

陕西省斑蝥素资源的初步研究

袁 锋 马建奇
雷仲仁 高天鹏

(西北农业大学)

摘 要

初步调查表明,陕西省斑蝥素资源昆虫有19种,属于鞘翅目芫菁科的16种,拟天牛科的1种,同翅目蝉科和蜡蝉科各一种。用气相色谱对其中14种昆虫,9种甲虫不同性别,及三种芫菁体躯不同部位的斑蝥素含量进行了测定,芫菁科的11种均含有斑蝥素,其中斑蝥属 *Mylabris* Fabricius 的8种含量高,特别是眼斑芫菁 *M. cichorii* L. 及大斑芫菁 *M. phalerata* Pallas 两种含量最高。沃黄拟天牛 *Xanthochroa waterhousei* Harold 含有斑蝥素在国内是首次报导。斑衣蜡蝉 *Lycorma delticatula* (White) 含有少量斑蝥素。黑翅红娘子 *Huechys sanguinea* (De Geer) 不含斑蝥素。用氯仿与苯甲醚混合溶剂提取斑蝥素和配标样,重现性好,提取效率高。用气相色谱分析昆虫体内的斑蝥素含量快速而灵敏。

关键词: 斑蝥素; 芫菁科; 拟天牛科; 斑衣蜡蝉; 黑翅红娘子; 气相色谱

1 材料和方法

斑蝥素资源昆虫的调查主要是利用西北农业大学多年来积累的陕西省昆虫标本进行鉴定,根据标本记录、文献资料和实地考察记录,列出种类、地理分布、寄主。

斑蝥素的提取、纯化及虫体内含量的测定,用日立公司的气相色谱仪,及岛津公司的红外光谱仪进行。

昆虫体内斑蝥素含量分析的样品为昆虫标本,斑蝥素提取的材料为中药店出售的斑蝥混合物,主要是眼斑芫菁 *Mylabris cichorii* Linn. 和大斑芫菁 *M. phalerata* Pallas 的干燥虫体。

2 研究内容

2.1 陕西省斑蝥素资源昆虫调查

根据标本鉴定,文献资料及调查记录,整理出陕西省斑蝥素资源昆虫名录如下:

鞘翅目 Coleoptera

芫菁科 Meloidae

1. 眼斑芫菁 *Mylabris cichorii* Linnaeus 别名: 小斑蝥

本文于1987年12月22日收到。

2. 大斑芫菁 *Malabris pholerata* Pallas 别名: 南方大斑蝥
3. 草斑芫菁 *Malabris caldaspallas*
4. 丽斑芫菁 *Malabris spectosa* Pallas
5. 腋斑芫菁 *Malabris axillaris* Billberg
6. 豆小翅芫菁 *Epicauta aptera* Kaszab
7. 长毛芫菁 *Epicauta aptispennis* Tan
8. 大头豆芫菁 *Epicauta megaloccephala* Gebler
9. 暗头豆芫菁 *Epicauta obscuroides* Reitter
10. 锯角豆芫菁 *Epicauta gorhami* Marseul
11. 凹胸豆芫菁 *Epicauta xantusi* Kaszab
12. 中华豆芫菁 *Epicauta chinensis* Laporte
13. 地胆 *Meloe coarctatus* Motschulsky
14. 长地胆 *Meloe vicinicus* (Linnaeus)
15. 绿芫菁 *Lytta caraganae* Pallas 别名: 青娘子
16. 四星栉芫菁 *Megarrachus politus* Gebler
拟天牛科 Oedeemeridae
17. 沃黄拟天牛 *Xanthochroa waterhousei* Harold
同翅目 Homoptera
蝉科 Cicadidae
18. 黑翅红蝉 *Huechys sanguinea* (De Geer)
别名: 黑翅红娘子 异名: *Cicada sanguinea* De Geer
蜡蝉科 Fulgoridae
19. 斑衣蜡蝉 *Lycorma delicatula* (White) 别名: 斑衣, 樗鸡, 花娘子。
异名: *Aphaena deliziosa* White

