分别为1.46%、1.09%、1.35%、1.12%(n=3)。生姜皮的质量标准建议定为总灰分不得过18.0%,水溶性浸出物、挥发油、6-姜辣素、8-姜酚、10-姜酚分别不得少于18.0%、1.30%、0.730%、0.060%、0.100%。结论:优化的生姜皮干燥工艺合理可靠,稳定性好,方法简便,为规范生姜皮饮片的干燥工艺和质量标准提供了科学依据;建立的生姜皮质量标准可行。

关键词 生姜皮;干燥工艺;质量标准;姜酚;含水量

Study on the Standardization of Drying Technology and Quality Standard of *Zingiber officinale* Peel

LIANG Qingguang¹, ZHAO Bin², MENG Jiang¹, ZHANG Cun³, WANG Shumei¹(1.School of TCM, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China; 2.Dept. of Biomedicine, Zhongshan Torch Polytechnic, Guangdong Zhongshan 528436, China; 3.Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To optimize the drying technology of *Zingiber officinale* peel and establish its quality standard. METHODS: Moisture content was determined in samples after being dried for different time (0.5-10.0 h) under 50, 60, 70, 80, 90 °C. Optimal drying time under each temperature was screened by using moisture content of 7%-13% as dryness for controlling standard. Then contents of 6-gingerol, 8-gingerol, 6-shogaol, 10-gingerol in samples dried for optimal drying time under different temperatures were measured, using the 4 gingerol contents as indexes to optimize the drying temperature and time. And verification test was conducted. The moisture, total ash, water soluble extract, volatile oil, 6-gingerol, 8-gingerol and 10-gingerol of *Z. officinale* peel from 10 different producing areas were detected to establish quality standard after being dried with the optimal technology. RESULTS: The drying time of *Z. officinale* peel under 50, 60, 70, 80, 90 °C was determined as 10.0, 4.2, 2.6, 1.5, 1.1 h, respectively. The optimal drying technology was 50 °C drying for 10.0 h. Verification test showed RSDs of 6-gingerol, 8-gingerol, 6-shogaol, 10-gingerol contents were 1.46%, 1.09%, 1.35%, 1.12% (n=3), respectively. The quality standard of *Z. officinale* peel was suggested that total ash was no more than 18.0%; water soluble extract, volatile oil, 6-gingerol, 8-gingerol, 10-gingerol were respectively no less than 18.0%, 1.30%, 0.730%, 0.060%, 0.100%. CONCLUSIONS: The optimized drying technology of *Z. officinale* peel is reasonable, reliable, stable and simple, which provides a scientific basis for standardizing the drying technology and quality standard of *Z. officinale* peel. The established quality standard is feasible.

KEYWORDS *Zingiber officinale* peel; Drying technology; Quality standard; Gingerol; Moisture content

[△] 基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.81102809);国家药典委员会-全国中药饮片炮制规范(第二批)研究项目(No.2015-YP-45)

* 硕士研究生。研究方向:中药炮制与质量标准研究。电话:020-39352169。E-mail:1018990276@qq.com

通信作者:教授,博士。研究方向:中药炮制及饮片质量标准研究。电话:020-39352169。E-mail:jiangmeng666@126.com

生姜皮为姜科植物姜(*Zingiber officinale* Rose.)的新鲜根茎的外皮^[1],味辛,性凉,归脾、肺经,具有行水消肿的功效,常用于治疗水肿初起、小便不利^[2]。关于生姜皮干燥工艺,尚未见相关的文献报道,其干燥温度、干燥时间等均未见明确量化规定,而大多为诸如“洗净,刮取

皮层,干燥,筛去灰屑^[3]”等笼统性描述,因此难以保证饮片质量和药效的稳定性。为了优化生姜皮干燥工艺,并客观全面地反映生姜皮的质量,本试验以生姜皮含水量7%~13%为干燥程度控制标准,以2015年版《中国药典》(一部)生姜饮片^[1]项下的检测成分6-姜辣素、6-姜烯酚、10-姜酚及生姜中的另一种活性成分6-姜烯酚为指标,优化生姜皮的干燥工艺,并对经优化工艺干燥后的生姜皮的水分、总灰分、浸出物、挥发油、6-姜辣素、8-姜酚、10-姜酚进行测定,为生姜皮的干燥工艺规范化和质量标准的建立提供科学依据。

1 材料

1.1 仪器

LC-20AT 高效液相色谱仪(日本岛津公司);XB-C₁₈ 色谱柱[月旭科技(上海)股份有限公司];BP211D 十万分之一电子天平(德国 Sartorius 公司);KQ-300DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);JP-150A 高速多功能粉碎机(永康市久品工贸有限公司);DIIG-9140A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);SX2-4-10 高温箱形电炉(上海博迅实业有限公司医疗设备厂)。

