

表2 蓬莪术挥发性成分的分析结果

峰号	化合物	相对含量		
		SEF (RSD, %)	SX (RSD, %)	SD (RSD, %)
1	β-蒎烯	0.11(3.46)	—	—
4	樟脑	0.53(1.12)	0.77(0.97)	—
5	异龙脑	0.25(2.69)	—	—
9	1-甲基-2,4-二[1-甲基 乙烯基]-1-乙基环己烷	0.92(2.61)	0.66(2.85)	—
10	异石竹烯	0.23(2.33)	—	—
11	α-香柠檬烯	0.27(2.14)	0.16(3.44)	—
13	β-金合欢烯	0.99(1.87)	0.30(2.29)	—
15	4-甲基-1-[1,5-二甲基- 4-己烯基]苯	19.6(4.73)	13.7(2.79)	0.3(1.14)
16	2-甲基-5-[1,5-二甲基- 4-己烯基]-1,3-环己二 烯	15.2(1.52)	0.96(3.13)	—
17	1-甲基-4-[5-甲基-1-亚 甲基-4-己烯基]环乙烯	6.94(1.73)	2.99(4.32)	0.19(2.54)
18	3-亚甲基-7,11-二甲基 十二-1,6,10-三烯	23.7(1.56)	2.32(4.72)	0.15(2.89)
20	吉马烯β	1.33(4.13)	0.19(2.99)	—
21	莪术酮	7.40(1.65)	3.24(4.47)	1.21(4.92)
22	1β-乙酸基桉叶-4(15),7 (11)-二烯-8,12-交酯	1.91(0.94)	0.87(2.02)	—
23	巴豆酸肉桂酯	0.41(2.96)	1.32(4.15)	0.32(4.64)
24	3,7,11-三甲基-2,6,10- 十二三烯-1-醇	2.12(1.84)	0.54(4.72)	0.13(1.43)
25	3,7-二甲基-10-[1-甲基 亚乙基]-3,7-环十二 烯	7.04(1.87)	0.91(1.90)	0.28(3.61)

续表

峰号	化合物	相对含量		
		SEF (RSD, %)	SX (RSD, %)	SD (RSD, %)
26	莪术二酮	1.13(2.74)	0.91(2.94)	—
27	长叶烯醛	1.94(4.86)	1.42(3.49)	0.78(4.36)
29	2-环己基苯氧基-2-丙醇	2.03(4.86)	1.03(0.93)	0.26(2.91)
30	丁基,2-甲基丙基-1,2- 苯二甲酸酯	3.71(5.17)	2.14(1.31)	0.94(2.03)
31	3,7,11-三甲基-1,6,10- 十二三烯-3-醇	0.61(2.46)	—	—
32	邻苯二甲酸二丁酯	0.90(0.67)	—	—
33	土荆芥素	0.71(3.64)	—	—

注:表内—为未检出,峰2. 萱烯、3. 桉树脑、6. 龙脑、7. 4-甲基-4-乙烯基-3-[1-甲基乙基]-1-[1-甲基乙基]环己烯、8. 榄香烯、12. α-石竹烯、14. 吉马烯、19. α-金合欢烯、28. velleral 三种提取方法均未检出。测定结果由中日友好环境保护中心和中国进出口商品检验技术研究所提供。

机溶剂,减少污染,因此用超临界流体萃取技术对药物中精油组分进行分析是一种有效的方法。

参考文献

- 1 旅大市妇产科医院肿瘤防治研究小组. 中草药通讯,1972,2:15
- 2 Mcanally M E P. Anal Chem, 1995,67:308A
- 3 游静,王国俊. 环境化学,1998,17:588
- 4 李淑芬,陈宝良,韩金玉. 化工进展,1997, 2:10
- 5 林伟生,王国俊,俞惟乐. 分析化学,1995,23:765
- 6 范培军,张镜澄. 化工进展,1995,1:29
- 7 Pawlizyn J. J Chromatogr Sci, 1993,31:31

(2000-01-10 收稿)

