



中药现代研究 与临床应用

主编 阴健

(2)

中医古籍出版社





数据加载失败，请稍后重试！

中药现代研究与临床应用

Ⅱ

主审 肖培根

主编 阴 健

中医古籍出版社

(京)新登字 027 号

责任编辑 徐岩春
版式设计 李洪瑞
法律顾问 大成律师事务所
高晓峰律师

图书在版编目(CIP)数据

中药现代研究与临床应用 (Ⅱ)/阴健等编著. —北
京:中医古籍出版社,1995.8
ISBN 7-80013-633-7

I. 中… II. 阴… III. 中草药-临床应用-研究 IV.R28

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 06126 号

2V36/3402

中医古籍出版社出版 (100700 北京东直门内北新仓 18 号)

新华书店总店科技发行所发行

农业出版社印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 44 印张 1500 千字

1995 年 10 月第 1 版 1995 年 10 月第 1 次印刷 印数:0001~3000

ISBN 7-80013-633-7/R·629 定价:85.00 元

主 审

肖培根 教授

特约编审(按内容顺序排列)

化学成分	陈德昌教授	成分分析	倪坤仪教授
药理作用	李连达教授	制剂学研究	曹春林教授
炮制学研究	张世臣教授	组织培养	陈和荣教授
现代临床应用	王永炎教授	全文审订	傅景华教授

主 编

阴 健

分科主编

化学成分	鲁学照	吴 禾	赵咏丽
成分分析	丁丽霞	吴 倩	常新全
药理作用	顾海鸥	洪 纓	阴 健
制剂学研究	郭海蓉	任卫军	
炮制学研究	闫永红	林晓兰	
组织培养	陈 敏	章 菽	
现代临床应用	田海河	李庆荣	

常务编委

顾海鸥 何希荣 李宗友 刘 晔

编 委(按姓氏笔划排序)

丁丽霞	丁爱利	于 雷	王海良	孔爱英	石春宇	田海河	田建军
卢 颖	白宏杰	白世维	刘福君	刘 晔	孙 韬	闫晓军	闫晓东
闫永红	任卫军	李巧梅	李宗友	李洪瑞	李友林	李庆荣	吴 禾
何希荣	吴 倩	张硕峰	张经建	阴 健	陈世忠	陈洪波	周海燕
林晓兰	陈 敏	杨赴云	项 立	赵咏丽	洪 纓	聂凌云	秦凤华
顾海鸥	郭海蓉	章 菽	常新全	栗广辉	鲁学照		

参加编写人员

丁书凤	丁明良	王 颖	王冬梅	田 磊	任福禅	任淑琴	许稚蕊
刘洪宣	吴建新	吴玲明	张 韬	张振涛	法 宁	和 芳	赵 纳
骆淑员	姚 勇	郭宝林	徐振坤	廖 静	蓝寿梅		

编写说明

1. 本册收载目前临床最常用而且研究较深入的中药共 160 味。各药的来源系根据《中华人民共和国药典》以下简称《中国药典》1990 年版(第一部)、《中药大辞典》及全国高等中医院校统编教材。药名排列以笔划为序。
2. 每味药依次收录以下项目:(1)来源,(2)性味与归经,(3)功用与主治,(4)化学成分,(5)成分分析,(6)药理作用,(7)制剂学研究,(8)炮制学研究,(9)组织培养,(10)现代临床应用。其中动、植物来源、性味与归经、功用与主治为各药必具项目,其余七项研究不全者自然从缺。
3. 上条中第(4)项至第(10)项中所引用的文献均系国内外公开发表的文献,部分会议论文及内部资料也均转引自公开发表的文献。本书引用的文献资料截止下限一般为 1994 年。
4. 【化学成分】项中介绍的化学成分均为《中华人民共和国药典》1990 版(第一部)中规定的动、植物来源及药用部位所含的化学成分。有些药的其他药用部位或同属其他植物的化学成分研究较多的,也给予简要介绍,并作说明。
5. 【成分分析】项主要介绍该药的鉴别方法,主要成分的含量测定方法,特别着重介绍了近年发展较快的色谱和光谱测定方法等。
6. 【药理作用】项记述该药及有效成分的药理实验结果,包括药理作用及其机制、体内过程和毒副作用。在篇幅允许的情况下注意介绍药理实验中涉及的动物模型、观察指标、给药途径及剂量。
7. 【组织培养】介绍各药材原植物的组织培养研究。若来源不止一个种的,按种逐一介绍。如枸杞组织培养、宁夏枸杞组织培养。
8. 【现代临床应用】介绍各药用于现代临床各种病症的治疗,主要介绍单味药的用法及小方在临床上的应用。
9. 本书中所使用的符号及英文缩写表示如下:kg(千克),g(克),mg(毫克), μ g(微克),ng(毫微克),L(升),ml(毫升), μ l(微升), cm^2 (平方厘米),M(摩尔浓度,mol/L),nm(纳米),mm(毫米), λ (波长), λ_s (测定波长), λ_R (参比波长),LD₅₀(半数致死量),ED₅₀(半数有效量),MLD(最小致死量),MIC(最小抑制浓度),HPLC(高效液相色谱),GC(气相色谱),UV(紫外光谱),IR(红外光谱),MS(质谱),NAA(萘乙酸),BA 或 6-BA(6-苄基嘌呤),2,4-D(2,4-二氯苯氧乙酸),IAA(吲哚乙酸),KT(激动素),ZT(玉米素)。

肖 序

随着人类要回归大自然的思潮在全球的流行,天然药物及传统草药重新受到了青睐和关注。其中,中医中药由于它独特的理论体系、悠久的历史背景、丰富的药物资源以及突出的治疗效果,因而更加受到国际上的重视。最近十余年来,通过对中药的系统研究,发表了浩如烟海的文章及论著。如何能够正确并迅速地获得这方面的资料及信息,便是一个突出的难题和热点。

《中药现代研究与临床应用》的编者,面对挑战,不畏艰难,大胆实践,对常用中药的化学成分、分析方法、药理作用、制剂学和炮制研究、组织培养及现代临床应用等内容开展了大量的收集、整理和编写工作。然后经各学科的权威专家的审阅定稿,终于与广大读者见面了。

我有幸先睹,感到全书具有以下几个特点:首先是“精”,所收集的内容先从目前临床上最常用以及现代研究比较深入的中药入手,这样便可做到精选和集中,具有很大的实用价值。其次是“新”,全书网罗了近十年来在中药研究方面的最新成果,因而能帮助广大读者迅速掌握这些研究成果及最新的研究动向。最后则是“全”,编者通过与美国化学文摘计算机的联机检索,使对目前国内外常用中药的研究,基本上均能比较完整地收集并反映在全书之中。

因此,我感到全书确实可以对中药的科研、教学、临床、生产、管理、外贸等各个方面起到很好的参考作用。我也愿意借此机会向广大的中医药工作者、医药大专院校师生们慎重地推荐这样的一部好书。

