

# 五种不同产地天仙子总生物碱的含量分析

天津医科大学药学院(300203) 李惠芬\* 卢继新 张晓梅 董志华

**摘要** 应用紫外分光光度法,分别测定了5种不同产地(山西、宁波、辽宁、内蒙古、河北)天仙子中总生物碱的含量,其强吸收处在210 nm左右,被溶剂吸收覆盖,无法测量,加入溴甲酚绿使波长长移,可有效地排除试剂干扰,直接测定总生物碱含量。方法可靠、准确。平均回收率分别为99.67%, $RSD=0.70\%$ ;97.69%, $RSD=2.4\%$ ;99.55%, $RSD=0.50\%$ ;100.9%, $RSD=3.3\%$ ;98.77%, $RSD=1.4\%$ 。

**关键词** 天仙子 生物碱 含量测定 紫外分光光度法

天仙子为茄科植物莨菪 *Hyoscyamus niger* L. 的干燥成熟种子,具有解痉止痛、安神定喘等作用<sup>[1]</sup>;近来被发现还具有抗癌活性<sup>[2]</sup>,但有大毒。其种子中所含生物碱主要为莨菪碱、阿托品及东莨菪碱<sup>[3]</sup>,曾用薄层扫描法对其作了测定<sup>[4]</sup>,为系统地进行方法学比较,又做了紫外光谱分析。通过显色反应,排除了试剂干扰,达到了直接测定总生物碱的目的。

## 1 仪器与试剂

1.1 日本岛津 UV-240 分光光度计,PHS-2C 酸度计;硫酸阿托品、氢溴酸东莨菪碱标准品(中国药品生物制品检定所);所用试剂均为分析纯。

1.2 硫酸阿托品标准溶液的配制:精密称取25 mg 硫酸阿托品标准品,置25 mL 容量瓶中,加水溶解,稀释至该度,摇匀。精密量取5.0 mL,置100 mL 量瓶中加水稀释至刻度,摇匀,为硫酸阿托品50.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的工作液。

1.3 标准溶液的配制:精称30 mg 氢溴酸东莨菪碱标准品,置25 mL 容量瓶中,加水溶解,稀至刻度,摇匀。精密量取5.0 mL,置于100 mL 容量瓶中,用水稀至刻度,摇匀,为氢溴酸东莨菪碱60.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的工作液。

1.4  $7.2 \times 10^{-4}$  mol/L 溴甲酚绿 pH=4.42

缓冲溶液配制:精密称取溴甲酚绿125 mg,用0.2 mol/L NaOH 12.50 mL 溶解后,加入邻苯二甲酸氢钾2.55 g,加少量蒸馏水溶解后,转移至250 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至该度,摇匀,用pH计校正pH=4.42。

## 2 试验方法

精密量取硫酸阿托品标准液置于精密加入10 mL 氯仿的分液漏斗中,加入 $7.2 \times 10^{-4}$  mol/L 溴甲酚绿 pH=4.42 缓冲溶液3.00 mL,振摇1 min,静置1 h,取澄清的氯仿液,用1 cm 比色池以试剂空白参比于417 nm 处测定吸收度。

## 3 结果与讨论

3.1 吸收光谱:硫酸阿托品、氢溴酸东莨菪碱及它们的混合物与溴甲酚绿形成离子对,用氯仿萃取后测定吸收光谱,在350~600 nm 范围内均有一个吸收峰,峰形完全相同,最大吸收波长均为417 nm。

3.2 pH 值对显色的影响:实验表明,硫酸阿托品、氢溴酸东莨菪碱及它们的混合物与溴甲酚绿形成的离子对在pH=3.70~4.52 邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液中吸收度值稳定,当pH>4.80 时吸收度值均明显下降,故选用pH=4.42 缓冲溶液。

3.3 试剂用量: $7.2 \times 10^{-4}$  mol/L 溴甲酚绿 pH=4.42 缓冲溶液加入量,经试验硫酸阿

\* Address: Li Hui fen, College of Pharmacy, Tianjin University of Medical Sciences, Tianjin

托品 100  $\mu\text{g}/10\text{ mL}$ , 加入  $7.2 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$  溴甲酚绿  $\text{pH}=4.42$  缓冲溶液 2~5 mL 时, 吸收度值稳定。氢溴酸东莨菪碱 120  $\mu\text{g}/10\text{ mL}$ , 加入  $7.2 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$  溴甲酚绿  $\text{pH}=4.42$  缓冲 2~5 mL 时, 吸收度值稳定。故选用溴甲酚绿缓冲溶液加入量 3.00 mL 为宜。

