

肖鹿昆, 王彩霞, 崔宇, 等. 以麻黄汤药渣为例探究中药渣资源化利用途径[J]. 环境化学, 2023, 42(4): 1393-1396.

XIAO Lukun, WANG Caixia, CUI Yu, et al. Taking Mahuang decoction residue as an example to explore the resource utilization of Chinese pharmaceutical residue[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (4): 1393-1396.

以麻黄汤药渣为例探究中药渣资源化利用途径*

肖鹿昆^{1,2} 王彩霞² 崔宇³ 郑喆³ 陈莎² 张爱平^{1**} 刘艳^{2**}

(1. 山西医科大学药学院, 太原, 030001; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京, 100700;

3. 赛默飞世尔(中国)有限公司, 上海, 201206)

摘要 本文以麻黄汤药渣为例探讨中药渣资源化利用途径, 以期使中药渣的剩余价值最大化. 文中首先提出中药渣资源化利用途径的模式图, 以麻黄汤药渣为研究案例根据模式图探究其资源化利用途径. 研究表明, 麻黄汤药渣小分子化合物、木质纤维素、蛋白质和粗多糖利用价值均较低. 但其发酵产生有机肥的各项指标均达到国家有机肥标准, 因此可将其作为有机肥改善土壤有机质使用. 本研究为麻黄汤药渣的资源化利用提供基础数据, 文中提出的中药复方制剂药渣资源化利用流程可为其它经典名方药渣寻求合理利用途径提供参考思路.

关键词 麻黄汤药渣, 资源化利用途径, 小分子成分, 酶解, 蛋白质, 有机肥.

Taking Mahuang decoction residue as an example to explore the resource utilization of Chinese pharmaceutical residue

XIAO Lukun^{1,2} WANG Caixia² CUI Yu³ ZHENG Zhe³
CHEN Sha² ZHANG Aiping^{1**} LIU Yan^{2**}

(1. School of Pharmacy, Shanxi Medical University, Taiyuan, 030001, China; 2. Institute of Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing, 100700, China; 3. Thermo Fisher Scientific (China) Co. Ltd., Shanghai, 201206, China)

Abstract In this paper, Mahuang decoction residue was taken as an example to explore the utilization of herbal residue resources, in order to maximize the residual value of herbal residue. Firstly, the model diagram of the utilization of herbal residues was proposed. Secondly, taking the residues of Mahuang decoction as a case study, the paper explores the ways of resource utilization according to the model diagram. The results showed that the utilization value of small molecule compounds, lignocellulose, protein and crude polysaccharide from the residues of ephedra decoction was low. However, the indexes of organic fertilizer produced by fermentation meet the national standards of organic fertilizer, so it can be used as organic fertilizer to improve soil organic matter. This study provides basic data for rational utilization of herbal residues of Mahuang decoction, and the process of resource utilization of herbal residues of traditional Chinese medicine compound preparations proposed in this paper can provide reference ideas for rational utilization of residues of other classic famous prescriptions.

Keywords mahuang decoction dregs, resource utilization, small molecule components,

* 国家重点研发计划-“固废资源化”专项项目(2019YFC1906601)和中国中医科学院科技创新工程(C12021A04405)资助.

Supported by the National Key Research and Development Plan - "Solid Waste Recycling" Special Project (2019YFC1906601) and the Science and Technology Innovation Project of the Chinese Academy of Traditional Chinese Medicine (C12021A04405).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zhangap1@163.com; yliu1980@icmm.ac.cn

enzymatic hydrolysis, protein, organic fertilizer.

随着我国中医药事业的快速发展和资源产业链的拓展延伸,中草药和中成药应用越来越广泛,但同时我国每年产生的中药废渣、废水等排放量高达 3000 万吨。目前,中药渣的处理主要采用焚烧、堆放、掩埋等方式,而这些传统的处理方式会造成严重污染和资源浪费^[1]。麻黄汤出自汉代张仲景的《伤寒论》,由麻黄、桂枝、燀苦杏仁和炙甘草四味药组成,具有发汗解表^[2],宣肺平喘的功效,临床上用于治疗感冒,急性支气管炎和支气管哮喘等疾病,麻黄汤整方及加减方在国内外应用广泛^[3]。近年国家非常鼓励经典名方复方制剂的开发^[4],麻黄汤复方制剂的上市指日可待,随之而来的麻黄汤及其配方颗粒产生的药渣排放量也必然会大大增加。

