

参考文献

- 1 尹钟洙,张凌云,徐理纳. 药学学报, 1980, 15(6): 321
2 陈汉平,刘素香,李桂梅. 中草药, 1988, 19(10): 15

- 3 Chen Z G, Mo J Y, Yang X Y, et al. Chin Chem Lett, 1999, 10(3): 231

(1999-10-12收稿)

大黄游离蒽醌的制备与纯化[△]

南京军区南京总医院 (210002) 袁倚盛* 赵飞浪 谭力

摘要 从中药大黄中提取总蒽醌(结合和游离 2类),经水解后用化学试剂或大孔树脂制备总游离蒽醌(含大黄素、大黄酸、芦荟大黄素、大黄酚和大黄素甲醚),进一步纯化得大黄酸和大黄素。

关键词 大黄游离蒽醌 大孔树脂 大黄酸 大黄素

Preparation and Purification of Free Anthraquinones Extracted from *Rheum*

Nanjing General Hospital of Nanjing-Command PLA (Nanjing 210002) Yuan Yisheng, Zhao Feilang and Tan Li

Abstract Total free anthraquinones extracted from *Rheum palmatum* Linn. was hydrolyzed with hydrochloric acid. The hydrolyzate was separated either with chemical reagents or on macroporus resin to obtain the total free anthraquinone (containing rhein, emodin, aloe-emodin, chrysophanal and physcion), which was further purified to obtain rhein and emodin.

Key words free anthraquinones extracted from *Rheum* macroporus resin rhein emodin

大黄为常用中药,研究表明,对肾功能有显著的药理临床作用^[1-3]。大黄提取物能有效地延缓慢性肾衰的进展,同时发现大黄酸治疗糖尿病肾病^[4],大黄素治疗尿毒症^[5],均有良好的疗效。大黄的诸多制剂均以保存总蒽醌为目的^[6,7]。本课题以总游离蒽醌作为大黄有效部位,研究了制备纯化工艺。

1 仪器与材料

P200型高效液相色谱仪(大连依利特公司),FP800型熔点仪(瑞士Mettler公司),YWGC₁₈柱(淮阴精细化工研究所)。大黄酸、大黄素、芦荟大黄素、大黄酚和大黄素甲醚标准品(中国药品生物制品检定所)。703树脂(上海树脂厂)。

2 有效部位提取

市售掌叶大黄根茎湿润后切片,按1 kg大黄与5 000 mL的5%乙醇比例在室温下浸泡24 h过滤;再用2 000 mL的50%乙醇清洗,合并滤液,减压蒸馏至原液体积的1/2,得稀糖浆状物。按20体积的糖浆状物趁热加入1体积的浓HCl,搅拌,放置30 min。

2.1 化学试剂法:上之水解糖浆状物冷至室温转入

提取罐内,用2倍糖浆体积的乙醚提取1次,静置,放出糖浆状物后用与乙醚等体积的5% KOH提取1次。放出碱液,挥去残余乙醚,浓HCl调碱提取液的pH到2~3,生成黄色沉淀,静置,抽滤至干,反复用水洗至中性,干燥后为深黄色粉末,为总游离蒽醌。以生药大黄计,实验室得率2.2%~2.8%,批量生产得率1.8%~2.5%。

2.2 大孔树脂法:取703弱碱性大孔树脂水浸泡后装柱,柱床高为柱径的6倍,树脂重量与生药大黄重量之比为1:3。10倍树脂体积的水过柱,20倍树脂体积的1 mol/L NaOH溶液过柱,10倍体积的水洗;10倍体积的1 mol/L HCl溶液过柱,10倍体积的水洗。上述过程重复1次。

上之水解糖浆状物用5% KOH调pH到9,过滤。滤液过处理好的树脂柱,弃去流出液,水洗柱近中性,乙醇-5% KOH(4:1)洗脱至洗脱液近无色。收集洗脱液,蒸去乙醇后,用浓HCl调pH到2~3,有黄色沉淀,静置,抽滤至干,反复用水洗至中性,干燥后为深黄色粉末的总游离蒽醌,以生药计,得率2.8%~3.5%。

* Address: Yuan Yisheng, Nanjing General Hospital of Nanjing-Command PLA, Nanjing (210002)

袁倚盛 男,59岁,教授。1966年毕业于南京大学化学系,先后从事有机化学、植物化学、生物化学以及仪器分析研究。任南京大学医学院和镇江医学院兼职教授,中国色谱学会副理事长兼常务理事,全军药物分析专业委员会委员,江苏省色谱委员会副主任等职。出版专著2本,国内外杂志发表学术论文50多篇。获军队医疗成果二等奖1项以及多项科技进步三、四等奖。

[△]国家重点科技项目(攻关)(96-901-5-5-66)

703树脂可反复使用。

3 有效成分(大黄酸和大黄素)的分离^[8]

