

中藥研究中色層分離法的應用*

(三) 大 黃

林 啓 壽 田 珍

(北京醫學院藥學系)

大黃爲一種重要的中藥，以在甘肅、青海、陝西及四川北部所產的品質最佳，稱爲掌葉大黃俗稱爲綿紋大黃，屬於蓼科植物 *Rheum palmatum* L. 及其變種的乾燥根莖；四川南部、湖北、湖南、雲南及西康等地所產的品質稍次，稱爲藥用大黃，俗稱馬蹄大黃，爲 *Rheum officinale* B. 及其變種的乾燥根莖。相類似的有土大黃，又可分爲台黃、祁黃、籽黃及峪黃，它們的原植物尙未十分確定，可能爲 *Rheum undulatum* 和 *R. rhaponticum* 等，產於山西五台山的爲台黃，產於河北安國縣的爲祁黃，河北阜平縣一帶所產的爲籽黃，內蒙古和部分河北、山西等地區所產的則爲峪黃，這些土大黃均不可供藥用^[1]。

供藥用的大黃中含總蒽醌衍生物（包括游離及結合狀態）可達 5% 左右，其游離狀態的成分所佔比率較大。根據 Fairbairn 氏^[2]報告，用醚和丙酮提取大黃（我國產品）粉，以溶除游離蒽醌衍生物和一些可溶性的物質，而與糖結合的蒽醌甙類或其類似物不溶於醚中，經此提取損失的重量，可達樣品原有重量 15%，但如此提取後大黃的致瀉效用並未損失，說明大黃致瀉的成分爲蒽醌甙類或結合狀態的蒽醌類。1951年 Fairbairn 和樓之岑二氏^[3]報告大黃的致瀉效用強度，與其中所含結合狀態的大黃酸 (Rhein)（主要爲大黃酸甙）或其類似物的含量成正比例，而游離的大黃酸並無致瀉的效用。非大黃酸 (Non-rhein) 的衍生物不論游離或爲結合狀態，均僅有微弱的致瀉作用，不能代表大黃的藥效，因此大黃的有效成分應該是結合狀態的大黃酸和其類似物，不過大黃中亦含有鞣質，致又有抑瀉的作用。爲了更好地表明大黃瀉下作用與所含成分的關係，而將大黃中的成分分爲游離及結合狀態的大黃酸（及其類似物）和

