

文章编号 :1009-038X(2003)05-0053-04

中药大黄中蒽醌衍生物成分分析及其稳定性

刘志兵, 王海鸥
(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要 :体外抗菌实验证明,中药大黄对一些真菌、细菌均有较好的抑制效果,其抗菌活性成分主要为游离蒽醌衍生物中的游离大黄酸类等物质.以 1,8-二羟基蒽醌为标准物,采用比色法对这类物质进行了定量分析,并对其在不同温度、pH 值、光照等条件下的稳定性进行了研究.结果表明,活性成分具有很好的热稳定性,pH 值稳定性为酸性>中性>碱性,在相同 pH 值条件下室内自然光照的稳定性优于日光照射.

关键词 :大黄;蒽醌衍生物;大黄酸类物质;稳定性

中图分类号:R 284.1

文献标识码:A

The Analysis of Anthraquinone Derivate Component and Its Stability in Rhubarb

LIU Zhi-bing, WANG Hai-ou
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract :The experimental result in vitro showed that Chinese herbal medicine rhubarb has inhibitory effect on fungi and bacteria. The main components of active antibiotic substances of rhubarb were free anthraquinone derivate and free rhein substance. The colorimetry was used to measure the content with 1,8-dioxyanthraquinone used as the standard substance. The stability of anthraquinone derivate was studied under the different conditions, such as temperature, pH, light. The result showed that the active substances had a good stability to heat. In different pH conditions, the highest stability was found in the acid environment, followed by the neutral and then the alkali environment. The stability under room light was better than that under strong sunlight.

Key words :rhubarb; anthraquinone derivate; rhein substance; stability

中药大黄为蓼科植物,主要成分为蒽醌衍生物,其中一部分为游离状态,主要包括大黄酸(rhein)、大黄酚(chrysophanol)、大黄素(emodin)、芦荟大黄素(aloeemodin)、大黄素甲醚(phycion)^[1~5]等 5 种成分.实验证明,游离蒽醌衍生物对细菌、真菌等均有较好的抑制效果,其中以大黄酸效果最为

显著.此外,大黄酸还有平胆、利尿^[6]等效果.由于大黄毒性低^[7],且富含人体所需的多种微量元素^[8],有些部门已将大黄列为保健食品原料^[9],但有关大黄中游离蒽醌衍生物和大黄酸类物质的稳定性,目前国内研究还较少.

作者对大黄游离蒽醌衍生物和大黄酸类物质

收稿日期:2003-05-21; 修回日期:2003-06-17.

作者简介:刘志兵(1978-)男,江苏盐城人,食品科学与工程硕士研究生.

万方数据

进行了定量分析,并对其在各种不同条件下的稳定性进行了研究,为中药大黄在食品防腐剂领域的应用提供一定的依据.

1 材料与方法

1.1 材料

大黄:市售产品;1,8-二羟基蒽醌:重庆跨跃(集团)有限公司产品;其它试剂均为分析纯(AR).

1.2 仪器

754 分光光度计:上海分析仪器厂制造;ZD-2 自动电位滴定计:上海第二分析仪器厂制造;恒温水浴锅:江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司制造.

1.3 实验方法

1.3.1 大黄游离蒽醌衍生物成分的定性鉴定 称取中草药粉末 0.1 g,加质量浓度为 10 g/dL 的硫酸溶液 5 mL,置水浴上加热 2~10 min.冷却后,加 2 mL 乙醚振摇,静置后分取醚层溶液,加入 1 mL 5 g/dL 的 NaOH 溶液,振摇,如果有羟基蒽醌存在,则醚层由黄色褪为无色,而水层显红色^[3].

1.3.2 标准曲线的制定 称取 1,8-二羟基蒽醌 25 mg,加入 100 mL 的容量瓶中,用乙醚稀释至刻度;分别取 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 乙醚液加入 50 mL 容量瓶,水浴去除乙醚,用 5 g/dL NaOH-2 g/dL NH₄OH 混合溶液溶解并定容至刻度,于 500 nm 波长下测定相关吸光度^[2,4],结果见图 1.

