

指纹图谱结合含量测定分析黃芪闷润和蒸润切制的量值传递规律[△]

赵晨光^{1*},汤书婉²,刘顺¹,吴旭彤¹,彭国平^{2,3},李存玉^{2,3#}(1.南京中医药大学附属医院/江苏省中医院制剂部,南京 210029;2.南京中医药大学药学院,南京 210023;3.江苏省中药资源产业化过程协同创新中心,南京 210023)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2025)09-1065-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2025.09.08



摘要 目的 分析黃芪闷润、蒸润切制前后的量值传递规律。方法 制备3批黃芪闷润、蒸润切制饮片。通过《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012版)》建立黃芪药材及其闷润、蒸润切制饮片的高效液相色谱叠加指纹图谱,结合前期定性分析结果指认共有峰,分析共有峰峰面积变化,并进行主成分分析。采用高效液相色谱法测定黃芪药材及其闷润、蒸润切制饮片中毛蕊异黃酮苷、黃芪皂苷Ⅰ、黃芪甲苷的含量,并比较不同样品中各成分的含量差异。结果 指纹图谱分析结果显示,共指认了17个共有峰;黃芪闷润、蒸润后,饮片中各共有峰峰面积占比相比药材均发生了变化(如黃芪蒸润切制饮片中丙二酰基毛蕊异黃酮苷和丙二酰基黃芪皂苷Ⅰ峰面积占比降低,毛蕊异黃酮苷峰面积占比升高)。主成分分析结果显示,黃芪药材、黃芪闷润切制饮片、黃芪蒸润切制饮片各自聚为一类。含量测定结果显示,与黃芪药材相比,黃芪闷润切制饮片中毛蕊异黃酮苷的平均含量显著降低($P < 0.05$);黃芪蒸润切制饮片中毛蕊异黃酮苷、黃芪甲苷的平均含量均显著升高($P < 0.05$);黃芪闷润切制饮片中黃芪甲苷以及2种饮片中黃芪皂苷Ⅰ的平均含量差异均无统计学意义($P > 0.05$)。结论 黃芪药材闷润、蒸润切制前后量值传递规律存在差异,其中蒸润切制可能使不稳定成分(如丙二酰基毛蕊异黃酮苷、丙二酰基黃芪皂苷Ⅰ)转化更完全。

关键词 黃芪;闷润切制;蒸润切制;指纹图谱;含量测定;量值传递规律;毛蕊异黃酮苷;黃芪皂苷Ⅰ;黃芪甲苷

Analysis of the quantity transfer rules in processing of *Astragalus membranaceus* by moistening-soaking and steaming-soaking followed by cutting based on fingerprint combined with content determination

ZHAO Chenguang¹, TANG Shuwan², LIU Shun¹, WU Xutong¹, PENG Guoping^{2,3}, LI Cunyu^{2,3} (1. Dept. of Preparation, the Affiliated Hospital of Nanjing University of Chinese Medicine/Jiangsu Province Hospital of Chinese Medicine, Nanjing 210029, China; 2. College of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT OBJECTIVE To analyze the quantity transfer rule in the processing of *Astragalus membranaceus* before and after moistening-soaking and steaming-soaking followed by cutting. **METHODS** Three batches of *A. membranaceus* decoction pieces processed through moistening-soaking and steaming-soaking followed by cutting were prepared. The HPLC overlapping fingerprints of *A. membranaceus* and its decoction pieces were established through the *Similarity Evaluation System of Chromatographic Fingerprints of TCM (2012 edition)*. Combined with the previous qualitative analysis results, the common peaks were identified, the changes of common peak area were analyzed, and the principal component analysis was carried out. The contents of calycosin-7-glucoside, astragaloside I and astragaloside IV in *A. membranaceus* and its decoction pieces were determined by HPLC, and the content differences of each component in different samples were compared. **RESULTS** The results of fingerprint analysis showed that 17 common peaks were identified. After steaming-soaking and moistening-soaking of *A.*

△基金项目 江苏省自然科学基金面上项目(No.BK20211395);江苏省中医药科技发展计划面上项目(No.MS2022019);南京市医疗机构中药传统制剂立项项目(No.NJCC-ZJ-202343);江苏省中医疫病研究中心开放课题(No.JSYB2024KF11);江苏省中医院院内课题(No.Y24061)

