

不同产地桑螵蛸药材的质量研究

吕丽娟^{1,2}, 曾令慧^{1,2}, 钟可^{1,2*}, 杨婷婷¹

¹贵州中医药大学, 药学院, 贵州 贵阳

²贵州中医药大学, 药用动物(昆虫类)研究中心, 贵州 贵阳

收稿日期: 2021年10月24日; 录用日期: 2021年11月23日; 发布日期: 2021年11月30日

摘要

目的: 研究中药桑螵蛸的药材质量。方法: 参照2020年版《中国药典》相关方法对不同产地桑螵蛸药材进行性状鉴别、显微鉴别、薄层色谱鉴别和紫外定性研究, 并分别测定了不同产地桑螵蛸浸出物、水分、总灰分的含量。结果: 药材性状差异分析中, 不同产地桑螵蛸药材的长度和宽度都有极显著性差异($p < 0.01$); 不同产地桑螵蛸药材的厚度有显著性差异($p < 0.05$); 安徽产桑螵蛸质量较其他产地更佳。桑螵蛸的显微鉴别表明, 桑螵蛸卵鞘中含有枸橼酸钙柱晶, 且卵鞘内层的枸橼酸钙柱晶较卵鞘外层更多, 该枸橼酸钙柱晶可作为桑螵蛸的指标特征。桑螵蛸药材的最佳提取方法是热浸法, 浸出物测定的最佳方法是以50%乙醇为溶剂的热浸法, 四个产地的桑螵蛸浸出物测定中含量最高的是安徽产(14.27%), 最低的是四川产(8.98%)。水分低于15.0%, 总灰分低于8.0%, 水分与总灰分均符合药典规定。薄层色谱法和紫外分光光度法测定结果表明, 四个产地的桑螵蛸药材均含有酪氨酸, 但其吸收峰的位置有差异, 表明不同产地化学成分的组成略有差异。结论: 不同产地桑螵蛸药材在大小上存在明显差异, 其可作为桑螵蛸药材的商品规格划分等级评价药材质量的依据。枸橼酸钙柱晶可作为桑螵蛸药材鉴别的特征性显微指标。本实验建立的桑螵蛸药材浸出物测定法(50%乙醇热浸法)操作简单, 能反映出一定的化学成分类别, 可作为桑螵蛸药材质量控制的方法。薄层色谱和紫外分光光度法对不同产地桑螵蛸进行定性研究, 表明四个产地的桑螵蛸药材均为正品, 但不同产地的化学成分略有差异。

关键词

桑螵蛸, 药材质量, 不同产地

Study on the Quality of Mantis Egg-Case from Different Producing Areas

Lijuan Lv^{1,2}, Linghui Zeng^{1,2}, Ke Zhong^{1,2*}, Tingting Yang¹

¹School of Pharmacy, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang Guizhou

²Medical Animal (Insect) Research Center, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang Guizhou

*通讯作者。

文章引用: 吕丽娟, 曾令慧, 钟可, 杨婷婷. 不同产地桑螵蛸药材的质量研究[J]. 药物资讯, 2021, 10(6): 372-386.
DOI: 10.12677/pi.2021.106046

Received: Oct. 24th, 2021; accepted: Nov. 23rd, 2021; published: Nov. 30th, 2021

Abstract

Objective: To study the quality of Mantis egg-case. **Methods:** According to the relevant methods of Chinese Pharmacopoeia (2020 Edition), the character identification, microscopic identification, TLC identification and UV qualitative study of Mantis egg-case from different producing areas were carried out, and the contents of extract, water and total ash of Mantis egg-case from different producing areas were determined respectively. **Results:** There were significant differences in the length and width of Mantis egg-case from different habitats ($p < 0.01$). There was significant difference in the thickness of Mantis egg-case from different producing areas ($p < 0.05$). The quality of Mantis egg-case produced in Anhui is better than that of other producing areas. The microscopic identification of Mantis egg-case shows that the egg sheath of Mantis egg-case contains calcium citrate columnar crystals, and the calcium citrate columnar crystals in the inner layer of egg sheath are more than those in the outer layer of egg sheath. The calcium citrate columnar crystals can be used as the index characteristics of Mantis egg-case. The best extraction method of Mantis egg-case is hot leaching, and the best determination method of extract is hot leaching with 50% ethanol as solvent. The highest content of mulberry Mantis egg-case extract from four producing areas is produced in Anhui (14.27%) and the lowest is produced in Sichuan (8.98%). The moisture content is lower than 15.0%, the total ash content is lower than 8.0%, and the moisture content and total ash content meet the provisions of the Pharmacopoeia. The results of TLC and UV spectrophotometry showed that Mantis egg-case from four producing areas contained tyrosine, but the positions of their absorption peaks were different, indicating that the composition of chemical components from different producing areas was slightly different. **Conclusion:** There are obvious differences in the size of Mantis egg-case from different producing areas, which can be used as the basis for commodity specification classification and quality evaluation of Mantis egg-case. Calcium citrate columnar crystal can be used as a characteristic microscopic index for the identification of Mantis egg-case. The extraction determination method of Mantis egg-case (50% ethanol hot leaching method) established in this experiment is simple, can reflect a certain chemical composition category, and can be used as a method for the quality control of Mantis egg-case. The qualitative study of Mantis egg-case from different producing areas by TLC and UV spectrophotometry showed that the Mantis egg-case from four producing areas was authentic, but the chemical composition of different producing areas is slightly different.