* 1955年3月13日收到。

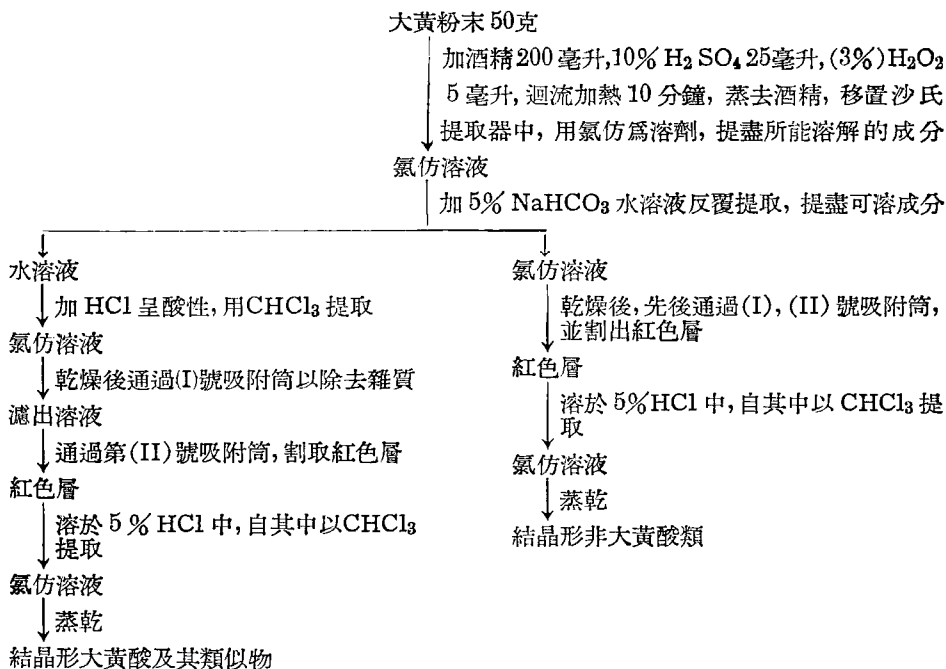
非大黃酸類四個部分，加以分別測定，要比測定全蒽醌衍生物總量，會有更大的價值。

在藥店中常見的大黃前已說明有上等的掌葉大黃和稍次的藥用大黃，解放前更有土大黃，它們的致瀉效用成分的含量，雖有了一些分析的報告^[3,4,5]，但因所用原料有的品種不明，或僅標明為“中國大黃”或測定方法不一，且亦未見有掌葉大黃和藥用大黃成分含量的比較數值，為此我們曾依照Fairbairn和樓之岑二氏的說法，分別測定了掌葉大黃和藥用大黃中游離和結合的大黃酸和非大黃酸類的含量，以便了解它們的瀉效（土大黃已不作藥用，且樣品購買不易，承中央衛生研究院周夢白同志贈送一塊，僅敷色層分離法的試驗用，故未作其成分的化學分析。）分析的方法是採用類似Fairbairn和樓之岑二氏的比色法（Bornträger氏反應），但在比色過程中所用標準品，是應用色層分離法^[5]自掌葉大黃中所分離出的結晶形大黃酸和其類似物以及結晶形的非大黃酸類。

各種大黃都有一定外形和組織的特徵，可供生藥學上的鑑別用，但當生藥失去了特有的外形時，往往就使工作中增加一些困難，因此我們應用作者之一前報告的紙上吸附色層分離法^[6]，做成了掌葉大黃，藥用大黃和土大黃（台黃）的螢光色層譜，能得到顯著的區別。此法簡便，可能有助於生藥工作者對大黃類的鑑別。此外我們更製備了三種大黃的吸附色層譜，用碳酸鎂和氧化鋁的混合物作吸附劑，酒精和氯仿分別作為溶劑，藉這些色層譜亦能區別三種大黃，並能初步指示大黃中蒽醌衍生物存在的狀態。

試驗方法和結果

供比色用標準品的製備 自掌葉大黃中分離出結晶形大黃酸和結晶形非大黃酸部分，是利用碳酸氫鈉溶液，使二者分離，再應用色層分離法進行精製，茲以簡表說明其步驟如次：



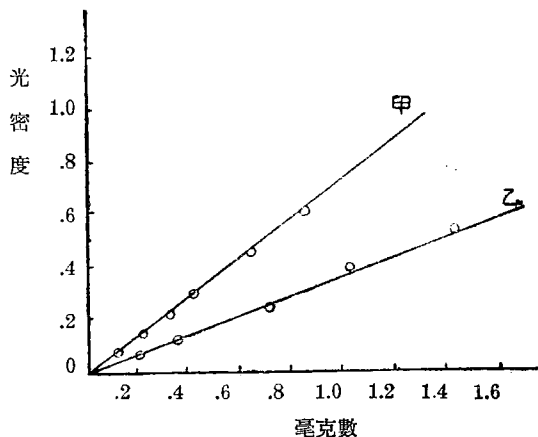
(I) 號吸附筒由亞硫酸氫鈉, 矽藻土和碳酸銨, 按 2:1:2 用量, 並依次裝為三層所成。

(II) 號吸附筒由碳酸鎂和氧化鋁(3:1)的混合物所做成。

色層分離法按一般方法進行^[7]不再贅述。

標準曲線的製成 取上得的結

晶形大黃酸及其類似物 0.0179 克, 加 5% 氫氧化鉀溶液溶解, 配成 50 毫升然後藉 Fischer 光電比色器, 應用藍色濾片, 測定其光密度。同樣稱取結晶形非大黃酸類 0.0209 克, 加 5% 氫氧化鉀溶液溶解, 配成 100 毫升, 測定其光密度, 得標準曲線如右。



