

# 中药木瓜的电化学指纹图谱研究

查孝柱<sup>1,2\*</sup>, 程旺兴<sup>3</sup>, 陈振华<sup>3</sup>, 查光圣<sup>1</sup>

(1. 岳西县光圣茶油有限公司, 安徽 安庆 246632;

2. 安庆医药高等专科学校, 安徽 安庆 246632; 3. 安徽中医学院药学院, 合肥 230031)

**[摘要]** 目的: 通过 B-Z 振荡反应用电化学指纹图谱对中药木瓜进行鉴别。方法: 将木瓜加入  $H_2SO_4-CH_2(COOH)_2-Ce(SO_4)_2-KBrO_3$  中, 组成 B-Z 化学振荡体系, 用电化学工作站记录数据, 并对木瓜用量等反应条件进行了考察, 确定体系的最佳实验条件为 12 mL 3.0 mol·L<sup>-1</sup>  $H_2SO_4$  溶液、6 mL 0.4 mol·L<sup>-1</sup>  $CH_2(COOH)_2$  溶液、3 mL 0.005 mol·L<sup>-1</sup>  $Ce(SO_4)_2$  和 3 mL 0.2 mol·L<sup>-1</sup>  $KBrO_3$  溶液, 温度 310 K, 加入 0.3 g 的木瓜粉末。结果: 通过对不同产地木瓜化学指纹图谱的研究, 发现不同产地木瓜的指纹图谱主要参数有较大区别。结论: 该方法简便, 准确, 可靠, 可方便的用于不同产地木瓜的鉴别。

**[关键词]** 电化学指纹图谱; 化学振荡体系; 木瓜; 鉴别;

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)15-0079-03

**[doi]** 10.11653/syfy2013150079

## Study on Electrochemical Fingerprints of *Fructus chaenomelis*

ZHA Xiao-zhu<sup>1,2\*</sup>, CHENG Wang-xing<sup>3</sup>, CHEN Zhen-hua<sup>3</sup>, ZHA Guang-sheng<sup>1</sup>

(1. Yuexi Guangsheng Camellia Oil Company, Anqing 246632, China;

2. Anqing Medical and Pharmaceutical College, Anqing 246632, China;

3. Anhui College of Traditional Chinese Medicine, Hefei 230031, China)

**[Abstract]** **Objective:** Study on the electrochemical fingerprints of *Fructus chaenomelis* from different areas by B-Z oscillation system. **Method:** With adding *F. chaenomelis* to chemical oscillation system of  $H_2SO_4-CH_2(COOH)_2-Ce(SO_4)_2-KBrO_3$ , electrochemical workstation was used to record potential (E) with time (t) changes. The induction phase, oscillating period, amplitude and oscillating life of every fingerprint were recorded and oscillation fingerprint of *F. chaenomelis* was also obtained. By investigating the factors of reactant concentrations on oscillation curves, the results obtained showed that the optimum conditions were as follows: 12 mL of  $H_2SO_4$  (3.0 mol·L<sup>-1</sup>), 6mL of  $CH_2(COOH)_2$  (0.4 mol·L<sup>-1</sup>), 3mL of  $Ce(SO_4)_2$  (0.005 mol·L<sup>-1</sup>), 3mL of  $KBrO_3$  (0.2 mol·L<sup>-1</sup>), reaction temperature 310 K, added 0.3 g of *F. chaenomelis* powder. **Result:** Analyzing these fingerprints, there were significant differences in induction curve, oscillation curve and characteristic parameters of electrochemical fingerprints among *F. chaenomelis* from different producing areas. **Conclusion:** This method can be used to identify *F. chaenomelis* from different habitats and it was convenient, sensitive and credible, and without need sample preparation.

**[Key words]** electrochemical fingerprint; chemical oscillation system; *Fructus Chaenomelis*; identify

**[收稿日期]** 20111214(007)

**[基金项目]** 国家星火计划项目(2012GA710016); 2012 年度岳西县科技创新项目

**[通讯作者]** \* 查孝柱, 硕士研究生, 教师, 从事中药鉴定学、食用油质量分析, Tel: 0556-2240117, E-mail: 1146141039@qq.com

木瓜 *Fructus chaenomelis* 为蔷薇科植物贴梗海棠 *Chaenomeles Speciosa*(Sweet) Nakai 干燥近成熟的果实, 主产于安徽宣城、重庆綦江及湖北资丘等地, 是中医临床常用中药, 具有平肝舒筋、和胃化湿之功效<sup>[1-2]</sup>。其化学组成已报道的有有机酸类、三萜类、黄酮类、皂苷类、多糖类成分等<sup>[2-4]</sup>, 但目前对化学