中国医学科学院药用植物资源开发研究所 所长
世界卫生组织传统医学合作中心 主任

肖培根 教授

1993年3月16日

姜 序

中药学是我们的祖先在长期同疾病作斗争中,积累起来的经验总结和智慧结晶,对我国的民族生存繁衍作出了巨大的贡献。随着科学技术的进步,中药学也在不断地发展提高。我国的医药科技工作者运用现代科技方法和手段,对之开展了广泛的研究,不断开拓新功效,阐明防治疾病的物质基础和作用原理,极大地深化了对中药的认识。

中药学,作为一门科学,同其他自然科学一样,都是通过继承—开拓—总结—提高而发展的。适时地将中药研究开拓的结果予以汇集总结,对中药的发展具有重要的意义。本书的编者有鉴于此,抱着为中药学发展作贡献的强烈愿望,在工作之余,广搜文献,分析改证,去芜存菁,锲而不舍,编著了是书,精神可钦。

这本书有三个特点:一是编者都系从事中药科研教学的专业工作者;二是资料搜集全而新;三是取材严谨。这些特点,使得本书具有较强的科学性和较高的实用性。

目前,我国的医药事业正处在重大转折和新的起飞点上。从1993年1月1日起,我国实行了药品专利。药品专利的实施,必将有力促进和提高我国的新药创制水平和能力。对于中药研究来说,也是一个巨大的推动。《中药现代研究与临床应用》一书的出版,既可为中药新药、包括有效成分制剂、有效部位制剂、新的复方制剂等的创制提供丰富的资料,也可为创制新的化学实体药物提供信息、来源、借鉴。愿本书的面世,为我国医药事业的发展、为中药研究的深入出一份力。

中国中医研究院中药研究所 所长
世界卫生组织传统医学合作中心 主任

姜廷良 研究员

1993年4月

前 言

中药学是在中医临床实践基础上总结出来的防病治病的实用科学。中药学和其他自然科学一样,在实践的基础上不断丰富和发展,不仅临床实践为中药学发展起到了重要的推动作用,而且中药的实验研究对中药学的发展也起着重要的作用。在古代我国一些医药学家对药物制造技术,药物的某些性质进行过初步的实验研究,对一些药物的理化性质的认识,在当时居于世界的前列。许多药物制造技术与炼丹术有关。例如《周易参同契》记载:“河上姤女,灵而最神,得火则飞,不见埃尘……欲将制之,黄芽为根。”阐明水银(河上姤女)具有挥发性,用其挥发性与硫黄(黄芽)反应,即生成丹砂(即硫化汞)。另外书中对金、水银、铅等物质所获得的化学知识,可以说是我国制药化学之肇端。又如葛洪在《抱朴子·内篇》中记载了不少烧丹炼汞的实验,炼丹设备和丹方等化学知识都是通过实验而获得的。在《苏沈良方》中所列小便中炼“秋石”法,有阴、阳两种炼法,有人认为这就是我国古代提炼“激素”的开始,其年代比西方早很多年。不过以上这些实验由于受到历史水平的限制,没有形成系统的实验科学,但在当时还是难能可贵的。

自十九世纪末,二十世纪初,随着“西学东渐”之风的兴盛,采用生药、化学、药理等方法对中药的实验研究越来越广泛。例如从麻黄中提取得到麻黄素,并认为麻黄素是麻黄“止咳平喘”的有效成分。从常山中分离出抗疟有效成分常山碱,对抗疟药的研究和发展有重要意义。自本世纪二十年代至四十年代末所进行的药学实验研究,围绕着中药进行了大量的工作,当时用实验方法研究的中药有数十种之多,并总结出多种学术专著出版。由于历史条件的限制,许多研究工作还不够深入,但这些工作为建国以后的研究打下了坚实的基础。

建国以后,随着政府的大力提倡和支持,中药事业得到了空前的发展,通过对单味药的系统研究,阐明了许多药物的主要有效成分及作用机制。而且发现一些中药的多方面功效与其所含的不同类型的化学成分有密切的关系。例如甘草中的甘草酸和黄酮就分别与其解毒和抗溃疡作用有关。又如乌头碱类成分一直不能完全说明附子的“回阳救逆”作用,而活性极强的去甲乌药碱的发现则很好说明了这种作用。因此中药的多方面功效与其复杂的化学成分之间有一定的关系。通过研究还发现有些作用类似的不同中药有相同的化学成分,例如具有“温里”作用的附子、干姜、吴茱萸、丁香等都含有去甲乌药碱,说明去甲乌药碱与某些中药的“温里”作用有密切关系。另外,药物之间的相互关系还体现在配伍之后对药效发生了影响,例如芍药甘草汤中芍药与甘草配伍后升高了甘草次酸的血液浓度,说明芍药影响了甘草次酸的体内过程。又如白虎加人参汤中人参能促进知母的降血糖作用。用实验方法阐明复方的作用机理有一定的合理性。

从以上研究结果可以看出,中药不同于一般的植物药,中药有独特理论体系和临床用药方法,因此对中药进行现代研究,应该与中医药理论、中医药古籍文献以及中医临床实践密切联系起来,真正做到在继承中求发展。例如从“失笑散”对心血管的明显疗效中,人们受到启发,从蒲黄中筛选出降低血清胆固醇和甘油三酯的有效成分;从治疗慢性粒细胞性白血病的当归芦荟丸中通过拆方分析得到了有效成分鞣玉红;另外从“青蒿截疟”的传统用法中受到启发,发现新型抗疟药青蒿素。再有,中医临床使用五味子烤熟或制成蜜丸治疗肝炎,有明显的降转氨酶作用,借鉴这一用法发现了具有保肝作用的中间体联苯双酯。从以上例子可以看出,进行中药的现代研究与中医药理论、中医药古籍文献和中医临床实践密切结合,对新药的开发将会起到事半功倍的作用。

从中药中提取的天然有效成分并不一定是理想的治疗药物,对动植物有效成分进行结构改造、半合成和合成,筛选出疗效更高、毒性更小的化合物才能给人们提供最理想的药物。例如青蒿素是治疗疟疾的特效药,但还存在用量偏大,复发率较高的缺点,将青蒿素改造成双氢青蒿素、青蒿酯钠,其抗疟作用比青蒿素明显增强。从秋水仙中得到了秋水仙碱,通过结构改造得到秋水仙酰胺,抗癌作用不变,而毒性大大降低。因此,通过结构改造发现了许多疗效高、毒副作用小的有效成分,而且这些新药比某些天然成分更具有优越性。还有一点需要引起重视的是,近年药用植物组织培养技术发展很快,国内外对此进行了大量的研究。如通过组织培养生产出高产植株;通过细胞悬浮、发酵培养进行有效成分的生产等。这些研究工作,对发现新的有效成分,培养出成本高、难于种植的药用植物的代用品起到了不可估量的作用,但如何把组织培养的药材与临床实际用药结合起来,也将是今后研究的一个新课题。