*第一作者 中药师。研究方向:中药制剂研发与质量控制。
E-mail:zcg0925@163.com

#通信作者 副教授,硕士生导师,博士。研究方向:中药制剂研发与膜分离。E-mail:licunyuok@163.com

membranaceus, the proportion of common peak area in the decoction pieces changed compared with the original medicine (for example, in *A. membranaceus* steaming-soaking decoction pieces, the proportion of peak area of malonyl calycosin-7-glucoside and malonyl astragaloside I decreased, while the proportion of peak area of calycosin-7-glucoside increased). The results of principal component analysis showed that *A. membranaceus*, and its decoction pieces after moistening-soaking and steaming-soaking followed by cutting were all clustered into one category respectively. The results of content determination showed that, compared with *A. membranaceus*, the average content of calycosin-7-glucoside in *A. membranaceus* moistening-soaking decoction pieces was significantly reduced ($P<0.05$) ; the average contents of calycosin-7-glucoside and astragaloside IV in *A. membranaceus* steaming-soaking decoction pieces were significantly increased ($P<0.05$) ; there was no significant difference in the average content of astragaloside IV in *A. membranaceus* moistening-soaking decoction pieces and astragaloside I in the two decoction pieces ($P>0.05$). **CONCLUSIONS** There are differences in the quantity transfer rules of *A. membranaceus* before and after moistening-soaking and steaming-soaking followed by cutting. Steaming-soaking followed by cutting may make the transformation of unstable components (such as malonyl calycosin-7-glucoside and malonyl astragaloside I) more complete.

KEYWORDS *Astragalus membranaceus*; moistening-soaking followed by cutting; steaming-soaking followed by cutting; fingerprint; content determination; quantity value transfer rule; calycosin-7-glucoside; astragaloside I ; astragaloside IV

黄芪为豆科植物蒙古黄芪 *Astragalus membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongolicus* (Bge.) Hsiao 或膜荚黄芪 *A. membranaceus* (Fisch.) Bge. 的干燥根,具有补气升阳、固表止汗、利水消肿、生津养血、行滞通痹、托毒排脓、敛疮生肌的功效^[1]。黄芪常切制成饮片使用,因此明确其切制工艺和量值传递的关系,是保障饮片质量的关键。

黄芪切制工艺有闷润切制和蒸润切制2种。《雷公炮炙论》记载:“先须去头上皱纹一重了,蒸半日,出后,用手擘令细,于槐砧上锉用”^[2]。2020年版《中国药典》(一部)记载:“去除杂质,大小分开。洗净,润透,切厚片,干燥”^[1];浙江、贵州、上海的中药炮制规范要求:“润软或润透”^[3-5];江苏的中药炮制规范记载:“稍润”^[6]。相关研究表明,黄芪中含有丰富的黄酮类、糖类、皂苷类等成分,切制时在温度、水分及酶的催化下,可促进黄酮类成分中糖苷键的断裂及含丙二酰基团等不稳定成分的转化^[7-9]。若不稳定成分转化不完全,会引起饮片质量发生变化。蒸润过程中高温可杀死霉菌,不稳定成分转化较完全;闷润过程中霉菌得到生长,黄酮类成分部分转化为苷元,不稳定成分仅部分转化,因此闷润、蒸润切制饮片质量差异较大。较多学者据此对黄芪药材的切制工艺及饮片质量标准进行了研究,虽可较好地控制饮片质量,但难以反映不同切制方式对黄芪饮片质量的影响及相关成分从药材到饮片的量值传递规律^[10-11]。

为系统评价闷润、蒸润切制对黄芪饮片质量的影响,本研究参照《雷公炮炙论》及2020年版《中国药典》(一部),对黄芪药材进行闷润、蒸润切制;然后采用指纹图谱结合含量测定(毛蕊异黄酮苷、黄芪皂苷I、黄芪甲

苷)以及主成分分析(principal component analysis, PCA)的方法研究黄芪闷润、蒸润切制前后的量值传递规律,以期为黄芪药材的采收、储藏、加工等提供参考。

1 材料

1.1 主要仪器

Waters e2695型高效液相色谱仪购自美国Waters公司;ELSD 6000型蒸发光散射检测器、AL210型万分之一电子分析天平均购自瑞士Mettler Toledo公司;Milli-Q型超纯水系统购自美国Millipore公司;FW100型多功能粉碎机购自天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 主要药品与试剂

