

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201804012

引文格式: 秦云蕊, 蒋珍藕, 赖茂祥, 等. 两面针基原植物考证及其活性成分含量分析 [J]. 广西植物, 2019, 39(4): 531-539.
QIN YR, JIANG ZO, LAI MX, et al. Botanical origin research and simultaneous determination of five effective components in *Zanthoxylum nitidum* [J]. *Guihaia*, 2019, 39(4): 531-539.

两面针基原植物考证及其活性成分含量分析

秦云蕊¹, 蒋珍藕², 赖茂祥², 黄云峰^{2*}, 王信宏³

(1. 广西中医药大学, 南宁 530200; 2. 广西壮族自治区中医药研究院, 南宁 530022;
3. 华润三九医药股份有限公司, 广东 深圳 518110)

摘要: 该研究选取广西不同类型的两面针为材料, 通过查阅文献对两面针基原植物进行考证, 用反相高效液相色谱法 (RP-HPLC) 对两面针原变种及变种中的 5 种活性成分进行定量分析。结果表明: (1) 毛两面针 [*Zanthoxylum nitidum* (Roxb) DC. f. *fastuosum* How ex Huang] 早已并入两面针原变种 [*Z. nitidum* (Roxb.) DC. var. *nitidum*]; 虽然毛两面针与毛叶两面针中文名称相似, 但不可认为是同一个变种。(2) RP-HPLC 结果显示两面针原变种及变种均不含毛两面针素。(3) 5 种活性成分在不同类型中存在显著性差异。(4) 根据 5 种活性成分含量数据, 对 9 份两面针样品进行聚类分析, 结果划分为 4 组, 与两面针形态划分一致。这不仅理清了“毛叶两面针”与“毛两面针”存在的混淆问题, 而且还比较了不同形态类型间的活性成分含量, 为两面针质量控制和资源的合理应用开发提供了参考。

关键词: 两面针, 基原考证, 活性成分, 毛两面针素

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2019)04-0531-09

Botanical origin research and simultaneous determination of five effective components in *Zanthoxylum nitidum*

QIN Yunrui¹, JIANG Zhen'ou², LAI Maoxiang²,
HUANG Yunfeng^{2*}, WANG Xinhong³

(1. *Guangxi University of Chinese Medicine*, Nanning 530200, China; 2. *Guangxi Institute of Chinese Medicine & Pharmaceutical Science*, Nanning 530022, China, 3. *China Resources Sanjiu Medical & Pharmaceutical Co., Ltd.*, Shenzhen 518110, Guangdong, China)

Abstract: In this study, different phenotypic types of *Zanthoxylum nitidum* from Guangxi were selected to illustrate the original scientific name of *Zanthoxylifera* Radix through literature review and conduct the quantitative analyses of five effective components based on RP-HPLC. The results were as follows: (1) *Zanthoxylum nitidum* f. *fastuosum* that shared the

收稿日期: 2018-07-19

基金项目: 广西科学研究与技术开发重大专项计划项目 (桂重科 1598005-12); 2014 年中医药部门公共卫生服务补助资金中药原料质量监测体系建设项目 (财社 [2014] 76 号) [Supported by Guangxi Scientific Research and Technology Development Major Special Program (1598005-12); 2014 Public Health Service Subsidy Fund of Chinese Medicine Department "Construction Program of Chinese Medicine Raw Material Quality Monitoring System" ([2014] 76)].

作者简介: 秦云蕊 (1992-), 女, 贵州盘州人, 硕士研究生, 研究方向为中药鉴定与资源开发, (E-mail) 2806848302@qq.com。

* 通信作者: 黄云峰, 硕士, 副研究员, 从事中药资源调查与质量评价研究, (E-mail) 398263002@qq.com。

similar Chinese name with *Z. nitidum* var. *tomentosum* but was distinctly different between each other had already been incorporated into *Z. nitidum* var. *nitidum*; (2) Toddaloactone was not included in both *Z. nitidum* var. *nitidum* and *Z. nitidum* var. *tomentosum*; (3) The content of effective components in different types was significantly distinct; (4) Clustering analysis based on the content of five effective components separated all populations into four groups, corresponding to phenotypic delimitation. Totally, this study not only clarified the confusion between the *Z. nitidum* var. *tomentosum* and *Z. nitidum* var. *nitidum* Type 3, but also illustrated the significant difference of effective components in four phenotypes. All results provide guidance for quality control and the rational application and development of resources in *Z. nitidum*.

Key words: *Zanthoxylum nitidum*, original scientific name, effective components, toddaloactone

两面针是我国常用中药,具有活血化瘀,行气止痛,祛风通络,解毒消肿的功效。《药典》中规定两面针药材的基原为芸香科花椒属植物两面针(*Zanthoxylum nitidum*)(中国药典,2015)。《中国植物志》第43卷第2册(1997)将两面针分为原变种及变种毛叶两面针,原变种下又分为3个类型。两面针主要开发生产为药品和日用品,年需求量大,其苯骈菲啶类生物碱及木脂素具有解痉镇痛、抗炎、抗菌、抗癌等活性(文屏等,2018;贾微等,2016;马春玉,2007;张守尧等,2002)。因两面针类型3(毛两面针)与变种毛叶两面针中文名相似,且两者嫩枝、花序轴及花梗均被短柔毛,所以在基原植物鉴定上易将两者混淆,一些文献资料和各地方植物志对两面针类型3和变种在物种的鉴定命名上也存在多种写法,这就给两面针药材的临床用药及研究带来许多困扰。因此本研究对两面针的基原植物进行考证,重申毛两面针拉丁名的正确写法。