与国外相比,国内对一些中药的应用研究特别是剂型开发偏显不足。例如,在国外甘草制剂很多,其有效成分甘草酸(铵盐、钠盐)、甘草次酸、去甘草酸部分、甘草总黄酮均有制剂,并已发展成临床应用的药物。又如具有“滋补强壮”作用的人参在国外应用广泛,除药用外,在化妆品中用于皮肤和头发的营养剂等,国际市场对人参需求量很大,但至今主要由韩国等国供应,我国人参产品尚缺乏竞争力。但可以相信,随着经济实力的增强和技术的不断发展,我国在这方面会不断赶上。

总之,对单味中药进行系统的实验研究,需要如化学、分析、制药、基础医学、临床医学以及植物学、组织培养、基因工程等多学科密切配合,这种跨学科的研究使人们对中药的认识大大地深化了。把现代科学方法与传统中医药理论相结合,这一研究思路已在对蒲黄、五味子、青蒿、青黛等药的研究中取得了丰硕的成果,也是对这种研究方法充分的肯定,并为今后新药研究提供了有益的借鉴。

建国四十年来,我国的中药现代研究取得了大量的成果,这些成果均散在发表于数以百种的期刊文献中,其中较为全面总结的有《中药大辞典》(引用的研究资料截止至1972年)。而近二十年来,中药的现代研究发展迅速,亟需重新进行较全面的总结,为进一步的研究提供完善的基础资料。抱着这一目的,本书的编者在第一册的基础上,另选临床常用中药一百六十种,对其多学科研究成果的文献资料进行了系统的搜集、归纳、整理,并进行了综述,其中部分资料是通过与国外权威检索机构联机得到的。这样就使本书具有资料新、全、可靠等特点。有一点特别需要说明的是,由于中药原植物研究和中药单味药传统用法在一般书中都有较为详细的介绍,本书受篇幅所限,未收载原植物研究。

对常用中药研究成果进行总结是一项工作量很大,而且极其艰苦的工作,全体编者团结一致,密切协作,付出了大量的心血和劳动,现在终于完成此书并将与读者见面了。如果本书能为中医药工作者提供一些参考,这将是我们的最大欣慰。我们真诚希望广大读者对本书提出宝贵意见,以便及时改正其中的缺点和错误,使之不断完善。最后让我们感谢中国中医研究院中药研究所原思通、王孝涛、刘美兰、岳凤先、倪慕云、杨立新等专家及北京中医药大学各位专家对本书的部分章节给予的热心指导和帮助。

编 者

目 录

1 丁香	(1)	41 龙眼肉	(115)
2 八角茴香	(9)	42 仙茅	(116)
3 儿茶	(10)	43 冬瓜皮	(118)
4 三棱	(14)	44 白及	(118)
5 土鳖虫	(17)	45 白茅根	(122)
6 大蓟	(19)	46 白前	(123)
7 大腹皮	(21)	47 白薇	(123)
8 山豆根	(22)	48 白薇	(124)
9 川木通	(26)	49 玄参	(125)
10 川楝子	(27)	50 半枝莲	(128)
11 女贞子	(30)	51 地龙	(129)
12 小茴香	(36)	52 地榆	(135)
13 小蓟	(39)	53 芒硝	(139)
14 马齿苋	(41)	54 西红花	(140)
15 马勃	(46)	55 百合	(143)
16 木瓜	(47)	56 百部	(145)
17 瓦楞子	(49)	57 肉豆蔻	(147)
18 王不留行	(50)	58 肉桂	(152)
19 五加皮	(53)	59 竹茹	(159)
20 五灵脂	(55)	60 朱砂	(160)
21 五倍子	(57)	61 血余炭	(166)
22 车前子	(60)	62 合欢皮(合欢花)	(167)
23 太子参	(64)	63 灯心草	(168)
24 牛蒡子	(66)	64 麦冬	(170)
25 升麻	(69)	65 麦芽	(178)
26 乌药	(72)	66 芫花	(180)
27 乌梢蛇	(73)	67 芥子	(186)
28 乌梅	(75)	68 苍耳子	(189)
29 月季花	(80)	69 芦根	(191)
30 火麻仁	(80)	70 苏合香	(192)
31 巴戟天	(83)	71 牡荆叶(牡荆油)	(194)
32 水牛角	(85)	72 佛手	(198)
33 水蛭	(88)	73 谷精草	(200)
34 艾叶	(93)	74 辛夷	(200)
35 玉竹	(97)	75 鳖甲	(203)
36 甘遂	(99)	76 沙苑子	(205)
37 石韦	(104)	77 沉香	(208)
38 石决明	(106)	78 诃子	(209)
39 石菖蒲	(107)	79 阿胶	(212)
40 石斛	(112)	80 阿魏	(215)

81 忍冬藤	(217)	124 浮萍	(321)
82 鸡血藤	(218)	125 益智	(322)
83 枇杷叶	(219)	126 娑罗子	(325)
84 苦楝皮	(221)	127 桑叶	(326)
85 苘麻子	(224)	128 桑寄生	(327)
86 昆布	(224)	129 通草	(329)
87 使君子	(227)	130 菟丝子	(330)
88 侧柏叶	(229)	131 黄精	(332)
89 佩兰	(231)	132 银柴胡	(335)
90 金樱子	(232)	133 旋覆花	(336)
91 泽兰	(234)	134 商陆	(338)
92 泽泻	(235)	135 淡竹叶	(344)
93 降香	(239)	136 密蒙花	(345)
94 珍珠母	(240)	137 续断	(346)
95 柏子仁	(243)	138 款冬花	(347)
96 胡黄连	(244)	139 葶苈子	(349)
97 胡椒	(245)	140 篇蓄	(350)
98 南沙参	(248)	141 紫花地丁	(352)
99 茜草	(249)	142 紫菀	(353)
100 萆薢	(252)	143 蛤壳	(355)
101 萆澄茄	(256)	144 黑芝麻	(355)
102 草乌	(258)	145 番泻叶	(356)
103 茺蔚子	(264)	146 槐花(槐角)	(361)
104 荔枝核	(265)	147 蒲公英	(368)
105 牵牛子	(266)	148 蜈蚣	(370)
106 威灵仙	(268)	149 蜂蜜	(372)
107 骨碎补	(271)	150 榧子	(373)
108 香附	(273)	151 蔓荆子	(373)
109 香橼	(276)	152 磁石	(375)
110 洋地黄叶	(277)	153 蝉蜕	(378)
111 前胡	(283)	154 罂粟壳	(379)
112 络石藤	(286)	155 漏芦	(383)
113 桔梗	(287)	156 墨旱莲	(385)
114 桃仁	(291)	157 薤白	(386)
115 莲子(莲子心,莲须)	(298)	158 薏苡仁	(388)
116 莪术	(302)	159 藁本	(392)
117 夏枯草	(307)	160 瞿麦	(394)
118 鸭跖草	(310)		
119 射干	(310)	附录	
120 徐长卿	(313)	中文药名索引	(396)
121 高良姜	(316)	拉丁学名索引	(401)
122 海金沙	(318)	本卷化学成分索引	(406)
123 海螵蛸	(319)		

