

滇重楼贮藏期间化学成分的变化

杨勤¹, 张华², 周浓^{2*}, 沈伟², 付绍智¹, 张丹²

(1. 重庆三峡医药高等专科学校, 重庆 404120; 2. 重庆三峡学院 生命科学与工程学院, 重庆 404000)

[摘要] 目的:研究滇重楼贮藏期间化学成分的变化,为指导滇重楼采收、经营、贮藏、加工提供依据。方法:将9份滇重楼密封后在室温下贮藏1年;运用HPLC测定重楼皂苷在贮藏前后的变化。结果:滇重楼药材贮藏1年后化学成分发生了很大变化,必然引起药材质量和功效的变化。重楼皂苷Ⅵ含量有所增加,重楼皂苷Ⅱ含量有所减少,重楼皂苷Ⅰ和重楼皂苷Ⅶ含量变化无规律,增减均有。结论:为保证药材的质量和药用功效,滇重楼不宜久藏。

[关键词] 滇重楼; 贮藏年限; 重楼皂苷; 高效液相色谱法; 质量评价

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)13-0056-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015130056

Chemical Composition Change of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* Rhizome During Storage Period
YANG Qin¹, ZHANG Hua², ZHOU Nong^{2*}, SHEN Wei², FU Shao-zhi¹, ZHANG Dan² (1. Chongqing Three Gorges Medical and Pharmaceutical College, Chongqing 404120, China; 2. College of Life Science and Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China)

[Abstract] **Objective:** In order to apply the guiding basis for harvest, management, storage and process of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome, chemical composition changes of *P. polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome during the storage period was studied. **Method:** Nine *P. polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome samples were sealed up and stored at room temperature for one year. The chemical compositions of *P. polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome samples were analyzed with HPLC method before and after storage. **Result:** The chemical compositions of *P. polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome were changed significantly after stored for one year, which could cause the changes of the medicinal quality and efficacy. Among them, the content of saponin Ⅵ in *P. polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome increased; the content of saponin Ⅱ decreased; and no regularity was observed for the contents changes of saponin Ⅰ and saponin Ⅶ. **Conclusion:** According to the chemical composition changes of *P. polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome, long storage period should be avoided to keep its medicinal quality and efficacy.

[Key words] *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome; storage years; saponins; HPLC; quality evaluation

滇重楼为2010年版《中国药典》中收录的重楼原植物之一,其根茎具有清热解毒、消肿止痛、凉肝定惊的功效^[1]。作为重要的清热解毒药,已有65个成方制剂中使用了重楼,是在中药组方中应用范围较大、使用频率较高的品种^[2-3]。滇重楼含有重楼皂苷Ⅰ,Ⅱ,Ⅵ,Ⅶ等甾体皂苷类化合物,为滇重楼主要有效成分^[1,4]。目前滇重楼药材、饮片及其成方

制剂的质量评价,均以该4种成分的含量为依据^[1,5],其含量的高低直接关系到滇重楼的品质。

目前对重楼化学成分和药理作用研究比较广泛和深入^[5-7],但其稳定性的研究未见报道。已有文献报道,新会陈皮随着贮藏年份增加其挥发油成分的含量除2-甲氨基-苯甲酸甲酯外均呈现下降趋势^[8],广陈皮中橙皮苷、川陈皮素、橘皮素等黄酮类成分的含

[收稿日期] 20141124(023)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81260622);万州市科委自然科学基金项目(201301024);重庆市教委科学技术研究项目(KJ131109)

[第一作者] 杨勤,硕士,讲师,从事中药的开发与利用,Tel:023-58567086,E-mail:qincolor@126.com

[通讯作者] *周浓,副教授,硕士生导师,从事药用植物栽培与质量控制,Tel:023-58102522,E-mail:erhaizn@126.com

量随贮藏年限的延长呈现增加趋势^[9],而在一年贮藏期间青皮中橙皮苷含量基本稳定^[10]。研究表明,药材贮藏过程中在外界诸因素和自身理化性质的相互作用下,逐渐发生物理、化学及生物学变化,出现虫蛀、发霉、变色、变味、泛油等现象,结果导致药材中活性成分的含量增加或减少^[11]。本试验以滇重楼为研究对象,对 1 年贮藏期间的 9 批滇重楼中所含重楼皂苷的含量进行测定,阐释在贮藏养护过程中甾体皂苷类化合物的变化规律,以期与研究重楼贮藏化学成分变化提供依据,为其有效贮藏期的确定提供参考,同时为临床合理用药提供试验数据。

1 材料

LC-20AT 型高效液相色谱仪(日本岛津), CP225D 型电子分析天平(德国 Sartorius 公司), AL104 型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

重楼皂苷 I, II, VI, VII 对照品(批号分别为 111590-200402, 111591-200402, 111592-200402, 111593-200402, 中国食品药品检定研究院,供含量测定用)。

