

家种有代表性的桑白皮药材以及药材市场易混淆的品种,计 42个样品的研究结果证明,红外光谱指纹谱是反映中药材所含有的化学成分官能团的特征吸收峰群,特别是指纹区的指纹谱,可以作为鉴别不同来源,不同品种药材的方法。

3.3 本法采用相对透射率比值 ($T_r = T_i / T_s$) 作为鉴别比较依据之一,为光谱信息的数据化及利用电

脑技术提供方便,为中药走向世界提供了具有更高的可信性和可比性的简易的鉴别方法

参考文献:

- [1] 张洁,高士贤,韩凤先. 中药材红外光谱鉴别法理论依据 [J]. 长春中医学院学报, 1989, 5 (3): 2-3.
- [2] 田进国,许欣荣. 红外光谱鉴别中药材的初步探讨 [J]. 中草药, 1989, 20 (5): 29-32.
- [3] 邱泽雨,郭允珍. 中药红外光谱鉴别方法的研究 [J]. 中成药, 1989, 11 (8): 16.

两种“柬龙牌”血竭的鉴别

胡迎庆,张静泽,刘岱琳,周运筹*,宗宁**,张建强***
(武警医学院 药学教研室,天津 300162)

摘要:目的 对两种“柬龙牌”血竭进行鉴别。方法 TLC、UV 和 HPLC 色谱进行分析。结果 两种“柬龙牌”血竭的化学成分具有显著不同。结论 TLC、UV 和 HPLC 法可作为龙血竭的真伪鉴别的方法。

关键词:龙血竭; TLC; UV; HPLC

中图分类号: R282.5 文献标识码: B 文章编号: 0253-2670(2002)04-0358-03

Identification of two “JIANLONGPAI” Dragon’s Blood

HU Ying-qing, ZHANG Jing-ze, LIU Dai-lin, ZHOU Yun-chou, Zong Ning, ZHANG Jian-qiang
(Department of Pharmacy, Medical College of Chinese People’s Armed Police Forces, Tianjin 300162, China)

Abstract **Object** To identify two “JIANLONGPAI” Dragon’s Blood. **Methods** The chemical constituents of two samples were analysed by TLC, UV and HPLC. **Results** The chemical constituents of two “JIANLONGPAI” Dragon’s Blood were greatly different. **Conclusion** The method of TLC, UV and HPLC could be used for identification of Dragon’s Blood true or false.

Key words Dragon’s Blood; TLC; UV; HPLC

血竭具有活血散瘀、消炎止痛、收敛止血、生肌敛疮等功效,为名贵中药材之一,我国中医药学中的记载和应用已有 1500 多年的历史。1999 年国家药品监督管理局颁布的国家标准中收载了国产(广西)血竭,并定名为“龙血竭”。龙血竭为百合科龙血树属植物剑叶龙血树 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen 的含脂木材提取物,目前龙血竭的原料生产厂家主要有广西中医学院制药厂生产的“芒果牌”广西血竭和中国科学院版纳华胜制药厂生产的“柬龙牌”血竭等。现发现在安国药材市场上出现冠以中国科学院版纳华胜制药厂生产的“柬龙牌”血竭伪品,我们对市场上两种“柬龙牌”血竭进行鉴别。

1 材料和仪器

1.1 材料:“柬龙牌”血竭正品,购自亳州药材公司,为百合科龙血树属植物剑叶龙血树 *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen 的树脂提取物。“柬龙牌”血竭伪品,购自安国药材市场(由胡迎庆鉴定)。

1.2 仪器与试剂:日本岛津-1601 紫外分光光度仪,日本岛津 LC-10AT 高效液相色谱仪,SPD-10A 紫外检测仪,C-R8A 记录仪,CTO-10AS 柱箱,剑叶龙血树 G7,4'-二羟基黄酮,7-羟基-4'-甲氧基黄酮和龙血素 A、龙血素 B、紫檀芪、白藜芦醇对照品自剑叶龙血树木材中提取分离(自制,经峰面积归一化法测得纯度为 98.0% 以上),G_{F254} 薄层层析硅胶,青岛海洋化工厂。所用试剂为分析纯或色谱纯。

2 薄层层析

* 收稿日期: 2001-08-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号 30070088.)

