

图 3 白芷根中异欧前胡素变化

Fig. 3 Change of isoimperatorin in *A. dahurica* root

以单株根内的异欧前胡素积累量为指标,随着生长发育的进行,白芷根中异欧前胡素积累量逐渐增加(图 4),在 10 月底收获时达到最高,与传统采收季节 10 月底收获一致。

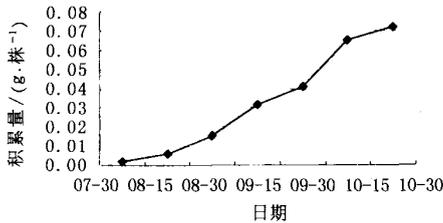


图 4 白芷根中异欧前胡素积累变化

Fig. 4 Change of accumulation of isoimperatorin in *A. dahurica* root

3 讨论

异欧前胡素的质量分数与生长时期有关,因此用活性成分来评价药材质量时应考虑采收季节的影响,同时也说明确定适宜收获期的必要性。如果以异欧前胡素为白芷的收获目标,10 月底收获时积累量最高,与传统采收季节一致,说明传统 10 月底采收

白芷是合理的。

异欧前胡素的量先升高后下降,说明在白芷生长发育前期异欧前胡素合成旺盛,由于前期白芷干物质积累速度慢,表现为异欧前胡素的量迅速升高,随后白芷干物质积累迅速增加,异欧前胡素积累速度相对较慢,稀释了异欧前胡素,表现为异欧前胡素的量下降。

本实验结果表明,白芷中异欧前胡素最高可达 0.245 3%,收获时为 0.117 7%,这与前人的测定结果^[4~6]相差很大,产生这种现象的原因可能与白芷产地、采收时期及测定方法有关,这个问题有待于进一步研究。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
- [2] Ding D R, Lu J, Chen X F, et al. Studies on different methods of fertilizer application to curtail earlier bolting for a better yield of Taiwan *Angelica* (*Angelica dahurica* var. *formosana*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(2): 135-137.
- [3] Zhang X Q. Determination of active composition in the Chinese drug Baizhi (*Angelica dahurica*) by oscillopolarography [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 1983 (4): 218-220.
- [4] Han J, Zhang H L. Quantitative determination of coumarins in the Chinese drug Baizhi (*Angelica dahurica*) by thin-layer scanning method [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(8): 13-14.
- [5] Han J. Quantitative determination of coumarins in the Chinese drug Baizhi (*Angelica dahurica*) by HPLC [J]. *J Beijing Med Univ* (北京医科大学学报), 1989, 21(3): 189.
- [6] Wang L R, Li H Y, Xie C K. Reverse-phase HPLC determination of coumarins in the traditional Chinese drug Bai-Zhi (*Angelica dahurica* from Bai-Zhi) [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1990, 25(2): 131-136.

阜南产半夏的质量研究

李忠红^{1,2}, 刘德培¹, 杜冠华^{1*}

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050; 2. 中国药科大学, 江苏 南京 210009)

摘要:目的 对阜南产半夏的质量进行研究。方法 分别测定 4 个产地半夏中游离、水解氨基酸和麻黄碱,采用高效液相色谱法对 4 个产地半夏的甲醇和酸性乙醇提取物的成分进行比较,用薄层色谱法对 4 个产地半夏的石油醚提取物的成分进行比较。结果 阜南产半夏所含氨基酸总量和种类以及麻黄碱与其他产地半夏基本一致,甲醇提取物和石油醚提取物的主要成分与其他产地半夏一致,酸性乙醇提取物的一些微量成分与其他产地半夏有所差异。结论 阜南产半夏品质与其他 3 个产地的半夏基本相同。

关键词:半夏; 产地; 质量研究

中图分类号: R282.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)06-0904-04

收稿日期: 2004-09-31

基金项目: 863 计划创新药物和中药现代化重大专项 (2002AA2Z343B)

