

炒马蔺子质量标准研究

张艳艳*, 匡琚婷, 高翠雪, 果扬威

(唐山市食品药品综合检验检测中心, 唐山 063000)

摘要: **目的** 建立炒马蔺子的质量标准。**方法** 对不同生产企业炮制的 18 批次炒马蔺子进行性状鉴别、显微鉴别和薄层色谱鉴别, 依据《中华人民共和国药典》2020 年版四部通则 0832 水分测定法第二法、通则 2302 灰分测定法、通则 2201 浸出物测定法, 对样品的水分、总灰分、酸不溶性灰分和浸出物进行测定。**结果** 18 批样品的性状及显微鉴别特征明显; 薄层色谱图斑点清晰, 分离度好, 经方法学考察, 方法耐用性良好; 根据 18 批样品的水分、总灰分、浸出物测定值制定了标准限度值。**结论** 建立的检验方法操作简便, 准确可靠, 重现性好, 可有效控制炒马蔺子的质量。

关键词: 炒马蔺子; 质量控制; 性状鉴别; 显微鉴别; 薄层色谱鉴别

0 引言

马蔺子为鸢尾科植物马蔺 [*Iris lactea* Pall.var.chinensis (Fisch.) Koidz.] 的干燥成熟种子, 秋季果实成熟时采收, 晒干, 搓出种子, 除去杂质再晒干^[1]。始载于《神农本草经》, 名“蠡实”, 列为中品, “主皮肤寒热, 胃中热气, 风寒湿痹, 坚筋骨, 人嗜食, 久服轻身”。至唐代《新修本草》以马蔺子命名^[2]。马蔺子甘、平, 归肝脾胃肺经。经考证, 主要炮制方法有净制、炒制、醋炒、制炭, 其中《本草备要》记载“炒用, 治疝用醋拌”^[3], 《本草易读》记载“炒用。治疝醋炒”^[4]。

《中华人民共和国药典(2020年版)》一部^[5]未收载此品种, 缺少相应的质量标准, 无法保障临床配方使用的安全性和有效性, 本研究对不同产地不同批次的炒马蔺子性状、显微特征进行观察, 对薄层色谱鉴别方法及耐用性进行了考察, 对水分、总灰分、酸不溶性灰分和浸出物进行了测定并规定了限度值, 建立炒马蔺子质量标准, 从而有效的控制炒马蔺子饮片的质量, 以期保证临床用药安全。

1 材料与方法

1.1 仪器

Sartorius SOP 型万分之一电子天平(德国赛多利斯公司); SZX7 型体视显微镜(日本奥林巴斯); BX53 型生物显微镜(日本奥林巴斯); KQ-400DE 型超声波清洗器(昆山舒美); KSW-4D 型箱式电阻炉(天津天有利科技有限公司); DHG-9202-3S

型电热鼓风干燥箱(上海鸿都电子科技有限公司)。

1.2 试药

硅胶 GF254 薄层板(青岛鼎康硅胶有限公司, 批号 20240605; 天津思利达科技有限公司, 批号 20240412; 德国默克公司, 批号 HX28727129), 乙酸乙酯、甲醇、环己烷等试剂(化学纯, 福晨(天津)化学试剂有限公司), 水为娃哈哈纯净水。马蔺子对照药材(购自亳州药材市场, 经鉴定为正品马蔺子药材, 本研究以此样品作为马蔺子对照药材使用); 18 批样品由省内中药饮片生产企业按照拟定的炮制方法生产或课题组依据炮制方法自制。经鉴定, 均为炒马蔺子正品, 编号为 CMLZ01~CMLZ18。

1.3 实验方法

1.3.1 性状鉴别

取样品数粒, 分别采用肉眼和体视显微镜观察药材形状、大小、颜色、表面特征、种脐特征以及切断面胚乳特征, 在体视显微镜下测量长度, 对 18 批样品观察结果进行总结分析, 确定主要鉴别特征并进行描述。