2.2 斑蝥素含量的气相色谱测定

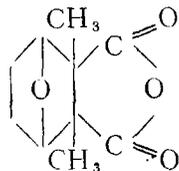
2.2.1 斑蝥素标样的制备

称研为粉末的斑蝥110g于500ml的烧瓶中, 加氯仿100ml, 苯甲醚50ml, 浓盐酸4ml, 振荡半小时, 静置24小时后, 过滤并用20ml氯仿洗残渣三次, 滤液及洗液收集进行减压蒸馏(水浴温度45~50℃), 回收溶剂, 用石油醚(60~90℃): 无水乙醇(2:1)混合溶剂洗涤固体残渣至无色为止, 得粗斑蝥素结晶, 干燥后, 升华或重结晶, 就得纯斑蝥素晶体。

2.2.2 斑蝥素标样的鉴定

测得我们提取的斑蝥熔点(m.p)为216.5~217℃, 升华温度为120℃, 晶形为斜方双棱锥形, 与Martindale药典及德国文献报道一致。

经红外光谱(IR)测定, 证实样品结构为:



由图谱看出样品纯净，无杂质干扰。红外光谱资料见表1。

表1 斑蝥素的红外光谱测定

吸收带 cm^{-1}	振动类型	特殊官能团
1840 (s) 1790 (s)	V_c-O	 五员环酐
1250 (s) 1270 (s)	V_c-O	环酐 $\text{C}-\text{O}$
1270 (s)	V_c-O	环酐
1090 (m)	$\text{V}_c-\text{O}-\text{C}-$	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
925 (s)	$\delta_c-\text{O}-\text{C}-$	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$
3032 (m) 1000 (s)	$\delta-\text{CH}$	环- CH_2
2990 (m)	$\delta-\text{CH}$	环- CH_2
1465 (m) 1390 (m)	$\delta-\text{CH}$	环外- CH_3

2.2.3 虫体斑蝥素含量的气相色谱测定

(1) 气相色谱条件

用 HITACHI-163 (辅 FID) 气相色谱仪，色谱柱长 2 m、内径 3 mm，填充柱为 2% OV-17，柱温 210℃，汽化室温度 250℃，载气流速：氮气 5 ml/min，空气 300 ml/min，氢气为 30 ml/min，进样量为 1 μl 。

(2) 标准样品溶液的配制

精称斑蝥素结晶 5.3 mg，放入 10 ml 容量瓶中，用氯仿：苯甲醚 (1 : 1) 定容，测得浓度为 $2.12 \times 10^{-7} \text{g}/\mu\text{l}$ 。

(3) 样品溶液的配制

将测定的昆虫虫体分别研成粉末，精称后放入 50 ml 三角瓶中，加氯仿 5 ml，摇荡半小时，放置 24 小时后过滤至 10 ml 容量瓶中，并加氯仿 2 ~ 3 ml 提取一次，过滤，最后用苯甲醚定容，配成样品，每次进样 1 μl 。

(4) 不同种昆虫斑蝥素的含量测定

从 19 种斑蝥素资源昆虫中选择了标本数量较大的 14 种，进行了测定，结果见表 2。

(5) 不同性别斑蝥素含量测定

选择芫菁科 8 种，拟天牛科 1 种，进行不同性别斑蝥素含量的测定。结果见表 3。

(6) 芫菁不同部位斑蝥素含量测定

选择 3 种芫菁，分头、足、翅、胸腹部四个部位进行测定。结果见表 4。

3 结果与分析

初步调查陕西省产斑蝥素资源昆虫有 19 种，属于鞘翅目芫菁科 16 种，拟天牛科 1 种，同翅目蝉科 1 种，蜡蝉科 1 种。对前人提取斑蝥素的方法进行了一些改进，提取的斑蝥素结晶测定理化性状和国内外报道的一致。把这样的斑蝥素结晶制成标样，利用气相色谱测定斑蝥素含量。结果表明：

