

表 1 UFLC 和 HPLC 测定羟基茜草素和大叶茜草素

Table 1 Determination of purpurin and rubimaillin in samples using UFLC and HPLC

序号	来 源	产 地	羟基茜草素/(mg·g ⁻¹)		大叶茜草素/(mg·g ⁻¹)	
			UFLC	HPLC	UFLC	HPLC
1	自采	陕西渭河	2.04	2.07	3.12	3.14
2	浙江中医药大学	陕西渭南	1.06	1.04	7.43	7.35
3	北京志新堂	陕西陇南	1.04	1.14	4.60	4.61
4	自采	山东烟台	1.68	1.70	7.94	7.91
5	北京老百姓大药房	山东聊城	2.88	2.84	4.67	4.70
6	自采	河南栾川	1.94	2.01	6.14	6.18
7	浙江中医药大学	河南信阳	1.53	1.53	5.14	5.06
8	北京航天中心医院	安徽合肥	1.12	0.94	4.77	4.82
9	浙江中医药大学	河北祁州	1.36	1.44	4.75	4.81
10	联康药店	河北保定	1.34	1.37	6.01	6.08
11	新街口药店	河北沧州	0.91	0.98	5.02	4.97
12	北京同仁堂远大路店	山西运城	1.18	1.24	2.42	2.40
13	新概念大药房	江西九江	0.97	0.84	3.96	3.90
14	中日友好医院	湖北随州	2.88	2.98	2.36	2.41
15	知春堂药店	北京	3.14	3.12	2.25	2.27

法精密度高、重现性好、快捷简便,适于茜草中羟基茜草素和大叶茜草素的分析,是一种高效、可行的质量评价技术。

3.2 UFLC 色谱柱采用的填料粒径为 2.2 μm, 色谱柱内径为 3.0 mm, 色谱分析中极性小的成分不容易被洗脱,如产生堆积会严重影响色谱柱的使用寿命。SIL-20AC 自动进样器采用的管路内径仅 0.1 mm, 易被堵塞,因此该方法对供试品溶液的制备有特殊要求。本实验在供试品溶液制备中采用了固相萃取小柱净化的方法制备供试品溶液。

3.3 采用 UFLC 与 HPLC 测定 15 份同样的茜草样品中两种成分的量,结果表明,在测定结果差异不大的前提下,UFLC 法可显著缩短分析时间,羟基茜草素和大叶茜草素的分析时间由 HPLC 法的 7.2、25.3 min 缩短为 1.2、10.5 min。另因 UFLC 法使用的色谱柱长度短,平衡、冲洗色谱柱的时间也显著

缩短,减少了溶剂消耗。

3.4 UFLC 作为一种的新型液相色谱技术,精密度、稳定性和重现性都符合中药材质量控制和化学分析要求。其分析效率高,在中药的快速检测方面具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 王 军, 权勤波, 宋建建, 等. UFLC 同时测定复方氨酚烷胺片中对乙酰氨基酚和咖啡因的含量 [J]. 中国药师, 2009, 12(12): 1775-1777.

[2] Nikolin B, Imamovic B, Medanhodziec Vuk S, et al. High performance liquid chromatography in pharmaceutical analyses [J]. Bosn J Basic Med Sci, 2004, 4(2): 5-9.

[3] Kong W J, Zhao Y L, Xiao X H, et al. Quantitative and chemical fingerprint analysis for quality control of *Rhizoma Coptidis Chinensis* based on UPLC/PAD combined with chemometrics methods [J]. Phytomedicine, 2009, 16: 950-959.

[4] Min J Z, Shimizu Y, Toyooka T, et al. Simultaneous determination of 11 designated hallucinogenic phenethylamines by ultrafast liquid chromatography with fluorescence detection [J]. J Chromatogr B, 2008, 873: 187-194.

生干漆及煨干漆的生药学研究

赵 猛^{1,2}, 魏朔南¹, 胡正海^{1*}

(1 西北大学生命科学学院, 陕西 西安 710069; 2 山西师范大学, 山西 临汾 041004)

摘 要: 目的 对生干漆和煨干漆进行生药学研究。方法 采用生药性状描述、粉末特征鉴定、理化鉴别等方法, 对生干漆与煨干漆的主要性状进行了比较。结果 生干漆及煨干漆在生药性状、粉末特征及化学成分上均有一定的差异。结论 可为生干漆及煨干漆的进一步开发利用提供理论依据。

