

不同采收期、不同产地香加皮中 4-甲氧基水杨醛的测定

李天祥, 张丽娟*, 刘虹, 潘桂湘, 高秀梅, 张伯礼

(省部共建教育部重点方剂学实验室, 天津中医药大学 中医药研究中心, 天津 300193)

摘要:目的 考察 17 个产地 3 个采收期的香加皮中 4-甲氧基水杨醛的量, 为确定香加皮最佳采收期和优质产地提供依据。方法 采用超声提取法进行样品的制备, 用 HPLC 法进行 4-甲氧基水杨醛的测定。结果 不同采收期不同产地香加皮中 4-甲氧基水杨醛的量差异较大; 夏季平均量最高, 为 0.71%, 春季为 0.22%, 秋季为 0.39%; 以夏季为香加皮最佳采收期, 山西省各产地的平均量最高, 为 0.92%。结论 夏季是香加皮最佳采收期; 山西各产地为香加皮的优质产地。传统观点“香加皮最佳采收期为春、秋两季。”及“山东兖州一带的香加皮质量最佳。”建议纠正。

关键词: 香加皮; 4-甲氧基水杨醛; 最佳采收期

中图分类号: R282.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)08-1256-03

Determination of 4-methoxysalicylaldehyde in *Cortex Periplocae* from various habitats and at different collecting times

LI Tian-xiang, ZHANG Li-juan, LIU Hong, PAN Gui-xiang, GAO Xiu-mei, ZHANG Bo-li

(Province-Ministry Co-Constructed Key Laboratory of Traditional Chinese Medicinal Formulae; Chinese Medicine Research Center of Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjing 300193, China)

Key words: *Cortex Periplocae*; 4-methoxysalicylaldehyde; most appropriate collecting time

香加皮来源于萝藦科植物杠柳 *Periploca sepium* Bunge 的干燥根皮, 为常用中药材。具有祛风湿、强筋骨的功能。据文献记载: 河北、山西、河南、山东 4 省为香加皮的主产区^[1], 并且业界普遍认为: 以山西、河南产量最大^[2]。基于上述观点, 对 17 个产地进行了考察并现场采样。2005 年版《中国药典》^[3]以 4-甲氧基水杨醛作为其质量控制指标成分, 规定质量分数不得低于 0.2% 及春、秋两季为采收期。但何时采收其指标成分最高, 尚未见报道。因此, 本实验采用 HPLC 法检测了 17 个产地、3 个采收期的香加皮中 4-甲氧基水杨醛的量, 以确定香加皮的最佳采收期和优质产地。

1 仪器、药材与试药

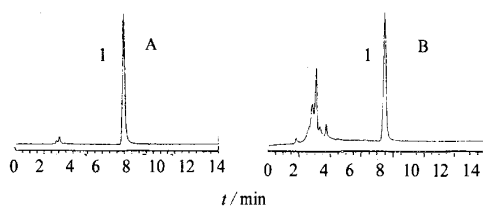
1.1 仪器: Waters 515 型高效液相色谱仪 (2487 紫外检测器); BP121S 万分之一分析天平 (德国 Sartorius 公司)。

1.2 试药: 药材采自 17 个产地 3 个季节共 51 份样品, 原植物及药材经天津中医药大学张丽娟副教授鉴定为萝藦科植物杠柳 *Periploca sepium* Bunge 及其干燥根皮; 4-甲氧基水杨醛对照品 (中国药品生

物制品检定所); 甲醇为色谱纯 (天津基准化学有限公司); 36% 醋酸为分析纯 (天津市化学试剂厂); 水为超纯水。

2 方法与结果

2.1 液相色谱条件: 大连依利特色谱柱: Hypersil ODS2 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 柱; 流动相为甲醇-水-36% 醋酸 (55 : 45 : 1); 体积流量: 1.0 mL/min; 检测波长为 278 nm; 进样量: 10 μL。色谱图见图 1。



