

陆爱华, 罗旭辉, 曾建伟, 等. 福建决明属植物种子的蒽醌类物质比较 [J]. 福建农业学报, 2012, 27 (4): 422-426.

LU A-H, LUO X-H, ZENG J-W, et al. Comparison on Anthraquinone Content of Cassia spp. Seeds from Fujian [J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 2012, 27 (4): 422-426.

福建决明属植物种子的蒽醌类物质比较

陆爱华¹, 罗旭辉², 曾建伟³, 林忠宁²

(1. 福建省三明市农业学校, 福建 沙县 365500; 2. 福建省农业科学院农业生态研究所/福建省山地草业工程研究中心, 福建 福州 350013; 3. 福建中医药大学中西医结合研究院, 福建 福州 350108)

摘要: 应用紫外可见分光光度法和高效液相色谱法测定福建 8 种决明属植物种子生品蒽醌类物质的含量, 并对决明子药材评价指标进行初步分析。结果表明: 不同决明属植物种蒽醌类物质总含量及组成有明显不同, 钝叶决明的橙黄决明素、大黄酸含量最高, 分别为 1.383 、 $0.557 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 决明的大黄酚含量最高, 为 $0.902 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 双荚决明和望江南的大黄素甲醚含量较高, 分别为 1.850 、 $1.310 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。翅荚决明、羽叶决明、圆叶决明均未检出橙黄决明素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚。随着植物种的变化, 决明属植物种子的大黄素甲醚变异系数最高为 0.302 , 橙黄决明素变异系数次高为 0.278 。大黄酸与大黄酚、橙黄决明素的相关系数分别为 0.809 、 0.749 。

关键词: 决明属; 种子; 蒽醌; 药用

中图分类号: Q 949

文献标识码: A

Comparison on Anthraquinone Content of Cassia spp. Seeds from Fujian

LU Ai-hua¹, LUO Xu-hui², ZENG Jian-wei³, LIN Zhong-ning²

(1. Agricultral School of Sanming, Shaxian, Fujian 365500, China; 2. Agricultural Ecology Institute, Fujian Academy of Agricultural Sciences/ Fujian Engineering and Technology Research Center for Hilly Prataculture, Fuzhou, Fujian 350013, China; 3. Academy of Integrative Medicine, Fujian University of TCM, Fuzhou, Fujian 350108, China)

Abstract: Anthraquinone content of *Cassia* spp. seeds from Fujian was determined using UV visible spectrophotometry and HPLC. Indices for the seed's medicinal quality were analyzed. The results showed that the anthraquinone composition of the seeds varied significantly from sample to sample. For instance, the contents of aurantio-obtusin and rhein in *C. obtusifolia* were 1.383 and $0.557 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Chrysophanol in *C. tora* was the highest among all tested species at $1.310 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. The contents of *C. bicapsularis* and *C. occidentalis* were 1.850 and $1.310 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Aurantio-obtusin, rhein, emodin, chrysophanol and physcion were not found in the seeds of *C. alata*, *C. nictitans* and *C. rotundifolia*. The correlation coefficient between rhein and chrysophanol was 0.809 , while that between rhein and aurantio-obtusin was 0.749 . The variation coefficient of among different *Cassia* species was the greatest at 0.302 , while that of aurantio-obtusin was 0.278 .

Key words: *Cassia* spp.; seed; anthraquinone; medicinal quality

决明子即决明植物成熟种子, 为传统中药材^[1-2]。福建是决明子的主产地区之一^[2]。目前决明子的天然产物化学研究报道主要集中于蛋白质、多糖、黄酮类物质和蒽醌类物质^[3], 蒽醌类物质是

重要活性成分, 具明目、通便等作用。但是, 有关决明子的药材质量标准研究较为滞后。根据最新中国药典规定, 评价决明子药材的指标仅为大黄酚($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$)、橙黄决明素($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_7$)含量^[4], 这

收稿日期: 2012-03-20 初稿; 2012-04-12 修改稿

作者简介: 陆爱华 (1980-), 硕士, 助理讲师 (E-mail: luaihua727@yahoo.com.cn)

通讯作者: 罗旭辉 (1979-), 硕士, 助理研究员, 主要从事豆科牧草资源与利用研究 (E-mail: luoxuhuijstny@yahoo.com.cn)

基金项目: 农业部公益性行业 (农业) 科研专项 (201103005-01-09); 福建省科技平台建设项目 (2010N2003); 福建省科技计划项目——省属公益类科研院所基本科研专项 (2010R1019-6、2010R1019-2); 福州市科技计划项目 (2010-PT-130)