关键词: 生干漆; 煨干漆; 生药学

中图分类号: R286.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)12-2089-04

收稿日期: 2010-04-27
基金项目: 国家自然科学基金项目 (30870136), 西北大学研究生创新基金
作者简介: 赵 猛 (1980—), 男, 讲师, 在读博士, 研究方向为结构植物学和资源植物学。
* 通讯作者 胡正海, 教授, 博士生导师。Tel: (029) 88302684。

干漆为漆树科 (Anacardiaceae) 植物漆树 *Toxicodendron vernicifluum* (Stokes) F. A. Barkley 分泌的生漆液经干燥加工而成; 干漆又名漆渣、漆底、漆脚、续命筒、黑漆, 我国历版药典均有收录; 有破瘀血、消积、杀虫等功效, 主要用于治疗闭经、淤血、虫积腹痛等病症^[1]。临床所用煨干漆由生干漆经煨制而成, 目前对生漆的成分已有较多研究, 其主要成分为漆酚、漆酶、漆多糖和水分^[2-3]。此外, 生漆中还含有油分、甘露糖醇、葡萄糖、微量的有机酸、烷烃、二黄烷酮以及钙、锰、镁、铝、钾、钠、硅等元素, 还发现有微量的 α, β 不饱和六元环内酯等挥发性致敏物组分^[4]。但有关生干漆及煨干漆的研究较少, 药材性状及化学组分尚不明确。本实验对生干漆及煨干漆进行生药学研究, 以期为该药品的生药学鉴定提供基础资料。

1 实验材料与仪器

1.1 实验材料: 实验所用生干漆、煨干漆购自西安市藻露堂药店, 其原料由栽培于陕西省秦岭地区的漆树采割而来; 生干漆及煨干漆材料均经西北大学生命科学学院胡正海教授鉴定。

硫酸铜、浓硫酸、酒石酸钾钠、氢氧化钠、醋酸铅、无水乙醇、对苯二胺、三氯化铁、丙酮、乙腈、氯仿、正己烷等均为分析纯, 高效液相色谱仪检测所用甲醇、乙腈等试剂为色谱纯。

1.2 实验仪器: Olympus—SZX7 体视显微镜; Leica—DC300F 显微镜; 岛津 LC—10ATvp 高效液相色谱仪, SPD—10Avp 检测器, Class—VP 工作站。

2 试验方法

2.1 药材性状及粉末特征: 观察生干漆及煨干漆外部性状后研磨成粉末, 采用粉末制片法制片, 在体视显微镜及透视显微镜下观察, 分别描述其粉末的显微特征并拍照。

2.2 化学成分检验

2.2.1 漆酚的定性检测: 称取研磨好的生干漆及煨干漆粉末各 1.0 g, 分别置于具塞锥形瓶中, 添加 20 mL 无水乙醇, 室温下静置提取 24 h 后滤过, 取滤液 2.0 mL, 滴加醋酸铅溶液及三氯化铁溶液, 观察其颜色变化, 以无水乙醇为对照判断滤液中是否含有漆酚类物质。

2.2.2 漆酶的定性检测: 称取研磨好的生干漆及煨干漆粉末各 1.0 g, 分别置于具塞锥形瓶中, 添加 20 mL 蒸馏水, 室温下静置 24 h; 滤过, 弃去沉淀, 取滤液 2.0 mL, 滴加联苯二胺溶液, 静置 30 min, 观察其颜色变化, 以蒸馏水为对照判断滤液中是否含有

漆酶类物质。

2.2.3 漆多糖的定性检测: 称取研磨好的生干漆及煨干漆粉末各 1.0 g, 分别置于具塞锥形瓶中, 添加 20 mL 蒸馏水, 室温下静置 24 h; 滤过, 弃去沉淀, 取滤液 2.0 mL, 滴加菲林试剂, 观察其颜色变化, 以蒸馏水为对照判断滤液中是否含有多糖类物质。

2.3 漆酚 HPLC 检测

2.3.1 漆酚提取分离: 采用 Elsohly^[5] 方法对生干漆及煨干漆进行漆酚类物质的提取, 精确称取生干漆及煨干漆 5.0 g, 分别用 100 mL 丙酮浸提 24 h, 提取液滤过, 减压浓缩, 浓缩后的浸膏用少量丙酮洗下, 待丙酮挥干后用蒸馏水-氯仿 (30:60) 萃取 2 次, 每次萃取 5 h; 萃取完成后弃去水相, 收集氯仿部分减压浓缩, 浸膏用少量正己烷洗下, 待正己烷挥干后用正己烷-乙腈 (40:60) 萃取 2 次, 每次萃取 5 h; 收集乙腈部分减压浓缩, 挥干后即得漆树漆酚。将上述漆酚用甲醇溶解, 定容至 25 mL, 取 0.01 mL 溶液用甲醇稀释 10 倍, 经 0.45 μ m 有机相滤膜滤过, 即为供试样品溶液。