Keywords

Mantis Egg-Case, Quality of Medicinal Materials, Different Producing Areas

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

中药桑螵蛸的来源于螳螂科昆虫巨斧螳螂 *Hierodula patellifera* (Serville)、小刀螂 *Statilia maculata* (Thunberg)、大刀螂 *Tenodera sinensis* Saussure 的干燥卵鞘[1], 始载于《神农本草经》, 被列为上品[2]。桑螵蛸具有助阳、补肾、固精、缩尿的功效, 常用于治疗遗精、早泄、赤白带下、阳痿、白浊、遗尿、小便频数等疾病[3], 主产于广西、云南、湖北、四川、安徽、甘肃、贵州、湖南、山东、浙江、江苏等

地[4][5]。桑螵蛸主要含蛋白质、氨基酸、磷脂类、脂肪、糖、粗蛋白、粗纤维、铁钙胡萝卜素样色素、微量元素和宏量元素等成分[6][7][8]。氨基酸是生物维持生命活动的基本组成要素,其中酪氨酸是人体必需氨基酸,在桑螵蛸药材中含量较高;人体中酪氨酸酶催化酪氨酸合成 L-多巴,在神经调节、抗氧化、增强皮肤的保护功能方面具有重要的作用,与桑螵蛸的药理作用具有一定的关联性,因此酪氨酸被认为桑螵蛸质量控制成分[9]。合理的质量标准是规范药材市场、保证药材质量及临床疗效的关键,然而目前桑螵蛸药材的质量研究尚不完善。2020 版《中国药典》缺乏浸出物、薄层色谱鉴别等定性定量指标,难以保证桑螵蛸药材的质量。桑螵蛸药材的质量以个大者为佳,浸出物、水分、灰分等是用来评价药材质量优劣的指标之一,水分过多会使药材变质,影响药材的运输和贮藏,灰分和浸出物含量体现了药材的优劣[10][11][12]。薄层色谱法和紫外分光光度法是中药定性鉴别的常用方法之一,具有操作简单、快捷、方便,应用广泛等特点,适用于化学成分复杂的药物的质量控制[13]。为进一步完善桑螵蛸的质量控制,本实验以桑螵蛸为研究对象,使用性状鉴别法和显微鉴别法观察桑螵蛸的专属性特征,筛选出桑螵蛸最佳的浸出物测定方法,测定其浸出物、水分、总灰分,并采用薄层色谱法和紫外分光光度法分析比较不同产地桑螵蛸的异同,为桑螵蛸的质量研究提供参考。

2. 实验仪器及试剂

2.1. 实验仪器

游标卡尺、显微镜(重庆澳浦光电技术有限公司)、盖玻片、载玻片、电热恒温鼓风干燥箱(上海博讯公司 GZX-9070MBE)、分析天平(瑞士梅特公司 XS205)、数显恒温水浴锅(上海双捷实验设备有限公司 DRHH-S8)、电子天平(贵阳东新化工有限公司 BM-2200)、打粉机(温岭市林大机械有限公司)、托盘、烧杯、漏斗、蒸发皿、锥形瓶(250 ml)、称量纸、移液管(20 ml、25 ml)、滤纸、冷凝管、量筒、电热恒温鼓风干燥箱(上海博讯公司 GZX-9070MBE)、干燥器、扁形称量瓶、马弗炉(长沙市华光电机厂 SRJX3-9)、坩埚、电炉、硅胶薄层板(青岛海洋化工有限公司)、超声波清洗机(天津奥泰)、暗箱式紫外分析仪(北京顺科科技有限公司)、点样管(上海长城科学仪器商店经销)、UV-6100S 紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司)、熔融石英比色皿。

2.2. 实验试剂

纯净水(娃哈哈)、无水乙醇(国药集团化学试剂有限公司)、50%乙醇(国药集团化学试剂有限公司)、薄层层析硅胶 G 粉(青岛海洋化工有限公司)、羧甲基纤维素钠(国药集团化学试剂有限公司)、茚三酮(国药集团化学试剂有限公司)、色谱甲醇(国药集团化学试剂有限公司)、分析甲醇(国药集团化学试剂有限公司)、酪氨酸对照品(如吉生物科技公司)、冰醋酸(上海申博化工有限公司)、三氯甲烷(上海申博化工有限公司)。

2.3. 药材及来源

实验样品购买于贵州省贵阳市太升中药材名品特产市场,产地分别是贵州,四川,甘肃,安徽,经贵州中医药大学药学院钟可副教授鉴定为螳螂科昆虫大刀螂 *Tenodera sinensis* Saussure 的干燥卵鞘。将桑螵蛸除去杂质,置于烘箱中 60℃干燥,粉碎过 2 号筛,标记好放干燥容器中备用。

3. 方法

3.1. 性状鉴定

对贵州、四川、甘肃、安徽四个产地的桑螵蛸药材进行长、宽、厚的测量,每个产地随机测量 50 个药材。

3.2. 显微鉴定

将桑螵蛸药材进行粉碎处理并过 60 目筛,取桑螵蛸粉末适量于载玻片上,滴加 2 滴纯净水进行装片,在显微镜下进行观察并拍照记录。

3.3. 浸出物测定

3.3.1. 水溶性浸出物测定

水溶性冷浸法:取中药材桑螵蛸粉末(安徽产)约 4 g,精密称定重量,计数值,于 250 ml 的锥形瓶中,加入 100 ml 的水密塞好以后开始冷浸,在前面的 6 小时需要时时振摇,振摇后需静置 18 个小时,等时间到了以后用漏斗迅速过滤,用移液管量取 20 ml 的续滤液于已干燥至恒重的蒸发皿中,将蒸发皿放置在水浴锅上进行蒸干,再放入 105℃ 的烘箱内干燥 3 小时,快速将蒸发皿放在干燥器中冷却 30 分钟,精密称定重量。计算供试品浸出物含量的百分值(%)。

