

朴”两者之间;叶片上面的颜色、芽鳞毛被、芽鳞颜色与“凹叶厚朴”类似,叶片下面的颜色及毛被与“厚朴”类似,不同种源白粉、短柔毛差异较大。闽浙等中间型厚朴居群树叶形态原产地与相应的种源表现的一致性,说明遗传相对稳定,叶片形状、颜色、毛被与“厚朴”、“凹叶厚朴”似与非似,说明该居群既非“厚朴”也非“凹叶厚朴”,进一步证明中间型地理宗的存在。

2.2 浙江景宁厚朴同一植株树叶形态的变异

在浙江景宁的野生居群与人工栽培基地调查结果,同一植株甚至同一枝条树叶,其先端可微凸、圆钝、微凹、2 钝圆浅裂或微凹、圆钝、2 钝圆浅裂、2 裂并存;展叶初期叶片先端一般无凹缺,叶片背面无白粉,随着叶片的生长,叶片背面白粉增多,叶片先端凹缺分化逐步明显。株内树叶形态差异进一步证明现有分类学存在的缺陷和中间型地理宗的存在。

2.3 RAPD 技术得到的 DNA 聚类图

根据 RAPD 结果可明显地把 36 个样本聚为 3 群,所划分的 3 个类群与叶形分化类型基本一致,与表型性状相关性研究的结论基本吻合<sup>[7,8]</sup>。其中典型厚朴的样本(6- 8, 16- 18, 37- 39)分支的分辨率最好,不同种源间有一定的遗传分化,种源内单株间表现比较一致;典型凹叶厚朴群(4, 5, 9, 10- 12)的支持率较差,但群内两个种源的样本遗传分化明显;中间类型的样本(13- 15, 19- 36)包括四川灌县的样本(22- 24),则种源间变异不明显,种源内单株间遗传变异比较大,形成一个复合的群体。因此, RAPD 结果支持中间型地理宗的存在。

3 结论

3.1 闽浙等居群厚朴既不属“厚朴”,也不属“凹叶厚朴”,应属“中间类型”

闽浙等居群厚朴群体内不同个体,甚至同一植株、同一枝条上,叶片先端具有微凸、圆钝、微凹、2 钝圆浅裂或

2 裂并存现象,而且遗传相对稳定;叶片形状、颜色、毛被也与“厚朴”、“凹叶厚朴”存在似与非似,因此,闽浙等居群厚朴有别于“厚朴”,也有别于“凹叶厚朴”,现行分类学难以确定是厚朴还是凹叶厚朴,从而进一步证明现有分类学存在的缺陷和中间型地理宗的存在。

3.2 DNA 指纹给出了遗传学上的支持

研究结果表明,虽然“厚朴”与“凹叶厚朴”模式标本叶片先端存在明显的区别,但厚朴群体之间的树叶和芽鳞等分类特征的形状、颜色及毛被均存在连续变异和进化过程。同功酶酶谱从遗传学上支持厚朴中间类型地理宗的存在<sup>[9]</sup>,DNA 指纹技术进一步从遗传学上支持厚朴中间类型地理宗的存在。

参考文献:

- [1] 刘玉壶, 吴献瑞, 吴容芳, 等. 中国植物志[M], 第三十卷, 第一分册. 北京: 科学出版社, 1996. 119.
- [2] 傅立国. 中国植物红皮书[M], 第 1 册. 北京: 科学出版社, 1991. 416.
- [3] 国务院. 野生药材资源保护条例[S]. 1987.
- [4] 郑万钧. 中国树木志, 第 1 卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 1983. 448.
- [5] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴[M] 1. 北京: 科学出版社, 1972. 787.
- [6] 裴 监, 周太炎. 中国药用植物志 5[M]. 北京: 科学出版社, 1957. 220.
- [7] 斯金平, 刘 饶, 潘心平, 等. 不同种源厚朴性状变异的初步研究[J]. 浙江林业科技, 1998, 18(3): 13.
- [8] 斯金平, 潘心平, 童再康, 等. 产地和树叶类型与厚朴质量关系的研究[J]. 中药材, 1998, 21(11): 541.
- [9] 朱玉球, 童再康, 斯金平, 等. 厚朴种源同工酶初步研究[J]. 浙江林学院学报, 2000, 17(1): 32.