黄芪皂苷I对照品(批号18050403,纯度≥98.0%)购自南京金益柏生物科技有限公司;毛蕊异黄酮苷、黄芪甲苷对照品(批号分别为111920-201606、111703-201504,纯度均不低于97.6%)均购自中国食品药品检定研究院;乙腈、甲酸为色谱纯,甲醇为分析纯。

3批黄芪饮片(编号分别为2401、2402、2403)采自隆德县葆易圣药业有限公司规范化栽培基地,采收时间为2024年10月,经南京中医药大学药学院严辉教授鉴定为豆科植物蒙古黄芪 *A. membranaceus* (Fisch.) Bge. var. *mongolicus* (Bge.) Hsiao 的干燥根。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

2.1.1 指纹图谱检测的色谱条件

采用Agela Venusil XBP C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm)色谱柱,以乙腈(A)-0.1%甲酸溶液(B)为流动相进行梯度洗脱(0~25 min, 15%A→32%A; 25~50 min,

32% A→62% A; 50~58 min, 62% A→95% A; 58~60 min, 95% A); 柱温为 25 °C; 流速为 1 mL/min; 进样量为 10 μL; 采用蒸发光散射检测器进行检测, 漂移管温度为 110 °C, 气体流速为 2.6 L/min。

2.1.2 黄芪甲苷含量测定的色谱条件

采用 Kromasil C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm) 色谱柱, 以 32% 乙腈溶液为流动相进行等度洗脱; 柱温为 30 °C; 流速为 1 mL/min; 进样量为 20 μL; 采用蒸发光散射检测器进行检测, 漂移管温度为 105 °C, 气体流速为 2.7 L/min。

2.1.3 毛蕊异黄酮苷与黄芪皂苷 I 含量测定的色谱条件

采用 Agela Venusil XBP C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm) 色谱柱, 以乙腈(A)-0.2% 甲酸溶液(B)为流动相进行梯度洗脱 (0~10 min, 20% A→30% A; 10~20 min, 30% A→70% A; 20~25 min, 70% A→85% A); 柱温为 30 °C; 流速为 1 mL/min; 采用蒸发光散射检测器进行检测, 漂移管温度为 110 °C, 气体流速为 2.6 L/min。

2.2 对照品溶液的制备

精密称取毛蕊异黄酮苷对照品适量, 加甲醇制成每 1 mL 含 622.0 μg 毛蕊异黄酮苷的对照品母液, 再用甲醇将母液逐级稀释成质量浓度分别为 311.0、155.5、77.8、38.9、19.4 μg/mL 的系列毛蕊异黄酮苷对照品溶液。另取上述对照品母液用甲醇稀释成质量浓度为 103.7 μg/mL 的毛蕊异黄酮苷单一对照品溶液。

精密称取黄芪皂苷 I 对照品适量, 加甲醇制成每 1 mL 含 616.0 μg 黄芪皂苷 I 的对照品母液, 再用甲醇将母液逐级稀释成质量浓度分别为 492.8、369.6、246.4、123.2、30.8 μg/mL 的系列黄芪皂苷 I 对照品溶液。另取上述对照品母液用甲醇稀释成质量浓度为 184.8 μg/mL 的黄芪皂苷 I 单一对照品溶液。

精密称取黄芪甲苷对照品适量, 加 80% 甲醇制成每 1 mL 含 600.0 μg 黄芪甲苷的对照品母液, 再用 80% 甲醇将母液逐级稀释成质量浓度分别为 400.0、300.0、150.0、60.0、30.0 μg/mL 的系列黄芪甲苷对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备

2.3.1 指纹图谱用供试品溶液的制备

称取样品粉末(过四号筛)2 g, 置具塞锥形瓶中, 加甲醇 20 mL, 密塞, 称定质量, 超声(功率 250 W, 频率 40 kHz)处理 30 min; 放冷, 再次称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摆匀, 滤过; 精密量取滤液 10 mL, 40 °C 水浴蒸

干, 残渣加甲醇溶解并转移至 2 mL 容量瓶中, 加甲醇至刻度, 摆匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