1-4-甲氧基水杨醛

1-4-methoxysalicylaldehyde

图 1 对照品(A)和样品(B) HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC Chromatograms of reference substance (A) and sample (B)

2.2 样品的处理: 采收鲜香加皮自然晾干, 除去杂

收稿日期: 2006-11-05

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金项目 (20050310); 天津市卫生局中医、中西医结合基金 (2005072); 天津市科委应用基础研究计划项目 (05YFJZJC01102)。

作者简介: 李天祥 (1968—), 男, 天津中医药大学在读硕士研究生, 从事药用植物种质资源研究工作。

Tel: (022) 60269330 E-mail: litianxiang612@sina.com

* 通讯作者 张丽娟 Tel: (022) 27479172 E-mail: lijuanzhang63@163.com

质、泥土,粉碎,过 40 目筛,备用。

2.3 对照品贮备液的制备:精密称取 4-甲氧基水杨醛对照品 14.00 mg,置 50 mL 棕色量瓶中,用 60% 甲醇溶液溶解并定容至刻度。

2.4 供试品溶液的制备:取香加皮过 40 目筛的粉末在 60 ℃ 干燥 4 h,精密称定 0.25 g,置 25 mL 量瓶中,加 60% 甲醇溶液 20 mL,超声 50 min,加 60% 甲醇定容,摇匀,用微孔滤膜(孔径 45 μm)滤过,取续滤液作为供试品溶液。

2.5 标准曲线绘制:精密量取对照品贮备液适量,制得质量浓度为:0.027 72、0.055 44、0.110 96、0.166 3、0.221 8、0.277 2 mg/mL 对照品溶液。以峰面积(Y)对进样量(X)进行线性回归,得回归方程: $Y=5.42 \times 10^6 X - 6.27 \times 10^4$; $r=0.999 4$;线性范围 0.027~0.270 μg。

2.6 精密度试验:取同一样品供试液重复进样 6 次,测得峰面积 RSD 为 0.38%。

2.7 重现性试验:精密称取同一药材粉末 6 份各 0.25 g,按供试品溶液的制备方法制备,进样,测得量的 RSD 为 0.46%。

2.8 稳定性试验:取同一供试品溶液,于室温放置 0、2、4、6、8 h,进样测得峰面积 RSD 为 1.54%,表明供试品溶液在 8 h 内稳定。

2.9 回收率试验:精密称取已测定量(0.63%)的同一药材粉末 6 份,精密加入已知量对照品,按样品制备方法操作,测定,平均回收率为 100.1%,RSD 为 1.51%。

2.10 4-甲氧基水杨醛的测定:取不同产地、采收期香加皮粉末,按供试品溶液制备项下方法制备样品溶液。取供试液 10 μL,进样,测定,结果见表 1。

3 讨论

3.1 提取条件的选择:对样品超声提取法和加热回流提取方法(《中国药典 2005 年版》)进行考察,结果超声表明 50 min 超声提取优于加热回流提取,采用超声 50 min 进行提取香加皮。

3.2 香加皮最佳采收期的确定(以 4-甲氧基水杨醛为指标成分):从表 1 可知,春季各产地香加皮平均质量分数为 0.22%,秋季为 0.39%,而夏季高达 0.71%,远远高于春秋两季的量,这说明夏季是香加皮最佳采收季节,但与传统观点“香加皮最佳采收期为春秋两季^[1]。”相反,建议夏季采收。

3.3 重新确定香加皮的主产区和优质产地(以 4-甲氧基水杨醛为指标成分):从表 1 可知,河南、山东、山西 3 省三季节各产地平均量较高。但以夏季为

表 1 不同产地、采收期香加皮中 4-甲氧基水杨醛的测定
($n=2$)

Table 1 Determination of 4-methoxysalicylaldehyde in *Cortex Periplocæ* collected in various habitats and different collecting times ($n=2$)