1.3.2 显微鉴别

取供试品, 先软化处理, 然后用单面保安刀片徒手切成薄片, 取薄且平整的片置于载玻片上, 滴加水合氯醛试液, 覆以盖玻片, 置生物显微镜下, 于 10×10 倍镜下观察横切面特征, 记录并描述; 取样品粉碎后的粉末, 过四号筛, 观察粉末的颜色, 然后取少量粉末置于载玻片上, 滴加水合氯醛试液, 加热透化, 覆以盖玻片, 置生物显微镜下, 由低倍镜至高倍镜, 观

* 通信作者: 张艳艳, 高级工程师, 副所长, 研究方向为药品检验与质量标准研究。E-mail: 289430919@qq.com

察粉末显微特征。

1.3.3 薄层色谱鉴别

(1) 供试品溶液的制备

取本品粉末 2 g, 加乙酸乙酯 30 mL, 超声处理 30 分钟, 放冷, 滤过, 滤液蒸干, 残渣加乙酸乙酯 2 mL 使溶解, 作为供试品溶液。

(2) 对照药材溶液的制备

取马蔺子对照药材 2 g, 同(1)方法中制成对照药材溶液。

(3) 色谱展开条件

依照《中华人民共和国药典(2020年版)》四部 通则 0502 薄层色谱法试验, 吸取上述两种溶液各 5 μ L, 分别点于同一硅胶 GF254 薄层板(实验过程中考察三个厂家的薄层板: 德国默克公司、青岛鼎康硅胶有限公司、天津思利达科技有限公司)上, 分别以环己烷-丙酮-甲醇(5:2:0.2)、正己烷-乙酸乙酯(8:2)、石油醚(60~90 $^{\circ}$ C)-乙醚-冰醋酸(11:9:0.5)为展开剂, 展开, 取出, 晾干, 分别置日光和紫外光灯(254 nm)下检视。

(4) 水分、总灰分、酸不溶性灰分检查项

炒马蔺子少含挥发油, 水分适用于《中华人民共和国药典(2020年版)》四部 通则 0832 第二法烘干法测定; 总灰分及酸不溶性灰分依照《中华人民共和国药典(2020年版)》四部 通则 2302 测定。取 18 批供试品粉碎, 使能通过二号筛, 混合均匀, 按照通则方法进行实验, 平行测定两份, 取平均值作为最终结果。

(5) 浸出物

采用《中华人民共和国药典(2020年版)》四部 通则 2201 浸出物测定法项下方法, 分别用水、稀乙醇和乙醇作为浸出溶剂, 用热浸法和冷浸法测定同一批样品, 比较测定结果, 乙醇热浸法明显高于其他溶剂及冷浸法, 确定以乙醇作为溶剂, 热浸法作为浸出物测定方法。

2 结果与分析

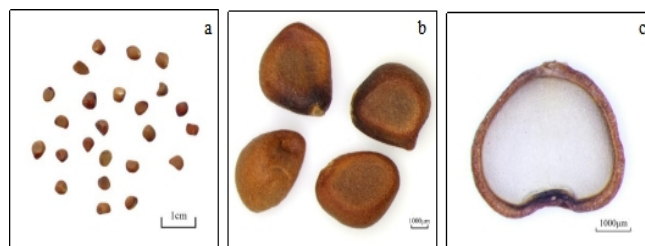
2.1 性状鉴别

本品呈不规则多面体或扁卵形, 长 3~6 mm, 宽 3~4 mm。表面红棕色至黑棕色, 多数边缘隆起, 表面具蜂窝状纹理, 基部具黄棕色或淡黄色种脐。质坚硬, 不易破碎。切断面胚乳肥厚, 灰白色, 角质; 胚位于种脐的一端, 白色, 细小弯曲。气微香, 味淡。见图 1。