显然存在较大局限。由于决明子药理作用丰富多样^[5]，与各种药理作用密切相关的关键化学成分尚未明确，因此建立基于关键药用化学成分为考量指标的决明子药材质量评价体系是困难的。

众所周知，药材的质量与植物品种、物候期、产地环境、储藏条件密切相关。就目前而言，应当广泛收集不同决明植物种（品种）、不同成熟度、不同产地、不同年份的决明种子，应用规范的方法开展多种药用化学成分含量检测，根据大样本的数据找到表征质量的敏感指标或主要贡献指标，为科学制定决明种子药材质量评价体系提供依据。福建境内决明属植物种类丰富，我国有记载和报道的有24种^[6]，福建就有12种，除福建植物志登记的8种^[7]外，还有近年引种的钝叶决明、翅荚决明^[8]、羽叶决明^[9]、圆叶决明^[10]。本研究应用药典规定的高效液相色谱法^[4]对福建境内不同决明植物种（品种）种子的蒽醌类物质进行分析比较，旨在为找到表征决明子药材质量的敏感指标或主要贡献指标提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 供试植物种

2007年12月、2009年10月、2009年12月福建省农科院农业生态研究所采用踏查法对福建南亚热带区的县市进行沿路（国道、县道）考察，对境内的保护区进行重点踏查。在资源考察中收集到的大于100 g的决明属植物种子共8份（表1），对照为市场中常见的钝叶决明（大决明）。

表1 供试决明属植物种
Table 1 Cassia spp. tested

植物种		采集地	采摘时间
钝叶决明	<i>C. obtusifolia</i>	闽侯荆溪中药材繁育基地	2009年10月
决明	<i>C. tora</i>	福州晋安区新店	2009年12月
黄槐决明	<i>C. surattensis</i>	福州仓山区浦上	2009年12月
望江南	<i>C. occidentalis</i>	南平延平区坎下	2009年10月
翅荚决明	<i>C. alata</i>	福州晋安区新店	2010年01月
羽叶决明	<i>C. nictitans</i>	福州晋安区宦溪	2009年12月
圆叶决明	<i>C. rotundifolia</i>	福州晋安区宦溪	2009年10月
双荚决明	<i>C. bicapsularis</i>	福州晋安区新店	2009年12月

1.2 种子处理

将供试植物种子放置于65℃烘箱中烘干，直

至恒重（约6 h），即供试品连续2次干燥重量差异在0.3 mg以下（样品1 g）的重量，用DFY-600高速中药粉碎机（温冷市林大机械有限公司）粉碎过40目筛，装袋，保存在干燥器中备用。

1.3 项目观测与方法

1.3.1 蒽醌类物质总量 采用紫外可见分光光度法。仪器为UV-1800型紫外可见分光光度计（日本岛津公司），测定使用标准品为1,8-二羟基蒽醌（批号0829-9702），购自中国药品生物制品检定所。

提取过程为：取经处理后的供试决明植物种（品种）种子细粉1.0 g，精密加入甲醇20 mL，称定重量，超声提取30 min，加甲醇补足减失的重量，精密量取上清液2 mL于10 mL具塞试管中，置水浴上蒸干；冷却后，残渣加5 mL蒸馏水溶解，加20%盐酸5 mL，于沸水浴中加热水解2 h，冷却至室温，倾入分液漏斗中，用氯仿萃取3次，合并氯仿液并回收至干。残渣用0.5%醋酸镁甲醇液溶解，并稀释至10 mL，即得待测品溶液。

1.3.2 主要蒽醌类物质含量 采用高效液相色谱（HPLC）法。高效液相色谱仪型号为Agilent 1200，色谱柱：Sapphire C₁₈（5 μm，4.6×250 mm）；以乙腈和0.1%磷酸溶液为流动相，梯度洗脱：0~15 min（45:55），15~30 min（45~90:55~10），30~45 min（90:10）；柱温：25℃；检测波长：284 nm；梯度流速1 mL·min⁻¹。

测定使用标准品大黄酚（批号110757-200206）、大黄素（批号110756-200110）、大黄素甲醚（批号110758-200912），均购自中国药品生物制品检定所。橙黄决明素（批号0908067）、大黄酚（批号1003212），均购自上海顺勃生物科技有限公司。