产 地	采收时间/4-甲氧基水杨醛/		采收时间/4-甲氧基水杨醛/		采收时间/4-甲氧基水杨醛/	
	月份	(mg·g ⁻¹)	月份	(mg·g ⁻¹)	月份	(mg·g ⁻¹)
河北蔚县	5	0.758 7	8	1.845 3	10	1.642 6
河北易县	4	1.842 2	8	2.327 8	10	3.164 0
山西榆次	4	0.736 0	7	2.617 4	10	1.416 8
河北涞水	4	3.594 6	8	2.757 4	10	1.613 8
河南南阳	4	2.166 0	8	2.857 0	11	6.689 0
天津蓟县	5	3.406 0	9	4.480 7	10	2.893 5
河南焦作	4	1.046 1	8	5.328 8	11	14.335 0
山东费县	4	1.253 5	7	6.654 3	11	5.938 9
河北宣化	4	0.178 6	8	8.043 1	10	1.645 3
山西宁武	4	2.132 1	7	8.255 5	10	4.636 9
山西原平	4	5.772 7	7	8.896 4	10	1.296 2
山东泰安	4	2.260 7	7	9.068 9	11	2.651 8
山西繁峙	4	4.936 0	7	9.477 2	10	5.488 1
山西灵丘	4	3.247 3	7	10.280 0	10	3.426 6
山西潞城	4	0.906 4	7	10.405 0	10	2.287 5
山东长清	4	2.428 0	7	12.667 0	11	6.100 5
山西阳泉	4	1.388 8	7	13.958 0	10	0.687 5
平均量		2.238 5		7.054 1		3.877 3

最佳采收期,山东各产地平均质量分数为 0.83%,而山西高达 0.92%,这两省量高出其余三产区一倍左右。依实地考察的结果,山西省香加皮蕴藏量极为丰富,而山东开荒较为严重,杠柳的生长空间小,蕴藏量少。故山西省应被确定为主产区和优质产地。

3.4 不同季节香加皮中 4-甲氧基水杨醛的量动态变化及分析:对比同一产地 3 个季节的量,三者之间有较大差异。例如焦作、阳泉两产地,由表 1 可知,焦作、阳泉同一产地两季季间香加皮的量波动高达 10 倍之多。根据考察结果,夏季的指标成分量最高,与香加皮传统最佳采收期春秋两季相悖。分析可能的原因:杠柳在盛夏生长最为旺盛,4-甲氧基水杨醛合成处于高峰期,并贮藏于根部,此时测得的 4-甲氧基水杨醛的量最高,采收的香加皮质量最佳;秋末,杠柳开始枯萎,其合成代谢逐渐减弱到完全衰退。由于 4-甲氧基水杨醛是一种挥发性成分,在根部不断挥发而使其相对减少;从冬季到第二年发芽前期,杠柳生长处于静止状态,也就不存在成分的合成,而 4-甲氧基水杨醛仍在不断地挥发丧失,春季根部的量最低。故 3 季节根部量高低排列顺序为:夏季>秋季>春季。但为什么河南南阳、焦作所产香加皮中 4-甲氧基水杨醛秋季的量明显高于春、夏两季?由于杠柳的生境和植物形态的多样性,海拔、气候、土壤等因素可能对其成分累积有较大影响,这方面内容

有待进一步研究。

References:

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific

and Technical Publishers, 1986.

[2] Wang Q, Xu G J. *Photo Standard for Chinese Genuine Crude Drugs* (道地药材图典·三北卷) [M]. Vol 3. Fuzhou: Fujian Scientific and Technical Publishing House, 2003.

[3] *Ch P* (中国药典) [S]. Vol I. 2005.

