

· 药材 ·

南五味子类药材的鉴别研究

高建平,王彦涵,陈道峰*

(复旦大学药学院 生药学教研室,上海 200032)

摘要:目的 为南五味子药材的鉴定提供依据。方法 用性状鉴别、扫描电镜和薄层色谱方法对不同产地华中五味子及其近缘种绿叶五味子、翼梗五味子和红花五味子果实进行生药性状、种子表面微形态和薄层鉴别。结果 依据种皮表面的微形态特征可以将华中五味子、红花五味子、绿叶五味子及翼梗五味子分为 3 个类型。去氧五味子素(五味子甲素)(deoxyschisandrin)五味子酯甲(schisantherin A)的薄层定性表明产于陕西平利、河南栾川、山西阳城、湖南衡山的华中五味子、绿叶五味子和红花五味子果实中都含有五味子酯甲和五味子甲素;翼梗五味子果实中仅含有五味子酯甲,而甘肃小陇山、陕西留坝产华中五味子果实中检测不到这两种成分。结论 不同产地华中五味子、红花五味子、绿叶五味子及翼梗五味子的干燥果实可以依据种皮表面的微形态特征和薄层色谱结果加以鉴别。**关键词:**华中五味子;绿叶五味子;红花五味子;翼梗五味子;生药鉴别

中图分类号: R282.710.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)07-0646-04

Pharmacognostical identification of Chinese crude drug *Fructus Schisandrae Sphenantherae*

GAO Jian-ping, WANG Yan-han, CHEN Dao-feng

(Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Fudan University, Shanghai 200032, China)

Abstract Object To provide a basis for the identification of the crude drug of *Fructus Schisandrae Sphenantherae*. **Methods** Morphological characters and microstructural features of the seed surface of *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils., *S. rubriflora* (Franch.) Rehd. et Wils., *S. viridis* A. C. Smith, and *S. henryi* Clarke were observed under light microscope and scanning electron microscope. Identification of them was also completed by TLC qualitative analysis for deoxyschisandrin and schisantherin A. **Results** The fruits of *S. sphenanthera*, *S. rubriflora*, *S. viridis* and *S. henryi* could be classified to three types with the characters of micromorphological features of the seed surface. The results of TLC showed that deoxyschisandrin and schisantherin A were present in the fruits of *S. sphenanthera* from Pingli, Shaanxi, Luanchuan, Henan, Yangcheng, Shanxi, *S. rubriflora* and *S. viridis*, Hengshan Hunan Provinces. The fruit of *S. henryi* contained a little quantity of schisantherin A, but the fruits of *S. sphenanthera* from Liuba Shaanxi and Xiaolongshan Gansu Provinces did not have deoxyschisandrin and schisantherin A. **Conclusion** The fruits of *S. sphenanthera* from different geographical origin, *S. rubriflora*, *S. viridis* and *S. henryi* can be identified by the characters of micromorphological features of the seed surface and the TLC qualitative analysis for deoxyschisandrin and schisantherin A.

Key words *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils.; *S. viridis* A. C. Smith; *S. rubriflora* (Franch.) Rehd. et Wils.; *S. henryi* Clarke; pharmacognostical identification

中药南五味子为华中五味子 *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils. 的干燥果实,具有收敛固涩、益气生津、补肾宁心之功效^[1]。华中五味子为五味子科 (Schisandraceae) 五味子属 (*Schisandra*

Michx.) 植物,广泛分布于我国的湖南、湖北、河南、陕西、安徽、山西南部、甘肃南部、四川西部、云南北部,研究表明不同产地的华中五味子果实所含木脂

* 收稿日期: 2003-02-24

基金项目: 高校博士点基金项目 (2000026519); 国家自然科学基金项目 (30271586); 高校优秀青年教师教学和科研奖励基金项目 (1999-71)

作者简介: 高建平 (1963-), 女, 山西孟县人, 副教授, 生药学专业博士生, 研究方向为中药材优良种质资源的鉴定与评价及中药质量标准 and 中药指纹图谱。

