

# 十香止痛丸质量标准的研究

河北省药品检验所(石家庄 050011) 徐韧柳\* 宁彤\*\*

**摘要** 采用薄层色谱法对十香止痛丸中厚朴、香附、大黄进行定性鉴别,用薄层扫描法测定了大黄酚的含量。

**关键词** 十香止痛丸 大黄酚 TLC 薄层扫描 质量标准

十香止痛丸是由香附、乌药、厚朴、大黄等 18 味中药组成的大蜜丸,具有舒气解郁,散寒止痛等功效,为中国药典(1995 年版)拟收载品种,原质量标准中只有显微鉴别,为进一步控制其内在质量,采用薄层色谱法对其中的香附、厚朴和大黄进行了定性鉴别,并应用薄层扫描法测定了大黄酚的含量。

## 1 实验材料

十香止痛丸:保定市中药厂提供(批号 921102、921103、920502、920503、921205)。

药材:处方中零陵香、排草由河北省药品检验所标本室提供,其他药材购于石家庄市乐仁堂药店。均经本所中药室鉴定。

$\alpha$ -香附酮、厚朴酚、和厚朴酚、大黄酚和大黄对照药材,均购自中国药品生物制品检定所。

CS-930 型薄层扫描仪:日本岛津;定量毛细管:美国 Drummond 公司。

薄层板:硅胶 G 或硅胶 GF<sub>254</sub>(青岛海洋化工厂)加 0.5%CMC-Na 水溶液按 1:3 比例混合后铺板,阴干,于 110℃活化 0.5h,置干燥器内备用。

## 2 薄层色谱鉴别

2.1 香附:取样品 9g,加硅藻土 5g,研匀,加乙醚 40ml,水浴上加热回流 30min,滤过,滤液挥干,残渣加醋酸乙酯 1ml 使溶解,作为供试品溶液。按处方和工艺自制香附空白样品并依上述方法制得香附空白对照液。另取  $\alpha$ -香附酮对照品,加醋酸乙酯制成 1mg/ml 的溶液,作为对照品溶液。吸取上述 3 种溶液各 5 $\mu$ l,分别点于同一硅胶 GF<sub>254</sub>薄层板上,以甲苯-醋酸乙酯(9:1)为展开剂,展开后晾干,置紫外光灯(254nm)下检视,供试品色谱中,在与对照品色谱相应的位置上显相同的深蓝色斑点,香附空白对照在此位置未见斑点,见图 1,A。

2.2 厚朴:取样品 9g,加硅藻土 5g,研匀,加氯仿 40ml,水浴上加热回流 30min,滤过,滤液用 2%氢氧化钠溶液提取 3 次,每次 20ml,合并碱液,加盐酸调节 pH1~2,用氯仿提取 3 次,每次 20ml,合并氯仿液,水洗,氯仿液用无水硫酸钠脱水后,蒸干,残渣加醋酸乙酯 0.5ml 使溶解,作为供试品溶液。取厚朴空白样品同法制得厚朴空白对照液。另取厚朴酚及和厚朴酚对照品,加醋酸乙酯制成每 1ml 各含 1mg 的混合溶液,作为对照品溶液。吸取上述 3 种溶液各 5 $\mu$ l,分别点于同一硅胶 GF<sub>254</sub>薄层板上,以环己烷-醋酸乙酯(3:1)为展开剂,展开后晾干,置紫外光灯(254nm)下检视。供试品色谱中,在与对照品色谱相应的位置上,显相同颜色的斑点,厚朴空白对照在此位置未见斑点,见图 1,B。

2.3 大黄:取样品 6g,剪碎,加乙醇 20ml,水浴加热回流 30min,滤过,滤液蒸干,加水 20ml 使溶解,再加盐酸 2ml,置沸水浴中加热 30min,冷却,用乙醚 20ml,分 2 次提取,合并乙醚提取液,挥干,残渣加醋酸乙酯 1ml 使溶解,作为供试品溶液。按处方及工艺制备大黄空白样品,并