收稿日期: 2000- 08- 28

颗粒型与传统型中药饮片的质量比较研究

高吾名<sup>1</sup>, 陈建华<sup>2</sup>, 陆 婷<sup>2</sup>, 周秀佳<sup>2</sup>(1. 上海徐汇区药检所, 上海, 200031; 2. 上海中医药大学, 上海, 200032)

摘要: 通过对黄芪、苦杏仁、山楂三种中药传统饮片和新的颗粒型饮片的主要有效成分进行含量比较, 探索两者之间的质量差异, 结果发现颗粒型中药饮片黄芪的主要有效成分含量接近传统饮片, 其他两种则低于传统饮片。

关键词: 苦杏仁; 苦杏仁苷; 山楂; 枸橼酸; 芦 苻黄芪; 黄芪甲苷; 中药饮片

中图分类号: R283 文献标识码: B 文章编号: 1006- 0111(2000)05- 0301- 04

Studies on Granulated Model and Traditional Prepared Herbal Medicine in Small Pieces Ready for Decoction in Quality

GAO Wu- ming, LU Ting, CHENG Jian- hua, ZHOU Xiu- jia(Shanghai University Of Traditional Chinese Medicine, 530 Lingling Road Shanghai 200031, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE:** To study the difference in quality between granulated model and traditional prepared herbal medicine in small pieces. **METHOD:** Chose Astragalus, Crataegus and Armeniaca amara to compare, respectively, the quantities of the main components in granulated model with those in traditional prepared way. **RESULT:** The quantities of the main components in Astragalus manufactured through two different ways were quite close to each other. As for Crataegus and Armeniaca amara, the quantities of the main components in granulated model were a bit less than those prepared in traditional way. **CONCLUSION:** The quality of some herbal medicine in granulated model is a little lower than those prepared in a traditional way

传统的中药饮片配方是我国沿用了几千年的中药调剂方法,操作工序复杂,服用时非常不便。为实现中药饮片现代化,使中药配方达到量小、高效、速效、方便的要求,使中药饮片配方能进入国际市场,出现了利用高新技术手段,对中药进行炮制、提取、浓缩,制成单味中药饮片颗粒的颗粒型中药饮片,旨在替代传统中药饮片。其优点在于不用煎煮冲泡即服,冲泡时挥发及热敏成分不易散失破坏,成品质量容易控制,无污染,不变质,剂量准确,体积小,节省药材等等。现有河北安国现代速溶中药研究所生产的速溶中药饮片颗粒,不用煎煮,即冲即饮。但其在加工过程中,采用微波加热技术对中药材进行提取、浓缩、制粒、干燥等物化过程,其质量是否还和传统饮片质量一致是有待证明的问题。为此笔者选定黄芪、苦杏仁、山楂三种中药,拟从新型的颗粒型饮片与传统饮片的主要有效成分进行含量比较,研究两者的差异。

黄芪,甘、温,有补中益气,固表敛疮,利尿托毒的功效,其有效成分为黄芪甲甙。苦杏仁,苦、微温、有小毒,有降气止咳平喘,润肠通便的功效,其有效成分为苦杏仁苷。山楂,味酸,甘、性微温,有消积化滞,活血散瘀,收敛止痢的功效,其有效成分有山楂酸、枸橼酸、黄酮等。