2.3.2 漆酚 HPLC 检测: 色谱柱为 Diamonsil C₁₈ (150 mm × 4.6 mm, 5 μ m); 体积流量 0.5 mL/min; 检测波长 254 nm; 柱温 35 °C; 流动相为乙腈-水 (78:22); 分析时间 50 min; 进样量 10 μ L。

3 实验结果

3.1 药材性状及粉末性状

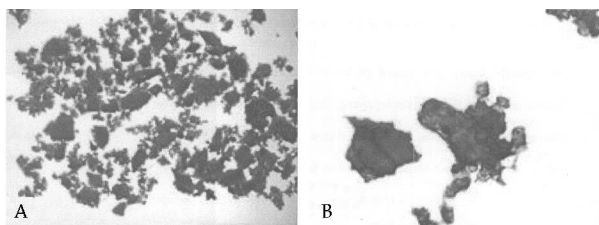
3.1.1 药材性状: 生干漆外观为不规则团块状, 由黑色与黑褐色薄膜堆叠、板结而成, 多数团块呈黑色, 少量呈黑褐色, 表面具多数孔隙; 质地坚硬, 不易折断、磨碎, 断面黑色或黑褐色, 内层棕色并有空腔存在, 少数质地稍柔韧, 受外力作用断裂时有长约 0.5~1.0 cm 的黑色漆丝粘连。具有强烈漆臭, 遇火易燃烧, 燃烧时有大量黑色浓烟产生, 燃烧后残存有少量黑色粉末。

煨干漆药材外观大小不一, 多数呈 0.5 cm³ 左右大小不规则团块状, 部分呈粉末状, 均为黑色, 质量较轻; 大的团块表层具有金属光泽, 表面有多数细微孔洞; 质地坚硬, 断面整齐, 受外力作用断裂时无漆丝粘连。漆臭气味轻微, 遇火不易发生燃烧。

3.1.2 粉末性状: 生干漆粉末在显微镜下可以观察到呈无定形块状, 大小不一, 多数有光泽; 以半透明块状物为主, 另有少量不透明块状物 (图 1-A)。半透明块状物多呈棕黄色、棕褐色, 似晶体, 而不透明块状物均呈黑色 (图 1-B)。结合生干漆生药外观推测其粉末中黑色块状物应以生干漆未粉碎前表层物

质为主, 半透明块状物应为生干漆团块内部棕色物质。

煨干漆粉末在显微镜下基本呈无定形黑色块状



(图 1-C), 断面整齐, 纹理清晰, 表层有光泽, 不透明; 另外, 煨干漆中也含有极少量棕色半透明块状物, 但其颜色比生干漆中透明物质颜色深 (图 1-D)。

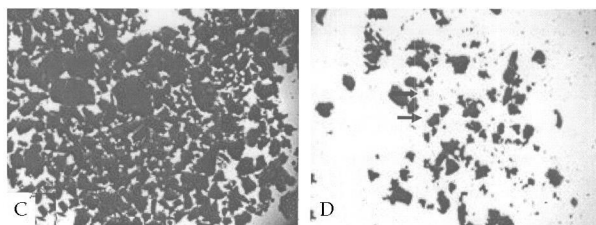


图 1 生干漆粉末 (A)、生干漆半透明粉末 (B)、煨干漆粉末 (C) 和煨干漆中少量半透明粉末 (D) 的显微性状

Fig. 1 Microscopic characters of dried lacquer powder (A), dried lacquer translucent powder (B), calcined dry lacquer powder (C), and calcined dry lacquer translucent powder (D)

3.2 化学成分检测

3.2.1 漆酚检测结果: 生干漆乙醇提取液经滤过后液体呈透明的红棕色, 取滤液 2.0 mL, 滴加三氯化铁溶液后立即变为深绿色, 滴加醋酸铅溶液后有灰色沉淀生成, 呈现出典型的酚类物质显色反应。表明生干漆提取液含有漆酚类物质。煨干漆乙醇提取液经过滤后呈透明的深棕色, 溶液颜色较生干漆提取液加深, 提取液分别加入三氯化铁和醋酸铅溶液后有轻微漆酚反应发生, 反应强度较弱。对照组无漆酚反应。