2.3.2 黄芪甲苷含量测定用供试品溶液的制备

取样品粉末(过四号筛)1 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 80% 甲醇(含 4% 浓氨试液, 下同)50 mL, 密塞, 称定质量; 加热回流 1 h, 放冷, 再次称定质量, 用 80% 甲醇补足减失的质量, 摆匀, 滤过; 精密量取续滤液 25 mL, 40 °C 水浴蒸干, 残渣用 80% 甲醇溶解并转移至 5 mL 容量瓶中, 加 80% 甲醇至刻度, 摆匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

2.3.3 毛蕊异黄酮苷与黄芪皂苷 I 含量测定用供试品溶液的制备

取样品粉末(过四号筛)1 g, 精密称定, 置圆底烧瓶中, 精密加入甲醇 50 mL, 称定质量; 加热回流 4 h, 放冷, 再次称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摆匀, 滤过; 精密量取续滤液 25 mL, 回收溶剂至干, 残渣加甲醇溶解并转移至 5 mL 容量瓶中, 加甲醇至刻度, 摆匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

2.4 指纹图谱方法学考察

2.4.1 精密度试验

取黄芪粉末(样品编号 2401), 按照“2.3.1”项下方法制备供试品溶液, 按“2.1.1”项下色谱条件连续进样 6 次。以黄芪皂苷 I 的色谱峰为参照峰, 计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD 均小于 1.92% (n=6), 表明仪器的精密度良好。

2.4.2 稳定性试验

取黄芪粉末(样品编号 2401), 按照“2.3.1”项下方法制备供试品溶液, 分别于室温下放置 0、2、4、8、12、24 h 时按“2.1.1”项下色谱条件进样分析。以黄芪皂苷 I 的色谱峰为参照峰, 计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD 均小于 2.37% (n=6), 表明供试品溶液在室温下放置 24 h 内稳定性良好。

2.4.3 重复性试验

取黄芪粉末 6 份(样品编号 2401), 按照“2.3.1”项下方法制备供试品溶液, 按“2.1.1”项下色谱条件进样分析。以黄芪皂苷 I 的色谱峰为参照峰, 计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD 均小于 2.93% (n=6), 表明该方法的重复性良好。

2.5 3 种成分含量测定的方法学考察

参照 2020 年版《中国药典》(四部)“9101 分析方法验证指导原则”进行方法学考察^[12]。结果显示, 各待测

成分峰与相邻峰间的分离度均大于1.5,供试品溶液(样品编号2401)中各待测成分的色谱峰位置与相对对照品溶液一致(图1),理论板数按各成分计均大于5 000。毛蕊异黄酮苷、黄芪皂苷I、黄芪甲苷的回归方程分别为 $Y=1.7174X+5.3283$ 、 $Y=1.3400X+7.5263$ 、 $Y=1.6672X+11.9900$ ($r\geq0.9995$)(式中 X 为待测成分进样量的自然对数值、 Y 为待测成分峰面积的自然对数值),线性范围分别为19.4~622.0、30.8~616.0、30.0~600.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$;精密度试验、重复性试验、稳定性试验(12 h)的RSD均小于3.00%($n=6$);平均加样回收率分别为99.12%、100.13%、102.10%(RSD分别为2.60%、1.94%、2.03%, $n=6$)。上述方法学考察结果均符合“指导原则”相关要求。

2.6 黄芪药材的闷润、蒸润切割

2.6.1 闷润切割

参照2020年版《中国药典》(一部)中黄芪“炮制”项下方法——“去除杂质,大小分开。洗净,润透,切厚片,干燥”进行处理^[1]。取原药材1 kg,洗净,加入0.5倍量的水,闷润10 h,切厚片(2~4 mm),70 °C烘至饮片含水量在10%以内,即得。将编号2401、2402、2403的黄芪药材样品按上述拟定工艺处理,得闷润切割后的黄芪饮片,并分别编号为2401-R、2402-R、2403-R。

2.6.2 蒸润切割

参照《雷公炮炙论》记载的黄芪制法——“先须去头上皱纹一重了,蒸半日,出后,用手擘令细,于槐砧上锉用”进行处理^[2]。取原药材1 kg,洗净,置蒸锅上,电磁炉

武火(功率2 100 W,温度240 °C)加热至圆气后改用文火(功率1 000 W,温度140 °C)蒸润0.5 h;取出药材,切厚片(2~4 mm),70 °C烘至饮片含水量在10%以内,即得。将编号2401、2402、2403的黄芪药材样品按上述拟定工艺处理,得蒸润切割后的黄芪饮片,并分别编号为2401-Z、2402-Z、2403-Z。