成分和其药效之间的关联未见深入研究的报道。已报道木瓜指纹图谱主要是高效液相色谱指纹图谱,其研究的指标性成分重点是有机酸类<sup>[5]</sup>、三萜类<sup>[6-7]</sup>,未建立反映木瓜所有化学成分特征的指纹图谱,而电化学指纹图谱检测的对象是中药材中所有化学成分<sup>[8-10]</sup>。本研究以  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CH}_2(\text{COOH})_2\text{-Ce}(\text{SO}_4)_2\text{-KBrO}_3$  为化学振荡体系,以木瓜为振荡底物,测定了不同产地木瓜的电化学指纹图谱,讨论了木瓜加入量对图谱的影响,并将其与光皮木瓜、连翘、夏枯草、女贞子、山楂、乌梅比较,为利用此方法鉴别中药材提供了依据。

## 1 材料

**1.1 仪器** LK2005A 型电化学工作站(天津市兰力科化学电子高技术有限公司),HH-501 型超级恒温水浴锅(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂),85-2A型数显恒温磁力搅拌器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂),213 型金属铂电极(天津市兰标科技发展有限公司)为工作电极,217 型甘汞电极(天津市兰标科技发展有限公司)为参比电极。

**1.2 试剂** 硫酸(上海振企化学试剂有限公司),丙二酸(天津市光复精细化工研究所),硫酸铈铵(国药集团上海化学试剂有限公司),溴酸钾(天津市永大化学试剂开发中心),实验所用试剂均为分析纯。所有溶液均以二次蒸馏水配制。中药材样本有安徽宣城木瓜、湖北木瓜、重庆木瓜、山东木瓜、光皮木瓜、连翘、夏枯草、女贞子、山楂、乌梅,由安徽中医学院药学院生药教研室提供。

## 2 方法和结果

**2.1 电化学指纹图谱测定** 化学振荡反应在连续搅拌的带夹套的反应器中进行,开启超级恒温水浴锅,调节温度控制在  $(310 \pm 0.05)\text{K}$ ,依次加入过 60 目筛筛分后干燥至恒重的安徽宣城木瓜粉末 0.300 0 g(精确至 0.000 1 g),12 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4(3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$  溶液,6 mL  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2(0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$  溶液,3 mL  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$  溶液于带夹套的反应器中,盖好带温度计、213 型金属铂电极和 217 型甘汞电极的反应器盖。开启通过数据采集装置相连的计算机,以及磁力搅拌器(转速  $400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ),恒温恒速搅拌 3 min 时,通过注射器迅速加入 3 mL  $\text{KBrO}_3(0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$  溶液,即刻点击菜单采集数据,记录 E-t 曲线至电位振荡消失为止,即获得电化学图谱,如图 1 所示。

**2.2 木瓜加入量的影响** 分别精密加入过 60 目筛的安徽宣城木瓜 0,0.1,0.3,0.5,0.7 g,测定其指纹

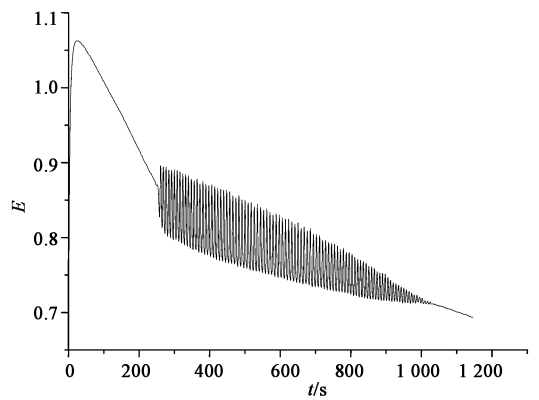


图 1 安徽宣城木瓜电化学图谱

图谱,见图 2,木瓜用量影响电化学指纹图谱的信息参数。当木瓜用量为 0.1 g 时,木瓜中含有的能作为 B-Z 振荡反应的底物最少,因此其诱导期最长,振荡周期也最长,当其振荡底物消耗完时,其振荡突然停止。随着木瓜用量的增加,木瓜中的化学成分参与振荡反应的量也增加,也越容易发生振荡反应,因而反应速率加快,诱导期减小,振荡周期和振荡寿命也减小。当木瓜用量超过 0.5 g 时,曲线前面一部分变得不规则,不利于特征信息的获取;而当用量较少时,反应时间又将变得过长,需要更长的分析时间。为获取较好的信息,本文选择测定指纹图谱的用量为 0.3 g。

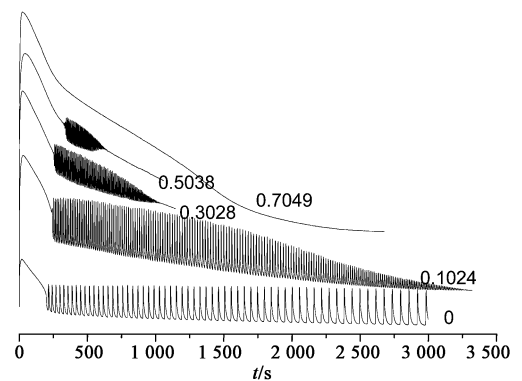


图 2 宣城木瓜加入量对图谱的影响

## 2.3 木瓜电化学指纹图谱的方法学考察

**2.3.1 木瓜电化学指纹图谱的重复性** 取宣城木瓜的粉末 0.3 g,平行测定 3 次,同一来源的同种中药材在相同实验条件下,测得的电化学指纹图谱的各种指标  $\text{RSD} \leq 2\%$ ,表明重复性良好。

**2.3.2 木瓜电化学指纹图谱的专属性** 分别精密加入 0.3 g 过 60 目筛的木瓜、光皮木瓜、连翘、夏枯草、女贞子、山楂、乌梅,测定其对应的电化学指纹图谱,图 3 可见,由于不同种药材含有的化学成分不完全一样,故它们参与到振荡反应的过程不一样,因而

