

组峰,表明了 RP_1 为糖类化合物。3 600~3 200 cm^{-1} 吸收是 O-H 伸缩振动,存在分子间和分子内氢键;1 400~1 200 cm^{-1} 的吸收峰是 C-H 变角振动;1 200~1 000 cm^{-1} 区段的吸收峰是吡喃糖环醚键(C-O-C)和羟基的吸收,说明多糖中内醚糖的存在。858 cm^{-1} 处的吸收峰为硫酸基-O-SO₃-的 C-O-S 伸缩振动而形成;1 256 cm^{-1} 处的吸收峰系硫酸基-O-SO₃的 S=O 伸缩振动造成的,均证实了硫酸根基团的存在,说明 RP_1 为硫酸酯化多糖。Terho 法定量测定,经查标准曲线得出的硫酸基含量为 17.30%(表 1)。

表 1 红藻多糖 RP_1 的组成成分

半乳糖(%)	3,6-内醚半乳糖(%)	硫酸基(%)
70.04	9.56	17.30

实验结果表明,红藻多糖 RP_1 是一种含硫酸基的硫酸酯化多糖,检出组成的单糖及其百分含量比为半乳糖:3,6-内醚半乳糖 70.4:9.56(表 1)。我们先前实验证明它对 BIV 的生长有较强的抑制作用,这与国外对其它的硫酸酯化多糖抗 HIV 的研究结果一

致。牛免疫缺陷病毒抗艾滋病药物筛选模型的运用^[10],初步证实了红藻多糖 RP_1 在治疗 AIDS 方面具有良好的前景。

由于 *Halymenina sinensis* Tseng et C. F. Chang 为我国沿海常见藻类,且红藻多糖 RP_1 提取方法简便易行,这就为开发新的抗病毒药物,研制我国自己的抗 AIDS 药物提供了新的资源。所以,这一方面的研究具有重要意义。另外,红藻多糖抗病毒的作用机理还有待于进一步研究。

参考文献

1 Hatanaka K, et al. J Med Chem, 1987, 30:810
2 Baba M. J Infect Dis, 1990, 142:407
3 Wagner W H. Arzneim-Forsch Drug Res, 1989,39:1
4 Hideki N, et al. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 1987,31:1524
5 陈家童,等. 南开大学学报(自然科学版),1998,4:26
6 Staub A M. Methods in Carbohydr Chem, 1965,5:5
7 Yaphe W, et al. Analytical Biochemistry, 1965 13: 143
8 张维杰主编. 复合多糖生化技术. 上海:上海科学技术出版社,1987:121
9 Terho T, et al. Analytical Biochemistry, 1971, 41: 471
10 王 岱,等. 中国药理学与毒理学杂志,1996,1:49

(1999-01-14 收稿)

车前草中熊果酸、齐墩果酸的 HPLC 测定[△]

河南中医学院(郑州 450003) 袁珂* 李根林 李俊芝 杨 怡

摘要 采用 HPLC 法同时测定车前草中熊果酸、齐墩果酸的含量。选用 C₁₈ ODS 色谱柱,流动相:甲醇-水(88:12),检测波长:220 nm,流速:0.6 mL/min,柱温:25℃。熊果酸和齐墩果酸分别在 0.4042~2.020 μg ($r=0.9984$)和 0.410~2.050 μg ($r=0.9997$)范围内呈线性;熊果酸、齐墩果酸的平均回收率分别为 98.2%($RSD=1.74\%$)和 97.8%($RSD=2.24\%$)。该法准确、快速、灵敏,重现性好。

关键词 车前草 熊果酸 齐墩果酸 HPLC 法

Determination of Ursolic Acid and Oleanolic Acid in Asiatic Plantain
(*Plantago asiatica*) by HPLC

Yuan Ke, Li Genlin, Li Junzhi, et al. (He'nan College of TCM, Zhengzhou 450003)

Abstract The contents of ursolic acid and oleanolic acid in *Plantago asiatica* L. was determined by

* Address: Yuan Ke, Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou
[△]河南省自然科学基金资助课题第 9940240 号

HPLC. The HPLC system consisted of C₁₈-ODS, mobile phase of methanol-water (96 : 4) mixture, with detection at 220 nm, flow rate 0.6 mL/min and column temperature 25 °C. The linear ranges of determination of ursolic acid and oleanolic acid were 0.404~2.020 µg, $r=0.9984$ and 0.410~2.050 µg, $r=0.9997$, respectively. The mean recovery of 98.2%, RSD 1.74%, for ursolic acid and 97.8%, RSD 2.24% for oleanolic acid is obtained. The method is sensitive, rapid and accurate with good reproducibility.