提取过程为：取经处理后的供试决明植物种种子细粉约0.5 g精密称定，置具赛锥形瓶中，精密加入甲醇50 mL，称定质量，加热回流2 h，放冷，再称定重量，用甲醇补足减失的重量，摇匀，滤过，精密量取续滤液25 mL，蒸干，加稀盐酸30 mL，置水浴中加热水解1 h，立即冷却，用三氯甲烷振摇提取4次，每次30 mL，合并三氯甲烷液，回收溶剂至干，残渣用乙酸乙酯-无水乙醇（1:2）混合溶液使溶解，转移至10 mL量瓶中，并稀释至刻度，摇匀，过滤，取得续滤液为待测品溶液。

1.3.3 数据分析 应用SPSS11.0对试验数据进行相关分析、回归分析和主成分分析。

2 结果与分析

2.1 蒽醌类物质总含量

结果表明, 福建 8 种决明属植物种子蒽醌类物质总含量为 $0.075\sim16.909 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中双荚决明种子 1, 8-二羟基蒽醌及衍生物总含量最高, 为 $16.909 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 决明和钝叶决明次高, 分别为 4.824 、 $4.160 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 黄槐决明和望江南决明含量居中, 分别为 2.880 、 $2.747 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 其余 3 种决明属植物种子 1, 8-二羟基蒽醌及衍生物总含量小于 $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.2 主要蒽醌类物质含量

2.2.1 橙黄决明素含量 福建 8 种决明属植物种子橙黄决明素含量为 $0\sim1.383 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中钝叶决明含量最高, 达 $1.383 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 决明、黄槐决明含量较高, 而望江南、翅荚决明、羽叶决明、圆叶决明均未检出该成分。

2.2.2 大黄酸含量 福建 8 种决明属植物种子大黄酸含量为 $0\sim0.557 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中钝叶决明含量最高, 达 $0.557 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 决明含量次高, 为

$0.517 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 黄槐决明、望江南、翅荚决明、羽叶决明、圆叶决明均未检出该成分。

2.2.3 大黄素含量 福建 8 种决明属植物种子大黄素含量为 $0\sim0.273 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中黄槐决明含量最高, 达 $0.273 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 决明、钝叶决明含量次高, 分别为 0.187 、 $0.185 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 翅荚决明、羽叶决明、圆叶决明均未检出该成分。

2.2.4 大黄酚含量 福建 8 种决明属植物种子大黄酚含量为 $0\sim0.902 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中决明含量最高, 达 $0.902 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 钝叶决明含量次高, 为 $0.590 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 黄槐决明、望江南含量较低; 翅荚决明、羽叶决明、圆叶决明均未检出该成分。

2.2.5 大黄素甲醚含量 福建 8 种决明属植物种子大黄素甲醚总含量为 $0\sim1.850 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中双荚决明和望江南的大黄素甲醚含量较高, 分别为 1.850 、 $1.310 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。钝叶决明和决明的大黄素甲醚含量分别为 0.973 、 $0.883 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 黄槐决明含量较低, 为 $0.316 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 而翅荚决明、羽叶决明、圆叶决明均未检出该成分。

表 2 供试决明属植物种子蒽醌类化合物含量

Table 2 Anthraquinones in Cassia seeds

[单位/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)]

植物种	橙黄决明素	大黄酸	大黄素	大黄酚	大黄素甲醚
纯叶决明 <i>C. obtusifolia</i>	1.383	0.557	0.185	0.590	0.973
决明 <i>C. tora</i>	0.679	0.517	0.187	0.902	0.883
黄槐决明 <i>C. surattensis</i>	0.298	未检出	0.273	0.216	0.316
望江南 <i>C. occidentalis</i>	未检出	未检出	0.079	0.038	1.310
翅叶决明 <i>C. alata</i>	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
羽叶决明 <i>C. nictitans</i>	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
圆叶决明 <i>C. rotundifolia</i>	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
双荚决明 <i>C. bicapsularis</i>	0.022	未检出	未检出	0.325	1.850

2.3 决明子药材评价指标分析

2.3.1 蒽醌类化合物间相关分析 结果表明(表 3), 大黄酚含量与大黄酸含量相关系数为 0.809 , 橙黄决明素含量与大黄酸含量相关系数为 0.749 , 蒽醌总量与大黄酚含量、大黄素甲醚含量的相关系数分别为 0.569 、 0.539 。