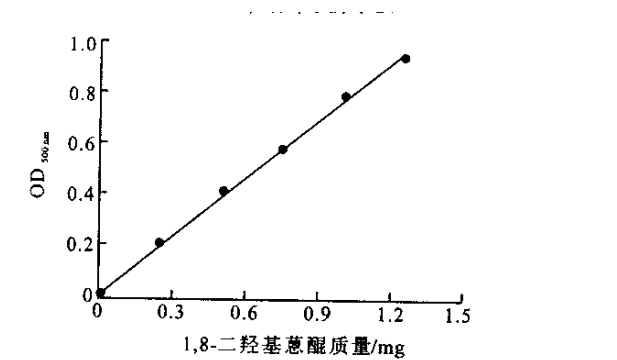


图 1 1,8-二羟基蒽醌标准曲线

Fig.1 1,8-dioxyanthraquinone standard curve

1.3.3 大黄蒽醌衍生物成分分析

1)游离蒽醌衍生物的测定:称取大黄 0.500 g,在索氏提取装置中以氯仿回流提取至无色.氯仿提取液移入分液漏斗中,以 5 g/dL NaOH-2 g/dL NH₄OH 混合碱液分次提取至无色,调整碱液至一定体积,由标准曲线计算.

2)结合蒽醌衍生物的测定:称取大黄 0.500 g,

加 2.5 mol/L 的硫酸溶液 30 mL 于 100 mL 的三角瓶中回流水解 2 h,稍冷后加入氯仿 30 mL 继续回流 1 h,吸出氯仿液,药渣内再加入氯仿 20 mL,以此操作直至提取至无色.合并氯仿液,同上方法比色,从中减去游离蒽醌含量即得到结合蒽醌含量.

3)游离大黄酸类物质含量的测定:将上述提取液用 5 g/dL NaHCO₃ 溶液分次振摇,直至碳酸氢钠溶液无色为止.合并提取液,加稀盐酸酸化,再用乙醚分次提取至乙醚层无色,合并乙醚液,用 5 g/dL NaOH-2 g/dL NH₄OH 混合碱液分次提取至无色,同上方法比色,即可测得大黄酸类物质的含量.

2 结果与讨论

2.1 大黄游离蒽醌衍生物成分定量分析

大黄蒽醌衍生物非单一化合物,而是一类化合物的总称,各种蒽醌衍生物之间在 C₃ 和 C₆ 位上的取代基均有差异,但可以通过各种蒽醌衍生物所共有的 1,8-二羟基蒽醌母核来对各种蒽醌衍生物进行定量.大黄游离蒽醌衍生物和 1,8-二羟基蒽醌结构示意图见图 2.

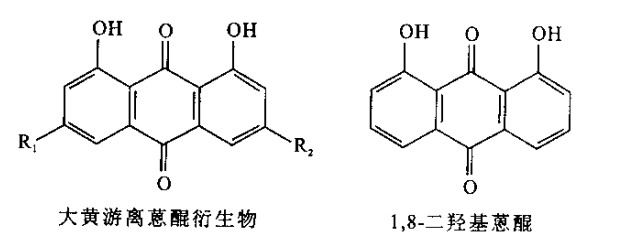


图 2 大黄游离蒽醌衍生物和 1,8-二羟基蒽醌结构示意图

Fig.2 The structures of free anthraquinone derivate and 1,8-dioxyanthraquinone

大黄中各主要成分含量的计算按照 $y = 0.7443x + 0.021$ ($R^2 = 0.9968$) 计算,其中 y 为标准物 1,8-二羟基蒽醌溶于碱液后在 $\lambda = 500$ nm 处的吸光度; x 为标准物 1,8-二羟基蒽醌的质量.

大黄中主要有效成分(以 1,8-二羟基蒽醌计)质量分数见表 1.

表 1 大黄中主要成分分析

Tab.1 Analysis of the main components in rhubarb	
大黄中主要成分	质量分数/(mg/g)
游离蒽醌类衍生物	9.104
结合蒽醌类衍生物	16.407
游离大黄酸类物质	2.230

2.2 大黄游离蒽醌衍生物成分和游离大黄酸类物质的稳定性

2.2.1 温度对大黄游离蒽醌衍生物和游离大黄酸类物质稳定性的影响 大黄的有效抗菌成分——游离蒽醌衍生物和游离大黄酸类物质对热是相当稳定的,将大黄游离蒽醌衍生物和游离大黄酸类物质分别在 70、80、90、100、121 ℃ 下加热 30 min 后发现,即使在 121 ℃ 的高温下,大黄游离蒽醌衍生物和游离大黄酸类物质仍然相当稳定,结果见图 3。

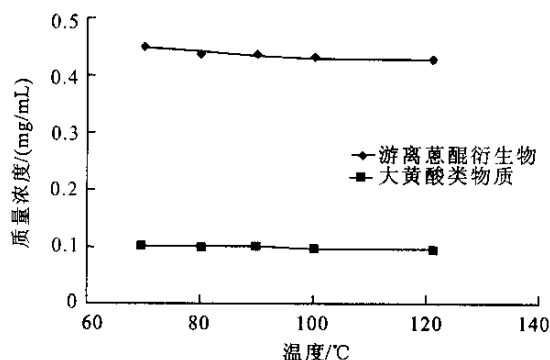


图3 不同温度对大黄中游离蒽醌衍生物和游离大黄酸类物质稳定性的影响

Fig.3 Effect of different temperature conditions on stability of free anthraquinone derivate and free rhein substance