本研究通过文献查阅及形态学比较的方法对两面针不同类型及变种进行了对比与考证,用高效液相色谱法考证了毛两面针素与毛两面针的关系,同时测定两面针原变种下3个类型及变种中氯化两面针碱等5种成分含量上的差异,为两面针在抗肿瘤药物和镇痛等方面的资源开发利用及其质量控制提供依据。所有实验样品均经过广西壮族自治区中医药研究院赖茂祥研究员与黄云峰副研究员鉴定,凭证标本存放于广西壮族自治区中医药研究院标本馆(GXMI)。样品的具体采集地点以及鉴定信息见表1。

1 材料与方 法

1.1 材 料

所有样品均为广西产,两面针3个类型及变种取自8个产地,详见表1。每批次药材共设置3个重复,药材经过60℃烘干,粉碎,过3号筛备用。

1.2 仪 器 与 试 剂

仪器:安捷伦1260高效液相色谱仪、Agilent DAD检测器及Agilent Chemstation色谱工作站;KQ-250DE型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司,功率为250W,频率为40kHz);FA1004型电子分析天平(上海精科电子天平);GZX-GF101-4-BS-II型电热恒温鼓风干燥箱(上海跃进医疗器械有限公司)。

试剂:氯化两面针碱对照品(质量分数为91%,批号为110848-200603);白屈菜红碱对照品(质量分数为80.5%,批号为111718-201402);毛两面针素(批号为111531-201603);乙氧基白屈菜红碱(批号为110847-200601)购自中国食品药品检定研究院;盐酸血根碱(批号为wkq17052202);别隐品碱(批号为wkq17020602);L-芝麻脂素(批号为wkq16080503);L-细辛脂素(批号为wkq16071301)纯度均 $\geq 98\%$,购自四川省维克奇生物科技有限公司。对照品中除毛两面针素与乙氧基白屈菜红碱分别供鉴定检查用之外,其他均可用于含量测定;乙腈(色谱纯,美国TEDIA公司);水为超纯水,甲醇、磷酸、三乙胺均为国产分析纯。

表 1 两面针原变种及变种的来源及鉴定

Table 1 Origins and identify of the *Zanthoxylum nitidum* var. *nitidum* and *Z. nitidum* var. *tomentosum*

样品名 Sample name	采集地点 Origin	样品编号 Sample code
类型 1 Type 1	桂平 Guiping	S1
类型 1 Type 1	防城 Fangcheng	S2
类型 2 Type 2	那坡 Napo	S3
类型 2 Type 2	天峨 Tian'e	S4
类型 3 Type 3	大新 Daxin	S5
类型 3 Type 3	来宾 Laibin	S6
类型 3 Type 3	钦州 Qinzhou	S7
类型 3 Type 3	天峨 Tian'e	S8
毛叶两面针 <i>Zanthoxylum nitidum</i> var. <i>tomentosum</i>	金秀 Jinxiu	S9
飞龙掌血 <i>Toddalia asiatica</i>	南宁 Nanning	S10

1.3 方法

1.3.1 基原植物考证 通过查看各植物标本馆中两面针各类模式标本和普通标本,以及查阅两面针相关文献,掌握两面针在植物分类学中的修订历史并找出各拉丁名最初的源头。在实地调查过程中除认真观察两面针变种、类型之间叶片质地和植株的被毛情况外,还比较了两面针变种、类型之间茎部皮刺是否存在区别。

1.3.2 RP-HPLC 法含量测定

1.3.2.1 色谱条件 色谱柱: Inertsil ODS-3 C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm)。流动相: 乙腈 (A)-水溶液 (B, 含 0.25% 三乙胺+0.2% 磷酸)。梯度洗脱: 0~6 min, 25% A; 6~25 min, 25%~32% A; 25~29 min, 32%~60% A; 29~45 min, 60% A。流速: 1.0 mL·min⁻¹。检测波长: 273 nm (氯化两面针碱、白屈菜红碱、乙氧基白屈菜红碱、盐酸血根碱)、284 nm (别隐品碱、L-芝麻脂素、L-细辛脂素)、328 nm (毛两面针素)。柱温为 30 ℃, 进样量为 20 μL。

1.3.2.2 溶液的制备 混合对照品的制备: 精密称

取各对照品, 用甲醇溶解定容, 制成氯化两面针碱、白屈菜红碱、乙氧基白屈菜红碱、毛两面针素、盐酸血根碱、别隐品碱、L-芝麻脂素、L-细辛脂素的质量浓度分别为 0.327 6、0.107 87、0.20、0.18、0.412、0.90、0.83、0.79 mg·g⁻¹ 的单一对照品储备液, 移取适量单一对照品储备液, 置同一容量瓶中, 制成 5 个浓度梯度的混合对照品溶液。

供试品溶液的制备: 取过三号筛样品粉末 0.5 g, 精密称量, 置具塞锥形瓶中, 用 70% 甲醇 20 mL 超声处理 30 min, 冷至室温, 滤过, 滤液置 50 mL 容量瓶中, 滤渣和滤纸再同法处理一次, 滤液置于同一容量瓶中, 加少量 70% 甲醇洗涤多次, 洗液并入同一容量瓶中, 用 70% 甲醇定容, 摇匀, 微孔滤膜滤过 (0.45 μm), 取续滤液。