排石合剂质量标准研究

上海第二医科大学附属仁济医院临床药学研究室(200001) 戈升荣* 安富荣 袁静 施安国 王平全

摘要 排石合剂为我院新开发的一种制剂,以金钱草为君药辅以怀牛膝和车前子等组成。可用于治疗尿路感染、血尿和泌尿系统结石等疾病。建立本品的质量标准为质控提供依据。处方中的黄酮和皂苷用定性方法鉴别,金钱草和怀牛膝用 TLC 进行鉴别,其中的总黄酮按《中华人民共和国药典》1995 年版所载比色法测定实验表明在 0.008~0.048 mg/mL 范围内浓度与吸收度呈良好的线性关系,其低、中、高浓度的加样回收率分别为 100.39%、102.36%和 101.17%,本方法简便、快速且重现性好。

关键词 排石合剂 总黄酮 比色法 金钱草

Studies on the Quality Standard of Pai shi Mixture (A New Herbal Preparation Developed by Our Hospital)

Department of Clinical Pharmacy of Renji Hospital, Shanghai Second University of Medical Sciences (Shanghai 200001)
Ge Shengrong, An Furong, Yuan Jing, Shi Anguo and Wang Pingquan

Abstract Pai shi mixture is a newly developed herbal preparation composed of *Glechoma longituba* (Nakai) Kupr. as the main component supplemented by *Achyranthes bidentata*, *Plantago asiatica* and sev-

* Address: Ge Shengrong, Affiliated Renji Hospital, Shanghai Second University of Medical Sciences, Shanghai
戈升荣 女,1998年7年毕业于上海医科大学,获药剂学硕士学位。现在仁济医院临床药学研究室工作,从事中药制剂的研究。至今已发表文章6篇。

eral other minor ingredients. It was proposed for the treatment of urinary infection, hematuria and urinary calculi. The object of the present study is to establish a standard for the quality control of the product. The presence of flavonoids and saponins were varified by specific qualitative identification. *G. longituba* and *A. bidentata* were distinguishing by TLC. Content of total flavonoids was determined by colorimetry as described in the 1995 edition of Chinese Pharmacopoeia. The plot of concentration against absorption gave a straight line ($r=0.9996$) over the range of $0.008\sim 0.048$ mg/mL. The average recovery of low, middle and high concentrations were 100.39%, 102.36% and 101.17% respectively. The method proved to be simple, rapid and reproducible.

Key words Pai shi Mixture total flavonoid colorimetry *Glechoma longituba* (Nakai) Kupr.

排石合剂是我院的一种自制制剂,由金钱草、怀牛膝、车前子等中药组成,具有利尿排石、清热消炎、凉血止血等功效,用于治疗泌尿系统结石、尿路感染、血尿等疾病,疗效很好。为了制定控制内在质量的标准,我们根据处方中药物的性质,对其中所含的黄酮类、皂苷类成分及金钱草、怀牛膝等药物分别做了鉴别试验,并进行了总黄酮的含量测定,从而为质量标准的制定提供了依据。

1 仪器与试剂

UV-210PC 型紫外分光光度计(日本岛津);紫外光灯(上海顾村电器厂);硅胶 G 板(青岛海洋化工厂);聚酰胺薄膜(台州市路桥四青生化材料厂);芦丁、齐墩果酸对照品(中国药品生物制品检定所);排石合剂及药材原料由我院制剂室提供。

2 鉴别试验

2.1 皂苷类成分

2.1.1 取本品适量,置于具塞试管中,密塞,强力振摇,产生大量泡沫并且在 20 min 内不明显减少。

2.1.2 取本品 10 mL 于具塞试管中,加无水乙醚 10 mL 提取 2 次,合并乙醚层,减压蒸干,加少许冰醋酸溶解,转移至试管中,沿管壁缓缓加入硫酸适量,可见冰醋酸层为红色,中间有红褐色环,硫酸层有黄绿色荧光。

2.2 黄酮类成分:取本品 15 mL 于具塞试管中,用甲醇约 10 mL 提取,离心,取上清液于分液漏斗中,用适量乙酸乙酯萃取 2 次,合并乙酸乙酯层,减压蒸干,用无水乙醇约 5 mL 溶解,取 2 mL,加镁粉少许、盐酸数滴,可见有大量气泡产生,溶液渐变红色,微热,溶液呈透明的红棕色。