1.2 药材、对照品与试剂

生姜产地分别为广东广州(采购日期:2016-12-04)、广东湛江(采购日期:2016-12-03)、广东清远(采购日期:2016-12-10)、湖南怀化(采购日期:2016-12-03)、山东莱芜(采购日期:2016-12-09)、河南信阳(采购日期:2016-12-20)、湖北恩施(采购日期:2016-12-09)、云南昆明(采购日期:2016-11-23)、江西赣州(采购日期:2016-11-24)、广西南宁(采购日期:2016-12-02),经广东药科大学刘基柱副教授鉴定为姜科植物姜的新鲜根茎。将生姜洗净,削取外皮即得生姜皮药材;6-姜辣素、8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚对照品(成都克洛玛生物科技有限公司,批号分别为:140827、150422、160912、160520,纯度:均大于98%);乙腈、磷酸为色谱纯;水为屈臣氏蒸馏水;其余试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 姜酚成分含量测定

2.1.1 色谱条件 Ultimate™ XB-C₁₈(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:乙腈-0.2%磷酸水(70:30);检测波长:280 nm;柱温:30 ℃;流速:0.6 mL/min;进样量:10 μL。取“2.1.2”项下混合对照品溶液和“2.1.3”项下供试品溶液(产地:云南昆明)进样分析。色谱图见图1。

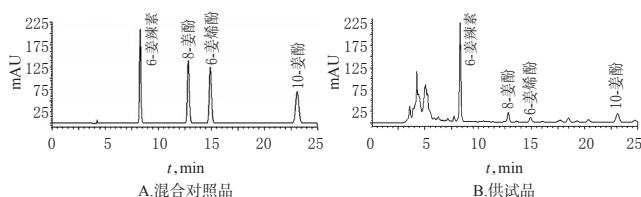


图1 高效液相色谱图

Fig 1 HPLC chromatograms

2.1.2 标准曲线绘制 分别取6-姜辣素、8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚对照品适量,精密称定,置于2 mL量瓶中,加入甲醇,定容至刻度,制备成4.00、8.05、4.50、4.74 mg/mL的对照品溶液。分别精密量取6-姜辣素、6-姜烯酚、10-姜酚对照品溶液5、15、25、35、45、60、75 μL以及8-姜酚3、9、15、21、27、36、45 μL分别置于1 mL量瓶中,加甲醇定容至刻度,即得混合对照品溶液,按“2.1.1”项下色谱条件进样10 μL,记录峰面积。以各姜酚质量浓度为横坐标(x)、峰面积为纵坐标(y)进行线性回归,得回归方程分别为6-姜辣素: $y=10^6x-88\ 929$ ($R^2=0.999\ 9$),线性范围为0.02~0.30 mg/mL;8-姜酚: $y=9\ 111\ 170x-85\ 251$ ($R^2=0.999\ 9$),线性范围为0.02~0.36 mg/mL;6-姜烯酚: $y=9\ 817\ 990x-85\ 913$ ($R^2=0.999\ 9$),线性范围为0.02~0.34 mg/mL;10-姜酚: $y=7\ 833\ 290x-73\ 825$ ($R^2=0.999\ 9$),线性范围为0.02~0.36 mg/mL。

2.1.3 供试品溶液制备 取干燥后的生姜皮样品,粉碎,过2号筛(24目),精密称取0.5 g粉末置于25 mL具塞锥形瓶中,精密加入20 mL甲醇,称定,超声(功率:300 W,频率:25 kHz)提取40 min,用甲醇补足质量,摇匀,过0.22 μm滤头,转入自动进样瓶,4 ℃冰箱保存,备用。

2.1.4 精密度考察 取生姜皮粉末(产地:云南昆明),按“2.1.3”项下方法制备供试品溶液,连续进样6次,测定6-姜辣素、8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚的峰面积,RSD分别为2.62%、1.12%、0.26%、0.60%($n=6$),表明仪器精密密度良好。

2.1.5 稳定性考察 取生姜皮粉末(产地:云南昆明),按“2.1.3”项下方法制备供试品溶液,分别于0、2、4、8、12、24 h进样测定6-姜辣素、8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚的含量,RSD分别为2.66%、2.28%、0.89%、1.09%($n=6$),结果表明供试品溶液在24 h内稳定。