1.3.2.3 系统适用性试验 取“1.3.2.2”项下混合对照品溶液、供试品溶液各适量, 按“1.3.2.1”项下色谱条件采集色谱图 (图 1), 各待测成分色谱峰的分离度均>1.5, 理论塔板数>5 000, 说明各成分基线分离良好。

1.3.2.4 线性关系考察 移取“1.3.2.2”项下对照品溶液 0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mL, 置于 10 mL 量瓶中, 用甲醇定容, 制成不同质量浓度的混合对照品溶液。以“1.3.2.1”项下色谱条件逐一进样测定, 以待测成分进样量 (X, μg) 为横坐标, 色谱峰面积 (Y) 为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到各成分的回方程和线性范围, 结果见表 2。

1.3.2.5 精密度试验 取“1.3.2.2”项下混合对照品溶液, 按“1.3.2.1”项下色谱条件连续进样测定 6 次, 记录峰面积, 得氯化两面针碱、盐酸血根碱、别隐品碱、L-芝麻脂素、L-细辛脂素峰面积的 RSD 分别为 0.53%、0.33%、0.48%、3.02%、0.44% (n=6), 表明仪器的精密度良好。

1.3.2.6 稳定性试验 取“1.3.2.2”项下供试品溶液, 分别在室温下放置 0、4、8、12、24、48 h, 按“1.3.2.1”项下色谱条件检测, 记录峰面积。计算氯化两面针碱、盐酸血根碱、别隐品碱、L-芝麻脂素、L-细辛脂素峰面积的 RSD (n=6) 分别为 0.08%、0.48%、1.11%、1.89%、2.84%, 说明供试品溶液中 5 个待测成分在 48 h 内基本稳定。

表 2 五个对照品的线性关系和范围

Table 2 Regression equations and linear ranges of five reference substances

成分 Ingredient	回归方程 Regression equation	R	线性范围 Linear range (μg)
氯化两面针碱 Nitidine chloride	$y = 3\ 238x - 2.218$	0.999 5	0.072~3.60
盐酸血根碱 Sanguinarium chloride	$y = 2\ 645x - 1.194$	0.999 5	0.041 2~1.648
别隐品碱 Allocriptopine	$y = 604.7x - 2.307$	0.999 5	0.18~7.20
L-芝麻脂素 L-sesamin	$y = 1\ 954x - 0.141$	1	0.083~3.32
L-细辛脂素 L-asarinin	$y = 1\ 128x - 0.001$	1	0.079~3.16

1.3.2.7 重复性试验 称取同一样品 0.5 g, 按“1.3.2.2”项下方法制备供试品溶液, 共 6 份, 并按以上色谱条件分析, 将峰面积代入标准曲线回归方程, 计算氯化两面针碱、盐酸血根碱、别隐品碱、L-芝麻脂素、L-细辛脂素峰含量的 RSD 分别为 0.46%、1.75%、1.12%、1.87%、1.83%, 表明方法的重复性良好。

1.3.2.8 加样回收率试验 取已知待测成分含量的样品 0.25 g, 共 9 份, 加入低、中、高含量的待测成分对照品各 3 份, 按“1.3.2.2”项下方法制备供试品溶液, 再按“1.3.2.1”项下色谱条件进样测定, 记录峰面积并计算加样回收率, 氯化两面针碱等 5 种成分的平均回收率分别为 1.51%、1.95%、1.57%、3.23%、2.35%。

1.3.2.9 样品含量测定 分别精密称取 9 个样品粉末, 样品溶液制备按“1.3.2.2”项下方法, 再用“1.3.2.1”项下色谱条件测定, 将峰面积代入标准曲线回归方程计算各样品中 5 种成分的含量, 结果见表 4。

