

雷公藤及其伪品的热分析研究^Δ

刘建群*,余昭芬(江西中医药大学现代中药制剂教育部重点实验室,南昌 330004)

中图分类号 R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)30-4269-03
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.30.30

摘要 目的:为雷公藤的鉴别、炮制及热分解产物研究提供参考。方法:采用热重-微商热重(TG-DTG)和差热-微商差热(DTA-DDTA)分析法对3个产地雷公藤及其同属种昆明山海棠、东北雷公藤及其常见伪品藤梨根、野葡萄根进行热谱扫描分析,测定7批药材及其药渣、浸膏样品的热谱,分析雷公藤药材与药渣样品热谱的差谱。结果:7批药材的TG-DTG和DTA-DDTA热谱基本相似,并与本身药渣热谱基本相似。3个产地雷公藤及其同属种昆明山海棠浸膏的DTG曲线均呈(299±3)℃单一主峰,且强度相似,而东北雷公藤及伪品藤梨根和野葡萄根DTG曲线呈多个峰,且(299±3)℃不为主峰。结论:药材热谱不能区分雷公藤及其伪品;浸膏DTG曲线特征可区分雷公藤及其伪品;雷公藤的适宜煨法炮制温度为200~380℃。该研究结果可为雷公藤的鉴别、炮制及热分解产物研究提供一定参考。

关键词 雷公藤;伪品;热分析;鉴别;炮制

Study on Thermal Analysis of *Tripterygium wilfordii* and Its Counterfeits

LIU Jianqun, YU Zhaofen (Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To provide reference for the identification, processing, processing technology and research for thermal decomposition products. METHODS: Thermogravimetry - derivative thermogravimetry (TG-DTG) and differential thermal-derivative differential thermal (DTA-DDTA) analysis were conducted to scan thermal spectrum of tripterygium from 3 places and *T. hypoglaucom*, *T. regelii*, common counterfeits *Actinidia arguta* and *Vitis quinquangularis*, determine 7 medicinal materials, its dregs and extractum, and analyze differential spectrum of *T. wilfordii* and dregs. RESULTS: The TG-DTG and DTA-DDTA thermal spectrum were not only basically similar to each other but also to their dregs. There was a singlet main characteristics peak at about (299±3)℃ only in the DTG curves of extracts of tripterygium from 3 places and *T. hypoglaucom* extractum with similar intensity, while *T. regelii*, counterfeits *A. arguta* and *V. quinquangularis* showed multiple peaks, and (299±3)℃ was not the main peak. CONCLUSIONS: The thermal spectrum can not distinguish tripterygium and its counterfeits; extractum DTG curves can do it; suitable processing temperature of tripterygium was 200-380℃. The study can provide reference for the identification, processing, processing technology and research for thermal decomposition products.

KEYWORDS *Tripterygium wilfordii*; Counterfeit; Thermal analysis; Identification; Processing

合物为十四酸(Tetradecanoic acid)。

3 讨论

2015年版《中国药典》(一部)上规定川射干全年均可采挖,而实际上药农一般均在9~11月份采挖,取其根茎,保留侧芽以留作种苗。此时的川射干叶还未倒苗枯萎,采摘叶也不会影响根茎的生长,这就为综合利用川射干这一药材资源提供了便利。

本研究从川射干叶中分离得到12个化合物,其中化合物1、2、3均为首次从该属植物中分离得到。笔者所在课题组对川射干进行了近20年的研究,大量的研究基础,在化合物4~12的结构鉴定时,根据以前的波谱研究结果,只对¹H谱进行了印证,省略了¹³C谱。以上的研究作为川射干叶质量评价奠定了一定基础。

参考文献

[1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:41-42.
[2] 王箭,袁崇均,游宇光.HPLC法测定川射干中鸢尾黄酮

苷的含量[J].中国药房,2008,19(6):440.
[3] Liu YL, Mabry TJ. Flavonoids from *Artemisia frigida*[J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(6):1 389.
[4] 刘金旗,沈其权,刘劲松.贡菊化学成分的研究[J].中国中药杂志,2001,26(8):547.
[5] Talukdar AC, Jain N, Krishnamurty HG, et al. Anisoflavone from *Myristica malabarica*[J]. *Phytochemistry*, 2000, 53(1):155.
[6] 袁崇均,王箭,陈帅.川射干化学成分研究[J].天然产物研究与开发,2008,20(3):444.
[7] 吉文亮,秦民坚,王峥涛.射干的化学成分研究(Ⅰ)[J].中国药科大学学报,2001,32(3):197.
[8] 马雨涵,林彬彬,刘慧.鸢尾叶的化学成分[J].植物资源与环境学报,2011,20(4):88.
[9] 贾忠建,朱广军,王继和.唐古特白刺黄酮类化合物的研究[J].植物学报,1989,31(3):241.
[10] 张正付,边宝林,杨健.茉莉根化学成分的研究[J].中国中药杂志,2004,29(3):237.