## 1 材料与仪器

样品:黄芪、苦杏仁、山楂颗粒型饮片和对照药材由河南安国现代中药有限公司提供,经上海中医药大学周秀佳教授鉴定。对照品:苦杏仁苷、黄芪甲甙、芦丁购自中国药品生物制品鉴定所。仪器:754分光光度仪(中国上海);UV-240紫外可见分光光度仪(日本岛津);HP-1100高效液相色谱仪(美国惠普 HPLC)和蒸发光散射检测仪,色谱柱:Eclipse XDB-C18 4.6mm × 25mm PN990967.902。试剂:均为分析纯;液相色谱仪用试剂均为光谱纯。

## 2 方法与结果

### 2.1 定性

黄芪:①黄芪取原药材粉末 3g,加甲醇 20ml,置水浴上加热回流 1hr,滤过,滤液加于已处理好的中性氧化铝柱(100-120目 5g 内径 10-15mm)上,用 40% 甲醇 100ml 洗脱,收集洗脱液,置水浴蒸干,残渣加水 30ml 使溶解,用水饱和正丁醇提取 2次,每次 20ml,合并正丁醇液,用水洗涤 2次,每次 20ml,弃去水液,正丁醇液置水浴蒸干,残渣加甲醇 0.5ml 使溶解作为供试液。②取黄芪颗粒型饮片 1.1g(相当于原药材 3g),同①法操作。另取黄芪甲

甙对照品制成 1mg/ml 的溶液,以氯仿:甲醇:水(13:7:2)的下层溶液为展开剂,喷以显色剂(10% 硫酸乙醇溶液)在 105℃ 烘 5-7 分钟显色。

苦杏仁:①取苦杏仁原药材粉末 1g,加乙醚 50ml,置水浴回流 1hr,弃去乙醚液,残渣用乙醚 25ml 洗涤后挥干,加甲醇 30ml,回流提取 0.5hr,冷至室温,滤过,滤液作为供试液。②取苦杏仁颗粒型饮片 0.39g(相当于原药材 1g),同①法操作。另取苦杏仁苷对照品制成 2mg/ml 的溶液,以氯仿:乙酸乙酯:甲醇:水(15:40:22:10;5-10℃ 放置 12hr 的下层溶液)为展开剂,喷以显色剂(磷钼酸 2g,加水 20ml 使溶解,加 30ml 硫酸制成溶液),在 105℃ 烘 10min 显色 2。

### 2.2 定量

2.2.1 黄芪 HPLC 法测黄芪甲甙的含量 色谱条件流动相为乙腈:水=2:3;流速为 1.0ml/min。

系统适应性:精密称取黄芪甲甙对照品 1.04mg,用甲醇溶解并定容于 1ml 容量瓶中,吸取 12ul 进样,连续 5 次,测定峰面积,其 RSD 值为 0.67%。

表 1 HPLC 法测黄芪甲甙的系统适应性

	1	2	3	4	5
Area	4.12641e4	4.19177e4	4.18772e4	4.15107e4	4.17896e4

表 2 标准曲线

编号	Amount	Area	Amt/ Area
1	5.77000	9325.49384	6.18734e-4
2	7.30000	1.63043e4	4.47733e-4
3	8.28000	2.00164e4	4.13660e-4
4	10.43000	3.08501e4	3.38087e-4
5	12.64000	4.17931e4	3.02442e-4

标准曲线的绘制:分别称取黄芪甲甙对照品 5.77、7.30、8.28、10.43、12.64mg,以甲醇溶解并定容于 10ml 容量瓶中,进样各 10ul,按上述色谱条件测定。

回归方程为  $Area = 4737.55133 \times Amt - 18430.511$   $y = 0.99928$  线性范围为 0.577~1.264mg/ml