1.3.2.10 数据分析 采用 origin 和 SPSS19.0 数据分析软件进行数据分析。

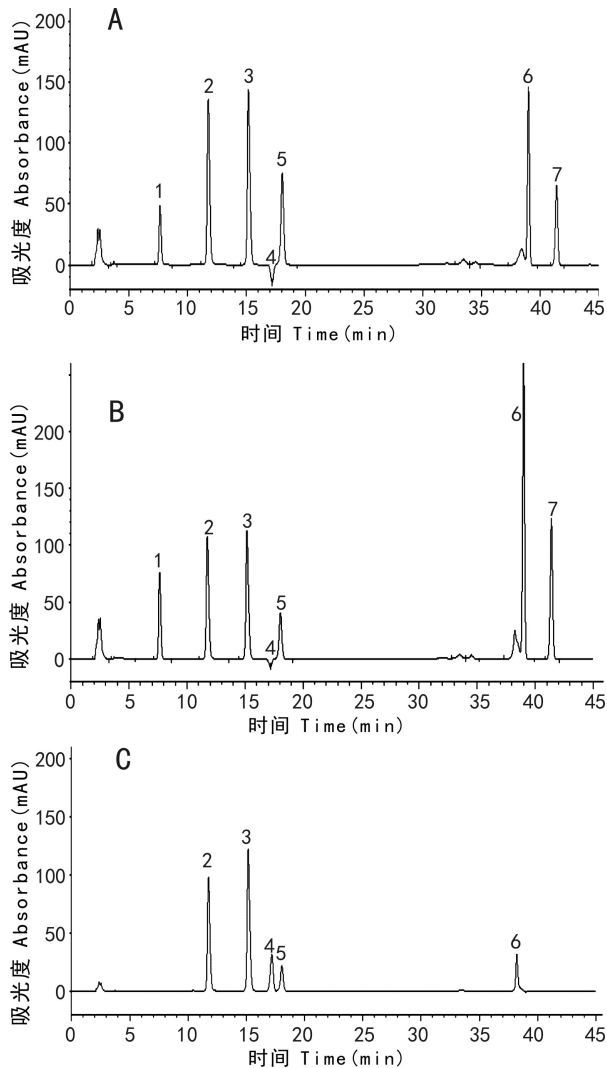
2 结果与分析

2.1 两面针基原植物考证

《中国植物志》第 43 卷第 2 册(1997)记载两面针包括一个原变种和一个变种, 原变种又根据

小叶形态及被毛情况分为 3 个类型, 即类型 1、类型 2、类型 3, 类型 1 与 Roxburgh 首先发表的模式标本一致, 该模式标本原植株采集地在广州市郊, 1812 年被引种至印度加尔各答植物园, 次年自该植株采下标本并发表。根据作者多年调查发现, 类型 1 因其茎上的栓皮刺呈灰白色, 民间常称为“白皮两面针”; 类型 2 因长在石山上被称为“石山类型”; 类型 3 因叶腹面皮刺常不发育, 而叶背皮刺存留, 同时嫩茎被短柔毛, 所以广西民间会把类型 3 称为“单面针”或“毛两面针”。余丽莹等对广西两面针野生种质资源进行调查研究, 发现两面针 3 个类型和变种在广西都有分布(余丽莹等, 2009a, b), 而变种毛叶两面针(*Zanthoxylum nitidum* var. *tomentosum*)仅分布于广西平南与金秀大瑶山地区, 其模式标本就采自于广西平南, 是当地瑶医的习用药材, 现已被《广西壮族自治区瑶药材质量标准》(2014) 记载。两面针原变种下各类型和变种之间在形态上的主要区别在于叶片质地和植株的被毛情况, 但通过作者的实地调查和前期研究发现两面针除了叶片质地和植株的被毛情况有明显区别外, 各类型茎干上的皮刺也有明显差异(图 2)。

类型 1 的茎上有翼状蜿蜒而上的木栓层刺, 类型 2 老茎基本无刺、或被非常稀疏的小刺, 类型 3 (毛两面针)具柱状刺, 变种毛叶两面针的茎小, 只分布有稀疏的小刺。据根叶片质地、被毛情况及茎上皮刺的形态特征, 易鉴别出所采样品为何种



注: A. 混合对照品(273 nm); B. 混合对照品(284 nm); C. 混合对照品(328 nm)。1. 别隐品碱; 2. 盐酸血根碱; 3. 氯化两面针碱; 4. 毛两面针素; 5. 白屈菜红碱与乙氧基白屈菜红碱; 6. L-芝麻脂素; 7. L-细辛脂素。

Note: A. HPLC chromatogram of hybrid reference substance (273 nm);

B. Hybrid reference substance (284 nm); C. Hybrid reference substance (328 nm)。1. Allocryptopine; 2. Sanguinarium chloride;

3. Nitidine chloride; 4. Toddaloactone; 5. Chelerythrine and ethoxychelerythrine; 6. L-sesamin; 7. L-asarinin.

图 1 高效液相色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms

类型。通过查阅相关文献和两面针腊叶标本, 作者发现在两面针原植物鉴定过程中常存在以下错误, 第一是将两面针原变种下的类型 3 (毛两面针) 鉴定为毛叶两面针 (*Zanthoxylum nitidum* var. *tomentosum*), 1956 年侯宽昭将采自广州白云

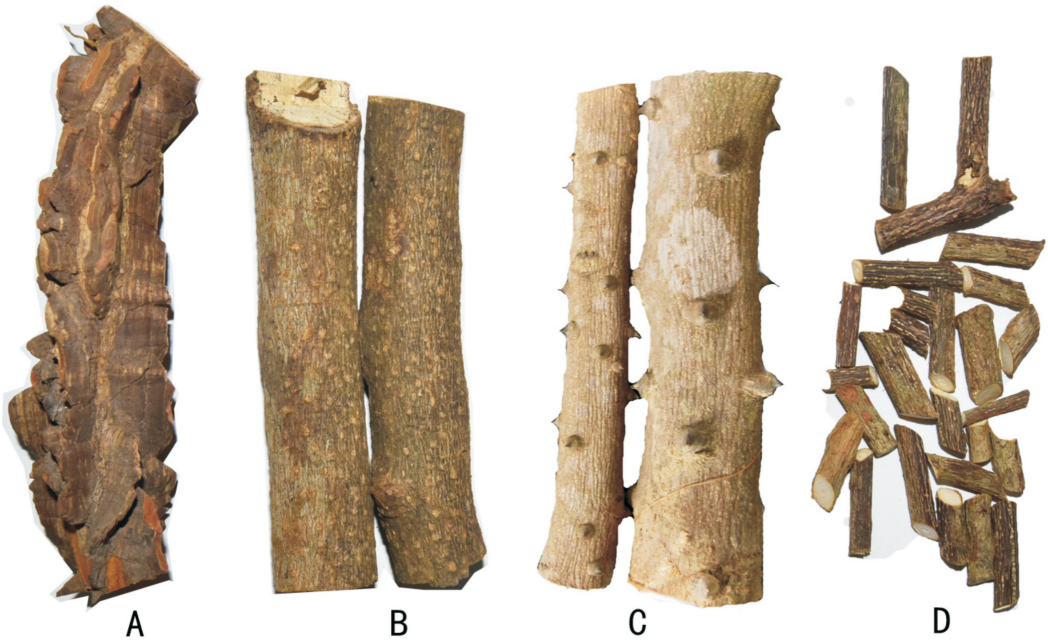
山的两面针标本定为一新变种, 即疏刺两面针 (*Z. nitidum* var. *negelect*), 1974 年侯宽昭和黄成就又将采自海南的两面针标本发表为两面针的新变型—疏刺花椒 (*Z. nitidum* f. *fastuosum*), 1987 年黄成就将两者归并为两面针 (*Z. nitidum*), 同时把广西平南县大瑶山山脉采集到叶背面密被柔毛的两面针标本, 定为两面针的新变种, 即毛叶两面针 (*Zanthoxylum nitidum* var. *tomentosum*)。通过查阅疏刺两面针和疏刺花椒的模式标本及野外实地调查, 我们认为这两者实际上就是两面针原变种的类型 3, 即常说的“毛两面针”, 因人们常说的“毛两面针”和“毛叶两面针”两者之间只有一字之差, 而且两者对应的原植物也都有毛, 因此非常容易造成鉴定错误。第二是将两面针类型 3 (毛两面针) 的拉丁名写错为 *Z. nitidum* var. *fastuosum*, 通过溯源我们发现这一拉丁名最早源于《广东植物志》第 2 卷 (1991), 此拉丁名在 The International Plant Names Index (IPNI) 上进行查询, 但并不存在, 很可能是编写者把两面针的变型“f.”错误的写成变种“var.”的缘故, 《广西中药材标准》第 2 册 (1996) 在制定两面针标准时, 因引用了《广东植物志》这一文献, 所以也使用了错误的拉丁名。