2.3 金钱草的 TLC^[1]:取本品 10 mL,用乙酸乙酯 10 mL 提取 2 次,合并乙酸乙酯层,减压浓缩至 3 mL 作为供试品溶液。取金钱草 5 g,加 100 mL 水煎煮,煎煮液减压浓缩,加乙酸乙酯适量提取 2 次,合并乙酸乙酯层,减压浓缩至 3 mL 作为阳性对照品溶液,同时制备不含金钱草的阴性对照液。吸取上述

溶液各 5 μ L,分别点于聚酰胺薄膜上,以水-乙醇-乙醚(4:2:1)展开后,喷以 2% $AlCl_3$ 乙醇液显色后,于 110 $^{\circ}C$ 烘 5 min,于紫外光灯下观察。

2.4 怀牛膝的 TLC^[2]:取本品 20 mL,用乙醚(25, 20, 20 mL)提取 3 次,水层再用乙酸乙酯(15, 10, 10 mL)提取 3 次,水层再用水饱和的正丁醇(15, 10 mL)提取 2 次,合并正丁醇层,减压蒸干,残渣加乙醇 10 mL 溶解,加盐酸 1 mL,加热回流 1 h,浓缩至约 5 mL,加水 10 mL,用石油醚(60 $^{\circ}C$ ~90 $^{\circ}C$) 20 mL 振摇提取,蒸干,残渣加乙醇 1 mL 溶解,作为供试品溶液。另取齐墩果酸对照品加无水乙醇配成每毫升含 1 mg 的溶液作为对照品溶液。同时制备怀牛膝的阳性对照液和不含怀牛膝的阴性对照液。分别吸取对照溶液、供试品溶液适量点于同一硅胶 G 板上,以氯仿-甲醇(40:1)为展开剂展开后,喷以 5% 磷钼酸试液显色后于 105 $^{\circ}C$ 烘 5 min,除阴性对照液外其它试液均可见在同一位置上显蓝色斑点。

3 总黄酮的含量测定^[3]

3.1 测定波长的选择:精密称取芦丁对照品 5 mg 于 25 mL 容量瓶中,用甲醇稀释到刻度(200 μ g/mL)。精密吸取对照品溶液 4 mL 于 25 mL 容量瓶中,加水至 6 mL,加 5% 的 $NaNO_2$ 溶液 1 mL,摇匀,放置 6 min;加 10% 的 $AlCl_3$ 溶液 1 mL,摇匀,放置 6 min;再加 5% 的 $NaOH$ 溶液 10 mL,最后用水稀释至刻度,摇匀,放置 15 min 后于波长 350~600 nm 间扫描,可见在 510 nm 处有最大吸收。

3.2 标准曲线的制备:精密吸取对照品溶液 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 mL 于 25 mL 容量瓶中,各加水至 6 mL,以下按 3.1 项下自“加 5% 的 $NaNO_2$ 溶液 1 mL……”起处理,以第一份为空白,在 510 nm 处测定吸光度 A 。得回归曲线为 $C = 0.08155A + 2.378 \times 10^{-3}$ ($r = 0.9996$)。

3.3 样品加样回收率试验:精密吸取已知含量的样品溶液适量于 10 mL 容量瓶中,精密加入对照品溶液,用甲醇稀释到刻度,涡旋混匀,转移至离心管中

离心,精吸上清液 5 mL 于 25 mL 容量瓶中,加水至 6 mL,以下按 3.1 项下自“加 5% 的 NaNO_2 溶液 1 mL……”起处理,测定其吸光度,由回归方程求出总黄酮的含量,计算回收率,结果低、中、高三个浓度的加样回收率分别为 100.39 ± 2.88 , 102.36 ± 0.99 , 101.17 ± 0.36 ($n=3$)。

3.4 样品含量测定:精密吸取经一定稀释的本品适量置 10 mL 容量瓶中,用甲醇稀释到刻度,涡旋混匀,转移至离心管中离心,精吸上清液 4 mL 于 25 mL 容量瓶中,加水至 6 mL,以下按 3.1 项下自“加 5% 的 NaNO_2 溶液 1 mL……”起处理,测定其吸光度,由回归方程求出总黄酮的含量(相当于含芦丁的量),结果见表 1。