作者简介: 李忠红 (1968-), 女, 博士, 主要从事药物分析研究。

* 通讯作者: 杜冠华 Tel: (010) 63165184 Fax: (010) 63017757 E-mail: dugh@imm.ac.cn

Quality of *Pinellia ternata* grown in Funan

LI Zhong-hong^{1,2}, LIU De-pei¹, DU Guan-hua¹

(1. Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China; 2. China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Objective To study the quality of *Pinellia ternata* grown in Funan. **Methods** The contents of free and hydrolyzed amino acids and ephedrine in the samples from four habitats were determined. The components of methanol and acidic ethanol extracts of the four samples were compared by HPLC. The components of petroleum ether extracts of the four samples were compared by TLC. **Results** The content of amino acids and ephedrine and the kinds of amino acids of *P. ternata* grown in Funan were almost the same as those from the other three, the main components of methanol and petroleum ether extracts of *P. ternata* grown in Funan were the same as those from other three. Some components of acidic ethanol extracts of the four samples were different. **Conclusion** The quality of *P. ternata* grown in Funan is as good as that of the other three.

Key words: *Pinellia ternata* (Thunb.) Breit.; habitats; quality study

半夏为天南星科植物半夏 *Pinellia ternata* (Thunb.) Breit. 的干燥块茎。我国大部分地区有野生,主产于四川、湖北、河南、贵州、安徽等省,此外湖南、江苏、浙江、江西、云南、山东等地也有野生半夏。半夏具有燥湿化痰、降逆止呕、消痞散结等功能^[1]。半夏具有多种药理作用,用途广泛,是需求量很大的常用药材^[2]。近年来,由于野生半夏药材的紧缺,发展人工种植是保障药材供应的重要措施。为了扩大半夏药材的来源,笔者对安徽阜南引种种植生产的半夏进行了质量比较,以期为其按照 GAP 种植基地要求大面积种植开发提供科学依据。

半夏的主要成分有氨基酸(天门冬氨酸、谷氨酸、精氨酸、 β -氨基丁酸等 10 多种氨基酸),生物碱(胆碱、麻黄碱),甾醇类化合物(β -谷甾醇、 β -谷甾醇-D-葡萄糖苷),脂肪酸类化合物(亚油酸和琥珀酸),蛋白质如半夏蛋白(凝集素 PTL),此外还有鸟苷、草酸钾以及无机盐等多种成分^[3,4]。本实验根据文献资料对半夏成分的检测方法进行了优化^[5],测定了阜南产半夏中氨基酸和麻黄碱,系统观察了半夏甲醇、酸性乙醇和石油醚提取物的成分组成,并与安徽亳州、湖北大冶、湖北恩施所产半夏进行了比较。

1 实验材料

1.1 样品药材:安徽阜南产半夏由安徽省卫生厅提供,为干燥块茎;安徽亳州、湖北大冶、湖北恩施所产半夏均由湖北省药品检验所提供。

1.2 仪器与试剂:日立 L-8500 氨基酸分析仪, Agilent 1100 液相色谱仪。甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯,水为双蒸水;氨基酸对照品溶液为日本 AJINOMO-TAKARA CORPORATION 制造的混合氨基酸对照品溶液;盐酸麻黄碱对照品购自中国药

品生物制品检定所(批号:1241-200102)。

2 方法与结果

2.1 药材性状:阜南产半夏的性状与《中华人民共和国药典》(简称药典)2000 年版一部半夏项下描述一致。由于人工种植的原因有少数颗粒直径达 1.8 cm,超过药典描述的直径 1~1.5 cm。

2.2 氨基酸成分分析

2.2.1 测定条件:日立 2622SC 分析柱,缓冲液体积流量 0.4 mL/min。

2.2.2 游离氨基酸供试品溶液的制备:精密称取样品 150 mg,置 10 mL 量瓶中,加水浸泡并用水稀释至刻度,超声处理 30 min,滤过,滤液中加入磺基水杨酸,滤过,取滤液即得。