2.2 RP-HPLC 检测两面针中毛两面针素

采用 328 nm 波长下的液相色谱图建立指纹图谱, 查看 9 批样品及两面针混伪品飞龙掌血中与对照品处是否有共有峰, 如图 3 所示, 仅飞龙掌血在 b 处与毛两面针素有共有峰, 两面针下 3 个类型及变种在 b 处则无共有峰。说明两面针原变种下 3 个类型和变种毛叶两面针中均不含有毛两面针素。

2.3 不同类型两面针含量分析

不同类型的两面针及毛叶两面针内 5 种化合物含量表现出不同的规律。如图 4 所示, 类型 3 和毛叶两面针中氯化两面针碱含量最高, 类型 1 的氯化两面针碱含量最低。盐酸血根碱的含量在两面针三个类型及变种中差异不显著。别隐品碱的含量, 毛叶两面针中含量最高, 类型 2 和类型 3 次之, 类型 1 最低。类型 1 的 L-芝麻脂素、L-细辛脂素含量最高。

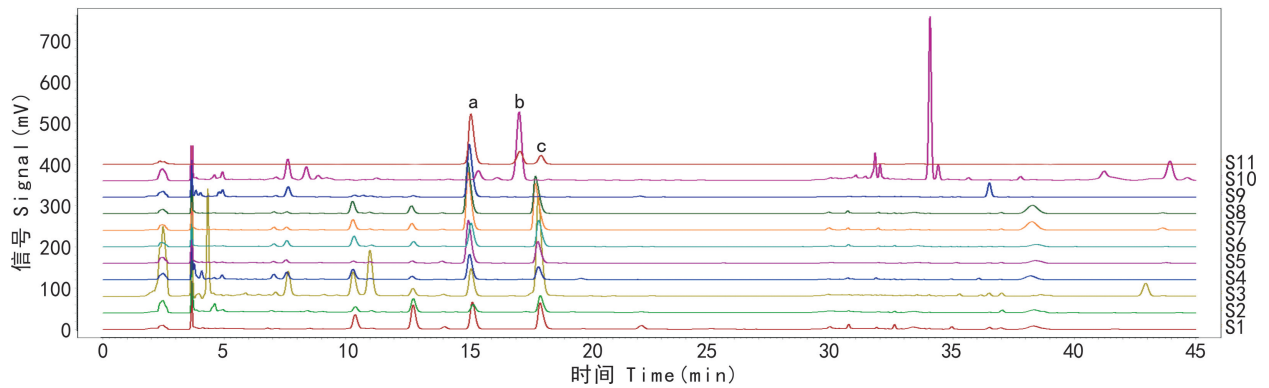


注: A. 两面针类型 1; B. 两面针类型 2; C. 两面针类型 3; D. 毛叶两面针。

Note: A. *Z. nitidum* var. *nitidum* Type 1; B. *Z. nitidum* var. *nitidum* Type 2; C. *Z. nitidum* var. *nitidum* Type 3; D. *Z. nitidum* var. *tomentosum*.

图 2 两面针茎部

Fig. 2 Stem of *Zanthoxylum nitidum*



注: a. 氯化两面针碱; b. 毛两面针素; c. 白屈菜红碱与乙氧基白屈菜红碱。

Note: a. Nitidine chloride; b. Toddaloactone; c. Chelerythrine and ethoxychelerythrine.