2.7 黄芪闷润、蒸润切割前后的量值传递规律分析

2.7.1 指纹图谱与相似度分析

分别称取各批次黄芪药材及其闷润、蒸润切割饮片粉末各2 g,精密称定,按“2.3.1”项下方法制备供试品溶液,按“2.1.1”项下色谱条件进样分析,记录色谱图。将所得色谱图导入《中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012版)》,分别以2401、2401-R、2401-Z的色谱图为参照图谱,采用平均数的方法,设置时间窗宽度为0.1 min,经多点校正,进行Mark峰匹配,分别生成黄芪药材及其闷润、蒸润切割饮片的叠加指纹图谱和对照指纹图谱R(图2)。以各样品的对照指纹图谱R为参照,分别对其进行相似度分析。结果显示,黄芪药材、黄芪闷润切割饮片、黄芪蒸润切割饮片分别标定了26、26、28个共有峰,其中峰1~26为3种样品共有,峰27、28为黄芪蒸润切割饮片特有。编号2401、2402、2403、2401-R、2402-R、2403-R、2401-Z、2402-Z、2403-Z的样品图谱与各样品对照指纹图谱R的相似度分别为0.998、0.997、0.999、0.993、0.994、0.998、0.998、0.997、0.994。结果表明,不同样品组内差异小,相似度高,切割工艺稳定。

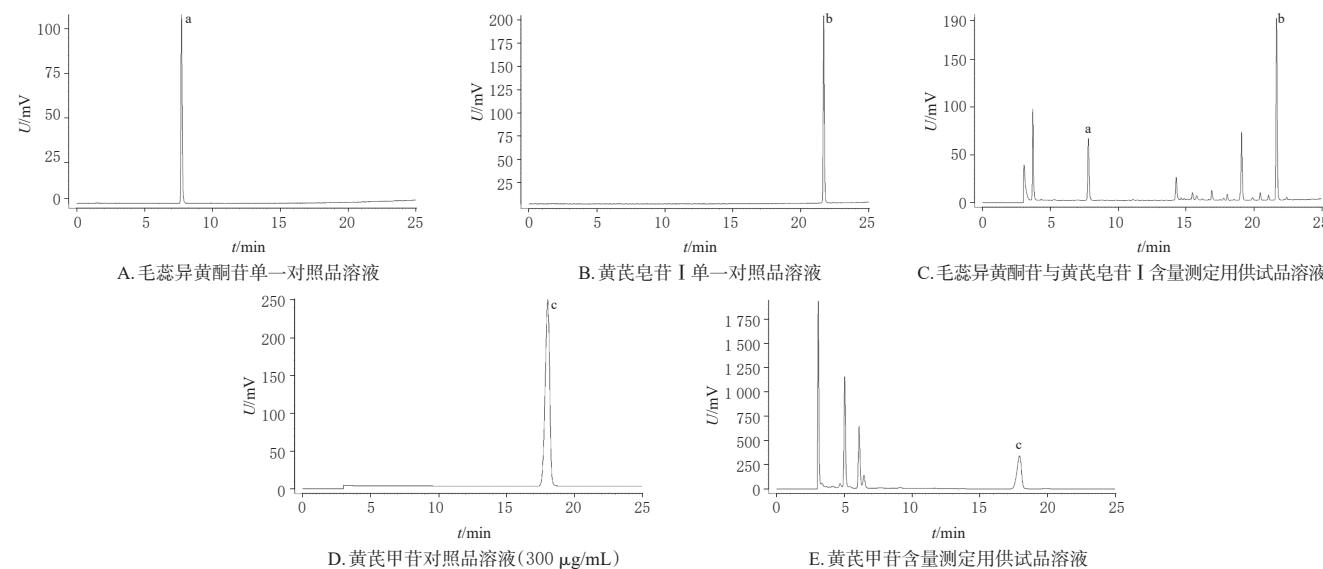
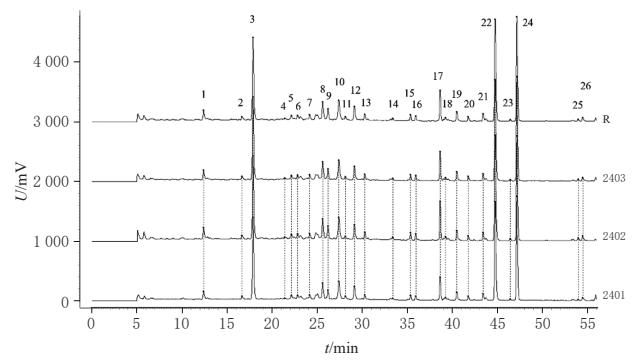
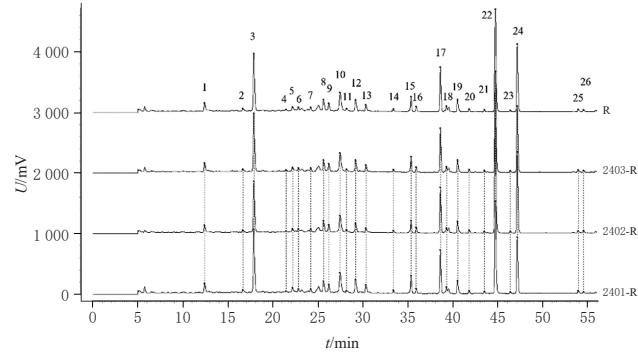