2.1.6 重复性考察 取同一干燥条件下的生姜皮粉末(产地:云南昆明)约0.5 g,共6份,按“2.1.3”项下方法制备供试品溶液,进样测定6-姜辣素、8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚的含量,RSD分别为2.35%、1.91%、1.22%、1.03%($n=6$),结果表明方法的重复性良好。

2.1.7 加样回收率试验 精密称取已知含量的生姜皮粉末(产地:云南昆明)(6-姜辣素含量为11.318 μg/mg,8-姜酚含量为2.374 μg/mg,6-姜烯酚含量为0.667 μg/mg,10-姜酚含量为4.437 μg/mg)6份,每份约0.25 g,分别置于具塞锥形瓶中,精密加入质量浓度为4 mg/mL的6-姜辣素对照品溶液0.7 mL、8.05 mg/mL 8-姜酚对照品溶液0.07 mL、4.5 mg/mL 6-姜烯酚对照品溶液0.04 mL、4.74 mg/mL 10-姜酚对照品溶液0.24 mL,再分别加甲醇定容至20 mL。称定,超声(功率:300 W,频率:25 kHz)提取40 min,用甲醇补足质量,摇匀,过0.22 μm滤头,进样测定。结果,加样回收率分别为100.25%、101.17%、

99.77%、100.87% (RSD分别为2.91%、2.11%、1.98%、1.76%, $n=6$)。

2.2 干燥工艺优化

2.2.1 干燥条件初步试验 参考文献[4-7],选择50、60、70、80、90℃为干燥温度,以含水量7%~13%为干燥程度控制标准。将鲜生姜(产地:云南昆明)削下外皮,依次取适量(约50 g)均匀平铺于干燥铁盘,放进烘箱干燥,依次将温度设置为50、60、70、80、90℃。根据生姜皮的外观状态,在各温度条件下取样,各温度下取样时间点分别为5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 h(50℃),2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5 h(60℃),1.5、2.0、2.5、3.0 h(70℃),1.0、1.5、2.0、2.5 h(80℃),0.5、1.5、2.0 h(90℃)。采用2015年版《中国药典》(四部)通则0832中第四法(甲苯法)^[8]测定含水量,结果见表1。

表1 不同干燥条件下各样品含水量

Tab 1 Moisture content of samples under different drying conditions

取样时间点, h	含水量, %				
	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃
0.5	-	-	-	-	64.15
1.0	-	-	-	25.63	14.22
1.5	-	-	45.62	12.32	3.92
2.0	-	53.51	37.20	4.64	-
2.5	-	48.13	13.55	3.95	-
3.0	-	40.53	5.56	-	-
3.5	-	28.63	-	-	-
4.0	-	13.64	-	-	-
4.5	-	4.80	-	-	-
5.0	31.29	-	-	-	-
6.0	23.83	-	-	-	-
7.0	19.45	-	-	-	-
8.0	16.11	-	-	-	-
9.0	13.39	-	-	-	-
10.0	10.61	-	-	-	-

注:“-”表示未测

Note:“-” means not measured

由表1可知,50℃干燥10.0 h以及80℃干燥1.5 h,生姜皮含水量符合要求,其余条件下含水量均不符合要求。在此基础上,再在60、70、90℃温度下分别干燥4.2、2.6、1.1 h,测得含水量分别为9.78%、10.13%、10.90%。因此,可确定50、60、70、80、90℃的干燥时间分别为10.0、4.2、2.6、1.5、1.1 h。

2.2.2 工艺优化 将鲜生姜(产地:云南昆明)削取外皮,依次取适量(约50 g)均匀平铺于干燥铁盘,放进烘箱,依次将温度设置为50、60、70、80、90℃,每个温度5批,分别干燥10.0、4.2、2.6、1.5、1.1 h。以6-姜辣素、8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚含量为指标,优化生姜皮的干燥工艺。按“2.1.3”项下方法制备供试品溶液,按“2.1.1”项下色谱条件测定姜酚成分的量,计算各样品中各成分的含量(样品中某成分的量/样品量×100%)。采用SPSS 21.0软件进行统计学分析,多组均值比较采用单因素方差分

