

中药白屈菜生物碱含量变化规律的研究

华北制药厂研究所(石家庄 050015)

牛长群*

中国医学科学院药物研究所

何丽一

摘要 采用高效液相色谱法对中药白屈菜的不同采收季节、不同产地、不同植物部位、不同贮存时间的样品进行了分析,测定了其中8个主要有效成分的含量,通过比较测定结果得出了结论。

关键词 白屈菜 异喹啉生物碱成分 含量

白屈菜 *Chelidonium majus* L. 是常见中药。近年研究发现它是一种很有希望的抗病毒、抗肿瘤的中药^[1],在我国分布极广,资源丰富,因而应充分开发利用该植物资源,合理利用各药用部位,确定合适的采收期,以及正确评价各个产地的白屈菜质量。本文采用反相离子对高效液相法^[2],对不同采收期、不同植物部位、以及不同产地的白屈菜样品进行了分析,测定了其中8个主要有效成分含量。希望对白屈菜的采集、加工、贮存等工作有所裨益。

1 仪器

高效液相色谱仪:岛津LC-4A,SPD-ZAS紫外检测器,C-R2AX数据处理仪;色谱柱:YWG-C₁₈H₃₇(10μ)250×4mmID不锈钢柱(自装)。

2 提取、分离、定量

将干燥的白屈菜样品粉碎过筛(40目),精密称取0.1g样品,加氯仿-乙醇(1:1)5ml,冷浸过夜后,用超声波仪超声30min,取上清液加入内标物(莨菪),不经任何预处理直接进样。

利用反相离子对色谱法,以0.05mol/L酒石酸-甲醇-乙腈(44:10:46 v/v),内含0.5%十二烷基硫酸钠(SDS)为流动相,同时分离了白屈菜中8种主要生物碱:原鸦片碱(proto-pine),白屈菜碱(chelidone),黄连碱(coptisine)四氢黄连碱(tetrahydrocoptisine),6-甲氧基二氢血根碱(6-methoxy-dihydrosanguinarine),小檗碱(berberine),6-甲氧基二氢白屈菜红碱(6-methoxydihydrochelerythrine),二氢血根碱(dihydrosanguinarine)。采用内标法按下面公式计算含量。

$$\text{样品成分的含量} = \frac{f \cdot W_s \cdot A_i}{W \cdot A_s} \times 100\%$$

f-稀释倍数 W_s-标准品重量 W-样品重量

A_i、A_s-分别为样品中i成分的峰面积及标准品峰面积与内标峰面积之比

3 不同采收期的样品分析结果

将5月份至10月份采收的样品,分为地上部分和地下部分,分别进行测定,地上部分结果见表1,地下部分结果见表2。

4 不同产地的样品分析结果

采收同一时间、不同产地的样品,同样分为地上部分和地下部分进行分析,结果见表3。

*Address: Niu Changqun, Institute of Antibiotics, North China Pharmaceutical Corporation, Shijiazhuang

表1 白屈菜地上部分生物碱测定结果(1989)(%)

生物碱	月					
	5	6	7	8	9	10
原鸦片碱	0.013	0.023	0.016	0.010	微	微
白屈菜碱	0.062	0.185	0.214	0.143	0.105	0.141
黄连碱	0.297	0.342	0.402	0.268	0.302	0.355
四氢黄连碱	0.168	0.151	0.127	0.098	0.125	0.215
6-甲氧基二氢血根碱	0.065	0.015	0.032	0.038	0.032	0.047
小檗碱	微	微	微	微	微	微
6-甲氧基二氢白屈菜红碱	微	0.016	0.035	0.015	0.019	0.024
二氢血根碱	0.090	0.029	0.012	0.012	0.020	0.020
总生物碱	0.554	0.761	0.838	0.584	0.603	0.802

表2 白屈菜地下部分生物碱测定结果(%)

生物碱	月					
	5	6	7	8	9	10
原鸦片碱	0.148	0.142	0.108	0.180	0.087	0.039
白屈菜碱	0.825	0.105	0.852	0.929	0.874	0.789
黄连碱	0.607	0.647	0.429	0.450	0.554	0.641
四氢黄连碱	0.104	0.096	0.087	0.072	0.150	0.188
6-甲氧基二氢血根碱	0.084	0.117	0.118	0.223	0.224	0.196
小檗碱	0.041	0.058	0.037	0.038	0.023	0.042
6-甲氧基二氢白屈菜红碱	0.062	0.130	0.172	0.205	0.183	0.161
二氢血根碱	0.159	0.136	0.054	0.064	0.110	0.053
总生物碱	2.030	2.376	1.857	2.161	2.205	2.109

表3 不同产地白屈菜地上部分地下部分生物碱含量(%)

