

根,洗净泥土,沥干水分,称重,记录的重量为鲜重;置于 80 ℃烘箱内,烘至恒重,记录的重量为干重。

表 2 湖北麦冬块根失水率

时 间	鲜重 g	干重 g	干/湿
1995-01-03	94	22.5	0.239
1995-01-19	41	12	0.293
1995-01-30	21	7	0.333
1995-02-16	110	44	0.400
1995-03-06	164	73	0.445
1995-03-22	258	128	0.496

3 讨论

3.1 从我们做的时间-含量曲线来看,湖北麦冬块根皂苷的含量以 1 月 30 日、2 月 16 日、3 月 22 日较高;同时,根据湖北麦冬块根干湿之比,这两天的比例相近。从外观上看,3 月 22 日的湖北麦冬的个大、饱满,而 1 月 30 日、2 月 16 日则瘦小、干瘪,因此,

在清明采收为宜。

3.2 从须根和块根的不同采收日期的皂苷含量曲线来看,这两部分的皂苷分布是不均匀的。1 月 3 日须根中皂苷含量较高,而块根最低,随着时间的推移,块根中皂苷的含量逐渐升高,到 1 月 30 日至最高点,此时,须根中皂苷含量却最低,而后再逐渐升高。至 3 月 22 日,块根、须根中含量都较高,其中块根中皂苷含量至最高。

参 考 文 献

- 1 余伯阳,等. 中国中药杂志, 1991, 16(10): 584
- 2 高广猷,等. 大连医学院学报, 1984, 6(3): 12
- 3 桂 苒,等. 中草药, 1984, 15(3): 21
- 4 邓海根,等. 药物分析杂志, 1994, 14(3): 61
- 5 冯埃生,等. 药物分析杂志, 1996, 16(4): 414
- 6 田南卉,等. 药物分析杂志, 1997, 17(4): 282
- 7 汤 俊,等. 药物分析杂志, 1999, 19(4): 241

(1999-11-01 收稿)

HPLC 法测定何首乌及复方虫草胶囊中大黄素、大黄素甲醚的含量[△]

北京医科大学药学院(100083) 杨东辉* 蔡少青 王璇
北京中医药大学中药学院 魏璐雪

摘 要 采用 HPLC 法测定了何首乌及含首乌制剂复方虫草胶囊中游离及结合型大黄素、大黄素甲醚的含量。色谱柱: Waters 型 C₁₈柱(10 μm, 250 mm×4.6 mm); 检测波长: 254 nm; 流动相: 甲醇-水-磷酸(850:150:1); 流速: 1 mL/min。方法简便易行, 结果准确, 重现性好, 可有效地控制生药及其制剂的质量。
关键词 何首乌 复方虫草胶囊 大黄素 大黄素甲醚

Determination of Emodin and Physcion in Capsules of Tuber Fleeceflower (*Polygonum multiflorum*) and Its Complex Prescription with Cordycep by HPLC

College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences (Beijing 100083) Yang Donghui, Cai Shaoqing and Wang Xuan
College of Chinese Materia Medica, Beijing University of TCM and Chinese Materia Medica Wei Luxue

Abstract Free and combined emodin and physcion in capsules of *Polygonum multiflorum* Thunb. and its complex prescription with cordycep were determined by HPLC. The chromatographic conditions adopted were: Waters C₁₈ column (250 mm×4.6 mm, 10 μm); detection wavelength, 254 nm; mobile phase, methanol-water-phosphoric acid (850:150:1); flow rate, 1 mL/min. The results showed that this method is simple, easy and reliable.