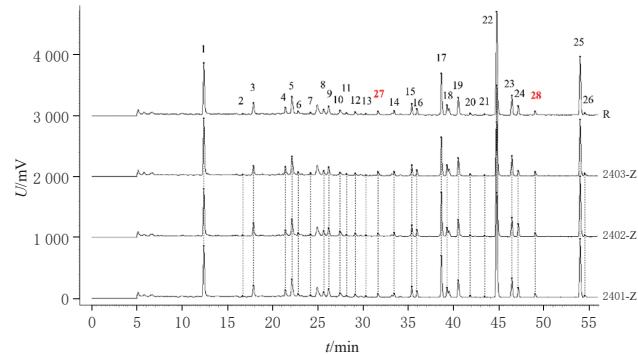
图1 专属性考察结果



A. 黄芪药材的叠加指纹图谱及其对照指纹图谱R



B. 黄芪闷润切制饮片的叠加指纹图谱及其对照指纹图谱R



C. 黄芪蒸润切制饮片的叠加指纹图谱及其对照指纹图谱R

图2 各样品的叠加指纹图谱及其对照指纹图谱R

基于本课题组前期对黄芪中所含成分的定性分析结果^[13-14]对各样品共有峰进行指认,确定峰1为毛蕊异黄酮苷、峰3为丙二酰基毛蕊异黄酮苷、峰5为芒柄花苷、峰6为6,4'二甲氧基-7-羟基异黄酮、峰9为黄芪异黄烷苷、峰10为丙二酰基芒柄花苷、峰11为毛蕊异黄酮、峰12为丙二酰基黄芪紫檀烷苷、峰13为丙二酰基黄芪异黄烷苷、峰15为黄芪甲苷、峰16为异黄芪甲苷、峰17为黄芪皂苷Ⅱ、峰18为芒柄花素、峰19为3-羟基-9,10-二甲氧基紫檀烷、峰22为黄芪皂苷Ⅰ、峰23为异黄芪皂苷Ⅰ、峰24为丙二酰基黄芪皂苷Ⅰ。

黄芪药材及其闷润、蒸润切制饮片中各共有峰峰面积占比(即峰面积占对应样品总峰面积的百分比)如表1所示。由表1可知,与黄芪药材相比,在闷润切制饮片中,共有峰1、4~5、10~11、13~19、22~23、25的峰面积占

比升高,其余共有峰峰面积占比降低;在蒸润切制饮片中,共有峰1、4~5、14~19、22~23、25的峰面积占比升高,其余共有峰峰面积占比降低,并且新生成了峰27~28。

表1 3种黄芪样品中各共有峰的峰面积占比(%)