析,组间两两比较采用LSD-*t*检验,以 $P<0.05$ 为差异有统计学意义,结果见表2。

表2 不同干燥条件下各姜酚成分含量

Tab 2 Content of different gingerols under different drying conditions

姜酚成分	温度,℃	含量, %					均值, %
		1	2	3	4	5	
6-姜辣素	50	1.059	1.037	1.083	1.098	1.132	1.082 ^{ad}
	60	0.846	0.985	0.882	0.792	0.964	0.894 ^c
	70	0.781	1.058	0.902	0.902	0.896	0.908 ^c
	80	0.849	0.857	0.776	0.873	0.868	0.844 ^c
	90	1.040	0.956	0.936	0.880	0.923	0.947
8-姜酚	50	0.227	0.222	0.229	0.224	0.237	0.228 ^{bd}
	60	0.182	0.207	0.189	0.171	0.213	0.192 ^c
	70	0.164	0.219	0.187	0.184	0.183	0.187 ^c
	80	0.176	0.183	0.165	0.184	0.185	0.179 ^c
	90	0.197	0.182	0.177	0.177	0.184	0.183 ^c
6-姜烯酚	50	0.065	0.065	0.065	0.065	0.067	0.065 ^{bd}
	60	0.057	0.060	0.059	0.055	0.062	0.059 ^{ad}
	70	0.050	0.056	0.054	0.054	0.053	0.053 ^{ab}
	80	0.053	0.053	0.052	0.054	0.054	0.053 ^{ab}
	90	0.061	0.057	0.056	0.058	0.058	0.058 ^{ad}
10-姜酚	50	0.424	0.410	0.424	0.417	0.444	0.424 ^{bd}
	60	0.328	0.381	0.344	0.306	0.393	0.350 ^c
	70	0.302	0.420	0.352	0.345	0.345	0.353 ^c
	80	0.322	0.349	0.312	0.348	0.355	0.337 ^c
	90	0.373	0.338	0.327	0.329	0.344	0.342 ^c

注:与50℃比较,^a $P<0.05$;与60℃比较,^b $P<0.05$;与70℃比较,^c $P<0.05$;与80℃比较,^d $P<0.05$

Note: vs. 50℃, ^a $P<0.05$; vs. 60℃, ^b $P<0.05$; vs. 70℃, ^c $P<0.05$; vs. 80℃, ^d $P<0.05$

姜酚成分的化学性质不稳定,在干燥的过程中会部分损失,干燥温度和干燥时间对其均有影响。由表2可知,50℃干燥时姜酚成分损失比较少;而其余4个温度从整体水平来看,虽然干燥时间较短,但随着温度逐渐上升,姜酚成分含量呈下降趋势。同时通过组间差异性分析结果发现,与50℃比较,除90℃干燥时6-姜辣素含量差异不显著外,其余各温度下干燥后的姜酚成分含量均差异较大;而与60、70、80℃比较,除6-姜烯酚含量差异较大外,其余各温度干燥后的姜酚成分含量差异均不明显。为了使具有药效作用的姜酚成分含量处于较高水平,可确定50℃干燥10.0 h为生姜皮最优干燥工艺。

2.2.3 工艺验证 为考察该工艺的合理性、稳定性,采用优化得到的工艺条件分别炮制3批(每批约100 g)进行验证试验。结果,测得6-姜辣素、8-姜酚、6-姜烯酚、10-姜酚的平均含量分别为1.081%、0.227%、0.064%、0.421% (RSD分别为1.46%、1.09%、1.35%、1.12%, $n=3$),表明该工艺稳定可行。

2.2.4 质量标准的建立 采用“2.2.2”项下确定的最优干燥工艺对10个不同产地共10批生姜皮进行干燥,依据2015年版《中国药典》(四部)通则0832中第四法(甲苯法)、通则2302(灰分测定法)、通则2201中热浸法、通则2204(挥发油测定法)^[8]以及2015年版《中国药典》

(一部)生姜饮片项下方法^[1],对干燥后生姜皮的含水量、总灰分、水溶性浸出物、挥发油、6-姜辣素、8-姜酚、10-姜酚进行测定($n=3$),结果见表3。

表3 不同产地生姜皮含水量、总灰分、水溶性浸出物、挥发油、6-姜辣素、8-姜酚、10-姜酚测定结果($n=3$)

Tab 3 Determination result of moisture, total ash, water soluble extract, volatile oil, 6-gingerol, 8-gingerol and 10-gingerol of *Z. officinale* peel in different areas($n=3$)

序号	产地	含水量, %	总灰 分,%	水溶性浸 出物,%	挥发 油,%	6-姜辣 素,%	8-姜酚, %	10-姜酚, %
1	广东广州	9.58	12.88	22.90	1.60	1.031	0.078	0.159
2	湖南怀化	8.39	16.66	22.72	1.64	0.615	0.055	0.098
3	河南信阳	7.60	16.99	20.68	1.22	1.175	0.098	0.100
4	广东清远	8.40	14.88	22.16	1.55	0.999	0.077	0.161
5	山东莱芜	7.60	11.16	25.93	1.38	0.509	0.040	0.100
6	江西赣州	8.99	14.35	25.00	1.49	1.149	0.093	0.160
7	广东湛江	7.39	20.13	20.88	1.91	0.916	0.074	0.142
8	湖北恩施	8.78	17.98	25.12	1.80	0.897	0.070	0.161
9	云南昆明	9.79	13.65	24.66	1.66	1.082	0.132	0.123
10	广西南宁	10.19	12.51	20.17	1.45	0.734	0.055	0.073