生物碱	产地(地上部分)					产地(地下部分)				
	吉林	辽宁	承德	居庸关	北京	吉林	辽宁	承德	居庸关	北京
原鸦片碱	0.017	0.013	0.009	0.014	0.014	0.022	0.020	微	0.029	0.114
白屈菜碱	0.237	0.137	0.115	0.173	0.305	1.02	0.503	0.889	0.01	0.767
黄连碱	0.301	0.126	0.403	0.315	0.491	0.578	0.155	0.394	0.415	0.336
四氢黄连碱	0.036	0.021	0.135	0.106	0.135	微	—	0.064	微	微
6-甲氧基二氢血根碱	0.021	0.021	0.014	0.040	0.033	0.107	0.081	0.117	0.151	0.110
小檗碱	0.007	微	微	0.004	微	0.035	微	微	0.034	0.038
6-甲氧基二氢白屈菜红碱	0.019	0.015	0.015	0.023	0.046	0.123	0.081	0.106	0.198	0.142
二氢血根碱	0.011	0.089	0.017	0.022	0.012	0.351	0.029	0.095	0.042	0.052
总生物碱	0.749	0.342	0.708	0.697	1.041	1.736	0.859	0.665	1.879	1.560

5 不同植物部位的样品分析结果

分别测定同一样品的不同植物部位的有效成分的含量,结果见表4。

6 结果与讨论

6.1 白屈菜地上部分8种异喹啉生物碱含量的高峰期基本一致,都有2个,分别在7月份和10月份。而地下部分在生长期中,其含量的高峰期各不相同。

表4 不同部位白屈菜生物碱测定结果(%)

生物碱	叶	茎	花	根
原鸦片碱	微	0.009	0.013	0.019
白屈菜碱	0.069	0.195	0.077	0.709
黄连碱	0.248	0.118	0.463	0.187
四氢黄连碱	0.136	0.037	0.174	0.042
6-甲氧基二氢 血根碱	0.007	0.016	0.011	0.071
小檗碱	微	微	0.006	0.016
6-甲氧基二氢 白屈菜红酸	0.007	0.016	0.010	0.072
二氢血根碱	0.003	0.010	0.006	0.031
总生物碱	0.470	0.401	0.760	1.141

6.2 除四氢黄连碱外,其它各生物碱都是地下部含量大于地上部的含量。地上部分生物碱总量为0.3%~0.8%,地下部分生物碱总量为1.5%~2.5%,这与文献记载的总碱量基本一致。

6.3 不同地区采集的白屈菜,其生物碱含量相差悬殊。白屈菜的不同植物部位,各个生物碱含量也不相同;四氢黄连碱和黄连碱在花中含量最高,其它生物碱都是在根中含量最高;除四氢黄连碱和黄连碱外,叶中生物碱含量最低。白屈菜中各生物碱的含量随贮存时间而降低。

总之,白屈菜在不同生长期,不同产地及植物部位其生物碱含量有所不同。通过本文的实验,证明文献记载^[3]的白屈菜采收期为夏秋两季是合理的,但笔者认为更合理的采收期应在7月份,这是由于7月份植物生长茂盛,产量比10月份高,采收更为合理。本文为充分开发利用白屈菜资源提供了科学依据。

参 考 文 献

- 1 张昌纯. 中药材, 1986(12): 22
- 2 Niu Chang-gun, et al. J Chromatogr, 1991, 542(1): 193
- 3 中国医学科学院, 等编. 中药志. 第四册. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1988. 290
(1993-02-08收稿)

(上接第397页)

质经HPLC、TLC和PLC检查,证明为单峰和单一色点。

2 鉴定

mp248°C(分解), FAB-MS测得分子量为342; 元素分析: C 69.14%; H 6.82%; N 4.13%。根据以上结果得分子式为 $C_{20}H_{24}O_4N$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$ nm: 270(log ϵ 4.9), 315(log ϵ 4.8)。IR(KBr) cm^{-1} : 3420, 2960, 2840, 1640, 1460, 1260, 1045。 ^1H NMR δ ppm: 6.49(1H, s, C_3 -H), 2.18(1H, ddd, C_4 -HA), 2.45(1H, ddd, C_4 -HB), 3.01(1H, ddd, C_6 -HA), 3.36(1H, ddd, C_6 -HB), 4.34(1H, dd, C_{8a} -H), 2.82(1H, dd, C_7 -HA), 3.48

(1H, dd, C_7 -HB), 6.42(1H, d, C_9 -H), 6.69(1H, d, C_9 -H), 2.64(3H, s, $N<\text{CH}_3$), 3.12(3H, s, $N<\text{CH}_3$), 3.74(3H, s, OCH_3), 3.82(3H, s, OCH_3)。 ^{13}C NMR δ ppm: 149.18(C_1), 118.29(C_{1a}), 17.60(C_{1b}), 152.65(C_2), 110.63(C_3), 122.97(C_{3a}), 24.81(C_4), 62.47(C_5), 70.59(C_{6a}), 31.36(C_7), 126.63(C_{7a}), 123.19(C_8), 112.08(C_9), 151.14(C_{10}), 148.57(C_{11}), 121.40(C_{11a}), 44.20, 54.89($N<\text{CH}_3$), 57.08, 57.38(OCH_3)。

(1993-01-30收稿)