重楼新鲜根茎采集于云南省大理州农业科学推广研究院,每份样品均取自 30 株成熟植株根茎以保证样品代表性,由重庆三峡学院生命科学与工程学院周浓副教授鉴定为云南重楼 *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* 的干燥根茎,来源信息见表 1。药材样品采集后洗净,于 35 °C 条件下进行烘干至恒定质量,用白色塑料自封袋双层封装,在室内常温贮藏 1 年;分别于贮藏前、后取样测定。乙腈(色谱纯,美国 Fiser 公司),其他试剂均为分析纯,水为娃哈哈纯净水。

表 1 云南重楼样品来源

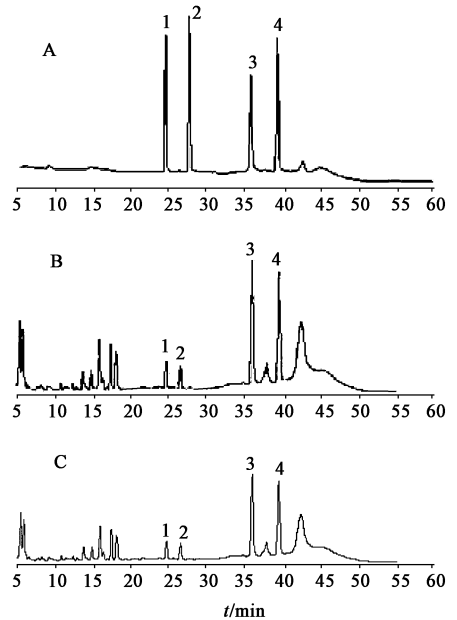
Table 1 Resource of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome

No.	采集地点	采集日期
S1	云南省大理州农业科学推广研究院前院	2012-11-18
S2	云南省大理州农业科学推广研究院后院	2012-11-18
S3	云南省弥渡县弥城镇新庄村黄矿厂	2012-11-20
S4	云南省弥渡县红岩镇三毛中药材种植农民专业合作社	2012-11-20
S5	贵州省毕节地区黔西县大坪村	2012-11-18
S6	贵州省黔西南州晴隆县老云村后山	2012-11-11
S7	贵州省黔西南州兴义市五沙镇舍格村打石坡	2012-11-16
S8	贵州省安顺市龙宫镇紫官乡	2012-11-13
S9	贵州省安顺市 114 厂后山	2012-11-16

2 方法与结果

2.1 色谱条件 Agela Venusil XBP-C₁₈ 色谱柱(4.6

mm × 250 mm, 5 μm), 流动相乙腈(A)-水(B)梯度洗脱(0 ~ 40 min, 30% ~ 60% A; 40 ~ 50 min, 60% ~ 30% A; 50 ~ 60 min, 30% A), 检测波长 203 nm, 柱温 30 °C, 流速 1.0 mL · min⁻¹, 进样量 20 μL。结果见图 1。经方法学考察,精密度、重复性、稳定性、线性关系、加样回收率试验等均符合含量测定要求。



A. 对照品; B. 贮藏前样品(S3); C. 贮藏后样品(S3); 1. 重楼皂苷 VII; 2. 重楼皂苷 VI; 3. 重楼皂苷 II; 4. 重楼皂苷 I

图 1 云南重楼 HPLC

Fig. 1 HPLC chromatograms of *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* rhizome

2.2 对照品溶液的制备 精密称取重楼皂苷 I, II, VI, VII 对照品适量,加甲醇制成每 1 mL 分别含 0.205 0, 0.182 5, 0.180 0, 0.198 5 mg 的混合溶液,即得。

2.3 供试品溶液的制备^[1] 取本品粉末(过三号筛)约 0.50 g,精密称定后,按照文献[1]的方法,制备供试品溶液,即得。进样测定峰面积,以外标两点法计算结果见表 2。

3 讨论

贮藏前后的滇重楼根茎中甾体皂苷类色谱图的主要峰群的整体图貌基本一致,并在峰数上无显著性差异,仅在丰度有些差别,说明滇重楼经贮藏处理后,并没有引起其化学成分的根本改变,这为滇重楼根茎短期贮藏的安全性提供了保证。

滇重楼药材在贮藏期间,重楼皂苷 I 的含量在样品 S1, S4, S5, S7 有所增加,平均增幅达 9.46%,增幅最大的是样品 S1(21.11%),增幅最小的是样