水溶性热浸法:取中药材桑螵蛸粉末(安徽产)约 4 g,精密称定重量,计数值,将称好的药材放入 250 ml 的锥形瓶中,往锥形瓶中加入 100 ml 的水,密塞好以后称定重量,将其放好静置 1 小时,锥形瓶连接回流冷凝管,用水浴锅进行加热并保持微沸 1 小时。取下锥形瓶,密塞,放冷,再称定重量,对减失的重量用水进行补重并摇匀,用漏斗快速的过滤,用移液管量取 25 ml 滤液装在已干燥至恒重的蒸发皿中,将蒸发皿放置于水浴锅上蒸干,然后在 105℃ 的烘箱内干燥 3 小时,迅速的移至干燥器中冷却 30 分钟,精密称定重量。计算供试品浸出物含量的百分值(%) [14]。

3.3.2. 醇溶性浸出物测定

醇溶性冷浸法:选择乙醇的浓度分别为 10%、20%、30%、50%、70%、80%、90%、100%,每种浓度下设三组平行组,其余实验步骤按照 3.3.1 的冷浸法操作。

醇溶性热浸法:设置乙醇的浓度分别为 10%、20%、30%、50%、70%、80%、90%、100%,每种浓度下设三组平行组,其余实验步骤按照 3.3.1 的热浸法操作。

3.3.3. 浸出物的含量测定

实验所用溶剂为 50%乙醇,其余实验步骤按照 3.3.1 的热浸法操作。

3.4. 桑螵蛸药材水分测定

根据 2020 版《中国药典》第四部通则 0832 中的烘干法来测定含水量(%) [14]。

3.5. 总灰分测定

根据 2020 版《中国药典》第四部通则 2302 中的总灰分测定法测定总灰分的含量(%) [14]。

3.6. 薄层色谱研究

取不同产地桑螵蛸粉末 2 g,加乙醇 20 ml,浸泡 24 h,超声提取 30 min,滤过,滤液蒸干,残渣加甲醇 1 ml 使溶解,取上清液作为供试品溶液。另取少量酪氨酸作为对照品,加甲醇稀释。根据 2020 版《中国药典》第四部(通则 0502)中的薄层色谱法,吸取上述溶液各 2 μ l,分别点于同一硅胶 G 薄层板上,以氯仿-甲醇-冰醋酸-水(10:10:1:2)为展开剂,展开,取出晾干,喷以茚三酮显色剂显色[13]。

3.7. 紫外分光光度法研究

实验所用溶剂为色谱纯甲醇,其余药材提取步骤按照 3.6 操作。照紫外-可见分光光度法(通则 0401),扫描区间为 200~400 nm [13]。

3.8. 数据分析方法

性状鉴别实验的数据处理采用 SPSS 26 版进行分析，分析的结果以均值 ± 标准差(Mean ± SD)来进行表示。对测量的多个药材数据进行单因素方差分析，若其结果不服从正态分布，数据不满足方差分析的条件时，则对测量的数据进行多个相关样本的非参数检验，运用 Friedman 秩和检验(M 检验)，对不同产地的桑螵蛸药材的长、宽、厚进行分析，由分析结果来推断桑螵蛸药材的长、宽、厚与产地分布是否有差异。以浸出物、水分、总灰分的百分含量的平均值，薄层色谱斑点 Rf 值的差异，紫外分光光度计吸光度的差异，评价不同产地桑螵蛸的质量。

4. 结果

4.1. 性状鉴定

不同品种的桑螵蛸性状差异较大，不同产地的团螵蛸性状相似，结果见表 1，图 1~6。

Table 1. Characteristics of Mantis egg-case
表 1. 桑螵蛸性状鉴别特征

名称	性状特征
团螵蛸	药材长约 2.5~4 cm，其宽大约有 2~3 cm；药材上面的带面颜色为浅黄褐色，略呈半圆形或圆柱形，由多层膜状薄片重叠而成，质韧而松，体轻，切开后横断面可见其外层为海绵状，内层由许多放射状排列的小室构成，室内各有一状隆起不是太明显，底面有的是平坦的，有些有凹沟。表细小椭圆形的卵，卵深棕色有光泽。气微腥，味微咸或淡。
长螵蛸	药材长 2.5~5 cm，其宽大约有 1~1.5 cm；药材上有明显的带状隆起，在带的两侧都有一条浅沟是深棕色，纹理是斜向的。表面灰黄色，略为长条形，有一端较细，质硬且脆。
黑螵蛸	药材长 2~4 cm，宽 1.5~2 cm；为近平行四边形，表面的颜色呈现灰褐色，上面有明显的带状隆起，其两侧有着斜向的纹理，在靠近尾的一端有些微向上翘，质地韧而硬[1] [15]。



Figure 1. Cross section of Mantis egg-case
图 1. 团螵蛸剖面图



Figure 2. Comparison of three kinds of Mantis egg-case
图 2. 三种桑螵蛸对比图



Figure 3. Mantis egg-case from Guizhou
图 3. 贵州产地团螳螂



Figure 4. Mantis egg-case from Sichuan
图 4. 四川产地团螳螂



Figure 5. Mantis egg-case from Gansu
图 5. 甘肃产地团螳螂



Figure 6. Mantis egg-case from Anhui
图 6. 安徽产地团螳螂

Table 2. Difference analysis of characters of Mantis egg-case from different producing areas
表 2. 不同产地团螳螂药材性状差异分析