2.2.3 水解氨基酸供试品溶液的制备:精密称取样品 100 mg,置水解管中,加入 6 mol/L 盐酸溶液 10 mL,再将水解管中充满氮气,快速拧上盖,放置 110 °C 烘箱水解 22 h,取出后放凉。将水解液全部转移到 25 mL 量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。精密量取 2 mL,除去溶剂,再加 2 mL 水溶解,再同法除去水,精密加入水 2 mL 溶解,滤过,即得。

2.2.4 样品测定:分别精密量取对照品溶液和供试品溶液 10 μ L 进样测定,氨基酸成分分析结果见表 1。可见 4 个产地半夏的水解氨基酸中均含有药典 2000 年版一部半夏鉴别项下规定的精氨酸、丙氨酸、缬氨酸和亮氨酸。安徽阜南产半夏的游离氨基酸的总量低于安徽亳州和湖北大冶产半夏的,安徽亳州产半夏中氨基酸的量最高,而湖北恩施产半夏中氨基酸的量最低。安徽阜南和亳州产半夏的水解氨基酸的总量明显高于湖北大冶和湖北恩施产半夏的。4 个产地的半夏所含氨基酸的种类略有差异,主

表 1 氨基酸成分分析结果
Table 1 Analysis of amino acids

氨基酸	游离氨基酸/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)				水解氨基酸/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)			
	安徽阜南	安徽亳州	湖北大冶	湖北恩施	安徽阜南	安徽亳州	湖北大冶	湖北恩施
CySO ₃ H(磺基丙氨酸)	—	—	—	—	15.38	—	302.2	206.3
Asp(天冬氨酸)	260.6	131.1	256.5	102.1	11 001.0	11 454.8	6375.4	4 049.3
Thr(苏氨酸)	74.8	95.5	143.1	34.3	3 403.3	3 522.0	2 108.7	1 349.8
Ser(丝氨酸)	108.4	122.4	258.3	81.4	5 114.7	5 240.7	3127.9	1 943.9
Glu(谷氨酸)	1 404.7	1 413.0	1 423.3	203.6	10 437.0	12 193.8	8 399.7	4 165.9
Gly(甘氨酸)	70.6	48.4	150.4	36.8	5 026.9	5 156.2	3 106.8	1 921.5
Ala(丙氨酸)	158.4	163.0	471.2	33.6	3 286.1	3 494.5	2 596.1	1 493.3
Cys(胱氨酸)	—	—	—	—	1 411.1	1 296.5	637.3	410.3
Val(缬氨酸)	—	128.9	277.1	—	3 686.5	3 731.0	2 478.9	1 470.9
Met(蛋氨酸)	36.4	—	—	—	1 511.2	857.3	527.2	—
Ile(异亮氨酸)	101.5	—	182.5	33.6	2 439.0	2 428.2	1 679.9	1 015.7
Leu(亮氨酸)	99.5	100.8	224.4	44.0	6 545.4	6 794.8	4 072.2	2 632.3
Tyr(酪氨酸)	85.7	89.7	127.3	44.0	3 054.2	2 624.6	1 485.5	901.3
Phe(苯丙氨酸)	311.4	99.5	332.9	90.5	4 191.9	4 634.7	3 158.4	1 780.3
γ -脱落酸	—	—	141.9	—	—	—	—	—
Lys(赖氨酸)	149.5	185.9	188.0	31.0	3 354.5	3 458.6	2 113.4	1 486.5
His(组氨酸)	32.9	47.1	100.1	50.4	2 277.8	2 508.4	1 415.2	867.7
Trp(色氨酸)	—	—	—	—	—	276.6	—	—
Arg(精氨酸)	1 136.5	3 931.3	1 084.9	69.2	6 618.7	10 525.6	4 196.3	1 773.5
Pro(脯氨酸)	196.2	285.3	224.4	—	3 474.1	3 186.2	2 485.9	2 067.3
合计	4 227.1	6 841.9	5 586.3	854.5	76 987.2	83 384.7	50 267.0	29 535.8