2. 1项中的乙醚提取液首先用等体积的 5% KHCO_3 溶液提取 KHCO_3 提取液加浓 HCl 直至有棕黄色沉淀生成, 静置, 过滤, 水洗至中性, 少量乙醇-丙酮(1: 1)洗涤, 干燥, 得深黄色粉状物的粗大黄酸, 得率约为 0. 45%。在索氏提取器内用二氧六环回流提取大黄酸, 直至提取液近无色, 蒸出二氧六环至原体积的 1/2, 冷后有红棕色针状晶体析出, 反复过滤, 直至母液中无大黄酸析出, 干燥后称重, 大黄酸得率 0. 25%~ 0. 35%。测得熔点 $318^\circ\text{C}\sim 320^\circ\text{C}$, 与大黄酸标准品一致

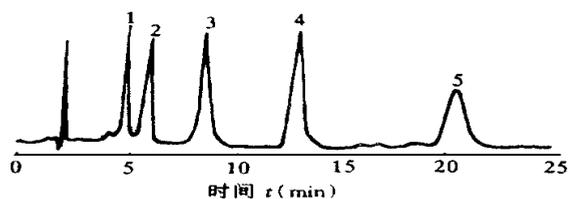
KHCO_3 提取后的乙醚液再用等体积的 5% Na_2CO_3 溶液提取, 加浓 HCl 直至黄色沉淀生成, 静置, 过滤, 水洗至中性, 少量丙酮洗涤, 干燥, 得黄色粉末状的精制大黄素, 得率约为 0. 25%。氯仿反复重结晶后得深黄色针状体的大黄素, 得率 0. 1~ 0. 15%, m_p $250^\circ\text{C}\sim 252^\circ\text{C}$, 与大黄素标准品一致。

4 HPLC分析

反相高效液相色谱法: $10\mu\text{m}$ YWG C₁₈柱 (4. 6 mm \times 200 mm); 流动相为甲醇-水-氯仿-冰醋酸 (500: 80: 25: 2), 流速 1. 2 mL/min; 紫外检测波

长 254 nm

标准品与待测样品均用甲醇-二氧六环(9: 1) 配制, 色谱图见图 1



1-芦荟大黄素 2-大黄酸 3-大黄素 4-大黄酚 5-大黄素甲醚

图 1 大黄游离蒽醌 HPLC 色谱图

经测定所提取的总游离蒽醌中大黄酸 25. 4%, 大黄素 13. 1%, 芦荟大黄素 4. 7%, 大黄酚 7. 9%, 大黄素甲醚 2. 9%。总药用有效部位为 54. 0%。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典(上册). 上海: 上海人民出版社, 1975 179
- 2 曹元成. 中药材, 1990, 13(11): 47
- 3 刘庆增. 中草药, 1987, 18(1): 41
- 4 黎磊石. 发明专利公报, 1998, 14(18): 36
- 5 刘志红, 黎磊石, 胡伟新, 等. 肾脏病与透析肾移植杂志, 1992, 1(1): 27
- 6 郝淑清, 王汝龙, 何丽一. 中草药, 1984, 15(2): 15
- 7 万海龙. 中成药研究, 1984, 增(1): 17
- 8 袁倚盛, 赵飞浪. 发明专利公报, 1999, 15(4): 33

(1999-08-30收稿)

薄层扫描法测定洁阴洗液中苦参碱的含量

广西区药品检验所(南宁 530021) 谢 东*

广西区人民医院 路 玫 蒙大平

摘要 目的: 采用双波长薄层扫描法测定洁阴洗液中苦参碱的含量。方法: 用反射式锯齿扫描法测定, 测定波长 $\lambda_s=520\text{nm}$, 参比波长 $\lambda_R=640\text{nm}$; 展开剂为: 氯仿-甲醇-氨水(30: 1: 0. 5), 显色剂为稀碘化铋钾试液。结果: 点样量在 0. 613~ 3. 064 μg 范围内呈良好的线性关系, 平均回收率为 99. 54%, RSD 为 1. 35% ($n=6$)。结论: 该法分离效果好, 简便、快速、结果准确, 适用于该制剂的质量控制。

关键词 洁阴洗液 薄层扫描法 苦参碱

TLCS Determination of Matrine in Jieyin Xiye

Guangxi Institute for Drug Control (Nanning 530021) Xie Dong

Department of Pharmacy, the People's Hospital of Guangxi Lu Mei and Meng Daping

Abstract To determine the content of matrine in Jieyin Xiye, a lotion for cleaning the pudenda, by TLCS. Dual wavelength reflection zigzag scanning was performed at $\lambda_s=520\text{nm}$, and $\lambda_R=640\text{nm}$. A mixed solvent system of chloroform, methanol, and aqueous ammonia (30: 1: 0. 5) was used as the developer; the visualizing agent was dilute potassium iodobismuthate T.S. The average recovery was 99. 54% with $RSD=1. 35\%$. This method was simple and accurate. It is suitable for the quality control of

* Address Xie Dong, Guangxi Institute for Drug Control, Nanning

谢 东 男, 大学本科, 理学学士, 主管药师, 主要从事药品检验与中药质量控制和药品质量标准研究及新药开发研究