目前中药渣资源化利用的研究对象大多是单味药渣^[5-6],对中药复方药渣的研究较少,且不同复方制剂药渣特性存在差别,其资源化利用流程和途径有待探索。因此,本文选择麻黄汤药渣为研究案例,探讨中药复方制剂药渣进行不同分级利用的可能性,分别对麻黄汤药渣的小分子成分、多糖含量、纤维素含量、酶解后单糖含量、有机肥指标成分等进行分析,最终确定麻黄汤合理的利用途径。本研究将为中药复方制剂药渣资源再利用提供借鉴。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UltiMate 3000 高效液相色谱仪-电雾式检测器(CAD)(美国赛默飞公司),1290 型超高效液相色谱-6540 型飞行时间串联四极杆质谱仪,配备电喷雾离子源(ESI)和 1260 型高效液相色谱仪(美国安捷伦公司),1647 型微电脑电陶炉(广东艾诗凯奇智能科技有限公司)。

盐酸麻黄碱对照品(17241-201809);盐酸伪麻黄碱(171237-201510);苦杏仁苷(110820-201808);肉桂酸(110786-201604)均购自中国食品药品检定研究院;纤维素酶(美国 Sigma 公司,批号 22178-25G);实验用水为屈臣氏水和娃哈哈纯净水;甲酸、乙腈和甲醇为色谱纯;其他试剂均为分析纯。

1.2 中药渣资源化利用途径探究模式

中药渣的资源化利用主要分为药用资源性化学物质的回收利用、基质化及能源化资源性物质的回收利用、饲料化资源性物质的回收利用和肥料化资源性物质的回收利用等^[1]。本文将利用途径进行了分级化流程处理,见图 1。

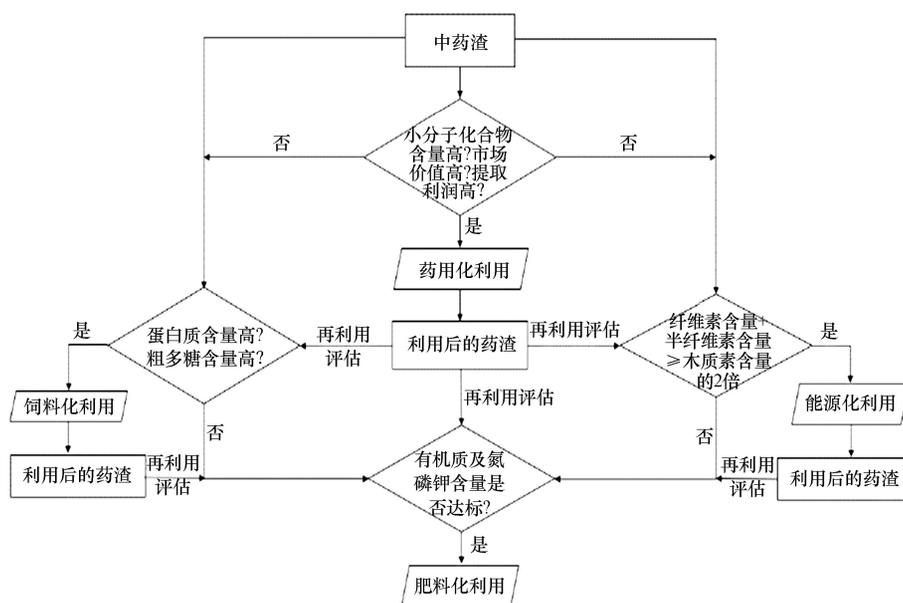


图 1 中药药渣资源化利用模式图

Fig.1 Flow chart of the resource utilization of traditional medicinal residues

1.3 麻黄汤药渣定性定量分析

色谱条件: Agilent C18 色谱柱(3.0 mm×100 mm, 2.7 μm);流动相: 0.1%(V/V)甲酸水溶液(A)-乙腈(B)梯度洗脱(0—5 min, 5%—15% B; 5—10 min, 15%—21% B; 9—16 min, 21%—55% B; 16—25 min, 55%—80% B; 25—30 min, 80%—95% B; 30—32 min, 95%—5%);柱温 30℃;流速 0.35 mL·min⁻¹,进样量 8 μL。质谱条件为: ESI, 正离子模式扫描;干燥气温度 300℃,干燥气流量 11 L·min⁻¹,离子源温度 320℃,雾化器电压 40 psi (1 psi ≈ 6.985 kPa),毛细管电压 2.5 kV,质量扫描范围 m/z 50—1200。

