

黄芩炒炭前后鞣质含量及炭素吸附力的比较

黄琪^{1,2}, 孟江³, 吴德玲¹, 顾雪竹², 麻印莲², 姚蓝², 刘慧², 张村^{1,2*}

(1. 安徽中医药大学, 合肥 230031; 2. 中国中医科学院中药研究所, 北京 100700;
3. 广东药学院, 广州 510006)

[摘要] 目的: 分析比较生黄芩和黄芩炭的鞣质含量及炭素吸附力强弱, 探讨黄芩炒炭止血作用机理。方法: 采用磷钼钨酸/干酪素-分光光度法及亚甲基蓝-分光光度法分析比较生黄芩及黄芩炭的鞣质含量和吸附力大小。结果: 黄芩炒炭后, 鞣质含量显著下降, 炭素吸附力明显上升。结论: 鞣质含量高低和炭素吸附力大小对黄芩炒炭止血作用的影响不尽一致, 尚需结合黄芩所含化学物质的变化, 深入探讨黄芩炒炭止血作用机制。

[关键词] 黄芩; 炒炭; 变化规律; 炮制原理

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)22-0082-03

[doi] 10.11653/syfyj2013220082

Content of the Tannin and the Absorption Capacity of Carbon between Scutellaria Radix and Charred Scutellaria Radix

HUANG Qi^{1,2}, MENG Jiang³, WU De-ling¹,

GU Xue-zhu², MA Yin-lian², YAO Lan², LIU Hui², ZHANG Cun^{1,2*}

(1. Department of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230031, China;

2. Institute of Chinese Materia, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China;

3. Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

[Abstract] **Objective:** To analyze the contents of tannin and the absorption capacity of carbon between Scutellaria Radix and charred Scutellaria Radix so as to explore the mechanism of the hemostatic effect of charred Scutellaria Radix. **Method:** Phosphotungstomolybdate acid/casein-spectrophotometry and methylene blue-spectrophotometry were adopted to compare the contents of tannin and the absorption capacity of carbon. **Result:** After being charred, the content of tannin significantly decreased but the absorption capacity of carbon significantly increased. **Conclusion:** The influence of tannin on the mechanism of the hemostatic effect of charred Scutellaria Radix was not consistent with that of the adsorption capacity of carbon. The deeply integrated research on chemical substances will be considered to clarify the mechanism of hemostatic effect of charred Scutellaria Radix.

[Key words] *Scutellaria baicalensis*; fried into carbon; variation discipline; the theory of processing

黄芩为唇形科植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi. 的干燥根, 具有清热燥湿、泻火解毒、止血安胎的功效^[1]。黄芩常见的炮制品有黄芩片、酒黄

芩、黄芩炭等。关于黄芩炒炭在宋代洪遵《洪氏集验方》^[2]记载有“煨, 存性”的描述。中医认为黄芩炒炭后能增强其止血的功效, 用于各种出血症, 主要用于血热导致的吐血、衄血、血崩^[3]等症。现代研究亦表明黄芩炭的氯仿部位对血热出血大鼠模型具有较好的止血作用^[4], 黄芩炒炭后黄酮苷类成分含量显著下降, 黄酮苷元类成分含量相对有所升高^[5]。中药炒炭主要目的是增强其止血功能, 现代研究认为可能与饮片炒炭前后鞣质含量和炭素吸附

[收稿日期] 20130518(007)

[基金项目] 国家自然科学基金项目(81173553)

[第一作者] 黄琪, 硕士, 从事中药化学、中药炮制研究, E-mail: hq0016@sina.cn

[通讯作者] * 张村, 博士, 研究员, 从事中药化学、中药炮制研究, Tel: 010-84018690, E-mail: zhc95@163.com

力的变化密切相关^[6]。目前还未见黄芩炒炭前后该类成分的研究报道,本文通过对黄芩生片和黄芩炭鞣质含量及炭素吸附力的比较研究,初步探讨黄芩“炒炭止血”的科学内涵。

1 仪器与试药

UV-1800型紫外分光光度计,AY120型电子分析天平(日本岛津公司,1/10万),PHS-3C型实验室pH计(上海雷磁仪器厂),机械秒表(上海星钻秒表有限公司),SHA-C型水浴恒温振荡器(江苏金坛市环宇科学仪器厂)。

没食子酸对照品(天津市百世化工有限公司,批号2009626),亚甲基蓝、干酪素、液溴、钨酸钠、钼酸钠、磷酸、稀甘油、盐酸等试剂均为分析纯;蒸馏水,pH 7的缓冲溶液(实验室自制)。

黄芩药材购于河北、甘肃等地。经鉴定为唇形科植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi. 的干燥根。黄芩生片及黄芩炭由安徽沪淮中药饮片有限公司依法炮制^[7],分别制备成12批黄芩生片和12批黄芩炭片。供试品来源见表1。