3.2.2 漆酶检测结果: 生干漆水提液经滤过后液体澄清、透明, 呈浅粉色, 分别取该提取液 2.0 mL 添加联苯二胺溶液静置 20 min 后, 溶液呈深绿色, 对照组溶液颜色不发生变化; 说明生干漆水提液中存在能与联苯二胺反应的酶类物质; 因生漆中所含酶类主要为漆酶, 因此说明生干漆水提液中有漆酶类物质存在。煨干漆水提液经滤过后液体澄清透明, 近无色, 该提取液 2.0 mL 添加联苯二胺溶液静置 40 min 后, 溶液呈浅绿色, 对照组颜色不发生变化; 同样说明煨干漆中也存在有漆酶类物质, 但其量要低于生干漆。

3.2.3 漆多糖检测结果: 分别取生干漆水提液 2.0 mL 滴加菲林试剂后有少量砖红色沉淀产生, 而煨干漆水提液滴加菲林试剂未发现砖红色沉淀产生; 对照组溶液无变化, 证明生干漆中含有少量可溶性还原糖, 而煨干漆中不含有此类物质。

3.3 漆酚 HPLC 检测: 生干漆及煨干漆提取溶液经 HPLC 检测后发现, 生干漆提取物所含漆酚类物质主要有两种 (图 2A)。生干漆经处理制成煨干漆后, 其中所含漆酚类物质的量及种类均发生较大变化 (图 2B), 煨干漆中这两种物质的量很少, 说明生干漆中的漆酚类物质在高温煨制的过程中发生了较

大程度的分解。

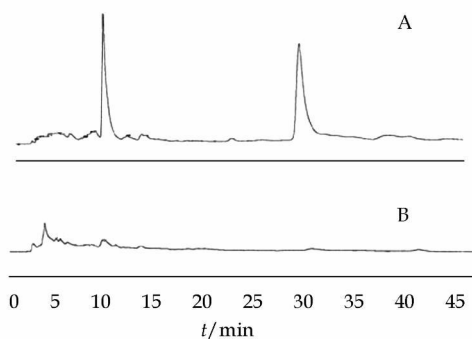


图 2 生干漆 (A) 与煨干漆提取液 (B) HPLC 色谱图

Fig. 2 HPLC Chromatograms of dry lacquer (A) and calcined dry lacquer extracts (B)

4 讨论

干漆一般分为生干漆和煨干漆两种, 生干漆为漆树分泌物表面干燥部分或盛放生漆的缸底之漆渣 (漆脚), 取出晒干, 捣碎生用; 若将生干漆炒至烟尽或密封铁锅内煨透后用, 此为煨干漆。根据实验观察, 生干漆与煨干漆在生药性状、显微特征以及理化性质上均有较大差异。李映丽等^[6]曾在 20 世纪 80 年代对干漆的生药学进行过研究, 但当时的研究未进行生干漆及煨干漆中漆酶及漆多糖的检测, 同时仅采用显色反应来检测漆酚并得出煨干漆无漆酚的结果。本实验针对上述问题对药材性状、显微特征、理化成分以及漆酚量进行了研究, 结果表明煨干漆中也有少量漆酚类物质存在, 而且 HPLC 的检测结果也证明了这一观点。并发现生干漆和煨干漆中也能检测出漆酶反应的存在, 而多糖仅在生干漆中能检出, 煨干漆中未检出。

干漆的最主要成分为漆酚^[7], 但漆酚有一定的毒性并能引起人体过敏^[8], 临床使用须经煨制以减少其中的漆酚来减轻生药毒性^[9]。HPLC 的检测

结果表明煨干漆中漆酚的量低于生干漆,降低了药材的毒性,推测其可能的原因是漆酚中的酚羟基在炮制过程中遇高温发生乙氧化反应而发生变化,说明经炮制后煨干漆毒性已大为减弱,适宜临床使用。以干漆组方的重要制剂平消片(胶囊)经长期临床实践,在抗肿瘤方面有良好的疗效^[10-11],而以干漆组方的传统中药制剂大黄蟅虫丸则具有祛瘀生新的功效^[12],其中干漆的活性成分及其药理作用尚目前不明确,需进一步研究。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2010
[2] 李林,魏朔南. 生漆漆酚类化合物的 HPLC-ESI/MS 分析[J]. 中草药, 2008, 39(12): 1786-1787.
[3] 赵一庆,薄颖生. 生漆及漆树文献综述[J]. 陕西林业科技, 2003(1): 55-62