Key words *Polygonum multiflorum* Thunb. Fufangchongcao Capsule emodin physcion

复方虫草胶囊由冬虫夏草、何首乌、黄花败酱、灵芝及清半夏五味中药组成, 为国家科委新药基金资助项目, 是针对慢性疲劳综合征^[1]而研制的。主要

功效为润肺养肝益肾、理气化湿和络。主治因肺、肝、肾气阴不足, 气滞湿阻, 脉络不和所致的胸闷气短、疲劳倦怠、腰膝酸软、失眠健忘、性功能减退、易患感

* Address: Yang Donghui, College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing
杨东辉 女, 28 岁。1995 年毕业于黑龙江中医药大学中药系, 获硕士学位。同年考入北京中医药大学中药学院攻读博士学位, 并于 1998 年获博士学位。1998 年至今, 于北京医科大学药学院博士后流动站生药研究室工作, 主要从事中药有效成分及中药质量标准的研究。近期研究方向为复方血清药化学的研究。参加的研究工作有“长瓣金莲花化学成分的研究”、“黄花败酱化学成分的研究”、“复方虫草胶囊质量标准的研究”及“补阳还五汤作用机制的研究”, 已发表和待发表论文 6 篇。
[△]本课题为国家科委新药基金资助课题

冒及咽炎等症。何首乌为方中君药。为控制原药材及该制剂的质量,我们采用 HPLC 法分别测定了何首乌及复方虫草胶囊中游离大黄素、大黄素甲醚和结合大黄素、大黄素甲醚的含量。

1 仪器与试药

HP1050 液相色谱仪(美国惠普公司);二极管阵列检测器(DAD);HP1050/WIN-3D 化学工作站。自制大黄素、大黄素甲醚对照品;何首乌及复方虫草胶囊由北京中医药大学实验药厂提供,何首乌 *Polygonum multiflorum* Thunb. 经北京中医药大学闫玉凝教授鉴定。试剂均为分析纯,水为双蒸水。

2 方法与结果

2.1 HPLC 条件:色谱柱:Waters 型 C₁₈柱(10 μm, 250 mm×4.6 mm);检测波长:254 nm;流动相:甲醇-水-磷酸(850:150:1);流速:1 mL/min。

2.2 标准曲线的制备:精密称取大黄素及大黄素甲醚对照品,分别用甲醇配成 0.12 mg/mL(大黄素)和 0.06 mg/mL(大黄素甲醚)的对照品溶液。按 HPLC 条件,分别吸取大黄素和大黄素甲醚对照品溶液 5.0, 10.0, 15.0, 17.5, 20.0 μL, 注入液相色谱仪,测定各峰面积积分值。以进样量对峰面积作图,得到大黄素和大黄素甲醚的标准曲线,其回归方程为: $Y_{\text{大黄素}} = -1.48 + 1\,813.57X$, $r = 0.999\,6$; $Y_{\text{大黄素甲醚}} = -19.61 + 2\,197.56X$, $r = 0.999\,7$ 。大黄素在 0.6~2.4 μg 范围与 0.3~1.2 μg 范围内均呈良好的线性关系。

2.3 提取条件的选择:称取复方虫草胶囊样品 4 份,每份 0.50 g,分别加入 25.0 mL 甲醇溶液,超声提取 30, 45, 60, 90 min。过滤,弃去初滤液,取续滤液 10.0 mL,浓缩至 5.0 mL,微孔滤膜过滤,滤液作为供试品液。分别吸取各供试品液 20.0 μL,进样分析(见表 1)。由表 1 可见,复方虫草胶囊用甲醇超声提取 30 min,大黄素、大黄素甲醚的峰面积值即不再增加。因此,我们选择用甲醇超声 30 min 的方法提取样品中的蒽醌类成分。