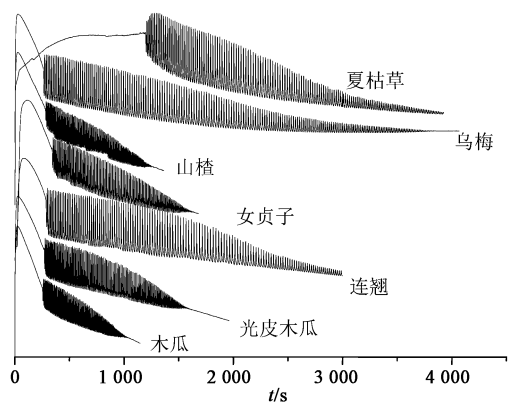


图3 不同中药电化学图谱

$E-t$  曲线的诱导时间、振荡寿命、最高电位、起振电位等各项数据不相同以及诱导曲线、振荡曲线的形状不同。振荡寿命长短依次为乌梅、夏枯草、连翘、光皮木瓜、女贞子、山楂及木瓜;夏枯草无最高电位,而其他的都有最高电位。不同中药电化学指纹图谱的诱导时间曲线和振荡波形差异性明显,特征参数诱导时间、振荡周期和振幅明显不同,可见电化学指纹图谱具有专属性、特征性和指纹性。

**2.4 不同产地木瓜的电化学指纹图谱** 分别精密加入 0.3 g 过 60 目筛的不同产地的木瓜,测定其对应的电化学指纹图谱,图 4 可见,由于不同产地或来源的木瓜含有的化学成分不完全一样,故他们参与到振荡反应的过程不一样,因而  $E-t$  曲线的诱导时间、振荡寿命、最高电位、起振电位等各项数据不相同以及诱导曲线、振荡曲线的形状不同。

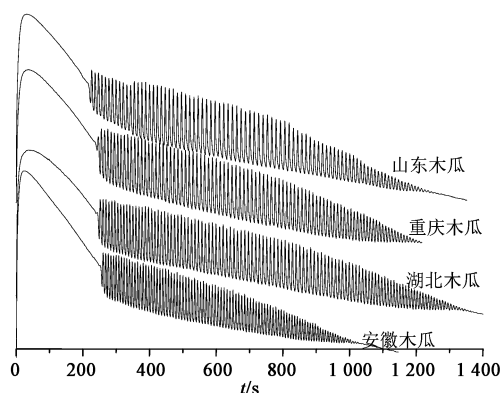


图4 不同产地木瓜的电化学指纹图谱

### 3 讨论

本文采用在封闭体系中通过加入系统中的木瓜作为耗散物来参与 B-Z 振荡反应,并对电化学指纹图谱的测定条件进行了讨论。电化学指纹图谱是中药材中所有化学成分对振荡反应的体现,不同产地木瓜的化学成分不完全一样,故可用电化学指纹图谱方法来区别不同产地的木瓜。该方法简便,经济,灵敏,为中药的指纹图谱研究找到了一条新路,对促进中药现代化发展具有重要意义。

### [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,2010:57.
- [2] 吴虹,魏伟,吴成义. 木瓜化学成分及药理活性的研究[J]. 安徽中医学院学报,2004, 23(2):62.
- [3] 查孝柱,谢晓梅,吕美红,等. 含齐墩果酸和熊果酸的10种果实类中药 HPLC 分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010,16(18):60.
- [4] 吕美红,谢晓梅,查孝柱,等. 反相高效液相色谱法测定木瓜药材及饮片齐墩果酸和熊果酸含量[J]. 安徽中医学院学报,2010, 29(3):72.
- [5] 陈洪燕,万明,严宜昌,等. 两种产地木瓜不同处理方法的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 湖北中医杂志,2010(2):72.
- [6] 王玉宝,王成永,王举涛. HPLC 指纹图谱用于木瓜炮制方法研究初探[J]. 中医药临床杂志, 2006(6):613.
- [7] 李晶,白志川,刘杨. 木瓜药材 HPLC 指纹图谱研究[J]. 植物科学学报,2011,29(2):238.
- [8] 陈效忠,邹桂华,李守君,等. 电化学指纹图谱鉴别几种贝母药材的新方法[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011,17(2):73.
- [9] 程旺兴,管艺,陈佳,等. 不同产地中药赤芍在振荡体系中的化学指纹图谱研究[J]. 分析测试学报,2011, 30(8):937.
- [10] 程旺兴,陈佳,管艺,等. 不同产地菊花的电化学指纹图谱研究[J]. 中药材,2011, 34(6):885.

[责任编辑 顾雪竹]