	四川	贵州	甘肃	安徽	p 值
长/mm	28.53 ± 4.05	27.09 ± 3.69	29.17 ± 4.38	30.10 ± 3.39	0.000**
宽/mm	23.59 ± 2.15	22.41 ± 1.81	23.58 ± 2.09	24.28 ± 2.33	0.000**
厚/mm	21.69 ± 2.43	20.59 ± 1.72	21.08 ± 2.33	21.28 ± 2.67	0.017*

注: **和*分别表示相关极显著和显著。

从表 2 可知, 团螳螂药材以安徽产团螳螂最长为 30.10 mm, 安徽产团螳螂最宽为 24.28 mm, 四川产团螳螂最厚为 21.69 mm。桑螵蛸以个头越大质量越佳, 由此可以看出安徽产桑螵蛸药材较其他产地更好。四个产地桑螵蛸药材的长度在 27.09 mm~30.10 mm, 不同产地桑螵蛸药材的长度有极显著性差异($p < 0.01$); 四个产地桑螵蛸药材的宽度在 22.41 mm~24.28 mm, 不同产地桑螵蛸药材的宽度有极显著性差异($p < 0.01$); 四个产地桑螵蛸药材的厚度在 20.59 mm~21.69 mm, 不同产地桑螵蛸药材的厚度有显著性差异($p < 0.05$)。

4.2. 显微鉴定

团螳螂的粉末颜色呈浅黄棕色, 卵鞘外层碎片的色泽较浅, 形状不规则, 周边由断续的半圆形空腔环绕(见图 7), 上面带有少量的枸橼酸钙柱晶(见图 8); 团螳螂卵鞘内层碎片是不规则的形状(见图 9), 有的碎片可见许多类圆形孔腔, 缀有大量枸橼酸钙柱晶明显多于外层碎片, 且通常排列密集, 有的碎片则无类圆形孔腔而有大量的枸橼酸钙柱晶(见图 10); 卵碎片的形状为类圆形或不规则形, 其上有颗粒状物质(见图 11)。

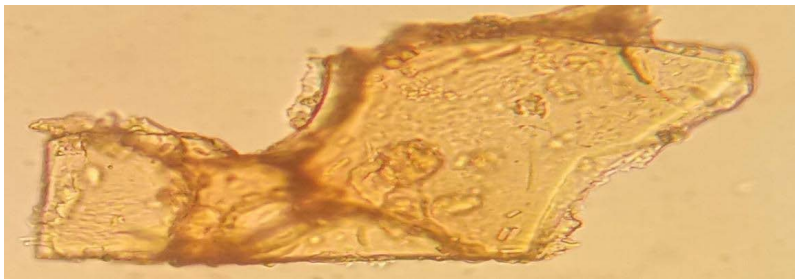


Figure 7. Micrographs of outer sheath of Mantis egg-case (4×10)
图 7. 团螳螂卵鞘外层显微图(4×10)

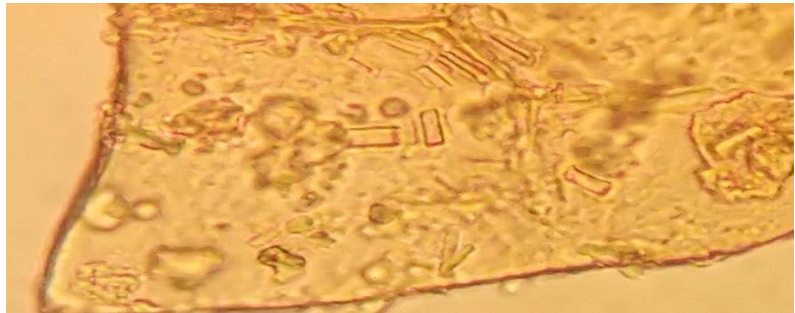


Figure 8. Micrographs of outer sheath of Mantis egg-case-showing calcium citrate columnar crystal (4×10)
图 8. 团螳螂卵鞘外层显微图-示枸橼酸钙柱晶(4×10)

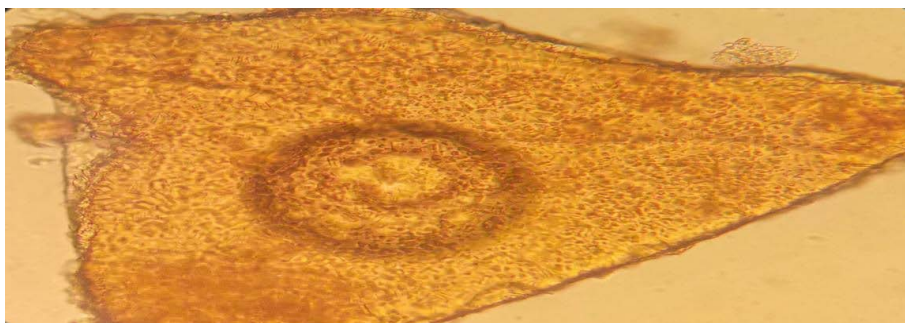


Figure 9. Micrograph of inner layer fragments sheath of Mantis egg-case (4×10)

图 9. 团蝾蛸卵鞘内层碎片显微图(4×10)