要表现为:安徽亳州产半夏不含半胱氨酸,而其余 3 个产地半夏则不含色氨酸;另外湖北恩施半夏不含蛋氨酸。

2.3 麻黄碱的测定^[6]及酸性乙醇提取物成分对比

2.3.1 色谱条件:TSK gel ODS-100S 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相为甲醇-0.08% 乙二胺溶液(20 : 80,用冰醋酸调节 pH 6.7);检测波长:209 nm;体积流量:1 mL/min;进样量 20 μL 。

2.3.2 对照品溶液的制备:精密称取盐酸麻黄碱对照品 25 mg,置 25 mL 量瓶中,加甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀。精密量取 1 mL,置 100 mL 量瓶中,加 75% 乙醇(含 1% 盐酸)稀释至刻度,摇匀即得。

2.3.3 供试品溶液的制备:取本品粉末 5 g,加 50 mL 75% 乙醇(含 1% 盐酸),超声提取 3 h,滤过,用 75% 乙醇(含 1% 盐酸)适量洗涤滤渣和滤器,合并滤液和洗液,水浴蒸干,残渣用含 75% 乙醇(含 1% 盐酸) 2 mL 溶解,即得。

2.3.4 样品测定:分别精密量取对照品溶液和供试品溶液 20 μL ,进样测定峰面积,计算,结果 4 个产地半夏中麻黄碱分别为:阜南半夏 2 $\mu\text{g/g}$,安徽亳州半夏 7 $\mu\text{g/g}$,湖北大冶半夏 1 $\mu\text{g/g}$,湖北恩施半夏 1 $\mu\text{g/g}$ 。

2.3.5 酸性乙醇提取物成分对比:在上述色谱条件下分别记录 4 个产地样品的供试品溶液色谱图,图中 2.2~4 min 均为一组峰面积占总峰面积约 80%

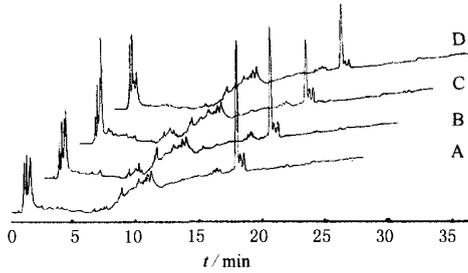
的色谱峰,保留时间 4~14 min,4 个产地的样品在麻黄碱峰(保留时间 8.5 min)的前后均有许多小色谱峰,为一些微量成分。4 个样品中的这些微量成分的保留时间以及峰面积均有差异。由于这些微量成分的色谱保留性质与麻黄碱相似,考虑到酸性乙醇提取物中包含生物碱,所以这些成分可能为其他生物碱,因而可能不同产地的 4 个样品含有的生物碱的种类有所差异。

2.4 甲醇提取物成分对比

2.4.1 色谱条件:Agilent SB-C₁₈柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相为 A:甲醇,B:水,梯度洗脱,梯度条件为:0~3 min、3% A,3~25 min、3% A→75% A,25~30 min、75% A→95% A;于 209、242、254、280 和 360 nm;体积流量:1 mL/min;进样量 20 μL 。

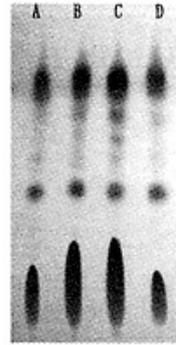
2.4.2 供试品溶液的制备:取本品粉末 1 g,加甲醇 10 mL,超声 30 min,滤过,取续滤液作为供试品溶液。

2.4.3 结果:从 5 个波长检测的色谱图来看,阜南产半夏的主要成分峰的保留时间与其余 3 个产地半夏完全一致,峰面积大小与安徽亳州和湖北恩施产半夏基本一致。湖北大冶产半夏有些色谱峰的面积较小,有些又较大,但主要成分的保留时间均与其他产地样品一致。242 nm 检测的 4 个产地半夏色谱图见图 1。用甲醇能够提取出来的半夏中的成分有氮