Key words *Plantago major* L. ursolic acid oleanolic acid

车前草为车前科植物车前 *Plantago asiatica* L. 或平车前 *P. depressa* Willd. 的干燥全草。车前草为传统中药,具有清热利尿、祛痰、凉血、解毒的功能,并且有致泻、护肝、降压、降低血清转氨酶、抗癌、抑菌和降低血清胆固醇的作用^[1~5]。熊果酸和齐墩果酸为车前草中的主要有效成分,其含量测定方法未见报道。我们研究建立了 HPLC 法同时测定车前草中熊果酸、齐墩果酸的含量。该法准确、快速、灵敏、重现性好。

1 仪器、样品及试剂

LC-5A 型高效液相色谱仪(日本岛津公司),SPD-5A 型紫外-可见检测器,C-R₃ Aplus 型数据处理机。

熊果酸、齐墩果酸对照品由中国药品生物制品检定所提供。

本实验所用车前草于 1997 年 7 月采自河南省郑州市郊,采集的植物标本由本院标本室王中会副教授鉴定为车前科车前 *P. asiatica* L. 及平车前 *P. depressa* Willd. 的干燥全草。甲醇(色谱纯),水(双蒸水)。

2 色谱条件

流动相为甲醇-水(88 : 12),色谱柱:C₁₈-ODS 柱(日本岛津),检测波长 $\lambda=220$ nm,灵敏度: 0.005 AUFS,流速: 0.6 mL/min,柱温: 25 °C。

3 实验方法

3.1 对照品溶液的配制:精密称取减压干燥至恒重的熊果酸对照品 2.02 mg,齐墩果酸对照品 2.05 mg,置 10 mL 容量瓶中,加甲醇溶解并稀释至刻度,制成对照品混合溶液,分别为 0.202 mg/mL 和 0.205 mg/mL。

3.2 样品的预处理:车前全草去泥土,阴干

后经 50 °C 鼓风干燥 3 h,粉碎研细并过 60 目筛。精密称取 20 g,加乙醚 250 mL 置索氏提取器中提取至近无色(16 h),将乙醚提取液抽滤后浓缩至干,残渣用甲醇溶解,转移至 50 mL 容量瓶中用甲醇定容至刻度备用。

3.3 线性关系的考察:取上述对照品的混合溶液分别以 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 µL 进样分析,按上述色谱条件测定峰面积,以峰面积值为横坐标、以对照品的进样量为纵坐标作图,分别得到通过原点的直线。回归方程分别为:

$$Y(\text{熊果酸}) = 1365732.7X - 32752.9, r = 0.9984$$

$$Y(\text{齐墩果酸}) = 718563.7X - 1591.9, r = 0.9997$$

结果表明熊果酸进样量在 0.404~2.02 µg 范围内线性关系良好,齐墩果酸进样量在 0.410~2.050 µg 范围内线性关系良好。

3.4 精密度试验:精密吸取对照品混合溶液 5 µL,重复进样 5 次,分别测定峰面积值,计算出熊果酸的 RSD 为 1.68%,齐墩果酸的 RSD 为 1.37%。

3.5 重复性试验:取 5 µL 同一浓度的含对照品的甲醇溶液,在上述色谱条件下连续进样 5 次,根据峰面积值,计算出熊果酸的 RSD 为 2.74%,齐墩果酸的 RSD 为 2.63%。

3.6 加样回收率试验:精密称取干燥恒重并过 60 目筛的车前草 4 份,每份 5 g,其中 2 份加入已精密称定的熊果酸、齐墩果酸各 0.5 mg,4 份样品同时提取,其方法同样品的预处理,用甲醇定容 50 mL,按上述色谱条件测定,计算回收率。结果熊果酸、齐墩果酸的平均回收率分别为 98.21%, 97.82%, RSD 分别为 1.74%, 2.24%。