样品测定:将 5 包样品粉碎,过 40 目筛,60℃ 干燥 1hr。精密称定约 1g 样品(或相当于原药材 1g),加入乙醚超声脱脂,每次 40ml,15min,共 2 次,弃去乙醚液。将药材置索氏提取器中,加 50ml 甲醇水浴(80℃)中萃取 2.5hr。回收甲醇,残渣用 20ml 水饱和正丁醇溶解,并转入分液漏斗中。用 1%NaOH 溶液洗涤(5ml × 3 次),再用正丁醇饱和水洗至中性。回收正丁醇,残渣用甲醇溶解

并定容于 2ml 容量瓶中。用微孔滤膜过滤后, 进样 15ul, 按上述色谱条件测定, 由回归方程计算含量。

表 3 每包颗粒重量

总重(5包)g	包装袋重	净重	平均每包重
17.1736	1.2528	15.9208	3.18416

表 4 黄芪中黄芪甲苷含量

Wg(g)(mg/g)	Area	Amount(ug)	黄芪甲苷含量
1.0838	3.07623e4	10.38359	1.2774/0.13%
	2.89836e4	10.00814	1.2312/0.12%
1.0295	2.82748e4	9.85854	1.2768/0.13%
	2.75539e4	9.70637	1.2571/0.13%
0.3316(0.9373)	9465.08203	5.88819	0.8376/0.08%
	9170.58594	5.82603	0.8288/0.08%
0.3413(0.9647)	1.45667e4	6.96503	0.9627/0.10%
	1.46888e4	6.99081	0.9662/0.10%

注: 每 3.18416g 颗粒相当于原药材 9g

**2.2.2 苦杏仁 硝酸银滴定法测含量:** 取苦杏仁粗粉约 15g(或相当于原药材 15g)精密称定, 置凯氏烧瓶中加水 150ml, 立即密塞, 静置 2hr, 附冷凝管, 通水蒸气蒸馏, 馏出液导入水 10ml 与氨试液 2ml 的吸收液中。接收瓶置冰浴中冷却至馏出液无氢氰酸反应(取馏出液 2ml, 加氢氧化钠试液使呈弱碱性, 加三硝基苯酚试液数滴, 溶液不显红色), 停止蒸馏, 馏出液中加碘化钾试液 2ml, 用硝酸银滴定液 0.1mol/L 滴定, 至溶液显出的黄白色混浊不消失, 即得。(每 1ml 的硝酸银滴定液相当于 91.48mg 的苦杏仁苷)

表 5 苦杏仁原药材含量

Wg(g)	A1(ml)	A2(ml)	ΔA(ml)	x%
15.0226	26.00	34.45	8.45	5.15%
15.0243	39.00	47.60	8.60	5.24%

表 6 苦杏仁颗粒每包重量

总重(5包)g	包装袋重	净重	平均每包重
15.1423	1.1529	13.9894	2.79788

注: 每 2.79788g 颗粒相当于 9g 原药材

表 7 苦杏仁颗粒含量

Wg(相当于原药材)g	A1(ml)	A2(ml)	ΔA(ml)	x%
4.6620(14.9964)	20.00	21.90	1.90	1.16%
4.6623(14.9973)	24.00	26.00	2.00	1.22%

**二阶导数法测含量:** 称取苦杏仁粉 25g(或相当于原药材 25g), 加甲醇 50ml, 超声波振荡提取后过滤, 滤液于 200-300nm 波长范围内绘制吸收光谱, 同时配制同浓度的苦杏仁苷对照品液, 并绘制吸收光谱, 样品溶液与对照品液紫外吸收光谱的最大吸收波长一致(242、256、262、269nm), 但相同浓度的样品液的吸收度却远远大于对照品液的吸收度。

**二阶导数光谱的绘制** 仪器扫描条件 微分阶数  $n = 2$  波长间隔  $\Delta\lambda = 2$  扫描速度: 快速 狭缝宽度: 2nm 波长范围 200-300nm 范围内制作二阶导数光谱, 二阶导数光谱基本重合, 在 262nm 为振幅最低点, 选择 266-262nm 之间的振幅表示。