图 3 328 nm 高效液相色谱图

Fig. 3 HPLC chromatograms at 328 nm

2.4 聚类分析

两面针中氯化两面针碱、盐酸血根碱、别隐品碱、L-芝麻脂素、L-细辛脂素的含量范围分别在 0.70~4.33、0.31~2.51、0.47~21.17、0.15~2.39、0~1.12 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。氯化两面针碱含量以天峨

的类型 3 最高,其次为金秀的变种毛叶两面针,防城最低;盐酸血根碱在那坡的样品中含量最高,最低的在钦州;别隐品碱的含量以金秀的样品最高,桂平的最低;L-芝麻脂素、L-细辛脂素的含量均以桂平的样品最高,L-细辛脂素在那坡、钦州、金

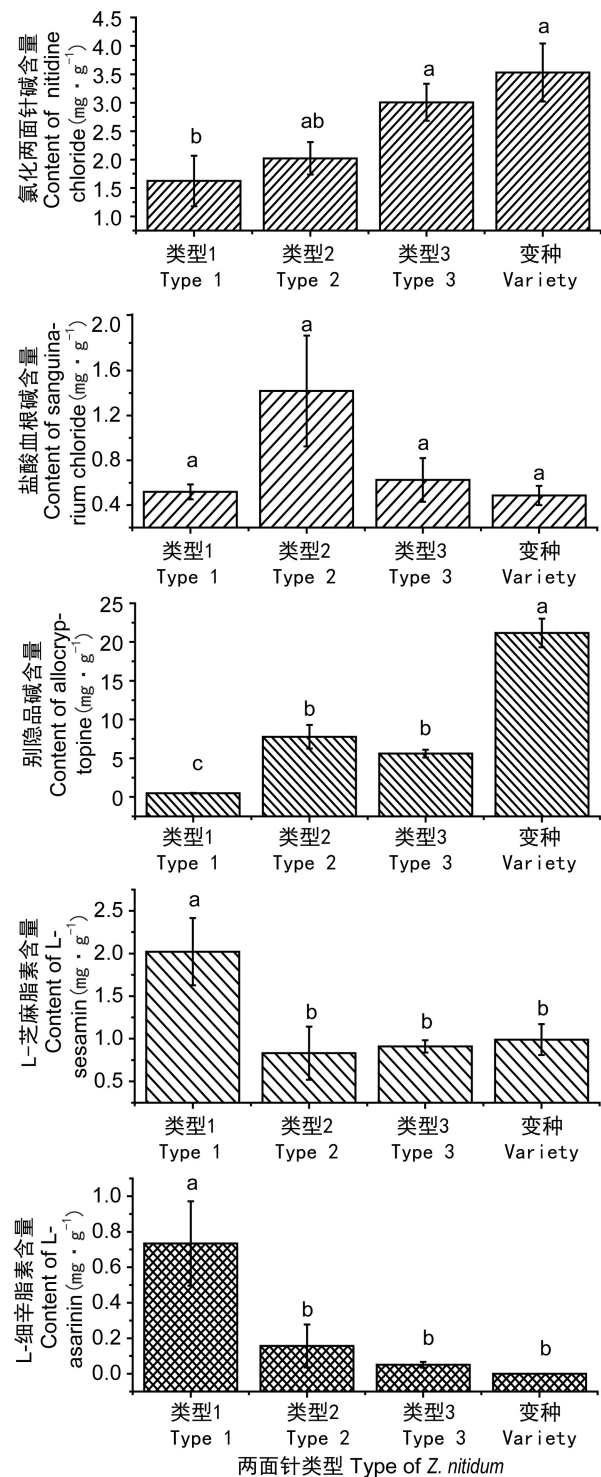


图4 不同产地及不同类型两面针含量测定结果及差异性分析

Fig. 4 Determination and variance analysis of *Zanthoxylum nitidum*

以氯化两面针碱等5种成分的总含量做聚类分析,聚类结果与两面针类型基本一致。金秀的变种聚为一类,桂平与防城的类型1聚为一类,天峨与那坡类型2聚一类,余下天峨、钦州、来宾、大新的类型3聚为另一类。

3 讨论与结论

3.1 两面针基原植物考证

因受生境、生长阶段等因素的影响,植物的表型会出现一些明显的差异,这就给植物分类学家带来干扰。同时因毛两面针与毛叶两面针中文名相似,所以对一些没有植物分类学研究的科研人员来说,易将两者混淆。该文通过调查和查阅文献对两面针基原植物进行考证,查出毛两面针在植物分类学中曾以疏刺两面针(*Zanthoxylum nitidum* var. *neglect*)及疏刺花椒(*Z. nitidum* f. *fastuosum*)命名,不存在拉丁名为*Z. nitidum* var. *fastuosum*的毛两面针。同时指正民间常说的毛两面针为原变种下的一个类型,与毛叶两面针有别,对后续的研究者不再将两者混淆,不再使用错误的拉丁名具有积极意义。黄琪等(2012)在毛两面针中检测到毛两面针素,有可能是购买的实验样品是两面针混伪品飞龙掌血的原因,也可能是受到《中国药典》两面针项下的“毛两面针”检查项即检查毛两面针素来判断两面针与毛两面针的误导。本研究通过RP-HPLC指纹图谱的研究发现毛两面针素在两面针混伪品飞龙掌血中,而在两面针原变种和毛叶两面针中均未发现。这与秦泽慧等(2011)、胡亮等(2017)的研究结果一致。

3.2 两面针含量测定

化学成分是中药材疗效的物质基础,定量和定性的化学成分分析是中药材质量评价体系的重要组成部分。本研究选取了两面针中5种重要的苯并菲啶类生物碱及木脂素化合物(氯化两面针碱、盐酸血根碱、别隐品碱、L-芝麻脂素、L-细辛脂素),用RP-HPLC定量分析了不同类型两面针内5种成分含量的差异,可为两面针质量控制和资源的合理应用开发提供重要的信息,对于指导两面针野生转家种工作具有重要意义。