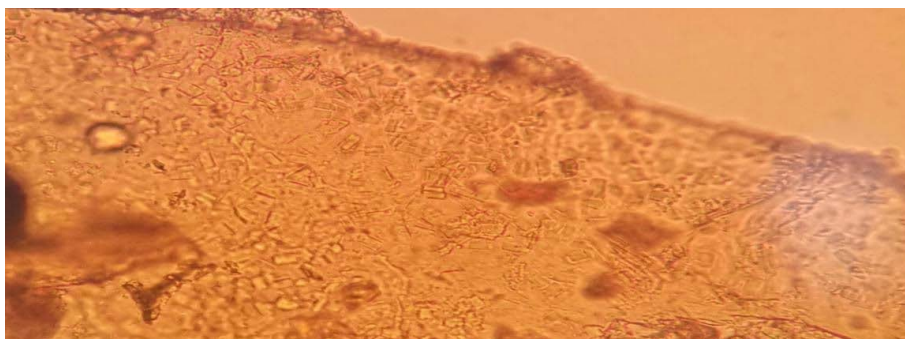


Figure 10. Micrograph of inner layer fragments sheath of Mantis egg-case-showing calcium citrate columnar crystal (4×10)

图 10. 团蝾蛸卵鞘内层碎片显微图-示枸橼酸钙柱晶(4×10)

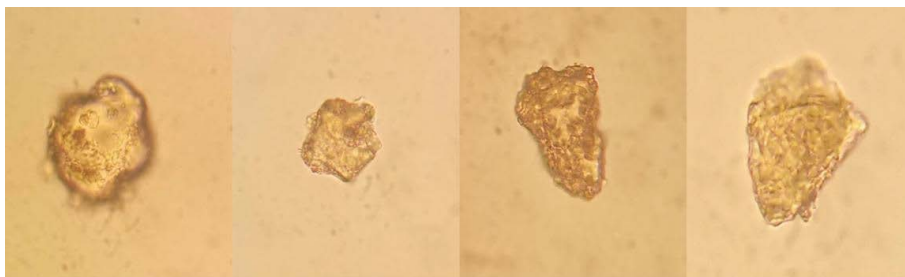


Figure 11. Micrograph of Mantis egg-case-showing egg fragments (10×40)

图 11. 团蝾蛸卵显微图-示卵碎片(10×40)

4.3. 浸出物测定

4.3.1. 水溶性浸出物测定

Table 3. Determination results of water-soluble extract by cold leaching method ($n = 3$)

表 3. 水溶性浸出物冷浸法测定结果($n = 3$)

序号	样品/g	蒸发皿重/g	蒸发皿 + 浸出物重/g	干膏重量/g	含量/%	平均值/%
1	4.0006	59.4888	59.5650	0.0762	9.52	9.73
2	4.0004	57.2513	57.3303	0.0790	9.87	
3	4.0006	58.1749	58.2533	0.0784	9.80	

Table 4. Determination results of water-soluble extract by hot leaching method (n = 3)**表 4.** 水溶性浸出物热浸法测定结果(n = 3)

序号	样品/g	蒸发皿重/g	蒸发皿 + 浸出物重/g	干膏重量/g	含量/%	平均值/%
1	4.0002	66.6888	66.7799	0.0911	9.11	9.24
2	4.0002	65.3309	65.4279	0.0970	9.70	
3	4.0005	75.6124	75.7016	0.0892	8.92	

从表 3 可知, 水溶性冷浸法浸出物的含量为 9.73%。由表 4 可知水溶性热浸法浸出物含量为 9.24%。因此对于桑螵蛸药材, 水溶性浸出物含量测定冷浸法效果较热浸法更佳。

4.3.2. 醇溶性浸出物测定

Table 5. Determination results of alcohol soluble extract by cold leaching method (n = 3)**表 5.** 醇溶性浸出物冷浸法测定结果(n = 3)

序号	醇浓度/%	样品/g	蒸发皿重/g	蒸发皿 + 浸出物重/g	干膏重量/g	含量/%	平均值/%
1	10%	4.0000	64.3898	64.4609	0.0711	8.89	8.91
2		4.0002	58.1721	58.2435	0.0714	8.92	
3		4.0005	55.0035	55.0748	0.0713	8.91	
4	20%	4.0004	66.6772	66.7515	0.0743	9.29	9.12
5		4.0005	59.4884	59.5625	0.0741	9.26	
6		4.0004	57.2502	57.3207	0.0705	8.81	
7	30%	4.0005	65.8090	65.8773	0.0683	8.54	8.72
8		4.0006	65.3316	65.4010	0.0694	8.67	
9		3.9999	81.5870	81.6586	0.0716	8.95	
10	50%	4.0008	81.2848	81.3683	0.0835	10.44	10.54
11		4.0007	78.6310	78.7170	0.0860	10.75	
12		4.0002	79.1458	79.2293	0.0835	10.44	
13	70%	4.0001	64.3913	64.4937	0.1024	12.80	12.42
14		4.0006	58.1700	58.2642	0.0942	11.77	
15		4.0004	55.0059	55.1075	0.1016	12.70	
16	80%	4.0007	66.6762	66.7688	0.0926	11.57	11.74
17		4.0002	59.4878	59.5832	0.0954	11.92	
18		4.0007	57.2494	57.3431	0.0937	11.71	
19	90%	4.0001	65.8101	65.8834	0.0733	9.16	10.05
20		4.0001	65.3319	65.4161	0.0842	10.52	
21		4.0005	81.5866	81.6702	0.0836	10.45	
22	100%	4.0005	81.2854	81.3500	0.0646	8.07	8.25
23		4.0006	78.6314	78.6983	0.0669	8.36	
24		4.0001	79.1465	79.2331	0.0666	8.32	

Table 6. Determination results of alcohol soluble extract by hot leaching method (n = 3)**表 6.** 醇溶性浸出物热浸法测定结果(n = 3)