作者简介:胡迎庆(1964-),女,理学硕士,从事天然产物活性研究及开发工作。Tel: 022-24372788 转 78195

* 97 级天津医科大学药理学系毕业实习生

** 98 级武警医学院实验技术专业毕业实习学员

龙血竭的化学成分研究表明,剑叶龙血素^[1]、7,4'-二羟基黄酮、龙血素 A、龙血素 B、7-羟基-4'-甲氧基黄烷、紫檀^[2]和白藜芦醇为其主要化学成分^[2,3]。我们选择这些化合物作为对照品进行鉴别。

2.1 供试品溶液的制备:取“柬龙牌”血竭正品和伪品各 10 mg,加甲醇 1 mL 溶解,制成每毫升含 10 mg 的溶液,作为供试品溶液。

2.2 对照品溶液的制备:取剑叶龙血素^[1]、7,4'-二羟基黄酮、龙血素 A、龙血素 B、7-羟基-4'-甲氧基黄烷、紫檀^[2]和白藜芦醇对照品,制成每毫升含 1 mg 的溶液,作为对照品溶液。

2.3 薄层色谱

2.3.1 分别吸取上述供试品溶液和剑叶龙血素 C 对照品溶液各 2 μ L,点于同一以羧甲基纤维素钠为粘合剂的硅胶 G F₂₅₄ 薄层板上,以石油醚为展开剂,展开,展距 10 cm,取出,晾干,置紫外灯 (254 nm) 下检视,“柬龙牌”血竭正品供试品色谱中,在与对照品色谱相应位置上显相同的荧光斑点;伪品供试品色谱中,在与对照品色谱相应位置上无荧光斑点 (图 1-I)。

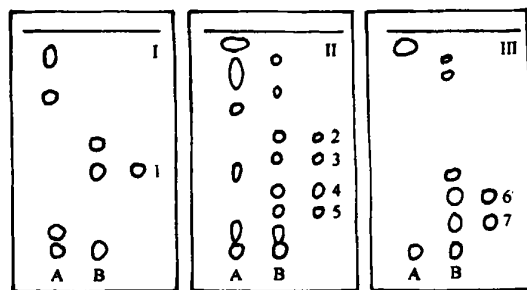
2.3.2 分别吸取上述供试品溶液和龙血素 A、龙血素 B、7-羟基-4'-甲氧基黄烷、紫檀^[2]对照品溶液各 2 μ L,点于同一以羧甲基纤维素钠为粘合剂的硅胶 G F₂₅₄ 薄层板上,以石油醚-甲苯 (8:1) 为展开剂,展开,展距 10 cm,取出,晾干,置紫外灯 (254 nm) 下检视,“柬龙牌”血竭正品供试品色谱中,在与对照品色谱相应位置上显相同的荧光斑点;伪品供试品色谱中,在与对照品色谱相应位置上无荧光斑点 (图 1-II)。

2.3.3 分别吸取上述供试品溶液和白藜芦醇、7,4'-二羟基黄酮对照品溶液各 2 μ L,点于同一以羧甲基纤维素钠为粘合剂的硅胶 G F₂₅₄ 薄层板上,以氯仿-甲醇 (8:1) 为展开剂,展开,展距 10 cm,取出,晾干,置紫外灯 (254 nm 和 365 nm) 下检视,“柬龙牌”血竭正品供试品色谱中,在与对照品色谱相应位置上显相同的荧光斑点;伪品供试品色谱中,在与对照品色谱相应位置上无荧光斑点 (图 1-III)。

3 紫外光谱

取“柬龙牌”血竭正品和伪品各 15 mg,置 25 mL 量瓶中,加甲醇溶解并稀释至刻度,吸取该溶液过滤,滤液 1 mL,置 25 mL 量瓶中,加甲醇稀释至刻度,在 220~450 nm 范围内进行扫描,记录紫外吸收光谱,结果见图 2。

4 高效液相色谱



A-“柬龙牌”血竭伪品 B-“柬龙牌”血竭正品 1-剑叶龙血素 C 2-紫檀 3-7-羟基-4'-甲氧基黄烷 4-龙血素 A 5-龙血素 B 6-7,4'-二羟基黄酮 7-白藜芦醇