秀的样品中含量均为0,L-芝麻脂素则以那坡的含量为最低,见表3。

表 3 不同产地及不同类型两面针含量测定结果及差异性分析
Table 3 Determination and variance analysis of *Zanthoxylum nitidum* ($n=3$)

编号 NO.	产地 Origin	氯化两面针碱 Nitidine chloride	盐酸血根碱 Sanguinarium chloride	别隐品碱 Allocriptopine	L-芝麻脂素 L-sesamin	L-细辛脂素 L-asarinin
S1	桂平 Guiping	2.54±0.37bc	0.50±0.13c	0.47±0.02c	1.65±0.78ab	1.12±0.11a
S2	防城 Fangcheng	0.70±0.06d	0.54±0.07c	0.50±0.10c	2.39±0.20a	0.34±0.34b
S3	那坡 Napo	1.77±0.46c	2.51±0.17a	7.56±3.39b	0.15±0.03d	0b
S4	天峨 Tian'e (Type 2)	2.27±0.36c	0.33±0.06c	7.98±0.56b	1.51±0.14ab	0.31±0.22b
S5	大新 Daxin	1.98±0.46c	0.32±0.02c	5.16±1.30b	0.77±0.09c	0.05±0.03b
S6	来宾 Laibin	2.24±0.36c	0.40±0.05c	5.50±0.35b	1.16±0.23bc	0.09±0.04b
S7	钦州 Qinzhou	3.48±0.15ab	0.31±0.02c	5.39±1.32b	0.82±0.06bc	0.06±0.03b
S8	天峨 Tian'e (Type 3)	4.33±0.40a	1.47±0.60b	6.39±1.25b	0.89±0.05bc	0b
S9	金秀 Jinxiu	3.53±0.51ab	0.49±0.09c	21.17±1.85a	0.99±0.18bc	0b

注:不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

Note: Different small letters indicate significant differences($P<0.05$).

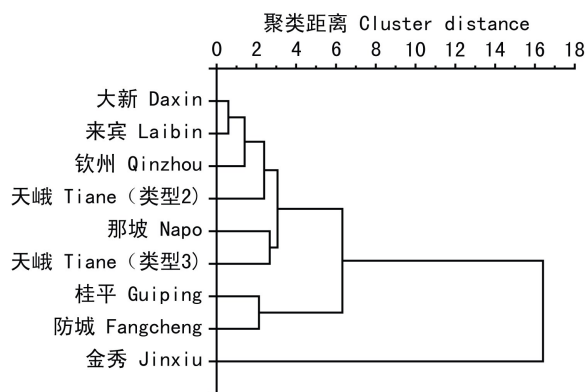


图 5 两面针样品聚类分析结果

Fig. 5 Hierarchical cluster analysis of *Zanthoxylum nitidum*

通过比较两面针 5 种活性成分含量,其中活性成分氯化两面针碱是《中国药典》2015 版规定的检测成分,要求氯化两面针碱的含量不低于 $1.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,9 个样品中除采自于防城的类型 1 为 $0.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 低于药典规定外,其余样品氯化两面针碱含量均高于药典规定,毛叶两面针中氯化两面针碱的含量仅次于含量的最高类型 3,其别隐品碱的含量为最高,是天峨类型 2 的 1.6 倍,可见毛叶两面针中生物碱的含量并不低。

本研究发现两面针中的白屈菜红碱与乙氧基

白屈菜碱的色谱峰重叠,改变色谱条件,也无法将两者分离,可能是白屈菜红碱与乙氧基白屈菜红碱在结构上的区别仅在于一个乙氧基,所以要在色谱柱中将两者分离,存在很大的难度。通过查阅文献,发现不存在同时测定两面针中乙氧基白屈菜红碱与白屈菜红碱的文章,而都是选测两者中的一种(孙科等,2017;方琳乔等,2011;梁广华和张建浩,2005),这可能是前人未能及时发现此问题的关键所在。

参考文献:

- FANG LQ, LU LC, LONG SJ, 2011. HPLC determination of nitidine chloride and ethoxychelerythrine in *Zanthoxylum nitidum* [J]. NW Pharm J, 26(1): 18-20. [方琳乔, 卢凌春, 龙盛京, 2011. HPLC 法同时测定两面针中氯化两面针碱与乙氧基白屈菜红碱的含量 [J]. 西北药学杂志, 26(1): 18-20.]
- Guangxi Food and Drug Administration, 2008. Quality standard of Zhuang medicine in Guangxi (Part 1) [M]. Nanning: Science and Technology Press: 111. [广西壮族自治区食品药品监督管理局, 2008. 广西壮族自治区壮药质量标准 (第一卷) [M]. 南宁: 科学技术出版社: 111.]
- Guangxi Food and Drug Administration, 2014. Quality standard of Yao medicinal materials in Guangxi (Vol. 1) [M]. Nanning: Science and Technology Press: 6. [广西壮族自治区食品药品监督管理局, 2014. 广西壮族自治区瑶药材质量