丁香

【来源】 本品为桃金娘科植物丁香 *Eugenia caryophyllata* Thunb. 的干燥花蕾。当花蕾由绿色转红时采摘，晒干。

【性味与归经】 辛，温。归脾、胃、肺、肾经。

【功能与主治】 温中降逆，补肾助阳。用于脾胃虚寒，呃逆呕吐，食少吐泻，心腹冷痛，肾虚阳痿。

【化学成分】 丁香中的主要产物为挥发油和色原酮类化合物，其它还含有三萜和黄酮等。

1. 挥发油 丁香中主要成分为挥发油，且丁香酚[eugenol]占总挥发油的78~98%，其它还有丁香酚乙酸酯[acetyl eugenol=eugenol acetate]，石竹烯[β -caryophyllene]，甲基戊基甲酮[methyl amyl ketone]，甲基正庚基甲酮[methyl n-heptyl ketone]，糠醛[furfural=furfurol]，香草醛[vanillin]^[1]。水杨酸甲酯[methyl salicylate]，葎草烯[α -humulene]，苯甲醛[benzaldehyde]，苜醇，间甲氧基苯甲酯，醋酸苜酯，胡椒酚[chavicol]， α -衣兰烯[α -ylangene]，丁香酮[eugenone]， α -葎草烯环氧化物[α -humulene epoxide]，石竹烯氧化物[β -caryophyllene oxide]等^[2]。

2. 色原酮类化合物 番樱桃素[eugenin]，番樱桃素亭[eugenitin]，异番樱桃素亭[isoeugenitin]，异番樱桃酚[isoeugenitol]等^[3]。

3. 其它 黄酮类化合物如山柰酚[kaempferol]和鼠李素[rhamnetin]^[3]；齐墩果酸[oleanolic acid]^[3]；和新的鞣花丹宁—丁香英[eugeniin]^[4]等。

【成分分析】

1. 成分鉴别

(1) 薄层色谱法

①取样品粉末0.5g，加乙醚5ml，振摇数分钟，滤过，滤液作为供试品溶液。另取丁香酚(eugenol)对照品，加乙醚制成每1ml中含16mg的溶液，作为对照品溶液。吸取上述两种溶液各5 μ l，分别点于同一硅胶G板上，以乙酸乙酯-石油醚(1:9)为展开剂，展开，取出，晾干，喷以5%香草醛硫酸液，于105℃烘干，供试品在与对照品相对应的位置上，显相同的黄色或黄褐色斑点^[1]。

②取样品粉末适量，按常法提取挥发油，挥发油用乙醚稀释后，点于硅胶G板上，以环己烷-乙酸甲酯(5:1)或环己烷-苯-丙酮(12:8:0.2)为展开剂，展开后，喷以5%香草醛浓硫酸液或3%三氯化铁乙醇液显色^[1]。

③取样品粉末适量，按常法提取挥发油，点于硅胶G板上，以己烷或己烷-乙酸乙酯(85:15)为展开剂，展开后，用5%香草醛硫酸液显色。以丁香酚为

对照品^[1]。

④取样品粉末适量，按常法提取挥发油，点于硅胶G板上，以(Ⅰ)正己烷-氯仿(3:2)、(Ⅱ)正己烷-乙酸乙酯(17:3)或(Ⅲ)苯-乙酸乙酯(1:1)为展开剂，展距15cm，喷以香草醛浓硫酸液，(Ⅰ)于105℃烘烤10分钟显色，(Ⅱ)放置15分钟显色^[1]。

⑤样品点在浸有二甲基甲酰胺-丙酮(1:3)的硅胶G薄层(60℃干燥)上，用己烷-乙酸乙酯(17:3)或环己烷-乙酸乙酯(5:1)展开，可使丁香酚与异丁香酚分开。或喷0.5%香草醛或茴香醛的硫酸液而检出(喷后薄板在105℃加热15分钟)^[2]。

⑥硅胶G25g与12.5%磷酸银溶液70ml混合，铺成0.3mm的薄层60℃活化30分钟，用含1%甲醇的苯展开后，喷香草醛试剂，在140℃加热而检出^[3]。

⑦样品5~10 μ g点在硅胶F₂₅₄薄层上，用正己烷-氯仿(3:2)展开剂展开后，喷下列显色剂^[4]：

a. CNTNF——9-二氰次甲基-2,4,7-三硝基芴2g溶于丙酮100ml，用前制备。

b. TNB——1,3,5-三硝基苯2g溶于丙酮100ml，用前制备。

c. DPPH——2,2-二苯基-1-苦基肼15mg溶于25ml氯仿，喷后立即将板于110℃加热5~10分钟。

d. Gibb试剂——2,6-二溴醌氯胺0.4g溶于甲醇100ml。喷后，薄板在氨气中熏。

e. 香草醛-硫酸——香草醛1g溶于100ml硫酸。

f. 浓硫酸

g. 呋喃-硫酸——20%呋喃溶于62.5%硫酸。喷后薄板在110℃~120℃加热15~30分钟。

h. 变色酸试剂——浓硫酸15ml慢慢加到含变色酸1g的15ml水中。喷后薄板在110~120℃加热15~20分钟。

i. 三氯化铋-五氯化铋试剂——25%三氯化铋氯仿液与20%五氯化铋氯仿液等量混合。

j. NBDF——对硝基偶氮氟硼酸盐1g溶于丙酮100ml。喷后薄层再喷0.1mol/L氢氧化钾甲醇溶液。

丁香酚与以上各显色剂可显各种颜色而检出。

(2) 气相色谱法

层析柱长3m，内径4mm，柱温180℃或200℃，Shimalite B(30~60目)为担体，涂有30%沥青为固定相，用氮气为流动相，流速为60ml/min可检出丁香酚^[5]。

(3) 纸层析^[6]

样品点在 Schleicher 或 Schiill No. 2045b 纸上，用含10%水的正丙醇或正丁醇展开，显色剂为醋酸2-萘胺。此法很灵敏，0.05mg 丁香酚(橙色点)、0.01mg 异丁香酚(黄色点)即可检出。

(4) 颜色反应^[7]

丁香的乙醚提取液稀释后,加浓硫酸显红色。

2. 含量测定

丁香酚(eugenol)的测定:

(1) 紫外分光光度法

丁香油或制剂中丁香酚的测定:

①丁香油 0.08g 与 95%乙醇 25ml 混合,取 5ml,用乙醇稀释至 50ml。吸取此液 10ml 两份,分别注入 50ml 容量瓶中(一瓶加有 5ml 1mol/L 氢氧化钾乙醇溶液),用乙醇稀释至刻度,在波长 296nm 测吸收度^[8](以不含碱的溶液作空白)。