图 1 “柬龙牌”血竭的薄层色谱

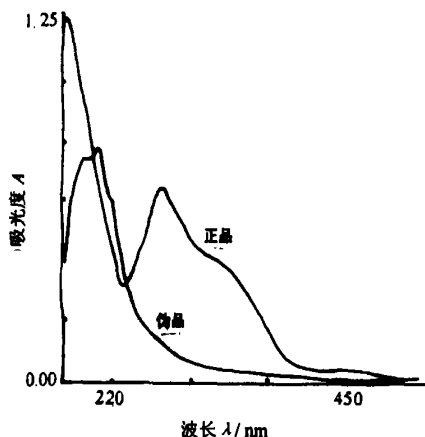


图 2 正品与伪品龙血竭紫外吸收光谱图

4.1 供试品溶液的制备:取“柬龙牌”血竭正品和伪品各 50 mg,置 25 mL 量瓶中。加甲醇溶解并稀释至刻度,用 0.45 μ m 滤膜滤过,作为供试品溶液。

4.2 色谱条件

4.2.1 用十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂;乙腈-1% 冰醋酸溶液 (24:76) 为流动相;室温 24℃,流速为 1 mL/min,检测波长为 330 nm。分别吸取“柬龙牌”血竭正品和伪品供试品溶液各 20 μ L,注入液相色谱仪,记录 HPLC 色谱图 (图 3,4)。

4.2.2 用十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂;乙腈-1% 冰醋酸溶液 (34:66) 流动相;室温 24℃,流速为 1.5 mL/min,检测波长为 280 nm。分别吸取“柬龙牌”血竭正品和伪品供试品溶液各 20 μ L,注入液相色谱仪,记录 HPLC 色谱图 (图 5,6)。

5 结果

薄层色谱表明,正品“柬龙牌”血竭与伪品在化学成分上具有显著差异;正品“柬龙牌”血竭含黄酮、黄烷、二氢查耳酮和^[2]类等化合物,薄层色谱上具有明显斑点,而伪品在与对照品色谱相应位置上却无荧光斑点,说明伪品“柬龙牌”血竭不含黄酮、黄烷、

二氢查耳酮和 类化合物。

紫外光谱中,正品“束龙牌”血竭在 284 nm 有最大吸收并在 330 nm 处有一肩峰,280 nm 和 330 nm 左右为黄酮、黄烷、二氢查耳酮和 类的特征吸收,伪品血竭中不含这类化合物,故紫外光谱中不显示各类化合物的特征吸收

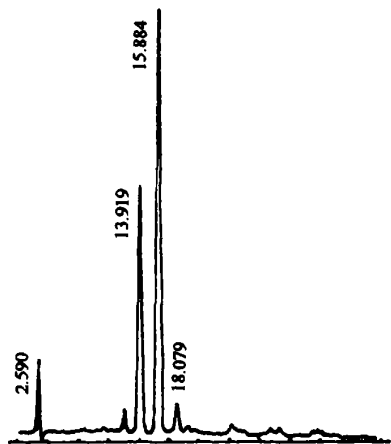


图 3 正品龙血竭 330 nm HPLC 图谱

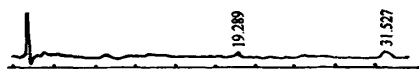


图 4 伪品龙血竭 330 nm HPLC 图谱

高效液相色谱图中,在 330 nm 检测时可见正品血竭的黄酮类 类化合物的色谱峰,伪品在 330 nm 处的吸收趋于零,未见有龙血竭黄酮类 类化合物的特征色谱峰,330 nm 时与紫外光谱相吻合;280 nm 有龙血竭的二氢查耳酮类等化合物的特征色谱峰,伪品血竭未见特征色谱峰与 280 nm 检测时与紫