峰号	药材	闷润切制饮片	蒸润切制饮片	峰号	药材	闷润切制饮片	蒸润切制饮片
峰1	1.86	1.87	11.91	峰15	0.99	3.42	2.55
峰2	0.86	0.76	0.27	峰16	0.87	1.07	1.43
峰3	18.64	14.53	2.91	峰17	5.83	9.66	9.03
峰4	0.28	0.32	1.70	峰18	0.29	0.64	1.23
峰5	0.66	1.04	4.86	峰19	2.27	3.23	4.73
峰6	0.59	0.48	0.44	峰20	0.84	0.68	0.47
峰7	0.81	0.57	0.31	峰21	1.26	0.41	0.18
峰8	3.66	2.57	1.08	峰22	23.26	27.35	27.97
峰9	2.27	1.78	2.21	峰23	0.31	0.38	4.72
峰10	5.58	6.42	1.43	峰24	22.49	16.08	2.16
峰11	0.57	0.60	0.30	峰25	0.38	0.51	14.33
峰12	3.36	3.24	0.78	峰26	0.79	0.48	0.45
峰13	1.05	1.47	0.21	峰27	/	/	0.82
峰14	0.24	0.43	0.54	峰28	/	/	0.98

/:无对应色谱峰数据。

2.7.2 PCA

将黄芪药材和黄芪闷润、蒸润切制饮片的各色谱峰峰面积数据导入SIMCA 14.1统计分析软件,采用无监督模式识别方法进行PCA。结果显示,各样品共聚为3类,黄芪药材、黄芪闷润切制饮片、黄芪蒸润切制饮片各自聚为一类,具体见图3。

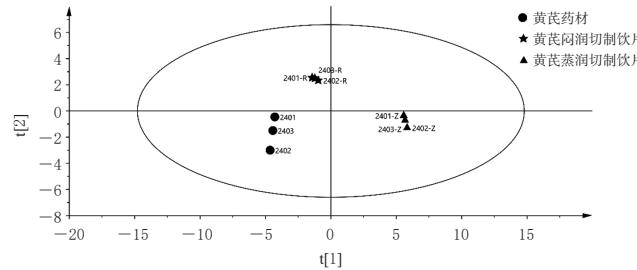


图3 各样品的PCA得分结果

2.7.3 3种成分含量比较分析

称取黄芪药材及其闷润、蒸润切制饮片粉末各1 g,精密称定,按“2.3.2”或“2.3.3”项下方法制备相应供试品溶液,并按“2.1.2”或“2.1.3”项下色谱条件进样分析,测定各样品中毛蕊异黄酮苷、黄芪甲苷、黄芪皂苷Ⅰ的含量。每个样品平行测定4次,取平均值,结果见表2。采用IBM SPSS Statistics 23软件进行单因素方差分析,检验水准 $\alpha=0.05$ 。结果显示,与黄芪药材相比,黄芪闷润切制饮片中毛蕊异黄酮苷的平均含量显著降低($P<0.05$),黄芪蒸润切制饮片中毛蕊异黄酮苷、黄芪甲苷的平均含量均显著升高($P<0.05$),但黄芪闷润切制饮片中黄芪甲苷以及2种饮片中黄芪皂苷Ⅰ的平均含量差异均无统计学意义($P>0.05$)。

表2 各样品中3种成分含量比较($n=4$, mg/g)

编号	毛蕊异黄酮苷			黄芪甲苷			黄芪皂苷I			
	闷润切制		蒸润切制	药材	闷润切制		蒸润切制	药材	闷润切制	
	饮片	饮片	药材	饮片	饮片	药材	饮片	药材	饮片	饮片
2401(-R/Z)	0.638	0.550	0.718	1.695	1.993	2.300	1.677	1.813	1.492	
2402(-R/Z)	0.698	0.621	0.782	1.671	1.856	2.196	1.492	1.619	1.108	
2403(-R/Z)	0.671	0.590	0.767	1.400	1.655	2.089	1.262	1.492	1.081	
平均值	0.669	0.587 ^a	0.756 ^a	1.589	1.835	2.195 ^a	1.477	1.641	1.227	