\* Address: Xu Renliu, Hebei Provincial Institute for Drug Control, Shijiazhuang

\*\* 华北制药厂

同法制成大黄空白对照液。另取大黄对照药材 0.1g 按上述方法制得大黄对照药材溶液。吸取上述 3 种溶液各 5 $\mu$ l, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以石油醚(30~60 $^{\circ}$ C)-甲酸乙酯-甲酸(15:5:1)的上层溶液为展开剂, 展开后晾干, 置日光下检视。供试品色谱中在与对照药材色谱相应的位置上, 显相同的 5 个浅黄色斑点。置氨气中熏后, 斑点变为红色, 大黄空白对照品不显斑点。见图 1,C。

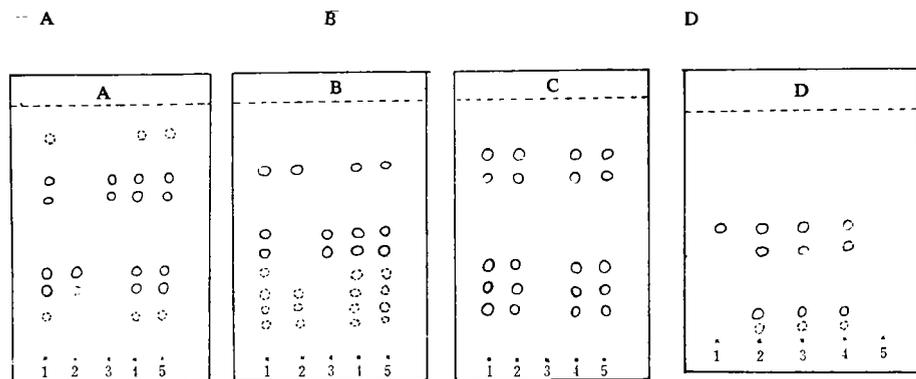


图 1 十香止痛丸 TLC 图

A-香附	B-厚朴	C-大黄	D-大黄酚
1-样品(921102批)	1-样品	1-样品	1-大黄酚
2-空白对照	2-空白对照	2-大黄	2-样品(921103批)
3- $\alpha$ -香附酮	3-厚朴酚、和厚朴酚	3-空白	3-样品(921205批)
4-样品(920503批)	4-样品	4-样品	4-样品(920502批)
5-样品(921205批)	5-样品	5-样品	5-空白

### 3 大黄酚的含量测定

3.1 对照品溶液与供试品溶液的制备: 取样品 6g, 剪碎, 精密称定, 置索氏提取器中, 加甲醇适量, 加热回流提取至溶剂无色, 回收溶剂至干, 加盐酸-水(1:10)20ml, 沸水浴中加热水解 1h, 放冷后转移至分液漏斗中, 用乙醚(30ml $\times$ 2, 20ml $\times$ 3)分次萃取, 合并乙醚液, 挥尽乙醚, 残渣用醋酸乙酯溶解, 定容于 5ml 量瓶中, 作为供试品溶液。精密称取大黄酚对照品, 用醋酸乙酯溶解制成 0.4mg/ml 溶液, 作为对照品溶液。

3.2 扫描条件的选择: 吸取供试品溶液与对照品溶液分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以正己烷-醋酸乙酯-甲酸(20:2:2)的上层液为展开剂, 展开约 8cm, 晾干后在紫外光灯(365nm)下确定斑点位置, 见图 1.D。在 370~700nm 间进行光谱扫描, 结果表明供试品与对照品峰形一致, 均在 430nm 处有最大吸收, 见图 2。选择单波长反射法锯齿扫描  $\lambda_s$  5430nm, 狭缝 1.25 $\times$ 1.25mm, 线性参数  $S_x=3$ 。

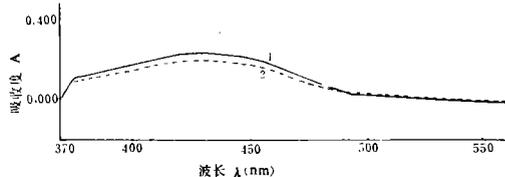


图 2 十香止痛丸样品与对照品光谱图

1-对照品 2-样品

3.3 线性关系考察: 用定量毛细管精密吸取对照品溶液(0.423mg/ml)1、2、3、4、5 $\mu$ l 分别点于同一薄层板上, 依上述条件展开, 用薄层扫描仪测定, 以积分值为纵座标, 点样量为横座标, 求得回归方程  $Y=22647+55667X$ , 相关系数  $r=0.9993$ 。结果表明大黄酚在 0.4~2.1 $\mu$ g