序号	醇浓度/%	样品/g	蒸发皿重/g	蒸发皿 + 浸出物重/g	干膏重量/g	含量/%	平均值/%
1	10%	4.0002	65.8090	65.9120	0.1031	10.31	10.22
2		4.0003	64.3888	64.4898	0.1010	10.10	
3		4.0003	55.0038	55.1064	0.1026	10.26	
4	20%	4.0006	66.6768	66.7756	0.0988	9.88	9.86
5		4.0006	59.4869	59.5848	0.0979	9.79	
6		4.0007	57.2534	57.3526	0.0992	9.92	
7	30%	4.0001	58.1704	58.2734	0.1030	10.30	10.35
8		4.0004	65.3319	65.4366	0.1047	10.47	
9		4.0005	81.5891	81.6918	0.1027	10.27	
10	50%	4.0001	81.2883	81.4288	0.1405	14.05	14.37
11		4.0004	78.6335	78.7803	0.1468	14.68	
12		4.0008	75.6128	75.7567	0.1439	14.39	
13	70%	4.0005	65.8089	65.9536	0.1447	14.47	14.09
14		4.0003	64.3909	64.5307	0.1398	13.98	
15		4.0007	55.0035	55.1417	0.1382	13.82	
16	80%	4.0006	66.6768	66.8006	0.1238	12.38	13.00
17		4.0001	59.4856	59.6139	0.1283	12.83	
18		4.0003	57.2497	57.3875	0.1378	13.78	
19	90%	4.0004	58.1693	58.2884	0.1191	11.91	11.93
20		4.0003	65.3280	65.4469	0.1189	11.89	
21		4.0000	81.5886	81.7084	0.1198	11.98	
22	100%	4.0006	81.2875	81.3938	0.1063	10.63	10.80
23		4.0006	78.6332	78.7424	0.1092	10.92	
24		4.0000	75.6129	75.7215	0.1086	10.86	

由表 5 可知, 醇溶性冷浸法浸出物含量最高的提取方法是 70%乙醇为溶剂提取, 含量为 12.42%。由表 6 可知, 醇溶性浸出物热浸法浸出物含量最高的含量最高的提取方法是 50%乙醇为溶剂提取, 含量为 14.37%。因此在醇溶性浸出物测定中, 50%乙醇为溶剂的热浸法效果更佳。

根据以上桑螵蛸的水溶性和醇溶性浸出物的测定结果来看, 选用热浸法以 50%乙醇作为溶剂的浸出物含量, 比水溶性冷浸法的浸出物含量更高。因此桑螵蛸浸出物的最佳测定方法为 50%乙醇为溶剂的热浸法。

4.3.3. 浸出物的含量测定

表 7 中浸出物含量测定结果表明, 不同产地的桑螵蛸浸出物含量以安徽产最高, 为 14.27%。浸出物含量以四川产最低, 为 8.98%。

Table 7. Determination results of Mantis egg-case extract from different producing areas (n = 3)**表 7.** 不同产地桑螵蛸浸出物测定结果(n = 3)

产地	序号	样品重/g	蒸发皿重/g	蒸发皿 + 浸出物重/g	干膏重/g	含量/%	平均值/%
甘肃	1	4.0006	64.3797	64.4653	0.0856	8.56	9.46
	2	4.0008	58.1702	58.2621	0.0919	9.19	
	3	4.0007	55.0019	55.1083	0.1064	10.64	
四川	4	4.0004	66.6767	66.7695	0.0928	9.28	8.98
	5	4.0003	59.4871	59.5730	0.0859	8.59	
	6	4.0001	57.2518	57.3425	0.0907	9.07	
贵州	7	4.0007	65.8080	65.9001	0.0921	9.21	9.14
	8	4.0003	65.3312	65.4242	0.0930	9.30	
	9	4.0008	81.5876	81.6767	0.0891	8.91	
安徽	10	4.0008	81.2473	81.3887	0.1414	14.14	14.27
	11	4.0005	78.6352	78.7783	0.1431	14.31	
	12	4.0003	79.1441	79.2878	0.1437	14.37	

4.4. 水分测定的含量测定

Table 8. Moisture determination results of Mantis egg-case from different producing areas (n = 3)**表 8.** 不同产地桑螵蛸水分测定结果(n = 3)

产地	序号	湿样品重/g	称量瓶重/g	称量瓶 + 干样品重/g	水分重/g	含水量/%	平均值/%
甘肃	1	2.0003	19.8664	21.7325	0.1342	6.71	7.08
	2	2.0006	37.0641	38.9204	0.1443	7.21	
	3	2.0008	35.7689	37.6235	0.1462	7.31	
四川	4	2.0004	22.9833	24.8634	0.1203	6.01	6.08
	5	2.0003	37.4770	39.3522	0.1251	6.25	
	6	2.0007	35.0156	36.8964	0.1199	5.99	
贵州	7	2.0000	21.4014	23.2581	0.1433	7.17	7.12
	8	2.0007	36.8599	38.7186	0.1420	7.10	
	9	2.0004	36.7642	38.6228	0.1418	7.09	
安徽	10	2.0000	21.5194	23.3371	0.1823	9.12	9.20
	11	2.0007	21.3997	23.2206	0.1798	8.99	
	12	2.0008	38.8193	40.6303	0.1898	9.49	

由表 8 可知, 用烘干法测定桑螵蛸水分含量, 以安徽产含水量最大, 为 9.20%, 四川产含水量最低, 为 6.08%。2020 版药典规定桑螵蛸药材水分不得超过 15.0% [1], 以上产地桑螵蛸药材水分均符合标准。

4.5. 总灰分测定的含量测定

Table 9. Determination results of total ash of Mantis egg-case from different producing areas (n = 3)

表 9. 不同产地桑螵蛸总灰分测定结果(n = 3)