(收稿日期:2016-01-18 修回日期:2016-03-08)
(编辑:张 静)

Δ 基金项目:江西省自然科学基金资助项目(No.20151BAB205075)
* 教授,博士。研究方向:中药药效物质基础及质量评价。电话:0791-87119027。E-mail:liu5308@sina.com

类风湿性关节炎属于严重危害人类健康的10类(种)重大疾病之一,两年致残率高达50%,素有“不死的癌症”之说^[1]。雷公藤 *Tripterygium wilfordii* 是国内外公认具有良好疗效的治疗类风湿性关节炎等自身免疫功能亢进性疾病的首选中药^[2]。但雷公藤毒性较大,具有肝、肾、生殖系统等多脏器毒性,是毒副作用和不良反应报道较多的中药^[3-6]。目前,流入市场的雷公藤药材比较混乱,常见外形相似的伪品有藤梨根 *Actinidia arguta* 和野葡萄根 *Vitis wilsonae* 等,还有以同属种植物昆明山海棠^[7]或东北雷公藤作为雷公藤药用的。误用雷公藤伪品将影响患者治疗效果,产生严重后果。因此,雷公藤及其伪品鉴别具有重要意义。热分析具有方便、快速、准确、重现性好、样品用量少等优点,在中药材鉴定中的应用前景十分广阔^[8]。研究发现,雷公藤等7种样品药材与其药渣热谱基本相似,药材热谱主要体现了药渣的热谱,这可能与药渣为药材的主要基质有关,药材热谱难以区分雷公藤及其伪品。前期本课题组发现,雷公藤经煨法炮制后具有显著的减毒增效效果^[9-10]。煨法炮制是指将药物用湿面、湿纸或黄泥等包裹,埋于热火灰中缓慢加热的炮制方法,具有缓和药性、增强疗效的作用^[9]。因热分析过程与煨法炮制加热过程类似,为进一步研究雷公藤炮制规律,本试验首次采用热重-微商热重(TG-DTG)和差热-微商差热(DTA-DDTA)分析法测定了雷公藤药材、浸膏和药渣的热谱。为使热分析过程更好地模拟指导煨法炮制过程,还首次提出了药材与药渣热谱的差谱概念。本研究结果可为雷公藤鉴别、炮制及热分解产物研究提供一定参考。

1 材料

1.1 仪器

SII Nano Technology TG/DTA 6300 型热分析仪(日本精工
纳米科技有限公司);BT25S 型电子天平(德国 Sartorius 公司)。

1.2 药材

7批药材采集或采购于我国多个省份(见表1),均由笔者鉴定。

表1 雷公藤药材及其伪品来源

Tab 1 **Origins of *T. wilfordii* and its counterfeits**

编号	名称	拉丁名	产地	来源
1	雷公藤	<i>T. wilfordii</i>	萍乡	采自江西萍乡市
2	雷公藤	<i>T. wilfordii</i>	南昌	购自南昌市开心人大药房
3	雷公藤	<i>T. wilfordii</i>	河南	购自河北安国市祁州药材堂
4	东北雷公藤	<i>T. regelii</i>	东北	购自河北安国市祁州药材堂
5	昆明山海棠	<i>T. hypoglaucum</i>	昆明	购自河北安国市祁州药材堂
6	藤梨根	<i>A. argutaor</i>	南昌	购自南昌市开心人大药房
7	野葡萄根	<i>V. wilsonae</i>	南昌	购自南昌市开心人大药房

2 方法与结果

2.1 样品的制备

将7批药材样品粉碎后过150目筛,经70℃烘箱烘干,得药材样品。精密称取上述药材样品各10g,用70%乙醇回流提取3次,每次2h,滤过,合并滤液,减压蒸干,再经70℃烘箱