表1 饮片样品表

生片	炭片	产地	生片	炭片	产地
S-1	T-1	河北-1(hb-1)	S-7	T-7	甘肃-3(gs-3)
S-2	T-2	河北-2(hb-2)	S-8	T-8	甘肃-4(gs-4)
S-3	T-3	内蒙-1(nm-1)	S-9	T-9	山西-1(sx-1)
S-4	T-4	内蒙-2(nm-2)	S-10	T-10	山西-2(sx-2)
S-5	T-5	甘肃-1(gs-1)	S-11	T-11	山西-3(sx-3)
S-6	T-6	甘肃-2(gs-2)	S-12	T-12	山西-4(sx-4)

2 方法与结果

2.1 黄芩饮片制备 黄芩生片:取黄芩原药材,抢水洗去表面泥土,以蒸气蒸制20 min,取出,稍放凉,于切药机上切成厚片。

黄芩炭:将炒药机加热至一定程度,取黄芩片置锅内,用武火加热,炒至黑褐色时,喷淋清水少许,灭尽火星,取出凉透。

2.2 黄芩饮片鞣质测定

2.2.1 没食子酸溶液标准曲线的绘制 取没食子酸适量,精密称定,置100 mL的棕色量瓶中,加水制成 $51.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的没食子酸对照品溶液。精密量取对照品溶液0.1,0.5,1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 mL,分别置于25 mL棕色量瓶中,各加入磷钼钨酸溶液1 mL,再分别加水12,11.9,11.5,11,10,9,8,7 mL,用29%碳酸钠溶液稀释至刻度,摇匀,放置30 min,在760 nm处测定吸光度,以没食子酸浓度为横坐

标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,结果线性范围为 $0.2044 \sim 10.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,计算回归方程为 $Y = 87.424X + 0.0542 (r = 0.9998)$ 。

2.2.2 供试品溶液的制备 取各产地的黄芩生片及黄芩炭片,粉碎,平行取样5份,分别过80目筛和100目筛,取80目下,100目上的样品粉末1 g,精密称定,置100 mL棕色量瓶中,加80 mL水放置过夜,超声处理10 min,放冷,用水稀释至刻度,摇匀,滤过,弃去初滤液,精密量取续滤液40 mL,置100 mL棕色量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,即得。

2.2.3 总酚量测定 精密量取各供试品溶液2.0 mL,置于25 mL棕色量瓶中,各加入磷钼钨酸溶液1 mL,再分别加水10 mL,用29%碳酸钠溶液稀释至刻度,摇匀,放置30 min,在760 nm处测定吸光度;

不被吸附的多酚量测定:精密量取供试品溶液25 mL,加至已盛有干酪素0.6 g的100 mL具塞锥形瓶中,密塞,置30 ℃水浴中保温1 h,时时振摇,取出,放冷,摇匀,滤过,弃去初滤液,精密量取续滤液2 mL,置25 mL棕色瓶中,照标准曲线的制备项下的方法,自“加入磷钼钨酸溶液1 mL”起,加水10 mL,依法测定吸光度,根据标准曲线计算(鞣质含量 = 总酚量 - 不被吸附多酚量),即得。结果见图1和表2。

2.3 炭素吸附力的测定 本实验依据“木质活性炭试验方法亚甲基吸附值的测定”《中华人民共和国国家标准 GB/T12496.10-1999》^[9]之方法,测定黄芩生片及黄芩炭片炭素的吸附力。

2.3.1 亚甲基蓝标准曲线的绘制 精密称定已知水分为2.38%的亚甲基蓝0.16 g,加pH 7的缓冲溶液制成 $23.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝标准溶液,摇匀即得,备用。精密移取亚甲基蓝标准溶液0,0.5,1,2,3,4,5 mL,分别置于25 mL量瓶中,加pH 7的磷酸盐缓冲溶液稀释至刻度,摇匀。以第一份溶液为空白,在665 nm处测定吸光度,以吸光度(A)为纵坐标,亚甲基蓝含量为横坐标,绘制标准曲线,计算回归方程为 $Y = 3.9506X + 0.0085$,亚甲基蓝在 $0 \sim 0.1189 \text{ mg} (r = 0.9995)$ 线性关系良好。

2.3.2 供试品溶液的制备 取各产地的黄芩生片及黄芩炭片,粉碎,平行取样5份,分别过80目筛和100目筛,取80目下,100目上的样品粉末约0.1 g,精密称定,置100 mL磨口具塞锥形瓶中,精密加入浓度为 $31.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液25 mL,置恒温振荡器上,振荡1 h(温度为25 ℃,振荡器转速 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),滤过,滤液作为供试品溶液。