甲：結晶形非大黃酸類

乙：結晶形大黃酸及其類似物

大黃的分析法 精確稱取乾燥

樣品約 0.3 克, 置微量提取器中, 加

氯仿 20 毫升, 迴流提取 4 小時, 分出氯仿提出液(殘渣保留供結合大黃酸和非大黃酸

析用), 自其中用 5% 碳酸氫鈉溶液反覆提盡大黃酸類成分(游離的), 至碳酸氫鈉水溶液不再現紅色時為止, 餘剩的氯仿液是為 I 部, 含游離狀態的非大黃酸類; 合併碳酸氫鈉提出液加 5% 鹽酸使呈酸性反應, 再用氯仿自其中提盡可溶成分, 合併氯仿液是為 II 部, 含游離狀態的大黃酸及其類似物。

殘渣加 0.5% 稀硫酸 20 毫升, 加熱 2 小時, 分出酸液, 用氯仿自其中提盡蒽醌衍生物; 於殘渣中加氯仿 20 毫升迴流提取 4 小時, 收集氯仿提取液, 合併於自酸性溶液中提得的氯仿液中, 同前法以 5% 碳酸氫鈉水溶液自其中分離出大黃酸和其類似物, 餘剩的氯仿中含有結合狀態的非大黃酸類是為 III 部; 合併碳酸氫鈉溶液加鹽酸酸化, 再用氯仿提取是為 IV 部, 含結合狀態的大黃酸和其類似物。

I, II, III 及 IV 分別用 1N 氫氧化鉀溶液提取, 至氫氧化鉀水溶液不再現紅色為止, 合併提取液, 加熱煮沸, 放冷後, 配至一定容量進行比色, 與標準曲線比較得結果如表 1。

表 1 掌葉大黃和藥用大黃的成分

	游 離 狀 態 %			結 合 狀 態 %		
	大黃酸和其類似物	非大黃酸類	總 計	大黃酸和其類似物	非大黃酸類	總 計
掌 葉 大 黃	I, 0.254	0.260	0.514	1.537	0.665	2.202
	II, 0.280	0.244	0.524	1.630	0.635	2.265
	平均 0.267	0.252	0.519	1.583	0.650	2.233
藥 用 大 黃	I, 0.160	0.350	0.510	1.760	2.460	4.220
	II, 0.140	0.340	0.480	1.480	2.540	4.020
	平均 0.150	0.345	0.495	1.620	2.500	4.120

大黃色層譜的研究 MacMorran 氏^[8] 在研究番瀉葉的吸附色層譜中, 認為重質碳酸鎂是蒽醌衍生物類良好的吸附劑, 所以我們的試驗中, 亦採用了重質碳酸鎂, 並能證明其優點, 惟我們應用的碳酸鎂粉未過於微細, 過濾的時間太長, 使工作中產生一定的困難, 於是在碳酸鎂中摻和其 1/3 量的氧化鋁, 不但克服了過濾太慢的困難, 同時亦能得較圓滿的色層譜。95% 酒精和氯仿分別用為溶劑, 得結果如圖 1 至 3 圖。

推出掌葉大黃和藥用大黃的色層譜(土大黃因量太少, 未作試驗), 按日光下所見的色層分別切割, 溶解於 5% 鹽酸中, 鹽酸溶液作 Molish 氏反應試驗, 同時於鹽酸液中, 加氯仿振搖, 分出氯仿液, 作 Bornträger 氏反應, 以試驗蒽醌衍生物的存在。得結果如表 2 和表 3。