②取丁香油或制剂 60mg 与 1mol/L 氢氧化钠溶液 3ml 及乙醇 15ml 混合,振摇 5 分钟,在沸水浴上加热 15 分钟,时时振摇,放冷,用乙醇稀释至 250ml,吸取此液 10ml 两份,1 份加 1mol/L 氢氧化钠溶液 1ml,用水稀释至 100ml(另一份加 0.1mol/L 硫酸溶液 2ml 并稀释至 100ml,作为空白)。在波长 296nm 测碱溶液的吸光度^[9]。

(2) 红外光谱法

丁香酚(eugenol)及邻丁香酚的测定^[10]:

丁香酚及邻丁香酚的最大吸收分别在 1078cm^{-1} 及 1150cm^{-1} ,可分别作丁香酚及邻丁香酚的定量。

(3) 比色法

丁香或油中丁香酚的测定:

① 3,5-二氯-对-苯醌-氯亚胺法^[11]

丁香油 1ml 溶于异丙醇 5ml,加 pH8.6 的磷酸盐缓冲液 2ml 及试剂(0.05% 3,5-二氯-对-苯醌-氯亚胺的异丙醇溶液)1ml,混匀,5 分钟后颜色最深,再放 15 分钟,在波长 635nm 测吸收度。

② 二甲基-对-苯二胺法^[12]

取丁香油 500mg 置分液漏斗中,加 5%氢氧化钠溶液 10ml 及乙醚 10ml,振摇 10 分钟,静置,分出醚层;水层用稀硫酸酸化,用乙醚振摇提取丁香酚,醚提取液减压蒸干,残渣用 0.5%乙醇溶解并稀释至 1 升。取此液 20ml,用 0.5%乙醇稀释至 100ml,吸取 2ml 置具塞试管中,加 pH8.0 Sørensen 磷酸盐缓冲液(1/15mol/L 磷酸氢二钠溶液 9.5ml 与 1/15mol/L 磷酸二氢钾溶液 0.5ml 混匀)2ml 及 0.05%盐酸二甲基-对-苯二胺溶液 0.5ml 及异丁醇 3ml 混匀,加 0.02%次氯酸钠溶液 0.2ml,剧烈振摇 5 分钟,室温放置 5 分钟,分出异丁醇层于试管中,加无水乙醇 0.2ml,在 610nm 测吸收度,用蒸馏水同样操作为空白。

③ 偶氮磺胺酸法^[13]

样品的二甲基甲酰胺溶液(含丁香酚 50~100mg)分次加入离子交换柱(10g 弱碱性阴离子交换树脂 Amberlite IR-45,用水湿润装柱,用 50ml 4%碳酸钠溶液再生,用水洗柱,再用 30ml 二甲基甲酰胺洗,除去水)中,用二甲基甲酰胺洗,收集洗脱液 100ml 于容量瓶中,摇匀,用偶氮磺胺酸试剂(F.

Feigl, Spot tests in Organic analysis, 5th ed, P. 308, 1956)显色,即取 3ml 亚硝酸钠溶液加 3ml 磺胺酸溶液、0.1ml 样品溶液及 3ml 碳酸氢钠溶液,15 分钟后在 500nm 测定吸收值。

④ 三氯化铁-铁氰化钾法^[14]

丁香粉 250mg 置于 250ml 广口瓶中,加水 25ml 进行水蒸气蒸馏,收集馏出液 150~175ml,加水使成 200ml。取此液 100ml 入比色管中,加 25 滴试剂(0.074%三氯化铁液与 0.1%铁氰化钾液等量混合),另一比色管放 100ml 丁香酚溶液(20mg/100ml),加 25 滴试剂作为对照,放置 15 分钟后比色测定。

(4) 容量法

① 丁香及制剂中丁香酚的测定^[15]

此法测甲氧基:取制剂样品 2~50mg,与酚 0.5g,碘化钾 2~4g 及磷酸 4ml 混合,在二氧化碳中于 150℃加热 1.5 小时,产生碘代甲烷,于二氧化碳中蒸馏出,吸收于 10ml 溴液(醋酸钾 10g 溶于冰醋酸 100ml 中,加溴 4ml)中,加 25%醋酸钠溶液 10ml,混匀,用水 100ml 稀释,多余的溴用 3 滴甲酸破坏,溶液无色,加 1mol/L 硫酸溶液 10ml 酸化,加碘化钾 1g,5 分钟后用 0.25mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定所放出的碘,淀粉作指示剂。

② 丁香中丁香酚的测定^[16]

a. 游离丁香酚的测定:

丁香粉 0.3~0.4g 加水 150ml,蒸馏,收集蒸馏液 125ml,用氯化钠饱和,用石油醚(40~60℃)提取 3 次,合并提取液(≈50ml),用 10%氢氧化钾溶液 15、5、5ml 提取,合并碱提取液,用石油醚洗,提取液转入碘瓶中,加热除去溶剂,放冷,加 0.2N 碘-碘化钾溶液 25ml,放置 30 分钟,用硫代硫酸钠溶液滴定。

b. 总丁香酚的测定:

将上述蒸馏液的石油醚提取液用 25ml 10%氢氧化钾溶液振摇 5 分钟,蒸去石油醚,再在蒸气浴上加热 1 小时(乙酰丁香酚皂化成丁香酚),放冷,用石油醚 25、10、10ml 提取,合并提取液,用 10%氢氧化钾溶液洗,同上滴定。

③ 丁香油中丁香酚的测定^[17]

油 1g 于具塞玻瓶中,加 3%氢氧化钠溶液 25ml,振摇(如丁香酚含量高,则油可完全溶解,否则液体变成混浊),加溴化钠 22g,振摇 5 分钟,放置 30 分钟,时时振摇,用干滤纸过滤,取滤液 20ml,用 0.5 或 0.2mol/L 盐酸溶液滴定,甲基橙为指示剂,滴定至近终点时加一层乙醚以除去混浊。

(5) 临界溶液温度法

丁香油中游离及总丁香酚的测定^[18]:

取样品(5~10mg)置于毛细管中与适当的参考液体如丙二醇,乙二醇或液体石蜡混合,在 Kofler 微量熔点测定器中测定弯液面消失时的温度。样品

中丁香酚的含量可用校正曲线计算。此测定仅用 15 分钟,误差 $\pm 0.45\%$ 。

(6) 重量法

丁香油中丁香酚的测定^[19]

取丁香油 1.5g,加 5%碳酸钠溶液 20ml,在水浴上加热 15 分钟,冷却,用 20ml 低沸点石油醚振荡,分去石油醚。丁香酚钠盐置于带塞量筒中,用 5%碳酸钠溶液稀释至 30ml,再用硫酸盐及戊烷的混合液分解,吸出一定量置已知重量的称量瓶中,蒸去溶剂,称重。