范围内与峰面积呈线性关系。

3.4 稳定性试验:吸取对照品溶液点于薄层板上,展开后进行扫描,每隔 1h 测定 1 次,结果表明至少在 4h 内稳定。

3.5 精密度试验:同一斑点连续重复扫描 3 次,测得峰面积计算 RSD=0.27%。同一样品在 3 块不同薄层板上分别进行测定,所得含量的 RSD=2.89%。

3.6 回收率试验:精密称取已知含量的样品加入定量的大黄酚,与样品相同方法操作,测定,结果回收率为 99.7%,RSD=1.29%(n=4)。

3.7 样品测定:精密吸取供试品溶液 4 $\mu$ l,大黄酚对照品溶液 1 $\mu$ l 和 2 $\mu$ l,交叉点于同一块薄层板上,展开,晾干,按上述条件扫描测定供试品和对照品的峰面积,按外标两点法计算,结果 921103 批大黄酚含量为 0.77%(mg/g),921205 批为 1.51%(mg/g),920502 批为 0.89%(mg/g)。

#### 4 讨论

曾以 1,8-二羟基蒽醌为对照,氢氧化钠和氨水组成的混合液[方秋晴. 中国医院药学杂志,1989,9(11):556],或醋酸镁甲醇溶液[李沙. 中成药,1993,15(1):11]为显色剂,显色后测定样品中总蒽醌的含量,但由于该药药味多,成分复杂,引起了吸收峰位移,故不能用可见分光光度法定量。运用薄层扫描法,以 283nm 为测定波长,测定样品中大黄素的含量,由于其他成分干扰,色谱分离不佳,未被采用。大黄酚定量方法中所用展开剂不同于大黄定性鉴别,是为了使大黄酚 R<sub>f</sub> 值较好,斑点集中清晰。

(1995-05-08 收稿)

## 南烛子药材的补正

浙江省云和县中医院(323600) 叶国荣  
浙江省金华卫生学校 张昌禧

南烛子始载于《开宝本草》,具有强筋益气、固精驻颜、明目乌发、止泻等功效,且味甘美,江浙一带常食之。历代本草书籍所载以杜鹃花科越橘属植物乌饭树 *Vaccinium bracteatum* Thunb. 的果实为正品[李时珍. 本草纲目. 北京:人民卫生出版社,1989. 2107]。《浙江省中药炮制规范》还记载江南越橘(米饭花)*V. sprengelii* (G. Don) Sleumer 的果实同等药用。近期发现,同属植物短尾越橘(小叶乌饭树)*V. carlesii* Dunn 的果实在我县是南烛子的主流商品,《浙江省中药炮制规范》描述的是该植物的果实。为澄清 3 种药材,将各自的特征简述如下:

### 1 药材来源

商品药材,浙江省中医院中药房及各地药店。原植物,乌饭村,1993-11 采于云和县局村;江南越橘,1994-09 采于云和县凤凰山;短尾越橘,1993-10 采于云和县云章。以上 3 种果实(及原植物)均经金华卫校张昌禧鉴定。

### 2 性状特征

2.1 短尾越橘:浆果圆球形,直径 5~7mm,表面暗

红褐色或深褐色,具细网纹,披白霜,先端有点状突起的花柱基,基部有短小果柄或果柄痕。宿萼占果实表面 3/4 以上,先端 5 浅裂,裂片三角形,未包围的果实部分呈梅花状或五角星形。果肉松软,淡黄色,种子多数,卵状三角形,黄色。气微,味微甘。

2.2 乌饭树:浆果扁球形或圆球形,直径 5~8.5mm,表面红紫色至紫黑色,具细皱纹,有灰白色柔毛,先端平,具点状凹陷的花柱基痕,花柱基周围有一圈隆起,密生白色毛茸。宿萼包围果实 5/6 左右,萼齿 5 浅裂,裂片短三角形。果实未被包围的部分梅花状。果肉松软,淡黄棕色,种子长卵形,黄色。气微,味微甘。