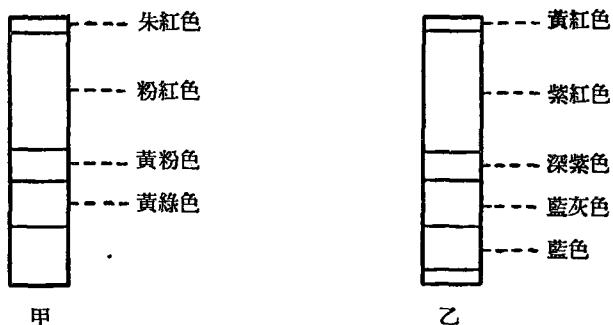


圖 1. 掌葉大黃的色層譜(95%酒精爲溶劑,並用 50 毫升酒精沖洗)
甲, 日光下 乙, 紫外光下

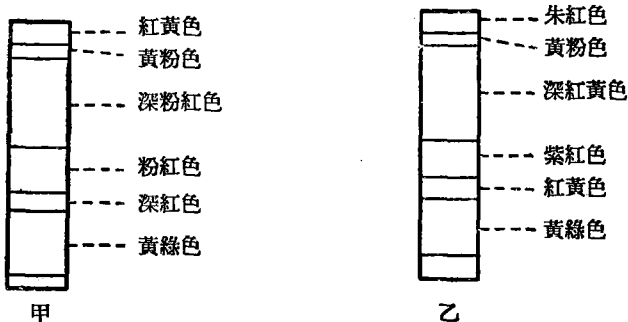


圖 2. 藥用大黃的色層譜(95%酒精爲溶劑,並用 50 毫升酒精沖洗)
甲, 日光下 乙, 紫外光下

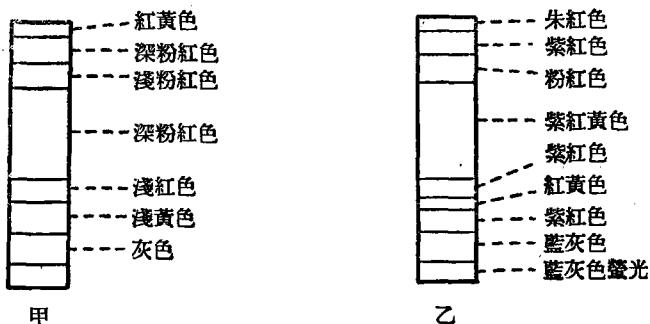


圖 3. 土大黃的色層譜(95%酒精爲溶劑,並用 50 毫升酒精沖洗)
甲, 日光下 乙, 紫外光下

表 2 掌葉大黃色層譜 (酒精為溶劑) 的反應

試 驗* \ 色 層	1	2	3	4	5
Molish 氏反應	+	+	+	-	-
Bornträger 氏反應	++	+	+	-	-

表 3 藥用大黃色層譜 (酒精為溶劑) 的反應

試 驗* \ 色 層	1	2	3	4	5	6
Molish 氏反應	-	++	+	+	+	-
Bornträger 氏反應	+	+	++	++	++	-

* “+”號表示正反應,反應顏色深淺以“+”號多少表示,“-”號表示負反應。

掌葉大黃色層譜(圖 1)的色層數目較少,紅色層的面積亦小,更結合 Molish 和 Bornträger 等反應試驗結果(表 2),說明其中所含蒽醌衍生物的量較少,而在第一層的朱紅色層中除呈糖或甙類反應外,更含有較多量的蒽醌衍生物,很可能此層中雜有游離的蒽醌衍生物,而藥用大黃色層譜(圖 2)中紅色層的面積較大,1,2,3,4 和 5 五個色層中均呈 Bornträger 反應(表 3),且在 3,4 和 5 三個色層中呈很深的顏色反應,第一色層中不呈 Molish 反應,說明只含有游離的蒽醌衍生物,2,3,4 和 5 四個色層中均有糖或甙的反應存在,指示藥用大黃中含多量結合蒽醌衍生物(甙類)此種現象是符合於分析結果的(表 1)。惟圖 1 和 2 在日光或紫外光下所觀察出的外形,雖不相同,但因各色層顏色區別不顯明,供二種大黃檢識用尙有困難。土大黃的色層譜(圖 3)分層更多,各層的顏色區別亦不太顯著,惟在紫外光線照射下,其最下的色層,現藍

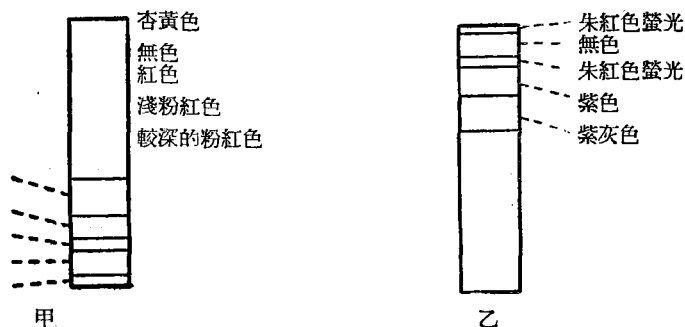


圖 4. 掌葉大黃的色層譜(氯仿為溶劑,並以氯仿 50 毫升沖洗)