2.2.2 室内自然光照下不同 pH 条件对大黄游离蒽醌衍生物成分稳定性的影响 大黄游离蒽醌衍生物在室内自然光条件下的稳定性见图 4。由图可知,酸性(pH 5.0)条件下游离蒽醌衍生物比较稳定,放置 9 d 后,质量浓度从 0.447 mg/mL 降低到 0.433 mg/mL,仅仅降低了 3.13%;在中性(pH 7.0)和碱性(pH 8.0)条件下,9 d 后分别降低了 7.83% 和 9.62%。发生这些变化的可能原因是(1)大黄游离蒽醌衍生物在存放过程中,其中的大黄素成分易发生分解,在中性环境中^[10]推动了这种反应发生的进程(2)在碱性环境中,大量 OH⁻ 的存在给各游离蒽醌衍生物中 C₁ 和 C₈ 位上—OH 的稳定性造成了影响,从而导致了其它反应的发生。

2.2.3 日光照射下不同 pH 值对大黄游离蒽醌衍生物成分稳定性的影响 大黄游离蒽醌衍生物在日光照射下的稳定性见图 5。实验结果表明,在酸性(pH 5.0)、中性(pH 7.0)和碱性(pH 8.0)条件下,大黄游离蒽醌衍生物质量浓度在 9 d 后分别降低了 9.84%、15.43% 和 19.02%。蒽醌衍生物对光照很敏感,可能是光照中的紫外线使得蒽醌衍生物中某些 C 位上的双键发生断裂,导致了游离蒽醌衍生物的解离,从而引起其含量的降低。在 pH 7.0、8.0 时

由于伴随着 pH 值及环境对它的双重影响,下降幅度加剧。结合图 4、5 可以看出,大黄游离蒽醌衍生物对日光照射是相当敏感的,在 pH 5.0、7.0 和 pH 8.0 环境下,在日光照射下的游离蒽醌衍生物质量浓度分别比室内存放的游离蒽醌的质量浓度降低了 2 倍、1 倍和 1 倍。

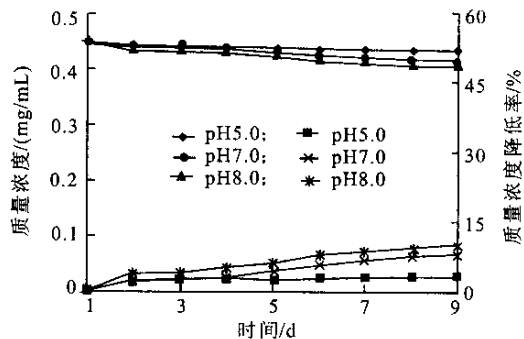


图4 室内自然光照下不同 pH 条件对大黄游离蒽醌衍生物稳定性的影响

Fig.4 Effect of different pH conditions on stability of free anthraquinone derivate of rhubarb under room light

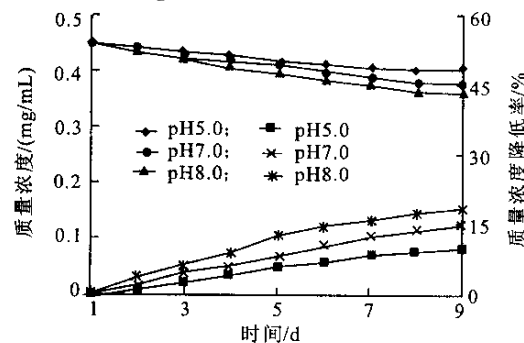


图5 日光照射下不同 pH 条件对大黄游离蒽醌衍生物稳定性的影响

Fig.5 Effect of different pH conditions on stability of free anthraquinone derivate of rhubarb under sunlight

2.2.4 室内自然光照下不同 pH 条件对游离大黄酸类物质稳定性的影响 游离大黄酸类物质是大黄游离蒽醌衍生物中的一种,也是其中最主要的抗菌成分之一,作者对大黄酸类物质在不同 pH 环境中,在室内自然光和室外日光照射条件下的稳定性进行了研究。

由图 6 可以看出,在室内自然光的条件下,在 pH 5.0、7.0 时,游离大黄酸类物质比较稳定,9 d 后,质量浓度分别下降了 2.88% 和 3.65%;在 pH 8.0 时,9 d 后,大黄酸的质量浓度降低了 8.66%。这可能是由于在碱性(pH 8.0)环境中,大量的 OH⁻ 的存在导致了大黄酸类物质中的 C₁、C₈ 位上的

—OH和 C_4 位上的—COOH 的不稳定,而在酸性 (pH 5.0)环境中,大量 H^+ 的存在对这些基团具有保护作用.