2.3 江南越橘:浆果类球形或圆球形,直径 4~6mm,表面深红色至黑褐色,略皱缩,无霜,无毛,先端圆形,花柱基痕呈点状凹陷。宿萼包围果实占 2/3 以上,裂片短三角形,裂片基部有一暗色环圈,未包围的果实部分不呈梅花状或五角星形。果肉松软,淡黄色,种子三角状卵形,棕色。气微,味微甘。

(1994-11-07 收稿)

## ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

### Studies on the Chemical Constituents of Emeixuedan (*Hemsleya emeiensis*)

Shi Yaqin, Zhang Wenjin, et al

Seven compounds were isolated from the tubers of *Hemsleya emeiensis* L. T. Shen et W. J. Chang and identified as oleanolic acid-3-O- $\alpha$ -L-arabinopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)- $\beta$ -D-glucopyranoside (I), chikusetsusaponin Va (II), hemslosides Ma<sub>1</sub> (III), G<sub>1</sub>(N), H<sub>1</sub>(V), dihydrocucurbitacin F-25-O-acetate (VI) and dihydrocucurbitacin F(VII) on the basis of chemical and physical properties and spectral data. They all were isolated from this plant for the first time. Among them, I was obtained for the first time from the genus of *Hemsleya* Cogn.

(Original article on page 619)

### Studies on the Chemical Constituents of Tubeflower Dutchmanspipe (*Aristolochia tubiflora*)

Peng Guoping, Lou Fengchang, Chen Yuanzhu, et al

Seven constituents were isolated from the stem and root of *Aristolochia tubiflora* Dunn. They were identified as palmitone (I),  $\beta$ -sitosterol (II), eupomatenoic acid (III), stigmastame-3,6-dione (IV), vanillic acid (V), stigmast-4-en-3,6-dione (VI), aurantiamide acetate (VII). VII showed cytotoxicity against A-549, MCF-7, HT-29 cells in culture.

(Original article on page 623)

### Study on the Quality Standard of Shixiangzhitong Pill

Xu Renliu, Ning Tong

TLC was used for the qualitative identification of *Magnolia officinalis* Rehd. et wils, *Cyperus rotundus* L. and *Rheum palmatum* L. in Shixiangzhitong pill. The content of chrysophanol in Shixiangzhitong pill was assayed by TLC-scanning. The proposed method can be used to control the quality of Shixiangzhitong pill.

(Original article on page 629)

### Spectrophotometric Determination of Trace of Mercury in Traditional Chinese Medicine with Iodine-Rhodamine B-Polyvinyl Alcohol

Cheng Guangxin, Wang Lihua, Ni Kunyi, et al

A spectrophotometric method for the determination of trace amounts of mercury (II) was described based on the formation of a complicated ion-association complex of  $Hg(II)^{-1}$ -Rhodamine B in the presence of polyvinyl alcohol. The maximum absorption of the ion-association complex was at 595nm. Beer's law was obeyed for mercury (II) in the range of 0~5 $\mu$ g/25ml. The apparent molar absorptivity was  $7.36 \times 10^5 L/mol \cdot cm$ . The recovery of mercury was 97.0%~103.0%, RSD <3%. The procedure was highly selective with good sensitivity and the result of determination was satisfactory.

(Original article on page 632)

### Effects of Membranous Milkvetch (*Astragalus membranaceus*) on the Action of "Decoction of Invigorating Yang for Recuperation"

Lin Guitao, Li Wanzhong

*Astragalus membranaceus* (AM) plays an important role in the traditional Chinese recipe "Decoction of Invigorating Yang for Recuperation" (DIC) as the main ingredient which invigorates Qi and promotes blood circulation. But in clinics, doses of AM used in the recipe often varies. For the purpose to investigate the effect of different doses of AM on the action of DIC, animal experiments were designed and studied. Results showed that when the doses of AM were 15 and 30g, the resulting DIC showed a better antiirritability and enhancing immunity effects, as well as in vivo antithrombosis and vitro anticoagulation actions as compared to a dose of 120g AM in DIC ( $P < 0.05$ ).

(Original article on page 639)