

山药及其易混品伪品的鉴别

天津市长江医院 安木讷

山药为常用中药,始载于《神农本草经》列为上品,山药系“四大怀药”之一,称为怀山药。产于河南省质优。但自古以来,山药的资源并非一种,在山药货源紧缺时,山药的易混品、伪品充当真品山药使用,为了明辨真伪,确保临床用药的有效性、安全性,现将真品山药与易混品、伪品鉴别如下。

1 来源

1.1 山药:薯蓣科植物薯蓣 *Dioscorea opposita* Thunb. 的干燥块根。晒干或风干成为毛山药;或再经浸软,搓压为圆柱形,磨光,成为光山药。

1.2 薯蓣科植物参薯 *Dioscorea alata* L. 的干燥块根。

1.3 薯蓣科植物脚板苕 *Dioscorea batatas* F flabella Makiro 的干燥块茎。

1.4 大戟科木薯 *Manihot esculenta* Crantz 的块根。

2 鉴别

2.1 性状鉴别

2.1.1 毛山药为圆柱形或扁圆柱形,长15~30 cm,直径为1.5~6 cm,表面黄白色或淡黄色,有纵沟纵皱纹,兼有残留的棕褐色栓皮。体重,质坚实,断面白色,粉性颗粒状。味甘酸,嚼之发粘。

2.1.2 光山药呈平滑的圆柱形,两端平齐,长9~18 cm,直径1.5~3 cm,表面光滑,白色或黄白色。

2.1.3 参薯多为不规则圆柱形,长7~14 cm,直径2~4 cm,表面浅黄色、棕黄色,有纵皱纹,质坚实,断面类白色或淡黄色,有的散有浅棕色点状物。味淡微酸。

2.1.4 脚板苕呈脚板状或不规则团块状,多去净栓皮,由正中劈开,表面紫红色,间有白色,凹凸不平,断面粉质,白色,味淡而涩。

2.1.5 木薯外形多为块根的斜切片,外皮多已除去,有残留的黑褐色或淡棕色外皮,断面为乳白色,粉质,近边缘处可见形成层的环纹内有黄色小点散在。中央有裂隙或“木心”。味淡,嚼之有纤维感。

2.2 显微鉴别

2.2.1 山药:单子叶植物,无形成层环,维管束为散在的淡黄色小点。淀粉粒单粒扁卵形、类圆形,直径多在6~17 μm ,长17~31 μm ,可见层纹,复粒稀少。

草酸钙针晶束存在于细胞中,长约至240 μm ,粗2~5 μm ,具缘纹孔,网纹及环纹导管直径12~48 μm 。表皮石细胞少见。

2.2.2 参薯与山药主要区别是细胞内草酸钙针晶长约100 μm ,石细胞类圆形,直径约13~34 μm ,内含草酸钙方晶。

2.2.3 木薯:双子叶植物,可见形成层环,镜下可见草酸钙簇晶,淀粉粒为团块,呈类圆形,直径为6~28 μm ,长11~28 μm ,淀粉粒多2~15聚在一起,表皮石细胞多见,中央有木心裂隙。

2.3 理化鉴别

2.3.1 1)取山药粗粒5 g,加水煮沸,滤过。取滤液1 mL,加5%氢氧化钠液2滴,再加稀硫酸铜2滴,显蓝紫色。取滤液1 mL,加费林试液1 mL,水浴加热,产生红色沉淀。取滤液滴于滤纸上,滴加茚三酮丙酮液,加热后立即显紫色。2)取山药粉末少许,加浓硫酸1 mL,显鲜黄色。3)紫外吸收光谱:取山药粉末2 g,加10 mL石油醚(60℃~90℃)洗涤1次,再用1 mol/L 氢氧化钠溶液20 mL,振摇提取,滤过,滤液用酸中和后,置分液漏斗中,以20 mL乙醚提取,提取液按分光光度法测定,在218 nm波长处有一最大吸收峰。4)蛋白电泳法:供试品溶液:取山药粉末5 g,以30 mL水40℃浸提1 h,取滤液2 mL,与40%蔗糖溶液2 mL混合,进样量150 mL,用圆盘电泳仪,以不连续凝胶电泳法进行试验。在电极缓冲液中加入溴酚蓝作指示剂,控制电流为2 mA,整个电泳过程电流强度不变,距末端1 cm时停止电泳。取出胶柱,先在水中漂洗,后放入0.2%考马斯亮蓝R₂₅₀染色液中,在36℃染色1 h,再用20%甲醇和7%醋酸的脱色液于36℃进行脱色,直至背景清晰为止,本品一级谱带1条,二级谱带2条。

2.3.2 参薯的电泳谱带:一级、二级谱带共3~5条。

2.3.3 取脚板苕粉末5 g,加20 mL水煮沸,滤过,取滤液1 mL,加5%氢氧化钠液2滴,再加稀硫酸铜液2滴不显色。2)取上项水提液1 mL,加费林试剂1 mL,置水浴上加热3 min,无红色沉淀。3)取该品水

(下转第638页)

3.2.1 双波长薄层色谱扫描法:吴知行等^[4]采用CS-910在硅胶G-0.6%CMC板上以氯仿-丙酮-甲酸(9:2:1)二次展开,对水飞蓟宾及水溶性衍生物和制剂进行分析, $\lambda_s=288\text{ nm}$, $\lambda_R=430\text{ nm}$ 。每1 mL含水飞蓟1 mg的无水乙醇溶液作对照品溶液,计算对照品和样品的峰面积与浓度的关系,即得供试品中水飞蓟宾的含量。罗淑荣等^[17]采用CS-930对益肝灵片中活性成分水飞蓟宾与水飞蓟亭进行了分离测定。以展开剂甲苯-醋酸乙酯-冰醋酸(2:1:0.5)展开,挥尽溶剂后显色(0.4%二氯氧锆的无水乙醇溶液)。 $\lambda_s=300\text{ nm}$, $\lambda_R=365\text{ nm}$,反射锯齿扫描,由标准品水飞蓟宾和水飞蓟亭的斑点与供试品斑点的吸收峰面积与浓度之比求得供试品中水飞蓟宾和水飞蓟亭的含量。