外光谱和薄层色谱一致;以上结果为鉴别龙血竭的真伪提供了依据。

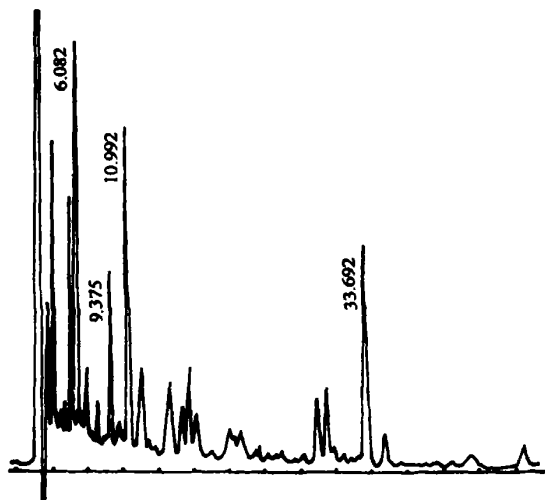


图 5 正品龙血竭 280 nm HPLC 图谱

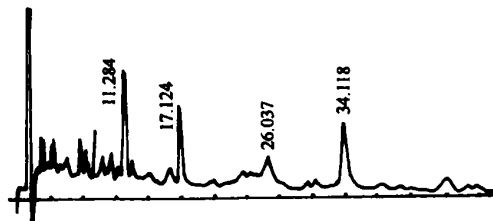


图 6 伪品龙血竭 280 nm HPLC 图谱

参考文献:

- [1] 王雪芬,唐人九,卢文杰,等. 剑叶龙血树化学成分的研究 II. 剑叶龙血素 C 的结构测定 [J]. 广西中医药, 1993, 16 (1): 39.
- [2] 王锦亮,李兴从,江东福,等. 云南血竭的化学成分及抗菌活性 [J]. 云南植物研究, 1995, 17 (3): 336.
- [3] 胡迎庆,屠鹏飞,李若瑜,等. 剑叶龙血树中 类化合物及其抗菌活性的研究 [J]. 中草药, 2001, 32 (2): 104-106.

(上接第 306 页)

提示 $-\text{COCH}_3$ 接在 C-25(δ 78.8, s); δ 6.50(H-23) $\rightarrow$ δ 79.4(s), δ 2.5(1H, d, J = 7 Hz, H-17) $\rightarrow$ δ 58.1(d, C-17), δ 2.5(H-17) $\rightarrow$ δ 79.4(s)提示 δ 79.4 属于 C-20,说明 C-20 上有一羟基取代; δ 4.44(1H, dd, J = 6, 2.9 Hz) $\rightarrow$ δ 71.6(d), δ 4.44 $\rightarrow$ C-3 提示 δ 71.6(d) 归属于 C-2,提示 C-2 上有一羟基取代; δ 4.38(1H, t) $\rightarrow$ δ 71.2(d), δ 4.38 $\rightarrow$ C-20 提示 δ 71.2(d) 归属于 C-16,也说明 C-16 上有一羟基取代。化合物 VII 的 ^{13}C NMR, mp 与胡芦素 B^[9] 的数据一致。故化合物 VII 为胡芦素 B

参考文献:

- [1] 张惠源,张志英. 中国中药资源志 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.

- [2] Talapatra S K, Shrestha K M, Pal M K. Querspicatins A and B tetracyclic triterpenes from *quercus spicata* [J]. Phytochemistry, 1989, 28 3437.
- [3] Matsunaga S, Tanaka R, Akagi M. Triterpenoids from *Euphorbia maculata* [J]. Phytochemistry, 1988, 27 535-537.
- [4] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, et al. Oleanderol a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. J Nat Prod, 1988, 51(2): 229.
- [5] Saraswathy A, Patra A. Betulin-28-acetate from *Capparis sepiaria* L. [J]. J Indian Chem Soc, 1991, 68(11): 633-634.
- [6] Heupel R C. Varietal similarities and differences in the polycyclic isopentenoid composition of *Sorghum* [J]. Phytochemistry, 1985, 24 2929-2937.
- [7] Farias A C M, Silva A J R, Tomassini T C B. Constituents of *Mochinea polymorpha* [J]. J Nat Prod, 1984, 47(2): 363-364.
- [8] Takeshita T, Hamada S, Nohara T. New triterpenoid saponins from *Abrus cantoniensis* [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32 846.
- [9] Ahmad M U, Huq M E, Sutradhar R K. Bitter principles of *Luffa echinata* [J]. Phytochemistry, 1994, 36 421-423.