2.3.2 蒽醌类化合物的变异系数分析 蒽醌类化合物含量随着决明植物种的变化而变化。变异系数分析结果表明(表 4): 除总蒽醌变异显著外(变异系数为 3.765), 大黄素甲醚、橙黄决明素含量也有显著变化, 变异系数分别为 0.302 、 0.278 。

表 3 决明属植物种子蒽醌类化合物含量的相关系数

Table 3 Correlation coefficients among anthraquinones in Cassia seeds

	蒽醌总量	橙黄决明素	大黄酸	大黄素	大黄酚
蒽醌总量	1.000				
橙黄决明素	-0.036	1.000			
大黄酸	0.300	0.749	1.000		
大黄素	0.310	-0.279	-0.461	1.000	
大黄酚	0.569	0.340	0.809	-0.045	1.000
大黄素甲醚	0.539	-0.263	-0.051	-0.272	-0.116

2.3.3 蒽醌类化合物组成分析 蒽醌类化合物组成随着决明植物种的变化而有所差异。假定所有决明植物种(品种)种子的总蒽醌含量为1, 对蒽醌类化合物含量数据进行标准化, 应用SPSS11.0软件的Factor Analyze进行因子分析, 得到不同因子的特征值和贡献率(表5), 提取前2个因子(累积贡献效率达82.357%)作为主因子。分别计算5种蒽醌类化合物含量指标与2个主因子方差极大正交旋转前后的载荷矩阵, 结果表明(表6): 旋转后橙黄决明素、大黄酸、大黄酚与主因子1的共有度较高, 旋转后载荷分别为0.937、0.967、0.928。大黄素甲醚与主因子2共有度较高, 旋转后载荷达0.855。

表4 决明属植物种子蒽醌类化合物含量变异系数
Table 4 Variation coefficients among anthraquinones in Cassia seeds

指标	最小值	最大值	均值	方差	变异系数
总蒽醌	0.075	4.824	2.213	1.940	3.765
橙黄决明素	0	1.383	0.337	0.527	0.278
大黄酸	0	0.557	0.153	0.262	0.069
大黄素	0	0.273	0.103	0.112	0.013
大黄酚	0	0.902	0.249	0.359	0.129
大黄素甲醚	0	1.31	0.497	0.549	0.302

表5 影响决明属植物种子蒽醌类化合物的因子贡献率
Table 5 Factors affecting anthraquinone content in Cassia seeds and their contribution rates

初始因子	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	3.140	62.799	62.799
2	0.978	19.559	82.357
3	0.692	13.834	96.191
4	0.190	3.809	100.000
5	0.000	0.000	100.000

表6 蒽醌类化合物含量指标与构成主因子的荷载矩阵
Table 6 Matrix on anthraquinone content and major contributing factors

化合物	方差极大正交旋转前		方差极大正交旋转后	
	主因子1	主因子2	主因子1	主因子2
橙黄决明素	0.928	-0.199	0.937	0.153
大黄酸	0.904	-0.344	0.967	0.011
大黄素	0.621	0.49	0.399	0.683
大黄酚	0.941	-0.142	0.928	0.211
大黄素甲醚	0.435	0.748	0.131	0.855

3 讨论与结论

本研究对蒽醌类物质总量和主要蒽醌类化合物含量的测定方法和条件进行精密度试验、稳定性试验、重复性试验和加样回收率试验, 均表现较好的结果(另见论文报告)。

2010版中国药典规定, 决明子药材含大黄酚($C_{15}H_{10}O_4$)不得少于 $1.20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 含橙黄决明素($C_{17}H_{14}O_7$)不得少于 $0.80\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[4]。本试验按其规定的方法测定出决明种子生品的大黄酚、橙黄决明素含量分别为 0.902 、 $0.679\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 钝叶决明种子生品的大黄酚、橙黄决明素含量分别 0.590 、 $1.383\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 均未同时达到药典要求。也进一步说明目前评价标准的局限。