3.2.2 HPLC法:Martinelli等^[18]采用HPLC法定量分析人体血浆和尿液中水飞蓟宾的含量。色谱条件:正相柱A. Lichrosorb Diol(150 mm × 3 mm, id),流动相(正己烷-乙醇=70:30)用120 $\mu\text{L/L}$ 的85%的磷酸酸化,流速0.8 mL/min,检测波长214 nm,此方法未将水飞蓟宾与异水飞蓟宾分离测定。90年代初,Mascher等^[19]采用Rp-HPLC法对血浆中游离和结合的水飞蓟宾和异水飞蓟宾进行分离测定。色谱条件:Nucleosil 120-3 C₁₈(80 mm × 4 mm id),流动相甲酸-0.02 mol/L磷酸(1:1),流速1.0 mL/min,检测波长285 nm,水飞蓟宾与异水飞蓟宾的保留时间分别为3.1,3.4 min。此方法较适用于水飞蓟素的药代动力学等的测定。Ricrling等^[20]采用柱切换电化学检测的HPLC法和反相紫外检测的HPLC技术将血浆中游离的总的水飞蓟宾和异水飞蓟宾进行分离测定。内标物质为橙皮素(5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮酮,C₁₆H₁₄O₅)。水飞蓟宾与异水飞蓟宾的保留时间分别为28.8和32.2 min,内标保留时间为18.8 min。最近,笔者采用Rp-HPLC法对水飞蓟素制剂中水飞蓟宾、异水飞蓟宾、水飞蓟宁和水

飞蓟亭进行分离测定。色谱条件:柱Shim-Pack VP-ODS-(150 mm × 4.6 mm id 5 μm),流动相甲醇与混合溶剂(水-二氧六环=9:1)按梯度洗脱,流速为1.5 mL/min,检测波长288 nm,柱温40℃。样品中水飞蓟亭、水飞蓟宁、水飞蓟宾与异水飞蓟宾的保留时间为8,10,23和27 min。

4 小结

水飞蓟素是混合黄酮类化合物,且以水飞蓟宾的非对映体组成。因此,国内外许多药学工作者力图将它们分离测定,仅偶见对水飞蓟和异水飞蓟宾进行了分离测定的报道,但对水飞蓟宾的其它非对映体未见有分离测定的报道。作者在查阅大量文献资料时发现国内外有些学者将水飞蓟素(混合物)误作为水飞蓟宾(单体),应引起注意。

参考文献

- 1 李晓玉. 国外医学-药学分册,1975,(2):243
- 2 刘笃宽. 陕西中医,1984,5(4):37
- 3 Wagner H, et al. Arzneim Forsch,1968,18:688
- 4 吴知行,等. 南京药学院学报,1981,(2):28
- 5 Abraham D J, et al. Tetrahedron Lett,1970,31:2675
- 6 常凤岗,等. 南京药学院学报,1985,16(4):12
- 7 Wagner H, et al. Tetrahedron Lett,1971,22:1985
- 8 竹本常松,等. 药学杂志(日),1975,95(8):1017
- 9 Bandorpedhyay M N, et al. Indian J,1972,10:808
- 10 Merlini L, et al. J Chem Soc Chem Commun,1979,16:696
- 11 Merlini L, et al. J Chem Soc Perkin Trans 1, 1980, 3:775
- 12 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京:人民卫生出版社,1986:958
- 13 Halbach G, et al. Planta Med,1971,19(4):295
- 14 尹淑兰,等. 中医药学报,1993,2:295
- 15 张俊华. 中国药学杂志,1991,26(8):490
- 16 江士恺. 中成药研究,1987,9(9):5
- 17 罗淑章,等. 中成药,1988,10(11):35
- 18 Martinelli E M, et al. J Liquid Chromatogr,1991,14(7):1285
- 19 Mascher H, et al. J Liquid Chromatogr,1993,16(13):2777
- 20 Rickling B, et al. J Chromatogr,1995,B267 670

(1999-03-19 收稿)

(上接第627页)

提液1滴于滤纸上,加1%茛三酮丙酮溶液,加热后即显浅灰紫色。4)取该品粉末少许,滴加硝酸液1 mL,显淡黄色。

2.3.4 1)取木薯粉末0.5 g,置试管中加稀盐酸数滴,试管中悬挂1条三硝基苯酚试纸,用软木塞塞紧,置水浴中加热10 min后,试纸呈砖红色。2)紫外吸收光谱:取本品粉末2 g,加10 mL石油醚(60℃~90℃)洗涤1次,再加1 mol/L氢氧化钠液20 mL,振摇提取,滤过,滤液用酸中和后,置分液漏斗中,以

20 mL乙醚提取,提取液照分光光度法测定,在220 nm和256 nm波长处有最大吸收峰。

3 小结

以上是笔者在基层医院工作多年积累的一点经验。方法简便,便于操作。在山药货源紧张时,更应对其进行鉴别。山药的易混品、伪品,质量、功效不及山药,特别是木薯对人体有毒副作用,不能药用,应认真识别,不可作山药使用。

(1999-01-24 收稿)