1.4 麻黄汤药渣指标成分含量测定

麻黄汤药渣中的小分子化合物、木质纤维素组分、粗多糖、蛋白质及相关有机肥指标的含量参照相应的标准进行检测。

1.5 麻黄汤药渣的酶解实验

酶解液的制备: 称取麻黄汤药渣粉末(过 40 目筛)约 2.5 g, 精密称定, 置于 50 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 1% HCl, 混匀, 于 121 °C 高压灭菌锅保温 30 min, 待其冷却至室温后调节 pH 至 4.80, 纤维素加酶量为 80 U·g⁻¹, 于 50 °C 恒温摇床 150 r·min⁻¹ 反应 24 h.

葡萄糖浓度的测定: 用 UltiMate 3000 高效液相色谱仪(美国赛默飞公司)测定, 检测器为电雾式检测器(CAD), 色谱柱为 Bridge X Amide (3.5 μm, 4.6 mm×150 mm), 流动相为 0.2% (V/V) 三乙胺的乙腈溶液-0.2% (V/V) 三乙胺的水溶液(70:30); 柱温为 35 °C, 流速为 0.8 mL·min⁻¹; 漂移管温度为 50 °C. 色谱图如图 2 所示.

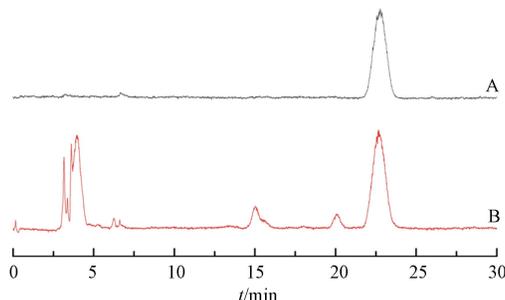


图 2 葡萄糖的色谱图

A: 葡萄糖对照品; B: 样品

Fig.2 Chromatogram of glucose

A: reference to glucose; B: Sample

2 结果与讨论

2.1 药用化利用价值评估

麻黄汤药渣供试品溶液经 UHPLC-QTOF-MS/MS 分析, 共鉴定出麻黄汤药渣中 14 个化学成分. 其中麻黄汤药渣中的主成分含量结果见表 1. 经市场调研并计算, 10 t 麻黄汤药渣提取的麻黄碱、苦杏仁苷、肉桂酸最多仅产生 75 元的利润, 因此麻黄汤药渣的药用化利用途径不可行.

表 1 麻黄汤药渣主要成分含量测定结果(n=3)

Table 1 The main components of Mahuang decoction dregs (n=3)

指标成分	盐酸麻黄碱	盐酸伪麻黄碱	苦杏仁苷	肉桂酸	甘草苷	甘草酸
含量/(mg·g ⁻¹ , 药渣)	1.45±0.01	1.18±0.00	0.26±0.02	0.12±0.01	0	0

2.2 能源化利用价值评估

预处理前后麻黄汤药渣木质纤维素成分含量见表 2. 经 1% HCl 预处理后麻黄汤药渣的纤维素含量为 27.57% 相较未预处理麻黄汤药渣仅提高了 5.40%, 且预处理后麻黄汤药渣的纤维素与半纤维素含量总和仍低于木质素含量的 1.5 倍含量, 因此继续开展了麻黄汤药渣的酶解实验以验证该药渣是否适合用于生物转化生产高值化学品.

表 2 麻黄汤药渣木质纤维素含量(n=3)

Table 2 Lignocellulose Content of Mahuang Decoction (n=3)

药渣状态	纤维素含量/%	半纤维素含量/%	木质素含量/%
未预处理	22.17±4.31	5.71±0.86	38.96±1.31
1% HCl 预处理	27.57±2.28	5.84±0.72	33.10±1.62

麻黄汤药渣酶解产生葡萄糖的浓度与酶解率见表 3. 通过酶解实验发现, 1% HCl 预处理后的麻黄汤药渣产生的葡萄糖的浓度为 9.23 g·L⁻¹, 相比未预处理仅高出 0.05 g·L⁻¹. 且酶解率由 41.40% 降至 33.49%. 通过酶解实验发现, 麻黄汤药渣产糖量为 184.6 mg·(g 干物质)⁻¹, 其产糖能力相对其他生物质较低^[7-8]. 此次酶解实验的结果表明, 生物转化麻黄汤药渣产生高附加值化学品的途径是不可行的.