* 通讯作者 Tel (021) 54237453 Fax (021) 64042268 E-mail: dfcher@shmu.edu.cn

素成分有较大差异,并与其地理分布有一定的相关性^[2,3];另一方面,同属植物绿叶五味子 *S. viridis* A. C. Smith 红花五味子 *S. rubriflora* (Franch.) Rehd. et Wils. 及翼梗五味子 *S. henryi* Clarke 的干燥果实在民间也作药用^[4],并且这几种植物的干燥果实与华中五味子果实外形相似,不易区分。造成南五味子药材来源混杂不清、质量参差不齐,因此有必要对不同产地的华中五味子及其近缘种的干燥果实进行比较鉴别。为此,本实验通过对 6 个产地华中五味子和绿叶五味子、翼梗五味子及红花五味子干燥果实的生药形状、种子表面微形态和薄层色谱鉴定,以期为南五味子的鉴别提供依据。

1 实验材料

华中五味子、绿叶五味子、翼梗五味子和红花五味子干燥成熟果实分别采自湖南、湖北、陕西、河南、山西(表 1)。原植物经作者鉴定学名,所有凭证标本存于复旦大学药学院生药学教研室。

表 1 华中五味子及其近缘植物果实来源

Table 1 Source of fruits of *S. spheanthera* and its relative species

序号	种 名	凭证标本	采集地
1	华中五味子 <i>Schisandra. spheanthera</i>	李明红 010626003	湖南,衡山
2	华中五味子 <i>S. spheanthera</i>	高建平 01070201	湖南,壶瓶山
3	华中五味子 <i>S. spheanthera</i>	高建平 01070908	湖北,神农架
4	华中五味子 <i>S. spheanthera</i>	高建平 01080511	陕西,太白山
5	华中五味子 <i>S. spheanthera</i>	高建平 01080101	陕西,平利
6	华中五味子 <i>S. spheanthera</i>	高建平 01072823	陕西,留坝
7	华中五味子 <i>S. spheanthera</i>	潘成学 01090601	河南,栾川
8	华中五味子 <i>S. spheanthera</i>	高建平 01082428	山西,阳城
9	华中五味子 <i>S. spheanthera</i>	高建平 01080919	甘肃,小陇山
10	绿叶五味子 <i>S. viridis</i>	高建平 01071822	河南,鸡公山
11	红花五味子 <i>S. rubriflora</i>	高建平 01080505	陕西,太白山
12	翼梗五味子 <i>S. henryi</i>	李明红 010626001	湖南,衡山

对照品五味子酯甲 (schisantherin A) 和去氧五味子素 (五味子甲素) (deoxyschisandrin) 分别自华中五味子和五味子 *S. chinensis* (Turcz.) Baill. 果实中分得,其¹H NMR, EI-MS 熔点数据与文献一致^[5], HPLC 检测为单峰。

2 实验方法

2.1 性状鉴别: 取成熟的果实用温水浸泡 48 h, 除去果肉, 再将种子用冰醋酸浸泡 1~2 h, 在解剖镜下用解剖针和镊子将果肉残屑剔除干净, 用清水洗净后用 70% 乙醇浸泡 15 min, 风干。

将种子用双面胶粘于 SEM 样品台上, 喷金后

在日立 S-800 扫描电镜下观察照相。观察与拍照分别从种子的腹面 (着生种脐的面)、背面和侧面。

2.2 薄层色谱条件: 薄层板为硅胶 GF₂₅₄ 板 (青岛海洋化工厂); 展开剂: 甲苯-醋酸乙酯 (7: 3.3), 展距 5.5 cm; 紫外灯 254 nm 下观察; 显色剂为 3% 香草醛-浓硫酸, 喷雾后加热显色。

2.3 样品溶液的制备: 称取样品细粉 1 g, 加环己烷 10 mL 冷浸 16 h, 过滤, 滤液蒸干, 用甲醇提取后定容至 1 mL, 供点样用。

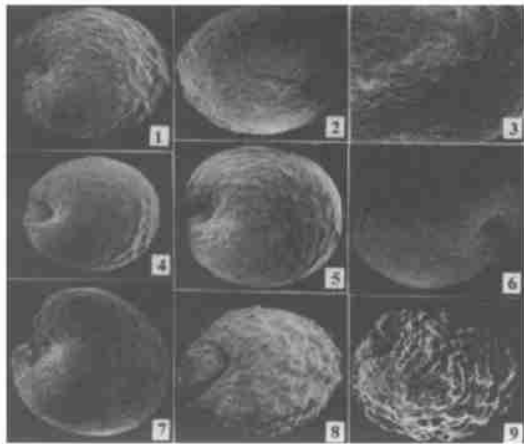
3 实验结果

3.1 华中五味子、绿叶五味子、红花五味子和翼梗五味子果实性状特征: 所观察的不同产区华中五味子及其绿叶五味子、红花五味子和翼梗五味子的干燥果实均为不规则球形; 紫红或黑紫色; 果皮肉质、较薄; 果皮大多不油润; 果实直径为 2~8 mm; 华中五味子果实有辛、麻味, 并且较另外 3 种植物果实的气味强烈。