表 1 复方虫草胶囊样品不同提取时间大黄素和大黄素甲醚的峰面积

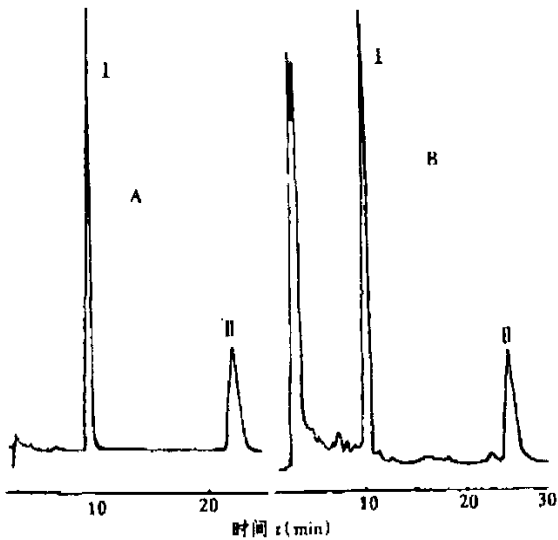
提取时间(min)	30	45	60	90
大黄素	1 381.84	1 328.15	1 325.30	1 380.48
大黄素甲醚	946.73	942.07	921.00	925.21

2.4 供试品液的制备:参考大岛俊幸等的研究方法^[1],直接测定同一样品中结合型和游离型蒽醌的含量。方法:取何首乌及复方虫草胶囊粉各 0.50 g,加入 25.0 mL 甲醇超声提取 30 min。过滤,残留物

再用甲醇 5 mL 洗涤 2 次,合并滤液。将滤液蒸干,加入 10 mL 水使溶解,分别用 10.0 mL 氯仿萃取 3 次,合并氯仿萃取液,蒸干,加入 5.0 mL 甲醇溶解定容,微孔滤膜过滤,滤液即为游离型蒽醌定量用供试品液;余下水层加浓硫酸 0.5 mL 和氯仿 10.0 mL 在 70℃~80℃的水浴中回流水解 2 h,冷却后取氯仿层,水层再分别用 10.0 mL 氯仿萃取 3 次,合并氯仿萃取液,蒸干,加入 5.0 mL 甲醇溶解定容,微孔滤膜过滤,即为结合型蒽醌定量用供试品液。

2.5 精密度试验:吸取大黄素和大黄素甲醚对照品液各 5.0 μL,重复 5 次进行分析,结果大黄素 $RSD = 1.35\%$, 大黄素甲醚 $RSD = 0.54\%$ ($n = 5$)。

2.6 供试样品测定:吸取何首乌及复方虫草胶囊供试品液各 20.0 μL,分别进样,测定大黄素和大黄素甲醚峰面积积分值。外标法计算含量。测定结果见图 1 和表 2。



A-何首乌 B-复方虫草胶囊
I-大黄素 II-大黄素甲醚

图 1 样品 HPLC 图

表 2 何首乌及复方虫草胶囊中大黄素、大黄素甲醚的含量($n = 3$)

	游离型(mg/g)		结合型(mg/g)	
	大黄素	大黄素甲醚	大黄素	大黄素甲醚
何首乌	0.60	0.10	0.37	0.04
复方虫草胶囊	2.37	0.54	0.34	0.06

2.7 加样回收率试验:称取已测含量的复方虫草胶囊样品 3 份,每份 0.5 g,分别加入大黄素(0.35 mg/mL)甲醇溶液 0.5, 1.0, 1.5 mL 和大黄素甲醚(0.06 mg/mL)甲醇溶液 1.0, 1.5, 2.0 mL。样品用 25.0 mL 甲醇超声提取 30 min,以下操作同供试品

液的制备项下游离蒽醌供试品液的制备方法。每份样品进样 20.0 μL , 测定大黄素、大黄素甲醚的含量, 计算回收率。结果大黄素回收率为 102.60%, $RSD=1.24\%$; 大黄素甲醚回收率为 98.98%, $RSD=1.91\%$ ($n=3$)。

3 讨论

何首乌中的有效成分之一为蒽醌类化合物。药理实验表明, 蒽醌苷能促进肠蠕动, 抑制甘油三酯和胆固醇在肠道的吸收, 从而起到降血脂的作用^[2]。游离蒽醌具有抗肿瘤^[3,4]、促进钙吸收^[5]、抗菌^[6]等作用。游离型和结合型蒽醌共存于同一药材中, 但其活性不完全相同, 为控制原药材及制剂的质量, 笔者认为应将它们的含量分别进行测定。本文直接测定了同一样品中游离型和结合型蒽醌的含量(见表 2),