蒽醌类物质是决明子药材的重要药用成分, 尤其醇提取可获得较高的总蒽醌含量。研究表明, 决明子醇浸提物具有多种作用: 决明子醇浸提物较水浸提物具明显的抗菌、抗病毒、抗肿瘤作用^[11], 正丁醇提取物能明显缩短燥结便秘模型小鼠的首便时间, 增加排便粒数及粪便质量^[12], 决明子75%乙醇提取液能迅速缓解角膜炎的各种症状^[13], 决明子乙醇提取物可抑制D-氨基半乳糖所致急性肝损伤大鼠血清中谷草转氨酶(AST)、谷丙转氨酶(ALT)质量浓度的升高^[14]。但是蒽醌类化合物结构复杂多样, 目前决明子中发现就有20种^[11], 而且新蒽醌类的化合物还不断被发现, 其中6种(大黄酚、大黄素甲醚、大黄素、芦荟大黄素、橙黄决明素、大黄素甲醚-8-O-β-D-葡萄糖苷)为主要蒽醌类化合物^[15]。基于同一区域内不同决明植物种子的蒽醌类化合物含量比较的研究表明: 大黄酸与2010版中国药典规定的2个指标大黄酚和橙黄决明素均显著相关, 相关系数分别为0.809、0.749, 在2005版中国药典中亦是评价指标, 是否保留值得商榷。

蒽醌类化合物中, 大黄素甲醚、橙黄决明素含量随着决明植物种的变化较大, 变异系数分别为0.302、0.278。蒽醌类化合物组成分析表明2个因子的累积贡献效率达82.357%, 其中橙黄决明素与主因子1共有度高, 大黄素甲醚与主因子2共有度高。因此, 基于指标敏感性和对物质组成贡献程度的角度考虑, 大黄素甲醚也具有较大的评价意义。不同植物种的决明蒽醌类化合物组成分析表明, 似乎是2种力量在决定决明蒽醌类化合物组成。其中一种力量与橙黄决明素、大黄酚、大黄酸含量相关, 而且他们的性质相近, 之间又有一定的

相关关系，如钝叶决明和决明。另一种力量则与大黄素甲醚含量相关，如望江南。但是这都需要更大样本量的试验验证。

不同植物种蒽醌类物质总含量及组成有明显不同。目前药材市场认可的品种中，钝叶决明的橙黄决明素、大黄酸含量最高，分别为 1.383、0.557 mg·g⁻¹，决明的大黄酚含量最高，达 0.902 mg·g⁻¹，望江南的大黄素甲醚含量最高，达 1.310 mg·g⁻¹。非药材品种翅荚决明、羽叶决明、圆叶决明、双荚决明均未检出橙黄决明素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚。

参考文献：

- [1] 黄爽缉. 神农本草经 [M]. 北京: 中国古籍出版社, 1982: 41.
- [2] 张铁军, 姜顺善. 决明子的原植物研究 [J]. 中草药, 1993, 24 (1): 40—42.
- [3] 刘斌, 巩鸿霞, 肖学凤, 等. 决明子化学成分及药理作用研究进展 [J]. 药物评价研究, 2010, (4): 72—75.
- [4] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 135—136.
- [5] 侯长军, 张平平, 霍丹群. 决明子的应用研究进展 [J]. 海峡药学, 2007, 19 (7): 8—9.
- [6] 中国科学院编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第 29 卷. 北京: 科学出版社, 2004, 125—140.
- [7] 福建省科学技术委员会. 福建植物志 [M]. 第 3 卷. 福州: 福建科学技术出版社, 1987: 27—28.
- [8] 陈祥, 王红娟. 优良的观赏灌木翅荚决明 [J]. 南方农业, 2010, 4 (6): 18.
- [9] 黄毅斌, 应朝阳, 林永生, 等. 阔引羽叶决明的特征特性及建植管理技术 [J]. 福建农业科技, 2005, (5): 74.
- [10] 应朝阳, 罗旭辉, 黄毅斌, 等. 阔引圆叶决明适应性研究 [J]. 草地学报, 2010, 18 (1): 137—140.
- [11] 陈秋东, 徐蓉, 徐志南, 等. 决明子中蒽醌类化学成分及其生物活性研究进展 [J]. 中国现代药学杂志, 2003, 20 (2): 120—124.
- [12] 张加雄, 万丽, 胡轶娟, 等. 决明子提取物泻下作用研究 [J]. 时珍国医国药, 2005, 16 (6): 467—468.
- [13] 余建清, 姜雁, 刘辉, 等. 决明子滴眼液的制备及临床应用 [J]. 中国医院药学杂志, 2001, 21 (8): 498—499.
- [14] 崔香玉. 决明子乙醇提取物对大鼠急性肝损伤的保护作用 [J]. 延边大学医学学报, 2006, 29 (4): 244—246.
- [15] 郝延军, 桑育黎, 赵余庆. 决明子蒽醌类化学成分研究 [J]. 中草药, 2003, 34 (1): 18—19.

(责任编辑: 柯文辉)