根据表3测定结果,10批生姜皮含水量符合7%~13%的要求;按10批生姜皮总灰分的平均值上浮20%、水溶性浸出物、挥发油、6-姜辣素、8-姜酚、10-姜酚的平均值下浮20%计算^[9],可建议生姜皮的质量标准为:总灰分不得过18.0%,水溶性浸出物、挥发油、6-姜辣素、8-姜酚、10-姜酚分别不得少于18.0%、1.30%、0.730%、0.060%、0.100%。

3 讨论

鉴于生姜皮的制备工艺尚未标准化,笔者参考2015年版《中国药典》“取净生姜,削取外皮”^[1]的描述,用刀片将生姜皮轻轻削取,控制鲜生姜皮厚度在0.05~0.10 mm之间,从而保证后续试验建立在可控的基础上。

在预试验中,笔者发现低温时生姜皮失水速率较慢,但随着温度的升高,失水速率越来越快;且在干燥过程中,根据生姜皮的外观状态,可大致判断其含水量范围。因此,在摸索干燥条件时,可结合生姜皮外观状态以及失水速率进行取样。在50℃温度时,可在干燥5 h后取样测定含水量,且每1 h取1次;而在温度为60、70、80、90℃时,失水速率较50℃条件下逐渐加快,结合生姜皮外观状态,可分别在干燥2.0、1.5、1.0、0.5 h后取样测定含水量,且每0.5 h取1次。

研究证实,6-姜辣素、10-姜酚、8-姜酚、6-姜烯酚均具有多方面的生物活性^[10-11]。因此,笔者以含水量7%~13%为干燥程度控制标准,以6-姜辣素等4种姜酚成分

含量为客观指标,优化生姜皮的干燥工艺条件,使其建立在全面客观的评价基础上。

2015年版《中国药典》(一部)^[1]对生姜皮的干燥条件未作明确规定,也无质量标准内容,因此,难以保证生姜皮饮片的质量以及临床疗效的稳定性。本文优化后的生姜皮干燥工艺为50℃干燥10.0 h,并建议将总灰分定为不得过18.0%,水溶性浸出物、挥发油、6-姜辣素、8-姜酚、10-姜酚分别定为不得少于18.0%、1.30%、0.730%、0.060%、0.100%,从而可保证生姜皮饮片的质量以及临床疗效的稳定性。另外,本文优化的干燥工艺以及建立的质量标准合理可行、结果稳定,而且所需设备简单、操作性强,测量方法较为常用,适宜于大规模工业化生产;同时,本研究结果也为生姜皮的后续色谱指纹图谱研究提供了基础。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:101.
- [2] 叶定江,原思通. 中药炮制学辞典[M].上海:上海科学技术出版社,2005:464.
- [3] 湖南省食品药品监督管理局. 湖南省中药饮片炮制规范[S].长沙:湖南科学技术出版社,2010:401.
- [4] 张钟,刘晓明. 不同干燥方法对生姜粉物理性质的影响[J]. 农业工程学报,2005,21(11):194-196.
- [5] 朱恩俊. 生姜粉加工及品质指标的测定[J]. 中国调味品,2009,34(1):72-74.
- [6] 王强伟,史先振, Md Ramim Tanver Rahman, 等. 不同干燥工艺对生姜中5种姜辣素含量的影响[J]. 食品与发酵工业,2015,41(8):97-100.
- [7] 龚千锋. 中药炮制学[M].北京:中国中医药出版社,2012:104.
- [8] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[S]. 2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:103-105、202-204.
- [9] 肖培云,杨永寿,刘光明. 云南琵琶甲药材的质量标准研究[J]. 中国药房,2012,23(7):627-629.
- [10] 黄雪松,宴日安,吴建中. 姜酚的生物活性述评[J]. 暨南大学学报(自然科学与医学版),2005,26(3):434-439.
- [11] Hitomi S, Ono K, Matsumoto C, et al. [6]-gingerol and [6]-shogaol, active ingredients of the traditional Japanese medicine hangeshashinto, relief oral ulcerative mucositis-induced pain via action on Na⁺ channels[J]. *Pharmacol Res*,2017,117(3):288-302.

(收稿日期:2017-04-14 修回日期:2017-05-27)

(编辑:刘萍)