(7) 气相色谱法^[20]

① 仪器:日本岛津 GC-9A 型气相色谱仪,C-R3A 数据处理机

② 气相色谱条件:固定相 OV-17 20%,担体 Chromosorb W(AW-DMCS)玻璃柱 2m $\times$ 3.2mm;柱温:170℃;检测器:FID;气化温度:200℃;流速:氮气,40ml/min;氢气:40ml/min;空气,400ml/min;纸速 5mm/min;量程:10²;衰减:2⁷;进样量:0.5 μ l。

③ 样品分析

样品中所得挥发油用无水硫酸钠干燥后,精密称取样品中挥发油约 150mg 与水杨酸甲酯 100mg,置 10ml 量瓶中,加无水乙醇至刻度,摇匀,进样 0.5 μ l,记录色谱图。

平均回收率为 100.1%。

【药理作用】

1. 对消化系统的作用 丁香能暖胃散寒,善于降逆,为中医治疗胃寒呕吐呃逆之要药。研究表明,丁香水煎剂 10、20g/kg 皮下注射能显著抑制小鼠胃排空^[1]。丁香水提物和乙醚提取物对小鼠胃肠推进运动无影响。但 20g/kg 水提物灌胃给药能显著减少番泻叶引起的小鼠腹泻次数,而 0.3ml/kg 醚提取物能显著抑制蓖麻油引起的小鼠腹泻次数^[2,3]。丁香水提液对离体家兔空肠自发收缩活动有显著抑制作用,并随浓度的增大而增加^[4]。对乙酰胆碱、毒扁豆碱和烟碱兴奋兔离体空肠活动和组胺兴奋豚鼠离体肠管活动的作用均有明显对抗作用,推测其抑制肠管活动与胆碱能神经活动无关,而有抗胆碱和抗组胺样作用。丁香水提液还能抑制酚妥拉明和利血平所致的离体兔空肠活动,推测其抑制肠管活动的作用与肾上腺素能神经及 α 受体关系不大^[4]。

丁香水浸出液有刺激胃酸和胃蛋白酶分泌的作用,但作用与乙酰胆碱不同,丁香浸出液刺激分泌的胃液酸度高,消化力强,而乙酰胆碱刺激分泌的胃液则酸度很低,消化力弱。但丁香刺激胃液分泌的作用可被静脉注射阿托品所抑制,推测丁香刺激胃液分泌的作用似与胆碱能神经参与有关^[5]。丁香酚(eugenol)乳剂亦可使胃粘液分泌显著增加,而酸度不增加。丁香油的作用稍弱。连续应用则可使粘液耗竭,仅分泌非粘液性的渗出物^[6]。

· 丁香水提物 10、20g/kg 灌胃,能显著抑制小鼠

应激性溃疡和 0.6N 盐酸所致大鼠胃溃疡的发生。乙醚提取物 0.08、0.15ml/kg 灌胃能显著抑制盐酸所致大鼠胃溃疡,0.3ml/kg 还能抑制消炎痛诱发的小鼠胃溃疡。水提物和醚提取物对大鼠幽门结扎性溃疡均无效。丁香水提物 10、20g/kg、醚提取物 0.08、0.15ml/kg 十二指肠给药均能明显促进麻醉大鼠的胆汁分泌。但对 CCl₄ 诱发的急性肝损伤大鼠 SGPT 和 SGOT 升高没有影响^[3]。丁香苦苷(Syringopicroside)为紫丁香(*Syringa oblata* Lindl.)叶中的成分,200mg/kg 静脉注射,400、800mg/kg 十二指肠给药,均能显著促进大鼠的胆汁分泌,并以静脉给药作用较强。给家兔静脉注射丁香苦苷 100mg/kg 亦有显著的利胆作用。丁香苦苷 50mg/kg 给正常大鼠灌胃或 400mg/kg 给四氯化碳肝损伤大鼠静脉注射,均未见有利胆作用。丁香苦苷对离体豚鼠胆囊平滑肌无影响^[7]。

2. 镇痛作用 丁香水提物 10、20g/kg,乙醚提取物 0.15、0.3ml/kg 灌胃均能明显减少乙酸引起的小鼠扭体反应次数,并明显延长热痛反应潜伏期^[2,8]。对酒石酸锑钾所致小鼠扭体反应次数,丁香水提物也有显著抑制作用^[8]。甲基丁香酚(methyl eugenol)90、150mg/kg 腹腔注射对热痛反应潜伏期有明显延长作用^[9]。贺兰山丁香(*Syringa pinnatifolia* Hemsl var. *alashanensis*)根的挥发油 0.05ml/kg 腹腔注射有明显镇痛作用^[10]。

3. 对中枢神经系统的作用 丁香酚可使正常家兔呼吸抑制,并有明显的抗惊厥作用^[11]。甲基丁香酚 50、100mg/kg 腹腔注射对阈下催眠剂量的戊巴比妥钠和硫贲妥钠均有明显协同作用;144mg/kg 腹腔注射能协同氯丙嗪的中枢抑制作用。甲基丁香酚 25~100mg/kg 给兔、猫、犬、猴等动物静脉注射,有明显的麻醉作用。动物出现翻正反射、痛觉及听觉反应消失,角膜反射迟钝,呼吸缓慢。家兔静注 50mg/kg 甲基丁香酚 1 分钟后,皮层及网状结构的电活动呈现与硫贲妥钠类似的深度麻醉脑电波。25~50mg/min 静脉连续注射甲基丁香酚,可抑制狗的呼吸直到呼吸抑制,停药后接上人工呼吸后,自动呼吸可恢复。90、144mg/kg 甲基丁香酚腹腔注射,对正常大鼠有明显的降低体温作用^[9]。

贺兰山丁香根挥发油 0.05ml/kg 腹腔注射能显著抑制小鼠的自主活动,对阈下催眠剂量的戊巴比妥钠和水合氯醛均有显著协同作用。并能提高咖啡因和戊四唑的 LD₅₀,分别提高 51.4%和 42.8%,说明有明显镇静作用^[10]。

4. 抗炎作用 丁香水提物 10、20g/kg、乙醚提取物 0.15、0.30ml/kg 灌胃给药,均能明显对抗乙酸提高小鼠腹腔毛细血管通透性,抑制二甲苯性小鼠耳壳肿胀和角叉菜胶性大鼠足跖肿胀。水提物的抗炎作用强于醚提取物^[2]。丁香酚(eugenol)有抑制脂氧化酶和环氧化酶作用,能抑制巴豆油引起的小鼠耳