4 与质量有关的项目测定

按中国药典 1995 版检测,结果见表 1。

表 1 样品测定结果

批号	981201	990101	990601
相对密度	1.17	1.17	1.12
pH 测定	4.61	4.82	4.54
总黄酮含量	8.92 ± 0.04	11.88 ± 0.01	8.60 ± 0.18

注:总黄酮系 1 mL 剂中黄酮(相当于芦丁的量)的毫克数。

5 讨论

5.1 排石合剂中成分复杂,干扰因素多。本实验做过排石合剂、金钱草水煎液及除去金钱草外的其他几味中药水煎液经甲醇提取后,同上所述进行一系列的显色反应后的扫描曲线,发现前两者的扫描曲线相似,而后者在相应位置上却没有吸收峰,所以用本法的含量基本可以反映君药金钱草的质量。

5.2 本实验参考中华人民共和国药典,采用比色法测定处方中总黄酮的含量,经显色稳定性考察发现溶液的吸光度在 15~60 min 内基本保持不变,因此建议测定应在该时间段内完成。

5.3 上述试验结果表明,排石合剂中可定性的检出皂苷类、黄酮类、金钱草、怀牛膝等。依据上述结果,建议标准中规定,相对密度应不小于 1.08, pH 值在 4.0~5.0 之间,总黄酮含量以无水芦丁($\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$)计,每 1 mL 应不少于 5 mg。

参考文献

- 1 杨晓穗. 常用中药材真伪理化鉴别. 北京:中国医药科技出版社,1994:380
- 2 中华人民共和国药典. 一部. 广州:广州科技出版社,1995:58
- 3 中华人民共和国药典. 一部. 广州:广州科技出版社,1995:604
- 4 郑芙蓉,陈华庭,胡卫东. 时珍国药研究,1997,8(6):516

(1999-12-14 收稿)

山楂中牡荆素鼠李糖苷含量测定

西安天诚医药生物工程有限公司(710075) 崔延萍* 崔树玉

摘要 应用反相高效液相色谱法测定山楂中牡荆素鼠李糖苷含量,方法简便,分离重现性好,灵敏度高。

关键词 山楂 牡荆素鼠李糖苷 反相高效液相色谱法

山楂是蔷薇科植物山楂 *Crataegus pinnatifida* Bge. 的干燥成熟果实。长期以来山楂制品广泛用于临床,具有抑制甲状腺过氧化酶、抗癌、降压、抗炎、活血化滞、降低血脂和解痉的作用。其牡荆素鼠李糖苷是从山楂叶中分离得到的天然活性成分之一。我们采用反相高效液相色谱法,用外标峰面积对山楂提取物中牡荆素鼠李糖苷进行定量测定,方法简便,分离重现性好,灵敏度高。

1 仪器与试剂

1.1 仪器:美国 Waters 600 高效液相色谱仪, Waters 486 紫外检测,柱恒温箱, KQ-250 振荡仪, 10 μL 标准定量进样杯。

1.2 试剂:牡荆素鼠李糖苷对照品(Sigma)、四氢呋喃、乙腈、甲醇、磷酸为 AR 级;水为重蒸馏水。

2 方法和结果

2.1 色谱分析条件:Inertsil ODS-3(4.6 mm \times 150 mm, 5 μm);流动相为四氢呋喃-乙腈-甲醇-水-磷酸(19.4:1:1:94:0.1);流速 1.0 mL/min;检测波长 254 nm;灵敏度 0.1 AUFS;分离度 2.02。在此条件下牡荆素鼠李糖苷与山楂中其它成分达到较好的分离,结果见图 1。

2.2 标准曲线制备:精密称取牡荆素鼠李糖苷 2.63 mg,置 25 mL 量瓶中,加甲醇溶解至刻度,吸取 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 mL, 分别置于 5.0

* Address: Cui Yanping, Xi'an Tiancheng Drugs & Bioengineering Co. Ltd., Xi'an