甲, 日光下

乙, 紫外光

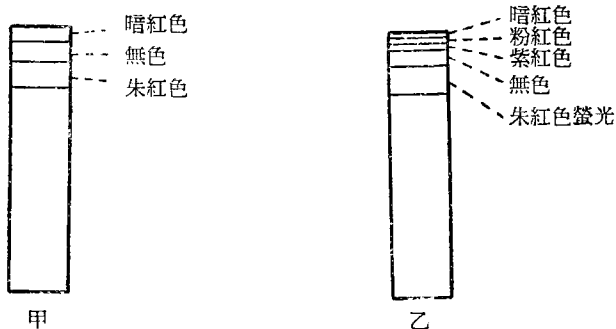


圖 5. 藥用大黃的色層譜(氯仿爲溶劑, 並以氯仿 50 毫升沖洗)
甲, 日光下 乙, 紫外光下

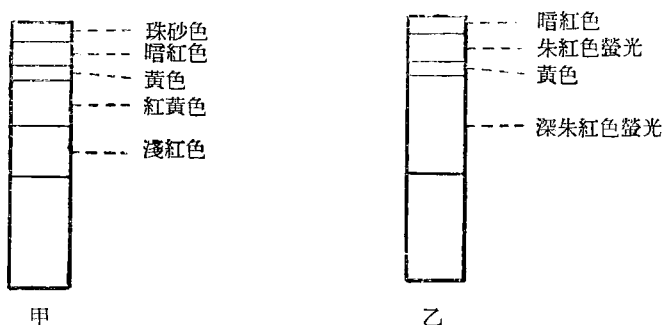


圖 6. 土大黃的色層譜(氯仿爲溶劑, 並以 50 毫升氯仿沖洗)
甲, 日光下 乙, 紫外光下

色螢光, 是掌葉大黃或藥用大黃所沒有的, 這可能由於土大黃中含有土大黃素 (Rhaponticin) (土大黃素在紫外光下現藍色螢光) 的結果。

大黃的氯仿提取液中, 只能包含樣品中游離蒽醌衍生物, 因此所做成的色層譜, 分層簡單, 紅色層的面積亦小, 而藥用大黃的色層譜 (圖 5) 較掌葉大黃 (圖 4) 更簡單, 此現象亦是和分析結果一致的。

應用作者^[9]前報告的方法, 同樣亦製成了三種大黃的紙上吸附色層譜, 於紫外光下觀察, 能得到顯著的區別。其結果如圖 7。

掌葉大黃的紙上吸附色層譜(紫外光下)(圖 7 甲)分層簡單, 而藥用大黃(圖 7 乙)則分層複雜, 在中心有二層較小的同心圓。第三層呈濃紫紅色, 都是掌葉大黃沒有的, 似乎可以說明藥用大黃中含蒽醌衍生物量較多, 因為紙纖維中含有氧化鋁, 能夠和蒽醌衍生物結合而產生顏色的。土大黃的紙上色層譜 (圖 7 丙) 與前二種色層譜完全不同, 其外層和中心部分, 帶有藍色螢光的現象, 可能又是由於土大黃素所產生的結果。在此種紙上吸附色層譜上雖然不能具體指出各色層中各種成分分佈的情況, 但從色層譜的外觀是能夠明顯地區別出三種大黃的。

討 論

(1) 根據分析結果，知掌葉大黃所含總蒽醌衍生物(游離和結合的)平均為 2.752%，而藥用大黃含總蒽醌衍生物則達到 4.615% 較掌葉大黃約多 40% 左右，但在掌葉大黃中致瀉效用的結合大黃酸和其類似物佔全蒽醌衍生物的含量可達 57.53%，而在藥用大黃中僅有 35.10%，雖然如此，在二種大黃中實際所含有效成分的量，從生藥本身重量計算，仍是幾乎相等的。不過大黃中除結合大黃酸和其類似物以外的其他蒽醌衍生物存在量的多寡，是否能影響大黃的藥理作用或副作用，以及其中鞣質含量的影響，均仍可能是決定二種大黃品質的問題，從我們分析結果，知道二種不同品種大黃中致瀉的有效成分的含量，幾乎是相等的。