壳肿胀^[12,13]。

5. **对血液系统的作用** 丁香水提物 20g/kg、丁香油 0.075、0.15ml/kg 灌胃给药,对电刺激大鼠动脉血管所致实验性体内血栓形成时间有明显延长作用,说明丁香有明显抗血栓形成作用。丁香水提物 20g/kg 灌胃对大鼠血浆凝血酶原时间(PT)、白陶土部分凝血激酶时间(KPTT)、V 因子(VF)均明显延长,凝血酶原消耗时间(PCT)明显缩短。10g/kg 时仅 PCT 明显缩短。丁香油的作用强于丁香水提物^[14]。

丁香水提物对 ADP 和胶原诱导的血小板聚集均有明显抑制作用,抑制率分别为 73.4% 和 69.7%^[14]。丁香酚和丁香酚乙酸酯对花生四烯酸(AA)、肾上腺素和胶原蛋白所诱导的血小板聚集有强烈的抑制作用,并呈剂量依赖关系。两者消除 AA 诱导的血小板聚集的量分别为 7.6 μ mol 和 15 μ mol;抑制肾上腺素诱导的血小板聚集第Ⅰ期的量分别为 15.2 μ mol 和 12 μ mol。预先以丁香酚处理,以 AA 刺激,血小板不聚集,且血小板颗粒和糖原含量仍正常,说明丁香酚可保护血小板超显微结构的完整^[15]。

6. **抗诱变和抗癌作用** 丁香热水提取物对诱变有抑制作用。用预温孵法的变更法(TA-98)测定表明,丁香热水提取物及水溶性组分对 TrP-P-2 具有代谢活化的抑制作用及代谢活化 TrP-P-2 的失活作用的双重作用。乙醚可溶组分、丁香酚、乙酰丁香酚(acetyl eugenol)、异丁香酚(isoeugenol)可抑制代谢活化,但未见对代谢活化 TrP-P-2 的失活作用。除去鞣质后的水可溶组分对代谢活化不呈抑制作用,说明丁香热水提取物对诱变的抑制效果可能是由于鞣质、丁香酚等对代谢活化的抑制作用及失活作用所致^[16]。

谷胱甘肽 S 转移酶(GST)是解毒异体生物质的主要酶系统之一。抗癌化合物诱导 GST 活性是抗癌作用的主要机理。丁香酚具有较高的 GST 诱导活性。以小鼠肝脏、胃和小肠粘膜的 GST 活性为指标,从丁香中进一步分离得到的倍半萜 β -石竹烯(β -caryophyllene)、 β -石竹烯氧化物(β -caryophyllene oxide)、 α -葎草烯(α -humulene)和 α -葎草烯环氧化物(α -humulene epoxide)20mg 能增加 GST 活性,在肝脏中为对照组的 2 倍,小肠粘膜中为对照组的 2.5~4.8 倍,胃中没有增加。丁香酚增加 GST 活性在肝脏中为对照组的 1.26 倍,小肠粘膜中是对照组的 2.36 倍。提示丁香倍半萜为一有希望的抗癌剂^[17]。

7. **抗病原微生物和驱虫作用** 丁香在试管内对葡萄球菌和结核杆菌的生长有抑制作用^[18]。其水煎剂及粉末对溶血性链球菌不仅有较强的抗菌作用,而且其抗菌作用不受加热的影响^[19]。丁香的醇浸出物对白喉、炭疽、副伤寒及痢疾杆菌,对金黄色、白色葡萄球菌以及霍乱弧菌均有抑制作用。丁香油

的抗菌能力强于丁香^[20]。丁香油与丁香酚对布氏、鸟型结核、结核、肺炎、痢疾、大肠、变形杆菌及金黄色葡萄球菌均有抑制作用^[21]。此外,丁香对流感病毒 PR₃ 株也有抑制作用^[22]。

丁香的水、醇、乙醚浸出液及挥发油对致病性真菌均呈非常明显的抗菌作用。低浓度浸出液对许兰氏黄癣菌、白色念珠菌等多种致病性真菌具有抑制作用^[23,24]。丁香油和丁香酚对多种毛癣菌、黄癣菌及腹股沟表皮癣菌有抗菌作用,且无耐药性^[25]。

丁香乙醇浸剂、水煎剂及丁香油在试管内可将猪蛔虫麻痹或杀死。给患有蛔虫症的犬灌服丁香油 0.1~1.0g/kg,均能使其排出蛔虫,并无副作用。但剂量加大至 5g/kg 时,则引起呕吐,驱虫效力降低。但可使患蛔虫病的犬粪便检查转为阴性。丁香油的作用比煎剂强^[26]。

8. **抗缺氧作用** 丁香水提物 20g/kg 灌胃给药能明显延长断头小鼠张口动作持续时间和 KCN 中毒小鼠存活时间和常压缺氧存活时间。但不延长 NaNO₂ 中毒小鼠的存活时间。分析小鼠死亡时残存的氧含量表明,丁香水提取物增加小鼠常压耐缺氧能力是通过提高小鼠在低氧条件下的氧利用能力,而不是通过减慢耗氧速度。丁香醚提取物 0.15、0.3ml/kg 能延长 NaNO₂ 中毒小鼠的存活时间^[27]。

9. **其它作用** 丁香醚提取物 0.3ml/kg 灌胃给药能明显缩短受寒小鼠的存活时间,这可能与丁香的中枢抑制作用有关^[27]。丁香水提物能明显抑制小鼠脑内胆碱酯酶活性^[28]。丁香酚可使正常家兔血压下降^[11]。甲基丁香酚给猫静脉注射,可使血压明显下降,几分钟后恢复原水平。给猴静脉注射可出现一时性短暂的 R 波低电压^[9]。

10. **毒副作用** 丁香乙醚提取物给小鼠灌胃的 LD₅₀ 为 1.74 $\pm$ 0.24ml/kg,中毒时表现为翻正反射消失^[27]。犬灌服丁香煎剂 20g/kg,部分动物发生呕吐、腹泻,无死亡。小鼠口服丁香油 1.6g/kg。犬口服 5g/kg 的丁香油的花生油溶液,发生吐泻而死亡。尸检发现胃底、幽门部粘膜红肿,并有溃疡及出血点,十二指肠球部亦有类似现象。肺、肝、肾均有瘀血。剂量减为 1g/kg 无上述现象^[26]。大鼠口服丁香酚的 LD₅₀ 为 19.3g/kg,中毒症状为后肢麻痹,尿失禁,血尿。尸检发现上消化道有出血状态。诸内脏、腹膜、肠系膜均明显充血^[6]。小鼠静注丁香苦苷的 LD₅₀ 为 1.25g/kg^[7]。甲基丁香酚给小鼠腹腔注射的 LD₅₀ 为 456.67 $\pm$ 43.43mg/kg^[9]。