**标准曲线的绘制** 精密称取苦杏仁苷对照品 25.1mg, 以甲醇为溶剂溶解于 25ml 容量瓶中, 从中精确吸取 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0ml 于 10ml 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻度, 以甲醇为空白, 绘制二阶导数光谱不过原点

$$D = 6.5578C + 0.2752 \quad r = 0.9990$$

表 8 苦杏仁苷标准曲线

	1ml	3ml	5ml	7ml	9ml
C(mg/ml)	0.1004	0.3012	0.5020	0.7028	0.9036
D(am)	0.94	2.154	3.65	4.982	6.11

苦杏仁苷浓度在 0.1-0.9 mg/ml 范围内, 浓度于 D 值呈线性关系。

**样品的测定** 精密称取苦杏仁粉末 0.5g(或相当于原药材 0.5g)置 100ml 锥形瓶中, 用移液管精密加入甲醇 100.0ml, 密塞, 称重, 放置 12hr, 然后在超声波清洗机上提取 30min, 再称重。补充挥发的溶剂, 摇匀, 过滤, 滤液在仪器上按制作标准曲线项下操作条件绘制二阶导数光谱, 测定。结果见表 9

表 9 苦杏仁苷含量测定(n=4)

编号	样品称重(g)	D 值	C(mg/ml)	百分含量
1	0.5140	2.04	0.2691	5.24%
2	0.5041	2.22	0.2966	5.88%
3	0.1688(0.5430)	0.682	0.0620	1.14%
4	0.1624(0.5224)	0.620	0.0526	1.01%

1.2 为原药材 3.4 为颗粒

**2.2.3 山楂 碱滴定法测有机酸** 取本品细粉约 1g(或相当于原药材 1g), 精密称定, 精密加水 100ml, 于室温下浸泡 4hr, 时时振摇, 精密量取滤液 25ml, 加水 50ml, 加酚酞指示液 2 滴, 用氢氧化钠滴定液(0.1mol/L)滴定, 即得。

每 1ml 的氢氧化钠滴定液相当于 6.404mg 的枸橼酸

表 10 山楂颗粒每包重量

总重(5包)g	包装袋重	净重	平均每包重
6.4553	0.4904	5.9649	2.98245

每 2.98245g 颗粒相当于原药材 9g

表 11 山楂中有机酸的含量(以枸橼酸计算, n=4)

Wg(g)	A1(ml)	A2(ml)	ΔA(ml)	x%
1.0036	2.4	5.1	2.7	1.72%
1.0472	19.40	22.05	2.65	1.62%
0.3004(0.9065)	17.50	18.20	0.70	0.49%
0.2919(0.8809)	18.50	19.15	0.65	0.47%

**分光光度法测总黄酮**

**芦丁对照品溶液的配制** 取芦丁对照品 10.2mg, 置 50ml 容量瓶中, 加 60% 乙醇适量, 置水浴中微热使完全

溶解, 放冷, 加 60% 乙醇稀释至刻度, 摇匀即得。

标准曲线的绘制 精密吸取芦丁对照品溶液 0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 ml, 分别置于 25 ml 容量瓶中, 各加 0.1 mol/L 三氯化铝溶液 1 ml, 在加 60% 乙醇至刻度, 摇匀, 以不加芦丁对照品溶液的溶液为空白对照, 于 420 nm 处测定吸收度。

表 12 芦 标准曲线的绘制

	1	2	3	4	5	6
$C$ (ug/ml)	4.08	8.16	12.24	16.32	20.4	24.48
$D$	0.1048	0.2322	0.3398	0.4506	0.5698	0.6724

过原点  $D = 0.0277C - 0.0007$   $r = 0.9998$

表 13 黄酮含量测定(按无水芦 计算,  $n = 4$ )