产地	序号	样品重/g	坩埚重/g	坩埚 + 灰分重/g	灰分重/g	含量/%	平均值/%
甘肃	1	2.0006	26.8356	26.9807	0.1051	7.25	7.41
	2	2.0003	22.8749	23.0161	0.1412	7.06	
	3	2.0003	25.2526	25.4110	0.1584	7.92	
四川	4	2.0002	26.4782	26.6169	0.1387	6.93	6.01
	5	2.0003	24.2278	24.3394	0.1116	5.58	
	6	2.0004	24.9178	25.0283	0.1105	5.52	
贵州	7	2.0006	24.3461	24.4041	0.0580	2.90	2.91
	8	2.0005	21.3196	21.3778	0.0582	2.91	
	9	2.0002	21.6662	21.7244	0.0582	2.91	
安徽	10	2.0008	26.8470	26.9226	0.0756	3.78	3.74
	11	2.0004	24.7221	24.7975	0.0754	3.77	
	12	2.0004	22.8854	22.9587	0.0733	3.66	

由表 9 可知, 桑螵蛸总灰分测定中总灰分含量最高的是甘肃产, 含量为 7.41%; 含量最低的是贵州产, 为 2.91%。2020 版药典规定桑螵蛸药材总灰分不得超过 8.0% [1], 以上产地桑螵蛸药材总灰分均符合标准。

4.6. 薄层色谱法研究

于日光灯下观察, 安徽和贵州产地的薄层斑点均有 3 个荧光, 四川产地和甘肃产地的薄层斑点分离度不好, 有拖尾现象。在与对照品色谱相应的位置上, 显相同的紫红色斑点, 结果见图 12, 表 10。



(S1: 酪氨酸对照品; S2: 四川产地; S3: 甘肃产地; S4: 安徽产地; S5: 贵州产地)

Figure 12. TLC diagram of Mantis egg-case from different producing areas

图 12. 不同产地桑螵蛸 TLC 图

Table 10. Rf values of Mantis egg-case from different producing areas
表 10. 不同产地桑螵蛸的 Rf 值

样品编号	1	2	3
S1	-	0.65	0.713
S2	0.438	0.65	0.713
S3	0.438	0.65	0.713
S4	0.438	0.65	0.713
S5	0.438	0.65	-

4.7. 紫外分光光度法研究

安徽产地的吸收峰在 215 nm、222 nm、224 nm，贵州产地的吸收峰在 229 nm、213 nm、216 nm、272 nm、340 nm、371 nm，四川产地的吸收峰在 210 nm、270 nm、340 nm，甘肃产地的吸收峰在 216 nm、228 nm、340 nm、371 nm；四个产地桑螵蛸吸收峰的位置有差异，表明不同产地化学成分的组成略有差异，结果见图 13。

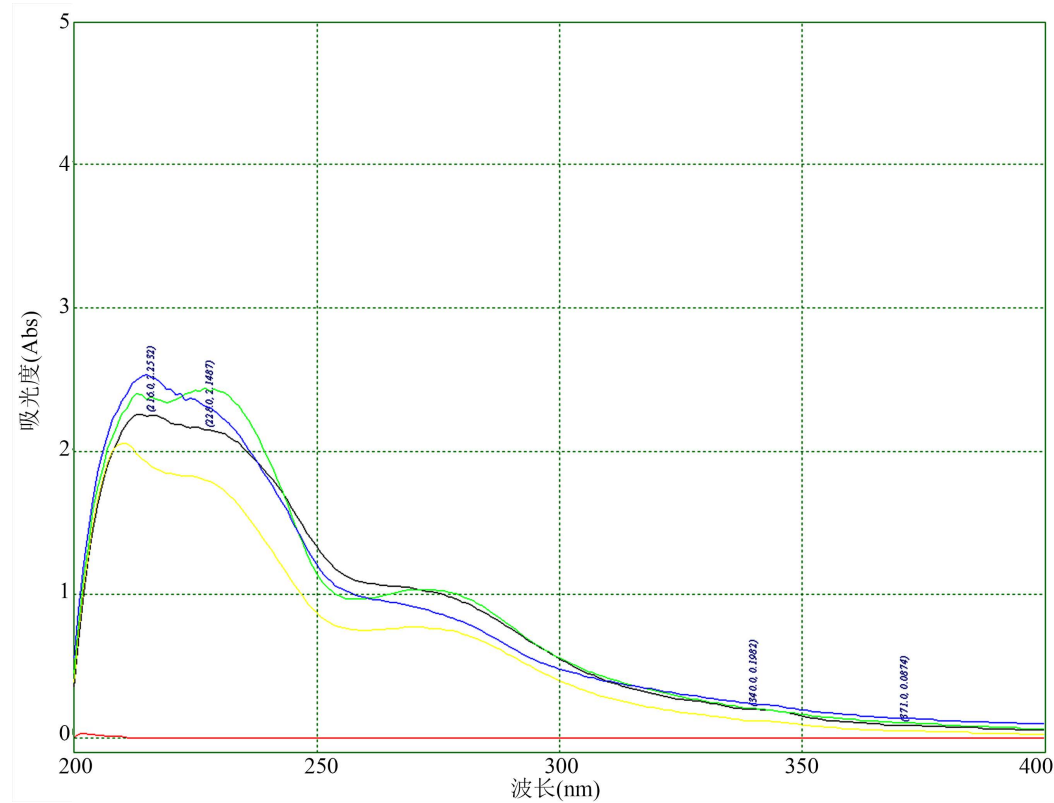


Figure 13. UV spectra of Mantis egg-case from different habitats (Red line in the figure: methanol; Blue line: Anhui origin; Green line: Guizhou origin; Yellow line: Sichuan origin; Black line: Gansu origin)