- 标准(第一卷) [M]. 南宁: 广西科学技术出版社: 6.]
- HUANG CJ, 1987. Materials for Chinese Rutaceae (二) [J]. Guihaia, 7(1): 1-8. [黄成就, 1987. 中国芸香科植物资料(二) [J]. 广西植物, 7(1): 1-8.]
- HUANG CJ, 1997. Flora of China [M]. Beijing: Science Press: 43(2): 13-16. [黄成就, 1997. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社: 43(2): 13-16.]
- HU L, WANG YH, PAN ZY, et al., 2017. Experimental research on the detection methods for toddalolactone in Jinji Tablets [J]. Chin Pharm, 20(11): 2077-2079. [胡亮, 王银红, 潘震宇, 等, 2017. 金鸡片中毛两面针素检测方法考察 [J]. 中国药师, 20(11): 2077-2079.]
- HUANG Q, LEI P, LIU YH, et al., 2012. Simultaneous determination of five effective components in *Zanthoxylum nitidum* (Roxb) DC. f. *fastuosum* How ex Huang by RP-HPLC [J]. Chin Pharm J, 47(18): 1514-1517. [黄琪, 雷鹏, 刘英慧, 等, 2012. 高效液相色谱法同时测定毛两面针药材中 5 种化学成分含量 [J]. 中国药理学杂志, 47(18): 1514-1517.]
- JIA W, HE XW, CEN YH, 2016. The research progress of Zhuang medicine *Radix zanthoryli* chemical composition and its clinical application [J]. Chin Pharm Med Inst, 22(2): 53-56. [贾微, 何晓微, 岑妍慧, 2016. 壮药两面针化学成分及其临床应用研究进展 [J]. 中国民族医药杂志, 22(2): 53-56.]
- LIANG GH, ZHANG JH, 2005. Determination of nitidine chloride and ethoxychelerythrine in *Zanthoxylum nitidum* [J]. Chin Med Mat, 28(10): 39-40. [梁广华, 张建浩, 2005. 两面针中乙氧基白屈菜红碱和氯化两面针碱的测定 [J]. 中药材, 28(10): 39-40.]
- LI H, HUANG XY, XIANG QY, et al., 2015. The biological characteristics and growth rules of *Zanthoxylum nitidum* [J]. Jiangsu Agric Sci, 43(4): 250-252. [李虹, 黄夕洋, 向巧彦, 等, 2015. 两面针生物学特性及生长发育规律 [J]. 江苏农业科学, 43(4): 250-252.]
- MA CY, 2007. Pharmacological action and clinical application of *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC [J]. Jilin Chin Med, 27(1): 50. [马春玉, 2007. 两面针的药理作用与临床应用 [J]. 吉林中医药, 27(1): 50.]
- National Pharmacopoeia Commission, 2015. Pharmacopoeia of the people's republic of China (Vol. I) [M]. Beijing: China Pharmaceutical Technology Press: 169. [国家药典委员会, 2015. 中国药典(一部) [M]. 北京: 中国医药科技出版社: 169.]
- QIN ZH, TAN Y, TAN J, et al., 2011. Liquid chromatography-mass spectrography fingerprinting analysis of *Radix zanthoxyli* [J]. Trad Chin Drug Res Pharm, 22(3): 323-327. [秦泽慧, 谈英, 谭婧, 等, 2011. 两面针液质联用指纹图谱的研究 [J]. 中药新药与临床药理, 22(3): 323-327.]
- South China Institute of Botany, Academia of Sinica, 1991. Flora of Guangdong (Vol. II) [M]. Guangdong: Science and Technology Press: 240. [中国科学院华南植物研究所, 1991. 广东植物志(第二卷) [M]. 广东科学技术出版社: 240.]
- SUN K, CHEN R, LU SH, 2017. Simultaneous determination of 5 components in *Zanthoxylum nitidum* by dual-wavelength HPLC [J]. J Chin Pharm, 28(3): 393-396. [孙科, 陈冉, 陆世惠, 2017. 双波长 HPLC 法同时测定两面针药材中 5 种成分的含量 [J]. 中国药房, 28(3): 393-396.]
- The Guangxi Zhuang Autonomous Region Health Department, 1996. Guangxi Chinese medicinal materials standard (Vol. II) [M]. Nanning: Science and Technology Press: 105. [广西壮族自治区卫生厅, 1996. 广西中药材标准(第二册) [M]. 南宁: 广西科技出版社: 105.]
- WEN P, LI JF, GAO YL, et al., 2018. Research on the anti-inflammatory activity of chelerythrine and other ingredients in *Zanthoxylum nitidum* [J]. Pharm Today, 28(4): 217-220. [文屏, 李加福, 高咏莉, 等, 2018. 两面针中白屈菜红碱等成分的抗炎活性研究 [J]. 今日药学, 28(4): 217-220.]
- YU LY, TANG XM, ZHOU YQ, 2009a. Comparison of leaflet characters between variant and type of variant *Zanthoxylum nitidum* [J]. Guihaia, 29(6): 797-801. [余丽莹, 谭小明, 周雅琴, 2009a. 两面针变种及类型间的小叶形态比较 [J]. 广西植物, 29(6): 797-801.]
- YU LY, TANG XM, ZHOU YQ, et al., 2009b. Survey of wild germplasm of *Zanthoxylum nitidum* in Guangxi [J]. Guihaia, 29(2): 231-235. [余丽莹, 谭小明, 周雅琴, 等, 2009b. 广西两面针野生种质资源调查研究 [J]. 广西植物, 29(2): 231-235.]
- ZHANG SY, ZHOU BJ, WANG Y, 2002. The content of L-sesamin and L-asarinin in different parts of different parts were determined by HPLC [J]. J First Mil Med Univ, 22(7): 654-655. [张守尧, 周本杰, 汪艳, 2002. 高效液相色谱法测定不同部位两面针原植物中 L-芝麻脂素和 L-细辛脂素的含量 [J]. 第一军医大学学报, 22(7): 654-655.]