- [4] 杜矛民. 中国生漆化学研究与应用开发[J]. 涂料技术, 1993(1): 1-6
[5] Elshohly M A, Adawadkar P D, Baker J K, et al. Separation and characterization of Poison Ivy and Poison Oak Urushiol Congeners[J]. J Nat Prod, 1982, 45(5): 532-538
[6] 李映丽,吕居娴,牛晓峰. 干漆的生药学研究[J]. 中国生漆, 1988, 7(2): 1-4
[7] 金莲花. 中药干漆的药理作用及临床应用[J]. 现代医药卫生, 2007, 23(16): 2467-2468
[8] 郭晓庄. 有毒中药大词典[M]. 天津:天津科技翻译出版社, 1992
[9] 范治忠. 生干漆的炮制与药用[J]. 中国生漆, 1990, 9(3): 42-45.
[10] 方建龙,赵安兰,朱智斌,等. 平消胶囊治疗晚期恶性肿瘤 278 例临床观察[J]. 现代肿瘤医学, 2003, 11(4): 309-310
[11] 费雁,张丽娟. 平消片合并化疗治疗晚期恶性肿瘤 132 例疗效观察[J]. 现代肿瘤医学, 2006, 14(4): 493-494
[12] 梅全喜,刘铁球. 大黄蟅虫丸的临床新用途[J]. 中药材, 2001, 24(10): 779-780

金沙藤与海金沙化学成分的比较

严海,王力生,周艳林,吕高荣,邹节明*

(桂林三金药业股份有限公司,广西桂林 541004)

摘要:目的 比较金沙藤与海金沙药材主要化学成分的异同点。方法 分别用薄层色谱法、高效液相色谱法、气相色谱法比较金沙藤与海金沙化学成分在色谱图中的区别。结果 金沙藤与海金沙在不同的色谱中存在大的差异。结论 金沙藤中的黄酮、有机酸、萜类等次生代谢产物量显著高于海金沙,作为药用有更好的物质基础。

关键词:金沙藤;海金沙;薄层色谱法;高效液相色谱法;气相色谱法;化学成分

中图分类号:R286.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2010)12-2092-03

金沙藤为海金沙科植物海金沙 *Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw., 小叶海金沙 *L. microphyllum* (Cav.) R. Br. 或曲轴海金沙 *L. flexuosum* (L.) Sw. 的干燥地上部分,收载于《广西中材标准》中,具有清热解毒,利水通淋的功能^[1]。海金沙与其中一种金沙藤的植物来源相同,为海金沙科植物海金沙 *L. japonicum* 的干燥成熟孢子,具有清利湿热,通淋止痛的功能^[2-3]。两味药材的功能相近,临床均可用于治疗热淋、砂淋、血淋、膏淋、尿道涩痛等。但金沙藤的药用部位为地上部分,而海金沙的药用部位为孢子,差距甚远,二者相似的功能和主治是否没有科学依据,尚未见研究报道。本实验从化学成分的角度,选用银杏醇、咖啡酸、绿原酸、芦丁、异槲皮苷、紫云英苷等具有抗炎、抗菌、抗氧化等药理作用的化学成分为指标^[4-6],综合运用多种色谱

方法对药效的物质基础进行比较,为二者的临床准确用药提供依据。

1 实验材料、仪器与试剂

1.1 材料:金沙藤与海金沙均购自桂林中药材站,经桂林三金药业股份有限公司钟小清高级工程师鉴定,金沙藤为海金沙 *Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw. 的干燥地上部分,海金沙为海金沙科植物海金沙 *Lygodium japonicum* (Thunb.) Sw. 的干燥成熟孢子,药材留样存放于桂林三金药业股份有限公司药物研究所标本室。

1.2 仪器:Waters 2695 高效液相色谱仪, DAD 996 检测器, Empower 化学工作站; Agilent 6890 N 气相色谱仪, HP 6890 自动进样器, SGD-300 (500) 氮、氢、空气发生器, Agilent 6890 化学工作站。

收稿日期:2010-05-10

基金项目:广西优势中草药产业化资助项目(桂科产 0444021)

作者简介:严海(1978—),男,工程师,广西全州人,从事中药质量控制研究。Tel: (0773) 5843106 E-mail: yanhai1978@sina.com

* 通讯作者 邹节明,教授,博士生导师。Tel: (0773) 5842588 E-mail: zjm@sanjin.com.cn