(2) 前人^[3,4]對我國大黃亦曾有些分析報告，惟所用樣品均未指明其確實品種，不容易和我們的結果進行比較。

(3) 用碳酸鎂和氧化鋁混合物(3:1)為吸附劑，酒精為溶劑，所做成三種大黃的色層譜，在日光或紫外光下觀察都似乎有所區別，色層的多寡亦各不相同，惟色層與色層間的顏色區別不够顯著，供三種大黃識別用尚嫌不足。但從掌葉大黃和藥用大黃的色層譜外形，以及各色層的 Molish 氏反應(檢驗糖或甙)和 Bornträger 氏反應(檢驗蒽醌衍生物)的檢驗結果，是能够符合於分析結果而說明分析結果是合理的，亦即從此等大黃色層譜情況的觀察，能初步指示各種大黃中蒽醌類衍生物含量以及存在的狀態。

(4) 用碳酸鎂和氧化鋁的混合物(3:1)為吸附劑，氯仿為溶劑所製成的三種大黃的色層譜，外表上是有顯著區別的。由於大黃的氯仿浸出液中只含有游離的蒽醌衍生物，所以根據色層譜的面積，基本上與分析結果仍是相符合的。

(5) 三種大黃的紙上吸附色層譜，在紫外光線下觀察，能够給予極明顯的區別，雖樣品為量很微，亦能給予圓滿的結果，加以方法簡便，尚不失為區別三種大黃的一種可用方法。

總 結

(1) 本文報告了掌葉大黃和藥用大黃中致瀉有效成分的含量，它們的含量是幾乎相等的。

(2) 研究了掌葉大黃、藥用大黃和土大黃(台黃)的色層譜,其中用碳酸鎂和氧化鋁混合物(3:1)爲吸附劑。酒精或氯仿爲溶劑,所得的色層譜的外觀和性質尙能和分析結果符合,而說明分析結果是合理的。

(3) 製成了上述三種大黃的紙上吸附色層譜,能供它們間的識別用。

謝誌: 本試驗所用土大黃(台黃)由中央衛生研究院周夢白同志贈給,特此誌謝。

參 考 文 獻

- [1] 樓之岑,生藥學,上册,1955,35頁,人民衛生出版社。
- [2] Fairbairn, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1949, **1**, 687.
- [3] Fairbairn, 樓之岑, *ibid*, 1951, **3**, 93.
- [4] Shibata & Takido, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1952, **72**, 1311.
- [5] Fischer & Buchegger, *Pharm. Zentralhalle*, 1950, **89**, 261.
- [6] 林啓壽、張如意、胡素瑜, *藥學學報*, 1954, **2**, 39.
- [7] 林啓壽,色層分離法及其在藥學上的應用,人民衛生出版社, 1955年。
- [8] MacMorran, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1950, **2**, 773.
- [9] 林啓壽、薛愚、韓桂秋, *藥學學報*, 1954, **2**, 113.

THE APPLICATIONS OF CHROMATOGRAPHY IN THE STUDY OF CHINESE DRUGS

Part III. Rheum

LING CHI-SHAU AND TIEN CHEN
(School of pharmacy, Peking Medical College)

ABSTRACT

(1) In the two species of Chinese rhubarb, *Rheum palmatum* L. and *R. officinale* Baill., the content of combined rhein-like compound responsible for the purgative action of the rhubarb as reported by Fairbairn and Lou^[3] are presented.

(2) The adsorption chromatograms of the two Chinese rhubarbs described above and a third so called Tu Ta-Huang are studied using a mixture of heavy magnesium carbonate and alumina (3:1) as adsorbent and 95% alcohol or chloroform as solvent.

(3) Paper adsorption chromatograms are also given for three different species of Chinese rhubarb. The differentiation made between the three rhubarbs from these chromatograms could be used to identify them with satisfactory results.