RP-HPLC 法测定不同采收期白花丹中白花丹醌

刘 圆, 刘 超

(西南民族大学少数民族药物研究所, 成都 四川 610041)

在云南傣族、苗族、彝族、红河州金平县哈尼族的民间使用一种叫“辣毒”的草药, 药材称白花丹。为蓝雪科植物白雪花 *Plumbago zeylanica* L. 的全草及根, 在民间广泛用于治疗皮肤瘙痒、手脚癣、牛皮癣、皮肤无名肿毒、跌打损伤、妇女产后流血不止、某些恶性疾病(癌症)等, 疗效确切, 但多食中毒, 可出现麻痹等, 须久煎 2~4 h; 对孕妇会引起流产; 孕妇忌服; 接触本品汁液可引起皮肤红肿、脱皮^[1]。主产于滇南、滇西、滇西南地区^[1]。目前关于白花丹的研究资料表明白花丹的根、茎、叶、花均有入药使用。含有效成分多种, 如含白花丹醌、 β -谷甾醇、香草酸、白花丹酸等^[1~5], 其中主要成分是白花丹醌, 它的活性主要是抗白血病、抗癌(肝癌)、抗菌、抗生育、祛痰等, 对心血管也有一定的作用^[5]。

目前尚未查阅到对白花丹药材不同采收期进行系统研究的相关资料。植物的不同生长发育阶段, 其有效成分积累有差异, 为更科学、合理和有效地利用该药材, 本实验拟采用白花丹药材中白花丹醌的量作为评价指标考察最佳采收期; 作者前期研究表明^[6], 白花丹药材中不同药用部位中白花丹醌的量以根中最高, 因此所有样品均采用根比较。

1 材料与试剂

Waters 2695 高效液相色谱仪, Waters 2696 检测器, Empower Pro 色谱工作站; METTLER AE240 双量程分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。药材于 2004 年 1 月至 2005 年 12 月采于云南省红河州金平县沙依坡乡独家村, 由刘圆副教授鉴定为白花丹; 对照品自制, 经检验质量分数达到 98% 以上。甲醇为色谱纯, 水为二次蒸馏水, 其他试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 色谱条件: Kromasil C₁₈ 柱 (200 mm × 4.6 mm, 5 μ m), 柱温 30 $^{\circ}$ C。流动相为甲醇-水溶液 (65:35), 检测波长 213 nm, 体积流量 1 mL/min。白花丹醌峰形对称、尖锐, 理论塔板达 13 000, 考虑到不同仪器、色谱柱的性能可能存在差异, 故确定理论板数应不低于 5 000。色谱图见图 1。

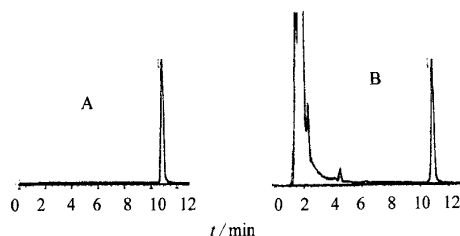


图 1 白花丹醌 (A) 和样品 (B) HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC Chromatograms of plumbagin (A) and sample (B)

2.2 对照品溶液的制备: 精密称取白花丹醌 1.04 mg, 置 100 mL 量瓶中, 加甲醇至刻度, 配制成 0.010 4 mg/mL 的溶液, 摇匀, 过 0.45 μ m 滤膜, 取续滤液作为对照品样品溶液。

2.3 供试品溶液的制备: 称取白花丹药材根粉末约 0.25 g, 精密称定, 置 50 mL 圆底烧瓶中, 精密加入甲醇 25 mL, 回流提取 60 min, 取出, 冷却至室温, 滤过, 滤液加甲醇补足减少部分并定容至 25 mL, 取滤液 5 mL 定容至 100 mL, 摇匀, 过 0.45 μ m 滤膜, 取续滤液作为供试品溶液。

2.4 线性关系的考察: 取对照品溶液, 分别进样 2、4、6、8、10 μ L, 各进样 3 次。以进样量为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 回归方程为

收稿日期: 2006-10-25

基金项目: 四川省青年科技基金 (2007), 四川省教育厅教育教学改革项目 (2005)

作者简介: 刘 圆 (1968—), 女, 西南民族大学少数民族药物研究所副教授, 博士, 从事民族药及中药的教学科研工作。

Tel: (028) 85522263 (co) 13808091609 (手机) E-mail: yuanliu321@126.com