3.2 华中五味子、绿叶五味子、红花五味子和翼梗五味子种子形态特征: 华中五味子种子肾形, 长 2.6~4.0 mm, 宽 2.8~5.0 mm, 厚 1.9~3.0 mm, 黄褐色至深褐色; 种皮表面平滑或侧面有凸起。红花五味子种子肾形, 长 2.5~3.8 mm, 宽 2.8~4.7 mm, 厚 1.9~2.9 mm, 黄褐色至深褐色; 种皮表面平滑。绿叶五味子种子近球形, 长 2.4~3.9 mm, 宽 2.8~4.1 mm, 厚 1.9~2.6 mm, 黄褐色至深褐色; 种皮表面密被凸起。翼梗五味子种子肾形或近球形, 长 2.0~3.8 mm, 宽 2.8~4.2 mm, 厚 1.9~2.5 mm, 黄褐色至深褐色; 种皮表面密被凸起。

3.3 华中五味子、红花五味子、绿叶五味子和翼梗五味子种皮表面微形态特征: 根据种皮微形态特征可以分为 3 个类型。I) 种皮表面较平滑, 有细皱或微有凸起。种脐 V 字形或 U 字形 (图 1-4~7)。放大倍数 ×200 和 ×500 时, 种皮表面凹凸不平, 细胞多边形或不规则形, 排列紧密, 细胞壁突起呈疣状; 种皮表面的一些区域有次级纹饰, 即在突起的细胞外壁上再突起构成长方形、方形或不规则形正网纹。产于陕西留坝、平利和河南栾川的华中五味子及红花五味子属于这种类型。II) 种皮表面密被小凸起或有细皱, 在种子侧面及背面和腹面的外侧 (远离种脐的一侧) 常有乳头状突起。种脐 V 字形或 U 字形 (图 1-1~3)。放大倍数 ×200 和 ×500 时, 种皮表面凹凸不平, 细胞多边形或不规则形, 排列紧密, 细胞壁突起呈疣状。产于湖南衡山、甘肃小陇山和山西阳城的华中五味子为此类型。III) 种皮表面腹部外缘、侧面及背面密布瘤状突起。

或瘤状凸起连接成扭曲的条状。种脐 V 字形 (图 1-8, 9)。放大倍数 $\times 200$ 和 $\times 500$ 时,种皮表面凹凸不平,细胞排列紧密,细胞突起呈疣形绿叶五味子和翼梗五味子属于这种类型。



1- 6华中五味子 (甘肃小陇山、湖南衡山、山西阳城、陕西留坝、陕西平利、河南栾川); 7红花五味子 (陕西太白山); 8翼梗五味子 (湖南衡山); 9绿叶五味子 (河南鸡公山)

1- 6-*S. spheanthera* (Xiaolongshan, Gansu; Hengshan, Hunan; Yangcheng, Shanxi; Liuba, Shaanxi; Pingli, Shaanxi; Luanchuan, Henan); 7-*S. rubriflora* (Taibaishan, Shaanxi); 8-*S. henryi* (Hengshan, Hunan); 9-*S. viridis* (Jigongshan, Henan)

图 1 华中五味子、绿叶五味子、红花五味子及翼梗五味子种子表面扫描电镜照片示种皮表面微形态特征

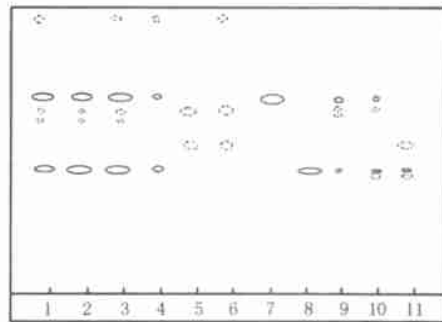
Fig. 1 Scanning electron micrographs of seed surface of *S. spheanthera*, *S. rubriflora*, *S. henryi* and *S. viridis*