a:与黄芪药材相比, $P < 0.05$ 。

3 讨论

本研究通过分析黄芪闷润、蒸润切制前后的指纹图谱以及毛蕊异黄酮苷、黄芪皂苷I、黄芪甲苷含量,阐明了黄芪闷润、蒸润切制前后的量值传递规律。在指纹图谱方面,黄芪闷润、蒸润切制后,2种饮片图谱中色谱峰峰面积差异较大,且蒸润切制饮片中新增了2种成分(峰27、28所对应的化学成分)。进一步的PCA结果显示,黄芪药材及其闷润、蒸润切制饮片各自聚为一类,表明黄芪闷润、蒸润切制前后质量差异较大。在含量测定方面,黄芪闷润、蒸润切制后,毛蕊异黄酮苷、黄芪皂苷I、黄芪甲苷含量变化不同:(1)闷润切制后,饮片中毛蕊异黄酮苷平均含量相比原药材降低,而蒸润切制后其含量升高,这可能是由于 β -葡萄糖苷酶活性与温度有关——闷润过程中温度为20~25°C,可使酶活性升高,导致苷键断裂生成苷元;蒸润过程温度较高,抑制了酶活性并加速了丙二酰基团分解^[15]。(2)闷润切制后,黄芪皂苷I含量相比药材有所升高,而蒸润切制后其含量有所降低,这可能是由于丙二酰基黄芪皂苷I在闷润过程中脱酰基转化为了黄芪皂苷I;而蒸润过程中的高温可导致黄芪皂苷I异构化为其他皂苷^[15]。(3)闷润、蒸润切制后,饮片中黄芪甲苷含量相比药材均升高(但闷润后平均含量差异无统计学意义),这可能是由于2种切制方法均可使细胞破裂,增强皂苷前体转化,促进黄芪皂苷I、II向黄芪甲苷转化。(4)2种切制方式下,饮片中黄芪甲苷含量均高于黄芪皂苷I,这可能是由于黄芪皂苷II等皂苷也向黄芪甲苷进行了转化。

综上所述,黄芪药材闷润、蒸润切制前后量值传递规律存在差异,其中蒸润切制可使不稳定成分(如丙二酰基毛蕊异黄酮苷、丙二酰基黄芪皂苷I)转化更完全。但是,本研究并未检测芒柄花素、芒柄花苷、黄芪皂苷II等其他黄酮或皂苷类成分以及黄芪多糖、氨基酸等成分的变化,而这些成分的变化可能也是导致饮片质量差异的关键,后续本课题组将继续对其进行深入研究。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 2020年版. 北京:中国医药科技出版社, 2020:315.
- [2] 尚志均. 雷公炮炙论[M]. 合肥:安徽科学技术出版社, 1991:37.
- [3] 浙江省食品药品监督管理局. 浙江省中药炮制规范[M]. 2015年版. 北京:中国医药科技出版社, 2015:83.
- [4] 贵州省食品药品监督管理局. 贵州省中药饮片炮制规范[M]. 2005年版. 贵阳:贵州科技出版社, 2005:221.
- [5] 上海市药品监督管理局. 上海市中药饮片炮制规范[M]. 2018年版. 上海:上海科学技术出版社, 2018:150.
- [6] 江苏省药品监督管理局. 江苏省中药饮片炮制规范[M]. 2002年版. 南京:江苏科学技术出版社, 2002:114.
- [7] 刘蓬蓬, 史辑, 张凡, 等. UPLC同时测定4种酶定向炮制黄芪中的6种黄酮类成分含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(10):94-99.
- [8] CHUANKHAYAN P, RIMLUMDUAN T, SVASTI J, et al. Hydrolysis of soybean isoflavonoid glycosides by Dalbergia β -glucosidases[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(6):2407-2412.
- [9] 孙乐, 吴鹏, 王春艳, 等. 黄芪饮片炮制工艺优选[J]. 时珍国医国药, 2020, 31(7):1616-1619.
- [10] 陈淑珍, 孙恬, 谭丽容, 等. 黄芪切片中黄芪甲苷含量变化研究[J]. 安徽农业科学, 2021, 49(9):166-167, 171.
- [11] 余书琦, 李志强, 赵宇菁. 不同切制工艺对黄芪有效成分含量的影响[J]. 时珍国医国药, 2017, 28(8):1886-1888.
- [12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[M]. 2020年版. 北京:中国医药科技出版社, 2020:683.
- [13] 赵晨光, 李存玉, 杨珊, 等. 基于道地区蒙古黄芪的质量差异性分析[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(13):3183-3190.
- [14] ZHENG Y F, DUAN W P, SUN J, et al. Structural identification and conversion analysis of malonyl isoflavonoid glycosides in Astragalus Radix by HPLC coupled with ESI-TOF/MS[J]. Molecules, 2019, 24(21):3929.
- [15] CHU C, CAI H X, REN M T, et al. Characterization of novel astragaloside malonates from Radix Astragali by HPLC with ESI quadrupole TOF MS[J]. J Sep Sci, 2010, 33(4/5):570-581.

(收稿日期:2024-11-19 修回日期:2025-03-09)

(编辑:唐晓莲)