表2 不同种昆虫斑螋素含量

%

种 类	含 量
眼斑芫菁	1.01~1.31
大斑芫菁	0.98~1.07
腋斑芫菁	0.62~0.79
锯角芫菁	0.35~0.45
暗头豆芫菁	0.05~0.07
中华豆芫菁	0.30~0.48
大头豆芫菁	0.52~0.78
绿芫菁	0.66~0.78
地胆	0.08~0.14
长地胆	0.04~0.17
四星栉芫菁	0.07~0.08
沃黄拟天牛	0.26~0.45
红蟬	0
斑衣蜡蟬若成虫	0.13~0.17 0.05~0.07

表3 不同性别斑螋素含量

编号	种类	♂	♀	编号	种类	♂	♀
1	眼斑芫菁	1.25~1.45	0.99~1.21	6	中华豆芫菁	0.49~0.59	0.35~0.36
2	大斑芫菁	1.10~1.20	0.82~1.01	7	锯角豆芫菁	0.35~0.46	0.28~0.34
3	腋斑芫菁	0.73~0.85	0.58~0.72	8	绿芫菁	0.58~0.69	0.39~0.45
4	大头豆芫菁	0.69~0.78	0.49~0.53	9	沃黄拟天牛	0.25~0.30	0.35~0.52
5	暗头豆芫菁	0.06~0.07	0.03~0.04				

3.1 测定的9种芫菁均含斑螋素,但不同属间含量有明显差异。斑螋属 *Mylabris* 三种含量较高(0.62~1.31%),其中药店出售的眼斑芫菁 *M. cichorii* Linn 和大斑芫菁 *M. phalerata* Pallas

含量最高,分别为1.01~1.31%和0.98~1.07%;其次为豆芫菁属 *Epicauta* 4种,含量为0.05~0.78%;绿芫菁属 *Lytta* 1种,含量为0.66~0.78%;地胆属 *Meloe* 2种,含量为0.04~0.17%。这说明利用其它芫菁虫体入药,代替眼斑芫菁或大斑芫菁,有效成份降低,应增加用量。四星栉芫菁 *Megastochelus pectus* Geber 的斑螋素含量为0.07~0.08%。芫菁科不同性别斑螋素含量的分析证明,雌性比雄性的含量低,其原因可能如 Capinera^[14]报道的,雌虫不产生斑螋素,斑螋素只由雌虫产生,并贮存在副腺里,交配与否决定着雌虫体内是否含斑螋素。不同部位的分析表明,胸腹部斑螋素含量高,其次为翅,头和足斑螋素含量很低,这正如 Walter et al.^[12]报道的,斑螋素主要是在虫体的生殖腺、血液和内脏之故。

表4 芫菁虫体不同部位斑螋素含量

种 类	头	足	胸腹部	翅
眼斑芫菁	0.032	0.005	1.436	0.030
大斑芫菁	0.041	0.002	1.340	0.176
绿芫菁	0.010	>0.001	0.54~0.66	0.031

3.2 沃黄拟天牛 *Xanthochroa waterhousei* Harol 含斑蝥素0.25~0.45%, 雌成虫为0.35~0.52%, 雄成虫为0.25~0.30%, 雌高出雄37%, 这与 Carrel et al.^[13]报道的一致。但雌性斑蝥素含量比雄性高的原因, 有待进一步研究。

3.3 《中国药用动物志》等药学书籍记载黑翅红娘子 *Huechys sanguine* (De geer) 含有斑蝥素, 但我们用气相色谱分析的结果是否定的, 这与李孟广^[11]的报道一致。值得进一步分析同属其它种类。

3.4 我国广布的斑衣蜡蝉 *Lycorma delcatua* (White) 含有斑蝥素, 且若虫含量0.13~0.17%, 显著高于成虫含量(0.05~0.07%)。

关于斑蝥素的提取, 国内外报道多用氯仿或丙酮。我们在实验中改用氯仿和苯甲醚混合溶剂提取, 重现性好, 提取效率高。由于斑蝥素为斑蝥酸内酯, 提取时应防止水解。利用气相色谱测定斑蝥素含量, 优点是灵敏度高, 响应快, 省工省时, 结果可靠。