图 13. 不同产地桑螵蛸 UV 图(图中红线：甲醇；蓝线：安徽产地；绿线：贵州产地；黄线：四川产地；黑线：甘肃产地)

5. 结论

四个产地桑螵蛸药材的长度在 27.09 mm~30.10 mm，宽度在 22.41 mm~24.28 mm，均有极显著性差

异($p < 0.01$); 四个产地桑螵蛸药材的厚度在 20.59 mm~21.69 mm, 有显著性差异($p < 0.05$)。桑螵蛸药材以个头越大, 质量越好, 团螵蛸药材以安徽产团螵蛸最长为 30.10 mm, 安徽产团螵蛸最宽为 24.28 mm, 实验结果表明安徽产桑螵蛸质量较其他产地更佳。团螵蛸粉末浅黄棕色, 卵碎片上有颗粒状物质, 形状类圆形或不规则形。卵鞘的碎片形状呈不规则形, 桑螵蛸卵鞘中含有枸橼酸钙柱晶, 而卵鞘内层的枸橼酸钙柱晶较卵鞘外层更多, 卵鞘内层枸橼酸钙柱晶常密集, 枸橼酸钙柱晶可作为桑螵蛸显微鉴别的指标特征。

本研究考察水溶性热浸法和水溶性冷浸法浸出物的含量, 结果表明水溶性冷浸法浸出物的含量(9.73%)比水溶性热浸法浸出物的含量(9.24%)高, 因此选择热浸法作为提取方法较好。醇溶性浸出物采用 10%、20%、30%、50%、70%、80%、90%、100%乙醇对溶剂进行考察, 结果表明冷浸法浸出物含量在 8.25%~12.42%, 乙醇浓度 70%的浸出物含量最高(12.42%); 热浸法浸出物含量在 9.86%~14.37%, 乙醇浓度 50%浸出物含量最高(14.37%); 醇溶性浸出物测定乙醇浓度 50%的热浸法浸出含量比水溶性浸出物冷浸法的浸出含量高, 因此对于桑螵蛸药材浸出物含量测定的最佳方法是乙醇浓度为 50%的热浸法。测定不同产地桑螵蛸药材浸出物含量, 测定结果表明四个产地的桑螵蛸药材浸出物含量在 8.98%~14.27%; 以安徽产浸出物含量最高, 为 14.27%; 四川产浸出物含量最低, 为 8.98%。含水量在 6.08%~9.20%之间; 以安徽产含水量最大, 四川产含水量最小。2020 版《中国药典》规定桑螵蛸药材水分不得超过 15.0%, 以上四个产地桑螵蛸药材水分均符合标准。四个产地的桑螵蛸药材总灰分含量在 2.91%~7.41%之间, 以甘肃产总灰分含量最大, 贵州产总灰分含量最低。2020 版《中国药典》规定桑螵蛸药材总灰分不得超过 8.0%, 以上四个产地桑螵蛸药材总灰分均符合药典标准。本文以酪氨酸为对照品, 建立了桑螵蛸的薄层色谱法和紫外分光光度法, 以酪氨酸为对照品的薄层色谱法可作为中药桑螵蛸的鉴别方法, 紫外分光光度法结果显示安徽产地的吸收峰在 215 nm、222 nm、224 nm, 贵州产地的吸收峰在 229 nm、213 nm、216 nm、272 nm、340 nm、371 nm, 四川产地的吸收峰在 210 nm、270 nm、340 nm, 甘肃产地的吸收峰在 216 nm、228 nm、340 nm、371 nm, 四个产地桑螵蛸吸收峰的位置有差异, 表明不同产地化学成分的组成略有差异。

本实验通过对收集到的四个不同产地收集到的桑螵蛸进行性状鉴别、显微鉴别和浸出物、水分、总灰分的测定, 并采用薄层色谱法和紫外分光光度法进行定性研究, 对不同产地桑螵蛸的质量进行了综合考察, 为中药桑螵蛸的质量研究提供参考方法和参考依据。

基金项目

贵州中医药大学药用动物(昆虫类)研究中心平台项目(2019-15)。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020 年版[M]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 313.
- [2] 孙星衍, 等. 神农本草经[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1984: 49.
- [3] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977: 5619.
- [4] 郭国华. 临床中药辞典[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 2007: 504.
- [5] 裴帅龙, 谢明, 许亮, 等. 桑螵蛸的本草考证研究[J]. 中医药学报, 2021, 49(7): 89-93.
- [6] 张保国, 张大禄. 动物药[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2003: 523-529.
- [7] 肖培根. 新编中药志[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 315-321.
- [8] 叶玉兰, 杨会全, 程地芸, 等. 3 种桑螵蛸的微量元素分析[J]. 中药材, 2001, 24(8): 554.
- [9] 杨会全, 程地芸, 叶玉兰. 3 种桑螵蛸的氨基酸含量分析[J]. 基层中药杂志, 1999, 13(3): 16-17.

- [10] 胡成玉. 适时采集中药材—桑螵蛸[J]. 新农业, 1988(9): 25-10.
- [11] 边会. 桑螵蛸的采集加工[J]. 新农业, 1985(18): 33.
- [12] 赵旭波. 中药桑螵蛸的采集加工法[J]. 农村百事通, 1995(8): 51.
- [13] 李翔. 桑螵蛸盐炙工艺与质量标准研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2010.
- [14] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020 年版[M]. 四部. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 204.
- [15] 康延国. 中药鉴定学[M]. 第四版. 北京: 中国中医药出版社, 2016: 435.