A-安徽阜南 B-安徽亳州 C-湖北大冶 D-湖北恩施
A-Funan, Anhui B-Bozhou, Anhui
C-Daye, Hubei D-Enshi, Hubei

图 1 在 242 nm 检测的 4 个产地半夏甲醇提取物色谱图
Fig. 1 HPLC chromatogram of methanol extracts of four samples (recorded at 242 nm)



A-安徽阜南 B-安徽亳州 C-湖北大冶 D-湖北恩施
A-Funan, Anhui B-Bozhou, Anhui
C-Daye, Hubei D-Enshi, Hubei

图 2 4 个产地半夏石油醚提取物薄层色谱图
Fig. 2 TLC chromatogram of petroleum ether extracts of four samples

基酸、脂肪酸、甾醇与生物碱,而在此色谱条件下生物碱无法洗脱,可见阜南产半夏中所含的氨基酸、脂肪酸、甾醇类成分与其他产地半夏基本相同。

2.5 石油醚提取物成分对比

2.5.1 薄层色谱条件:以羧甲基纤维素钠为黏合剂的硅胶 G 板,氯仿-甲醇-醋酸乙酯(50:1:1)为展开剂,点样 20 μL,展开后,晾干,喷以 10% 磷钼酸试液,110 °C 烘至斑点清晰。

2.5.2 供试品溶液的制备:取本品粉末 2 g,加石油醚 10 mL 浸泡过夜,滤过,残渣用 10 mL 石油醚分 3 次洗涤,合并石油醚液,水浴蒸干。残渣用氯仿 1 mL 溶解,即得。

2.5.3 实验结果:4 个产地半夏的石油醚提取物的薄层色谱图见图 2,4 个产地半夏所显主要斑点的颜色与位置均相同。半夏中含有的能与磷钼酸起反应的化合物为脂肪酸类与甾醇类化合物,因而从实验结果可以看出 4 个产地的半夏所含的脂肪酸类和甾醇类化合物的成分基本一致。

3 讨论

3.1 4 个产地的样品酸性乙醇提取物的一些微量成分有所差异,可能是含有的生物碱的种类有所差异,半夏中所含生物碱的药理作用有待于进一步地探讨。

3.2 在甲醇提取物成分对比实验中,采用 5 个波长同时检测可以避免色谱峰的漏检,在 209 nm 记录的色谱图中保留时间为 26.56 min 的色谱峰在其他

波长就检测不到;而且在各个波长检测到的同一个色谱峰的强度会有不同,会导致一组峰中各峰的强弱甚至保留时间的变化,以此也可以作为成分对比的依据。

3.3 半夏的主产地之一为四川,笔者未能购到四川出产的生半夏样品,因而未能将安徽阜南产半夏与四川产半夏进行成分比较。然而,湖北与安徽同样为半夏主产地,因此安徽亳州与湖北大冶、恩施所产半夏应具有一定的代表性,完全可以作为对照药材来使用。

3.4 实验结果显示,阜南产半夏与其他 3 地所产半夏成分基本相同,品质优良,可做药用。

References:

[1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
[2] Xu P, Zhang X L, Wu C H. Progress on research of *Raizoma Pinelliae* [J]. *China Pharm* (中国药业), 2003, 12 (3): 76-77.
[3] Wang R, Ni J M, Ma R. Studies on the oil obtained from *Raizoma Pinelliae* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 1995, 30(8): 457-458.
[4] Zhang K W, Wu H, Wu L L. Lipid acids isolated from *Raizoma Pinelliae* [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med; Nat Sci* (南京中医药大学学报:自然科学版), 2002, 18(5): 291-292.
[5] Wu H, Zhang K W, Li W, et al. Studies on the quality of *Raizoma Pinelliae* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(7): 593-594.
[6] Yang Y Q, Zhang L Y. Determination of ephedrine contents in prepared *Raizoma Pinelliae* by HPLC [J]. *Guizhou Med J* (贵州医药), 2001, 25(9): 846.