陕西省地跨世界动物地理区划东洋和古北两界, 从对该省斑蝥素资源昆虫的初步调查看出, 我国斑蝥素资源, 不仅秦岭以南各省蕴藏丰富, 就是秦岭以北, 如陕西关中、陕北延安地区, 也有一定蕴藏。为进一步做好斑蝥素资源的开发利用, 还有许多基础研究工作要做: ①开展中国芫菁科和拟天牛科的系统分类研究, 为种类鉴定打好基础; ②开展斑蝥素分泌和体内贮存的研究, 为提高提取效率服务; ③开展斑蝥素资源昆虫形态学研究, 为斑蝥素药物质量鉴定提供基本技术; ④普及斑蝥素资源昆虫的科学知识, 使更多的农民群众关心和参加斑蝥素资源昆虫的开发利用研究; 把防治经济植物芫菁等害虫的工作和收集药用昆虫结合起来, 化害为利, 提高经济效益。

研究工作得到西北农业大学周尧教授、路进生教授, 西安医科大学吕居娟副教授的大力支持, 本校花保祺、周静若同志协助收集标本, 莫报森副教授协助测定红外光谱; 特表谢忱。

参 考 文 献

- 1 刘纯益. 昆虫知识 1979; 16(6): 182-183
- 2 陈新谦、金有豫, 新编药理学(第十二版), 人民卫生出版社, 1985: 625-626.
- 3 中国药用动物志协作组. 中国药用动物志(第一、二册), 天津科学技术出版社, 1979, 1983
- 4 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典, 人民卫生出版社, 1985
- 5 夏光成. 中草药通讯 1978(12): 30-32
- 6 王广生. 药学通讯 1980; 15(3): 23-26
- 7 陈冠芳. 药物分析杂志 1986; 6(1): 45-47
- 8 王瑞香. 药物分析杂志 1984(4): 242-243
- 9 李海生. 药检工作通讯 1980(4): 187-190
- 10 谭娟杰. 昆虫学报 1958; 8(2): 152-167
- 11 李孟广. 中药通报 1986; 11(5): 50
- 12 Walter W G, Cole J F. *J Pharm Sci* 1967: 174
- 13 Carrel J E, Doom J P, John P. *J Chem* 1986; 12(3): 741-748
- 14 Capinera J L. *J Econ Entom* 1985; 78(5): 1052-1055

A PRELIMINARY INVESTIGATION ON THE CANTHARIDIN RESOURCES OF SHAANXI PROVINCE

Yuan Feng Ma Jianqi

Lei Zhongren Gao Tianpeng

(The Northwestern Agricultural University)

On the basis of preliminary investigations in 1987 there are in Shaanxi Province 19 species of insects that contain cantharidin. The cantharidin contents of 14 species, of different sexes of 9 species and of different body parts of 3 species belonging to the family Meloidae are analysed and determined by means of gas chromatography.

9 species of meloids all contain cantharidin. Among them the cantharidin levels of 3 species of the genus *Myabris* are the highest (0.62~1.31%). The respective levels of 4 species of *Epicauta*, 1 species of *Lytic*, 2 species of *Melö* and *Megatrachelis peltus* Gebler are 0.05~0.78%, 0.66~0.78%, 0.04~0.17% and 0.07~0.08%. Male meloids have higher cantharidin levels than female.

The cantharidin level of *Xanthochroa waterhourset* Harold belonging to the family Oedemeridae is 0.26~0.45%. Female oedemerid beetles have higher levels than male.

Lycorma delicalis (White) belonging to the family Fulgoridae contains cantharidin, and its level at the nymphal stage (0.13~0.17%) is obviously higher than the adult stage (0.05~0.07%).

Huechys sanguinea (De Geer) belonging to the family Cicadidae was reported to contain cantharidin in "Pharmaceutical Fauna of China" and other books. The analytical results indicate that this species does not contain cantharidin.

The mixture of chloroform and anisole is used to replace chloroform or acetone with better results in cantharidin abstraction efficiency and reappearance.

Our experience is that it is more precise and time-saving to apply gas chromatography to the analysis and determination of cantharidin levels in the insect body.

Key Words: cantharidin; Meloidae; Oedemeridae; *Lycorma delicalis*; *Huechys sanguinea*; gas chromatography