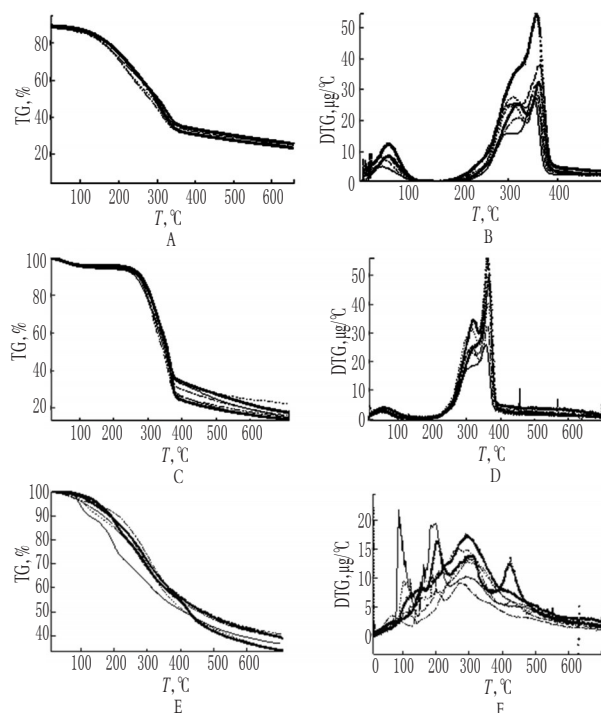
烘干,放入干燥器中干燥2 d,得浸膏样品。药渣晾干,经70℃烘箱烘干,得药渣样品。

2.2 试验条件

称样量:5 mg;载气:氮气,流速:100 ml/min;温度:25~600 °C;升温速率:15 °C/min;参比物:空瓷坩埚。

2.3 7批药材样品的热分解行为

从7批药材样品的TG-DTG曲线(见图1A、B)中可看出,TG曲线出现2个失重平台,一个为100~235℃,失重率10%,为药材样品脱水过程;另一个为235~380℃,失重率55%,为药材样品降解过程。7批药材样品TG曲线235~380℃失重平台对应DTG曲线(315 ± 6)℃和(358 ± 4)℃2个失重峰,说明药材样品降解分为两步。DTA-DDTA曲线(与TG-DTG曲线趋势相似,因此略,下同)出现80℃和358℃2个吸热峰和400℃放热峰;其中80℃峰为脱水峰,358℃峰为裂解峰,400℃峰为燃烧放热峰。7批药材样品的TG-DTG、DTA-DDTA曲线基本相似,没有鉴别特征,药材热谱难以区分雷公藤及其伪品。温度低于200℃时,除脱水过程外,药材样品TG和DTA曲线基本无变化。温度为380℃时药材样品失重率达65%,绝大部分发生了降解。因此,雷公藤适宜炮制温度为200~380℃。



萍乡雷公藤：———；南昌雷公藤：-----；河南雷公藤：———；
昆明山海棠：◆◆◆◆◆；东北雷公藤：—————；藤梨根：* *
* * * *；野葡萄根：—————

图1 7批药材、药渣和浸膏的TG和DTG曲线

A.药材 TG;B.药材 DTG;C.药渣 TG;D.药渣 DTG;E.浸膏 TG;F.浸膏 DTG

Fig 1 TG and DTG curves of 7 medicinal materials, its drugs and extractum

A.TG of medicinal materials; B.DTG of medicinal materials; C.TG of dregs; D.DTG of dregs; E.TG of extractum; F.DTG of extractum

2.4 7批药渣样品的热分解行为

从7批药渣样品的TG-DTG曲线(见图1C、D)中可看出,7批药渣样品的TG-DTG、DTA-DDTA曲线(图略)基本相似,并且与其药材样品曲线基本相似,说明药材热谱主要体现了药渣热谱,这可能与药渣为药材的主要基质有关。

2.5 7批浸膏样品的热分解行为

从7批浸膏样品的TG-DTG曲线(见图1E、F)中可看出,TG曲线没有明显的失重平台,但3个产地雷公藤及其同属种昆明山海棠的浸膏DTG曲线均呈现(299±3)℃单一主峰,且强度相似;而东北雷公藤及伪品藤梨根和野葡萄根DTG曲线呈多个峰,且(299±3)℃不为主峰,如伪品藤梨根和野葡萄根DTG曲线均出现3个主要峰,而东北雷公藤出现2个主要峰。据此可区分雷公藤及其伪品,也说明昆明山海棠与雷公藤亲缘关系可能比东北雷公藤与雷公藤的更近。7批浸膏样品的DTA-DDTA曲线(图略)基本相似,出现100℃吸热峰和400℃放热峰,其中100℃峰为脱水峰,400℃峰为裂解峰。

2.6 药材样品雷公藤与药渣样品热谱的差谱

药材中各成分相互分散,在药材煨法加热炮制过程中相互作用的可能性较小,而浸膏热分析过程中各成分之间很可能存在相互作用。因此,浸膏热分析过程与药材煨法加热炮制过程成分变化可能差异较大。为使热分析过程能更好地模拟指导药材煨法加热炮制过程,笔者首次提出药材与药渣热谱的差谱概念。将药材与药渣的热重差谱定义为药材减药渣失重率(%)随加热温度变化曲线,药材减药渣失重率(%)=(药材失重率-药渣失重率×药渣得率)×100%。将药材与药渣的差热差谱定义为药材减药渣差热差(μV/mg)随加热温度变化曲线,药材减药渣差热差(μV/mg)=药材DTA(μV)/药材样质量(mg)-药渣DTA(μV)/药渣样质量(mg)×药渣得率。药材样品雷公藤与药渣样品热谱的差谱曲线见图2、图3。