2.2 显微鉴别

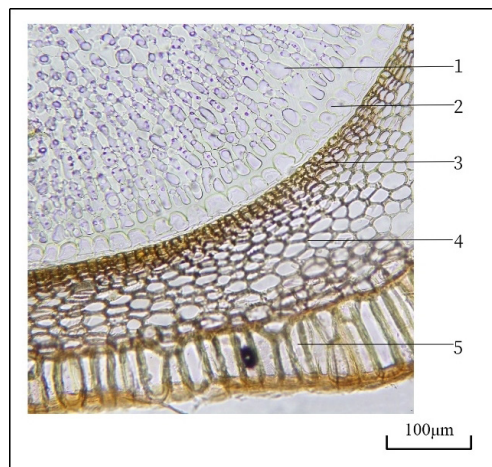
观察横切面特征: 种皮表皮为 1~2 列排列整齐的长方形细胞, 壁厚, 内含红棕色块状物, 外壁被有角质层, 其下为 5~7 列皱缩的颓废薄壁细胞, 最内为 3~4 列排列整齐的棕色扁平细胞。外胚乳为 1~2 列薄壁细胞, 内胚乳细胞较大, 壁厚, 胞腔内含糊粉粒及脂肪油滴。见图 2。本品粉末棕褐色。种皮表

皮细胞类圆形、长方形或多角形, 壁厚, 内含红棕色块状物, 见图 3-1a、1b。种皮内细胞不规则形, 棕黄色, 细胞壁瘤状增厚, 见图 3-2。内胚乳细胞圆形、长圆形, 壁厚, 胞腔内含糊粉粒及脂肪油滴, 见图 3-3。对 18 批样品进行鉴定, 其种皮由外至内为数列表皮细胞、薄壁细胞、色素细胞三层结构。内胚乳细胞形状不规则, 可见细胞壁增厚, 种皮内细胞细胞壁呈瘤状增厚, 内胚乳细胞内含糊粉粒, 这些特征具有较强的专属性和鉴定意义, 可作为炒马蔺子定性鉴别的有效方法。



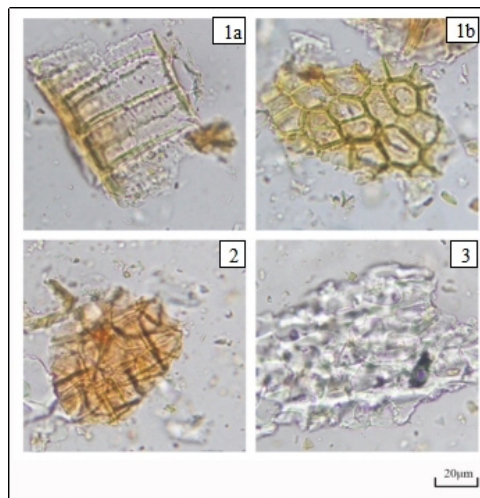
注: a 性状 b 体视显微镜下微性状 c 体视显微镜下切面

图 1 炒马蔺子外观图



注: 1. 内胚乳、2. 外胚乳、3. 棕色扁平细胞、4. 薄壁细胞、5. 种皮表皮细胞

图 2 炒马蔺子横切面显微鉴别图谱



注: 1. 种皮表皮细胞(a 侧面观、b 顶面观); 2. 种皮内棕色细胞; 3. 内胚乳细胞

图 3 炒马蔺子粉末显微鉴别图谱

2.3 薄层色谱鉴别

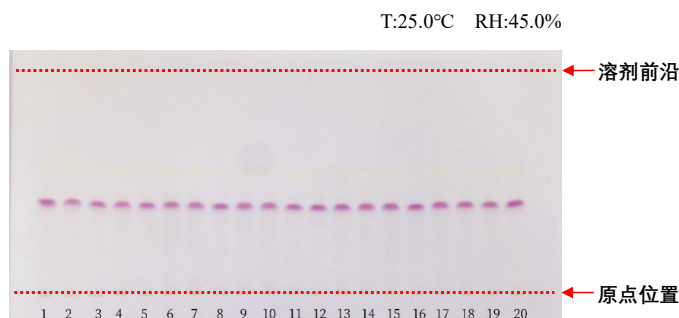
供试品色谱中, 在与对照药材色谱相应的位置上, 日光下显一个黄色斑点和一个紫色斑点, 色谱图干扰少且专属性强, 见图 4; 紫外光灯(254 nm)下显相同颜色的斑点, 见图 5。实验结果表明不同产地不同批次的炒马蔺子样品在与对照药材色谱相对应的位置上, 均呈现相同颜色的斑点, 不同批次样品间特