编号	样品称重(g)	$D$ 值	$C$ (mg/ml)	百分含量
1	10.0754	0.8314	30.0397	0.0745%
2	10.1036	0.8646	31.2383	0.0772%
3	3.3075(9.9809)	0.5758	20.8123	0.0521%
4	3.3166(10.0083)	0.6334	22.8917	0.0572%

芦丁浓度在 4.0~25.0 ug/ml 范围内, 浓度于  $D$  值呈线形关系含量测定 取 10g 样品(或相当于原药材 10g), 精密称定, 置 50ml 容量瓶中, 加 60% 乙醇至刻度, 摇匀, 放置 24hr, 滤过, 吸取 5ml 滤液置 25ml 容量瓶中, 加 0.1 mol/L 三氯化铝溶液 1ml, 加 60% 乙醇至刻度, 以不加样品的溶液为空白, 于 420 nm 处测定吸收度。

### 3 讨论

3.1 由实验结果可看出, 颗粒型中药饮片中的有效成分的含量与原药材中有效成分的含量较接近; 山楂与苦杏仁有效成分的含量比原药材中有效成分的含量低的

多。其原因可能是微波处理过程对易挥发性成分的影响。由此可见, 速溶中药饮片颗粒虽然服用方便, 但是在加工过程中, 部分中药有效成分损失过多, 其微波物化过程对质量的影响颇大。

3.2 黄芪性质稳定, 此类中药饮片较适宜加工为颗粒型中药饮片, 应颗粒型中药饮片的发展方向; 山楂、苦杏仁均含有易挥发性成分, 在加工过程中, 其有效成分损失过多, 应考虑加工工艺的改进。

3.3 颗粒型中药饮片的有效成分比等量原药材低, 要找出加工过程中有效成分在物化过程中变化的原因, 并加以改进, 才能达到实用标准, 但颗粒型中药饮片对中药走向国际市场方向, 无疑是可取的。另外颗粒型中药有效成分的含量低于原药材的含量, 也有可能是因为一包颗粒的重量根本就没有它所指出的相当于原药材的 9g, 因此, 颗粒型中药包装上所指出的相当于原药材 9g, 其等量化的标准应得到控制。

3.4 山楂的有机酸含量均小于药典规定的含量, 故收购时应注意购买符合药典规定的山楂, 以保证其药效。对苦杏仁仁, 由于苦杏仁甙不易保存, 因此应注意物化处理后饮片均不宜放置过长时间, 以免有效成分的散失。

3.5 因此次试验仅选了三种中药, 得出的结果仅能部分代表颗粒型中药饮片的质量情况, 目前本课题正在进一步扩大中药饮片的考察品种, 力图全面验证颗粒型中药饮片的质量情况。

参考文献(略)

收稿日期: 2000-08-28

## 生物化学发光法测定射干类中药清除自由基的作用\*

秦民坚, 刘俊, 吉文亮, 赵俊, 冢宜, 余国奠(中国药科大学中药学院, 南京 210038)

摘要: 本文采用生物化学发光法, 对射干类中药甲醇提取物和天然产物单体清除自由基的能力进行了研究。结果表明: 射干类中药甲醇提取物和天然产物单体具有清除自由基的作用, 提示抗自由基的作用可能是射干类药物防治疾病的机理之一。

关键词: 射干; 鸢尾; 自由基; 生物化学发光法

中图分类号: R285.5 文献标识码: B 文章编号: 1006-0111(2000)05-0304-03

## Scavenging Capacities on Radicals of Rhizoma Belamcandae and Rhizoma Iris Determined by Chemiluminescence

QIN Min-jian, LIU Jun, JI Wen-liang, ZHAO Jun, DING Jia-yi, YU Guodian(College of Traditional Chinese Medicine, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

ABSTRACT: The scavenging capacities on radicals( $O_2^-$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O_2$ ) by meOH-extracts of Rhizoma Belamcandae and Rhizoma Iris and compounds isolated from Rhizoma Belamcandae were determined

\* 江苏省自然科学基金资助项目, 编号 BK97085