3.7 样品测定:分别精密吸取对照品混合溶液与样品溶液各 5 µL,注入液相色谱仪,按上

述色谱条件测定,用外标法计算出样品中熊果酸和齐墩果酸的含量,结果见图 1 及表 1。

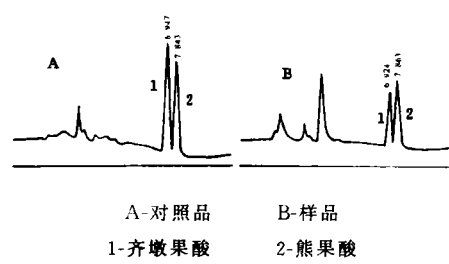


图 1 对照品及样品的 HPLC 图谱

表 1 车前草中熊果酸、齐墩果酸的含量

	熊果酸含量(%)	RSD(%)	齐墩果酸含量(%)	RSD(%)
车 前	0.284	1.08	0.227	2.84
平车前	0.276	1.63	0.204	1.92

4 讨论

4.1 由于熊果酸和齐墩果酸均属三萜酸,且结构极为相似,两者极性几乎无差别,因此在薄层板上很难将两种成分分离开,从而无法

建立薄层扫描法对其进行测定。而这两种成分在天然植物中似乎又是共生共存的,因此建立 HPLC 法对其进行含量测定就显得尤为重要。但由于波长在 220 nm 处,溶剂甲醇也有强吸收,故测定前必须消除背景。

4.2 从表 1 可以看出车前草中熊果酸的含量高于齐墩果酸。

4.3 本法简便易行、准确灵敏,适应范围广,可用于检验、评价车前草及其产品质量及生产工艺控制。

参 考 文 献

- 1 中华人民共和国药典·一部·北京:人民卫生出版社,1985:50
- 2 江苏新医学院编:中药大辞典·上册·上海:上海人民出版社,1977:401
- 3 国家医药管理局中草药情报中心站编·植物药有效成分手册·北京:人民出版社,1986(3):968
- 4 成都中医学院·中药学·上海:上海科学技术出版社,1978:199
- 5 贾丹兵,等·中草药,1990,21(1):24

(1998-11-30 收稿)

气相色谱-质谱联用分析广藿香挥发油成分含量

山东大学实验中心(济南 250100)
山东大学化学学院

刘廷礼* 邱 琴 崔兆杰
赵 怡 赵伟亮

摘 要 采用水蒸气蒸馏法从广藿香中提取挥发油。采用不同类型的毛细管柱进行分析,找出最佳分析条件,用归一化法测定其百分含量,并用气相色谱-质谱法对化学成分进行鉴定。共鉴定了 23 个成分,占挥发油总组分的 82% 以上。

关键词 广藿香 挥发油 气相色谱-质谱 毛细管气相色谱

广藿香为唇形科植物广藿香 *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth. 的干燥地上部分,系多年生草本,均为栽培,主产于广东^[1]。广藿香具有芳香化浊,开胃止呕,发表解暑之功效^[2]。

笔者采用广东所产广藿香的干燥地上部分,以水蒸气蒸馏法蒸出挥发油,进行毛细管气相色谱分析,共分离出 28 个峰,以归一化法计算了各个峰的相对含量,用气相色谱-质谱法从中共鉴定了 23 个成分,占挥发油总组

分的 82% 以上。

1 挥发油的提取

将广藿香(由山东省药品采购供应站提供)粉碎后,用挥发油提取器按常规水蒸气蒸馏法提取挥发油,经无水硫酸钠干燥后得挥发油。收油率为 0.6%,挥发油为淡黄色透明油状物,具有特殊浓郁香味。

2 实验方法与条件

2.1 实验仪器:GC-9A 型气相色谱仪(日本岛津);C-R2A 型数据处理系统(日本岛津);

* Address: Liu Tingli, Experimental Center of Shandong University, Jinan