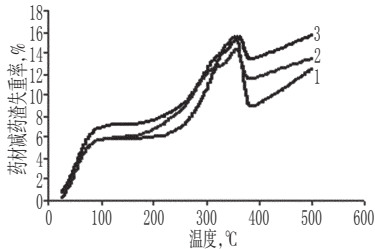


图2 雷公藤药材与药渣的热重差谱

1.萍乡雷公藤;2.南昌雷公藤;3.河南雷公藤

Fig 2 TG differential spectrum of tripterygium and dregs
1. *T. wilfordii* from Pingxiang; 2. *T. wilfordii* from Nanchang; 3. *T. wilfordii* from Henan

由图2、图3可知,药材与药渣的热重差谱中,100~200℃之间基本为平台,药材比药渣失重率基本恒定(约6%),可能为药材与药渣中水分等挥发性成分差异导致;约360℃出现最大峰值,应为药材中除药渣外的成分热分解导致。药材与药渣的差热差谱中,100~200℃之间药材与药渣热量变化差基本稳定,说明药材中除药渣外的成分基本未热分解;约380℃出现最大峰值,应为药材中除药渣外的成分热分解导致。从差谱确定雷公藤适宜炮制温度为200~380℃。

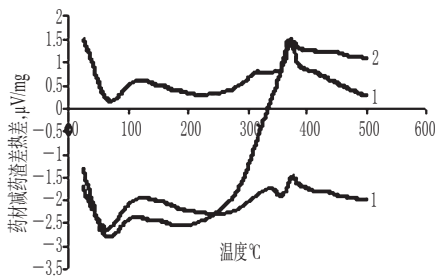


图3 雷公藤药材与药渣的差热差谱

1.萍乡雷公藤;2.南昌雷公藤;3.河南雷公藤

Fig 3 DTA of differential spectrum of tripterygium and dregs

1. *T. wilfordii* from Pingxiang; 2. *T. wilfordii* from Nanchang; 3. *T. wilfordii* from Henan

3 讨论

雷公藤浸膏的DTG曲线上(299±3)℃特征主峰具有鉴别意义,据此能够区分出雷公藤同属种东北雷公藤以及其他属种藤梨根和野葡萄根伪品,但不能区分出雷公藤同属种昆明山海棠。昆明山海棠为雷公藤的同属种,亲缘关系较近,根据植物亲缘关系越近其化学成分越相似的原理,昆明山海棠与雷公藤化学成分相似,相关文献^[10]也报道雷公藤和昆明山海棠两种植物所含的化学成分基本一致。研究结果表明,热分析技术有利于鉴别化学成分差别较大的属种,而对于化学成分相似的同属种区别可能存在困难和局限性,对于这种情况,应该结合显微、薄层色谱和高效液相色谱等技术进一步鉴别。

参考文献

[1] 熊雪婷,许碧莲.Wnt信号通路在类风湿性关节炎发病机制中的研究进展[J].中国药理学通报,2014,30(1):13.
[2] 万欢.中西药物治疗类风湿性关节炎的研究进展[J].实用心脑血管病杂志,2010,18(9):1379.
[3] 郭艳红,谭昱.雷公藤的毒性及其研究概况[J].中药材,2007,30(1):112.
[4] 余洲,姜菊芬,陈燕萍,等.雷公藤片不良反应的防治[J].中国药房,2010,21(44):4223.
[5] 王景红,刘菁华,汪文琪,等.类风湿关节炎常用药物及其不良反应[J].中国药房,2014,25(48):4601.
[6] 刘平,袁继丽,倪力强.重视中药的肝损伤问题[J].中国新药与临床杂志,2007,26(5):388.
[7] 姜店春,宋韶锦.建议对雷公藤类药材建立质量检验标准[J].时珍国医国药,1998,9(4):58.
[8] 康阿龙,庞来祥,汤迎爽.热分析技术在中药鉴定中的应用[J].中药材,2001,24(11):843.
[9] 刘建群,高俊博,舒积成,等.微波炮制对雷公藤毒性及其化学成分的影响研究[J].时珍国医国药,2014,25(2):344.
[10] 刘建群,张国华,高俊博.一种雷公藤的炮制方法:中国, CN104306426A[P].2015-01-28.

(收稿日期:2015-10-30 修回日期:2015-12-20)

(编辑:张 静)