3.4 薄层色谱结果: 在 254nm 紫外灯下检测,产于陕西平利、河南栾川和山西阳城的华中五味子在与五味子酯甲和五味子甲素相应的位置有强的暗斑, Rf 值分别为 0.43 和 0.66 产于衡山的华中五味子和绿叶五味子、红花五味子在相同的位置有弱的暗斑。翼梗五味子在五味子酯甲位置有弱的暗斑。产于甘肃小陇山、陕西留坝的华中五味子不显暗斑。用香草醛-浓硫酸试剂显色后,含有五味子酯甲和五味子甲素的样品在与对照品相应的位置显紫红色 (图 2)

4 讨论

对 6 个产地华中五味子、红花五味子、绿叶五味子和翼梗五味子果实和种子形态的观察结果表明,其形态特征差别较小,不易区别。

通过扫描电镜对这几种植物种子微形态观察,可以将 6 个产地的华中五味子、红花五味子、绿叶五味子和翼梗五味子分为 3 种类型。绿叶五味子和翼梗五味子种皮表面具瘤状凸起属 III 型;产于湖南衡



1- 6华中五味子 (产地分别为陕西平利、河南栾川、山西阳城、湖南衡山、甘肃小陇山、陕西留坝); 7去氧五味子素 (五味子甲素); 8五味子酯甲; 9绿叶五味子; 10红花五味子; 11翼梗五味子
1- 6-*S. spheanthera* (Pingli, Shaanxi; Luanchuan, Henan; Yangcheng, Shanxi; Hengshan, Hunan; Xiaolongshan, Gansu; Liuba, Shaanxi); 7-deoxyschisandrin; 8-schisantherin A; 9-*S. viridis*; 10-*S. rubriflora*; 11-*S. henryi*

图 2 华中五味子、绿叶五味子、红花五味子和翼梗五味子果实薄层色谱

Fig. 2 TLC chromatogram of fruits of *S. spheanthera*, *S. viridis*, *S. rubriflora* and *S. henryi*.

山、甘肃小陇山和山西阳城的华中五味子种皮表面有微凸和细皱纹,在种子侧面、腹面和背面的外侧常有乳头状凸起,放大倍数为 $\times 200$ 和 $\times 500$ 时,细胞壁外凸呈疣状,无次级纹饰,这类种子属 II 型;产于陕西留坝、平利和河南栾川的华中五味子及红花五味子种皮表面较平滑,有细皱或微有凸起。放大倍数为 $\times 200$ 和 $\times 500$ 时,细胞壁突起呈疣状而且在种皮表面的一些区域有次级纹饰,属于 I 型。种子表面是否有瘤状凸起、是否有次级文饰是重要的鉴别点,据此将绿叶五味子和翼梗五味子与华中五味子和红花五味子相区别,但是不能很好地区分华中五味子和红花五味子。

本实验放大倍数为 $\times 200$ 和 $\times 500$ 时,华中五味子种皮表面凹凸不平,细胞多边形或不规则形,排列紧密,细胞壁凸起呈疣状,有些产地 (包括红花五味子在内) 种皮的一些区域在凸起的细胞外壁上再凸起构成长方形、方形或不规则形正网纹,构成次级文饰。孙成仁则认为华中五味子种皮细胞为不规则多边形,排列紧密,胞壁有细密网状纹饰,网脊突起,网眼直径 $1\mu\text{m}$ ^[6]。只描述了放大倍数 $\times 600$ 和 $\times 700$ 时的特征,而且仅选取脐凹最深处与种子背部凸出最高处的连线的中点拍照,没有反映出放大倍数较低时和完整种子的种皮特征,因为我们发现,当放大倍数较高时,选择观察的视野范围很小,有可能观察不到具有次级文饰的区域。与此相类似,杨志荣认为五味子属植物种皮在扫描电镜下初级纹饰为疣状突起或网纹,无次级纹饰^[7],推测其在观察这两种植物

时,也只选取了具有初级文饰的区域而未能观察到具有次级文饰的区域,固而得出此结论

华中五味子果实含有的活性成分主要包括五味子甲素和五味子酯甲等木脂素成分^[1],因此本实验选择这两种成分为对照品进行薄层色谱鉴别。结果表明,产于陕西平利、河南栾川、山西阳城、湖南衡山的华中五味子、绿叶五味子和红花五味子果实中,都含有五味子酯甲和五味子甲素,但紫外灯下,产于衡山的华中五味子和绿叶五味子、红花五味子在与对照品相同的位置上只有弱的暗斑,推测样品中这两种成分的含量较低。翼梗五味子仅在与五味子酯甲相同的位置有弱的暗斑,推测其果实中含有少量的五味子酯甲。甘肃小陇山、陕西留坝产的南五味子中检测不到这两种成分,这与黄梅芬用 HPLC法对不同产区华中五味子木酯体成分分析的结果相吻合^[3],建议这两个产地的华中五味子果实不宜作为南五味子入药。因此薄层色谱不仅可以用于鉴别不同产地的华中五味子果实和绿叶五味子、红花五味子及翼梗五味子果实,而且对其有效成分含量可以做出初步的判别。