可见, 在何首乌中, 游离型大黄素与大黄素甲醚的含量之比为 6.0; 结合型大黄素与大黄素甲醚的含量之比为 9.3。而在复方虫草胶囊中, 游离型大黄素与大黄素甲醚的含量之比为 4.4; 结合型大黄素与大黄素甲醚的含量之比为 5.7。在何首乌与复方虫草胶囊中, 两种化合物含量比例发生了变化, 变化的规律与复方配伍及药效有何联系, 尚待研究。

参考文献

- 1 喻方亭. 中西医结合杂志, 1995, 15(12): 751
- 2 张洪, 等. 时珍国药研究, 1994, 6(1): 34
- 3 孙阳, 等. 南京药学院学报, 1985, 16(1): 12
- 4 刘庆增, 译. 中草药, 1987, 18(1): 41
- 5 崔荣芬, 等. 中草药, 1995, 26(4): 199
- 6 大浦彦吉. 国外医学-中医中药分册, 1992, 14(3): 17

(1999-05-06 收稿)

HPLC 测定中药中农药灭幼脲残留量的方法研究[△]

中国药品生物制品检定所(北京 100050) 田金改* 杜庆鹏 高天兵

摘要 建立测定中药材、中成药中农药灭幼脲残留的含量。采用 RP-HPLC 法, ODS 色谱柱。流动相为甲醇-水(75:25), 检测波长 250 nm。结果: 加样回收率 92.67%~100.21%, 0.0315~0.63 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.315~6.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, $r=0.9999$, 线性关系良好。简便、快速, 适合中药材、中药制剂中农药灭幼脲残留的监控。

关键词 中药 灭幼脲 农药残留 HPLC

Determination of Residual Diflubenzuron in Chinese Traditional and Herbal Medicine by HPLC

National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products (Beijing 100050) Tian Jingai, Du Qingpeng and Gao Tianbing

Abstract An HPLC method for the determination of residual diflubenzuron in Chinese Traditional and herbal medicine was established. The mobile phase constituted of methanol-water (75:25), with detection wavelength 250 nm, and flow rate 1 mL/min. The recovery rate was 92.67~100.21%. The standard curve is linear in the range of 0.0315~0.63 $\mu\text{g}/\text{mL}$, $r=0.9999$. The method is simple, rapid and reliable. It is suitable for the determination of residual diflubenzuron in Chinese traditional and herbal medicines.

Key words diflubenzuron residual pesticide Chinese traditional and herbal medicine

各国对粮食食品中杀虫剂残留十分关注。因杀虫剂会危害人体健康, 必须严格执行限度控制。

灭幼脲是防止小麦、蔬菜等虫害农药, 使用较广。为保障用药安全有效, 建立中药材各种农药残留量的检测方法非常必要。

1 仪器与试剂

PE-200 高效液相色谱仪, PE-LC-295 型 UV 检测器。所用试剂均为分析纯; 灭幼脲对照品购自农药检定所。

2 实验方法与结果

* Address: Tian Jingai, Chinese Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing
田金改, 副主任药师, 1976 年 7 月毕业于西北大学。主要从事进口传统药和天然药品制剂质量标准制(修)订工作。曾完成有关中药中重金属及农药残留量检测方法与限量标准研究等科研课题, 其中两项获 1993 年度北京市科技进步二等奖, 95 年度国家中医药局基础研究二等奖。现承担国家重点科技项目“九·五”攻关课题: (1) 儿茶质量标准研究, (2) 华北片 23 种中药材重金属、农药残留量检测方法与限量标准研究(协作); 国家自然科学基金课题等多项研究课题。已发表有关科研论文 40 余篇。

[△]本课题为国家中医药管理局科学基金课题(95B142)