征一致, 主斑点相对比移值适中, 分离度良好, 可用于炒马蔺子的薄层色谱定性鉴别。

2.4 水分、总灰分、酸不溶性灰分、浸出物测定及限度规定

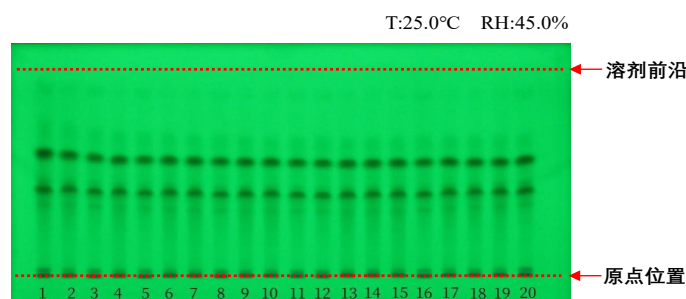
2.4.1 测定结果

按照 1.3.3 项下方法测定 18 批样品的水分、总灰分、酸不溶性灰分和浸出物, 结果见表 1。



注: 1、20 马蔺子对照药材 2~19 CMLZ01~CMLZ18 炒马蔺子样品

图 4 炒马蔺子薄层鉴别色谱图(日光下检视)



注: 1、20 马蔺子对照药材 2~19 CMLZ01~CMLZ18 炒马蔺子样品

图 5 炒马蔺子鉴别薄层色谱图(紫外光灯(254nm)下检视)

表 1 水分、总灰分、酸不溶性灰分、浸出物测定结果

样品编号	水分(%)	总灰分(%)	酸不溶性灰分(%)	浸出物(%)
CMLZ-01	4.7	2.8	0.18	17.4
CMLZ-02	6.3	2.6	0.11	16.9
CMLZ-03	5.2	2.1	0.17	13.9
CMLZ-04	5.7	2.1	0.19	13.3
CMLZ-05	6.5	2.1	0.19	13.6
CMLZ-06	7.5	2.1	0.18	14.0
CMLZ-07	7.7	2.5	0.10	18.6
CMLZ-08	8.7	2.4	0.09	18.1
CMLZ-09	7.9	2.6	0.09	18.1
CMLZ-10	7.1	2.7	0.13	16.7
CMLZ-11	7.0	2.4	0.13	16.0
CMLZ-12	7.5	2.7	0.15	17.2
CMLZ-13	7.4	2.6	0.08	18.1
CMLZ-14	7.4	2.5	0.11	16.1
CMLZ-15	8.6	1.9	0.12	13.7
CMLZ-16	4.4	3.6	0.21	22.0
CMLZ-17	4.5	3.4	0.19	21.8
CMLZ-18	4.4	3.6	0.20	21.7

2.4.2 限度规定

水分测定结果在 4.4%~8.7% 之间, 平均值为 6.6%, 按平均值的 130% 暂定限度为不得过 9.0%。总灰分测定结果在 1.9%~3.6% 之间, 平均值为 2.6%, 按平均值的 130% 暂定限度为不得过 4.0%。酸不溶性灰分测定结果均小于 0.21%, 考虑测定值较小易产生较大误差, 因此酸不溶性灰分检验项目意义不大, 暂不收入标准。浸出物测定结果在 13.3%~22.0% 之间, 平均值为 17.1%, 按平均值的 70% 暂定限度为不得少于 12.0%。

3 讨论与结论

3.1 性状特征

性状鉴别是最传统的鉴别方法, 具有快速、简便的优点, 微性状鉴定法借助体式显微镜、扫描电镜等设备观察细微的外观性状, 可以看到肉眼难以观察的细微性状特征, 再结合传统的性状鉴定, 将中药性状的观察从宏观延伸到微观, 尤其种子类药材较小, 微性状鉴别作为传统目测性状方法的补充, 可以显著提高检验的准确度^[6-7]。本文用目测结合体式显微镜观察, 确定了炒马蔺子的形态、大小、表面颜色和纹理、切面特征、质地等, 可直观迅速的鉴别真伪。

3.2 显微鉴别

参考相关文献^[8-10], 横切面描述了内胚乳、外胚乳、棕色扁平细胞、薄壁细胞、种皮表皮细胞特征; 粉末显微描述了种皮表皮细胞、种皮内棕色细胞、内胚乳特征, 结果显示不同批次样品显微特征基本一致, 镜检率高, 可以作为炒马蔺子真伪的主要鉴别点。