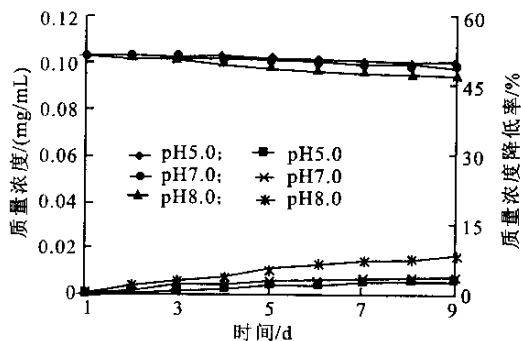


图 6 室内自然光照下不同 pH 条件对游离大黄酸类物质稳定性的影响

Fig.6 Effect of different pH conditions on stability of free rhein substance under room light

2.2.5 日光照射下不同 pH 条件对游离大黄酸类物质稳定性的影响 在日光照射下游离大黄酸的稳定性见图 7. 9 d 后,游离大黄酸质量浓度在 pH 5.0 7.0 8.0 环境下,分别比室内光照条件下的降低了 3 倍、4 倍和 2 倍,尤其是在碱性环境中,下降幅度最大.由此可见,大黄酸类物质对日光照射敏感,可能是由于光照中紫外线的影响导致其中的某些 C 位上的双键发生断裂,而碱性环境有利于这种反应的发生.由此可以推测,大黄游离蒽醌衍生物在日光照射条件下的大幅度降低可能与其中大黄酸类物质对日光照射的敏感性有着直接的关系.

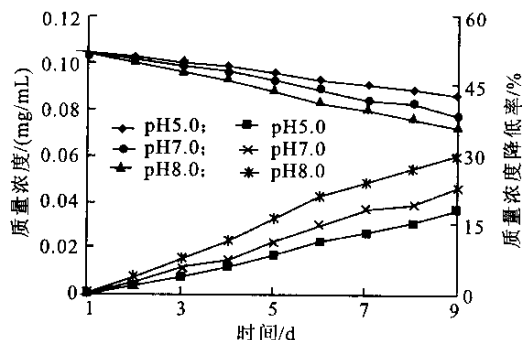


图 7 日光照射下不同 pH 条件对游离大黄酸类物质稳定性的影响

Fig.7 Effect of different pH conditions on stability of free rhein substance under sunlight

3 结 论

在对大黄游离蒽醌衍生物和大黄酸类物质的稳定性研究中发现,大黄游离蒽醌衍生物成分即使在 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下加热 30 min,仍然相当稳定.由此可见,大黄游离蒽醌衍生物和游离大黄酸类物质可以耐受食品工业中 $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温杀菌,故有望作为新的食品防腐剂.

大黄游离蒽醌衍生物和游离大黄酸类物质对光照强度较敏感,在相同 pH 值条件下,光照强度越低,其稳定性越高,而在一定的光照条件下,酸性 (pH 5.0)环境下的稳定性优于中性 (pH 7.0)和碱性 (pH 8.0).

参考文献:

- [1] 林启寿. 中草药成分化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1981. 208-215.
- [2] 野口卫. 汉方制剂分析技术 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 189-200.
- [3] 常新全, 丁丽霞. 中药活性成分分析手册 [M]. 北京: 学苑出版社, 2002. 145-171.
- [4] 梁生旺, 刘伟. 中药制剂定量分析 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2001. 14-18.
- [5] DING J, NING B, FU G, et al. Separation of rhubarb anthraquinones by capillary electrochromatography [J]. *Chromatographia* 2000, 52(5): 285-288.
- [6] 王浴生, 邓文龙. 中药药理与应用 (第二版) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000. 70-75.
- [7] 陈德昌, 景炳文, 乔林, 等. 大黄对肠黏膜上皮细胞呼吸功能影响的实验研究 [J]. 中华创伤杂志, 2000, 16(12): 738-742.
- [8] 张奇凤, 彭珊珊, 朱宁宁, 等. 原子吸收光谱测定 12 种中成药的 10 种无机元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(2): 237-239.
- [9] 党毅, 肖颖. 中药保健食品研制与开发 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002. 17-22.
- [10] 刘寿山. 中药研究文献摘要 [M]. 北京: 科学出版社, 1979. 46-52.

(责任编辑 朱 明)