3.4 振摇时间: 硫酸阿托品-溴甲酚绿离子对用氯仿萃取时, 振摇时间从 1~4 min, 吸收度值无变化, 故振摇 1 min。氢溴酸东莨菪碱-溴甲酚绿离子对用氯仿萃取时, 振摇时间从 1~4 min, 吸收度稳定, 故振摇时间 1 min。

3.5 萃取放置时间: 硫酸阿托品-溴甲酚绿离子对用氯仿萃取后, 放置 30~100 min, 吸收度值稳定。氢溴酸东莨菪碱-溴甲酚绿离子对用氯仿萃取后, 放置 30~100 min, 吸收度值稳定。故放置时间选用 60 min 为宜。

3.6 线性范围: 硫酸阿托品: 12.5~175  $\mu\text{g}/10\text{ mL}$ ,  $r=0.9991$  ( $n=7$ ); 氢溴酸东莨菪碱: 15~180  $\mu\text{g}/10\text{ mL}$ ,  $r=0.9961$  ( $n=5$ )。

3.7 稳定性: 三种不同浓度标准品做稳定性实验, 每隔 2.5 h 测定吸收度, 可见硫酸阿托品和氢溴酸东莨菪碱及其混合物在  $\text{pH}=4.42$  缓冲溶液中形成离子对 8 h 之内吸收度是稳定的。

3.8 加合性实验: 分别测定硫酸阿托品和氢溴酸东莨菪碱标准品, 再测定与其量相同的阿、东的混合物标准品, 其吸收度值相同。

3.9 方法回收率: 在试样中精密加入标准阿、东混合液, 按上述方法显色测定吸收度, 计算回收率为 99.75%。

3.10 精密度试验: 用同一份样品按上述方法分别测定 5 次, 结果  $RSD$  为 0.86% (辽宁产),  $RSD$  为 0.98% (内蒙产),  $RSD$  为 1.2% (河北产)。

3.11 天仙子样品中总生物碱的含量测定: 吸取提取液 0.2 mL, 置于精密加入 10 mL 氯仿的分液漏斗中, 按试验方法显色, 测定, 由标准曲线计算含量, 见表 1。

表 1 样品测定结果 ( $n=6$ )

地区	含量(%)	RSD(%)
山西	0.1847	1.7
宁波	0.1369	5.2
辽宁	0.1578	0.32
内蒙	0.1417	2.1
河北	0.1521	1.1

3.12 样品回收率测定: 测定得山西、宁波、辽宁、内蒙古、河北产地的平均回收率分别为 99.67%,  $RSD=0.70\%$ ; 97.69%,  $RSD=2.4\%$ ; 99.55%,  $RSD=0.50\%$ ; 100.90%,  $RSD=3.3\%$ ; 98.77%,  $RSD=1.4\%$ 。

#### 参考文献

- 1 中华人民共和国药典·一部, 1990:40
- 2 许欣荣, 等. 山东医科大学学报, 1992, 30(1):82
- 3 江苏新医学院主编. 中药大辞典·上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1997:322
- 4 李惠芬, 等. 第二届中日药品分析技术七ミナ一, 1994: 130

(1998-10-30 收稿)

(上接第 574 页)

$^{13}\text{C}$ NMR 数据与文献<sup>[6]</sup>一致, 鉴定Ⅷ为莽草酸。

化合物Ⅹ: 黄色粉末(甲醇), mp 227℃~230℃(分解)。该化合物酸水解后做糖的 TLC(0.3 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  浸过的硅胶 G 板,  $n\text{-BuOH-acetone-H}_2\text{O}$  4:5:1 展开, 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  显色)及 PC(EtOAc-吡啶-水 2:1:2 上层展开, 苯胺-邻苯二甲酸显色)检识, 结果水解液中糖的斑点的  $R_f$  值与  $\beta\text{-D}$ -半乳糖一致, 其苷元与槲皮素对照品共聚酰胺薄层  $R_f$  值一致。该化合物的 UV、IR、MS 数据与文献<sup>[7]</sup>中的金丝桃苷一致, 故鉴定Ⅹ为金丝桃苷, 其 C 谱与文献<sup>[8]</sup>一致。

#### 参考文献

- 1 中国药科大学主编. 中药辞海. 北京: 中国医药科技出版社, 1993:118
- 2 杨春澍. 中国药学杂志, 1990, 25(10):583
- 3 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986:968
- 4 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986:586
- 5 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986:257
- 6 张俊巍. 中国中药杂志, 1989, 14(1):36
- 7 Markham K R. Tetrahedron, 1978, 34:1389
- 8 CA, 1963, 58:12388 d

(1998-06-05 收稿)