致谢:西北大学胡正海教授、任毅教授、汉中师范学院赵桦教授、河南鸡公山自然保护区喻泓主任在标本采集中给予大力协助;郑州大学药学院

潘成学老师帮助采集一份实验材料、湖南南岳树木园李明红主任帮助采集两份实验材料、甘肃小陇山植物园裴会明主任帮助采集一份实验材料。

References

[1] Biotechnology Research Institute, Hong Kong Technological University. *Traditional Chinese Medicine Research and Development Reviews* (中药研究与开发综述) [M]. Beijing Science Press, 2000.

[2] Lou Z C, Qin B. *Species Systematization and Quality Evaluation of Commonly Used Chinese Traditional Drugs* (常用中药品种整理和质量研究) [M]. North-China Edition Vol 2. Beijing: The United Publishing House of Beijing Medical University and Peking Union Medical University, 1995.

[3] Huang M F, Fang S D, Gao Y L. Studies on the constituents of *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils. III. The constituents of the lignan in different districts and the structure of d-epigalbacin [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1982, 24(5): 451-453.

[4] Song W Z, Xiao P G. The medical plants and lignans of *Schisandraceae* in China [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1982, 13(1): 40-48.

[5] Liu J S, Fang S D, Huang M F, et al. Studies on *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils. [J]. *Sci Sin* (中国科学), 1978, 21(2): 232-247.

[6] Sun C R. Micromorphological features of the seed surface of *Schisandraeae* and their systematic significance [J]. *Acta Phytotaxon Sin* (植物分类学报), 2002, 40(2): 97-109.

[7] Yang Z R, Lin Q, Liu J, et al. Seed morphology of the Genus *Schisandra* and its taxonomic significance [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2002, 24(5): 627-637.

丹参品质鉴定和评价的 HPLC指纹条形码技术

李 磊^{1,2,3}, 黎先春¹, 王小如^{1,2}, 王文慎^{2*}

(1. 香港浸会大学中医药学院 GAP实验室, 香港 九龙塘; 2. 厦门大学 化学系现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 3. 江西农业大学 食品科学系, 江西 南昌, 330045)

摘要: 目的 建立丹参水溶性有效成分 HPLC指纹条形码图谱, 以此图谱鉴别不同来源丹参与其他鼠尾草属丹参伪品并进行质量评价。方法 以不同产地正宗丹参和市场上充作丹参的其他鼠尾草属植物为分析对象, 选择适宜的水溶性成分萃取方法和 HPLC分析条件, 构建丹参 HPLC指纹图谱, 并进行归一化处理, 将相同条件下的指纹条形码图谱相互进行比较。结果 所建立的构建丹参水溶性成分 HPLC指纹条形码图谱的方法有较好的重现性和稳定性。正品丹参药材有 18个共有指纹峰, 各峰相对保留时间和峰面积的相对标准偏差分别小于 1.18% 和 25%。以原儿茶醛(保留时间为 33.71 min, $RSD=1.5\%$) 为界, 指纹图谱可分为非指纹区和指纹区两个区, 非指纹区主要用于有效成分的半定量, 指纹区则可同时用于鉴别和成分的半定量。其他鼠尾草属植物的指纹图谱与丹参有较大差异。其差异主要表现在指纹区中。结论 指纹条形码图谱技术能对丹参的道地性进行鉴别并对有关成分进行半定量, 从而能对丹参品质进行全面评定。

关键词: 丹参; HPLC指纹图谱; 条形码; 品质评价

中图分类号: R282.710.3 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)07-0649-05

* 收稿日期: 2002-10-28
基金项目: 香港创新科技署创新基金(UIM/6); 福建省青年科技人才创新项目(2001J063)
作者简介: 李 磊(1968-), 男, 河南夏邑人, 博士, 副教授, 主要从事中药及保健食品中功能活性物质研究和保健品开发。
Tel (0592) 2186401