【制剂学研究】

1. 制剂工艺的研究

(1) **丁香半夏丸的制备工艺** 丁香、半夏各 100g,同研为细末,姜汁和丸,如绿豆大^[1]。

(2) **退翳眼药水的制备工艺**^[2] 取公丁香、母丁香加水浸过药面,浸渍 4h,按水蒸气蒸馏法,收集馏液,加 1%吐温-80 搅拌均匀,备用。

取当归、紫草、石菖蒲均为饮片,水浸 1h 后,煎煮二次,每次 1h,合并液蒸发浓缩至 2:1(每 1ml 含生药为 2g),浓缩液加四倍量 95%乙醇,边加边搅拌,冷藏放置 24h,过滤除去沉淀物,回收乙醇,得浓缩液继续蒸发至无醇味为止,再加 3 倍量蒸馏水放置 24~48h 过滤,加入 0.3%活性炭,煮沸 15min 脱色,过滤、冷藏备用。

另取尼泊金乙酯溶于适量的沸水中,稍放冷加入硼砂、硼酸搅拌,溶解后与上述备用液合并,添加适量新鲜蒸馏水至全量,摇匀,用 G₃ 垂熔漏斗过滤,经流通蒸气灭菌 100℃ 30min,无菌分装即得。

(3) β-环糊精包封丁香挥发油的研究^[3]

①液-液包封法:称取丁香 10g,加到蒸馏瓶中,加 600ml 水,连接冷凝管,加热,蒸气冷凝后直接通到 200ml 含有 6g β-CD 的混悬液中,不断搅拌(磁力搅拌),使提取与包封同时进行(包封液温度在 25~30℃ 之间)。提取、包封共需 2h,再在冰箱中放置 24h,过滤,沉淀用石油醚洗涤二次,40℃ 干燥,即得挥发油 β-CD 包封物的干燥粉末。

②气-液包封法:称取丁香 10g,加入到蒸馏瓶中,加 600ml 水,加热,蒸气不经冷凝直接通入 200ml 含 6g β-CD 的混悬液中,不断搅拌(磁力搅拌),使提取、包封同时进行(包封液外加水浴,使其温度在 25~30℃ 之间)。需 2h,其余操作同上。

③丁香挥发油包封率计算:

将包封物按药典方法提取挥发油,则有:

$$\text{包封率} = \frac{\text{包封物中挥发油含量}}{\text{投油量}} \times 100\%$$

投油量以药材的挥发油含量计算。

2. 质量标准的研究

(1) 丁香的定性鉴别

①绿雪散中丁香的鉴别 薄层色谱法:用硅胶 G-CMC 硬板薄层层析,绿雪散的乙醚冷浸液为供试品溶液,丁香挥发油的乙醚稀溶液为对照品溶液,以环己烷-醋酸甲酯(5:1)为展开剂,上行展开,以 5%香草醛浓硫酸乙醇液为显色剂。供试品溶液中至少有 3 个斑点可以和丁香油对照品相对应,颜色相同, R_f 值近似,说明绿雪散中有丁香存在^[4]。

②痧药中丁香的鉴别 薄层色谱法:取丁香粉 1g,加无水乙醇 20ml,回流提取约 1h,过滤,滤液浓缩至约 5ml,作对照药材溶液,另取丁香酚(eugenol)约 0.2ml,加氯仿 1ml 溶解,作对照品溶液;取痧药 0.65g,研细,置索氏提取器中,加氯仿适量回流提取至无色,浓缩至 5ml,作供试品溶液,取供试品溶液及两种对照品溶液各 10μl,分别点于同一硅胶 G 薄层板上,以苯-乙酸乙酯(75:5)为展开剂,展开约 10cm,取出,晾干,喷香草醛-硫酸-无水乙醇(0.13g:20ml:5ml),105℃ 烘 2 分钟,供试品色谱与对照品色谱相应的位置上显相同颜色的斑点^[5]。

③六应丸中丁香的鉴别 薄层色谱法:取本品

30 丸,研碎,加氯仿振摇提取 3 次,每次 15ml,滤过,滤液浓缩至近干,加氯仿 0.5ml,作为供试品溶液。另取丁香酚对照品,加氯仿分别制成每 1ml 各含 1μl 和 1mg 的溶液,吸取上述 3 种溶液各 4μl,分别点于同一硅胶 G 薄层上,以苯-丙酮(9:1)为展开剂,展开,取出,晾干,喷以 5%香草醛硫酸溶液,热风吹至斑点显色清晰,供试品色谱中,在与对照品丁香酚色谱相应的位置上,显相同的棕色斑点^[6]。

(2) 成药中丁香酚(eugenol)的含量测定

①丁香半夏丸中丁香酚的含量测定^[1]

a. 样品溶液制备 取丁香半夏丸 2g,研碎,用乙醚 10ml 溶解,振摇 2min,过滤,滤液于 10ml 容量瓶中,加乙醚至刻度,摇匀,备用。

b. 标准品溶液制备 精密吸取 0.8ml 丁香酚纯品于 50ml 容量瓶中,加乙醚至刻度,摇匀,备用。

c. 薄层层析 将硅胶 G(过 110 目筛)与 0.3% CMC-Na 按比例(1:2.5)混合研磨成浆液,铺板,室温晾干。使用前于 105℃ 活化 1h。

取丁香酚溶液 1μl、样品液 2μl 及丁香酚液 2μl 按顺序点于同一块薄层板上,以乙酸乙酯-石油醚(1:9)为展开剂,上行展开,展距 17cm,用 5%香草醛硫酸液喷雾,于 105℃ 烘 5~10min 显色(丁香酚斑点显黄褐色)。

d. 薄层扫描 ①扫描条件:λ_S = 446nm; λ_R = 670nm;狭缝 1.2×1.2mm;扫描方式:反射法锯齿扫描。②标准曲线的制备:用所选扫描条件对丁香酚斑点进行扫描。以面积积分值为纵坐标,标准溶液的点样量为横坐标作图。丁香酚在 1~4μl 范围内与面积积分值呈线性关系,用外标两点法测定得方程为: y = 150623.9x - 1242.6。③样品含量测定:依上述方法对样品斑点进行扫描测定,通过计算得每 2g(一个剂量)丁香半夏丸中含 104.152μg 丁香酚。

②六应丸中丁香酚的含量测定

a. 气相色谱法^[6]

①色谱条件:国产 103 型气相色谱仪,色谱柱 2m×φ3mm 玻璃柱,担体 Chromosorb WHP 80~100 目,固定液为 3%聚乙二醇 20000,柱温 160℃,进样器温度 200℃,空气 350ml/min; H₂ 40ml/min, N₂ 15ml/min,灵敏度 10⁸×1/2,记录仪纸速 4mm/min。

②内标液的配制:精密称取正十八烷 250mg,置 250ml 容量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度。

③标准曲线的绘制:精密称取丁香酚标准品 125mg,置 250ml 容量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度,吸取一定量分置 5 个 10ml 容量瓶中,并加内标液 1ml,用乙酸乙酯稀释至刻度,配成浓度分别为 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25mg/ml,分别吸取 1μl 进样,以重量比为纵坐标,峰面积比为横坐标绘制标准曲线,得回归方程为:

$$y = 1.40x + 0.008$$