表 2 各产地黄芩生片和炭片鞣质含量和炭素吸附力比较($\bar{x} \pm s, n = 5$)

mg·g⁻¹

No.	鞣质含量		吸附力	
	黄芩生片	黄芩炭片	黄芩生片	黄芩炭片
hb-1	26.77 ± 9.27	3.78 ± 0.22 ¹⁾	5.10 ± 0.049	7.74 ± 0.034 ¹⁾
hb-2	25.97 ± 6.32	3.76 ± 0.24 ¹⁾	5.33 ± 0.044	7.72 ± 0.033 ¹⁾
nm-1	21.36 ± 1.39	3.12 ± 0.29 ¹⁾	5.47 ± 0.92	7.75 ± 0.037 ¹⁾
nm-2	21.35 ± 1.21	3.12 ± 0.28 ¹⁾	5.47 ± 0.11	7.76 ± 0.038 ¹⁾
gs-1	17.68 ± 2.09	3.99 ± 0.52 ¹⁾	4.85 ± 0.077	7.79 ± 0.021 ¹⁾
gs-2	17.69 ± 1.22	3.89 ± 0.54 ¹⁾	4.98 ± 0.16	7.76 ± 0.029 ¹⁾
gs-3	16.93 ± 1.69	2.99 ± 0.36 ¹⁾	4.83 ± 0.15	7.80 ± 0.029 ¹⁾
gs-4	16.91 ± 1.66	2.98 ± 0.34 ¹⁾	4.85 ± 0.076	7.79 ± 0.020 ¹⁾
sx-1	17.59 ± 1.72	3.74 ± 0.63 ¹⁾	4.70 ± 0.091	7.79 ± 0.066 ¹⁾
sx-2	17.56 ± 1.55	3.69 ± 0.64 ¹⁾	4.60 ± 0.076	7.77 ± 0.066 ¹⁾
sx-3	24.58 ± 0.98	4.03 ± 0.29 ¹⁾	4.60 ± 0.075	7.75 ± 0.059 ¹⁾
sx-4	24.55 ± 0.87	3.99 ± 0.32 ¹⁾	4.69 ± 0.091	7.74 ± 0.058 ¹⁾
均值	20.75	3.59	4.96	7.77

注:与生黄芩组比较¹⁾ $P < 0.01$ 。

取供试品溶液,以磷酸缓冲溶液为空白对照,在 665 nm 处测定吸光度。根据吸附量 = 加入的已知亚基蓝量 - 测得的游离亚甲基蓝量,吸附力 = 吸附量/样品量,计算样品的吸附力。结果见表 2,图 2。

鞣质含量测定结果经 t 检验分析, $P < 0.01$, 说明黄芩炮制前后在 95% 水平上存在显著差异,黄芩炒炭后鞣质含量明显下降。

炭素吸附力测定结果经 t 检验分析, $P < 0.01$, 说明黄芩炮制前后在 95% 水平上存在显著差异,黄芩炒炭后炭素的吸附力显著上升。

3 讨论

实验结果表明,黄芩炒炭后鞣质含量明显下降,炭素的吸附力显著升高。在本次实验过程中,黄芩炭炒制时的平均温度为 250 ℃,在该温度条件下,木材中木质素开始热解,焦炭开始形成^[8],故黄芩炒炭后炭素含量显著升高,吸附力增强。鞣质含量的下降,可能是炒制过程中高温对鞣质类化学成分的转变与破坏所致。

黄芩炒炭后鞣质含量明显下降,而炭素吸附力显著上升。不同产地黄芩生品的鞣质含量和吸附力大小有明显差异,而不同产地炭品鞣质的含量和吸附力大小基本无差别。因此,鞣质含量和炭素吸附力可以作为黄芩炭的质量评价指标。

古人对于炭药的记载要求“炒炭存性”,认为“红见黑即止”^[10],即中药炒炭后可增强其收敛止血的功效。本文仅从鞣质含量和炭素吸附力变化两方面对黄芩炒炭止血的机制进行了初步的研究。由于黄芩中含有大量的黄酮类成分,深入地研究将以黄芩中黄酮类化合物的含量变化规律,鞣质含量和

炭素含量变化规律,药材的止血作用三者之间的相关性为考察指标,来研究黄芩炒炭过程中的变化规律,寻求黄芩炒炭的最佳工艺。从而进一步解释炒炭“止血”、“存性”的科学依据,揭示黄芩炒炭的炮制原理。

【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,2010:282.
- [2] 洪遵. 洪氏集验方 [M]. 上海:上海科学技术出版社,2003:21.
- [3] 叶定江,原思通. 中药炮制学辞典 [M]. 上海:上海科学技术出版社,2005:301.
- [4] 王剑,徐丹洋,陈佩东,等. 黄芩炭对血热出血大鼠止血有效部位研究 [J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(11):153.
- [5] 杨欣文,吴德康,李俊松,等. 黄芩炮制前后 6 种黄酮类成分含量的比较 [J]. 广东药学院学报,2012,28(3):282.
- [6] 于冰露. 中药炭化炮制及应用机理研究 [J]. 山东生物医学工程,2001,20(1):43.
- [7] 安徽省食品药品监督管理局. 安徽省中药饮片炮制规范 [S]. 合肥:安徽科学技术出版社,2005:174.
- [8] 曹俊,肖刚,许啸,等. 木质素热解/炭化官能团演变与焦炭形成 [J]. 东南大学学报:自然科学版,2012,42(1):83.
- [9] 中国标准出版社. 中国林业标准汇编-林产化工与林特产品卷 [S]. 北京:中国标准出版社,1999:205.
- [10] 唐容川. 血证论 [M]. 上海:第二军医大学出版社,2005:266.

[责任编辑 顾雪竹]