3.3 薄层色谱条件的考察

实验过程分别考察了乙酸乙酯、乙醚、石油醚(60~90℃)作为提取溶剂来制备供试品及对照药材溶液, 提取效果差异不大, 乙酸乙酯沸点高且稳定, 选定为提取溶剂; 考察了不同展开系统环己烷-丙酮-甲醇(5:2:0.2)、石油醚(60~90℃)-乙醚-冰醋酸(11:9:0.5)、正己烷-乙酸乙酯(8:2), 发现使用环己烷-丙酮-甲醇(5:2:0.2)展开时主斑点 Rf 值适中, 对样品组分分离度较高, 斑点集中不分散、不拖尾, 因此选择其作为展开剂。同时考察了三个不同厂家不同批次的硅胶 G 薄层板, 分离效果均较好; 考察了高温高湿及低温环境, 结果发现斑点无明显差异, 说明该方法受温度和相对湿度的影响不大, 证实方法的耐用性良好。

3.4 浸出物测定条件的考察

根据马蔺子所含的主要化学成分^[11-13], 浸出物测定考察了不同提取溶剂乙醇、稀乙醇和水, 同时比较了冷浸法和热浸法, 发现乙醇热浸法更适于炒马蔺子所含成分的溶出, 提取效率较高。

马蔺子含马蔺子甲、乙、丙素, 羽扇豆烯-3-酮, 白桦脂醇, β -谷甾醇及植物蜡。种仁油含亚油酸、油酸、棕榈酸、肉豆蔻酸等脂肪酸, 具有抗肿瘤、抗辐射、抗炎、抗氧化、增强免疫力等作用, 临床常用于生肌排脓、利疸退黄^[14-15]。本研究收集了多批不同产地、不同批次的药材, 建立了炒马蔺子的性状鉴别、显微鉴别和薄层鉴别的质量控制及评价方法, 方法简便、快捷、准确、重复性好, 可有效判断药材的真伪优劣, 同时制定了检查项的限度要求, 已被收录到新版《河北省中药饮片炮制规范》(第三批), 为饮片生产企业规范生产、药品安全用药提供了有效的技术支持。

参考文献

- [1] 南京中医药大学. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 第二版: 4285.
- [2] 张宏斌, 谢明, 孙婉萍, 等. 马蔺子本草考证[J]. 亚太传统医药, 2023, 19(04): 185-188.
- [3] 【清】汪昂. 本草备要[M]. 北京: 人民卫生出版社: 112.
- [4] 【清】汪切庵. 本草易读[M]. 太原: 山西科学技术出版社: 205.
- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- [6] 章璐璐, 楼招欢, 朱雪梅, 等. 微性状鉴定法在医疗机构中药饮片质量验收中的应用[J]. 中国药师, 2024, 27(08): 1309-1319.
- [7] 杨东方. 微性状鉴定法在中药品质评价中的应用[J]. 特种经济动植物, 2024, 27(02): 167-171, 174.
- [8] 李颖, 杨光, 池秀莲, 等. 鸢尾科 3 种药用植物种子的形态学及显微结构[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(23): 59-63.
- [9] 张永昇. 马蔺子的生态生物学特征与生药鉴别[J]. 中草药, 1986, 17(01): 28-31.
- [10] 杨来秀, 渠弼, 郑婷婷, 等. 蒙药马蔺子的鉴别[J]. 北方药学, 2011, 8(08): 1-2.
- [11] 侯薇. 马蔺子中天然化合物的分离鉴定及其活性研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2012.
- [12] 吴寿金, 杨企铮. 马蔺子化学成分的研究[J]. 化学学报, 1980, (02): 156-161.
- [13] 侯薇. 分离提取马蔺子中的化合物[J]. 黑龙江科技信息, 2012, (11): 28.
- [14] 孟宇, 谢国勇, 石璐, 等. 马蔺化学成分和药理活性研究进展[J]. 中国野生植物资源, 2017, 36(03): 42-49.
- [15] 铁芳芳, 王洪伦. 马蔺化学成分及药理作用研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(12): 2152-2156, 2174.