表 3 麻黄汤药渣酶解产糖量及酶解率(n=3)

Table 3 Sugar yield and enzymatic hydrolysis rate of Mahuang decoction dregs (n=3)

药渣状态	葡萄糖浓度(g·L ⁻¹)	酶解率/%
未预处理	9.18±0.15	41.40±0.07
1% HCl 预处理后	9.23±0.82	33.49±0.33

2.3 饲料化利用价值评估

麻黄汤组成药材多为根茎类药材,因此其药渣中蛋白质含量较低.麻黄汤药渣中粗多糖含量为 1.89%,而药渣的粗纤维含量达 66.84%,并且含有少量的麻黄碱及伪麻黄碱具有使动物中枢兴奋的作用且作用持久.综上,麻黄汤药渣中蛋白质、粗多糖含量均低、粗纤维含量较高,且其小分子成分药理作用等特点,推测该药渣的饲料化利用途径不可行.

2.4 麻黄汤药渣肥料化再利用评估

麻黄汤药渣有机肥指标含量及有机肥料国家标准见表 4.

表 4 麻黄汤药渣有机肥指标成分标准及实测值

Table 4 Index composition standard and measured value of Mahuang decoction medicinal residue organic fertilizer

项目	指标	检测方法	麻黄汤药渣有机肥
有机质的质量分数(以烘干基计)/%	≥30	按照附录C的规定执行	83.6
总养分(N+P ₂ O ₅ +K ₂ O)的质量分数(以烘干基计)/%	≥4.0	按照附录D的规定执行	4.2
水分(鲜样)的质量分数/%	≤30	按照GB/T 8576的规定执行	28.7
酸碱度(pH)	5.5—8.5	按照附录E的规定执行	7.6
种子发芽指数(GI)/%	≥70	按照附录F的规定执行	—
机械杂质的质量分数/%	≤0.5	按照附录G的规定执行	0

从表 4 可见,麻黄汤药渣中的有机质含量达到 83.6%,明显高于国家有机肥料标准,其中氮含量为 2.31%,磷含量为 0.35%,钾含量为 1.56%,pH 为 7.6,且麻黄汤药的组成药味中无一种种子型药味,推测其不存在种子发芽的情况,此外麻黄汤药渣中的药用成分残留在栽培农作物过程中可被降解^[9].因此将麻黄汤药渣的肥料化利用途径是其合理的增值方式.

3 结论

本文以麻黄汤药渣为例探讨了中药复方制剂药渣资源化利用途径,确定了中药复方制剂药渣高值化利用的模式.结果表明,从麻黄汤药渣中提取小分子药效成分、以麻黄汤药渣为原料生物转化高值生物产品以及利用药渣中的蛋白质、粗多糖等作动物饲料的 3 种途径均未达到拟定的评估标准,但其经发酵后做有机堆肥是可行的利用途径.

参考文献 (References)

- [1] 段金廛,宿树兰,郭盛,等.中药资源产业化过程废弃物的产生及其利用策略与资源化模式[J].中草药,2013,44(20):2787-2797.
- [2] 李晓林,杨业龙.麻黄汤类方辅助西药治疗重症肺炎的临床效果[J].河南医学研究,2021,30(2):332-334.
- [3] 王兆停.经典名方“麻黄汤”的妙用[J].光明中医,2015,30(6):1344.
- [4] 迟显苏,赵海军,王媛,等.基于文献考证及物质基准评价探讨中医经典名方现代化开发[J].中华中医药杂志,2021,36(2):643-647.
- [5] 刘磊.黄芪药渣中半纤维素多糖的提取纯化、结构解析及抗肿瘤、抗菌膜活性物质的筛选[D].太原:山西大学,2018.
- [6] 刘佳妮,王硕,白米雪,等.响应面法优化丹参药渣多糖提取工艺及其抗氧化活性研究[J].时珍国医国药,2017,28(2):454-457.
- [7] 曾青兰.磷酸预处理对小麦秸秆酶解糖化的影响[J].湖北农业科学,2012,51(15):3311-3314.
- [8] 杨盛茹,邹建,丁长河,等.稀酸预处理玉米芯酶解工艺响应面优化研究[J].中国酿造,2017,36(1):111-115.
- [9] 傅滢,全健,杨天建,等.6种中药渣安全性评价与利用潜力研究[J].时珍国医国药,2022,33(2):459-463.