表 2 滇重楼贮藏前后根茎中重楼皂苷的含量

No.	重楼皂苷 I		重楼皂苷 II		重楼皂苷 VI		重楼皂苷 VII		合计	
	贮藏前	贮藏后	贮藏前	贮藏后	贮藏前	贮藏后	贮藏前	贮藏后	贮藏前	贮藏后
S1	7.355 2	8.907 7	8.674 7	7.054 6	0.211 7	3.101 3	1.389 4	5.931 2	17.631 1	24.994 8
S2	9.124 2	8.835 9	14.632 0	14.545 2	0.073 2	2.474 3	1.020 6	3.962 9	24.850 0	29.818 3
S3	4.729 3	2.385 1	4.735 9	2.836 5	0.033 9	1.059 6	2.693 7	2.677 8	12.192 8	8.959 0
S4	3.794 1	4.232 4	8.508 3	1.537 6	0.074 3	3.052 7	0.595 7	3.202 3	12.972 4	13.574 8
S5	6.482 4	6.758 9	2.991 7	2.652 2	0.055 2	2.986 1	2.541 0	2.683 6	12.070 2	15.080 9
S6	6.835 4	6.488 3	6.015 3	3.327 8	0.069 4	2.160 4	4.361 3	4.639 3	17.281 4	16.615 8
S7	8.957 2	9.038 3	2.153 8	2.139 9	0.058 3	3.267 0	4.375 2	4.531 9	15.544 5	18.977 1
S8	4.409 2	4.232 5	1.933 4	1.537 6	0.033 5	3.052 7	3.127 1	3.202 3	9.503 3	12.025 1
S9	11.433 7	10.856 1	5.097 1	4.028 4	0.044 6	2.298 2	3.889 1	3.782 8	20.464 5	20.965 4

品 S7(0.91%) ;而其余样品均有所降低,平均降幅 13.37%,样品 S3 降幅 49.57%,样品 S8 降幅 4.01%。重楼皂苷 II 的含量均有所降低,平均降幅 26.60%,降幅最大的是样品 S4(81.93%),降幅最小的是样品 S2(0.59%)。重楼皂苷 VI 的含量均有所增加,平均增幅达 4396.80%,增幅最大的是样品 S8(9012.54%),增幅最小的是样品 S1(1364.95%)。重楼皂苷 VII 的含量除 S3 和 S9 样品有所减少,其余均有所增加,平均增幅 152.96%,增幅最大的是样品 S4(437.57%),增幅最小的是样品 S8(2.41%)。4 种重楼皂苷的总含量在样品 S3 和 S6 中有所降低外,降幅 15.19%,其余样品均有所增加,平均增幅 20.34%。说明滇重楼药材贮藏 1 年后化学成分的量发生了很大变化。

在 1 年的稳定性试验监测时限内,滇重楼甙体皂苷类物质含量基本稳定,但不同产地滇重楼药材贮藏前后 4 种重楼皂苷的变化幅度不一致,可能与产地、微生物、内生菌、酶等因素综合作用有关^[12-14],需深入研究后得出可靠的结论。研究结果表明,在本实验选择的 4 个特征性成分中,多数成分已被现代药理及临床研究证明为活性成分^[6],滇重楼药材在贮藏期间,重楼皂苷等活性成分发生大幅度的变化必然引起药材品质和临床功效的改变,需进一步结合临床疗效做出科学评价,以期达到临床用药的安全性和有效性。同时,以滇重楼药材为主配方生产的中成药,在贮藏过程中是否也有类似的变化,值得进一步深入研究。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社, 2010:243-244.

[2] 张丽霞, 祁建军, 李海涛, 等. 西双版纳野生重楼资源的分布概况[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(13): 1684-1686.

[3] 周浓, 夏从龙, 姜北, 等. 滇重楼丛枝菌根的研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(14): 1768-1782.

[4] 黄贤校, 高文远, 满淑丽, 等. 重楼属药用植物皂苷类化学成分及其生源途径的研究进展[J]. 中草药, 2009, 40(3): 483-489.

[5] 洪燕, 韩燕全, 刘向国, 等. 重楼的质量控制及药理研究进展[J]. 山西中医学院学报, 2013, 14(6): 66-69.

[6] 何含杰, 章怀云, 陈丽莉, 等. 重楼皂苷的药理作用和临床应用研究进展[J]. 中药材, 2014, 37(3): 527-530.

[7] 武珊珊, 高文远, 段宏泉, 等. 重楼化学成分和药理作用研究进展[J]. 中草药, 2004, 35(3): 344-347.

[8] 胡继藤, 赵志敏, 唐铁鑫, 等. 不同贮藏年份新会陈皮中挥发性成分含量变化[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(9): 62-65.

[9] 郑国栋, 蒋林, 杨雪, 等. 不同贮藏年限广陈皮黄酮类成分的变化规律研究[J]. 中成药, 2010, 32(6): 977-980.

[10] 李先端, 毛淑杰, 程立平, 等. 青皮饮片贮藏期有效成分稳定性考察[J]. 中国实验方剂学杂志, 2006, 12(10): 10-12.

[11] 吴启南, 钱大玮, 段金彪. 中药材贮藏过程中的质量变化机制探讨[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(14): 1904-1908.

[12] 张玲, 王德群. 不同产地药用菊花贮藏变化观察[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(20): 3458-3460.

[13] 都晓伟, 牟晋超, 孟凡佳, 等. 内生真菌固体发酵提高穿山龙中薯蓣皂苷元的研究[J]. 现代药物与临床, 2013, 28(2): 179-181.

[14] 冯冰, 马百平, 康利平, 等. 新月弯孢霉对重楼皂苷的生物转化[J]. 中草药, 2005, 36(7): 978-982.

[责任编辑 顾雪竹]